

Polyaniline을 첨가한 LiCoO₂ 정극활물질의 전기화학적 특성

The Electrochemical Characteristics of LiCoO₂ Cathode Materials as a function of Polyaniline contents

임동균, 임석범, 김영호, 김은옥*, 류광선**

수원대학교 전자재료공학과, 화학과*, 한국전자통신연구원**

D. G. Lim, S. B. Lim, Y. H. Kim, E. O. Kim*, K. S. Ryu**

Dept. of Electronic Materials Eng., The University of Suwon,

Dept. of Chemistry., The University of Suwon*

Electronics and Telecommunications Research Institute(ETRI)**

Abstract

The electrochemical characterization was conducted by the addition of chemically synthesized polyaniline on LiCoO₂ electrode. From the results of XRD and SEM, the phase transition and microstructure were not found. Initial electrochemical characteristics of LiCoO₂ electrode for lithium secondary battery were evaluated through the charge/discharge within the range of 4.3 V to 3.0 V versus Li/Li⁺. Discharge capacity of LiCoO₂ electrode without addition of polyaniline were 160.21 mAh/g. But after addition of polyaniline, lower discharge capacities 25.7 mAh/g was found.

Key Words(중요용어) : Lithium secondary battery(리튬이차전지), LiCoO₂, Polyaniline,
Discharge capacity(방전용량),

1. 서 론

리튬이차전지는 휴대용 전화기, 노트북 컴퓨터, PDA, 캠코더 등의 소형 전자기기용 구동 전원으로 널리 사용되고 있으며, 전기자동차, 부하평준화 등의 용도, 대용량 연구가 진행 중에 있다.^{1)~2)} 최근 리튬이차전지는 소형, 박형, 경량화의 요구가 가중되기 시작하였으며, 이에 대한 재료의 개발이 전세계적으로 집중되고 있다.

전도성고분자 재료 중에서 polyaniline (PANI)은 화학적 합성법에 의해 대량생산이 용이하고, 재료의

가공성이 높아 여러 형태로의 제작이 가능한 장점을 가지고 있다.^{3)~5)} 이러한 장점으로 PANI는 여러 응용분야에서 그 적용가능성 여부가 연구가 수행되고 있다.^{6)~8)} 이에 본 연구에서는 화학적으로 합성된 PANI를 리튬이차전지용 양전극재료 LiCoO₂에 첨가하여 새로운 양전극과 도전재료의 가능성을 확인하였다.

2. 실험 방법

LiCoO₂ 도전재, 결합재 외에 화학적 합성법으로 얻어진 PANI 분말을 wt%에 따라 혼합하여 무기유기물 복합체 리튬이차전지용 양전극을 제작하였다. PANI를 첨가한 LiCoO₂ 양전극에 대한 구조분석을 위해 XRD(Rigacu Co., D/MAX 2C)를 이용하였으며, 제작된 전극판의 표면분석을 위해 SEM(JEOL, JSM-5200)을 이용하였다. 또한 half-cell을

* : 수원대학교 전자재료공학과
경기 화성군 봉담읍 와우리 산2-2
Fax : 0331) 223-2699
E-mail : yhkim@mail.suwon.ac.kr

제작하여 충방전 특성과 수명을 측정하여 새로운 양전극으로서의 가능성을 제시하고자 한다.

2.1 PANI 합성

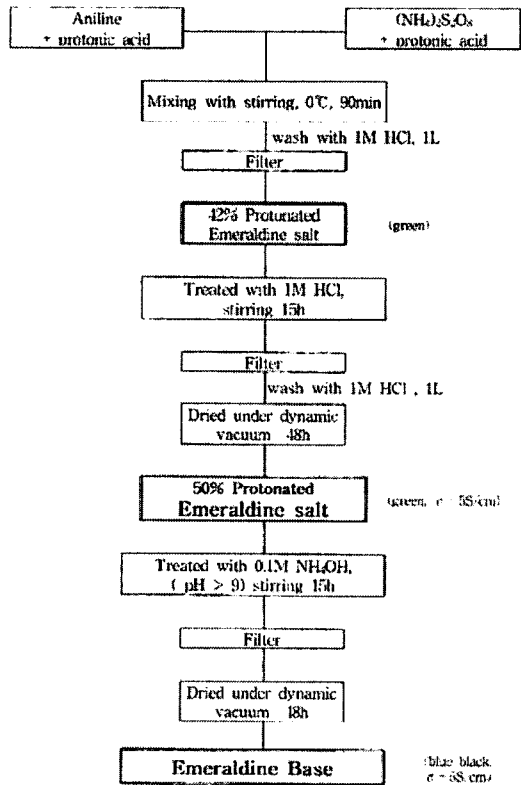


Fig. 1. Flow chart of chemical synthesis of PANI.

그림 1은 화학적 합성공정을 통하여 PANI를 얻어내는 방법을 도식화한 것이다. 도핑된 PANI 분말을 얻기 위해서 PANI 분말을 다시 1M HCl에 넣고, 24시간 동안 교반한 후 여과하고 진공라인과 연결된 건조 튜브(drying tube)내에서 48시간 건조하였다. 건조된 분말을 막자사발 내에서 갈아 균일하게 만든 후 실험에 사용하였고, Ar 분위기 하에 보관하였다.

2.2 전극의 조성 및 재료

정극활물질은 Merck사의 LiCoO_2 분말을 사용하였으며, 도전재로는 입도가 큰 흑연 도전재료인 Lonza사의 KS6를 사용하였고, 결합재는 Aldrich사의 PVDF homopolymer를 사용하였다. 또한 도전재와 첨가제는 화학적으로 합성하여 도핑한 PANI를 사용하였다.

전극은 기본적으로 LiCoO_2 , PVDF를 혼용하였으며, 표 1에 나타낸 것과 같은 비율의 조성을 사용하였다. 용매로는 N-methylpyrrolidone(NMP)를 사용하였으며, 24시간동안 교반한 후 $1.8 \times 1.8 \text{ cm}^2$ 의 면적으로 도포하여 전극을 만든 후 공기중과 건조기에서 각각 24시간 동안 건조하여 NMP를 제거하였다. 건조된 양전극판은 400 kg/cm^2 의 압력으로 압착한 후 진공건조기에서 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 건조하였다.

Table 1. Composition of cathode slurry

물질	LiCoO_2 (wt%)	KS6 (wt%)	PANI (wt%)	PVDF (wt%)
A	85	12	0	3
B	85	0	12	3
C	82	12	3	3
D	80	12	5	3

2.3 Half-cell 구성

건조된 전극을 작업전극으로 하고, 상대전극으로 Aldrich사의 Li metal을 사용하였으며, 격리막으로는 polyethylene막을 이용하였다. Glove box내에서 Merck사의 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}$ 전해액을 주입하여 half-cell을 제조하였다.

2.4 충방전 시험

위에서 제조한 half-cell을 WonATech사의 battery cyler (WBCS 3000)를 이용하여 충방전 시험을 하였으며, 리튬기준전극에 대하여 전압범위 3.0 V에서 4.3 V 구간에서 2.5 mA/cm^2 로 시험하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 표 1의 조성비에 따라 LiCoO_2 와 도전재, 결합재 그리고 PANI를 혼합하여 제조한 양전극의 결정구조를 분석하기 위하여 측정한 X-선 회절 패턴의 결과이다. 그림 3 (b)의 경우 도전재인 KS6를 첨가하지 않고 1M HCl에 도핑된 PANI를 사용한 경우 다른 조건의 패턴에서 26.5의 피크가 없음을 확인할 수 있었다. (b)를 제외한 (a), (c), (d)의 경우 비슷한 결정구조를 보임을 확인하였다.

그림 3의 경우 그림 2와 같이 표 1의 조성비에 따라 제조한 양전극의 표면분포상태를 알아보기 위하여 주사전자현미경(SEM)으로 $\times 3,500$ 배율로 얻어낸 결과이다. 그림에서 정극활물질, 도전재, 결합

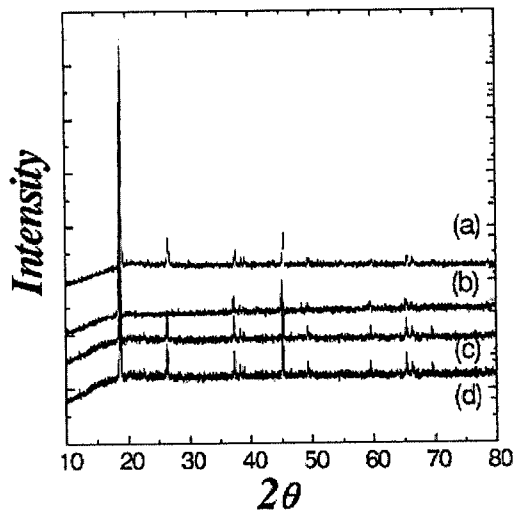
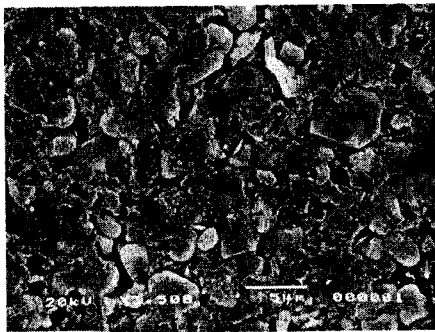


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of LiCoO₂ contents of Table 1.



(a) LiCoO₂/KS6/PVDF = 85:12:3 wt%.



(b) LiCoO₂/PANI/PVDF = 85:12:3 wt%.

재 혼합되어 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 결합



(c) LiCoO₂/PANI/KS6/PVDF = 82:3:5:3 wt%.



(d) LiCoO₂/PANI/KS6/PVDF = 80:5:12:3 wt%.

Fig. 3. SEM image of positive electrode materials.

재 그리고 첨가재로 도핑된 PANI 분말이 균일하게 인 PVDF와 첨가재인 PANI의 경우 SEM 사진으로는 구분이 어려운 것으로 사료된다.

그림 4는 표 1에 나타난 양극 종류에 따른 LiCoO₂/Li 전지의 초기 방전용량 곡선으로, PANI가 첨가되지 않은 조건 A의 방전용량이 160.21 mAh/g, 충방전 효율은 89.75 %를 나타냈다. 그러나 PANI가 첨가된 다른 양극의 경우 A의 방전용량과 큰 폭의 격차를 보여주고 있다. 특히 도전체인 KS6를 포함하지 않은 B의 경우 방전용량이 25.7 mAh/g의 낮은 수치를 나타내었다. 이는 전도성 고분자라 하더라도 도전체인 KS6보다 현저히 작은 전도성을 갖고 있기 때문으로 사료된다.

그림 5는 각 half-cell의 충방전 사이클에 따른 방전용량의 변화를 나타낸 곡선이다. PANI가 첨가되지 않은 A의 경우 초기 방전용량에서 비해 15 사이클일 때 방전용량이 101.2 mAh/g로 63 %의 방전효

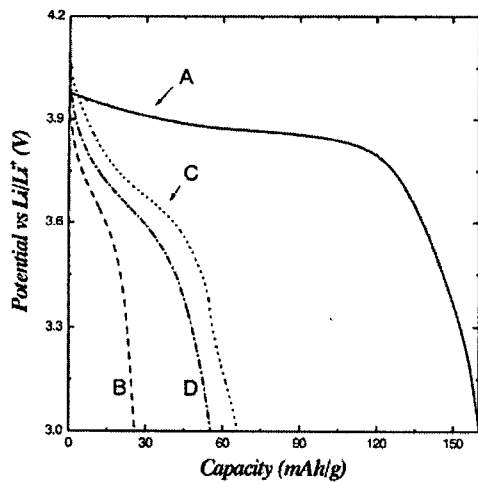


Fig. 4. Initial discharge curve of LiCoO_2/Li cell.

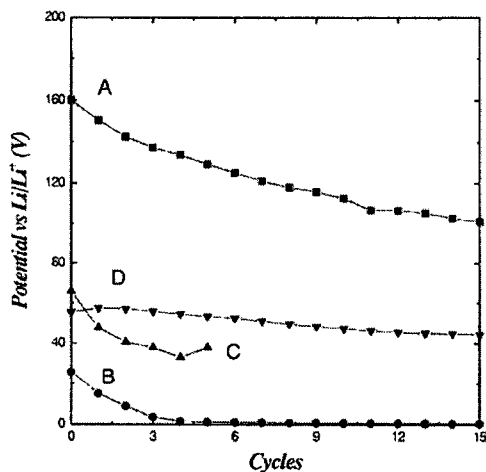


Fig. 5. Discharge capacity vs. cycle number of half-cells.

율이 보여주었으나 D의 경우 79.9%의 방전효율을 나타내었다. 충방전을 거듭할수록 C와 D의 경우 Li 석출에 의한 덴드라이트 현상을 관찰할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서 화학적으로 합성된 PANI를 리튬이차전지용 양전극재료에 첨가하여 전기화학적 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. X-선 회절 분석 결과, PANI 첨가에 대한 LiCoO_2 양전극의 결정구조에는 변화가 없는 것을 확인하였다.
2. 표 1의 조성에 따른 LiCoO_2 양극판의 표면상태는 정극활물질과 도전재, 결합재 등이 균일하게 혼합되어 있음을 확인할 수 있었으나 결합재인 PVDF와 첨가재인 PANI의 구별은 어려운 것을 확인하였다.
3. 1M $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ 전해액을 사용한 half-cell의 충방전 결과 PANI를 첨가하지 않은 LiCoO_2/Li cell은 초기 방전용량이 160.21 mAh/g의 높은 수치를 나타내었으나 PANI가 첨가된 경우 현저히 낮은 수치를 나타내었다.
4. 도전재가 첨가되지 않은 양극의 경우 방전용량이 25.7 mAh/g의 낮은 수치를 나타내고 있으며, 열화현상으로 인한 단수명 현상을 보이는 것을 확인하였다.

이러한 종합적 결과로 볼 때 화학적으로 합성하여 도핑된 PANI는 리튬이차전지에서 양극재료의 첨가재료로서 더욱 많은 연구가 필요할 것으로 사료된다.

참고 문헌

- [1]. "The 15th International Electric Vehicle Symposium", Brussels, Belgium, 1998.
- [2]. "The 17th International Seminar & Exhibit on Primary & Secondary Batteries", Florida, USA, Mar. 6~9, 2000.
- [3]. B. P. Jelle and G. Hagen, J. Applied Electrochemistry 28, 1061-1065, 1998.
- [4]. K. S. Hwang, C. W. Lee, T. H. Yoon and Y. S. Son, J. Power Source, Vol. 79, 225-230, 1999.
- [5]. N. Oyama, T. Tatsuma, T. Sato, The Electrochemical Society Proceeding, Vol. 94-28, 321-329, 1994.
- [6]. L. Yu, X. Wang, J. Li, X. Jing and F. Wang, J. Electrochem. Society, 146(9), 3230-3233, 1999.
- [7]. E. Spila, S. Panero, B. Scrosati, Electrochim. Acta, Vol. 43, No. 10, 1651-1653, 1998.
- [8]. 강광우, 김종욱, 구할본, 한국전기전자재료학회, 추계학술대회, 370-373, 1999.