

단신

이타코네이트 단위를 포함하는 새로운 이중 측쇄 아크릴로니트릴  
공중합체의 제조 및 이온전도 특성 조사

이칠원 · 설완호 · 최병구\* · 공명선†

\*단국대학교 응용물리학과, 단국대학교 화학과  
(2001년 5월 26일 접수)

Preparation and Ion-Conducting Properties of New Double  
Comb-like Acrylonitrile Copolymers Containing Itaconate Units

Chil-Won Lee, Wan-Ho Seol, Byung-Ku Choi\*, and Myoung-Seon Gong†

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

\*Department of Applied Physics, Dankook University, Seoul 140-714, Korea

†e-mail : msgong@anseo.dankook.ac.kr

(Received May 26, 2001)

요약: 이중 측쇄 이타코네이트 단위를 가지는 새로운 겔 전해질로 이용하기 위하여 bis(2-methoxyethyl)itaconate (bis(ME)I)를 itaconic acid와 2-methoxyethanol과 에스테르화 반응에 의하여 합성하였다. AN과 bis(ME)I의 공중합체들은 라디칼 중합에 의하여 AN/bis(ME)I=9/1~1/1 조성을 가지는 것을 합성하였다. 최적의 기계적 성질과 이온전도도는 AN/bis(ME)I= 5/1과 6/1 (25~35 wt%), LiClO<sub>4</sub> (15 wt%) 그리고 가소제 (EC/PC=1/1) (40~50 wt%)에서 보여주었다. 가소화 겔 이온전도체는 질기고 안정된 기계적 성질을 보여주었으며 이온전도도는  $8.12 \times 10^{-4} \sim 1.87 \times 10^{-3}$  S/cm을 보여주었다. 최대 이온전도성을 보여주는 이온전도체는 전형적인 PEO를 중심으로 한 이온전도성 고분자보다 10배 이상 높은 이온전도성을 보여주었다.

ABSTRACT: Bis(2-methoxyethyl)itaconate (bis(ME)I) was prepared for a new gel electrolyte containing double comb-like itaconate unit by esterification reaction of 2-methoxyethanol with itaconic acid. The copolymers were composed of AN/bis(ME)I=9/1~1/1. The optimum mechanical properties and conductivity were obtained from the composition of AN/bis(ME)I=5/1 and 6/1 (25~35 wt%), LiClO<sub>4</sub> (15 wt%) and plasticizer (EC/PC=1/1) (40~50 wt%). They showed a tough film and maintained a mechanical stability as a free standing film. The plasticized polymer gel electrolytes obtained from them showed ion conductivity of  $8.12 \times 10^{-4} \sim 1.87 \times 10^{-3}$  S/cm. The maximum conductivity value obtained from our study was one order of magnitude higher than that of other PEO-based polymer electrolyte at ambient temperature.

Keywords: ion-conducting polymer, polyacrylonitrile-co-bis(2-methoxyethyl)itaconate, gel electrolyte, double comb-like polymer.

## 서 론

캠코더, 휴대 통신기 그리고 컴퓨터 등의 첨단 전자기기의 보급에 의하여 소형 고밀도 전지에 대한 개발의 필요성이 증대되어 리튬 2차 전지에서 고분자 고체 전해질을 사용하는 리튬-고분자 전지 (LPB)가 중심이 되고 있다. 리튬이온 전지 (LIB)에 비해 박막화, 다층도포, 소형 경량화 및 제조 용이성 등의 장점으로 각광을 받고 있다. 현재 LPB는 cycle에서 LIB보다 저하되고 있으나 Bellcore에서 300 Wh/liter의 에너지 밀도, 130 Wh/kg의 플라스틱 리튬이온 전지를 개발하여 여러 업체에서 생산되고 있다. LPB 개발에 있어 핵심 중의 하나는 고체 고분자 전해질이다. 소형 고밀도 LPB의 전해질은 겔-전해질이며 Bellcore의 LPB의 기본 구조는 미세공 고분자, 탄소 부극, 분리막, 정극으로 구성되어 있다. 이 미세공 고분자 기질 속에는 50% 정도까지 액체 전해질을 포함하고 있으며 부극은 LIB에서와 같이 탄소, 정극은 lithiated metal oxide, 전해질은 ethylene carbonate와 dimethyl carbonate (DMC),  $\text{LiPF}_6$  염, 그리고 고분자 기질은 PVDF와 hexafluoropropylene의 공중합체를 사용하고 있다.<sup>1,2</sup>

겔-전해질로서 대표적인 것은 PAN, PMMA나 PVDF 등의 고분자이며 이온전도도는  $10^{-3} \text{Scm}^{-1}$  정도에 이른다. 그러나 낮은 기계적 강도, 리튬 부극과의 불안정성, 충방전 수명의 한계가 있으며 PVDF/HFP계는 이미 특허가 출원되어 새로운 조성의 고분자 기질에 대한 연구가 필요한 실정이다. 겔-형 전해질은 전해액을 50% 이상 함유하면  $10^{-3} \text{Scm}^{-1}$ 의 이온전도도를 보이나 액체 용매를 다량 포함하여 기계적 강도가 낮으므로 이를 보완하기 위하여 첨가제 또는 결합제 등을 보충하여야 한다. 중요한 문제는 실제 전지 조립 후에 전기화학적 안정성, 계면 문제, 사이클 능력 등의 문제를 개선하는 것이다.<sup>1-4</sup>

이온전도성 고분자에 대한 연구는 분자 설계를 통한 새로운 화학 구조를 가지는 이온전도성 고분자의 합성, 이온전도체의 화학 구조와 관련된 이온전도 메카니즘 규명 그리고 리튬이차 전지로서 응용에 관한 것으로 크게 나눌 수 있다. 최근의 고분자 전해질에 대한 연구와 응용은 PVDF 겔-전해질,<sup>5-7</sup> 가소제가 함유된 crossed-linked PEO,<sup>8</sup> radiation cross-link-

ed PEO,<sup>9</sup> low-melting salt 및 그 혼합물을 고분자와 혼합한 rubbery electrolytes,<sup>10,11</sup> PAN 및 PMMA를 기초로 한 겔-전해질 등이 이용되고 있다.<sup>12-16</sup>

이온 배위능을 가지는 새로운 bis[2-(2-methoxyethoxy)ethyl]itaconate (bis(MEE)I)를 이용한 이온전도체를 제조하여 물성이 향상되고 가소제 등 첨가제의 존재 없이  $10^{-4} \text{S/cm}$  이상의 전도도를 보여준 바 있으며<sup>17,18</sup> 이를 acrylonitrile (AN)과 공중합하여 이온 배위능을 가지는 EO단위를 이중 측쇄로 도입하여 전기적 특성뿐만 아니라 기계적 특성이 향상된 이온전도성 고분자를 제조하고 그 응용성을 타진한 바 있다.<sup>19,20</sup>

본 연구에서는 bis(MEE)I와 유사한 구조를 가지는 bis(2-methoxyethyl)itaconate와 AN과의 여러 가지 조성의 공중합체를 합성하고 이온전도성 고분자로서 성질을 조사하였다.

## 실 험

Bis(2-methoxyethyl)itaconate (Bis(ME)I)는 문헌에 제시된 방법에 의하여 합성하였다.<sup>16</sup> Acrylonitrile (AN), 에탄올, 톨루엔은 calcium hydride로 건조한 후 증류하여 사용하였다.  $\alpha, \alpha'$ -Azobisisobutyronitrile (AIBN, Aldrich Chem, Co., 98%)는 에탄올에서 재결정하여 사용하였다. Lithium perchlorate (99.99%) (Aldrich Chem. Co.)는 정제 없이 그대로 사용하였다. Propylene carbonate (PC) 그리고 ethylene carbonate (EC) (Aldrich Chem. Co.)는 시약용을 진공 건조하여 사용하였다. Diethyl ether 그리고 *n*-hexane은 시약용 급을 정제 없이 그대로 사용하였다. 유리전이온도 ( $T_g$ ) 측정은 Perkin-Elmer DSC-7을 사용하였으며 이때 시료는 밀봉하여 10 mg의 열분석용 시료를 He 기체 분위기에서 액체 질소를 사용하여 -130 °C로 냉각시킨 후에 -110 °C에서 250 °C까지 10 °C/min의 비율로 가열하면서 측정하였다.

Bis(ME)I와 AN과의 공중합체 합성. AN (10.6 g, 0.2 mol), bis(ME)I (10.24 g, 0.04 mol), 그리고 AIBN (0.09 g, 0.054 mmol)을 DMF (50 mL)에 용해하여 유리 앰플 (150 mL)에 넣었다. Freeze-

Thaw 방법에 의하여 기체를 제거하며 진공 상태에서 앰플을 밀봉하였다. 앰플은 65 °C로 일정하게 유지된 오븐 속에서 24시간 라디칼 중합을 진행하였다. 중합 용액을 diethyl ether (1 L)에 세계 교반하면서 침전을 형성하였다. 얻어진 침전을 diethyl ether로 세척하여 DMF를 제거하였으며 최종 *n*-hexane으로 세척하여 고체 상태의 공중합체를 얻었다. 공중합체는 100 °C에서 10시간 진공 건조하여 사용하였다. 공단량체의 조성이 AN/bis(ME)I=8/1, 7/1, 6/1, 4/1, 3/1, 2/1 그리고 1/1인 공중합체들도 상기 같은 방법에 의하여 중합을 진행하였다.

**AN/Bis(ME)I=5/1.** FT-IR (KBr, cm<sup>-1</sup>) 2920 (br, aliphatic C-H), 1739 (C=O), 2210 (C≡N), 1250-1115 (C-O). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, ppm) 4.4-3.4 (m, 14 H, 2-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>), 2.4-2.1 (br, 2 H, -CH<sub>2</sub>-CO- and -CH(CN)-), 1.9-1.3 (br, 2 -CH<sub>2</sub>-CH(CN)-).

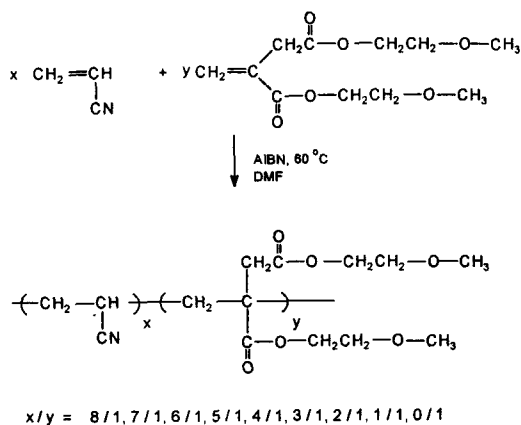
AN과 Bis(ME)I 공중합체의 알칼리염 복합체의 제조. 아르곤 분위기의 glove box 안에서 AN/bis(ME)I=5/1 공중합체 (35 wt%)를 EC/PC (1/1, 50 wt%)에 혼합하여 80 °C에서 20분 교반하여 용해하였다. 완전히 용해가 진행된 상태에서 LiClO<sub>4</sub> (15 wt%)를 첨가하여 3시간 교반을 진행하여 알칼리염 복합체 용액을 제조하였다. 이 용액을 80 °C로 예열된 테프론판 위에 적당한 두께로 도포하고 상온의 아르곤 분위기에서 방치하여 가소화된 이온전도체를 제조하였다. 필름은 진공에서 서서히 건조시켜서 알칼리염 복합체를 제조하였다. 또한 공중합체의 조성이 AN/bis(ME)I=5/1, 가소제의 비율이 40, 50 그리고 60 wt%를 포함하는 알칼리염 복합체들도 같은 방법에 의하여 제조하였다.

**이온전도도 측정.** 얻어진 시료들을 두께 3.80 mm, 면적 0.78 cm<sup>2</sup>의 원형 stainless cell 위에 도포하고 cell을 1 kg의 무게로 압력을 가하고 진공 건조하면서 60 °C에서 3시간 동안 열처리시켰다. 열처리 완료 후 셀의 가장자리 4곳의 두께를 측정하여 셀의 두께로 사용하였다. 임피던스(Impedance Analyzer, Model HP 4192A)는 측정장치+10 °C이하로 충분히 냉각된 후 기기에 시료의 두께, 시료의 면적, 반복 측정시간 그리고 측정 회수를 입력하고 냉각장치를 정지시킨 다음 impedance analyzer와 가열장치를

작동하였다. Heater는 10 °C에서 60 °C까지 1 °C/min 속도로 하였으며, 매분마다 측정하여 모니터에 나타나는 log conductivity vs. temp. 곡선으로 기록하였다. 교류 전압의 진폭은 50 mVrms이었으며 주파수는 13 MHz~10 Hz로 변화시켜 측정하였다. 임피던스 측정 후 셀을 측정장치에서 분리하여 그 두께를 전과 동일한 방법으로 다시 측정하여 임피던스 측정전의 두께와 평균값을 기록하였다. Nyquist plot을 이용하여 30 °C에서의 저항값 R<sub>0</sub>을 구하고, 이 저항값과 시료의 평균두께 (*t*) 그리고 시료의 면적 (*A*)을 이용하여 전도도 ( $\sigma$ )를 구하였다. 그밖에 측정에 필요한 방법은 논문과 동일한 방법에 의하여 진행하였다.<sup>15-18</sup>

### 결과 및 고찰

Bis(ME)I와 AN의 라디칼 중합은 용액중합으로 DMF에서 진행하였다. 일반적으로 PAN은 DMF에 용해되며 bis(ME)I 공중합체들도 잘 용해하였다. 중합 과정에서 중합 용액은 점도가 점차적으로 증가하여 완전하게 굳어져 흐름 현상이 나타나지 않았다. 공중합체들의 합성 과정과 조성을 Scheme 1에 요약하였다. AN과 bis(ME)I의 공중합 비율은 AN/bis(ME)I=8/1~1/1로 진행하였다. Table 1에 중합의 결과를 나타내었다. 용액중합 후 얻어진 중합 용액은 굳어진 상태로 존재하기 때문에 적당량의 DMF를 추가하여 희석한 다음에 diethyl ether에 재침전하여



$x/y = 8/1, 7/1, 6/1, 5/1, 4/1, 3/1, 2/1, 1/1, 0/1$

Scheme 1

얻었다. 여러 차례 diethyl ether 및 *n*-hexane에서 세척 후 최종 수율은 모두 93% 이상을 보여주었다.

AN/Bis(ME)I=5/1, 4/1 그리고 2/1 공중합체에 대한 IR 스펙트럼에서 2800~2900 cm<sup>-1</sup>에서 알킬기의 C-H 신축 진동에 의한 흡수밴드가 넓고 강하게 나타나고 있으며 C=O 밴드는 1739 cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있으나 AN의 조성이 증가할수록 그 크기는 서로 변화하는 것을 알 수 있다. AN의 공중합체에서 CN의 흡수 밴드는 2210 cm<sup>-1</sup>에서 나타나고 있다. 공중합체 조성에서 AN의 함량이 8/1에서 1/1로 변함에 따라서 CN의 흡수 밴드의 크기는 점차로 감소함을 보여주었으며 이에 반하여 1115-1250 cm<sup>-1</sup> 사이에서 나타나는 C-O에 의한 신축 밴드는 그 세기가 증가함을 보여 주었다.

<sup>1</sup>H NMR 스펙트럼에서 공중합체들의 피크는 그 조성에 따라서 역시 크게 변화를 보여주었다. 4.4-3.2 ppm 사이에서 2개의 methoxyethyl의 수소가 나타나고 있으며 2.6 ppm에서 카보닐 옆의 메틸렌 수소와 1.8-2.2 ppm 사이에서 중합체 주쇄의 AN의 메틸렌 수소가 나타나고 있다. AN의 함량이 증가함에 따라서 4.4-3.2 ppm 사이의 메틸 또는 메틸렌에 의한 피크가 현저하게 감소함을 보여주었다. 또한 2.4-2.1 ppm의 -CH(CN)- 피크와 PAN의 -CH<sub>2</sub>-가 증가됨을 보여주었다. 단량체의 투입비와 공중합체에서 각 단량체의 조성비는 NMR 스펙트럼에서 적분 값을 계산하여 비교하였으며 두 단량체의 반응성 비가 다르기 때문에 약간의 차이가 있었으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에 공중합체에서 단량체들의 조성과 물성에 대한 결과를 나타내었다. AN과 bis(ME)I의 분자량은 각각 53 그리고 246 g/mol이기 때문에 AN/bis(ME)I=5/1인 공중합체의 경우 두 단량체들의 중량비는 265/246 (w/w)의 조성을 보여주고 있다. 이러한 특성 때문에 공중합체에서 두 단량체의 몰비에 의한 조성비는 AN/bis(ME)I=8/1~1/1에서 진행하였다. AN의 함량이 클수록 경도가 크고 길거나 bis(ME)I의 함량이 증가할수록 연하고 유연성이 커짐을 보여주었다. 공중합체들의 용매에 대한 용해도도 공중합체 조성에 따라서 큰 변화를 보여주었다. 모든 공중합체들은 DMF에는 용해하였으며 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 그밖에 DMSO, DMAc,

**Table 1. Results and Conditions of Preparation of Radical Copolymerization of Acrylonitrile and Bis(ME)I**

| AN/<br>Bis(ME)I | AN/<br>Bis(ME)I <sup>a</sup> | $\eta_{inh}^b$ | yield<br>(%) | $T_g$<br>(°C) | ref.          |
|-----------------|------------------------------|----------------|--------------|---------------|---------------|
| 8/1             | 8.21/1                       | 1.18           | 96           | -5.4          | hard tough    |
| 7/1             | 7.12/1                       | 1.24           | 95           | -8.2          | hard tough    |
| 6/1             | 6.09/1                       | 1.25           | 96           | -10.0         | hard tough    |
| 5/1             | 5.05/1                       | 1.11           | 98           | -10.3         | hard tough    |
| 4/1             | 4.13/1                       | 1.14           | 97           | -11.9         | soft tough    |
| 3/1             | 3.07/1                       | 1.21           | 95           | -20.1         | soft flexibl  |
| 2/1             | 2.11/1                       | 1.19           | 95           | -25.7         | soft flexible |
| 1/1             | 1.01/1                       | 1.13           | 93           | -28.2         | soft flexible |
| 0/1             | -                            | 0.78           | 87           | -30.3         | soft rubber   |

<sup>a</sup> The composition of the copolymers was calculated from the integration ratios of <sup>1</sup>H-NMR spectrum. <sup>b</sup> The viscosity data were obtained at 25 °C at a concentration of 1 g/dL in DMF.

**Table 2. Solubility Behaviors of Copolymers of AN and Bis(ME)I**

| AN/Bis(ME)I | DMF | DMSO | EC | THF | CHCl <sub>3</sub> | Bz | EtOH | HC |
|-------------|-----|------|----|-----|-------------------|----|------|----|
| 8/1         | ⊙   | ⊙    | ⊙  | △   | △                 | ×  | ×    | ×  |
| 7/1         | ⊙   | ⊙    | ⊙  | △   | △                 | ×  | ×    | ×  |
| 6/1         | ⊙   | ⊙    | ⊙  | △   | △                 | ×  | ×    | ×  |
| 5/1         | ⊙   | ⊙    | ⊙  | ○   | ○                 | ×  | ×    | ×  |
| 4/1         | ⊙   | ⊙    | ⊙  | ○   | △                 | ×  | ×    | ×  |
| 3/1         | ⊙   | ⊙    | ⊙  | ○   | △                 | ×  | ×    | ×  |
| 2/1         | ⊙   | ⊙    | ⊙  | ○   | ○                 | △  | △    | ×  |
| 1/1         | ⊙   | ○    | ⊙  | ○   | ○                 | ○  | ○    | ×  |
| 0/1         | ○   | ○    | ⊙  | ○   | ○                 | △  | ○    | ×  |

NMP, EC, PC 그리고 dimethyl sulfone (DMS) 등의 극성 비양자성 용매에는 비교적 잘 용해하였다. 특히 AN/bis(ME)I=5/1~3/1의 공중합체의 경우 tetrahydrofuran과 chloroform에도 용해되었으나 극성 용매인 에탄올 그리고 메탄올에는 용해되지 않았다.

공중합체들의  $T_g$ 는 단일중합체의 경우 -30 °C 부근에서 나타나고 있으며 AN의 함량의 증가에 따라 -5 °C까지 변화하여 bis(ME)I 단위가 이온배위능과 동시에 고분자의 유연성의 부여에 작용할 수 있음을 알 수 있었다.

가스화된 전해질 복합체로 사용한 공중합체는 물성을 고려하여 AN/bis(ME)I=5/1 그리고 6/1의 조성을 선택하였다.<sup>17,18</sup> EC/PC를 가소제로 사용한 경

우 알칼리염 전해질 용액은 완전히 균일한 용액을 형성하였다. 제조한 전해질 필름은 투명하고 길진 막이 형성되었으며 안정한 형태로 이온전도도를 측정할 수 있었다. 가소제는 EC/PC (1/1, w/w)를 사용하였으며 가소제의 함량과 이온전도도의 관계를 조사하기 위해 가소제가 40, 50 그리고 60 wt%가 포함된 가소화 전해질 필름을 제조하였다. 60 wt%의 가소제를 포함하는 경우 점착성이 나타나며 기계적 물성이 크게 저하되었다. 전해질 겔 복합체는 역시 알칼리염의 조성에 따라 이온전도도의 변화가 다르게 나타나지만 문헌의 자료를 이용하여  $\text{LiClO}_4$ 는 15 wt%로 고정하여 사용하였다.<sup>17,18</sup>

DSC 분석결과에서 가소화된 전해질 복합체는 뚜렷한 흡열피크는 관찰할 수 없었는데 이는 국부적으로 가소제/알칼리염이 유리되어 존재하지 않는 것으로 추정할 수 있으며 이는 bis(ME)I 단위가 포함됨으로써 고분자가 가소제의 함유능력이 커지고 혼화성이 증대되기 때문으로 추정된다.<sup>14-18</sup> 즉 이중축쇄인 methoxyethoxy ester 단위가 가소제와 쌍극자 상호작용이 커지고 가소제 분자를 효과적으로 포획할 수 있기 때문이다. 또한 이러한 효과 때문에 고분자 자체가 비정질화되어 있음도 확인할 수 있었다. 국부적인 고분자 사슬의 유연성은 뚜렷한 위치에서 2차 전위점을 보여주지는 않지만 시작점과 끝점이 매우 넓은 영역에서 변화를 보여주고 있으며 그 중심점은 대략  $-50 \sim -20 \text{ }^\circ\text{C}$  사이에 존재하였다. 알칼리염 복합체의 경우 리튬이온과 고분자의 상호작용 즉 이온-쌍극자 결합의 증가로 사슬의 분절운동이 감소하지만 가소제의 역할에 의하여 알칼리염이 혼입되지 않은 중합체보다 대략  $20 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$  가량 낮게 나타났다.

가소화 전해질 염 고분자의 경우 EC/PC=1/1의 혼합물을 사용하였는데 시료의 무게를 측정하고 건조 후의 무게를 측정 후 감량된 무게로 계산할 경우 포함된 가소제는 진공 건조시 약간이 증발되어 원래 사용한 가소제 양의 93~95%의 양을 포함하고 있음을 알 수 있었다. 얻어진 가소화 겔 전해질의 이온전도도는 일부 온도 영역에서는 Arrhenius 법칙에 따르지만 일부 영역에서는 굽은 곡선을 보여주어 non-Arrhenius 겔-전해질의 특성을 보여주었다. 일반적으로 고분자 전해질 특성에 대한 정보는 고주파부에 나타내게 되며 저주파부의 임피던스 해석으로 전

**Table 3.** Ion Conductivities of AN/Bis(ME)I=5/1 and 6/1, and Alkali Salt Complexes

| AN/B(ME)I | AN/B(ME)I (wt%) | $\text{LiClO}_4$ (wt%) | EC/PC (wt%) | $T_g$ ( $^\circ\text{C}$ ) | conductivity (S/cm)   |
|-----------|-----------------|------------------------|-------------|----------------------------|-----------------------|
| 5/1       | 45.0            | 15.0                   | 40          | -31                        | $8.12 \times 10^{-4}$ |
|           | 35.0            | 15.0                   | 50          | -48                        | $1.25 \times 10^{-3}$ |
|           | 25.0            | 15.0                   | 60          | -53                        | $1.87 \times 10^{-3}$ |
|           | 45.0            | 15.0                   | 40          | -27                        | $6.14 \times 10^{-4}$ |
| 6/1       | 35.0            | 15.0                   | 50          | -43                        | $1.12 \times 10^{-3}$ |
|           | 25.0            | 15.0                   | 60          | -48                        | $1.61 \times 10^{-3}$ |

해질 전극과의 계면에서 일어나는 현상을 알 수가 있다. 고주파부의 반원은 고분자 전해질 내의 리튬 이온전도에 대한 임피던스 성분이고 저주파의 직선은 스텐레스 전극과 전해질 계면에서 케페시턴스에 의한 임피던스 성분이다. 이상의 관계에서 탄성체의 경우 계면과의 점착성 및 탄성체가 변형되어  $R_g$ 의 값이 불완전한 상태를 보일 때가 있으나 본 연구에서 사용된 시료는 이러한 현상이 최소화 되었다.

Table 3에서 AN/B(ME)I=5/1과 6/1의 겔 전해질 복합체의 DSC 결과와 이온전도도를 보여주고 있다. AN/B(ME)I=5/1 (35 wt%),  $\text{LiClO}_4$  (15 wt%)인 경우에는  $1.25 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 을 보여 주었다. 가소화된 전해질 염 고분자의 경우 EC/PC=1인 전해질 무게의 50 wt%의 양을 가소제로 포함하는 경우에도 매우 안정된 고분자 전해질 겔 필름을 형성하였으며  $T_g$ 는  $-48 \text{ }^\circ\text{C}$  이하를 보여주어 가소화된 고분자 사슬의 분절 운동이 매우 활발하게 일어나고 있음을 알 수 있었다.

이온전도는 고분자 중의 분절 운동과 고분자  $\text{Li}^+$  간의 상호 작용에 영향을 받는데 높은 전도도를 가지기 위해서는  $\text{Li}^+$ 염이 고분자와 착체를 형성하여 결정화를 일으키지 않아야 하는데 itaconate 단량체를 사용한 공중합체 고분자 전해질의 경우 이러한 문제를 최소화할 수 있을 것으로 보인다. 상기 공중합체 가소화 겔 전해질을 사용해본 결과 응용성이 있는 이온전도도를 보여주는 결과는 얻을 수 있었다.

전기 화학적 안정성, 전극과의 계면 특성 그리고 그밖에 전기적 특성에 관한 연구도 진행되고 있으며 이에 대한 결과는 추후 발표할 예정이다.

감사의 글: 이 연구는 학술진흥재단의 신소재 특성

화과제 (1998) 연구비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. F. Gray and M. Armand, "Handbook of Battery Materials", J. O. Besenhard, ed., Part III, chap. 8, Wiley-VCH, New York, and references therein, 1999.
2. R. A. Powers and D. M. MacArthur, "Lithium and Lithium Ion Batteries", Powers Associates, Ohio, 1996.
3. D. Linden, "Handbook of Batteries", 2nd ed., MacGraw Hill, London, 1994.
4. K. Murata, S. Izuchi, and T. Yoshihara, *Electrochimica Acta*, **45**, 1501 (2000).
5. G. Feuillade and P. Perche, *J. Appl. Electrochem.*, **5**, 63 (1975).
6. U. Lauter, W. H. Meyer, and G. Wegner, *Macromolecules*, **30**, 2092 (1997).
7. K. Tunemi, H. Ohno, and E. Tsuchida, *Electrochimica Acta*, **28**, 591 (1983).
8. A. Killis, J. F. LeNest, A. Gandini, H. Cheradame, and J. P. Cohen, *Solid State Ionics*, **14**, 231 (1984).
9. T. Tada, M. Sato, N. Takeno, T. Kameshima, T. Nachacho, and K. Shigekara, *Macromol. Chem. Phys.*, **195**, 571 (1994).
10. C. A. Angell, C. Liu, and E. Sanches, *Nature*, **362**, 137 (1993).
11. M. Watanabe, W. Yamada, K. Sanui, and N. Ogata, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 929 (1993).
12. T. Iijima, Y. Tyoguchi, and N. Eda, *Denki Kagaku*, **63**, 619 (1985).
13. F. Croce, S. D. Brown, S. G. Greenbaum, S. Slane, and M. Salomon, *Chem. Mater.*, **5**, 1268 (1993).
14. P. E. Stallworth, F. Croce, S. G. Greenbaum, S. Slane, and M. Salomon, *Electrochimica Acta*, **40**, 2137 (1995).
15. H. Kim, E. Kim, and S. B. Rhee, *Korea Polym. J.*, **4**, 31 (1996).
16. D. W. Kim, Y. R. Kim, Y. K. Sun, B. K. Oh, S. I. Moon, and B. S. Jin, *Polymer(Korea)*, **21**, 861(1997).
17. H. W. Rhee, J. K. Park, and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **22**, 872 (1998).
18. S. I. Moon and M. S. Gong, *Polymer(Korea)*, **22**, 699 (1998).
19. B. K. Choi, S. H. Kim, and M. S. Gong, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **3**, 169 (2000).
20. B. K. Choi, Y. W. Kim, M. S. Gong, and S. H. Ahn, *Electrochimica Acta*, submitted.