

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0137709 (43) 공개일자 2012년12월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C08F 297/08 (2006.01) C08F 220/04 (2006.01) C08F 212/14 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)		(71) 출원인 세종대학교산학협력단 서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(21) 출원번호 10-2011-0056720	(22) 출원일자 2011년06월13일 심사청구일자 2011년06월13일	(72) 발명자 홍성철 서울특별시 송파구 올림픽로 99, 154동 1301호 (잠실동, 잠실엘스)
		(74) 대리인 이수열

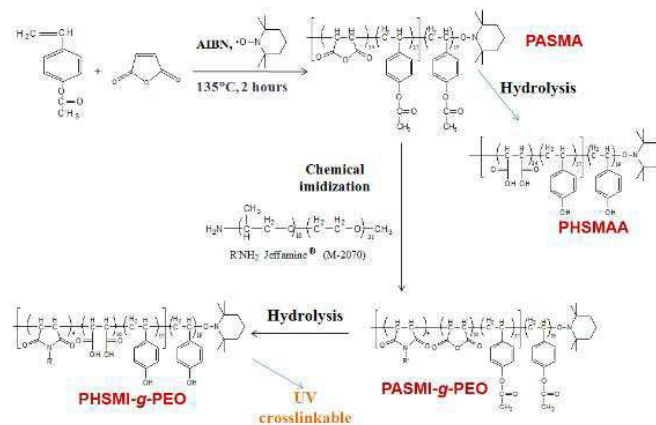
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 전해질용 블록공중합체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 이미드기 및 아미드기 중에서 선택된 1종 이상의 작용기, 및 카르복시기이 치환된 비닐 중합체로서, 폴리알킬렌 옥사이드가 그래프트된 비닐 중합체, 및 히드록시기가 치환된 비닐 방향족탄화수소 중합체를 포함하는 제1블록(A); 및 히드록시기가 치환된 비닐방향족탄화수소 중합체인 제2블록(B)으로 이루어진 블록 공중합체 (A-B)에 관한 것으로서, 상기 공중합체는 자외선을 조사하여 가교시킬 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

이미드기 및 아미드기 중에서 선택된 1종 이상의 작용기, 및 카르복시기가 치환된 비닐 중합체로서, 폴리알킬렌 옥사이드가 그래프트된 비닐 중합체, 및 히드록시기가 치환된 비닐 방향족탄화수소 중합체를 포함하는 제1블록 (A); 및

히드록시기가 치환된 비닐방향족탄화수소 중합체인 제2블록(B)으로 이루어진 블록 공중합체(A-B).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 비닐 중합체는 상기 이미드기 또는 아미드기의 질소원자에 폴리알킬렌 옥사이드가 그래프트된 비닐 중합체인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리알킬렌 옥사이드는 폴리에틸렌옥사이드, 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 4

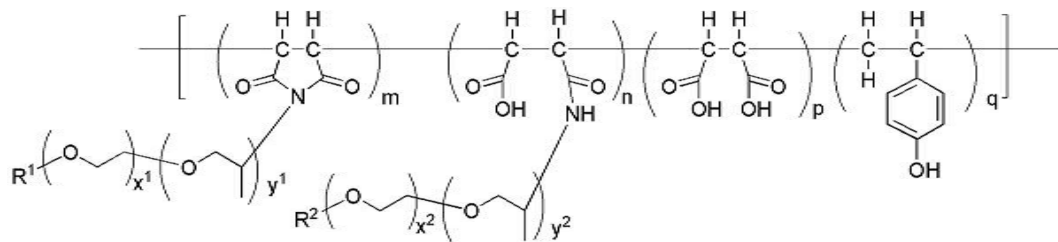
제1항에 있어서, 상기 블록공중합체는 아래 일반식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체;

[일반식 1]

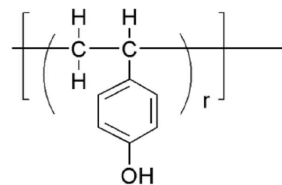
A-B

상기 일반식 1에서 A는 하기 화학식 1로 표시되고, B는 하기 화학식 2로 표시되고,

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1에서

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소원자이거나 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

m은 1 내지 500의 정수이고,

n은 0 내지 200의 정수이고,

p는 1 내지 500의 정수이고,

q는 1 내지 500의 정수이고,

x^1 은 1 내지 500의 정수이고, y^1 은 0 내지 500의 정수이고,

x^2 은 1 내지 500의 정수이고, y^2 은 0 내지 500의 정수이고,

상기 화학식 2에서, r은 1 내지 750의 정수이다.

청구항 5

제4항에 있어서, $0.5=x^1/(x^1+y^1)=1$ 이고, $0.5=x^2/(x^2+y^2)=1$ 인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 수평균분자량이 1,000 내지 500,000인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 7

제1항에 따른 블록 공중합체를 포함하는 전해질 조성물.

청구항 8

제1항에 따른 블록 공중합체를 포함하는 전해질 조성물을 자외선의 조사에 의해 경화시켜 형성된 준고체상 전해질.

청구항 9

제1항에 따른 블록 공중합체를 포함하는 전해질 조성물을 자외선의 조사에 의해 경화시켜 형성된 준고체상 전해질을 포함하는 연료감응 태양전지.

청구항 10

제1항에 따른 블록 공중합체를 제조하는 방법으로서,

C_{1-3} 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 말레산 무수물과, 상기 말레산 무수물에 대하여 몰비로 상대적으로 과량의 C_{1-3} 알킬 카보닐옥시기가 치환된 비닐 방향족 탄화수소를 리빙라디칼 중합하는 단계(a);

단계(a)에서 중합된 공중합체의 말레산 무수물에 아민기가 치환된 폴리알킬렌 옥사이드를 그래프트 반응시키는 단계(b); 및

단계(b)에서 얻어진 공중합체의 방향족 탄화수소에 치환된 C_{1-3} 알킬 카보닐옥시기를 가수분해하여 히드록시기로 전환시키는 단계(c);를

포함하는 블록공중합체의 제조방법.

청구항 11

C_{1-3} 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 말레산 무수물과, 상기 말레산 무수물에 대하여 몰비로 상대적으로 과량의 C_{1-3} 알킬 카보닐옥시기가 치환된 비닐 방향족 탄화수소를 리빙라디칼 중합하는 단계(a);

단계(a)에서 중합된 공중합체의 말레산 무수물에 아민기가 치환된 폴리알킬렌 옥사이드를 그래프트 반응시키는 단계(b); 및

단계(b)에서 얻어진 공중합체의 방향족 탄화수소에 치환된 C_{1-3} 알킬 카보닐옥시기를 가수분해하여 히드록시기로 전환시켜 제1항에 따른 블록공중합체를 제조하는 단계(c); 및

단계(c)의 블록공중합체를 포함하는 전해질 조성물에 자외선을 조사하여 가교시키는 단계(d)를

포함하는 준고체상 전해질의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본원은 전해질용 블록공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 자외선을 조사하여 가교되는 전해질용 블록공중합체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 태양 전지는 크게 태양열 전지와 태양광 전지로 나눌 수 있다. 태양열 전지(solar thermal electricity)는 태양열을 이용하여 터빈을 회전시키는 데 필요한 증기를 발생시키는 장치이고, 태양광 전지(photovoltaic solar cells)는 반도체의 성질을 이용하여 태양빛(photons)을 전기 에너지로 변환시키는 장치이다.

[0003] 이 중 태양광을 이용한 전지로서, 현재 전 세계적으로 가장 많이 개발되고 또한 실제로 쓰이고 있는 태양 전지는 실리콘(Si) 기반 태양전지를 들 수 있으며, 상기 실리콘 기반 태양전지는 p-n 접합을 이용하여 확산법에 의한 반도체 공정으로 만들어진다.

[0004] 그러나, 최고 30%에 가까운 효율을 보이고 있는 단결정 실리콘 기반 태양전지의 효율은 이미 이론적 한계에 다다른 수준이고, 실리콘 기반 태양전지와 이에 사용되는 Cu계, Cd계 물질들은 제조단가가 높으며, 환경적으로 유해한 화학물질을 사용한다는 기술적 문제점이 있다. 또한, 실리콘 기반 태양전지는 제조단가가 3 ~ 4\$/Wp로서 매우 높고, 응용대상이 제한된다는 등의 이유로 본격적인 상업화에 어려움을 겪고 있는 실정이다.

[0005] 이러한 실리콘 기반 태양전지를 대체하기 위하여, 낮은 제조가격과 높은 에너지 효율 (~11%)을 보유한 염료감응 태양전지가 부상하고 있다. 염료감응 태양전지는 환경적으로 무해한 재료들을 사용할 뿐 아니라, 기존의 실리콘 태양전지에 버금가는 에너지 전환효율을 가지면서도, 제조단가는 실리콘 기반 태양전지의 5분의 1 수준 밖에 되지 않는다. 또한, 실리콘 태양전지에 비하여 저온에서도 작동하도록 설계가 가능하고, 제조 과정에서 유독가스 방출의 염려가 없으며, 부분적인 그늘짐에도 덜 민감한 바 실용적인 측면에서도 실리콘 기반 태양전지에 비해 앞서 있다.

[0006] 이러한 많은 장점에도 불구하고, 염료감응 태양전지의 본격적인 상업화를 위해서는 휴대성, 다양한 형태의 표면에 부착 가능한 적용성, 장시간 동안의 운전을 가능하게 하는 안정성, 보다 높은 효율성 등에 대한 문제가 해결되어야 한다. 이를 위하여, 효과적인 광전극, 대전극 기관의 개발 및 안정적인 전해질의 개발 등이 해결되어야 할 문제점으로 대두되고 있다.

[0007] 특히 전해질의 경우, 현재까지는 저분자 전해액을 사용하는 기술들이 다수이었으나, 태양전지의 장시간 사용 또는 유연성 부여과정에서 발생하는 전해액의 누수 및 용매 증발 등의 문제로 염료감응 태양전지의 안정성과 유해성 문제가 크게 대두되고 있다.

[0008] 이를 해결하기 위하여, 고분자 전해질과 관련된 논의가 활발하게 진행되고 있다. 이러한 고분자 전해질 중에서도 고분자, 염 그리고 가소제로 구성된 가소화된 고분자 전해질은 젤상을 띄고, 가소제로 유기용매가 사용되는 바, 유연성 태양전지가 요구하는 전해액의 누수 문제의 해결, 기계적 및 수리적 안정성의 확보가 어렵다.

[0009] 이와 달리, 고분자와 금속염으로 구성된 고체 고분자 전해질은 금속염과 이를 해리시킬 수 있는 극성그룹을 갖는 고분자를 포함하는 고체상태의 물질로, 금속염과의 배위결합을 통해 고분자-금속염 착체를 형성한다.

[0010] 상기 고체 고분자 전해질에 사용되는 고분자로는, poly(ethylene oxide) (PEO), poly(propyleneoxide), poly(ethylene imine), poly(ethylene sulfide) 또는 이들의 공중합체들이 알려져 있다.

[0011] 그러나, 이러한 고분자들은 전해액과 비교하여 기계적 안정성을 유지하나, 제한적인 이온 전도성을 띠는 문제가 있다. 따라서, 이온 전도성 증가를 위해 유리전이온도가 낮은 고무상 또는 비결정성 고분자의 개발이 필수적이라 할 수 있으며, 염료감응 태양전지가 필요로 하는 기계적 안정성을 해치지 않으면서도, 높은 이온 전도성을 동시에 만족시키는 것이 중요하다.

[0012] 이와 관련하여, 최근 Cho 등은 친수성기와 소수성기를 포함하는 양쪽성 덴드리머(dendrimer)를 만들고, 이러한 덴드리머의 이온전도성이 증가될 수 있음을 밝혔다[Cho, B.K.; Jain, A.; Gruner, S. M.; Wiesner, U. Science, 305, 1598 (2004)]. 또한, Nitani 등은 polystyrene-block-poly(ethylene oxide)-blockpolystyrene의 삼중 블록공중합체를 제조하고, 이를 고분자 전해질로 사용할 경우 리튬이온 전지에서 10-4 Scm-1 이상의 높은 이온 전도성을 보일 수 있음을 보고하였다[Nitani, T.; Shimada, M.; Kawamura, K.;

Dokko, K.; Rho, Y. H.; Kanamura, K. Electrochemical and Solid State Letters, 8, A385 (2005)].

[0013] 다만, Cho 등의 양쪽성 덴드리머는 반응조건이 까다롭고, 여러 차례의 분리 및 정제하는 과정을 거쳐야 하는 등 복잡하고 난해한 다단계 유기합성반응을 통하여 제조됨으로써, 실제로 상업화거나 대규모로 생산하기는 어렵다는 문제점이 있다. 또한, Nitani 등의 삼중 블록공중합체는 높은 이온 전도성에도 불구하고, 제조공정이 까다롭고 소망하는 수준으로 복합적인 물성을 발휘하지 못하는 문제점을 가지고 있다.

[0014] 따라서, 상업화거나 대규모로 생산할 수 있는 비교적 간단한 합성 공정을 통해 고분자를 제조하면서도, 기계적 안정성과 높은 이온 전도성을 동시에 만족시킬 수 있는 고분자 전해질에 대한 개발이 절실한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하기 위하여 안출된 것으로서, 본 발명의 첫번째 목적은 자외선을 조사하여 가교시킬 수 있는 전해질용 블록 공중합체를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 두번째 목적은 상기 전해질용 블록 공중합체를 포함하는 전해질 조성물을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 세번째 목적은 상기 전해질 조성물을 자외선 조사에 의해 경화시켜 형성된 준고체상 전해질을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 네번째 목적은 장기 안정성, 이온전도도 및 광전효율이 개선된 상기 준고체상 전해질을 포함하는 태양전지를 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 다섯번째 목적은 니트로옥시드 중재 중합(nitroxide mediated polymerization, NMP) 리빙라디칼 중합 방법을 사용하여 간단하게 상기 전해질용 블록공중합체를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0020] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 제1 측면은, 이미드기 및 아미드기 중에서 선택된 1종 이상의 작용기, 및 카르복시기이 치환된 비닐 중합체로서, 폴리알킬렌 옥사이드가 그래프트된 비닐 중합체, 및 히드록시기가 치환된 비닐 방향족탄화수소 중합체를 포함하는 제1블록(A); 및 히드록시기가 치환된 비닐방향족탄화수소 중합체인 제2블록(B)으로 이루어진 블록 공중합체(A-B)를 제공한다.

[0021] 또한 본 발명의 블록 공중합체에서, 상기 비닐 중합체는 상기 이미드기 또는 아미드기의 질소원자에 폴리알킬렌 옥사이드가 그래프트된 비닐 중합체일 수 있다.

[0022] 또한 본 발명의 블록 공중합체에서, 상기 폴리알킬렌 옥사이드는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드 및 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0023] 또한 본 발명의 블록 공중합체는 아래 일반식 1로 표시될 수 있다.

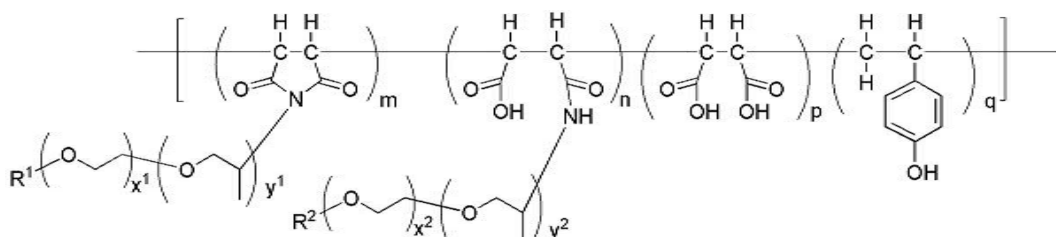
[0024] [일반식 1]

A-B

[0025]

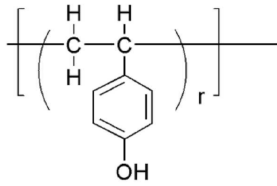
[0026] 상기 일반식 1에서 A는 하기 화학식 1로 표시되고, B는 하기 화학식 2로 표시되고,

[0027] [화학식 1]



[0028]

[0029] [화학식 2]



[0030]

[0031] 상기 화학식 1에서

[0032] R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소원자이거나 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

[0033] m 은 1 내지 500의 정수이고,

[0034] n 은 0 내지 200의 정수이고,

[0035] p 는 1 내지 500의 정수이고,

[0036] q 는 1 내지 500의 정수이고,

[0037] x^1 은 1 내지 500의 정수이고, y^1 은 0 내지 500의 정수이고,

[0038] x^2 는 1 내지 500의 정수이고, y^2 는 0 내지 500의 정수이고,

[0039] 상기 화학식 2에서, r 은 1 내지 750의 정수이다.

[0040] 또한 본 발명의 상기 일반식 1로 표시되는 블록 공중합체에서, $0.5=x^1/(x^1+y^1)=1$ 이고, $0.5=x^2/(x^2+y^2)=1$ 일 수 있다.

[0041] 또한 본 발명의 블록 공중합체는 수평균분자량이 1,000 내지 500,000일 수 있다.

[0042] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 블록 공중합체를 포함하는 전해질 조성물을 제공한다.

[0043] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 블록 공중합체를 포함하는 전해질 조성물을 자외선의 조사에 의해 경화시켜 형성된 준고체상 전해질을 제공한다.

[0044] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 블록 공중합체를 포함하는 전해질 조성물을 자외선의 조사에 의해 경화시켜 형성된 준고체상 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0045] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 블록 공중합체를 제조하는 방법으로서, C_{1-3} 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 말레산 무수물과, 상기 말레산 무수물에 대하여 몰비로 상대적으로 과량의 C_{1-3} 알킬 카보닐옥시기가 치환된 비닐 방향족 탄화수소를 리빙라디칼 중합하는 단계(a); 단계(a)에서 중합된 공중합체의 말레산 무수물에 아민기가 치환된 폴리알킬렌 옥사이드를 그래프트 반응시키는 단계(b); 및 단계(b)에서 얻어진 공중합체의 방향족 탄화수소에 치환된 C_{1-3} 알킬 카보닐옥시기를 가수분해하여 히드록시기로 전환시키는 단계(c);를 포함하는 블록공중합체의 제조방법을 제공한다.

[0046] 본 발명의 또 다른 측면은, C_{1-3} 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 말레산 무수물과, 상기 말레산 무수물에 대하여 몰비로 상대적으로 과량의 C_{1-3} 알킬 카보닐옥시기가 치환된 비닐 방향족 탄화수소를 리빙라디칼 중합하는 단계(a); 단계(a)에서 중합된 공중합체의 말레산 무수물에 아민기가 치환된 폴리알킬렌 옥사이드를 그래프트 반응시키는 단계(b); 및 단계(b)에서 얻어진 공중합체의 방향족 탄화수소에 치환된 C_{1-3} 알킬 카보닐옥시기를 가수분해하여 히드록시기로 전환시켜 상기 블록공중합체를 제조하는 단계(c); 및 단계(c)의 블록공중합체를 포함하는 전해질 조성물에 자외선을 조사하여 가교시키는 단계(d)를 포함하는 준고체상 전해질의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0047] 본 발명에 따르면, 본 발명은 자외선을 조사하여 가교시킬 수 있는 전해질용 블록 공중합체를 제공할 수 있다.

- [0048] 또한 본 발명은 상기 전해질용 블록 공중합체를 포함하는 전해질 조성물을 제공할 수 있다.
- [0049] 또한 본 발명은 상기 전해질 조성물을 자외선 조사에 의해 경화시켜 형성된 준고체상 전해질을 제공할 수 있다.
- [0050] 본 발명은 장기 안정성, 이온전도도 및 광전효율이 개선된 상기 준고체상 전해질을 포함하는 태양전지를 제공할 수 있다.
- [0051] 본 발명은 니트록시드 중재 중합(nitroxide mediated polymerization, NMP) 리빙라디칼 중합방법을 사용하여 간단하게 상기 전해질용 블록공중합체를 제조할 수 있는 방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0052] 도 1은 본 발명의 블록공중합체인 PHSMI-g-PEO의 합성개요를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 블록공중합체의 중간체인 PASMA의 ¹H-NMR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 3은 PASMI-g-PEO의 합성 시 합성 단계에 따른 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 4는 PHSMI-g-PEO와 그 중간체 들의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0053] 이하 본 발명에 따른 전해질용 블록공중합체 및 이의 제조방법의 바람직한 실시예를 화학식 및 첨부도면을 참조하여 상세히 설명하기로 하되, 첨부도면을 참조함에 있어서 동일하거나 대응하는 구성요소는 동일한 도면번호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0054] 그러나 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0055] 또한, 이하에서 사용될 제1, 제2 등과 같이 서수를 포함하는 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되지는 않는다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0056] 또한, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 "형성되어" 있다거나 "적층되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소의 표면 상의 전면 또는 일면에 직접 부착되어 형성되어 있거나 적층되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 더 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.
- [0057] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0058] 상술한 기술적 과제를 달성하기 위한 기술적 수단으로서, 본 발명의 제1 측면은, 이미드기 및 아미드기 중에서 선택된 1종 이상의 작용기, 및 카르복시기가 치환된 비닐 중합체로서, 폴리알킬렌 옥사이드가 그래프트된 비닐 중합체, 및 히드록시기가 치환된 비닐 방향족탄화수소 중합체를 포함하는 제1블록(A); 및 히드록시기가 치환된 비닐방향족탄화수소 중합체인 제2블록(B)으로 이루어진 블록 공중합체(A-B)를 제공한다.
- [0059] 본 발명에 따른 블록 공중합체는 친수성의 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄를 포함하는 블록과, 소수성의 방향족 탄화수소 단위에 기반한 반복단위로 이루어진 블록으로 구성되어 있으며, 이들이 각각 브러쉬와 지지체에 대응하는 구조를 이루으로써, 이를 고체 고분자 전해질로 사용하는 경우, 우수한 기계적 안정성을 보유하면서도, 친수성 부분과 소수성 부분의 상분리를 통해 비결정 영역을 증가시키며, 전자의 효과적 전달 및 이를 통한 이온 전도성의 현저한 향상을 도모할 수 있다.
- [0060] 또한 본 발명의 블록 공중합체에서, 상기 비닐 중합체는 상기 이미드기 또는 아미드기의 질소원자에 폴리알킬렌 옥사이드가 그래프트된 비닐 중합체일 수 있다.
- [0061] 또한 본 발명의 블록 공중합체에서, 상기 폴리알킬렌 옥사이드는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드 및

에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

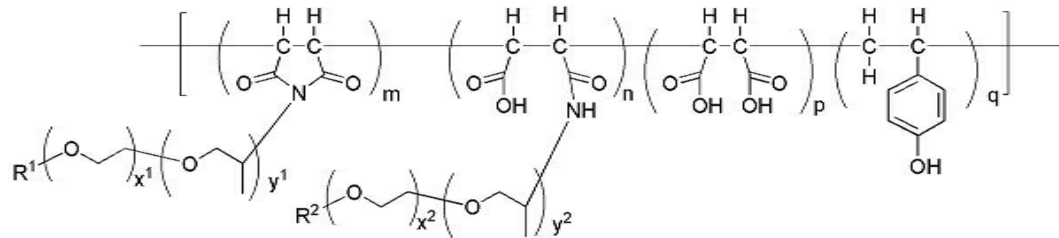
또한 본 발명의 블록 공중합체는 아래 일반식 1로 표시되는 블록공중합체일 수 있다.

[일반식 1]

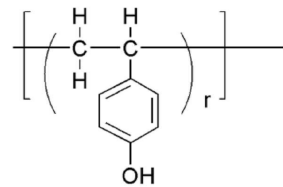
A-B

상기 일반식 1에서 A는 하기 화학식 1로 표시되고, B는 하기 화학식 2로 표시되고,

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1에서

R^1 및 R^2 는 각각 독립적으로 수소원자이거나 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

m 은 1 내지 500의 정수이고,

n 은 0 내지 200의 정수이고,

p 는 1 내지 500의 정수이고,

q 는 1 내지 500의 정수이고,

x^1 은 1 내지 500의 정수이고, y^1 은 0 내지 500의 정수이고,

x^2 는 1 내지 500의 정수이고, y^2 는 0 내지 500의 정수이고,

상기 화학식 2에서, r 은 1 내지 750의 정수이다.

또한 본 발명의 일반식 1로 표시되는 블록 공중합체에서, $0.5=x^1/(x^1+y^1)=1$ 이고, $0.5=x^2/(x^2+y^2)=1$ 일 수 있다.

또한 본 발명의 블록 공중합체는 수평균분자량이 1,000 내지 500,000일 수 있다.

중래 고분자 전해질에 사용되는 고분자는 분자량이 필요 이상으로 크거나 분자량 분포가 적절하지 않을 경우, 긴 고분자 사슬들이 전해질의 움직임을 과도하게 제한하여, 효과적인 이온 전달이 어렵고, 이를 전지에 적용하는 경우, 성능이 저하되는 문제가 있었다.

그러나, 본 발명에 따른 블록 공중합체는 소망하는 공중합체의 특성에 따라 각 고분자 사슬의 길이, 분자량 및 분자량 분포를 효과적으로 제어할 수 있다. 따라서, 이러한 블록 공중합체를 고분자 전해질로 사용하는 경우, 전지를 구성하는 전극과 고체 고분자 전해질 사이의 접촉을 최대화할 수 있으며, 이를 통해 효과적인 전자 전달 및 향상된 이온 전도성을 기대할 수 있다.

본 발명의 또 다른 측면은, 상기 블록 공중합체를 포함하는 전해질 조성물을 제공한다.

본 발명의 또 다른 측면은, 상기 블록 공중합체를 포함하는 전해질 조성물을 자외선의 조사에 의해 경화시켜 형

성된 준고체상 전해질을 제공한다.

- [0085] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 블록 공중합체를 포함하는 전해질 조성물을 자외선의 조사에 의해 경화시켜 형성된 준고체상 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.
- [0086] 본 발명은 또한, 상기 블록 공중합체를 제조하는 방법으로서, C_{1-3} 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 말레산 무수물과, 상기 말레산 무수물에 대하여 몰비로 상대적으로 과량의 C_{1-3} 알킬 카보닐옥시기가 치환된 비닐 방향족 탄화수소를 리빙라디칼 중합하는 단계(a);
- [0087] 단계(a)에서 중합된 공중합체의 말레산 무수물에 아민기가 치환된 폴리알킬렌 옥사이드를 그래프트 반응시키는 단계(b); 및
- [0088] 단계(b)에서 얻어진 공중합체의 방향족 탄화수소에 치환된 C_{1-3} 알킬 카보닐옥시기를 가수분해하여 히드록시기로 전환시키는 단계(c);를
- [0089] 포함하는 블록공중합체의 제조방법을 제공한다.
- [0090] 종래 음이온 중합법, 양이온 중합법 또는 기타 정밀유기합성법 등을 통한 블록 공중합체의 제조는 상업화와 대량생산에 한계가 있었다. 반면에, 본 발명에 따른 제조방법은 리빙 라디칼 중합을 이용하는 바, 공중합체의 구조와 조성, 분자량, 분자량분포를 정밀하게 조절할 수 있을 뿐 아니라, 물 등의 불순물에 민감하지 않고, 유화(emulsion) 중합, 벌크(bulk) 중합, 용액(solution) 중합 등 기존의 고분자 중합공정에 적용할 수 있어서 블록 공중합체의 상업화와 대량생산에 유리하다.
- [0091] 상기 단계(a)의 리빙 라디칼 중합은 마일드 조건에서 소망하는 분자량 및 분자량 분포를 얻을 수 있는 중합법으로, NMP(nitroxide-mediated polymerization), ATRP(atom transfer radical polymerization) 또는 RAFT(reversible addition fragmentation chain transfer polymerization)일 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 NMP일 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 중합 가능한 말단기를 가진 폴리알킬렌 옥사이드 중합체를 측쇄로 포함하는 공중합체의 경우, 예를 들어, NMP 뿐만 아니라 ATRP로도 반응시킬 수 있다.
- [0092] 상기 단계(a)의, C_{1-3} 알킬기가 치환되거나 치환되지 않은 말레산 무수물(이하, 화합물 1이라 한다)은 예를 들어, 1,2-에틸렌디카르복시산(1,2-ethylenedicarboxylic acid)인 말레산 무수물일 수 있으며, 상기 화합물(1)에 비해 상대적으로 과량 조건으로 부가되는 C_{1-3} 알킬카보닐옥시기가 치환된 비닐 방향족 탄화수소(이하 화합물 2라 한다)는, 예를 들어, p-아세톡시스티렌일 수 있다.
- [0093] 경우에 따라서는, 상기 단계(a)의 화합물 1은 화합물 2와 전하이동 복합체(charge transfer complex)를 형성할 수 있으며, 이러한 복합체는 교대 공중합(alternating copolymerization)적인 특성을 유도할 수 있다. 이와 관련하여, 상기 화합물 1과 화합물 2는 교대 특성에 의해 초기의 중합과정에서 화합물 1이 우선 소비되어 블록을 형성할 수 있고, 화합물 1에 비해 과량으로 포함된 화합물 2가 화합물 1과 반응한 이후에도 잔존함으로써, 추가적인 리빙 또는 제어 라디칼 중합 과정을 거쳐 또 다른 블록을 형성할 수 있다.
- [0094] 상기 단계(b)는 앞서 정의한 바와 같이, 화합물 1의 활성 반응기인 무수물기에 폴리알킬렌 옥사이드의 아민기를 반응시키는 과정으로, 상기 단계(a)에서 제조된 공중합체에서 무수물기를 포함하고 있는 화합물 1 부분과 폴리알킬렌 옥사이드 중합체에 치환된 아민기를 반응시키는 과정이다.
- [0095] 상기 폴리알킬렌 옥사이드 중합체는 폴리에틸렌 옥사이드를 필수적으로 포함하는 구조일 수 있으며, 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드 또는 에틸렌옥사이드-프로필렌옥사이드 공중합체일 수 있다.
- [0096] 상기 단계(c)는 단계(b)에서 얻어진 공중합체의 방향족 탄화수소에 치환된 알킬카보닐옥시기를 가수분해하여 히드록시기로 전환시키는 단계이다. 히드록시기가 파라 위치에 치환된 스티렌기에 자외선을 조사하면 p-hydroxystyrene기의 가교반응을 유도할 수 있다.
- [0097] 따라서 상기 블록 공중합체를 포함하는 고분자 전해질에 자외선을 조사하면 가교반응을 거쳐 준고체상의 전해질을 얻을 수 있다.
- [0098] 본 발명에 따른 고분자 전해질은 기존의 중합과정을 그대로 이용할 수 있는 리빙 라디칼 중합과정을 통해 소망하는 특성에 따라 각 블록의 길이, 분자량 및 분자량 분포 등을 조절하고, 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄로 이루어진 기능기를 포함하는 브러쉬 형상과 방향족 탄화수소를 포함하는 지지체 형상으로 구성된 양쪽성구조의 블록 공중합체를 포함하고 있어서, 전해질의 움직임을 방해하지 않고, 전극과 전해질 사이의 접촉을 최대화하여, 효

과적으로 전자를 전극에 전달할 수 있는 바, 우수한 이온 전도 특성을 나타낼 수 있다.

[0099] 염료감응 태양전지의 보다 구체적인 구조와 그것의 제조방법은 당업계에 공지되어 있으므로, 그에 대한 자세한 설명은 본 명세서에서 생략한다.

[0100] [실시예]

[0101] 이하 본 발명의 구성을 아래의 실시예를 통해 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명에 이에 제한되는 것은 아니다.

[0102] 본 발명의 블록 공중합체의 제조하기 위한 반응개요는 다음과 같다. maleic anhydride와 p-acetoxystyrene의 공중합체(이하 PASMA라 한다)를 합성한 후 이 공중합체 사슬 내의 maleic anhydride기에 이미드화 반응을 통하여 poly(ethylene oxide) (PEO)를 그래프트시켜 공중합체(이하 PASMI-g-PEO라 한다)를 합성한다. 여기서 합성된 공중합체를 가수분해하여 p-acetoxystyrene기를 p-hydroxystyrene기로 전환시킨 공중합체(이하 PHSMI-g-PEO라 한다)를 합성하고, 이를 액체 전해질과 혼합하고, 자외선 조사를 통해 PHSMI를 가교시킴으로써 준고체상 전해질(quasi-solid state electrolyte)을 합성한다. 여기서 준고체상이라 함은 pseudo-solid state라고도 하며 액체상과 고체상의 중간상태로서 겔(gel)상태를 하나의 예로 들 수 있다. PHSMI-g-PEO의 제조과정을 도 1에 나타내었다.

[0103] 실시예 1 : PHSMI-g-PEO의 합성

[0104] Maleic anhydride와 p-acetoxystyrene의 공중합체(PASMA) 합성

[0105] NMP법을 이용하여 maleic anhydride와 p-acetoxystyrene의 공중합체를 합성하였다. 실험조건은 몰비로 [p-acetoxystyrene] : [MA] : [AIBN] : [TEMPO] = 230 : 28 : 1 : 2.4 의 비율로 135℃에서 2시간 동안 중합하였으며 구조를 분석하기 위해 1H-NMR 분석을 실시하여 도 2에 나타내었다.

[0106] 분석결과 상기 반응에 의해 제조한 공중합체에서 maleic anhydride와 p-acetoxystyrene의 특성피크가 나타났으며 이를 통해 poly(maleic acid-co-p-acetoxystyrene)-block-poly(p-acetoxystyrene) (PASMA)가 합성되었음을 알 수 있었다.

[0107] Poly(maleic anhydride-co-maleimide-co-p-acetoxystyrene)-graft-jeffamin M-2070]-block-poly(p-acetoxystyrene) (PASMI-g-PEO)의 합성

[0108] 상기 방법으로 합성된 공중합체(PASMA)를 methoxy-poly(oxyethylene-co-oxypropylene)-2-propylamine (Jeffamine M-2070)와 반응시켜 MA와 Jeffamine M-2070말단의 아민과의 이미드화 반응에 의하여 그래프팅을 시도하였다. [PASMA 중 maleic anhydride] : [Jeffamine] = 1 : 1 몰비율로 PASMA의 DMF용액에 Jeffamine을 서서히 투입한 후 60℃에서 3시간동안 교반하여 poly(amic acid)의 형성을 유도한 후 acetic anhydride와 triethylamine을 첨가하여 100℃에서 7시간 동안 이미드화 반응을 유도하였다.

[0109] 도 3에 나타낸 FT-IR 스펙트럼은 각 단계별로 비교를 한 것이며, 반응 3시간 후 poly(amic acid)의 특성피크 (840cm^{-1} , $1,667\text{cm}^{-1}$)를 관찰하였으며 10시간 후 이 피크들이 감소하며 maleimide의 특성피크 ($1,706\text{cm}^{-1}$)가 새로 나타난 것을 확인하였다. 이를 통해 그래프트 공중합체 [poly(maleic anhydride-co-maleimide-co-p-acetoxystyrene)-graft-jeffamin M-2070]-block-poly(p-acetoxystyrene) (PASMI-g-PEO)가 형성되었음을 알 수 있다. GPC와 1H-NMR을 이용하여 각 공중합체 사슬에 그래프트된 PEO사슬의 개수를 계산하여 다음 표 1에 나타내었다.

표 1

[0110]

Polymer	GPC analysis				1H-NMR analysis			
	Mn	Mw	PDI	N° PEOs ^a	A1 ^b (3.3ppm)	A2 ^c (6.4-7.2ppm)	$\frac{A_1/3}{A_2/4x}$ $\times 100\%$ ^d	N° PEOs
PASMI-g-PEO	20,000	25,000	1.25	3.00	0.0910	1.87	23.60	3.3

$$\frac{M_n(\text{PEO-g-PASMA}) - M_n(\text{PASMA})}{M_n(\text{Jeffamine})}$$

- [0111] a. N° PEOs=
- [0112] $M_n(\text{PASMA})=10,500\text{g/mol}$, $M_n(\text{Jeffamine})=2,000\text{g/mol}$
- [0113] b. A1 : methoxy proton peak
- [0114] c. A2 : benzyl proton peak
- [0115] d. x : m/n (PASMA, $x = 56/14 = 4$)
- [0116] Poly(maleic acid-co-maleimide-co-p-hydroxystyrene)-graft-jeffamin M-2070]-block-poly(p-hydroxystyrene) (PHSMI-g-PEO)
- [0117] 상기 방법으로 합성된 그래프트 공중합체를 가수분해하여 p-acetoxystyrene 기를 p-hydroxystyrene기로의 전환을 시도하여 [poly(maleic acid-co-maleimide-co-p-hydroxystyrene)-graft-jeffamin M-2070]-block-poly(p-hydroxystyrene) (PHSMI-g-PEO)를 수득하였다.
- [0118] 실험 조건은 PASMI-g-PEO (7g), 1,4-dioxane (44mL), 물 (3.5mL), 황산 (7 방울)을 90℃에서 24시간 동안 반응시켰으며 상기 합성된 조성물들을 FT-IR을 이용해 비교하여 도 4에 나타내었다. 그 결과 -OH기의 특성피크를 발견하였으며, 가수분해가 이루어졌음을 알 수 있었다.
- [0119] 실시예 2: PHSMI-g-PEO를 포함하는 전해질 조성물의 제조
- [0120] 공중합체 PHSMI-g-PEO를 액체 전해질에 20wt%로 용해시켜 전해질 조성물을 제조하였다. 여기서 액체전해질은 acetonitrile과 valeronitrile의 7:3 부피비율의 혼합용매에 0.7M의 1-propyl-3methylimidazolium iodide (PMII), 0.03M의 I_2 , 0.05M의 GuSCN, 그리고 0.5M의 4-tert-butylpyridine (TBP)를 첨가하여 제조하였다.
- [0121] 실시예 3: PHSMI-g-PEO를 포함하는 준고체상 전해질의 제조
- [0122] 파장이 254nm인 자외선을 조사하면 p-hydroxystyrene기의 가교반응을 유도할 수 있다. 따라서 실시예 2의 조성물에 파장이 254nm인 자외선을 조사하여 가교반응을 유도하여 준고체상 전해질을 제조하였다. 가교 정도는 회전형 점도계 (DV-III)를 이용해 측정하였으며 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.
- [0123] 비교예 1: 액체 전해질(liquid electrolyte, LE)의 제조
- [0124] 액체 전해질은 acetonitrile과 valeronitrile의 7:3 부피비율의 혼합 용매에 0.7M의 1-propyl-3methylimidazolium iodide (PMII), 0.03M의 I_2 , 0.05M의 guanidinium thiocyanate (GuSCN), 그리고 0.5M의 4-tert-butylpyridine (TBP)를 첨가하여 제조하였다.
- [0125] 비교예 2: 액체 전해질(liquid electrolyte, LE)의 자외선 조사
- [0126] 비교예 1의 전해질에 파장이 254nm인 자외선을 조사하여 가교반응을 유도하였다. 가교 정도는 회전형 점도계 (DV-III)를 이용해 측정하였으며 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.
- [0127] 비교예 3: (PHSMAA+PEO) 20wt.% in LE
- [0128] PASMA를 직접 가수분해하여 얻은 poly(maleic acid-co-p-hydroxystyrene)-block-poly(p-hydroxystyrene) (PHSMAA)와 PEO의 물리적인 혼합물(중량비로 PHSMAA:PEO = 50:50)을 액체 전해질에 20wt%로 용해시켜 전해질 조성물을 제조하였다. 여기서 액체전해질은 acetonitrile과 valeronitrile의 7:3 혼합용매에 0.7M의 1-propyl-3methylimidazolium iodide (PMII), 0.03M의 I_2 , 0.05M의 GuSCN, 그리고 0.5M의 4-tert-butylpyridine (TBP)를 첨가하여 제조하였다.
- [0129] 비교예 4: (PHSMAA+PEO) 20wt.% in LE with UV
- [0130] 비교예 3의 조성물에 파장이 254nm인 자외선을 조사하여 가교반응을 유도하였다. 가교 정도는 회전형 점도계 (DV-III)를 이용해 측정하였으며 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.
- [0131] 비교예 5: PHSMAA 20wt.% in LE
- [0132] PASMA를 직접 가수분해하여 얻은 poly(maleic acid-co-p-hydroxystyrene)-block-poly(p-hydroxystyrene)

(PHSMAA)를 액체 전해질에 20wt%로 용해시켜 전해질 조성물을 제조하였다. 여기서 액체 전해질은 acetonitrile 과 valeronitrile의 7:3 혼합용매에 0.7M의 1-propyl-3-methylimidazolium iodide (PMII), 0.03M의 I_2 , 0.05M의 GuSCN, 그리고 0.5M 의 4-tert-butylpyridine (TBP)를 첨가하여 제조하였다.

비교예 6: PHSMAA 20wt.% in LE with UV

비교예 2의 조성물에 파장이 254nm인 자외선을 조사하여 가교반응을 유도하여 준고체상 전해질을 제조하였다. 가교 정도는 회전형 점도계 (DV-III)를 이용해 측정하였으며 그 결과를 다음 표 2에 나타내었다.

표 2

	UV dose (J/cm ²)	실시예 3 (PHSMI-g-PEO in LE)	비교예 4 (PEO/PHSMAA in LE)	비교예 6 (PHSMAA in LE)
점도 (cP)	0	1,050	716	988
	1,800	9,230	1,850	3,630
	3,600	165,000	34,000	151,000
	5,400	201,000	93,000	194,000

상기 표 2에서 PEO와 PHSMAA의 혼합물에서만 점도가 높지 않음을 확인함으로써, 가교반응에 PEO-NH₂와는 상관없이 오직 p-hydroxystyrene기만이 참여하는 것을 알 수 있었다.

상기에 사용된 3가지 고분자 전해질 조성물의 자외선 조사 전후의 이온 전도도를 측정하여 다음 표에 나타내었다. 표에서 자외선을 조사한 것은 ◎로, 자외선을 조사하지 않은 것은 X로 나타내었다.

표 3

	조성성분	UV light (5,400J/cm ²)	Active area (cm ²)	Resistance (Ω)	Ionic conductivity (mS/cm ²)
실시예 2	PHSMI-g-PEO 20wt.% in LE	X	0.391	4.116	1.553
실시예 3	PHSMI-g-PEO 20wt.% in LE	◎	0.391	5.010	1.276
비교예 1	LE	X	0.390	2.837	2.260
비교예 2	LE	◎	0.390	3.196	2.006
비교예 3	(PHSMAA+PEO) 20 wt.% in LE	X	0.370	5.760	1.175
비교예 4	(PHSMAA+PEO) 20 wt.% in LE	◎	0.370	6.397	0.913
비교예 5	PHSMAA 20 wt.% in LE	X	0.379	4.227	1.561
비교예 6	PHSMAA 20 wt.% in LE	◎	0.379	5.902	1.118

표 3을 참고하면, 실시예 2의 경우, UV조사 후 (실시예 3) 이온전도도가 약 18% 감소하나, 비교예 4 또는 비교예 6에 비하여 14~40% 높음을 알 수 있다.

상기의 3가지 고분자 전해질 시스템을 이용해 염료감응 태양전지를 제작하여 개방전압 (V_{oc}), 단락전류 (J_{sc}), 충전계수 (FF), 에너지변환효율 (η)을 솔라시뮬레이터로 측정하여 다음 표 4에 나타내었다.

표 4

	조성성분	UV light (5,400J/cm ²)	Crosslinking (%)	Viscosity (cP)	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
실시예 2	PHSMI-g-PEO 20wt.% in LE	X	-	1,051	0.707	17.0	50.5	6.1

실시예 3	PHSMI-g-PEO 20wt.% in LE	◎	89.75	200,000	0.667	15.0	38.2	4.0
비교예 1	LE	X	-	830	0.748	14.6	67.3	7.1
비교예 2	LE	◎	0	830	0.687	15.6	64.8	6.9
비교예 3	(PHSMAA+PEO) 20 wt.% in LE	X	-	716	0.717	16.6	52.4	6.2
비교예 4	(PHSMAA+PEO) 20 wt.% in LE	◎	43.38	93,000	0.657	14.7	50.0	4.8
비교예 5	PHSMAA 20 wt.% in LE	X	-	1000	0.667	16.4	50.7	5.6
비교예 6	PHSMAA 20 wt.% in LE	◎	90.00	194,000	0.697	11.4	39.5	3.8

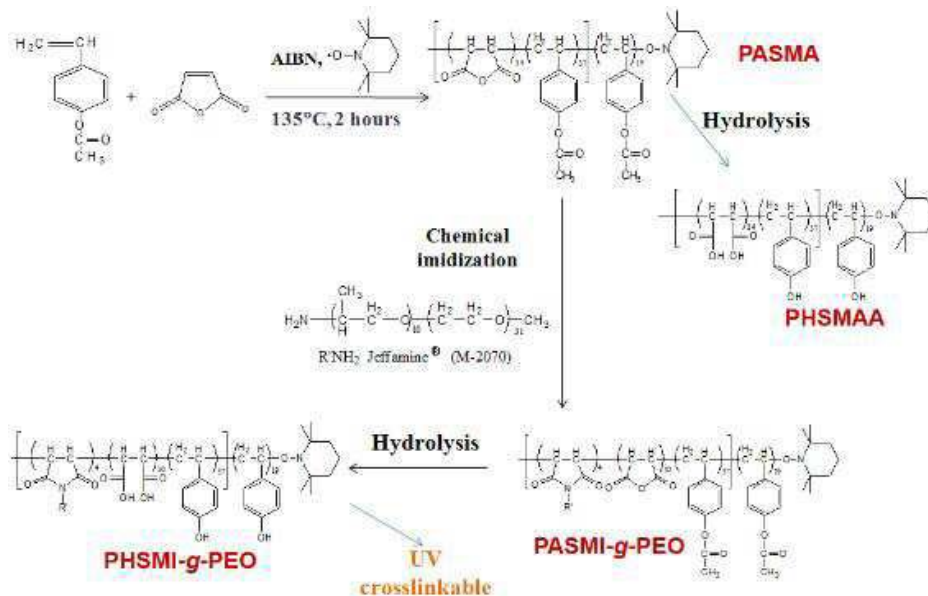
[0142] 표 4를 참고하면, 실시예 3의 경우, 점도가 약 200,000cp로 높음에도 불구하고, 액체 전해질인 비교예 2에 비하여 약 58%의 광전효율을 보였으며, 비교예 6에 비하여도 5%이상 높은 광전효율을 보였다. 실시예 3의 광전효율이 비교예 4에 비하여 17% 낮으나, 점도는 약 115% 높음으로써, 실시예 3이 높은 점도로 인한 준고체상 전해질의 특성과 상대적으로 높은 광전효율이 최적화된 전해질 조성임을 알 수 있다.

[0143] 진술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

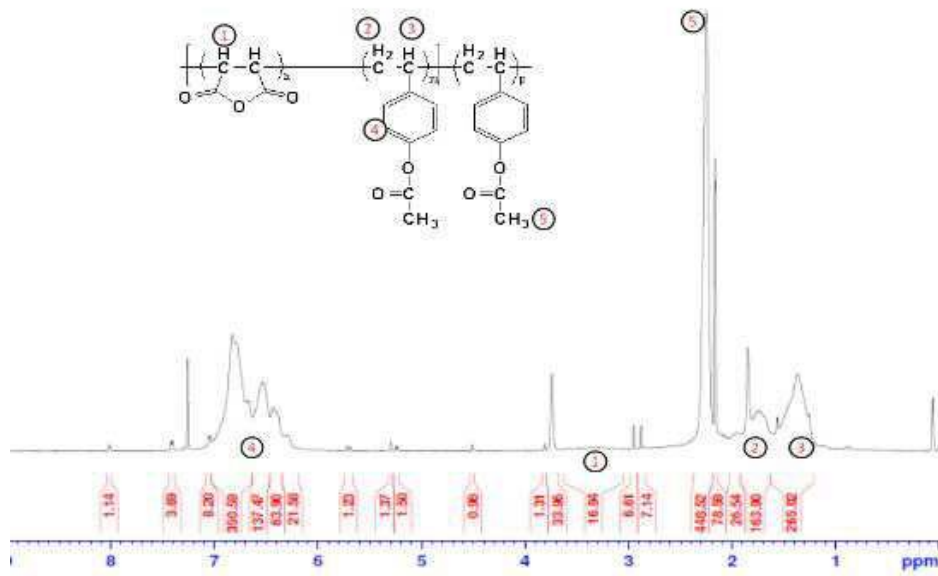
[0144] 본 발명의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

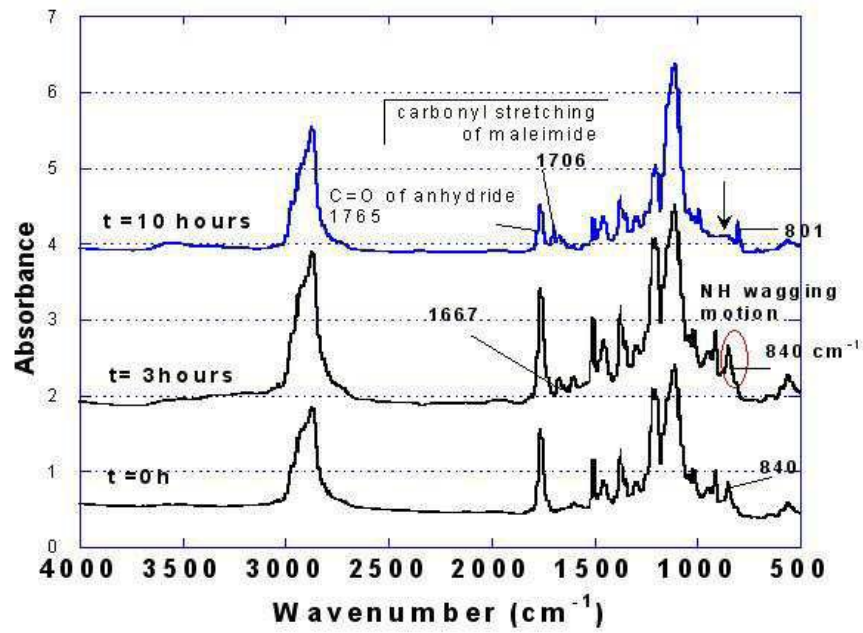
도면1



도면2



도면3



도면4

