

Polyaniline과 Polythiophene을 사용한 supercapacitor의 전기적 특성

Electrical Properties of Supercapacitor with Polyaniline and Polythiophene

강광우, 김종욱, 구할본

Kwang-Woo Kang, Jong-Uk Kim, Hal-Bon Gu

Abstract

The purpose of this study is to research and develop conducting polymer(CP) composite electrode for supercapacitor. Electrochemical capacitor(supercapacitor) cell of CP composite electrode with 1M LiClO₄/PC bring out good capacitor performance below 4V. The radius of semicircle of CP composite cell with PAn composite electrode adding 15wt%SP270(PAnS15) and PT composite electrode adding 50wt%SP270(PTS50) was absolutely small. The total resistance of supercapacitor cell mainly depended on internal resistance of the electrode. The discharge capacitance of supercapacitor cell with PTS50(+)/PAnS15(-) in 1st and 20th cycles was 38F/g and 28F/g at current density of 1mA/cm². Supercapacitor cell with PTS50(+)/PAnS15(-) showed good capacitance and stability with cycling.

Key Words(중요용어) : Supercapacitor, PAn composite electrode (PAnS), PT composite electrode (PTS), Conducting Polymer (CP)

1. 서론

최근 과학 문명이 발달함에 따라 video camera, cellularphone 등의 portable 전자기기는 소형화, 경량화 및 고성능화의 추세로 나아가고 있다. 이들 전자기기는 캐패시터 및 2차 전지와 같은 고에너지 밀도의 전원이 요구되고 있으며, 특히, 캐패시터와 같은 짧은 충전 시간 특성을 갖는 고에너지 밀도의 집적 에너지 저장 시스템이 요구되고 있다¹⁻³⁾. 전해질과 다공성 전극의 계면에서 발생하는 전기 이중층의 전하 흡탈착 반응과 pseudocapacitance의 산화 환원 반응을 이용한 전기화학적 캐패시터(supercapacitor)는 이러한 요구에 적절히 부응할 수 있는 에너지 저

장 시스템이다. 이러한 전기화학적 캐패시터(supercapacitor)는 2차 전지에 비해 신뢰성 및 여러 가지 면에서 뛰어난 특성을 보이며, 충전 시간이 짧을 뿐만 아니라 대용량화가 가능하기 때문에 전기 자동차용 전원 및 부하평준화용 전원에 대한 응용이 가능하다⁴⁻⁵⁾.

Supercapacitor는 일반적인 캐패시터보다 질량당 에너지 저장량이 많고, 2차 전지들보다도 고출력 밀도의 에너지를 방전시킨다. 또한 전극 내에서 산화 환원 반응의 가역성이 크기 때문에 2차 전지보다도 수명이 길다는 장점을 가지고 있다. 특히, 이중층에 저장되는 전기량과 산화 환원에 의한 전기량은 분극 가능한 전극의 비표면적과 비례하기 때문에 카본과 같은 고표면적을 갖는 물질은 높은 화학적인 안정성을 가지고 있어서 캐패시터의 분극 활물질에 적합하다.

본 연구에서는 고에너지 밀도 및 긴수명의

* 전남대학교 전기공학과
(광주 광역시 용봉동 전남대학교,
Fax: 062-530-0751
E-mail : rhkddn@hanmail.net)

supercapacitor용 전극을 개발하기 위하여 전극의 기본물질로 전도성 고분자인 Polyaniline(PAn)과 Polythiophene(PT)을 화학중합으로 합성하고, 활성 카본을 혼합하여 PAn 및 PT composite 전극을 제조하여 1M LiClO₄/PC 등의 유기 전해액을 사용하여 cell을 구성한 후, 전기화학적 특성, 임피던스 특성, 충방전 특성 및 cycle 수명 등의 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 도전성 고분자의 합성

본 실험에 사용된 도전성 고분자는 Polyaniline(PAn)과 Polythiophene(PT)으로 화학중합하여 얻어졌다. 중합된 분말은 아세톤과 에탄올을 사용하여 수회에 걸쳐 세척과 filtering을 반복하면서 저분자량체와 불순물을 제거한 후 PAn과 PT를 진공 건조하였다. PAn 분말은 진공 후 1M HCl 수용액에 12h 동안 반응을 시킨 후 다시 60°C에서 진공 건조하였다. PAn은 짙은 청색의 분말이 얻어졌으며, PT는 짙은 붉은색의 분말이었다.

2.2 Composite 전극의 제조

Composite 전극은 전극 활물질인 도전성 고분자에 카본 블랙의 일종인 SP270을 PAn에 5, 10, 15, 20, 25 및 30wt%를, PT에 30, 50, 60, 70, 80 및 90wt%를 첨가하고, 여기에 결합제로 5wt%의 teflon을 유발에서 균일하게 혼합한 다음, 1cm²의 Ni-mesh에 300kgf/cm²의 압력으로 압착하여 제조하였다. 이것을 45°C에서 12h동안 진공 건조한 후 전극으로 사용하였다.

2.3 Cyclic voltammetry 및 충방전 실험

도전성 고분자를 전극 활물질로한 composite 전극과 유기 전해액인 1M LiClO₄/PC를 사용하여 cell을 구성하고 전기화학적 특성을 알아보기 위해서 cyclic voltammetry를 -4V~4V의 전압 영역에서 20mV/sec의 scan rate로 수행한 결과, 전형적인 산화 환원 반응을 보이는 0V~4V의 전압 영역에서 전압 영역별로 충방전 실험을 실시하였다. composite cell의 충방전 사이클시의 저항 변화를 알아보기 위하여 임피던스를 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system으로 교류 전압의 진폭은 50mVrms였고 주파수는 2MHz~10mHz로 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

도전성 고분자에 카본을 composite한 전극의 전기량과 산화 환원시의 반응을 알아보기 위해 -4V~4V의 전압 범위에서 20mV/sec의 주사 속도로 cyclic voltammetry를 행한 결과를 그림 1에 나타내었다. cell 구성시 개로 전압은 0V이었다. 두 개의 곡선 모두 뚜렷한 산화 환원 피크를 보이며 전기 이중층 캐패시터(electric double layer capacitor : EDLC)의 곡선과는 분명한 차이가 있음을 보여주고 있다. 이

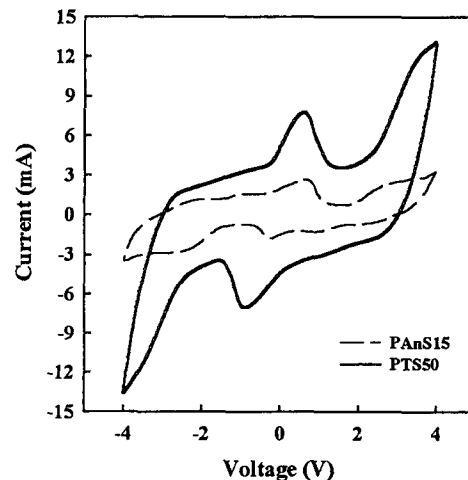


Fig. 1 Cyclic voltammogram of conducting polymer(CP)-carbon composite electrodes at 20mV/sec in 1M LiClO₄/PC.

는 각각의 다른 전압 영역에서 4개의 피크가 서로 대칭성을 이루고 있는 것으로 알 수가 있다. 특히, 도전성 고분자에 카본 블랙인 SP270을 첨가함으로써 전기량이 크게 증가하였는데 polythiophene(PT)에 SP270을 50wt%첨가한 경우(PTS50)가 polyaniline(PAn)에 SP270을 15wt%첨가한 것(PAnS15)보다 전기량은 더 많았다. 이는 SP270의 첨가에 따라서 cell의 내부 저항이 감소하기 때문으로 판단된다.

그림 2는 SP270을 PAn에 10wt%첨가하였을 때(PAnS10)와 PT에 50wt%첨가하였을 때(PTS50)의 전압에 따른 방전 용량을 나타낸 것이다. PAnS10 composite 전극의 경우는 0~3V와 0~4V의 전압 영역에서 초기 방전 용량이 각각 13.5F/g과 23.7F/g으로 그림 1의 CV곡선과 일치하였으나, 반면에 PTS50 composite 전극의 경우는 이들 전압 영역에서 초기 방전 용량이 각각 22.4F/g과 8.2F/g이었다. 이러한 결과로부터 PAnS composite cell의 상

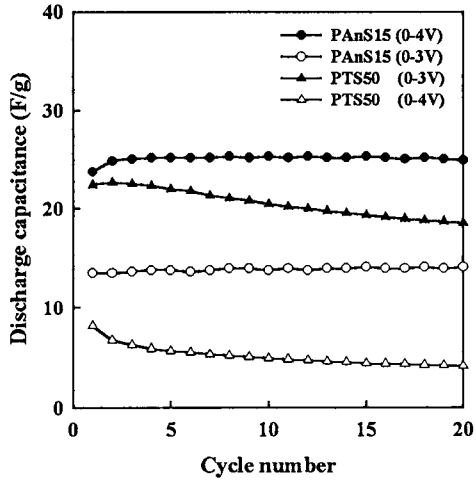


Fig. 2 Discharge capacitance of conducting polymer composite cells as a function of working voltage.

한 전압은 4V로 하였고, PTS composite cell의 상한 전압은 3V로 하였다.

그림 3은 polythiophene(PT)에 SP270을 첨가한 PTS composite 전극의 SP270의 함량에 따른 방전 용량을 보여주고 있다. 이 때 상한 전압은 3V, 하한 전압은 0V로 하였으며, 전류 밀도는 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 였다.

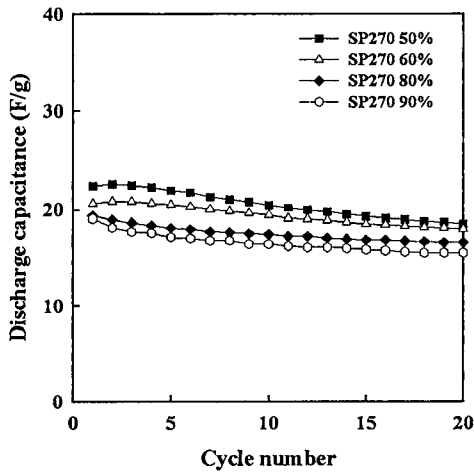


Fig. 3 Discharge capacitance of PTS composite cells as a function of SP270 ratio.

그림을 보면 polythiophene(PT)에 SP270을 50wt% 첨가하였을 때 초기 방전 용량이 $22.4\text{F}/\text{g}$ 으로 가장

높았으며, SP270이 50wt%이상 첨가되면 방전 용량은 점차적으로 감소하였으나 용량 차이는 크게 나지 않았다. 또한, PAnS composite 전극의 경우는 이전의 논문에서 고찰하였듯이 polyaniline에 SP270을 15wt%첨가하였을 때 $42\text{F}/\text{g}$ 으로 용량이 가장 높았으며 안정적인 사이클 특성을 보여주었다.

이상의 결과로부터 그림 4는 PAnS15 composite 전극과 PTS50 composite 전극을 이용하여 supercapacitor cell을 구성하여 측정된 cyclic voltammogram을 보여주고 있다. 그림에서 보면, PTS50을 (+)극으로 하고 PAnS15를 (-)극으로 하여 cell을 구성하였을 때 전기량이 높다는 것을 알 수가 있다. 이것은 전해액으로 사용한 $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$ 의 ClO_4^- 음이온 때문으로 전압이 인가되면 undoped 상태인 PTS50의 (+)극으로 이동하는 ClO_4^- 음이온에 의해 PTS50은 순간적으로 doped 상태가 된다. 그림은 이러한 메카니즘에 따라서 pseudocapacitance 산화 환원 반응에 의한 피크를 보이고 있다.

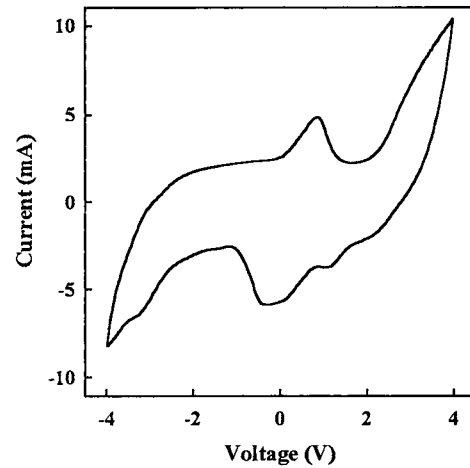


Fig. 4 Cyclic voltammogram of supercapacitor cell with PTS50/PAnS15 at $20\text{mV}/\text{sec}$ in $1\text{M LiClO}_4/\text{PC}$.

그림 5는 PTS50과 PAnS15를 composite하여 제조한 supercapacitor cell의 상온에서 충방전시 측정된 임피던스 스펙트럼이다. Cell의 임피던스는 65kHz 에서 1kHz 까지 큰 반경을 갖는 고주파부의 반원과 1Hz 에서 10mHz 까지 저주파부의 직선으로 조제하였다. Supercapacitor cell의 초기 cell 저항은 65Ω 으로 PAn composite 전극의 120Ω 과 비교했을 때 상당히 작은 값이다. 그러나, 충방전 50cycle 이후의 전극의

cell 저항이 거의 100Ω 에 가까이 저항이 증가하였다. 이것은 supercapacitor cell 전극의 순수한 전기 이중층 현상과 더불어 전극 내부의 산화 환원 반응에 따른 것으로 판단된다.

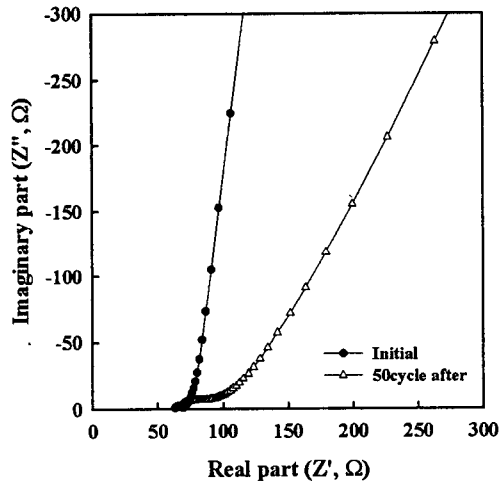


Fig. 5 Impedance spectra of supercapacitor cell composite with PTS50(+)/PAnS15(-) in 1M LiClO_4/PC .

그림 6은 supercapacitor cells의 방전용량을 보여 주고 있다. PTS50과 PAnS15 composite 전극에

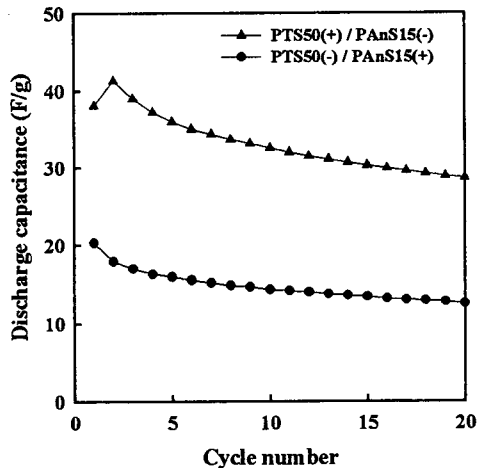


Fig. 6 Discharge capacitance of supercapacitor cell composite with PTS50/PAnS15

1M LiClO_4/PC 유기 전해액을 사용하여 cell을 구성한 후 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 상한 전압을 4V, 하

한 전압을 0V로 하여 충방전을 실시하였다. PTS50을 (+)극으로, PAnS15를 (-)극으로 하여 cell을 구성하였을 때의 방전용량은 $38\text{F}/\text{g}$ 에서 20cycle 이후 $28\text{F}/\text{g}$ 으로 감소는 하였으나 PTS50을 (-)극으로, PAnS15를 (+)극으로 하였을 때보다 높게 나왔다.

4. 결론

본 실험에서는 conducting polymer(CP) composite 전극을 제조, 유기 전해액인 1M LiClO_4/PC 를 사용하여 cell을 구성한 후, 전기적인 특성, 임피던스 특성, 충방전 특성 및 cycle 수명 등의 특성을 연구한 결과, CP-carbon composite 전극에서 우수한 특성을 보인 PAnS15와 PTS50을 사용하여 구성한 supercapacitor cell을 제작하여 PAnS15를 (-)극으로, PTS50을 (+)극으로 하였을 때 임피던스 특성과 전기적인 특성이 우수하였으며, cycle이 진행된 후 약간의 용량감소는 있었지만, 첫 번째 사이클에서 정전용량이 $38\text{F}/\text{g}$ 으로 높게 나타났으며, 결국에는 PAn composite 전극과 PT composite 전극으로 supercapacitor cell을 구성하여 정전용량을 증가시킬 수 있었다.

참고 문헌

- [1]. A. Yoshida, I. Tanahashi and A. Nishino, "Carbon" 28, 611, 1990
- [2]. K. Kinoshita, 'Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties,' John Wiley and Sons, pp294-295, 1998 pp273-278, 1998
- [3]. C. Arbizzani, M. Mastragostino and L. Meneghello, "Polymer-Based Redox Supercapacitors: A Comparative", *Electrochimica Acta*, vol. 41, pp.21-26, 1996
- [4]. J. P. Ferraris, M. M. Eissa, I. D. Brotherston and D. C. Loveday, "Performance Evaluation of Poly 3-(Phenylthiophene) Derivatives as Active Materials for Electrochemical Capacitor Applications," K. Kinoshita, 'Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties,' *Chem. Mater*, vol. 10, pp.3528-3535, 1998.
- [5]. S. V. Chivikov, V. Z. Barsukov and A. V. Gorodyskii, *Ukrainskii Zhurnal*. 58, 651, 1992