

2 전기화학 커패시터 기술과 연구 동향

글_유정준 책임연구원 | 한국에너지기술연구원 분리변환소재연구실

1. 서론

기후 변화와 화석 연료의 감소로 인해 우리는 지속 가능하고 재생 가능한 자원을 활용할 것을 요구받고 있다. 그 결과, 우리는 태양과 바람으로부터 재생 가능한 많은 에너지를 공급받기 시작하였고, 이산화탄소 배출량이 적은 전기자동차 및 하이브리드 자동차의 개발이 이루어지고 있다. 많은 사람들은 신재생에너지의 불규칙한 전원공급에 따른 불안정한 자동차 운행보다 예측 가능한 범위 내에서 안정적으로 자동차를 운행하기를 원한다. 배터리 및 전기화학 커패시터(electrochemical capacitor)와 같은 전기 에너지 저장 시스템은 이를 가능하게 한다 [1]. 전기화학 커패시터는 출력 면에서 배터리를 대신 또는 보완할 수 있는 충방전이 가능한 에너지저장장치이다. 전기

화학 커패시터는 초고용량 커패시터, 슈퍼커패시터(supercapacitor) 또는 울트라커패시터(ultracapacitor)라고 불리기도 하며, 짧은 충전 시간(~30초)과 우수한 출력 특성, 반영구적 수명, 낮은 유지비용, 빠른 응답특성, 높은 안전성 등의 특징을 가지고 있다 [2,3,4,5]. 따라서, 전기화학 커패시터는 백업용 전원, 무정전전원장치, 수송·기계 및 스마트 그리드의 고출력 보조전원 등 급속충방전이 필요한 전자기기나 고출력이 요구되는 산업분야에서 배터리를 대체하거나 보조하는 전원으로서 사용되고 있으며 이와 관련된 많은 연구가 수행되고 있다. 본 기고에서는 전기화학 커패시터의 기본 원리, 최근 연구 동향 및 향후 전망을 가늠해보고자 한다.

2. 전기화학 커패시터의 이해

전기화학 커패시터는 기본적으로 전극 표면에 전하를 물리적으로 흡/탈착시킴으로서 에너지를 저장/방전한다. 이 때문에 산화환원반응을 이용하여 에너지를 저장/사용하는 배터리와는 달리 출력특성이 매우 우수하다. 이 원리에 충실하게 에너지를 저장하는 장치를 전기이중층 커패시터(electric double-layer capacitor; EDLC)라고 부르며, 주로 비표면적이 넓은 다공성 탄소를 전극소재로 활용한다. 또한, 전기이중층을 기반으로 전극표면에 국한된 산화환원 반응을 통해 더 많은 용량을 저장할 수 있도록 고안된 전기화학 커패시터를 유사커패시터(pseudocapacitor)라고 한다. 주로 전이 금속산화물 또는 전도성 폴리머가 이 전극소재로 사용된다. 이와 같이 초고용량 커패시터는 작동원리에 따라 전기이중층 커패시터와 유사커패시터 두 종류로 크게 나눌 수 있지만, 최근 이 두 방식이 결합된 하이브리드 커패시터도 중요한 연구 분야로 자리매김하고 있다.

2.1 전기이중층 커패시터 (electric double-layer capacitor)

전기이중층 커패시터는 전기이중층(electric double-layer)의 원리를 이용하여 전기를 저장하는 방식을 사용한다. 그림 1에서 보는 것과 같이 전극표면에 전압을 인가하면 이온이 전극표면에 정전기적으로 유도되어 전극과 전해질 계면에 전기이중층을 형성함으로써 전기를 저장하게 된다.

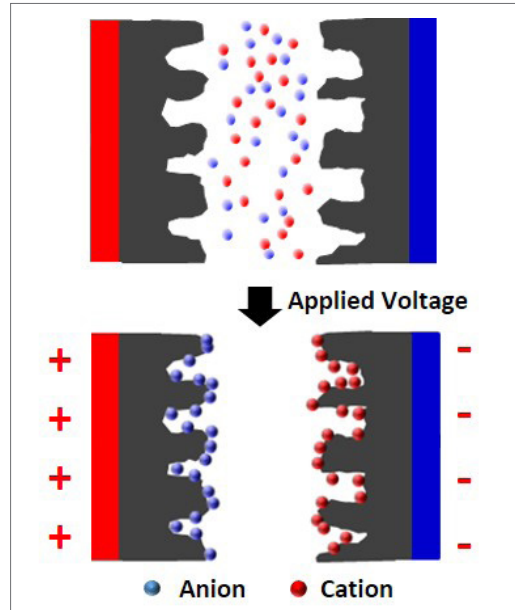


그림 1 ▶ 전기이중층 커패시터의 전기 저장 원리.

전기이중층 커패시터의 에너지밀도는 이차 전지의 약 1/10의 수준이지만, 95% 이상의 높은 충방전 효율을 가지며 충전 시에 산화환원반응을 수반하지 않기 때문에 아주 짧은 시간에 많은 에너지를 충전하는 것이 가능하다. 반대로 이렇게 모아둔 에너지를 수 초 또는 수십 초 동안에 에너지를 방출하여 높은 출력을 내놓을 수가 있다. 표면적 및 작동전압, 전극저항 개선 등을 통해 에너지밀도를 향상시킬 수 있으며, 탄소를 주소재로 사용하기 때문에 환경친화적이며, 폭발의 우려가 거의 없는 안전한 장치이다. 정전기적 이온흡착을 통한 전기저장으로 인해 반복된 충방전에도 매우 뛰어난 사용수명을 가진다.


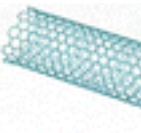
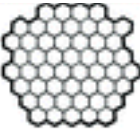
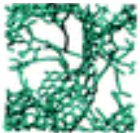
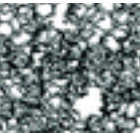

전기이중층 커패시터가 사용하는 전해질은 크게 수계와 유기계로 나뉜다. 수계 전해질

의 경우, 대표적으로 H_2SO_4 , KOH , Na_2SO_4 등이 있다. 유기계와 비교해 낮은 등가 직렬 저항(equivalent series resistance, ESR)을 가지며, 이는 높은 출력을 내는데 유리하다. 또한, 수계에 쓰이는 전해질 이온들의 크기는 매우 작아 초미세기공을 활용하기에 매우 적합하다. 이 때문에 용량의 측면에서도 유기계에 비해 유리한 측면이 있다. 그러나 수계 전해질의 용매인 물은 1.23 V에서 분해되므로 소자의 작동전압이 그보다 낮을 수밖에 없다. 반면 유기계 전해질의 작동전압은 3 V 정도로 알려져 있다. 에너지밀도는 작동전압의 제곱에 비례하므로 일반적으로 수계의 에너지밀도가 유기계에 비해 낮은 경향을 보인다. 유기계 전해질은 앞서 설명한 바와 같이 에너지밀도 측면에서 수계에 비해 경쟁력이 있어서 현재 상용화된 슈퍼커패시터의 대부분은 유기계 전해질을 주로 사용하고 있다. 유기계 전해질의 이온은 분자성 이온으로 크기가 수계 전해질의 이온보다 크다. 그 때문에 아주 작은 기공에는 흡착이

어려운 관계로 수계 전해질을 사용했을 때보다 용량은 낮은 경향이 있다. 그러나 앞서 설명하였듯, 에너지밀도는 작동전압의 제곱에 비례하지만 용량에는 단순비례 관계이므로 유기계 전해질이 좀 더 큰 에너지밀도를 가지는 것이 일반적이다. 그 외, 현재 많은 연구가 이루어지고 있는 전해질로서 이온성 전해질이 있다. 이온성 전해질은 따로 용매를 사용하지 않으므로 상대적으로 더 높은 작동전압에서 사용이 가능하다. 그러나 유기계 전해질 이온들보다 더 큰 이온 크기들과 온도에 따른 이온들의 이동성, 가격 등의 측면에서 해결해야 할 점들이 아직 많이 존재한다. 결과적으로는 용처에 따라, 용량, 등가 직렬 저항, 전압 등의 상호관계를 고려해 전해질을 선택하여 사용하는 것이 적절하다.

전기이중층 커패시터의 전극소재로 사용되는 탄소소재로는 활성탄이 가장 많이 쓰이고, 탄소나노튜브, 그래핀 등 탄소나노소재들도 많은 연구가 이뤄지고 있다(표 1).

표 1 ▶ 전기이중층 커패시터에서 사용되는 다양한 탄소소재들 [5].

Material	Carbon onions	Carbon nanotubers	Graphene	Activated carbon	Carbide derived carbon	Templated carbon
Dimensionality	0-D	1-D	2-D	3-D	3-D	3-D
Conductivity	High	High	High	Low	Moderate	Low
Volumetric Capacitance	Low	Low	Moderate	High	High	Low
Cost	High	High	Moderate	Low	Moderate	High
Structure						

활성탄은 슈퍼커패시터의 전극소재로 현재 가장 많이 사용되는 물질이다. 여타 탄소소재들보다 가격이 저렴하면서 넓은 비표면적을 가진다. 마이크로포어(micropore), 메조포어(mesopore), 매크로포어(macropore)의 기공들이 모여 구성된 다공성 구조로 높은 비표면적을 가진다. 활성탄의 비표면적의 크기에 따라 용량이 증가하는 경향이 있지만 항상 그렇지 않다. 예를 들어, 아주 높은 비표면적을 가지는 활성탄들은 마이크로포어들이 많이 형성되어 있기 때문에 크기가 큰 이온들이 원활히 이동하지 못할 수도 있고, 이온의 흡착에 비효율성이 발생할 가능성이 높다. 이러한 경우, 큰 비표면적이 용량이나 출력 특성 향상에 많은 도움을 주지는 못한다. 큰 크기의 기공에서 이온들의 이동이 원활하게 이루어질 수 있으므로 높은 출력 특성을 보일 수 있으나, 기공 크기가 이온 크기 대비 너무 크게 되면 이 또한 이온흡착에 비효율성이 발생할 수 있다. 그러므로, 사용되는 전해질의 이온 크기에 알맞은 기공분포도를 가진 활성탄을 활용하는 것이 중요하다.

탄소나노튜브는 메조기공을 갖는 그물 구조 형태로 전기이중층 커패시터의 활물질로 사용이 가능하다. 탄소나노튜브의 용량 및 에너지 밀도 수준은 활성탄 대비 그리 뛰어난 편은 아닌 것으로 알려져 있다. 그러나 탄소나노튜브의 메조기공은 서로 연결되어 있어서 이온들의 접근성이 우수하며, 이로 인해 낮은 등가 직렬 저항 및 높은 출력밀도 특성을 가지는 우수한 전극 소재이다.

그래핀(graphene)은 잘 알려져 있다시피 탄소 원자로 구성된 2차원 나노 구조체이다. 전기이중층 커패시터의 전극소재로서 그래핀이 주목받게 되었던 이유는 그래핀의 높은 비표면적($2,630 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$)과 이론용량(550 F g^{-1}) 뿐만 아니라, 탁월한 전기적, 열적, 기계적 성질 때문이다. 그래핀이 전극소재로 사용되기 위해서는 많은 양이 필요하므로, 흑연 산화 방식을 통해 흑연산화물(graphite oxide)을 만들고 이를 적절히 환원하여 전극소재로 활용한다. 그러나 환원과정에서 그래핀의 재적층(restacking) 문제를 완전히 해결하기 어려운 점이 있어서 이론용량을 얻기는 쉽지 않다. 그럼에도 불구하고, 그래핀을 활성화(activation)함으로써 상용 전기이중층 커패시터 대비 10배 이상의 출력 성능과 4배 이상의 에너지밀도(납축전지 수준에 해당)를 보이는 그래핀 기반 전기이중층 커패시터가 개발되기도 하였다 [6].

2.2 유사 커패시터(pseudocapacitors)

유사 커패시터는 전기이중층을 기반으로 전극표면에 국한된 산화/환원 반응을 통해 더 많은 용량을 얻을 수 있도록 고안된 전기화학 커패시터이다. 주로 금속산화물 또는 전도성 고분자 물질을 전극소재로 사용한다. 그림 2(a)에서 보듯이, 전기이중층 커패시터는 산화/환원 반응이 고려되지 않은 채 완전히 이온의 물리적 흡탈착만으로 전기를 저장하는데 반해, 유사 커패시터(그림 2(b))는 전기이중층을 기반으로 전극 표면에 국한된 산화/환원 반응을 더해 더 많은 전하를 저장하는 방식이다. 이는

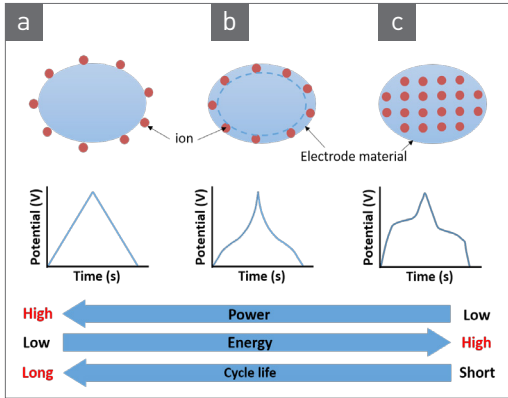
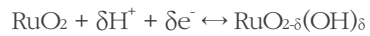


그림 2 ▶ (a) 전기이중층 커패시터, (b) 유사 커패시터, (c) 배터리의 충전 메커니즘 및 전기적 특성의 구분.

산화/환원 반응이 표면에 국한되지 않고 이온의 층간삽입을 통해 전극소재 부피전체에서 이뤄짐으로써 전하를 저장하는 배터리의 방식과는 다르다 (그림 2(c)). 그림 2에서 보듯이, 유사 커패시터는 출력, 에너지, 수명 등의 특성에서 전기이중층과 배터리의 중간의 성격을 지닌다. 다만, 유사 커패시터를 배터리가 아닌 커패시터의 영역으로 분류하는 것은 배터리와 다르게 상변화(phase transformation)를 동반하지 않기 때문이다. 또한, 전기적으로는 커패시터의 가장 큰 특징인 충전시 시간에 따른 선형적 반응(linear response)을 보이기 때문이다 [7].

산화/환원 방식의 유사 커패시터 외, 저전위 증착(underpotential deposition) 및 층간삽입(intercalation) 유사 커패시터가 존재하지만, 일반적인 사례들은 아니다. 그럼에도 불구하고, 이들 또한 상기 기술한 커패시터의 특성을 모두 따른다 [8].

대표적인 유사커패시터의 전극소재로는 RuO₂를 들 수 있다. RuO₂는 아주 오랫동안 연구되어온 전극소재이며, 전기전도도와 이온전도성이 모두 우수한 것으로 알려져 있다. H₂SO₄ 용액에서 금속의 산화환원에 따른 빠르고 가역적인 양성자 이전에 의한 충전 메커니즘을 보인다. 이 전극의 전체반응을 살펴보면 다음과 같다.



위의 반응에서 δ 는 0~2사이의 값을 가지며, 충전 동안 전해질염의 농도변화 없이 양성자 전달이 양극과 음극 사이의 분리막을 통하여 일어난다. RuO₂의 비용량은 600 F g⁻¹로 매우 높게 보고되고 있으나, 값이 비싸고 작동전압이 낮아 상용화에 어려움이 있다 [9]. 그 대안으로 망간산화물을 포함한 많은 전이금속 산화물들이 연구되고 있다.

전도성 고분자(polyaniline, polypyrrole, polythiophene 등)를 전극소재로 이용한 유사 커패시터는 높은 용량과 전도성, 낮은 등가 직렬 저항과 생산비용의 장점을 가진다. 하지만, 효율이 낮고 산화환원반응에 의한 기계적 응력이 사이클 안정성을 감소시키는 단점도 있다. 이러한 단점들을 개선시키기 위해 최근 연구자들은 전도성 고분자를 복합화하는데 많은 관심을 보이고 있다.

2.3 하이브리드 커패시터(hybrid capacitor)

하이브리드 커패시터는 전극소재 측면에서 복합화하거나, 소자구조 측면에서 복합화하는 경우로 나눌 수 있다.

전극소재의 복합화는 탄소 소재를 기반으로 금속산화물이나 전도성 고분자를 복합화하여 이뤄진다. 탄소 소재의 높은 비표면적과 전기전도도를 기반으로 높은 가역용량을 가지는 유사 커패시터 소재를 결합시킴으로써 우수한 성능을 얻을 수 있다.

소자구조 측면에서의 복합화는 전기이중층 커패시터 한쪽 전극과 유사 커패시터 또는 배터리의 한쪽 전극을 하나의 단위 셀(unit cell)로 구성하는 것을 말한다(그림 3(a)). 이러한 접근법은 높은 에너지밀도를 가지지만 낮은 출력밀도를 가진 배터리 전극과 높은 출력밀도를 보이지만 낮은 에너지밀도를 가지는 커패시터를 결합하여 각자의 단점을 극복하고 시너지를 내기 위함이다. 하이브리드 커패시터는 전기이중층 커패시터의 사이클 안정성을 희생하는 대신 더 높은 작동 전압과 용량을 가지게 된다(그림 3(b)). 전해질로는 수계 또는 유기계 전해질을 사용할 수 있는데, 그림 4에서 보듯이 유기계 전해질이 작동전압을 높이는데 유리하므로 최근에 유기계 기반인 리튬이온 전해질을 사용하는 리튬이온 커패시터(Li-ion capacitor)에 대한 연구가 활발하다. 이때 사용되는 소재들은 리튬이온배터리의 음극소재인 흑연(graphite), 티타늄산화물(TiO_2 , $Li_4Ti_5O_{12}$, 등), 또는 양극소재인 망간산화물($LiNi_xMn_{2-x}O_4$, $LiMn_2O_4$) 등이 있으며, 반대전극

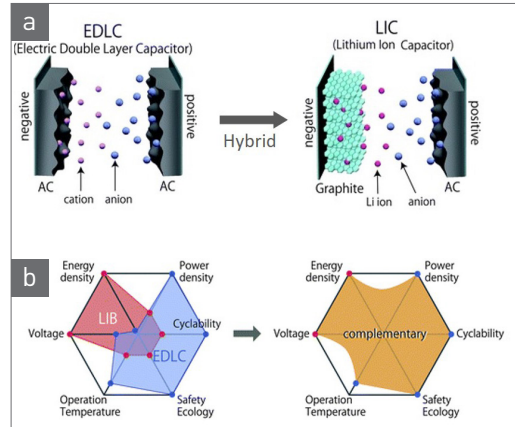


그림 3 ▶ (a) 전기이중층 커패시터와 하이브리드 커패시터 소자 구조 비교, (b) 리튬이온배터리(LIB)와 전기이중층 커패시터(EDLC)를 복합화 함으로써 나타날 수 있는 시너지 효과 [10].

은 주로 활성탄 같은 탄소소재를 활용한다. 상용 하이브리드 커패시터의 에너지밀도($11\sim14 Wh kg^{-1}$, $19\sim25 Wh L^{-1}$)는 전기이중층 커패시터($5\sim8 Wh kg^{-1}$, $5\sim10 Wh L^{-1}$) 대비 2~3배에 해당하는 것으로 알려져 있다.

3. 전기화학 커패시터의 연구 동향

1957년 전기이중층 커패시터가 처음 제안된 이후, 2000년대 나노소재의 개발과 하이브리드 커패시터의 등장으로 전기화학 커패시터의 발전은 빠르게 진행되어 왔다. 차세대 배터리의 개발이 높은 에너지밀도를 기반으로 빠른 출력 특성을 확보하는 방향으로 진행되는 것처럼, 전기화학 커패시터도 빠른 출력

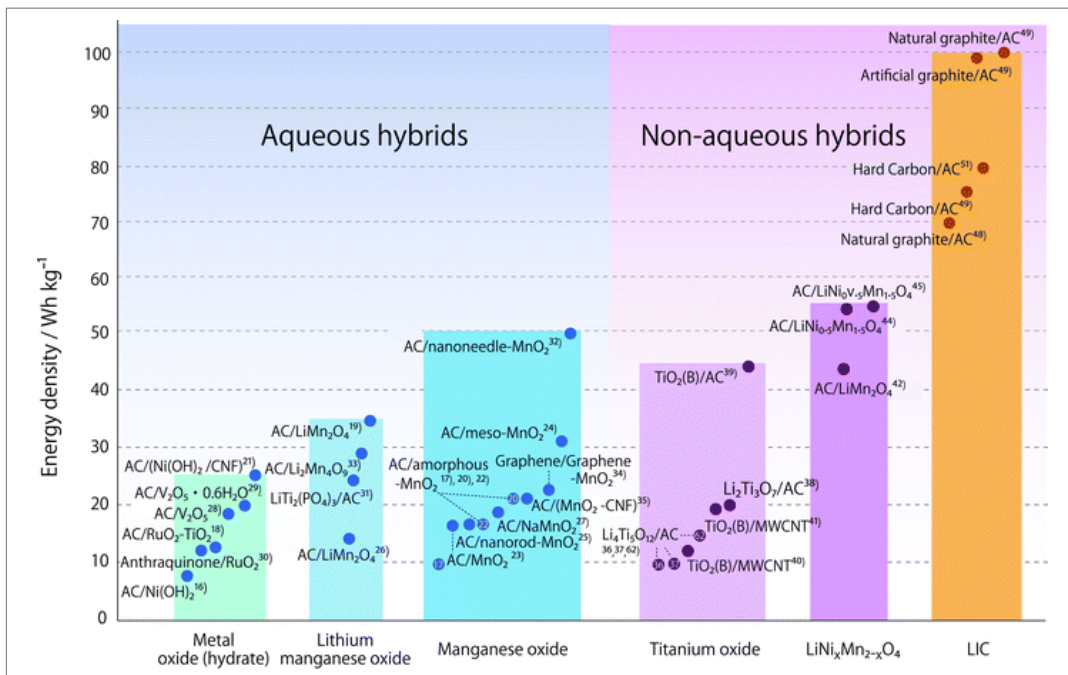


그림 4 ▶ 수계 및 비수계 전해질을 사용하는 하이브리드 커패시터들의 에너지밀도 비교 [10]

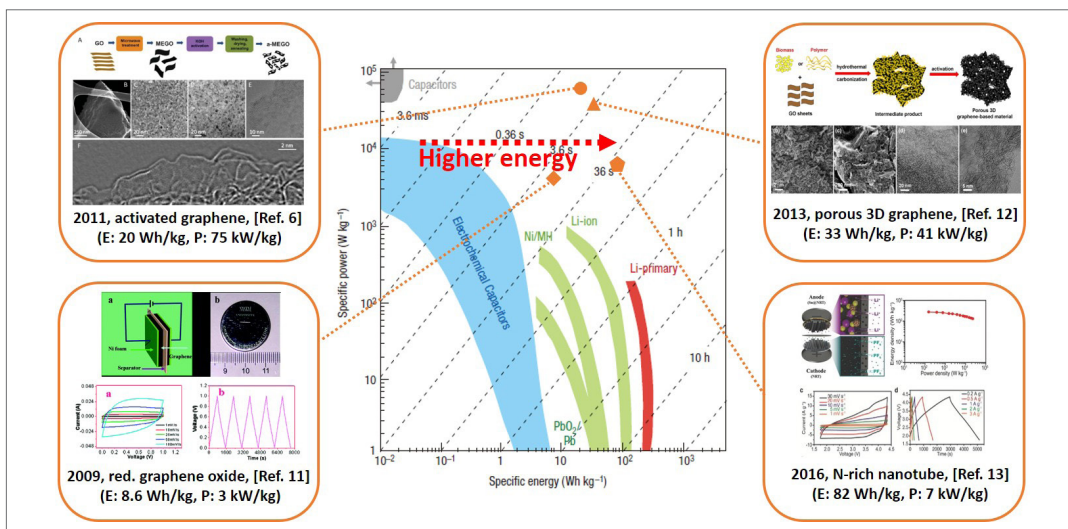


그림 5 ▶ 전기화학 커패시터의 에너지밀도의 향상 추세. 도시된 에너지 및 출력밀도는 패키징된 소자의 총무게 중 전극소재의 무게가 통상 30%에 해당한다는 가정하에 도출된 계산값 [3,6,11,12,13].

특성을 기반으로 높은 에너지밀도를 얻기 위한 노력이 지속되고 있다. 그림 5는 이러한 노력을 기반으로 한 연구결과물들을 라고니 플롯

(Ragone plot)에 도시한 것이다. 이 때, 라고니 플롯은 소자전체의 무게를 기준으로 표시된 것이므로, 전기화학 커패시터의 전극 무게가

소자 무게의 30%에 해당한다는 가정 하에 환산된 결과를 도시하였다. 그림 5에서 보는 바와 같이 전기화학 커패시터는 기존의 특성에서 진일보 중이며, 실험실 규모에서만만큼은 에너지밀도가 상용 리튬이온배터리 수준에 상응하고 있음을 알 수 있다. 향후, 빠른 충전 속도를 기반으로 이차전지만큼의 에너지밀도가 확보된 상용 전기화학 커패시터의 등장을 기대해볼 수 있음을 시사한다.

4. 전기화학 커패시터 시장 동향

그림 6은 전기화학 커패시터 시장의 경쟁구도를 2016년도 기준으로 살펴보면, 미국기업

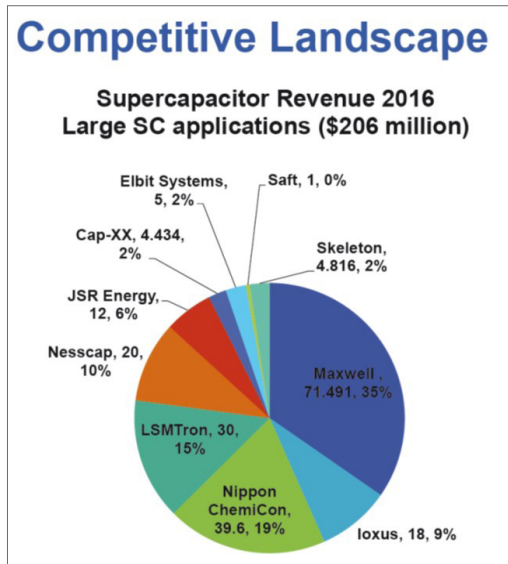


그림 6 ▶ 전기화학 커패시터 시장의 경쟁구도 (2016년 기준, IDTechEx).

인 Maxwell이 가장 큰 시장을 확보하고 있으며, 한국기업인 LSMTron과 일본기업인 Nippon ChemiCon이 2위 그룹을 형성하고 있다. 더불어 한국기업인 Nesscap이 그 뒤를 잇고 있다. 다만, 지난 3년간 전기화학 커패시터 시장에 큰 변동이 있었는데, 우선 Nesscap이 2017년에 1위 기업인 Maxwell에 인수되었으며, Maxwell은 최근(2019년)에 미국 전기자동차 회사인 Tesla에 인수되었다. Tesla는 Maxwell의 건식전극제조 기술에 투자한 것으로 알려져 있는데, 이는 Maxwell이 전기화학 커패시터 활성탄 전극을 제작할 때 사용해왔던 건식전극 제조기술을 배터리 기술에 접목시키는데 활용하고자 하는 것으로 보인다. 또한, 최근 Maxwell에서 전기화학 커패시터와 배터리의 결합을 통해 더 빠르게 반응하고, 더 넓은 온도 범위에서 작동하며, 배터리 수명 연장 효과를 얻을 수 있다고 밝힌 부분은 향후 전기자동차 및 전기화학 커패시터 시장에서 주목할 만하다고 할 수 있다.

5. 맺음말

전기화학 커패시터는 전기이중층 커패시터를 시작으로 현재는 하이브리드 커패시터까지 꾸준히 발전되고 있다. 응용분야도 백업용 전원, 무정전전원장치, 수송·기계의 고출력 보조전원 등 급속방전이 필요한 전자기기로부터 자동차의 회생제동 시스템, 무가선티램의

주전원, 신재생에너지 연계 전력저장장치, 사물인터넷 및 무선센서네트워크 전원 등으로 적용분야가 넓혀지고 있다. 하지만, 아직 전기화학 커패시터의 초기 가격이 배터리에 비해 비싸고 시장이 작다는 점은 향후 소자 및 소재의 성능의 향상과 패러다임의 전환을 통해 극

복해나가야 한다. 독특한 고출력 특성을 가지고 있는 전기화학 커패시터가 수많은 연구를 통해 높은 에너지, 출력, 사이클 성능을 동시에 보유한 이상적인 차세대 에너지저장장치로서 발돋움하기를 기대해본다. 🌐

참 / 고 / 문 / 헌

- [1] M. S. Whittingham, *MRS Bull.*, 33, 411 (2008).
- [2] Y. Zhang, H. Feng, X. Wu, L. Wang, A. Zhang, T. Xia, H. Dong, X. Li, and L. Zhang, *Int. J. Hydrogen Energy*, 34, 4889 (2009).
- [3] P. Simon and Y. Gogotsi, *Nature Materials*, 7, 845 (2008).
- [4] F. Béguin, V. Presser, A. Balducci, and E. Frackowiak, *Adv. Mater.*, 26, 2219 (2014).
- [5] P. Simon and Y. Gogotsi, *Acc. Chem. Res.*, 46, 1094 (2012).
- [6] Y. Zhu, S. Murali, M. D. Stoller, K. J. Ganesh, W. Cai, P. J. Ferreira, A. Pirkle, R. M. Wallace, K. A. Cychosz, M. Thommes, D. Su, E. A. Stach, and R. S. Ruoff, *Science*, 332, 1537 (2011).
- [7] T. S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, and Y. Gogotsi, *Advanced Energy Materials*, 9, 1902007 (2019).
- [8] V. Augustyn, P. Simon, and B. Dunn, *Energy & Environmental Science*, 7, 1597 (2014).
- [9] J. P. Zheng and T. R. Jow, *J. Power Sources*, 62, 155 (1996).
- [10] K. Naoi, S. Ishimoto, J. i. Miyamoto, and W. Naoi, *Energy & Environmental Science*, 5, 9363 (2012).
- [11] Y. Wang, Z. Shi, Y. Huang, Y. Ma, C. Wang, M. Chen, and Y. Chen, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 13103 (2009).
- [12] L. Zhang, F. Zhang, X. Yang, G. Long, Y. Wu, T. Zhang, K. Leng, Y. Huang, Y. Ma, A. Yu, and Y. Chen, *Scientific Reports*, 3, (2013).
- [13] J. H. Won, H. M. Jeong, and J. K. Kang, *Advanced Energy Materials*, 7, 1601355 (2017).

저 / 자 / 약 / 력



성명	유 정 준	
학력	2005년 2011년	한양대학교 신소재공학부 공학사 한국과학기술원(KAIST) 신소재공학과 공학박사
경력	2008년 ~ 2009년 2011년 ~ 2011년 2012년 ~ 2017년 2018년 ~ 현재	Rice university 기계재료공학과 방문연구원 한국과학기술원(KAIST) 신소재공학과 박사후연구원 한국에너지기술연구원 선임연구원 한국에너지기술연구원 책임연구원