

Polyaniline/RuO₂ 복합전극에 관한 초고용량 캐패시턴스 특성

윤재국, 남호성¹, 김종득², 김용주, 고장면*
 한밭대학교 응용화학생명공학부
¹한화케미칼 R&D 센터
²한국과학기술원 생명화학공학과
 (jmko@hanbat.ac.kr*)

Electrochemical deposition of Polyaniline on nanoporous hydrous RuO₂ electrode for Supercapacitor application

Jae Kook Yoon, Ho Seong Nam¹, Jong Duk Kim², Yong Ju Kim, Jang Myoun Ko*
 Division of Applied Chemistry and Biotechnology, Hanbat National University
¹Hanwha Chemical R&D Center
²Department of Chemical & Biomolecular Engineering
 (jmko@hanbat.ac.kr*)

1. 서 론

최근 초고용량 캐패시터는 전하의 흡착에 의해 에너지를 저장하는 전기이중층 캐패시터(EDLC)와 전극의 산화환원 반응을 이용하는 pseudocapacitor의 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 초고용량 캐패시터의 전극으로 가능한 소재는 크게 탄소계, 전도성고분자, 그리고 금속산화물계로 분류할 수 있으며, 탄소계 전극물질은 주로 전기이중층에 에너지를 저장함으로써 비교적 높은 출력을 나타내지만 에너지 저장량이 낮은 단점이 있고 비표면적과 산화환원 반응을 동시에 이용하는 금속산화물계는 높은 축전량을 나타내는 장점과 루테튬 산화물처럼 소재가 비싼 단점이 있다. 또한 산화환원 반응을 이용하는 공액구조를 갖는 폴리피롤, 폴리아닐린(PANI) 등의 전도성 고분자 역시 탄소계와 루테튬을 제외한 대부분의 금속산화물 가령 망간, 니켈 코발트 산화물 보다 높은 에너지 저장 특성을 나타내고 자유로이 할 수 있는 고분자 가공성 측면에 장점을 가지고 있지만 수명특성이 떨어지는 단점이 있다[2]. 따라서 고에너지, 고출력 특성을 가진 초고용량 캐패시터 전극을 개발하기 위해 소재의 장단점을 이용한 복합전극에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 고에너지 및 고출력 특성을 갖는 초고용량 캐패시터 전극을 제조하기 위하여 다공성 나노구조를 가지는 hydrous RuO₂ 전극을 만들고 전도성고분자인 PANI을 전해도금하여 PANI/RuO₂으로 구성된 복합전극을 제조하여 전기화학적 특성을 확인하였다.

2. 실 험**1-1 전극물질의 제조**

나노기공을 갖는 산화 루테튬 분말을 얻기 위해 0.2 mol의 sodium dodecyl sulfate와 0.2 mol의 RuCl₃·xH₂O를 200 mL 증류수에 용해시켜 준비하였고, 40 mL의 ethanol을 위 용액에 첨가하였다. 그리고 1시간 동안 교반 시킨 후, 20 M의 KOH

수용액을 16 mL을 첨가하고 3시간 동안 교반하여 검은색의 침전물을 얻어 분리하고 얻어진 침전물을 여러 차례 증류수로 세척하고 각각 200°C, 150°C에서 5시간 동안 건조하여 나노기공 산화 루테늄 분말을 얻었다.

1-2 전극제조

전극을 제조하기 위해 바인더로 poly(vinylidene fluoride-co-hexa fluoropropylene) (PVDF-HFP)을 사용하고 용매로는 n-methyl pyrrolidinone(NMP)을 사용하였다. 바인더는 전극물질을 기준으로 하여 10 wt.%로 제조하고 용매는 전극물질 무게의 8배가량 사용하였다. 준비된 바인더 용액에 나노기공 산화 루테늄 분말(80 wt.%)과 VGCF(10 wt.%)을 넣어 12시간 동안 교반하여 잘 분산시켰다. 이렇게 얻어진 전극활물질을 이용하여 집진체인 백금(1×1 cm²)에 균일하게 코팅하고 12시간 동안 상온에서 건조시키고 40°C의 진공오븐에서 12시간 진공건조시켜 전극을 완성하였다. 또한 위와 같은 방법으로 제조된 전극에 PANI도금용액(PANI 0.1 M + H₂SO₄ 0.2 M)을 제조하고 이것을 CV 기법으로 -0.05 ~ 0.85 V의 전위 범위에서 5 mV/s의 주사 속도로 8회 순환하여 전착시켜 PANI/RuO₂ 복합전극을 완성하였다.

1-3 전극의 전기 화학적 특성 측정

전기화학적 특성과 축전용량을 계산하기 위하여 기준전극으로 Ag/AgCl (3 M KCl, 0.196 vs. SCE, Metrohm)과 상대전극으로는 2×2 cm²의 백금을 사용하여 cyclic voltammerty(CV)를 AUTOLAB(PGSTAT100)에서 실행 하였다. 모든 실험은 1.0 M H₂SO₄ 전해질을 사용하여 상온에서 수행하였으며 전극에 코팅된 전극물질의 질량 측정은 1.0 µg의 정밀도를 갖는 전자저울(Metler Toledo)을 이용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1 은 RuO₂와 PAN/RuO₂ 복합전극의 전극물질 표면 특성을 확인하기 위한 SEM 이미지이다. 여기서 Fig. 1 (b)에서 PANI이 RuO₂ 표면에 균일하게 전착되어 있는 것을 확인할 수 있다.

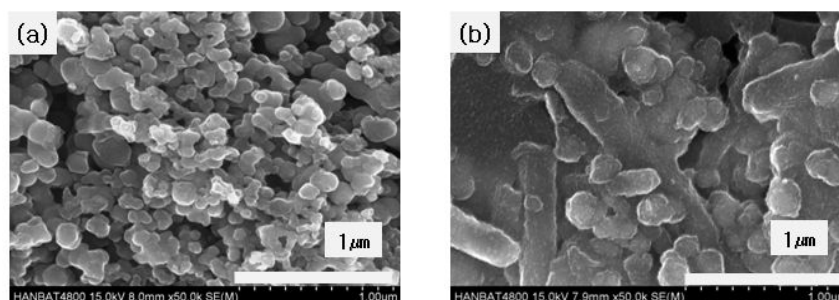


Fig. 1 SEM images of (a) RuO₂ and (b) PAN/RuO₂.

Fig. 2 는 RuO₂와 PAN/RuO₂ 복합전극의 CV 곡선을 나타내었다. CV 곡선을 보면 Fig. 2 (a) RuO₂ 전극은 산화 환원 피크가 같은 전위 부분에서 나타나 전기화학적으로 가역적이며 RuO₂가 나노사이즈의 입자로 고르게 분포되어 있기 때문에 전자전도와 이온 확산이 잘 이루어지고 있음을 알 수 있다. Fig. 2 (b) PAN/RuO₂ 복합전극의 CV 곡선은 몇몇의 산화/환원 피크들이 주사속도 5~50 mV/s 까지 나타나는데 이것은 전착된 PANI이 전극의 산화/환원 반응에 참여하여 나타난다고 해석된다.

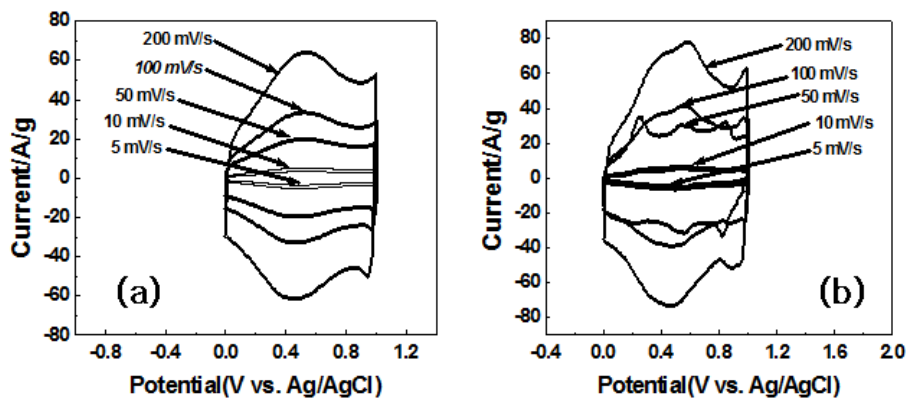


Fig. 2 Cyclic voltammograms of (a) nanoporous hydrous RuO_2 and (b) PANI deposited RuO_2 .

Fig. 3 은 RuO_2 와 PANI/ RuO_2 복합전극을 5 mV/s 의 주사속도에서 CV 곡선을 비교하여 나타내었으며, PANI/ RuO_2 복합전극이 RuO_2 전극에 비해 높은 전류값과 뚜렷한 산화/환원 피크들을 나타냄을 확인할 수 있었다. 이는 PANI이 나노기공을 갖는 RuO_2 전극물질 위에 고르게 잘 전착됨에 따라 전극 반응에서 이온확산 및 전자 전이가 더 잘 이루어져 있음을 알 수 있다. Fig. 4 에서는 각각의 전극에 대한 비용량을 나타내었다. RuO_2 전극은 5 mV/s 주사속도에서 517 F/g의 비용량을 얻었고 PANI/ RuO_2 복합전극은 707 F/g 으로 PANI의 전착으로 인한 비용량이 크게 증가된 것을 확인 하였다. 이것은 앞에서 언급하였듯이 CV의 모양과 표면특성을 통해 설명할 수 있다.

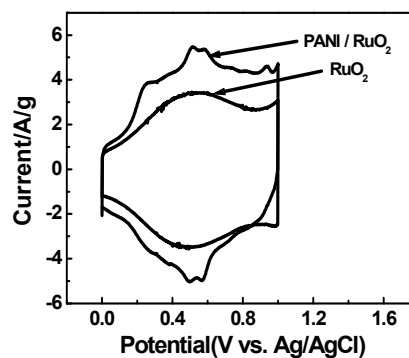


Fig. 3 A comparative cyclic voltammograms of RuO_2 and PANI/ RuO_2 at the scan rate 5 mVs⁻¹.

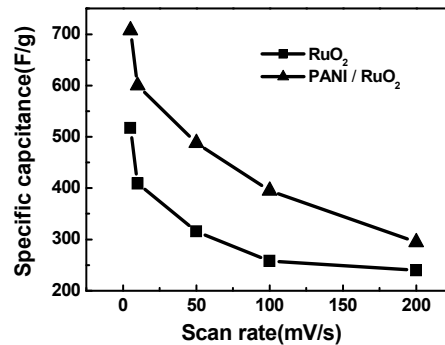


Fig. 4 Specific capacitance of nanoporous hydrous RuO₂ and PAN deposited RuO₂ as a function of scan rate.

4. 결 론

다공성의 나노 구조를 갖는 hydrous RuO₂ 전극물질에 PAN을 전해도금하여 PANI/RuO₂ 복합전극을 제조하였다. CV를 통해 전기화학적 특성을 조사한 결과, PANI/RuO₂ 복합전극은 5 mV/s의 주사속도에서 707.75 F/g의 비용량을 나타내어 전극물질로서의 우수성을 확인하였으며, PANI의 도입이 전극반응에서 이온 확산 및 전자 전이 활성화에 기여함으로써 비용량을 증가시킨 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Yoon, Y. I., Ko, J. M., "Capacitance property for a Carbon-nanofiber/Cobalt Oxide Composite Electrode." *J. Korean Ceramic Soc.*, **45** 482-485(2008).
2. Reddy, R. N. and Reddy R. G," Solgel MnO₂ as an electrode Material for electrochemical capacitor," *J. Power Source*, **124**(1) 330-337(2003)