탄소 전극 형상 변화에 따른 전기화학 커패시터 특성 향상

민형섭**** · 김상식* · 정덕수** · 최원국*** · 오영제*** · 이진국***†

*고려대학교 전자전기공학과, **단국대학교 신소재공학과, ***한국과학기술연구원 박막재료연구센터

Improvement of Electrochemical Characteristics by Changing Morphologies of Carbon Electrode

Hyung Seob Min****, Sangsig Kim*, Deock-Soo Cheong**, Won Kook Choi***,
Young Jei Oh*** and Jeon-Kook Lee***†

*Department of Electrical Engineering and Institute of Nano and Science, Korea University, Seoul, 136-701 Korea

**Department of New Materials Science and Engineering, Dankook University, Chungnam, 330-714, Korea

***Thin Film Materials Research Center, Korea Institute of Science and Technology, P.O.Box 131,
Cheongryang, Seoul, 130-650 Korea

(2009년 9월 16일 접수 : 2009년 10월 8일 최종수정 : 2009년 10월 8일 채택)

Abstract Activated carbon (AC) with very large surface area has high capacitance per weight. However, such activation methods tend to suffer from low yields, below 50%, and are low in electrode density and capacitance per volume. Carbon NanoFibers (CNFs) had high surface area polarizability, high electrical conductivity and chemical stability, as well as extremely high mechanical strength and modulus, which make them an important material for electrochemical capacitors. The electrochemical properties of immobilized CNF electrodes were studied for use as in electrical double layer capacitor (EDLC) applications. Immobilized CNFs on Ni foam grown by thermal chemical vapor deposition (CVD) were successfully fabricated. CNFs had a uniform diameter range from 50 to 60 nm. Surface area was 56 m²/g. CNF electrodes were compared with AC and multi wall carbon nanotube (MWNT) electrodes. The electrochemical performance of the various electrodes was examined with aqueous electrolyte of 2M KOH. Equivalent series resistance (ESR) of the CNF electrodes was lower than that of AC and MWNT electrodes. The specific capacitance of 47.5 F/g of the CNF electrodes was achieved with discharge current density of 1 mA/cm².

Key words EDLC (electric double layer capacitor), carbon nanofiber, KOH electrolyte, equivalent series resistance, Raman.

1. 서 론

최근 정보통신 부품과 하이브리드 자동차 (hybrid electric vehicle, HEV) 및 에너지 변환 저장 산업의 발전과 더불어 고출력 및 고에너지 밀도의 특성을 갖는 초고용량 커패시터에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 초고용량 커패시터는 크게 전기이중층 커패시터 (electric double layer capacitor, EDLC)와 산화환원 커패시터 (pseudo super capacitor or ultra super capacitor)로 분류된다. EDLC는 표면에 전기이중층이 생성되어 전하를 축적하는 반면, 산화환원 커패시터는 전극물질 표면에 형성되는 전기 이중층과 함께 산화환원 반응에 의해 전하를 축적한다. 이중층 EDLC의 특성은 반응공간의 넓은 비표면적과 높은 전기

전도도, 그리고 부반응이 적은 전기화학적 안정도 등이 중요 요건이다. 이 때문에 넓은 비표면적을 갖는 활성탄소 (activated carbon, AC)를 가장 보편적으로 사용되어 있으며, 흑연 (graphite),⁵⁾ 카본 나노튜브 (carbon nanotube, CNT),⁶⁻⁸⁾ 카본 나노 파이버 (carbon nanofibers, CNFs)⁹⁻¹¹⁾ 및 카본 에어로겔 (carbon aerogel)¹²⁾ 등이 연구되어지고 있다.

EDLC 연구는 일반적으로 활성탄소와 바인더 및 도전재로 구성된 고분자 결합제를 혼합하여 전류 포집기에 압착하여 전극으로 사용하는데 전극의 제조방법과 성분들에 따라 특성이 좌우 된다. 그러나 이 경우 활성탄소와 고분자 결합제가 전류 포집기에 물리적으로 부착되어 있어서 충방전 시에 필요한 전기 전도도가 낮은 단점이 있다. N.A.Jarrah 등이 촉매 지지대에 관한 연구에서 니켈 폼(foam)에 고정화 된 카본 나노 파이버를 관찰하였고, 니켈 폼 위에 형성된 카본 나노 파이버는 직경 22~40 nm,

†Corresponding author

E-Mail : jkleemc@kist.re.kr (J. -K. Lee)

Fig. 1. Schematic diagram of the thermal CVD.

비표면적 $90 \text{ m}^2/\text{g}$ 정도였다.¹³⁾

이에 본 연구는 기존의 활성탄소나 CNT 단량체를 고분자 결합제와 혼합하여 사용함에 따른 공정의 복잡함과 전극과 전류 포집기의 전기 전도도 특성 하락의 문제점을 해결하고자 한다. thermal CVD 장치를 이용하여 생성한 CNFs 전극 활물질과 여러 탄소 전극의 특성을 KOH 전해질을 사용하여 전기화학 커패시터의 특성을 비교 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 고정형 CNFs 전극 제조

Fig. 1은 본 실험에서 CNFs를 생성하기 위해 사용된 thermal CVD이다. 세라믹 지지체에 니켈 폼을 장착하고,

450~550 °C로 가열한 후, 고순도 에틸렌 가스 (C_2H_4)와 질소 가스를 1:1 비율로 혼합하여 200 cc/min 흐름 속도로 4~6분 흘려 고정형 CNFs를 성장시킨 후 질소 가스 분위기에서 냉각하였다. 니켈 폼과 CNFs 생성 후의 무게는 $1.0 \mu\text{g}$ 정밀도의 전자저울 Chyo Balance Co.사의 JPN-200W를 이용하여 측정하였다. CNFs의 비표면적 및 기공분석은 CE Instruments사의 Sorptomatic 1990를 이용하여 측정하였다. 제조된 CNFs의 순도 및 화학적 구조를 관찰하기 위해서 Raman spectroscope로 분석하였고, 재료의 형태를 확인하기 위하여 주사전자현미경 (field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)과 투과전자현미경 (transmission electron microscope, TEM)을 이용하여 미세 구조를 관찰하였다.

2.2 탄소 전극 제조

전극 활물질은 $1929 \text{ m}^2/\text{g}$ 비표면적 갖는 Kuraray Chem.사의 활성탄소 BP-20와 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 비표면적의 Iljin Nanotech Co.사의 MWNT를 사용하였고, 전극 활물질의 도전제는 carbon black, 바인더는 polytetrafluoroethylene (PTFE)를 사용하였다. 활물질 : 도전제 : 바인더 = 90 : 5 : 5 wt.%의 중량비로 에탄올과 혼합하여 반죽(knead) 형태로 만들었다. 만든 반죽 카본을 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 니켈 폼에 밀착한 후, $300 \text{ kg}/\text{cm}^2$ 으로 압축 후, 100°C 에서 12 시간 건조시켜 반죽 제조 시 사용된 휘발 성분을 제거하였다.

Fig. 2. SEM (a, b and c) and TEM (d) image of CNFs on Ni foam by thermal CVD: (a) Ni foam (b) CNFs on Ni (c) CNFs on Ni at different magnifications (d) single CNF.

2.3 전기화학 특성평가

Ag/AgCl 을 기준 전극으로, $1.5 \times 1.5 \text{ cm}^2$ 크기의 백금 판을 상대 전극으로 사용하였고, 전극의 간격은 1 cm로 유지하여 전기화학 특성을 측정하였다. 모든 실험은 2M KOH 전해질에서 상온 측정하였다. 순환전위전류시험(cyclic voltammetry, CV)은 Zahner Elecktrik사의 IM6ex로 측정하였으며, 주사속도는 10 mV/s에서 100 mV/s로 실시하였다. WonA Tech사의 충방전 시험기 WBC3000을 이용하여 정전류법으로 0.3 V까지 충전 후 -0.2 V까지 방전하였고, 이때의 방전 시간을 측정하여 정전용량을 계산하였다. Zahner Elecktrik사의 impedance analyzer IM6ex를 사용하여 two-electrode system으로 100 kHz에서 10 mHz의 주파수 범위에서 10 mV의 진폭으로 임피던스 분석(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 니켈 폼 위에 성장시킨 고정형 CNFs의 미세 구조이다. Fig. 2(a)는 니켈 폼으로 오각형의 기공을 가지고 있으며, 기공의 크기는 100~500 μm 를 갖는다. Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)의 니켈 폼을 에틸렌 가스(C_2H_4)와 질소의 혼합분위기에서 480 $^\circ\text{C}$ 온도에서 5분간 성장시킨 CNFs의 모습으로 니켈 폼 형상에 따라 CNFs가 균일하게 성장되었다. 니켈 폼에 고정되어 성장한 CNFs의 확대 모습은 Fig. 2(c, d)이다. 성장과정 중 꼬인 형태의 파이버 구조를 나타내며, 길이 방향으로 중간에 core가 형성된다. CNFs는 50~60 nm 지름으로 파이버 중간에 경계가 보이는 대나무형 CNT 형태를 보여주고 있다. BET (brunauer-emett-teller) 법을 이용한 CNFs의 비표면적은 56 m^2/g 이고, BJH (barrentt-johner-halenda) 법을 이용한 기공체적은 0.1296 cm^3/g 이다.

Fig. 3은 여러 형태 탄소의 Raman spectroscopy 분석 결과이다. Fig. 3(a)는 Kuraray Chem.사의 활성탄소 Fig. 3(b)는 Iljin Nanotech Co.사의 MWNT이고 Fig. 3(c)는 Fig. 1의 thermal CVD를 이용하여 성장시킨 CNFs의 Raman spectroscopy이다. spectrum에서 1,360 cm^{-1} 부근의 D band는 비정질 탄소와 같이 결정의 규칙성이 결여된 sp^3 구조에서 관찰되고, 1,580 cm^{-1} 부근의 G band는 면내 결합이 강한 sp^2 구조에서 관찰되는 것으로 알려져 있다. 이때 full width half maximum (FWHM)의 D band/G band 비율 (ratio)이 작을수록 sp^2 구조가 더욱 잘 발달된 것을 의미한다.¹⁴⁾ AC, MWNT 및 CNFs 탄소의 FWHM 비는 각각 2.87, 0.89 및 1.03 이다. CNFs의 경우 상용화된 MWNT 만큼, 면내 결합이 강한 sp^2 구조가 생성되어짐을 알 수 있다.

Fig. 4는 2M KOH 전해질에서 측정된 여러 형태 탄소 전극의 CV 곡선이다. 전위범위는 -0.2 V~0.3 V의 영역

에서 주사속도 10, 20, 50과 100 mV/s 변화에 따른 CV 변화를 관찰하였다. AC전극의 경우 MWNT 전극보다 주사속도가 증가함에 따라 산화피크는 오른쪽으로 이동하고 환원피크는 왼쪽으로 이동되는 것을 볼 수 있다. 이

Fig. 3. Raman spectra of various carbon electrodes ; (a) AC, (b) MWNT, and (c) CNFs.

Fig. 4. Cyclic voltammograms of (a) AC, (b) MWNT, and (c) CNFs electrodes. They were measured in 2M KOH electrolyte at 25 °C with a potential scan rate of 10~100 mV/s.

는 전극물질의 저항이나 수소이온의 확산 지연에 기인한 것으로 볼 수 있다. 이는 CNT 종류에 인한 비표면적 향상과 높은 전기전도도에 의한 것으로 해석되어진다.¹⁵⁾ 모든 전극에서 주사속도의 변화에 관계없이 전기이중층 거동에 가까운 대칭적인 CV 곡선을 나타내고 있다. 특히,

Fig. 5. Electrochemical impedance spectroscopies of various carbon electrodes in 2M KOH electrolyte at OCP (10 mV vs. Ag/AgCl).

MWNT 전극의 경우 이상적인 직사각형 형태의 CV 곡선을 보이는데, 이러한 MWNT 전극의 우수한 가역성 및 대칭성은 높은 전기 전도도와 함께 이온의 이동이 쉽기 때문인 것일 생각된다.³⁾ AC 전극과 CNFs 전극은 거의 유사한 형태와 크기를 나타내었고, 주사속도를 높여도 이러한 형태를 유지하였다. 제조된 전극들의 비정전용량 (specific capacitance)은 식 (1)에 의거하여 구할 수 있다.

$$C = \frac{q_{\alpha} + q_c}{2m \cdot \Delta V} \quad (1)$$

여기서 C , q_{α} , q_c , m , ΔV 는 각각 전극의 비정전용량, 산화의 전하값, 환원의 전하값, 활물질의 무게, 전위 범위이다. AC, MWNT 및 CNFs 전극의 비정전용량은 각각 10.6, 5.5, 11.1 F/g을 나타냈다.

Fig. 5는 여러 형태 탄소 전극의 Nyquist plot을 나타낸 그림이다. Open circuit voltage에서 10 mV의 전압진폭으로 100 kHz에서 10 mHz의 주파수 범위에서 complex impedance를 측정하였다. 측정하전기이중층 커패시터의 내부저항 (equivalent series resistance, ESR)은 일반적으로 R_s , R_{CT} 와 C_{dl} 등으로 구성된다. R_s 는 전해질 저항, R_{CT} 는 전하 이동 저항 C_{dl} 는 전기이중층의 커패시턴스이다. Fig. 5에서 R_s 값은 전해질과 집전체와의 계면 저항이고, R_{CT} 값은 semi-circle 연장선과 real impedance (X축)의 교점으로 $R_{CT}-R_s$ 값이 용량발현과 관련된 전극저항이다.¹⁶⁾ AC, MWNT 및 CNFs 전극의 R_s 값은 0.34, 0.46 및 0.34로 AC 전극과 CNFs 전극이 동일하나 전극저항 ($R_{CT}-R_s$)은 CNFs 전극이 훨씬 낮은 저항을 갖는다. 이것은 CNFs가 니켈 폼 위에 고정된 상태로 성장하여 전하 이동 저항인 R_{CT} 가 거의 없거나 적어, CNFs 전극의 커패시터의 내부저항이 다른 탄소 전극보다 작다.

Fig. 6은 여러 형태 탄소 전극의 전류 밀도에 따른 충방전 전압 거동이다. 모든 전극에서 전류 밀도가 증가할

Fig. 6. Charge-discharge curves of (a) AC, (b) MWNT, and (c) CNFs electrodes between 0.3 V and -0.2 V vs. Ag/AgCl at different current densities in 2M KOH electrolyte.

수록 방전 시간도 증가함을 알 수 있다. 전극의 축전 용량(C)은 전압-시간 곡선에서 식 (2)로 나타내어진다.

$$C = \frac{\Delta t \cdot i}{w \cdot \Delta V} \quad (2)$$

Δ 는 방전 시간, i 는 방전 전류밀도, w 는 활물질의 무게와 ΔV 는 전위범위 이다. 식 (2)를 이용한 AC, MWNT 및

CNFs 전극의 가장 작은 전류밀도 2 mA/cm^2 , $200 \text{ } \mu\text{A/cm}^2$ 및 1 mA/cm^2 에서 단위 무게당 정전용량은 각각 29, 12.9 및 47.5 F/g 으로 CNFs 전극이 가장 큰 무게당 정전용량을 갖는다. 이것은 Fig. 5에서 CNFs 전극이 전류 포집기에 물리적으로 부착되어 있어서 충방전 시에 내부저항이 작고, 전기 전도도가 높기 때문으로 사료된다. 그에 비하여 AC 전극의 경우 Fig. 4에서 CNFs 전극과 비슷한 정전용량 가졌지만, Fig. 5의 커패시터의 내부저항이 커 정전용량이 적게 나타는 것으로 생각된다. MWNT 전극은 정전용량과 커패시터의 ESR이 모두 커 정전용량이 훨씬 작다.

4. 결 론

전기이중층 커패시터에서 AC나 CNT 단량체를 고분자 결합제와 혼합하여 사용함에 따른 공정의 복잡함과 전극과 전류 포집기의 전기 전도도 특성 하락의 문제점을 해결하기 위해 thermal CVD 장치를 이용하여 생성한 고정형 CNFs 전극을 제조하여 KOH 전해질에서 전기화학 커패시터의 특성을 평가하였다.

1. CNFs는 지름이 $50\sim 60 \text{ nm}$ 으로 안쪽에 속이 빈 형태를 갖는 것을 확인하였고, 비표면적은 $56 \text{ m}^2/\text{g}$, 기공체적은 $0.1296 \text{ cm}^3/\text{g}$ 이다.

2. 순환전위전류시험은 주사속도의 변화에 관계없이 전기이중층 거동에 가까운 대칭적인 CV 곡선을 나타냈다.

3. AC impedance 측정결과, CNFs 전극이 다른 전극보다 전해질과의 계면 저항과 내부저항이 작은 값을 갖는다. 이것은 CNFs와 니켈 폼이 고정되어 있어, 좋은 전기 전도도를 갖기 때문이다.

4. 제조된 고정형 CNFs 전극의 단위 무게당 비정전용량은 47.5 F/g 이다.

감사의 글

본 연구는 에너지관리공단 “신재생에너지기술개발사업”과 KIST의 기관고유(코드번호 2E20620) 지원에 의하여 연구되었으며, 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. R. F. Service, Science, **313**(5789), 902 (2006).
2. E. Frackowiak, Phys. Chem. Chem. Phys., **9**, 1774 (2007).
3. B. J. Lee, Y. I. Yoon and J. M. Ko, Kor. Chem. Eng. Res., **46**, 94 (2008).
4. J. Gamby, P. L. Taberna, P. Simon, J. F. Fauvarque and M. Chesneau, J. Power Source, **101**, 109 (2001).
5. M. Wu, G. A. Snook, G. Z. Chen and D. J. Fray, Electrochem. Commun., **6**, 499 (2004).
6. Ch. Niu, E. K. Sichel, R. Hoch, D. Moy and H. Tennent, Appl.

- Phys. Lett., **70**, 1480 (1997).
7. Q. -L. Chen, K. Xue, W. Shen, F. Tao, S. Yin and W. Xu, *Electroch. Acta*, **49**, 4157 (2004).
 8. C. Choi, M. -H. Jung and J. -M. Oh, *Kor. J. Mater. Res.*, **19**(3), 156 (2009).
 9. J. S. Jang, J. W. Bae, M. J. Choi and S. H. Yoon, *Carbon*, **43**, 2730 (2005).
 10. F. Pico, J. Ibanez, M. A. Lillo-Rodenas, A. Linares-Solano, R. M. Rojas, J. M. Amarilla and J. M. Rojo, *J. Power Source*, **176**, 417 (2005).
 11. W. -W. Lee, C. -H. Shin, H. -S. Park, Y. Choi and B. -H. Ryu, *Kor. J. Mater. Res.*, **18**(10), 564 (2008).
 12. S. J. Kim, S. W. Hwang and S. H. Hyun, *J. of Mater. Sci.*, **40**, 725 (2005).
 13. N. A. Jarrah, J. G. van Ommen and L. Lefferts, *J. Catalysis*, **239**, 460 (2006).
 14. D. -S. Kim, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **46**(1), 50 (2008).
 15. Y. I. Yoon and J. M. Ko, *Kor. Chem. Eng. Res.*, **46**(5), 898 (2008).
 16. I. -J. Kim, S. -Y. Lee and S. -I. Moon, *J. of KIEEME (in Korean)*, **18**, 833 (2005).