

導電性 高分子 電氣材料

윤 문 수

(한국전기연구소 전기재료연구부 연구위원)

1. 머리말

고분자는 電氣材料로서 絶緣材料, 構造材料, 保護·被覆材料등 주로 受動的인 측면에서 사용되어 왔으나 최근 doping에 의해 電氣傳導度가 金屬領域의 값을 가지며, 또한 電氣傳導度를 임의로 제어할 수 있는 導電性 高分子가 개발되면서, 新素材의 하나로 기초물성에서 응용까지 광범위하게 연구되고^{1,2)}, 현재 부분적으로 제품³⁾으로서 이용될 단계까지 이르렀다고 할 수 있다.

본 란에서는 이 導電性 高分子의 연구배경과 基本的인 性質, 製法 및 몇가지 응용에 대해 간략하게 소개하고, 가장 실용화에 접근해있는 二次電池 응용^{4)~7)}에 대해 언급하고자 한다.

2. 導電性 高分子에 관한 연구배경

먼저 導電性 高分子의 研究過程을 살펴보면 표 1에서 나타낸 바와 같이 오래전부터 연구되었으나 본격적인 연구는 1970년대초 日本의 H. Shirakawa 교수에 의해 Polyacetylene (PA, $(CH)_x$)이 얇은 필름형태로 合成되고, 1976년 겨울, 이 film狀으로 合成된 $(CH)_x$ 에 할로젠원소를 doping 함으로서 電氣傳導度가 급속히 증가하여 金屬領域의 傳導度를 보임이 發見되어 1977년 발표된 이후⁸⁾라 할 수 있다.

이 사실은 지금까지의 대부분 부도체 혹은 반도체적인 성질을 보였던 유기고분자들이 doping에 의해 금속성을 나타낼 수 있다는 획기적인 전기가 되었다.

導電性 高分子중에서 물성에서 응용까지 가장 많이

연구된 것은 폴리아세틸렌(PA)이다. PA^{9)~11)}는 탄소와 수소만으로 이루어진 간단한 분자구조를 가지고 있어 이론적인 면에서도 비교적 간단히 취급할 수 있고, 정확히 분석할 수 있는 장점이 있어 이 PA를 doping 시켜가며, 전자상자성 공명(ESR)실험, 광흡수실험등 여러 물리적 특성실험을 통해 반도체-도체 전이현상 및 도체일 때 그 성질이 기존 금속재료들과의 차이에 대한 비교연구와 함께 n형 또는 p형의 반도체를 만들어 반도체적 특성도 연구되었다. 그러나 무엇보다도 1980년에 펜실바니아 대학의 A. J. Heeger 교수와 A. G. MacDiamid 교수팀이 시험용 플라스틱전지를 이 PA필름을 전극으로 하여 제작하는 데 성공한 이후 무게가 가볍고 단위무게당 출력이 크고 용량이 큰 플라스틱전지의 실용화가 가능성이 보이자 많은 연구를 하게되었고 응용면에서는 이 플라스틱전지가 거의 중심이 되었다. 본란에서도 주로 導電性 高分子를 전극재료로한 二次電池에 대해서 설명하고자 한다.

참고로 표2에서¹²⁾ 몇가지 금속과 여러가지 형태의 PA의 電氣傳導度의 비교를 하였다. 표에서 알 수 있는 바와같이 현재까지 알려진 PA의 電氣傳導度는 (단위질량당으로 환산하면) 구리의 2배정도에 달하고 있다.

3. 導電性 高分子의 제법 및 종류

導電性 高分子는 원래상태로는 절연체 내지는 반도체이고 이들의 제법에는 化學的合成, 電氣化學的合成方法으로 대별된다. 電氣化學的 重合方法¹³⁾은 1979년 Diaz가 polypyrrole을 電解重合한 후 지금은 이방법을 많이

표 1. 導電性 고분자의 研究過程

年度	研究者(全社)	研究內容
1842	W. Knop	<ul style="list-style-type: none"> • Tetracyanoplatinate (TCP)의 合成 • TCP가 물에 녹으면서 金屬的光澤을 보이는 것을 發見
1910	F. P. Burt	<ul style="list-style-type: none"> • Polysulfurnitride ((SN)_x, Polythiazyl) • (SN)_x가 높은 전기전도를 나타냄을 발현.
1964	W. A. Little (Stanford대학)	<ul style="list-style-type: none"> • 상온에서 초전도체의 存在가능성에 대한 이론적 제시
1960	Dupont	<ul style="list-style-type: none"> • TCNQ 合成
1970	H. Shirakawa	<ul style="list-style-type: none"> • film상의 Polyacetylene 合成
1973	Heeger, Garito (Pennsilvania 대학)	<ul style="list-style-type: none"> • TTF-TCNQ가 높은 電氣傳導를 나타냄을 發見
1977	A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid (Pennsilvania 대학)	<ul style="list-style-type: none"> • film상의 Polyacetylene에 Halogen doping 함으로 電氣傳導도의 급격한 상승 발표
1980	A. J. Heeger, A.G.MacDiarmid (Pennsilvarnnia 대학)	<ul style="list-style-type: none"> • PA를 電極材料로 利用한 고분자 전지의 실험실적 제작
1986	BASF, VARTA (서독)	<ul style="list-style-type: none"> • 시판용 고분자전지 model 제시
1987	Bridge Stone SEIKO(일본)	<ul style="list-style-type: none"> • 고분자전지 개발 및 시판

표 2. 금속 및 여러형의(CH)_x의 전기전도도(20℃)

Metal	Conductivity (volume) $\sigma(S/cm)$	Density (g/cm ³)	Conductivity (weight) $\sigma(S/cmg^{-1})$
Hg	10365	13.546	767
Sb	25575	6.618	3864
Pt	101522	21.45	4733
As	30030	5.72	5250
Ir	195694	22.65	8639
Cr	77519	7.19	10781
Fe	102986	7.87	13085
Ni	146113	8.908	16402
Co	160256	8.92	17965
Au	470588	19.3	24382
Ag	671140	10.491	63972
Cu	645000	8.94	72147
S-(CH) _x	1000(doped AsF ₅)	Before doping	After doping
	520(doped I ₂ / CCl ₄)	0.40	1.23
Stretched S-(CH) _x	3200(doped AsF ₅)	0.50	1.26
	1600-1800 (doped I ₂)	—	—
Stretched N-(CH) _x	18000-28000 (doped I ₂ / CCl ₄)	0.85	1.12
ARA method stretched N-(CH) _x	120000-170000	0.9	1.15
			16071-25000
			104347-147826

이용하고 있으며 현재까지 10종이 넘는 導電性 高分子가 이 방법으로 얻어질 수 있다고 알려져 있다.

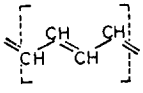
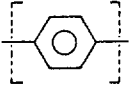
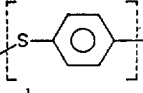
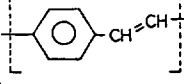
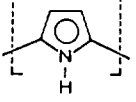
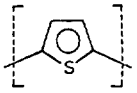
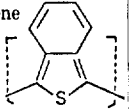
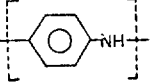
電解重合에 의해서 얻어진 高分子는 1) 합성이 용이하며, 2) 막의 두께를 전하량에 의해 제어할 수 있기 때문에 초박막이 가능하고, 3) 가역적으로 dope상태(산화상태 또는 환원상태)와 탈 dope상태(중성상태)가 가능하며, 4) 종래의 열화하기 쉬운 PA등의 시와는 달리 dope된 상태에서도 화학적으로 안정한 등의 특성이 있기 때문에 실용화에 가장 가까운 방법이다. 이렇게 합성하여

필름상으로 만들어 donor 또는 acceptor를 doping하여 導電性 高分子가 얻어진다. 표 3에 대표적인 導電性 高分子의 종류와 doping에 의해 얻을 수 있는 電氣傳導度 등을 나타내었다.

doping 방법¹⁴⁾으로는

- 1) 시료를 dopant의 gas에 넣거나 dopant용액에 담그는 방법
- 2) 시료에 dopant를 직접 넣는 방법

표 3. 도전성 고분자의 종류

polymer	maximum conductivity	type of doping
polyacetylene 	200-1000 (120000-170000)	n, p
polyparaphenylene 	500	n, p
polyparaphenylene sulfide 	3-300	p
polyparaphenylene vinylene 	1-1000	p
polypyrrole 	40-200	p
polythiophene 	10-100	p
polyisothianaphthene 	1-50	p
polyaniline 	1-10	p

3) 전기화학적 방법

4) ion implantation

5) 방전

6) 광 또는 방사선조사에 의한 유기 doping

등이 있으나 일반적으로 1), 2), 3) 방법이 많이 이용되고 있다. 또 같은 시료라도 얻을 수 있는 전기전도도는 dopant 물질의 종류와 양, doping시의 온도, 또 2중 doping시에는 어느 물질을 먼저 넣느냐에 따라 다

표 4. 여러가지 종류의 dopant

型		種 類
Acceptor (p型)	Halogen	Cl ₂ , Br ₂ , I ₂ , ICl, ICl ₃ , IBr, IF ₅
	Lewis 酸	PF ₅ , AsF ₅ , BF ₃ , BCl ₃ , BBr ₃ , SO ₃
	Proton 酸	HF, HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄ , HClO ₄ , FSO ₃ H, ClSO ₃ H, CF ₃ SO ₃ H
	遷移金屬 鹽 化 物	NbF ₅ , TaF ₅ , MoF ₅ , WF ₅ , RuF ₅ , BiF ₅ , TiCl ₄ , ZrCl ₄ , HfCl ₄ , NbCl ₅ , TaCl ₅ , MoCl ₅ , WCl ₆ , FeCl ₃ , TeCl ₄ , SnCl ₄ , SeCl ₄ , FeBr ₃ , TeBr ₄ , TaBr ₅ , TeI ₄ , TaI ₅ , SnI ₄
	遷移金屬 化 合 物	AgClO ₄ , AgBF ₄ , H ₂ IrCl ₆ , Ce(NO ₃) ₃ , Dy(NO ₃) ₃ , La(NO ₃) ₃ , Pr(NO ₃) ₃ , Sm(NO ₃) ₃ , Yb(NO ₃) ₃
	有機化合物	TCNE, TCNQ, DDQ
	其 他	O ₂ , XeOF ₄ , XeF ₄ , NO ₂ SbF ₆ , NOSbCl ₆ , NO ₂ BF ₄ , FSO ₂ OOSO ₂ F, (CH ₃) ₃ OSbCl ₆
donor (n型)	알카리 金屬	Li, Na, K, Rb, Cs
	電氣化學的 Doping	R ₁ N ⁺ R ₂ P ⁺ (R=CH ₃ , C ₆ H ₅ , etc.)

르다. 표 4에 많이 사용되고 있는 dopant의 종류를 표시하였다.

4. 導電性 高分子 電氣材料의 응용

導電性 高分子은 電氣傳導도가 금속영역까지 상승하고, 또 전도도를 임의로 제어할 수 있어 여러 분야에 응용이 예상되어진다. 이 導電性 高分子이 전기전도성, 전기저장성, 광전변환기능, 색변화 등 재미있는 성질을 갖고 있어 응용이 예상되어지는 분야를 요약하면¹⁵⁾

- 1) 고분자 축전지(전극재료)
- 2) 기능소자 (Sensor, 기억소자)
- 3) 광변환 재료(태양전지)
- 4) 표시소자
- 5) 내식성전극
- 6) 전선

등이다.

導電性 高分子은 앞서도 지적한 바와같이 dopant의 선택, dope양에 따라 전도도를 제어할 수 있는 n-type 및 p-type의 반도체를 만들어 이들 반도체적인 특성을 이용한 여러가지 반도체소자들을 만들어 특성향상에 대한 연구를 하였다. 이들 반도체 소자들은 현재까지 그 효율이나 성능면에서 기존의 실리콘이나 GaAs로 만든 반도체 소자들을 능가하지 못하고 있는 실정이다. 그러나 저렴한 가격으로 손쉽게 대량으로 만들 수 있기 때문에 세계적으로 많은 대학과 연구소 및 기업체에서 집중적으로 연구하고 있다. 또 電氣傳導度가 높은 물질이 개발됨에 따라 전선으로서의 이용에 대한 연구도 활발히 진행되고 있으나 아직까지는 간단한 장치(예를들면 LED를 켤 수 있는 장치)를 만들어 그 회로의 일부를 導電性 高分子으로 대체한 후 전류를 통과시켜도 구리전선으로만 된 회로와 마찬가지로의 결과임을 보여주는 시범단계이고 구리전선의 대체를 위해서는 아직 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

5. 고분자 축전지

導電性 高分子을 이용한 응용 연구의 대표적인 예는 二次電池의 전극재료이다. 이에 대한 연구는 미국의 Pennsylvania 대학의 A.G.Macdiarmid, A.J.Heeger교수가 導電性 高分子인 PA를 전기화학적 방법으로 산화, 환원 반응등을 시도한 결과 이 반응이 가역적임을 알아 내어 二次電池로서 사용할 수 있고, 그 성능은 납축전지보다 우수하다는 사실을 발표한 이후부터 전극활물질로서 導電性 高分子 재료의 연구가 활발하게 되었다. 최근에는 우수한 전극특성을 가진 물질도 개발되어 현재 導電性 高分子을 이용한 소형 二次電池가 개발되어 있다.

먼저 導電性 高分子을 전극재료로 이용했을 경우 원리부터 살펴보기로 한다.

그림 1에서 표시한 바와 같이 導電性 高分子을 유기용매의 전해액에 넣어 금지대폭(Eg)보다 큰 전압을 인가하면 正極에서는 외부회로에 전자가 방출되고 음이온이 흡수된다. 반면 負極에서는 전자가 부여되고 양이온이 흡수된다. 이 과정이 전기화학적인 doping으로 二次電池의 충방전반응이다. 충방전반응은 導電性 高分子을(P)_x, dope량을 y, 중합도를 x, acceptor를 A, donor를 D라 하면,

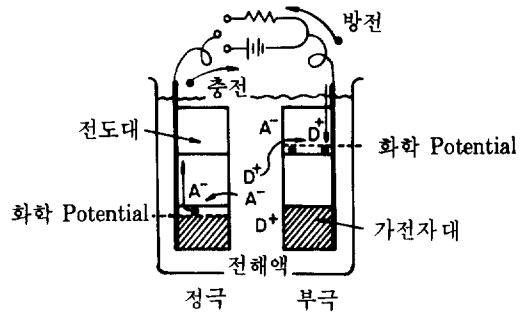
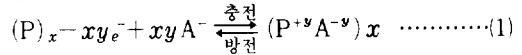
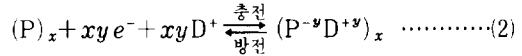


그림 1. 도전성고분자를 양극으로 이용한 전기화학적 doping

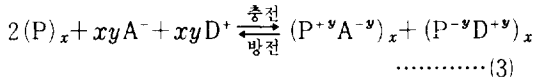
정극에서는



부극에서는



이고, 전 반응은,



이 導電性 高分子을 전극재료로 이용한 二次電池가 구비해야 할 조건⁵⁾을 살펴보면

- 1) 큰 고유 용량을 가질 것(Ah/kg, Ah/l), 즉 단위 체적당 또는 질량당 전극활물질이 저장하는 전기가량이 클 것
- 2) 충방전 효율이 높을 것(Coulomb효율이 높을 것)
- 3) 에너지 밀도가 높을 것(Wh/kg, Wh/l), 즉 단위 체적당 또는 단위질량당 축적에너지가 클 것
- 4) 急放電能力이 클 것. 단위면적당 큰 전류가 방전될 것.
- 5) Cycle 수명이 길 것
- 6) 자기방전이 작을 것

등이다.

그러면 이 導電性 高分子을 전극재료로의 사용가능성에 대해 위의 항목을 비교하여 검토해 보기로 한다.

먼저 고유용량은 PA의 경우 탄소원자당 13%까지 자체 안정하게 dope가능하므로 계산상 전극재료만을 고려할 경우 용량은 300Ah/kg이다. 이것은 납의 이론치(납원자 1개당 1개의 전자) 130Ah/kg 및cadmium의 240Ah/kg보다 크다. 개방전압 및 energy 밀도가 높다. Lithium을 대향전극으로 사용할 경우 대부분의 導電性 高分子을 전극으로 사용하면 3.5V이상의 개방전압을 얻을 수 있다. 이것은 금속전지에 비해 높은전압이다. 따

라서 energy 밀도 (Wh/kg) = 용량(Ah/kg) x 방전전압(V)은 1000Wh/kg 이상으로 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있다. 출력밀도는 전극재료의 실효표면적과 이온의 전극 중에서 확산속도 및 전해액의 저항으로 정해진다. 고분자일 경우 실효 표면적은 금속보다 훨씬 크기 때문에 출력밀도가 크다. 그러나 위와 같은 이점이 있는 반면에 자기방전은 금속에 비해 훨씬 큰 경향이 있다. 이 자기방전의 원인에 대해서는 거의 알려져있지 않으나 주원인은 전해액의 불순물, 전해액의 산화열화 또는 導電性 高分子 자체의 열화로 생각되어지고 있다. 그러나 최근 Aniline를 전극으로 사용한 水系 전해액 전지에서는 충전후 1개월간의 자기방전이 2%정도라고 보고되어 있고 개선될 전망이 크다.

Cycle 수명은 수백 cycle였으나 아닐린 전지인 경우는 cycle수명은 실용상의 문제는 없는 것으로 평가되고 있다. 또 고분자가 가볍기 때문에 용적에 대한 에너지 및 출력밀도가 금속보다 작기 때문에 저충기술의 개발등이 문제로 남아있다. 표 5에 각종 導電性 高分子를 이용한 2차전지의 구성특성을 표시하였고 마지막으로

표 5. 各種導電性 高分子를 이용한 二次電池 構成과 特性

構成 正極/負極	cell電壓 (V)	에너지 密度 (Wh/kg)	出力密度 (kw/kg)
t-(CH) _x /Li	3.7	290	36
t-(CH) _x /t-(C- H) _x	2.5	150	17
Li/t-(CH) _x	1.3	200	2.9
PPP/Li	4.4	320	7
PPP/PPP	3.3	150	-
Li/PPP	0.7	90	-
PPy/Li	2.2	290	10
PT/Li	3.9	280	12
PPy/t-(CH) _x	2.2	120	-
PT/PT	3.1	75	61
PAn/Zn	1.4	180	0.9
PAn/Li-Al	3.7	400	0.4

t-(CH)_x : Trans Polyacetylene PPP : Poly(p-phenylene)
 PPy : Polypyrrole PAn : Polyaniline
 PT : Polythiophene Li : Lithium

Bridge Stone社가 개발한 소형전지를 소개하고자 한다. 모양은 그림 2에 표시한 것처럼 한쪽 전극은 아닐린을

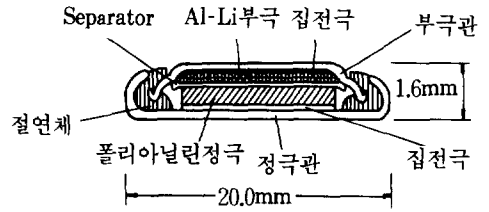


그림 2. 고분자 Li 2차전지의 단면구조

표 6. 고분자 Li 2차전지 (coin형)의 규격

		AL 2016	AL 2032	AL 920
size	直徑	20mm	20mm	9mm
	두께	1.6mm	3.2mm	2.0mm
重量		1.7g	2.6g	0.4g
公稱電壓		3V	3V	3V
公稱容量		3mAh (3-2V)	8mAh (3-2V)	0.5mAh (3-2V)
cycle特性		1mAh 1000 cycle 以上	3mAh 1000 cycle 以上	0.1mAh 1000 cycle 以上
標準放電 電流		1μA -5mA	1μA -5mA	1μA -1mA
標準充電方法		定電壓充電	定電壓充電	定電壓充電

사용하고 다른쪽 전극은 Li-Al합금을 사용하고 있다. 이들의 규격에 대해 표 6에 나타내었다. 현재까지는 Bridge Stone社가 개발한 소형전지를 소개하고자 한다. 모양은 그림 2에 표시한 것처럼 한쪽 전극은 아닐린을 사용하고 다른쪽 전극은 Li-Al합금을 사용하고 있다.

이들의 규격에 대해 표 6에 나타내었다. 현재까지는 Bridge Stone社가 개발한 것과 같이 주로 coin형의 소형 전지의 개발에 중점연구를 하고 있으나 장기적으로는 輸送機器用, 전력용 등의 대형전지의 쪽으로 개발이 진행될 것으로 전망된다. 특히 전력용으로는 양수발전소를 대체할 수 있는 대규모의 것과, 도시내외에 분산배치할 수 있는 것, 온수기등을 대신할 수 있는 가정용, 태양전지발전의 저장용 등 여러가지 규모와 형식의 二次電池 개발이 필요하고, 일부에서는 이 용도의 개발에 착수하고 있다. 이와 같이 導電性 高分子의 응용으로는 導電性 高分子를 전극재료로 사용한 二次電池가 실용화 가능성이 가장 크다고 전망된다.

6. 맺음말

導電性 高分子은 여러가지 기능응용이 가능하고, 기대가 큰 재료이며 실제로 실용을 위한 몇가지 제안이 있고 개발이 진행되고 있다. 그러나 導電性 高分子 자체의 안전성문제(열화), 어떠한 용매에도 녹지않고, 가열해도 용융하지 않으므로 실용상 큰 제약이 있다. 또 電氣傳導도가 금속영역까지 상승하고 있으나, 도체로 사용하고 있는 구리에 비해 떨어져고 있으며, 기계적특성도 개선해야될 점이 많다. 이러한 문제는 여러분야의 연구자, 기술자가 협력하여 분자설계, 高次構造의 制御, doping 기술개발로 성능향상을 한다면 새로운 기능재료로서 그 기대가 크다고 생각된다.

참 고 문 헌

- 1) 雀部傳之, 導電性 高分子材料, CMC, 1983
- 2) Terje A. Skotheim, Handbook of Conducting Polymers, Marcel Dekker, Inc., 1986
- 3) Bridge Stone, Polymer-Lithium 二次電池, OHM, p.112, 1987
- 4) 金藤敬一, Plastic電池, 固體物理, Vol. 17, p.753, 1982
- 5) 森下眞夫外, 導電性 高分子 材料의 電池에의 應用的 研究 電氣學會 論文誌 A. Vol. 107, p.177, 1987

- 6) A. Mohammadi외, Properties of Polypyrrole-Electrolyte-Polypyrrole Cells, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology, Vol. 133, p.947, 1986
- 7) 吉野勝美外, 導電性 高分子와 二次電池, 電氣學會雜誌, Vol. 106, p.783, 1986
- 8) MacDiarmid et al., J. chem. Phys., 69, p.5098, 1978
- 9) Paul J. Nigrey et al., Lightweight Rechargeable storage batteries Using Polyacetylene, (CH)_x as the cathode-Active Material, J. electrochemical Science and Technology, Vol. 128, p.1651, 1981
- 10) F. G. Will et al., Charge-Discharge Behavior of Polyacetylene Electrodes: J. Electrochem. Soc., Vol. 132, p.2351, 1985
- 11) E. M. Conwell, Transport in Trans-Polyacetylene. IEEE transaction on Electrical Insulation EI 22, p.591, 1987
- 12) H. Naarmann et al., New Process for the Production of Metal-Like, Stable Polyacetylene, Synth. Met., 1987
- 13) K. Kaneto et al., Electrical and Optical Properties of Polythiophene Prepared by Electrochemical Polymerization, Solid State Commun, Vol. 46, p.389, 1983
- 14) 吉野勝美, 導電性 高分子 材料, OHM, p.94, 1988