

## 리튬전지용 Dimercaptan-Polyphenylenediamine 정극의 제막특성

박수길·이주성\*

충북대학교 공업화학과, \*한양대학교 공업화학과  
(1996년 10월 28일 접수, 1997년 1월 20일 채택)

### The Preparation Characteristic of Dimercaptan-Polyphenylenediamine Cathodes for Lithium Battery

Soo-Gil Park and Ju-Seong Lee\*

Dept. of Industrial Chemical Eng., Chungbuk Nat' l Univ., Cheong-Ju 361-763, Korea

\*Dept. of Industrial Chemical Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

(Received October 28, 1996, Accepted January 20, 1996)

**요 약 :** 합성한 Polyphenylenediamine(PPD)와 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole(DMcT)을 다양한 비율로 혼합한 뒤 고분자 필름전지용 정극활물질을 제막하였다. 제막한 복합전극에 대해 SEM을 이용하여 도핑 전과 후의 표면구조의 변화를 관찰하였으며, 열적 안정성은 TGA를 이용하여 조사하였다. 또한 전기화학적 특성은 cyclic voltammetry를, 전기전도도는 dry box내에서 four-probe method를 이용하여 측정하였다. 제막한 필름의 열적 안정성은 200℃ 이상이었으며, 전기전도도는 DMSO에서 제막한 후, 0.4% LiClO<sub>4</sub>로 도핑한 필름의 전기전도도가 가장 우수하였으며, 이 때의 값은 약 3S/cm이었다. 또한, 전기화학적 특성을 조사하여, DMcT가 PPD의 전기화학적 활성화에 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

**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) with various mixture ratio. The transference measurement of surface morphology and thermal stability of the prepared composite film was carried out by using SEM and TGA, respectively. Electrochemical property and electrical conductivity of the composite film were also measured by using cyclic voltammetry and four-probe method in dry box, respectively. The thermal stability of prepared composite film was up to 200℃. The electrical conductivity of the composite film increased and showed the highest value(about 3 S/cm) when doped at 0.4% LiClO<sub>4</sub> solution. And we could confirm that DMcT was effective on reactivation of PPD through cyclic voltammogram.

#### 1. 서 론

최근 카메라 일체형 VTR, 오디오, VTR기기, 랩탑형 personal 컴퓨터, 휴대용 전화기 등의 새로운 휴대용 전자기기가 출현하면서, 단기간에 일반사용자에게 넓게 보급되었다. 또한 시판되는 휴대용 전자 제품들이 초소형화, 초경량화됨에 따라 이에 적합한 에

너지원으로써 전지에 대한 성능향상의 필요성이 높아졌으며, 특히 경제성 등의 면에서 2차 전지에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 예로써, 1991년 미국에서는 USABC(United Stated Advanced Battery Consorsium)를 설립하여 전기 자동차용 전지 개발의 목표인 7가지 Projects를 진행 중에 있으며, 일본에서도 LIBES(Lithium Battery Energy Stor

age)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 연구되는 정극활물질을 크게 구분하면, 첫째,  $TiS_2$ ,  $MoS_2$ ,  $NbSe_3$  등의 금속칼코겐화합물, 둘째,  $V_2O_5$ ,  $MnO_2$ ,  $LiCoO_2$  등의 금속산화물, 그리고 Polyaniline, Polypyrrole 등과 같은 전도성 고분자 등이다[5, 6]. 이 중에서도, 근래 들어 전도성 고분자를 정극활물질이나 전해질에 응용하여 전지 성능을 향상시키려는 연구가 진행 중에 있으며, 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  $V_2O_5$ 를 이용하여 복합 전극을 구성하여 전지를 구성했을 때 O.C.V가 3.7V이고, 수명(80%) 또한 300 cycle 이상인 우수한 전지 성능을 나타냈으며[6], Oyama N. 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 전도성 고분자인 Polyphenylenediamine(PPD)을 합성하여 용매에 따라 PPD-DMcT 복합 필름을 제막하여 이들에 대한 전기전도도, 열적 안정성, 전기화학적 특성 등의 제막 특성을 조사하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 시약

Phenylene diamine(PD)와 dimethyl sulfoxide(DMSO), N-methyl-2-pyrrolidione(NMP), m-cresol은 Lancaster Co. 제품을 도펀트로써  $LiClO_4$ ,  $LiAsF_6$ ,  $LiBF_4$ 는 Sigma Co. 제품을 사용하였으며, 본 실험실에서 직접 제작한 dry box내에서 보관하였다. Ammonium peroxydisulfate는 Junsei Co. 제품

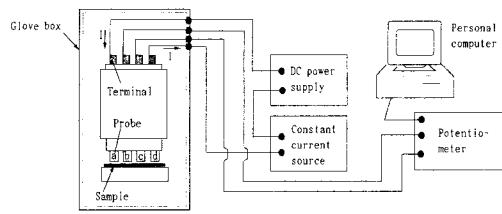


Fig. 1. Apparatus of the electrical conductivity measurement.

을 정제하여 사용하였으며, 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole(DMcT)는 Aldrich Co. 제품을 사용하였고, 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(Fig. 1), 측정된 전기전도도 값을 UV-vis NIR을 사용하여 비교하였다. 전기화학적 특성을 조사하기 위해 cyclic voltametry(EG & 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. 2에 나타냈다. Fig. 2에서도 알 수 있듯이 합성한 PPD powder를 DMSO, NMP, m-cresol에 용해시킨 후, DMcT를 각각 일정비율로 혼합한 후 Homogenizer(Branson, 2110)로 균일화시켜 60°C에서 건조하였다. 이 후 얻어진 필름에  $LiClO_4$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiAsF_6$  용액의 농도를 변화시켜 각각 채도평하여 dynamic vacuum oven(JEIO TECH Co., Vo-20X)에서 48시간 동안 건조하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3. 1. Protonation mechanism 조사

예상되는 PPD의 protonation mechanism을 Fig.

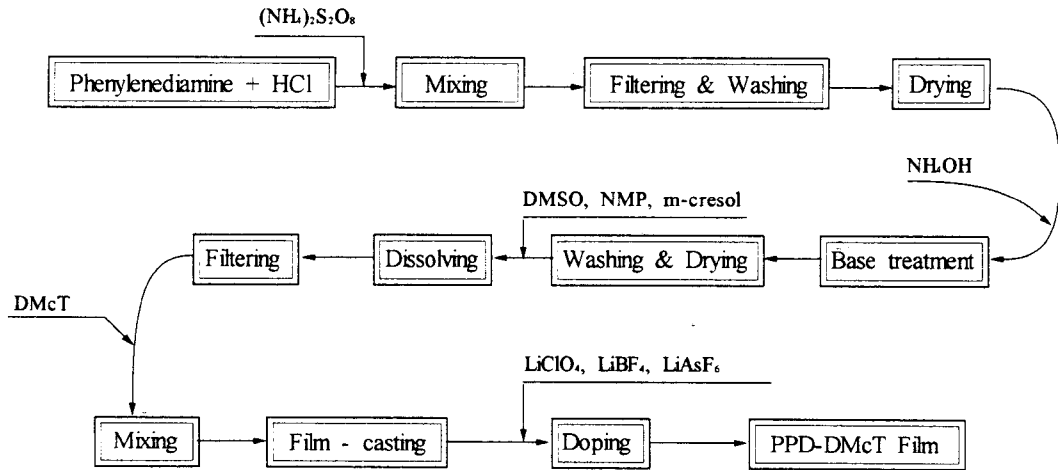


Fig. 2. Flow diagram for preparation of PPD-DMcT film.

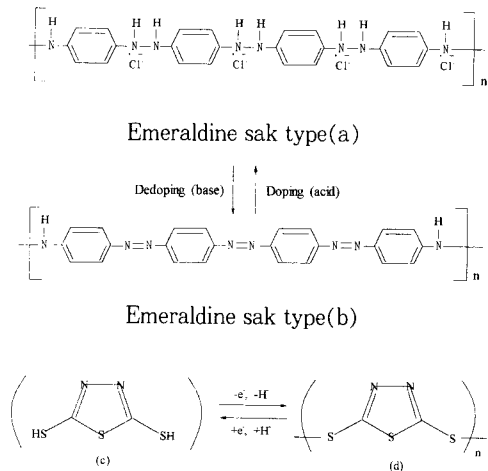


Fig. 3. Protonation of PPD (a, b) and DMcT (c, d).

3에 나타냈다. PPD의 메카니즘을 설명하기 이전에 PPD의 분자 구조식과 유사한 폴리아닐린의 메카니즘을 조사하면, 폴리아닐린에 염처리를 하면 N-phenyl-p-phenylenediamine과 N-phenyl-p-benzoquinonediimine의 단량체를 구성한다. 이러한 구조를 갖는 폴리아닐린을 일반적으로 polyemeraldine base 이라 부르는데, 이 구조식은 각각 emeraldine base form과 protonated된 emeraldine salt form으로 나눌 수 있다. 여기에 emeraldine base form에 결합된 이미드의 질소원자가 protonated 되면, protonated

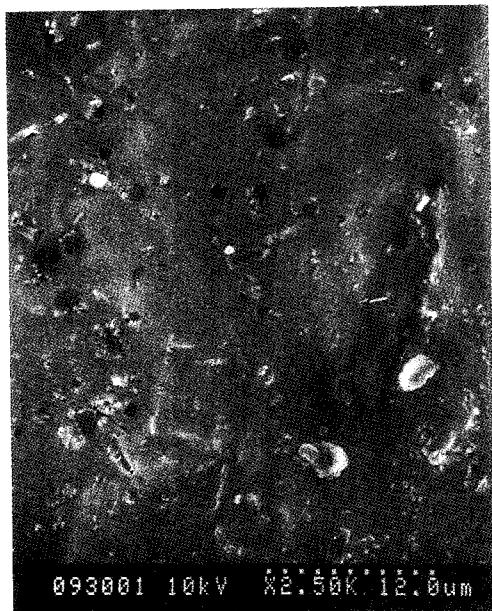
polymer salt가 형성된다. 이와 마찬가지로, PPD의 경우도, 도핑이전의 구조는 폴리아닐린의 emeraldine base form과 유사할 것이라고 사료되며(Fig. 3(b)), 여기에 산처리를 하면, 도판트의 도핑율에 따라 emeraldine base의 conducting form에 부분적 또는 완전하게 protonated 되어 protonated polymer salt가 형성된다(Fig. 3(a)). 또한, DMcT의 경우에는 DMcT는 polydisulfide(Fig. 3(d))로 산화되었다가 다시 DMcT(Fig. 3(c))로 환원되는 메카니즘을 갖는다.

### 3. 2. PPD-DMcT 필름의 표면관찰

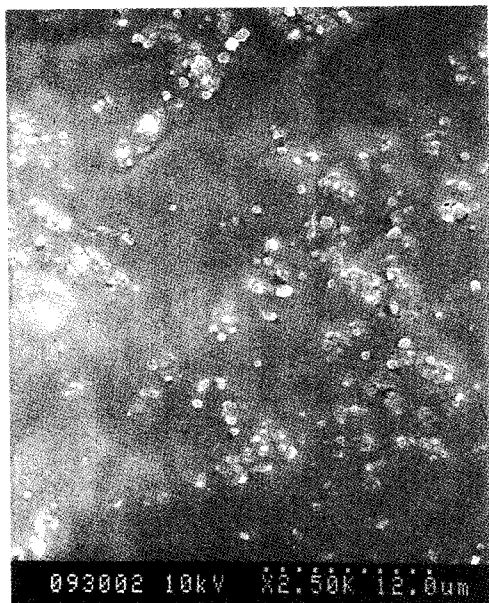
PPD가 emeraldine base form에서 산처리에 의해 전기전도도를 갖는 emeraldine salt form으로 전이되는 동안에 PPD-DMcT 필름의 표면상태의 변화가 있을 것으로 사료되어 도핑농도를 변화시키면서 재도핑한 후, PPD-DMcT 필름의 표면상태의 변화를 확인하기 위해 SEM 측정을 행하였으며, Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4를 통해서 알 수 있듯이 도핑전의 필름의 표면(a)은 다공성이었으나 도핑 농도가 증가함에 따라 pore size가 감소함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 LiClO<sub>4</sub>의 ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> 이온이 필름의 홀에 수축되기 때문이라 사료된다.

### 3. 3. PPD-DMcT 필름의 열적안정성 조사

전도성 고분자가 고분자 필름전지의 정극활물질로



(a)



(b)

Fig. 4. SEM photographs of PPD-DMcT film. (a) Undoped film (b) Doped in 0.4% LiCLO<sub>4</sub>

실용화되기 위해서는 열적안정성이 매우 중요한데, 이는 산화환원 반응에 의해 발생하는 열에 의해 고분

Table. 1. Physical Properties of Composite Film Prepared with Various Solvents

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

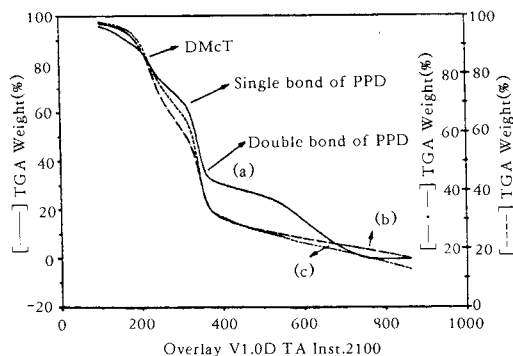


Fig. 5. TGA thermograms of PPD-DMcT films prepared with (a) DMSO, (b) NMP, (c) m-cresol.

자의 분해가 일어나 전지의 수명이 단축될 수 있기 때문이다. 따라서, 용매를 변화시켜 제막한 각각의 PPD-DMcT 필름의 열적안정성을 조사하기 위해 TGA 분석을 행하였으며, 이 결과를 Fig. 5에 나타내었다. PPD powder(a)와 NMP(b), DMSO(c), m-cresol(d)로 제막한 PPD-DMcT 필름의 열분해온도와 그 때의 잔유량을 Table. 1에 나타냈다. Fig. 5와 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.

### 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

Table. 2. The Value of Correction Factor as Voltage and Current Probes

Current probes	Voltage probes	Factor
a, d	b, c	4.53
b, c	a, d	4.53
a, b(c, d)	c, d(a, d)	21.84
a, c(b, d)	b, d(a, c)	15.50

form이 파괴되어 전지수명을 단축시키게 되는 것을 방지할 수 있기 때문이다. 예로, 폴리아닐린의 경우 인위적으로 40배정도 stretched시키면, 전기전도도가 100배이상 증가한다는 것이 보고되었다[8,9]. 이외에 전기전도도에 영향을 미치는 다른 인자로써, 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 조사하기 위해 본 연구실에서 제작한 four-probe method를 사용하여 dry box내에서 측정하였으며, Fig. 6에 나타내었다. four-probe method에서 사용한 방정식은 다음과 같다.

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

단, s : Probe간 거리(1mm)

$\pi$  : 원주율

$\rho$  : Correction factor

Fig. 6을 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. Four-probe method로 측정된 PPD-DMcT의 전기전도도를 UV-NIR을 이용하여 비교 조사를 행하였다. Fig. 7(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.

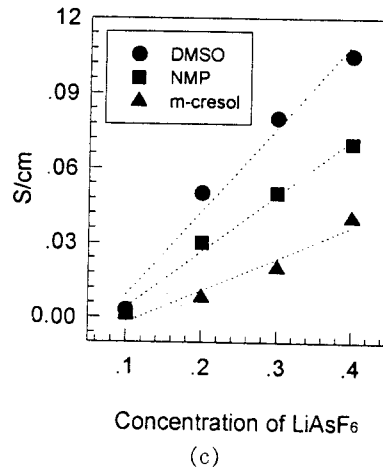
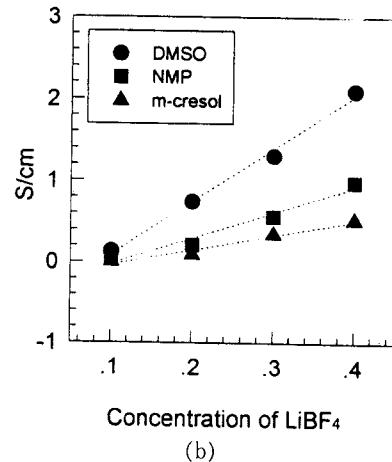
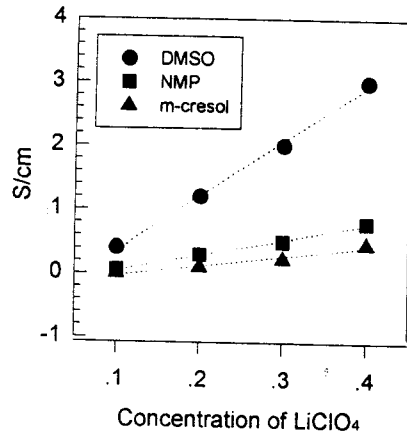
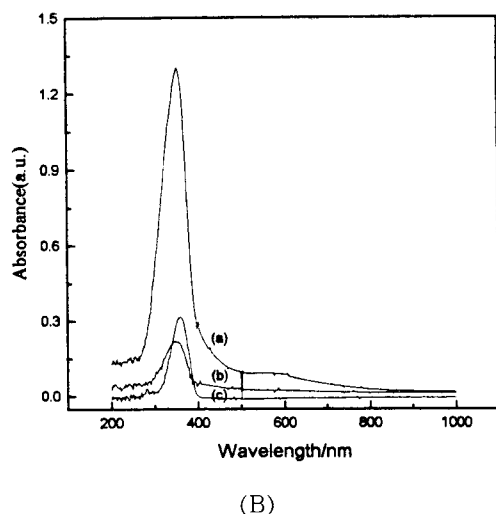
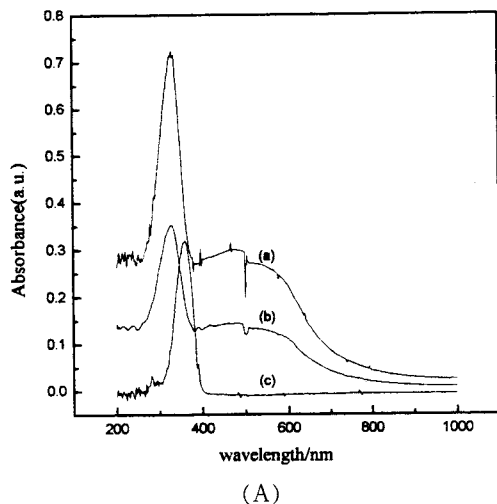


Fig. 6. Electrical conductivity changes of PPD-PMcT film prepared with various solvents. (Dopant:(a) LiClO<sub>4</sub>, (b) LiBF<sub>4</sub>, (c) LiAsF<sub>6</sub>)

**Table 2.** Elasticity Characteristic of PPD-DMcT Film as Solvents

Solvent	Elasticity(%)	Electrical conductivity (S/cm)
DMSO	95	3
NMP	90	0.5
m-cresol	90	0.02

**Fig. 7.** UV-NIR spectra of (A) ; PPD(a), DMcT (b), and PPD-DMcT(c) dissolved in DMSO, (B) ; PPD(a), DMcT(c), and PPD-DMcT(b) dissolved in NMP.**Table 3.** Measurement of Electrical Conductivity of PPD Film

(Mixture ratio;PPD:PVA=1:1, Doping concentration;0.4%, Elongation:300% )

Solvent	Dopant	Electrical conductivity (S/cm)	Solvent	Dopant	Electrical conductivity (S/cm)
NMP	HCl	15	DMSO	HCl	18
	LiClO <sub>4</sub>	12		LiClO <sub>4</sub>	20
	LiAsF <sub>6</sub>	15		LiAsF <sub>6</sub>	17
	LiBF <sub>4</sub>	14		LiBF <sub>4</sub>	16

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

DMcT에 의한 PPD film의 reactivation 효과를 조사하기 위해 cyclic voltammetry를 이용하였으며, 이 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)은 0.1M LiClO<sub>4</sub>/PC의 전해질 내에서 주사속도가 50mV/s일 때, 전기화학적으로 inactivation화되기 전(curve a)과 그후(curve b)의 PPD 필름에 관한 cyclic voltammogram이다. Fig. 8(b)는 전해질에 1mM의 DMcT를 첨가한 후의 PPD 필름에 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 회복됨을 알 수 있었다(Fig. 8(b)). 그러므로 Fig. 8로부터 DMcT는 PPD 필름의 reactivation에 상당한 영향을 미침을 확인할 수 있었다.

## 4. 결 론

PPD-DMcT 필름을 제막한 후에, 다음과 같은 결론을 얻었다. PPD-DMcT 필름의 전기전도도 값은 혼합용매를 DMSO로 사용하여 제조하여 필름을 제조한 후, 0.4% LiClO<sub>4</sub>로 채도평하였을 때 가장 우수하였으며, 약 3S/cm이었다. PPD-DMcT 필름의 열적 안정성은 TGA 분석 결과, NMP와 DMSO로 제조시 우수한 열적안정성을 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 또한, 도핑전의 PPD-DMcT 필름의 표면은 다공성이었으나, 도핑농도의 증가에 따라 표면의 홀은 감소함을 확인할 수 있었다. 마지막으로, DMcT는 PPD 필

## 감 사

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

## 참고문헌

1. A. G. MacDiarmid and Arthur J. Epstein, *Synth. Met.*, **65**, 103(1994).
2. E. M. Genies and S. Picart, *ibid*, **69**, 165 (1995).
3. K. Kanamura, II, Tamura, S. Shiraishi, and Z.-I. Akechaya, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 340 (1995).
4. 吉野勝米 編, 講談社, The Technic and Application of Conductive Polymer, **319**(1988).
5. N. Katagiri and T. Fujii, *Progress in Batteries & Battery Materials*, **14**(1995).
6. T. Kabata, T. Fujii, O. Kimura, T. Samura, Y. Matsuda, and M. Watanabe, *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**, 317(1989).
9. J.-C. Chiang and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, **13**, 193(1986).
10. A. G. MacDiarmid and J.-C. Chiang, A. F. Richter, N. L. D. Somasiri, and A. J. Epstein, in L. Alcacer(ed.), *Conducting Polymer*(1987).
11. R. Willstater and S. Dorogi, *Chem. Ber.*, **42**, 2143(1990).
12. D. M. Mohillner, R. N. Adams, and W. J. Argensinger, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **184**, 3618(1962).
13. F. Wudl, R. O. Angus, F. L. Lu, P. M. Allemand, D. J. Vachon, M. Nowak, Z. Lui, and A. Heeger, *ibid*, **109**, 3677(1986).
14. J. F. wolf, C. E. Forbes, S. Gould, and L. W. Shacklette, *J. Electrochem. Soc.*, **136**, 10 (1989).
15. Jamshid K. Avlyanov, Yonggang Min, Alan

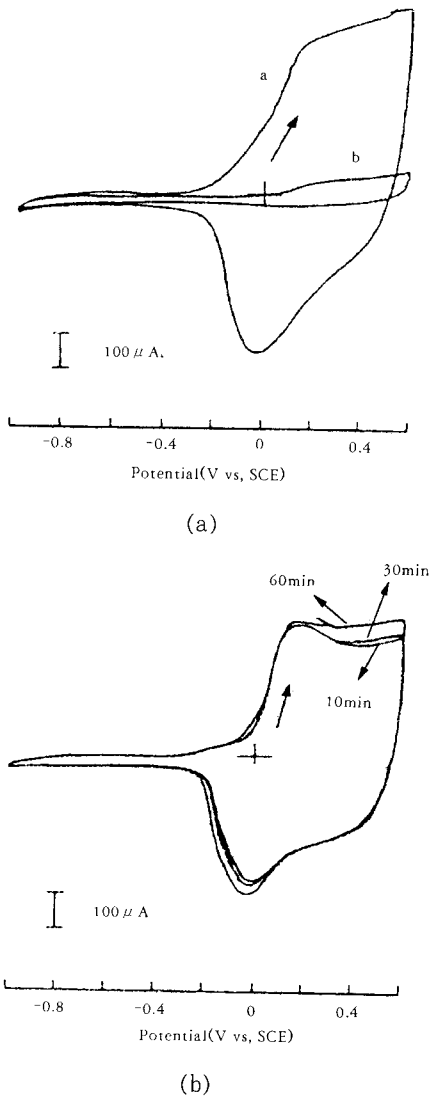


Fig. 8. Cyclic voltammograms of PPD film and PPD-DMcT mixed film (a) PPD-coated ITO electrode before (curve a) and after (curve b) the electrochemical inactivation in 0.1M LiClO<sub>4</sub>/PC at 50mV/s, (b) same with (a) after the addition of 1mM DMcT into the electrolyte.

름의 reactivation에 영향을 미친다는 것을 확인할 수 있었다.

- G. MacDiarmid, and Arthur J. Esptein, *Synth Met.*, **72**, 97(1995).
16. S. Ye and D. Belanger, *J. Electrochem. Soc.*, **142**, 10(1994).
17. E. M. Genies and S. Picart, *Synth. Met.*, **69**, 165(1995).
18. M. Liu, S. J. Visco, and L. C. De Jonghe, *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1891(1991).
19. Baril, D. Gautier, and M. Lasia, *A. Electrochem. Acta*, **89**, 709(1994).
20. G. Chiodelli and M. Scagliotti, *Solid State Ionics*, **73**, 963(1992).