

## Polyaniline 필름의 산화환원 특성 및 리튬 2차 전지 응용

### Redox Properties of Polyaniline Films and Its Application to Lithium Secondary Batteries

김현철 전남대학교 공대 전기공학과  
박영철 전남대학교 공대 전기공학과  
구할본 전남대학교 공대 전기공학과

Hyun-Cheol Kim Dept. of Elec. Eng., Chonnam Univ.  
Young-Chul Park Dept. of Elec. Eng., Chonnam Univ.  
Hal-Bon Gu Dept. of Elec. Eng., Chonnam Univ.

#### Abstract

We synthesized polyaniline films electrochemically under constant current conditions, which exhibited electric conductivity as high as 100 S/cm. By charge and discharge cycling of polyaniline films, we obtained specific discharge capacity as high as 195 mAh/g using  $\text{HSO}_4^-$  doped polyaniline. For the polyaniline synthesized using  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HClO}_4$  composite electrolyte, we also obtained specific discharge capacity as high as 134 mAh/g which rivals inorganic electro-active materials.

#### 1. 서 론

도전성 고분자는 도핑에 의하여 전기 전도도의 가변이 가능하며 가역적인 산화 환원 특성을 갖기 때문에 전기화학 분야의 신소재로서 연구의 대상이 되었다.

최근 리튬 2차 전지의 정극 활물질로써 도전성 고분자를 이용하려는 시도가 있었으나, 에너지 밀도가 무기재료 정극 활물질에 비해 낮다는 문제점이 있었다.

이 연구에서 우리는 리튬 2차 전지,<sup>[1,2]</sup> 전기 변색소자<sup>[3]</sup> 등에 응용 가능한 Polyaniline(PAn)을 전해 중합한 후, 그 필름의 산화 환원 특성을 바탕

으로 충방전 실험을 통해 리튬 2차 전지의 정극으로써 PAn 필름의 에너지 밀도 향상 및 cycle 안정성을 도모하고자 한다.

#### 2. 실험

##### 2.1. PAn 필름의 중합

이 연구에서 사용된 Polyaniline 필름은 0.2 mol/l aniline(Kokusen)과 0.5 mol/l 전해질 acid 수용액에 0.25 mA/cm<sup>2</sup>의 정전류를 실험 목적에 따라 0.5C/cm<sup>2</sup>와 20mC/cm<sup>2</sup> 통전하여 전해 중합하였다. 이 때 사용된 전극은 SUS-Ni 및 ITO-Ni 시스템이었으며, 전해질로는  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Osaka 松野園) 와  $\text{HClO}_4$  (Kanto chem.)

을 1:0, 0.7:0.3, 0.5:0.5 및 0.3:0.7 몰비로 각각 혼합하여 사용하였다.

중합한 후, 얻어진 필름을 에탄올에 세척하고 진공 건조하여 다음 실험에 사용하였다.

## 2.2. 산화환원 및 충방전

혼합 전해질을 사용하여 중합한 PAn 필름의 산화환원 특성을 연구하기 위하여 PAn / 1M LiClO<sub>4</sub> in PC / Li의 전기화학 셀을 구성하여 cyclicvoltammetry (CV)을 행하였다. 포텐셜 영역 2.5 V ~ 4.3 V vs. Li/Li<sup>+</sup>에서 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s 및 40 mV/s의 주사 속도로 순환시켰다.

한편, 충방전 실험은 CV와 동일한 셀을 구성하여 충방전 전류 0.1 mA/cm<sup>2</sup>로 20 cycle 동안 충방전을 행하였다. 상한 전압은 4.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup>, 방전 중지 전압은 2.7 V vs. Li/Li<sup>+</sup>로 설정하였으며 휴지시간을 1분으로 하였다.

## 3. 결과 및 고찰

PAn을 수용액계에서 전해 중합을 통하여 양질의 필름 형태로 얻기 위해서는 상당한 주의가 필요하며, polypyrrole, polythiophene 및 poly(p-phenylene)과 달리 기관에서 분리시키는 것 또한 어려운 일이다. 필름을 100 μm 이상의 후막으로 제조한 경우에는 가능할 수도 있겠지만, 후막인 경우에 전기화학적으로 kinetics에 문제가 발생한다. 우리는 potential sweep 방법으로 전기 전도도가 200S/cm인 양질의 필름을 얻어 충방전 결과를 보고하였다.<sup>[4]</sup>

그러나 이 방법은 전해 중합시에 통전량을 제어하기가 어렵기 때문에 이 연구에서는 정전류를 인가하여 중합하였으며, 양질의 필름을 얻기 위하여 Ar으로 전해액을 충분히 bubbling하였다. 그 결과 전기 전도도 약 100S/cm인 양질의 필름을 얻었다.

## 3.1. 산화환원 특성

Fig.3.1은 중합할 때 사용한 전해질 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 HClO<sub>4</sub>의 혼합 몰비에 따른 CV이다.

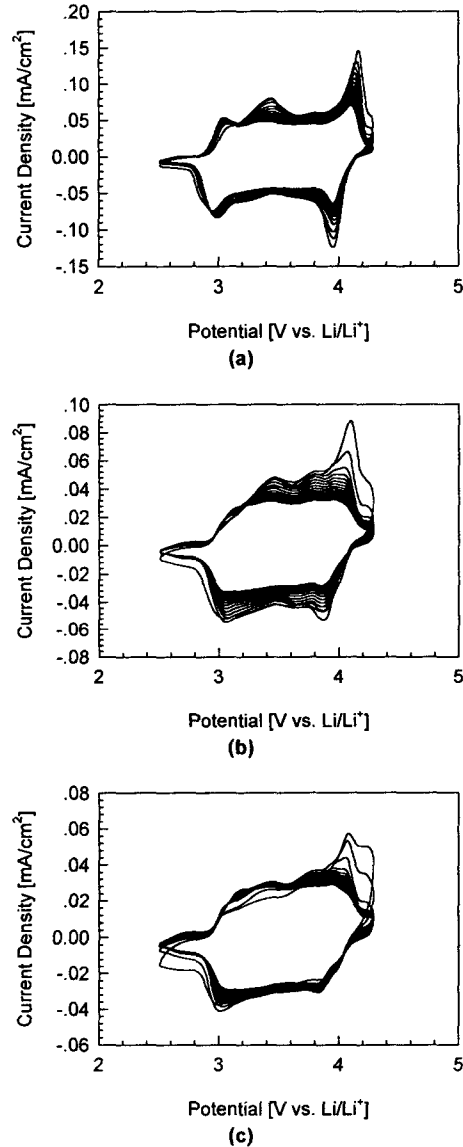


Fig. 3.1. Cyclicvoltammograms of PAn films depending on dopant electrolyte by mole percent (scan rate; 20 mV/s, 20cycle). (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HClO<sub>4</sub>; 1:0. (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HClO<sub>4</sub>; 0.7:0.3. (c) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HClO<sub>4</sub>; 0.5:0.5.

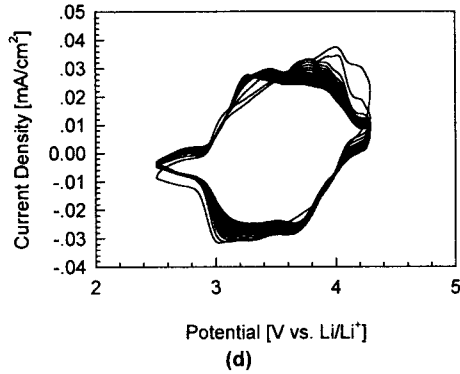


Fig. 3.1. (Continued.) Cyclicvoltammograms of PAN films depending on dopant electrolyte by mole percent (scan rate; 20 mV/s, 20cycle). (d) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HClO<sub>4</sub>; 0.3:0.7.

그림에서 알 수 있듯이 PAN은 다단계 산화 환원 특성을 보인다. 산화파에서 약 3.1V vs. Li/Li<sup>+</sup> 근방의 피크와 4.1V vs. Li/Li<sup>+</sup> 근방의 피크는 PAN의 다단계 산화 프로세스에서 leucoemeraldine salt (LES)로부터 emeraldine salt (ES) 단계와 emeraldine salt (ES)로부터 pernigraniline salt (PNS) 단계에 각각 해당된다.<sup>15)</sup> 이러한 피크들은 가전자대 상단 위쪽에 존재하는 불순물 준위로 전자가 먼저 주입되는 환원 상태에서 좀더 명확히 보여진다.

중합할 때 필름 중으로 배위해 들어가는 도판트가 HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>일 때에는(그림에서 (a)) 두 번째 피크가 강하게 나타나며 cycle을 진행하여도 지속적으로 유지되는 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 산화 환원이 반복적으로 진행되어도 PNS의 높은 산화상태를 보이는 것을 시사한다. 이것은 충방전 실험에서 보다 높은 충방전 용량이 얻어질 것으로 기대된다.

한편, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>와 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>이 혼합되어 도프된 필름의(그림의 (b), (c), (d)) 산화 환원 거동은 다른 양상을 보인다. 산화파의 피크들이 명확하게 분리되지 않으며 (a)에 비해 복잡한 것을 관찰할 수 있는데, 이것은 두 종류의 도판트가 배위함으로써 에너지대 구조의 불순물 준위가 좀더 복잡해지는 것을 의미한다. 또한 PNS에 해당하는 4.1V vs. Li/Li<sup>+</sup> 부

근의 피크도 (a)와는 달리 cycle이 진행됨에 따라 차차 감소하게 되는데, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>의 비율이 증가할수록 감소 폭은 더 심화된다. 이것은 높은 산화상태의 도달이 용이하지 않게 되어 충방전 용량의 감소에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

Fig. 3.2는 주사 속도에 따른 PAN 필름의 산화 환원 거동을 보여준다.

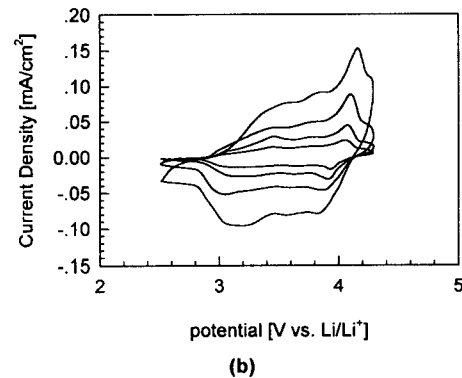
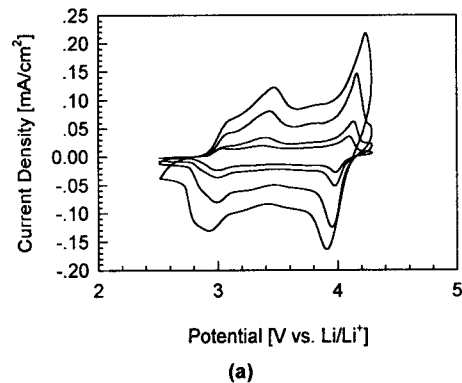
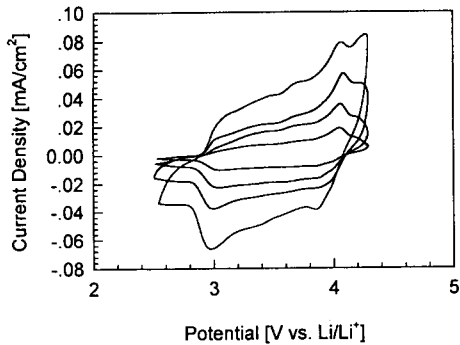
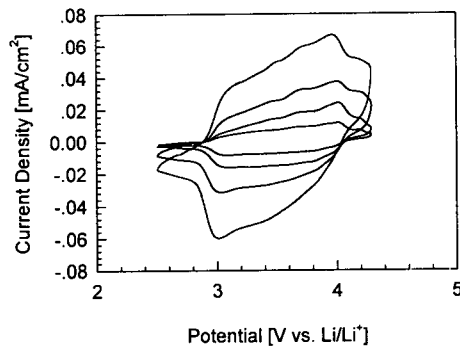


Fig. 3.2. Cyclicvoltammograms of PAN films depending on scan rate (from inner-most 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 40 mV/s). (a) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HClO<sub>4</sub>; 1:0. (b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/HClO<sub>4</sub>; 0.7:0.3.

각각의 필름 모두 주사 속도가 증가함에 따라 과도한 피크의 천이는 보이지 않는다. 이것은 산화 환원 과정 동안 물질의 이동이 제한을 받지 않으며, 반응 속도면에서도 문제가 발생하지 않음을 시사한다. 또한 산화 환원 반응이 증가될 수 있음을 알 수 있다.



(c)



(d)

Fig. 3.2. (Continued.) Cyclic voltammograms of PAn films depending on scan rate (from inner-most 5 mV/s, 10 mV/s, 20 mV/s, 40 mV/s).

(c)  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$ ; 0.5:0.5. (d)  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HClO}_4$ ; 0.3:0.7.

한편, 모든 필름에서 공히 산화과가 2.8V vs.  $\text{Li/Li}^+$  부근의 한 점에서 만나고, 환원과는 4.0V vs.  $\text{Li/Li}^+$  부근의 한 점에서 만나는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 각각 산화와 환원이 시작되는 포텐셜에 해당되며, 이 포텐셜을 근거로 가역적인 산화 환원 반응을 토대로한 충방전 전압의 범위를 설정할 수 있다.

### 3.2. 충방전 특성

Fig. 3.3.은 중합할 때 전해질의 혼합 몰비에 따라 중합한 PAn 필름의 방전 용량의 경향을 보여준다.

중합 전해질 비율이 1:0 인 경우에서 최대 방전 용량 195 mA/h/g 을 얻을 수 있었다.

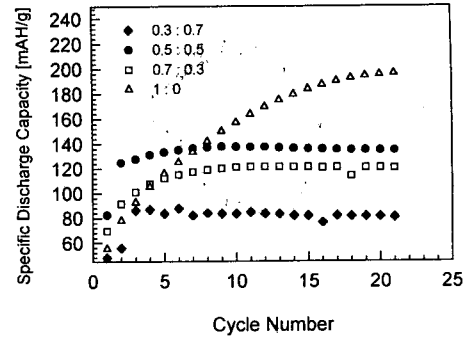


Fig. 3.3. Scheme of specific discharge capacity depending on the dopant electrolyte by mole percent (the rate is  $\text{H}_2\text{SO}_4$  by  $\text{HClO}_4$ ).

그러나 이 경우 cycle 이 안정화되기까지 10 여 cycle 이 소요되는 문제점이 발생하였다. 이것은 높은 산화 상태가 달성되는 특성 때문에 높은 방전 용량을 얻을 수 있지만, 충방전 셀의 전해질과 필름의 도판트 종류가 다르기 때문에 cycling 동안 필름 내부에 도판트 교환이 발생하여 cycle 이 안정화 되는데 10 여 cycle 이 소요되는 것으로 생각할 수 있다.

한편, 중합 전해질로써 높은 산화 상태를 달성할 수 있는  $\text{HSO}_4^-$ 와 충방전 셀의 전해질인  $\text{ClO}_4^-$ 를 혼합하여 사용한 경우, 수 cycle 이내에 안정화된 방전 용량 특성을 얻을 수 있었다.

그러나 중합 전해질  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{HClO}_4$ 의 비율이 0.7:0.3 인 경우에는  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 의한 특성이 우월하게 작용하여 4~5 cycle 에서 안정화됨을 관찰할 수 있다. 한편, 그 비율이 0.3:0.7 인 경우에는 빠르게 안정화된 방전 용량 특성을 보이지만  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 의한 높은 산화 상태의 달성이 미약하게 작용하여 방전 용량이 낮은 것을 확인할 수 있었다.

반면에 중합 전해질의 비율을 0.5:0.5로 혼합한 경우에서 빠른 cycling 안정성과 비교적 높은 134mA/h/g의 방전 용량을 얻을 수 있었다. 이 경우의 PAn 필름은  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 에 의한 높은 용량 특성과  $\text{HClO}_4$ 에 의한 빠른 cycle 안정화 특성을 동

시에 발휘할 수 있음을 시사한다.

Fig. 3.4는 중합 전해질의 비율이 0.5:0.5 인 PAn 필름의 충방전 실험에서 얻은 충방전 효율을 보여준다.

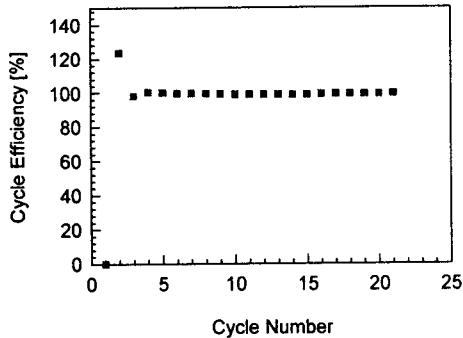


Fig. 3.4. Scheme of cycle efficiency of PAn film doped by composite electrolyte ( $H_2SO_4:HClO_4 = 0.5:0.5$ ).

CV를 통해 관찰한 산화 환원 특성에서 알 수 있듯이, PAn 필름이 반응 속도에 있어서 물질의 이동에 크게 제한을 받지 않으며, 또한 도전성 고분자의 특성 중 하나인, 산화 환원 반응에 있어서 준가역적인 특성을 보이기 때문에 충방전 동안의 그 효율은 99% 이상에 달한다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 정전류로 중합한 PAn 필름의 산화 환원 특성과 에너지 밀도를 향상하여 리튬 2차 전지의 정극으로 응용하기 위한 실험을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1)  $H_2SO_4$ 와  $HClO_4$ 의 혼합 비율을 0.5:0.5로 중합한 PAn 필름으로 cycle 안정성이 양호한(2번째 cycle에서 안정화) 134mAh/g의 비교적 높은 방전 비용량을 얻을 수 있었다.
- 2)  $H_2SO_4$ 의 전해질로 중합한 PAn 필름으로 195mAh/g의 높은 방전 비용량을 얻을 수 있었다.

- 3) 충분한 bubbling으로(60분) 전처리한 전해액에 정전류를 인가하여 전해 중합한 PAn 필름에서 높은 산화 상태의 달성과 준가역적인 산화 환원 특성을 얻었다.
- 4) 산화 환원 특성을 통해 리튬 기준전극에 대한 산화 시작 포텐셜과 환원 시작 포텐셜을 도출하였으며, 이를 충방전 범위로 적용할 수 있었다.

향후의 연구 방향으로는 각기 다른 도판트로 중합된 PAn 필름을 2~3층으로 적층하여 전기화학적 특성을 연구해 본다면 또다른 결과를 얻을 것으로 사료된다.

본 연구의 일부는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학 공동연구소 주관으로 수행되었으며, ITO glass 기판을 제공해 주신 삼성 CORNING에 감사 드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] M.Morita, S.Miyazaki, M. Ishikawa and Y. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 1, L3 (1995).
- [2] T. Osaka, T. Nakajima, K. Shiota and B. Owens, In : *Proceeding of the Symposium on Rechargeable Lithium Batteries*, **90-5**, 170 (1990).
- [3] K.Yoshino, K. Kaneto and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, 3, L157 (1983).
- [4] 김현철, 김종욱, 구할본, 문성인, 대한전기학회 하계 학술대회 논문집, **C**, 1685, (1996).
- [5] W. Takashima, M. Fukui, M. Kaneto and K. Kaneto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **34**, 3786 (1995).