



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0033422
(43) 공개일자 2019년03월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0093721
(22) 출원일자 2018년08월10일
심사청구일자 2018년11월13일
(30) 우선권주장
1020170121709 2017년09월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
(72) 발명자
김대일
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
박문정
경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 9동 1303호 (지곡동, 교수아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김성호

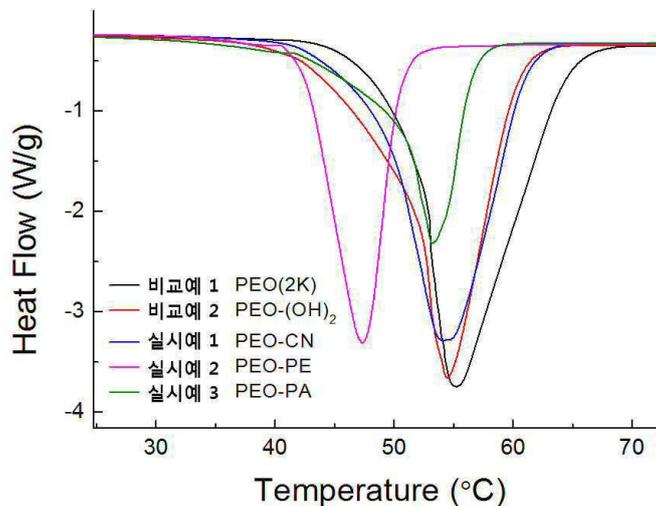
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 고분자 전해질 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 폴리에틸렌옥사이드(Poly(ethylene oxide): PEO)계 고분자; 및 리튬염; 을 포함하되, 상기 폴리에틸렌옥사이드 고분자의 말단이 질소 화합물 작용기 또는 인 화합물 작용기로 치환된, 고분자 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 2300/0082 (2013.01)

(72) 발명자

채중현

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이연주

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김루시아

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

정하영

충청남도 천안시 동남구 풍세면 풍서1길 14

조규하

부산광역시 사상구 새벽시장로46번길 24 (감전동)

(상기 화학식 1 내지 3에서, n은 정수의 반복 단위로 10 내지 120이며, R은 탄소수 1-4의 알킬 사슬이다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 황 화합물 작용기는 하기 화학식 4로 표현되는 관능기가 있는 것인, 고분자 전해질.

[화학식 4]

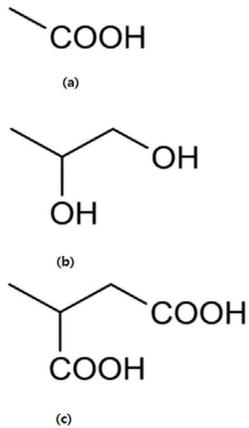
-S-R

(여기서, R은 탄소수 1-4의 카르복실기, 디올기, 디카르복실임.)

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 -R은 하기 화학식 5(a) 내지 화학식 5(c)로 표현되는 관능기에서 하나 이상 선택되는 고분자 전해질.



청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리에틸렌 옥사이드 고분자는, 폴리에틸렌 옥사이드 블록을 포함하는 블록 공중합체이고,

상기 폴리에틸렌 옥사이드 블록의 말단이 황 화합물 작용기로 치환된, 고분자 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬 염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiSCN, LiC(CF₃SO₂)₃, (CF₃SO₂)₂NLi, (FSO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬, 이미드 및 bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 고분자 전해질.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고분자의 분자량은 1~20 kg/mol인, 고분자 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질에서, 상기 고분자의 [EO]와 상기 리튬염의 [Li+]의 비율인 [Li+]/[EO] 값이 0.02~0.08 사이인, 고분자 전해질.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질의 이온 수송 특성이 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ S/cm인, 고분자 전해질.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 고분자 전해질은 전고체 전지용 고체 전해질인, 고분자 전해질

청구항 12

(a) 폴리에틸렌옥사이드(Poly(ethylene oxide): PEO)계 고분자에, 황 화합물, 질소 화합물 또는 인 화합물을 첨가하여, 상기 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단을 개질하는 단계; 및

(b) 리튬염을 첨가하는 단계;를 포함하는 고분자 전해질의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 상기 질소 화합물은 나이트릴(nitrile)계 화합물, 아민(amine)계 화합물, 피리딘(pyridine)계 화합물 또는 이미다졸(imidazole)계 화합물이고, 상기 인 화합물은 디에틸 포스페이트(diethyl phosphonate)계 화합물 또는 포스폰 산(phosphonic acid)계 화합물인, 고분자 전해질의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 (a) 단계에서, 상기 황 화합물은 싸이오글리콜산, 메르캅토 호박산, 또는 싸이오글리세롤인, 고분자 전해질의 제조방법.

청구항 15

양극, 음극 및 그 사이에 개재되는 고체 고분자 전해질을 포함하여 구성되는 전(全)고체 전지에 있어서,

상기 고체 고분자 전해질은 제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 고분자 전해질인 것을 특징으로 하는 전고체 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 양이온 수송개수가 향상된 고분자 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 휴대폰, 노트북, 캠코더 등의 휴대용 기기뿐만 아니라 전기 자동차에 이르기까지 충방전이 가능한 이차전지의 적용 분야가 날로 확대되고 있으며, 이에 따라 이차전지의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 또한, 이차전지의 개발시 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위한 전지 설계에 대한 연구 개발도 진행되고 있다.

[0003] 일반적으로, 전지의 안전성은 액체 전해질 < 겔 폴리머 전해질 < 고체 전해질 순서로 향상되나, 이에 반해 전지 성능은 감소하는 것으로 알려져 있다.

[0004] 종래 전기 화학 반응을 이용한 전지, 전기 이중층 캐패시터 등의 전기 화학 소자용 전해질로는 액체 상태의 전해질, 특히 비수계 유기 용매에 염을 용해한 이온 전도성 유기 액체 전해질이 주로 사용되어 왔다. 그러나

이와 같이 액체 상태의 전해질을 사용하면, 전극 물질이 퇴화되고 유기 용매가 휘발될 가능성이 클 뿐만 아니라, 주변 온도 및 전지 자체의 온도 상승에 의한 연소 등과 같은 안전성에 문제가 있다.

[0005] 특히, 리튬 이차전지에 사용되는 전해질은 액체 상태로서 고온 환경에서 가연성의 위험이 있어 전기 자동차 적용에 적지 않은 부담 요인이 될 수 있다. 또한 용매가 가연성인 유기 전해액을 사용하고 있기 때문에, 누액뿐만 아니라 발화 연소 사고의 문제도 항상 부수되고 있다. 이 때문에, 전해액에 난연성의 이온성 액체나 겔상 전해질, 또는 고분자상의 전해질을 사용하는 것이 검토되어 있다. 따라서 액체 상태의 리튬 전해질을 고체 상태의 전해질로 대체할 경우 이러한 문제를 해결할 수 있다. 이에, 현재까지 다양한 고체 전해질이 연구 개발되어 왔다.

[0006] 고체 전해질은 난연성 소재를 주로 사용하고 있으며, 이에 따라 안정성이 높고 비휘발성 소재로 구성되어 있으므로 고온에서 안정하다. 또한, 고체 전해질이 분리막 역할을 하므로 기존의 분리막이 불필요하며 박막 공정의 가능성이 있다.

[0007] 가장 이상적인 형태는, 전해질에도 무기 고체를 사용하는 전고체형으로서, 안전성뿐만 아니라 안정성이나 신뢰성이 우수한 이차 전지가 얻어진다. 큰 용량(에너지 밀도)을 얻기 위하여, 적층 구조 형태를 취하는 것도 가능하다. 또한, 종래의 전해액과 같이, 용매화 리튬이 탈용매화되는 과정도 불필요하고, 이온 전도체 고체 전해질 안을 리튬 이온만이 이동하면 되어, 불필요한 부반응을 발생하지 않기 때문에 사이클 수명도 대폭 신장시킬 수 있다.

[0008] 전고체 이차 전지를 현실화하는데 있어서 해결해야 하는 가장 큰 문제점인 고체 전해질의 이온 전도도는, 이전에는 유기 전해액에 크게 미치지 못하는 것이었지만, 최근 이온 전도도를 향상시키는 다양한 기술들이 보고되고 있으며, 이것을 사용한 전고체 이차 전지의 실용화 방안에 대한 연구가 계속되고 있다.

[0009] 이러한 리튬 이온 전지(Lithium ion battery)에 사용되는 전해질 중 하나인 폴리에틸렌 옥사이드(PEO)와 리튬 염의 복합체 전해질은 기존의 액체전해질에 비해 높은 안정성을 가진다는 장점이 있다.

[0010] 그러나 이 전해질에 사용되는 PEO는 높은 결정성을 가지는 고분자이며, 이로 인하여 고분자의 녹는점(약 50°C) 이하에서 결정화 될 경우 이온 전도도가 극히 낮아지는 문제가 있다. 기존에는 PEO의 분자량을 극히 낮춰 상온에서 액체 상태를 가지는 고분자를 사용하는 경우가 빈번하였으나, 이는 PEO의 결정화 특성을 완화한 근본적인 연구로 보기 어렵다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) Ito, K.; Nishina, N.; Ohno, H. J. Mater. Chem. 1997, 7, 1357-1362.
 (비특허문헌 0002) Jo, G.; Anh, H.; Park, M. J. ACS Macro Lett. 2013, 2, 990-995.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 상술한 바와 같이, PEO를 전해질에 사용하는 경우, 고분자의 낮은 녹는점에 의하여 약 50°C 이하에서 결정화될 경우 이온 전도도가 극히 낮아지는 문제가 발생하였다. 이에 본 발명자는 다각적으로 연구를 수행한 결과, PEO 사슬의 내재적인 결정성을 줄일 수 있는 새로운 고분자의 합성을 통해 문제를 해결할 수 있는 방법을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[0013] 따라서 본 발명의 목적은 새로운 작용기가 도입된 고분자를 통해, 리튬 염을 포함하는 PEO 기반 고분자 전해질이 상온에서 우수한 상온 이온전도도를 가지고, 리튬양이온 수송개수 역시 향상된 리튬 전지용 전해질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 폴리에틸렌옥사이드(Poly(ethylene oxide): PEO)계 고분자; 및 리튬 염; 을 포함하되, 상기 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단이 황 화합물 작용기, 질소 화합물 작용기 또는 인

화합물 작용기로 치환된, 고분자 전해질을 제공한다.

[0015] 또한 본 발명은 (a) 폴리에틸렌옥사이드(Poly(ethylene oxide): PEO)계 고분자에, 황 화합물, 질소 화합물 또는 인 화합물을 첨가하여, 상기 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단을 개질하는 단계; 및 (b) 리튬염을 첨가하는 단계;를 포함하는 고분자 전해질의 제조방법 을 제공한다.

[0016] 또한 본 발명은 양극, 음극 및 그 사이에 개재되는 고체 고분자 전해질을 포함하여 구성되는 전(全)고체 전지에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질은 폴리에틸렌옥사이드(Poly(ethylene oxide): PEO)계 고분자; 및 리튬염;을 포함하되, 상기 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단이 질소 화합물 작용기 또는 인 화합물 작용기로 치환된 고분자 전해질인 전고체 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 고분자 전해질을 전고체 전지에 적용하면, PEO의 분자량을 변화시키지 않은 채로 다양한 말단 작용기를 도입한 고분자의 합성을 통해 고분자의 결정성을 줄일 수 있으며, 따라서 본 발명의 고분자 전해질은 상온에서도 우수한 이온전도도를 가질 수 있다. 또한 말단 작용기와 리튬염 사이의 분자인력을 제어함으로써 리튬양이온 수송개수를 향상시킬 수 있어, 방전용량 및 충방전속도를 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 NMR 데이터 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 2 내지 3의 가수분해 효율을 측정한 ³¹P NMR 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 겔투과크로마토그래피 분석법 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2의 시차 주사 열량분석법(differential scanning calorimeter, DSC) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 이온전도도를 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 이온전도도를 분석한 결과를 보정하여 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 전극분극 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 본 발명의 실시예 1과, 실시예 1의 고분자에 LiTFSI 염을 도핑한 후의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 12 본 발명의 실시예 3과, 실시예 3의 고분자에 LiTFSI 염을 도핑한 후의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 13은 본 발명의 실시예 1 내지 3 및 비교예 1과, 이들에 LiTFSI 염을 도핑한 후의 FT-IR 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 14은 티올-엔 클릭 화학 (thiol-ene click chemistry) 를 통한 말단을 치환한 PS-b-PEO 블록 공중합체의 합성경로를 보여준다.
- 도 15는 (a) SEO-ene, SEO-c, SEO-2h, 그리고 SEO-2c 의 ¹H NMR 스펙트럼 (b) SEC 데이터 (c) SEO-h, SEO-c, SEO-2h, 그리고 SEO-2c 의 FT-IR, O-H stretching 과 C=O stretching 은 (c) 에 표기하였다.
- 도 16은 SEO-h, SEO-c, SEO-2h, 그리고 SEO-2c 의 60°C에서의 SAXS 데이터. 채워진 역삼각형은 SEO-c 의 bragg peaks q^* , $2q^*$ 를 나타낸다. 열린 역삼각형은 SEO-2h 와 SEO-2c 에서의 bragg peaks $\sqrt{3}6q^*$, $\sqrt{3}8q^*$, $\sqrt{3}14q^*$, $\sqrt{3}16q^*$, $\sqrt{3}20q^*$, 그리고 $\sqrt{3}22q^*$ 를 나타낸다. 말단 그룹에 의한 계면 변화를 그림으로 나타내었다. 말단을 치환한 SEO 시료들의 결정화도를 나타내는 DSC 데이터를 삽입하였다.

도 17은 (a) 저장 (storage, G' , 채워진 기호) 그리고 손실 (loss, G'' , 열린 기호) 탄성률 (modulus). 0.5 rad/s 에서 0.1% 의 strain 으로 냉각 (파란색), 승온 (빨간색) 실험을 1°C/min 일정한 속도로 진행하였다. 말단을 치환한 각 시료의 평형 탄성률 (plateau modulus) 은 점선으로 표시하였다 (b) SEO-2c 와 PEO-2c의 50 °C 에서 진동수에 따라 측정된 G' , G'' .

도 18은 말단 그룹을 치환한 시료들에 리튬 염을 도핑하여 이온 전도 특성을 나타낸 그래프이다.

도 19는 (a) $r = 0.02$ 로 리튬염을 도핑한 말단 그룹이 치환된 SEO 전해질 막의 온도에 따른 이온 전도 특성 (b) $T = 60^{\circ}\text{C}$, $DV = 0.1\text{ V}$ 에서 분극 실험을 통해 측정된 리튬 이온 수송률 (lithium transference number) 전류의 흐름을 관찰한 대표적인 데이터를 삽입하였다. (c) $r = 0.06$ 로 리튬염을 도핑한 말단 그룹이 치환된 SEO 전해질 막의 온도에 따른 이온 전도 특성. Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 식을 통해 fitting한 것을 실선으로 나타내었다. (d) PEO-2h 의 리튬염을 도핑한 것과 도핑하지 않은 데이터 ($r = 0.06$). TFSI- 음이온, 리튬 이온과 각각 수소결합, dipolar 상호작용을 하는 말단 그룹을 나타내었다. 3700-2500 cm^{-1} 사이의 범위 피크를 확대하여 삽입하였다.

도 20은 (a) 말단 그룹이 치환된 PEO 사슬의 분자간 상호작용을 나타낸 그림. (b) PEO-2c, PEO-2h 의 리튬 염 하에서의 분자간 상호작용을 나타낸 도면이다. 두 시료 모두 말단이 TFSI- 음이온과 수소 결합 상호작용을 하였고, 리튬 이온이 ether 산소와 coordination을 하였다. PEO-2c 에서 관찰할 수 있는 dimer 형성도 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 명세서에 한정되지 않는다.

[0021] 도면에서는 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였고, 명세서 전체를 통해 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 사용하였다. 또한 도면에서 표시된 구성요소의 크기 및 상대적인 크기는 실제 측정과는 무관하며, 설명의 명료성을 위해 축소되거나 과장된 것일 수 있다.

[0023] 고분자 전해질

[0024] 본 발명은, PEO의 분자량을 변화시키지 않은 채로 다양한 말단 작용기를 도입한 고분자의 합성을 통해 고분자의 결정성을 줄일 수 있는 새로운 고분자로서, 폴리에틸렌옥사이드(Poly(ethylene oxide): PEO)계 고분자; 및 리튬 염;을 포함하되,

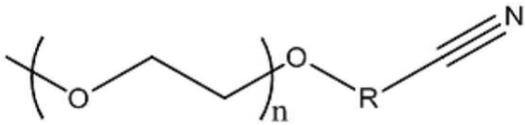
[0025] 상기 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단이 황 화합물 작용기, 질소 화합물 또는 인 화합물로 치환된, 고분자 전해질을 제공한다.

[0027] 본 발명의 고분자 전해질은 황 화합물, 질소 화합물 또는 인 화합물을 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단에 작용기로서 도입함으로써, 고분자에 도입된 작용기와 리튬염 사이에 다양한 상호 작용을 유도함으로써 이온 전도 특성을 향상할 수 있다.

[0028] 구체적으로 본 발명에서 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단에 도입되는 질소 화합물 작용기로는 니트릴(nitrile), 아민(amine), 피리딘(pyridine), 이미다졸(imidazole) 등이 있고, 인 화합물 작용기로는 디에틸 포스페이트(diethyl phosphonate), 또는 포스포산(phosphonic acid) 등이 있다.

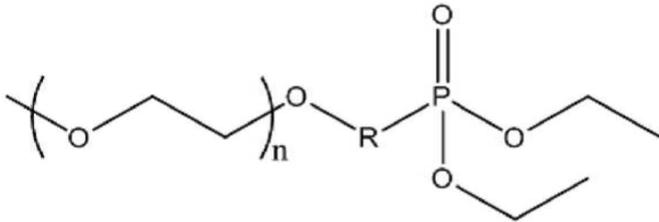
[0029] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단에 질소 화합물 또는 인 화합물이 작용기로서 도입된 고분자의 구체예는 하기 화학식 1 내지 화학식 3 중 어느 하나로 표현될 수 있다.

[0030] [화학식 1]



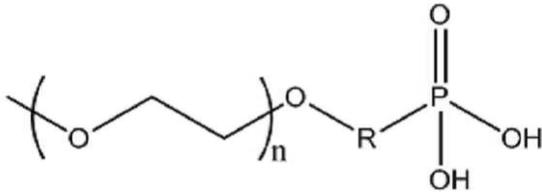
[0031]

[0032] [화학식 2]



[0033]

[0034] [화학식 3]



[0035]

[0036] (상기 화학식 1 내지 3에서, n은 정수의 반복 단위로 10 내지 120이며, R은 탄소수 1-4의 알킬 사슬이다.)

[0037] 본 발명의 고분자 전해질은, 상기와 같이, 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO)의 분자량을 변화시키지 않은 채로 다양한 말단 작용기를 도입한 고분자의 합성을 통해 고분자의 결정성을 비치환 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO)에 대비하여 30~80%정도로 줄일 수 있다.

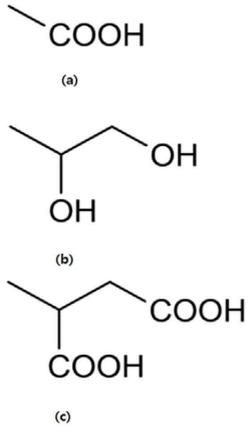
[0039] 구체적으로 본 발명에서 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단에 도입되는 황 화합물 작용기로는 하기 화학식 4로 표현되는 관능기가 있는 것을 사용할 수 있다.

[0040] [화학식 4]

[0041] -S-R

[0042] (여기서, R은 탄소수 1-4의 카르복실기, 디올기, 디카르복실임.)

[0043] 또한, 상기 화학식 4에 있어서, 상기 -R은 하기 화학식 5(a) 내지 화학식 5(c)로 표현되는 관능기에서 하나 이상 선택될 수 있다.

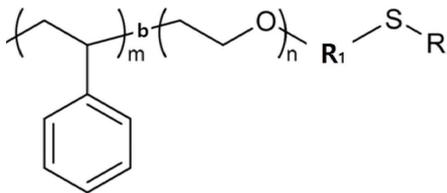


[0044]

[0045] 본 발명에 있어서, 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단이 황 화합물 작용기로 치환되는 경우, 상기 폴리에틸렌 옥사이드 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드 블록과 소수성 블록, 예를 들어 폴리스티렌 블록으로 이루어진 블록 공중합체일 수 있다.

[0046]

본 발명의 실시예에 있어서, 상기 블록 공중합체는 하기 화학식 (5)으로 표현될 수 있으며,



[0047]

(5)

[0048]

여기서, R은 탄소수 1~4의 카르복실기, 디올기, 디카르복실이며,

[0049]

R1은 탄소수 1~8의 알킬이며,

[0050]

b는 블록 공중합체임을 의미하며,

[0051]

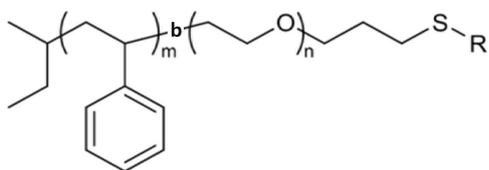
$0 < n < 200$ 이며, $0 < m < 100$ 이고, $1.5m < n < 2.5m$ 이며,

[0052]

상기 블록 공중합체의 분자량은 20kg/mol 이하, 바람직하게는 $2\sim 20\text{kg/mol}$ 이며, 각 블록의 분자량은 $1\sim 10\text{kg/mol}$ 임.

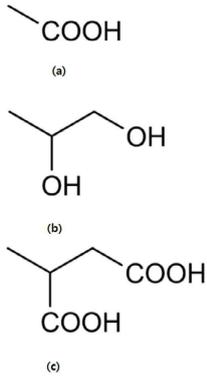
[0053]

본 발명의 바람직한 실시예에 있어서, 상기 블록 공중합체는 하기 화학식 (6)로 표현되고, 관능기 -R은 화학식 (5)로 표현될 수 있다.



[0054]

(6)

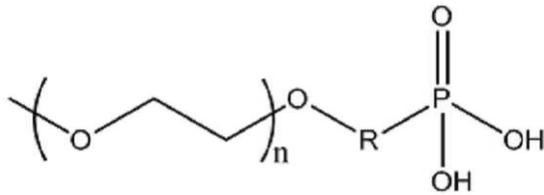


(5)

- [0055] 여기서, b는 블록 공중합체임을 의미하며,
- [0057] $0 < n < 200$ 이며, $0 < m < 100$ 이고, $1.5m < n < 2.5m$ 이며,
- [0058] 상기 블록 공중합체의 분자량은 2~20kg/mol임.
- [0059] 본 발명에 있어서, 상기 블록 공중합체는 금속 염, 바람직하게는 리튬염으로 도핑될 수 있다.
- [0060] 본 발명에 있어서, 상기 블록 공중합체는 자이로이드, 라멜라, 또는 무정형 구조를 가질 수 있다.

- [0062] 또한, 본 발명의 고분자 전해질은 전고체 전지용 고체 전해질로 사용될 수 있다.
- [0063] 고체 전해질은 난연성 소재를 주로 사용하고 있으며, 이에 따라 안정성이 높고 비휘발성 소재로 구성되어 있으므로 고온에서 안정하다. 또한, 고체 전해질이 분리막 역할을 하므로 기존의 분리막이 불필요하며 박막 공정의 가능성이 있다.
- [0064] 가장 이상적인 형태는, 전해질에도 무기 고체를 사용하는 전고체형으로서, 안전성뿐만 아니라 안정성이나 신뢰성이 우수한 이차 전지가 얻어진다. 큰 용량(에너지 밀도)을 얻기 위하여, 적층 구조 형태를 취하는 것도 가능하다. 또한, 중래의 전해액과 같이, 용매화 리튬이 탈용매화되는 과정도 불필요하고, 이온 전도체 고체 전해질 안을 리튬 이온만이 이동하면 되어, 불필요한 부반응을 발생하지 않기 때문에 사이클 수명도 대폭 신장시킬 수 있다.
- [0065] 또한, 본 발명의 고분자 전해질은, 후술하는 바와 같이 이온 전도도가 향상되어 있기 때문에, 전고체 이온전지에 적용시키기에 바람직하다.
- [0067] 또한, 본 발명은 상기와 같은 고분자에 리튬 염을 도입하여 복합체 전해질을 제작하여 이온 전도도 및 리튬 양 이온 수송 특성을 향상시키고자 한다.
- [0068] 이를 위하여, 본 발명은 폴리에틸렌 옥사이드계 고분자에 리튬 염을 도핑시킨다.
- [0069] 상기 리튬 염은, 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiSCN, LiC(CF₃SO₂)₃, (CF₃SO₂)₂NLi, (FSO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬, 이미드 및 bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [0071] 본 발명의 고분자 전해질은, 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO)의 분자량을 변화시키지 않은 채로 다양한 말단 작용기를 도입한 고분자의 합성을 통해 고분자의 결정성을 줄일 수 있으므로, 고분자 전해질의 분자량을 1-20 kg/mol로 사용할 수 있다.
- [0072] 또한, 본 발명의 고분자 전해질은, 리튬 전지의 실용적인 성능을 확보하기 위하여, 상기 고분자의 [EO]와 상기 리튬염의 [Li+]의 비율인 [Li+]/[EO] 값이 0.02~0.08 사이일 수 있다. 상기 고분자의 [EO]와 상기 리튬염의

[0088] [화학식 3]

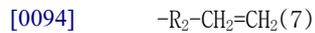


[0089]

[0090] (상기 화학식 1 내지 3에서, n은 정수의 반복 단위로 10 내지 120이며, R은 탄소수 1-4의 알킬 사슬이다.)

[0092] 또한, 본 발명에 있어서, 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단이 황 화합물 작용기로 치환되는 경우, 상기 폴리에틸렌 옥사이드 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드 블록과 소수성 블록, 예를 들어 폴리스티렌 블록으로 이루어진 블록 공중합체일 수 있다.

[0093] 이 경우, 폴리에틸렌 옥사이드 블록을 포함하는 블록 공중합체에서, 상기 폴리에틸렌 옥사이드 블록의 말단을 하기 화학식(7)로 개질하는 단계; 및



[0095] (여기서, R₂는 탄소수 1~6의 알킬)

[0096] 상기 화학식(7)의 화합물을 하기 화학식 (8)의 시올 화합물과 시올-엔 클릭 반응하는 단계;



[0098] (여기서, 상기 R은 탄소수 1~4의 카르복실기, 디올기, 디카르복실)

[0099] 를 포함하는 방법으로, 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단이 황 화합물 작용기로 치환될 수 있다.

[0101] 본 발명의 고분자 전해질은, 상기와 같이, 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO)의 분자량을 변화시키지 않은 채로 다양한 말단 작용기를 도입한 고분자의 합성을 통해 고분자의 결정성을 비치환 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO)에 대비하여 30~80%정도로 줄일 수 있다.

[0103] 또한, 본 발명은 (b)단계에서 리튬염을 첨가하는 단계를 통하여, 상기 (a) 단계에서 개질된 고분자에 리튬 염을 도입하여 복합체 전해질을 제작하여 이온 전도도 및 리튬 양이온 수송 특성을 향상시키고자 한다.

[0104] 이를 위하여, 본 발명은 폴리에틸렌 옥사이드계 고분자에 리튬 염을 도핑시킬 수 있다.

[0105] 상기 리튬 염은, 특별한 제한은 없으나, 바람직하게는 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiSCN, LiC(CF₃SO₂)₃, (CF₃SO₂)₂NLi, (FSO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬, 이미드 및 bis(trifluoromethane sulfonyl) imide (LiTFSI)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0107] 본 발명의 고분자 전해질은, 폴리에틸렌 옥사이드 (PEO)의 분자량을 변화시키지 않은 채로 다양한 말단 작용기를 도입한 고분자의 합성을 통해 고분자의 결정성을 줄일 수 있으므로, 고분자 전해질의 분자량을 1~20 kg/mol로 사용할 수 있다.

[0108] 또한, 본 발명의 고분자 전해질은, 리튬 전지의 실용적인 성능을 확보하기 위하여, 상기 고분자의 [EO]와 상기 리튬염의 [Li⁺]의 비율인 [Li⁺]/[EO] 값이 0.02~0.08 사이일 수 있다. 상기 고분자의 [EO]와 상기 리튬염의 [Li⁺] 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능이 나타날 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0109] 또한, 본 발명의 고분자 전해질은, 이온 수송 특성이 리튬 양이온 수송 개수 0.5이상으로 뛰어나다.

[0111] **전고체전지**

[0112] 또한 본 발명은 양극, 음극 및 그 사이에 개재되는 고체 고분자 전해질을 포함하여 구성되는 전(全)고체 전지에 있어서, 상기 고체 고분자 전해질은 폴리에틸렌옥사이드(Poly(ethylene oxide): PEO)계 고분자; 및 리튬염;을 포함하되, 상기 폴리에틸렌 옥사이드 고분자의 말단이 질소 화합물 작용기 또는 인 화합물 작용기로 치환된 고분자 전해질인 전고체 전지를 제공한다.

[0114] 본 발명에 있어서, 전극 활물질은 본 발명에서 제시하는 전극이 양극일 경우에는 양극 활물질이, 음극일 경우에는 음극 활물질이 사용될 수 있다. 이때 각 전극 활물질은 종래 전극에 적용되는 활물질이면 어느 것이든 가능하고, 본 발명에서 특별히 한정하지 않는다.

[0115] 양극 활물질은 리튬 이차전지의 용도에 따라 달라질 수 있으며, 구체적인 조성은 공지된 물질을 사용한다. 일례로, 리튬-인산-철계 화합물, 리튬 코발트계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬 구리 산화물, 리튬 니켈계 산화물 및 리튬 망간 복합 산화물, 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 리튬 전이금속 산화물을 들 수 있다. 보다 구체적으로는, $Li_{1+a}M(PO_{4-b})X_b$ 으로 표시되는 리튬 금속 인산화물 중에서, M은 제 2 내지 12 족의 금속 중에서 선택되는 1종 이상이며, X는 F, S 및 N 중에서 선택된 1종 이상으로서, $-0.5 \leq a \leq 0.5$, 및 $0 \leq b \leq 0.1$ 인 것이 바람직하다.

[0116] 이때 음극 활물질은 리튬 금속, 리튬 합금, 리튬 금속 복합 산화물, 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종이 가능하다. 이때 리튬 합금은 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속으로 이루어진 합금을 사용할 수 있다. 또한, 리튬 금속 복합 산화물은 리튬과 Si, Sn, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 및 Fe로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 금속(Me) 산화물(MeO_x)이고, 일례로 $Li_xFe_2O_3(0 < x \leq 1)$ 또는 $Li_xWO_2(0 < x \leq 1)$ 일 수 있다.

[0117] 이때 필요한 경우 상기 활물질에 더하여 도전재(Conducting material), 또는 고분자 전해질을 더욱 첨가할 수 있으며, 도전재로는 니켈 분말, 산화 코발트, 산화 티탄, 카본 등을 예시할 수 있다. 카본으로는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 퍼니스 블랙, 흑연, 탄소 섬유 및 폴리렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 1종 이상을 들 수 있다.

[0118] 전고체 전지의 제조는 전극 및 고체 전해질을 분말 상태로 제조 후 이를 소정의 몰드에 투입 후 프레스하는 건식 압축 공정, 또는 활물질, 용매 및 바인더를 포함하는 슬러리 조성물 형태로 제조하고, 이를 코팅한 후 건조하는 슬러리 코팅 공정을 통해 제조되고 있다. 상기한 구성을 갖는 전고체 전지의 제조는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지의 방법이 사용될 수 있다.

[0119] 일례로, 양극 및 음극 사이에 고체 전해질을 배치시킨 후 이를 압축 성형하여 셀을 조립한다. 상기 조립된 셀을 외장재 내에 설치한 후 가열 압축 등에 의해 봉지한다. 외장재로는 알루미늄, 스테인레스 등의 라미네이트 팩, 원통형이나 각형의 금속제 용기가 매우 적합하다.

[0120] 전극 슬러리를 집전체 상에 코팅하는 방법은, 전극 슬러리를 집전체 위에 분배시킨 후 닥터 블레이드(Doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시키는 방법, 다이 캐스팅(Die casting), 콤마 코팅(Comma coating), 스크린 프린팅(Screen printing) 등의 방법을 들 수 있다. 또한, 별도의 기재(Substrate) 위에 성형한 후 프레스링(Pressing) 또는 라미네이션(Lamination) 방법에 의해 전극 슬러리를 집전체와 접합시킬 수도 있다. 이때 슬러리 용액의 농도, 또는 코팅 횟수 등을 조절하여 최종적으로 코팅되는 코팅 두께를 조절할 수 있다.

[0121] 건조 공정은, 금속 집전체에 코팅된 슬러리를 건조하기 위하여 슬러리 내의 용매 및 수분을 제거하는 과정으로, 사용하는 용매에 따라 달라질 수 있다. 일례로, 50 ~ 200 °C의 진공 오븐에서 수행한다. 건조 방법으로는, 예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, (원)적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조법을 들 수 있다. 건조 시간에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 30초 내지 24시간의 범위에서 행해진다.

[0122] 상기 건조 공정 이후에는, 냉각 과정을 더 포함할 수 있고, 상기 냉각 과정은 바인더의 재결정 조직이 잘 형성 되도록 실온까지 서냉(Slow cooling)하는 것일 수 있다.

[0123] 또한, 필요한 경우 건조 공정 이후 전극의 용량 밀도를 높이고 집전체와 활물질들 간의 접촉성을 증가시키기 위해서, 고온 가열된 2개의 롤 사이로 전극을 통과시켜 원하는 두께로 압축하는 압연 공정을 수행할 수 있다. 상기 압연 공정은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지의 압연 공정(Pressing)이 가능하다. 일례로, 회전 롤 사이에 통과시키거나 평판 프레스기를 이용하여 수행한다.

[0125] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 아니 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0126] **실시예: 말단 치환된 폴리에틸렌 옥사이드의 제조**

[0127] **실험조건**

[0128] **실험조건 1: 염으로 도핑된 고분자의 제조**

[0129] 계산된 양의 LiTFSI를 메탄올/벤젠 (methanol/benzene) 조용매 (cosolvent)를 사용하여 고분자와 섞어준 뒤 상온에서 하루 동안 교반시킨다. 아르곤 환경에서 용매를 천천히 증발시켜 건조한 뒤 일주일 동안 진공상태에서 완전히 건조시킨다. 샘플이 물을 흡수하는 것을 피하기 위하여 모든 샘플 준비과정과 건조 과정은 산소와 수분 센서, 진공 오븐이 장착된 아르곤 환경의 글러브 박스 (glove box) 안에서 수행하였다.

[0130] **실험조건 2: X 선 소각 산란 실험 (Small Angle X-Ray Scattering, SAXS)**

[0131] 합성한 모든 고분자 시료들은 포항가속기 연구소 (Pohang Light Source, PLS) 4C와 9A beam line에서 수행되었다. 입사 X-ray의 파장 (λ) 은 0.118 nm ($D\lambda/\lambda = 10^{-4}$) 이다. 시료들이 측정 과정 중에 산소 및 수분을 흡수하는 것을 방지하기 위하여 캡톤 필름을 사용하여 밀폐된 셀을 제작하여 사용하였다. 시료에서 검출기까지의 거리는 0.5m와 1.5m를 사용하여, 산란되는 파동의 벡터(scattering wave vector, $q = 4\pi\sin(q/2)/\lambda$, q : 산란각) 범위를 넓게 하였다.

[0132] **실험조건 3: 시차 주사 열량 측정법 (Differential Scanning Calorimetry, DSC)**

[0133] 합성한 모든 고분자 시료들의 DSC 온도 기록도 (thermogram) 는 TA Instruments (model Q20) 을 이용하여 측정되었다. 약 5mg의 시료를 아르곤으로 채워진 글러브 박스 안에서 알루미늄 팬에 넣었고, 빈 알루미늄 팬을 기준 (reference) 로 사용하였다. 5 °C/min, 10 °C/min의 승온/냉각 속도에 대해서 -65 °C~120 °C 사이의 열역학적 특성이 측정되었다.

[0134] **실험 조건 4: 유변학 (Rheology)**

[0135] 동적 저장 탄성률 (storage modulus) 과 손실 탄성률 (loss modulus) 은 Anton Paar MCR 302 레오미터를 사용하여 측정하였다. 레오미터는 8mm 크기의 평행한 판이 장착되어 있고 샘플의 두께는 0.5mm로 조절하였다. 모든 측정은 선형 점탄성 상태 (linear viscoelastic regime) 에서 0.1%의 변형률 (strain) 로 측정되었다. 진동수를 0.5 rad/s으로 고정하고 1 °C/min 의 속도로 승온/냉각 실험을 진행하였으며, 50°C의 온도에서 0.1 - 100 rad/s 범위의 진동수에 대해 실험을 진행하였다.

[0136] **실험조건 5: 전도도 측정**

[0137] 염을 도핑한 시료들은 아르곤 환경의 글러브 박스 (glove box) 에서 potentiostat (VersaSTAT 3, Princeton Applied Research) 을 이용하여 through-plane 전도도를 측정하였다. 실험실에서 만든 두 전극 셀 (스테인레스 스틸 blocking electrode와 1 cm x 1 cm 백금 working/counter 전극으로 구성) 을 사용하였으며, 샘플의 두께는 200 mm 가 되도록 제작하였다.

[0138] **실험조건 6: 분극 실험**

[0139] 염을 도핑한 시료들은 두 개의 리튬 전극 사이에 위치시켜 분극 실험을 수행하였다. 시료의 온도는 60 ° C 로 하였고, 분극 전압 (polarization voltage, DV)은 0.1V 로 유지 한 채 1시간 동안 흐르는 전류를 관찰하였다. 모든 과정은 아르곤 환경의 글러브 박스 (glove box) 에서 수행되었다.

[0140] **실험조건 7: 적외선 분광법 (Fourier Transform Infrared Spectroscopy, FT-IR)**

[0141] 적외선 분광법 실험은 Bruker Vertex 70 FT-IR 분광 광도계를 이용하였고 22 °C의 일정한 온도에서 수행하였다. 파우더 시료 (높은 분자량) 들은 reflection mode 로 32 번 측정하여 평균을 내어 얻었으며 (진동수 분해능 1 cm⁻¹), 액체 시료 (낮은 분자량) 들은 transmission mode로 16번 측정하여 평균을 내어 얻었다. (진동수 분해능 4 cm⁻¹)

[0143] **[실시에 1]: 나이트릴(nitrile) 치환된 폴리에틸렌 옥사이드의 합성(PEO (CN)의 합성)**

[0144] Polyethylene glycol methyl ether (Mn=2000 g/mol, 4.0 g, 2.0 mmol)과 acrylonitrile (20 mL)를 0 °C 에서 30분간 교반시킨 후 KOH (10 mg, 0.18mmol)를 넣었다. 반응물 색이 노란색이 되면 5 mL의 HCl을 넣어 반응을 종료시켰다. 얻은 반응물을 dichloromethane을 이용하여 추출(extraction)한 후 회전증발농축기를 이용하여 용매를 제거하였다. 얻은 고분자를 에테르(ether)를 이용하여 정제하였다. 제조된 물질의 NMR DATA를 측정하여 도 1의 PEO-CN에 나타내었다.

[0145] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ ppm: 3.99-3.43 (n X 4H, -OCH₂CH₂O-), 3.37 (3H, -OCH₃), 2.59 (2H, -OCH₂CH₂CN),

[0147] **[실시에 2]: 디에틸 포스페이트(diethyl phosphonate) 치환된 폴리에틸렌 옥사이드의 합성(PEO (PE)의 합성)**

[0148] 50 mL Round Bottom Flask(RBF)에 Diethylvinylphosphonate (2.5 mL, 16.3 mmol), Cesium carbonate (0.5 g, 1.5 mmol) 을 Ar 에서 섞고 90 °C 에서 30분간 교반시킨 뒤, Poly(ethylene glycol) methyl ether (Mw=2000 g/mol, 5 g, 2.5 mmol) 를 acetonitrile 24 mL에 녹여 떨어뜨렸다. 3일 동안 반응시킨 후, HCl을 넣어 반응을 종결시켰다. 얻은 반응물을 dichloromethane을 이용하여 추출(extraction)한 후 회전증발농축기를 이용하여 용매를 제거하였다. 얻은 고분자를 에테르(ether)를 이용하여 정제하였다. 제조된 물질의 NMR DATA를 측정하여 도 1의 PEO-PE에 나타내었다.

[0149] ¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ ppm: 4.15 (4H, -P=O(OCH₂CH₃)₂), 3.99-3.43 (n X 4H, -OCH₂CH₂O-), 3.37 (3H, -OCH₃), 2.26 (2H, -PCH₂CH₂O-), 1.33 (4H, -P=O(OCH₂CH₃)₂)

[0151] **[실시에 3]: 포스폰 산(phosphonic acid) 치환된 폴리에틸렌 옥사이드의 합성(PEO (PA)의 합성)**

[0152] 말단이 phosphonate로 치환된 Poly(ethylene glycol) methyl ether (1 g, 0.46 mmol) 을 25 mL chloroform에 녹이고, 0°C 로 만들었다. Bromotrimethylsilane (0.1mL, 0.75 mmol) 을 천천히 떨어뜨려 준다. 40 °C 에서 15 시간동안 반응시킨 뒤 MeOH 을 넣어 반응을 종결시켰다. 반응 종결 후 회전증발농축기를 이용하여 용매를 제거하였다. 제조된 물질의 NMR DATA를 측정하여 도 1의 PEO-PA에 나타내었다.

[0153] ¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ ppm: 3.99-3.43 (n X 4H, -OCH₂CH₂O-), 3.37 (3H, -OCH₃), 1.99 (2H, -PCH₂CH₂O-).

[0155] **[비교예 1]: 폴리에틸렌 옥사이드의 합성**

[0156] Ethylene oxide monomer는 CaH₂에 하루, n-Butyllithium에서 30분간 stirring을 두번 반복하여 진행해 정제를 하였다. Methanol은 magnesium 을 이용해 정제하였고, 용매로 사용할 THF는 benzophenone kethyl 을 이용하여 정제하였다. 정제한 100 mL THF에 Methanol (0.04 mL, 1 mmol), t-Bu-P₄ (1 mL, 1 mmol) 을 넣고 degassing을 진행하여 진공상태로 만들어 준다. 여기에 정제한 ethylene oxide (5 mL, 100mmol)을 distill해 준 뒤 상온에서 3 일간 반응을 진행한다. 반응은 0.1 mL의 acetic acid를 넣어 종결시킨다. 반응 종결 후 hexane을 이용하여 정제를 진행하였다.

[0157] 제조된 물질의 NMR DATA를 측정하여 도 1의 PEO 에 나타내었다.

[0158] ^1H NMR (300 MHz, D_2O) δ ppm: 3.99-3.43 (n X 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.37 (3H, $-\text{OCH}_3$), 1.99

[0160] **[비교예 2]: 2개의 hydroxyl기로 치환된 폴리에틸렌 옥사이드의 합성**

[0161] 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 100 mL 무수 벤젠 (anhydrous benzene) 을 사용한 Poly(ethylene glycol) methyl ether ($M_w=2000$ g/mol, 5 g, 2.5 mmol) 용액을 준비하고, 여기에 수소화 나트륨 (NaH, 0.5 g, 25 mmol) 을 넣어준다. 혼합물은 상온에서 3시간 동안 반응시킨 뒤, 브롬화 알릴 (allyl bromide, 15 g, 125 mmol)을 떨어뜨려준다. 하루 정도 반응시킨 후, 반응하지 않은 수소화 나트륨 (NaH)는 여과를 통해 제거한다. 얻은 반응물은 2일간 건조시킨 후 그 다음 반응을 진행한다. 반응물 (4 g, 2 mmol)을 80 mL 의 무수 톨루엔 (anhydrous toluene)에 녹이고, 싸이오글리세롤 (thioglycerol, 8.6 g, 80 mmol), 그리고 AIBN (1.3 mg, 8 mmol) 을 넣어준 뒤 아르곤 환경, 80°C 에서 1.5 시간 동안 반응을 진행한다. 얻은 반응물을 회전증발농축기를 이용하여 용매를 제거하였고, 에테르(ether)를 이용하여 정제하였다

[0163] **실험예 1: NMR 측정 결과**

[0164] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 ^1H NMR 측정 결과(AV300, Bruker 사용), nitrile 작용기가 도입된 실시예 1의 PEO-CN 고분자의 경우 99% 이상의 극히 높은 치환 효율을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 diethylphosphonate 작용기가 도입된 실시예 2의 PEO-PE 고분자의 경우 87%의 높은 치환 효율을 가졌으며, 이를 가수분해하여 합성한 실시예 3의 phosphonic acid 작용기의 경우 100%의 가수분해 효율을 가지는 PEO-PA 고분자가 합성된 것을 확인할 수 있었다. 이러한 가수분해 효율의 경우, 도 2의 ^{31}P NMR을 통해서 역시 100% 인 것을 확인할 수 있었다.

[0166] **실험예 2: GPC 측정 결과(가교 형성 여부 확인)**

[0167] 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 합성된 각각의 고분자의 다분산지수(Polydispersity Index, PDI)가교 형성 여부를 확인하기 위하여 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography, GPC) 분석법(Waters Breeze 2 HPLC, Waters 사용)을 통해 확인하였다. 그 결과 도 3에서와 같이, 실시예 1 (PEO-CN)과 실시예 2 (PEO-PA) 및 실시예 3 (PEO-PE) 고분자의 PDI가 1.03으로 확인되었으며, 이는 전구체로 사용된 비교예 1 (PEO)과 동일한 값이다. 즉, 말단 작용기의 치환 반응과정에서 가교가 형성되지 않은 것을 확인할 수 있었다.

[0169] **실험예 3: DSC 측정 결과(작용기가 고분자의 결정성에 미치는 영향 확인)**

[0170] 작용기가 고분자의 결정성에 미치는 영향을 분석하기 위하여 시차 주사 열량분석법(differential scanning calorimeter, DSC) 분석을 수행하였다. 그 결과 도 4 및 표 1에서와 같이, 2개의 hydroxyl 작용기가 도입된 비교예 2의 PEO-(OH)₂ (본 연구진의 선행 특허에 사용된 고분자, 10-2017-0029527 참조)와 nitrile 작용기가 도입된 실시예 1의 PEO-CN의 경우 비교예 1의 PEO에 비해 약 9%의 추가적인 결정성 감소가 확인되었다. 반면에 diethylphosphonate 작용기가 도입된 실시예 2의 PEO-PE의 경우 PEO 대비 53%의 결정성을 가졌으며, 이를 가수분해하여 phosphonic acid 작용기를 형성한 실시예 3은 PEO 대비 42%에 불과한 결정성을 가지게 되는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 말단 작용기의 도입이 PEO의 결정성에 지대한 영향을 미치며, 이를 활용하면 고분자 전해질의 상온 전도성을 향상시키는 방법이 될 수 있음을 알 수 있었다.

표 1

[0171]

	Sample	T_m ($^\circ\text{C}$)	ΔH_m (J/g)	T_c ($^\circ\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	T_g ($^\circ\text{C}$)
비교예 1	PEO	55.2	178.3	33.6	161.7	-65
비교예 2	PEO-(OH) ₂	54.4	161.4	21.6	136.7	-44
실시예 1	PEO-CN	54.1	156.9	28.7	145.8	-19
실시예 2	PEO-PE	47.3	91.9	20.8	74.3	-22
실시예 3	PEO-PA	53.2	78.8	18.4	66.5	-33

[0173] **실험예 4: 이온 전도성 측정 결과**

[0174] 상기 실시예 1 (PEO-CN), 실시예 2 (PEO-PE), 실시예 3 (PEO-PA) 및 비교예 1 (PEO)에서 합성된 각각의 고분자에 리튬염(LiTFSI)를 6% 도핑($r = 0.06$) 후 Potentiostat(VersaSTAT 3, Princeton Applied Research)을 사용하여 이온 전도도를 분석하였다. 도 5에서와 같이, 상온에서 phosphonic acid가 결합된 실시예 3 (PEO-PA)의 고분자의 전도도가 7배 정도 증가한 것을 알 수 있었다.

[0175] 또한, 말단 치환된 고분자의 glass transition temperature (T_g)가 향상되는 사실을 고려하여 x축의 온도를 T_0 ($=T_g-50K$)으로 보정한 경우, 도 6에서와 같이 모든 말단 치환된 고분자에서 이온전도효율이 크게 증가하였음을 알 수 있어, 말단화학이 염도핑 고분자의 이온수송효율을 효과적으로 높이는 방법임을 알 수 있었다.

[0177] **실험예 5: 전극분극(ELECTRODE POLARIZATION) 측정 결과**

[0178] 리튬 염과 작용기 사이의 상호작용이 전해질 내부에서의 이온 확산에 미치는 영향을 분석하기 위해, 실시예 1 (PEO-CN), 실시예 3 (PEO-PA) 및 비교예 1 (PEO)에서 합성된 각각의 고분자에 LiTFSI가 도핑된 시료에 대해서 $46\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 분극 실험을 수행하였다. 두 개의 리튬 전극에 0.1V의 전위차를 주어 0.5시간 동안의 전류의 변화를 측정하여 그 결과를 도 7에 나타내었다. 그 결과, 실시예 1의 PEO-CN과 실시예 3의 PEO-PA가 일반적인 PEO보다 더 높은 최종 전류 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이는 고분자 말단에 존재하는 nitrile 및 phosphonic acid 작용기가 고분자의 relaxation이 느려졌음에도 불구하고(T_g 상승) 리튬염을 효과적으로 해리시키고 리튬을 확산하는데 유리하게 작용하기 때문으로 생각되었다.

표 2

[0179]

	Sample	$I_{0.5}/I_0$
비교예 1	PEO	0.442
실시예 1	PEO-CN	0.619
실시예 3	PEO-PA	0.522

[0181] **실험예 6: 적외선 분광법 (FT-IR) 측정 결과**

[0182] 상기 실험예 3과 같은 결정성의 감소가 발생하는 원인을 분석하기 위하여 적외선 분광법(FT-IR, Fourier transform infrared spectroscopy)을 통해 작용기와 고분자 및 리튬 염 사이의 상호작용을 분석하였다. 상기 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 FT-IR 측정 결과를 도 8 내지 도 10에 나타내었다.

[0183] 먼저 도 8에서 나타난 것과 같이 PA의 경우 PEO와 비교하였을 때 보다 강한 OH 작용기 사이의 수소결합을 나타낸다. 이는 절대적인 OH의 수가 약 1.7배 이상 더 많을 뿐만 아니라 phosphonic acid 사이의 hydrogen bonding network가 더 효율적으로 형성되기 때문이다.

[0184] 또한 도 9의 $1500 \sim 800\text{ cm}^{-1}$ 사이의 스펙트럼에서 PEO 사슬의 vibration (δ), wagging (\dot{U}), twisting (\hat{O}) 그리고 rocking (ρ)에 의해 나타나는 특성 peak를 비교해보면 항상 PEO와 CN보다 PE와 PA의 경우에 있어 그 세기가 눈에 띄게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 diethylphosphonate 작용기와 phosphonic acid 작용기의 도입으로 인하여 PEO 사슬의 결정성이 감소하였기 때문이다. 이는 앞서 설명한 DSC 결과와도 잘 일치한다.

[0185] 또한, 도 10에서 정량화하였듯이 인산기가 결합된 PEO의 경우 말단의 OH 그룹사이의 강한 inter-, intra-hydrogen bonding에 의해 IR peak이 red shift됨을 확인할 수 있었다.

[0186] 또한 리튬 염의 효과를 분석하기 위하여 도 11 내지 도 13과 같이, CN, PE, PA 고분자와 각각에 LiTFSI 염을 2% 도핑한 고분자 전해질의 FT-IR 스펙트럼을 비교하였다.

[0187] 먼저 리튬 염이 도핑될 경우 도 11에서와 같이, nitrile 작용기가 리튬 염과의 새로운 상호작용 형성함으로 인

하여 2248 cm^{-1} 에서 나타나는 peak의 세기가 줄어들게 되고, 동시에 2276 cm^{-1} 에서 Li 양이온과 결합한 nitrile의 peak이 새롭게 등장하게 된다.

[0188] 반면에 PA의 경우 도 12 에서와 같이, phosphonic acid 작용기가 TFSI 음이온과 강한 수소결합을 형성하게 되면 서 약 3400 cm^{-1} 에서 나타나던 OH peak가 약 3200 cm^{-1} 로 이동하게 되는 현상이 나타난다.

[0189] 또한, 실시예 1 (PEO-CN), 실시예 2 (PEO-PE), 실시예 3 (PEO-PA) 및 비교예 1 (PEO)에서 합성된 각각의 고분자에 각각 LiTFSI 염을 2% 도핑한 고분자 전해질의 FT-IR 스펙트럼을 도 13에 나타내었다. TFSI 음이온 O=S=O 결합의 stretching (ν)에 의해 나타나는 1354와 1146 cm^{-1} peak을 비교해 보면 PA의 경우 peak의 세기가 다른 시료에 비해 훨씬 크게 증가하고, 동시에 1146에서 1136 cm^{-1} 로 peak의 이동을 관찰 할 수 있다. 이 결과 또한 PA와 음이온 사이의 강한 수소결합을 나타낸다.

[0191] **실험예 7: 분자량 분석**

[0192] 합성한 모든 고분자는 ether 에 여러 번 침전을 잡아 정제를 한 뒤 상온, 진공상태에서 일주일간 건조시켰다. 핵자기 공명 장치 (Nuclear Magnetic Resonance, $^1\text{H-NMR}$,)를 통한 실험을 수행하였으며 CDCl_3 와 MeOD를 내부 표준 물질로 사용하였다. 겔 투과 크로마토그래피 (Gel Permeation Chromatography, GPC, Waters Breeze 2 HPLC)로 THF를 용매로 하여 PS standard를 기준으로 합성한 고분자들의 분자량 분포를 분석하였다. 그 결과, 실시예 1 내지 3 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 고분자들의 분자량은 1~20 kg/mol 이었다.

[0194] **[제조예 1]: 말단이 알릴 그룹 (allyl group) 으로 치환된 폴리에틸렌 옥사이드의 합성(SEO-ene의 합성)**

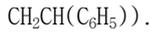
[0195] 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 4 mL 무수 벤젠 (anhydrous benzene) 을 사용한 PS-*b*-PEO (200 mg, 0.014 mmol) 용액을 준비하고, 여기에 수소화 나트륨 (NaH, 3.4 mg, 0.14 mmol) 을 넣어준다. 혼합물은 상온에서 3시간 동안 반응시킨 뒤, 브롬화 알릴 (allyl bromide, 87 mg, 0.72 mmol)을 떨어뜨려 준다. 하루 정도 반응시킨 후, 반응하지 않은 수소화 나트륨 (NaH)는 여과를 통해 제거한다. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.10-6.40 (b, n X 5H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 5.95-5.87 (m, 1H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.29-5.16 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}_2$), 4.0 (d, 2H, $\text{OCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$), 3.64 (b, n X 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 2.21-1.20 (b, n X X 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$).

[0197] **[실시예 4]: 싸이오글리콜산 (thioglycolic acid)으로 치환된 폴리에틸렌 옥사이드의 합성(SEO-c의 합성)**

[0198] 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 제조예 1에서 제조한 SEO-ene (80 mg, 0.0057 mmol), 싸이오글리콜산 (thioglycolic acid, 10.57 mg, 0.1147 mmol), 그리고 AIBN (1.9 mg, 0.0114 mmol) 을 아르곤 환경하에서 1.6 mL 무수 톨루엔 (anhydrous toluene) 에 녹인다. 반응은 80 $^\circ\text{C}$ 에서 2.5 시간 동안 진행한다. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.10-6.30 (b, n X 5H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 3.56 (b, n X 4H, $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.23 (s, 2H, $-\text{SCH}_2\text{COOH}$), 2.78-2.75 (t, 2H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{COOH}$), 2.21-1.20 (b, n X X 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$).

[0200] **[실시예 5]: 메르캡토 호박산 (mercaptosuccinic acid)으로 치환된 폴리에틸렌 옥사이드의 합성(SEO-2c 의 합성)**

[0201] 50 mL 의 둥근 바닥 플라스크에 제조예 1에서 제조한 SEO-ene (85 mg, 0.0061 mmol), 메르캡토 호박산 (mercaptosuccinic acid, 36.6 mg, 0.244 mmol), 그리고 AIBN (4 mg, 0.0244 mmol) 을 아르곤 환경하에서 1.7 mL 의 무수 다이옥센 (anhydrous dioxane)에 녹인다. 반응은 80 $^\circ\text{C}$ 에서 1.5 시간 동안 진행한다. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3 and MeOD (5:1)) δ ppm: 7.10-6.30 (b, n X 5H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 3.56 (b, n X 4H of $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ and 1H of $-\text{C}(\text{H})\text{COOH}$), 2.88-2.56 (m, 2H of $-\text{CH}_2\text{COOH}$ and 2H of $-\text{CH}_2\text{S}-$), 2.20-1.20 (b, n X X 3H,



[0203] **[실시예 6]: 싸이오글리세롤 (thioglycerol)로 치환된 폴리에틸렌 옥사이드의 합성(SEO-2h 의 합성)**

[0204] 50 mL 의 둥근 바닥 플라스크에 제조예 1에서 제조한 SEO-ene (85 mg, 0.0061 mmol), 싸이오글리세롤 (thioglycerol, 26.4 mg, 0.244 mmol), 그리고 AIBN (4 mg, 0.0244 mmol) 을 아르곤 환경 하에서 1.7 mL 의 무수 톨루엔 (anhydrous toluene)에 녹인다. 반응은 80 ° C 에서 1.5 시간 동안 진행한다. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3) δ ppm: 7.10-6.30 (b, n X 5H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$), 3.64 (b, n X 4H of $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ and 3H of thioglycerol), 2.66-2.63 (m, 4H, $-\text{CH}_2\text{SCH}_2-$), 2.20-1.20 (b, n X X 3H, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$)

[0206] **실험예 8: 말단이 치환된 PS-b-PEO 블록 공중합체의 합성**

[0207] 실시예 4 내지 6에서와 같이, 서로 다른 종류와 개수의 말단으로 치환된 PS-b-PEO 블록 공중합체를 합성하였다. 도 14에서 볼 수 있듯이, PEO의 말단이 -OH 그룹인 PS-b-PEO (7.4-6.5 kg/mol) 을 먼저 수소화 나트륨 (NaH) 하에서 브롬화 알릴 (allyl bromide) 그룹으로 치환하였다. 그 다음 thiolating agent (thioglycolic acid, mercaptosuccinic acid, thioglycerol) 을 이용한 티올-엔 짝지음 반응 (thiol-ene coupling reaction) 을 통해 서로 다른 말단 그룹을 도입할 수 있다. 하이드록시기 (hydroxyl), 알릴 (allyl), 카르복시산 (carboxylic acid), 다이올 (diol), 디카르복시산 (dicarboxylic acid), 를 각각 SEO-h, SEO-ene, SEO-c, SEO-2h 그리고 SEO-2c로 명명하였다. PEO 호모폴리머 (5.0 kg/mol) 도 유사한 반응을 통해 PEO-h, PEO-ene, PEO-c PEO-2h, PEO-2c 를 합성하였다. PEO에 대해 말단을 치환한 모든 샘플은 분자량의 증가가 0.19 kg/mol 이하이다.

[0208] 도 15a는 SEO-ene, SEO-c, SEO-2h, SEO-2c의 ^1H -NMR 스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼에서 5.94-5.88 ppm 과 5.29-5.16 ppm 의 피크가 사라지고 3.30-2.50 ppm 에 새로운 피크가 생성되는 것으로 SEO-c, SEO-2h, and SEO-2c 가 성공적으로 합성되었다는 것을 확인했다. NMR 데이터를 기반으로, 말단이 치환된 정도가 모두 95% 이상인 것을 확인하였다. 도 15b의 겔 투과 크로마토그래피 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 를 통해 다른 부반응이나 크로스링킹이 일어나지 않았다는 것을 확인하였다.

[0209] 도 15c의 FT-IR 스펙트럼을 보면, $3700-3100\text{ cm}^{-1}$ 사이에서 나타나는 O-H 스트레칭 피크는 대략말단그룹의 수에 비례하는 것을 알 수 있다. 또한 SEO-c, SEO-2c 의 스펙트럼에서 $1750-1700\text{ cm}^{-1}$ 에서 보이는 C=O 피크는 말단의 -COOH 그룹의 수와 관련이 있는 것을 알 수 있다. 말단 치환 FT-IR 분석은 분자간 상호작용을 분석한 부분에서 더 자세히 다루었다.

[0211] **실험예 9: 말단이 치환된 SEO 블록 공중합체의 구조 (Morphology) 와 점탄성 (Viscoelastic) 분석**

[0212] 다음으로 말단이 치환된 SEO 블록 공중합체들의 구조를 살펴보았다. 도 16은 준비한 시료들의 60 °C 에서 SAXS 데이터를 나타내었다. 하나의 -OH를 가지는 SEO-h 시료는 $q^* = 0.363\text{ nm}^{-1}$ 에서 하나의 bragg peak만이 관찰되었다. 말단에 -COOH를 가지는 SEO-c 시료는 비슷한 q^* 에서 (domain spacing, $d_{100} = 17.3\text{ nm}$) $1q^*:2q^*$ 의 bragg peak을 보였다. 이러한 결과는 정렬된 라멜라 (lamellar) 구조의 형성을 의미한다. SEO-h와 비교해보면, 낮은 q 값에서 산란 세기가 눈이 띄게 증가한 것을 알 수 있으며, 이는 말단의 -COOH 도입에 의해 구조가 형성되는 효과로 여겨진다.

[0213] SEO의 PEO 사슬에 말단을 두개 붙이는 경우, SEO-2h 와 SEO-2c 모두 $\sqrt{6q^*}$, $\sqrt{8q^*}$, $\sqrt{14q^*}$, $\sqrt{16q^*}$, $\sqrt{20q^*}$, 그리고 $\sqrt{22q^*}$ bragg peak을 관찰 할 수 있었으며, 이는 잘 정렬된 자이로이드 (gyroid) 구조를 의미한다. Domain spacing (d_{111}) 은 SEO-2h 가 18.4 nm, SEO-2c 가 18.8 nm 로 눈에 띄게 증가한 것을 관찰할 수 있었는데, 이는 말단의 다이올 (diol), 디카르복시산 (dicarboxylic acid)에 의해 free volume이 증가한 결과라고 생각된다. 전체적으로, 이 결과를 통해 말단 작용기를 PEO 사슬에 도입하면 결정성이 감소하여 free volume이 증가하는 것이라 해석할 수 있다. 결정성 PEO의 밀도는 1.21 g/cm^3 인 반면 무정형 PEO의 밀도는 1.12 g/cm^3

이다.

[0214] 도 16에 삽입된 DSC 데이터를 보면 말단을 도입한 SEO 시료 (SEO-c, SEO-2c, SEO-2h) 들이 SEO-h에 비해 낮은 용해열 (ΔH_m) 을 보였다. 용해열 (ΔH_m) 이 = 215.6 J/g (PEO homopolymer) 일때의 결정성도를 100% 로 하여 계산한 결정성도는 SEO-h, SEO-c, SEO-2h, 그리고 SEO-2c 에 대해 각각 60.3%, 36.0%, 27.9%, 그리고 31.8% 이었다. 말단에 도입한 그룹의 농도는 1 mol%도 안되기 때문에 이러한 결정성의 감소를 보이는 것은 매우 흥미로운 결과이다.

[0215] SEO에 말단 그룹을 도입하는 것은 선형 점탄성 특성 (linear viscoelastic property) 에도 중요한 영향을 미친다. 도 17a 말단을치환한 시료들을 80 ° C 부터 1 ° C/min 속도로 냉각하며 측정된 저장 (storage, G'), 손실 (loss, G'') 탄성률을 나타내었다. 관찰된 이력을 보면 PEO 사슬에 말단을 치환하는 경우 상이한 결정화도 거동을 보인다. 승온과 냉각을 반복하여 얻은 모듈러스를 비교해보면, 말단 그룹을 도입한 경우 안정상태의 모듈러스 (점선으로 표시) 가 상당히 증가한 것을 관찰할 수 있다. (G' = 17 MPa (SEO-h), 35 MPa (SEO-c), 122 MPa (SEO-2h), 그리고 121 MPa (SEO-2c)). SEO-2h 와 SEO-2c 의 경우 입방 대칭 (cubic symmetry) 를 가지는 자이로이드 (gyroid) 구조의 이점으로 인해 가장 높은 모듈러스를 보이는 것을 알 수 있다. 반면, PEO 호모폴리머 (homopolymer) 의 경우 말단 그룹에 상관없이 모듈러스가 감소하는 결과를 보였다. 정리하자면 말단 그룹의 수는 SEO의 기계적 강도에 큰 영향을 미치는 것으로 결론 지을 수 있다.

[0216] 도 17b에 SEO-2c와 PEO-2c의 모듈러스와 점탄성 특성을 직접적으로 비교해 놓았다. 특정 온도 (323K) 에서 진동수를 변화시켜 관찰한 결과 PEO-2c 는 전형적인 점탄성체 (viscoelastic solid, $G'(w) \sim G''(w) \sim w^{1/4}$) 의 반응을 보였다. 같은 온도에서 SEO-2c 는 PEO-2c 보다 10^3 배 이상으로 높은 모듈러스를 보였으며, 진동수에 대한 의존도가 약하였다 ($G'(w) \sim w^{0.12}$, $G''(w) \sim w^{0.03}$). 이 결과는 입방체의 특성과 PS 블록의 glassy한 상태로 인하여 탄성체 (elastic behavior) 의 특성을 보이는 것을 나타낸다.

[0218] **말단 작용기를 도입한 고분자 전해질 막의 이온 전도 특성**

[0219] 그 다음으로 말단 그룹을 치환한 시료들에 리튬 염을 도핑하여 이온 전도 특성을 살펴보았다. 도 18a는 AC impedance spectroscopy 를 이용하여 $r = 0.02$ ($r = [Li^+]/[EO]$) 염을 도핑한 샘플들의 온도에 따른 이온 전도 특성을 측정한 결과이다. 결과를 보면 말단을 치환한 경우 상온에서의 전도도가 훨씬 향상되는 것을 분명하게 관찰 할 수 있으며, 카르복시산 (carboxylic acid) 을 도입한 물질이 가장 현저하게 PEO의 결정성을 낮추었다. 모든 시료에 대해 승온을 하는 경우 비슷한 이온 전도 특성을 보였다. 말단 그룹을 도입한 경우 유리 전이 온도 (glass transition temperature) 가 -65 °C (SEO-h), -45 °C (SEO-c), -44 °C (SEO-2h), 그리고 -37 °C (SEO-2c) 로 증가함에도 불구하고, 전도도가 향상되는 것은 매우 흥미로운 결과라 할 수 있다. 특히, SEO-2h와 SEO-2c 가 SEO-h에 비해 3~7배 더 강한 모듈러스를 가지는 것을 고려하면 매우 주목할 만한 결과라고 여겨진다. 리튬염을 $r = 0.02$ 로 도핑한 경우 SEO-c, SEO-2h, SEO-2c 는 구조가 유지되었고, SEO-h 는 PS와 염을 포함한 PEO 간의 segregation strength 가 증가하여 라멜라 (lamellar) 구조를 가지는 것을 알 수 있다.

[0220] 모든 시료에 대해 높은 온도에서 비슷한 전도도로 수렴하는 결과를 보였지만, 다이올 (diol) 그룹을 가진 경우 리튬 양이온 수송률 (lithium transference number, T_{Li^+}) 이 상당히 향상된 것을 관찰하였다. 도 18b에는 60 ° C 에서의 T_{Li^+} 값을 나타내었다. $r = 0.02$ 로 리튬염을 도핑한 시료들을 분극 실험으로 분석하였으며, 분극 전압 (polarization voltage, DV) 을 0.1V로 유지하여 두 개의 리튬 전극 사이에 위치시키고 흐르는 전류를 측정하였다. SEO-h 는 0.25 의 T_{Li^+} 값을 나타내었으며, 이는 문헌에 보고된 전형적인 PEO와 리튬 염 복합 전해질 막의 값과 부합한다. 말단 그룹에 카르복시산 (carboxylic acid) 를 도입한 것은 T_{Li^+} 를 향상시키지 않았지만, 다이올 (diol) 그룹을 도입한 경우 T_{Li^+} 가 2배 가까이 증가하였다 (0.48). 도 18b에 -OH와 -(OH)₂ 를 말단에 도입한 시료이 분극 실험 결과를 나타내었다. 이와 같은 결과의 메커니즘 분석은 다음 장에서 논의하도록 하겠다.

[0221] 도 18c는 $r = 0.06$ 로 염을 도핑했을 때의 전도 특성이며, 말단 그룹에 관계없이 모두 라멜라 (lamellar) 구조를 보였다. DSC 데이터를 통해 모든 시료가 무정형인 것을 확인하였다. 카르복시산 (carboxylic acid) 을 말단

으로 가지는 시료가 가장 낮은 전도 특성을 보였으며, 이것은 내부의 dipole-dipole 상호작용에 의한 느린 분절 움직임 (segmental motion) 으로 인한 것으로 여겨진다. 주목할만한 점은 SEO-2h의 경우 높은 온도에서 SEO-h 보다 더 높은 전도도를 보인다는 점이다. 염의 농도를 높여도 다이올 (diol) 그룹을 가진 경우 T_i^+ 이 2배정도 향상된 값을 보였으며, 다른 시료들은 ~0.2 정도의 값으로 매우 높은 값이다. 전도도 데이터를 Vogel-Tammann-Fulcher (VTF) 식으로 fitting하여 얻은 퍼텐셜 장벽 (potential barrier) 은 SEO-h, SEO-c, SEO-2h, 그리고 SEO-2c 에 대해 각각 974 K, 1181 K, 1380 K, 그리고 1227 K 이다.

[0223] PEO 상에서의 말단 그룹에 의한 Inter-, Intramolecular 상호작용

[0224] PEO 에서의 Inter-, Intramolecular 상호작용에 대한 심도 있는 연구를 위하여 FT-IR 분광법을 이용하였다. 말단 그룹의 신호를 강조하기 위하여 낮은 분자량의 PEO (0.55 kg/mol) 로 말단 그룹을 치환하여 시료들을 준비하였다. 이는 말단 그룹의 농도를 8 mol%까지 증가시켰다. 합성한 고분자들은 액체상이었으며, CaF₂ window 사이에 채워 넣고 FT-IR 스펙트럼을 관찰하였다. 2900 cm⁻¹ 근방에서 보이는 C-H stretching peak 을 내부 표준으로 사용하였다.

[0225] 우리는 먼저 말단 그룹 개수와 종류의 영향을 살펴보기 위해 리튬 염을 도핑하지 않은 PEO 시료들을 분석하였다. 도 19a에는 22 °C, 3700-2600 cm⁻¹ 영역에서 얻은 FT-IR 스펙트럼을 나타내었다. PEO-h 와 PEO-2h 의 스펙트럼을 비교해 보았을 때 red-shift (41 cm⁻¹) 를 보였고, OH stretching 에 의한 밴드의 세기가 증가하였다. 이것은 보통 inter-chain 에서 보이는 수소 결합의 밴드 보다는 shift된 정도가 작기 때문에 intra-chain 수소 결합에서 오는 것이라고 생각할 수 있다. 이러한 결과는 단순히 -OH 말단 그룹의 개수를 늘려주는 것만으로도 사슬 형태에 극적인 변화를 줄 수 있다는 것을 의미한다. 이런 변화는 결국 PEO의 결정성에 중요한 역할을 하며 이는 DSC와 유변학 (rheology) 측정으로 확인할 수 있다.

[0226] PEO-c와 PEO-2c 시료 또한 OH stretching에 에 의한 피크를 관찰 할 수 있었다. 하지만 굉장히 브로드하고 낮은 세기의 피크가 3000-3700-cm⁻¹ 영역에서 관찰되었으며, 이것은 말단의 카르복시산 (carboxylic acid) 이 사슬의 ether 산소와 활발하게 수소결합을 한다는 것을 의미한다.

[0227] 주목할만한 것은, PEO-c 와 PEO-2c가 1850-1600 cm⁻¹ 에서 보이는 C=O stretching 피크가 굉장히 다르다는 점이다. PEO-c는 세개의 피크가 보인 반면 PEO-2c는 하나의 피크를 보였는데, 이와 같은 차이는 PEO-c의 말단의 -COOH가 이웃하는 사실과 dimer를 형성하여 수소결합 (hydrogen bonding) 과 사중극 상호작용 (quadrupole interactions) 을 한다는 것을 의미한다. 대조적으로 PEO-2c는 입체 장애 (steric hindrance) 로 인하여 위와 같은 상호작용이 잘 일어나지 않았다.

[0228] 리튬염이 있는 경우, C-O-C vibration과 동시에 TFSI- 음이온과 PEO 말단 그룹사이의 수소 결합 상호작용을 관찰할 수 있었다. 이러한 상호작용은 하이드록시 (hydroxyl) 그룹을 도입하는 경우 더 두드러 졌다. 도 19d에 PEO-2h의 데이터를 나타내었으며, OH stretching에 의한 브로드하고 red-shift된 밴드를 관찰할 수 있다. PEO-2h 스펙트럼을 이용하여 background를 제거하여 주면 3332 cm⁻¹ 와 3542 cm⁻¹ 영역에서 OH stretching에 의한 변화를 관찰 할 수 있다. 이러한 결과는 각각 OH 그룹과 TFSI- 음이온 사이의 수소결합으로 인한 기여와, OH 그룹과 리튬이온 사이의 coordination에 의한 것이다. 리튬이온과 coordination을 하면서 blue shift 하는 것은 B3LYP exchange-correlation functional에 기초하여 density functional theory 을 이용한 순이론적 계산법 (Ab Initio calculation)을 사용하여 추측한 결과와 잘 부합하였다.

[0229] 이러한 결과를 통해 말단에 다이올 (diol) 그룹이 있는 SEO가 높은 T_i^+ 를 보이는 것이 말단과 음이온 사이의 수소결합으로 음이온을 안정화하는 효과가 있기 때문이라고 설명이 가능하다. 이것은 말단 그룹의 수를 늘리는 것이 높은 전도 특성과 리튬이온 수송률을 높이는 데 효과적인 방법이라고 결론을 짓게 하였다.

[0230] 리튬염을 도핑한 PEO-c 와 PEO-2c 의 경우 낮은 진동수 영역에서 C=O stretching에 의한 새로운 피크가 관찰되었는데, 이는 말단의 -COOH 그룹이 리튬이온을 매개로 하여 상호작용을 한다는 것을 의미한다. 따라서 말단이 -COOH인 경우 리튬이온이 말단과 상호작용으로 묶여있어 낮은 전도 특성을 보이는 것으로 설명된다. (도 18c).

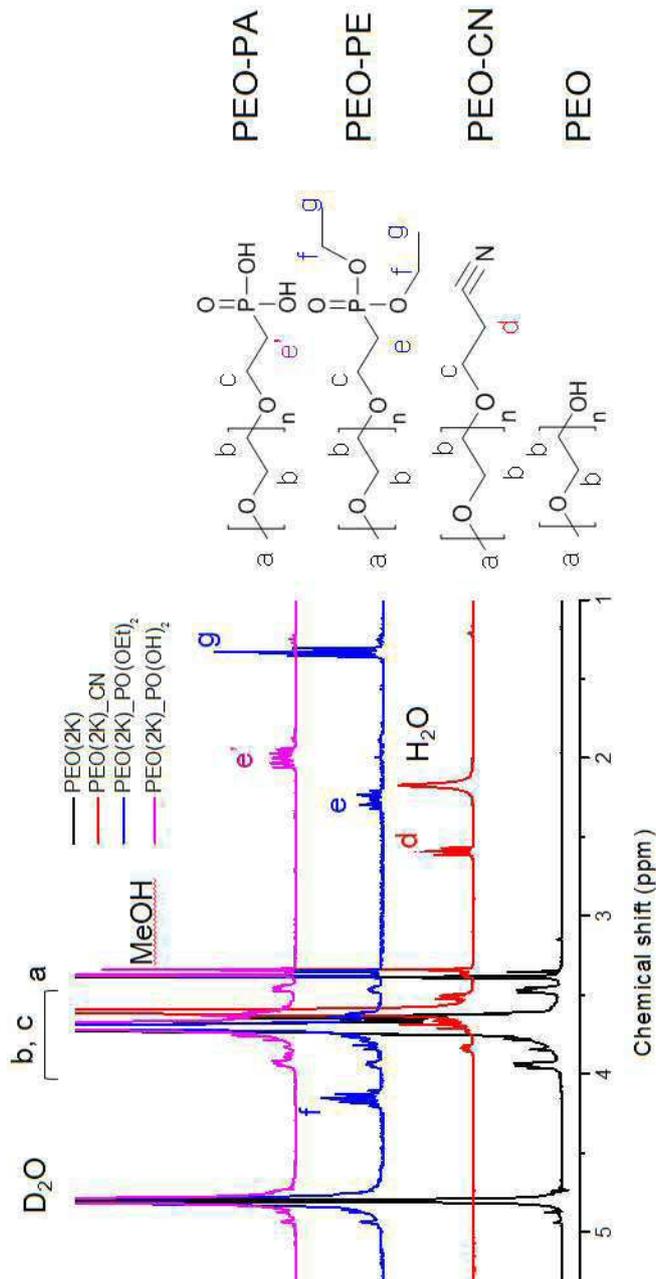
[0231] 도 20a에 결정성을 가지는 PEO-h 와 dimer를 형성하는 PEO-c 그리고 intramolecular 수소 결합을 하는 PEO-2h

를 그림으로 표현하여 나타내었다. 리튬이 존재하는 경우 (도 20b) 리튬이온은 일차적으로 PEO 주쇄의 ether 산소와 coordination을 하고, 말단 그룹과 리튬염의 음이온이 수소결합을 한다. 다이올 (diol) 그룹을 말단으로 가진 샘플은 사중극 상호작용 (quadrupole interactions) 을 하지 않기 때문에 디카르복시산 (dicarboxylic acid)를 말단으로 가진 샘플보다 높은 전도 특성과 리튬 이온 수송률을 보였다.

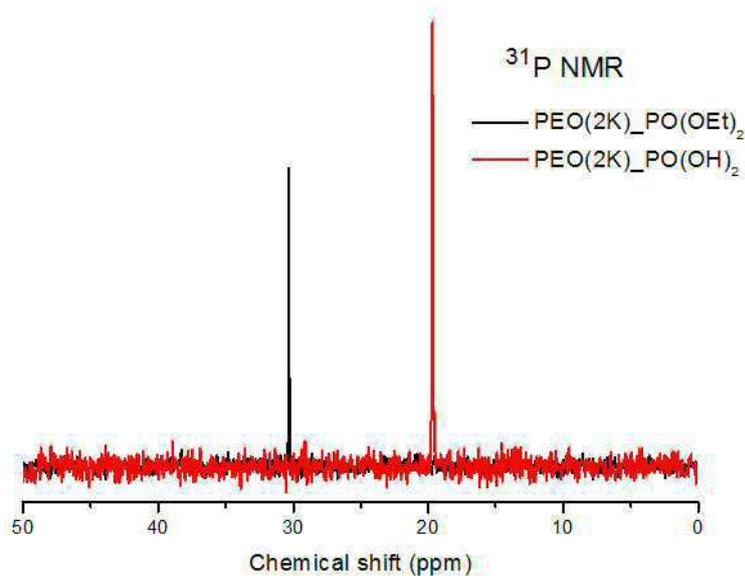
[0232] 말단 그룹을 통하여 PS-b-PEO 블록 공중합체의 자기 조립 (self-assembly), 선형 점탄성 특성 (linear viscoelastic properties) 그리고 이온 전도 특성을 조절하는 연구를 수행하였다. 이번 연구의 두가지 중요한 결과를 요약하면, 첫째로 PE-b-PEO 블록 공중합체의 PEO 말단에 여러 개의 그룹을 도입하면 PEO의 free volume을 증가시키고 PEO의 사슬 형태 (chain conformation)을 변화시켜 co-continuous 또는 무정형의 PEO 상을 얻을 수 있다. 이러한 변화는 상온 전도도 (~30배 증가)와 선형 점탄성 특성 (3~7배 증가) 에 엄청난 영향을 미쳤다. 특히 다이올 (diol) 그룹을 말단으로 가진 경우 작동온도 전 범위에서 높은 이온 전도 효율을 보였으며, 이는 건조한 고분자 전해질 막으로 활용할 가능성이 있다고 여겨진다. 둘째로 말단 그룹에 관계없이 리튬염의 음이온과 수소 결합을 하면서 리튬 이온 수송률을 크게 향상시켰다. 본 연구에서 제시한 말단 그룹의 밀도를 제어하는 방법은 PEO에 염을 도핑한 전해질 막의 근본적인 단점인 낮은 리튬 이온 수송률을 해결할 수 있고, 이를 통해 고체상 고분자 전해질 막의 제조에 활용되어 차세대 에너지 저장 소자 개발에 큰 기여를 할 것이라 기대된다.

도면

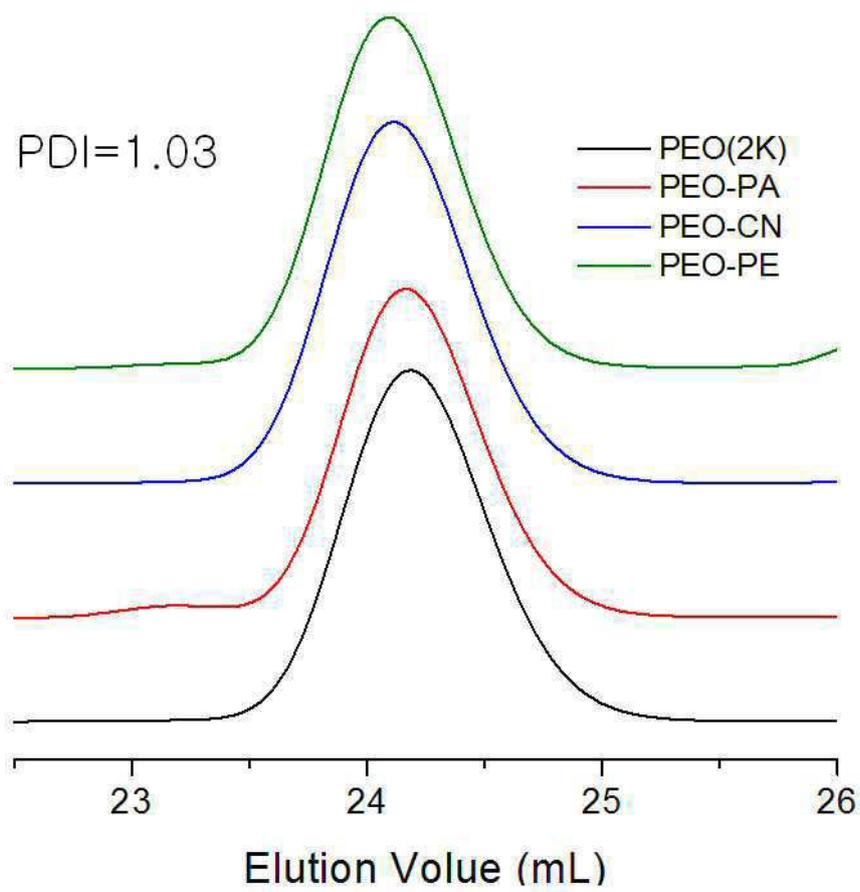
도면1



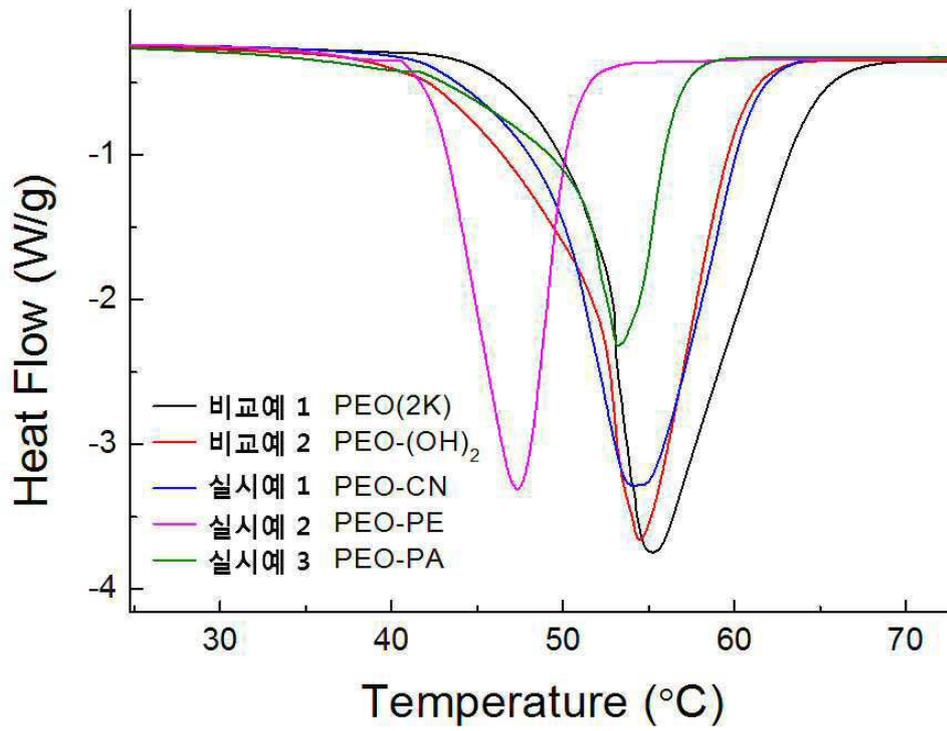
도면2



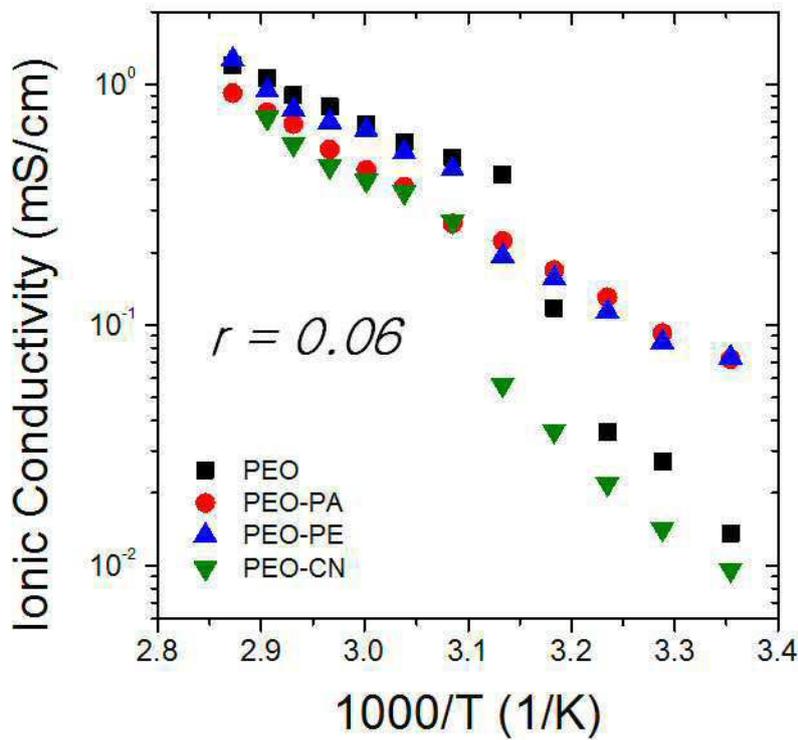
도면3



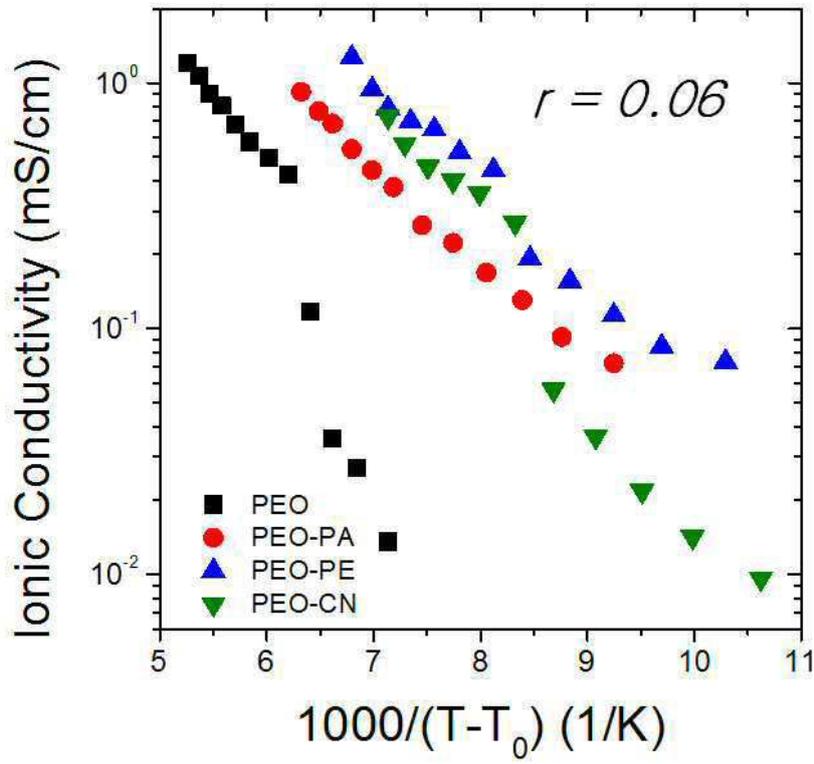
도면4



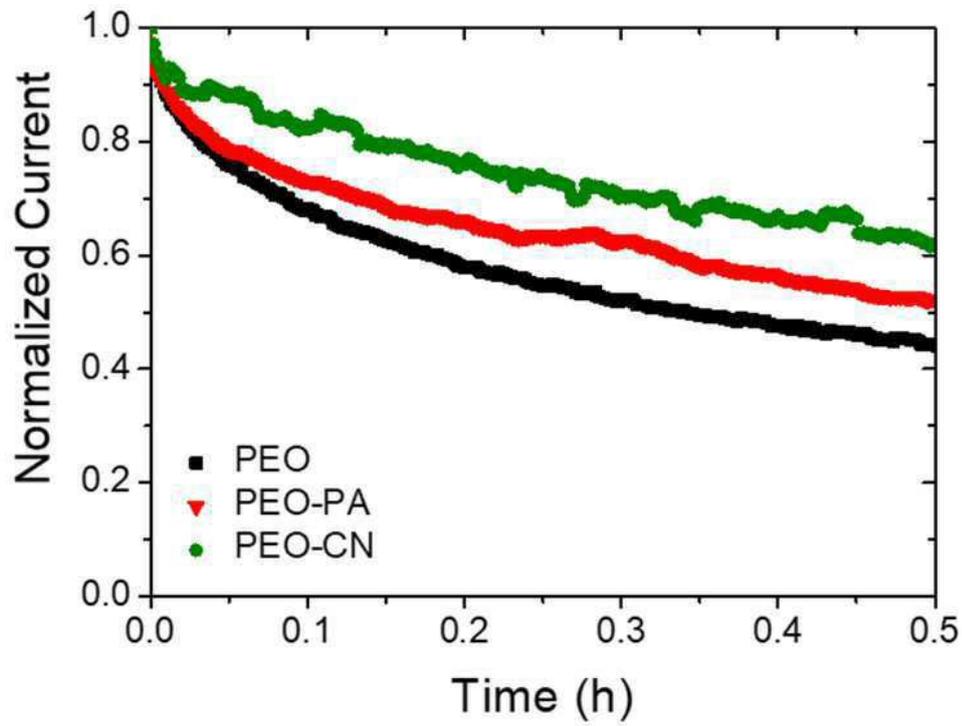
도면5



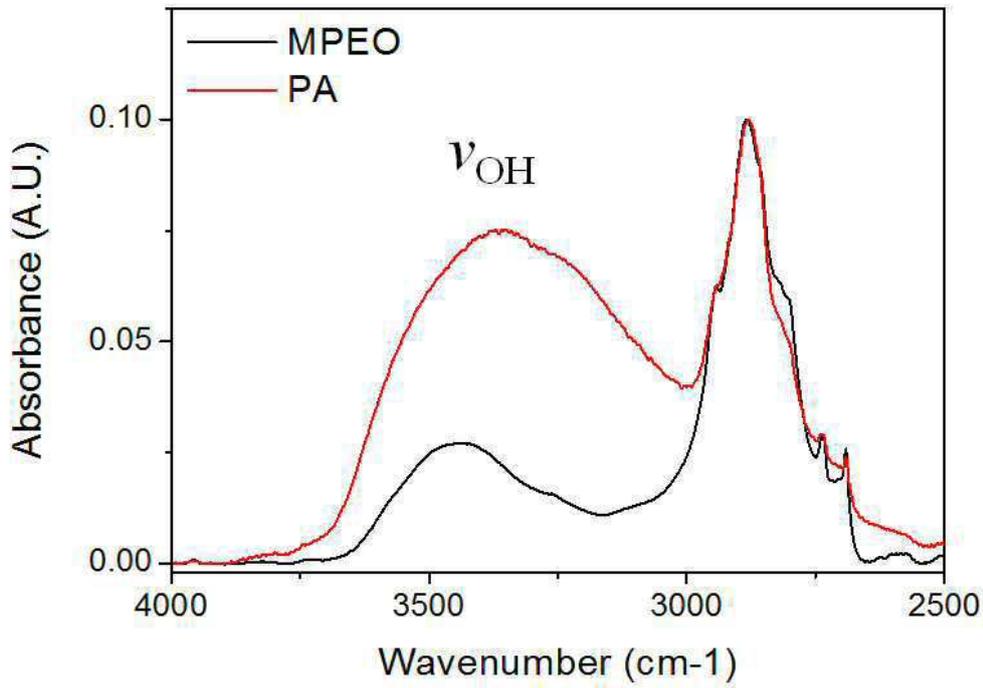
도면6



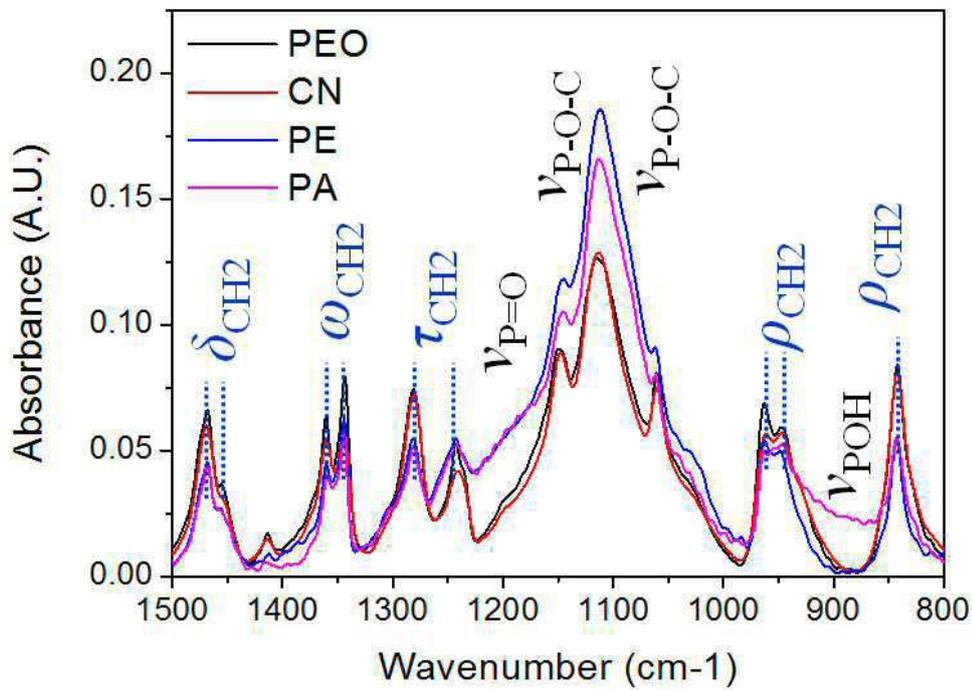
도면7



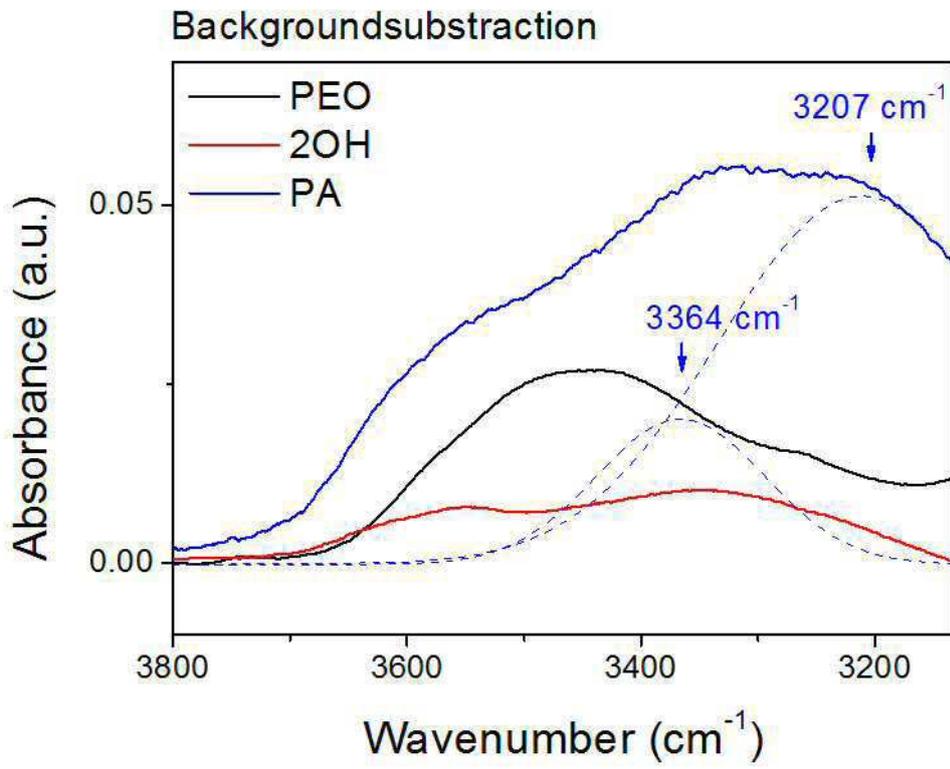
도면8



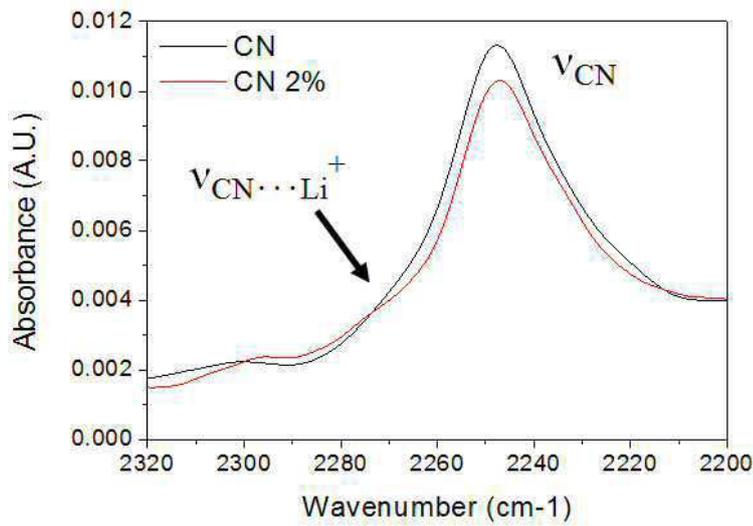
도면9



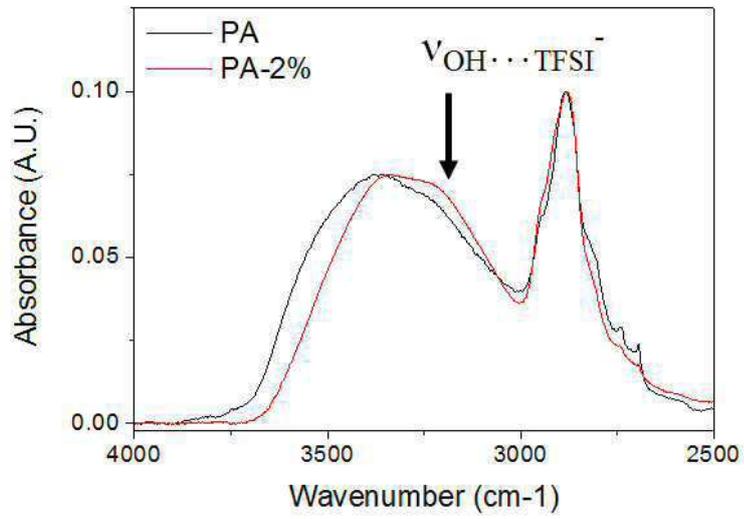
도면10



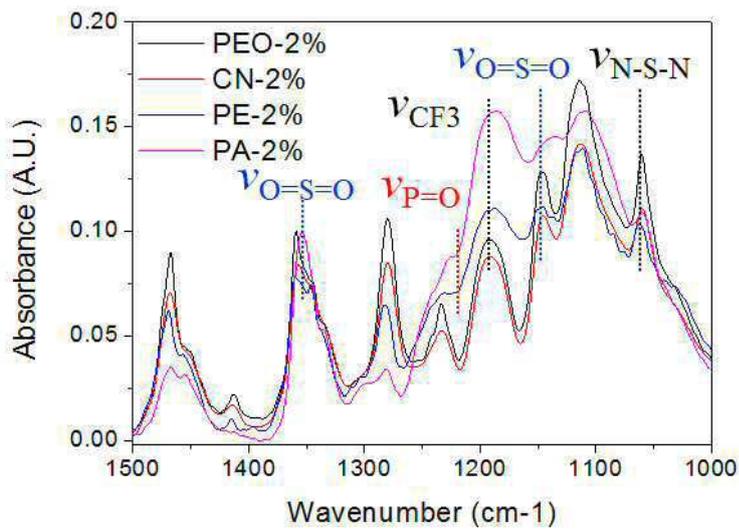
도면11



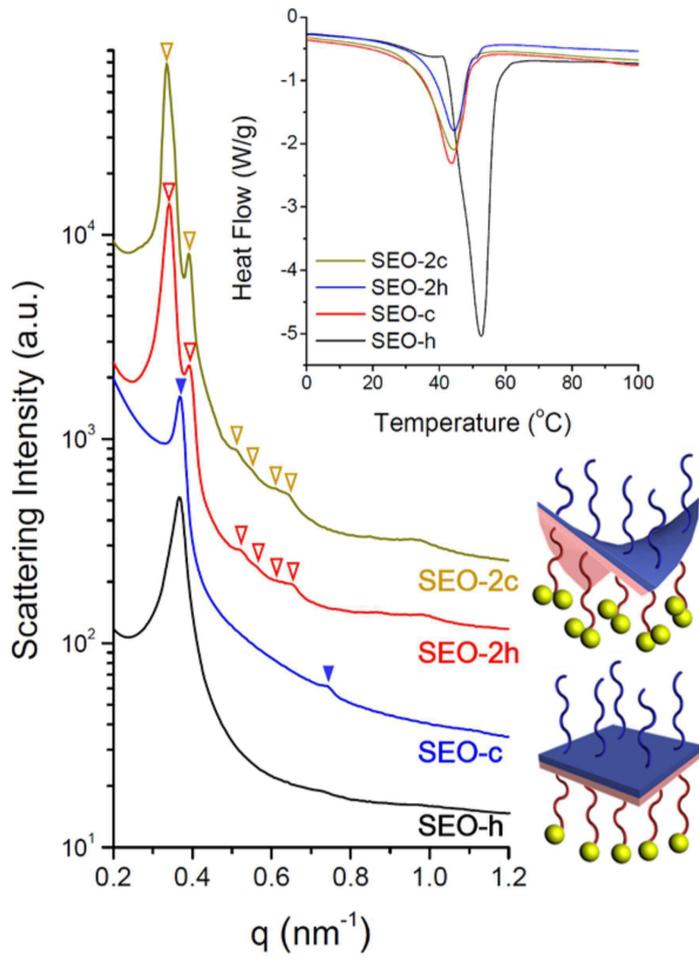
도면12



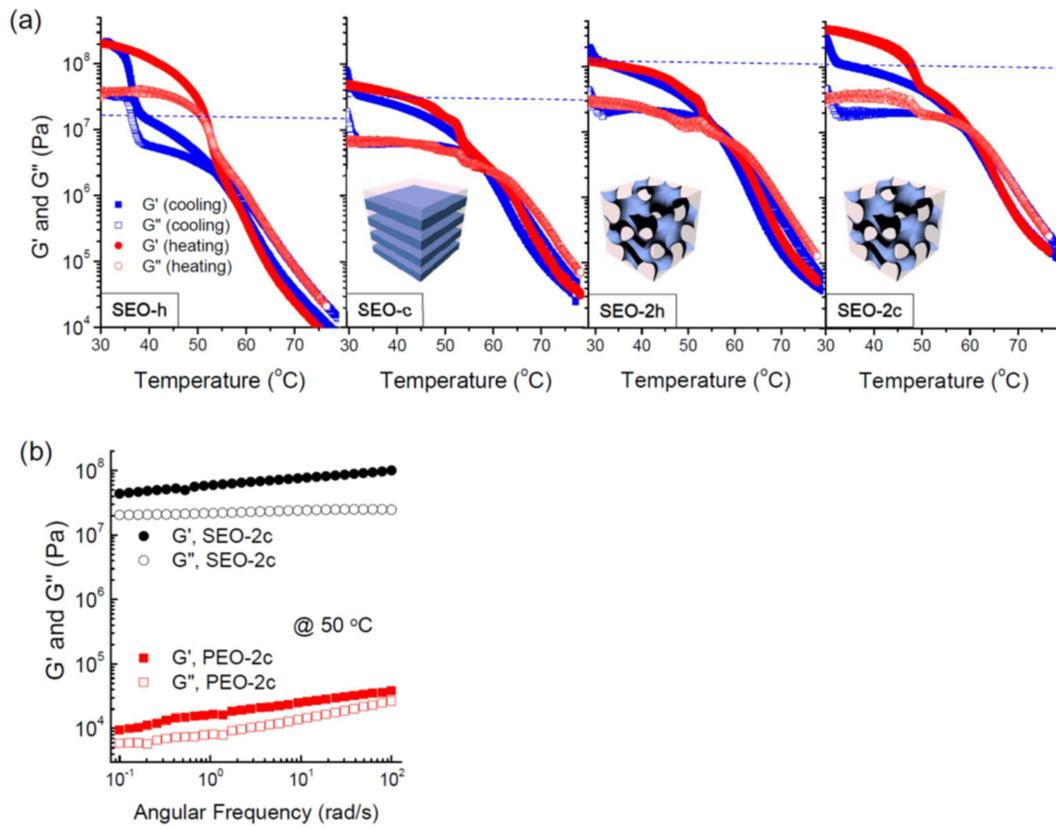
도면13



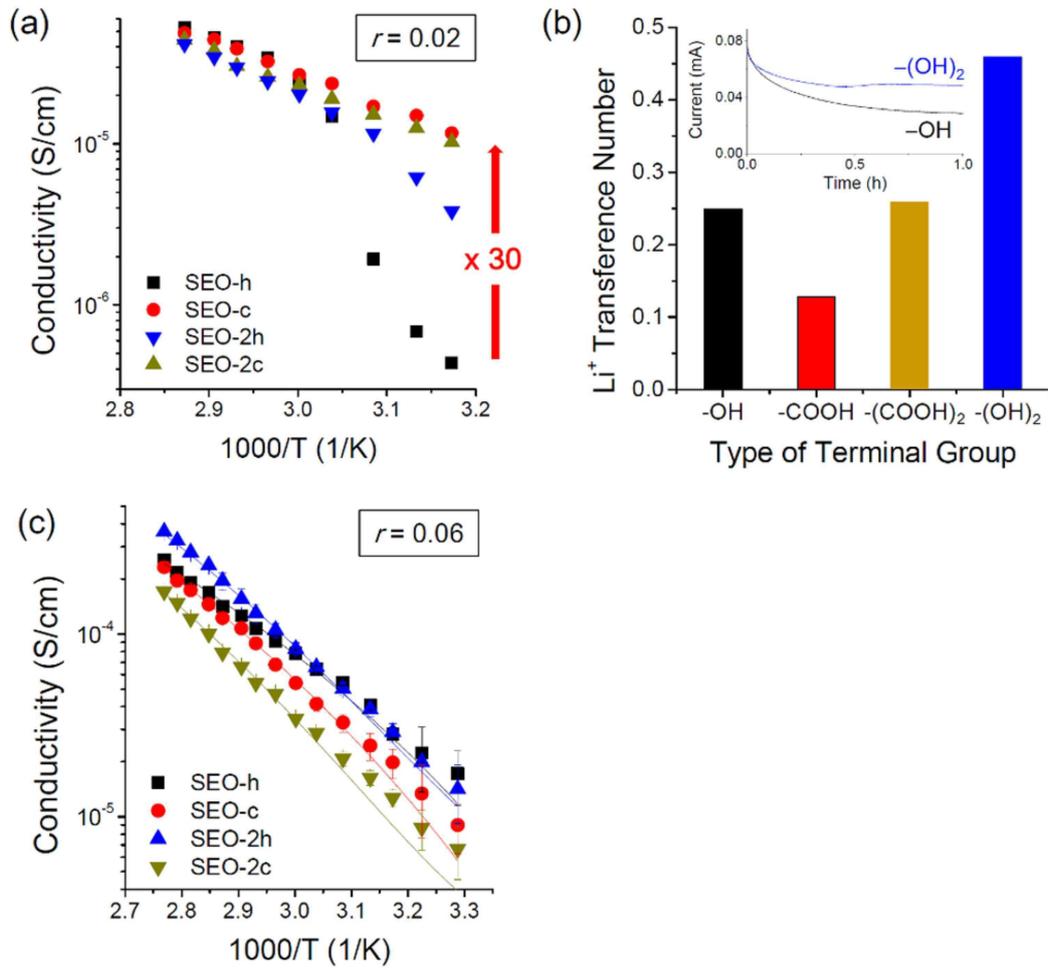
도면16



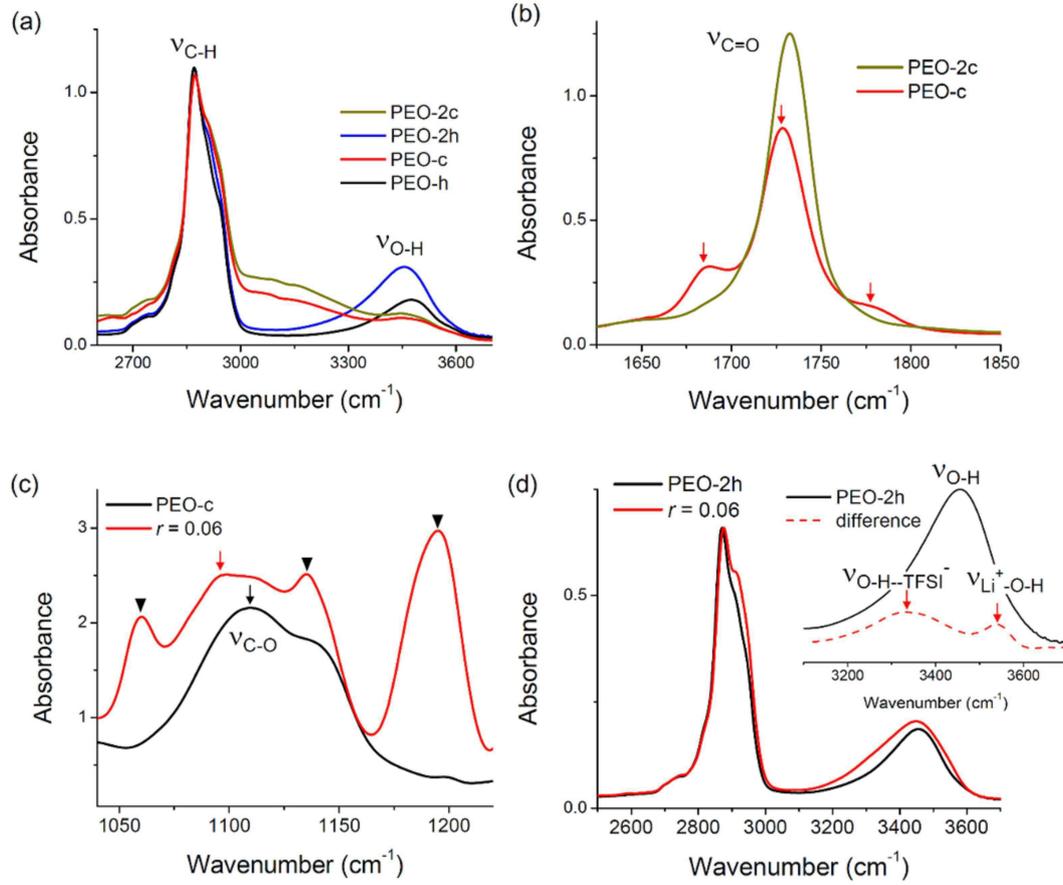
도면17



도면18



도면19



도면20

