(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0123566
(43) 공개일자 2019년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C08F 299/04* (2006.01) *C08F 226/06* (2006.01)
*C08F 8/36* (2006.01) *C08G 81/02* (2006.01)
*C08J 5/22* (2006.01) *H01M 10/0565* (2010.01)
(52) CPC특허분류
*C08F 299/04* (2013.01)
*C08F 226/06* (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0047430
(22) 출원일자 2018년04월24일
심사청구일자 2018년04월24일

(71) 출원인
**인천대학교 산학협력단**
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
**김태현**
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)
**신인섭**
인천광역시 계양구 봉오대로743번길 8, 102동 901호(작전동)
**남재빈**
경기도 부천시 송내대로205번길 70, 2505동 1004호(상동, 푸른마을 창보밀레시티)
(74) 대리인
**특허법인충현**

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **겔형 고분자 전해질 막 및 이의 제조방법**

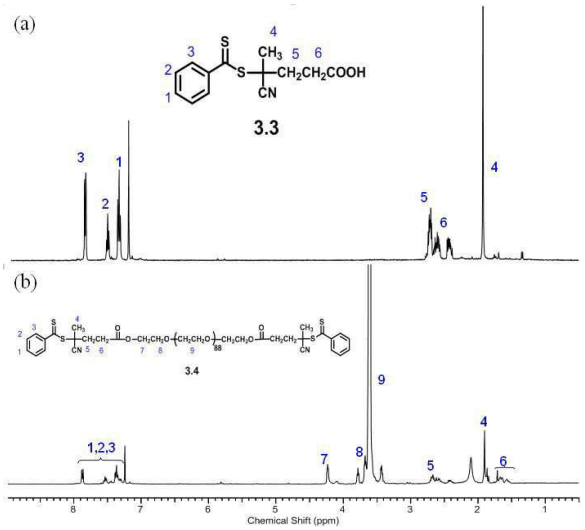
## (57) 요 약

본 발명은 겔형 고분자 전해질 막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기계적 특성과 이온 전도도 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 겔형 고분자 전해질 막 및 이의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

본 발명은 종래의 PVdF-HFP 등과 같은 지지체의 사용 없이도 높은 기계적 특성과 이온 전도도를 나타낼 수 있는 고분자 전해질용 삼중블록 고분자를 제공할 수 있다.

상기 삼중블록 고분자는 에틸렌 옥사이드가 고분자 주쇄에 포함되어 있어 고분자 사슬 내에 리튬 이온의 이동 채널을 형성함으로써, 이온 전도도의 향상과 함께 블록구조에 기인한 기계적 특성의 증가를 유도하여 높은 이온 전도도와 기계적 물성을 갖는 고 성능의 겔형 고분자 전해질 막과 이를 이용한 리튬 이차전지를 제공하는데도 현저한 효과를 나타낸다.

*대 표 도* - 도1



(52) CPC특허분류
***C08F 8/36*** (2013.01)
***C08G 81/025*** (2013.01)
***C08J 5/2268*** (2013.01)
***C08J 5/2287*** (2013.01)
***H01M 10/0565*** (2013.01)
*H01M 2300/0085* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2017R1A6A1A06015181
부처명 교육부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구사업
연구과제명 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율 1/2
주관기관 인천대학교
연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 NRF-2015R1D1A1A01058625
부처명 미래부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 기초연구지원사업
연구과제명 제어된 분자구조를 갖는 알칼리연료전지와 Li전지용 이온성액체계 고분자전해질의 개발
기 여 율 1/2
주관기관 인천대학교
연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.30

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자 전해질용 삼중블록 고분자로서,

[화학식 1]

[A]-[B]-[A]

상기 화학식 1에서,

상기 A블록은 비닐피리딘을 포함하고,

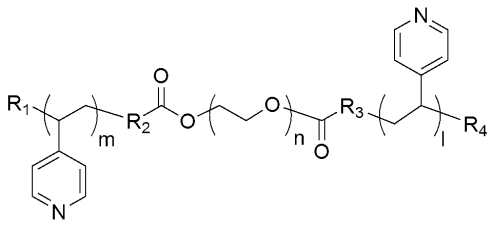
상기 B블록은 에틸렌옥사이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질용 삼중블록 고분자.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 삼중블록 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질용 삼중블록 고분자:

[화학식 2]




상기 화학식 2에서,

상기 $R_1$은 $S=CR_5-S-$ 또는 $R_5-S-(C=S)-S-$ 이고,

상기 $R_4$는 $-S-CR_5=S$ 또는 $-S(C=S)-SR_5$ 이며,

상기 $R_2$ 및 $R_3$는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로, $-(CH_2)_2-$, $-C(CH_3CN)-(CH_2)_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH_2-$ 및 $-(CH_2)_2-C(CH_3CN)-$ 중에서 선택되고,

상기 $R_5$는 페닐기, 도데실기, 카르복실기 및 메톡시페닐기 중에서 선택되며,

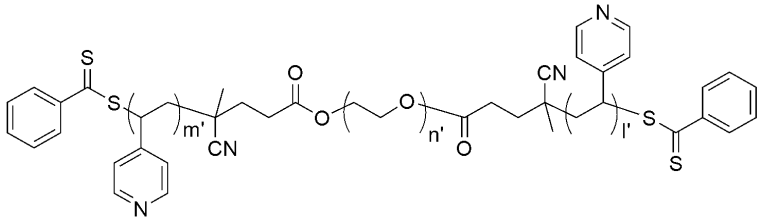
상기 m은 10 내지 1,000의 유리수, 상기 n은 10 내지 20,000의 유리수, 상기 l은 10 내지 1,000의 유리수, x는 1 내지 5의 정수이다.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 삼중블록 고분자는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질용 삼중블록 고분자:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

상기 m'은 10 내지 1,000의 유리수, 상기 n'은 10 내지 20,000의 유리수, 상기 l'은 10 내지 1,000의 유리수이다.

**청구항 4**

하기 화학식 1로 표시되는 삼중블록 고분자를 포함하는 고분자 전해질 막으로서,

[화학식 1]

[A]-[B]-[A]

상기 화학식 1에서,

상기 A블록은 비닐피리딘을 포함하고,

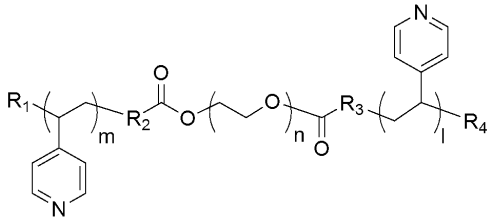
상기 B블록은 에틸렌옥사이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막.

**청구항 5**

제4항에 있어서,

상기 삼중블록 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

상기 $R_1$은 $S=CR_5-S-$ 또는 $R_5-S-(C=S)-S-$ 이고,

상기 $R_4$는 $-S-CR_5=S$ 또는 $-S(C=S)-SR_5$ 이며,

상기 $R_2$ 및 $R_3$는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로, $-(CH_2)_2-$, $-C(CH_3CN)-(CH_2)_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH_2-$ 및 $-(CH_2)_2-C(CH_3CN)-$ 중에서 선택되고,

상기 $R_5$는 페닐기, 도데실기, 카르복실기 및 메톡시페닐기 중에서 선택되며,

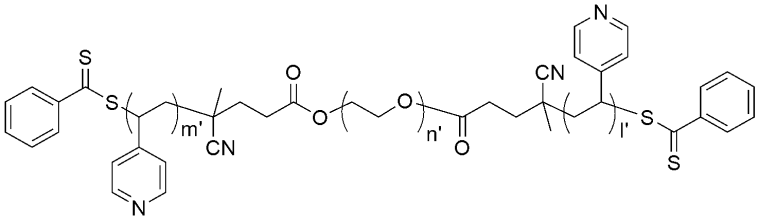
상기 m은 10 내지 1,000의 유리수, 상기 n은 10 내지 20,000의 유리수, 상기 l은 10 내지 1,000의 유리수, x는 1 내지 5의 정수이다.

**청구항 6**

제4항에 있어서,

상기 삼중블록 고분자는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

상기 m'은 10 내지 1,000의 유리수, 상기 n'은 10 내지 20,000의 유리수, 상기 l'은 10 내지 1,000의 유리수이다.

**청구항 7**

제4항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 고분자 전해질 막을 포함하는 리튬 이차전지.

**청구항 8**

(A) 하기 화학식 1로 표시되는 삼중블록 고분자를 합성하는 단계;

(B) 상기 고분자에 이온교환 작용기를 도입하는 단계; 및

(C) 상기 이온교환 작용기가 도입된 고분자를 막으로 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법으로서,

[화학식 1]

[A]-[B]-[A]

상기 화학식 1에서,

상기 A블록은 비닐피리딘을 포함하고,

상기 B블록은 에틸렌옥사이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

**청구항 9**

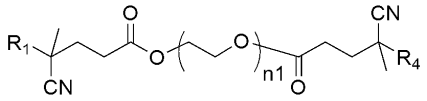
제8항에 있어서,

상기 (A) 단계는

(A1) 하기 화학식 4로 표시되는 공중합체를 제조하는 단계; 및

(A2) 상기 공중합체 및 비닐 피리딘 단량체를 중합시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법으로서,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

상기 $R_1$은 $S=CR_5-S-$ 또는 $R_5-S-(C=S)-S-$ 이고,

상기 $R_4$는 $-S-CR_5=S$ 또는 $-S(C=S)-SR_5$ 이며,

상기 $R_5$는 페닐기, 도데실기, 카르복실기 및 메톡시페닐기 중에서 선택되고, 상기 n1은 100 내지 500의 유리수인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 (A2) 단계에서 상기 공중합체 및 비닐 피리딘 단량체는 1:200 내지 800의 몰 비율로 중합시키는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

**청구항 11**

제9항에 있어서,

상기 (A2) 단계에서 상기 공중합체 및 비닐 피리딘 단량체는 1:300 내지 500의 몰 비율로 중합시키는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

**청구항 12**

제8항에 있어서,

상기 제조방법은

(D) 고분자 막을 건조시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 (D) 단계는

(D1) 30 내지 50 ℃의 온도에서 5 내지 15 시간 동안 건조시키는 제1 건조단계;

(D2) 50 내지 70 ℃의 온도에서 1 내지 5 시간 동안 건조시키는 제2 건조단계; 및

(D3) 70 내지 90 ℃의 온도에서 1 내지 5 시간 동안 건조시키는 제3 건조단계;를 포함하며,

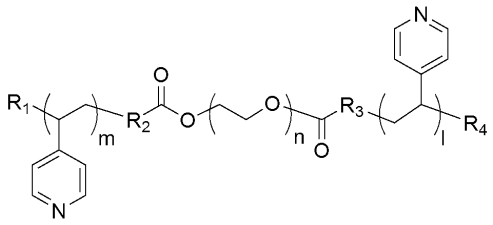
각 건조단계의 온도는 제1 건조단계 < 제2 건조단계 < 제3 건조단계인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법.

**청구항 14**

제8항에 있어서,

상기 삼중블록 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

상기 $R_1$은 $S=CR_5-S-$ 또는 $R_5-S-(C=S)-S-$ 이고,

상기 $R_4$는 $-S-CR_5=S$ 또는 $-S(C=S)-SR_5$ 이며,

상기 $R_2$ 및 $R_3$는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로, $-(CH_2)_2-$, $-C(CH_3CN)-(CH_2)_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH_2-$ 및 $-(CH_2)_2-C(CH_3CN)-$ 중에서 선택되고,

상기 $R_5$는 페닐기, 도데실기, 카르복실기 및 메톡시페닐기 중에서 선택되며,

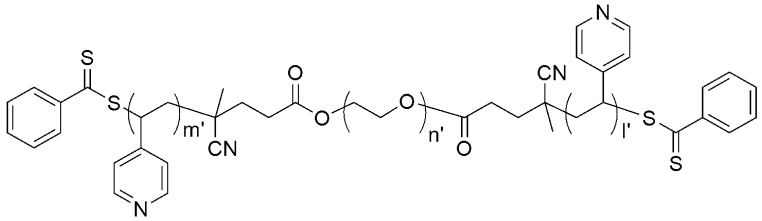
상기 m은 10 내지 1,000의 유리수, 상기 n은 10 내지 20,000의 유리수, 상기 l은 10 내지 1,000의 유리수, x는 1 내지 5의 정수이다.

**청구항 15**

제14항에 있어서,

상기 삼중블록 고분자는 하기 화학식 3으로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

상기 m'은 10 내지 1,000의 유리수, 상기 n'은 10 내지 20,000의 유리수, 상기 l'은 10 내지 1,000의 유리수이다.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 겔형 고분자 전해질 막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 기계적 특성과 이온 전도도 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 겔형 고분자 전해질 막 및 이의 제조방법을 제공하고자 하는 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 개인의 냉/난방부터 화력발전소와 같은 에너지 생산 시설에 이르기 까지 무분별한 화석연료의 사용에 따라 인류는 기후 변화, 지구 온난화, 자원 고갈 및 환경 오염 등의 다양한 과제에 직면해 있다. 이에 따라, 기존의 화석

연료에 대한 의존도를 낮출 수 있는 대체 에너지로써 충/방전 과정에서 전기에너지와 화학에너지의 상호 전환을 통해 에너지를 생산 및 저장하는 리튬 이온 전지가 많은 주목을 받고 있다.

[0003] 특히, 지난 십여년 동안 리튬 이차전지의 안전성 문제로 인해 기존에 사용되어 오던 액체 전해질을 고분자 전해질로 바꾸고자 하는 많은 연구가 진행되었다. 그 결과 전기화학적, 열적으로 안정한 비발화성, 비휘발성의 특성을 갖는 다양한 종류의 고분자 전해질이 개발되었다.

[0004] 하지만, 종래의 고분자 전해질은 PVdF-HFP(Polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropene) 등과 같은 별도의 지지체를 사용하며, 기계적 특성과 이온 전도도를 향상시키는데 한계점을 나타낸다.

[0005] 이에, 본 발명에서는 제어 라디칼 중합의 일종인 RAFT(reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization)를 사용하여 PVP(polyvinylpyridine) 고분자 주 사슬에 PEG(polyethylene glycol)가 도입된 삼중블록 고분자(triblock copolymer)를 합성하였으며, 이를 고분자 주쇄로 사용하였다. 특히, PEG가 고분자 주쇄에 포함되어 있어 고분자 사슬 내에 리튬 이온의 이동 채널을 형성함으로써 이온 전도도의 향상과 함께 블록구조에 기인한 기계적 특성의 증가를 유도하여 높은 이온 전도도와 기계적 물성을 갖는 고 성능의 겔형 고분자 전해질을 제공하고자 하는 것이다.

## *선행기술문헌*

### *특허문헌*

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제1779522호

## *발명의 내용*

### *해결하려는 과제*

[0007] 종래의 PVdF-HFP 등과 같은 지지체의 사용 없이도 높은 기계적 특성과 이온 전도도를 나타낼 수 있는 고분자 전해질용 삼중블록 고분자를 제공하고자 하는 것이다.

[0008] 또한, 상기와 같이 높은 기계적 특성과 향상된 이온 전도도를 나타낼 수 있는 삼중블록 고분자를 이용하여 고성능의 겔형 고분자 전해질 막 및 이를 이용한 리튬 이차전지를 제공하고자 하는 것이다.

### *과제의 해결 수단*

[0009] 본 발명의 대표적인 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자 전해질용 삼중블록 고분자로서,

[0010] [화학식 1]

[0011] [A]-[B]-[A]

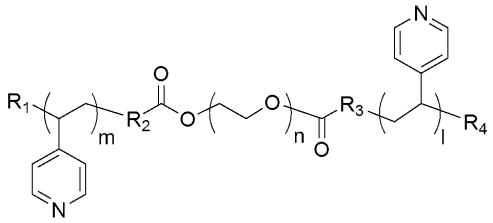
[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] 상기 A블록은 비닐피리딘을 포함하고,

[0014] 상기 B블록은 에틸렌옥사이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질용 삼중블록 고분자에 관한 것이다.

[0015] 상기 삼중블록 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 것이 바람직하다.

[0016] [화학식 2]



[0017]

[0018] (단, 상기 화학식 2에서,

[0019] 상기 $R_1$은 $S=CR_5-S-$ 또는 $R_5-S-(C=S)-S-$ 이고,

[0020] 상기 $R_4$는 $-S-CR_5=S$ 또는 $-S(C=S)-SR_5$ 이며,

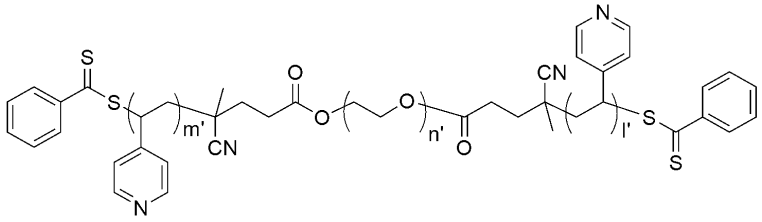
[0021] 상기 $R_2$ 및 $R_3$는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로, $-(CH_2)_2-$, $-C(CH_3CN)-(CH_2)_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH_2-$ 및 $-(CH_2)_2-C(CH_3CN)-$ 중에서 선택되고,

[0022] 상기 $R_5$는 페닐기, 도데실기, 카르복실기 및 메톡시페닐기 중에서 선택되고,

[0023] 상기 m은 10 내지 1,000의 유리수, 상기 n은 10 내지 20,000의 유리수, 상기 l은 10 내지 1,000의 유리수, x는 1 내지 5의 정수이다.)

[0024] 상기 삼중블록 고분자는 하기 화학식 3으로 표시되는 것이 더욱 바람직하다.

[0025] [화학식 3]



[0026]

[0027] 상기 화학식 3에서,

[0028] 상기 m'은 10 내지 1,000의 유리수, 상기 n'은 10 내지 20,000의 유리수, 상기 l'은 10 내지 1,000의 유리수이다.

[0029] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 삼중블록 고분자를 포함하는 고분자 전해질 막에 관한 것이다.

[0030] 상기 삼중블록 고분자는 상기 화학식 2로 표시되는 것이 바람직하다.

[0031] 상기 삼중블록 고분자는 상기 화학식 3으로 표시되는 것이 더욱 바람직하다.

[0032] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, 상기 고분자 전해질 막을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[0033] 본 발명의 다른 대표적인 일 측면에 따르면, (A) 하기 화학식 1로 표시되는 삼중블록 고분자를 합성하는 단계;

[0034] (B) 상기 고분자에 이온교환 작용기를 도입하는 단계; 및

[0035] (C) 상기 이온교환 작용기가 도입된 고분자를 막으로 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법으로서,

[0036] [화학식 1]

[0037] [A]-[B]-[A]

[0038] 상기 화학식 1에서,

[0039] 상기 A블록은 비닐피리딘을 포함하고,

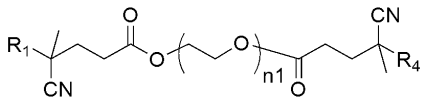
[0040] 상기 B블록은 에틸렌옥사이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법에 관한 것이다.

[0041] 상기 (A) 단계는

[0042] (A1) 하기 화학식 4로 표시되는 공중합체를 제조하는 단계; 및

[0043] (A2) 상기 공중합체 및 비닐 피리딘 단량체를 중합시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법으로서,

[0044] [화학식 4]

[0045] 


[0046] 상기 화학식 4에서,

[0047] 상기 $R_1$은 $S=CR_5-S-$ 또는 $R_5-S-(C=S)-S-$ 이고,

[0048] 상기 $R_4$는 $-S-CR_5=S$ 또는 $-S(C=S)-SR_5$ 이며,

[0049] 상기 $R_5$는 페닐기, 도데실기, 카르복실기 및 메톡시페닐기 중에서 선택되고, 상기 n1은 100 내지 500의 유리수인 것이 바람직하다.

[0050] 상기 (A2) 단계에서 상기 공중합체 및 비닐 피리딘 단량체는 1:200 내지 800의 몰 비로 중합시키는 것이 바람직하다.

[0051] 상기 (A2) 단계에서 상기 공중합체 및 비닐 피리딘 단량체는 1:300 내지 500의 몰 비율로 중합시키는 것이 바람직하다.

[0052] 상기 제조방법은 (D) 고분자 막을 건조시키는 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

[0053] 상기 (D) 단계는

[0054] (D1) 30 내지 50 ℃의 온도에서 5 내지 15 시간 동안 건조시키는 제1 건조단계;

[0055] (D2) 50 내지 70 ℃의 온도에서 1 내지 5 시간 동안 건조시키는 제2 건조단계; 및

[0056] (D3) 70 내지 90 ℃의 온도에서 1 내지 5 시간 동안 건조시키는 제3 건조단계;를 포함하며,

[0057] 각 건조단계의 온도는 제1 건조단계 < 제2 건조단계 < 제3 건조단계인 것이 바람직하다.

## *발명의 효과*

[0058] 본 발명은 종래의 PVdF-HFP 등과 같은 지지체의 사용 없이도 높은 기계적 특성과 이온 전도도를 나타낼 수 있는 고분자 전해질용 삼중블록 고분자를 제공할 수 있다.

[0059] 상기 삼중블록 고분자는 에틸렌 옥사이드가 고분자 주쇄에 포함되어 있어 고분자 사슬 내에 리튬 이온의 이동 채널을 형성함으로써, 이온 전도도의 향상과 함께 블록구조에 기인한 기계적 특성의 증가를 유도하여 높은 이온 전도도와 기계적 물성을 갖는 고 성능의 겔형 고분자 전해질 막과 이를 이용한 리튬 이차전지를 제공하는데도 현저한 효과를 나타낸다.

## *도면의 간단한 설명*

[0060] 도 1의 (a)는 제조예 1의 4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid 구조를 $^1$H-NMR 분광법으로 분석한 결과를 나타낸 것이고, (b)는 제조예 2의 macro CTA(in $CDCl_3$)를 $^1$H-NMR 분광법으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 1 내지 3의 삼중블록 고분자 구조를 $^{1}$H-NMR 분광법으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 제조예 3-1 내지 3-3의 삼중블록 고분자의 분자량 분포를 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 1 내지 3의 PEG-crosslinked 삼중블록-타입 겔 고분자 전해질 막을 나타낸 사진으로, (a)는 실시예 2(1:300), (b)는 실시예 1(1:500), (c)는 실시예 3(1:700)를 나타낸다.

도 5는 실시예 1 내지 3의 PEG-crosslinked 삼중블록-타입 겔 고분자 전해질 막(triblock-type gel polymer electrolyte films)을 적외선 분광법을 통하여 그 구조를 확인한 것이다.

도 6은 실시예 1 내지 3의 삼중블록 고분자 전해질 막(Triblock (1:500), Triblock (1:300), Triblock (1:700))의 PVP 분자량에 따른 형상(morphology)를 SEM(scanning electron microscopy) 분석을 실시한 것으로, (a)는 실시예 2(1:300), (b)는 실시예 1(1:500), (c)는 실시예 3(1:700)를 나타내며, (e), (f), (g)는 각각 (a), (b), (c)를 확대한 것이다.

도 7은 실시예 1 내지 3의 삼중블록 고분자 전해질 막(Triblock (1:500), Triblock (1:300), Triblock (1:700)) 및 대조군인 PVP를 이용한 전해질 막을 UTM을 이용하여 응력 변형 곡선(stress-strain curve, SS-curve)을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 1 내지 3의 삼중블록 고분자 전해질 막(Triblock (1:500), Triblock (1:300), Triblock (1:700))에 대한 열 중량 분석(thermogravity analysis, TGA)을 통해 열적 안정성을 확인한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 1 내지 3의 삼중블록 고분자 전해질 막(Triblock (1:500), Triblock (1:300), Triblock (1:700))을 시차주사 열량 측정기기(differential scanning calorimetry, DSC)를 이용하여 유리 전이 온도를 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 1 내지 3의 삼중블록 고분자 전해질 막(Triblock (1:500), Triblock (1:300), Triblock (1:700))의 이온 전도도를 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 통해 측정한 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 2의 삼중블록 고분자 전해질 막(Triblock (1:300))에 대한 CV 측정을 통해 전기화학적 안정성을 확인한 결과를 나타낸 것이다.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0061] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0062] 본 발명에 따른 제어 라디칼 중합(controlled radical polymerization)은 일반적인 라디칼 중합(radical polymerization)에서 쉽게 나타나는 라디칼의 간의 짝지음(coupling) 반응이나 불균일(disproportionation) 반응 등의 비가역적 종결반응(termination reaction)을 억제할 수 있어 고분자의 분자량, 구조 등을 조절할 수 있는 고분자 중합 기술로 일반적인 라디칼 반응의 메커니즘과 달리 전파 단계(propagation step)에서 활성종(active species)과 휴면종(dormant species)의 가역적인 평형 반응에 의해 라디칼의 반응성을 조절할 수 있다는 특징(feature)을 갖고 있다.

[0063] 특히, 이러한 활성 종과 휴면 종 사이의 평형반응은 매우 빠른 속도로 일어나기 때문에 고분자 사슬의 성장이 일정하게 이루어지게 되어 좁은 분자량 분포(narrow polydispersity index)를 가지는 고분자가 만들어지며, 휴면종의 상태로 고분자 사슬에 남아있는 조절 라디칼 중합 에이전트(agent)는 다른 단량체의 도입이나 구조 변형 등을 통해 다양한 구조를 갖는 블록 공중합체를 만들 수 있다는 장점이 있다.

[0064] 따라서, 본 발명에서는 제어 라디칼 중합(controlled radical polymerization)을 도입하여 양 비닐 피리딘 사이에 PEG 단량체가 도입된 삼중블록 고분자를 합성하고 이를 이용한 고분자 전해질 막을 제조함으로써, 폴리비닐피리딘과 폴리에틸렌옥사이드가 중합된 고분자를 사용한 전해질보다 더욱 향상된 기계적 특성과 이온 전도도를 갖는 겔형의 고분자 전해질 막을 제공하고자 하는 것이다.

[0065] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는 고분자 전해질용 삼중블록 고분자로서,

[0066] [화학식 1]

[0067] [A]-[B]-[A]

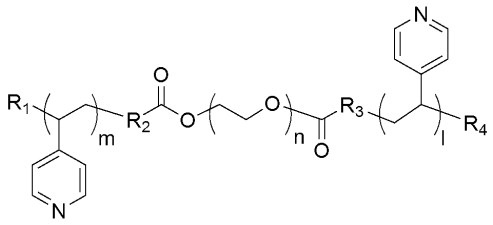
[0068] 상기 화학식 1에서,

[0069] 상기 A블록은 비닐피리딘을 포함하고,

[0070] 상기 B블록은 에틸렌옥사이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질용 삼중블록 고분자를 제공한다.

[0071] 상기 삼중블록 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 것이 바람직하다.

[0072] [화학식 2]

[0073] 

[0074] 상기 화학식 2에서,

[0075] 상기 $R_1$은 $S=CR_5-S-$ 또는 $R_5-S-(C=S)-S-$ 이고,

[0076] 상기 $R_4$는 $-S-CR_5=S$ 또는 $-S(C=S)-SR_5$ 이며,

[0077] 상기 $R_2$ 및 $R_3$는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로, $-(CH_2)_2-$, $-C(CH_3CN)-(CH_2)_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH_2-$ 및 $-(CH_2)_2-C(CH_3CN)-$ 중에서 선택되고,

[0078] 상기 $R_5$는 페닐기, 도데실기, 카르복실기 및 메톡시페닐기 중에서 선택되며,

[0079] 상기 m은 10 내지 1,000의 유리수, 상기 n은 10 내지 20,000의 유리수, 상기 l은 10 내지 1,000의 유리수, x는 1 내지 5의 정수이다. 더욱 바람직하게는 상기 m은 150 내지 350의 유리수, 상기 n은 400 내지 500의 유리수, 상기 l은 150 내지 350의 유리수인 것이다.

[0080] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 삼중블록 고분자를 포함하는 고분자 전해질 막으로서,

[0081] [화학식 1]

[0082] [A]-[B]-[A]

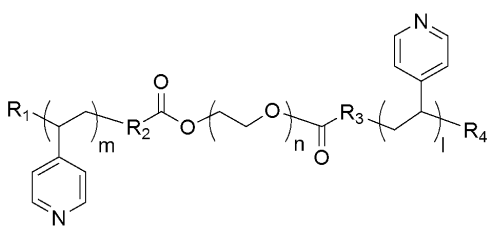
[0083] 상기 화학식 1에서,

[0084] 상기 A블록은 비닐피리딘을 포함하고,

[0085] 상기 B블록은 에틸렌옥사이드를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막을 제공한다.

[0086] 상기 삼중블록 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 것이 바람직하다.

[0087] [화학식 2]

[0088] 

[0089] 상기 화학식 2에서,

[0090] 상기 $R_1$은 $S=CR_5-S-$ 또는 $R_5-S-(C=S)-S-$ 이고,

[0091] 상기 $R_4$는 $-S-CR_5=S$ 또는 $-S(C=S)-SR_5$ 이며,

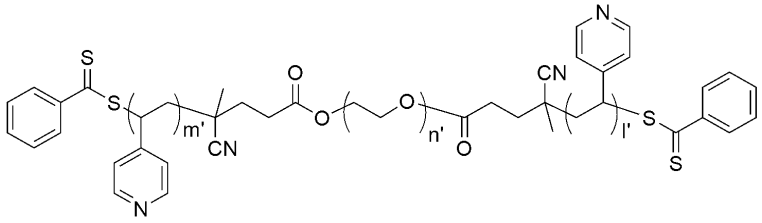
[0092] 상기 $R_2$ 및 $R_3$는 서로 동일하거나 상이하며 각각 독립적으로, $-(CH_2)_2-$, $-C(CH_3CN)-(CH_2)_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH_2-$ 및 $-(CH_2)_2-C(CH_3CN)-$ 중에서 선택되고,

[0093] 상기 $R_5$는 페닐기, 도데실기, 카르복실기 및 메톡시페닐기 중에서 선택되며,

[0094] 상기 m은 10 내지 1,000의 유리수, 상기 n은 10 내지 20,000의 유리수, 상기 l은 10 내지 1,000의 유리수, x는 1 내지 5의 정수이다. 더욱 바람직하게는 상기 m은 150 내지 350의 유리수, 상기 n은 400 내지 500의 유리수, 상기 l은 150 내지 350의 유리수인 것이다.

[0095] 더욱 더 바람직하게는 상기 삼중블록 고분자는 하기 화학식 3으로 표시되는 것이다. 하기 화학식 3의 구조는 다른 구조의 고분자를 사용한 경우와는 다르게 고분자 전해질 막의 이온 전도도 및 인장강도에 있어서 급격히 향상된 효과를 나타내는 것을 확인하였다.

[0096] [화학식 3]

[0097] 

[0098] 상기 화학식 3에서,

[0099] 상기 m'은 10 내지 1,000의 유리수, 상기 n'은 10 내지 20,000의 유리수, 상기 l'은 10 내지 1,000의 유리수이다.

[0100] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, (A) 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 합성하는 단계;

[0101] (B) 상기 고분자에 이온교환 작용기를 도입하는 단계; 및

[0102] (C) 상기 이온교환 작용기가 도입된 고분자를 막으로 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질 막의 제조방법을 제공한다.

[0103] [화학식 1]

[0104] [A]-[B]-[A]

[0105] (단, 상기 화학식 1에서,

[0106] 상기 A블록은 비닐피리딘을 포함하고,

[0107] 상기 B블록은 에틸렌옥사이드를 포함하는 것이 바람직하다.)

[0108] 또한, 상기 제조방법은 (D) 고분자 막을 건조시키는 단계를 더 포함하는 것이 더욱 바람직하다.

[0109] 상기 고분자 전해질 막의 제조방법을 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.

[0110] 상기 (A) 단계는 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 합성하는 단계로, (A1) 하기 화학식 4로 표시되는 공중합체를 제조하는 단계; 및 (A2) 상기 공중합체 및 비닐 피리딘(vinyl pyridine)을 중합시키는 단계;를 포함하는 것이 바람직하다.

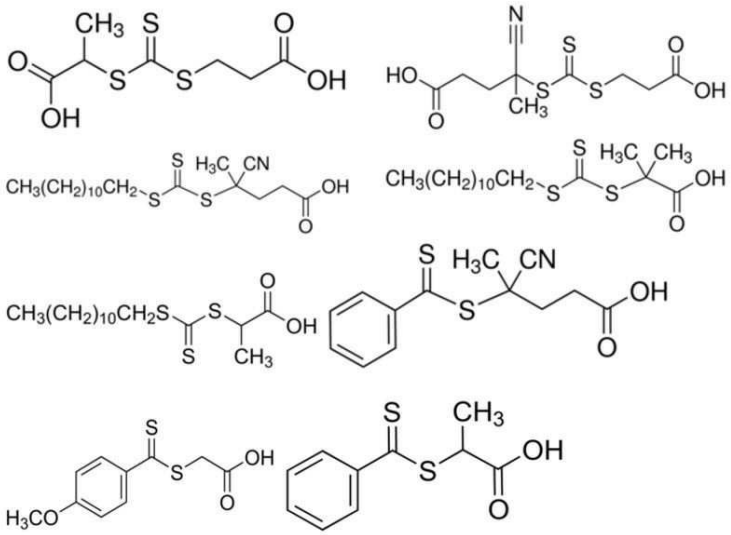
[0111] 상기 (A1) 단계는 하기 화학식 4로 표시되는 공중합체를 제조하는 단계이다. 상기 공중합체는 RAFT(reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization) agent를 에틸렌옥사이드를 포함하는 단량체와의 커플

링(coupling) 반응을 통해 합성하는 것이 바람직하다.

[0112] 보다 상세하게는 상기 RAFT agent, 에틸렌옥사이드를 포함하는 단량체, 및 첨가제를 용매에 용해시킨 후 커플링제를 투입하고 1 내지 3일 동안 교반하여 반응시켰다. 반응이 완료된 후에는 여과, 농축 및 세척 공정을 통해 불순물을 제거하여 상기 공중합체를 제조하였다.

[0113] 상기 RAFT agent는 4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid, 2-(2-Carboxyethylsulfanylthiocarbonylsulfanyl)propionic acid, 4-((((2-Carboxyethyl)thio)carbonothioyl)thio)-4-cyanopentanoic acid, 4-Cyano-4-[(dodecylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl]pentanoic acid, 2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid, 2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)propionic acid, 4-Cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid, 2-(4-Methoxyphenylcarbonothioylthio)ethanoic acid, 및 2-(Phenylcarbonothioylthio)propanoic acid 중에서 선택되는 것이 바람직하다(하기 구조식 1 참조).

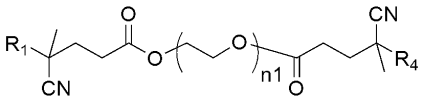
[0114] [구조식 1]

[0115] 

[0116] 상기 에틸렌옥사이드를 포함하는 단량체로는 Polyethylene glycol(PEG)를 사용하는 것이 바람직하며, 상기 PEG는 이온전도기 및 가교제 역할을 하여 기계적 특성과 이온전도성을 향상시키는 것을 확인하였다.

[0117] 상기 커플링제는 N,N'-dicyclohexylcabodiimide, 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide(EDC), Diisopropylcarbodiimide(DIC), 및 N-cyclohexyl-N'-(2-morpholinoethyl)carbodiimide-methyl-p-toluenesulfonate(CMC) 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0118] [화학식 4]

[0119] 

[0120] 상기 $R_1$은 $S=CR_5-S-$ 또는 $R_5-S-(C=S)-S-$ 이고,

[0121] 상기 $R_4$는 $-S-CR_5=S$ 또는 $-S(C=S)-SR_5$ 이며,

[0122] 상기 $R_5$는 페닐기, 도데실기, 카르복실기 및 메톡시페닐기 중에서 선택되고, 상기 n1은 100 내지 500의 유리수이다.

[0123] 상기 (A2) 단계는 상기 화학식 4의 공중합체 및 비닐 피리딘(vinyl pyridine)을 중합시켜 상기 화학식 1로 표시되는 고분자를 제조하는 단계이다.

[0124] 보다 상세하게는, 비닐 피리딘 및 상기 공중합체를 개시제와 함께 용해시키고 산소를 제거한 후, 1 내지 3일 동안 50 내지 90 ℃의 온도에서 반응시키는 것이 바람직하다. 반응이 완료된 후에는 불순물을 제거하고 진공분위기 하에서 건조시켜 최종적으로 상기 고분자를 제조할 수 있다. 상기 반응 온도 및 시간의 범위를 벗어나는 경

우에는 반응 수율이 급격히 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

[0125] 이때, 상기 공중합체와 비닐 피리딘은 1: 200 내지 800의 몰 비율로 투입하는 것이 바람직한데, 상기 범위를 벗어나는 경우에는 고분자 전해질의 성능이 저하될 수 있어 바람직하지 않다. 더욱 바람직하게는 1: 300 내지 500인 것으로, 상기 범위 내에서 이차전지의 가역 용량이 급격히 향상된 것을 확인하였다.

[0126] 상기 (B) 단계는 상술한 고분자에 이온교환 작용기를 도입하는 단계이다.

[0127] 보다 상세하게는, 상기 (A) 단계를 통해 합성된 고분자를 60 내지 100 ℃의 온도에서 1 내지 3시간 동안 용매에 용해시킨 후, 여기에 이온교환을 위한 BMIM-TFSI(bis(trifluoromethylsulfonyl)imide) 및 LiTFSI를 첨가한 후 60 내지 100 ℃의 온도에서 10 내지 100분 동안 교반하여 반응시키는 것이 바람직하다. 만일 상기 반응 온도 및 시간 범위를 벗어나는 경우에는 이온교환 작용기가 도입되기 어려운 문제점이 발생할 수 있으므로 바람직하지 않다.

[0128] 상기 (C) 단계는 상기 (B) 단계를 통해 이온교환 작용기가 도입된 고분자를 막으로 제조하는 단계이다.

[0129] 상기 이온교환 작용기가 도입된 고분자는 막으로 제조하기에 앞서, 먼저 여과 공정을 거치는 것이 더욱 바람직하다. 상기 여과 공정은 상기 고분자가 용액 상태이므로 코튼 울 볼 등을 사용하여 여과하는 것이 바람직하며, 상기 여과 공정을 통해 염을 제거할 수 있다.

[0130] 상기 여과 공정을 거진 고분자 용액은 PP(Polypropylene) 플레이트(plate) 등에 캐스팅하여 막으로 제조하는 것이 바람직하다.

[0131] 상기 (D) 단계는 고분자 막을 건조시키는 단계로서, 후술하는 3 단계에 걸쳐 수행되는 것이 바람직하다.

[0132] 상기 (D) 단계는 (D1) 30 내지 50 ℃의 온도에서 5 내지 15 시간 동안 건조시키는 제1 건조단계; (D2) 50 내지 70 ℃의 온도에서 1 내지 5 시간 동안 건조시키는 제2 건조단계; 및 (D3) 70 내지 90 ℃의 온도에서 1 내지 5 시간 동안 건조시키는 제3 건조단계;를 포함하는 것이 바람직하다.

[0133] 더욱 바람직하게는, 상기 각 건조단계의 온도 크기는 제1 건조단계 < 제2 건조단계 < 제3 건조단계인 것으로, 만일 상기 각 건조 단계의 온도 및 시간 범위를 벗어나는 경우에는 전해질 막의 제막화가 잘 이루어지지 않는 문제점이 발생할 수 있으므로 바람직하지 않다.

[0134] 상기 제조방법은 하기 조건 (ⅰ) 내지 (iii)를 충족시키는 것이 더욱 더 바람직한데, 하기 조건 (ⅰ) 내지 (iii)를 모두 충족시키는 경우에는 두 번째 싸이클 이후에는 고분자 전해질의 부 반응이 전혀 일어나지 않아 두 전극 간의 단락 현상이 발생하지 않는 것을 확인하였다. 그러나, 만일 하기 조건 (ⅰ) 내지 (iii) 중 어느 하나라도 충족시키지 않는 경우에는 상기 부 반응으로 인한 두 전극 간의 단락 현상이 발생하는 것을 확인하였다.

[0135] (ⅰ) 상기 화학식 4의 상기 $R_1$은 $S=CR_5-S-$이고, 상기 $R_4$는 $-S-CR_5=S$이며, 상기 $R_5$는 페닐기인 것을 사용하고,

(ii) 상기 (A2) 단계에서 상기 공중합체 및 비닐 피리딘 단량체는 1: 300 내지 500의 몰 비율로 중합시키며,

(iii) 상기 (D1) 단계는 37 내지 43 ℃의 온도에서 11 내지 13 시간 동안 수행되고, 상기 (D2) 단계는 57 내지 63 ℃의 온도에서 1 내지 3 시간 동안 수행되며, 상기 (D3) 단계는 77 내지 83 ℃의 온도에서 1 내지 3 시간 동안 수행되는 것.

[0136] 아울러, 상기 삼중블록 고분자에 대한 설명은 앞서 설명한 내용과 동일하므로 생략하기로 한다.

[0137] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

[0138] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며, 아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

[0139] **시약 및 기기**

[0140] Poly(ethylene glycol)(PEG, Mn:4,000), Triethylamine(TEA), Methanesulfonyl chloride(MsCl), Bis(thiobenzoyl) disulfide, 4,4′ -Azobis(4-cyanovaleric acid))(ABCVA), 4-Vinylpyridine(4-VP), N,N′ -Dicyclohexylcarbodiimide(DCC), 4-(Dimethylamino)pyridine(DMAP), 및1-Butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide(BMIM-TFSI)는 Sigma-Aldrich사 로부터 구매한 것을 사용하였고, Bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt(LiTFSI)는 TCI사 로부터 구매한 것을 사용하였다. 모든 시약은 상용되는 제품을 구매 하였으며, 중합을 위해서는 HPLC 등급 용매를 사용하고 모든 화학 물질을 정제하지 않고 그대로 사용하였다.

[0141] $^{1}H$ NMR 스펙트럼은 $CDCl_3$를 사용하는 Agilent 400-MR(400 MHz) 기기로부터 얻어졌고, FT-IR은 Perkin Elmer Spectrum Two ATR에서 4000-400 $cm^{-1}$의 범위에서 측정되었다.

[0142] 분자량은 Gel GPC에 의해 결정되었으며, GPC 테스트는 30 ℃에서 DMF를 용리 용매로 사용하여 Agilent 1200 Infinity Series에서 수행하였다. 보정을 위해, polystyrene(Mn = 600-106 g $mol^{-1}$)을 보정 물질로 사용하였다.

[0143] 고분자 겔 전해질 막의 열 안정성은 시차 주사 열량계(DSC) 및 열 중량 분석(TGA)으로 분석하였고, 모든 막은 40 ℃ 온도의 진공 분위기하에서 밤새 건조시켜 사용하였다. TGA는 Scinco TGA-N 1500을 사용하여 50~750 ℃의 온도 범위에서 10 ℃/min의 주사 속도로 질소를 흐르게 하였다. DSC는 Perkin Elmer4000에서 - 80 내지 200 ℃ 범위에서 수행되었고, 스캐닝 속도(Scanning rate)는 1회 싸이클에서 40 ℃/min, 2회 싸이클에서는 10 ℃/min이다.

[0144] 고분자 겔 전해질 막의 인장 특성은 Universal testing machine(UTM, Shimadzu EZ-L)에서 측정하였다. 막은 40 mm × 10 mm(총) 및 20 mm × 10 mm(테스트 면적)의 넓은 직사각형 모양으로 절단되었고, 당김 조건은 크로스헤드 속도 5 mm $min^{-1}$이다.

[0145] 겔형 고분자 전해질 막의 이온 전도도(σ)는 EC-LAB에서 전기 화학 임피던스 분광법(EIS)으로 측정하였고, 막을 원형 디스크로 절단하고 2 개의 스테인레스 스틸(SS) 디스크 사이에 놓고,

$$\sigma = \frac{l}{R \times S}$$

[0146] (식 1)

[0147] 상기 식 1에서, 상기 R, S 및 I는 각각 SS 디스크의 저항 및 멤브레인의 두께에 해당한다. 전기화학임피던스 분광법(EIS)은 다양한 온도에서 300kHz ~ 2 MHz의 주파수 및 10 mV의 잠재적 진폭으로 수행되었다.

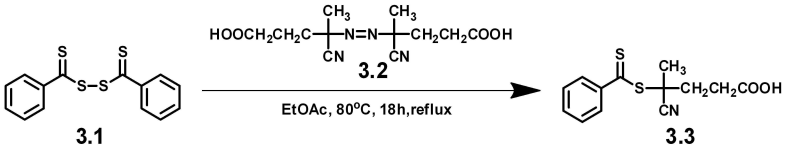
[0148] 고분자 겔 전해질 막의 전기 화학적 안정성은 2032 코인 셀(Coin cells)을 사용하는 순환 전압 전류법(Biologic SP-200)에 의해 측정되었고, 코인 셀은 글러브 박스, 작업 전극으로는 스테인레스 스틸(SS) 디스크, 카운터 및 참조 전극으로는 리튬 디스크로 만들었다. 측정은 1 $mVs^{-1}$의 스캔 속도에서 3 ~ 5 V($Li^{+}$ / Li 대비)의 25 ℃에서 수행되었다.

[0149] 표면 이미지를 보기 위해 JEOL JSM-7000F 장비를 사용하여 주사 전자 현미경(SEM)을 촬영했고, 측정하기 전에 모든 막을 진공하에 40 ℃에서 밤새 완전히 건조시켰다.

[0150] **제조예 1: 4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid(RAFT agent)의 합성**

[0151] 4,4-azobis(4-cyanopentanoic acid)(0.452 g, 1.38 mmol) 및 di(thiobenzoyl) disulfide(0.584 g, 2.10 mmol)는 마그네틱 바가 들어있는 50 ml의 two-neck flask에서 8 ml의 에탄올에 용해시켰다. 질소 분위기 하에서 용액을 75 ℃의 온도로 18시간 동안 리플럭스하였다. 그리고 크루드 용액(crude solution)은 용리 용매(eluent solvent)로서 헥산:에틸아세테이트(hexane:ethyl acetate(7:3))를 사용한 실리카겔 컬럼 크로마토그래피로 분리(isolate)하였다.

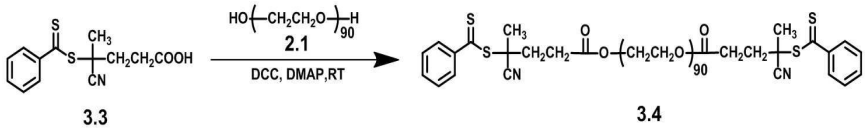
[0152] [반응식 1]

[0153] 


[0154] **제조예 2: macro CTA(chain transfer agent)의 합성**

[0155] 먼저, 4-cyano-4-(phenylcarbonothioylthio)pentanoic acid(0.1 g, 0.35 mmol) 및 PEG(0.464 g, 0.116 mmol)는 4-dimethylamino pyridine(DMAP)를 촉매량의 4-dimethylamino pyridine(DMAP)(10 mg)과 함께 10 ml DCM(Dichloromethane)에 용해시켰다. 그리고, 용액은 균일해질 때까지 교반한 후, DCM(10 ml)에 용해된 N,N'-dicyclohexylcabodiimide(DCC)(73.6 mg, 0.35 mmol)를 투입하고 2일 동안 교반하여 반응시켰다. 교반이 끝난 후 용액은 부산물(dicyclohexylurea)을 제거하기 위하여 여과하고 여과액은 농축시켰다. 그리고 용액을 에테르에 침전시키고, 침전물을 DCM에 용해시켜 pH 9의 물로 3 내지 4회 세척하였다. 세척이 끝난 후 물은 무수 마그네슘 설페이트를 이용하여 제거하고, 최종적으로 용액을 농축시키고 에테르에 침전시켰다.

[0156] [반응식 2]

[0157] 


[0158] **제조예 3-1 내지 3-3: pyridine-PEG-pyridine triblock copolymer의 합성**

[0159] 중합 반응은 4-vinyl pyridine을 80 ℃에서 감압 증류하여 억제제(hydroquinone)를 제거하였다. 감압 증류 후에는 4-vinyl pyridine 및 macro CTA를 5 ml THF의 azobisisobutyronitrile(AIBN)와 함께 용해시켰다. 그리고 용액은 마그네틱 바와 함께 50 ml 쉬링크-플라스크(Schlenk-flask)에 단단히 밀봉시켰다. 준비된 용액으로부터 산소가 제거되기 위하여, 냉동-펌프-해동(freezing-pump-thaw) 싸이클을 3번 이상 실시하였다. 탈기 후에는 플라스크를 단단히 밀봉하고 이틀 동안 75 ℃의 온도에서 교반하였다. 플라스크를 급속히 냉동시켜 반응을 종결시키고 나서 용액은 에테르에 침전시켰다. 보다 정제된 생성물을 얻기 위하여 하루 동안 에테르 용매를 사용하여 속시렛 추출법(soxhlet extraction)으로 추출하였다. 최종적으로 생성물은 진공 분위기 하에서 1일 동안 건조시켰다.

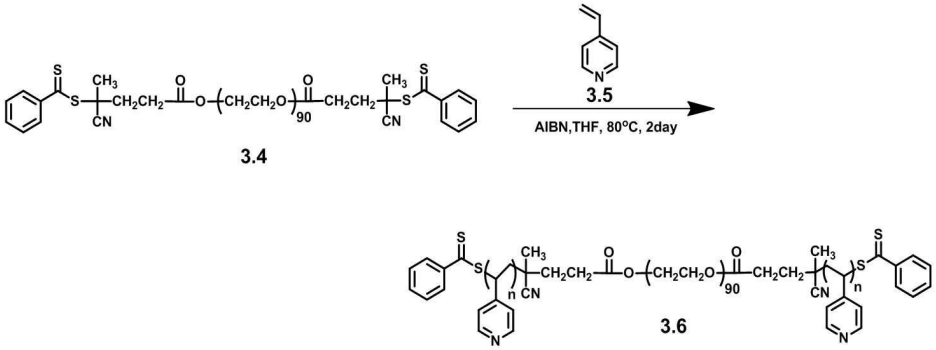
[0160] 단, 하기 표 1에서 보는 바와 같이, macro CTA 및 4-vinyl pyridine의 몰 비율을 각각 1:300, 1:500, 1:700로 조절하여 서로 다른 PVP 분자량을 갖는 triblock(1:300), triblock(1:500), triblock(1:700) 고분자를 합성하였다.

*표 1*

[0161]

| 구분 | macro CTA | | 4-vinyl pyridine | |
|---|---|---|---|---|
| | g | mmol | g | mmol |
| 제조예 3-1 (triblock(1:500)) | 0.1 | 0.022 | 1.15 | 11 |
| 제조예 3-2 (triblock(1:300)) | 0.1 | 0.022 | 0.69 | 6.6 |
| 제조예 3-3 (triblock(1:700)) | 0.1 | 0.022 | 1.61 | 15.4 |

[0162] [반응식 3]



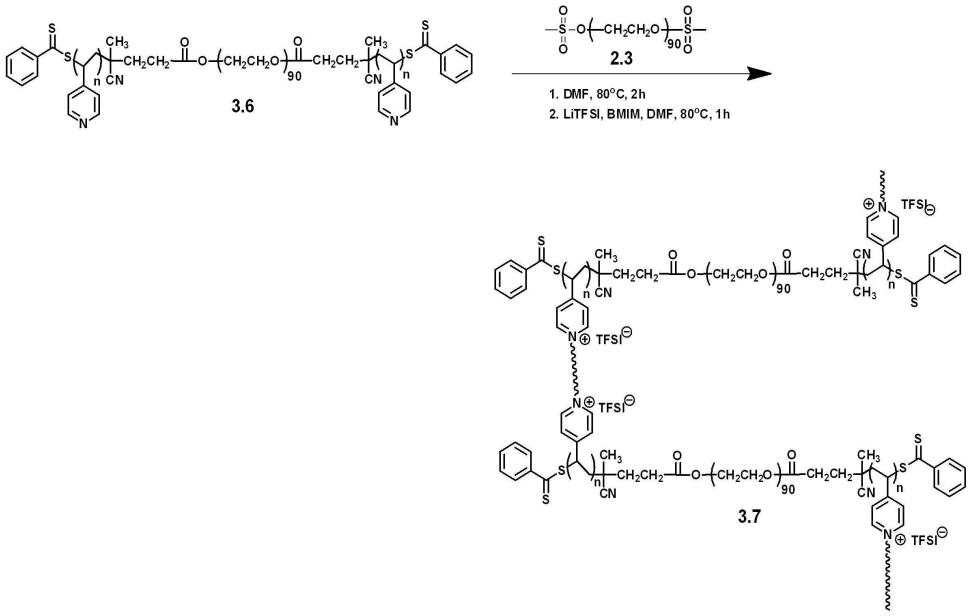

[0163]

[0164] (단, 상기 반응식 3에서, 상기 n에 있어서, 제조예 3-1의 n은 180-250의 정수, 제조예 3-2의 n은 120-170의 정수, 제조예 3-3의 n은 280-400의 정수이다.)

[0165] **실시예 1: pyridine-PEG-pyridine triblock copolymer membrane의 제조(1:500)**

[0166] 삼중블록 고분자에 이온교환 작용기를 도입하기 위하여 PEG dimesylate를 가교제로 사용하여 제막하였으며, 가교 후 mesylate를 TFSI 음이온으로 교환하여 TFSI 형태의 삼중블록 고분자 전해질 막을 제조하였다. 보다 상세하게는, 먼저 제조예 3-1의 삼중블록 고분자(1:500)(0.412 g) 및 PEG dimesylate(0.336 g, 0.081 mmol)는 10 ml의 anhydrous DMF에 용해시키고 80 ℃의 온도에서 2시간 동안 교반하였다. 이때, BMIM-TFSI(0.5 g, 1.19 mmol) 및 LiTFSI(0.264 g, 0.925 mmol)를 반응 용액에 첨가한 후, 용액을 80 ℃의 온도에서 1시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후 용액은 PP 플레이트에 직접 캐스팅 하기 전에 메실레이트 염을 제거하기 위하여 코튼울 볼로 여과하였다. 그리고 40 ℃ 온도의 진공 분위기 하에서 12시간 동안 건조시킨 후 60 ℃ 온도에서 2시간, 그리고 80 ℃ 온도에서 2시간 동안 추가 실시하였다.

[0167] [반응식 4]




[0168]

[0169] (단, 상기 반응식 4에서, 상기 n은 180-250의 정수이다.)

[0170] **실시예 2 내지 3: pyridine-PEG-pyridine triblock copolymer membrane의 제조(1:300, 1:700)**

[0171] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 제조예 3-1 대신에 제조예 3-2 및 3-3의 삼중블록 고분자를 각각 사용하였다(단, 상기 반응식 4에서의 n값은 실시예 2는 120-170의 정수, 실시예 3은 280-400의 정수이다.)

[0172] **실험예 1: 구조 분석**

[0173] 제조예의 삼중블록 고분자 구조를 $^{1}$H-NMR 분광법으로 분석하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0174] 도 1을 참조하면, 비닐 피리딘(vinyl pyridine)의 비닐 그룹(vinyl group)에 기인하는 10, 11번 피크(1.5 ppm)와 피리딘 그룹(pyridine group)에 기인하는 12, 13번 피크(6.4, 8.3 ppm) 피크를 확인할 수 있다. 또한, 기존의 macro CTA에서 나오던 피크(1, 2, 3, 4 그리고 6번 피크)들은 새롭게 생긴 피크와 오버랩(overlap)되어 확인이 불가능하였으나, 5, 7, 8 그리고 9번 피크(at 2.6, 4.2, 3.7, 3.6 ppm)을 확인함으로써 합성이 성공적으로 이루어짐을 알 수 있었다. 특히, 넣어준 모노머(monomer)인 비닐 피리딘(vinyl pyridine (3.5))의 양이 증가함에 따라 비닐 피리딘(vinyl pyridine)에 기인하는 10, 11, 12 그리고 13번의 피크가 점점 커짐을 확인할 수 있었으며, 이에 따라 모노머(monomer)의 양이 증가할수록 삼중블록(triblock) 고분자 내에 피리딘 단위(pyridine unit)가 더 많이 도입됨을 확인할 수 있다.

[0175] 추가적으로 겔 투과 크로마토그래피(gel permeation chromatography, GPC)를 이용하여 합성한 삼중블록 공중합체(triblock copolymer)의 분자량 분포를 확인하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다. GPC 분석 결과, 기대한 바와 같이 넣어준 모노머(monomer)의 양의 증가에 따라 분자량이 증가하였으며, 세 고분자 모두 다분산 지수(polydisperisity index, PDI)가 1.35 이하의 낮은 값을 나타내었으며, 이러한 결과로부터 RAFT중합을 통해 분자량의 제어가 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다(표 2).

*표 2*

[0176]

| Polymer | [4-VP]/[CTA] | [AIBN]/[CTA] | Mn | Mw | PDI |
|---|---|---|---|---|---|
| Triblock (1:700) | 700 | 0.8 | 89,900 | 105,000 | 1.17 |
| Triblock (1:500) | 500 | 0.8 | 61,700 | 73,800 | 1.19 |
| Triblock (1:300) | 300 | 0.8 | 40,000 | 52,600 | 1.31 |

[0177] 이때, PEG에 의한 가교도와 리튬 염의 양은 우리가 이전의 연구 결과에서 보고하였던 PEG-crosslinked PVP-based 겔 고분자 전해질(gel polymer electrolyte)에서 얻은 최적화 조성인 피리딘(pyridine) 당 PEG의 개수를 45:1로, 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide) 대비 Li 이온의 양([EO:$Li^{+}$])을 [10:1]로 고정하였다. 또한, 이온성 액체(BMIM-TFSI)를 가소제로 사용하였으며, 동일한 양의 이온성 액체(BMIM-TFSI)와 LiTFSI를 다공성(porous) PVdF-HFP 지지체(support)에 함침시킨 PVdF-HFP-based 겔 고분자 전해질(gel polymer electrolyte)을 제조하여 대조군으로 사용하였다.

[0178] 실시예 1 내지 3의 PEG-crosslinked 삼중블록-타입 겔 고분자 전해질 막(triblock-type gel polymer electrolyte films)은 적외선 분광법을 통하여 그 구조를 확인하였으며, 가교가 진행되지 않은 삼중블록(triblock) 고분자와 PEG-dimesylate의 FT-IR을 대조군으로 사용하여 구조를 확인하여 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0179] 도 5를 참조하면, 1596 $cm^{-1}$에서 나타나는 피리딘(pyridine)의 방향족(aromatic) C=N stretching에 대한 피크가 PEG과 가교 후 방향족(aromatic) C=$N^{+}$ stretching에 대한 피크(1604 $cm^{-1}$)로 이동하는 것을 확인하였으며, PEG dimesylate의 S=O stretching 피크(1170 $cm^{-1}$)가 사라지고, TFSI의 C-F stretching 피크(1190 $cm^{-1}$)가 나타나는 것을 확인하였다. 따라서, 가교와 함께 음이온 교환이 성공적으로 이루어짐을 확인하였다.

[0180] **실험예 2: SEM 분석**

[0181] 실시예 1 내지 3의 삼중블록 고분자 전해질 막(Triblock (1:300), Triblock (1:500), Triblock (1:700))의 PVP 분자량에 따른 형상(morphology)를 SEM(scanning electron microscopy) 분석을 실시하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0182] 도 6을 참조하면, 3개의 삼중블록 고분자(triblock copolymer) 모두 미세구역 분리(microphase separation)에 의한 나노 구조를 확인할 수 있었으며, 고배율로 확대하였을 경우에는 나노 구조에 의한 미세기공(micropore)을 확인할 수 있었다. 이러한 미세기공은 거시적인 기공에서 나타나는 기계적 특성의 감소로 인한 두 전극(two electrodes)간의 단락(shortage)의 문제없이 리튬 이온의 이동 통로로서 사용되어 리튬 이온의 향상을 유도하는 역할을 할 수 있다.

[0183] 특히, 고분자의 분자량에 따른 나노 구조를 비교해 보면 삼중 블록 공중합체의 PVP 영역의 분자량이 증가할수록 나노 구조의 형성에 의해서 생성되는 미세 기공이 점점 줄어 드는 것을 확인할 수 있다. 이러한 현상은 고분자 주쇄로 사용된 삼중 블록 공중합체 내의 PEG이 분자량 4,000으로 고정되어 있기 때문에 전체적으로 PVP 고분자의 분자량이 커질수록 상대적인 PEG의 영향이 줄어들기 때문에 나타났다. 다시 말해, 삼중블록(triblock) 고분자 내에서 PEG의 영향이 줄어들면서 나노 구조의 형성이 어려워지게 되며, 이에 따라서 미세 기공이 줄어드는 결과를 초래한 것으로 판단된다 (도 6 (e), (f) 및 (g)). 이에 따라, 피리딘(pyridine)의 증가에 따라 삼중블록 고분자(triblock copolymer)의 이온 전도도는 감소할 것으로 예상하였다.

[0184] **실험예 3: 기계적 물성 분석**

[0185] 실시예 1 내지 3의 삼중블록 겔형 고분자 전해질(triblock gel polymer electrolyte)이 갖는 나노 구조로 인해 이로부터 얻어진 필름(films)들은 우수한 기계적 특성을 나타낼 것이라 기대하였으며, 이를 확인하기 위하여 UTM을 이용하여 응력 변형 곡선(stress-strain curve, SS-curve)을 측정하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0186] 도 7을 참조하면, PVP 고분자의 분자량이 증가할수록 인장강도와 신장률이 감소하는 것을 확인할 수 있다. 보다 상세하게는 우선, 인장강도를 살펴보면 탄성영역(elastic region)은 PVP의 분자량에 상관없이 1.5 MPa 이상의 높은 값을 나타내었으나 소성영역(plastic region)에서 신장률(strain)에 영향을 받아 인장강도(stress)의 차이가 나타나는 것을 확인하였다.

[0187] 분자량이 증가함에 따라 신장률이 감소하는 현상은 전체적인 결정성 영역의 증가에 의한 것으로 보인다. 앞에서 설명하였던 것과 같이 PVP고분자의 분자량이 증가할수록 상대적으로 고분자 주쇄에 포함된 PEG의 효과는 감소하면서 나노 구조가 약해지게되며, 이에 따라서 상대적으로 결정성 비율의 감소를 유발하게 된다.

[0188] 하지만, 상대적인 결정성 비율의 감소로 인한 신장률의 증가보다 고분자의 분자량이 증가함에 따라 나타나는 전체적인 결정성 영역의 증가에 의해 신장률에 더 큰 영향을 끼쳐 PVP 분자량이 증가할수록 신장률이 감소하는 현상이 나타난 것으로 판단된다.

[0189] 이를 좀 더 자세히 알아보기 위해 우리가 최근 개발한 유사한 분자량을 가지는 PEG-crosslinked PVP 고분자(Mn: 60,000)와 본 발명의 실시예에 따른 PEG-crosslinked PVP-PEG-PVP 삼중블록(triblock) (1:500) (Mn: 61,700)을 피리딘(pyridine) 대 PEG의 비율 (45:1), 이온성 액체의 양(BMIM-TFSI, 0.5 g), 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide) 대비 Li 이온의 양([EO:$Li^+$]-[10:1]) 등의 모든 조건을 동일하게 해준 후 제막하여 두 막의 기계적인 특성을 비교하였다(도 7 (b)). 그 결과, 두 고분자들은 비슷한 분자량을 가졌음에도 불구하고, 나노 구조에 의한 상대적인 결정성 비율의 증가로 인해 삼중블록(Triblock) 젤형 고분자 전해질(gel polymer electrolyte)이 보다 높은 인장강도(tensile strength)를 가지며, 더 많은 PEG의 함량에도 불구하고 더 낮은 신장률(elongation)을 나타내었다.

[0190] 이 결과로부터 비슷한 분자량을 가졌을 경우, 나노 구조에 의한 블록의 형성은 결정성 비율의 증가시켜 상대적인 인장강도의 증가를 유도함을 알 수 있었으며, 이러한 상대적인 결정성 비율의 증가보다 전체적인 결정성 영역의 양이 기계적인 특성에 더 직접적인 영향을 끼치는 것을 알 수 있었다. 이러한 각각의 삼중블록(Triblock) 젤형 고분자 전해질 막의 신장률과 인장강도는 하기 표 3에 나타내었다.

*표 3*

[0191]

| Membrane | Mn | Stress-Strain Curve | |
|---|---|---|---|
| | | Stress(MPa) | Strain(%) |
| Triblock(1:700) | 89,900 | 2.37 | 135 |
| Triblock(1:500) | 61,700 | 4.29 | 578 |
| Triblock(1:300) | 40,000 | 5.33 | 682 |
| PVP(45:1) | 60,000 | 1.23 | 715 |

[0192] 또한, 삼중블록 고분자(triblock copolymer)가 리튬 이차전지의 전해질로 사용되기 위해서는 전지의 작동 중에 발생하는 열에 안정해야 하므로, 열 중량 분석(thermogravity analysis, TGA)을 통해 삼중 블록 공중합체 전해질 막의 열적 안정성을 확인하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0193] 도 8을 참조하면, 100 ℃ 부근에서 나타나는 무게 감소는 고분자 막 내에 포함된 용매의 증발에 의한 것이며, 그 이후 290 ℃ 이상까지 소재의 분해없이 유지되었다. 290 ℃ 이후에서 PEG의 분해에 의한 무게 감소가 나타났으며, 이후 400 ℃에서 PVP의 분해가 일어나는 것을 확인할 수 있다. 특이한 점은 RAFT 에이전트의 분해에 의한 무게 감소가 관찰되지 않았다는 점이다. RAFT 에이전트의 분해가 나타나는 온도는 일반적으로 약 230 ℃ 부근에서 나타나는 것으로 알려져 있으나, 실시예의 삼중블록 겔형 고분자 전해질(triblock copolymer-based gel polymer electrolyte)에서 RAFT 에이전트가 차지하는 비율이 매우 적어 TGA 그래프에서 무게 감소가 관찰되지 않았다.

[0194] 다음으로, 시차주사 열량 측정기기(differential scanning calorimetry, DSC)를 이용하여 개발된 3가지 조성의 고분자 전해질의 유리 전이 온도를 측정하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다.

[0195] 도 9를 참조하면, 실시예 1 내지 3의 세 고분자 모두 2개의 유리 전이 온도가 각각 -60 ℃, 50 ℃ 근처에서 나타났다. 이와 같이 유리 전이 온도가 2 군데에서 나타난 것은 일반적인 블록 공중합체에서 나타나는 현상으로 본 실험에서는 주쇄에 포함된 PEG에 의한 유리 전이온도가 약 -60 ℃에서 나타났으며, 주 사슬에 기인하는 PVP의 유리 전이온도는 실시예의 PEG-crosslinked-PVP 고분자 전해질과 비슷한 약 50 ℃에서 나타났다. 이로부터 블록의 형성이 성공적으로 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

[0196] 또한, 공중합체 중 PEG의 분자량이 감소할수록 유리 전이온도도 감소하는 경향을 나타났으며 그 결과는 하기 표 4에 나타내었다. 이는 앞서 SEM을 통한 형상(morphology) 분석에서 나타난 것처럼, 낮은 PEG의 분자량을 갖는 공중합체(copolymer)일수록 더 강하게 블록 구조를 유지하기 때문에 더 낮은 유리전이온도를 갖는 것으로 판단된다. 이러한 경향은 기계적인 특성의 결과와도 일치한다. 3 가지 고분자 막에 대한 분해 시작 온도 및 유리 전이 온도 역시 하기 표 4에 나타내었다.

*표 4*

[0197]

| Membrane | TGA | DSC |
|---|---|---|
| | On set decomposition | Tg(℃) |
| Triblock(1:700) | 293 | -59.3 |
| Triblock(1:500) | 296 | -60.1 |
| Triblock(1:300) | 304 | -63.2 |

[0198] 또한, 실시예 1 내지 3 삼중블록 고분자 전해질 막의 이온 전도도를 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 통해 측정하였으며, 그 결과를 도 10에 나타내었다. 단, 이온 전도도는 상온(25 ℃)에서 80 ℃ 범위까지 측정하였으며, 같은 양의 이온성 액체와 LiTFSI염을 사용한 PVdF-HFP 전해질 막을 대조군으로 사용하여 비교하였다.

[0199] 도 10을 참조하면, 삼중 블록 공중합체 전해질 막이 PVdF-HFP 대비 월등히 높은 이온 전도도를 나타내었다. 특히, 가장 높은 이온 전도도를 나타낸 실시예 2(triblock (1:300))의 경우 PVdF-HFP 대비 상온(25 ℃)에서 11배 이상, 80 ℃에서 30배 이상의 높은 전도도를 나타내었다.

[0200] 또한, 삼중블록(triblock) 고분자의 PEG의 분자량에 따른 이온 전도도를 비교해보면 분자량이 증가할수록 이온 전도도는 감소하는 경향을 나타내었으며, 이러한 현상은 SEM 이미지(image) 분석에서 확인한 것과 같이 미세기공의 감소에 의해 리튬 이온의 전도가 어려워지기 때문으로 생각된다.

[0201] 추가로, 나노 구조에 의한 이온 전도도의 영향을 알아보기 위해 분자량과 PEG의 함유량이 비슷한 PEG-crosslinked PVP (45:1)과 실시예 1의 triblock(1:500)을 비교하였다. 비교 결과, 60 ℃ 이상의 고온에서는 비슷한 이온 전도도를 나타냈으나, 저온에서는 큰 차이의 이온 전도도를 나타내었다. 즉, 실시예 1(Triblock (1:500))이 더 높은 전도도를 나타내었다. 이러한 현상이 나타난 이유는 유리 전이 온도에서 찾을 수 있다. 즉, 삼중블록 고분자 전해질 막은 분자량에 따라 -60 ℃ 전후에서 유리 전이 온도가 나타났으나 PEG-crosslinked PVP 젤형 고분자 전해질의 경우 50 ℃ 전후에서 유리 전이 온도가 나타났다. 따라서, 60 ℃ 이상의 고온에서는

두 젤형 고분자 전해질 모두 PEG의 이온 전도를 유발하는 분절운동이 활발하게 일어나 두 고분자 전해질 간에 이온 전도도의 차이가 나타나지 않았으나, 60 ℃ 이하에서는 삼중 블록 공중합체 전해질 막에서만 분절운동이 활발하게 일어나 높은 이온 전도도를 나타낼 수 있었던 것으로 판단된다. 각각의 젤형 고분자 전해질 막의 온도별 이온 전도도는 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0202]

| Membrane | [EO:Li] | Ionic conductivity($\times 10^{-5}$ $Scm^{-1}$) | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 25℃ | 40℃ | 50℃ | 60℃ | 70℃ | 80℃ |
| Triblock(1:700) | [10:1] | 1.14 | 1.79 | 2.53 | 5.51 | 8.24 | 13.1 |
| Triblock(1:500) | [10:1] | 2.91 | 4.85 | 7.06 | 15.1 | 20.1 | 32.8 |
| Triblock(1:300) | [10:1] | 2.97 | 6.60 | 13.8 | 22.5 | 36.0 | 59.6 |
| PVP(45:1) | [10:1] | 1.34 | 2.36 | 4.24 | 13.1 | 22.7 | 29.4 |
| PVdF | - | 0.25 | 0.33 | 0.45 | 0.76 | 1.2 | 1.8 |

[0203] 다음으로, 실시예의 Triblock 공중합체 젤 전해질 막 중 가장 높은 전도도를 보인 실시예 2(triblock (1:300)) 시료에 대해서 CV를 측정하여 전기화학적 안정성을 확인하였으며, 그 결과를 도 11에 나타내었다. 단, 실험은 stainless-steel(SS) disk를 작업전극으로, 리튬 금속을 기준전극 및 상대전극으로 사용하여 리튬의 산화-환원 전위 대비 3~5V 까지의 순환전압전류분석법을 통해 진행하였다.

[0204] 도 11을 참조하면, 실시예 2의 삼중블록 겔 고분자 전해질(triblock gel polymer electrolyte, Triblock (1:300))은 첫 사이클 중 리튬 산화-환원 전위 대비 4.3 V에서 전기화학적 부반응에 의한 비가역적 피크가 나타나는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 비가역적 피크는 RAFT 에이전트의 분해에 의한 부반응에서 기인한 것이다. 이러한 부반응은 지속적으로 일어날 경우 두 전극간의 단락을 유발하는 치명적인 문제를 나타내지만 본 발명에 따른 실시예 2 삼중블록 고분자의 경우 첫 사이클 이후에서 나타나는 2~5 사이클에서 나타나지 않았다. 이러한 결과는 앞서 TGA 분석 결과에서 언급하였던 것처럼 삼중블록(triblock) 고분자의 구조 내에서 RAFT 에이전트가 차지하는 비율이 매우 적기 때문에 첫 사이클 이후 부반응이 더 이상 나타나지 않는 것이다.

[0205] 무엇보다 RAFT 에이전트의 분해는 리튬 산화-환원 전위 대비 4.3V 이상에서 나타나기 때문에, 실제 리튬 이차전지의 구동 전압 범위인 3~4.2V에서는 실시예 2의 삼중블록 겔 고분자 전해질(triblock gel polymer electrolyte)이 전기 화학적(electrochemically)으로 안정한 것을 확인할 수 있으며, 뿐만 아니라 일반적인 겔형 고분자 전해질의 CV 전류 값이 mA 단위를 가지는 반면, 실시예  삼중 블록 공중합체의 경우 uA 단위의 전류 값을 가지는 것으로 보아 전기화학적인 부반응이 존재하지만 이는 상대적으로 매우 미약한 것으로 보여진다. 따라서, 실시예의 삼중블록 공중합체 겔 전해질 막은 리튬 이차전지의 전해질 막으로 사용 가능한 전기화학적 안정성을 갖는 것을 확인하였다.

[0206] 따라서, 본 발명은 라디칼 제어 중합법의 일종인 RAFT 중합을 이용하여 PVP-PEG-PVP 기반의 삼중블록 공중합체를 합성하였으며, 이를 고분자 주쇄로 사용하여 PEG으로의 가교를 통한 셀프 스탠딩(self-standing)이 가능한 겔형 고분자 전해질을 개발하였다.

[0207] 본 발명에 따른 PEG-crosslinked PVP-PEG-PVP 겔 고분자 전해질 막(gel polymer electrolyte film)은 5.3 MPa 이상의 매우 높은 인장강도와 680% 이상의 신장률을 보이는 등 우수한 기계적 특성을 나타내었다. 또한, 290 ℃ 이상의 열적 안정성을 갖고, 리튬 이차전지에 사용 가능할 정도의 전기화학적인 안정도를 가졌음을 확인하였다.

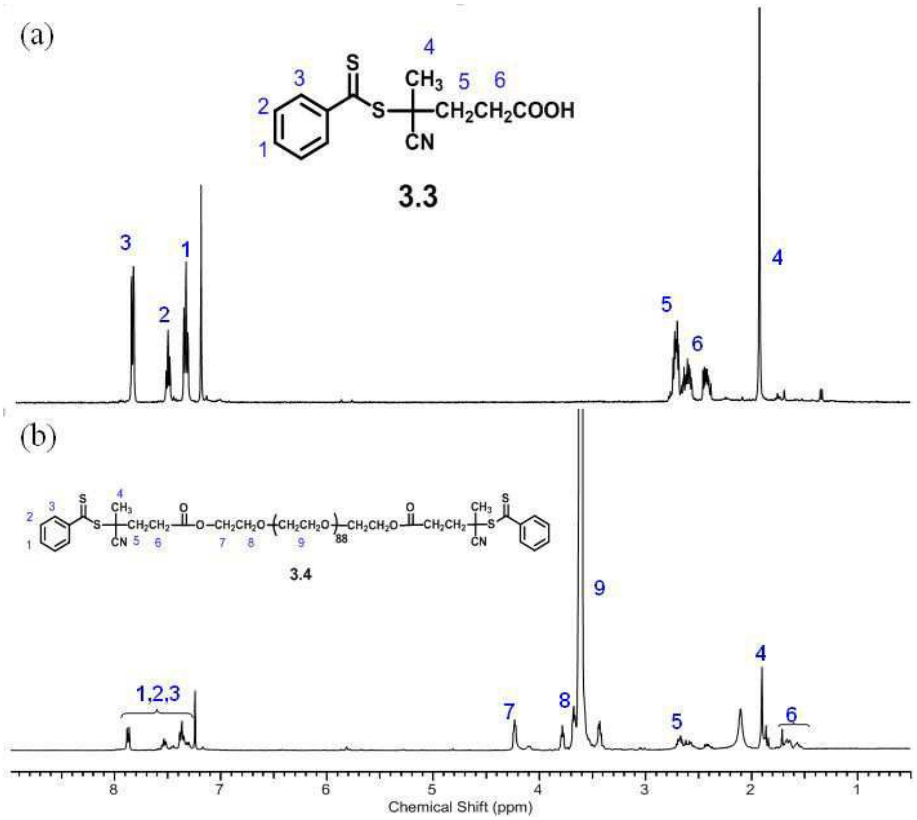
[0208] 뿐만 아니라, 본 발명에 따른 PEG-crosslinked PVP-PEG-PVP 겔 고분자 전해질 막(gel polymer electrolyte film)은 대조군으로 사용된 PVdF-HFP 전해질 막보다 고온에서 30배 이상의 월등히 높은 이온 전도도($5.96 \times 10^{-4}$ $S \cdot cm^{-1}$ at 80 ℃)를 나타내었으며, 이러한 결과는 삼중 블록 공중합체가 가지는 나노 구조에 의해 리튬 이온을 효과적으로 전달할 수 있는 이동 통로가 형성되었기 때문이며, SEM 이미지(image) 분석을 통해 이를 확인하였다.

[0209] 따라서, 본 발명에 따른 겔형 고분자 전해질 막은 나노 구조의 도입으로 인해 기존의 고분자 전해질에서 나타나는 기계적 특성과 이온 전도도의 트레이드 오프(trade-off)를 극복한 고분자 전해질 막으로서 월등히 향상된 기계적 특성과 함께 높은 이온 전도도를 나타내었다. 또한, 낮은 유리 전이 온도로 인해 고온에서뿐만 아니라 저온에서도 뛰어난 전기 전도도를 나타냈으며 이는 계절 변화 및 전지의 사용환경에 따른 온도 변화에도 더 안정

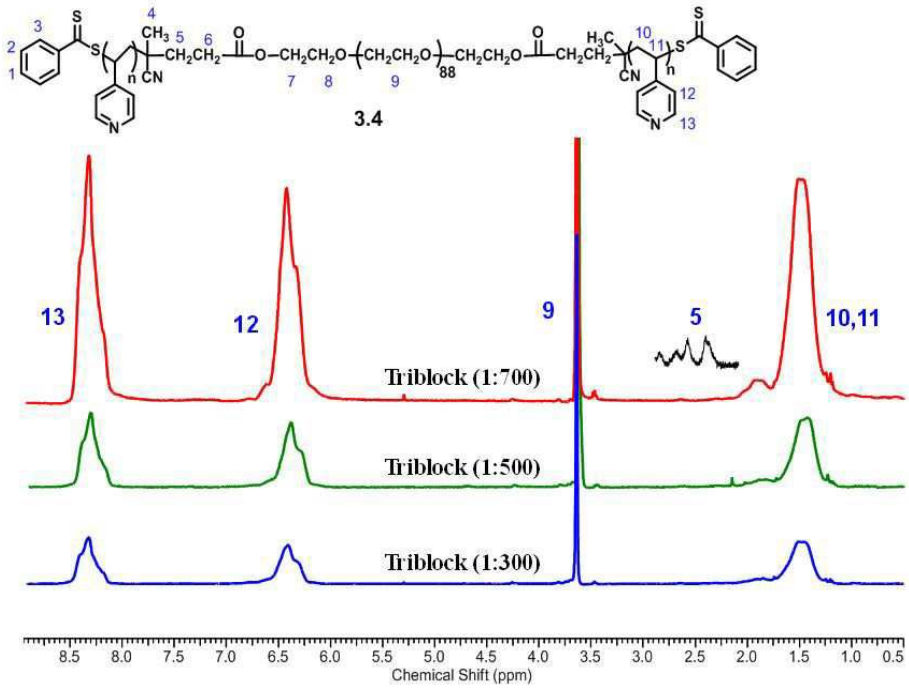
적인 출력이 유지될 수 있는 고분자 전해질로 활용될 수 있다.

## 도면

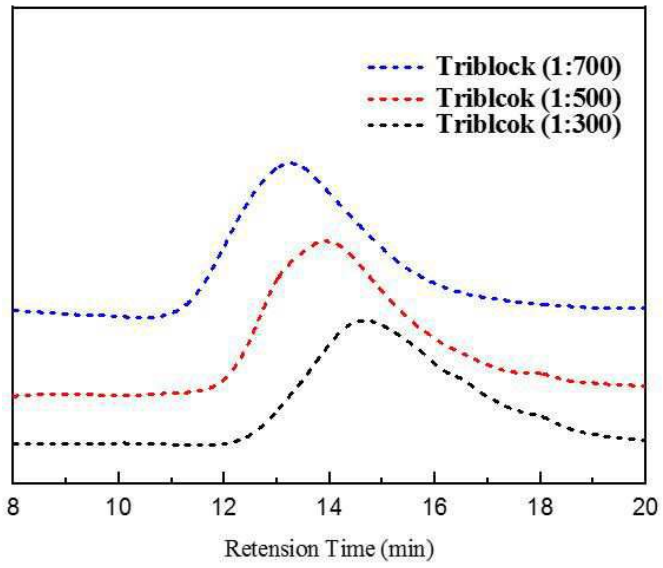
### 도면1



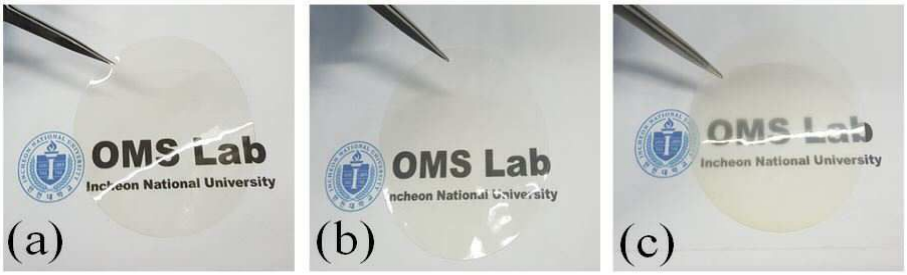
도면2


3.4
13
12
9
5
10,11
Triblock (1:700)
Triblock (1:500)
Triblock (1:300)
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 1.0 0.5
Chemical Shift (ppm)

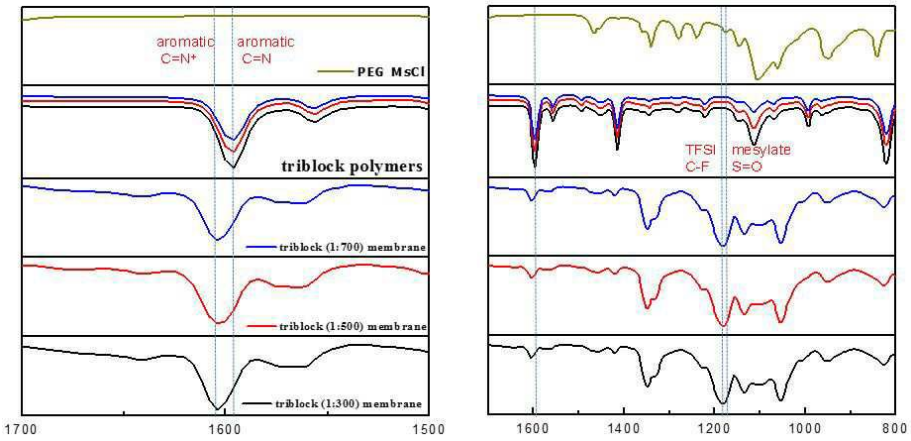
도면3


Triblock (1:700)
Triblcok (1:500)
Triblcok (1:300)
8 10 12 14 16 18 20
Retension Time (min)

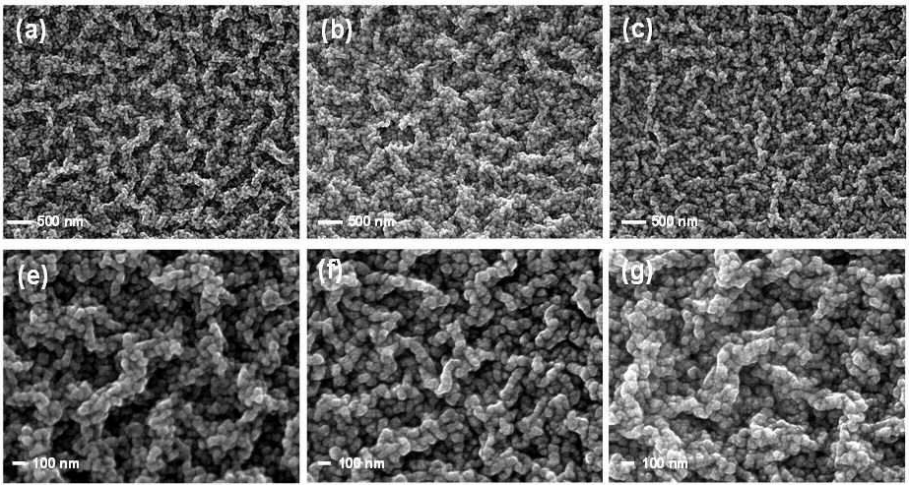
도면4


OMS Lab
Incheon National University
(a)
OMS Lab
(b)
OMS Lab
Incheon National University
(c)

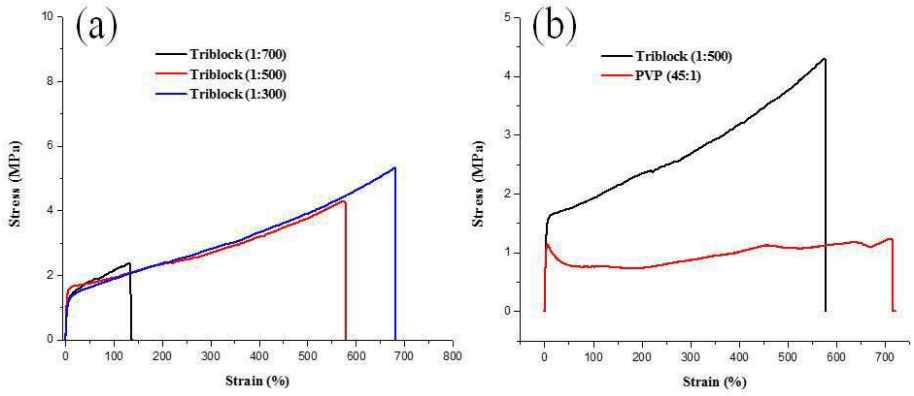
도면5


aromatic
C=N+
aromatic
C=N
PEG MsCl
triblock polymers
triblock (1:700) membrane
triblock (1:500) membrane
triblock (1:300) membrane
1700
1600
1500
TFSI
C-F
mesylate
S=O
1600
1400
1200
1000
800

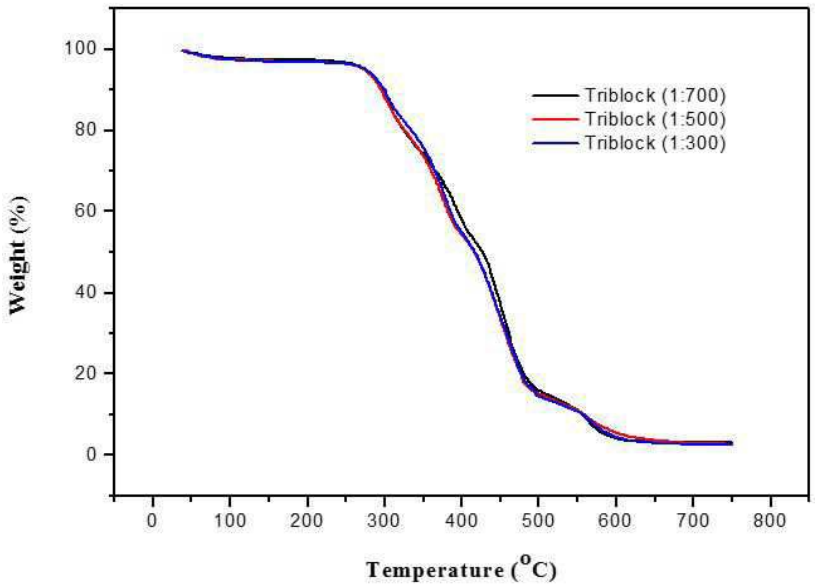
도면6


(a)
(b)
(c)
500 nm
500 nm
500 nm
(e)
(f)
(g)
100 nm
100 nm
100 nm

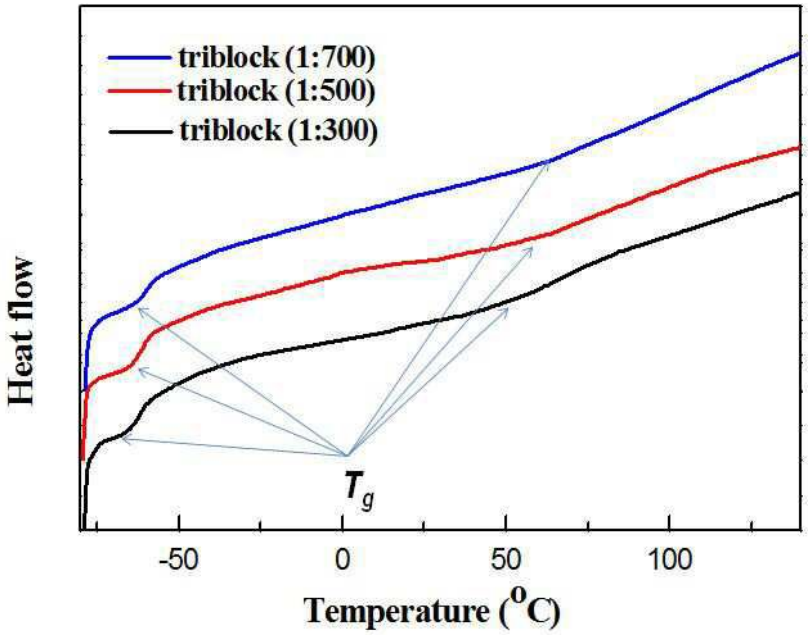
도면7


(a)
Triblock (1:700)
Triblock (1:500)
Triblock (1:300)
Stress (MPa)
Strain (%)
(b)
Triblock (1:500)
PVP (45:1)
Stress (MPa)
Strain (%)

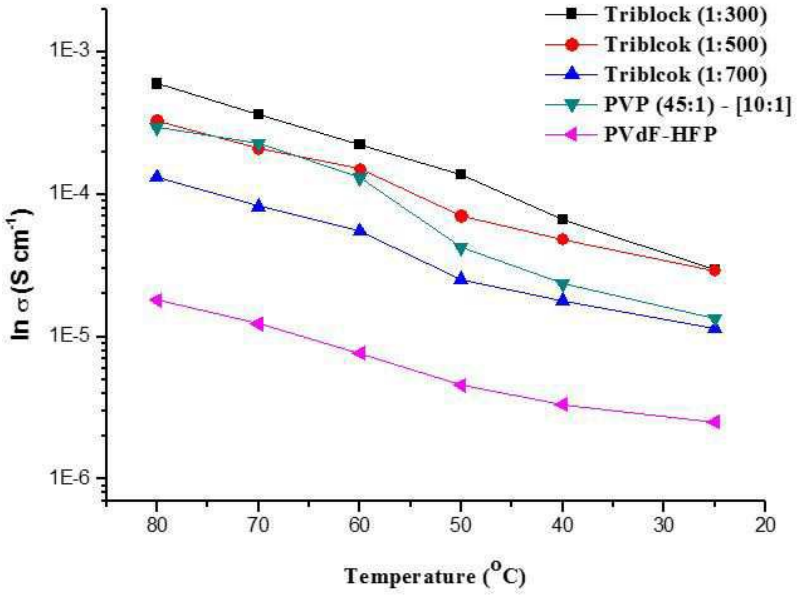
도면8


Triblock (1:700)
Triblock (1:500)
Triblock (1:300)
Weight (%)
Temperature (°C)

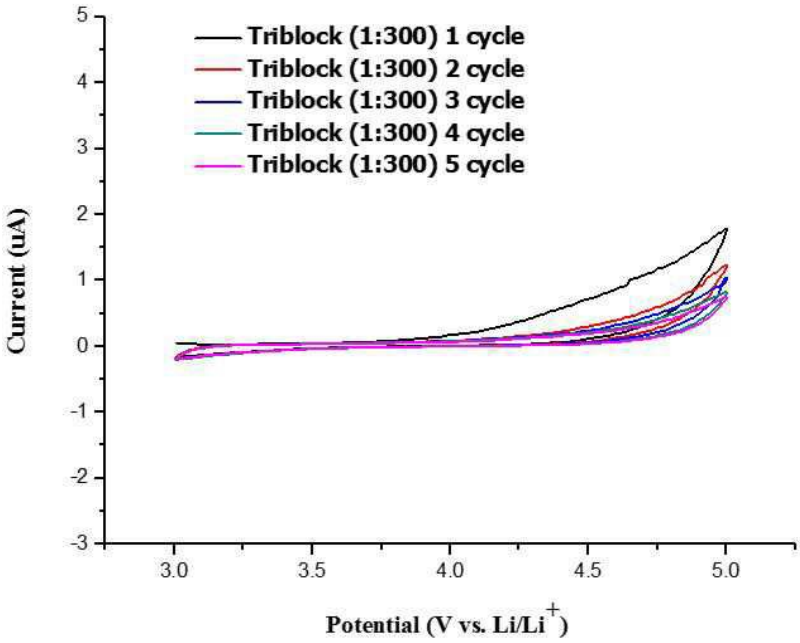
도면9


triblock (1:700)
triblock (1:500)
triblock (1:300)
Heat flow
Tg
Temperature (°C)

도면10


Triblock (1:300)
Triblcok (1:500)
Triblcok (1:700)
PVP (45:1) - [10:1]
PVdF-HFP
ln σ (S cm-1)
1E-3
1E-4
1E-5
1E-6
80
70
60
50
40
30
20
Temperature (°C)

도면11


Triblock (1:300) 1 cycle
Triblock (1:300) 2 cycle
Triblock (1:300) 3 cycle
Triblock (1:300) 4 cycle
Triblock (1:300) 5 cycle
Current (uA)
5
4
3
2
1
0
-1
-2
-3
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
Potential (V vs. Li/Li+)