

## DMSO 첨가에 따른 리튬이차전지용 복합필름의 전기적 특성

### The Electrical Characteristic of Composite Film for Lithium Secondary Battery by adding DMSO

박수길 충북대학교 공대 공업화학과  
김종진 충북대학교 공대 공업화학과  
이창진 화학연구소 기능성소재부  
김상욱 서울시립대학교 화학공학과  
김현후 두원공업전문대학교 전자과  
임기조 충북대학교 공대 전기공학과  
이주성 한양대학교 공대 공업화학과

Soo-Gil Park Dept. of Chemical Eng., Chungbkh University  
Jong-Jin Kim Dept. of Chemical Eng., Chungbkh University  
Chang-Jin Lee Korea Research Institute of Chemical Technology  
Sang-Wook Kim Dept. of Chemical Eng., Seoul City University  
Hyun-Hoo Kim Dept. of Electronic Eng., Doowon Tech. College  
Kee-Joe Lim Dept. of Electrical Eng., Chungbkh University  
Ju-Sung Lee Dept. of Chemical Eng., Hanyang University

#### ABSTRACT

The Lithium ion secondary battery has been developed for high energy density of portable electrical device and electronics. Among the many conductive polymer materials, the positive active film for Li polymer battery system was synthesized successfully from polyphenylene diamine(PPD) by chemical polymerization in our lab. And PPD-DMcT(2,5-dimercapto-1,3,4-thi-*-*adiazole) composite film, conductive material, at high temperature was also prepared with the addition of dimethylsulfoxide(DMSO). The surface morphology and thermal stability of prepared composite film was carried out by using SEM and TGA, respectively. Electrochemical and electrical conductivity of composite film were also discussed by cyclic voltammetry and four-probe method in dry box(<2ppm). And the electrode reaction mechanism was detected and analyzed from the half cell unit battery system.

#### 1. 서 론

전도성 고분자는 유연성이 풍부하고 경량이며 전기적활성을 가지기 때문에 최근에 이차전지의 정극 활물질로서 활발히 연구되고 있다. 특히, 전도성 고분자는 고분자 자체의 구조나 기능성 측쇄기의 영향 뿐만 아니라 용매, 도펀트, doping level에 의해서도 전도도의 차이가 나타난다. 이러한 특성 때문에 도전율의 조절이 가능 할 뿐만 아니라 전기화학적 산화환원 반응이 가역적으로

수행되어 질 수있다. 따라서 전도성 고분자는 이차전지, 전기화학센서, 전기변색장치, 고체연료전지 등에 응용이 가능하다. 이에 고성능 무공해 전지를 만족시킬 수 있는 리튬 이차전지의 정극활물질로서 전도성 고분자를 사용하여 본 연구를 진행하였다. 리튬 이차전지는 높은 에너지밀도와 출력밀도를 가지고, 작동전압이 높고, 우수한 충방전효율등 많은 장점과 특히 현재 많이 사용되

고 있는 Ni-Cd전지의 단점인 중금속등의 환경문제를 일으키지 않기 때문에 전세계적으로 많은 연구가 진행되고 있다. 본 연구에서는 리튬 이차전지의 정극활물질로서 자체적으로 합성한 poly-phenylene diamine(PPD)를 이용하여 전극재질로서 사용가능성을 평가하며 전극의 전류밀도를 높이기 위하여 전극구조 및 합성방법등을 개선하였다. 이중 특히 DMSO를 용매로 사용하여 casting법에 의해 film을 형성한 경우의 재질특성을 평가하여 상용성을 검토할 목적으로 진행하였다. 또한 합성된 고분자필름의 물성 및 구조를 FT-IR, SEM 등으로 화학구조를 추적하였고, 전도도측정을 통해 film의 전기적 특성을 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 PPD 합성

PD모노머를 메탄올에 용해시켜 염산을 천천히 가하면서 질소분위기에서 1시간동안 교반하여 PD모노머를 산화시킨 후 조촉매인 ammonium peroxydisulfate를 PD모노머에 첨가하여 3시간동안 교반한다. 여기서 얻어진 PPD powder를 메탄올과 증류수로 수차례 세척하여 불순물을 제거한다.

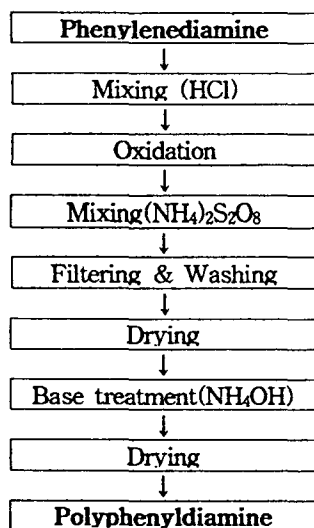


Fig. 1. Flow diagram for synthesis of PPD powder

PPD powder를 80℃로 12시간동안 건조시킨 후 건조된 PPD powder를 암모니아 수에서 24시간동안 염처리 하여 재환원시켜, 다시 진공건조기내에서 80℃로 12시간동안 건조하여 높은 수율(98%)의 PPD powder를 얻었다. Fig. 2에는 PPD와 DMcT의 산처리 후 도핑에 따른 반응 메커니즘을 나타내었다. (a)는 PPD의 도핑이전의 구조로서 emeraldine base form을 형성하고, (b)는 PPD에 산처리를 한 후 도판트의 도핑에 따라 emeraldine base의 conducting form에 부분적으로 protonated되어 전기전도도를 갖는 protonated polymer salt를 나타낸다. 또한, DMcT(c)는 polydisulfide(d)로 산화되었다가 다시 DMcT로 환원되는 반응식을 갖는다.

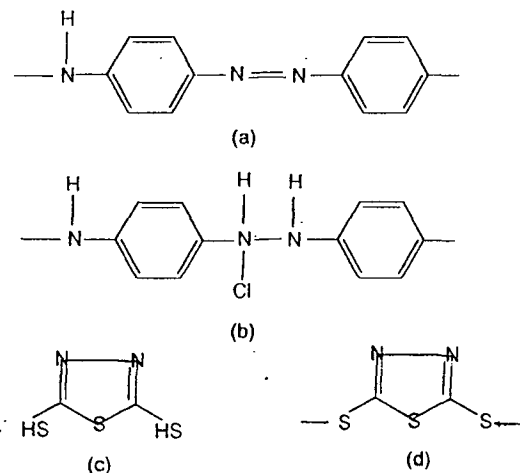


Fig. 2. Ideal protonation of PPD powder (a,b) and DMcT (c,d)

### 2.2 Flim 제조

합성한 PPD powder를 DMSO (dimethylsulfoxide)용매에 용해시킨 후 PVA(poly vinylacetate)를 필름의 물리적 성질을 향상시키기 위해 혼합하고 전기적 활성을 증가시키기 위해 DMcT (2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole)을 PPD powder와 같은 몰비율로 혼합하여 Homogenizer (Branson, 2110)로 균일화시켜 기판에 필름을 casting한 후 60℃에서 24시간동안 건조하였다. 필름 casting후 얻어진 PPD-DMcT 복합필름에 dopant인, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>6</sub> 용액으로 24시간동안 dry box내에서 각각 재도핑하여 80℃로 48시간동안 진공건조하여 복합필름을 얻었다.

### 2.3 실험장치

PPD powder의 합성여부를 FT-IR과 NMR을 사용하여 확인하였고, 얻어진 PPD-DMcT 복합필름의 전기전도도는 수분의 영향에 의한 오차를 줄이기 위해 dry box내에서 본 실험실에서 자체 제작한 four-point probe instrument를 사용하여 측정하였다. (Fig. 3) 복합필름의 전기화학적 특성을 조사하기 위해 cyclic voltametry(EG&G, 273)를 이용하였고, dopant와 그 농도에 따른 표면상태의 변화를 관찰하기 위해 SEM(Hitachi S570)을 이용하였다. 또한 열에 의한 고분자 화합물의 열분해에 의해 전지수명에 직접적인 영향을 미치므로 제작한 필름들의 열적안정성을 TGA(V4.0B Dupont 2100)를 사용하여 조사하였다.

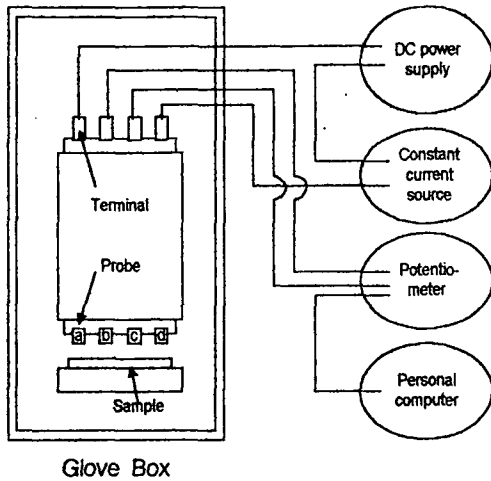


Fig. 3. Apparatus of electrical conductivity measurement

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 합성 PPD의 FT-IR 측정

본 실험실에서 자체적으로 합성한 PPD powder의 합성여부를 확인하기 위해 FT-IR 측정을 하여 PPD powder의 흡수 스펙트럼을 Fig. 4에 나타냈다. 그림을 통해 PPD powder의 아민기와 아미드기에 의한 신축진동이 각각 3400, 3330  $\text{cm}^{-1}$ 와 2600, 2800  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타났으며, 아민기와 시아노기에 의한 신축진동이 각각 1550  $\text{cm}^{-1}$ 와 1150  $\text{cm}^{-1}$  부근에서 나타났다. 그러

므로 이 FT-IR 스펙트럼으로부터 합성한 PPD의 기능성기를 확인하여 PPD가 완전하게 합성되었음을 알 수 있었다.

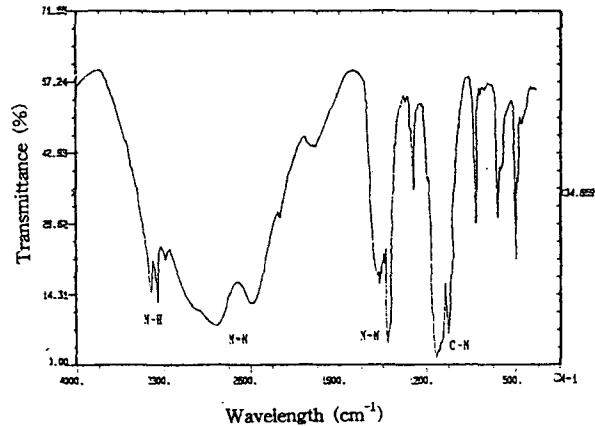


Fig. 4. FT-IR spectrum of synthesized PPD powder

#### 3.2 복합필름의 표면상태 관찰

PPD-DMcT 복합필름이 도핑에 의해 emeraldine base form에서 전기전도도를 갖는 emeraldine salt form으로 전이되는 동안에 필름들의 표면상태의 변화가 있을 것으로 예상되어, 필름 캐스팅 후 얻어진 PPD-DMcT 복합필름에 도핑농도를 변화시키면서 도핑하여 필름의 상태를 확인하기 위해 SEM 측정을 하였다. 도핑전의 필름의 표면은 매우 다공성이었으나 0.2%  $\text{LiBF}_4$  용액으로 도핑하였을 때 기공의 크기가 작아졌으며 0.4%  $\text{LiBF}_4$ 로 도핑한 경우 필름의 기공 크기는 현저히 더 작아짐을 알 수 있었다. 이것으로부터 도핑농도가 증가할수록 기공 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있었는데, 그 원인중의 하나로는  $\text{LiBF}_4$ 의  $\text{BF}_4^-$  이온이 복합필름의 흡에 수착되기 때문인 것으로 생각된다.

#### 3.3 복합필름의 열안정성 관찰

전도성 고분자가 리튬전지의 정극활물질로 실용화되기 위해서는 열적안정성이 매우 중요하다. 그 이유는 산화-환원 반응에 의해 발생하는 열에 의해 고분자의 분해가 일어나 전지의 수명이 단축될 수 있기 때문이다. 따라서 제작한 PPD-DMcT 복합 필름의 열적 안정성을 조사하기 위

해 질소분위기하에서 분당 20℃씩 상승시켜 열분석을 행하였으며, 이 결과를 Fig. 5에 나타내었다.

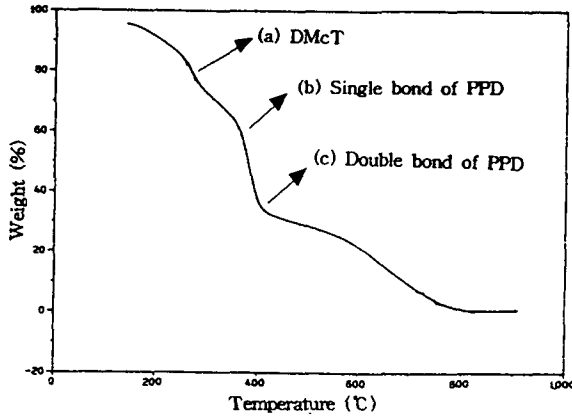


Fig. 5. TGA of PPD-DMcT Composite Films

그림에서는 복합필름이 약 200℃ 부근까지 열분해가 거의 일어나지 않았으며, 200℃부터 270℃까지 DMcT에 의한 열분해가 일어났으며(a), 350℃까지 PPD의 단일 결합에 의한 열분해가 일어났고(b), 350℃부터 PPD의 이중결합에 의한 열분해(c)가 일어난다고 생각된다.

### 3.4 전기전도도 측정

전기전도도에 영향을 미치는 다른 인자로서 dopant의 영향을 들 수 있는데, 이는 도핑시 필름이 emeraldine base form에서 emeraldine salt form으로 전이되는 단계에서 전도성고분자의 conducting form이 쉽게 전하를 포함할수록, 즉 도핑율이 우수할수록 전기전도도가 증가하기 때문이다. 도펀트의 종류, 도핑농도에 따른 PPD-DMcT 복합필름의 전기전도도를 조사하기 위해

Table 1. The Values of Electrical Conductivity of PPD-DMcT Composite Film

Solvent	Dopant	Electrical Conductivity(S/cm)	
		Unstretched	Streached(300%)
DMSO	LiClO <sub>4</sub>	3.4	20.2
	LiBF <sub>4</sub>	2.8	16.4
	LiBF <sub>6</sub>	4.3	28.3

\* Doping concentration : 0.4 %

전기전도도 측정장치를 사용하여 four probe method로 dry box내에서 측정하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 알 수 있듯이 복합필름의 전기전도도에 영향을 미치는 인자로서 도펀트의 종류에 따라 도핑농도가 0.4%일 때 stretched LiBF<sub>6</sub> 가 28.3 S/cm로서 가장 우수한 전기전도도를 나타내었다.

### 4. 결론

전도성고분자인 PPD를 합성하여, 일정비율의 DMcT를 혼합하여 DMSO에 용해시킨 후, 도펀트인 LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiBF<sub>6</sub>를 사용하여 PPD-DMcT 복합필름을 제작하였다. 복합필름의 전기전도도는 0.4% stretched LiBF<sub>6</sub> 로 도핑하였을 때 약 28.3 S/cm로 가장 우수하였으며, 표면상태는 다공성이었으나 도핑농도가 증가할수록 표면의 기공이 작아짐을 확인되었다. 또한, 복합필름의 열안정성은 200℃까지는 열분해가 거의 일어나지 않아 비교적 우수한 성능을 나타냈고, 복합필름의 전기화학적 특성은 활성화제인 DMcT를 첨가함에 따라 연속적인 전위 cycling을 행한후에도 정상상태로 되돌아 감으로써 DMcT가 PPD필름의 전기화학적 활성에 상당한 영향을 줄 수 있는 것으로 사료되며 전자수수반응에서 충분한 전자수송체로서도 사용가능하다고 생각된다.

본 연구는 1996년도 학술진흥재단의 자유공모과제(01-E-0372) 학술연구 조성비의 지원에 의해 수행되었음

### 참고문헌

1. P. K. Gallagher, J. B. MacChesney, and D. N. E. Buchanan, J. Chem. Phys., 45, 2466 (1996)
2. N. Katagiri, and T. Fujii, Progress in Battery Materials, 14 (1995)
3. T. Tatsuma, T. Sato, and H. Oyama, J. Electrochem. Soc., 142, 10 (1995)
4. A. G. MacDiatmid, and J. C. Ching, A. F. Richter, N. L. D. Somasiri and A. J. Epstein, in L. Alcacer (ed.), Conducting Polymer (1987)