

Polyaniline Composite 전극을 사용한 전기 이중층 캐패시터의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of Electric Double Layer Capacitor with Polyaniline Composite

강광우^o, 김종욱, 구할본
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 composite electrode for EDLC. EDLC cell of PAn composite electrode with 1M LiClO₄/PC brings out good capacitor performance below 4.0V. The radius of semicircle of PAn composite electrode adding 15wt.% SP270 was absolutely small. The total resistance of EDLC cell mainly depended on internal resistance of the electrode. The discharge capacitance of PAn composite with 15wt.% SP270 in 1st and 200th cycles was 42 and 42 F/g at current density of 1mA/cm². The capacitance of PAn composite with 15wt.% SP270 capacitor was larger than that of PAn capacitor without SP270. The coulombic efficiency of EDLC at discharge process of 1 and 200 cycles were 94 and 100%, respectively. PAn composite EDLC with 15wt.% SP270 content showed good capacitance and stability with cycling.

1. 서론

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 있다¹⁻³. 전해질과 고 다공성 전극의 계면에서 발생하는 전기 이중층의 전하 흡탈착 반응을 이용한 전기화학적 캐패시터는 이러한 요구에 부응할 수 있는 에너지 저장 시스템이다. 전기 이중층 캐패시터(electric double layer capacitor : EDLC)는 2차 전지에 비해 신뢰성, 내구년한 면에서 뛰어난 특성을 가지며 충전 시간이 짧다는 장점을 가지고 있어 대용량화에 의해 전기자동차용 전원 및 부하평준화용 전원에 대한 응용이 가능하다⁴⁻⁶.

EDLC의 초기연구는 전해질로써 용매를 사용한

수용액계 및 유기 용매계 등의 전해질을 사용하고 있다. 수용액계는 높은 이온전도도 및 등가저항이 적다는 장점을 가지고 있다. 그러나, 수용액계 캐패시터의 작동전압은 1.0V이하로 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 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 LiClO₄/PC를 사용하여 cell을 구성한후, 전기화학적 특성, 임피던스 특성, 충방전 특성, 출력밀도 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 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (ammonium persulfate)를 1h동안 소량씩 첨가하고, 3h 동안 교반하여 PAn salt를 합성하였다. 이때 중합되는 온도는 5°C 이었다. 중합된 PAn 분말의 불순물을 제거하기 위해 에탄올로 수회 세척하고 filtering하고 아세톤으로 세척 후 60°C 에서 8h동안 진공 건조하였다. 합성된 PAn Salt를 1M HCl 수용액에 12h동안 반응시키고 60°C 에서 다시 진공 건조하여 PAn 분말을 얻었다.

2-2. PAn composite 전극의 제조

PAn composite 전극은 전극 활물질로 PAn 분말에 카본 블랙(SP270)을 5, 10, 15 및 25wt%를 첨가하고 결합제로 5wt%의 teflon을 유발에서 균일하게 혼합한 다음, 1cm^2 의 Ni-mesh에 200kgf/cm^2 의 압력으로 압착하여 제조하였다. 이 전극을 60°C 에서 12h 동안 진공 건조 후 사용하였다.

2-3. Cyclic voltammetry 및 충방전 실험

제조한 PAn composite 전극과 유기 전해액인 1M LiClO_4/PC 를 사용하여 cell을 구성하고 전기 화학적 특성을 알아보기 위해서 cyclic voltammetry를 $-4\text{V} \sim 4\text{V}$ 의 전압 영역으로 scan rate를 20mV/sec 로 하여 행하였으며 $0\text{V} \sim 4\text{V}$ 의 전압 영역에서 다양한 전류 밀도로 충방전 실험을 실시하였다. PAn composite cell의 충방전 사이클시 저항 변화를 알아보기 위하여 임피던스를 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system이다. 교류 전압의 진폭은 50mVrms 였고 주파수는 $2\text{MHz} \sim 10\text{MHz}$ 로 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

PAn 전극과 PAn composite 전극의 EDLC cell을 $-4\text{V} \sim 4\text{V}$ 의 전압 범위에서 20mV/sec 의 주사 속도로 cyclic voltammetry를 행한 결과를 그림 1에 나타내었다. Cell의 구성시 개로 전압은 0V 이었다. PAn 전극의 경우 산화 환원시 전형적인 EDLC의 곡선과 다른 차이를 보였으며 각각 4개의 피크가 나타났다. 산화 환원 피크가 대칭성이었으며 PAn 분말에 카본 블랙인 SP270을 첨가한 경우 전기량이 크게 증가함을 보였으며 이는 SP270을 첨가함으로써 cell 내부

저항의 감소에 기인한 것으로 판단된다. PAn 이나

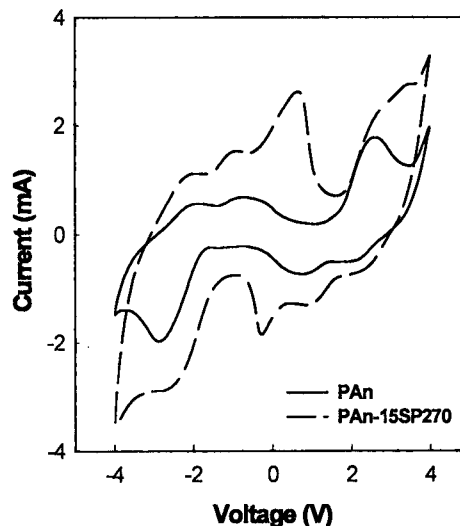


Fig. 1 Cyclic voltammogram of PAn and PAn composite electrodes at 20mV/sec in 1M LiClO_4/PC .

PAn composite 전극 모두 산화 환원 전기량이 거의 일치하였다.

그림 2와 3은 순수한 PAn 전극 및 SP270을 5wt% 첨가한 PAn composite 전극의 1M LiClO_4/PC 전해액을 사용하여 구성한 cell을 1mA/cm^2 의 전류 밀도, 상한 전압을 3V 및 4V로 하한 전압을 0V 로 행한 충

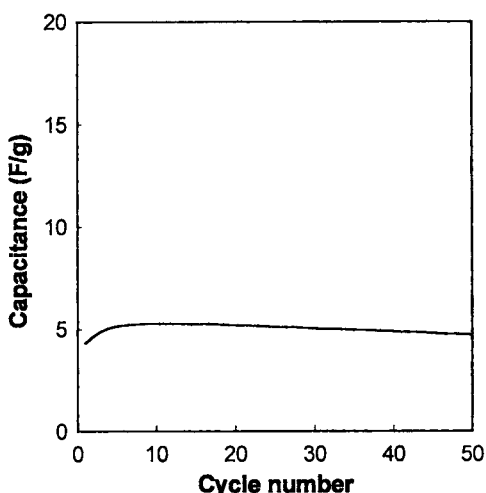


Fig. 2 Discharge capacitance of PAn electrode at 1mA/cm^2 .

방전 사이클에 대한 정전 용량을 나타낸 것이다.

PAn 전극의 경우 첫번째 사이클의 정전 용량은 전극당 4.3F/g이었으며 7번째 사이클에서 5.3F/g으로 다소 증가하다가 서서히 감소하였다. 그림 3에서 보듯이 PAn에 SP270을 5wt% 첨가한 경우 첫번째 싸

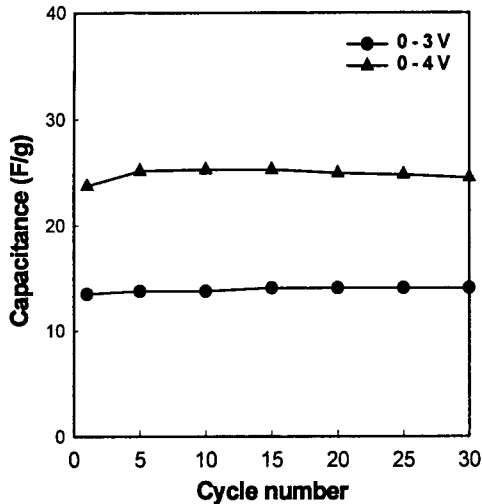


Fig. 3 Discharge capacitance of PAn composite cells as a function of working voltage.

이클의 정전 용량은 13.5F/g으로 300% 이상의 용량 향상을 나타냈으며 상한 전압을 4V로 충방전시 첫번째 사이클의 정전 용량이 23.7F/g으로 크게 증가하였으며 충방전 사이클에 따른 용량 감소도 미비하였다. 결국 순수한 전도성 고분자인 PAn을 전극 활물질로 사용하는 것보다 카본 블랙인 SP270을 첨가함으로써 정전 용량을 크게 증가시킬 수 있으며 상한 전압은 4V가 안정적으로 사용가능 함을 확인하였다. 이 후 충방전 실험의 상한전압은 4V로 하여 수행하였다.

그림 4는 PAn에 SP270을 5, 10, 15 및 25wt% 첨가한 PAn composite 전극을 사용하여 충방전 사이클의 사이클에 대한 정전 용량을 나타낸 것이다. SP270을 25wt% 첨가한 경우 첫번째 정전 용량이 15F/g이었으며 초기 사이클에서는 정전 용량이 증가하다가 30번째 사이클이후 안정화되었으며 200번째 사이클의 정전 용량은 17F/g이었다. SP270을 5wt%와 10wt% 첨가한 PAn composite 전극의 경우 초기 사이클의 정전 용량은 23F/g과 27F/g이었으나 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. SP270을 15wt% 첨가한 PAn composite 전극의 첫번째 정전용량이 42F/g으로 가장 높았으며 사이클에 따른 용량감소도 거의 없으며 안정적 용량 특성을 나타냈다. 200번째 사이클의 정전용량도 42F/g이었다. PAn에 카본 블

랙인 SP270을 첨가함으로써 전극의 정전용량을 크게 증가시킬 수 있으며 특히, SP270을 15wt% 첨가

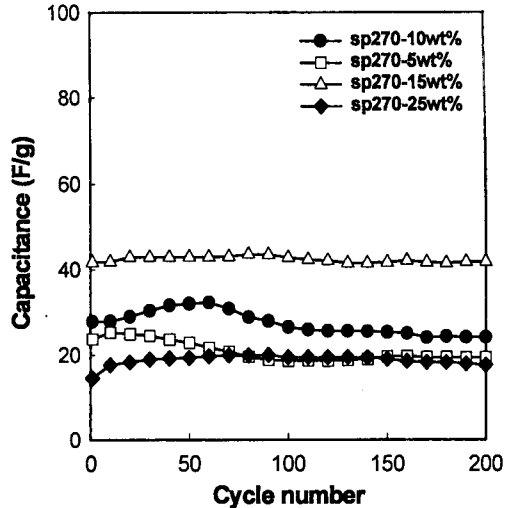


Fig. 4 Discharge capacitance of PAn composite cells as a function of addition ratio with SP270.

한 PAn composite 전극이 가장 우수한 특성을 나타냈다.

그림 5는 SP270을 15wt% 첨가하여 제조한 PAn composite를 사용한 cell의 상온에서 충방전시 측정 한 임피던스 스펙트럼이다. Cell의 임피던스는 65kHz에서 1Hz까지 큰 반경을 갖는 고주파부의 반

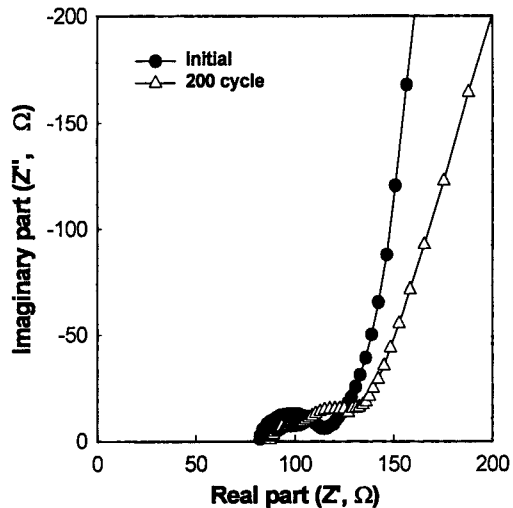


Fig. 5 Impedance spectra of PAn composite cell with cycling.

원과 1Hz에서 10mHz까지 저주파부의 직선으로 조제하였다. 초기 PAn composite cell의 저항은 120Ω

이었으나 200번째 충방전후 138 Ω 으로 증가하였으며 전극 저항 성분도 2개의 반원으로 분리되어 나타났다. 이는 PAn composite 전극의 순수한 전기 이중층의 현상과 더불어 전극 내부의 산화 환원 반응에 따른 것으로 판단된다.

그림 6은 가장 높은 정전용량의 특성을 보이는 SP270이 25wt%첨가된 PAn composite 전극의 전류 밀도에 따른 정전용량을 나타낸 것이다. 전류 밀도

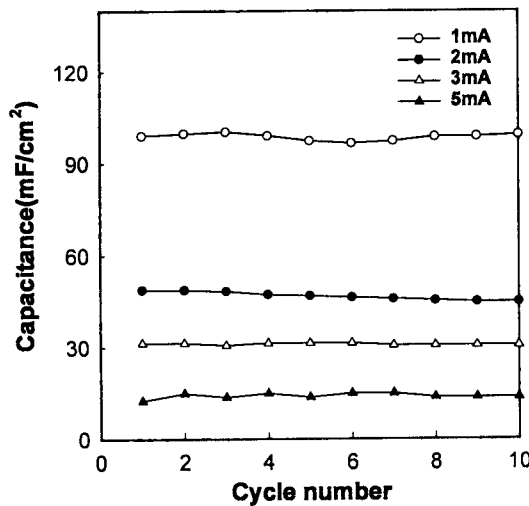


Fig. 6 Discharge capacitance of PAn composite cell as a function of current density.

가 증가할수록 전극당 정전용량이 감소되었으나 사이클에 따른 용량 감소는 미비하였다. 1mA/cm²의 전류 밀도로 충방전시 100mF/cm²의 높은 정전용량을 나타냈다.

4. 결 론

본 실험에서 제조한 PAn composite 전극을 제조, 유기 전해액인 1M LiClO₄/PC를 사용하여 cell을 구성한후, 전기화학적 특성, 임피던스 특성, 충방전 특성, 출력밀도 및 cycle 수명등의 특성을 연구한 결과, PAn 분말에 카본 블랙인 SP270을 첨가함으로써 cell 내부 저항의 감소기인하여 전기량이 크게 증가하였다.

PAn에 SP270을 5wt% 첨가한 경우 첫번째 사이클의 정전 용량은 13.5F/g으로 300% 이상의 용량 향상을 나타냈으며 상한 전압은 4V가 안정적으로 사용가능함을 확인하였다.

SP270을 15wt% 첨가한 PAn composite 전극의 첫번째 정전용량이 42F/g으로 가장 높았으며 사이클에

따른 용량감소도 거의 없으며 안정적 용량 특성을 나타냈다. 200번째 사이클의 정전용량도 42F/g이었다. PAn에 카본 블랙인 SP270을 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).