

Polyaniline/Zn 전지의 제조 및 특성연구

A Study on the Preparation and Characteristics of Polyaniline/Zn Battery

본성민*, 김인성, 안명상
강동필, 윤분수

한국전기연구소 절연재료연구실

Abstract

In this paper, The preparation and characteristics of polyaniline/Zn battery were studied.

Polyaniline was chemically synthesized by $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ and used as cathod active material to investigate the characteristics of polyaniline/Zn battery. Characteristics of polyaniline/Zn battery was affected by amounts of electrolytes and additives such as graphite and carbon black.

1. 서론

1981년 미국 Pennsylvania 대학의 MacDiarmid와 Heeger가 도전성고분자인 polyacetylene을 2차 전지의 전극활물질로 사용한 실험에서 높은 에너지밀도를 나타낸 결과를 보고¹⁾ 하면서부터 도전성고분자의 전극활물질로서의 전극특성에 대한 연구가 활발히 시작되었다.

많은 도전성고분자중 polyaniline(PAn)은 화학적 방법에 의해 값싸고 대량으로 제조할 수 있을 뿐만 아니라 공기중에서 안전하고, 안정한 전기화학적 산화환원 반응을 할 수 있기 때문에 이를 2차 전지

에 이용할 경우 다른 고분자 전극활물질보다 장점이 많다.

본 실험에서는 PAn을 화학적 방법으로 합성한 다음 PAn/Zn으로 전지를 구성하여 증방전 특성을 알아 보았다.

2. 실험

2-1. Polyaniline의 합성

PAn은 1M HCl 수용액을 용매로하여 aniline을 0.5M의 농도로 녹인 다음 여기에 미리 수용액으로 만든 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 산화제 (이계의 산화제 농도는 0.25M)를 적하하여 화학적으로 중합하였다. 중합이 끝난 뒤 하루 동안 방지한 다음 미반응물과 산화제를 제거하고 1M HCl수용액으로 처리하였다. 이를 3일간 진공건조한 뒤 전지의 전극활물질로 사용하였다.

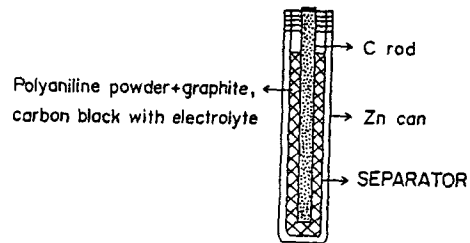


Fig.1 Design of dry flashlight type polyaniline /Zn battery.

2-2. 전지 구성 및 충방전 실험

합성한 PAN 입자를 정극으로, Zn can을 부극으로 H₂O를 용매로 ZnCl₂, NH₄Cl을 전해질로 사용하여 그림 1과 같이 건전지형의 PAN/Zn전지를 구성하였다.

3. 결과 및 고찰

화학적으로 중합한 PAN을 정극활물질로, Zn can을 부극으로, 망간건전지에 사용되는 수용액의 ZnCl₂, NH₄Cl(1:1)을 전해질로 사용하여 구성된 R6형의 PAN/Zn 전지(I)은 개방전압이 1.29V 였다.

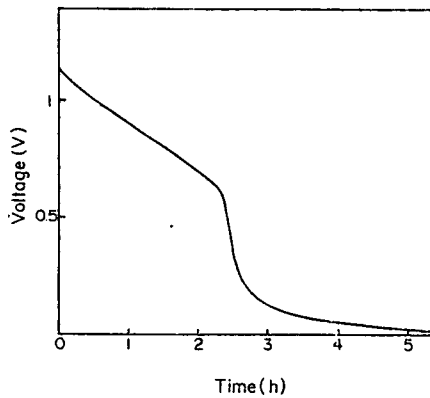


Fig.2 Discharge characteristics of polyaniline/Zn battery(I).
discharging; 100Ω load resistance

그림 2는 PAN/Zn전지(I)을 100Ω의 부하저항으로 방전시켰을 때의 방전시간에 따른 전압강하를 보여준다. 그림2에서 알 수 있는 바와 같이 방전이 진행됨에 따라 전압은 서서히 강하하다가 0.7V 정도에서 급격히 강하하였다. 따라서 이 전지의 방전종지전압은 0.7V로 볼 수 있으며 그 전의 지속적인 전압강하의 원인은 전극표면 부근에서의 전해질의 분극현상으로 인한 내부저항의 증가때문인 것으로 생각되며 방전종지전압에서의 급격한 전압

강하는 방전반응시 PAN이 도체인 emeraldine salt 구조에서 부도체인 leucoemeraldine base구조로의 전기화학적 환원으로 인한 기전력 강하 및 내부저항의 증가 때문으로 생각된다. 방전종지전압이후의 방전에서의 잔류전압은 고분자 matrix내에 깊숙히 침투해 있는 Cl⁻ 이온의 자연 확산 및 leucoemeraldine base자체의 낮은 전기전도도 때문에 Cl⁻ 이온이 추출되는데 상당한 시간이 걸리기 때문으로 보인다. 방전종지전압까지의 평균방전전류에 방전시간을 곱한 방전용량은 약 22mAh로 PAN 정극활물질 1kg당으로 계산하면 22Ah/kg이었으며 여기에 평균 방전전압을 곱한 에너지 밀도는 19Wh/kg이었다.

그림 3은 HCl을 소량첨가한 R20형의 PAN/Zn 2차 전지(II)의 방전특성곡선으로 10Ω의 부하저항으로 방전시켰을 때의 방전시간에 따른 전압강하를 나타낸 것이다.

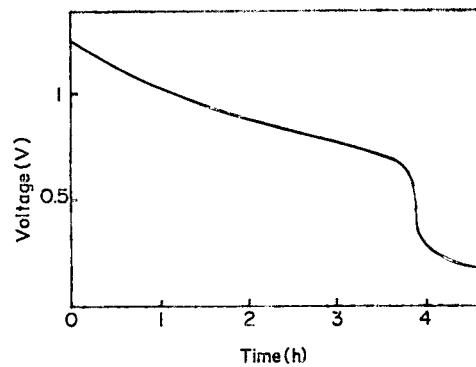
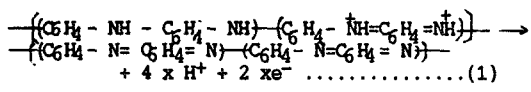


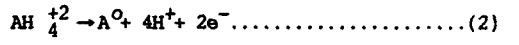
Fig.3 Discharge characteristics of polyaniline/Zn battery(II).
discharging; 10Ω load resistance

개방전압은 1.37V 정도로 PAN/Zn 전지(I) 보다 더 높았다. 이 전지(II)의 방전종지전압은 0.7V 정도였으며 방전용량은 448mAh로 PAN정극활물질 1kg당 128Ah였으며 에너지밀도는 90Wh/kg이었다.

따라서 이 전지 (II)는 PAN/Zn 전지 (I)보다 개방전압, 용량, 에너지밀도 등이 더 높다. 이같은 이유는 정극합제에 첨가된 HCl로 인해 전해액의 산도가 높아져 PAN의 산화반응에 H⁺ 이온 (proton)의 이동²⁾이 따르기 때문으로 생각된다. 즉 다음의 (1) 식과 같은 반응이 일어난다면



(1)식은 다음과 같이 (2)식으로 간략하게 나타낼 수 있고



(2)식을 Nernst식에 의해 환원전위값을 나타내면 (3)식이 된다.

$$E_{\text{Red}} = E_{\text{Red}}^0 + \frac{0.059}{2} \log \frac{[\text{A}]}{[\text{AH}_4^{+2}]} + 4 \cdot \frac{0.059}{2} \log [\text{H}^+] \dots \dots \dots (3)$$

따라서 pH가 감소함에 따라 PAN의 환원전위가 증가하게 되어 PAN/Zn 전지의 개방전압은 높아지고 전자와 Cl⁻이온만의 출입에 의한 PAN의 환원반응 뿐만이 아니라 H⁺ 이온의 출입에 따르는 제2의 반응에 의해 용량이 증가하고 에너지밀도도 증가하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

이상과 같이 PAN을 증합하고 이류 정극으로, Zn을 부극으로 사용하여 전지를 구성한 다음 전지특성을 연구한 결과 ZnCl₂, NH₄Cl, HCl, graphite, carbon black 등과 같은 정극합제의 배합비가 전지특성에

큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

1) ZnCl₂ /NH₄Cl이 1인 경우보다 10인 경우가 에너지밀도는 비슷하지만 용량은 더 크다.

2) HCl을 첨가하면 개방전압, 용량, 에너지밀도 등이 모두 증가한다.

3) graphite 분말 및 carbon black를 많이 배합할수록 전지의 내부저항이 낮아져 PAN정극판 물질무게당의 용량 및 에너지밀도가 증가한다.

5. References

1) Paul J. Nigrey et al., "Lightweight Rechargeable Storage Batteries Using Polyacetylene, (CH)_x as the Cathode-Active Material", J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science And Technology, Vol. 128, No. 8, p.1651, 1981

2) A. G. MacDiarmid et al., "Polyaniline: electrochemistry and Application to Rechargeable Batteries", Synth. Met., Vol.18, p.393, 1987