

폴리피롤 첨가에 의한 supercapacitor용 저 임피던스 전극

- Electrode of Low Impedance by Polypyrrole Addition for Supercapacitor -

김 경 민 *, 장 인 영 *, 강 안 수 *

Abstract

The best Ppy weight ratio was 7 wt% and the optimal electrode composition ratio was 78 : 17 : 5 wt.% of (MSP-20 : BP-20 = 1 : 1), (Super P : Ppy = 10 : 7) and P(VdF-co-HFP). Implantation of Ppy as the conducting agents have led to superior electrochemical characteristics because of the low of internal resistance and faradaic capacitance. The result of unit cell with Ppy 7 wt% were as follows : 28.02 F/g of specific capacitance, 1.34 Ω of DC-ESR and 0.36 Ω of AC-ESR. Unit cell showed a good stability up to 200 charge-discharge cycles, retaining 82% of their original capacity at 200 cycles. From the analysis of impedance, the electrodes with Ppy 7 wt% showed low ESR, low charge transfer resistance and quick reaction rate. It was inferred that quick charge-discharge was possible. As compared with the specific capacitance (rectangular shape) of CV, it was also concluded that the specific capacitance originated from the compound phenomena of the faradaic capacitance by oxidation and reduction of Ppy and the non-faradaic capacitance by adsorption-desorption of activated carbon.

1. 서 론

Supercapacitor는 충·방전 시 높은 동력밀도를 나타내는 전기에너지 축전장치로서 2차전지와 기존 전해 커패시터의 양쪽 특성을 충족시키기 위하여 고안되었다. 최근에는 높은 비표면적을 갖는 활성탄 분말과 전기전도도가 높고 기계적 특성이 우수한 전도성고분자 및 결합력이 뛰어난 결합제 등의 우수한 재료의 개발과 새로운 공정으로 높은 비정전용량과 에너지밀도를 갖는 supercapacitor의 개발에 관한 연구가 진행되어 왔다[1-3].

Supercapacitor는 활성물질에 따라 금속산화물계, 전도성 고분자 및 활성탄의 3종류로 구분될 수 있으며, 본 연구에서는 활성탄과 전도성 고분자를 이용하여 에너지밀도가 우수한 배터리의

* 명지대학교 화학공학과

장점과 동력밀도가 우수한 커패시터의 장점을 복합함으로써, 산화·환원 과정이 있는 패러데이 과정의 메커니즘에 의존하여 에너지밀도를 향상시키고, 매우 빠르고 가역적인 이온들의 물리적인 흡·탈착으로 생기는 전기이중층(electric double layer)에 의한 비패러데이 과정의 운동학적인 메커니즘에 기인하여 에너지 입·출력적 측면에서도 우수한 새로운 장르의 커패시터를 개발하고자 한다. 활성물질로서 활성탄 또는 나노탄소에 pseudocapacitance를 나타내는 전도성 고분자를 첨가 또는 coating함으로써 정전용량 등 전기화학적 특성을 향상시킨 연구가 활발히 진행되어 왔다[4,5].

본 연구는 2-naphthalenesulfonic acid(NSA)를 도판트로 사용하여 전기전도성이 우수한 불용성 폴리피롤 분말(40~50 S/cm)을 첨가하여 전극을 제조하고, 유기계 전해액을 함침시켜 단위 셀을 제조하는 것이며, 또한 폴리피롤의 부분적인 산화·환원반응이 전기화학적 특성에 미치는 영향과 순간정전 시 보조전원 역할의 산업 안전용 및 엔진시동용으로 상용화가 가능한 전극소재의 최적 배합비를 고찰하고자 하였다.

2. 이론적 배경

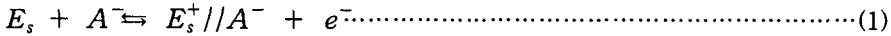
2.1. 전기이중층 이론

전극과 용액의 접촉으로 전극/전해질 계면이 형성된 상태에서 전극이 외부회로에 연결된 전원에 의해 전자를 공급받거나 전자를 빼앗기지 않는다면, 전극과 접촉한 전해질 속의 이온들은 자유로운(무질서한) 분포를 하게 된다. 그러나 전극에 전자들이 공급되면, 계면에 존재하는 전해질 속 이온들에 의해 그 전자들이 소비되기 전까지 전자들은 전극에 축적되는 현상이 일어난다. 이로 인해 전극은 음으로 하전되고 전극에 근접한 전해질 속의 이온들은 전극과의 정전기적 반응에 의해 재배열을 하게 되는데, 음이온들은 전극에서 멀어지고 양이온들은 전극과 인접한 부분에 모인다. 결국, 음으로 하전된 전극이 음의 층을 이루고 전극과 인접한 영역에는 용액의 양이온들이 또 하나의 층을 이루는데, 이 두 가지 전하층들을 전기이중층(electric double layer, EDL)이라 하며 전기이중층의 두께(~0.1 nm)가 매우 얇기 때문에 포텐셜의 변화가 1 V이하일지라도 이중층을 통한 매우 높은 전기장(10^{10} V/m)이 발생된다. 전극으로부터 전자들이 빠져나가는 과정에서도 그 전극과 인접한 영역에 존재하는 화학종들이 산화되면서 전자를 전극에 보충해 줄 수 있는 시점까지 이러한 전기이중층이 형성되며, 이 경우 전극이 양의 층을 그리고 전극에 인접한 영역에는 전해질의 음이온들이 층을 이룬다. 전극/전해질 계면 사이에 극성을 달리하는 전하층이 정전효과(electrostatic effect)에 의하여 형성되어 전위차(potential difference)를 갖게 되는데, 이러한 전하 분포를 이용하여 에너지를 저장 및 사용할 수 있는 시스템을 전기이중층 커패시터(electric double layer capacitor, EDLC)라 하고 재래식 콘덴서에 비하여 비축전용량이 향상되어 supercapacitor라고 불리게 되었다.

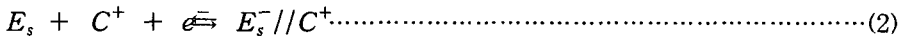
Supercapacitor의 작동원리는 앞서 설명한 전기이중층 이론에 의해 계면에 양전하 및 음전하를 띤 입자가 나란히 대칭으로 배열되고 그 결과 이것은 한 쌍의 단순한 평행판으로 구성되는 커패시터에 해당한다. 전기이중층은 계면들에서 전하의 이동은 일어나지 않고 단지 전극이 '+', 또는 '-'로 하전되는 동안 셀을 통한 전하의 흐름이 진행되는 non-faradaic 반응에 의해 형성된다[6]. 전기이중층의 형성에 동반하는 전극계면에 생기는 용량을 전기이중층 용량(electric

double layer capacitance)이라고 하며 이것을 이용한 커패시터가 supercapacitor이다. 에너지 저장원리는 Fig. 1과 같이 외부에서 전기에너지의 공급이 없는 상태에서는 내부의 전하 분포가 불균일한 bulk 상태가 되어 전극간 전위차는 0이 된다. 반면 외부로부터 전기에너지가 공급되면 내부의 전하 분포가 균일 하게 형성이 되어 전극 사이에 전위차 $2\Phi_1$ 전압의 에너지가 축전된다. 여기에 전기에너지의 공급이 중단되어도 형성된 전기이중층은 소멸되지 않으며 축전된 전기에너지가 유지 보존된다. 이러한 전기화학적인 충·방전 원리는 다음과 같이 표현될 수 있다[1].

Positive Electrode



Negative Electrode



Overall Reaction

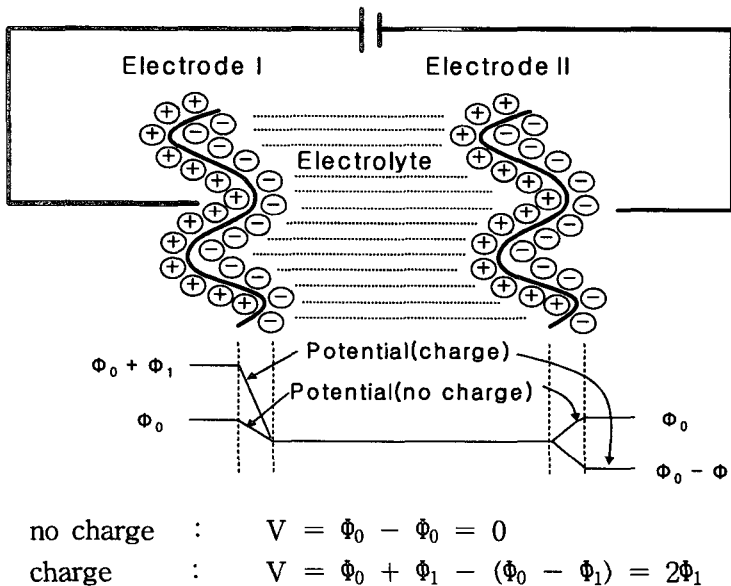
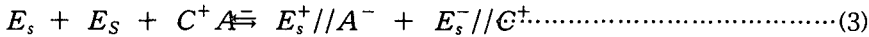


Fig. 1. Operation principle of supercapacitor.

여기서 E_s 는 탄소 전극 표면을 나타내고, //는 이중층을 나타내며 전하가 이러한 이중층 양면에 축전된다. 그리고 C^+ 와 A^- 는 양이온과 음이온의 전해질을 각각 나타낸다.

축전된 전기에너지를 산술적으로 나타낸 것이 정전용량이며 일반적으로 supercapacitor의 정전용량은 식(4)과 같이 두 개의 다른 극간의 거리(d)와 반비례하며, 전해액의 유전상수(ϵ), 전극의 비표면적(A)과 비례한다[1].

$$C \propto (\epsilon \cdot A / d) \dots\dots\dots(4)$$

따라서 두 전극 사이의 간격이 적을수록, 전해액의 유전 상수 및 전극의 비표면적이 클수록 정전용량은 증가한다. 특히, 활성탄 전극의 세공경 크기, 분포 및 비저항 등의 전극 특성과 활성 물질, 전해액의 전기 화학적 특성에 의하여 supercapacitor의 고유 특성이 나타난다[7-9].

3. 실험 방법

3.1. 폴리피롤의 제조

피롤(99%, Aldrich)은 단량체로, APS(ammonium persulfate)는 산화제로 2-NSA (2-naphthalenesulfonic acid, Aldrich)를 도펀트(dopant)로 하여 화학적 중합을 하였다. 피롤 6.709 g (0.2 mol), 2-NSA 10.412 g(0.1 mol)을 450 mL의 증류수에 넣고 자석젓개로 강하게 저어주며 0 °C에서 보관한다. 별도로 5.705 g(0.05 mol) APS를 50 mL의 증류수에 넣고 잘 녹인 후 0°C로 유지된 APS 수용액을 피롤 수용액에 서서히 첨가하여 24시간 동안 자석젓개로 교반하였다. 교반이 끝난 후 Büchner funnel 내에서 증류수로 세척하며 여과하여 얻어진 cake를 drying tube내에 넣어 24시간 동안 절대진공(10^{-3} Torr)하에서 건조하여 분말상태의 폴리피롤을 제조한 후 ball mill로 12시간 이상 분쇄하였다.

3.2. 전극 및 단위셀 제조

제조된 폴리피롤, 상업용 활성탄 BP-20(Kuraray Chem. ; 1929 m²/g, 0.86 mL/g, 13.3 A) 및 MSP-20(Kansai Chem. ; 2190 m²/g, 1.02 mL/g, 150 A)을 전극 재료로 사용하였으며, 용량 발현에는 무관하지만 전극의 전기전도성을 높여주기 위하여 전도성 개량제인 Super P를 첨가하였다. 결합제는 PVdF-HFP(KynarFlex[®] 2801, ELF)를 사용하였고, 분산매는 n-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, Lancaster)을 사용하였다.

분산매에 결합제를 5 wt%로 용해하여 준비된 활성탄, 전도성 개량제 및 폴리피롤을 무게비율에 따라 혼합하고 기계적 교반기를 이용하여 400~500 rpm의 속도로 교반하였다. 점도가 2,500~3,000 cP의 슬러리 상태의 혼합물을 Auto Film Applicator(CNI 로보틱스, 한국)을 이용하여 Al etching foil(KDK, thickness 20µm) 위에 0.13~0.15 mm 두께로 casting 후 120°C에서 1시간 동안 건조하였다. 건조된 전극은 0.11~0.13 mm 두께로 roll press한 후 3.0×3.0 cm² 크기로 재단하여 사용하였다(Fig. 2).

제조한 전극을 aluminium foil(2AL10-5/1 HX, thickness 100 µm, USA)에 접착하고 전극 표면에 전해액을 0.1~0.2 ml 주입한 후 격리막, 개스킷을 적층하여 양쪽에 acryl plate로 맞대어 볼트와 너트를 이용하여 압착시켜 단위셀을 제작하였다.

격리막은 이온 투과성이 크고 양극, 음극의 전극이 상호간 접촉에 의한 단락을 방지하기 위해 50 µm 두께의 부직포계열(NKK)을 사용하였고, 개스킷은 1 mm 두께의 실리콘을 사용하였다.

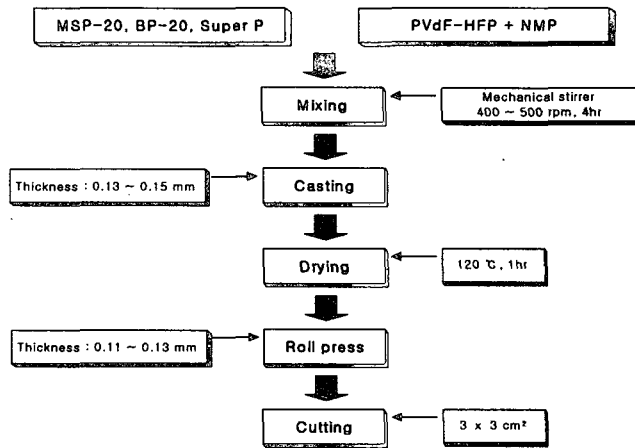


Fig. 2. Manufacturing procedure of electrode sheet.

4. 결과 및 토론

화학적으로 합성된 폴리피롤의 작용기와 구조 및 열적 안정성을 확인하였으며, 제조된 전극의 표면구조, 비표면적 및 전기전도도를 측정하여 전도성고분자의 첨가에 의한 영향을 고찰하였다. 결합제의 함량비에 따른 전극의 충·방전 특성에 의한 비정전용량 및 DC-ESR을 측정 한 결과 결합제의 함량이 5 wt%일 때 전극의 방전시간이 166초로 방전 특성이 우수하였고 정전용량은 2.17 F, 비정전용량은 20.05 F/g으로 나타났다(Fig. 3). 결합제를 4 wt% 이하로 첨가하였을 때는 Super P가 활성탄 입자들 사이를 3차원적으로 연결하지 못하여 전극 내의 전기 전도도가 상대적으로 낮아 저항이 증가하였으며, 집전체와 전극이 박리되는 현상을 보여 단위 셀에 적용할 수 없었다. 또한 결합제를 6 wt% 이상 첨가하였을 때는 결합제가 5 wt% 함량된 전극에 비하여 충·방전 특성이 우수하지 못하였다. 따라서 활성탄과 Super P를 상호 결합시킬 수 있는 결합제의 최적함량이 5 wt%임을 확인할 수 있었다.

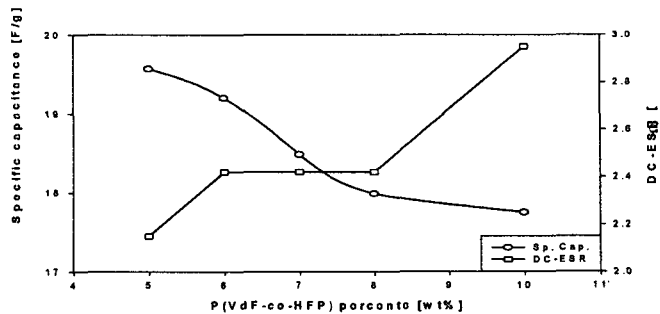


Fig. 3. Effect of addition weight percent of P(VdF-co-HFP) binder on specific capacitance and DC-ESR characteristics of BP-20, MSP-20 electrodes with Super P.

결합제 PVdF-HFP의 무게함량을 5 wt%로 고정한 후 활성탄에 폴리피롤을 무게함량 5~10 wt%로 첨가하여 전극을 제조하였으며, 단위셀을 제작한 후 충방전시험기(BTCCS, Arbin)를 이용하여 정전류 30mA로 2.3 V까지 충전, 30초간 정전압 충전 후 정전류 30 mA로 0 V까지 방전하면서 방전시간을 측정하였으며 전극의 전체 무게로 나누어 비정전용량을 계산하였다. 폴리피롤의 함량이 7 wt%일 때 DC-ESR 1.34 Ω, 정전용량이 2.83 F, 비정전용량이 28.0 F/g, 에너지밀도 19.9 Wh/kg 및 동력밀도 9.8 kW/kg으로 가장 우수한 특성을 보였다(Fig. 4). 폴리피롤의 함량이 8 wt% 이상의 전극들은 결합제의 양이 상대적으로 적어서 전극의 물리적 상태가 불량해져서 IR drop이 높아지는 등 전기화학적 특성이 저하됨을 알 수 있었다.

충·방전 특성이 우수한 폴리피롤의 무게함량이 7 wt%일 때 정전류 30 mA, 2.3 V까지 충전하고 정전압 2.3 V, 30초간 충전 후 정전류 30 mA로 0 V까지 방전하면서 200회 연속 측정한 결과 전극의 방전시간은 56,157초로 나타났으며, 초기 비정전용량은 19.57 F/g에서 200회 때 비정전용량은 13.65 F/g이었고 200회 충·방전동안 82 %의 용량을 유지하였다. DC-ESR은 2.15 Ω에서 2.42 Ω으로 0.27 Ω 증가하였으며 충·방전 효율은 200 cycle 후에도 95.65 %의 높은 효율을 나타내었다. 이러한 결과는 충·방전 cycle에 의한 일정한 성능의 열화가 작은 특성을 나타내어 에너지 저장장치의 전극 재료로서 안정하다는 것을 알 수 있었다(Fig. 5).

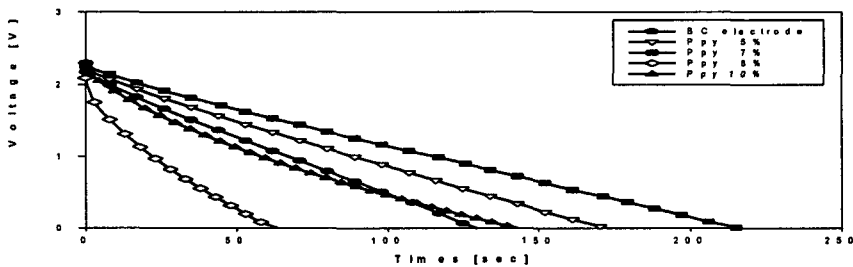


Fig. 4. Discharge curves of unit cell on polypyrrole percentages of PC electrode.

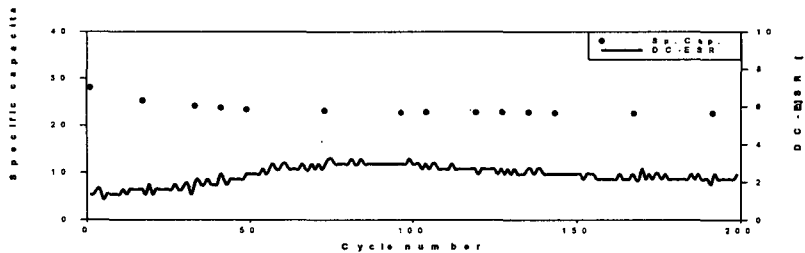


Fig. 5. Effect of addition 7 weight percent of polypyrrole on specific capacitance and DC-ESR characteristics of 200 cycles of BP-20, MSP-20 electrode with P(VdF-co-HFP) binder and Super P.

등가회로를 이용하여 평가한 전극의 임피던스 특성과 전압에 대한 비정전용량 곡선(cyclic voltammogram, CV)에서 폴리피롤을 7 wt% 첨가한 전극이 전극/전해질 계면에서 RC 시간상수가 작아져 전하전이저항(R_{ct})과 AC-ESR(0.36 Ω) 특성이 우수하다는 것을 알 수 있었으며 탄소전극보다 폴리피롤 7 wt% 첨가한 전극을 사용하였을 때 ESR이 낮아 supercapacitor의 전기적 특성에 더욱 영향을 미친다는 것을 알 수가 있었다(Fig. 6). 그리고 주사속도(scan rate)가 낮을수록 용량-전압곡선의 면적이 증가하였고 폴리피롤에 의한 전기전도도 증가와 자체 패러데이 용량이 활성탄의 비패러데이 정전용량과 복합적으로 발현되는 것을 확인할 수 있었다.

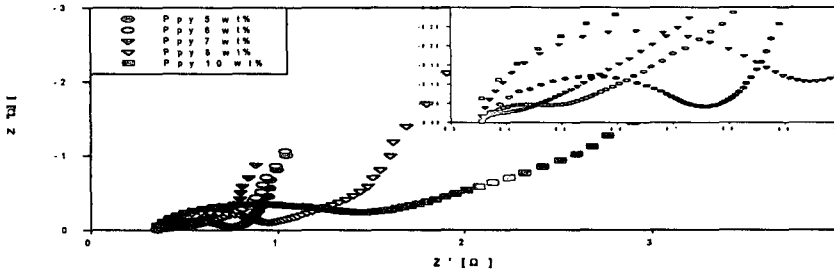


Fig. 6. Effect of addition weight percent of polypyrrole on Nyquist plot of electrodes with 5 wt% P(VdF-co-HFP) and 10 wt% Super P.

5. 결론

대량생산을 위해서 화학적인 방법에 의해서 폴리피롤을 합성하였고, 폴리피롤을 미첨가시 보다 첨가하였을 때가 전기화학적 특성이 우수하였다. 결합제를 5, 6, 7, 8, 및 10 wt%로 다르게 첨가하였을 때 전기화학적 특성이 큰 변화는 없었지만 결합제의 무게함량이 5 wt%일 때 전극의 유연성, 세공부피 및 기계적 강도가 좋게 나타났다. 활성탄에 폴리피롤을 무게함량 7 wt%로 첨가시 전극의 비정전용량 28.02 F/g, DC-ESR 1.34 Ω , AC-ESR 0.51 Ω , 에너지밀도 19.87 Wh/kg 및 동력밀도 9.77 kW/kg으로 전기화학적 특성이 우수하였다.

6. 참고문헌

- [1] Kibi, Y., Sato, T., Kurata, M., Tabuchi, J. and Ochi, A., "Fabrication of High-Power Electric Double-Layer Capacitors", *J. Power Sources*, **60**, 219-224(1996).
- [2] Prasad, K. R. and Munichandriah, N., "Electrochemical Studies of Polyaniline in a Gel Polymer Electrolyte", *Electrochem. and Solid-State Letts.*, **5**(12), A271-A274 (2002).
- [3] Osaka, T., Liu, X., Nojima, M. and Momma, T., "An Electrochemical Double Layer Capacitor Using an Activated Carbon Electrode with Gel Electrolyte Binder", *J. Electrochem. Soc.*, **146**(5), 1724-1729(1999).
- [4] Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C. and Fauvarque, J. F., "Polythiophene-based supercapacitors", *J. Power Sources*, **80**, 142-148(1999).

- [5] Chen, W., Wen, T. and Teng, H., "Polyaniline-deposited porous carbon electrode for supercapacitor", *Electrochimica Acta*, **48**, 641-649(2003).
- [6] K. S. Ryu, K. M. Kim, N. G. Park, Y. J. Park, S. H. Chang, "Symmetric Redox Supercapacitor with Conducting Polyaniline Electrodes", *J. Power Sources*, **103**, 305(2002).
- [7] S. Mori and M. Ue, "Mobility and Ionic Association of Lithium Salts in a Propylene Carbonate Ethyl Methyl Carbonate Mixed Solvent", *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 2577(1995).
- [8] K. C. Liu and M. A. Anderson, "Porous Nickel Oxide / Nickel Films for Electrochemical Capacitors", *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 124(1996).
- [9] H. Shi, "Activated Carbons and Double Layer Capacitance", *Electrochim. Acta*, **41**, 1633(1996).