



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0108025
(43) 공개일자 2023년07월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01G 11/56 (2013.01) H01G 11/84 (2013.01)

(52) CPC특허분류

H01G 11/56 (2021.01)

H01G 11/84 (2021.01)

(21) 출원번호 10-2022-0003329

(22) 출원일자 2022년01월10일

심사청구일자 2022년01월10일

(71) 출원인

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중학

서울특별시 양천구 목동로 212, 718동 304호(목동, 목동신시가지아파트7단지)

문승재

서울특별시 서대문구 성산로17길 5, 정혜빌딩 505호(연희동)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 20 항

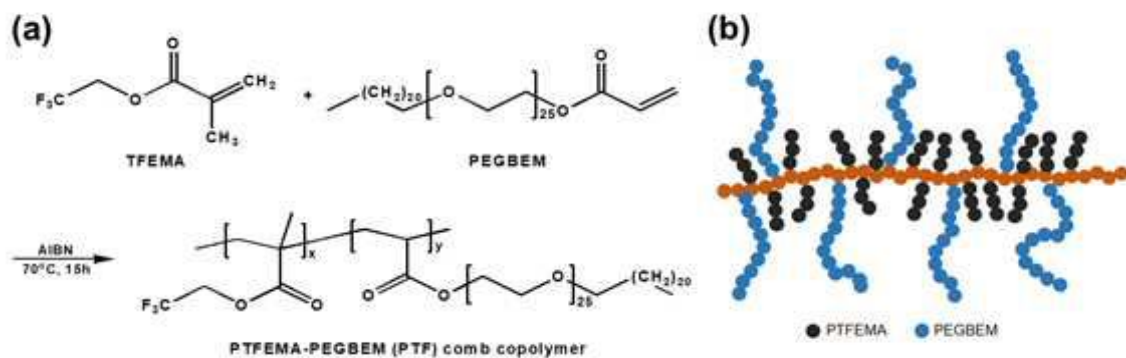
(54) 발명의 명칭 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체, 이를 포함하는 고분자 고체 전해질막, 상기 고분자 고체 전해질막을 포함하는 슈퍼커패시터 및 상기 고분자 고체 전해질막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체, 이를 포함하는 고분자 고체 전해질막, 상기 고분자 고체 전해질막을 포함하는 슈퍼커패시터 및 상기 고분자 고체 전해질막의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명은 소수성 작용기인 플루오로알킬기를 포함하는 제1 단량체와 소수성 작용기인 메틸기와 친수성 작용기인 에틸렌

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



옥사이드기를 포함하는 제2 단량체를 자유 라디칼 중합하여 자가 정렬된 마이셀 형태를 가지는 기계적 강도 및 이온전도도가 우수한 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 합성할 수 있다.

또한 본 발명은 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 및 이온성 액체를 포함하는 고분자 고체 전해질막을 제조함으로써 자가 정렬된 마이셀 구조 사이에 이온성 액체가 침투하여 이온 통로를 형성하고, 전하 및 이온 이동성을 증대시켜 전기화학적 성능 및 전극 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 또한 접착력이 우수하여 전극과 전해질 사이의 계면 저항을 방지할 수 있고, 이로 인해 충방전 속도 및 에너지 밀도가 우수한 이점이 있다.

(52) CPC특허분류

Y02E 60/13 (2020.08)

(72) 발명자

강두루

서울특별시 성북구 한천로 509, 104동 402호(석관동, 코오롱아파트)

이소연

서울특별시 서대문구 신촌로7안길 41, B101호(창천동, 신촌빌리지 B동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315007
과제번호	2017R1D1A1B06028030
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원사업
연구과제명	물질이동과 전기전달의 대비논법을 통한 가속화된 이중상 멤브레인 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105756
과제번호	2018M3A7B4071535
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발사업
연구과제명	직접인쇄 가능한 고에너지/고출력 전고체 슈퍼커패시터의 전극 및 전해질 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.01.01 ~ 2021.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

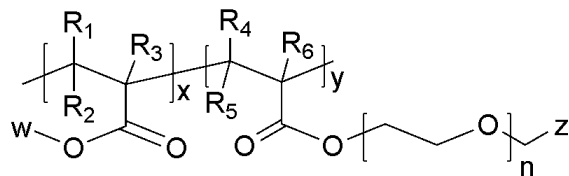
소수성을 갖는 플루오로알킬기를 포함하는 제1 단량체의 일 말단에 소수성을 갖는 메틸기와 친수성을 갖는 에틸렌옥사이드기를 포함하는 제2 단량체가 자유 라디칼 중합에 의해 공중합된 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체.

청구항 2

제1항에 있어서

상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_{20} 의 알킬기이고,

x 및 y 는 각 반복단위의 반복수로서, x 는 90 내지 130이고, y 는 15 내지 25이며, $x:y$ 는 3:1 내지 9:1이고,

n 은 20 내지 30의 정수이고,

w 는 $-CH_2CF_3$, $-CH_2CH_2CF_3$ 및 $-CH_2CF_2CF_2H$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종이고,

z 는 $-(CH_2)_mCH_3$ (이때, m 은 15 내지 40의 정수임)이다.)

청구항 3

제1항에 있어서

상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체가 1:9 내지 5:5 중량비로 중합된 것인 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중에서 선택된 어느 한 항의 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스; 및 이온성 액체;를 포함하는 고분자 고체 전해질막.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스는 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체가 자가 정렬되어 소수성 고분자 코어와 친수성 고분자 쉘을 구성하는 구형의 마이셀 구조를 형성하는 것인 고분자 고체 전해질막.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 내 사슬 간 거리(d-spacing)가 5.5 내지 7 nm인 것인 고분자 고체 전해질막.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 이온성 액체는 4급 암모늄계 양이온, 이미다졸리움계 양이온, N-하이드록시알킬피리디늄계 양이온, 피라졸리움계 양이온, 피롤리늄계 양이온, 4급 포스포니움계 양이온, 티아졸리움계 양이온 및 셀포니움계 양이온으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 수소이온(H^+)을 생성할 수 있는 양이온과, 비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드, 트리플루오르메탄설포네이트 및 트리스(트리플루오르메틸 설폰닐)메타나이드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 불소(Fluorine)를 함유한 소수성 음이온을 포함하는 것인 고분자 고체 전해질막.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 이온성 액체는 [에틸트리메틸암모늄][비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드], [하이드록시에틸트리메틸암모늄][비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드], [1-하이드록시에틸-3-메틸-이미다졸리움][비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드] 및 [1-에틸-3-메틸-이미다졸리움][비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드]로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 고분자 고체 전해질막.

청구항 9

제4항에 있어서,

상기 고분자 고체 전해질막은 상기 고분자 매트릭스 5 내지 30 중량% 및 이온성 액체 70 내지 95 중량%를 포함하는 것인 고분자 고체 전해질막.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 고분자 고체 전해질막은 25 °C에서의 이온전도도가 1 내지 5 mS/cm인 것인 고분자 고체 전해질막.

청구항 11

제4항의 고분자 고체 전해질막; 및 상기 고분자 고체 전해질막의 양 면에 위치하는 전극;을 포함하는 슈퍼커패시터.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 슈퍼커패시터는 에너지 밀도가 20 내지 30 Wh/kg이고, 파워 밀도가 500 내지 600 W/kg인 것인 슈퍼커패시터.

청구항 13

유기용매에 소수성을 갖는 플루오로알킬기를 포함하는 제1 단량체, 소수성을 갖는 메틸기와 친수성을 갖는 에틸렌옥사이드기를 포함하는 제2 단량체 및 개시제를 투입하고, 자유 라디칼 중합에 의해 공중합시켜 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 제조하는 단계;

상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체에 이온성 액체를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및

상기 혼합용액을 기재에 도포한 후 건조하여 고분자 고체 전해질막을 제조하는 단계;

를 포함하는 고분자 고체 전해질막의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 유기용매는 에틸 아세테이트(ethyl acetate), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF) 및 테트라하이드로퓨란(THF)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 고분자 고체 전해질막의 제조방법.

청구항 15

제13항에 있어서,

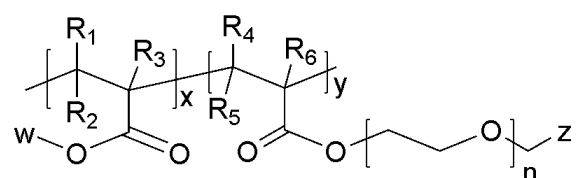
상기 개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN), t-부틸 퍼옥사이드(t-butyl peroxide, TBPO) 및 벤조페논(benzophenone)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 고분자 고체 전해질막의 제조방법.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 것인 고분자 고체 전해질막의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_{20} 의 알킬기이고,

x 및 y 는 각 반복단위의 반복수로서, x 는 90 내지 130이고, y 는 15 내지 25이며, $x:y$ 는 3:1 내지 9:1이고,

n 은 20 내지 30의 정수이고,

w는 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 및 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종이고,

z는 $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ (이때, m은 15 내지 40의 정수임)이다.)

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 제조하는 단계는 50 내지 90 °C에서 10 내지 30 시간 동안 자유 라디칼 중합시키는 것인 고분자 고체 전해질막의 제조방법.

청구항 18

제13항에 있어서,

상기 혼합용액은 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 5 내지 30 중량% 및 이온성 액체 70 내지 95 중량%를 포함하는 것인 고분자 고체 전해질막의 제조방법.

청구항 19

제13항에 있어서,

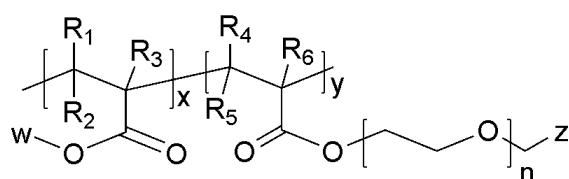
상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고,

상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체가 2:8 내지 4:6 중량비로 중합된 것이고,

상기 고분자 매트릭스는 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체가 자가 정렬되어 소수성 고분자 코어와 친수성 고분자 셸을 구성하는 구형의 마이셀 구조를 형성하는 것이고,

상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 내 사슬 간 거리(d-spacing)가 5.8 내지 6.5 nm인 고분자 고체 전해질막의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_{10} 의 알킬기이고,

x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 100 내지 120이고, y는 18 내지 22이며, x:y는 4:1 내지 7:1이고,

n은 20 내지 30의 정수이고,

w는 $-\text{CH}_2\text{CF}_3$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 이고,

z는 $-(\text{CH}_2)_m\text{CH}_3$ (이때, m은 20 내지 30의 정수임)이다.)

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 유기용매는 에틸 아세테이트(ethyl acetate)이고,

상기 개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN)이고,

상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 제조하는 단계는 65 내지 75 °C에서 16 내지 18 시간 동안 자유 라디칼 중합시키고,

상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고,

상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체가 2.5:7.5 내지 3.5:6.5 중량비로 중합된 것이고,

상기 고분자 매트릭스는 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체가 자가 정렬되어 소수성 고분자 코어와 친수성 고분자 쉘을 구성하는 구형의 마이셀 구조를 형성하는 것이고,

상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 내 사슬 간 거리(d-spacing)가 5.9 내지 6.2 nm이고,

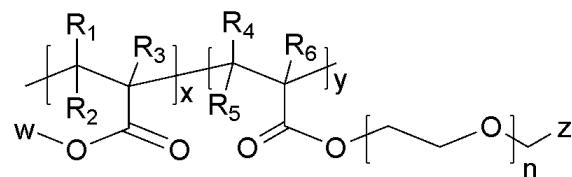
상기 이온성 액체는 [1-에틸-3-메틸-이미다졸리움][비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드]이고,

상기 혼합용액은 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 13 내지 17 중량% 및 이온성 액체 83 내지 87 중량%를 포함하고,

상기 고분자 고체 전해질막을 제조하는 단계는 34 내지 36 °C의 진공 오븐에서 23 내지 25 시간 동안 건조시키고,

상기 고분자 고체 전해질막은 25 °C에서의 이온전도도가 1.8 내지 2.3 mS/cm인 것인 고분자 고체 전해질막의 제조방법.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R_1 , R_2 , R_4 , R_5 및 R_6 는 서로 동일하고, 각각 독립적으로 수소이고, R_3 은 CH_3 이고,

x 및 y 는 각 반복단위의 반복수로서, x 는 113 내지 115이고, y 는 20 내지 21이며, $x:y$ 는 5.3:1 내지 5.8:1이고,

n 은 22 내지 28의 정수이고,

w 는 $-CH_2CF_3$ 이고,

z 는 $-(CH_2)_mCH_3$ (이때, m 은 20 내지 23의 정수임)이다.)

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체, 이를 포함하는 고분자 고체 전해질막, 상기 고분자 고체 전해질막을 포함하는 슈퍼커패시터 및 상기 고분자 고체 전해질막의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 슈퍼커패시터는 빠른 충방전 시간, 우수한 사이클 안정성, 수천, 수만 번의 충방전 후에도 정전 용량의 감소가 거의 발생하지 않는 장점으로 인해 보조 에너지 저장 시스템으로 많은 관심을 받고 있다. 그러나 고성능 에너지

저장 장치에 대한 증가하는 수요를 충족하려면 에너지 밀도를 개선하는 것이 필요하다. 넓은 전위 창(potential window)을 필요로 하는 높은 에너지 밀도는 주요 과제 중 하나이다.

[0003] 장치의 전위 창은 액체 전해질 또는 고체 전해질과 같은 전해질의 유형에 크게 의존한다. 액체 전해질은 비용 효율성, 손쉬운 제조 공정 및 높은 이온 전도성을 가지는 이점이 있는 반면에 산소 발생이 일어나는 최대 1.2V의 낮은 전위 창으로 인해 높은 에너지 밀도 전달에 제한이 있다.

[0004] 한편, 고체 전해질은 전기차 배터리 폭발 사고 등의 안전 문제가 큰 이슈가 된 현 상황에서 차세대 에너지 저장 장치의 필수 불가결한 요소이다. 기존 액체 전해질은 누수로 인해 여러 안전 문제들이 발생하고 있기 때문이다. 이에 따라 고분자와 전해질 첨가제의 적절한 조합을 통해 고체 전해질을 제조하는 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

[0005] 그러나 고체 전해질을 산업적으로 활용하기 위해서는 낮은 기계적 강도 및 이온전도도와 전극과 전해질 사이의 계면 저항을 낮추어야 하는 점이 여전히 기술적 과제로 남아 있어 이에 대한 연구개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1601795호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 기계적 강도, 이온전도도 및 접착력이 우수하며, 전극과 전해질 사이의 계면 저항이 감소시킬 수 있는 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스와 이온성 액체를 포함하는 고분자 고체 전해질막을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 상기 고분자 고체 전해질막을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 고분자 고체 전해질막의 제조방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 소수성을 갖는 플루오로알킬기를 포함하는 제1 단량체의 일 말단에 소수성을 갖는 메틸기와 친수성을 갖는 에틸렌옥사이드기를 포함하는 제2 단량체가 자유 라디칼 중합에 의해 공중합된 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 제공한다.

[0012] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스; 및 이온성 액체;를 포함하는 고분자 고체 전해질막을 제공한다.

[0013] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 고분자 고체 전해질막; 및 상기 고분자 고체 전해질막의 양 면에 위치하는 전극;을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.

[0014] 또한 본 발명은 유기용매에 소수성을 갖는 플루오로알킬기를 포함하는 제1 단량체, 소수성을 갖는 메틸기와 친수성을 갖는 에틸렌옥사이드기를 포함하는 제2 단량체 및 개시제를 투입하고, 자유 라디칼 중합에 의해 공중합시켜 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 제조하는 단계; 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체에 이온성 액체를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액을 기재에 도포한 후 건조하여 고분자 고체 전해질막을 제조하는 단계;를 포함하는 고분자 고체 전해질막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 전극과 전해질 사이의 계면 저항을 방지하면서 기계적 물성 및 이온전도도가 향상시키기 위해 소수성 작용기인 플루오로알킬기를 포함하는 제1 단량체와 소수성 작용기인 메틸기와 친수성 작용기인 에틸렌옥사이드기를 포함하는 제2 단량체를 자유 라디칼 중합함으로써 자가 정

렬된 마이셀 구조를 형성하여 기계적 강도 및 이온전도도가 우수한 이점이 있다.

[0016] 또한 본 발명의 고분자 고체 전해질막은 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 고분자 매트릭스로 하고 이온성 액체와 혼합하여 고분자 고체 전해질막을 제조함으로써 자가 정렬된 구형의 마이셀 구조 사이에 이온성 액체가 침투하여 이온 통로를 형성하고, 전하 및 이온 이동성을 증대시켜 전기화학적 성능 및 전극 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0017] 또한 본 발명의 고분자 고체 전해질막은 기계적 강도 및 이온전도도가 우수하며, 접착력이 우수하여 전극과 전해질 사이의 계면 저항을 방지할 수 있고, 이로 인해 충방전 속도 및 에너지 밀도가 우수한 이점이 있다.

[0018] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체의 합성과정(a)과 개략적인 구조(b)를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 비교예 1(a)의 PTF 고분자막과 실시예 2-4(b)의 PTF/IL 고분자 고체 전해질막에 대한 탄력성을 평가한 사진이다.

도 3은 본 발명의 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1에서 제조된 PTF/IL 고분자 고체 전해질막에 대하여 이온성 액체 함량에 따른 이온전도도(a), 응력-변형 곡선(b) 및 상기 실시예 2-4의 PTF/IL-4 전해질막에 대한 접착성 평가(c) 결과를 각각 나타낸 것이다.

도 4는 (a) 두 가지 호모폴리머(poly-TFEMA, poly-PEGBEM)와 PTF 고분자의 XRD 패턴, 본 발명의 실시예 2-1 내지 2-4의 PTF/IL 고분자 고체 전해질막과 비교예 1의 PTF 고분자막의 (b) XRD 패턴, (c) DSC 곡선 및 (d) TGA 곡선 결과 그래프이다.

도 5는 (a, b) 본 발명의 비교예 1의 PTF 고분자막, (c, d) 본 발명의 실시예 2-4의 PTF/IL-4 전해질막에 대한 TEM 사진이고, (e) 본 발명의 비교예 1의 고분자막과 실시예 2-1 내지 2-4의 PTF/IL 고체 전해질막의 SAXS 곡선 및 (f) 고체 슈퍼커패시터의 PTF/IL 전해질막을 통한 이온들의 촉진 수송을 나타낸 모식도이다.

도 6은 본 발명의 실시예 3-1 내지 3-4에서 제조된 PTF/IL 고체 슈퍼커패시터에 대하여 (a) 100 mV/s 스캔 속도에서 얻어진 CV 곡선, (b) 2 A/g 전류 밀도에서 얻어진 GCD 곡선, (c) 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)와 상기 실시예 3-4의 PTF/IL 고체 슈퍼커패시터에 대한 (d) 다양한 스캔 속도에서 얻어진 CV 곡선, (e) 다양한 전류 밀도에서 얻어진 GCD 곡선, (f) 전류 밀도에 따른 충전 용량 변화 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 3-4에서 제조된 PTF/IL-4 고체 슈퍼커패시터에 대하여 (a) 3 A/g의 전류 밀도에서 측정한 사이클 안정성 테스트 결과, (inset) LED 전구를 켜고 있는 PTF/IL-4 슈퍼커패시터의 사진과 (b) PTF/IL-4 슈퍼커패시터와 이전에 보고된 다른 고체 슈퍼커패시터들의 전기화학적 성능을 비교한 에너지, 파워 밀도 기반의 Ragone plot 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0021] 본 발명은 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체, 이를 포함하는 고분자 고체 전해질막, 상기 고분자 고체 전해질막을 포함하는 슈퍼커패시터 및 상기 고분자 고체 전해질막의 제조방법에 관한 것이다.

[0022] 앞서 설명한 바와 같이, 고체 전해질을 슈퍼커패시터에 적용하기 위해서는 낮은 기계적 강도 및 이온전도도 뿐만 아니라 전극과 전해질 사이의 계면 저항을 낮춰야 하는 기술적 과제들이 있다. 일반적으로 고체 전해질의 이온 전도도를 향상시키기 위해서는 전해질 내부에 이온 통로를 형성시켜 이온들을 촉진 수송하는 방법과 극성이 강한 작용기를 포함한 고분자 매질을 사용하여 이온들의 확산 속도를 높이는 방법이 있다.

[0023] 이에 본 발명에서는 소수성 작용기인 플루오로알킬기를 포함하는 제1 단량체와 소수성 작용기인 메틸기와 친수성 작용기인 에틸렌옥사이드기를 포함하는 제2 단량체를 자유 라디칼 중합하여 자가 정렬된 마이셀 형태의 나노 구조를 형성하는 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 합성하였다. 특히 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체의 마이셀 구조는 이온 통로 역할을 하며, 상기 플루오로알킬기의 불소와 에틸렌옥사이드기의 산소는 높

은 극성을 띄기 때문에 결과적으로 기계적 강도 및 이온전도도를 현저하게 향상시키는 동시에 전극과 전해질 사이의 계면 저항을 감소시킬 수 있다.

[0024] 또한 본 발명은 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 고분자 매트릭스로 하고 이온성 액체와 혼합하여 고분자 고체 전해질막을 제조함으로써 자가 정렬된 구형의 마이셀 구조 사이에 이온성 액체가 침투하여 이온 통로를 형성하고, 전하 및 이온 이동성을 증대시켜 전기화학적 성능 및 전극 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0025] 또한 본 발명의 고분자 고체 전해질막은 기계적 강도 및 이온전도도가 우수하며, 접착력이 우수하여 전극과 전해질 사이의 계면 저항을 방지할 수 있고, 이로 인해 충방전 속도 및 에너지 밀도가 우수한 이점이 있다.

[0026] 구체적으로 본 발명은 소수성을 갖는 플루오로알킬기를 포함하는 제1 단량체의 일 말단에 소수성을 갖는 메틸기와 친수성을 갖는 에틸렌옥사이드기를 포함하는 제2 단량체가 자유 라디칼 중합에 의해 공중합된 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 제공한다.

[0027] 상기 제1 단량체는 소수성을 갖는 플루오로알킬기를 포함하고 있어 상기 제2 단량체와 혼합 시 자가 정렬하여 마이셀 형태의 나노 구조 형성을 유도할 수 있으며, 합성된 고분자에 튼튼한 기계적 강도를 부여하는 특성이 있다.

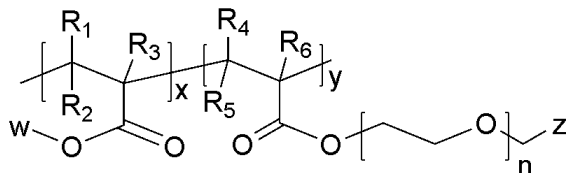
[0028] 상기 제2 단량체는 소수성을 갖는 메틸기와 친수성을 갖는 에틸렌옥사이드기를 동시에 포함하고 있어 상기 제1 단량체와의 혼화성이 좋으며, 높은 결정성을 가져 기계적 강성이 우수하고, 탄력성이 뛰어난 특성이 있다.

[0029] 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 상기 제1 단량체의 플루오로알킬기와 상기 제2 단량체의 길게 반복되는 메틸렌기와 에틸렌옥사이드기를 포함하고 있어 기계적 강도 및 전기화학적 성능을 동시에 향상시킬 수 있고, 막 형성 능력이 뛰어나다.

[0030] 또한 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 소수성 고분자 코어와 친수성 고분자 셸을 구성하는 자가 정렬된 마이셀 구조를 형성하여 이온 통로 역할을 하며, 불소와 산소를 각각 포함한 작용기로 인해 극성을 띄어 높은 이온전도도를 가질 수 있다. 특히 상기 마이셀 구조는 전해질 내부에 이온 통로 역할을 함으로써 이온들을 촉진 수송할 수 있고, 상기 극성이 강한 작용기들은 이온들의 확산 속도를 높일 수 있다.

[0031] 바람직하게는 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0032] [화학식 1]



[0033] (상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_{20} 의 알킬기이고, x 및 y 는 각 반복단위의 반복수로서, x 는 90 내지 130이고, y 는 15 내지 25이며, $x:y$ 는 3:1 내지 9:1이고, n 은 20 내지 30의 정수이고, w 는 $-CH_2CF_3$, $-CH_2CH_2CF_3$ 및 $-CH_2CF_2CF_2H$ 로 이루어진 군에서 선택된 1종이고, z 는 $-(CH_2)_mCH_3$ (이때, m 은 15 내지 40의 정수임)이다.)

[0035] 바람직하게는 상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_{10} 의 알킬기이고, x 및 y 는 각 반복단위의 반복수로서, x 는 100 내지 120이고, y 는 18 내지 22이며, $x:y$ 는 4:1 내지 7:1이고, n 은 20 내지 30의 정수이고, w 는 $-CH_2CF_3$ 또는 $-CH_2CF_2CF_2H$ 이고, z 는 $-(CH_2)_mCH_3$ (이때, m 은 20 내지 30의 정수임)일 수 있다.

[0036] 가장 바람직하게는 상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_4 , R_5 및 R_6 은 서로 동일하고, 각각 독립적으로 수소이고, R_3 은 CH_3 이고, x 및 y 는 각 반복단위의 반복수로서, x 는 113 내지 115이고, y 는 20 내지 21이며, $x:y$ 는 5.3:1 내지 5.8:1이고, n 은 22 내지 28의 정수이고, w 는 $-CH_2CF_3$ 이고, z 는 $-(CH_2)_mCH_3$ (이때, m 은 20 내지 23의 정수임)일 수 있다.

[0037] 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체가 1:9 내지 5:5 중량비, 바람직하

게는 2:8 내지 4:6 중량비, 더욱 바람직하게는 2.5:7.5 내지 3.5:6.5 중량비, 가장 바람직하게는 3:7 중량비로 중합된 것일 수 있다. 이때, 상기 제2 단량체의 함량이 증가할수록 고분자의 폴리에틸렌옥사이드 사슬 비율이 증가하여 결정성이 높아질 수 있으나, 이온전도도가 감소하는 문제가 있다.

- [0038] 또한 상기 제1 단량체의 함량이 증가할수록 고분자가 유리 같은 특성을 보이며, 이로 인해 기계적 강도가 현저하게 감소하는 문제가 있다. 이에 따라 상기 제1 단량체 및 제2 단량체는 혼합 비율에 따라 고분자의 결정성 및 물성 조절이 가능하며, 상기 혼합 비율로 합성하여야만 최적의 기계적 강도 및 전기화학적 성능을 얻을 수 있다.
- [0039] 한편, 본 발명은 본 발명에 따른 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스; 및 이온성 액체;를 포함하는 고분자 고체 전해질막을 제공한다.
- [0040] 상기 고분자 고체 전해질막은 친수성을 띠는 이온성 액체 환경에서 소수성 작용기와 친수성 작용기를 동시에 포함하는 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체의 부분 불소화된 사슬들이 뭉쳐서 상분리되어 소수성 고분자 코어와 친수성 고분자 쉘을 구성하는 보다 뚜렷한 자가 정렬된 구형의 마이셀 구조를 형성할 수 있다. 특히 상기 고분자 매트릭스 내 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 상기 이온성 액체가 풍부한 환경에서 더욱 잘 분산되어 마이셀을 형성하는 것이 훨씬 용이하다.
- [0041] 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 내 사슬 간 거리(d-spacing)가 5.5 내지 7 nm, 바람직하게는 5.8 내지 6.5 nm, 가장 바람직하게는 5.9 내지 6.2 nm일 수 있다. 상기 공중합체의 자가 정렬에 의해 마이셀이 밀집된 형태로 형성되고, 상기 마이셀 사이로 상기 이온성 액체 분자들이 통과하면서 상기 사슬 간 거리가 상기 범위 이내로 유지될 수 있다.
- [0042] 상기 이온성 액체는 고분자 고체 전해질막 내에서 가소제 역할을 하여 고분자 사슬의 움직임을 향상시키고, 이온 통로를 형성하고 전극과 전해질 계면 간의 전하 및 이온 이동성을 향상시킬 수 있다.
- [0043] 상기 이온성 액체는 4급 암모늄계 양이온, 이미다졸리움계 양이온, N-하이드록시알킬피리디늄계 양이온, 피라졸리움계 양이온, 피롤리늄계 양이온, 4급 포스포늄계 양이온, 티아졸리움계 양이온 및 셀포늄계 양이온으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 수소이온(H^+)을 생성할 수 있는 양이온과, 비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드, 트리플루오르메탄설포네이트 및 트리스(트리플루오르메틸 설폰닐)메타나이드로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나의 불소(Fluorine)를 함유한 소수성 음이온을 포함하는 것일 수 있다.
- [0044] 바람직하게는 상기 이온성 액체는 [에틸트리메틸암모늄][비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드], [하이드록시에틸트리메틸암모늄][비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드], [1-하이드록시에틸-3-메틸-이미다졸리움][비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드] 및 [1-에틸-3-메틸-이미다졸리움][비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드]로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 가장 바람직하게는 상기 이온성 액체는 [1-에틸-3-메틸이미다졸리움][비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드]([EMIM⁺][TFSI⁻])일 수 있다.
- [0045] 상기 고분자 고체 전해질막은 상기 고분자 매트릭스 5 내지 30 중량% 및 이온성 액체 70 내지 95 중량%, 바람직하게는 상기 고분자 매트릭스 8 내지 23 중량% 및 이온성 액체 77 내지 92 중량%, 더욱 바람직하게는 상기 고분자 매트릭스 11 내지 20 중량% 및 이온성 액체 80 내지 89 중량%, 가장 바람직하게는 상기 고분자 매트릭스 13 내지 17 중량% 및 이온성 액체 83 내지 87 중량%를 포함할 수 있다. 특히, 상기 이온성 액체의 함량이 70 중량% 미만이면 기계적 강도 및 이온전도도가 저하될 수 있고, 반대로 95 중량% 초과이면 접착력이 저하되어 전극과 전해질 사이의 계면 저항이 발생하고 결과적으로 전기화학적 성능이 급격하게 떨어질 수 있다.
- [0046] 상기 고분자 고체 전해질막은 25 °C에서의 이온전도도가 1 내지 5 mS/cm, 바람직하게는 1.5 내지 3 mS/cm, 가장 바람직하게는 1.8 내지 2.3 mS/cm일 수 있다.
- [0047] 상기 고분자 고체 전해질막은 스테인리스 스틸, 유리, 탄소 종이, 테플론 등의 다양한 물질 표면에 잘 접착되는 특성이 우수하며, 이로 인해 전극과 전해질 간의 계면 저항을 최소화하고, 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다. 또한 다량의 이온성 액체를 포함하여 탄성이 있는 고체 상태를 유지할 수 있다.
- [0048] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 고분자 고체 전해질막; 및 상기 고분자 고체 전해질막의 양 면에 위치하는 전극;을 포함하는 슈퍼커패시터를 제공한다.
- [0049] 상기 슈퍼커패시터는 에너지 밀도가 20 내지 30 Wh/kg이고, 파워 밀도가 500 내지 600 W/kg일 수 있고, 바람직하게는 에너지 밀도가 22 내지 24 Wh/kg이고, 파워 밀도가 520 내지 540 W/kg일 수 있다.

[0050] 상기 슈퍼커패시터는 상기 고분자 고체 전해질막을 적용함으로써 높은 에너지 밀도 및 파워 밀도를 나타내며, 제조 과정에서 어떠한 포장재나 분리막을 필요로 하지 않는 이점이 있다.

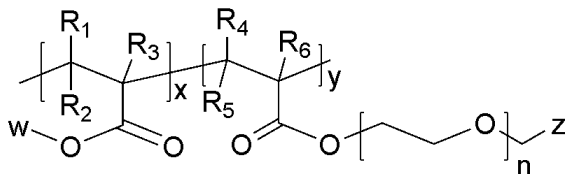
[0051] 또한 본 발명은 유기용매에 소수성을 갖는 플루오로알킬기를 포함하는 제1 단량체, 소수성을 갖는 메틸기와 친수성을 갖는 에틸렌옥사이드기를 포함하는 제2 단량체 및 개시제를 투입하고, 자유 라디칼 중합에 의해 공중합시켜 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 제조하는 단계; 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체에 이온성 액체를 혼합하여 혼합용액을 제조하는 단계; 및 상기 혼합용액을 기재에 도포한 후 건조하여 고분자 고체 전해질막을 제조하는 단계;를 포함하는 고분자 고체 전해질막의 제조방법을 제공한다.

[0052] 상기 유기용매는 에틸 아세테이트(ethyl acetate), N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidinone, NMP), 디메틸설폭사이드(DMSO), 디메틸아세트아마이드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF) 및 테트라하이드로퓨란(THF)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 에틸 아세테이트일 수 있다.

[0053] 상기 개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN), t-부틸 퍼옥사이드(t-butyl peroxide, TBPO) 및 벤조페논(benzophenone)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(AIBN)일 수 있다.

[0054] 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0055] [화학식 1]



[0056]

[0057] (상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 C₁ 내지 C₂₀의 알킬기이고, x 및 y는 각 반복단위의 반복수로서, x는 90 내지 130이고, y는 15 내지 25이며, x:y는 3:1 내지 9:1이고, n은 20 내지 30의 정수이고, w는 -CH₂CF₃, -CH₂CH₂CF₃ 및 -CH₂CF₂CF₂H로 이루어진 군에서 선택된 1종이고, z는 -(CH₂)_mCH₃ (이때, m은 15 내지 40의 정수임)이다.)

[0058] 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 제조하는 단계는 50 내지 90 °C에서 10 내지 30 시간, 바람직하게는 60 내지 80 °C에서 13 내지 25 시간, 가장 바람직하게는 65 내지 75 °C에서 16 내지 18 시간 동안 자유 라디칼 중합시킬 수 있다. 이때, 상기 중합온도 및 중합시간 중 어느 하나의 범위라도 만족하지 않는 경우 중합속도가 지연되거나 지나치게 과중합되어 상기 이온성 액체와의 혼화성이 현저하게 저하될 수 있고, 고른 분산을 기대할 수 없다.

[0059] 상기 혼합용액은 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 5 내지 30 중량% 및 이온성 액체 70 내지 95 중량%, 바람직하게는 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 8 내지 23 중량% 및 이온성 액체 77 내지 92 중량%, 더욱 바람직하게는 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 11 내지 20 중량% 및 이온성 액체 80 내지 89 중량%, 가장 바람직하게는 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 13 내지 17 중량% 및 이온성 액체 83 내지 87 중량%를 포함할 수 있다.

[0060] 상기 고분자 고체 전해질막을 제조하는 단계는 20 내지 40 °C의 진공 오븐에서 20 내지 28 시간, 바람직하게는 25 내지 38 °C에서 22 내지 26 시간, 가장 바람직하게는 34 내지 36 °C에서 23 내지 25 시간 동안 건조시킬 수 있다.

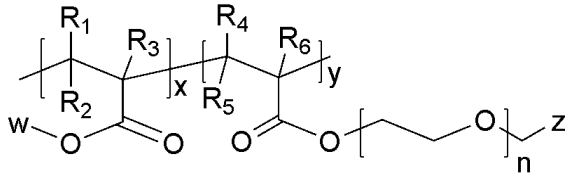
[0061] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 고분자 고체 전해질막의 제조방법에 있어서, 하기 조건들을 달리하여 제조된 전해질막을 슈퍼커패시터에 적용한 후 500회 충방전을 실시한 후 전해질막의 상태, 접착성 및 탄력성의 물성과 충방전 속도 및 에너지 밀도를 평가하였다.

[0062] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 기존의 전해질막과는 달리 전해질막이 유실되지 않았고, 접착력 및 탄력성이 그대로 유지되었으며, 매우 빠른 충방전 속도와 우수한 에너지 밀도 수치를 나타내었다.

[0063] ① 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고, ② 상기 부분 불소화 양

친성 빗살형 공중합체는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체가 2:8 내지 4:6 중량비로 중합된 것이고, ③ 상기 고분자 매트릭스는 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체가 자가 정렬되어 소수성 고분자 코어와 친수성 고분자 쉘을 구성하는 구형의 마이셀 구조를 형성하는 것이고, ④ 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 내 사슬 간 거리(d-spacing)가 5.8 내지 6.5 nm일 수 있다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_6 은 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소 또는 C_1 내지 C_{10} 의 알킬기이고, x 및 y 는 각 반복단위의 반복수로서, x 는 100 내지 120이고, y 는 18 내지 22이며, $x:y$ 는 4:1 내지 7:1이고, n 은 20 내지 30의 정수이고, w 는 $-CH_2CF_3$ 또는 $-CH_2CF_2CF_2H$ 이고, z 는 $-(CH_2)_mCH_3$ (이때, m 은 20 내지 30의 정수임)이다.)

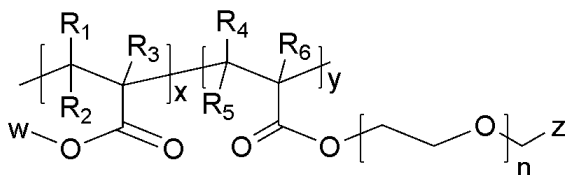
다만, 상기 4가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 전해질막이 일부 소실되거나 마이셀 형태가 붕괴되어 탄력성이 저하되었고, 접착력이 좋지 않아 전극과 전해질 사이에 계면 저항이 발생하였다. 또한 충방전 속도가 저하되어 기대 수준에 미치지 못하였고, 에너지 밀도 역시 낮은 수치를 나타내었다.

특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 고분자 고체 전해질막의 제조방법에 있어서, 하기 조건들을 달리하여 제조된 전해질막을 슈퍼커패시터에 적용한 후 1000회 충방전을 실시한 후 계면 저항, 내구성, 내열성, 접착성 및 기계적 물성을 평가하였다.

그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건을 모두 만족하였을 때 기존의 전해질막과는 달리 장시간 충방전 후에도 접착성이 우수하여 전극과 전해질간의 계면 저항이 거의 발생하지 않았으며, 전해질막의 내구성, 내열성, 기계적 강성 및 내충격성의 기계적 물성들이 고르게 높은 수준으로 유지됨을 확인하였다.

① 상기 유기용매는 에틸 아세테이트(ethyl acetate)이고, ② 상기 개시제는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴(2,2'-azobisisobutyronitrile, AIBN)이고, ③ 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체를 제조하는 단계는 65 내지 75 $^{\circ}C$ 에서 16 내지 18 시간 동안 자유 라디칼 중합시키고, ④ 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이고, ⑤ 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체는 상기 제1 단량체 및 제2 단량체가 2.5:7.5 내지 3.5:6.5 중량비로 중합된 것이고, ⑥ 상기 고분자 매트릭스는 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체가 자가 정렬되어 소수성 고분자 코어와 친수성 고분자 쉘을 구성하는 구형의 마이셀 구조를 형성하는 것이고, ⑦ 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 내 사슬 간 거리(d-spacing)가 5.9 내지 6.2 nm이고, ⑧ 상기 이온성 액체는 [1-에틸-3-메틸-이미다졸리움][비스(트리플루오르메틸)설폰닐이미드]이고, ⑨ 상기 혼합용액은 상기 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체 13 내지 17 중량% 및 이온성 액체 83 내지 87 중량%를 포함하고, ⑩ 상기 고분자 고체 전해질막을 제조하는 단계는 34 내지 36 $^{\circ}C$ 의 진공 오븐에서 23 내지 25 시간 동안 건조시키고, ⑪ 상기 고분자 고체 전해질막은 25 $^{\circ}C$ 에서의 이온전도도가 1.8 내지 2.3 mS/cm일 수 있다.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, R_1 , R_2 , R_4 , R_5 및 R_6 은 서로 동일하고, 각각 독립적으로 수소이고, R_3 은 CH_3 이고, x 및 y 는 각 반복단위의 반복수로서, x 는 113 내지 115이고, y 는 20 내지 21이며, $x:y$ 는 5.3:1 내지 5.8:1이고, n 은 22 내지 28의 정수이고, w 는 $-CH_2CF_3$ 이고, z 는 $-(CH_2)_mCH_3$ (이때, m 은 20 내지 23의 정수임)이다.)

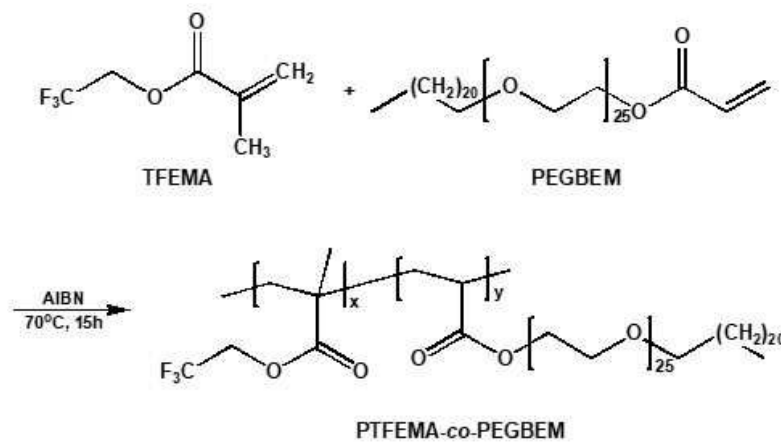
[0074] 다만, 상기 11가지 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 충방전 횟수가 증가함에 따라 전극과 전해질 간의 계면 저항이 발생하여 전기화학적 성능이 저하되었을 뿐만 아니라 전해질막의 내구성, 내열성, 내충격성 또는 기계적 강성이 요구되는 물성 수준에 미치지 못하거나 전지 용량 및 수명이 현저하게 저하되었다.

[0075] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체의 합성과정(a)과 개략적인 구조(b)를 나타낸 것이다. 상기 도 1을 참조하면, 우수한 이온 전달 특성을 가진 고분자 매질을 합성하기 위해 TFEMA 및 PEGBEM의 두 단량체를 AIBN 개시체에 의해 자유 라디칼 중합하여 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체가 합성되는 것을 보여준다. 특히, 상기 공중합체는 짧은 사슬인 TFEMA와 긴 사슬인 PEGBEM이 불규칙적으로 주사슬에 연결되어 있는 구조를 형성하는 것을 보여준다.

[0076] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0077] 실시예 1: PTFEMA-co-PEGBEM(PTF) 공중합체의 제조

[0078] [반응식 1]



[0079] 실시예 2-1 내지 2-4: PTF/IL 고분자 고체 전해질막의 제조

[0080] 3 g의 TFEMA와 7 g의 PEGBEM을 45 mL의 에틸 아세테이트에 녹여 혼합용액을 제조하였다. 그 다음 상기 혼합용액에 0.01 g의 AIBN을 첨가하였다. 그 다음 질소 기체로 30분 정도 퍼징(purging)하였다(플라스크 내부 기체를 질소로 채우는 과정). 이어서 70 °C에서 17 시간 동안 반응시킨 후 반응이 완료된 용액을 과량의 n-헥산(*n*-hexane) 400 ml에 침전시켰다. 얻어진 고분자를 n-헥산으로 3회에 걸쳐 세척하였다. 그 다음 50 °C의 진공오븐에 24 시간 동안 건조시켰다.

[0081] 실시예 2-1 내지 2-4: PTF/IL 고분자 고체 전해질막의 제조

[0082] 상기 실시예 1에서 제조된 0.1 g의 PTF 고분자를 0.9 mL의 THF(tetrahydrofuran)에 녹여 PTF 고분자 용액을 제조하였다. 그 다음 [EMIM]/[TFSI] 이온성 액체의 비율이 각각 60, 70, 80, 85 중량%가 되도록 상기 PTF 고분자 용액에 첨가하여 혼합용액을 제조하였다. 이때, 각 혼합용액을 PTF/IL-1, PTF/IL-2, PTF/IL-3 및 PTF/IL-4로 명명하였다. 상기 혼합용액을 각각 테플론 용기에 붓고, 35 °C의 진공오븐에 24 시간 동안 건조시켰다. 그 다음 제조된 PTF/IL-1(실시예 2-1) 내지 PTF/IL-4(실시예 2-4) 고체 전해질막을 테플론 용기에서 벗겨 내었다.

[0083] 실시예 3-1 내지 3-4: 고체 슈퍼커패시터의 제조

[0084] 0.15 g의 PVDF를 17 mL의 NMP(*N*-methyl-2-pyrrolidone)에 5 시간 동안 녹여 PVDF 용액을 제조하였다. 0.45 g의 Super P와 2.7 g의 활성탄을 상기 PVDF 용액에 첨가하고, 30분 동안 초음파 처리(sonication) 하였다. 이어서 24 시간 동안 교반하여 균일한 전극 슬러리를 얻었다. 그 다음 탄소 종이에 상기 전극 슬러리를 2 × 2 cm² 면적만큼 코팅하였다. 80 °C의 진공오븐에 12 시간 동안 건조시켰다(활성탄 기반 전극의 완성). 이어서 상기 실시예 2-1 내지 2-4에서 제조한 PTF/IL 전해질 용액을 상기 전극 슬러리가 코팅된 탄소종이 상에 떨어뜨린 후 25 °C에서 3 시간 동안 건조시켰다. 그 다음 전해질이 올려진 전극을 40 °C의 진공오븐에서 건조시켰다. 마지막으로 두 전극을 포개어 위아래 대칭인 PTF/IL-1(실시예 3-1) 내지 PTF/IL-4(실시예 3-4) 고체 슈퍼커패시터를 제조하였다.

[0085] 비교예 1: PTF 고분자막의 제조

- [0086] 상기 실시예 1에서 제조된 PTF 고분자를 0.9 mL의 THF(tetrahydrofuran)에 녹여 PTF 고분자 용액을 제조하였다. 그 다음 상기 PTF 고분자 용액을 테플론 용기에 붓고, 35 °C의 진공오븐에 24 시간 동안 건조시켜 PTF 고분자막을 제조하였다.
- [0087] **실험예 1: PTF/IL 고분자 고체 전해질막의 기계적 물성 분석**
- [0088] 상기 실시예 2-1 내지 2-4의 PTF/IL 고분자 고체 전해질막과 비교예 1의 PTF 고분자막에 대하여 탄력성, 이온전도도, 응력-변형 및 다양한 물질 표면에 대한 접착성을 확인하였으며, 그 결과는 도 2 및 3에 나타내었다.
- [0089] 도 2는 상기 비교예 1(a)의 PTF 고분자막과 상기 실시예 2-4(b)의 PTF/IL 고분자 고체 전해질막에 대한 탄력성을 평가한 사진이다. 상기 도 2를 참조하면, 상기 비교예 1의 경우 우수한 필름 형성 능력과 탄력성을 나타내었다. 또한 상기 실시예 2-4의 경우 이온성 액체를 포함하여도 고체 상태의 고분자막이 잘 유지되었을 뿐만 아니라 탄력성 역시 우수한 것을 확인하였다.
- [0090] 도 3은 상기 실시예 2-1 내지 2-4 및 비교예 1에서 제조된 PTF/IL 고분자 고체 전해질막에 대하여 이온성 액체 함량에 따른 이온전도도(a), 응력-변형 곡선(b) 및 상기 실시예 2-4의 PTF/IL-4 전해질막에 대한 접착성 평가(c) 결과를 각각 나타낸 것이다. 상기 도 3의 (a)를 참조하면, 상기 PTF/IL 고분자 고체 전해질막 내 이온성 액체의 함량이 증가할수록 이온전도도가 점차 증가하는 것을 확인하였다. 이는 이온성 액체가 가소제 역할을 하여 고분자 사슬의 움직임을 향상시키고, 동시에 이온 통로의 형성에 기여하였기 때문임을 알 수 있었다. 특히 상기 실시예 2-4(PTF/IL-4)의 경우 이온전도도가 25 °C에서 약 1.9 mS/cm로 가장 높았으며, 이는 비수계(non-aqueous) 고분자 전해질 중에서도 높은 수치임을 확인하였다.
- [0091] 또한 상기 도 3의 (b)를 참조하면, 상기 실시예 2-1 내지 2-4의 경우 이온성 액체의 함량이 증가함에 따라 응력이 다소 감소하는 경향을 나타내었으나, 고체 전해질로 사용하는데 충분한 기계적 물성 범위인 것을 확인하였다. 반면에 상기 비교예 1의 경우 응력은 적정 수준을 유지한 반면에 변형율이 현저하게 증가하여 고체 전해질로 사용하는데 부적합 수준임을 알 수 있었다. 일반적으로 이온성 액체를 혼합할수록 이온전도도는 증가하고 기계적 강도는 저하되는 편이나, 상기 실시예 2-1 내지 2-4에서는 부분 불소화 양친성 빗살형 공중합체에 이온성 액체를 혼합함으로써 기계적 물성 및 이온전도도가 동시에 향상되었음을 알 수 있었다.
- [0092] 또한 상기 도 3의 (c)를 참조하면, 상기 실시예 2-4에서 제조된 PTF/IL-4 전해질막이 다양한 물질의 표면에 대한 훌륭한 접착력을 가지는 것을 확인하였다. 구체적으로 유리병(glass vial), 탄소 페이퍼(carbon paper) 및 마그네틱 바에 코팅된 테플론과 같은 다양한 물질의 표면에 잘 접착되는 것을 확인하였다. 이를 통해, 다공성 탄소 기반 전극, 높은 소수성을 가진 테플론, 폴리스타이렌(polystyrene) 재질의 플라스틱, 유리와 같은 무기 물질에도 접착력이 우수하여 고체 슈퍼커패시터에도 적용 가능함을 알 수 있었다.
- [0093] **실험예 2: PTF/IL 고분자 고체 전해질막의 XRD, DSC, TGA, TEM 및 SAXS 분석**
- [0094] 상기 실시예 2-1 내지 2-4의 PTF/IL 고분자 고체 전해질막과 비교예 1의 PTF 고분자막에 대하여 XRD, DSC, TGA, TEM 및 SAXS 분석을 실시하였으며, 그 결과는 도 4 및 5에 나타내었다.
- [0095] 도 4는 (a) 두 가지 호모폴리머(poly-TFEMA, poly-PEGBEM)와 PTF 고분자의 XRD 패턴, 상기 실시예 2-1 내지 2-4의 PTF/IL 고분자 고체 전해질막과 비교예 1의 PTF 고분자막의 (b) XRD 패턴, (c) DSC 곡선 및 (d) TGA 곡선 결과 그래프이다.
- [0096] 상기 도 4의 (a)를 참조하면, 상기 PEGBEM의 길게 이어지는 PEO 사슬들로 인해 나타나는 결정성이 공중합을 통해 많이 해소되는 것을 확인하였다. 상기 PEGBEM의 경우 높은 결정성을 가지고 있어 사슬 움직임을 제한함으로써 이온전도도를 감소시켜 결정성을 해소하는 것이 중요하다.
- [0097] 또한 상기 도 4의 (b)를 참조하면, 상기 실시예 2-1 내지 2-4의 경우 상기 비교예 1과 비교하여 PTF 공중합체에서 나타나는 결정성이 이온성 액체를 혼합하여 고분자 고체 전해질막을 형성함으로써 완전히 사라진 것을 알 수 있었다. 이는 상기 실시예 2-1 내지 2-4의 전해질막은 PTF/IL 전해질이 무정형 구조이며 이온 전달에 유리한 상태를 의미하였다.
- [0098] 또한 상기 도 4의 (c)를 참조하면, 상기 비교예 1의 경우 29 °C의 높은 온도에서 무정형 상태를 보이는 반면에 상기 실시예 2-1 내지 2-4의 경우 3.7 내지 13.2 °C의 낮은 온도에서 무정형 상태이며, 이러한 결과는 첨가된 이온들이 PEO 사슬들의 정렬을 억제했기 때문이었다. 특히 상기 실시예 2-4(PTF/IL-4)의 경우 3.7 °C에서 완전한 무정형 구조를 나타내며, 이는 실온에서 가동되는 에너지 저장 장치에 적용하였을 때 좋은 이온 전달 메커니

증을 가지는 것을 의미하였다.

- [0099] 또한 상기 도 4의 (d)를 참조하면, 상기 실시예 2-1 내지 2-4의 PTF/IL 전해질막은 이온성 액체의 함량과 무관하게 모든 전해질막에서 250 ℃까지 열적으로 안정한 모습을 나타내었다. 이러한 결과는 전해질에 잔존 용매가 포함되어 있지 않는 것을 의미하며 고체 상태의 고분자 전해질임을 나타내었다.
- [0100] 도 5는 (a, b) 상기 비교예 1의 PTF 고분자막, (c, d) 상기 실시예 2-4의 PTF/IL-4 전해질막에 대한 TEM 사진이고, (e) 상기 비교예 1의 고분자막과 실시예 2-1 내지 2-4의 PTF/IL 고체 전해질막의 SAXS 곡선 및 (f) 고체 슈퍼커패시터의 PTF/IL 전해질막을 통한 이온들의 촉진 수송을 나타낸 모식도이다.
- [0101] 상기 도 5의 (a) 및 (b)를 참조하면, 상기 비교예 1의 PTF 고분자막은 모두 잘 정렬된 미세상분리 형태(microphase-separated morphology)를 보였다. 또한 높은 소수성을 띠는 PTFEMA 영역과 양친성을 띠는 PEGBEM 영역이 공존하기 때문에 정렬된 미세상분리 형태가 뚜렷하게 나타난 것임을 알 수 있으며, 어두운 부분은 PTFEMA 영역에 해당하였다(PTFEMA 영역은 불소를 포함하고 있어 주변의 PEGBEM 영역보다 전자 밀도가 더 높기 때문에).
- [0102] 또한 상기 도 5의 (c) 및 (d)를 참조하면, 상기 실시예 2-4의 경우 PTFEMA 영역보다 비교적 친수성을 띠는 이온성 액체가 PTF 고분자 매트릭스에 85 중량%로 과량 첨가됨으로 인해 높은 소수성을 띠는 PTFEMA 사슬들이 뭉쳐서 구(球) 형태를 이루는 것을 확인하였다. 이러한 두꺼운 뭉치(thick cluster)는 투과되는 전자의 양을 감소시키고, 결과적으로 PTFEMA 영역을 이온성 액체보다 어둡게 보이도록 하였다. 이에 따라 어두운 PTFEMA 영역을 둘러싼 밝은 영역은 이온성 액체 분자들과 PEGBEM 사슬들로 이루어진 이온 통로에 해당하였다. 이를 통해 미세상분리로 잘 연결된 구조를 갖는 상기 실시예 2-4의 PTF/IL-4 전해질막은 기계적 강도의 심각한 손실 없이 이온전도도를 향상시킬 수 있음을 짐작할 수 있었다.
- [0103] 또한 상기 도 5의 (e)를 참조하면, 상기 비교예 1(PTF 고분자막)의 경우 d-spacing(사슬 간 거리)이 7.6 nm였으며, 이는 상기 TEM 사진에서 보이는 사슬 간 거리와 일치하였다. 또한 상기 실시예 2-1 내지 2-4의 PTF/IL 전해질막에서 d-spacing은 6.0 nm로 소폭 감소하였는데, 이러한 결과는 소수성을 띠는 PTFEMA 사슬들 사이의 거리가 주변의 친수성을 띠는 이온성 액체 분자들로 인해 감소하여 밀집된 형태가 되었음을 의미한다. 이에 따라, SAXS 결과는 앞서 TEM 사진들로 확인한 이온성 액체가 혼합된 환경에서 밀집된 마이셀 형태를 이루는 PTFEMA 사슬들로 인한 이온 통로의 형성을 증명하는 자료임을 알 수 있었다.
- [0104] 또한 상기 도 5의 (f)는 상기 고체 슈퍼커패시터의 두 전극 사이에 위치한 PTF/IL 전해질막의 단면을 보여주었으며, 상기 PTF/IL 전해질막은 높은 소수성을 띠는 PTFEMA 영역과 양친성을 띠는 PEGBEM 영역으로 이루어진 PTF 공중합체를 포함하는 고분자 매트릭스에 이온성 액체가 혼합되어 자가 정렬된 이온 통로를 형성하고, 이는 슈퍼커패시터의 높은 전기화학적 성능에 기여함을 알 수 있었다. 상기 이온성 액체로 인해 형성된 이온 통로를 통한 이온들의 촉진 수송 메커니즘을 보여준다.
- [0105] **실험예 3: PTF/IL 고체 슈퍼커패시터의 CV, Nyquist plot, GCD 및 충전용량 변화 분석**
- [0106] 상기 실시예 3-1 내지 3-4의 PTF/IL 고체 슈퍼커패시터에 대하여 이온성 액체 함량에 따른 전기화학적 특성을 확인하기 위해 CV, Nyquist plot, GCD 및 충전용량 변화를 통해 분석하였으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다.
- [0107] 도 6은 상기 실시예 3-1 내지 3-4에서 제조된 PTF/IL 고체 슈퍼커패시터에 대하여 (a) 100 mV/s 스캔 속도에서 얻어진 CV 곡선, (b) 2 A/g 전류 밀도에서 얻어진 GCD 곡선, (c) 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)와 상기 실시예 3-4의 PTF/IL 고체 슈퍼커패시터에 대한 (d) 다양한 스캔 속도에서 얻어진 CV 곡선, (e) 다양한 전류 밀도에서 얻어진 GCD 곡선, (f) 전류 밀도에 따른 충전 용량 변화 그래프이다.
- [0108] 상기 도 6의 (a)를 참조하면, 상기 실시예 3-1 내지 3-4의 경우 이온성 액체의 함량이 증가할수록 CV 곡선의 면적이 증가하였는데, 이는 충전 용량이 증가하는 것을 의미한다. 특히 상기 실시예 3-4의 경우 CV 곡선 면적이 가장 넓은 것을 확인하였다.
- [0109] 또한 상기 도 6의 (b)에서 GCD 분석 결과를 보면, 에너지, 파워 밀도를 계산하였을 때에도 상기 실시예 3-4의 PTF/IL-4 고체 슈퍼커패시터가 가장 좋은 성능을 나타냄을 알 수 있었다. 이는 상기 도 3의 (a)에서 확인한 이온전도도 경향과 일치하였다.
- [0110] 또한 상기 도 6의 (c)를 참조하면, 이온성 액체의 함량이 가장 적은 상기 실시예 3-1(PTF/IL-1 고체 슈퍼커패시터)의 경우에만 다른 모양의 곡선을 보이는데, 이는 전하 전달 저항이 발생하였기 때문이다. 상기 실시예 3-2 내지 3-4의 경우, 이온성 액체의 함량이 더 증가함에 따라 전하 전달 저항이 관찰되지 않았는데, 이는 이온성

액체의 가소화 효과(plasticization effect)가 전극 표면과 전해질 사이의 계면 접촉을 개선하여 전하 이동을 향상시켰음을 알 수 있었다. 전해질 자체의 저항과 밀접한 관련이 있는 ESR(equivalent series resistance) 값은 Nyquist plot의 고주파수 영역(x축 기준으로 왼쪽일수록 고주파수 영역)에서 곡선과 x축이 닿는 점(x 절편)에 해당한다. 상기 실시예 3-1 내지 3-4(PTF/IL 고체 슈퍼커패시터)의 ESR 값은 이온성 액체의 함량이 증가함에 따라 38.7 Ω 에서 8.9 Ω 까지 감소하였으며 이는 전기화학적 성능이 향상되었음을 의미한다. 이를 통해, 상기 실시예 3-4에서 제조된 PTF/IL-4 고체 슈퍼커패시터가 가장 최적합 성능을 가지는 것을 확인하였다.

[0111] 상기 도 6의 (d)를 참조하면, 상기 실시예 3-4의 경우 2, 10, 30, 50, 100, 150 mV/s의 다양한 스캔 속도에서 직사각형 모양의 곡선을 나타내었다. 특히 150 mV/s의 빠른 스캔 속도에서도 가장 이상적인 직사각형 모양의 곡선을 나타내었는데, 이는 커패시터로서의 거동이 좋음을 의미하였다. 또한 상기 도 6의 (e)에서 GCD 곡선을 참조하면, 모든 전류 밀도에서 거의 좌우 대칭인 삼각형 모양의 곡선이 나타나는데, 이는 충전/방전 사이클의 가역성이 훌륭하고, 커패시터로서의 거동이 좋음을 의미한다.

[0112] 또한 상기 도 6의 (f)를 참조하면, 전류 밀도가 0.5 A/g에서 3.0 A/g까지 6배 증가하여도 충전 용량은 15% 밖에 감소하지 않는 것을 알 수 있었다. 이는 잘 정렬된 이온 통로들 덕분에 전해질이 빠른 이온 확산 속도를 가졌기 때문임을 알 수 있었다.

[0113] 실험예 4: PTF/IL 고체 슈퍼커패시터의 사이클 안정성 및 전기화학적 성능 분석

[0114] 상기 실시예 3-4의 PTF/IL-4 고체 슈퍼커패시터에 대하여 사이클 안정성 및 전기화학적 성능을 확인하였으며, 그 결과는 도 7에 나타내었다. 상기 전기화학적 성능은 이전에 보고된 기존의 고체 슈퍼커패시터들과 비교 분석하였다.

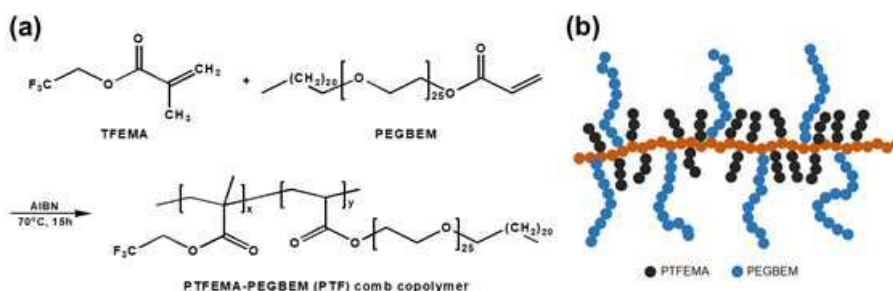
[0115] 도 7은 상기 실시예 3-4에서 제조된 PTF/IL-4 고체 슈퍼커패시터에 대하여 (a) 3 A/g의 전류 밀도에서 측정한 사이클 안정성 테스트 결과, (inset) LED 전구를 켜고 있는 PTF/IL-4 슈퍼커패시터의 사진과 (b) PTF/IL-4 슈퍼커패시터와 이전에 보고된 다른 고체 슈퍼커패시터들의 전기화학적 성능을 비교한 에너지, 파워 밀도 기반의 Ragone plot 그래프이다.

[0116] 상기 도 7의 (a)를 참조하면, 상기 실시예 3-4의 PTF/IL-4 슈퍼커패시터가 4000번의 충전/방전 사이클 후에도 처음 충전 용량의 88.5%를 유지하는 것을 나타내었다. 이는 0~2.2 V의 넓은 전압창(potential window) 범위에서 산화 환원 반응이 일어나지 않아 충전 용량이 빠르게 손실되는 것(decay)을 방지할 수 있었기 때문이며, PTF/IL-4 슈퍼커패시터의 훌륭한 전기화학적 안정성을 보여주는 결과이다. 4000번의 사이클 후에 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)은 95.4%에 달했으며 마찬가지로 PTF/IL-4 슈퍼커패시터의 높은 전기화학적 안정성과 훌륭한 사이클 성능을 보여주었다. 여기서, 쿨롱 효율이란 에너지 저장 장치로부터 얻어낸 총 전하량을 에너지 저장 장치에 공급했던 총 전하량으로 나눈 값으로, 쉽게 말해 100회 충전했을 때 95.4의 에너지가 저장됨을 의미한다.

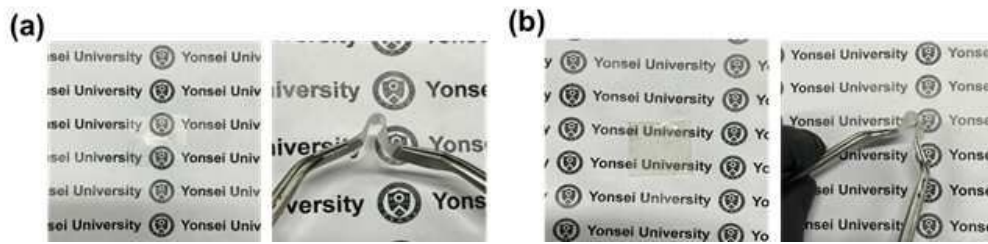
[0117] 또한 상기 도 7의 (b)를 참조하면, 상기 실시예 3-4(PTF/IL-4 고체 슈퍼커패시터)의 경우 최근에 보고된 고체 전해질을 이용한 슈퍼커패시터들과 비교하여 오른쪽 위에 위치하여 좋은 전기화학적 성능을 가지는 것을 알 수 있었다. 즉, 상기 실시예 3-4(PTF/IL-4 고체 슈퍼커패시터)는 23.2 Wh/kg의 에너지 밀도와 530 W/kg의 파워 밀도를 보이며, 다른 슈퍼커패시터들보다 좋은 전기화학적 성능을 나타내었고, 이는 넓은 전압창과 높은 충전 용량으로부터 기인한 결과임을 알 수 있었다.

도면

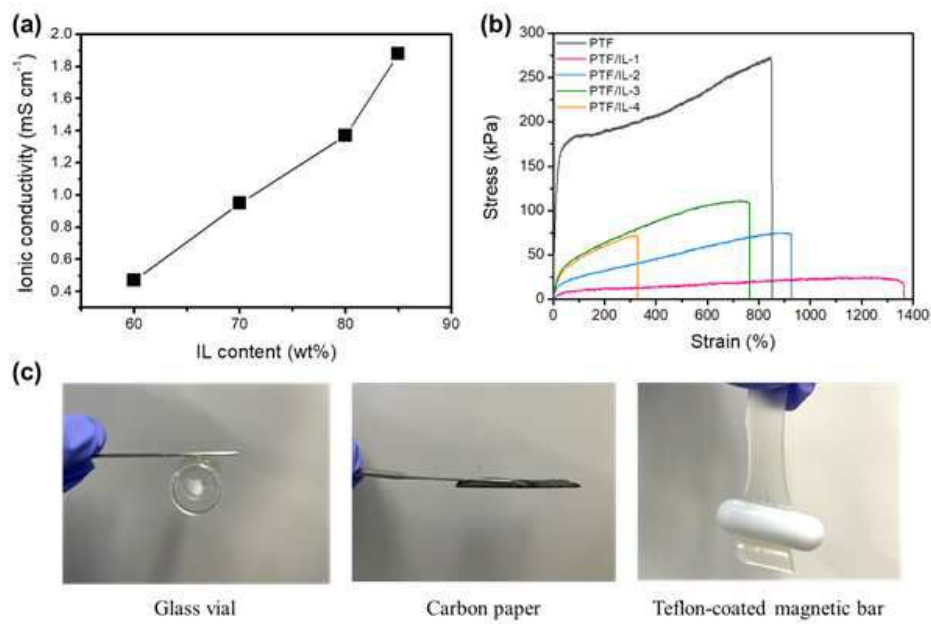
도면1



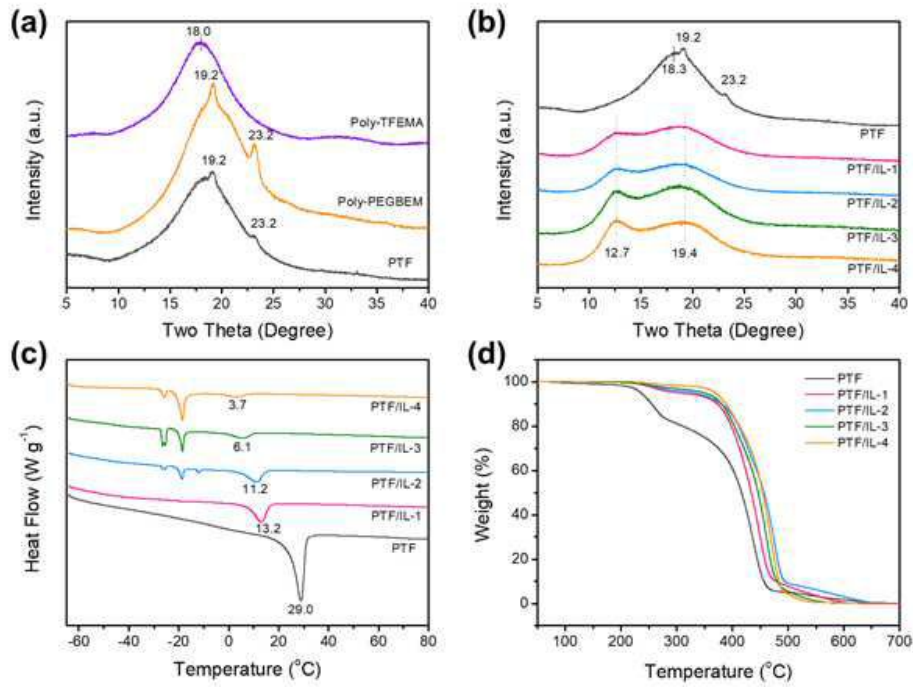
도면2



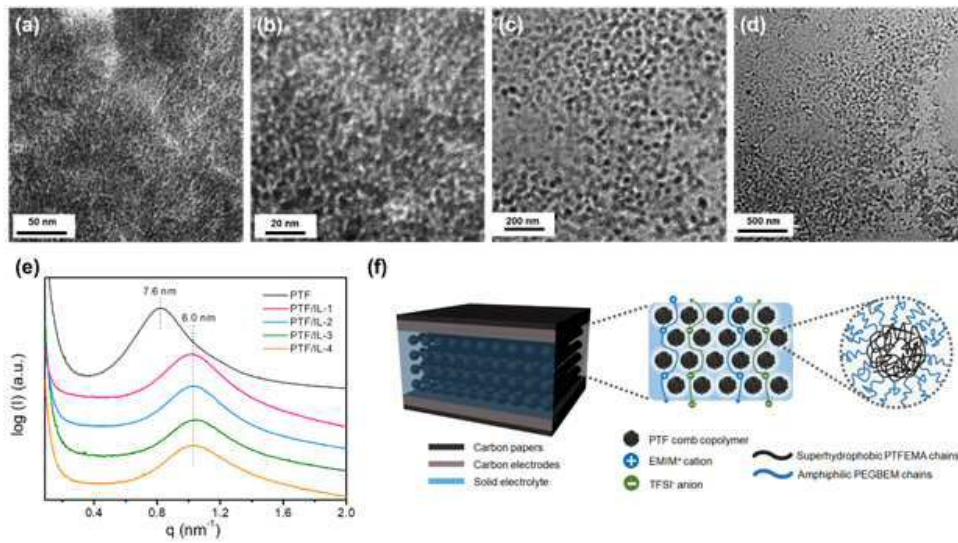
도면3



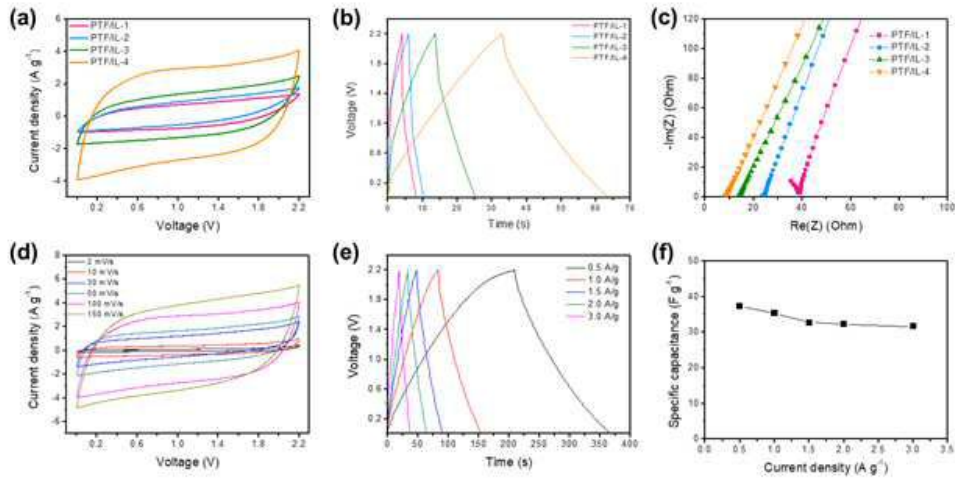
도면4



도면5



도면6



도면7

