

왕겨 활성화탄 전극을 이용한 전기이중층 커패시터의 성능

김상길 · 임정빈 · 김경민 · 이용욱 · 김명수 · 강안수[†]

명지대학교 화학공학과
(2001년 3월 22일 접수, 2001년 6월 12일 채택)

Performance of Electric Double Layer Capacitor of Rice Hull Activated Carbon Electrode

Sang-Gil Kim, Jeong-Bin Yim, Kyung-Min Kim, Yong-Wook Lee, Myung-Soo Kim and An-Soo Kang[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received 22 March 2001; accepted 12 June 2001)

요 약

전기이중층 커패시터의 분극성 전극물질로서 전도성 개량제의 첨가없이 상용 시제품 활성화탄 및 왕겨 활성화탄과 PVdF 단위 및 PVdF-PVP 복합결합제를 이용하여 전극을 제조한 후 물리화학적 특성 및 전기화학적 특성을 조사하였다. 왕겨 활성화탄은 PVdF-PVP 복합결합제를 사용할 경우 PVP의 개공제 역할 때문에 중간세공이 발달된 이상적인 전극을 제조할 수 있었고 도전성 개량제를 첨가하지 않고도 에너지밀도 7.9 Wh/kg, 비정전용량 33.5 F/g, ESR 0.7 Ω 및 자기방전율이 우수한 특성을 갖는 커패시터를 제조할 수 있었으며 기존의 상업화된 YP-17, BP-20 활성화탄 전극에 비교하여 우수한 전극특성을 나타내었다.

Abstract – High surface area and high pore volume activated carbon was prepared by KOH activation of rice hull. The electrodes were fabricated by compounding the commercial and rice hull activated carbons with PVdF and PVdF-PVP mixed binders without addition of conductivity improver. The electrodes fabricated with rice hull activated carbon and PVdF-PVP mixed binders showed the best performance because the PVP played as a pore-forming agent. The electrode exhibited excellent electrochemical characteristics having 7.9 Wh/kg of energy density, 33.5 F/g of specific capacitance, 0.7 Ω of ESR and good efficiency of self discharge compared with that fabricated with commercial activated carbons.

Key words: Electric Double Layer Capacitor, Rice Hull Activated Carbon Electrode, PVdF and PVdF-PVP Mixing Binder, Energy Density

1. 서 론

최근 전기, 전자 기술의 발전으로 각종 휴대용 전자 기기를 비롯하여 전기 자동차 등과 같은 대용량의 독립된 전원 장치가 요구되는 시스템이나, 순간적으로 발생하는 과부하를 조절/공급하는 시스템을 위한 에너지 저장 장치가 필요하다. 또한 전원이 순간적으로 정전될 경우에 시스템의 memory 손실방지를 위한 back-up용 전원이 요구된다. 그 대책으로 현재는 납축전지, Ni-Cd전지, Ni-MH전지 및 Li전지 등 2차전지가 널리 이용되고 있으며, 전극, 전해액, 격리막 및 집전체 등의 기초소재 개발 및 전기적 성능 개선에 대한 연구가 활발히 진행중이다. 그러나 산화·환원반응을 이용하여 에너지를 저장하는 2차전지는 수명이 짧고 사용 온도 범위가 좁아 특수한 기기의 경우 보호 회로 또는 장치가 필요하다. 이러한 문제의 해결 방안으로 현재 물리적인 전하의 흡·탈착을 이용하여 에너지를 저장하고 종래 커패시터와 2차전지의 기능을 합친 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC)는 새로

운 형태의 에너지 저장장치로서 확실한 지위를 차지하고 있다[1, 2].

EDLC는 2차전지와 비교하여 사용 온도 범위(EDLC/2차전지; -25-70/0-40 °C)와 전압 범위(3.0/1.3 V)가 상대적으로 넓고, 충전속도가 매우 빠르며 높은 동력밀도를 나타내는 장치로 종래의 2차전지에 보란적이고 충방전 cycle이 반 영구적인 장점이 있다. 또한 EDLC는 사용 중 유지보수가 필요 없고, 2차전지에 비해 중금속(Pb, Cd 등)을 사용하지 않고 활성화탄을 사용하기 때문에 공해 유발의 위험성이 극히 적은 장점이 있다[1, 2]. 2차전지는 Table 1과 같이 우수한 에너지밀도를 나타내지만 고성능 동력원의 필수 요소인 동력밀도 특성이 취약하여, 고출력이 요구되는 응용분야에 EDLC가 단독 혹은 2차전지와 병합한 하이브리드 시스템의 형태로 사용되고 있는 추세이다. 따라서 EDLC의 주된 연구대상은 정전용량, 내부저항 및 에너지밀도 등의 전기적 특성을 향상시키는 것으로 이를 위해서 전극은 높은 전기전도성, 열전도성, 내부식성, 낮은 열팽창률, 높은 비표면적, 그리고 높은 순도를 지니고 있는 활성화탄소재를 주로 사용한다[3].

EDLC의 기본구조는 전극, 전해액, 집전체 및 격리막으로 구성되며 전해액은 유기용매와 4급암모늄염(유기계), 황산수용액(수용액계) 등을

[†]E-mail: askang@mju.ac.kr

Table 1. Comparison of EDLC and battery

	Capacitor	EDLC	Battery
Discharge time	10^{-3} - 10^{-6} sec	0.3-30 sec	0.3-3 hrs
Charge time	10^{-3} - 10^{-6} sec	0.3-30 sec	1.5 hrs
Energy density[Wh/kg]	<0.1	2-7	10-100
Power density[W/kg]	>100,000	<10,000	<1,000
Charge/discharge efficiency	>0.95	0.85-0.98	0.7-0.85
Cycle life[Cycles]	>500,000	>500,000	<1,000

사용하며 격리막으로는 부직포, 다공질 polyethylene, polypropylene film 등을 사용한다[1, 2]. 따라서 전극과 전해액 사이의 고체, 액체의 서로 다른 두 상과 격리막을 사이에 두고 서로 다른 극이 격리되어 있을 때 외부에서 전기에너지의 공급이 없는 상태에서는 전극간 전위차는 0이 된다. 그러나 외부로부터 EDLC에 전기에너지가 충전되면 내부의 전하분포가 균일하게 형성되어 전극 사이에 에너지가 축전되어 전기에너지가 유지 보존된다. 따라서 EDLC는 비표면적이 큰 활성탄 전극을 사용하여 farad 단위의 높은 정전용량 특성을 나타내며 충·방전 cycle에 의한 성능변화 및 열화가 극히 작은 특성을 가지고 있다[4].

일반적으로 EDLC의 정전용량은 두 전극 사이의 간격이 좁을수록, 전해액의 유전상수 및 전극의 비표면적이 클수록 증가한다[1, 5]. 특히, 활성탄 전극의 세공의 크기, 분포 및 비저항 등 사용되는 전극 특성으로 인해 EDLC의 고유 특성이 나타난다[5-8]. 또한 에너지밀도를 증가시키기 위해서 전극소재인 활성탄과 전극제조를 위한 결합제(binder)가 중요한 연구대상으로 주목받고 있다[9].

EDLC의 전기적 특성 중 정전용량과 내부저항 특성이 가장 중요한 성능 평가의 기준으로서 전극 소재의 자체 비저항이 낮아야 하고 다공질 구조이어야 하며 다공질 구조 중 세공 크기 및 분포가 단순하고 일정범위에 국한되어야 한다. 이러한 소재의 특성은 EDLC의 충·방전 특성을 지배한다[10].

활성탄소재 전극은 다른 전극 소재에 비하여 다양한 형태로 소재의 원재료를 구하기 쉬운 관제로 비교적 가격이 저렴한 전극 소재라는 장점이 있다. 활성탄소재 전극을 사용하는 EDLC의 정전용량과 작동전압은 전해질의 종류와 충·방전 조건 그리고 활성탄소재 물질의 물리화학적 성질에 따라 크게 달라질 수 있다. 활성탄소재 전극 물질의 물리화학적 특성은 EDLC의 전기 화학적 성능에 큰 영향을 미치는데 비표면적이 증가하면 정전용량이 증가하고 전극의 종류와 세공(pore)의 크기와 분포에 따라, 특히 중간세공(mesopore)의 분포는 전기적 특성에 가장 큰 영향을 준다[1, 2, 11].

따라서 본 EDLC에서는 중간세공의 분포가 비교적 크다고 발표된 국산 왕겨를 원료로 수산화칼륨을 활성화제로 사용하여 제조된 왕겨 활성탄[12]을 이용하여 전극을 제조하였고 기존의 상업화된 활성탄(YP-17, BP-20)과 비교하여 보았다. 또한 본 연구에서는 세공 분포를 달리하는 활성탄과 polyvinylidene fluoride(PVdF) 단일결합제 또는 PVdF와 막(membrane)에서 개공제로 사용되는 polyvinylpyrrolidone(PVP) 복합결합제 전극을 제조할 때, 조건을 변화하여 에너지밀도와 정전용량을 증가시키고 등가직렬저항(equivalent series resistance, ESR)을 최소화하고자 하였다. 또한 축전 특성이 우수한 EDLC를 제조하며, 활성탄의 종류, 세공분포 및 비표면적과 EDLC의 전기적 특성과의 상관관계를 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

전해액은 전위창(potential window)이 넓고 전기전도성이 우수한 propylene carbonate(PC, Junsei, 특급, Japan)의 유기용매와 제4급 암모늄염 중 전기전도도가 우수하고 화학적으로 안정하여 현재 가장 많이 응용

되고 있는 tetraethylammoniumtetrafluoroborate(TEABF₄, Fluka, 특급)를 지 지전해질 염으로 사용하여 1.0 N 농도의 전해액을 제조하였다[13, 14]. 제조된 전해액의 전기전도도는 25 °C에서 13 mS/cm이었으며, 비중은 1.195 이었다. EDLC의 사용전압(working voltage)이 2.3 V이므로 분해전압이 1.23 V인 수분을 전해액내에 50 ppm 이하로 제습하여 사용 전압강하를 억제하였다. 본 실험에서 molecular sieve(sodium aluminosilicate, Sigma)를 이용하여 제습하였으며, moisture titrator(MKS- 210, Karl-Fischer)로 측정하여 전해액 내의 수분 함량을 확인하였다.

2-2. 전극제조

왕겨를 증류수로 여러 번 세척하여 잔유 도정물질을 제거하고 오븐에서 건조시킨 후 튜브형 전기로(직경: 80 mm, 길이: 100 cm)에 넣고 질소를 100 ml/min으로 흘려보내면서 상온에서 700 °C까지 10 °C/min으로 승온시키고 700 °C에서 2 hr동안 탄화시켰다. 탄화 왕겨 50 g을 최적의 약품 첨가비인 KOH : 탄화왕겨(4 : 1)로 KOH 수용액에 침적시킨 후, heating plate에서 건조시키고 알루미늄 보트에 담아 질소를 100 ml/min으로 흘려보내면서 850 °C까지 10 °C/min으로 승온시키고 이 온도에서 3 hr 유지하면서 활성화시켰다. 활성화 후 활성탄에 잔존해 있는 KOH를 회수하기 위하여 100 °C로 가열한 증류수로 여러 번 세척하고, 오븐에 넣어 건조시켜 활성탄을 제조하였다. 제조된 왕겨 활성탄[12](MJ-25, 비표면적/pore volume/pore diameter; 2,449 m²/g/1.81 ml/g/16.9 Å), 야자수 껍질을 탄화하여 제조된 상업용 활성탄(YP-17, Kuraray Chem.; 1,566 m²/g/0.76 ml/g/10.86 Å) 및 폐놀수지를 탄화하여 제조된 상업용 활성탄(BP-20, Kuraray Chem.; 1,929 m²/g/0.86 ml/g/13.3 Å)을 전극의 제조에 사용하였다.

분말상태의 활성탄을 일정한 sheet상의 형태로 제조하고 균일하게 분산시키기 위하여 결합제를 사용하였다. 이때 전극은 충분한 강도와 낮은 전극 저항을 나타내야 하므로 현재 전극제조에 결합제로 많이 사용하고 있는 PVdF(Kynar[®]731, ELF Atochem)와 개공제로 PVP(120K, ISP Tech.)를 사용하였다. 입자분포가 불균일한 분말상태의 활성탄을 ball mill을 이용하여 분쇄한 후 200 mesh체로 쳐서 균일한 활성탄 분말을 준비하였다.

분산제로 n-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, micropure, ISP IG)를 사용하였고 PVdF 단일결합제 및 질량비 1 : 1의 PVdF-PVP 복합결합제를 3-6 wt%로 용해하여 준비된 활성탄과 혼합하고 기계적 교반기를 이용하여 50-100 rpm의 속도로 교반하였다. 전극 제조 후 BET(Quantachrome, Autosorb-1)를 이용하여 비표면적, 미세세공(micropore, HK method) 및 중간-거대세공(meso-macropore, BJH method)을 측정하였고, 표면을 관찰하기 위하여 SEM(TSM-5410, JEOL)을 이용하였다. 점도가 1-3 poise의 슬러지 상태의 혼합물을 Auto Film Applicator(시엔아이 로보틱스, 한국)을 이용하여 0.9-1.0 mm의 두께로 casting 한 후 70 °C에서 3-6시간 동안 건조하였다. 건조된 전극을 0.6-0.8 mm 두께로 roll press를 한 후 2.0×2.0 cm 크기로 재단하여 사용하였다.

분리막은 양극, 음극의 전극이 상호간 접촉에 의한 단락을 방지하기 위해 사용한다. 따라서 분리막의 재질은 전해액과 화학적 전기적으로 안정하여야 하고 절연성을 가져야 한다. 또한 전해액이 충분히 확산할 수 있는 다공질 구조를 가져야 한다. 본 실험에서는 food grade polypropylene과 polyethylene resin으로 제조된 미세공경(microporous) 평판상태의 membrane(Celgard[®] 3501)을 사용하였다. 분리막의 두께는 22.9-27.9 μm, 세공크기(W×L)는 0.05×0.19 μm, 막의 면적저항은 7.7 mΩ · cm²이었다. 개스킷은 단위셀 내의 전해액이 외부로 누액이 되는 것을 방지하기 위한 것으로 본 실험에서는 butyl rubber를 사용하였다.

2-3. 단위셀 제작

제조한 전극을 aluminium foil(EXMET 2AL10-5/1 HX, 두께 60-90

μm, USA)에 carbon paste(Everyohm 101S, Nippon Graphite, Japan)를 이용하여 접착 후 100 °C에서 2시간 동안 접착제를 건조한 후 75.5 cm Hg 압력으로 감압하여 200 °C에서 12시간 이상 건조하여 전극내부의 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 전해액을 전극표면에 0.2 ml를 주입한 후 개스킷, 분리막을 적층하여 양쪽에 teflon plate로 맞대어 볼트와 너트를 이용하여 압착시켜 단위셀(unit cell)을 제작하였다.

2.4. 전기화학적 특성 측정

단위셀을 제작한 후 2전극법으로 impedance analyzer(Solatron 1260A, 10 μ-32 MHz)를 이용하여 등가직렬저항을 측정하였고, 정전용량은 battery test system(Arbin, BTCCS, USA)을 이용하여 측정하였다. 측정조건은 2.3 V로 정전압 충전을 10분간 실시하고 0.01A(I_d) 정전류로 방전하여 단위셀 내부전압이 1.0 V까지 도달할 때까지의 시간(t , sec)을 측정한 후 식 (1)을 이용하여 EDLC의 정전용량을 계산하였다.

$$C = (\Delta t \cdot I / \Delta V) \quad (1)$$

정전용량의 측정은 일반적 회로[1, 2]를 이용하여 외부로부터 EDLC에 전기에너지를 공급하여 전압이 V_2 까지 일정시간(10분) 충전하여 I_d 만큼의 정전류로 전압 V_1 까지 방전하였다. 방전시간 Δt 를 측정하여 식 (1)을 이용하여 정전용량을 계산하였다.

비정전용량은 식 (2)와 같이 측정된 정전용량을 다시 전극[양(M_{+Ed})·음극(M_{-Ed})의 무게의 합]의 질량 및 부피로 나누어 단위 질량당 및 단위 부피당 비정전용량을 계산하였다.

$$C_S = C / (M_{+Ed} + M_{-Ed}) \quad (2)$$

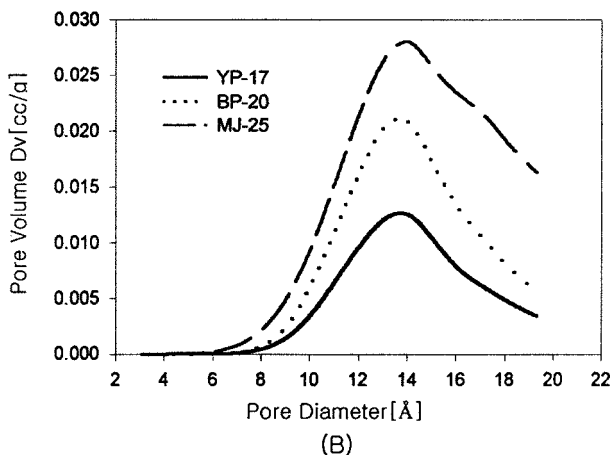
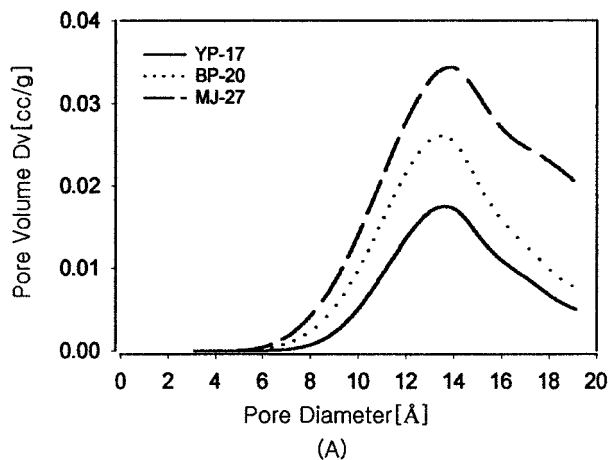


Fig. 1. Micropore size distribution of activated carbon (A) without binder and (B) mixed binder(5 wt%)(HK Method).

또한 EDLC의 에너지밀도(E)는 식 (2)에서 계산된 비정전용량 값을 이용하여 다음과 같이 식 (3)으로 계산하였다[11].

$$E = 1/2 CS \Delta V^2 \quad (3)$$

또한 cyclic voltammogram(CV)은 galvanostat/potentiostat(EG & G, 273A, USA)를 이용하여 주사속도(scan rate)를 5-50 mV/s 범위에서 측정하여 전위차에 대한 비정전용량과 전류밀도와의 관계를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 활성탄 세공크기 및 분포

MJ-25, BP-20 및 YP-17 활성탄의 미세, 중간-거대 세공 분포 및 용적과 전체 비표면적을 측정하였고 순수한 활성탄 분말에 PVdF 단일 및 PVdF-PVP 복합결합제를 5 wt% 사용하여 제작된 전극을 시편으로 동일한 분석을 하였다.

Fig. 1은 HA방법에 의한 용적분포를 나타낸 것으로 (A)는 순수한 활성탄 분말, (B)는 5 wt%의 PVdF-PVP(1:1) 결합제 사용시 용적분포를 나타내었다. Fig. 2에 BJH식에 의한 중간-거대세공 용적분포를 나타내었고, Table 2에 3가지 활성탄의 결합제를 사용시와 사용하지 않은 경우 해당되는 비표면적을 비교하였다. Table 2와 위 그림에서 알 수 있는 바와 같이 순수한 분말활성탄은 물론 결합제를 사용한 MJ-25 전극은 BP-20 및 YP-17전극과 비교하여 비표면적이 넓고 미세, 중간-거대 세공용적이 상대적으로 큰 것을 알 수 있었으며, 특히 PVdF-PVP 복합결합제의 경우 PVdF 단일결합제보다 MJ-25 활성탄에서 상대적으로 미세 세공에서보다는 중간-거대세공에 대한 표면적이 커지는 것을 알 수 있었으며 주기적으로 다른 활성탄과 같이 주름 모양의 peak가 2, 3

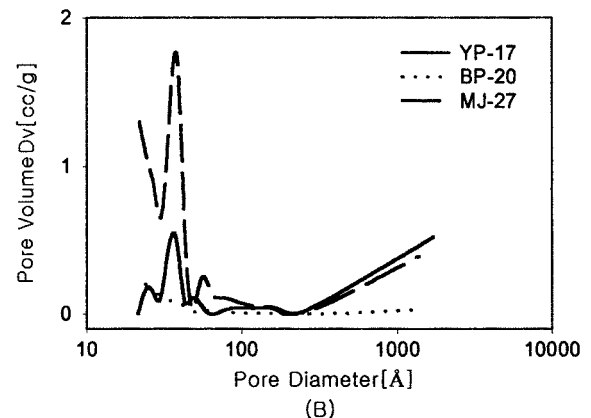
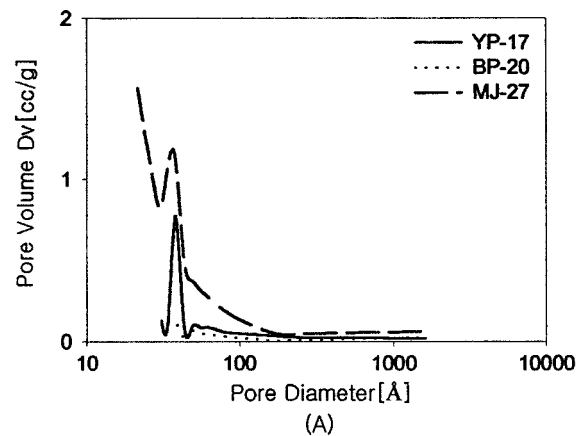


Fig. 2. Meso-macro pore size distribution of activated carbon (A) without binder and (B) mixed binder(5 wt%)(BJH Method).

Table 2. Surface area of activated carbon without binder, PVdF binder and PVdF-PVP mixed binder

	Binder	MJ-25	BP-20	YP-17
External surface area[m ² /g]	None	288	67	91
	PVdF	179	30	6
	PVdF-PVP	326	89	159
Internal surface area[m ² /g]	None	2161	1862	1474
	PVdF	1190	856	638
	PVdF-PVP	1757	1508	966
Total surface area[m ² /g]	None	2449	1929	1566
	PVdF	1370	885	644
	PVdF-PVP	2083	1597	1125

회 반복되는 것을 알 수 있었다[1].

BP-20과 YP-17은 중간-거대세공에서 표면적이 더 큰 비율로 증가하였지만 MJ-25의 절대값에는 미치지 못하였다. 그러나 PVdF 단일결합제를 사용한 경우 각각 활성탄의 표면적이 큰 비율로 감소하였다. 결과적으로 PVdF 단일결합제보다는 PVdF-PVP 복합결합제가 유용한 결합제라는 것을 알 수 있었다. 이것은 PVP가 균일하게 가교제로 작용함은 물론 미세한 세공을 만드는 개공제 역할을 하는 것으로 생각된다. Yoo 등[15]은 polyimide 막의 제조시 PVP를 첨가제로 사용시 막의 첨가제의 양과 분자량에 따라 morphology에 큰 영향을 주고 개공제로 작용하며 거대 세공이 생기는 것을 방지한다고 보고하였다. Shin[16]은 PVP 첨가제의 증가에 따라 표면층의 세공 크기가 커지며 막의 하부구조의 거대 세공 크기가 감소한다고 발표하였다. 이 현상은 3-4절의 정전용량과 깊은 관계에 있었으며, 비정전용량은 활성탄의 비표면적과 직접적인 관계가 있는 것을 확인할 수 있었다. YP-17전극은 순수 활성탄과 복합결합제를 사용시 BP-20전극과 비교하여 중간-거대 세공 용적이 우수하였고, 상대적으로 미세세공 용적은 BP-20전극이 우수하였다.

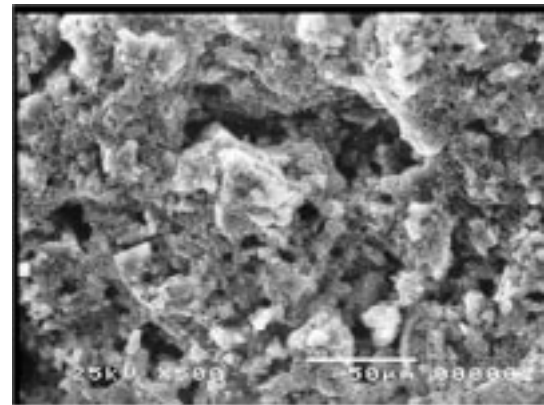
3.2. 전극 표면 관찰

제조된 전극의 표면구조와 강도 및 함침성을 관찰하기 위해 활성탄과 결합제를 95 : 5 wt%로 혼합한 경우 전극표면을 SEM으로 나타낸 것이 Fig. 3이다. 각각의 전극 형상에서 다공성 구조를 갖는 특성은 일치하였으나 YP-17전극표면(A)에서는 상대적으로 활성탄의 거대 세공이 분산되지 못하고 덩어리로 뭉쳐있어 전극 전체의 구조가 불균일함을 알 수 있었으며, Table 2에서 중간-거대 세공 용적분포(면적)가 큰 것은 주로 거대 세공에 기인한 것으로 생각된다. BP-20전극표면(B)의 경우 기공구조가 전체적으로 발달하였으나 PVdF-PVP 결합제가 응집되어 퍼져있고 세공의 크기가 MJ-25에 비하여 크며 전극의 결합력이 낮음을 관찰 할 수 있었다. MJ-25전극 표면(C)은 YP-17, BP-20전극보다 기공의 분포가 균일하게 발달되어 있었고 결합제의 결합력이 우수하여 전극의 강도가 우수하였으며 전해액이 충분히 함침되어 있음을 알 수 있었다.

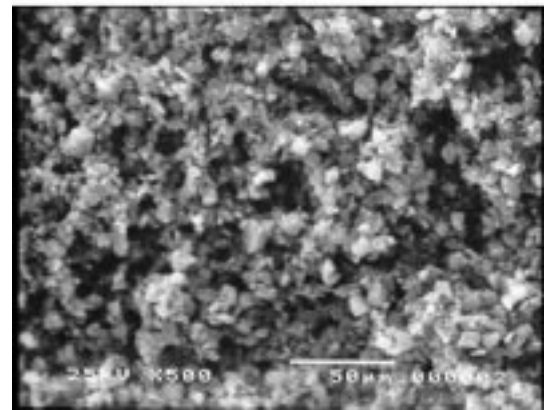
3.3. 전기화학적 특성

Fig. 4와 5는 각각의 활성탄을 PVdF, PVdF-PVP 복합결합제의 함량별로 비정전용량과 에너지밀도를 도식한 것으로, 결합제의 함량이 증가함에 따라 비정전용량과 에너지밀도가 커졌으며 5 wt%인 경우 가장 높았다. PVdF 결합제를 사용한 경우보다 PVdF-PVP 결합제를 사용했을 때 비표면적이 높았으며 비정전용량과 에너지밀도가 증가하였고 MJ-25 전극이 가장 우수한 결과를 나타내었다.

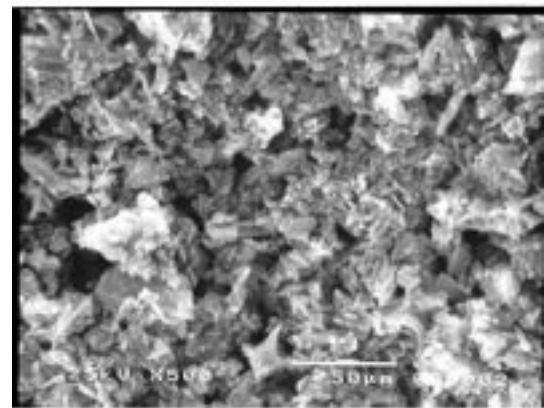
PVdF 단일 및 PVdF-PVP 복합 결합제의 함량을 5 wt%로 고정하여 제조한 전극의 impedance 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 두 전극 모두



(a) YP-17



(b) BP-20



(c) MJ-25

Fig. 3. SEM macrography of electrodes made from 95 wt% activated carbons of (a) YP-17, (b) BP-20, and (c) MJ-27 and 5 wt% Mixed binder.

유사한 용액저항을 나타내었고 PVdF 결합제를 사용한 경우보다 PVdF-PVP 결합제를 사용했을 때 ESR값이 전체적으로 감소하였다. MJ-25 전극이 가장 우수하였으며 모든 전극에서 전해질의 확산에 관계되는 Warburg 저항[1]이 나타났고, 특히 YP-17 전극에서 Warburg 저항이 가장 컸다. Warburg 저항은 일반 활성탄에 Lonza 카본을 이용하여 발표한 논문 등[17]에서 확인할 수 있었다.

10분간 충전하여 무부하로 방전하였을 때의 자기방전특성을 Fig. 7에 나타내었으며, 방전초기에 전압강하(IR drop)가 형성되어 방전시간을 단축시키며 ESR과 연관을 갖는다[1]. 자기방전율은 MJ-25, BP-20 및 YP-17전극 순서로 높았다. YP-17 및 BP-20 전극은 방전 초기의 전압

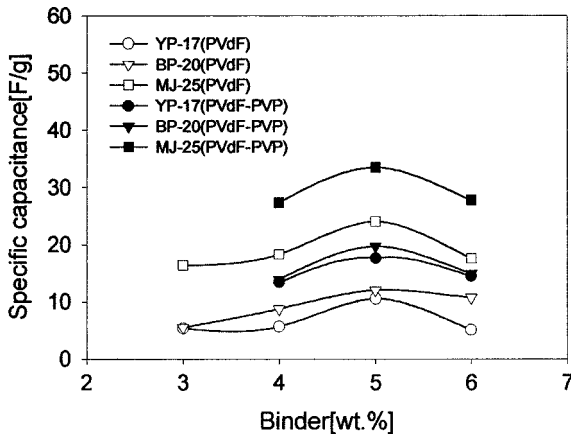


Fig. 4. Specific capacitance of EDLC based on activated carbon electrodes with various PVdF binder and PVdF-PVP mixed binder contents.

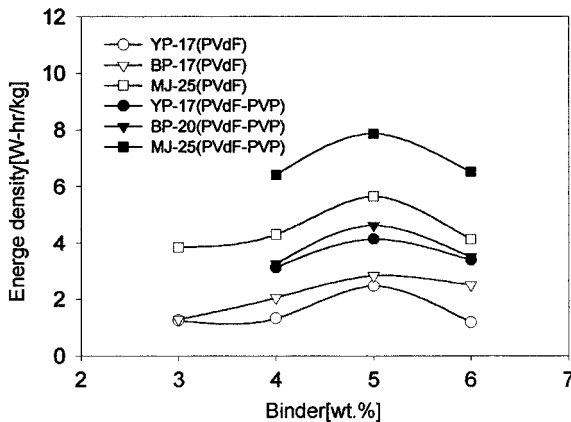


Fig. 5. Energy density of EDLC based on activated carbon electrodes with various PVdF binder and PVdF-PVP mixed binder contents.

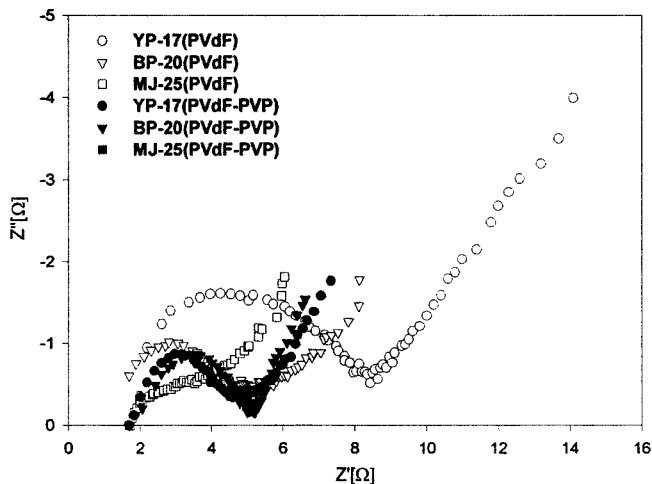


Fig. 6. Nyquist plot of EDLC based on electrodes made from 95 wt% activated carbons and 5 wt% PVdF binder, 5 wt% mixed PVdF-PVP binder.

강도가 현저히 나타났고 일정시간 후 서서히 방전이 진행되었다. MJ-25전극의 경우 방전경향은 BP-20이나 YP-17전극과 비슷하였으나 방전율이 상대적으로 작았다. 따라서 자기방전이 일어나는 이유는 세공

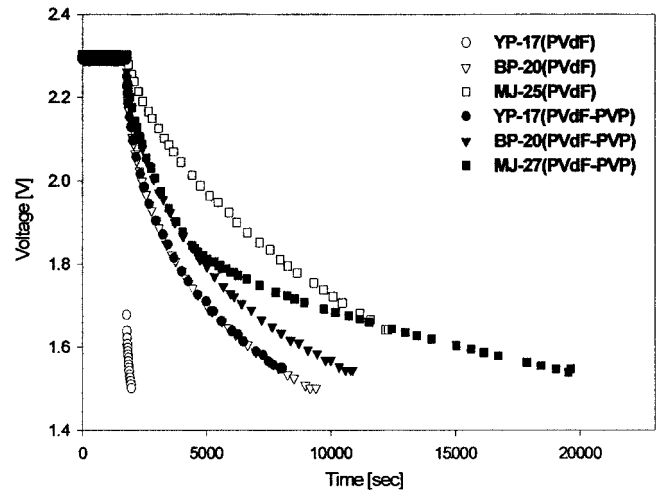


Fig. 7. Self-discharge of EDLC based on electrodes made from 95 wt% activated carbons and 5 wt% PVdF binder, 5 wt% mixed PVdF-PVP binder.

분포 및 자기방전 실험결과에서 볼 때, 외부 에너지 공급에 의한 전기 이중층의 생성은 초기에 중간-거대 세공에서 전하 흡착에 의해 이루어지며 동시에 탈착이 자유로워 충전된 여기상태의 이온의 확산이 발생하여 전기이중층이 소멸되어 미세 세공에 의한 자기방전율이 증가한다. 즉, 시간이 경과할수록 미세 세공에서 전기이중층이 생성되며 중간-거대 세공에 비교해 탈착이 어려워지고 이때는 전기이중층 용량에 비하여 세공 저항(pore resistance)에 의한 누설전류(leakage current) 때문에 자기방전이 발생하여 전기이중층은 쉽게 유지되며, 자기방전율이 낮다는 것을 알 수 있었다[1, 18].

3.4. PVdF 단일결합제 함량변화에 따른 특성

전질의 결과를 종합하고 결합제의 함량변화에 따른 특성을 알아보기 위하여 Table 3에 PVdF 단일결합제 함량별 ESR, 비정전용량 및 에너지밀도 등 전기적 성능을 나타내었다. 결합제의 함량별로 제조한 각각의 활성탄 전극을 이용하여 단위셀을 제조한 후 impedance에 의해 ESR을 측정된 결과 결합제의 함량이 증가할수록 ESR값이 증가하였다. 또한 결합제의 함량이 5 wt%일 때 MJ-25, BP-20 및 YP-17 전극 모두 비정전용량과 에너지밀도가 가장 높았다. PVdF의 함량이 7 wt% 이상일 때는 전극 저항이 높아 전극으로서의 기능을 발휘하지 못하였고 3 wt%의 경우 전극 자체의 형상이 불안정하여 각각의 비정전용량과 에너지밀도가 가장 낮았다. 그러나 YP-17의 경우 BP-20 보다 ESR이 낮음에도 불구하고 비정전용량과 에너지밀도는 낮은 값을 나타내었다. 이중 PVdF 5 wt%일 때 MJ-25 전극의 ESR이 3.6Ω , 비정전용량 24.1 F/g 및 에너지밀도 5.7 Whr/kg으로 가장 우수하였다. 그러나 PVdF 결합제만을 사용한 경우에는 전극의 강도가 낮고, 저항이 높아 에너지밀도가 낮았다.

3.5. PVdF-PVP 복합결합제 함량 변화에 따른 특성

전극강도를 보강하고 저항을 감소시켜 보다 우수한 전극을 제조하기 위하여 가교(cross linking)효과가 우수하고 막에서 개공제로 사용되고 있는 점에 착안하여 PVP를 첨가하여 동일한 조건에서 실험하였다[15]. PVdF와 PVP를 1:1 중량비율로 혼합하여 NMP에 용해하여 용액상태로 제조하고, PVdF와 PVP 결합제를 활성탄과 중량비율로 4-6 wt% 범위에서 혼합한 전극의 특성을 Table 4에 나타내었다. PVdF에 PVP를 1:1 비율로 혼합하여 전극을 제조한 결과 PVdF 단일결합제보다 전극강도가 개선되어 Table 4와 같이 전기적 특성이 향상되었다. 특히 결합

Table 3. ESR, specific capacitance and energy density of EDLC containing activated carbon electrodes with various PVdF binder contents

Activated carbon	Electric characteristics	PVdF binder			
		3 wt%	4 wt%	5 wt%	6 wt%
YP-17	ESR[Ω]	6.9	6.8	6.9	9.9
	Specific capacitance[F/g]	5.3	5.6	10.6	5.1
	Energy density[Whr/kg]	1.3	1.3	2.5	1.2
BP-20	ESR[Ω]	5.5	4.9	4.7	5.0
	Specific capacitance[F/g]	5.5	8.7	12.1	10.7
	Energy density[Whr/kg]	1.3	2.1	2.8	2.5
MJ-25	ESR[Ω]	4.0	3.8	3.6	5.9
	Specific capacitance[F/g]	16.4	18.3	24.1	17.6
	Energy density[Whr/kg]	3.8	4.3	5.7	4.1

Table 4. ESR, specific capacitance and energy density of EDLC containing activated carbon electrodes with various PVdF-PVP mixed binder contents

Activated carbon	Electric characteristics	PVdF-PVP Binder		
		4 wt%	5 wt%	6 wt%
YP-17	ESR[Ω]	2.9	2.6	5.7
	Specific capacitance[F/g]	13.3	17.6	14.5
	Energy density[Whr/kg]	3.1	4.1	3.4
BP-20	ESR[Ω]	3.1	2.9	3.5
	Specific capacitance[F/g]	13.9	19.7	14.9
	Energy density[Whr/kg]	2.1	2.8	2.5
MJ-25	ESR[Ω]	0.9	0.7	2.5
	Specific capacitance[F/g]	27.3	33.5	27.8
	Energy density[Whr/kg]	6.4	7.9	6.5

제 함량이 5 wt%일 때 MJ-25 전극의 경우 ESR이 0.7 Ω 비정전용량 33.5 F/g 및 에너지밀도 7.9 Wh/kg으로 가장 우수하였고 대용량 커패시터로 상용화가 가능할 정도이었다.

3-6. CV 특성

외부로부터 단위셀 내부로 전기에너지를 공급할 때 주사속도(scan rate)에 대한 비정전용량의 영향을 알아보고자 주사속도를 5-50 mV/sec로 변화시켜 CV를 측정하였다. Fig. 8과 같이 MJ-25, 5 wt% 복합결합제 전극은 주사속도가 10 mV/sec 이하에서 비정전용량 특성을 나타내었고, 주사속도가 커질수록 rounding(sloping) 현상이 증가하여 plateau

부분이 없어지고[1], 용량성 성능을 나타내는 사각 상자형 CV 모양이 없어지는 것을 보아서 용량성 거동(capacitive behavior)이 크게 저하되는 것을 알 수 있었고 특히 10 mV/sec(임계주사속도) 이상에서 셀은 더욱 더 저항성(ohmic)이 되고 전기에너지는 저장되기 보다는 분산되었다[19]. 이 특성은 주사속도가 커질수록 전해질 이온이 bulk에서 전극의 internal surface로 이동하는데 접근성이 감소하기 때문이다.

Fig. 9는 주사속도 5 mV/sec에서 MJ-25, YP-17 및 BP-20 전극의 CV에서 측정된 전류밀도를 주사속도로 나누어 비정전용량을 나타내었다. 주사속도가 5 mV/sec에서 MJ-25 전극이 비정전용량이 가장 높았으며 BP-20, YP-17 전극의 순서로 비정전용량이 감소하였다. 주사속도 5 mV/sec의 경우 비정전용량은 MJ-25가 3.8 F/cm²이었고, BP-20에서 1.5 F/cm² 및

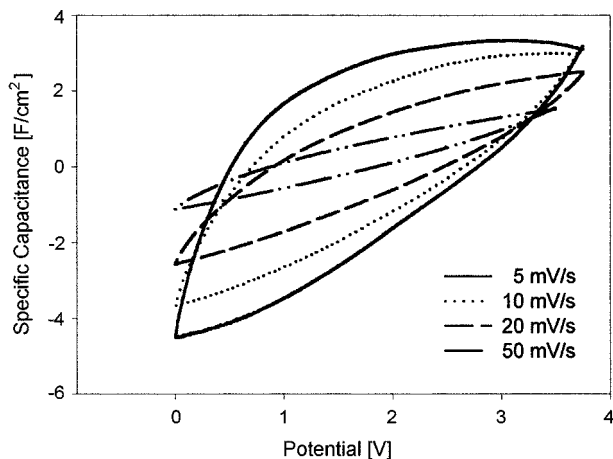


Fig. 8. Specific capacitance vs. potential profiles obtained with MJ-25 carbon electrode made from 95 wt% activated carbon and 5 wt% mixed PVdF-PVP binder as a function of scan rate.

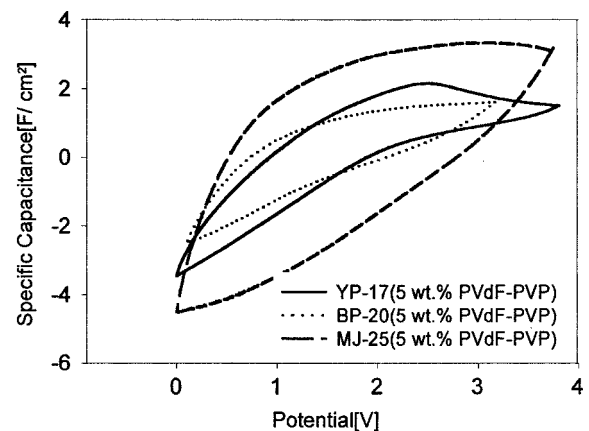


Fig. 9. Specific capacitance vs. potential profiles obtained with YP-17, BP-20, and MJ-25 carbon electrodes made from 95 wt% activated carbon and 5 wt% PVdF-PVP mixed binder(scan rate 5 mV/sec).

YP-17에서의 2.2 F/cm^2 보다 약 2배의 값으로 3-3절의 비정전용량과 비슷한 경향을 나타내었다. 임계주사속도의 관점에서 볼 때 Fig. 8, 9에서 알 수 있는 바와 같이 MJ-25 전극에서 10 mV/sec , YP-17전극에서 5 mV/sec 의 임계주사속도를 알 수 있었다. 이것은 활성탄의 종류와 특성에 따라 최적의 주사속도 조건이 변하며[1], EDLC의 사용목적에 따라 전극소재 조건이 EDLC 설계에 직접적인 영향을 준다는 것을 알 수 있었다. 이것은 전극의 비표면적이 증가할수록 정전용량이 커지기 때문이며 RC 시간상수(time constant)가 작아질수록 전류가 정상상태에 빨리 도달하여 용량곡선의 plateau 부분이 나타난다는 연구[11]와 일치하였다. 용량-전압곡선의 상자형모양, 임계주사속도, CV 곡선을 비교하고 계산한 시간상수와 비교할 때 시간상수는 $\text{YP-17} < \text{BP-20} < \text{MJ-25}$ 의 순서로 증가하였고 비정전용량의 순서와 같았다.

4. 결 론

(1) 넓은 비표면적과 중간-거대 세공 및 미세 세공이 균일하게 발달된 왕겨 활성탄은 PVdF-PVP 복합결합제를 사용할 경우 PVP의 개공제 역할 때문에 특히, 중간세공이 발달된 이상적인 전극을 제조할 수 있었고 EDLC의 자기방전율이 우수한 전극재료로 적합한 것을 알 수 있었다.

(2) 왕겨 활성탄과 PVdF-PVP 복합결합제로 제조한 전극에서 에너지 밀도 7.9 Wh/kg , 비정전용량 33.5 F/g 및 ESR 0.7Ω 의 우수한 특성을 갖는 커패시터를 제조할 수 있었고 기존의 상업화된 YP-17, BP-20 활성탄 전극에 비교하여 우수한 전극특성을 나타내었다.

(3) 왕겨 활성탄으로 제조한 전극이 종래 상업화되어 있는 전극에 비교하여 2배 정도 에너지밀도가 우수하였고, 특히 carbon black 계통의 도전성 개량제를 첨가하지 않고 7.9 Wh/kg 의 높은 에너지밀도를 얻을 수 있었다. 따라서 도전성 개량제를 첨가할 경우 25-30% 이상의 에너지밀도를 얻을 수 있을 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Conway, B. E.: "Electrochemical Supercapacitor," Kluwer Academic, N. Y.(1999).

2. Atsushi Nishino and Katsuhiko Naoi: "Technologies & Materials for EDLC, CMC," Japan(1998).
3. Sarjeant, W. J., Zimheld, J. and MacDougall, F. W.: *IEEE Trans. Plasma Sci.*, **26**, 1368(1998).
4. Kibi, Y., Sato, T., Kurata, M., Tabuchi, J. and Ochi, A.: *J. Power Sources*, **60**, 219(1996).
5. Tanahashi, I., Yoshida, A. and Nishino, A.: *Denki Kagaku*, **56**, 892 (1988).
6. Liu, K. C. and Anderson, M. A.: *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 124(1996).
7. Takashi Maeda: 22th Carbon Material Society Essential Book "Properties of Electric Double Layer Capacitor with Activated Carbon Fiber Electrodes," 234(1995).
8. Shi, H.: *Electrochim. Acta*, **41**, 1633(1996).
9. Mayer, S. T., Pekala, R. W. and Kaschmitter, J. L.: *J. Electrochem. Soc.*, **140**(2), 446(1993).
10. Hiratsuka, K., Sanada, Y., Morimoto, T. and Kurihara, K.: *Denki Kagaku*, **59**, 607(1991).
11. Yoon, S., Lee, J., Hyeon, T. and Oh, S. M.: *J. Electrochem. Soc.*, **147**, 2507(2000).
12. Kim, M.-S. and Hong, J.-C.: *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 913(1998).
13. Morimoto, T., Hiratsuka, K., Sanada, Y. and Kurihara, K.: *J. Power Sources*, **60**, 239(1996).
14. Hur, J.-W., Kim, S.-G., Kim, K.-M., Lee, Y.-W. and Kang, A.-S.: Electrochemical Society, Fall Meeting(1999).
15. Yoo, S. H., Jho, J. Y., Won, J. G., Park, H. C., Kang, Y. S. and Kim, U. Y.: Proceedings of the World Polymer Congress, Gold Coast, Australia(1998).
16. Shin, M.-Y.: Master's Thesis, POHANG Engineering College, POHANG (1996).
17. Gu, H.-B., Kim, J.-U., Song, H.-W., Park, G.-C. and Park, B.-K.: *Electrochim. Acta*, **45**, 1533(2000).
18. Ricketts, B. W. and Ton-That, C.: *J. Power Sources*, **89**, 64(2000).
19. Ingram, M. D., Pappin, A. J., Delaande, F., Poupard, D. and Terzulli, G.: *Electrochim. Acta*, **43**, 1601(1998).