

Polyaniline/Poly[1,2]bis-thio[1,8]-naphthylidene 복합체 고분자 양극재료의 합성과 전기화학적 특성

오지우 · 류광선*

울산대학교 화학과

(2012년 8월 20일 접수 : 2012년 11월 14일 채택)

Synthesis and Electrochemical Characterization of Polyaniline/Poly[1,2]bis-thio[1,8]-naphthylidene Composite as Polymer Cathode Material

Ji-Woo Oh and Kwang-Sun Ryu*

Department of Chemistry, University of Ulsan, Daehak-ro 93, Nam-gu, Ulsan 680-749, Korea

(Received August 20, 2012 : Accepted November 14, 2012)

초 록

충·방전 전압범위와 용량이 다른 두 고분자물질을 복합체로 만들어 전극에 사용하여 다른 전기 화학적 현상과 용량증대 효과에 대해 연구하였다. 상대적으로 전압은 높으나 용량이 적은 polyaniline(PANI)과 전압은 낮으나 용량이 큰 poly[1,2]bis-thio[1,8]-naphthylidene(PTND)을 사용하여 두 물질의 복합체를 합성하였다. 먼저 PTND 고분자를 합성하고, 얻어진 PTND 고분자 표면위에 PANI를 합성하였다. 합성여부와 미세구조를 FT-IR, XPS, FE-SEM 및 FE-TEM을 이용하여 분석하였으며, 순환전압 전류법 측정과 충·방전 용량측정을 통하여 리튬이차전지 고분자 양극 활물질로서 전기화학적 성능을 측정하였다. 상온, 1.3~4.0 V 전압구간에서 PANI/PTND 복합체의 1, 5 그리고 10 사이클 후 방전용량은 167 mAh/g, 90 mAh/g 그리고 81 mAh/g로 측정되었고, 이것은 PANI만 사용한 전극(80, 67, 62 mAh/g)에 비해 10사이클 후 약 30% 용량이 향상된 것이다. 50 사이클 이후 PANI/PTND 복합체의 방전용량은 67 mAh/g로 측정되었다.

Abstract : We studied the electrochemical phenomena and increase of capacity according to the polymer composite electrode of two different polymeric materials with different the voltage range and capacity. Polyaniline (PANI) with relatively high voltage and small capacity and poly [1,2] bis-thio[1,8]-naphthylidene (PTND) with slightly low voltage and large capacity were used as polymer composite electrode materials. After PTND was synthesized, PANI was synthesized on the surface of PTND. The synthesis and the fine structure were analyzed by FT-IR, XPS, FE-SEM, and FE-TEM. Charge/discharge capacity and cyclic voltammetry measurements were carried out for the electrochemical performance as a polymer cathode active material for lithium secondary batteries. The discharge capacities of PANI/PTND after 1,5, and 10 cycles at 1.3~4.0 V voltage range and room temperature 167 mAh/g, 90 mAh/g, and 81 mAh/g. When we compared with PANI (80, 67, and 62 mAh/g), the discharge capacity after 10 cycles was improved about 30%. After 50 cycles, the discharge capacity of PANI/PTND was 67 mAh/g.

Keywords : Polyaniline, Poly[1,2]bis-thio[1,8]-naphthylidene, Conducting polymer, Cathode, Li-ion battery

*E-mail: ryuks@ulsan.ac.kr

1. 서 론

리튬이차전지의 구성요소 중 특히 양극소재는 전지 내에서 전지의 용량 및 성능 그리고 전지의 가격을 좌우하는데 중요한 역할을 한다. 이에 따라 다양한 전극 소재를 만들기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다. 양극소재로서 전도성고분자는 높은 용량과 환경친화적 그리고 값싸고 높은 생산성을 가지고 있어 주목 받아 왔고, 전도성고분자의 이론적인 용량은 금속산화물과 유사하다는 장점을 가지고 있다.¹⁾ 고분자전극 리튬이차전지의 전기화학 반응식에서 전지는 기본적으로 전위가 다른 2 종류의 산화 환원계를 조합하는 것으로 만들 수 있다. 그 중에서 고분자전극 전지는 산화환원 거동을 보이는 산화상태와 환원상태에서 크게 다른 전위를 발생시키는 고분자(주로 전도성 고분자)를 전극 활물질로 이용한다. 방전시에는 양극에서 p 도핑된 고분자(P)의 환원과 전해질(A-)의 반도체 반응에 따른 출입이 일어난다. 음극에서 금속 리튬으로부터 리튬 이온으로의 산화가 일어난다.²⁾

여러 전도성고분자 중에서 polyaniline(PANI)은 전도성이 뛰어나고 공기중에서 매우 안정하다. 그리고 필름형 전지 또는 초경량 전지의 기본적인 요구조건에 충족되기 때문에 널리 연구되어 왔다.³⁻⁶⁾ PANI의 단위중량당 이론용량은 반응 전자수를 0.5로 하는 경우 145 mAh/g으로 계산되고, PANI의 산화환원 전위는 Li/Li^+ 에 대해 약 3.3~4 V이며, PANI를 양극으로 사용하고 금속리튬을 음극으로 하여 셀을 조립하는 경우 그 개방회로 전압은 대강 3.0~3.8 V가 되지만 전압이나 에너지 밀도는 PANI의 합성 방법에 따라 크게 달라지고, 분말상 PANI를 사용하는 경우에는 에너지밀도가 작아진다.⁷⁾ PANI만을 양극 활물질로 사용할 경우에는 일반적인 리튬이차전지($LiCoO_2$ 를 양극 활물질로 사용한 이차전지)에서의 충·방전 메커니즘인 리튬이온의 삽입(intercalation)/탈리(deintercalation) 반응이 일어나는 것이 아니라, 도핑과 반도체 반응 즉 전극물질의 산화 환원 반응이 일어난다.

최근, PANI와 Ppy(polypyrrole)를 비롯해 충·방전시 산화 환원 반응이 일어나는 전도성고분자를 탄소나노튜브(CNT)또는 여러 가지 금속산화물과 복합체를 형성하여 향상된 전기화학적 성능으로, 센서와 촉매 그리고 전지 또는 커패시터와 같은 에너지 저장장치에 응용하는 연구가 진행되어 왔고 또한 프린트공정을 통한 전도성고분자 전극개발 연구가 진행되고 있다.^{8,9)}

리튬이차전지에서 충방전시, PANI와 같이 전극물질의 산화 환원 반응이 발생하는 것과는 달리 리튬 이온이 삽입(intercalation)과 탈리(deintercalation)가 되는 유기황(organo-sulfides)고분자 활물질이 연구되었다. 그

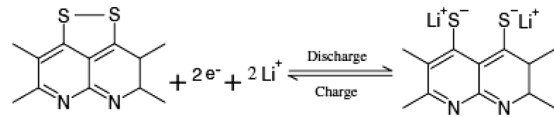


Fig. 1. Lithium storage mechanism of PTND.

중 전도성을 가진 황 함유 물질이라고 소개된 poly[1,2]bis-thio[1,8]-naphthylidene(PTND)은 1.0~3.0 V의 전압범위에서 최대 ~500 mAh/g의 방전용량과 열적으로 안정하고, 전해액에 쉽게 용해되지 않으며, 리튬과의 충방전 반응에도 주 사슬이 분해되지 않는 구조를 가지고 있기 때문에 240 사이클 이후에도 92%의 쿨롱효율로 우수한 수명특성을 나타낸다는 장점을 가지고 있다.¹⁰⁾ 하지만 ~2.2 V의 낮은 방전전위를 가지고, 첫 사이클의 비가역 용량이 크다는 단점이 있다.

그 외에도 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole(DMCT), 곁가지 형태의 유기황 고분자(side-chain-type organosulfur polymers)에 속하는 2,2'-dithiodianiline(PDTDA) 등 여러 유기황 고분자 활물질이 소개되었지만, 대부분 ~3.0 V의 방전전위를 가지고, 충방전시 주 사슬의 해리 또는 곁가지의 비가역적인 결합 그리고 활물질의 용해 등의 문제를 가지고 있다.¹¹⁾

본 연구에서는 상대적으로 높은 전압이면서 용량이 적은 PANI 과 전압은 낮으나 용량이 큰 PTND를 혼합하여 고분자 복합체를 만들고 이것을 전극에 사용하면 두 물질의 충방전 전압범위가 다르고 또한 용량의 차이가 있으므로 복합체를 형성하여 전극에 사용할 때 작동 전압범위를 넓혀서 전기화학적 변화를 관찰하는 연구가 가능하며 또한 서로간의 영향에 대해 알아볼 수 있을 것이며, 또한 전압구간이 넓어짐으로써 PANI의 용량이 늘어날 것으로 기대하고 연구를 실시하였다.

2. 실 험

2.1. Polyaniline(PANI) 의 합성

1M HCl 320 mL에 아닐린($C_6H_5NH_2$, 99.5%, Sigma Aldrich)모노머 10 mL(10.22 g, 0.1 mol)를 넣고, 자석젓개를 이용하여 20분간 균일하게 섞어주었다. 20 mL 1M HCl에 개시제인 암모늄퍼설페이트($(NH_4)_2S_2O_8$, APS; Sigma Aldrich) 5.75 g을 녹인 후 이 용액을 아닐린모노머가 포함된 용액에 300 rpm으로 저어주면서 5분에 걸쳐 천천히 첨가하였고, 반응 분위기를 0°C로 유지하면서 24시간 동안 교반시켰다. 이후 침전물을 거름종이와 아스피레이터를 이용하여 여과하였다. 이 걸러진 시료를 1M HCl로 여과액이 완전히 무색이 될때까지 세척하고, 세척된 시료를 300 mL 1M

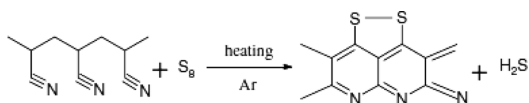


Fig. 2. Thermo-reaction and the molecular structure of PTND.

NH_4OH 용액에 넣어 자석젓개로 1시간 교반하였다. 그리고 1M NH_4OH 로 세척하고 여과한 후 다시 300 mL 1M HCl 용액에 여과한 시료를 넣고 1시간 교반하였다. 같은 방법으로 세척과 여과를 한 후 진공 오븐(Daeil engineering-DVC11)에서 60°C 에서 48시간 동안 건조시켜 PANI를 합성하였다.

2.2. Poly[1,2]bis-thio[1,8]-naphthylidene (PTND)의 합성¹⁰⁾

PTND은 PAN 파우더($(\text{C}_3\text{NH}_3)_n$; Sigma Aldrich)와 황(sulfur 99.98%; Sigma Aldrich)을 무게비 1:1.5로 단순히 섞은 다음 석영 튜브 소성로(Yokogawa-UP351)에서 아르곤 분위기로 450°C , 8시간 동안 소성시켜 합성하였다. 이렇게 얻은 PTND을 소형 볼밀기(Fritsch-pulverisette23)를 이용하여 덩어리진 큰 입자들을 균일하게 만들어 주었다.

2.3. PANI/PTND 고분자 복합체의 합성

단순 복합체가 아닌, 먼저 합성된 PTND 입자 표면 위에 PANI를 합성시켜 PTND가 PANI의해 둘러싸인 모양으로 합성하였다. 먼저 합성된 PTND 0.82 g (0.01 mol)을 320 mL 1M HCl에 넣고 초음파를 이용하여 1시간 동안 분산시켰다. 이후 PTND가 분산된 상태에 아닐린($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, 99.5%, Sigma Aldrich)모노머 10 mL(10.22 g, 0.1 mol)를 넣었다. 이때 PTND와 아닐린 모노머는 몰비로 1:10이다. 자석젓개를 이용하여 20분간 균일하게 섞어주고, 20 mL 1M HCl에 개시제인 암모늄퍼설페이트($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, APS; Sigma Aldrich) 5.75 g을 녹인 후 이 용액을 PTND와 아닐린이 포함된 용액에 300 rpm으로 저어주면서 5분에 걸쳐 천천히 첨가하였고, 반응 분위기를 0°C 로 유지하면서 24시간 동안 교반시켰다. 이후 침전물을 거름종이와 아스피레이터를 이용하여 여과하였다. 이 걸러진 시료를 1M HCl로 여과액이 완전히 무색이 될때까지 세척하고, 세척된 시료를 300 mL 1M NH_4OH 용액에 넣어 자석젓개로 1시간 교반하였다. 그리고 1M NH_4OH 로 세척하고 여과한 후 다시 300 mL 1M HCl 용액에 여과한 시료를 넣고 1시간 교반하였다. 같은 방법으로 세척과 여과를 한 후 진공오븐(Daeil engineering-DVC11)에서 60°C 에서 48시간 동안 건조시킨 후 PANI/PTND 고분자복합체를 얻을 수 있었다.

2.4. 합성여부와 미세구조 분석

단순 열처리법으로 먼저 합성된 PTND와 PANI/PTND 복합체의 주요 작용기를 확인하기 위해서 FT-IR(Agilent)을 측정하였으며, PTND의 각 원소들의 결합 유무를 확인하기 위하여 C_{1s} 와 S_{2p} 에 대한 XPS(Thermo, Sigma probe)를 측정하였다. 합성된 PTND와 PANI/PTND 복합체의 표면분석을 위해 FE-SEM(JEOL, JSM-7600F) 이미지 분석을 하였으며, PANI/PTND 복합체의 형태를 알아보기 위해 FE-TEM(JEM-2100F)을 측정했고 EDS 분석을 통해 복합체를 이루고 있는 각 물질의 위치와 분포를 알아보았다.

2.5. 전기화학적 성능 평가

PANI, PTND, PANI/PTND 복합체 각각의 전기화학적 특성을 알아보기 위하여 모두 같은 방법으로 극판과 코인셀을 제조하였다. 먼저 활물질과 도전재(Super-P) 그리고 결합제 역할을 하는 Polyvinylidene fluoride(PVdF)를 70:20:10의 중량비로 혼합하고 용매인 *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP, 99.5%; Sigma Aldrich)를 첨가하여 볼밀기(FRITSCH:pulverisette6)를 이용해(450 rpm, 1시간)슬러리를 만들었다. 만들어진 슬러리를 $16\ \mu\text{m}$ 의 두께를 가지는 알루미늄 호일에 균일하게 도포하고, 60°C 에서 24시간 이상 진공오븐에서 건조하여 극판을 제조하였다. 셀 제작을 위해 음전극으로는 리튬 호일을 사용하였으며, 다공성 폴리프로필렌(polypropylene) 막을 분리막(separator)으로 사용하고, 전해액으로는 에틸렌카보네이트(EC), 디에틸렌카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC)가 부피비로 3:2:5로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1.15M의 농도로 용해되어 있는 액체 전해액(TECHNO SEMICHEM Co.)을 사용하여 아르곤 기체가 채워진 진공 글러브 박스에서 전지 제조공정에 따라 2032 코인전지를 제조하였다.

그리고 PANI 전지는 2.5 V에서 4.1 V까지, PTND 전지는 1.0 V에서 3.0 V까지, PANI/PTND 복합체 전지는 1.0 V에서 4.0 V까지 실온에서 WonAtech사의 galvanostatic 충방전기를 이용해 0.05 mV/s의 주사속도로 순환전압전류법을 측정하였다. 그리고 충방전 실험에서 PANI 전지는 2.5 V에서 4.1 V까지, PTND 전지는 1.3 V에서 3.2 V까지, 그리고 PANI/PTND 복합체 전지는 1.3 V에서 4.0 V까지 충방전을 실시하였으며, 이 때 전류밀도는 10 mA/g(PANI), 15 mA/g(PTND), 그리고 10 mA/g(PANI/PTND)이었다.

3. 결과 및 고찰

단순 열처리법으로 합성된 PTND의 작용기에 관한

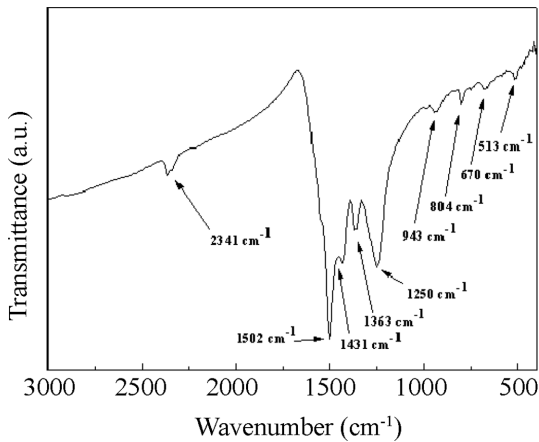


Fig. 3. FT-IR spectrum of PTND.

정보를 얻기 위하여 KBr 분말과 잘 섞어 펠렛(pellet)을 만든 후 FT-IR을 측정하였다. 분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 2341 cm⁻¹ 부근에서 PAN의 -CN의 신축운동에 의한 피크가 나타나고,¹²⁾ 1502 cm⁻¹ 부근

에서 C=C의 비대칭 신축운동에 의한 피크가 나타나며, 1431 cm⁻¹와 1250 cm⁻¹에서 C=N의 대칭 신축운동에 의한 피크가 나타난다. 1363 cm⁻¹에서 deformation된 C-C 신축운동에 의한 피크가 나타나며, 943 cm⁻¹ 부근에서 S-S를 포함한 고리 진동운동에 의한 피크가 나타난다. 804 cm⁻¹에서는 중심사슬의 고리 진동운동에 의한 피크가 나타나고, 670 cm⁻¹에서는 C-S의 신축운동에 의해 피크가 나타나며, 513 cm⁻¹에서는 S-S의 신축운동에 의한 피크가 나타난다.

PTND의 각 원소들의 결합 유무를 확인하기 위하여 C_{1s}와 S_{2p}에 대한 XPS를 측정한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 먼저 Fig. 4(a)에서 볼 수 있듯이 284.6 eV에서 C-C 단일결합에 의한 피크가 나왔고, 285.7 eV에서 C-S 단일 결합에 의한 피크가 나왔다. 그리고 288.1 eV에서 C=N에 의한 피크가 나왔음을 알 수 있었다. Fig. 4(b)에서는 165 eV에서 S-S 단일결합에 의한 피크가 약 89.0%로 높게 나왔고, 163 eV에서는 -S에 대한 피크가 11.0%의 비율로 낮게 나와 처음 시료상태(방전상태)에서는 S-S 결합의 정도가 높게 나타남을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 합성된 PTND의 FE-SEM 이미지이다. 단순 열처리법으로 합성된 PTND의 모양은 일정한 형태를 가지진 않고, 구형과 비슷한 모습이지만 각각 독립적으로 떨어진 형태가 아닌 포도송이와 같이 연결된 모습을 보인다. 구형의 직경은 ~200 nm 정도이다.

합성된 PTND를 이용하여 합성한 PANI/PTND 복합체의 주요 작용기를 확인하기 위해서 FT-IR을 측정하여 분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. 2341 cm⁻¹ 부근에서 PAN의 -CN의 신축운동에 의한 피크가 나타나고, 1550 cm⁻¹에서 PANI의 퀴노이드링(quinonoid)에 대한 흡수피크가 관찰되며, 1466 cm⁻¹에서는 PANI의

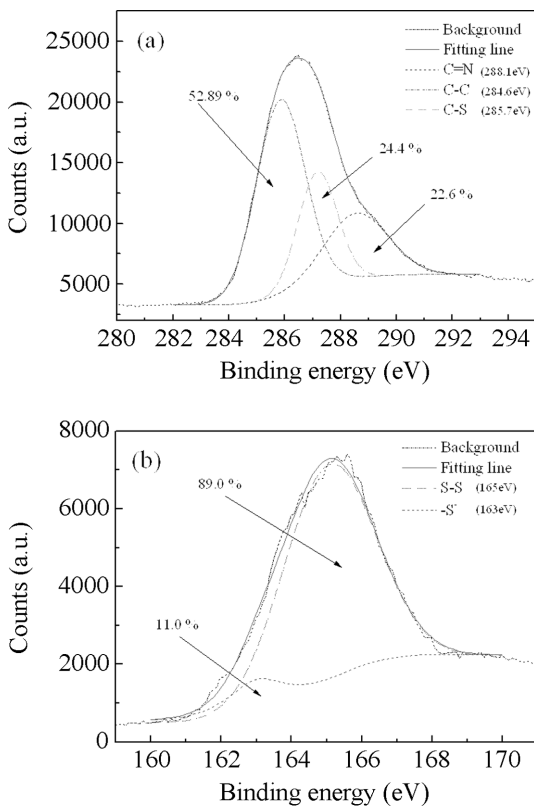


Fig. 4. XPS spectra of (a) C_{1s} and (b) S_{2p} of PTND.

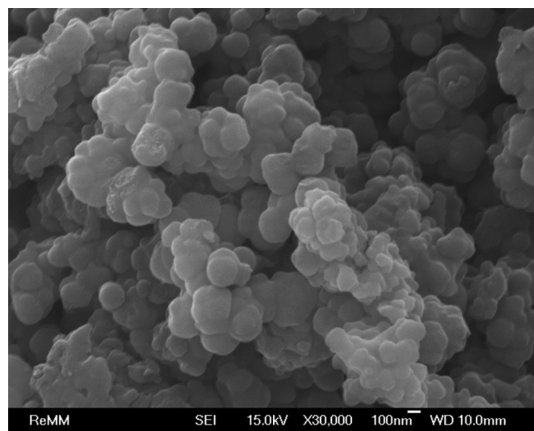


Fig. 5. FE-SEM image of PTND.

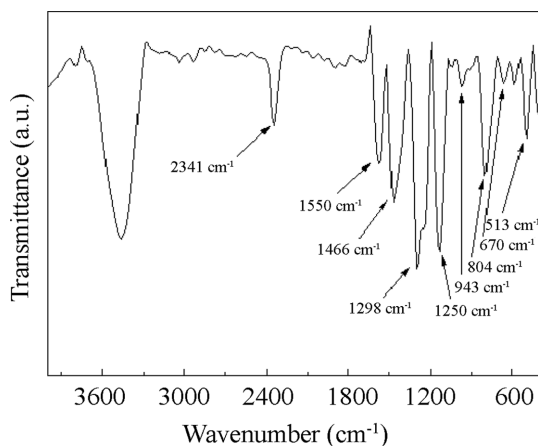


Fig. 6. FT-IR spectrum of PANI/PTND composite.

벤조이드링(benzenoid)에 대한 흡수피크가 관찰되었다. 1298 cm^{-1} 에서는 아로메틱아미드(aromatic amid)에 의한 피크가 나타나고, 1250 cm^{-1} 에서 C=N의 대칭 신축운동에 의한 피크가 난다. PTND가 포함하고 있는 작용기의 피크가 943 cm^{-1} 부근에서 S-S를 포함한 고리 진동운동에 의한 피크, 804 cm^{-1} 에서는 중심사슬의 고리 진동운동에 의한 피크가 나타나고, 670 cm^{-1} 에서는 C-S의 신축운동에 의해 피크가 나타나며, 513 cm^{-1} 에서는 S-S의 신축운동에 의한 피크가 나타나게 된다. 이 분석 결과로부터 PANI/PTND 복합체의 합성을 확인하였다.

Fig. 7(a)는 합성된 PANI/PTND의 FE-SEM 표면분석 이미지를 나타낸다. 표면에 합성된 PANI는 긴 섬유구조의 형태를 나타내고 있음을 볼 수 있다. 평면구조의 PANI의 구조적 특징으로 인한 분자간 $\pi-\pi^*$ 상호작용을 통한 높은 결정성을 보여주는 것으로 이해될 수 있다.¹³⁾ 전체적으로, 균일한 섬유구조의 형태를 가지며 $\sim 200\text{ nm}$ 의 크기를 가진 PTND의 입자는 표면에서 관찰되지 않았다. 구체적인 조성과 모양으로 PANI과 PTND가 복합체를 이루고 있는지 알아보기 위해 FE-TEM을 측정했고 결과 이미지는 Fig. 7(b)에

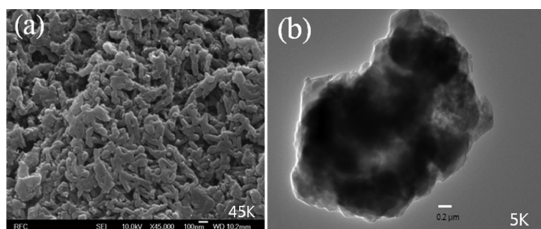


Fig. 7. FE-SEM and FE-TEM images of PANI/PTND composite.

Table 1. EDS analysis of surface and inner parts of PANI/PTND composite

Surface of PANI/PTND composite		
Element	Weight %	Atomic %
Cl K	44.03	58.51
Cu K	55.97	41.49
Totals	100.00	

Inner parts of PANI/PTND composite		
Element	Weight %	Atomic %
C K	67.39	87.13
S K	18.52	8.97
Cl K	2.37	1.04
Cu K	11.72	2.86
Totals	100.00	

나타내었다. 이미지에서 볼 수 있듯이 PTND를 중심으로 PANI이 둘러싸고 있는 형태를 가지고 있다. 이 사실은 EDS 원소분석을 통해 알 수 있었고 두 물질을 구분할 수 있는 원소인 염소(Cl)와 황(S)에 대해서만 검출을 하였다. 복합체의 표면에서 상대적으로 높은 함량으로 PANI의 도판트 물질인 염소(Cl)가 검출되었다는 것과 복합체의 속에서만 PTND의 원소인 황(S)이 검출된다는 결과로 두 물질의 경계와 복합체의 형태를 확인할 수 있었다. 그리고 TEM 그리드로는 Cu를 사용하였고, EDS 원소분석 결과는 Table 1에 나타내었다.

PANI, PTND, PANI/PTND 복합체 물질로 각각 제조한 전지를 0.05 mV/s 의 주사속도로 순환전압전류법을 측정하였으며, 이때 PANI 전지는 2.5 V 에서 4.1 V 까지, PTND 전지는 1.0 V 에서 3.0 V 까지, PANI/PTND 복합체 전지는 1.0 V 에서 4.0 V 까지 실온에서 측정하였고, 측정결과를 Fig. 8에 나타내었다. 순환전압전류 곡선을 통하여 산화와 환원이 일어나는 전압 영역을 알 수 있는데, 먼저 PANI 전지는 3 V 와 4 V 사이에서 가역적인 산화·환원반응이 발생하였고, PTND 전지는 충방전시 가역적으로 S-S 결합이 끊어지고 재결합이 될 때의 산화환원피크가 2.7 V 와 1.4 V 영역에서 발생하였다.⁷⁾ PANI/PTND 전지의 경우 2.9 V 영역에서 나타나는 산화피크와 1.4 V 영역에서 나타나는 환원피크는 PTND 고분자에서 S-S 결합이 열리고 닫힐 때의 산화환원피크임을 알 수 있고,¹⁰⁾ 3.2 V , 3.9 V 영역에서 나타나는 산화피크와 2.9 V , 3.6 V 영역에서 나타나는 환원피크는 2단계의 완전히 분리된 과정을 거치며 가역적으로 일어나는

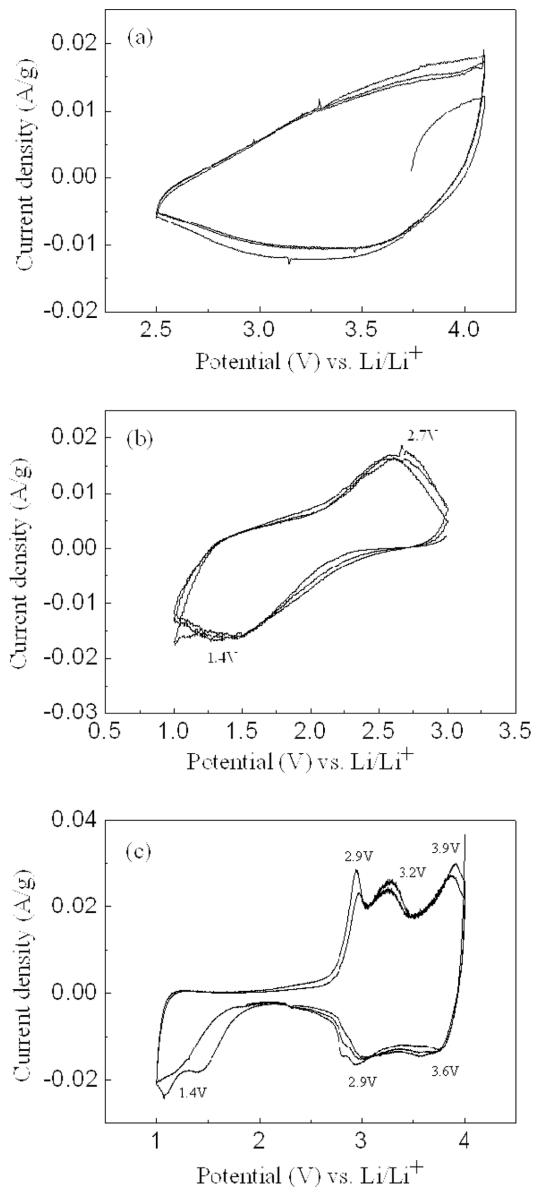


Fig. 8. Cyclic voltammograms of (a) PANI, (b) PTND, and (c) PANI/PTND composite.

PANI의 산화환원피크 임을 알 수 있다. 이 결과로부터 복합체를 이룬 두 고분자 물질이 각각 다른 메커니즘으로 전기적 반응을 할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9에서는 (a) PANI와 (b) PTND 그리고 (c) PANI/PTND 복합체의 충방전 성능평가(10 mA/g(PANI), 15 mA/g(PTND), 10 mA/g(PANI/PTND)) 결과를 나타내었다. PANI의 1, 5, 10 사이클 방전용량

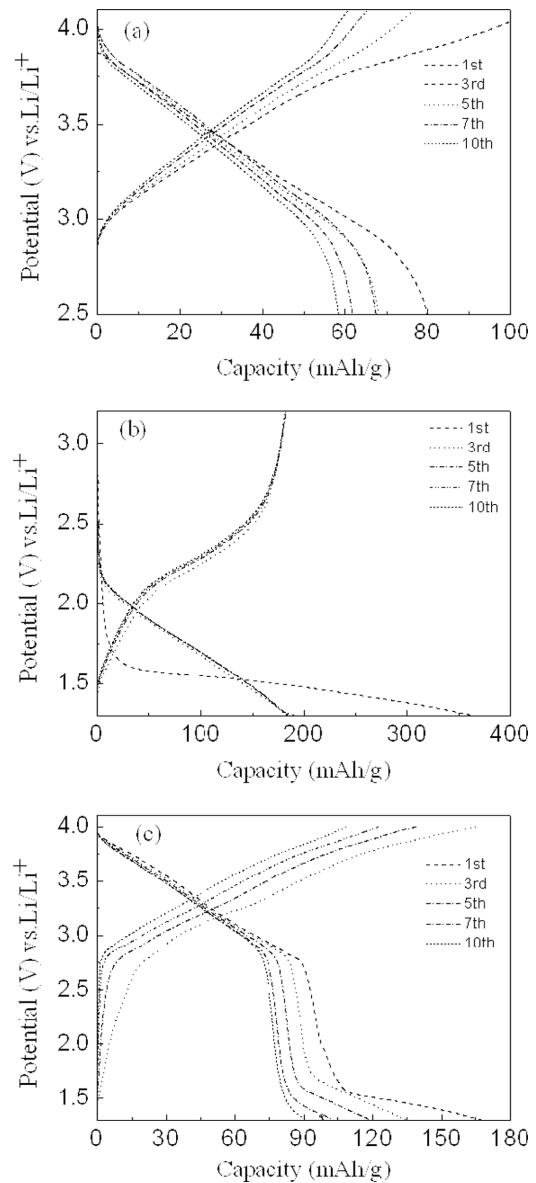


Fig. 9. Charge and discharge curves of (a) PANI, (b) PTND, and (c) PANI/PTND composite.

은 80 mAh/g, 67 mAh/g, 및 62 mAh/g으로 사이클이 진행 될수록 용량이 감소하는 추세를 보이고, 10 사이클의 방전용량은 초기용량 대비 16% 감소한 용량을 보였다. PTND의 1, 3, 5, 10 사이클 방전용량은 364 mAh/g, 190 mAh/g, 186 mAh/g, 184 mAh/g으로 세번째 사이클의 방전용량이 첫 방전용량 대비 47%가 감소하는 큰 비가역 용량을 나타내었다. 하지만 이후 사이클부터는 용량감소가 작게 발생하는 경향을 보

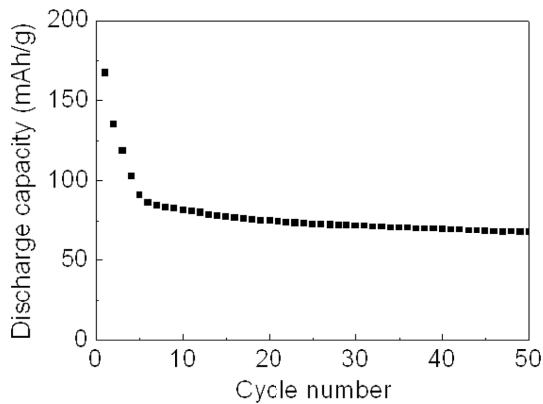


Fig. 10. Cycle performance of PANI/PTND composite.

이다. PANI/PTND 복합체의 1, 3, 5, 10 사이클의 방전용량은 167 mAh/g, 118 mAh/g, 90 mAh/g, 81 mAh/g로 첫 비가역 용량이 크게 나타났으며 이러한 현상은 PTND의 큰 비가역 방전용량으로 인한 것으로 보인다. PANI/PTND 복합체에서 PTND는 1.5 V 부근부터 방전용량에 영향을 주고, 사이클이 진행될수록 PTND의 방전용량이 줄어드는 모습을 보이다가, 10 사이클 이후부터 PTND의 반응이 상당히 감소되는 현상을 보였다. 즉 평균전압이 높고 용량이 적은 PANI과 전압은 낮으나 용량이 큰 PTND를 혼합하여 복합체를 만들고 양극에 사용하면 두 물질의 충방전 전압범위가 다르고 또한 용량의 차이가 있으므로 복합체를 형성하여 전극에 사용할 때, 비록 충방전 전압구간을 늘려서 용량 증대의 효과에 의한 효과가 포함되었지만 작동 전압범위를 넓혀서 사용할 수 있어 용량이 늘어나며 PANI의 성능향상을 기대할 수 있을 것으로 생각된다.

Fig. 10는 PANI/PTND 복합체의 수명특성 측정(전류밀도 10 mA/g)결과를 보여준다. PANI/PTND 복합체는 PTND의 초기 비가역 용량과 유사하게 초기 비가역 용량이 크게 나타났고, 10 사이클까지 PTND에 의한 용량감소가 발생하다 그 이후로 방전용량 감소율이 작아지면서 PANI의 수명특성과 유사하게 감소하는 것을 알 수 있었다. PANI/PTND 복합체는 50 사이클 이후 방전용량이 67 mAh/g 으로 측정되었다.

4. 결 론

충방전 전압범위와 용량이 다른 두 고분자물질을 복합체로 만들어 전극에 사용하여 다른 전기화학적 현상과 용량증대의 효과에 대해 연구하였다. 상대적으로 전압은 높으나 용량이 적은 PANI과 전압은 낮으나

용량이 큰 PTND를 사용하여 두물질의 복합체를 합성하였다. 합성된 PANI/PTND 고분자복합체를 FE-SEM과 FE-TEM을 통하여 합성된 입자 크기와 구체적인 구조 그리고 성분분석을 통해 복합체를 이루고 있다는 것을 알 수 있었으며, FT-IR, XPS을 이용해 주요 작용기의 존재 유무로 합성여부를 판단하였다. 코인셀(coin-cell)을 제조하여 순환 전류전압 곡선과 충방전 테스트 및 수명특성 측정 테스트를 통하여 전기화학적 특성을 알아보았다. 먼저 순환전류전압 곡선측정 결과 2.9 V, 3.2 V, 3.9 V에서 산화피크가 나왔고 1.4 V, 2.9 V, 3.6 V에서 산화피크에 대응하는 환원피크가 각각 관찰되어 복합체를 이루고 있는 두 고분자가 각각의 메커니즘을 통해 전기화학적 반응이 일어난다는 것을 확인하였다. PANI/PTND 복합체의 1, 3, 5, 10 사이클 후 방전용량은 167 mAh/g, 118 mAh/g, 90 mAh/g, 81 mAh/g으로 이것은 PANI의 1, 5, 10 사이클 후 방전용량은 80 mAh/g, 67 mAh/g, 및 62 mAh/g에 비해 10 사이클 후 약 30%의 용량이 향상된 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 지식경제부 소재원천기술개발사업의 연구비 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. P. Novak, K. Muller, K. S. V. Santhanam, and O. Haas, 'Conducting polymers from processable precursors and their applications to gold surfaces' *Chem. Rev.*, **97**, 207 (1997).
2. J. Chen, G. and G. Wallace, 'Redox-active conducting polymers incorporating ferrocenes. Preparation, characterization and bio-sensing properties of ferrocenyl-propyl and -butyl polypyrroles' *Electrochim. Acta*, **47**, 4227 (2002).
3. K. S. Ryu, K. M. Kim, S. G. Kang, and J. Joo, 'Comparison of lithium/polyaniline secondary batteries with different dopants of HCl and lithium ionic salts' *J. Power Sources*, **88**, 197 (2000).
4. T. Sotomura, H. Uemachi, K. Takeyama, and K. Naoi, 'New organodisulfide-polyaniline composite cathode for secondary lithium battery' *Electrochim. Acta*, **37**, 1851(1992).
5. F. Leroux, G. Goward, W. P. Power, and L. F. Nazar, 'Chemical and electrochemical characterization of a novel nanocomposite formed from V2O5 and poly (N-propane sulfonic acid aniline)aself-doped' *J. Electrochem. Soc.*, **144**, 3886 (1997).
6. W. S. Huang, 'Polyaniline, a novel conducting polymer. Morphology and chemistry of its oxidation and

- reduction in aqueous electrolytes' *J. Chem. Soc.*, **82**, 2385 (1986).
7. A. Kitani, M. Kaya, Y. Hiromoto, and K. Sasaki, 'Performance study of aqueous polyaniline batteries' *Denki Kagaku*, **53**, 592 (1985).
 8. C. Peng, S. Zhang, D. Jewell, and G. Z. Chen, 'Carbon nanotube and conducting polymer composites for supercapacitors' *Progress in Natural Science*, **18**, 777 (2008).
 9. A. Morrin and O. Ngamna, 'The fabrication and characterization of inkjet-printed polyaniline nanoparticle films' *Electrochim. Acta*, **53**, 5092 (2008).
 10. X. G. Yu and J. Y. Xie, 'Lithium storage in conductive sulfur-containing polymers' *J. Electroanal. Chem.*, **573**, 121 (2004).
 11. Y. Liang and Z. Tao, 'Organic electrode materials for rechargeable lithium batteries' *Adv. Energy Mater.*, **10**, 1002 (2012).
 12. G. Zhang, H. Meng, and S. Jia, 'Hydrolysis differences of polyacrylonitrile support membrane and its influences on polyacrylonitrile-based membrane performance' *Desalination*, **242**, 313 (2009).
 13. S. J. Oh and U. J. Lee, 'Preparation and characterization of organic thin-film transparent electrode using conducting polyaniline' *J. Korean Electrochem. Soc.*, **13**, 175 (2010).