

전기이중층 커패시터의 특성에 미치는 혼성 도전재의 영향

Effect of Composite Conductor on Characteristics of Electric Double Layer Capacitor

김익준^{1,a}, 이선영¹, 문성인¹
(Ick-Jun Kim^{1,a}, Sun-Young Lee¹, and Seong-In Moon¹)

Abstract

This work describes the effect of composite conductor on the characteristics of electric double layer capacitor. Test cell, which was fabricated with conducting composite consisted of 80% of SPB and 20% of VGCF, exhibits the better rate capability and the lower resistance than those of the cells fabricated with single electronic conductor. These enhanced properties could be related with the decrease of contact resistance between the activated carbon powders.

Key Words : EDLC, Electric conductor, Specific capacitance, Resistance, Rate capability

1. 서론

초고용량 커패시터는 supercapacitor 또는 ultracapacitor라 불리는 매우 큰 용량을 지닌 커패시터를 지칭한 것으로, 이들을 그 작동원리로 볼 때 총괄적으로 전기화학 커패시터라고 불리며 전기이중층 커패시터 (Electric Double Layer Capacitor) [1-5] 와 의사 커패시터(Pseudo Capacitor) [6-8] 로 분류할 수 있다. 전기이중층 커패시터는 전극과 이온 사이에 전자의 이동을 동반하지 않는 non-faradaic 반응에 의해 전기이중층을 형성하는 것을 의미하고 의사 커패시터는 전자의 이동을 동반하는 흡착반응 또는 redox 반응 등의 faradaic 반응에 의해서 용량이 발현하는 것을 의미한다.

전기이중층 커패시터는 많은 에너지를 모아두었다가 수 초 또는 수십 초 동안에 높은 출력의 에

너지를 발산하고 높은 충방전 효율, 장수명 등의 특성을 가지고 있어 군사용, 우주항공용, 의료용 및 전기자동차 (HEV) 등의 고부가 장비의 대출력 펄스 파워의 주전원 및 보조전원으로 사용될 것이 기대된다. 전기이중층 커패시터의 높은 출력 특성은 커패시터의 내부저항이 전지보다 매우 적기 때문이다. 실제로 2.7V, 3000F급의 상용화된 커패시터의 경우, 내부저항의 값이 약 0.4~1mΩ을 갖고 있으며 1000A 이상의 방전전류를 수 초간 발생시킬 수 있다.

전기이중층 커패시터의 출력특성은 커패시터를 구성하는 요소들의 전기저항특성에 영향을 받는다. 이 중에서 도전재의 역할은 활성탄소에 전기적 전도를 좋게 해서 표면에서의 이온들의 전기적 흡탈착이 빨리 진행하도록 하는 것이므로, 활성탄소 입자들과의 분산도와 결합력이 우수하여야 한다 [9].

본 연구에서는 전기이중층 커패시터의 내부저항을 최소화하여 출력특성을 향상시킬 목적으로 구상의 SPB (Super P Black)과 섬유상의 VGCF (Vapor Growth Carbon Fiber)로 구성된 혼성 도전재를 사용한 전기이중층 커패시터의 충방전 특성과 형상을 조사하였다.

1 : 한국전기연구원 전지연구그룹,
(경남 창원시 성주동 28-1,
Fax: 055-280-1590

a : Corresponding Author : ijkim@keri.re.kr
2003년 7월 2일 접수, 2003년 8월 8일 1차 심사완료,
2003년 8월 28일 최종 심사완료

2. 실험 방법

2.1 전기이중층 커패시터의 제조

전기이중층 전극의 활물질로는 MSP-20 (비표면적 : 2000m²/g, Kansai Coke & Chemicals Co.)을 사용하고, 도전재로 Super P Black (이하 SPB, supplied by MMM Carbon)과 Vapor Growth Carbon Fiber (이하 VGCF, supplied by Showa Denko)로 구성된 혼성 도전재를 사용하였으며, 결합제로는 CMC (Carboxymethylcellulose)를 사용하였다. 각 도전재의 물성치를 표 1에 나타내었다.

표 1. 각 도전재의 특성.

Table 1. Characteristics of electric conductors.

	SPB	VGCF
형상	구형	
크기 (μm)	0.1Φ	0.15Φ×10~20ℓ
비표면적(m ² /g)	57.9	13
분체밀도(g/cm ³)	0.16	0.035
분체저항(Ωcm)	1×10 ⁻²	1.2×10 ⁻²
단성유비저항(Ωcm)		1×10 ⁻⁴

MSP-20 : 혼성 도전재 : CMC의 중량 구성비를 83 : 10 : 7 %로 하여 섞고 증류수를 이용하여 점도를 조절하였다. 이 혼합 슬러리를 ZrO₂ 불과 함께 300 rpm의 속도로 균일하게 교반한 후 Al 집전체에 슬러리 코팅하여 전극을 제조하였다. 코팅된 전극은 80℃에서 2시간 동안 건조시킨 후 상온에서 rolling press를 사용하여 압착한 후 전극의 크기를 4×3 cm²로 재단하고, 100℃의 진공건조기에서 overnight하여 건조시켰다. 전기이중층 커패시터의 조립은 Dew point가 -60℃ 이하인 Dry box에서 행하였다. Cell은 동일한 전극사이에 celgard 3501의 격리막을 삽입한 후 Acetonitril에 1.2M의 TEABF₄의 전해질염이 함유된 전해액을 함침하여 제조하였다.

2.2 충·방전 실험 및 특성분석

충·방전 실험을 하기 위하여 충방전 시험기(MACCOR, 모델명 MC-4)에서 정전류법으로 충·방전하였다. 구동전압은 0~2.5 V, 전류밀도는 2.5mA/cm²~100mA/cm²의 범위 내에서 측정하였다. 전기이중층 커패시터의 축전 용량은 시간-전

압곡선에서 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$C = dt \cdot i/dV \quad (1)$$

Impedance 분석은 two-electrode system으로 Impedance analyzer (Zahner IM6)를 사용하여 100kHz~2.5mHz의 주파수 범위에서 행하였다. 한편 전극의 표면관찰을 위하여 SEM (scanning electron microscope, S-2700, Hitachi Co.)을 사용하였다.

3. 실험 결과

그림 1에 SPB와 VGCF로 구성된 혼성 도전재를 사용하여 제조한 cell을 2.5 V에서 2.5 mA/cm²의 전류밀도로 방전하고, 이때 혼성 도전재의 조성비에 따른 cell의 비축전용량 (F/g)의 변화를 나타내었다. 여기서 비축전용량은 활성탄소의 무게로 나눈 값이다. SPB와 VGCF의 단일 도전재의 사용에 비해 VGCF가 20~50%의 혼성 도전재에서 비축전용량은 상대적으로 높았고, VGCF가 20%의 조성비에서 37.5 F/g의 비축전용량을 나타내었다.

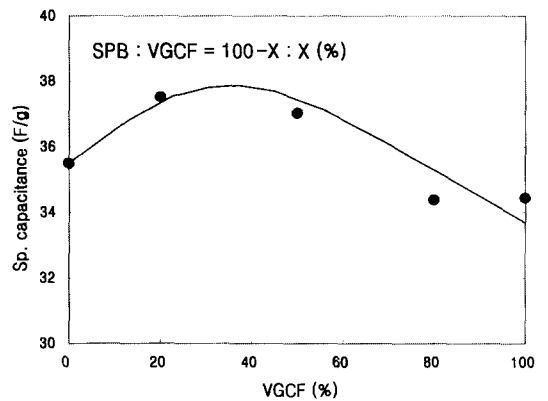


그림 1. 혼성 도전재의 조성에 따른 비축전용량의 변화.

Fig. 1. Variation of specific capacitance as a function of composition of VGCF in SPB_{100-X}VGCF_X.

그림 2에 혼성 도전재를 조성비 별로 사용하여 제조한 cell을 2.5~100 mA/cm²의 전류밀도 범위에서 측정한 정격용량의 변화를 나타내었다. 여기서 정격용량은 다음의 식으로 계산하였다.

$$\text{Normalized Capacitance} = C \text{ (at each current density)} / C (2.5 \text{ mA/cm}^2) \quad (2)$$

2.5 mA/cm²의 전류밀도에서 나타난 비축전용량의 차이는 전류밀도의 증가와 함께 증가하였다. 그림에서 SPB만을 사용한 cell에 비해 VGCF가 20~50%의 혼성 도전재를 사용한 cell의 전류밀도에 따른 정격용량의 기울기가 보다 완만하다. 그러나 VGCF가 50wt.% 이상의 혼성 도전재를 사용한 cell은 전류밀도의 증가에 따른 비축전용량의 감소의 정도가 심하고, VGCF만을 사용한 cell의 경우 90 mA/cm²의 전류밀도에서 비축전용량은 거의 얻어지지 않았다. 이들 cell들의 출력특성과 내부저항의 관계를 조사하기 위하여 DC 저항과 AC impedance 측정을 행하였다.

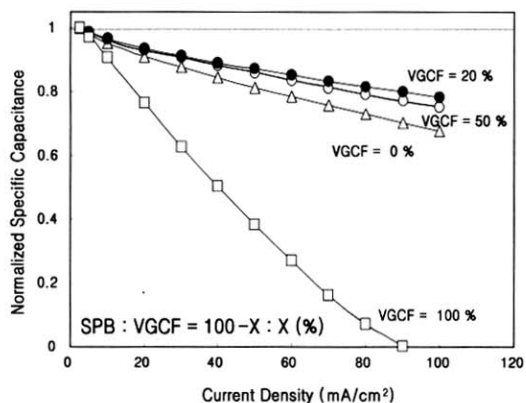


그림 2. 전류밀도에 따른 정격용량의 변화.
Fig. 2. Variation of normalized capacitance as a function of current density.

그림 3에 조성별 혼성 도전재를 사용한 cell을 이용하여 방전초기 12msec에서 구한 ESR (Equivalent Series Resistance)을 나타내었다. SPB만을 사용한 cell의 ESR에 비해 VGCF가 20%인 혼성 도전재를 사용한 cell의 ESR은 약 60mΩ으로 최소치를 나타내었고, VGCF가 50% 이상의 조성을 사용한 cell에서는 ESR의 급격한 증가를 나타내었다.

그림 4은 각 cell의 open circuit voltage에서 100kHz와 2.5mHz의 주파수 범위에서 complex impedance를 측정된 결과이다. 그림에서 R₁은 전해질과 관련된 저항이다. 즉, 전해질의 이온전도도

및 전극자체의 전기전도도에 의해 결정되고, R₂-R₁ 값은 용량발현과 관련된 전극저항을 의미한다. 여기서 R₂는 semicircle의 연장선과 real resistance (X축)와의 교점이다. 그리고 semicircle은 전극저항과 다공성 활성탄소 전극의 용량으로 구성된다. 그림에서 알 수 있듯이 동일 전해질의 사용에 따른 전해질의 저항 (R₁)은 동일하나 전극저항 (R₂-R₁)은 SPB에 비해 VGCF가 20%의 혼성 도전재에서 가장 낮고 VGCF의 도전재에서는 전극저항이 가장 크다.

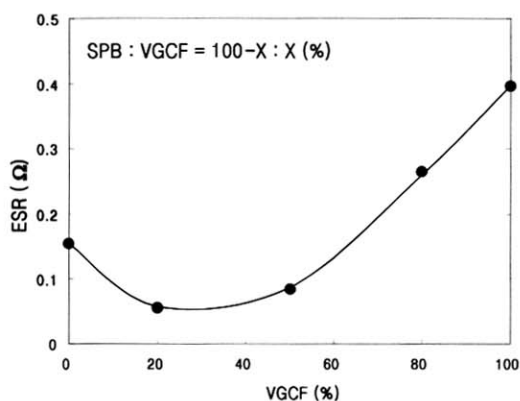


그림 3. 혼성 도전재의 조성에 따른 ESR의 변화.
Fig. 3. Variation of ESR as a function of composition of VGCF in SPB_{100-X}VGCF_X.

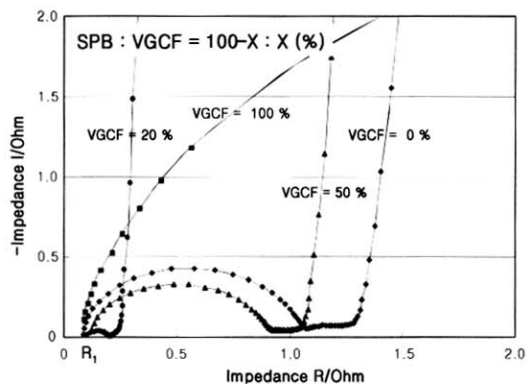


그림 4. 혼성 도전재의 조성에 따른 AC impedance 곡선.
Fig. 4. AC impedance plots as a function of composition of VGCF in SPB_{100-X}VGCF_X.

그림 5는 조성별 혼성 도전재를 사용한 전극의 표면형상을 SEM으로 관찰한 결과이다. 평균 입도가 약 $8\mu\text{m}$ 인 활성탄소 (MSP-20) 분말입자들 사이에 입자크기가 약 $0.1\mu\text{m}$ 인 구상의 SPB과 길이가 $10\sim 20\mu\text{m}$ 인 섬유상의 VGCF가 조성별로 혼재되어 있음을 알 수 있다. 그림에서 (a) SPB과 (d) VGCF의 단일 도전재를 사용한 전극에 비해 (b) VGCF가 20%와 (c) VGCF가 50%의 혼성 도전재를 사용한 전극이 보다 치밀한 조직을 가지고 있음을 알 수 있다. 이들 각 전극의 밀도를 그림 6에 나타내었다. SPB과 VGCF의 단일 도전재를 사용한 전극의 밀도에 비해 혼성 도전재를 사용한 전극의 밀도는 상대적으로 높고 VGCF가 20%인 전극에서 $0.7\sim 0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 의 밀도를 나타내었다.

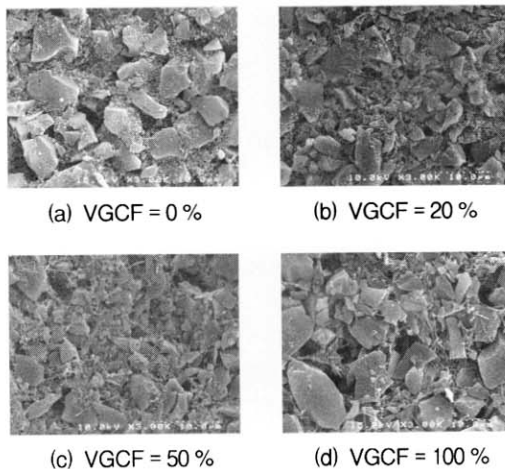


그림 5. 혼성 도전재의 조성에 따른 전극의 SEM 사진.

Fig. 5. SEM micrographs of the electrode using conducting electrode of $\text{SPB}_{100-x}\text{VGCF}_x$.

이들 결과로부터 SPB과 VGCF로 구성된 혼성 도전재 중 VGCF가 20~50%의 혼성 도전재를 사용한 cell에서 출력특성이 향상된 것은 전극밀도의 증가로 인한 입자들 간의 접촉저항의 감소에 의한 것으로 생각할 수 있다. 일반적으로 활성탄소 분말 표면에서의 이온의 흡탈착을 빨라지게 하기 위해서는 전극밀도의 증가에 의한 도전재와 활성탄소 분말의 접촉 면적이 넓어야 하고 결합력이 강해야 한다. 전극을 구성하는 성분들의 입도차가 클수록 보다 치밀한 전극이 얻어지므로, 이를 위해서는 수 μm 정도의 입도를 가진 활성탄소 분말들 간에 수

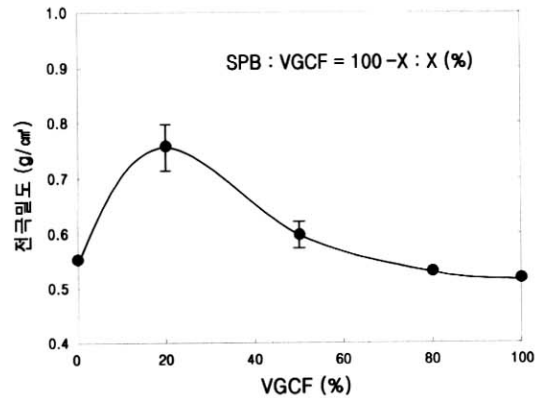


그림 6. 혼성 도전재의 조성에 따른 전극밀도.

Fig. 6. Densities of the electrode using conducting electrode of $\text{SPB}_{100-x}\text{VGCF}_x$.

백 nm 이하의 도전재로 채워져야 한다. 그러나 나노 크기의 분말형상의 도전재는 입자들 간의 응집력이 강하다. 혼성 도전재에서 출력특성이 향상된 것은 각기 다른 형상의 도전재를 사용하여 혼합과정에서 동일 도전재들 간의 응집을 최소화되고 활성탄소 분말들 간의 공간에 유효하게 분산시킨 것에 의한 것으로 판단된다. 또한 VGCF의 길이는 $10\sim 20\mu\text{m}$ 로 활성탄소 분말의 평균입경인 $8\mu\text{m}$ 보다 크므로 밀도가 높은 전극일수록 활성탄소 분말들 사이를 직접적으로 연결할 수가 있고, 이 경우 표 1에서 나타내는 것과 같이 분체저항보다 낮은 단점유저항에 의해 전극저항은 감소되는 것으로 추정할 수 있다.

4. 결론

입상의 SPB과 섬유상의 VGCF로 구성된 혼성 도전재를 사용하여 제조한 cell의 특성을 조사하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 단일 종류의 도전재에 비해 혼성 도전재를 사용한 cell에서 전극저항의 감소와 함께 출력특성이 향상되었다.
- 2) VGCF가 20%인 혼성 도전재를 사용한 cell의 $2.5\text{ mA}/\text{cm}^2$ 의 전류밀도에서 $37\text{ F}/\text{g}$ 의 비축전용량이 얻어졌고, DC저항은 $0.72\ \Omega\text{cm}^2$ 를 나타내었다.
- 3) 혼성 도전재를 사용한 cell에서 출력특성이 향상된 것은 전극밀도의 증가로 인한 입자들 간의 접촉저항의 감소에 의한 것으로 판단된다.

참고 문헌

- [1] B. E. Conway, "The electrolyte factor in supercapacitor design and performance : conductivity, ion-pairing and solvation", Proceedings of The 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, December 12-14, 1994.
- [2] B. E. Conway, "Transition from supercapacitor to battery behavior in electrochemical energy storage", J. Electrochem. Soc., Vol. 138, p. 1539, 1991.
- [3] S. Sarangapani, B. V. Tilak, and C. P. Chen, "Materials for electrochemical capacitors", J. Electrochem. Soc., Vol. 143, p. 3791, 1996.
- [4] J. DeGaynor and R. Johnston, "Double layer capacitors for automotive applications", Proceedings of The 4th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, December 12-14, 1994.
- [5] 김익준, 이선영, 도칠훈, 문성인, "전기이중층 캐패시터의 특성에 미치는 혼성 도전재의 영향", 한국전기전자재료학회 2002하계학술대회 논문집, p. 1140, 2002.
- [6] J. Farahmandi and D. Gideon, "Comparison of electrochemical capacitors and batteries for short duration UPS application", Proceedings of The 6th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, December 9-10, 1996.
- [7] M. F. Rose, C. Johnson, T. Owens, and B. Stephens, "Limiting factors for carbon-based chemical double-layer capacitors", J. Power Sources, Vol. 47, p. 303, 1994.
- [8] 도칠훈, 최상진, 문성인, "유기 전해액에서 루테튬산화물 전극의 전기화학적 특성", 한국전기전자재료학회 2002하계학술대회 논문집, p. 1125, 2002.
- [9] 김지훈, 엄승욱, 문성인, 윤문수, 김주용, 육정창, 박정후, "MnO₂ 입자크기에 따른 아연 공기 전지의 특성연구", 한국전기전자재료학회 2002하계 학술대회논문집, p. 1129, 2002.