

Supercapacitor 기술

김종휘 · 안계혁 · 신경희 · 김태환

한국에너지기술연구소, 산업에너지연구팀

Supercapacitor Technology

Jong Huy Kim · Kay Hyeok An · Kyoung Hee Shin · Tae Hwan Kim
Korea Institute of Energy Research, Industrial Energy Research Team

I. 서론

캐패시터는 <표 1>에서와 같이 i) electrostatic capacitor, ii) electrolytic capacitor, iii) electrochemical capacitor의 세가지 형태로 분류되며, supercapacitor(or ultracapacitor)는 electrochemical capacitor의 한 종류이다. 종류별 각각의 캐패시터는 정전용량 및 사용전압의 범위가 서로 다르고 그 특성이 구별되므로 용도에 따라 사용되는 캐패시터의 종류가 제한된다.

Electrostatic capacitor는 정전용량은 적으나 고전압 충방전이 가능하고 특히, 수 milisecond 내의 빠른 방전시간으로 인하여 high voltage short pulse power system에 사용된다. Electrolytic capacitor는 전해액 콘덴서라고 불리며, 지금까지는 정전용량이 가장 큰 캐패시터(콘덴서)로서 인식되어 보편적으로 사용되고 있는 캐패시터이다.

<표 1> 캐패시터의 분류 및 일반특성

	분류	종류	정전용량 (per gramme)	사용전압 (unit cell)
캐 패 시 터	Electrostatic Capacitors	Ceramic Capacitor	1.0 pF ~ 2.2 μ F	upto 1.5kV
		Glass Capacitor	0.5 pF ~ 10000 pF	100 ~ 500V
		Mica Capacitor	1.0 pF ~ 10000 pF	100V ~ 2.5kV
		Plastic/Metalized Film Capacitor	0.001 ~ 100 μ F	upto 1.5kV
	Electrolytic Capacitors	Aluminium Electrolytic Capacitor	0.68 μ F ~ 0.22F	upto 350V
		Tantalum Electrolytic Capacitor	0.001 μ F ~ 1000 μ F	6 ~ 120V
	Electrochemical Capacitors (Supercapacitor or Ultracapacitor)	Double layer Capacitor	~ 150F	1.0 ~ 3.0V
		Redox/Pseudo Capacitor	~ 750F	1.0 ~ 3.0V

한편, electrochemical capacitor는 최신 전극소재 기술의 발전에 힘입어 재래식 콘덴서에 비하여 비축전용량(specific capacitance : F/g)이 100~1,000배 이상 향상되어 supercapacitor라 불리우게 되었다. 또한, 최신형 2차전지에 비하여 동력밀도가 10배이상 크고 에너지 밀도는 1/10 수준으로 향상되어 다량의 에너지를 신속하게 저장공급할 수 있는 에너지저장 동력원(power source)로 최근들어 그 활용분야가 급속히 확대되고 있다. <표 2>는 배터리, 재래식 콘덴서, supercapacitor의 일반성능을 비교 정리한 것이다.

<표 2> 배터리, 재래식 콘덴서, supercapacitor의 일반성능 비교

Available Performance	Lead Acid Battery	Supercapacitor	Conventional Capacitor
Charge Time	1~5 hrs	0.3~30 sec	$10^{-3} \sim 10^{-6}$ sec
Discharge Time	0.3~3 hrs	0.3~30 sec	$10^{-3} \sim 10^{-6}$ sec
Energy Density(Wh/kg)	10~100	1~10	< 0.1
Power Density(W/kg)	< 1,000	< 10,000	< 100,000
Charge/discharge efficiency	0.7~0.85	0.85~0.98	> 0.95
Cycle Life	1,000	> 500,000	> 500,000

뿐만 아니라 supercapacitor는 2차전지에 비해 아래에 열거한 많은 장점들을 가지고 있다.

- High power density
- Long cycle life
- High recharge rate
- High cycling efficiency
- Easily monitored state of charge
- No charge/discharge memory
- Good cold temperature performance
- Low maintenance
- Good safety

따라서 supercapacitor는 2차전지의 단점을 보완할 수 있는 좋은 특성들을 가지고 있기 때문에, 수년내에 실용화 보급될 전기자동차(EV:electric vehicle)에 배터리와 함께 조합된 부하조절(load leveling) 기능의 supercapacitor가 사용될 것이며 특히, 소형의 내연기관(internal combustion engine)이 장착된 하이브리드 전기자동차(HEV:hybrid electric vehicle)에는 배터리를 대신하여 supercapacitor만이 장착될 것으로도 예상된다. 또한, 지속적인 신소재 개발에 의하여 2000년대 초에는 배터리 수준의 에너지 밀도를 가지는 supercapacitor가 개발되고 실용화 보급될 것으로 전망된다.

II. 본 론

1. Supercapacitor의 작동 이론 모델

Electrochemical capacitor는 전기이중층(electric double layer)의 원리를 이용한 전기이중층 캐패시터(electric double layer capacitor : EDLC)와 배터리와 유사하게 Faradaic process에서 발생하는 pseudocapacitance에 의하여 고충전용량을 발현하는 pseudocapacitor(redox capacitor)가 있다[1].

EDLC의 경우는 재래식 콘덴서(전해액 콘덴서)와는 달리 충전시에 전하를 가두고 방전시에 전하를 끌어내는 캐패시터의 전극활물질로써 비표면적이 크고 세공분포가 제어된 활성탄소/섬유를 사용함으로써 고밀도의 전하를 전기이중층내에서 축전하게 된다. 현재 상업화되어 있는 소형 memory back-up용 초고용량 캐패시터는 EDLC형(type)이다.

Pseudocapacitor는 전극활물질을 산화금속(RuOx, IrOx, TaOx, MnOx, etc) 또는 전도성 고분자 등을 사용한다. 이 pseudocapacitor는 EDLC형에 비해 충전용량이 3~4배(500~750F/g) 정도 크지만, 전극활물질의 고가격, 제조상의 어려움, 높은 ESR(Equivalent Series Resistance), 짧은 cycle life 등의 문제 때문에 아직 보편화되지 못하고 있다[2].

EDLC의 원리인 전기이중층 원리를 설명하면 다음과 같다. 전극과 전해질 사이에서 형성되는 전기이중층은 두 물질의 계면에서 형성되는 전하의 분포를 설명하는 것으로서 이에 관한 가장 간단한 개념은 1879년 Helmholtz에 의해 최초로 제안되었다. 도체인 전극을 전해질 용액 속에 넣었을 경우, 전극과 전해질 용액의 경계면을 생각하면, [그림 1-(a)]에서와 같이 전극의 표면과 용액 사이에는 서로 극성을 달리하는 전하층이 정전효과(electrostatic effect)에 의하여 형성되고 전위차(potential difference)를 갖게된다. 이렇게 형성된 전하분포를 전기이중층이라고 하며 이는 마치 평행판 축전기에서와 같이 충전용량을 갖는다. Helmholtz층은 선택흡착이온이 전극 표면에 직접 흡착하여 전극표면의 전하와 같은 극을 띄는 면을 내부 Helmholtz면(IHP), 전해액의 수화이온이 가장 가까이 접근한 면을 외부 Helmholtz면(OHP)으로 나누어 진다. Helmholtz층에서의 충전용량은 다음 식으로 표현된다.

$$C_{d,H} = \epsilon_r \cdot \epsilon_0 / \chi_H$$

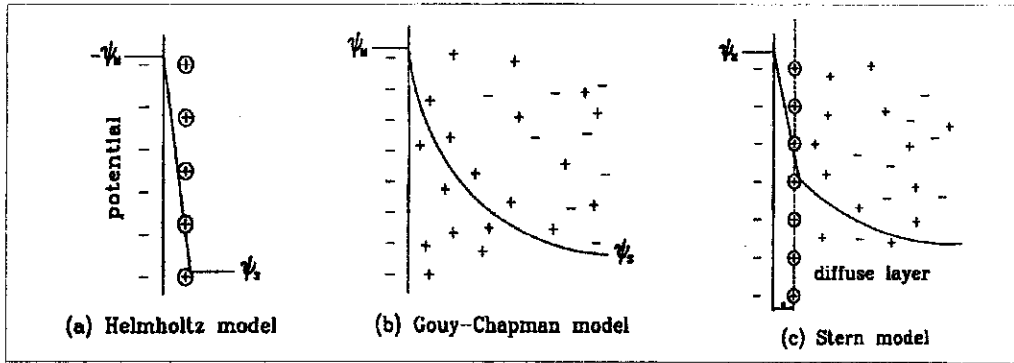
ϵ_r : 상대 유전율, ϵ_0 : 진공의 유전율, χ_H : 전극으로 부터의 거리

한편, Gouy는 전기이중층을 만들려고 하는 정전기적인 힘과 용액상의 균일성을 유지하려고 하는 삼투압적인 힘과의 사이에 하나의 평형관계가 있어야 한다는 관점에서 이중층중의 모든 이온이 전극면에서 특정한 거리에 집중된다는 것은 불가능한 일이라고 지적하고, 이중층내의 이온농도는 Boltzmann의 분포법칙에 따라 전극면으로부터 용액상 내부를 향해 연속적으로 변화한다고 하였다. Chapmann은 Gouy의 이론에 의해 Poisson의 식을 도입하여 이중층내의 이온분포를 고찰하여 Gouy-Chapmann의 확산이중층(diffuse double layer)모델로 설명하였다. 이 이론에 따르면 이중층내의 정전전위는 [그림 1-(b)]에서 보는 바와같이 전극면에서 거리에 따라 지수함수곡선으로 변화하며, 축전용량은 다음 수식으로 표현된다.

$$C_{d,CC} = \frac{\partial \sigma_M}{\partial \phi_{\Delta,0}} = \left(\frac{2 z^2 e^2 \epsilon_r \epsilon_0 n_i^0}{k_B T} \right)^{1/2} \cosh \left(\frac{ze \phi_{\Delta,0}}{2 k_B T} \right)$$

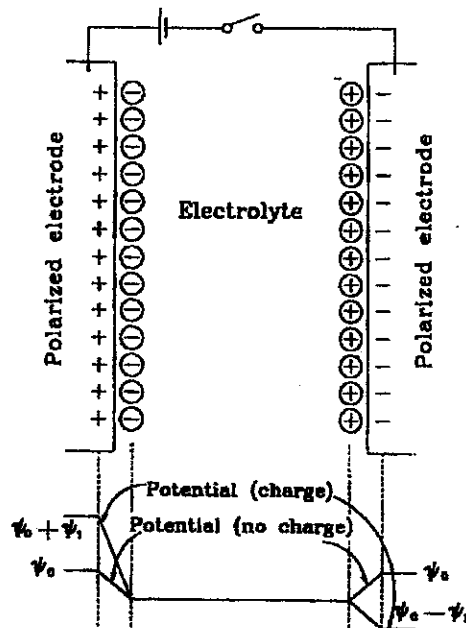
Gouy와 Chapmann은 이와 같이 이온을 점전하로 가정하여 설명하고 있으나 실제 이온은 어떤 특정한 크기를 가지고 있어 전극면에서의 거리가 대체적으로 이온의 반지름과 같은 면, 즉 이온의 최근접면(plane of closest approach)보다 더 내측에 들어갈 수 없다. Stern은 이 점을 고려한 Stern의 모델을 제안하였다. 이 이론에 따르면 [그림 1-(c)]에서와 같이 전기이중층은 전극과 이온의 최근접 거리사이에 Helmholtz 이중층이 존재하고, 그 외측에 Gouy-Chapmann의 확산층(diffusion layer)이 형성된다고 설명하였다. Stern model 에 따른 축전용량은 다음과 같이 나타내어진다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_d} &= \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{CC}} \\ &= \frac{x_H}{\epsilon_r \epsilon_0} + \frac{1}{\left(2 \epsilon_r \epsilon_0 z^2 e^2 n_i^0 / k_B T \right)^{1/2} \cosh(ze \phi_{\Delta,0} / 2 k_B T)} \end{aligned}$$



[그림 1] 전기이중층 모델

EDLC의 작동원리는 앞서 설명한 전기이중층 모델 중에서 가장 간단한 Helmholtz모델로서 쉽게 이해될 수 있다. Helmholtz모델에 따르면 계면에 양전하 및 음전하를 띤 입자가 나란히 대칭으로 배열될 수 있다. 그 결과 이것은 한 쌍의 단순한 평행판으로 구성되는 캐패시터에 해당하며 [그림 2]에서와 같다.



[그림 2] EDLC의 작동원리

Faradaic process를 이용하는 pseudocapacitor는 redox system, intercalation system, underpotential deposition system의 세가지 메카니즘으로 설명이 가능하다. <표 3>에 각 system의 원리와 equilibrium potential(E)의 관계식을 나타내었다. 세가지 system 중에서 pseudocapacitor에 주로 이용되는 system은 redox process이며, 전술한 바와 같이 redox system에 의해 pseudocapacitance를 유발하는 pseudocapacitor의 전극활물질은 산화금속계 또는 전도성 고분자 등이 사용된다. EDLC의 경우도 전체 축전용량 중 1~2%는 pseudocapacitance에 의한 것이며, pseudocapacitor의 경우도 전체 축전용량 중 1~5%는 전기이중층에 의한 용량이다[1].

<표 3> Pseudocapacitance를 유발하는 세가지 system

System Type	Essential Relations
a) Redox system: Ox + ze ⇌ Red and O ²⁻ + H ⁺ ⇌ OH	$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln R/(1-R) \approx [Ox]/[Red]$ $R = [Ox]/([Ox] + [Red])$
b) Intercalation system: Li ⁺ into "Ma ₂ "	$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln X/(1-X)$ X = occupancy fraction of layer lattice sites (e.g. for Li ⁺ in TiS ₂)
c) Underpotential deposition: M ⁿ⁺ + S + ze ⇌ S.M (S = surface lattice sites)	$E = E_0 + \frac{RT}{zF} \ln \theta/(1-\theta)$ $\theta = 2\text{-dimensional site occupancy fraction}$

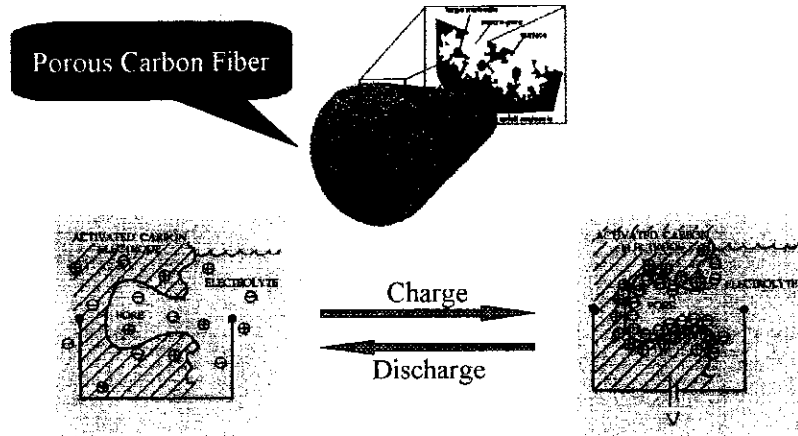
Note: (b) and (c) can be regarded as mixing of occupied (X or θ) sites with unoccupied sites, (1- θ) or (1-X).

2. Supercapacitor의 구조와 성능

Supercapacitor로서의 EDLC는 고전적인 Helmholtz의 전기이중층 원리에 근거하지만, 비표면적이 매우 큰 porous electrode(주로 활성탄소전극)을 사용한다는 점이 다르다. 원리를 그림으로 나타내면 [그림 3]과 같다. 분극전극이 수은인 경우 20~40 μF/cm²이며, 이를 1,000m²/g의 표면적을 갖는 활성탄의 경우 200

~400F/g의 축전용량을 갖는 것으로 계산될 수 있다. 이 값은 매우 큰 값이며 이와 같은 방식으로 크기는 작지만 매우 큰 축전용량을 갖는 supercapacitor가 제작될 수 있다[1].

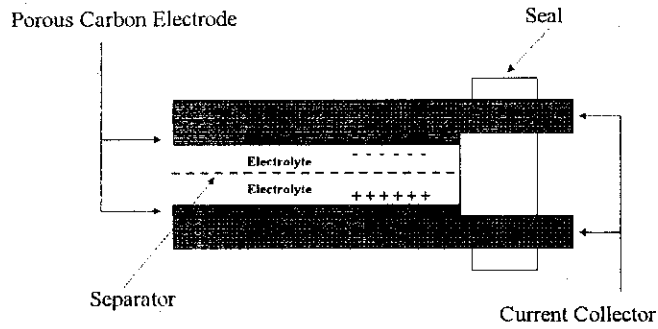
즉, charge separation에 의하여 넓은 표면적의 double layer에 에너지가 저장된다. 일반적으로 supercapacitor에 적당한 비표적은 $1500\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 요구되지만 유기 전해질에서는 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 이상이 되어야 한다고 보고되고 있다[3].



[그림 3] Porous electrode를 이용한 Supercapacitor의 작동원리

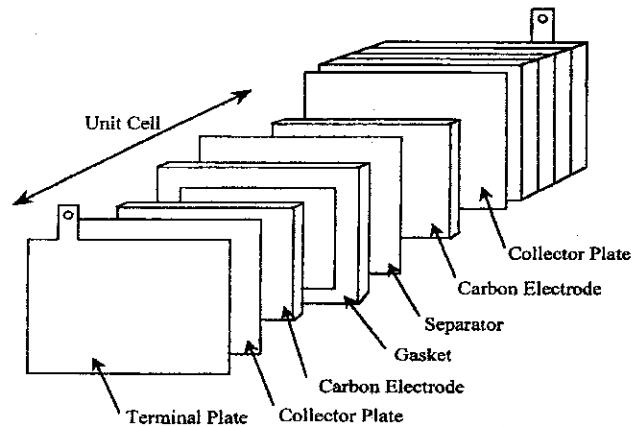
2-1. Supercapacitor의 구조와 제작 및 성능평가

Supercapacitor는 [그림 4]와 같이 porous electrode(또는 산화금속 필름, 전도성 고분자 필름), separator, 전해질, 집전체와 case(sealing 포함) 및 terminal로 구성된다. 집전체의 재질로써 사용되는 재료는 전기전도성이 우수한 금속과 전도성 필름이 가능하다. 또한 case 및 terminal은 cell 전체의 무게에 대하여 아주 큰 비중을 차지하기 때문에 specific energy와 specific power에 큰 영향을 미치는 요소로서 가벼운 재료를 선택하도록 한다. 이 중 separator와 전해질은 이온전도도와 관계가 있으며, 전극활물질과 집전체 및 terminal은 전기전도도와 밀접한 관련이 있다. 이온전도도와 전기전도도는 supercapacitor의 출력특성을 규정짓는 매우 중요한 인자가 된다. 전해액의 이온전도도는 전해질의 종류 및 농도에 따라 변화하므로 각종 전해질을 제조하여 conductivity meter로 이온전도도를 결정한다. 또한 용액의 이온전도도는 온도에 따라 변화가 되는데 일반적으로 저온으로 갈수록 염의 석출이 일어나게 된다. 따라서 전해질 최적화에 따라 supercapacitor의 출력특성을 향상시킬 수 있게 된다.



[그림 4] Supercapacitor의 단위 cell 구조

이 단위 cell을 [그림 5]에 나타낸 것 처럼 bipolar staking에 의하여 monoblock을 만들 때에는 적층기술 및 sealing 기술이 중요하게 된다. Unipolar는 대용량화가 용이한 반면 bipolar 기술에서는 고전압화가 보다 용이해진다.

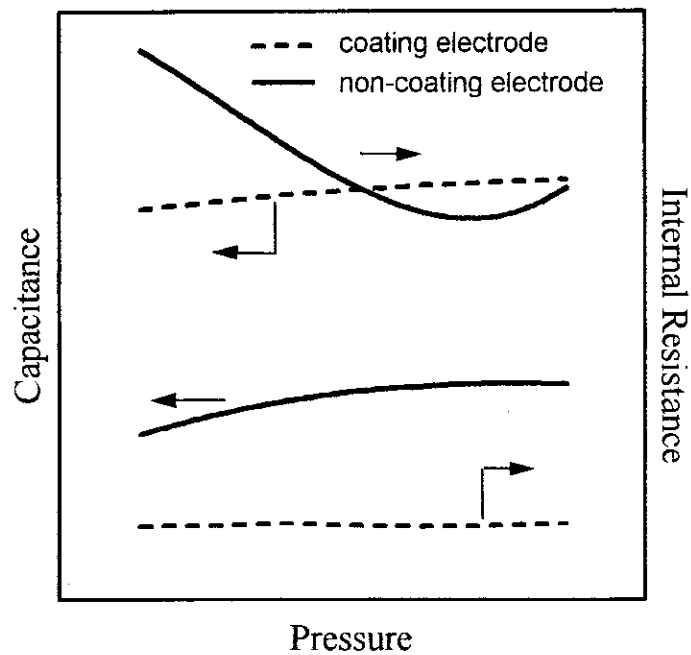


[그림 5] Bipolar 적층에 의한 supercapacitor의 구조

Supercapacitor의 제작기술 중 가장 중요한 것은 cell간의 적층기술로 전극, 분리막, 집전체들의 정밀한 배열과 적층이 이루어져야 각 단위 cell간에 전압 균등화가 될 수 있다. 단위 cell간에 전압 균등화가 되어야 ESR을 감소시킬 수 있고, 단위 cell이 가지고 있는 축전용량을 최대한 얻을 수 있다[4].

적층시 전극간의 거리를 줄이고 집전체와 전극간의 접촉저항을 줄이기 위해 적층된 cell들을 압착하게 되는데, 압착압력 역시 적층기술 중 중요한 요소

가 된다. [그림 6]에 나타냈듯이 전극의 뒷면(집전체와 접촉하는 면)에 집전체와 같은 금속으로 coating하지 않은 경우는 일정 압력에서 내부저항이 최소화되는 적정압력이 존재함을 알 수 있고, 축전용량 역시 어느정도의 압착압력이 필요하다는 것을 알 수 있다. 그러나 전극의 뒷면에 금속 coating을 한 경우는 내부저항이 coating 전에 비해 현저히 감소하며, 압력변화에도 내부저항의 변화가 없으며 축전용량 역시 향상되는 것을 알 수 있어, 적층시 전극에 금속 coating은 supercapacitor의 내부저항을 줄이는데 반드시 필요한 기술이라 할 수 있다.



[그림 6] 압착압력에 따른 축전용량과 내부저항의 변화

제작된 supercapacitor의 축전용량 및 내부저항 또는 ESR을 측정하는 방법은 DC method와 AC impedance method가 있다. 두 방법 모두 축전용량과 내부저항 또는 ESR을 구할 수 있으나, 주로 축전용량은 DC method로 ESR은 AC impedance method를 사용한다[5].

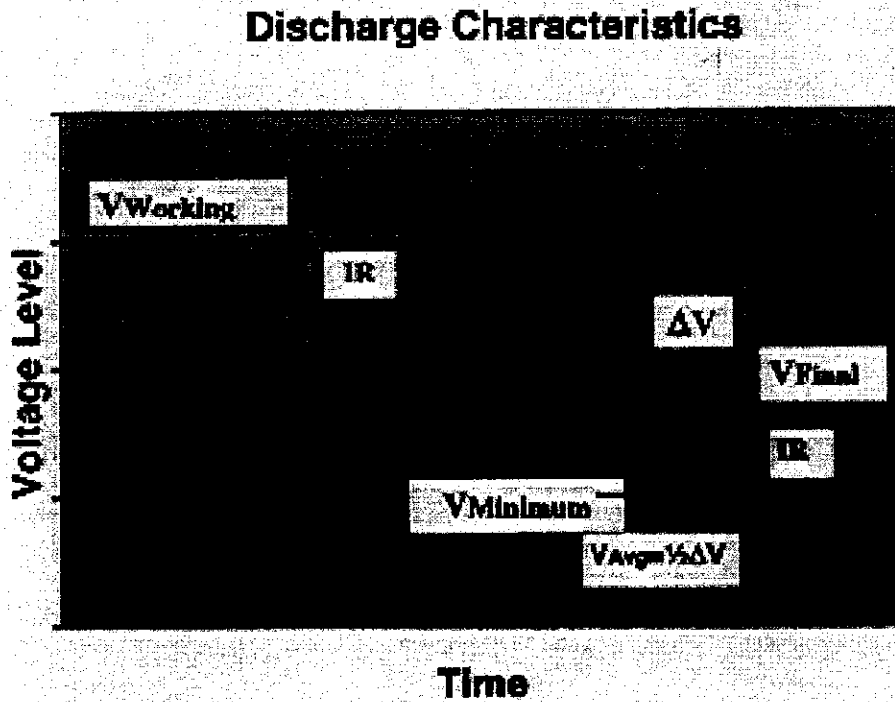
DC method에 의한 축전용량의 측정은 [그림 7]에서 나타낸 정전류 방전 profile에서 아래의 식으로부터 쉽게 계산된다.

$$\text{Capacitance(F)} = i(\text{A}) \times \Delta t(\text{sec}) / \Delta V(\text{V})$$

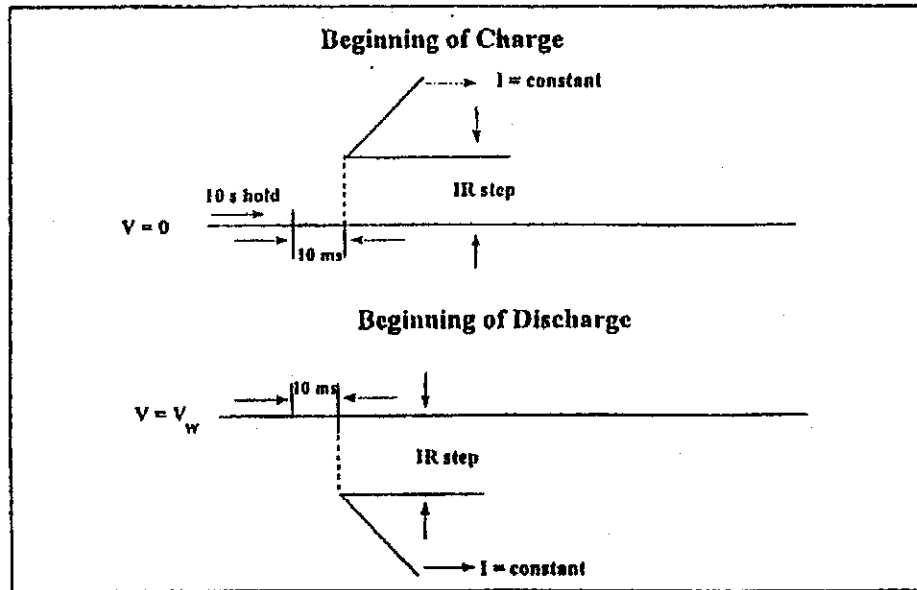
또한 [그림 7]에서 전극의 자체저항, 전해질 저항, 전극간의 거리, 전극과 집전체간의 접촉저항 등에 의해 발생하는 내부저항에 의해 충전 초기와 방전 초기에 IR drop이 생기는데, 이 IR drop으로 내부저항을 구할 수가 있다. 그것은 [그림 8]에 나타낸 것 처럼 정전류 충전후 10초간 rest time을 준다음 방전 초기에 생기는 IR drop에서 10msec 동안 강하한 전압으로부터 내부저항을 계산 할 수 있다.

$$R(\text{내부저항, } \Omega) = \Delta V_{10\text{msec}}(\text{V}) / i(\text{방전전류, A})$$

DC methode에 의한 충방전 특성을 측정하기 위한 장비는 supercapacitor의 충방전 전류가 수백 Ampere가 되고, 10msec 동안의 전압 변화 등을 측정해야하기 때문에 기존의 밧데리 충방전 cycle tester로는 측정이 불가능하고 supercapacitor을 위한 측정장비가 필요하다.



[그림 7] Supercapacitor 방전 profile



[그림 8] IR drop에 의한 내부저항 측정법[5]

AC impedance methode는 축전용량과 ESR을 주로 FRA(frequency response analyser)를 이용하여 측정하는데, 측정결과의 예를 [그림 9]와 [그림 10]에 나타내었다.

복소 임피던스 데이터를 분석하여 supercapacitor의 축전용량과 저항을 구할 수 있다. 주파수에 대한 복소 임피던스 데이터는 [그림 9]와 같으며, 다음 식으로 표현할 수 있고, 아래의 식으로부터 축전용량도 구할 수가 있다[5].

$$Z = R - iX, X = \frac{1}{2\pi fC}$$

$$Abs(Z) = \sqrt{R^2 + \frac{1}{(4\pi^2 f^2 C^2)}}$$

$$\tan \phi = -\frac{1}{2\pi fRC}$$

여기서 Z - 복소임피던스

R - 실수저항 (Ω)

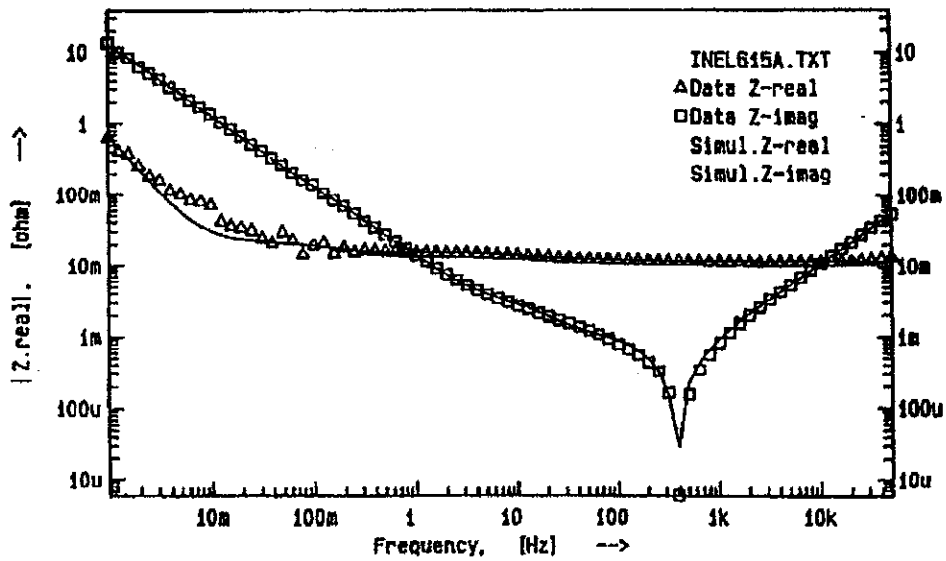
X - 허수저항 (Ω)

C - 축전용량 (F)

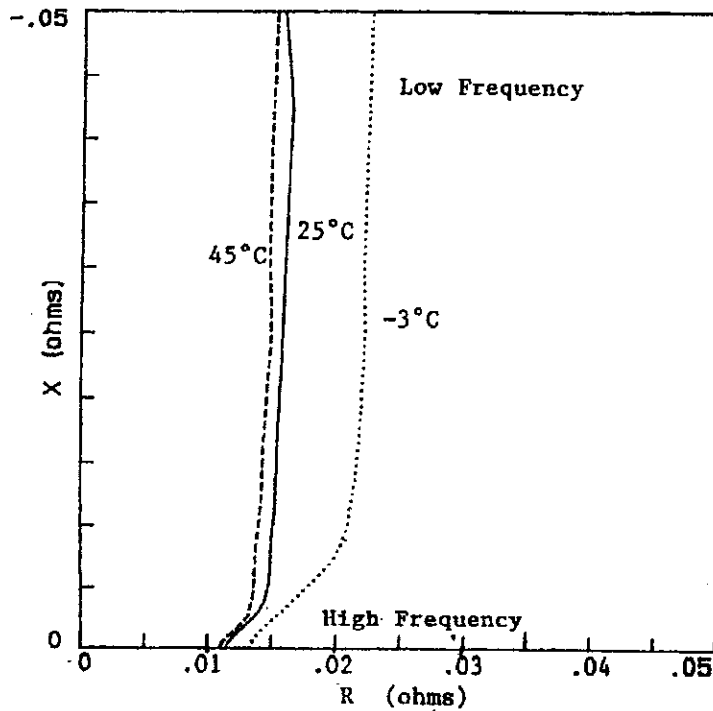
f - 측정 주파수 (Hz)

ϕ - 위상차

[그림 10]은 supercapacitor의 복소 임피던스 결과를 나타낸 것으로 주파수가 감소함에 따라 축전용량과 저항값이 증가함을 알 수 있고, 실수축(x축)과 닿은 지점의 저항값이 ESR이 된다.



[그림 9] 주파수 변화에 따른 AC impedance[5]



[그림 10] 복소 임피던스 결과[5]

2-2. 소재특성

Supercapacitor에서 가장 핵심이 되는 소재는 분극성 전극재료이다. 분극성 전극소재는 전하가 전극에서 최소의 전압강하분포를 이루도록 전기전도성이 크고 비표면적이 높으며, 일정전위하에서 산화 또는 환원반응이 발생하지 않는 즉, 전기화학적으로 안정하여야 하며, 재료의 가격이 저렴하여야 한다. 현재 supercapacitor의 전극소재로 사용되는 것은 EDLC에 사용되는 탄소계와 pseudocapacitance에 근거한 supercapacitor에 사용되는 산화금속계와 전도성 고분자계 등으로 크게 세가지 형태로 나누워 볼 수 있다.

1) 탄소계 전극

EDLC에서 carbon이 전극소재로 보편적으로 선택되는 이유는 높은 전기 전도성, 내화학성 및 내부식성, 낮은 열팽창율 그리고 높은 순도(purity) 때문이다. Carbon 전극소재는 매우 다양한 형태로 생산될 수 있는데 분말(powder), 섬유(fiber), 직포(cloths), 발포(foam), 종이(paper) 등으로 구분된다. 또한 다른 종류의 전극소재에 비하여 소재의 원재료를 구하기 쉬운 관계로 비교적 저가의 전극소재라는 장점이 있다.

EDLC의 전극소재로서 carbon은 잘 발달된 mesopore(20~50Å) 구조를 가진 높은 비표면적(specific surface area)을 얻기 위해 활성화(activation) 시켜서 사용한다. EDLC에서는 높은 비축전용량(specific capacitance)을 얻기 위하여 높은 비표면적을 갖는 carbon이 바람직하다. 비표면적 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 과 비축전용량 $20\mu\text{F}/\text{cm}^2$ 를 갖는 carbon의 경우 이중층 축전용량(double layer capacitance)은 $200\text{F}/\text{g}$ 으로 계산되며 3V capacitor내에 저장되는 이 carbon의 에너지량은 $900\text{J}/\text{g}$ 으로서 이는 $250\text{Wh}/\text{kg}$ 에 해당한다[1].

탄소계 전극을 사용하는 EDLC의 축전용량과 방전속도는 전해질의 종류와 충방전 조건 그리고 탄소계 물질의 물리화학적 성질에 따라 크게 달라질 수 있다. 축전용량은 전극 표면 기공들의 가장자리면(edge plane) 혹은 기저면(basal plane)의 발달 여부에 따라 달라지게 된다. 탄소계 전극 물질의 물리화학적 특성은 전기이중층 커패시터의 전기화학적 거동에 큰 영향을 미치는데 비표면적이 증가하면 축전용량이 증가하고 세공경이 20Å 이상 50Å의 범위에서는 세공경이 클수록 축전용량이 증가하고 저온에서도 좋은 충방전특성을 보인다[6].

평균세공경은 활성화 공정기술에 따라 제어될 수 있다. 세공경이 20Å보다 큰 기공들은 이온들의 흡착이 원활하여 전기화학적 이중층을 형성하는데 유용하

며 이는 전체 축전용량(capacitance)의 증가에 기여한다. 그러나 20Å 이하의 세공경에서는 특히, 유기전해질의 경우 이온들의 세공내에의 진입이 원활하지 못하게 되므로 전기이중층이 형성되지 못한다는 주장이 유력하다. 따라서, 20Å 이하의 세공들이 대부분을 차지하는 탄소전극은 비록 비표면적이 크더라도 축전용량의 증가에 기여하지 못한다[7].

2) 산화금속계 전극

Pseudocapacitor의 전극 활물질로 사용되는 산화금속계 전극소재로는 주로 ruthenium과 tantalum oxide를 이용한다. 이 중에서도 결정질(crystalline)이며 금홍석(rutile)구조를 갖고 있는 anhydrous RuO₂를 전극물질로 사용하는 것이 캐나다 오타와대학의 B. E. Conway 교수 등에 의해 시도되었다. Titanium 위에 코팅된 결정질 RuO₂ film전극은 300°C 이상의 온도인 RuCl₄ 용액에서 직접 열분해(thermal decomposition)되는 현상으로 만들어질 수 있다. RuO₂와 양자(proton) 사이의 빠른 표면 산화환원(redox)반응은 이 형태의 물질들에 대한 전하저장 메카니즘인 것으로 믿어지고 있는데, 이러한 전하저장으로부터 유도된 축전용량을 'pseudocapacitance'라고 부른다. RuO₂ 속에 저장될 수 있는 전하량이나 축전용량은 아직 많이 발표되지 않은 상태이다. 그러나, 일반적으로 축전용량은 RuO₂전극물질의 표면에 비례한다는 것이 받아들여지고 있다. 가장 큰 축전용량은 비표면적 120m²/g에 대하여 약 380F/g인데 이것은 단위면적당 축전용량으로는 약320 μF/cm²에 해당하며 전기이중층 축전용량 20-30 μF/cm² 보다 10배 정도 큰 것을 알 수 있다[1].

최근에 미국 ARL(U.S. Army Research Lab.)의 J. P. Zheng과 R. T. Jow가 발표한 바에 따르면 175°C 이하에서 수용성 sol-gel 공정을 사용하여 제조되는 hydrous ruthenium oxide(RuO₂ · xH₂O)의 축전용량은 760F/g으로서 (anhydrous) RuO₂에 대해 보고된 것보다 적어도 2배 이상은 높다는 것이 밝혀졌다[8]. 결정질 상태와 비교할 때 무정형(amorphous) RuO₂ · xH₂O의 축전용량은 비표면적에 의존하지 않았다는 것이 보고되고 있다. 위에서 언급한 (anhydrous) RuO₂에 대한 것과 비슷한 산화환원 공정이 이 경우도 해당된다고 볼 수 있다. 또한 hydrous oxide로 만들었을 때의 전기저항은 0.001Ω-cm로 매우 낮아 hydrous ruthenium oxide는 전기화학 캐패시터(electrochemical capacitor)를 위한 좋은 재료로 평가받고 있다. 그러나 아직 hydrous oxide 재료의 거동들이 완전히 이해되어지지 않은 상태이고 캐패시터로 사용하기에는 ruthenium 재료가 매우 비싸다는 점이 단점이라 할 수 있다.

3) 전도성 고분자계 전극

Carbon cloth위에 polyaniline과 같은 전도성 고분자를 얇게(<100 micron) 적층하고 전기화학적으로 중합하여 전극으로 사용한다. 전기화학적인 중합공정동안 전극재료는 p-doped 또는 n-doped된다. capacitor cell에서 dopant ion들은 전해질에서 ionic current로서 전극사이를 움직인다. 이러한 캐패시터에서는 단순한 전기이중층 charge separation보다는 pseudocapacitance에 기인한 축전용량을 갖는다. 이러한 소재를 이용한 캐패시터의 충방전 특성은 대부분의 경우 탄소계 전극의 경우 보다 이상적이지 못하다.

전기전도성을 가진 EDLC용 polymer로 가장 잘 알려진 것으로는 polypyrrole을 들 수 있다. 특별한 배향(orientation)을 갖는 polypyrrole film은 이온 확산성이 좋다. 고농도의 계면활성제 dopant에서 제조되는 ppy(polypyrrole) film은 지금까지 보고된 일반적인 ppy film에 비하여 3승 정도 더 높은 확산계수를 보여준다. 이러한 높은 확산성은 polymer의 독특한 구조의 탓으로 볼 수 있다. 서로 다른 종류의 다가(多價:multi-valent) dopant - 즉, 1가, 2가, 혹은 3가의 naphthalene과 함께 전자적으로 고분자화된(electropolymerized) ppy film은 ppy/DBS⁻(Dodecyl Benzene Sulfonate)보다 더 큰 확산성을 나타낸다. 이러한 ppy film은 미세공 구조를 갖는 것으로 간주되는데 이 미세공 구조는 doping/electro-polymerization 과정동안 정전기적으로 망상구조(cross-linking)를 가지는 ppy 사슬(chain)들에 의하여 얻어진다. Ppy film이 다공성 nickel 상에서 1,3,6-Naphthalenetrissulfonate와 함께 생성될 때 400F/g의 높은 축전용량이 얻어지는데 이러한 전극의 비축전용량(specific capacitance)은 400~500F/g로서 매우 높다[9].

4) 전해질

Supercapacitor에 사용되는 전해질은 수용성 전해질, 비수용성 전해질(유기전해질) 및 고체전해질로 분류되어진다. <표 4>에 나타낸 것 처럼 전해질의 선정은 EDLC의 작동에 매우 중요하다. 왜냐하면, 전해질에 따라서 EDLC 단위 cell의 사용전위차가 결정되기 때문이다. 즉 충전시 가해지는 전위에 의해 전해질 용액의 분해가 일어나지 않는 조건에서 사용 전위차가 결정되어야 하기 때문이다. 일반적으로 H₂SO₄, NaCl, HCl, KCl, LiCl, NaOH, KOH, LiOH 등과 같은 수용성 전해질의 경우에는 농도에 따라 차이가 있으나 적용가능한 단위 cell에 대한 전위는 0.7~1.2V이다. 비수용액계인 유기전해액계의 전해질의 경우는 전해질종에 따라

각각 상이하며 이론적으로 적용가능한 전위차는 약 5.5V 정도인 것으로 알려져 있으나 실제로는 2.3V 정도이다[10]. 또한 전해질은 자유전하, 양이온, 음이온의 농도와 용액에 해리된 이온의 이동도에 따라서 선택되는데 이는 전해질의 용해도, 용액에서의 해리도, 점도 등을 고려해서 전기이동도가 큰 전해질을 사용하여 주어진 전극재료에 대해서 높은 축전용량을 갖는 단위 cell을 만들 수 있다.

수용성 전해액은 전기전도도가 커서 단위 cell의 내부저항을 줄일 수 있으나 사용전압이 낮아 캐패시터의 에너지밀도가 낮다. 한편, 유기성 전해액은 수용성 전해액보다 점도가 높고, 100배 정도 낮은 전기전도도를 가지는데, 수용성 전해액은 mass transfer 없이 전하가 이동되는데 반해, 유기성 전해액은 실질적인 mass transfer에 의해 전하가 이동되기 때문이다. 따라서 유기성 전해액을 사용하는 경우는 내부저항이 커져서 충방전특성이 수용성 전해질보다 좋지 못한 단점이 있으나, 적용가능한 전위차가 높아 사용전압의 상승에 비례하는 캐패시터의 에너지밀도를 높힐 수 있고, 사용가능 온도범위가 $-25^{\circ}\text{C} \sim 85^{\circ}\text{C}$ 로 넓은 범위에서 실용가능하며, 고내압화, 소형화 등이 가능하다는 장점이 있다[11].

<표 4> 전극소재와 전해질에 따른 supercapacitor의 일반 특성

Electrode Materials	Electolyte	Specific Energy (Wh/kg)	Energy Density (Wh/l)	Specific Power (W/kg)	Relative Costs	Cell Voltage(V)
Carbon	Aqueous	1~1.4	1~5.2	800~1000	Low to Medium	1.0
	Organic	2~7	3~9	600~800	Midium	3.0
Doped Polymer	Aqueous	< 2	Not Available	< 500	Low	0.75
	Organic	10	Not Available	3600	Low	3.2
Metal Oxide	Aqueous	0.8	3	2000	High	1.0
	Organic	-	-	-	-	-

3. Supercapacitor의 세계시장 규모 및 그 활용분야

1995년도 기준으로 모든 종류의 캐패시터에 대한 세계시장 규모는 113억달러 인데 이들 중에서 축전용량 0.01F(Farad) 이상의 캐패시터에 대한 세계시장 규모는 1억2천8백만달러이며, 그 중에서 탄소계 전극과 산화금속을 사용하는 supercapacitor가 8천만달러의 시장 규모를 차지하고 있다. 이러한 supercapacitor의 시장은 일본을 위주로한 아시아 지역에서의 가전제품 생산부문에 공급되는 것이다. 한편, 0.002F이상의 축전용량을 가진 캐패시터 중에서 재래식의 알루미늄

전해 캐패시터(또는, 우리나라에서는 '알루미늄 전해콘덴서'라고 불림)의 세계시장 규모는 1995년에서 1996년까지를 기준으로 약30억달러인데 이 중에서 10%를 상회하는 3억8천9백만달러의 세계시장을 supercapacitor가 점유할 수 있는 잠재시장으로 예상하고 있으며, 2000년도까지는 현재의 리튬배터리(lithium battery) 시장을 잠식하고 휴대용 컴퓨터 및 무선전화기 그리고 전기자동차(EV/HEV)에의 사용량이 증가하게 되어, 최소한 2억2천5백만달러의 세계시장 규모로 성장할 것임을 예측하고 있다. Supercapacitor가 활용되는 분야는 <표 5>에서와 같이 정리된다[12]. (이상은, 미국의 Paumanok Group의 Dennis M. Zogobi 회장이 1996년 12월 9일부터 11일까지 미국의 플로리다에서 개최된 The 6th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices에서 Paumanok Publications, Inc.의 1996년도 자료를 인용하여 발표한 것을 발췌정리한 내용임)

<표 6>에 향후 5년간의 supercapacitor의 세계 잠재시장 규모를 나타내었다. 현재 supercapacitor가 주로 사용되어 지고 있는 전자부품용의 소형 캐패시터 보다는 고출력, 고성능의 중/대형 supercapacitor가 앞으로의 주된 활용처가 될 것으로 예상되며, 이 분야에 대한 시장이 2000년 이후 부터는 폭발적으로 커질 것으로 사료된다. 아직 선진국에서도 개발단계에 있으며, 성능개선의 여지가 아직도 많이 남아있는 만큼 차후 이 분야에서 선진국에 기술적으로 종속되지않기 위해서는 많은 투자가 필요하다.

<표 6>의 EV/HEV 분야의 잠재시장은 미국 캘리포니아 정부의 대기자원국(CARB : California Air Resources Board)에서 2003년부터 무공해 차량의 판매비율을 10%로 정한 것을 기준으로 했을 때의 잠재시장으로 2010년 이후로 EV/HEV가 전체차량의 50% 이상을 점유하기 시작하면 그 시장은 현재로는 추정이 불가능할 정도로 산업적으로 발전 가능성이 매우 높은 분야이다.

향후 5년내에는 starting power, regeneration braking, electrically heated catalytic converter(EHC), driver safty, cold starting과 같은 automotive sub-system에 대한 활용분야가 중/대형 supercapacitor의 주요시장으로 부상될 것으로 예상되므로, 국내의 자동차 메이커들도 EV/HEV용 배터리를 뿐만 아니라 미국의 GM, Ford, Crysler 일본의 Honda, Toyota, Isuzu 처럼 중/대형 supercapacitor의 개발에 보다 적극적인 연구와 투자가 필요하다.

<표 5> Supercapacitor의 활용분야

분야	품명	제원범위
Consumer Electronics	VCR	0.047~1F, 5.5V, 3min~1hr
	Audio System	1F, 5.5V, 4days, Micro PD1704C28 chip, PD1709STC127 chip
	Video Camera	0.022F, 5.5V, 1hour, 64KCMOS SRAM
	Flash Camera	0.043~0.056F, 5.5V, 1hour
	CATV	1F, 5.5V, Micro I70886-023 chip DSS IC (TV channel memory)
Computer	SRAM	1F, 5.5V, ~1sec, 64KCMOS SRAM
	Sequence Controllers	1F, 5.5V 64KCMOS SRAM, 256CMOS SRAM 1Mega CMOS SRAM
	Computer Bridge Power	0.01~1.5F, 5.5~11V, 50~70gr.10~25cc, lap-top computer(UPS)
Automotive	Actuator	11V, solenoid valve
	Electric Power Steering	25~50F, 16V, 1yrs, (fuel saving)
	Engine Starting(ICE)	6.5F, 16V (Battery saving)
	Electric Vehicle	50F, 300V (Hybrid EV load leveling)
	Cappattery	Capacitor + Battery, 65F, 16V, (1/3 of Battery size)
Industrial	Motor Start	10~200F, 1~100V, 1~5kg, 0.1~10Litter Large cranking circuit for large ocean-going vessels and dissel electric locomotives
	Amusement Park Ride	470V, 2.3V, Rapid Charging System
Military /Aerospace	Weapons System	0.01~1.5F, 5.5~11V, 50~75 gravitafinal accl., 10~25cc volume (in missile for after firing)
	Satellite Data Transmission	Solar Energy→Energy Storage →Pulse Power Supply System (under development)
Others	Taxi Meters	0.22F, 5.5V, 12hours
	Solar Battery	0.22F, 5.5V, 1hour
	Cellular phone	
	Automotive	Ignition System, Air-bag Atuator, Catalitic Device Preheating
	Medical/Food	Defribillators, Sterilization
	High Power System	Pulse Power Laser System, Plasma Switching device

<표 6> 향후 5년간 supercapacitor의 세계 잠재시장[13]

활용분야	세부 활용분야	Sub-toal (\$ Millions)	Grand Total (\$ Millions)
Present Application	Memory back-up		80
	순간 보조전원		
EV/HEV system	Load leveling the battery		350
	Load leveling the Engine/generator		
Automotive Sub-system	Starting power	260	895
	Regeneration braking	195	
	Electrically heated catalytic Converter	325	
	Driver safty	100	
	Cold starting	15	
Medical	Defibrillator		20
	Portable X-ray equipment		
	External drug infusion Pump		
Power back-up	Actuators		10
	Power supplies		
세계 잠재시장 총액(\$ Millions)			1,355

4. Supercapacitor 국내의 연구개발 현황

4-1) 국내 연구개발 현황

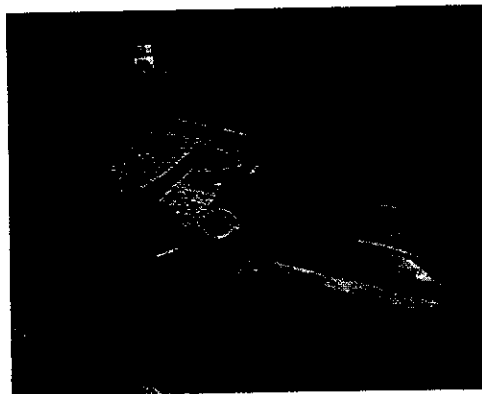
국내에서는 한국에너지기술연구소에서 과기부의 연구개발비지원으로 1994년도에 수행한 “초고용량 캐패시터와 2차전지 조합시스템의 기술적 타당성 조사 연구”가 국내 최초의 supercapacitor 기술 관련연구이며 현재까지 연구개발 수행 중인 현황은 다음의 <표 7>에서와 같다.

중/대형의 supercapacitor 기술은 소형의 경우와는 달리 소재의 고급성, 제작 기술의 난이성, 그 성능특성에 따른 차별성이 극명히 대조되어 연구개발 없이는 쉽게 제품을 상용화할 수 없는 특수성이 있다.

<표 7> Supercapacitor 국내 연구개발 현황 및 내용

구분	수행기관	수행년도	주요내용	사업구분	비고(실적)
출연연구소	한국에너지기술연구소	1994-1995	Supercapacitor의 기술적 타당성 조사분석	과기처국제공동	러시아공동연구
		1996-1997	무공해 EDLC 개발 및 중질유이용 탄소전극재료기술 개발	기업수탁	단국대 위탁참여 15V, 40F block
		1997-1999	EDLC 기술 개발	산자부	소재특성기초연구
		1997-2000	중/대형 수용성/유기성 Supercapacitor 개발 및 에너지절약형 동력시스템 실증시험	과기부	한국전기연구소, 전남대 위탁참여 10kW급유기성/40kW급수용성, 산업용전동기용
학교	한국전기연구소	1998 -	peak-power용 수용성 supercapacitor 개발	자체 (기관고유)	
	연세대	1998 -	금속산화물(Ni-oxide)계 supercapacitor	RaCER	기초연구
	포항공대	1998 -	supercapacitor용 탄소계 전극소재	LG화학(연)	활성탄소섬유표면물성개발기술연구
산업체	삼성전기	1994 -	전자부품용(memory back-up) DLC 생산	일본(Murata) 기술/설비 도입	5.5V, 0.1F
	삼영전자	1997 -	전자부품용 DLC 생산		5.5V, 1F

미국의 DOE나 일본의 NEDO가 supercapacitor를 국가 중점과제로 선정하여 계획적이고 조직적인 연구가 체계적으로 이루어진 반면, 국내의 경우는 차세대 2차전지의 개발은 국가 중점과제로 선정되어 연구가 체계적으로 추진되어 졌고, 기업은 기업 나름대로 경쟁적으로 연구개발을 하여 왔으나, supercapacitor에 대한 연구는 정부와 기업들의 인식부족으로 연구가 제대로 이루어지지 못한 분야로 선진국에 비해 기술적으로 많이 뒤져있는 것이 사실이다.



[그림 11] Supercapacitor를 이용한 차량시동 실증시험

[그림 11]은 한국에너지기술연구소에서 제작된 시작품 supercapacitor를 1800cc급 승용차에 장착하여 차량시동용으로서 실증시험을 보인 것으로, 제작된 시작품 supercapacitor의 제원은 다음과 같다.

- 전해질 : 무공해 수용성 혼합전해액
- 사용온도 범위 : $-25^{\circ}\text{C} \sim +50^{\circ}\text{C}$
- 정격전압 : 12 Volt
- 저장에너지 : 6 kJ
- 설계 축전용량 : 70 F

연료전지와 Li-전지용 탄소전극을 위한 활성탄소 소재연구는 국내대학 및 연구기관에서 수행되고 있으나, 이러한 전지용 탄소소재들 보다도 비표면적이 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 이상으로 크고 메조포아(mesopore: $20\sim 50\text{\AA}$) 크기로 순도가 높게 정밀 제어 제조되어야 하는 high-tech 소재인 supercapacitor용 활성탄소/섬유 전극소재 기술과 관련한 연구개발은 진행되지 못한 실정이다. 그러나 한국에너지기술연구소에서는 지금까지의 연구를 통하여 활성탄을 이용한 전극판 제조시 기존의 2차전지에서 사용되던 방법은 supercapacitor에 적용될 수 없음을 확인하였고, 활성탄을 이용한 고밀도 탄소전극의 새로운 제작방법을 개발하여 기존의 방법보다 비축전용량이 크고 내부저항이 작으며 저온특성이 우수한 새로운 전극판 제조방법을 연구개발하고 있다. 또한 국내 석유화학산업에서 막대한 양의 부산물로 얻어지는 중질잔사유를 이용한 supercapacitor용 활성탄소섬유의 제조 및 세공제어 기술에 대한 연구도 아울러 진행하고 있다.

국내 기업체의 중/대형 supercapacitor 관련 연구개발 실적은 없으며 극히 제한적으로 1994년부터 삼성전기와 삼성전자에서 소형의 전자부품용 supercapacitor의 생산을 하고 있으나, 이 역시 기술개발에 의한 상품화 보다 선진국의 해묵은 기술과 설비도입에 의한 기술제휴를 통한 것으로써 고출력의 중/대형화된 supercapacitor의 기술수준과는 거리가 멀다고 할 수 있다. <표 8>에 국내 소형 전자부품용의 supercapacitor의 제품사양을 나타내었다. 국내에서 생산되는 소형 전자부품용 캐패시터 조차도 제품이 다양하지 못하기 때문에 고급의 전자부품용의 캐패시터는 일본으로부터 수입하고 있는 실정이다.

<표 8> 국내 memory back-up용 supercapacitor의 제품사양

항 목	삼영전자	삼성전기
제품명	PRO-CAP	STARCAP
사용가능 온도	-25 ~ 70℃	-25 ~ 70℃
Working voltage	5.5V	5.5V
Capacitance	0.04 ~ 1.0F	0.02 ~ 0.1F
ESR	30 ~ 120Ω	60 ~ 150Ω
Leakage current	0.3 ~ 1.5mA	50 ~ 150mA

4-2. 국외 연구개발 현황

세계 최초로 supercapacitor가 상용화된 것은 1978년에 일본의 NEC Corp.에서 탄소계 전극을 채용한 5V 작동전압에 0.1F의 용량을 갖는 memory back-up 용이 시초가 되었고, 이후 저출력의 소형 supercapacitor 시장은 일본 3사 (Matsushita/Panasonic, NEC, Asahi/ELNA)가 주도하게 되었다.

금속 산화물을 이용한 supercapacitor는 1975년 Continental Group에 의해 개발이 시작되었다. 가격 경쟁력이 떨어지는 관계로 주로 군사용을 목적으로 연구되어 왔으나, 1984년에는 Pinnacle Research Institute에 의해 연구개발이 계승되었고, 인공위성의 통신 시스템 동력원 및 미사일, 고출력 펄스 레이저 무기체계 등에의 응용을 위한 군사적인 용도의 supercapacitor 연구개발을 현재까지 꾸준히 수행하여 오고 있다.

중/대형 supercapacitor가 본격적으로 연구되기 시작된 것은 1980년대말 이후이다. 환경문제에 대한 관심증대에 따라서 전기자동차의 개발이 부각되기 시작하자 미국에너지부(Department of Energy : DOE)에서는 2차전지와 함께 supercapacitor의 개발을 초저연비 자동차에의 활용을 위한 국가적인 연구개발 사업(차세대 전기자동차 개발 프로그램, PNGV: Partnership for New Generation of Vehicle)의 일환으로 지원하기 시작했다. 1994년 supercapacitor에 대한 예산은 약 \$4,600,000(DOE와 자동차 3사간(USABC)의 공동출연)으로 추정된다. <표 9>는 DOE가 Idaho National Engineering Laboratory를 통하여 제시한 supercapacitor의 증장기 개발목표이다. 일본 역시 대기업체들의 연구비지원과 일본정부 주관(NEDO)의 Sunshine Project에 차세대 2차전지의 개발과 함께 중/대형 supercapacitor의 개발을 지원하고 있다.

미국의 DOE는 carbon/metal fiber composite, foamed carbon, carbon

aerogel, 금속산화물계, 전도성 고분자계 등 다양한 전극물질의 개발을 동시에 추진하는데 반해, 일본 3사는 주로 탄소재료를 이용한 전기이중층 캐패시터에 관심을 기울이고 있으며 적절한 탄소재료의 선별 및 단위 cell 설계기술의 향상에 주력하고 있다. 최근 NEC에서는 태양전지와 supercapacitor의 조합응용을 이용한 태양전지 가로등과 이동통신 무선기지국의 태양전지/supercapacitor 시스템에의 활용 및 휴대용 노트북 컴퓨터의 전원으로 사용가능한 제품이 개발되어 상용화되어 있다(12V, 200F)

일본 3사 역시 전기자동차용 혹은 고출력 supercapacitor의 개발에 박차를 가하고 있다. 전기자동차의 실용화에 대비하여 Toyota와 Honda 등의 자동차 제작사들은 차량용 supercapacitor를 극비리에 거의 개발 완료한 단계에 있는 것으로 여겨지며, '97 Tokyo Motar Show에 Honda는 소형엔진과 30kg의 supercapacitor만을 장착한 HEV concept car를 선보였다. [그림 12]에 Honda의 HEV concept car와 supercapacitor가 장착된 내연기관을 나타내었다.

<표 9> DOE의 supercapacitor의 중장기 개발목표

Capacitor Unit	DOE(USA)		
	Present (1996)	Near-Term (1998-2003)	Advanced (2003~)
Energy stored(Wh)	-	500	750
Maximum Power(kW)	-	50	80
Weight(kg)	-	< 100	< 50
Volume(ℓ)	-	< 40	< 20
Energy Density(Wh/kg)	2.5	> 5	> 15
Maximum Power Density(W/kg)	400	> 500	> 1,600
Efficiency(%)	80	> 90	> 90
Cycle Life(cycles)	100,000	250,000	250,000



[그림 12] supercapacitor가 장착된 Honda의 HEV concept car와 내연기관

<표 10>은 전기이중층 원리를 이용한 supercapacitor와 pseudocapacitance의 원리를 이용한 supercapacitor의 개발을 주도하고 있는 연구팀 및 회사에서 개발 중인 supercapacitor의 특징 및 사양에 대해 정리하였다. Supercapacitor는 사용되는 소재와 제작기술에 따라 그 성능이 크게 좌우되므로 세계 각국의 기술선진국들은 신소재 개발을 병행한 supercapacitor의 제작 및 응용기술개발에 경쟁적으로 참여하고 있다. 일본은 이미 세계적인 탄소소재 제조기술을 확보한 만큼 주로 기존의 활성탄 혹은 활성탄소섬유를 이용한 supercapacitor의 개선쪽에 관심을 가지고 있는 반면에, 미국등 북미와 구미쪽의 연구팀들은 다양한 전극재료 및 전해질을 시도하고 있음을 알 수 있다.

<표 10> 소재별 supercapacitor의 연구개발 현황 및 내용

국명	연구기관	지원기관	연구·개발 내용 (요약)	개발 현황		
				개발 단계	Wh/kg	W/kg
탄소분말복합체						
일본	Panasonic	기업체	나선형 감기 형태, 바인더첨가 탄소분말, 유기전해질 사용	Commercial, 3V, 70-1500F	2.2	500-1000
프랑스	Alcatel Alsthom	CEC	위와 동일	3V, 175F, lab prototype	2.9	1000
일본	NEC	기업체	단일블록형태, 15V, 활성탄소분말 수지 성형 복합체, 황산 사용	15V, 470F, 진보된 prototype	1.3	500
일본	Asahi Glass	기업체	활성탄소분말·카본블랙·바인더 (종이형태로 압착), 단일블록형태, 유기전해질 사용	2.5-3V, 3000-4000F, 진보된 prototype	6-8	400
탄소섬유복합체						
미국	Maxwell Lab.	DOE	탄소섬유포·알루미늄복합체 유기전해질사용, 2극형태(bipolar)	실험실적, 3V, (20cm ²), cells, multicell stacks	5-7	2000-3000
미국	Federal Fabrics	DOE/ARPA	배향(oriented)탄소섬유/황산 사용	실험실적, multicell stacks	미상	미상
Aerogel Carbons						
미국	Lawrence Livermore National Lab.	DOE	resorcinol-formaldehyde의 sol-gel 중합으로 만든 foamed carbon sheet, 수용성 전해질 사용	실험실적, 1V cells, 5V stacks	1-1.4	1000
탄소재료 + 고체고분자전해질						
덴마크	Danionics A/S	CEC	고분자 바인더 첨가 탄소분말 고체고분자 전해질/분리막 사용	실험실적, 2V cells	<1	500-700
일본	Yamaguchi Univ.	...	PAN계 탄소섬유포/gel-형 고체 전해질 사용	실험실적, 2V cells	<1	Low
전도성고분자필름 + 탄소섬유/금속포일						
미국	Los Alamos National Lab.	DOE	탄소섬유포나 금속foil상에 전기화학적으로 형성된 p-dope된 전도성 고분자막(films)/전해액	실험실적, 0.75V	<2	500
금속화합물계						
미국	Pinnacle Research Institute	DOE/US Army 기업체	Titanium foil상의 ruthenium 무수산화물 film 황산 사용	Prototype, 8-100V, 200cm ² 밀봉된 bipolar stacks,	0.8	1000-2000
미국	USArmy, Fort Monmouth Research Lab.	US Army	Titanium상의 ruthenium 수산화물 films, 황산 사용	실험실적, 1V cells, 55F	10-20	미상

미국의 Maxwell에서는 최근 상업적인 고출력 supercapacitor를 생산하기 시작했다. <표 11>는 Maxwell제품의 사양으로 PC계열의 제품은 하나의 pack 안에 단위 cell을 unipolar로 병렬 연결하여 2.3V의 작동전압에 다양한 축전용량을 갖는 단위 cell 형식의 supercapacitor를 제작 후, 이것을 다시 직렬 연결하여 PCM series로 조립한 것이다.

<표 11> Maxwell의 상용화 supercapacitor의 제품사양

Model	Stored Energy (J at Vf)	Capacitance (farad)	ESR (ohm)	Float/Surge Voltage (V)
PC223	20	8	.125	2.3/2.7
PC0323	300	100	.009	2.3/2.7
PC2623	2,600	1000	1.85×10^{-3}	2.3/2.7
PC7223	7,200	2,700	0.85×10^{-3}	2.3/2.7
PCM14014	14,000	135	.01	14/16.1
PCM150056	15,000	96	.025	56/70
PCM300056	300,000	192	.012	56/70

III. 결 론

고출력의 중/대형 supercapacitor의 개발에 있어서 전극소재 기술은 핵심 기초기술이 된다. 소재기술의 축적은 장기간의 기초연구를 통해서 얻어지게 되므로 꾸준한 연구수행이 요구된다. 아울러 소재기술 못지않게 중요한 supercapacitor의 핵심기술은 제작기술이라고 할 수 있다. Supercapacitor용으로 적합한 소재가 개발되었다고 하더라도 전극을 대면적화하여 제조하는 기술, 내부저항을 최소화하여 정밀 조립하는 기술 등이 확보되어있지 못하면 고성능의 supercapacitor를 개발할 수 없게 된다. 따라서 소재기술의 개발과 아울러 제작기술의 개발이 병행되어야 선진국의 supercapacitor 기술수준에의 접근이 용이해 진다.

Supercapacitor는 전기에너지를 사용하는 모든 전기/전자시스템에 사용될 수 있으며, 특히 순간적인 과전류를 저장 또는 공급해야하는 시스템에서는 필수적인

기기이다. Supercapacitor의 활용을 통하여 에너지절약 효과를 극대화 할 수 있을 뿐아니라 동력설비의 경량화 및 소량화, 배터리 사용량의 절감과 같은 부차적인 효과를 거둘 수 있다. 또한, supercapacitor 기술개발을 통하여 첨단소재기술이 향상되는 파급효과를 얻을 수 있다.

전기이중층 원리를 이용한 supercapacitor의 경우는 현재까지 이론 비축전용량의 40%에 미치지 못한 상태이나, 향후 전극소재의 미세구조 제어기술 개발연구를 통하여 현재보다 10배 정도 향상된 에너지 밀도를 갖는 supercapacitor가 개발 될 것으로 예상된다.

세계적으로 supercapacitor의 상용화는 시작단계에 있어 우리나라에서도 이 분야에 집중적인 투자와 연구개발이 이루어진다면 빠른 시간내에 기술 선진국들을 따라 갈 수 있을 것이다.

IV. 참고문헌

- 1) B. E. Conway, in *Proc. of the Sym. on Electrochemical Capacitors.*, pp15-49, Chicago, USA(1995).
- 2) R. A. Huggins, in *Proc. of the Sym. on Electrochemical Capacitors.*, pp1-14, Chicago, USA(1995).
- 3) A. Kanai, Ph. D. Dissertation, Shinshu Univ., Nagano, Japan(1993).
- 4) T. Saito, Y. Kibi, M. Kurata and Y. Yokono, *NEC技報*, **47**, 91(1994).
- 5) A.F. Burke and J.R. Miller, in *Proc. of the Sym. on Electrochemical Capacitors.*, pp281-297, Chicago, USA(1995).
- 6) 吉田昭彦, 西野 敦, 日本炭素材料學會抄録集, p132, Tokyo, Japan(1986).
- 7) S. Maeda, in *Proc. Carbon Society of Japan*, pp 234-235, Tokyo(1994).
- 8) Z.W. Sun, C.Z. Deng and K.C. Tsai, in *Proc. of the Sym. on Electrochemical Capacitors.*, pp43-52, Chicago, USA(1995).
- 9) K. Naoi, Y. Oura and H. Tsujimoto, in *Proc. of the Sym. on Electrochemical Capacitors II.*, pp162-170, Chicago, USA(1995).
- 10) K.C. Liu and M.A. Anderson, in *Proc. Intern. Sym. on Electrochemical Capacitors*, F.D. Delinckand M. Tomkiewicz(eds.).

- pp.97-108, Chicago, USA(1996).
- 11) D. M. Zogbi, in *Proc. 6th Intern. Sym. on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, pp350-360, Florida, USA(1996).
 - 12) D. M. Zogbi, in *Proc. 6th Intern. Sym. on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, pp1-10, Florida, USA(1996).
 - 13) S. P. Wolsky and R. S. Wissoker, "The Intern. Tech. and Market Study of Electrochemical Capacitors", p.58, Florida Educational Seminars, Inc., Florida(1994).