

PAn/Li-Al 2차전지의 초기방전특성

문성인, 문문수

한국전기연구소 전기재료연구부

The First Discharge Characteristics of PAn/Li-Al Secondary Battery

Seong-In Moon, Mun-Soo Yun,

Electrical Materials Div., Korea Electrotechnology Research Institute

Abstract

The purpose of this study is to research and develop polymer secondary battery. This paper describes the first discharge characteristics of PAn/Li-Al secondary battery.

PAn was prepared in HBF₄ aqueous solution by galvanostatic electropolymerization and then used as cathode active material.

PAn/Li-Al secondary battery was prepared in 2025 coin type. Characteristics of this battery are summarized as follows.

- Open circuit voltage and discharge end voltage was 3.5V and 2.9V, respectively.
- The ratio of electricities in discharge to theoretical electricities in all undoping of PAn cathode was 56% at constant current discharge of 1mA.
- The capacity density, energy density and maximum power density per weight of PAn electroactive material were 56.1Ah/kg, 168.4Wh/kg and 16.9kW/kg, respectively.

1. 서론

기존의 연축전지, Nicad 전지 등과 같은 2차전지가 납이나 카드뮴 등과 같은 중금속 공해물질을 전극활물질로 사용하는 현실태에서 도전성 고분자의 가역적인 doping-undoping 원리를 응용하여 이를

신증전지로서 고에너지밀도가 기대되는 Li 2차전지의 정극활물질로 사용하게 될 경우, 가볍고 전압이 높기 때문에 소형의 정밀 전기·전자기기의 전원으로 사용할 수 있어 소형, 경량화할 수 있을 뿐만 아니라 공해문제도 해결할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 본 연구에서는 고분자 전극활물질로서 원료의 가격이 저렴하면서도 doping level이 높고 안정성이 높은 것으로 알려진 polyaniline(PAn)을 Li 2차전지의 정극의 후보재료로 선정하여 PAn을 합성한 다음 2025 coin형 PAn/Li-Al 2차전지를 제조하고 전지의 초기방전 특성을 연구하였다.

2. 실험

2.1. PAn/Li-Al 2차전지의 제조

본 연구에서 사용된 PAn정극은 HBF₄를 전해질로 사용하여 정전류 전해중합법에 의해 제조하였으며 Li-Al 부극은 80:20wt%의 합금을, 전해액은 LiBF₄(PC+DME)를 사용하여 직경 20mm, 두께 2.5mm의 coin형 PAn/LiBF₄(PC+DME)/Li-Al 2차전지를 제조하였다. 자세한 제조법은 본 논문집의 "2025 coin형 PAn/Li-Al 2차전지의 제조" 논문에 발표한다.

2.2. 전지특성실험

제조한 2025 coin형 PAn/Li-Al 2차전지의 특성을 평가하기 위해 EG&G사의 Potentiostat/Galvanostat Model 273 및 X-Y recorder를 사용하여 전지를

정전류방전 및 정전압충전시켜 전지내부저항, 방전용량, 용량밀도, 에너지밀도, 최대출력밀도 등과 같은 전지특성을 알아보았다. 이들 값은 다음 (1)~(6) 식으로 계산하였다.

$$1) \text{ 내부저항} = \frac{\text{전압강하}}{\text{전류}} = \frac{\text{개방전압} - \text{초기방전전압}}{\text{전류}} (\Omega) \dots\dots(1)$$

$$2) \text{ 방전용량} = \text{방전전류} \times \text{방전시간} (\text{방전종지전압까지}) (\text{mAh}) \dots\dots(2)$$

$$3) \text{ 용량밀도} = \frac{\text{초기방전용량}}{\text{PAn 정극활물질 중량}} (\text{Ah/kg}) \dots\dots(3)$$

$$4) \text{ 방전에너지} = \text{방전용량} \times \text{평균방전전압} (\text{mWh}) \dots\dots(4)$$

$$5) \text{ 에너지밀도} = \frac{\text{초기방전에너지}}{\text{PAn 정극활물질 중량}} = \frac{\text{방전용량} \times \text{평균방전전압}}{\text{PAn 정극활물질 중량}} (\text{Wh/kg}) \dots\dots(5)$$

$$7) \text{ 최대출력밀도} = \frac{\text{개방전압} \times \text{단락전류} / 4}{\text{PAn 정극활물질의 중량 또는 단위 면적}} (\text{kW/kg 또는 mW/cm}^2) \dots\dots(6)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 방전특성 및 전지용량

제조한 coin형 PAn/Li-Al 전지들은 모두 개방전압이 3.49V~3.58V 정도였으며 온도에 따라 다소 차이가 생겨 60°C의 고온에서 보다 -2°C의 저온에서는 13mV 정도의 전압 상승이 있었다.

PAn/Li-Al 전지의 초기방전특성을 알아보기 위해 11.79mAh의 전기량으로 전해중합한 PAn 정극으로 제조한 PAn/Li-Al 전지를 1mA의 정전류로 방전시켰을 때의 시간에 따른 전압의 변화를 그림 1에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와같이 PAn/Li-Al 전지는 방전이 진행됨에 따라 방전전압이

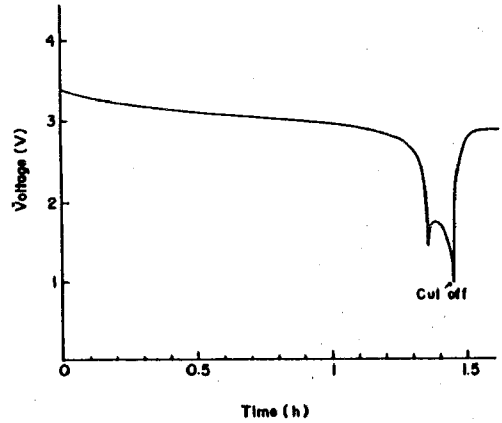


Fig. 1 Discharge characteristics of PAn/Li-Al secondary battery, amounts of PAn ; 11.79mAh/electrode discharging ; controlled constant current of 1mA

2.9V까지는 완만하게, 2.75V 이하에서는 급격히 강하하는 것을 알 수 있다. 따라서 이 전지는 시간에 따른 전압의 평탄성이 우수하며 따라서 전지의 유효방전에너지가 높음을 알 수 있다. 1.7V에서는 방전전압이 약간 상승하는 것을 알 수 있는데 이는 PAn이 이 전위에서 열화가 일어나기 때문으로 생각된다. 1V에서 부하를 끊으면 전지전압이 약 2.9V로 회복됨을 알 수 있고 이와 함께 전압의 평탄성을 고려하면 PAn/Li-Al 전지는 2.9V가 방전종지전압인 것으로 볼 수 있다.

이 전지는 개방전압이 3.52V, 1mA의 정전류방전 순간 방전전압이 3.38V로서 초기의 전지내부저항은 140Ω으로 계산된다. 2.5V를 방전하한전압으로 볼 때 방전시간이 1.33h로 초기방전용량은 1.33mAh가 된다. 이는 이 전지의 PAn정극의 전해중합시 소요된 중합전기량인 11.79mAh에 대해 11.2%에 해당하는데 50% doping의 PAn 전해중합시 aniline 단량체당 2.5개의 전자가 소요되고³⁾ 이 PAn의 undoping시 (방전에 해당함) aniline unit당 0.5개의 dopant가 모두 빠져 나올 수 있다고 봤을 때 PAn정극은 중합전기량에 대해 이론적으로 20%의 방전용량을 가질 수 있다. 따라서 초기방전용량의 이론치에 대한 실험치는 56%임을 알 수 있다.

한편 50% doping level의 PAn의 전해중합시 aniline 단량체당 2.5개의 전자가 소요되므로 PAn의

수율은 40%이며 이때 BF_4 doped PAN은 g 분자량이 134.4g이기 때문에 1mAh의 중합전기량에 의해 BF_4 doped PAN은 이론적으로 2.01mg이 중합되므로 이 전지의 PAN정극 제조에 소요된 11.79 mAh의 중합전기량에 대해서는 23.7mg이 되어 PAN 정극활물질중량당의 용량밀도는 56.1Ah/kg임을 알 수 있다. 방전에너지 및 PAN정극활물질 중량당의 에너지밀도는 평균방전전압이 3V이기 때문에 각각 3.99mWh, 168.4Wh/kg이 된다. 따라서 PAN/Li-Al 전지를 기존의 연축전지와 비교하면 전압은 보다 더 높고 에너지밀도는 연축전지와 비슷한 정도임을 알 수 있다.

3.2. 출력밀도

그림 2는 PAN/Li-Al전지의 최대출력밀도를 구하기 위해 2.95mAh의 전기량으로 전해중합한 PAN 정극으로 제조한 PAN/Li-Al 전지를 단락시켰을 때 흐르는 전류를 측정한 것이다. 이 전지의

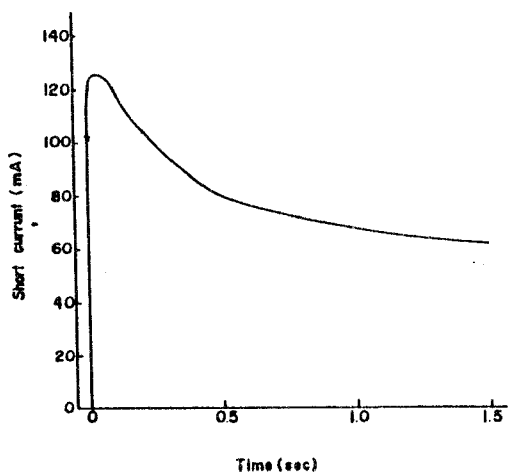


Fig. 2 Short current of PAN/Li-Al secondary battery. amounts of PAN; 2.95mAh/electrode

개방전압은 3.34V였으며 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 최대전류는 125mA였다. 따라서 PAN정극은 직경이 15mm로 면적이 1.767cm²이기 때문에 전극의 단위면적당 최대전류밀도는 70.7mA/cm²이며, 최대출력 Pmax는 Voc·Isc/4이므로 0.1W가 되며 2.95mAh의 중합전기량에 대한 PAN의 중량이 5.93mg이기 때문에 PAN

정극활물질중량당의 최대출력밀도는 16.9kW/kg, 전지의 중량이 2.01g 이었기 때문에 전지중량당의 출력밀도는 50W/kg으로 계산된다.

3.3. 방전특성의 방전전류의존성

PAN/Li-Al 전지의 방전특성의 방전전류의존성을 알아보기 위해 그림 1의 전지와 동일한 조건으로 제조한 PAN/Li-Al전지를 0.2mA의 정전류로 방전시켰을 때의 방전곡선을 1mA로 방전시켰을 때의 방전곡선과 함께 그림 3에 나타내었다. 0.2mA의

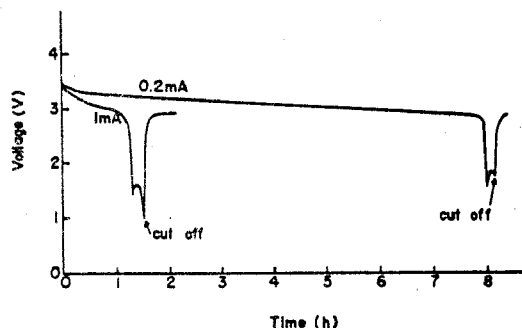


Fig. 3 Discharge current dependence of discharge characteristics of PAN/Li-Al secondary battery. amounts of PAN : 11.79mAh/electrode discharging ; controlled constant current of 1mA and 0.2mA

낮은 전류로 정전류방전시킨 경우 이 전지는 방전용량이 1.58mAh로 1mA의 높은 전류로 정전류방전시킨 경우의 1.33mAh보다 0.25mAh의 용량이 증가됨을 알 수 있다. 또, PAN정극의 방전전기량 이론치에 대한 전지의 방전용량은 67.1%, PAN정극 활물질 중량당의 용량밀도는 66.8Ah/kg, PAN의 중합전기량에 대한 PAN/Li-Al 전지의 방전용량이 13.4%, 방전에너지는 4.91mWh, PAN 정극활물질중량당의 에너지밀도는 207.2Wh/kg으로 모두 1mA의 정전류방전시보다 증가하였다. 즉, 낮은 방전전류밀도에서의 PAN정극의 방전전기량의 이론치에 대한 실험치의 증가는 방전속도에 상당하는 dopant의 공급이 높은 전류밀도에서 보다 더 용이하여 PAN 고상내에서의 dopant의 저농도상이 늦게 나타나 IR손이 보다 줄어들기 때문으로 해석할 수 있다.

3.4. 방전특성의 온도의존성

PAn/Li-Al 전지의 방전특성의 온도의존성을 알아보기 위해 19.63mAh의 전기량으로 전해중합한 PAn으로 제조한 PAn/Li-Al 전지를 1mA의 정전류로 2.9V~3.7V의 전위범위로 10회 충방전시킨 후 충전은 동일하게 실온에서 1mA의 정전류로 3.7V까지 행하고 이 전지를 60 °C의 고온, 실온 및 -2 °C의 저온에서 1mA의 정전류로 각각 방전시켰을 때의 방전 곡선을 그림 4에 나타내었다.

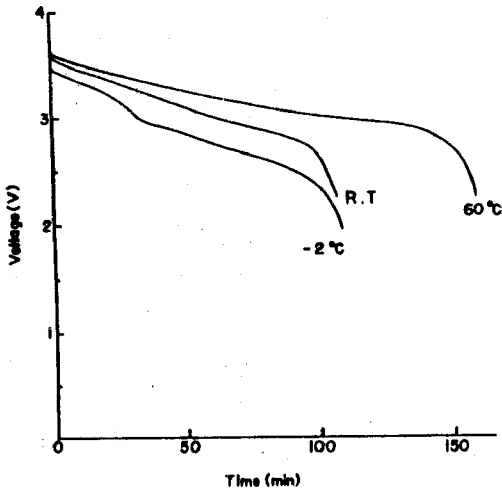


Fig. 4 Discharge temperature dependence of discharge characteristics of PAn/Li-Al secondary battery. amounts of PAn ; 16.93mWh/electrode discharge temperature; -2 °C, room temp. and 60 °C

각 온도에서의 방전특성곡선에서 알 수 있듯이 방전용량은 60 °C에서 2.33mAh(방전하한전압 ; 2.9V), 실온에서 1.62mAh(방전하한전압 ; 2.7V), -2 °C에서 1.62mAh(방전하한전압 ; 2.5V)로 방전에너지는 60 °C에서 7.42mWh, 실온에서 5.22mWh, -2 °C에서 4.72mWh로 PAn/Li-Al전지의 방전특성은 저온으로 내려갈수록 떨어짐을 알 수 있었다. 이는 저온에서는 전해액의 도전을 감소로 인해 전지의 내부저항이 증가하여 평균방전전압이 낮아지기 때문이다.

4. 결론

PAn을 전해중합한 나옴 이불 정극활물질로 사용하여 coin형의 PAn/Li-Al 2차전지를 제조하고 초기방전특성을 연구한 결과 다음과 같다.

PAn/Li-Al 전지는 개방전압이 3.49V~3.58V의 범위에 있으며 전압평탄성이 좋고 방전종지전압은 2.9V이다. 11.79mAh의 전기량으로 제조된 PAn 정극을 사용하여 제조한 2025 coin형 PAn/Li-Al 전지는 1mA의 정전류방전시 내부저항은 약 140Ω, 방전용량은 1.33mAh로 50%의 doping level을 가진 PAn의 이론치 방전전기량에 대해 56%의 전기량에 해당하였으며 방전에너지는 3.99mWh였으며 이로써 PAn 정극활물질중량당 56.1Ah/kg의 용량밀도, 168.4Wh/kg의 에너지밀도임을 알 수 있었으며 이들 값은 낮은 전류로나 높은 온도에서 방전시키면 보다 증가하였다. 한편, 최대출력은 0.1W로 단위전극 면적당 56.6mW/cm², PAn정극활물질 중량당 16.9kW/kg의 최대출력밀도임을 알 수 있었다.

참고문헌

1. 문문수 외, "2025 Coin형 PAn/Li-Al 2차전지의 제조", 전기학회 하계학술 대회 논문집, 1990
2. 金藤敬一, "プラスチック 電池", 固體物理, Vol. 17, No.12, p.53, 1982
3. 竹井勝仁 外, リチウム / ポリアニリン 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