

Polyphenylenediamine-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 복합 필름의 제막특성

The Preparation Characteristic of Polyphenylenediamine -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Composite film

박수길	충북대학교 공업화학과
나재진	충북대학교 공업화학과
이흥기*	우석대학교 화학과
임기조**	충북대학교 전기공학과
김상욱***	서울시립대학교 화학공학과
이주성****	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

A composite films were prepared by using Polyphenylenediamine(PPD) synthesized in our lab. and crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in various mixture ratio for using positive active material of polymer film battery. The thermal stability of prepared composite film was carried out by using TGA. Electrical conductivity of composite film were also measured by using four-probe method in dry box. The thermal stability of prepared composite film is more than 350 °C. The electrical conductivity of composite film increased and showed the highest value(about 23 S/cm) when doped at 0.4% LiClO<sub>4</sub> solution.

1. 서 론

근래들어 전세계적으로 환경문제가 대두되면서, 자동차나 발전소 등에 많이 사용되고 있는 에너지를 청정 에너지로 대처하려는 움직임이 선진 7개국을 중심으로 진행되고 있다[1]. 또한, 휴대용 전자제품들이 초소형화, 초경량화됨에 따라, 이에 적합한 새로운 에너지원의 개발에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[2]. 예로 1991년 미국, 유럽 및 일본에서는 USABC(United Stated Advanced Battery Consortium)와 LIBES(Lithium Battery Energy Storage)를 설립하여 전기 자동차용 전기 개발의 목표인 7가지 Projects를 진행 중에 있는 등등의 막대한 예산을 들여 전기 성능을 향상시키려는 연구를 행하고 있다[3]. 현재 많은 연구가 진행 중인 대표적인 이차 전지로서는, Li-MH 전지와 리튬 이온 이차전지가 있는데, 이중에서도, 리튬이온이차전지는 금속 이차전지에 비해 안정성과 Cycle 수명이 향상되었지만, 반면에 정극, 부극 활물질

그리고 전해질이 저가이고, 충방전동안 정극 및 부극의 전위변화가 작아야 하고 정극 및 부극 활물질의 에너지 밀도가 높아야 하는 등과같은 여러 가지 요구 조건을 만족해야 한다[4]. 이러한 여러 조건을 만족시키기 위해 현재까지 연구된 정극활물질을 크게 구분하면, (1) TiS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, NbSe<sub>3</sub> 등의 금속칼코겐화합물, (2) V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, MnO<sub>2</sub>, LiCoO<sub>2</sub> 등의 금속산화물, 그리고 (3) Polyaniline, Polypyrrole등과 같은 전도성 고분자 등이다. 이중에서도, 근래 들어 전도성 고분자를 정극활물질이나 전해질에 응용하여 전지 성능을 향상시키려는 연구가 진행 중이다 [5]. 더 나아가, 전지 내의 정극활물질을 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 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 이용하여 복합 전극을 구성하여 전지를 구성했을 때 O.C.V가 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, 이러한 우수한 성능을 갖는 전지들도 막상 실용화하는 데는 전도성 고분자가 갖는 한계성 때문에 여전히 문제화 되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 새로운 전도성 고분자인 Polyphenylenediamine(PPD)을 합성하여 용매에 따라 PPD-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 복합 필름을 제막하여 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-pyrrolidone(NMP) 그리고 결정  $V_2O_5$ 은 Lancaster Co. 제품을 사용하였으며, 도판트로써  $LiClO_4$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiBF_4$ 는 Sigma Co. 제품을 사용하였다. Ammoniumperoxydisulfate는 Junsei Co. 제품을 정제하여 사용하였으며, Polyvinylacetate (PVA)는 Kanto Chemical Co. 제품을 사용하였다. Polyphenylenediamine (PPD)은 본 실험실에서 종합하여 사용하였으며(수율: 98%), 기타 다른 시약은 Aldrich Co.의 특급 제품을 사용하였다.

### 2. 2. 실험장치 및 제작방법

제작한 PPD- $V_2O_5$  필름의 전기전도도는 본 실험실에서 자체 제작한 four-probe method를 사용하여 수분의 영향을 배제하기 위해 dry box에서 측정하였다. 열적안정성을 조사하기 위해 TGA (V4.0B Dupont 2100)를 각각 사용하였다.

PPD- $V_2O_5$  필름의 제작 공정을 Fig. 1에 나타냈다. Fig. 1에서도 알 수 있듯이 합성한 PPD powder를 DMSO, NMP, m-cresol에 용해시킨 후,  $V_2O_5$ 를 각각 일정비율로 혼합한 후 Homogenizer(Branson, 2110)로 균일화시켜 60 °C에서 건조하였다. 이 후 일어난 필름에  $LiClO_4$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiAsF_6$  용액의 농도를 변화시켜 각각 세도평하여 dynamic vacuum oven(JEIO TECI Co., Vo-20X)에서 48시간 동안 건조하였다.

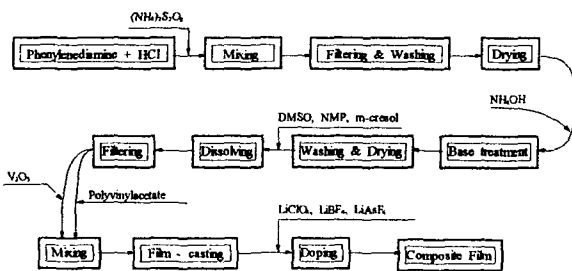


Fig. 1. Flow diagram for preparation of composite film

### 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, 도판트의 도핑율에 따라 emeraldine base의 conducting form에 부분적 또는 완전하게 protonated

되어 protonated polymer salt가 형성된다(Fig. 2(a)). Fig. 2(c)는 PPD- $V_2O_5$  복합 필름내에서 PPD와  $V_2O_5$ 의 사이에서 일어나는 전기화학적 반응을 나타낸다. 이 반응에서는 양이온과 음이온이 동시에 참여하는 bi-ion 전달 메커니즘을 갖는다.

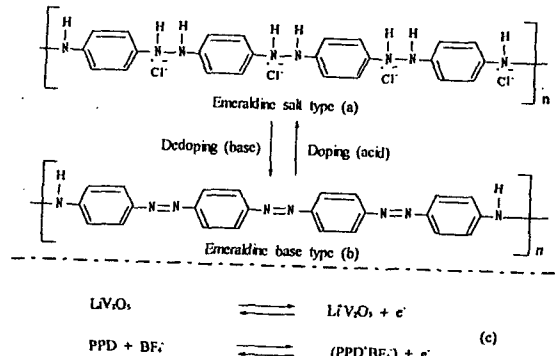


Fig. 2. Ideal protonation of PPD powder (a, b) and bi-ion transfer mechanism of composite film (c)

#### 3. 2. PPD- $V_2O_5$ 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 제작한 각각의 PPD- $V_2O_5$  필름의 열적안정성을 조사하기 위해 TGA 분석을 행하였으며, PPD powder(a)와 NMP(b), DMSO (c), m-cresol(d)로 제작한 PPD- $V_2O_5$  필름의 열분해온도와 그 때의 잔유량을 Table. 1에 나타냈다. Table. 1을 통해 알 수 있듯이, 350 °C 부근에서는 PPD의 단일결합에 의한 열분해가 일어났으며, 600°C 부근에서는 PPD의 이중결합에 의한 열분해가 일어남을 확인할 수 있었다. PPD- $V_2O_5$  필름에 대한 열적안정성 분석 결과, 350°C이하의 온도에서 사용 가능함을 확인할 수 있었다.

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

Property	Degradation temp. (°C)	Residual amount(%)
(a) PPD powder	320	80
(b) DMSO	350	90
(c) NMP	350	95
(d) m-cresol	310	85
* Polyaniline	300	80

### 3. PPD-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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 인자으로써, 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 그리고 dopant의 종류, 그리고 doping 농도에 따른 PPD-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 필름의 전기전도도를 조사하기 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)

$\pi$  : 원주율

$\rho$  : Correction factor

Table. 2 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

### 4. 결 론

PPD-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 복합필름을 제작한 후에, 다음과 같은 결론을 얻었다. PPD-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 필름의 전기전도도 값은 용매를 DMSO로 사용하여 제조하여 필름을 제조한 후, 0.4% LiClO<sub>4</sub>로 재도핑하였을 때 가장 우수하였으며, 약 23 S/cm이었다. PPD-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 필름의 열적안정성을 조사하기 위해 TGA분석 결과, NMP와 DMSO로 제조하였을 때 비교적 우수한 열적안정성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다.

### 감 사

본 연구는 정보통신 연구과제의 대학기초연구지원사업(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. Shiraiishi, and Z.-I. Akechaya, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 340 (1995)
4. 吉野勝米 編, *The Technic and Application of Conductive Polymer*, **319** (1988)
5. N. Katagiri, T. Fujii, *Progress in Batteries & Battery Materials*, **14** (1995)
6. T.Kabata, T.Fujii, O.Kimura, T.Samura, Y.Matsuda and M.Watanable, *Polym. Adv. Tech.*, **4**, 205 (1993)
7. T. Tatsuma, T. Sato, and N. Oyama, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 10 (1995)
8. A.G.MacDiarmid and A.J. Epstein, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88** (1989), 317 and refs. therein

Table. 3 Elasticity Characteristic of PPD-DMcT film as solvents (Stretched film : 90%, Mixture ratio ; PPD : V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = 4 : 6)

Solvent	Dopant	Electrical conductivity (S/cm)	Solvent	Dopant	Electrical conductivity (S/cm)	Solvent	Dopant	Electrical conductivity (S/cm)
DMSO	LiClO <sub>4</sub>	23	NMP	LiClO <sub>4</sub>	20	m-cresol	LiClO <sub>4</sub>	16
	LiAsF <sub>6</sub>	17		LiAsF <sub>6</sub>	15		LiAsF <sub>6</sub>	12
	LiBF <sub>4</sub>	19		LiBF <sub>4</sub>	18		LiBF <sub>4</sub>	15

Table. 3을 통해 알 수 있듯이, 도핑농도가 증가할수록 전기전도도가 증가하는 경향을 보였으며, DMSO에 용해시켜 제조한 필름을 0.4% LiClO<sub>4</sub>로 재도핑했을 때 가장 우수한 전기전도도를 나타냄을 알 수 있었다.