

Polyaniline과 Polythiophene을 사용한 Supercapacitor의 전기적 특성

Electrical Properties of Supercapacitor using Polyaniline and Polythiophene

강광우*, 김명산*, 김종욱*, 구할본*

(Kwang-Woo Kang*, Myung-San Kim*, Jong-Uk Kim*, Hal-Bon Gu*)

Abstract

The purpose of this study is to research and develop conducting polymer(CP) composite electrode for supercapacitor. Supercapacitor cell of CP composite electrode with 1M LiClO₄/PC brings 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, respectively.

1. 서론

최근 과학 문명이 발달함에 따라 video camera, cellularphone 등의 portable 전자기기는 소형화, 경량화 및 고성능화의 추세로 나아가고 있다. 이들 전자기기는 캐패시터와 2차 전지 같은 고에너지 밀도의 전원이 요구되고 있다. 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 pseudocapacitance⁴⁾의 산화·환원 반응을 이용한 전기화학적 캐패시터인 supercapacitor는 이러한 요구에 적절히 부응할 수 있는 에너지 저장 시스템이다. 이러한 supercapacitor는 2차 전지에 비해 신뢰성 및 여러 가지 면에서 뛰어난 특성을 보이며, 충전 시간이 짧을 뿐만 아니라 대용량화가 가능하기 때문에 전

기 자동차용 전원 및 부하평준화용 전원에 대한 응용이 가능하다⁵⁻⁶⁾.

Supercapacitor의 전해질로서 사용한 수용액계 및 유기용매계 등의 전해질을 사용하고 있다. 수용액계는 높은 이온전도도 및 등가저항이 적다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 수용액계 캐패시터의 작동전압은 1.0V 이하로 낮으며, 저장되는 에너지량도 한계가 있다는 단점이 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 전해액을 갖는 유기용매를 사용하며, 유기용매 캐패시터는 높은 cell 전압에서 사용 가능하며 많은 에너지를 저장할 수 있다⁷⁻⁹⁾.

본 연구에서는 고에너지 밀도 및 긴수명의 supercapacitor용 전극을 개발하기 위하여 도전성 고분자인 Polyaniline(PAn)과 Polythiophene(PT)을 화학 중합한 다음 다시 카본이 혼합된 PAn 과 PT composite 전극을 제조하여 cell을 구성한 후, 전기 화학적 특성, 임피던스 특성, 충전전 특성 및 cycle 수명 등의 연구를 수행하였다.

* 전남대학교 전기공학과

(광주 광역시 용봉동 300, Fax: 062-530-0077

E-mail : hbgu@chonnam.chonnam.ac.kr)

2000년 8월 15일 접수, 2000년 8월 30일 심사완료

2. 실험

2.1 도전성 고분자의 합성

본 실험에 사용한 PAn과 PT 분말은 화학 중합하여 얻어졌다. PAn 분말은 1M HCl 수용액에 0.1M aniline monomer를 첨가하고 0.1M ammonium persulfate((NH₄)₂S₂O₈)를 소량씩 첨가하여 PAn salt를 합성하였고, PT 분말은 1M chloroform 수용액에 FeCl₃를 첨가한 후, 0.1M thiophene monomer를 소량씩 첨가하여 PT 분말을 합성하였다. 반응이 이루어지는 동안, 용액의 온도는 0~5℃를 유지하였다. 중합된 분말은 아세톤과 에탄올을 사용하여 수 회에 걸쳐 세척과 filtering을 반복하면서 저분자량체와 불순물을 제거한 후, PAn과 PT 분말을 진공 건조하였다. PAn 분말은 진공 후, 1M HCl 수용액에 12h 동안 반응을 시켰고, 다시 60℃에서 진공 건조하였다. PT 분말 또한 60℃에서 12h 동안 진공 건조하였다. 얻어진 PAn 분말은 짙은 청색이었으며, PT 분말은 짙은 붉은 색이었다.

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 테프론을 유발에서 균일하게 혼합한 다음, 1cm²의 Ni-mesh에 300kg/cm²의 압력으로 압착하여 제조하였다. 이것을 45℃에서 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 구성한 후 cyclic voltammetry는 -4V~4V의 전압 영역에서 20mV/sec의 scan rate로 하여 행하였으며, 0V~4V의 전압 영역에서 다양한 전류 밀도로 전압 영역별로 충방전 실험을 실시하였다.

Composite cell의 충방전시, cell의 저항 변화를 알아보기 위하여 임피던스를 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system으로 교류 전압의 진폭은 50mVrms였고, 주파수는 2MHz~10mHz로 변화시키면서 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

도전성 고분자에 카본을 혼합한 전극의 전기량

과 산화·환원시의 반응을 알아보기 위해 -4V~4V의 전압 범위에서 20mV/sec의 주사 속도로 cyclic voltammetry를 행한 결과를 그림 1에 나타

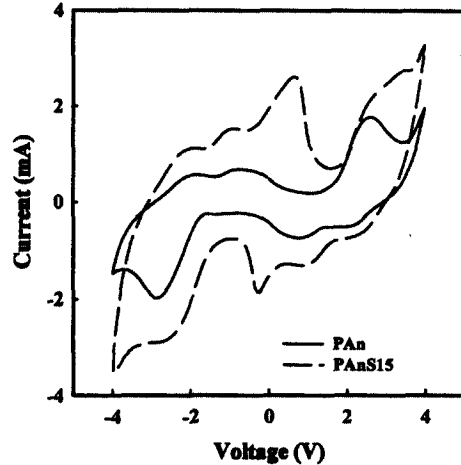


그림 1. PAn과 PAn composite 전극의 cyclic voltammogram.

Fig. 1 Cyclic voltammogram of PAn and PAn composite electrodes at 20mV/sec.

내었다. Cell 구성시 개로 전압은 0V이었다. 산화·환원시 전형적인 electrical double layer capacitor의 곡선과 다른 차이를 보였으며, 각각 3개의 피크가 나타났다. 산화·환원 피크가 대칭성이었으며, PAn 분말에 카본 블랙인 SP270을 첨가한 경우, 전기량이 크게 증가함을 볼 수 있었다. 이것은 SP270을 첨가함으로써 cell 내부저항의 감소에 기인한 것으로 판단된다. PAn이나 PAn composite 전극 모두 산화·환원 전기량이 거의 일치하였다.

그림 2와 3은 순수한 PAn 전극 및 SP270을 5wt% 첨가한 PAn composite 전극의 1M LiClO₄/PC 전해액을 사용하여 구성한 cell을 1mA/cm²의 전류 밀도, 상한 전압을 3V 및 4V로, 하한 전압을 0V로 행한 충방전 사이클에 대한 전기량을 나타낸 것이다. PAn 전극의 경우, 첫번째 사이클의 전기량은 전극당 4.3F/g이었으며, 7번째 사이클에서 5.3F/g으로 다소 증가하다가 서서히 감소하였다. 그림 3에서 보면 PAn에 SP270을 5wt% 첨가한 경우, 첫번째 사이클의 전기량은 상한 전압 3V에서 13.5F/g으로 300% 이상의 용량 향상을 나타낸다. 상한 전압을 4V로 충방전시, 첫번째 사이

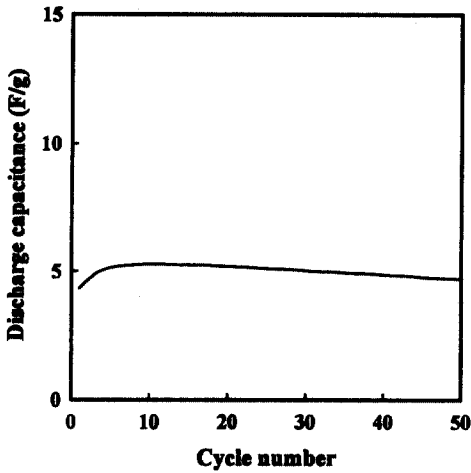


그림 2. PAn 전극의 1mA/cm² 전류 밀도에서 방전 전기량.

Fig. 2 Discharge capacitance of PAn electrode at current density of 1mA/cm².

클의 전기량이 23.7F/g으로 크게 증가하였으며, 충방전 사이클에 따른 용량 감소도 미비하였다. 결국 순수한 전도성 고분자인 PAn을 전극 활물질로 사용하는 것보다 카본 블랙인 SP270을 첨가함으로써

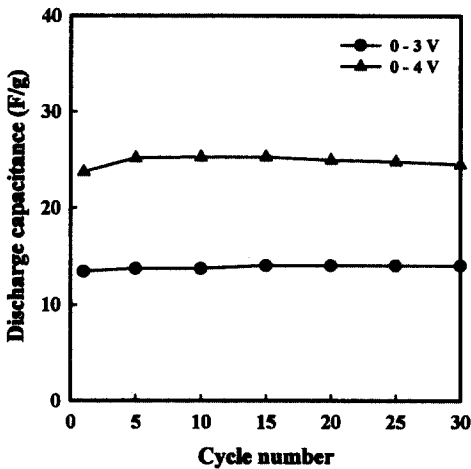


그림 3. 전압 영역에 따른 PAn composite cells의 방전 전기량.

Fig. 3 Discharge capacitance of PAn composite cells as a function of working voltage.

전기량을 크게 증가시킬 수 있으며, 상한 전압은 4V가 안정적으로 사용가능함을 확인하였다. 이후 PAn composite 전극의 충방전 실험은 상한 전압을 4V로 하여 수행하였다.

그림 4는 PAn에 SP270을 5, 10, 15 및 25wt% 첨가한 PAn composite 전극을 사용하여 충방전 사이클에 따른 전기량을 나타낸 것이다. SP270을 5wt%와 10wt% 첨가한 PAn composite 전극의 경우, 초기 사이클의 전기량은 23F/g과 27F/g이었고, 약간 증가하다가 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. 그러나, SP270을 15wt% 첨가한 PAn composite 전극의 첫번째 전기량이 42F/g으로 가장 높았고, 사이클에 따른 용량감소도 거의 없이

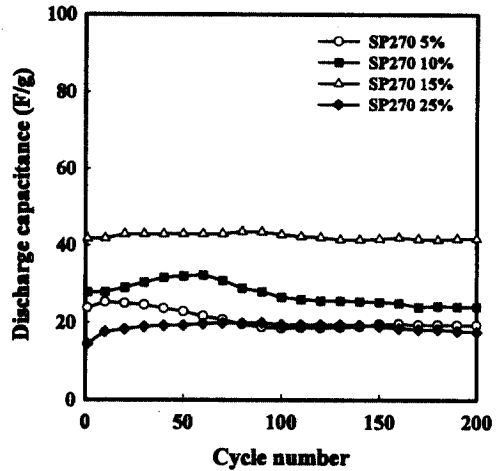


그림 4. SP270의 첨가량에 따른 PAnS composite cells의 방전 전기량.

Fig. 4 Discharge capacitance of PAnS composite cells as a function of SP270 ratio.

안정적인 용량 특성을 보여주며 200번째 사이클에서도 42F/g의 전기량을 나타냈다. 따라서, PAn에 카본 블랙인 SP270을 첨가함으로써 전극의 전기량을 크게 증가시킬 수 있으며, 특히, SP270을 15wt% 첨가한 PAn composite 전극이 가장 우수한 특성을 나타냈다.

그림 5는 SP270을 15wt% 첨가하여 제조한 PAn composite를 사용한 cell의 상온에서 충방전 시 측정된 임피던스 스펙트럼이다. Cell의 임피던스는 65kHz에서 1Hz까지 큰 반경을 갖는 고주파부의 반원과 1Hz에서 10mHz까지 저주파부의 직선으로 존재하였다. 초기 PAn composite cell의 저항

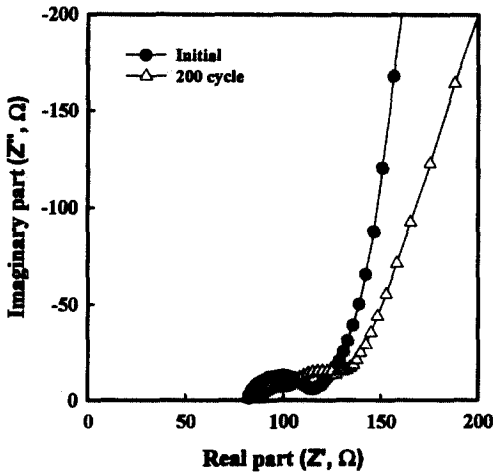


그림 5. 싸이클에 따른 PAn composite cell의 임피던스 스펙트럼.

Fig. 5 Impedance spectra of PAn composite cell with cycling.

은 120Ω 이었으나, 200번째 충방전후 138Ω 으로 증가하였으며 전극 성분도 2개의 반원으로 분리되어 나타났다. 이는 PAn composite 전극의 순수한 전기 이중층의 현상과 더불어 전극 내부의 산화·환

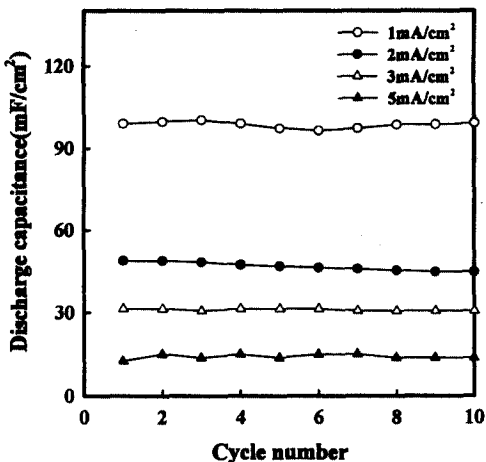


그림 6. 전류 밀도에 따른 PAn composite cell의 방전 전기량.

Fig. 6 Discharge capacitance of PAn composite cell as a function of current density.

원 반응에 따른 것으로 판단된다.

그림 6은 가장 높은 전기량의 특성을 보이는 SP270이 15wt% 첨가된 PAn composite 전극의 전류 밀도에 따른 전기량을 나타낸 것이다. 전류 밀도가 증가할수록 전극당 전기량은 감소하였으나, 싸이클에 따른 용량 감소는 미비하였다. $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도로 충방전시 $100\text{mF}/\text{cm}^2$ 의 높은 전기량을 나타냈다.

그림 7은 PT 분말에 카본 블랙인 SP270을 50wt% 첨가한 PTS composite 전극(PTS50)의 전기량과 산화·환원시의 반응을 알아보기 위해 $-4\text{V}\sim 4\text{V}$ 의 전압 범위에서 $20\text{mV}/\text{sec}$ 의 주사 속도로 cyclic voltammetry를 행한 결과를 나타내며, 서로

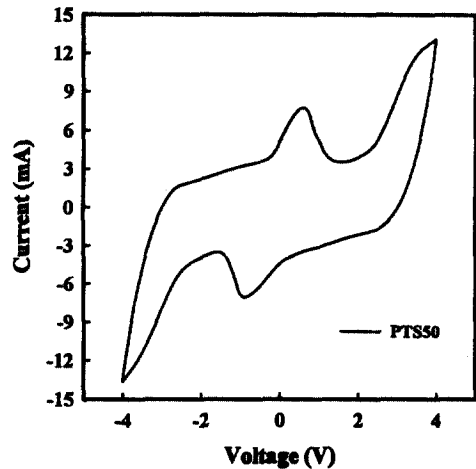


그림 7. PTS50 composite cell의 cyclic voltammogram.

Fig. 7 Cyclic voltammogram of PTS50 composite cell at $20\text{mV}/\text{sec}$.

다른 전압 영역에서 2개의 산화 및 환원 피크가 서로 대칭성을 이루고, EDLC의 곡선과는 뚜렷한 차이가 있음을 나타냈다. 또한, PAn에 SP270을 15wt%첨가한 것(PAnS15) 보다 전기량이 큰 폭으로 증가하였다. 이것은 첨가되는 SP270이 도전재로 사용되었기 때문에 SP270의 첨가량이 증가함에 따라 전극의 전기량도 크게 증가하였다.

그림 8은 PT 분말에 SP270을 50wt% 첨가한 PTS50 composite 전극으로 구성된 cell을 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도, 상한 전압을 3V 및 4V로 하한 전압을 0V로 행한 충방전 싸이클에 대한 전기량을 나타낸 것이다. 충방전시 각각의 전압 영역

에 대한 첫번째 싸이클의 전기량은 22.4F/g과 8.2F/g이었다. 특히, 상한 전압을 3V로 충방전시, 비교적 큰 전기량을 나타냈으며 20번째 싸이클에서는 18.5F/g으로 약간 감소하였다. 그러나, 상한 전압을 4V로 충방전시 싸이클은 비교적 안정하였

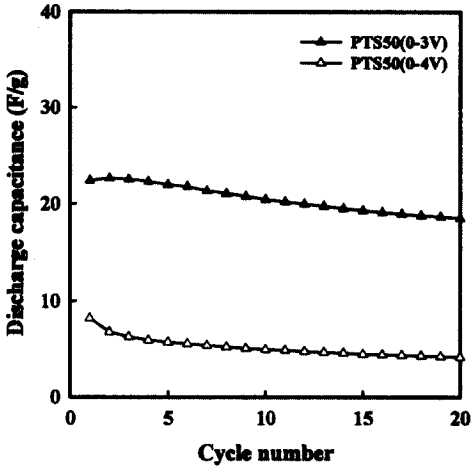


그림 8. 전압 영역에 따른 PTS50 composite cells의 방전 전기량.

Fig. 8 Discharge capacitance of PTS50 composite cells as a function of working voltage.

으나 전기량은 작았다. 이것은 전극의 활물질로 사용되는 PT의 반응 영역과 관계된 것으로 생각된다.

그림 9은 상한 전압을 3V로 하여 충방전시 PTS composite 전극의 SP270 함량에 따른 방전 전기량을 나타낸 것이다. PT 분말에 SP270을 50wt%와 60wt% 첨가한 PTS composite 전극은 초기 싸이클에서 방전 전기량이 22.4F/g과 20.6F/g이었으나, 싸이클에 따라 완만하게 용량이 감소하였다. 그러나, PT 분말에 SP270을 80wt%와 90wt%를 첨가한 PTS composite 전극에서는 초기 싸이클의 방전 전기량이 19.3F/g과 19F/g으로 낮고 싸이클에 따른 용량 감소도 급격하였다. PT와 PAn은 모두 카본 블랙인 SP270을 첨가함으로써 전극의 방전 전기량을 증가시킬 수 있었다. 특히, SP270을 50wt% 첨가한 경우는 전기량이 가장 크게 나타났으며, SP270을 50wt%이상 첨가하여도 방전 전기량은 감소하는 경향을 보였으나 PTS50

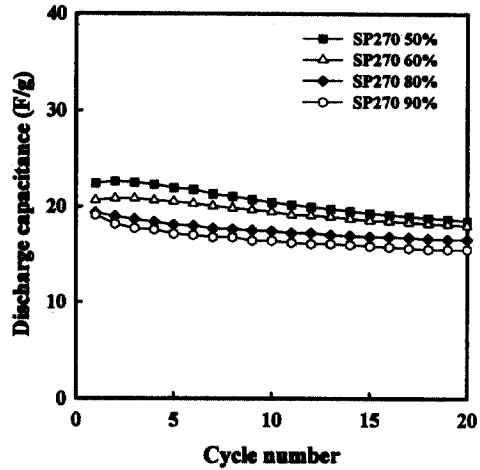


그림 9. SP270의 첨가량에 따른 PTS composite 전극의 방전 전기량.

Fig. 9 Discharge capacitance of PTS composite cells as a function of SP270 ratio.

과 비교하여 용량 차이는 크지 않았다.

그림 10은 PAn composite와 PT composite 전극을 사용한 supercapacitor cells의 방전 전기량을 나타낸 것이다. PTS50과 PAnS15 composite 전극

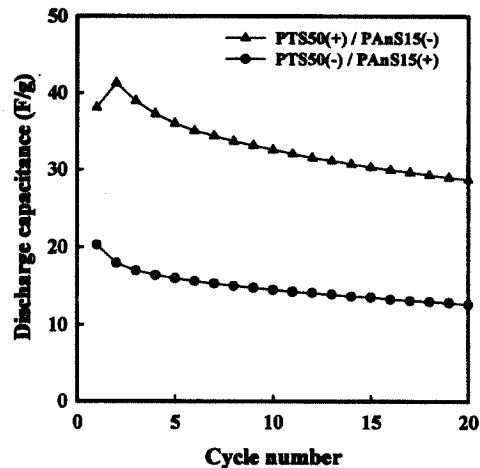


그림 10. PTS50/PAnS15로 구성된 supercapacitor cell의 방전 전기량.

Fig. 10. Discharge capacitance of supercapacitor cell composite with PTS50/PAnS15.

에 1M LiClO₄/PC 유기 전해액을 사용하여 cell을 구성한 후, 1mA/cm²의 전류 밀도로 상한 전압을 4V, 하한 전압을 0V로 하여 충방전을 실시하였다. Supercapacitor cell은 PTS50(+)/PAnS15(-) composite와 PTS50(-)/PAnS15(+) composite cell로 구성하였다. Supercapacitor cell을 PTS50는 (+)극으로, PAnS15는 (-)극으로 구성하였을 때 첫번째 싸이클의 방전 전기량은 38F/g으로 높았으나, 20번째 싸이클에서 28F/g으로 감소하였다. 싸이클이 진행됨에 따라 급격한 용량 감소는 있었으나, 반대로 PTS50를 (-)극으로, PAnS15를 (+)극으로 하여 cell을 구성하였을 때보다 비교적 높은 방전 전기량을 나타냈다. 이러한 결과로서 고에너지밀도를 갖는 supercapacitor용 전극으로 PAn composite와 PT composite 전극의 응용 가능성을 제시하였다.

4. 결 론

본 실험에서는 도전성 고분자 composite 전극을 제조, 1M LiClO₄/PC를 사용하여 cell을 구성하고, 여러 가지의 전기적인 특성을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PAn 분말에 카본 블랙인 SP270을 15wt% 첨가한 PAnS15 composite 전극은 첫번째 싸이클에서 42F/g의 전기량을 보이면서 안정적인 싸이클 특성을 나타내었다.
- 2) PT 분말에 SP270을 50wt%첨가한 PTS50 composite 전극에서는 첫번째와 20번째 싸이클에서 전기량이 각각 22.4F/g과 18.5F/g으로 비교적 높고 안정적인 싸이클 특성을 보였다.
- 3) PAnS15(-)/PTS50(+)으로 구성된 supercapacitor cell은 첫번째 싸이클에서 38F/g, 20번째 싸이클에서 28F/g으로 PAnS15(+)/PTS50(-)로 구성된 supercapacitor cell보다 높은 전기량을 얻었다. 이상과 같은 결론에서, 도전성 고분자와 카본의 composite를 supercapacitor용 전극으로 사용 가능성을 제시할 수 있다.

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, 1998.
- [3] C. Arbizzani, M. Mastragostino and L. Meneghello, "Polymer-Based Redox Supercapacitors : A Comparative," *Electrochimica Acta*, Vol. 41, pp. 21-26, 1996.
- [4] S. Sarangapani, B. V. Tilak and C. P. Chen, "Materials for Electrochemical Capacitors : Theoretical and Experimental Constraints," *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 143, pp. 3791-3799, 1996.
- [5] 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 Application," *Chem. Mater.*, Vol. 10, pp. 3528-3535, 1998.
- [6] S. Chivikov, V. Barsukov, "The Capacitor Concept of the Current-Producing Process Mechanism in Polyaniline Type Conducting Polymers," *Electrochimica Acta*, Vol. 41, pp. 11-12, 1996.
- [7] H. B. Gu, J. U. Kim, H. W. Song, G. C. Park and B. K. Park, "Electronical Properties of Carbon Composite Electrode with Polymer Electrolyte for Electric Double-Layer Capacitor," *Electrochimica Acta*, Vol. 45, pp. 1533-1536, 2000.
- [8] 강광우, 김종육, 구할분, "Polyaniline Composite 전극을 사용한 전기 이중층 캐패시터의 전기화학적 특징," 한국전기전자재료학회 추계 학술대회, pp. 370-373, 1999.
- [9] K. W. Kang, J. U. Kim, and Hal-Bon Gu, "Application of Conducting Polymer Composite Electrode for Supercapacitor," 10th International Meeting on Lithium Batteries, p. 392, 2000.