

리튬고분자 전지의 정극활물질에 관한 전기적 특성
The Electrical Properties of Cathode Active Materials
in Li Polymer Battery System

나재진*, 박수길, *임기조, **이홍기, ***이주성

충북대학교 공업화학과, *충북대학교 전기공학과
우석대학교 화학과, *한양대학교 공업화학과

Jae-Jin Na*, Soo-Gil Park, *Kee-Joe Lim

Hong-Ki Lee, *Ju-Seong Lee

Dept. of Industrial Chemical Eng., Chungbuk Natational University

*Dept. of Electrical Eng., Chungbuk National University

**Dept. of Chemistry, Woosuk University

***Dept.of Industrial Chemical Eng., Hanyang University

Abstract

Polyphenylenediamine(PPD) film was prepared with dimethylsulfoxide after the synthesis of PPD by chemical polymerization. The molecular structure of conductive polymer synthesized were discussed by using SEM, FT-IR, NMR. The electrical conductivity measurements were carried out at room temperature. The electrical conductivity which was obtained from electrical instrument was 1.98×10^{-2} S/cm at ambient temperature.

1. 서론

전도성 고분자는 고분자 자체의 구조나 기능성 측쇄기의 영향 뿐만아니라, 용매, dopant 및 doping level에 의해서도 전도도의 차이가 있다[1,2]. 예로 미국에서는 폴리아닐린에 camphorsulfonic acid와 dodecylbenzenesulfonic acid를 도핑하여 가공하기 쉬우면서도 400 S/cm의 매우 높은 전도도를 갖는 폴리아닐린을 합성하였으며 유럽에서도 powder형태로 dispersible한 폴리아닐린을 합성하여 225°C까지 열적으로 안정하면서도 100 S/cm의 전도도를 측정하였다. 이러한 특성 때문에 최근들어 전도성고분자는 전기화학 센서, 변색소자, 이차전지, 전기 발광 장치, 고체연료전지, 메모리 등과 같은 최첨단 분야에 응용가능하다는 점에서 많은

주목을 받고 있다[3,4]. 그중에서도, 이차전지분야에서는 전도성고분자를 전지내에서 정극활물질이나 고체 고분자 전해질(SPE)로 이용한 전지 시스템을 개발하려는 연구도 이미 진행되고 있으며, 전도성폴리아닐린을 이용하여 4.0V 전후의 높은 작업전압과 에너지 밀도를 갖는 전지도 개발되었으며, 변색소자나 electroluminescence (EL)의 분야에서도 우수한 특성을 나타내고 있다[5,6]. 일본에서는 이미 전도성 고분자를 전지시스템에 이용하여 상품화한 것도 있다. 또한, smart window용 변색소자나 EL의 개발에 대한 연구도 에너지 절약 및 디스플레이어의 개발 차원으로 전세계적으로 활발하게 진행중이다.

본 연구에서는 PPD를 합성한 후, dimethy-

sufoxide을 용매로 사용하여 용액 casting법에 의해 필름을 형성하여 이에 대한 특성을 SEM, FT-IR, NMR과 실온에서 전도도측정을 행하여 조사하였으며, 본 연구를 기초로하여 전지 및 변색소자의 응용 가능성에 대해서도 연구할 계획이다.

2. 실험방법

2. 1. 물질

본 연구에서 사용된 phenylenediamine은 Lancaster사의 제품을, ammoniumperoxydisulfate와 dimethylsulfoxide는 Junsei사의 제품을, binder로써 polyvinylacetate는 Kanto chemical사의 제품을 정제없이 사용하였다. 그외의 용액 및 시료들은 1등급시약을 사용하였다.

2. 2. 분석기기

전도도 측정은 four probe법을 이용하였으며, 일정한 전원을 공급하기위해 DC power supply를 portable DC potentiometer에 연결하였다. 그림. 1에 개략적인 전도도 측정 장치를 도식하였다. 합성한 고분자의 화학적 분자 구조를 FT-IR (BOMEN Co.), SEM, NMR(BRUKER Co.)을 사용하여 조사하였다. 또한 합성한 PPD의 분자량은 universal calibration법을 이용하여 측정하였다.

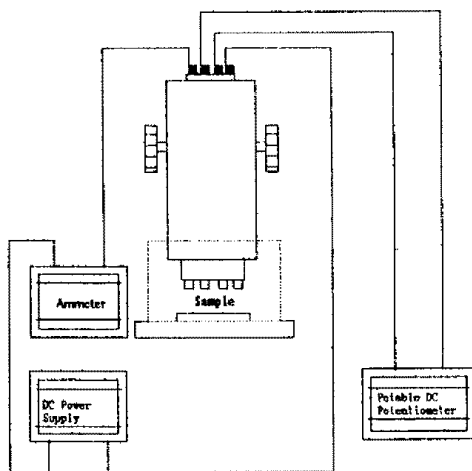


그림.1 전도도 측정장치의 개략도

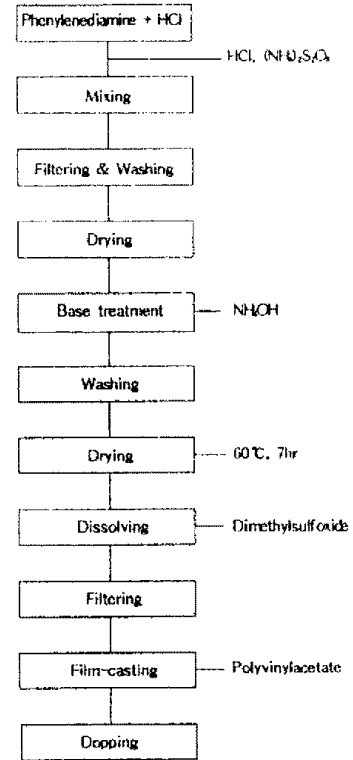


그림. 2 전도성 고분자 필름제조과정

2. 3. 필름제조

Dimethylsulfoxide를 사용하여 전도성고분자인 PPD의 필름제조 과정을 그림. 2에 나타냈다. 0.1g의 PPD를 20ml의 dimethylsulfoxide과 혼합한 후 binder인 polyvinylacetate와 혼합한 후 이 용액을 60°C에서 7시간 동안 건조시켜 필름을 얻었다. 이 필름을 HCl용액에 24시간동안 재도핑하여 75°C에서 48시간동안 진공건조기 내에서 건조하였다.

3. 결과 및 고찰

그림. 2와 같은 방법으로 PPD를 합성한 후 이에 대한 분자량을 universal calibration법으로 측정한 결과, 분자량이 대략 1.87×10^4 이었다. 또한, 합성한 PPD에 관한 예상되는 protonation mechanism을 그림. 3에 나타내었다. 이들은 polyaniline의 emeraldine base과 유사한 구조식을 갖는데, 이 물질에 산처리를 하면 전기적 전도성을 갖는 emer-

adine salt와 유사한 형태로 전이된다. 이와 같이 전이된 상태에서 four-probe법에 의해 20°C에서 측정된 전기전도도는 대략 1.98×10^{-2} S/cm이다. 이 값은 용매 및 binder를 변화시키면 향상되리라 기대된다[1,2].

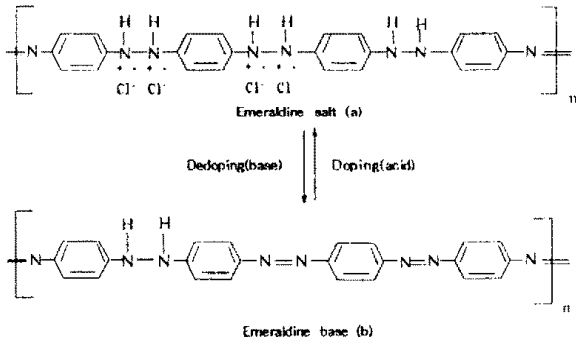


그림. 3 PPD의 Protonation mechanism

그림. 4에는 도핑이전의 PPD powder의 SEM 사진을 나타냈다. 이 그림에서 합성된 고분자의 표면이 sphere 구조를 띠고 있음을 알 수 있다. 또한, corona는 고분자의 아민기에 의해 형성된것이라 사료된다[7].

Polyphenylenediamine 필름의 특성을 조사하기 위해 FT-IR과 NMR을 행하였으며, 이에 대한 결과를 그림. 5와 그림. 6에 나타냈다. 그림. 5는 도핑이전의 PPD powder에 대한 FT-IR 스펙트럼이다. Functional Group에 대한 흡수파장을 Table. 1에 나타냈다. 그림. 5를 통해 C-N, N-H, N-N, 그리고

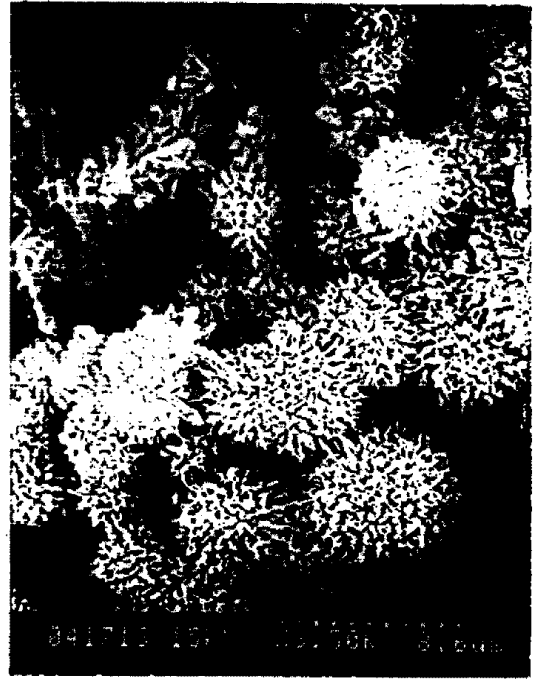


그림. 4 도핑전의 PPD powder의 SEM 사진

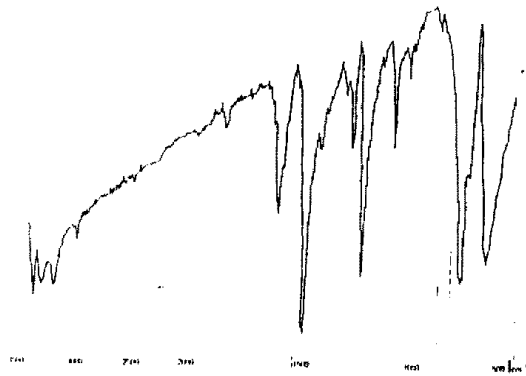


그림. 5 도핑이전의 PPD powder에 대한 FT-IR 스펙트럼

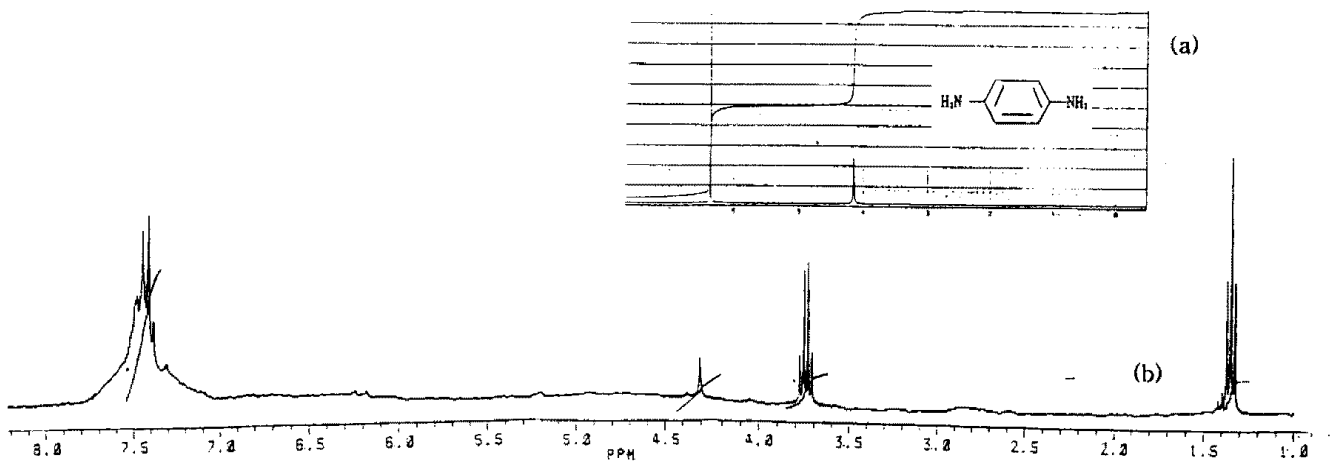


그림. 6 도핑전의 NMR 스펙트럼 (a) phenylenediamine (b) PPD powder

N=N기를 확인 할 수 있었다. 그림. 6은 같은 시료에 대한 NMR 스펙트럼이다. 그림. 6(a)는 phenylenediamine monomer에 대한 NMR 스펙트럼인데, 아민기의 수소에 의한 피크가 4.2ppm에서 그리고 벤젠의 수소에 의한 피크가 6.4ppm에서 나타남을 알 수 있었으며, 그림. 6(b)는 PPD에 관한 NMR 스펙트럼인데, 아민기의 수소에 의한 피크가 4.3ppm에서 나타났으며, 벤젠의 수소에 의한 피크가 7.5ppm부근에서 나타났으므로 그림. 3(b)와 같은 구조를 띠고 있음을 알 수 있었다. 그림 5와 6을 통해 도핑이전의 PPD power는 마치 폴리아닐린의 emeraldine base와 유사한 구조를 갖음을 알 수 있었다.

Table. 1 FT-IR을 이용한 PPD에 대한 functional group의 흡수영역

흡수 영역(cm-1)	Functional Group
1305	C-N
3200 - 3400	N-H
3000	N=N
1500	N-N

4. 결론

전도성 고분자 필름을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 논문에서 합성한 polyphenylenediamine은 sphere 구조를 갖고 있음을 확인할 수 있었다.
2. polyphenylenediamine는 DMSO를 용매로 사용하여 solution casting법으로 제조할 수 있었다.
3. 합성한 polyphenylenediamine의 전기전도도는 20℃에서 1.98×10^{-2} s/cm이었다.

참고문헌

1. A.G. MacDiarmid, Arthur J. Epstein, *Synth Met.*, 65, pp. 103-116, 1994
2. E.M. Genies, S. Picart, *Synth Met.*, 69, pp.165-166, 1995
3. K. Kanamura, II, Tamura, S. Shirai-shi, and Z.-I. akechara, *J. Electrochem. Soc.*, 142, 340, 1995
4. Baril, D.; Gautier, M.;Lasia, A. *electrochem. Acta*, 1994
5. G. Chiodelli and M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, 73, 265, 1994
6. T.Kabata,T.Fujii,O.Kimura,T.Samura, Y. Matsuda and M.Watanable, *Polym. Adv. Tech.*, 4, 205, 1993
7. M. Okubo, Kobumshi, 40, 704, 1991
8. Kong Soo Kim, Suk Hyeong Cho, Yo-ung Jun Kim, *J. Polymer*, 25, 1993