

전기 이중층 커패시터의 특성 및 응용

임 기 조

(충북대학교 공과대학 전기공학과 교수)

1. 서 론

현재 대용량 급 커패시터로는 필름 적층 커패시터, 알루미늄 전해 커패시터, 탄탈 전해 커패시터 및 세라믹 적층 커패시터 등이 널리 쓰이고 있으나 이 들보다 대용량 급으로 電氣 二重層 커패시터가 주목받고 있다. 1980년부터 미,일 등에서 실용화된 전기 이중층 커패시터는 동일한 CV(정전 용량 X 정격 전압)치의 알루미늄 전해 커패시터에 비하여 체적이 약 1/10 이하의 초소형이며, 현재 천[F]정도의 초 대용량 급까지 개발되고 있는 단계로서 커패시터의 역할외에 기존의 이차 전지를 대신할 수 있는 역할까지 겸하는 커패시터와 전지의 중간 디바이스라 할 수 있다. 본 고에서는 전기 이중층 커패시터의 원리, 구조, 제조 방법, 특징 및 용도에 대하여 살펴보고자 한다.

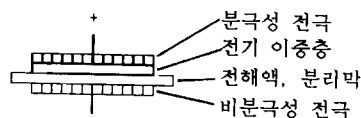
2. 전기 이중층 커패시터의 원리

일반적으로 서로 다른 2相(예를 들면 고체상의 전극과 용액)이 서로 접촉되어 있는 계면에는 양, 음의 전하가 극히 짧은 거리만큼 서로 떨어져서 마주보고 배열, 분포되는 전기 이중층이 형성될 수 있다. 계면의 전하 분포 구조에 대한 이론으로는 Helmholtz의 분자용량설, Gouy-Chapman의 확산 이중층 이론, 이온 흡착을 고려한 Stern의 이론 등이 제안되어 있다. 전기 이중층 커패시터는 이 전기

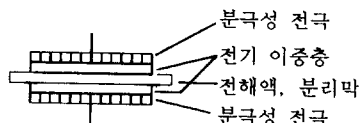
이중층에 전계를 가하여 전하를 축적시킴으로서 대용량화를 꾀한 소자로서 그림 1에 기본 구성도를 보인다. 크게 그림 1.(a)와 같은 유극성과 (b)와 같은 무극성으로 나눌수 있는데, 유극성의 경우는 분극성 전극, 비분극성 전극, 전해액 및 분리막(seperator)으로 구성되며, 무극성의 경우는 한쌍의 분극성 전극, 전해액 및 분리막으로 구성된다. 이것들은 습식의 경우이나 전해액 및 분리막 대신에 고체 전해질을 사용한 완전 고체식도 있다.

1954년 General Electric사의 특허 "Low voltage electrolytic capacitor"가 출원된 이래 표 1과 같이 많은 회사가 제품을 각각 개발했다.

그림 2는 한 쌍의 분극성 전극과 전해액으로 구성된 무극성 이중층 커패시터의 원리도이다. 이 커패시터의 용량은 식(1)과 같이 표현된다.



(a) 유극성 습식 전기 이중층 커패시터



(b) 무극성 습식 전기 이중층 커패시터

그림 1. 전기 이중층 커패시터의 기본 구성도

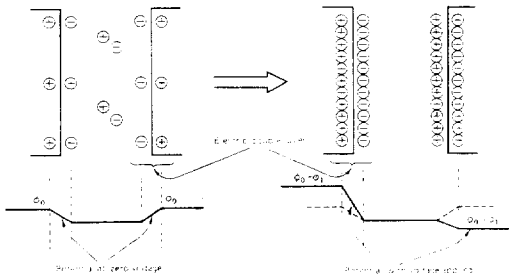


그림 2. 전기 이중층 커패시터의 기본 원리

$$C = f\epsilon / (4\pi\delta) \text{ dS} \quad (1)$$

여기서 ϵ 은 전해액의 유전율, δ 는 전극표면에서 이온 중심까지의 거리로서 전기 이중층의 두께이다. S는 전극 계면의 표면적이다.

전극 표면에서 이온 중심까지의 거리 δ 는 수분의 1nm정도이므로, 비표면적이 큰 활성탄소(activated carbon)체를 분극성 전극으로 사용하게 되면 소형으로 대용량을 갖는 커패시터의 제작이 가능하다.

3. 커패시터의 구성

전기 이중층 커패시터의 구성에 대하여 몇 개 회

표 1. 전기 이중층 커패시터의 종류

		전해액	분극성 전극	비분극성 전극	특징	개발회사
습식	무극성	유기 용액계	활성탄소 분말	--	내전압大	松下電器 standard oil
			활성탄소 섬유	--	내전압大 소형	松下電器
	수용액계	활성탄소 분말	--	내부저항小	standard oil 日本電氣	
			활성탄소 분말		내전압大	Bell Lab. standard oil 松下電器
식	유극성	수용액계	활성탄소 분말		내부저항小	standard oil
			활성탄소 분말		고체	Gould Ionics N.A. Rockwell 松下電器

사의 제품을 대상으로 살펴본다. 일본 N사의 Super Capacitor의 한예를 보면 그림 3과 같은 구조를 가지며 그림 4와 같은 공정에 의해 제작된다. 활성탄소에 묶은 황산 수용액을 혼합하여 전기 이중층을 구성한다. 다음으로 양쪽 활성 탄소체가 서로 접촉되어 단락되는 것을 방지하기 위하여 이온투과성을 가지면서 전기적 절연성을 갖는 다공질의 separator를 활성 탄소체 사이에 끼운다. 활성 탄소체에 전압을 인가할 수 있도록 集電용 전극을 접촉시킨후 합성 고무 등을 이용하여 밀봉한다.

이와 같은 공정으로 제작된 것이 소위 단위 셀로서 그림 3의 모습이다. 단위 셀의 내전압은 물의 전

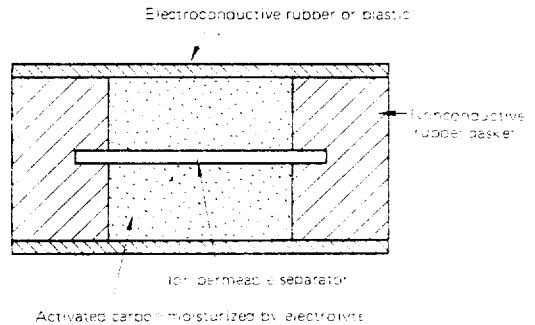


그림 3. 기본 구조(단위 셀)

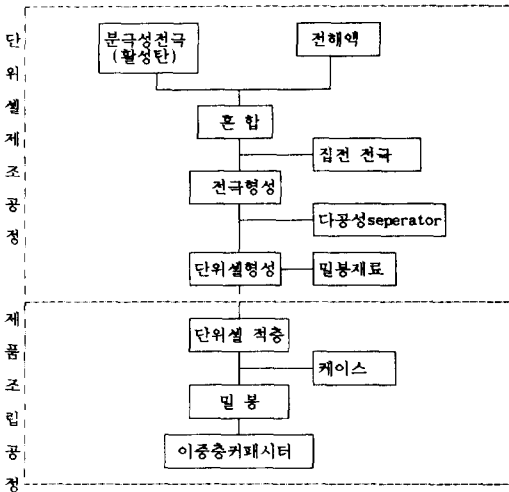


그림 4. 제조공정

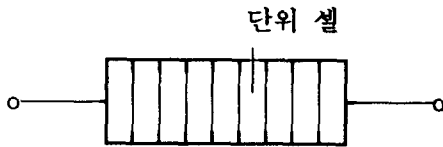


그림 5. 적층 조립 개념도

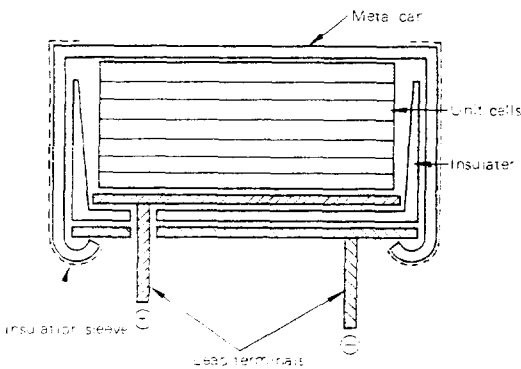


그림 6. super capacitor 단면도

기 분해 전압(1기압에서, 1.23V)정도이므로 소정의 내전압을 갖는 커패시터를 제작하기 위해서 단위셀을 적층하여 적열 접촉을 행한다. 그림 5는 적층조립개념도이며, 그림 6은 "super capacitor"의 단면도이다.

그림 7, 8은 일본 M사의 E형 및 F형 "gold capacitor"라고 명명된 전기 이중층 커패시터의 구

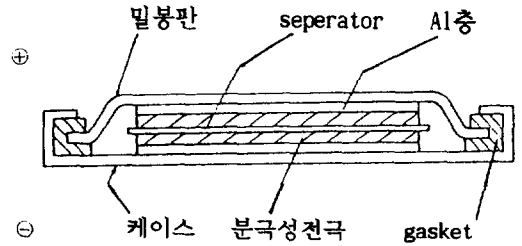


그림 7. E형 gold capacitor의 구조

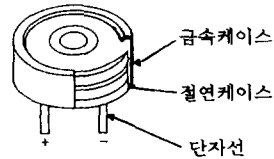


그림 8. F형 gold capacitor구조

조이다. 그림 7은 분리막이 사이에 끼워진 한쌍의 분극성 전극, 밀봉을 위한 판, gasket ring 및 케이스로 구성되어 있으며, 분극성 전극으로는 활성 탄소 섬유포를 이용하여 한 쪽면은 도전성 접전극을 형성시켜 사용한다. 그림 8의 F형은 내전압을 높이기 위하여 E형을 직렬 연결한 구조이다. 각 구성부를 보다 자세히 살펴보면 우선 분극성 전극은 비표면적이 크고, 전기 화학적으로 불활성이며 저항이 적어야 하는데 이러한 조건을 만족하면서 가격이 저렴한 재료로는 활성 탄소를 들 수 있다. 앞에서 설명한 N사의 경우는 목분이나 식물에서 얻은 활성 탄소 분말을 바인더를 이용하여 결합시켜 사용하고 있으나, M사의 경우는 전해액과의 상호 작용에 적당한 직경을 갖는 細孔이 있고, 비표면적이 2000 m²/g 이상되는 페놀 수지계 활성 탄소 섬유포를 사용하고 있다. 이 섬유포의 한 쪽면에는 plasma spray 법에 의해 알루미늄을 100-300um의 두께로 형성시켜 도전성 集電極 역할을 하게 한다. 전해액은 수용액계와 유기 용액계로 대별된다. 수용액계는 산(황산 등), 알카리(수산화칼륨 등)를 물에 용해시켜 사용하는데 용액의 도전율은 5.7-5.9X 10⁻¹S/m정도이며, 수용액계를 전해액으로 채용한 커패시터의 내전압은 전술한 바와 같이 물의 전기 분해 전압 정도로 제한된다. M사의 "gold capacitor" E, F형에서는 이점을 개선하기 위하여 유기 용액계를 채택하고 있다. 즉 유기 용매에 알킬

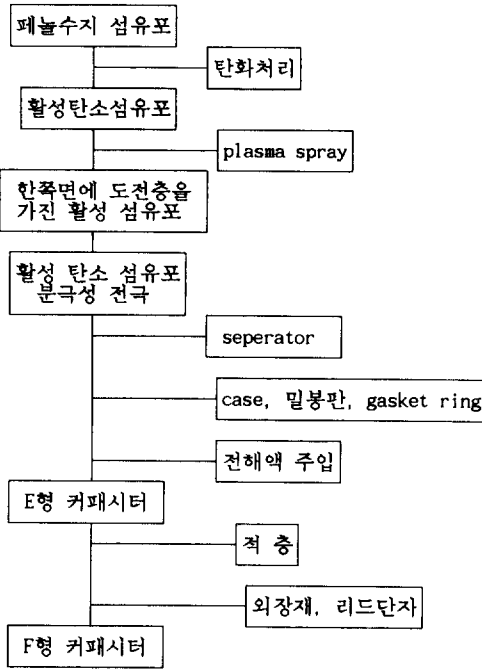


그림 9. "gold capacitor" 제조 공정도

암모늄의 과염소산염등의 전해질을 용해시켜 사용하는 유기 용매로서는 플로피렌 카보네이트, 디메틸플로루아마이드, 아세트니트릴 등등이 있다. 유기 용액계는 수 용액계에 비해서 도전율이 20배 정도 작아서 커패시터의 내부저항이 커지게 된다. 내전압은 물이나 기타 불순물이 잘 제거된 경우 약 6V정도 까지 얻어진다고 알려져 있다. 한편 양, 음극의 전자적 단락을 방지하기 위한 seperator는 전기 화학적으로 안정하고, 이온 투과성이 크며, 미소한 분극성 전극재료의 통과를 저지할 수 있는 기계적 강도와 절연성을 갖는 다공체가 주로 채택된다. 구체적으로 마닐라 마와 유리 섬유와의 혼합 초지, 다공성의 폴리프로피렌이나 폴리에틸렌 필름이 사용된다. 케이싱 재료로는 전기 화학적으로 안정하며, 내유기용매성, 내전해질성이 우수해야 한다. 양극 측은 산화반응에 따른 부식도 고려하여야 한다. gasket재료로는 폴리프로피렌 등이 주로 사용된다. 제조 공정은 그림 9와 같다.

4. 전기 이중층 커패시터의 특징

전기 이중층 커패시터의 주된 특징을 들면 다음

과 같다.

1) 동일 체적으로 용량이 매우 크다.

일반적으로 잘 알려진 다음 식에 의하여 이중층 커패시터가 대용량급이 되는 이유를 살펴보면

$$C \propto S/d \quad S: \text{전극면적}, d: \text{극간거리}$$

이중층 커패시터의 경우 d에 상당한 것은 전기 이중층의 두께로서 수분의 1nm로 매우 얇고 전극인 활성 탄소체의 비표면적은 수천 m²/g로서 소형으로서 대용량화가 가능하다. gold capacitor의 경우 21.5mmφ×7.5mm t의 박형으로 1[F]의 용량이 확보된다.

2) 충, 방전 특성이 우수하다.

급속 충전이 가능하며 충, 방전시 제어회로가 필요하지 않으며 충방전 사이클이 반영구적으로 충, 방전 사이클 사용이 가능하다.

3) 사용온도 범위가 넓고, 기기의 maintenance가 필요하지 않으며 수명이 길다.

4) 주된 고장모드는 개방(open)상태로서 단락(short)의 위험성이 적다.

커패시터의 고장 모드는 단락 상태가 일반적이거나 이중층 커패시터의 경우, 고장모드는 개방 상태가 주로 나타난다. 전해액으로 수용액계를 채용한 경우를 예를 들면 물의 전기분해 전압이상의 과전압이 인가되면 개스가 발생되고 ESR(직열등가 저항)이 증대되고 개방 상태가 된다.

5) 내부저항이 크기 때문에 교류회로에 리플 흡수용으로서의 사용은 적당하지 않다.

표 2에 예로서 "gold capacitor" F series의 사양을 보인다.

표 3, 4, 5에 "energy capacitor"라고 명명된 러시아의 전기 이중층 커패시터의 성능을 나타냈다. 표 3은 각종 차량의 엔진 시동용 전원으로 개발된 것이고, 표 4는 전기차량용전원으로 개발된 제품의 특성이며, 이것을 구성하는 단위 모듈의 특성이 표 5이다. 즉, 표 5의 단위 모듈을 용량과 내전압을 높이기 위하여 직병렬 접속하여 구성한 것이 표 4의 성능을 갖는 제품이다. 미, 일 등의 제품이 기억 소자, 마이크로 컴퓨터 등의 소용량의 백업 전원용으로 개발된 것이 대부분인데 비해 러시아의 경우는 상대적으로 대용량백업 전원용이라는 점이 특이한 점이다.

전기 이중층 커패시터의 전기적 특성에 대하여

표 2. 이중층 커패시터의 사양 예 (gold capacitor)

사용 온도 범위	-25 - +70℃
정격 사용 전압	5.5Vdc
서어지 전압	6.3Vdc
정전용량범위	0.033 - 1.0[F]
정전용량 허용오차	-20 - +80%
온도 특성	정전용량 변화율: 20℃의치 ±30%이내 내부저항: 20℃의 치의 5배이내 누설전류: 20℃의 치의 4배이내
고온부하특성	70℃ 1000시간 정격사용전압인가후 정전용량 변화율: 초기치의 ±30%이내 내부저항: 초기 규격치의 4배이하 누설전류: 초기 규격치의 2배이하
고온무부하특성	70℃, 500시간 방치 고온부하특성에 준함
내습부하특성	55℃, 90 - 95%RH, 500시간 정격전압 인가후 위의 고온부하특성에 준함
전압유지특성	상온에서 5V, 60분간 충전후, 24시간 무부하 방치후 1. 초기규격 4.0V 이상 2. 위의 시험후는, 위의 충전후 3.6V이상

표 3. 차량 시동용 이중층 커패시터의 특성 ("energy capacitor")

Parameter	Type			
	12 I I I I -7/0.004	12 I I I I -15/0.001	24 I I I I -30/0.004	24 I I I I -20/0.006
Nominal charging voltage, V	12-14	12-14	24-25	24-28
Full stored energy, kJ	5-7	14-16	30-40	19-22
Maximum discharge current, A	2000-3000	8000-12000	6000-8000	4000-6000
Mass, kg	6.2	12.6	26	16

살펴본다.

4.1 충, 방전 특성

이중층 커패시터의 활성탄소 표면에 전해액 중의 이온들의 흡, 탈착 싸이클이 충, 방전싸이클이 된다. 따라서 전지의 충방전시와 같이 물질의 이동에 수반된 산화 환원 반응과는 무관계하다. 1만회 이

상의 충방전 싸이클 반복시 특성 변화는 나타나지 않은 것으로 알려져 있다. 또한 양 단자를 단락시켜도 전혀 문제되지 않으며, 충전시 허용전류의 제한이 없다. 이중층 커패시터는 ESR이 매우크므로 ESR에의해서 전류가 제한되기 때문에 전원측의 전류용량이 큰 경우 외부 직렬저항의 부가없이 고속 충전이 가능하다. 전원의 전류용량이 적을 때는 전

표 4. 전기차 용 “energy capacitor” 특성

Nominal voltage	V	105
Full energy reserve	kJ	600
Volume	m ³	0.116
Mass	kg	208
Complete set		12modules×50kJ, 4×3 parall circuit
Charging mode		at DC voltage with limited top level of current reduction
Time for charging set at consumed power of charging device equal to 2.5KW	sec	120

표 5. 단위 모듈의 특성(“energy capacitor”)

Maximum voltage	V	28.5
Minimum final discharge voltage	V	15.0
Nominal discharge current	A	5.0
Maximum discharge current in conventional mode of operation(0.2sec)	A	50.0
Energy reserve in voltage interval 28-15V	kJ	50.0
Mass	kg	18.0
Volume	lit	9.2
Specific energy in voltage interval 28-15V	kJ /kg	3.1
	kJ /lit	5.3

원의 전류 용량을 고려해서 직렬저항을 연결하는데 이것은 전원보호를 위한 것이다. 그림 10은 충전 특성의 예이며, 그림 11은 과전압 충전 특성인데 정격 전압이 5V인 커패시터에 7V의 과전압 인가시 단자 전압의 상승을 나타낸 것이다. 외부에서 서어지나 펄스 과전압이 가해진 경우도 용량이 크기 때문에 충전 시정수가 커서 단시간의 서어지나 펄스는 흡수되어 출력 단자의 전압 변동은 거의 나타나지 않는다. 그림 12에 단위 셀 커패시터의 정전류 방전 특성을 보였다. 방전 부하가 커질수록 방전시간이 짧아지고 있다.

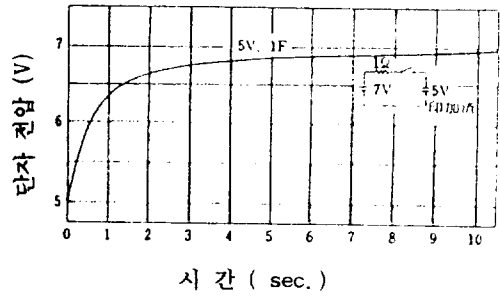


그림 10. 충전 특성 예

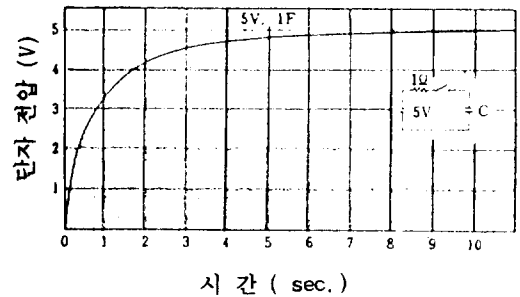


그림 11. 과전압 충전 특성

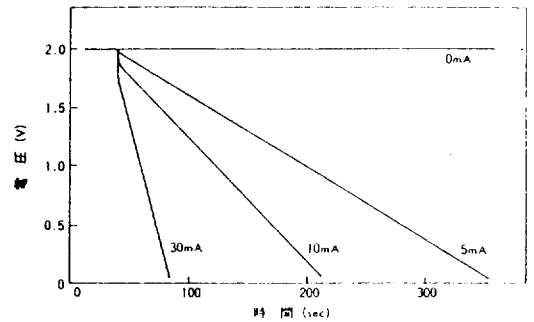


그림 12. 전기 이중층 커패시터 단위 셀의 대표적인 방전특성

4.2 온도 특성

온도 특성은 활성탄 細孔의 직경과 전해액의 상호 작용에 크게 의존된다. 일반적으로 -25 ~ +75℃ 정도의 범위에서 안정된 특성을 보인다.

4.3 누설 전류

정격 전압 인가후 약 30분에서 10-300 uA로 큰 차를 보이나 이 시점의 전류는 잔존하는 흡수 전류 성분이 대부분이고 약 10시간 경과후의 누설전류는 수 uA로서 실용상의 누설전류는 매우 적다. 그림 13에 대표적인 예를 보인다.

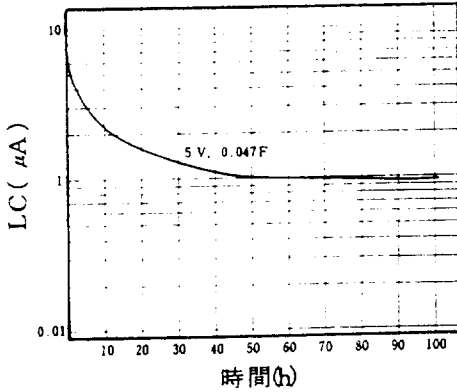


그림 13. 누설전류의 시간 특성

5. 전기 이중층 커패시터의 응용

5.1 용도

앞에서 언급 하였듯이 전기 이중층 커패시터는 초대용량으로서 커패시터와 이차 전지의 중간적인 특성을 가지며 가장 적당한 용도는 백업용 전원의 기능을 들 수 있으며 용도예를 표 6에 보인다.

5.2 백업용 전원으로서의 특징

현재 백업용 전원으로는 Ni-Cd전지나 Li전지가 쓰인다. 표 7은 이들 전지와 이중층 커패시터를 비교한 것이다. 전지에 비하여 이중층 커패시터가 갖

는 주된 특징을 다음과 같이 열거할 수 있다.

1) 사용 온도 범위가 넓다.

전기 이중층 커패시터의 사용 온도 범위는 전지의 경우보다 넓고, 사용 온도 범위를 초과하는 경우에도 충전 효율은 떨어지나 누액의 문제는 없다.

2) 충전, 방전에 관한 제한이 없고, 급속 충전이 가능하다.

Li전지는 일차 전지이므로 충전전과 무관하나, 이차 전지인 Ni-Cd전지는 과충전, 과방전을 행하면 발열이되며, 수명이 단축된다. 또한 충전 시간도 수시간으로, 길며, 충전회로가 필요하다. 전기 이중층 커패시터는 충전전에 관한 제한이 없으며 충전 회로도 그림 14와 같이 간단히 제작되며, Rc는 전원 용량이 충분한 경우는 불필요하며 충전 시간도 수 초 정도 이다.

3) 안전성이 높다.

Ni-Cd전지나 Ni전지의 경우는 각종 요인에 의한

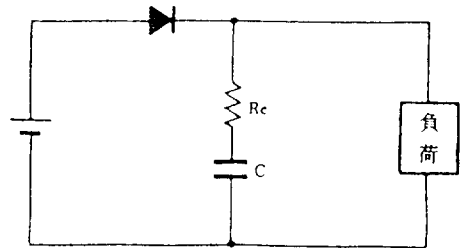


그림 14. 충전 회로

표 6. 전지와 전기 이중층 커패시터의 비교

FUNCTIONS	BACKUP CURRENT	APPLICATIONS	EQUIPMENT
Large current supply	Up to 1 A	Actuator applications (Large current in a short period)	Actuators Relay/Solenoid starter Igniters
		Primary power supply for LED displays, toys, electric buzzer etc.	Handheld toys Displays, Smoke detectors, Alarm devices, Emergency display
Medium capacity power supply	Up to 50 mA	Secondary power source for undesirable voltage drops	Car radio back-up at the engine start, etc.
		Motor Start	VCR, Video disk Record player
Power backup for primary power outages	Less than 500 μA	CMOS Microcomputers	Phones (Memory dial, Auto-answering) Electric cash registers Electric typewriters

FUNCTIONS	BACKUP CURRENT	APPLICATIONS	EQUIPMENT
			Computer terminals Automatic measuring instruments etc.
		CMOS RAMs ICs for Clocks	Digital tuning audio system (LW-MW-FM Radio, Car Radio, Stereo, etc.) Programmable consumer electronic products (VCR, Microwave oven, Games, etc.)
		<ul style="list-style-type: none"> CMOS RAMs ICs for Clocks High operating temperature (85 °C) 	Measuring instruments Automatic control Communications Car
(Other Possible Applications) Programmable thermostat, Medical Electronics, Copiers, Vending machines, Automatic Electricity Counters, Traffic signals, Taxi Meters, Fuel Management Systems, Process Monitoring or Control, Satellite Communications, Military Electronics, Avionics, Intercom, Portable "Battery" Operated Equipment, Fare collection System, POS Terminals, Mail Sorters, Scale, Flow metering, Electronic Slot Machines, Water Heat Controllers.			

표 7. 전지와 전기 이중층 커패시터의 비교

항 목	Ni-Cd 전지	Li 전지	이중층 커패시터
사용 온도 범위	0 - 45°C	-20 - +50°C	-20 - +75°C
전 압	3.6V	3V	5V - 100V
충전 시간	수 시간	-	수 초
충 방전 시 제한	있음	-	없음
충 방전 수명	약300회	-	무제한
극성	유	유	유, 무
flow soldering	불가능	불가능	가능
maintenance	반년 또는 1년	2-3년	불요
안 전 성	<ul style="list-style-type: none"> 0°C이하, 45°C 이상에서 충전 · 역 접속과 충전 · 단자간 단락 (누액, 폭발) 	<ul style="list-style-type: none"> · 고온에서 사용역 접속 · 단자간 단락 (누액, 폭발) 	· 과전압 인가 (ESR증대, 가스방출)
공 해	Cd사용	없음	없음

누액, 폭발 등의 가능성이 있으며, 수명도 반년에서 1년정도이며, 보수, 교환이 필요하고 공해물질을 포함하므로 회수가 필요하다. 공해 규제가 국내외적으로 점차 강화되고 있는 현실을 감안 할때, 전자 시스템의 백업용 전원으로 공해와 무관하며 보수, 교환이 불필요한 이중층 커패시터가 최적이라 할 수 있다. 또한 이중층 커패시터는 N사의 실험에 의

하면 폭발이나 누액이 관측된 적이 없고 최악의 상태로 과전압 인가시 가스가 방출되었으나 극소의 양으로 보고되고 있다.

6. 결 론

지금까지 전기이중층 커패시터의 원리, 구조, 제

조 공정, 대표적인 제품의 특성 및 응용에 대하여 개략적으로 살펴보았다. 국내의 경우도 콘덴서 제조사에서 개발하고 있는 것으로 알려져 있으나 아직 출시되고 있지는 않은 실정이다. 전자기기의 백업 전원, 태양 전지 발전시스템의 보조 전원, 전기 차량의 전원 및 기타 각종 백업 전원으로 기존의 전지보다 우수한 성능의 디바이스가 강하게 요구되는 국내 실정을 감안 할때 전기 이중층 커패시터로의 대처 방안도 좋은 해결책의 하나가 될 것으로 판단되어 소개하는 바이며 이 분야 연구, 개발이 활성화 되기를 기대한다.

참 고 문 헌

[1] 일본전기, SUPERCAP" Application Note, Doc. No. CEA-1007B(1991)
[2] 경영시스템연구소, 콘덴서 기술 집대성, 2판 (주) 경영시스템연구소 (1990)

[3] Nishino, et al. "활성탄 섬유 분극성 전극을 사용한 박형 전기이중층 커패시터."National tech. Rep. Vol. 31(1985)
[4] 과학기술처, Proc. of Seminar on New Technology of Russia, 과학기술처(1993)



임기조(林基祚)

1952년 5월 20일생, 1973년 한양대 공대 전기공학과 졸업. 1979년 동 대학원 전기공학과 졸업(석사). 1986년 동 대학원 전기 공학과 졸업(공학). 1977~81년 국방 과학연구소. 현재 충북대 공대 전기공학과 교수. 당학회 평의원 및 편집위원.