

**MnO<sub>2</sub>를 산화제로 사용한 polyaniline nanotube의 전기화학적 특성 연구**

신진주, 권재성, 박정호, 박덕용<sup>1</sup>, 고장면\*  
 한밭대학교 응용화학생명공학부  
<sup>1</sup>한밭대학교 신소재공학부  
 (jmko@hanbat.ac.kr\*)

**Electrochemical properties of Polyaniline nanotube**

Jin ju Shin, Jae Sung Kwon, Jung Ho Park, Deok Yong Park<sup>1</sup>, Jang Myoun Ko\*  
 Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat Nationla University  
<sup>1</sup>Division of Applied Metallurgical Engineering, Hanbat Nationla University  
 (jmko@hanbat.ac.kr\*)

**1. 서론**

초고용량 캐패시터의 대표적인 전극 물질인 전도성고분자는 단일결합과 이중결합이 함께 존재하는 구조를 가짐으로써, 정전기 제거, 유해 전자파 차폐, 전자재료, 전도성 필름, 디스플레이등의 전기전자 분야에 많은 응용이 되고 있다. 그 중에서도 polyaniline은 다른 전도성 고분자들에 비해 안정성, 합성의 수월성, 경제성, 기계적물성, 가공성 등의 많은 장점으로 인해, 다양한 분야의 응용 가능성이 큰 물질로 알려져 있다.[1]

본 연구에서는 manganese oxide(MnO<sub>2</sub>) nanorod를 이용하여 polyaniline nanotube를 합성 및 전극을 제조하고 초고용량 캐패시터로서의 전기화학적인 특성을 확인하였다.

**2. 실험****2.1 Polyaniline nanotube 제조**

MnO<sub>2</sub> nanorod는 참고 문헌[2],[3]에 따라 제조 하였다. 용액 상에 분산된 aniline monomer는 MnO<sub>2</sub> nanorod에 의해 산화되어, MnO<sub>2</sub> nanorod 표면에 polyaniline을 형성하게 된다. 이 때 MnO<sub>2</sub>는 아래의 반응식과 같이 Mn<sup>2+</sup> 이온으로 환원 되고 용액 상에 해리되어 빠져나감으로써 polyaniline이 nanotube 형태를 띄게 된다.[2],[3]



Polyaniline nanotube 전극물질을 합성하기 위해 정제한 aniline monomer 7.82 mL(0.17 M)을 1 M sulfuric acid (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)과 173 mL 증류수에 분산시켜 a)용액을 완성하였다. 얻어진 MnO<sub>2</sub> nanorod 0.5 g을 300 mL 증류수에 30분 동안 초음파로 분산 시킨 후 순환장치를 이용하여 -1℃에서 b)용액을 완성시켰다. a), b) 두

용액을 빠르게 교반하고 6시간 동안 방치하여 필터 시킨 후 40°C로 진공 건조하여 polyaniline nanotube를 얻었다.

## 2.2 전극제조

전극제조에 사용된 도전제는 비표면적 13 m<sup>2</sup>/g, aspect 비가 67인 vapor-grown carbon fiber(VGCF, Showa Denko K.K, Japan)를 사용하였고 그 외의 시약들은 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다. 전극을 제조하기 위해 얻어진 polyaniline nanotube 파우더는 도전제인 VGCF와 80:15 비율로 균일하게 혼합하여 사용하였다. 바인더로 poly(vinylidene fluoride)(PVDF)를 5 wt.% 사용하고 유기용매 n-methyl pyrrolidinone(NMP)에 녹여 사용하였다. 집전체로는 1 x 1 cm<sup>2</sup>의 백금을 사용하였으며, 바인더와 활물질이 혼합된 슬러리를 마이크로 피펫을 이용해 백금위에 균일하게 코팅하여 상온 건조 후 40°C에서 진공 건조하여 사용하였다.

## 2.3 전기화학적 특성 분석

제조된 polyaniline nanotube 전극의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 3전극계로 cyclic voltammetry(CV, PGSTAT100)를 이용하여 다양한 주사속도에서 측정하였으며, 100 kHz ~ 10 mHz의 주파수 범위에서 10 mV의 진폭으로 impedance spectroscopy(FRA, PGSTAT100)를 통해 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

MnO<sub>2</sub> nanoroad와 polyaniline nanotube 표면 특성 분석을 위해 전자주사현미경(SEM)으로 확인하였으며, 그에 따른 이미지를 Fig. 1(a), (b)에 각각 나타내었다. 이미지를 통해 polyaniline이 nanotube 형태임을 확인 할 수 있으며, 이는 비표면적이 큰 것을 의미함으로써, 높은 비용량을 얻을 것으로 예측할 수 있다.

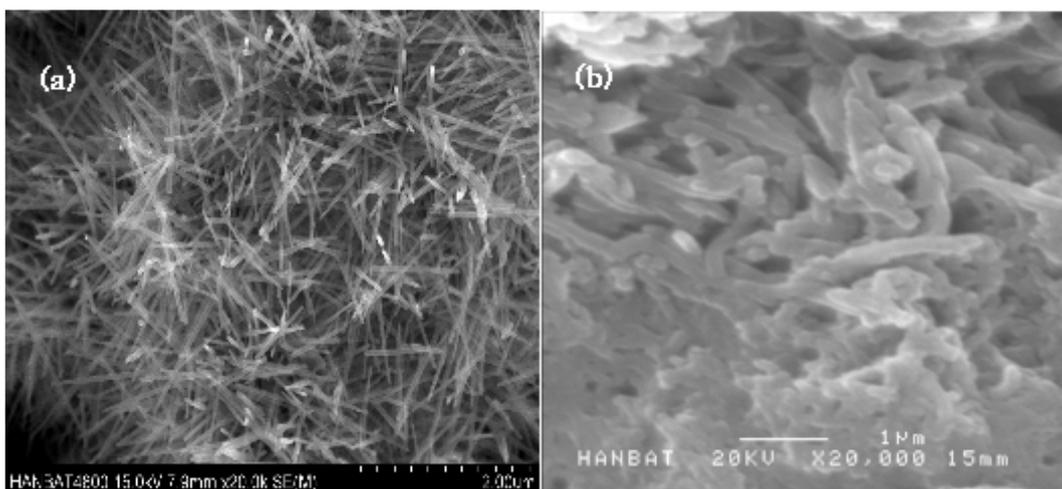


Fig. 1 SEM image of (a) MnO<sub>2</sub> nanoroad and (b) polyaniline nanotube

Polyaniline nanotube의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 다양한 주사속도로 CV 그래프를 그려 Fig. 2(a)와 (b)에 각각 나타내었다. 주사속도에 따른 polyaniline nanotube의 CV 커브를 보면 빠른 주사속도에서도 산화, 환원 피크가 뚜렷하게 잘 나타난 것을 확인할 수 있는데, 이러한 특성을 통해 전기화학적으로 가역적임을 알 수 있다.

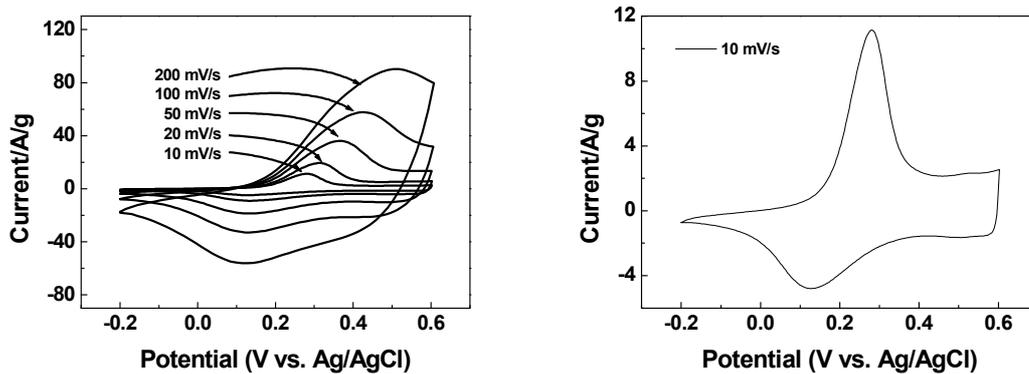


Fig. 2 Cyclic voltammograms of polyaniline nanotube

Fig. 3은 CV 그래프에 의해 얻어진 비용량을 주사속도의 함수에 따라 나타내었다. 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 polyaniline nanotube 전극의 비용량은 주사속도 10 mV/s일 때 325.47 F/g, 200 mV/s일 때 192.26 F/g으로 빠른 주사속도에서도 비교적 높은 비용량을 보여주었다.

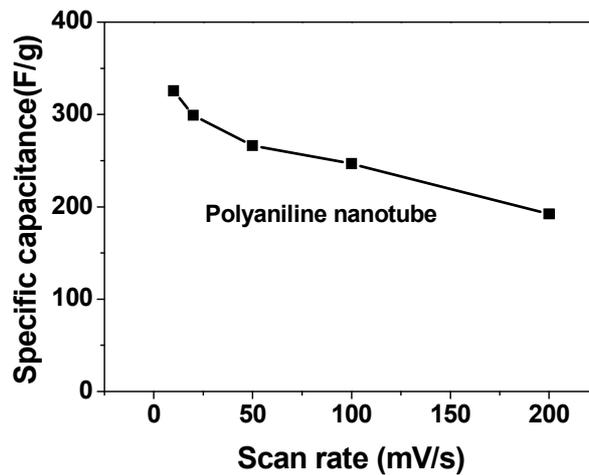


Fig. 3 Specific capacitance values as a function of scan rate for polyaniline nanotube

Fig. 4(a), (b)는 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서의 impedance 측정을 통해 Nyquist plot과 Bode plot을 나타내었다. 이는, polyaniline nanotube 전극이 빠른 주파수에서 90°에 가까운 위상각을 나타냄으로써, 이상적인 임피던스 형태와 비슷한 특성을 보이는 것으로 생각 할 수 있다.

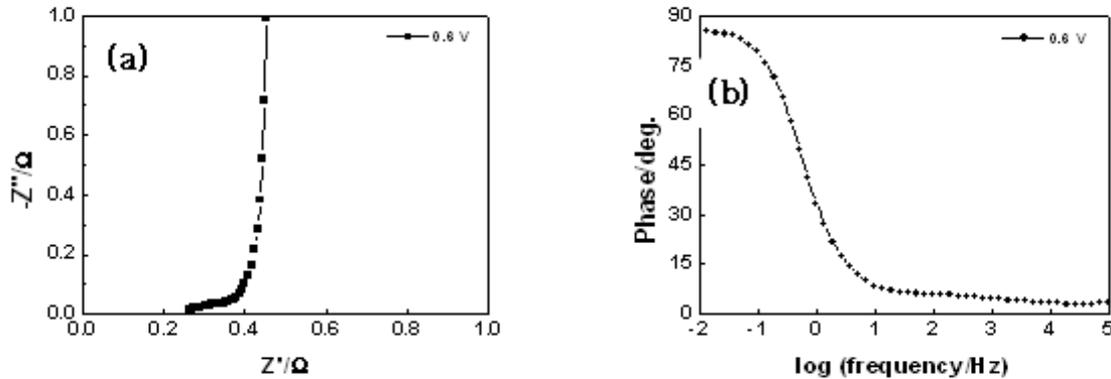


Fig. 4 (a) Nyquist impedance plot and (b) bode plot of polyaniline nanotube composite electrode in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

#### 4. 결론

Polyaniline을 화학적으로 중합하여 nanotube 형태로 제조하고 초고용량 캐패시터 전극물질로서의 전기화학적 특성을 확인하였다. CV 측정 결과 polyaniline nanotube 전극은 주사속도 10 mV/s에서 325.47 F/g의 비용량을 나타내었으며, 200 mV/s의 빠른 주사속도에서도 192.26 F/g의 비교적 높은 비용량 값을 나타내었다. 또한 임피던스 측정 결과 빠른 주파수에서 90°에 가까운 위상각을 나타내는 우수한 전기화학적 특성을 확인하였다.

#### 참고 문헌

1. Huang, W. S., MacDiarmid, A. G., Epstein, A. J "Insulator-to-metal transition in polyaniline" *Synthetic Metals* **21** 63-70(1987)
2. Pan, B. L., Shi, Yi. Zhang, R., Zheng, Y. " Synthesis of Polyaniline Nanotubes with a Reactive Template of Manganese Oxide" *Adv. Mater* **19** 461-464(2007).
3. Luo, J., Zhu, H. T., Fan, H. M., "Synthesis of Single-Crystal Tetragonal  $\alpha$ -MnO<sub>2</sub> Nanotubes" *J. Phys. Chem.* **112** 12594-12598(2008).