

EDLC용 고용량, 고밀도 Carbon-PTFE 전극의 전기화학적 특성

김익준, 전민제, 양선혜, 문성인, 김현수
한국전기연구원, 전지연구그룹

Electrochemical Performance of Carbon-PTFE Electrode with High Capacitance and Density for EDLC

Ick-Jun Kim, Min-Je Jeon, Sun-Hye Yang, Seong-In Moon and Hyun-Soo Kim
Battery Research Group, Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract : This work describes the effect of the number of roll pressing and the composition of carbon black on the electric and mechanical properties of carbon-PTFE electrode, in which composition is MSP 20 : carbon black : PTFE = 95-X : X : 5 wt.%. It was found that the best electric and mechanical properties were obtained for sheet electrode roll pressed about 15 times and for sheet electrode, in which composition is MSP 20 : carbon black : PTFE = 80 : 15 : 5 wt.%. These behaviors could be explained by the network structure of PTFE fibrils and conducting paths linked with carbon blacks, respectively. On the other hand, cell capacitor using the sheet electrode with 15 wt.% of carbon black attached on aluminum current collector with the electric conductive adhesive, in composition is carbon black : CMC = 70 : 30 wt.%, has exhibited the best rate capability between 0.5mA/cm²~100mA/cm² current density and the lowest ESR.

Key Words : EDLC, Activated carbon, PTFE, Capacitance, Resistivity, Rate capability

1. 서 론

전기이중층 커패시터용 전극의 제조방법으로는 용매에 용해가 가능한 바인더를 이용하여 구성 성분들을 슬러리 상태로 집전체 (current collector)에 코팅하는 방법과 PTFE를 사용하여 니딩 (kneading) 공정에 의해 sheet 형태로 제조하는 방법으로 분류할 수 있다. 전자의 경우, 바인더가 활성탄소 또는 도전재 분말들과의 접촉저항으로 작용할 가능성이 높아 단일 바인더 대신 상용화되고 있는 전기이중층 커패시터용 전극의 경우 3~4성분들로 구성된 복합 바인더를 사용하는 것이 일반적이다. 후자의 경우 PTFE가 화학적으로 안정할 뿐 아니라 섬유상의 network 구조의 PTFE 내에 활성탄소와 도전재를 감싸는 형태로 전극을 구성하기 때문에 상대적으로 접촉저항을 낮으나 sheet 형태의 전극을 집전체에 결합하기가 곤란한 단점이 있다.

본 연구에서는 전기이중층 커패시터의 용량과 출력 특성을 향상시키기 위한 방법으로 sheet 형태의 carbon-PTFE 전극을 제조하였고, 이때 제조공정과 구성 성분비에 따른 기계적, 전기적 특성을 조사하였다. 또한 carbon-PTFE 전극과 집전체와의 접촉저항을 최소화하기 위한 도전성 접착제의 개발과 함께 영향을 조사하였으며 separator와 전해액과 함께 조립한 cell capacitor의 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 전극 및 cell capacitor의 제조

전기이중층 전극의 구성 성분 중, 활물질은 MSP-20

(비표면적 : 2000m²/g, Kansai Coke & Chemicals Co.), 도전재는 carbon black, 바인더로는 PTFE를 사용하였으며 활물질 : 도전재 : 바인더 = 95-X : X : 5 wt. %의 중량비로 전극을 구성하였다. 용매를 제거한 혼합 슬러리를 roll press로 압연 후 반으로 접어서 압연하는 방식을 반복한 후 200μm 두께를 가지는 sheet을 제조하고 150℃의 진공건조기에서 overnight하여 건조시켰다. 한편 전극을 예칭 Al foil에 접착시키기 위해 carbon black과 Carboxymethylcellulose (이하 CMC)로 구성된 도전성 접착제를 개발하였다. 액상의 도전성 접착제를 예칭 Al foil의 표면에 5μm 이하로 도포한 후 sheet 전극을 부착하고 120℃에서 roll press로 압착하였다. 접착한 전극은 3×4 (가로×세로, cm×cm)로 재단하였다. Cell capacitor의 조립은 dew point가 -60℃ 이하인 dry room에서 행하였으며, celgard 3501의 separator를 알루미늄 단자가 용접된 전극들 사이에 삽입한 후 5mmφ의 유리봉의 표면에 감고, 1.2M의 TEABF₄ (tetra-ethyl-ammonium-tetra-fluoroborate)/acetonitril의 전해액이 함유된 10mmφ의 test 유리 tube내에 집어넣은 후 고무 cap으로 sealing하여 완성하였다.

2.2 전극 및 cell capacitor의 전기화학적 특성 분석

Sheet 전극의 기계적 강도는 인장시험을 통해 측정하였으며 전극의 저항 (R)은 DC 4단자법을 사용하여 측정하였으며 전극의 전기비저항은 식 (1)에 의해 계산하였다.

$$\rho = R \times S / t \dots\dots\dots(1)$$

여기서 S는 전극의 단면적, t는 전극의 두께를 나타낸다. 전극의 표면은 FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope, S-2700, Hitachi Co.)을 사용하여

관찰하였다.

Cell capacitor의 충·방전 실험을 하기 위하여 충방전 시험기 (MACCOR, 모델명 MC-4)에서 정전류법으로 충·방전하였다. 구동전압은 0~2.7V, 전류밀도는 2.5mA/cm²~100mA/cm²의 범위내에서 측정하였다. Cell capacitor의 축전 용량은 시간-전압곡선에서 식 (2)에 의해 계산하였다. Cell capacitor의 내부저항 (Equivalent Series Resistance, 이하 ESR)은 방전곡선에서의 IR drop 으로부터 구하였다.

$$C = dt \cdot i/dV \dots\dots\dots(2)$$

3. 결과 및 고찰

MSP20 : carbon black : PTFE = 95-X : X : 5 wt.%로 구성하고 15회의 압연에 의해 제조한 sheet 전극에 있어서, carbon black의 중량비에 따른 sheet 전극의 전기비저항의 변화를 조사하였다. Carbon black의 중량비가 증가할수록 전기비저항은 감소하고, 약 15 wt.%에서 전기비저항은 약 20 Ωcm로 가장 낮은 값을 나타낸 후 이후의 중량비에서는 약간 증가하는 경향을 나타내었다. Carbon black의 중량비가 증가할수록 전극의 구성 성분 중 전기전도도가 낮은 도전재의 conducting path의 증가에 의해 전극의 전기전도도는 증가하나, 15wt.% 이상의 조성에서는 나노 크기 입자의 carbon black의 과도한 증가로 인한 계면 접촉저항에 의해 오히려 전기전도도가 감소하는 것으로 사료되었다.

그림 1은 MSP20 : carbon black : PTFE의 중량비가 95-X : X : 5wt.%로 구성되고 압연을 15회 행해서 얻어진 100μm 두께의 sheet 전극을 carbon black : CMC 중량비가 70 : 30 wt.%로 구성된 도전성 접착제를 통해 에칭 Al foil에 접착한 전극을 사용하여 제조한 cell capacitor의 전류밀도에 따른 비축전용량의 변화를 나타낸다. 그림에서 비축전용량은 전류밀도가 증가할수록 감소하고, 고 전류밀도에서의 비축전용량의 감소폭은 carbon black의 중량비가 15 %까지는 적고 이후의 중량비의 증가에서는 큰 것로부터 carbon black의 중량비가 15%에서 제조한 cell capacitor의 출력특성이 가장 우수한 것을 알 수 있었다.

이들 출력특성의 변화는 carbon black의 중량비 변화별 전류밀도에 측정된 voltage profile으로부터 고찰할 수 있다. 5 mA/cm²의 전류밀도로 방전을 할 경우 carbon black 중량비에 관계없이 활성탄소의 중량 당 방전 비용량은 160 F/g으로 유사한 값을 나타낸다. 그러나 100 mA/cm²의 고출력밀도에서의 방전 비용량은 도전재의 함량에 따라 많은 차이를 나타내는 것을 알 수가 있었고, 이들 차이는 방전 초기의 IR drop에 의한 내부저항 (ESR)에 비례하는 것을 알 수 있다. 15wt.%의 도전재 함량에서 130mΩ으로 가장 낮고 5와 20wt.%의 도전재 함량에서 각각 330mΩ와 240mΩ을 나타내었다. 이들 내부저항의 변화는 AC impedance의 결과와 동일한 결과를 나타내었다.

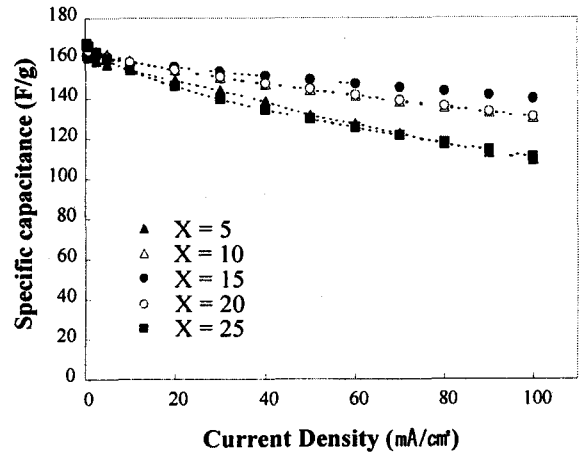


그림 1. MSP 20 : carbon black : PTFE = 95-X : X : 5 wt.%로 구성된 전극을 사용하여 제조한 cell capacitor의 전류밀도에 따른 축전비용량의 변화.

4. 결론

- 200μm의 sheet을 80℃의 hot roll press의 roll 간격을 10μm 간격씩 줄여서 압연할 경우, 15회의 압연에서 얻어진 100μm 두께의 전극이 가장 낮은 전기비저항과 높은 인장강도를 나타내었다.
- MSP20 : carbon black : PTFE = 80 : 15 : 5wt.%로 구성된 전극의 전기비저항은 20Ωcm로 가장 낮은 값을 나타내었다.
- Sheet 전극을 Al foil에 부착시킬 목적으로 carbon black과 CMC로 구성된 도전성 접착제를 개발하였고 중량비 의존성을 조사한 결과, carbon black : CMC = 70 : 30wt.%에서 0.1Ωcm의 가장 낮은 전기비저항을 나타내었다.
- Carbon black의 중량비를 달리하여 제조한 전극을 사용하여 조립한 cell capacitor의 출력특성을 조사한 결과, carbon black의 중량비가 15%인 전극을 사용한 cell capacitor의 출력특성이 가장 우수하였고, 이는 전극의 저항 (R_{electrode})에 기인한 낮은 내부저항 (ESR)에 의한 것으로 고찰할 수 있었다.

참고 문헌

[1] 김익준, 이선영, 도철훈, 문성인, "전기이중층 커패시터의 특성에 미치는 혼성 도전재의 영향", 한국전기전자재료학회 Vo.17, p.107, 2004.
 [2] 김익준, 이선영, 문성인, "EDLC용 CMC+PTFE 혼합 바인더 전극의 전기적, 기계적 특성", 한국전기전자재료학회 Vo.17, p.1079, 2004. [1] 한전자, "복합 스트레스에 의한 열화진단", 전기전자재료학회논문지, 15권, 1호, p. 10, 2001.