

플라스틱 Battery

이 서 본

서 론

전지는 재사용 여부에 따라 크게 1차전지(primary battery)와 2차전지(축전지, secondary battery)로 나눌 수 있다. 이들 battery의 사용량은 electronics의 발달에 따라 전자 기기의 소형화 및 휴대용 전자 제품의 발달로 battery의 중요성이 커지고 있으며, 그 응용 범위도 다양해지고 있는 추세이다. 이들 battery가 가져야 할 요구 조건으로는,

- 부하시에 전압의 변동이 적을 것
- 체적 및 중량당의 에너지 밀도 (energy density)가 클 것
- 부하 전류가 클 것
- 보존 수명(shelf life)이 길 것
- 저온 또는 고온에서 사용 가능할 것
- 자기 방전율(self discharge)이 적을 것
- 충전 cycle이 길 것
- 보수 유지가 쉬울 것
- 가격이 싼 것 (구입 가격, 보존 수명, cycle life를 고려한 가격) 등이다.

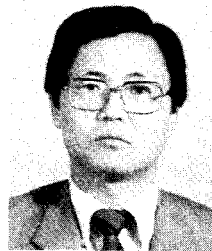
이러한 요구 조건을 만족하는 전지를 개발하기 위하여 많은 연구들이 진행 중에 있으며, 최근의 연구 개발 동향을 보면 이들 특성 중에서 높은 전압에서 작동하고, 에너지 밀도가 높은 battery의 개발이 중요시 되고 있다.

고전압, 고출력을 가지는 battery를 개발하기 위해서는 다음과 같은 기술적 과제를 해결하여야 한다.

- 양극 재료의 개발 : 에너지 밀도가 높고, 산화/환원 전위가 높으며, 전기 용량이 크고, 많은 충전 cycle에도 안정한 재료의 개발
- 음극 재료의 개발 : dendrite가 발생하지 않으며, 반복 충전이 가능한 음극 재료의 개발
- 전해액의 개발 : 높은 전압에서도 안정한 전해액의 개발

최근 이러한 과제들을 해결하기 위하여 전도성 고분자를 양극 또는 음극 활성 재료로 이용한 battery의 개발이 활발히 진행 중에 있다.

특히 근년의 보고에 의하면 독일의 BASF사에서는 polypyrrole을 이용한 축전지를 개발하여 실용 연구를 거쳐 공업적으로 양산할 계획으로 있으며, 일본의 Bridgestone-Seiko사에서는 polyaniline을 이용한 축전지를 개발하여 LSI memory back-up용으로 시판 중에 있어 플라스틱 축전지에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 본고에서는 먼저 플라스틱 축전지의 재료인 전도성 고분자의 합성 방법과 특성을 알아본 후 이어서 플라스틱 battery의 개발 현황과 연구 방법 등을 간략하게 논하고자 한다.



이 서 본

1962 서울대 화학과(공학사)
 1971 미국 Univ. of Cincinnati
 (이학박사)
 1978~ 한국화학연구소 고분자
 현재 제1연구실(실장)

한국화학연구소 고분자연구실(Sub B. Rhee Polymer Lab., Korea Research Institute of Chemical Technology, P. O. Box 9, Daedeog-Danji, Daejeon 305-606, Korea)

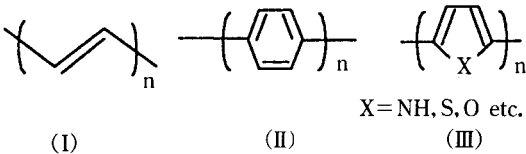
전도성 고분자

개요

1964년 Stanford 대학의 W.A. Little은 고분자의 분자 구조가 conjugated double bond를 갖는다면 상온에서 초전도체로 될 수 있다는 가설을 발표하였다. 이러한 가설의 발표가 있는지 10년 만에 실제로 전기 전도성을 가진 고분자, polysulfenitride(SN)_x가 Walatka에 의해 합성되었고, 이어 1977년에는 Shirakawa에 의해 완전한 유기 고분자인 polyacetylene이 film 형태로 합성되고, 또다시 doping에 의해 전도도가 크게 향상된다는 사실이 보고되는 등, 전도성 고분자는 새로운 국면을 맞게 되었다.

그 이후로 전도성 고분자 소재의 개발은 학계 및 산업계의 많은 관심을 모아 poly(*p*-phenylene), polypyrrole, polythiophene, poly(phenylene sulfide) 등 수많은 전도성 고분자에 대한 연구 논문이 보고되고 있으며, 그 종류로 수십종이 넘는 것으로 알려져 있다. 그러나 대부분의 전도성 고분자가 산화 안정성이 나쁘거나, 전도도가 그리 높지 못하며, 성형 가공성이 좋지 못하다는 문제점을 갖고 있기 때문에 이에 대한 연구가 현재 진행 중에 있다.

현재 연구되고 있는 전도성 고분자는 크게 i) polyacetylene 및 그 유도체(I), ii) polyphenylene 및 그 유도체(II), iii) poly(heterocycle) 및 그 유도체의 세 부류로 요약할 수 있으며, 그 구조는 아래와 같다.



전도성의 원리

구리와 같은 금속 전기 전도체에는 자유 전자가 있어서 겹쳐진 전자 궤도를 통하여 자유 전자가 원자들 사이를 자유로이 움직일 수 있으므로, 전원이 연결되면 전자의 이동이 생기게 되고 따라서 전류가 흐르게 된다. 마찬가지로 전도성 무기 고분자인

(SN)_x의 경우 결합에 참여하지 않는 자유 전자가 있어서 개방형 전자 궤도 형태를 이루어 전자의 이동이 가능하게 되므로 전도성을 나타내게 된다.

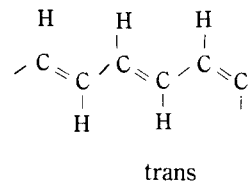
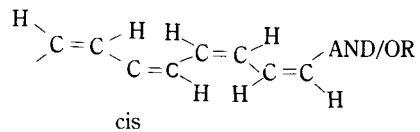
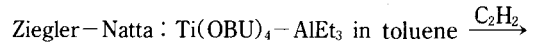
그러나 대표적인 전도성 플라스틱인 polyacetylene의 예를들면 이중결합과 단일결합의 반복 형태 즉, conjugated double bond라는 구조를 갖기 때문에 polymer 주쇄에 새로운 전자를 첨가하거나, 혹은 전자를 제거하여 hole 분자내의 불균형을 이루게 하면 전자 궤도가 개방형으로 바뀌면서 전자의 이동이 가능하게 된다. 이렇게 새로운 전자를 첨가하거나, 혹은 전자를 제거하는 과정을 doping이라고 하며, 각각 *n*-doping, *p*-doping라고 한다. 전기전도도가 10⁻¹⁰S/cm 이하인 polyacetylene이 doping되면 전도도가 10³S/cm 까지 증가하는 것은 바로 doping에 의해 이러한 개방형 전자 궤도를 통해 전자가 자유로이 이동하면서 전류를 흐르게 하기 때문이다.

이러한 원리는 "Solition theory"로 잘 설명되는데 Fig. 1은 trans-polyacetylene의 solition을 도식한 것이며, Fig. 2는 여러가지 전도성 고분자의 전기 전도도를 나타내었다.

전도성 고분자의 합성 및 특성

화학적 중합

Polyacetylene : 맨 처음 발견된 전도성 고분자인 polyacetylene은 Ziegler-Natta 촉매를 사용하여 acetylene을 중합하여 얻는다.



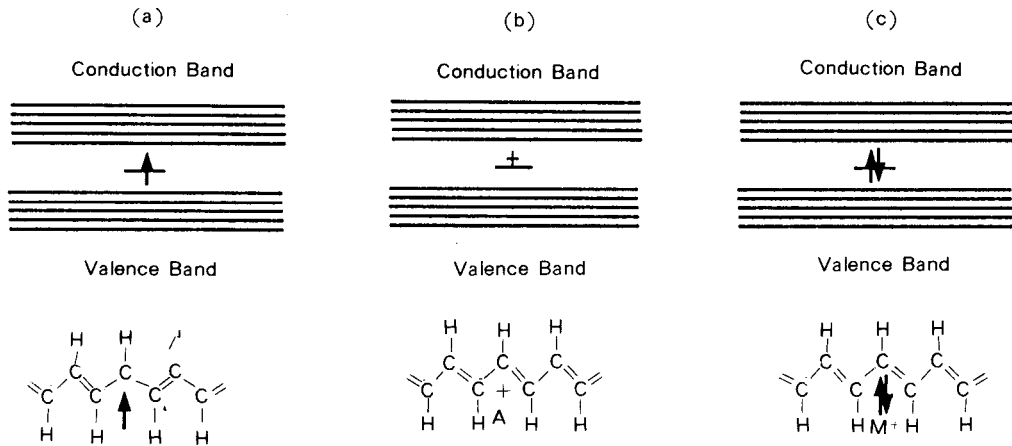


Fig. 1. (a) neutral (b) positively charged (c) negatively charged solitons in trans $(CH)_x$.

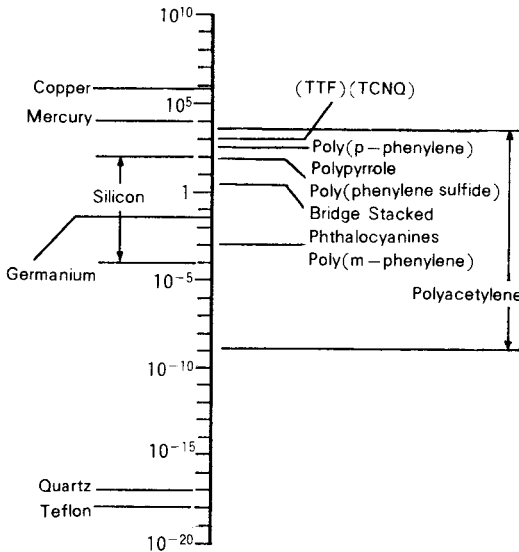
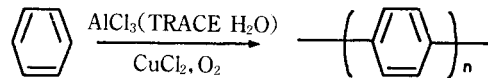


Fig. 2. Conductivities of some well known materials and conducting polymers.

이렇게 얻은 polyacetylene은 유연성이 좋은 film 형태로 얻어지며, 중합 온도에 따라 cis(-78°C) 혹은 trans(상온) polyacetylene이 얻어진다. Polyacetylene은 10^9 S/cm 정도의 낮은 전도도를 가지나, I_2 , AsF_5 등으로 산화시키거나 (*p*-doping), sodium naphthalide, lithium naphthalide로 환원시키면 (*n*-doping) 10^3 S/cm 정도로 높은 전기 전도도를 가지는 것으로 보고 되었다. 최근 Naarman 등은 일정한 방

향으로 배향된 polyacetylene을 중합하였는데 이것은 $10^4 \sim 10^5$ S/cm 정도의 높은 전기 전도도를 갖는다. 그러나 polyacetylene은 산화 안정성이 낮아 그 응용에 많은 제한을 받고 있다.

Poly(*p*-phenylene): Polyphenylene은 Wurtz-Fittig, Ulmann, Grignard, diazonium coupling과 같은 aryl-coupling 반응으로 얻어질 수 있으며, 가장 일반적인 방법은 $AlCl_3/CuCl_2$ 를 사용한 oxidative coupling이다.

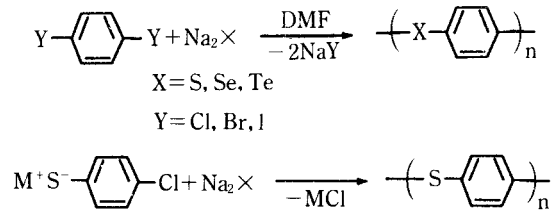


Polyphenylene은 para 위치에 서로 이웃하고 있는 phenyl group들이 약 23°C씩 기울어져 있는 형태로써 polyacetylene 처럼 평면 구조를 이루지는 않지만 doping 후에 상당한 전도도의 증가를 나타낸다.

Poly(*p*-phenylene)은 어떠한 용매에도 녹지 않는 갈색 분말로서 상당한 결정성을 나타내는데 분말을 고온에서 압축할수록 더욱 높은 결정성을 나타낸다. Polyphenylene은 polyacetylene에 비해 공기 중 안정성이 큰 반면에 용해성이 없으므로 압축이나, 사출시켜 전극을 제조해야 하는 불편이 있다. Polyphenylene은 전도도가 10^{-13} S/cm인 절연체이므로 쉽게 doping이 이루어지지 않고 AsF_5 로 predoping을

한 후에 재차 doping하여 500 S/cm의 높은 전도도를 얻는다.

Poly(phenylene sulfide) : 또 다른 화학적 중합 방법으로는 aryl dihalide와 sodium sulfide를 이용하여 step-growth 축합시키는 것이다. 이렇게 얻은 poly(phenylene sulfide)는 용융이 가능한 polymer이다.

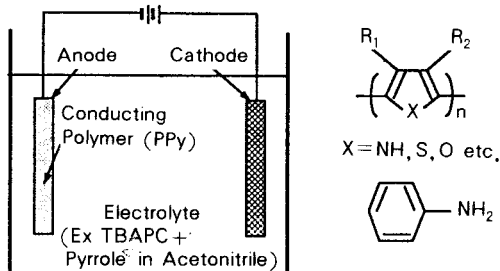


Poly(phenylene sulfide)의 분자 구조는 평면적 구조가 아니라 일정한 평면에 놓여 있는 황 원자(S)에 대하여 para 위치에 있는 phenyl group들은 +45°와 -45°로 서로 엇갈린 구조로 되어 있다. Poly(phenylene sulfide)는 AsF₅ doping하였을 때 전도도가 1 S/cm로서 앞의 polymer에서는 불가능한 melt process를 할 수 있어 가공이 용이하다.

Poly(phenylene sulfide)는 현재 미국의 Phillips Petroleum Company에서 Ryton이라는 상표로 상품화되어 있다.

전기화학적 중합

Dall'olio에 의하여 polypyrrole의 중합된 이후로 많은 heterocycle 화합물에 대한 전기화학적 중합 및 특성 연구가 이루어져 왔다. 전기화학적 중합의 기본적 원리는 아래 그림과 같이 금속 전극에 양극 전위를 걸어주면 전극 위에서 polymer가 생성된다. 전기화학적으로 중합하는 전도성 고분자의 monomer는 일반적 아래와 같은 구조를 가진다.




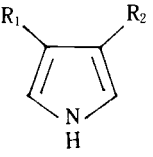
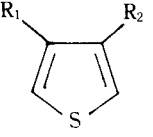
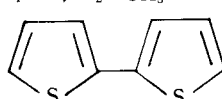
전기화학적 방법에 의한 중합의 장점은 첫째, polymer의 두께, 크기 등을 조절하기가 용이하다. 둘째, 전기화학적으로 중합된 전도성 고분자는 중합된 그 자체로 전기 전도도가 아주 높다(doping이 따로 필요없다). 셋째, 전기화학적 cell에서 전위의 극성을 바꾸어 주므로 쉽게 undoping이 일어난다. 넷째, 전극 표면에서 가역적인 산화 환원 반응이 일어나므로 이를 이용하여 여러가지 응용에 사용될 수 있다(예, battery, ECD, sensor 등).

Table 1에는 전기화학적으로 중합되는 여러가지 heteroaromatic monomer의 구조와 중합된 polymer의 특성을 도시하였다.

Polypyrrole : Polypyrrole system이 다른 전도성 고분자 system에 대해 갖는 장점은 여러가지가 있다. 최초 polypyrrole이 주목받기 시작한 것은 (SN)_x나 (CH)_x의 계에 비해서 열 안정성 및 화학적 안정성이 훨씬 뛰어나면서도 전도도가 그에 못지 않기 때문이었다. 그러나 최근에 와서는 전기화학적 합성이나 기타의 중합 방법의 개발로 합성이 다른 어떠한 전도성 고분자에 비해 간단하면서도 film, powder 등의 형태가 다양하고, 물성도 우수할 뿐 아니라 유도체를 다양하게 만들 수도 있으며, 공중합이 비교적 쉽게 가능해지고, 기존의 범용 고분자 수지를 matrix로 하여 blend 혹은 IPN, block화시키는 것이 가능한 등 여러가지 변화가 용이하여서 크게 각광을 받은 재료의 하나가 되었다.

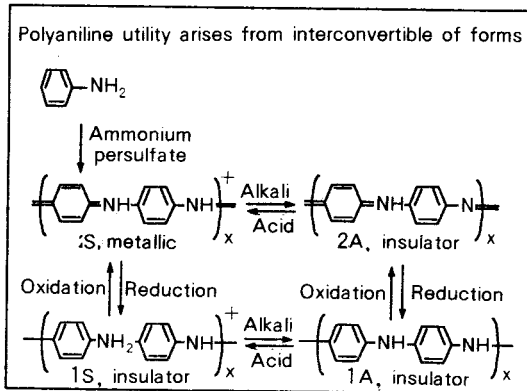
최근의 개발 동향으로는 몇 종류의 범용 고분자를 matrix로 하여 polypyrrole을 deposit 시킴으로써 전도성 복합 재료를 개발하려는 노력이 진행 중인데, PVC, PS 등을 사용하는 경우 10~10²S/cm 정도의 고전도도와 고강도의 film들이 얻어진다고 보고되어 있다. 이들은 polypyrrole의 전도도와 범용 고분자의 기계적 물성을 복합시킨 예이지만, 이 밖에도 microelectronics에서의 응용 분야 등 각종 응용에 대한 연구도 계속 중이다. 또한 축전지의 전극으로서의 연구, electrochromic display device, 전기화학적 반응에서의 촉매 전극으로서의 연구 등이 계속되고 있다.

Table 1. Structures and Electrochemical Properties of Polypyrroles and Polythiophenes

Monomer	Conductivity (S/cm ⁻¹)	Oxidation Potential V vs SCE	Soluble ?	
	R=H R=CH ₃	40-100 10-4	-0.2 0.46	N N
	R ₁ =H, R ₂ =C ₂ H ₅		0.15	N
	R ₁ =R ₂ =CH ₃	0.2-10	0.1	N
	R ₁ =R ₂ =C ₂ H ₅	10-4	0.23	N
	R ₁ =H, R ₂ =(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	0.01		N
	R ₁ =H, R ₂ =COCH ₃		0.9	N
	R ₁ =H, R ₂ =COC ₁₁ H ₂₃	360		Y
	R ₁ =H, R ₂ =COC ₁₇ H ₃₅	10		Y
	R ₁ =H, R ₂ =COC ₆ H ₅	10-3	0.9	N
	R ₁ =R ₂ =H	10	1.1	N
	R ₁ =H, R ₂ =CH ₃	100-750	0.9	N
	R ₁ =H, R ₂ =C ₂ H ₅	240		N
	R ₁ =H, R ₂ =C ₄ H ₉	110		Y
	R ₁ =H, R ₂ =i-C ₄ H ₉	2		N
	R ₁ =H, R ₂ =C ₆ H ₁₃	95		Y
	R ₁ =H, R ₂ =C ₈ H ₁₇	78		Y
	R ₁ =H, R ₂ =C ₁₂ H ₂₅	67		Y
	R ₁ =H, R ₂ =C ₁₈ H ₃₇	17		Y
	R ₁ =H, R ₂ =C ₂₀ H ₄₁	11		Y
	R ₁ =H, R ₂ =C ₆ H ₅	100		M
	R ₁ =H, R ₂ =CH ₂ C ₆ H ₅	13		Y
	R ₁ =H, R ₂ =CH ₂ OCH ₃	0.31		Y
	R ₁ =H, R ₂ =CH ₂ O(CH ₂) ₂ OCH ₃	51		Y
	R ₁ =H, R ₂ =CH ₂ O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃	1050		Y
	R ₁ =H, R ₂ =CH ₂ NHCO(CH ₂) ₁₀ CH ₃	200		Y
	R ₁ =H, R ₂ =O(CH ₂ CH ₂ O) ₂ CH ₃	0.05		Y
	R ₁ =H, R ₂ =(CH ₂) ₂ SO ₃ Na	0.01		Y
	R ₁ =H, R ₂ =(CH ₂) ₄ SO ₃ Na	0.01		Y
R ₁ =H, R ₂ =CH ₃	50	1.1	N	
		10-4		N

Polyaniline : Polyaniline은 그 구조가 정확히 알려진 것은 아니지만, quinoid-benzenoid-diimine 형태인 것으로 여겨지고 있다. MacDiarmid 등은 polyaniline은 다음의 4가지 구조를 가지며, 산화/환원, 산-염기 평형 등에 의하여 서로 변환될 수 있다고 제안하였다.

Polyaniline의 응용은 큰 관심을 끌지 못하였으나, 최근에 들어 전도성 고분자와 polymer를 입혀서 표면을 modify한 전극에 대한 관심이 높아짐에 따라 새로이 많은 연구들이 진행되고 있다. Diaz, Logan



등은 aniline을 황산용액 중에서 Pt을 작업 전극으로 이용하여 전기화학적으로 산화시키면 polyaniline이 Pt 전극 위에 film 형태로 얻어짐을 보고하였다. Noufi, Nozik 등은 Si, CdSe, GaAs, GaP 등의 *n*- 또는 *p*-type의 반도체 전극 위에서 polyaniline film을 증합하였다.

이렇게 전기화학적인 방법으로 증합한 polyaniline film은 표면이 균일한 film을 얻을 수 있으며, 전극 표면에 강하게 붙어 있으며, 화학적으로 안정하고, 재현성 있는 film을 얻을 수 있다. 이러한 polyaniline film은 electrochromic display 장치, 반도체 전극 polymer, coating, 그리고 film의 가역적인 산화-환원을 이용한 2차 전지(rechargeable battery) 등에 활용할 수 있다. 특히 종래의 전도성 고분자가 공기중에서나 수용액 중에서 불안정하여 그 응용 분야가 제한되어 있었던 것과 비교하여 볼때 polyaniline은 공기 중이나, 수용액 중에서도 안정하여 개발할 가능성이 큰 물질로 보인다.

전도성 플라스틱 축전지

플라스틱 축전지의 원리

전도성 플라스틱을 이용한 축전지의 기본 원리는 금속 전극을 쓰는 기존의 축전지와 같이 가역적인 산화/환원 반응을 이용한다. 즉, 중성인 polyaniline (PAn)에 전기적 에너지를 가하여 주면 PAn은 산화된 상태가 된다. 산화된 PAn은 자발적으로 환원하려는 성질을 갖게 되며 쉽게 산화되는 물질(예를 들면 Li, Zn와 같은 금속 등)과 연결하면 도선을 따라 전기적 에너지를 발생하며, PAn은 다시 중성인 상태로 환원된다.

이와같이 산화/환원 과정을 가역적으로 거치는 것이 축전지의 기본 원리이다. 예를 들어 납 축전지와 비교하여 전극 반응을 표시하면 아래와 같으며, Fig. 3에 도식적으로 나타내었다.

플라스틱 축전지의 개발 현황

현재 개발 중인 플라스틱 축전지를 보면 고분자를 양극 또는 음극 재료로 응용한 축전지를 만들 수 있다. 그러나 대부분의 전도성 고분자들은 음극 재료로

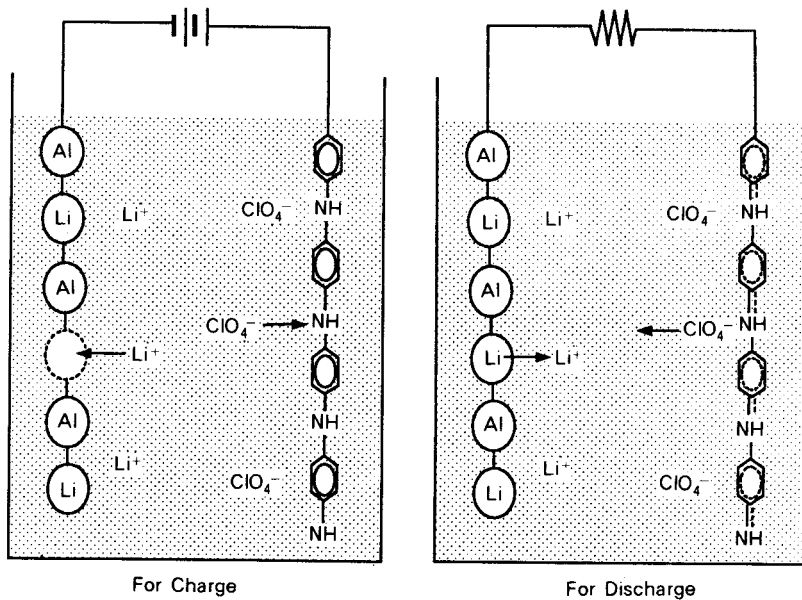


Fig. 3. Schematic diagram of polymer battery.

		전극 반응	
납축전지	양극	$\text{PbO}_2 + 4\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	
	음극	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{e}^-$	
플라스틱 축전지	양극	$\text{PAn} + \text{ClO}_4 + \text{e}^- \rightarrow \text{PAn} + \text{ClO}_4^-$	
	음극	$\text{Li-Al 합금} + \text{Li-Al} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{Al} + \text{e}^-$	

사용할 때 보다 양극 재료로 사용할 때 우수한 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 따라서 일반적인 플라스틱 축전지의 구조는 양극으로는 전도성 고분자를 음극 재료로는 Li, Zn 등과 같은 금속을 쓰는 것이다. 최근에는 음극 재료와 전해질을 모두 고분자 물질로 대체하려는 연구들이 많이 행하여지고 있다. Table 2에는 현재 연구 개발 중인 여러가지 플라스틱 축전지의 구조와 특성을 요약하였다.

플라스틱 축전지 제작에 고려할 요소들

플라스틱 축전지를 제작할 때 가장 먼저 고려할 요소들을 보면 1) 에너지 밀도(powder density) 2) 충방전 수명(cycle life) 3) 자기 방전률(self discharge) 4) 안정성 및 경제성 5) 적용 가능성 등이다. 이러한 요소들을 만족하기 위하여 축전지에 사용될 고분자들은 다음과 같은 성질을 가져야 한다.

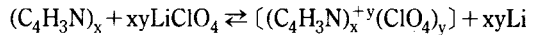
- i) 가역적 전극 반응(cycle당 99% 이상)
- ii) 자기 방전률이 적을 것($\leq 20\%$ per month)

iii) intercalation degree(혹은 doping level)이 높을 것($\geq 0.1/\text{C-atm}$)

iv) 산화/환원 반응 속도가 빠를 것 등이다.

에너지 밀도

에너지 밀도는 축전지 단위 무게 당 또는 단위 체적 당 가지는 에너지의 총량을 말하며, 단위는 Wh/kg 또는 Wh/dm³으로 정의된다. 플라스틱 축전지의 구성이 Li | LiClO₄ | PPy이고, 전극 반응이 다음과 같이 일어난다고 가정하자.



이 경우 축전지의 이론적인 capacity와 에너지 밀도는 다음과 같이 정의된다.

$$K_{\text{theo}} = \frac{y \times F}{M(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}) + yM(\text{LiClO}_4)}$$

$$E_{\text{theo}} = U \times K_{\text{theo}}$$

여기에서

K_{theo} : theoretical capacity by weight

E_{theo} : theoretical energy density by weight

M : molar weight of reactant

F : faraday constant

y : degree of doping of PPy unit

Table 2. 플라스틱 축전지와 그 특성

양극	음극	전해 질	전압(V)	Cyclability
Polythiophene	Zn	ZnI ₂	1.25	250
Polythiophene	Polythiophene	{NBu ₄ } · {BF ₄ }	2.7	
Polythiophene	Li	LiClO ₄	3.4	
Polythiophene	Li	LiClO ₄	3.7	130
Polythiophene	Polyacetylene	{NBu ₄ } · {BF ₄ }	3.5	
Poly(p-phenylene)	Li	LiAsF ₆	3.8	
Poly(p-phenylene) 유도체	Li or PPP	LiClO ₄ 등	2.4~2.4	10~500
Polypyrrole	Li	LiClO ₄ , LiBF ₄	2.7	300
Polypyrrole	Zn	ZnI ₂	1.2	250
Polyaniline	Li	LiClO ₄	3.3	>1000
Nylon, Polyethylene	Zn	ZnI ₂	1.3	500
Polypyrrole	Zn	ZnI ₂	1.2	>500
Polypyrrole/PTHF	Zn	ZnI ₂	1.2	>700

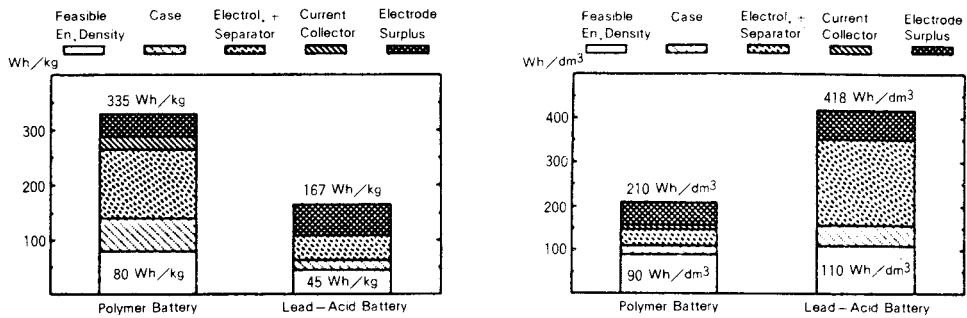


Fig. 4. Energy density and specific energy of polymer and lead-acid batteries.

U : average discharge voltage

실제 축전지에 있어서는 이론적인 에너지 밀도에 전해질 용액 분리막(separator), 집전판(current collector) 등의 무게가 포함되어 실제 사용하는 에너지 밀도는 이론값 보다 감소하게 된다. Fig. 4에서는 Li | Polyacetylene 축전지의 이론적인 에너지 밀도와 다른 요소들을 고려한 실제 사용 가능한 에너지 밀도를 도식적으로 나타내었으며, Table 3은 여러가지 전도성 플라스틱 축전지와 상용 금속 전극을 사용한 축전지의 에너지 밀도를 비교하여 나타내었다.

충방전 수명(Cycle Life)

전지의 충방전 수명은 보통 최초의 에너지 용량에서 50%로 줄어들었을 때 까지의 충방전 횟수로 정의된다. 상용 축전지의 충방전 수명은 depth of discharge (DOD, 사용 가능한 총 에너지중 충방전 cycle에 사용되는 에너지의 백분율, %)와 충방전 방법에 따라 큰 영향을 받는다. Table 4에는 PT의 충방전 수명을 DOD에 따라 나타내었다.

사용되는 납축전지나 Ni/Cd 축전지일 경우 충방전 수명은 500~1000 cycle 정도이다. 축전지에 이용되는 polymer의 경우 PA 등은 산화 안정성이 다소 떨어지나, PAn, PT, PPy 등은 산화 안정성이 비교적 우수하여 축전지로 이용한 경우 우수한 cyclability를 보여준다.

자기방전률(Self Discharge)

축전지 성능 중 가장 중요한 것 중에 하나는 충전

Table 3. Energy Density of Polymer Battery

System	Average Voltage (V)	Theoretical Spec. Capacity (Ah/kg)	Theoretical Energy Density (Wh/kg)	Expected Energy Density (Wh/kg)
Li/PA+0.09	3.1	107	335	79
Li/PPy+0.33	3.2	88	282	57
Li/PT+0.03	3.4	75	255	51
PA-0.06/ PA+0.09	2.7	57	154	31
PA-0.06/ PPy+0.03	2.2	52	114	23
Zn/PAn	1.03	135	139	27
Li/PAn	3.31	106	352	70
*Pb/PbO ₂	2.1	88	184	20~40
*Cd/NiOOH	1.35	161	218	20~50

* PA : Polyacetylene PPy : Polypyrrole
PT : Polythiophene PAn : Polyaniline

Table 4. Cycling Behaviour of Polythiophene

DOD, %	~90	~50	~30
Cycle Life	>200	>500	>1500

상태에서 방치하여 두었을 때 얼마나 긴 시간 동안 성능을 유지하느냐 하는 자기 방전 특성이자, 자기 방전률은 일정 기간 후의 에너지량을 최초 에너지량에 비교한 백분율로 표시되며, 단위는 %/year, %/month 등으로 나타내어 진다. 플라스틱 축전지에 사용되는 polymer의 자기 방전율을 보면 환원된 PA

의 경우 5일 동안에 12% 정도가 감소되며, PT의 경우에는 PA 보다 쉽게 자기 방전되는 것으로 보고 되어 있으며, PPy, PAn 등은 비교적 우수하여 10%/month 정도인 것으로 보고 되었다. 플라스틱 축전지에 있어서 자기 방전의 원인은 산화된 polymer가 자발적으로 undoping되거나, solvent와 반응하기 때문인 것으로 알려져 있다.

Fig. 4에는 일본에서 개발된 Li/PAn 축전지의 자기 방전율을 보여준다.

기타-안정성, 경제성, 응용 분야 등

플라스틱 축전지의 경우 금속 전극을 사용한 기존 축전지에 비하여 공해 문제가 비교적 적고, 소각 폐기가 가능한 것 등 안정도에서는 비교적 우수한 특성을 가지고 있다. 그러나 perchlorate가 doping된 고분자를 사용한 경우 폭발 위험성이 있는 것으로 알려져 있다.

가격면에서 보면 polyaniline을 제외한 다른 전도성 고분자는 아직까지는 가격이 비싸다. 그러나 합성 방법 등의 공정을 개선할 경우 기존의 축전지와 가격 경쟁이 가능하리라 본다. 뿐만 아니라 플라스틱 축전지는 에너지 밀도가 크고, device에 맞추어 그 모양을 쉽게 변형할 수 있는 등의 장점으로 인하여 다양한 분야에 응용 가능하리라 본다. 특히 가격 보다 우수한 축전지 성능을 요구하는 우주 항공, 군사용 및 특수 용도의 소형 축전지로 개발할 가능성이 큰 것으로 보여진다.

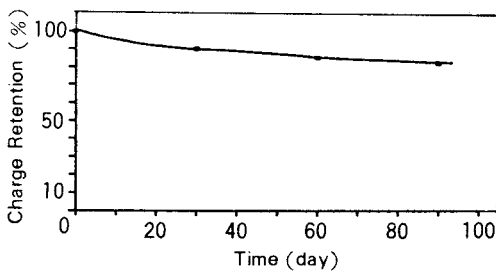


Fig. 5. Self discharge characteristic of Li+PAn battery.

실용 플라스틱 축전지 연구

대용량 Polyacetylene 축전지

Nagatomo 등은 polyacetylene을 이용하여 대용량의 실용 축전지를 제작하여 성능을 측정하였다. 이 축전지는 양극으로는 "Shirakawa" 방법으로 중합한 PA를, 음극으로는 Aluminum을 사용하였으며, 전해액은 LiClO₄를 propylene carbonate와 ethylene carbonate에 녹인 용액을 사용하였다. 이 축전지의 구조는 stacked-type 축전지로 Fig. 6와 같다.

이 축전지는 개방 전압(open circuit potential)이 3.5V이었으며, 67 Wh/kg 정도의 에너지 밀도를 가진다. 또한 coulomb efficiency가 70~80% 정도로 우수하였으며, 150회 이상 충방전하여도 안정한 충방전 특성이 얻어진다. (Fig. 7,8 참조) 그러나 이

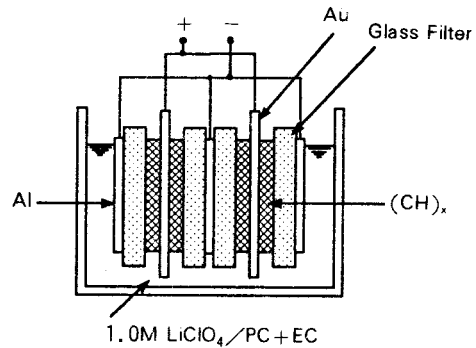


Fig. 6. Schematic diagram of stacked-type polyacetylene battery.

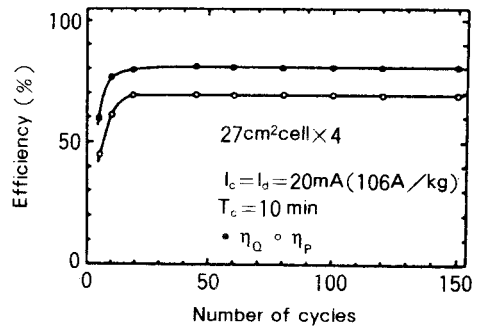


Fig. 7. The coulombic (η_0) and power (η_p) efficiency of the charge-discharge cycle of PA battery.

축전지는 자기 방전율이 50%/day 정도로 아주 크며, 충전시 높은 전압에서 전해질 용액이 degradation되며, 양극으로 사용된 PA의 기계적 물성이 크게 나빠지는 단점이 있어 이를 보완하여야 실용화 할 수 있을 것이다.

Birdgestone-Seiko사의 Polyaniline Battery

Birdgestone과 Seiko사에서 공동 개발되어 1987년 9월 부터 판매가 시작된 플라스틱 축전지는 PAn을 양극 활성 물질로 사용하고 Li-Al 합금을 음극으로 사용하였으며, 전해액은 propylene carbonate와 1,2-dimethylethane에 LiF를 사용한 것으로 구조는 Fig. 9와 같다.

이 축전지는 LSI memory back-up용으로 개발되었으며, 공칭 전지 용량이 3mAh로 보통 memory

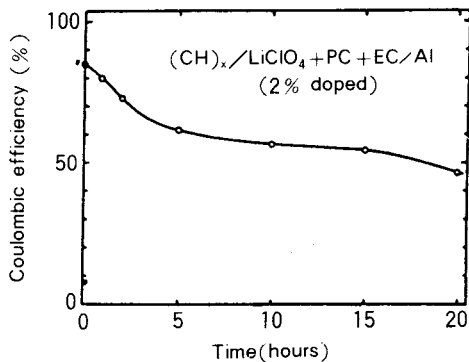


Fig. 8. Self discharge of PA battery (2% doped)

back-up용 전지의 선비 전류가 10~50 μ A 정도인 것에 비교하여 충분히 큰 전지 용량을 갖는다. 이 전지는 $-20^{\circ}\text{C} \sim +60^{\circ}\text{C}$ 사이에서 매우 안정한 방전 특성을 보이며, 1mAh로 사용시 1000회 이상 충방전이 가능하며, 자기 방전률도 10%/year 정도로 아주 우수한 것으로 보고되었다(Fig. 4, 10 참조). Table 5에서는 이 축전지의 특성을 요약하였다.

Zn | ZnI₂ in H₂O | PPy/PTHF-I₂ 전지

이 전지는 본 연구실에서 개발되어 실용화를 위하여 연구 중인 축전지로서 양극 활성물질로는 polytetrahydrofuran(PTHF)와 polypyrrole을 복합화한 전극을 사용하였고, Zn foil을 음극으로 사용하고 전해액으로는 ZnI₂를 수용액에 용해한 것으로 Fig. 11과 같은 구조를 가진다.

이 전지는 기존의 플라스틱 축전지와는 약간 상이한 전극 반응을 거치게 된다. 이 축전지에서는 전도

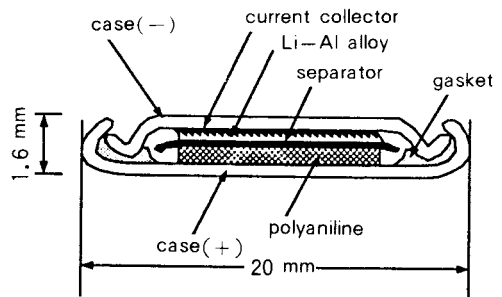


Fig. 9. Schematic diagram of Li | LiF | PAn battery.

Table 5. Li | LiF | PAn 축전지의 성능

성능	Polyaniline-Li 전지			
	AL920	Al2016	AL2032	
크기	지름 (mm)	9	20	20
	두께 (mm)	2.0	1.6	3.2
Open Circuit Potential (V)	3	3	3	
작동 전압 (V)	2~3	2~3	2~3	
공칭 용량 (mAh)	0.5	0.5	0.5	
충방전 회수	0.01mAh 10,000회	0.1mAh 10,000회	0.3mAh 10,000회	
	0.2 mAh 1,000회	1mAh 1,000회	3mAh 1,000회	
자기 방전률	실은 매월(%)	10% 이하	10% 이하	10% 이하
	가속 실험 (60°C, 20일, %)	30% 이하	30% 이하	30% 이하

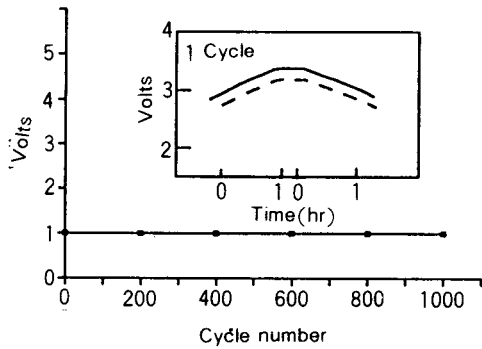


Fig. 10. Cyclability of Li | LiF | PAn battery.

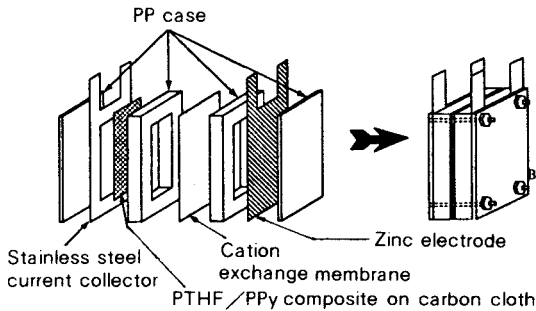


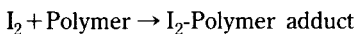
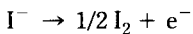
Fig. 11. Schematic diagram of Zn | ZnI₂ | PPy/PTHF-I₂ battery.

성 고분자의 산화 환원 반응뿐 아니라 충전시에 요오드를 발생시켜 고분자 전극에 흡착되게 하여 전극 반응에 참여하게 하므로 기존의 polypyrrole 축전지에 비하여 에너지 밀도가 크게 증가한다.

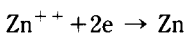
이 축전지의 전극 반응은 다음과 같다.

* Charge시

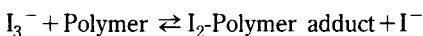
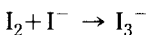
· Positive electrode



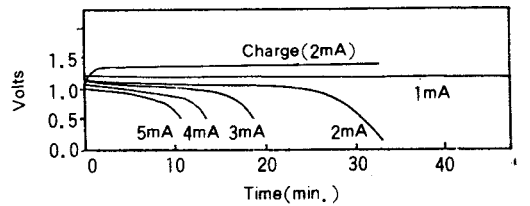
· Negative electrode



or



PTHF/PPy 축전지는 open circuit potential이 1.35V이며, 200Wh/kg 정도의 에너지 밀도를 가진다. 또한 coulomb efficiency는 80~90% 정도이며,



Discharge Current(mA)	1	2	3	4	5
Coulombic Efficiency(%)	100	98	93.2	89.2	90.1

Fig. 12. Coulombic efficiency and charge/discharge characteristic of Zn | ZnI₂ | ZnI₂ | I₂-composite battery.

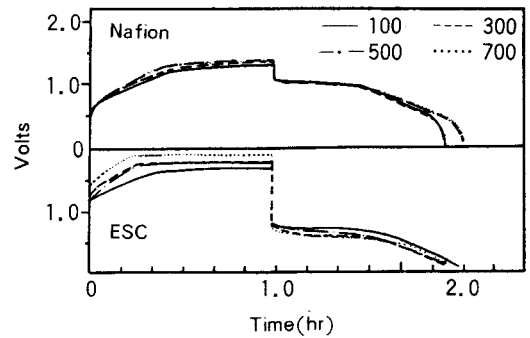


Fig. 13. Cyclability of Zn | ZnI₂ | PPy/PTHF-I₂ battery for different separator used.

1000회 이상 충방전이 가능한 아주 우수한 축전지였다(Fig. 12, 13 참조).

결 언

지금까지 플라스틱 축전지의 개발 현황과 그 특성을 알아보았다. 플라스틱 축전지의 개발 현황을 보면 PPy, PAn 등을 이용한 축전지가 우수한 성능을 보여준다. 그러나 아직까지는 산화 안정성, cyclability, self discharge 등에 있어서 기존의 축전지와는 다소 떨어지는 성능을 가진다. 그러나 플라스틱 축전지는 높은 에너지 밀도를 가지며, 성형 가공 등이 가능한 것으로 미루어 보아 앞으로 그 응용 범위가 확대되리라 보여지며, 특히 우주 항공, 군사용 및 특수 용도의 소형 축전지로 개발할 가능성이 큰 것으로 보여진다.