

활성탄소 전극의 제조공정에 따른 EDLC의 전기화학적 특성

양천모[†] · 김현중* · 조원일* · 조병원* · 윤경석* · 임병오

홍익대학교 화학공학과, *한국과학기술연구원 전지·연료전지 센터

(2001년 3월 13일 접수 : 2001년 7월 9일 채택)

Electrochemical Characteristics of EDLC Fabricated by Different Preparation Processes of Activated Carbon Electrode

Chun-Mo Yang[†], H.J. Kim*, W.I. Cho*, B.W. Cho*, K.S. Yun* and Byung-O Rim

Dept. of Chemical Eng., Hongik University, Seoul, 121-791, Korea

*Battery & Fuel Cell Research Center, Korea Institute of Science and Technology, Seoul, 136-791, Korea

(Received March 13, 2001 : Accepted July 9, 2001)

초 록

EDLC(electric double layer capacitor)용 활성탄소전극의 제조공정을 dip coating method, doctor blade coating method, paste rolling method로 달리하여 전기화학적 특성과 비축전 용량을 조사하였다. Dip coating method에 의한 전극제조시 전해질염으로 LiPF₆를 이용하고 유기용매로 PC-DEC를 이용한 EDLC의 비축전 용량이 130F/g으로 가장 우수하였고, 선형의 시간-전압곡선에서의 IR-drop도 0.11 V로 작았으며 CV(cyclic voltammetry) 분석 또한 이상적인 EDLC의 특성을 나타내었다.

Abstract : The electrochemical characteristics and specific capacitance were investigated by preparation processes (dip coating method, doctor blade coating method and paste rolling method) of activated carbon electrode for an EDLC (electric double layer capacitor). The EDLC using LiPF₆ salts and PC-DEC solvents showed good specific capacitance, 130 F/g and small IR-drop at linear time-voltage curve, 0.11 V. Cyclic voltammetry analysis using the activated carbon electrode prepared by dip coating method was shown closer to ideal EDLC characterization.

Key words : EDLC, Activated carbon, Dip coating, Doctor blade coating, Paste rolling.

1. 서 론

Supercapacitor 또는 ultracapacitor라고 불리는 전기화학 capacitor는 기존의 capacitor에 비하여 20~200배에 달하는 대단히 큰 capacitance를 갖는 유일한 에너지 저장장치로 높은 에너지 밀도와 높은 전력밀도 그리고 긴 사용수명을 갖는다.¹⁻⁷⁾ 최근 이같은 안정적인 전기에너지의 확보와 우수한 에너지 축적 system의 양자를 만족하는 에너지 저장 system의 한가지로 capacitor가 많은 관심의 대상이 되고 있다.⁸⁻¹⁴⁾ 에너지를 저장하는 메카니즘으로서 EDLC를 이용하기 위하여 무엇보다도 높은 specific surface area를 가지는 재료를 만들어 내는 것이 중요하다. Activated carbon은 이러한 목적을 위해 사용되어온 재료의 하나이다. 탄소계 전극을 사용하는 EDLC의 충전용량과 방전속도는 전해질의 종류와 충전 속도, 전해질의 종류와 충전 조건 그리고 탄소계 물질의 물리화학적 성질에 따라 크게 달라질 수 있다. 충전용량은 전극 표면 기공들의 가장자리면

(edge plane) 혹은 기저면 (basal plane)의 발달 여부에 따라 달라지게 되며 고기능성의 EDLC가 되기 위해서는 비표면적과 pore diameter의 최적화가 이루어져야 한다. 즉, 탄소계 전극물질의 물리화학적 특성은 전기이중층 캐패시터의 전기화학적 거동에 큰 영향을 미친다. 또한 전극의 제조방법 및 단위전지의 조립은 전극활물질의 물리화학적 특성을 발휘하는데 있어서 중요한 변수가 된다.⁷⁻¹⁴⁾

따라서 이에 본 연구에서는 EDLC용 활성탄소 전극의 제조방법을 dip coating method, doctor blade coating method, paste rolling method 등 다양한 방법으로 제조하고 전극의 제조공정에 따른 EDLC의 비축전 용량과 전기화학적 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

EDLC용 활성탄소 전극제조 공정으로는 동일한 전극조성으로 dip coating method, doctor blade coating method, paste rolling method의 세 가지 방법을 사용하였다. Fig. 1은 EDLC

[†]E-mail: ycm@kist.re.kr



Fig. 1. Procedure of various preparation method of electrode for EDLC.

용 전극을 위에서 언급된 공정에 의한 제조과정을 순차적으로 나타낸 그림이다. 그림에서 보면 먼저, dip coating method는 활물질로는 MSP-20 (Specific surface area: 2000 m²/g, Kansai Coke & Chemicals Co. Ltd)을 사용하고, 도전제로 acetylene black (supplied by Osaka Gas)을 사용하였으며, 결합제로는 PVdF (polyvinylidene fluoride in nitromethanetrispropanol (NMP, Aldrich))를 사용하여 일정한 비율로 섞고 아세톤을 사용하여 점도를 조절하였다. 이 혼합 슬러리를 고속 교반기 (5000 rpm)에서 균일하게 교반한 후 적당한 점도에서 전류 집전체인 Al exmet의 dip coating method를 이용하여 전극을 제조하였다. 코팅된 전극은 80°C에서 하루 동안 건조시킨 후 상온에서 rolling press를 사용하여 압착한 후 전극의 크기를 2×2 cm²로 하여 활물질의 양을 기록하고, 80°C의 진공건조기에서 24시간 동안 건조하여 전극을 제조하였다.

Doctor blade coating method에서도 활물질과 도전제, 그리고 결합제로는 dip coating method를 이용한 전극제조 때와 동일하게 사용하였고, dip coating method 때와는 다르게 전류 집전체로 Al foil을 사용하여 전극을 제조하였다.

Paste rolling method에서는 활물질과 도전제 그리고 결합제로 PTFE (polytetrafluoroethylene, Daikin Industries. Ltd) dispersions를 일정한 비율로 섞어 에탄올을 첨가하였다. 이 혼합 슬러리를 균일하게 혼합하여 sheet 상으로 만든 후 50°C에

서 하루 동안 건조시킨 후 전류 집전체인 Al exmet와 함께 100°C에서 rolling press를 이용하여 압착한 후 80°C의 진공건조기에서 24시간동안 건조하여 EDLC용 전극으로 사용하였다.

EDLC의 전기 조립은 습도가 0.3% 이하인 dry room에서 행하였다. 양쪽 전극에 동일한 활물질을 준비하고, 전기적인 절연을 위하여 사용된 분리막은 전해질이 충분히 wetting된 PP(poly-propylene) sheet (Celgard)를 사용하였다. 전해질염으로 1M-LiPF₆ (lithium hexafluorophosphate, Aldrich Chemical Company. inc)와 1M-LiClO₄ (lithium perchlorate, Aldrich Chemical Company. inc)를 사용하였고, 유기용매로는 PC (propylene carbonate, Mitsubishi Chemical Company. Ltd)와 PC : DEC (diethyl carbonate, Mitsubishi Chemical Company. Ltd)(1 vol% : 1 vol%)를 사용하였다. 아래 Table 1은 본 실험에 사용된 EDLC용 cell의 구성을 나타낸 표이다.

위와 같이 조립한 전지를 아크릴 plate를 이용하여 압착한 후

Table 1. The compositions of cells for EDLC

Activated carbon	Conductor	Binder	Separator	Electrolyte
MSP-20	acetylene black	PVdF or PTFE	PP	1M-LiClO ₄ /PC
				1M-LiClO ₄ /PC-DEC
				1M-LiPF ₆ /PC
				1M-LiPF ₆ /PC-DEC

충·방전 실험을 하기 위해 충방전 시험기 (WBCS 3000 battery cycler, Won A Tech)에서 정전류법으로 충·방전하였다. 구동전압은 0 V~2 V, 정전류값은 2 mA/cm²로 측정하였다. 그리고 충분한 충전 상태를 유지하기 위하여 정전류 충전 후 연속적으로 2 V의 전압으로 15분동안 정전압 구간을 두었다. EDLC의 충전 용량은 시간-전압곡선에서 아래 식에 의해 계산되었다.

$$C = \frac{dt}{dV} \cdot i$$

Cyclic voltammetry 분석은 two-electrode system으로 EG&G Princeton Applied Research M273 potentiostat을 이용하였고, 구동전압은 2 V로 하고 주사속도는 10 mV/sec로 분석하였다. Impedance 분석은 two-electrode system으로 Impedance analyzer (Zahner IM6)를 사용하여 주파수 범위는 10 mHz에서 2 MHz로 하고, 전압진폭은 20 mV로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 EDLC용 활성탄소 전극을 dip coating method로 제조하여 사이클 변화에 따른 단위 활물질 무게당 비축전 용량과의 관계를 각각의 전해질에 대해 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 전해질로 1M-LiPF₆/PC-DEC를 사용했을 때의 비축전 용량이 130F/g정도로 가장 우수하였다. 이는 PF₆⁻이온의 전도도가 ClO₄⁻이온보다 크고, 전기화학적 안정성 또한 PF₆⁻이온이 ClO₄⁻이온보다 더 안정하기 때문이라고 판단되고, 또한 PC는 높은 전도도를 가지는 유기용매이지만 점도가 높기 때문에 PC에 비해 점도가 낮은 DEC를 혼합한 EDLC에서 우수한 비축전 용량을 나타내는 것으로 판단된다. 사이클에 따른 비축전 용량의 변화는 20 사이클까지는 5% 정도의 비축전 용량감소가 있으나 그 이후부터는 모든 전해질에서 일정한 비축전 용량을 나타내었다.

Fig. 3은 MSP-20 전극을 이용하여 제작된 EDLC의 100 사이클 후의 유기전해질에 따른 Nyquist plot을 나타낸 그림이다. Open circuit voltage에서 20 mV의 전압진폭으로 10 mHz와 2 MHz의 주파수 범위에서 EDLC의 complex impedance를 측정하

였다. Fig. 3에서 R₁값은 전해질과 관련된 저항이다. 즉, 전해질의 이온전도도 및 전극자체의 전기전도도에 의해서 결정되고, R₂-R₁값은 용량발현과 관련된 저항을 의미한다. 여기서 R₂는 semicircle의 연장선과 real resistance (X축)과의 교점이다. 그리고 semicircle은 전극저항과 다공성 활성탄소 전극의 용량으로 구성된다. Fig. 3에서 알 수 있듯이 전해질의 이온전도도와 전극자체의 전기전도도와 관련된 R₁은 1M-LiPF₆/PC-DEC (1vol% : 1 vol%)이 1.2Ω으로 가장 낮은 수치를 나타내었고 LiClO₄를 전해질염으로 사용한 경우 2Ω으로 PC와 PC-DEC (1 vol% : 1 vol%)를 유기용매로 사용한 전해질에서 동일하게 관찰되었다. R₂-R₁값도 1M-LiPF₆/PC-DEC(1vol% : 1 vol%)에서 9.8Ω으로 가장 낮았다. 또한 semicircle은 미소하지만 1M-LiClO₄/PC, 1M-LiClO₄/PC-DEC(1vol% : 1 vol%), 1M-LiPF₆/PC, 1M-LiPF₆/PC-DEC(1vol% : 1 vol%)의 순으로 낮아지고 있고, 이는 ESR(equivalent series resistance)이 커지고 있음을 의미한다. 그러므로 모든 저항면에서 MSP-20 전극을 이용하여 제

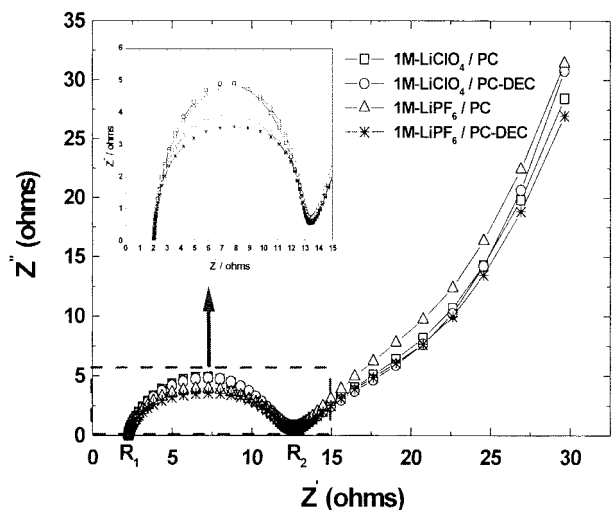


Fig. 3. Nyquist plots of an EDLC using electrode prepared by dip coating method. (AC signal level : 20 mV, frequency range : 10 mHz~2 MHz)

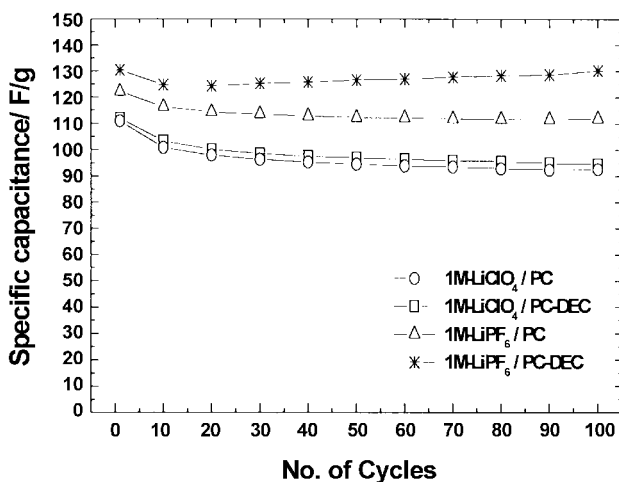


Fig. 2. Specific capacitance with number of cycles of an EDLC using electrode prepared by dip coating method. (voltage window : 0~2 V, current density : 2 mA cm⁻²)

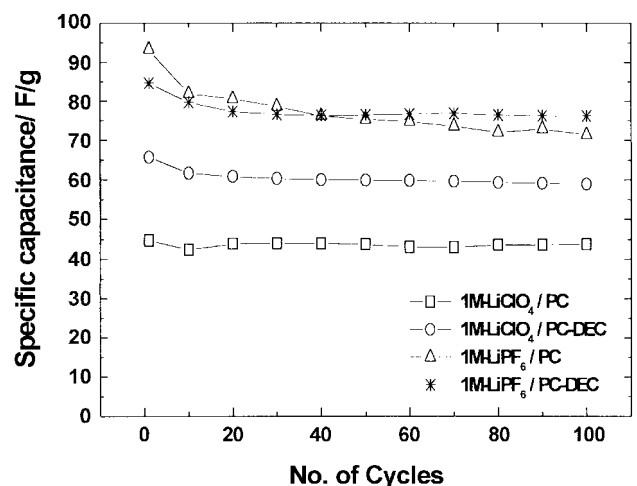


Fig. 4. Specific capacitance with number of cycles of an EDLC using electrode prepared by doctor blade coating method. (voltage window : 0~2 V, current density : 2 mA cm⁻²)

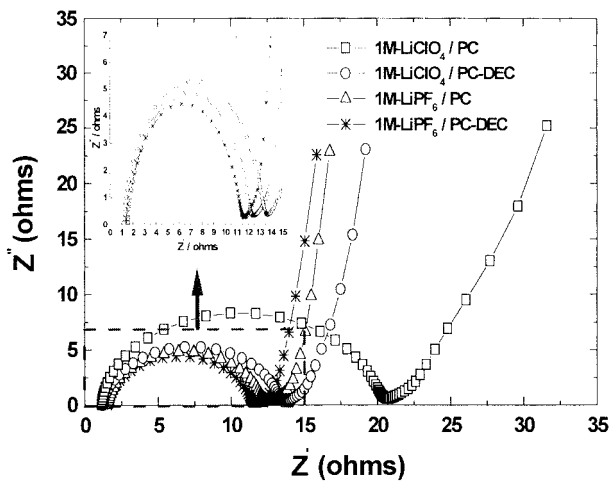


Fig. 5. Nyquist plots of an EDLC using electrode prepared by doctor blade coating method. (AC signal level : 20 mV, frequency range : 10 mHz~2 MHz)

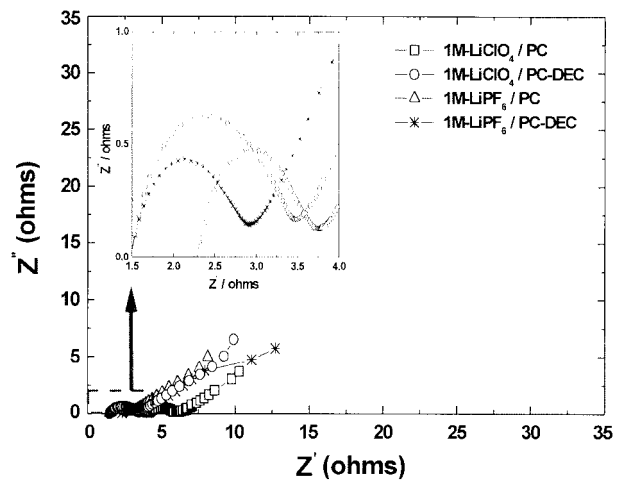


Fig. 7. Nyquist plots of an EDLC using electrode prepared by paste rolling method. (AC signal level : 20 mV, frequency range : 10 mHz~2 MHz)

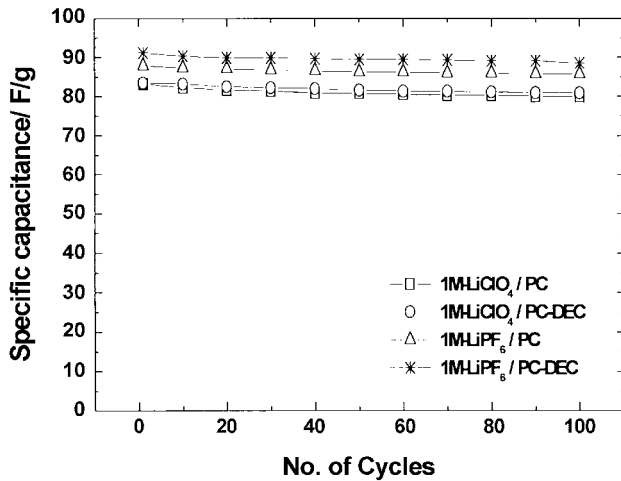


Fig. 6. Specific capacitance with number of cycles of an EDLC using electrode prepared by paste rolling method. (voltage window : 0~2 V, current density : 2 mA cm⁻²)

작된 EDLC는 1M-LiPF₆/PC-DEC(1vol% : 1 vol%)에서 가장 낮은 수치를 나타내었다. 이는 Fig. 1의 EDLC의 유기 전해질에 따른 비축전 용량의 경향과 일치하였다.

Fig. 4는 EDLC용 전극을 doctor blade coating method로 제조하여 사이클 진행에 따른 단위 활물질 무게당 비축전 용량과의 관계를 각각의 전해질에 대해 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 비축전 용량의 발현면에서는 활물질이 Al exmet에 양면으로 코팅된 dip coating method에 비해 상당히 떨어졌다. 그러나 전해질에 따른 비축전 용량의 경향은 dip coating method와 동일하게 관찰되었다.

Fig. 5는 doctor blade coating method로 제조된 MSP-20 전극을 이용하여 제작된 cell의 Nyquist plot을 전해질의 변화에 따라 나타낸 그림이다. 전해질과 관련된 저항인 R₁값은 모든 전해질에서 1.5Ω 정도로 비슷한 전해질 저항을 나타내었으나 R₂-R₁값은 1M-LiClO₄/PC에서 19.5Ω 정도로 가장 높게 나타났고, 1M-LiClO₄/PC-DEC(1vol% : 1 vol%)는 12.5Ω, 1M-LiPF₆/PC는 10.5Ω, 1M-LiPF₆/PC-DEC(1vol% : 1 vol%)는 9.5Ω로 낮아지

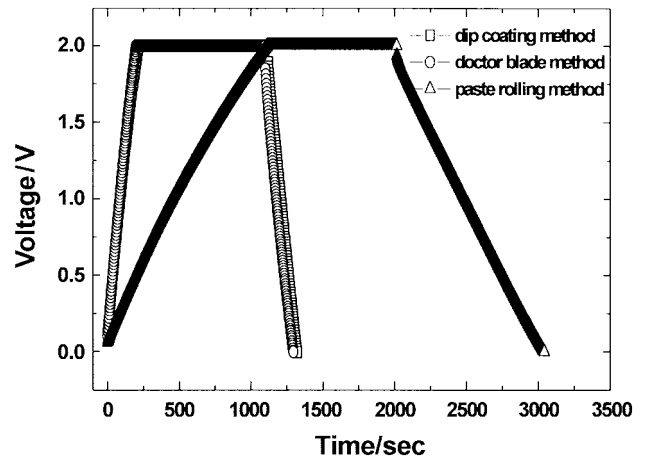


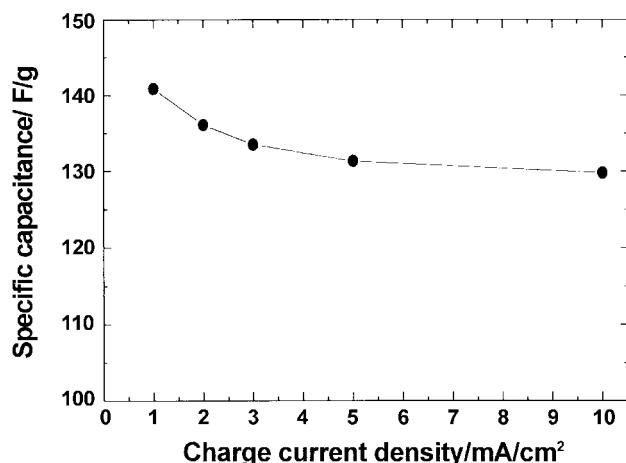
Fig. 8. Charge-discharge curves at 2 mA/cm² for an EDLC prepared by the three different methods. (voltage window : 0~2 V)

고 있는 것을 확인하였다. 그리고 semicircle 또한 R₂-R₁값 경향과 동일하게 나타났다. R₂-R₁값이 dip coating method로 제조한 전극보다 크게 나타나 반응속도가 느리게 되므로 단위 활물질 무게당 비축전 용량이 낮게 나타난 것으로 사료된다.

Fig. 6은 EDLC용 전극을 paste rolling method로 제조하여 사이클 진행에 따른 단위 활물질 무게당 비축전 용량과의 관계를 각각의 전해질에 대해 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 dip coating method에 비해 EDLC의 비축전 용량이 약 75% 밖에 발현이 되질 않았다. 이는 paste rolling method에 의해 제조된 전극의 두께 (0.4 mm)가 dip coating method에 의해 제조된 전극의 두께 (0.015 mm)보다 현저히 두꺼워서 Al substrate와 근접한 부분의 전해질 젖음 (wetting)이 이루어지지 않고, 오히려 저항적인 요소로 작용하기 때문이라고 판단된다. 그러므로 실제 활물질의 이용효율이 낮아서 EDLC의 비축전 용량이 다소 떨어진다고 판단된다. Fig. 7은 EDLC용 전극을 paste rolling method로 제조하여 충방전 실험 후 impedance 분석한 결과를 전해질의 변화에 따라 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 paste rolling method는 결합체로서 PTFE를

Table 2. The experimental data of the electrodes in this study

	Thickness (mm)	Weight (g)	Capacitance (F)	Specific capacitance (F/mm)	Specific capacitance (F/g)
Dip coating method	0.045	0.012	1.599	35.533	133
Doctor blade coating method	0.140	0.014	1.050	7.500	75
Paste rolling method	0.470	0.092	8.298	17.655	90

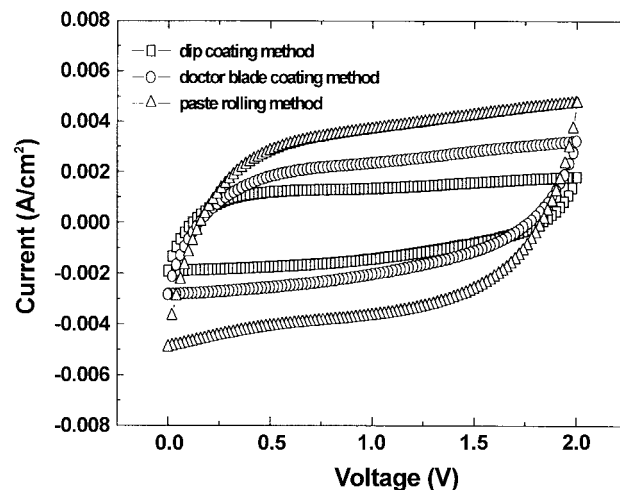
Fig. 9. The specific capacitance variations as a function of charge current density. (voltage window : 0~2 V, current density : 2 mA cm⁻²)

사용하였다. 이는 다른 공정에서 사용된 결합제인 PVdF보다 저항이 매우 적은 결합제이다. 그러므로 R_1 은 비슷한 수치를 나타내고 있으나 R_2 - R_1 의 수치가 모든 전해질에서 2Ω 미만으로 dip coating method, doctor blade coating method보다 적게 나타난 것으로 판단된다. 이러한 이유로 인해 전극두께가 상대적으로 매우 두꺼움에도 불구하고 비축전 용량의 저하가 비교적 적었던 것으로 사료되며 전극두께 최적화에 대한 연구가 이루어지면 반응저항이 적고 우수한 비축전 용량을 가질 것으로 사료된다.

Fig. 8은 dip coating method, doctor blade coating method와 paste rolling method에 대한 EDLC의 충방전(시간-전압) 곡선이다. 그림에서 알 수 있듯이 방전 시간과 EDLC의 전압이 선형적 관계를 보여주었고, 이는 위의 공정에 의해 제작된 EDLC가 우수한 EDLC의 특성을 보여준다고 판단된다. 또한 방전 초기 IR-drop은 paste rolling method의 경우 0.1 V이하로 가장 적었으며 dip coating method와 doctor blade coating method의 경우 각각 0.11 V, 0.16 V의 IR-drop을 나타내었다.

Table 2는 EDLC용 최대용량에 대하여 활성탄소 전극의 제조 방법에서 전극의 전체두께, 활물질의 무게에 따른 비축전 용량 (F)과의 관계를 정리한 표이다. 전극의 전체두께와 활물질의 무게는 dip coating method, doctor blade method, paste rolling method의 경우 각각 0.045, 0.140, 0.470 mm이고, 0.012, 0.014, 0.092 g이며 이에 따른 단위활물질 무게당 비축전 용량은 각각 130, 75, 90 F/g으로 나타났고, 전극의 전체두께당 비축전 용량은 35.533, 7.500, 17.655 F/mm이며, 또한 전극의 두께와 활물질의 무게를 고려하지 않은 축전용량은 각각 1.599, 1.050, 8.298 F이었다.

Fig. 9는 Dip coating method에 의한 전극제조시 전해질로 1M-LiPF₆/PC-DEC (1 vol% : 1 vol%)을 사용한 EDLC에서 1,

Fig. 10. Cyclic voltammograms of electrode prepared by the three different method. (voltage window : 0~2 V, scan rate : 10 mV s⁻¹)

2, 3, 5, 10 mA/cm²의 충전전류밀도로 충전 후 1 mA/cm²의 방전전류밀도로 방전하여 EDLC의 비축전 용량을 비교한 것이다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 충전전류밀도가 1 mA/cm²에서 140 F/g으로 우수한 비축전 용량을 나타내었다. 또한 10 mA/cm²로 충전 시에도 비축전 용량이 변화가 약 8% 정도의 비축전 용량의 감소율이 작게 나타났다. 이는 고속충전에도 우수한 성능을 가진 EDLC의 제작이 가능하다는 것을 보여주었다. Fig. 10은 각각의 전극제조공정에서 제조된 전극의 10 mV/sec의 scan rate로 cyclic voltammograms을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있듯이 산화와 환원관련 피크는 관찰할 수 없었고 dip coating method에서 인가된 전압에 대한 전류값의 변화가 적어 비교적 rectangular 모양을 나타내었다. 즉, 전기가중중의 형성이 우수하다고 판단되며 가장 이상적인 EDLC의 특성을 나타내었다.

4. 결 론

EDLC용 활성탄 전극의 제조공정을 dip coating method, doctor blade coating method, paste rolling method 등으로 달리하여 충방전 실험과 전기화학적인 특성을 분석하였다. 전극 제조시 활성탄으로 MSP-20을 사용하고 도전제로 acetylene black, 결합제로 PVdF와 PTFE를 이용하였다. EDLC 제작시 전해질을 LiPF₆와 LiClO₄로 달리하고 유기용매로 PC와 PC-DEC (1 vol% : 1 vol%)를 이용하였다. 그 결과 dip coating method를 이용한 전극제조시 전해질염으로 LiPF₆와 유기용매로 PC-DEC를 사용한 EDLC의 경우 비축전 용량이 130 F/g으로 전해질염으로 LiClO₄와 유기용매로 PC를 사용한 EDLC에 비해 우수한 비축전 용량을 나타내었다.

또한 동일한 전해질에서 다른 EDLC용 활성탄소 전극제조공정에 비해 비축전 용량의 발현이 우수하였다. CV 분석에서 확

인하였듯이 다른 EDLC용 활성탄소 전극제조공정에 비해 dip coating method를 이용한 전극에서 인가된 전압에 대해 전류값의 변화가 없는 rectangular모양의 이상적인 EDLC의 특성을 보여주었다. Impedance 분석 결과 dip coating method의 경우 전해질 저항(R_1)은 1M-LiPF₆/PC-DEC (1 vol% : 1 vol%)이 1.2Ω으로 가장 낮은 수치를 나타내었고 1M-LiClO₄를 전해질염으로 사용한 경우 2Ω으로 PC와 PC-DEC (1 vol% : 1 vol%)를 유기용매로 사용한 전해질에서 동일하게 관찰되었다. R_2 - R_3 도 1M-LiPF₆/PC-DEC (1 vol% : 1 vol%)에서 9.8Ω으로 가장 낮았다.

또한 전극저항과 다공성 활성탄소 전극의 용량으로 구성되는 semicircle은 미소하지만 1M-LiClO₄/PC, 1M-LiClO₄/PC-DEC (1 vol% : 1 vol%), 1M-LiPF₆/PC, 1M-LiPF₆/PC-DEC (1 vol% : 1 vol%)의 순으로 낮아지고 있으며 이는 비축전 용량의 경향과 동일하였다. Doctor blade coating method의 경우 사용된 전해질 중 1M-LiClO₄/PC에서의 반응저항이 19.5Ω으로 가장 크게 나타났으며 유기전해질에 따른 비축전 용량의 차이 또한 크게 관찰되었다. 다른 공정에 비해 paste rolling method의 경우 결합제로 PTFE를 사용했기 때문에 반응저항면에서는 다른 제조공정에 비해 2Ω 미만으로 작게 나타났다. Dip coating method를 이용한 전극제조시 1, 2, 3, 5, 10 mA/cm²로 충전전류밀도가 증가하여도 EDLC의 비축전 용량 감소율이 8% 미만으로 우수한 성능을 가진 EDLC의 제작이 가능하였다.

참고문헌

1. B. E. Conway, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539 (1991).
2. I. D. Raistrick, "Electrochemistry in Electronics", Noyes Publications, Park Ridge, Nj (1995).
3. S. Trasatti and P. Kurzweil, *Platinum Met. Rev.*, **38**, 46 (1994).
4. B. E. Conway, *International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Vol. **1** (1991).
5. B. E. Conway, *ibid*, Vol. **2** (1992).
6. K. Sanada and M. Hosokawa, *NEC Research and Development*, **55**, October (1979).
7. G. Innocenti and D. Yanko, *Kes., News*, **6**, 163 (1986).
8. L. Bonnefoi, P. Simmon, J. F. Fauvargue, C. Sanazin, A. Dugast and J. F. Sarrau, *The 8th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Deerfield Beach, Florida, **Dec. 7-9** (1998).
9. S. Saragapani, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 11, 3796 (1996).
10. M. F. Rose, C. Johnson, T. Owens and B. Stevens, *Proceedings of Space Electrochemical Research and Technology Conference*, NASA Lewis, Cleveland, OH, April 14-15 (1993).
11. 이철태, 김중휘, 조병원, *공업화학전망*, Vol. **2**, No. 1 16 (1999).
12. 西野敦, 「대용량 커패시터 기술과 재료」 *CMC*, 51 (1998).
13. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors; Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic, Plenum Publishers, N. Y. (1999).
14. S. Trasatti and P. Kurzweil, *Platinum Met. Rev.*, **38**, 46 (1994).