

2-NSA로 도핑된 불용성 폴리피롤을 이용한 supercapacitor용 전극 제조

장인영 · 김경민 · 송호주² · 민혜경² · 오응주¹ · 강안수*
 명지대학교 화학공학과, 명지대학교 화학과¹, (주)폴리메리츠²
 (askang@mju.ac.kr*)

Fabrication of Electrode using Insoluble Polypyrrole doped with 2-NSA for Supercapacitor

In-Young Jang, Kyung-Min Kim, Ho-Joo Song², He-Kyung Min²,
 Eung-Ju Oh¹, An-Soo Kang*

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
 Department of Chemistry, Myongji University, Yongin 449-728, Korea¹
 Polymerits Co. Ltd., Myongji University, Yongin 449-728, Korea²
 (askang@mju.ac.kr*)

1. 서론

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 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 단위셀을 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. 실험

2-1. 폴리피롤의 제조

피롤 6.709 g (0.2 mol), 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) ammonium persulfate(APS)를 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.

2-2. 전극 및 단위셀 제조

제조된 폴리피롤, 상업용 활성탄 BP-20(Kuraray Chem. ; $1929 \text{ m}^2/\text{g}$, 0.86 mL/g , 13.3 \AA) 및 MSP-20(Kansai Chem. ; $2190 \text{ m}^2/\text{g}$, 1.02 mL/g , 150 \AA)을 전극 재료로 사용하였으며, 용량 발현에는 무관하지만 전극의 전기전도성을 높여주기 위하여 전도성 개량제인 Super P를 첨가하였다[6]. 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 Al etching foil(KDK, thickness $20 \mu\text{m}$) 위에 0.15~0.17 mm 두께로 casting 후 120°C에서 1시간 동안 건조하였다. 건조된 전극은 0.13~0.15 mm 두께로 roll press한 후 $3.0 \times 3.0 \text{ cm}^2$ 크기로 재단하여 사용하였다.

전극 표면에 전해액을 0.1 mL 주입한 후 격리막, 개스킷을 적층하여 양쪽에 아크릴판을 맞대어 볼트와 너트를 이용하여 압착시켜 단위셀을 제작하였다.

격리막은 이온 투과성이 크고 양극, 음극의 전극이 상호간 접촉에 의한 단락을 방지하기 위해 $50 \mu\text{m}$ 두께의 부직포계열(NKK)을 사용하였고, 개스킷은 1 mm 두께의 실리콘을 사용하였다.

3. 결과 및 토론

화학적으로 합성된 폴리피롤의 작용기와 구조 및 열적 안정성을 확인하였으며, 제조된 전극의 표면구조, 비표면적 및 전기전도도를 측정하여 전도성고분자의 첨가에 의한 영향을 고찰하였다.

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 1.343Ω , 정전용량이 2.83 F, 비정전용량이 28.02 F/g, 에너지밀도 20.6 Wh/kg 및 동력밀도 9.75 kW/kg으로 가장 우수한 특성을 보였다. 폴리피롤의 함량이 8 wt% 이상의 전극들은 결합제의 양이 상대적으로 적어서 전극의 물리적 상태가 불량해져서 IR drop이 높아지는 등 전기화학적 특성이 저하됨을 알 수 있었다(Fig. 1). 여기서 폴리피롤이 함유되지 않은 전극은 bare carbon electrode(BC electrode), 폴리피롤을 함유한 전극은 polymer carbon electrode(PC electrode)라고 명명했다.

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(0.59Ω) 특성이 우수하다는 것을 알 수 있었다(Fig. 2). 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. 3).

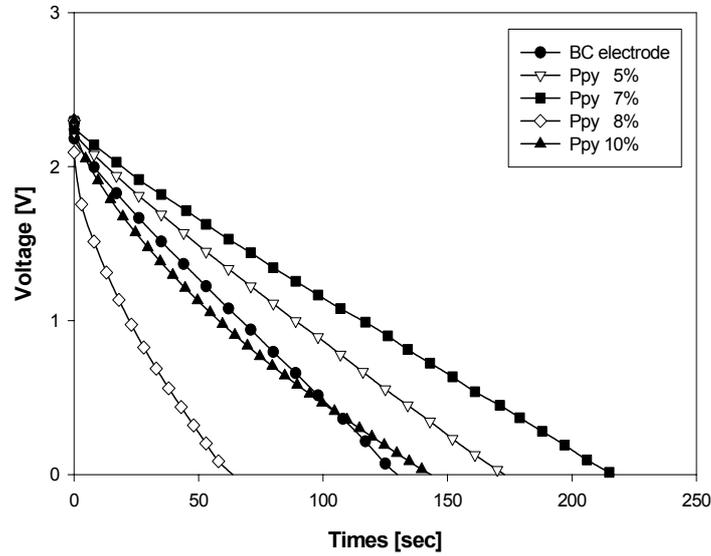


Fig. 1. Discharge curves of unit cell on polypyrrole percentages of PC electrode.

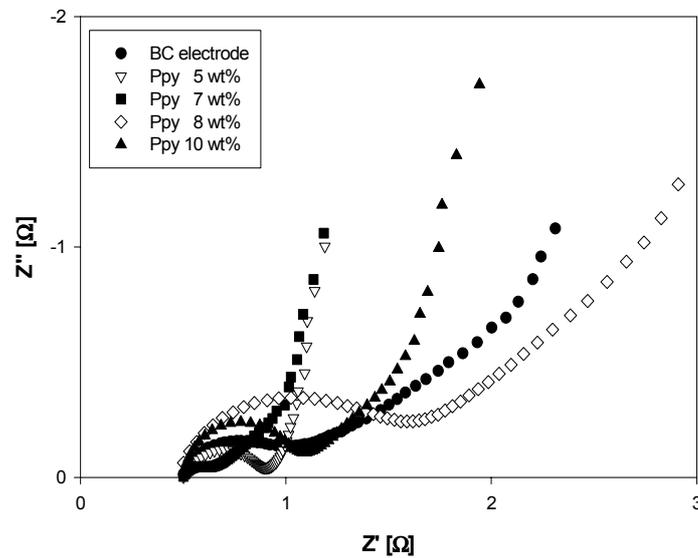


Fig. 2. Nyquist plot of unit cell on polypyrrole percentages of PC electrode.

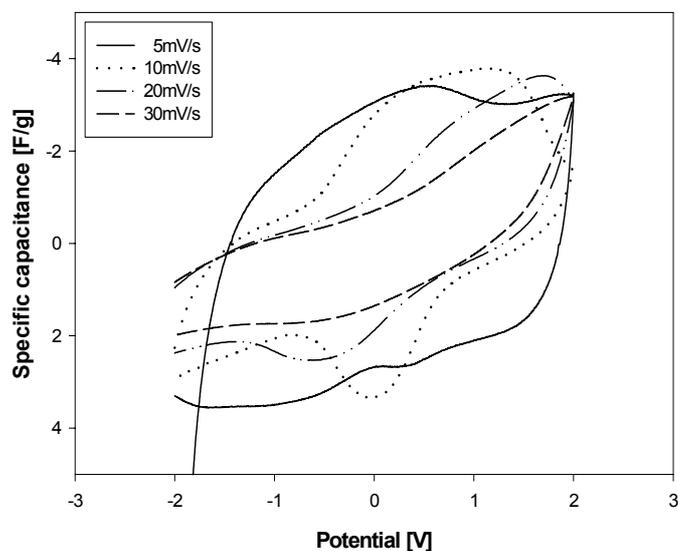


Fig. 3. Effect of scan rate on specific capacitance of unit cell with 7 wt% of polypyrrole.

4. 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 and S. H. Chang, "Symmetric redox supercapacitor with conducting polyaniline electrodes", *J. Power Sources*, **103**, 305-309(2002).