

탄소나노소재의 슈퍼캐퍼시터 전극 응용

박범진, 박호석

서론

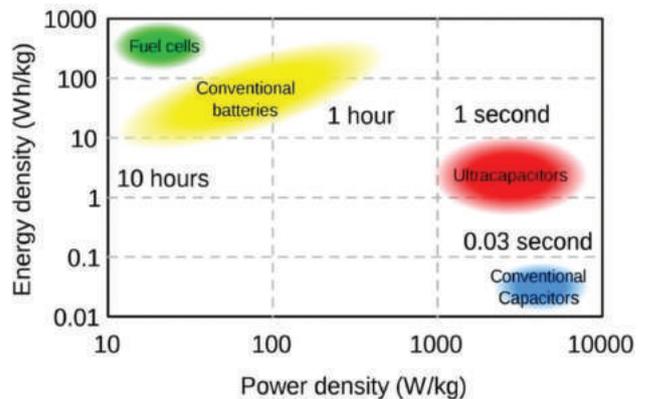
신재생에너지 등 분산전원 및 전기자동차 시장이 급격하게 성장하고 화석연료의 한계성과 에너지 문제가 지속적으로 대두되면서, 효율적 에너지 사용과 기후변화 대응을 위한 고성능 에너지 저장 장치의 중요성이 크게 대두되고 있다.

대표적인 전기화학적 에너지 저장 시스템으로는 재래 커패시터, 슈퍼커패시터, 리튬이온 이차전지로 나뉘어지는데, 표 1에서 보듯이 각각의 시스템에 따라 다른 특성을 가지고 있다.

특히, 2차전지 분류에 속하는 슈퍼커패시터는 일반적으로 활성탄을 전극소재로 사용하는 저장 장치로써 1978년 일본의 마쓰시타 전기에 의하여 최초로 상용화된 이후로 메모리 백업용으로 주로 사용되고 있다. 슈퍼커패시터는

[Table.1] 전기화학적 에너지 저장 소자의 특성 비교

	재래 커패시터	슈퍼커패시터	리튬이온 이차전지
에너지 밀도 (Wh/kg)	< 0.1	1 - 10	70 - 100
출력 밀도 (W/kg)	> 10000	1000 - 2000	50 - 200
충전 시간	$10^{-6} - 10^{-3}s$	1 - 30 s	0.3 - 3 h
방전 시간	$10^{-6} - 10^{-3}s$	1 - 30 s	1 - 5 h
사이클 특성	> 500000	> 100000	500 - 2000
충·방전 효율	~ 1.0	0.90 - 0.95	0.7 - 0.85



[Fig. 1] 다양한 에너지 변환 및 저장 소자의 에너지 및 출력 밀도를 보여주는 Ragone chart

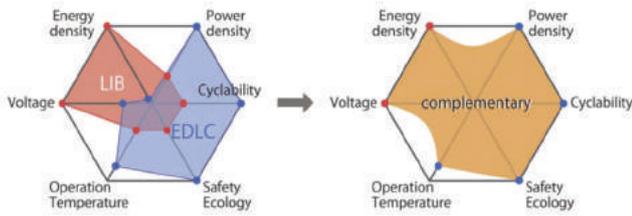
반영구적인 수명과 고출력 특성으로 최근 각종 전자제품과 신재생에너지 분야, HEV 및 UPS 분야에 이르기까지 그 수요량이 지속적으로 확대되고 있다.

현재 슈퍼커패시터의 주력인 전기이중층커패시터는 이온과 활물질의 물리적인 정전기적 흡·탈착에 의해서 에너지를 저장 및 공급하는 전기화학적 장치로써, 그림 2와 같이 리튬이차전지에 비해서 높은 출력, 무제한에 가까운 충·방전 수명, 친환경적 특성으로 인해서 차세대 에너지 저장 장치로 각광받고 있다.

이러한 전기이중층 기반의 슈퍼커패시터는 많은 장점을 보유하고 있으나, 에너지밀도에서는 5~10 Wh/L로 한계

<저자 약력>

- 박범진 저자는 2015년 성균관대학교 화학공학과에 박사과정으로 입학하였으며, 현재 에너지 저장 장치의 음극소재 개발 및 환경 소재 개발에 대해 연구 중이다. (kzera@naver.com)
- 박호석 교수는 2006년 한국과학기술원(KAIST)에서 화학공학으로 박사학위를 받았으며, 2010년 2월까지 MIT 박사후 연구원, 2014년 8월까지 경희대 조교수, 2014년 9월부터 현재까지 성균관대 화학공학/고분자공학부 부교수로 재직중이다. 에너지 저장 및 환경 분야에 SCI 논문 100편 이상을 게재하였다. (phs0727@skku.edu)



[Fig. 2] 슈퍼커패시터와 리튬이차전지 특성 비교 및 슈퍼커패시터의 개발 방향

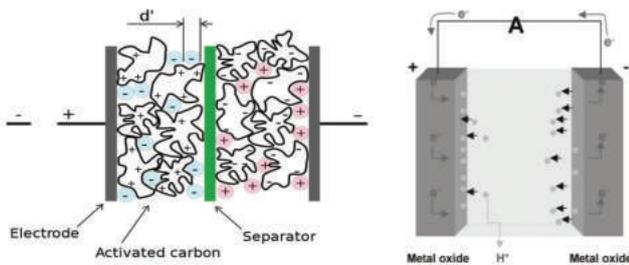
성을 지니고 있기 때문에, 응용분야 및 시장의 확대를 위하여 반드시 해결해야 할 문제라고 할 수 있다.

슈퍼커패시터 원리

그림 3과 같이 슈퍼커패시터는 전극/전해질 계면 부근의 전기이중층에서의 정전기적 인력에 의한 가역적 전하의 흡탈착에 의해서 에너지를 저장하는 전기이중층커패시터(electric double layer capacitor, EDLC)와 전극/전해질 계면에서의 가역적인 패러딕(faradaic) 산화/환원 반응에 의해서 에너지를 저장하는 의사커패시터(pseudocapacitor)로 나누어진다.

전하이중층커패시터는 현재 상업화 슈퍼커패시터의 80% 이상을 차지하고 있고, 전극 활물질로써 활성탄 같은 탄소기반소재가 사용되고 있다. 전극 표면의 전기이중층에서 저장되는 전하는 커패시턴스(capacitance, C)로 표현되고 아래 식 (1)에서 보듯이 전해질의 전해질 유전상수(ϵ_r), 진공 유전율(ϵ_0), 전하 분리 거리(d), 전극 표면적(A)에 의해서 결정된다.

$$(1) C = \frac{\epsilon_r \epsilon_0}{d} A$$



[Fig. 3] 전기이중층 커패시터(좌)와 의사커패시터(우)의 개념도

에너지 저장 소자의 성능은 아래 식 (2), (3)과 같이 에너지(Wh)와 출력(W)에 의해서 결정되고, 일반적으로 전극 활물질이나 전체 소자의 무게나 부피에 의해서 정규화되어서 에너지 밀도나 출력 밀도로 표현된다. 본 총설에서 초점을 두는 에너지밀도(E)는 아래 식에서 보듯이 활물질의 커패시턴스(C)와 셀 전압(V)에 의해서 결정되므로, 최근 연구 방향은 세 가지로 분류될 수 있다.

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

$$(3) P = \frac{V^2}{4R_s}$$

고용량 슈퍼커패시터 개발 현황

고용량 슈퍼커패시터를 개발하기 위해서 소재와 소자적 인 측면에서 3가지 정도의 접근 방법에 의해 현재 연구가 진행중이다.

1. 상용 활물질인 활성탄 소재를 대체할 수 있는 고용량의 활물질을 개발하는 것이다.

전기이중층커패시터의 용량은 비표면적에 비례하기 때문에 고비표면적과 높은 전기전도도를 가진 탄소나노소재를 개발하고 있다. 탄소나노소재는 표 2에서 보듯이 탄소소오니언(carbononion)이나 풀러렌(fullerene)과 같은 0차원 탄소 물질에서부터, 1차원 탄소나노튜브(carbon nanotube), 2차원 그래핀(graphene), 3차원 탄소물질인 활성탄, 카바이드 유도 탄소(carbide derived carbon), 주형화된 탄소(mesoporous carbon)에 이르기까지 다양한 차원(dimension)의 소재가 개발 되었다.

0차원 탄소소오니언은 진공이나 불활성 기체에서 나노다이아몬드를 어닐링하면서 얻어진 수 나노미터의 지름을 가진 나노입자이고, 500~600 m²/g 정도의 비표면적을 보여주고, 이온 접근성이 용이하여 높은 전기전도도를 가지고 있어 출력특성이 우수하지만, 30 F/g 정도의 제한된 커패시턴스를 가진다는 단점이 있다.

1차원 탄소나노튜브는 튜브 벽의 수에 따라서 단일벽, 이중벽, 다중벽 탄소나노튜브로 나뉘어지고, 튜브의 지름과 대칭성에 따라서 다양한 전기적 특성을 보여주었다. 단일벽 탄소나노튜브는 1000 m²/g 정도의 비표면적을 얻

[Table.2] 다양한 차원의 탄소 물질들의 특성 비교

소재	탄소오니언	탄소나노튜브	그래핀	활성탄	카바이드 유도 탄소	주형화된 탄소
차원	0차원	1차원	2차원	3차원	3차원	3차원
전도도	높음	높음	높음	낮음	중간	낮음
부피당 캐퍼시턴스	낮음	낮음	중간	높음	높음	낮음
가격	높음	높음	중간	낮음	중간	높음
구조						

을 수 있고, 탄소오니언과 유사하게 이온 접근성이 우수해서 고출력 소자에 적합하며, 비수계 전해질에서 평균 50~70 F/g의 캐퍼시턴스를 가진다. 단일벽, 이중벽 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브에 비해서 넓은 비표면적과 높은 전기전도도를 보여주지만 상대적으로 가격이 비싸고, 반도체와 금속 특성이 혼재되어 있기 때문에 실용적인 응용 면에서 한계가 있다.

2차원 그래핀은 단일 층의 이론적 비표면적이 2670 m²/g에 이르고 전기전도도도 우수해서 이론적인 캐퍼시턴스가 약 21 μF/cm²(이론 비표면적이 100% 발현될 경우 550 F/g)로 높지만, 전극 제조 시 반데르발스힘에 의한 그래핀 시트(sheet)들의 재적층에 의해서 비수계에서 100 F/g 정도의 캐퍼시턴스를 보여주었다.

탄소 소재의 활성화 공정을 통해서 형성된 3차원 다공성 네트워크 구조를 가진 활성탄은 미세(<2 nm), 메조(2-50 nm) 기공에 의해서 2000 m²/g이상의 표면적을 지니고 있다. 목재, 코코넛 셀 등과 같은 천연 탄소 전구체의 탄화 공정과 수증기, KOH, 혹은 CO₂를 이용한 활성화 공정을 통해 값싼 활성탄을 얻을 수 있지만, 대부분이 비결정질(amorphous)이고 sp³ 구조를 포함하고 있으며 표면의 산소, 질소 등, 다른 원자 때문에 전기전도도가 낮아서 카본 블랙과 같은 전도성 첨가제가 필요하다. 2000년 중반 약 120 F/g 정도의 캐퍼시턴스를 갖는 유기 전해질에서 200 F/g까지 향상 되었던 결과가 있었다. 활성탄은 대량생산, 가격경쟁력, 높은 캐퍼시턴스 덕분에 상업화 소자에 많이 응용되고 있지만, 작은 기공 크기로 인한

느린 물질전달과 낮은 전기전도도가 개선되어야 한다.

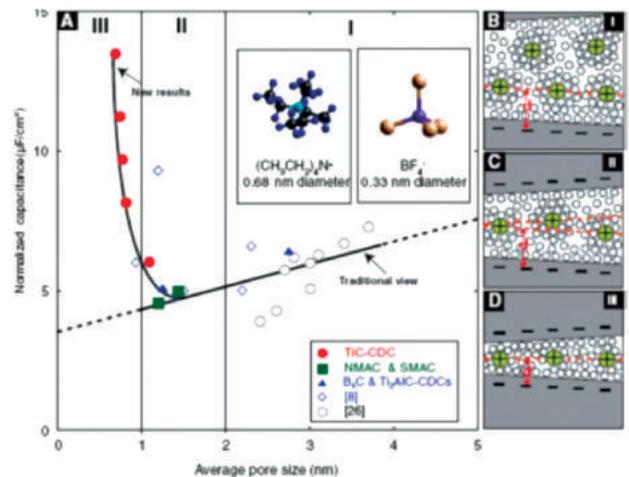
카바이드 유도 탄소의 경우 다음과 같이 카바이드로부터 금속의 추출 반응에 의해 합성되었다.



금속 원자 추출과정에서 기공 크기가 조절되고 활성탄과 마찬가지로 마이크로, 메조 기공을 형성하면서 1000-3000 m²/g의 비표면적을 얻을 수 있고, TiC에서 유도된 카바이드 탄소는 0.6-1.1 nm의 좁은 평균 기공 크기 분포도를 얻을 수 있다. 온도, 시간, 기체분위기와 같은 실험 조건을 조절할 경우 탄소 성장을 정밀하게 제어할 수 있고 기공 크기의 조절도 가능하다.

주형 탄소는 주형의 유기 물질이 나노 공간 내에서 유기물질의 탄화를 통해서 1차원에서부터 3차원에 이르기까지 다양한 나노구조를 가질수 있게 제조되고, 부분 탄화가 가능한 전구체를 사용하여 메조 영역의 기공 크기까지 조절이 가능하다. 예를 들면, 삼블록 공중합체를 주형으로 이용하고 페놀 수지를 탄소원으로 사용해서 주형 탄소를 제조할 경우 빠르고 친환경적으로 넓은 표면적을 지닌 메조기공성 탄소를 얻을 수 있다.

Gogotsi등은 그림 4에서 보듯이 주형 탄소의 기공 크기를 제어해서 1나노미터 이하로 작아질 경우 비정상적인 캐퍼시턴스의 증가를 보고하였고, 이는 이온 용해 셀의



[Fig. 4] 탄소소재의 기공 크기와 표면적으로 정규화된 캐퍼시턴스. (a) 기공 크기가 임계점에 도달하기 전까지 크기가 감소하면서 정규화된 캐퍼시턴스가 감소하다가 1 nm 이하에서 급격하게 증가함. (b) 2 nm 이상, (c) 1-2 nm, (d) 1 nm 이하에서 기공 벽 사이에 흡착된 용해된 이온의 거동을 보여줌 (Science, 2006, 313, 1760).

뒤를림에 의해서 전하 분리 거리가 짧아지기 때문이라고 밝혔다(Science, 2006, 313, 1760). 결론적으로 높은 캐패시턴스를 얻기 위해서는 전극의 넓은 비표면적과 기공 크기 제어가 매우 중요하다는 말이다.

전기이중층 축전 원리가 아닌 전극활물질의 표면에서 발생하는 전기화학적 산화·환원반응에 의해서 전하를 저장하는 의사커패시터를 통해서 용량을 향상시키는 접근 방법이 있고, 그림 5와 같이 동작원리에 따라 3가지 형태로 나누어진다.

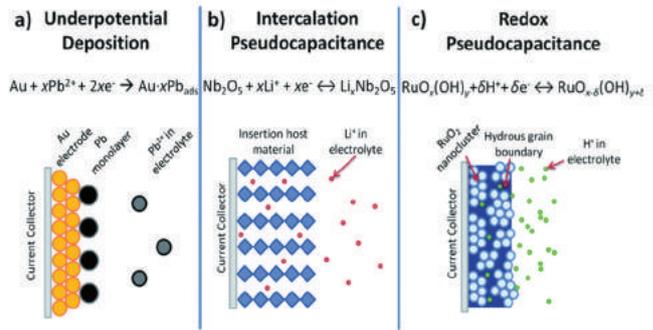
첫째, 저전위 증착(underpotential deposition)은 금속 이온이 환원 전위 이상에서 다른 금속의 표면에서 단층(monolayer) 흡착이 될 때 의사커패시턴스가 발현된다. 예를 들면, 납 이온이 금 전극 표면에서 의사커패시턴스를 보여주지만, 고용량 의사커패시터 소재 개발에 거의 활용되고 있지 않은 실정이다.

둘째, 층간 삽입 의사커패시터(intercalation pseudocapacitor)는 층상(layered) 활물질의 층간 혹은 터널 내부로 이온이 삽입되면서 결정학적 상전이 현상 없이 전하 이동에 의해서 의사커패시턴스가 발현된다. Nb₂O₅와 같이 층간 내부로의 이온 확산이 가속화되면서 속도론적으로 표면 전기화학적 거동에 의해서 지배를 받을 때 관측되지만, 거의 예를 찾아보기가 어려운 상황이다.

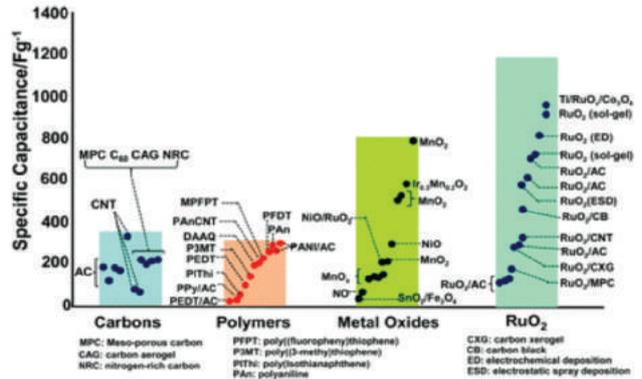
셋째, 산화·환원반응 의사커패시터(redox pseudo-capacitor)는 이온이 전기화학적으로 활물질의 표면에 있는 레독스 활성 위치에 흡착되면서 전하 이동에 의해서 의사커패시턴스가 발현된다. 전도성 고분자, 도핑된 탄소나노소재, 산화물 등의 대부분의 의사커패시터 소재가 여기에 속하고, 현재에도 가장 활발하게 연구가 진행되고 있는 에너지 저장 소재이다.

특히, 전기화학적 표면 산화·환원반응에 의해서 전하를 저장하는 의사커패시터는 활물질로써 MnO₂, NiO₂, CuO 등과 같은 금속 산화물은 전기전도도가 낮고 장기안정성이 떨어진다는 단점이 있고, 전도성 고분자는 사이클 특성과 화학적 안정성이 상대적으로 낮다는 단점이 있다. 또한, RuO₂와 같은 산화물은 가격이 비싸다는 단점 때문에 값싸고 고용량을 가질 수 있는 의사커패시터 활물질 개발이 시급한 실정이다.

최근 흑연을 단일층으로 벗겨내서 그래핀을 얻어내듯이 전이금속과 황으로 이루어진 층상 무기화합물을 화학적 박리법을 통해 2차원 나노시트로 얻은 후에, 고분자 주

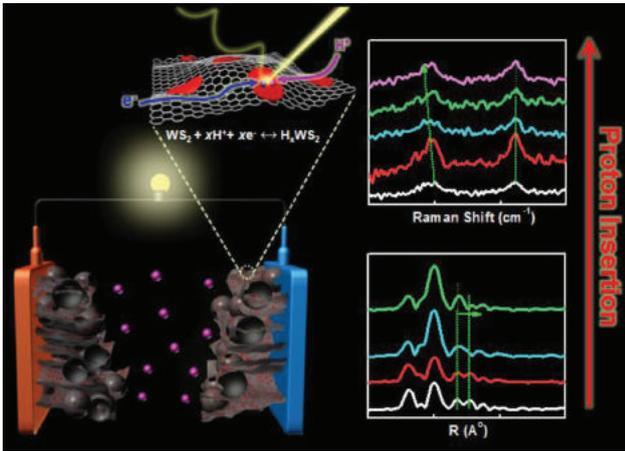


[Fig. 5] 의사커패시터의 종류. (a) 저전위 증착(underpotential deposition), (b) 층간 삽입(intercalation), (c) 표면 산화·환원 반응(surface redox) 의사커패시터



[Fig. 6] 의사커패시터의 전극 활물질 소재와 캐패시턴스 범위

형 방법과 자가조립을 융합해서 마치 벽돌을 쌓아 집을 짓듯이 시트 한 장, 한 장을 다시 쌓음으로써 2차원 나노시트 골격으로 이루어진 3차원 마이크로 스케일 구조체를 합성하는 연구가 진행중이다. 이러한 나노구조화를 통해서 전기화학적으로 반응성이 있는 2차원 나노시트가 서로 겹치지 않게 단일 장으로 표면을 노출시킴으로써, 이온 확산과 전하 이동을 빠르게 함으로써 배터리 형태의 확산제어 삽입 메카니즘에서 표면제어 커패시터 거동으로 전이현상이 일어남을 처음으로 밝히면서 새로운 의사커패시터 물질을 개발하였다 (Nano Letters, 2015, 15, 2269). 예를 들면, 3차원으로 조립된 WS₂/graphene 헤테로 나노시트의 경우, 2차원 구조에 비해서 용량을 2배 이상 향상시켜서 299 F/g의 커패시턴스, 율속특성은 88%, 장기안정성은 98.8%를 보여주었다. 이는 2차원 TMDC의 모폴로지, 화학조성, 결정 구조 등을 제어함으로써 고용량 슈퍼커패



[Fig. 7] in-situ 라만 및 x-ray 흡수 분광법에 의한 2차원 나노물질의 에너지 저장 메커니즘

시터 소재로의 응용 가능성을 처음으로 보여준 결과이고, 그래핀과 다른 2차원 소재와의 하이브리드화를 통해서 에너지 저장 성능을 극대화하였다.

그림 7은 2차원 하이브리드 나노시트를 3차원 나노구조체화할 경우, 충방전 과정에서 기존 층상 화합물이 보여주는 층간 삽입반응에 의한 배터리 거동이 아닌 빠른 표면 전기화학반응에 의해서 슈퍼커패시터 거동을 보여준다. 또한, 프로톤 저장 과정에서 3차원 나노구조체화를 통해서 표면에 노출된 2차원 WS₂의 1T 결정상의 조성 변화 및 W-W 결합 크기 변화를 관측하여서 충방전 과정에서 발생하는 레독스 활성 위치 및 전기화학적 반응을 규명하였다.

2. 전기화학적으로 안정하면서 이온전도도가 높은 새로운 전해질을 개발하는 방법이다.

수계 전해질은 높은 이온전도도, 환경친화성, 가격경쟁력 등의 장점을 가지고 있지만, 셀 전압이 1 V 이하로 제한되어 있어서 높은 용량을 얻기 어렵다. 그러므로, 현재 슈퍼커패시터 상용화에 대한 기술 개발 추세는 유기계 혹은 이온성액체계의 고전압·고안정성 전해질을 이용해서 용량을 증가시키는 방향으로 흐르고 있다. 예를 들면, 최근 그래핀 전극소재를 이용하여 2.5 ~ 4 V 급 유기전해질 및 이온성액체 전해질의 적용을 통하여 아래 표와 같이 에너지 밀도 향상 연구가 다수 보고되었다.

[Table.3] 에너지 밀도의 향상을 가져온 전해질들의 특성 비교

전해질	작동 전압	비축전용량 (F/g)	에너지 밀도 (Wh/kg)	참고문헌
1M TEABF ₄ /ACN	2.5V	225 @ 1 A/g	48	Nano Lett (11, 2011, 2472)
PYR14TFSI	3.5V	75 @ 100 mV/s	31.9	J. Chem. Sci (120, 2008, 9)
1M BMIMBF ₄ /ACN	3.5V	165 @ 1.4 A/g	70	Science express (12, 2011, 1)
EMIMBF ₄	4V	154 @ 1 A/g	85.6	Nano Lett (10, 2010, 4863)
1M Et4N BF ₄ /PC	4V	145 @ 0.5A/g	80.5	Phys. Chem. Chem. Phys (13, 2011, 12554)

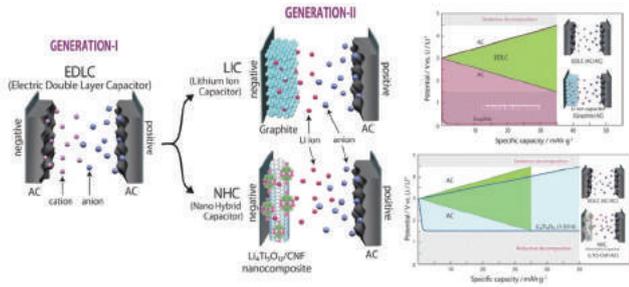
3. 대칭형(symmetric) 전기이중층커패시터를 비대칭(asymmetric) 소자 형태로 개발하는 것이다.

비대칭 슈퍼커패시터는 같은 전해질 내에서 서로 다른 전압 범위를 가진 전기이중층커패시터의 활물질과 의사커패시터(혹은 배터리의 활물질을 각각 양극과 음극으로 활용해서 높은 셀 구동 전압을 얻음으로써 고용량을 달성하는 기술이다.

그림 8에서 보듯이 비대칭 슈퍼커패시터 중 리튬이온커패시터(lithium ion capacitor, LIC)는 활성탄 양극과 리튬 도핑된 탄소기반 음극을 하이브리드한 형태로 리튬 도핑에 의해 전압 범위를 낮춰서(예: 리튬 도핑된 그래파이트는 -0.1 V vs. SHE에서 -2.8 V로 낮아짐) 에너지밀도를 ~ 20 Wh/L 정도로 높였다. 하지만, 리튬 이온의 pre-doping이 대량 생산의 걸림돌이므로 상업화가 매우 어려운 실정이다.

나노하이브리드 커패시터(nanohybrid capacitor)는 2009년 Naoi그룹에서 발표한 비대칭 슈퍼커패시터로서, 나노스케일 lithium titanate(Li₄Ti₅O₁₂, LTO)를 음극으로 사용해서 비대칭 슈퍼커패시터의 출력 균형과 LIC의 리튬 도핑 전처리 문제를 해결하였다. 하지만, 방전 시 전압 구동이 1.55V(vs. Li/Li+)에서 이루어지므로 셀 전압 범위가 LIC에 비해서 낮아서 에너지밀도가 낮다는 단점이 있다.

하이브리드 커패시터는 그림 9에서 살펴보듯이, 수계 전해질보다는 유기계 전해질 기반의 비대칭 슈퍼커패시터가 상대적으로 높은 용량을 보여주고 있고, LIC를 제외한



[Fig. 8] 1세대 대칭형 슈퍼커패시터와 2세대 비대칭 하이브리드 커패시터 셀 구성 모식도 및 LIC와 나노하이브리드 커패시터 비교

유기계 비대칭 슈퍼커패시터에서는 타이타늄계를 음극으로 사용하거나 망간계를 양극으로 사용하는 두 가지 형태의 활물질이 주로 사용되고 있다. 특히, 다른 층상계 산화물계통의 활물질보다는 스피넬 구조의 리튬망간계산화물(LiMn₂O₄)이 출력 특성이 상대적으로 더 우수하며, 리튬망간계산화물을 양극에 사용한 비대칭 슈퍼커패시터는 유기계 전해질 사용이 가능해서 다른 비대칭 슈퍼커패시터에 비해서 높은 용량을 발현하고 있다.

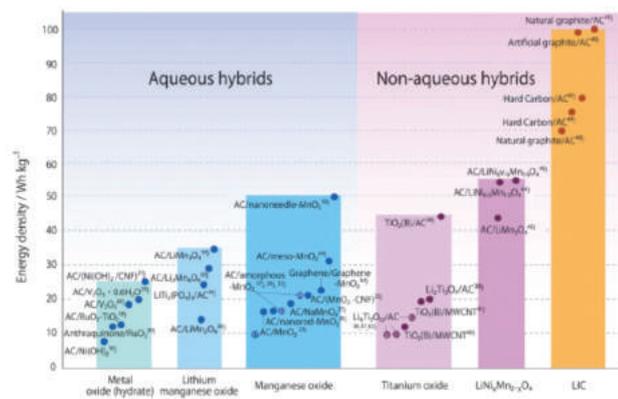
맺음말

탄소나노소재는 다른 전극 소재에 비해서 우수한 전기적 특성, 제어가능한 기공도, 다양한 화학적 기능화, 가격 경쟁력 덕분에 슈퍼커패시터 전극 응용에 적합하다. 탄소나노소재가 전기이중층 메커니즘에 의해서 에너지를 저장할 경우 캐퍼시턴스가 비표면적에 비례하기 때문에 이온이 접근할 수 있는 표면적을 넓혀야 하고 기공 크기도 이

온 크기와 적합한 0.7 ~ 0.9 nm 정도로 제어해야 한다. 하지만, 고출력 특성을 얻기 위해서는 높은 전류 밀도에서도 빠른 이온 확산이 가능한 메조 혹은 거대 기공 영역에서 서로 연결되어 있는 계층적 구조가 요구된다.

탄소나노소재의 고용량화를 위해서는 구조적 측면뿐만 아니라 화학적 조성의 제어도 고려해야 한다. 의사캐퍼시턴스를 보여줄 수 있는 기능을 전극 표면에 도입하거나 탄소 골격에 다양한 이종 원소를 도입함으로써 캐퍼시턴스를 증가시킬 수 있다. 하지만 탄소 구조 자체에 결함을 가져오면서 본래의 물성을 잃어버릴 수 있으므로 전기전도도를 유지하면서 기능화할 수 있는 화학적 방법이 필요하다. 또한, 의사캐퍼시턴스를 가진 금속 산화물이나 전도성 고분자와의 복합체화를 통해서 캐퍼시턴스를 향상시킬 수 있다. 탄소나노소재의 우수한 전기적·기계적 특성과 의사캐퍼시턴스 소재의 고용량을 결합할 경우 각 소재의 단점을 극복하고 장점들의 시너지 효과를 얻을 수 있다. 결론적으로 탄소나노소재의 구조와 화학적 조성을 적절하게 제어함으로써 고용량화·고출력화·장기 안정성을 가진 차세대 슈퍼커패시터 전극을 개발할 수 있을 것으로 전망된다.

결론적으로 슈퍼커패시터의 용량 한계 돌파를 위하여 (1) 고용량 의사커패시터 소재 개발, (2) 고전압 범위와 높은 이온전도도를 가지는 유기계 전해질 개발, (3) 출력 특성이 좋은 고용량의 리튬이온배터리나 의사커패시터의 활물질과 전기이중층 커패시터를 활물질을 이용한 하이브리드 커패시터 개발이 필수적이다.



[Fig. 9] 수계 및 비수계 하이브리드 커패시터의 종류 및 에너지 밀도