

리튬이온 커패시터의 음극도핑 및 전기화학특성 연구

최성욱 · 박동준 · 황갑진 · 유철휘[†]
호서대학교 일반대학원 그린에너지공학과

Study on the Electrochemical Characteristics of Lithium Ion Doping to Cathode for the Lithium Ion Capacitor

SEONGUK CHOI, DONGJUN PARK, GABJIN HWANG, CHEOLHWI RYU[†]

Graduate. School, Dep, Green Energy, Hoseo University, 165 sechulri, Baebang-eup, Asan City, Chungnam, 31499, Korea

Abstract >> Lithium Ion capacitor (LIC) is a new storage device which combines high power density and high energy density compared to conventional supercapacitors. LIC is capable of storing approximately 5.10 times more energy than conventional EDLCs and also have the benefits of high power and long cycle-life. In this study, LICs are assembled with activated carbon (AC) cathode and pre-doped graphite anode. Cathode material of natural graphite and artificial graphite kinds of MAGE-E3 was selected as the experiment proceeds. Super-P as a conductive agent and PTFE was used as binder, with the graphite: conductive agent: binder of 85: 10: 5 ratio of the negative electrode was prepared. Lithium doping condition of current density of 2 mA/cm² to 1 mA/cm², and was conducted by varying the doping. Results Analysis of Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP) was used and a 1 mA/cm² current density, 2 mA/cm², when more than 1.5% of lithium ions was confirmed that contained. In addition, lithium ion doping to 0.005 V at 10, 20 and 30°C temperature varying the voltage variation was confirmed, 20°C cell from the low internal resistance of 4.9 Ω was confirmed.

Key words : Lithium ion capacitor(리튬이온커패시터), Double layer capacitor(전기이중층커패시터), Lithium Doping(리튬 도핑), Activated carbon(활성탄), Graphite(그래파이트)

1. 서 론

19세기 이후 화석연료를 에너지로 사용함으로써 산업혁명이 일어나게 되었고, 그 뒤 석유와 천연가스가 발견되어 20세기 초까지 인류의 중요 에너지자원은 석탄을 대신하여 석유와 천연가스에 의한 에너지 의존도가 급증하였다¹⁾. 현재도 세계적으로 총 에너

지 의존량의 85% 이상을 이들 화석 연료가 차지한다²⁾. 이러한 화석 연료는 자원의 편중이 심하기 때문에 가격과 공급 면에서 항상 불안정한 요소를 지니며 유한한 자원으로 그 매장량의 한계가 분명하다. 급속한 사회의 발전에 따라 화석연료의 소비는 더욱 급증하였고 그 한계가 대두되어짐에 따라 고갈된 염려가 없는 새로운 에너지를 개발하기 위하여 무한한 자원인 그린에너지 기술이 주목 받고 있다. 그러나 신재생에너지는 기상상황에 따른 급격한 출력변동에 의해 전력 확보 및 안정적 공급에 지장을 초래

[†]Corresponding author : chryu@hoseo.edu

Received : 2015.8.18 in revised form : 2015.9.25 Accepted : 2015.10.30

Copyright © 2015 KHNES

하고 있으며 이러한 문제점으로 안정적이며 신뢰성이 보장되고 고용량을 가지는 에너지 저장장치가 요구되고 있다. 이러한 요구에 해당되는 새로운 에너지 저장 장치로 순간 충·방전 및 출력 밀도가 높은 축전 시스템인 슈퍼커패시터에 대한 연구가 집중되고 있으며 슈퍼커패시터 종류로는 높은 출력 밀도와 빠른 응답속도를 가지며 커패시터의 대 전류 특성을 나타내는 전기 이중층을 이용한 전기이중층 커패시터(EDLC)가 있으며, 기존의 전기 이중층커패시터의 높은 출력 밀도와 리튬이온전지의 높은 에너지 밀도를 가지는 하이브리드 커패시터 및 산화환원 반응의 원리를 이용한 유사 커패시터로 나누어진다. 하이브리드 커패시터의 일종인 리튬이온 커패시터는 전기 이중층 커패시터 보다 5~10배 이상 많은 에너지를 저장할 수 있다⁵⁻⁷⁾. 기존의 커패시터에 비해 높은 에너지 밀도와 높은 출력 밀도 및 장 수명 특성이 장점으로 보고되고 있으며, 이로 인해 핸드폰, 디지털 카메라와 같은 전자통신 기기와 대용량이 요구되어 지는 전기자동차 산업 및 다양한 산업분야에 사용될 것으로 기대되어 진다⁸⁻⁹⁾.

리튬이온 커패시터는 비대칭형 구조로 구성되며 양극은 전기 이중층커패시터의 구조와 음극은 리튬이온 배터리의 구조를 융합한 커패시터이다. 활성탄계 양극소재와 리튬금속전극을 직렬로 연결하여 양극에는 활성탄 전극을 사용하고 음극에는 리튬이온을 pre-doping시킨 그래파이트의 소재로 구성된다¹⁰⁻¹¹⁾.

리튬이온 이차전지는 에너지밀도(Wh/kg)특성은 우수하지만 출력밀도(W/kg)가 낮고 전기 이중층 커패시터는 출력밀도(W/kg)는 우수하나 에너지밀도(Wh/kg)가 낮다는 것을 확인할 수 있다. 이러한 이차전지와 전기 이중층 커패시터의 단점을 보완하여 전기 이중층 커패시터의 출력밀도(W/kg)를 유지하고 에너지 밀도를 증가시킨 리튬이온커패시터는 충·방전 속도가 우수하며 기존의 전기 이중층 커패시터에 비해 높은 에너지 밀도를 가지며 작동 전압이 높고 리튬

이온전지와 병용이 가능하다¹²⁻¹³⁾. 또한 사이클 특성이 우수하며 기존의 전기 이중층 커패시터에 비해 높은 에너지 밀도를 가지며 작동 전압이 높고 리튬 이차전지와 병용이 가능하다. 또한 사이클 특성이 우수하며 고온안정성을 가지며 충·방전 속도를 제어하는 것이 용이하며 낮은 자가방전율을 가진다¹⁴⁻¹⁶⁾.

본 논문에서는 이러한 특성을 지닌 리튬이온커패시터의 cell capacitance 증가를 위해 그래파이트에 리튬이온을 pre-doping하였으며 doping시 전류밀도에 따른 전기화학적 특성을 보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 음극 제조

음극 시트 전극 제조는 인조 그래파이트MAGE-E3, 도전재 Super-P (Timcal), 바인더 PTFE (Dai-Ichi Kogyo Seiyaju.Co.Ltd)를 사용하였다. 그래파이트, 도전재, 바인더는 85:10:5 비율로 시트 전극을 제조하였다. Planetary mixer/Deaerator (Kurabo Mazerustar, KK-250S)를 사용하여 교반하였고, 생성된 분말체를 ethyl alcohol (Daejung)을 용매제로 하여 슬러리화 한다. 슬러리는 drying oven 내에서 80°C에서 10분 건조 후 roll press (Puree chem LAB press)를 이용, 가압하여 시트전극을 제조하였다. 리튬이온 커패시터의 음극재료로는 이차전지용 흑연계 탄소 재료인 그래파이트와 저결정성계인 탄소재료인 soft carbon과 hard carbon이 사용되고 있다. 대표적인 흑연질 탄소 재료인 그래파이트는 결정이 잘 발달된 구조로 이러한 구조 정렬이 잘 되어진 구조로 되어 있어 리튬이온이 흑연의 층간으로 삽입되기 용이한 구조이다. 따라서 흑연질 탄

Table 1 Artificial Graphite compare of properties of substances

Surface Area (m ² /g)	Avg. Particle Size (mm)	Tapping Density (10 ³ kg/m ³)	Discharge Capacity (Ah/kg)	1 st Efficiency (%)
3.8	23.4	0.76	361	94.2

소재료에서 결정구조가 가장 발달한 Table 1의 천연 흑연 외에 피치, 기상성장 탄소섬유 등을 2,000°C 이상의 고온에서 소성해서 얻어지는 인조흑연 MAGE-E3으로 선정하여 실험을 진행 하였다. 전극소재로 인조흑연 MAGE-E3를 사용하여 0.005 V까지 도핑을 진행 하였다.

2.2 양극 제조

양극 시트전극 제조를 위하여 활성탄, 도전재, 바인더는 각각 MSP-20 (Kansai Coke and chemchemicals Co. Ltd.) Super-P (Timcal), PTFE (DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU.Co.Ltd)를 사용하였다. 시트전극 제조 방법은 음극 전극과 동일하며 활성탄, 도전재, 바인더는 85:10:5 비율로 시트 전극을 제조하였다. Planetary Mixer/Deaerator (Kurabo Mazerustar, KK-250S)를 사용하여 교반 하였다. 생성된 분말체를 Ethyl alcohol (Daejung)을 용매제로 하여 슬러리화 한다. 슬러리는 drying oven 내에서 80°C에서 10분 건조 후 roll press (Puree chem, LAB press)를 이용 가압하여 시트전극을 제조하였다.

2.3 전기화학적 도핑

제조된 전극은 기준 전극인 Lithium metal 전극과 함께 삼전극 셀 시스템(Puree chem)을 이용하였다.

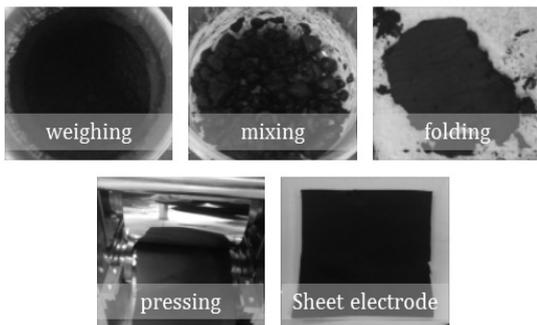


Fig. 1 Manufacturing process for Anode sheet electrode

삼전극 셀은 양극전위와 음극 전위의 전위 구동 형태를 확인하기 위해 고안된 셀 구조이며, 측정 방법은 양극과 음극의 충·방전을 수행하는 과정과 동시에 기준 전극과 양극 전극을 연결하고, 기준 전극과 음극 전극을 연결하여 구동을 확인하는 구조로 되어 있다.

Lithium doping을 위하여 질소 기체로 충전된 수분 1.0 ppm이하의 glove box 내에서 상대 전극으로 Lithium metal (Φ 16 mm)을 사용하였으며, 작업 전극으로 음극인 Artificial Graphite MAGE-E3 (Φ 16 mm)에 도핑을 진행 하였다.

Graphite에 Lithium metal을 이용하여 전류밀도 1 mA/cm², 2 mA/cm²를 인가하여 3.1 V~0.005 V의 전압 범위를 설정하였다. 항온항습기 TH-40BS (Irea Tech) 내에서 20°C로 충방전기기인 WMPG 1000 (WonATech)을 사용하여 도핑을 진행 하였다.

2.4 셀 조립

Full 셀 조립 순서는 작업 전극과 상대전극을 준비한다. 분리막(Φ 22 mm)이 정중앙에 위치하도록 고정하고, Teflon guide, 작업 전극, T자 전극 보조 판, 스프링 순으로 삽입 후 작업 전극 몸체를 올려 내부 전극이 움직이지 않을 정도로 약하게 볼트를 조인다. 전해액은 0.5~1 mL로 조절한다. Full 셀 제조 시 음극 소재인 Lithium doping MAGE-E3 (Φ 16 mm)에 분리막을 사이에 두고 양극 소재인 MSP-20 (Φ 15 mm)를 두어 셀(Φ 16 mm coin type)을 구성 하였다. LiPF₆를 첨가한 전해액 EC/DMC 1:1(v/v)를 1 mL 첨가하여 전기화학 분석을 진행하였다. Impedance는 전기화학분석장비인 Modulab (Solartron)을 사용하여 amplitude 10 mV, frequency 10 mHz~100 kHz 범위에서 측정하였다.

순환 전압 전류(Cyclic Voltammetry)전기화학실험을 위해 구동전압을 scan rate 5 mV/s, voltage range

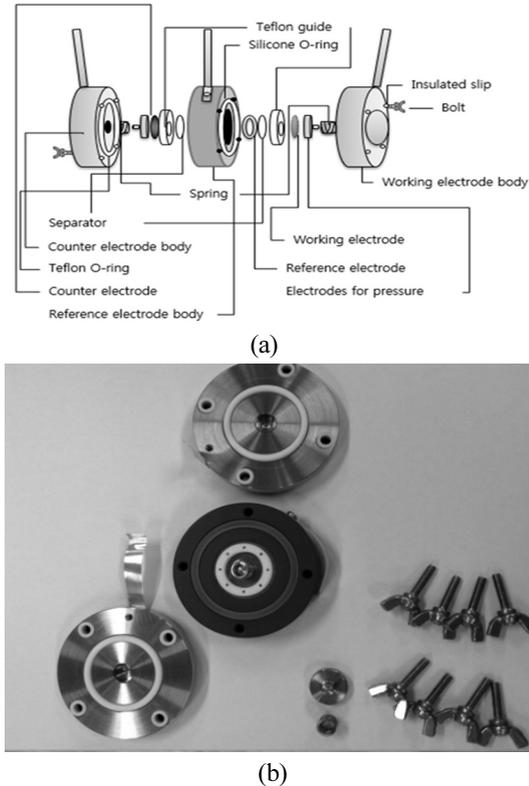


Fig. 2 (a) Three electrode cell schematic diagram. (b) Three electrode cell (Puree chem)

2.2~3.8 V로 설정하여 WMPG 1000 (WonATech)을 이용하여 측정하였다. 전극과 전해액의 계면에 주기적인 전압을 가하여 이때 발생하는 전류 변화를 보았다.

충·방전 실험은 정전류와 정전압의 충·방전방법을 이용하였으며 제작된 리튬이온 커패시터의 단위셀을 WMPG 1000 (WonATech)을 이용하여 실험을 진행하였다. 충전과 방전 시 전류는 1 mA/cm²로 인가하였고 전압 범위는 2.2~3.8 V로 하여 충·방전을 진행하였다.

2.5 특성 평가

CV를 이용한 정전 용량 계산 방법은 아래와 같이 식 (1)로 계산이 가능하다.

$$C_s = \frac{1}{m} \int_{V_1}^{V_2} i dt \tag{1}$$

C_s = 정전용량, m = 질량, V_1 = 전압 i = 전류

충·방전 시 정전용량은 식 (1)과 같이 계산되나, 정전류 충·방전의 경우 전류(i)값이 일정하여 적분에 영향을 미치지 않는다. 따라서 충·방전 측정 결과는 아래의 식 (2)와 같이 계산할 수 있다.

$$C_s = \frac{i \Delta t}{m \Delta V} \tag{2}$$

하지만 CV의 경우 i 값이 일정하지 않기에 적분 과정에서 상수로 취급되지 않는다. 그러나 활성탄 전극의 경우 급격한 전류 변화 없이 직선적인 전류특성을 나타내기에 평균값을 활용하여 i 값을 상수화 할 수 있으며, 적분 과정을 아래의 식 (3)과 같이 변형 사용가능하다.

$$C_s = \frac{1}{m} \times \frac{\sum_{n=1}^{V_{end}} i_n}{n} \times \frac{\Delta t}{\Delta V} = \frac{i_{aver.}}{m \times v} \tag{3}$$

i_{aver} = 전류속도, v = 전위속도

상기의 최종 식 (3)에서 i_{aver} 은 전류량을 상수로 취급하기 위해 평균값으로 확산한 결과이며, 시간과 전압 변화량은 전위 속도 v 로 환산이 가능하다. 이를 토대로 충·방전에 적용하는 식과 흡사한 형태로 변형하여 사용한다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전류밀도에 따른 리튬도핑

전류 밀도에 따라 음극에는 MAGE-E3 (Φ 16 mm)와 분리막 Tapyrus (Φ 19 mm)를 사용한 Lithium

Table 2 Inductively Coupled Plasma Spectrometer analysis of the Li ion Content

Doping Condition	Analysis	Detect Limit (%)	Result (%)
1 mA/cm ² doping	ICP	0.001	5.207
2 mA/cm ² doping	ICP	0.001	3.978

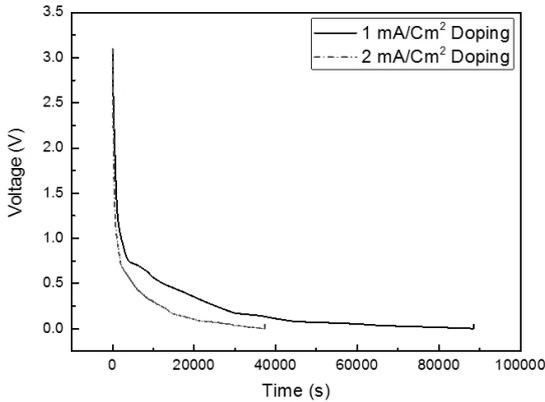


Fig. 3 1 mA/cm² / 2 mA/cm² Li pre-doping profile

doping 결과 전류밀도 1 mA/cm²의 경우 89,000초 이며, 2 mA/cm²의 경우 38,000초의 doping profile을 나타내었다. 전류밀도에 따른 Lithium-ion Content를 확인하기 위해 ICP 분석을 진행 하였고 그 결과를 Table 2에 나타내었다.

전류 밀도에 따른 ICP 분석 결과 1 mA/cm² 및 2 mA/cm²에서 도핑한 전극의 경우 전체 질량 100% 기준 각각 5.207% 및 3.978%의 리튬이 함유되어 있음을 확인하였다. 전류밀도에 따른 pre-doping profile은 저전류밀도에서 0.005 V까지 도달하는 도핑 시간이 늘어남에 따라 리튬의 함유량이 증가함을 알 수 있었다.

3.2 온도에 따른 리튬도핑

ICP분석 결과 profile이 시간에 따라 도핑량이 증가함을 알 수 있었다. 또한 온도에 따른 pre-doping 거동을 확인하기 위하여 분리막으로 TF4035 (NKK),

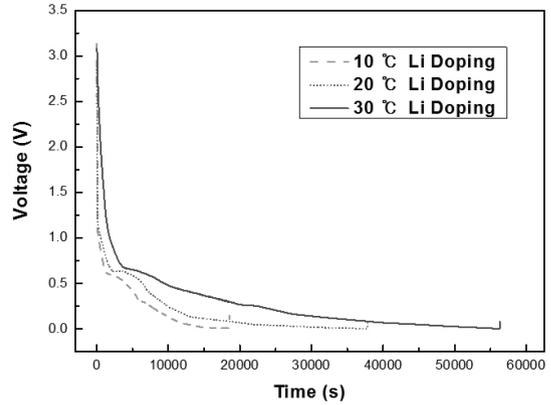


Fig. 4 Li pre-doping profile according to temperature

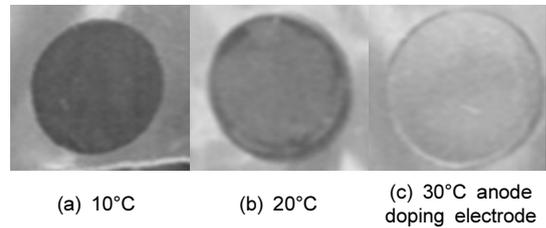


Fig. 5 Image of the electrode after pre-doping

10°C, 20°C, 30°C 온도 조건에 따라 실험을 진행하였다. 전류밀도 2 mA/cm², 0.005 V까지 도핑 한 결과를 Fig. 4에 나타내었으며 30°C에서 56,345초로 가장 긴 시간동안 도핑됨을 알 수 있었다.

리튬도핑 시 시간에 따라 변화하는 음극소재인 MAGE-E3 (Φ 16 mm)로 전극을 제조하여 도핑된 전극의 이미지를 나타내었다.

3.3 전기화학적 특성

Lithium ion capacitor의 성능평가를 위하여 전기화학분석적인 정전류 충·방전 시험을 시행 하였다. Fig. 3의 Lithium doping 음극을 사용하여 시험을 진행 하였다. Fig. 6과 같이 5 cycle 동안 1 mA/cm²로 인가하고 전압 범위는 2.2~3.8 V로 설정하여 충방을 진행 하였다. 1 mA/cm² 도핑 하였을 경우 5.54 F,으로 62.5 F/g, 2 mA/cm² 도핑 시 2.36 F이며 26.26 F/g을

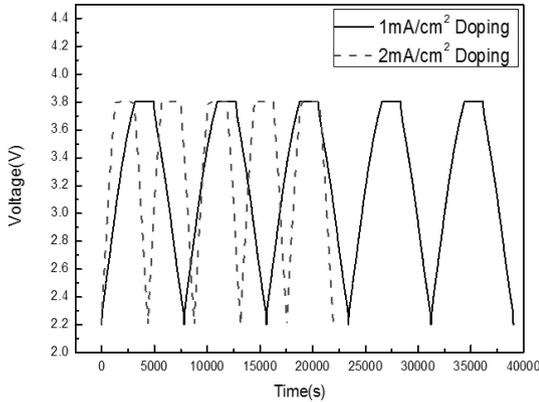


Fig. 6 Properties to the type of the charge-discharge profile

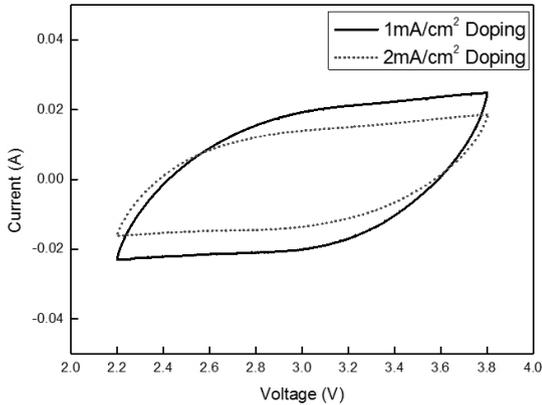


Fig. 7 Properties to the type of the cyclic voltammetry profile

가졌다.

또한 Cyclic voltammetry 전기화학 실험을 위해 scan rate 5 mV/s 및 volt range 2.2~3.8 V 범위에서 측정된 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 그 결과 부반응은 일어나지 않았다. 1 mA/cm² 도핑 하였을 경우 5.4 F로 60.9 F/g, 2 mA/cm² 도핑 시 2.32 F이며 26.17 F/g을 가졌다.

Impedance 측정은 전기화학분석장비인 Modulab (Solartron)을 사용하여 amplitude 10 mV, frequency 10 mHz~100 kHz로 측정하였다. 1 mA/cm²의 전류로 도핑 한 그래파이트에 양극 1M LiPF₆ EC/DMC 전해액을 첨가하여 MSP-20으로 제조된 활성탄을 사용하여 시험한 결과 1 mA/cm²로 도핑하여 제조된

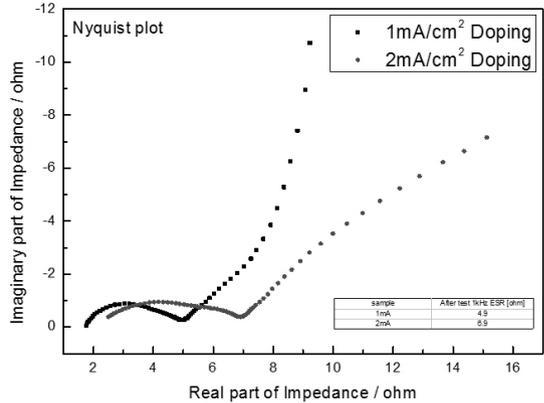


Fig. 8 Properties to the type of the Impedance nyquist plot profile

셀의 Impedance의 ESR값은 4.9 Ω을 나타냈으며 Fig. 8에 나타내었다. 그래파이트에 리튬이 도핑 양에 따라 용량 증가 및 ESR 감소를 가짐을 알 수 있었다.

4. 결 론

리튬이온 커패시터의 전기화학적 특성을 파악하기 위하여 전극 소재로 활성탄 MSP-20, 인조 그래파이트 MAGE-E3을 사용하였다. 실험 결과 전기화학적 리튬도핑은 ICP 분석결과 낮은 전류로 장시간 도핑 시 리튬이 전극에 도포되는 양이 증가함을 알 수 있었다. 그 양은 2 mA/cm² 대비 1 mA/cm²로 도핑 시 76% 증가됨을 알 수 있다. 1 mA/cm² 도핑 시 62.5 F/g, 2 mA/cm² 도핑 시 26.26 F/g의 Cell Capacitance를 나타내었다. 또한 전류밀도 2 mA/cm²에서 온도에 따른 도핑 결과로 30°C조건에서 56,345초로 가장 긴 시간동안 도핑이 진행되었다.

후 기

이 논문은 2013년도 호서대학교의 재원으로 학술연구비 지원을 받아 수행된 연구임(2013-0317).

References

1. S. H. Kim, "Modeling and Performance Evaluation of the Supercapacitor using Electrochemical Impedance Spectroscopy", Department of Electrical Engineering Graduate School Soongsil University, 2009.
2. B. E. Conway, "Electrochemical Super capacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications", Klumer Academic/Plenum Publishers, New York. 1999.
3. J. J. Yang, Y. J. Choi, H. J. Kim, Y. J. Yuk, and S. G. Park "Electrochemical characteristics of Reforming Activated Carbon with nitrogenous Functional Group for Electric Double Layer capacitor" Jowenal of korean Electrochemical society Vol. 16, No. 2, 2013.
4. S. J. Park, and B. J. Kim "Carbon Materials for Electrochemical Capacitors" Vol. 6, No. 4, December 2005 pp. 257-268.
5. A. Payman, S. Pierfederici, and F. Meibody-Tabar, "Energy control of super capacitor/fuel cell hybrid power source", energy conversion and management, 49, 1637-1644 2008.
6. J. Wang, Y. L. Xu, X. Chen, and X. F. Du, "Electrochemical supercapacitor electrode material based on poly (3,4-ethylene dioxythiophen)/poly pyrrole composite", J. Power Source, 163, 1120-1125, 2007.
7. D. H. Kim, "Preparation and characterization of Non-aqueous Super- capacitor by using Lithium Metal Oxide /Carbon Composite Electrode" Chung-ang University, 2008.
8. M. Endo, T. Takeda, Y. H. Kim, K. Koshiba, and K. Ishii, "High power electric double layer capacitor from operating principle to pore size control in advanced activated carbons", J. Carbon Science, 1, 117 2001.
9. S. R. Sivakkumar, and A. G. Pandolfo, "Evaluation of lithium-ion capacitors assembled with pre-lithiated graphite anode and activated carbon cathode", Vol. 65, 30 March 2012, pp. 280-287.
10. S. J. Park, and B. J. Kim, "Carbon materials for Electrochemical capacitors" Carbon science, Vol. 6, No. 4, December, 2005.
11. J. Jurewicz, R. Pietrzak, P. Nowicki, and H. Wachowska, "Capacitance behaviour of brown coal based active carbon modified through chemical reaction with urea", Electrochem. Acta, 53, 5469-5475 2008.
12. Y. I. Choi, "High energy density hybrid capacitor using chemical activation method" Chung-buk University, 2013.
13. V. Ruiz, C. Blanco, E. Raymundo-Pinero, and V. Khomenko, "Effects of thermal treatment of activated carbon on the electrochemical behavior in supercapacitor", Electrochimica Acta, 52, 4969 2007.
14. J. E. Choi, G. Y. Bae, J. M. Yang, and J. D. Le, "The Electrochemical Characteristics of Hybrid Capacitor Prepared by Chemical Activation of NaOH", Korean Chem. Eng. Res., Vol. 51, No. 3, pp. 308-312, 2013.
15. Hidetaka Konno, Takashi Kasashima, Kazuhisa Azumi, "Application of Si-C-O glass-like compounds as negative electrode materials for lithium hybrid capacitors", Vol. 191, No. 2, 15 June 2009, pp. 623-627.
16. W. Xinga, S. Z. Qiao, R. G. Ding, F. Li, G. Q. Lu, Z. F. Yan, and H. M. Cheng, "Superior electric double layer capacitors using ordered mesoporous carbons", Vol. 44, No. 2, February 2006, pp. 216-224.