

Li₄Ti₅O₁₁ 전극을 이용한 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 전기적 모듈 특성

The Electric Characteristics of Asymmetric Hybrid Supercapacitor Modules with Li₄Ti₅O₁₁ Electrode

맹 주 철* · 윤 중 락*
(Ju-Cheul Maeng · Jung-Rag Yoon)

Abstract - Among the lithium metal oxides for asymmetric hybrid supercapacitor, Li₄Ti₅O₁₂(LTO) is an emerging electrode material as zero-stain material in volume change during the with the charging and discharging processes. The pulverized LTO powder was observed to show the enhanced capacity from 120 mAh/g to 156 mAh/g at C-rate (10, 100 C). Hybrid supercapacitor module(48V, 416F) was fabricated using an asymmetric hybrid capacitor with a capacitance of 7500F. As a result of the measurement of C-rate characteristics, the module shows that the discharge time is drastically reduced at more than 50C, and the ESR and voltage drop characteristics are increased. The energy density and power density were reduced under high C-rate conditions. When designing asymmetric hybrid supercapacitor module, the C-rate and ESR should be considered As a result of measuring the 5 kw UPS, it was discharged at the current of 116A~170A during the discharge in the voltage range of 48V~30V, and the compensation time at discharge was measured to be about 33.2s. Experimental results show that it can be applied to applications related to stabilization of power quality by applying hybrid supercapacitor module.

Key Words : Asymmetric hybrid supercapacitor, Li₄Ti₅O₁₂(LTO), C-rate, Module, Power quality

1. 서 론

고도의 정보화 사회로 발전함에 따라 금융, 정보, 방송, 산업, 연구, 의료등의 다양한 분야에서 정보 통신기구나 제어기기가 도입됨에 따라 낙뢰, 강풍, 폭설 등의 자연재해 및 전력공급계통 망의 고장 등에 의한 순간 전압 강하 및 정전 사고 등의 전력 품질 안정화 대책이 필요하다. 특히 인터넷 데이터 센터(Internet Data Center:IDC)는 24시간 365일 서비스를 제공하므로 전력품질에 피해 규모가 큰 분야이다. 인터넷 데이터 센터에서 최적의 에너지를 사용하고 환경적인 영향을 최소화하기 위한 일환으로 에너지 저장 장치의 요구가 급격히 증가하고 있다[1]. 전원 시스템에서의 에너지 저장 장치는 장수명과 다양한 입/출력 변동에 대한 안정성 및 신뢰성이 요구되고 있으나, 전기적 에너지를 화학적 에너지로 저장하는 배터리는 재충전 횟수가 제한되어 있고, 잦은 충/방전과 불규칙한 출력 변동에 의해 열화가 가속되므로 자주 교환해야 하는 결점을 가지고 있다. 이러한 단점을 극복하고 효율적인 에너지 사용 및 전력 품질 안정화를 위한 방법으로 일반 커패시터보다 고 에너지 밀도를 가지는 슈퍼 커패시터를 사용한다[2,3]. 현재 주로 사용되는 커패시터는 전기 이중층 커패시터(EDLC)라

고 불리는 슈퍼 커패시터로서 내부 저항이 작아 출력 특성이 좋으나 에너지 밀도가 낮은 단점이 있다[4]. 슈퍼 커패시터는 전압의 순간적 변동에 대한 보상을 위한 에너지 저장 장치로서 고출력 특성 및 충·방전 특성이 우수하지만 에너지 밀도가 작아 부피가 걸림돌이 되고 있다. 이러한 단점을 보완하고자 한쪽극은 고용량 특성의 전극재료를 사용하고, 반대극은 고출력 특성 전극을 적용한 비대칭 하이브리드 커패시터에 대한 연구가 진행되고 있다. [5,6,7] 대표적인 비대칭형 하이브리드 슈퍼 커패시터로는 LIC (Lithium Ion Capacitor)와 양극(cathode)은 활성탄을 사용하고 음극(anode)에 리튬티타네이트(LTO, Li₄Ti₅O₁₂) 적용한 비대칭 전극 구조를 갖는 하이브리드 슈퍼커패시터가 있다. 본 논문에서는 전극 재료로서 양극에 활성탄 전극을 음극에는 리튬티타네이트(LTO, Li₄Ti₅O₁₂)를 적용하였다. LTO는 3개의 리튬이온이 결정 격자 내에서 삽입/탈리 반응을 통하여 에너지를 용량을 구현하는 물질로 리튬 대비 1.55 V의 전위에서 평탄한 충·방전 곡선을 보이며, 175 mAh/g의 높은 이론용량을 나타낸다[8,9]. 또한, 리튬이온의 삽입과 탈리 가역성이 뛰어나고 충전 및 방전에 따른 부피 변화가 작기 때문에 긴 수명을 요구하는 리튬이온전지의 음극 물질 및 하이브리드 커패시터용 전극물질로 연구되고 있다. LTO와 활성탄 전극을 이용한 비대칭형 하이브리드 커패시터에서의 양극과 음극에서의 반응은 다음과 같다[2,3].

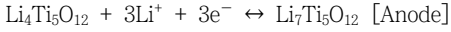
† Corresponding Author : R&D center, SAMWHA CAPACITOR Co. Ltd, Korea.

E-mail : yoonjungrag@samwha.com

* R&D center, SAMWHA CAPACITOR Co. Ltd, Korea.

Received : December 26, 2016; Accepted : January 16, 2017





본 연구에서는 EDLC 대비 단위 체적당 고용량 특성을 구현할 수 있는 LTO 전극을 적용한 비대칭 하이브리드 슈퍼 커패시터 셀을 제작하여 전기적 특성을 확인하였다. 또한 제작한 셀을 이용하여 전력 품질 안정화에 적합한 모듈을 제작하고 전력 품질 안정화용 에너지 저장 모듈로서의 가능성을 확인하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 LTO 분말 제조

LTO 분말은 20nm의 크기(D₅₀)를 가지는 TiO₂와 Li₂CO₃를 조성비에 맞게 칭량 한 루 알콜을 용매로 하여 12시간 볼밀링 후 건조된 분말을 750℃에서 1차 열처리를 열처리하였다. 열처리한 분말을 고에너지 밀을 이용하여 분말 크기(D₅₀)를 0.1 μm로 기계적 분쇄한 후 스프레이 드라이어를 이용하여 5~10 μm 크기를 가지는 과립을 제작하였다. 제작된 과립의 결정성 및 특성 향상을 위하여 N₂ 분위기 소결로에서 4시간 2차 열처리를 하여 LTO 분말을 제조하였다. 그림 1에 LTO 분말의 합성 공정을 나타내었다.

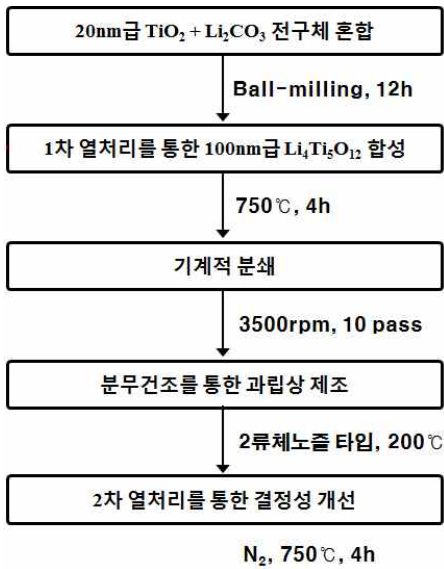


그림 1 LTO 분말 합성공정

Fig. 1 The synthesis process of LTO powder

2.2 하이브리드 슈퍼커패시터 단위셀 제조

하이브리드 슈퍼커패시터 제조를 위한 양극은 활성탄(BET: ~1700 m²/g, ash contents<400 ppm), 도전제(Super-P) 및 바인더(PVDF)를 80:10:10(Vol%)의 비율로 수계에서 슬러리 제조 후 Al 에칭박에 코팅 후 프레싱하여 전극을 제조하였다. 음극은 과립으로 만들어진 LTO와 도전제(Super-P), 바인더(PVDF)를 80:10:10(Vol%)의 비율로 NMP(n-methyl-2-pyrrolidone) 용매

에서 양극과 같은 방식으로 제조하였다. 양극과 음극의 두께는 용량, 저항, 사이클 수명 특성을 고려하여 양극과 음극의 비율 1.75로 하였으며 양극전극은 240 μm, 음극전극 70 μm로 하였다[9]. 제조된 양극 및 음극을 사용해 절연을 위한 셀룰로오스계 분리막과 함께 권취하여 젤리롤(Jelly-roll)을 제조하고 상부 및 하부에 Al 내부단자를 부착 후 레이저 용접을 통해 전극과 단자간 접촉성을 향상시켰다[11]. 내부단자가 조립된 젤리롤은 1.5M LiPF₄/Acetonitrile 전해액에 24시간 함침 후, 최종적으로 캔과 외부단자를 억지끼움 형태로 결합하여 캔 외부를 curing으로 마감하는 방식으로 Φ60 x 138.5mm의 7500F급 Axial type 하이브리드 슈퍼 커패시터 조립을 그림 2와 같이 하였다. 특성평가는 Arbin cyclers를 사용해 충방전 및 속도특성(C-rate)을 실시하였다.

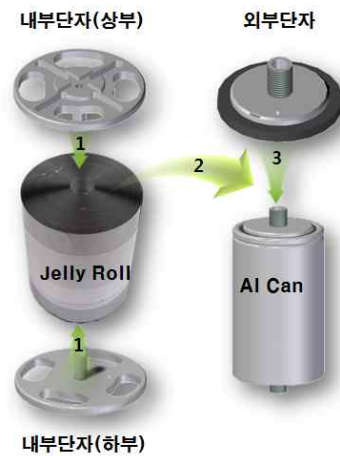
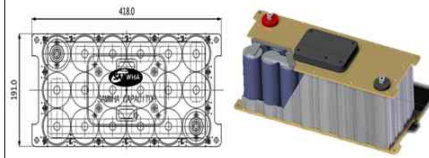


그림 2 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 조립 공정

Fig. 2 The assembly process of asymmetric hybrid supercapacitor

표 1 7500F 하이브리드 슈퍼커패시터 적용한 에너지 저장장치 모듈 규격

Table 1 The specifications of energy storage module using hybrid supercapacitor with 7500F

구조	
개별 셀 사양	7500F / 2.8V
모듈 사양	416F / 48V (series 18EA)
개별 셀 크기	74.5mm / 60.2Φ
모듈 크기	191 * 418 * 196.5mm (W * D * H)
모듈 무게	18kg
총 에너지 량(E)	2662400[J]
전압 사용 구간	48V ~ 32Vdc
밸런싱 방식	Active 밸런싱

2.3 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈 제조

정격전압 2.8V, 정격용량 7,500F을 가지는 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 셀을 이용하여 표 1의 규격을 가지는 416F, 48V급 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈을 제작하였다. 18개의 셀을 직렬로 연결하였으며 셀간의 전압 불균형 문제를 해결하기 위해 능동형(active) 밸런싱 회로를 설계 및 적용하였다. 모듈의 사용전압 구간은 30V~48V로 설정하였다. 모듈 특성은 인버터 시스템을 적용하여 모듈을 충전하고 방전하여 모듈의 특성을 측정하였다 [11].

3. 결과 및 고찰

그림 3은 분쇄 전 분말과 분쇄 후 2차 열처리 한 분말의 충·방전 시험을 C-rate별로 실험한 결과이다. 1C, 5C에서는 154 mAh/g 이상의 용량으로 분쇄 전·후에 따른 변화 특성은 크지 않으나 100C에서는 분쇄 전 분말에서는 64mAh/g로 급격히 감소되는 것을 볼 수 있다. 반면에 분쇄 분말의 경우에는 C-rate에 따른 용량 감소가 상대적으로 작게 나타남을 볼 수 있으며 고속 충·방전 소재로서 우수한 특성을 나타내고 있다. 이와 같은 결과는 분말 크기가 작아져 충·방전시 발생하는 재료의 파괴 팽창을 완충시키고, 비표면적 증가에 따라 분말간의 거리를 좁혀져 입계의 분율이 높아 Li 이온이 입계에 삽입/탈리 과정이 원활히 되면서 고속 충·방전 특성을 향상시킨 결과로 판단된다[5,6,7].

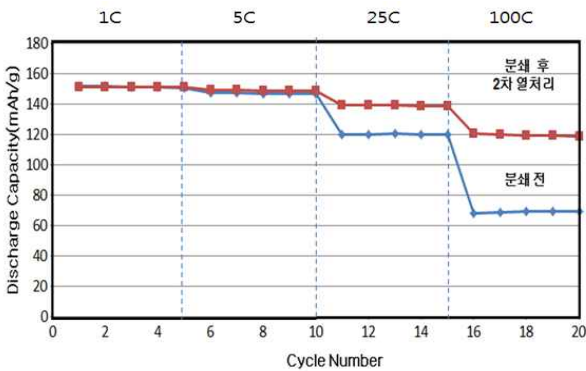


그림 3 LTO 분말의 분쇄 전·후 속도 특성

Fig. 3 The C-rate characteristics according to before and after pulverization of LTO powder

그림 4(a)는 7500F의 용량을 가지는 비대칭형 하이브리드 슈퍼커패시터의 충·방전 특성 결과로서 측정전압 구간은 2.7V~1.5V 이고 측정 전류는 20A,40,40,80,100A이다. 방전 전류가 증가 할수록 방전시간이 감소함과 음극활물질인 LTO의 Li⁺삽입 전위가 약 1.55V로서 그 이하의 구간에서는 용량 구현을 하지 못하는 특성을 나타내고 있다. 그림 4 (b)는 전압 구간 2.7V~1.5V, 측정 전류 20A에서의 측정 결과로서 방전 초기에 전압이 급격하게 감소하는 IR-drop이 영역을 확인 할 수 있다. 이는 전극 활물질의

내부저항이 원인으로 LTO에서의 Li⁺ Kinetics와 큰 연관성이 있는 것으로 알려져 있다[8-10]. 제작된 셀의 특성은 용량 및 DC-ESR은 각각 7500F 및 0.8mΩ으로서 동일 체적 EDLC 대비 약 2.5배의 용량 특성을 나타내었다[1,2].

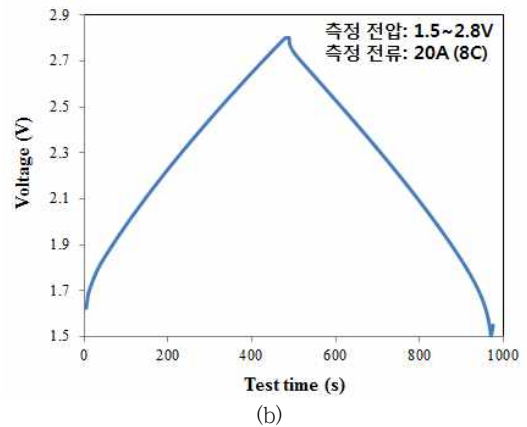
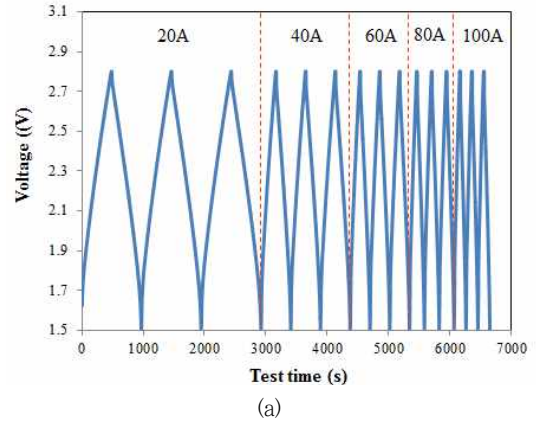


그림 4 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 단위 셀 총방전 곡선 (a) 총방전 전류에 따른 총방전 특성 (b) 20A, 1.5V~2.8V에서의 총방전 특성

Fig. 4 The charge and discharge curve of asymmetric hybrid supercapacitor. (a) charge and discharge curve according to current (b) charge and discharge curve at 20A, 1.5V~2.8V

앞서 제조된 정격전압 2.8V, 정격용량 7,500F을 가지는 하이브리드 슈퍼커패시터 셀을 이용하여 표 1의 규격을 가지는 416F, 48V급 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈을 설계 제작하였다. 모듈 설계는 비대칭 하이브리드 커패시터의 특성을 고려하였으며 18개의 셀을 직렬로 연결하고 각 셀에는 능동형(active) 밸런싱 회로 적용하였다[10,11].

그림 5는 표 1의 규격에 따라 48V, 416F 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈을 제작한 후 전압구간 30~48V, C-rate에 따른 정전류 방전 특성을 나타낸 그림이다. C-rate가 증가할수록 방전시간이 감소함을 볼 수 있으며 50C 이상에서는 급격히 방전

시간 감소가 크게 나타남을 볼 수 있다. 이와 같은 결과는 C-rate가 증가할수록 상대적으로 높은 내부 등가저항으로 인하여 대전류 방전 조건에서 낮은 방전 효율 특성이 나타난 결과이다. 특히, 50C 이상에서 방전시간이 급격히 감소함을 볼 수 있으며 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈을 고효율 시스템용으로 적용시 대전류 방전 조건에서는 방전 효율과 용량을 고려하여야 함을 볼 수 있다.

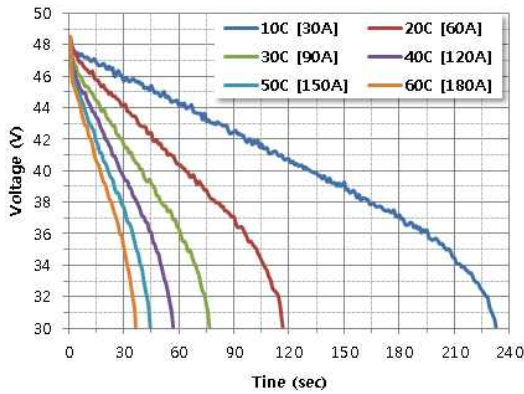


그림 5 비대칭 하이브리드 슈퍼 커패시터 모듈의 C-rate에 따른 정전류 방전 특성

Fig. 5 The constant current discharge characteristics according to C-rate of asymmetric hybrid supercapacitor

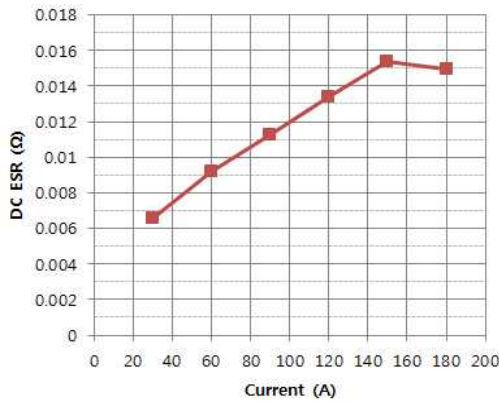


그림 6 비대칭 하이브리드 슈퍼 커패시터 모듈의 C-rate에 따른 직류 직렬 등가저항 특성

Fig. 6 The DC ESR characteristics according to C-rate of asymmetric hybrid supercapacitor

그림 6은 48V, 416F 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈의 C-rate에 따른 직류 직렬 등가저항 (DC ESR, Direct Current Equivalent Series Resistance) 나타낸 그림이다. C-rate가 증가할수록 직류 등가 저항이 증가함을 볼 수 있으며 방전 전류가 증가할수록 전극에 의한 자체 발열이 증가되고 발열에 따른 전극의 저항과 전해액의 저항이 증가하여 나타난 결과이다[8]. 그림 7은 48V, 416F 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈 C-rate에

따른 모듈의 전압강하 값으로 방전 전류가 증가 할수록 증가하며 그림 6의 등가 직렬 저항과 유사한 경향을 나타내고 있다. 비대칭 하이브리드 커패시터에서 발생하는 전극의 ohmic 전압강하 및 분극에 따른 전압강하가 증가하여 나타난 결과로서 고효율 에너지 저장 장치로 적용시 전압 강하를 고려하여 사용 전압 구간을 설계하여야 한다.

그림 8은 48V, 416F 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈을 제작한 후 전압구간 30~48V, 50C에서 온도에 따른정전류 방전 특성을 나타낸 그림이다. 모듈의 특성은 단셀의 온도에 따른 용량 특성과 유사한 경향으로서 온도가 증가 할수록 정전류 방전시간이 증가하고 반대로 저온 영역인 -10°C에서는 10% 정도 감소하고 전해액에 의한 직류 저항증가로 인하여 전압강하가 증가함

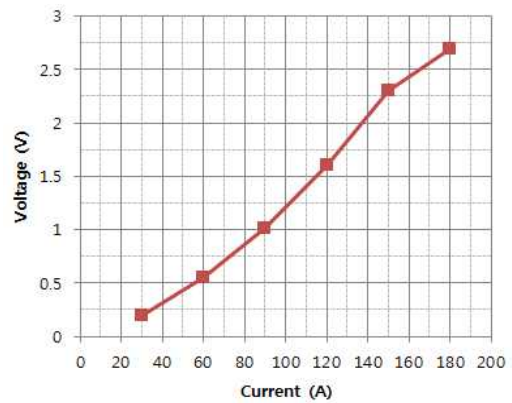


그림 7 비대칭 하이브리드 슈퍼 커패시터 모듈의 C-rate에 따른 전압 강하 특성

Fig. 7 The voltage drop characteristics according to C-rate of asymmetric hybrid supercapacitor

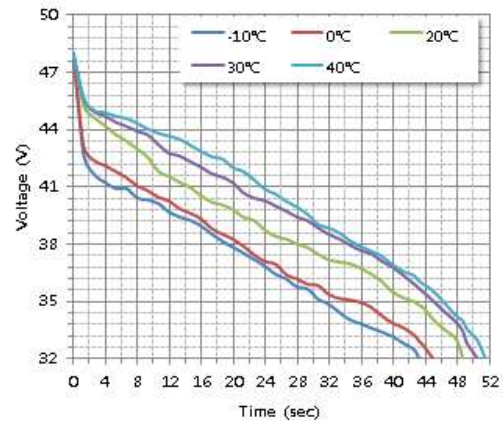
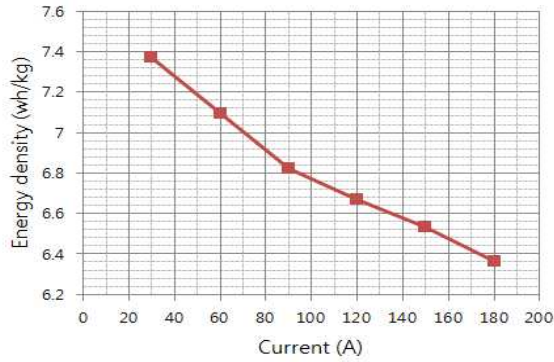
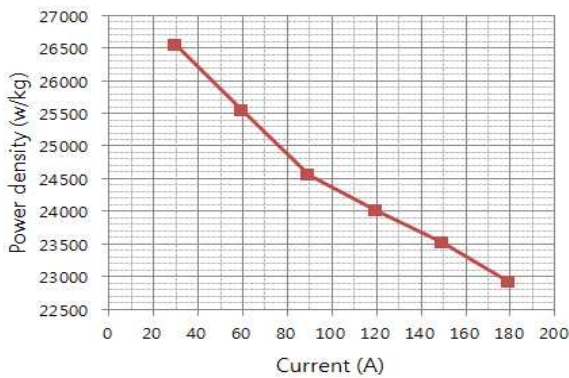


그림 8 비대칭 하이브리드 슈퍼 커패시터 모듈의 온도에 따른 정전류 방전 특성(측정조건: 전압구간 30~48V, C-rate 50C)

Fig. 8 The constant current discharge characteristics according to temperature of asymmetric hybrid supercapacitor (test condition: voltage range 30~48V, C-rate 50C)



(a)



(b)

그림 9 비대칭 하이브리드 슈퍼 커패시터 모듈의 C-rate에 따른 직류 직렬 등가저항 특성 (a) 에너지 밀도 (b) 출력 밀도
Fig. 9 The energy and powder density according to C-rate of asymmetric hybrid supercapacitor (a) energy density (b) power density

을 볼 수 있다[7,8].

그림 9는 48V, 416F 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈의 C-rate에 따른 나타낸 에너지 및 출력 밀도를 나타낸 그림으로서 에너지 밀도는 10C에서 7.37 wh/kg으로 EDLC에 비하여 2.3 배로 우수한 값을 나타내고 있다[1-3]. 이와같은 현상은 전극과 전해질 계면에서 발생하는 전기 이중층으로 정전기적 흡착 메커니즘을 통한 축전효과와 Li⁺이온 intercalation/deintercalation에 의한 패러딕 효과(faradic effect)가 더해진 유사축전용량(pseudocapacitance)에 의한 것으로 판단된다. 반면에 C-rate가 증가 할수록 에너지 밀도 및 출력밀도가 감소함을 볼 수 있으며 단 셀에서의 온도가 급격히 증가하는 것으로 보아 리튬 이온의 intercalation에 의한 유사축전 현상에 의한 것으로 판단된다 [1,5].

그림 10은 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈의 전력품질용 에너지 저장장치로 가능성을 확인하기 위해 순간정전보상장치를 구성하여 측정한 결과이다[12,13]. 측정결과 30V~48V 전압구간에서 5kw로 정출력 방전 시 116A~170A의 전류로 방전되었으며, 방전

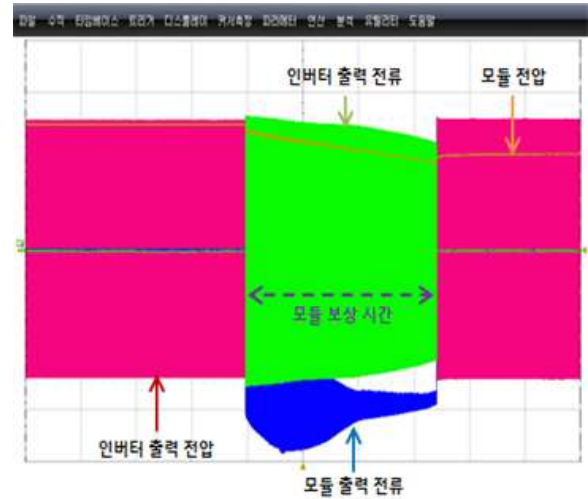


그림 10 순간정전보상장치를 이용한 비대칭하이브리드 슈퍼커패시터 모듈 측정 결과

Fig. 10 The measurement results of asymmetric hybrid supercapacitor module using voltage sag compensator

시 보상시간은 33.2초였다. 이는 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈이 순간정전보상장치에 적용이 가능함을 보여주는 결과이다. 정전 시 보상시간은 이론적으로 42초였으나 33.2초로 감소한 원인은 모듈 전압 강하, 인버터 변환 효율, 모듈 방전 효율, 접촉 저항 등의 영향으로 판단된다[12-15].

4. 결 론

본 논문에서는 EDLC 대비 단위 체적당 고용량 특성을 구현할 수 있는 LTO 전극을 적용한 비대칭 하이브리드 슈퍼 커패시터 셀을 제작하여 전기적 특성을 확인하였다. 2차 열처리 한 분말의 충·방전 시험을 C-rate별로 실험한 결과 156mAh/g 이상의 용량을 얻었으며 고속 충·방전 소재로서 우수한 특성을 나타내었다. Axial type 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터를 제조하고 충/방전 특성 및 속도특성을 평가한 결과, 7500F의 용량을 구현 할 수 있었다. 7500F의 용량을 가지는 비대칭 하이브리드 커패시터 18 개를 직렬 연결하여 48V, 416F 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈을 제작하였다. 제작한 모듈의 C-rate 특성 측정 결과 50C 이상에서 방전시간이 급격히 감소함을 볼 수 있으며, 직류 직렬 등가저항 및 전압 강하 특성도 급격히 증가 하였다. 비대칭 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈을 고출력 시스템용으로 적용시 대전류 방전 조건에서는 방전 효율과 용량을 고려하여야 함을 확인하였다. 순간정전보상장치를 구성하여 측정한 결과 48V~30V 전압구간에서 방전 시 116A~170A의 전류로 방전되었으며, 방전 시 보상시간은 약 33.2초로 측정되었다. 전력품질 안정화 에너지 저장 장치로 적용 가능할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국에너지기술평가원에서 지원하는 에너지 기술개발사업(과제번호: 20142020103060)으로 이루어진 연구로서, 관계부처에 감사드립니다(과제명 : 인터넷 데이터 센터(IDC) 전력품질 안정화를 위한 50kW급 하이브리드 슈퍼커패시터 모듈 개발).

References

- [1] D. Linzen, S. Buller, E. Karden, R.W. De Doncker, IEEE Transactions on Industry Applications, Volume 41, Issue 5, 1135 (2005)
- [2] Woo young Kim, Mi Yeong Kang, Ji Bong Joo, Nam Dong Kim, In Kyu Song, Pil Kim, Jung Rag Yoon, Jong heop Yi, Journal of Power Sources, Volume 195, Issue 7, 2, 2125 (2010)
- [3] Min Young Cho, Mok Hwa Kim, Hyun Kyung Kim, Kwang Bum Kim, Jung Rag Yoon, Kwang Chul Roh, Electrochemistry Communications, Volume 47, 5, (2014)
- [4] Byung Gwan Lee, Jung Rag Yoon, J. Electr. Eng. Technol., 7(2), 207 (2012).
- [5] Jung Rag Yoon, Esther Baek, Hong Ki Kim, Michael Pecht, Seung Hwan Lee, Carbon, Volume 101, 9 (2016)
- [6] Byung gwan Lee, Jung Rag Yoon, Electronic Materials Letters, Volume 9, Issue 6, 871 (2013)
- [7] J. Y. Luo, Y. Y. Xia, J. Power Sources, 186, 224 (2009)
- [8] Min Geun Choi, Soo Bin Kang, Jung Rag Yoon, Byung Gwan Lee and Dae Yong Jeong, J. Electr. Eng. Technol., 10(3), 1102 (2015)
- [9] Lee, Jong-Kyu, Yoon, Jung-Rag, Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 15, Number 3, 2586 (2015)
- [10] Byung Gwan Lee, Ju Cheul Maeng, Joungh Kyu Lee, Jung Rag Yoon, Trans. KIEE vol. 65, no. 4, 617 (2016)
- [11] Ju Cheul Mang, Jung Rag Yoon, J. Korean Inst. Electr. Electron. Mater. Eng. vol. 28, no. 7, 473-479 (2015)
- [12] Jin Geun shon, Trans. KIEE vol. 58, no. 2, 101 (2009)
- [13] Abu Riduan, Md Foisal and Gwi Sang Chung, Trans. Elect. Electron. Mater. 125, 13 (2012)
- [8] Q. Wang, Z. Wen, J. Li, Adv. Funct. Mater. 16, 2141 (2006)
- [14] Wujong Lee, Hanju Cha, J. Electr. Eng. Technol., 10(1), (2015)
- [15] Nassim Rizoug, Patrick Bartholomeus, Philippe Le Moigne, IEEE Transactions on Energy Conversion, Volume 27, Issue 2, 220 (2012)

저 자 소 개



맹 주 철 (Ju-Cheul Maeng)

2009년 성균관대학교 대학원 전기전자컴퓨터공학부 공학석사. 2013년 현재 삼화콘덴서공업(주) 연구소 선임연구원



윤 중 락 (Jung-Rag Yoon)

1993년 명지대학교 대학원 전기공학과 공학석사. 1999년 명지대학교 대학원 전기공학과 공학박사. 1994년~1996년 한국쌍신전기(주) 선임연구원. 1996년~현재 삼화콘덴서공업(주) 연구소 연구소장