

## Poly(3-octylthiophene-co-3(3-thenyl)benzonitrile)의 캐패시턴스 특성

김용일, 박준호, 서동학<sup>1</sup>, 고장면\*  
 한밭대학교 응용화학생명공학부, <sup>1</sup>한양대학교 화학공학과  
 (jmko@hanbat.ac.kr\*)

## Capacitance properties of poly(3-octylthiophene-co-3(3-thenyl)benzonitrile)

Yong Il Kim, Jun Ho Park, Dong Hak Seo<sup>1</sup>, Jang Myoun Ko\*  
 Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University  
<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Hanyang University  
 (jmko@hanbat.ac.kr\*)

## 1. 서 론

캐패시터는 에너지 저장, 전기자동차 및 소형 전자기기 또는 컴퓨터의 백업 소자 등 중요한 장치로서 다양하게 응용되고 있다[1]. 캐패시터 전극으로는 카본, 금속산화물, 전도성고분자가 있다. 캐패시터에 응용되는 전도성 분자는 빠른 doping-undoping과 가역적인 doping-undoping 과정을 형성하며 빠른 charge/discharge, 단량체의 낮은 비용 그리고 다양한 형태변화 가능성 등의 장점이 있다. 그러나 이러한 장점에도 불구하고 낮은 용해성, 선택적 용해, 그리고 가공성 등의 제약을 받고 있다[2].

본 연구에서는 3-substituted thiophene의 형태를 갖는 단량체를 사용하였는데 유기 용매에 용해되는 전기전도성 고분자인 poly(3-octylthiophene-co-3(3-thenyl)benzonitrile)(POT-co-TB)을 합성하여 캐패시터 특성을 조사하였다. 또한 캐패시터 특성을 향상시키기 위하여 높은 전기전도도를 갖는 VGCF(vapor grown carbon fiber, 86 S/cm)를 혼합한 전극의 캐패시턴스 특성도 조사하였다.

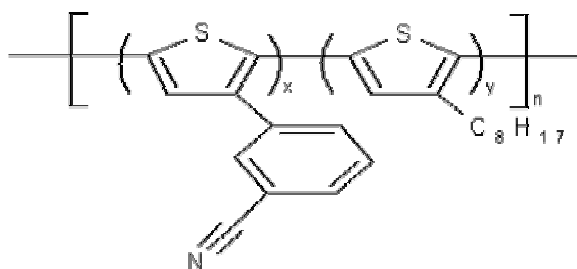


Fig. 1 Chemical structure of POT-co-TB.

## 2. 실 험

0.01M 97 % 3-octylthiophene (646539-5G Aldrich), 0.005M 97 % 3(3-thenyl) benzonitrile (424285-5G Aldrich)를 1:2 비율로 중합을 실시하였다. 단량체의 혼합액과 FeCl<sub>3</sub>을 각각 150 ml씩 첨가하여 완전히 용해시킨 후 플라스크 내의

혼합된 두 단량체 용액에 산화제 용액인  $\text{FeCl}_3$  현탁액을 실온의 질소 분위기에서 4시간 동안 서서히 첨가 시켜주었다. 단량체와  $\text{FeCl}_3$ 의 비율은 1 (0.015M): 4 (0.06M)로 맞추었고  $\text{FeCl}_3$  현탁액이 완전히 첨가 된 후 혼합액을 한 시간 정도 교반 시켰다. 반응된 혼합액을 메탄올 1 L에 넣고 침전물을 얻을 수 있었으며, 침전물과 용액을 분리하기 위해 aspirator를 사용하였고 메탄올 1 L를 사용하여 세척을 실시하였다. 세척된 침전물을 다시  $\text{CHCl}_3$ 에 넣어 12시간 동안 실온 에서 방치하였고 12시간이 지난 후 thimble filter와 soxhlet apparatus with allihn 응축장치를 사용하여 용해된 용액과 침전물을 충분히 분리할 수 있도록 하였다. 그 후 여러 번 세척을 실시하였으며, 혼합액에 암모니아수 200 ml를 첨가한 후 30 분 간 가열하는 방법으로 두 번 정도 실시하였고 침전물에 남아있는 암모니아수를 제거하기 위해 증류수로 여러 번 세척하였다. 마지막으로 EDTA를 0.05M로 제조하고 세척된 혼합액에 1:1 비율의 양으로 세 번 정도 충분히 혼합시켜 주었다. 다시 증류수를 사용하여 EDTA를 세척 한 후 침전물에 녹아있는  $\text{CHCl}_3$ 는 evaporator를 사용하여 증발시키고 남은 혼합액을 메탄올에 침전 시켰으며 aspirator를 사용하여 고분자 물질을 얻었다. 불순물들과 낮은 분자량의 물질을 제거하기 위해 diethyl ether(J.T.Baker ultra low water 9250-12)를 사용하여 soxhlet apparatus with allihn 응축장치를 통해 Fig. 1의 고품 고분자 POT-co-TB을 얻었다.

POT-co-BT에 VGCF가 혼합된 전극(POT-co-BT/VGCF)의 전기화학적 특성을 확인하기 위해  $\text{CHCl}_3$ 에 용해된 POT-co-TB 용액에 각각 5 %, 15 %, 35 %의 비율로 VGCF를 첨가하고 균일한 용액이 되도록 교반하여 Pt 전극에 코팅한 후, 순환전압전류법(Cyclic voltammetry, CV)과 impedance를 통하여 측정하였다. POT-co-TB에  $\text{CHCl}_3$ 을 활물질로 사용하여 Pt 전극 표면에  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 의 크기로 코팅 시켜 전극을 제조하였고, CV(Auto lab, P/G-stat 100)를 이용하여 전위 영역  $-1.0 \sim 0.8 \text{ V}$ 에서 산화·환원의 거동을 확인 할 수 있었으며, AC impedance (Auto lab/FRA)측정은 100 KHz에서 10 mHz까지 인가전류 5 mV를 가해주며 산화 포텐셜에 따른 bode plot의 거동을 확인하였다. 전기화학적 실험은 실온에서 실시되었으며 potentiostat/galvanostat model Auto lab의 3전극 시스템( $\text{Ag}/\text{Ag}^+$  reference electrode, Pt counter, 고품자가 코팅된 Pt working electrode)을 사용하였다. 이때 사용된 전해질은 0.05M tetra-n-butyl ammonium hexa fluorophosphates  $\text{TBAPF}_6/\text{acetonitrile}$  ACN이다.

### 3. 결과 및 토론

Fig. 2은 POT-co-TB/VGCF에 대한 CV 곡선과 VGCF의 함량에 따른 캐패시턴스를 나타낸 것이다. CV 곡선에서 sharp한 산화 peak가 VGCF wt % 증가에 따라 0.6~0.8 V 정도에서 명확히 broad 해지고 가역적인 CV 형태를 보여 주고 있으며 비용량도 증가하는 모습을 보여주고 있다. VGCF의 함량이 증가함에 따라 캐패시턴스 값이 20에서 90 F/g으로 증가함을 알 수 있고, 또한 VGCF가 35 % 첨가되면 더 이상 큰 캐패시턴스 향상 효과는 미미함을 알 수 있다(Fig. 3참조).

Fig. 4는 POT-co-TB 와 POT-co-TB/VGCF 전극들의 주파수에 따른 log 함수를 위상각으로 나타낸 bode plot 곡선이다. 이때 사용된 전해액은 0.05M  $\text{TBAPF}_6/\text{acetonitrile}$ 이며  $\text{Ag}/\text{Ag}^+$ 전극을 사용하였다. 이온응답속도는 위상각  $45^\circ$ 에서의 값을 주파수에 역수로 취한 값으로서 전해질과 전극간 이온의 움직임에 관찰할 수 있는 수치로 사용되며 주파수에 따른 전극의 응용 또한 생각해 볼 수 있다. Fig. 4에서는 35 % (0.69 sec)의 VGCF가 첨가된 전극의 경우 VGCF가 적게 첨가된 전극 조성인 15 % (2.04

sec), 5 % (2.68 sec), 0 % (10 sec) 보다 위상각  $45^\circ$ 에서 가장 빠른 이온응답시간 보여준다.

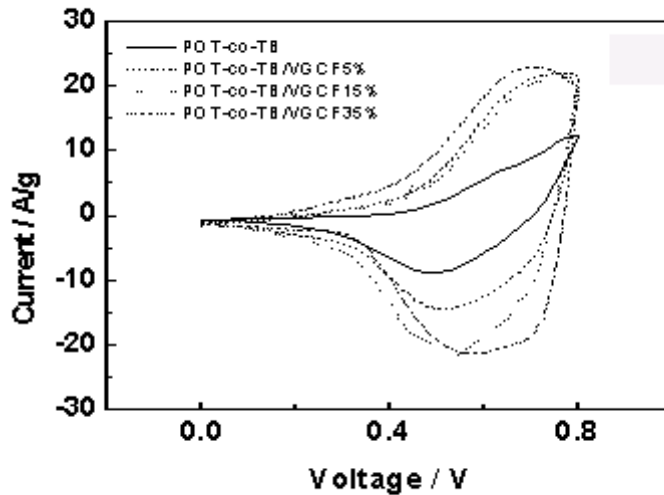


Fig. 2. CVs curves for the POT-co-TB composites as a function of content VGCF.

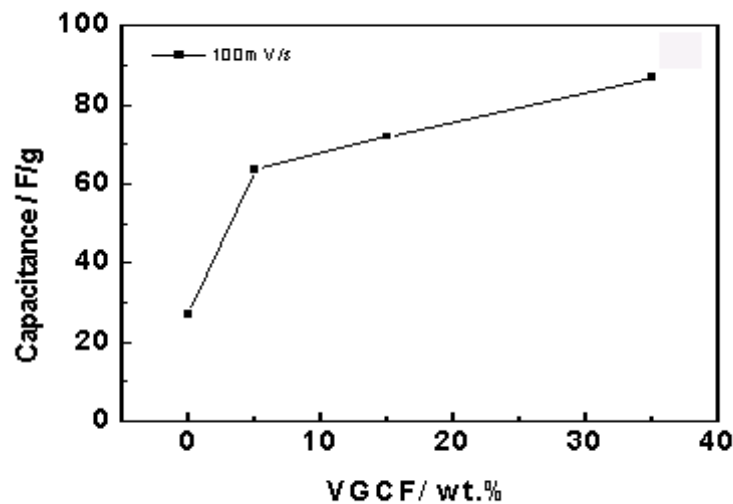


Fig. 3. Capacitance values for the POT-co-TB composites as a function of content VGCF.

이러한 현상들은 전극/전해질 계면에서의 전극의 전도성과 이온의 확산에 연관 관계에 의한 것으로서 전도성이 이온의 움직임에 기여한다고 할 수 있으며, 표면 형태의 거동을 보게 되면 많이 첨가된 VGCF의 표면적이 더 커지게 되므로, 전극과 이온입자들간의 접촉이 충분히 이루어지게 되어 빠른 이온응답시간을 갖게 되는 것이다.

Fig. 4. Bode plot of POT-co-TB composites with different VGCF content.

#### 4. 결 론

POT-co-TB는 3-octyl thiophene과 3-(3-thienyl)benzotrile을 중합하여 제조하였고 고분자의 캐패시터 특성을 CV를 이용하여 조사하였다. 0.05M TBAPF<sub>6</sub>/acetonitrile 전해액을 사용하여 POT-co-TB/VGCF 전극의 축전용량을 측정한 결과 60~90 F/g이었으며, VGCF 첨가에 따른 전극의 전기전도성 증대에 의해 산화·환원 반응과정이 더욱 가역적인 현상을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. Zhou, Y. K., He, B. L., Zhou, W. J., Huang, J, Li, X. H., Wu, B., Li, H. L., "Electrochemical capacitance of well-coated single-walled carbon nanotube with polyaniline composites", *Electrochim. Acta*, 49(2), 257-262(2004).
2. Ryu, K. S., Lee, Y. I., Han, K. S., Park, Y. J., Kang, M. Gu., Park, N. G., Chang, S. H., "Electrochemical supercapacitor based on polyaniline doped with lithium salt and active carbon electrodes", *Solid state Ionics*, 175(14), 765-768(2004).