

탄소나노섬유 및 RuO₂가 폴리아닐린의 초고용량 캐패시턴스 특성에 미치는 효과

윤여일 · 고정면[†]

한밭대학교 응용화학생명공학부
305-719 대전광역시 유성구 덕명동 산 16-1
(2008년 2월 26일 접수, 2008년 4월 13일 채택)

Electrochemical Properties of Polyaniline with Carbon Nanotube and RuO₂ as Supercapacitor Electrodes

Yu Il Yoon and Jang Myoun Ko[†]

Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University, 16-1 San Dukmyung-dong, Yusong, Daejeon 305-719, Korea
(Received 26 February 2008; accepted 13 April 2008)

요 약

Polyaniline(PAN), multi-walled carbon nanotube(CNT)/PAN, CNT/PAN/RuO₂로 구성된 초고용량캐패시터 전극을 제조하여 cyclic voltammetry(CV)를 이용하여 1 M H₂SO₄ 수용액에서 캐패시턴스 특성을 조사하였다. PAN, CNT/PAN 그리고 CNT/PAN/RuO₂ 복합전극은 높은 주사속도인 1,000 mV/s에서 199, 304, 392 F/g의 비용량을 각각 나타내었다. 수명시험 결과, CNT/PAN/RuO₂, CNT/PAN, PAN 전극은 10,000 번의 사이클에서 각각 61, 66 그리고 51%의 초고용량을 유지하였다. PAN 전극은 CNT와 복합화하여 축전용량 및 수명특성을 향상시킬 수 있으며, RuO₂ 도입은 축전용량 향상에는 기여하나 수명 증가 효과는 미미하였다.

Abstract – Prepared are three types of composite supercapacitor electrode, such as electroactive polyaniline(PAN), PAN/multi-walled carbon nanotube(CNT), and PAN/CNT/RuO₂. Cyclic voltammetry was performed to investigate the supercapacitive properties of these electrodes in an electrolyte solution of 1.0 M H₂SO₄. The PAN/CNT/RuO₂ electrode showed the highest specific capacitance at all scan rates(e.g., 441 and 392 F g⁻¹ at 100 and 1,000 mV s⁻¹, respectively). In cycle performance, however, the PAN/CNT electrode demonstrated the best capacitance retention (66%) at 10⁴th cycle.

Keywords: Polyaniline, Carbon Nanotube Ruthenium Oxide, Supercapacitor, Specific Capacitance

1. 서 론

높은 에너지 밀도를 가진 리튬이온, 납축전지, 니켈 수소전지 등의 2차전지 외는 달리 초고용량캐패시터는 고출력 특성을 나타내는 특징이 있어 고출력을 요구하는 전자기기 및 전기자동차의 개발과 더불어 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 최근 초고용량캐패시터 연구 동향은 에너지 저장에 있어서 전기이중층을 이용하는 것을 넘어서 이차전지와 같이 전극의 산화환원 반응을 이용하는 복합소재에 대한 연구가 주를 이룬다. 즉 표면적과 산화환원 반응을 동시에 에너지 저장에 이용하는 것이다. 초고용량캐패시터의 전극으로 가능한 소재는 크게 탄소계, 전도성 고분자계, 그리고 금속산화물계로 분류할 수 있는데 각각 장단점이 있다. 가령, 비표면적이 큰 활성탄소, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등 탄소계 전극물질은 주로 전기이중층에 에너지를 저장함으로 비교적 높은 출력 특성을 나타내지만 에너지 저장량이 낮은 단점이 있고, 한편 주로 산화환

원 반응을 이용하는 공액구조를 갖는 폴리피롤, 폴리아닐린 등 전기전도성 고분자는 탄소계 보다는 높은 에너지 저장 특성을 나타내지만 수명특성이 떨어지는 단점과 전극의 형태를 자유로이 할 수 있는 고분자 가공성 측면에 장점을 동시에 가지고 있다[3-5]. 비표면적과 산화환원반응을 동시에 이용하는 루테튬산화물, 망간산화물 등 금속산화물계는 높은 축전량을 나타내는 장점과 루테튬산화물 처럼 소재가 비싼 단점과 더불어 루테튬을 제외한 대부분의 금속산화물 가령 망간산화물, 니켈산화물, 코발트 산화물은 축전용량이 전도성 고분자계 보다는 낮은 단점이 있다[6-11]. 따라서 고에너지, 고출력 특성을 가진 초고용량캐패시터 전극을 개발하기 위해서는 다양한 소재의 장단점과 전해질 특성을 파악해야 한다. 이러한 맥락에서 소재의 장단점을 이용한 2-3성분으로 구성된 복합전극에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 고에너지 및 고출력 특성을 갖는 초고용량캐패시터 전극을 제조하기 위하여 카본나노튜브(CNT)/폴리아닐린(PAN)/루테튬산화물(RuO₂)로 구성된 전극을 제조하여 초고용량캐패시터로서 특성을 연구하였다. 이를 위해 비표면적이 넓은 CNT를 지지

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jmko@hanbat.ac.kr

체로 사용하여 전도성 고분자인 PAN를 코팅하였으며, 여기에 RuO₂를 전기화학적으로 코팅하여 삼원 복합전극을 제조하여 전하 축적 거동과 수명 특성을 관찰하였다.

2. 실험

CVD(chemical vapor deposition)법을 통해 제조된 고순도(99% 이상)의 카본나노튜브(CNT; Multiwall, 지름 20 nm, 길이 5 μm)는 Carbon Nano-Materials Technology(Korea)사에서 구입하여 추가 정제 없이 사용하였으며, 다른 모든 시약은 Aldrich사에서 구입하여 그대로 사용하였다. 18 MΩ을 갖는 삼차중류수는 Aqua MAX(영린, korea)를 이용하여 얻었으며 이를 이용하여 모든 용액을 제조하였다.

200 mL의 1 M의 HClO₄를 제조하여 ammonium persulfate 5.705 g (0.05 M)를 완전 용해 후 다음 과정까지 냉장 보관하였다. 300 mL의 1 M의 HClO₄를 제조하여 6.85 mL(0.15 M)의 aniline를 분산시킨 후 0.856 g의 CNT를 aniline 단량체 용액에 넣어 5분 동안 교반, 3시간 동안 초음파 처리를 하여 CNT위에 흡착된 aniline을 제조하였다. 이후 미리 준비한 1M의 HClO₄, 5.705 g의 ammonium persulfate을 CNT-aniline 용액에 1시간 동안 서서히 섞어주었다. 이때의 합성 조건은 1 °C와 300 rpm이었다. 이후 3시간 동안 같은 조건으로 교반시킨 후 온도를 15 °C까지 올리면서 200 rpm으로 12시간 동안 교반시켰다.

합성된 CNT/PAN의 화합물은 0.5 M의 HClO₄(500 mL)과 acetonitrile (3 L)으로 감압 여과하였으며, 40 °C, 12시간 동안 진공 건조를 통해 분말을 얻은 후 막자사발을 이용해 분쇄한 후 150 rpm으로 12시간 동안 ball milling하였다. 한편 전극제조에 사용되는 바인더로는 PVdF(poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))를 사용하였고, 용매로는 NMP(N-methyl pyrrolidinone)를 사용하였다. 바인더는 전극물질을 기준으로 10 wt%로 사용하였고, 용매는 전극물질의 무게비로 9.5배를 사용하였다. 이때 바인더가 용매에 완전히 용해될 수 있도록 12시간 동안 충분히 교반시켜 제조하였다. 모든 교반 과정이 끝나면 바인더 용액을 전극물질에 혼합하여 다시 12시간 동안 ball milling하였다. 얻어진 슬러리는 백금 전극 (1cmx1cm) 위에 코팅하였다. 코팅된 전극은 상온에서 하루 동안 건조 후 40 °C에서 12시간 동안 진공건조하였다. CNT/PAN 전극에 RuO₂의 코팅은 정전류법으로 수행하였으며, 전해조는 5 mM RuCl₃xH₂O, 0.01 M의 HCl, 0.1 M의 KCl(pH 2.0)의 농도로 제조하였다. CNT/PAN 복합전극은 20/80 wt%의 조성비율로 0.60 mg의 무게로 제조 되었으며 CNT/PAN/RuO₂ 복합전극은 코팅 후 무게가 0.62 mg으로 증가하여 최종 무게비로 19:78:3 이었다. 축전용량 분석을 위하여 작업전극 (CNT/PAN)과 상대전극(2 cm×2 cm의 Pt), 그리고 기준전극 Ag/AgCl(3 M KCl, 0.196V vs SCE, Metrohm)로 구성된 전해조에서 수행하였다. 정전류법의 조건은 5 mA/cm², 180s 로 하였으며, 50 °C의 수조에서 CNT/PAN/RuO₂ 전극을 제조하였다. 전기화학적 특성은 3 전극계로 작업전극(복합전극)과 상대전극 (2 cm×2 cm의 Pt전극), 그리고 기준전극 Ag/AgCl을 이용하여 순환 전류법(EG&G model 273A)으로 -0.2~0.8 V의 영역에서 100, 200, 300, 500, 1,000 mV/s의 주사속도에서 비용량을 측정하였으며, -0.2~0.6 V의 영역과 200 mV/s의 주사속도에서 10⁴ 사이클 동안의 수명특성을 조사하였다. 이때 전해질은 1 M의 H₂SO₄ 용액을 사용하였으며, 전해질 내의 산소를 제거하기 위해 사용하기 전 30분 동안 질소 퍼지하였다. 모든

실험은 상온에서 수행하였으며, 전극에 코팅된 전극물질의 질량은 1.0 μg의 정밀도를 갖는 전자저울(Metler Toledo)을 이용하여 측정하였다. 전극의 표면을 비교 관찰하기 위하여 FE-SEM(PHILIPS, XL30SFEG)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 PAN, CNT/PAN, CNT/PAN/RuO₂ 전극의 표면분석을 위해 관찰한 FE-SEM 이미지이다. Fig. 1(b)에서 PAN이 CNT 표면에 매우 균일하게 덮여 있는 것을 확인할 수 있다. 이로 인해 비표면적

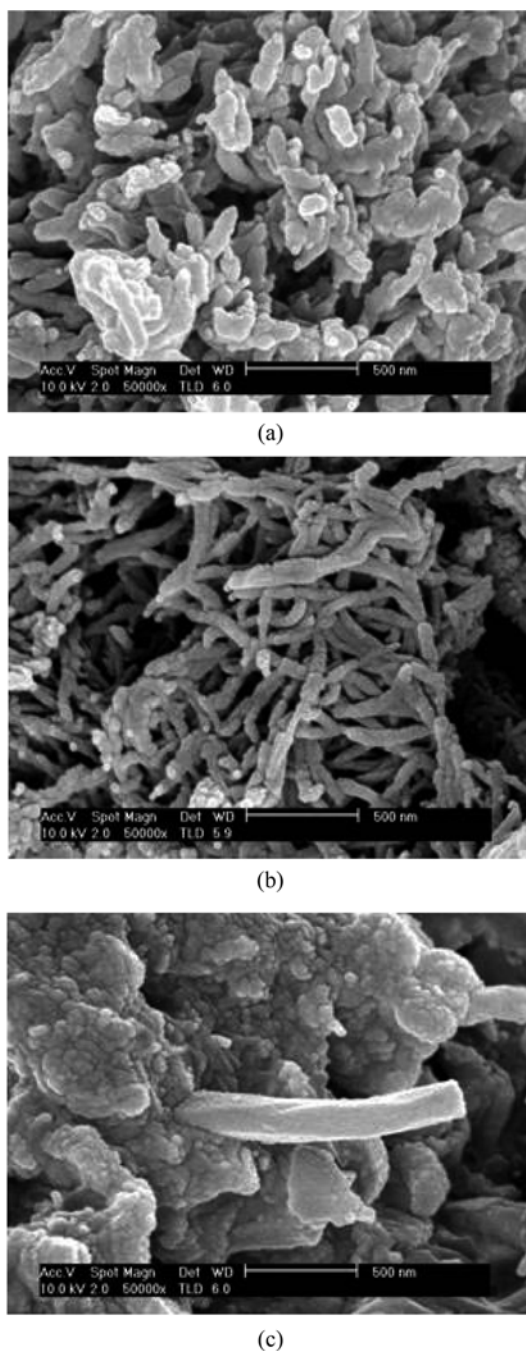


Fig. 1. SEM images of (a) PAN, (b) CNT/PAN and (c) CNT/PAN/RuO₂ composite electrode materials.

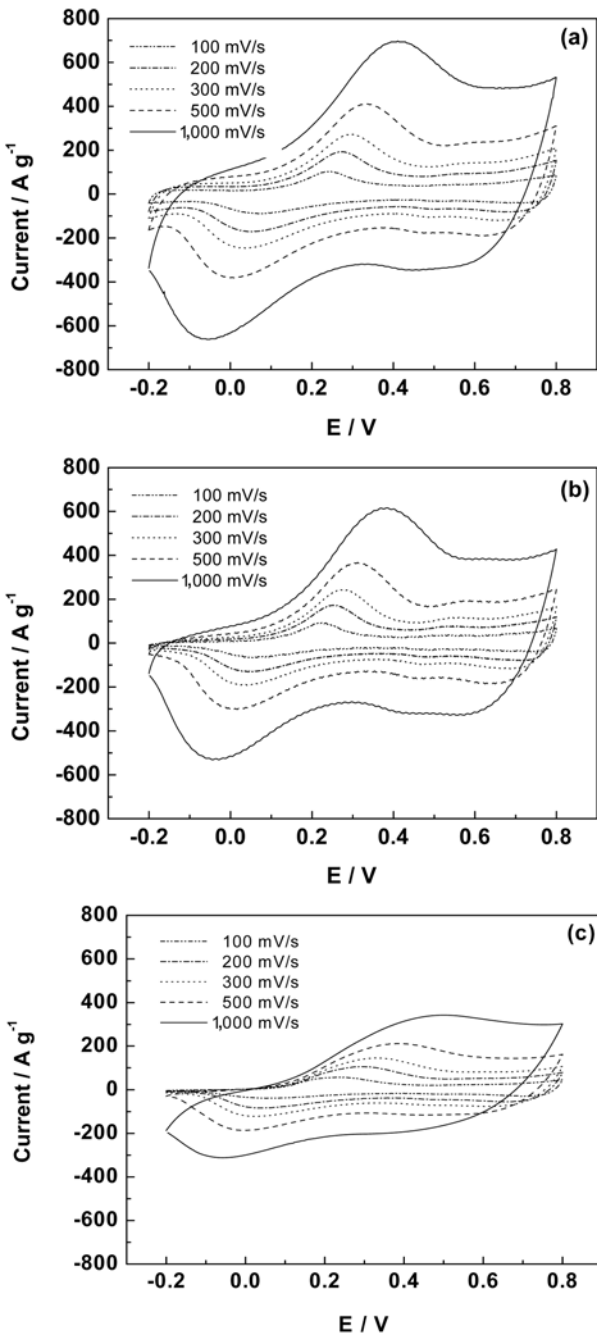


Fig. 2. Cyclic voltammograms of (a) CNT/PANI/RuO₂ (b) CNT/PAN and (c) pure PAN electrodes recorded in 1.0 M H₂SO₄ at various scan rates.

이 증가되어 보다 많은 전기이중층 형성되어 비용량이 향상될 것으로 예측할 수 있다. 또한 CNT가 PAN의 지지체로 사용됨으로 전기 전도성 고분자인 PAN의 기계적 물성 향상에 기여하여 수명 특성 향상에 기여할 수 있을 것으로 생각된다. Fig. 1(c)에서 CNT/PAN 복합전극 표면위에 RuO₂가 전기화학적으로 코팅되어 구형의 RuO₂ 입자를 갖는 것을 확인할 수 있다. RuO₂이 PAN 표면에서 구형으로 형성되는 것은 PAN 보다 더 큰 계면에너지에 기인한다. CNT/PAN/RuO₂ 전극은 축전용량이 매우 큰 RuO₂의 영향으로 보다 큰 축전용량이 기대된다. 즉 PAN과 RuO₂은 모두 수소 이온에 의해 산

화/환원 반응이 이루어지는 공통점이 있어 산용액에서 전기화학적 활성을 띠게 되며, RuO₂가 거친 표면의 PAN 표면에 입혀짐으로 표면적 확대에 따른 축전 용량 증가를 기대해 볼 수 있다.

Fig. 2에서 각 복합전극의 CV 곡선을 나타내었다. 각각의 CV 곡선을 보면 낮은 주사속도에서는 모두 선명한 산화/환원 피크를 관찰할 수 있고, 주사속도가 100 mV/s에서 1,000 mV/s로 증가함에 따라 산화피크는 오른쪽으로 이동하고 환원피크는 왼쪽으로 이동되는 것을 볼 수 있다. 이는 전극물질의 저항이나 수소이온의 확산 지연에 기인한 것으로 볼 수 있다. CNT를 포함하지 않는 PAN로만 이루어진 전극에서 이러한 현상이 더 크다. PAN 전극과 CNT/PAN 복합전극의 CV를 비교하면 CNT를 포함하는 전극이 보다 향상된 전류와 더 분명한 산화환원 곡선을 보였다. 이는 CNT로 인하여 비표면적 향상과 CNT의 높은 전기전도도에 의한 것으로 해석되어진다. 또한 CNT/PAN/RuO₂ 복합전극은 가장 큰 전류와 분명한 산화환원 곡선을 보이는데, 이는 CNT/PAN 복합전극 표면위에 잘 코팅되어진 RuO₂의 영향 때문이다. 이러한 현상은 표면특성과 일치한다. 제조된 전극들의 비용량(specific capacitance)은 식 (1)에 의거하여 Fig. 2의 CV 곡선에서 계산하여 구할 수 있다.

$$C = \frac{q_a + q_c}{2m\Delta V} \tag{1}$$

여기서 C, q_a, q_c, m, V는 전극의 비용량, 산화 환원의 전하값, 전극물질의 무게, 포텐셜 범위를 나타낸다. 각 전극들의 비용량을 주사속도의 함수로 Fig. 3에 나타냈다. PAN, CNT/PAN, CNT/PAN/RuO₂ 전극은 100 mV/s에서 237, 333, 441 F/g 축전용량을 나타냈고, 1,000 mV/s에서는 199, 304, 392 F/g의 비용량을 나타냈다. CNT/PAN 전극의 축전특성은 문헌에 발표된 결과와 비슷하나 CNT/PAN/RuO₂ 전극의 축전 용량은 크게 향상됨을 알 수 있다[12]. 이러한 현상은 Fig. 1에서 설명한 SEM이미지 형태학적 해석과 일치한다.

Fig. 4는 3가지 복합 전극을 200 mV/s의 주사속도로 관찰한 수명 특성을 나타낸 CV 곡선이다. 1 번째와 10,000 번째 싸이클의 CV 모양이 크게 변했는데, PAN 전극이 가장 심했으며, CNT를 포함하는 전극이 보다 더 좋은 결과를 나타냈다. 이는 CNT가 지지체로 쓰

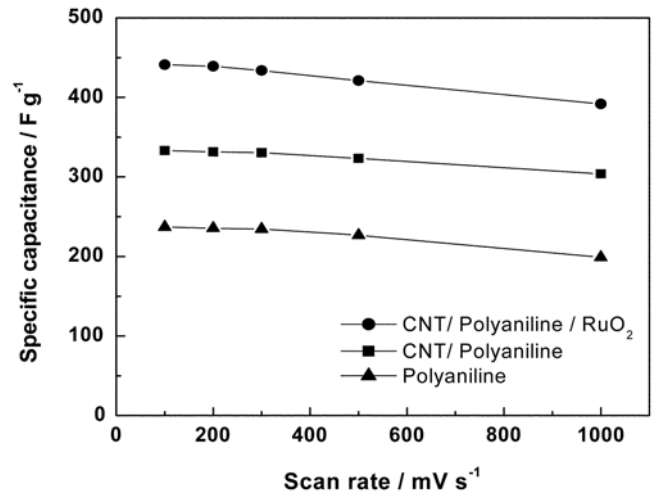


Fig. 3. Specific capacitance of three of electrode as a function of scan rate in 1 M H₂SO₄ solution.

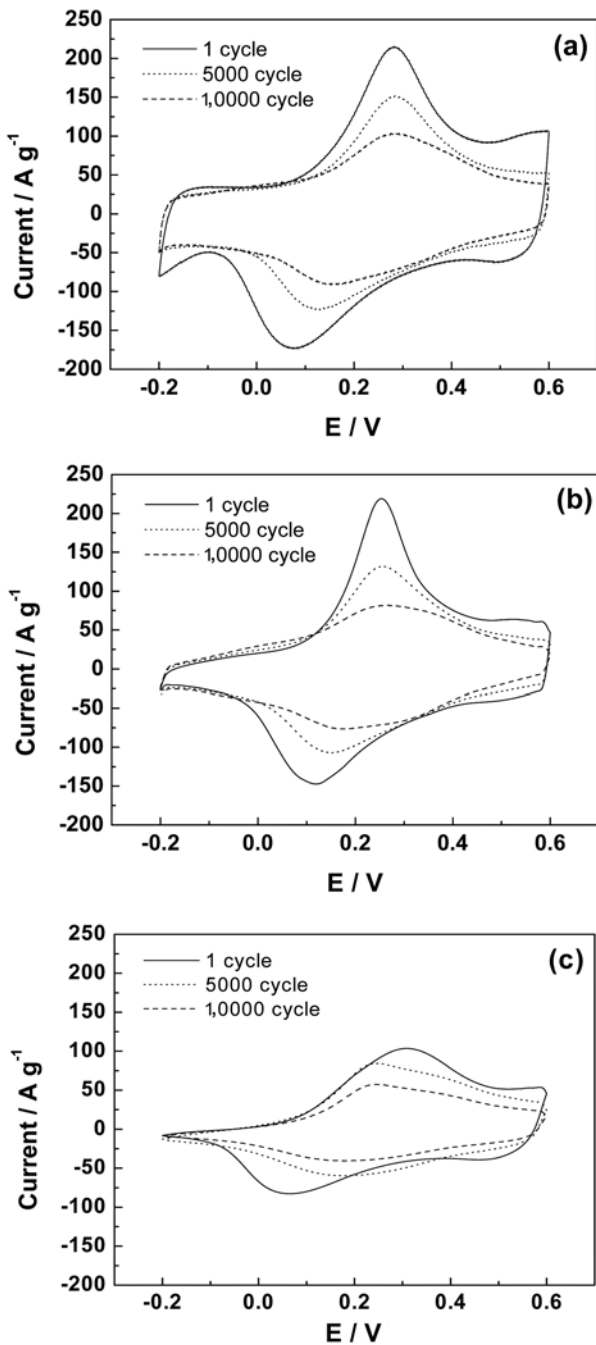


Fig. 4. Representative cyclic voltammograms of CNT/PAN/RuO₂, (b) CNT/PAN, and (c) pure PAN electrodes recorded during testing in 1 M H₂SO₄ solution. Scan rate is 200 mV s⁻¹.

이면서 PAN의 낮은 사이클 안정성을 향상시킨 결과로 해석되어진다. 즉 PAN의 산화/환원 반응과정에서 CNT가 PAN의 부피변화를 억제하여 PAN 저항증가 억제 등을 생각해 볼 수 있다. Fig. 5는 수명 특성을 나타낸 그림으로서 10,000 회 사이클 후 CNT/PAN/RuO₂, CNT/PAN 그리고 PAN 전극은 각각 61, 66, 51% 초고용량이 잔류함을 확인하였다. 사이클 후에 CNT/PAN/RuO₂ 전극은 CNT/PAN 전극보다 낮은 61% 비용량 잔류를 나타내었는데, 이는 반복된 사이클 과정에서 소량의 RuO₂이 전극에서 전해액으로 탈착되었기 때문으로 생각한다.

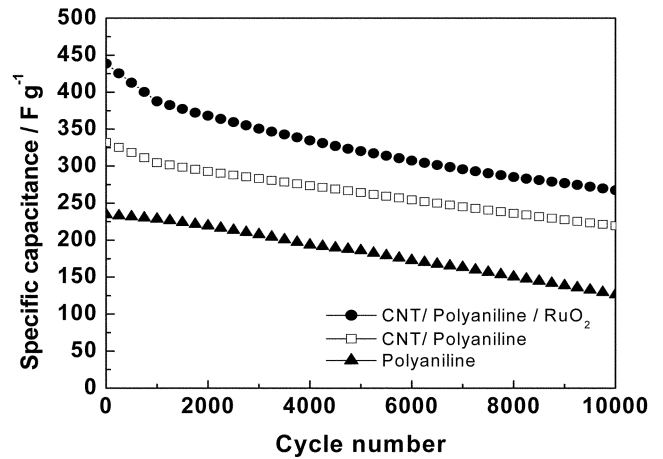


Fig. 5. Specific capacitance of three types of electrodes as a function of cycle number.

4. 결 론

PAN, CNT/PAN, CNT/PAN/RuO₂ 전극은 1,000 mV/s에서 199, 304, 392 F/g의 비용량을 각각 나타내었다. CNT가 PAN에 도입되어 표면적 및 기계적 물성 향상에 기여하여 초고용량 캐패시터 특성인 축전용량 및 수명 효과를 준다. 한편 RuO₂는 축전용량 향상에는 기여하지만 수명 특성 향에 대한 효과는 미미하였다. 이는 반복되는 충방전 과정에서 RuO₂가 전극에서 이탈됨에 기인한다.

참고문헌

- Morimoto, T., Hiratsuka, K., Sanada, Y. and Kurihara, K., "Electric Double Layer Capacitor Using Organic Electrolyte," *J. of Power Sources*, **60**(2), 239-247(1996).
- Ingram, M. D., Pappin, A. J., Delalande, F., Poupard, D. and Terzulli, G., "Development of Electrochemical Capacitors Incorporating Processable Polymer Gel Electrolytes," *Electrochim. Acta*, **43**(10-11), 1601-1605(1998).
- Reddy, R. N. and Reddy, R. G., "Sol-gel MnO₂ as an Electrode Material for Electrochemical Capacitors," *J. Power Sources*, **124**(1), 330-337(2003).
- Wan, C., Azumi, K. and Konno, H., "Hydrated Mn(IV) Oxide-exfoliated Graphite Composites for Electrochemical Capacitor," *Electrochim. Acta*, **52**(9), 3061-3066(2007).
- Li, J., Wang, X., Huang, Q., Gamboa, S. and Sebastian, P. J., "A New Type of MnO₂·xH₂O/CRF Composite Electrode for Supercapacitors," *J. Power Sources*, **160**(2), 1501-1505(2006).
- Sivakkumar, S. R., Ko, J. M., Kim, D. Y., Kim, B. C. and Wallace, G. G., "Performance Evaluation of CNT/polypyrrole/MnO₂ Composite Electrodes for Electrochemical Capacitors," *Electrochim. Acta*, **52**(25), 7377-7385(2007).
- Prabaharan, S. R. S., Vimala, R. and Zainal, Z., "Nanostructured Mesoporous Carbon as Electrodes for Supercapacitors," *J. Power Sources*, **161**(1), 730-736(2006).
- Takasu, Y. and Murakami, Y., "Design of Oxide Electrodes with Large Surface Area," *Electrochim. Acta*, **45**(25-26), 4135-4141(2000).
- Hu, C.-C. and Tsou, T.-W., "Capacitive and Textural Character-

- istics of Hydrous Manganese Oxide Prepared by Anodic Deposition,' *Electrochim. Acta*, **47**(21), 3523-3532(2002).
10. Shinomiya, T., Gupta, V. and Miura, N., "Effects of Electrochemical-deposition Method and Microstructure on the Capacitive Characteristics of Nano-sized Manganese Oxide," *Electrochim. Acta*, **51**(21), 4412-4419(2006).
11. Broughton, J. N. and Brett, M. J., "Variations in MnO₂ Electrodeposition for Electrochemical Capacitors," *Electrochim. Acta*, **50**(24), 4814-4819(2005).
12. Mi, H., Zhang, X., An, S., Ye, X. and Yang, S., "Microwave-assisted Synthesis and Electrochemical Capacitance of Polyaniline/multi-wall Carbon Nanotubes Composite," *Electrochemistry Communications*, **9**(12), 2859-2862(2007).