

## 2-Naphthalenesulfonic Acid로 도핑된 혼합카본/폴리피롤을 이용한 Supercapacitor용 전극

장인영 · 강인수<sup>†</sup>

명지대학교 공과대학 화학공학과  
449-728 경기도 용인시 남동 산 38-2  
(2004년 10월 12일 접수, 2005년 3월 24일 채택)

## Mixed Carbon/Polypyrrole Electrodes Doped with 2-Naphthalenesulfonic Acid for Supercapacitor

In-Young Jang and An-Soo Kang<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Myongji University, San 38-2, Nam-dong, Yongin, Kyonggi-do 449-728, Korea  
(Received 12 October 2004; accepted 24 March 2005)

### 요 약

비표면적이 큰 혼합 활성탄과 전도도가 높은 전도성고분자 폴리피롤을 이용하여 낮은 임피던스와 높은 에너지밀도를 가지는 새로운 형태의 슈퍼커패시터를 제조하였다. 전극 활성물질로 활성탄 BP-20과 MSP-20을 사용하였고, 전기 전도도를 높이기 위하여 활성탄에 전도성 개량제 카본블랙(Super P)과 2-naphthalenesulfonic acid(2-NSA)로 도핑된 전도성 고분자 폴리피롤을 첨가하였다. 용액상태의 유기 결합제 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) [P(VdF-co-HFP)/NMP]에 전극 소재들을 혼합시켜 전극을 제조하였다. 실험 결과 최적의 전극 배합비는 78(MSP-20: BP-20=1 : 1) : 17 (Super P : Ppy=10:7) : 5 [P(VdF-co-HFP)] wt%이었다. 폴리피롤이 7 wt% 첨가된 단위셀의 비정전용량은 28.02 F/g, DC-ESR은 1.34  $\Omega$ , AC-ESR은 0.36  $\Omega$ , 에너지밀도는 19.87 Wh/kg, 동력밀도는 9.77 kW/kg이었다. 500 회 충방전 실험 후 초기 정전용량의 80%를 유지하여 사이클 특성이 우수하였다. 폴리피롤을 첨가함으로써 낮은 내부 저항, 슈도용량(pseudo capacitance)의 발현, 낮은 전하전이저항 및 빠른 반응속도에 의하여 급속한 충방전이 가능하였다. 그리고 활성탄의 흡탈착에 의한 비패러데이 용량과 폴리피롤의 산화·환원에 의한 슈도용량의 복합현상 때문에 비정전용량이 높게 나타났다.

**Abstract** – New type of supercapacitor using high surface area activated carbons mixed with high conductivity polypyrrole (Ppy) has been prepared in order to achieve low impedance and high energy density. Mixed carbons of BP-20 and MSP-20 were used as the active electrode material, and polypyrrole doped with 2-naphthalenesulfonic acid (2-NSA) and carbon black (Super P) as conducting agents were added to activated carbons in order to enhance good electric conductivity. Electrodes prepared with the activated electrode materials and the conducting agents were added to a solution of organic binder [P(VdF-co-HFP) / NMP]. The ratio of optimum electrode composition was 78 : 17 : 5 wt.% of (MSP-20 : BP-20=1 : 1), (Super P : Ppy=10 : 7) and P(VdF-co-HFP) respectively. The performance of unit cell with addition of 7 wt% Ppy have shown specific capacitance of 28.02 F/g, DC-ESR of 1.34  $\Omega$ , AC-ESR of 0.36  $\Omega$ , specific energy of 19.87 Wh/kg and specific power of 9.77 kW/kg. With addition of Ppy, quick charge-discharge of unit cell was possible because of low ESR, low charge transfer resistance and quick reaction rate. And good stability up to 500 charge-discharge cycles were retained about 80% of their original capacity. It was concluded that the specific capacitance originated highly from compound phenomena of the pseudocapacitance by oxidation-reduction of polypyrrole and the nonfaradaic capacitance by adsorption-desorption of activated carbons.

**Key words:** Polypyrrole, EDLC, Supercapacitor, Mixed Activated Carbon, 2-NSA(2-Naphthalenesulfonic Acid)

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: askang@mju.ac.kr

## 1. 서 론

슈퍼커패시터는 활성물질에 따라 금속산화물계, 전도성 고분자계 및 활성탄소계의 3종류로 구분될 수 있으며[1, 2] 본 연구에서는 활성탄과 전도성 고분자의 장점을 이용한 복합형 커패시터의 개발에 중점을 두었다. 전도성 고분자를 이용한 슈도커패시터에 많은 연구가 지속되고 있는 이유는 높은 용량과 전하밀도 및 저가라는 장점 때문이다. 지난 수십 년 동안 전도성 고분자는 배터리의 양극재료, 디스플레이, 각종 전기장치 등 많은 산업의 재료물질로 주목을 많이 받아왔다. 최근에는 높은 동력 에너지 저장 장치인 전기화학적 커패시터의 전극 활성물질로써 전도성 고분자의 적용이 제시되고 있다. 이들 전도성 고분자 중 폴리아닐린, 폴리피롤 및 폴리싸이오펜 유도체는 전기적·화학적 합성이 비교적 용이하며, 대기 중 안정성과 높은 전기전도도를 갖고 있어 많은 연구가 진행 중에 있으며 이들 중에서 폴리피롤을 이용한 커패시터에 관한 연구사례는 다음과 같다.

높은 에너지밀도 및 저가의 재료비 때문에 전기화학적 커패시터에서 활성물질로 전도성 고분자가 유망한 재료로 각광을 받아왔으며 특히, 이론적으로 39 Wh/kg까지 에너지밀도를 높일 수 있다고 Rudge 등[3]은 보고하였다.

Hashmi 등[4]은 전해합성에 의하여 폴리피롤(Ppy)/젤 고분자 전해질 대칭 커패시터를 조합하여 40-84 F/g의 비정전용량을 나타내었으며 1,000 cycle 충방전에서도 안정된 특성을 나타내었다. West 등[5]은 도판트(dopant) 이온과 피롤사이의 인력 및 Ppy의 전기적 특성에 대하여 연구하였다. 또한 나노탄소에 산화제로 ammonium persulfate(APS)를 이용하여 Ppy를 화학합성하고 코팅하여 전기화학적 특성을 고찰하였다[6].

Suematsu 등[7]은 높은 전력밀도의 커패시터를 얻기 위하여 도판트로 나프탈렌의 1, 2 및 3급 황산염을 이용하여 다공성 Ppy를 전해 합성하였고 물리·화학적 특성을 검토한 결과 3급 황산염이 높은 황산계수와 비정전용량을 갖는다고 보고하였다.

Laforgue 등[8]은 양극으로 전도성 고분자와 음극으로 활성탄을 사용한 새로운 개념의 하이브리드 슈퍼커패시터에 대한 연구로 전도성 고분자는 도핑 특성이 좋은 poly(4-fluorophenyl-3-thiophene) (P-4FPT)과 활성탄은 페놀수지계 BP-25 및 coconut shell계 YP-17을 사용하였고, carboxyl methylcellulose와 polytetrafluoroethylene(PTFE)의 혼합 결합제, 전해액으로 1 M  $\text{Et}_4\text{CF}_3\text{SO}_3$ 를 사용하여 전극을 제조하였다. 단위셀의 에너지밀도가 48 Wh/kg, 동력밀도가 9 kW/kg 및 내부저항은  $12.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 으로 성능이 크게 향상되었다. 이 외에도 Park 등[9]은 polyaniline-활성탄 슈퍼커패시터를 이용 에너지밀도 18 Wh/kg 및 동력밀도 1.25 kW/kg의 결과를 얻어내었다.

본 연구의 특징은 기존의 연구자들과 달리 활성탄만을 이용한 전기 이중층 커패시터에 슈도커패시터 특성과 높은 전기전도도(30-50 S/cm)를 가지는 전도성 고분자인 폴리피롤을 첨가함으로써 정전용량, ESR 및 충방전 특성을 향상시키는 것이다. 특히, 대용량 셀 제작의 자동화 라인에 적용하기 위해서는 전극의 두께는 얇고 강도가 있어야 하므로 압착에 의하여 전극의 두께와 면적을 줄이고, 단위 셀과 stack 셀 제조시 손실되는 용량과 저항을 줄이기 위해 전극의 소재를 변화시켰다. 활성탄에 의한 정전용량과 전도성 고분자에 의한 부분적인 산화·환원반응으로 기인되는 슈도용량이 복합적으로 나타나는 원리를 접목시킨 새로운 형태의 슈퍼커패시터를 제조하여

낮은 ESR, 높은 동력밀도 및 에너지밀도 등 전기화학적 특성에 미치는 영향을 고찰하고자한다.

## 2. 실험

### 2-1. 폴리피롤의 합성

단량체로는 피롤(99%, Aldrich), 산화제로는 ammoniumpersulfate (APS, Samchun co.), 도판트로는 2-naphthalenesulfonic acid(2-NSA, Aldrich)를 이용하여 화학적 중합을 하였다. 6.709 g(0.2 mol)의 피롤과 10.412 g(0.1 mol)의 2-NSA를 450 mL의 증류수에 넣고, 교반하여 0°C에서 보관한다. 별도로 5.705 g(0.05 mol)의 APS를 50 mL의 증류수에 넣고 잘 녹인 후 0°C로 유지된 APS 수용액을 피롤 수용액에 서서히 첨가하여 24시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후 buchner funnel 내에서 증류수로 세척하며 여과하여 얻어진 cake를 drying tube 내에 넣어 24시간 동안 절대 진공( $10^{-3}$  Torr)하에서 건조하여 분말상태의 폴리피롤을 제조한 후 ball mill로 12시간 이상 분쇄하였다[10].

### 2-2. 전극 제조 및 단위셀 제작

카본전극 BCE(bare carbon electrode)는 입자분포가 불균일한 분말상태의 상업용 활성탄 BP-20(Kuraray Chemical, Japan; 비표면적 1,929  $\text{m}^2/\text{g}$ , 세공부피 0.86 ml/g)과 MSP-20(Kansai Cokes, Japan; 비표면적 2,190  $\text{m}^2/\text{g}$ , 세공부피 1.02 ml/g)을 ball mill로 12시간 동안 분쇄한 후 200  $\mu\text{m}$  mesh로 분리하여 균일한 분말을 사용하였으며, 전극의 전기전도성을 높여주기 위하여 Super P를 10 wt% 첨가하였다[11]. 분산매 n-methyl-2-pyrrolidinone(NMP)에 poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)(P(VdF-co-HFP), ELF Atochem, USA) 결합제를 5, 6, 7, 8 및 10 wt% 용해하여 준비된 활성탄과 전도성 개량제에 혼합하고 기계적 교반기를 이용하여 400-500 rpm의 속도로 4시간 동안 교반하여 점도가 2,500-3,000 cP 정도인 슬러리를 제조하였다. 슬러리 상태의 혼합물을 Auto Film Applicator(CNI 로보틱스, 한국)을 이용하여 aluminium etching foil 위에 0.13-0.15 mm의 두께로 casting 후 120°C에서 1시간 동안 건조하였다. 건조된 카본 전극을 0.11-0.13 mm 두께로 roll press한 후  $3.0 \times 3.0 \text{ cm}^2$  크기로 재단하여 사용하였다.

폴리머/카본전극 PCE(polymer carbon electrode)는 분산매 NMP에 최적의 결합제 P(VdF-co-HFP) 함량을 용해하여 준비된 활성탄과 10 wt%의 Super P에 폴리피롤을 5, 6, 7, 8 및 10 wt%로 각각 혼합하여 위의 방법과 동일하게 전극을 제조하였으며 그 제조공정을 Fig. 1에 나타내었다.

20  $\mu\text{m}$ 의 집전체는 터미널 역할을 하기에는 너무 얇고 기계적 강도가 약하기 때문에 이를 보완하기 위하여 100  $\mu\text{m}$ 의 알루미늄 호일에 제조된 전극을 접착하고 각각의 전극 표면에 PC를 용매로 하고  $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ 를 지지전해질 염으로 사용한 1.0 M의 starlyte(Cheil Industries Ltd, Korea) 전해액을 0.1-0.2 ml 주입한 후 격리막, 가스킷을 적층하여 극간 거리를 근접시키기 위해 아크릴 판으로 맞대어 볼트와 너트를 이용하여 압착시켜 단위셀을 제작하였다.

### 2-3. 물리적·전기화학적 특성 측정 및 분석

합성된 폴리피롤의 화학적인 구조를 확인하기 위해서 적외선 분광 분석기(FT-IR, model 2000, Perkin Elmer Co.)를 사용하였다. 작

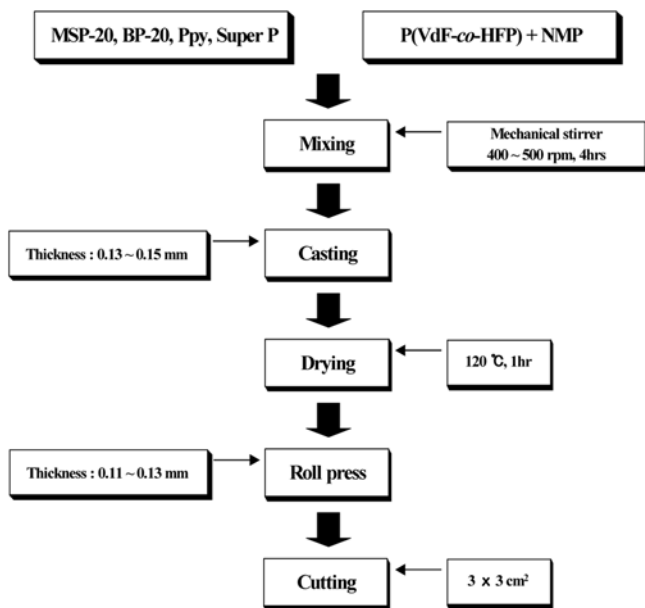


Fig. 1. Manufacturing procedure of electrode sheet.

용기에 관한 정보를 얻기 위하여 제조된 시료를 KBr 분말과 잘 섞어 1% 농도의 혼합물로 만들어 15-20 psi의 압력을 가하여 KBr pellet으로 만든 후 4,000-500  $\text{cm}^{-1}$ 의 mid-IR 영역에서 Fourier Transform Infrared(FT-IR) 스펙트럼을 측정하여 보고된 논문과 비교하였다[10]. 전기전도도 측정은 전극과 백금전극을 압력을 가하여 접촉시켜 사용하고, 백금전극과 시료전극과의 접촉저항을 제거하기 위하여 4단자법(four probe method)을 이용하여 전위차와 전류를 각각 독립적으로 측정하였다.

단위셀을 제조한 후 battery test system(BT3020, Arbin, USA)을 이용하여 정전류 30 mA, 정전압 2.3 V 30초간 충전 후 정전류 30 mA로 0 V까지 방전할 때 방전시간을 측정하여 정전용량을 계산하였다. 500회 충·방전 실험을 통하여 사이클 수명특성과 쿨롱효율을 측정하였다. 그리고 impedance analyzer(Solatron Ltd., Solatron 1260 A, 10  $\mu\text{Hz}$ -32 MHz)를 이용하여 임피던스 저항을 측정하였다. 임피던스 측정에 의하여 등가직렬저항(equivalent Series Resistance, AC-ESR), 전하전이저항(charge transfer resistance,  $R_{ct}$ ), 전기이중층용량( $C_{dl}$ ) 그리고 Warburg 임피던스를 측정하였다. 또한 Galvanostat/Potentiostat(EG&G, 273A)를 이용하여 cyclic voltammogram(CV)을 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 폴리피롤의 물리적 특성

폴리피롤의 합성 및 도판트로 사용된 2-NSA의 치환기를 확인하기 위해서 적외선 분광분석기를 사용하여 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 폴리피롤의 주사슬에 기인하는 약 1,548  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 C=C stretching vibration band, 1,468  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 C-C 피크로 pyrrole 고리들에 불균형 그리고 대칭성 C=C/C-C 신축 진동들을 확인하였다. 1,210-1,090  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 C-H in plane band와 960  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 C-H out of plane 및 1,181  $\text{cm}^{-1}$ 에서 피크는 polypyrrole 사슬들에 양전하들의 결합력을 안정시켰던  $\text{SO}_3^-$ 의 S=O 신축 진동을 나타낸

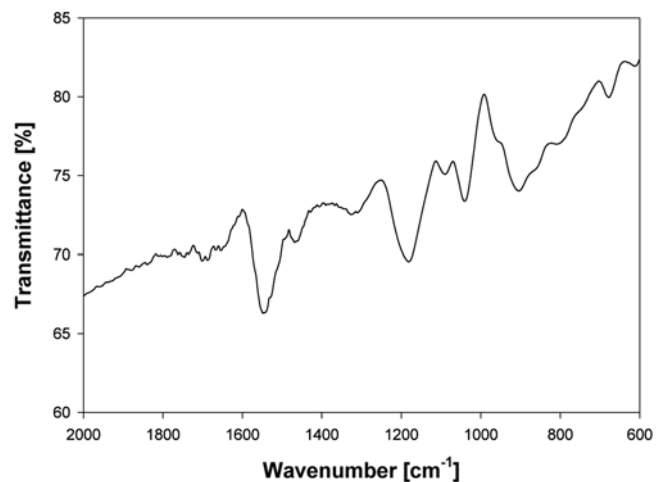


Fig. 2. FT-IR spectrum of chemically synthesized polypyrrole doped with 2-naphthalenesulfonic acid.

다. 677  $\text{cm}^{-1}$ 에서의 2-NSA의 독특한 진동을 나타내는 피크로부터 폴리피롤이 합성되었음을 확인하였다[10]. 4단자법을 이용한 전기전도도 측정 결과 상온에서 DC 전기전도도는 30-50 S/cm이었다.

#### 3-2. 카본전극(BCE)의 전기화학적 특성

결합제의 함량에 따른 단위셀의 비정전용량 및 DC-ESR을 Fig. 3에 나타내었다. 결합제의 함량이 5 wt%일 때 단위셀의 방전시간이 166초로 방전특성이 우수하였고, 정전용량은 2.17 F, 비정전용량은 20.05 F/g으로 나타났다. 결합제를 4 wt% 이하로 첨가하였을 때는 Super P가 활성탄 입자들 사이를 3차원적으로 연결하지 못하여 전극 내의 전기전도도가 상대적으로 낮아 저항이 증가하였으며, 집전체와 전극이 박리되는 현상을 보여 단위셀에 적용할 수 없었다[14]. 또한 결합제를 6 wt% 이상 첨가하였을 때는 결합제가 5 wt% 첨가된 전극에 비하여 비정전용량은 낮아지고 DC-ESR은 높게 나타났다. 따라서 활성탄과 Super P를 상호 결합시킬 수 있는 결합제의 최적함량이 5 wt%임을 확인할 수 있었다.

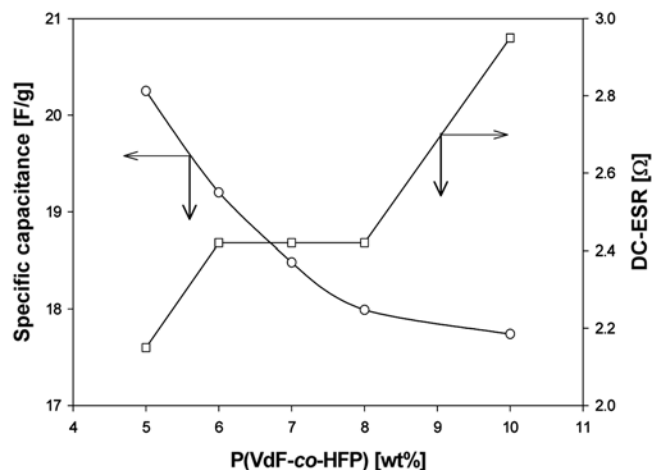


Fig. 3. Effect of contents of P(VdF-co-HFP) binder on specific capacitance and DC-ESR characteristics of bare carbon electrode(BCE).

**Table 1. Effect of P(VdF-co-HFP) contents on energy density and power density of BCE**

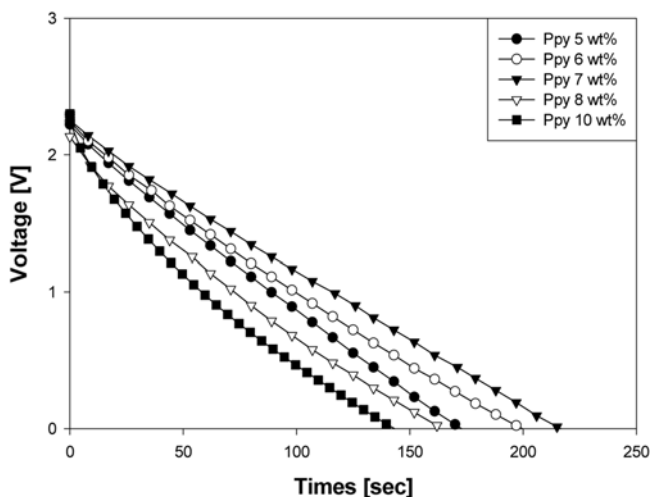
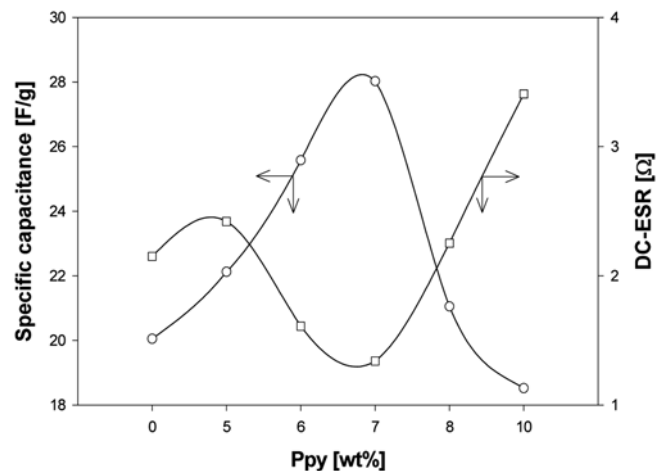
P(VdF-co-HFP) [wt%]	Energy density [W·hr/kg]	Power density [W/kg]
5	13.91	5.69
6	13.23	5.07
7	12.73	5.07
8	12.40	5.07
10	12.09	4.15

임피던스 결과를 통하여 전기 에너지를 저장할 수 있는 전기화학 셀의 전기화학적 거동을 확인할 수 있었고 절연체인 결합제의 함량에 따른 전기화학적 특성은 큰 차이를 보이지 않아 전극을 제조하기 위한 결합제의 함량은 등가직렬저항면에서 볼 때 결합제 P(VdF-co-HFP)의 무게함량 5 wt%인 경우 가장 적합하였으며 Fig. 7의 BCE에서 확인할 수 있다. 이때 전극과 전해액 계면에서의 전하전 이저항( $R_{ct}$ )과 AC-ESR이 낮아 비정전용량이 크고 우수한 특성을 나타내었으며, 이때  $R_{ct}$  0.282  $\Omega$ , AC-ESR 0.561  $\Omega$  및 전기이중층 용량( $C_{dl}$ )  $2.84 \times 10^{-4}$  F/cm<sup>2</sup>이었다.

단위 중량당 에너지 저장량의 개념인 에너지 밀도와 단위 중량당 단위 시간에 공급할 수 에너지량인 동력밀도를 계산한 결과를 Table 1에 나타내었다. 활성탄에 첨가한 결합제의 무게함량이 5 wt% 일 때 전극의 에너지 밀도는 13.91 Wh/kg이고 동력밀도는 5.7 kW/kg으로 우수하였다.

### 3-3. 폴리머/카본전극(PCE)의 전기화학적 특성

폴리피롤의 함량에 따른 전극의 방전 특성을 Fig. 4에 나타내었다. 결합제를 5 wt%로 고정시 폴리피롤의 함량이 7 wt%일 때 방전시간이 217초로 가장 우수한 정전용량을 나타냈다. 이러한 결과는 첨가된 폴리피롤에 의해 전극의 전도성 및 강도를 좋게 하였으며, 전하가 3차원적 분포를 나타내어 활성탄과 폴리피롤 사이에서 synergy 효과[1, 2]를 더 증가시켰기 때문에 DC-ESR이 낮고 정전용량이 증가하였다. 또한 폴리피롤의 함량이 7 wt% 보다 적게 첨가

**Fig. 4. Effect of addition of polypyrrole on discharge curves of polymer/carbon electrode(PCE).****Fig. 5. Effect of polypyrrole contents on specific capacitance and DC-ESR characteristics of PCE.**

된 폴리머/카본전극에서는 폴리피롤을 첨가함으로써 패러데이반응으로 발생하는 자체 패러데이 정전용량이 상대적으로 적게 발현되었고, 반면에 7 wt% 보다 많게 첨가된 폴리머/카본전극에서는 활성탄에 전하가 흡·탈착하는 현상을 방해하게 되어 용량이 저하된 것으로 예측된다.

폴리피롤을 첨가한 폴리머/카본전극의 비정전용량과 DC-ESR을 계산한 결과를 Fig. 5에 나타내었으며, 폴리피롤이 7 wt% 첨가된 폴리머/카본전극과 첨가하지 않고 결합제만 첨가한 카본전극의 비정전용량은 각각 28.02 및 20.05 F/g(Fig. 3참조)으로 폴리피롤을 7 wt% 첨가한 폴리머/카본전극이 우수하게 나타났다.

전극제조 시 첨가된 폴리피롤은 활성탄 주위의 공극에 채워져 입자사이를 3차원적으로 분포시킴으로써 내부저항은 낮아지고 에너지 저장공간은 증가되어 슈퍼커패시터의 전기적 특성이 향상됨을 알 수 있었다. 이러한 결과는 폐놀수지 계통의 활성탄과 전도성 개량제 VGCF를 첨가하여 사용하였을 때가 전도성 개량제를 첨가하지 않았을 때보다 좋은 전기적 특성을 나타낸 Endo 등[13]의 결과와 일치하였다.

Fig. 3과 Fig. 5를 비교할 때 전극제조 시 전도성 고분자를 첨가할 때 활성탄이 입자사이를 유기적으로 연결하여 전기전도도를 향상시켜 내부저항이 감소되고 부분적으로 폴리피롤에 의한 자체 패러데이 정전용량이 활성탄에 의한 이중층 정전용량과 복합적으로 발현됨으로써 높은 충·방전 특성과 비정전용량이 나타난다는 것을 확인할 수 있었다[14].

### 3-4. 500회 충방전 특성

충·방전 특성이 우수한 폴리피롤이 7 wt% 첨가된 폴리머/카본전극(PCE)과 5 wt% PVdF-co-HFP가 결합된 카본전극(BCE)에 대한 500회 충·방전 횟수에 따른 단위셀의 비정전용량 및 DC-ESR의 변화를 Fig. 6에 나타내었다. BCE의 경우 초기 비정전용량은 20.05 F/g 이었고, 500회 충·방전 후 비정전용량은 13.11 F/g으로 약 35%의 용량감소를 나타내어 65%의 비정전용량을 유지하였다. DC-ESR은 2.15  $\Omega$ 에서 3.31  $\Omega$ 으로 1.16  $\Omega$  증가하였으며, 충·방전 50회 이상부터 비정전용량의 감소율은 작아짐을 알 수 있었다. PCE의 경우 초기 비정전용량은 28.02 F/g에서 500회 충·방전 후 비정전용량은

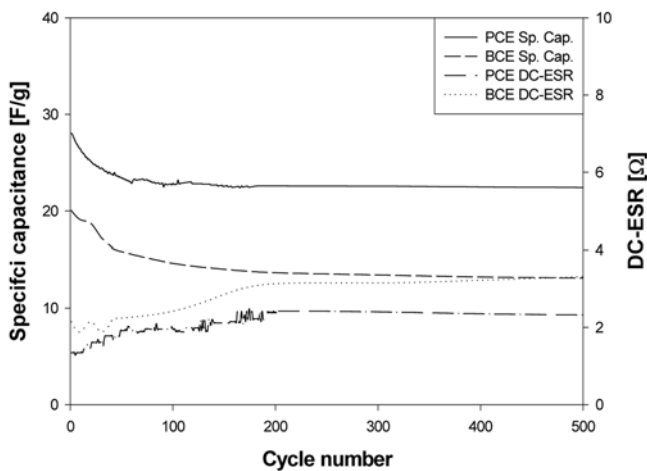


Fig. 6. Specific capacitance and DC-ESR characteristics of PCEs with 7 wt% Ppy and BCEs with 5 wt% P(VdF-co-HFP) during galvanostatic cycling.

22.42 F/g으로 500회 충·방전 후 약 80%의 비정전용량을 유지하였으며 DC-ESR은 1.34 Ω에서 2.32 Ω으로 0.98 Ω 증가하였다. 충·방전 효율은 500 사이클 후에 95.65%의 높은 효율을 나타내었으며 충·방전 50회 이상부터 비정전용량과 DC-ESR의 감소는 거의 없다는 것을 알 수 있었다. 이러한 결과는 충·방전 사이클에 의한 성능 열화가 작은 특성을 나타내어 에너지 저장장치의 전극 재료로서 안정하다는 것을 알 수 있었다. 기존에 보고한 논문[14]에 비해 전극 밀도가 상대적으로 감소함에 따라 비정전용량은 감소하였으나 500회 방전시에도 전극의 정전용량 및 저항의 변화가 적어서 전극의 안정성이 크게 향상되었으며 500회까지 정전용량이 계속 감소한 Larfargue 등[8]의 연구에 비하여 우수하였다.

### 3-5. 임피던스 특성 및 기타 전기적 특성

PCE 및 BCE 전극의 Nyquist plot한 결과를 Fig. 7(a)에 나타내었다. 임피던스 경향도 충·방전특성과 같은 경향을 나타내었고, 폴리피롤이 7 wt% 첨가 되었을 때 전하이동 저항이 작았으며, 전해질의 확산에 관계되는 Warburg 현상도 가장 작게 나타났다. 폴리머/카본전극에서 폴리피롤이 5-7 wt% 첨가된 경우 카본전극보다 전극과 전해액 계면에서의 반응이 계면을 통한 전자 이동속도가 커지고, 이온이나 분자 확산에 의한 Warburg 임피던스가 급격히 감소하여 급속충전이 가능하며 비정전용량이 증가하여 우수한 특성을 나타내었다. 따라서 카본전극보다 폴리피롤 7 wt%를 첨가한 폴리머/카본전극을 사용하였을 때 전기전도도의 향상과 슈도용량의 증가에 의하여 슈퍼커패시터의 전기적 특성에 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 그리고 Warburg 임피던스 곡선 중간부분에서 기울기가 급격하게 증가하는 현상은 carbon nanotube에 폴리피롤을 피복하여 hybrid capacitor를 연구한 결과에서도 확인할 수 있었고, 전하가 3차원적으로 잘 분포되어 있는 커패시터의 특징을 나타내었다[15]. 즉, 확산이 율속단계로 작용하여 저주파수 범위에서 실수 범위에 비교하여 허수 부분이 거의 수직적으로 증가한다는 것은 전기용량적 거동이 크고 전도성 고분자에서 나타나는 슈도용량 성분을 나타낸다는 것을 알 수 있었으며 또한 고주파 범위에서 반원의 높이가 낮은 것은 전극과 계면에서 전기적 전하이동과 깊은

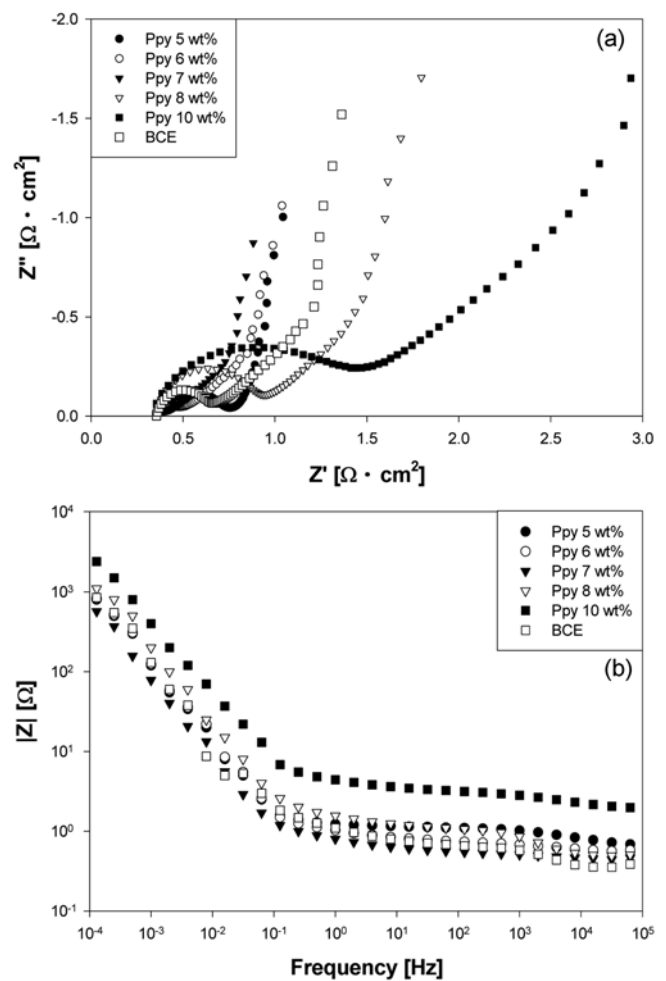


Fig. 7. Effect of polypyrrole contents on (a) Nyquist plots and (b) Bode plots showing amplitude of PCEs and BCE.

관계가 있는 시간상수가 작아져서  $R_{ct}$ 가 감소한다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7(b)는 주파수(f)에 따른 절대임피던스(|Z|)를 나타낸 그래프로 Fig. 4 및 Fig. 7(a)에서 확인할 수 있는 바와 같이 7 wt% Ppy의 경우 주파수에 관계없이 절대임피던스가 가장 낮았으며, 다른 조성의 커패시터가 절대임피던스에서 103 Hz 이상에서 감소하는 것에 비하여 7 wt%에서 거의 일정하고 위상각이 0°로 이상적인 커패시터에 접근하였다. 그러나  $10^{-3}$  Hz 이하에서는 기울기가 -1로 비표면적이 큰 다공성 카본전극의 이상적 커패시터와 동일하였다[16]. 폴리피롤의 무게 함량이 7 wt%일 때 전극의 반응속도와 전하이동속도가 크게 증가하였으며, 기울기 45°인 Warburg 임피던스의 길이가 짧아지고 축전효과(capacitive effect)에 의한 전하포화 현상이 나타나 가장 우수한 특성을 나타내었다[12,15]. 이때  $R_{ct}$  0.11 Ω, AC-ESR 0.36 Ω,  $C_{dl}$   $1.74 \times 10^{-3}$  F/cm<sup>2</sup>이었다.

폴리머/카본전극의 에너지밀도와 동력밀도를 Table 2에 나타내었다. 비정전용량이 가장 우수한 7 wt% 폴리머/카본전극의 에너지 밀도와 동력밀도는 19.87 Wh/kg, 9.77 kW/kg으로 카본전극보다 우수하였고, Ragone plot상에서 대각선상에 위치하는 것으로 보아 전기자동차와 uninterrupted power supply(UPS)의 고출력 셀에 적용이

Table 2. Effect of polypyrrole contents on energy density and power density of PCE

Polypyrrole [wt%]	Energy density [W·hr/kg]	Power density [W/kg]
5	15.40	5.41
6	18.19	8.13
7	19.87	9.77
8	14.57	5.81
10	12.42	3.84

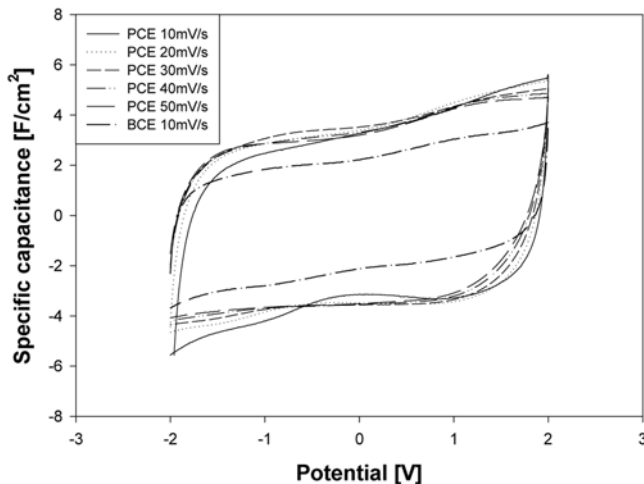


Fig. 8. Effect of scan rate on specific capacitance of PCEs BCE.

가능한 전극임을 알 수 있었다.

Fig. 8은 폴리피롤의 첨가량에 따른 비정전용량을 폴리피롤/카본 전극을 주사속도 10 mV/s로 하여 CV에서 측정된 전류밀도를 주사 속도로 나누어 전압에 대한 비정전용량 곡선을 나타낸 결과이다. 폴리피롤을 7 wt% 첨가한 폴리머/카본전극이 카본전극보다 우수한 비정전용량을 나타내었고 주사속도에 상관없이 폴리피롤의 함량 7 wt%를 첨가했을 때 용량-전압 곡선의 면적이 증가하여 우수한 비정전용량을 나타내었다. 이 결과는 폴리피롤에 의한 전기전도도 증가와 자체 패러데이 정전용량이 활성탄의 비패러데이 정전용량과 복합적으로 발휘되어 비정전용량이 증가하였고, 전극과 계면을 통한 전하이동속도가 증가하여 시간상수가 작아져 전류가 정상상태에 빨리 도달할 수가 있으므로 CV곡선의 plateau 부분이 나타난다는 Yoon 등[17]의 결과와 일치하였고 거의 상자 형태로 정전용량이 높게 나타났다. 그러나 양끝에서 뾰족하게 편기되는 것은 폴리피롤의 산화-환원반응에 의한 패러데이용량 때문이다[1].

CV곡선에서 plateau 부분은 주사속도 10 mV/s에서 폴리피롤을 첨가한 폴리머/카본전극이 카본전극보다 더 발달된 것을 확인할 수 있었다. 그러나 주사속도가 커질수록 rounding(sloping) 현상이 증가하여 CV곡선의 plateau 부분이 없어지고 전기용량성 성능을 나타내는 사각 상자형 CV모양이 없어지는 것으로 보아 전기용량성 거동이 크게 저하되는 것으로 판단할 수 있었다[1, 18]. 따라서 카본전극보다 폴리피롤을 첨가한 폴리머/카본전극에서 전하이동속도가 증가하여 시간상수는 더 작아지고 비정전용량이 우수하다는 것을 알 수 있었다.

## 4. 결 론

산업용 활성탄 BP-20, MSP-20을 활성물질로 사용하였고, 결합제 P(VdF-co-HFP)의 함량비와 2-NSA를 도판트로하여 화학적 중합으로 합성한 폴리피롤의 함량비를 변화하였을 때의 충방전 특성, 비정전용량, ESR, 비표면적, 에너지 밀도, CV 및 임피던스 등의 전기화학적 특성을 측정하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 화학적인 방법에 의해서 전기전도도 30-50 S/cm의 2-NSA로 도핑된 폴리피롤을 합성하였고, 순수한 카본전극(BCE) 보다 폴리피롤/카본전극(PEC) 즉, 폴리피롤을 첨가한 경우 커패시터의 전기화학적 특성이 우수하였다.

(2) PVdF-co-HFP 결합제를 5-10 wt%로 변화시켜 첨가하였을 때 전기화학적 특성이 큰 변화는 없었지만 결합제의 무게함량이 5 wt% 일 때 전극의 유연성, 세공부피 및 기계적 강도가 우수하였고, 비정전용량이 높았다.

(3) 활성탄에 폴리피롤을 무게함량 7 wt%로 첨가하였을 때 전극의 비정전용량 28.02 F/g, DC-ESR 1.34 Ω, AC-ESR 0.36 Ω, 에너지 밀도 19.87 Wh/kg, 동력밀도 9.77 kW/kg이었고 Ragone plot 상에서 볼 때 전기자동차와 UPS의 고출력 셀에 적용 가능한 전극임을 알 수 있었다.

(4) 7 wt% 폴리피롤을 첨가한 경우 임피던스 및 용량-전압 곡선(CV)의 plateau 부분, 주사속도를 비교할 때 폴리피롤 첨가하지 않은 전극보다 첨가한 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 있었다.

## 감 사

본 연구는 중소기업청에서 시행한 12차년도 산학연컨소시엄의 연구비 지원에 의해 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

- Conway, B. E., "Electrochemical Supercapacitors," Kluwer Academic and Plenum Publishers, New York(1999).
- Nishino, A. and Naoi, K., "Technologies & Materials for Supercapacitor," CMC, Tokyo(1998).
- Rudge, A., Davey, J., Raistrick, I. and Gottesfeld, S., "Conducting Polymers as Active Materials in Electrochemical Capacitors," *J. Power Sources*, **47**(1-2), 89-107(1994).
- Hashmi, S. A., Latham, R. J., Linford, R. G. and Schlindwein, W. S., "Conducting Polymer-based Electrochemical Redox Supercapacitors Using Proton and Lithium Ion Conducting Polymer Electrolytes," *Polym. Intern.*, **47**(1), 28-33(1998).
- West, K., Zachau-Christiansen, B., Jacobsen, T. and Skaarup, S., "Electrochemical Characterization of Conducting Polymer: Polypyrrole," *Materials Sci. and Eng.*, **B13**(3), 229-233(1992).
- 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. Polym. Sci.*, **74**(11), 2065-2610(1999).

7. Suematsu, S., Oura, Y., Tsujimoto, H., Kanno, H. and Naoi, K., "Conducting Polymer Films of cCross-Linked Structure and Their QCM Analysis," *Electrochim. Acta*, **45**(23), 3813-3821(2000).
8. Laforgue, A., Simon, P., Fauvargue, J. F., Sarrau, J. F. and Lailler, P., "Hybrid Supercapacitors Based on Activated Carbons and Conducting Polymers," *J. Electrochem. Soc.*, **148**(10), A1130-A1134(2001).
9. Park, J. H. and Park, O. O., "Hybrid Electrochemical Capacitors Based on Polyaniline and Activated Carbon Electrodes," *J. Power Sources*, **111**(1), 185-190(2002).
10. Dutta, P. and De, S. K., "Electrical Properties of Polypyrrole Doped with  $\beta$ -Naphthalenesulfonicacid and Polypyrrole-Polymethyl Methacrylate Blends," *Synth. Metals*, **139**(2), 201-206(2003).
11. Ryu, K. S., Kim, K. M., Park, N. G., Park, Y. J. and Chang, S. H., "Symmetric Redox Supercapacitor with Conducting Polyaniline Electrodes," *J. Power Sources*, **103**(2), 305-309(2002).
12. Jurewicz, K., Delpeux, S., Bertagna, V., Beguin, F. and Frackowiak, E., "Supercapacitors from Nanotubes/Polypyrrole Composites," *Chem. Phys. Letters*, **347**(1), 36-40(2001).
13. 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(2000).
14. Oh, H. S., Kim, K. M. and Kang, A. S., "Electrochemical Characteristics of Composite Electrode with Polypyrrole for Supercapacitor with PVdF-HFP/PVP," *HWAHAK KONGHAK*, **41**(6), 788-794(2003).
15. 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. Society*, **136**(12), 3729-3733(1989).
16. Sawai, K. and Ohzuku, T., "A Method of Impedance Spectroscopy for Predicting the Dynamic Behavior of Electrochemical System and its Application to High-Area Carbon Electrode," *J. Electrochem. Soc.*, **144**(3), 988-995(1997).
17. 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), 2507-2511(2000).
18. Honda, K., Rao, T. N., Tryk, D. A., Fujishima, A., Watanabe, M., Yasui, K. and Masudab, H., "Impedance Characteristics of the Nanoporous Honeycomb Diamond Electrodes for Electrical Double-Layer Capacitor Applications," *J. Electrochem. Soc.*, **148**(7), A668-A679(2001).