

# 고분자전극 리튬 2차전지 연구개발 동향

류광선

## 1. 서론

전지(battery)는 내부에 들어있는 화학물질 (활물질; active material)의 화학에너지 (chemical energy)를 전기화학적 산화-환원반응 (electrochemical oxidation-reduction reaction)에 의해 전기 에너지 (electrical energy)로 변환하는 장치이다. 즉 전지는 전기화학 반응이 일어나 전자 (electron)가 도선을 통하여 외부로 빠져나갈 수 있도록 특별한 내부구조로 이루어져 있으며, 도선을 통하여 흐르는 전자는 전기에너지의 원천이 되어 인간에게 유용한 일 혹은 힘을 제공한다.

오늘날과 같은 정보사회의 고도화 추세에 따라 통신기기 기술도 급진전되어 다양한 이동통신 방식이 개발되고 있는 상황하에 통신기기용 전원으로서의 전지도 고집약적 능력을 요구받기에 이르렀다. 그 중에서도 셀룰러폰과 같은 개인 휴대통신 기기에 사용되는 소형 2차전지의 경우에는 특히 고에너지밀도화, 장수명화, 초소형화, 경량화, 안전성 확보, 환경친화성 보장 등의 조건이 강력히 요구되어 이에 상응하는 2차전지가 현재도 계속 개발되고 있다. 소형 2차전지 시스템으로서 초기에 개발된 것으로는 니카드 (Ni-Cd) 및 납축전지 등이 있다. 그러나 니카드와 납축전지는 환경 문제와 관련하여 한계가 드러났으며, 또한 고성능 전자기기에 필요한 높은 에너지밀도와 출력밀도의 요구 조건을 충분히 만족시키지 못하는 단점이 있다. 고에너지 밀도가 가능한 재료로서 니켈 수소 (Ni-MH), 리튬계 2차전지가 대두하여 현재에

이르고 있다. 리튬계 2차전지는 1990년대만 하여도 전지를 구성하는 기본 재료적 측면에서부터 다양한 조합이 이루어져 왔으며, 현재 가장 광범위한 품목이 되어있는 리튬 이온 2차전지 (Lithium Ion Battery, LIB), 이어서 조만간 상용화가 이루어질 단계에 있는 리튬 이온 폴리머 2차전지 (Lithium Ion Polymer Battery, LIPB), 그 다음으로 현재 연구개발이 활성화되고 있는 리튬 폴리머 2차전지 (Lithium Polymer Battery, LPB) 등으로 발전하고 있다.

이와 같이 리튬계 2차전지는 짧은 시간에 많은 발전을 하고 있지만 미래의 고성능 정보통신기에 필요한 전원으로 새로운 고용량의 전극물질을 필요로 하고 있다. 리튬 고분자 2차전지의 구성요소 중 양극재료로서는 대부분 금속산화물을 많이 사용하고 있는데 특히 본고에서는 고분자를 양전극으로 사용한 리튬 2차전지의 연구개발 동향에 대해 소개하고자 한다. 이 중 특히 전도성 고분자 전극을 중심



류광선

1982~ 연세대학교 이과대학 화학과  
1986 (학사)  
1988~ 연세대학교 이과대학 화학과  
1990 대학원 (석사)  
1991~ 연세대학교 이과대학 화학과  
1996 대학원 (박사)  
1996~ 한국전자통신연구원 (Post-Doc)  
1997  
1997 Tokyo University of Arg. & Tech. VBL 연구원  
1998~ 한국전자통신연구원 선임연구원  
현재

### The R&D Trend of Lithium Secondary Bottery Using Polymer Electrode

한국전자통신연구원 반도체원천연구소 전원소자팀 (Kwang Sun Ryu, Power Source Device Team, Basic Research Lab., ETRI, 161 Gajeong-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-350, Korea)  
e-mail:ryuks@etri.re.kr

으로 소개하고자 한다. 마지막으로 이들 고분자전극을 이용한 리튬 2차전지의 연구방향과 전망에 대해 알아보하고자 한다.

## 2. 전도성 고분자 양극재료

### 2.1 전도성 고분자를 전극으로 사용하는 전지의 원리와 응용

1979년에 전도성 고분자의 전기화학적 도핑, 반도체가 가역적으로 수행될 수 있다는 것이 보고되었다.<sup>1</sup> 그 후 전극물질로서 전도성 고분자를 사용한 새로운 형태의 2차전지로서의 활발한 연구가 진행되었다. 고분자전극 전지는 고분자의 특성들을 이용해 높은 성능의 2차전지로서 역할과 무공해 전지로서 역할을 할거라고 기대하였다.

**그림 1**과 식 1, 2에 고분자전극 리튬 2차전지의 개념도와 전기화학 반응식을 나타내었다. 전지는 기본적으로 전위가 다른 2종류의 산화환원계를 조합하는 것으로 만들 수 있다. 그 중에서 고분자 전지는 산화환원 거동을 보이는 산화상태와 환원상태에서 크게 다른 전위를 발생시키는 고분자 (주로 전도성 고분자)를 전지 활물질로 이용한다. 방전시에는 양극에서 p 도핑된 고분자 (P)의 환원과 전해질 (A<sup>-</sup>)의 도핑, 반도체 반응에 따른 출입이 일어난다. 음극에서 금속 리튬으로부터 리튬 이온으로의 산화가 일어난다.

고분자전극 전지는 경량으로 고기전력인 전도성 고분자를 사용함에 따라 고에너지밀도, 고출력밀도의 신형 2차전지로서 주목받았다.<sup>2,3</sup> 전극으로서 사용한 최초의 고분자 물질은 폴리아세틸렌 [(CH)<sub>x</sub>]이었다. 그리고 이 전지의 조합은 (CH)<sub>x</sub>/LiClO<sub>4</sub>-

PC/Li (PC=propylene carbonate) 이었다.<sup>4</sup> 그 외에도 고분자 전지의 양극재료로서 폴리아이오펜, 폴리아닐린, 폴리피롤 등이 양극재료로서 적합하다. 또한 그 중에서도 폴리아닐린은 도핑율이 높은 점과 도핑상태가 안정적인 점 때문에 자기방전이 매우 작은점 등 고분자 전극재료로서 우수한 성질을 보이므로 버튼형 폴리아닐린 리튬 2차전지로서 상품화되었다.<sup>5,6</sup> 이러한 전도성 고분자의 도핑, 탈도핑 반응을 방전반응으로 이용하는 2차전지의 개발은 전도성 고분자의 응용연구 중에서 가장 빨리 상업화된 사례이다.<sup>5,6</sup>

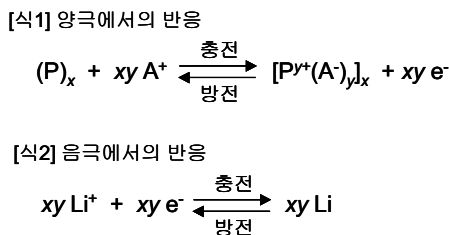
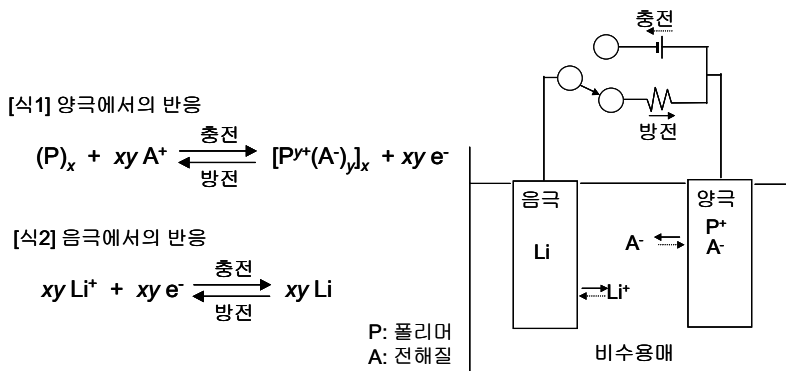
여러 가지 전도성 고분자를 이용한 전지의 특성과 용량 밀도 및 기전력을 **표 1**과 **표 2**에 정리하였다.

**표 1.** 고분자 리튬 전지 특성의 한 예

폴리머	전압 (V)	용량 (Ah/kg)	자기방전 (%/일)	사이클 수명(회)
Polypyrrole	3.5	65	1~15	> 200
Polythiophene	4.2	30~100	15~65	> 200
Polyaniline	4.0	120	1~12	> 200
Polyazulene	4.0	76	16	> 200
Polycarbazole	4.2	51	92	14
Poly(diphenylamine)	4.1	46	92	31
Polyacetylene	3.9	120	50	50

**표 2.** 양극 활물질로서의 용량밀도와 기전력<sup>4</sup>

활물질	도핑율	용량밀도		기전력(V)
		Ah/kg	Ah/dm <sup>3</sup>	
Polypyrrole	0.33	90.4	136	3.0
Polyaniline	0.5	95.2	143	3.2
Poly(p-phenylene)	0.16	46.9	65	3.7
LiCoO <sub>2</sub>	1	274	1598	3.6
LiNiO <sub>2</sub>	1	275	1914	3.6



**그림 1.** 고분자전극 리튬 2차전지 개념도 및 반응식.

## 2.2 폴리아세틸렌

오늘날 실용화에 큰 기대가 걸려있는 고분자전극 전지의 개발의 시작은 1970년대 말에 발견된 폴리아세틸렌의 화학 도핑과 가역적 전기화학 도핑에 있다. 폴리아세틸렌의 도핑이 발견된 직후인 1978년부터 일본 외 많은 대학, 연구기관 및 기업에서 연구개발이 행하여졌음에도 불구하고 수년 후에는 안정성 문제 때문에 폴리아세틸렌을 전극 활물질로 사용한 2차전지의 개발연구는 더이상 불붙지 않고 연구의 방향은 더욱 안정적인 방향족 공역계 고분자나 생체고분자쪽으로 나가게 되었다.

1980년대에 들어서 여러가지 공역계 고분자의 합성과 기존 공역계 고분자의 전자수용체나 전자공여체에 의한 소위 화학적 도핑이 성황리에 연구되기에 이르렀고, 전도성 고분자라고 하는 새로운 연구영역이 확립되기에 이르렀다. 화학적 도핑이 발견되고 얼마 있지 않아 MacDiarmid 등은<sup>7</sup> 폴리아세틸렌 박막을 전기화학적으로 도핑 상태로 만들 수 있음을 발견하였다. 당초에는 폴리아세틸렌 박막을 양극에 사용하여 전해질의 과염소산 이온이나 요오드 이온이 도핑된 박막을 얻었으나 그 후 음극에서 알칼리 금속 등의 양이온이 도핑되는 점, 전기화학적 도핑은 가역적으로 진행되는 점 등이 발견되어 유기 고분자 2차전지에의 응용 가능성을 발표하게 되었다.<sup>8</sup>

폴리아세틸렌 박막을 전극 활물질로 사용한 2차전지의 성능은 개방회로전압, 에너지밀도, 중량 등 많은 점에서 종래의 납전지를 능가할 가능성이 있다는 점에서 학계와 산업계에 커다란 충격을 주었다. 표 3은 폴리아세틸렌 전지와 납전지, 니카드 전지와의 성능 비교를 정리한 것이다.

폴리아세틸렌을 양전극으로 사용한 2차전지로서의 단점은 ① 자기방전이 크다, ② 과충전에 의한 열화, ③ 과방전에 의한 회복 곤란, ④ 충방전 사이클의 짧음 등을 들 수 있다. 이러한 단점들의 대부분

표 3. 각종 2차전지의 성능 비교

	(CH) <sub>x</sub> /Li LiClO <sub>4</sub> /PC	(CH) <sub>x</sub> /(XH) <sub>x</sub> LiClO <sub>4</sub> /PC	PbO <sub>2</sub> /Pb H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O	Ni/Cd KOH/H <sub>2</sub> O
셀전압 (V)	3.5~3.7	2.5	2.1	1.3
에너지 밀도 (Wh/kg)	120 (2% doping) 290 (6% doping)	120 (6% doping)	175	210
최대 출력 밀도 (Kw/kg)	26 (2% doping) 35 (6% doping)	17 (6% doping)	1.2	-
에너지 효율 (%)	90 (2% doping) 75 (6% doping)	80 (6% doping)	80	-

은 폴리아세틸렌의 화학적 불안정성, 즉 지방족 공역계의 반응성이 큰 점에 유래한다.

현재 폴리아세틸렌을 전극 활물질로 하는 경량 고성능 2차전지의 개발은 꿈처럼 사라졌지만 폴리아세틸렌의 연구과정에서 발견된 공역계 고분자의 전기화학적 도핑은 전지 연구분야에 완전히 새로운 개념을 제공하고, 더욱 안전한 공역계 고분자의 탐색에 이르게 하였다.

## 2.3 폴리아닐린

폴리아닐린은 다른 전도성 고분자와 비교하여 특이하게 변화하는 특성을 가지고 있는 것으로 알려져 왔다. 폴리아세틸렌이나 폴리피롤 등의 전도성 고분자에서는 고분자를 산화 또는 환원시킴에 따라 전자 공역계의 전자밀도가 변화하고 양전하 또는 음전하의 전자적 운반체 (carrier)를 생성시켜 전자 전도성이 나타난다.<sup>9</sup> 이것에 반하여 폴리아닐린의 경우는 산화환원 도핑에 첨가하여 프로톤화 (protonation)에 의해 전자 전도성을 발현 (산도핑)한다는, 즉 다른 전도성 고분자에서는 볼 수 없는 특성을 가지고 있다.<sup>10</sup>

폴리아닐린은 다른 전도성 고분자보다 훨씬 복잡한 구조를 갖는다. 왜냐하면 그것은 이민, 아민 그리고 양성자가 포함된 형태를 취할 수 있기 때문이다. MacDiarmid 등은 폴리아닐린의 구조를 완전히 환원된 형태는 '1', 완전히 산화된 형태는 '2', 이민과 아민은 'A' 그리고 양성자를 포함한 구조는 'S'로 분류하였다 (그림 2).<sup>11</sup>

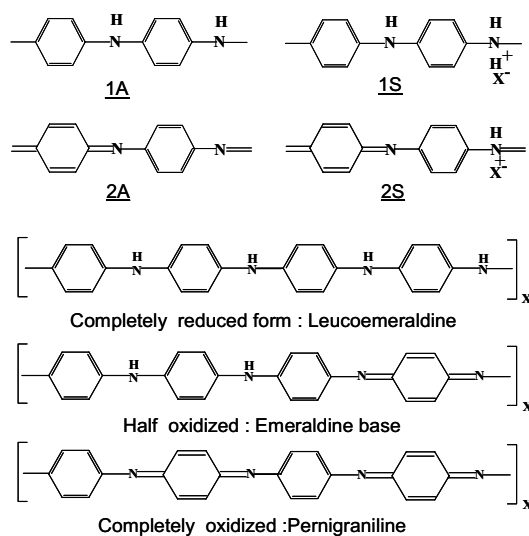


그림 2. 폴리아닐린의 구조.

또한 다른 전도성 고분자와 비교하여 폴리아닐린은 전도성 상태 (radical)에 있어서의 안정성이 높고 전지용 전극재료, electrochromic 재료, 비선형 광학재료 등 응용이 활발하게 검토되고 있다. 특히 전지용 전극재료로서 폴리아닐린을 양극재료로서 사용하는 코인형 리튬계 전지가 컴퓨터용 백업 전원으로 이미 실용화되었다.<sup>12</sup>

폴리아닐린은 산화환원 반응이 빠르고 가역적으로 도핑 (산화), 탈도핑 (환원)되는 것이 가능하며, 또한 도핑율도 높고 전도성 상태에서의 안정성도 우수하다. 또한 분해온도도 185~195 °C로서 폴리피롤이나 폴리사이오펜보다 높다.<sup>13</sup> 이 때문에 2차전지의 양극재료로서 적당하며 전도성 고분자 중에서도 가장 활발히 응용연구가 이루어지고 있다.<sup>14</sup>

리튬/폴리아닐린 시스템은 일본의 브릿지스톤사에 의해서 장수명 버튼타입의 3 V 전지 생산이 대규모로 이루어졌다. 그 전지는 전기화학적으로 제조된 폴리아닐린 양극과 리튬-알루미늄 합금 음극으로 구성된 것이 특징이다.<sup>15</sup> 전지의 단면과 전형적인

프로토 타입 (PR 2016)의 충방전 사이클을 **그림 3**에 나타내었다.<sup>16</sup> 다른 일본 기업체 실험실도 버튼 형태의 리튬-고분자 전지를 연구해 왔다.

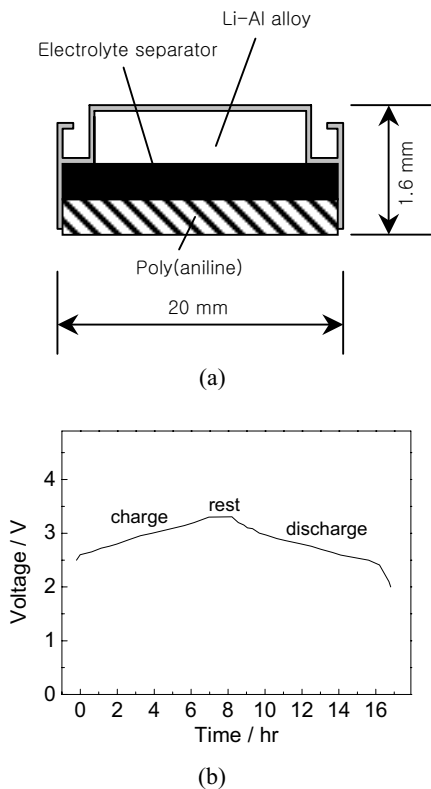
폴리아닐린을 양극재료로 사용하는 경우 충전과정에서 폴리아닐린은 산화되고 방전과정에서 환원된다. 폴리아닐린 단위중량당 이론용량은 반응 전자수를 0.5로 하는 경우 145 Ah/kg으로 계산된다. 폴리아닐린의 산화환원 전위는  $\text{Li/Li}^+$ 에 대해 약 3.3~4 V이며, 폴리아닐린을 양극으로 사용하고 금속 리튬을 음극으로 하여 셀을 조립하는 경우 그 개방회로 전압은 대강 3.0~3.8 V가 된다. 또한 셀의 에너지밀도는 폴리아닐린 중량당 87~540 Wh/kg이라는 값이 지금까지 보고되어 있다. 전압이나 에너지밀도 값은 폴리아닐린의 합성 방법에 따라 크게 달라진다. 예를 들어 전해중합법을 이용하여 합성한 폴리아닐린을 양극재료로 사용하는 경우, 폴리아닐린의 중량당 352 Wh/kg이라는 값이 얻어진다. 한편 분말상 폴리아닐린을 사용하는 경우에는 에너지밀도가 작아진다.<sup>17</sup>

폴리아닐린 양극의 쿨롱 효율은 높은데, 일반적으로 95~100%이다. 그러나 쿨롱 효율은 과충전의 경우나 높은 전류밀도로 충전하는 경우 저하되는 경향이 있다. 이것은 폴리아닐린 자신 또는 전해질 또는 용매의 분해에 의한 것이라 생각된다. 폴리아닐린의 충방전 수명은 매우 긴 편인데, 폴리아닐린/리튬 전지에서 그 사이클 수명은 음극의 리튬 전극에 의해 결정되어진다. 또한 폴리아닐린을 사용함에 따라 자기방전이 적은 전지를 만들 수도 있다.

#### 2.4 폴리피롤

폴리피롤은 피롤 단량체를 전해중합 또는 화학산화중합하여 제조할 수 있으며, 그 전도성과 구조의 안정성은 다른 전도성 고분자와 비교하여 우수한 특성을 가지는 것으로 알려져 있다. 그러나 피롤의 중합은 어떤 중합법으로도 분자량을 제어하기가 어렵고, 얻어지는 중합체는 일반적으로 불용성이다. 따라서 피롤 중합체는 전극상에서 전해중합 막으로 또는 화학산화중합에서 중합체 분말로 나타난다. 한편 최근에 용해성 폴리피롤에 대한 연구가 많이 이루어졌으며 물성의 향상도 많이 보고되었다.<sup>18</sup> 합성된 폴리피롤은 보통 전해질 음이온과 함께 도핑된다. 왜냐하면 전기화학적 도핑은 폴리피롤의 고분자화와 동시에 일어나기 때문이다.

Panero 등은 리튬/ $\text{LiClO}_4$ -PC/폴리피롤 셀에서의 충방전 특성들을 보고했다.<sup>19</sup> 리튬/폴리피롤 전



**그림 3.** 브릿지스톤사 프로토타입 (PR 2016) 전지의 단면과 충방전 곡선.

지에서의 폴리피롤의 도핑한계는 많은 연구자들에 의해서 조사되었다. 그리고 거의 100%의 충방전 쿨롱 효율은 20~30%의 도핑 (단량체 단위당)이 이루어졌을 때 가능한 것으로 조사되었다.<sup>20</sup> 산화제에 따라 달리 합성된 폴리피롤을 사용하여 리튬/LiClO<sub>4</sub>-PC/폴리피롤 셀에서 얻어진 충방전 곡선이다. 이들 중에서 Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>로 합성된 폴리피롤이 가장 평평한 충방전 곡선과 가장 높은 쿨롱효율을 보였다.

독일의 Varta사와 BASF 산업이 공동으로 리튬/폴리피롤, 원통형과 샌드위치 타입의 3 V 전지 개발을 시도했다.<sup>21</sup> 원통형의 구조와 리튬/폴리피롤 셀들은 높은 충방전 효율을 가지는 특징을 가지고 있다 (그림 4).

### 2.5 폴리사이오펜

폴리사이오펜의 합성은 전기화학적 그리고 화학적 고분자화 방법에 의해 가능하다. 전기화학적 합성에서는 출발물질로서 다이머,<sup>22-24</sup> 트라이머,<sup>23,25</sup> 테트라머가<sup>23</sup> 사용될 수 있다. LiClO<sub>4</sub>+아세토니트

릴 용액내에서 폴리사이오펜의 순환전압전류법을 보면 1.0~1.2 V (vs Ag/AgCl)에서 p 도핑에 상응하는 산화 피크를 보인다. 넓은 영역의 환원 피크가 0.5~1.0 V 사이에서 볼 수 있다. 그리고 n형 도핑도 가능하다. 하지만 최대 도핑수준과 저장동안의 충전 유지는 p형 도핑보다 낮다. 충전 유지는 사용된 도판트와 용매의 형태에도 의존한다.

Keneto 등은 폴리사이오펜/0.2 M Bu<sub>4</sub>NBF<sub>4</sub>+아세토니트릴/폴리사이오펜 셀에서의 특성을 전기화학적으로 ITO(indium tin oxide)가 입혀진 유리전극 위에 합성된 두 개의 폴리사이오펜 필름 (2 cm<sup>2</sup> × 0.75 μm, 0.13 mg)을 사용해 연구하였다.<sup>26</sup> 이 전지는 약 3.0 V의 open-circuit 전압과 93 Wh/kg (고분자질량 기준)의 에너지 밀도를 보였다.

화학적으로 합성된 폴리사이오펜을 사용한 리튬/LiBF<sub>4</sub>-PC/폴리사이오펜 셀 또한 연구되었다.<sup>27</sup> 이 셀은 평탄하고 높은 방전 전압 (~3.8 V에서 평탄구간)을 보였다. 하지만 충방전 쿨롱 효율은 17 Ah/kg에서는 96%였고 33 Ah/kg에서는 87%였다. 그리고 값들은 같은 충방전 조건에서의 폴리피롤에서 얻어진 것들보다 낮았다. 리튬/LiBF<sub>4</sub>-PC+EC/폴리(3-메틸사이오펜) 셀은 85 Ah/kg의 충전밀도에서 100%의 쿨롱 효율을 보였고 자가방전율은 1%/20 h였으며 최대 방전 용량은 약 125 Ah/kg 였다.

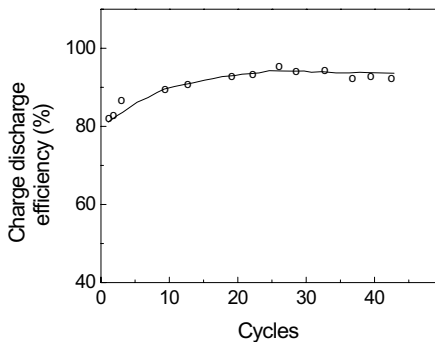
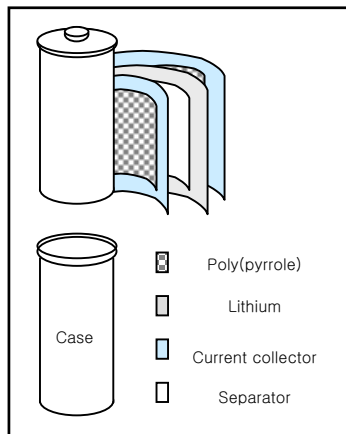


그림 4. 독일의 Varta사와 BASF 산업이 공동으로 개발한 원통형 폴리피롤전지의 구조와 리튬/폴리피롤 셀의 쿨롱 효율.

## 3. 리튬 2차전지용 전도성 고분자전극의 도전과 미래

### 3.1 전도성 고분자 전극의 문제점

2차전지 전극 물질로서 전도성 고분자의 사용 가능성이 처음으로 증명된 이후로 벌써 20년 이상 지났다. 다양한 전도성 고분자들에 대한 전기화학적 특성들에 대해서 조사되었으며, 지금까지 연구된 다양한 전도성 고분자를 사용한 리튬/고분자 전지의 방전 특성들을 표 4와 5에 간단히 요약하였다.

폴리아세틸렌은 개발 초기에 많이 연구되었으나 폴리아세틸렌 전지의 실용적인 응용은 밝지 않다. 왜냐하면 그것이 낮은 충방전 효율과 높은 자가방전율과 같은 단점을 가지고 있기 때문이다. 다른 전도성 고분자 중에서는 폴리피롤과 폴리아닐린이 실용적인 2차전지로서 좋은 물질로 여겨지고 있다. 왜냐하면 그것들은 안정하며 좋은 전기화학적 특성

**표 4.** 다양한 리튬/폴리머 전지의 전기화학적 특성

Conductive Polymer	Syn-thesis <sup>a</sup>	Discharge Current Density (mAcm <sup>-2</sup> ) <sup>b</sup>	Specific Capacity (A g kg <sup>-1</sup> )	Coulombic Efficiency (%)	Average discharge Voltage (V)	Self-discharge Rate
Polyacetylene	C	1.0	45	91	Ca.3.3	39%/20hrs <sup>d</sup>
Polyacetylene	C	0.2	38	83	Ca.3.0	41%/16 hrs
Polyacetylene	C	0.1	63	62	3.4	24%/16 hrs
Polyacetylene	C	0.6	26	78	Ca.2.8	28%/24 hrs
Polyacetylene	C	1.19	76	48	Ca.3.3	
Polyacetylene	C	0.37	28	80	Ca.3.3	
Polypyrrole	E	0.1	54	81	2.8	19%/70 hrs
Polypyrrole	C	0.6	89	91	2.8 <sup>c</sup>	2%/24 hrs
Polyaniline	E	1.0	120	100	Ca.3.0	7%/30 hrs
Polyaniline	E	2.0	120	97	3.18	
Polyaniline	C	0.5	113	100	Ca.2.8 <sup>c</sup>	
Polyaniline	C	0.3	115	100	Ca.2.6 <sup>c</sup>	5%/28 hrs
Polythiophene	C	0.6	29	87	Ca.3.5	
Polyazulene	E	0.5	86	90	3.37	
Polyiminodibenzyl	C	0.6	29	88	Ca.3.0	

<sup>a</sup>synthesis ; C : Chemical, E : Electrochemical, <sup>b</sup>Polymer weight basis, <sup>c</sup>Negative electrode : Li-Al.

<sup>d</sup>Measured at 6% doping level, 용량과 에너지 밀도 계산은 전도성 고분자의 무게에 기초를 둠.

**표 5.** 전도성 고분자 전지의 에너지 밀도

활물질	도핑율	용량 밀도(Ah/kg)	기전력	에너지 밀도(Wh/kg)
Polypyrrole	0.33	90 136	3.0V	271 408
Polyaniline	0.50	95 143	3.7	352 529
Poly( <i>p</i> -phenylene)	0.16	47 66	3.2	150 211
Ni-Cd battery		162	1.2	194
Lithium-ion battery		100	3.7	370

Ni-Cd 전지는 반응에 관여하는 물을 포함하여 계산, 리튬 이온 2차전지는 LiCoO<sub>2</sub> → Li<sub>0.5</sub>CoO<sub>2</sub>로 계산.

들을 가지고 있기 때문이다. 그러나 전도성 고분자를 단독으로 전지의 전극으로 사용하는 것의 장점은 아쉽게도 현 단계에서는 거의 없다고 하는 편이 좋을 것이다. 예를 들어 통상 폴리아닐린의 산화-환원 반응에는 음이온의 도핑, 반도핑이 동반된다. 따라서 실제 이론용량은 도판트 중량을 포함하지 않으면 안되므로 결과적으로 적어진다. 예를 들어 도판트로서 BF<sub>4</sub><sup>-</sup>를 사용하는 경우, 이론용량은 100 Ah/kg이 된다. 이 값은 현재 리튬이온 전지의 양극재료로 사용되고 있는 LiCoO<sub>2</sub>의 값 (137 Ah/kg) 보다 적다. 유기물을 무기물 대신 사용함에 따라 중량을 가볍게 할 수 있으므로 단위 중량당 용량을 크게 할 수 있는 가능성은 있으나, 유기물은 일반적으로 무기물보다 밀도가 작아서 단위체적당 용량을 보면 무기물에 비해 열세인 경우가 많다. 이와

같은 사정 때문에 전도성 고분자 응용으로서 플라스틱 전지의 연구는 1980년 말에 거의 불꽃이 시들어버렸다.

### 3.2 전도성 고분자 전극의 새로운 도전

고분자 전극의 장점 중의 하나는 그것들의 공정이 용이하다는 것이다. 이런 특징들은 특히 박막 또는 구부릴 수 있는 특별한 모양의 전지에서 중요하다고 생각된다. 이와 같은 특별한 2차전지들의 수요는 미래에 전지응용이 다양화함에 따라 커질거라고 기대된다. 고분자 전극 리튬 전지들은 그런 수요를 충족시키는 데 사용될 거라 생각된다. 쉽게 구부릴 수 있는 특징을 가진 경량 전도성 고분자가 리튬 2차전지의 양극재료로서 사용되는 것이 가능하다는 발견은 커다란 꿈으로 기대를 한껏 받고 있다. 그러나 그것이 경량으로 소형 또는 얇은 전지를 만든다는 것과 직

결되어 있지 않다는 것도 분명한 사실이다. 플라스틱 전지로서의 문제점들이 노출된 전도성 고분자이지만 지금 새로운 움직임이 시도되고 있다.

### 3.2.1 도전제 대신 전도성 고분자를 사용하려는 시도

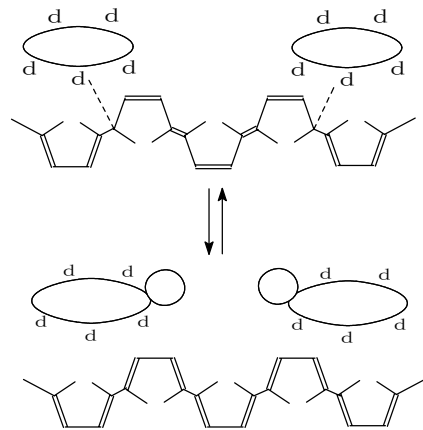
기존 각종 전지의 활물질은 전자 전도성이 상당히 낮으므로 반드시 카본 등을 도전제로서 첨가한다. 이때 양은 10% 또는 그 이상으로 전지 전체로서의 에너지 밀도에 악영향을 미친다. 그래서 도전제로 탄소류 대신에 전도성 고분자를 사용하려는 검토가 이루어지고 있다. 이 경우 전도성 고분자는 전도성 역할 뿐만 아니라 활물질로서도 작용한다. 따라서 똑같이 10%를 첨가하여도 10%의 용량손실이 되는 것이 아니라 전도성 고분자가 용량을 보상에 준다. 이 같은 생각에서 무기 전극 활물질과 전도성 고분자의 복합화 연구가 활발히 이루어졌다. 전도성 고분자와 무기 전극 활물질의 복합화는 원래 전도성 고분자 막의 양극 활물질로서의 특성을 개선하려는 목적으로 개시되었지만, 그 후 금속산화물 입자가 가지는 높은 용량밀도를 유효하게 이용하기 위한 수단으로서 복합화를 수행하는 연구가 이루어졌다.

최대량의 산화물을 함유하는 복합체들에 대한 비교로서 10 wt%의 카본블랙을 도전제로 사용한 금속산화물 전극의 충방전 특성이 동일 조건에서 연구되어 용량밀도를 **표 6**에 나타내었다.

$\gamma$ -MnO<sub>2</sub> 및 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 모두 카본블랙을 도전제로 사용하여 제조한 것보다 폴리피롤과의 복합체 쪽이 충방전 용량이 커지는데, 폴리피롤이 카본블랙 대신에 도전제로서 충분히 기능을 발휘함에 따라 충방전 용량이 향상된 것이다. 복합체에서도 폴리피롤이 최대 도핑율 (0.33)로 충방전 반응을 진행하고 있다고 가정하면 얻어진 충방전 곡선으로부터 폴리피롤

에 해당되는 부분만을 빼 내면 이산화망간의 충방전 용량과 비슷할 것이다. 따라서 복합체 내 이산화망간의 이용율을 구하면 **표 6**에서 보는 바와 같이 카본블랙을 도전제로 사용하는 경우보다 복합체 쪽이 커진다. 이산화망간 입자를 산화제로 사용하여 복합체를 조제하는 경우에는 입자 표면 전체가 폴리피롤에 의해 피복되어 있으므로 이산화망간과 접촉하고 있는 카본블랙보다도 전자교환을 행하기 쉬워져서 이산화망간의 이용율이 향상되는 것이라 생각된다.

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PPy 복합체의 충방전 전후에 있어, 전극의 조성 변화 때문에 Li<sup>+</sup>만 출입하는 아래와 같은 메카니즘이 제안되었다.



LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>에서 Li<sup>+</sup>가 출입하는 것은 당연하지만 폴리피롤의 레독스 반응 (redox reaction)에 대해서도 Li<sup>+</sup>가 출입한다. 즉 복합체 내의 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>가 음전하를 달고 있어서 그것이 폴리피롤의 고정 도판트로서 작용한다. 폴리피롤을 시작으로 하는 전도성 고분자는 이미 서술한 바와 같이 단독체로 사용하면 산화에 의해 전해질 이온이 도핑되고 환원에 의해 그것이 탈도핑된다. 따라서 리튬 2차전지의 양극재료로 사용되면 충전시는 양극에서 음이온이, 음극에서 Li<sup>+</sup>가 결합 (이동)해 전해액의 농도가 낮아지므로 그것을 고려하여 전해액 양 및 농도를 설정할 필요가 있다. 양극재료가 산화-환원반응에 따라 Li<sup>+</sup>의 출입만 행해진다면 그 문제는 피할 수 있으며, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PPy 복합체는 그러한 전도성 고분자의 개질이라는 관점에서 흥미롭다.

**표 6.**  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/PPy,  $\gamma$ -MnO<sub>2</sub>/C, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PPy, LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/C의 특성<sup>28</sup>

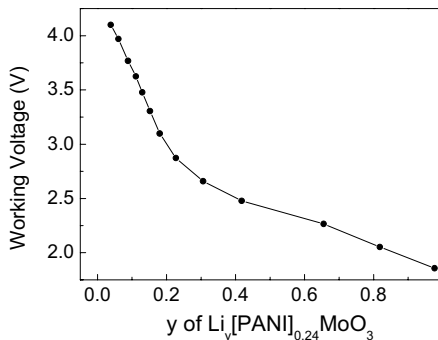
양극재료	성분량			용량밀도		이산화 망간 이용율
	이산화 망간	폴리피롤	카본	mAh/g	mAh/cm <sup>3</sup>	
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> /PPy	81.8	12.2	0	92.6	343	0.33
$\gamma$ -MnO <sub>2</sub> /C	84.0	0	10	72.2	269	0.28
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /PPy	78.3	15.7	0	128.5	433	1.03
LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /C	84.0	0	10	103.7	344	0.83

\* 전해액 : 1M LiClO<sub>4</sub>를 용해시킨 propylene carbonate와 1,2-dimethoxyethane (1:1 vol)의 혼합용액, 통전전류밀도 : 0.1 mA/cm<sup>2</sup>, 전극은 모두 6 wt%의 Teflon 바인더를 포함.

### 3.2.2 층간화합물에 고분자를 삽입한 복합전극 시도

MoO<sub>3</sub>에 이어 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel의 층 사이에 아닐린을 삽입시키는 도중에 산화중합시킴에 따라 복합체를 만들고 양극활물질로 사용하는 연구가 행해지고 있다. 폴리아닐린을 층간에 취입시킨 MoO<sub>3</sub> ([PANI]<sub>0.24</sub>MoO<sub>3</sub>)는, [Li<sup>+</sup>]<sub>0.09</sub>[Na<sup>+</sup>]<sub>0.15</sub> MoO<sub>3</sub> 분말을 분산시킨 아닐린 수용액에 FeCl<sub>3</sub>를 산화제로 첨가함에 따라 제조된다.<sup>29</sup> 여기에 카본블랙과 poly(vinylidene fluoride) 바인더를 첨가 (합하여 20 wt% 정도)하고 가압성형함에 따라 제조된 전극의 propylene carbonate 내에서 얻은 2 사이클째 충방전의 방전곡선을 **그림 5**에 나타내었다. 5 사이클째의 특성도 거의 같은데, 증량당 용량밀도로서 149 mAh/g (도전체와 바인더 중량은 고려 않음)가 얻어진다. 한편 폴리아닐린과 복합화하지 않은 [Li<sup>+</sup>]<sub>0.09</sub>[Na<sup>+</sup>]<sub>0.15</sub> MoO<sub>3</sub>는 첫 사이클에서 130 mAh/g의 용량밀도가 얻어지나 5 사이클째에는 초기의 67% 용량 밖에 얻어지지 못한다. 즉 폴리아닐린과의 복합화에 의해 MoO<sub>3</sub>의 이용율이 안정되는데 이유는 Li<sup>+</sup>가 MoO<sub>3</sub>의 층 사이에 삽입되면 정전기 상호작용에 의해 MoO<sub>3</sub> 결정화가 진행되고 삽입된 Li<sup>+</sup>가 층간에서 빠져나오기 때문에 사이클 경과시 용량이 저하되는데, 폴리아닐린이 층간에 존재하면 층간거리가 고분자에 의해 넓혀진 상태를 유지하므로 Li<sup>+</sup>의 출입이 안정하게 일어나기 쉬워지기 때문이다.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel은 높은 산화력을 가지고 있으므로 그 층간에 아닐린을 삽입하면 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel이 산화제로서 작용함에 따라 아닐린의 산화중합이 자동적으로 진행된다.<sup>30</sup> 그래서 중합을 산소 하에서 행하면 폴리아닐린의 중합도가 높은 복합체가 얻어진다. 산소 하에서 제조한 복합체 ([PANI]<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)에

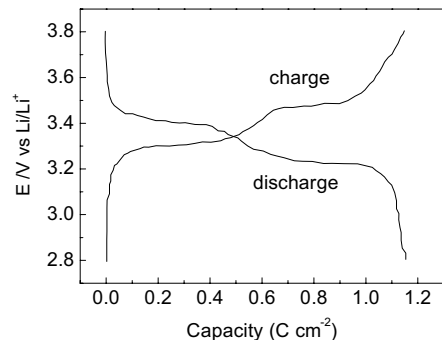


**그림 5.** 1 M LiClO<sub>4</sub>-propylene carbonate 용액 내에서 [PANI]<sub>0.24</sub>MoO<sub>3</sub>의 2 사이클째 방전곡선 (충방전 전류는 12.4 mA/g).

카본블랙 도전체와 vinylidene fluoride와 hexa-fluoropropylene 공중합체 바인더를 혼합하고 가압성형함으로써 제조한 전극의 충방전 시험 결과로부터 단독체 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> xerogel의 약 1.3배인 165 mAh/g (도전체와 바인더 중량은 고려 않음)의 용량밀도가 얻어진다. 용량밀도의 차이는 적어도 활물질 내 Li<sup>+</sup>의 확산속도 차이와 관계 있는데, [PANI]<sub>x</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>도 [PANI]<sub>0.24</sub>MoO<sub>3</sub>도 동일하게 폴리아닐린이 산화물의 층간을 넓혀주는 점이 유리하게 작용하고 있다. 동일한 연구가 HMWO<sub>3</sub> (M=Ta, Nb) 등의 층간화합물과 폴리아닐린의 복합체를 사용하여도 행할 수 있는데,<sup>31</sup> 어떤 경우든 위의 설명과 같이 층간의 Li<sup>+</sup> 확산속도를 개선하는 방법으로서 전도성 고분자가 이용되는데, 고분자의 전도성이나 레독스 반응을 이용하는 것에 대한 검토는 아직 행해지지 않았다.

LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PPy 복합체의 경우와 마찬가지로, 폴리아닐린과 금속산화물의 복합체에서 전자를 전도성 매트릭스 겸 활물질로서 이용하는 것이 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정 분말과 폴리아닐린의 복합막 (V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PPy)에서도 검토되고 있다.<sup>32</sup> 환원체 폴리아닐린의 *N*-methyl pyrrolidone 용액에 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정 분말을 분산시켜 Ni 전극판에 도포하여 건조시킴에 따라 조제된 전극은 **그림 6**과 같은 충방전 곡선을 보인다.

V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 결정으로 Li<sup>+</sup>의 삽입에 의해 생기는 결정 형태의 변화에 의한 2단계 전위 평탄영역이 보이며, 폴리아닐린이 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 입자의 도전체로서 기능하고 있음을 보이고 있다. **그림 6**의 측정에 이용된 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/PANI 복합체의 충방전 용량과 폴리아닐린과의 차이로부터 구해진 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 충방전 용량에 기초하여 그 이용율을 구하면 0.96이라는 높은 값이 얻어진다. 이 복합체의 충방전 반응은 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/PPy와 동



**그림 6.** 1 M LiClO<sub>4</sub>를 용해시킨 propylene carbonate(1:1 vol) 혼합용액 중에서 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2.3 mg/cm<sup>2</sup>)/PANI (0.2 mg/cm<sup>2</sup>)의 충방전 곡선 (충방전 전류밀도 0.1 mA/cm<sup>2</sup>).

일하게  $\text{Li}^+$ 만 출입하고 있음이 화학분석법에 의해 밝혀져 있다.

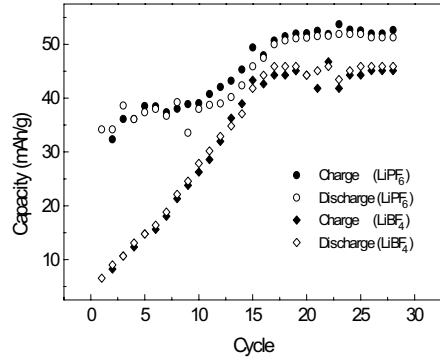
양극재료로서 무기재료와 복합화가 행해지는 전도성 고분자는 위와 같이 현재 폴리피롤과 폴리아닐린으로 한정되어 있으나 음극재료의 제조를 위해 폴리아세틸렌 및 poly(3-hexylthiophene)과 무기재료의 복합화가 이루어지고 있다. 이 외에도 유기디설파이드 (organic disulfide) 화합물 양극 활물질이나 poly(carbonsulfide) 양극 활물질에 첨가한 경우에도 우수한 효과를 발휘한다. 이러한 연구는 10~20년 전의 정력적인 연구결과가 매우 중요한 역할을 맡게 되리라 생각된다.

### 3.2.3 그외 여러가지 시도

리튬 2차전지의 음극으로 리튬 금속을 사용할 때 최대의 문제는 충전시 dendrite 생성이다. 이것을 완화시키기 위해 LiAl이나 LiPb 등의 합금을 사용하는 것이 검토되고 있으나 그렇게 하여도 dendrite 생성이 일어나서 우수한 사이클 특성이 얻어지지 않는다. 그래서 이러한 리튬합금 표면을 폴리아세틸렌으로 피복시킴에 따라 사이클 특성을 향상시키려는 시도도 있었다.<sup>33</sup> 단독체 LiAl에서는 4 번째 사이클에서 첫 사이클 총방전 용량의 80%까지 용량이 감소하지만, 30 wt% 폴리아세틸렌으로 피복시킨 LiAl 복합체에서는 같은 상태가 되는데 57 사이클을 요한다는 결과가 얻어지는 등 복합화 효과가 인정되어 있다.

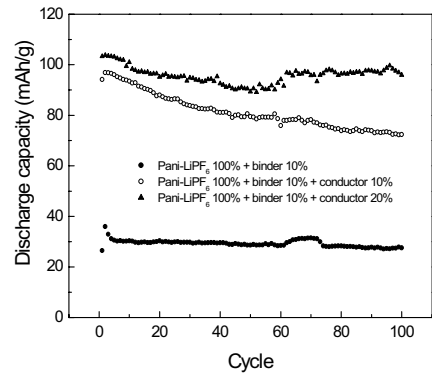
Poly(3-hexylthiophene)의 chloroform 용액에 인조흑연을 분산시키고 이것을 구리 전극기관에 도포하고 건조시켜 조제한 복합막에서는 poly(3-hexylthiophene)과 인조흑연이 함께  $\text{Li}^+$ 의 도핑, 탈도핑 반응에 대한 활성을 보이기 때문에 poly(3-hexylthiophene)은 흑연분말의 전도성 결합체로서 작용할 뿐만 아니라 음극 활물질로서 작용하고 그 결과 복합체 막은 고용량 음극으로서 기능한다.<sup>32</sup> 그리고 흑연 전극의 첫 사이클에서 보이는 전해액의 용매나 전해질과의 분해반응에 의한 비가역 충전용량이 poly(3-hexylthiophene)과 복합화됨에 따라 억제된다는 새로운 복합화 효과가 발견되어 있다.

그리고 최근 변형된 폴리아닐린과 새로운 도핑법을 이용한 시도가 이루어지고 있다. 리튬계 전지의 양극재료로서는 충전반응에 동반하는 양이온( $\text{Li}^+$  이온)의 가역적인 탈도핑/도핑이 일어나게 하는 것이 바람직하다. 그러나 폴리아닐린의 경우 충



(a)

3.7



(b)

그림 7. 리튬염으로 도핑된 폴리아닐린 (a) 필름 및 (b) 분말을 양전극으로 이용한 전지.

방전에 따라 음이온의 도핑/탈도핑이 일어난다. 그래서 폴리아닐린에 술폰산기 ( $-\text{SO}_3\text{H}$ )를 도입하면 폴리아닐린에 양이온 교환성이 부여되고 충전시 양이온의 이동이 일어나도록 하는 시도가 행해지고 있다.<sup>34,35</sup> 이 술폰화된 폴리아닐린은 리튬계 전지용 전극재료로서 우수한 특성을 보이는 것으로 기대받고 있다.

또한 양성자산으로 도핑하지 않고 리튬염으로 도핑한 폴리아닐린을 양전극 물질로 사용한 연구도 이루어지고 있다. 양성자로 도핑한 경우와 거의 같은 메카니즘에 의해 리튬이 도핑되지만 리튬 전지에 사용되는 전해질 용액으로 도핑하는 방법으로<sup>36</sup> 폴리아닐린 필름과<sup>37</sup> 분말을<sup>38</sup> 사용한 반쪽 전지의 연구가 본 저자에 의해 이루어졌다. 이들의 충방에 따른 용량을 그림 7에 나타내었다. 그러나 아직 문제점이 존재하며 많은 연구가 더 이루어져야 할 것이다.

## 참고문헌

1. P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 594 (1979).
2. P. J. Nigrey, D. Jr. MacInnes, D. P. Nairns, and A. J. MacDiarmid, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1651 (1981).
3. 小山昇, 波戸崎修, *現代化學*, **10**, 34 (1996).
4. 米山宏, *化學と工業*, **49**, 16 (1996).
5. 矢田靜邦, 名倉哲, *工業材料*, **45**, 71 (1997).
6. 大福英治, *機能材料*, **8**, 17 (1988)
7. P. J. Nigrey, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 594 (1979).
8. D. MacInnes, M. A. Druy, P. J. Nigrey, D. P. Nairns, A. G. MacDiarmid, and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 317 (1981).
9. 緒方直哉 編, “導電性高分子”, 講談社サイエンティフィック (1990); 吉野勝美 編著, “電子光機能性高分子”, 講談社サイエンティフィック (1989); 吉村進, “導電性ポリマ”.
10. A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, N. L. D. Somasiri, W. Wu, and S. I. Yaniger, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 173 (1985).
11. A. G. MacDiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, *et al.*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **121**, 173 (1985).
12. H. Daifuku *et al.*, *Denki Kagaku*, **57**, 557 (1989).
13. J. C. Lacroix and A. F. Diaz, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1457 (1988).
14. P. Novak, K. Miller, K. S. Santhanam, and O. Haas, *Chem. Rev.*, **97**, 207 (1997).
15. T. Nakajima and T. Kawagoe, *Syntyh. Met.*, **28**, C269 (1989).
16. Technical Research Laboratory Bridgestone Company, Tokyo 187, Japan.
17. A. Kitani *et al.*, *Denki Kagaku*, **53**, 592 (1985).
18. E. J. Oh and K. S. Jang, *Syn. Met.*, **119**, 109 (2001).
19. S. Panero, P. Prospero, F. Bonino, and B. Scrosati, *Electrochim. Acta*, **32**, 1007 (1987).
20. T. Osaka, K. Naoi, and S. Ogano, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1071 (1988).
21. H. Mustedt, G. Kohler, H. Mohwald, D. Naegel, R. Bitthin, G. Ely, and H. Meissner, *Synth. Met.*, **18**, 259 (1987).
22. R. J. Waltman, A. F. Diaz, and J. Bargon, *J. Electrochem. Soc.*, **131**, 1452 (1984).
23. L. Laguren-Davidson, C. V. Pham, H. Zimmer, and H. B. Mark, Jr., *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1406 (1988).
24. M. Mastragostino and L. Soddu, *Electrochim. Acta*, **35**, 463 (1990).
25. Y. Yumoto and S. Yoshimura, *Synth. Met.*, **13**, 185 (1986).
26. K. Kaneto, K. Yoshino, and Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **22**, L567 (1983).
27. K. Nishio, M. Fujimoto, and N. Yoshinaba, *J. Power Sources*, **34**, 153 (1991).
28. A. H. Gemeay, H. Nishiyama, S. Kuwabata, and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 4190 (1995).
29. T. A. Kerr, H. Wu, and L. F. Nazar, *Chem. Mater.*, **8**, 2005 (1996).
30. F. Leroux, B. E. Koene, and L. F. Nazar, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, L181 (1996).
31. B. E. Koene and L. F. Nazar, *Solid State Ionics*, **89**, 147 (1996).
32. S. Kuwabata, T. Idzu, C. R. Martin, and H. Yoneyama, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 2707 (1998).
33. M. Maxfield, T. R. Jow, S. Gould, M. G. Sewe-hok, and L. W. Shocklette, *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 299 (1988).
34. C. Barbero, M. C. Miras, B. Schnyder, and R. Kötz, and O. Haas, *J. Mater. Chem.*, **4**, 1775 (1994).
35. C. Barbero, M. C. Miras, R. Kötz, and O. Haas, *J. Electroanal. Chem.*, **437**, 191 (1997).
36. J. H. Jung, B. H. Kim, B. W. Moon, J. Joo, S. H. Chang, and K. S. Ryu, *Phys. Rev. B*, **64**, 035101-1 (2001).
37. K. S. Ryu, K. M. Kim, S. G. Kang, G. J. Lee, J. Joo, and S. H. Chang, *Syn. Met.*, **110**, 213 (2000).
38. K. S. Ryu, K. M. Kim, and S. H. Chang, *Bull. Kor. Chem. Soc.*, **23**, 1144 (2002).