

Polyaniline의 합성 및 Polyaniline 전지의 특성연구

○문성민\*, 김인성\*, 안병삼\*, 강동필\* \*한국전기연구소 절연재료연구실  
 형유업\*\*, 박효열\*\*, 손명환\*\*, 윤문수\* \*\*기능재료연구실, \*\*\*초전도연구실

A Study on the Synthesis of polyaniline and Characteristics of Polyaniline Battery

○S.I.Moon\*, I.S.Kim\*, M.S.Ahn\*, D.P.Kang\* \*KERI Insul. Mater.Lab.  
 Y.E.Hyung\*\*, H.Y.Park\*\*, M.W.Son\*\*, M.S.Yun\* \*\*Func. Mater. Lab., \*\*\* Super-Cond. Lab.

Abstract

This paper describes the synthesis method of polyaniline and the characteristics of polyaniline/Zn and polyaniline/Li secondary batteries. Polyaniline was synthesized chemical or electrochemical method and then used as cathod active materials to investigate the characteristics of polyaniline/Zn and polyaniline/Li secondary batteries. Characteristics of polyaniline/Zn battery was affected by additives such as graphite powder and carbon black. Internal resistance, energy density and energy efficiency of polyaniline/Li secondary battery were 167Ω, 140.7 Wh/kg and 95.6%, respectively.

1. 서론

1981년 미국 Pennsylvania 대학의 MacDiarmid와 Heeger가 도전성고분자인 polyacetylene을 2차전지의 전극활물질로 사용한 실험에서 높은 에너지밀도를 나타낸 결과를 보고<sup>1)</sup> 하면서부터 도전성 고분자의 전극활물질로서의 전극특성에 대한 연구가 활발히 시작되었다.

최근에는 polypyrrole<sup>2)</sup>, poly-p-phenylene<sup>3)</sup> 등과 같은 유기도전성 고분자를 전극활물질로 사용한 유기고분자전지의 연구가 활발해지고 있으며 또 전력수요의 주야 격차가 심화함에 따라 전력저장을 목적으로 한 대용량의 2차전지로서의 사용에 대한

시도도 나타나고 있다. polyaniline(PAN)<sup>4)</sup>은 화학적 방법에 의해 값싸고 대량으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라 공기중에서 안정하고, 안정한 전기화학적 산화환원 반응을 할 수 있기 때문에 이를 2차전지에 이용할 경우 다른 고분자 전극활물질보다 장점이 많다.

본 실험에서는 PAN을 합성한 다음 PAN/Zn, PAN/Li 등으로 2차전지를 구성하여 충방전 특성을 알아 보았다.

2. 실험

PAN은 화학중합 및 전해중합하였다. 화학중합 PAN은 산수용액을 용매로 사용하여 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>로 산화시켜 합성하였으며 전해중합 PAN은 산수용액중에서 정전류법으로 합성하여 이들을 정극으로, 부극으로는 Zn 및 Li 등을 부극으로하여 PAN/Zn, PAN/Li 2차전지를 구성한 다음 충방전 특성을 조사하였다. 전해중합 PAN의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 Cyclicvoltammetry를 행하였으며 또한 구조 분석을 위해 SEM으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 ZnCl<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Cl(1:0.1)수용액을 전해질로 사용한 R6형의 PAN/Zn 전지(I)을 100Ω의 부하저항으로 방전시켰을 때의 방전시간에 따른 전압강하를 나타낸 것이다.

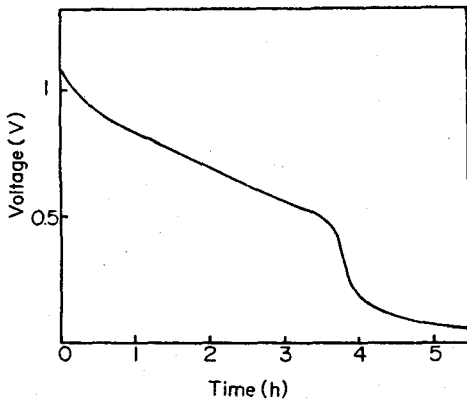


Fig. 1 Discharge characteristics of polyaniline/Zn battery (I). Discharging; 100Ω load resistance

이 그림에서 알 수 있듯이 방전이 진행됨에 따라 전압은 서서히 강하하다가 0.6V 정도에서 급격히 강하하였다. 방전용량은 28mAh로 PAN 정극활물질 1kg당 28Ah/kg이었으며 에너지밀도는 19Wh/kg이었다. 그림 2는 PAN/Zn 전지 (II)를 10Ω의 부하저항으로 방전시켰을 때의 방전시간에 따른 전압강하를 나타낸다.

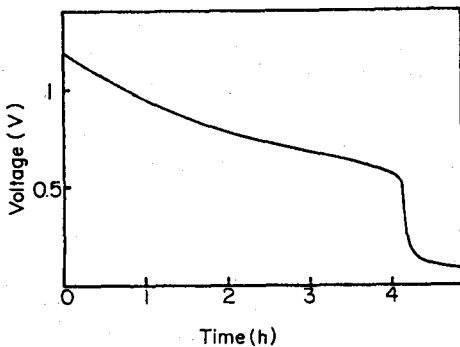


Fig. 2 Discharge characteristics of polyaniline/Zn battery (II). Discharging; 10Ω load resistance

이 전지 (II)는 PAN/Zn전지 (I)과는 달리 R20형으로 제조하였으며 graphite 및 carbon black의 함량 비율 이보다 각각 20배, 50배 더 증가시킨 것이다. 개방전압은 1.32V, 방전종지전압은 0.5V였으며, 방전용량은 315mAh로 PAN 정극활물질무게당 90Ah/kg이었으며 에너지밀도는 73Wh/kg이었다. 따라서 이 전

지 (II)는 PAN/Zn전지 (I) 보다 용량 및 에너지 밀도가 훨씬 더 큼을 알 수 있는데 이는 graphite 및 carbon black의 함량 증가로 인해 정극합제의 도전성이 증가되어 전지의 내부저항이 감소되고 따라서 전지 내부에서의 에너지손실이 줄어들기 때문으로 생각된다. 다음 그림 3은 스펀방을 작용 전극으로 사용하여 3.36mA/cm<sup>2</sup>의 정전류로 각각 5분, 10분, 20분, 1시간, 2시간으로 중합시간을 달리하여 전해중합하여 H<sub>2</sub>O 및 Acetonitrile로 세척. 건조한 PAN의 무게와 이를 1N NaOH 수용액으로 3시간 처리하여 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>를 undoping시켜 undoped 상태의 PAN굴격을 만든 다음 세척. 건조한 PAN의 무게를 전기량의 변화에 따른 관계로 plot한 것이다.

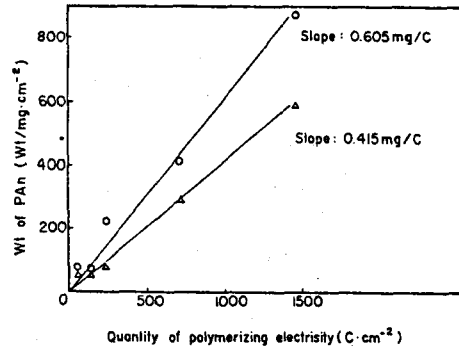


Fig. 3 Relationship between quantity of polymerizing electricity and polyaniline weight.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> doped-PAN 상태로는 1C당 0.605mg, PAN 굴격상태로는 1C당 0.415mg의 비율로 합성됨을 알 수 있다. 따라서 1F의 전기량으로 합성한 PAN굴격 (MW:91g/mol)은 Faraday식에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{91(\text{g/mol})}{0.380 \times 10^{-3}(\text{g/C}) \times 96485(\text{C/F})} \times X = 1$$

여기서 X는 40%로 계산되므로 다시말해 1F의 전기량에 의해 PAN굴격은 40% 합성된다. 즉 PAN의

전해 중합시 PAN굴격 unit당 약 2.5개의 전자가 필요하다.

그림 4는 PAN/2M LiClO<sub>4</sub> (PC+EGDE 50/50%)/Li Cell의 정전류충방전특성곡선이다.

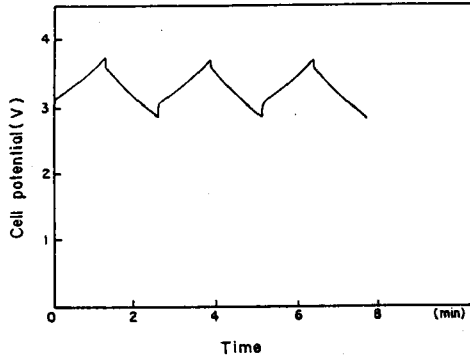


Fig. 4 Constant current charge-discharge curve of polyaniline/Li cell.

사용된 PAN량은 0.154mg으로서 이 cell은 24mC의 전하량으로 안정하게 충방전함을 알 수 있다. 만충전상태에서 방전개시시의 내부저항은 167Ω, 평균방전전압은 3.25V로 에너지밀도는 140.7Wh/kg, 평균충전전압은 3.40V로 에너지효율은 95.6% 있다.

#### 4. 결론

이상과 같이 PAN을 중합하고 전기화학적 특성 및 PAN/Zn, PAN/Li 2차전지의 특성을 조사한 결과 다음과 같다.

1) PAN/Zn 2차전지는 graphite분말 및 carbon black을 배합하게 되면 전지의 내부저항이 낮아져 PAN정극활물질부계당의 용량 및 에너지밀도가 증가한다.

2) PAN의 전해중합시 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> doped-PAN상태로는 0.605mg/C, PAN 굴격상태로는 0.415mg/C의 수율로 합성되고 PAN 단위당 약 2.5개의 전자가 소요된다.

3) PAN/Li 2차전지는 내부저항이 167Ω, 에너지밀도가 140.7Wh/kg, 에너지 효율이 95.6%로 안정하게 충방전한다.

#### 5. References

- 1) Paul J. Nigrey et al., "Lightweight Rechargeable Storage Batteries Using Polyacetylene, (CH)<sub>x</sub> as the Cathode-Active Material", J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science And Technology, Vol.128, No.8, p.1651, 1981
- 2) Mohammadi et al., " Properties of Polypyrrole -Electrolyte- Polypyrrole Cell", J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science And Technology, Vol.133, No.5, p.947, 1986
- 3) R. L. Elsenbaumer et al., "Organic Batteries Based on Polyphenylenes", Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem., Vol.23, p.132, 1982
- 4) A. G. MacDiarmid et al., "Polyaniline: Electrochemistry and Application to Rechargeable Batteries", Synth. Met., Vol.18, p.393, 1987