

다양한 활성탄 종류에 따른 EDLC 전기화학적 특성

윤홍진 · 이창호 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과, 충북대학교 산업과학기술연구소
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410
(2011년 5월 20일 접수 ; 2011년 6월 1일 채택)

The electrochemical characteristics of EDLC with various activated carbons

Hong-Jin Yoon · Chang-Ho Lee · Jong-Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Research Institute of Industrial Sci. & Tech.,
Chungbuk National Univ., 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu Chung-ju,
Chungbuk 361-763, Korea

(Received May 20, 2011 ; Accepted June 1, 2011)

Abstract : The electrochemical characteristics of electric double layer capacitor(EDLC) were investigated using various carbon materials. The physical properties such as specific surface area and mean pore size of activated carbon were analyzed by BET. The results of the activated carbon used for electrode material showed that the specific surface areas varied from 600 to 1500 m²/g and mean pore sizes from 1.74 to 2.88 nm. A maximum specific capacitance of 0.30 F/cm² was obtained for the activated carbon with the highest specific surface area and ionic conductivity. Also, it was found that the electrochemical results of the cyclic charge-discharge tests were stable.

Keywords : activated carbon, EDLC, specific surface area, organic electrolyte

1. 서론

석유자원의 고갈, 지구의 온난화. 산유국들의 정세 불안, 세계적인 유류수급 불균형, 유가 상승 등이 현안 문제로 대두되면서 신재생에너지 개발 분야의 성장과 관련 기술력은 국력과 에너지 안보차원에서 매우 중요한 일이다. 하지만 태양광, 풍력 등은 기상 상황에 따라 급격한 출력 변동에 의해 전력의 안정적 공급 및 전력확

보에 지장을 초래하고 있어 안정적이고 신뢰성 있는 에너지 저장 장치가 필수적으로 요구되고 있다. 또한 최근에는 환경문제와 관련하여 지구 온난화를 방지하기 위해 이산화탄소 사용억제가 인류의 중요한 이슈가 되고 있다. 이에 따라 자연에서 얻을 수 있는 태양열, 풍력, 수력발전과 수소에너지, 이차전지 등과 같은 응용 가능한 신재생에너지에 초점을 맞추어 전자기기, 자동차 같은 분야에 적용하기 위한 연구가 활발히 이루어지고 있으며, 이들이 효율적인 운영되기 위해서는 우수한 에너지 저장 시스템이 요

[†]주저자 (E-mail : jdlee@chungbuk.ac.kr)

구되고 있다.

최근 안정적인 전기에너지의 확보와 우수한 에너지 저장 장치로 전기이중층 커패시터(Electric double layer capacitor, EDLC)가 관심의 대상이 되고 있다[1]. EDLC는 높은 충전 효율과 출력밀도, 반영구적인 사이클 특성을 가지고 있으며, 특히 환경 친화적 소재 사용으로 전기 자동차용 전지 등의 고부가 장비 활용과 개인용 단말기와 휴대용 전자기기가 보편화됨에 따라 관련 연구도 활발히 진행되고 있으며 따른 전지 시장과 그에 따른 전지의 적용 분야가 증대 되어 그 활용성이 크게 확대되고 있다[2]. 전기이중층 커패시터는 분리 막과, 분리 막에 의해 분리된 양극과 음극 및 전자의 흐름통로인 집전체(current collector) 그리고 전하(ions)를 운반하는 전해질로 구성되어있다[3]. 이와 같은 EDLC 연구는 분리 막, 전해질, 전극 제조기술등의 분야가 있으며[4,5], 전극에 관한 연구는 비표면적과 기공크기, 전기전도도, 표면의 화학적 특성에 관한 연구가 주로 진행되고 있으며[6,7], 전해질에 관한 연구는 전하의 이동성 및 전기 전도도 등이 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하는 연구가 진행되고 있다[8]. EDLC의 전극활물질은 넓은 비표면적과 적당한 크기의 기공 분포, 높은 전기전도도, 화학적 안정성 등이 필요하며, 현재까지는 활성탄이 가장 많이 사용되고 있다[9,10].

EDLC 전극물질로서 활성탄의 물리적 특성이 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사한 많은 연구가 진행되고 있다. 최근에 연구결과에 따르면 일반적으로 비표면적의 증가는 충전용량을 증가시키지만 일정이상의 비표면적이 되면 유기 전해질의 경우 마이크로 기공 보다는 메조 기공의 발달이 충전용량을 크게 영향을 미친다는 연구결과가 있다[11,12]. 수용성 전해질 보다 이온크기가 큰 유기 전해질의 경우 기공크기에 의한 확산저항의 영향을 받는 다는 것이다. 이와 같은 활성탄 전극을 다양한 활성화 방법에 의해 비표면적과 기공을 제어하는 많은 연구결과[13,14]들이 보고되고 있으며, 또한 활성탄 표면의 화학적 개질에 의한 전기화학적 특성을 증가시키는 연구가 활발히 진행되고 있다[15].

본 연구에서는 여러 가지 활성탄을 이용하여 전극을 제조하고, 활성탄의 비표면적과 기공특성이 EDLC의 전기화학적 성능에 미치는 영향을 조사하였다. 이를 위하여 비표면적과 기공특

성이 다른 여러 가지 활성탄을 이용하여 전극을 제조하고 물성을 측정하였으며, 이에 따른 EDLC의 충·방전 용량, 사이클 테스트, 순환전압전류, 누설전류 등의 전기화학적 실험을 수행하였다. 또한 EDLC의 전도성을 향상시키는 도전체의 특성을 조사하기 위하여 도전체 종류와 조성에 따른 전기화학적 특성을 분석하였다.

2. 실험

2.1 여러 가지 활성탄을 이용한 전극 제조

본 연구에서는 국내외서 제조된 비표면적이 677~1405 m^2/g 의 7가지 활성탄(A:1405 m^2/g , B:1262 m^2/g , C:1244 m^2/g , D:1200 m^2/g , E:930.8 m^2/g , F:749.8 m^2/g , G:677.1 m^2/g)을 사용하였으며 Table 1에서는 BET를 사용하여 측정된 각각의 비표면적과 평균 기공크기를 나타내었다. 7가지의 활성탄을 도전체와 바인더를 혼합하여 Fig. 1과 같은 공정으로 커패시터 전극을 제작하였다. 도전체는 카본블랙(Super-p), Acetylene black, VGCF(Vaper grown carbon fiber)를 사용하였다. 바인더로는 PTFE(Polytetrafluoroethylene), BS(Butadien styrene)와 CMC(Carboxymethyl-cellulose)를 혼합하여 사용하였다. 전해액으로는 1M의 TEABF₄(Tetraethyl ammonium tetrafluoroborate)의 전해질염을 포함하는 PC-용매(Propylene carbonate)를 사용하였다.

Table 1. Pore characteristics of activated carbons

No.	$S_{BET}(m^2/g)$	Mean pore size(nm)
A	1405	2.875
B	1262	1.740
C	1244	2.528
D	1200	1.986
E	930.8	2.095
F	749.8	1.884
G	677.1	1.905

전극물질로 활성탄 : 도전체 : 바인더 = 76 : 17 : 7의 비율로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 300 rpm의 속도로 슬러리를 균일하게 혼합

한 후 집전체로 사용된 알루미늄 호일에 코팅하였다. 코팅된 전극은 100°C에서 건조시킨 후 150°C에서 hot press를 사용하여 100 μm 의 두께로 압착하였다. 이때 제조된 전극의 전기전도도는 4점 탐침을 갖고 있는 Sheet Resistance Meter (DASOL ENG)을 사용하여 측정하였다. 압착된 전극을 2×2 cm^2 크기로 재단하여 전극 사이에 분리 막을 삽입, 전해액을 첨가하고 아르곤 분위기 하의 글러브 박스 내에서 집전체를 sealing하여 단위 셀을 제작하였다.

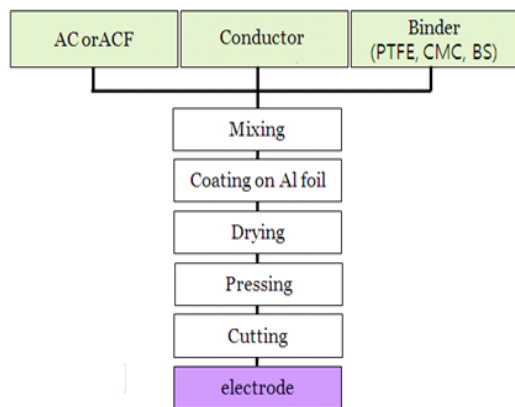


Fig. 1. Manufacturing procedure of electrode

2.2 제조된 EDLC의 전기화학적 특성 분석

본 연구에서 충·방전 테스트는 정전류와 정전압의 충·방전 방법을 이용하였다. 제조된 EDLC의 전기화학적 특성은 WBCS 3000 Battery Cycler (WonA Tech)를 이용하여 측정하였다. 충·방전 테스트에서 시험 조건은 0~2.5 V까지 5 mA의 일정한 전류로 충전한 후 2.5 V에서 동일한 전류로 10분간 유지시키고 다시 5 mA의 일정한 전류로 0.1 V까지 방전시켰다. 또한 20회 사이클 충·방전 테스트를 하여 제조된 전지의 전기화학적 안정성을 실험하였다. 순환 전압 전류 테스트는 전극과 전해액의 계면에 주기적인 전압을 가하여 이때 발생하는 전류 변화를 관찰하는 전기화학 실험으로 본 실험에서는 구동전압을 0~2.5 V로 하고 5 mV/sec, 10 mV/sec, 15 mV/sec, 20 mV/sec의 scan rate로 WBCS 3000 Battery Cycler를 이용하여 측정하였다. 또한, 누설전류는 WBCS 3000 Battery Cycler를 사용하여 2.5 V까지 1 mA의 일정한 전류로 충전한 후 2.5 V의 정전압 충전 시 전류 값의 변화를 10시간 동안 측

정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 활성탄의 물성 분석

다양한 종류의 활성탄을 가지고 BET를 사용하여 비표면적과 평균기공크기를 Table 1에 비표면적 순으로 나타내었다. 평균기공크기는 샘플 A가 2.875 nm로 가장 크고, 다음이 샘플 C가 두 번째로 크게 나타났다. 7가지 종류의 활성탄의 N_2 흡-탈착 등온곡선과 BJH(Barrett-Joyner-Halenda)식으로 기공 크기 분포를 계산한 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서는 일정한 온도에서 기체 압력에 대해 흡착량을 나타내는 활성탄의 흡착등온선을 나타내었다. 7가지 활성탄 중에 샘플 A와 C는 메조기공이 발달한 것을 알 수 있고, 나머지 활성탄은 주로 마이크로 기공이 발달할 것을 알 수 있었다. 따라서 활성탄 A와 C는 흡착량 증가에 따른 기공의 모세관 응축현상에 의해 상대 압력(P/P_0)이 0.4~0.95 사이에서 흡착량의 급격한 변화를 나타내는 전형적인 메조기공이 발달된 Type IV의 등온곡선을 관찰할 수 있다[14,16]. 반면에 활성탄 A와 C를 제외한 나머지 활성탄들은 기체 압력이 높아지면 흡착량이 어떤 한계 값까지 급격하게 증가하다가 흡착량의 한계에 이르면 기체 압력에 무관하게 흡착량이 일정해 지는 Langmuir형의 Type I 등온곡선을 관찰할 수 있었다. 이것은 흡착이 단분자층으로 끝나는 흡착 계에서 주로 일어나는 것임을 예측할 수 있었다.

마이크로 및 메조기공 크기 분포를 BJH식으로 계산한 기공 크기 Fig. 3에서는 활성탄 A와 C에서 20~50 Å 범위의 메조기공이 발달한 것을 관찰할 수 있었다. 또한 비표면적이 큰 순으로 샘플 A, B, C를 사용하여 전극을 제조한 후, 4점 탐침으로 표면저항을 측정된 결과 A(68.5 Ω/sq), B(72.4 Ω/sq), C(82.6 Ω/sq)의 결과를 얻었으며 이러한 표면저항은 전극의 전기전도도와 역수인 관계가 있다. EDLC의 전기화학적 특성은 활성탄 전극의 전하들이 이중층을 형성하는 비표면적 크기와 기공 크기에 따른 전하들의 확산 저항 그리고 전극의 전기전도도에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다.

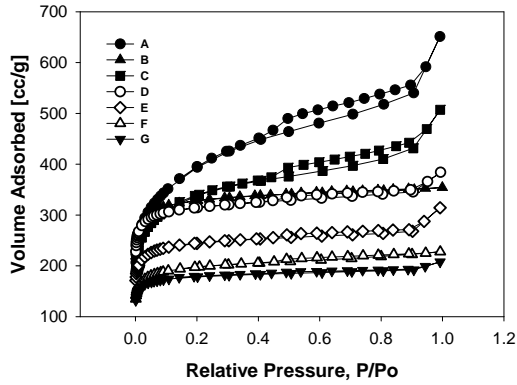


Fig. 2. Isotherm curves of activated carbon.

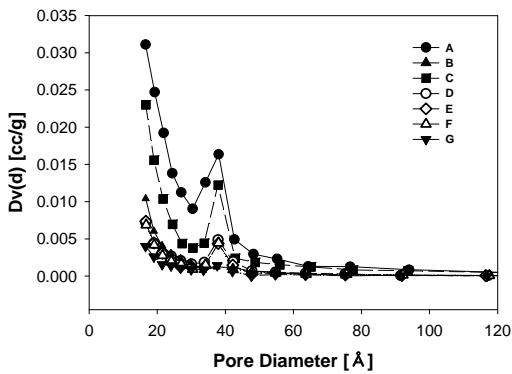


Fig. 3. BJH pore size distributions of activated carbon.

3.2 EDLC의 전기화학적 특성

EDLC의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 정전류 충·방전 테스트를 사용하였다. 본 연구에서는 100 μm의 두께로 일정하게 전극을 제조하고 단위 면적당 전기화학적 특성을 조사하였다. EDLC는 dV/dt 가 일정하므로 단위 면적당 충전용량(Capacitance)은 일정한 전류 하에서 실험한 전압-시간 분포에서 $(=i\Delta t/A\Delta V)$ 로 쉽게 구할 수 있다[16]. 여기서 구하는 충전용량 $C[F/cm^2]$ 는 단위 면적당 정전용량이며, $A[cm^2]$ 는 전극의 면적, $i[A]$ 는 전류이다.

전기이중층 커패시터의 단위 전지의 면적당 충전용량을 전압-시간 분포에서 구하여 제조된 7가지 활성탄 전극의 전기화학적 충·방전 특성을 Table 2에 나타내었다. 충·방전 시 전류는 5 mA로 하여 구동전압은 0.1~2.5 V로 하여 측정하였다. 전압이 2.5 V에 도달하면 전지

에 과 충전을 방지하기 위해 constant voltage mode를 수행하였고, 충전과정과 방전과정 사이에 10분 정도의 휴지 시간을 두어 급격한 전위 변화에 대한 전지의 불안정성을 최소화 하면서 충·방전 테스트를 하였다. 그림에서 나타난 바와 같이 비표면적이 크고 메조기공이 발달된 활성탄 A를 사용한 전극의 경우 $0.30 F/cm^2$ 로 가장 우수한 비축전용량을 나타내었다. 반면 비표면적이 가장 작은 활성탄 G를 사용한 전극은 $0.06 F/cm^2$ 으로 가장 낮은 비축전용량을 나타내었다.

Table 2. Capacitance of unit cells with activated carbons

No.	Capacitance(F/cm^2)
A	0.30
B	0.25
C	0.16
D	0.14
E	0.15
F	0.16
G	0.06

본 연구결과는 충전용량과 비표면적이 비례하는 것으로 나타났다. 이는 Gryglewicz등[17]의 연구에서처럼 비표면적이 $1500 m^2/g$ 까지는 비표면적에 따라 선형적으로 충전 용량이 증가하다가 그이상이 되면 비표면적에 크게 영향을 받지 않고 전하의 확산저항에 영향을 받는다는 것과 유사한 경향을 보여주는 결과이다. 일반적으로 같은 비표면적인 경우 Liu등[18]이 제시한 바와 같이 메조기공이 발달한 탄소 전극이 더 큰 용량을 갖는다는 결과와 다른 경향을 샘플 B와 C는 보여주고 있는데 이는 비표면적이 상대적으로 $1500 m^2/g$ 보다 작아 확산 저항 영향이 작고, 특히 측정된 전극의 전기전도도를 비교할 때 상대적으로 샘플 B가 샘플 C보다 커서 나타나는 결과로 생각된다. 활성탄소 섬유를 사용한 전기이중층 커패시터의 Wang등[19]과 Lee등[20]의 결과에서도 비표면적과 충전용량이 비례하는 유사한 결과를 제시하였다.

Fig. 4에서는 비축전용량이 7가지 활성탄 중에 우수한 활성탄 A와 B에 대하여 20cycle 동

안의 충·방전 테스트를 하였다. 활성탄 A를 사용한 전극의 경우 비축전용량이 더 우수했고 또한 20cycle까지의 EDLC 안정성은 94%로, 활성탄 B를 사용한 전극의 EDLC 안정성이 81%를 나타내는 것에 비해 높은 수명을 나타내었다. 이는 활성탄 A의 비표면적이 크면서 적당한 크기의 메조기공의 존재가 충·방전 시 전극 내에서 확산저항을 감소시켜 이온의 전기적 이중층 형성을 촉진시킬 수 있기 때문이라고 생각한다.

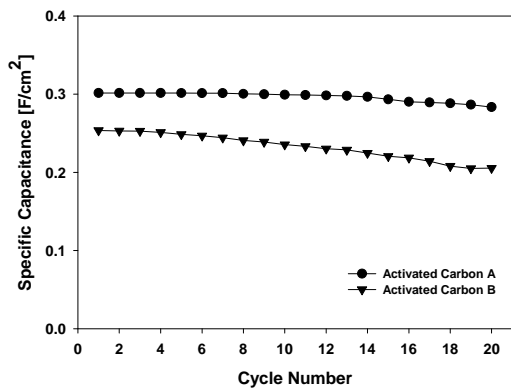


Fig. 4. Cycle performances of unit cells with activated carbon A and B.

순환 전압 전류 시험은 전극 표면 또는 전극 표면 근방에서 어떠한 반응이 일어나고 있는가를 가장 직접적으로 파악할 수 있는 방법이다. Fig. 5와 Fig. 6은 활성탄 A와 B로 제작된 전극을 사용한 단위 셀의 순환 전압 전류 특성을 나타낸 것이다. 순환 전압 전류 시험은 모두 0 ~ 2.5V의 범위에서 5, 10, 15, 20 mV/s의 scan rate로 이루어졌다. EDLC에 기인한 두 평탄전위 사이의 거리는 EDLC의 축전용량을 의미하는 것으로 평탄전위 사이의 거리가 클수록 축전용량도 커지게 되며, EDLC 순환 전압 전류 곡선의 경우 단위셀의 전압에 무관하게 축전용량이 일정하므로 이상적인 형태는 rectangular shape이다. 순환 전압 전류의 이상적인 곡선 형태가 직사각형이긴 하지만 충·방전 시 기공내로 이온이 이동하는 것을 방해하는 요인이 있기 때문에 실제의 EDLC는 이상적인 형태에서 벗어난다. Fig. 6을 비교하여 보면, 활성탄 B를 사용한 전극을 이용한 EDLC는 비교적 우수했던 용량에 비해 충·방전 시 기공내로 이온이

이동하는 것을 방해하는 요인이 있기 때문에, 순환 전압 전류 곡선의 거동이 이상적인 rectangular shape과는 약간 벗어난 형태로 관찰되었다. 반면에 Fig. 5에서 나타나듯이 활성탄 A를 사용한 전극을 이용한 EDLC는 이상적인 rectangular shape가 관찰할 수 있었다. 활성탄 A와 B를 전극물질로 한 전기 이중층 EDLC 단위 셀을 완전히 정전류로 충전 한 후 정전압 상태로 충전할 때의 누설전류 값을 측정 한 결과, 동일시간 1시간을 기준으로 할 때 활성탄 A, 활성탄 B를 전극으로 한 단위 셀에서 각각 71 μ A, 101 μ A의 누설전류 값이 측정되었다. 누설 전류 값이 작은 활성탄 A를 이용한 단위 셀에서 전극에서 이온 확산 저항도 다소 작고, 저항 면에서도 우수한 것으로 나타났

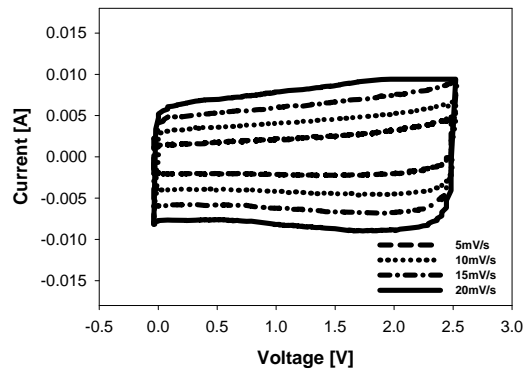


Fig. 5. Cyclic voltammograms of unit cell with activated carbon A.

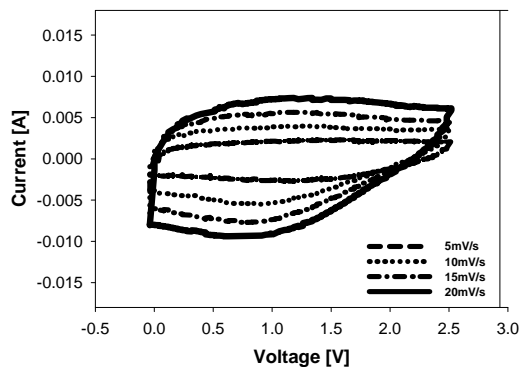


Fig. 6. Cyclic voltammograms of unit cell with activated carbon B.

3.3 도전재 함량 변화에 따른 특성 분석

충전용량이 가장 우수했던 활성탄 A를 선택하여 기존에 사용하던 도전재인 Super-p, Acetylene black과 VGCF의 함량비를 변화시켜 가며 전극으로 하여, 단위 셀을 제작하여 충·방전 테스트를 하였다. Acetylene black과 VGCF의 함량비에 따른 충전용량을 Fig. 7과 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 7은 Acetylene black의 함량비가 0%일 때 용량이 0.30 F/cm^2 로 가장 우수했다. 반면에 Acetylene black이 25% 함유 되었을 때 용량은 0.21 F/cm^2 로 가장 낮은 용량값을 나타냈다. Fig. 8도 VGCF의 함량비가 0%일 때 용량이 0.30 F/cm^2 로 가장 우수했으며 VGCF의 함량비가 75%일 때, 0.17 F/cm^2 로 가장 낮은 용량값을 나타냈다.

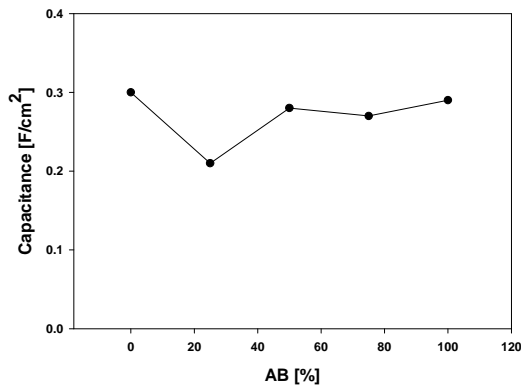


Fig. 7. Variation of capacitance as a function of AB weight ratio.

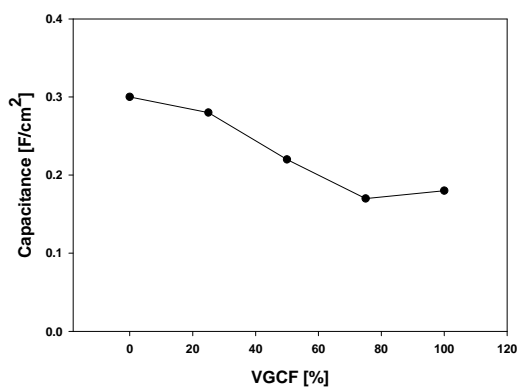


Fig. 8. Variation of capacitance as a function of VGCF weight ratio.

4. 결론

본 연구에서는 7가지의 활성탄과 도전재 (Super-p), 바인더(CMC, BS, PTFE)를 사용한 전극을 이용하여 단위 셀을 제조하였다. 제조된 전기이중층 커패시터의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 활성탄 전극의 물성분석, 충·방전, 순환 전압 전류, 사이클 테스트와 누설전류 실험을 수행하였다. EDLC의 충·방전 특성은 비표면적에 비례하는 결과를 얻었으며, 전극의 전기전도도에 영향을 받음을 알 수 있었다. 비표면적이 가장 크면서 메조기공이 발달된 활성탄의 충전용량이 0.30 F/cm^2 로 가장 우수했으며, 또한 메조기공의 영향으로 확산저항의 감소하여 안정적인 사이클 충·방전 결과와 작은 누설전류 실험결과를 보여주고 있다. 충전용량이 가장 우수했던 활성탄의 최적 도전재를 찾기 위한 도전재 종류와 조성 변화실험에서 Super-p만을 사용하였을 때 전기화학적 특성이 가장 우수하다는 것을 확인하였다.

참고문헌

1. B. E. Conway, "Electrochemical Superconducts: scientific fundamentals and technological application", Kluwer Academic, New York(1999).
2. T. Aida, I. Murayama, K. Yamada, and M. Morita, Analyses of capacity loss and improvement of cycle performance for a high-voltage hybrid electrochemical capacitor, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 798-804 (2007).
3. T. Osaka, and M. Datta, "Energy storage systems for electronics", Gordon and Breach Science Publishers, New York(2000).
4. E. Frackowiak, and F. Beguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon*, **39**, 937 (2001).
5. A. Soffer, G. Salitra, L. Eliad, Y. Cohen, and D. Aurbach, Carbon Electrodes for Double-Layer Capacitors I Relations Between Ion and Pore Dimensions, *J.*

- Electrochem. Soc.*, **147**, 2486 (2000).
6. S. R. S. Prabaharan, R. Vimala, and Z. Zainal, Nanostructured mesoporous carbon as electrodes for supercapacitors, *J. Power sources.*, **161**, 730 (2006).
 7. S. Mitani, S. I. Lee, K. saito, Y. Korai, and I. Mochida, Contrast structure and EDLC performances of activated spherical carbons with medium and large surface areas, *Electrochimica Acta*, **51**, 5487 (2006).
 8. B. E. Conway, "Electrochemical Supercapacitors", Kluwer Academic and Plenum Publishers, NewYork (1990).
 9. I. Tanahashi, A. Yoshida, and A. Nishino, Electrochemical Characterization of Activated Carbon-Fiber Cloth Polarizable Electrodes for Electric Double-Layer Capacitors, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3052 (1990).
 10. I. Tanahashi, A. Yoshida, and A. Nishino, Activated carbon fiber sheets as polarizable electrodes of electric double layer capacitors, *Carbon*, **28**, 477 (1990).
 11. O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, and R. Kotz, Capacitance limits of high surface area activated carbons for double layer capacitors, *Carbon*, **43**, 1303 (2005).
 12. A. Alonso, V. Ruiz, C. Blanco, R. Santamaria, M. Granda, R. Menendez, and S. G. E. de Jager, Activated carbon produced from Sasol-Lurgi gasifier pitch and its application as electrodes in supercapacitors, *Carbon*, **44**, 441 (2006).
 13. T. Kyotani, Control of pore structure in carbon, *Carbon*, **38**, 269 (2000).
 14. C. Y. Kang, M. G. Kang, and J. D. Lee, Preparation of mesoporous carbon using ion exchange, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26**, 328-334 (2009).
 15. H. Tamon, H. Ishizaka, T. Araki, and M. Okazaki, Control of mesoporous structure of organic and carbon aerogels, *Carbon*, **36**, 1257-1262 (1998).
 16. C. Y. Kang, Y. S. Sin, and J. D. Lee, The electrochemical characteristics of mesopore carbon fiber for EDLC electrode, *korean chem. Eng. Res.*, **49**, 10-14 (2011).
 17. G. Gryglewicz, J. Machnikowski, E. Lprenć-Grabowska, G. Lota, and E. Frackowiak, Effect of pore size distribution of coal-based activated carbons on double layer capacitance, *Electrochimica Acta*, **50**, 1197 (2005).
 18. H. Y. Liu, K. P. Wang, and H. Teng, A simplified preparation of mesoporous carbon and the examination of the carbon accessibility for electric double layer formation, *Carbon*, **43**, 559 (2005).
 19. K. P. Wang, and H. Teng, The performance of electric double layer capacitors using particulate porous carbons derived from PAN fiber and phenol-formaldehyde resin, *Carbon*, **44**, 3218 (2006).
 20. M. S. Lee, Y. S. Sing, and J. D. Lee, Effect of pore structure on electrochemical performance of EDLC, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27**, 310-317 (2011).