

리튬 2차 전지 정극으로 이용한 Polypyrrole의 전기화학적 특성 Electrochemical Properties of Polypyrrole Cathode for Lithium Secondary Batteries

김현철^{*}, 김종욱, 구할분, 문성인[°]
전남대학교 전기공학과, [°]한국전기연구소

H. C. Kim^{*}, J. U. Kim, H. B. Gu, S. I. Moon[°]
Dept. of Electrical Eng., Chonnam National Univ.
[°]Battery Technology Team, Korea Electrotechnology

ABSTRACT

Polypyrrole films were electrochemically synthesized under a constant current condition ranging from 50 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ to 2 mA/cm^2 with resultant high electrical conductivity about 100 S/cm.

Specific energy of 70 Wh/kg and Ah efficiency of 97 % were achieved during the cycling using liquid electrolyte system. On the other hand, consequences of the cycling were 51 Wh/kg and 95 % using PEO₈LiClO₄PC₃EC₃ solid electrolyte system. Polypyrrole film can be cycled stably and Ah efficiency is excellent, so it can be applicable to the cathode of Lithium secondary batteries.

1. 서론

도전성 고분자는 유연성이 풍부하고 경량이며 electrokinetic하기 때문에 최근 2차 전지의 정극으로 활발히 연구되고 있다. 고분자는 주로 구조재와 절연재 등으로 사용되어 왔지만 제조 기술의 발달로 비편재 결합을 갖는 고분자의 합성이 가능해짐으로써 도전성을 부여할 수가 있게 되었다. 또한 도전율의 조절이 가능할 뿐만 아니라, 전기화학적 산화 환원반응을 가역적으로 수행

할 수 있는 특성이 있다. 이에 따라 도전성 고분자는 2차 전지¹⁾, 전기변색장치²⁾ 및 전기화학장치³⁾ 이외에도 actuator⁴⁾에 응용이 가능하기 때문에 최근 각광을 받고 있는 신소재이다.

본 연구에서는 정전류를 인가하여 전해중합한 polypyrrole(PPy)의 전도특성 및 전기화학적 특성을 통해 리튬 2차 전지의 정극으로 응용 가능성에 대하여 연구하였다.

2. 시료제작 및 실험방법

2.1. PPy film의 제작

본 연구에서 사용된 PPy film은 pyrrole(waco pure chemical industries, Ltd.)에 전해질로 리튬염(LiClO₄)을 사용하여 acetonitrile에 용해시킨 후, ITO anode, Ni cathode의 전해조에서 정전류를 실험목적에 따라 15mC/cm² ~ 2C/cm² 통전하여 전해 중합하였다.

2.2. Cyclic voltammetry 및 충방전

PPy의 산화 환원특성을 측정하기 위하여 0.25 mA/cm^2 으로 15mC/cm² 통전하여 중합하고 PPy / 1M LiClO₄ in PC / Li의 cell을 구성하여 2.0V ~ 3.5V vs. Li/Li⁺의 포텐셜 영역에서 5mV/s, 10mV/s, 20mV/s 그리고 40mV/s의 주사속도로 cycling하였

다.

충방전 실험에 사용한 PPy는 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 으로 $0.5\text{C}/\text{cm}^2$ 통전하여 제조하였고, cell의 구성은 PEO(polyethylene oxide)가 골격인 고체 전해질을 사용, Li foil anode / $\text{PEO}_8\text{LiClO}_4\text{PC}_3\text{EC}_3$ / PPy + Al집전체로하여 45°C 에서 $0.05\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류로 충방전하였으며, 1M LiClO_4 의 액체 전해질을 사용하여 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류로 충방전하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 중합조건에 따른 전도특성

중합전류를 $0.1\text{mA}/\text{cm}^2$, $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$, $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$, $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 및 $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 $0.5\text{C}/\text{cm}^2$ 통전하여 합성한 PPy의 도전율의 변화를 그림3.1에 나타낸다.

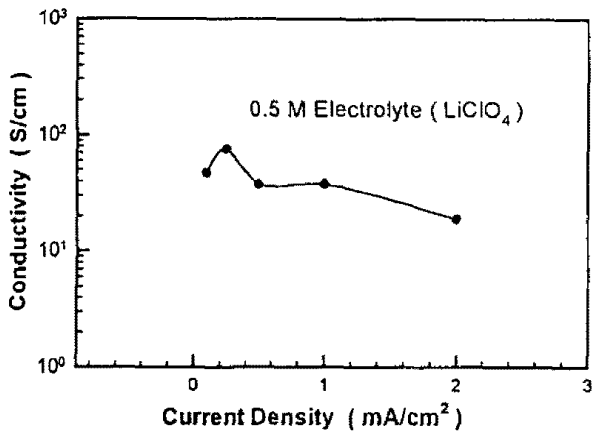


Fig. 3.1. Electrical conductivity of PPy films depending on the synthetic current.

그림에서와 같이 $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 의 전류로 중합한 PPy에서 약 $100\text{S}/\text{cm}$ 의 높은 도전율을 얻을 수 있었다. 한편, $2\text{mA}/\text{cm}^2$ 이상의 전류에서는 중합이 진행되는 동안 anode상에서 중합된 PPy의 일부가 분해되어 전해액 중으로 흘러내리는 현상이 관측되었다.

3.2. Cyclicvoltammetry

그림3.2는 각각의 전류로 합성한 PPy에 대해 $5\text{mV}/\text{s}$ 의 주사속도로 $2.0\text{V} \sim 3.5\text{V}$ vs. Li/Li^+ 의 포텐셜 영역에서 얻은 Cyclicvoltammetry(CV)의 결과이다. $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$ 로 중합한 (a)의 산화피크 및 도핑 charge는 (b), (c)에 비해 약 2배가량 높았으며, 이것은 도프량의 증가를 의미하고 충방전실험에서 보다 유리한 결과를 얻을 것으로 판단된다. 또한 (a)의 경우에 두 번째 cycle부터 안정적으로 산화 환원이 반복되는 것으로 보아 충방전 cycling에서

도 보다 높은 충방전 안정성을 보일 것으로 기대된다.

산화피크와 환원피크가 일치하지 않는데, 이것은 doping 과정과 undoping 과정이 같지 않기 때문이다. 즉 산화가 일어나기 시작하는 것은 가전자대에서 전자의 방출이지만, 환원반응에서 전자는 polaron 또는 bipolaron 준위로 전자가 주입되기 때문이다.

Cycling이 반복됨에 따라 산화 및 환원피크가 증가하는 것은 전하 중성상태를 유지하기 위해 고분자 matrix내부로 들어간 음이온(ClO_4^-)이 환원과정 동안에 고분자 matrix의 구조적 방해로 인하여 전부 빠져 나오지 못하고 내부에 약간 축적되기 때문인 것으로 생각된다. 산화 환원이 반복됨에 따라 각 피크의 증가폭이 점차 감소하여 어떤 값으로 수렴해 가는 것을 관측할 수 있는데 이것은 고분자 내부에 음이온의 축적이 계속 심화되지 않는 것을 의미하며 일정한 도핑 charge의 값으로 산화 환원을 지속할 수 있음을 나타낸다.

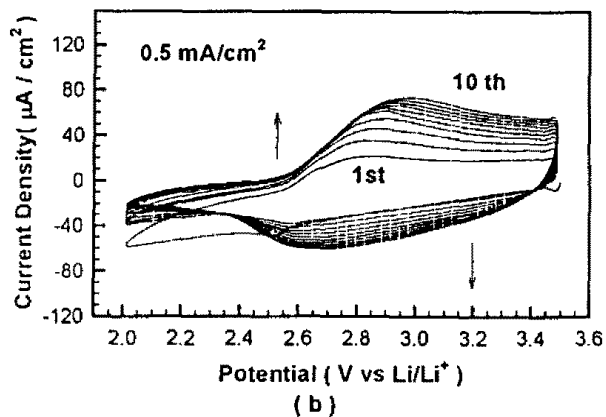
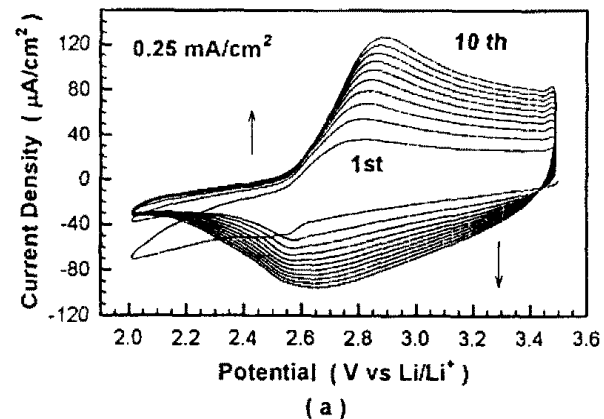


Fig. 3.2. Cyclicvoltammograms of PPy films according to synthetic current (scan rate : $5\text{mV}/\text{s}$). (a) $0.25\text{mA}/\text{cm}^2$. (b) $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$. (c) $1\text{mA}/\text{cm}^2$

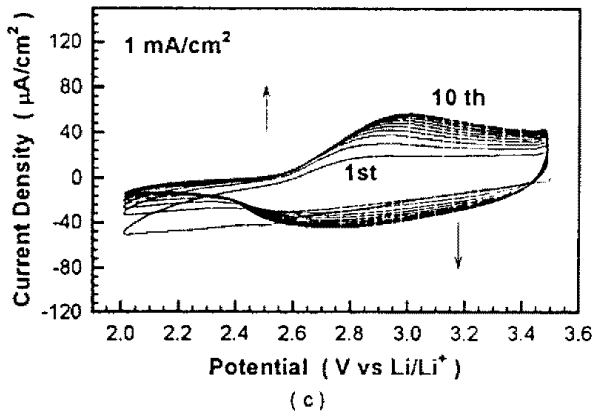


Fig. 3.2. Continued.

그림3.3은 그림3.2(a)의 조건으로 증합한 PPy film을 주사속도를 달리하면서 측정한 CV결과이다.

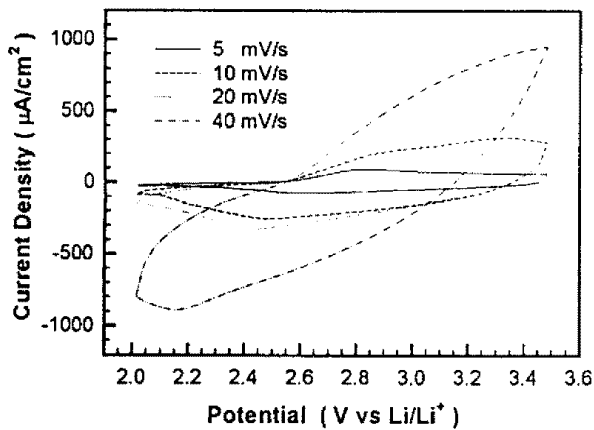


Fig. 3.3. Cyclicvoltammograms of PPy films according to scan rate.

주사속도가 증가함에 따라 전계의 과도현상의 심화로 인해 피크간의 분리가 커지는 것을 관측할 수 있다. 산화 환원반응은 전극과 고분자간에 전자의 수수가 발생하며 고분자와 전해액간에는 고분자의 전하 중성상태를 유지하기 위하여 이온의 이동을 수반하게 된다. 본 연구에서 제조한 PPy film은 그림3.1에서와 같이 비교적 높은 도전율을 갖기 때문에 전자의 호핑과정에서의 에너지 장벽이 낮다고 할 수 있으며 그러므로 그림3.3과 같이 주사속도의 증가에 따른 피크간의 분리가 심화되는 것은 전극과 고분자간의 전자 수수에 원인이 있는 것이 아니고, 전해액과 고분자간의 이온 이동에 그 원인이 있다고 할 수 있으며 이때 고분자 matrix의 산화지점에서 전극으로, 또는 전극에서 matrix의 환원지점으로의 전자

의 이동이 확산형으로 발생한다.

3.3. 충방전 특성

PPy를 리튬 2차 전지 정극으로 응용하였을 때의 특성을 액체전해질과 고체전해질에서 각각 측정하였다. 그림3.4와 그림3.5는 PPy/1M LiClO₄ in PC/Li cell을 구성하여 액체전해질에서 충방전을 행한 결과이다

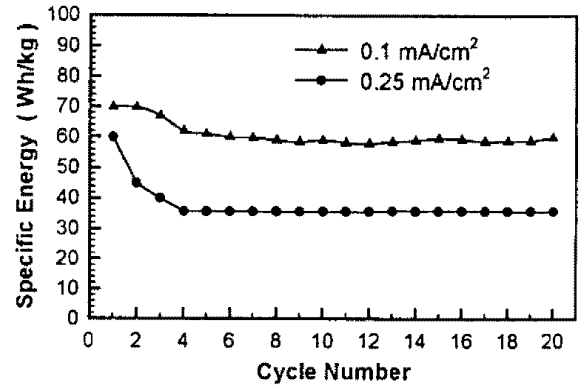


Fig. 3.4. Specific energy in liquid electrolyte system by 0.1 and 0.25mA/cm² charge-discharge current.

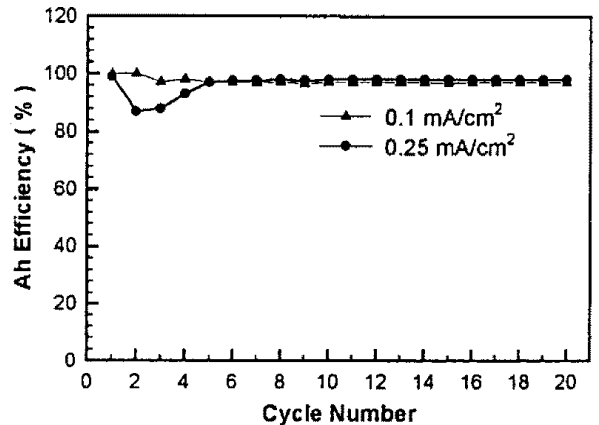


Fig. 3.5. Ah efficiency during the cycling in liquid electrolyte system.

충방전 전류를 0.1mA/cm²로 하였을 때, 첫 번째 cycle에서 방전 에너지밀도 70Wh/kg을 얻었으며 충방전이 안정화된 후 충방전 효율은 약 97%의 높은 효율을 보였다. 충방전은 네 번째 cycle에서 안정화되어 본 연구에서 행한 20cycle동안 에너지밀도의 감소는 거의 관측되지 않았다.

그림3.6은 고분자 고체전해질을 이용하여 film형의 cell을 구성하여 충방전을 행한 결과이다.

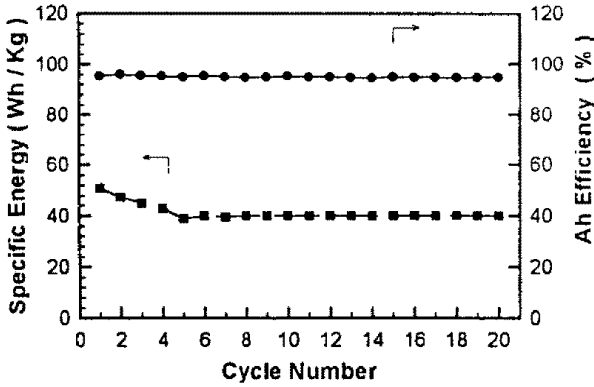


Fig. 3.6. Specific energy and Ah efficiency in solid polymer electrolyte system.

Cell의 구성은 PPy/PEO₈LiClO₄PC₅EC₅/Li foil이다. 고체 전해질의 경우에는 도전율이 10⁻⁴S/cm 정도로 액체 전해질에 비해 4승정도가 낮기 때문에 충방전 전류를 높게 할 경우 열화가 발생하게 된다. 그래서 본 연구에서는 0.05mA/cm²의 전류로 충방전을 행하였으며 PEO가 골격이 되는 고체 전해질의 도전율이 비교적 높아지는 45°C에서 충방전하였다.

에너지밀도는 첫 번째 cycle에서 51Wh/kg이었고, 충방전이 안정화된 후에 95%의 충방전 효율을 얻었다. 액체 전해질에서와 같이 본 연구에서 행한 20cycle동안 에너지밀도의 감소는 거의 관측되지 않았다.

4. 결론

본 연구에서 제조한 PPy의 전기화학적 특성에 대한 연구결과는 다음과 같다.

- ① 전해중합법에 의해 유연성이 양호한 PPy를 합성할 수 있었으며, 중합전류 0.25mA/cm²에서 공기 중에서도 안정한 75S/cm의 도전율을 얻었다.
- ② CV를 통해 측정한 PPy의 산화 환원반응은 2.0V 3.5V vs. Li/Li⁺의 범위에서 전기화학적으로 가역적이고 지속적인 cycling에서도 안정적이다.
- ③ 액체 전해질을 이용한 충방전 실험에서 0.1 mA/cm²로 충방전한 경우 70Wh/kg의 에너지 밀도를 얻었으며, 충방전이 안정화되었을

때 97%의 높은 충방전 효율을 얻을 수 있었다.

- ④ PEO₈LiClO₄PC₅EC₅의 고체 전해질을 이용, 0.05mA/cm²의 전류로 충방전하여 첫 번째 cycle에서 51Wh/kg의 에너지밀도를 얻을 수 있었고, 충방전이 안정화된 후 95%의 비교적 높은 충방전 효율을 얻을 수 있었다.

본 연구에서 합성한 PPy film이 안정적인 산화 환원 특성을 보이며, 액체 전해질 뿐만 아니라 고체 전해질에서도 높은 충방전 효율을 갖는 특성을 가지고 있으므로 리튬 2차 전지의 정극으로 응용이 가능하다. 그러나 아직까지는 에너지밀도가 무기 정극활물질에 비해 낮은 문제점이 있어 이에 대한 지속적인 연구를 수행 중에 있다.

참고문헌

- 1] B.Coffey, P.V.Madsen, T.O.Pochler and P.C. Searson, *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 142, No. 2, pp. 321-325, 1995.
- 2] S.Passerini and B.Scrosati, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 137, No. 10, pp. 3297, 1990.
- 3] M.B.Armand, J.M.Chabagno and M.J.Duclot, In *Fast Ion Transport in Solid*, Eds. P.Vashita, J.N. Mundy and G.K.Sheno (North Holland, Amsterdam, pp. 131, 1979)
- 4] K.Kaneto, "Plastic Actuators using Chemomechanical Deformation of Conducting Polymers", *Proceedings of '95 Pusan-Kyushu Joint Symposium on High Polymers and Textiles*, pp. 53-58, 1995.