

이중 측쇄 폴리이타코네이트 가소화 겔 이온전도성 고분자의 제조 및 전기적 성질

이희우* · 박정기** · 공명선†

*서강대학교 화학공학과, **한국과학기술원 화학공학과, 단국대학교 화학과
(1998년 5월 11일 접수)

Preparation and Electrical Properties of Double-Comblike Polyitaconate Plasticized Gel Ion-Conducting Polymers

Hee-Woo Rhee*, Jung-Ki Park**, and Myoung-Seon Gong†

*Department of Chemical Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea

**Department Chemical Engineering, KAIST, 373-1 Kusong-dong, Yusong-Ku, Taejeon 305-701, Korea

Department of Chemistry, Dankook University, Cheonan, Chungnam 330-714, Korea

†e-mail: msgong@anseo.dankook.ac.kr

(Received May 11, 1998)

요약: 새로운 종류의 이중 측쇄 이온배위능을 가지는 고분자 고체 전해질을 제조하기 위해서 bis(MEE)itaconate 단량체를 2-(2-methoxyethoxy)ethanol과 itaconic acid를 에스테르화 반응하여 합성하였다. 이온전도성 고분자 필름은 bis(MEE)itaconate, diethylene glycol dimethacrylate 그리고 LiClO₄의 혼합물을 베조인 메틸 에테르(BME)를 개시제로 하여 광개시 라디칼 중합에 의하여 제조하였다. 가소화 겔 고분자 전해질은 EC/PC의 존재 하에서 역시 광중합으로 제조하였다. 가소제로서 EC/PC (1/1)는 LiClO₄ 양의 70~150 mol%, 가교제는 5~10 mol% 그리고 알칼리염은 [EO]/[Li⁺]=10/1, 8/1 그리고 6/1로 사용하였다. 최대 이온전도도를 보여주는 알칼리염의 농도는 [EO]/[Li⁺]=8/1이며 가교화 고분자 전해질의 이온전도성은 5.6×10^{-6} S/cm로 선상 단일 중합체보다 크게 감소하였다. 가소화 겔 알칼리염 복합체들의 경우 탄성을 나타내고 좋은 기계적 성질을 가지며 3.6×10^{-4} S/cm으로 우수한 전도도를 보여주었다.

ABSTRACT: For a new double comblike ion conducting solid polymer electrolyte, bis[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]itaconate (bis(MEE)itaconate) monomer was prepared from itaconic acid and 2-(2-methoxyethoxy)ethanol. The ion conducting polymer films were prepared by photoinitiated radical polymerization of bis(MEE)itaconate, diethyleneglycol dimethacrylate and LiClO₄ with benzoin methyl ether (BME) as a photoinitiator. The plasticized polymer gel electrolytes were also prepared by photopolymerization in the presence of ethylene carbonate/propylene carbonate. EC/PC (1/1, 70~150 mol%) as a plasticizer, 5~10% of crosslinker and concentration of alkali salt [EO]/[Li⁺]=10/1, 8/1 and 6/1 were used. The optimum [EO]/[Li⁺] ratio for high ion conductivity was found to be 8. The crosslinked polymer gel alkali salt complexes showed ion conductivity 5.6×10^{-6} S/cm and the EC/PC plasticized polymer gel electrolytes showed ionic conductivity 3.6×10^{-4} S/cm. They showed a rubber elasticity and maintained a mechanical stability as a free standing film.

Keywords: ion conducting polymer, polyitaconate, gel electrolyte, ethylene carbonate/propylene carbonate, double comblike polymer.

서 론

고체 고분자 전해질은 극성 반 양자성 고분자와 알칼리 금속염으로 이루어지며 전자 공여성 원소가 금속염과 착체를 형성하고 있다. 해리된 이온들은 사슬의 활발한 운동에 의해 분자들간의 자유 부피를 통하여 용이하게 이동할 수 있다.

박막 형성, 다층 도포 가능, 소형화, 경량화 및 제조 용이성 등의 장점을 이용하여 리튬 배터리, 전기 변색 소자, 광전 화학 전지, 이온 선택 전극, 음이온 응답 전극, 습도 감지체 및 기존 배터리의 액체 전해액의 대체 가능한 소재로 각광을 받고 있다. 그러나 이러한 고체 전해질이 첨단 소재로서 활용되기 위하여 몇 가지 해결해야 할 중요한 난제를 안고 있다.¹⁻³

최근까지 PEO 단위를 포함하는 여러 가지 형태의 화학 구조를 가진 고분자 전해질에 대한 연구가 진행되어 왔다. 이온 전도성 고체 고분자 전해질로서 응용되기 위해서는 낮은 유리전이온도 그리고 낮은 결정화 온도를 가져야 함은 물론 역학적 강도를 견뎌야 한다.⁴⁻⁷ 이러한 성질을 부여하기 위하여 이온 배위능을 가지는 에틸렌옥사이드 단위를 고분자의 주쇄에 포함하는 것 이외에 측쇄에 포함시키는 방법도 시도되었으며 이때 이온전도도는 크게 향상되었으나 기계적 성질의 향상은 곤란하였다.⁸⁻¹⁴ 기계적 성질의 향상을 위하여 다관능성기를 사용한 가교를 시도하였으며¹⁵⁻¹⁷ 이온전도도의 획기적인 향상을 위하여 가소제를 사용한 가소화 겔 전해질에 대한 많은 연구가 진행되고 있다.

Itaconate 단량체는 메타크릴레이트와 같은 구조를 가지고 있어 중합이 잘 진행되어 이온전도성 고분자로서 응용되어 왔으며¹⁸⁻²⁰ itaconate 단량체를 이용하면 이중 측쇄 구조를 가지는 이온전도성 고분자를 설계하여 궁극적으로 이온 전도율을 높이고 기계적 강도가 우수한 이온전도성 고분자를 합성할 수 있다. 본 연구에서는 bis[2-(2-methoxyethoxy)ethyl] itaconate (bis(MEE)itaconate) 단량체를 사용하여 가소화 겔 이온전도성 고분자를 합성하여 그들의 전기적 특성 및 물성을 측정하였다.

실험

시약 및 기기. 2-(2-Methoxyethoxy)ethanol, di-

ethyleneglycol dimethacrylate (DEGDMA, Aldrich Chem. Co.), 에탄올은 calcium hydride로 건조한 후 증류하여 사용하였다. Benzoin methyl ether (BME, Aldrich, 98%)는 에탄올에서 재결정하여 사용하였다. Lithium perchlorate (99.99%)와 itaconic acid (Aldrich Chem. Co.)는 시약용 등급 그대로 사용하였다. Propylene carbonate (PC) 그리고 ethylene carbonate (EC, Aldrich Chem. Co.)는 시약용 등급을 진공 건조하여 사용하였다.

광과중합에 사용한 UV 램프는 PEN-RAY POWER SUPPLY MODEL PS-1 (U.S.A.)을 사용하였다. 합성된 고분자 및 고분자의 알칼리염 복합체들의 유리전이온도 (T_g) 측정은 Shimadzu DSC-50을 사용하였으며 이때 시료는 액체 질소를 사용하여 -100 °C 이하로 냉각한 후 질소 기체 분위기에서 10 °C/min 또는 20 °C/min의 승온 속도로 DSC 분석 자료를 얻었다. 이온전도도 측정은 HP 4192A impedance analyzer를 사용하였다.

Bis(MEE)itaconate의 합성. 둥근바닥 플라스크 (500 mL)에 itaconic acid (60 g, 0.46 mol), 2-(2-methoxyethoxy)ethanol (112 mL, 0.92 mol), *p*-toluenesulfonic acid (0.75 g, 4.4 mmol) 그리고 톨루엔 (225 mL)을 넣고 질소 기체를 10분간 통과시킨 후 Dean-Stark 장치치를 이용하여 질소 가스 분위기에서 150 °C로 24시간 반응하여 생성된 물을 연속적으로 제거하여 진행하였다. 반응이 완료된 후 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하였으며, 이때 얻어진 생성물들을 Kugelrohr 증류 장치치를 이용하여 초기 120 °C 이하에서 과량의 2-(2-methoxyethoxy)ethanol을 증류하고 다음 140 °C에서 생성물 중에서 반응이 덜 진행된 모노에스테르 화합물을 증류하였다. 그 후 160 °C/0.1 mmHg에서 진공 증류하여 bis(MEE)itaconate를 얻었다. 분리가 되지 않은 모노에스테르 화합물을 제거하기 위하여 메틸렌클로리드에 용해한 후 100 mL의 0.05 *N*-K₂CO₃로 세척하여 염을 형성하여 제거하였으며 여러차례 증류수로 세척한 후 Kugelrohr 장치로 다시 증류하여 최종 단량체를 얻었다.

Bis(MEE)itaconate : Yield, 65%. FT-IR (KBr, cm⁻¹) : 2889 (aliphatic C-H), 1739 (C=O), 1641 (C=C). ¹H NMR (CDCl₃, ppm) : 6.4-5.8 (d, 2 H,

$\text{CH}_2=$), 4.4-3.4 (m, 22 H, 2 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$), 2.4 (s, 2 H, $-\text{CH}_2-\text{CO}-$).

Polyitaconate 고분자 겔 알칼리염 복합체의 제조

고분자 겔 알칼리염 복합체는 bis(MEE)itaconate 단량체 (2 g, 6 mmol), DEGDMA 가교제 (단량체의 5 mol%), LiClO_4 ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+]=10/1$) 그리고 개시제 BME (전체 단량체의 3 mol%)를 2 mL의 무수 에탄올에 용해하고 아르곤 기체 분위기에서 5시간 동안 교반하여 용해하였다. 균일하게 용해한 전해질 복합체 용액을 테프론 판위에 용액을 적당한 두께로 도포하고 질소 분위기에서 254 nm의 자외선을 조사하여 가교 이온 전도성 겔을 제조하였다. 2일 동안 서서히 용매를 서서히 증발시키고 24시간 동안 진공 건조하여 알칼리염 복합체 필름을 제조하였다. 또한 리튬염의 혼합비가 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+]=12/1$, $8/1$, $6/1$ 그리고 $4/1$ 조성의 알칼리염 복합체들도 같은 방법에 의하여 제조하였다.

가소화 고분자 겔 알칼리염 복합체의 제조

가소화 겔 알칼리염 복합체는 bis(MEE)itaconate (2 g, 6 mmol), EC/PC (1/1, LiClO_4 의 70 mol%), DEGDMA (단량체의 5 mol% 또는 10 mol%), LiClO_4 ($[\text{EO}]/[\text{Li}^+]=10/1$) 그리고 개시제 BME (전체 단량체의 3 mol%)를 용해하고 질소 분위기의 글로브 박스 안에서 5시간 동안 교반하여 용해하였다. 완전히 용해된 전해질 복합체 용액을 테프론 판위에 적당한 두께로 도포하고 상온의 질소 분위기에서 254 nm의 자외선을 조사하여 가교 가소화 겔 이온전도체를 제조하였다. 형성된 가소화 필름은 진공에서 서서히 건조시켜서 알칼리염 복합체 필름을 제조하였다. 또한 가소제가 300, 220, 150, 100 그리고 30 mol%를 포함하는 알칼리염 복합체 또한 리튬염의 혼합비가 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+]=8/1$ 그리고 $6/1$ 조성의 알칼리염 복합체들도 같은 방법에 의하여 제조하였다.

이온전도도 측정. 전극은 스테레스틸로 이루어졌으며 시료를 두께 3.80 mm, 면적 0.78 cm^2 의 원형 전극 사이에 위치하고 1 kg의 무게로 압력을 가하고 진공 건조하면서 60°C 에서 3시간 동안 열처리가 완료되면 전극의 가장자리 4곳의 두께를 마이크로 미터로 측정하여 그 평균값을 시료의 두께로 기록하였다. 임피던스를 측정하기 위해 전극을 impedance analyzer (Model HP 4192A)를 이용하여 진공 하

에서 차가운 냉각수를 기기에 순환시켜 기기를 10°C 이하로 냉각하였다. 기기가 10°C 이하로 충분히 냉각 되면 기기에 시료의 두께, 시료의 면적, 반복 측정 시간 그리고 측정 회수를 입력하고 냉각장치를 정지시킨 다음 impedance analyzer와 가열기를 작동하였다. 가열기는 10°C 에서 60°C 까지 매분 1°C 씩 50 분간 상승하도록 하였으며, 매분마다 측정하여 모니터에 나타나는 $\log \sigma$ 대 온도 곡선으로 기록하였다. 교류 전압의 진폭은 50 mVrms이었으며 주파수는 13 MHz~10 Hz로 변화시켜 측정하였다. 임피던스 측정이 완료되면 전극을 측정장치에서 분리하여 그 두께를 전과 동일한 방법으로 다시 측정하여 임피던스 측정 전의 두께와 평균값을 기록하였다. Nyquist plot을 이용하여 일정한 온도에서의 저항 값 R_0 을 구하고, 이 저항 값과 시료의 평균두께 (l) 그리고 시료의 면적 (A)을 이용하여 전도도 (σ)를 구하였다.

결과 및 고찰

가교 고분자 알칼리염 복합체 제조 및 성질. 가교 전해질의 경우 단량체에 알칼리염이 잘 용해되지 않기 때문에 적당량의 에탄올을 넣어 함께 용해시킬 수 있었다. 이때 알칼리염과 단량체를 용해시키기 위한 에탄올은 광중합 후 상온의 불활성 기체 분위기에서 2일간 방치하여 증발시킨 후 진공 건조에 의하여 최종 이온전도성 필름 시료를 제조하였다. 도포한 용액은 광중합이 진행되는 과정에서 선상 단일중합체와는 달리 도포된 필름의 수축이 진행되었으나 점착성은 나타나지 않았다.

Bis(MEE)itaconate의 단일중합체들은 필름 형성 시 기계적 성질이 저하되어 물성의 향상이 요구되기 때문에 가교제로서 diethyleneglycol methacrylate를 사용하였는데 이는 가교와 동시에 EO 단위를 가지고 있으므로 선택하였다. 이렇게 광중합에 의해 제조된 전해질 겔은 필름 성형성이 크게 개선되었으며 압력에 의하여 변형이 일어나는 탄성을 보여주었다. 전해질 겔 복합체로서 $[\text{EO}]/[\text{Li}^+]=6/1$, $8/1$ 그리고 $10/1$ 조성의 고분자 전해질의 유리전이온도는 DSC 열 분석에서 -30 , -36 그리고 -43°C 를 보여 주어 가교결합에 의하여 국부적인 고분자 사슬의 유연성의 감소로 가교가 되지 않은 선형 중합체의 유리전

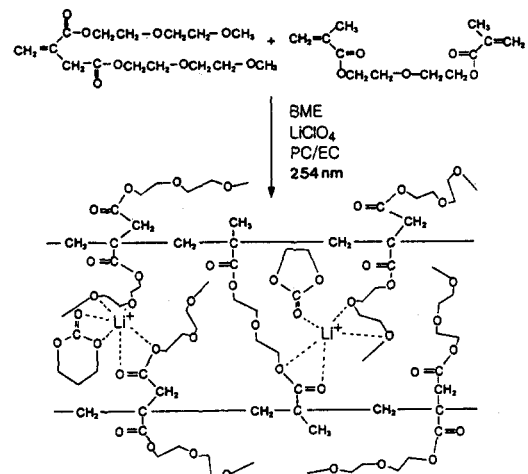
마이너스보다 다소 높은 온도에서 나타나고 있다. 유리전이온도는 선형 중합체보다 2~3 °C가량 감소한 정도지만 polybis(MEE)itaconate의 특징인 유리전이온도의 시작과 끝점의 간격은 매우 좁아짐을 알 수 있었다.¹⁹ 알칼리염의 농도가 점차로 증가하면 유리전이온도가 조금씩 높아짐을 알 수 있으며 이는 알칼리염과 고분자의 상호작용 즉 이온-쌍극자 결합의 증가로 사슬의 분절운동이 감소하는 것으로 볼 수 있다. 그러나 -90~-80 °C 온도영역의 DSC 온도기록에서 흡열에 의한 열의 흡수 피크가 전혀 나타나지 않아 무정형 복합체가 형성함을 알 수 있으며 이는 선상 단일중합체의 경우와 같은 현상을 보여주었다.¹⁸

가소화 고분자 젤 알칼리염 복합체 제조 및 성질.
EC/PC (1/1, 중량비)를 가소제로 사용한 단량체, 가교제 및 알칼리염의 용액은 다른 용매를 사용하지 않아도 완전히 용해하여 균일 용액을 형성하였다. 광중합할 때 자외선 조사는 질소 분위기 하에서 3분 진행하였으며 그후 진공에서 건조하여 고체 전해질 필름을 제조하였다.

Scheme 1에 가소화 젤 고분자의 알칼리염 복합체의 개략적인 구조가 나타나 있다. 제조한 전해질 필름은 투명하고 질긴 탄성체를 형성하였으며 안정한 형태로 이온전도도를 측정할 수 있었다. 가소제의 함량과 이온전도도의 관계를 조사하기 위해 가소제가 220~300 mol%가 포함된 가소화 전해질 필름을 제조하였는데 점착성이 크게 나타나며 물성이 저하되었다. 가교도가 10 mol%로 증가한 상태의 필름은 중합반응이 진행됨에 따라서 필름의 수축이 다소 크게 나타났다.

가소제로서 EC/PC를 사용한 전해질 젤 복합체는 역시 알칼리염의 조성에 따라 유리전이온도의 변화가 나타나지만 -58~-80 °C 사이에서 존재하여 매우 유연성이 큰 이온전도성 고분자로 적용할 수 있음을 알 수 있었다. Fig. 1에 150 mol%의 가소제가 포함된 가소화 젤 이온전도체 ([EO]/[Li⁺]=10/1, 8/1 그리고 6/1)의 DSC 분석에서 유리전이온도는 시작 점인 -80 °C와 끝 점의 중간점으로 정하였다.

이온전도도 측정. 본 실험에서와 같이 비활성 전극(blocking electrode, non-active metal electrode) 셀의 등가회로 복소 임피던스 플롯에서는 총 임피던스는 다음 식으로 나타낼 수 있다.



Scheme 1

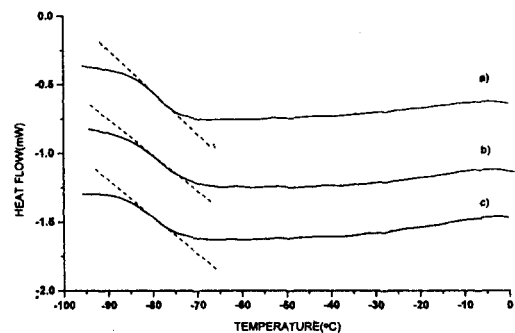


Figure 1. Glass transition temperature (T_g) of the cross-linked and plasticized polymer gel electrolytes with 150 mol% of EC/PC and [EO]/[Li⁺]=a) 10/1, b) 8/1 and c) 6/1.

$$Z_{\text{total}} = R_b \left[\frac{1}{1 + (\omega_b C_b)^2} \right] - j \left\{ R_b \left[\frac{\omega_b C_b}{1 + (\omega_b C_b)^2} \right] + \frac{1}{\omega_a} \right\}$$

전극과 전해질 계면사이의 캐패시턴스는 전해질 내의 이온의 농도가 커지면 크게 된다. 고분자 전해질의 캐패시턴스 C_b 는 유전분극에 기인한 것이며 고분자 전해질의 저항 R_b 는 이온 이동에 의한 저항 값이다. 고분자 전해질의 캐패시턴스는 고분자의 유전율 및 전극의 면적과 두께로 표시된다. R_b 와 C_b 의 병렬 회로에서 반원이 이루어지며 C_b 의 효과로 실수축의 R_b 값에서 임피던스가 나타난다. 그래서 고주파부에서는 R_b 와 $1/\omega C_b$ 는 같게 되며 $R_b \cdot C_b$ 는 반원을 그

Table 1. Ion Conductivities of Crosslinked Polyitaconate Gels-Alkali Salt Complexes^a

[itaconate]/ [degdma]	[EO]/[Li ⁺]	T _g (°C)	conductivity (S/cm)
	6/1	-30	1.0×10 ⁻⁶
20/1	8/1	-36	5.6×10 ⁻⁶
	10/1	-43	2.3×10 ⁻⁶

^a Polymerizations were performed at 20 °C, with 3 mol% BME by 254 nm UV.

리게 된다. 저주파부에서는 $1/\omega C_b$ 가 R_b 보다 매우 커지게 되므로 C_b 는 임피던스 값을 무시할 수 있게 되어 R_b 와 계면 캐패시턴스로 구성된 직렬회로에서 수직적인 증가를 보인다.^{21,22}

가소화 겔 이온전도체의 이온전도도. 가교 고분자 겔 알칼리염 복합체의 조성이 [EO]/[Li⁺]=6/1, 8/1 그리고 10/1일 때 이온전도도는 각각 1.0×10^{-6} , 5.6×10^{-6} 그리고 2.3×10^{-6} S/cm의 값을 보여주었으며 [EO]/[Li⁺]=8/1일 때 5.6×10^{-6} S/cm로 최대 이온전도도를 보여주었다. 이에 대한 결과는 Table 1에 나타나 있다.

Fig. 2(a)에 나타나 있는 알칼리염의 농도 변화에 대한 이온전도도의 변화는 알칼리염의 농도가 증가하면 이온전도도가 점차적으로 감소하는 현상을 보여주었다. 가교 고분자 겔 알칼리염 복합체의 이온전도도는 알칼리염 농도에 대하여 가교가 되지 않는 선형 고분자에서 [EO]/[Li⁺]=10/1에서 나타난 것과 약간의 차이가 있다. 알칼리염의 양이 [EO]/[Li⁺]=6/1 이상인 경우 염의 석출과 비슷한 현상이 나타났으며 4/1의 경우 염의 완전한 용해가 일어나지 않았다.

선상 단일중합체와 가교도가 5%인 고체 전해질을 비교하면 가교가 되지 않은 경우보다 이온전도도가 크게 저하됨을 알 수 있는데 이는 단지 가교에 의한 고분자 사슬의 유연성 감소만으로 설명할 수 없다. 가교 전해질 복합체가 탄성을 가지기 때문에 전도도 측정 시 사용한 1 kg의 하중을 제거한 상태에서 전해질의 두께는 측정 전과 후에 약간의 차이가 생기고 있으며 전극과 전해질의 계면과의 접촉 상태도 불완전한 경우도 있다. 이러한 특이한 성질이 있기 때문에 이에 대한 정확한 측정 오차를 줄이는 측정방법의 개선에 대한 연구도 진행 중에 있다. 일반적으로 고

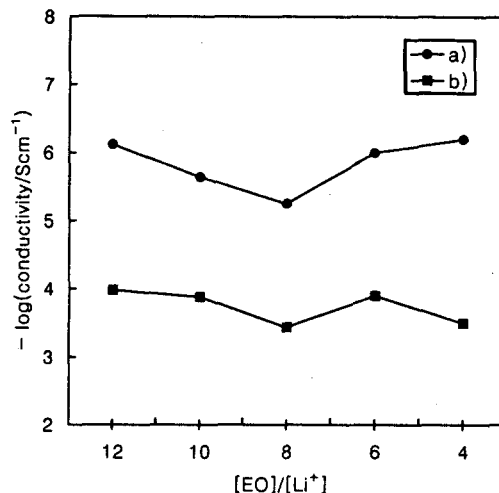


Figure 2. Ion conductivities of a) the cross-linked polymer gel electrolyte and b) the plasticized polymer gel electrolytes as a function of Li⁺ salt concentration.

분자 전해질 특성에 대한 정보는 고주파부에서 나타나게 되며 저주파부의 임피던스 해석으로 전해질 전극과의 계면에서 일어나는 현상을 알 수가 있다. 고주파부의 반원은 고분자 전해질 내 리튬 이온전도에 대한 임피던스 성분이고 저주파의 직선은 스텐레스 전극과 전해질 계면에서 캐패시턴스에 의한 임피던스 성분이다. 이상의 관계에서 탄성체의 경우 계면과의 접착성 및 탄성체가 변형되어 R_b 의 값이 불완전한 상태를 보일 때가 있다.

가소화 겔 이온전도체의 이온전도도. 가소화 전해질 고분자의 경우 EC/PC=1/1의 혼합물을 사용하였는데 사용된 가소제는 알칼리염의 30~300 mol%의 양을 사용하였으나 시료의 무게를 측정하고 건조 후의 무게를 측정 후 감량된 무게로 계산할 경우 포함된 가소제는 진공 건조 시 약간 증발되어 원래 사용한 가소제 양의 90~93%의 양을 포함하고 있음을 알 수 있었다.

가소화 고분자 겔 알칼리염 복합체는 EC/PC (1/1)를 사용하였을 때 Table 2에 이온전도도 결과를 나타내었다. 이온전도도는 EC/PC의 양이 증가할수록 증가하였는데 [EO]/[Li⁺]=8/1의 조성을 가진 고분자 전해질로서 EC/PC의 양이 70, 100 그리고 150 mol%일 때 전도도는 1.1×10^{-4} , 2.5×10^{-4} 그리고 3.6×10^{-4} S/cm의 값을 보여주었다. 이는 Fig. 3

Table 2. Ion Conductivities of Plasticized Polyitaconate Gels-Alkali Salt Complexes^a

[itaconate]/ [DEGDMA]	[EO]/[Li ⁺]	EC/PC mol%	conductivity (S/cm)
20/1	6/1	70	4.2×10^{-5}
	8/1	70	6.2×10^{-5}
	10/1	70	1.7×10^{-5}
10/1	6/1	100	1.5×10^{-4}
	8/1	100	2.5×10^{-4}
	10/1	100	2.0×10^{-4}
10/1	6/1	150	3.2×10^{-4}
	8/1	150	3.6×10^{-4}
	10/1	150	1.1×10^{-4}

^a Polymerizations were performed at 20 °C, with 3 mol% BME by 254 nm UV.

에서 가소제의 양에 따른 이온전도성의 변화를 보여 주고 있으며 가소제의 양이 증가하면 이온전도도가 크게 증가하고 있으나 얻어진 전도체의 기계적 성질은 크게 저하됨으로서 EC/PC 사용 한계가 나타나고 있다.

가소제를 첨가한 경우 모든 조성에서 1.0×10^{-4} S/cm 이상의 전도도를 보여주어 최고 3.6×10^{-4} S/cm 까지 증가하였으며 알칼리염의 농도는 [EO]/[Li⁺] = 8/1일 때 최고 값을 보여주었다. 다른 조성의 알칼리염 복합체의 경우에는 이온전도도가 약간 감소되었지만 그 정도는 크지 않았다 (Fig. 2(b)). 알칼리염의 농도가 증가하면 양이온인 리튬 이온과 이온 배위능을 가지는 고분자의 상호작용으로 인한 고분자 사슬의 유연성 감소로 인한 것으로 볼 수 있다. 고분자 전해질과 순수 고분자의 유리전이온도 차이는 첨가된 염에 의하여 야기된 이온-고분자 상호 작용에 기인하는데 이 값이 농도가 증가함에 따라서 증가한다는 사실은 상호작용의 상대적인 세기가 증가함을 의미한다. 이들 고분자 전해질들은 과거의 연구자들이 보고했던 결과와 유사한 현상으로 염의 농도를 증가시킴에 따라 전하 운반체는 증가하는 반면 이온-고분자 상호작용에 의한 일시적 물리적 가교 현상이 일어나 이온의 움직임이 감소하기 때문이다.²

가소화 젤 알칼리염 복합체의 경우 EC/PC=1/1 이 리튬염 당량수의 70~150%의 양을 가소제로 포함하는 경우에도 매우 안정된 고분자 전해질 겔 필름을 형성하였으며 알칼리염의 농도가 증가하여도 유리

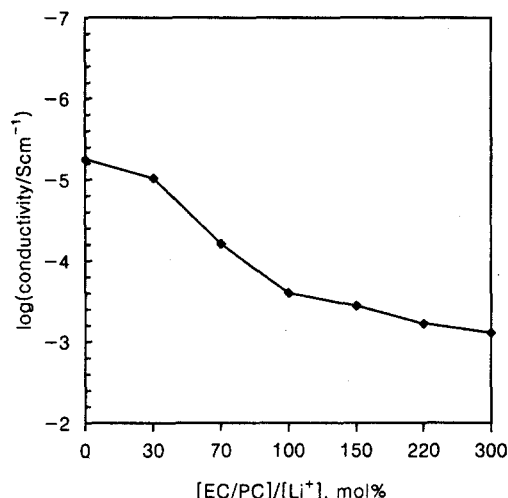


Figure 3. Ion conductivities of the plasticized polymer gel electrolytes with [EO]/[Li⁺]=8/1 as a function of the plasticizer concentration.

전이온도는 -58~-80 °C 사이를 보여주어 가소화 고분자 사슬의 분절 운동이 매우 활발하게 일어나고 있음을 알 수 있었다. 그러나 알칼리염의 농도가 더 이상 증가하여도 알칼리염-고분자의 상호 간력이 크게 변하지 않는 것은 가소제가 과량의 염을 해리하기 때문인 것으로 추정된다.

Fig. 4는 온도의 변화에 따른 이온전도도 변화를 나타낸 것으로 염의 비가 8/1의 경우 10 °C에서 60 °C까지의 전도도 변화를 보면 대략 온도가 1 °C 상승하는데 1.74×10^{-5} S/cm·°C 정도 이온전도도가 증가하는 것을 알 수 있었다. 가소화 이온전도체의 경우 40 °C에서 온도 상승과 함께 이온전도도의 증가 비율은 약간 둔화가 되나 가소제가 없는 경우 그 변화량은 일정하게 유지되고 있다. 이온전도성 고분자에서 온도가 상승하면 고분자 사슬의 분절 운동과 고분자-리튬 이온간의 상호작용에 영향을 주어 이온전도도가 증가하게 된다. 또한 높은 전도도를 가지기 위해서는 리튬 이온이 고분자와 착체를 형성하여 결정화를 일으키지 말아야 하는데 itaconate 단량체를 사용한 이중 측쇄 고분자 전해질의 경우 이러한 문제를 해결할 수 있을 것으로 보인다.

전기 화학적 안정성, 전극과의 계면 특성 그리고 그밖에 전기적 특성에 관하여 연구 중에 있으며 다른 고분자와의 혼합 및 충전제 등을 첨가하여 물성에 관

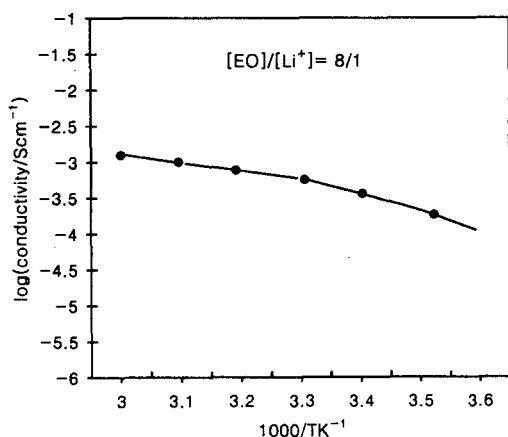


Figure 4. Temperature dependence of the ionic conductivity for the plasticized polymer gel electrolyte with $[EO]/[Li^+] = 8/1$ and 150 mol% of EC/PC.

한 연구도 진행되고 있으며 이에 대한 결과는 추후 발표할 예정에 있다.

결 론

Bis(MEE)itaconate 단량체로부터 이중 측쇄를 가지며 EC/PC를 사용한 가소화 젤 이온전도성 고분자를 제조하였다. 가교 또는 가소화 고분자 알칼리염 복합체는 모두 완전 무정형의 투명하며 고무탄성을 보여주었으며 기계적 성질이 우수하였다. 유리전이온도는 $-30 \sim -43^\circ\text{C}$ 에서 나타났으며 가소화 젤 전해질은 $-58 \sim -80^\circ\text{C}$ 사이에 존재하여 유연성이 뛰어난 것을 알 수 있었다. 단일중합체, 공중합체, 가교 고분자 전해질의 전기적 성질을 조사한 결과 용융성이 있는 결과는 얻기가 곤란하였다. 이러한 문제점을 해결하고 전해질 필름의 기계적 성질을 유지하기 위하여 가소화 젤 이온전도체의 경우 최대 이온전도도는 $3.6 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 까지 증가하였으며 이때 알칼리염의 농도는 $[EO]/[Li^+] = 8/1$ 일 때 최고 값을 보여주었다. 고체 고분자 전해질의 기계적 성질이 약간 개선된다면 이중 측쇄를 가지는 이온전도성 고분자로서의 응용이 가능함을 알 수 있었다.

감사의 글: 본 연구는 1997년도 교육부 신소재 학술 연구조성비에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

니다.

참 고 문 헌

1. J. R. MacCallum and C. A. Vincent, "Polymer Electrolyte Reviews I & II", Elsevier Applied Science, New York, 1987.
2. T. A. Skotheim, "Electroresponsive Molecular and Polymeric System", vol. 1, p. 41-95, Marcel Dekker Inc., New York & Basel, 1988.
3. R. G. Linford, "Electrochemical Science and Technology of Polymers-I", p. 45-66, Elsevier Applied Science, London & New York, 1987.
4. R. H. Baughman, J. L. Bredas, R. R. Cgance, H. Eckhardt, R. L. Elsenbaumer, D. M. Ivory, G. C. Miller, A. F. Preiziosi, and L. W. Schacklette, "Conductive Polymers", p. 137, Plenum Publ. Corp., New York, 1981.
5. D. E. Fenton, J. E. Parker, and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
6. P. V. Wright, *Br. Polym. J.*, **7**, 319 (1975).
7. D. Fauteux and C. Robitaille, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 315 (1986).
8. N. Kobayashi, T. Hamada, H. Ohno, and E. Tsuchida, *Polym. J.*, **18**, 661 (1986).
9. J. M. G. Cowie, A. C. S. Martin, and A. M. Firth, *Br. Polym. J.*, **20**, 247 (1988).
10. P. M. Blonsky, D. F. Shriver, P. E. Austin, and H. R. Allcock, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6854 (1984).
11. K. Inoue, Y. Nishikawa, and T. Tanigaki, *J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 7609 (1991).
12. J. M. G. Cowie, A. C. S. Martin, and A. M. Firth, *Polymer*, **28**, 627 (1987).
13. D. Fish, I. M. Kahn, E. Wu, and J. Smid, *Br. Polym. J.*, **20**, 281 (1988).
14. H. R. Allcock, P. E. Austin, T. X. Neenan, J. T. Sisko, P. M. Blonsky, and D. F. Shriver, *Macromolecules*, **19**, 1508 (1986).
15. H. Tada, K. Fusino, and H. Kawahara, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **25**, 3015 (1987).
16. M. Watanabe, K. Sansui, N. Ogata, F. Inoue, T. Kobayashi, and Z. Ohtaki, *Polym. J.*, **17**, 549 (1985).
17. H. Kim, E. Kim, and S. B. Rhee, *Korea Polym. J.*, **4**, 83 (1996).
18. S. I. Moon and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, Submitted.

19. B. K. Coltrain, W. T. Ferrar, and J. M. Salva, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **31**, 2261 (1993).
20. N. Hiroyuki, S. Makiko, and S. Tsunuyuki, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **35**, 153 (1998).
21. H. C. Kim and H. B. Gu, *J. Korean Electrical & Electronic Mater. Eng.*, **7**(6), 543 (1994).
22. J. U. Kim, S. I. Moon, B. S. Jin, H. B. Gu, and M. S. Yun, *J. Korean Electrical & Electronic Mater. Eng.*, **8**(4), 487 (1995).