

## 전기이중층 캐패시터의 특성에 미치는 혼성 도전재의 영향

### Effect of Conducting Composite on Characteristics of Electric Double Layer Capacitor

김익준, 이선영, 도철훈, 문성인, 최성옥\*, 손영모\*, 김경호\*

(Ick-Jun Kim, Sun-Young Lee, Chil-Hoon Do, Seong-In Moon, Sung-Ok Choi, Young-Mo Son\* and Kyung-Ho Kim\*)

#### Abstract

This work describes the effect of conducting composite on the characteristics of electric double layer capacitor. The cell, which was fabricated with conducting composite consisted of 50 wt.% of SPB and 50 wt.% of VGCF, exhibits the higher specific capacitance, the lower resistance and the better rate capability than those of the cells fabricated with each single electronic conductor. These enhanced properties could be related with the dense structure of electrode.

**Key Words** : EDLC, electric conductor, specific capacitance, resistance, rate capability

#### 1. 서론

활성탄 전극과 전해액과의 계면 전기이중층에 축적된 전하를 이용한 전지이중층 캐패시터는 이차전지의 보조용 또는 전지대체가 가능한 새로운 에너지 공급원, 에너지 백업용의 분야에 넓게 이용되고 있다 [1,2]. 또한 최근에는 넓은 온도범위에서 우수한 대전류 충방전 거동을 나타내는 것으로부터 대전류 단시간 백업 또는 전기에너지 디바이스용도로서의 연구가 널리 진행되고 있다 [3,4].

이와 같은 출력특성은 캐패시터의 구성성분인 전극, 전해액, 집전체 및 격리막의 전기적 성질에

크게 영향을 받는다.

본 연구에서는 전기이중층 캐패시터의 내부저항을 최소화하고 용량 및 출력특성을 향상시키기 위하여 전극성분 중 각기 형상이 다른 2 종류의 혼성 도전재를 사용하고, 이들 혼성 도전재들간의 조성비에 따른 캐패시터의 특성을 조사하였다.

#### 2. 실험 방법

##### 2.1 전기이중층 캐패시터의 test cell 제조

전기이중층용 전극을 제조하기 위하여 활성탄 (MSP20)과 표 1에 특성치를 나타낸 SPB (Super P Black)과 VGCF (Vapor Growth Carbon Fiber)로 구성된 혼성 도전재를 사용하였으며, 바인더로서는 CMC (Carboxymethylcellulose)를 사용하여 각각 83 : 10 : 7 의 비율로 혼합하였다. 이 혼합 슬러리를 교반기에서 300 rpm으로 균일하게 교반

한국전기연구원 전지연구그룹  
(경남 창원시 성주동 28-1번지)  
Fax : 055-280-1590  
E-mail : ijkim@keri.re.kr

\* (주) 에스와이 하이테크

한 후 적당한 점도에서 전류 집전체인 Al foil에 도포하여 전극을 제조하였다. 도포한 전극은 80°C에서 2 시간 건조하고 상온에서 rolling press를 이용하여 압착한 후 4×3 cm<sup>2</sup>의 cell을 제작하였다. Cell은 동일한 전극사이에 celgard 3501의 격리막을 삽입한후, Acetonitril에 1.2M의 TEABF<sub>4</sub>의 전해질이 함유된 전해액을 함침하여 제조하였다.

표 1. 각 도전재의 특성

Table 1. Characteristics of electric conductors

	SPB	VGCF
형상	구형	섬유형
크기(μm)	0.1φ	0.15φ × 10~20ℓ
비표면적 (m <sup>2</sup> /g)	57.9	13
분체밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	0.16	0.035
분체저항 (Ωcm)	1 × 10 <sup>-2</sup>	1.2 × 10 <sup>-2</sup>
단점유비저항		1 × 10 <sup>-4</sup>

### 2.2 충·방전 실험 및 특성분석

충·방전 실험은 0~2.5 V의 구동전압, 2.5mA/cm<sup>2</sup>~100mA/cm<sup>2</sup> 범위내에서 정전류법으로 측정하였다. 전기이중층의 비축전 용량은 시간-전압곡선에서 아래 식에 의해 계산하였다.

$$C = dt \cdot i/dV$$

한편 전극의 표면관찰을 위하여 SEM (scanning electron microscope, S-2700, Hitachi Co.)을 사용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

그림 1에 MSP20 : SPB+VGCF : CMC = 83 : 10 : 7의 전극조성 중 도전재로 첨가한 SPB과 VGCF의 조성비에 따른 ESR (Equivalent Series Resistance) 및 RC time constant를 나타내었다. 2.5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 구한 ESR과 RC time constant는 조성변화에 대해 동일한 경향을 나타낸다. SPB<sub>100-x</sub>VGCF<sub>x</sub> 조성에서 VGCF 조성이 50% 근방에서 ESR과 RC time constant는 각각 60mΩ과 0.22로 최소치를 나타내었다.

그림 2는 그림 1의 각 조성으로 구성된 cell의 2.5 V에서 2.5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 방전시 활성탄 무게당 에너지밀도 (Wh/kg)와 비용량 (F/g)을 나타내었다. 에너지밀도와 비용량은 조성에 유사한 경향을 나타내고, 각각의 특성치는 VGCF 조성이

50% 부근에서 최대치를 나타내었다. 그림 1, 2의 결과로부터 SPB과 VGCF가 50 : 50의 혼합비 부근에서 단일 도전재에 비해 전극저항의 감소와 함께 용량이 증가하는 것을 알 수 있었다.

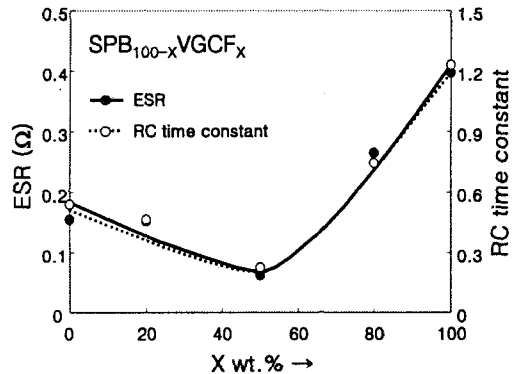


그림 1. 혼성 도전재의 조성에 따른 ESR 와 RC time constant의 변화

Fig. 1. Variation of ESR and RC time constant as a function of VGCF wt.% in SPB<sub>100-x</sub>VGCF<sub>x</sub>

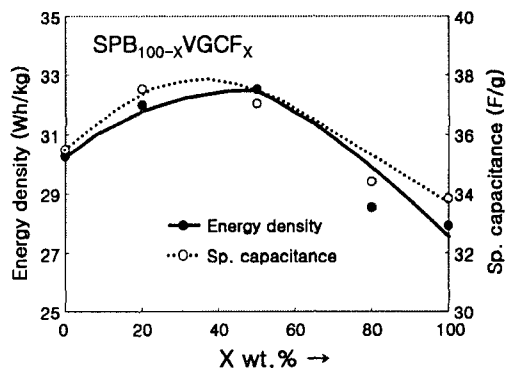


그림 2. 혼성 도전재의 조성에 따른 에너지밀도와 비용량의 변화

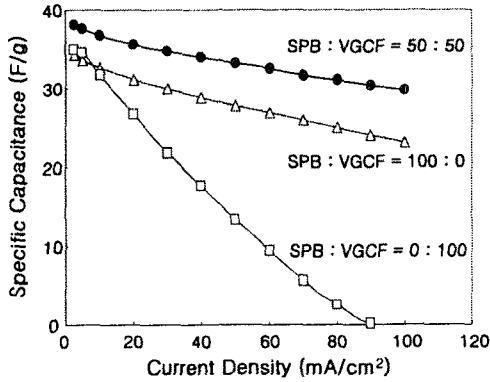
Fig. 2. Variation of energy density and specific capacitance as a function of VGCF wt.% in SPB<sub>100-x</sub>VGCF<sub>x</sub>

그림 3은 도전재 조성변화에 따른 출력특성의 비교를 나타낸다. 그림 3 (a)는 SPB<sub>100-x</sub>VGCF<sub>x</sub> (X = 0, 50, 100 wt%) 조성을 나타내는 test cell의 전류밀도에 따른 비용량의 변화를 나타내고, 그림 3 (b)는 그림 (a)의 결과를 토대로 계산한 정격용량을 나타내었다. 여기서 정격용량은 다음의 식으로

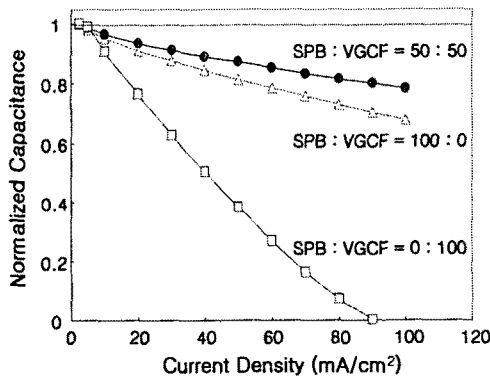
계산하였다.

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

그림 3 (a)에서 관찰되는 바와 같이 낮은 전류밀도에서의 비용량은 그림 1과 같은 경향을 나타내나, 높은 전류밀도에서는 VGCF가 0, 50 wt.%의 조성에 비해 100 wt.%의 조성은 감소의 폭이 크고 약 90 mA/cm<sup>2</sup>에서 거의 용량이 나타나지 않는다. 그리고 그림 3 (b)의 정격용량의 변화비교에서 알 수 있는 바와 같이 VGCF가 50 wt.%에서 전류밀도의 증가에도 감소의 폭이 가장 적은 것을 알 수 있다.



(a)



(b)

그림 3. 각 혼성 도전재의 조성에 있어서의 전류밀도에 따른 비용량 (a)와 정격용량 (b) 변화

Fig. 3. Changes of specific capacitance (a) and normalized capacitance (b) as a function of current density at each composition in SPB<sub>100-x</sub>VGCF<sub>x</sub>

그림 4는 SPB<sub>50</sub>VGCF<sub>50</sub> 조성에서의 SEM 조직 사진을 나타내었다. 입도가 약 8 μm인 MSP20 분말입자들간에 표 1에 나타낸 입자 크기를 나타낸 구상의 SPB과 섬유상의 VGCF가 혼재된 것을 볼 수가 있다. 이 혼성 도전재를 사용한 전극밀도는 0.6 g/cm<sup>3</sup>으로 각 SPB 또는 VGCF 도전재만을 사용한 전극이 나타내는 0.55, 0.52 g/cm<sup>3</sup>에 비해 높은 값을 나타내었다.

이들 결과로부터 SPB<sub>50</sub>VGCF<sub>50</sub> 조성부근의 낮은 저항과 높은 출력특성을 나타내는 것은 혼성 도전재에 의한 밀도의 증가로 인하여, 입자들간의 접촉 저항의 감소에 의한 것으로 사료될 수 있다. 한편 VGCF의 길이는 10~20 μm로 약 8 μm 보다 크므로 밀도가 높은 전극일수록 활성화된 입자들 사이를 직접적으로 연결할 수가 있고, 이 경우 표 1에서 나타내는 것과 같이 분체저항보다 낮은 단섬유저항에 의해 전극저항은 감소되는 것으로 추정할 수 있다.

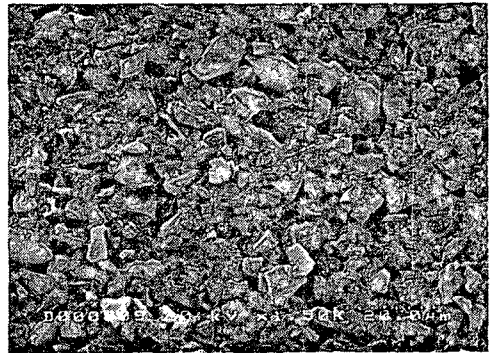


그림 4. SPB<sub>50</sub>VGCF<sub>50</sub> 조성 도전재를 사용한 전극의 SEM 사진

Fig. 4. SEM micrograph of the electrode using conducting electrode of SPB<sub>50</sub>VGCF<sub>50</sub>

#### 4. 결 론

입상의 SPB과 섬유상의 VGCF 도전재를 혼합하여 활성화탄과 전극을 구성하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 혼성도전재의 경우, 단일 종류의 도전재만을 사용한 전극에 비해 전극저항의 감소와 이에 따른 에너지 밀도 또는 비용량의 증가가 나타남을 알 수가 있고, 각각 도전재가 50 : 50 wt.%의 비율로 혼합한 조성부근에서 전극저항의 감소에 의한 출력특성의 향상이 관찰됨을 알 수가 있었다.

2) 이는 혼성 도전재를 첨가한 전극의 밀도가 향상 되는 것에 의한 것으로 사료된다.

#### 참고 문헌

- [1] X. Andrieu, J. F. Fauvarque, Supercapacitor for telecommunication applications, 15th International Telecommunication Energy Conference (Intelec) 93, Paris, September 1993.
- [2] P. Konsweil, O. Scchmid, A. Loffler, Proceedings of The 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, December 8-10, 1997.
- [3] J. Farahmandi, D. Giedeon, Proceedings of The 6th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, December 9-10, 1996.
- [4] M. F. Rose, C. Johnson, T. Owens, B. Stephens, Journal of Power Sources, Vol. 47, p. 303, 1994.