

하이브리드형 슈퍼커패시터의 실험적 특성 규명

정규원^{a*}, 신재열^b

Experimental Characteristics Examination of a Hybrid-Type Supercapacitor

Kyuwon Jeong^{a*}, Jaeyoul Shin^b^a School of Mech. Eng., Chungbuk National Univ., 1, Chungdae-ro, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk-do, 28644, Korea^b Purechem R&D Center, 151-35, Namseok-ro, Namyi-myeon, Seowon-gu, Cheongju, Chungbuk-do, 28182, Korea

ARTICLE INFO

Article history:

Received	25	May	2016
Revised	11	July	2016
Accepted	13	July	2016

Keywords:

Hybrid-supercapacitor
Constant current and constant voltage test
Charging and discharging test
Equivalent series resistance
Capacitance

ABSTRACT

Several types of supercapacitors have been developed for energy storage systems. Among them, the hybrid type has advantages such as a large capacitance per weight compared with the electric double-layer capacitor type. In this study, constant current charging and discharging tests were conducted for recently developed hybrid-type supercapacitors. Based on the experimental results, the capacitance and equivalent series resistance were obtained. The capacitance was larger than the designed capacitance at a low current but became small at a high current. In addition, the capacitance depended on the cell voltage. These results can be used to design an energy storage system.

1. 서론

1.1 연구배경

인류는 그동안 화석 연료를 이용하여 냉난방을 하고 자동차 등 수송수단을 사용하며, 전기에너지를 생산하여 다양한 기기를 사용함으로써 인류의 생활이 크게 편리해졌다. 그러나 이로 인하여 환경이 악화되고 이산화탄소 배출 등으로 지구의 기온이 상승하고 기후가 급격하게 변하고 자원이 고갈되고 있다. 이를 해결하기 위하여 태양광, 풍력 등 다양한 신재생에너지를 사용하고자 많은 노력을 하고 있다. 그러나 신재생에너지는 발전량이 일정하지 않고 변동이 크므로 전력 생산량이 많을 때에 생산된 전력을 저장하고 그 반대의 경우에는 전력을 방출하는 에너지 저장장치를 사용하여야 한다. 이러한 에너지 저장장치는 전기에너지를 저장할 수 있는

전지와 전력을 관리하는 회로로 구성되어 있다¹⁻⁴⁾.

충방전이 가능한 이차전지는 다양한 종류의 배터리를 사용하는 데 가장 많이 사용되는 것으로는 납축전지이며, 그 외에 리튬이온 폴리머 배터리(LiPB) 등을 사용하고 있다. 이러한 전지들은 충전 용량이 매우 크며 다양한 형태로 상용화 되어 있다. 그러나 충전 또는 방전에 걸리는 시간이 다소 길어서 사용하는 데 많은 불편함이 있다. 또한 전류 수요가 급격히 증가하는 경우에 방전이 느리기 때문에 전압이 감소하며 부하에 충분한 전력을 공급할 수 없다. 이와 같은 문제점을 해소하기 위하여 충방전 시간을 단축시키고자 많은 연구가 진행되고 있다. 이러한 문제를 갖고 있는 이차전지를 대신할 수 있는 것으로 커패시터를 들 수 있다. 커패시터는 전지와 달리 산화 환원반응이 없으므로 충방전 시간이 짧다. 그동안 소용량의 커패시터는 신호처리 소자로서 사용되어 미적분 회로를 구성

* Corresponding author. Tel.: +82-43-261-3222

Fax: +82-43-263-2448

E-mail address: jeong@chungbuk.ac.kr (Kyuwon Jeong).

하거나, 노이즈를 제거하는 필터 회로에 많이 사용되었다. 최근에는 대용량의 커패시터들이 개발되어 기존의 소용량 소자들로 구성할 수 없었던 기능을 구현하는데 사용되고 있다. 이들을 이용하여 기존의 이차전지를 이용한 에너지 저장장치의 기능을 향상시킬 수 있다. 또한 최근에 주목을 받고 있는 자율주행 자동차 등과 같이 전기전자 부품을 많이 사용하는 자동차 내부의 전압을 안정적으로 공급하는 데 크게 기여할 수 있게 되었다.

초고용량 커패시터의 종류에는 전기이중층 커패시터(EDLC), 의사커패시터(pseudo capacitor)와 하이브리드 커패시터(hybrid capacitor)가 있다. 전기이중층 커패시터는 전극으로 사용되는 활성탄 표면에서 이온들이 전기 이중층을 형성하는 현상을 이용한 것으로서, 충방전 속도가 빠르며, 작동전압이 1-2 V이나 다른 방식에 비하여 용량이 작다. 의사커패시터는 전극 재료로 금속산화물 또는 전도성 고분자를 사용하는 것으로서 전해액과 산화환원(redox) 반응을 이용하는 것으로 사용전압이 1-3 V 정도이다. 그러나 이 방식은 충방전 속도가 상대적으로 느린 점이 있다. 하이브리드 커패시터는 양극에 활성탄을 사용하고, 음극에 금속산화물을 사용하는 것으로서 양극에서는 전기이중층을 형성하고, 음극에서는 산화환원 반응이 일어난다. 에너지밀도는 다른 방식의 커패시터에 비하여 높으며, 작동전압이 2-4 V 정도이다. 따라서 하이브리드 방식의 초고용량커패시터는 상대적으로 작은 크기로 큰 용량의 커패시터를 제작할 수 있다. 음극에 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 를 사용하고, 양극에 활성탄을 이용한 하이브리드 커패시터의 경우 전기이중층 커패시터보다 단위 질량당 약 2배, 단위 부피당 약 3배의 높은 에너지 밀도를 나타낼 수 있다. 이들 초고용량 커패시터는 용량이 크면서도 충방전 시간이 이차전지보다 빠르기 때문에 큰 전류를 급속히 공급하여야 하는 부분에 이용할 수 있다^[5-14].

전 세계적으로 슈퍼커패시터를 개발하는 연구가 많이 수행되고 있으며, 국내에서도 최근에 소형이면서도 용량이 큰 하이브리드 타입의 슈퍼커패시터를 개발하였다^[15]. 커패시터의 특성은 다양한 요소로 규정되지만 그 중에서 용량과 등가직렬저항은 매우 중요한 요소이다. 용량은 전하를 축적할 수 있는 능력에 직접적으로 관계되며, 등가직렬저항은 내부 손실 및 커패시터의 동특성에 큰 영향을 미친다. 본 논문에서는 이들의 특성을 파악하기 위하여 충방전 실험을 하였으며, 그 결과를 이용하여 슈퍼커패시터의 용량과 등가직렬저항 즉 ESR(equivalent series resistance)을 구하였다.

2. 본 론

2.1 하이브리드 슈퍼커패시터 제작

본 논문에 사용된 하이브리드 커패시터는 다음과 같은 과정으로

제작되었다.

Step 1: 바인더(수용성) CMC(Carboxyl Methyl Cellulose)를 용해 시켜 일정 점도를 갖도록 한다.

Step 2: 도전재(Super-P)를 분산시킨다.

Step 3: 활물질을 첨가한다.

Step 4: 기타 바인더(PTFE, SBR)을 첨가하여 슬러리를 제조한다.

Step 5: 알루미늄 집전체에 일정 두께로 코팅 후 건조하고, 프레스 과정을 거친다.

Step 6: 셀 설계 기준에 맞도록 전극을 재단하고 리드를 접합시킨다.

Step 7: 양극과 음극을 전해지 사이에서 감는다.

Step 8: 건조과정을 거쳐 전해액을 함침한다.

Step 9: 실링 작업을 거쳐 전기화학 특성 평가를 실시한다.

Fig. 1은 상기의 순서를 거쳐 제조되는 1840 캔 타입의 하이브리드 커패시터의 구조를 나타낸 것으로서, 직경이 18 mm, 길이가 40 mm이며, 양극에 활성탄을 사용하고 음극에 산화티타늄($\text{Li}_3\text{Ti}_6\text{O}_{12}$)을 사용하였다. 셀 전체 질량은 평균 약 9 g이며, 단위 부피는 10.2 ml를 나타내고 있다. Fig. 2는 본 논문의 실험에 사용된 실제 제작된 슈퍼커패시터를 보여주고 있다.

2.2 하이브리드 슈퍼커패시터 특성 실험

2.2.1 실험 방법

개발된 하이브리드 슈퍼커패시터의 특성을 측정하기 위하여 충방전 실험을 수행하였다. 이 실험에는 국내의 (주)피앤이솔루션에서 제작된 충방전 시험기로서 10A, 0-5 V까지 시험이 가능한 모델인 PEBC1005를 사용하였다. 이는 중대형전지의 장기특성 시험이 가능한 충방전기로서 CV (Constant Voltage), CC (Constant Current) 등 다양한 시험이 가능한 것이다. 이 시험기

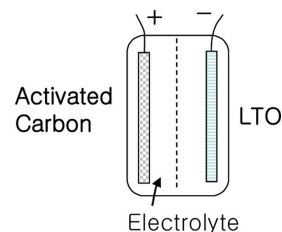


Fig. 1 Structure of the hybrid supercapacitor for the experiments



Fig. 2 Hybrid supercapacitor for the experiments

에 제작된 10개 하이브리드슈퍼커패시터를 연결하고 일정한 충방전 전류를 인가하여 전압의 변화를 측정하였다.

충방전 실험은 Fig. 3(a)에서 보듯이 다음과 같은 과정으로 수행하였다.

- Step 1: 일정한 충전전류로 3.0 V까지 충전
- Step 2: 3.0 V로 30분간 충전 후 2초 중단
- Step 3: 1.5 V가 될 때까지 충전 시와 같은 크기의 전류로 방전
- Step 4: 10분간 Rest

위와 같은 과정으로 충방전 전류를 1.44A (10C rate), 2.88A (20C), 5.76A (40C), 11.52A (80C)로 변경하면서 실험하였다.

본 논문의 슈퍼커패시터의 등가직렬저항은 Fig. 4에 보인 것처럼 충방전 시험기에서 측정되어 보여준다. 그림에서 세로축은 전압을 mV 단위로, 또한 전류는 mA 단위로 보여주며, 가로축은 시간을 나타낸다. ESR은 정전압 충전 구간의 종료 시점과 정전류 방전 구간 초기의 전압 변화를 이용하여 식 (1)을 이용하여 구한다. 그러나 실제적인 전압의 변화는 그림에서 보는 바와 같이 측정기의 전자회로의 특성으로 인하여 방전 순간의 전압이 명확하게 변하는 것이 아니기 때문에, 그림처럼 방전 구간의 전압을 직선으로 맞춤

하여 방전 전류가 확립된 시각의 전압을 이용하여 전압 강하량 ΔV 를 계산하였다^[7,8].

$$ESR_d = \frac{\Delta V}{I_d} \tag{1}$$

2.2.2 실험 결과

2.2.2.1 충방전 실험

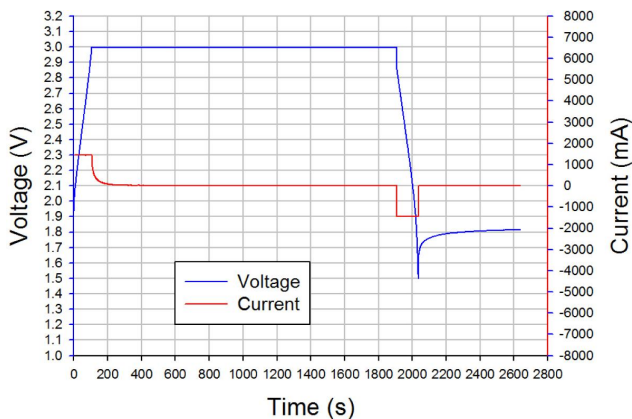
충방전 실험은 1초 간격으로 전압 및 전류를 측정하여 기록하였으며, Fig. 3에 정전류 정전압 방식으로 충방전 실험한 결과를 대표적으로 두 경우의 것을 보였다. Fig. 3(a)는 10C rate (1.44A)일 경우의 충방전 전류 및 전압 변화를 보여준다. 초기에 충전되면서 전압이 상승하여 3.0 V에 도달하고 이후 30분 후에 같은 전류로 방전시키면 전압이 1.5 V까지 저하되는 것을 볼 수 있다. 이 후 방전을 멈추면 전압이 다시 회복되어 약 1.82 V가 됨을 볼 수 있다. Fig. 3(b)는 40C rate (5.76A)로 충방전 시켰을 경우를 보여준다. 전체적인 경향은 (a)와 유사하나, 충전 또는 방전 시에 전압이 급격히 변화됨을 볼 수 있다.

2.2.2.2 방전 전류에 따른 ESR 변화

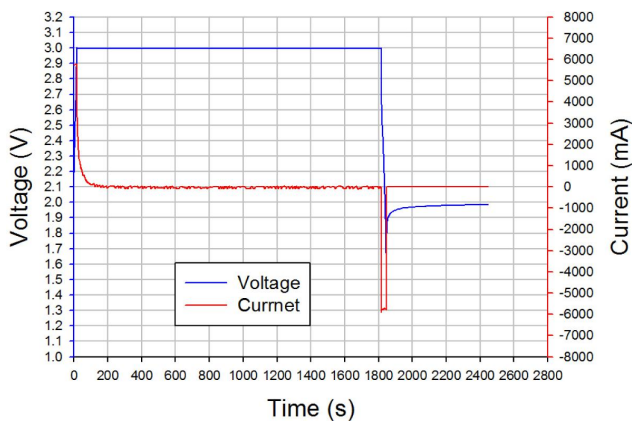
Table 1은 네 경우의 방전전류의 크기에 따라 10개의 셀을 측정하여 [m Ω] 단위로 정리한 것으로서 평균은 47.236 m Ω 이다. 충방전 전류의 크기에 따른 뚜렷한 경향은 나타나지 않았으며, 셀 간의 편차가 크지 않으므로 셀의 설계 및 제조공정이 잘 진행되었음을 나타내고 있다.

2.2.2.3 충전전류에 따른 용량 변화

본 논문에서 개발된 슈퍼커패시터의 용량을 앞의 2.2.2.1절에서 기술한 충방전 실험 결과를 이용하여 구하였으며, 그 결과를 Fig. 5에 보였다. 그림에서는 다수의 셀에 대한 결과를 충전 전류의 크기로 분류하여 하나의 그래프로 나타냈다. 충전 전류가 작을 때 즉,



(a) 10C rate (1.44A)



(b) 40C rate (5.76A)

Fig. 3 Charging and discharging test

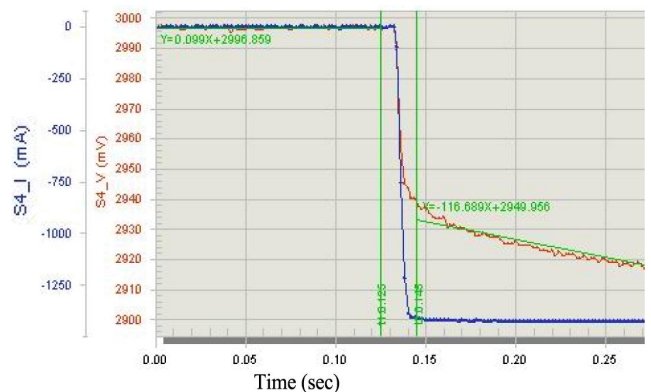


Fig. 4 ESR measurement at 10C rate

Table 1 ESR of the developed supercapacitors

Cell no.	ESR (mΩ)			
	I_d (10C)	I_d (20C)	I_d (40C)	I_d (80C)
A01	45.000	44.967	47.390	43.614
A02	43.793	43.913	46.128	42.216
A03	49.208	49.471	52.020	46.860
A04	59.486	61.463	69.242	67.894
A05	41.933	42.302	42.030	40.153
A06	44.494	45.473	45.085	43.378
A07	46.568	48.272	47.064	45.578
A08	40.452	43.930	42.990	41.019
A09	48.493	50.459	47.944	46.989
A10	46.200	47.430	44.417	44.118
Average	46.563	47.768	48.431	46.182
Std. dev.	5.2812	5.4839	7.8339	7.9606

Fig. 5(a)-(c)에서는 9개의 셀이 안정적으로 동작하였으나, 충전전류가 클 때 즉, Fig 5(d)에서는 불안정한 동작을 보이는 셀이 있었으며, 그 결과는 그래프에서 제외시켜서 8개 셀의 결과를 보였다. 충전전 데이터는 1초 간격으로 전압 및 전류를 측정하는 것이므로,

충전 구간에서 매 구간마다 전압 변화를 계산하여 다음 식 (2)를 사용하여 계산하였다.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta V} = \frac{I \cdot \Delta t}{\Delta V} \quad (2)$$

Fig. 5(a)와 같이 충전전류가 작을 때는 (a)절의 충전전 실험에서 알 수 있듯이 셀의 전압이 완만하게 변화되기 때문에 셀 전압이 낮을 때부터 용량이 계산되었다. 그러나 Fig. 5(d)와 같이 충전전류가 커짐에 따라 셀의 전압의 변화가 크기 때문에 셀 전압이 높아질 때 용량이 계산되었다.

전체적으로 용량은 충전전류가 10C일 때 205F 정도에서 80C일 때 120F 정도로 점차 작아졌다. 따라서 충전전류가 작을 때는 설계용량인 140F 이상의 용량을 보이며, 충전전류가 40C 이상에서는 설계용량보다 작은 값을 보여주고 있다.

또한 충전이 되면서 셀의 전압이 상승하게 되는데 셀의 전압에 따라 용량이 달라짐을 볼 수 있다. 충전전류가 10C에서 40C까지는 2.5 V에서 용량이 최대가 되었으며, 충전전류가 10-20C일 경우에는 셀 전압이 2.25-2.75 V 범위에서 설계용량 이상의 용량을 갖게 됨을 알 수 있다.

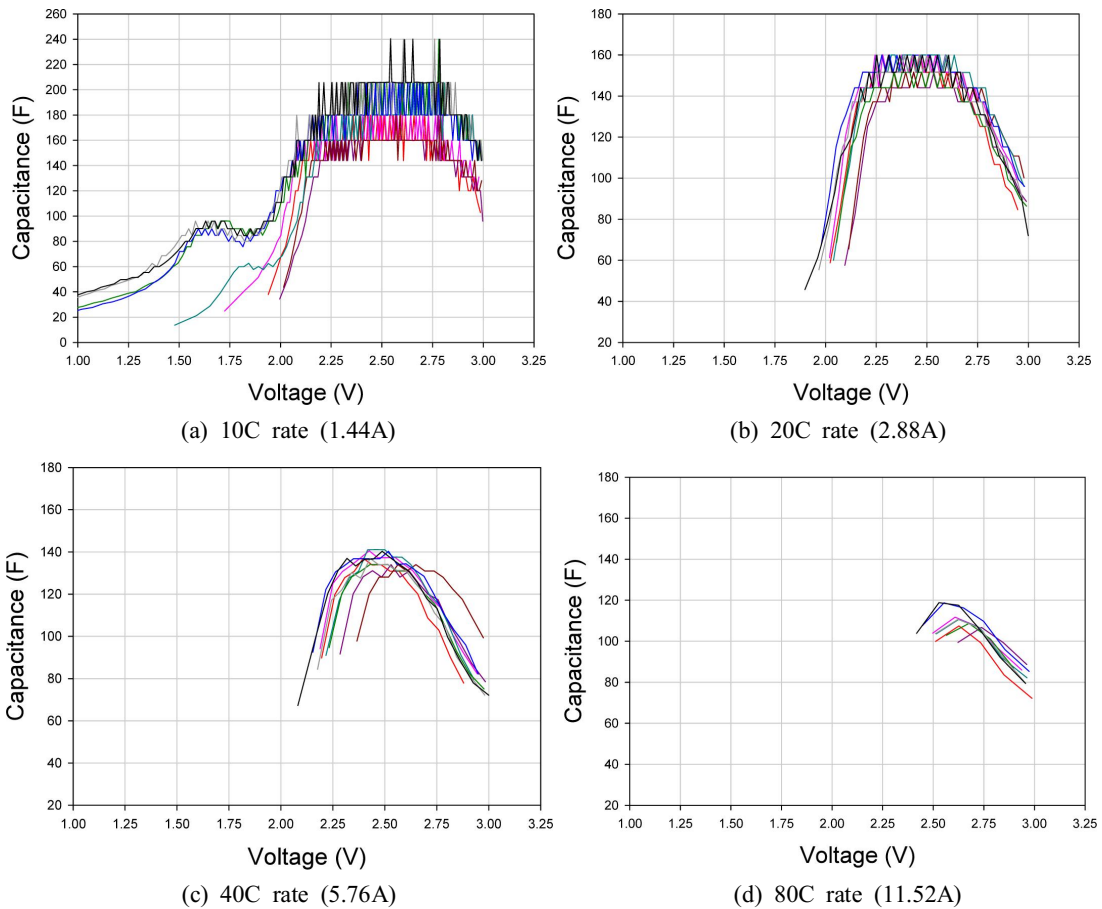


Fig. 5 Capacitance with the charging current rate

3. 결론

본 논문에서는 최근에 개발된 1840 사이즈 3 V 140F 하이브리드 타입의 슈퍼커패시터의 특성을 실험적으로 규명하였다. 이를 위하여 충방전 실험을 하였으며, 이 결과를 바탕으로 등가직렬저항과 용량을 구하였다. 실험에 사용한 하이브리드 타입 슈퍼커패시터는 이차전지보다는 작은 등가직렬저항을 갖고 있음을 알 수 있었다. 또한 설계 용량보다 큰 용량을 갖고 있으나 이는 충전전류에 따라 달라짐을 알 수 있었으며, 셀의 전압에 따라 용량이 달라짐을 알 수 있었다. 따라서 슈퍼커패시터를 적용하여 시스템을 설계할 경우에는 셀의 전압에 매우 유의해야함을 알 수 있었다.

후 기

이 논문은 2014년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

References

- [1] Park, S., Jeong, K., 2015, Vehicle Voltage Stabilizing Module using Supercapacitors, J. of Korean Society of Manufacturing Technology Engineers, 24:1 124-129.
- [2] Park, K., Ji, H., Bae, J., 2006, Study of Operation Strategy for Hybrid PEM Fuel Cell and Supercapacitor, Trans. of the KSME B, 30:8 756-763.
- [3] Zheng, T., Piao, S., Kwon, D., Qiu, W., Kim, H., 2016, Design and Implementation of a Bidirectional Power Supply Charger Using Super Capacitors and Solar Panel for Robot Cleaner Applications, The Trans. of the Korean Institute of Electrical Engineers, 65:1 97-102.
- [4] Halper, M. S., Ellenbogen, J. C., 2006, Supercapacitors: A Brief Overview, MITRE, McLean, Virginia.
- [5] Vangari, M., Pryor, T., Jiang, L., 2013, Supercapacitors: Review of Materials and Fabrication Methods, J. of Energy engineering, 139:2 72-79.
- [6] Chu, A., Braatz, P., 2002, Comparison of Commercial Supercapacitors and High-power Lithium-ion Batteries for Power-assist Applications in Hybrid Electric Vehicles : I. Initial Characterization, J. of Power sources, 112:1 236-246.
- [7] Lajnef, W., Vinassa, J. M., Briat, O., Azzopardi, S., Woingard, E., 2007, Characterization Methods and Modelling of Ultracapacitors for Use as Peak Power Sources, Journal of Power Sources, 168:2 553-560.
- [8] Lajnef, W., Vinassa, J. M., Azzopardi, S., Briat, O., Woingard, E., Zardini C., 2004, Ultracapacitors Modeling Improvement Using an Experimental Characterization based on Step and Frequency Responses, 35th Annual IEEE Power Electronics Specialists Conference, 1 131-134.
- [9] Fuyuan, Y., Languang, L., Yuping, Y., He, Y., 2010, Characterization, Analysis and Modeling of an Ultracapacitor, EVS25 World Battery, Hybrid and Fuel Cell Electric Vehicle Symposium, 358-369.
- [10] He, H. W., Xiong, R., Chang, Y. H., 2010, Dynamic Modeling and Simulation on a Hybrid Power System for Electric Vehicle Applications, Energies, 1821-1830.
- [11] Danila, E., Lucache, D. D., Livint, G., 2011, Models and Modelling the Supercapacitors for a Defined Application, Annals of the University of Craiova, Electrical Engineering Series, 35 200-205.
- [12] Wieggers, R. G., Blacketter, D. M., Hess, H. L., 2006, Modelling Performance of Ultracapacitor Arrays in Hybrid Electric Vehicles, International Journal of Alternative Propulsion, 1:1 32-46.
- [13] Rafik, F., Gualous, H., Gallay, R., Crausaz, A., Berthon, A., 2007, Frequency, Thermal and Voltage Supercapacitor Characterization and Modeling, Journal of Power Sources, 165:2 928-934.
- [14] Park, S. G., Yun, S. J., Kim, H. J., Yuk, Y. J., Jeong, K. W., 2013, Synthesis and Electrochemical Characterization of Porous Li₄Ti₅O₁₂ Particles, Proc. of the 7th Asian Conference on Electrochemical Power Sources, 98.
- [15] Jeong, K. W., 2014, Development of High Current Assistant Module as Volt Stabilizer for Vehicle, Report of LINC Industry-University Cooperation Technology Development Project.