

**Sus mesh 표면에 cyclic voltammetry 기법으로 중합한 폴리아닐린의 캐패시턴스 특성**

이영아, 조현우, 안희준<sup>1</sup>, 고장면\*  
 한밭대학교 응용화학생명공학부  
<sup>1</sup>한양대학교 응용화학생명공학부  
 (jmko@hanbt.ac.kr\*)

**Synthesis of polyaniline on stainless steel mesh by using cyclic voltametric polymerization for Supercapacitor application**

Young Ah Lee, Hyun Woo Jo, Hee Joon Ahn<sup>1</sup>, Jang Myoun Ko\*  
 Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University  
<sup>1</sup>Division of Chemical and Bio Eng, Hanyang University  
 (jmko@hanbt.ac.kr\*)

**1. 서 론**

최근 에너지 고갈과 더불어, 신재생 에너지 개발 사업이 진행됨에 따라 에너지를 저장할 수 있는 전극물질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중 슈퍼캐패시터는 높은 출력 밀도와 에너지 밀도를 가지며, 반영구적인 수명 특성이 있어 차세대 에너지 저장 장치로 각광받고 있다. 전도성 고분자는 도핑, 탈도핑 과정을 통해 에너지를 저장하는 메커니즘을 가지고 있으며, 슈퍼캐패시터 전극 물질로서 우수한 특성을 나타내고 있다. 대표적인 전도성 고분자로는 폴리아닐린(PANI), 폴리피롤(PPy), 폴리싸이오펜(PTh) 등이 있으며, 이 중 PANI은 제조 과정에 따라 다양한 산화 형태가 존재하며, 높은 전기 전도성과 합성이 쉬운 장점을 가지고 있다[1]. 본 연구에서는 다공성 구조를 가지는 Sus mesh에 cyclic voltammetry 기법을 이용해 나노크기의 PANI을 전해 중합하여 제반 전기화학적 특성을 연구하였다.

**2. 실 험****2.1 재료**

단량체로 사용한 aniline은 진공증류 후 사용하였고, 모든 시약은 Aldrich사에서 구입하여 그대로 사용하였다. 집전체로는 100 x 100  $\mu\text{m}^2$ 의 다공성의 Sus mesh를 사용하였다.

**2.2 PANI 전극 제조**

PANI의 전착은 참고 문헌[2]에 따라 0.1 M aniline, 0.2 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 를 포함한 전해조에 cyclic voltammetry(CV)법을 사용하여 제조하였다. 실험에서 Sus mesh를 작업 전극으로 하고, 상대전극은 백금(2 x 2 cm<sup>2</sup>), 기준전극으로는 Ag/AgCl(3 M KCl, 0.196 V vs. SCE, Metrohm)을 사용하였다. CV법의 조건은 -0.05 ~ 0.85 V의 전위 범위에서 5 mV/s의 주사 속도로 8회 순환하여 전착시켰다.

전착된 PANI의 표면 특성은 전자주사현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)을 이용하여 PANI 전극의 표면에 흡착된 입자의 크기와 형태를 관찰하였다.

### 2.3 전기화학적 특성 분석

Sus mesh에 전착된 PANI의 전기 화학적 특성을 조사하기 위하여 3전극계로 순환 전압전류법인 CV를 Auto Lab(PGSTAT100)을 사용하여 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 다양한 주사속도로 비용량을 측정하였다. 임피던스 FRA(frequency response analysis) 또한 Auto Lab을 사용하여 100 kHz ~ 10 mHz의 주파수 범위에서 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 Sus mesh위에 전착된 PANI의 표면특성을 알아보기 위해 측정한 SEM 이미지이다. 그림을 통해 PANI이 Sus mesh표면에 전착되어 있고, 중합되어진 PANI 입자의 평균 직경이 약 100 nm이하라는 것을 확인할 수 있다.

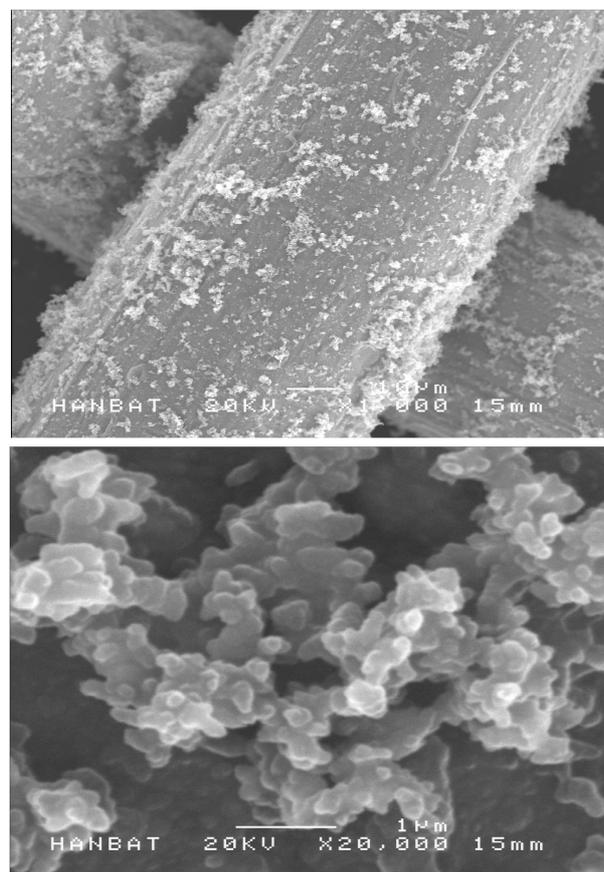


Fig. 1. SEM images of PANI electrode at magnifications

Fig. 2는 전해질 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 PANI 전극의 특성을 확인하기 위해 다양한 주사속도를 통해 얻어진 CV그래프를 나타낸 것이다. 주사속도가 증가할수록 전류값이 비례하며 증가하는 것을 확인할 수 있으며, 빠른 주사속도에서도 전위창 안에서 산화,

환원 과정이 가역적으로 나타나며 이상적인 PANI의 형태를 나타내고 있다. 이는 주사 속도가 증가하더라도 산화, 환원 과정동안에 전자 전도와 이온 전도가 잘 이루어지고 있음을 알 수 있다.

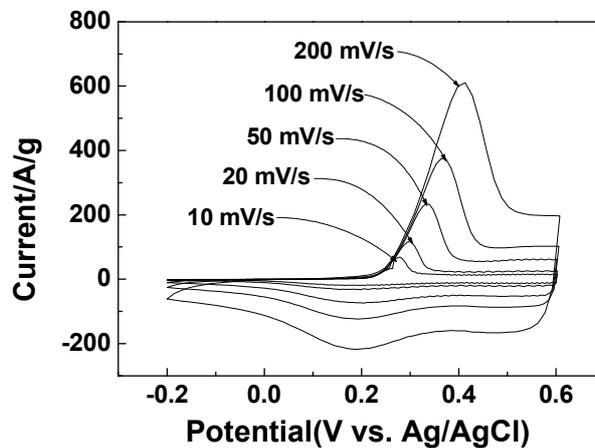


Fig. 2. Cyclic voltammograms of PANI electrode in 1 M  $H_2SO_4$ .

Fig. 3은 CV그래프에 의해 얻어진 비용량을 전위 주사속도에 따라 나타내었다. 전해질 1 M  $H_2SO_4$ 에서의 PANI전극의 비용량은 전위주사속도 10 mV/s에서 1014 F/g의 높은 비용량을 나타내었으며, 200 mV/s의 높은 주사속도에서도 700 F/g의 우수한 비용량을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이는 CV 그래프에서 알 수 있듯이, 전극 반응이 다양한 주사속도에서 모두 가역적인 형태를 나타내고 있었으며, SEM 사진에서 또한 중합된 PANI이 다공성의 Sus mesh 표면위에 나노 크기의 입자로 고르게 분포되어 있어 수소 이온의 이동이 유리한 형태학적 구조를 가져 높은 비용량이 나타난 것으로 생각된다.

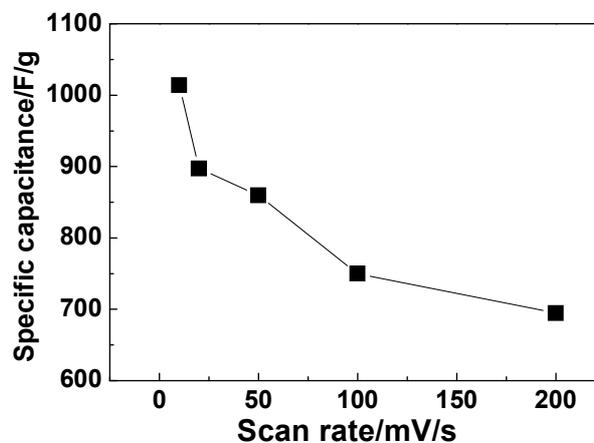


Fig. 3. Specific capacitances of the electrode at various scan rate in 1 M  $H_2SO_4$ .

Fig. 4는 1 M  $H_2SO_4$  전해질에서 PANI의 임피던스 특성을 나타낸 그래프이다. 임피던스는 주파수에 따른 위상각의 변화를 통해 커패시터 전극의 전도 메커니즘에 대한 정보를 얻을 수 있다. CV 분석을 통해 산화-환원이 일어나고 있는 중간 지점의 전위와, 산화가 완전히 끝난 마지막 지점의 전위에서 각각 측정하여 그 특성을 분석하였다. 그 결과, 산화가 끝난 지점인 0.6 V에서의 전기화학적 특성이 0.2 V에서보다 우수하게 나타남을 Bode plot과 Nyquist plot에서 알 수 있다. 이는 산화가 완전히 된 지점에서, 전자 전이가 더 잘 되고 있어 전하이동 저항 값이 작음을 알 수 있다. 이상적인 커패시터 특성은 높은 각도의 위상각이 유지되는 경향에 대응되는데, Fig. 4(a)의 그래프를 통해 본 PANI전극의 경우, 낮은 주파수에서  $90^\circ$ 에 가까운 위상각을 보여줄 뿐만 아니라 Fig. 4(b)의 그래프가 큰 각을 이루며 뛰어오르는 것을 통해 저항이 크지 않음을 알 수 있다.

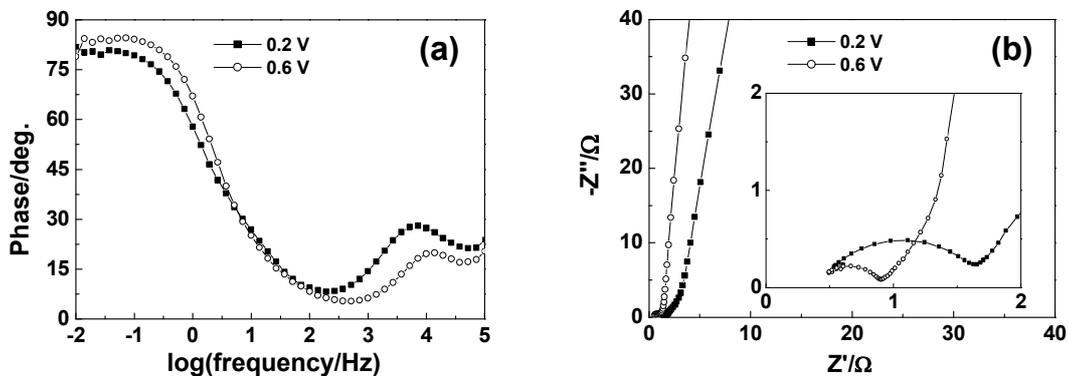


Fig. 4. (a) bode plot and (b) nyquist plot of PANI electrode in 1 M  $H_2SO_4$  at 0.2 V, 0.6 V.

#### 4. 결 론

CV 기법으로 다공성의 Sus mesh 집전체에 PANI을 전해 중합하여 커패시턴스 특성을 조사하였다. 1 M  $H_2SO_4$ 의 전해질에서 CV측정 결과, 높은 주사속도에서도 가역적인 그래프 형태를 나타내었으며, 10 mV/s에서 1014 F/g과 200 mV/s에서 700 F/g의 우수한 비용량을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. B.C. Kim., J.S. Kwon., J.M. Ko., J.H. Pack., G.G. Wallace., "Preparation and enhanced stability of flexible supercapacitor prepared from Nafion/polyaniline nanofiber", *Synthetic Metals*, **160**, 94-98(2010)
2. G. Xu., W. Wang., X. Qu., Y. Yin., L. Chu., B. Wu., J. Fang., Y. Bao., L. Liang., "Electrochemical properties of polyaniline in  $p$ -toluene sulfonic acid solution" *European Polymer Journal*, **45**, 2701-2707(2009)