

## Supercapacitor용 Polyaniline-Carbon Composite전극의 충방전 특성

### Charge-Discharge Properties of Polyaniline-Carbon Composite Electrodes for Supercapacitor

강광우<sup>○</sup>, 김종욱, 구합본  
Kwang-Woo Kang, Jong-Uk Kim, Hal-Bon Gu

전남대학교 전기공학과  
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

#### Abstract

The purpose of this study is to research and develop PAN-Carbon composite electrode for Supercapacitor. Supercapacitor cell of PAN-Carbon composite electrode with 1M LiClO<sub>4</sub>/PC brings out good capacitor performance below 4.0V. The radius of semicircle of PAN-Carbon composite electrode adding 30wt.% Acetylene Black was absolutely small. The total resistance of Supercapacitor cell mainly depended on internal resistance of the electrode. The discharge capacitance of PAN-Carbon composite with 30wt.% Acetylene Black in 1st and 50th cycles was 29 and 31F/g at current density of 1mA/cm<sup>2</sup>. The capacitance of PAN-Carbon composite with 30wt.% Acetylene Black capacitor was larger than that of PAN capacitor without Acetylene Black. The coulombic efficiency of supercapacitor at discharge process of 1 and 50 cycles were 94 and 100%, respectively. PAN-Carbon composite Supercapacitor with 30wt.% Acetylene Black content showed good capacitance and stability with cycling.

#### 1. 서 론

최근 들어 video camera, cellular phone, microelec-tronic 등의 발달로 전자기기의 소형화, 경량화 및 고성능화의 추세에 의해 이들 기기의 전원은 캐패시터 및 2차전지와 같은 고에너지 밀도의 전원이 요구되고 있으며, 특히 전자기기는 캐패시터와 같은 짧은 충전시간을 갖는 고에너지 밀도의 집적 에너지 저장 시스템이 요구되고 있다<sup>1-3)</sup>. 전해질과 고 다공성 전극의 계면에서 발생하는 전기 이중층에서의 전하 흡탈착 반응을 이용한 전기화학적 캐패시터는 이러한 요구에 부응할 수 있는 에너지 저장 시스템이다. 전기화학적 캐패시터(electrochemical capacitor)는 2차 전지에 비해 신뢰성, 내구년한 면에서 뛰어난 특성을 가지며 충전 시간이 짧다는 장점을 가지고 있어 대용량화에 의한 전기자동차용 전원 및 부

하평준화용 전원에 대한 응용이 가능하다<sup>4-6)</sup>.

전기화학적 캐패시터의 초기연구는 전해질로써 용매를 사용한 수용액계 및 유기 용매계 등의 전해질을 사용하고있으며, 수용액계는 높은 이온전도도 및 등가저항이 적다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 수용액계 캐패시터의 작동전압은 1.0V이하로 낮으며 저장되는 에너지량도 한계가 있다는 단점이 있으므로 이러한 단점을 보완하기 위하여 전해액을 갖는 유기용매를 사용하며, 유기용매 캐패시터는 높은 cell 전압에서 사용 가능하여 많은 에너지를 저장할 수 있다.

본 연구에서는 고에너지 밀도 및 긴수명의 전기 이중층 캐패시터용 전극을 개발하기 위하여 전극물질로 전도성 고분자인 Polyaniline(PAn)을 화학중합하여 합성하고 카본을 혼합하여 PAn composite 전극을 제조, 유기 전해액인 1M LiClO<sub>4</sub>/PC를 사용하여

cell을 구성한후, 전기화학적 특성, 임피던스 특성, 충방전 특성 및 cycle 수명등의 연구를 수행하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 전도성 고분자(PAn)의 화학중합

본 실험에 사용한 PAn 분말은 1M HCl 수용액에 0.1M aniline 모노머를 첨가하고 0.1M  $(NH_4)_2S_2O_8$  (ammonium persulfate)를 1h동안 소량씩 첨가한 후 3h 동안 교반하여 PAn salt를 합성하였다. 이때 중합되는 온도를 5°C 유지하였다. 중합된 PAn 분말의 저분자량체와 불순물을 제거하기 위해 에탄올로 수회 세척과 filtering을 수반한 후 아세톤으로 마무리 세척을 하고 60°C에서 8h동안 진공 건조하였다. 합성된 PAn Salt를 1M HCl 수용액에 12h동안 반응시키고 60°C에서 다시 진공 건조하여 PAn 분말을 얻었다.

### 2-2. PAn-Carbon composite 전극의 제조

PAn-Carbon composite 전극은 전극 활물질로 PAn 분말에 카본의 일종인 Acetylene Black을 5, 10, 15, 20, 25 및 30wt%를 첨가하고 결합제로 5wt%의 teflon을 유발에서 균일하게 혼합한 다음, 1cm<sup>2</sup>의 Ni-mesh에 300kgf/cm<sup>2</sup>의 압력으로 압착하여 제조하였다. 이것을 60°C에서 12h동안 진공 건조한 후 전극으로 사용하였다.

### 2-3. Cyclic voltammetry 및 충방전 실험

제조한 PAn-Carbon composite 전극과 유기 전해액인 1M LiClO<sub>4</sub>/PC를 사용하여 cell을 구성하고 전기화학적 특성을 알아보기 위해서 cyclic voltammetry를 -4V ~ 4V의 전압 영역으로 scan rate를 20mV/sec로 하여 행하였으며 전형적인 산화 환원 반응을 보이는 0V ~ 4V의 전압 영역에서 다양한 전류 밀도로 충방전 실험을 실시하였다. PAn-Carbon composite cell의 충방전 사이클시 저항의 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

PAn 전극과 PAn-Carbon composite 전극의 전기량과 산화 환원시의 반응을 알아보기 위해 그림 1

에 cyclic voltammetry를 나타내었다. supercapacitor cell의 전압 범위를 -4V ~ 4V로 하였고, 20mV/sec의 주사 속도로 하여 실험을 행하였다. Cell의 구성 시 개로 전압은 0V이었다. PAn 전극의 경우를 보면 산화 환원시 전기 이중층 캐패시터(electric double layer capacitor : EDLC)의 곡선과는 분명한 차이가 있음을 보여주고 있다. 이는 각각 다른 전압 영역에서 4개의 피크를 보이며 산화 환원 피크가 대칭성을 보임으로서 알 수 있다. PAn 분말에 카본 블랙인 acetylene black을 첨가한 경우 전기량이 크게 증가함을 보였으며 이는 acetylene black을 첨가함으로써 cell 내부 저항이 감소하기 때문으로 판단된다.

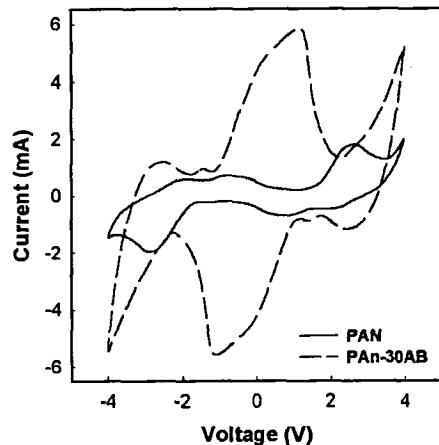


Fig. 1 Cyclic voltammogram of PAn and PAn - Carbon composite electrodes at 20mV/sec in 1M LiClO<sub>4</sub>/PC.

결국 순수한 전도성 고분자인 PAn을 전극 활물질로 사용하는 것보다 카본 블랙인 acetylene black을 첨가함으로써 정전 용량을 크게 증가시킬 수 있으며 상한 전압은 4V가 안정적으로 사용가능 함을 확인하였다. 이 후 충방전 실험의 상한 전압은 4V로 하여 수행하였다.

그림 2는 PAn에 카본 블랙인 acetylene black을 15, 20, 25, 30 및 40wt% 그리고 50wt%를 첨가하여 제작한 PAn-Carbon composite 전극을 1M LiClO<sub>4</sub>/PC 전해액을 사용하여 cell을 구성한 후 1mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도, 상한 전압을 4V, 하한 전압을 0V로 하여 사이클을 실시한 충방전 사이클의 정전 용량을 나타낸 것이다. 그림에서 보면 acetylene black의 함량이 증가함에 따라 정전 용량이 증가함을 보이다가 acetylene black의 함량이 30wt% 이상이 되면 오히려 정전 용량이 감소하고 있음을 볼 수 있다.

acetylene black을 15wt%와 20wt%를 첨가한 PAn-Carbon composite 전극의 초기 사이클의 정전 용량은 15F/g과 19F/g이었으나 사이클이 진행될수록 용량이 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. 반면에

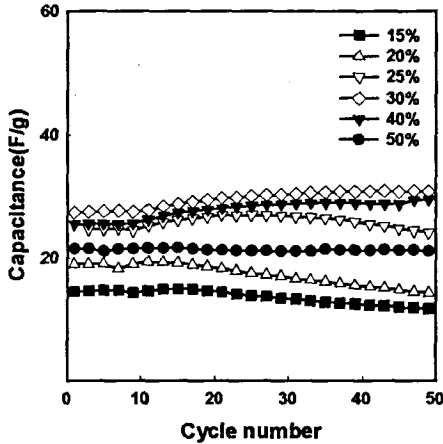


Fig. 2 Discharge capacitance of PAn - Carbon composite cells as a function of addition ratio with acetylene black.

acetylene black을 40wt%를 첨가한 경우는 첫 번째 사이클의 정전 용량이 26F/g이었으며 초기 사이클에서는 정전 용량이 증가하다가 20번째 사이클이후 안정화되어 50번째 사이클의 정전 용량은 30F/g이었다. 그러나 acetylene black을 50wt%를 첨가한 경우는 첫 번째와 50번째 사이클의 정전 용량이 각각 22F/g과 21F/g으로 다소 안정적인 용량 특성을 나타내었다. 하지만, acetylene black을 30wt%를 첨가한 PAn-Carbon composite 전극에서 첫 번째 사이클의 정전 용량이 29F/g으로 가장 높았으며 사이클에 따른 용량 감소도 거의 없이 안정적인 용량 특성을 나타내었다. 30번째 사이클에서 정전 용량이 안정화되어 50번째 사이클에서는 31F/g이 되었다. PAn에 카본 블랙인 acetylene black을 첨가함으로써 전극의 정전 용량을 크게 증가시킬 수 있었으며 특히, acetylene black을 30wt% 첨가한 PAn-Carbon composite 전극이 가장 우수한 특성을 나타내었다.

그림 3는 acetylene black을 30wt% 첨가하여 제조한 PAn-Carbon composite 전극을 사용한 cell을 상온에서 충방전시 측정된 임피던스 스펙트럼이다. Cell의 임피던스는 65kHz에서 1Hz까지 큰 반경을 갖는 고주파부의 반원과 1Hz에서 10mHz까지 저주파부의 직선으로 조제하였다. 초기 PAn-Carbon

composite cell의 저항은 90Ω이었으나 50번째 충방전 후 100Ω으로 증가하였으며 전극 저항 성분도

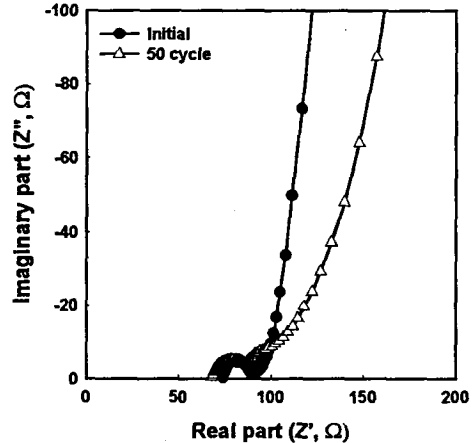


Fig. 3 Impedance spectra of PAn - Carbon composite cell with cycling.

2개의 반원으로 분리되어 나타났다. 이는 PAn-Carbon composite 전극의 내부에서 발생하는 pseudocapacitance 산화 환원 반응과 이에 수반하여 발생하는 계면에서의 전기 이중층 현상과 관계된 것으로 판단된다.

그림 4는 acetylene black이 15wt%첨가된 PAn-Carbon composite 전극의 전류 밀도에 따른 정전 용량을 나타낸 것이다. 전류 밀도가 증가할수록 전극당 정전 용량이 감소되었으나, 사이클에 따른 용량

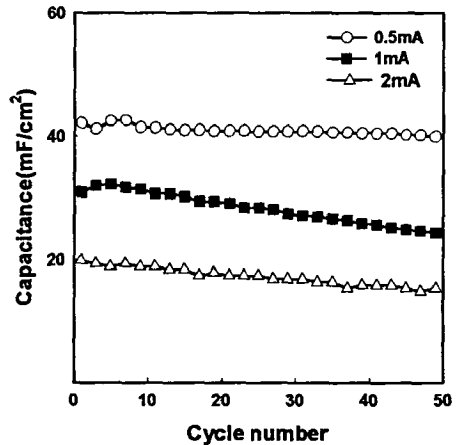


Fig. 4 Discharge capacitance of PAn-Carbon composite cell as a function of current density

감소는 미비하였다. 1mA/cm<sup>2</sup>의 전류 밀도로 충방전

시 41mF/cm<sup>2</sup>의 높은 정전용량을 나타냈다.

#### 4. 결 론

본 실험에서 제조한 PAn-Carbon composite 전극을 제조, 유기 전해액인 1M LiClO<sub>4</sub>/PC를 사용하여 cell을 구성한후, 전기화학적 특성, 임피던스 특성, 충방전 특성 및 cycle 수명등의 특성을 연구한 결과, PAn 분말에 카본 블랙인 acetylene black을 첨가한 경우 전기량이 크게 증가함을 보였으며 이는 acetylene black을 첨가함으로써 cell의 내부 저항이 감소하였기 때문으로 생각된다.

PAn에 acetylene black을 15wt% 와 25wt%를 첨가한 경우 첫번째 사이클의 정전 용량은 각각 15F/g과 19F/g으로 300% 이상의 용량 향상이 나타났으나 사이클이 지속될수록 용량이 점차 감소하였다. 반면 acetylene black을 40wt%와 50wt%를 첨가한 경우는 사이클동안 각각 26F/g과 22F/g의 안정적인 용량을 나타냈으나 acetylene black을 30wt%를 첨가한 PAn-Carbon composite 전극의 첫 번째 사이클이 29F/g으로 가장 높았으며 지속적으로 안정한 사이클 특성을 보이면서 50번째 사이클에서는 31F/g의 정전 용량을 나타냈다. 결국, PAn에 카본 블랙의 일종인 acetylene black을 첨가함으로써 전극의 정전용량을 크게 증가시킬 수 있었다.

#### References

1. A. Yoshida, I. Tanahashi and A. Nishino, Carbon, 28, 611 (1990)
2. K. Kinoshita, "Carbon Electrochemical and Physicochemical Properties," John Wiley and Sons, New York, p. 294-295 (1988)
3. A. Nishino, in Proceedings of the Symposium on New Sealed Rechargeable Batteries and Supercapacitors, B. Barnett, E. Dowgiallo, G. Halpert, Y. Matsuda and Z. Takehara, Editors, PV 93-23, p. 1, The Electrochemical Society, Inc., Pennington, NJ, (1993)
4. V. Z. Barsukov, S. V. Chivikov and A. V. Gorodyskii, 33rd IUPAC Congress, Book of Abstracts, Budapest, 115(1991).
5. S. V. Chivikov, V. Z. Barsukov and N. V. Korneev, Fundamental Problems on Electrocatalysis, Abstr. III All-Union Conference

on Electrocatalysis, 155, Moscow(1991).

6. S. V. Chivikov, V. Z. Barsukov and A. V. Gorodyskii, Ukrainskii Khimicheskii Zhurnal. 58, 651 (1992).