

Supercapacitor용 도전성 고분자의 전기화학적 특성

Electrochemical Properties of Conducting Polymer for Supercapacitor

강광우, 김종욱, 구활본

Kwang-Woo, 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 bring out good capacitor performance below 4V. The radius of semicircle of CP composite cell with PAn composite electrode adding 30wt% acetylene black was absolutely 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. Supercapacitor cell with PAn composite electrode adding 30wt% acetylene black performed a good cycliability.

Key Wards(중요용어) : Polyaniline(PAn), Acetylene Black, Supercapacitor, PAn composite electrode,

1. 서론

최근 과학 문명의 발달과 함께 video camera, cellularphone 등의 portable 전자기기는 소형화, 경량화 및 고성능화의 추세로 나아가고 있다. 이들 전자기기는 캐패시터 및 2차 전지와 같은 고에너지 밀도의 전원이 요구되고 있으며, 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 pseudocapacitance의 산화 환원 반응을 이용한 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 가능하여 전기 자동차용 전원 및 부하평준화용 전원에 대한 응용이 가능하다⁴⁻⁵⁾.

Supercapacitor는 전극 내에서 산화 환원 반응의 가역성이 크기 때문에 2차 전지보다도 수명이 길고 고출력 밀도의 에너지를 방전시킨다는 장점을 가지고 있다. 특히, 이중층에 저장되는 전기량과 산화 환원에 의한 전기량은 분극 가능한 전극의 비표면적과 비례하기 때문에 카본과 같은 고표면적을 갖는 물질은 높은 화학적인 안정성을 가지고 있어서 캐패시터의 분극 활물질에 적합하다.

본 연구에서는 고에너지 밀도 및 긴수명의 supercapacitor용 전극을 개발하기 위하여 전극의 기본물질로 전도성 고분자인 polyaniline(PAn)을 화학 중합하여 합성하였고, 도전재인 카본 블랙을 혼합하여 PAn composite 전극을 제조하여 1M LiClO₄/ PC 등의 유기 전해액을 사용하여 cell을 구성한 후, 전기화학적 특성, 임피던스 특성, 충방전 특성 및 cycle 수명 등의 연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1 도전성 고분자의 합성

본 실험에 사용된 도전성 고분자는 PAn으로 화학 중합하여 얻어졌다. 중합된 분말은 아세톤과 에탄올

* 전남대학교 전기공학과
(광주 광역시 북구 용봉동 전남대학교,
Fax: 062-530-1749
E-mail : hbgu@chonnam.chonnam.ac.kr)

을 사용하여 수회에 걸쳐 세척과 filtering을 반복하면서 저분자량체와 불순물을 제거한 후 진공 건조하였다. 진공 건조 후 1M HCl 수용액에 12h 동안 반응을 시켜 산처리를 하였고, 다시 60°C에서 진공 건조하였다. 얻어진 분말은 짙은 청색이었으며, 햇빛을 차단하고 공기중에 노출되지 않도록 밀봉한 후에 보관하였다.

2.2 Composite 전극의 제조

전극 활물질인 도전성 고분자에 카본 블랙을 혼합한 Composite 전극은 기본 물질인 PAn에 acetylene black을 15, 20, 25, 30, 40 및 50wt%를 첨가하고, 여기에 결합제로 5wt%의 teflon을 유발에서 균일하게 혼합한 다음, 1cm²의 Ni-mesh에 300kgf/cm²의 압력으로 압착하여 제조하였다. 이것을 45°C에서 12h 동안 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 구성하고 전기화학적 특성을 알아보기 위해서 cyclic voltammetry를 -4V~4V의 전압 범위에서 20mV/sec의 scan rate로 실시하였다. 또한, composite cell의 충방전 사이클에서의 저항 변화를 알아보기 위하여 임피던스를 측정하였다. 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system으로 교류 전압의 진폭은 50mVrms였고 주파수는 2MHz~10MHz로 변화시켰다.

3. 결과 및 고찰

도전성 고분자에 카본 블랙을 composite한 전극의 전기량과 산화 환원시의 반응을 알아보기 위해 -4V~4V의 전압 범위에서 20mV/sec의 주사 속도로 cyclic voltammetry를 행한 결과를 그림 1에 나타내었다. Cell 구성시 개로 전압은 0V이었으며 두 개의 곡선 모두 뚜렷한 산화 환원 피크를 보이면서 전기 이중층 캐패시터의 곡선과는 분명한 차이가 있음을 보여주고 있다. 이는 각각의 다른 전압 영역에서 2개의 피크가 서로 대칭성을 이루고 있는 것으로 알 수가 있다. 특히, 도전성 고분자에 카본 블랙인 acetylene black을 첨가함으로써 전기량이 크게 증가하였는데 이는 acetylene black의 첨가에 따라서 cell의 내부 저항이 감소하기 때문으로 판단된다.

그림 2는 PAn composite 전극에 첨가되는

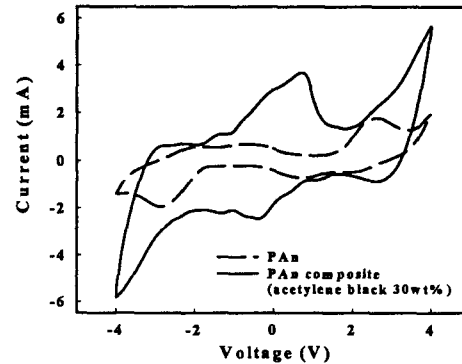


Fig. 1 Cyclic voltammogram of conducting polymer(CP) - carbon composite electrodes at 20mV/sec in 1M LiClO₄/PC.

acetylene black의 함량에 따른 방전 용량을 보여주고 있다. 이 때 상한 전압은 4V, 하한 전압은 0V로 하였으며, 전류 밀도를 1mA/cm²으로 하였다. 그림에서 acetylene black을 30wt% 첨가하였을 때 초기 방전 용량이 27F/g으로 가장 높았으며, 10번째 사이클 이후에 다소 증가하여 50번째 사이클에서는 31F/g으로 안정적인 사이클 특성을 보여주고 있다. Acetylene black을 30wt% 이상 첨가하게 되면 용량이 차츰 감소하게 되는데 40wt%와 50wt% 첨가하였을 때 그 초기 용량은 25F/g에서 21F/g으로 감소하는 것을 볼 수 있다. 따라서, 이 후의 모든 실험은 PAn에 카본 블랙인 acetylene black을 30wt%첨가한 composite 전극을 사용하였다.

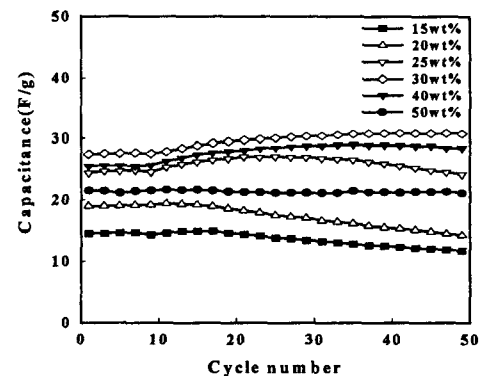


Fig. 2 Discharge capacitance of the PAn composite cells as a function of addition ratio with acetylene black.

그림 3과 4는 PAn composite 전극의 충방전 곡선

과 임피던스 특성을 보여주고 있다. 그림 3은 안정적이며 저의 선형에 가까운 충방전 곡선을 보이며 사이클이 진행되는 것을 보여주고 있다. 또한 곡선의 형태에서 산화환원 반응시 전극 표면에서의 흡탈착 반응이 이루어지고 있음을 알 수가 있다. 그림 4는 상온에서 충방전시 측정된 supercapacitor cell의

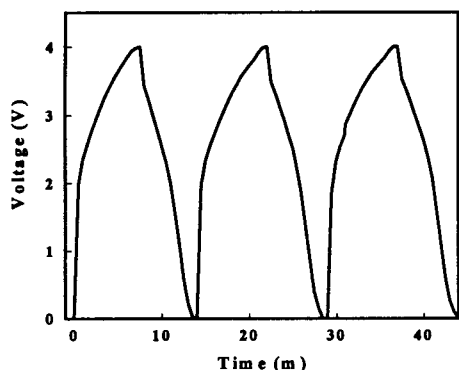


Fig. 3 Charge/discharge curves at 1mA/cm² for supercapacitor using PAn composite electrodes.

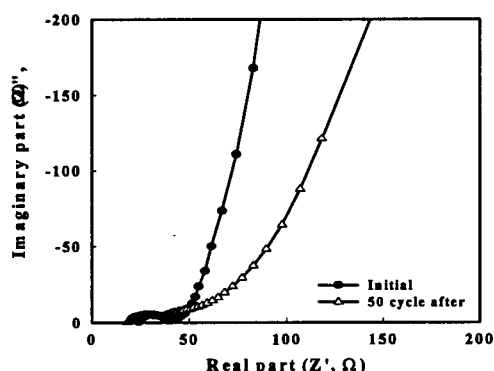


Fig. 4 Impedance spectra of PAn composite cells with cycling.

임피던스 스펙트럼으로 cell의 임피던스는 65kHz에서 1kHz까지 커다란 반경을 갖는 고주파부의 반원과 1Hz에서 10mHz까지 저주파부의 직선으로 구성되었다. 초기의 cell 저항은 40Ω으로 상당히 작았으며, 충·방전을 50 사이클 행한 이 후에는 그 값이 55Ω으로 다소 증가하였으나 비교적 작았다. 이것은 supercapacitor cell 전극의 순수한 전기 이중층 현상과 더불어 전극 내부의 산화 환원 반응에 따른 것으로 판단된다.

그림 5에 supercapacitor cell의 자기 방전 특성을

나타내었다. 그림을 보면 처음 4V에서 3V로 급격한 전압 감소를 보이다가 시간이 흐를수록 안정화되면서 8시간 이 후에는 2V 근처에서 안정적으로 서서히 감소하고 있다.

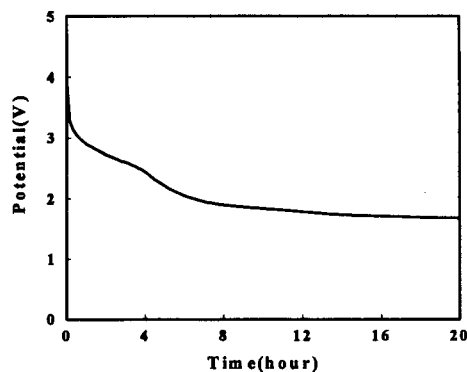


Fig. 5 Self-discharge characteristic of supercapacitor using PAn composite electrodes.

4. 결론

본 실험에서는 PAn-carbon composite 전극을 제조하여 임피던스 특성, 충방전 특성 및 사이클 수명 등의 특성을 연구하였다. 그 결과 PAn 분말에 표면적이 넓은 카본 블랙의 하나인 acetylene black을 첨가한 경우 전기량이 크게 증가함을 보였다.

PAn에 acetylene black을 30wt% 첨가한 경우 첫 번째 사이클에서의 방전 용량이 27F/g으로 가장 높았으며 안정적인 값을 나타냈다. PAn에 카본 블랙의 하나인 acetylene black을 첨가함으로써 전극의 정전 용량을 크게 증가시킬 수 있었으며, 특히 acetylene black을 30wt% 첨가한 경우 가장 높은 방전 용량과 99% 이상의 우수한 충·방전 효율을 얻을 수가 있었다.

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