

2025 Coin형 PAN/Li-Al 2차전지의 제조

본 성 인, 윤 문 수

한국전기연구소 전기재료연구부

Manufacturing of 2025 Coin Type PAN/Li-Al Secondary Battery

Seong-In Moon, Mun-Soo Yun,

Electrical Materials Div., Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract

The existing batteries such as lead acid battery and Nicad battery have been at serious issue, because heavy metal such as Pb and Cd give rise to environmental pollution.

Therefore, when these material is changed over polymeric electroactive material, we expect environmental pollution will be prevented.

We decided to develop 2025 coin type PAN/Li-Al secondary battery for goal of memory back-up battery.

This report is concerned with manufacturing of 2025 coin type PAN/Li-Al secondary battery.

1. 서론

10여년전부터 도전성 고분자가 연구되기 시작하여 현재는 2차전지로 응용하고자 하는 본격적인 연구단계에 이르렀다. 기존의 연속전지, Nicad 전지 등과 같은 2차전지가 납이나 카드뮴 등과 같은 중금속 공해물질을 전극활물질로 사용하는 한 실태에서 이를 고분자활물질로 대체할 경우 이런 공해문제를 해결할 수 있을 뿐만 아니라 소형의 정밀 전기·전자기기의 전원으로 사용될 가능성이 높다. 따라서 이를 실용화시킬 경우 광범위한 분야에 파급효과가 클 것으로 생각되며 특히 이를 향후 내용량화할 경우 전기계에서

급증하는 전력수요의 불균형을 해소할 수 있는 load conditioner에 적용시킬 수 있을 것으로 기대되어 이의 연구 개발의 중요성은 매우 크다.

본 연구에서는 전자계산기, 태양전지시계의 전원이나 computer의 memory back-up용 전원으로의 사용이 가능할 것으로 기대되는 coin형 2차전지를 개발하고자 먼저 고분자 정극활물질인 PAN을 전해중합한 다음 coin형 PAN/Li-Al 2차전지 제조에 관련된 각종 치구를 설계·제작하고 2025 coin형 PAN/Li-Al 2차전지를 제조한 바 이에 보고한다.

2. Coin형 PAN/Li-Al 2차전지의 제조

본 연구에서 목표로 하고 있는 고분자 2차전지는 정극으로서 PAN을, 부극으로서는 dendrite 형성을 방지하기 위해 Li-Al 합금을 사용한 전지로서 전지의 치수는 직경이 20mm, 두께가 2.5mm인 2025 coin 형이다.

2.1. PAN 정극의 제조

본 연구에서는 궁극적으로 고분자전지를 실용화할 목적으로 고분자 활물질에 doping되는 dopant의 안정성을 고려하여 일반적으로 많이 사용되는 ClO₄ 음이온을 쓰지 않고 BF₄ 음이온이 doping된 PAN을 전해중합하기로 하였다.

PAN/Li-Al 전지용의 PAN성극은 1M aniline, 2M HBF₄ 수용액을 Ar gas로 purging하여 탈산소시킨 다음 면적(전극의 한면만 계산함) 80cm²의 SUS망에

800mA 정전류로(전류밀도; 10mA/cm²) 중합시간을 달리하여 전해중합한 다음 증류수 및 DME로 세정하고 100 °C에서 24시간 진공건조하였다.

표 1은 본 연구에서 제조한 PAN/Li-Al 전지에 사용된 여러 PAN정극의 중합 시간 및 이때 중합된 PAN의 두께(SUS망 포함), 직경 15mm의 disk 모양으로 (면적; 1.767cm²) 타발했을 시의 PAN 정극의 두께, PAN 정극당 소요된 중합전기량 및 이론적 중량을 나타낸 것이다.

Table 1 Specification of PAN Cathode of 15mm Diameter

Specification No.	Polymerizing Time (min)	Polymerizing * Electricities (mAh)	Thickness * of PAN (mm)	Weight * of PAN (mg)
1	10	2.95	0.303	5.93
2	20	5.88	0.351	11.8
3	40	11.79	0.618	23.7
4	66.7	19.63	1.028	39.5

a: per area of 1.767 cm²
 b: including SUS mesh
 c: only PAN electroactive material was theoretically calculated

본 실험의 경우 PAN정극의 두께와 중합 전기량과의 관계에 대해 다음과 같은 실험식을 세울 수 있었다.

$$\text{PAN의 두께 (mm)} = 0.046 \times \text{중합전기량 (mAh/electrode)} + 0.08 \dots\dots\dots(1)$$

단, 이 식은 중합전기량이 3mAh/electrode(φ15) 이상의 경우에 맞도록 기울기를 계산한 것으로 이하의 전기량의 경우에는 PAN이 전극으로 사용한 SUS망 사이에 끼어든 채로 전해중합이 되기 때문에 맞지 않으며 중합전기량에 따른 두께의 증가는 3mAh/electrode 이상에 비해 상대적으로 낮다.

PAN 정극활물질량의 중량은 이론치를 나타낸 것으로 HBF₄ 수용액중에서 PAN이 중합될 때 BF₄ dopant가 50%로 doping 되는 것으로 즉 aniline unit 2개당 BF₄ dopant 1개가 doping되는 것으로 계산하면 BF₄가 doping된 PAN의 g분자량은 134.4g이고 40%의 Faraday 수율로 전해중합되므로 이론적으로 1C의 전기량에 대해 0.557mg의 PAN 즉,

1mAh당 2.01mg의 PAN을 제조할 수 있다.¹⁾

2-2. 전해액의 제조

전해액은 비수계로서 LiBF₄를 2M 농도로 용해시킨 propylene carbonate(PC) 및 1,2-dimethoxy ethane(DME)의 1:1(부피비) 혼합용매를 사용하였다. 비수계에서는 용매중의 수분제거가 중요하기 때문에 PC는 3mmHg, 100 °C로 감압증류한 다음 molecular sieve(5A)를 사용하여 정제하였으며 DME는 Na를 사용하여 reflux 하였다.

2.3. 2025 Coin형 PAN/Li-Al 전지 제조용 지구 제작
 coin형 PAN/Li-Al 전지를 제조하기 위해 아래와 같은 각종 용도의 지구를 설계하고 제작하였다.

- 1) Li-Al Anode 타발 지구 ;
 Li-Al ribbon을 직경 16mm의 disk로 타발
- 2) Li-Al Anode 압착 지구 ;
 Li-Al anode를 Ti grid가 용접된 anode can에 압착
- 3) Gasketing 지구 ;
 Li-Al anode에 separator를 돌려 놓은 채로 gasket을 삽입
- 4) Separator 타발 지구 ;
 separator를 직경 18.5mm로 타발
- 5) PAN 정극 및 Ti grid 타발 지구 ;
 SUS망에 전해중합한 PAN 및 Li-Al anode의 집전체인 Ti grid를 직경 15mm로 타발
- 6) 전지 Clamping Tool ;
 조립한 전지를 clamping하는 장치로 air cylinder의 압력을 사용하였으며 anode can을 절연압착한 후 clamping되게 하였다.

사진 1~5에 이들 지구를 나타내었다.

2.4. 전지의 구성 및 조립

1) 구성 및 규격

본 연구에서 제조한 coin형 PAN/Li-Al 2차 전지는 정극활물질 PAN, 부극활물질 Li-Al, 전해액 외에 전기적 contacting 및 casing을 위해 SUS 재질의 anode can, cathode can, 활물질과 can의 전기적 도통을 위한 집전체 (첨가 ; 중합시 전극으로

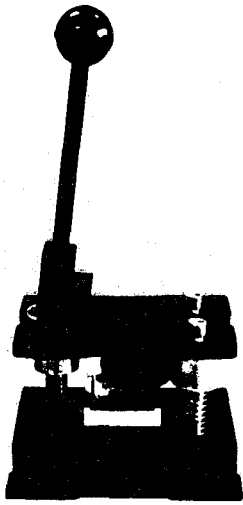


Photo. 1 Punching jig for Li-Al anode.



Photo. 2 Compressing jig for Li-Al anode.



Photo. 3 Gasketing jig for gasket.

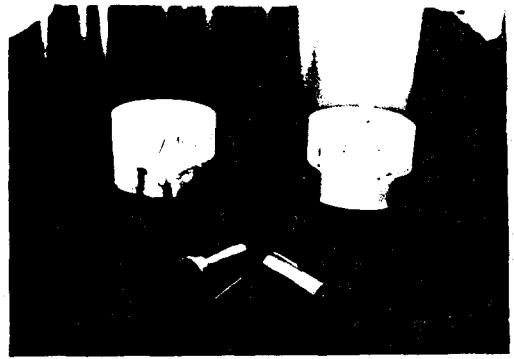


Photo. 4 Punching jig for separator (left), PAn cathode and Ti grid(right).

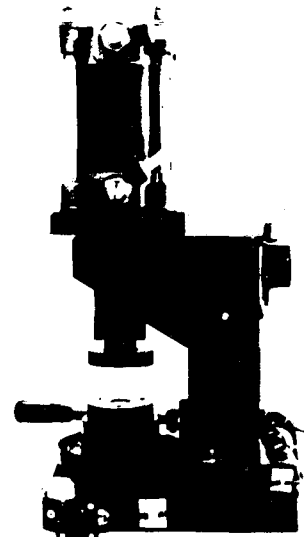


Photo. 5 Clamping tool for coin type battery.

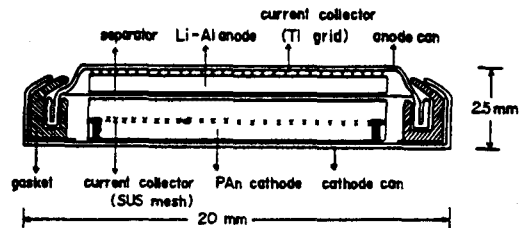


Fig. 1 Cross section of 2025 coin type PAn/Li-Al secondary battery.

사용된 SUS망, 부극 : Ti grid), 활물질의 격리 및 전해액 흡착을 위해 separator, 정극과 부극 can의 전기적 절연 및 sealing을 위해 gasket 등으로 구성된다. 그림 1은 2025 coin형 PAn/Li-Al 2차전지의 단면을 나타낸 것이다.

본 연구에서 제조한 PAn/Li-Al 전지는 직경이 20mm, 두께가 2.5mm인 coin형으로서 중량은 2.01g~2.03g이었으며 전지제조에 사용된 각 부위의 두께, 직경 및 중량을 표 2에 나타내었다. 여기서

Table 2 Dimensions of Each Parts of 2025 Coin Type PAn/Li-Al Battery

Part	Dimension	Diameter (mm)	Thickness (mm)	Weight (mg)
Anode Can	-	-	0.36	690
Ti Grid	15	15	0.27	52
Li-Al Anode	16	16	0.7	-
Separator	18.5	18.5	0.08	13
Gasket	-	-	-	70
PAn Cathode	15	15	-	-
Cathode Can	20	20	0.36	790

두께의 경우 PAn 정극을 제외하고는 모두 이미 정해진 값이기 때문에 전지의 두께가 2.5mm이므로 PAn 정극의 두께는 0.7mm까지 가능하다. 따라서 전술한 중합전기량과 PAn의 두께와의 관계식에서 알 수 있는 바와 같이 전지의 clamping시 PAn 정극에 압축이 없다면 13.5mAh/PAn cathode (ϕ 15mm)가 최대 중합전기량이 된다. 본 실험의 경우 실제로 표 1의 4번 전지의 경우 clamping은 가능하였지만 전지가 다소 불폭해서 있음을 확인하였다.

2) 전지의 조립

(가) Anode부의 제조

Li-Al 부극의 집전체 역할을 할 Ti grid를 사진 4의 타발치구를 사용하여 직경 15mm의 disk로 타발한 다음 spot welder로 anode can에 용접하고 난 뒤 Dry Box내에서 Li-Al 합금(80:20wt%)ribbon을 사진 1의 타발치구로 직경 16mm의 disk로 타발한 것을 사진 2의 압착치구를 사용하여 Ti grid가

용접되어 있는 anode can에 압착시키고 사진 4의 타발치구로 타발한 직경 18.5mm의 separator를 올려 놓은 다음 사진 3의 gasketing 치구를 사용하여 gasket을 끼웠다.

(나) Cathode부의 제조

SUS망에 전해중합한 PAn을 사진 4의 타발치구를 사용하여 직경 15mm(면적: 1,767cm²)의 disk 모양으로 타발한 다음 cathode can에 이 PAn정극을 도봉시키기 위해 PAn정극의 가장자리 2개 부위를 면적 0.07cm² 정도 굽어내어 전해중합시 작용전극으로 사용된 SUS망을 노출시켜 spot welder를 사용하여 cathode can에 용접하였다. 이때 SUS망은 PAn정극의 집전체 역할을 한다.

(다) 조립 및 Clamping

Dry Box내에서 제조한 anode부에 전해액을 0.2ml 함침시킨 다음 cathode부를 덮고 사진 5의 clamping tool을 이용하여 clamping시켜 coin형의 PAn/Li-Al 2차전지를 제조하였다. 사진 6 및 사진 7에 전지의 조립과정과 제조한 coin형 PAn/Li-Al 2차전지를 각각 나타내었다.

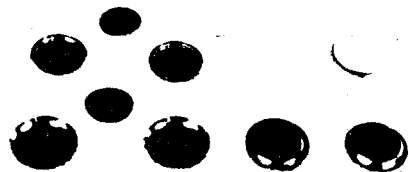


Photo. 6 Fabrication procedure of coin type PAn/Li-Al secondary battery.

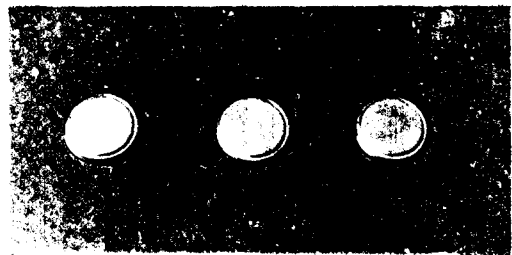


Photo. 7 External appearance of coin type PAn/Li-Al secondary battery.

3. 결과

다음 그림 2는 중합전기량을 2.95, 5.88, 11.79, 19.63mAh로 달리하여 전해중합한 PAn으로 제조한 PAn/Li-Al 전지를 1mA의 정전류방전에 의해 구한 PAn/Li-Al 전지의 방전용량과 PAn의 중합 전기량과의 관계를 plot한 것이다. 이 관계로부터 전지의 초기방전용량은 PAn의 중합전기량에 비해 평균 약 12% 정도임을 알 수 있다.

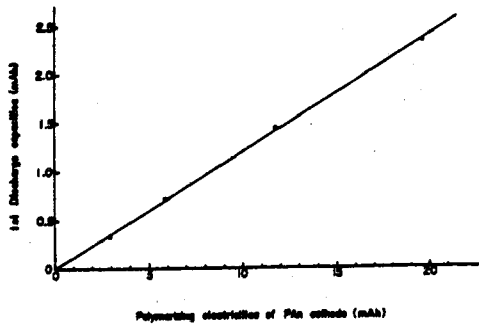


Fig. 2. Relationship between polymerizing electricities of PAn cathode and discharge capacities of PAn/Li-Al secondary battery.

PAn정극의 전해중합시 aniline unit당 2.5개의 전자가 소요되기 때문에 즉 중합수율이 40%이기 때문에¹⁾ PAn의 dopant인 BF₄⁻ 음이온이 모두 undoping될 경우 (방전에 해당) 방전용량은 이론적으로 소요된 중합전기량의 20%가 되어 초기방전 용량의 실험치 12%는 이론치 방전전기량에 대해 60%에 해당함을 알 수 있다. 이론치에 대한 실험치 전기량의 차이는 첫째, 방전속도에 상당하는 dopant의 공급이 제대로 뒤따르지 못할 때 PAn 고상내의 반응표면관방에 dopant의 저농도상이 나타나 도전율이 저하되어 IR손에 의해 방전한계전압에 이르러 undoping 반응이 가속되며²⁾, 둘째, MacDirmid 등에 의하면 PAn은 10%이하의 doping level에서 도전율이 급격히 감소한다고³⁾ 보고된 바 있어 방전에 의해 PAn의 doping level은 낮아지고 따라서 IR손에 의해 방전한계전압에 이르게 되어 전 dopant가 모두

undoping 되지 못하며, 셋째, PAn이 전해중합 후 세정시의 일부 PAn의 탈리나 PAn 정극을 can에 spot welding하기 위해 PAn의 일부가 제거되었으며, 넷째, PAn 세정시 일부 dopant의 undoping도 일어나 PAn의 doping율이 이미 50%이하로 낮아진 것으로도 생각된다.

4. 결론

본 연구를 통해 고분자전지로는 일본의 Bridge-Stone사⁴⁾에 이어 개방전압 3.5V의 2025 coin형 PAn/Li-Al 2차전지를 제조할 수 있었다. 이 전지의 방전용량은 PAn정극의 전해중합시 소요된 전기량의 12%에 해당함을 알 수 있었으며 공해문제가 없으면서도 충전이 가능한 2차전지이기 때문에 각종 정밀 전기·전자기기의 전원 특히 computer의 back-up 전지로서의 활용이 기대된다. 그러나 아직까지 용량증대 문제 및 자기방전이나 float 충전특성 등 계속 연구되어야 할 부분이 남아 있어 이에 대한 연구를 계속할 계획이다.

끝으로 전지제조에 도움을 주신 (주)서봉의 여러분께 사의를 표하는 바이다.

참고문헌

1. 문문수 외, "도전성 고분자 전기재료의 개발연구(III)", 과학기술처 특정연구보고서 (한국전기연구소 주관), 1989
2. 竹井勝仁 外, 1446 / 폴리아ニリン電池의開發: 正極材料 폴리아ニリン의合成と電池初期特性, 電中研報告, 1988
3. A. G. MacDiarmid et al., "Polyaniline: Protonic Acid Doping to the Metallic Regime", Mol. Cryst. Liq., Vol.125, p.309, 1985
4. 小川雅男 外, "Li 二次電池, 導電性ポリマを正電極材に使用, 高電池容量を實現", 日經エレクトロニクス, No.436, p.193, 1987