



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

석사학위논문

리소그래피 기술의 융합으로 제조된
패턴 Current Collector를 적용한
EDLC의 특성 향상 연구



2012년

HANSUNG
UNIVERSITY

한성대학교 지식서비스&컨설팅대학원

융합기술학과

기술전략전공

이문수

석사학위논문
지도교수 유연우

리소그래피 기술의 융합으로 제조된
패턴 Current Collector를 적용한
EDLC의 특성 향상 연구

The research of EDLC characteristics improving applied
Pattern Current Collector which is made by convergence of
Lithography technology

2012년 6월 일

한성대학교 지식서비스&컨설팅대학원

융합기술학과

기술전략전공

이문수

석사학위논문
지도교수 유연우

리소그래피 기술의 융합으로 제조된
패턴 Current Collector를 적용한
EDLC의 특성 향상 연구

The research of EDLC characteristics improving applied
Pattern Current Collector which is made by convergence of
Lithography technology

위 논문을 융합기술학 석사학위 논문으로 제출함

2012년 6월 일

한성대학교 지식서비스&컨설팅대학원

융합기술학과

기술전략전공

이문수

이문수의 융합기술학 석사학위논문을 인준함

2012년 6월 일



심사위원장 _____인

심 사 위 원 _____인

심 사 위 원 _____인

국 문 초 록

리소그래피 기술의 융합으로 제조된 패턴 Current Collector를 적용한 EDLC의 특성 향상 연구

한성대학교 지식서비스&컨설팅대학원

융합기술학과

기술전략전공

이 문 수

지구 온난화에 따라 세계 각국이 이산화탄소(CO_2)에 대한 규제를 강화하고 있으며, 또한 유류 수급의 불균형에 따른 고유가의 문제로 인해 전 세계의 관심이 재생 에너지 및 에너지 저장 장치에 집중되고 있다.

따라서 원자력 발전 및 석유를 대체하고 이산화탄소 배출이 없는 친환경 청정에너지인 태양광, 풍력, 조력발전 및 수소·연료·이차전지 등이 특히 주목 받게 되었는데, 태양광 발전, 풍력 발전 등의 청정에너지 생성 시스템들은 이들이 생성한 에너지를 안전하고 효율적으로 저장할 수 있는 장치들을 필연적으로 요구 하게 된다.

본 연구에서는 에너지 저장 장치들 중 출력특성의 우수성을 나타내는 전기화학 커패시터인 EDLC의 특성 향상을 위하여 지금까지 시도되고 있는 대부분의 연구가 활물질을 개질하거나 변경하는 것에 집중되어 있는 것과는 달리 Current Collector를 개질하여 전기화학 커패시터의 성능을 향상시키기 위한 융합 기술적 방법을 제시하였다.

현재 사용되고 있는 고순도 알루미늄 박막 Current Collector의 전통적 제조 방법인 전해 에칭을 실시하기 전에 반도체, 디스플레이 등의 제조에

사용되고 있는 인쇄전자 기술인 포토 리소그래피 방법을 통하여 기존 방법으로서는 극복할 수 없었던 Current Collector의 표면 형상의 설계 및 제어 가능하게 함으로써 입체적 패턴을 가진 Current Collector를 제조하고, 이를 전기화학 커패시터의 Current Collector로 적용하여 활물질과 Current Collector 사이의 접촉 면적을 효과적으로 증가시킴과 동시에 전자의 이동 경로를 단축시켜 패턴 Current Collector를 적용한 EDLC에서 성능이 향상되었음을 확인하였다.

【주요어】 융합 기술, 전기화학 커패시터, 초고용량 커패시터, 패턴, 리소그래피, 알루미늄, 에칭, Convergence Technology, Electrochemical Capacitor, Supercapacitor, EDLC, Current Collector, Pattern, Lithography, Aluminum, Etching



목 차

제 1 장 서 론	1
제 1 절 연구의 배경	1
제 2 절 연구의 목적 및 융합 기술 방법론	4
1. 연구의 목적	4
2. 현행 기술의 한계	4
3. 융합 기술적 방법론	4
제 2 장 이론적 배경	7
제 1 절 전기화학 커패시터	7
1. 전기화학 커패시터의 역사적 배경	7
2. 전기화학 커패시터의 정의와 특성	11
3. 전기화학 커패시터의 전기화학적 거동	17
4. 전기화학 커패시터의 적용	22
제 2 절 전기화학 커패시터의 메커니즘	26
1. 전기 이중층 커패시터(EDLC)	26
2. 전기 이중층 모델	33
3. 휴도 및 하이브리드 커패시터	37
제 3 절 Current Collector	42
1. EDLC용 Current Collector의 정의와 요구 특성	42
2. EDLC용 Current Collector의 제조 방법	48
제 4 절 리소그래피	53
제 3 장 실험 방법	56

제 1 절	시약 및 재료	56
제 2 절	융합 기술에 의한 Current Collector 제조	57
1.	포토 리소그래피를 이용한 패턴의 형성	57
2.	패턴 에칭	60
제 3 절	전극 및 셀의 제조	63
제 4 절	특성 평가	66
1.	패턴 Current Collector의 구조 분석	66
2.	전기화학적 거동 분석	66
3.	전극 및 셀의 특성 평가	66
4.	평가 데이터의 분석 및 처리	70

제 4 장 실험 결과 및 고찰 71

제 1 절	Current Collector의 구조 분석	71
1.	SEM 분석	71
2.	BET 분석	74
제 2 절	전기화학적 거동 분석	79
1.	Current Collector 에칭의 전기 화학적 해석	79
2.	패턴 Current Collector 전극의 Cyclic Voltammetry 분석	83
제 3 절	전극 및 셀의 특성 평가	85
1.	전극의 비축전용량	85
2.	셀의 Cyclic Voltammetry 분석	86
3.	셀의 정전용량, ESR, L/C 평가	87
4.	셀의 임피던스 및 대전류 방전	89

제 5 장 결 론 93

제 1 절	연구 결과 요약	93
제 2 절	향후 과제	94

【참고문헌】	95
ABSTRACT	104
감사의 글	106



【 표 목 차 】

[표 2-1] 일본 주요 전기화학 커패시터 제조업체	9
[표 2-2] 일본 이외의 주요 전기화학 커패시터 제조업체	10
[표 2-3] 커패시터의 분류	12
[표 2-4] 이차전지와 전기화학 커패시터의 특징 비교	13
[표 2-5] 커패시터와 전지의 특성	14
[표 2-6] 리튬이차전지와 EDLC 비교	16
[표 2-7] 전기화학 커패시터의 제품 종류에 따른 용도	24
[표 2-8] 전기화학 커패시터의 특성	28
[표 2-9] 활물질에 따른 전기화학 커패시터의 특성	41
[표 2-10] 전극 재료의 전기 저항과 밀도	43
[표 2-11] 표준 환원 전위	44
[표 2-12] 재질 별 순도에 따른 용도	49
[표 4-1] Current Collector의 BET 분석	77
[표 4-2] 비축전용량의 기술적 통계	85
[표 4-3] (+)전극 비축전용량의 t-test	86
[표 4-4] (-)전극 비축전용량의 t-test	86
[표 4-5] 정전용량, ESR, L/C의 기술적 통계	88
[표 4-6] 정전용량, ESR, L/C의 t-test	89

【 그림 목 차 】

<그림 1-1> 전지의 분류	2
<그림 1-2> 전하의 이동 모델	6
<그림 2-1> 에너지 저장 장치들의 Ragone 플롯	15
<그림 2-2> 커패시터와 전지의 충·방전 거동 비교	17
<그림 2-3> 커패시터와 전지의 Cycling voltammogram	18
<그림 2-4> Cyclic-voltammetry i vs. V	20
<그림 2-5> 전지와 전기화학 커패시터의 에너지밀도 비교	21
<그림 2-6> 전기화학 커패시터의 적용 예	23
<그림 2-7> 전기화학 커패시터의 응용	25
<그림 2-8> EDLC의 구조	29
<그림 2-9> EDLC의 충전 과정	29
<그림 2-10> 대칭 커패시터의 충전에 따른 전위 변화	30
<그림 2-11> 전하량과 전압의 관계 도식	31
<그림 2-12> 전기이중층과 2-전극 시스템회로	32
<그림 2-13> 전기이중층 모델	35
<그림 2-14> 전기이중층 모델의 도식	36
<그림 2-15> 다양한 휴도커패시터용 활물질의 비축전용량	38
<그림 2-16> 전기화학커패시터의 종류별 구성도	39
<그림 2-17> 니켈 Current Collector	46
<그림 2-18> 폼 타입의 Ni-Cr 기판 SEM 이미지	47
<그림 2-19> 대전류 방전 그래프	47
<그림 2-20> 폼 타입의 Ni-Cr 기판과 알루미늄 호일 기판을 사용한 EDLC의 Nyquist 플롯	48
<그림 2-21> 직류 전해 에칭 실험 장치	50
<그림 2-22> 교류 전해 에칭 실험 장치	51
<그림 2-23> 교류 전해 에칭의 메커니즘	52
<그림 2-24> 포토리소그래피 공정 흐름도	54

<그림 2-25> 나노 임프린트 리소그래피 공정 흐름도	55
<그림 3-1> 마스크의 설계	58
<그림 3-2> 패턴 형성 과정	59
<그림 3-3> 교류 에칭 시스템	61
<그림 3-4> 에칭 공정 흐름도	61
<그림 3-5> 패턴 Current Collector 제조 공정	62
<그림 3-6> 전극 크기 및 셀의 구성	64
<그림 3-7> 전극 및 셀의 제조 공정	65
<그림 3-8> 충·방전 싸이클	67
<그림 3-9> 정전용량 측정 회로	68
<그림 3-10> 내부 등가 직렬 저항 측정 회로	68
<그림 3-11> 대전류 방전	69
<그림 4-1> 패턴 형성 과정 SEM 이미지(1)	72
<그림 4-2> 패턴 형성 과정 SEM 이미지(2)	72
<그림 4-3> Current Collector 표면 비교 SEM 이미지(1)	73
<그림 4-4> Current Collector 표면 비교 SEM 이미지(2)	73
<그림 4-5> Current Collector 단면 비교 SEM 이미지	74
<그림 4-6> 기존 Current Collector의 BET	75
<그림 4-7> 패턴 Current Collector의 BET	76
<그림 4-8> 기공 면적 대 기공 폭의 그래프	78
<그림 4-9> 농도 및 온도에 대한 에칭도의 표면 도식	79
<그림 4-10> 농도 및 주파수에 대한 에칭도의 표면 도식	80
<그림 4-11> 온도 및 주파수에 대한 에칭도의 표면 도식	81
<그림 4-12> Linear sweep voltammogram	79
<그림 4-13> 양이온 농도에 따른 전위 인가 형태의 변화	83
<그림 4-14> 전극의 CV 그래프	84
<그림 4-15> 셀의 CV 그래프	87
<그림 4-16> 셀의 임피던스	90
<그림 4-17> 패턴 EDLC의 대전류 방전 그래프	90

<그림 4-18> 기존 EDLC의 대전류 방전 그래프	91
<그림 4-19> 대전류 방전 비교 그래프	91
<그림 4-20> 비축전 용량 변화 비교 그래프	92



제 1 장 서 론

제 1 절 연구의 배경

오늘날 화석 연료의 사용으로 인한 이산화탄소 배출은 지구의 온난화를 가속화 시켰고(Armand and Tarascon, 2008: A534-A536), 지구 온난화의 주요인인 이산화탄소(CO_2)에 대한 규제와 최근 산유국들의 민주화 요구에 따른 중동 정세 불안 등으로 세계적인 유류 수급 불균형이 가져온 고유가의 문제로 전 세계의 관심이 재생 에너지 및 에너지 저장 장치에 집중되고 있다

특히, 2011년도 초반 일본에서 발생하였던 대규모 쓰나미로 인해 원자력 발전소 방사능 유출 문제가 심각하게 야기됨으로써 세계 각국은 원자력 발전을 바라보는 새로운 시각과 함께 환경과 안전에 관한 의식의 근본적으로 변화가 시작되면서 인류는 향후 에너지 문제에 대한 인식에 일대 전환점을 맞이하게 되는 계기가 되었다.

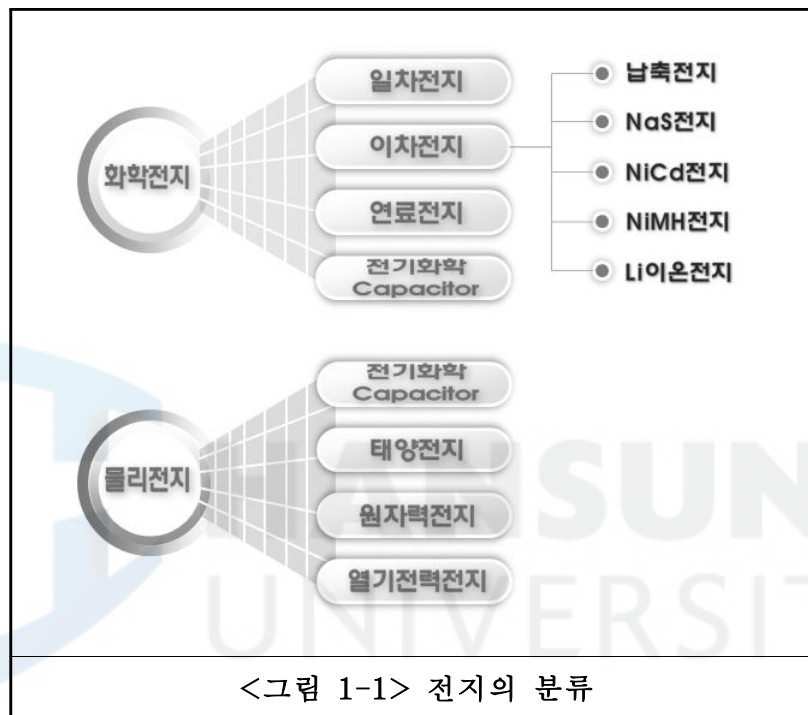
이에 따라 원자력 발전 및 석유를 대체하고 이산화탄소 배출이 없는 친환경 청정에너지인 태양광, 풍력, 조력발전 및 수소 · 연료 · 이차전지 등이 특히 주목 받게 되었고, 이들 분야는 우리나라 정부의 차세대 신 성장 동력으로서 국가 차원에서의 집중 육성 대상으로도 선정되어 많은 연구가 현재 진행 중에 있다(한범석, 2008: 1-45).

태양광 발전, 풍력 발전 등의 청정에너지 생성 시스템들은 이들이 생성한 에너지를 안전하고 효율적으로 저장할 수 있는 장치를 필요로 하게 되는데, 전기화학 커패시터는 이차전지와 더불어 이러한 요구에 대응할 수 있는 유용한 에너지 저장 장치들 중 한가지 이다.

<그림 1-1> 은 에너지 저장 장치로 쓰이는 여러 전지들의 특징에 따른 분류이다.

이차전지는 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 변환시켜 에너지를 저장하는 장치로서 이들 중 리튬계 이차전지의 경우는 양쪽 전극에서의 산

화 · 환원 반응을 통한 리튬 이온의 삽입과 탈리를 이용하여 에너지를 저장하게 되며(Wakihara, 2001: 109-134), 리튬 이온이 많이 저장될 수 있는 층상구조를 지닌 흑연을 음극 활물질로 사용함으로써 하여 이차전지들 중에서도 많은 양의 에너지를 저장할 수 있는 고에너지밀도 저장장치이다.



출처 : 강윤희(2009), 이차전지 산업 전망 및 핵심 기술 이슈 세미나와
박철완(2007), 초고용량, 고출력, 초소형 차세대 리튬 이차전지 기술 시장
분석 및 기술개발 로드맵 자료 연구자 재구성

그러나 리튬계 이차전지는 많은 양의 에너지를 저장하여 일정한 에너지를 장시간 동안 공급하는 특성이 요구되는 곳에는 적합하지만 최근 하이브리드 자동차 및 전기 자동차와 더불어 휴대용 전자 기기들 까지도 에너지밀도 뿐 아니라 높은 출력밀도를 요구하는 제품들이 출시되고 있는데, 이차전지의 낮은 출력밀도는 높은 출력 밀도가 요구되는 이러한 작동 환경 속에서 전지 수명이 단축되는 등 성능 저하의 원인으로 작용하게 된다.

반면, 전기화학 커패시터는 이차전지에 비하여 에너지 밀도는 떨어지지만 열배나 높은 출력 밀도를 보이며, 충·방전에 의한 열화가 지극히 적고, 높은 충·방전 효율 그리고 반영구적인 수명 특성이라는 우수한 특징을 가지고 있다. 또한 전류 변화에 대단히 안정적이어서 이차전지와는 달리 보호회로(BMS)를 생략할 수 있어서 회로를 단순하게 구성하는 것이 가능하고, 폭발 등의 위험성이 없는 활물질로 탄소재를 사용하기 때문에 안전하며 환경 친화적 특성을 가진 저장 장치라고 할 수 있다(이철태 외, 1999: 16-28).

최근 전기화학 커패시터는 하이브리드 전기 자동차 및 전기 자동차뿐만 아니라 연료전지 자동차의 핵심 부품으로도 주목 받고 있기 때문에 세계 각국의 경쟁적인 연구 개발이 진행되고 있으며, 미국의 DOE(U.S. Department of energy)에서는 고성능 커패시터를 개발하기 위해 1989년부터 개발 프로그램을 시작하여 장기적인 목표를 가지고 연구를 진행하고 있을 뿐만 아니라(Murphy, 1997: 258-262), 국내에서도 LS그룹(LS엠트론), 삼성그룹(삼성전기) 등을 비롯하여 NessCap, 히타치, 케미콘, 루비콘, Maxwell, Siemens Matsushita(현 EPCOS), NEC, Panasonic, ELNA, TOKIN 등 여러 기업에서도 연구 개발을 매우 활발히 진행하고 있다(Kötz and Carlen, 2000: 2483-2498).

제 2 절 연구의 목적 및 융합 기술적 방법론

1. 연구의 목적

본 연구는 지금까지 전기화학 커패시터의 특성을 향상 시키려는 대부분의 연구가 활물질을 개질하거나 변경하는 것에 집중되어 있는 것과는 달리 일부에서만 보고가 되고 있는 Current Collector의 개질을 통한 전기화학 커패시터의 성능을 향상시키기 위한 방법 중 하나로서, EDLC 제조 산업 분야의 전통적인 Current Collector 제조법으로는 해결할 수 없었던 기술적 한계를 다른 산업 분야에서 사용되고 있는 기술과의 융합을 통하여 극복하는 융합 기술적 방법론을 제시하고자 한다.

2 현행 기술의 한계

EDLC를 구성하고 있는 활물질 안에 축적된 전하가 Current Collector를 통해 외부 회로로 유도되기 위해서는 이 둘 사이의 접촉 면적이 증가되고 계면 저항이 최소화 될수록 EDLC 전체의 저항을 감소시킬 수 있으며, 따라서 Current Collector에 형성되는 기공은 최소 $5\mu\text{m}$ 에서 최대 $10\mu\text{m}$ 에 이르는 활물질과 효과적으로 접촉할 수 있는 크기와 균일성을 가지고 있어야 유리하다.

그러나 현재 EDLC에 사용되고 있는 고순도 알루미늄 박막 Current Collector의 전통적 제조 방법인 교류 전해 에칭 방법으로는 최대 $5\mu\text{m}$ 이하의 균일성을 제어하지 못하는 무정형 기공만을 Current Collector의 표면에 형성시키며, 이것은 활물질과 Current Collector 계면에서의 더 이상 극복할 수 없는 접촉 저항 값을 지금까지 고착화 시켜왔던 주요인이었다.

3 융합 기술적 방법론

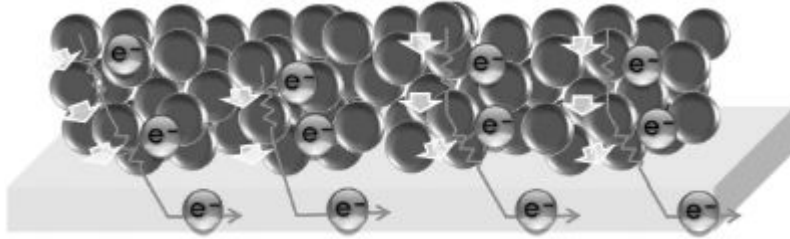
Rosenberg(1963: 414-443)는 융합 기술이란 다양한 산업이 각자의 기술

적 문제를 해결해 나가는 과정에서 일어나는 공동 기술 혁신 현상이라고 정의 하면서 최초로 ‘technological convergence’라는 용어를 사용하였으며, 현대적인 의미로 융합 기술은 다양한 학제 및 이종 기술 간의 결합을 통해 확보되는 혁신 기술로 IT, BT, NT, CT, ET 등이 상호 의존 결합을 함으로써 상승 작용의 신제품 및 서비스를 창출하거나 또는 제품의 성능을 향상시키는 기술이라 할 수 있다.

융합 기술의 유형은 기술 진화형 융합, 시장 고도화형 융합, 돌파 기술형 융합, 신산업 창출 융합으로 나눌 수 있으며, 이 중 2개 이상의 기술이 융합하여 기존 기술의 한계를 극복하는 융합의 형태는 돌파 기술형 융합으로 분류된다(이승관, 2012: 1-13).

본 연구는 돌파 기술형 융합 기술 유형 중의 하나로서 전통적인 EDLC용 Current Collector의 전통적 제조 방법인 교류 전해 에칭 기술이 가지고 있는 한계를 반도체, 디스플레이 산업 분야에서 사용되고 있는 인쇄전자 기술인 포토 리소그래피 기술과의 융합을 통하여 극복함으로써 Current Collector 표면에 설계된 패턴의 형상화를 가능케 하고, 기존 알루미늄 순도 99.7%의 EDLC용 Current Collector 보다 높은 순도인 99.98% 알루미늄 박막의 전해 에칭이 가능하도록 하는 에칭 조건을 수립한 후 이를 적용한 Current Collector의 패턴 에칭을 실시하여, 표면에 구현되는 기공의 크기와 분포의 제어를 통해 입체적 패턴을 가진 Current Collector를 제조할 수 있는 융합 기술이다.

궁극적으로 위와 같이 제조된 패턴 Current Collector를 전기화학 커패시터의 Current Collector로 적용함으로써 활물질과 Current Collector 사이의 접촉 면적을 효과적으로 증가시키고, 동시에 <그림 1-2>와 같이 전하의 이동 경로를 단축시켜 전기화학 커패시터의 성능을 향상시키는 것이 가능하도록 하는 새로운 전기화학 커패시터 제조 산업 분야의 융합 기술을 제시하고자 한다.



(a) 전통적인 Current Collector의 전자 이동 모델



(b) 리소그래피 기술을 융합한 Current Collector의
전자 이동 모델

<그림 1-2> 전자의 이동 모델

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 전기화학 커패시터

1. 전기화학 커패시터의 역사적 배경

전기이중층 커패시터(EDLC)의 기본개념인 이중층의 개념은 1879년 Helmholtz에 의해 최초로 제안되었고, 그 후 1910년 Gouy, 1913년 Champman이 각각 확산설에 기초한 모델을 제시하였으며, 1924년 Stern은 Helmholtz, Gouy-Champman 이론을 기초로 이온이 최 근접하는 Helmholtz층과 이온의 분산층으로 구성된 복합된 형태를 주장하였다.

그러나 1940년대 까지 EDLC로써의 상품은 개발되지 않았으며, 최초의 특허가 1957년 General Electric사의 Becker에 의해 Tar-lump black / H_2SO_4 을 분극성 전극으로 이용하여 등록되었지만 상품화는 되지 못했다.

그 이후 1962년 미국 SOHIO사 R.A. Rightmire에 의하여 현재 일반적으로 상용화되는 장치들의 원리 특허가 출원되었으며, 1968년 출원된 D.L. Boos의 제품 특허에 기반을 두고 1969년 SOHIO사에 의해 electrokinetic 커패시터라는 이름으로 처음 전기화학 커패시터의 상용화 시도가 이루어 졌다.

1978년에는 마쓰시다에서 활성탄을 분극성 전극으로 이용하고 유기계 전해액을 사용하여 Gold 커패시터란 품명으로 그리고 1980년 NEC/Tokin의 Supercap, 1980년대 후반에는 ELNA의 Dynacap, Seiko Instruments의 Polyacene 커패시터/배터리가 상업적으로 판매되는 등 1980년대에는 일본을 중심으로 연구가 활발히 진행되었으며, 1989년 미국에서는 DEO에 의해 전기화학 커패시터 개발 계획이 시작되었고, 1990년대 초에는 러시아의 Econd사가 PSCap, ELIT사가 SC를 출시하는 등 세계 각국에서 EDLC의 연구가 활발히 진행되어 현재에까지 이르고 있다(Miller, 2007: 61-78).

국내에서는 1990년대 초에 삼성전기가 일본 무라타 제작소의 EDLC 사

업을 인수하면서 전기화학 커패시터가 최초로 사업화되었다.

이 제품은 황산 전해질을 사용한 수계 시스템 제품으로서 정격전압 5.5V에 0.1F 이하 용량의 소형 제품군들로 구성되어 있었으며, 전자제품의 RTC 백업용으로 판매되었다. 그 후 1990년대 말 네스캡과 삼성전자에 의하여 비수계 제품들이 상업화되었는데, 네스캡은 50F급 이상의 중대형 제품을 출시하였고, 삼성전자는 1F급 이하의 소형 제품을 각각 출시하였다.

1990년에 설립한 후 1997년 전기화학 커패시터에 대한 연구를 시작하여 2002년 말 삼성전기의 EDLC 사업부를 전량 인수한 코칩과 삼성전자의 자회사인 에스와이하이테크가 전기화학 커패시터 사업에 진입한 이후 뉴인텍, 비나텍, 스마트썬커즈, LS엠트론(이전 LS전선), 아모텍에 이어 올해에는 삼성전기가 다시 전기화학 커패시터 사업에 진출할 계획을 가지면서 국내 제조사들의 시장 진출도 더욱 본격화되고 있다.

한편, 전극과 이온 사이에 전자의 이동을 동반하지 않는 비패러데이 과정에 의한 에너지 저장 방식인 EDLC와는 다르게 전자의 이동을 동반하는 흡착 반응 또는 레독스 반응 등과 같이 패러데이 과정을 통해 발생하는 용량인 휴도커패시턴스를 기반으로 한 레독스 커패시터, 휴도커패시터 또는 울트라커패시터 (Conway, 1997: 1-14)는 1971년 S. Transatti와 G. Buzzance에 의하여 최초로 그 원리가 발표된 이후 1975년부터 1981년까지 미국의 Continental 그룹의 지원을 받은 캐나다 오타와 대학의 B.E. Conway 교수에 의해 휴도커패시터 (Conway 교수는 울트라커패시터 라고 함)의 연구가 본격화되었다(김중휘, 2007: 36-42).

휴도커패시터는 EDLC와 비교하여 정전용량이 약 3~4배 정도 높지만 휴도커패시터에 활물질로 사용되는 RuO_x , IrO_x 등의 가격이 매우 높다는 점과 제조상의 어려움 그리고 높은 ESR(Equivalent Series Resistance) 등의 문제점으로 인해 아직은 보편화되지 못하고 있어서 현재 전기화학 커패시터의 주류를 형성하고 있는 것은 EDLC이다(이철태, 1999: 16-28).

현재 EDLC는 다양한 용도로 상업적 판매가 이루어지고 있다(서주환, 손종구, 2010: 1-42).

[표 2-1] 일본 주요 전기화학 커패시터 제조업체					
회사명	국가	전해 질	소형 (1F 이하)	중형 (1~100F)	대형 (100F 이상)
Panasonic	일본	유기계	◎	◎	◎
NEC (NEC-Tokin)	일본	수계	◎	◎	-
		유기계	-	◎	○
Taiyo Yuden	일본	Coin	◎	○	○
JM Energy	일본	각형LIC	-	-	◎
ELNA	일본	유기계	◎	◎	○
Shoei Elec.	일본	유기계	◎	-	-
Nippon Chemicon	일본	유기계	○	◎	○
Power systems	일본	유기계	-	○	○
Nichicon	일본	유기계	-	◎	○
FDK(Fuji 전기)	일본	유기계	-	○	○
Rubycon	일본	유기계	-	◎	○
Nissan-Diesel	일본	유기계	-	-	◎
Nissin-Bo	일본	유기계	-	○	◎
Kitagawa	일본	유기계	◎	-	-

◎ : 양산, ○ : 양산예정

출처 : Nishino and Naoi(2010), 대용량 커패시터 기술과 재료Ⅳ 자료 연구자 재구성

[표 2-2] 일본 이외의 주요 전기화학 커패시터 제조업체					
회사명	국가	전해질	소형 (1F 이하)	중형 (1~100F)	대형 (100F 이상)
Maxwell	미국	유기계	◎	◎	○
Cooper	미국	유기계	◎	◎	○
Alumapro	미국	유기계	-	◎	◎
Kyocera AVX	미국	유기계	◎	-	-
EPCOS	독일	유기계	-	◎	○
SKT	스웨덴	유기계	-	○	○
Yonron	대만	유기계	◎	-	-
Cap-XX	호주	유기계	◎	-	-
Cellergy	이스라엘	유기계	◎	-	-
LS엠트론	한국	유기계	-	◎	◎
네스캡	한국	유기계	-	◎	◎
코칩	한국	유기계	◎	○	○
비나텍	한국	유기계	◎	◎	◎
삼화전기	한국	유기계	◎	◎	-
AOWI	중국	유기계	◎	◎	◎
KAMCAP	중국	유기계	-	◎	-
Forecon	중국	유기계	◎	-	-

◎ : 양산, ○ : 양산예정

출처 : Nishino and Naoi(2010), 대용량 커패시터 기술과 재료Ⅳ 자료 연구자 재구성

2. 전기화학 커패시터의 정의와 특성

전기화학 커패시터는 전극과 전해질 사이의 계면에서 분리된 나노 단위 전하의 흡·탈착에 의해 에너지 저장과 방출이 이루어지는 전기화학적 이중층 용량에 기반한 커패시터와 표면의 산화, 환원 반응을 사용하여 전기를 저장하는 커패시터를 포함하며, 슈퍼 커패시터라고도 불린다(Simon and Gogotsi, 2008: 845-854).

전기화학 커패시터는 ‘이중층 커패시터’, ‘슈퍼 커패시터’, ‘울트라 커패시터’ 등과 같은 다양한 이름으로 불려왔는데, 여기에서 울트라, 슈퍼와 같은 용어는 기존의 전통적인 커패시터들과 비교하여 전기화학 커패시터의 비에너지 밀도가 몇 단계 규모 이상 높기 때문에 이와 같은 접두사가 사용되어 왔으며, 한편으로 전기화학적 이중층 커패시터라는 이름이 커패시터의 기본적인 전하의 저장 원리를 뜻하는 것이어서 이중층 효과 이외의 정전 용량에 대한 추가적인 효과가 있는 커패시터들 까지 모두 함께 포함하는 용어인 전기화학 커패시터가 가장 유력하게 사용된다(Kötz and Carlen, 2000: 2483-2498).

[표 2-3]은 커패시터의 분류와 특성을 비교하여 나타낸 것으로서 커패시터는 Electrostatic capacitor, Electrolytic capacitor와 같은 전통적인 커패시터와 함께 전기화학 커패시터를 포함한 세 가지 형태로 분류되며, 전기화학 커패시터는 수십 pF/g에서 수십 μ F/g 정도의 적은 전기 에너지를 저장하는데 불과한 전통적인 커패시터에 비해 대단히 우수한 에너지 밀도를 가지고 있다.

또한, [표 2-4]에서와 같이 서로 상이한 전기화학적 원리에 의하여 작동되는 이유로 에너지 밀도가 우수한 이차전지와 비교하여 출력 밀도가 우수하다는 장점과 함께 수명에 있어서도 우수한 특성을 함께 가지고 있다(김일환 외, 2003: 462-465) [표 2-5].

이렇게 거의 모든 특성에서 전통적인 커패시터와 이차전지의 중간적인 특성을 가지고 있는 전기화학 커패시터는 이 두 저장 장치 사이의 빈 영역을 <그림 2-1>과 같이 채워주고 있는데, 충·방전 시간에 있어서 이차전

지의 몇 시간과 전통적인 커패시터의 밀리초(msec.)와 비교하면 전기화학 커패시터는 10에서 30초 정도의 충·방전 시간을 가지고 있다는 점이나, 이차전지와 기존 커패시터의 수명을 함께 비교했을 때 전기화학 커패시터의 수명은 5십만 회 정도라는 점, 그리고 이차전지와 전통적인 커패시터 사이의 중간적인 에너지 밀도를 가지고 있다는 점들이 그런 예이며(Burke and Murphy, 1995: 375-395), 이는 전기화학 커패시터가 이차전지의 낮은 출력과 전통적인 커패시터의 낮은 에너지를 보완한다는 것을 말하는 것이다.

[표 2-6]에 전기화학 커패시터와 이차전지의 장·단점을 비교하였다.

[표 2-3] 커패시터의 분류			
분 류		정전용량 (g당)	정격 전압 (셀 단위)
유전체 커패시터	세라믹 커패시터	1.0~2.2pF	upto 1.5kV
	그라스 커패시터	0.5pF ~ 10 μ F	100~500V
	Mica 커패시터	1.0pF ~ 10 μ F	100V ~ 2.3kV
	플라스틱/ 금속 필름 커패시터	0.001 ~ 100 μ F	upto 1.5kV
전해 커패시터	알루미늄 전해커패시터	0.68 μ F ~ 0.22F	upto 300kV
	탄탈륨 전해커패시터	1.0pF ~ 1000 μ F	6~120V
전기화학 커패시터	전기이중층 커패시터	~150F	1.0~3V
	레독스/휴도 커패시터	~750F	1.0~3V

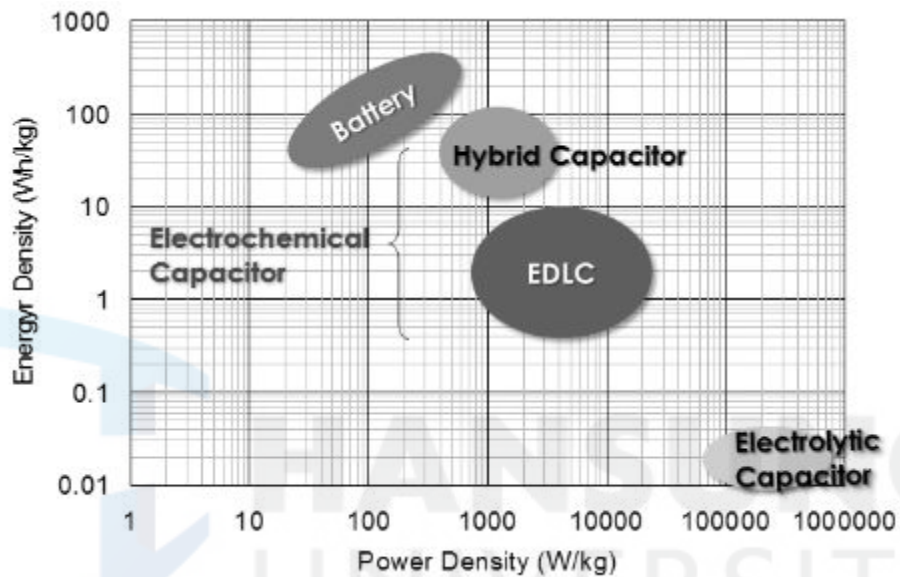
출처 : 김종휘 외(1998), Supercapacitor 기술 자료 연구자 재구성

[표 2-4] 이차전지와 전기화학 커패시터의 특징 비교		
성 질	배터리	전기화학 커패시터
저장 메커니즘	화학적	물리적
출력 한계	전기화학 반응속도, 활물질 전도도, 물질의 수송량	분리막과 전극 기공안 의 전해액 전도도
에너지 한계	전극의 양 (bulk)	전극의 표면적
출력 전압	일정 값	정확하게 알려진 충 전의 경사진 값
충전 속도	반응속도, 질량이동 (mass transport)	매우 높음, 방전 속도와 같음
사이클 수명	물리적 안정성, 화학적 가역성	부반응
수명 한계	열역학적 안정성	부반응

출처 : Miller & Simon(2008), Fundamentals of electrochemical capacitor design and operation

[표 2-5] 커패시터와 배터리의 특성			
특 성	기존 커패시터	전기화학 커패시터	배터리
비축전 용량 (Wh/kg)	< 0.1	1 to 10	20 to 100
에너지 밀도 (Wh/L)	0.05	0.05 to 5	50 to 250
비출력 (W/kg)	>>10,000	500 to 10,000	<1,000
출력 밀도 (W/L)	>>1,000,000	10^6 to 10^6	150
방전 시간	10^{-6} to 10^{-3} s	s to min	0.3 to 3h
충전 시간	10^{-6} to 10^{-3} s	s to min	1 to 5h
충·방전 효율(%)	Approx. 100	85 to 98	70 to 85
사이클 수명(Cycle)	무한	> 500,000	< 1,000
최대 전압 (Vmax.) 결정 요인	유전체의 두께와 강도	전극과 전해질의 안정성 창	반응의 상 (phase) 열역학
전하 충전량 결정 요인	전극의 면적과 유전체	전극의 마이크로 구조와 전해질	활물질과 열역학

출처 : 김일환(2003), 슈퍼커패시터와 나노 소재 기술 자료 연구자 재구성



<그림 2-1> 에너지 저장 장치들의 Ragone plot

출처 : Simon & Gogotsi(2008), Materials for electrochemical capacitors
 Pell & Conway(1996), Quantitative modeling of factors determining
 Ragone plots for batteries and electrochemical capacitors 자료 연구자 재
 구성

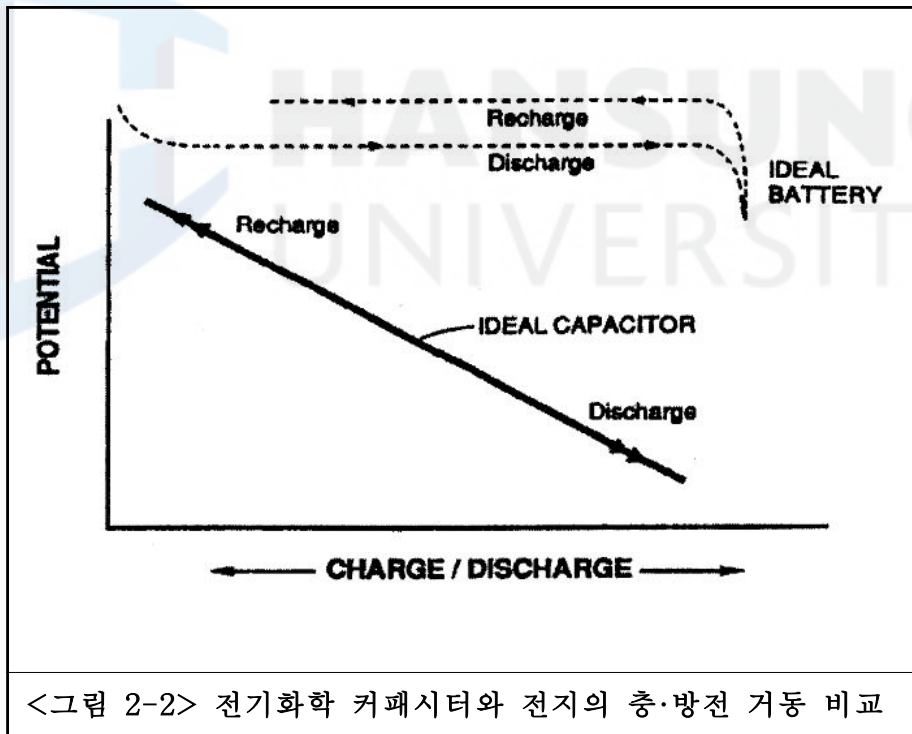
[표 2-6] 이차전지와 EDLC 비교		
항목	전기화학 커패시터 (EDLC)	리튬 이차 전지
메커니즘	전하분리 흡착	리튬이온 이동
활물질	활성탄	금속산화물, graphite
수명	~ 1,00,000회	~ 500회
보호회로	불필요 (직렬 연결시 밸런싱 회로)	반드시 필요
극성	극성이 바뀌어도 작동	극성이 바뀌면 폭발 위험
과전압	강함	치명적
잔존용량측정	용이(SOC가 전압에 비례)	어려움(non-linear)
용량표시	120C 방전 기준 (단위 : F)	C/3(1C) 방전 기준 (단위 : mAh)
특징	고출력	고에너지

출처 : 진창수(2004), 초고용량 커패시터 자료 연구자 재구성

3. 전기화학 커패시터의 전기화학적 거동

전지와 전기화학 커패시터의 이러한 성능 차이는 이 두 에너지 저장장치의 전기 화학적 거동의 차이에 따른 것이다.

전기화학 커패시터와 전지의 충·방전 그래프를 먼저 정전류 방식을 통해 비교해 보면, 이상적인 전기화학 커패시터의 경우 전압에 따른 일차함수인 직선의 형태로 전체 전압 영역에서 전위에 관계없이 일정하게 충전과 방전을 하는 선형적인 모습을 나타내는 반면, 전지의 경우는 특정한 전압에서 일정한 전위를 유지하면서 충전과 방전을 할 뿐 다른 전압 영역 대역에서는 전위의 급격한 변화를 보이며 직선적인 거동에서 벗어나는 양상을 나타내고 있다는 것을 알 수 있다<그림 2-2>.

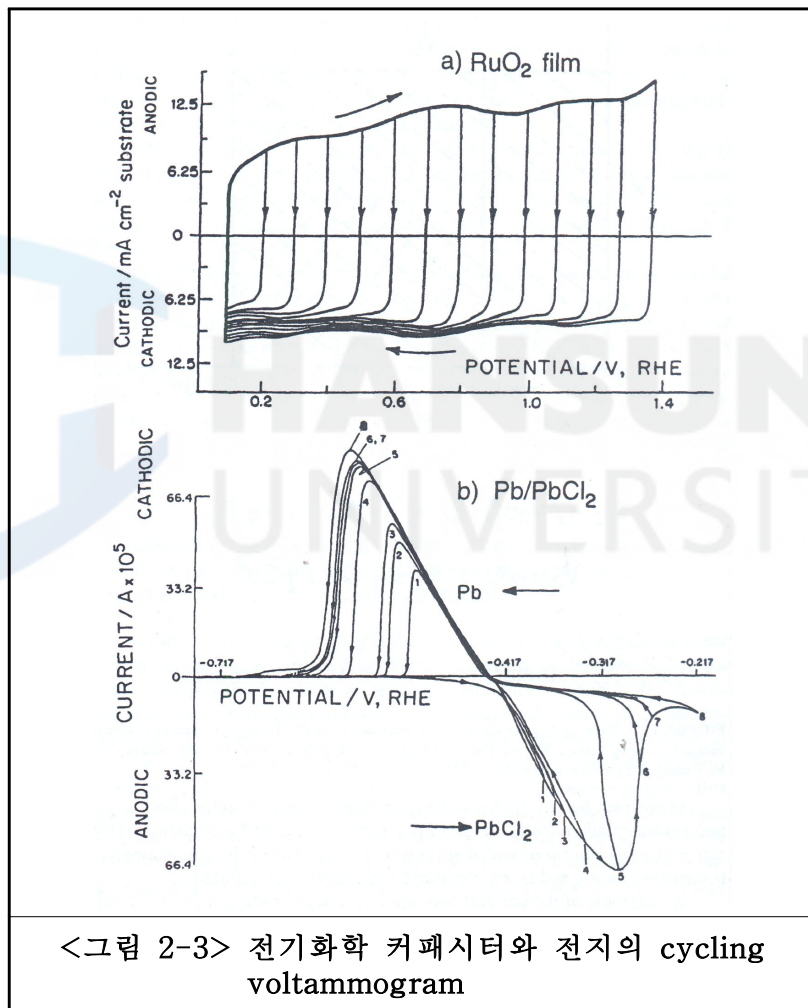


출처 : Conway(1999), Electrochemical capacitor

<그림 2-3>의 CV 그래프(Cyclic Voltammogram)에서도 전지와 전기화

학 커패시터는 서로 다른 전기화학적 거동을 보이고 있다.

전지는 특정 전위에서 급격한 전류가 증가하는 피크가 나타나는 반면 전기화학 커패시터는 전위의 변화에 대해 거의 일정한 전류의 변화를 보임으로 하여 직사각형에 가까운 형태를 나타낸다. 이것으로 전기적 에너지의 충·방전이 전지는 특정한 전위에서, 전기화학 커패시터는 전범위에 걸쳐서 일어나고 있다는 것을 알 수 있다.



출처 : Conway et al.(1997), The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage capacitors 자료 연구자 재구성

<그림 2-4>는 세 가지 전기 에너지 저장 시스템(전지 또는 갈바닉 셀, EDLC 또는 휴도커패시터)의 다양한 주사 속도(s)에 따른 전형적인 CV 그래프를 비교한 것이다.

일반적인 전지 시스템의 경우에는 충·방전 시 주사 속도가 빨라짐에 따라 (a)의 경우에서와 같이 비가역성이 증가하는 경향을 보이며, 이상적인 커패시터의 경우는 (b)에 나타난 것과 같이 일정한 주사 속도로 충·방전 시 직사각형의 형태를 나타내게 되고, 이러한 이상적인 커패시터의 시스템에 있어서 충·방전 시 얻어지는 전류 밀도는 다음의 식(1)로 나타낼 수 있다.

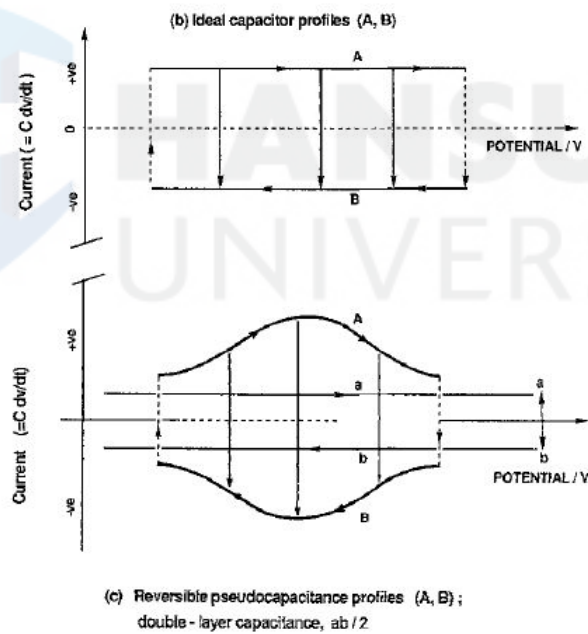
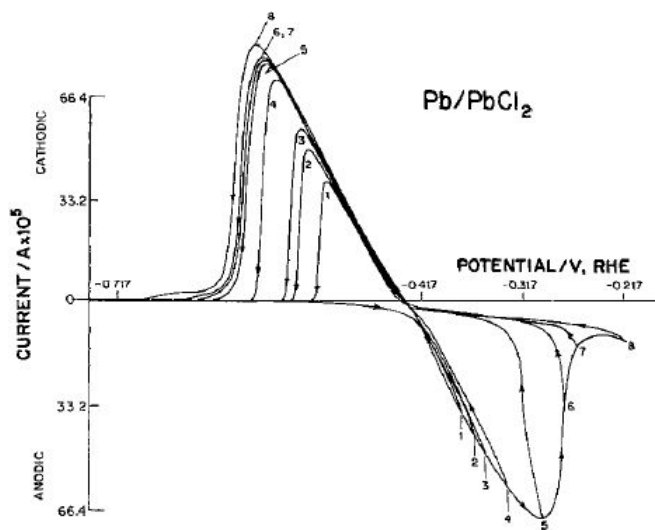
$$i = C_{dl} \cdot \frac{dV}{dt} [Acm^{-2}] \quad (1)$$

여기서 C_{dl} 은 cm^2 당 정전용량을 뜻한다(Conway, et al., 1991: 1539-1548).

(c)의 경우에는 휴도커패시터의 거동을 나타내는 시스템에 있어서의 전형적인 cyclic voltammogram을 나타내고 있는데, 이 경우 이상적인 커패시터의 거동에서 보이는 직사각형의 형태는 아니지만 전지 시스템과는 달리 매우 가역적인 거동을 보이고 있다.

전지와 전기화학 커패시터의 이러한 거동 차이의 주된 원인은 상전이 현상에 기인하고 있는데, 전지 반응은 활물질의 산화·환원과 같은 화학적 변화를 통해 에너지를 저장하기 때문에 활물질의 상전이 현상이 수반되는 반면 전기화학 커패시터는 전극의 표면에서 일어나는 전하의 정전기적 흡·탈착인 물리적 반응의 형태로 상전이 현상과는 무관하다. 따라서 전지는 열역학적으로 정전용량의 변화가 전압에 의존하는 1차 전이에 해당하며, 전기화학 커패시터는 정전용량의 변화가 전압에 독립적인 2차 전이에 해당하게 된다.

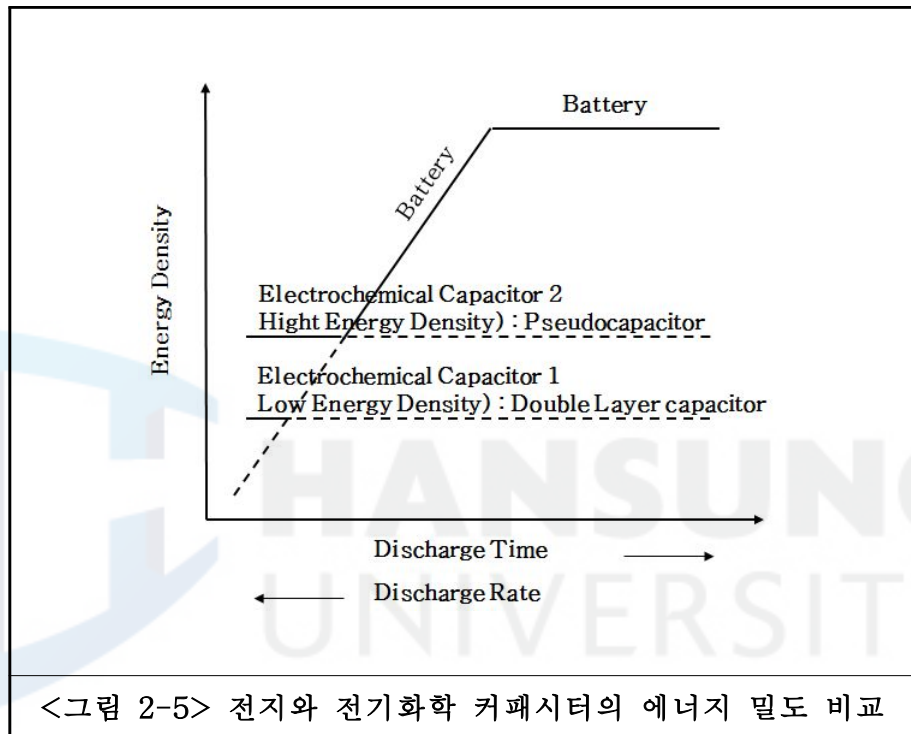
이상과 같이 전기화학 커패시터의 에너지 밀도가 전통적인 커패시터에 비해 현저히 향상된 것은 사실이지만, 아직 이차전지에는 미치지 못하는 수준이라는 한계를 분명하게 가지고 있다.



<그림 2-4> Cyclic-voltammetry i vs. V

출처 : Conway(1991), Transition from Supercapacitor to Battery Behavior in Electrochemical Energy Storage

그럼에도 이차전지는 임계 방전 속도 이상에서는 사용 가능한 에너지 밀도의 급격한 감소를 보이는 반면 전기화학 커패시터는 고속 방전의 경우 내재한 에너지를 모두 전달할 수 있어서 고속 방전의 경우에는 이차전지보다 우수한 에너지 밀도의 특성을 가지고 있다<그림 2-5>.



출처 : Wolsky & Wissoker(1994), An Overview of Electrochemical Capacitor Technology and Application

따라서 전기화학 커패시터의 개발은 이러한 고유의 출력 특성을 유지하면서도 용량 특성을 향상시키는 방향으로 진행되어야 하며, 이러한 특성들은 전극 소재의 에너지 밀도와 전기 저항에 의해서 일차적으로 결정되므로(김광범, 2000: 36-41) EDLC용 활성탄 전극과 금속 산화물 전극 소재 그리고 전기 저항을 감소시킬 수 있는 기술의 개발이 전기화학 커패시터의 성능을 향상시킬 수 있는 핵심 기술이라고 할 수 있다.

4. 전기화학 커패시터의 적용

단위 시간당 사용할 수 있는 에너지의 양을 표현하는 척도인 출력밀도의 우수성은 전기화학 커패시터의 특·장점으로서 전기에너지를 사용하는 모든 전기, 전자 시스템에 사용될 수 있으며, 특히 순간적인 과전류를 저장 또는 공급해야 하는 시스템에서는 필수적이다(김종휘 외, 1998: 101-130).

대부분의 응용 분야는 각종 전자기기의 메모리 백업용과 지역적인 에너지 저장 또는 지역 발전, 휴대용 또는 원격 기기와 주 전원장치가 최대 출력을 제공할 수 없거나 전원 공급이 중단된 후 비상 발전기가 가동되기까지의 짧은 시간 동안의 전력 중단을 해소시키는 용도로 사용되고 있다(Stoller, et al., 2008: 3498-3502).

또한, 휴대기기들의 반복적인 고출력 부하는 휴대기기에 사용되고 있는 전지의 무게 및 사이즈의 증가와 전지 수명 단축의 원인이 되므로 전기화학 커패시터가 2차 전지를 대체 사용되기도 하며(진창수, 문성인, 2000: 73-81), 이차 전지의 제한 적인 저온 특성과 충방전 효율의 감소로 인한 짧은 싸이클 특성의 단점을 보완하기 위해 이차전지와 함께 병렬 혼성 동력원으로 구성되기도 하는데(이선영 외, 2005: 1133-1138), 최근 항만 하역 크레인<그림2-6> 등의 산업용 장비에도 그 사용 영역을 넓히고 있는 전기화학 커패시터는 향후 철도(이한민, 2006: 901-902), EV, HEV 및 FC 자동차의 제동 회생 에너지 저장 및 높은 출력 특성을 가진 단시간 에너지 저장 장치로도 용도가 더욱 확대되어 갈 것이다(Kötz and Carlen, 2000: 2483-2498).

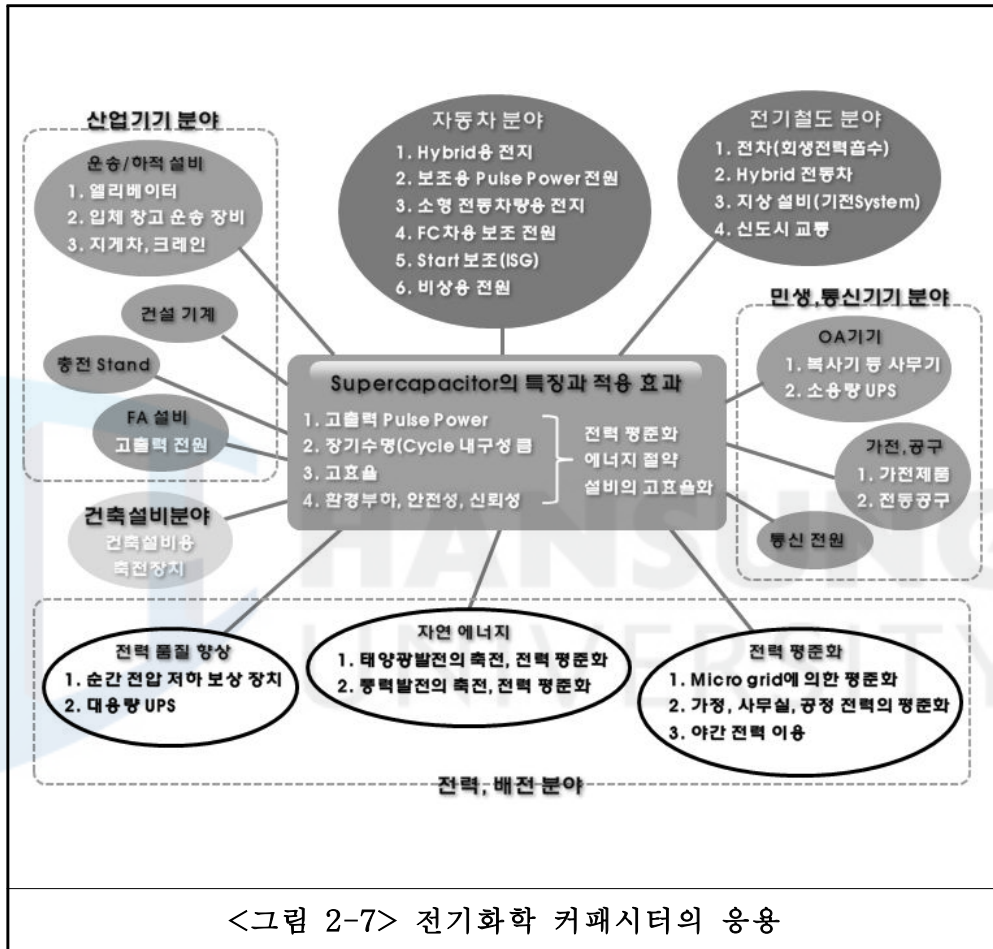
[표 2-7]와 <그림 2-7>에 전기화학 커패시터의 용도와 활용 분야를 나타냈다.



출처 : Miller & Simon(2008), Electrochemical capacitors for energy management

[표 2-7] 전기화학 커패시터의 제품 종류에 따른 용도			
용도 \ 제품	소형 (1F이하)	중형 (1~100F)	대형 (100F이상)
메모리 백업	전자기기클락, 메모리	산업용기기 메모리	-
전원전력 백업	-	상시기동 대기 전자기기	UPS, 수변전설비
태양광 발전시스템	솔라워치	자발광식 도로등	주택용 태양광 발전 전력 저장
actuator, 모터 구동	HDD arm 구동, 테이프 드라이브 구동, 완구 제품		전기자동차 및 전동차량, 철도포인트절환
본체 내장형 보조 전원	PDA, 셀룰러폰		-
전압변동, 피크 전력 보상	PDA, 셀룰러폰	자동차 전장품	미래형 자동차 (HEV, FCEV)

출처 : 전자부품연구원(2006), 유망전자 기기·부품 현황 자료 연구자 재구성



출처 : Nishino and Naoi(2006), 대용량 커패시터 기술과 재료Ⅲ

제 2 절 전기화학 커패시터의 메커니즘

전기화학 커패시터는 사용되는 전극 및 작동 메커니즘에 따라서 크게 활성탄소를 전극으로 사용하고 전기 이중층 전하 흡착을 메커니즘으로 하는 전기이중층 커패시터(EDLC)와 금속 산화물과 전도성 고분자를 전극 재료로 사용하고 휴도 커패시턴스를 메커니즘으로 하는 휴도커패시터(레독스 커패시터라고도 함) 그리고 EDLC와 전통적인 커패시터의 중간적인 특성을 지닌 하이브리드 커패시터로 나눌 수 있으며(한국과학기술정보연구원, 2008: 1-29), [표 2-8]에 이들의 특성을 요약하였다.

1. 전기 이중층 커패시터(EDLC)

EDLC는 <그림 2-8>에서 보는 것과 같이 두 개의 전극 그리고 전해질 및 분리막과 Current Collector로 이루어져 있으며(Obreja, 2008: 2596-2605), 이 두 전극과 전해질의 계면에서 음(-)의 전하와 양(+)의 전하가 매우 가까운 거리 사이에서 배열, 분포하여 전기 이중층의 형태로 축전된 전하들이 빠르게 가역적으로 물리적인 흡착과 탈착 현상을 일으키는 비 패러데이과정에 의해 에너지를 저장한다(Wang, et al., 2007: 375-380).

방전 시 EDLC 내부에 무질서하게 분포되어 있던 전해질 구성 이온들이 전기가 인가됨에 따라 정전기적인 힘에 의해 전극 계면에 규칙적으로 축적되는 과정을 <그림 2-9>에 나타냈다.

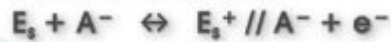
초기 전위를 Φ_0 라 하고 최종 전위를 각각 $+\Phi_1$ 와 $-\Phi_1$ 라 할 때 외부로부터 전기 에너지의 공급이 없는 상태에서는 전해질 내에 해리되어 있는 이온들의 분포가 불균일한 상태로서 식(2)에서와 같이 양 전극간의 전위차는 0이지만 외부로부터 전기 에너지가 공급되는 상태에서는 전하들이 각각의 대응 전극으로 균일하게 분리되며 양이온과 음이온의 이중층을 형성($\sim 0.1\text{nm}$)하면서 셀 내부 전위의 급격한 상승 및 강하 현상을 동반하게 되어 양 전극 사이에서는 식(3)과 같이 $2\Phi_1$ 의 전위차가 발생한다<그림 2-10>.

$$V = \Phi_0 - \Phi_0 = 0 \quad (2)$$

$$V = \Phi_0 + \Phi_1 - (\Phi_0 - \Phi_1) = 2\Phi_1 \quad (3)$$

이 때 형성된 전기이중층의 두께는 매우 얇아서 전위의 변화가 1V 이하의 적은 범위 내에서도 매우 높은 전기장이 발생되며(10^{10} V/m), 이 상태에서는 외부로부터 전기에너지 공급이 중단되어도 형성된 전기이중층은 소멸하지 않고 유지된다. EDLC의 전기화학적인 원리는 다음과 같은 반응식으로 표현된다(Zheng, et al., 1997: 2026-2031).

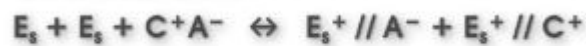
Positive Electrode (2)



Negative Electrode (3)



Overall Reaction (4)

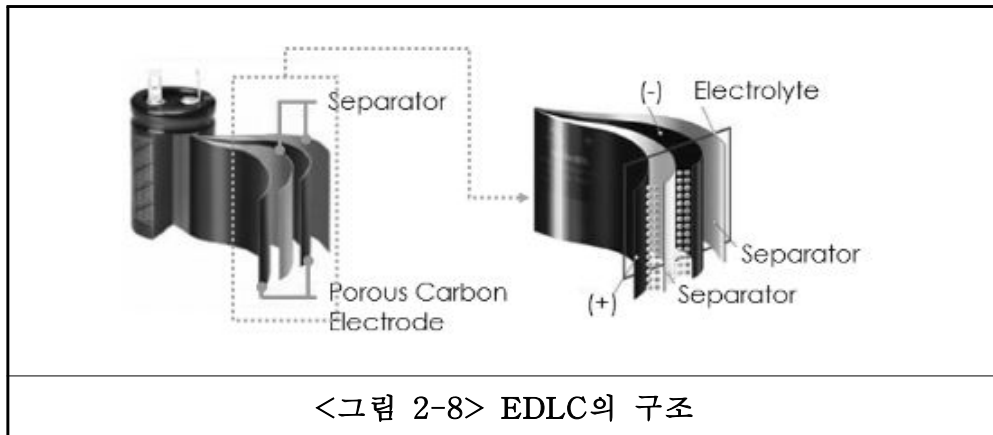


E_s 는 카본 전극 표면, 기호 ‘//’는 이중층 양옆에 축전된 전기 이중층, 그리고 C^+ 와 A^- 는 각각 전해질의 양이온과 음이온을 나타낸다.

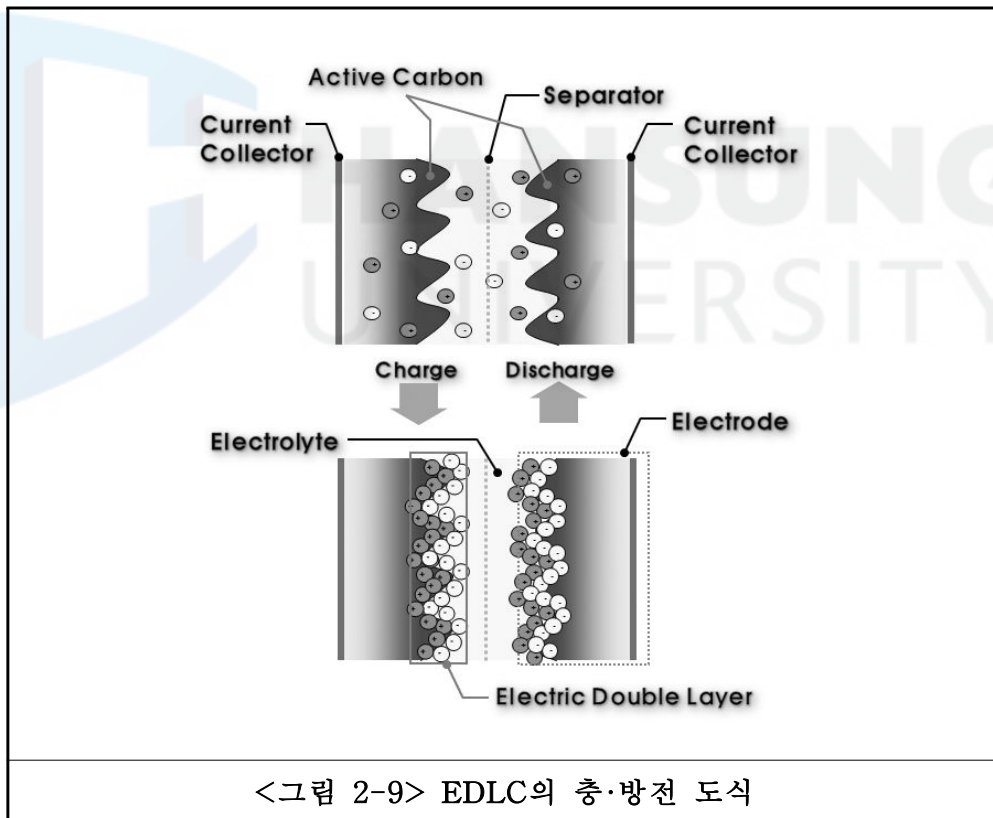
[표 2-8] 전기화학 커패시터의 특성						
분류 특성	EDLC		휴도커패시터		하이브리드 커패시터	
전극재료	활성탄소분말 활성탄소섬유 카본에어로젤		금속 산화물	전도성 고분자	탄소, 금속산화물, 전도성 고분자	
전해질	수용성	비수용성	수용성	수용성/ 비수용성	수용성	비수용성
작동전압 (V)	1	3	1~2	1~3	2	4
비에너지 (Wh/kg)	1~3	2~10	0.8~2	3~10	2~7	8~15
비출력 (kW/kg)	0.8~5	0.5~3	0.5~4	4	0.8~5	0.5~5
비표면적 (m ² /g)	1,500~3,000		90~150	NA	NA	
비정전 용량(F/g)	100~300	40~120	300~760	400~500	100~200	40~80
메카니즘	전기이중층 (전하흡착)		Redox 반응		전기이중층 레독스 반응 삽입	
상대비용	medium~high		medium ~ very high	low	medium~high	

출처 : 전자부품연구원(2003), 초 고용량 커패시터 산업 동향

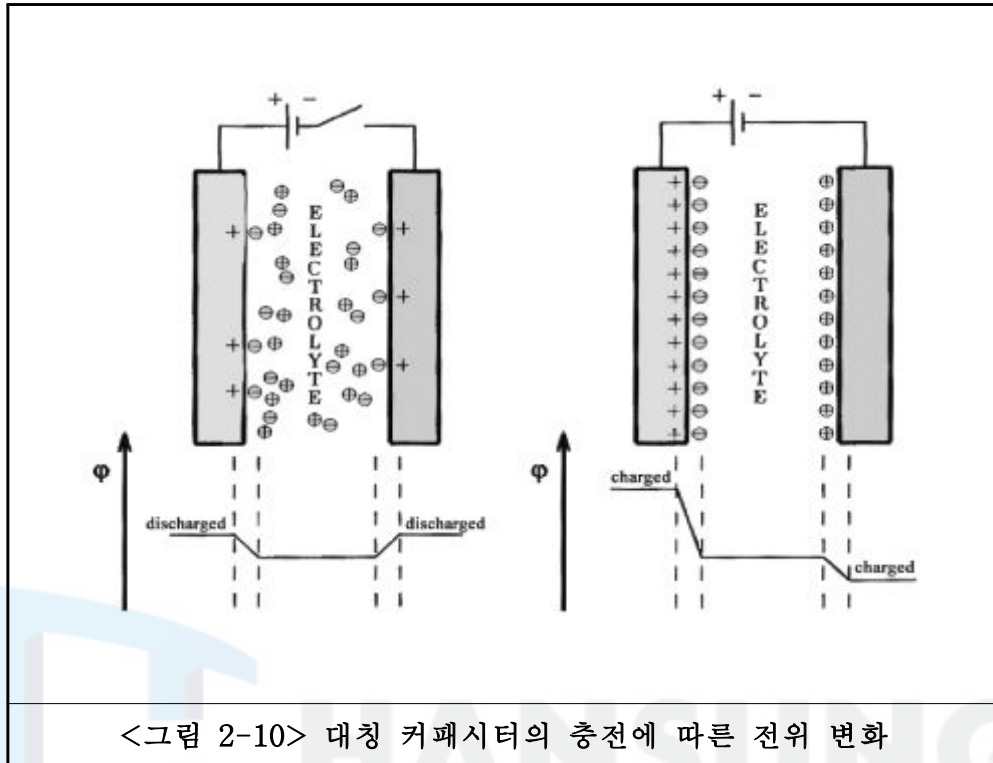
진창수(2004), 초고용량 커패시터 기술로드맵 자료 연구자 채구성



출처 : 이희영(2008), 초고용량 커패시터 산업 동향 자료 연구자 재구성



출처 : Pandolfo & Hollenkamp(2006), Carbon properties and their role in supercapacitors 연구자 재구성



출처 : 진창수(2003), 전기화학 커패시터 기술 및 응용 및 Winter & Brodd(2004),
What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors 자료 연구자 재구성

이렇게 형성된 전하분포와 전위차에 의해 갖게 되는 EDLC의 전체 에너지(E)는 전하량 Q 와 전압 V 로 계산될 수 있다.

배터리와 커패시터의 충·방전 형태를 단순화시킨 <그림 2-11>에서 V_B 는 일정한 시간동안 주어지는 전하량 Q 에 대한 함수인 전지의 전체 전압이고, V_C 는 축적되는 전하량 Q 가 동일한 지점에서 충전되어 올라간 최종 전압이 V_B 로 같을 때의 커패시터 전체 전압 그래프라고 하면 전지에서 dQ 만큼의 전하량이 충전된 영역의 전체 에너지 E_B 는 식(5a)와 같으며 커패시터에서 dQ 만큼의 전하량이 충전된 영역의 전체 에너지 E_B 는 식(5b)과 같다.

여기서 $E_C = \frac{1}{2} E_B$ 이므로 식(6)로 다시 표현할 수 있으며, 전하량(Q)은 CV 로 정의되므로 식(7)이 된다. C 는 셀 전체의 용량이며, V 는 작동 전압

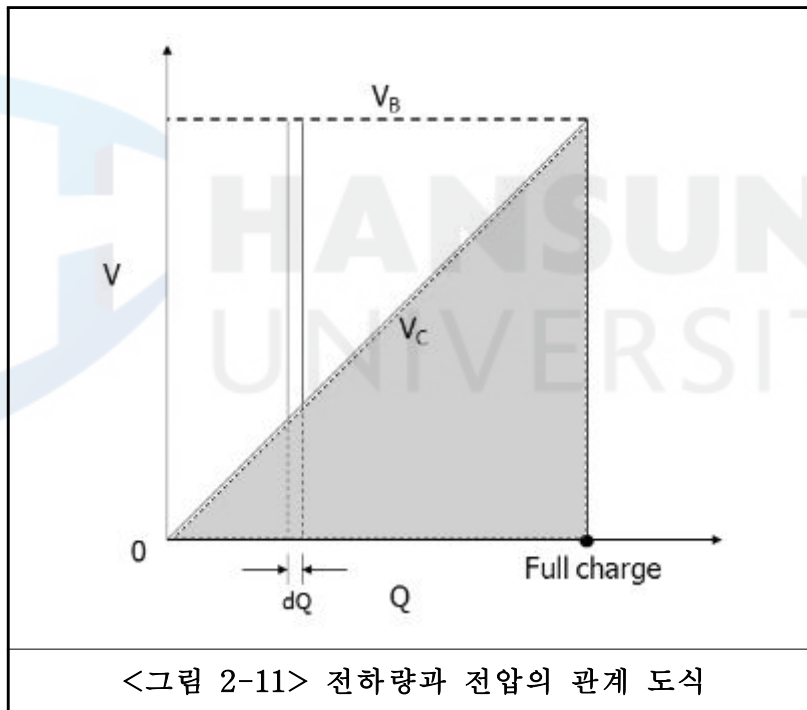
이다(Burke, 2000: 37-50 ; Burke and Murphy, 1995: 375-395).

$$E_B = \int V_B dQ = QV_B \quad (5a)$$

$$E_C = \int V_C dQ \quad (5b)$$

$$E_C = \frac{1}{2} QV \quad (6)$$

$$E_C = \frac{1}{2} CV^2 \quad (7)$$

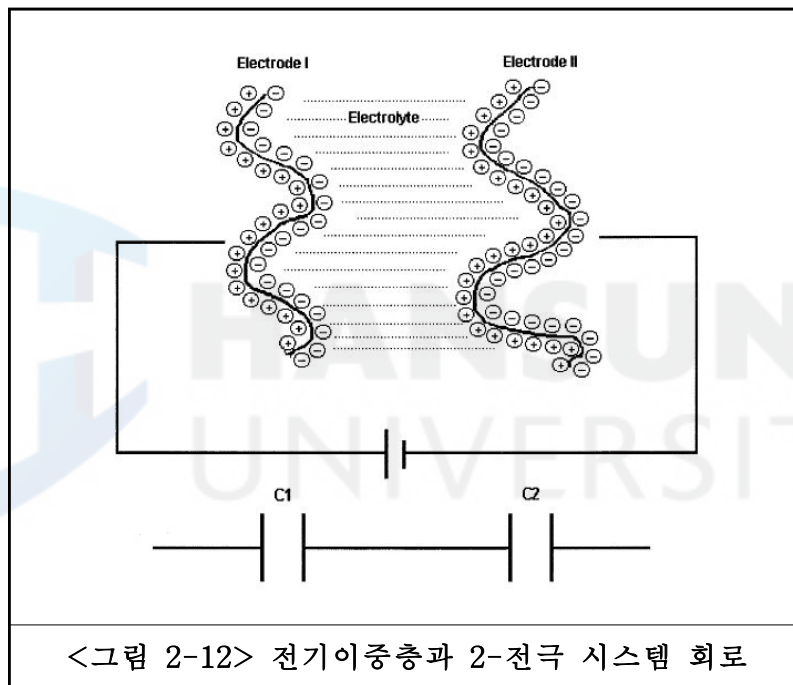


출처 : Conway(1999), Electrochemical capacitor

한편 단일 전극의 정전용량은 식(8)과 같이 전해질의 유전율 상수(ϵ)와 전극의 비표면적(S)와 비례하고 전극간 거리(유전체 두께, d)에 반비례한다(Amatucci, et al., 2001: A930-A939).

$$C = (\epsilon \times S)/d \quad (8)$$

따라서 정전용량은 두 전극의 간격이 적고, 전해질의 유전율 상수와 전극의 비표면적이 높을수록 증가한다는 것을 알 수 있으며, 대칭 전극 시스템에서의 용량은 <그림 2-12>에서와 같은 등가 회로와 같이 해석할 수 있으므로 이때의 전체 용량은 식(9)와 같고, 여기서 $C_1 = C_2$ 일 경우 용량을 식(10)과 같이 나타낼 수 있다(Qu and Shi, 1998: 99-107).



출처 : Qu and Shi(1998), Studies of activated carbons used in double-layer capacitors

$$1/C = 1/C_1 + 1/C_2 \quad (9)$$

$$C_{2E} = 1/2 C \quad (10)$$

전형적인 수용성 전해질 내에서의 단일 전극 $C_{S,1}$ 의 비용량은 식(11)와

같이 비표면적이 A_S 일 때, Helmholtz 모델에 따른 이중층 용량 $C_{A,DL}$ 로부터 쉽게 구할 수 있으며, 활성탄의 경우 $C_{A,DL} = 10 \sim 16 \mu F/cm^2$ 이다(Beck and Dolata, 2001: 517-521).

따라서 활성탄의 비표면적이 대략 $1,500 \sim 3,000 \text{ m}^2/g$ 이므로 단일 전극의 정전 용량은 이론적으로 적어도 150 F/g 이상을 갖는다(Mayer, et al., 1993: 446-451).

$$C_{S,1} = C_{A,DL} A_S \quad (11)$$

2. 전기 이중층 모델

전기 이중층 모델은 Helmholtz에 의해 최초로 제안 되었다. 도체 전극을 전해질 용액 속에 넣게 되면, 전극 표면에 전하가 충전되고 이에 상응하는 만큼 전해질의 대 전하 이온이 <그림 2-13>의 (a)와 같이 배열하게 되면서 전기적으로 중성을 이루며 열역학적으로 안정한 상태를 이루려고 한다.

이 모델에서 모든 대 이온은 하전 물질의 표면에 가깝게 붙어 있다고 생각하며, 전기 이중층 사이의 전위는 물질 표면의 전위 값 Φ_M 에서 거리가 멀어짐에 따라 직선적으로 급격하게 감소하여 0이 된다(Helmholtz, 1879: 337-382).

이 모델은 간단해서 수학적 해석은 용이하지만 실제 상태는 이중층의 모든 이온이 전극 면에서 특정한 거리에 집중된다는 것은 불가능하여 주위에 있는 대이온의 일부가 표면에서 용매의 내부로 확산, 이동하려는 경향을 보인다.

Gouy는 전기 이중층내의 이온 농도는 Boltzmann의 분포 법칙에 따라 전극 면으로부터 용액 내부를 향해 연속적으로 변화한다(Gouy, 1909: 654-657)(Gouy, 1910: 457-468)고 하였고, Chapmann은 Gouy 이론에 Poisson의 식을 도입하여 전기 이중층내의 이온 분포를 나타냈다.

Gouy-Chapmann의 확산이중층 모델은 대 이온을 점전하로 그리고 이온 분포를 Boltzman 분포를 따른다고 가정하여 <그림 2-13>의 (b)와 같이

이중층내의 전위가 전극 면에서 거리에 따라 지수함수 곡선으로 변화한다 (Chapmann, 1913: 475-481)고 보았다.

이 모델은 전하 밀도가 낮은 경우나 표면에서 떨어진 부분에 대해서는 잘 들어맞지만 이온의 실제 크기를 고려하지 않고 점전하로 가정하였기 때문에 전하 밀도가 높거나 표면과 매우 가까운 부분에서는 잘 들어맞지 않는다.

이 모델에서 가정한 대로 대 이온이 점전하라면 이온의 중심이 전극의 표면까지 접근할 수 있지만 실제 이온은 물과 같은 용매 내에서 용매를 함유한 수화상태이어서 이온 반지름보다 더 가깝게 전극 표면으로 접근할 수 없다.

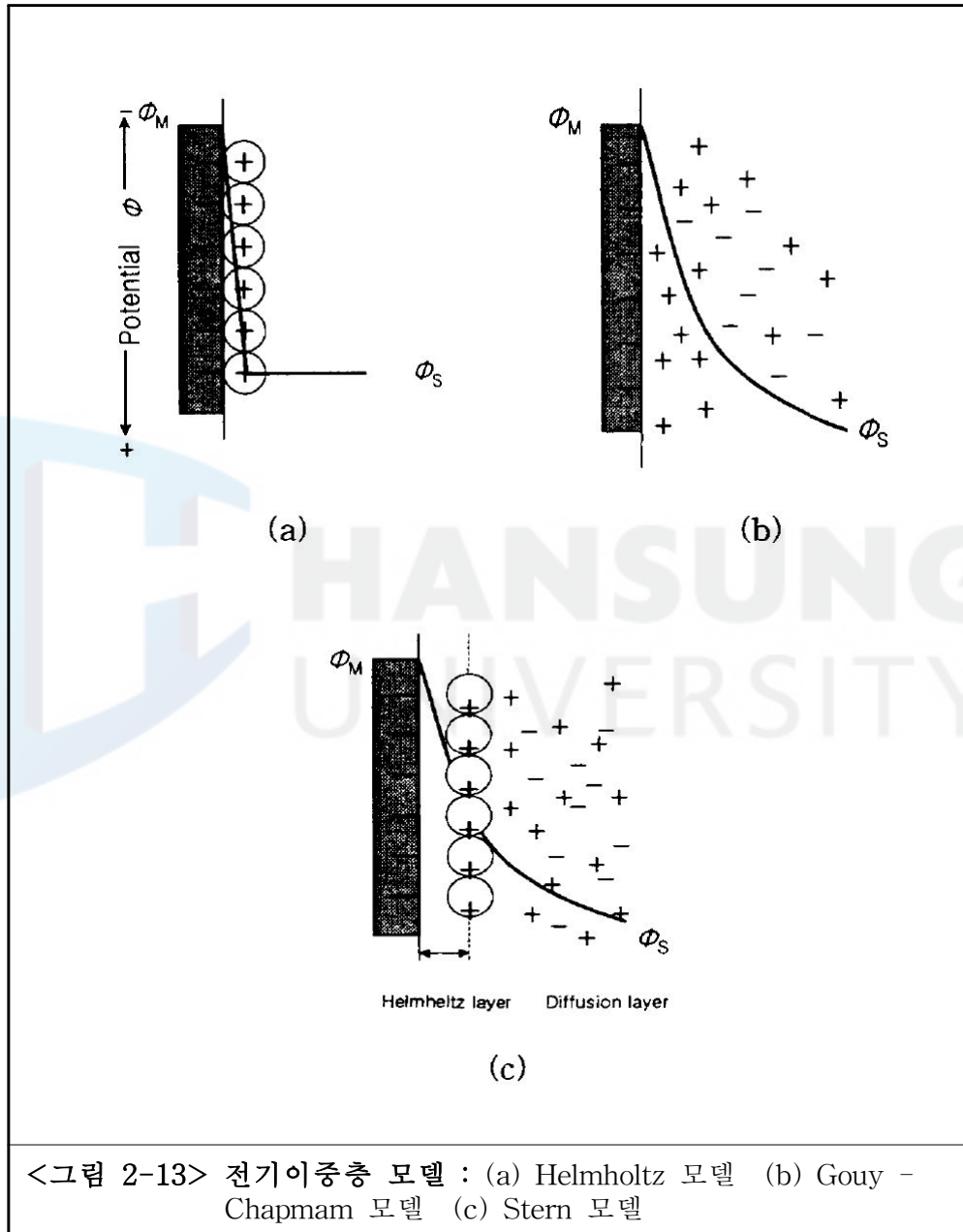
Stern은 실제 이온이 어떤 특정한 크기를 가지고 있어서 전극 면에서의 거리가 대체적으로 이온의 반지름과 같은 면, 즉 이온의 최근접면 보다 더 내측에 들어갈 수 없다는 점을 고려하여(고준석 외, 2008: 283-295), 전기 이중층은 전극과 이온의 최 근접 거리 사이에 Helmholtz 이중층이 존재하고, 그 외측에 Gouy-Chapmann의 확산이중층으로 구성되는 Stern 모델을 <그림 2-13>의 (c)와 같이 제안하였으며(Stern, 1924: 508-516), 그 후 다시 1947년 Grahame에 의해 이론이 설명 되었다(Grahame, 1947: 441-501).

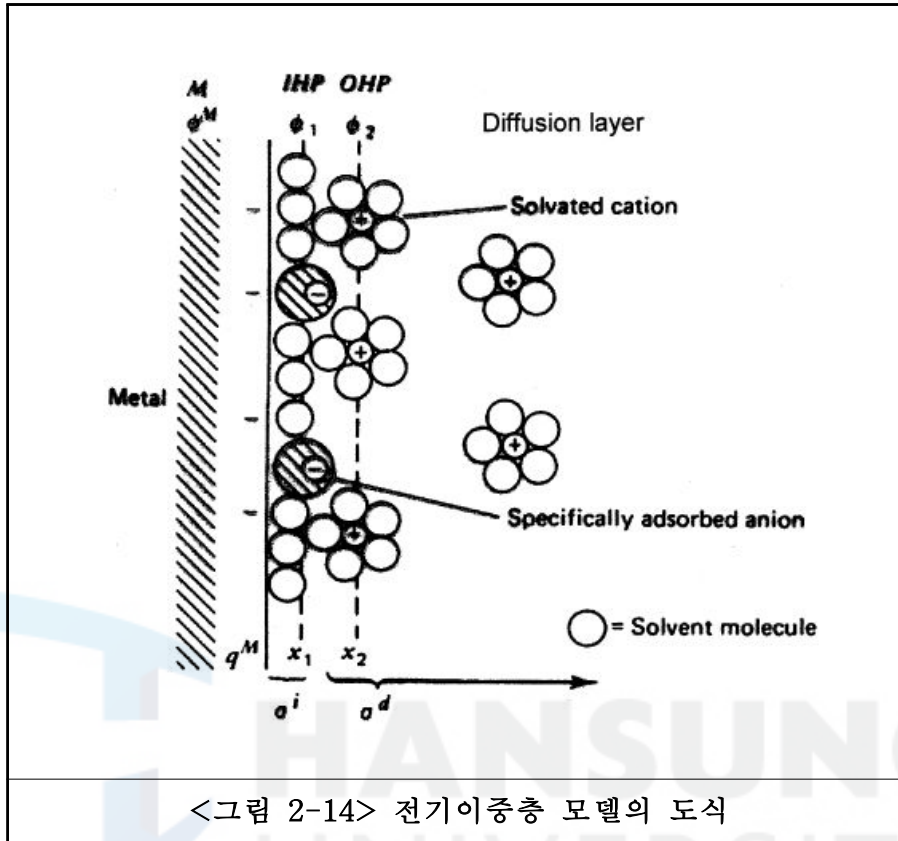
만일 양이온이 크기가 매우 작은 금속 이온이고 음이온의 크기가 크며, 용매가 물인 경우에는 크기가 큰 음이온이 직접 전극에 접촉하는 경우가 있는데, 이와 같은 경우 전극 표면에 물의 단분자층이 배향되어 존재하게 되고 크기가 작은 양이온들은 물 분자의 쌍극자 모멘트에 의해 그 주위를 둘러싸여 전극 표면에 닿을 수 없게 되면서 전극과 밀착되어 있는 음이온 층과 전극 표면에서 조금 떨어진 거리에 있는 양이온 층으로 나뉘게 된다.

이때 가까운 음이온의 층을 inner Helmholtz plane(IHP)이라 하고 전극의 표면으로부터 x_1 의 거리에 존재하며, 전극표면에서 가장 가까운 수화된 이온의 하전 중심 궤적은 outer helmholtz plane(OHP)이라 하고 전극 표면에서 x_2 의 거리만큼 접근할 수 있다(Kitahra and Watanabe, 1984: 30-45).

이 모델은 Grahame에 의하여 처음 원형이 제시된 이후 Bockris,

Devanathan, Muller(Bockris, J.O'M et al., 1963: 55-79)에 의해 구체화 되었다(백운기, 박수문, 2001: 39-41)<그림 2-14>.





출처 : Frackowiak and Béguin(2001), Carbon material for the electrochemical storage of energy in capacitors

이때의 축전용량은 공간전하의 축전 용량 및 Helmholtz plane의 축전 용량과 확산 층의 축전용량을 모두 더한 식(10a)으로 나타낼 수 있다.

이온들이 일정 계면에 3차원적으로 모인 것과 같이 전자들이 과잉이나 결핍현상들도 전극의 계면에 모이는데, 이렇게 전자들이 과잉으로 모이거나 결핍된 공간을 공간 전하 층이라 한다.

$$1/C = 1/C_{SC} + 1/C_H + 1/C_{diff} \quad (10a)$$

C_{SC} 는 공간전하의 축전 용량, C_H 는 Helmholtz plane의 축전 용량, C_{diff} 는 diffuse layer의 축전용량이다. C_H 는 전해질의 농도와 온도, 유전율 상수

등과 같은 전해질의 특성에 의해 그리고 C_{diff} 는 전극의 특성에 의해 좌우된다. 일반적으로는 C_{diff} 가 다른 두 항들 보다 매우 작은 값을 가지므로 식(10b)로 다시 나타낼 수 있다.

$$1/C = 1/C_{SC} + 1/C_H \quad (10b)$$

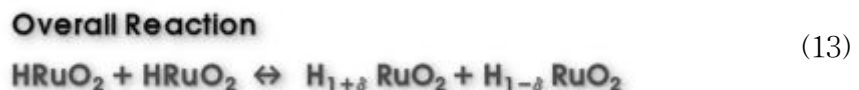
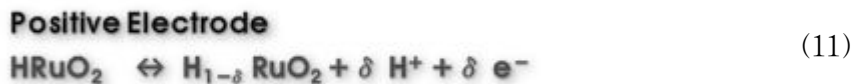
3. 휴도 및 하이브리드 커패시터

휴도 커패시터(레독스 커패시터)는 전하의 수수를 동반하는 흡착반응 또는 레독스 반응 등의 패러데이 반응을 이용하는 커패시터로서(Burke, 2000: 37-50) EDLC에 비하여 3~4배의 높은 에너지 밀도를 갖는다.

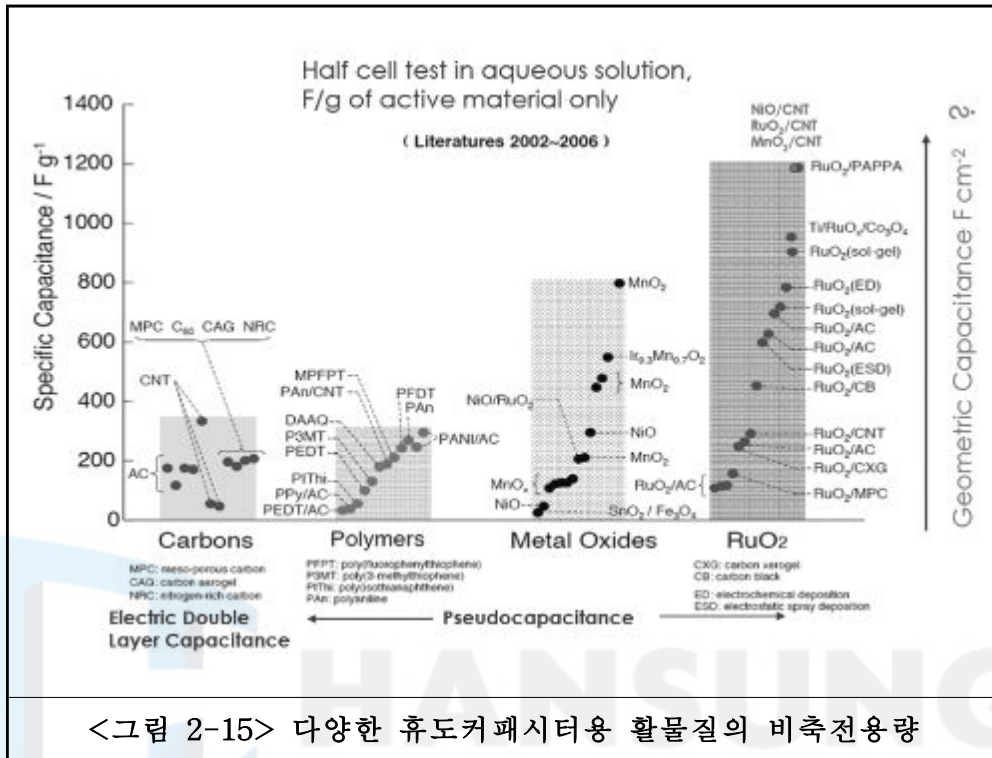
하지만 RuO_x 및 IrO_x 등 고가의 금속산화물을 전극 활물질로 하기 때문에 비용이 많이 든다는 점과 제조상의 어려움, 높은 ESR등의 문제점 때문에 보편화 되지 못하고 있다.

<그림 2-15>에 Pseudo Capacitor에 사용되는 다양한 전극 물질에 따른 비 축전 용량을 EDLC용 활물질과 함께 비교하여 나타냈다.

휴도 커패시터에서 사용되는 대표적인 활물질인 RuO_2 의 경우 산화·환원 반응은 다음과 같이 표현된다(Conway, 1999).



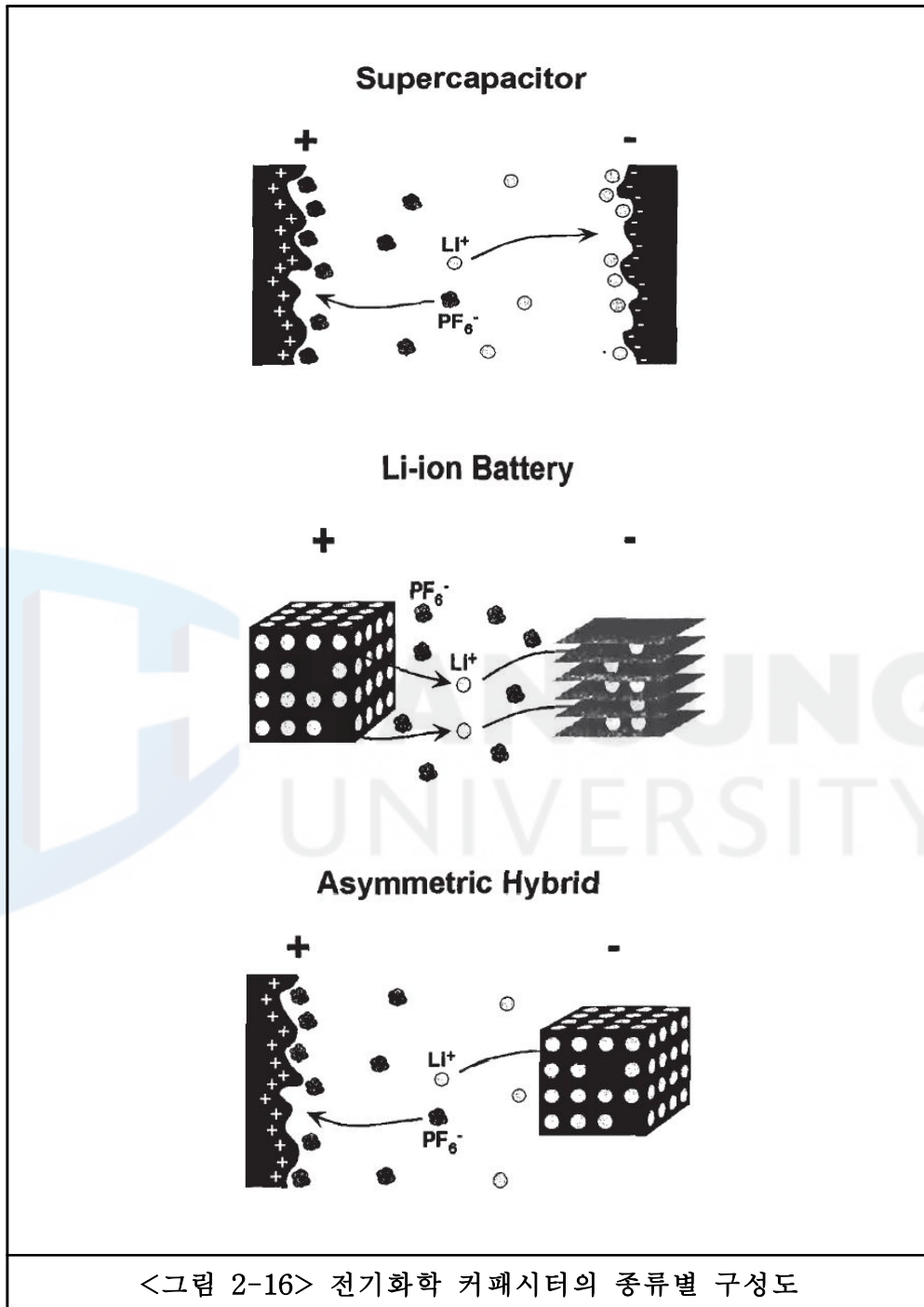
여기서 $0 < \delta < 1$ 이다.



출처 : Naoi and Simon(2008), New materials and New configurations for advanced electrochemical capacitors

하이브리드 커패시터는 한쪽은 물리적인 흡·탈착 반응을 하는 전극으로 그리고 다른 한쪽은 전하의 수수를 동반하며 레독스 반응을 하거나 또는 리튬 이온의 삽입과 탈리를 하는 전극으로 전체를 비대칭의 전극 쌍을 구성하여 이용하는 커패시터이며, 주로 양극은 휴도커패시터스 물질인 금속 산화물이나 전도성 고분자, 리튬이온배터리(LIB)의 양극을 그리고 음극은 EDLC에서 사용하는 음극을 조합한다(Aida, et al., 2006: A534-A536).

<그림 2-16>에 EDLC와 배터리 그리고 하이브리드 커패시터의 충·방전 원리를 함께 비교하여 도식화 하였다.



출처 : Amatucci et al.(2000), Novel asymmetric hybrid cells and use of pseudoreference cell electrodes in three electrode cell characterization

EDLC의 전압 범위가 0.8~2.7V인데 반해 하이브리드 커패시터는 1.5~4.5V까지의 넓은 전압 범위를 가지고 있어서 EDLC에 비해 에너지 밀도가 우수하며, 양극과 음극의 활물질을 조절할 경우 사용전압과 용량의 조절이 가능하고(이선영 외, 2005: 1133-1138), 작동 전압의 상승에 따른 에너지 밀도의 향상이라는 장점으로 하이브리드 커패시터가 제품화 되어 일부 영역에서 사용 중이긴 하지만 아직까지 전기화학 커패시터의 주류를 이루고 있는 것은 활성탄 전극을 대칭으로 구성시킨 EDLC이다.

다양한 활물질 조합에 따른 셀의 전압과 비축전용량을 [표 2-9]에 정리하였다.



[표 2-9] 활물질에 따른 전기화학 커패시터의 특성			
구 분	전극 물질(활물질)	정격전압(V)	비축전용량(F/g)
Carbon based	Activated carbon (AC)	1.5	40
	Graphite	3.0	12
	Carbon aerogels	3.0	160
	Mesoporous carbon	0.9	180
	Meso/macroporous carbon	0.8	130
	Single-walled CNTs	2.3	50
	Multi-walled CNTs sheet	2.5	13
	CNTs / polypyrrole	0.9	281
Transition metal oxide	$\text{RuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	1.0	650
	Ruthenic acid nanosheet / Au	1.2	620
	RuO_2 / carbon	0.8	1,000
	SnO_2 / carbon aerogel	1.0	68
	$\text{Ni}(\text{OH})_2$ / AC	0.9	194
	Cobalt-nickel oxides / CNTs	1.0	569
	Nickel-based mischmetal/AC	3.0	357
	Mo_2N / Ta_2O_5	0.8	106
	MnFe_2O_4	2.5	126
Conductive polymers	Poly(3-methylthiophene)/ MnO_2	1.0	381
	Polypyrrole / AC	0.9	345
	PANI / MnO_2	1.2	715
	PANI / AC	0.9	588

출처 : Zhang et al.(2009), Progress of electrochemical capacitor electrode materials : A review 자료 연구자 재구성

제 3 절 Current Collector

1. EDLC용 Current Collector의 정의와 요구 특성

Current Collector란 활물질로부터 이동해 오는 전자의 수용체이자 받아들이는 전자를 외부 회로로 유도하는 전자의 전달체이며, 셀 내부에서 전극 물질 층을 안정하게 고정시켜 주는 지지체이다(이문수, 2009: 191-234).

활물질에서부터 외부회로로 전자를 유도하는 Current Collector는 도전성, 밀도, 기계 가공성 등 재료로서 요구되는 물리적 특성 이외에 비수계 전해질에서 견딜 수 있는 내식성, 활물질과의 낮은 접촉 저항, 바인더와의 밀착성 등과 같은 전극 재료로서의 계면 특성도 함께 요구된다.

이러한 요구 특성을 만족시킬만한 금속 및 합금의 전기 저항과 밀도를 [표 2-10]에 나타냈다. 여기서 알루미늄은 Ag, Cu, Au 다음으로 우수한 전기 전도도를 가지고 있을 뿐 아니라 밀도가 이들 금속 재료 가운데 가장 낮아 EDLC용 Current Collector로서 가장 유력한 후보이다(Nishino and Naoi, 2006: 201-206).

현재 EDLC용 Current Collector로서 가장 널리 사용되는 알루미늄은 [표 2-11]에서와 같이 표준 환원 전위 값이 낮기 때문에 매우 쉽게 산화되어 표면에 산화물을 형성하게 된다.

일정 전류 밀도로 양극 산화한 부동태 피막인 산화물의 두께 d 는 음극 산화 전압에 비례하여 1V당 약 1.3nm 정도가 형성되고, 자연적으로 형성되는 산화 피막은 약 0.7~2.0nm 정도로 0.5~1.5V 정도의 내전압이 형성되는데(Nakada, 1996: 39-40), 이러한 자연 산화 피막과 함께 전해질과의 반응에 의해 형성된 알루미늄 표면의 산화 피막은 부도체 물질로서 활물질과의 접촉 저항을 증가시키는 요인으로 작용하기 때문에 이를 제어하는 것이 Cell 전체의 내부 저항 ESR에 많은 영향을 미치게 되며, 또한 그 순도와 두께에 따라 EDLC의 특성에 많은 영향을 미친다.

[표 2-10] 전극 재료의 전기 저항과 밀도		
구 분	전기저항($10^{-6}\Omega\text{cm}$)	밀도(g/cm^3)
Ag	1.59	10.5
Cu	1.67	9.0
Au	2.35	19.3
Al	2.65	2.7
Ni	6.84	8.9
Fe	9.71	7.8
Pb	20.00	11.4
Ti	42.00	4.5
스테인리스 (Cr 25%, Ni 20%, Fe 55%)	73.00	8.0
C	1,375.00	2.3

[표 2-11] 표준 환원 전위			
구 분			$E^0(\text{V})$
$\text{Li}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Li}(\text{s})$	-3.05
$\text{K}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{K}(\text{s})$	-2.92
$\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Na}(\text{s})$	-2.71
$\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Al}(\text{s})$	-1.67
$\text{H}_2\text{O}(\ell) + 3\text{e}^-$	$\rightarrow$	$1/2 \text{H}_2 + \text{OH}^-$	-0.83
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Zn}(\text{s})$	-0.76
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Fe}(\text{s})$	-0.44
$\text{Co}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Co}(\text{s})$	-0.28
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Ni}(\text{s})$	-0.25
$\text{Pb}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Pb}(\text{s})$	-0.13
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{H}_2(\text{g})$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Cu}(\text{s})$	+0.34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + \text{e}^-$	$\rightarrow$	$\text{Ag}(\text{s})$	+0.80

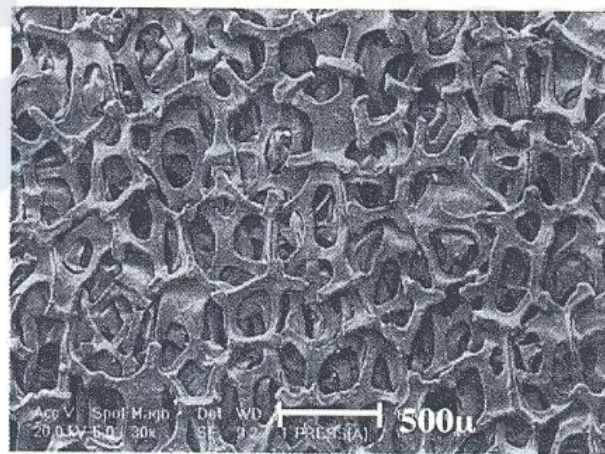
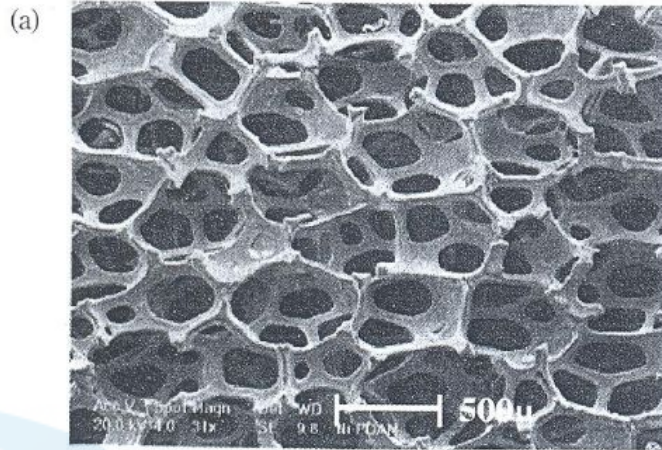
EDLC용 Current Collector의 주성분인 알루미늄의 순도가 높을수록 셀의 ESR과 L/C가 향상되며, 또한 두께가 두꺼울수록 ESR이 향상되는 결과를 얻을 수 있다(이문수, 2010: 29-78).

한편 Current Collector의 표면 조도나 형태에 따라서도 EDLC의 특성에 영향을 주게 되는데, 이와 같이 표면 조도나 형태의 변형을 통하여 Cell의 특성을 향상시키려는 국내 연구로는 한국에너지 기술연구원의 김종휘, 진창수, 신경희 박사팀에서 <그림 2-17>의 (a)처럼 다공성 폼 타입의 니켈을 Current Collector로 적용하였을 때와 <그림 2-17>의 (b)와 같이 니켈 폼을 프레스 하여 다공성 구조를 파괴시킨 니켈 폼을 Current Collector로 적용하였을 때의 결과를 비교한 연구가 있다(Kim, et al., 2001: 853-857).

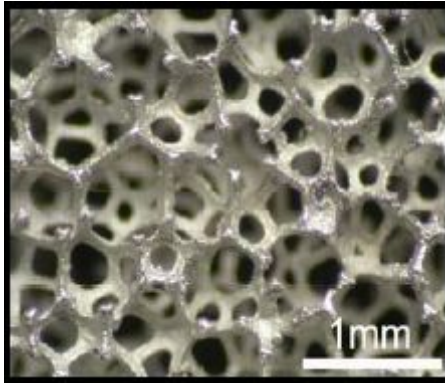
다공성 구조를 갖는 니켈 폼을 적용한 셀에서 우수한 ESR과 비에너지 밀도가 현저하게 향상된 결과를 보고 하였는데, 이는 활물질과 Current Collector간 효과적인 접촉 면적의 확대를 가져오는 다공성 구조의 접촉 저항 감소 유도 효과를 보여주는 결과이다.

유사한 국외 연구로는 Yao 박사팀이 <그림 2-18>와 같은 폼 타입의 삼차원 다공성 니켈-크롬과 일반적인 EDLC용 알루미늄 호일을 각각 Current Collector로 적용하여 EDLC의 특성을 비교하여 <그림 2-19>, <그림 2-20>과 같은 결과를 얻었고, 그 결과는 국내의 연구 결과와 마찬가지로 다공성 구조를 갖는 니켈-크롬 폼을 적용한 셀에서 우수한 저항 감소 효과를 보였으며, 그에 따라 대전류 방전에서도 우수한 특성을 나타내었다(Yao, et al., 2007: A245-A249).

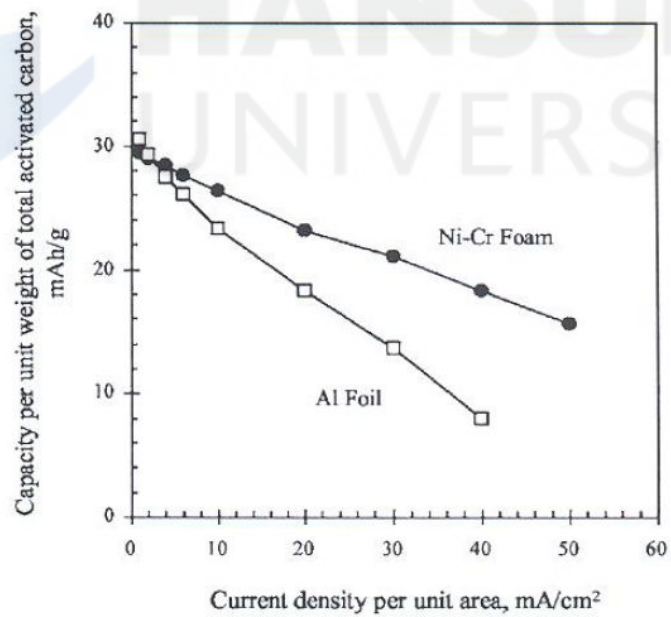
그러나 이 연구들에서 Current Collector로 사용한 폼 타입의 다공성 기판은 그 두께가 각각 1.3mm와 1.4mm로서 일반적인 EDLC용 알루미늄 Current Collector의 두께가 20~30 μ m인 것과 비교해보면 약 70배가량이나 두꺼워서 상업적인 용도로 사용할 수는 없다. 하지만 이 연구들은 Current Collector의 구조가 EDLC의 특성에 많은 영향을 미칠 수 있다는 중요한 사실을 보여준 연구들이다.



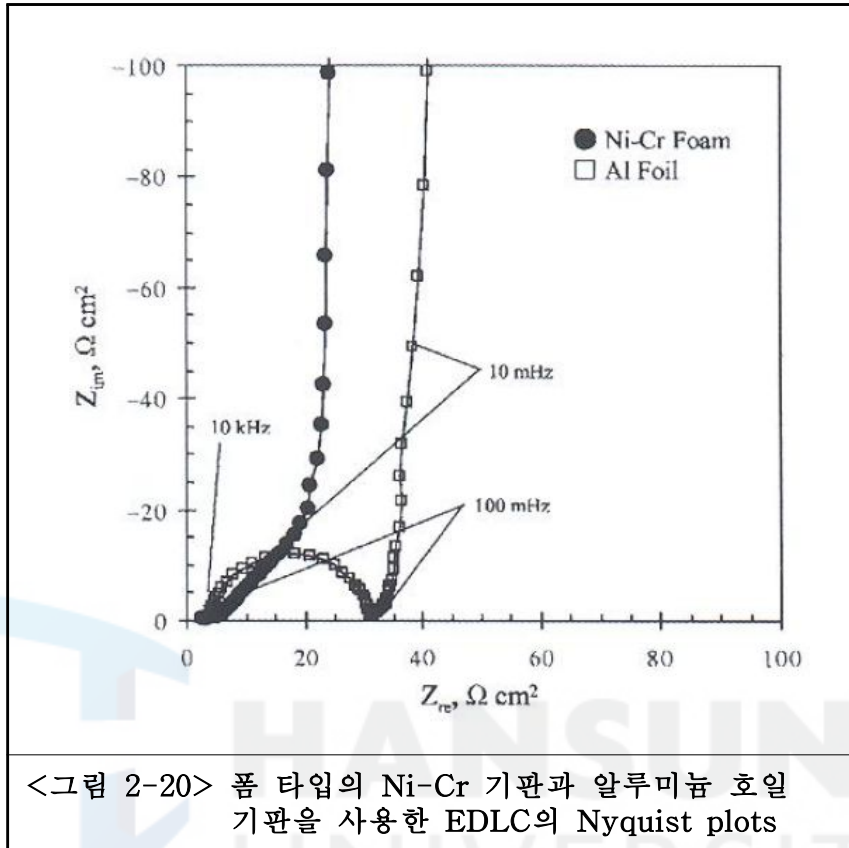
<그림 2-17> 니켈 Current Collector : (a) 니켈 폼
(b) 프레스 니켈 폼



<그림 2-18> 폼 타입 Ni-Cr 기판의 SEM 이미지



<그림 2-19> 대전류 방전 그래프



알루미늄 Current Collector의 개질을 통해 셀의 특성을 향상시키려는 다른 연구로는 알루미늄 Current Collector의 표면에 CNF(Carbon Nano Fiber)를 성장시키거나(Portet, et al., 2006: A649-A653), 또는 아연의 도금을 통하여 표면의 전도도를 향상시킴으로써 활물질과의 접촉 저항을 낮추려는 시도(Zhang, et al., 2007: 538-541)와 알루미늄 Current Collector의 에칭만으로 활물질과의 접촉 면적 확대를 통한 접촉 저항 감소를 시도한 연구(Portet, et al., 2004: 905-912) 등이 있다.

2. EDLC용 Current Collector의 제조 방법

알루미늄 호일의 순도는 매우 다양하며, 용도 또한 그 순도에 따라 다르다[표 2-12]. 현재 EDLC용 Current Collector로 사용되고 있는 순도

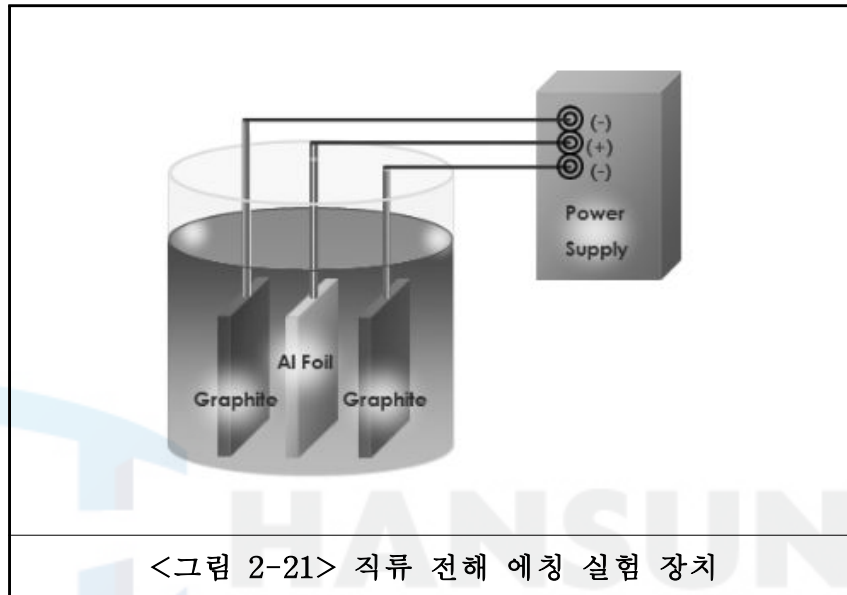
99.7% 이상의 1070재인 알루미늄 호일은 종래 고신뢰성, 장수명용 전해커패시터 음극으로 사용되어 왔던 것을 그대로 사용하고 있는 것이어서 제조 방법 역시 동일하다(이문수, 2010: 29-78).

[표 2-12] 재질 별 순도에 따른 용도									
종 류 (JIS호칭)	화학적분(%)								용 도
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Zn	Ti	Al	
1N99	-	0.004	-	-	-	-	-	99.99	커패시터
1N90	-	0.03	-	-	-	-	-	99.90	
1080	0.15	0.15	0.03	0.02	0.02	0.03	0.03	99.80	
1070	0.20	0.25	0.04	0.03	0.03	0.04	0.03	99.7	
1060	0.25	0.35	0.05	0.03	0.03	0.05	0.03	99.60	
1050	0.25	0.40	0.05	0.05	0.05	0.05	0.03	99.50	커패시터 / 배터리
1235	0.65		0.05	0.05	0.05	0.10	0.06	99.35	배터리
1N30	0.70		0.1	0.05	0.05	0.05	-	99.30	일반용품
3003	0.60	0.70	0.05 ~0.2	1.0 ~1.5	-	0.10	-	98.00	강도/ 내식성/ 용접성 요구품
3004	0.30	0.70	0.25	1.0 ~1.5	0.8 ~1.3	0.25	-	95.00	

고순도 알루미늄 호일의 에칭 방법은 전해 커패시터 중·고압용 양극 에칭 호일을 제조하는데 사용하는 방법인 직류 전해 에칭법 <그림 2-21> (Lin and Chang, 2011: 553-557)와 전해 커패시터 저전압용 양극 에칭 호일 및 음극 에칭 호일을 제조하는데 사용하는 교류 전해 에칭법 <그림 2-22>으로 크게 나눌 수 있는데, EDLC용 Current Collector의 제조에는

교류 전해 에칭법을 사용한다(김홍일, 2005: 338-339).

교류 전해 에칭은 직류 전해 에칭법에 비하여 에칭 기공의 크기가 작고 단위 면적당의 기공 밀도가 크게 할 수 있기 때문이다.

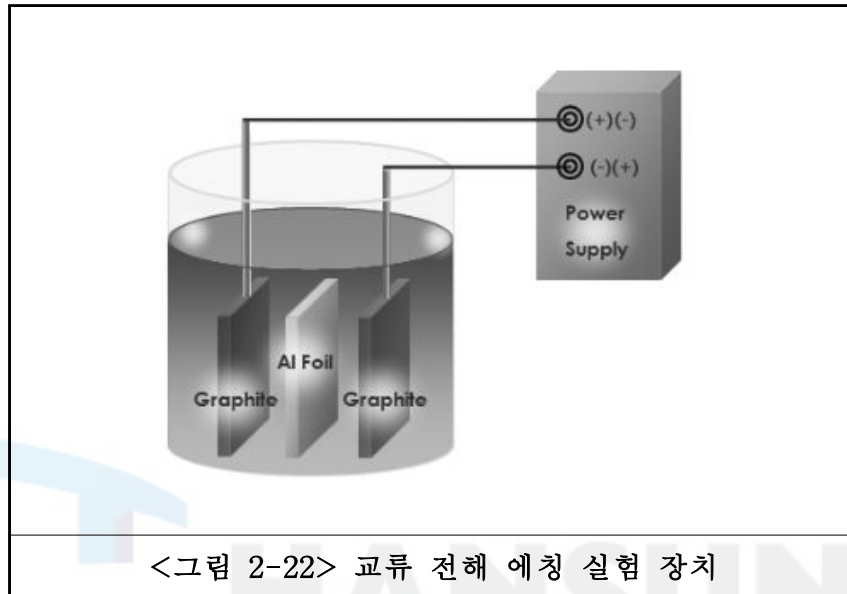


출처 : Lin & Chang(2011), Effect of Conditions of Ultrasonic and Electrochemical Etching on Morphology and Capacitance of Etched Aluminum Electrodes 자료 연구자 재구성

알루미늄 호일에 직접 (+)전위가 가해져 일정한 전류가 정해진 시간 동안 흐르게 되는 직류 전해 에칭 방법과는 달리 교류 전해 에칭 방법은 <그림 2-23>과 같이 알루미늄 호일의 양 대극인 Graphite에 1초당 주파수만큼 (+)극에서 (-)극으로, (-)에서 (+)극으로 극의 교차를 발생시켜 시간의 흐름에 따른 전류량의 변화를 가져온다.

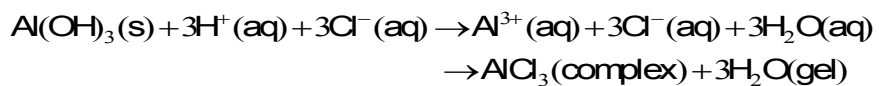
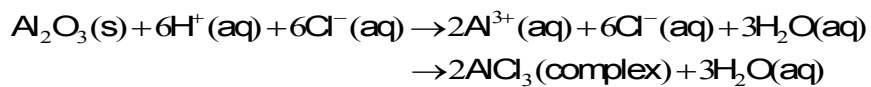
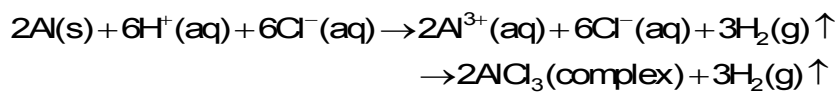
또한 알루미늄 호일에는 전위가 직접 가해지지 않지만 주어진 주파수만큼 전극의 교차가 발생될 때, 극 사이에 놓여 있는 알루미늄 호일의 표면에는 각각의 극에 대한 상대적 대극으로서의 역할을 하는 전위가 걸리게 되어, Graphite 전극에 (-)전위가 걸릴 때 마다 (+)전위가 형성되면서 에칭

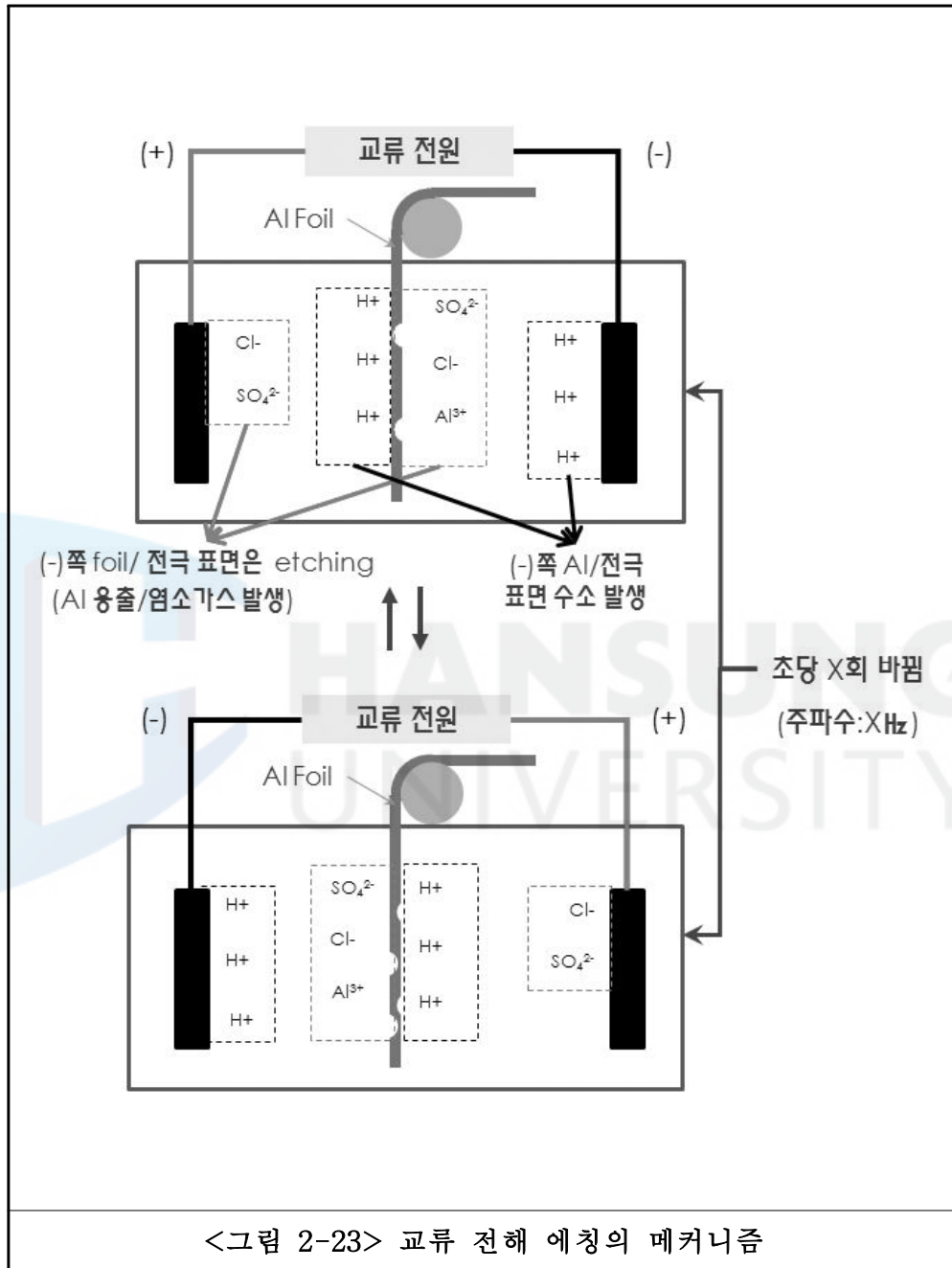
이 이루어지기 때문에 교류 전해 에칭은 주파수와 파형에 따라 많은 영향을 받게 된다.



출처 : 김홍일 외(2005), 알루미늄 음극박의 에치 피트 성장 자료 연구자 재구성

알루미늄이 전해액에 의해 에칭이 이루어지는 메커니즘은 아래와 같다.





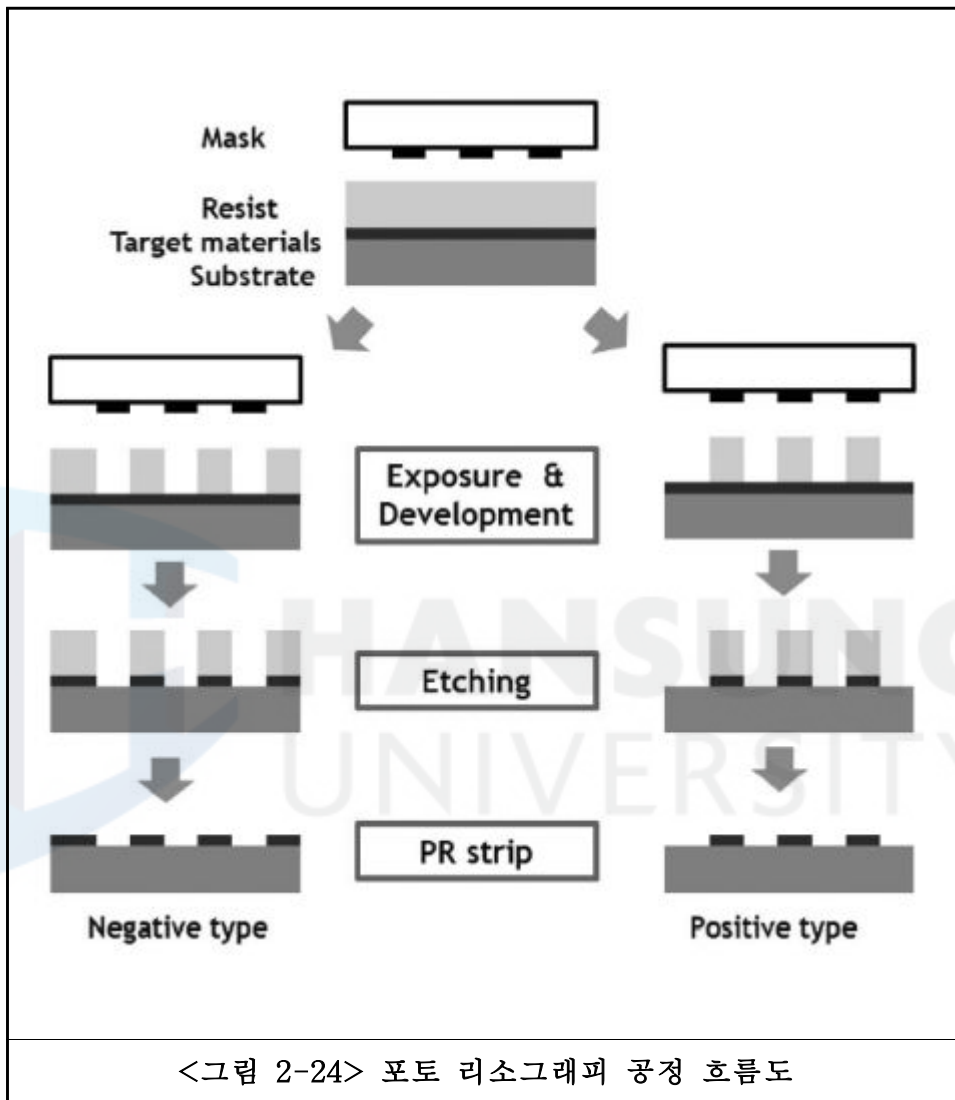
제 4 절 리소그래피

리소그래피법은 광원의 종류에 따라 가시광선이나 자외선을 광원으로 사용하는 광 리소그래피, 전자 빔을 이용한 전자빔 리소그래피, X선을 이용하는 X선 리소그래피가 있으며(박경현, 1997: 169-173), 몰드를 사용하여 수nm의 패턴까지 구현하는 나노 임프린트 리소그래피가 있다(Chou, 1996: 4129-4133).

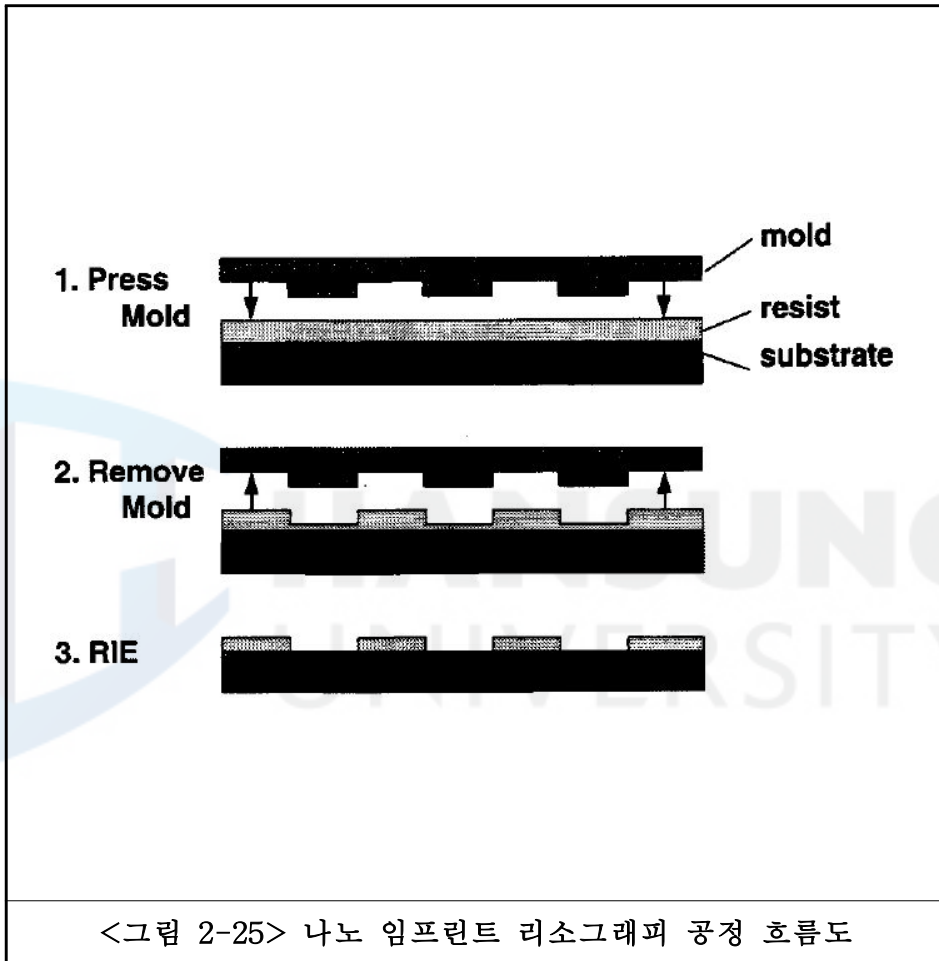
전자빔 리소그래피의 경우 광 리소그래피에 비해 전자빔의 에너지가 높기 때문에 좀 더 작은 크기의 형상을 선명하게 제작할 수 있지만 생산성이 매우 낮다는 단점이 있기 때문에 광 리소그래피 기술이 집적회로의 대량 생산을 가능하게 해주는 결정적인 요인이다(나승유, 2008: 11-16).

광 리소그래피법 중 자외선 광을 이용하여 반도체 칩과 디스플레이와 같은 분야의 회로 패턴 형성에 널리 사용되고 있는 포토 리소그래피법은 자외선에 감광되는 고분자를 기판 위에 코팅한 후 마스크를 이용하여 고분자를 선택적으로 노광하여 노광의 유·무 혹은 그 강·약에 따라 감광성 고분자가 녹아나가거나(포지티브 타입) 경화되고(네거티브 타입) 이 과정에서 기판 위에 남아있는 고분자를 resist로 이용하여 기판을 에칭 함으로써 패턴을 형성시키는 방법이다<그림 2-24>.

나노 임프린트법은 원하는 패턴이 양각 또는 음각된 몰드를 유기박막이 코팅되어 있는 기판에 직접 접촉시켜 패턴을 구현하는 방법<그림 2-25>으로 수nm의 아주 작은 패턴을 구현할 수 있어 전 세계적으로 주목받고 있다(윤현식, 차국현, 2010: 725-730).



출처 : 윤현식, 차국현(2010), 유기박막의 패터닝 기술 및 활용



출처 : Chou(1996), Nanoimprint lithography

제 3 장 실험 방법

제 1 절 시약 및 재료

본 연구에서는 SHOWA DENKO사의 상용품인 순도 99.98%, 두께 $40\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일을 Current Collector의 재료로 그리고 패턴을 구현하기 위한 재료인 감광제 및 PR의 현상제로는 MicroChem사의 네거티브 감광제인 SU-8 2000 시리즈와 MicroChem사의 SU-8 현상제를 사용하였으며, SU-8 2000의 제거를 위한 제거제도 역시 MicroChem사의 Remover PG를 사용하였다.

알루미늄 호일을 세척하기 위한 아세톤, 메탄올, IPA(이소프로필 알콜)은 Junsei chemical (GR grade, 일본)을 그리고 증류수는 비저항 $18\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$ 이상인 2차 증류수를 사용하였으며, 알루미늄 호일의 에칭에 사용된 시약인 염산, 황산, 에탄올, 과염소산은 Junsei chemical (EP grade, 일본)의 상용품을 그리고 염화 알루미늄, 황산 알루미늄은 DAEJUNG Chemicals(EP grade, 한국)의 상용품을 각각 사용하였다.

전극 제조에 사용된 활성탄은 MSP-20(Kansai, 일본), 도전제는 Super-P(Timcal, 스위스), 증점제는 CMC(Carboxymethylcellulose, Dahchi Kogyo Seiyaki, 일본), 분산제는 PVP(polyvinylpyrrolidone, Sigma-Aldrich, 미국), 그리고 바인더는 PTFE(Polytetrafluoroethylene, Daikin, 일본)와 SBR(Styrene butadiene rubber, ZEON, 일본)을 각각 사용하였다.

셀 조립에는 1M의 TEABF₄(Tetraethylammonium tetrafluoroborate)가 녹아 있는 ACN(Acetonitrile)을 용매로 한 전해액을 사용하였으며, 외장재로 사용된 파우치는 Topan printing사의 상용품 S25C809를 이용하여 실험을 실시하였다.

제 2 절 융합 기술에 의한 Current Collector의 제조

1. 포토 리소그래피를 이용한 패턴의 형성

알루미늄 호일 표면에 잔류해 있는 유기물 등을 제거하기 위해 아세톤으로 5분간 세척을 한 후 메탄올을 이용하여 아세톤을 제거한 다음 2차 증류수로 최종 세척을 실시한 후 건조기에서 95℃, 20분간 건조를 한다.

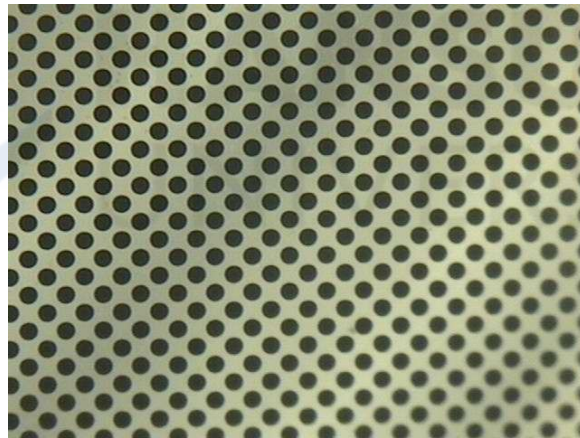
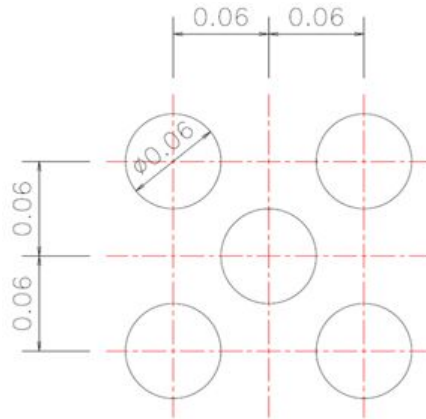
스핀코터(Jaesung Engineering)로 PR을 알루미늄 호일 위에 고르게 코팅시키는데, 진공 펌프를 이용하여 스핀코터 내부를 진공 상태로 만든 후 회전수 2,000rpm 조건으로 알루미늄 표면에 PR 코팅을 실시한다.

알루미늄 호일 위에 코팅이 되어진 PR 속에는 약 80~90% 가량의 용매가 포함되어 있어 이를 열에너지에 의해 증발시켜 PR을 고형의 필름 상태로 유지시키기 위해 PR 코팅 알루미늄 호일을 110℃에서 약 10분간 건조를 시킨다.

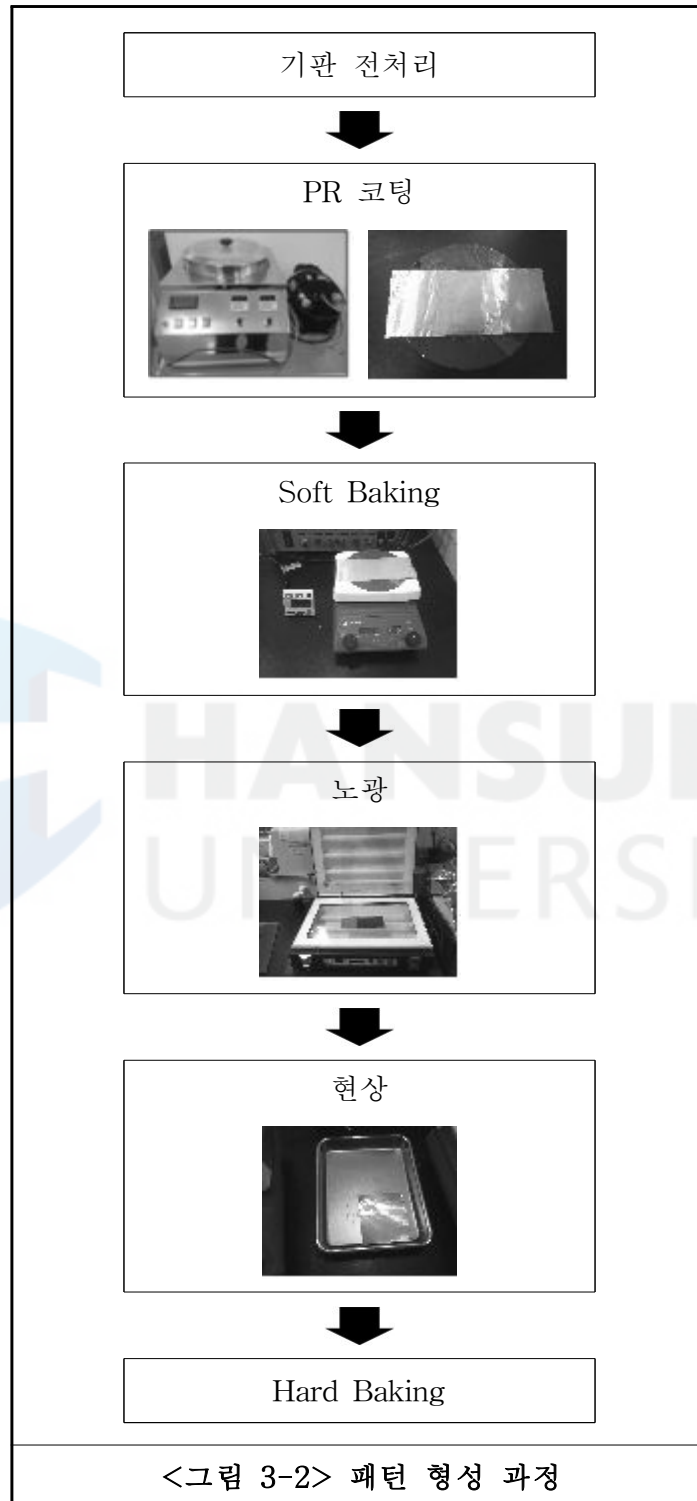
<그림 3-1>과 같이 설계된 패턴이 형상되어 있는 마스크를 노광기(KVB-30DT, Kinsten)에 장착한 후 PR 코팅이 완료된 알루미늄 호일을 노광기 안에서 약 2분 30초간 UV 광선을 조사하여 UV에 노출된 PR만을 선택적으로 경화시키는 노광을 실시한다.

그리고 SU-8 현상제로 1분 30초간 처리하여 노광되지 않는 PR을 제거하고, 경화된 PR 패턴은 이후 공정인 에칭과 같은 가혹 조건을 견디게 하기 위해 120℃에서 약 15분간 완전히 경화시키는 Hard Baking을 실시하여 알루미늄 호일 위의 PR 패턴 형성을 완료한다.

이상과 같이 기술한 패턴 형성 과정을 <그림 3-2>에 도시하였다.



<그림 3-1> 마스크의 설계



2. 패턴 에칭

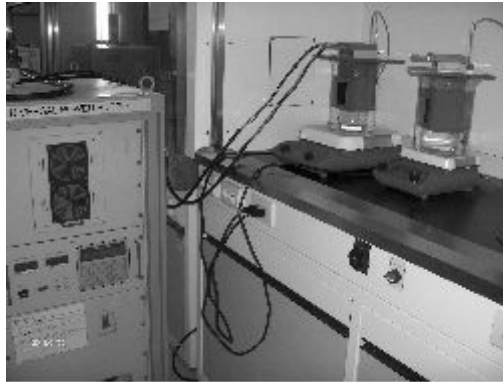
<그림 2-22>에서 도시했던 교류 전해 에칭 시스템을 <그림 3-3>와 같이 구성하여 3M의 HCl 용액에서 온도 30℃, 주파수 20Hz, 전류밀도 300 mA/cm², 사각파의 조건에서 40초간 PR 패턴 알루미늄 박막의 1차 교류 전해 에칭을 실시한 후, 에탄올과 과염소산을 각각 부피비 4 : 1로 하여 제조한 전해액으로 <그림 2-21>과 같은 직류 전해 에칭 시스템 속에서 온도 -5℃, 전압 20V, 120초간 CV(정전압) 모드의 전해 연마를 실시한다.

전해 연마를 마친 알루미늄 호일은 기존의 Current Collector 제조 시 사용하는 교류 전해 에칭 조건 보다 더욱 높은 에칭 전위를 갖게 하는 조건인 Al : 50g/ℓ, Cl : 200g/ℓ, SO₄ : 10g/ℓ의 조성을 갖는 전해액에서 온도 70℃, 주파수 50Hz, 전류밀도 300 mA/cm² 그리고 정현파의 조건에서 30초간 2차 교류 전해 에칭을 실시하여, 기존품에 비해 향상된 에칭 기공의 균일성을 확보하였다.

그 후 2차 증류수로 세척을 하고, 에칭의 마스크 역할을 수행하였던 PR을 제거하기 위하여 SU-8 2000의 제거제인 Remover PG를 50~80℃로 가열하여 온도를 유지시킨 상태에서 30~90분간 PR의 제거를 실시한다.

마지막으로 IPA와 2차 증류수로 세척 후 건조기에서 건조를 하여 설계된 패턴이 형상화된 최종 알루미늄 호일 Current Collector를 준비한다.

에칭에서 PR 제거까지의 공정을 <그림 3-4>에 도시하였으며, 패턴의 형성에서부터 에칭에 이르기까지의 모든 Pattern Current Collector 제조 과정은 <그림 3-5>에 도시하였다.



<그림 3-3> 교류 에칭 시스템

1차 교류 전해 에칭
(1st Electrochemical AC etching)



전해연마
(Electrolytic polishing)



세척



PR 제거

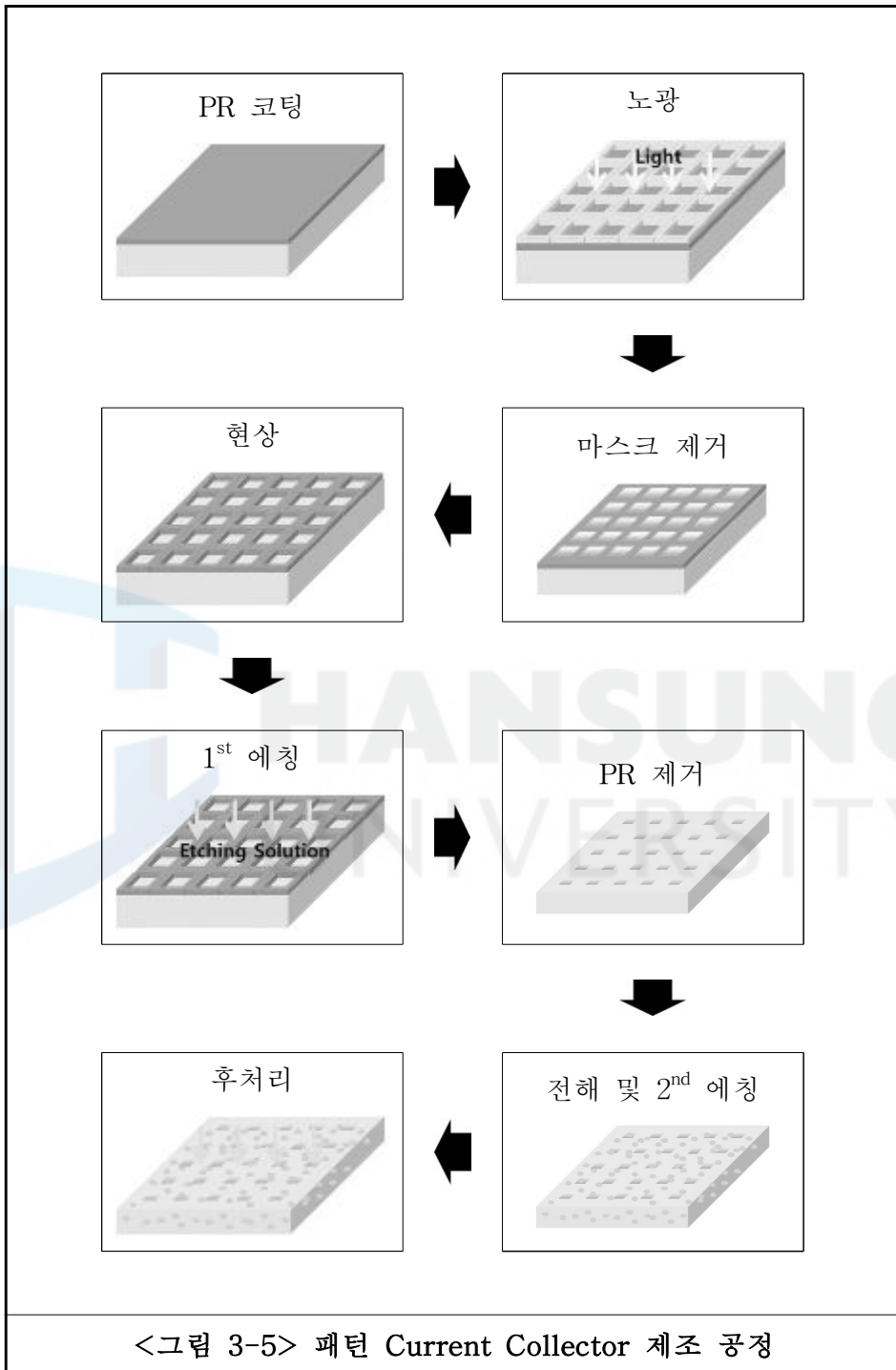


2차 교류 전해 Etching
(2nd Electrochemical AC etching)



세척 및 건조

<그림 3-4> 에칭 공정 흐름도



제 3 절 전극 및 셀의 제조

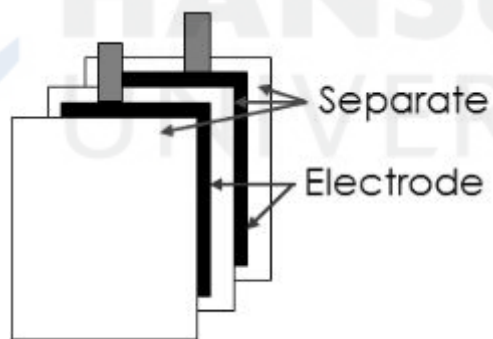
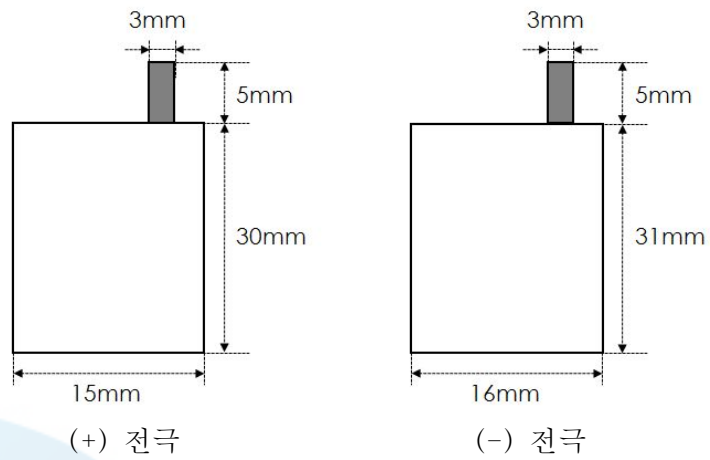
활성탄을 진공 건조기(SC-VAC125, 성찬과학)에서 180℃, 24시간 동안 건조시킨 후 도전제, 증점제, 분산제와 바인더를 혼합한 후 믹서(PDM 15-03, 신일분산기)를 이용하여 250rpm의 속도로 2시간 동안 믹싱을 실시한다.

점도계(RVDVE, Brookfield)로 점도를 확인하면서 점도가 1,500cps에 도달할 때까지 2차 증류수를 넣어주어 슬러리를 완성시킨 후 준비된 슬러리를 2절에서 제조된 패턴 Current Collector 표면에 고르게 코팅을 하기 위하여 코터(DT-AF300, CoreTech, Korea)를 사용하였다.

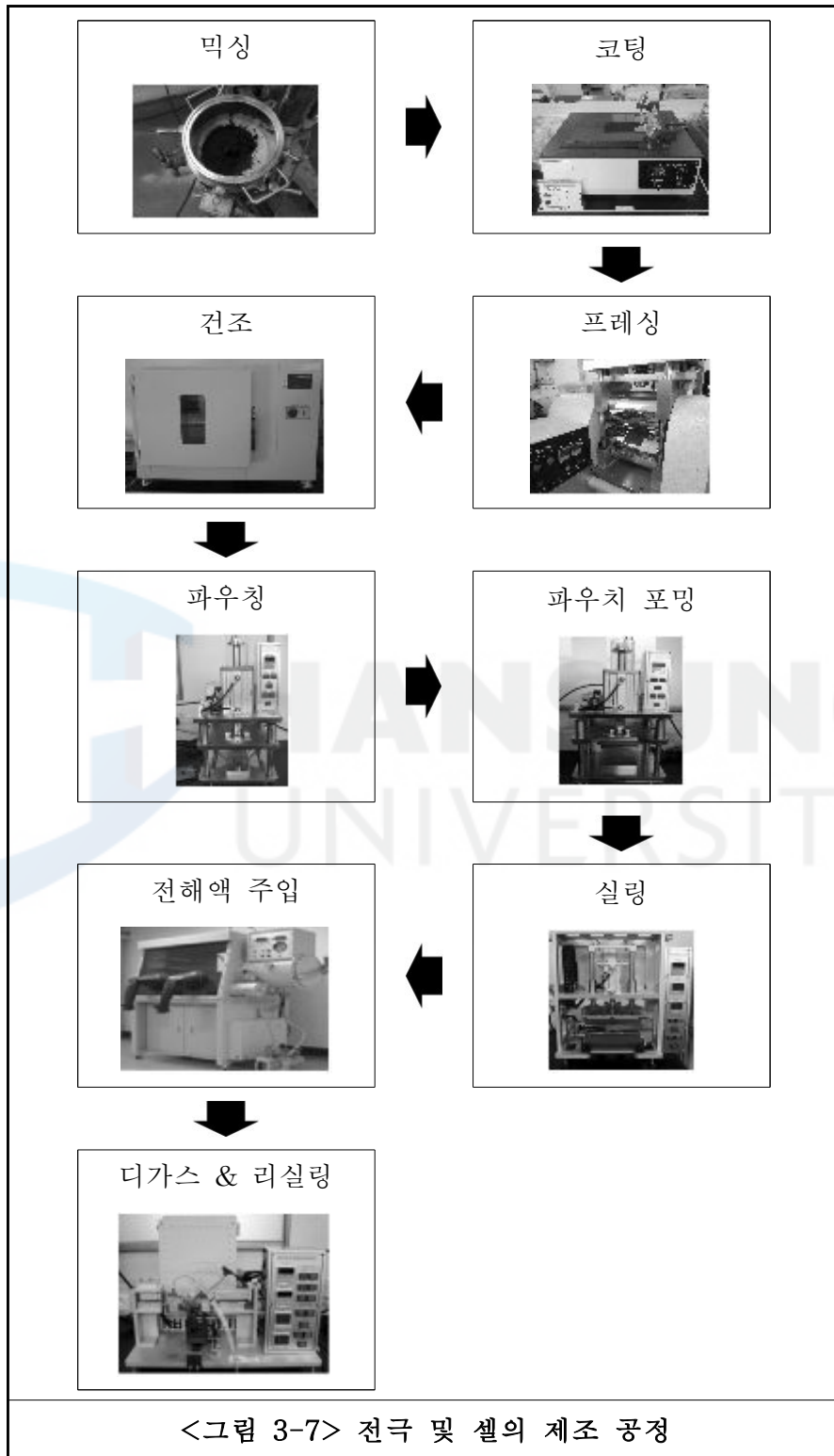
코터에 패턴 Current Collector를 잘 고정시킨 후 그 위에 충분히 도포될 수 있을 만큼 제조된 슬러리를 붓고 코터에 장착된 닥터 블레이드를 15mm/sec의 속도로 이동시켜 140 μ m의 두께로 코팅을 한 후 건조기를 이용하여 85℃에서 5분간 1차 그리고 105℃에서 15분간 2차 건조 후 롤 프레스(진용엔지니어링)의 온도를 110℃로 하여 120 μ m의 두께까지 전극을 프레스한다.

이상과 같은 패턴 Current Collector를 사용하여 제작한 전극을 <그림 3-6>에서와 같은 크기로 파우치 타입의 셀을 제조한다.

파우치 셀 내의 전해액 주입은 글러브 박스(M.O. TECH)에서 수분(H₂O)이 1.0ppm 이하로 제어된 상태로 실시하였으며, 패턴 Current Collector를 이용한 전극 및 Cell의 제조까지의 과정은 <그림 3-7>에 나타내었다.



<그림 3-6> 전극 크기 및 셀의 구성



제 4 절 특성 평가

1. 패턴 Current Collector의 구조 분석

패턴 Current Collector의 표면 형상과 미세 구조를 분석하기 위해 SEM (Scanning Electron Microscopy, S-3000N, HITACHI)을 사용하였으며, 배율은 시료의 구조적 특성 분석에 용이하도록 다양하게 조절하였다.

또한, 비표면적 측정 및 pit 크기 분포 등의 특성을 조사하기 위하여 BET(Brunauer-Emmett-Teller, ASAP2020, Micromeritics) 측정기를 사용하였으며, 91.2kPa, 200℃에서 24시간 동안 전처리를 통해 수분을 제거한 후 분석을 진행하였다.

2. 전기화학적 거동 분석

전기화학적 거동 분석은 LSV(Linear Sweep Voltammetry) 방법을 이용하여 산화 환원 전위가 형성되는 일정 전위 값을 분석하였으며, CV (Cyclic Voltammetry) 방법을 이용하여 전극과 셀에 주기적인 전압을 가하여 이때 발생하는 전류를 분석하였다.

전기화학적 거동 분석을 위해 사용한 장비는 Solartron사의 임피던스 분석기인 2100A를 사용하였다.

3. 전극 및 셀의 특성 평가

1) 정전용량

정전용량은 (+)전극 단위 면적(cm^2)당 1mA를 기준으로 전극 면적만큼의 전류를 1C로 하여 충·방전을 실시하여 측정하는데, 초기에는 CC(정전류) 조건으로 정격전압(V_r)까지 충전을 한 후 CV(정전압) 조건으로 30분간 전압을 유지시켜 L/C를 측정하고 다시 CC 조건으로 0.1V까지 방전, 마지

막으로 10분 휴지기까지의 네 단계를 총 5회 실시하여 이들의 방전용량을 식(14)와 같이 산출한 후 이들의 평균값을 정전용량으로 한다.

정전용량 측정 충·방전 사이클은 <그림 3-8>, 측정 회로는 <그림 3-9>와 같다.

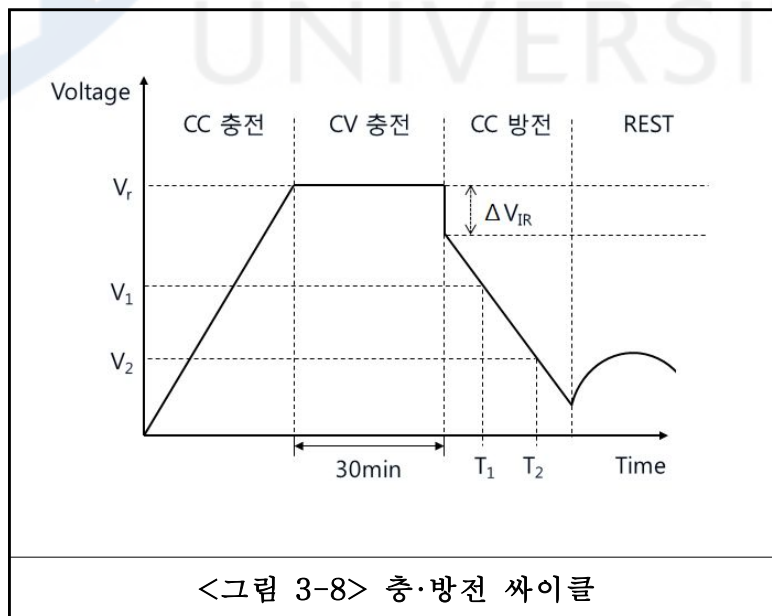
$$C = \frac{I \times (T_2 - T_1)}{V_1 - V_2} \quad (14)$$

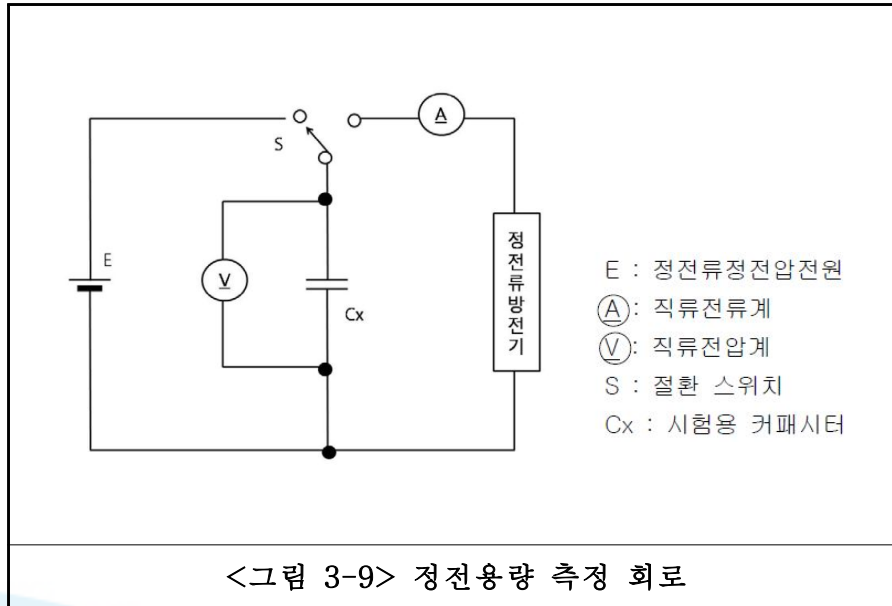
T_2 = 방전 종료 시간(초) T_1 = 방전 시작 시간(초)

V_2 = 방전 종료 전압(V) V_1 = 방전 시작 전압(V)

C = 정전용량(F) I = 방전 전류(A)

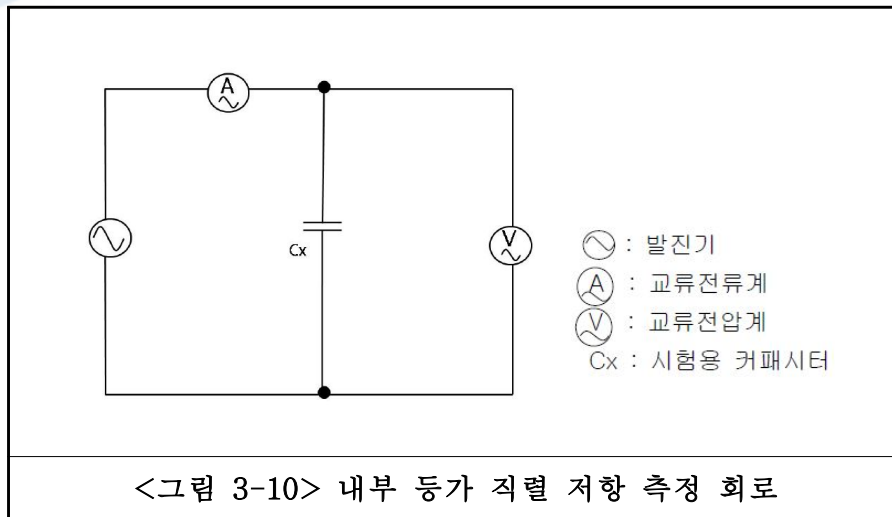
V_2 = 정격전압의 0.8 즉, $0.8V_r$ 이고 V_1 = 정격전압의 0.4 즉, $0.4V_r$ 이다. 또한 T_2 = V_2 시의 시간이며, T_1 = V_1 시의 시간이다. 본 연구에서는 TOYO SYSTEM사의 TOSCAT-3100을 사용하여 측정하였다.





2) 내부 등가 직렬 저항(ESR)

<그림 3-10>의 회로에서 교류 주파수(1kHz)를 인가하여 저항을 측정하고 이를 내부 등가 직렬 저항(ESR)으로 한다. 본 연구에서는 HIOKI사의 AC HITESTER를 사용하여 내부 등가 직렬 저항을 측정하였다.

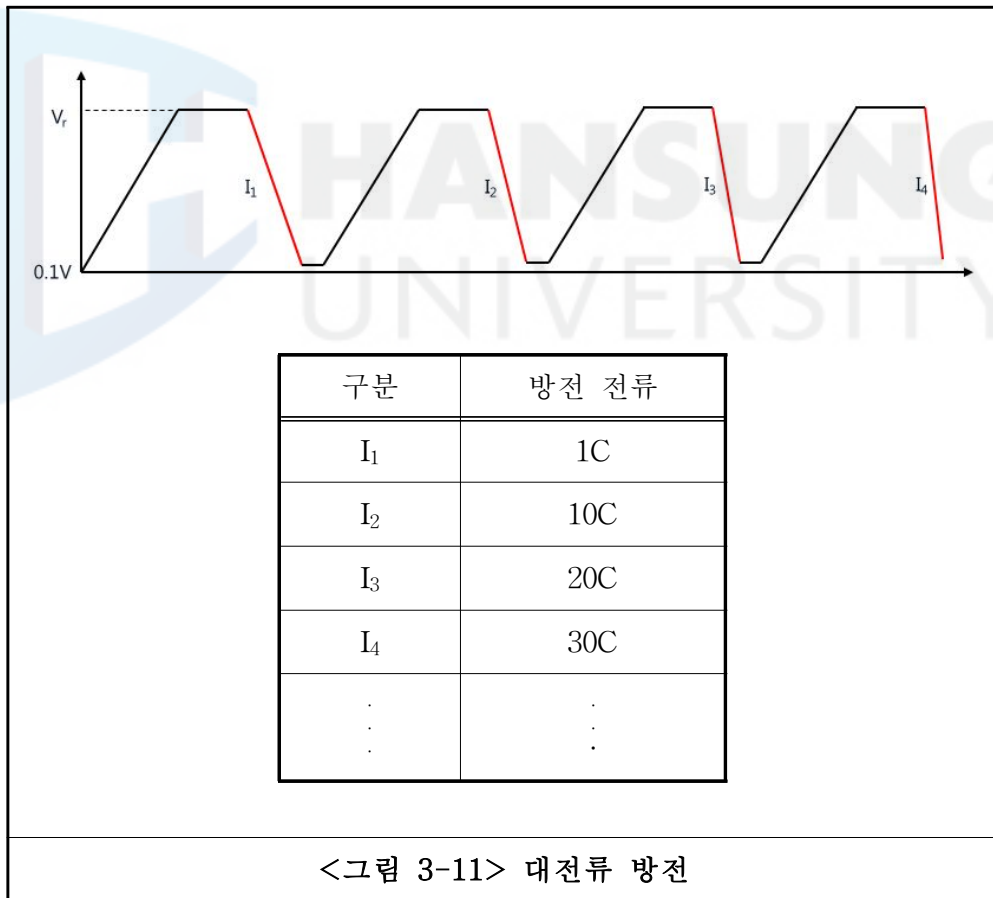


3) 누설전류(I/C)

위에서 나타낸 <그림 3-8>에서 CC 충전 후 CV 충전으로 전압을 유지하는데 필요한 최소의 전류 값을 누설전류로 한다.

4) 대전류 방전

정전용량 측정 방법과 동일하게 정격전압 까지 충전 후 방전 전류를 변화시키면서 완전 방전까지에 이르는 시간의 변화에 따른 정전용량 값의 변화를 측정한다<그림 3-11>.



4. 평가 데이터의 분석 및 처리

DOE(Design of Experiment)의 설계 및 요인 분석에는 통계 프로그램인 미니탭 14.0를 사용하였으며, 특성 평가 값들의 기술적 통계량 산출과 독립표본 t-test는 SPSS 18.0을 사용하여 데이터를 처리하였다.



제 4 장 실험 결과 및 고찰

제 1 절 패턴 Current Collector의 구조 분석

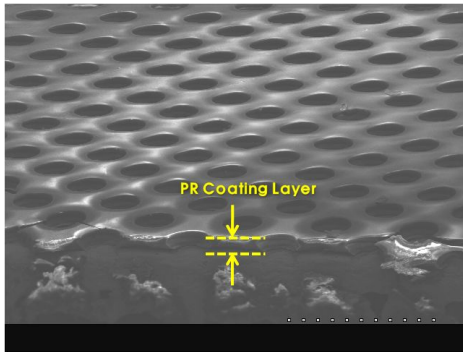
1. SEM 분석

본 연구의 초기 설계에 일치하는 기공의 밀도와 기공의 크기를 포토 리소그래피 방법으로 알루미늄 호일의 표면을 설계하여 구현할 수 있었다.

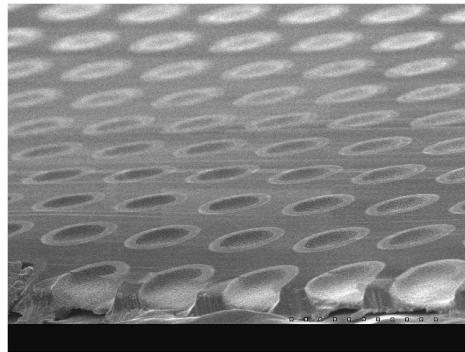
알루미늄 호일에 PR 코팅 및 현상을 실시한 후의 형상과 이후 1차 에칭을 실시한 다음의 SEM 형상은 <그림 4-1>에 그리고 전해 에칭 및 PR 제거 후와 2차 에칭을 실시한 후의 SEM 형상은 <그림 4-2>에 나타났다.

그리고 본 연구에서 최종적으로 얻은 패턴 Current Collector와 기존 Current Collector의 표면 형상을 <그림 4-3>과 <그림 4-4>에 비교하여 나타냈으며, 단면 형상은 <그림 4-5>에 나타났다.

패턴의 밀도는 단위 면적(cm^2)당 6,723개, 패턴의 크기는 최소 $60\mu\text{m}$ 그리고 패턴의 깊이는 약 $30\mu\text{m}$ 를 갖는 Current Collector를 얻을 수 있었다.

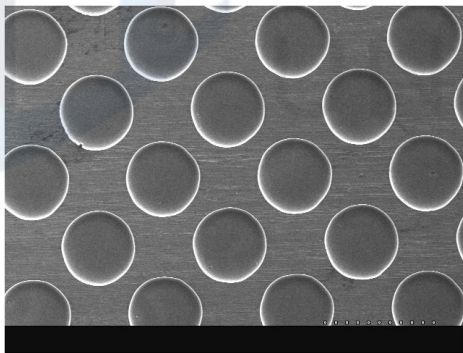


(a) 현상 후

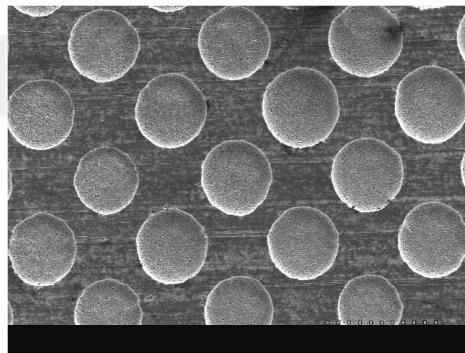


(b) 1st 에칭 후

<그림 4-1> 패턴 형성 과정 SEM 이미지(1)

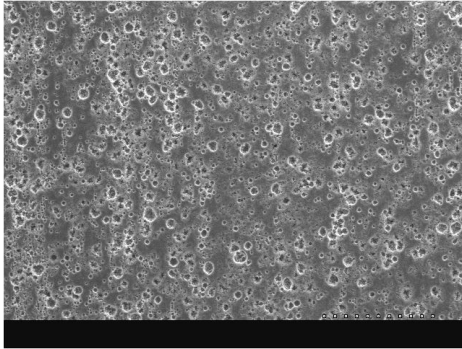


(a) PR 제거 후

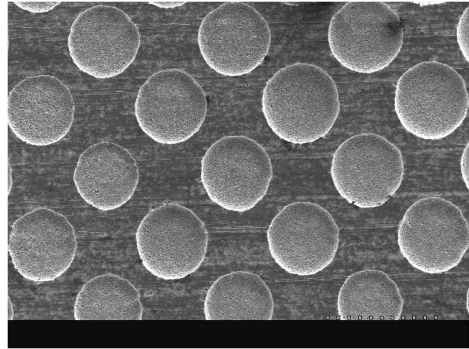


(b) 2nd 에칭 후

<그림 4-2> 패턴 형성 과정 SEM 이미지(2)



(a) 기존 Current Collector

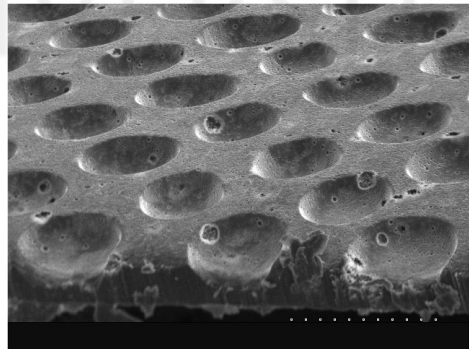


(b) 패턴 Current Collector

<그림 4-3> Current Collector 표면 비교 SEM 이미지(1)

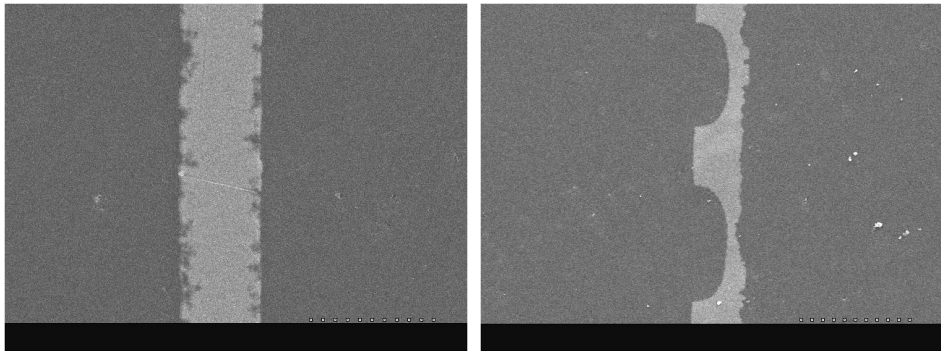


(a) 기존 Current Collector



(b) 패턴 Current Collector

<그림 4-4> Current Collector 표면 비교 SEM 이미지(2)



(a) 기존 Current Collector

(b) 패턴 Current Collector

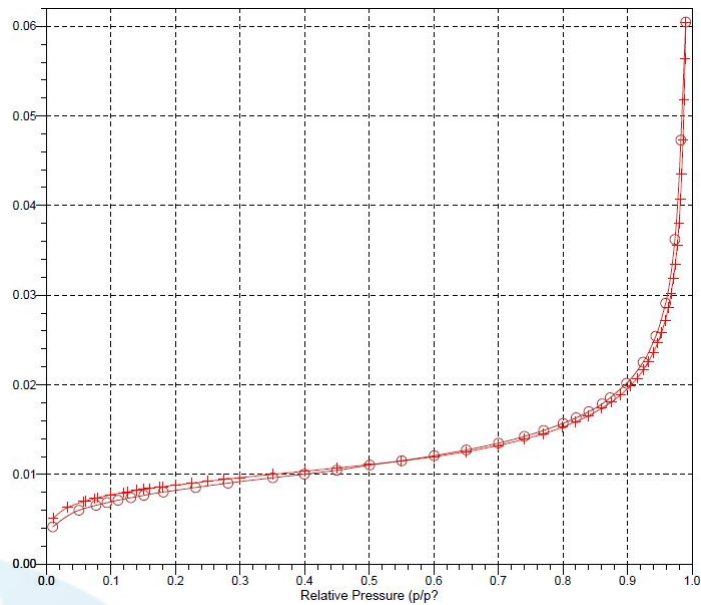
<그림 4-5> Current Collector 단면 비교 SEM 이미지

2. BET 분석

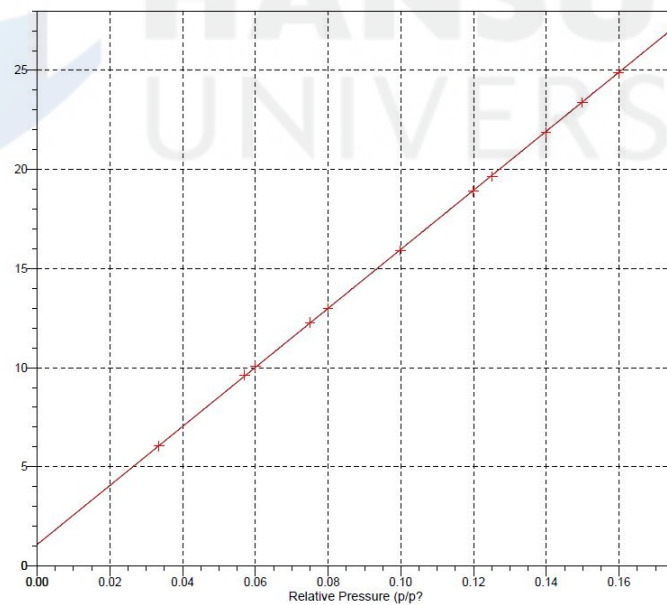
기존 Current Collector와 패턴 Current Collector의 흡·탈착 그래프<그림 4-6><그림 4-7>를 비교한 결과 비표면적이 각각 $0.6504\text{m}^2/\text{g}$ 과 $0.7947\text{m}^2/\text{g}$ 으로 나타났으며, 마이크로 기공의 면적은 각각 $0.1500\text{m}^2/\text{g}$ 과 $0.1421\text{m}^2/\text{g}$ 으로 측정되어 패턴 Current Collector에서 마이크로 기공의 면적이 감소한 것으로 나타났다[표 4-1].

평균 기공의 폭은 기존 Current Collector가 24.7730nm , 패턴 Current Collector는 18.0119nm 로 측정되어 패턴 Current Collector의 평균 기공의 폭이 작은 것으로 나타났으며, 개별 기공들의 표면적은 <그림 4-8>과 같이 나타났다.

패턴 Current Collector가 단위면적당 넓은 비표면적을 가지고 있으면서도 기존 Current Collector 보다 평균 기공의 크기가 작게 측정된 결과를 통해 패턴 Current Collector의 기공 분포가 보다 균일하다는 것을 알 수 있다.

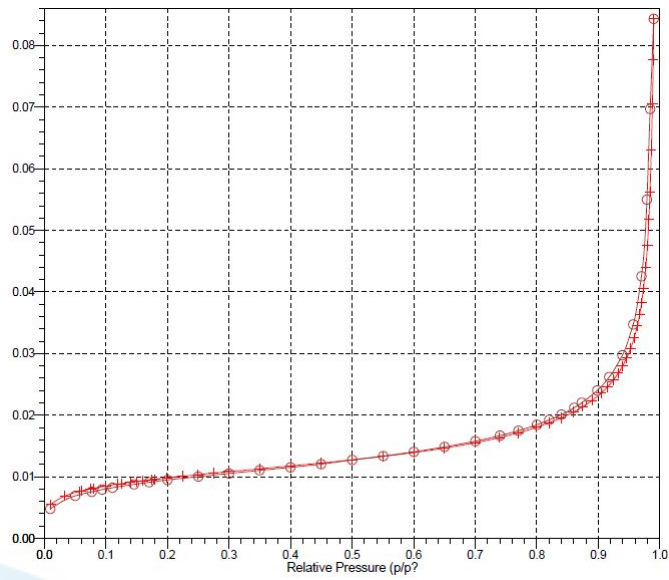


(a) 흡·탈착 등온 그래프

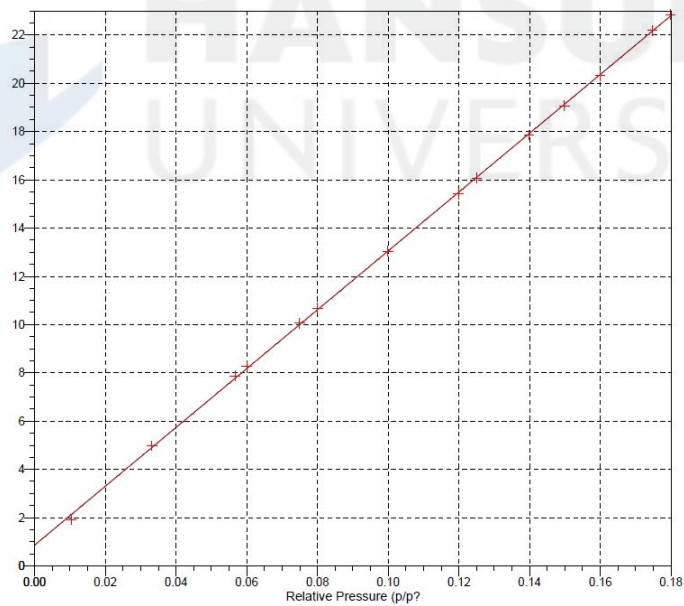


(b) BET 표면적 플롯

<그림 4-6> 기존 Current Collector의 BET 측정



(a) 흡·탈착 등온 그래프



(b) BET 표면적 플롯

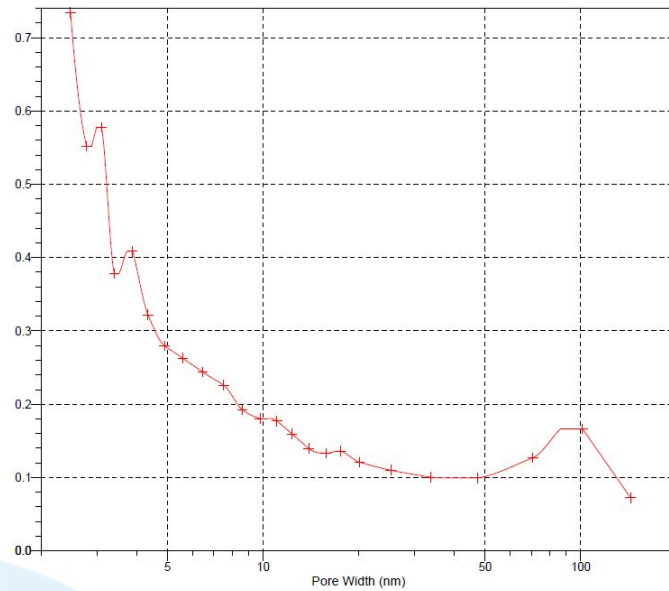
<그림 4-7> 패턴 Current Collector의 BET 측정

<그림 4-6>의 (b) BET 표면적 플롯과 <그림 4-7>의 (b) BET 표면적 플롯의 상관계수 값은 각각 0.999961과 0.999908로 나타나 측정값의 적합성이 확인되었다.

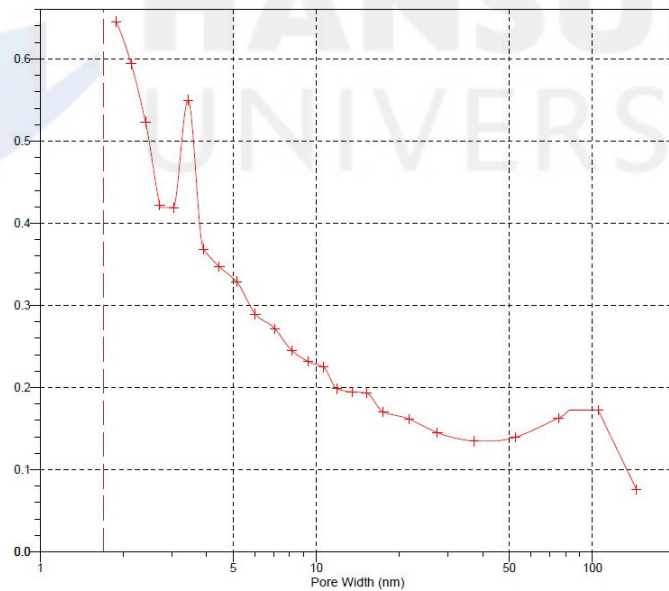
[표 4-1] Current Collector의 BET 분석		
구 분	기존 Current Collector	패턴 Current Collector
BET 표면적 (m^2/g)	0.6504	0.7947
t-Plot 마이크로 기공 ¹⁾ (m^2/g)	0.1500	0.1421
t-Plot External 표면적 ²⁾ (m^2/g)	0.5004	0.6526
평균 기공 폭 (nm)	24.7730	18.0119

1) 크기가 20Å 이하인 기공의 면적.

2) 크기가 20Å 이상인 Micropore를 제외하고 Mesopore, Macropore를 합한 나머지 기공의 면적.



(a) 기존 Current Collector



(b) 패턴 Current Collector

<그림 4-8> 기공 면적 대 기공 폭의 그래프

제 2 절 전기화학적 거동 분석

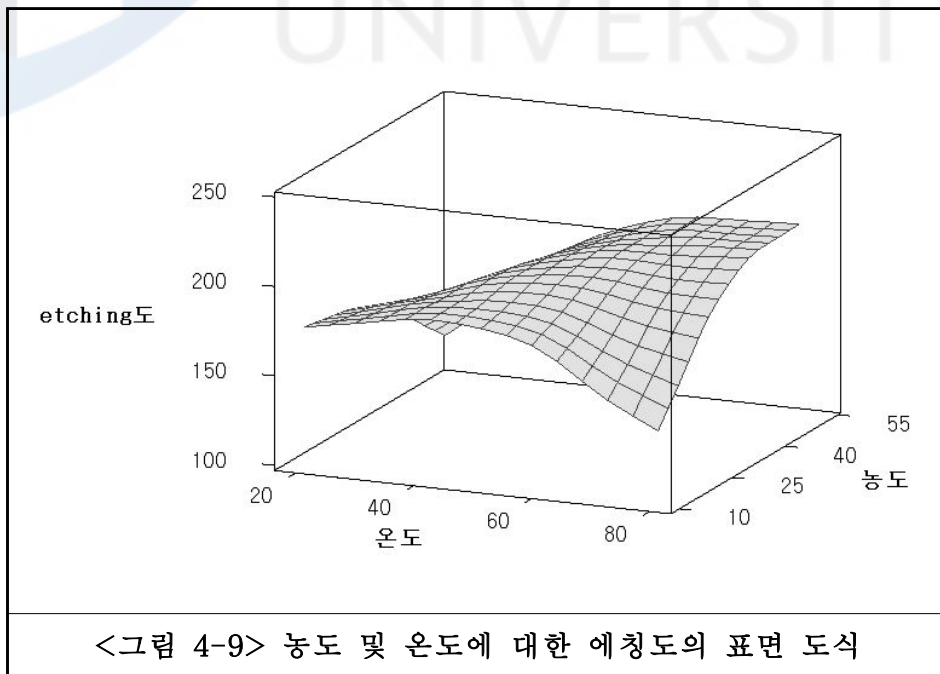
1. Current Collector 에칭의 전기 화학적 해석

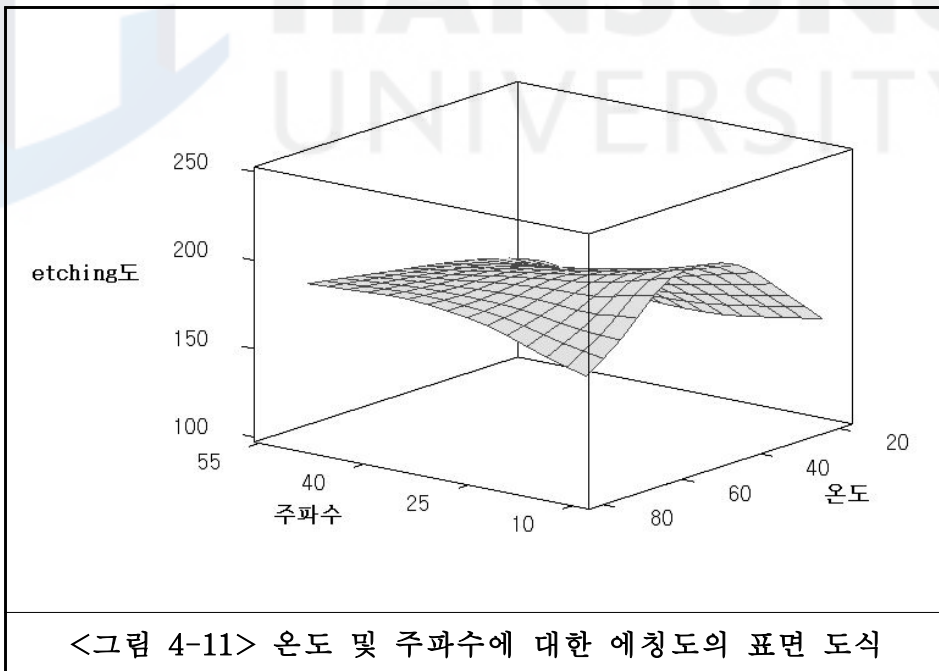
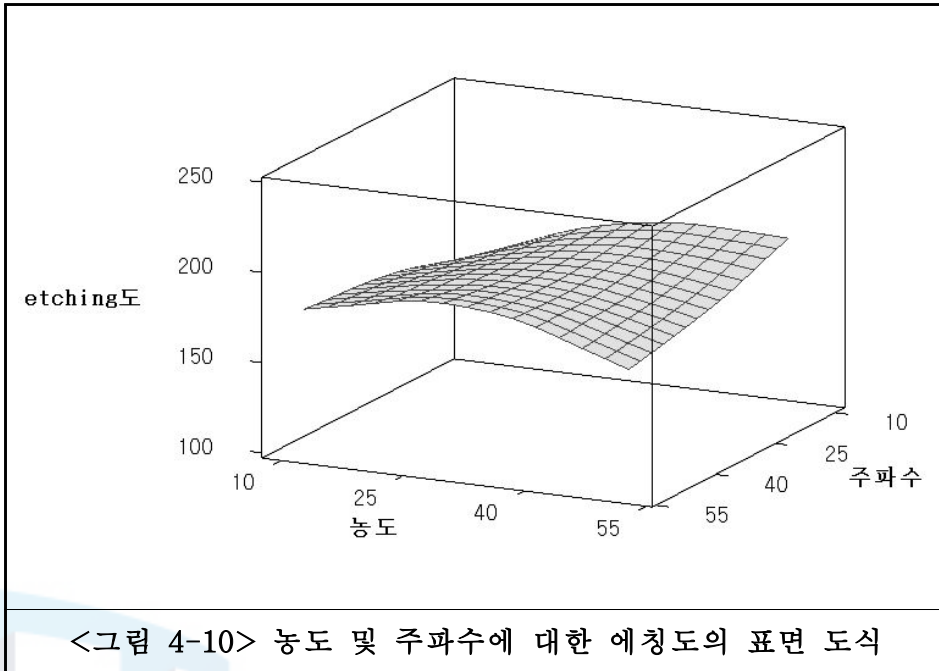
1) 에칭 요인 분석

본 연구에서 사용한 Current Collector의 알루미늄 순도는 기존 Current Collector의 알루미늄 순도인 99.70%보다 높은 99.98% 이상으로 기존과 같은 교류 전해 에칭 조건으로는 동등 수준으로의 에칭이 진행되지 않는다.

따라서 DOE를 기반으로 완전요인 배치법에 의하여 새로운 고순도 알루미늄 박막 교류 전해 에칭 공정 조건을 탐색하였으며, 고순도 알루미늄 박막의 에칭 요인 분석 결과를 아래 그림과 같이 얻을 수 있었다.

온도 및 농도에 대한 표면 플롯을 보면 양이온 농도와 반응 온도가 높을수록 에칭도가 증가하는 것으로 나타났다<그림 4-9>.

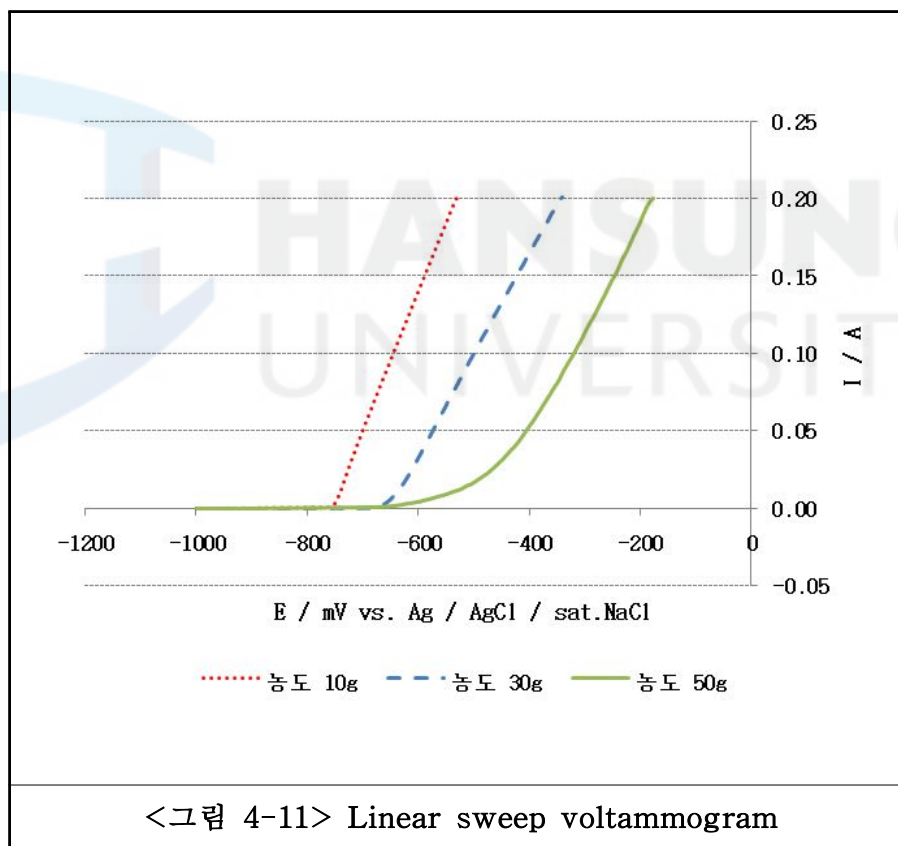




또한 높은 양이온 농도에서는 주파수가 낮을수록<그림 4-10>, 주파수가 높은 경우에는 온도가 높을수록 에칭도가 증가하는 것으로 나타났으며<그림 4-11>, 이에 따라 패턴 Current Collector의 에칭을 양이온 농도가 최대가 되는 조건에서 실시하였다.

2) LSV(Linear Sweep Voltammetry) 분석

양이온 농도를 증가시켜 실시하는 패턴 Current Collector의 에칭시 발생하는 산화·환원 전위의 변화를 LSV법을 통해 관찰 하였다<그림 4-12>.



Linear sweep voltammogram의 측정은 양이온의 농도를 각각 10g/ℓ, 30g/ℓ, 50g/ℓ로 변화시키면서 주사속도 20mV/s, 온도 50℃의 조건에서 실시하였으며, 상대 전극으로 Pt 전극을 사용하였고, 참조 전극으로는 Ag/AgCl (sat.NaCl) 전극을 사용하여 -1V~0V 전압 범위 까지 관찰하였다.

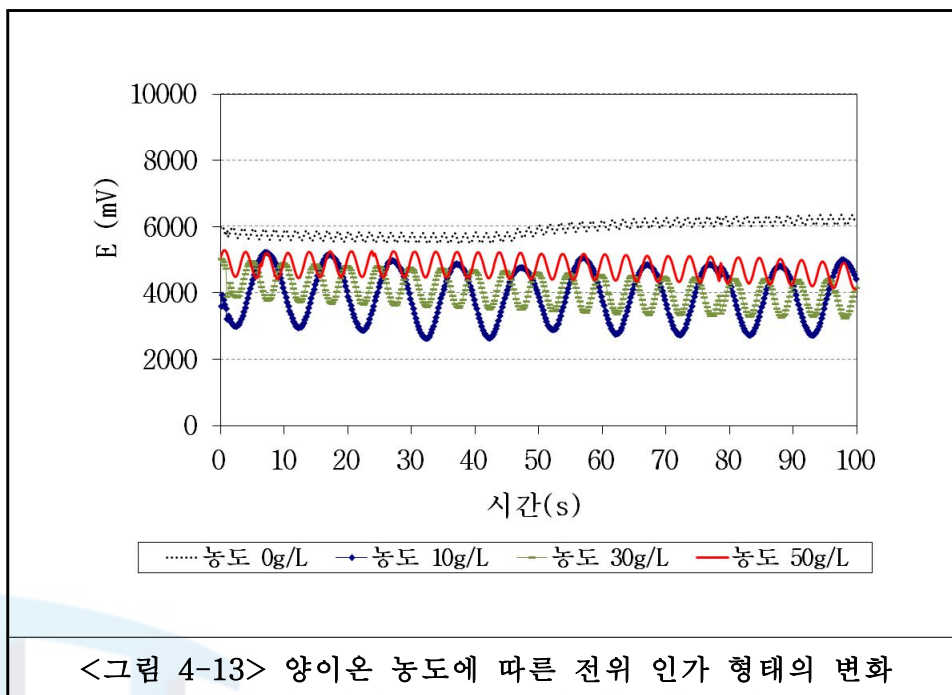
양이온의 농도가 증가할수록 피팅 전위가 양의 방향으로 이동함을 확인하였으며, 이는 교류 전해 에칭에 의해 생성된 기공 내에서 이온의 순환이 원활하게 일어나지 않는 경우 기공 내의 pH가 국부적으로 상승하게 되고, 이 안에서 용해된 알루미늄과 수산화 이온(OH⁻)이 반응을 하여 기공 내에서 알루미늄 수화물이 생성되며, 이 수화물이 기공을 막게 되어 더 이상의 에칭이 진행되지 않도록 방해요인으로 작용하는 스머팅 현상을 더욱 촉진시키는 것으로 확인 되었다.

3) 에칭 파형 변화 분석

양이온의 농도에 따른 에칭 시 Current Collector 표면의 전위 변화를 관찰하였다<그림 4-13>. 양이온의 전혀 없는 경우에는 전위 값이 크고 파형이 균일하지 못한 것으로 관찰되어 Current Collector 표면 산화막의 생성 및 에칭의 진행이 불균일하게 일어나고 있다는 것을 알 수 있었으며, 양이온의 농도가 증가함에 따라 전위 변화가 일정하게 나타났고, 10g일 때는 전위의 진폭이 크고 균일하게 전위 변화가 일어나는 것이 관찰되어, Current Collector 표면 산화막의 생성 및 에칭의 진행이 일정하게 일어나기 시작하는 것으로 나타났다.

이후 지속적으로 양이온의 농도가 증가하면서 진폭이 작아지며 에칭 시 인가한 파형이 충분히 인가되지 않음으로써 기공의 크기가 지속적으로 성장하지 못하고 새로운 에칭 개시 점을 찾아 다른 영역의 에칭이 시작됨으로써 기공의 분포가 고르게 확산될 수 있는 조건임을 확인하였다.

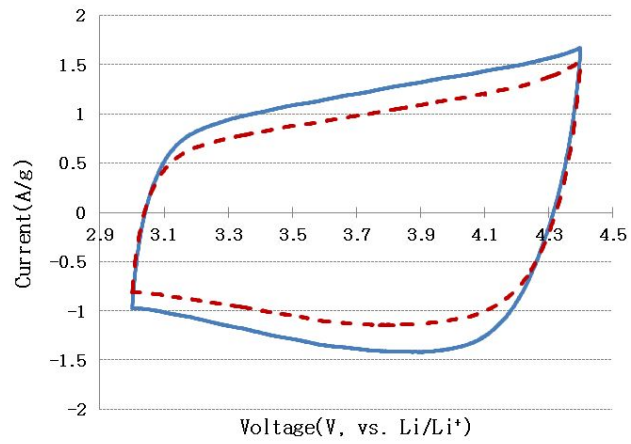
표면 전위 변화는 전류 밀도 300mA/cm², 100초, 60℃의 조건에서 관찰하였다.



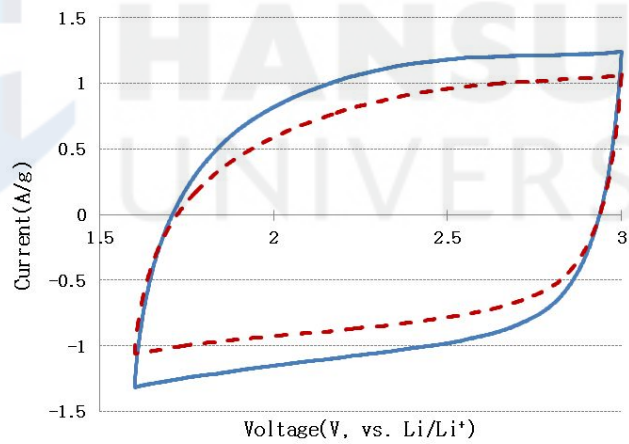
2. 패턴 Current Collector 전극의 Cyclic Voltammetry 분석

패턴 Current Collector 전극과 기존 Current Collector 전극이 활성탄과의 계면에서 발생하는 전기화학적 차이를 관찰하기 위해 음전극과 양전극으로 나누어 Half 셀 테스트를 실시하였다.

코인 타입(2016)으로 리튬 메탈을 상대전극 및 참조 전극으로 사용하였으며, 주사 속도 5mV/sec, 1M의 LiBF_4/PC 를 전해액으로 사용하여 <그림 4-14>와 같은 결과를 얻을 수 있었으며, 패턴 Current Collector 전극이 기존 Current Collector 전극 보다 전위 변화에 따라 전극에 흐르는 전류량이 많은 것으로 확인되어 전극의 비축전용량이 더 우수할 것으로 예측된다.



(+) 전극



(-) 전극

<그림 4-14> 전극의 CV 그래프

제 3 절 전극 및 셀의 특성 평가

1. 전극의 비축전용량

활물질의 단위 무게 당 비축전용량 값은 [표 4-2]에서와 같이 패턴 Current Collector를 적용한 (+)전극은 113.6 F/g, (-)전극은 94.0 F/g로서, 기존 Current Collector를 적용한 (+)전극 94.4 F/g과 (-)전극 78.2 F/g 보다 각각 20.3%와 20.2%가 더 증가된 것으로 측정되었다.

패턴 Current Collector를 적용한 전극이 기존 Current Collector를 적용한 전극에 비해 향상된 비축전용량 값을 갖는 것을 알 수 있었으며, 이 전극을 EDLC에 적용할 경우에도 셀 전체의 정전용량 값 또한 향상될 것이라는 예측이 가능하다.

[표 4-2] 비축전 용량의 기술적 통계				
항 목	구 분		M ³⁾	SD ⁴⁾
비축전용량 (F/g)	패턴 Current Collector 전극	(+) 전극	113.608	1.3127
		(-) 전극	94.012	2.4720
	기존 Current Collector 전극	(+) 전극	94.353	2.9791
		(-) 전극	78.176	1.9252

t-test에 앞서 측정된 전극 종류에 따른 비축전용량 값의 정규성 검정을 실시한 결과 Shapiro-Wilk의 p-value가 모두 .05 이상으로서 정규성을 만족하여 독립표본 t-test를 실시하는데 적합하였으며, t-test의 결과는 [표 4-3][표 4-4]와 같다.

3) 평균 값

4) 표준 편차

Levene의 등분산 검정 결과 p-value가 (+)전극과 (-)전극이 각각 .115와 .516으로 .05보다 큰 것으로 나타나 등분산성 또한 만족하는 것으로 나타났다, t-test 결과 p-value가 양쪽 전극 모두 .000으로 패턴 Current Collector를 적용한 전극과 기존 Current Collector를 적용한 두 전극의 비축전용량 값이 서로 유의한 차이가 있는 것으로 나타나 패턴 Current Collector를 적용한 전극의 성능이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[표 4-3] (+)전극 비축전용량의 t-test					
항 목	구 분	M	SD	t	p
비축전용량 (F/g)	패턴 Current Collector (+)전극	113.608	2.9791	-13.226	.000
	기존 Current Collector (+)전극	94.353	2.9791		

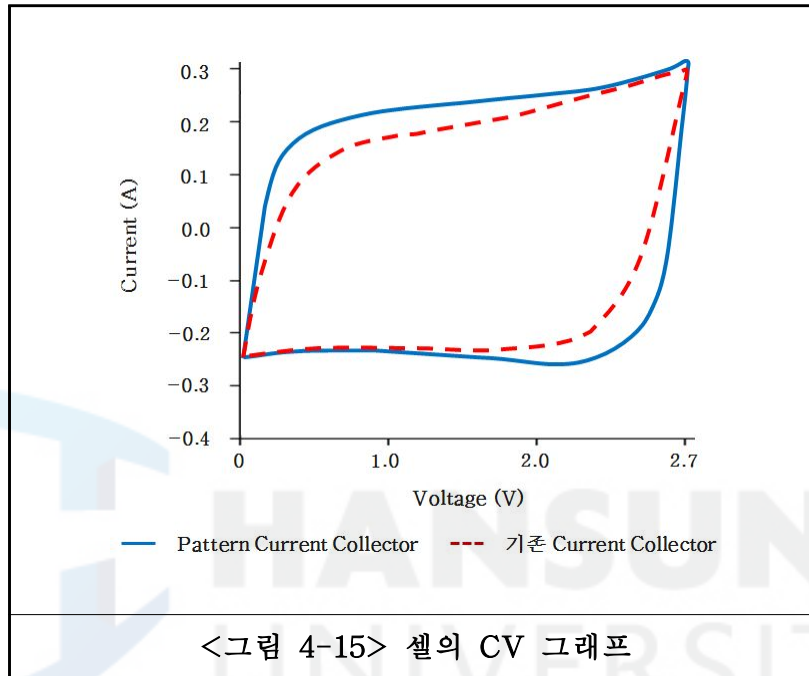
[표 4-4] (-)전극 비축전용량의 t-test					
항 목	구 분	M	SD	t	p
비축전용량 (F/g)	패턴 Current Collector (-)전극	94.012	2.4720	-11.301	.000
	기존 Current Collector (-)전극	78.176	1.9252		

2. 셀의 Cyclic Voltammetry 분석

패턴 Current Collector 전극을 적용한 EDLC 셀과 기존 Current Collector 전극을 적용한 EDLC 셀의 전기화학적 거동의 차이를 관찰하기 위해 Full 셀 테스트를 실시하였다.

주사 속도를 5mV/sec로 하여 <그림 4-15>와 같은 결과를 얻을 수 있었으며, 패턴 Current Collector 전극을 적용한 EDLC 셀이 기존 Current

Collector 전극을 적용한 EDLC 셀 보다 전압의 변화에 따른 전류의 변화가 더 넓은 면적을 나타내고 있음을 확인하였고, 이를 통해 패턴 Current Collector 전극을 적용한 EDLC 셀의 성능이 향상되었음을 알 수 있었다.



3. 셀의 정전용량, ESR, L/C 평가

각기 다른 전극을 적용한 EDLC에 따른 정전용량, ESR, L/C를 측정한 결과 정전용량은 Pattern EDLC가 6.66F, 기존 EDLC가 5.93F으로 패턴 EDLC의 정전용량이 12.3% 증가 되었고, ESR은 패턴 EDLC가 53.84mΩ으로 기존 EDLC 80.88mΩ 보다 33.4% ESR이 감소되었으며, L/C는 패턴 EDLC가 0.606mA, 기존 EDLC가 0.806으로 패턴 EDLC의 L/C가 24.8% 감소된 것으로 나타나 모든 측정 항목에서 패턴 EDLC가 기존 EDLC에 비해 성능이 향상되었다는 것을 알 수 있었다[표 4-5].

[표 4-5] 정전용량, ESR, L/C의 기술적 통계			
항 목	구 분	M	SD
정전용량(F)	패턴 EDLC	6.66	0.8701
	기존 EDLC	5.93	0.9343
ESR(mΩ)	패턴 EDLC	53.84	4.5550
	기존 EDLC	80.88	2.0644
LC(mA)	패턴 EDLC	0.606	0.2302
	기존 EDLC	0.806	0.3578

t-test를 통해 검정을 실시하였으며, t-test에 앞서 측정된 EDLC의 종류에 따른 측정값들의 정규성 검정을 실시한 결과 Shapiro-Wilk의 p-value가 모두 .05 이상으로서 정규성을 만족하여 독립표본 t-test를 실시하는데 적합하였으며, t-test의 결과는 [표 4-6]과 같다.

Levene의 등분산 검정 결과 p-value가 모든 항목에서 .05보다 큰 것으로 나타나 등분산성 또한 만족하였고, t-test 결과 p-value 또한 모든 측정 항목에서 .000으로 패턴 Current Collector를 적용하여 제작한 패턴 EDLC와 기존 Current Collector를 적용한 기존 EDLC의 값들이 서로 유의한 차이가 있는 것으로 나타나 패턴 EDLC의 성능이 향상되었음을 확인할 수 있었다.

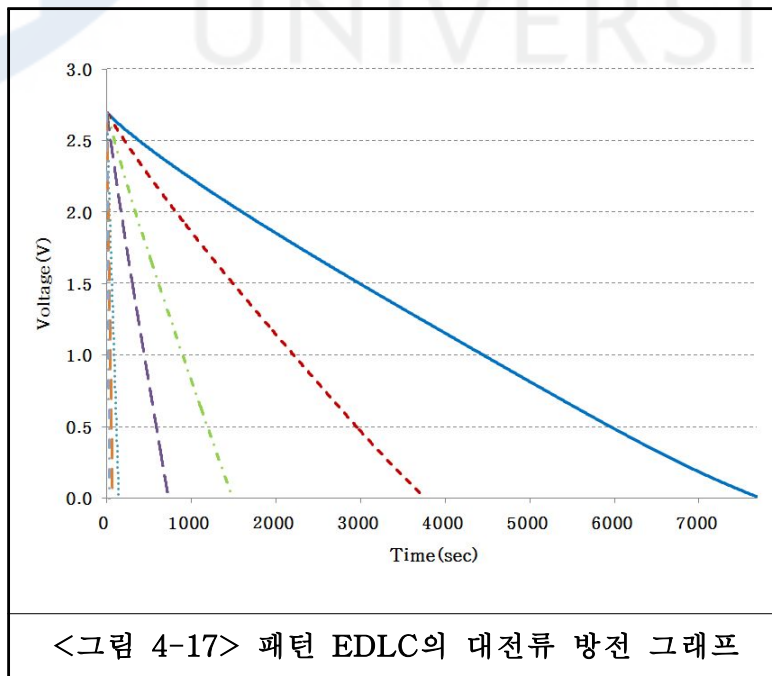
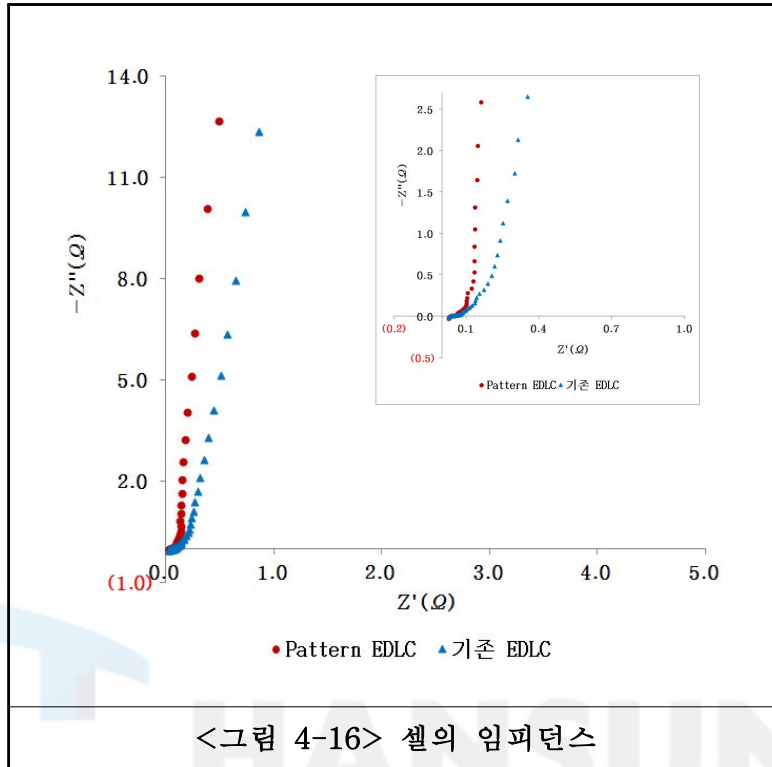
[표 4-6] 정전용량, ESR, L/C의 t-test					
항 목	구 분	M	SD	t	p
정전용량 (F)	패턴 EDLC	6.66	0.8701	-12.855	.000
	기존 EDLC	5.93	0.9343		
ESR (mΩ)	패턴 EDLC	53.84	4.5550	12.090	.000
	기존 EDLC	80.88	2.0644		
LC (mA)	패턴 EDLC	0.606	0.2302	10.512	.000
	기존 EDLC	0.806	0.3578		

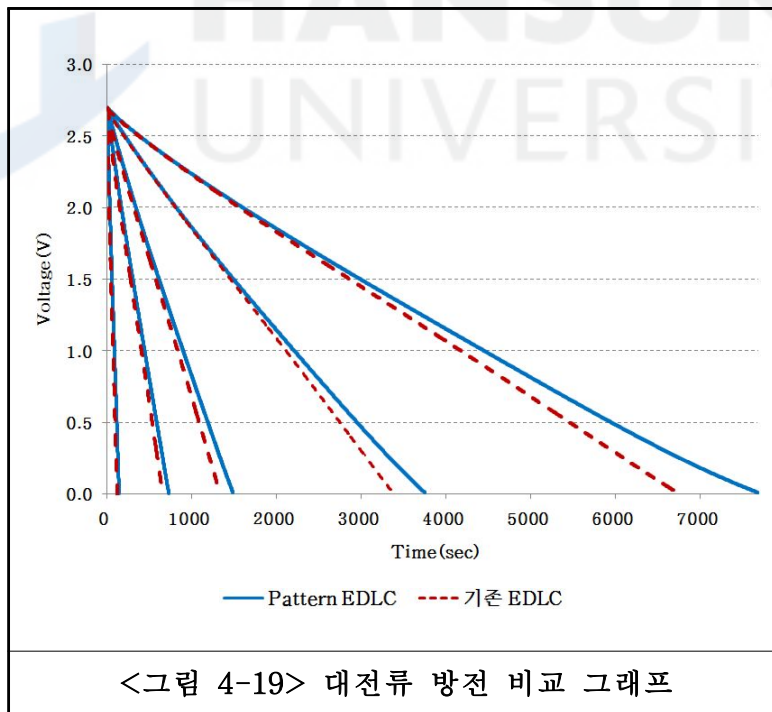
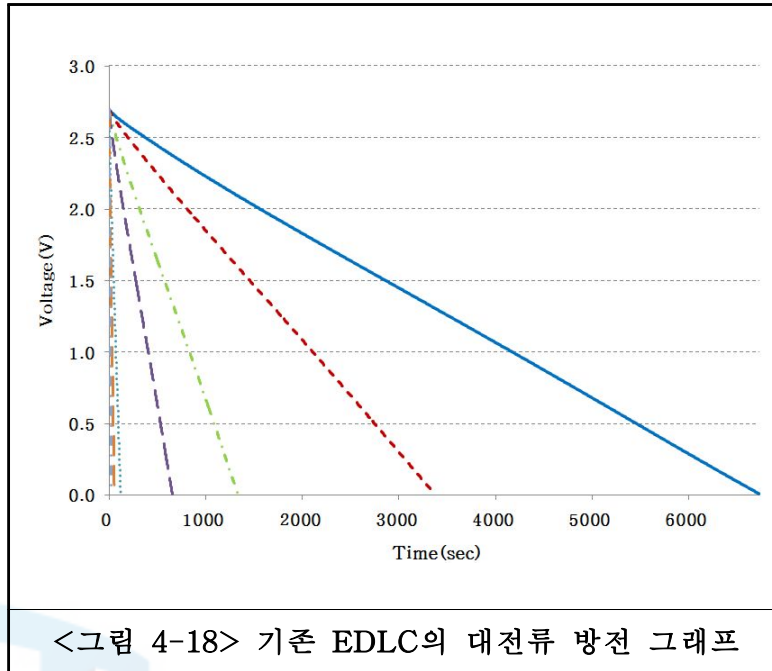
4. 셀의 임피던스 및 대전류 방전

0.01Hz에서 100kHz 영역까지 교류 임피던스 분석을 실시하였고, 그 결과 <그림 4-16>과 같이 패턴 EDLC의 Nyquist 플롯이 기존 EDLC의 Nyquist 플롯 보다 직선 부분의 기울기가 비교적 수직 방향으로 전개되어 있어서 저주파 영역에서의 향상된 정전용량 성능을 알 수 있으며, 또한 1 kHz에서의 교류 저항이 각각 99mΩ과 142mΩ으로 측정되어 Current Collector의 변경으로 활물질과 Current Collector 사이의 저항이 감소되어 전하의 이동에 보다 유리한 계면의 면적이 증가하였고, 결과적으로 EDLC 셀의 내부저항이 크게 감소한 것임을 알 수 있다.

<그림 4-17>과 <그림 4-18>은 각각 패턴 EDLC와 기존 EDLC의 대전류 방전 그래프이며, <그림 4-19>에 이들의 방전 그래프 중 일부를 함께 비교하여 나타내었다.

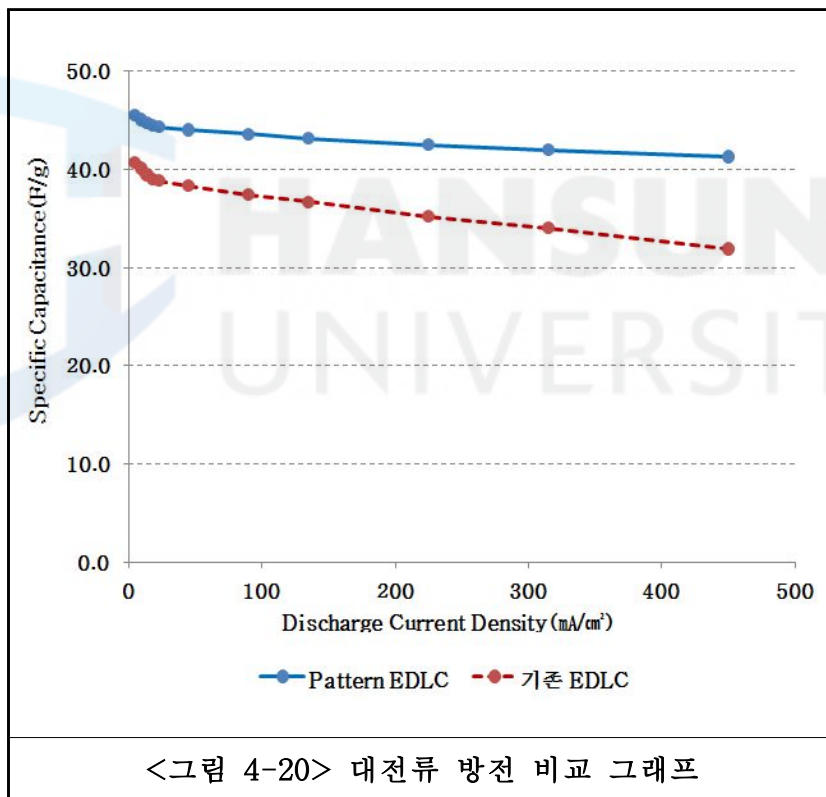
<그림 4-19>를 보면 방전 전류에 따라 방전시간을 짧게 가져가면서 측정한 대전류 방전 그래프의 비교에서 패턴 EDLC의 방전 시간이 기존 EDLC의 방전 시간 보다 긴 것을 알 수 있으며, 이것으로 변화시킨 모든 방전 전류 조건에서도 패턴 EDLC의 정전용량이 기존 EDLC 보다 높다는 것을 알 수 있다.





또한, 대전류 방전에 따른 비축전용량의 변화 그래프는 <그림 4-20>에 나타내었는데, 패턴 EDLC의 초기 비축전용량이 45.50F/g에서 41.26F/g으로 9.3% 감소하는데 그쳤으나 기존 EDLC는 초기 비축전용량이 40.73F/g에서 31.88F/g로 21.7% 감소하여 패턴 EDLC의 율특성이 더욱 우수한 것으로 확인되었다.

이 또한 패턴 Current Collector에 의해 활물질과의 계면 저항이 감소되면서 전하의 이동이 빠르게 진행될 수 있는 전기화학적 및 구조적 환경이 조성되었으며, 방전 전류를 크게 하는 경우에서도 비축전용량의 감소폭을 적게 할 수 있었던 원인으로 분석된다.



제 5 장 결 론

제 1 절 연구 결과 요약

본 연구에서는 EDLC의 구성 요소 중 하나인 Current Collector의 개질을 통한 전기화학 커패시터의 성능 향상을 위하여, EDLC 제조 산업 분야의 전통적인 Current Collector 제조법으로는 해결할 수 없었던 기술적 한계를 다른 산업 분야에서 사용되고 있는 포토 리소그래피 기술과의 융합을 통한 돌파 기술형 융합기술로써 종전 기술의 한계를 극복할 수 있다는 것을 확인하였으며, 또한 기존의 알루미늄 순도 99.7%의 EDLC용 Current Collector 보다 높은 순도인 99.98% 알루미늄 박막을 전해 에칭이 가능하도록 하는 에칭 조건을 수립하여 패턴 Current Collector를 효과적으로 에칭을 할 수 있었다.

SEM 분석 결과 패턴의 밀도는 단위 면적(cm^2)당 6,723개, 패턴의 크기는 최소 $60\mu\text{m}$ 그리고 패턴의 깊이는 약 $30\mu\text{m}$ 를 갖는 Current Collector임을 확인하였으며, BET 분석을 통해 이 새로운 고순도 알루미늄 박막 전해 에칭 조건이 균일한 기공을 형성시키는 것을 확인 할 수 있었다.

이러한 알루미늄 박막 표면의 패턴 형상 기술과 새로운 고순도 알루미늄의 효과적인 에칭 기술로 알루미늄 박막의 표면을 설계하고 형상화하여 입체적 패턴을 가진 Current Collector를 제조한 후 이를 전기화학 커패시터의 Current Collector로 적용하여 활물질과 Current Collector 사이의 접촉 면적을 효과적으로 증가시킴 함께 전자의 이동 경로를 단축시킨 Pattern EDLC가 기존 EDLC에 비해 정전용량은 12.3% 증가하였고, ESR은 33.4%, L/C는 24.8%가 각각 감소된 것으로 나타났으며, 대전류 방전 특성 또한 향상된 것을 확인 할 수 있었다.

제 2 절 향후 과제

본 연구는 패턴 Current Collector를 제조하는데 사용한 패턴의 크기를 한가지로만 한정했다는 한계를 가지고 있는데, 패턴의 다양한 크기에 따라 활물질과 Current Collector 계면에 미치는 접촉 저항의 차이가 발생할 것으로 예상되며, 또한 패턴의 형상에 의한 차이도 존재할 것이라 예측되어진다.

패턴의 크기와 간격이 클수록 Current Collector의 무게가 줄어들어 전체 Cell의 단위 무게 당 에너지 밀도는 커질 수 있으나, 활물질과 Current Collector 사이의 접촉 면적은 감소하여 저항이 커지게 된다.

이와는 반대로 패턴의 크기와 간격이 작을수록 활물질과 Current Collector 사이의 접촉 면적은 증가하여 저항이 감소하게 되는 효과는 커질 수 있으나 Current Collector의 무게가 늘어나 전체 Cell의 단위 무게 당 에너지 밀도가 감소하게 되는 문제가 발생할 수 있다.

또한 활물질과 Current Collector간 접촉 면적의 확대에 의한 성능 향상은 활물질 층의 두께, 즉 전극의 두께에 따라 그 효과가 많은 영향을 받을 수밖에 없어 최적화된 전극의 두께와 함께 패턴의 크기에 대한 효과를 확인하는 것이 함께 동반되어야만 본 연구의 결과를 가장 크게 활용할 수 있을 것이라 생각하며 이러한 연구들이 향후의 과제라고 할 수 있다.

【참고문헌】

1. 국내문헌

- 강운흠, “2010 차세대 전지 국내. 외 산업 전망”, **이차전지 산업 전망 및 핵심 기술 이슈 세미나**, 산업교육연구소, 2009, pp.1-50.
- 고준석 외, **제면 과학 이론과 실제**, 전남대학교 출판부, 2008.
- 김광범, “Electrochemical Capacitor 기술 (Electrochemical Capacitor as a New Technology)”, **공업화학전망**, 한국공업화학회, 3, 2000, pp.36-41.
- 김일환 외, “수퍼캐패시터와 나노 소재 기술”, **News & Information for Chemical Engineers**, 한국화학공학회, 21, 2003, pp.462-465.
- 김종휘 외, “Supercapacitor 기술”, **한국전기화학회 전지 기술 심포지움**, 한국공업화학회, 1998, pp.101-130.
- 김종휘, “전기화학 커패시터”, **한국전기화학회지**, 10, 2007. pp.36-42.
- 김홍일 외, “알루미늄 음극박의 에치 피트 성장”, **한국전기전자재료학회 추계학술대회 논문집**, 한국전기전자재료학회. 2005, pp.338-339.
- 나승유, “EUV Lithography와 관련 광학기술”, **광학과 기술**, 한국광학회, 12, 2008, pp11-16.
- 박경현 외, “광도파로 소자 제작을 위한 레이저 리소그래피 장치”, **한국광학회지**, 한국광학회, 8, 1997, pp169-173.
- 박철완, “초고용량, 고출력, 초소형 차세대 리튬 이차전지 기술, 시장분석 및 기술개발 로드맵”, **Special Report/이차전지(전자부품연구원)**, 2007, pp.90-93.
- 백운기, 박수문, **전기화학**, 청문각, 2001.
- 서주환, 손종구, “초고용량 커패시터의 기술 및 시장 트렌드 분석”, **2010**

- 정보 분석 보고서**, 한국과학기술정보연구원, 2010, pp.1-42.
- 신달우, 이문수, “저 ESR형 집전체를 사용한 고전압, 고신뢰성 EDLC 개발”, **한국전지학회 10주년 기념 학술대회**, 한국전지학회, 2011.
- 에너지경제연구원, “주요국 신재생에너지 정책 동향 및 그린에너지산업, 기술개발 전략 분석의 시사점”, 2010, pp.1-155.
- 윤현식, 차국현, “유기박막의 패터닝 기술 및 활용”, **NEWS & INFORMATION FOR CHEMICAL ENGINEERS**, 한국화학공학회, 28, 2010, pp.725-730.
- 이문수, “집전체 표면 구조에 따른 EDLC 특성 변화”, **제3회 초고용량 커패시터 산업 기술 WORK SHOP 자료집**, 한국전지연구조합, 2010, pp.29-78.
- 이문수, “초고용량커패시터용 알루미늄 집전체”, **제2회 초고용량 커패시터 산업 기술 WORK SHOP 자료집**, 한국전지연구조합, 2009, pp.191-234.
- 이선영 외, “Hybrid Capacitor의 전기화학적 특성 및 Hybrid Capacitor/Li-ion Battery의 펄스 방전 특성”, **전기전자재료학회논문지**, 한국전기전자재료학회, 18, 2005, pp.1133-1138.
- 이승관, “융합기술 연구 인프라 활성화 방안”, 전자부품연구원, 2012, pp.1-13.
- 이철태 외, “초고용량 capacitor의 기술과 전망”, **공업화학 전망**, 한국공업화학회, 2, 1999, pp.16-28.
- 이한민 외, “도시철도시스템을 위한 전기 이중층 커패시터 적용에 관한 연구”, **대한전자공학회 하계종합학술대회**, 대한전자공학회, 29, 2006, pp.901-902.
- 이희영, “초고용량 커패시터 산업동향”, 전자부품연구원, 2008, pp.1-20.
- 장현숙, “2012년 주목해야 할 국제환경규제와 기업 대응전략”, **Trade**

Focus(IIT), 11, 2012, pp.1-38.

전자부품연구원, “유망전자 기기·부품 현황”, *유망 전자기기·부품 현황 분석*, 2006, pp.632-643.

전자부품연구원, “초 고용량 커패시터 산업 동향”, 2003, pp.1-30.

진창수, “전기화학 커패시터 기술 및 응용”, *ETIS분석지*, 24, 2003, pp.96-105.

진창수, “초고용량 커패시터 기술로드맵”, *IT리포트*, 2004, pp.1-13.

진창수, “초고용량 커패시터”, *제5회 전자산업동향예보제 세미나*, 전자부품연구원, 2004, pp.1-28.

진창수, 문성인, “Supercapacitor의 특성 및 응용”, *전자공학회지*, 대한전자공학회, 27, 2000, pp.73-81.

한국과학기술정보연구원, “초고용량 커패시터”, *부품·소재종합정보망*, 2008, pp.1-29.

한범석, “HEV/Plug-in HEV 산업의 기술개발과 시장전망 및 발전방안”
신세대 전지 및 소재 기술 개발과 시장 창출 세미나(III), 산업교육연구소, 2008, pp.1-45.

홍성화, 황용길, “리튬이차전지용 양극 소재”, *2011 미래 유망 기술 분석 보고서*, 2011, pp.1-51.

2. 국외문헌

Aida, T., et al., “An Advanced Hybrid Electrochemical Capacitor That Uses a Wide Potential Range at the Positive Electrode”, *Electrochemical and solid-state letters*, 9, 2006, pp.A534-A536.

Amatucci, G.G., et al., “An Asymmetric Hybrid Nonaqueous Energy Storage Cell”, *Journal of the Electrochemical Society*, 148, 2001, pp.A930-A939.

_____, et al., “NOVEL ASYMMETRIC HYBRID CELLS AND THE USE OF PSEUDO-REFERENCE ELECTRODES IN THREE ELECTRODE CELL CHARACTERIZATION”, *Electrochemical Society Proceedings Volume 99-24*, 2000, pp.344-359.

Aricò, A.S., et al., “Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices”, *Nature materials*, 4, 2005, pp.366-377.

Armand, M, and Tarascon, J.-M., “Building better batteries”, *Nature*, 451, 2008, pp.652-657.

Beck, F., and Dolata, M., “Fluorine-free binders for Carbon Black based Electrochemical Supercapacitors”, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31, 2001, pp.517-521.

Becker, H.I., “Low voltage electrolytic capacitor”, *U.S. Patent, 2800616*, 1957.

Bockris, J.O'M., Devanathan, M.A., Muller, K., “On the Structure of Charged Interfaces”, *Proceedings of the Royal Society of*

- London. Series A, Mathematical and physical sciences*, 274, 1963, pp.55-79.
- Boos, D.L., "Electrolytic capacitor having carbon paste electrode", *U.S. Patent, 3536963*, 1970.
- Burke, A., "Ultracapacitors: why, how, and where is the technology", *Journal of Power Sources*, 91, 2000, pp.37-50.
- Burke, A.F., and Murphy, T.C., "Material Characteristics and the Performance of Electrochemical Capacitors for Electric / Hybrid Vehicle Applications", *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 393, 1995, pp.375-395.
- Chapman, D.L., "A Contribution to the Theory of Electrocapillarity", *Philosophical Magazine*, 25, 1913, pp.475-481
- Chou, S.Y., et al., "Nanoimprint lithography", *Journal of Vacuum Science and Technology. Part B*, 14, 1996, pp.4129-4133.
- Conway, B.E., "Transition from Supercapacitor to Battery Behavior in Electrochemical Energy Storage", *Journal of the Electrochemical Society*, 138, 1991, pp.1539-1548.
- _____, *Electrochemical Supercapacitors : Scientific Fundamentals and Technological Applications*, Kluwer Academic / Plenum Publishers, New York, 1999.
- _____, et al., "The role and utilization of pseudocapacitance for energy storage capacitors", *Journal of power source*, 66, 1997, pp1-14.
- Frackowiak, E. and Béguin, F., "Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors", *Carbon*, 39, 2001, pp937-950.

- Gouy, G., "Constitution of the electric charge at the surface of an electrolyte", *Journal of Physics*, 9, 1910, pp.457-468.
- _____, "Sur la constitution de la charge electrique a la surface d'un electrolyte", *Academie des Sciences*, 149, 1909, pp.654-657.
- Grahame, D.C., "The electrical double layer and the theory of electrocapillarity", *Philosophical Magazine*, 25, 1947, pp.441-501.
- Helmholts, H.F., "Studien über electrische Grenzsichten", *ANNALEN DER PHYSIK UND CHEMIE*, 7, 1879, pp.337-382.
- Kim, et al, "The Effect of Nickel Foam Current Collector in Carbon Electrode Based Electric Double Layer Capacitor", *ELECTROCHEMISTRY -TOKYO-*, 69, 2001, pp.853-857.
- Kitahra, A., and Watanabe, A., *Electrical Phenomena at Interfaces : Fundamentals, Measurements, and Applications*, Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, 1984.
- Kötz, R., and Carlen, M., "Principles and applications of electrochemical capacitors", *Electrochimica Acta*, 45, 2000, pp.2483-2498.
- _____, et al., "SUPERCAPACITORS FOR PEAK-POWER DEMAND IN FUEL-CELL-DRIVEN CARS", *The Electrochemical Society* Proceedings Volume 2001-21, 2001, pp.564-575.
- Lin, C.C., and Chang, C.C., "Effect of Conditions of Ultrasonic and Electrochemical Etching on Morphology and Capacitance of Etched Aluminum Electrodes", *Electrochemistry*, 79, 2011, pp.553-557.
- Mayer, S.Y., et al., "The Aerocapacitor: An Electrochemical

- Double-Layer Energy-Storage Device”, *Journal of the Electrochemical Society*, 140, 1993, pp.446-451.
- Miller, J.R., and Simon, P., “Electrochemical capacitors for energy management”, *Science Magazine*, 321, 2008, pp.651-652.
- _____, and Simon, P., “Fundamentals of electrochemical capacitor design and operation”, *Electrochemical Society Interface*, Spring 2008, pp.31-32.
- _____, “A brief history of supercapacitors”, *Batteries & Energy Storage Technology*, 539, 2007, pp.61-78.
- Murphy, T.C., Wright, R.B., Sutula, R.A., in *Electrochemical Capacitors II*, Delnick, F.M., Ingersoll, D., Andrieu, X., and Naoi, K., Editors., PV 96-25, The Electrochemical Society Proceedings Series, Pennington, N.J. 1997, pp.258-262.
- Nakada, I., 電解液陰極アルミニウム電解コンデンサ, JCC(日本蓄電器工業株式會社), 1996.
- Naoi, K., and Simon, P., “New Materials and New Configurations for Advanced Electrochemical Capacitors”, *Journal of the Electrochemical Society*, 17, 2008, pp.34-37.
- Nishino, A., and Naoi, K., 大容量 キャパシタ技術と材料Ⅲ, CMC, 2006.
- _____, and Naoi, K., 大容量 キャパシタ技術と材料Ⅳ, CMC, 2010.
- Obreja, V.V.N., “On the performance of supercapacitors with electrodes based on carbon nanotubes and carbon activated material-A review”, *Physica E, Low-dimensional systems & nanostructures*, 40, 2008, pp.2596-2605.
- Pandolfo, A.G., and Hollenkamp, A.F., “Carbon properties and their role in supercapacitors”, *Journal of Power Sources*, 157, 2006,

pp.11–27.

Pell, W.G., and Conway, B.E., “Quantitative modeling of factors determining Ragone plots for batteries and electrochemical capacitors”, *Journal of Power Sources*, 63, 1996, pp.255–266.

Portet, C., et al., “Modification of Al Current Collector Active Material Interface for Power Improvement of Electrochemical Capacitor Electrodes”, *Journal of The Electrochemical Society*, 153, 2006, pp.A649–A653.

_____, et al., “Modification of Al current collector surface by sol-gel deposit for carbon-carbon supercapacitor applications”, *Electrochimica acta*, 49, 2004, pp.905–912.

Qu, D., and Shi, H., “Studies of activated carbons used in double-layer capacitors”, *Journal of Power Sources*, 74, 1998, pp.99–107.

Rightmire, R.A., “Electrical energy storage apparatus”, *U.S. Patent*, **3288641**, 1962.

Rosenberg, N., “Technological Change in the Machine Tool Industry, 1840–1910”, *Journal of Economic History*, 23, 1963, pp.414–443.

Sikha, G., and Popov, B.N., “Performance optimization of a battery-capacitor hybrid system”, *Journal of Power Sources*, 134, 2004, pp.130–138.

Simon, P., and Gogotsi, Y., “Materials for electrochemical capacitors”, *Nature materials*, 7, 2008, pp.845–854.

Stern, O., “Zur theorie der elektrolytischen doppelschicht”, *Zeitschrift fur elektrochemie und angewandte physikalische chemie*, 30, 1924, pp.508–516.

- Stoller, M.D., et. al., "Graphene-Based Ultracapacitors", *Nano letters*, 8, 2008, pp.3498-3502.
- Wakihara, M., "Recent developments in lithium ion batteries" *Materials Science and Engineering*, 33, 2001, pp.109-134.
- Wang, H., et al., "From symmetric AC/AC to asymmetric AC/graphite, a progress in electrochemical capacitors", *Journal of Power Sources*, 169, 2007, pp.375-380.
- Winter, M., and Brodd, R.J., "What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors?", *Chemical reviews*, 104, 2004, pp.4245-4269.
- Wolsky, S.P., and Wissoker, R.S., "An Overview of Electrochemical Capacitor Technology and Application", *AD REPORTS -NTIS- AD A*, 281, 1994, pp.27-29.
- Yao, M., et al., "Hight-Capacity Electric Doble Layer Capacitor Using Three-Dimensional Porous Current Collector", *Electrochemical and Solid-State Letters*, 10, 2007, pp.A245-A249.
- Zhang, B.H., et al., "Influence of modified current collector on double layer capacitor", *Chinese Journal of Power Sources*, 31, 2007, pp.538-541.
- Zhang, Y., et al., "Progress of electrochemical capacitor electrode materials : A review", *International journal of hydrogen energy*, 34, 2009, pp.4889-4899.
- Zheng, J.P., et al., "The Limitations of Energy Density for Electrochemical Capacitors", *Journal of the Electrochemical Society*, 144, 1997, pp.2026-2031.

ABSTRACT

The research of EDLC characteristics improving applied
Pattern Current Collector which is made by
convergence of Lithography technology.

Lee, Moon Su

Major in Technology Strategy

Dept. of Convergence Technology

Graduate School of Knowledge Service
Consulting

Hansung University

Due to global warming, the governments around the world are tightening the restriction of CO₂ emission. In addition, high oil price due to the imbalance of oil supply and demand make the world's interest focused on renewable energy and energy storage devices.

Thus, eco-friendly clean energies such as solar, wind, tidal power, hydrogen fuel cells or secondary battery which can substitute the nuclear power and oil has received special attention.

Among these, solar and wind power generation system require a device that can efficiently store the generated energy.

In contrary to the most researches focused on modifying and changing the active material to improve electrochemical capacitor with superior power characteristic among energy storage device, this study is suggested for improving electrochemical capacitors performance

through modification of the Current Collector.

Before the process of the traditional electrochemical etching for the high purity aluminum foil Current Collector, Photolithography, an electronic printing technology used in semiconductors and display is used to provide a solution to the obstacle of designing and controlling surface morphology, thus manufacture Current Collector with stereoscopic pattern.

Using this as Current Collector in the electrochemical capacitor with effective increased area of contact with active material and shortening of the electron transport path, improvement of performance was confirmed in EDLC with applied Current Collector.

