

전해 중합에 따른 폴리피롤 필름의 캐패시턴스 특성

박호철 · 노근애 · 김종휘* · 고장면†

*한국에너지기술연구소

한밭대학교 응용화학공학부 공업화학과

(2001년 2월 8일 접수 : 2001년 8월 18일 채택)

Capacitance Properties of the Polypyrrole Films Electropolymerized in Different Electrolyte Solutions

Ho Chul Park, Kun Ae Noh, Jong Huy Kim* and Jang Myoun Ko†

*Korea Institute of Energy Research, Taedok Science Town, 305-343, Taejeon, Korea

Department of Chemical Technology, Hanbat National University, Duknyoung-dong, Yuseong-Gu, 350-719, Taejeon, Korea

(Received February 2, 2001 : Accepted August 18, 2001)

초 록

정전류법으로 다양한 전해용액에서 제조한 polypyrrole(PPy) 필름의 캐패시턴스 특성을 cyclic voltammetry 기법을 이용하여 조사하였다. 0.5 M LiClO₄/PC(propylene carbonate)/AN(acetonitrile) 혼합용액에 10%의 수분을 첨가한 전해질에서 제조한 PPy 필름이 가장 큰 401 F/g의 캐패시턴스를 나타내었다. 또한 0.5 M LiClO₄ AN에 10%의 수분을 혼합한 전해질에서 제조한 PPy 필름은 2000 회의 충방전에서 초기용량의 70%를 나타내었다. 제조된 PPy 필름의 캐패시턴스 특성은 사용된 용매에 크게 의존함을 알 수 있었다.

Abstract. Electro-conducting polypyrrole(PPy) films were prepared by applying constant current in various electrolytes solutions and their capacitance properties were investigated using cyclic voltammetry. Capacitance values were strongly dependent on the electrolytes solution used in electrochemical polymerization. PPy prepared in PC/AN mixture solution containing 0.5 M LiClO₄ with small amount water showed 401 F/g and that electrogenerated in AN/H₂O mixture solution containing 0.5 M LiClO₄ retained 70% of initial capacitance after 2000 cycles.

Key words : Polypyrrole, Capacitance, Voltammetry, Supercapacitor

1. 서 론

전자 정보산업의 발달과 더불어 전지 및 캐패시터 등의 에너지 저장기기의 고용량화 및 고성능화가 요구되고 있다. 이에 부응하는 에너지 저장기기 중 하나가 다공성 전도체에 형성되는 전기이중층을 이용한 초고용량 캐패시터이다. 캐패시터의 전극 소재는 크게 탄소계, 전도성 고분자계, 금속 산화물계로 분류할 수 있다. 이 가운데 전도성 고분자는 RuO_x, IrO_x, TaO_x 등과 같은 금속 산화물계와 비교해 값이 저렴하고, 산화환원전류와 충전전류가 모두 축전에 기여하므로 탄소계 전극보다는 높은 캐패시턴스 값을 나타낸다¹⁻³⁾.

전도성 고분자에는 polyacetylene⁴⁻⁶⁾, polyaniline⁷⁻¹⁰⁾, polypyrrole(PPy)^{11,12)}과 polythiophene¹³⁻¹⁵⁾ 등이 있다. 이 가운데 PPy는 공기중에 비교적 안정하고, 전기화학적으로 쉽게 박막으로 제조할 수 있는 장점이 있다^{20,21)}. 본 연구실에서는 PPy

필름의 전기화학적 가역성은 중합에 사용되는 전해질의 음이온, 용매, 전류밀도에 크게 의존함을 보고한 바 있다^{12,32)}. 본 연구에서는 다양한 혼합 전해액에서 PPy 전극을 제조하여 기초적인 캐패시턴스 특성을 조사하는데 목적이 있다.

2. 실험

박막상의 PPy 전극은 정전류를 가해 합성하였다^{12,32)}. 유기성 용매, 또는 증류수에 0.036 M의 피롤 단량체를 혼합하고, 0.5 M의 염을 첨가하여 전해용액을 제조하였다. 전해중합 조는 백금 foil을 작업전극(1×1 cm²) 및 상대전극(2×2 cm²)으로 사용하였고, 4 M의 KCl이 포함된 Ag/AgCl를 표준전극으로 사용하였다.

CV를 이용하여 PPy 전극의 비가역적 과산화에 따른 전하량(Q)의 감소 없이, 안정된 사이클이 진행되는 전위창과 산화/환원반응을 확인하고, 이때 발생하는 전류값과 주사 속도(s)로 식(I)을 이용하여 캐패시턴스(C)를 얻었다. 안정한 전위창 내에서 일정한 속도로 주사하여 산화, 환원 전류의 변화를 관찰했으

†E-mail: jmko@hanbat.ac.kr

며, 충방전기 (TOSCAT-3000U)로 식 (2)을 이용하여 C 값을 구하고, PPy 전극으로 구성된 셀의 사이클 수명을 조사하였다.

$$I = C(dV/dt) = CS \text{ or } C = i/s \quad (1)$$

$$C = \int i \cdot dt/dV = i \cdot \Delta t/\Delta V \quad (2)$$

$$Q_{cv} = \int i \cdot dt \quad (3)$$

3. 결과 및 고찰

그림 1은 0.5 M LiClO₄와 0.036 M의 피롤 단량체를 propylene carbonate (PC)에 첨가하고, 0.6 C의 전하량으로 합성한 PPy 전극을 0.5 M LiClO₄/H₂O(그림 1a) 및 TEABF₄/AN(그림 1b)에서 50 mV·s⁻¹의 주사속도로 얻은 CVs이다. 그림 1(a)는 전위범위 ±0.8 V에서 하나의 산화피크와 두 개의 환원 피크를 나타내고, ±1.0 V에서는 4.8 mA·cm⁻²의 큰 전류 값을 갖지만 비가역반응이 진행되어 피크전류(I_p)가 크게 감소하는 것을 볼 수 있다. 그림 1(b)를 보면 ±0.8~±1.2의 전위 범위에서 모두 PPy의 산화 피크가 0.1 V에서 관찰되며, 그 이상의 전위에서는 과산화에 의한 PPy의 분해가 일어나 반응전류가 감소하게 된다. Table 1에 PPy 필름의 제조 및 캐패시턴스 특성분석 조건에 따른 결과를 요약하였다. AN/PC/H₂O 혼합용액에서 제조한 PPy 전극이 1 M TEABF₄ 포함한 AN/PC/H₂O으로 구성된 전해용액에서 401 F/g으로 가장 큰 캐패시터 값을 나타내었다. 따라서 PPy가 전기화학적으로 산화/환원될 때 수용성 용매보다는 유기용매가 보다 넓은 전위장에서 가역적인 산화환원 반응을 보이며, 전해질의 조건에 따라 캐패시턴스 등 전기화학적 특성이 변화됨을 알 수 있다.

그림 2는 제조조건에 따른 PPy전극의 표면상태를 나타내는 전자현미경 사진(×1500)이다. PPy 고분자가 전극 위에 합성되는 형태는 각각의 조건에 따라 다르게 나타나게 되며, 수용액 보다는 유기용액에서 제조한 PPy가 더 조밀한 표면을 나타낸다. 이러한 표면특성의 차이가 캐패시턴스 값에 영향을 미침을 추론할 수 있다³².

충전 및 방전 곡선과 사이클 특성을 알아보기 위하여 합성된 PPy전극으로 커패시터를 제조하였다. 그림 3은 PPy 전극의 방전곡선으로서 PPy가 코팅된 백금전극을 양극으로, 코팅되지 않은 백금전극을 음극으로 하고, PPy전극과 표준전극 (Ag/AgCl)을 사용하여 전위를 측정하면서 1 mA·cm⁻²의 전류밀도로 충전한 후 방전한 결과이다. 가해진 일정전류 (i)와 방전시간 (Δt), 그리고 전위변화 (ΔV)를 이용하여 식(2)를 적용하여 커패시턴스를 구하였다. Sample 4는 289 F·g⁻¹, sample 5는 245 F·g⁻¹, sample 6은 365 F·g⁻¹을 각각 나타내어 주사속도와 반응전류와

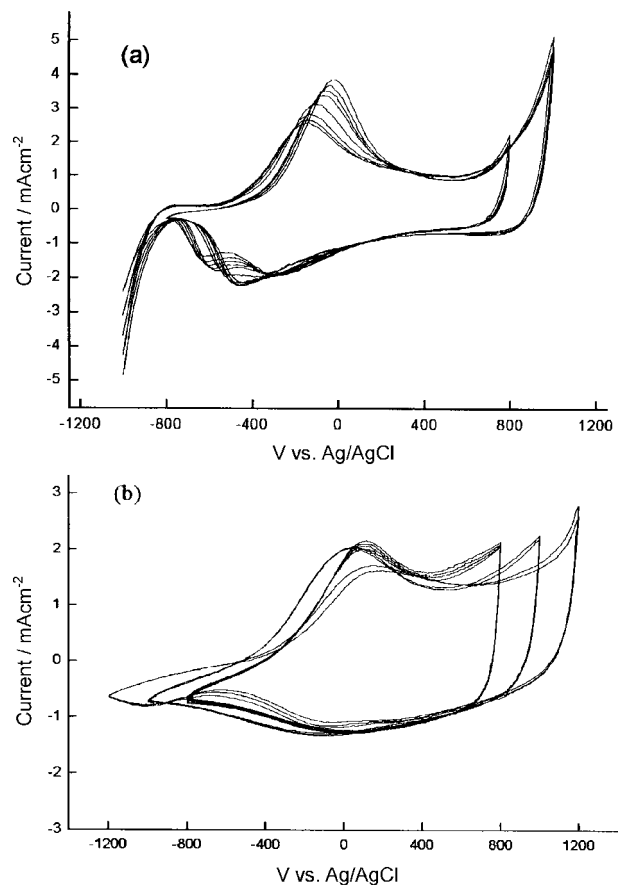


Figure 1. CVs of PPy-ClO₄⁻ electrodes prepared in PC solution containing 0.5 M LiClO₄. CVs were obtained in 1 M LiClO₄/H₂O (a) and 1 M TEABF₄/AN (b). First, the potential cycle was performed in the range of ±0.8 V until 5th cycle and then in the range of ±1.0 V during 10th cycle and ±1.2 V applied only to (b) until 15th cycle. Sweep rate was 50 mV·s⁻¹.

의 관계에서 얻었던 CVs의 커패시턴스 값과는 차이를 보였다. CVs에서는 산화 및 환원전류가 모두 캐패시턴스에 기여하기 때문에 이러한 차이가 생긴 것으로 추정된다.

그림 4는 제조된 커패시터의 사이클 특성을 확인한 결과이다. Sample 4, 6은 초기의 높은 용량을 유지하지 못하고 500 cycle에서 각각 226, 201 F·g⁻¹으로 용량감소를 보였으며, sample 5는 265 F·g⁻¹의 초기용량이 1000 cycle에서 229 F·g⁻¹으로 86%를, 2000 cycle에서 182 F·g⁻¹으로 초기용량의 약 70%를 유지하여 가장 좋은 사이클 특성을 보였다.

Table 1. Capacitance data summary

| Sample # | Synthetic conditions ¹⁾ | Electrolyte Condition ²⁾ | Capacitance(F/g) | Anodic peak current | Potential range |
|----------|---|-------------------------------------|------------------|---------------------|-----------------|
| 1 | PC/LiClO ₄ | AN/TEABF ₄ | 193 | 4.8 | ±0.8 |
| 2 | " | water/LiClO ₄ | 259 | 2.0 | ±1.0 |
| 3 | Water ³⁾ /LiClO ₄ | AN/water/TEABF ₄ | 393 | 3.3 | ±0.8 |
| 4 | PC/water/LiClO ₄ | AN/water/TEABF ₄ | 275 | 9.3 | ±0.8 |
| 5 | AN/water/LiClO ₄ | PC/AN/water/LiClO ₄ | 401 | 6.5 | ±0.6 |
| 6 | PC/AN/water/LiClO ₄ | | | 9.5 | ±0.8 |

¹⁾ Concentration of synthetic mixture solution : 0.5 M LiClO₄

²⁾ Concentration of electrolyte solution for CV measurement : 1 M salt

³⁾ Water contents : 10 vol. %

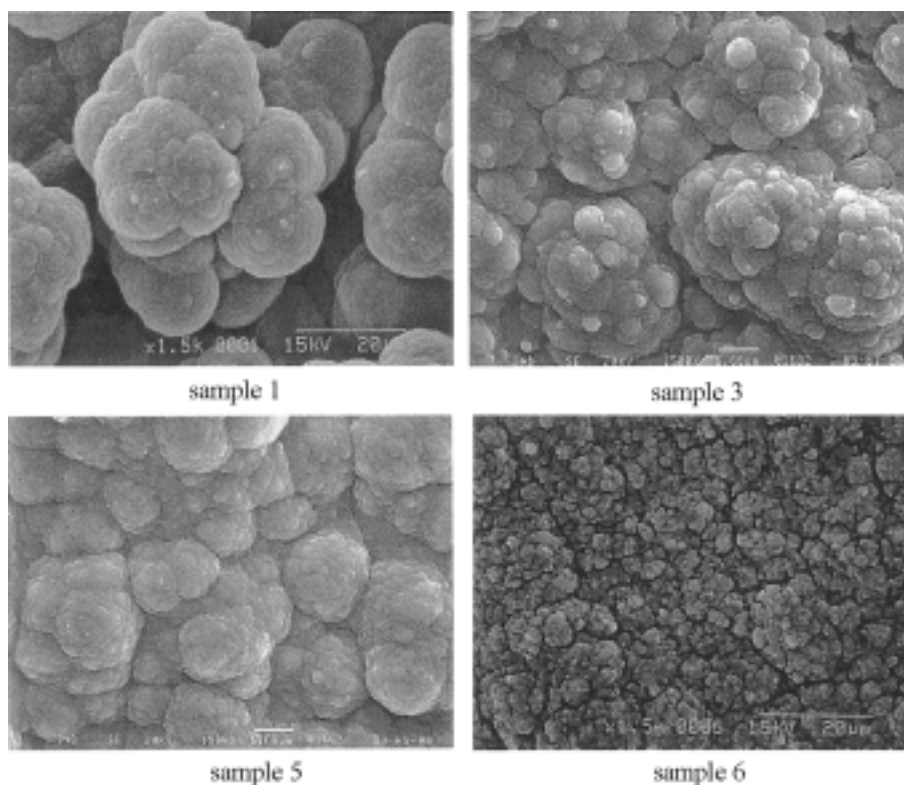


Figure 2. SEM photographs ($\times 1500$) of the surface morphology of PPy electrodes in various conditions. The specification of the samples was described in Table 1.

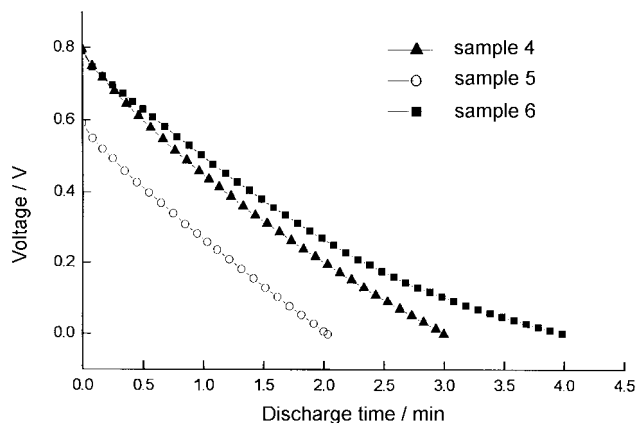


Figure 3. Discharge profiles of PPy-ClO₄⁻ electrodes at a discharge current of $1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

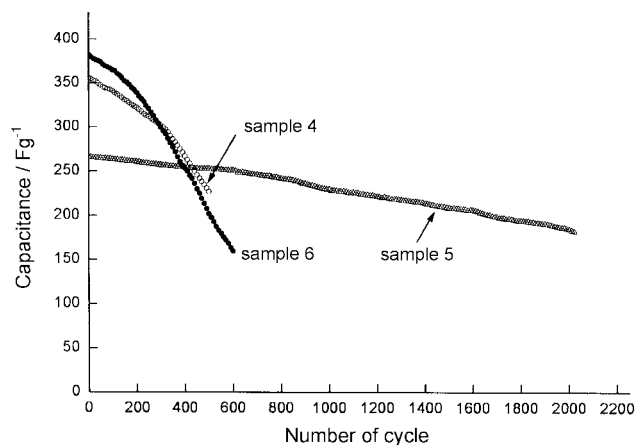


Figure 4. Cyclic performance of PPy-ClO₄⁻ electrodes.

4. 결 론

정전류법으로 다양한 전해용액에서 제조한 PPy필름의 캐패시턴스 값을 cyclic voltammetry 기법을 이용하여 조사하였다. 0.5 M LiClO₄/PC/AN 혼합용액에 소량의 H₂O를 첨가한 전해질에서 제조한 PPy 필름이 401 F/g의 커패시턴스를 나타내었다. 또한 0.5 M LiClO₄ AN에 물을 혼합한 전해질에서 제조한 PPy 필름은 2000 회의 충방전에서 초기용량의 70%를 나타내었다. PPy 필름의 캐패시턴스 특성은 사용된 용매에 크게 의존한다.

후 기

본 연구는 한국에너지기술연구소의 지원에 의해 수행되었으므로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. Y. Lee, L. H. Ong and G. K. Chuah, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 738 (1992).
2. C. Casagrande, Panero, P. Prosperi and B. Scrosati, *J. Appl. Electrochem.*, **22**, 195 (1992).

3. R. C. D. Peres, M. D. Paoli, S. Panero and Scrosati, *J. Power Sources*, **40**, 299 (1992).
4. R. B. Kaner and A. G. MacDiarmid, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **80**, 2109 (1984).
5. R. B. Kaner and A. G. MacDiarmid, *Synth. Metals*, **14**, 3 (1986).
6. A. G. MacDiarmid, R. B. Kaner, R. J. Mammone and A. J. Heeger, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1651 (1981).
7. H. Letheby, *J. Chem. Soc.*, **15**, 161 (1862).
8. J. M. Ko, Seok Kim, I. J. Chung, *Synth. Metals*, **69**, 139 (1995).
9. J. M. Ko, I. J. Chung, *Synth. Metals*, **68**, 233-237 (1995).
10. B. Y. Choi, I. J. Chung, J.H. Chun, J. M. Ko, *Synth. Metals*, **99**, 253 (1999).
11. K. K. Kanazawa, A. F. Diaz, R. H. Geiss, W. D. Gill, J. F. Kwak, J. A. Logan, F. F. Rabolt and G. B. Street, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 854 (1979).
12. J. M. Ko, S. Kim, K. M. Kim, I. J. Chung, *Synth. Metals*, **64**, 9 (1994).
13. S. Gottesfeld, *Proceedings of the International Seminar on Double Layer Capacitors and Similar Energy Storage Devices*, Florida, December 1991.
14. J. Schmidt, *Organic Chemistry*, Trans. J. Gordon Rule, 782, Gurney and Jackson, London (1943).
15. E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski and C. Tsintavis, *Synth. Metals*, **36**, 139 (1990).
16. B. E. Conway *Proc. 34th Intl. Power Sources Symposium, IEEE*, June, 1990, 319, Catalog No. 90 CH 2863-9.
17. S. Gottesfeld, A. Redondo and S. W. Feldberg, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 271 (1987).
18. A. Rudge, I. Raistrick, S. Gottesfeld and J. P. Ferraris, *J. Electrochem. Soc.*, **39**, 273(1994) and *Electrochim. Acta*, **39**, 273 (1994).
19. A. Rudge, J. Davery, I. Raistrick and S. Gottesfeld, *J. Power Sources*, **47**, 89 (1994).
20. T. Osaka, T. Nakajima, K. Shiota and T. Momma, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1853 (1991).
21. P. Novak, B. Rasch and W. Vielstich, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 3300 (1991).
22. T. Osaka, K. Naoi, H. Sakai, S. Ogano., *J. Electrochem. Soc.* **134**, 285 (1987).
23. T. F. Otero, Rodriguez, *Electrochim. Acta*, **39**, 245 (1994).
24. S. Panero, P. Prosperi, B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **32**, 1465 (1987).
25. P. Novak, Vielstich, *J. Electrochem. Soc.* **137**, 1036 (1990).
26. T. Shimidzu, A. Ohtani, T. Iyoda and K. Honda, *J. Electroanal. Chem.*, **224**, 123-135 (1987).
27. J. H. Kaufmann, K. K. Kanazawa and G. B. Street, *Phys. Rev. Lett.*, **53**, 2461 (1984).
28. E. M. Genies and J. M. Ternaut, *Synth. Met.*, **10**, 117 (1984).
29. T. F. Otero, I. Cantero, H. Grande, *Electrochim. Acta*, **44**, 2053 (1999).
30. E. Laviron, *J. Electroanal. Chem.*, **39**, 1 (1972).
31. S. Kuwabata, H. Yoneyama and H. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **57**, 2247 (1984).
32. J. M. Ko, H. W. Rhee, S. -M. Park, C. Y. Kim, *J. of Electrochem. Soc.*, **137**, 905 (1990).