

폴리싸이오펜전극의 제조와 슈퍼커패시터로서의 응용

Preparation of polythiophene electrode and it's application for supercapacitor

김한주*, 류부형**, Katsuhiko Naoi***, 박수길*
(Han-Joo KIM*, Boo-Hyung Ryu**, Katsuhiko Naoi***, Soo-Gil Park*)

Abstract

In the research fields of energy storage, and more specifically of supplying high powers, electrochemical supercapacitor have been among the most studied systems for many years. One of the possible applications is in electric vehicles. We have been working on electronically conducting polymers for use as active materials for electrodes in supercapacitors. These polymers have the ability of doping and undoping with rather fast kinetics and have an excellent capacity for energy storage. polythiophene (Pth) and polyparafluorophenylthiophene (PFPT) have been chemically synthesized for use as active materials in supercapacitor electrodes. Electrochemical characterization has been performed by cyclic voltammetry and an electrode study has been achieved to get the maximum capacity out of the polymers and give good cyclability. specific capacity values of 7mAh/g and 40mAh/g were obtained for PFPT and polythiophene, respectively. Supercapacitors have been built to characterize this type of system. Energy storage levels of 260F/g were obtained with Pth and 110F/g with PFPT.

Key Words : Supercapacitor, Polythiophene, Conducting Polymer, Electrolyte

1. 서론

21세기에 들어 급속한 정보통신기술의 발전과 함께 디지털 휴대폰, 노트북 컴퓨터등 전자기기의 휴대화가 급속히 추진됨에 따라 고성능 휴대용 전원에 대한 개발에 관심이 집중되고 있다. 또한 다가올 미래의 환경보호의 요구에 의해 개발이 필수적

인 전기자동차(electric vehicle) 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle)등의 Low Emission Vehicle에 사용될 에너지원에 대한 관심 역시 고조되고 있다. 이러한 기대에 부응하여 최근 개발되고 있는 에너지 저장 시스템은 모두 전기화학적인 원리를 이용한 것으로서, 대표적으로 연료 전지, Li 계 이차전지(Li-secondary battery)와 초 고용량 커패시터(Supercapacitor)를 꼽을 수 있다.

에너지원의 성능을 평가하는 요소로는 크게 단위 무게당 또는 부피당 저장할수 있는 에너지량을 나타내는 에너지 밀도와 단위시간당 사용할 수 있는 에너지량을 나타내는 출력밀도를 들 수 있다.

* : 충북대학교 공업화학과
(청주시 개신동 산 48,
Fax : 043-273-8221
E-mail : hjkim@trut.chungbuk.ac.kr)

** : 동국대학교 안전공학과
*** : 동경농공대학교 응용화학부

Supercapacitor는 Li 계 이차전지가 우수한 에너지 밀도를 보유하고 있지만 고성능의 동력원의 필수 요소인 출력특성이 취약하여, 고출력이 요구되는 응용분야에 단독 혹은 이차전지와 hybrid 형태로 사용을 목적으로 개발되고 있는 신 에너지저장 기술이다. 특히 고출력 에너지 저장용 supercapacitor 기술은 전기자동차의 전원, 휴대용 통신기기용 전원, 군사/우주 항공용으로 요구되는 고출력, 고효율, 고속충전, 장수명의 장점을 갖추고 있어 21세기 첨단 산업 분야의 핵심 부품으로서 현재의 수용과 함께 미래의 새로운 수요 창출이 확실한 핵심기반 기술이며, 미래 지향적인 기술이다.

기존의 전도성 고분자를 이용한 슈퍼커패시터의 개발에 있어서의 가장 큰 단점은 고분자 재질의 양산화이다. 현재, 전해중합으로 고분자를 합성하는 것은 한계가 있음으로, 본 연구에서는 고분자를 화학적으로 합성하고자 하고 제조된 고분자를 슈퍼커패시터용 전극으로 응용하고자 하였다.

2. 실험

Polythiophene(Pth)은 촉매로써 $\text{NiCl}_2(\text{diphenylphosphinoethane})$ 을 사용하여, magnesium 존재 하에서 용매로 THF에 녹아있는 2,5-dibromothiophene의 축합반응에 의해서 합성되었다.

Magnesium을 THF가 담긴 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 용액을 아르곤 분위기에서 교반을 시킨후 dibromothiophene을 천천히 첨가하면 각각의 halogen 결합에 Mg첨가 반응이 일어난다. 고분자화는 용액에 촉매를 주의 깊게 첨가함에 의해 일어났다. 반응은 즉각적으로 일어나고 1시간 안에 완성되었으며, 여과한 후 올리고머와 촉매를 제거하기 위해 메탄올로 수 차례 세척한다. 이때 반응 산출량은 거의 90wt%정도였다.

PFPT의 단량체인 parafluorophenyl thiophene (FPT)는 촉매로써 $\text{NiCl}_2(\text{diphenyl phosphinopropane})$ 을 사용하고, 용매는 THF를 사용하여 3-bromothiophene과 4-fluorophenyl magnesium bromide의 커플링 반응에 의해 합성되었다.

Bromothiophene을 아르곤이 충전된 glove box에서 촉매와 함께 둥근 바닥플라스크에 넣은 다음 용액을 교반하면서 온도를 -10°C 로 유지시킨후 Fluorophenyl magnesium bromide(1M in THF)을 첨가하고, 혼합물을 12시간 동안 교반한 후

fluorophenyl magnesium이 과량으로 함유된 1M HCl을 주의 깊게 첨가함으로써 반응이 완결시켰다. 유기상이 노란색 powder인 단량체를 얻기 위해 여과하고 메탄올과 증류수로부터 재결정화를 수행하였으며, 이때 얻어지는 순수 FPT는 하얀빛의 powder였다.

FPT는 FeCl_3 를 산화제로 직접 산화에 의해 고분자화 된다. 이 방법은 이미 pyrrole, thiophene, arylthiophenes 등과 같은 물질의 고분자화에 이용되어 왔다. 반응은 둥근 바닥 플라스크에서 anhydrous iron(III)의 chloroform현탁액으로 시작되며 현탁액은 실온의 아르곤 분위기 하에서 교반시킨다. 이때 용액의 전위는 +1.25V/ECS(단량체의 산화는 +0.9V/ECS에서 발생한다)이었다. 한편 FPT는 chloroform에서 용해되고 몰비가 $n_{\text{FeCl}_3}/n_{\text{FPT}}=4$ 인 중간체로 첨가된다. 고분자화는 용액에 남아있는(더 이상 산화되지 않는 FeCl_3 의 이량체화에 의한) FeCl_3 를 중화시키는 메탄올의 첨가에 의해 정지되기 전에 2시간정도 수행되었다. 고분자를 여과한 다음 PFPT로부터 잔여 chloride ion을 제거하기 위해 메탄올로 몇 회에 걸쳐 여과했으며, 이 반응으로 얻어진 산출량은 거의 80wt%로 정도였다. 위와 같은 방법으로 제조된 고분자재료의 기본적인 물성 및 생산성 등을 고려하여 슈퍼커패시터용 전극활물질로 활용하는데 본 연구의 해결점이다.

3. 결과 및 고찰

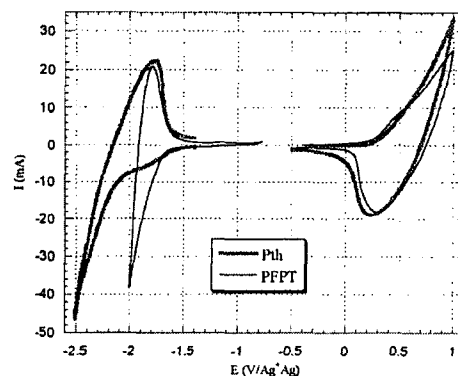


Fig. 1. Cyclic voltammograms of the doping processes of Pth and PFPT.

Fig. 1은 P소와 PFPT전극의 cyclic voltammogram이다. negative doping이 낮은 전위 ($-1.8\text{V}/\text{Ag}^+$ for PFPT and $-2.2\text{V}/\text{Ag}^+$ for Pth), 에 환원곡선에서 나타났다. 이것은 고분자의 전자구조적 변화를 이끌며, 전자적인 전도성을 가지게 된 것을 의미한다.

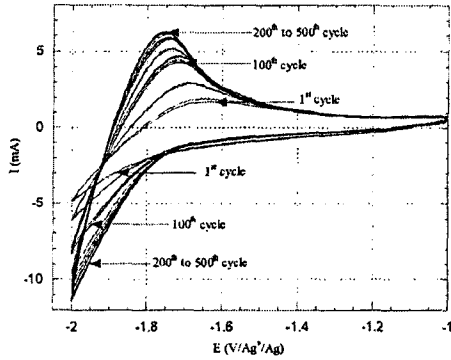


Fig. 2. Cyclic voltammetry of the n-doping of PFPT enclosed in aluminium grid.

Fig. 2의 결과로부터 처음 200사이클 까지 성능이 향상되며, 그 이후에는 안정화 되는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 전극의 불규칙한 구조로 인해 전자가 200사이클 후에 완전히 도달한 것으로 사려된다.

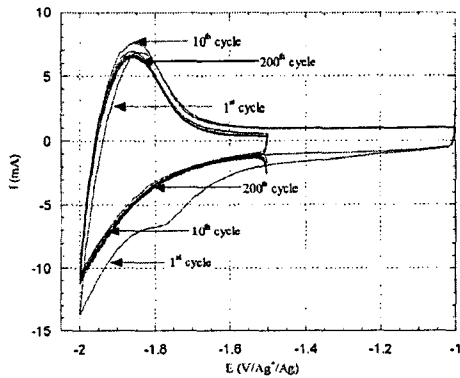


Fig. 3. Cyclic voltammetry of the n-doping of PFPT bound with 10% CMC.

Fig. 3은 알루미늄 집전체에 CMC 바인더와 전자도전체를 함유한 전극의 cyclic voltammogram이다. 전극의 조성은 60%의 도전재, 30%의 PFPT와

10% CMC로 구성되었다. 도전재는 acetylene black을 사용하였다. 첫 10사이클은 고분자의 활성화 단계로 사려되는데, 이는 고분자의 undoping이 증가되면서, doping이 감소하기 때문이다. 즉, charge-trapping 현상(이온이 고분자체인에 비가역적으로 삽입되는것)을 의미하는 것이다.

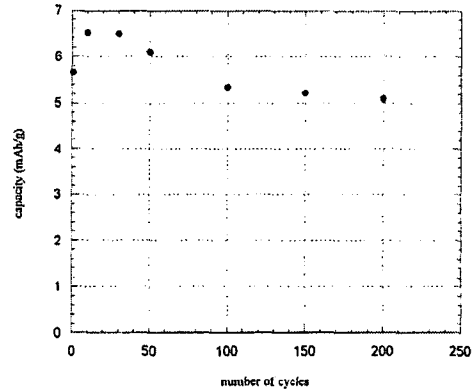


Fig. 4. Partial capacity of PFPT during the cycling performed in Fig. 3.

Fig. 4는 사이클에 따른 방전용량의 손실을 나타낸 것이다. 200사이클후 용량의 손실이 22%였다. 본 실험은 상대전극으로 4cm^2 의 백금호일을 사용하였고, 따라서, undoping의 감소가 Pt전극에 대한 전해질의 산화로 기인한다고 사려된다.

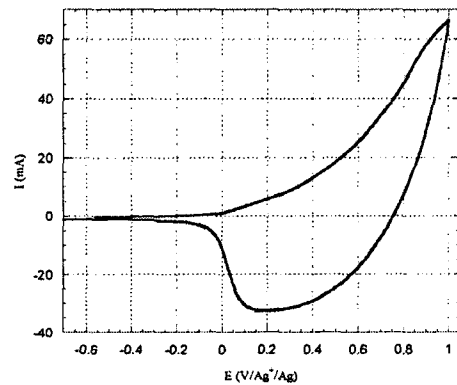


Fig. 5. Cyclic voltammetry of the p-doping of Pth bound with 10% CMC.

Fig. 5는 Pth의 positive doping 공정을 나타낸다. 고분자의 0.7V부터 0.0V까지 p-undoping을 관찰할 수 있다. 활성화단계는 약 10사이클정도였으며, 40mAh/g 의 용량까지 도달하였다.

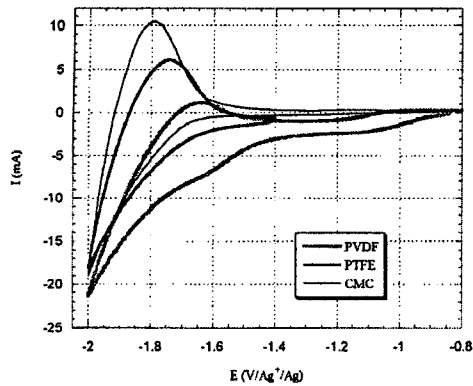


Fig. 6. N-doping of PFPT for different binders.

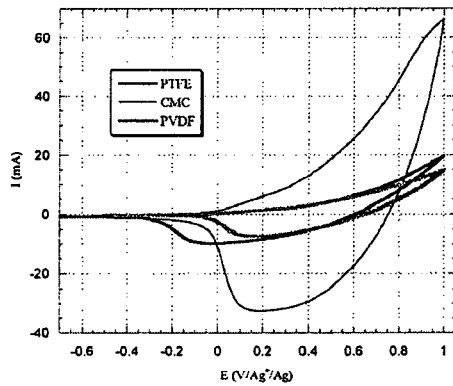


Fig. 7. P-doping of Pth for different binders.

세가지 타입의 바인더물질을 사용하여 고분자에 대한 산화환원반응을 비교하여보았다. 사용된 바인더는 PVDF, CMC 및 PTFE였다.

Fig. 6과 7은 PFPT와 Pth의 도핑공정을 나타낸다. PVDF와 PTFE는 전극의 5%를 사용하였으며, CMC는 10%를 사용하였다. 이는 전극이 견딜수 있는 기계적 강도를 유지하기 위한 최소한의 양이다.

결과를 보면, PVDF와 PTFE는 집전체로부터 활물질을 분리시키는 것과 같거나, 고분자 체인으로 이온이 삽입되는 것을 저지하는 것과 같다. 따라서, positive 전극으로서의 바인더물질로는 적합하지 않다.

4. 결론

폴리싸이오펜과 poly-4-fluorophenylthiophene을

화학적으로 합성하는데 성공하였으며, 좋은 산출량을 보였다. 합성된 고분자의 우수한 전기화학적 특성이 증명되었으며, 500사이클까지의 충방전 측정에도 용량의 손실이 없었다.

감사의 글

본 연구는 에너지 관리공단의 2001년도 학술진흥사업 에너지 절약분야의 연구비 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사를 드립니다.

참고 문헌

- [1] C. Arbizzani, M. Mastragostino, L. Meneghello, *Electrochim. Acta.* 41 1996 21.
- [2] A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld, J.P. Ferraris, *Electrochim. Acta.* 39 1994 273.
- [3] Matsushita Electric Industrial, Japanese Patent 132.335, 1980.
- [4] Y. Kibi, T. Saito, M. Kurata, J. Tabuchi, A. Ochi, *J. Power Sources.* 60 1996 219.
- [5] M. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1987 1725.
- [6] C. Arbizzani, M. Catellani, M. Mastragostino, C. Mingazzini, *Electrochim. Acta* 40 1995 1876.
- [7] D.J. Guerrero, X. Ren, J.P. Ferraris, *Chem. Mater.* 6 1994 1437.
- [8] T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 56 1993 1497.
- [9] J.P. Montheard, J.F. Delzant, M. Gazard, *Synthetic Communications.* 143 1984 289.
- [10] K. Tamao, S. Kodama, I. Nakajima, M. Kumada, *Tetrahedron* 38. 1982 3354.
- [11] S. Mashida, S. Miyata, *Synthetic Metals* 31 1989 311.
- [12] M. Shimomura, M. Kaga, N. Nakayama, S. Miyauchi, *Synthetic. Metals* 691995 313.