

## Template 방법을 이용한 Hybrid Supercapacitor 전극용 알루미늄 분말 디스크 제조와 에칭 조건 연구

진창수<sup>†</sup> · 이용성 · 신경희 · 김종휘 · 윤순길\*

한국에너지기술연구원 에너지저장연구센터

\*충남대학교 재료공학과

(2003년 1월 6일 접수 : 2003년 2월 4일 채택)

## Fabrication of Aluminum Powder Disk by a Template Method and Its Etching Condition for an Electrode of Hybrid Supercapacitor

Chang-Soo Jin<sup>†</sup>, Yong-Sung Lee, Kyung-Hee Shin, Jong-Huy Kim, and Soon-Gil Yoon\*

Energy Storage Research Center, Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

\*Department of Material Science, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received January 6, 2003 : Accepted February 4, 2003)

### 초 록

전해 캐패시터와 supercapacitor의 특성을 함께 가지는 하이브리드 캐패시터의 용량은 표면이 산화물로 피복된 양극에 의해서 좌우된다. 본 연구에서는 고전압 하이브리드 슈퍼캐패시터의 제조를 위해 양극의 용량 최적화를 수행하였다. 40  $\mu\text{m}$ 의 입자경을 갖는 알루미늄 분말과 NaCl 분말을 4:1의 무게비로 혼합하여 디스크 형태의 전극을 만들고 열처리를 하였다. 열처리 후 50°C의 증류수에서 NaCl을 용해시켜 열처리 온도에 따른 용량과 저항을 비교하였다. 최적의 열처리 과정을 거친 후 electropolishing 및 화학처리, 1차 및 2차 에칭을 단계별로 행하였고 각각의 단계에서 최적의 조건을 조사하였다. 각각의 단계에서의 용량과 저항은 ac impedance analyzer를 사용하여 측정하였으며 전극의 표면은 SEM을 이용하여 관찰하였다. 2차 에칭 후 내전압이 300 V급인 전극으로 만들기 위하여 365 V로 양극산화 시켰으며, 산화된 알루미늄 디스크 전극을 사용하여 단위 셀을 제조하여 주파수에 따른 용량과 저항 특성을 기존의 300 V급 알루미늄 전해 캐패시터와 비교하였다.

**Abstract:** Capacitance of a hybrid capacitor that has characteristics of both electrolyte capacitor and supercapacitor is determined by anode surface covered with oxide layer. In this study, optimal condition processes for anode to fabricate a high voltage hybrid capacitor was investigated. We mixed aluminum powder having mean particle size of 40  $\mu\text{m}$  with NaCl powders at weight ratio of 4:1 and prepared a disk type electrode after annealing at various temperature. After dissolving NaCl in 50°C distilled water, heat treatment, electropolishing, chemical treatment, and the first and the second etching of Al disk were conducted. In each process, capacitances and resistances of the disk measured by ac-impedance analyzer were compared to find its optimum treatment condition. Also, the surface morphology of treated disks were observed and compared by SEM. After the second etching, the Al disk was anodized at 365 V to make an anode of hybrid supercapacitor that can be operated at 300 V. Capacitance and resistance of the anodized Al disk electrode was compared with those of commercialized conventional aluminum electrolytic capacitor at different frequencies.

**Key words :** Hybrid supercapacitor, Aluminum powder disk electrode, Chemical treatment, Electrochemical etching, Anodizing

### 1. 서 론

1754년 최초의 정전기 캐패시터 형태인 Leyden jar가 고안된 이후로 캐패시터 기술은 전기화학 캐패시터 기술로 발전이 되어왔다. 또한 21세기에 들어오면서 아날로그 방식에서 디지털

방식으로의 전환으로 인하여 제품의 소형화, 고용량화, 고주파화, 정밀화, 복잡화가 급진전되고 있으며 새로운 형태의 고성능 캐패시터 개발이 시도되고 있다.

특히 환경친화적인 소재 사용 및 반영구적인 수명으로 인하여 2차 전지와 전해 캐패시터의 중간적 특성을 가지는 supercapacitor<sup>1-3)</sup>가 큰 각광을 받기 시작하였다. 소형 supercapacitor는 이미 메모리 백업용으로 상용화되었고, 중대용

<sup>†</sup>E-mail: csjin@kier.re.kr

량의 supercapacitor는 하이브리드 전기자동차등의 보조 전원용으로 세계 각국에서 많은 연구개발이 진행되었다.

Supercapacitor는 단위 셀 당 낮은 작동전압으로 인하여 고전압의 사용을 위해서는 셀을 직렬 연결해야 하며 이로 인한 voltage balance의 문제가 단점으로 지적되고 있다. 이와는 달리 전해 캐패시터는 높은 작동전압을 가질 수 있지만 상대적으로 낮은 용량을 가진다. 전해 캐패시터의 비축전용량을 증가시키기 위해서는 유전상수가 큰 전극재료를 사용하거나<sup>4)</sup> 전극의 비표면적을 증가시켜야 한다<sup>5)</sup>. 현재 알루미늄 전해 캐패시터의 경우 단위 면적당 용량을 높이기 위해 알루미늄 박막을 에칭<sup>6)</sup>하여 사용하고 있다. 대용량의 전해 캐패시터를 제조할 경우 부피와 중량이 매우 커지게 되는 단점이 있는데 이를 극복하기 위하여 서로 다른 특성을 가진 양극과 음극을 사용함으로써 보다 적은 부피로써 큰 용량을 갖는 하이브리드 캐패시터 (hybrid capacitor)의 개념이 본 연구의 동기가 되었다.

하이브리드 캐패시터는 supercapacitor의 저전압 특성을 극복하고 전해 캐패시터의 저용량을 극복할 수 있는 새로운 개념의 캐패시터이다<sup>7-10)</sup>. 고전압화의 실현을 위해 전해 캐패시터의 양극을 사용하며 음극으로는 상대적으로 큰 용량을 가지는 supercapacitor의 음극물질을 사용하는 캐패시터이다. 하이브리드 캐패시터는 양극과 음극이 직렬 연결되어 있으므로 전체 셀의 축전 용량은,

$$1/C = 1/C^+ + 1/C^-$$

여기서  $C^+$ : 양극의 용량,  $C^-$ : 음극의 용량

으로 표시된다. 따라서 단위 셀의 축전용량은 두 전극 중에서 용량이 낮은 유전체 양극에 의하여 좌우된다<sup>9)</sup>. 양극의 용량을 증가시킬 수 있다면 전체적인 캐패시터의 용량을 증가시킬 수 있다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 알루미늄 디스크 전극의 제조

알루미늄 분말(99.99%, High Purity Chemical, 150  $\mu\text{m}$  sieve pass)을 20  $\mu\text{m}$ 의 sieve를 사용하여 분리 후 사용했으며, NaCl 분말과 4:1의 중량비로 혼합하였다. 단자용으로 지름이 1 mm인 알루미늄 선(99.99%, Aldrich Chem.)을 금형틀에 미리 위치시키고 혼합된 분말을 넣은 후 압착하여 지름 2.5 cm인 알루미늄 분말로 이루어진 디스크를 제조하였다.

제조된 알루미늄 디스크 전극을 아르곤 분위기 하에서 열처리하였으며 열처리 후 50°C의 증류수에서 NaCl의 용해하였다. NaCl의 용해처리 후 열처리 온도에 따른 전극의 용량과 저항을 ac impedance 측정법으로 확인하였다. 열처리 후 알루미늄 디스크 전극을 EtOH : HClO<sub>4</sub> (=4.2:1) 혼합용액에서 7 V로 2분 동안 electropolishing 과정을 행하였다. Native oxide의 제거와 electropolishing 과정에서 생겨난 산화층 및 전극 표면의 불순물 제거를 위하여 55°C의 0.4 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>에서 화학처리(chemical treatment)를 행하였으며 처리 시간에 따른 전극의 용량과 저항을 측정하였다.

화학처리 후 유효표면적을 증가시키기 위하여 전기화학적 방법으로 에칭을 두 단계로 나누어서 행하였다. Pit 밀도의 증가를 위해서 3 M의 황산과 1 M의 염산 혼합용액에서 각각 10, 50, 100, 300, 500, 1000 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 120초 동안 1차 에칭을 하고 다시 2 M 염산용액에서 전류밀도와 온도와 에

칭 시간을 변화시키면서 2차 에칭을 한 후 이때의 용량과 저항을 측정하여 최적의 에칭 전류밀도를 찾고자 하였다.

2차 에칭을 거친 Al disk 전극은 양극산화 시키기 전에 100°C의 물에서 5분간 처리를 하였으며 내전압이 300 V인 산화물을 만들기 위해서 0.5 M boric acid(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, Junsei chemical)와 0.05 M sodium tetraborate decahydrate (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O, Junsei chemical)의 혼합물에서 70°C로 유지하면서 30 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서 365 V로 2시간 동안 유지시키며 양극산화처리를 했다.

마지막으로 이렇게 양극산화처리 된 Al disk 전극을 양극으로 하고 음극으로는 활성탄소전극을 사용함으로써 하이브리드 캐패시터를 제조하였으며 셀 조립 과정에서 손상된 산화알루미늄을 재형성시키기 위해서 350 V로 30분 동안 에이징(숙성) 처리를 하였다.

알루미늄 평균입자크기는 particle analyzer(Mastersizer 2000, Malvern Instruments)를 사용하여 측정하였으며 각각의 과정에서의 Al disk 전극의 용량과 저항은 ac impedance analyzer (IM6, Zhaner Elektrik)와 LCR meter (3522-50 LCR HiTESTER, HIOKI E. E. Corporation)를 사용하여 측정하였다. 전극 표면 모폴러지는 SEM (XL30, Philips) 사진으로 확인하였다.

### 2.2. 단위 셀 조립과 용량 및 저항 측정 방법

용량 및 저항 측정을 위한 단위 셀로서 양극물질로는 본 실험에서 제작한 Al disk를 사용하였으며 음극물질로는 알루미늄 박막에 slurry-coating 된 carbon 전극을 사용하였다. 화학적 처리 및 에칭 시의 용량과 저항을 측정하기 위해 상용화된 전해 캐패시터용 전해액을 사용하였으며 양극산화 후의 전극 용량과 저항은 증류수 1000 g에 ammonium pentaborate 80 g을 혼합한 용액을 사용하였다. 분리막으로는 마닐라 분리막을 사용하였다. 용량은 120 Hz에서 ac impedance 법으로 측정하였으며 저항은 1 kHz에서 측정하였다. 각각의 주파수에 따른 용량은 다음과 같은 ac impedance 계산법으로 구하였다.

$$C(F) = -1/(2\pi f Z')$$

여기서,  $f$ : Frequency (Hz),  $Z'$ : Imaginary component of impedance ( $\Omega$ )이다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Al 분말과 NaCl 분말이 혼합된 Al disk 전극의 열처리 최적화

Fig. 1은 사용된 Al 분말의 입도 크기 분포를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 분말의 입자크기는 10  $\mu\text{m}$ 에서 100  $\mu\text{m}$  사이에서 분포하고 있었으며 평균 입자크기는 40  $\mu\text{m}$ 임을 알 수 있다.

Fig. 2는 열처리 전과 열처리 과정을 거친 후 용해처리 후의 표면과 단면의 상태를 보여준다. 사진에서 보는 바와 같이 전극 내의 NaCl이 증류수에서의 용해 처리하면 거의 제거됨을 관찰할 수 있었으며 용해 처리결과로 인한 표면 및 내부에 큰 공간이 형성되었으며 이로 인하여 전극 깊숙한 곳까지 에칭되는 효과를 기대할 수 있다.

Fig. 3은 각각의 열처리 분위기 온도에 따른 Al disk 전극의 용량과 저항을 표시한 그림이다. 각각의 열처리에는 전기가열로 열선 온도(이하 열처리 온도를 말함)를 720°C로 했을 때에

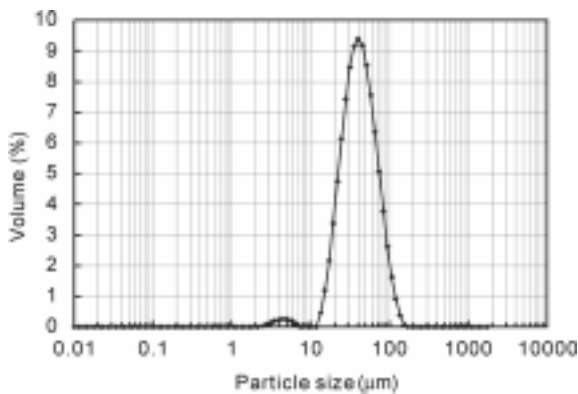


Fig. 1. Particle size distribution of Al powders which filtered from 20  $\mu\text{m}$  sieve.

250  $\mu\text{F/g}$ 으로 가장 큰 용량을 보였으며 그 이상의 온도에서는 감소하는 경향을 보인다. 저항(real part)은 720°C에서 급격한 감소를 보이다가 770°C에서 0.6  $\Omega$ 로 가장 낮은 값을 나타내었다.

Fig. 4는 670°C, 770°C, 820°C의 온도에서 3시간 동안 열처리 한 후의 전극단면을 보여준다. 그림에서 보는 바와 같이 670°C에서는 전극내의 입자들 사이의 소결의 현상이 전혀 보이지 않고 있지만 770°C에서는 입자 사이의 소결의 현상이 관찰되고 있으며 이러한 소결 현상으로 인한 입자간 경계면 증가가 전극의 저항 감소 원인인 것으로 사료된다<sup>12)</sup>. 또한 820°C 이상에서는 그림에서 보는 바와 같이 알루미늄 입자들의 경계가 완전히 사라지는 현상이 발생했으나 전극 전체적으로 볼 때 더 이상의 disk 형태로 유지되지 못하고 전극 전체가 뒤틀리는 현

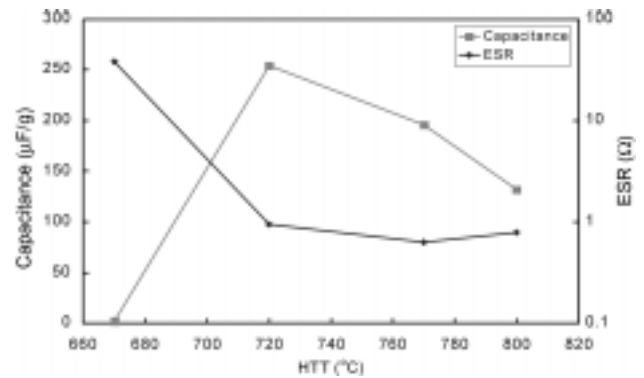


Fig. 3. Capacitance and resistance of Al disk electrode at various annealing temperature for 3 hrs.

상이 발생하였다.

따라서 가장 작은 저항인 0.627  $\Omega$ 의 값을 가지는 770°C에서 3시간동안 열처리하는 것이 최적인 것으로 사료된다.

### 3.2. 알루미늄 디스크 전극의 electropolishing 및 화학처리 (chemical treatment)

알루미늄 전극에 있어서 전극 표면의 native oxides 및 불순물들은 전극의 전기적 성질이나 자기적 성질에 많은 영향을 끼칠 수가 있으며<sup>13)</sup> 고전압이 인가되었을 때 전극의 break down이나 단락에 의한 sparking을 일으킬 수 있다<sup>14)</sup>. 이러한 전극내의 불순물들은 물이나 아세톤, 메탄올을 이용하는 세척방법으로는 잘 제거되지 않는 성질을 가지고 있으므로 일반적으로 electropolishing 및 화학처리를 하므로써 native oxides와 불순

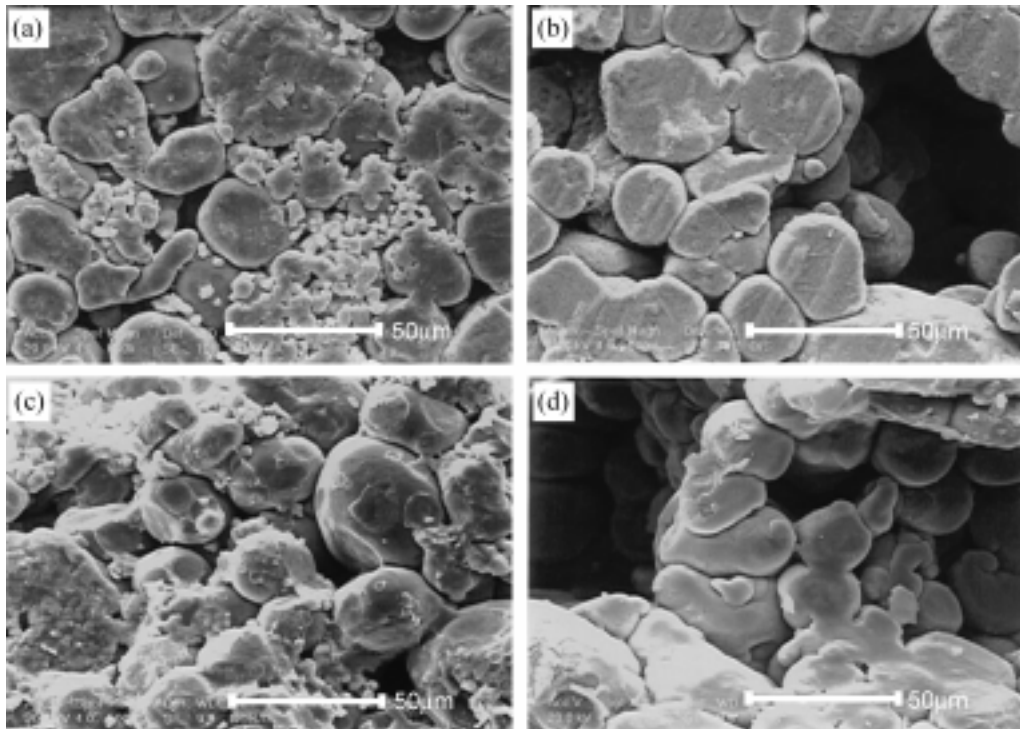


Fig. 2. SEM images of Al disk: (a) surface of Al disk (before annealing), (b) surface of Al disk (after annealing to 720°C), (c) cross section of Al disk (before annealing), (d) cross section of Al disk (after annealing to 720°C).

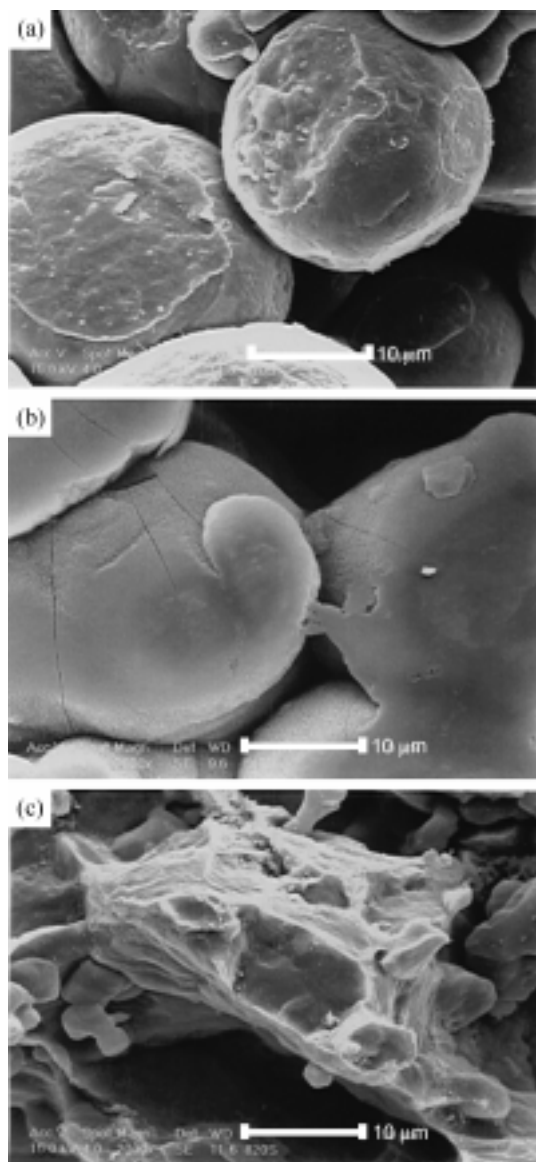


Fig. 4. SEM images of Al disk: (a) cross section of Al disk after annealing at 670°C for 3 hrs, (b) cross section of Al disk after annealing at 770°C for 3 hrs, (c) cross section of Al disk after annealing at 820°C for 3 hrs.

물들을 제거한다<sup>5)</sup>.

본 연구에서는 EtOH과 HClO<sub>4</sub>의 혼합용액에서 전압 7 V로 2 분 동안 electropolishing을 하였으며 그 후에 55°C의 0.4 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>에서 화학적 처리를 함으로써 불순물 및 native oxide층을 없애고자 하였다<sup>15)</sup>.

Fig. 5는 용해 처리 후의 전극 표면과 electropolishing 후의 전극 표면 그리고 화학적 처리후의 표면을 각각 보여준다. Electropolishing 하였을 경우 표면이 깨끗해진 것을 확인할 수 있었으며 이는 화학적 처리를 할때 더 신속하게 저항의 감소를 얻을 수 있는 방법으로 사료된다. Fig. 5의 (c)에서 보는 바와 같이 electropolishing을 행한 후 화학적 처리를 행하였을 경우, 화학적 처리 후에 전극내의 입자 사이에 많은 공간이 형성된 것을 알 수 있었다. 이러한 공간의 형성이 전극의 용량을 증가시키고 또한 저항을 감소시킨 원인이라고 사료된다.

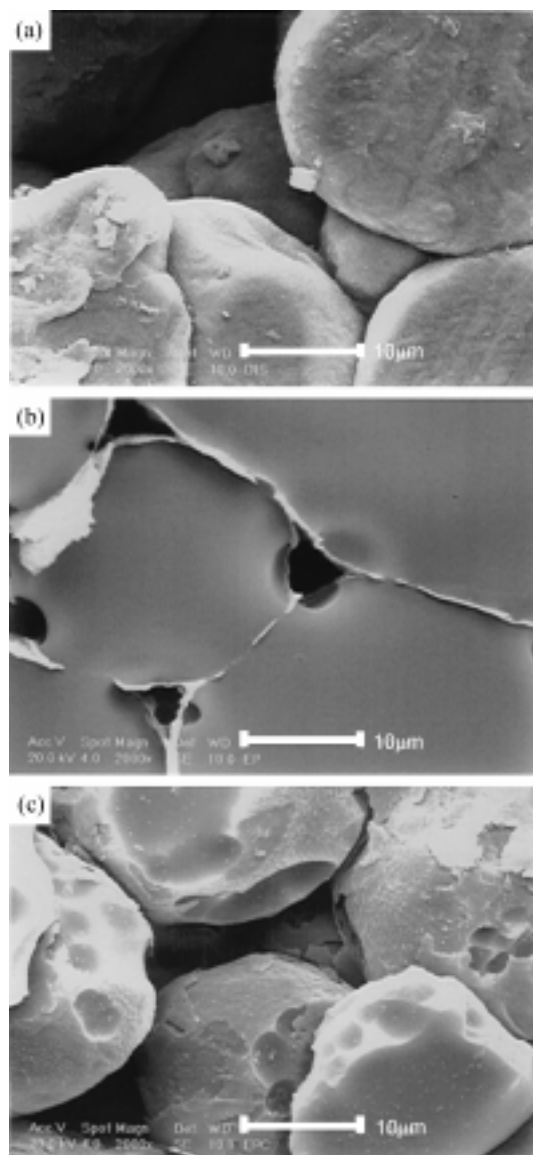


Fig. 5. SEM images of Al disk: (a) surface of Al disk after dissolution treatment of NaCl, (b) surface of Al disk after electropolishing treatment, (c) surface of Al disk after chemical treatment.

Fig. 6(a)는 electropolishing을 하기 전에 시간에 따라 화학적 처리를 한 경우이고 (b)는 electropolishing 후의 시간에 따라 화학적 처리를 하였을 때의 전극의 용량과 저항을 표시한 그림이다. Electropolishing을 하지 않고 화학적 처리를 한 경우 약 120분 후부터 360 μF/g의 용량을 보이며 거의 일정한 값을 유지하였으며 이때의 저항은 0.513 Ω으로 측정되었다. 그러나 electropolishing을 한 후 화학적 처리를 하였을 경우 60분의 경우에 500 μF/g의 용량이 얻어졌으며 저항 또한 0.5 Ω으로 거의 일정한 값을 유지하였다. 이와 같이 electropolishing하였을 경우가 하지 않았을 때보다 화학적 처리 시간을 빠르게 하고 저항의 감소와 용량의 증가 효과를 가져오게 됨을 알 수 있었다.

따라서, 화학적처리가 native oxide층을 효과적으로 제거하는 역할뿐만 아니라 에칭의 효과까지 있음을 알 수 있었다. 또한, 용량과 저항이 일정한 값을 나타내는 60분을 화학적 처리의 최

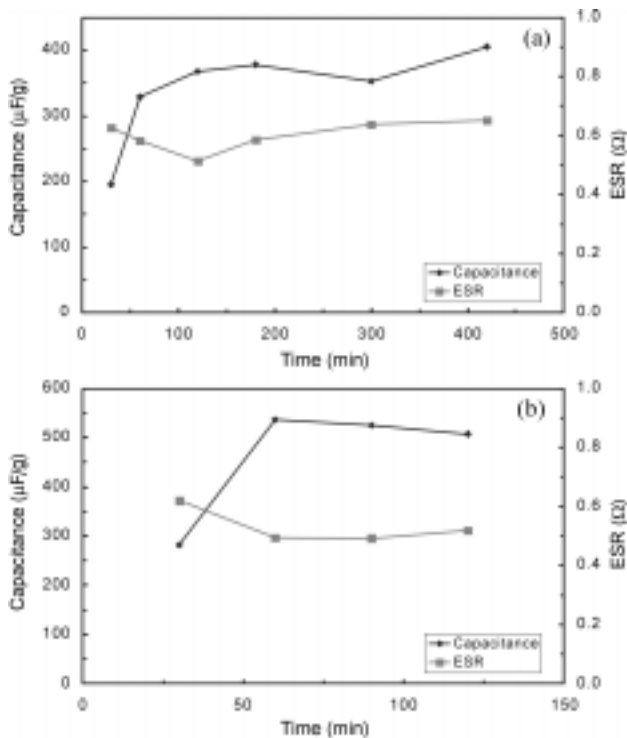


Fig. 6. Capacitance and resistance of Al disk after chemical treatment (a) without electropolishing (b) with electropolishing treatment at various chemical treatment time.

적시간으로 하였다.

### 3.3. 에칭(etching)

알루미늄 전해 캐패시터의 경우 일반적으로 전기화학적 에칭 방법을 사용하여 Al foil의 비표면적을 증가시키고 있다. 양극산화 전압이 150 V 이하인 경우 에칭방식은 교류전원을 이용하여 양극산화 전압이 고전압일 경우 직류전원을 이용한다<sup>16,17</sup>. 본 실험에서는 고전압 하이브리드 캐패시터 양극의 제조를 목적으로 하였으므로 직류전원을 사용하여 에칭을 행하였다. 또한 Al disk 전극의 효과적인 에칭을 위하여 두 단계의 에칭을 행하여 전극의 용량을 증가시키고자 하였다. 첫 번째 단계로 pit 밀도 증가를 위한 에칭을 행하였다. 대체로 sulfate 이온은 hydrochloric acid solution에서 chloride 이온과 경쟁적으로 흡착하려는 성질을 가지고 있다. 이러한 성질을 가지는 sulfate는 전해 캐패시터의 양극제조 공정에서 pit의 밀도 증가를 위해 많이 사용되고 있다<sup>18,19</sup>. 본 실험에서는 1차 에칭용액으로 pit의 형성을 위하여 1 M의 HCl 용액과 3 M의 황산용액의 혼합물을 사용하였으며 2차 에칭 단계로는 pit의 성장을 위하여 2 M HCl 용액에서 65°C를 유지하면서 각각의 전류밀도에서 에칭을 하였다.

Fig. 7은 서로 다른 각각의 전류밀도에서 120초 동안 1차 에칭을 한 후 300 mA/cm<sup>2</sup> 180초 동안 2차 에칭을 한 후 얻어진 용량과 저항을 표시한 그림이다. 1차 에칭 시의 50 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도에서 가장 큰 용량을 나타내며 그 이상의 전류밀도에서는 용량의 감소를 보였다. 저항 또한 50 mA/cm<sup>2</sup> 일 때 0.358 Ω으로 가장 낮았으며 더 큰 전류밀도에서도 크게 변하지 않고 거의 일정한 값을 유지하였다. 따라서, 2차 에칭의 최적조건을 조사하기 위하여 50 mA/cm<sup>2</sup>으로 120초간 1차 에칭을 한

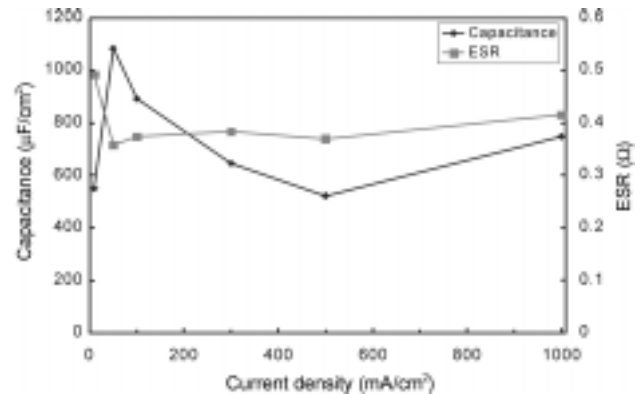


Fig. 7. Capacitance and resistance of Al disk at various current densities in the first etching time.

후 2차 에칭을 하였다. 또한 1차 에칭의 온도를 65°C로 하였는데 이는 70°C 이상에서 에칭을 하였을 경우 급격한 온도의 증가로 인하여 전극이 과하게 에칭이 되며 더 이상 전극의 형태를 유지되지 않는 현상이 발생하였기 때문이다. 따라서 1차 에칭에는 온도를 65°C로 유지하였다. 50 mA/cm<sup>2</sup>로 120초 동안 1차 에칭을 한 후에 2 M HCl에서 65°C를 유지시키면서 2차 에칭을 하였다.

Fig. 8은 1차 에칭 후와 2차 에칭후의 전극의 표면과 단면의 상태를 보여준다. 이 사진으로부터 1차 에칭 때에는 전극표면에 pit가 생성되는 것을 확인 할 수 있었으며 2차 에칭 시 pit의 성장을 확인할 수 있었다. 이러한 pit의 성장이 Al disk의 표면적을 증가 시켜서 용량이 증가된 것으로 사료된다.

Fig. 9의 (a)는 2차 에칭 시에 서로 다른 각각의 전류 밀도와 시간에 따른 전극의 용량을 표시한 것이다. 각각의 전류밀도와 시간에서 2차 에칭을 한 결과 500 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서는 30초의 에칭시간에서 가장 큰 용량인 1080 μF/g을 나타내며 그 이후로는 감소하는 경향을 보인다. 100~300 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도에서는 에칭시간이 180분에서 최대의 축전용량을 가지며 그 이후에는 감소하는 경향을 보여준다. 따라서, 에칭 전류밀도가 클수록 짧은 시간에 빠른 에칭 효과를 얻을 수 있음을 확인할 수 있었으며 300 mA/cm<sup>2</sup>에서 180초 동안 에칭 했을 때 1083 μF/g으로 가장 큰 용량을 얻었을 수 있는 바람직한 에칭 조건이라고 사료된다. Fig. 9의 (b)는 2차 에칭 시 각각의 전류 밀도와 에칭시간에 따른 전극의 저항을 표시한 것이다. 100~500 mA/cm<sup>2</sup>에서 저항은 180초의 에칭시간 까지 감소 경향을 보이다가 증가하였으며 50 mA/cm<sup>2</sup>에서는 60초의 에칭시간부터 저항이 증가하기 시작하였다. 또한 2차 에칭에서 가장 낮은 저항값이 얻어진 경우는 전류밀도 300 mA/cm<sup>2</sup>에서 180초의 에칭 시간일 경우였다. 따라서 Al disk 전극의 양극 산화처리 전에 최적의 2차 에칭 과정으로 300 mA/cm<sup>2</sup>로 180초 동안 에칭을 하는 것이 최적임을 알 수 있었다.

Fig. 10은 2차 에칭의 전류밀도와 에칭시간에 따른 전극의 무게변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 전류밀도와 에칭시간이 증가할수록 전극의 중량 감소가 큰 것을 알 수 있다.

일반적으로 Al foil의 에칭에 있어서 pit의 형성에는 온도가 높을수록 유리하다고 알려져 있으며 약 80°C의 에칭온도에서 가장 효율적으로 pit가 생성 성장된다고 알려져 있다<sup>5</sup>. 그러나 본 연구에서는 Al foil이 아닌 Al powder를 압착한 disk 전극

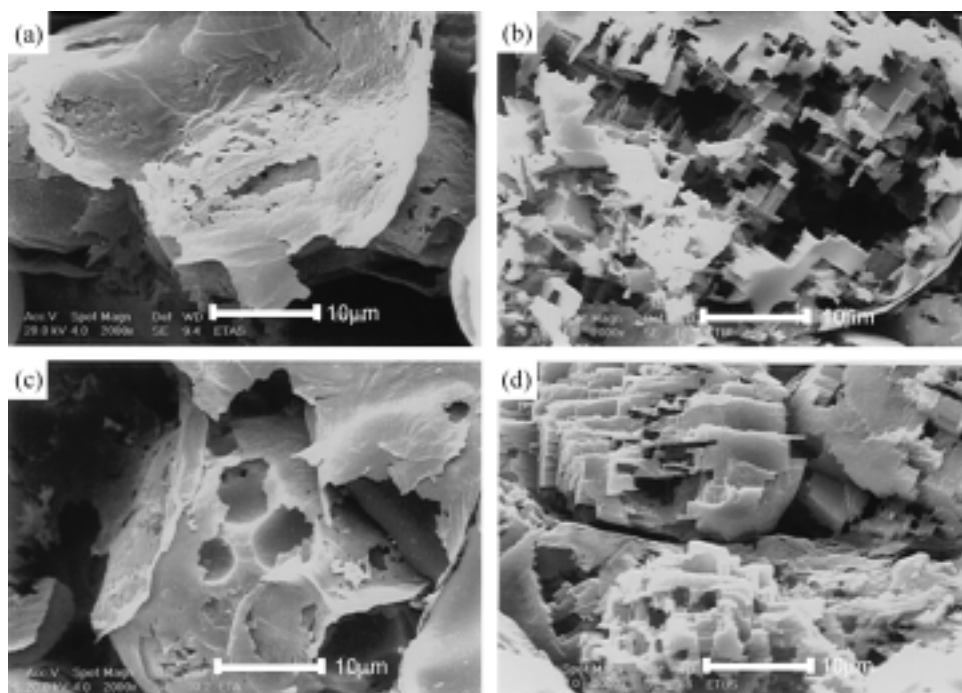


Fig. 8. SEM images of Al disk: (a) surface of Al disk after the first etching, (b) surface of Al disk after the second etching, (c) cross section of Al disk after the first etching, (d) cross section of Al disk after the second etching.

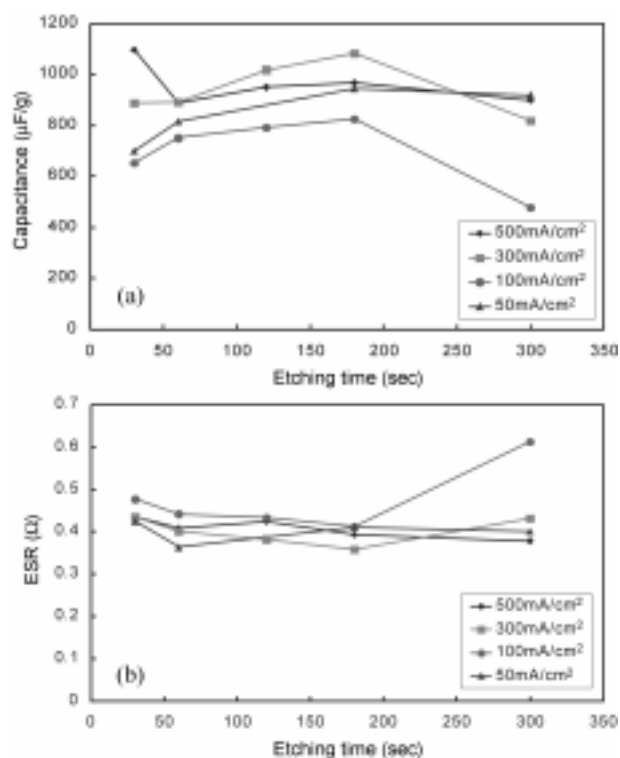


Fig. 9. Capacitance (a) and resistance (b) of Al disk at various etching time and current density in the second etching.

을 사용하기 때문에 전극의 두께와 기계적 강도 및 전극의 저항을 고려한 에칭을 해야 하므로 온도를 변화시키며 2차 에칭을 하였다. Fig. 11은 각각의 온도에서 300 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도를

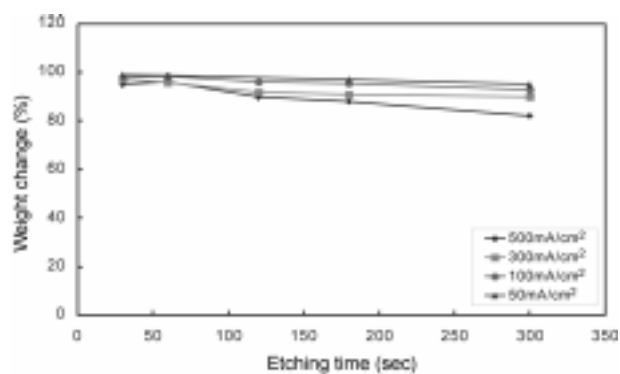


Fig. 10. Weight change of Al disk at various etching time and current density in the second etching.

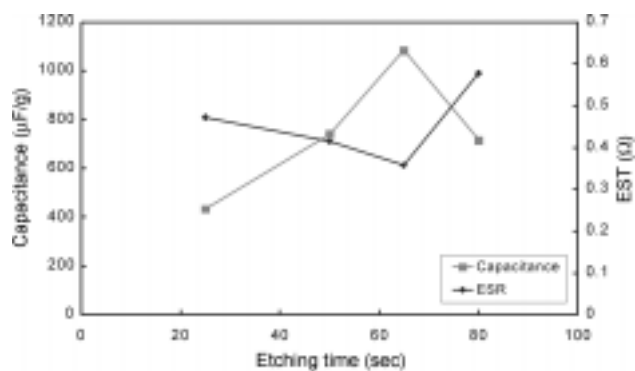


Fig. 11. Capacitance and resistance of Al disk at various etching temperature in the second etching (current density : 300 mA/cm<sup>2</sup>, etching time: 180 sec).

로 180초 동안 2차 에칭을 하였을 때의 용량과 저항값을 표시한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 온도가 증가할수록 용량은 증가하고 저항은 감소하였으며 65°C에서 가장 큰 용량과 낮은 저항이 얻어졌으며 그 이상의 온도에서는 오히려 용량은 감소하고 저항이 증가하는 특성을 보였다. 실제로 80°C에서 에칭을 실시하였을 경우 많은 분말들의 박리현상이 관찰되었다. 따라서, 2차 에칭의 최적온도는 65°C인 것으로 판단할 수 있었다.

#### 3.4. 양극산화처리(anodizing)

65°C의 온도에서 300 mA/cm<sup>2</sup>로 180초 동안 2차 에칭을 실시한 후 300 V의 내전압을 갖는 양극을 제조하기 위하여 양극 산화 처리를 하였다. 고전압용으로써 치밀하고 매우 얇으며 비정질 형태의 산화물 박막층을 형성시키기 위해서 양극산화처리 용액을 0.5 M boric acid와 0.05 M Sodium borate의 혼합용액을 사용하였다. 이 용액을 70~80°C로 유지시킨 후 30 mA/cm<sup>2</sup>로 365 V까지 2시간 동안 유지시키며 화성처리를 하였다<sup>20)</sup>. 또한 셀 조립 과정에서 훼손될 가능성이 있는 알루미늄 산화물층을 재형성시키기 위해서 증류수와 ammonium pentaborate 전해질용액에서 350 V로 30분간 에이징 하였다.

Fig. 12는 본 연구에서의 양극산화 처리시킨 Al disk 전극과 기존의 상용화된 알루미늄 전해 캐패시터의 양극박에 대하여 주파수에 따른 용량과 저항의 변화를 비교한 그림이다. 이때의 음극으로는 카본 전극을 사용하였으며 전해액으로는 ammonium pentaborate 혼합용액을 사용하였으며 분리막으로는 마닐라 분리막을 사용하였다. 그림에서 보는 바와 같이, 10 Hz 이하의 주파수에서는 Al disk의 용량이 상용화된 재래식 알루미늄 전해 캐패시터 양극의 용량보다 더 큰 특성을 보이고 있으며 저항 또한 10 Hz 이하에서는 더 낮은 것을 보여준다. 따라서, 본 연

구에서의 Al disk 양극을 이용한 하이브리드 캐패시터는 높은 주파수 영역에서 전해 캐패시터의 특성을 가지며 낮은 주파수 영역에서는 supercapacitor의 특성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 본 실험에서 제작한 Al disk 양극은, 겉보기 전극면적에 대한 비축전용량이 3.6  $\mu\text{F}/\text{cm}^2$ (120 Hz)이고 1 KHz에서의 ESR은 57  $\Omega$ 로 측정되었다.

Fig. 13은 상용화되어 있는 재래식 전해 캐패시터와 본 연구에서의 하이브리드 캐패시터의 주파수 변화에 대한 용량과 ESR의 변화 특성을 무차원 값으로 표시한 것이다. 즉, 용량은 120 Hz, ESR은 1 kHz일 때를 기준으로 하여 주파수 변화에 따른 각각의 변화 경향을 알 수 있다. Fig. 13의 (a)에서 보는 바와 같이, 상용화된 전해 캐패시터의 경우 저주파수 영역에서도 거의 일정한 용량을 보이고 약 10 kHz 이상에서는 용량의 급격한 감소가 있게 되고 오히려 인덕턴스에 의한 용량특성을 지배하는 영역이 된다. 한편, 본 연구에서의 하이브리드 캐패시터는 낮은 주파수 영역에서는 오히려 용량이 증가하고 높은 주파수 영역으로 갈수록 용량이 저하되는 supercapacitor와 같은 전기화학 캐패시터의 특성을 보인다. 그러나 100 kHz의 고주파 영역에서도 급격한 용량감소는 보이지 않는다. Fig. 13의 (b)에서 보는 바와 같이, 상용화된 전해 캐패시터의 경우 약 100 Hz 이상의 주파수 영역에서는 더 이상 ESR이 감소하지 않으며 거의 일정한 값을 유지하지만 본 연구에서의 하이브리드 캐패시터는 100 kHz의 고주파영역에 이르기까지 거의 선형적으로 ESR이 감소하는 특성을 갖는다. Fig. 13을 통하여, 본 연구에서의 하이브리드 캐패시터는 supercapacitor와 전해 캐패시터의 특성을 함께 가지며 보다 광범위한 주파수 영역에서 사용이 가능한 새로운 형식의 캐패시터임을 확인할 수 있었다.

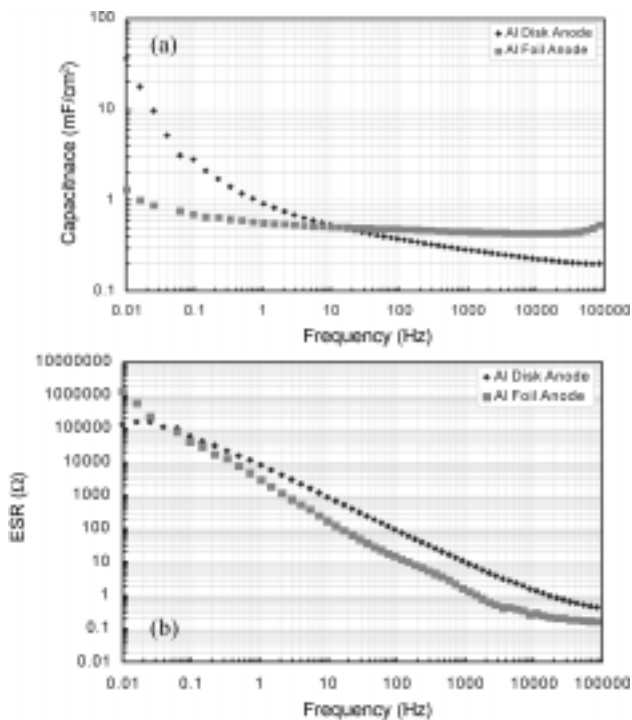


Fig. 12. Capacitance (a) and ESR (b) comparison of anodized Al disk electrode with conventional 300 V electrolytic capacitor.

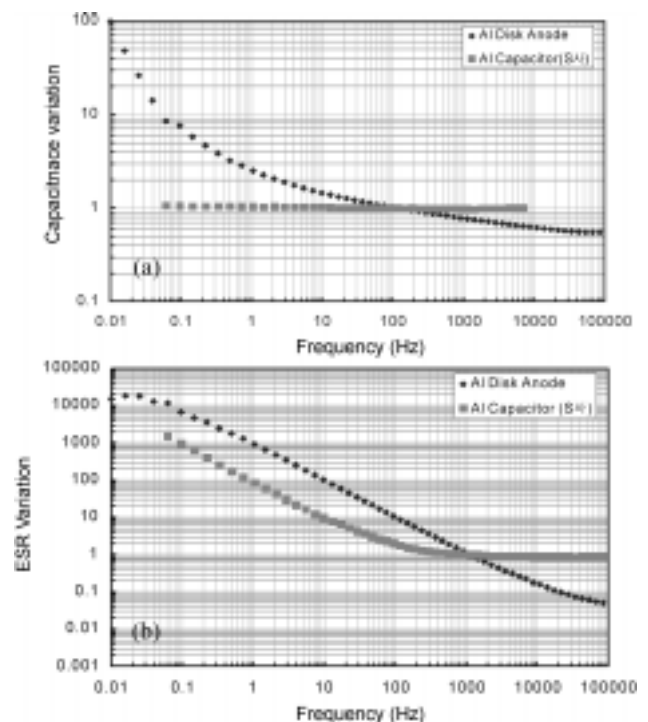


Fig. 13. Capacitance(a) and ESR (b) comparison of the hybrid supercapacitor with anodized Al disk electrode and commercialized Al electrolytic capacitor.

#### 4. 결 론

본 실험에서는 300 V급 하이브리드 캐패시터의 양극을 제조하기 위하여 Al 분말과 template용도의 NaCl 분말을 이용하여 압착 및 열처리를 하였다. 최적의 열처리 과정을 거친 Al 전극을 electropolishing, 화학적 처리, 1차 에칭 및 2차 에칭을 하였으며 각각의 과정에서 최적의 조건을 조사하였다. 2차 에칭후의 Al disk를 내전압이 300 V인 전극으로 양극산화 처리를 하였으며 이렇게 만들어진 Al disk 전극의 용량과 저항을 기존의 전해 캐패시터의 양극과 비교하여 보았으며 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 40  $\mu\text{m}$ 의 평균 입자크기를 갖는 알루미늄 분말과 NaCl 분말을 4:1로 혼합하여 열처리한 결과, 720°C(전기로 열선 가열온도)에서 250  $\mu\text{F/g}$ 으로 가장 큰 용량을 보였으나 770°C의 경우가 가장 낮은 저항 값인 0.627  $\Omega$ (real part)을 보였다.

2. 화학적 처리에서는 electropolishing 과정을 거쳤을 때 더 효과적인 용량 증가와 저항 감소가 얻어졌으며 1시간의 화학적 처리 경우 536  $\mu\text{F/g}$ 과 0.494  $\Omega$ 으로 가장 큰 용량과 낮은 저항을 얻을 수 있었다. 또한 화학적 처리를 통하여 native oxide의 제거의 효과뿐만 아니라 에칭의 효과가 있음을 알 수 있었다.

3. 50 mA/cm<sup>2</sup>에서 120초 동안 1차 에칭 시킨 후 300 mA/cm<sup>2</sup>으로 180초동안 2차 에칭을 하였을 때 용량과 저항이 각각 1083  $\mu\text{F/g}$ 과 0.538  $\Omega$ 으로 얻어졌으며 최적의 조건임을 알 수 있었다.

4. 2차 에칭 시에 에칭온도의 영향을 살펴본 결과 65°C이 바람직함을 알 수 있었다.

5. 300 mA/cm<sup>2</sup>으로 180초 동안 2차 에칭 한 후 300 V의 내전압을 가지는 양극을 제조하여 기존의 300 V 알루미늄 전해 캐패시터의 양극과 비교한 결과, 10 Hz 이하의 주파수에서는 Al disk의 용량이 기존의 알루미늄 전해 캐패시터의 양극의 용량보다 더 큰 특성을 확인하였다.

6. 본 연구에서의 Al disk 양극을 이용한 하이브리드 캐패시터는 supercapacitor와 전해 캐패시터의 특성을 함께 가지며 광범위한 주파수 영역에서 사용이 가능한 새로운 형식의 캐패시터임을 확인하였다. 특히, 낮은 주파수 영역에서 축전용량이 증가하고 100 kHz까지의 높은 주파수 영역에서도 급격한 용량의 저하가 없으며 ESR이 선형적으로 감소하는 특성을 가지는 것을 알 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실사업 연구비 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### Reference

1. Elzbieta Frackowiak, Francois Beguin. *Carbon*, **39**, 937-950 (2001).
2. A. Celzard, F. Collas, J. F. Mareche, G. Furdin and I. Rey, *Journal of Power Sources*, **4727**, 1 (2002).
3. Robert A. Huggins, *Solid State Ionics*, **134**, 179 (2000).
4. J. N. F. Holanda, U. U. Gomes and K. Strecker. *Materials Characterization*, **43**, 235 (1999).
5. J. U. Lee and B. W. Lee, *Journal of the Korean Institute of Surface Engineering*, **30**(1), 44 (1997).
6. N. Osawa and K. Fukuoka. *Corrosion Science*, **42**, 585 (2000).
7. John R. Miller and David A. Evans, The 16th Capacitor and Resistor Technology Symposium (CARTS), March 11-15, (1996).
8. David A. Evans & Scott Rackey, The 8th annual Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices, Dec 7-9, (1998).
9. David A. Evans, The 10th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similiar Energy Storage Devices December 4-6, (2000).
10. David A. Evans, The 6th International Seminar on Double Layer Capacitors and Similiar Energy Storage Devices December 9, (1996).
11. Y. Y. Zhao and D. X. sun, *Scripta mater.*, **44**, 105 (2001).
12. M. S. Castro and C. M. Aldao. *Journal of the European ceramic society*, **19**, 511 (1999).
13. Fumihito Sato., *Applied Surface science*, **140**, 111 (1999).
14. S. Ikonopisov, *Electrochimica Acta*, **22**, 1077 (1977).
15. H. TakaHashi, K. Kasahara, K. Fujwara and M. Seo, *Corrosion Science*, **36**, 677 (1994).
16. Jae-Han Jeong, *J. of the Korean Inst. of Met. & Mater.* **32**, 11 (1994).
17. A. Hibino, M. Tamki, Y. Watanabe, and T. Oki, Sumitomo Light Metal Technical Reports, **33**, 26 (1992).
18. D. Goad, *J. Electrochem. soc.*, **144**, 1965 (1997).
19. H. Kim, J. Choi, and Y. J., *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**, 463 (1998).