



등록특허 10-2254908



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월24일

(11) 등록번호 10-2254908

(24) 등록일자 2021년05월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08F 261/04 (2006.01) C08F 216/06 (2006.01)

C08F 220/34 (2006.01) C08F 220/38 (2006.01)

H01G 11/24 (2013.01) H01G 11/30 (2013.01)

H01M 10/0565 (2010.01)

(52) CPC특허분류

C08F 261/04 (2013.01)

C08F 216/06 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0150040

(22) 출원일자 2019년11월21일

심사청구일자 2019년11월21일

(56) 선행기술조사문헌

JP2006291161 A*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 3 항

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김중학

서울특별시 양천구 목동로 212, 717동 906호(목동, 목동신시가지아파트7단지)

박민수

서울특별시 서대문구 성산로17길 33,102호(연희동)

(74) 대리인

특허법인충현

심사관 : 김수경

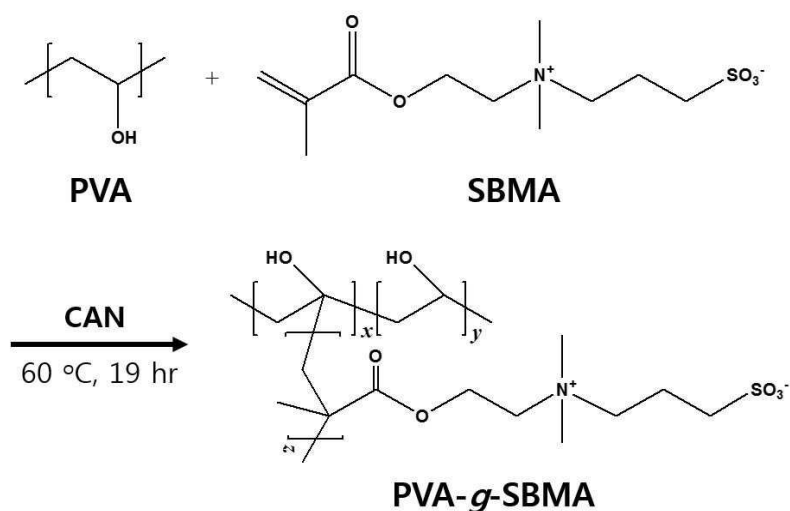
(54) 발명의 명칭 그래프트 공중합체, 이의 제조방법, 및 상기 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막

(57) 요약

본 발명은 그래프트 공중합체, 이의 제조방법, 및 상기 공중합체를 포함하는 에너지 저장장치용 고분자 전해질막에 관한 것이다.

본 발명의 그래프트 공중합체는 이온전도도 및 기계적 물성이 우수하다. 이에 따라, 상기 그래프트 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막을 에너지 저장장치에 적용하는 경우 상기 장치의 전기화학적 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 220/34 (2013.01)
C08F 220/38 (2013.01)
H01G 11/24 (2021.01)
H01G 11/30 (2021.01)
H01M 10/0565 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

ACTA PHYS. -CHIM. SIN. 2015*
 KR102032947 B1
 JP1996182756 A
 JP2001158806 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711091077
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노·소재기술개발(R&D)
연구과제명	직접인쇄 가능한 고에너지/고출력 전고체 슈퍼커패시터의 전극 및 전해질 소재 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.02.01 ~ 2020.01.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345294019
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학개인지초연구지원사업
연구과제명	물질이동과 전기전달의 대비논법을 통한 가속화된 이중상 멤브레인 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

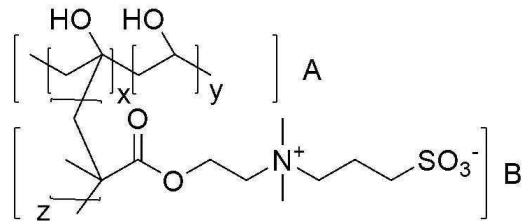
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 2로 표시되는 그래프트 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

A 및 B의 중량비는 3 : 2 ~ 4이고,

x는 1 내지 2700, y는 1 내지 500의 정수이고, z는 1 내지 120의 정수이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 2의 상기 x 및 y의 합은 1848 내지 2695의 정수이고, 상기 y 및 z의 곱은 120 내지 500의 정수인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질막.

청구항 4

(a) 폴리비닐알코올, 설포베테인 메타크릴레이트 및 중합 개시제를 혼합하는 단계; 및

(b) 상기 (a) 단계에서 얻어진 혼합물을 50 내지 80 °C에서 반응시키는 단계;를 포함하고,

상기 폴리비닐알코올 및 상기 설포베테인 메타크릴레이트는 3 : 2 ~ 4의 중량비로 반응시키는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체의 제조방법.

청구항 5

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 그래프트 공중합체, 이의 제조방법, 및 상기 공중합체를 포함하는 에너지 저장장치용 고분자 전해질막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료의 가격 상승 및 고갈, 대기 오염과 소음 등의 환경공해 문제를 해결하기 위해, 고출력, 고에너지 밀도를 가지면서도 환경문제를 일으키지 않는 새로운 에너지 저장장치에 대한 관심이 집중되고 있다.

[0003] 현재 상용화된 에너지 저장장치는 액체 전해질, 즉 전해액을 사용하므로 전해질이 누액되고 이에 따라 신뢰성이

현재 고분자 전해질막을 제조하기 위해 가장 많이 연구되고 사용한 고분자 재료 중 하나는 우수한 이온전도도 및 기계적 강도를 나타내는 폴리비닐알코올(PVA)이다. 폴리비닐알코올을 기반으로 한 전해질은 고체상 슈퍼커패시터 등에 적합한 굴곡성, 무독성 등을 갖고 있다. 그러나, 이온전도도가 충분히 높지 않아 초고용량 슈퍼커패시터의 전기화학 특성을 구현하는 데에는 한계가 있다.

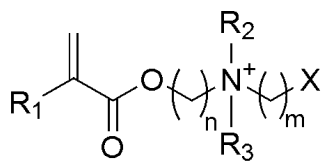
$$\left[\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{HO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \left[\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \right]_x \left[\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \right]_y \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \end{array} \right] \quad \text{A}$$

$$\left[\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagup \\ \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \\ \diagdown \\ \text{z} \end{array} \right] \text{C}(=\text{O}) \text{O} \left(\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \right)_n \text{N}^+ \left(\text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{CH} \text{---} \right)_m \text{X} \quad \text{B}$$

- 4 -

는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계에서 얻어진 혼합물을 50 내지 80 ℃에서 반응시키는 단계;를 포함하고, 상기 폴리비닐알코올 및 상기 양쪽성 이온 단량체는 3 : 1 ~ 5의 중량비로 반응시키는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체의 제조방법을 제공한다:

[0019] [화학식 1B]



[0021] 상기 화학식 1B에서,

[0022] R₁은 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R₂ 및 R₃은 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 상기 X는 SO₃⁻ 또는 COO⁻이며, n은 1 내지 4의 정수이고, m은 1 내지 4의 정수이다.

[0023] 또한, 본 발명은 상기의 그래프트 공중합체를 포함하는 에너지 저장장치용 고분자 전해질막을 제공한다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 그래프트 공중합체는 이온전도도 및 기계적 물성이 우수하다. 이에 따라, 상기 그래프트 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막을 에너지 저장장치에 적용하는 경우 상기 장치의 전기화학적 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래프트 공중합체 제조방법의 개략도이다.

도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따른 그래프트 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이고, 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따라 SBMA 단량체의 비율을 달리하여 제조한 그래프트 공중합체의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 3은 본 발명의 실시예 2(PVA-g-PSBMA32), 실시예 1(PVA-g-PSBMA34), 및 비교예 2(PVA-g-PSBMA36)에 따른 그래프트 공중합체를 핵자기 공명 분광법(Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, 1H-NMR)을 통해 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 고분자 전해질막의 사진이고, 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 고분자 전해질막을 구부린 형태의 사진이며, 도 4c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전기이중층 커패시터 사진이고, 도 4d는 본 발명의 일 실시예에 따라 충전한 슈퍼커패시터의 전구를 통한 방전을 나타내는 사진이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막의 EIS 그래프이다.

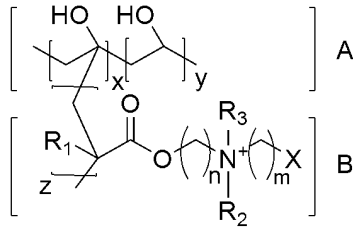
도 6은 본 발명의 제조예 및 비교제조예에 따른 2 전극 셀(슈퍼커패시터)의 (a) 정전류 충방전법(GCD; Galvanostatic chargedischarge) 곡선, (b) 다양한 전류밀도에서의 비축전용량, (c) 전력밀도 및 에너지 밀도 관계를 나타내는 Ragone 그래프 및 (d) 10,000 사이클의 충전 및 방전에 대한 안정성 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0027] 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1로 표시되는 그래프트 공중합체를 제공한다:

[0028] [화학식 1]



[0029]

[0030] 상기 화학식 1에서,

[0031] A 및 B의 중량비는 3 : 1 ~ 5이고,

[0032] x는 1 내지 2700, y는 1 내지 500의 정수이고, z는 1 내지 120의 정수이며,

[0033] R₁은 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R₂ 및 R₃은 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 상기 X는 SO³⁻ 또는 COO⁻이며, n은 1 내지 4의 정수이고, m은 1 내지 4의 정수이다.

[0034] 상기 화학식 1에서, 상기 A 부분은 상기 그래프트 공중합체의 주쇄 부분이고, 상기 B 부분은 주쇄 부분에 결합되는 측쇄 부분으로서 양쪽성 이온 단량체이다.

[0035] 즉, 본 발명의 그래프트 공중합체는 폴리비닐알코올로 이루어진 주쇄 부분; 및 상기 화학식 1로 표시되는 양쪽성 이온 단량체로 이루어진 측쇄 부분을 포함하여 이루어진 것이고, 상기 폴리비닐알코올(A) 및 상기 양쪽성 이온 단량체(B)의 중량비는 3 : 1 ~ 5인 것을 특징으로 한다.

[0036] 수용성 고분자의 일종인 폴리비닐알코올은 높은 이온전도도 및 기계적 강도로 인해 물을 활용하는 수계 슈퍼커패시터에서 가장 많이 이용되는 고분자이다. 한편, 폴리비닐알코올 단일 고분자는 원래 사슬이 임의의 모양으로 실타래처럼 꼬여있는 형태이다. 따라서, 본 발명의 공중합체는 이러한 폴리비닐알코올 주쇄 부분에 단량체 자체가 이온 결합을 할 수 있는 상기 화학식 1로 표시되는 양쪽성 이온 단량체를 측쇄로 그래프팅시킴으로써 상기 폴리비닐알코올 사슬의 방향을 정렬하여 이온전도도를 더욱 향상시켰다.

[0037] 본 발명의 그래프트 공중합체의 이온전도도를 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 통해 측정하였으며, 전해질막의 이온전도도가 PVA를 적용한 경우에는 $5.89 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$ 에 불과하였지만 본 발명의 그래프트 공중합체를 적용한 경우 $1.44 \times 10^{-2} \text{ Scm}^{-1}$ 까지 대폭 향상되는 것을 구체적인 시험예를 통해 확인하였다.

[0038] 상기 폴리비닐알코올(A) 및 상기 양쪽성 이온 단량체(B)는 3 : 1 ~ 5의 중량비로 중합될 수 있다. 상기 폴리비닐알코올 및 상기 양쪽성 이온 단량체는 3 : 1 ~ 5의 중량비, 바람직하게는 3 : 1.5 ~ 4.5, 더욱 바람직하게는 3 : 2 ~ 4의 중량비, 가장 바람직하게는 3 : 3 ~ 4의 중량비로 중합될 수 있다.

[0039] 상기 폴리비닐알코올 및 상기 양쪽성 이온 단량체의 중량비가 상기 하한치 미만인 경우에는 폴리비닐알코올과의 성능 차이가 눈에 띄지 않을 정도이고, 상기 상한치를 초과하는 경우에는 상기 그래프트 공중합체를 전해질막에 활용함에 있어서 기계적 강도를 확보하기 어려울 수 있다.

[0040] 특히, 본 발명의 그래프트 공중합체에 있어서, 폴리비닐알코올에 대한 상기 양쪽성 이온 단량체의 중량비가 상기 상한치를 초과하는 경우에는 상기 그래프트 공중합체의 기계적 강도가 급격히 저하되어 액체에 가까운 형태가 되는 것을 구체적인 실험을 통해 확인하였다.

[0041] 본 발명의 그래프트 공중합체는 FT-IR 스펙트럼 상에서, 1435 내지 1465 cm⁻¹에서 굽힘 진동 피크가 관찰된다. 상기 굽힘 진동 피크는 상기 양쪽성 이온 단량체의 히드록시기 결합의 피크에 해당하며, 폴리비닐알코올에 대한 상기 양쪽성 이온 단량체의 중량비가 클수록 상기 굽힘 진동 피크가 더 크게 관찰된다.

[0042] 다른 구현예에 따르면, 상기 양쪽성 이온 단량체는 설포베테인 메타크릴레이트(sulfobetaine methacrylate), 카복시베테인 메타크릴레이트(carboxybetaine methacrylate) 및 2-메타크릴로일록시에틸 포스포릴콜린(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 설포베테인 메타크릴레이트인 것이 바람직하다. 본 발명의 그래프트 중합체에 있어서, 상기 양쪽성 이온 단량체가 설포베테인 메타크릴레이트(sulfobetaine methacrylate), 카복시베테인 메타크릴레이트(carboxybetaine methacrylate) 및 2-메타크릴로

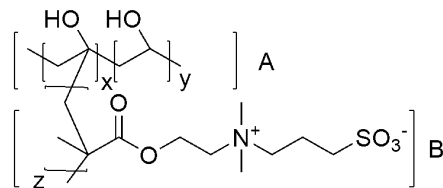
일록시에틸 포스포릴콜린(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) 중에서 선택되는 1종 이상인 경우에는 상기 그래프트 공중합체를 적용한 전해질막의 이온전도도 뿐만 아니라 기계적 강도가 더욱 개선된다. 상기 양쪽성 이온 단량체는 음이온 및 양이온을 동시에 갖는 특성으로 인해 전해질막의 기계적 강도를 더욱 향상시킬 수 있다.

[0043] 특히, 개선된 기계적 강도로 인해 본 발명의 전해질막을 적용한 에너지 저장장치는 장기 구동하여도 안정성 저하가 유발되지 않게 된다. 상기 설포베테인 메타크릴레이트는 음이온과 양이온을 함께 포함하는 동시에 친수성이므로 무기물과의 혼화성 및 상호작용이 우수하기 때문에 무기물 첨가제를 더욱 첨가할 수 있으며, 상기한 다른 양쪽성 이온 단량체에 비해 생산 비용 및 과정이 저렴한 점에서 더욱 바람직하다.

[0044] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 그래프트 공중합체는 자유라디칼 중합에 의해 그래프팅된 것일 수 있다.

[0045] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 그래프트 공중합체는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0046] [화학식 2]



[0047]

상기 화학식 2에서,

[0049] A 및 B의 중량비는 3 : 1 ~ 5이고,

[0050] x는 1 내지 2700, 바람직하게는 1348 내지 2694일 수 있고, y는 1 내지 500의 정수일 수 있으며, z는 1 내지 120의 정수일 수 있다.

[0051] 이때, 상기 x 및 y의 합은 1848 내지 2695의 정수이고, 상기 y 및 z의 곱은 120 내지 500의 정수인 것이 바람직하다.

[0052] 상기 화학식 2에서, 상기 A 및 B는 3 : 1 ~ 5의 중량비, 바람직하게는 3 : 1.5 ~ 4.5, 더욱 바람직하게는 3 : 2 ~ 4의 중량비, 가장 바람직하게는 3 : 3 ~ 4의 중량비로 중합될 수 있다.

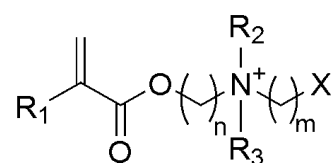
[0053] 특히, 상기 A 및 B의 중량비가 3 : 1.5 ~ 2.5, 바람직하게는 3 : 1.7 ~ 2.2, 더욱 바람직하게는 3 : 2인 경우에 상기 y 및 z의 곱은 120 내지 175인 것이 바람직하다. 그리고, 상기 A 및 B의 중량비가 3 : 3.5 ~ 4.5, 바람직하게는 3 : 3.7 ~ 4.2, 더욱 바람직하게는 3 : 4인 경우에는 상기 y 및 z의 곱이 336 내지 490인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 340 내지 400일 수 있다. 상기 A 및 B의 중량비 및 상기 y 및 z의 곱이 상기 범위인 경우에 촉매의 전기화학적 성능이 가장 우수하다.

[0054] 상기 화학식 2로 표시되는 그래프트 공중합체는 폴리비닐알코올과 설포베테인 메타크릴레이트의 그래프트 공중합체에 해당한다.

[0055]

[0056] 본 발명의 다른 측면은 (a) 폴리비닐알코올, 하기 화학식 1B로 표시되는 양쪽성 이온 단량체 및 중합 개시제를 혼합하는 단계; 및 (b) 상기 (a) 단계에서 얻어진 혼합물을 50 내지 80 °C에서 반응시키는 단계;를 포함하고, 상기 폴리비닐알코올 및 상기 양쪽성 이온 단량체는 3 : 1 ~ 5의 중량비로 반응시키는 것을 특징으로 하는 그래프트 공중합체의 제조방법에 관한 것이다.

[0057] [화학식 1B]



[0058]

[0059] 상기 화학식 1B에서,

- [0060] R_1 은 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, R_2 및 R_3 은 서로 같거나 상이하며 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고, 상기 X는 SO_3^- 또는 COO^- 이며, n은 1 내지 4의 정수이고, m은 1 내지 4의 정수이다.
- [0061] 상기 그래프트 공중합체의 제조방법은 폴리비닐알코올만을 이용할 경우 발생하는 부족한 이온전도도 및/또는 기계적 강도의 문제를 양쪽성 이온 단량체와의 그래프트 공중합체를 제조하여 해결할 수 있다. 중합 개시제의 존재 하에 자유 라디칼 중합을 통해 진행되기 때문에 제조 공정이 매우 간단하며, 스케일업(scale-up)이 가능하다는 장점을 가진다.
- [0062] 본 발명에서의 용어, "양쪽성 이온 단량체", "그래프트 공중합체"는 상기에서 기재한 바와 같다.
- [0063] 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계에서의 폴리비닐알코올, 상기 양쪽성 이온 단량체 및/또는 중합 개시제는 용매에 용해시킨 용액의 상태로 혼합할 수 있다. 이때, 용매는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 이소프로판올, 테트라하이드로퓨란, 에틸아세테이트, 클로로포름, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드 및 N-메틸-2-피롤리돈 중에서 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 물 또는 디메틸설폭사이드이다.
- [0064] 다른 구현예에 따르면, 상기 중합 개시제는 당 업계에 알려진 통상적인 중합 개시제로서, 구체적으로 UV 중합 개시제, 광 중합 개시제, 및 열 중합 개시제로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 선택할 수 있고, 바람직하게는 질산암모늄세륨(CAN, ceric ammonium nitrate)일 수 있다.
- [0065] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 폴리비닐알코올 및 상기 양쪽성 이온 단량체는 3 : 1 ~ 5의 중량비로 중합될 수 있다. 상기 폴리비닐알코올 및 상기 양쪽성 이온 단량체는 3 : 1 ~ 5의 중량비, 더욱 바람직하게는 3 : 1.5 ~ 4.5, 가장 바람직하게는 3 : 2 ~ 4의 중량비로 중합될 수 있다.
- [0066] 상기 폴리비닐알코올 및 상기 양쪽성 이온 단량체의 중량비가 상기 하한치 미만인 경우에는 폴리비닐알코올과의 성능 차이가 눈에 띄지 않을 정도이고, 상기 상한치를 초과하는 경우에는 상기 그래프트 공중합체를 전해질막에 활용함에 있어서 기계적 강도를 확보하기 어려울 수 있다.
- [0067] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 중합 반응은 50 내지 80 °C, 바람직하게는 55 내지 75 °C, 더욱 바람직하게는 55 내지 70 °C에서 이루어질 수 있다.
- [0068] 상기 중합 온도가 상기 하한치 미만인 경우와 상기 상한치를 초과하는 경우에는 최적의 온도가 아니어서 폴리비닐알코올에 단량체가 충분히 결합하지 않을 수 있다.
- [0069] 한편, 하기 실시예 또는 비교예 등에 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 그래프트 공중합체에 있어서, 양쪽성 이온 단량체의 종류, 폴리비닐알코올 및 양쪽성 이온 단량체의 중량비 등을 변화시켜 제조한 각각의 그래프트 공중합체를 이용하여 하기 제조예와 같이 전해질막 및 이를 적용한 2 전극 셀을 제조한 후, 상기 전해질막의 표면을 고배율 TEM을 이용하여 10,000 사이클 진행 전후로 관찰하였다.
- [0070] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리 아래 조건이 모두 만족하였을 때에는 우수한 치밀도를 나타내며, 상기 전해질막을 이용하여 하기 시험예와 같은 방법으로 10,000 회의 사이클을 진행한 후에, 전해질막에 균열(crack)이 전혀 관찰되지 않는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라, 상기 전해질막을 적용한 에너지 저장 장치의 전기화학적 특성이 더욱 향상됨을 하기의 시험예를 통해 구체적으로 확인하였다. 여기서 우수한 치밀도라 함은 전해질막에서 실질조각이 차지하는 비율(1.5% 이하의 기공도)을 의미하는 것으로서, 여러 가지 방법으로 구할 수 있으며, 그 일례로 Archimedes 밀도 측정방법을 이용하여 측정하는 것이 바람직하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0071] ① 그래프트 공중합체 내의 주쇄는 폴리비닐알코올, ② 그래프트 공중합체 내의 측쇄는 설포메테인 메타크릴레이트, ③ 상기 폴리비닐알코올과 상기 양쪽성 이온 단량체의 중량비는 3 : 2 ~ 4.
- [0072] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 캐스팅을 통해 전해질막을 형성하고자 하였을 때, 또는 하기 시험예와 같은 방법으로 10,000 회의 사이클을 진행한 후에, 전해질막에 미세한 균열(crack)이 발생함으로써 전해질 소모와 저항 증가가 발생하는 것을 확인하였다.
- [0073] 본 발명의 또 다른 측면은 상기한 그래프트 공중합체를 포함하는 에너지 저장장치용 고분자 전해질막에 관한 것이다.
- [0074] 본 발명에서의 용어, "그래프트 공중합체"는 상기에서 기재한 바와 같다.
- [0075] 일 구현예에 따르면, 본 발명의 고분자 전해질막의 두께는 특별히 제한하는 것은 아니나 1 내지 200 μm , 바람

직하계는 1 내지 100 μm , 더욱 바람직하게는 1 내지 70 μm , 가장 바람직하게는 1 내지 50 μm 일 수 있다. 고분자 전해질 막의 두께가 상기 하한치 미만인 경우에는 기계적 강도가 너무 낮아 실질적으로 활용하기 어렵고, 상기 상한치를 초과하는 경우에는 전해질막의 저항이 높아져 이온전도도 등 전기화학적 성능이 낮아질 우려가 있다.

[0076] 본 발명의 고분자 전해질막은 기존의 고분자 전해질막과 비교해 향상된 이온전도도를 나타낼 수 있으며, 높은 기계적 강도를 구현할 수 있으므로, 본 발명의 고분자 전해질막을 포함하는 슈퍼커패시터와 같은 에너지 저장장치는 장기 성능이 향상될 수 있다.

[0077] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 고분자 전해질막을 포함하는 에너지 저장장치에 관한 것이다.

[0078] 본 발명에서의 용어, "고분자 전해질막"은 상기에서 기재한 바와 같다.

[0079] 상기 에너지 저장장치는 본 발명의 그래프트 공중합체를 포함하는 고분자 전해질막을 채용하여 장기 운전을 하더라도 안정성이 높아 전기화학적 활성이 양호하게 유지된다.

[0080] 일 구현예에 따르면, 상기 에너지 저장장치는 리튬전지 또는 슈퍼커패시터일 수 있다.

[0081] 상기 슈퍼커패시터는 의사커패시터(pseudocapacitor) 또는 전기이중층 커패시터(EDLC; Electric double layer capacitor)일 수 있으며, 전기이중층 커패시터인 것이 바람직하다.

[0082] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허 청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0083] <실시예>

[0084] 사용 재료

[0085] 폴리비닐알코올(PVA, poly(vinyl alcohol)), 설포베타인 메타크릴레이트(SBMA; sulfobetaine methacrylate, [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-sulfopropyl)ammonium hydroxide))의 단량체, 질산암모늄세륨(CAN, ceric ammonium nitrate), 전극 물질에 사용된 활성탄(100 mesh), 전극 물질에 사용된 바인더(PVDF, poly(vinylidene fluoride), average Mw ~ 534,000 vy GPC)는 시그마-알드리치사(Sigma-aldrich)에서 구매하였다. 전극 물질에 추가로 사용된 카본블랙은 알파에이사(Alpha Aesar)에서 구입하였으며, 고분자 합성용매인 디메틸설폭사이드(DMSO, dimethyl sulfoxide, 99.9%), 합성한 고분자의 비용매로 사용된 이소프로판올(IPA, 2-propanol) 및 n-헥산(n-hexane, absolute, 99.9%)는 덕산(한국)에서 구매하였다.

[0086]

[0087] 실시예 1. 그래프트 공중합체(PVA-g-PSBMA34; PS34)의 제조

[0088] 자유 라디칼 중합을 사용하여 그래프트 공중합체를 제조하였다. 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 그래프트 공중합체 제조방법의 개략도이다.

[0089] 먼저, 둥근 바닥 플라스크에 PVA 6 g을 DMSO 95 mL에 넣고 60 °C에서 완전히 용해시켰다. 상기 PVA 용액을 상온으로 식힌 후, SBMA 8 g을 첨가하였다. 이후, 상기 둥근 바닥 플라스크를 고무마개로 밀폐시킨 뒤, 질소로 30 분 동안 퍼징하여, 용액 내 산소 및 기타 기체를 제거하였다. 그리고, 상기 용액에 중합 개시제로서 CAN 용액 5 mL를 주사기로 첨가한 후 60 °C에서 20 시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝난 용액에 IPA/n-hexane 1 : 1 부피비 혼합 비용매를 넣고 침전을 잡은 후, 상기 비용매로 세척하여 침전물을 수득하였다. 그리고, 상기 침전물을 진공 오븐에 넣고 50 °C에서 건조하여 그래프트 공중합체 PVA-g-PSBMA34를 수득하였다.

[0090] 실시예 2. 그래프트 공중합체(PVA-g-PSBMA32; PS32)의 제조

[0091] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, PVA 용액에 SBMA 8 g 대신 4 g을 첨가하여 PVA-g-PSBMA32를 수득하였다.

[0092] 비교예 1. 폴리비닐알코올(PVA)의 준비

[0093] PVA를 준비하였다.

[0094] 비교예 2. 그래프트 공중합체(PVA-g-PSBMA36; PS36)의 제조

- [0095] 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하되, PVA 용액에 SBMA 8 g 대신 12 g을 첨가하여 PVA-g-PSBMA36을 수득하였다.
- [0096] **제조예 1. 그래프트 공중합체(PVA-g-PSBMA34)를 이용한 2 전극 셀(슈퍼커패시터)의 제조**
- [0097] PVDF 0.3 g을 NMP 17 mL에 첨가한 후 3 시간 동안 교반하여 완전히 용해시켰다. 이후, 상기 용액에 카본블랙 0.3 g 및 활성탄 2.7 g을 차례로 첨가하고 초음파를 조사하며 교반하여 카본 슬러리(carbon slurry)를 제조하였다. 상기 카본 슬러리를 RK control coater(Model 101, Control RK print-Coat Instruments Ltd.)를 이용하여 카본 페이퍼(carbon paper) 상에 코팅하였고, 잔여 용매를 제거하기 위해 80 °C의 진공 오븐에서 24 시간 동안 건조하여 전극을 제조하였다. 전극의 활성 영역은 2.0*2.0 cm²이고, 활성 물질의 중량은 5 mg이다.
- [0098] 상기 실시예 1에서 제조된 그래프트 공중합체 1.5 g을 증류수 12.75 mL에 넣고, 80 °C에서 완전히 용해시킨 후 상온으로 식혔다. 이후, 상기 용액에 인산 2.25 mL를 첨가한 후 상온에서 2 시간 동안 교반하여 전해질 용액을 제조하였다.
- [0099] 상기 전해질 용액을 drop-casting 기법을 이용하여 상기 전극의 표면에 균일하게 도포하였고, 상온에서 밤새 건조하였다. 이후, 건조된 2 개의 전극 위에 상기 전해질 용액을 한 방울씩 떨어뜨린 후 샌드위치 형태로 대향하도록 조립하여 2 전극 셀(cell)을 제조하였다.
- [0100] **제조예 2. 그래프트 공중합체(PVA-g-PSBMA32)를 이용한 2 전극 셀(슈퍼커패시터)의 제조**
- [0101] 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 실시예 1에서 제조된 그래프트 공중합체 대신, 상기 실시예 2에서 제조된 그래프트 공중합체를 사용하여 2 전극 셀을 제조하였다.
- [0102] **비교제조예 1. PVA를 이용한 2 전극 셀(슈퍼커패시터)의 제조**
- [0103] 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 실시예 1에서 제조된 그래프트 공중합체 대신, PVA를 사용하여 2 전극 셀을 제조하였다.
- [0104] **비교제조예 2. 그래프트 공중합체(PVA-g-PSBMA36)를 이용한 2 전극 셀(슈퍼커패시터)의 제조**
- [0105] 상기 제조예 1과 동일한 방법으로 실시하되, 실시예 1에서 제조된 그래프트 공중합체 대신, 상기 비교예 2에서 제조된 그래프트 공중합체를 사용하여 2 전극 셀을 제조하였다.
- [0106] **시험예 1. 그래프트 공중합체의 구조 분석**
- [0107] **1-1. 적외선 분광기 분석**
- [0108] 실시예 및 비교예의 그래프트 공중합체에 있어서, 상기 그래프트 공중합체의 SBMA 함량 변화에 따라 작용기들의 피크가 어떻게 달라지는지를 적외선 분광기(Fourier-transform infrared spectroscopy)를 이용하여 확인하고자 하였다.
- [0109] 도 2a는 PVA, SBMA, 및 PVA-g-PSBMA36의 적외선 분광기(Fourier-transform infrared spectroscopy, FT-IR, Excalibur series, DIGLAS Co., Hannover) 분석결과이다. 그리고, 도 2b는 본 발명의 일 실시예에 따라 SBMA 단량체의 비율을 달리하여 제조한 그래프트 공중합체의 적외선 분광기 분석결과이다.
- [0110] 기존의 PVA 주사슬에는 C=O 이중결합이 없으며, SBMA 단량체에는 탄소간의 이중결합이 존재한다.
- [0111] 도 2를 참고하면, PVA-g-PSBMA36 공중합체에서 SBMA 단량체의 카르보닐기(C=O)를 나타내는 1725 cm⁻¹ 피크가 나타났고, 탄소간 이중결합을 나타내는 피크는 나타나지 않았다. 또한, 1450 cm⁻¹ 밴드에 O-H 결합 굽힘 진동 특징이 관찰되었다. 이는 모든 그래프트 공중합체가 성공적으로 합성되었음을 의미한다. 또한, 그래프트 공중합체 내에 SBMA의 함량이 많을수록 SBMA 단량체의 특징 밴드가 더 크게 관찰되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0112] **1-2. 핵자기 공명 분광법 분석**
- [0113] 실시예 및 비교예의 그래프트 공중합체에 있어서, 상기 그래프트 공중합체의 SBMA 함량 변화에 따라 작용기들의 피크가 어떻게 달라지는지를 핵자기 공명 분광법(Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy, ¹H-NMR)을 이용하여 확인하고자 하였다.
- [0114] 도 3은 본 발명의 실시예 2(PVA-g-PSBMA32), 실시예 1(PVA-g-PSBMA34), 및 비교예 2(PVA-g-PSBMA36)에 따른 그

래프트 공중합체를 핵자기 공명 분광법을 통해 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.

[0115] 도 3을 참고하면, 실시예 2(PVA-g-PSBMA32), 실시예 1(PVA-g-PSBMA34), 및 비교예 2(PVA-g-PSBMA36) 그래프트 공중합체의 화학구조식에서 a 내지 k로 표기한 것처럼, 각각의 PVA-g-PSBMA 그래프트 공중합체는 PVA와 SBMA의 피크를 모두 가지고 있는 것을 확인하였다.

[0116] 또한, SBMA가 그래프트된 곳은 PVA의 CH 구조가 없다는 점을 바탕으로 PVA의 OH 구조(c), CH 구조(a)와 SBMA의 NH₂ 구조(h)의 면적 분석을 통해 그래프트율과 실제 PVA, SBMA의 조성비를 확인하였다. PVA-g-PSBMA의 실제 몰 조성비는 PVA-g-PSBMA32(PVA : SBMA = 94 : 6), PVA-g-PSBMA34(PVA : SBMA = 82 : 18), PVA-g-PSBMA36(PVA : SBMA = 78 : 22)이며, 실제 합성 비율과 유사한 점으로 미루어 PVA-g-PSBMA의 합성이 자유 라디칼 중합에 의해 잘 진행되었음을 확인하였다. 또한, PVA-g-PSBMA 그래프트 공중합체 중 SBMA의 함량이 상대적으로 많을수록 그래프트율이 각각 6.45, 18.2, 22.2%로 증가하였다.

[0117] 시험예 2. 전해질막 및 슈퍼커패시터의 관찰

[0118] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 전해질막 및 이를 적용한 슈퍼커패시터를 관찰하고자 하였다.

[0119] 본 발명의 그래프트 공중합체를 전해질로 활용하기 위해 다양한 이온 첨가제를 첨가할 수 있다. 전기이중층 커패시터에서는 전해질에 인산을 사용하는 경우가 많다.

[0120] 따라서, 본 발명의 실시예 1에서 제조한 그래프트 공중합체에 인산을 첨가하여 전해질막을 형성한 후 사진을 찍어 도 4에 나타내었다. 도 4a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 고분자 전해질막의 사진이고, 도 4b는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 고분자 전해질막을 구부린 형태의 사진이다.

[0121] 도 4를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막은 튼튼하고 유연하여 손상없이 잘 구부러지는 것을 알 수 있다.

[0122] 상기 전해질막을 전기이중층 커패시터에 적용하였다. 상기 제조예 1과 같이, 카본 페이퍼(carbon paper) 상에 카본블랙 및 활성탄을 첨가하여 제조한 카본 슬러리를 코팅하여 전극을 제조하였으며, 상기 전극 위에 전해질층을 형성한 후 샌드위치 형태로 조립하여 2 전극 셀(슈퍼커패시터)을 제조하였다.

[0123] 도 4c는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전기이중층 커패시터 사진이고, 도 4d는 본 발명의 일 실시예에 따라 충전한 슈퍼커패시터의 전구를 통한 방전을 나타내는 사진이다.

[0124] 시험예 3. 전해질막의 이온전도도

[0125] 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조한 그래프트 공중합체를 포함하는 전해질막의 저항 및 이온전도도를 확인하고자 하였다.

[0126] 이를 위하여, 본 발명의 실시예 및 비교예의 그래프트 공중합체에 인산을 첨가하여 각각의 전해질막을 형성한 후, 이를 coin cell 형태로 제조한 다음 ZAHNER IM-6 impedance analyzer를 이용하여 상기 전해질막의 이온전도도 및 저항을 측정하여 하기 표 1 및 도 5에 나타내었다. 이때, 이온전도도는 EIS plot을 이용하여 계산하였다.

[0127] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 전해질막의 EIS(electric impedance spectroscopy) 그래프이다.

표 1

구분	기울기	저항(Ω)	이온전도도(Scm^{-1})
실시예 1(PVA-g-PSBMA34)	-8.36	2.01	6.58×10^{-3}
실시예 2(PVA-g-PSBMA32)	-8.69	1.16	1.44×10^{-2}
비교예 1 (PVA)	-6.30	3.37	5.89×10^{-3}
비교예 2(PVA-g-PSBMA36)	-5.74	2.14	4.11×10^{-3}

[0129]

[0130] 상기 표 1 및 도 5를 참고하면, 실시예 2의 그래프트 공중합체(PVA-g-PSBMA32)를 포함하는 전해질막이 가장 높

은 이온전도도를 나타내었다. 한편, 비교예 2의 경우 SBMA가 과량으로 합성됨으로써, PVA의 이온전도에 방해가 되어 이온전도도가 더욱 낮아졌으며, 기계적 강도가 현저히 저하되어 액체와 같은 형태가 되는 것을 구체적으로 확인하였다.

[0131] 시험예 4. 슈퍼커패시터의 전기화학적 성능

[0132] 제조예 및 비교제조예의 2 전극 셀(슈퍼커패시터)에 대해 전기화학적 활성을 평가하고자 하였다.

[0133] 도 6은 본 발명의 제조예 및 비교제조예에 따른 2 전극 셀(슈퍼커패시터)의 (a) 정전류 충방전법(Galvanostatic chargedischarge) 곡선, (b) 다양한 전류밀도에서의 비축전용량, (c) 전력 밀도 및 에너지 밀도 관계를 나타내는 라곤(Ragone) 그래프 및 (d) 10,000 사이클의 충전 및 방전에 대한 안정성 실험 결과를 나타내는 그래프이다.

[0134] 도 6(a)는 GCD 그래프로, 전류밀도 0.5 g A^{-1} 에서 측정한 결과이다. 제조예 1 및 2의 슈퍼커패시터가 비교제조예 1 및 2에 비해 충방전 시간이 더욱 길었으며, 이는 축전용량이 많다는 것을 의미한다.

[0135] 도 6(b)는 각 전류밀도에서 GCD를 측정하여 이를 축전용량으로 환산하고, 각 전류밀도에 따른 비유전용량을 추세로 나타낸 것이다. 도 5(b)를 참고하면, 제조예 1의 슈퍼커패시터가 가장 성능이 높은 것을 확인할 수 있다.

[0136] 도 6(c)는 에너지 밀도와 전력 밀도를 축으로 한 라곤 그래프로서, 제조예 1 및 2의 슈퍼커패시터의 경우 동일한 전압에서 비교제조예 1 및 2에 비해 더 높은 에너지 밀도를 가지는 것을 확인할 수 있다.

[0137] 도 6(d)를 통해 2 전극 셀(슈퍼커패시터)의 주기 안정성을 살펴보면, 제조예 1 및 2의 경우 10,000번의 충방전 이후에 초기 안정성의 100%가 넘어가는 탁월한 안정성을 나타내었고, 특히 제조예 1의 경우에는 초기 안정성의 110%가 넘는 안정성을 나타내었다.

[0138] 기본적으로 전해질 내에 이온 통로가 활성화되는 데에는 어느 정도의 사이클이 필요하며, 이에 따라 이상적인 경우 100%가 넘어가는 retention이 나타나게 되는 것이다.

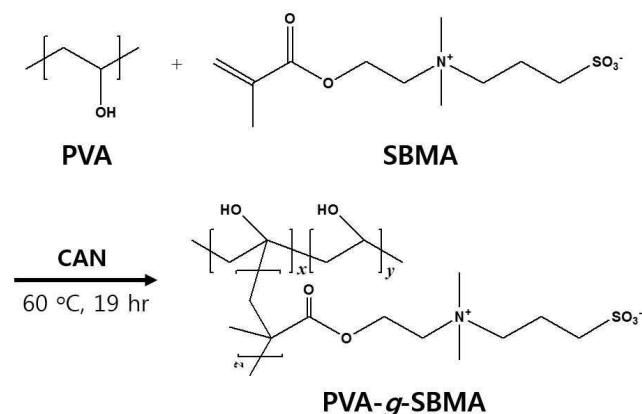
[0139] 한편, 비교제조예 2의 슈퍼커패시터는 전해질막의 낮은 기계적 강도로 인해 불안정하여 전체적으로 성능이 많이 저하된 것을 확인할 수 있었다.

[0140] 이러한 결과는 본 발명의 제조예에 따른 슈퍼커패시터가 비교제조예의 슈퍼커패시터에 비해 현저히 우수한 안정성을 가지는 것을 의미한다. 또한, 실시예에 따른 그래프트 공중합체가 에너지 저장장치용 전해질막의 소재로서 적용 가능함을 보여준다.

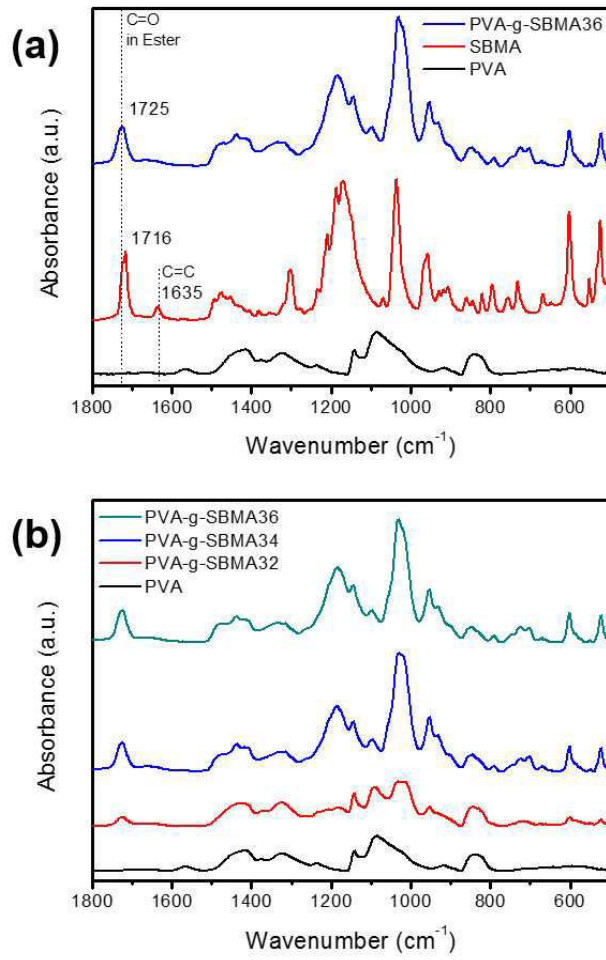
[0141] 비록 본 발명이 상기에 언급된 바람직한 실시예로서 설명되었으나, 발명의 요지와 범위로부터 벗어남이 없이 다양한 수정이나 변형을 하는 것이 가능하다. 또한, 첨부된 청구범위는 본 발명의 요지에 속하는 이러한 수정이나 변형을 포함한다.

도면

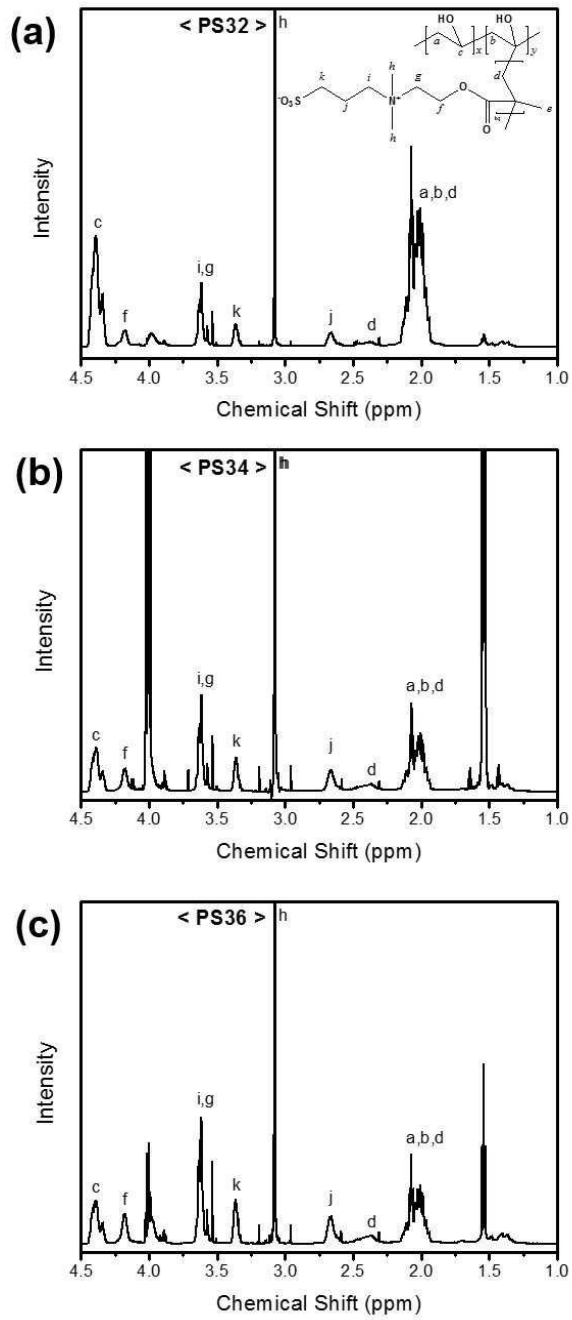
도면1



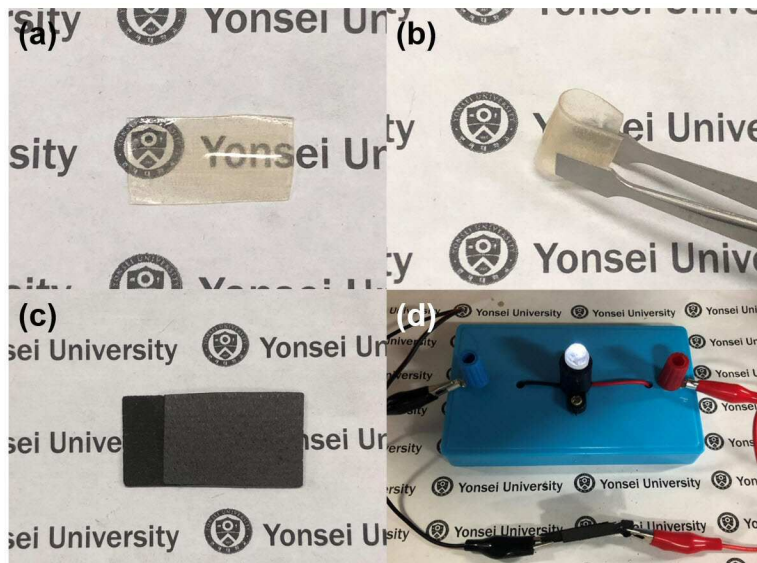
도면2



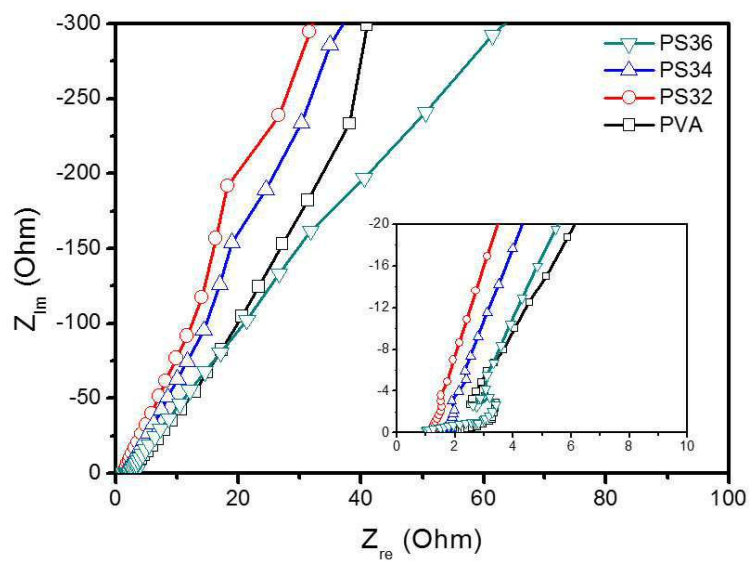
도면3



도면4



도면5



도면6

