

전해중합법에 의한 Polypyrrole/SPE/Li Cell의 온도에 따른 충방전 특성

김종욱^o, 유영환^{*1}, 조재철^{*2}, 정운조^{*3}, 박계춘^{*4}, 박복기^{*5}, 구합분, 문성인^{*6}

전남대학교 전기공학과, ^{*1}한영공업전문대학 전기과, ^{*2}초당대학교 전기공학과,
^{*3}한려대학교 정보통신공학과, ^{*4}목포대학교 전기공학과, ^{*5}전북산업대 전기공학과,
^{*6}한국전기연구소 전기재료연구부 전지기술연구팀

Charge/discharge Characteristics of Polypyrrole/SPE/Li Cell with Polypyrrole film Prepared by Electropolymerization Method as a Function of Temperature

J. U. Kim^o, Y. H. Yu^{*1}, J. C. Cho^{*2}, W. J. Jeong^{*3}, G. C. Park^{*4},
B. K. Park^{*5}, H. B. Gu, S. I. Moon^{*6}

Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.

^{*1}Dept. of Electrical Eng., Han Young Technical College

^{*2}Dept. of Electronic Eng., Chodang Univ.

^{*3}Dept. of Inform. and Telecomm. Eng., Hanlyo Univ.

^{*4}Dept. of Electrical Eng., Mokpo Univ.

^{*5}Dept. of Electrical Eng., Chonbuk sanup Univ.

^{*6}Battery Technology Team, Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract

The purpose of this study is to research and develop polypyrrole(PPy) positive for thin film rechargeable lithium battery. We investigated cyclic voltammetry, AC impedance response and charge/discharge cycling of PPy/SPE/Li cells as a function of temperature. The redox capacity of PPy/CF₃SO₃ film was the most large. The discharge capacity of PPy/SPE/Li cell with PPy/CF₃SO₃ film was higher than those of PPy/ClO₄ and PPy/AsF₆ films at all cycles. The energy density of PPy/SPE/Li cells during 1st cycle was 73, 90 and 101Wh/kg at 25°C, 45°C and 60°C, respectively. The improvement of energy density is due to reduction of charge-transfer resistance associated doping-undoping process in PPy film with increasing temperature. PPy/CF₃SO₃ film shows a good property on charge/discharge cycling in PEO-LiClO₄-PC-EC electrolyte.

1. 서 론

유기 고분자인 polyacetylene(PAC)을 1₂로 도핑하여 전기 전도도가 10⁻³S/cm 정도로 보고¹⁾된 이후 전기전도성 고분자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 1980년대 이후 polypyrrole(PPy), polythiophene(PT) 및 polyaniline(PAn)에 관

한 연구가 중점적으로 연구되었다²⁻⁴⁾. PPy의 전기적 특성은 Diaz 등⁵⁾이 최초로 보고하였으며 전기전도성 고분자의 현저한 발전은 Murase⁶⁾에 의하여 수행되었다. 전도성 고분자는 전해중합 및 전기화학적으로 매우 빠른 속도의 산화·환원 반응이 가능하기 때문에 산화·환원 특성을 이용한 전기 변색 소자 (electrochromic device, ECD), 전계 발광 소자(electroluminescence device, ELD) 및 이차 전지등의 응용 가능성 연구가 수행되고 있다. 최근에는 이온전도성 고분자를 사용한 고체 고분자 전해질 및 전도성고분자의 전기 화학적 특성 연구가 이루어지고 있다. 이온전도성고분자는 1973년 B. E. Fenton⁷⁾이 처음으로 발견하였으며 1975년 영국의 P. V. Wright⁸⁾가 PEO고분자의 알카리금속 염 복합체가 상온에서 이온전도도가 10⁻⁷S/cm를 나타낸다는 것을 발표한 이후에 M. B. Armand⁹⁾등에 의해서 PEO based polymer electrolyte 리튬전지에 이용하기 위한 전도도 및 전기화학적 특성 향상 연구가 수행되었다. 고체고분자전해질(Solid Polymer Electrolyte : SPE)은 고에너지밀도 전지 뿐만 아니라, 이온센서, 태양전지, 전기변색장치 및 전기화학적 장치 등에도 응용될 수 있어 현재까지 많이 연구해 오고 있는 분야이다.

본 연구에서는 고체 고분자 전해질 리튬 2차 전지 개발을 위하여 전해 중합법에 의해 합성된 PPy film을 정극으로 사용하고, PPy/SPE/Li cell을 구성하여 온도변화에

따른 전기화학적 특성 및 충방전 특성을 조사하였다.

2. 실험

2-1. PPy 필름의 제조.

PPy 필름은 acetonitrile(ACN, Aldrich Co.) 용매에 pyrrole(WAKO Pure Chemical Ind.) 및 각종 리튬염(LiClO₄, LiAsF₆ and LiCF₃SO₃, Aldrich Co.)을 0.1M 혼합한 용액을 ITO 전극 및 Ni 전극을 사용하여 0.25 mA/cm²의 정전류로 100, 500 및 1C/cm²의 전기량을 통전하여 전해증합하였다.

2-2. 고분자 전해질 필름의 제조.

고분자 전해질은 PEO(Mw : 2,000,000, Aldrich Co.)를 LiClO₄(Aldrich Co.)와 8 : 1의 물비로 혼합하여 acetonitrile(Aldrich Co.)에 용해시킨후 propylene carbonate(PC, Aldrich Co.)와 ethylene carbonate(EC, Aldrich Co.)를 첨가하여 acetonitrile에 용해시키고 casting하여 12시간 동안 50℃로 진공건조하여 제조하였다. 본 실험은 아르곤 가스 분위기의 glove box내에서 행하였다.

2-3. Cyclic Voltammetry 및 AC 임피던스 측정

제조된 PPy/SPE/Li cell의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 cyclic voltammetry를 2.0V~3.5V의 전압영역으로 scan rate를 1mV/sec로 하여 행하였다. PPy/SPE/Li cell의 온도에 따른 cell 저항의 변화를 알아보기 위하여 AC 임피던스를 측정하였다. 임피던스 측정에 사용된 장비는 Zahner Elektrik의 IM6 Impedance measurement system이다. 교류 전압의 진폭은 50mVrms였고 주파수는 2MHz~50mHz로 변화시켰다.

2-4. PPy/SPE/Li Cell의 충방전 특성 실험

본 실험에서 PPy 필름을 2×2 cm²의 크기로 합성하여 정극으로 사용하였으며 부극은 Cu foil 집전극에 Ni이 코팅된 필름을 사용하여 PPy/SPE/Li cell을 구성하고 압착한 후 0.01mA/cm² 및 0.05mA/cm²의 전류밀도로 상한 전압을 3.5V로, 하한 전압을 2.0V로 하여 25℃, 45℃ 및 60℃에서 각각 충방전을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PPy/SPE/Li Cell의 순환 전위 특성

각종 음이온(ClO₄⁻, AsF₆⁻ 및 CF₃SO₃⁻)을 포함한 PPy 필름을 사용하여 PPy/SPE/Li cell을 구성하여 2.0V~3.5V의 전압 범위에서 1mV/sec의 주사속도로 cyclic voltammetry를 행한 결과를 그림 1에 나타내었다. PPy/SPE/Li cell 구성

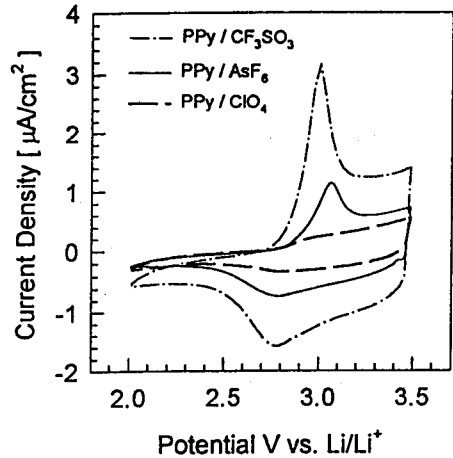


Fig. 1 Cyclic Voltammograms of PPy/SPE/Li cells as a function of anions at 25°C.

- Scan rate : 1mV/s

- Voltage range : 2.0V~3.5V

시 개로 전압(open circuit voltage)은 3.2V이었다. 그림에서 보듯이 PPy/ClO₄ 필름은 산화·환원 피크가 보이지 않았으며 전반적으로 broad한 곡선을 나타냈다. 반면에 PPy/CF₃SO₃ 필름과 PPy/AsF₆ 필름은 각각 2.9V 및 3.0V에서 산화 피크가 보였다. PPy/CF₃SO₃ 필름의 피크 전류치가 가장 높았으며 산화·환원 용량도 가장 크게 나타났다.

3-2. PPy/SPE/Li Cell의 충방전 특성

그림 2는 각종 음이온을 포함하는 PPy film을 사용하여 구성한 PPy/SPE/Li cell을 0.01mA/cm²의 전류 밀도로 25℃에서 충방전을 행한 결과이다. PPy/SPE/Li cell의 1차 방전 용량도 cyclic voltammetry의 결과와 마찬가지로 PPy/CF₃SO₃ 필름의 경우 충방전 cycle이 진행될수록 방전 용량이 점차적으로 크게 감소하였으며 PPy/AsF₆ 필름의 경우도 다소 감소하는 경향을 보였다. 반면에 PPy/CF₃SO₃ 필름은 충방전 cycle이 진행될수록 방전 용량이 미소하게 증가하다 16번째 이후에 안정화되었으며 PPy/ClO₄ 필름 및 PPy/AsF₆ 필름의 용량보다 크게 나타났다. 상기의 결과로부터 PPy/CF₃SO₃ 필름이 PPy/ClO₄ 필름 및 PPy/AsF₆ 필름에 비해 우수한 충방전 특성을 보임을 알수가 있었다.

전하량을 500mC/cm² 및 1C/cm²으로 증합한 PPy/CF₃SO₃ 필름으로 구성된 PPy/SPE/Li cell의 25℃에서의 충방전에 따른 에너지 밀도를 그림 3에 나타냈다. 그림에서 보듯이 전하량 500mC/cm²으로 증합한 PPy/CF₃SO₃ 필름의 1차 에너지 밀도는 73Wh/kg이었으며 1C/cm²의 PPy/CF₃SO₃ 필름의 1차 에너지 밀도는 65Wh/kg

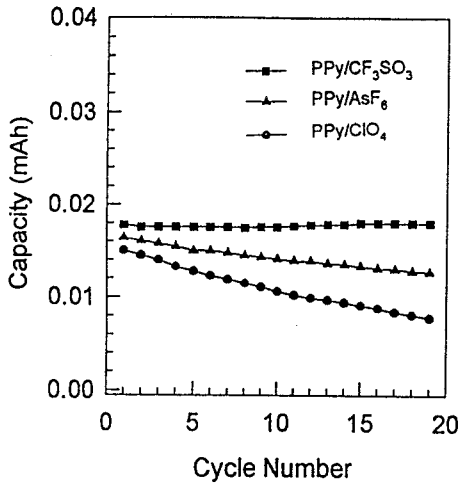


Fig. 2 Discharge capacity of PPY/SPE/Li cells as a function of various anions in the PPY films, at 25°C.

- Current density : 0.01mA/cm²
- Voltage range : 2.0V~3.5V

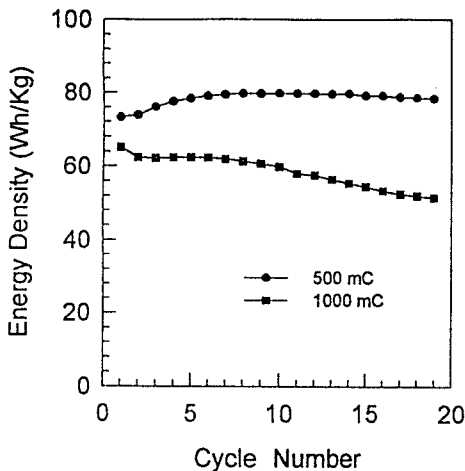


Fig. 3 Variation of energy density on PPY film as a function of formation charge at 25°C.

- Current density : 0.05mA/cm²
- Voltage range : 2.0V~3.5V

으로 오히려 낮았다. 또한 1C/cm²의 전하량으로 증합한 PPy/CF₃SO₃ 필름은 충전전 cycle이 진행될수록 에너지 밀도가 감소하는 현상을 보였다. 이러한 결과의 원인은 증합 전하량에 따른 PPy 필름의 morphology의 특성에 따른 것으로 판단된다. PPy는 증합 초기에 구형의 입자를 구성하며 증합이 진행됨에 따라 구형의 입자가 집합체를 이루며

증합 전하량이 커질수록 표면의 거칠음이 증가하게 된다. 이러한 표면 거칠음의 증가는 PPy/SPE/Li cell에서 PPy 필름과 SPE간의 접촉면적을 감소시켜 충전전시 PPy 필름의 산화·환원 용량을 감소시키는 원인으로 판단된다.

전하량을 500mC/cm²으로 증합한 PPy/CF₃SO₃ 필름을 사용하여 구성된 PPy/SPE/Li cell의 온도에 따른 임피던스 스펙트럼을 그림 4에 나타냈다. 임피던스 반응은 고

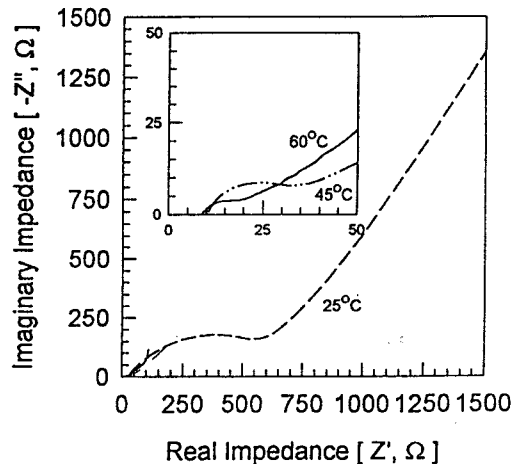


Fig. 4 Impedance Spectra of PPY/SPE/Li cells using PPY/CF₃SO₃ film as a function of temperature.

- Frequency : 2MHz~50mHz

주파 영역의 semicircle과 저주파 영역의 사선으로 나타났다. 고주파 영역에서 semicircle의 시작점은 고체 고분자 전해질 자체의 이온 전도도에 따른 저항 성분과 전극 자체의 저항 성분에 의한 것이며 온도가 증가함에 따라 저항값이 작아지는 현상을 보였다. 이는 전도 증가에 기인한 SPE 자체의 이온 전도도 향상에 의한 것으로 판단된다. semicircle은 PPy 필름에서 음이온의 doping-undoping 과정에 대한 charge-transfer resistance 및 double layer capacitance에 의하여 발생되며 저주파 영역의 사선은 warburg 임피던스 성분이다. 온도가 증가함에 따라 cell 저항이 급격히 감소함을 알수가 있으며 이는 음이온의 doping-undoping에 따른 charge-transfer resistance의 감소에 기인한 것임을 알수가 있다.

그림 5는 500mC/cm²의 전하량으로 증합한 PPy/CF₃SO₃ 필름을 사용한 PPy/SPE/Li cell을 0.05mA/cm²의 전류밀도로 충전전시 온도에 따른 에너지 밀도를 나타낸 것이다. PPy/SPE/Li cell의 25°C, 45°C 및 60°C에서 1차 방전시

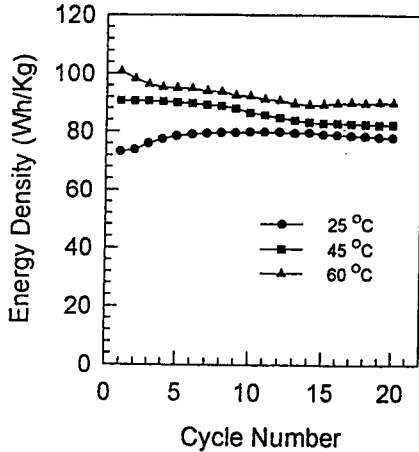


Fig. 5 The energy density of PPy/SPE/Li cells using PPy/CF₃SO₃ film as a function of temperature.

- Current density : 0.05mA/cm²
- Voltage range : 2.0V~3.5V

에너지 밀도는 각각 73, 90 및 101Wh/kg이었다. 25°C에서의 충방전 cycle이 진행됨에 따라 초기에는 에너지 밀도가 증가하다가 9번째 cycle 이후에 안정화되는 경향을 보였다. 온도가 상승한 45°C 및 60°C에서는 충방전 cycle이 진행됨에 따라 에너지 밀도가 다소 감소하다가 13번째 cycle 이후에 안정화되었으며 충방전 효율도 95%이상이었다. PPy/SPE/Li cell의 충방전시 온도가 증가함에 따라 에너지 밀도가 상승함을 알 수가 있었으며 이는 PPy 필름에서의 doping-undoping시 charge-transfer resistance의 감소에 기인한 cell 저항 감소에 의한 것으로 판단된다.

4. 결론

본 실험에서 제조한 PPy 필름 및 SPE를 사용한 PPy/SPE/Li cell의 전기화학적 특성 및 온도에 따른 AC 임피던스 특성과 충방전 특성을 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) PPy/SPE/Li cell을 구성하여 cyclic voltammetry를 행한 결과 PPy/CF₃SO₃ 필름과 PPy/AsF₆ 필름은 각각 2.9V 및 3.0V에서 산화 피크가 보였고 PPy/CF₃SO₃ 필름의 피크 전류치가 가장 높았으며 산화·환원 용량도 가장 크게 나타났다.
- 2) 각종 음이온을 포함하는 PPy 필름을 사용하여 충방전

을 행한 결과 PPy/CF₃SO₃ 필름이 PPy/ClO₄ 필름 및 PPy/AsF₆ 필름에 비해 우수한 충방전 특성을 보임을 알 수가 있었다.

- 3) 충합전기량이 커짐에 따라 증가하는 표면 거칠음은 PPy/SPE/Li cell에서 PPy 필름과 SPE간의 접촉면적을 감소시켜 충방전시 PPy 필름의 산화·환원 용량을 감소시키는 원인으로 판단된다.
- 4) PPy/CF₃SO₃ 필름을 사용하여 구성한 PPy/SPE/Li cell의 온도에 따른 임피던스 스펙트럼에서 온도가 증가함에 따라 cell 저항이 급격히 감소함을 보였고 이는 음이온의 doping-undoping에 따른 charge-transfer resistance의 감소에 기인한 것임을 알 수가 있었다.
- 5) PPy/SPE/Li cell의 25°C, 45°C 및 60°C에서 1차 방전시 에너지 밀도는 각각 73, 90 및 101Wh/kg으로 충방전시 온도가 증가함에 따라 에너지 밀도가 상승함을 알 수가 있었으며 이는 PPy 필름에서의 doping-undoping시 charge-transfer resistance의 감소에 기인한 cell 저항 감소에 의한 것으로 판단된다.

References

1. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, J. Chem. Soc. Chem. Comm., (1977) 578.
2. Petr Novak and Wolf Vielstich J. Electrochem. Soc. 137 (1990) 1681.
3. Katsumi Yoshino, Yasuhisa Manda, Keiji Sawada, MLTsuyo Shi Onoda and Ryu-ichi Sugimoto, Solid State Comm. 69 (1989) 143.
4. D. Orata and D. A. Butty, J. Am. Chem. Soc., 109 (1987) 3574.
5. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa and G. P. Gardini, J. Chem. Soc., Chem. Commun., (1979) 635.
6. I. Murase, T. Ohnishi, T. Noguchi and M. Hiroo, Polym. Commun., 25, (1984) 327.
7. B. E. Fenton, J. M. Parker and P. V. Wright, Polymer, 14 (1973) 589.
8. P. V. Wright, Brit. Polymer J., 7 (1975) 319.
9. M. B. Armand, J. M. Chabagno and M. J. Duclot, 2nd Int. Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrew, Scotland, (1978) 20.