

## 유기 황화합물-Polyphenylenediamine리튬전지용 정극의 전기적특성

### Electrical Characterization of Organo Sulfur Compound-Polyphenylenediamine Positive Electrode in Lithium Battery

박수길    충북대학교 공대 공업화학  
박종은    충북대학교 공대 공업화학과  
손원근    한국화학연구소  
김삼욱    서울시립대 화학공학과  
임기조    충북대학교 공대 전기공학과  
이주심    한양대학교 공대 공업화학과

Soo-Gil Park    Dept. of Industrial Chemical Eng., Chungbuk University  
Jong-Eun Park    Dept. of Industrial Chemical Eng., Chungbuk University  
Won-Gun Son    Korea Research Institute of Chemical Technology  
Sang-Wook Kim    Dept. of Chemical Eng., Seoul City University  
Kee-Joe Lim    Dept. of Electrical Eng., Chungbuk University  
Ju-Sung Lee    Dept. of Industrial Chemical Eng., Hanyang University

#### Abstract

Polyphenylenediamine(PPD)film was prepared with organo sulfur compound (2-aminothiophenol, 1,2-ethanedithiol, and 2-aminoethaneethiol etc.) adding lithium salt to increase the electrical conductivity of the polymer surface. The molecular structure of conductive polymer synthesized were examined and discussed by using SEM, FT-IR, NMR etc. The electrical conductivity measurement were carried out with four-probe method at dry box of He and N<sub>2</sub> atmosphere. The typical value of successful electrical conductivity was  $1.2 \times 10^1$  S/cm at room temperature.

#### 1. 서론

최근 초소형 카메라 일체형 VTR, 오디오, VTR기기, 랩탑형 PC, 노트북 PC, 휴대형 이동전화등등의 새로운 portable 전자기기가 출현하고 단시간에 일반사용자에 보급됨에 따라 이들 기기에 대한 경량화가 진행되면서 전지에 대한 성능향상의 요구가 높아졌다. 리튬 이차 전지 분야에서는 전도성 고분자를 전지내에서 정극활물질 또는 고체 고분자 전

해질로 이용한 연구가 이미 진행중이다. 전도성 고분자의 장점은 가공하기 쉬우면서도 높은 전기전도도를 가지며 열적으로 안정 (<250℃)하다는 것이다. 이런점을 이용하여 전도성 고분자는 전기화학센서, 변색소자, 전기발광장치, 고체연료전지, 초박형메모리분야와 같은 여러 분야에서 응용 되고있고 외국에서는 에너지 절약과 디스플레이의 개발차원에서 Smart Window용 변색소자나 초박형

EL의 개발에 대해 활발이 연구되고 있다.

본 연구에서는 실험실에서 자체합성한 PPD를 유기용매에 용융시키고 전기전도성을 증가시키기 위해 유기황화합물을 첨가한 후 제막하여 형성된 필름에 리튬염을 도핑시켜 이에 대한 특성을 SEM, FT-IR, NMR과 질소분위기하에서 전기전도도를 측정하여 조사하였으며 초박형 EL분야에의 응용에 대해서도 검토할 계획이다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시약

본 실험에 사용된 약품으로 polyphenylene diamine, 2-aminothiophenol, 1,2-ethanedithiol과 2-aminoethanethiol은 Lancaster Co. 제품 ammoniumperoxydisulfate와 유기용매는 일본의 Kanto chemical사 제품을 리튬염은 Aldrich사 특급제품을 사용하고 그외의 용매 및 약품 또한 특급시약을 사용하였다.

### 2.2 측정기기

전기전도도 측정은 본 연구실에서 제작한 무수분, 무산소 (<1ppm)의 dry box에서 four-probe법을 이용하여 측정하였으며 일정한 전원을 공급하기 위해 probe DC potentiometer에 연결하여 측정하였다. 또한 PPD필름들에 대하여 SEM(Hitachi Co. S570), TGA(V4.0 Dupont 2100)를 사용하여 표면측정 및 분석 조사를 실행하였다. 또한 분자량은 universal calibration법을 이용하여 측정하였다.

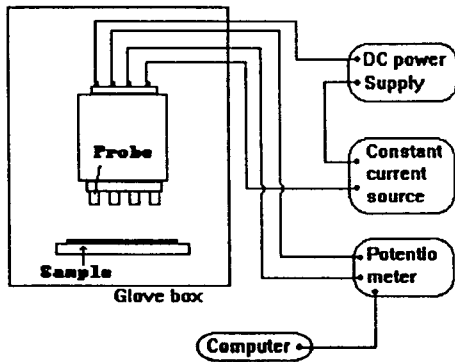


Fig. 1. Apparatus of electrical conductivity measurement with four probe method

### 2.3 필름제조

PPD 원료분말을 바인더인 polyvinylacetate (PVA)과 혼합비율을 변화시켜 DMF, chloroform, THF에 용해시킨후 이용액을 테프론 판위에서 진공건조시켜 필름을 얻었고 이들 필름을 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 및 LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>에서 24시간 동안 재도핑하여 진공건조하였다. 또한 복합전극을 제조하기위해 PPD powder와 2-aminothiophenol, 2-aminoethanethiol, 1,2-ethanedithiol등을 위의 용매들에 용해시킨 후 충분히 진공건조시켜 사용하였다.

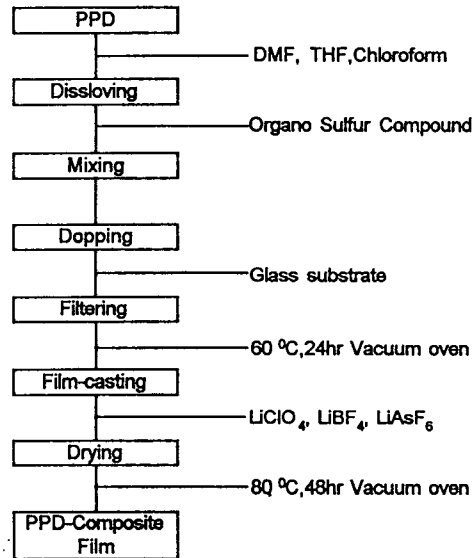


Fig. 2. Flow diagram for preparation of PPD composite film

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 전기화학적 전극반응

PPD를 합성한후 이에 따른 분자량을 universal calibration법으로 측정한 결과 분자량이 약  $1.87 \times 10^4$ 이었다. 또한 Fig. 3에는 복합전극 재료로 사용할 PPD와 유기황화물 중에 하나인 2-aminothiophenol의 전기화학적 반응의 개략적인 메카니즘을 나타내었다.

일반적으로 상당히 느린 유기황화합물의 산화 및 환원거동은 Polyphenylenedimine과 결합했을 때 특히 전기화학적 산화환원 반응이 빠르게 진행되며, 이자체가 양극활물질로서의 기능을 충분히 하는 것으로 사료된다.

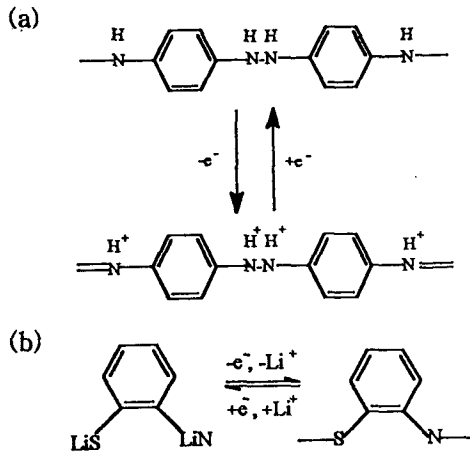


Fig. 3. Electrochemical redox reaction of PPD(a) and 2-aminothiophenol(b)

Fig. 4에 PPD-유기황compound 복합필름의 전하흐름에 대한 모식도를 나타냈다. 여기서 집전체와 Polyphenylenediamine과 전자수수가 일어나지만 전기전도도를 증가시키고 열적안정성을 증가시키기 위해 유기황화합물을 사용하면 PPD와 황과의 전자 전달에 의해 전도도가 증가되어 이들 반응의 효율이 향상되는 결과로서 간단한 반응메카니즘을 구상하였다. 또한 필름의 두께를 박형화하게 되면 이에따른 전기전도도를 더욱 향상시킬 수 있으므로 최소한 100 $\mu$ m정도의 전체두께부터 측정을 실행하였다. 또한 도펀트로서 리튬염을 사용하여 전도도를 향상시킬 수 있었고 도핑전과 도핑후의 표면상태를 SEM으로 확인하였다.

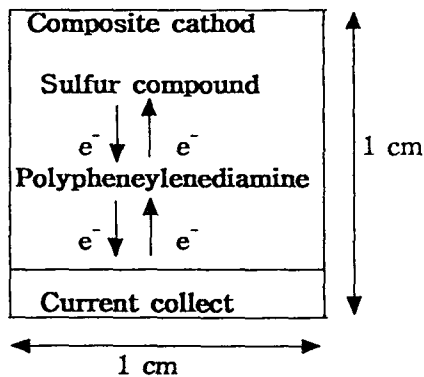
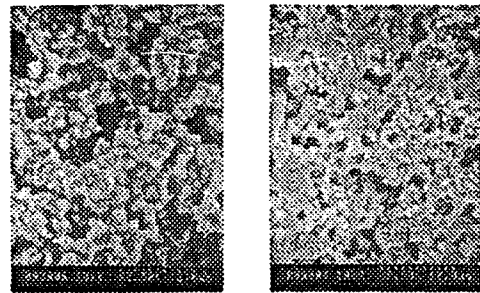


Fig. 4. Schematic illustration for the charge flow in PPD-sulfur composite film



(a) (b)  
Fig. 5. SEMs of PPD film;(a) undoped film, (b) doped film with Li salt

### 3.2 표면관찰

Fig. 5에서 알수 있듯이 (a)는 도핑되지 않은 상태의 composite필름의 다공성 표면상태이고 (b)는 리튬염이 도핑된 조밀한 필름의 표면사진이다. 도핑전의 PPD는 다공성이었으며 dopant의 농도가 증가할수록 표면의 홀이 작아짐을 알수 있었다 이는 황산의  $SO_4^{2-}$ 가 온도의 영향으로 인해 미처 증발되지 못하고 표면의 주변이나 홀 깊숙히 수착되었기 때문이라 생각된다. dopant가 증가할수록 홀이 작아지는 현상을 알수 있었고 이에따라 전기 전도도가 향상되어 도전성을 증가시켰으며 이들결과의 주된 원인으로서는 필름내에 많은 전자를 움직일 수 있는 물질이 첨가되었기 때문이라고 확인할 수 있었다.

### 3.3 전기전도도의 측정

PPD 및 바인더와 2-aminothiophenol의 혼합비율이 각각 1:1:1에서 DMF에 용해시켜 필름제조후 1%  $LiClO_4$ 로 도핑한 필름의 전도도가  $1.2 \times 10^1$  S/cm로 기존의 필름보다 상당히 우수했다. 그리고 바인더와 2-aminothiophenol의 필름제조 혼합비율이 1:1:1일 경우, PPD-(2-aminothiophenol)의 전기전도도 값은 증가하였으며 그중에서 DMF에 용해시켜 필름을 제조한후 4%  $LiClO_4$ 로 재도핑 했을때가 가장 우수하였다.이때의 측정된 PPD-(2-aminothiophenol)필름의 전기전도도는  $1.2 \times 10^1$  S/cm이었고 여러 가지 유기황화합물을 사용해 제조한 필름은 우수한 열적안정성을 나타내었고 초기의 PPD필름은 다공

성임 표면구성을 하고 있으나 도핑의 농도가 증가할수록 필름표면의 흠의 크기가 전반적으로 작아짐을 확인할수 있었다. 또한 유기황 화합물을 첨가한 경우가 가장 우수한 유연성을 나타냈으며 이 사실 또한 기존의 필름에서보다 DMF에 PPD와 PVA가 완전히 용해되었기 때문이라고 생각된다. 또한 도펀트의 농도가 증가할수록 전기전도도가 증가하는 현상을 확인 할 수 있었는데 이는 필름내의 도펀트로 인하여 전극내의 전자수수 능력이 향상되었다고 생각되며 전도도 또한 증가되었다고 사료된다.

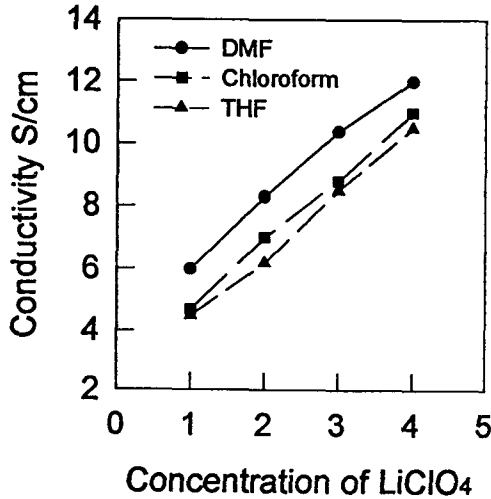


Fig. 6. Electrical conductivity PPD-composite film(dopant LiClO<sub>4</sub>)

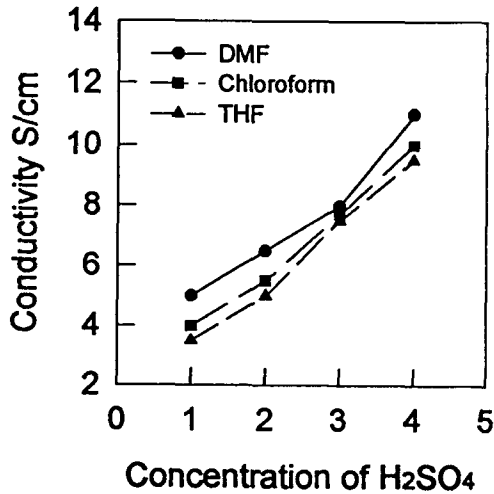


Fig. 7. Electrical conductivity with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> addition at PPD-composite film

또한 Fig. 6와 7의 자료에서 확인할 수 있듯이 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 도펀트로 쓸때보다는 LiClO<sub>4</sub>를 도펀트로 썼을 때 전기전도도가 우수한 것은 Li<sup>+</sup>이온이 전자수수 능력이 다른 용매들보다 뛰어나 전자수송 역할을 충분히 수행하기 때문이라 생각된다.

#### 4. 결론

이상의 결과로부터 도전성 PPD film을 이용한 PPD-(2-aminothiophenol)필름의 전기전도도의 절대값은 DMF에 용해시킨후 필름을 제조하여 4% LiClO<sub>4</sub>로 도핑을 진행하였을 때가 가장 우수하였으며, 이러한 PPD필름의 전기전도도는  $1.2 \times 10^1$  S/cm로 우수한 결과였다. 또 여러 가지 유기황화합물을 사용해 제조한 필름들은 다른 필름보다 우수한 열적 안정성을 나타냈고 PPD필름은 다공성을 갖고 있으나 도핑농도가 증가할수록 표면의 흠의 크기가 약70%정도 축소됨을 알수있었다. 또한 2-aminothiophenol, 1,2-ethanedithiol, aminoethanethiol등의 유기황화합물을 이용하여 높은 전도도와 우수한 제막특성을 갖는 고분자 필름을 만들 수 있었고 차후의 휴대형 전지의 정극활물질로서의 응용성이 기대된다.

본 연구는 1996년도 정보통신연구 관리단의 대학기초 사업 과제번호 (U96-156)조성비의 지원에 의해 수행되었으며 이에 감사의 뜻을 표합니다.

#### 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, II, Tamura, S. Shiraishi, and Z.I. akechara, J. Electrochem. Soc., 142, 340 (1995)
5. N. Katagiri, T. Fujii, Progress in Battries & Battery Materials, 14 (1995)
6. F. Croce., C. Nan., C. W. W., J. Electrochem. Soc., 143, 154(1996)