

## 유기계 슈퍼커패시터에서 도전재의 양이 전기화학적 특성에 미치는 영향

양인찬 · 이기훈 · 정지철<sup>†</sup>

명지대학교 화학공학과

### Effect of Conductive Additive Amount on Electrochemical Performances of Organic Supercapacitors

Inchan Yang, Gihoon Lee and Ji Chul Jung<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 17058, Republic of Korea

(Received October 7, 2016 : Revised October 7, 2016 : Accepted November 4, 2016)

**Abstract** In this study, we intensively investigated the effect of conductive additive amount on electrochemical performance of organic supercapacitors. For this purpose, we assembled coin-type organic supercapacitor cells with a variation of conductive additive(carbon black) amount; carbon aerogel and polyvinylidene fluoride were employed as active material and binder, respectively. Carbon aerogel, which is a highly mesoporous and ultralight material, was prepared via pyrolysis of resorcinol-formaldehyde gels synthesized from polycondensation of two starting materials using sodium carbonate as the base catalyst. Successful formation of carbon aerogel was well confirmed by Fourier-transform infrared spectroscopy and N<sub>2</sub> adsorption-desorption analysis. Electrochemical performances of the assembled organic supercapacitor cells were evaluated by cyclic voltammetry, galvanostatic charge/discharge, and electrochemical impedance spectroscopy measurements. Amount of conductive additive was found to strongly affect the charge transfer resistance of the supercapacitor electrodes, leading to a different optimal amount of conductive additive in organic supercapacitor electrodes depending on the applied charge-discharge rate. A high-rate charge-discharge process required a relatively high amount of conductive additive. Through this work, we came to conclude that determining the optimal amount of conductive additive in developing an efficient organic supercapacitor should include a significant consideration of supercapacitor end use, especially the rate employed for the charge-discharge process.

**Key words** organic supercapacitor, conductive additive, electrochemical performance, charge-discharge rate.

## 1. 서 론

최근 친환경 에너지 개발에 대한 관심과 휴대용 전자 기기, 하이브리드 자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 보급으로 고에너지 및 고출력 밀도의 특성을 가지는 전기에너지 저장장치의 필요성이 부각되고 있다.<sup>1-2)</sup> 이로 인해 고출력 및 고에너지 밀도의 특징을 가진 전기 에너지 저장장치인 슈퍼커패시터(supercapacitors)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.<sup>2-6)</sup> 슈퍼커패시터는 산화·환원의 화학반응을 수반하는 이차전지(secondary batteries)와 달리 전극 표면에서 전해질 이온의 물리적인 흡탈착을 통해 전기에너지를 충전하기 때문에 긴 수명, 빠른

충방전시간, 높은 출력 특성 등 다른 전기에너지 저장 장치들이 가지지 못한 많은 장점들을 가지고 있다.<sup>7-9)</sup> 이러한 장점들로 인해 슈퍼커패시터는 1980년대부터 상용화 되어 여러 분야에 활발히 활용되고 있다.

슈퍼커패시터의 전극물질은 일반적으로 활물질, 도전재, 바인더로 구성된다. 활물질의 종류로는 전해질 이온의 흡착량을 극대화 할 수 있으며 가격이 저렴하고 친화경적인 다공성 탄소재가 대표적이다.<sup>10-14)</sup> 현재 활발하게 연구에 적용되고 있는 활물질에는 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT),<sup>15)</sup> 그래핀(graphene),<sup>16)</sup> 상용활성탄(activated carbon),<sup>17)</sup> 그리고 카본에어로젤(carbon aerogel)<sup>18-20)</sup> 등이 있다. 특히 본 실험에 활물질로 적용된 카본에어로젤의

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : [jcjung@mju.ac.kr](mailto:jcjung@mju.ac.kr) (J.C. Jung, Myongji Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

경우 3차원 기공구조를 가지며 균일한 중형기공이 발달한 탄소재를 말하며 카본에어로젤은 상용활성탄에 비해 상대적으로 비표면적이 작지만 세공 조절이 용이하며 전기전도성이 우수하고, 또한 매우 낮은 밀도로 인한 전극의 경량화 등 유기계 슈퍼커패시터 전극의 활물질로써 많은 장점을 지니고 있다. 또한 카본에어로젤을 슈퍼커패시터의 전극물질로 활용하여 우수한 전기화학적 특성을 보인 연구 결과들이 많이 존재한다. 도전재는 탄소입자가 사슬 형태로 연결되어있어 전도성이 매우 뛰어난 물질로서 활물질의 부족한 전도성을 보완하기 위해 첨가된 물질을 말한다. 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 그리고 Super-P 등의 카본블랙이 주로 도전재로 이용되면 특히 Super-P의 경우 탄소입자가 구형에 가까워 분산이 용이하다는 장점을 가져 가장 널리 이용되고 있는 실정이다. 활물질과 도전재 탄소 미립자들을 전극으로 활용하기 위해 결합제로 사용되는 바인더는 용매에 따라 수계 혹은 비수계로 나눌 수 있으며 대표적인 수계 바인더로는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 비수계 바인더로는 폴리플루오린화비닐리덴(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 등이 있다. 최근 상용 슈퍼커패시터의 바인더로는 수계바인더인 PTFE에 SBR, CMC 등을 섞은 혼합바인더를 사용하는 것이 일반적이고 수분과 반응성이 높은 리튬계 전해액을 사용하는 전극에는 PVDF가 주로 사용된다. 최종적으로는 집전체 위에 위 세 가지 전극물질들을 혼합 후 코팅 및 압착한 형태의 전극을 제조하여 슈퍼커패시터의 전극으로 활용하게 된다. 따라서 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성은 위 세 가지 전극물질의 종류와 혼합비에 큰 영향을 받는다.

슈퍼커패시터는 비용량 등의 전기화학적 특성을 증대시키기 위해 여러 측면에서의 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 위에 언급한 것과 같이 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성은 전극 물질들의 종류와 혼합비 등에 큰 영향을 받기 때문에 이들의 종류와 비율을 변수로 한 슈퍼커패시터의 성능에 대한 연구 보고가 매우 많은 실정이다. 이러한 연구들중에는 활물질에 대한 연구 보고가 가장 많으며 세부적으로는 활물질의 기공 크기 조절,<sup>21-22)</sup> 비표면적을 극대화하기 위한 활성화 방법<sup>17)</sup> 그리고 전도성을 높이기 위한 결정성에 대한 연구<sup>23)</sup> 등이 있다. 그러나 활물질의 전도특성만으로는 슈퍼커패시터의 높은 용량 특성을 보이기 힘들다는 점에서 나노미터 크기의 탄소입자가 사슬 형태로 연결이 되어있어 전도특성이 우수한 도전재의 첨가가 필수적이라고 할 수 있다. 즉 전극 구성물질들 중에서 활물질은 넓은 비표면적으로 전기이중층(electric double-layer)을 많이 형성해 슈퍼커패시터의 용량 특성을 결정하는 핵심 재료이나 도전재의 첨가 및 혼합을 통해 충분한 전도특성이 더해져야만 상

용 슈퍼커패시터로서 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다. 따라서 활물질과 도전재의 혼합비율은 슈퍼커패시터 전극의 전기화학적 특성을 결정하는 중요한 요소 중 하나가 된다.

본 연구에서는 레조시놀-포름알데히드 반응으로부터 3차원 구조의 중형기공이 발달한 카본에어로젤을 만들어 유기계 슈퍼커패시터 전극의 활물질로 활용하고 카본블랙을 도전재(Super-P)로 활용하였다. 두 물질의 질량혼합비를 변수로 하여 유기계 슈퍼커패시터 전극을 조립하였으며 도전재의 양이 유기계 슈퍼커패시터 전극의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다. 활물질인 카본에어로젤은 펠렛법을 이용한 FT-IR(fourier transform infrared spectroscopy)과 N<sub>2</sub> 흡탈착 실험으로부터 성공적인 합성여부 및 물리, 화학적 특성을 확인하였으며, 전극물질의 질량 혼합비가 다른 유기계 슈퍼커패시터 전극의 용량 특성은 순환전압전류법(cyclic voltammetry)과 정전류충방전법(galvanostatic charge/discharge)을 이용하여 측정하였으며 저항특성의 경우 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy)을 이용해 분석하고 이를 비교하였다. 특히 용량 특성에 대한 평가는 넓은 범위의 충방전 속도에서 실험하였고 이를 통해 충방전 속도에 따른 비용량 특성 변화에 대해 관찰하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 RF gel과 카본에어로젤의 제조

카본에어로젤의 제조를 위해 전구체로는 레조시놀(resorcinol, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>, Sigma-Aldrich)과 포름알데히드(formaldehyde, H<sub>2</sub>CO, Wako)를 사용하였으며 중합을 위한 염기촉매로 탄산나트륨(sodium carbonate, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich)을 이용하였다. 먼저 탄산나트륨 수용액에 위 두 전구체를 녹인 후 교반시켜 반응을 진행하였다. 이 때 레조시놀과 포름알데히드의 몰비는 1:2, 탄산나트륨과 레조시놀의 몰비는 1:2000으로 고정하였으며 사용한 증류수의 비율은 반응물(레조시놀, 포름알데히드, 탄산나트륨) 대비 60 wt%로 고정하였다. 상기에 언급한 조건의 혼합물을 상온에서 2 시간, 80 °C 에서 2 일 동안 반응시켜 레조시놀과 포름알데히드의 겔화를 유도하여 내부의 수분을 가둔 형태의 젤로 변화시켰다. 이 젤로부터 에어로젤의 형태를 얻기 위해 아세톤을 이용하여 50 °C에서 3 시간씩 3 회 진행하여 내부에 갇힌 수분을 아세톤으로 치환시켰다. 치환을 마친 젤은 상온과 50 °C에서 각각 24 시간씩 건조시켰다. 건조 후에는 레조시놀-포름알데히드 젤(RF gel)을 얻을 수 있으며 제조된 RF gel은 튜블러 퍼니스(tubular furnace)를 이용하여 질소 분위기에서

800 °C까지 승온속도 5 °C/min으로 가열한 후 2 시간 유지하며 탄화시켜 카본에어로젤을 제조하였다.

## 2.2 RF gel과 카본에어로젤의 특성분석

레조시놀과 포르말데히드의 반응을 통해 얻어진 RF gel은 FT-IR(Jasco, FT-IR-460)을 이용해 RF gel이 가지는 화학적 결합을 확인하였다. FT-IR 스펙트럼의 측정 범위는 4500-900  $\text{cm}^{-1}$ 였으며 포타슘브로마이드(potassium bromide, KBr) 펠렛법을 이용해 측정하였다.

RF gel을 탄화한 카본에어로젤의 비표면적과 기공특성을 분석하기 위해 질소 흡탈착 실험을 수행하였다(BEL Japan, BELSORP-max). 또한 비표면적을 계산하기 위해 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 식을 이용하였고 질소 흡탈착 등온선으로부터 Barrett-Joyner-Halenda(BJH) 방법을 이용해 기공 크기 분포를 확인하였다.

## 2.3 전극 제조 및 슈퍼커패시터 조립

제조한 카본에어로젤을 활물질로 이용하고 카본블랙 도전재(Super-P, M.M.M. Carbon Co.)와 유기 용매(1-methyl-2-pyrrolidone, NMP)에 녹인 비수계 바인더(Polyvinylidene fluoride, PVDF, Sigma-Aldrich)를 혼합해 유기계 슈퍼커패시터의 전극을 제조하였다. 활물질과 도전재, 바인더의 혼합비는 전체 전극의 질량을 10 을 기준으로 바인더의 질량비를 1로 고정하고 활물질과 도전재의 질량비율을 변화시켰다. 이 때 활물질과 도전재의 질량 비율은 각각 8 : 1, 7.5 : 1.5, 7 : 2, 6.5 : 2.5 로 조절하였다. 활물질과 도전재의 혼합은 볼밀(ball-mill)을 이용해 30 분간 진행했으며 이 혼합물에 바인더를 첨가해 1 시간 동안 추가적으로 교반해 슬러리 형태의 혼합물을 얻었다. 슬러리는 닥터블레이드(doctor-blade)를 이용해 알루미늄 집전체 위에 22  $\mu\text{m}$  두께로 코팅했고 코팅한 전극은 70 °C 진공오븐에서 24 시간 건조한 뒤 80 °C로 가열된 롤 프레스를 이용해 압착하였다.

제조한 전극은 CR2032 사이즈의 코인타입 유기계 슈퍼커패시터를 제조하기 위하여 18 mm 지름의 원형으로 펀칭하고 각각의 무게를 잰 후 같은 무게의 두 전극 쌍을 질소가 채워진 글러브 박스 안에서 유기계 전해액(1 M tetraethylammonium tetrafluoroborate in acetonitrile, TEABF<sub>4</sub>/ACN)에 넣고 12 시간 동안 함침시켰다. 최종적으로 19 mm 지름의 분리막과 힘침시킨 전극을 CR20302의 부품인 코인 셀 케이스와 가스켓, 스프링, 디스크를 이용하여 코인타입 슈퍼커패시터로 조립하였다. 분리막은 셀룰로오스 재질을 이용하였으며, 조립된 슈퍼커패시터의 실링(sealing)은 코인셀 클림퍼(coin-cell crimper, Wellcos Co.)를 이용해 수행하였다. 또한 제조된 슈퍼커패시터들의 전극들은 첨가된 도전재의 질량비율에 따라 CB\_X로

표시하였다(X = 전극물질(활물질 + 도전재 + 바인더) 내 도전재의 질량비율).

## 2.4 전기화학적 특성 평가

제작한 유기계 슈퍼커패시터의 용량 특성을 확인하기 위해 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) (Potentiostat/Galvanostat Model 273 A, EG&G)와 정전류충방전법(galvanostatic charge/discharge, C/D) (WonA Tech Co., Ltd., WBCS3000)을 사용하였다. 두 장치의 전압 범위는 0-2.7 V로 설정하였고, 순환전압전류법은 1-500 mV/s의 주사속도(scan rate)에서, 정전류충방전법은 0.01-20 A/g의 전류밀도(current density)에서 측정을 수행하였다. 또한 전도성과 관련된 저항특성을 확인하기 위해 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) (CorrTest, CS310)을 활용하였다. 전기화학적 임피던스 분광법의 도시는 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)을 이용하였으며 측정 주파수 범위는 0.01 Hz에서 100 kHz로 설정하여 실험을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 RF gel과 카본에어로젤의 특성

카본에어로젤은 레조시놀과 포르말데히드의 반응을 시작으로 젤화, 용매치환, 건조 그리고 탄화를 통해 얻을 수 있다. 열기축매조에서 레조시놀과 포르말데히드의 반응경로는 기존 많은 연구들을 통해 알려져 있으며 해당 반응경로는 다음과 같이 설명할 수 있다. 최초 두 전구체는 상온·상압 조건에서 반응하여 레조시놀의 하이드록시기(hydroxy group, -OH)가 결합되지 않은 탄소에 -CH<sub>2</sub>-OH 혹은 -CH<sup>2+</sup>의 그룹을 갖는 단량체(monomer)의 구조를 만든다. 이러한 단량체들은 서로 메틸렌에터 결합(methylene ether bridges, -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-)을 통하여 클러스터(clusters)들을 형성한다. 이 클러스터들은 고온에서 메틸렌 결합(methylene bridges, -CH<sub>2</sub>-)의 형성을 통하여 최종적으로 3차원 구조의 고분자를 형성한다. 그러나 이 고분자 내부에는 용매인 물이 갇혀있고, 이를 바로 건조하면 카본에어로젤의 3차원 구조가 무너지는 결과를 초래하게 된다. 따라서 내부의 물을 아세톤으로 치환해주는 작업을 수행하여 카본에어로젤의 3차원 기공구조를 유지하도록 하였다. 이는 기존 초임계 상태의 물질들을 이용한 에어로젤을 제조하는 방법에 비하여 상온·상압 조건에서 손쉽게 건조 과정을 수행할 수 있는 장점을 지니고 있다. 기공 내 용매를 아세톤으로 치환 후 건조된 젤을 본 연구에서는 RF gel이라고 명명하였다. 최종적으로 질소분위기에서 탄화를 수행하여 카본에어로젤을 제조하였으며 제조된 카본에어로젤을 전극 활

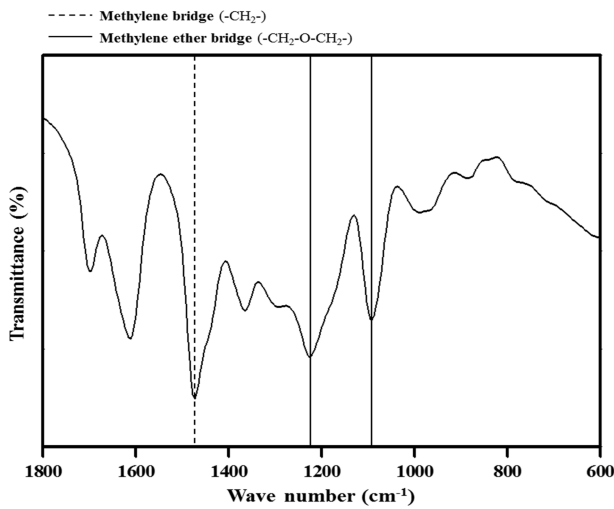


Fig. 1. FT-IR spectrum of the synthesized RF gel.

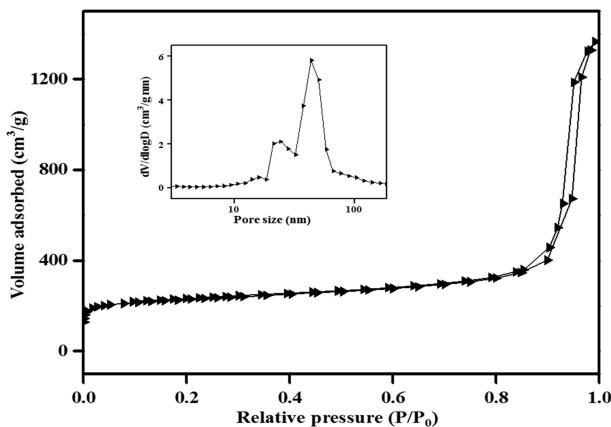


Fig. 2. N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms and pore size distribution of the synthesized carbon aerogel.

물질로 활용하기 위하여 볼밀을 이용해 분쇄시켰다.

카본에어로젤의 탄화 전 상태인 RF gel의 경우 지난 연구들을 통해 메틸렌 결합과 메틸렌에터 결합을 갖는 것을 확인하였다.<sup>24-25)</sup> 따라서 포타슘브로마이드(potassium bromide, KBr)를 이용한 펠렛법으로 FT-IR 스펙트럼을 얻어 제작한 RF gel에 메틸렌 결합과 메틸렌에터 결합의 존재를 확인하였다. 제작한 RF gel의 FT-IR 스펙트럼은 Fig. 1에 나타냈으며 해당 스펙트럼에서 약 1470 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 피크를 통해 메틸렌 결합, 약 1100 cm<sup>-1</sup>와 1230 cm<sup>-1</sup>에 해당하는 피크를 통해 메틸렌에터 결합을 존재를 확인할 수 있었다. 이 결과를 통해 레조시놀과 포름알데히드의 반응으로부터 RF gel이 성공적으로 합성된 것을 확인하였다.

Fig. 2는 본 실험에서 슈퍼커패시터의 활물질로 적용되는 카본에어로젤의 질소 흡탈착 등온선과 BJH 플롯에 대한 그림이다. 질소 흡탈착 곡선의 경우 히스테리시스

(hysteresis)를 가진 IUPAC 분류 기준 IV형으로 나타났다. 이를 통해 제작한 카본에어로젤이 중형기공(mesopore)이 발달하였다는 것을 확인했으며, 중형기공의 분포는 BJH 플롯을 통해 확인할 수 있다. 또한 BET 식으로부터 얻어진 비표면적은 842.2 m<sup>2</sup>/g으로 비교적 넓은 비표면적을 가진 카본에어로젤이 성공적으로 합성된 것을 확인하였다.

### 3.2 도전재 양이 슈퍼커패시터 용량에 미치는 영향

제작된 유기계 슈퍼커패시터의 용량 특성을 언급하기에 앞서 3전극시스템(3E)과 2전극시스템(2E)을 간단히 비교하고자 한다. 전기에너지 저장장치의 전기화학적 특성을 평가하는 대부분의 연구는 상대전극(counter electrode, CE)과 기준전극(reference electrode, RE)이 분리된 3전극시스템을 주로 이용한다. 그러나 실질적으로 유기계 전해액을 이용하는 상용 슈퍼커패시터의 경우 2전극시스템으로 구성되어 작동된다. 따라서 본 연구에서는 3전극시스템에 해당하는 수계 전해액을 이용한 하프셀(half-cell)이 아닌 상용 제품과 같은 조건의 유기계 전해액을 사용한 코인타입의 풀셀(full-cell)을 제작해 2전극시스템으로 전기화학적 특성을 평가하였다. 같은 무게의 전극을 사용했을 경우에 2전극시스템과 3전극시스템의 용량에서의 차이는 다음 식과 같다.<sup>1)</sup>

$$C_{3E} = 4 \times C_{2E}$$

결론적으로 3전극시스템에서 측정된 용량 수치가 2전극시스템에서 측정된 용량 특성 보다 4배 더 크게 나타나게 된다. 이러한 이유로 2전극시스템에서 수행된 본 연구의 비용량 특성치가 유사한 물질을 사용한 다른 연구들의 보고에 비해 낮은 값을 보인다. 즉 이는 본 연구에서 제작한 슈퍼커패시터의 용량 특성이 다른 연구들에 비해 떨어지는 것이 아니라 적용한 용량 특성 평가 방법이 상용 슈퍼커패시터와 같은 2전극시스템으로 수행된 점에서 비롯된 것이 라는 것을 강조하고자 한다.

제작된 각각의 슈퍼커패시터에 대해 다양한 주사속도(scan rate)를 이용한 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 결과는 Fig. 3을 통해 나타내었으며 CV개형으로부터 계산된 비용량 특성치들은 Table 1을 통해 나타내었다. CV개형으로부터의 비용량은 다음 식으로부터 계산되었다.

$$C = \frac{I_a + |I_c|}{2m \cdot (dV/dt)}$$

여기서  $C$ 는 비용량,  $I_c$ 와  $I_a$ 는 각각 환원전극과 산화전극에서의 전류,  $m$ 은 활물질의 질량 그리고  $dV/dt$ 는 주

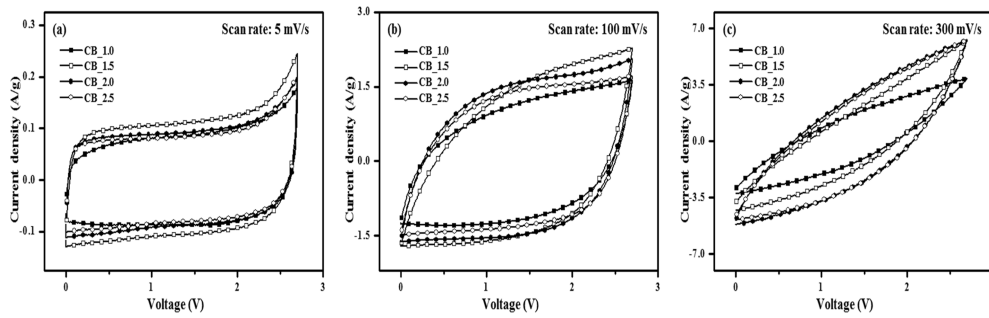


Fig. 3. Cyclic voltammograms of the CB\_X electrodes at a scan rate (a) 5 mV/s, (b) 100 mV/s, and (c) 300 mV/s.

Table 1. Specific capacitances of CB\_X electrodes with different conductive additive amounts (X).

	Specific Capacitance (F/g)																
	CV method scan rate (mV/s)						C/D method current density (A/g)										
	1	5	10	30	50	100	300	500	0.01	0.1	0.5	1	3	5	7	10	20
CB_1.0	17.7	16.3	15.1	13.0	11.6	9.3	3.5	2.6	20.1	16.4	14.1	12.4	7.9	6.0	4.4	3.4	2.1
CB_1.5	23.6	21.0	19.8	17.1	15.2	11.5	4.6	2.7	22.3	18.7	16.8	15.5	12.0	9.1	7.0	5.1	3.5
CB_2.0	20.1	17.9	16.9	15.1	14.2	12.1	6.3	4.1	21.6	17.2	15.0	14.0	11.6	9.7	8.2	6.3	3.6
CB_2.5	17.7	16.5	15.6	14.0	12.9	10.9	6.1	3.9	20.5	17.0	15.7	14.8	12.6	10.9	9.6	7.7	4.8

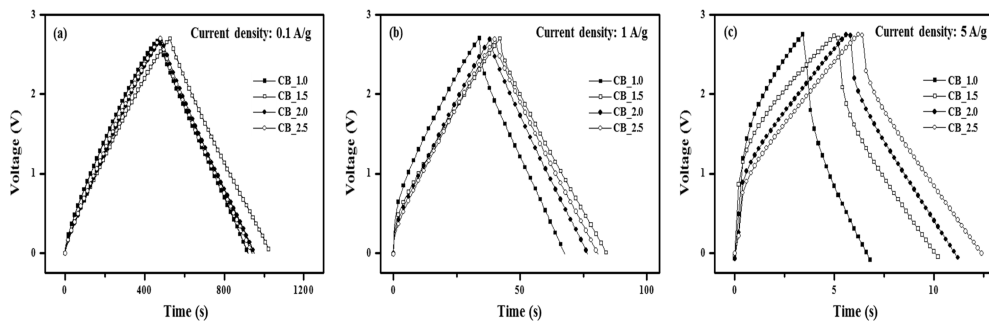


Fig. 4. Charge/discharge profiles of the CB\_X electrodes at a current density (a) 0.1 A/g, (b) 1 A/g, and (c) 5 A/g.

사속도를 각각 나타낸다. Fig. 3에 도시한 CV개형들을 통해 도전재의 함량이 다른 슈퍼커패시터들 모두 주사속도가 증가함에 따라 직사각형의 형태의 CV개형에서 락비공 형태의 CV개형으로 면적이 줄어드는 슈퍼커패시터의 전형적인 CV개형 변화 추세를 보였으나 면적이 줄어드는 정도에 있어서 큰 차이가 있는 것을 확인하였다. 그리고 면적 감소의 정도로부터 비용량 특성 변화 추세에 있어서도 차이가 있는 것을 알 수 있었다. 주사속도에 따른 용량 특성의 변화를 살펴보면, 가장 낮은 도전재 함량을 가지고 있는 CB\_1.0의 경우 모든 주사속도에서 가장 낮은 비용량 특성을 보였다. 도전재 함량이 높은 CB\_2.0과 CB\_2.5의 경우 느린 주사속도에서 도전재 함량이 낮은 CB\_1.5 대비 낮은 비용량 특성을 보였으나 주사속도가 증가함에 따라 비용량 특성이 점차적으로 CB\_1.5와의 비용량 특성 차이가 줄어들었고 최

종적으로는 비용량 특성치가 역전되는 흥미로운 결과를 나타냈다. 이를 통하여 주사속도에 따라서 슈퍼커패시터 전극 내 최적의 도전재 양이 달라 질 수 있음을 확인하였다.

정전류충방전법(galvanostatic charge/discharge, C/D)에 대한 결과 및 비용량 특성치들은 각각 Fig. 4와 Table 1을 통해 나타내었다. C/D개형으로부터 계산된 비용량에 대한 식은 다음과 같다.

$$C = \frac{I \cdot \Delta t}{m \cdot \Delta V}$$

여기서  $C$ 는 비용량,  $I$ 는 방전에 대한 전류량,  $\Delta t$ 는 방전시간,  $m$ 은 활물질의 질량 그리고  $\Delta V$ 는 방전 동안 변화된 전압을 나타낸다. 정전류충방전 실험에서도 순환전압전류법과 유사한 결과를 확인할 수 있었으며, 도전재

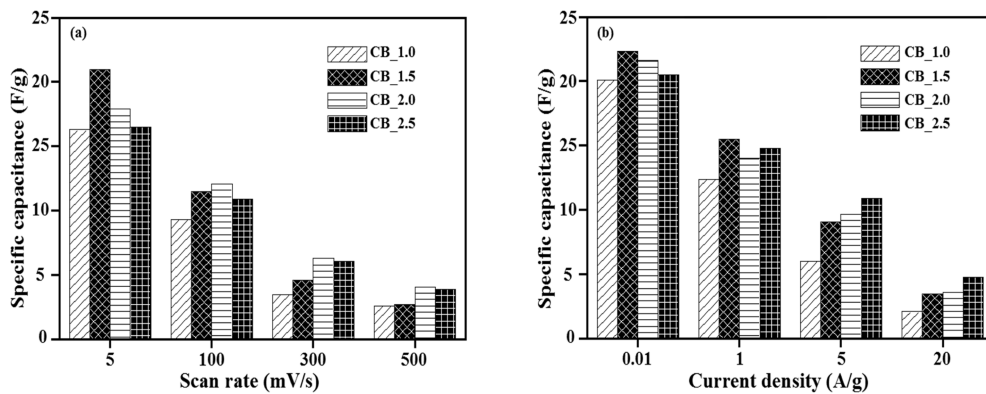


Fig. 5. Specific capacitance of the CB\_X electrodes at with respect to (a) scan rate and (b) current density.

양이 많이 포함된 슈퍼커패시터 전극일수록 전류밀도 (current density)가 증가하여도 낮은 전류밀도에 측정된 용량 특성이 잘 유지되는 것을 확인하였다. 또한 전류밀도가 높아질수록 슈퍼커패시터 전극의 IR드랍이 증가하는 것을 통해 충방전 속도와 슈퍼커패시터의 저항 특성이 서로 밀접한 상관관계가 있다는 것을 추측할 수 있었다.

상기의 실험을 통하여 슈퍼커패시터 전극제조에서 도전재의 함량은 슈퍼커패시터 전극의 전기화학적 특성에 큰 영향을 미치는 요인임을 확인하였다. 특히 충방전 속도(주사속도와 전류밀도)에 따라 슈퍼커패시터 전극의 용량 특성에 도전재의 함량이 미치는 영향이 다름을 확인하였다. 빠른 충방전 속도에서 비교적 많은 양의 도전재가 필요하였으며, 비교적 전도성의 영향이 적은 느린 충방전 속도에서는 활물질의 특성과 경제성을 고려한 일정비율 이상의 도전재 첨가가 필요한 것을 용량 특성 평가를 통해 확인하였다. 도전재의 양이 유기계 슈퍼커패시터 용량 특성이 미치는 영향을 명확하게 확인하고자 주사속도와 전류밀도에 따른 용량 특성변화를 Fig. 5에 나타내었다. 이를 통해 슈퍼커패시터 전극의 우수한 용량 특성을 위하여 일정비율의 도전재의 첨가가 필수적이며 그 최적의 양은 충방전 속도에 의해서 결정될 수 있다는 것을 다시 한번 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 도전재의 양과 유기계 슈퍼커패시터 전극의 저항특성의 상관관계로부터 초래된 것으로 판단되었으며, 따라서 전기화학적 임피던스 분석을 통하여 도전재 함량이 다른 슈퍼커패시터 전극의 저항특성을 추가로 분석하였다.

### 3.3 도전재 양이 슈퍼커패시터의 저항에 미치는 영향

제작된 슈퍼커패시터들의 저항특성을 확인하기 위해 전기화학적 임피던스 분석(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 수행했고 그 결과들을 나이퀴스트 플롯(Nyquist plot)을 통해 도시하였다. 나이퀴스트 플롯의 영

역은 고주파에서 저주파 영역으로 진행하며 세 부분으로 나누어서 해석할 수 있다. 고주파수 범위인 최초에 그래프가 시작하는 x축 절편으로부터 벌크솔루션저항(bulk solution resistance,  $R_s$ )을 추론할 수 있으며, 그 후에 중간주파수 범위에서 나타나는 반원 형태의 영역은 전하 전달저항(charge transfer insistance,  $R_{ct}$ )을 나타내는 지표로 해석할 수 있다. 또한 반원이 끝난 후에 나타나는 저주파수 범위에서의 직선형태는 와버그영역(Warburg response region)으로 잘 알려져 있다.

벌크솔루션저항은 사용하는 전해액의 전해질과 용매에 따라 다르게 나타나는 것으로 전극과 충분히 먼 영역에서의 전해질 이온의 이동과 관련이 있다. 또한 전하전달저항은 이온이동저항과 전하이동저항으로 나누어 생각할 수 있다. 구체적으로 이온이동저항의 경우 전해질 이온이 활물질의 비교적 큰 파티클 사이의 구조적인 기공 내부로의 이동을 통한 전하전달과 관련이 있으며, 전하이동저항은 전극물질 내에서의 전자의 이동 및 전극과 집전체 사이의 전자 이동에 대한 저항 특성으로 해석될 수 있다. 본 연구에서 도전재 함량을 달리하여 전극을 제조한 것을 고려할 때 각 전극물질 내의 전자의 이동에 대한 저항이 매우 다를 것으로 판단되므로 나이퀴스트 플롯의 반원에 해당하는 부분을 집중적으로 확인할 필요가 있다. 마지막으로 나타나는 와버그영역은 전극물질의 파티클 내부의 비교적 작은 기공에서의 전해질 이온의 이동과 관련이 있으며 모든 기공에 전해질이온이 포화되면 와버그영역이 끝나고 y축과 평행에 가깝게 급격히 증가하는 직선의 영역이 나타나게 되는 것이다.<sup>26-28)</sup>

본 연구에서는 넓은 중형기공이 풍부한 활물질을 사용했고 도전재의 양을 변화시켜서 전극을 제조하였으므로 나이퀴스트 플롯 내 반원 형태의 전하전달저항 영역에 대한 결과에 집중하였다. 특히 도전재 첨가가 저항특성에 큰 영향을 줄 수 있는 것을 확실하게 나타내기 위해 도전재를 첨가하지 않은 전극으로 슈퍼커패시터(CB\_0)를

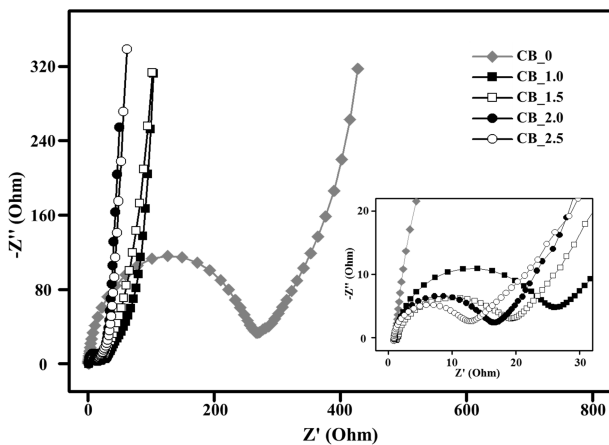


Fig. 6. Nyquist plots of the CB\_X electrodes.

제작해 함께 임피던스를 분석하였다. 임피던스 분석의 결과의 도식인 나이퀴스트 플롯은 Fig. 6을 통해 나타났으며 도전재를 첨가한 슈퍼커패시터 전극들의 나이퀴스트 플롯에서의 반원 영역은 별도로 확대하여 나타내었다. 예상했던 것처럼 임피던스 분석 결과를 통해 도전재 함량이 높아질수록 슈퍼커패시터 전극의 전도특성이 좋아져 나이퀴스트 플롯의 반원의 반지름이 점점 작게 나타나는 것을 확인 할 수 있다.<sup>26)</sup> 이는 도전재의 함량이 늘어남에 따라 전극물질 내의 전자의 이동에 대한 저항이 줄어든 결과로 해석될 수 있다. 임피던스 분석을 통하여 슈퍼커패시터 전극물질 중에서 도전재의 첨가는 슈퍼커패시터의 저항특성에도 큰 영향을 주는 요소임을 알 수 있었다. 도전재의 함량은 슈퍼커패시터 전극의 저항특성에 큰 영향을 미치며, 최종적으로 슈퍼커패시터가 사용되는 충방전 속도에 따라서 용량 특성에 미치는 영향이 달라지는 것으로 확인되었다. 이를 통해 다시 한번 슈퍼커패시터 전극을 설계하는데 있어서 도전재의 함량은 슈퍼커패시터가 사용될 충방전 속도를 고려해서 결정해야 한다는 사실을 확인하였으며, 본 연구는 실제 상용 유기계 슈퍼커패시터에서 사용되는 2전극시스템에서 모든 실험과 해석이 이루어졌다는 측면에서 그 의의가 크다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 도전재의 함량을 달리하는 유기계 슈퍼커패시터를 제조하여 도전재의 함량이 슈퍼커패시터 전극에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 활물질로는 중형기공이 발달한 카본에어로젤을 제조하여 활용하였으며, 도전재로는 카본블랙, 바인더로는 비수계 바인더인 Polyvinylidene fluoride를 이용하였다. 특히 본 연구에서는 상기의 전극물질들을 이용하여 상용 유기계 슈퍼커패시터

와 같은 2전극시스템으로 코인 형태의 슈퍼커패시터를 조립하여 전기화학적 특성을 평가하였다. 제작한 슈퍼커패시터들은 순환전압전류법과 정전류충방전법을 이용해 용량 특성을 확인한 결과, 슈퍼커패시터 전극의 우수한 용량 특성을 위하여 일정비율의 도전재의 첨가가 필수적이며 그 최적의 양은 슈퍼커패시터가 사용될 충방전 속도(주사속도 및 전류밀도)에 의해서 결정될 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다. 구체적으로 낮은 충방전 속도에서는 비교적 많은 활물질로, 높은 충방전 속도에서는 비교적 많은 도전재로 전극을 구성하여야 높은 용량의 슈퍼커패시터 전극을 제조 할 수 있음을 확인하였다. 임피던스 분석을 통하여 도전재의 함량이 슈퍼커패시터 전극의 저항특성, 특히 전하전달저항에 큰 영향을 미치며 이를 통해 슈퍼커패시터 전극의 용량 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 요컨대 본 연구를 통하여 슈퍼커패시터 전극을 구성하는 물질 중 하나인 도전재의 함량은 슈퍼커패시터의 전기화학적 특성을 결정하는 중요한 요소이며, 전극물질 내 도전재의 함량은 슈퍼커패시터가 사용될 충방전 속도를 고려하여 결정되어야 한다는 결론을 얻을 수 있었다.

#### Acknowledgements

This work was supported by the 2016 research fund of Leading Research Group of Myongji University in Korea.

#### References

1. D. Qu and H. Shi, *J. Power Sources*, **74**, 99 (1998).
2. P. Thounthong, V. Chunkag, P. Sethakul, S. Sikkabut, S. Pierfederici and B. Davat, *J. Power Sources*, **196**, 313 (2011).
3. S. L. Candelaria, R. Chen, Y. Jeong and G. Cao, *Energy Environ. Sci.*, **5**, 5619 (2012).
4. R. Burt, G. Birkett and X. S. Zhao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 6519 (2014).
5. T. Sato, S. Marukane, T. Morinaga, T. Kamijo, J. Arafune and Y. Tsujii, *J. Power Sources*, **295**, 108 (2015).
6. H. Yang, J. Yang, Z. Bo, S. Zhang, J. Yan and K. Cen, *J. Power Sources*, **324**, 309 (2016).
7. H. Nishihara and T. Kyotani, *Adv. Mater.*, **24**, 4473 (2012).
8. E. Frackowiak, Q. Abbas and F. Béguin, *J. Energy Chem.*, **22**, 226 (2013).
9. G. Wang, L. Zhang and J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 797 (2012).
10. M. Inagaki, H. Konno and O. Tanaike, *J. Power Sources*, **195**, 7880 (2010).
11. A. G. Pandolfo and A. F. Hollenkamp, *J. Power Sources*,

- 157**, 11 (2006).
12. Z. Yu, L. Tetard, L. Zhai and J. Thomas, *Energy Environ. Sci.*, **8**, 702 (2015).
  13. E. Frackowiak and F. Béguin, *Carbon*, **19**, 937 (2001).
  14. A. Thambidurai, J. K. Lourdasamy, J. V. John and S. Ganesan, *Korean J. Chem. Eng.*, **31**, 268 (2014).
  15. K. H. An, W. S. Kim, Y. S. Park, Y. C. Choi, S. M. See, D. C. Chung, D. J. Bae, S. C. Lim and Y. H. Lee, *Adv. Mater.*, **13**, 497 (2001).
  16. L. L. Zhang, R. Zhou and X. S. Zhao, *J. Mater. Chem.*, **20**, 5983 (2010).
  17. L. Wei and G. Yushin, *Nano Energy*, **1**, 552 (2012).
  18. J. Biener, M. Stadermann, M. Suss, M. A. Worsley, M. Biener, K. A. Rose and T. F. Baumann, *Energy Environ. Sci.*, **4**, 656 (2011).
  19. S. J. Kim, S. W. Hwang and S. H. Hyun, *J. Mater. Sci.*, **40**, 725 (2005).
  20. J. Li, X. Wang, Q. Huang, S. Gamboa and P. J. Sebastian, *J. Power Sources*, **158**, 784 (2006).
  21. M. Kim, I. Oh and J. Kim, *J. Power Sources*, **282**, 277 (2015).
  22. D. L. Castelló, D. C. Amorós, A. L. Solano, S. Shiraishi, H. Kurihara and A. Oya, *Carbon*, **41**, 1765 (2003).
  23. L. Mao, K. Zhang, H. S. O. Chan and J. Wu, *J. Mater. Chem.*, **22**, 1845 (2012).
  24. J. Kuhn, R. Brandt, H. Mehling, R. Petričević and J. Fricke, *J. Non-Cryst. Solids*, **225**, 58 (1998).
  25. D. Wu, R. Fu, Z. Sun and Z. Yu, *J. Non-Cryst. Solids*, **351**, 915 (2005).
  26. H. D. Yoo, J. H. Jang, J. H. Ryu, Y. Park and S. Mo. Oh, *J. Power Sources*, **267**, 211 (2014).
  27. C. Portet, P.L. Taberna, P. Simon and L. Robert, *Electrochim. Acta*, **49**, 905 (2004).
  28. C. Lei, F. Markoulidis, Z. Ashitaka and C. Lekakou, *Electrochim. Acta*, **92**, 183 (2013).