

셀 최적화 공정을 통한 전기이중층 커패시터의 성능 향상 연구

안성기¹ · 배민성² · 유선경³ · 박진주³ · 김형준⁴ · 김대원⁵ · 김한주⁶ · 김홍일^{3†}

¹한경국립대학교 화학공학전공, 조교수

²청주대학교 에너지융합공학과, 석사과정

³청주대학교 에너지융합공학과, 조교수

⁴(주)영덕전자, 대표이사

⁵(주)퓨리켐, 연구원

⁶(주)퓨리켐, 대표이사

A Study on Enhancement of Electrochemical Performance of EDLC by Cell Optimization

Ahn Seongki¹ · Bae Minseong² · You Sunkyung³ · Park Jinjoo³ · Kim Hyeongjun⁴ · Kim Daewon⁵ · Kim Hanjoo⁶ · Kim Hong-il^{3†}

¹Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Hankyong National University

²M.S. Student, Department of Energy Convergence Engineering, Cheongju University

³Assistant Professor, Department of Energy Convergence Engineering, Cheongju University

⁴CEO, YoungDuk Electronics Co. Ltd.

⁵Researcher, Pureechem Co. Ltd.

⁶CEO, Pureechem Co. Ltd.

[†]Corresponding author: hikim007@cju.ac.kr

Abstract

OPEN ACCESS



Journal of the Korean Solar Energy Society
Vol.44, No.1, pp.129-136, February 2024
<https://doi.org/10.7836/kses.2024.44.1.129>

plSSN : 1598-6411

eISSN : 2508-3562

Received: 26 December 2023

Revised: 17 January 2024

Accepted: 29 January 2024

Copyright © Korean Solar Energy Society

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution NonCommercial License which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Electric double-layer capacitors (EDLCs) are widely used as electrochemical energy storage devices for various electric devices because of their excellent electrochemical properties, such as fast charging, greater power density than that of lithium-ion batteries, and superior cyclability. Cell optimization is necessary for enhancing the electrochemical performances of EDLCs. In this study, cell optimization was performed using cathode/anode balancing and several electrolyte additives. Cathode and anode balancing is conducted by controlling the cathode thickness from 140 to 220 μm . Consequently, EDLCs assembled with a cathode (200 μm) and anode (120 μm) show good cyclability at 3.2 V. Furthermore, the EDLC prepared with 1.0 M SBPBF₄/ACN + PS showed favorable cycle stability for 500 cycles.

Keywords: 전기이중층 커패시터(Electric double layer capacitor), 셀 최적화(Cell optimization), 전해질 첨가제(Electrolyte additive), 고온안정성(High temperature stability), 고압안정성(High voltage stability), 셀 밸런싱(Cell balancing)

기호 및 약어 설명

ESS : Energy Storage System

LIB : Lithium Ion Battery

EDLC	: Electric Double Layer Capacitor
ACN	: Acetonitrile
VC	: Vinyene carbonate
PS	: Propanesultone
SL	: Sulfolane
AC-ESR	: Alternation Current-Equivalent Series Resistance
AC-ESR	: Alternation Current-Equivalent Series Resistance
DC-ESR	: Direct Current-Equivalent Series Resistance
SBPF ₄	: Spirobipyrrolidinium tetrafluoroborate

하첨자 설명

R_S : Resistance of Solution

1. 서론

최근 화석연료의 과도한 사용에 의해 발생되는 이산화탄소의 양이 급증함에 따라 지구의 평균 온도가 가파르게 오르는 지구온난화 현상이 나타나고 있으며 이로 인하여 전 세계에 이상기후가 빈번하게 발생하고 이로 인한 피해가 매년 증가하고 있다. 우리나라의 경우 최근 100년간 약 1.5°C정도로 매년 기온이 상승하고 있으며 100년 전보다 여름은 약 3주 정도 길어지고 겨울은 약 4주 정도 짧아지고 있고 매년 이상기후에 의한 폭우의 피해가 점차 증가하고 있다^{1,2)}. 이러한 이상기후 문제들을 해결하기 위해 화석연료를 대체하는 태양광, 태양열, 풍력, 수력 에너지 등의 친환경 에너지를 활용하기 위한 많은 기술들이 개발이 되고 있다³⁾.

에너지 저장시스템(Energy Storage System, ESS)은 생산된 친환경 에너지를 저장했다가 전력을 사용할 때 공급을 해주는 에너지 저장장치이며 에너지 사용량이 비교적 적은 야간에 유류전력을 저장하고 에너지 사용량이 많은 주간시간에 저장된 에너지를 사용함으로써 전력의 부하를 평준화시킬 수 있으며 전력사용량이 많은데 이터센터와 같은 곳에서 대규모 정전이 발생할 시 저장해둔 전력을 활용하여 효과적인 대응이 가능하도록 해주는 장치이다⁴⁾. 전기화학 에너지장치로 구성된 ESS는 보통 리튬 이차전지(Lithium ion batteries, LIB)를 활용하여 구성이 되지만 보다 빠른 출력특성과 안정적인 수명특성을 갖는 전기이중층 커패시터(Electric double layer capacitor, EDLC)를 활용한 LIB-EDLC 하이브리드형ESS에 대한 연구의 필요성이 나날이 증가하고 있다⁵⁾.

EDLC는 전기화학 산화, 환원 반응에 의하여 에너지를 저장하는 LIB와는 다르게 전극 표면에 이온들의 물리적인 흡착/탈착에 의해서 에너지를 저장한다. 이러한 이유로 LIB보다 빠른 충전/방전이 가능하며 충전/방전 과정에서 재료들의 화학적, 구조적 변화가 LIB 보다 작기 때문에 수천사이클 이상의 높은 수명특성을 가지고 있다. EDLC는 LIB 성능영역 이외의 고온 및 저온 조건에서도 비교적 안정적이고 높은 에너지 출력특성을 보여주

는 등 보다 열악한 환경에서 대처 가능한 차세대 전기화학 에너지저장장치로 많은 관심을 받고 있으며 최근 미국의 테슬라사가 세계 1위 규모의 EDLC 제조 판매사인 Maxwell사를 인수하는 등 LIB 와 EDLC의 장점을 살려 서로의 단점을 보완하려는 연구방향이 전 세계적으로 이루어지고 있다⁶⁾. EDLC의 전기화학적 특성을 개선시키기 위해서는 전압을 향상시켜 고전압에서도 안정적인 방전용량을 갖는 고전압화 연구와 높은 온도에서도 안정적인 성능을 갖는 온도내구성을 향상시키는 연구의 필요성이 있으며 이를 위하여 다양한 종류의 전해액의 활용과 고체형태의 전해액을 활용하는 연구가 진행이 되고 있다^{7,8)}.

본 연구에서는, EDLC의 전기화학적 성능을 향상시키기 위하여 양극과 음극의 두께비를 조절한 뒤, 전해액 첨가제의 종류를 비교하여 EDLC의 방전용량, 수명특성 및 내부저항등의 전기화학적 성능을 평가하였다. 셀 최적화 공정에서 얻은 데이터를 활용하여 실제로 3.2 V 10 F 급의 EDLC를 제작하여 평가한 결과 셀 최적화 공정을 통해 65°C의 상온보다 높은 고온조건에서 EDLC의 전기화학적 성능이 향상되었음을 확인하였다.

2. 실험

2.1 재료

EDLC용 전극을 제조하기 위해 활물질로(YP-50F, Kuraray, Japan), 도전재(Super P, Alfa Aesar, USA), 바인더(styrene-butadiene rubber/sodium salt of carboxymethyl cellulose, Sigma Aldrich, USA)를 사용하였다. 슬러리 공정을 위해서 용매로 초순수를 사용하였다. EDLC제조를 위한 분리막은 polypropylene (Sigma Aldrich, USA)를 사용하였다. 전해액으로는 Spirobipyrrolidinium tetrafluoroborate (SBPBF₄, Enchem Co, South Korea), Acetonitrile (ACN, Sigma Aldrich, USA), 전해액 첨가제는 Vinyene carbonate (VC, Sigma Aldrich, USA), 1,3-Propanesultone (PS, Sigma Aldrich, USA), Sulfolane (SL, Sigma Aldrich, USA)을 선택적으로 사용하였다.

2.2 전극 제조

전극 제조 비율은 활성탄:도전재:바인더의 비율을 87:7:6 wt%로 초순수에 넣고 20°C의 상온에서 믹싱공정을 수행하였다. 준비된 슬러리를 알루미늄박 위에 코팅한 뒤 전극 밸런싱공정을 위하여 프레스를 이용하여 음극의 두께를 120 μm으로 고정한 뒤 양극의 두께를 140 μm에서 220 μm로 조절하였다. 그 후에 셀 조립공정을 위하여 높이 10 mm 깊이 30 mm로 슬리팅한 뒤 건조공정을 수행하였다.

2.3 셀 조립

건조공정까지 마친 전극을 이용하여 양극과 음극을 권취공정을 통해 젤리를 형태로 제작하고 150°C에서 24 시간 건조공정을 수행하였다. 건조된 젤리를 소자를 1.0 M SBPBF₄/ACN 전해액에 20분간 함침시킨 후 직경과 길이가 각각 10 mm, 30 mm인 캔에 넣어 셀을 제작하였다. 전해액 첨가제는 각 2%의 질량비로 첨가되었으며

각 조성을 Table 1에 나타내었다. EDLC 전극으로 사용되는 활성탄, 전해액은 공기중에 존재하는 미량의 수분에도 영향을 받기 때문에 공기 중 평균수분이 30 ~ 40 ppm 이하인 드라이룸 안에서 모든 공정이 수행되었다.

Table 1 Electrolyte composite using electrolyte additives

	Electrolyte composite
Control sample	1.0 M SBPBF ₄ / ACN
Sample 1	1.0 M SBPBF ₄ / ACN + VC
Sample 2	1.0 M SBPBF ₄ / ACN + VC + PS
Sample 3	1.0 M SBPBF ₄ / ACN + SL
Sample 4	1.0 M SBPBF ₄ / ACN + PS

2.4 전기화학 성능 평가

전극 두께비 최적화 공정을 통해 제조된 셀의 고온안정성을 평가하기 위하여 65°C온도의 챔버 내에서 전압을 3.0 V에서부터 3.3 V까지 0.1 V씩 변화를 주어 인가를 한 뒤 시간에 따른 용량손실율을 측정하였다. 또한 전해액 침가제 조성에 따른 셀의 전기화학 성능을 평가하기 위해 Cyclic Voltammetry법을 통해 0.0 ~ 3.2 V의 전압 범위 조건에서 평가를 수행하였으며 주사속도는 50 mV/s 조건으로 설정하여 평가하였다. 셀의 내부저항을 측정하기 위해서 100 kHz ~ 10 MHz 주파수 조건하에 전기화학 임피던스 분석법을 수행하여 셀 최적화 공정을 수행하였다. 최적화 조건에서 제조된 EDLC의 고온에서의 방전용량, 용량변화 및 내부저항 변화를 측정하기 위하여 65°C온도의 챔버 내에서 3.2 V로 전압을 인가한 후 1000시간까지 시간에 따른 변화율을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 전극 두께변화에 따른 셀 최적화 평가

전극 두께에 따른 최적화 공정을 수행하기 위하여 음극의 두께를 120 μm로 고정시킨 후 양극의 두께를 140 μm에서 220 μm까지 변화를 준 셀의 용량, AC-ESR 그리고 DC-ESR 값을 Table 2에 나타내었다. 양극의 두께가 최대 57%까지 증가함에도 불구하고 각 샘플의 초기 용량변화율은 최대 2.31% 최소 0.06%로 큰 차이는 보이지 않는다. 마찬가지로 교류 및 직류에서 측정한 등가직렬저항 값인 AC-ESR, DC-ESR 값도 양극 두께의 증가에 따른 변화율은 최대 6.82% 최소 1.80%로 큰 변화의 폭은 보이지 않는 것을 알 수 있다. 전극 두께비에 따른 고온내구성 평가를 하기 위하여 65°C온도의 챔버 내에서 3.0 V에서 3.3 V로 전압범위를 바꿔가면서 각 전압에 대한 용량 변화율을 평가한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 3.0 V로 인가한 셀의 경우 양극과 음극의 두께가 각각 200 μm, 120 μm인 셀이 제일 적은 용량 감소율을 나타내었으며 3.1 V의 조건에서도 용량 감소율이 30%로 다른 셀과 비교하여 가장 적은 감소감소 갖는 것을 알 수 있다. 3.2 V에서도 동일한 경향성을 보이나 용량유지율이 3.1 V와 비교하여 상당히 많이 감소하는 것으로 보아 EDLC 셀의 고전압특성 안정성을 향상시킬 필요성이

있음을 알 수 있다. 3.3 V에서는 전체 셀의 용량유지율이 수직적으로 감소하기에 전극두께의 변화에 따른 경향성 있는 결과를 확인할 수가 없었다. 따라서 본 연구에서는 최적의 전극비는 양극200 μm, 음극120 μm임을 확인할 수 있었으며 고전압 조건의 목표를 3.2 V로 설정하였다.

Table 2 Electrochemical performance of optimized capacitor by changing the thickness of cathode and anode

Cathode / Anode thickness	Capacitance / F	AC-ESR / mΩ	DC-ESR / mΩ
140 μm / 120 μm	3.405	32.13	61.84
160 μm / 120 μm	3.385	31.66	62.40
180 μm / 120 μm	3.340	31.25	64.50
200 μm / 120 μm	3.299	30.72	69.50
220 μm / 120 μm	3.261	30.51	70.16

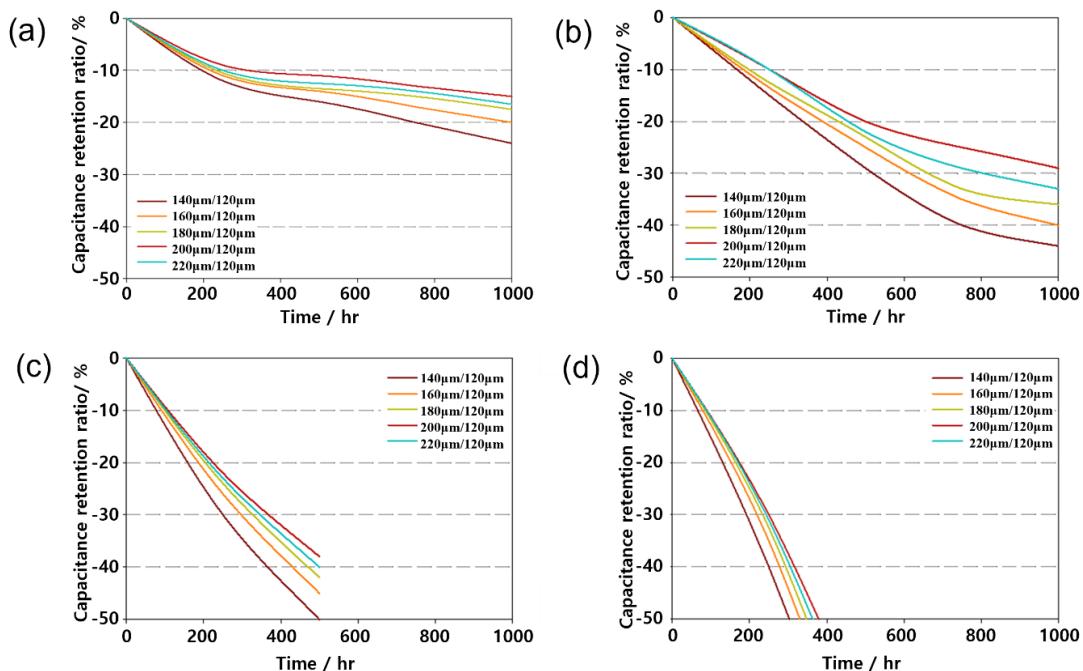


Fig. 1 Capacitance retention ratio of each cell tested at 65°C for 1000 hours. The operating voltage conditions are (a) 3.0 V (b) 3.1 V (c) 3.2 V and (d) 3.3 V

3.2 전해액 첨가제의 종류에 따른 셀 최적화 평가

본 연구에 사용된 첨가제는 LIB에 많이 사용이 되는 종류로써 현재 EDLC에도 적용되는 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 중 VC는 고온 및 고전압 조건에서 음극 표면의 Solid Electrolyte Interphase 피막 형성에 영향을 주어 안정성을 유지시켜주는 것으로 알려져 있으며, PS의 경우 고온 사이클 특성 효과가 좋고, SL의 경우 고전압 조건에서 셀의 수명특성을 향상시켜주는 것으로 알려져 있다⁹⁾. Table 1에서 나타낸 전해액 첨가제의 종류에 따른 EDLC 셀의 Cyclic voltammetry 결과를 Fig. 2(a)에 나타내었다. 모든 조건에서 전형적인 직사각형 형태의 EDLC의 Cyclic

voltammetry 결과를 보여주고 있으며 3.2V의 높은 고전압 조건에서도 분해반응으로 보이는 급격한 전류밀도 증가 현상 및 산화, 환원반응의 피크가 보이지 않음을 알 수 있다. Fig. 2(b)는 전해액첨가제 종류에 따른 EDLC의 Nyquist Plot로 Warburg 영역에서 90도에 가까운 특성을 갖는 전형적인 EDLC의 거동을 보임을 확인할 수 있다. 전해액 첨가제를 추가한 EDLC의 전기화학성능을 평가한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3(a), (b)의 방전

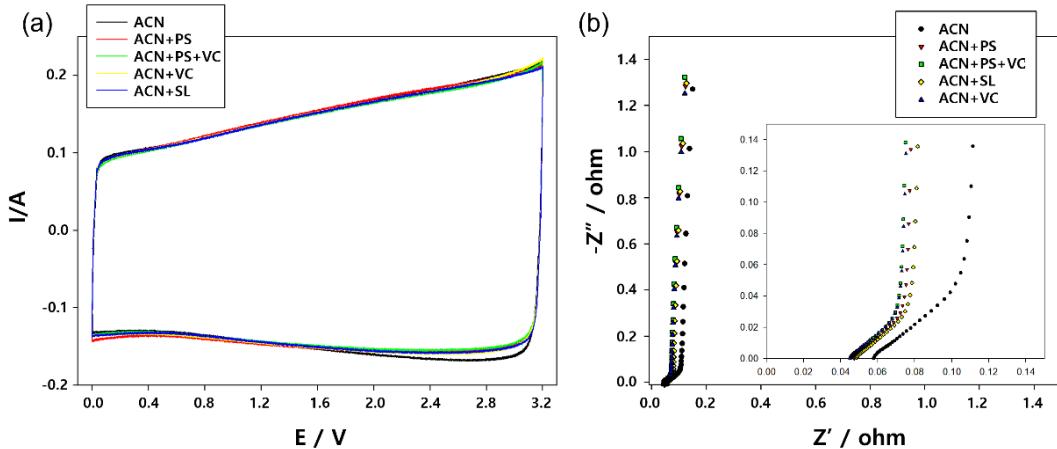


Fig. 2 (a) Cyclic voltammogram of EDLC depending on electrolyte additives tested from 0.0 to 3.2 V at scan-rate of 50 mV/s and (b) Nyquist plot of EDLC samples tested with frequency range from 100 kHz to 10 mHz

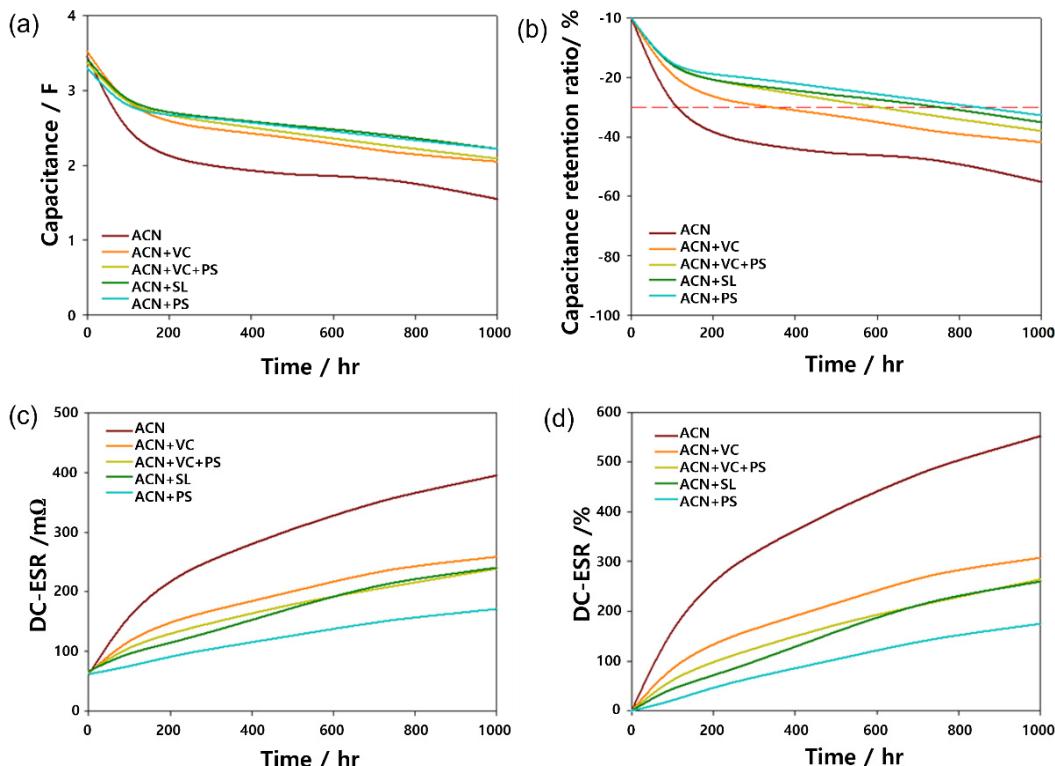


Fig. 3 Electrochemical performance of EDLCs. (a) Capacitance, (b) capacitance retention ratio, (c) DC-ESR value and (d) DC-ESR diversification rate of each cell depending on electrolyte additives

용량 및 방전용량 유지율 변화 값을 보면 전체적으로 전해액 첨가제를 넣은 샘플이 고온에서 더 안정적인 성능을 보이는 것을 확인할 수 있으며 특히 PS를 첨가한 샘플의 경우 1000시간동안 -30%라는 가장 적은 용량감소율을 갖는 것을 확인할 수 있다. 저항률의 변화를 Fig. 3(c), (d)에 나타내었는데 마찬가지로 PS가 첨가된 셀의 경우 DC 저항 변화율이 가장 작게 나타내고 있음을 알 수 있다.

3.3 EDLC 제작 및 평가

본 연구의 결과를 토대로 고온, 고전압 안정성을 갖는 EDLC 시제품의 조건을 전극 두께비는 양극과 음극대비 1.67:1.00의 비율로, 전해액 조성은 1.0 M SBPBF₄/ACN + PS (2%)로 정하여 EDLC 시제품을 제작 후 평가를 수행하였다. EDLC의 규격은 10 D × 30 L로 정했으며 시제품 EDLC의 사진을 Fig. 4(a)에 나타내었다. 전기화학 임피던스 분석결과 R_s 저항은 39.4 mΩ로 매우 낮은 저항을 갖고 있으며 Warburg 영역에서도 90도에 가까운 EDLC의 전형적인 거동을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 500회의 충전 및 방전 테스트 결과를 Fig. 4(c)에 나타내었다. 초기 방전용량 대비 500회 후의 용량유지율이 90.88% 이상으로 매우 양호한 수명특성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.

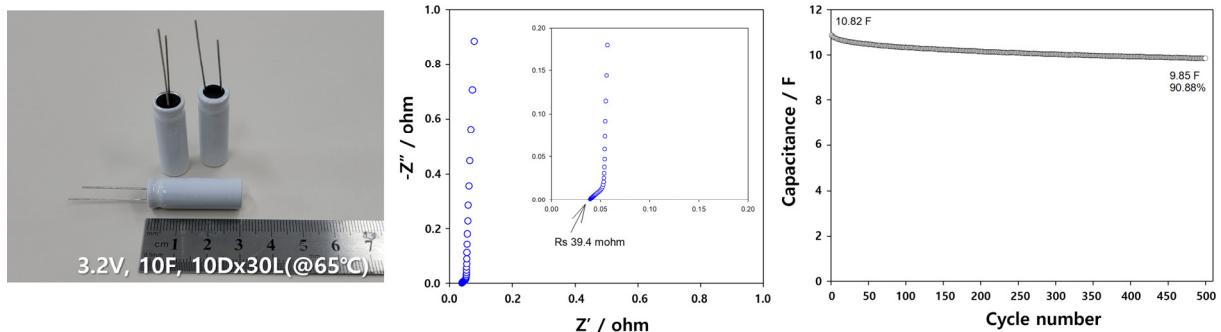


Fig. 4 (a) Photo image, (b) Nyquist plot and (c) Capacitance of EDLC after cell optimization

4. 결론

본 연구에서는 양극과 음극의 두께비를 조절하고 다양한 첨가제를 사용한 셀 최적화공정을 통해 고전압, 고온의 조건에서도 안정적으로 구동하는 EDLC를 개발하였다. 양극과 음극의 두께비는 1.17:100부터 1.84:1.00 까지 변화를 주어 측정한 결과 1.67:1.00의 두께비인 양극 200 μm, 음극 120 μm의 조건에서 최적의 성능을 갖는 것을 확인하였으며 전해액조건은 1.0 M SBPBF₄/ACN전해액에 2 wt%의 PS를 첨가한 조건이 1000시간동안 30%의 가장 적은 용량감소율을 갖는 조건임을 확인할 수 있었다. 위의 조건에서 셀 최적화공정을 거친 EDLC 시제품의 경우 3.2 V 65°C에서도 500회의 충전/방전 테스트에서 90.88% 이상의 높은 방전용량 유지율을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. 셀 최적화 공정을 통해 제조된 EDLC를 활용하여 LIB-EDLC 하이브리드

ESS의 성능을 개선시킬 수 있는 방안의 하나로 응용이 가능할 것으로 기대해본다.

후기

이 논문은 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국에너지기술평가원의 지원(No. 20224000000070, 스마트 에너지신산업 클러스터 인재양성)과 2022년도 정부(산업통상자원부)의 재원으로 한국산업기술진흥원의 지원(P0011933, 2022년 산학융합지구조성사업), 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2021R1G1A1094175).

REFERENCES

1. Kim, J. B., Im, E. S., and Bae, D. H., Intensified Hydroclimatic Regime in Korean Basins under 1.5 and 2°C Global Warming, International Journal of Climatology, Vol. 40, pp. 1965-1978, 2020, <https://doi.org/10.1002/joc.6311>.
2. Zandalinas, S. I., Fritschi, F. B., and Mittler, R., Global Warming, Climate Change, and Environmental Pollution: Recipe for a Multifactorial Stress Combination Disaster, Trends in Plant Science, Vol. 26, pp. 588-599, 2021, <https://doi.org/10.1016/j.tplants.2021.02.011>.
3. Hosseini S. E. and Wahid M. A., Hydrogen from Solar Energy, a Clean Energy Carrier from a Sustainable Source of Energy, International Journal of Energy Research, Vol. 44, pp. 4110-4131, 2020, <https://doi.org/10.1002/er.4930>.
4. Olabi, A. G., Renewable Energy and Energy Storage Systems, Energy, Vol. 136, pp. 1-6, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.07.054>.
5. Cericola, D. and Kötz, R., Hybridization of Rechargeable Batteries and Electrochemical Capacitors: Principles and Limits, Electrochimica Acta, Vol. 72, pp. 1-17, 2012, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.03.151>.
6. Meyer, R. T., DeCafl, R. A., and Pekarek, S., Hybrid Model Predictive Power Management of a Battery-Supercapacitor Electric Vehicle, Asian Journal of Control, Vol. 18, pp. 150-165, 2020, <https://doi.org/10.1002/asjc.1259>.
7. Balducci, A., Electrolytes for High Voltage Electrochemical Double Layer Capacitors: A Perspective Article, Journal of Power Sources, Vol. 326, pp. 534-540, 2016, <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.029>.
8. Asbani, B., Douard, C., Brousse, T., and Bideau, J. L., High Temperature Solid-State Supercapacitor Designed with Ionogel Electrolyte, Energy Storage Materials, Vol. 21, pp. 439-445, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.06.004>.
9. Haregewoin, A. M., Wotango, A. S., and Hwang, B. J., Electrolyte Additives for Lithium Ion Battery Electrodes: Progress and Perspectives, Energy & Environmental Science, Vol. 9, pp. 1955-1988, 2016, <https://doi.org/10.1039/C6EE00123H>.