

리튬이온커패시터용 Polyaniline/WO₃ 음극 제조 및 이의 광 조사에 따른 전기화학적 특성 변화

박이슬[†]

부경대학교 화학공학과
48513 부산광역시 남구 용소로 45
(2018년 8월 13일 접수, 2018년 9월 8일 수정본 접수, 2018년 9월 17일 채택)

Synthesis of Polyaniline/WO₃ Anode for Lithium Ion Capacitor and Its Electrochemical Characteristics under Light Irradiation

Yiseul Park[†]

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University, 45, Yongso-ro, Nam-gu, Busan, 48513, Korea
(Received 13 August 2018; Received in revised form 8 September 2018; accepted 17 September 2018)

요 약

본 연구에서는 리튬이온커패시터의 음극으로 polyaniline (PANI)/WO₃ 전극을 제조하고, 이의 전기화학적 특성을 측정, 분석하였다. WO₃ 전극 표면에 PANI를 전기화학적으로 담지 하였을 때 PANI의 용량이 더해져 WO₃ 전극보다 충, 방전 용량이 향상되었다. 한편, 충, 방전 시 태양광을 조사하여 충, 방전 용량과 쿨롱 효율(coulombic efficiency)에 빛 조사가 미치는 영향을 파악하였다. WO₃ 전극과 PANI/WO₃ 전극에 태양광을 조사하였을 때, 두 전극의 충, 방전 용량과 쿨롱 효율은 태양광을 조사하지 않았을 때보다 증가하였다. 이는 WO₃가 빛 조사에 의해 광전자를 생성하여 전극의 전기화학적 특성에 영향을 주기 때문으로 해석되며, PANI/WO₃의 경우 PANI 또한 빛에 의해 여기 될 수 있어 전극의 특성이 변하게 된다. 빛 조사에 의해 추가로 생성된 광전자가 Li⁺ 이온의 삽입(intercalation)에 사용되어 용량을 증가시킬 수 있을 뿐 아니라, 전극의 전도성을 높여 쿨롱 효율을 향상 시키는 것으로 여겨진다. PANI/WO₃는 충, 방전을 반복하여 진행하게 되면 PANI의 불안정성으로 인해 용량이 점차 감소되게 되지만, 빛 조사 시에는 생성된 광전자와 정공으로 인한 산화-환원 반응에 의해 PANI의 안정성이 크게 향상되어 충, 방전 용량의 감소없이 안정적으로 유지되었다.

Abstract – In this study, polyaniline (PANI)/WO₃ electrode was prepared as an anode of a lithium ion capacitor, and its electrochemical characteristics were measured and analyzed. When PANI was electrochemically deposited on the surface of WO₃ electrode, the capacity of PANI/WO₃ was improved with increase of the deposited amounts of PANI. Furthermore, the effect of light irradiation on capacity and coulombic efficiency was examined by irradiating sunlight during charging and discharging. When the light was irradiated to the WO₃ electrode and the PANI/WO₃ electrode, those capacities and coulombic efficiencies were increased compared to that measured under the dark condition. It is attributed to the photocatalytic property of WO₃ that can generate photoelectrons by light irradiation. In PANI/WO₃ electrode, PANI also can be excited under the light irradiation with affecting the electrochemical property of electrode. The photoelectrons improve the capacity by participating in the intercalation of Li⁺ ions, and also improve the coulombic efficiency by facilitating electrons' transport. Under the dark condition, the capacity of PANI/WO₃ was gradually reduced with increase of cycles due to a poor stability of PANI. However, the stability of PANI was significantly improved by the light irradiation, which is attributed to the oxidation-reduction reaction originated from the photogenerated electrons and holes in PANI/WO₃.

Keywords: Polyaniline, WO₃, Lithium ion capacitor, Solar light

[†]To whom correspondence should be addressed.

E-mail: dewpark@pknu.ac.kr

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서 론

최근 웨어러블 기기에 대한 활발한 연구 개발 및 상용화에 따라 이에 적합한 형태와 성능을 만족하는 에너지 저장장치의 개발 또한 함께 요구되고 있다. 웨어러블 기기들은 대부분 작고 유연한 물리적 특성이 요구되기 때문에 에너지 저장장치 또한 이에 맞게 개발되어야 한다. 유연한 형태의 에너지 저장장치가 다양한 방법으로 연구되고 있으며, 이들은 유연한 기판에 다양한 종류의 활물질을 박막으로 코팅하여 제조된다[1]. 주로 탄소 기반의 섬유나 종이 형태의 전극 기판이 사용되고 있으며[2-6], 기판의 종류나 형태를 조절하거나 활물질의 종류 및 도입 방법을 변화시켜 유연하면서도 충, 방전 용량이 안정적으로 유지될 수 있도록 개발하고 있다[7-11]. 다양한 소재 및 구조로 이루어진 유연 에너지 저장장치의 개발이 활발히 이루어지고 있지만, 소형, 박막이라는 구조적 한계로 인해 소량의 활물질 만이 에너지 저장장치에 사용될 수 있기 때문에 기기 사용을 위해 요구되는 전지의 용량을 충족시키기가 어려워진다. 따라서, 소형, 박막형 에너지 저장장치의 구조를 유지하면서 전지의 용량을 향상시킬 수 있는 방법이 요구된다.

본 연구에서는 이를 위해 활물질의 광흡수 성질을 이용하여 박막형 전지의 충, 방전 용량을 높이고자 하였다. 기존 전극 소재 중 WO₃, TiO₂, Fe₂O₃ 와 같은 활물질은 반도체 성질을 가지고 있어 빛이 조사되었을 때 광전자가 형성된다. 이러한 추가적인 광전자의 생성은 빛 조사가 없는 조건에 비해 충, 방전 용량과 전도성을 향상시킬 수 있다. 본 연구에서는 전자, 이온 삽입(intercalation)이 원활히 잘 이루어져 전자 변색(electrochromic) 소재로도 널리 이용되고 있는 WO₃을 활물질로 선정하였다[12-15]. WO₃는 전자를 가해주었을 때, 전해질 내의 H⁺ 나 Li⁺ 이온과 반응하여 Li (또는 H)_xWO_{3-x}를 형성하여 전자를 저장하고, 이 반응은 가역적으로 일어나기 때문에 방전 시 전자와 이온을 다시 방출하며 WO₃의 형태로 돌아오게 되어 안정적인 충, 방전이 가능하다. 본 연구에서는 빛 조사가 전기화학적 특성에 미치는 영향을 보기 위해 충, 방전 동안 태양광을 조사하여 빛이 없는 조건에서의 측정 결과와 비교, 분석하였다. 또한, 충, 방전 용량을 더욱 향상시키기 위해 WO₃ 전극에 polyaniline (PANI) 을 담지하여 전기화학적 성능을 비교하였다. PANI는 pseudocapacitor의 활물질로 사용이 되기 때문에 충, 방전 용량 향상에 도움을 줄 것으로 예상되며, PANI/WO₃ 전극의 전기화학적 특성을 다양한 실험을 통해 분석하였다.

2. 실험 방법

2-1. WO₃ 전극 제조

WO₃ 전극은 fluorine-doped tin oxide (FTO) 전극을 기판으로 하여 수열(hydrothermal) 반응을 통해 제조되었다[16]. 1 g의 ammonium paratungstate ((NH₄)₁₀(H₂W₁₂O₄₂)·4H₂O, Sigma-Aldrich)를 95 mL 증류수에 녹인 후 용액 내 HCl의 농도가 0.37 M이 되도록 HCl을 첨가한다. 위 용액은 처음에는 투명한 노란색을 띠다가 시간이 지남에 따라 침전이 생기게 된다. 여기에 H₂O₂ 2 ml 을 첨가하여 1시간 동안 교반하면 침전되어 있던 tungstic acid (H₂WO₄) 가 녹아 투명한 peroxopolytungstic acid (PTA) 용액이 형성되게 된다. PTA 용액을 autoclave 반응기에 넣고 FTO 전극을 함께 넣어 160도에서 4시간 동안 반응을 시켜 FTO 전극 표면에 WO₃가 성장하도록 하였

다. 반응 후 WO₃가 성장한 FTO 전극을 꺼내 물로 행구고 건조한 뒤 결정성을 높이기 위해 500도에서 5시간 동안 열처리를 하였다.

2-2. Polyaniline (PANI)/WO₃ 전극 제조

PANI/WO₃ 전극은 기존의 aniline (Sigma-Aldrich)을 전기화학적 polymerization을 통해 PANI를 제조하는 과정에서 WO₃ 전극을 작업 전극(working electrode)로 사용하여 PANI가 WO₃ 위에 담지될 수 있도록 하였다[17]. Aniline은 진공 증류(vacuum distillation)법을 이용하여 미리 정제하였다. 정제된 aniline은 H₂SO₄ 용액에 투입하여 용액 내의 aniline과 H₂SO₄의 농도가 각 0.1 M이 되도록 맞춰주고, 이렇게 준비된 용액을 전착 용액(plating solution)으로 사용하였다. PANI의 전기화학적 중합(polymerization)을 위해 WO₃ 전극을 작업전극으로 사용하고 Pt 전극과 Ag/AgCl 전극을 각각 상대 전극(counter electrode)과 기준 전극(reference electrode)으로 사용하였다. 10 mA cm⁻²의 일정한 산화 전류를 각 목표 전류량(charge Q, 0.5~3 mAh)에 도달할 때까지 흘려주어 aniline이 PANI로 중합될 수 있도록 하였다.

2-3. 특성 분석 및 전기화학적 특성 측정

전극의 결정 구조를 분석하기 위해 X선 회절 장치(XRD, Empyrean)를 이용하였고, 주사전자현미경(SEM, S-4800, Hitachi)을 이용하여 전극의 형상을 관찰하였다. 전기화학적 특성은 Versa stat 3 potentiostat (Princeton Applied Research)를 이용하여 측정하였다. 1 M의 Li₂SO₄ 용액(pH 4)을 전해질로 사용하였으며, Pt 전극과 Ag/AgCl 전극이 각각 상대 전극, 기준 전극으로 사용되었다. 2-전극 시스템에서는 활성탄(Activated carbon (AC), 파워카본테크놀로지)과 Nafion resin (Sigma-Aldrich)을 섞은 후 glassy carbon 전극에 코팅하여 상대전극으로 사용하였다. 태양광 조사를 위해 Xe arc lamp. (HS Tech.)를 사용하였으며, AM 1.5 필터를 사용하여 자연광과 유사한 파장과 세기가 조사될 수 있도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

수열 반응에 의해 제조된 WO₃ 전극의 형태를 확인하기 위해 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였다. 제조된 전극은 Fig. 1(a)의 이미지와 같이 WO₃가 막대 모양을 이루고 있으며 지름은 약 200 nm, 길이는 약 2 μm로 전극 표면에 균일하게 성장되었음을 확인할 수 있었다. 성장된 WO₃의 결정을 Fig. 1(b)와 같이 X선 회절 장치(XRD)를 이용하여 확인하였으며, 분석 결과 열처리 후 WO₃이 monoclinic 결정으로 잘 형성 되었음을 알 수 있었다

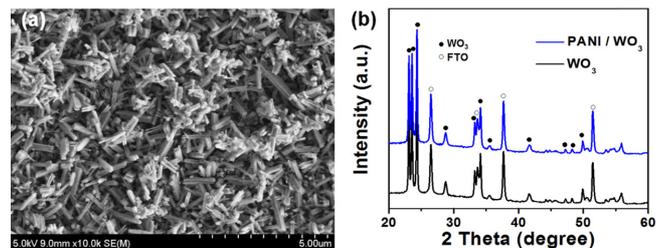


Fig. 1. (a) SEM image of prepared WO₃ electrode. (b) X-ray diffraction (XRD) patterns of PANI/WO₃ (passed charge (Q) = 1 mAh) and WO₃ electrode. Solid circle and open circle indicates WO₃ and FTO, respectively.

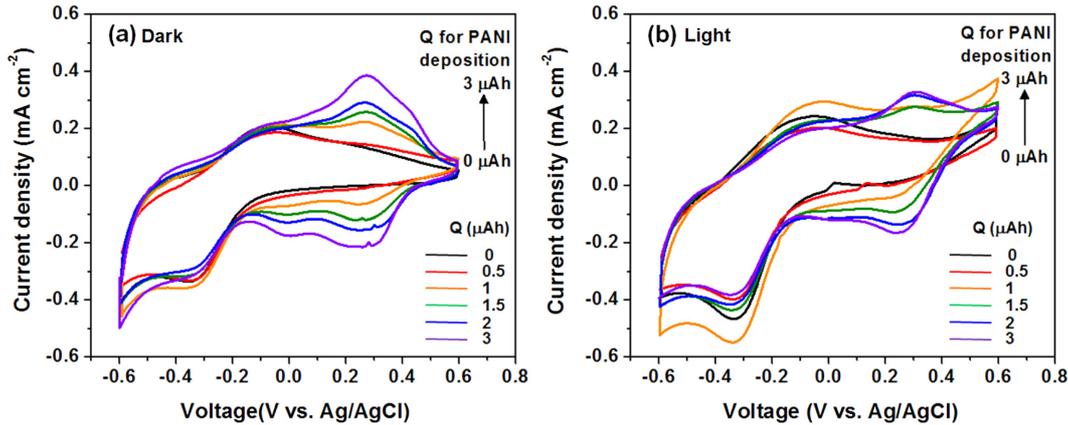


Fig. 2. Cyclic voltammograms of PANI/WO₃ prepared with different passed charge (Q) (0.5, 1, 1.5, 2, 3 mAh) for PANI deposition (a) at dark and (b) under light irradiation.

(JCPDS No. 43-1035). 또한, 1 mAh의 전류를 흘려 PANI를 WO₃ 전극 표면에 전기화학적으로 코팅한 PANI/WO₃의 전극의 결정을 측정, 분석한 결과, PANI 코팅 후에도 WO₃의 monoclinic 결정이 잘 유지됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에서는 WO₃와 PANI/WO₃의 cyclic voltammetry (CV)를 빛의 유무 조건에서 측정, 비교하였다. 전압 범위는 -0.6 V~0.6 V (vs. Ag/AgCl)이며 스캔 속도는 100 mV s⁻¹로 측정하였다. PANI 전착 시에 WO₃ 전극에 가해주는 전류량(Q)을 0.5~3 mAh로 조절하여 WO₃위에 전착되는 PANI의 양을 변화시키고자 하였다. Fig. 2(a)와 같이 빛이 없는 조건에서 위 전극들의 CV를 측정하였을 때, PANI의 전착 시 가해주는 전류량(Q)이 증가할수록 CV의 면적이 증가함을 보였다. 이는 전류량(Q)이 증가할수록 WO₃ 전극 위에 코팅된 PANI의 양이 증가함을 의미한다. PANI가 전기화학적 용량(pseudo-capacitance)을 가지고 있기 때문에 많은 양을 담지 할수록 용량이 증가되어 면적이 증가되게 되는 것이다. 이러한 경향은 Fig. 2(b)와 같이 빛을 조사하였을 때도 유사하게 나타낸다. 빛을 조사하면서 CV를 측정하였을 때, PANI 전착 시 가해주는 전류량이 증가할수록 PANI/WO₃ 전극의 CV의 면적이 증가되었다. 한편, 약 0.3 V (vs. Ag/AgCl) 이상의 전압 영역에서 산화(anodic) 전류가 관찰되었는데, 이는 WO₃와 PANI가 빛을 흡수하여 전자-정공을 생성하고, 생성된 정공에 의해 물이 산화되기 때문으로 해석된다. PANI의 산화-환원을 나타내는 0~0.6 V (vs. Ag/AgCl)의 전압 영역에서는 빛이 없을 때와 같이 PANI 농도에 비례하여 CV 면적이 증가하였지만, WO₃의 산화-환원을 나타내는 -0.6~0 V (vs. Ag/AgCl) 전압 영역에서의 환원, 산화 전류 피크의 면적은 PANI의 농도와 비례하지 않고 불규칙적인 경향을 나타내었다. 이는 빛 조사 시 WO₃와 PANI가 여기 되고 이로 인해 생성되는 전자와 정공이 전기화학적 특성에 영향을 미치기 때문으로 보인다. PANI 농도에 따른 전극의 용량을 비교하기 위해 2-전극 시스템에서 WO₃ 전극과 PANI/WO₃ 전극의 충, 방전을 0.35 A g⁻¹의 전류 밀도, 0~1.2 V 전압 범위에서 반복, 진행하였다 (Fig. 3).

Fig. 3에서 나타난 것처럼 빛이 없는 조건의 경우, 순수한 WO₃의 1.81 F g⁻¹이었던 방전 용량이 PANI의 양을 증가시킬수록(Q = 0.5, 1, 1.5, 2, 3 mAh) 1.84, 2.09, 2.65, 2.94, 3.81 F g⁻¹로 증가되었다. 위 전극에 빛을 조사 하였을 경우, WO₃의 방전 용량이 2.26 F g⁻¹로 향상되었으며, PANI의 양을 증가시킬수록 2.29, 2.74, 2.87,

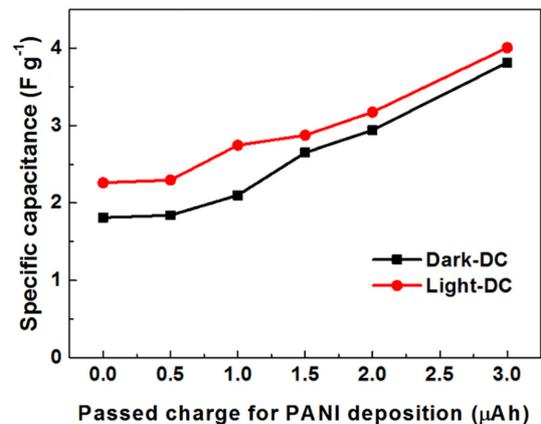


Fig. 3. Specific capacitance of PANI/WO₃ with different amounts of PANI under dark and light irradiation.

3.17, 4.0 F g⁻¹로 증가되어 빛의 유무와 상관없이 PANI의 양이 증가함에 따라 전극의 방전 용량이 증가하였다. 한편, 빛에 의한 용량의 향상은 PANI의 양이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. WO₃의 경우 빛을 조사하였을 때 빛이 없는 조건에 비해 24% 증가하였고, PANI 전착 전류량 Q 값을 1 mAh로 하여 제조하였을 때는 빛 조사 시 용량이 31%까지 증가되었으나, 그 이상의 양을 담지 시키게 되면 5% (Q = 3 mAh)로 줄어들었다. WO₃ 위에 PANI를 담지함으로써 광 조사 효과를 더욱 향상시킬 수 있었지만, 많은 양의 PANI가 담지 되었을 때에는 오히려 광 조사 효과가 줄어드는 것이다. 이는 WO₃ 전극 위의 PANI가 적당량 존재할 시에는 빛 조사 시 WO₃와 PANI에서 형성된 전자와 정공이 각각 전극과 전해질로 잘 분리되어 용량을 늘이는데 도움이 되지만[18,19], PANI층의 두께가 두꺼워질수록 빛 조사에 의해 WO₃에서 형성된 정공이 표면의 PANI 층으로 인해 전해질 쪽으로 잘 빠져나가지 못해 전자와 정공간의 재결합(recombination)이 일어나 전기화학적 특성을 감소시키기 때문으로 예상된다.

WO₃와 PANI의 결합에 의한 용량 향상의 원인을 파악하기 위해 PANI/WO₃ 전극을 제조할 때와 같은 조건으로 PANI를 FTO 전극에 전착하여 각각의 CV를 비교하였다. 앞선 실험에서 빛 조사 시 용량이 가장 향상되었던 PANI/WO₃ (Q = 1 mAh) 시료를 대표 전극으로 사용하였으며, 이에 따라 FTO위에 PANI를 전착할 때에도

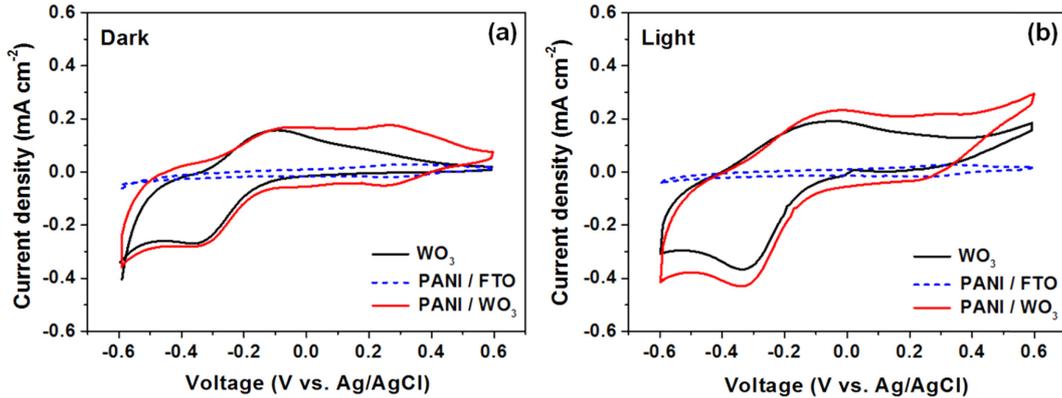


Fig. 4. Cyclic voltammograms of WO₃, PANI/FTO (Q = 1 mAh) and PANI/WO₃ (Q = 1 mAh) (a) at dark and (b) under light irradiation.

1 mAh의 전류량을 흘려주어 PANI/FTO 전극을 제조하였다. Fig. 4에서와 같이 빛의 조사 유무와 상관없이 PANI/FTO 전극과 WO₃/FTO 전극의 CV 면적을 각각 더한 것 보다 PANI/WO₃ 전극에서 훨씬 큰 면적을 나타내었다. 같은 양의 전류를 흘려 PANI를 FTO에 전착 시켰기 때문에 FTO와 WO₃ 전극 위의 PANI의 양은 동일하다고 가정할 수 있으며, 따라서 위에서 보인 CV 면적의 차이는 기판의 구조에 따른 영향으로 보인다. FTO 전극은 표면이 평평한데 비해 WO₃ 전극은 전자현미경(SEM) 이미지에서 확인한 것과 같이 WO₃가 3차원 구조의 막대모양으로 성장했기 때문에 PANI가 보다 넓은 표면적에 전착되어 전해질과 더 많은 접촉을 할 수 있기 때문이다. 한편, WO₃와 PANI/WO₃ 전극 모두에서 빛을 조사하였을 때 CV 면적이 증가하였으며, PANI/WO₃의 경우 그 증가되는 면적이 WO₃에 비해 더 컸다. 이는 앞서 Fig. 3에서 논의 되었던 것처럼 적정량 PANI가 담지 되었을 때 광 조사로 인한 용량 향상 효과가 더욱 증가되기 때문이다. 빛 조사에 의해 활성화된 산화, 환원 반응이 용량에 영향을 미치는 것으로 이해될 수 있다[18,19].

2-전극 시스템에서 WO₃ 전극과 PANI/WO₃ 전극의 충, 방전을 0.35 A g⁻¹의 전류 밀도로 3회 반복 진행하였으며, 셀 전압 범위는 0~1.2 V가 되도록 하였다(Fig. 5). WO₃ 전극과 PANI/WO₃ 전극 모두 우수한 전기화학적 특성과 가역성을 의미하는 대칭되는 충전-방전 곡선을 나타내었다. 또한, 빛 조사 유무와 관계없이 PANI/WO₃ 전극은 WO₃ 전극 보다 충, 방전 시간이 더 길어졌으며, 두 전극 모두에서 빛이 조사 되었을 때 충, 방전 시간이 길어졌다. 이는 PANI 담

지와 광 조사에 의해 충, 방전 용량이 향상되었음을 의미한다.

사이클 특성 실험은 Fig. 5에서의 조건과 동일한 조건에서 진행되었다. Fig. 6(a)의 충, 방전 사이클 그래프에서 보이는 것처럼, WO₃의 전극에 빛을 조사하였을 때 빛이 없었을 때에 비해 충,방전 용량이 증가하였다. 빛이 없었을 때의 WO₃ 전극의 초기 10 사이클 정도까지 충전 용량과 방전 용량이 차이가 나는데 비해 빛이 조사 되었을 때에는 20회 충, 방전을 반복할 때까지 충전 용량과 방전 용량의 차이가 거의 나지 않는 안정적인 충, 방전 특성을 나타내었다. 이는 빛을 조사하였을 때 WO₃가 빛에 의해 여기 되고, 이로 인해 생성되는 광전자가 전극의 전도성을 향상시켜 쿨롱 효율(coulombic efficiency)을 향상시키는 것으로 해석된다. Fig. 6(b)에서는 PANI/WO₃ 전극의 사이클 특성을 보여주고 있다. 앞선 실험에서 관측되었던 것과 같이 PANI/WO₃는 빛 조사 유무와 관계 없이 WO₃ 전극보다 큰 용량을 나타내었다. 특히, 빛이 조사되지 않았을 때의 PANI/WO₃ 전극과 WO₃ 전극을 비교해보면 PANI/WO₃의 충, 방전 용량이 향상되었을 뿐 아니라, 충, 방전 용량 간의 차이가 WO₃ 보다 적어 쿨롱 효율이 증가되었음을 알 수 있다. 이는 전도성 고분자인 PANI 전착에 의해 전극의 전도성이 증가하여 충, 방전이 원활하게 이루어지기 때문으로 여겨진다[20]. 그러나 사이클이 진행됨에 따라 빛 조사가 없는 조건의 PANI/WO₃의 충, 방전 용량은 점차 감소되었다. 이는 PANI는 전도성과 표면적이 높아 용량을 높이는 데 도움이 되지만, PANI 자체의 낮은 안정성으로 인해 충, 방전 사이클이 반복될수록 용량이 점점 감소되는 것으로 해석된다. 하지만, 빛

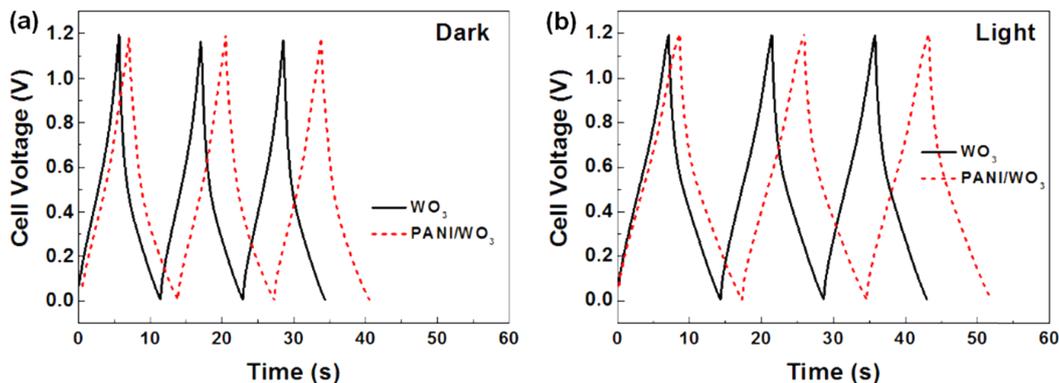


Fig. 5. Discharge/charge curves of WO₃ and PANI/WO₃ (Q = 1 mAh) electrodes at a current density of 0.35 A g⁻¹ (a) at dark, (b) under light irradiation.

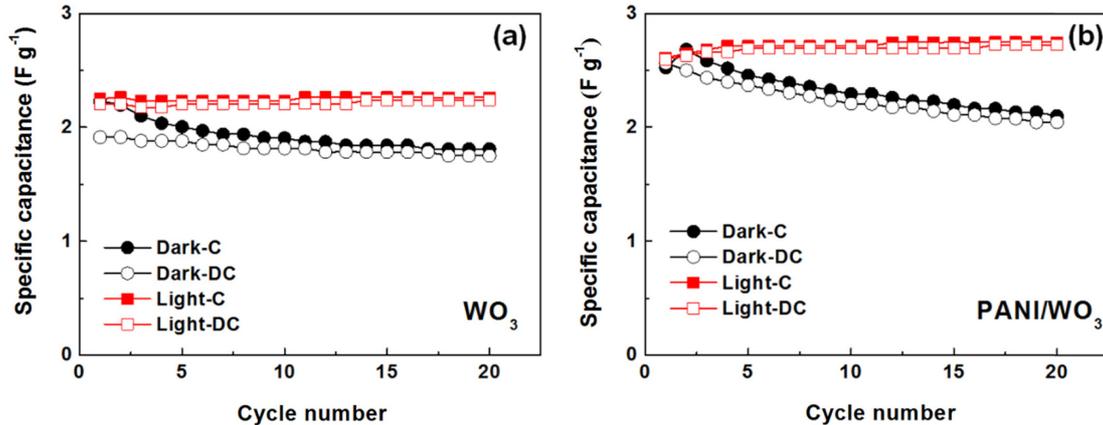


Fig. 6. Cycle performance of WO_3 and PANI/WO_3 ($Q = 1 \text{ mAh}$) electrodes at a current density of 0.35 A g^{-1} (a) at dark, (b) under light irradiation.

이 조사되었을 때에는 충, 방전이 반복적으로 진행되더라도 용량 감소는 전혀 관찰되지 않았으며, 쿨롱 효율 또한 20회 충, 방전 동안 99% 이상을 안정적으로 유지하였다. 빛이 조사 되었을 때 형성된 WO_3 와 PANI의 광전자와 정공이 산화, 환원 반응을 야기시키고 이러한 반응들이 PANI의 전기화학적 특성에 영향을 주어 안정성을 높여주는 것으로 여겨진다. A. J. Heeger 그룹에서는 PANI 전극의 충, 방전시 hydroquinone (HQ)-benzoquinone (BQ)을 전해질에 첨가하면 용량이 향상되고, 사이클 안정성이 높아짐을 보고하였다[21]. 위 연구에서는 HQ-BQ의 산화-환원 반응이 PANI 충, 방전과 반응과 연계되었을 때, 전체적인 전자 전달이 향상되어 빠르고 가역적인 충, 방전이 이루어지며, 그 결과 PANI의 안정성이 크게 증가될 수 있다고 설명하였다. 본 연구 결과 또한 이와 비슷하게 빛에 의해 생성된 광전자와 정공에 의한 산화, 환원 반응에 의해 PANI 층에서의 전자 전달 속도의 향상과 충, 방전 가역성이 향상되는 것으로 판단된다. WO_3 의 전도대(conduction band, CB)와 가전자대(valence band, VB)의 위치와 PANI의 HOMO-LUMO 레벨이 서로 교차되기 때문에 전자 주개(donor)-받개(acceptor) 시스템이 형성되어 전자 전달이 용이해져 전기화학적 특성 및 전극의 안정성이 증가하는 것이다[18-20]. 따라서, WO_3 의 전자 저장 특성 뿐 아니라 광촉매적 특성을 활용하여 광조사에 의해 PANI/WO_3 전극의 충, 방전 용량과 쿨롱 효율을 향상시킬 수 있었다.

4. 결 론

WO_3 나노 막대를 수열합성법으로 FTO 전극 위에 성장시켜 WO_3 전극을 제조하였으며, 그 위에 PANI를 전기화학적 방법을 이용하여 담지 시켰다. PANI/WO_3 전극의 용량은 PANI나 WO_3 가 단독으로 있을 때보다 더욱 향상된 값을 나타내었으며, 이는 WO_3 의 나노 막대 구조가 더 넓은 표면적을 제공하여 전해질과 접촉이 용이해지도록 하기 때문이다. 특히, 본 연구에서는 WO_3 와 PANI/WO_3 전극에 빛을 조사하여 전기화학적 특성 변화를 비교, 분석함으로써 새로운 응용 분야를 제시할 수 있었다. WO_3 와 PANI/WO_3 는 빛을 조사하였을 때, 빛이 없을 때에 비해 충, 방전 용량이 증가하였으며, 이는 빛 조사 시에 생성된 광전자가 전극의 전기화학적 특성을 향상 시키기 때문으로 해석된다. 생성된 광전자가 직접적으로 리튬이온과 결합하여 저장 용량을 늘릴 수 있을 뿐 아니라, 광전자에

의해 전극의 전도성이 향상되어 쿨롱 효율의 향상이 가능해지기 때문이다. PANI/WO_3 전극은 PANI의 불안정성 때문에 사이클이 진행됨에 따라 용량이 감소하게 되지만, 빛 조사에 의해서 전극의 사이클 안정성이 향상 되는 것을 관찰 할 수 있었다. 이는 빛 조사 시 생성된 전자와 정공에 의해 전자 전달이 용이해지기 때문으로 보인다. 이러한 광감응 에너지 저장 시스템은 본 연구에서 최초로 제시되었으며, 물리적 크기와 두께에 제한 받는 웨어러블 디바이스의 에너지 공급 장치로 적용되어 물리적 특성에 의한 한계를 극복하는데 도움이 될 수 있을 것이다. 웨어러블 디바이스는 외부에 노출이 되는 경우가 많기 때문에 투명한 기판을 이용하여 전지를 제작한다면, 전지를 태양광에 노출시킬 수 있게 되어 본 시스템을 적용할 수 있을 것이다. 하지만, 아직까지 용량이 낮기 때문에 용량 향상을 위한 노력이 더욱 필요하다. 전극 물질의 구조 변형이나 활물질 종류와 조성을 변화시킴으로써 용량을 향상시킬 수 있을 것이다. 또한, 웨어러블 디바이스에 적용되기 위해 유연 소재를 기판으로 하는 효율적이고 안정적인 전극을 위한 코팅법의 개발도 함께 요구된다.

감 사

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2017년)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

- Zhou, G., Li, F. and Cheng, H.-M., "Progress in Flexible Lithium Batteries and Future Prospects," *Energy Environ. Sci.*, **7**, 1307-1338(2014).
- Ban, C. M., Wu, Z. C., Gillaspie, D. T., Chen, L., Yan, Y. F., Blackburn, J. L. and Dillon, A. C., "Nanostructured $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SWNT}$ Electrode: Binder-Free and High-Rate Li-Ion Anode," *Adv. Mater.*, **22**, E145-E149(2010).
- Chen, Z., Zhang, D. Q., Wang, X. L., Jia, X. L., Wei, F., Li, H. X. and Lu, Y. F., "High-Performance Energy-Storage Architectures from Carbon Nanotubes and Nanocrystal Building Blocks," *Adv. Mater.*, **24**, 2030-2036(2012).
- Hu, L., Wu, H., Mantia, F. L., Yang, Y. and Cui, Y., "Thin, Flexible Secondary Li-ion Paper Batteries," *ACS Nano*, **4**, 5843-5848(2010).

5. Jia, X. L., Yan, C. Z., Chen, Z., Wang, R. R., Zhang, Q., Guo, L., Wei, F. and Lu, Y. F., "Direct Growth of Gflexible LiMn₂O₄/CNT Lithium-Ion Cathodes," *Chem. Commun.*, **47**, 9669-9671(2011).
6. Wu, Y., Wei, Y., Wang, J. P., Jiang, K. L. and Fan, S. S., "Conformal Fe₃O₄ Sheath on Aligned Carbon Nanotube Scaffolds as High-Performance Anodes for Lithium Ion Batteries," *Nano Lett.*, **13**, 818-823(2013).
7. Luo, S., Wang, K., Wang, J., Jiang, K., Li, Q. and Fan, S., "Binder-Free LiCoO₂/Carbon Nanotube Cathodes for High-Performance Lithium Ion Batteries," *Adv. Mater.*, **24**, 2294-2298(2012).
8. Li, N., Chen, Z. P., Ren, W. C., Li, F. and Cheng, H. M., "Flexible Graphene-Based Lithium Ion Batteries with Ultrafast Charge and Discharge Rates," *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **109**, 17360-17365(2012).
9. Cheng, Y., Lu, S., Zhang, H., Varanasi, C. V. and Liu, J., "Synergistic Effects from Graphene and Carbon Nanotubes Enable Flexible and Robust Electrodes for High-Performance Supercapacitors," *Nano Lett.*, **12**, 4206-4211(2012).
10. Koo, M., Park, K. I., Lee, S. H., Suh, M., Jeon, D. Y., Choi, J. W., Kang, K. and Lee, K. J., "Bendable Inorganic Thin-Film Battery for Fully Flexible Electronic Systems," *Nano Lett.*, **12**, 4810-4816(2012).
11. Choi, K.-H., Cho, S.-J., Kim, S.-H., Kwon, Y. H., Kim, J. Y. and Lee, S.-Y., "Thin, Deformable, and Safety-Reinforced Plastic Crystal Polymer Electrolytes for High-Performance Flexible Lithium-Ion Batteries," *Adv. Funct. Mater.*, **24**, 44-52(2014).
12. Lee, S.-H., Deshpande, R., Parilla, P. A., Jones, K. M., To, B., Mahan, A. H. and Dillon, A. C., "Crystalline WO₃ Nanoparticles for Highly Improved Electrochromic Applications," *Adv. Mater.*, **18**, 763-766(2006).
13. Li, W.-J. and Fu, Z.-W., "Nanostructured WO₃ Thin Film as a New Anode Material for Lithium-Ion Batteries," *Appl. Surf. Sci.*, **256**, 2447-2452(2010).
14. Zhang, J., Tu, J.-P., Xia, X.-H., Wang, X.-L. and Gu, C.-D., "Hydrothermally Synthesized WO₃ Nanowire Arrays with Highly Improved Electrochromic Performance," *J. Mater. Chem.*, **21**, 5492-5498(2011).
15. Jung, H., Sunwoo, C. and Kim, D.-H., "Preparation of WO₃ Films by CVD and their Application in Electrochromic Devices," *Korean Chem. Eng. Res.*, **49**, 405-410(2011).
16. Kalanur, S. S., Hwang, Y. J., Chae, S. Y. and Joo, O. S., "Facile Growth of Aligned WO₃ Nanorods on FTO Substrate for Enhanced Photoanodic Water Oxidation Activity," *J. Mater. Chem. A*, **1**, 3479-3488(2013).
17. Samu, G. F., Pencz, K., Janáky, C. and Rajeshwar, K., "On the Electrochemical Synthesis and Charge Storage Properties of WO₃/Polyaniline Hybrid Nanostructures," *J. Solid State Electrochem.*, **19**, 2741-2751(2015).
18. Janáky, C., Tacconi, N. R. d., Chanmanee, W. and Rajeshwar, K., "Electrodeposited Polyaniline in a Nanoporous WO₃ Matrix: An Organic/Inorganic Hybrid Exhibiting Both p- and n-Type Photoelectrochemical Activity," *J. Phys. Chem. C*, **116**, 4234-4242(2012).
19. Shang, M., Wang, W., Sun, S., Ren, J., Zhou, L. and Zhang, L., "Efficient Visible Light-Induced Photocatalytic Degradation of Contaminant by Spindle-like PANI/BiVO₄," *J. Phys. Chem. C*, **113**, 20228-20233(2009).
20. Zhang, J., Tu, J.-P., Zhang, D., Qiao, Y.-Q., Xia, X.-H., Wang, X.-L. and Gu, C.-D., "Multicolor Electrochromic Polyaniline-WO₃ Hybrid Thin Films: One-Pot Molecular Assembling Synthesis," *J. Mater. Chem.*, **21**, 17316-17324(2011).
21. Vonlanthen, D., Lazarev, P., See, K. A., Wudl, F. and Heeger, A. J., "A Stable Polyaniline-Benzoquinone-Hydroquinone Supercapacitor," *Adv. Mater.*, **26**, 5095-5100(2014).