

저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

• 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건 을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer 🖃







2017년 2월 석사학위 논문

β-diketone 작용기를 갖는
PEO 계 리튬 이차전지용
고분자 전해질 합성 및 특성

조선대학교 대학원 신재생에너지융합학과 김 지 은

β-diketone 작용기를 갖는 PEO 계 리튬 이차전지용 고분자 전해질 합성 및 특성

Synthesis and characterization of the PEO-based polymer electrolytes having β -diketone functional group for lithium secondary battery

2017년 2월 24일

조선대학교 대학원 신재생에너지융합학과 김 지 은



β-diketone 작용기를 갖는
PEO 계 리튬 이차전지용
고분자 전해질 합성 및 특성

지도교수 유 지 강

이 논문을 공학석사학위 신청 논문으로 제출함 2016년 10월

조선대학교 대학원 신재생에너지융합학과 김 지 은





김지은의 석사학위논문을 인준함

위원	일장	조선대학교	교수	_	홍	진	후	(인)
위	원	조선대학교	교수	_	김	준	섭	(인)
위	원	조선대학교	교수	_	유	八	강	(인)

2016년 11월

조선대학교 대학원





목 차

LIST OF TABLES	·iv
LIST OF FIGURES	٠٧
LIST OF SCHEMES	·vii
ABSTRACT	∕viii
제 1장 서론	···1
제 2장 이론적 배경	<u>3</u>
제 1절 리튬 이차 전지	ვ
1. 이차전지	<u>.</u> 3
2. 리튬 이차 전지	5
가. 리튬 이차 전지의 원리	5
나. 리튬 이차 전지의 종류	g
제 2절 고분자 전해질	·12
1. 전해질	··12
2. 고분자 전해질	··13
제 3절 β-diketone ····································	·16
1. Acetylacetone (2,4-pentanedione) tautomerism	·16
2. Lithium acetylacetonate ·····	··17
제 3장 싴헝방법	-18

	제	1절 시약 및 기기	·18
		1. 시약	·18
		2. 기기	·19
	제	2절 합성	20
		1. Lithium acetylacetonate 의 합성	·20
		2. 용매에 따른 고분자의 합성	·21
		3. Poly (ethylene glycol) mono methyl ether θ l β -diketo	ne
		작용기를 결합한 고분자의 합성	·24
		4. Poly (ethylene glycol)에 β-diketone 작용기를 결합한	고
		분자의 합성	28
	제	3절 이온 전도도 측정	32
		1. 액체 전해질의 이온전도도 측정	·32
		2. 겔 전해질의 이온전도도 측정	33
제		당 결과	
	제	1절 합성	35
		1. Lithium acetylacetonate 의 합성	35
		2. 용매에 따른 고분자 합성의 반응 양상	:37
		3. Poly (ethylene glycol) mono methyl ether θ β -diketo	ne
		작용기를 결합한 고분자의 합성	·4 0
		4. Poly (ethylene glycol)에 β-diketone 작용기를 결합한	
		분자의 합성	
		5. Melting point measurement	55



	제 2	절	이온	전도	도	측정	•••••	•••••	••••	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	•••••	•••••	····57
	1	. 액	체	전해질.	의 0	이온전	모모	측	정	•••••	•••••	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	····57
	2	. 겔	전:	해질의	이원	2전도	도	흑정	•••		••••••	•••••	·····63
			_										
제	5장	결론	!	• • • • • • • • • •	•••••	•••••	•••••	•••••	••••	••••••	•••••	•••••	····72
ᆉ	. e a	붜								•••••			70



LIST OF TABLES

Table 1.	Comparison of performance and characteristics of secondary batteries.4
Table 2.	Characteristics of lithium secondary batteries11
Table 3.	Characteristics of organic solvents used as electrolyte for lithium
	secondary battery. ————————————————————————————————————
Table 4.	Solvent-dependent keto-enol ratio16
Table 5.	Melting points before and after ACAC-PEG reaction55
Table 6.	Melting points before and after DiACAC-PEG reaction56
Table 7.	lonic conductivity according to PC/ACAC-PEG350 electrolyte ratio58
Table 8.	lonic conductivity according to PC/ACAC-PEG550 electrolyte ratio58
Table 9.	lonic conductivity according to PC/DiACAC-PEG200 electrolyte ratio. 60
Table 10.	lonic conductivity according to PC/DiACAC-PEG300 electrolyte ratio. 61
Table 11.	lonic conductivity according to PC/DiACAC-PEG400 electrolyte ratio. 61
Table 12.	Ionic conductivity according to PC/ACAC-PEG electrolyte ratio66
Table 13.	Ionic conductivity according to PC/DiACAC-PEG electrolyte ratio69





LIST OF FIGURES

Fig.	1.	Configuration of lithium secondary battery5
Fig.		Charging of lithium secondary battery. ————————————————————————————————————
Fig.		Discharge of lithium secondary battery. ————————————————————————————————————
Fig.		Ion conduction mechanism of polymer electrolytes13
Fig.		lonic conductivity measurement process for Liquid electrolytes32
Fig.		lonic conductivity measurement process for Gel electrolytes34
Fig.		(a) FT-IR of acetylacetone, (b) FT-IR of Lithium acetylacetonate36
Fig.		Solvent effect on the reaction yield
Fig.	9.	H-NMR spectra (a) Poly (ethylene glycol) mono methyl ether, (b) After
		the reaction with acetylacetone in chloroform, (c) After the reaction
		with acetylacetone in toluene
Fig.	10.	(a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG350 to ACAC-PEG35
		0, (b) ¹ H-NMR of ACAC-PEG35041
Fig.	11.	(a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG550 to ACAC-PEG55
		0, (b) ¹ H-NMR of ACAC-PEG550. 42
Fig.	12.	(a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG2000 to ACAC-PEG20
		00, (b) ¹ H-NMR of ACAC-PEG200044
Fig.	13.	(a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG350 to ACAC-PEG500
		0, (b) ¹ H-NMR of ACAC-PEG500045
Fia.	14.	(a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG200 to DiACAC-PEG2
		00, (b) ¹ H-NMR of DiACAC-PEG20047
Fia	15	(a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG300 to DiACAC-PEG3
1 19.	10.	00, (b) ¹ H-NMR of DiACAC-PEG300. —48
Eia	16	
rig.	10.	(a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG400 to DiACAC-PEG4
- .		00, (b) ¹ H-NMR of DiACAC-PEG400. ——————————————49
FIG.	1/.	(a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG2000 to DiACAC-PEG
		2000, (b) ¹ H-NMR of DiACAC-PEG200051
Fig.	18.	(a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG4000 to DiACAC-PEG





		4000, (b) ¹ H-NMR of DiACAC-PEG400052
Fig.	19.	(a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG6000 to DiACAC-PEG
		6000, (b) ¹ H-NMR of DiACAC-PEG600053
Fig.	20.	(a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG10000 to DiACAC-PE
		G10000, (b) ¹ H-NMR of DiACAC-PEG1000054
Fig.	21.	ACAC-PEG DSC curve55
Fig.	22.	DiACAC-PEG DSC curve56
Fig.	23.	The effect of PC content on the lonic conductivity in Liquid ACAC-PEG.
		59
Fig.	24.	The effect of PC content on the Ionic conductivity in Liquid DiACAC-PE
		G62
Fig.	25.	(a) Nyquist plot of poly (ethylene glycol) mono methyl ether 2000 gel e
		lectrolyte, (b) Nyquist plot of ACAC-PEG 2000 gel electrolyte64
Fig.	26.	Comparison of ionic conductivity for an unreacted PEG and ACAC-PEGs ha
		ving β -diketone moiety
Fig.	27.	(a) Nyquist plot of ACAC-PEG 2000 gel electrolyte, (b) Nyquist plot of
		ACAC-PEG 5000 gel electrolyte
Fig.	28.	The effect of molecular weight on the ionic conductivity in ACAC-PEG.68
Fig.	29.	(a) Nyquist plot of DiACAC-PEG 2000 gel electrolyte, (b) Nyquist plot o
		f DiACAC-PEG 4000 gel electrolyte, (c) Nyquist plot of DiACAC-PEG 6000
		gel electrolyte and (d) Nyquist plot of DiACAC-PEG 10000 gel electroly
		te70
Fig.	30.	The effect of molecular weight on the ionic conductivity in DiACAC-PEG.





LIST OF SCHEMES

Scheme	1.	Acetylacetone tautomerism. ————————————————————————————————————	6
Scheme	2.	Synthesis of metal acetylacetonate.	7
Scheme	3.	Synthesis of metal acetylacetonate. (Lithium hydroxide)1	8
Scheme	4.	Reaction scheme of hydroxyl group with acetylacetone2	3
Scheme	5.	Synthesis of liquid ACAC-PEG.	5
Scheme	6.	Synthesis of solid ACAC-PEG.	27
Scheme	7.	Synthesis of liquid DiACAC-PEG.	.C
Scheme	8	Synthesis of solid DiACAC-PEG	١ 1





ABSTRACT

Synthesis and characterization of the PEO-based polymer electrolytes having β -diketone functional group for lithium secondary battery

Kim Jieun

Advisor: Prof. Yoo Jikang, Ph.D.

Department of Energy Convergence

Graduate School of Chosun University, South Korea

Poly (ethylene oxide) is the most widely studied for polymer electrolytes in the lithium secondary battery. However, PEO itself shows low Li⁺ ion conductivity and can not be used alone as an electrolyte.

In this study, PEOs were modified with acetylacetone which was thought to be a ble to interact very well with Li⁺ ion via tautomerization. The acetylacetone was reacted with hydroxyl group at the end of PEO chain. PEO used have hydroxyl group either at one end (ACAC-PEG) or at both of the end of the chain (DiACAC-PEG) and are either low molecular weight liquid or high molecular weight solid.

The ionic conductivity of liquid ACAC-PEG increased more than twice and that of liquid DiACAC-PEG increased more than three times compared to those of unreact ed PEGs.

ACAC-PEG (mw:2000) formed a gel when propylene carbonate (PC) was added more t





han $5\,\mu$ I. When $10\,\mu$ I of PC was added, the ion conductivity of the ACAC-PEG/PC ge I increased about 3.5 times.

The smaller the molecular weight of electrolyte, the higher the ion conductivity due to the greater mobility of the chain in the liquid and the gel electrolyte.

Also both of the liquid electrolyte and the gel electrolyte either DiACAC or A CAC-PEG had higher ionic conductivity than unreacted PEG, which were improved due to the β -diketone functional group having high dipole-ion interaction with lithium ion.





제 1장 서론

현재 전기, 전자, 통신 등의 발전에 따라 다양한 전자기기가 발전하여 에너지원인 전지의 중요성이 부각되어 소형화, 경량화, 대용량화가 필수적이게 되었다. 또한 일회 성인 일차전지는 환경적인 측면에 문제가 되므로 충, 방전이 가능하여 반복적으로 사 용할 수 있는 이차전지가 주목받고 있다. [1]

이러한 이차 전지의 종류에는 납 축전지, 니카드(Ni-Cd) 전지, 니켈 금속 수소 (Ni-MH) 전지, Li 2차 전지 등이 있다. 그 중에서 리튬 이차 전지가 고 에너지 밀도를 가지며 작동전압이 높다는 장점으로 인해 가장 많이 이용되고 있다.[1-2]

리튬 이차 전지는 리튬 이온 전지(LIB)와 리튬 이온 폴리머 전지(LIPB, PLI), 리튬 폴리머 전지(LPB)로 나뉜다. 리튬 이차 전지의 주요 구성 성분인 양극(cathode)과 전해질(electrolyte), 음극(anode)에 따라 분류되며, 이에 따라 평균전압, 에너지밀도, 안정성 등의 특성이 달라진다. 전지의 성능에는 양극과 음극이 중요하긴 하나 충, 방전 시 이온을 전달하는 매개체인 전해질도 중요한 한 축을 차지하고 있다. 또한 전해질은 전지의 안정성을 위해 중요시 되는 재료이며 안정성 뿐 만 아닌 전지의 수명과도관련이 있다.

전해질의 종류는 크게 액체 전해질과 고체 전해질로 나뉜다. 액체 전해질은 높은 이온 전도도와 높은 계면 특성을 가져 전지성능이 우수하나, 전해질로 사용된 유기용매가 유출될 경우 발화로 인한 폭발 가능성이 있다. 고체 고분자 전해질은 제조단가가 낮으며, 자체적으로 분리막 역할까지 하여 양극과 음극 간의 간격을 좁혀주므로 전지의 부피와 질량의 경제성을 가진다. 또한 구조적, 화학적으로 안정하며, 액체 전해질에 비해 상대적으로 피부에 낮은 독성을 띤다. 이 때문에 안정성 향상을 위해 액체 전해질을 고체 전해질로 대체시키고자 하는 연구가 많이 진행되었다.[3-5]

현재 고분자 전해질 중 가장 널리 연구되고 있는 poly(ethylene oxide)는 다양한 무기염들을 잘 용해시킬 뿐만 아니라 해리된 이온들을 이동시킬 수 있는 구조를 가지고 있다. 또한 C-C, C-H, C-O 결합만을 가지고 있어 전기적, 화학적으로 안정하여 고분자전해질로 사용되기에 매우 적합하다.

본 연구에서는 poly(ethylene oxide) 구조인 poly(ethylene glycol)와 poly(ethylene glycol) mono methyl ether에 작용기로 β-diketone구조인 acetylacetone를 결합시켜 그에 따른 전도도 향상을 연구하고자 한다. acetylacetone에 결합된 poly(ethylene





glycol)과 poly(ethylene glycol) mono methyl ether의 분자량에 따라 액체상태와 고체상태로 달리 나타나므로 저 분자량의 액체상 전해질과 고분자량의 고체상 전해질을 겔화 하여 전도도를 측정하였으며 그에 따른 전도도의 향상 정도를 비교하였다. 또한작용기 β-diketone의 enol-keto tautomerism form을 이용하여 acetylacetone을 lithium acetylacetonate로 만들어주어 구조 내에 리튬 이온을 가진 형태로 합성함으로써리튬 이온 전달에 직접적인 기여를 하고자 하였다.





제 2장 이론적 배경

제 1절 리튬 이차 전지

1. 이차전지

전지란 내부에 들어있는 화학물질의 화학에너지를 전기화학적 산화-환원반응에 의해전기에너지로 변환하는 장치를 말한다.

전지의 종류에는 1차 전지와 2차 전지가 있으며, 1차 전지의 경우 전지의 수명기간동안 한 차례만 사용이 가능한 전지를 말하며, 전지 내의 활물질이 방전 중에 소모되어 더 이상의 사용이 불가능한 전지로 통상 건전지라 칭한다. 2차 전지는 1차 전지와는 달리 재충전이 가능하여 장시간 반복 사용이 가능한 전지로, 전지 내의 활물질이 방전 중에 전기화학 반응에 의하여 산화 또는 환원된 형태의 화합물로 바뀌나 충전에의해서 다시 원래의 화합물로 변화되어 충전과 방전을 반복할 수 있는 전지로 통상 축전지라 칭한다.

2차 전지의 종류에는 납 축전지, 니카드(Ni-Cd) 전지, 니켈 금속 수소(Ni-MH) 전지, Li 2차 전지 등이 있다. 납 축전지의 경우 황산용액에 음극 활물질로 Pb판을, 양극 활물질로 산화납(PbO₂)을 사용하는 전지로 1860년경부터 현재까지 폭넓은 용도로 사용되고 있으며, 가격이 저렴하여 주로 중대형의 형태로 생산된다. 그러나 납 축 전지는 무게가 무겁고 저장용량이 다른 축전지들에 비하여 작은 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 발명되어진 니카드 전지의 경우 양극 활물질로는 니켈 수산화물을, 음극 활물질로는 카드뮴을 사용하며 전해액으로는 수산화칼륨 수용액을 사용한다. Ni-Cd 전지는 내부 저항이 낮고 순간 방전량이 우수하다는 장점을 가지나 외부의 충격과 열에 약하며 내부에 사용되는 금속인 카드뮴과 전해질 용액인 황산은 독성이 크고, 완전히 방전된후 충전을 하여야 하는 단점을 가진다. 그러한 이유로 니카드 전지에서의 카드뮴을 수소 저장 합금으로 대체하는 방법을 이용한 니켈 금속 수소 전지가 개발되었다. Ni-MH 전지의 경우 양극 활물질은 Ni-Cd 전지와 동일하나, 음극 활물질로 카드뮴이 아닌 수소저장 합금을 사용하고 전해질은 알카리 수용액을 사용한다. 이로 인해 메모리 효과와 카드뮴 금속으로 인한 독성이 제거되었고 중량대비 에너지 밀도 Ni-Cd 전지의 1.7



조선대학교 CHOSUN UNIVERSITY

배로 향상되었으나 가격이 비싸다는 단점을 가진다.[2,6-7]

리튬 이차 전지(lithium secondary battery)는 리튬금속이 낮은 원자량(7g/mol)과 낮은 밀도($0.54g/cm^3$)를 가지므로 7 g의 리튬으로 1 mol의 전기화학반응이 가능하고 고 에너지 밀도를 가지며, 이온화 경향이 크므로 낮은 표준환원전위($-3.045V_{SHE}$)를 가져 작동전압이 높다는 장점이 있다. 그러나 리튬의 불안정성과침상결정의 생성으로 양극과 음극이 붙을 수 있어 폭발의 위험이 있다는 단점을 가진다. 리튬 이차 전지의 종류에는 리튬 이온(LiB) 전지, 리튬 이온 폴리머(LiPB) 전지, 리튬 폴리머(LPB) 전지가 있다. 그 중 리튬 이온 전지의 경우 양극 활물질로는 리튬코발트산화물($LiCoO_2$) 또는 리튬망간산화물($LiMn_2O_4$)을 사용하며, 음극에는 활물질로 탄소(Carbon)을 사용하며 전해질로는 유기용액을 사용한다.

이러한 이차전지의 성능과 특성을 Table 1. 에 나타내었다.

Table 1. Comparison of performance and characteristics of secondary batteries.

	Pb	Ni-Cd	N i -MH	LiB
에너지 밀도 (Wh/kg)	25	55	70	120
작동 전압 (V)	2.0	1.2	1.2	3.6
수명 (회)	500	1000	800	1000
자가 방전 율 (%/월)	6	15	25	5
안정성	middle	middle	middle	low
양극 활물질	Pb0 ₂	NiOOH	Ni 00H	LiCoO ₂ LiMn ₂ O ₄
전해질	H ₂ SO ₄	КОН	KOH	유기용액
음극 활물질	Pb	Cd(OH) ₂	MH	탄소전극





2. 리튬 이차 전지

가. 리튬 이차 전지의 원리

리튬 일차 전지가 이차 전지로서의 성질을 나타내려면 양극과 음극이 충전(charge)과 방전(discharge)이 가능하게 되어야 한다. 이는 전지에 사용되는 양극 활물질을 가역적으로 작동하는 전극으로 변환시키게 되면 가능하며, 이로 인해 전류의 흐름에 따라 물질이 산화와 환원이 된다. 이러한 이유로 전자의 생성과 소모의 과정이 반복적으로 이루어 질 수 있게 된다.

리튬 전지는 크게 양극(cathode) 기재와 양극 활물질, 음극(anode) 기재와 음극 활물질, 전해질과 분리막으로 구성되어 있다. 양극 기재와 음극 기재는 전기화학반응에 의해 전자를 생성하고 소모하며 외부 회로에 전자를 제공하는 역할을 한다. 양극 활물질과 음극 활물질의 경우 리튬이온의 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation)가 이루어지는 곳이다. 또한 전해질은 리튬 이온이 이동하는 통로가 되며, 분리막은 리튬이온은 이동시키되 전극활성물질의 이동은 막아주어 양극과 음극의 직접적인 접촉을 방지하는 역할을 한다. [8-9]

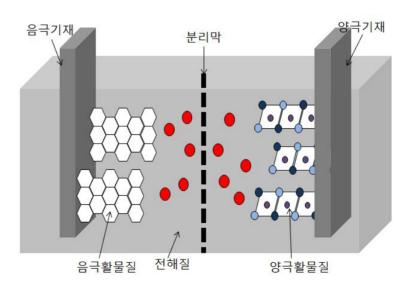
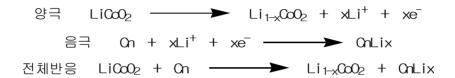


Fig. 1. Configuration of lithium secondary battery.





리튬 이차 전지의 작동 원리는 리튬이온이 삽입 및 탈리가 되는 것이 바탕이 된다. 충전 시에는 양극에서 리튬이온이 빠져나와 전해질을 통해 이동하여 음극 내로 삽입됨으로 써 전기에너지가 화학에너지의 형태로 저장된다. 대표적인 양극 활물질인 LiCoO₂를 예로 들어보자면, LiCoO₂의 리튬이온이 격자 밖으로 탈리되어 Co⁺³가 산화되어 Co⁺⁴가 되면서 외부도선으로 전자를 방출하게 되어 음극으로 이동하여 탄소와 결합하게 된다. 탈리된 리튬이온의 경우 전해질을 통하여 음극으로 이동한다. 이 때의 반응은 양극 활물질의 비자발적 환원이며 이로 인해 화학에너지로 저장된다. 각 전극에서 일어나는 반응은 다음과 같다. [10]



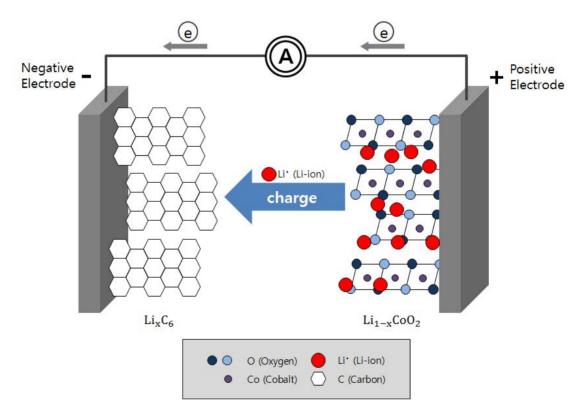


Fig. 2. Charging of lithium secondary battery.





방전 시에는 충전의 역반응이 진행되어 화학에너지가 전기에너지의 형태로 변환되며 이때 음극에 삽입되어 있던 리튬이온은 탈리되어 다시 양극으로 이동하게 된다. 대표적인 양극 활물질인 LiCoO2를 예로 들어보자면, 충전 시 외부 도선으로 받은 전자에 의해 Li_{1-x}CoO2의 Co⁺⁴가 환원되어 Co⁺³가 되고 음극에 삽입되어 있던 리튬이온이 탈리되어 양극으로 이동하게 된다. 이 때의 반응은 자발적인 반응이며, 이는 양극 활물질고 음극 활물질의 전위차로 인해 반응이 일어난다. 각 전극에서 일어나는 반응은 다음과 같다. [10]

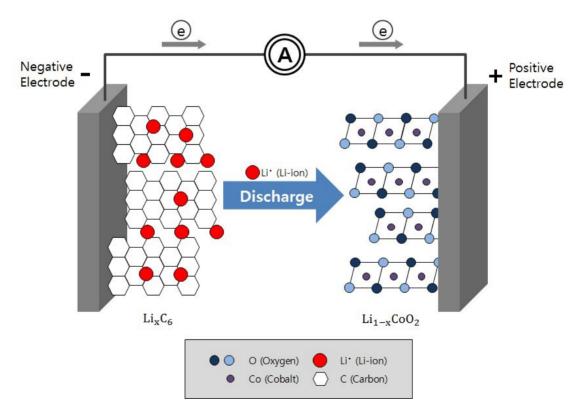


Fig. 3. Discharge of lithium secondary battery.



이차 전지로서의 성질을 나타내려면 충전과 방전을 반복적으로 수행할 수 있어야 하므로 전극 내에서 리튬 이온이 삽입 및 탈리가 잘 이루어 져야 하며, 전해질의 경우이온의 전달을 용이하게 할 수 있어야 한다. 또한 충전과 방전을 반복적으로 수행하는 과정 동안 전극의 구조가 안정해야 한다.





나. 리튬 이차 전지의 종류

리튬 이차 전지는 리튬 이온 전지(LIB)와 리튬 이온 폴리머 전지(LIPB, PLI), 리튬 폴리머 전지(LPB)로 나뉜다. 리튬 이차 전지를 구성하는 주요 구성 성분인 양극 (cathode)과 전해질(electrolyte), 음극(anode)에 따라 나누어지며, 이로 인해 평균전 압, 에너지밀도, 안정성 등의 특성이 달라진다. [11-15]

(1) 리튬 이온 전지 (lithium ion battery, LIB)

리튬 이온 전지는 음극 재료로 탄소를 사용하여 충, 방전이 진행되는 동안 리튬 이온이 삽입 또는 탈리가 되는 전지로, 이때 리튬은 항상 이온상태로 존재하게 되어 리튬 이온 전지라고 한다.

양극 활물질로는 리튬전이금속산화물을 보통 사용하며, 리튬전이금속산화물의 경우대기 중에서 안정하며, 고전압, 리튬의 삽입, 탈리 반응의 가역성이 우수하다. 주로리튬코발트산화물(LiCoO₂) 또는 리튬망간산화물(LiMn₂O₄) 등이 사용된다.

그러나 LIB의 가장 큰 단점은 폭발 위험성으로, 전지에 충격이 가해졌을 때 전지 내부의 단락이나 전지 케이스의 파손으로 인한 외부공기와의 접촉으로 격렬한 산화반 응으로 인한 발화 및 폭발의 위험성이 있다.

(2) 리튬 이온 폴리머 전지 (lithium ion polymer battery, LIPB)

리튬 이온 폴리머 전지는 리튬 이온 전지와 유사하나 전해질 부분이 다른 전지로, 액체 전해질이 아닌 고체 고분자 전해질이 사용된다. 고체 전해질을 사용함으로써 전해액의 누액이 없어 안정성이 우수하며, 전지의 박형화 또는 슬림화 등 디자인이 자유롭다는 장점을 가진다. 안정성이 우수하다는 장점으로 노트북, 휴대폰 등의 휴대용 기기는 물론 고도의 안전성이 필요한 분야의 축전지로도 응용이 가능하다.

그러나 고분자 내에서 리튬염의 해리가 어렵고, 리튬 이온이 원활하게 이동이 가능할 만큼 고분자 사슬 운동이 유연하지 못한 경우가 많았다. 그러한 이유로 이온전도도가 매우 낮아짐에 따라 순수 고체형 고분자 전해질의 경우 실제 전지에 적용하기에 어려움이 있다.





현재 상용화 되고 있는 리튬 이온 폴리머 전지의 경우 전해질을 겔 형 고분자 전해질을 사용하는데, 겔형 고분자 전해질이란 고분자 매트릭스 내의 미세 기공 부분에 리튬염이 유기 용매에 녹아있는 전해용액이 함침되어 있는 형태이다. 이러한 형태로 인하여 액체 전해질과 고체 전해질의 단점을 보완하는 연구가 이루어지고 있다.

(3) 리튬 폴리머 전지 (lithium polymer battery, LPB)

리튬 폴리머 전지는 리튬 금속 폴리머 전지(lithium metal polymer battery) 라고도 불리는데, 이는 음극을 기존 리튬 이온 전지와는 다르게 리튬 금속을 사용하기 때문이 다. 전극 전위가 높고 에너지 밀도가 큰 리튬 금속을 사용함으로써 고체 고분자 전해 질로의 리튬 이온의 이동을 가능케 한다. 최근 다양한 고분자 소재에 대해 이온전도도 의 향상, 고분자 사슬의 유연화, 리튬 금속과의 반응성을 개선하고자 하는 연구가 활 발하게 진행 중이다.

Table 2. 에서는 리튬 이차 전지의 종류와 특성에 대하여 정리 하였다.





Table 2. Characteristics of lithium secondary batteries.

	-15 010 FIFE		
	리튬 이온 전지	리튬 이온 폴리머 전지	리튬 금속 폴리머 전지
	(lithium ion	(lithium ion	(lithium metal
	battery)	polymer battery)	polymer battery)
음그	탄소전극	탄소전극	리튬금속
양극	금속 산화물 (LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄)	금속 산화물 (LiCoO ₂ , LiMn ₂ O ₄)	금속 산화물, 유기 황 화합물, 전도성 고분자
전해질	액체 전해질	고분자 전해질	고분자 전해질
평균전압	3.6 V	3.6 V	2.4~3 V
에너지 밀도	high	high	very high
싸이클 특성	excellent	good	poor
안정성	poor	medium	good



제 2절 고분자 전해질

1. 전해질

리튬 이차전지의 고안정성을 위해 중요시 되는 재료 중에는 리튬이온이 지나가는 통로인 전해질이 있으며, 이는 안정성뿐만 아닌 전지의 수명과도 관련이 있다.

전해질의 종류는 크게 액체 전해질과 고체 전해질로 나뉜다. 액체 전해질은 높은 이온 전도도와 높은 계면 특성을 가져 전지성능이 우수하나, 전해질로 사용된 유기용매가 유출될 시 발화로 인한 폭발의 가능성이 있다. 액체 전해질로 많이 쓰이는 유기용매에는 ethylene carbonate(EC), propylene carbonate(PC)등의 고 유전율(고점도)를 가진 용매와 dimethyl carbonate(DMC), ethylmethyl carbonate(EMC), diethyl carbonate (DEC) 등의 저 유전율(저점도)를 가진 용매 등이 있으며 이를 혼합하여 사용하기도 한다. 각 유기용매의 특성은 Table 3. 에 정리하였다. [16]

Table 3. Characteristics of organic solvents used as electrolyte for lithium secondary battery.

유기용매	융점 (℃)	비점 (℃)	점도 (cP, 40℃)	이온전도도 (×10 ⁻³ S/cm 1M LiPF ₆)
EC	39	248	1.86	7.2
PC	-49.2	241.7	2.53	5.8
DMC	0.5	90	0.59	7.1
EMC	-55	108	0.65	4.6
DEC	-43	126.8	0.75	3.1

유기용매를 사용한 전해질의 경우 폭발의 위험 및 발화의 가능성이 있다. 그러나 고체 고분자 전해질은 제조단가가 낮으며, 자체적으로 분리막 역할까지 하여 양극과 음극 간의 간격을 좁혀주므로 전지의 부피와 질량의 경제성을 가진다. 또한 구조적, 화학적으로 안정하며, 피부에 낮은 독성을 띈다. 이 때문에 안정성 향상을 위해 액체 전해질을 고체 전해질로 대체시키고자 하는 연구가 많이 진행되었다.





2. 고분자 전해질 (polymer electrolytes)

리튬 이차 전지에 사용되는 고분자 전해질은 완전 고상 형 전해질과 유기용매를 포함한 고분자 겔 형 전해질 두 가지로 분류할 수 있다.

완전 고상 형 전해질인 고체 고분자 전해질은 매트릭스로 작용하는 고분자와 이에 해리된 리튬 염으로 구성된다. 고분자-리튬염의 착체가 고분자 주사슬의 분절운동에따라 리튬이온을 이동시키는 시스템으로, 염을 해리할 수 있도록 고분자 주 쇄에 0, N, S 등의 극성인 원소를 도입한다. 이러한 원소들은 리튬이온과 배위결합을 하여 고분자-리튬염의 착체를 형성하게 되며 이온은 고분자 사슬의 분절 운동에 따라 연속적으로 상호작용의 상대를 바꾸어 가면서 이동하게 된다. 고체 고분자 전해질은 위(1. 전해질)의 설명과 같은 장점을 가지나, 고분자의 분절 운동은 결정 영역에서 크게 제한되므로 상온에서의 이온전도도가 낮아 상용화하기 힘든 문제가 있다. [13-15]

고분자 겔 형 전해질은 고분자 필름 내에 비점이 높은 액체전해질을 함침 시키고 이를 리튬염과 함께 고정화하여 이온을 이동시키는 시스템이다. 기존의 전지에 사용하던 액상의 전해질을 포함하고 있기 때문에 본질적으로 리튬이온의 전도도는 액체 전해질과 유사(10⁻³ S/cm, RT)하며, 전기화학적 특성 및 화학적 특성 또한 유사하여 쉽게 전지에 적용이 가능하다는 장점을 가진다. [17]

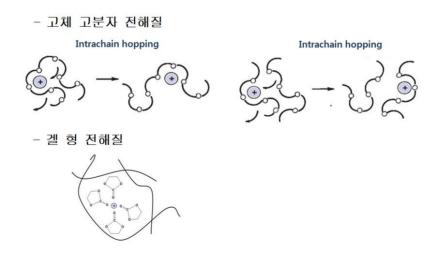


Fig. 4. Ion conduction mechanism of polymer electrolytes.



고분자 전해질의 요구조건은 다음과 같다.

- 이온전도도가 상온에서 최소 10⁻³ S/cm 이상이며, 저온(-10℃ 이하)에서도 10⁻⁴ S/cm이상의 전도도를 가져야 한다.
- 양극과 음극의 전극 반응 영역에서도 전해질의 전기화학적 분해가 없이 안정하며 이는 4.5 V 이상의 전위 창(electrochemical window)을 가져야 한다는 것을 의미한다.
- 전극과 화학적 반응을 하지 않아야 한다. 또한 전극물질과 화학적 및 전기화학적 으로 상용성이 있어 계면에 장벽으로 사용되지 않도록 해야 한다.
- 열적안정성이 있어야 한다.
- 전지 제조공정에 적합한 정도의 기계적 물성을 가져야 한다.

고분자 전해질로 사용되는 고분자는 대표적으로 poly(ethylene oxide)(PEO), poly(propylene oxide)(PPO), poly(vinylidene fluoride)(PVDF), polysiloxane 등이 있다. 그 중 가장 활발하게 연구가 되고 있는 PEO계 고분자는 다양한 무기염들을 잘용해시킬 뿐만 아니라 해리된 이온들을 잘 이동시키는 구조를 가지고 있다. 이는 비공유 전자쌍이 있는 산소 원자가 electron donor로 작용하기 때문이다. 또한 PEO는 C-C, C-O, C-H 결합만을 가지고 있어 전기적, 화학적으로 안정하여 고분자 전해질로 사용되기에 매우 적합하다. [18]

고체 고분자 전해질 내의 양이온의 이동은 고분자 주 사슬의 분절 운동에 의해 무정형인 영역에서 일어난다고 알려져 있다. 이온은 고분자 사슬의 분절 운동에 따라 연속적으로 상호작용의 상대를 바꾸어 가면서 이동하게 된다. 이는 고분자의 분절 운동이고분자와 양이온 사이의 공유 결합을 깨거나 만들게 되어 자유부피 (free volume)를 제공하기 때문이며, 이러한 자유부피를 통하여 이온들이 움직이게 된다. 고분자의 분절 운동은 결정 영역에서 제한되므로 결정성을 갖는 고분자를 재료로 쓸 경우 전해질의 이온 전도도는 일반적으로 매우 낮아지게 된다. [19-20]

PEO계 고분자의 경우 결정화도가 70~80%로 상온에서 높은 결정성을 가기므로 상온에서의 이온 전도도가 10⁻⁸S/cm로 매우 낮아 전해질로 적용하기 어렵기에 결정성을 낮추어 주기 위한 노력이 필요하다. PEO계 고분자의 결정성을 낮추는 방안은 다음과 같다.

- 결정성이 없는 고분자와 블렌드 한다.





- 가소제를 첨가하여 유리전이온도를 낮춰주어 주 사슬의 유연성을 향상시켜 준다.
- 저분자량의 ethylene oxide 곁가지를 비정질의 고분자의 주 사슬에 결합하여 PEO 의 결정화를 방해시킨다.
- 결정화 될 수 없는 가교고분자나 비정질의 고분자의 주 사슬에 분자량이 낮은 PEO 를 고정화 시켜준다.

결정성이 없는 고분자와 블렌드하는 방안의 경우 오랜 시간이 지나도 상분리가 일어나지 않아야 하며, 가소제를 첨가하여 주 사슬의 유연성을 향상시켜 결정화 방해하는 방안은 사슬간의 상호작용을 감소시켜 결정화가 억제되나 기계적강도의 약화를 수반하게 된다. 저분자량의 ethylene oxide 곁가지를 비정질의 고분자의 주 사슬에 결합하여 PEO의 결정화를 방해하게 되면 이온전도도는 향상되나 기계적 강도는 낮아진다는 단점이 있다. 결정화 될 수 없는 망상구조의 고분자에 분자량이 낮은 PEO를 고정화하게 되면 기계적강도 약화를 개선할 수 있으나 가교도가 너무 높을 경우 필름의 유연성을 떨어뜨려 전도도가 감소되게 되며, 너무 낮을 경우에는 기계적 물성을 유지하지 못하게 된다. [21-22]





제 3절 β-diketone

1. Acetylacetone (2,4-pentanedione) tautomerism

α 탄소에 수소 원자를 가지는 카보닐 화합물의 경우 enol 이성질체와 평형에 놓여 있다. 수소의 위치 변화를 수반하는 이러한 두 이성질체 사이의 자발적 상호 전환을 토토머 화(tautomerism)이라 한다. acetylacetone의 경우도 카보닐 기의 α 탄소에 수소원자를 가지므로 keto-enol tautomer 상태로 존재하게 된다. 대부분의 모노 카보닐 화합물의 경우 평형에서 케토형의 비율이 매우 크나, acetylacetone의 경우 콘쥬게이션에 의해 안정화 될 수 있으므로 엔올 형태가 더 우세하게 존재한다. [23-24]

Scheme 1. Acetylacetone tautomerism.

Acetylacetone은 약산성으로 용매 의존성 호변 이성질체 혼합물로서 존재한다. 엔올형태는 내부의 수소 결합에 의해 안정화 되며 엔올이 매우 반응성이 크기 때문에 카보 날 화합물의 화학 반응에서 중요한 큰 부분을 차지한다. 엔올 형태는 비극성 용매일때 더 많이 존재하며, 케토 형태는 물과 같은 극성용매 또는 수소결합 용매일 때 더많이 존재 할 수 있다. [25-26]

Table 4. Solvent-dependent keto-enol ratio.

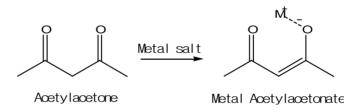
Solvent	$K_{keto ightarrow enol}$
Gas 상	11.7
Cyclohexane	42
Toluene	10
THF	7.2
DMSO	2
Water	0.23



2. Lithium acetylacetonate

Acetylacetone을 구조 내에 금속이온을 갖는 형태인 metal acetylacetonate로 합성하기 위한 가장 일반적인 방법은 acetylacetone을 금속염으로 처리하는 것이다. 이와같은 과정을 통하여 acetylacetone에서 수소이온은 제거되고 두 산소원자에 금속이 결합하여 6-원 킬레이트 고리를 형성한다. 이는 금속이온과의 dipole-ion 상호작용에 의한 것이며 이러한 상호작용이 큰 결과 금속이온과의 친화성이 높기 때문에 이루어 질수 있는 구조이다. [27-29]

acetylacetone을 lithium salt로 처리하면 lithium acetylacetonate의 형태가 된다. 이는 β -diketone 구조는 리튬이온과의 dipole-ion 상호작용이 크므로 형성될 수 있으며, 리튬이온과의 친화성이 높기 때문에 리튬 이온을 가진 형태로 존재할 수 있게 된다. [30-34]



Scheme 2. Synthesis of metal acetylacetonate.



제 3장 실험 방법

제 1절 시약 및 기기

1. 시약

본 실험에서는 액체 상태의 합성 반응물로 poly(ethylene glycol) mono methyl ether 350(MW 350, Aldrich), poly(ethylene glycol) mono methyl ether 550(MW 550, Aldrich), poly(ethylene glycol) 200(MW 200, Aldrich), poly(ethylene glycol) 300(MW 300, Aldrich), poly(ethylene glycol) 400(MW 400, Aldrich)을 사용하였으며, 고체 상태의 합성 반응물로는 poly(ethylene glycol) mono methyl ether 2000(MW 2000, Aldrich), poly(ethylene glycol) mono methyl ether 5000(MW 5000, Aldrich), poly(ethylene glycol) 2000(MW 2000, Aldrich), poly(ethylene glycol) 4000(MW 4000, Aldrich), poly(ethylene glycol) 6000(MW 6000, Aldrich), poly(ethylene glycol) 10000(MW 100 00, Aldrich)을 사용하였다. 이에 결합시킬 작용기에는 acetylacetone(99%+, Aldrich), lithium hydroxide(98%+, Aldrich)를 사용하였고, 전도도 측정을 위해 propylene carbonate(99.5%, Daejung), lithium perchlorate(95%+, Daejung)을 첨가하였으며, 모든 시약은 정제 없이 사용하였다.





2. 기기

본 연구의 합성 결과와 열적 특성, 전기화학적 특성을 조사하기 위해 사용된 기기는 다음과 같다.

FT-NMR spectrometer : JEOL JNM-NA300 FT-IR spectrometer : Shimadzu 8601PC

Liquid Ionic conductivity measurement : Forston Labs Lab Navigator (CON-BTA)

Electrochemical impedance spectroscopy: Won-a tech ZIVE MP2

Differential scanning calorimetry: TA Co. DSC 2010

Film thickness measurement : TESA u-hite



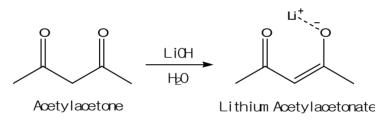


제 2절 합성

1. Lithium acetylacetonate의 합성

500ml 둥근 플라스크에 증류수 250ml와 lithium hydroxide 1.916g(80.0mmol)을 30분간 교반하여 완전히 용해시킨다. lithium hydroxide의 완전한 용해가 이루어진 후 실온에서 위의 둥근 플라스크에 acetylacetone (10.01g, 100.0mmol)을 가한다. 완전한용해가 이루어 진 후 혼합 용액을 실온에서 2시간 교반하였다.

반응 후 혼합물을 75℃에서 rotary evaporator를 이용하여 진공을 걸어주어 물을 제 거하였으며 백색의 고체와 액체 혼합물을 얻었다. 이를 dichloromethane으로 씻어주고 필터하여 미 반응 acetylacetone를 제거하였으며, 30℃ 진공오븐에서 건조하여 백색고 체를 수득하였다.



Scheme 3. Synthesis of metal acetylacetonate.

(Lithium hydroxide)



2. 용매에 따른 고분자의 합성

가. Toluene 에서의 β-diketone 작용기를 결합한 고분자의 합성

100ml 3구 플라스크에 toluene 35ml와 poly (ethylene glycol) mono methyl ether 3.5g(10.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (1.001g, 10.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가 이루어진 후 혼합 용액을 60℃에서 5시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 80℃에서 rotary evaporator를 이용하여 진공을 걸어주어 Toluene 과 미 반응 acetylacetone를 제거하고 남은 용액을 취한다.

생성물은 1.839%의 수득률을 보였다.

나. Chloroform 에서의 β-diketone 작용기를 결합한 고분자의 합성

100ml 3구 플라스크에 chloroform 35ml와 poly (ethylene glycol) mono methyl ethe r 3.5g(10.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (1.001g, 10.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가 이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 5시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 진공을 걸어주어 40℃에서 chloroform을 제거하고, 80℃에서 미 반응 acetylacetone를 제거한 뒤 남은 용액을 취한다. 생성물은 28%의 수득률을 보였다.





다. Tetrahydrofuran 에서의 β-diketone 작용기를 결합한 고분자의 합성

100ml 3구 플라스크에 tetrahydrofuran 35ml와 poly (ethylene glycol) mono methyl ether 3.5g(10.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (1.001g, 10.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가 이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 5시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 진공을 걸어주어 40℃에서 tetrahydrofuran을 제거하고, 80℃에서 미 반응 acetylacetone를 제거한 뒤 남은 용액을 취한다.

생성물은 23%의 수득률을 보였다.

라. Dimethylformamide 에서의 β-diketone 작용기를 결합한 고분자의 합성

100ml 3구 플라스크에 dimethylformamide 35ml와 poly (ethylene glycol) mono methyl ether 3.5g(10.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (1.001g, 10.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 되 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가 이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 5시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 85℃에서 rotary evaporator를 이용하여 진공을 걸어주어 dimethylformamide와 미 반응 acetylacetone를 제거하고 남은 용액을 취한다.

생성물은 0.675%의 수득률을 보였다.





마. Water 에서의 β-diketone 작용기를 결합한 고분자의 합성

100ml 3구 플라스크에 물 35ml와 poly (ethylene glycol) mono methyl ether 3.5g(10.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (1.001g, 10.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가 이루어진 후 혼합 용액을 60℃에서 5시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 80℃에서 rotary evaporator를 이용하여 진공을 걸어주어 물과 미반응 acetylacetone를 제거하고 남은 용액을 취한다.

생성물은 0.169%의 수득률을 보였다.

Scheme 4. Reaction scheme of hydroxyl group with acetylacetone.





3. Poly (ethylene glycol) mono methyl ether에 β-diketone 작용기를 결합한 고분자의 합성

가. 액체 상의 ACAC-PEG

(1) Poly (ethylene glycol) mono methyl ether (분자량 350)

500ml 3구 플라스크에 chloroform 200ml와 poly(ethylene glycol) mono methyl ether 35.0g(100.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (11.011g, 110.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전용해가 이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 5시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 진공을 걸어주어 40℃에서 chloroform을 제거하고, 80℃에서 미 반응 acetylacetone를 제거한 뒤 남은 용액을 취한다.

생성물은 55.3%의 수득률을 보였다.

(2) Poly (ethylene glycol) mono methyl ether (분자량 550)

500ml 3구 플라스크에 chloroform 200ml와 poly(ethylene glycol) mono methyl ether 27.5g(50.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (5.5055g, 55.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가 이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 5시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 진공을 걸어주어 40℃에서 chloroform을 제거하고, 80℃에서 미 반응 acetylacetone를 제거한 뒤 남은 용액을 취한다.





생성물은 35.6%의 수득률을 보였다.

Scheme 5. Synthesis of liquid ACAC-PEG.





나. 고체 상의 ACAC-PEG

(1) Poly (ethylene glycol) mono methyl ether (분자량 2000)

1000ml 3구 플라스크에 chloroform 300ml와 poly (ethylene glycol) mono methyl ether 40.0g(20.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (2.2022g, 22.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 12시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 40℃에서 진공을 걸어주어 300ml의 chloroform 중 100~200ml를 증발시키고 diethyl ether에 침전시켰다. 침전물을 필터후 25℃ 진공오븐에서 건조 하였다.

생성물은 17.3%의 수득률을 보였다.

(2) Poly (ethylene glycol) mono methyl ether (분자량 5000)

1000ml 3구 플라스크에 chloroform 500ml와 poly (ethylene glycol) mono methyl ether 50.0g(10.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (1.1011g, 11.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 12시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 40℃에서 진공을 걸어주어 300ml의 chloroform 중 100~200ml를 증발시키고 diethyl ether에 침전시켰다. 침전물을 필터후 25℃ 진공오븐에서 건조 하였다.

생성물은 19.3%의 수득률을 보였다.





Scheme 6. Synthesis of solid ACAC-PEG.





4. Poly (ethylene glycol)에 β-diketone 작용기를 결합한 고분자의 합성

가. 액체 상의 DiACAC-PEG

(1) Poly (ethylene glycol) (분자량 200)

500ml 3구 플라스크에 chloroform 200ml와 poly(ethylene glycol) 20.0g(100.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (22.022g, 220.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가 이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 5시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 진공을 걸어주어 40℃에서 chloroform을 제거하고, 80℃에서 미 반응 acetylacetone를 제거한 뒤 남은 용액을 취한다.

생성물은 38.6%의 수득률을 보였다.

(2) Poly (ethylene glycol) (분자량 300)

500ml 3구 플라스크에 chloroform 200ml와 poly(ethylene glycol) 30.0g(100.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (22.022g, 220.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가 이루어 진 후혼합 용액을 60℃에서 5시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 진공을 걸어주어 40℃에서 chloroform을 제거하고, 80℃에서 미 반응 acetylacetone를 제거한 뒤 남은 용액을 취한다.





생성물은 30.0%의 수득률을 보였다.

(3) Poly (ethylene glycol) (분자량 400)

500ml 3구 플라스크에 chloroform 200ml와 poly (ethylene glycol) 20.0g(50.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (11.011g, 110.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가 이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 5시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 진공을 걸어주어 40℃에서 chloroform을 제거하고, 80℃에서 미 반응 acetylacetone를 제거한 뒤 남은 용액을 취한다.

생성물은 34.0%의 수득률을 보였다.

Scheme 7. Synthesis of liquid DiACAC-PEG.





나. 고체 상의 DiACAC-PEG

(1) Poly (ethylene glycol) (분자량 2000)

1000ml 3구 플라스크에 chloroform 300ml와 poly (ethylene glycol) 40.0g(20.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (4.4044g, 44.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 12시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 40℃에서 진공을 걸어주어 300ml의 chloroform 중 100~200ml를 증발시키고 diethyl ether에 침전시켰다. 침전물을 필터후 25℃ 진공오븐에서 건조 하였다.

생성물은 15.7%의 수득률을 보였다.

(2) Poly (ethylene glycol) (분자량 4000)

1000ml 3구 플라스크에 chloroform 300ml와 poly (ethylene glycol) 40.0g(10.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (2.2022g, 22.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 12시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 40℃에서 진공을 걸어주어 300ml의 chloroform 중 100~200ml를 증발시키고 diethyl ether에 침전시켰다. 침전물을 필터후 25℃ 진공오븐에서 건조 하였다.

생성물은 16.2%의 수득률을 보였다.





(3) Poly (ethylene glycol) (분자량 6000)

1000ml 3구 플라스크에 chloroform 500ml와 poly (ethylene glycol) 60.0g(10.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (2.2022g, 22.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 12시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 40℃에서 진공을 걸어주어 500ml의 chloroform 중 100~200ml를 증발시키고 diethyl ether에 침전시켰다. 침전물을 필터후 25℃ 진공오븐에서 건조 하였다.

생성물은 20.2%의 수득률을 보였다.

(4) Poly (ethylene glycol) (분자량 10000)

1000ml 3구 플라스크에 chloroform 500ml와 poly (ethylene glycol) 50.0g(5.0mmol)을 교반시켜 완전히 용해시킨다. 적가 플라스크를 3구 플라스크 한쪽에 설치하고 acetylacetone (1.1011g, 11.0mmol)을 넣는다. 3구 플라스크 중 가운데 쪽에는 콘덴서를 설치해준다. 3구 플라스크 나머지 입구는 캡으로 막아준 뒤 모두 sealing 한다. 실온에서 acetylacetone을 적가 한 후 완전히 용해시킨다. 완전 용해가 이루어 진 후 혼합 용액을 60℃에서 12시간 가열하였다.

반응 후 혼합물을 rotary evaporator를 이용하여 40℃에서 진공을 걸어주어 500ml의 chloroform 중 100~200ml를 증발시키고 diethyl ether에 침전시켰다. 침전물을 필터후 25℃ 진공오븐에서 건조 하였다.

생성물은 17.1%의 수득률을 보였다.

Scheme 8. Synthesis of solid DiACAC-PEG.



제 3절 이온 전도도 측정

1. 액체 전해질의 이온전도도 측정

액체 전해질의 이온전도도를 측정하기 위해 전도도 센서(conductivity probe)로 두전극 사이에서 전류를 흐르게 하는 용액의 전도도를 측정하였다. 용액에서 이온의 흐름에 의해 전류가 흐르게 되며 따라서 이온의 농도가 높아지면 전도도 값이 높아지게된다. 센서는 실질적으로 저항의 역수인 전도성을 측정하게 되며, 전도성(G)과 전지상수(kc)를 곱하게 되면 전도도(C) 값이 된다. 식은 다음과 같다.

$$C = G \cdot kc$$

측정에 사용된 전도도 센서의 경우 $1.0 \, \mathrm{cm}^{-1}$ 의 전지 상수 값을 가지므로 이때 전도도와 전도성은 같은 값을 가지게 된다.

합성물과 PC의 비율은 3장 3절의 1과 같이 하였으며, 리튬 염으로 사용한 LiClO₄는 1M로 농도를 일정하게 하였다. 혼합용액에 넣어 준 LiClO₄의 경우 ultra sonic으로 모두 녹여주어 용액을 제조하였다. 용액 제조 후 상온에서 전도도 센서로 이온전도도를 측정하였다.



Fig. 5. Ionic conductivity measurement process for Liquid electrolytes.



2. 겔 전해질의 이온전도도 측정

고분자 겔 전해질의 이온전도도 및 전해질과 리튬 전극의 계면 특성을 알아보기 위해 한국 정보통신 기술협회에서 표준(TTAK.KO-10.0652)으로 지정한 측정법에 사용된방법인 임피던스(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 측정법을 사용하였다. 측정법은 다음과 같다. (TTAK.KO-10.0652 인용)

- 1) 일정한 넓이(A)와 두께(L)를 가지는 고체 전해질 샘플을 준비한다.
- 2) 판상의 샘플 양면에 이온 차단 전극으로써 전자 전도성이 큰 백금 또는 구리전극을 건식 증착하여 제작한다.
- 3) 샘플 양면의 전극을 통하여 교류전압을 인가한다. 이때 인가 조건은 일반적인 이차 전지의 액체 전해질과 동일한 범위를 사용한다. (진폭 5 mV ~ 10 mV, 주파수범위 0.1 Hz ~ 1 MHz)
- 4) 측정된 임피던스 궤적의 반원이 실수축과 만나는 교점으로부터 벌크전해질의 저항 (R_{b}) 을 구한 뒤 샘플의 넓이(A)와 두께(t)로부터 이온전도도 (δ) 를 구한다.

$$\delta(\Omega \bullet cm)^{-1} = \frac{t}{R_h \bullet A}$$

본 실험에서는 양극으로는 구리판을 이용하였으며 나머지조건은 TTAK.KO-10.0652와 동일하게 진행되었다.





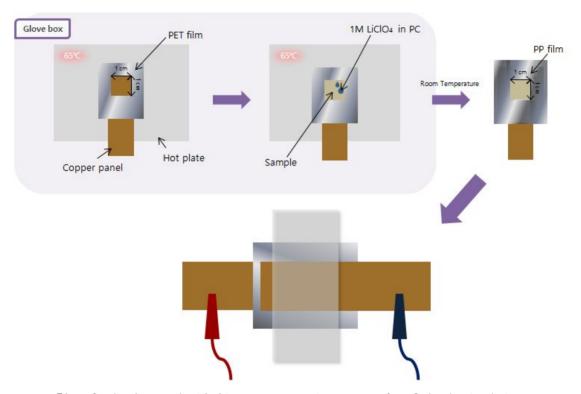


Fig. 6. Ionic conductivity measurement process for Gel electrolytes.



제 4장 결과

제 1절 합성

1. Lithium acetylacetonate 의 합성

Acetylacetone으로 metal acetylacetonate을 합성하기 위한 가장 일반적인 방법은 acetylacetone을 금속염으로 처리하는 것이다.

본 연구에서는 acetylacetone이 lithium acetylacetonate로 변환되는지의 여부를 확인하기 위하여 lithium hydroxide를 사용하였다. 반응 전 후인 acetylacetone과 lithium acetylacetonate FT-IR spectrum을 Fig. 7. (a)와 (b)에 나타내었다.

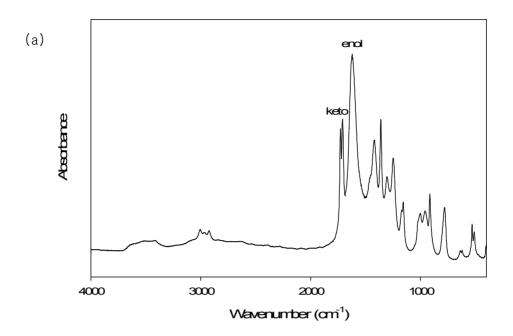
반응 전의 acetylacetone의 경우 keto-enol tautomer 꼴이라는 특징을 가져 keto form 일 때의 carbonyl C=0 peak (1727 cm⁻¹, 1708 cm⁻¹) 와 enol form 일 때의 carbonyl C=0 peak (1604 cm⁻¹), 0-H peak (3004~2924 cm⁻¹)를 가진다. (Fig. 7 (a))

반응 후의 lithium acetylacetonate의 경우 acetylacetone의 keto form 일 때 존재하던 carbonyl C=O peak (1727 cm⁻¹, 1708 cm⁻¹)가 사라졌다. 또한 acetylacetone enol form 일 때의 carbonyl C=O peak (1600 cm⁻¹)는 존재하는 것을 확인하였다. (Fig. 7 (b))

이로 인해 lithium acetylacetonate가 합성되었음을 확인하였다.







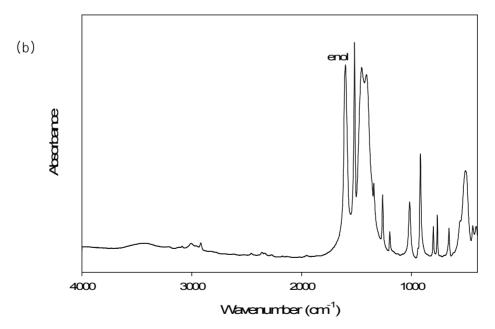


Fig. 7. (a) FT-IR of acetylacetone, (b) FT-IR of Lithium acetylacetonate.



2. 용매에 따른 고분자 합성의 반응 양상

용매에 따른 β-diketone 작용기 결합의 반응 양상을 확인하기 위하여 poly (ethylene glycol) mono methyl ether (분자량 350)와 acetylacetone을 사용하였다. poly (ethylene glycol) mono methyl ether 와 acetylacetone은 1:1의 몰 비로 사용하였으며, 용매의 양과 반응 온도는 동일한 조건에서 실험하였다.

반응의 여부는 1 H-NMR로 확인하였으며, 각각의 용매에 따른 1 H-NMR spectrum은 다음 그림에 나타내었다.

Poly (ethylene glycol) mono methyl ether의 말단 -OH 기에 acetylacetone 작용기가 결합하게 되면 δ 2.80에 존재하던 -OH의 peak가 사라지게 된다. 또한 acetylacetone(β -diketone) 작용기의 세 번째 탄소에 결합하는 경우 세 번째 탄소의 수소 하나와 양 말단 CH_3 의 수소 여섯 개가 1:6의 비를 가지게 된다. 이때 acetylacetone의 3번째 탄소의 수소는 δ 5.51의 peak를 가지며, 양 말단 CH_3 의 수소는 δ 2.05의 peak를 가진다. 반응은 1 H-NMR spectrum으로 확인하였으며, poly (ethylene glycol) mono methyl ether의 δ 3.38 CH_3 -O peak의 적분 비를 3으로 기준하여 acetylacetone의 세 번째 탄소의 수소를 확인하였다.

용매로 toluene을 사용한 경우 δ 5.51 peak의 적분 비는 0.02108인 것을 확인하였다. 또한 δ 2.80의 -아이의 peak가 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 acetylacetone 작용기 결합 반응에 적합하지 못한 용매로 판단하였다. (Fig. 9 (c))

용매로 chloroform을 사용한 경우 δ 5.51 peak의 적분 비는 0.28인 것을 확인하였다. 또한 δ 2.80의 -어머의 peak가 줄어들었으나 용매로 tetrahydrofuran을 사용한 경우와 비교하였을 때 더 많이 존재하는 것으로 보아 더 많은 acetylacetone을 가할 시반응이 더 진행 될 것으로 판단하였으며 반응의 부산물이 다른 용매들과 비교하였을 때 소량 생성되는 것을 확인하였다. 이를 통해 acetylacetone 작용기 결합 반응에 적합한 용매로 판단하였다. (Fig. 9 (b))

용매로 tetrahydrofuran을 사용한 경우 δ 5.51 peak의 적분 비는 0.21인 것을 확인하였다. 또한 δ 2.80의 -어H의 peak가 줄어들었으며 용매로 chloroform을 사용한 경우와 비교하였을 때보다 소량 존재하는 것으로 판단하였다. 이를 통해 acetylacetone 작용기 결합 반응에 적합하지 못한 용매로 판단하였다.

용매로 dimethylformamide을 사용한 경우 δ 5.51 peak의 적분 비는 0.00675인 것





을 확인하였다. 또한 δ 2.80의 -아이의 peak가 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 acetylacetone 작용기 결합 반응에 적합하지 못한 용매로 판단하였다.

용매로 water을 사용한 경우 δ 5.51 peak의 적분 비는 0.00169으로 인 것을 확인하였다. 또한 δ 2.80의 -0H의 peak가 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 acetylacetone 작용기 결합 반응에 적합하지 못한 용매로 판단하였다.

동일한 조건에서 용매의 종류만 달리하여 합성한 결과 용매마다 반응의 여부가 달라지고 결합한 β-diketone의 양이 달라지는 것을 확인하였으며, 용매로 chloroform을 사용한 경우가 적분비가 0.28로 가장 많은 반응이 진행된 것으로 확인하였다. 따라서반응에 사용될 용매를 chloroform으로 결정하였다. (Fig.8)

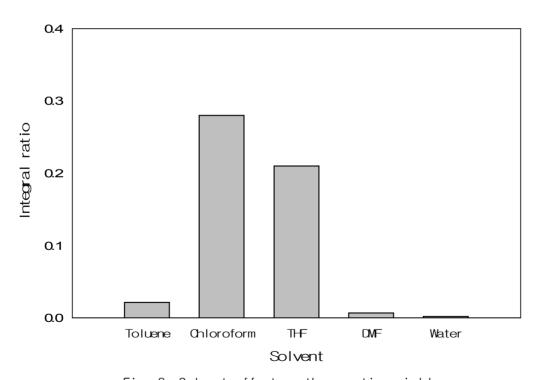


Fig. 8. Solvent effect on the reaction yield.





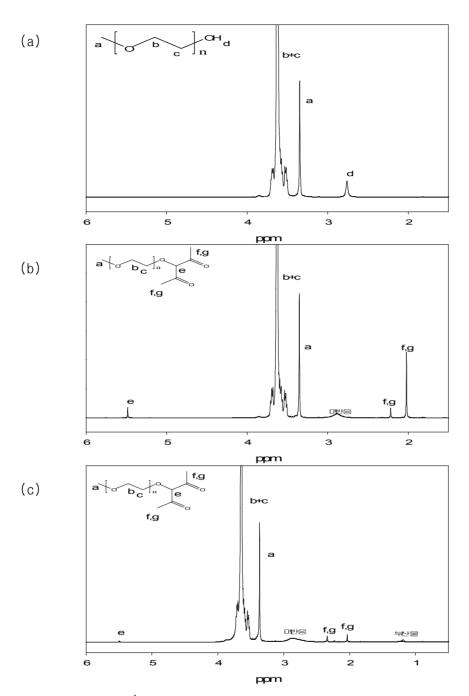


Fig. 9. ¹H-NMR spectra (a) Poly (ethylene glycol) mono methyl ether, (b) After the reaction with acetylacetone in chloroform, (c) After the reaction with acetylacetone in toluene.



3. Poly (ethylene glycol) mono methyl ether에 β-diketone 작용기를 결합한 고분자의 합성

가. 액체 상의 ACAC-PEG

분자량 350, 550인 액체 상의 poly (ethylene glycol) mono methyl ether에 β -diketone 작용기를 결합시켰으며, 이때 poly (ethylene glycol) mono methyl ether와 acetylacetone은 1:1.1의 몰 비로 반응하였다.

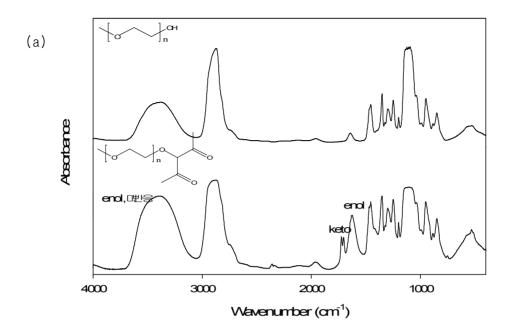
반응의 여부는 FT-IR과 ¹ H-NMR로 확인하였으며, FT-IR spectrum과 ¹ H-NMR spectrum은 다음 그림에 나타내었다.

Poly (ethylene glycol) mono methyl ether의 말단 -OH 기에 acetylacetone (β -diketone) 작용기가 결합하게 되면 δ 2.80에 존재하던 -OH의 peak가 감소하게 된다. 또한 acetylacetone 작용기가 keto form으로 존재하는 경우 세 번째 탄소의 수소하나와 양 말단 CH3 의 수소 여섯 개가 1:6의 비를 가지게 된다. 이때 acetylacetone의 3번째 탄소의 수소는 δ 5.51의 peak를 가지며, 양 말단 CH3 의 수소는 δ 2.05의 peak를 가진다. acetylacetone의 작용기가 enol form으로 존재하는 경우 양 말단 CH3 의 수소 여섯 개가 δ 2.25의 위치에 존재하게 된다. 반응의 수득률은 1 H-NMR spectrum으로 확인하였으며, poly (ethylene glycol) mono methyl ether의 δ 3.38 CH3 -O peak의 적분 비를 3으로 기준하여 keto form일 때의 acetylacetone의 양 말단 CH3 의 수소 여섯 개(δ 2.05)의 적분비와 enol form일 때의 acetylacetone의 양 말단 CH3 의 수소 여섯 개(δ 2.25)의 적분비를 더한 값을 6으로 나누어 확인하였다.





(1) Poly (ethylene glycol) mono methyl ether의 분자량 350



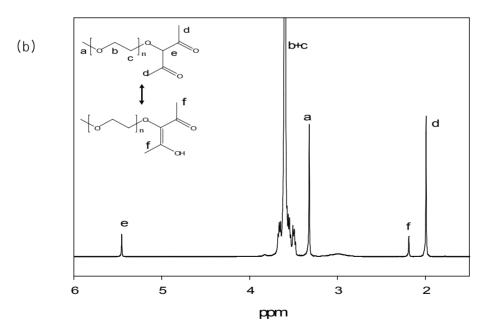
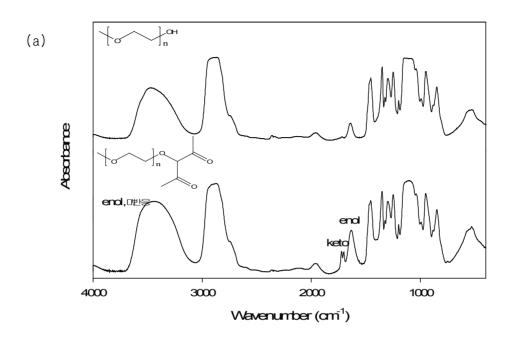


Fig. 10. (a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG350 to ACAC-PEG350, (b) ¹H-NMR of ACAC-PEG350.





(2) Poly (ethylene glycol) mono methyl ether의 분자량 550



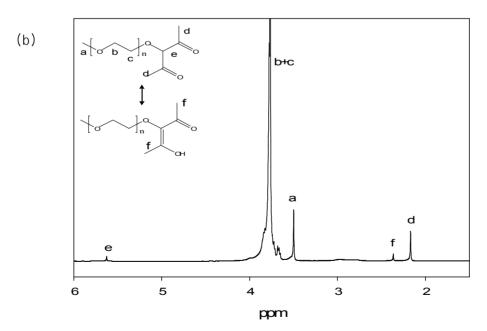


Fig. 11. (a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG550 to ACAC-PEG550, (b) ¹H-NMR of ACAC-PEG550.





나. 고체 상의 ACAC-PEG

분자량 2000, 5000인 고체 상의 poly (ethylene glycol) mono methyl ether에 β-diketone 작용기를 결합시켰으며, 이때 poly (ethylene glycol) mono methyl ether와 acetylacetone은 1:1.1의 몰 비로 반응하였다.

반응의 여부는 FT-IR과 ¹ H-NMR로 확인하였으며 FT-IR spectrum과 ¹ H-NMR spectrum은 다음 그림에 나타내었다.

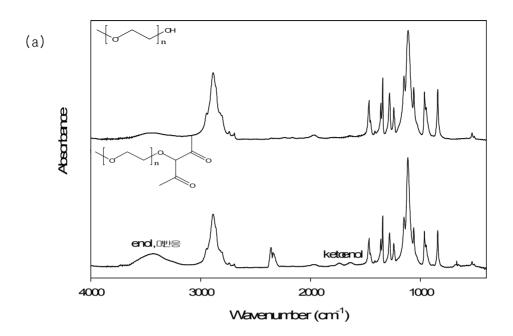
반응 후의 FT-IR spectrum과 반응 전의 FT-IR spectrum을 비교하였을 때, poly (ethylene glycol) 에서는 존재하지 않았던 peak인 Keto form 일 때의 carbonyl C=0 peak (1729 cm⁻¹, 1709 cm⁻¹) 와 enol form 일 때의 carbonyl C=0 peak (1627 cm⁻¹), 0-H peak (3304~2924 cm⁻¹)가 생성되었다. 이를 통해 poly (ethylene glycol) mono methyl ether에 acetylacetone(β-diketone) 작용기가 결합하였음을 확인하였다.

Poly (ethylene glycol) mono methyl ether의 말단 -OH 기에 acetylacetone (β -diketone) 작용기가 결합하게 되면 δ 2.80에 존재하던 -OH의 peak가 감소하게 된다. 또한 acetylacetone 작용기가 keto form으로 존재하는 경우 세 번째 탄소의 수소하나와 양 말단 CH3 의 수소 여섯 개가 1:6의 비를 가지게 된다. 이때 acetylacetone의 3번째 탄소의 수소는 δ 5.51의 peak를 가지며, 양 말단 CH3 의 수소는 δ 2.05의 peak를 가진다. acetylacetone의 작용기가 enol form으로 존재하는 경우 양 말단 CH3 의 수소 여섯 개가 δ 2.25의 위치에 존재하게 된다. 반응의 수득률은 1 H-NMR spectrum으로 확인하였으며, poly (ethylene glycol) mono methyl ether의 δ 3.38 CH3 -O peak의 적분 비를 3으로 기준하여 keto form일 때의 acetylacetone의 양 말단 CH3 의 수소 여섯 개(δ 2.05)의 적분비와 enol form일 때의 acetylacetone의 양 말단 CH3 의 수소 여섯 개(δ 2.25)의 적분비를 더한 값을 6으로 나누어 확인하였다.





(1) Poly (ethylene glycol) mono methyl ether의 분자량 2000



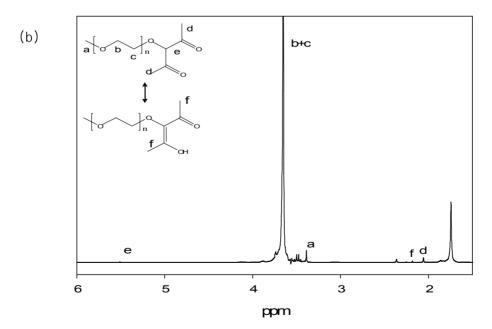
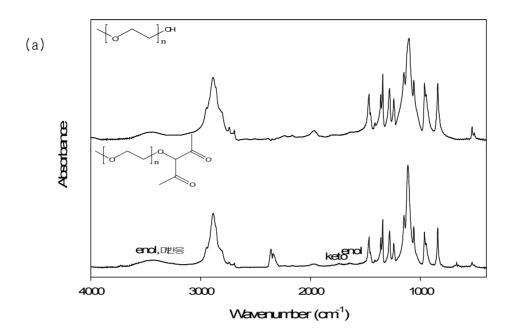


Fig. 12. (a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG2000 to ACAC-PEG2000, (b) ¹H-NMR of ACAC-PEG2000.





(2) Poly (ethylene glycol) mono methyl ether의 분자량 5000



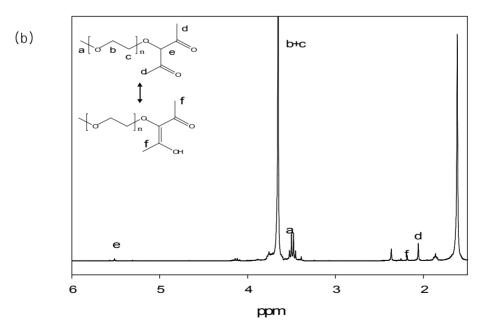


Fig. 13. (a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG350 to ACAC-PEG5000, (b) ¹H-NMR of ACAC-PEG5000.





4. Poly (ethylene glycol)에 β-diketone 작용기를 결합한 고분자의 합성

가. 액체 상의 DiACAC-PEG

분자량 200, 300, 400인 액체 상의 poly (ethylene glycol)에 β-diketone 작용기를 결합시켰으며, 이때 poly (ethylene glycol)와 acetylacetone은 1:2.2의 몰 비로 반응하였다.

반응의 여부는 FT-IR과 ¹ H-NMR로 확인하였으며 FT-IR spectrum과 ¹ H-NMR spectrum은 다음 그림에 나타내었다.

반응 후의 FT-IR spectrum과 반응 전의 FT-IR spectrum을 비교하였을 때, poly (ethylene glycol) 에서는 존재하지 않았던 peak인 Keto form 일 때의 carbonyl C=0 peak (1729 cm⁻¹, 1709 cm⁻¹) 와 enol form 일 때의 carbonyl C=0 peak (1627 cm⁻¹), 0-H peak (3304~2924 cm⁻¹)가 생성되었다. 이를 통해 poly (ethylene glycol)에 acetylacetone(β-diketone) 작용기가 결합하였음을 확인하였다.

Poly (ethylene glycol)의 acetylacetone 작용기가 keto form으로 존재하는 경우세 번째 탄소의 수소 하나와 양 말단 $\mathrm{CH_3}$ 의 수소 여섯 개가 1:6의 비를 가지게 된다. 이때 acetylacetone의 3번째 탄소의 수소는 δ 5.51의 peak를 가지며, 양 말단 $\mathrm{CH_3}$ 의 수소는 δ 2.05의 peak를 가진다. acetylacetone의 작용기가 enol form으로 존재하는 경우 양 말단 $\mathrm{CH_3}$ 의 수소 여섯 개가 δ 2.25의 위치에 존재하게 된다. 반응의 수득률은 1 H-NMR spectrum으로 확인하였으며, poly (ethylene glycol)의 δ 3.61~3.72의 $\mathrm{O-CH_2}$ $\mathrm{CH_2}$ $\mathrm{-O}$ peak의 적분 비를 각각 16.54, 25.64, 34.73 으로 기준하여 keto form일 때의 acetylacetone의 양 말단 $\mathrm{CH_3}$ 의 수소 여섯 개(δ 2.05)의 적분비와 enol form일 때의 acetylacetone의 양 말단 $\mathrm{CH_3}$ 의 수소 여섯 개(δ 2.25)의 적분비를 더한 값을 12로 나누어 확인하였다.





(1) Poly (ethylene glycol)의 분자량 200

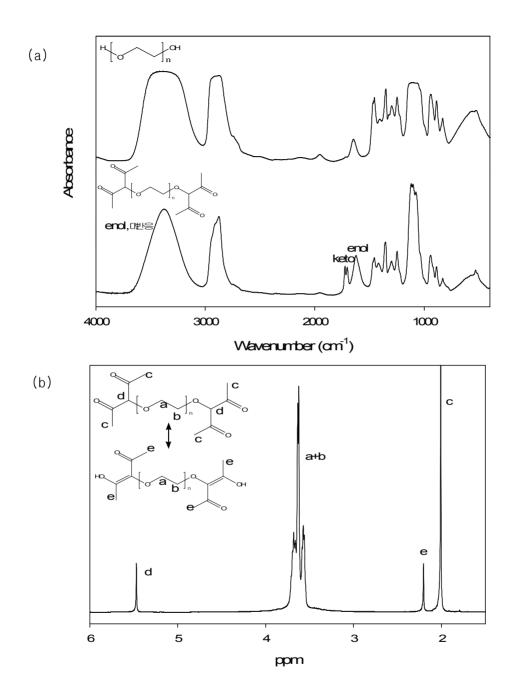
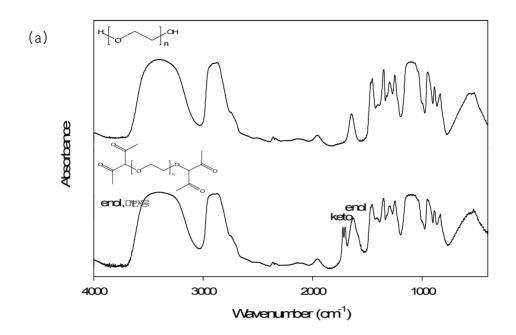


Fig. 14. (a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG200 to DiACAC-PEG200, (b) ¹H-NMR of DiACAC-PEG200.



(2) Poly (ethylene glycol)의 분자량 300



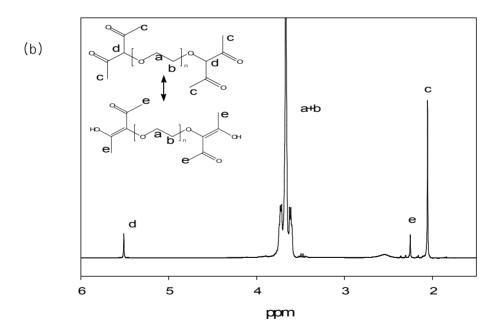
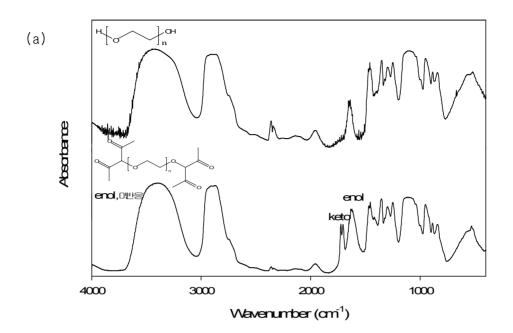


Fig. 15. (a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG300 to DiACAC-PEG300, (b) ¹H-NMR of DiACAC-PEG300.





(3) Poly (ethylene glycol)의 분자량 400



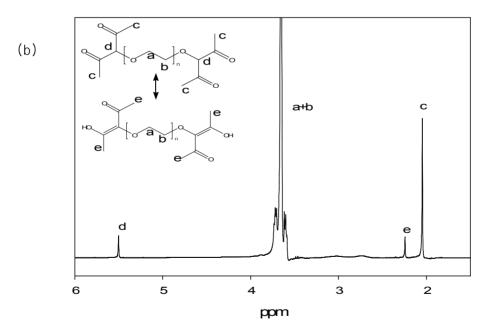


Fig. 16. (a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG400 to DiACAC-PEG400, (b) ¹H-NMR of DiACAC-PEG400.





나. 고체 상의 DiACAC-PEG

분자량 2000, 4000, 6000, 10000인 고체 상의 poly (ethylene glycol)에 β-diketone 작용기를 결합시켰으며, 이때 poly (ethylene glycol)와 acetylacetone은 1:1.1의 몰 비로 반응하였다.

반응의 여부는 FT-IR과 ¹ H-NMR로 확인하였으며, 각각의 용매에 따른 FT-IR spectrum과 ¹ H-NMR spectrum은 다음 그림에 나타내었다.

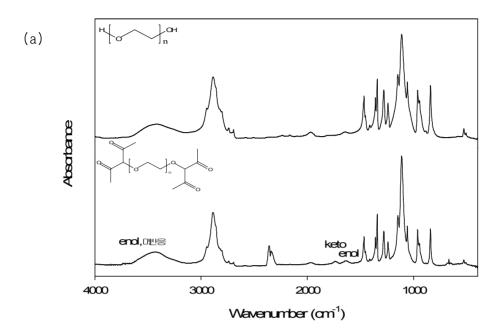
반응 후의 FT-IR spectrum과 반응 전의 FT-IR spectrum을 비교하였을 때, poly (ethylene glycol) 에서는 존재하지 않았던 peak인 Keto form 일 때의 carbonyl C=0 peak (1729 cm⁻¹, 1709 cm⁻¹) 와 enol form 일 때의 carbonyl C=0 peak (1627 cm⁻¹), 0-H peak (3304~2924 cm⁻¹)가 생성되었다. 이를 통해 poly (ethylene glycol)에 acetylacetone(β-diketone) 작용기가 결합하였음을 확인하였다.

Poly (ethylene glycol)의 acetylacetone 작용기가 keto form으로 존재하는 경우세 번째 탄소의 수소 하나와 양 말단 $\mathrm{CH_3}$ 의 수소 여섯 개가 1:6의 비를 가지게 된다. 이때 acetylacetone의 3번째 탄소의 수소는 δ 5.51의 peak를 가지며, 양 말단 $\mathrm{CH_3}$ 의 수소는 δ 2.05의 peak를 가진다. acetylacetone의 작용기가 enol form으로 존재하는 경우 양 말단 $\mathrm{CH_3}$ 의 수소 여섯 개가 δ 2.25의 위치에 존재하게 된다. 반응의 수득률은 1 H-NMR spectrum으로 확인하였으며, poly (ethylene glycol)의 δ 3.61~3.72의 0- $\mathrm{CH_2}$ $\mathrm{CH_2}$ $^-$ 0 peak의 적분 비를 각각 180.18, 362.00, 543.82, 907.45으로 기준하여 keto form일 때의 acetylacetone의 양 말단 $\mathrm{CH_3}$ 의 수소 여섯 개(δ 2.05)의 적분비와 enol form일 때의 acetylacetone의 양 말단 $\mathrm{CH_3}$ 의 수소 여섯 개(δ 2.25)의 적분비를 더한 값을 12로 나누어 확인하였다.





(1) Poly (ethylene glycol) 의 분자량 2000



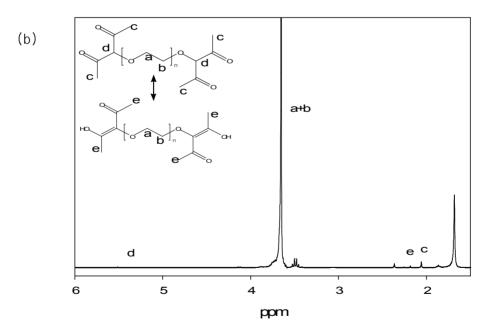
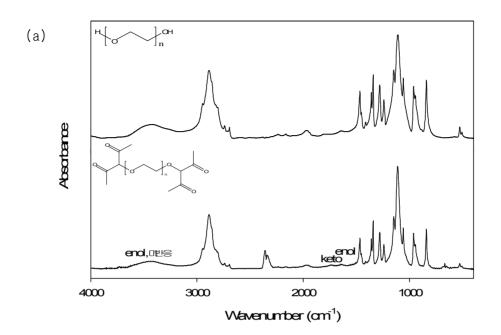


Fig. 17. (a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG2000 to DiACAC-PEG2000, (b) ¹H-NMR of DiACAC-PEG2000.





(2) Poly (ethylene glycol) 의 분자량 4000



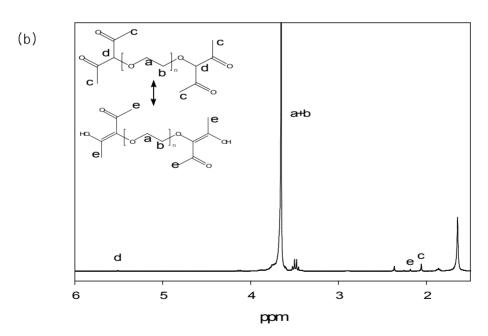
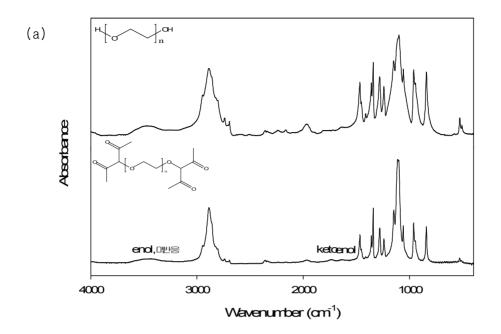


Fig. 18. (a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG4000 to DiACAC-PEG4000, (b) ¹H-NMR of DiACAC-PEG4000.





(3) Poly (ethylene glycol) 의 분자량 6000



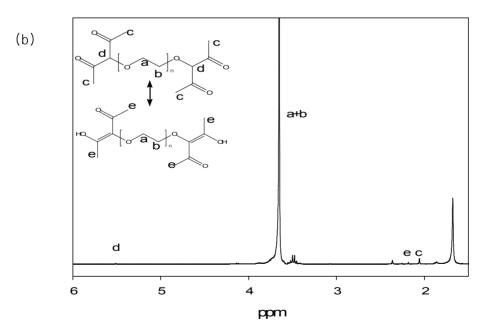
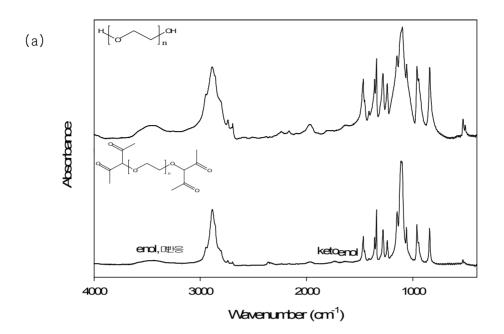


Fig. 19. (a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG6000 to DiACAC-PEG6000, (b) ¹H-NMR of DiACAC-PEG6000.





(4) Poly (ethylene glycol) 의 분자량 10000



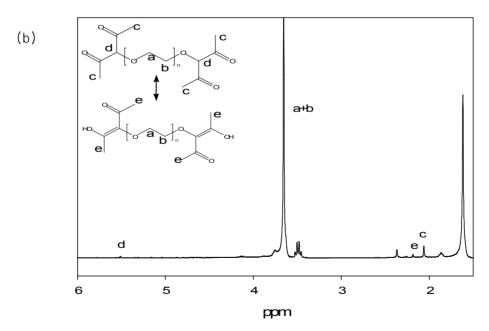


Fig. 20. (a) FT-IR spectral change after the reaction from PEG10000 to DiACAC-PEG10000, (b) ¹H-NMR of DiACAC-PEG10000.





5. Melting point measurement

Differential scanning calorimetry(DSC)로 고체 합성물의 melting point를 측정하였다. 측정 결과 ACAC-PEG, DiACAC-PEG의 녹는점 또한 반응물의 녹는점과 같이 분자량이 증가할수록 증가하는 것을 확인하였다. 또한 반응물의 녹는점과 ACAC-PEG, DiACAC-PEG의 녹는점은 많은 차이가 없는 것을 확인할 수 있었다.

가. ACAC-PEG

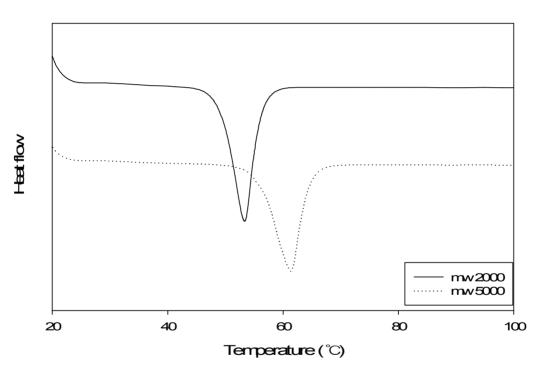


Fig. 21. ACAC-PEG DSC curve.

Table 5. Melting points before and after ACAC-PEG reaction.

	2000	5000
Reactant	52	60-64
Product	53.4	61.4





나. DiACAC-PEG

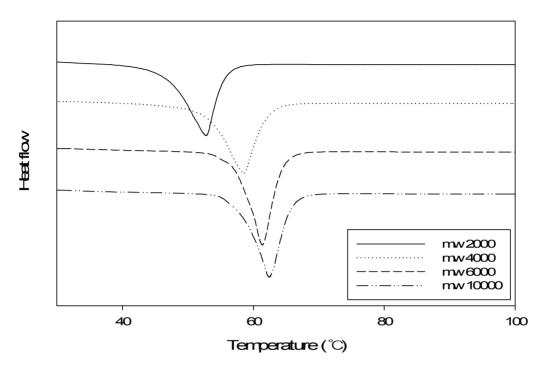


Fig. 22. DiACAC-PEG DSC curve.

Table 6. Melting points before and after DiACAC-PEG reaction.

	2000	4000	6000	10000
Reactant	52-54	58-61	60-63	63-65
Product	52.8	58.8	61.4	62.6



제 2절 이온 전도도 측정

1. 액체 전해질의 이온전도도 측정 결과

액체 전해질의 이온전도도는 2장 3절의 1과 같은 방법으로 측정하였다.

가. ACAC-PEG

합성 전의 PC의 함량이 0%일 때의 poly (ethylene glycol) mono methyl ether 350의 이온전도도를 측정한 결과 $430 \,\mu\,\text{S/cm}$ 의 값이 나왔으며, 이를 합성 후의 PC의 함량이 0%일 때의 이온전도도 값인 $1000 \,\mu\,\text{S/cm}$ 와 비교하였을 때 이온전도도는 2배 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다.

합성 전의 PC의 함량이 0%일 때의 poly (ethylene glycol) mono methyl ether 550의 이온전도도를 측정한 결과 $174 \,\mu\,\text{S/cm}$ 의 값이 나왔으며, 이를 합성 후의 PC의 함량이 0%일 때의 이온전도도 값인 $308 \,\mu\,\text{S/cm}$ 와 비교하였을 때 이온전도도는 2배 정도 증가한 것을 확인할 수 있었다.

이는 리튬 이온과의 dipole-ion 상호작용이 큰 구조인 β-diketone 작용기로 인하여 향상된 것으로 생각된다. 또한 합성 전의 poly (ethylene glycol) mono methyl ether 의 경우 강한 점성을 띄나 합성 후 점도가 눈에 띄게 낮아진 것을 확인할 수 있었으며 이러한 영향으로 인해 이온전도도가 향상된 것으로 보인다.





(1) Poly (ethylene glycol) mono methyl ether (분자량 350)

Table 7. Ionic conductivity according to PC/ACAC-PEG350 electrolyte ratio.

PC (%)	PC 양	합성물 양	전체 양	염의 양	이온전도도
	(ml)	(ml)	(ml)	(g)	(µS/cm)
0	0	4.00	4.00	0.4270	1000
5	0.20	3.80	4.00	0.4271	1143
10	0.40	3.60	4.00	0.4264	1401
15	0.60	3.40	4.00	0.4268	1638
20	0.80	3.20	4.00	0.4270	1875

(2) Poly (ethylene glycol) mono methyl ether (분자량 550)

Table 8. Ionic conductivity according to PC/ACAC-PEG550 electrolyte ratio.

PC (%)	PC 양	합성물 양	전체 양	염의 양	이온전도도
	(ml)	(ml)	(ml)	(g)	(μS/cm)
0	0	4.00	4.00	0.4267	308
5	0.20	3.80	4.00	0.4273	351
10	0.40	3.60	4.00	0.4264	454
15	0.60	3.40	4.00	0.4266	589
20	0.80	3.20	4.00	0.4270	811



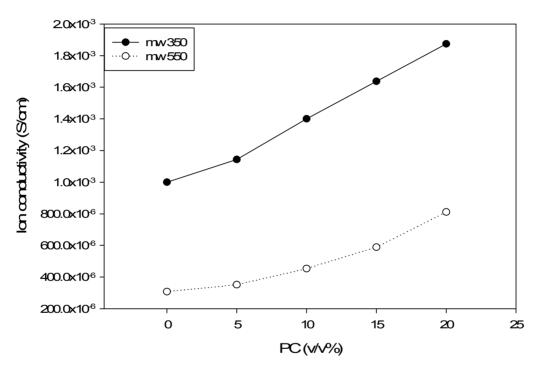


Fig. 23. The effect of PC content on the lonic conductivity in Liquid ACAC-PEG.



나. DiACAC-PEG

합성 전의 PC의 함량이 0%일 때의 poly (ethylene glycol) 200의 이온전도도를 측정한 결과 335 μ S/cm의 값이 나왔으며, 이를 합성 후의 PC의 함량이 0%일 때의 이온전도도 값인 1789 μ S/cm와 비교하였을 때 이온전도도는 5배 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다.

합성 전의 PC의 함량이 0%일 때의 poly (ethylene glycol) 300의 이온전도도를 측정한 결과 $148 \, \mu \, \text{S/cm}$ 의 값이 나왔으며, 이를 합성 후의 PC의 함량이 0%일 때의 이온전도도 값인 $502 \, \mu \, \text{S/cm}$ 와 비교하였을 때 이온전도도는 3배 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다.

합성 전의 PC의 함량이 0%일 때의 poly (ethylene glycol) 400의 이온전도도를 측정한 결과 $101 \,\mu\,\text{S/cm}$ 의 값이 나왔으며, 이를 합성 후의 PC의 함량이 0%일 때의 이온전도도 값인 $313 \,\mu\,\text{S/cm}$ 와 비교하였을 때 이온전도도는 3배 이상 증가한 것을 확인할 수 있었다.

이는 리튬 이온과의 dipole-ion 상호작용이 큰 구조인 β-diketone 작용기로 인하여 향상된 것으로 생각된다. 또한 합성 전의 poly (ethylene glycol)의 경우 poly (ethylene glycol) mono methyl ether 보다도 더 강한 점성을 띄나 합성 후 점도가 눈 에 띄게 낮아진 것을 확인할 수 있었으며 이러한 영향으로 인해 이온전도도가 향상된 것으로 보인다.

(1) Poly (ethylene glycol) (분자량 200)

Table 9. Ionic conductivity according to PC/DiACAC-PEG200 electrolyte ratio.

PC (%)	PC 양	합성물 양	전체 양	염의 양	이온전도도
PG (%)	(ml)	(ml)	(ml)	(g)	(µS/cm)
0	0	4.00	4.00	0.4270	1789
5	0.20	3.80	4.00	0.4271	2100
10	0.40	3.60	4.00	0.4264	2365
15	0.60	3.40	4.00	0.4268	2721
20	0.80	3.20	4.00	0.4270	2968





(2) Poly (ethylene glycol) (분자량 300)

Table 10. Ionic conductivity according to PC/DiACAC-PEG300 electrolyte ratio.

PC (%)	PC 양	합성물 양	전체 양	염의 양	이온전도도
	(ml)	(ml)	(ml)	(g)	(µS/cm)
0	0	4.00	4.00	0.4270	502
5	0.20	3.80	4.00	0.4271	638
10	0.40	3.60	4.00	0.4264	767
15	0.60	3.40	4.00	0.4268	957
20	0.80	3.20	4.00	0.4270	1200

(3) Poly (ethylene glycol) (분자량 400)

Table 11. Ionic conductivity according to PC/DiACAC-PEG400 electrolyte ratio.

PC (%)	PC 양	합성물 양	전체 양	염의 양	이온전도도
PG (%)	(ml)	(ml)	(ml)	(g)	(µS/cm)
0	0	4.00	4.00	0.4270	313
5	0.20	3.80	4.00	0.4271	355
10	0.40	3.60	4.00	0.4264	465
15	0.60	3.40	4.00	0.4268	703
20	0.80	3.20	4.00	0.4270	920





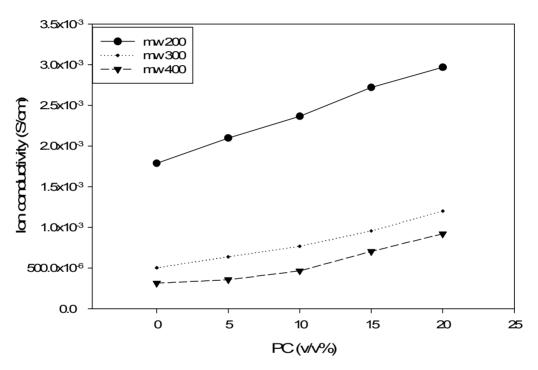


Fig. 24. The effect of PC content on the lonic conductivity in Liquid DiACAC-PEG.



2. 겔 전해질의 이온전도도 측정 결과

겔 전해질의 이온전도도는 2장 3절의 2와 같은 방법으로 측정하였다.

가. B-diketone 작용기의 영향

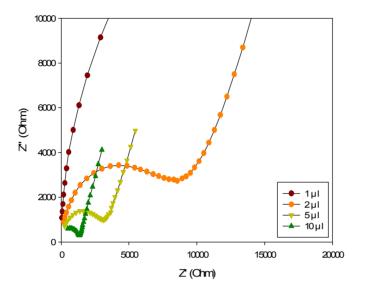
β-diketone 작용기가 전도도에 미치는 영향을 확인하기 위해 ACAC-PEG2000 겔 전해 질의 반응 전과 반응 후의 전도도를 비교하였다.

첨가제로 사용한 $PC(1M \ LiClO_4)$ 를 $4\mu \ l$ 이하 첨가 시에는 ACAC-PEG2000 이 충분히 겔화 되지 못한 것을 육안으로 관찰하였으며, $5\mu \ l$ 이상 첨가 시 결정이 녹아 겔을 형성 한 것을 확인하였다.

켈이 형성되기 전인 4μ I 이하 첨가 시에는 반응 전의 경우가 반응 후보다 전도도가 높았으나, 켈이 형성된 이후인 5μ I 이상 첨가 시 반응 전보다 반응 후의 전도도가 높았으며 첨가제의 양이 늘어날수록 전도도의 차이도 증가하는 것을 볼 수 있었다.







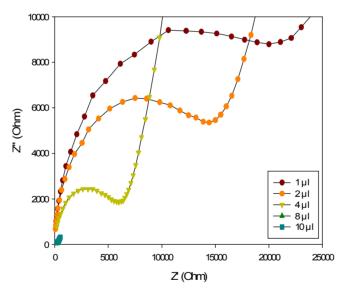


Fig. 25. (a) Nyquist plot of poly (ethylene glycol) mono methyl ether 2000 gel electrolyte, (b) Nyquist plot of ACAC-PEG 2000 gel electrolyte.





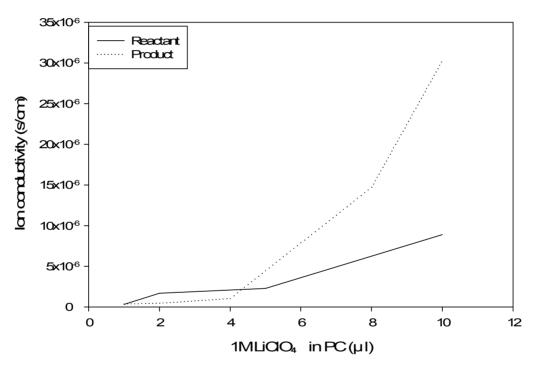


Fig. 26. Comparison of ionic conductivity for an unreacted PEG and ACAC-PEGs having β -diketone moiety.



나. ACAC-PEG

분자량이 전도도에 미치는 영향을 확인하기 위해 분자량이 2000과 5000인 ACAC-PEG의 전도도를 비교하였다.

측정결과 첨가제로 사용한 $PC(1M \ LiClO_4)$ 를 $4\mu \ l$ 이하 첨가 시에는 ACAC-PEG2000과 ACAC-PEG50000이 충분히 겔화 되지 못한 것을 육안으로 관찰하였으며, $5\mu \ l$ 이상 첨가 시 결정이 녹아 겔을 형성한 것을 확인하였다.

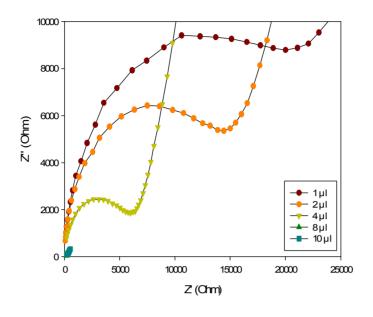
켈이 형성되기 전인 4μ I 이하 첨가 시에는 전도도의 차이가 미미하였으나, 켈이 형성된 이후인 5μ I 이상 첨가 시 ACAC-PEG2000과 ACAC-PEG5000의 전도도 차이가 뚜렷해졌으며 분자량이 2000인 경우가 5000보다 항상 이온전도도가 높았다. 또한 첨가제의양이 늘어날수록 전도도의 차이도 증가하는 것을 볼 수 있었다.

Table 12. Ionic conductivity according to PC/ACAC-PEG electrolyte ratio.

		1	2	4	8	10
2000	Thickness	0.00902	0.00645	0.00664	0.00515	0.00606
	Bulk resistance	25141	14472	6429	350	200
	lonic	2 50 × 10 ⁻⁷	4.46×10 ⁻⁷	1.03 × 10 ⁻⁶	1.47×10^{-5}	3.03×10^{-5}
	conductivity	3.39 × 10				
5000	Thickness	0.01368	0.0094	0.00558	0.00458	0.00316
	Bulk resistance	209470	42430	6035	486	163
	lonic	6 53 × 10 ⁻⁸	2.22×10 ⁻⁷	9.25 × 10 ⁻⁷	9.42×10 ⁻⁶	1 04 × 10 ⁻⁵
	conductivity	0.55 ^ 10				1.34 ^ 10







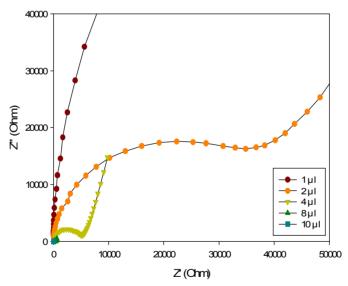


Fig. 27. (a) Nyquist plot of ACAC-PEG 2000 gel electrolyte, (b) Nyquist plot of ACAC-PEG 5000 gel electrolyte.



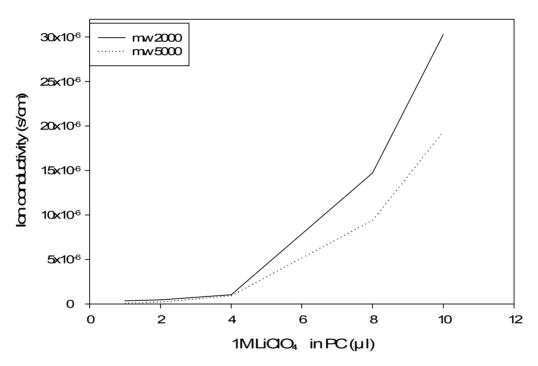


Fig. 28. The effect of molecular weight on the ionic conductivity in ACAC-PEG.



다. DiACAC-PEG

분자량이 전도도에 미치는 영향을 확인하기 위해 분자량이 2000, 4000, 6000, 10000인 DiACAC-PEG의 전도도를 비교하였다.

측정결과 첨가제로 사용한 $PC(1M \ LiClO_4)$ 를 4μ l 이하 첨가 시에는 충분히 겔화 되지 못한 것을 육안으로 관찰하였으며, 5μ l 이상 첨가 시 결정이 녹아 겔을 형성한 것을 확인하였다.

또한 분자량이 2000인 경우 나머지 4000, 6000, 10000에 비해 전도도가 확연히 높았으며, 나머지의 경우도 분자량이 낮은 순인 4000, 6000, 10000 순으로 전도도가 높은 것을 확인하였다. 또한 첨가제의 양을 늘릴수록 그 차이도 증가하는 것을 볼 수 있었다.

Table 13. Ionic conductivity according to PC/DiACAC-PEG electrolyte ratio.

	1	2	4	8	10
Thickness	0.01278	0.01124	0.01163	0.01188	0.01194
2000 Bulk resistance	29034	10916	807	168	131
lonic conductivity	4.40×10^{-7}	1.03×10^{-6}	1.44×10^{-5}	7.07×10^{-5}	9.11×10^{-5}
Thickness	0.02134	0.02369	0.02146	0.02285	0.0217
4000 Bulk resistance	471933	300447	86964	6003	1185
lonic conductivity	4.52 × 10 ⁻⁸	7.88×10^{-8}	2.47×10^{-7}	3.81×10^{-6}	1.83×10^{-5}
Thickness	0.00873	0.00401	0.00210	0.00394	0.00921
6000 Bulk resistance	210750	63056	2023	1073	646
lonic conductivity	4.14×10 ⁻⁸	6.36×10^{-8}	1.04×10^{-6}	3.67×10^{-6}	1.43×10^{-5}
Thickness	0.00574	0.00719	0.00837	0.00898	0.011
10000 Bulk resistance	68893	39439	34692	6443	1008
lonic conductivity	8.33 × 10 ⁻⁸	1.82×10^{-7}	2.41×10^{-7}	1.39 × 10 ⁻⁶	1.09×10^{-5}





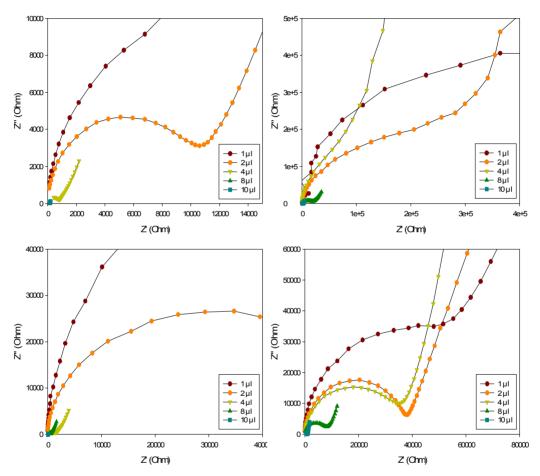


Fig. 29. (a) Nyquist plot of DiACAC-PEG 2000 gel electrolyte, (b) Nyquist plot of DiACAC-PEG 4000 gel electrolyte, (c) Nyquist plot of DiACAC-PEG 6000 gel electrolyte and (d) Nyquist plot of DiACAC-PEG 10000 gel electrolyte.



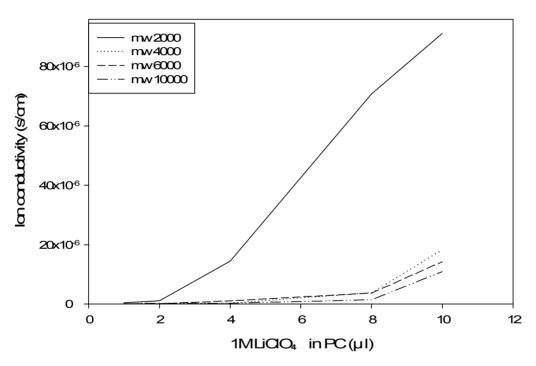


Fig. 30. The effect of molecular weight on the ionic conductivity in DiACAC-PEG.



제 5장 결론

본 연구에서는 poly (ethylene glycol) mono methyl ether 와 poly (ethylene glycol)에 acetylacetone을 결합하여 액상의 ACAC-PEG와 DiACAC-PEG, 고체상의 ACAC-PEG와 DiACAC-PEG를 제조하였다. 그 후 액체 전해질의 이온전도도와 겔 전해질의 이온전도도를 측정하였으며 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1. Poly (ethylene glycol) mono methyl ether와 poly (ethylene glycol)에 β -diketone 형태인 acetylacetone을 작용기로 결합하는 경우 chloroform을 용매로 사용한 경우가 가장 반응 수득률이 높은 것을 확인하였으며, 이에 따라 ACAC-PEG와 DiACAC-PEG를 합성하였다.
- 2. 액상의 ACAC-PEG의 경우 반응 전에 비해 이온전도도가 2배정도 증가한 것을 확인하였으며, 액상의 DiACAC-PEG의 경우 반응 전에 비해 이온전도도가 3배 이상 증가한 것을 확인하였다. 또한 PC의 첨가 비율이 증가할수록 전도도가 향상되는 것을 확인할 수 있었으며, PC를 20% 첨가하였을 시 이온전도도가 모두 10⁻³S/cm 정도 되었다.
- 3. 겔상의 ACAC-PEG2000의 경우 첨가제를 4ul 이하 첨가 시에는 PEG가 충분히 겔 화되지 못한 것을 육안으로 관찰하였으며, 첨가제를 5ul 이상 첨가 시 결정이 녹아 겔을 형성한 것을 확인하였다. 또한 겔이 형성된 이후 반응 전에 비해 반응 후의 전도도가 높았으며 첨가제의 양을 늘릴수록 그 차이도 증가하는 것을 볼 수 있었다.
- 4. 액체 전해질과 겔 전해질 모두 PEG의 분자량이 작을수록 이온전도도가 증가 하였으며, 이는 분자량이 작을수록 사슬의 유동성이 커지기 때문이라고 판단된다.
- 5. 액체 전해질과 겔 전해질 모두 작용기를 결합한 후인 DiACAC,ACAC-PEG가 PEG보다 이온 전도도가 높았으며, 이는 리튬이온과의 큰 dipole-ion 상호작용을 갖는 구조인 β-diketone 작용기로 인하여 향상되었다고 판단된다.





참고문헌

- 1. Besenhard, Jürgen O., ed. Handbook of battery materials. John Wiley & Sons, (2008).
- 2. K. Mizushima, PC Jones, PJ Wiseman, and JB Goodenough, Mater. Res. Bull., 25, 783 (1980).
- 3. Tarascon, J-M., and Michel Armand, Nature, 414, 6861, 359-367 (2001).
- 4. Scrosati, Bruno, and Jürgen Garche, Power Sources, 195, 9, 2419-2430 (2010).
- 5. Balakrishnan, P. G., R. Ramesh, and T. Prem Kumar, Power Sources 155, 2, 401-414 (2006).
- 6. Yang, Chun-Chen. Power Sources 109, 1, 22-31 (2002).
- 7. Sakai, Tetsuo, Ituki Uehara, and Hiroshi Ishikawa, Alloys and Compounds, 293, 762-769 (1999).
- 8. Kang, Kisuk, et al., Science, 311, 5763, 977-980 (2006).
- 9. Seki, Shiro, et al., Physical Chemistry B, 110, 21, 10228-10230 (2006).
- 10. Isaacson, M. J., et al., Battery Conference on Applications and Advances, 2000. The Fifteenth Annual. IEEE, (2000).
- 11. Poizot, P. L. S. G., et al., Nature, 407, 6803, 496-499 (2000).
- 12. Johnson, Bradley A., and Ralph E. White., Power Sources, 70, 1, 48-54 (1998).
- 13. Meyer, Wolfgang H., Advanced materials, 10, 6, 439-448 (1998).
- 14. Moore, Stephen W., and Peter J. Schneider., SAE Technical Paper, No. 2001-01-0959 (2001).
- 15. Kim, Jeong Rae, et al., Electrochimica Acta, 50, 1, 69-75 (2004).
- 16. Blomgren, G. E., and J. P. Gabano., Lithium batteries. by Gabano JP (1983).
- 17. Song, J. Y., Y. Wang, and C. C. Wan., Power Sources 77, 2, 183-197 (1999).
- 18. W. Wieczorek, D. Raducha, J. R. Stevens, J., Phys. Chem. B, 102, 8725 (1998).





- 19. V. Kuppa, E. Manias, Chem. Mater ., 14, 2171 (2002).
- 20. Y. J. Lee, B. K. Choi, Polymer (Korea), 22, 765 (1998).
- 21. C. S. Harris, T. G. Rukavina, Electrochim. Acta, 40, 2315 (1995).
- 22. L. Gao, D. D. McDonald, J. Electrochem. Soc., 114, 1174 (1997).
- 23. Caminati, W.; Grabow, J.-U., J. Am. Chem. Soc., 128, 3, 854-857(2006).
- 24. Manbeck, Kimberly A., Boaz, Nicholas C., Bair, Nathaniel C., et al., J. Chem. Educ. 88, 10, 1444-1445 (2011).
- 25. Yoshida, Z., Ogoshi, H., Tokumitsu, T., Tetrahedron, 26, 7, 5691-569 (1970).
- 26. Reichardt, Christian., Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry 3, Wiley-VCH (2003).
- 27. O'Brien, Brian., Co(tfa)3 & Co(acac)3 handout, Gustavus Adolphus College.
- 28. Albrecht, M., Schmid, S., De Groot, M., Weis, P., Fröhlich, R., Chem. Comm., 2526-2527 (2003).
- 29. Mehrotra, R. C., Metal Beta-diketonates and Allied Derivatives, Academic Press (1978).
- 30. Raban, Morton, Eric A. Noe, and Gaku Yamamoto, American Chemical Society 99,
- 20, 6527-6531 (1977).
- 31. Zhu, Nan, et al., Electrochimica Acta, 55, 20, 5813-5818 (2010).
- 32. Kim, Mun-Kyu, et al., power sources, 99, 1, 34-40 (2001).
- 33. Murray, Royce W., and Louis Kenneth Hiller, Analytical Chemistry, 39, 11, 1221-1229 (1967).
- 34. Johnson, Lonnie G., Richard Breitkopf, and John Baxley, U.S. Patent No. 6,511,516. 28 Jan. (2003).

