(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월14일
(11) 등록번호 10-1559961
(24) 등록일자 2015년10월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/18 (2006.01) *C08G 61/00* (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
H01M 10/0562 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0143930
(22) 출원일자 2013년11월25일
심사청구일자 2013년11월25일
(65) 공개번호 10-2015-0060029
(43) 공개일자 2015년06월03일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020110066614 A
KR1020130015016 A
Preparation and characterization of sulfonated poly(tetra phenyl ether ketone sulfone)s for proton exchange membrane fuel cell, 서동완 외 6명, International journal of hydrogen energy 37 (2012) 6140-6147

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
김태호
대전광역시 유성구 노은동로 219, 308동 1201호 (지족동)
홍영택
대전광역시 유성구 용산2로 30, 107동 303호 (용산동, 경남아너스빌1단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인필앤온지

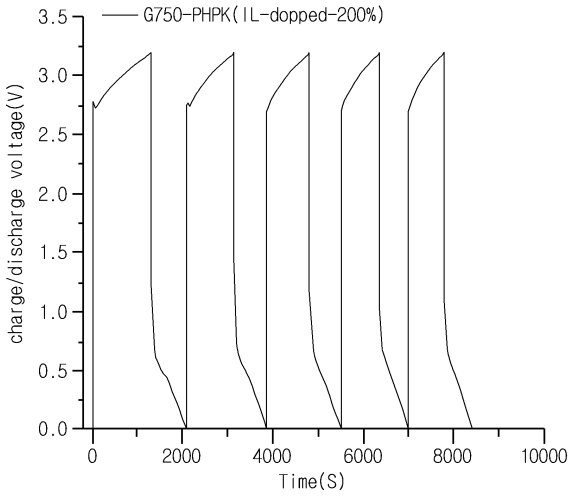
전체 청구항 수 : 총 18 항 심사관 : 최춘식

(54) 발명의 명칭 **다수의 하이드록시기를 가지는 방향족환을 포함하는 중합체를 이용한 고분자 전해질 막 및 이의 용도**

(57) 요 약

본 발명은 이온성 전해질을 높음 함량으로 담지할 수 있고 고온에서의 높은 열적 안정성을 가지는 고분자 전해질 막과 이를 활용한 이차전지 및 슈퍼커패시터에 관한 것으로, 이온성 전해질을 높은 함량으로 담지하기 위하여 분자구조 내에 다수의 밀집된 하이드록시기를 함유할 수 있는 새로운 구조인 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene) 구조의 페닐기 각각에 하나의 하이드록시기를 가져 총 4개의 하이드록시기를 가지는 방향족환을 공중합체의 구조 내에 가지는 고분자와 이를 이온성 전해질에 담지시켜 이온성 액체가 갖는 우수한 특성을 손상시키지 않으면서도 중합체와 상용성을 증가시켜서 손쉽게 전해질 막을 제조하고, 이렇게 제조된 전해질 막을 이용하여 우수한 이온전도도와 기계적, 열적 안정성 효과를 가지는 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)를 제조하였다.

대 표 도 - 도10



(72) 발명자

이장용

대전광역시 동구 대전로 872, 504호 (삼성동, 맑은미소아파트)

유덕만

경기도 안산시 단원구 평화안길 21, 201호 (고잔동)

김석제

대전광역시 대덕구 대청로64번길 63, 305동 503호 (신탄진동, 한신새여울아파트)

한재희

인천광역시 계양구 봉오대로743번길 8, 106동 1503호 (작전동, 현대1차아파트)

정명수

대전광역시 대덕구 대덕대로1470번길 55, 101동 6011호 (목상동, 다사랑아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	KK-1307-B1
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	산업기술연구회
연구사업명	기관고유사업
연구과제명	플렉서블 슈퍼캐퍼스터용 전극 및 전해질 소재개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2013.01.01 ~ 2013.12.31

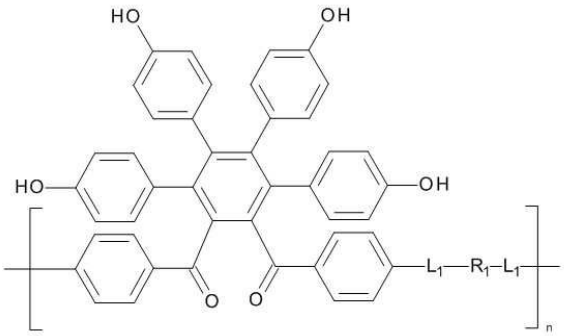
명 세 서

청구범위

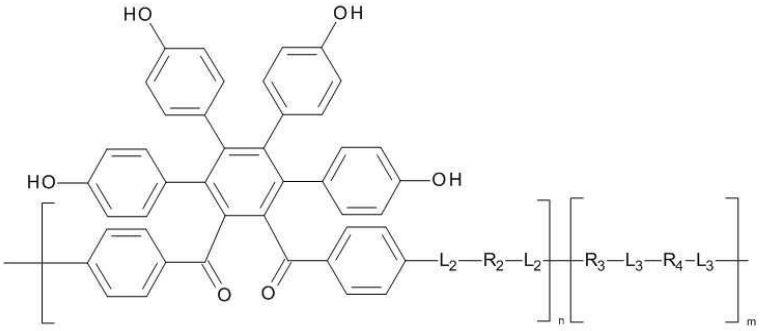
청구항 1

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 분자구조 내에 4개의 밀집된 하이드록시페닐기를 가지는 중합체를 함유하는 수지조성물로 제조된 필름:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, L_1, L_2, L_3는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_1, R_2, R_3, R_4는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 분자구조 내에 4개의 밀집된 하이드록시페닐기를 가지는 중합체의 하이드록시기를 포함하는 반복단위의 비율인 n/(n+m)은 0.5 내지 1인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 L_1-R_1-L_1, L_2-R_2-L_2, R_3-L_3-R_4-L_3로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 필름.

청구항 4

청구항 1 내지 청구항 3 중 어느 하나의 항에 기재된 상기 필름과 이온성 전해질을 포함하여 구성되는 것을 특

징으로 하는 전해질 막.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전해질 막.

청구항 6

청구항 4에 있어서, 상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 함유되는 것을 특징으로 하는 전해질 막.

청구항 7

청구항 5에 있어서, 상기 이온성 액체는 EMIM-BF_4, EMIM-TFSI, EMIM-TCB, BMIM-TFSI, EMIM-SO_4, BMIM-BF_4, DMIM-BF_4, DMIM-TFSI로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 전해질 막.

청구항 8

청구항 4에 있어서, 상기 이온성 전해질은 중합체를 함유하는 수지조성물을 필름으로 형성한 후 함침 되거나 또는 중합체 수지조성물에 함유시켜 이를 필름으로 제조하는 것을 특징으로 하는 전해질 막.

청구항 9

청구항 4에 기재된 상기 전해질 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 10

청구항 4에 기재된 상기 전해질 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 초고용량 축전기(supercapacitor).

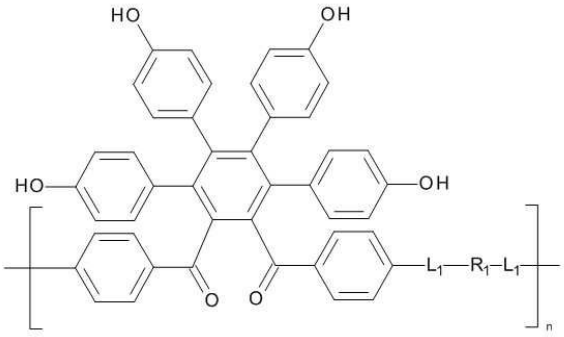
청구항 11

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 분자구조 내에 4개의 밀집된 하이드록시페닐기를 가지는 중합체를 함유하는 수지조성물을 준비하는 제 1단계;

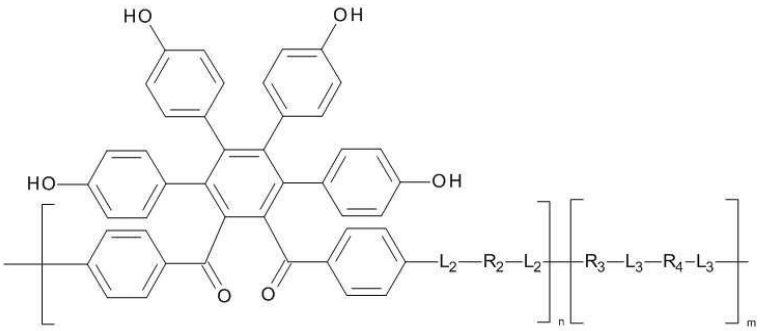
상기 수지조성물을 필름으로 제조하는 제 2단계;

상기 필름을 이온성 전해질에 함침시키는 제 3단계;를 포함하는 전해질 막의 제조방법:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, L_1, L_2, L_3는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_1, R_2, R_3, R_4는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

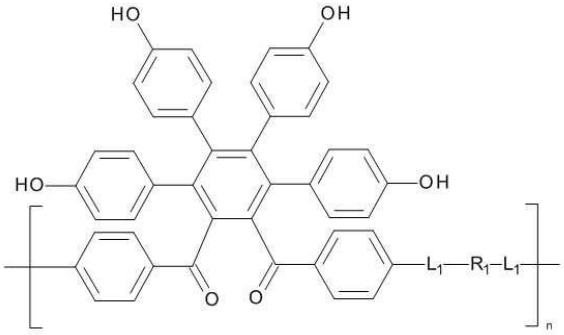
청구항 12

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 분자구조 내에 4개의 밀집된 하이드록시페닐기를 가지는 중합체를 함유하는 수지조성물을 준비하는 제 1단계;

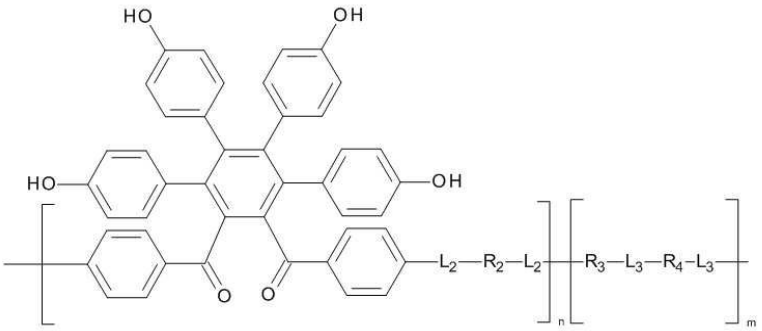
상기 수지조성물에 이온성 전해질에 함유시키는 제 2단계;

상기 이온성 전해질이 함유된 수지조성물을 필름으로 형성하는 제 3단계;를 포함하는 전해질 막의 제조방법:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, L_1, L_2, L_3는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_1, R_2, R_3, R_4는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

청구항 13

청구항 11 또는 청구항 12에 있어서, 상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전해질 막의 제조방법.

청구항 14

청구항 11 에 있어서, 상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 전해질 막의 제조방법.

청구항 15

청구항 12에 있어서, 상기 이온성 전해질은 상기 수지조성물의 중량 기준으로 0.05 내지 5배 중량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 전해질 막의 제조방법.

청구항 16

청구항 13에 있어서, 상기 이온성 액체는 EMIM-BF_4, EMIM-TFSI, EMIM-TCB, BMIM-TFSI, EMIM-SO_4, BMIM-BF_4, DMIM-BF_4, DMIM-TFSI로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 전해질 막의 제조방법.

청구항 17

청구항 11 또는 청구항 12의 제조방법으로 제조되어 중합체의 반복단위 구조 내에 밀집된 하이드록시를 가지는 전해질 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 18

청구항 11 또는 청구항 12의 제조방법으로 제조되어 중합체의 반복단위 구조 내에 밀집된 하이드록시를 가지는 전해질 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 초고용량 축전기(supercapacitor).

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다수의 밀집된 하이드록시기를 가지는 방향족환을 포함하는 공중합체를 이용한 고분자 전해질 막에 대한 것으로, 더욱 상세하게는 새로운 구조의 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의

하이드록시기를 가져 총 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 고분자와 이를 이온성 전해질에 담지시켜서 제조한 전해질 막 및 제조된 전해질 막을 포함하는 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 초고용량 축전기(supercapacitor)나 이차전지의 구성 성분들 중, 분리막은 매우 중요한 요소기술 중의 하나로, 두 전극 사이의 물리적 접촉에 따른 전기적 단락을 방지하며, 전해질을 담지하고 이온을 자유롭게 이동시키는 역할을 수행한다. 분리막은 사용 목적에 따라 대개 10~30 ㎛ 정도의 두께와 상호 연결된 구조의 0.1~1.0 ㎛의 가공 크기를 갖는 폴리에틸렌(polyethylene) 혹은 폴리프로필렌(polypropylene)과 같은 폴리올레핀계 고분자로 구성되거나, 극성기(polar groups)를 보유하고 있는 고분자에 이온전도도 특성을 가지는 염을 첨가하여 해리된 염의 이온들이 고분자 내에서 이동하여 이온전도도를 보이는 고체 고분자 전해질 또는 비점이 높은 액체전해질을 고분자 매트릭스 내에 함침시키고, 이를 통해 이온전도도를 구현하는 겔형 고분자 전해질로 종류가 나뉜다.

[0003] 고체 고분자 전해질은 전기화학적 특성을 가지는 장치에 분리막으로 사용할 경우 유연한 전기화학 장치에 응용이 가능하며, 기존 액체 전해질에 비해 박막의 전해질 필름으로 가공하기 쉽고, 가볍고, 화학적으로 안정한 특성 또한 전해액 누액에 대한 염려가 적은 장점을 가지고 있다. 일반적으로 고체 고분자 전해질은 고분자와 그 고분자에 의해 해리될 염(salt)으로 구성되는데 여기서 고분자는 산소나 질소와 같은 극성원소를 포함하고 있고, 이러한 원소들이 해리된 이온과 배위 결합을 함으로써, 고분자-이온의 착체를 형성하는 것으로 알려져 있다. 현재 가장 많이 연구되고 사용한 고분자 재료는 폴리에틸렌옥사이드(PEO)나 폴리비닐알콜(PVA)등이 가장 많이 사용되고 있다. 종래의 기술로는 1975년 Wright 등에 의해 PEO/염의 이온 전도도 연구가 발표되고, 1987년 Armand에 의해 고분자/염의 전기화학 장치에의 응용이 제안된 이후, 최근까지 고분자 전해질에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다. 그러나 PVA의 경우 이온전도도 값이 매우 낮아 초고용량 축전기의 전기화학 특성을 구현에 한계를 가지는 단점이 있고 PEO의 경우 PEO/염 전해질은 이온전도도 값이 매우 뛰어난 장점을 가지고 있으나, PEO의 용융점이 65 ℃로 매우 낮아 50 ℃이상의 온도에서는 전기화학 장치의 구현이 어려운 단점을 가지고 있다.

[0004] 한편, 이러한 액체 전해질과 고체전해질의 단점을 해결하기 위해 전해질염으로서 이온성 액체를 사용한 전해질이 여러 가지로 검토되고 있다. 상온에서 액체인 이온성 액체는 증기압이 없고, 내열성이 높아 액체온도 범위가 넓고, 불연성이고, 화학적으로 안정하고, 이온도전성이 높고, 분해전압이 높고, 대기중에서의 취급이 가능한 장점을 가지고 있어 최근 그 유용성이 널리 인식되기 시작하고 있고, 이러한 특성을 살려, 촉매반응용 용매 등의 유기합성용 용매, 물질의 분리나 회수를 목표로 한, 안정성이 높고, 또한, 휘발성이 없는 리사이클 가능한 환경친화성 용매, 전기화학계 디바이스에 사용하는 새로운 전해질 등의 여러 용도에 이온성 액체를 사용하는 시도가 이루어지고 있다. 이들 용도 중에서도, 특히, 전기 이중층 캐패시터 또는 비수전해질 이차전지의 전해질로서 이온성 액체를 사용하는 검토가 급속하게 진행되고 있다.

[0005] 그렇지만 액체인 이상, 액체 전해질이 갖는 누액 등의 문제가 일어날 가능성이 있어 보다 높은 안전성에의 요망에 부응하기 위해, 최근에는 이온성 액체를 고체화한 고체 전해질도 검토되어 오고 있다. 예를 들면 특허문헌 1(일본 특개 2002-3478호 공보)에서는 폴리머를 이미다졸리움염으로 이루어지는 이온성 액체에 용해시켜서 얻어지는 이온성 겔이 보고되어 있고, 특허문헌 2(일본 특개평 7-118480호 공보)에서는, 알킬 4차 암모늄염 구조를 갖는 폴리머를 질소함유 복소환식 4차 암모늄염으로 이루어지는 이온성 액체에 용해시켜서 얻어지는 고체고분자 전해질이 보고되어 있고, 특허문헌 3(일본 특개평 10-83821호 공보)에서는, 이미다졸리움 유도체와 모노머류를 반응시켜서 용해염 모노머를 제작하고, 이것을 중합하여 얻은 고체고분자 전해질이 보고되어 있다.

[0006] 그렇지만, 종래 공지의 방법에 의해, 이온성 액체에 폴리머 혹은 모노머 화합물을 용해시키려고 해도 양자의 상용성이 매우 나쁘기 때문에 용해가 어려운 문제가 있으며 상기 특허문헌 3에서 보고되고 있는 고체고분자 전해질도 여전히 이 문제를 안고 있다.

[0007] 이에, 본 발명자들은 고분자/이온성 액체 전해질의 장점을 이용한 높은 이온전도도 값과 기계적, 열적 안정성을 가지는 새로운 전해질 막을 제공하고자 노력한 결과, 새로운 구조의 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 하이드록시기를 가져 총 4개의 하이드록시기를 가지는 방향족환을 공중합체의 구조 내에 가지는 고분자와 이를 이온성 전해질에 담지시켜 이온성 액체가 갖는 우수한 특성을 손상시키지 않으면서도 중합체와 상용성을 증가시켜서 손쉽게 전해질 막을 제조할 수 있고, 이렇게 제조된 전해질 막을 이용하여 우수한 이온전도도와 기계적, 열적 안정성 효과를 확인함으로써 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)에 적용할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 슈퍼커패시터용 고체 고분자 전해질로서 기존에는 폴리옥시에틸렌(PEO 또는 PEG), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol: PVA) 등에 이온성 액체나 유기계 전해질이 담지된 전해질 막이 활용되고 있으나 폴리옥시에틸렌은 결정성 고분자로서 필름으로 제조시 고분자 분자쇄의 결정화에 의한 필름 내에 존재하는 결정성 부분에 의한 이온전도성 감소 및 필름의 물리적 안정성이 저해되는 문제가 있으며, 65 ℃에서 결정의 용융이 발생하여 50 ℃ 이상의 온도에서는 고체전해질로서 활용할 수 없는 단점이 있다. 또한 폴리비닐알콜은 자체의 용융온도는 200 ℃ 이상이나 일정 질량비 이상의 이온성 액체나 유기계 전해질이 담지되는 경우에는 그 보다 낮은 온도에서 전해질에 용해될 수 있어 역시 높은 온도에서 활용하기 어려운 단점이 있다.

[0009] 따라서, 본 발명의 목적은 이온성 전해질을 높은 함량으로 담지할 수 있고 고온에서의 높은 열적 안정성을 가지는 고분자 전해질 막과 이를 활용한 이차전치 및 슈퍼커패시터를 제공하기 위한 것으로, 이러한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 이온성 전해질을 높은 함량으로 담지하기 위하여 분자구조 내에 다수의 밀집된 하이드록시기를 함유할 수 있는 단량체 구조를 설계하고 이를 방향족 주쇄구조를 기반으로 한 고분자로 제조함으로써 이온성 전해질과의 상용성이 증가된 전해질 막의 제조 및 제조된 전해질 막을 이용한 우수한 이온전도도와 기계적, 열적 안정성 효과를 가지는 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)를 제공하는 것이다.

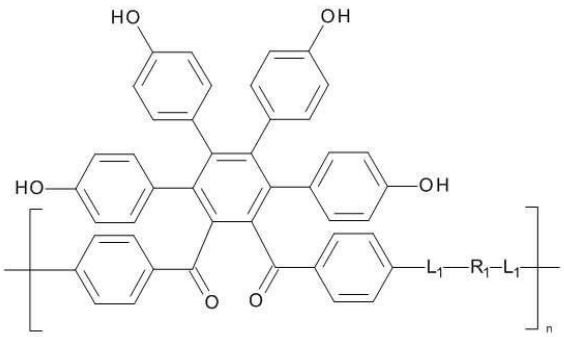
과제의 해결 수단

[0010] 따라서, 본 발명의 목적은 이온성 전해질을 높은 함량으로 담지할 수 있고 고온에서의 높은 열적 안정성을 가지는 고분자 전해질 막을 제공하는 것으로, 이러한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 이온성 전해질을 높은 함량으로 담지하기 위하여 분자구조 내에 다수의 밀집된 하이드록시기를 함유할 수 있는 단량체 구조를 설계하고 이를 방향족 주쇄구조의 고분자로 제조함으로써 상기 목적을 달성할 수 있었다.

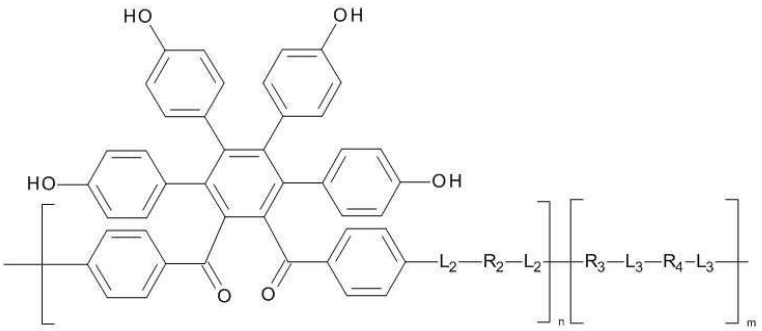
[0011] 본 발명의 목적은 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 하이드록시기를 가져 총 4개의 하이드록시기를 가지는 방향족환을 공중합체의 구조 내에 가지는 중합체;와 이를 이용한 필름의 제조; 제조된 필름을 이온성 전해질에 담지시켜 이온성 액체가 갖는 우수한 특성을 손상시키지 않으면서도 중합체에 도입된 다수의 밀집된 하이드록시기를 이용하여 이온성 전해질과의 상용성을 증가된 전해질 막의 제조; 및 제조된 전해질 막을 이용한 우수한 이온전도도와 기계적, 열적 안정성 효과를 가지는 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 일 측면에 따른 필름은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체를 함유한다.

[0013] <화학식 1

[0014] 

[0015] <화학식 2>



[0016]

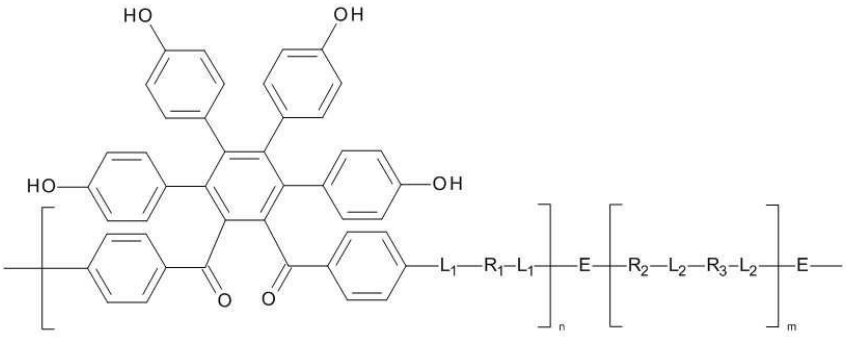
[0017] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, L_1, L_2, L_3는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_1, R_2, R_3, R_4는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

[0018] 바람직하게, 상기 화학식 2로 표시되는 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체의 하이드록시기를 포함하는 반복단위의 비율인 n/(n+m)은 0.5 내지 1이다.

[0019] 바람직하게, 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 L_1-R_1-L_1, L_2-R_2-L_2, R_3-L_3-R_4-L_3로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이다.

[0020] 본 발명의 일 측면에 따른 필름은 하기 화학식 3로 표시되는 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 블록공중합체를 함유한다.

[0021] <화학식 3>



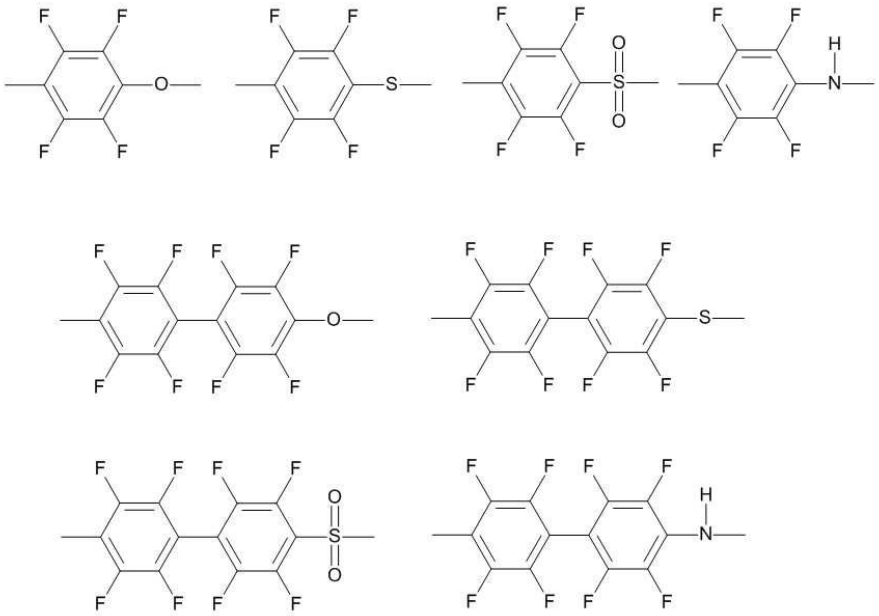
[0022]

[0023] 상기 화학식 3 중, L_1과 L_2는 연결기로 O, S, SO_2, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_1, R_2, R_3는 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킨렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 반복단위의 중합도 이며, E는 블록간 연결기로 불소함유 방향족 화합물이다.

[0024] 바람직하게 화학식 3의 L_1-R_1-L_1로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이고, R_2-L_2-R_3-L_2로 이루어지는 블록은 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 중 어느 하나이다.

[0025] 본 발명의 일 측면에 따른 상기 E의 블록간 연결기는 하기 화학식 4의 구조식들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 불소함유 방향족 화합물로부터 유래되는 2가의 연결기인 것을 포함한다.

[0026] <화학식 4>



[0027]

[0028] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막은 상기 필름과 이온성 전해질로 구성되는데, 상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나이고, 상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 함유되며, 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: 이하 BMIM-BF_4라 한다.), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: EMIM-TFSI라 한다.), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: 이하 EMIM-BF_4라 한다.), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide: 이하 BMIM-TFSI라 한다.), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸 설페이트(1-ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate: 이하 EMIM-SO_4라 한다.), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 테트라프루오로보레이트(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate: 이하 DMIM-BF_4라 한다.), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드)(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide): 이하 DMIM-TFSI라 한다.), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate: 이하 EMIM-TCB라 한다.)등이 있고 인산염, 리튬염 또는 유기전해질로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC) 등으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0029] 고분자를 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 이온성 액체를 함유하는 전해질 막을 형성하는 것이 바람직하며, 5 배 이상의 이온성 액체를 함유하는 전해질 막을 형성시 막 제조가 어려운 단점을 가지고 있다.

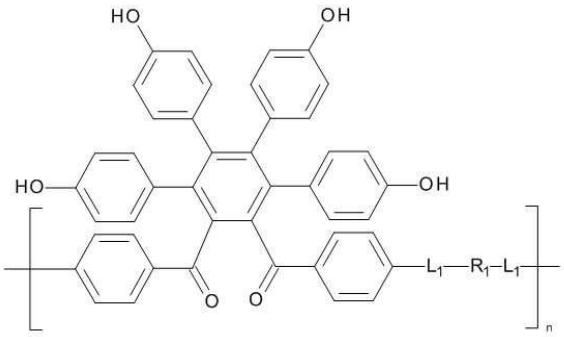
[0030] 상기 이온성 전해질은 중합체를 함유하는 수지조성물을 필름으로 형성한 후 함침 시키거나 또는 중합체 수지조성물에 함유시켜 이를 필름으로 제조될 수 있다. 바람직하게는 수지조성물에 함유시켜 이온성 액체를 담지한 채로 전해질 막이 형성되도록 하는 경우 전해질 막 전 영역에 걸쳐서 보다 고르게 함유되도록 제조할 수 있으므로 향상된 성능의 전해질 막을 제공할 수 있다.

[0031] 본 발명의 '수지조성물(resin composition)'은 중합체로부터 필름을 제조하기 위한 조성물이다. 예를 들면, 중합체를 이용하여 필름 등으로 성형을 용이하게 하기 위하여 중합체를 적절한 용매에 용해시킨 용액일 수 있다. 따라서 본 발명에 있어서 수지조성물은 중합체 및 이를 용해하기 위한 용매를 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 수지조성물은 사출 성형, 필름 성형성 및 물성 발라스 등을 부여하기 위하여 추가적인 첨가제를 더 포함할 수 있고, 첨가제의 함량은 상기 수지조성물의 물성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 포함될 수 있으

며 당업자에 의해 결정될 수 있다.

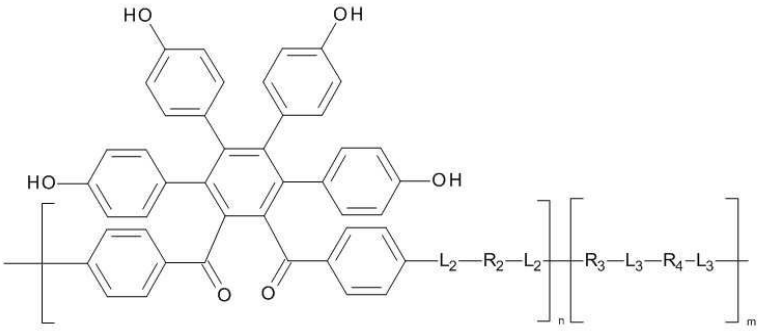
[0032] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막의 제조방법은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체를 함유하는 수지조성물을 준비하는 제 1단계; 상기 수지조성물을 필름으로 제조하는 제 2단계; 상기 필름을 이온성 전해질에 함침시키는 제 3단계;를 포함하는 전해질 막의 제조방법으로 제조될 수 있다.

[0033] <화학식 1>



[0034]

[0035] <화학식 2>



[0036]

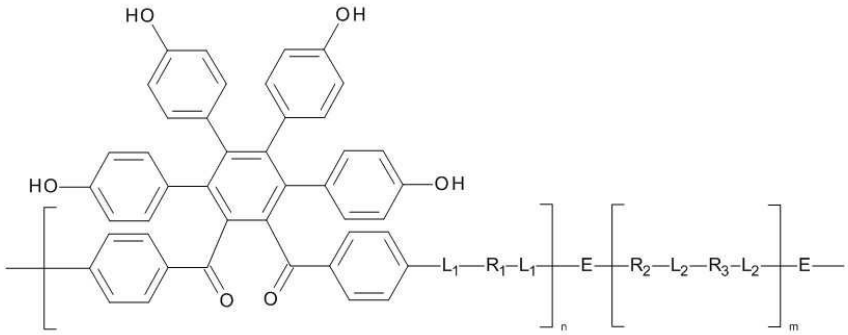
[0037] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, L_1, L_2, L_3는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_1, R_2, R_3, R_4는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

[0038] 바람직하게, 상기 화학식 2로 표시되는 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체의 하이드록시기를 포함하는 반복단위의 비율인 n/(n+m)은 0.5 내지 1이다.

[0039] 바람직하게, 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 L_1-R_1-L_1, L_2-R_2-L_2, R_3-L_3-R_4-L_3로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이다.

[0040] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막의 제조방법은 하기 화학식 3으로 표시되는 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 블록공중합체를 함유하는 수지조성물을 준비하는 제 1단계; 상기 수지조성물을 필름으로 제조하는 제 2단계; 상기 필름을 이온성 전해질에 함침시키는 제 3단계;를 포함하는 전해질 막의 제조방법으로 제조될 수 있다.

[0041] <화학식 3>



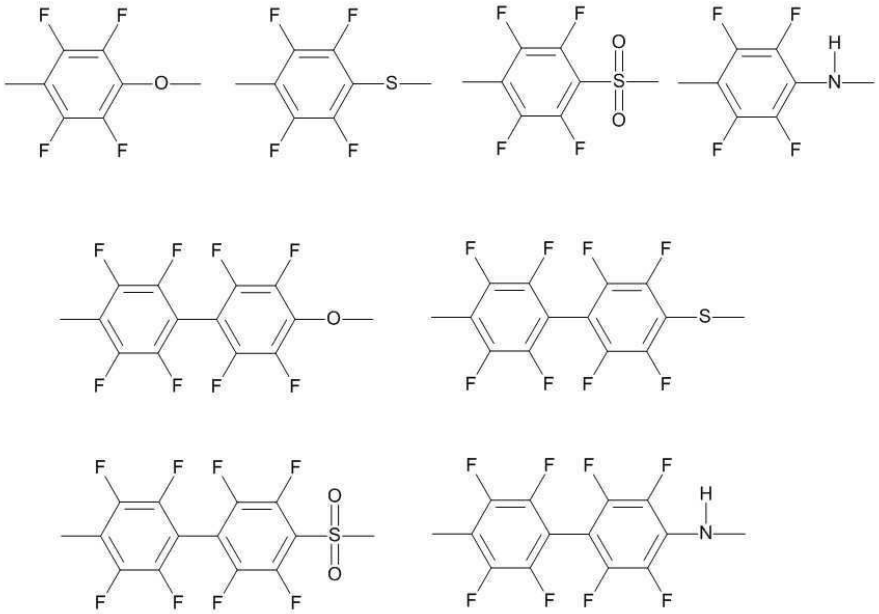
[0042]

[0043] 상기 화학식 3 중, L_1과 L_2는 연결기로 O, S, SO_2, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_1, R_2, R_3는 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킨렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 반복단위의 중합도 이며, E는 블록간 연결기로 불소함유 방향족 화합물이다.

[0044] 바람직하게 상기 화학식 3의 L_1-R_1-L_1로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이고, R_2-L_2-R_3-L_2로 이루어지는 블록은 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 중 어느 하나이다.

[0045] 본 발명의 일 측면에 따른 상기 E의 블록간 연결기는 하기 화학식 4의 구조식들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 불소함유 방향족 화합물로부터 유래되는 2가의 연결기인 것을 포함한다.

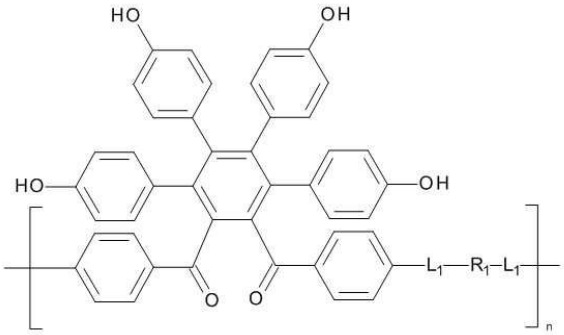
[0046] <화학식 4>



[0047]

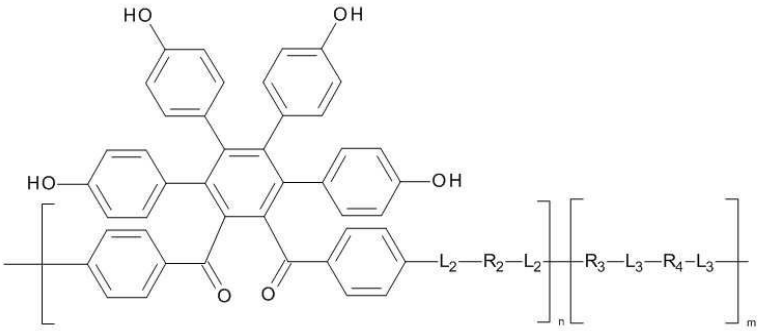
[0048] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막의 제조방법은 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체를 함유하는 수지조성물을 준비하는 제 1단계; 상기 수지조성물에 이온성 전해질을 함유시키는 제 2단계; 상기 이온성 전해질이 함유된 수지조성물을 필름으로 형성하는 제3단계;를 포함하는 전해질 막의 제조방법으로 제조될 수 있다.

[0049] <화학식 1>



[0050]

[0051] <화학식 2>



[0052]

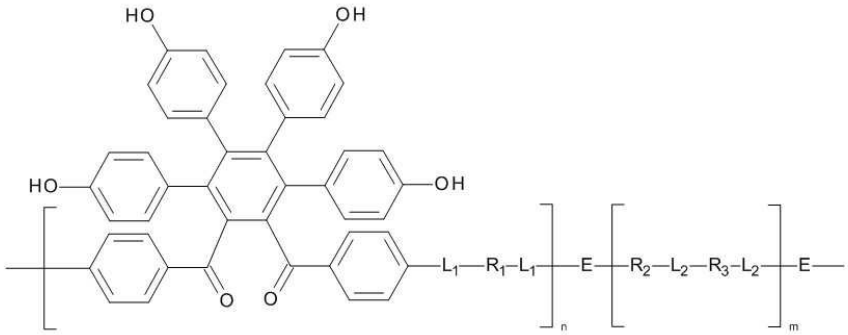
[0053] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, L_1, L_2, L_3는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_1, R_2, R_3, R_4는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

[0054] 바람직하게, 상기 화학식 2로 표시되는 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체의 하이드록시기를 포함하는 반복단위의 비율인 n/(n+m)은 0.5 내지 1이다.

[0055] 바람직하게, 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 L_1-R_1-L_1, L_2-R_2-L_2, R_3-L_3-R_4-L_3로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이다.

[0056] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막의 제조방법은 하기 화학식 3으로 표시되는 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 블록공중합체를 함유하는 수지조성물을 준비하는 제 1단계; 상기 수지조성물에 이온성 전해질을 함유시키는 제 2단계; 상기 이온성 전해질이 함유된 수지조성물을 필름으로 형성하는 제3단계;를 포함하는 전해질 막의 제조방법으로 제조될 수 있다.

[0057] <화학식 3>



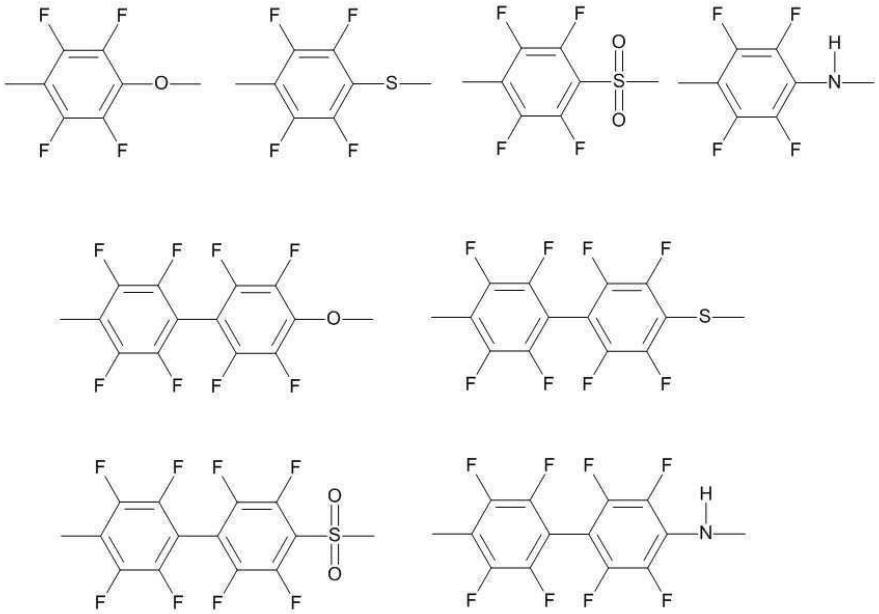
[0058]

[0059] 상기 화학식 3 중, L_1과 L_2는 연결기로 O, S, SO_2, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_1, R_2, R_3는 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킨렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 반복단위의 중합도 이며, E는 블록간 연결기로 불소함유 방향족 화합물이다.

[0060] 바람직하게 상기 화학식 3의 L_1-R_1-L_1로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이고, R_2-L_2-R_3-L_2로 이루어지는 블록은 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 중 어느 하나이다.

[0061] 본 발명의 일 측면에 따른 상기 E의 블록간 연결기는 하기 화학식 4의 구조식들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 불소함유 방향족 화합물로부터 유래되는 2가의 연결기인 것을 포함한다.

[0062] <화학식 4>



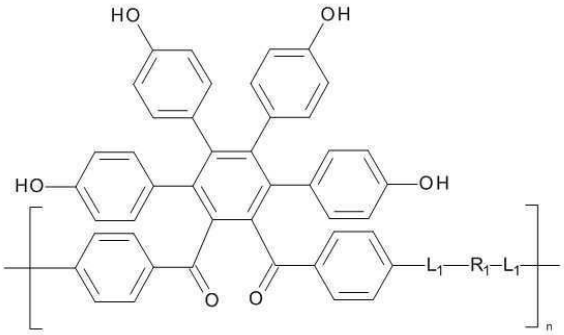
[0063]

[0064] 상기 전해질 막의 제조방법에 있어서 상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나이고, 상기 이온성 전해질은 상기 수지조성물의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배 중량으로 포함되며, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; EMIM-BF_4), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; EMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate; EMIM-TCB), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이

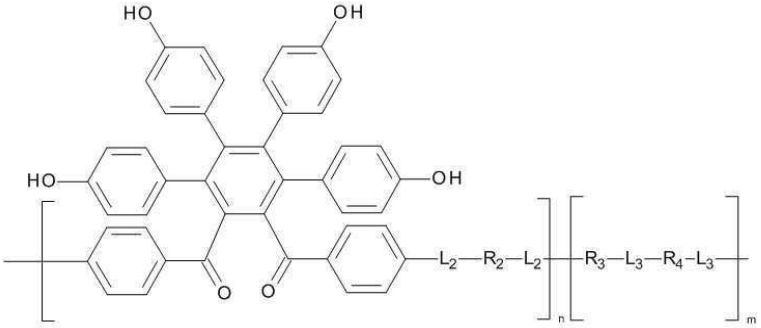
미드(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸 설페이트(1-ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate; EMIM-SO_4), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; BMIM-BF_4), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 테트라프루오로보레이트(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate; DMIM-BF_4), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드)(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide); DMIM-TFSI)등이 있고 인산염, 리튬염 또는 유기 전해질로써 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC)등으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 측면에 따른 이차전지와 초고용량축전기(supercapacitor)는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 하이드록시페닐기를 가지는 중합체로 제조되는 필름과 이온성 전해질로 구성되는 전해질 막을 포함한다.

[0066] <화학식 1>

[0067] 

[0068] <화학식 2>

[0069] 

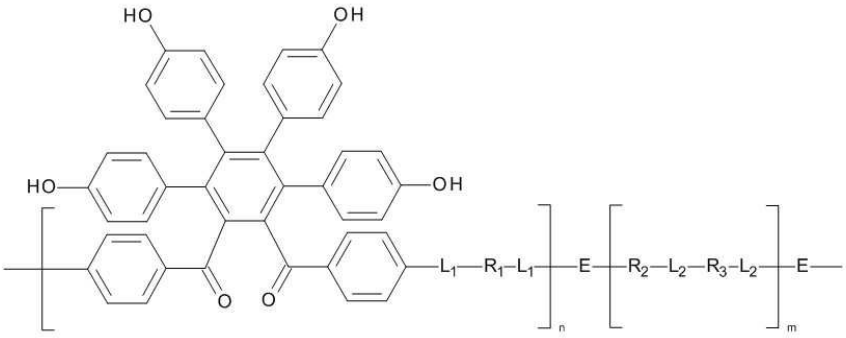
[0070] 상기 화학식 1 또는 화학식 2에서, L_1, L_2, L_3는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_1, R_2, R_3, R_4는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

[0071] 바람직하게, 상기 화학식 2로 표시되는 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체의 하이드록시기를 포함하는 반복단위의 비율인 n/(n+m)은 0.5 내지 1이다.

[0072] 바람직하게, 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 L_1-R_1-L_1, L_2-R_2-L_2, R_3-L_3-R_4-L_3로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이다.

[0073] 본 발명의 일 측면에 따른 이차전지와 초고용량축전기(supercapacitor)는 하기 화학식 3으로 표시되는 하이드록시페닐기를 가지는 블록공중합체로 제조되는 필름과 이온성 전해질로 구성되는 전해질 막을 포함한다.

[0074] <화학식 3>



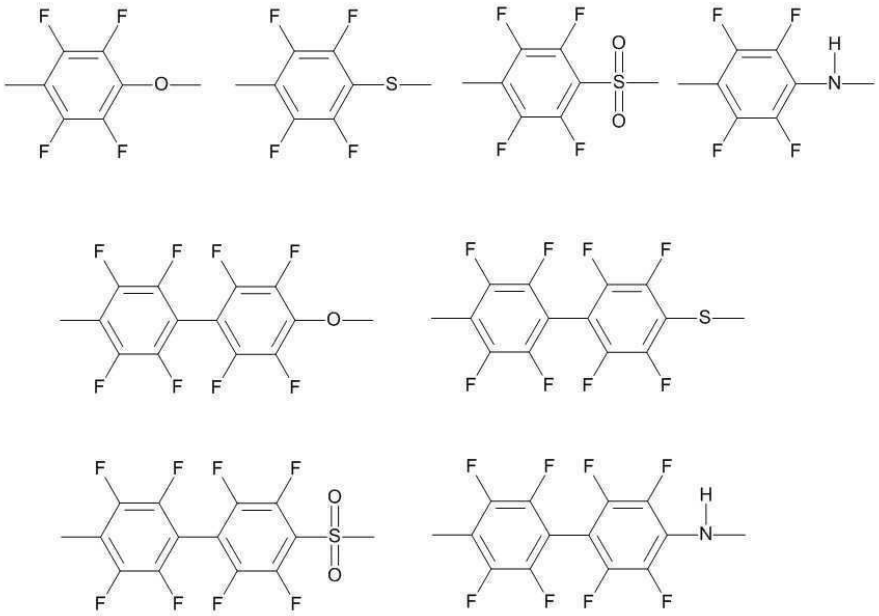
[0075]

[0076] 상기 화학식 3 중, L_1과 L_2는 연결기로 O, S, SO_2, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_1, R_2, R_3는 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킨렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 반복단위의 중합도 이며, E는 블록간 연결기로 불소함유 방향족 화합물이다.

[0077] 바람직하게 상기 화학식 3의 L_1-R_1-L_1로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이고, R_2-L_2-R_3-L_2로 이루어지는 블록은 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 중 어느 하나이다.

[0078] 본 발명의 일 측면에 따른 상기 E의 블록간 연결기는 하기 화학식 4의 구조식들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 불소함유 방향족 화합물로부터 유래되는 2가의 연결기인 것을 포함한다.

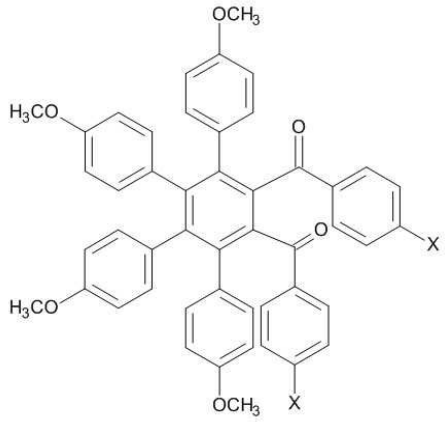
[0079] <화학식 4>



[0080]

[0081] 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 방향족 단량체는 하기 화학식 5의 구조를 갖는다.

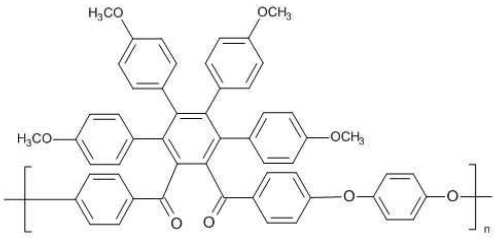
[0082] <화학식 5>



[0083]

[0084] 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체의 전구체는 하기 화학식 6의 구조를 갖는다. 하기 화학식 6의 중합체의 전구체는 화학식 5의 단량체와 하이드로퀴논(hydroquinone)의 반응을 통하여 제조된다.

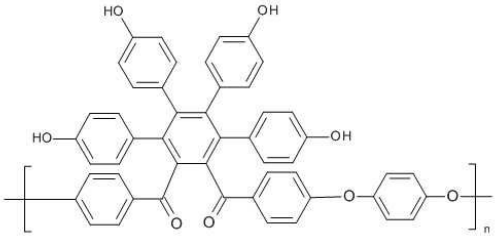
[0085] <화학식 6>



[0086]

[0087] 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 7의 구조를 갖는다. 이는 화학식 6에 기재된 중합체의 전구체를 BBr_3용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

[0088] <화학식 7>



[0089]

[0090] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막은 상기 화학식 7의 구조를 가지는 중합체를 이용하여 제조되는 필름에 이온성 전해질을 담지시켜 제조하거나 중합체를 포함하는 조성물과 이온성 전해질을 혼합하여 필름으로 제조될 수 있고, 상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나이며, 상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 포함되고, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; EMIM-BF_4), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; EMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate; EMIM-TCB), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(1-butyl-3-methylimidazolium

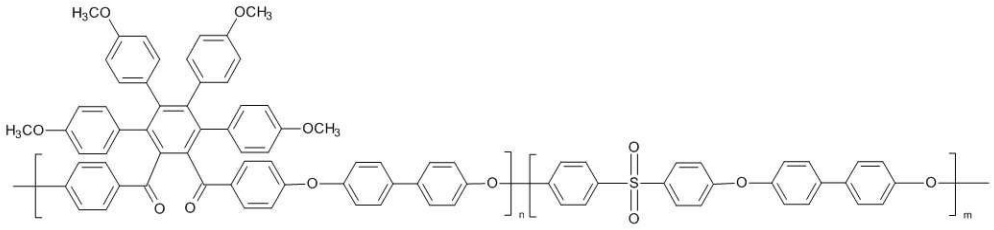
bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸 설페이트(1-ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate; EMIM-SO_4), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; BMIM-BF_4), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 테트라프루오로보레이트(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate; DMIM-BF_4), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드)(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide); DMIM-TFSI)등이 있고 인산염, 리튬염 또는 유기 전해질로써 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC)등으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다.

[0091] 본 발명의 일 측면에 따른 이차전지는 상기 화학식 7의 구조를 가지는 중합체를 이용하여 제조되는 전해질 막을 포함한다.

[0092] 본 발명의 일 측면에 따른 초고용량 축전기는 상기 화학식 7의 구조를 가지는 중합체를 이용하여 제조되는 전해질 막을 포함한다.

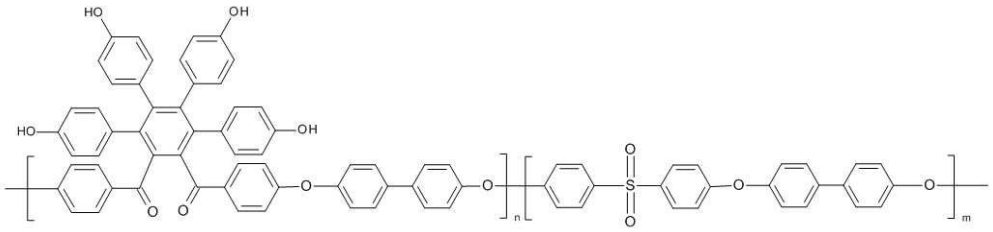
[0093] 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체 전구체는 하기 화학식 8의 구조를 갖는다. 하기 화학식 8의 중합체 전구체는 화학식 5의 단량체와 4,4-디플로로-디페닐술폰(4,4-difluoro-diphenylsulfone) 및 4,4-바이페놀(biphenol)의 반응을 통하여 제조된다.

[0094] <화학식 8>

[0095] 

[0096] 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 9의 구조를 갖는다. 이는 화학식 8에 기재된 중합체의 전구체를 BBr_3용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

[0097] <화학식 9>

[0098] 

[0099] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막은 상기 화학식 9의 구조를 가지는 중합체를 이용하여 제조되는 필름에 이온성 전해질을 담지시켜 제조되거나, 중합체 조성물와 이온성 전해질을 혼합하여 필름으로 제조될 수 있고, 상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나이며, 상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 포함되고, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; EMIM-BF_4), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; EMIM-TFSI), 1-에

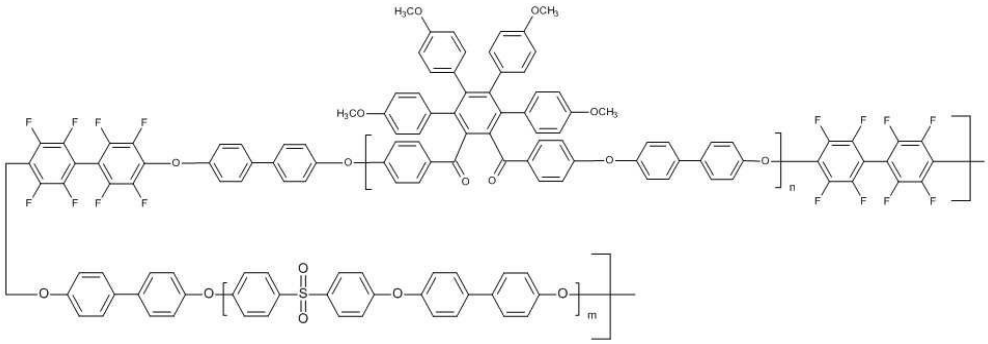
틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate; EMIM-TCB), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸 설페이트(1-ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate; EMIM-SO_4), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; BMIM-BF_4), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 테트라프루오로보레이트(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate; DMIM-BF_4), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드)(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide); DMIM-TFSI)등이 있고 인산염, 리튬염 또는 유기 전해질로써 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC)등으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다.

[0100] 본 발명의 일 측면에 따른 이차전지는 상기 화학식 9의 구조를 가지는 중합체를 이용하여 제조되는 전해질 막을 포함한다.

[0101] 본 발명의 일 측면에 따른 초고용량 축전기는 상기 화학식 9의 구조를 가지는 중합체를 이용하여 제조되는 전해질 막을 포함한다.

[0102] 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 블록공중합체 전구체는 하기 화학식 10의 구조를 갖는다. 하기 화학식 10의 블록공중합체 전구체는 화학식 5의 단량체와 4,4-바이페놀(biphenol)의 반응을 통하여 제조된 단위 중합체의 말단을 데카플루로오바이페닐로 캡핑한 후 이를 폴리페닐에테르 단위 중합체와 반응을 통하여 제조된 블록공중합체 전구체이다.

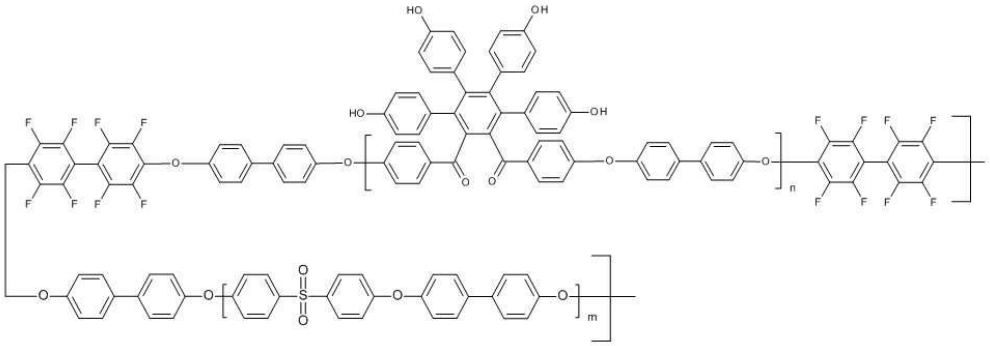
[0103] <화학식 10>



[0104]

[0105] 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 블록공중합체는 하기 화학식 11의 구조를 갖는다. 이는 화학식 10에 기재된 블록공중합체 전구체를 BBr_3용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 블록공중합체이다.

[0106] <화학식 11>



[0107]

[0108] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막은 상기 화학식 11의 구조를 가지는 블록중합체를 이용하여 제조되는 필름에 이온성 전해질을 담지시켜 제조되거나, 블록중합체 조성물와 이온성 전해질을 혼합하여 필름으로 제조될 수 있고, 상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나이며, 상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 포함되고, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; EMIM-BF_4), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; EMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate; EMIM-TCB), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸 설페이트(1-ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate; EMIM-SO_4), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; BMIM-BF_4), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 테트라프루오로보레이트(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate; DMIM-BF_4), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드)(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide); DMIM-TFSI)등이 있고 인산염, 리튬염 또는 유기 전해질로써 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC)등으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다.

[0109] 본 발명의 일 측면에 따른 이차전지는 상기 화학식 11의 구조를 가지는 블록공중합체를 이용하여 제조되는 전해질 막을 포함한다.

[0110] 본 발명의 일 측면에 따른 초고용량 축전기는 상기 화학식 11의 구조를 가지는 블록공중합체를 이용하여 제조되는 전해질 막을 포함한다.

발명의 효과

[0111] 본 발명의 4개의 하이드록시기를 가지는 방향족환을 공중합체의 구조 내에 가지는 중합체와 이를 이용하여 제조되는 필름은 분자구조 내에 다수의 밀집된 하이드록시기를 포함함으로써 이온성 전해질과의 상용성이 증가되어 높은 함량으로 이온성 전해질을 담지할 수 있는 특징이 있고, 본 발명의 고분자 전해질 막은 방향족 주쇄구조를 기반으로 하기 때문에 매우 높은 열 안정성을 가지는 특징이 있어 고온 작동환경에서도 활용이 가능하다. 특히, 이온성 액체를 담지하여 활용하는 경우에는 이온성 액체 역시 고온에서도 매우 안정하므로 고온작동이 가능한 전해질막을 구성할 수 있을 뿐만 아니라 높은 작동온도에서는 이온성 액체의 점도가 낮아져 이동도가 향상되기 때문에 이온전도도가 크게 향상되는 효과도 있어 커패시터의 성능이 크게 개선되어 슈퍼커패시터로 활용이 가능한 장점이 있다.

[0112] 따라서 본 발명의 중합체에 도입된 다수의 밀집된 하이드록시기를 이용하여 이온성 전해질과의 상용성을 증가된 전해질 막의 제조; 및 제조된 전해질 막을 이용한 우수한 이온전도도와 기계적, 열적 안정성 효과를 가지는 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)를 제조가 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0113] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 반응성 단량체의 ^{1}H NMR이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의한 중합체의 ^{1}H NMR이다.

도 3은 본 발명의 또 다른 실시예에 의한 중합체의 ^{1}H NMR이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 중합체의 TGA 분석결과이다.

도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 의한 중합체의 TGA 분석결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 중합체의 DSC 분석결과이다.

도 7은 본 발명의 또 다른 실시예에 의한 중합체의 DSC 분석결과이다.

도 8은 본 발명의 또 다른 실시예에 의한 중합체의 DSC 분석결과이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질 막의 이온전도도 측정결과이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 초고용량 축전기의 전기화학적 특성 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

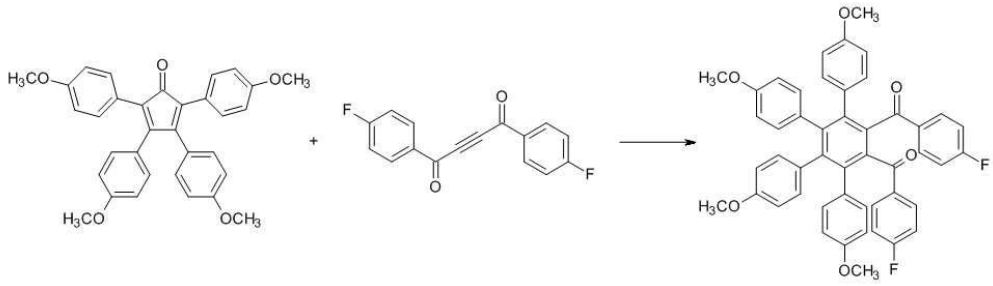
[0114] 이하 본 발명의 일 구현 예에 따른 중합체, 상기 중합체를 이용한 수지조성물과 필름의 제조방법, 필름을 이용한 전해질 막의 제조 및 제조된 전해질 막을 이용한 우수한 이온전도도와 기계적, 열적 안정성 효과를 가지는 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)에 대하여 설명한다.

[0115] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 본 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0116] 실시예 1: 단량체의 제조

[0117] 하기 반응식 1의 방법에 의하여 단량체를 제조하는 방법을 설명한다.

[0118] <반응식 1>



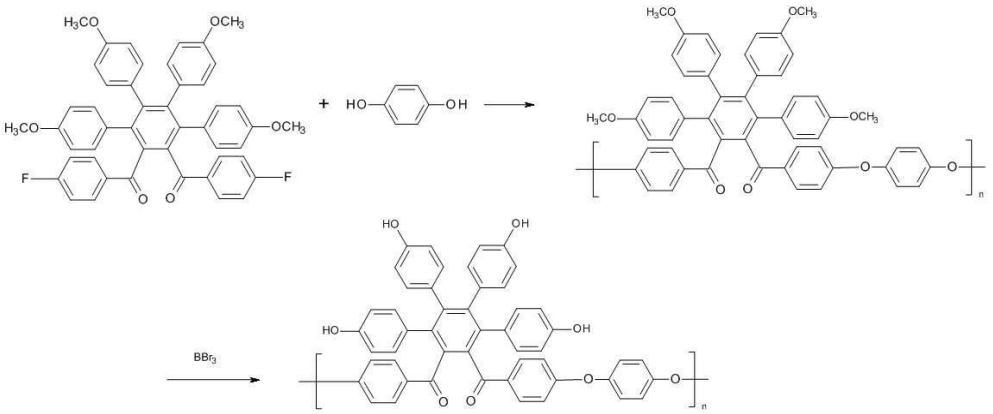
[0119]

[0120] 단량체 제조를 위한 반응물질 중 하나인 테트라키스(4-메톡시페닐)-2-4-시클로펜타디에논(tetrakis(4-methoxyphenyl)-2,4-cyclopentadienone: 이하 TMPC라 한다.)은 Chem. Eur. J. 2011, 17, 11216-11222에 기재된 방법을 참조하여 제조하였다. TMPC 10 g(19.82 mmol)과 1,2-비스(4-플루오로벤조일)아세틸렌(1,2-bis(4-fluorobenzoyl)acetylene, 이하 BFBA라 한다) 5.356 g(19.82 mmol)을 아르곤 환경, 상온에서 디페닐에테르(diphenyl ether) 90 g에 녹인 후 1시간 동안 300 까지 승온 한 후 2 내지 3시간 반응하였고, 반응 후 반응용액의 온도를 100 ℃까지 냉각하고 메탄올 1L에 침전시켜 침전물을 여과하고 이를 여러 번 메탄올로 세척, 건조 후에 톨루엔에서 재결정하여 1,2,-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(1,2-bis(4-fluorobenzoyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene)을 얻었으며 그 ^{1}H NMR의 결과를 도 1에 나타내었다.

[0121] 실시예 2: 중합체 1(PHPK-OCH_3) 및 중합체 2(PHPK-OH)의 제조

[0122] 하기 반응식 2의 방법에 의하여 중합체 1(PHPK-OCH_3)과 중합체 2(PHPK-OH)를 제조하는 방법을 설명한다.

[0123] <반응식 2>



[0124]

[0125] 먼저, 중합체 1(PHPK-OCH_3)를 제조하는 방법을 설명한다. 4구(four-necked) 플라스크에 냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer), 딘스탁 트랩(Dean-Stark trap)을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. 1,2,-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(1,2-bis(4-fluorobenzoyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene) 4.0 g(5.3563 mmol)과 하이드로퀴논(hydroquinone) 0.5898 g(5.3563 mmol)을 무수 탄산칼륨(anhydrous potassium carbonate; K_2CO_3 0.8884 g, 6.4275 mmol)와 함께 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc)와 톨루엔(toluene)의 혼합용매(v/v=1.6/1)에서 반응시켰다. 온도를 150 ℃까지 올리고 2시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시킨 후 톨루엔을 4시간 동안 환류(reflux)시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 175 ℃로 1시간 동안 승온시키고 18시간 동안 반응시켜 중합체 1(PHPK-OCH_3)를 제조하였다.

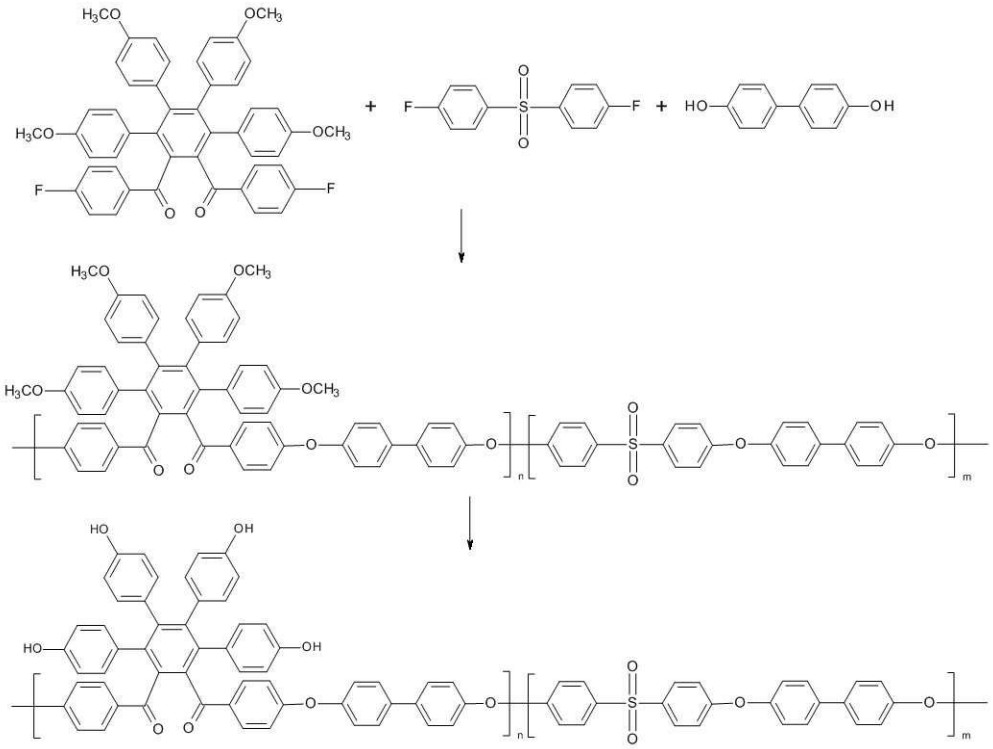
[0126] 제조된 중합체 1(PHPK-OCH_3)를 이용한 중합체 2(PHPK-OH)를 제조하는 방법은 다음과 같다.

[0127] 4구(four-necked) 플라스크에 기계적 교반기(mechanical stirrer)을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. PHPK-OCH_3 1.0 g을 무수 클로로포름 50 ml에 녹이고 25 ml의 BBr_3용액(1.0M methylene chloride)을 천천히 투입하여, 상온에서 24 시간 반응 후 반응을 종결하고 침전물을 건조하고 수세하여 중합체 2(PHPK-OH)를 얻었다. 제조된 중합체 1(PHPK-OCH_3) 및 중합체 2(PHPK-OH)의의 1H NMR의 결과를 도 2에 나타내었다.

[0128] 실시예 3: 중합체 3(PH/D-3-OCH_3) 및 중합체 4(PH/D-3-OH)의 제조

[0129] 하기 반응식 3의 방법에 의하여 중합체 3(PH/D-3-OCH_3)과 중합체 4(PH/D-3-OH)를 제조하는 방법을 설명한다.

[0130] <반응식 3>



[0131]

[0132] 먼저, 중합체 3(PH/D-3-OCH_3)을 제조하는 방법을 설명한다. 4구(four-necked) 플라스크에 냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer), 딘스탁 트랩(Dean-Stark trap)을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. 1,2,-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(1,2-bis(4-fluorobenzoyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene) 0.5 g(0.6695 mmol)과 4,4-디플로로-디페닐술폰(4,4-difluoro-diphenylsulfone)5.5041 g(21.648 mmol)및 4,4-바이페놀(biphenol) 4.1558 g (22.318 mmol)을 무수 K_2CO_3(anhydrous potassium carbonate; 3.7014 g, 26.781 mmol)와 함께 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc)와 톨루엔(toluene)의 혼합용매(v/v=1.6/1)에서 반응시켰다. 온도를 150 ℃까지 올리고 2시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시킨 후 톨루엔을 4시간 동안 환류(reflux)시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 175 ℃ 로 1시간 동안 승온시키고 18시간 동안 반응시켜 중합체 3(PH/D-3-OCH_3)을 제조하였다.

[0133] 제조된 중합체 3(PH/D-3-OCH_3)을 이용한 중합체 4(PH/D-3-OH)를 제조하는 방법은 다음과 같다.

[0134] 4구(four-necked) 플라스크에 기계적 교반기(mechanical stirrer)을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. PHPK-OCH_3 8.0 g을 무수 클로로포름 200 ml에 녹이고 12 ml의 BBr_3용액(1.0M methylene chloride)을 천천히 투입하여. 상온에서 24 시간 반응 후 반응을 종결하고 침전물을 이소프로필알코올과 물로 번갈아 세척하여 중합체 4(PH/D-3-OH)를 얻었다. 제조된 중합체 3(PH/D-3-OCH_3) 및 중합체 4(PH/D-3-OH)의 ^1H NMR의 결과를 도 3에 나타내었다.

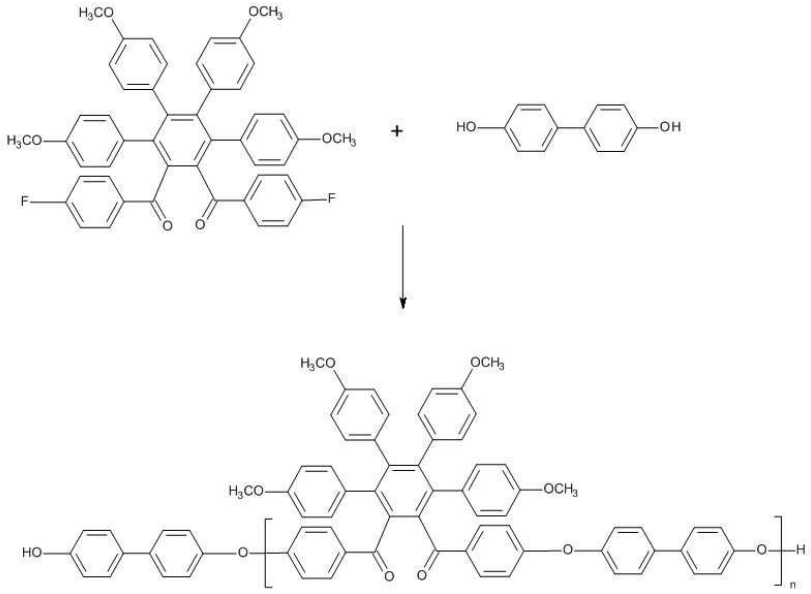
[0135] 실시예 4: 중합체 5(BP/PH-OCH_3) 및 중합체 6(BP/PH-OH)의 제조

[0136] 본 발명에 따른 단위 중합체는 이를 제조하는 단량체의 몰 비에 따라 분자량을 달리할 수 있다. 따라서 목표 분자량을 설정하여 이에 따라 반응물의 사용량을 결정한다. 본 발명에서는 목표 분자량을 10 kg/mol로 설정하고 합성을 진행하였다.

[0137] 실시예 4-1: HPK-OCH_3기반 단위 중합체의 제조

[0138] 하기 반응식 4의 방법에 의하여 HPK-OCH_3기반 단위중합체를 제조하는 방법을 설명한다. 먼저 4구(four-necked) 플라스크에 냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer), 딘스탁 트랩(Dean-Stark trap)을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. 1,2,-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(1,2-bis(4-fluorobenzoyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene) 7.8614 g(10.526 mmol)과 4,4바이페놀(biphenol) 2.1386 g (11.484 mmol)을 무수 K_2CO_3(anhydrous potassium carbonate; 2.1386 g, (12.632 mmol)와 함께 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc)와 톨루엔(toluene)의 혼합용매(v/v=1.6/1)에서 반응시켰다. 온도를 150 ℃까지 올리고 2시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시킨 후 톨루엔을 4시간 동안 환류(reflux)시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 175℃ 로 1시간 동안 승온시키고 18시간 동안 반응시켰다.

[0139] <반응식 4>

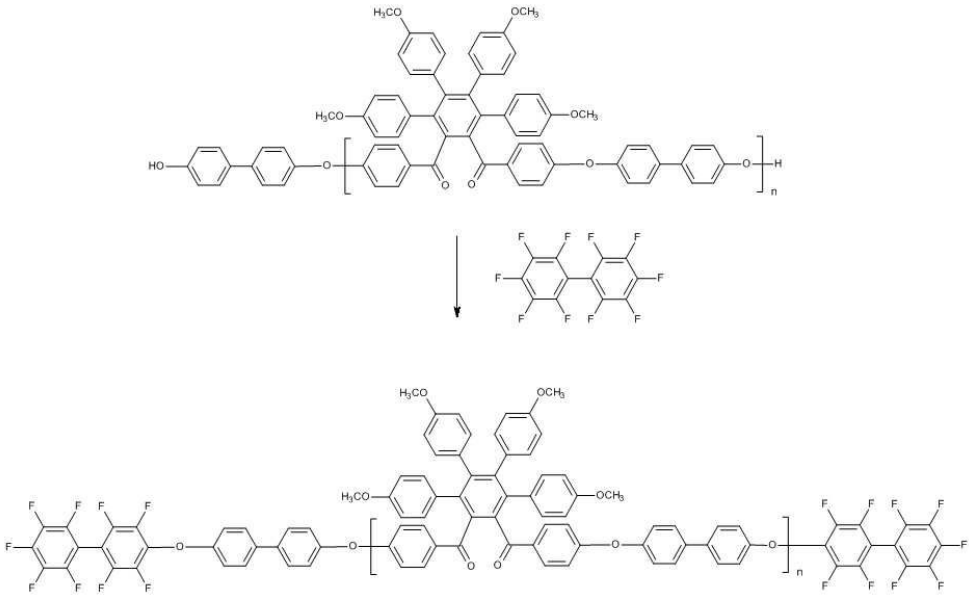
[0140] 

[0141] 실시예 4-2: 단위 중합체의 말단에 캐핑단위 도입

[0142] 상기 실시예 4-1에서 제조한 단위 중합체의 안정성을 향상시키고 축합반응에 대한 반응성을 향상시키기 위하여 히드록시를 말단에 포함하는 캡핑 단위를 상기 단위 중합체의 양말단에 도입하였다.

[0143] 하기 반응식 5의 방법에 의하여 단위 중합체의 말단에 캐핑단위 도입하는 방법을 설명한다. 상기 실시예 4-1의 반응 혼합용액의 온도를 상온까지 낮춘 후 2.0046 g(6 mmol)의 데카플루오로바이페닐(decafluorobiphenyl; DFBP)을 첨가하고 다시 서서히 80 ℃로 온도를 높여 3시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면 온도를 상온까지 낮춘 후 증류수에 부어 생성물을 침전시켰다. 침전물은 반복하여 세척하고 여과하여 정제한 후 80 ℃에서 24시간 동안 감압건조하여 PH-OCH_3을 획득하였다.

[0144] <반응식 5>

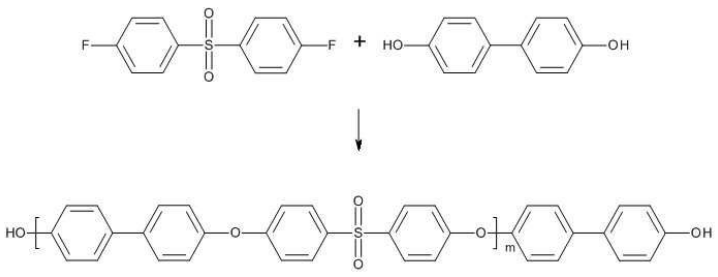


[0145]

[0146] 실시예 4-3: 단위 중합체로서 폴리페닐에테르 유도체의 제조

[0147] 폴리페닐에테르 유도체의 분자량 또한 이를 제조하는 단량체의 몰 비에 따라 조절할 수 있다. 따라서, 목표 분자량을 설정하여 이에 따라 반응물의 사용량을 결정한다. 본 발명에서는 목표 분자량을 10 kg/mol로 설정하고 합성을 진행하였다. 하기 반응식 6의 방법에 의하여 폴리페닐에테르 유도체의 제조방법을 설명한다. 구체적으로 4구 플라스크에 냉각기와 기계적 교반기, 딘스탁 트랩을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화하였다. 4.3255 g(23.229 mmol)의 4,4바이페놀(biphenol), 5.6745 g(22.318 mmol)의 4,4'-디플루오로페닐 술폰(4,4'-difluorodiphenyl sulfone; DFDPS)을 K_2CO_3(3.8526 g, 27.875 mmol)와 함께 디메틸아세트아미드와 톨루엔의 혼합용매(v/v=1.6/1)에서 반응시켰다. 온도를 150 ℃까지 올리고 2시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시킨 후 톨루엔을 4시간 동안 환류시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 175 ℃로 1시간 동안 승온시키고 18시간 동안 반응시켜 폴리페닐에테르 유도체를 제조하였다. 반응이 종료되면 온도를 상온까지 낮춘 후 증류수에 부어 생성물을 침전시켰다. 침전물은 반복하여 세척하고 여과하여 정제한 후 80 ℃에서 24시간 동안 감압건조하였다.

[0148] <반응식 6>



[0149]

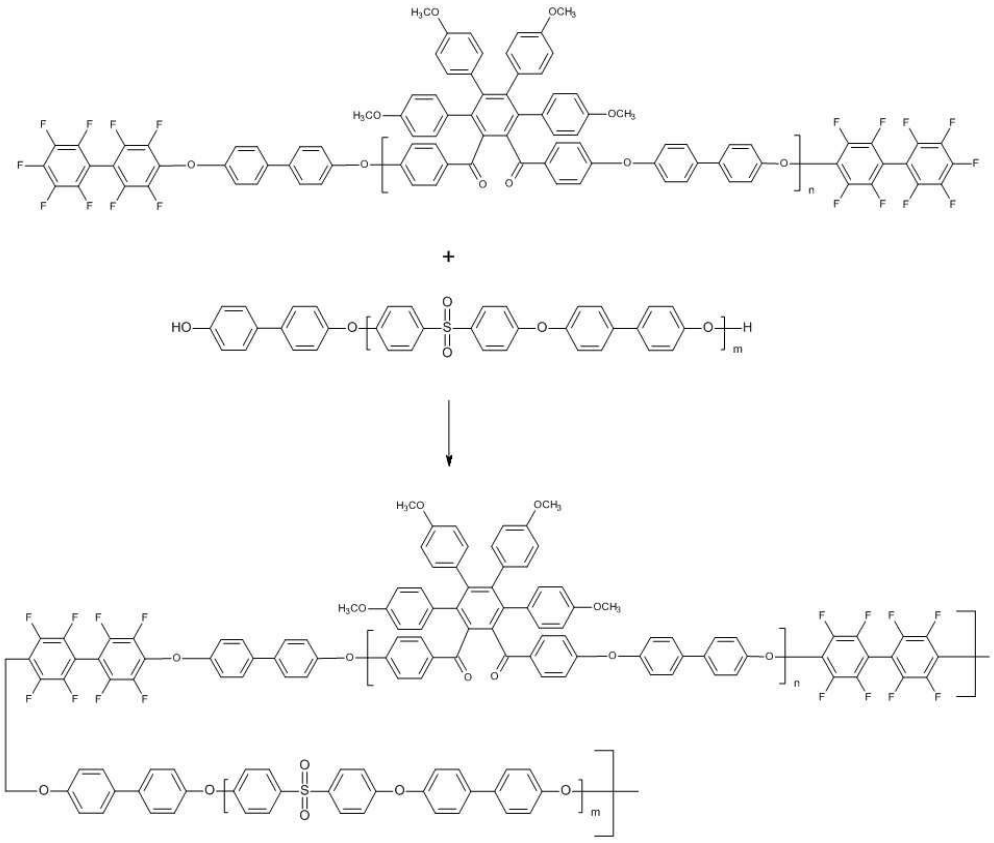
[0150] 실시예 4-4: 중합체 5(블록공중합체)의 제조(BP/PH-OCH_3)

[0151] 상기 실시예 4-2에 따라 제조한 양말단에 캡핑 단위를 포함하는 중합체와 상기 실시예 4-3에 따라 제조한 중합체를 축합시켜 블록 공중합체를 제조하였다. 하기 반응식 7의 방법에 의하여 중합체 5를 제조하는 방법을 설명한다.

[0152] 구체적으로 4구 플라스크에 냉각기와 기계적 교반기, 딘스탁 트랩을 장착하고 아르곤 가스로 충분히

정화하였다. 상기 실시예 4-3에서 제조한 폴리페닐에테르 유도체와 K_2CO_3(0.0967 g, 0.7 mmol)을 투입하고 디메틸아세트아미드와 사이클로헥산의 혼합용매(v/v=1.6/1)를 첨가하여 80 ℃에서 1시간 동안 교반시키면서 상기 화합물들을 용해시켰다. 용해가 완료되면 혼합용액의 온도를 135 ℃까지 상승시켜 사이클로헥산을 4시간 동안 환류시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 용액의 온도를 상온까지 낮춘 후 상기 실시예 4-2을 통해 제조한 양말단에 캡핑 단위를 포함하는 중합체를 첨가하고 80 ℃까지 온도를 서서히 상승시켜 점도가 증가할 때까지 반응을 유지하였다. 반응이 종료되면 온도를 상온까지 냉각시킨 후 증류수에 부어 침전시켰다. 침전물은 반복하여 세척하고 여과하여 정제된 공중합체로 수득하였다. 이후 120 ℃에서 24시간 동안 감압건조하였다.

[0153] <반응식 7>



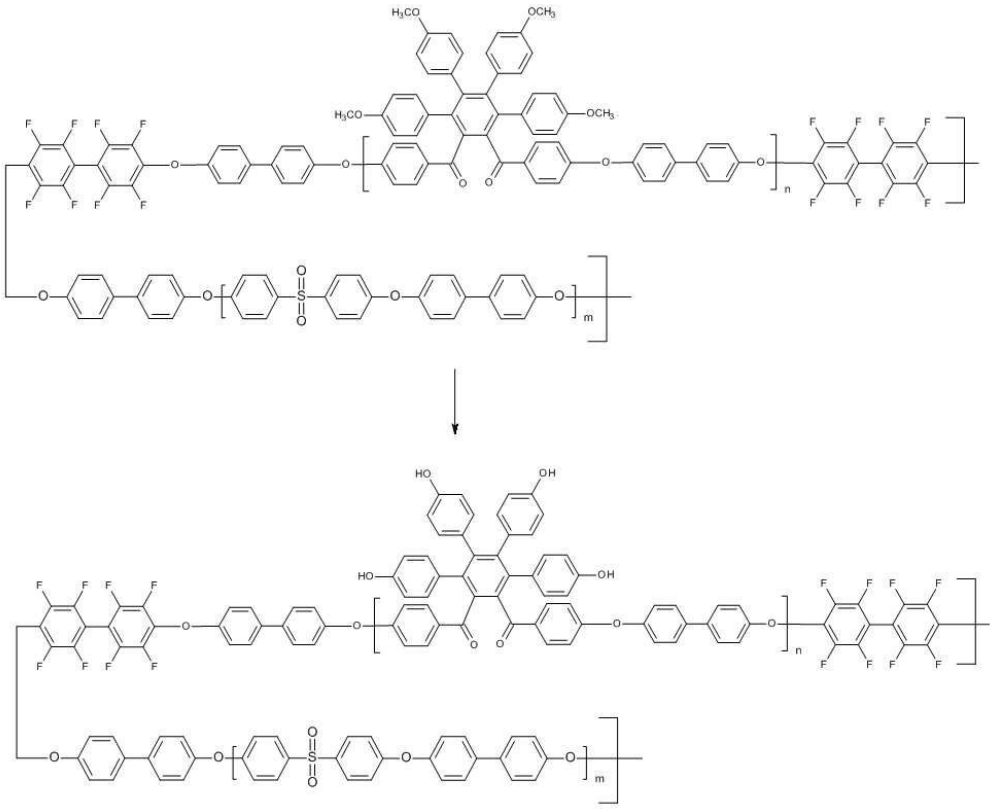
[0154]

[0155] 실시예 4-5: 중합체 6의 제조(BP/PH-OH)

[0156] 제조된 중합체 5(BP/PH-OCH_3)을 이용한 중합체 6(BP/PH-OH)를 제조하는 방법은 하기 반응식 8에 의하여 설명되며 다음과 같다.

[0157] 4구(four-necked) 플라스크에 기계적 교반기(mechanical stirrer)을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. 중합체 5(BP/PH-OCH_3) 8.0 g을 무수 클로로포름 200 ml에 녹이고 122 ml의 BBr_3용액(1.0M methylene chloride)을 천천히 투입하여. 상온에서 24 시간 반응 후 반응을 종결하고 침전물을 이소프로필알코올과 물로 번갈아 세척하여 중합체 6(BP/PH-OH)를 얻었다.

[0158] <반응식 8>



[0159]

[0160] 실시예 5: 중합체 2(PHPK-OH)를 포함하는 전해질 막의 제조

[0161] 실시예 2에 따라 제조된 중합체 2(PHPK-OH) 0.2 g을 용매인 DMSO(dimethyl sulfoxide)에 녹여서 용액을 제조한 후 유리판 위에 부어 80 ℃ 에서 12시간 동안 캐스팅(casting)하고 상온인 감압오븐에서 24시간 동안 충분히 건조하여 중합체 2(PHPK-OH)를 포함하는 필름을 수득하였다.

[0162] 수득한 필름을 이온성 액체 0.05 내지 99중량%의 수용액에 투입하여 30 ℃에서 48시간 담지(도핑)하여 중합체 2(PHPK-OH)를 포함하는 전해질 막을 제조하였다.

[0163] 실시예 6: 중합체 4(PH/D-3-OH)를 포함하는 전해질 막의 제조

[0164] 실시예 3에 따라 제조된 중합체 4(PH/D-3-OH) 0.2 g을 용매인 DMSO에 녹여서 용액을 제조한 후 유리판 위에 부어 80 ℃에서 12시간 동안 캐스팅(casting)하고 상온인 감압오븐에서 24시간 동안 충분히 건조하여 중합체 4(PH/D-3-OH)를 포함하는 필름을 수득하였다.

[0165] 수득한 필름을 이온성 액체 0.05 내지 99 중량%의 수용액에 투입하여 30 ℃에서 48시간 담지(도핑)하여 중합체 4(PH/D-3-OH)를 포함하는 전해질 막의 제조하였다.

[0166] 실시예 7: 이온성 액체를 첨가하여 제조한 중합체 2(PHPK-OH)를 포함하는 전해질 막의 제조

[0167] 실시예 2에 따라 제조된 중합체 2(PHPK-OH) 0.2 g을 용매인 DMSO에 용해시킬 때 이온성 액체 BMIM-BF_4를 5 내지 500 중량부로 추가로 첨가하고, 이 용액을 80 ℃에서 12시간 필름 캐스팅 한 후 40 ℃ 감압오븐에서 충분히 건조시켜 중합체2(PHPK-OH)에 이온성 액체가 첨가하여 제조된 전해질 막을 얻었다.

[0168] 실시예 8: 이온성 액체를 첨가하여 제조한 중합체 4(PH/D-3-OH)를 포함하는 전해질 막의 제조

[0169] 실시예 3에 따라 제조된 중합체 4(PH/D-3-OH) 0.2 g을 용매인 DMSO에 용해시킬 때, 이온성 액체 BMIM-BF_4를 5 내지 500 중량부로 추가로 첨가하고, 이 용액을 80 ℃에서 12시간 필름 캐스팅 한 후 40 ℃ 감압오븐에서 충분히 건조시켜 중합체4(PH/D-3-OH)에 이온성 액체가 첨가하여 제조된 전해질 막을 얻었다.

[0170] 실시예 6과 동일하게 수행하여 이온성 액체가 첨가된 중합체 4(PH/D-3-OH)로부터 제조된 전해질 막을 얻었다.

[0171] 실시예 9: 이온성 액체가 담지(도핑)되어 제조된 중합체 2(PHPK-OH)를 포함하는 전해질 막을 구비한 초고용량 축전기(supercapacitor)

[0172] 상기 실시예 5에 따라 제조된 전해질 막을 포함하는 초고용량 축전기는 코인셀(coin cell)제조방법에 따라 제조하였다. 구체적으로 그라핀(graphene) 전극을 천공기(punching tool)을 이용하여 14 파이로 절단하였다. 상기 그라핀 전극 위에 실시예 5에서 제조한 이온성 액체(BMIM-BF_4)가 담지(도핑)된 중합체 2(PHPK-OH)를 포함하는 전해질 막을 얹고 그 위에 다시 그라핀 전극을 올려 코인 셀을 제조하였다.

[0173] 실시예 10: 이온성 액체를 첨가하여 제조한 중합체 2(PHPK-OH)를 포함하는 전해질 막을 구비한 초고용량 축전기(supercapacitor)

[0174] 상기 실시예 7에 따라 제조된 전해질 막을 포함하는 초고용량 축전기는 코인 셀(coin cell)제조방법에 따라 제조하였다. 구체적으로 그라핀(graphene) 전극을 천공기(punching tool)을 이용하여 14 cm 지름의 구형으로 절단하였다. 상기 그라핀 전극 위에 실시예 7에서 제조한 이온성 액체(BMIM-BF_4)를 포함하는 중합체 2(PHPK-OH)를 포함하는 전해질 막을 얹고 그 위에 다시 그라핀 전극을 올려 코인 셀을 제조하였다.

[0175] <물성 및 성능평가>

[0176] 1. 중합체의 고유점도 측정

[0177] 상기 실시예 2와 실시예 3에 의하여 제조된 중합체 1 내지 중합체 4의 고유점도 측정 결과를 다음의 표 1에 나타내었다. 고유점도의 측정은 중합체를 NMP에 5 mg/ml의 농도로 용해시킨 후, 제조된 용액을 캐논-우베로드 점도계를 이용하여 25 ℃ 에서 측정하였다.

표 1

[0178]

	중합체	점도(dl/g)
실시예 2	중합체 1(PHPK-OCH_3)	1.95
	중합체 2(PHPK-OH)	2.78
실시예 3	중합체 3(PH/D-3-OCH_3)	2.46
	중합체 4(PH/D-3-OH)	2.65

[0179] 2. 중합체의 용해도 측정

[0180] 상기 실시예 2와 실시예 3에 의하여 제조된 중합체 1 내지 중합체 4의 용매에 따른 용해도 측정 결과를 다음의 표 2에 나타내었다.

표 2

[0181]

	중합체	메탄올	물	클로로포름	DMSO	NMP
실시예 2	중합체 1(PHPK-OCH_3)	x	x	○	○	○
	중합체 2(PHPK-OH)	○	x	x	○	○

실시예 3	중합체 3(PH/D-3-OCH_3)	x	x	○	○	○
	중합체 4(PH/D-3-OH)	x	x	x	△	○

[0182] 중합체 1(PHPK-OCH_3)과 중합체 3(PH/D-3-OCH_3)과 같이 분자구조 내에 메톡시기를 포함하는 경우 클로로포름과 같은 무극성 유기용매와 디메틸술폭사이드(dimethlylsulfoxide; DMSO), N-미틸피롤리돈(N-methylpyrrolidoen; NMP)와 같은 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent)에 우수한 용해도를 보이나, 물과 알코올에는 녹지 않았다.

[0183] 분자구조 내에 4개의 하이드록시기를 포함하는 중합체 2(PHPK-OH)는 DMSO, NMP와 같은 극성 비양자성 용매에 우수한 용해도를 보이고 메탄올에 용해되었다.

[0184] 중합체 4(PH/D-3-OH)는 분자구조 내에 4개의 하이드록시기를 포함하는 공중합체로 NMP에 우수한 용해도를 보였다.

[0185] 3. 중합체의 열적 안정성 측정(TGA 실험)

[0186] 상기 실시예 2와 실시예 3에 의하여 제조된 중합체 1 내지 중합체 4의 열안정성은 열중량분석기(TGA)를 이용하여 질소분위기 하에서 10 ℃/min의 승온속도로 25 내지 800 ℃ 범위에서 승온에 따른 질량감소를 관찰함으로써 평가하였다.

[0187] 중합체 1(PHPK-OCH_3)과 중합체 2(PHPK-OH)의 TGA 분석결과는 도 4에 나타내었고, 중합체 3(PH/D-3-OCH_3)과 중합체 4(PH/D-3-OH)의 TGA 분석결과는 도 5에 나타내었다. 열안정성 분석결과 중합체 1 내지 중합체 4 모두 400 ℃까지 열분해가 일어나지 않는 높은 열안정성을 가짐을 알 수 있었다. 다만 중합체 2의 초반 질량감소는 충분히 건조되지 않은 잔류 수분 및 유기용매에 의하여 질량 감소인 것으로 해석된다.

[0188] 4. 중합체의 유리전이온도 측정(DSC 실험)

[0189] 상기 실시예 2와 실시예 3에 의하여 제조된 중합체 1 내지 중합체 4의 유리전이온도 측정은 시차주사열량분석기(DSC)를 이용하여 분석을 하였고 그 결과는 도 6 내지 7과 같으며 측정된 유리전이온도 결과는 표 3에 정리하였다.

표 3

[0190]

	중합체	유리전이온도(Tg, ℃)
실시예 2	중합체 1(PHPK-OCH_3)	256
	중합체 2(PHPK-OH)	254
실시예 3	중합체 3(PH/D-3-OCH_3)	244
	중합체 4(PH/D-3-OH)	249

[0191] 5. 중합체 필름에 이온성 액체 담지량 분석

[0192] 상기 실시예 5에 의하여 제조된 필름에 이온성 액체를 담지한 결과 전해질 막이 실제 함유하는 이온성 액체의 함유량인 도핑 함량(doping)의 결과를 분석하여 표 4에 정리하였다. 도핑함량은 도핑 전 감압 건조된 필름의 무게(W_1)과 이온성 액체를 포함하는 수용액에 담가 도핑하고 다시 감압 건조하여 측정한 필름의 무게(W_2)를 측정한 후 하기와 같은 식을 통해 계산하였다.

[0193] 도핑 함량(%) = $(W_2-W_1)/W_1$ x 100

표 4

[0194]

이온성 수용액의 농도(wt%)	실제 도핑 함량(%)
30	113.75
50	140.45
70	192.73

[0195] 6. 이온성 액체 함량에 따른 전해질 막의 전도도 분석

[0196] 상기 실시예 5에 의하여 제조한 이온성 액체를 함유하는 중합체 2(PHPK-OH)를 포함하는 전해질 막의 이온성 액체 함량에 따른 이온 전도성능을 확인하기 위하여 이온성 액체의 함량을 30, 50, 70%로 변화시키면서 전해질 막을 제조하고 이의 저항을 측정하여 이온전도도를 계산하였다. 또한 상기 전해질 막에 대해 질소 분위기 하에서 25 부터 80 ℃까지 온도를 변화시키면서 주파수 범위(frequency range) 3 Hz 내지 4 MHz까지 이온전도도를 측정하여 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0197] 도 8에 나타낸 바와 같이 모든 온도(25, 40, 60 및 80 ℃)에서 동일한 온도에서 이온성 액체의 함량이 증가할수록 이온전도도가 증가하였다.

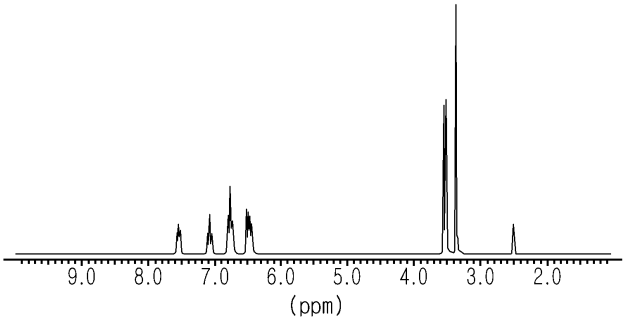
[0198] 7. 전해질 막을 포함하는 초고용량 축전기의 전기화학적 특성분석

[0199] 상기 실시예 9에 따라 코인 셀 형태로 제조한 초고용량 축전기의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 임피던스를 사용하여 순환전류법(cyclic voltammetry: CV) 및 정전류법(galvanostat)을 이용하였다. 그 결과는 도 9와 도 10에 나타내였다.

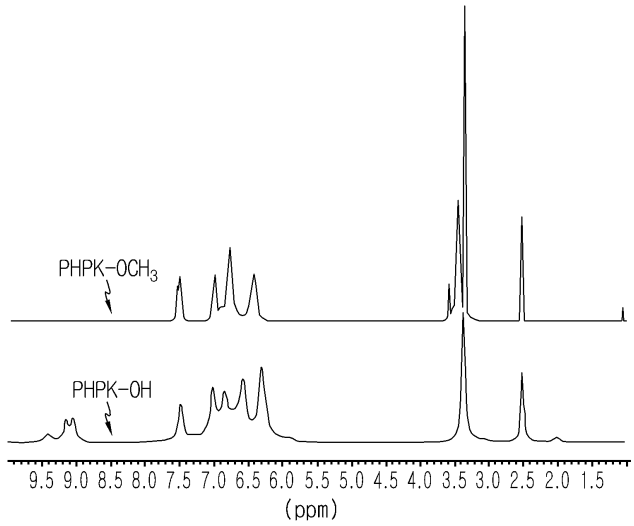
[0200] 순환전류법은 0 부터 3.2 V(Voltage range)까지 수행하였고, 정전류법은 전류 밀도(current density)에 따라 3.2 V로 충전하고 0 V까지 방전시켜 수행하였다. 도 9와 도 10에 나타낸 바와 같이 이온성 액체가 193 중량% 담지된 중합체 2(PHPK-OH)로부터 제조된 전해질 막을 포함하는 코인 셀은 3.2 V에서 작동전압이 나타났으며, 충전/방전 성능을 테스트한 결과 정전류가 10 mA/g일 때 11.18 F/g의 용량을 가지는 것을 확인하였다.

도면

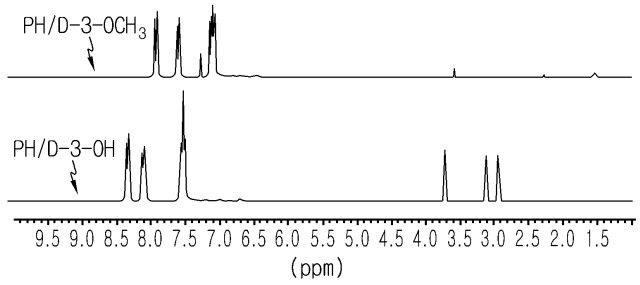
도면1



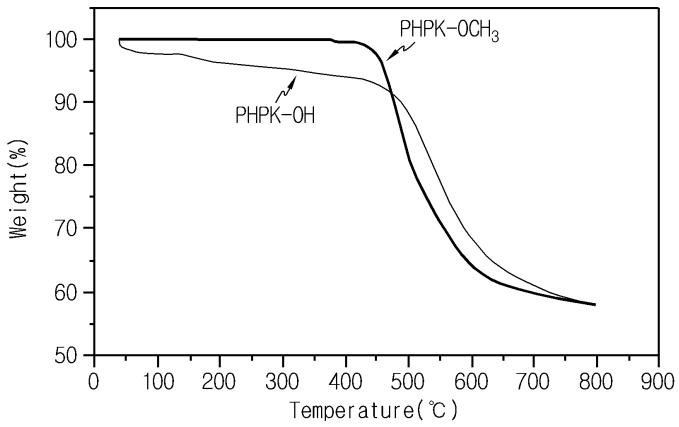
도면2


PHPK-OCH3
PHPK-OH
9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5
(ppm)

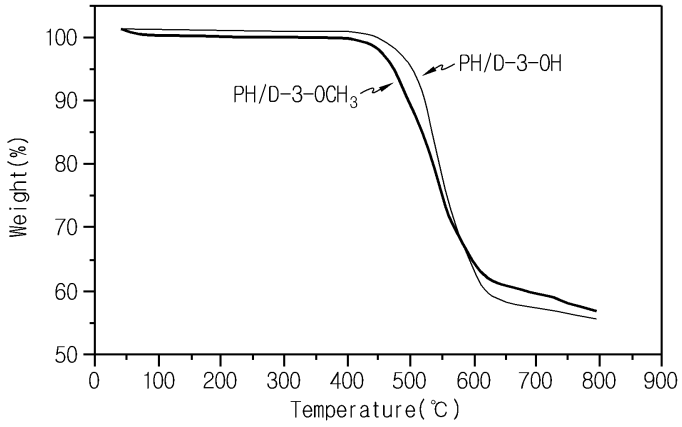
도면3


PH/D-3-OCH3
PH/D-3-OH
9.5 9.0 8.5 8.0 7.5 7.0 6.5 6.0 5.5 5.0 4.5 4.0 3.5 3.0 2.5 2.0 1.5
(ppm)

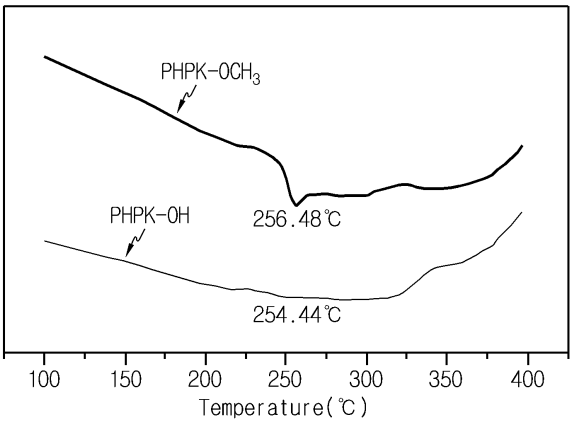
도면4


PHPK-OCH3
PHPK-OH
Weight(%)
100
90
80
70
60
50
0 100 200 300 400 500 600 700 800 900
Temperature(℃)

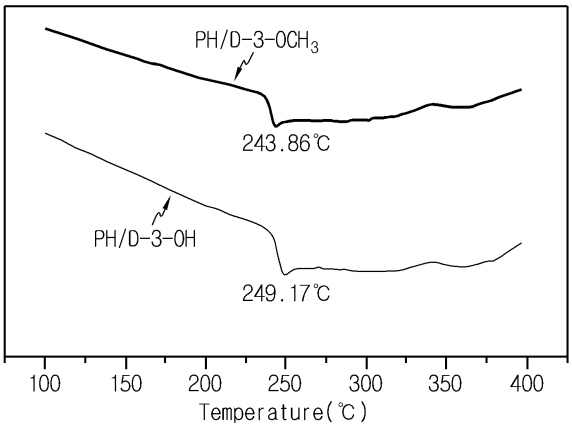
도면5


PH/D-3-OH
PH/D-3-OCH3
Weight(%)
Temperature(℃)

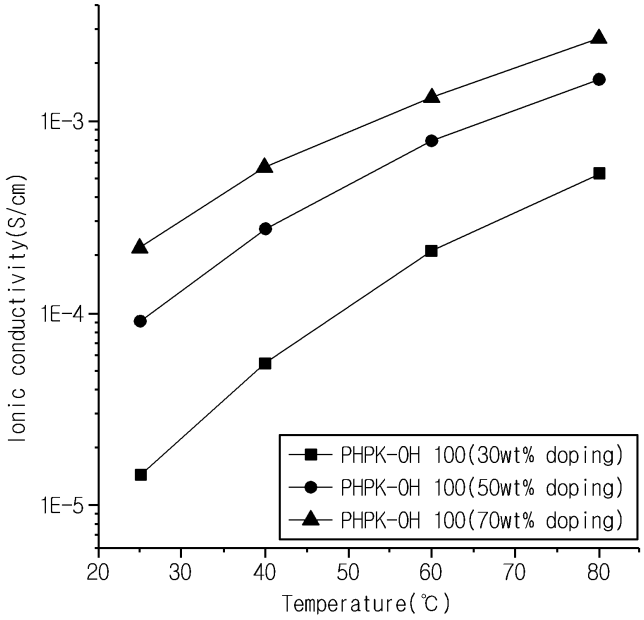
도면6


PHPK-OCH3
PHPK-OH
256.48℃
254.44℃
Temperature(℃)

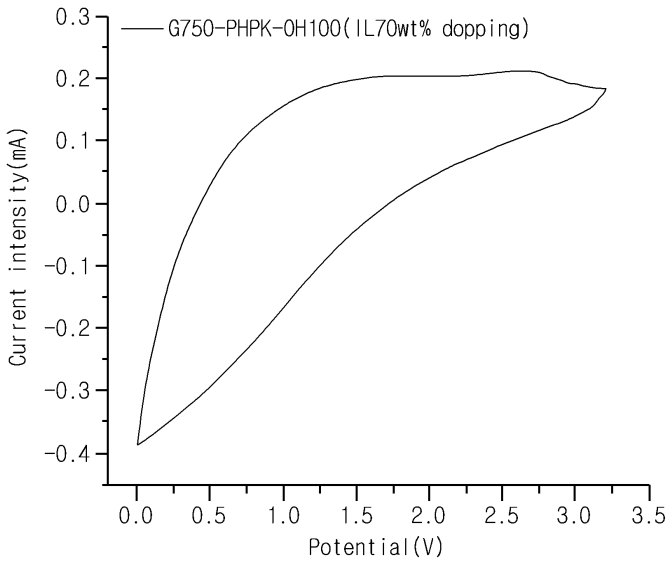
도면7


PH/D-3-OCH3
243.86℃
PH/D-3-OH
249.17℃
Temperature(℃)

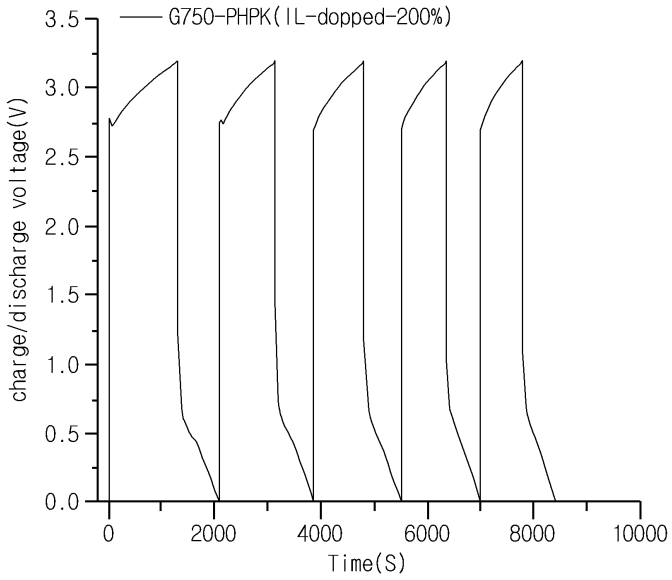
도면8


Ionic conductivity(S/cm)
1E-3
1E-4
1E-5
20
30
40
50
60
70
80
Temperature(℃)
PHPK-OH 100(30wt% doping)
PHPK-OH 100(50wt% doping)
PHPK-OH 100(70wt% doping)

도면9


G750-PHPK-OH100(IL70wt% dopping)
Current intensity(mA)
0.3
0.2
0.1
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
3.5
Potential(V)

도면10


G750-PHPK(IL-dopped-200%)
charge/discharge voltage(V)
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
2000
4000
6000
8000
10000
Time(S)