

Supercapacitor용 도전성 고분자의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of Conducting Polymer for Supercapacitor

강광우*, 김종욱**, 김명산*, 구할본*, 김형곤***, 박복기****

(Kwang-Woo Kang*, Jong-Uk Kim**, Myung-San Kim*, Hal-Bon Gu*, Hyung-Gon Kim***, Bok-Kee Park****)

Abstract

The purpose of this study is to research and develop conducting polymer(CP) composite electrode for supercapacitor. The radius of semicircle of CP composite cell with polyaniline(PAn) composite electrode adding 30wt% acetylene black was small. The total resistance of supercapacitor cell mainly depended on internal resistance of the electrode. The discharge capacitance of supercapacitor cell with PAn composite electrode adding 30wt% acetylene black in 1st and 50th cycles was 27F/g and 31F/g at current density of 1mA/cm², respectively. Supercapacitor cell with PAn composite electrode adding 30wt% acetylene black showed a good cycliability. Supercapacitor cell of CP composite electrode with 1M LiClO₄/PC brings out good capacitor performance below 4V.

Key Words : Conducting Polymer, Supercapacitor, Polyaniline, Acetylene Black.

1. 서 론

최근 과학 기술이 발달함에 따라 video camera, cellularphone 등의 portable 전자기기는 소형화, 경량화 및 고성능화의 추세로 나아가고 있다. 이들 전자기기에는 캐패시터와 같은 짧은 충전 시간 특성을 갖는 고에너지 밀도의 집적 에너지 저장 시스템이 요구되고 있다[1,2]. 전해질과 다공성 전극의 계면에서 발생하는 전기이중층의 전하 흡탈착 반응과 pseudocapitance[3]의 산화·환원 반응을 이용한 전기화학적 캐패시터인 supercapacitor는 이러한 요구에 적절히 부응할 수 있는 에너지 저

장 시스템이다. 이러한 supercapacitor는 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 가능하다[4].

Supercapacitor는 전극 내에서 발생하는 산화·환원 반응의 가역성이 크기 때문에 2차 전지보다도 수명이 길고 고출력의 에너지를 방전시킨다는 장점을 가지고 있다. 특히, 도전성 고분자의 산화·환원 반응에 의한 전기량과 이중층에 저장되는 전기량으로 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

본 연구에서는 고에너지 밀도 및 긴 수명의 supercapacitor용 전극을 개발하기 위하여 전극의 기본 물질로 도전성 고분자인 polyaniline(PAn)을 화학 중합으로 합성하고, 여기에 카본 블랙의 일종인 acetylene black[5]을 혼합하여 PAn composite 전극을 제조하였다. PAn 과 PAn composite를 전극 활물질로 이용하여 전기화학적 특성, 임피던스 특성, 충방전 특성 및 사이클 수명 등을 연구하였다.

* : 전남대학교 전기공학과
(광주 광역시 용봉동 300,
Fax: 062-530-0077
E-mail : hbgu@chonnam.chonnam.ac.kr)

** : 전북대학교 전자정보 사업단

*** : 조선이공대학 전기과

**** : 호원대학교 전기전자공학부

2000년 12월 20일 접수, 2000년 2월 20일 1차심사완료

2001년 3월 13일 2차 심사완료

2. 실험

2.1 Polyaniline의 합성

본 실험에 사용된 도전성 고분자는 음이온 도핑이 가능한 PAn으로 화학 중합법으로 합성하였다. 즉, 1M HCl 수용액과 0.1M aniline monomer가 혼합된 용액에 0.1M ammonium persulfate ((NH₄)₂S₂O₈)를 소량씩 떨어뜨려서 PAn salt를 합성하였다. 산화제의 첨가에 따른 반응이 이루어지는 동안 용액의 온도 상승에 주의하면서 0~5℃의 온도로 유지하였다. 중합된 분말은 아세톤과 에탄올을 사용하여 수 회에 걸친 세척과 필터링을 반복하면서 저분자량체와 불순물을 제거한 후 진공 건조하였다. 얻어진 분말을 1M HCl 수용액에서 12h 동안 반응시켜 음이온을 도핑하였으며, 60℃에서 다시 진공 건조하였다[6-8]. 최종적으로 짙은 청색의 분말이 얻어졌으며, 햇빛과 공기중에 노출되지 않도록 보관하였다.

2.2 Composite 전극의 제조

전극 활물질인 PAn composite 전극은 PAn에 acetylene black을 각각 15, 20, 25, 30, 40, 50wt%를 첨가하여 제조하였다. 결합제로 테프론을 5wt% 혼합하여 유발에서 균일하게 혼합한 다음, 1cm²의 Ni-mesh에 300kgf/cm²의 압력으로 압착하여 제조하였다. 이것을 45℃에서 12h동안 진공 건조한 후에 전극으로 사용하였다.

2.3 Cyclic voltammetry 및 충방전 실험

PAn과 PAn composite 전극을 각각 유기 전해액인 1M LiClO₄/PC를 사용하여 cell을 구성한 후 전기화학적 특성을 조사하였다. Cyclic voltammetry는 -4V~4V의 전압 영역에서 20mV/sec의 scan rate로 하였다. 충방전 실험은 0~4V 전압 영역에서 1mA/cm²의 전류 밀도로 하였다. 또한, 충방전시 supercapacitor cell 내부에서 발생하는 반응에 의한 저항 변화를 조사하기 위해 임피던스를 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system으로 교류 전압의 진폭은 10mVrms였고, 주파수는 2MHz~10mHz로 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 PAn과 acetylene black을 30wt% 첨가한 PAn composite 전극의 cyclic voltammogram

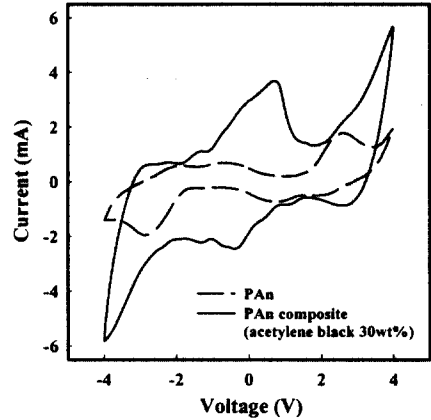


그림 1. PAn과 PAn composite 전극 cell의 cyclic voltammogram.

Fig. 1. Cyclic voltammogram of cell with PAn and PAn composite electrodes.

을 나타낸다. PAn과 PAn composite 전극으로 구성된 cell 모두 일정한 전압 영역에서 발생하는 산화·환원 피크를 확인하였다. 즉, PAn 전극은 2.6V와 -2.8V에서 산화·환원 피크가 나타나고, PAn composite 전극은 0.7V와 -0.4V에서 acetylene black의 전하 흡탈착 반응에 의한 산화·환원피크를 보였다. 그러나, 이러한 산화·환

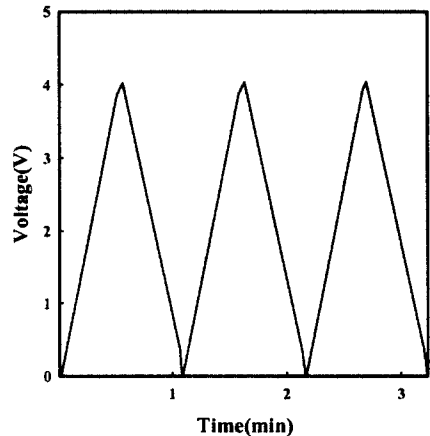


그림 2. PAn 전극 cell의 충방전 곡선.

Fig. 2. Charge/discharge curves of cell with PAn electrodes.

원 반응 피크의 모양은 전형적인 전기이중층 캐패시터의 곡선과는 달랐다. 이것은 PAn이 일정한 전압 범위에서 음이온 도핑에 의한 산화·환원 반응을 보이기 때문이다[9]. 또한, PAn 분말에 카본 블랙인 acetylene black을 첨가하였을 때 전기량이 크게 증가함을 볼 수 있다. 이것은 acetylene black을 첨가함으로써 cell의 내부 저항이 감소되었기 때문으로 판단된다.

그림 2와 3은 순수한 PAn 전극과 1M LiClO₄/PC 유기 전해액을 사용하여 cell이 구성된 supercapacitor의 충전곡선과 방전 전기량을 나타낸 것이다. 충전곡선은 선형에 가까운 특성을 보이고 있으며, 충전과 방전이 빠르게 이루어지는 전형적인 캐패시터의 충전 특성을 보였다. 그림 3은 PAn 전극으로 구성된 cell의 방전 전기량을 나타낸 것이다. 첫번째 사이클의 전기량은 전극당 4.3F/g이었으며, 7번째 사이클에서 5.3F/g으로 다소 증가하여 사이클의 진행과 함께 서서히 감소하여 50번째 사이클에서 4.7F/g을 보이는 안정적인 사이클 특성을 보였다. 이것은 전극 활물질로 사용되는 PAn이 전기화학적으로 안정화 되었기 때문으로 판단된다.

그림 4는 PAn에 acetylene black을 첨가한 PAn composite 전극으로 구성된 cell들의 충전 사이클에 따른 방전 전기량을 나타낸 것이다. Acetylene black을 15, 20, 25 그리고 30wt% 까지

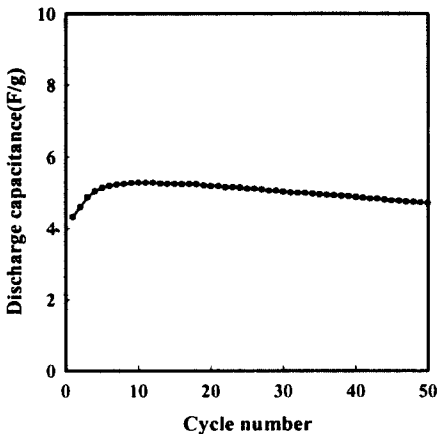


그림 3. PAn 전극 cell의 방전 곡선.
Fig. 3. Discharge curve of cell with PAn electrodes.

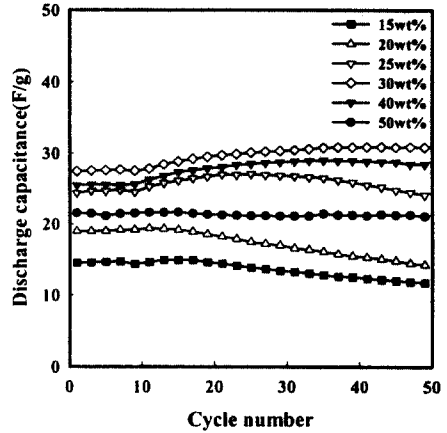


그림 4. Acetylene black의 첨가량에 따른 PAn composite cells의 방전 전기량.
Fig. 4. Discharge capacitance of PAn composite cells as a function of addition ratio with acetylene black.

는 첨가량의 증가와 함께 방전 전기량은 증가하였다. PAn에 acetylene black을 30wt% 첨가한 전극으로 구성된 cell에서 초기 방전 전기량이 27F/g으로 가장 높았으며, 50번째 사이클에서는 31F/g으로 다소 증가하였다. 이러한 현상은 cell 내부에서 발

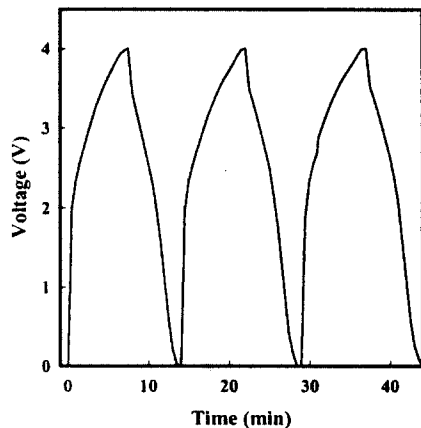


그림 5. PAn에 acetylene black을 30wt% composite한 cell의 충전곡선.
Fig. 5. Charge/discharge curves of cell with PAn composite electrodes.

생하는 부반응 때문으로 판단된다. 하지만, acetylene black을 40wt%와 50wt% 첨가한 PAn composite 전극으로 구성된 cell에서 방전 전기량은 25F/g과 21F/g으로 감소하였다. 이것은 PAn에 첨가되는 acetylene black의 함량이 30wt%이상 되면 전극 내부에서의 반응은 PAn의 음이온 도핑에 의한 산화·환원 반응보다 acetylene black에 의한 전하의 흡탈착 반응이 증가하기 때문으로 판단된다.

결국, PAn을 전극 활물질로 사용하는 것보다는 PAn에 acetylene black을 composite함으로서 방전 전기량을 약 6.6배 증가시킬 수 있었으며, 싸이클 특성 또한 우수하였다.

그림 5와 6은 PAn에 acetylene black을 30wt% 첨가한 전극으로 구성된 cell의 충방전 곡선과 임피던스 특성을 보여주고 있다. 그림 5의 충방전 곡선은 싸이클이 진행됨에 따라 선형에 가까운 안정적인 특성을 보였다. 또한, 빠른 충방전 특성을 보이는 전형적인 supercapacitor의 충방전 곡선을 확인하였다. 그림 6은 충방전시 cell 내부의 계면 특성과 저항 변화를 보여주는 임피던스를 측정 한 결과이다. Cell의 임피던스는 65kHz에서 1Hz까지 큰 반경을 갖는 고주파부의 반원과 1Hz에서 10mHz까지 저주파부의 직선으로 나타났다. Cell의 초기 저항은 40Ω 으로 작았지만, 50싸이클에서는 55Ω 으로 증가함과 동시에 전극 성분은 2개의 반원으로 분리되어 나타났다. 이러한 반원의 분리 현상으로 PAn에 acetylene black을 composite한 전극 내부에서는 전기이중층과 전자의 이동에 의한 산화·환원 반응이 동시에 발생된다는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 충방전에 따른 cell의 저항 변화는 전해질 저항보다 전극 내부의 저항 성분 변화에

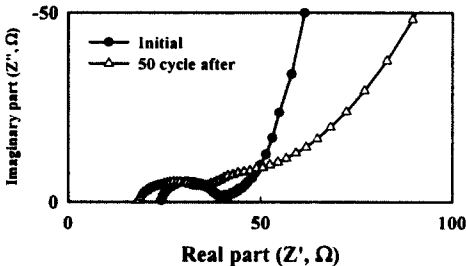


그림 6. PAn composite 전극 cell의 임피던스 스펙트럼.

Fig. 6. Impedance spectra of PAn composite cell with cycling.

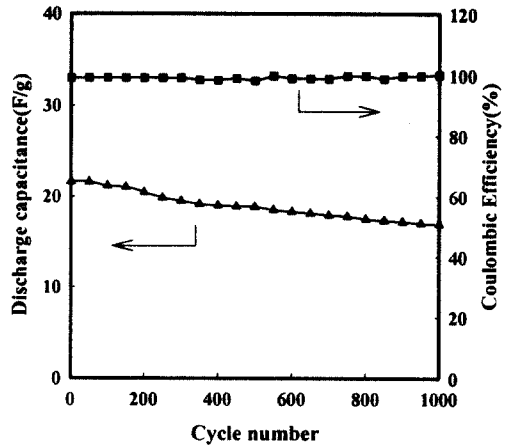


그림 7. PAn composite 전극 cell의 충방전 효율과 방전 전기량.

Fig. 7. Discharge capacitance and coulombic efficiency of PAn composite cell with cycling.

의한 것으로 판단된다.

그림 7은 충방전 싸이클에 따른 supercapacitor cell의 충방전 효율을 나타낸 것이다. Cell은 PAn에 acetylene black을 30wt% composite한 전극으로 구성하였으며, $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류 밀도를 인가하

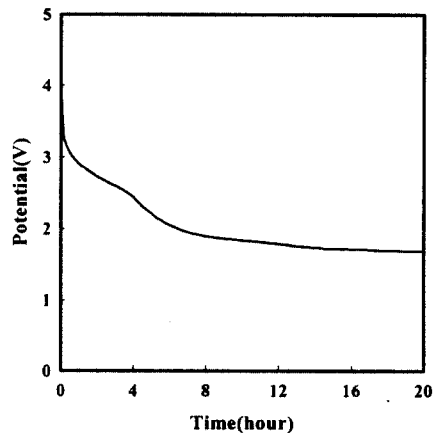


그림 8. PAn composite 전극 cell의 자기방전 특성.

Fig. 8. Self-discharge characteristic of PAn composite cell.

였다. 충방전 효율은 사이클의 진행에 따라 안정적인 특성을 보이면서 100%에 가까운 우수한 특성을 보였다.

그림 8은 PAn에 acetylene black을 30wt% 첨가한 전극으로 구성된 cell의 자기방전 특성을 나타낸 것이다. 초기 4V에서 3V까지는 IR drop에 의한 급격한 전압 감소를 보였으나 3V부터는 이온의 전극 표면 확산 밀도가 안정화되면서 감소폭이 작아졌다. 전압 감소는 6시간 이후 안정화되어 2V부터서는 시간이 경과함에 따라 완만하게 감소하였다. 이것은 PAn composite 전극이 충방전 이후 전기화학적으로 안정하다는 것을 나타낸다.

이러한 결과로서, PAn을 supercapacitor용 전극으로 사용하는 것보다 PAn에 acetylene black을 composite한 전극이 우수한 특성을 보였다. 특히, acetylene black을 30wt% composite한 전극으로 구성된 cell에서 가장 우수한 충방전 특성과 높은 전기량을 보였다.

4. 결 론

본 논문에서는 도전성 고분자인 PAn에 acetylene black을 composite한 전극을 제조하여 1M LiClO₄/PC와 함께 cell을 구성하고, 전기화학적 특성을 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) PAn에 카본 블랙인 acetylene black을 첨가한 경우 전반적으로 PAn 전극보다 우수한 방전 전기량을 나타내었다. 첨가량이 30wt% 일 때가 가장 우수한 방전 전기량(31F/g)을 나타내었다.
- 2) PAn에 카본 블랙인 acetylene black을 30wt% 첨가한 PAn composite 전극의 방전 전기량은 31F/g으로 PAn 전극(4.7F/g)보다 약 6.6배 증가하였다.
- 3) PAn composite 전극은 빠른 충방전 특성으로 0~4V의 전압영역에서 사용 가능하며 또한, 자기방전 특성은 2V에서 일정하게 유지하는 우수한 특성을 나타내었다.
- 4) 임피던스를 측정된 결과 50번째 사이클에서의 cell 내부저항은 55Ω으로 초기 사이클보다 15Ω정도 증가하였다.

이상과 같은 결론에서 순수한 PAn 보다는 PAn에 acetylene black을 composite함으로써 높은 전기량과 안정적인 충방전 특성을 나타냈다. 따라서, 4V급의 supercapacitor용 전원으로 PAn에

acetylene black을 30wt% composite한 전극이 응용 가능함을 제시할 수 있다.

참고 문헌

- [1] 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.
- [2] C. Arbizzani, M. Mastragostino and L. Meneghello, "Polymer-Based Redox Supercapacitors : A Comparative," *Electrochimica Acta*, Vol. 41, pp. 21-26, 1996.
- [3] 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.
- [4] A. Laforgue, P. Simon, C. Sarrazin and J-F. Fauvarque, "Polythiophene Based Supercapacitor," *J. Power Sources*, Vol. 80, pp. 142-148, 1999.
- [5] T. Osaka, X. Liu and M. Nojima, "Acetylene Black/Poly(Vinylidene Fluoride) Gel Electrolyte Composite Electrode for an Electric Double Layer Capacitor," *J. Power Sources*, Vol. 74, pp. 122-128, 1998.
- [6] 강광우, 김종욱, 구할본, "Polyaniline Composite 전극을 사용한 전기 이중층 캐패시터의 전기화학적 특징," 한국전기전자재료학회 추계 학술대회, pp. 370-373, 1999.
- [7] K. W. Kang, J. U. Kim and H. B. Gu, "Application of Conducting Polymer Composite Electrode for Supercapacitor," 10th International Meeting on Lithium Batteries, p. 392, 2000.
- [8] 강광우, 김명산, 김종욱, 구할본, "Polyaniline 과 Polythiophene을 사용한 Supercapacitor의 전기적 특성," 전기전자재료학회논문지, Vol. 13, No. 4, pp. 764-769, 2000.
- [9] S. Chivikov and V. Barsukov, "The Capacitor Concept of the Current-Producing Process Mechanism in Polyaniline Type Conducting Polymers," *Electrochimica Acta*, Vol. 41, pp. 11-12, 1996.