

리튬 2차 전지용 Polyaniline cathode의 전기화학적 특성

김현철[○], 김종욱, 구할본, 문성인*
전남대학교 전기공학과, *한국전기연구소 전지기술연구팀

Electrochemical Properties of Polyaniline Cathode for Lithium Secondary Batteries

H. C. Kim[○], J. U. Kim, H. B. Gu, S. I. Moon*
Dept. of Elec. Eng., Chonnam Nat'l Univ., *Battery Technology Team, KERI

1. Abstract

Recently, conducting polymer has been much attracted as novel materials because of its electronic behavior and functional application by doping process. In this paper, we electrochemically synthesized polyaniline films under potential sweep conditions, which exhibit high electric conductivity about 200 S/cm. Specific energy of 600 Wh/kg and Ah efficiency 98% were achieved during the charge/discharge cycling using liquid electrolyte system. On the other hand, consequences of the cycling were 260 Wh/kg and 95% Ah efficiency using polyethylene oxide(PEO) based solid-state electrolyte system.

2. 서론

π 전자의 공역계가 고도로 발달한 도전성 고분자는 도핑에 의해 전기 전도도의 가변이 가능하며 가역적인 산화환원 특성을 갖는다. 뿐만아니라 가볍고 kinetics가 빠른 고유한 성질을 갖기 때문에 신소재로서 많은 관심을 가지고 활발하게 연구되고 있다.

Polyaniline(PAn)은 2차 전지^{1,2)}, 전기변색소자³⁾, 액추에이터⁴⁾ 등과 같이 다양한 분야에 응용가능한 대표적인 도전성 고분자이다. 이와같은 응용은 대부분 공기 중에서의 안정성과 양호한 전기 전도도 그리고 가역적인 산화환원성 및 그의 고분자의 본질적인 성질을 이용한다.

현실적으로, 무선 통신기거나 노트북 PC 등과 같이 휴대용 기기는 좀더 콤팩트하고 경량인 것이 요구되고 있으며, 이러한 요구들을 충족시키기 위해서는 보다 가볍고 유연하면서도 고에너지 밀도가 가능한 전원 공

급 및 백업용 전지가 필수적이다. 본 연구에서 우리는 PAn 필름의 기본적인 산화환원 거동과 이를 리튬 2차 전지의 정극으로 전지를 구성하여 액체 전해질과 고체 전해질을 이용해 각각 충방전 실험을 수행하여 그 가능성을 제시하고자 한다.

3. 실험

3.1. PAn 필름의 전해중합

본 연구에서 사용한 PAn 필름은 0.5M aniline과 0.5M acid(HClO₄, HBF₄, H₂SO₄) 수용액으로 0V ~ 2.3V(SUS/SUS)에서 potential sweep method로 전해중합하였다. 중합 후 필름을 이온교환수로 세척한 후 12 시간동안 진공건조 시켰다.

3.2. 산화환원 및 충방전

PAn / 1M LiClO₄ in PC / Li의 cell과 PAn / PEO₈LiClO₄PC₆EC₅ / Li의 cell을 각각 구성하여 cyclic voltammetry(CV)를 행하였다. 포텐셜 영역은 2.5 V vs. Li/Li⁺ ~ 3.8 V vs. Li/Li⁺ 였다.

CV에서와 똑같은 cell을 구성하여 충방전을 행하였다. 방전종지전압은 2.7 V이고 최대전압은 3.7 V였고 충방전 전류는 액체전해질을 이용한 경우 0.1 mA/cm², 고체전해질에서는 50 μ A/cm² 였다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 전도도의 온도의존성

PAn 필름의 전도도 변화를 그림 1에 나타낸다. 그림에서 보는바와 같이, 상온부근에서 중합 직후 약 200 S/cm의 전도도와 전기화학적으로 환원된 중성상태에서 10⁻⁷ S/cm의 전도도를 각각 보여 9승 정도의 차이를 나타내었다.

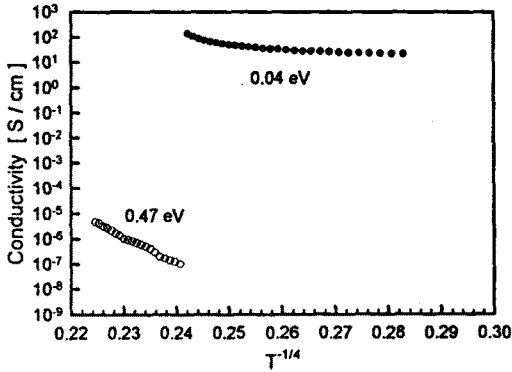


Fig. 1. Temperature dependence of electrical conductivity. SO_4^{2-} doped intrinsic PAN (●) and electrochemically undoped (○).

Frank-Condon 장벽으로 정의되는 활성화에너지는 도프 상태와 중성상태가 각각 0.04 eV 및 0.47 eV 이다. 전기화학적 환원으로써 중성상태로 된 PAN 필름의 전도도가 반도체 영역에 포함되는데 그 이유는 O_2 , H_2O 에 의해 필름이 산화되기 때문인 것으로 생각된다. 한편 도프상태의 높은 전도도와 그에 따른 낮은 활성화에너지는 필름내부에 구조적 장애나 결함이 없는 것을 시사하고 있다.

4.2 산화환원 특성

그림 2는 PAN 필름의 도판트의 종류에 따른 CV이다. 그림에서 알 수 있듯이 산화 환원 과정동안에 각각 두 개의 피크가 나타나며 수 십 사이클 후에는 하나가 되는데 이것은 산화 환원이 일어날 때 고분자 말단 사슬의 분해 또는 준가역적인 특성 때문인 것으로 생각된다. 산화과의 3.1 V 근방에 나타나는 첫 번째 피크는 (a)와 (b)에서 강하게 나타난다.

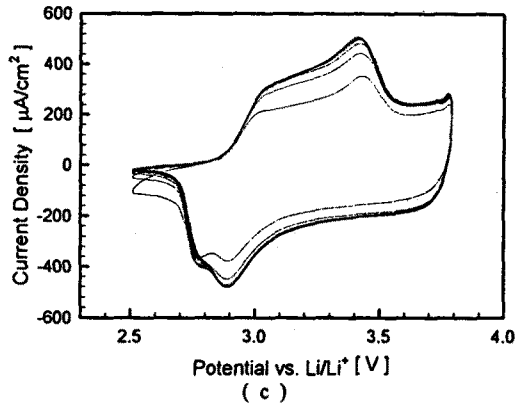
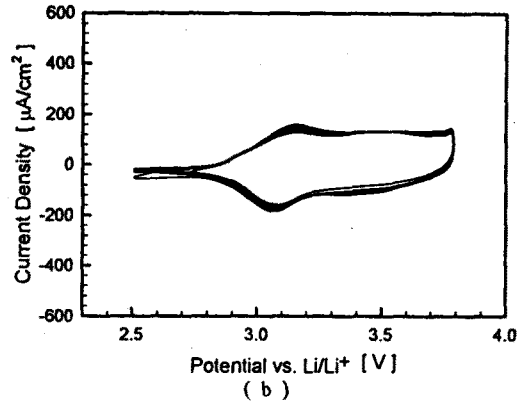
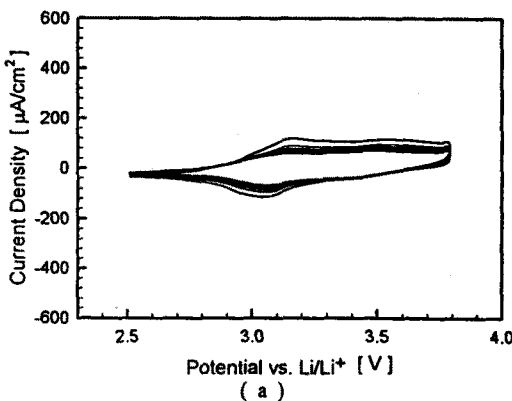


Fig. 2. Cyclic voltammograms obtained in 1M LiClO_4 / PC solution for different dopants : (a) HClO_4 ; (b) HBF_4 ; (c) H_2SO_4 by the scan rate of 10 mV/s.

한편 (c)의 경우에는 피크들간의 분리가 명확하지 않으며 3.4 V 근방에 나타나는 두 번째 피크가 더 강하며 첫 번째 피크는 마치 어깨와 같이 나타난다. 사이클의 진행거동도 차이가 있다. 그림 2 (a)의 경우,

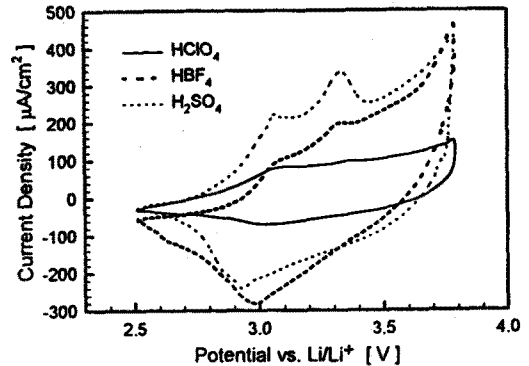


Fig. 3. Cyclic voltammograms using SPE with 2mV/s.

사이클이 진행됨에 따라 산화환원 파형은 감소하다 안정화된다. 이와는 대조적으로 (b)와 (c)의 경우는 증가하다가 안정화 된다. 이러한 특성은 충방전 과정에 있어서 용량의 변화 거동을 반영한다. 전해질로 H_2SO_4 를 사용한 경우가 도프량이 좀더 크기 때문에 충방전에서 보다 유리한 결과를 얻을 것으로 기대된다. 그림 3은 고체전해질을 사용하였을 때 CV결과이다. 액체 전해질에서와 같이 3.1V와 3.4V 근방의 두 피크가 나타나며 전해질 H_2SO_4 를 사용한 경우가 좀더 큰 도프량을 보이기 때문에 고체전해질에서도 유리한 충방전이 될 것으로 기대된다.

4.3 충방전 실험

그림 4와 5는 충방전 실험결과 에너지 밀도와 충방전 효율을 각각 나타내고 있다.

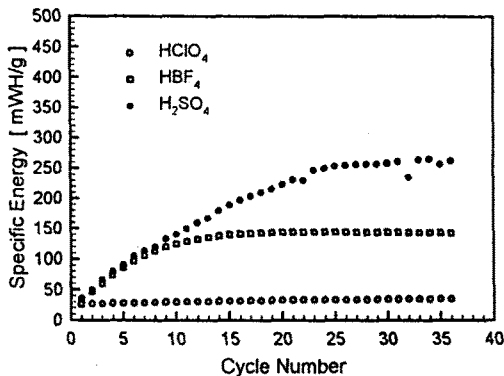


Fig. 4. Specific energy in solid polymer electrolyte system by $50 \mu A/cm^2$ cycling current at $45^\circ C$ in Ar gas filled glove box.

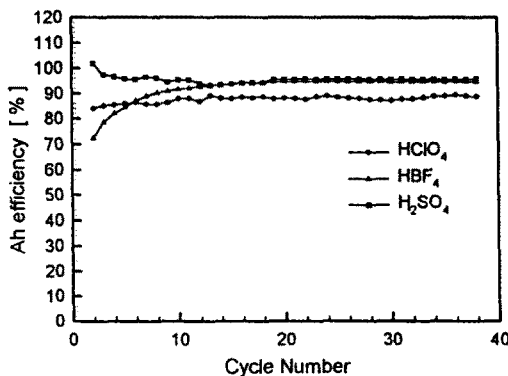


Fig. 5. Ah efficiency obtained under a condition of fig. 4.5.

그림 6은 액체 전해질을 사용하였을 때의 충방전 결과를 보인다.

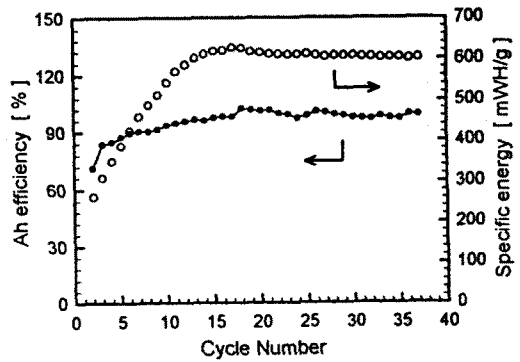


Fig. 6. Specific energy and Ah efficiency using liquid electrolyte system by $0.1 mA/cm^2$ cycling current.

고체전해질을 사용하였을 때의 충방전 결과, PAN 필름의 충방전해질을 $HClO_4$, HBF_4 , H_2SO_4 사용했을 경우 충방전 용량은 각각 $40mWh/g$, $140mWh/g$, $260mWh/g$ 이었고 95%의 충방전 효율을 얻었다. 한편, 액체 전해질에서는 그림 6에서 보는바와 같이 H_2SO_4 를 전해질로 하여 중합한 PAN 필름을 정극으로한 충방전에서 $600mWh/g$ 의 에너지밀도와 98%의 충방전 효율을 얻었다.

5. 결 론

본 연구에서 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

- ① Potential sweep 법을 통해 약 $200 S/cm$ 의 높은 전도도를 갖는 PAN 필름의 전해중합이 가능하다.
- ② PAN의 Cyclic voltammogram에서 두 개의 산화피크와 환원피크가 관측되었고 이는 PAN의 산화 및 환원과정이 다단계의 과정을 거치는 것으로 생각된다.
- ③ 고체전해질에서 충방전 실험한 결과 $260mWh/g$ 의 에너지 밀도와 95%의 충방전 효율을 얻었으며, 액체 전해질에서는 $600mWh/g$ 과 98%의 효율을 얻었다.

참고문헌

1. M. Morita, S. Miyazaki, M. Ishikawa and Y. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1, L3(1995).
2. T. Osaka, T. Nakajima, K. Shiota and B. B. Owens, In: Proceeding of the Symposium on Rechargeable Lithium Batteries, **90-5**, 170(1990).
3. K. Yoshino, K. Kaneto and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 3, L157(1983).
4. K. Kaneto, In: Proceeding of '95 Pusan-Kyushu Joint Symposium on High Polymer and Textiles, **53**(1995).