

Polypyrrole Nanotubes의 전기화학적 특성과 리튬 2차전지 정극으로 응용

Electrochemical Properties of Polypyrrole Nanotubes and it's Application to Lithium Secondary Batteries

김민성*, 김현철*, 구활본*

(Min-Seong Kim*, Hyun-Cheol Kim* and Hal-Bon Gu*)

Abstract

Polypyrrole(PPy) nanotubes were formed within template pores by chemical synthesis using FeCl_3 as an oxidant. The oxidation peak of PPy nanotubes in the cyclic voltammogram was observed at about 2.8V and 3.3V vs. Li/Li^+ , while in the case of PPy film, that was observed at about 3.0V. It suggests that the electron hopping on the main chain of PPy nanotubes was improved.

When the PPy nanotubes was used to a cathode of lithium secondary battery, we obtained discharge capacity as much as 27 mAh/g, and initial coulomb efficiency by 90%. We expect that the capacity can be improved by further study.

Key Words(중요용어) : Polypyrrole(폴리피롤), Nanotubule(나노튜브), Cyclic voltammetry(순환전압전류법), AC impedance(교류 임피던스법), Charge-Discharge(충방전)

1. 서 론

최근들어 Nanoscale material은 다양한 물리, 화학적 성질을 가지고 있어 나노소자, 에너지 저장등에 높은 응용성을 보여주고 있다. 또한 π 공역계가 고도로 발달한 도전성 고분자도 그 전자적인 응용 때문에 다양한 분야에 이용되고 있다.[1,2]

본 연구에서는 Polypyrrole (PPy) 나노튜브를 template을 이용하여 합성하고, 전기화학적 특성 및 충방전 실험을 행하여, PPy가 튜블 구조를 가질 때의 산화환원 거동을 분석하고 리튬 2차전지의 정극으로의 응용에 대하여 보고한다.

2. 실험방법

PPy 나노튜브는 0.1M pyrrole 용액에 PT-PCM을 넣은 후, 산화제로 0.5M FeCl_3 용액을 주입하여, 산화합을 통하여 합성하였다. 중합시간을 달리하여 다양한 내경을 갖는 PPy 나노튜브를 얻을 수 있었다. PPy 나노튜브의 미세 표면구조를 field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Hitachi S-4700)을 이용하여 분석하였다.

전기화학적 특성을 평가하기 위하여 합성한 PPy 나노튜브를 methylene chloride에 담그어 PT-PCM을 녹이고, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2(\text{ITO})$ 코팅 유리에 부착시켜 사용하였다.

한편 PPy 나노튜브 충방전 실험은 PPy 나노튜브 / 1M LiClO_4 in PC / Li의 셀을 구성하여 2.5 V에서 4.0 V vs. Li/Li^+ 까지 $50\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 정전류로 충방전을 행하였다. 이 후의 모든 포텐셜은 Li/Li^+ 에 대한 값이다.

* 전남대학교 전기공학과
(광주광역시 북구 용봉동 300, Fax: 062-530-1749
E-mail : hbg@chonnam.chonnam.ac.kr)

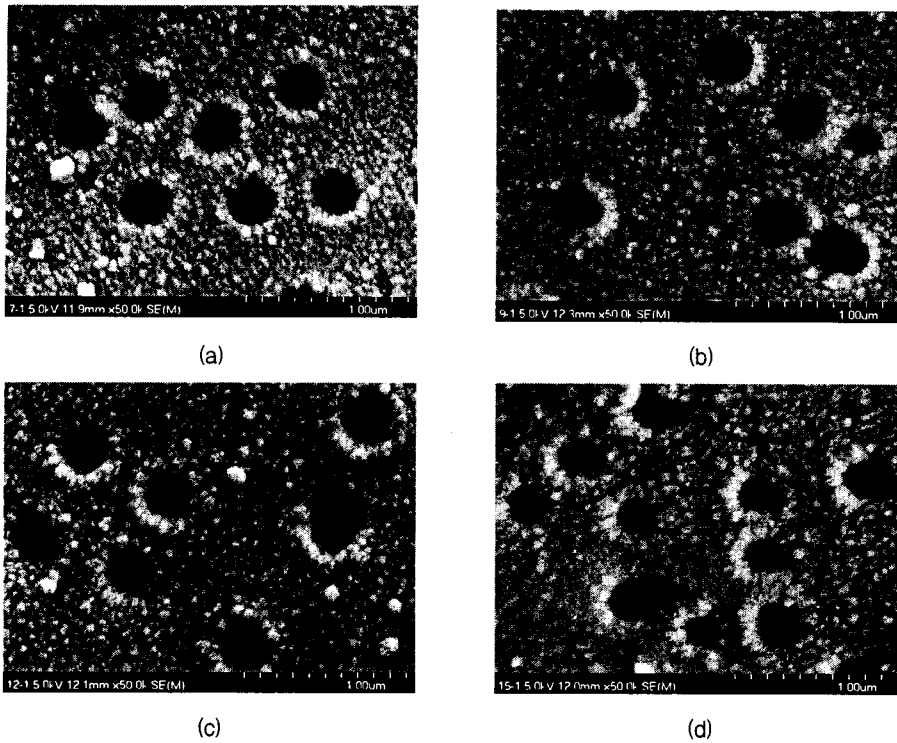


그림 1. PPy nanotubes의 미세 표면구조. (a) 중합시간 7분. (b) 중합시간 9분. (c) 중합시간 12분. (d) 중합시간 15분.

Fig. 1. Surface morphology of PPy nanotubes. (a) synthesized for 7min. (b) synthesized for 9min. (c) synthesized for 12min. (d) synthesized for 15min.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 중합시간을 각각 7, 9, 12 및 15분으로 하여 합성한 PPy 나노튜브의 미세 표면구조를 보여 준다. 그림에서 알 수 있듯이 중합시간이 증가할수록 template pore 벽에 성장하는 튜블의 두께가 두꺼워져 결국 pore가 채워진 wire(또는 fibril)가 얻어진다.

그림 2는 중합시간에 따른 PPy 나노튜브의 순환 전압전류 특성이다. 그림 2(a)에서 볼 수 있듯이, 튜블 구조가 잘 발달한 경우에 PPy 나노튜브의 산화 피크는 약 2.8과 3.3 V에서 관측된다. 전해중합한 PPy 필름의 경우, 일반적으로 약 3.0 V 근방에서 산화 피크가 관측되는데, PPy가 튜블 구조를 갖게 됨에 따라 산화포텐셜이 낮아지는 것을 알 수 있다. 이것은 PPy 나노튜브가 template을 따라 성장함으로써, 주쇄의 호핑 지점간의 전자 호핑이 개선되고, 전하 중성상태를 유지하기 위하여 주쇄와 배위하는 음이온의 확산이 개선되기 때문으로 생각된다. 일반적

으로 도전성 고분자의 산화환원 즉, 전자 수수 반응 속도는 주쇄의 호핑 지점간의 전자 호핑의 rate와 전하 중성상태를 유지하기 위하여 주쇄와 배위하는 counter 이온의 확산 속도에 의존한다. PPy가 튜블 구조를 갖는 경우, 주쇄가 template을 따라 보다 규칙적으로 성장하게 되고, 얇은 pore 벽을 통한 음이온의 확산이 용이해진다. 이것은 튜블 구조에서의 보다 낮은 산화포텐셜을 초래하게 된다.

한편, 그림 1에서 볼 수 있듯이 중합시간이 증가할수록 튜블의 내부가 채워지기 시작하며, 중합시간 12분 이상에서는 튜블의 일부가 다 채워진 wire의 구조가 나타난다. 이러한 구조 변화에 따른 산화환원 특성은 그림 2에서와 같이 중합시간이 증가할수록 2.8 V의 산화피크는 점점 사라지며, 3.3 V의 산화피크가 PPy 필름의 경우와 같이 약 3.0 V 근처에서 관측된다. 이것은 튜블의 내부가 채워져 wire의 구조로 변함에 따라 산화환원 경향이 필름의 산화환원 특성에 추종해 가는 것을 시사한다.

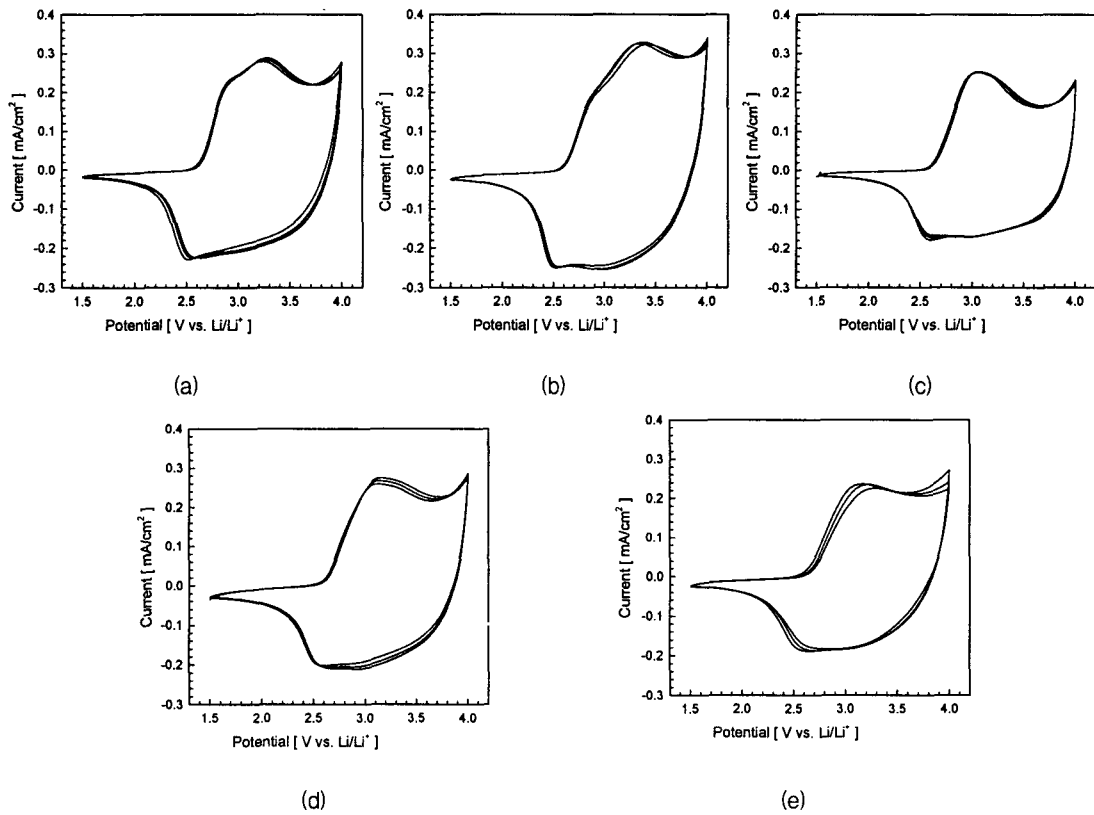


그림 2. PPy 나노튜브의 순환 전압전류 특성. (a) 중합시간 7분. (b) 중합시간 9분. (c) 중합시간 12분. (d) 중합시간 15분. (e) 중합시간 20분.

Fig. 2. Cyclic voltammograms of PPy nanotubes. (a) synthesized for 7min. (b) synthesized for 9min. (c) synthesized for 12min. (d) synthesized for 15min. (e) synthesized for 20min.

그림 3은 중합시간에 따른 PPy 나노튜브의 교류 임피던스 응답특성이다. 물질 이동 율속 단계에 해당하는 저주파수 영역의 응답은 일반적으로 다공성 필름에서 보이는 반무한 확산의 경향이 전체적으로 관측된다. 주파수가 증가함에 따라 전기화학 반응은 kinetic 율속 단계가 되는데, 이 경우 전자 수수의 faradic 반응에 대한 반응성 저항은 그림에서 볼 수 있듯이, 튜블 구조에서 wire 구조로 변화됨에 따라 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 순환 전압전류 특성에서 고찰한 바와 같이 튜블 구조에서 전자의 호핑과 음이온의 확산이 개선되어 전자 수수가 향상되는 것을 뒷받침한다. 이것은 전자 수수 반응의 율속 단계는 전자의 호핑과정과 coupling 반응에서의 음이온의 확산과정이 되기 때문이다. 전자 수수 그 자체는 단일과정의 Franck-Condon 원리를 따르기 때문에 무시할 수 있다.

그림 4는 본 연구에서 합성한 PPy 나노튜브를 정극으로 하여 셀을 구성하여 충방전 실험을 행한 결과를 보여준다. 그림 4(a)에서 볼 수 있듯이, PPy 나노튜브에 wire 구조가 보다 많이 포함될수록 10 사이클 이후의 방전용량이 큰 것을 알 수 있다. 이것은 튜블 구조에서 보다 필름상태에서의 용량 증가의 특성을 반영하고 있다. 한편, 충방전 시의 coulomb 효율에 대한 고찰에서는 그림 4(b)와 같이 튜블 구조가 발달한 경우가(그림에서 9min) 초기 효율이 약 90%에 달하며, wire 구조가 발달할수록 초기의 coulomb 효율이 다소 감소하는 경향을 보였다. 이것은 튜블 구조가 발달함에 따라, 전자의 호핑 및 음이온의 확산이 개선되어 에너지 저장의 가역성이 향상되는 것으로 생각된다. PPy 나노튜브의 구조 제어와 용량 증대에 대한 지속적인 연구를 통하여 리튬 2차전지에 응용할 수 있을 것으로 기대된다.

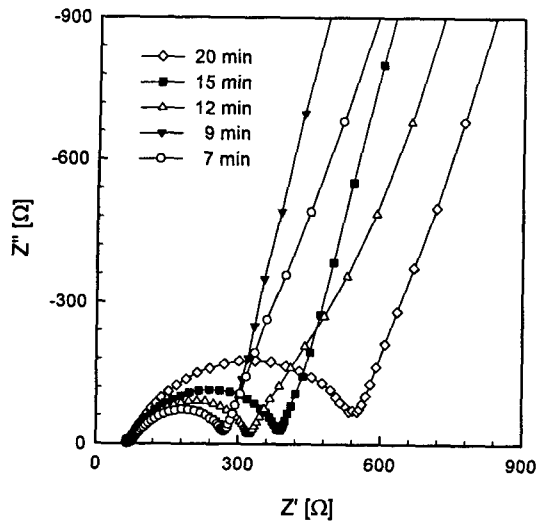


그림 3. PPy nanotubules의 교류임피던스 특성.
Fig. 3. AC Impedance of PPy nanotubules.

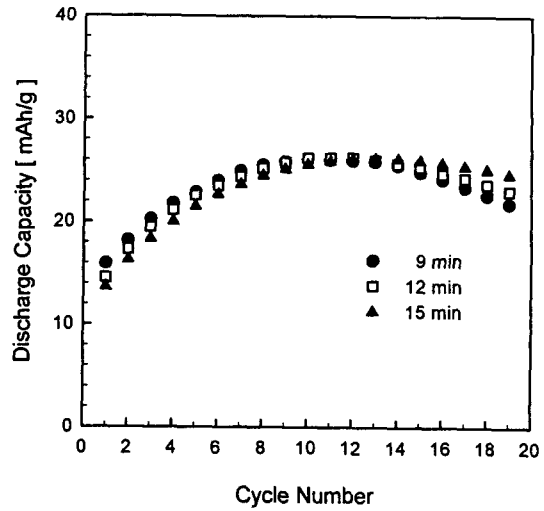
4. 결 론

본 연구에서 PPy 나노튜브를 합성하였으며, 순환 전압전류 곡선에서 튜블 구조에서의 산화포텐셜이 필름 구조에서보다 낮아지게 되는데 이것은 전자의 호핑 개선과 counter ion 확산이 개선되기 때문으로 분석하였다. 또한 충방전 실험을 통하여 약 27mAh/g의 방전용량과, 초기에 90%의 coulomb 효율을 얻었다.

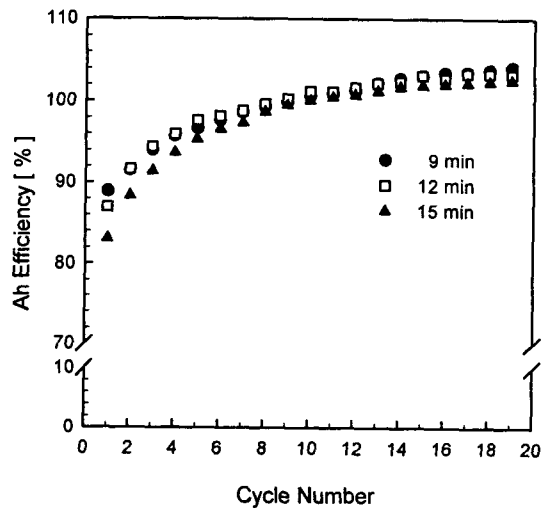
튜블 구조의 제어 및 용량 개선의 연구를 통하여, 리튬 이차전지 정극으로 응용할 수 있을 것으로 생각된다.

참고 문헌

- [1] J. Duchet, R. Legras, and S. Denoustier-Champagne, "Chemical synthesis of polypyrrole : structure-properties relationship", *Synthetic Metals*, Vol. 98. PP.113-122, 1998.
- [2] J. Lipkowski and P. N. Ross, *The Electrochemistry of Novel Materials*, *Frontiers of Electrochemistry*, Canada, 1993.



(a)



(b)

그림 4. PPy 나노튜브의 충방전특성. (a) 방전용량. (b) 충방전 효율.

Fig 4. PPy nanotubules of charge/discharge properties. (a) Discharge capacity. (b) Coulomb efficiency