

에너지 저장 장치용 슈퍼커패시터 후막 적용 기술

글 _ 한정우, 이경민, 윤종락
삼화콘덴서공업(주)

제 1 장 서 론

최근 원유 가격 급등 및 친환경 에너지 시책에 따라 화석 원료 절감을 위한 에너지 정책을 발표, 시행하고 있다. 국가 총 에너지의 97% 이상을 수입에 의존하고 있는 우리나라의 경우, 연평균 에너지소비 증가율이 1.1%에 달하고 있으며, 전체 에너지원의 83%가 화석연료로서 선진국에 비하여 많은 이산화탄소를 발생하고 있어 기후변화협약에 따른 온실가스 배출 규제, 국제환경 규제 강화 등으로 인한 산업경쟁력이 약화되고 있다. 이러한 환경 규제 및 에너지 정책에 의하여 친환경 EV(전기 자동차), 스마트 그리드가 주목 받으면서 에너지 저장장

치의 개발 필요성이 대두 되었고, 급성장을 보이고 있다. 현재 가장 많이 적용되고 있는 에너지 저장 장치로는 니켈수소 이차전지와 리튬 이차전지가 사용되고 있으나 이차 전지의 경우 고출력 방전시 전압 강하 및 반복사용 수명이 짧아지므로 2~3년 주기로 교체가 필요하다. 따라서 최근에는 Fig. 1과 같이 출력특성 및 반복 특성이 우수한 슈퍼커패시터와 이차전지를 병렬로 연결하여 이차전지에서 부족한 출력특성을 보강하면서 이차전지의 수명을 연장시킬 수 있는 하이브리드 에너지 저장 시스템이 제안되고 있다.

이러한 에너지저장 보조장치로 제안되고 있는 슈퍼커패시터로는 EDLC (Electric Double Layer Capacitor), 유

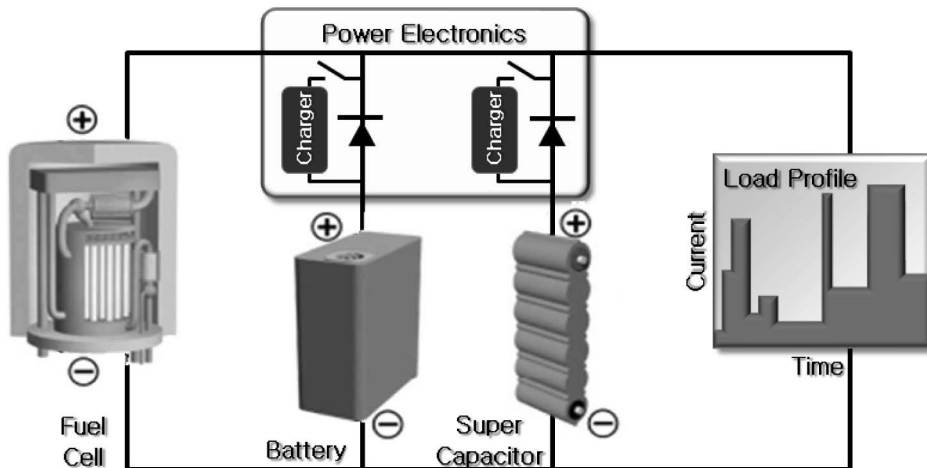


Fig. 1. 이차전지와 슈퍼커패시터를 병렬로 사용한 하이브리드 에너지 저장 시스템.

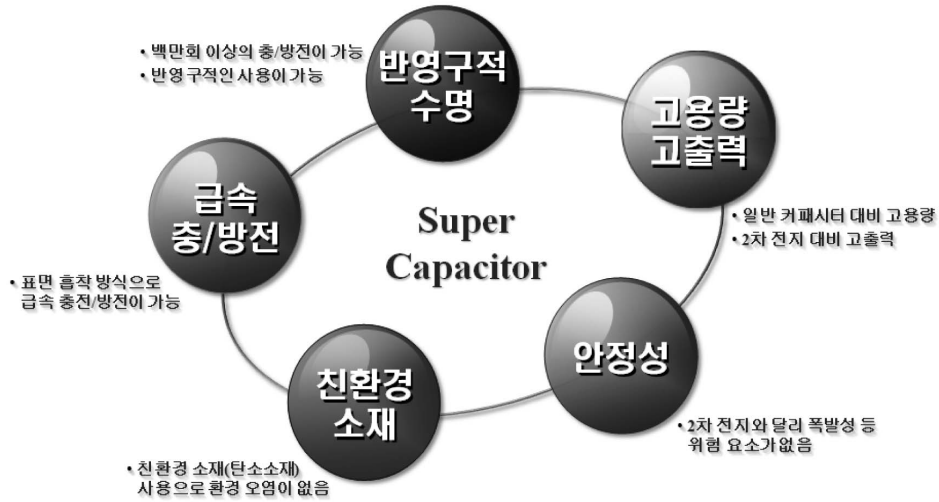


Fig. 2. 슈퍼커패시터의 특징.

사 커패시터, 하이브리드 커패시터 등이 있다. Fig. 2에 슈퍼커패시터의 특징을 나타내었다. 슈퍼커패시터는 순간적으로 많은 에너지를 저장 후 높은 전류를 순간적 혹은 연속적으로 공급함으로써 이차전지가 수용하지 못하는 출력 특성 영역을 채울 수 있는 고출력 장수명 전기에너지 저장 장치이면서 친환경 소재를 사용하며 반영구적 수명 특성을 가지고 있다.

슈퍼커패시터의 특성 및 성능은 핵심 소재 전극으로 원료 선정과 제조 공정에서 전극 성형 방법에 따라 제품의 특성에 많은 영향을 준다. 따라서 본고에서는 에너지

저장 장치 중 슈퍼커패시터의 개념과 슈퍼커패시터의 핵심 공정 기술인 후막 전극 형성 기술에 대해 소개하고자 한다.

제 2 장 본 론

2.1. 슈퍼커패시터의 원리

슈퍼커패시터는 활성탄 전극표면과 전해질 계면에 생기는 전기 이중층을 이용한 커패시터로 전기이중층 커패시터(EDLC : Electric Double Layer Capacitor)라고 한다.

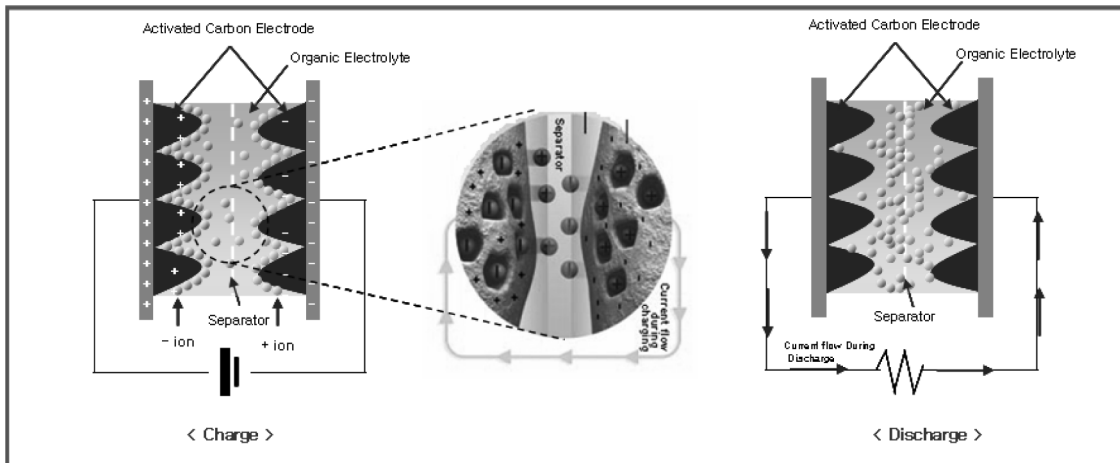


Fig. 3. EDLC 기본 개념도.



Fig. 4. 슈퍼커패시터 전극 제작 방법.

슈퍼커패시터는 전지와 커패시터의 중간 특성을 갖으며, 2차 전지에 비해 열화나 발열이 적으며 고효율, 장수명이라는 특징을 가지는 물리적 동작 원리를 적용한 커패시터이다. Fig. 3에 EDLC의 기본 개념도로서 전극과 전해액의 접촉면에는 전위차가 발생하고 그 계면에 흡착된 양이온이 1분자씩 나열된 절연층이 생긴다. 이것을 전기 이중층이라고 하며 이 절연층을 이용하여 전하를 축적한 것이 EDLC이다.

2.2. 슈퍼커패시터의 후막 전극 제조

Fig. 4는 슈퍼커패시터 후막 제조공정으로서 원료 혼합, 슬러리 제작, 성형(coating), roll press로 나누어지며 이차전지 후막 제작 공정과 유사하다.

2.2.1. 후막 전극 소재

슈퍼커패시터의 전극은 활물질, 도전제, 바인더로 구성되며 이 중에서 활물질은 슈퍼커패시터의 표면 흡탈착 원리에 적합하도록 높은 비표면적을 가지는 활성탄(active

Table 1. 슈퍼커패시터용 활성탄의 특징

항목	필요조건	특징
비표면적	<ul style="list-style-type: none"> • 체적당 용량: 2000-2500m²/g이 최적 - 1500m²/g 이하는 전극팽창이 심함 - 2500m²/g 이상은 체적당 용량감소 	<ul style="list-style-type: none"> • 비표면적이 증가할수록 - 극소 세공의 증가 - 극소 세공경일수록 이온전도도 감소 전극 밀도 감소 - 기공저항에 의한 전기전도성 감소
금속 불순물 산소 작용기	<ul style="list-style-type: none"> • 전해액과의 부반응의 원인이 됨 • 기체 발생에 의한 셀의 팽창 	<ul style="list-style-type: none"> - 전해액 분해, 산소발생 등에 의한 장기내구성 저하
입자경	<ul style="list-style-type: none"> • 일반적으로 5μm ~ 8μm 	<ul style="list-style-type: none"> - 작을수록 고용량, 전극 충전 밀도 증가 - 체적당 용량에 중요한 인자
기타	<ul style="list-style-type: none"> • 적절한 비표면적과 세공부피의 비의 최적화 필요 • 전해질 이온사이즈와 세공경을 함께 고려 	<ul style="list-style-type: none"> - 정전용량과 전극팽창 - 기공내에서의 이온 전도저항과 관련
결정성	<ul style="list-style-type: none"> • 전기전도성과 비례관계 	<ul style="list-style-type: none"> - 이방성 피치 및 코크스가 유리
표면조직 (edge or basal plane)	<ul style="list-style-type: none"> • 활성탄 표면에 edge가 풍부한 것이 유리 	<ul style="list-style-type: none"> - Basal 및 edge의 전자밀도에 의한 차이 - edge가 13배의 정전용량을 가짐

carbon)을 주로 사용한다. 활성탄은 탄소로 이루어진 무정형의 탄소 집합체로 원료는 아자껍질, 폐놀 등을 원료로부터 만들어지며 원료들을 탄화와 활성화 과정을 거치면서 무수히 많은 미세한 기공들을 발달시킨다. 활성탄은 수증기 부활, 알칼리 부활에 의해 활성화되는데 알칼리 부활에 의해 활성화된 활성탄은 비표면적이 2000m²/g 이상으로 매우 크지만 가격이 비싼 단점이 있다. 반면에 수증기 부활은 비표면적은 1000~1800m²/g으로 작아 단위 면적당 정전용량은 작으나 알칼리부활 활성탄보다 경제적이므로 많은 사용이 이루어지고 있다. Table 1에 슈퍼커패시터용 활성탄의 필요조건과 특징을 정리하였다.

슈퍼커패시터의 중요한 특성인 출력 특성을 높이기 위해서는 등가직렬저항(Equivalent Series Resistance)이 적어야 한다. 활성탄은 비표면적이 크므로 높은 용량을 나타내지만 전기전도도가 사슬구조의 탄소체에 비해 매우 낮기 때문에 높은 전기전도도를 부여하는 도전제가 필요하다. 도전제는 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, Super P 등의 카본블랙이 사용되며 카본 블랙은 수십 나노미터의 크기의 탄소입자가 사슬 형태로 연결이 되어있어 전기 전도도가 매우 우수하다. 도전제로서 Super P는 탄소입자가 구형에 가까워 분산이 용이하여 슈퍼커패시터에서 전도체도 많이 사용되고 있다. 활성탄과 도전제 카본 미립자들을 전극으로 제작하기 위해 결합제로 바인더가 사용된다. 슈퍼커패시터의 개발 초기에는 PTFE와 PVDF

와 같은 바인더가 사용 됐지만, 슈퍼커패시터의 유기계 전해액 적용, 셀 전압의 고압화, 납땜 공정(240~260°C, 20~60sec, 4~6회)에 견디는 RoHS 규격 적합의 필요성 등에 의해 새로운 바인더들이 사용되고 있다. 최근 슈퍼커패시터의 바인더는 PTFE를 주재료로 하고 SBR, CMC 등을 혼합하여 사용한다. 주로 PTFE는 수계 용매에 사용이 되고, PVDF는 유기계 용매에 사용이 되는데, 일반적으로 수분과의 반응성이 높은 리튬계 전해액을 사용하는 전극에는 PVDF가 사용 된다. 최근 일부 제품에서는 전해액 주입 및 확산성을 개선하기 위해 불소계 바인더에서 접착성, 유연성, 권회성 및 전해액 주입특성을 개선한 JSR, SBR, NBR, 아크릴레이트계 및 변성 오레핀으로 구성된 엘라스트머 바인더가 기존 바인더를 대체하고 있다. 활성탄과 도전제 등이 미립자이기 때문에 슬러리가 겔화되기 쉬우므로 슬러리에 점성을 부여하여 안정된 슬러리를 만들기 위하여 CMC라는 증점제가 사용된다. 일부 Sheet 전극이라 불리는 슈퍼커패시터 전극은 SBR과 CMC를 혼합하여 사용하지 않고 PTFE만으로 Kneading 공정을 통해 전극을 제작하기도 한다. 이 때 집전체와 전극간의 접착 강도를 높이기 위해 도전성 접착제를 코팅하고 그 위에 전극을 코팅하는 방법이 사용되며 집전체로 알루미늄 또는 구리박을 사용한다. 또한 슬러리 상태와 코팅 조건에 따라 계면 활성제, 분산제, 소포제 등이 사용하는 경우도 있다.

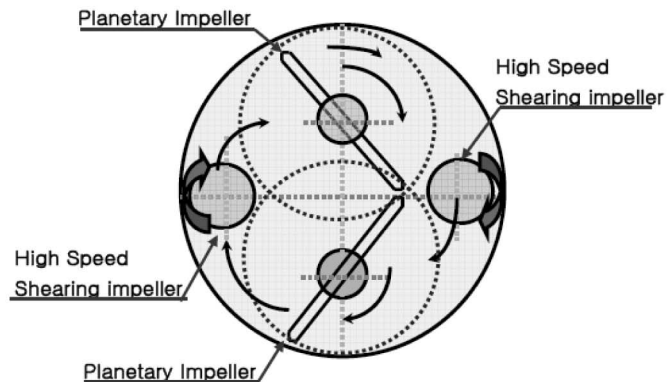
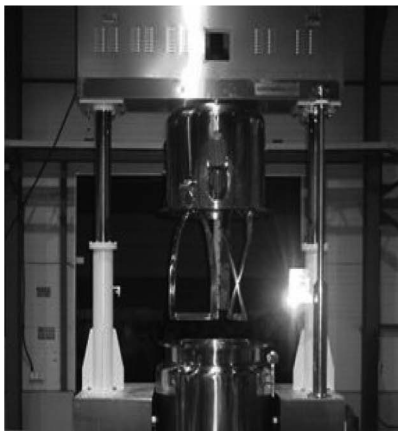


Fig. 5. Planetary mixer 및 분산 원리.

2.2.2. 혼합 및 슬러리 제작

슈퍼커패시터의 전극 제작을 위해 활성탄, 도전재, 바인더와 용매를 혼합하여 코팅이 가능한 상태의 슬러리를 제작한다. 전극의 특성을 고려하여 활성탄, 도전재, 바인더의 비율은 일반적으로 75 : 17 : 8 비로 하고 있으며 각사의 노하우에 따라 조금씩 달리하여 적용하고 있다. 혼합공정은 1차적으로 카본 재료인 활성탄과 도전재를 건식 혼합한 후 혼합된 카본은 2차 습식 혼합 공정에서 바인더와 용매와 혼합된다. 원료 혼합에는 공전 및 자전에 의해 제품을 혼합하는 방식으로서 고점도의 분산에 용이한 Fig. 5와 같은 Planetary Mixer가 많이 사용된다. 분산을 통하여 슬러리의 점도가 낮아지면 고속 분산을 하여 코팅에 적합한 점도로 슬러리를 제작한다.

Planetary Mixer는 강한 에너지가 발생하는 장비가 아니기 때문에 카본 재료의 해쇄가 완벽하게 이루어지지 않으므로 슬러리 제작 후 Mesh Filter를 통하여 여과하여 불순물 또는 큰 입자, 응집체들을 제거한다. 슬러리는 코팅 방법에 따라 약간의 차이가 있으나 1000 ~ 10000cPs의 점도를 유지하여야한다.

2.2.3. 후막 코팅

코팅이란 바탕이 되는 재료(모재)의 표면에 그것과 다른 얇은 막을 성형하는 것으로 Table 2와 같은 고려 사항을 고려하여 두께(폭, 길이 방향)의 균일화, 표면의 평활화, sheet의 기계적 강도를 부여하는 것이다. 최근 전자 산업 발달에 따라 코팅관련 산업도 첨단화 되어짐에 따라 LDC, PDP 등과 같은 디스플레이 분야를 비롯하여 자성 또는 광학 디스크, 고집적회로 기판, 광섬유 등의 정보/전자 분야, 첨단 차량 및 항공기분야, 의료분야, 전지와 같은 에너지분야 등 그 응용 범위가 다양하여 모든 산업의 핵심 분야가 되었다. 최근 연속공정은 제조속도가 5~50m/sec 이므로, 제조된 건조상태의 코팅층 두께는 200nm~500 μ m로 다양하다.

슈퍼커패시터의 후막 성형 공정은 도전재, 결합제 및 용매로 구성된 슬러리를 집전체에 일정한 두께로 도포하여 건조한 후 전극을 제조하는 공정으로서 집전체위에 전극 슬러리를 전사시키는 application 기능, 전극 슬러리

Table 2. 코팅시 고려 사항

구분	내용
Base Material	· Species
	· Thickness & Weight
	· Width
	· Min and Max Diameter for Winding
	· Max Weight
Coating Solution	· Core Dimension
	· Resin
	· Solvent
	· Viscosity
	· Solids Content
	· Specific Gravity
	· Tack
	· Pot Life
	· Temperature
Coating Thickness	· Bubbling
	· Roll Gap
Coating Speed	· Pressure
	· Temperature
	· Ventilation

의 코팅 밀도를 결정하는 metering 기능, 코팅 표면을 평평하게 하는 smoothing 기능이 있다. 코팅용 슬러리는 대부분 고분자 용융체와 같이 복잡한 구조의 물질이 대부분이므로 유변물성, 점성 점탄성, 점탄가소성 등이 도포 및 건조 공정의 설계 및 운영조건에 지대한 영향을 미치므로 공정에서는 슬러리 점도 및 분산 상태와 코팅 속도, 온도 등의 조건의 컨트롤이 매우 중요하다. 후막 코팅에는 Doctor Blade법과 Comma 코터, Slot die 코터 등이 적용되고 있으며 Fig. 6에 코팅 방식별 장단점 및 방식을 나타내었다. 일반적으로 Doctor Blade법은 2,000 ~ 20,000 cPs의 고점도를 가진 슬러리의 코팅에 사용된다. 설비가 매우 간단하고 가격이 저렴하여 두께 10 ~ 500 μ m의 비교적 두꺼운 후막의 코팅에 사용되며 Comma 코터와 Lip 코터는 사용 점도 범위가 1,000 ~ 100,000 cPs로 비교적 넓은 점도범위에서 적용이 가능하므로 이차전지 및 슈퍼커패시터 전극 제조에 많이 적용되고 있다. 최근에는 전자 부품의 대량 생산화와 더불어 고밀도 집적화가 진행되면서 보다 박막에 가까운 코팅 기술들이 요구되면서 Slot Die의 방식의 코터들이 많이 사용되고 있다. R&R Coater는 슬러리를 일정한 압력으로 분사하여 Film에 묻히는 방식으로 1 μ m 이하의 코팅이 가능하여

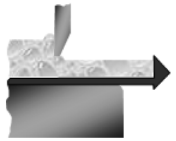
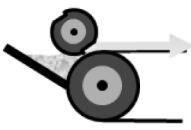

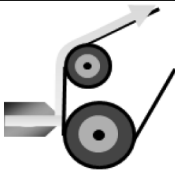
구분	Doctor Blade	Comma Roll	Lip Coater	R&R Coater
방식				
설명	• Slurry를 Belt 위에 올려 놓고 얼고자 하는 두께 만큼 Blade의 틈새를 열어 Slurry가 빠져 나가도록 하는 방식	• 맥뎀에 Slurry를 Main Roll 과 Comma Roll 사이로 통과 시켜 Film에 묻히는 방식	• Slurry를 Lip Head를 통하여 Sheet 두께에 맞는 압력으로 밀어내어 Film에 묻히는 방법	• Slurry를 Slot Die를 통하여 일정한 압력으로 분사하여 Film에 묻히는 방식
사양	• 점도 : 2,000~20,000 cps • 두께 : 10~500 μm • 속도 : 1~50 m/분	• 점도 : 1,000~200,000 cps • 두께 : 20~1,000 μm • 속도 : 0.1~100 m/분	• 점도 : 50~100,000 cps • 두께 : 10~500 μm • 속도 : 0.1~400 m/분	• 점도 : 50~100,000 cps • 두께 : 1~30 μm • 속도 : 5~400 m/분
장점	• 설비가 간단 • 가격이 저렴 • 세척이 간단함 • 소량 생산에 적합	• 작업이 가편함 • 고점도에 유리함 • Coating 폭조절이 용이 • 세척이 간단함	• 점도에 따른 영향이 작음 • 점도 및 속도에 의한 영향이 적어 다양 두께 대응이 가능 • 생산성이 높음	• 저점도/박막이 유리함 • 정밀 코팅 가능 • 폭방향의 얼룩집이 적음 • 생산성이 높음
단점	• 코팅면 위에 스크래치 발생 • 두께편차가 큼 • 저점도 Slurry에 적용이 어려움 • 박막이 어려움	• 생산성이 낮음 • 저점도 Slurry에 적용이 어려움 • 박막이 어려움	• 설비가 가격이 고가임 • 세척이 어려움	• 설비가 가격이 고가임 • 세척이 어려움 • 점도에 따른 분사량의 차이로 두께 편차 발생 • 고점도 Coating이 어려움

Fig. 6. 코터 형식 및 장단점.

생산성이 매우 우수하고 정밀 코팅이 가능하여 후막 코팅은 물론 박막 코팅에도 작용되어지고 있다.

Table 3은 코팅기 구성 요소인 unwinder, coater(또는 blade라 칭함), dryer, winder의 주요기능 및 주요 관리 point를 정리한 표로서 슈퍼커패시터에서는 sheet의 두께가 두꺼우므로 dryer가 중요한 요소로서 작용한다.

Dryer로는 Fig. 7과 같은 공기를 이용한 건조 공법이 주

로 적용되고 있으며 구조는 단순하지만 공기 흐름에 따라 농도 차이로 확산에 의한 흐름이 생길 수 있다. 슬러리의 용매 건조속도가 층 내부의 확산에 의한 흐름보다 빠를 경우 용매의 실제 건조되는 표면까지 닿는 시간이 지연되어 건조 효과가 감소되고 코팅 표면에 Crack과 같은 불량 발생하는 경우도 발생한다. 최근에는 이와 같은 문제점을 개선하고자 원적외선을 적용한 복사 방법을

Table 3. 코팅공정의 주요구성 및 기능

Unit 명	주요 기능	주요 Point
Unwinder	• Roll 상의 기재(모재)를 장착하여, 일정한 속도로 Coater 쪽으로 보내 줌	• Tension 제어 • 연결 방법
Coater	• 기재(모재) 위에 원료를 도포하여 Sheet상으로 성형을 함	• 두께 제어 방법 • 진직도, 진원도 • 원료 공급 방법
Dryer	• 도포 된 원료 포함되어 있는 용매를 건조 시킴	• 건조 방식 • 열량 • 청정도 유지 방법
Winder	• 건조 된 Sheet상의 반제품을 Roll상으로 권취 함	• Tension 제어 • Align 제어

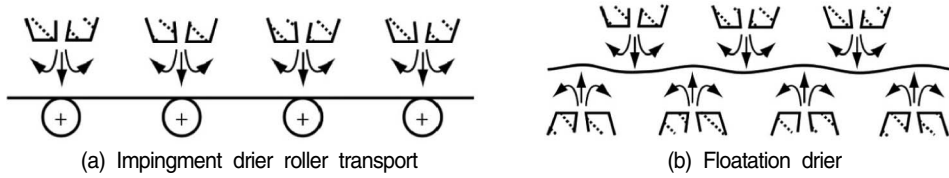


Fig. 7. 전극 건조에 적용되는 건조공정 예.

적용하고 있으며 작업성과 속도를 고려하여 대류와 복사를 혼합한 dryer를 사용한다.

슈퍼커패시터의 전극을 제조할 때의 코팅 후 dryer 방식에 따라 슈퍼커패시터의 전극과 집전체와의 접착 강도, 슈퍼커패시터 특성에 미치는 영향을 비교 검토한 결과 슈퍼커패시터의 전극 제작 공정에서는 원적외선을 이용한 복사가열은 분극성 전극의 균일화, 고점도 유기 전해액의 확산성, 집전체와의 밀착성 등 모든 특성에서 효과가 있다. 예를 들어 동일한 조건에서 코팅한 전극을 원적외선에 의한 복사전도 방식으로 건조하였을 경우 대류 전도 방식으로 건조한 것 보다 충전밀도 약 17% 증가하여 정전용량이 약 11% 증가하였고, 내부저항 또한 40% 이상 감소하는 효과를 나타내었다. 원적외선 건조는 대류 전도와 같이 코팅 표면에 바인더 물질의 표면 표면층을 형성하지 않는 점, 수분의 완전건조가 가능한 점, 전해액의 주입, 확산이 우수하다는 점 등의 장점으로 슈퍼커패시터 건조 방식으로 장점을 가지고 있다.

2.2.4. 압착

압착 공정은 Roll Pressing으로 이루어지는데 두개의 roll 사이에 전극을 길이방향으로 통과시켜 전극을 압착하여 집전체와 전극의 접착 강도를 강화하고, 전극의 카본 재료를 밀집시키기 위해 이루어지는 공정이다. 롤의 진원도가 중요하고, 롤의 온도, 롤과 롤 사이 겹의 균일

성, 유압, 선압, 압연율, 전극 밀도, 전극 표면 상태 및 전극 내부 입자 상태의 조절이 중요하다. Table 4에 슈퍼커패시터 전극의 바인더 종류에 따른 roll press 조건 및 특성을 나타내었다.

제 3 장 결론

세계적으로 화석연료의 고갈과 환경오염에 대응하기 위해 신 재생 에너지, 에너지 저장 장치에 대한 관심이 매우 높다. 에너지 저장 장치의 성능 향상과 전자 부품의 고밀도 직접화가 이루어지면서 대량 생산에 적합한 Roll-to-Roll 방식의 후막 코팅 기술의 발전이 필수적이다. 후막 코팅 전극은 제품의 성능에 매우 중요한 영향을 미친다. 후막 전극의 개선을 위해 제조사마다 나름의 노하우와 기술력을 가지고 각종 첨가제 사용, 생산성 증대 등의 노력을 기울이고 있다. 에너지 저장 장치의 지속적인 발전을 위해서 후막 제조 기술은 소재 개발과 함께 필수적인 개발 요소이다.

참고문헌

1. 시노 아쓰시, 월간 전기기술, **10** 22-33, 2010.
2. Kibi Y., Saito T., Kurata M., et al., *J. Power Sources*, **60** 219, 1996.
3. Wei Y. Z., Fang B., Iwasa S., et al., *J. Power Sources*, **141** 386, 2005.
4. Pekala R. W., *J. Non-Cryst. Solids*, **225** 74, 1998.
5. O. Barbieri, M. Hahn, A. Herzog, R. Ktz, *Carbon*, **43** 1303, 2005.
6. E. M. Sorensen, S. J. Barry. H. K. Jung, J. M. Rondinelli, J. T. Vaughney, K. R. Poepfelmeier, *Chem. Mater.*, **18** 482-489, 2006.

Table 4. Roll Press 조건 예

	PVDF 계	SBR-CMC 계
표면온도	상온 ~ 120℃	상온 압연
선압(ton/cm)	1.0 ~ 3.5	1.0 ~ 3.5
Press Ration	20 ~ 35%	20 ~ 35%
합계밀도(g/cc)	1.5 ~ 3.0	1.5 ~ 3.0

7. R. A. Huggins, *J. Power Sources*, **13** 81-82, 1999.
 8. *New & Information for Chemical Engineers*, **22** [1] 33-37, 2004.

9. *New & Information for Chemical Engineers*, **28** [5] 553-62, 2010.

●● 한정우



- 2008년 고려대학교 신소재 공학과 석사
- 2008년 삼화콘덴서공업(주) 신상품 개발팀 연구원

●● 이경민



- 1997년 명지대학교 이과대학 화학과 이학 석사
- 2008년 삼화콘덴서공업(주) 신상품 개발팀 팀장

●● 윤중락



- 1993년 명지대학교 대학원 전기공학과 공학석사
- 1999년 명지대학교 대학원 전기공학과 공학박사
- 1994년~1996년 한국쌍신전기(주) 선임연구원
- 1996년~현재 삼화콘덴서공업(주) 연구소 연구소장