

Polyphenylenediamine-Dimercaptan 복합 필름의 제막특성

The Preparation Characteristic of Polyphenylenediamine
-Dimercaptan Composite film

박수길 충북대학교 공업화학과
나재진 충북대학교 공업화학과
이흥기* 우석대학교 화학과
임기조** 충북대학교 전기공학과
김성욱*** 서울시립대학교 화학공학과
이수성**** 한양대학교 공업화학과

Soo-Gil Park Dept. of Industrial Chemical Eng., Chungbuk Nat' l Univ.
Jae-Jin Na Dept. of Industrial Chemical Eng., Chungbuk Nat' l Univ.
*Hong-Gee Lee Dept. of Chemistry, Woosuk Univ.
**Kee-Joe Lim Dept. of Electrical Eng., Chungbuk Nat' l Univ.
***Sang-Wook Kim Dept. Chemical Eng., Seoul city Univ.
****Ju-Seong Lee Dept. of Industrial Chemical Eng., Hanyang Univ.

Abstract

The positive active material for polymer film battery was prepared by using Polyphenylenediamine(PPD) synthesized in our lab. and 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole(DMCT) in various mixture ratio. The transference measurement of surface morphology and thermal stability of prepared composite film was carried out by using SFM and TGA, respectively. Electrochemical property and electrical conductivity of composite film were also measured by using cyclic voltammetry and four-probe method in dry box, respectively. The thermal stability of prepared composite film is more than 200 °C. The electrical conductivity of composite film increased and showed the highest value(about 3 S/cm) when doped at 0.4% LiClO₄ solution. And we could confirm that DMCT effect on reactivation of PPD through cyclic voltammogram.

1. 서 론

최근 카메라 일체형 VIR, dheldh, VIR기기, 랩탑형 personal 컴퓨터, 휴대용 전화기 등의 새로운 portable 전자기기가 출현하면서, 단기간에 일반 사용자에게 넓게 보급되었다. 또한 사판되는 휴대용 전자 제품들이 초소형화, 초경량화됨에 따라 이에 적합한 에너지원으로서 전지에 대한 성능향상의 필요성이 높아졌으며, 특히 경제성 등의 면에서 2차전지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 예로써, 1991년 미국에서는 USABC(United Stated Advanced Battery Consortium)를 설립하여 전기 사

동차용 전지 개발의 목표인 7가지 Projects를 진행 중에 있으며, 일본에서도 LIBES(lithium Battery Energy Storage) 라는 연구 조합을 결성하여 10여년 동안 막대한 예산을 들여 전지 성능을 향상시키려는 연구를 행하고 있다[3]. 현재 많은 연구가 진행 중인 대표적인 전지로서는, 리튬 이온 이차전지가 있는데, 이는 금속 이차전지에 비해 안정성과 Cycle 수명이 향상되었지만, 반면에 여러 가지 요구 조건을 만족해야 한다. 이러한 여러 조건을 만족시키기 위해 현재까지 연구된 전극활물질은 크게 구분하면, 첫째, TiS₂, MoS₂, NbSe₃ 등의 금속칼코겐화합물, 둘째, V₂O₅, MnO₂, LiCoO₂ 등의 금속산화물, 그리고 Polyaniline, Polypyrrole등과 같은 전도성 고분자 등이다 [5,6]. 이 중에서도, 근래 들어 전도성 고분자를 전극활물질이나 전해질에 응용하여 전지 성능을 향상시키려는 연구가 진행 중에 있으며, 더 나아가, 전지 내의 전극활물질을 단순히 전도성 고분자만으로 구성하지 않고 두 가지 이상의 전도성 고분자를 사용하거나 무기화합물이나 유기화합물을 혼합한 복합 전극을 제조하여 전지 성능을 향상시키려는 연구가 최근에 활발히 진행 중에 있다. 예로, Katagiri, Toshishige Fujii 등은 polyaniline과 V₂O₅를 이용하여 복합 전극을 구성하여 전지를 구성했을 때 O.C.V 가 3.7V 이고, 수명(80%) 또한 300 cycle 이상인 우수한 전지 성능을 나타냈으며[6], Oyama 등은 polyaniline과 polypyrrole 유도체 그리고 DMCT를 이용하여 복합 전극을 구성하여 185Ah/kg-정극 용량과 4.7V의 작업 전압을 갖는 전지를 제작하였다[7]. 그러나 이와 같은 전지 시스템에서도 전도성 고분자들의 제막 특성은 여전히 문제점으로 남아 있다.

따라서, 본 연구에서는 새로운 신도성 고분자인 Polyphenylenediamine(PPD)을 합성하여 용매에 따라 PPD-DMcT 복합 필름을 제작하여 이들에 대한 전기전도도, 열적안정성, 전기 화학적 특성 등의 제막 특성을 조사하였다.

2. 실험

2. 1. 시약

Phenylenediamine(PD)와 dimethylsulfoxide(DMSO), m-cresol N-methyl-2-pyrrolidione(NMP)은 Lancaster Co. 제품을 도핀트로서 $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$ 는 Sigma Co. 제품을 사용하였으며, 본 실험실에서 직접 제작한 dry box 내에서 보관하였다. Ammoniumperoxydisulfate는 Junsei Co. 제품을 정제하여 사용하였으며, Polyvinylacetate(PVA)는 Kanto Chemical Co. 제품을 사용하였다. Polyphenylenediamine(PPD)은 본 실험실에서 중합하여 사용하였다(수율: 98%). 기타 다른 시약은 Aldrich Co. 제품을 사용하였다.

2. 2. 실험장치

제작한 PPD-DMcT 필름의 전기전도도는 본 실험실에서 자체 제작한 four-probe method를 사용하여 dry box에서 측정하였으며, 측정된 전기전도도 값을 UV-vis NIR을 사용하여 비교하였다. 전기화학적 특성을 조사하기 위해 cyclic voltametry(FG&G, 273A)를 이용하였으며, 또한, 산처리 후 PPD-DMcT 필름의 표면 상태의 변화를 관찰하기 위해 SEM(Hitachi S570)을, 열적안정성을 조사하기 위해 TGA (V4.0B Dupont 2100)를 각각 사용하였다.

2. 3. 제막방법

PPD-DMcT 필름의 제막에 관한 flow diagram을 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1에서도 알 수 있듯이 합성한 PPD powder를 DMSO, NMP, m-cresol에 용해시킨 후, DMcT를 각각 일정비율로 혼합한 후 Homogenizer(Branson, 2110)

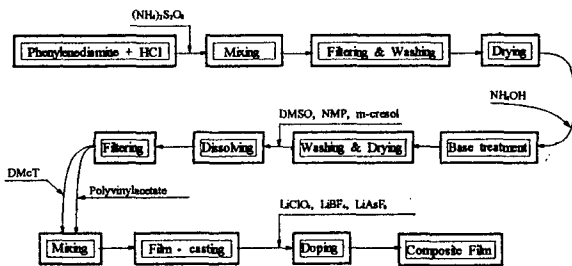


Fig. 1. Flow diagram for preparation of composite film

로 균일화시켜 60°C에서 건조하였다. 이 후 얻어진 필름에 $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiAsF_6$ 용액의 농도를 변화시켜 각각 세도핑하여 dynamic vacuum oven(JEIO TECH Co., Vo-20X)에서 48시간 동안 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1. 복합전극 내에서의 전하 이동

PPD의 도핑이전의 구조는 폴리아닐린의 emeraldine base form과 유사할 것이라고 사료되며(Fig. 2(b)), 여기에 산처리를 하면, 도핀트의 도핑율에 따라 emeraldine base의 conducting form에 부분적 또는 완전하게 protonated 되어 protonated polymer salt가 형성된다(Fig. 2(a)). 또한, DMcT의 경우에는 DMcT는 polydisulfide (Fig. 2(d))로 산화되었다가 다시 DMcT (Fig. 2(c))로 환원되는 메커니즘을 갖는다.

PPD-DMcT 복합 필름내에서 PPD와 DMcT의 사이에서 일어나는 전하 흐름을 Fig. 3에 나타냈다. 산화 과정에서

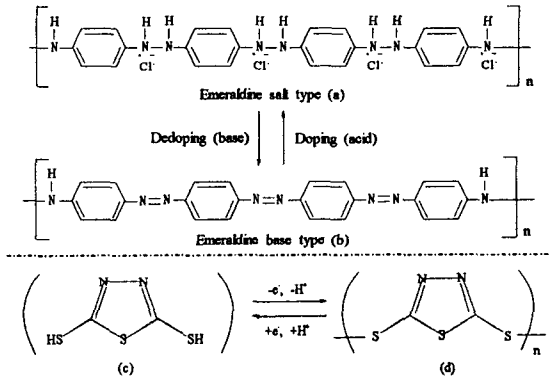


Fig. 2. Ideal protonation of PPD powder (a, b) and DMcT(c, d)

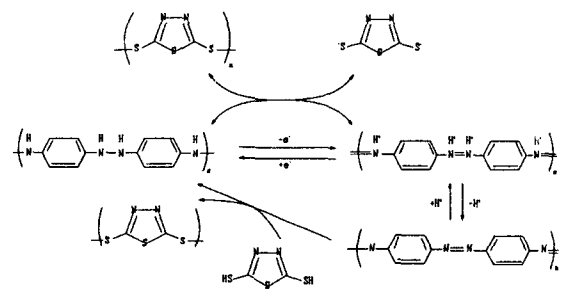


Fig. 3. Charge transfer reactions between PPD and DMcT

PPD의 전기전도도는 복합 전극에 전달되며, 이 때에 전지는 DMcT에서 산화된 PPD로 전달된다. 이러한 메커니즘으로 인해 DMcT는 PPD의 reactivation에 영향을 미치게 된다.

3. 2. PPD-DMcT 필름의 표면관찰

PPD가 emeraldine base form에서 산차리에 의해 전기 전도도를 갖는 emeraldine salt form으로 전이되는 동안에 PPD-DMcT 필름의 표면상태의 변화가 있을 것으로 사료되어 도핑농도를 변화시키면서 재도핑한 후, PPD-DMcT 필름의 표면상태의 변화를 확인하기 위해 SEM 측정을 행하였으며, Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 통해서 알 수 있듯이 도핑전의 필름의 표면(a)은 다공성이었으나 도핑 농도가 증가함에 따라 pore size가 감소함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 LiClO_4 의 ClO_4^- 이온이 필름의 흡에 수착되기 때문이라 사료된다.

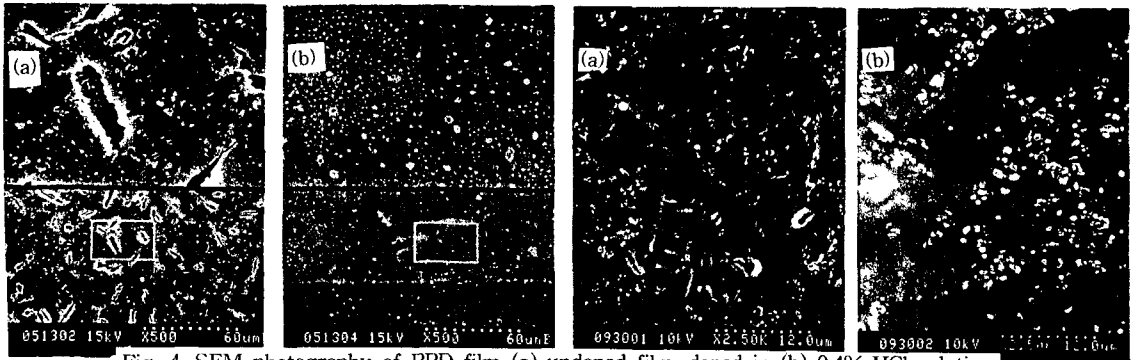


Fig. 4. SEM photography of PPD film (a) undoped film, doped in (b) 0.4% HCl solution and composite film (a) undoped film (b) 0.4 LiClO_4 solution

3. 3. PPD-DMcT 필름의 열적안정성 조사

전도성 고분자가 고분자 필름전지의 정극활물질로 실용화되기 위해서는 열적안정성이 매우 중요한데, 이는 산화환원 반응에 의해 발생하는 열에 의해 고분자의 분해가 일어나 전지의 수명이 단축될 수 있기 때문이다. 따라서, 용매를 변화시켜 세막한 각각의 PPD-DMcT 필름의 열적안정성을 조사하기 위해 TGA 분석을 행하였으며, PPD powder(a)와 NMP(b), DMSO (c), m-cresol(d)로 제작한 PPD-DMcT 필름의 열분해온도와 그 때의 잔유량을 Table. 1에 나타냈다. Table. 1을 통해 알 수 있듯이, 약 200°C 부근에서 DMcT에 의한 열분해가 일어났으며, 350°C 부근에서는 PPD의 단일결합에 의한 열분해가 일어났으며, 600°C 부근에서는 PPD의 이중결합에 의한 열분해가 일어남을 확인할 수 있었다. PPD-DMcT 필름에 대한 열적안정성 분석 결과, 200°C 이하의 온도에서 사용 가능함을 확인할 수 있었다.

Table. 1 Physical properties of composite film prepared with various solvents

Property Solvent	Degradation temp. (°C)	Residual amount(%)
(a) PPD powder	320	80
(b) DMSO	200	90
(c) NMP	200	95
(d) m-cresol	200	85

3. 4. PPD-DMcT 필름의 전기전도도 측정

전도성 고분자의 전기전도도에 영향을 미치는 물리적인 성분으로써 elongation을 들 수 있는데, 이는 전도성 고분자의 backbone이 straight forward 될수록 전기전도도가 우수해지며, 충방전시 리튬이온이 삽입/탈리되는 동안에 전도성 고분자의 conducting form이 파괴되어 전지수명을 단축시키게 되는 것을 방지할 수 있기 때문이다. 예로, 폴리아닐린의 경우 인위적으로 40배정도 stretched 시키면, 전기전도도가 100배이상 증가한다는 것이 보고되었다[8,9]. 이외에 전기전도도에 영향을 미치는 다른 인자로서, dopant의 영향을 들 수 있는데, 이는 도핑시 emeraldine base form에서 emeraldine salt form으로 전이되는 단계에서 전도성 고분자의 conducting form이 쉽게 전하를 포함할수록, 즉 도핑율이 우수할수록 전기전도도가 증가하기 때문이다. Elongation, dopant의 종류, 그리고 doping 농도에 따른 PPD-DMcT 필름의 전기전도도를 조

Table. 2 Elasticity Characteristic of PPD-DMcT film as solvents (Stretched film : 90%, Mixture ratio : PPD : DMcT = 1 : 2)

Solvent	Dopant	Electrical conductivity (S/cm)	Solvent	Dopant	Electrical conductivity (S/cm)	Solvent	Dopant	Electrical conductivity (S/cm)
DMSO	LiClO_4	3.3	NMP	LiClO_4	0.52	m-cresol	LiClO_4	0.02
	LiAsF_6	2.5		LiAsF_6	0.37		LiAsF_6	0.015
	LiBF_4	1.4		LiBF_4	0.15		LiBF_4	0.008

사하기 위해 본 연구실에서 제작한 Four-probe method를 사용하여 dry box내에서 측정하였으며, Table. 3에 나타내었다. Four-probe method에서 사용한 방정식은 다음과 같다.

$$\delta = 2s\pi\rho(l/V)$$

단, s : Probe간 거리(1mm)

π : 원주율

ρ : Correction factor

Table. 3 The value of correction factor as voltage and current probes

Current probes	Voltage probes	Factor
a, d	b, c	4.532
b, c	a, d	4.532
a, b(c, d)	c, d(a, d)	21.84
a, c(b, d)	b, d(a, c)	15.50

Table. 2을 통해 알 수 있듯이, 도핑농도가 증가할수록 전기전도도가 증가하는 경향을 보였으며, DMSO에 용해시켜 제조한 필름을 0.4% LiClO₄로 재도핑했을 때 가장 우수한 전기전도도를 나타냄을 알 수 있었다. Four-probe method로 측정된 PPD-DMcT의 전기전도도를 Uv-vis NIR을 이용하여 비교 조사를 행하였다. Fig. 5(a)과 (b)를 통해 알수있 듯이, DMSO(a)에 용해시킨 PPD 및 PPD-DMcT의 경우, 360nm 부근에서 나타난 흡수피크와 NMP(b)에 용해시켜 360nm 부근에 나타난 흡수피크를 비교한 결과 four-probe method로 측정된 전기전도도의 경향과 유사함을 확인할 수 있었다.

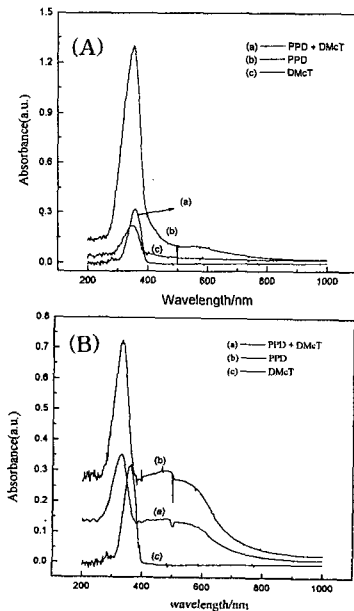


Fig. 5. Uv-vis NIR spectra of PPD(a), PPD-DMcT (b), DMcT(c) in DMSO(A) and NMP(B)

3. 5. PPD 필름 및 PPD-DMcT 필름의 전기 화학적 특성조사

DMcT에 의한 PPD film의 reactivation 효과를 조사하기 위해 cyclic voltametry를 이용하였으며, 이 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6(a)은 0.1M LiClO₄/PC의 전해질 내에서 주사속도가 50mV/s일 때, 전기화학적 inactivation되기 전(curve a)과 후(curve b)의 PPD필름에 관한 cyclic voltammogram이다. Fig. 5(b)는 전해질에 1mM의 DMcT를 첨가한 후의 PPD필름에 대한 cyclic voltammogram이다. 이 그림을 통해 알 수 있듯이 전위 cycling을 반복하였을 때 curve b가 전기 화학적으로 inactivation됨을 확인할 수 있었으며, DMcT의 첨가 후, 정상상태로 되돌아감을 알 수 있었다(Fig.6(b)). Fig. 6으로부터 DMcT는 PPD 필름의 reactivation에 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

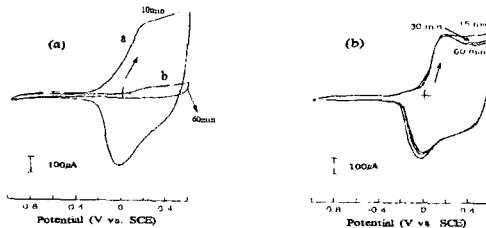


Fig.6. Cyclic voltammograms of PPD film (a)before (curve a) and after(curve b) the electrochemical inactivation in 0.1M LiClO₄/PC at 50mV/s (b)after the addition of DMcT(1mM) into the electrolyte

4. 결론

PPD-DMcT 필름을 제작한 후에, 다음과 같은 결론을 얻었다. PPD-DMcT 필름의 전기전도도 값은 용매를 DMSO로 사용하여 제조하여 필름을 제조한 후, 0.4% LiClO₄로 재도핑하였을 때 가장 우수하였으며, 약 3 S/cm이었다. PPD-DMcT 필름의 열적안정성을 조사하기 위해 TGA분석 결과, NMP와 DMSO로 제조하였을 때 비교적 우수한 열적안정성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

감사

본 연구는 정보통신 연구과제의 대기기초연구지원사업 (과제번호: U96-156)에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. G. MacDiarmid, Arthur J. Epstein, *Synth. Met.*, **65**, pp. 103-116 (1994)
2. E.M. Genies, S. Picart, *ibid*, **69**, pp.165-166 (1995)
3. K. Kanamura, H. Tamura, S. Shiraishi, and Z.-I. Akechira, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 340 (1995)