

Hybrid Capacitor의 전기화학적 특성 및 Hybrid Capacitor / Li-ion Battery의 펄스 방전 특성

Electrochemical Characteristics of Hybrid Capacitor and Pulse Performance of Hybrid Capacitor / Li-ion Battery

이선영^{1,a}, 김익준¹, 문성인¹, 김현수¹
(Sun-Young Lee^{1,a}, Ick-Jun Kim¹, Seong-In Moon¹, and Hyun-Soo Kim¹)

Abstract

In this study, we have prepared, as the pluse power source, a commercially supplied Li-ion battery with a capacity of 700 mAh and AC resistivity of 60 mΩ at 1 kHz and nonaqueous asymmetric hybrid capacitor composed of an activated carbon cathode and MCMB anode, and have examined the electrochemical characteristics of hybrid capacitor and the pulse performances of parallel connected hybrid capacitor/Li-ion battery source. The nonaqueous asymmetric hybrid capacitors constituted with each stack number of pairs composed of the cathode, the porous separator and the anode electrode were housed in Al-laminated film cell. The 10 stacked hybrid capacitor, which was charged and discharged at a constant current at 0.25 mA/cm² between 3 and 4.3 V, has exhibited the capacitance of 108F and the lowest equivalent series resistance was 32 mΩ at 1 kHz. On the other hand, the enhanced run time of Li-ion battery assisted by the hybrid capacitor was obtained with increasing of current density and pulse width in pulse mode. The best improvement, 84 % for hybrid capacitor / Li-ion battery was obtained in the condition of a 7C-rate pulse (100 msec) / 0.5C-rate standby / 10 % duty cycle.

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

1. 서 론

최근 가정용 전자기기와 개인 휴대 정보 통신 기기의 전원 장치로 에너지 밀도와 출력특성이 우수한 Li-ion battery가 채택되어 광범위하게 사용되고 있다. Li-ion battery는 에너지 저장 측면과 안정적인 충전 특성에서 장점을 가지나, 고출력 특성과 저온 특성에 제한이 있고, 충전 효율의 감소로 인한 짧은 cycle 특성을 가지는 단점이 있다.

이를 보완해 주기 위해 높은 전류밀도에서 안정적인 이고, 보조 전원 장치로 빠른 속도와 우수한 cycle 특성을 가지는 supercapacitor와의 병렬연결에 의한 혼성 동력원의 사용이 증대되고 있다[1,2]. Supercapacitor는 Li-ion battery에 비하여 출력특성이 우수하고 높은 충전 효율에 의한 반영구적인 cycle 특성을 지니는 장점이 있어, Li-ion battery와의 병렬연결로 혼성 동력원을 구성할 경우 펄스모드에서의 저울은 Li-ion battery, 고울은 supercapacitor가 각각 담당하여 Li-ion battery의 작동시간을 향상 시킬 수 있다[3-5].

혼성 동력원에서 사용하는 supercapacitor는 일반적으로 양극과 음극의 활물질로 활성탄소를 사용하는 전기이중층 커패시터 (Electric Double Layer Capacitor, EDLC)가 많이 사용되고 있다

1. 한국전기연구원 전지연구그룹
(경남 창원시 성주동 28-1)

a. Corresponding Author : lilian02@keri.re.kr

접수일자 : 2005. 8. 26

1차 심사 : 2005. 10. 4

심사완료 : 2005. 11. 3

[6,7]. 그러나 EDLC는 사용전압이 약 2.5 V로 제한되고 정격전압이 3.7 V인 Li-ion battery와의 병렬연결을 위해서는 EDLC 셀 2개를 직렬로 연결하여 전압을 맞추어야 하는 단점이 있고 이 경우 전체 EDLC의 내부저항은 2배로 증가한다.

한편 최근에 양극과 음극에 각각의 충방전 메카니즘을 달리하는 하이브리드 커패시터 (Hybrid capacitor)의 기술이 보고 되고 있다[8]. 하이브리드 커패시터의 경우 양극과 음극의 활물질을 조절할 경우 사용전압과 용량의 조절이 가능한 장점을 지니고 있어 다양한 용도 적용이 가능하다.

본 연구에서는 양극에 전기이중층 거동을 이용하는 활성탄소, 음극에 Li 이온에 의한 intercalation/deintercalation을 이용하는 graphite를 사용하는 탄소계 하이브리드 커패시터를 사용하여 충방전에 따른 전기화학적 특성을 조사하고, 하나의 파우치로 제조된 하이브리드 커패시터와 Li-ion battery와의 병렬 연결된 혼성동력원의 펄스방전에 따른 전기화학적 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 Hybrid capacitor의 제조 및 전기화학적 특성 평가

하이브리드 커패시터의 양극의 구성 성분 중, 활물질은 MSP20 (비표면적 : 2000 m²/g, Kansai Coke & Chemicals Co.), 도전재는 carbon black, 바인더로서는 polytetrafluoroethylene emulsion (이하 PTFE)를 사용하였으며 활물질 : 도전재 : 바인더 = 80 : 15 : 5 의 중량비로 전극을 구성하였다. 전극의 구성 성분들을 용매와 함께 혼합한 슬러리를 제조하고, 용매를 건조 제거한 슬러리는 적당량의 I.P.A. (Iso Propyl Alcohol)와 함께 상온에서 roll press로 압연하여 sheet 전극을 제조하고 가로×세로 (3 cm×4 cm)로 제단하였다. 150 °C의 진공건조기에서 overnight하여 건조시킨 전극을 에칭 Al foil에 도전성 접착제를 사용하여 접착시켰다.

음극의 구성에는 활물질로 MCMB (Mesocarbon-microbeads, OSAKA GAS Co.), 도전재는 carbon black, 바인더로서는 polyvinylidene fluoride (이하 PVdF)을 사용하였으며, 활물질 : 도전재 : 바인더 = 90 : 5 : 5 의 중량비로 전극을 구성하였다. 활물질과 도전재를 NMP (N-methylpyrrolidone) 용매에 용해시킨 PVdF 용액에 혼합하고 Cu foil 위에 슬러리를 코팅하여 전극을 제조한 후 가로×세로 (3

cm×4 cm)로 제단하고, 150 °C의 진공건조기에서 overnight하여 건조시켰다.

각각의 전극의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 각각의 전극에 대응하는 reference전극으로서 Li foil을 사용하고 EC (Ethylene carbonate)와 DMC (Dimethyl carbonate)가 1 : 1 부피비로 혼합된 용액에 1M의 LiPF₆가 용해된 전해액을 함침시키고 separator를 삽입시킨 MSP20 전극/Li foil의 test half cell과 MCMB 전극/Li foil의 test half cell을 각각 제조하였다. 또한 이들 전극을 각각 양극과 음극에 사용한 MSP20 전극/MCMB 전극의 test full cell을 제조하였다. 한편 파우치형의 하이브리드 커패시터는 test full cell과 동일한 단위 셀을 stack수를 달리하여 병렬 적층하고 알루미늄 파우치에 삽입한 후 위에서 상술한 전해액을 함침하여 제조하였다. 전극의 제조공정 및 각각의 test cell과 하이브리드 커패시터의 조립공정은 Dew point가 -60 °C 이하인 드라이 룸에서 행하였다.

충방전 실험을 MSP20 전극/Li foil의 test half cell과 MCMB전극/Li foil의 test half cell 및 하이브리드 커패시터의 충·방전 실험을 하기 위하여 충방전 시험기 (MACCOR, 모델명 MC-4)에서 정전류법(Constant current test)으로 충·방전하였다. MSP20 전극/Li foil의 test half cell은 3-4.3 V, MCMB전극/Li foil의 test half cell은 0-3 V의 전압범위에서 정전류로 충방전을 행하였다. 하이브리드 커패시터의 구동전압은 3-4.3 V, 전류밀도는 0.1C-rate - 10C-rate의 범위 내에서 측정하였고 각각의 test cell과 하이브리드 커패시터의 축전 용량은 시간-전압곡선에서 식 (1)에 의해 계산하였다. 내부저항 (Equivalent Series Resistance, 이하 ESR)은 방전곡선에서의 IR drop으로부터 구하였다.

$$C = dt \cdot i/dV \quad (1)$$

임피던스 분석(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)은 Impedance analyzer (Zahner IM6)를 사용하여 two - electrode system으로 100 kHz에서 0.01 Hz의 주파수 범위에서 행하였다.

2.2 Hybrid capacitor / Li-ion battery 혼성동력원의 특성 평가

혼성동력원에 사용한 Li-ion battery는 SONY사 제품으로 양극에 LiCoO₂ 전극을, 음극에는 graphite 전극을 사용한 것으로 정격전압이 3.7 V이고 용량

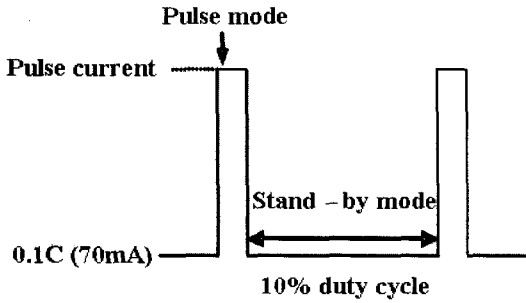


그림 1. 펄스파형에 의한 방전.
Fig. 1. Pulse discharge profile.

은 700 mAh를 각각 나타낸다. 또한 1 kHz에서의 AC저항은 60 mΩ을 나타내었다. 이 Li-ion battery와 병렬로 연결한 hybrid capacitor / Li-ion battery 혼성동력원의 방전 특성은 그림 1에서 나타난 펄스파형에 의한 방전을 통해 조사하였다.

그림 1에서 펄스파형은 10 % duty cycle로, 스탠바이 모드에서의 전류는 Li-ion battery 기준으로 0.1C-rate(70 mA), 펄스 모드에서의 전류는 Li-ion battery 기준으로 3C-rate(2.1 A), 5C-rate(3.5 A), 7C-rate(4.9 A)를 각각 흘렸다. 한편 펄스 폭은 1 msec, 10 msec 및 100 msec를 설정하여 펄스 방전 거동을 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Test cell 및 Hybrid capacitor의 전기화학적 특성

그림 2는 MSP20 전극/Li foil의 test half cell의 충방전에 따른 voltage profile을 나타내고, 그림에서 x축은 활물질 당 용량 (mAh/g)으로 표현하였다. 3-4.3 V (vs. Li/Li⁺)의 전압범위에서 0.3 mA/cm²의 전류밀도로 충전과 방전을 행할 경우 전압에 직선적으로 용량이 증대하다가 직선적으로 용량이 감소하는 전형적인 전기이중층 거동을 나타내는 것을 알 수 있다. 이는 LiPF₆가 충전시 PF₆⁻ 이온으로 해리되어 활성탄소 표면에서의 정전기적 흡착과 탈착이 일어나는 것을 의미한다. 이때 충전과 방전에 따른 용량은 각각 50 mAh/g을 나타내었다.

그림 3은 MCMB/Li foil 전극의 test half cell의 충방전에 따른 voltage profile을 나타내고 x축은 활물질 당 용량(mAh/g)으로 표현하였다. 0-3 V

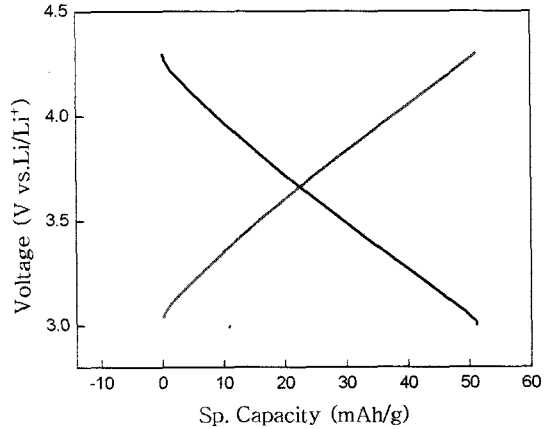


그림 2. MSP20 전극 / Li foil의 test half cell 충방전 그래프.

Fig. 2. Voltage profile as a function of sp. capacity for MSP20 electrode / Li foil test half cell.

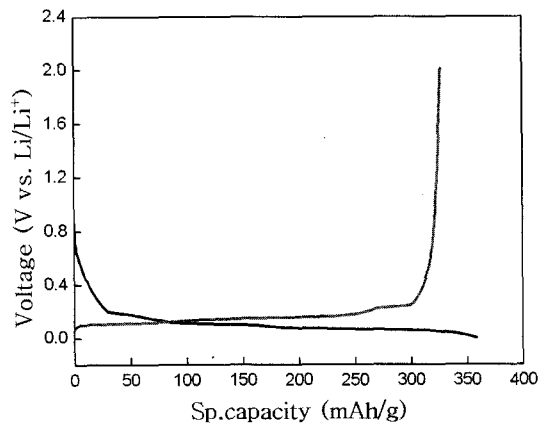


그림 3. MCMB전극 / Li foil의 test half cell 충방전 그래프.

Fig. 3. Voltage profile as a function of sp. capacity for MCMB electrode / Li foil test half cell.

(vs. Li/Li⁺)의 전압범위에서 0.3 mA/cm²의 전류밀도로 충전과 방전을 행할 경우 약 0.2 V보다 낮은 전압에서 평탄 영역이 존재하면서 용량의 증대와 감소가 반복하는 것을 알 수 있고, 이때 방전용량은 276 mAh/g으로 이론용량인 272 mAh/g에 근접하는 수치가 얻어짐을 알 수 있다. 이로부터 충전

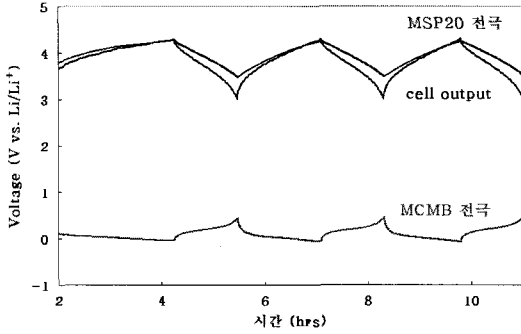


그림 4. MSP20 전극 / MCMB 전극 test full cell 의 3 전극법에 의한 충방전 그래프.

Fig. 4. Three-electrode characterization of charge-discharge cycles of a MSP20 / MCMB asymmetric hybrid cell.

시 LiPF_6 에서 해리된 Li^+ 이온이 MCMB의 층간사이로 intercalation과 deintercalation이 일어남을 알 수가 있다.

그림 4는 MSP20 전극/MCMB 전극의 test full cell의 3전극법에 의한 voltage profile을 나타낸다. Test full cell에는 별도의 Li을 삽입하여 counter전극으로 사용하였으며 그림에서 test full cell의 충방전 profile 이외에도 Li/Li^+ 기준에 대한 각각의 양극과 음극의 충방전 profile도 같이 나타내었고, 충방전은 0.25 mA/cm^2 의 전류밀도로 행하였다. 그림에서 full cell의 voltage profile은 3-4.3 V의 전압범위에서 전압에 비례하여 용량의 증대와 감소가 나타나는 것으로부터 MSP20 전극과 MCMB 전극으로 구성된 비대칭 전극기술을 이용할 경우 커패시터적인 거동을 나타내는 것을 알 수가 있다. 구성 전극의 충방전에 따른 매카니즘은 Li/Li^+ 기준에 따른 각 전극의 충방전 profile로부터 알 수가 있다. MSP20 전극에서는 그림 2와 같은 전기이중층 거동을 나타내고, MCMB 전극에서는 그림 3과 같은 일정 전압에서의 용량의 증대와 감소가 나타난다. 따라서 MSP20 전극/MCMB 전극의 test full cell에서의 충방전 매카니즘은 충전과 방전에 따라 양극인 MSP20 전극의 표면에서는 PF_6^- 이온이 정전기적 흡착과 탈착이 일어나고, 음극인 MCMB 전극에서는 각각 intercalation과 deintercalation이 반복하는 것을 의미한다.

그림 5는 삽입도에서 나타낸 MSP20 전극과 MCMB 전극으로 구성된 단위 셀의 stack 수를 달리하여 제조한 하이브리드 커패시터의 stack 수에

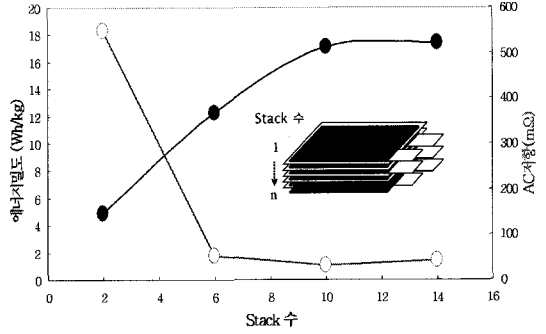


그림 5. Stack 수에 따른 hybrid capacitor의 에너지밀도(Wh/kg) 및 AC저항(at 1 kHz).

Fig. 5. Energy density(Wh/kg) and AC Impedance at 1 kHz as a function of the number of stack.

따른 커패시터 전체 중량 당 에너지밀도(Wh/kg)와 1 kHz에서의 AC 저항을 나타낸다. 그림에서 stack 수가 증가할수록 에너지밀도는 증가하여 10 cell에서 17 Wh/kg으로 최대치를 나타내고 이 후는 포화하는 경향을 나타낸다. 이는 stack 수가 증가할수록 전체 하이브리드 커패시터에서 차지하는 전극의 중량 분율이 포화하는 것을 의미한다. 한편 AC 저항은 stack 수가 증가할수록 감소하다가 10 cell로 구성된 하이브리드 커패시터에서 가장 낮은 32 mΩ을 나타낸 후 약간 증가하는 경향을 나타내었다. Stack 수가 증가할수록 병렬연결에 의한 저항은 감소하고 일정 stack 수 이후에서는 단위에서의 단위 면적 당 전류밀도의 증가에 따른 저항이 높아지는 것으로 사료된다.

3.2 Hybrid capacitor / Li-ion battery 혼성동력원에서의 펄스 방전 특성

표 1에 혼성동력원에서 사용한 hybrid capacitor와 Li-ion battery의 전기화학적 특성을 나타내었

표 1. Li-ion battery와 hybrid capacitor의 전기화학적 특성.

Table 1. Electrochemical properties of Li-ion battery and hybrid capacitor.

	Li-ion Battery	Hybrid Capacitor
사용전압	3-4.2 V (3.7 V)	3-4.3 V
용량	700 mAh	39 mAh (108F)
저항 (at 1 kHz)	60 mΩ	32 mΩ

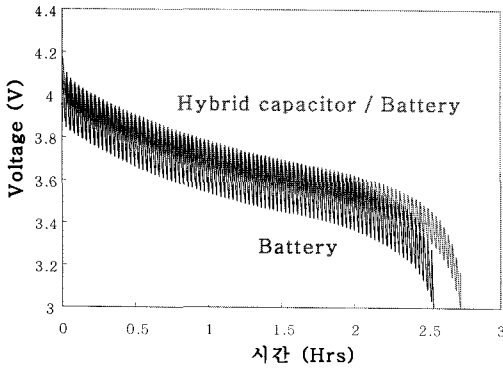


그림 6. 3C-rate(10 msec)에서의 Li-ion battery와 Hybrid capacitor / Li-ion battery 혼성 동력원을 펄스 방전 그래프.

Fig. 6. Voltage profile of the hybrid capacitor / Li-ion battery under a 3C-rate pulse discharge.

다. 3.1절에서 최적의 성능을 나타낸 파우치형의 하이브리드 커패시터(10 stacks)의 전기화학적 특성은 사용전압이 Li-ion battery와 유사하여 하나의 하이브리드 커패시터로 Li-ion battery와 병렬 연결이 가능하다. 한편 하이브리드 커패시터의 용량은 39 mAh로 Li-ion battery에 비해 적으나 저항이 낮아 Li-ion battery보다 출력 특성이 우수한 것을 알 수가 있다.

그림 6은 펄스 방전 전류를 3C-rate로 하고, 펄스폭을 10 msec에서의 Li-ion battery와 hybrid capacitor/Li-ion battery 혼성 동력원을 4.2 V-3 V의 전압범위에서의 방전 voltage profile을 나타낸다. Li-ion battery에 비해 hybrid capacitor/Li-ion battery의 방전 용량이 7.3 % 증가하는 것을 알 수가 있다. 이는 Li-ion battery에 비해 혼성동력원에서의 전압 강하 폭 (ΔV)이 감소하는 것에 기인한다. 즉, 혼성 동력원에서 Li-ion battery에 비해 하이브리드 커패시터의 내부저항 (IR drop)이 작아 펄스 전류에서 Li-ion battery의 출력 특성이 개선되는 것을 의미한다.

고율 (C-rate) 방전일수록 Li-ion battery에 비해 하이브리드 커패시터의 내부저항 감소 폭이 적으므로 Li-ion battery에 비해 혼성 동력원에서의 펄스 방전에 의한 방전 용량은 증가한다. 그림 7에 펄스 방전 전류를 7C-rate로 할 경우 혼성동력원에서의 펄스 방전 용량은 Li-ion battery에 비해 23 %의 증가를 가져오는 것을 확인할 수 있었다.

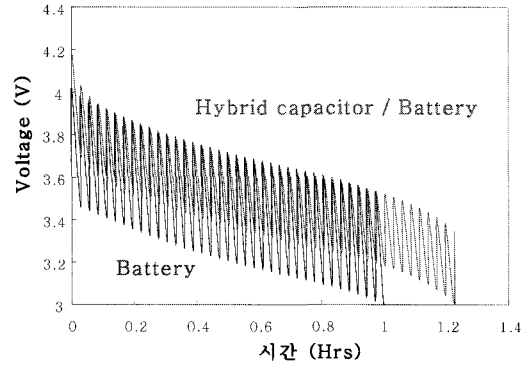


그림 7. 7C-rate(10 msec)에서의 Li-ion battery와 Hybrid capacitor / Li-ion battery 혼성 동력원을 펄스 방전 그래프.

Fig. 7. Voltage profile of the hybrid capacitor / Li-ion battery under a 7C-rate pulse discharge.

표 2는 3C-rate, 5C-rate 및 7C-rate의 방전 전류에서 펄스폭을 1, 10, 100 msec에 대한 Li-ion battery에 대한 hybrid capacitor/Li-ion battery의 방전 시간과 향상 정도(%)를 정리하였다. 표에서 방전전류가 증가할수록, 펄스폭이 증가할수록 Li-ion battery에 비해 혼성동력원에서의 방전용량의 향상폭이 증가한다는 것을 알 수가 있고, 이는 Rav의 감소에 의한 전압 강하 폭 (ΔV)의 감소에 의한 것임을 알 수 있다.

표 2. Hybrid capacitor / Li-ion battery의 펄스방전 특성.

Table 2. Pulse performance of a Li-ion battery and hybrid capacitor / Li-ion battery discharged at different pulse currents and pulse widths.

Pulse Width (msec)	Pulse current (A)	Battery			Battery/Capacitor Hybrid			Improvement (%)
		Runtime (hrs)	ΔV	$R_{av}(Q)$	Runtime (hrs)	ΔV	$R_{av}(Q)$	
1	2.1	2.44	0.2	0.099	2.51	0.14	0.069	2.9
10	2.1	2.54	0.24	0.116	2.73	0.15	0.074	7.5
100	2.1	2.49	0.31	0.15	2.68	0.24	0.118	7.6
1	3.5	1.44	0.33	0.097	1.35	0.3	0.088	0.0
10	3.5	1.82	0.35	0.101	1.69	0.28	0.083	4.3
100	3.5	1.43	0.51	0.149	1.67	0.35	0.101	16.8
1	4.9	0.917	0.435	0.09	0.9965	0.41	0.086	8.7
10	4.9	0.998	0.514	0.106	1.23	0.34	0.07	23.2
100	4.9	0.494	0.809	0.167	0.89	0.56	0.113	83.9

4. 결론

양극에 MSP20 전극을, 음극에 MCMB 전극을 각각 사용한 Hybrid capacitor를 제조하여 전기화학적 특성을 조사하였고, hybrid capacitor/Li-ion battery의 병렬 연결시의 pulse discharge 특성을 조사하여 다음의 결과를 얻었다.

- 1) 하이브리드 커패시터는 3~4.3 V 범위 내에서 충전과 방전이 일어나고 양극에서는 PF_6^- 이온들에 의한 활성탄소 표면에서의 정전기적 흡착/탈착 반응이, 음극에서는 Li^+ 이온들에 의한 graphite 내부로의 intercalation/deintercalation 반응이 일어나는 것을 알 수 있었다.
- 2) Stack수를 달리하여 제조한 pouch type의 hybrid capacitor를 제조하여 특성을 평가한 결과, 단위 셀을 10 stack한 hybrid capacitor의 전기화학적 특성이 가장 우수하였고, 용량/에너지 밀도와 저항은 108 F / 17 Wh/kg과 32 mΩ을 각각 나타내었다.
- 3) Hybrid capacitor/Li-ion battery 혼성동력원의 방전 Pulse 과형을 10 % duty cycle로 하고 pulse 전류를 3~7C-rate, 펄스폭을 1~100 msec로 방전할 경우, Hybrid capacitor / Li-ion battery는 Li-ion battery 단독사용에 대비 방전시간의 향상 폭(%)은 pulse 전류와 pulse 폭이 클수록 증가하는 것을 알 수 있었고, 최대 향상 폭(%)은 pulse 전류가 7C-rate, pulse 폭이 100 msec에서 84 %를 나타내었다.

참고 문헌

- [1] S. H. Choi, J. S. Kim, and Y. S. Yoon, "Fabrication and characterization of a LiCoO₂ battery-supercapacitor combination for a high-pulse power system", J. Power sources, Vol. 138, p. 360, 2004.
- [2] T. R. Jow, J. P. Zheng, and S. P. Ding, "Pulse performance of a Li-ion battery assisted by an electrochemical capacitor based on amorphous hydrous ruthenium oxide", The 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, 1997.
- [3] C. E. Hollan, J. W. Weidner, R. A. Dougal, and R. E. White, "Experimental characterization of hybrid power systems under pulse current loads", J. Power sources, Vol. 109, p. 32, 2002.
- [4] G. Sikha and M. B. N. Popov, "Performance optimization of a battery-capacitor hybrid system", J. Power sources, Vol. 134, p. 130, 2004.
- [5] A. D. Pasquier, I. Plitz, S. Menocal, and G. Amatucci, "A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications", J. Power sources, Vol. 115, p. 171, 2003.
- [6] 김익준, 이선영, 도철훈, 문성인, "전기이중층 커패시터의 특성에 미치는 혼성 도전체의 영향", 전기전자재료학회논문지, 17권, 1호, p. 107, 2004.
- [7] 김익준, 이선영, 문성인, "EDLC용 CMC+ PTFE 혼합바인더 전극의 전기적, 기계적 특성", 전기전자재료학회논문지, 17권, 10호, p. 1079, 2004.
- [8] G. G. amatucci, F. Badway, A. D. Pasquier, and T. Zheng, "An asymmetric hybrid nonaqueous energy storage cell", J. Electrochem. Soc., Vol. 148 p. A930, 2001.