

폴리피롤이 함유된 PVdF-HFP/PVP를 이용한 Supercapacitor용 복합전극의 전기화학적 특성

오호성 · 김경민 · 강인수[†]

명지대학교 화학공학과
449-728 경기도 용인시 남동 산38-2
(2003년 4월 7일 접수, 2003년 9월 7일 채택)

Electrochemical Characteristics of Composite Electrodes with Polypyrrole for Supercapacitor with PVdF-HFP/PVP

Ho-Sung Oh, Kyong-Min Kim and An-Soo Kang[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
San 38-2, Nam-dong, Yongin, Kyonggi 449-728, Korea
(Received 7 April 2003; accepted 7 September 2003)

요 약

전도성 고분자인 폴리피롤을 5-8 wt% 첨가한 활성탄(BP-20 및 YP-17)에 Poly (vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP)/polyvinylpyrrolidone(PVP)의 혼합결합제를 n-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)에 용해시켜 복합전극을 제조하였다. 단위셀의 충·방전 특성, 비정전용량, AC-ESR, 에너지밀도, CV 및 impedance 특성 등의 전기화학적 특성을 측정하였다. 혼합결합제를 5 wt%로 고정하였을 때 전극의 유연성, 높은 기계적 강도 및 우수한 전기화학적 특성을 갖는 전극을 제조하기 위하여 폴리피롤의 무게함량이 8 wt% 이내로 첨가하는 것이 적당하였다. 특히, BP-20의 전극에 첨가된 폴리피롤의 무게함량이 7 wt%일 때 전극의 비정전용량 34.77 F/g, AC-ESR 0.65 Ω , 에너지밀도 8.16 Wh/kg 및 동력밀도 1,830 W/kg으로 상용화된 제품보다 우수하였고 Ragone plot 상에서 볼 때 전기자동차에 적용할 가능성을 볼 수 있었다.

Abstract – Composite electrodes were fabricated based on activated carbons such as YP-17 and BP-20, and conducting polymer of polypyrrole (pPy) prepared by chemical polymerization in our laboratory. Mixed binders of Poly (vinylidene-fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF-HFP) and polyvinylpyrrolidone (PVP) in n-methyl-2-pyrrolidinone (NMP) were added to the activated carbons. Electrochemical characteristics of unit cells such as charge-discharge, specific capacitance, ESR, specific energy, cyclic voltammetry (CV) and impedance were measured. It was noted that a pPy content within 8 wt. % greatly increased the electrochemical characteristics, mechanical strength and flexibility with the fixed 5 wt. % of mixed binder. Especially, the BP-20 electrode with 7 wt% of pPy exhibited better electrochemical characteristics than commercialized products, with 34.77 F/g of specific capacitance, 0.65 Ω of AC-ESR, 8.16 Wh/kg of specific energy, and specific power of 1,830 W/kg. Power outputs were compatible with electric vehicle applications, in due consideration of Ragone relations.

Key words: Polypyrrole, Supercapacitor, Activated Carbon, Polyvinylpyrrolidone, Poly (Vinylidene-Fluoride-Co-Hexafluoropropylene)

1. 서 론

Supercapacitor는 충·방전이 가능한 2차 전지와 기존 전해 커패시터의 양쪽 특성을 충족시키기 위하여 고안되었다. 전기자동차 및 대용량 back-up용의 중요한 관심사는 비정전용량에 관계되는 높은 에너지밀도와 동력밀도이다. 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].

독립된 전원 공급 장치가 요구되는 시스템이나 순간적으로 발생하는 과부하를 조절하여 공급하는 시스템을 위한 에너지 저장장치로써 전기 에너지(에너지밀도)의 측면에서는 이차전지를 능가하는 다른 저장 시스템이 개발되어 있지 못한 상태이다. 그러나 전기에너지를 저장 및 응용하는 과정에서의 에너지 충·방전(동력밀도) 측면에서는 이차전지보다 커패시터가 우수한 성능을 가진다. 이차전지의 에너지 저장 메커니즘은 산화·환원 반응에 의한 패러데이 과정(faradaic process)에 의존하지만, supercapacitor는 매우 빠르고 가역적인 이온들의 물리적인 흡·탈착으로 생기는 전기이중층에 의한 비패러데이 과정(non-faradaic process)에 의해 에너지가 저장된다. 따라서 충전속도가 빠르고 충·방전 효율이 이차전지보다 높으며, 충·방전을 반복하여 사용하는 제품수명이 반영구적이

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: askang@mju.ac.kr

다[1]. 그리고 사용 가능한 온도, 전압 범위가 상대적으로 넓고 사용 중 유지 보수가 필요 없으며 환경 친화적이고 폭발 위험성이 없는 장점을 가지고 있다[4, 5].

활성물질로서 활성탄 또는 나노탄소에 pseudocapacitance를 나타내는 전도성 고분자를 첨가 또는 coating함으로써 정전용량 등 전기화학적 특성을 향상시킨 연구가 활발히 진행되어 왔다. Laforge 등[6]은 화학중합에 의한 thiophene계 고분자, 전도성개량제 및 PVdF 등 결합제를 grid에 press하여 260 F/g의 에너지를 갖는 커패시터를 제조하였다. Fan 등[7]은 carbon nanotube(CNT)에 화학중합에 의한 폴리피롤을 coating하여 CNT의 물성치가 많이 개선되었다고 보고하였으며, Jurewicz 등[8]도 황산 수용액계 커패시터에서 multiwalled carbon nanotube에 pPy를 화학/전해 중합하여 coating함으로써 163 F/g의 좋은 결과를 얻어내었다. 이것은 고분자사슬의 π 전자를 비편재화시켜 전하의 이동을 크게 함으로써 절연성의 고분자를 p, n형으로 도핑된 전도성으로 전이시켜 패러데이과정에 의한 정전용량이 추가되는 것으로 생각된다[4].

본 연구의 특징은 기존의 연구자들과 달리 다양한 비표면적을 갖는 활성탄 소재에 상용화된 전도성 개량제 대신에 직접 제조한 폴리피롤을 첨가하였으며 분말 상태의 활성 물질에 전기화학적 및 물리적 특성이 우수한 PVdF-HFP와 PVP의 혼합결합제를 이용하였다. 전극을 제조한 후 유기전해액(PC+Et₄NBF₄)을 혼합시켜 단위셀을 제조하였다. PVdF-HFP에 PVP결합제를 혼합하여 사용함으로써 활성탄과 폴리피롤을 균일하게 분산시켜 비표면적을 높이고 전극의 유연성 및 강도를 좋게 하여 높은 에너지밀도를 가지는 supercapacitor를 제조하는 것이 본 연구의 목적이다. 특히 전기전도도가 우수한 전도성 고분자를 첨가제로 사용하여 활성탄에 의한 정전용량과 전도성 고분자에 의한 부분적인 산화·환원반응으로 기인되는 용량이 복합적으로 나타나는 전극을 제조하여 supercapacitor의 전기화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 전극 제조

폴리피롤의 제조는 증류수 1 L에 피롤 0.5 M과 염화철 0.5 M을 각각 용해하고 0 °C로 유지한 후 산화제로 염화 제2철 수용액을 피롤 수용액에 서서히 첨가하여 두 용액을 혼합한 후 6시간 동안 질소분위기로 기계적 교반기내에서 반응시킨 후 doping 물질로서 Et₄NBF₄를 가하여 10시간 동안 p-doping 시켰다. 교반이 끝난 후 분액깔대기에서 filter cake과 용액으로 분리한 후 filter cake의 미반응 물질과 불순물을 제거하고 용액의 색이 무색이 될 때까지 아세톤과 증류수로 여러 번 세척한 다음 진공건조기로 12시간 건조하여 분말 상태의 폴리피롤을 제조하였다[9].

제조된 폴리피롤, 아자수 껍질로 제조된 상업용 활성탄(YP-17, Kuraray Chem.; 비표면적 1,566 m²/g, 세공부피 0.76 mL/g, 세공경 10.86 Å) 및 페놀수지로 제조된 상업용 활성탄(BP-20, Kuraray Chem.; 1929 m²/g, 0.86 mL/g, 13.3 Å)을 전극 재료로 사용하였다. 분말 상태의 활성탄과 폴리피롤을 일정한 sheet상의 형태로 제조하고 균일하게 분산시키기 위하여 혼합결합제를 사용하였다. 이 때 전극은 충분한 강도와 낮은 전극 저항을 나타내야 하므로 현재 전극 제조에 결합제로 많이 사용하고 있는 PVdF-HFP(KynarFlex® 2801, ELF Atochem)와 분산제로 PVP(120 K, ISP Tech.)를 사용하였다. 입자 분포가 불균일한 분말 상태의 폴리피롤과 활성탄을 ball mill로 12시간 동안 분쇄한 후 200 µm mesh로 분급하여 균일한 분말을 준비하였다.

분산매로 n-methyl-2-pyrrolidinone(NMP, Lancaster, 특급, England)를 사용하였고 질량비 7:3의 PVdF-HFP/PVP 혼합결합제를 5 wt%로 용해하여 준비된 활성탄에 폴리피롤을 여러 무게 비율로 혼합하고 기계적

교반기를 이용하여 450-500 rpm의 속도로 교반하였다[10]. 점도가 800-1,000 cP의 슬러지 상태의 혼합물을 Auto Film Applicator(CNI 로보틱스, 한국)를 이용하여 0.5-0.6 mm의 두께로 casting 후 70 °C에서 5-6 시간 동안 건조하였다. 건조된 전극을 120 °C에서 258 psi의 압력과 0.2-0.3 mm 두께로 Hot press(Carver 2089, USA)로 제조한 후 2.5×4.0 cm 크기로 채단하여 사용하였다. 전극 제조 후 BET(Quantachrome, Autosorb-1)를 이용하여 비표면적, 미세세공(micropore, HK method) 및 중간-거대세공(meso-macropore, BJH method)을 측정하였고, 표면을 관찰하기 위하여 SEM(XL-30, Philips)을 이용하였다.

2-2. 전해액 제조

전위창이 넓고 전기전도성이 우수한 propylene carbonate(PC, Junsei, 특급, Japan) 유기 용매와 제4급 암모늄염 중 전기전도도가 우수하고 화학적으로 안정하여 현재 가장 많이 응용되고 있는 tetraethylammonium-tetrafluoroborate(Et₄NBF₄, Fluka, 특급)를 지지전해질로 사용하여 1.0 N 농도의 전해액을 제조하였다[4, 11]. 제조된 전해액의 전기전도도는 25 °C에서 13 mS/cm이었으며 비중은 1.195이었다. 유기계 전해액을 사용하는 supercapacitor의 사용 전압(working voltage)이 2.3 V이므로 분해전압이 1.23 V인 수분을 전해액 내에 50 ppm 이하로 molecular sieve(sodium aluminosilicate, Sigma)를 이용하여 제습한 후 Karl-Fischer moisture titrator(MKS-210)로 측정하여 전해액 내의 수분 함량을 확인하였다.

2-3. 단위셀 제작

제조한 전극을 aluminium foil(2AL10-5/1 HX, 두께 60-90 µm, USA)에 carbon paste(Everyohm 101S, Nippon Graphite, Japan)를 이용하여 접착한 후 110 °C에서 2시간 동안 건조한 후 0.5 cmHg 절대압력으로 감압하여 110 °C에서 5시간 이상 건조하여 전극 내부의 수분을 제거하였다. 수분이 제거된 전극 표면에 전극의 재료적인 차이에 따라 전해액을 0.4-0.6 ml 주입한 후 격리막, 개스킷을 적층하여 양쪽에 acryl plate로 맞대어 볼트와 너트를 이용하여 압착시켜 단위셀을 제작하였다.

격리막은 이온 투과성이 크고 양극, 음극의 전극이 상호간 접촉에 의한 단락을 방지하기 위해 사용한다. 따라서 격리막의 재질은 전해액과 화학적 전기적으로 안정하여야 하고 절연성을 가져야 한다. 또한 전해액이 충분히 확산할 수 있는 다공질 구조를 가져야 한다. 본 실험에서는 PP와 PE 수지로 제조된 미세공경(microporous) 평판 상태의 membrane(Celgard® 3501)을 사용하였다. 격리막의 두께는 22.9-27.9 µm, 세공크기(W×L)는 0.05×0.19 µm, 막의 면적 저항은 7.7 mΩ·cm²이었다. 개스킷은 부틸고무를 사용하였다.

2-4. 전기화학적 특성 측정

단위셀을 제조한 후 impedance analyzer(Solatron 1260A, Solatron Ins. Lim., 10 µHz-32 MHz, frequency resolution 0.015 ppm, accuracy 0.1%)를 이용하여 임피던스 저항을 측정하였다. Battery Test System(BTCCS, Arbin, USA)을 이용하여 정전압 2.3 V, 10분간 충전 후 정전류 10 mA로 1.0 V까지 방전하면서 방전시간을 측정하여 정전용량을 계산하였고 Galvanostat/Potentiostat(EG&G, 273A)를 이용하여 cyclic voltammogram(CV)을 측정하였다.

2-5. FT-IR 스펙트럼 측정

합성된 폴리피롤의 작용기에 관한 정보를 얻기 위하여 제조된 시료를 KBr 분말과 잘 섞어 1% 농도의 혼합물로 만들어 15-20 psi의 압력을 가하여 KBr pellet으로 만든 후 적외선 분광분석기(FT-IR, model 2000, Perkin Elmer Co.)를 이용하여 4,000-500 cm⁻¹의 mid-IR 영역에서 Fourier Transform Infrared(FT-IR) 스펙트럼을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 폴리피롤의 FT-IR 측정

폴리피롤의 합성 및 도판트로 사용된 BF_4^- 의 치환기를 확인하기 위해서 적외선 분광분석기를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 폴리피롤의 주사슬에 기인하는 약 $1,536\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C=C stretching vibration band, $1,450\text{--}1,310\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C-N, C-C vibration band, $1,210\text{--}1,090\text{ cm}^{-1}$ 에서의 C-H in plane band와 960 cm^{-1} 에서의 C-H out of plane 및 약 $1,030, 765\text{ cm}^{-1}$ 에서 BF_4^- counter ion의 특성 피크로부터 폴리피롤이 합성되었음을 확인하였다.

3-2. 전극

3-2-1. 비정전용량

PVdF-HFP와 PVP을 7:3의 무게비로 만든 혼합결합제를 전극 재료의 전체 무게함량의 5 wt%로 고정하였고[10] 활성탄에 폴리피롤을 무게함량 5, 6, 7 및 8 wt%로 첨가하여 전극을 제조, 단위셀을 제작한 후 Battery Test System을 이용하여 정전압 2.3 V, 10분간 충전 후 정전류 10 mA로 1.0 V까지 방전시간을 측정하였다. 또한 정전용량을 계산한 후 전극의 무게로 나누어 비정전용량을 구하였다.

폴리피롤의 함량비에 따른 YP-17과 BP-20 전극의 충·방전 특성을 각각 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 폴리피롤의 함량이 7 wt%일 때 YP-17과 BP-20의 전극에서 방전시간이 각각 1,546 및 1,821초로 BP-20의 전

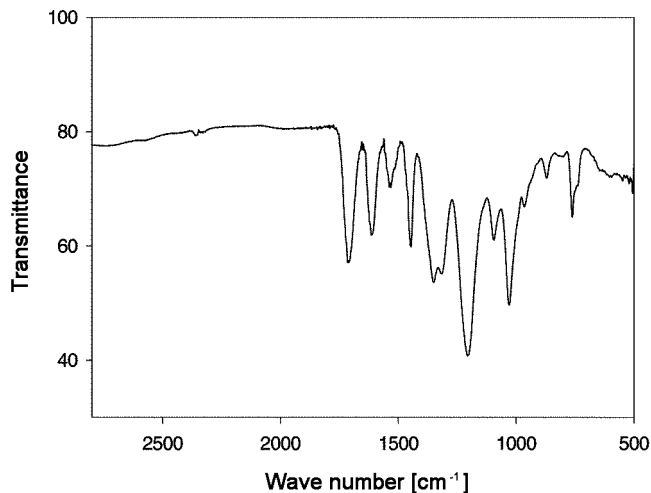


Fig. 1. FT-IR spectrum of chemically synthesized polypyrrole powder.

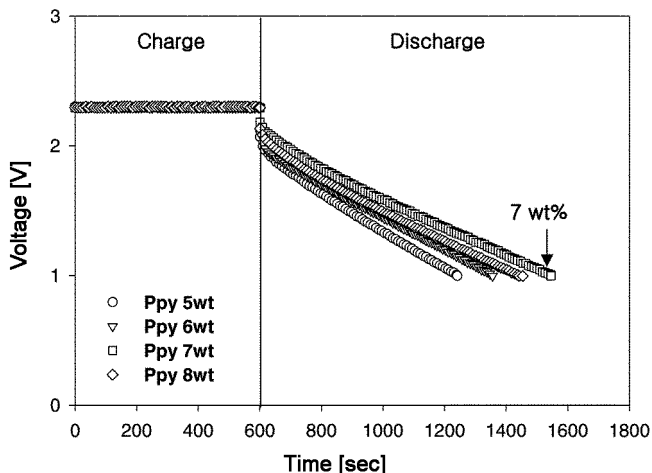


Fig. 2. Effect of added weight percents of polypyrrole on charge/discharge curves of YP-17 electrode with mixed binder.

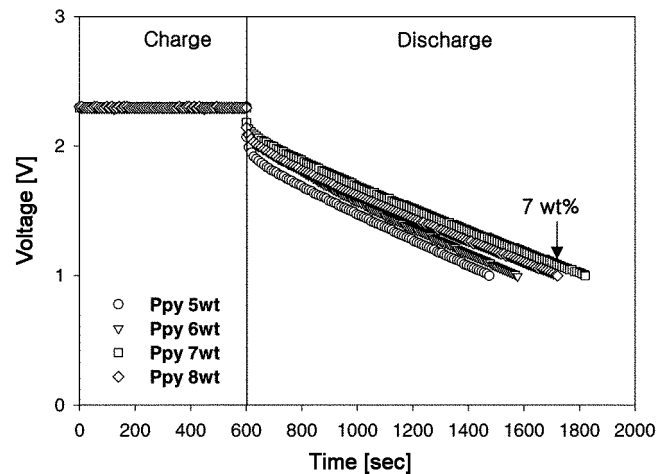


Fig. 3. Effect of added weight percents of polypyrrole on charge/discharge curves of BP-20 electrode with mixed binder.

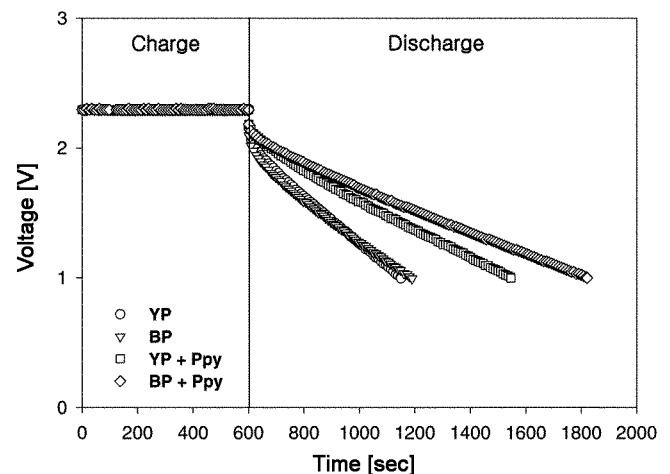


Fig. 4. Effect of addition and non-addition of 7 weight percent polypyrrole on charge/discharge curves of YP-17 and BP-20 electrodes with mixed binder.

극의 방전 특성이 우수하여 정전용량이 더 높게 나타났다. 이러한 결과는 혼합결합제를 사용하였을 때 분산제 역할과 가교 결합력이 우수한 PVP가 활성탄과 폴리피롤을 골고루 분산시켜 비표면적을 높이고, 전극의 유연성 및 강도를 좋게 하였으며 첨가된 폴리피롤에 의해 전하가 3차원적 분포를 나타내어 활성탄과 폴리피롤 사이에서 synergy 효과[8]를 더 증가시켰기 때문에 내부저항이 낮고 정전용량이 증가된 것으로 생각한다.

방전 특성이 가장 좋은 폴리피롤의 함량 7 wt%인 경우 YP-17과 BP-20의 전극에 첨가하지 않은 단순 전극과 첨가한 전극의 충·방전 특성을 Fig. 4에 나타내어 비교한 결과 BP-20의 전극이 YP-17의 전극에 비하여 내부저항은 비슷하였으나 방전 특성이 우수하였다. 또한 각각의 비정전용량을 계산한 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, YP-17과 BP-20 전극의 비정전용량은 각각 26.95 및 34.77 F/g으로 BP-20의 전극이 우수하게 나타났다.

전극 제조시 폴리피롤의 첨가는 활성탄 주위의 공극에 채워져 입자 사이를 3차원적으로 분포시킴으로써 내부저항은 낮아지고 에너지 저장 공간은 증가되어 전극의 전기적 특성을 향상시켰다고 사료된다[8]. 이러한 결과는 페놀수지 계통의 활성탄과 전도성 개량제(VGCF)를 첨가하여 사용하였을 때가 전도성 개량제를 첨가하지 않았을 때보다 좋은 전기적 특성을 나타낸 Endo 등[12]의 결과와 일치하였다.

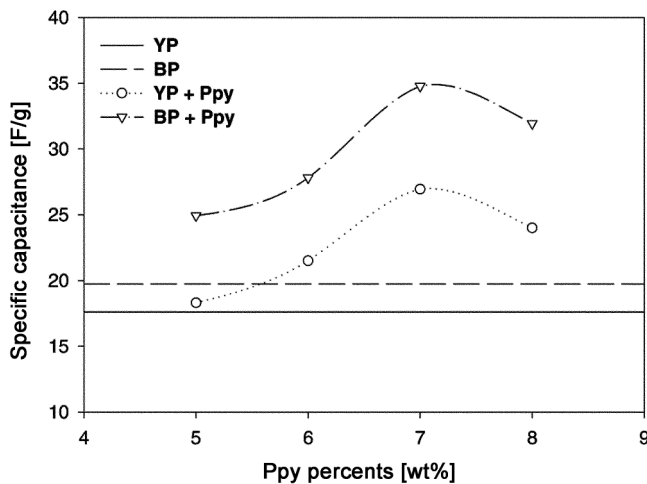


Fig. 5. Effect of added contents and non-addition of polypyrrole on specific capacitance of electrodes with mixed binder.

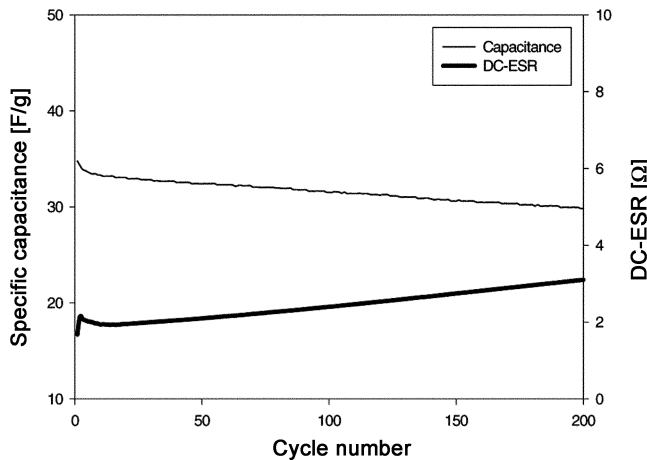


Fig. 6. Effect of charge/discharge curves of 200 cycles on specific capacitance and DC-ESR of BP-20 electrode with 7 weight percent of polypyrrole and mixed binder.

따라서 전극의 제조시 전도성 고분자를 첨가할 때 활성탄 입자들 사이를 유기적으로 연결하여 전기전도도를 향상시켜 내부저항은 감소되고 부분적으로 폴리피롤에 의한 자체 패러데이 정전용량(pseudo capacitance)이 활성탄에 의한 이중층 전기용량과 복합적으로 발현됨으로써 높은 충·방전 특성과 비정전용량이 나타난다는 것을 확인할 수 있었다.

3-2-2. 200회 충·방전 특성

충·방전 특성이 우수한 BP-20 전극의 폴리피롤의 무게함량이 7 wt% 일 때 200회 충·방전 특성을 Fig. 6에 나타내었다. 2.3 V까지 정전류 30 mA, 정전압 2.3 V에서 30초 동안 충전한 후 정전류 30 mA로 0 V까지 방전하면서 200회 연속 측정한 결과 초기 3회까지는 2.44%의 정전용량 감소와 7.07%의 DC-ESR(IR drop에 의한 내부저항) 증가를 보였으나 3회 이상부터는 정전용량과 DC-ESR의 변화는 크지 않음을 알 수 있었다. 이것은 아크릴판으로 압착하여 제조한 단위셀이 완전히 sealing이 되지 않았기 때문에 전해액의 누액에 의한 내부저항 증가로 볼 수 있으며, 3회 이상에서의 충·방전 cycle에 의한 성능저하가 작기 때문에 안정한 에너지 저장장치의 전극 재료로서 적용이 가능하다는 것을 알 수 있었다. 그리고 단위셀의 최적배합비를 이용하여 stack 셀을 제조했을 때 정전용량과 내부저항의 변화율은 더 감소할 것이라고 판단되어진다.

3-2-3. 등가직렬저항

PVdF-HFP와 PVP를 비정전용량의 3.2.1절과 같은 조건에서 단위셀

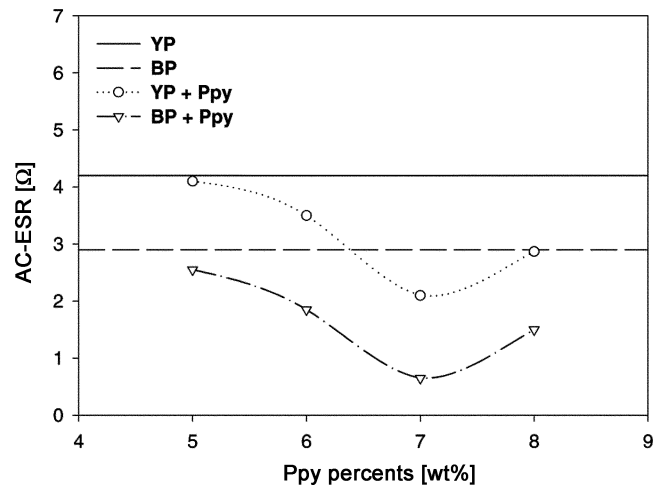


Fig. 7. Effect of addition and non-addition of 7 weight percent polypyrrole on ESR of electrodes with mixed binder.

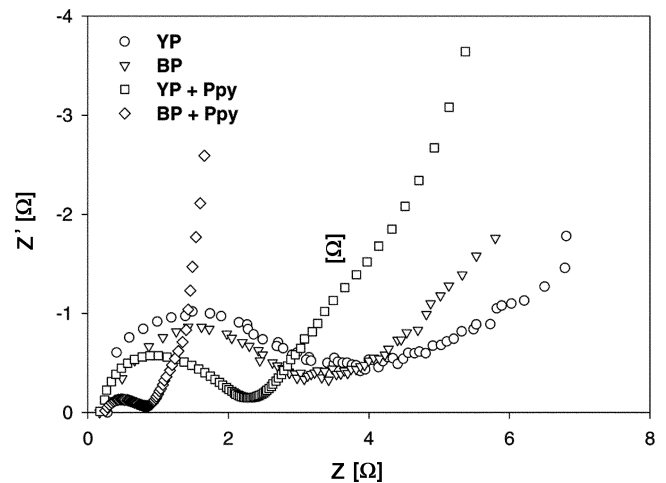


Fig. 8. Effect of addition and non-addition of 7 weight percent polypyrrole on Nyquist plot of electrodes with mixed binder.

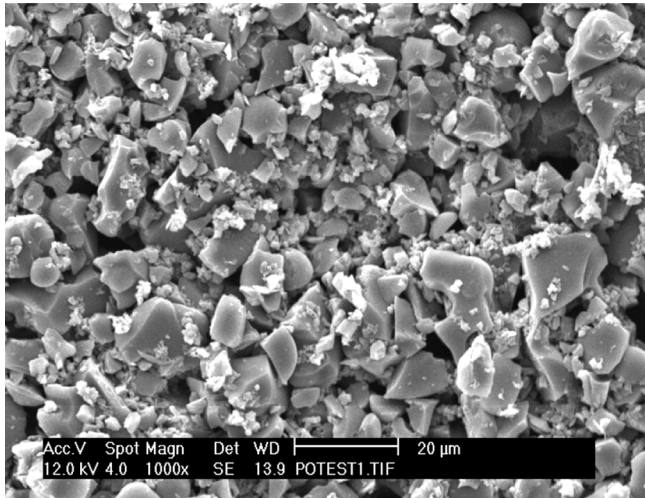
을 제작한 후 폴리피롤의 첨가량에 따른 등가직렬저항(AC-ESR, 1 kHz)을 Fig. 7에 나타내었다. 여기에서 직선은 YP-17과 BP-20을 단독으로 사용한 경우이고 곡선은 폴리피롤을 첨가한 경우로 첨가시 AC-ESR이 훨씬 낮아졌으며 BP-20의 경우 7 wt%에서 0.65 Ω으로 가장 낮은 값을 나타내었다. 이 결과는 충·방전 특성 및 비정전용량의 결과와도 일치하였다. 비정전용량이 가장 우수한 폴리피롤의 무게함량 7 wt%인 경우와 첨가하지 않은 경우의 전극별 임피던스를 Nyquist plot한 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 그림에서 나타난 바와 같이 활성탄/Ppy 복합체의 경우 폴리피롤을 사용하지 않은 경우보다 전극과 전해질 계면을 통한 전하 이동속도가 커지고, 이온이나 분자의 확산에 의한 Warburg 임피던스가 급격히 감소하여 급속충전이 가능하고 비정전용량이 증가하고 AC-ESR을 감소시켜 우수한 특성을 나타내었다. 그리고 YP-17보다 BP-20의 전극이 AC-ESR값이 우수하였으며 전극과 계면에서의 반응속도가 빠르고 시간상수가 작아져 전류가 정상상태에 빨리 도달하여 급속충전이 가능하다는 것을 알 수 있었다.

Warburg 임피던스 곡선 중간 부분에서 전하의 포화(charge saturation)에 의한 한계선이 나타난 것을 확인할 수 있었으며 이 현상은 전도성 고분자에서 발생하는 특이 현상으로 전도성 고분자 폴리피롤에 의한 패러데이 반응(pseudo reaction)을 확인할 수 있었다[8, 13].

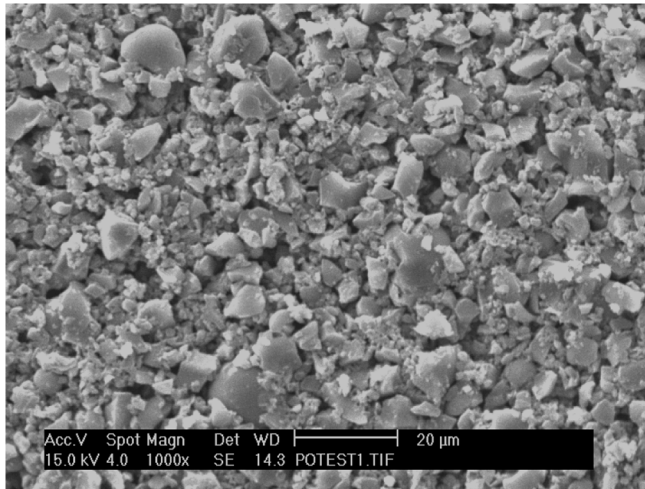
3-2-4. 에너지밀도와 동력밀도

Table 1. Effect of polypyrrole weight percents on energy density and power density of YP-17 and BP-20 electrodes with mixed binder

Polypyrrole [wt%]	YP-17		BP-20	
	Energy density [W-hr/kg]	Power density [W/kg]	Energy density [W-hr/kg]	Power density [W/kg]
5	4.30	261	5.85	420
6	5.05	313	6.53	641
7	6.33	567	8.16	1,830
8	5.63	396	7.49	764



(a)



(b)

Fig. 9. SEM micrograph of BP-20 electrodes with 7 weight percent polypyrrole with (a) PVdF-HFP binder, and (b) PVdF-HFP+PVP mixed binder.

폴리피롤의 함량을 5, 6, 7 및 8 wt%로 전극을 제조한 후 에너지밀도와 전력밀도를 Table 1에 나타내었다. 비정전용량이 가장 우수한 활성탄에 첨가한 폴리피롤의 무게함량이 7 wt%일 때 YP-17과 BP-20전극의 에너지밀도는 각각 6.33 및 8.16 Wh/kg이었고 전력밀도는 각각 567 및 1,830 W/kg으로 특히 BP-20의 전극이 우수하였다.

이러한 결과는 폐놀수지 계통의 활성탄과 전도성 개량제로 VGCF를 첨가하여 전극을 제조하였을 때 ESR 0.8 Ω, 에너지밀도는 5.87 Wh/kg을 나타낸 Endo 등[12]의 결과보다 우수한 특성을 나타냈다. 현재까지 보고된 연구 사례에서 supercapacitor의 에너지밀도는 2-7 Wh/kg이지만 본 연구에서 폴리피롤 함량이 7 wt%일 때 에너지밀도는 8.16 Wh/kg으로 기존의 에너지밀도보다 높은 결과를 얻었고 1,830 W/kg의 높은 전력밀

도는 Conway[4]의 Ragone plot상에서 대각선상에 위치하는 것으로 보아서 상용 전기자동차에도 충분히 적용할 수 있다고 판단된다.

3-2-5. SEM 분석

전기화학적 특성이 가장 우수한 BP-20 전극의 폴리피롤 함량이 7 wt%일 때 단일결합제와 혼합결합제의 전극의 표면을 1,000배 확대한 SEM을 Fig. 9에 나타내었다. 제조된 전극의 표면구조와 강도 및 전해액 함침성을 관찰한 결과 각각의 전극 표면은 다공성의 구조를 확인할 수 있었으며 전극의 강도가 우수하여 전해액이 충분히 함침될 수 있음을 알 수 있었다. 그러나 PVdF-HFP 단일결합제를 사용한 전극(A)보다 혼합결합제를 사용한 전극 표면(B)의 표면구조가 더 균일하고 개공제 역할과 가교 결합력이 우수한 PVP에 의해 활성탄과 폴리피롤을 골고루 분산시켜 비표면적을 높이고, 전극의 유연성 및 강도를 좋게 하였으며 첨가된 폴리피롤에 의해 전하가 3차원적 분포를 나타내어 활성탄과 폴리피롤 사이에서 synergy 효과를 더 증가시켰기 때문에 전기화학적 특성이 우수하였다[8].

3-2-6. CV 특성

Fig. 10 및 11은 각각 활성탄 YP-17 및 BP-20에 폴리피롤 7 wt% 첨가한 경우 주사속도를 5, 10, 20 및 50 mV/s로 하여 CV에서 측정한 전류밀도를 주사 속도로 나누어 전압에 대한 비정전용량을 나타낸 결과이다. BP-20의 전극이 YP-17의 전극보다 우수한 비정전용량을 나타내었고 주사속도에 상관없이 혼합결합제를 사용하고 폴리피롤의 함량 7 wt%를 첨가했을 때 용량-전압 곡선의 면적이 증가하여 우수한 비정전용량을 나타내었다. 이 결과는 전극의 비표면적이 크고 폴리피롤에 의한 전기전도도 증가와 자체 페러데이 정전용량이 활성탄의 비페러데이 정전용량과 복합적으로 발생되어 비정전용량이 증가하였기 때문이며, 전극과 계면을 통한 전하이동속도가 증가하였고 시간상수가 작아져 전류가 정상 상태에 빨리 도달할 수가 있으므로 CV곡선의 평평한(plateau) 부분이 나타난다는 Yoon 등[14]의 결과와 일치하였고 거의 상자 형태로 정전용량이 높게 나타났다. 그러나 양끝에서 뾰족하게 판이되는 것은 전술한 바와 같이 폴리피롤의 산화, 환원반응에 의한 페러데이 용량

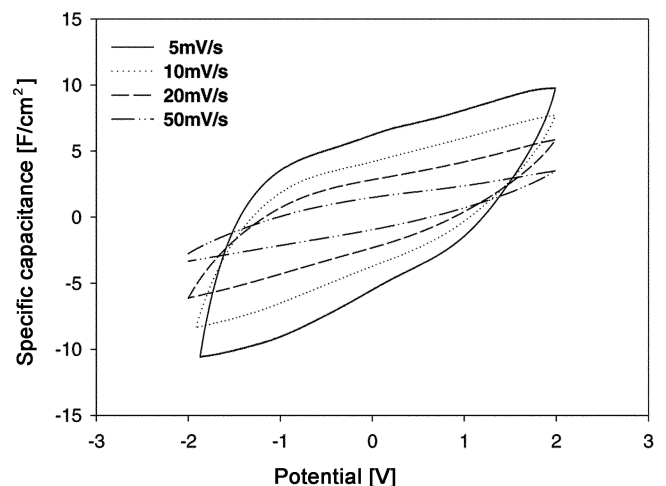


Fig. 10. Effect of scan rate on specific capacitance of YP-17 electrode with 7 weight percent polypyrrole and mixed binder.

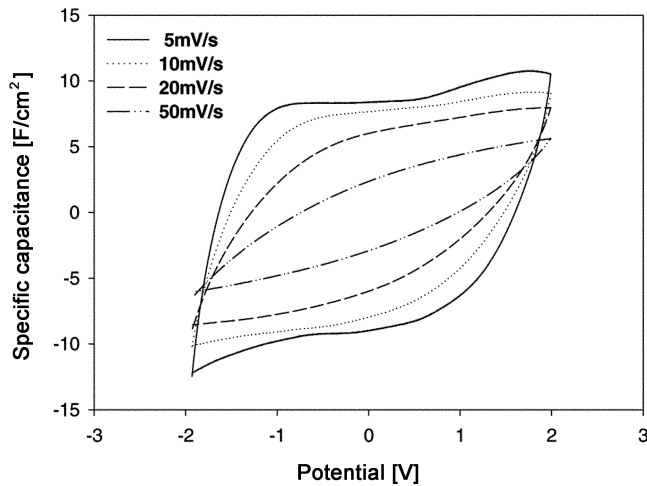


Fig. 11. Effect of scan rate on specific capacitance of BP-20 electrode with 7 weight percent polypyrrole and mixed binder.

때문이다[4].

CV곡선에서 plateau 부분은 주사속도 5 mV/s에서 BP-20의 전극이 YP-17의 전극보다 더 발달된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 주사속도가 커질수록 rounding (sloping) 현상이 증가하여 CV곡선의 평평한 부분이 없어지고 전기용량성 성능을 나타내는 사각 상자형 CV모양이 없어지는 것으로 보아 전기용량성 거동이 크게 저하되는 것으로 판단할 수 있었다[4, 14]. Fig. 10 및 11에서 알 수 있듯이 주사속도가 낮을수록 전압-용량 곡선이 좋아졌기 때문에 임계주사속도는 YP-17과 BP-20의 전극에서 5 mV/s로 나타났다. 특히 임계주사속도가 5 mV/s 이상에서는 단위셀의 내부저항은 더 커지게 되고 전기에너지는 저장되기보다는 분산되었다[4]. CV곡선의 plateau 부분, 임계주사속도를 비교할 때 YP-17의 전극보다 BP-20의 전극에서 전하이동속도가 증가하여 시간상수는 더 작아지고 비정전용량이 우수하다는 것을 알 수 있었다. 결과적으로 이 후 실험은 5 mV/s의 주사속도로 하였다.

주사속도 5 mV/s인 경우 YP-17 및 BP-20 전극에서 폴리피롤의 함량 변화에 따른 비정전용량을 Fig. 12 및 13에 나타내었다. 폴리피롤의 함량이 7 wt%인 경우 비정전용량이 가장 좋았다. 이 결과는 에너지밀도, ESR 및 임피던스의 경향을 뒷받침할 수 있었고 충·방전에서 측정된 비정전용량과도 일치하였다. 폴리피롤을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우의 비정전용량을 Fig. 14에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 전 절

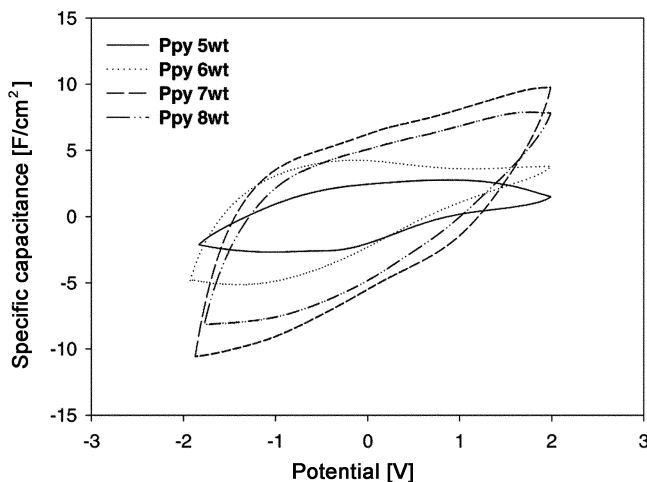


Fig. 12. Effect of polypyrrole weight percents on specific capacitance of YP-17 electrode with mixed binder, 5 mV/s scan rate.

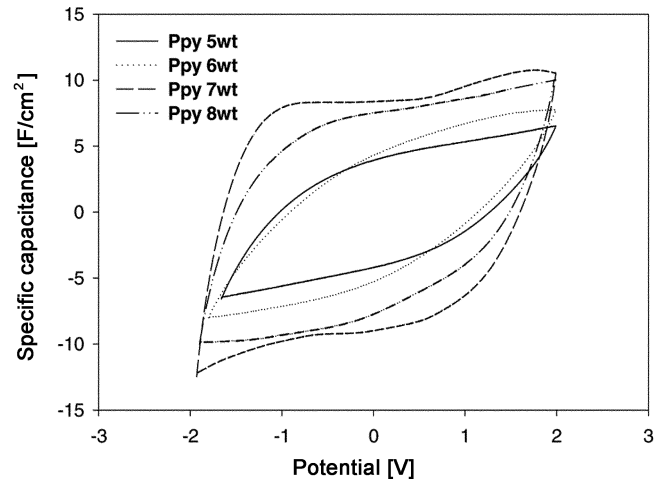


Fig. 13. Effect of polypyrrole weight percents on specific capacitance of BP-20 electrode with mixed binder, 5 mV/s scan rate.

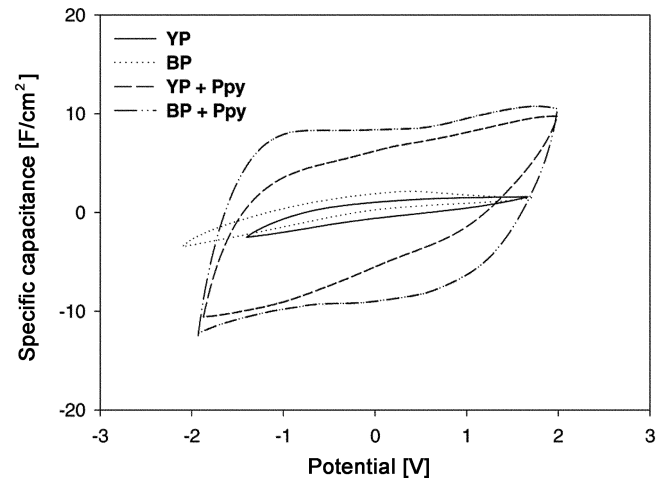


Fig. 14. Effect of addition and non-addition of 7 weight percent polypyrrole on specific capacitance of electrodes with mixed binder; scan rate=5 mV/s.

의 결과와 일치하였고 BP-20에 7 wt%의 폴리피롤을 첨가한 경우 전극 특성이 가장 우수하였다.

3-2-7. 전극의 비표면적

혼합결합제를 5 wt%로 고정하고 폴리피롤의 함량에 따른 BP-20 전극의 세공 분포를 Fig. 15에 나타내었다. Fig. 15(a)의 micropore와 mesopore의 흡착세공부피(HK method)를 나타낸 것이고 (b)는 mesopore와 macropore의 흡착세공부피(BJH method)를 나타낸 것이다. 첨가된 폴리피롤의 함량이 7 wt%일 때 BP-20 전극의 BET 측정법에 의한 비표면적은 단일 결합제일 때 884 m²/g, 혼합결합제일 때 1,632 m²/g이고, HK 측정법에 의한 평균 세공 크기는 15.8 Å에서 밀집된 형상을 나타내었다. 순수 활성탄의 경우에서 비표면적(2,015 m²/g)보다는 폴리피롤과 혼합결합제를 첨가함으로써 전극의 비표면적은 상대적으로 감소하였다. 전극의 비표면적이 클수록, 시간상수가 작을수록 비정전용량과 에너지밀도가 증가함을 알 수 있었다.

5. 결 론

Coconut shell계의 YP-17 및 폐놀수지계의 BP-20 상업용 활성탄에 자체 제조한 폴리피롤과 PVdF/PVP 혼합결합제를 사용하여 전극을 제조한 후 단위셀을 제작하여 충·방전 특성, 비정전용량, ESR, 비표면적, 에

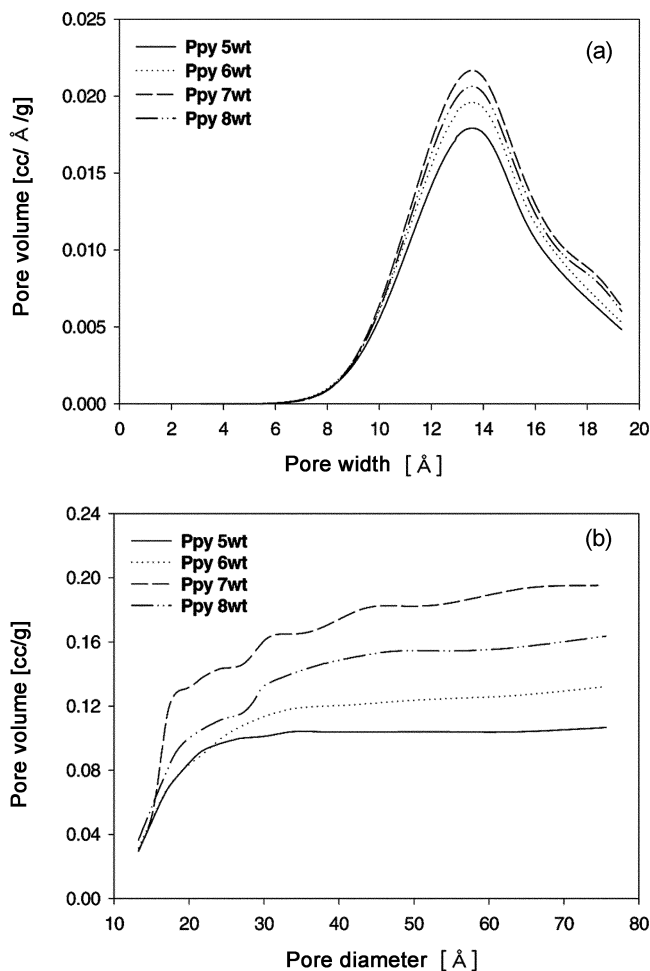


Fig. 15. Pore volume distribution vs. (a) micro- and meso-pore and (b) meso- and macro-pore at various polypyrrole contents of BP-20 electrodes with 5 wt% mixed binder.

너지밀도, CV 및 임피던스 등의 전기화학적 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 폴리피롤을 첨가하였을 경우 미첨가시 보다 전기화학적 특성이 양호하였고, 단일결합제보다는 혼합결합제를 사용했을 때 비표면적이 증가하였고 YP-17보다 BP-20의 전극이 전기화학적 특성이 우수하였다.

(2) 혼합결합제를 5 wt%로 고정하고 BP-20 및 YP-17 활성탄에 폴리피롤 분말을 첨가했을 때 전기화학적 특성이 우수한 전극을 제조할 수 있는 폴리피롤의 무게함량은 8 wt% 이내가 적당하였다.

(3) 활성탄 BP-20에 폴리피롤을 7 wt% 첨가시 전극의 비표면적 1,632 m²/g, 비정전용량 34.77 F/g, AC-ESR 0.65 Ω, 에너지밀도 8.16 Wh/kg 및 동력밀도 1,830 W/kg으로 상용화된 커패시터보다 우수하였고 Ragone plot 상에서 볼 때 전기자동차에 적용할 수 있다고 판단된다.

(4) 7 wt% 폴리피롤을 첨가하였을 때 용량-전압 곡선(CV)의 plateau 부분, 주사속도를 비교할 때 YP-17보다 BP-20의 전극에서 전하이동속도가 증가하여 시간상수는 더 작아지고 비정전용량이 더 커지는 것을 알 수

있었고 이 현상은 산화·환원에 의한 부분적 패러데이 정전용량이 활성탄에 의한 비패러데이 정전용량과 복합적으로 나타나는 것을 확인할 수 있었으며, 임계주사속도는 5 mV/s로 판단되었다.

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 Munichandiah, 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. Conway, B. E., "Electrochemical Supercapacitors," Kluwer Academic and Plenum Pub., New York(1999).
5. Conway, B. E., Birss, A. and Wojtowicz, J., "The Role and Utilization of Pseudocapacitance for Energy Storage by Supercapacitors," *J. Power Sources*, **66**, 1-14(1997).
6. Laforgue, A., Simon, P., Sarrazin, C. and Fauvarque, J. F., "Polythiophene-based Supercapacitors," *J. Power Sources*, **80**, 142-148(1999).
7. Fan, J., Wan, M., Zhu, D., Chang, B., Pan, Z. and Xie, S., "Synthesis, Characterizations, and Physical Properties of Carbon Nanotubes Coated by Conducting Polypyrrole," *J. Appl. Polymer Science*, **74**, 2605-2610(1999).
8. Jurewicz, K., Delpeux, S., Bertagna, V., Beguin, F. and Frackowiak, E., "Supercapacitors from Nanotubes/polypyrrole Composites," *Chem. Phys. Letts.*, **347**, 36-40(2001).
9. Miller, J. S., "Extended Linear Chain Compounds," Plenum Press, New York and London(1983).
10. Kim, S. G., Rim, J. B., Kim, K. M., Lee, Y. W., Kim, M. S. and Kang, A. S., "Performance of Electric Double Layer Capacitor of Rice Hull Activated Carbon Electrode," *HWAHAK KONGHAK*, **39**(4), 424-430 (2001).
11. Nishino, A. and Naoi, K., "Technologies & Materials for Supercapacitor," CMC, Tokyo(1998).
12. Endo, M., Takeda, T., Kim, Y. J., Koshiba, K. and Ishii, K., "High Power Electric Double Layer Capacitor(EDLC's); from Operating Principle to Pore Size Control in Advanced Carbons," *Carbon Sci.*, **1**, 117-128(2000).
13. Panero, S., Prosperi, P., Passerini, S., Scrosati, B. and Perlmutter, D., "Characteristics of Electrochemically Synthesized Polymer Electrodes, IV. Kinetics of the Process of Polypyrrole Oxidation," *J. Electrochem. Soc.*, **136**(12), 3729-3734(1989).
14. Yoon, L. S., Hwan, H. T. and Oh, S. M., "Electric Double Layer Capacitor Performance of a New Mesoporous Carbon," *J. Electrochem. Soc.*, **147**(7), 2507-2512(2000).