

금속산화물 전극을 사용한 고 에너지밀도 하이브리드 커패시터 특성

윤홍진 · 신윤성 · 이종대[†]

충북대학교 화학공학과
361-763 충북 청주시 흥덕구 성봉로 410
(2011년 9월 3일 접수 ; 2011년 9월 23일 채택)

Characteristics of high energy density hybrid capacitor using metal oxide electrode

Hong-Jin Yoon · Yoon-Sung Shin · Jong-Dae Lee[†]

Department of Chemical Engineering,
Chungbuk National Univ., 410 Sungbong-ro, Heungduk-gu Chung-ju
361-763, Korea

(Received September 3, 2011 ; Accepted September 23, 2011)

Abstract : The electrochemical performances of an asymmetric hybrid capacitor were investigated using LiFePO_4 as the positive electrode and active carbon fibers(ACF) as the negative electrode. The electrochemical behaviors of a nonaqueous hybrid capacitor were characterized by constant current charge/discharge test. The specific capacitance using LiFePO_4 /ACF electrode turned out to be 0.87 F/cm^2 and the unit cell showed excellent cycling performance. This hybrid capacitor was able to deliver a specific energy as high as 178 Wh/kg at a specific power of $1,068 \text{ W/kg}$.

Keywords : hybrid capacitor, LiFePO_4 , organic electrolyte, ACF.

1. 서론

최근 급속한 정보화 사회의 형성에 따라 안정적이고 신뢰성 있는 에너지 저장 장치가 필수적으로 요구되고 있다. 화석연료의 고갈, 환경문제 등이 현안 문제로 대두되면서 신재생에너지 개발 분야의 성장과 관련 기술력은 국력과 에너지차원에서 매우 중요한 일이 되고 있

다. 저에너지밀도 특성의 재래식 커패시터(Condenser)의 단점을 보완한 고출력 충·방전이 가능한 전기 이중층 커패시터[1]는 활성탄과 같이 상대적으로 전기 전도성이 좋으며 비표면적이 매우 큰 다공성 물질을 양극과 음극의 전극 소재로 사용함으로써 전기 이중층 원리에 따라 축전되는 전하의 양을 극대화한 것이다 [2]. 에너지 저장장치로 주목받고 있는 이와 같은 전기 이중층 커패시터(EDLC)는 높은 충·방전 효율, 반영구적인 사이클 수명, 높은 출력 밀도를 제공한다[3,4]. 특히 환경 친화적 소재

[†]주저자 (E-mail : jdlee@chungbuk.ac.kr)

사용으로 전기 자동차용 전지 등의 고부가 장비 활용과 개인용 단말기와 휴대용 전자기기가 보편화됨에 따라 관련 연구도 활발히 진행되고 있고 이에 따른 전지 시장과 그에 따른 전지의 적용 분야가 증대 되어 그 활용성이 크게 확대 되고 있다[5].

전기 이중층 커패시터의 전기화학적 특성을 개선하기 위하여 카본을 기초로 한 소재 이외의 산화 루테튬을 비롯한 금속산화물들이 이용되고 있으며 이것은 저장능력을 강화하기 위한 의사 커패시터를 이용한 것이다[6-8]. 또한 낮은 재료비로 전기이중층 커패시터의 성능을 높일 수 있는 전도성 고분자를 이용한 커패시터는 출력밀도가 높고 열적안정성이 우수한 특성을 가지고 있다[9-11]. 최근에는 2차전지의 높은 에너지 밀도와 슈퍼커패시터의 높은 출력밀도의 장점을 이용하기 위한 하이브리드 커패시터 연구도 주목을 받고 있다[12]. 이에 따라 고 에너지 밀도와 고풍출력밀도 특성을 겸비한 신뢰성과 안전성이 높은 차세대 하이브리드 커패시터의 개발이 진행되고 에너지의 지속성과 효율성에 있어서 에너지 밀도와 출력밀도의 두 측면을 만족시킬 수 있는 에너지 저장 시스템이 요구 되어 지고 있다. 최근 하이브리드 커패시터 제작 과정 중 한쪽 전극을 리튬염이 포함되어 있는 금속산화물을 전극 물질로 사용하는 사례들이 보고되고 있으며 이들은 기존의 커패시터 보다 높은 에너지밀도를 가지는 것으로 보고되고 있다[13,14]. 하이브리드 커패시터는 전기자동차, 철도차량, 태양광 및 풍력발전설비 등 기기의 에너지 절감과 자연 에너지의 효과적인 활용을 목적으로 한 환경 에너지 분야에서 새로운 시장을 창출할 수 있는 기술로서 기대를 모으고 있다.

본 연구는 고용량의 금속산화물 소재를 커패시터 전극에 사용하는 것으로 기존의 금속산화물 전극 소재로 사용되고 있는 LiFePO_4 를 커패시터의 양극으로 사용하여 슈퍼 커패시터의 낮은 에너지밀도를 보완하고자 하였다. 또한 전해질과 바인더 종류를 변화 하면서 하이브리드 커패시터 셀을 제작하고 이에 따른 전기화학적 성능변화를 관찰하고 하이브리드 커패시터 전극소재로의 활용성을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 하이브리드 커패시터 전극제조

본 연구에서는 하이브리드 커패시터 전극을 제작하기 위하여 음극 소재로 MSP-20 ($2200\text{m}^2/\text{g}$, Kansai Coke & Chem.)을 사용하였으며 양극 소재로는 금속산화물 소재인 LiFePO_4 를 사용하였다. 하이브리드 커패시터 전극의 도전제로 Super-P를 사용하였고 바인더로는 PTFE(Polytetrafluoroethylene), BS(Butadien styrene)와 PVDF(Poly vinylidene fluoride)를 사용하였다. 유기성 전해액의 조성은 용질로 사용한 TEABF_4 (Tetraethyl ammonium tetrafluoroborate)를 PC(Propylene carbonate)에 1M 농도를 용해시킨 것과 1M LiPF_6 염이 용해된 EC(Ethylene carbonate), EMC(Ethyl-methyl carbonate), DMC(Dimethyl carbonate)가 1:1:1의 부피로 구성되어 있는 혼합액을 사용하였다.

활성탄소섬유와 금속산화물 소재를 사용하여 Lee 등이[15] 한 방법과 같은 공정으로 하이브리드 커패시터 전극을 제작하였다. 음극은 활성탄소섬유 : 도전제 : 바인더 = 76 : 17 : 7 의 비율로 혼합하여 슬러리를 제조하였으며 양극은 금속산화물 : 도전제 : 바인더 = 85 : 10 : 5 의 비율로 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 균일하게 혼합한 후 집전체로 사용된 알루미늄 호일에 코팅하였다. 코팅된 전극은 10°C 에서 건조시킨 후 150°C 에서 4000 psi 압력으로 핫 프레스를 사용하여 일정한 두께($100\ \mu\text{m}$)를 갖도록 압착 하였다. 압착된 전극을 $2\times 2\ \text{cm}^2$ 의 크기로 재단한 후 $3\times 3\ \text{cm}^2$ 의 크기로 준비된 분리막과 함께 단위 셀을 제작 하였다. 단위 셀의 모든 제조 공정은 아르곤 분위기하의 글러브 박스 내에서 진행하여 유기 전해질이 공기 중의 수분과 접촉하는 것을 방지하였다. 전극소재로 사용된 활성탄소섬유와 금속산화물 소재의 표면과 결정 형상을 주사전자 현미경(TESCAN study-3, LEO-1530FE SEM)을 통하여 관찰하였다.

2.2. 하이브리드 커패시터의 전기화학적 특성 분석

제조된 하이브리드 커패시터의 전기화학적 특성은 WBCS 3000 Battery Cycler (Won A Tech)를 이용하여 측정하였다. 충·방전 테스트에서 운전조건은 $0\sim 2.5\ \text{V}$ 까지 일정한 전류로 충전한 후 $2.5\ \text{V}$ 에서 동일한 전류로 5분 동안

유지시키고 다시 일정한 전류로 방전을 시켰다. 순환 전압 전류 테스트는 전극과 전해액의 계면에 주기적인 전압을 가하여 이때 발생하는 전류변화를 관찰하는 전기화학적 실험으로 구동전압을 0~2.5 V로 하고 5, 10, 15, 20 mV/s의 주사속도로 WBCS 3000 Battery Cycler를 이용하여 측정하였다. 누설전류 실험은 WBCS 3000 Battery Cycler를 이용하여 2.5 V까지 1 mA의 일정한 전류로 충전한 후 2.5 V의 정전압 충전 시 전류 값의 변화를 10시간 동안 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 활성탄소섭유와 금속산화물 물성 분석

활성탄소섭유와 금속산화물 소재의 결정 형상을 알아보기 위해 측정된 주사전자 현미경 이미지를 Fig. 1에 나타내었다. 활물질의 결정 형상은 커패시터 성능에 밀접한 관련이 있다. LiFePO_4 의 입자크기를 살펴보면 30~50 μm 정도의 입자 크기를 나타냈으며 활성탄소섭유는 입자가 큰 것은 100 μm 가 넘어 큰 입자분포를 보였다.

3.2. 하이브리드 커패시터의 전기화학적 특성

하이브리드 커패시터의 성능을 평가하기 위해 전기화학적 분석기법으로 정전류 충·방전 시험을 사용하여 평가하였다. 하이브리드 커패시터는 dV/dt 가 일정하므로 정전용량 (capacitance) 및 에너지밀도를 전압-시간 분포에서($=i\Delta t/A\Delta V$) 간단히 구할 수 있다[16].

여기서 $C[\text{F}/\text{cm}^2]$ 는 단위 면적당 정전용량이며 $i[\text{A}]$ 는 전류, $A[\text{cm}^2]$ 는 전극물질의 면적이다. LiFePO_4 를 전극으로 사용하여 제조한 하이브리드 커패시터 단위 전지의 충·방전 특성을 Fig. 2에 나타내었다. 충전과 방전 시 구동전압은 0~2.5 V이고, 2.5 V에 도달하면 전지에 과충전을 방지하기 위해 일정 전압 모드에서 실험을 수행하였고 충전과정과 방전과정 사이에 5분 정도의 휴지시간을 두어 급격한 전위변화에 대한 전지의 불안정성을 최소화 하면서 충·방전 테스트를 하였다. 충·방전 테스트 결과 전해질 특성으로는 TEABF_4 전해질 보다 LiPF_6 전해질을 사용한 하이브리드 커패시터가 각각 0.75 F/cm^2 0.87 F/cm^2 의 비축전용량을 나타

내며 우수한 성능을 보였고 바인더 특성으로는 수계 PTFE 바인더 보다 유기계 PVDF 바인더를 사용한 하이브리드 커패시터가 높은 충·방전 용량을 보였다.



Fig. 1. FE-SEM image of ACF & LiFePO_4 .

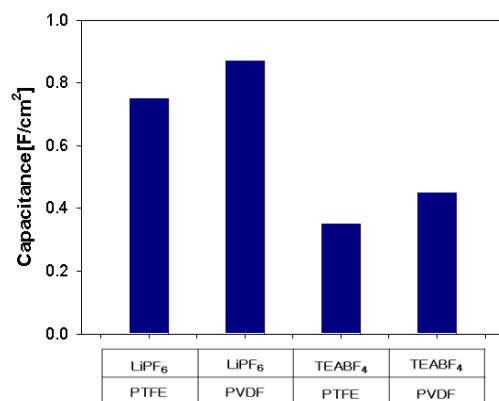


Fig. 2. Specific capacitance of hybrid capacitor using $\text{LiFePO}_4/\text{ACF}$.

하이브리드 커패시터 중에서 우수한 충·방전 특성을 나타낸 PVDF를 바인더로 사용하고 LiPF_6 를 전해질로 사용한 하이브리드 커패시터의 순환 전압 전류 특성을 Fig. 3에 나타내었다. 순환 전압 전류 시험은 모두 0~2.5 V의 범위에서 5, 10, 15, 20 mV/s의 주사속도로 이루어졌다. 순환 전압 전류의 이상적인 곡선 형태가 직사각형이긴 하지만 충·방전 시 기공 내로 이온이 이동하는 것을 방해하는 요인이 있기 때문에 이러한 형태에서 벗어나고 있음을 그림에서 보여주고 있다. 일반적으로 전극 소재가 같은 대칭적인 커패시터 경우 이상적인 직사각형 형태를 보여준다는 연구결과[17]가 있으며 이에 기인한 두 평탄전위 사이의 거리는 커패시터의 축전용량을 의미하는 것으로 평탄전위 사이의 거리가 클수록 축전 용량도 커지게 되며 커패시터 순환 전압 전류 곡선의 경우 단위 셀의 전압에 무관하게 축전용량이 일정하므로 전극 면적 당 비 축전용량과 시간에 대한 전위 차로부터 구할 수 있다.

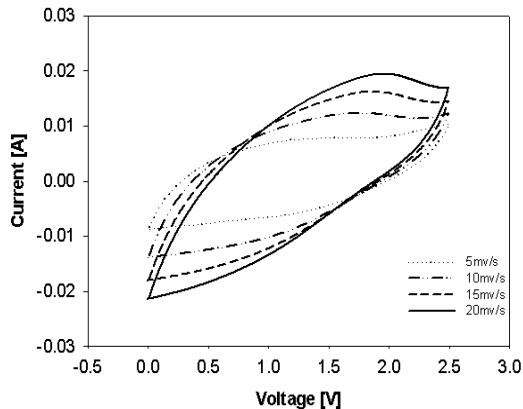


Fig. 3. Cyclic voltammograms of hybrid capacitor using $\text{LiFePO}_4/\text{ACF}$.

하이브리드 커패시터 단위 셀을 정전류로 충전 후 정전압 상태로 10시간 동안 누설전류 값을 측정된 것을 Fig. 4에 나타내었다. 누설전류 값이 크면 전체저항은 아니지만 전해질-전극 물질 사이의 계면저항이 다소 클 것이라고 알려져 있다. 누설전류 값은 바인더로 PVDF를

사용하고 전해질로는 LiPF_6 를 사용한 하이브리드 커패시터가 323 μA 로 다른 하이브리드 커패시터보다 우수한 성능을 보여 주었다. 이는 LiFePO_4 의 전극이 높은 전극밀도로 리튬이온의 탈-삽입 반응이 원활하게 이루어 졌으며 우수한 바인더의 특성 등의 조합이 잘 이루어져 나타난 결과라고 생각된다.

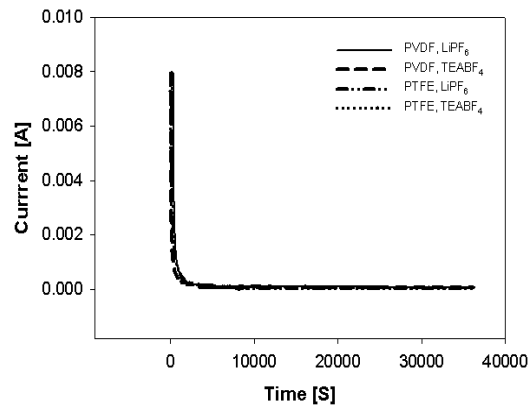


Fig. 4. Leakage current of hybrid capacitor using $\text{LiFePO}_4/\text{ACF}$.

하이브리드 커패시터의 에너지 밀도(E)와 출력 밀도(P)를 구하기 위하여 다음과 같은 식을 사용하였다.

$$E = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1)$$

$$P = \frac{E}{\Delta t_d} \quad (2)$$

여기서 C는 커패시터의 비축전용량을 말하며 V는 충·방전 전압 범위를 말하고 Δt_d 는 방전하는데 걸린 시간을 나타낸다. Table 1과 Fig. 5는 앞의 실험결과를 바탕으로 출력밀도와 에너지밀도를 나타낸 것이다. 바인더로 PVDF를 사용하고 전해질로 LiPF_6 를 사용한 하이브리드 커패시터가 에너지 밀도가 178 Wh/kg로 이차 전지에 가까운 에너지밀도를 나타냈으며 커패시터에 가까운 1,068 W/kg의 출력밀도를 가지며 우수한 성능을 보였다.

Table 1. Energy Density vs. Power Density

Type	Energy density (Wh/kg)	Power density (W/kg)
Lithium secondary battery	100~300	50~200
Super capacitor	5~20	1000~2000
* ACF / ACF	145	1228
* LiFePO ₄ / ACF	178	1068

* : experimental results.

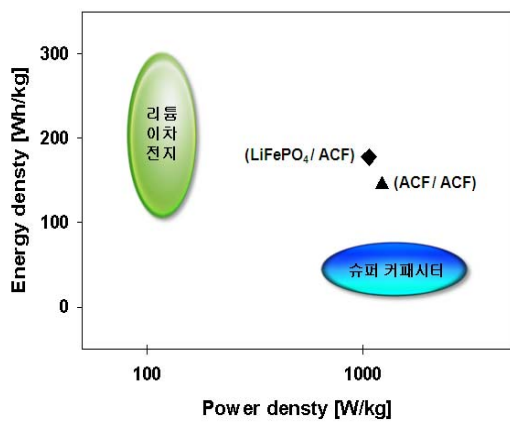


Fig. 5. Energy density vs. Power density.

4. 결론

본 연구는 하이브리드 커패시터를 제작하기 위하여 고용량의 금속산화물 소재를 커패시터 전극에 사용하는 것으로 기존의 금속산화물 전극 소재로 사용되고 있는 LiFePO₄를 커패시터의 양극으로 사용하여 슈퍼 커패시터의 낮은 에너지밀도를 보완하고자 하였다. 또한 전해질과 바인더 종류를 변수로 하여 하이브리드 커패시터 셀을 제작하고 전기화학적 특성을 측정하여 금속산화물이 하이브리드 커패시터 성능에 미치는 영향을 조사하였다. LiFePO₄를 사용한 하이브리드 커패시터의 비축전용량은 0.87 F/cm²로 우수한 비축전용량을 얻을 수 있었으며 높은 에너지 밀도 178 Wh/kg와 출력 밀도 1,068 W/kg을 갖는 것을 알 수 있었다. 또한 TEABF₄ 전해질보다는 LiPF₆ 전해질에서 우수한 전기화학적 성능을 보였고, PTFE 바인더 보다

는 PVDF 바인더에서 전기화학적 성능이 우수함을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 2011년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. B. E. Conway, Transition from 'Supercapacitor' to 'Battery' Behavior in Electrochemical Energy Storage, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1539(1991).
2. X. W. Huang, Z. W. Xie, X. Q. He, H. Z. Sun, C. Y. Tong, and D. M. Xie, Electric double layer capacitors using activated carbon prepared from pyrolytic treatment of sugar as their electrodes, *Synth. Met.*, **135**, 235(2003).
3. B. E. Conway, "Electrochemical Superconducts: scientific fundamentals and technological application", Kluwer Academic, New York, 105(1999).
4. C. Y. Kang, M. G. Kang, and J. D. Lee, Preparation of mesoporous carbon using ion exchange, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **26**, 328(2009).
5. T. Aida, I. Murayama, K. Yamada, and M. Morita, Analyses of capacity loss and improvement of cycle performance for a high-voltage hybrid electrochemical

- capacitor, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, 798(2007).
6. I. H. Kim, and K. B. Kim, Electrochemical characterization of hydrous ruthenium oxide thin-film electrodes for electrochemical capacitor applications, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, 383(2006).
 7. M. S. Wu, Y. A. Huang, C. H. Yang, and J. J. Jow, Electrodeposition of nanoporous nickel oxide film for electrochemical capacitors, *Int. J. Hydrogen Energy*, **32**, 4153(2007).
 8. B. E. Conway, and W. G. Pell, Double-layer and pseudocapacitance types of electrochemical capacitors and their applications to the development of hybrid devices, *J. Solid State Electrochem.*, **7**, 637(2003).
 9. S. W. Woo, K. Dokko, and K. Kanamura, Composite electrode composed of bimodal porous carbon and polypyrrole for electrochemical capacitors, *J. Power Sources*, **185**, 1589(2008).
 10. B. C. Kim, J. M. Ko, and G. G. Wallace, A novel capacitor material based on Nafion-doped polypyrrole, *J. Power Sources*, **177**, 665(2008).
 11. J. Zhang, L. B. Kong, B. Wang, Y. C. Luo, and L. Kang, In-situ electrochemical polymerization of multi-walled carbon nanotube/polyaniline composite films for electrochemical supercapacitors, *Synth. Met.*, **159**, 260(2009).
 12. Y. G. Wang, and Y. Y. Xia, A new concept hybrid electrochemical supercapacitor Carbon/LiMn₂O₄ aqueous system, *Electrochem. Commun.*, **7**, 1138(2005).
 13. S. B. Ma, K. W. Nam, W. S. Yoon, X. Q. Yang, K. Y. Ahn, K. H. Oh, and K. B. Kim, A novel concept of hybrid capacitor based on manganese oxide materials, *Electrochem. Commun.*, **9**, 2807(2007).
 14. J. H. Yoon, H. J. Bang, J. Prakash, and Y. K. Sun, Comparative study of Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂ cathode material synthesized via different synthetic routes for asymmetric electrochemical capacitor applications, *Matt. Chem. Phys.*, **110**, 222(2008).
 15. M. S. Lee, Y. S. Sing, and J. D. Lee, Effect of pore structure on electrochemical performance of EDLC, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **27**, 310(2011).
 16. H. J. Yoon, C. H. Lee, and J. D. Lee, The electrochemical characteristics of EDLC with various activated carbons, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **28**, 225(2011).
 17. C. Y. Kang, Y. S. Sin, and J. D. Lee, The electrochemical characteristics of mesopore carbon fiber for EDLC electrode, *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 10(2011).