

## 이온 전해질에서 PANI Nanofiber의 전기화학적 특성

조현우, 권재성, 김병철<sup>1</sup>, 박장우, 김상헌, 박정호, G.G. Wallace<sup>1</sup>, 고장면\*  
 한밭대학교 응용화학생명공학부, <sup>1</sup>호주 울릉공 대학교  
 (jmko@hanbat.ac.kr\*)

**Electrochemical Properties of Polyaniline Nanofiber flexible electrodes  
 for Supercapacitor in Ionic Liquid**

Hyeon Woo Cho, Jae Sung Kwon, Byung. Chul. Kim<sup>1</sup>, Jang Woo Park,  
 Sang Hern Kim, Jung Ho Park, G.G. Wallace<sup>1</sup>, Jang Myoun Ko\*  
 Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University  
<sup>1</sup>University of Wollongong, Australia  
 (jmko@hanbat.ac.kr\*)

## 1. 서 론

슈퍼캐패시터는 높은 충방전 효율 및 반영구적인 사이클 수명 특성으로 보조배터리나 배터리 대체용으로 사용될 수 있는 차세대 에너지저장장치로 각광받고 있다. 슈퍼캐패시터의 전극으로 가능한 소재는 크게 탄소계, 전도성 고분자계, 그리고 금속산화물계로 분류할 수 있는데, 그 중 전도성 고분자는 전극의 형태를 자유로이 할 수 있는 고분자 가공성 측면에 장점을 가지고 있다. 특히 Polyaniline(PANI)은 높은 전도성, 제조의 용이성, 우수한 열적·화학적 안정성을 갖추고 있어 전도성 고분자로써 널리 이용되고 있다[1],[2].

본 연구는 계면중합 방법에 의해 얻어진 폴리아닐린 나노섬유를 금 고팅된 PVDF 분리막에 전극물질로 사용하여 이온전해액 P1,3 TFSI에서 폴리아닐린 나노섬유의 전기화학적 특성을 확인하였다.

## 2. 실 험

### 2.1 재료

단량체인 aniline은 진공증류를 통하여 정제한 후 사용하였고, Nafion 117 (5wt.% in lower aliphatic alcohols and water)과 polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene(PVDF)등 기타 다른 모든 시약은 Aldrich사에서 구입하여 그대로 사용하였다.

### 2.2 Polyaniline nanofibers 합성

계면중합에 의한 Polyaniline nanofibers 합성과정은 참고 문헌에 따라 수행하였다.[3]

단량체와 산화제의 몰 비율은 4:1로 사용하여 유기용매 methylene chloride(MC) 50 mL에 0.1 M의 단량체 aniline을 분산시키고 같은양의 HCl 50 mL에 산화제인 ammonium persulfate 0.025 M를 녹여 반응물을 준비했다. Aniline이 분산되어 있는 MC위에 산화제 녹아있는 HCl을 조심스럽게 첨가하여 계면에서 반응이 일어나면서 푸른빛을 띠며 합성이 되는 것을 확인 할 수 있다. 반응이 끝난 후 과량의 증류수로 필터링 하고 4

0°C에서 진공건조하여 polyaniline nanofibers를 얻었다.

### 2.3 Flexible PAN Electrode 제조

PVDF 분리막에 금 코팅을 하기 위하여 dynavac magnetron sputter coater(Model SC100 MS)를 사용하여 30분 동안 30 mA로 sputtering하였다. Flexible PAN electrode를 얻기 위해 polyaniline nanofibers(40 wt%)와 도전제로 사용된 VGCF(20 wt%)를 혼합하여 나피온(40 wt%)에 분산 후 PVDF 분리막(1 cm x 1 cm)위에 코팅하였다.

### 2.4 전기화학적 특성 분석

이온성 액체인 N-methyl-N-propylpyridinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (P1,3 TFSI)에서 전기 화학적 특성을 조사하기 위하여 3전극계로 순환 전압전류법인 cyclic voltammetry(CV)를 Auto Lab(PGSTAT100)으로 다양한 주사속도에 따른 비용량을 측정하였다. 양극과 음극이 하나로 구성된 유연한 gold 코팅 PVDF 분리막을 이용하여 풀셀로서의 특성을 확인하였다. 임피던스 FRA(frequency response analysis) 또한 Auto Lab에서 10 mHz ~ 100 kHz의 주파수 범위에서 10 mV의 진폭으로 측정하였다.

## 3. 결과 및 토론

계면 중합에 의해 얻어진 polyaniline nanofibers의 표면특성 분석을 위해 FE-SEM 측정하였으며 그 이미지를 Fig. 1에 나타내었다. 이미지에서 보여지듯이 polyaniline nanofibers는 매우 균일하게 형성되었고 평균 직경 또한 50 nm이하인 것을 확인할 수 있다.

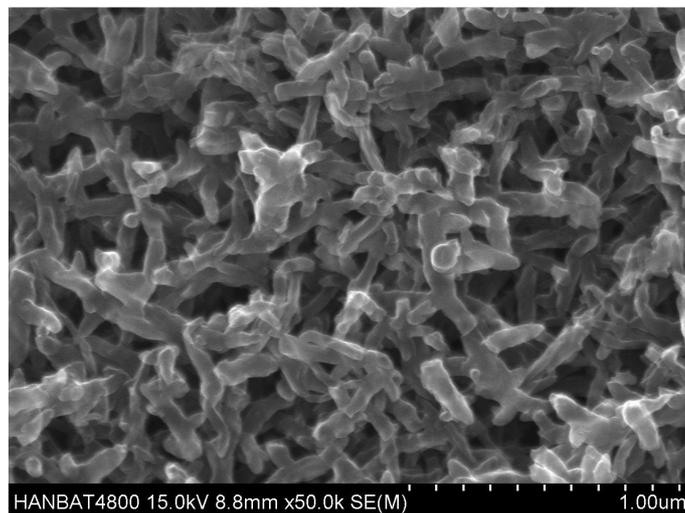


Fig. 1. SEM image of Polyaniline nanofiber

Fig. 2는 이온 전해질 P1,3 TFSI에서 polyaniline nanofiber/VGCF/Nafion의 하프셀 특성을 확인하기 위해 다양한 주사속도에서 얻어진 CV그래프를 나타낸 그래프이고 fig. 3은 CV그래프에 의해 얻어진 비용량값을 전위 주사속도에 따라 나타내었다.

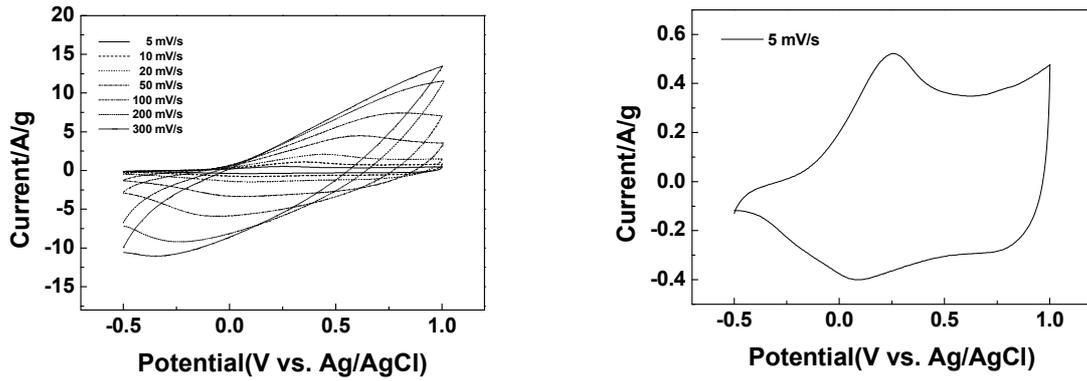


Fig. 2. Cyclic voltammograms of Polyanilinenanofiber/VGCF/Nafion in P1,3 TFSI

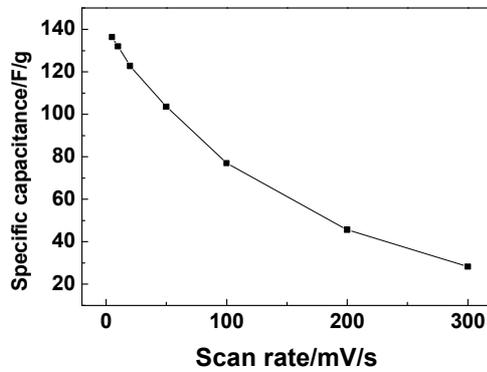


Fig. 3. Specific capacitances of the electrode as a function of scan rate in P1,3 TFSI

전위 주사속도에 따른 CV커브를 보면 낮은 주사속도에서는 산화, 환원 피크가 뚜렷이 나타나며 안정적인 그래프를 보여주지만 주사 속도가 증가함에 따라 그래프 형태가 변화하는 것은 전극 내부의 저항과 커다란 이온 전해질염의 반응속도가 빠른 충방전 속도에 반응하지 못하는 것으로 해석되어 진다. 이온 전해질 P1,3 TFSI에서의 polyaniline nanofiber/VGCF/Nafion 전극 비용량은 전위주사속도 5 mV/s에서 137 F/g이 얻어졌다. 양극과 음극 집전체가 하나로 이루어진 유연한 금 코팅 PVDF 분리막을 이용하여 polyaniline nanofiber 전극의 폴셀로 사용되어 전기화학 특성을 확인하였다.

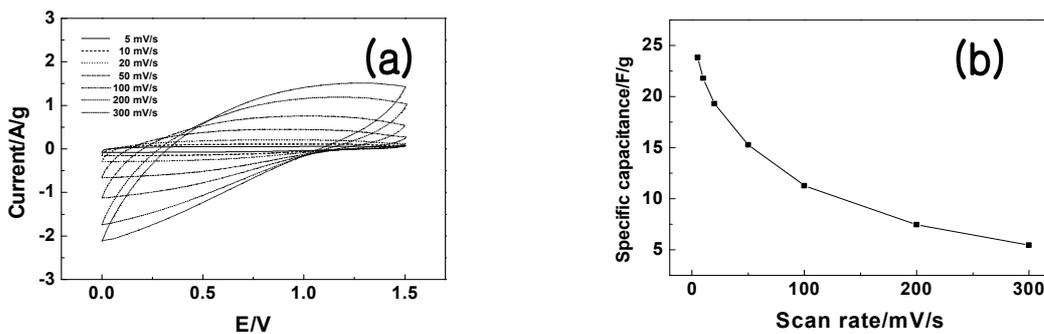


Fig. 4. Cyclic voltammograms at different scan rates(a), and variations in specific capacitance of Polyaniline nanofiber/VGCF/Nafion flexible electrode in P1,3 TFSI at full cell

Fig. 4는 풀셀 CV를 주사속도에 따라 나타내었으며 또한 CV에서 얻어진 비용량을 구하였다. 전위창 0 ~ 1.5 V에서 얻어진 비용량은 전위주사속도 5 mV/s에서 24 F/g이었다.

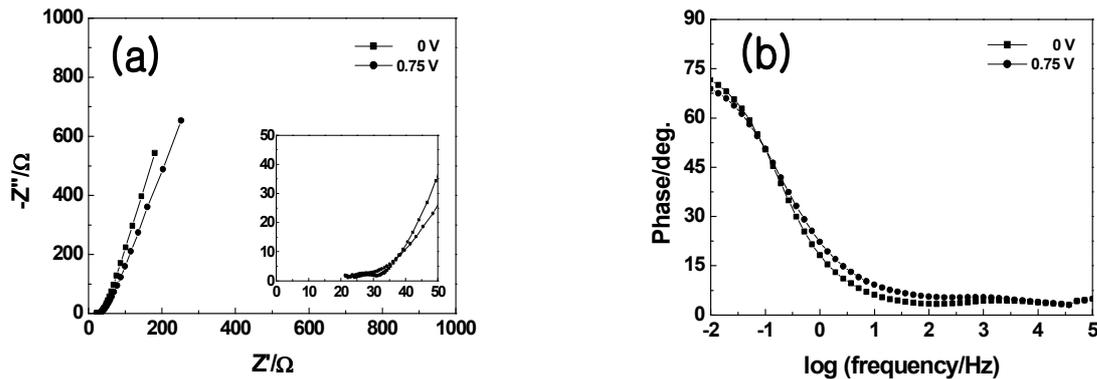


Fig. 5. (a) Nyquist impedance plot and (b) bode plot of Polyaniline nanofiber/VGCF/Nafion flexible electrode at different potentials.

Fig. 5는 P1,3 TFSI 전해질에서의 polyaniline nanofibers/VGCF/Nafion 풀셀 전극 임피던스 특성을 나타내어 낮은 주파수 영역에서 커패시턴스 성능을 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

#### 4. 결론

전극물질인 polyaniline nanofiber를 계면중합 방법에 의해 제조하여 이온 전해질 P1,3 TFSI에서 커패시턴스 특성을 조사한 결과 PANI/VGCF/Nafion 전극의 하프셀 비용량은 5 mV/s에서 137 F/g을 나타내었고, 양극과 음극 집전체가 하나로 이루어진 금 코팅된 PVDF 분리막을 이용하여 폴리아닐린 나노섬유 풀셀 테스트 결과 전위주사속도 5 mV/s에서 비용량 24 F/g을 나타내었다.

#### 참고문헌

1. Wan, C., Azumi, K., Konno, H., "Hydrated Mn(IV) oxide-exfoliated graphite composites for electrochemical capacitor", *Electrochim. Acta*, **52**(9), 3061-3066(2007).
2. Li, J., Wang, X., Huang, Q., Gamboa, S. and Sebastian, P.J., "A new type of  $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}/\text{CRF}$  composite electrode for supercapacitors", *J. Power Sources*, **160**(2), 1501-1505(2006).
3. Huang, J., Kaner, R. B., "A General Chemical Route to Polyaniline Nanofibers", *J. Am. Chem. Soc.*, **126**(3), 851-855(2004)