

대용량 플라스틱 전지

李瑞鳳 / 한국화학연구소
고분자 제1 연구실장

그 결과 pyrrole 100mM 기준으로 ferrocene 유도체 약 4mM일 때가 가장 최적의 중합속도를 보임을 알아냈습니다.

또한 pyrrole의 농도는 높을수록 중합속도가 증가하며, 생성된 복합체 중의 pyrrole의 함유량도 따라서 증가함을 알수 있었습니다.

4mM FDS를 Dopant로 사용할 경우 pyrrole의 농도가 100, 200, 400mM로 증가하면 polypyrrole의 산화전하량과 ferrocene의 산화 전하량의 비는 0.75 : 1에서 0.85 : 1, 1.3 : 1 정도로 변화하는 것을 알수 있었습니다.

ferrocene 유도체를 사용할 경우와 일반 전해질을 사용할 경우 같은 전하량으로 중합하면 거의 같은 양의 polypyrrole을 얻을 수 있습니다.

이 때의 cyclic voltammogram으로부터 ferrocene 유도체의 산화반응이 pyrrole 단량체가 polypyrrole로 변화하는 산화반응을 매개하고 있다는 사실에 관련된 몇가지 증거를 확보해, 이에 관한 이론적 및 실험적 연구가 현재 진행 중입니다.

• 실험실적 축전지 모형의 제조

양극물질로서는 1×2cm의 백금판 상에 제조된 복합체 film을 사용하였으며, 중량은 6mg~20mg이 되도록 하였습니다.

음극물질로서는 방전용량 및 에너지 밀도를 증가시키기 위해 Lithium foil(2.5×3×0.02)을 백금 wire에 압착해서 사용하였습니다. 사용된 전해질은 1.0M LiClO₄의 propylene carbonate 용액이었습니다.

축전지의 제조는 보다 실물에 가깝도록 개선의 여지가 있으나, 실험실적인 모형전지의 제조이므로, 현 단계에서는 비교적 제조가 용이하고, 여러가지 변수를 조절하기 위해 vial 등의 유리기구를 사용해 제조하였습니다.

• 축전지 기본 특성

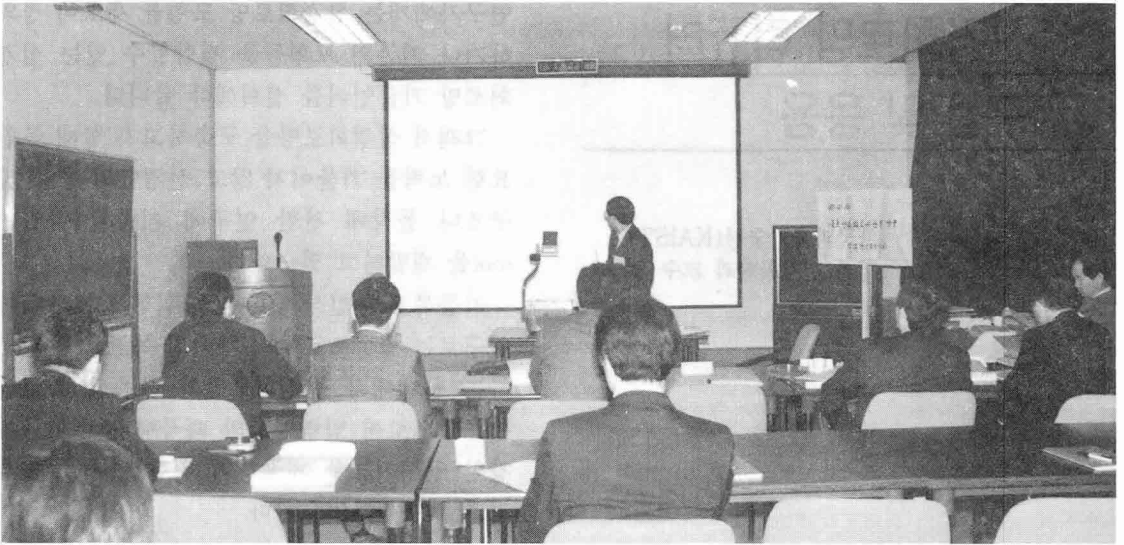
이와 같이 제조된 축전지의 평균 방전 전압은 2.5~3.0V로 나타났으며, 초기의 개방회로 전압은 약 3.4V였습니다.

또한 폐쇄회로 초기 전류(Isc)는 약 30~32 mA로서 단위 면적당 7.5mA/cm²의 전류치를 나

1차년 도에 보고된 바와 같이 플라스틱 전지의 방전용량을 향상시키기 위해 제조된 전극활성 물질을 dopant로 사용하는 전도성 고분자 물질에 있어서 중합에 따른 조건 및 중합반응 mechanism의 보다 학술적인 규명 연구가 중점적으로 이루어 졌습니다.

• 전극물질의 개발 및 물성연구

Dopant로 사용되는 ferrocene계 유도체의 sulfonate염과 단량체인 pyrrole의 용액 중에서의 ratio에 따른 중합속도의 변화를 cyclic voltammogram으로 측정하였습니다.



타냈습니다.

즉, 이와 같은 재질을 사용한 자동차용 축전지를 제조하였다고 가정할 경우 $10 \times 10 \text{cm}$ 의 면적을 갖는 양극판 20개를 삽입한다고 하면 $2 \times 10 \times 10 \times 20 \times 7.5 \times 10^{-3} = 30 \text{A}$ 의 초기 전류를 가질수 있다고 볼수 있습니다.

그러나 실제로는 양극 물질의 두께가 훨씬 증가될 것이므로 이보다는 높은 값을 가질수 있습니다.

평균 방전 전압은 현재 2.5~3.0V로 나타났으나, 전지의 구조 설계를 최적화 할 경우 3.0~3.2V 정도로 증가할 것으로 예상됩니다.

• 방전용량 및 에너지 밀도

PVFS/PPy를 양극물질로 해서 제조된 2차전지의 최대 방전용량은 최대 137Ah/kg의 용량을 갖습니다.

이는 일반의 전도성 고분자 PPy를 사용할 경우인 80Ah/kg의 1.7배에 해당하며, 전년도 결과인 118Ah/kg 보다 16%의 용량 증가를 보임을 알수 있습니다.

또한 이 경우의 에너지 밀도는 최대 411Wh/kg으로서 PPy만을 사용했을 경우 보다 46%의 에너지 밀도가 증가된 것입니다.

이에 따른 coulombic efficiency는 방전 전류 밀도에 따라 변화하지만, 약 80~100%의 값을 가지며, 0.5mA/cm^2 의 전류밀도로 방전할 경우

가 가장 안정된 값을 갖습니다.

그러나 이는 양극에 입혀진 전도성 고분자의 양에 크게 좌우되는 값으로서 이번 연구에서 사용되는 PPy/PVFS의 경우는 이 중합 두께를 최고 $200 \mu\text{m}$ 까지 증가할수 있기 때문에 보다 향상될수 있을 것으로 판단됩니다.

현재 실험실적으로 제조된 축전지의 경우 충방전 전류밀도에 따라 전지 내부 전압이 크게 변화함을 알수 있는데, 이는 축전지의 구조상 개선해야 할 부분이 크다는 것을 의미합니다.

그럼에도 불구하고 방전용량 및 에너지 밀도가 기존 축전지에 비해 대단히 높은 값을 갖는다는 것으로 볼때 이번 연구에서 개발된 PPy/PVFS가 축전지의 양극 물질로서 매우 우수한 성능을 가짐을 알수 있습니다.

• 향후 연구계획

Ferrocene의 산화 전위를 미세 조절하여 효율성은 극대화 하고, 고가의 vinyl ferrocene 사용을 억제해서 대용량화, 제조원가 절감, 대량 생산 등의 목적으로 vinyl ferrocene과 styrene sulfonate 또는 다른 수용성 단량체와의 공중합체 개발 연구가 진행 중입니다.

또한 이 밖에도 각종 새로운 전도성 고분자를 자체 개발하고 있으며, 이의 실용화 연구가 진행중이므로 이에서 발생하는 기술 축적이 차후년도 연구에 도움을 줄 것으로 보입니다. *