

Carbon계 Hybrid Capacitor의 전기 화학적 기술 및 Li-ion Battery의 혼성 동력원 특성

이선영, 김익준, 문성인
한국전기연구원 전지연구그룹

Electrochemical Characteristics of Carbon/Carbon Hybrid Capacitor and Li-ion Battery/Hybrid Capacitor Combination

Sun-Young Lee, Ick-Jun Kim, Seong-In Moon
Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract : Recently, the performance of portable electric equipment can often improved by a Li-ion battery assisted by a supercapacitor. A supercapacitor can provide high power density as well as a low resistance in the hybrid system. In this study, we have prepared, as the pluse power souce, a commercially supplied Li-ion battery with a capacity of 700mAh and AC resistivity of 60mΩ at 1kHz 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 battery/hybrid capacitor source. The nonaqueous asymmetric hybrid capacitor, the stacks of 10 pairs of the cathode, the porous separator and the anode electrode were housed in Al-laminated film cell. The hybrid capacitor, which was charged and discharged at a constant current at 0.25mA/cm² between 3 and 4.3V, has exhibited the capacitance of 100F. And the equivalent series resistance was 32mΩ at 1kHz. By combining a Li-ion battery and a hybrid capacitor, the pulse performance of battery can be improved 23% in run time under a pulse discharge of 7C-rate.

Key Words : Supercapacitor, Carbon type hybrid capacitor, Li-ion battery, MCMB, MSP20

1. 서 론

최근 개인 휴대 정보 통신 기기의 수요 증대에 의해 전원 장치로 타 전지에 비하여 에너지 밀도와 출력특성이 우수한 Li-ion Battery가 채택되어 광범위하게 사용되고 있다. Li-ion Battery는 에너지 저장 측면과 안정적인 충전 특성에서 장점을 가지나, 고출력 특성과 짧은 저온 특성에 제한이 있고, 짧은 cycle특성에 따른 효율 감소 및 저반응 속도 등의 단점이 있다. 이를 보완해 주기 위해 높은 전류밀도에서 안정적이고, 보조 전원 장치로 빠른 속도와 우수한 cycle 특성을 가지는 supercapacitor의 사용이 증대되고 있다. Supercapacitor중, 비대칭전극 기술을 이용한 hybrid capacitor는 전극 간 활물질의 선정에 따라 사용 전압과 용량의 조절이 가능하다. 본 연구에서는 사용전압과 용량의 증대를 위해 anode는 MCMB, cathode는 활성탄 전극을 사용한 carbon계 hybrid capacitor를 제조하여 전기화학적 특성을 조사하였다.

또한, battery와 carbon계 hybrid capacitor를 병렬연결한 hybrid system을 사용하여 전류밀도와 pulse width를 변화시켜 pulse 특성을 조사하였다.

2. 실험

2.1 Carbon 계 Hybrid Capacitor의 제조

Anode의 경우 MCMB: SPB : PVDF = 90:5:5 (wt.%)의 조성으로 NMP용매를 사용하여 Thinky Machine으로 교반

하여 Cu foil 위에 슬러리 코팅하여 전극을 제조하였다. Cathode의 경우 MSP20 : KB : PTFE = 80:15:5 (wt.%)의 조성으로 2000rpm에서 교반하여 100℃에서 건조시킨 후 Kneading하여 에칭Al에 도전성 접착제를 사용하여 전극을 제조하였다. 제조된 전극은 진공 건조기에서 120℃로 overnight 하여 건조 시키고, 전극의 크기를 가로×세로(3cm×4cm)로 하여 재단하였다.

Hybrid capacitor의 조립은 Dew point가 -60℃이하인 Dry Room에서 행하였다. cell사이에 Celgard 3501의 격리막을 삽입한 후, 1M LiPF₆/EC:DMC (1:1vol.%)의 전해액을 함침하여 제조하였다.

2.2 Carbon계 Hybrid Capacitor의 충·방전 실험 및 특성분석

충·방전 실험을 하기 위하여 충·방전 시험기(MACCOR)에서 정전류법으로 충·방전하였다. 구동전압은 3-4.3V, 전류밀도는 0.1C-rate ~ 10C-rate의 범위 내에서 측정하였다. Carbon계 hybrid Capacitor의 충전 용량은 시간-전압곡선에서 식 (1)에 의해 계산하였다.

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

임피던스 분석 (Electrochemical Impedance Spectroscopy)은 Impedance analyzer (Zahner IM6)를 사용하여 two - electrode system 으로 1MHz에서 5mHz의 주파수 범위에서 행하였다.

3. 결과 및 검토

Li foil을 기준 전극으로 사용하여 MCMB전극을 1M LiPF₆ (EC:DMC=1:1)로 함침하여, half cell을 test tube cell로 제조하여 0.25mA/cm²의 전류밀도로 0-3V(vs. Li/Li⁺)로 충방전 실험을 했을 때, Anode전극에서 Li 이온의 intercalation/de-intercalation으로 인해, 충전시에 290.4mAh/g의 용량과 방전시에 276.8mAh/g의 용량을 나타내었다. Cathode전극인 MSP20전극은 충전시에 전해액 속의 PF₆⁻이온이 cathode전극에서 전기이중층을 형성하는 역할을 담당하는데, Li foil을 기준 전극으로 사용하여 half cell을 만들었을때, 1mA/cm²의 전류 밀도로 3-4.3V(vs. Li/Li⁺) 범위의 충방전 조건에서 50mAh/g의 용량을 나타내었다. 또한, 0.1mA/cm²~10mA/cm²의 전류 밀도 증가에 따라 비 축전용량은 감소하고, 10mA/cm²의 전류밀도에서 68%의 용량 유지율을 나타내었다.

그림1는 anode전극과 cathode전극을 full cell로 만들어 Li foil을 기준 전극으로 하여 각각의 voltage profile을 나타내었다. Anode에 MCMB와 cathode에 MSP20를 사용한 carbon계 hybrid capacitor의 경우 0.25mA/cm²의 전류밀도에서 3-4.3V 영역의 작동전압을 가질 수 있다는 것을 확인하였다.

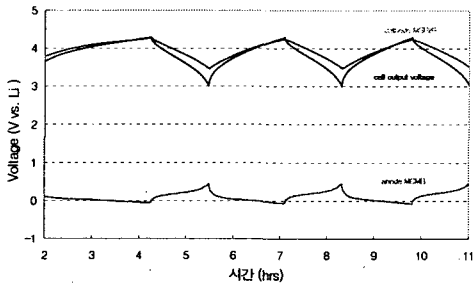


그림 1. MSP20/MCMB Hybrid Capacitor 충방전 그래프

전극 크기를 3cm×4cm(가로×세로)로 재단하여 anode와 cathode를 각각 2cell, 6cell, 10cell, 14cell로 적층하여 37mm×52mm×3mm(가로×세로×높이)크기의 hybrid cell을 구성하였다. 그림 2에서는 cell수에 따른 에너지 밀도와 1kHz에서의 AC저항을 나타내었는데, cell수가 증가함에 따라 에너지 밀도는 점차 증가하다가 10cell이후에는 포화되었다. 1kHz에서의 AC저항은 2cell의 경우 최대이고 cell수가 증가함에 따라 저항이 감소하는 경향을 나타내었고, 10cell의 경우가 32mΩ으로 가장 낮은 값을 나타내었다.

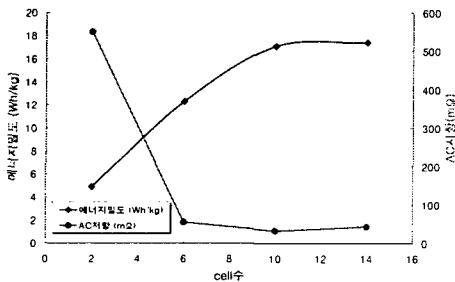


그림 2. Hybrid Capacitor의 에너지밀도(Wh/kg) 및 1kHz에서의 AC저항

제조한 carbon계 hybrid capacitor를 700mAh의 용량을 가지는 Li-ion Battery에 병렬연결하고 C-rate (3C-rate, 5C-rate, 7C-rate)와 pulse width(msec)를 달리하여 방전한 결과를 표1에 나타내었다. 표1에서 보는 바와 같이 3C-rate에서 7C-rate로 전류밀도가 증가함에 따라 ΔV값이 증가하고, 같은 전류 밀도에서는 battery 단독으로 사용하는 경우보다, battery/hybrid capacitor의 병렬연결 시에 pulse width(msec)가 증가할수록, 작동시간이 점차 증가함을 알 수 있었다.

Pulse Width (msec)	Pulse current (A)	Battery			Battery/Capacitor Hybrid			Improvement (%)
		Runtime (hrs)	ΔV	R _{eq} (Ω)	Runtime (hrs)	ΔV	R _{eq} (Ω)	
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

Pulse Width (msec)	Pulse current (A)	Battery			Battery/Capacitor Hybrid			Improvement (%)
		Runtime (hrs)	ΔV	R _{eq} (Ω)	Runtime (hrs)	ΔV	R _{eq} (Ω)	
1	3.5	1.44	0.33	0.097	1.35	0.3	0.088	±6.2
10	3.5	1.62	0.35	0.101	1.69	0.28	0.083	4.3
50	3.5	1.5	0.45	0.132	1.63	0.39	0.113	8.7
100	3.5	1.43	0.51	0.149	1.67	0.35	0.101	16.8

Pulse Width (msec)	Pulse current (A)	Battery			Battery/Capacitor Hybrid			Improvement (%)
		Runtime (hrs)	ΔV	R _{eq} (Ω)	Runtime (hrs)	ΔV	R _{eq} (Ω)	
1	4.9	0.917	0.435	0.09	0.965	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	0.484	0.809	0.167	0.89	0.55	0.113	83.9

표 1. Li-ion Battery/Hybrid Capacitor의 Pulse 특성

4. 결론

MSP20/MCMB hybrid capacitor는 3-4.3V의 전압범위에서 작동이 가능하며 100F의 용량을 가지고, 10C-rate의 전류 밀도에서 70%의 높은 용량 유지율을 나타내었다. Carbon계 hybrid capacitor를 2cell, 6cell, 10cell, 14cell로 달리하여 실험 했을 때, 10cell의 경우 17.1 Wh/kg의 에너지 밀도와 32mΩ의 AC저항값 (at 1kHz)으로 가장 우수한 전기화학적 특성을 가졌다. 또한, battery/hybrid capacitor의 혼성 동력원이 10msec의 pulse width를 가질 때, 3C-rate의 경우 Battery 단독 사용에 비해 7.5%의 작동시간이 증가했고, 7C-rate의 경우 battery 단독 사용에 비해 23.2%의 작동시간이 증가하였다.

참고 문헌

- [1] S. H. Lee, J. S. Kim and Y. S. Yoon, J. Power sources, 138 360-363, 2004
- [2] T. R. Jow, J. P. Zheng and S. P. Ding, The 7th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Deerfield Beach, FL, Dec 8-10, 1997
- [3] C. E. Hollan, J. W. Weidner, R. A. Dougal and R. E. White, J. Power sources, 109 32-37, 2002
- [4] G. Sikha and M. B. N. Popov, J. Power sources, 134 130-138, 2004
- [5] G. G. amatucci, F. Badway, A. D. Pasquier and T. Zheng, J. Electrochem. Soc., 148 A930-939, 2001