



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0054058
(43) 공개일자 2016년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08J 5/22 (2006.01) C08G 65/48 (2006.01)
C08J 3/28 (2006.01) C08J 7/18 (2006.01)
H01M 10/0565 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2014-0148118

(22) 출원일자 2014년10월29일

심사청구일자 2015년10월21일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

최호석

대전광역시 유성구 배울1로 147 대우푸르지오 하
임 APT 203동 104호

트란격시

대전 유성구 대학로 99, 화공과 (궁동, 충남대학
교)

(74) 대리인

김원준

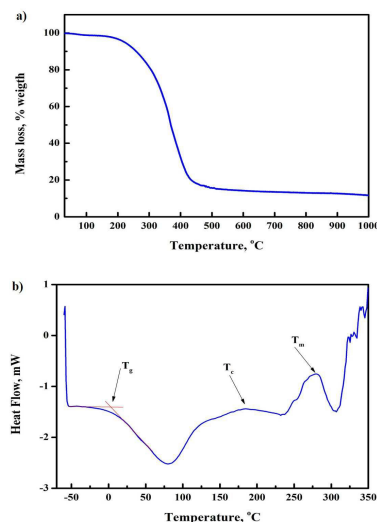
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 기-액 계면 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법 및 이에 의해 제조된 고분자 박막

(57) 요약

본 발명은 열특성이 우수하여 겔 고분자 전해질의 매트릭스에 적합한 플라즈마 고분자 박막의 제조 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 고분자 박막과 상기 고분자 박막이 적용된 겔 고분자 전해질과 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 액상의 고분자 모노머 계면에 플라즈마를 가하여 중합하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법 및 상기 방법에 의해 제조된 고분자 박막과 상기 고분자 박막이 적용된 겔 고분자 전해질과 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도10



명세서

청구범위

청구항 1

플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법에 있어서,

액상의 고분자 모노머 계면에 플라즈마를 가하여 중합하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 액상의 고분자 모노머는 기판 상에 코팅된 상태로,

(A) 기판 상에 액상의 고분자 모노머를 코팅하는 단계;

(B) 코팅된 고분자 모노머의 계면에 플라즈마를 가하여 중합하는 단계; 및

(C) 기판으로부터 플라즈마 중합된 고분자를 박리하는 단계;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 액상의 고분자 모노머는 이온성 액체와 폴리에틸렌옥사이드의 혼합물인 것을 특징으로 하는 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 이온성 액체는 양이온이 치환 또는 비치환된 1-R-1-메틸피롤리디움(1-R-1-methylpyrrolidinium) 또는 치환 또는 비치환된 1-R-3-메틸이미다졸륨(1-R-3-methylimidazolium)으로, R은 C3~C16인 알킬기이며, 음이온이 BF_4^- , F^- , Cl^- , Br^- 또는 I^- 로 이루어진 염인 것을 특징으로 하는 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법.

청구항 5

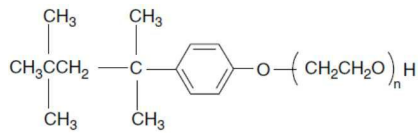
제 3 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌옥사이드는 분자량이 200~2,000인 것을 특징으로 하는 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌옥사이드는



또는 Tween 80이며,

이때, $n=5\sim30$ 인 것을 특징으로 하는 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 폴리에틸렌옥사이드의 함량은 25 몰% 이하인 것을 특징으로 하는 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법.

청구항 8

제 1 항 또는 제 2 항의 방법에 의해 제조된 플라즈마 고분자 박막.

청구항 9

제 8 항의 플라즈마 고분자 박막으로 이루어진 겔 고분자 전해질의 고분자 매트릭스.

청구항 10

이온성 염을 함유하는 유기 전해액이 제 8 항의 플라즈마 고분자에 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 겔 고분자 전해질.

청구항 11

제 10 항의 겔 고분자 전해질을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 열특성이 우수하여 겔 고분자 전해질의 매트릭스에 적합한 플라즈마 고분자 박막의 제조 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 고분자 박막과 상기 고분자 박막이 적용된 겔 고분자 전해질과 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 전기, 전자, 통신, 컴퓨터 산업 및 전기 자동차 등의 확산과 더불어, 전자 장비의 소형화 및 경량화가 요구되면서, 이들의 에너지원으로 사용되는 고에너지 밀도의 전기화학소자에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이차전지는 높은 에너지 밀도를 실현할 수 있는 대표적인 전기화학소자의 예로, 외부의 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 바꾸어 저장해 두었다가 필요 시 전기에너지로 전환시키는 장치이다. 이차전지를 한번 쓰고 버리는 일차 전지에 비해 충전에 의해 반복 사용이 가능하기 때문에 경제적, 환경적으로 매우 유용하다. 이차전지로는 납 축전기, 니켈 카드뮴 전지, 니켈 축전기, 리튬 전지 등을 들 수 있다.

[0003] 이차전지는 양극, 음극, 양극과 음극의 물리적 접촉에 따른 전기적 단락을 방지하는 분리막 및 양극과 음극간

이온의 이동에 실질적인 역할을 하는 전해질로 이루어진다. 상기 이차전지용 전해질로는 비수계 유기 용매에 염을 용해시킨 액체 전해질이 주로 사용되고 있다. 그러나 유기용매의 휘발, 누액 및 전극 물질의 퇴화에 의한 폭발 위험성 등 안전성에 문제가 불거지면서, 고분자 전해질에 대한 관심이 증대되고 있다.

[0004] 고분자 전해질은 고체 고분자 전해질과 겔 고분자 전해질로 나눌 수 있다. 고체 고분자 전해질은 극성기를 보유하고 있는 고분자에 염을 첨가하여 해리된 염의 이온들이 고분자 내에서 이동하여 이온 전도도를 나타내는 것으로 누액 방지를 위한 특별한 구조가 필요없고, 필름 형태로 가공이 용이하며 대면적 전지의 제작이 용이하다는 장점이 있다. 그러나 이온 전도도가 액체 전해질과 비교하여 매우 작아 고온 작동형 또는 박형 전지 등 일부 제한된 용도록만 개발되고 있는 실정이다.

[0005] 겔 고분자 전해질은 카보네이트 계열의 비수계 유기용매 및 염과 같은 이온 전도도와 비점이 높은 유기 용매(또는 가소제)를 고분자 매트릭스 내에 함침시키고 이를 통해 이온 전도도를 구현하는 것으로, 통상적으로 이온 전도는 유기 용매에 의해 발휘되며, 고분자는 전해질의 지지체 역할을 담당한다. 겔 고분자 전해질의 고분자 매트릭스로는 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메틸메타아크릴레이트(PMMA)와 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 예로 들 수 있다. PEO 계열의 고분자 전해질은 상온에서 대략 10^{-8} S/cm의 이온 전도도를 나타내며 용융점 이상의 온도에서만 10^{-5} S/cm 이상의 이온 전도도를 보인다. 특히 유리 전이점과 용점이 낮기 때문에 고온에서의 내구성이 취약하므로 용점이나 내화학적 등의 개선이 필요하다. PAN 계 및 PVdF 계열의 겔 고분자 전해질은 물리적 가교결합에 의한 전해질로 시간경과 시 구조가 파괴되는 경향이 있다.

[0006] 한편 플라즈마 중합은 통상적인 고분자 중합과 달리 0.01 μ m 두께의 초박막일지라도 흠결이 없이 균일한 박막을 형성할 수 있으며, 단량체가 반응기를 가지고 있지 않더라도 중합시킬 수 있어 모노머로 선택할 수 있는 소재의 폭이 넓다. 플라즈마 중합에 의해 생성된 고분자들은 대체로 높은 가교도와 함께 치밀한 조직을 가지며, 이 때문에 내화학적, 내열성 및 기계적 특성이 우수하다. 따라서 플라즈마 중합된 고분자들은 겔 고분자 전해질의 매트릭스로서 적합한 특성을 가질 것으로 기대된다. 그러나 통상의 플라즈마 고분자 중합은 진공상태에서 이루어져야 하기 때문에 고분자 제조에 높은 비용이 소요되며, 대면적 고분자 박막의 제조나 대량생산이 어렵다는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기와 같은 문제를 해소하기 위하여, 상온, 상압의 조건에서 겔 폴리머 전해질의 고분자 매트릭스로 적합한 특성을 갖는 플라즈마 고분자 박막을 제조하는 방법 및 이 방법에 의해 제조된 플라즈마 고분자 박막을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0008] 또한 본 발명은 상기 플라즈마 고분자 박막으로 이루어져 내구성이 우수한 겔 폴리머 전해질의 고분자 매트릭스를 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

[0009] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고분자 매트릭스가 적용되며 이온 전도도가 우수한 겔 고분자 전해질과 겔 고분자 전해질을 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 플라즈마 고분자의 제조방법은 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법에 있어서, 액상의 고분자 모노머 계면에 플라즈마를 가하여 중합하는 것을 특징으로 하는 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막의 제조방법에 관한 것이다.

[0011] 종래의 플라즈마 중합은 진공하에서 가스 상의 고분자 모노머를 플라즈마 상태로 변환하여 중합하는 것으로, 이에 의해 생성된 고분자들은 기판 상에 코팅된 막의 형태로 제조된다. 또는 고분자 모노머 용액 내에 플라즈마를 발생시켜 액상 플라즈마 반응을 유도하여 고분자를 제조할 수도 있다. 이에 비해 본원발명은 액상의 고분자 모노머 계면에 플라즈마를 발생시켜 기-액 계면에서 고분자 중합이 일어나기 때문에, 용액의 표면으로부터 막의 형태로 고분자가 형성된다. 플라즈마 전극을 액상 고분자 모노머의 계면으로부터 0.1~5 mm 상에 위치시킨 후 전극에 전압을 가하면, 액상의 고분자 모노머 계면에 플라즈마를 발생시킬 수 있다. 플라즈마 전극의 거리가

너무 가까우면 계면에 전달되는 에너지가 급감하기 때문에 플라즈마 발생이 효율적이지 못하며, 전극의 거리가 너무 가까운 경우 계면이 아닌 용액 전체에 에너지가 전달되므로 오히려 계면 중합에 효율적이지 못하다.

[0012] 상기 액상의 고분자 모노머는 용기에 담긴 상태로 반응하는 것도 가능하지만 보다 넓은 표면을 갖도록 기관 상에 코팅된 상태로 반응할 수도 있다. 즉, (A) 기관 상에 액상의 고분자 모노머를 코팅하는 단계; (B) 코팅된 고분자 모노머의 계면에 플라즈마를 가하여 중합하는 단계; 및 (C) 기관으로부터 플라즈마 중합된 고분자를 박리하는 단계;를 포함하여 플라즈마 중합에 의한 고분자 박막을 제조할 수 있다.

[0013] 기관은 제조되는 고분자 박막의 형상을 결정하는 것으로 기관 자체가 편평하다면 제조되는 고분자 역시 편평한 모양의 박막이 형성되고, 곡선의 기관을 사용하면 곡선의 표면을 갖는 박막이 형성된다. 또한 기관에 요철의 패턴이 형성되어 있는 경우에는 역시 패턴이 형성된 박막을 얻을 수 있다. 기관으로는 하기 실시예에서는 유리 기관을 사용하였으나, 상기 기관은 단순히 중합 전 반응액을 코팅하여 형상을 유지시키기 위한 것으로 기관의 재질이 한정되는 것은 아니다. 즉, 알루미늄이나 스틸과 같은 금속이나 폴리메틸렌이나 PDMS(Polydimethylsiloxane)와 같은 고분자 수지 역시 기관으로 사용하여도 무방하였다.

[0014] 기관 상에 액상의 고분자 모노머를 코팅하는 것은 액체의 코팅방법에 이용할 수 있는 어떤 방법을 사용하여도 좋다. 즉, 스핀코팅, 바코팅, 스크린 프린팅, 잉크젯 프린팅, 딥코팅 또는 스프레이 코팅 등을 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0015] 생성된 고분자는 기관으로부터 박리하여 박막상태로 얻을 수 있다. 고분자의 박리는 물리적으로 기관에서 제거할 수도 있으며, 용매에 침지하여 기관과 박막을 분리시킬 수 있다. 용매로는 아세톤, 에탄올, 메탄올, 헥산, 디메틸아세틸아마이드(DMAC) 등의 유기용매가 효과적이었으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0016] 상기 액상의 고분자 모노머는 이온성 액체와 폴리메틸렌옥사이드의 혼합물인 것이 바람직하다.

[0017] 상기 이온성 액체란 100℃ 이하의 온도에서 액체로 존재하는 이온성 염을 일컫는다. 통상 금속 양이온과 비금속 음이온으로 이루어진 이온성 염 화합물은 800℃ 이상의 고온에서 녹는 것과 달리 이온성 액체는 100℃ 이하의 낮은 온도에서 액체로 존재한다. 대표적인 상온 이온성 액체로는 이미다졸륨 계 화합물이나 피롤리디늄계 화합물을 들 수 있으며, 이들 화합물들은 N에 치환된 적어도 하나의 탄소 사슬이 C3 이상인 유도체들이 이온성 액체의 성질을 갖는 것으로 알려져 있다. 본 발명의 실시예에서는 1-butyl-3-methylimidazolium인 BMIM 염과 1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium인 BMMIM만을 예로 들었으나, 이에 한정되는 것이 아님은 당연하다. 실제로 양이온이 치환 또는 비치환된 1-R-1-메틸피롤리디늄(1-R-1-methylpyrrolidinium) 또는 치환 또는 비치환된 1-R-3-메틸이미다졸륨(1-R-3-methylimidazolium)으로, R은 C3~C16인 알킬기이며, 음이온이 BF_4^- , F^- , Cl^- , Br^- 또는 I^- 로 이루어진 염인 이온성 액체들도 사전 실험 결과 BMIM 염과 마찬가지로 플라즈마 고분자를 형성할 수 있었으며, 구조적, 전기적 특성도 BMIM 염을 사용한 플라즈마 고분자와 유사하였다. R이 메틸 또는 에틸인 경우에는 이온성 액체의 성질을 나타내지 않았으며, R이 C17 이상인 이온성 액체는 제조된 고분자의 이온 전도도 특성이 좋지 않았다.

[0018] 폴리메틸렌옥사이드는 에틸렌옥사이드 작용기를 갖는 모노머의 중합체로서, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 의 반복단위를 갖는 것이다. 상기 폴리메틸렌옥사이드는 분자량이 200~2,000 사이이며, 상기 이온성 액체와 혼합 가능한 것이라면 어떠한 것이라도 사용 가능하였다. 분자량이 너무 큰 경우에는 폴리메틸렌옥사이드가 경질 왁스의 성상을 갖기 때문에 이온성 액체와 균질한 혼합이 어려웠다. 하기 실시예에서는 Triton X 계열 및 Tween 계열의 폴리메틸렌옥사이드만을 예시하였으나, 생성되는 플라즈마 고분자에 C=O결합이 생성되는 것으로부터 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$ 로 구성된 에틸렌 옥사이드 반복단위가 반응에 참여하는 것으로 결가지 구조가 다른 화합물 역시 본 발명의 방법에 의해 플라즈마 고분자를 형성할 수 있음이 명백하므로 이에 한정되는 것은 아니다. Triton X 계열의 폴리메틸렌옥사이드에 대해서도 Triton X-100과 Triton X-200 만을 대표적으로 예시하였으나, 에틸렌옥사이드 반복단위가 다른 Triton X 계열 화합물 역시 사전 실험에서 고분자 형성이 가능하였다. 또한 에스테르 사슬이 다른 Tween 20과 Tween 60 역시 본 발명의 방법에 의해 Tween 80과 동일한 양상의 고분자를 형성하였다. 또한 Triton 계열 이외에도 POE nonyl phenyl ether, POE tristyrenated phenyl ether와 같은 POE alkyl phenyl ether와, Tween 계열 이외의 POE Lauryl ether, POE stearyl ether, POE oleyl ether, POE tridecyl ether와 같은 POE alkyl ether, POE lauryl amine, POE oleyl amine, POE stearyl amine과 같은 POE alkyl amine과 같은 폴리메틸렌옥사이드 역시 본 발명의 플라즈마 고분자 형성에 이용될 수 있었다.

[0019] 이온성 액체와 폴리에틸렌옥사이드의 혼합비는 사용되는 이온성 액체와 폴리에틸렌옥사이드의 종류에 따라 그 최적 사용량이 다르기 때문에 수치를 한정하는 것이 무의미하고, 당업자라면 반복 실험에 의해 최적 혼합비를 선택하는 것은 용이할 것이다. 다만, Triton X 계열이나 Tween 80의 경우에는 전체 혼합액 중 25 몰% 이하인 것이 바람직하였다. 폴리에틸렌옥사이드의 함량이 너무 많은 경우에는 박막 형성 속도가 늦고, 박막 중 단일결합의 비율이 늘어나 이온 전도도 특성이 열화되었다.

[0020] 코팅된 혼합물에는 플라즈마를 가하여 중합하였다. 플라즈마는 상압에서 가하여 고분자 중합하였으나, 진공 하에서 플라즈마를 가하는 것을 배제하는 것은 아니다. 플라즈마 반응의 조건 역시 사용하는 반응물에 따라 적절히 조절할 수 있음은 당연하다. 또한, 플라즈마의 강도나 반응시간을 조절하는 것에 의해 생성되는 플라즈마 고분자의 두께를 조절할 수 있다. 반응시간과 플라즈마의 강도와 생성되는 플라즈마 고분자의 두께는 비례하였다.

[0021] 본 발명은 또한 상기 방법에 의해 제조된 플라즈마 고분자에 관한 것이다. 본 발명에 의한 플라즈마 고분자는 열특성이 우수하고, 유기용매에 대한 내화학성 역시 우수하였다.

[0022] 또한 본 발명은 상기 플라즈마 고분자로 이루어진 겔 고분자 전해질의 고분자 매트릭스에 관한 것이다. 상기 플라즈마 고분자는 내열성과 내화학성이 우수하고, 기계적 강도 역시 우수하여 별도의 분리막이나 지지체를 사용하지 않고 고분자 매트릭스 만으로도 분리막이나 지지체의 역할을 함께 수행할 수 있다.

[0023] 본 발명은 또한 이온성 염을 함유하는 유기 전해액이 본 발명의 플라즈마 고분자에 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 겔 고분자 전해질에 관한 것이다. 상기 유기 전해액에 함유되는 이온성염은 리튬염과 같은 이온성 염이 카보네이트 계열의 유기용매에 용해된 형태이거나 염 자체가 유기 전해액으로 작용하는 이온성 액체 일 수 있다. 본 발명의 겔 고분자 전해질은 상기 유기 전해액이 함침되는 고분자 매트릭스에 특징이 있는 것으로, 상기 이온성 염이나, 유기용매 또는 이온성 액체의 구체적인 종류는 종래 기술에서 알려진 것을 당업자라면 적절히 선택하여 사용할 수 있을 것이므로 이에 대한 구체적인 예시는 생략한다. 본 발명에 의한 겔 고분자 전해질은 상온에서 두께가 수 μm 정도인 경우에도 10^{-3} 정도의 높은 이온 전도도를 나타내어, 초박형 이차 전지의 제조에 이용될 수 있다.

[0024] 본 발명은 또한 상기 겔 고분자 전해질을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 이상과 같이 본 발명의 플라즈마 고분자 제조방법에 의하면 상온, 상압의 온화한 조건에서, 빠르고 간단하며 환경친화적인 방법으로 겔 고분자 전해질의 고분자 매트릭스에 적합한 특성을 갖는 플라즈마 고분자를 제조할 수 있다.

[0026] 본 발명의 방법에 의해 제조된 플라즈마 고분자를 이용한 겔 고분자 전해질의 고분자 매트릭스는 열적, 화학적, 기계적으로 안정하여 내구성이 우수하며 별도의 지지체 없이도 겔 고분자 전해질을 구성할 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명의 겔 고분자 전해질은 수 μm 의 두께에서도 이온 전도성이 우수하여 초박형 이차전지의 제조에 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일실시예에서 시간의 경과에 따라 고분자 박막이 형성되는 것을 보여주는 사진.
- 도 2의 본 발명의 일실시예에 의해 반응시간에 따라 생성된 고분자 박막 단면의 SEM 이미지 및 반응시간에 대한 박막의 두께를 나타낸 그래프.
- 도 3의 본 발명의 일실시예에 의해 Triton X-100의 비율에 따라 생성된 고분자 박막 단면의 SEM 이미지 및 Triton X-100의 비율에 대한 박막의 두께를 나타낸 그래프.
- 도 4는 도 3의 결과에서, 낮은 Triton X-100 함량 부분의 Triton X-100의 비율에 대한 박막의 두께를 확대한 그래프.
- 도 5는 본 발명의 일실시예에 의한 고분자 박막의 a) ^{13}C MAS- NMR b) ^1H -MAS-NMR (at 15 kHz) 및 c) FTIR 스펙트럼.
- 도 6은 본 발명의 일실시예에 의한 Triton X-100의 M%에 따른 고분자 박막의 IR 스펙트럼.
- 도 7의 본 발명의 일실시예에 의한 고분자 박막의 XPS 스펙트럼 및 XPS 스펙트럼으로부터 계산한 고분자 박막 내의 원소의 비를 나타내는 그래프.
- 도 8은 본 발명의 일실시예에 의한 고분자 박막의 Triton X-100의 M%에 따른 C와 F의 1s 전자에 해당하는 피크를 확대한 스펙트럼.
- 도 9는 도 8의 C1s 피크의 시뮬레이션 결과를 보여주는 스펙트럼.
- 도 10은 본 발명의 일실시예에 의한 고분자 박막의 DSC와 TGA 스펙트럼.
- 도 11은 본 발명의 일실시예에 의한 고분자 박막을 사용하여 제작한 파우치셀의 임피던스 값을 보여주는 그래프.
- 도 12는 도 11의 파우치셀의 임피던스 값으로부터 계산된 고분자 박막의 이온 전도도를 보여주는 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하 첨부된 도면과 사진실험 및 실시예를 들어 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 이러한 도면과 실시예는 본 발명의 기술적 사상의 내용과 범위를 쉽게 설명하기 위한 예시일 뿐, 이에 의해 본 발명의 기술적 범위가 한정되거나 변경되는 것은 아니다. 이러한 예시에 기초하여 본 발명의 기술적 사상의 범위 안에서 다양한 변형과 변경이 가능함은 당업자에게는 당연할 것이다.
- [0030] **실시예 1 : 플라즈마 고분자 박막의 제조**
- [0031] **1) 폴리에틸렌옥사이드와 이온성 물질의 플라즈마 고분자 박막의 제조**
- [0032] [BMIM]BF₄ (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, Sigma-Aldrich)에 Triton X-100(Sigma-Aldrich, USA)의 최종농도가 6 M%가 되도록 첨가한 후 볼텍스 믹서(Vortex Mixer-KMC-1300V)를 사용하여 5분간 교반하였다. 제조된 용액 0.5 mL를 spin-coater (SPIN-1200D, MIDAS)를 사용하여 20x20 mm 유리판 위에 500 rpm에서 15초간 스핀 코팅하였다. 이후 상압 플라즈마 시스템 (Ar, 150 W, 3 lpm)을 사용하여 10분간 중합하였다. 플라즈마 전극과 스핀 코팅된 박막의 거리는 2 mm였다. 플라즈마 처리된 유리판은 에탄올에 침지하여 유리판으로부터 박막을 분리하고, 아세톤과 증류수로 순차적으로 세척한 후 60℃에서 1시간 건조하였다.
- [0033] 도 1은 시간의 경과에 따라 고분자 박막이 형성되는 것을 보여주는 사진이다. 플라즈마를 가하는 시간이 증가할수록 두껍고 불투명한 박막이 형성되는 것을 육안으로 확인할 수 있었다.
- [0034] 하기 표 1은 다양한 종류의 이온성 물질과 폴리에틸렌옥사이드를 사용하여 상기 조건에서 플라즈마 중합을 수행한 결과를 나타낸다. 하기 표 1에서 [BMMIM]BF₄은 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate를 나타낸다.

표 1

	Terpineol	Triton X-100	Triton X-200	Tween 20
[BMIM]BF ₄	no rxn.	박막형성	박막형성	박막형성
[BMIM]Cl	no rxn.	박막형성	박막형성	박막형성
[BMIM]TFSI	no rxn.	no rxn.	no rxn.	no rxn.
[BMIM]Br	no rxn.	박막형성	박막형성	박막형성
[BMMIM]BF ₄	no rxn.	박막형성	박막형성	박막형성
EMPyrr BF ₄	no rxn.	no rxn.	no rxn.	no rxn.
HCl	no rxn.	고분자화	고분자화	고분자화
HAuCl ₄	no rxn.	고분자화	고분자화	고분자화
Triton X-100	no rxn.	no rxn.	no rxn.	no rxn.

[0035]

[0036]

표 1에서 확인할 수 있듯이, 폴리에틸렌옥사이드가 아닌 terpineol은 이온성 물질의 종류와 무관하게 중합 반응이 일어나지 않았으며, 이온성 물질을 첨가하지 않은 경우 역시 사용한 폴리에틸렌옥사이드의 종류와 무관하게 중합반응이 일어나지 않았다. 이온성 액체가 아닌 고상의 이온염인 EMPyrr BF₄ 역시 중합반응이 일어나지 않았다. 또한, 이온성 물질로 무기 산인 HCl 또는 무기 염인 HAuCl₄를 사용한 경우에는 중합반응에 의해 고분자는 형성되었으나 박막형태가 아닌 분말이나 덩어리로 뭉친 형태로 제조되었다. 이에 반해, 이온성 액체인 이미다졸륨 염은 폴리에틸렌옥사이드와 함께 중합반응에 의해 고분자 박막을 생성하였다. 다만, [BMIM]TFSI는 중합반응이 일어나지 않았는데, 이는 TFSI⁻가 중합반응에 참여하는 라디칼을 소거시키기 때문으로 사료된다.

[0037]

2) 반응 시간 변화에 따른 플라즈마 고분자 박막의 제조

[0038]

반응 시간을 1~30분으로 조절한 것을 제외하고는 1)과 동일한 방법으로 Triton X-100과 [BMIM]BF₄를 플라즈마 중합한 후, 고분자 박막을 분리하여 단면을 주사전자현미경(SEM, JEOL, JSM-7000F, USA)으로 관찰하고 그 결과를 도 2에 도시하였다. 도 2의 a)~d)는 각각 1, 2, 6, 10분간 플라즈마 중합반응하여 생성된 고분자 박막 단면의 SEM 이미지이고, e)는 반응시간에 대한 박막의 두께를 나타낸 그래프이다.

[0039]

도 2의 이미지와 그래프에서 확인할 수 있듯이 플라즈마 고분자 박막의 두께는 초기에는 반응시간과 비례하여 증가하였으며, 이후 반응시간의 경과에 따라 스피코팅된 전구체가 모두 고분자화되면 반응시간이 더 증가하여도 박막의 두께는 일정하게 유지되었다.

[0040]

3) 이온성 액체와 폴리에틸렌옥사이드 비율 변화에 따른 플라즈마 고분자 박막의 제조

[0041]

Triton X-100의 M%를 0.3~48 M%로 조절한 것을 제외하고는 1)과 동일한 방법으로 Triton X-100과 [BMIM]BF₄를 6분간 플라즈마 중합한 후(이때, Ar flow는 5 lpm), 고분자 박막을 분리하여 단면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하고 그 결과를 도 3에 도시하였다. 도 3의 a)~g)는 각각 0.3, 0.7, 1.5, 3, 6, 12 및 24 M%의 Triton X-100을 사용하여 6분간 플라즈마 중합반응하여 생성된 고분자 박막 단면의 SEM 이미지이고, e)는 Triton X-100의 비율에 대한 박막의 두께를 나타낸 그래프이다. 도 3으로부터 이온성 액체와 폴리에틸렌옥사이드의 몰비는 박막의 두께에 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 도 4는 Triton X-100의 함량이 0~3 M%인 구간을 확대한 그래프로 Triton X-100의 함량이 1.5 M%로 매우 낮을 때 가장 두꺼운 필름을 제조할 수 있음을 보여준다.

[0042]

실시예 2 : 플라즈마 고분자 박막의 구조 분석

[0043]

실시예 1에서 제조한 플라즈마 고분자 박막의 구조를 solid-NMR(Agilent 400MHz 54mm NMR DD2, USA), IR(Nicolet 670, USA) 및 XPS(Thermo Scientific MultiLab 2000)를 사용하여 분석하고, 열중량 분석기

(TGA/DSC1, Mettler-Toledo Inc.)를 사용하여 열특성을 분석하였다. 하기 실시예에서는 Triton X-100과 [BMIM]BF₄의 플라즈마 고분자를 시료로 분석하였으며, 특별한 언급이 없는 한 6M% Triton X-100과 [BMIM]BF₄를 이용하여 실시예 1의 1)에 기재된 방법에 따라 10분간 플라즈마 중합한 고분자를 시료로 사용하여 분석한 결과를 나타낸다. 분석에 사용한 기기는 다음과 같다.

1) solid NMR 및 FTIR을 이용한 구조 분석

도 5는 고분자 박막의 a) ¹³C MAS-NMR b) ¹H-MAS-NMR (at 15 kHz) 및 c) FT-IR 스펙트럼을 보여준다. IR 스펙트럼으로부터 플라즈마 고분자에서 이미다졸륨 고리의 C-H 피크가 약화되고, C=C 및 C=O 결합이 생성된 것을 확인할 수 있었다.

도 6은 Triton X-100의 M%에 따른 고분자 박막의 IR 스펙트럼을 나타내며, 내부에는 C=O 결합 및 C=C 결합을 나타내는 피크 영역을 확대하여 도시하였다. 또한 표 2에는 Triton X-100의 M%에 따른 C=C 결합(1660 cm⁻¹) 및 C=O 결합(1725 cm⁻¹)을 나타내는 피크의 상대적인 세기(I₁₆₆₀/I₁₇₂₅)를 계산하여 결과를 기재하였다.

표 2

Triton X-100 M%	I ₁₆₆₀ /I ₁₇₂₅
1.5	0.92
3	1.06
6	1.15
12	1.88
24	1.86

도 6과 표 2로부터 Triton X-100의 함량이 증가할수록 고분자 내 C=C 결합에 비해 C=O 결합의 비율이 점차 감소하는 것을 알 수 있으며, C-O-C 결합이 적색 편이(red-shift)하는 것으로부터 C-O-C 결합에 컨쥬게이션 될 수 있는 이중 결합이 형성된 것을 추측할 수 있다.

2) XPS(X-ray photoelectron spectroscopy)을 이용한 구조 분석

도 7의 a) 대표적인 고분자 박막의 XPS 스펙트럼이며, b)는 XPS 스펙트럼으로부터 계산한 Triton X-100의 M%에 따른 고분자 박막 내의 원소의 비를 나타내는 그래프이다. 또한 Triton X-100의 M%에 따라 플라즈마 중합된 고분자에서 원소의 %와 그 비율을 각각 표 3과 표 4에 나타내었다.

표 3

Triton X-100 M%	Atomic percentage (%)				
	C	N	O	F	B
1.5	69.91	2.55	22.55	2.78	2.21
3	73.18	1.28	21.65	1.69	1.28
6	74.51	1.24	21.96	1.39	0.90
12	75.56	0.92	21.75	1.04	0.74
24	75.30	0.99	21.27	1.20	1.23

표 4

Triton X-100 M%	Atomic percentage ratio (%)			
	O/C	F/C	N/C	B/C
1.5	0.322558	0.039765	0.036475	0.031612
3	0.295846	0.023094	0.017491	0.017491
6	0.294726	0.018655	0.016642	0.012079
12	0.287851	0.013764	0.012176	0.009794
24	0.282470	0.015936	0.013147	0.016335

[0053]

[0054]

Triton X-100의 함량이 증가함에 따라 [BMIM]BF₄의 함량이 상대적으로 줄어들면서 고분자 내에서도 [BMIM]BF₄에만 함유되어 있는 F, N, B의 함량이 감소하는 것을 볼 수 있다. 또한 Triton X-100의 함량이 증가함에 따라 O/C 비가 감소하는 것은 도 6 및 표 2의 C=C/C=O 결합 비와 밀접한 관련이 있을 것으로 사료된다. 즉, Triton X-100의 함량이 증가함에 따라 이온성 액체와 Triton X-100 사이의 가교(cross-linking)보다는 Triton X-100 간의 가교가 증가하며, 그 결과 가교 형성과정에서 CO나 CO₂ 등의 형태로 산소원자가 제거됨에 따라 O/C 비율이 감소하는 것으로 해석할 수 있다.

[0055]

도 8의 a)와 b)는 각각 Triton X-100의 M%에 따른 C와 F의 1s 전자에 해당하는 피크를 확대한 스펙트럼이다. C의 1s 전자의 피크는 Triton X-100의 함량에 따라 피크가 낮은 에너지 쪽으로 편이(shift)하는 것을 보여주었다. 이에 1.5 M%와 24 M%의 Triton X-100에 의해 제조된 플라즈마 고분자의 C1s 피크의 구성요소를 고분자를 이루는 결합의 형태를 고려하여 해석하였다(Plasmas and Polymers, Vol. 7, No. 4, p311-325, December 2002). 도 9는 각 피크의 시뮬레이션 결과를 보여주는 스펙트럼이며, 이를 구성하는 피크의 비율을 표 5에 나타내었다. 분석결과로부터 Triton X-100의 함량이 증가할수록 C=O, C-F 결합이 크게 감소하고, C-C 결합의 비율이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 또한, C=C/C=O의 비율은 약 두배정도 증가하여 IR 스펙트럼의 피크 강도의 비율에서 얻은 결과와 일치하였다.

표 5

Triton X-100 (M%)	%					C=C/C=O
	C=C	C-C	C-O-C	C=O	C-F	
1.5	5.07 (286eV)	27.48 (286.7eV)	40.67 (288.2eV)	14.02 (288.9eV)	12.76 (290eV)	0.36
24	5.08 (285.6eV)	41.44 (286.4eV)	36.88 (287.9eV)	8.08 (288.2eV)	7.82 (288.7eV)	0.72

[0056]

[0057]

3) 열특성 분석

[0058]

플라즈마 중합된 고분자 박막을 열중량 분석기를 사용하여 분석하였다. 도 10은 고분자 박막을 10℃/min의 속도로 25℃에서 1,000℃로 가열하여 얻은 DSC와 TGA 스펙트럼으로, 고분자의 분해온도가 200℃ 이상으로 열적으로 매우 안정함을 확인할 수 있었다. 또한, DSC 스펙트럼으로부터 측정된 Tg와 Tm은 각각 3.11℃와 279.50℃였다.

[0059]

중래의 겔 고분자 전해질은 Tm이 PEO는 40~50℃, PVDF나 PMMA가 160℃ 정도로 낮은 편이기 때문에 고온에서의 내구성이 취약하였다. 그러나 본 발명에 의한 플라즈마 고분자의 경우 Tm이 거의 300℃ 정도로 이를 적용한 기기의 구동온도 역시 중래에 비해 증가할 수 있음을 알 수 있다.

[0060] 실시예 3 : 플라즈마 고분자 박막의 전기적 특성 분석

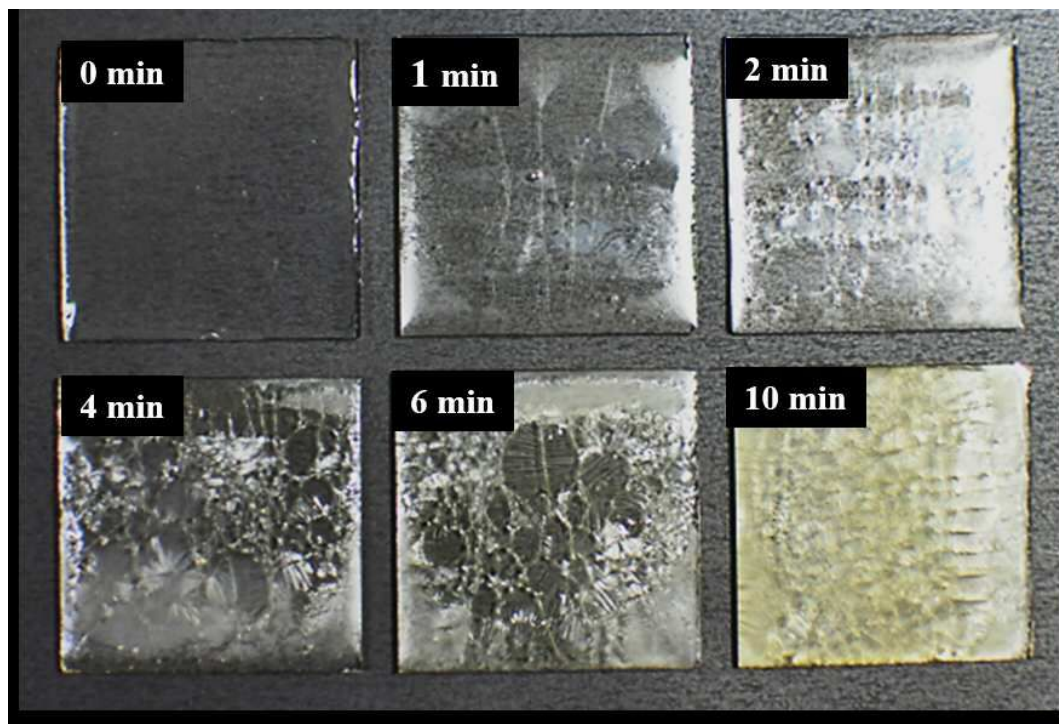
[0061] 실시예 1에서 제조한 플라즈마 고분자 박막의 전기적 특성을 측정하기 위하여 니켈 전극에 끼워 박막형 전지를 제작하였다. 전해질로 1M LiPF₆/DMC를 0.5ml 첨가하고, 밀봉된 시료를 150℃에서 3초간 안정화 시킨 후 사용하였다. 전지를 리드선을 사용하여 potentiostat(IVIUMSTAT, Ivium Technologies)에 연결하고, 교류 임피던스법에 의해 시료의 저항값을 측정하였다. 도 11은 측정된 임피던스의 값을 나타내는 그래프이며, 상기 그래프로부터 계산된 시료의 저항값(R_b)과 두께(ℓ) 및 폴리머 전해질의 면적(A)로부터 이온전도도(σ)를 하기 식에 의해 산출하고, 그 결과를 도 12에 도시하였다.

[0062]
$$\sigma = \frac{\ell}{R_b A} \quad (\text{식})$$

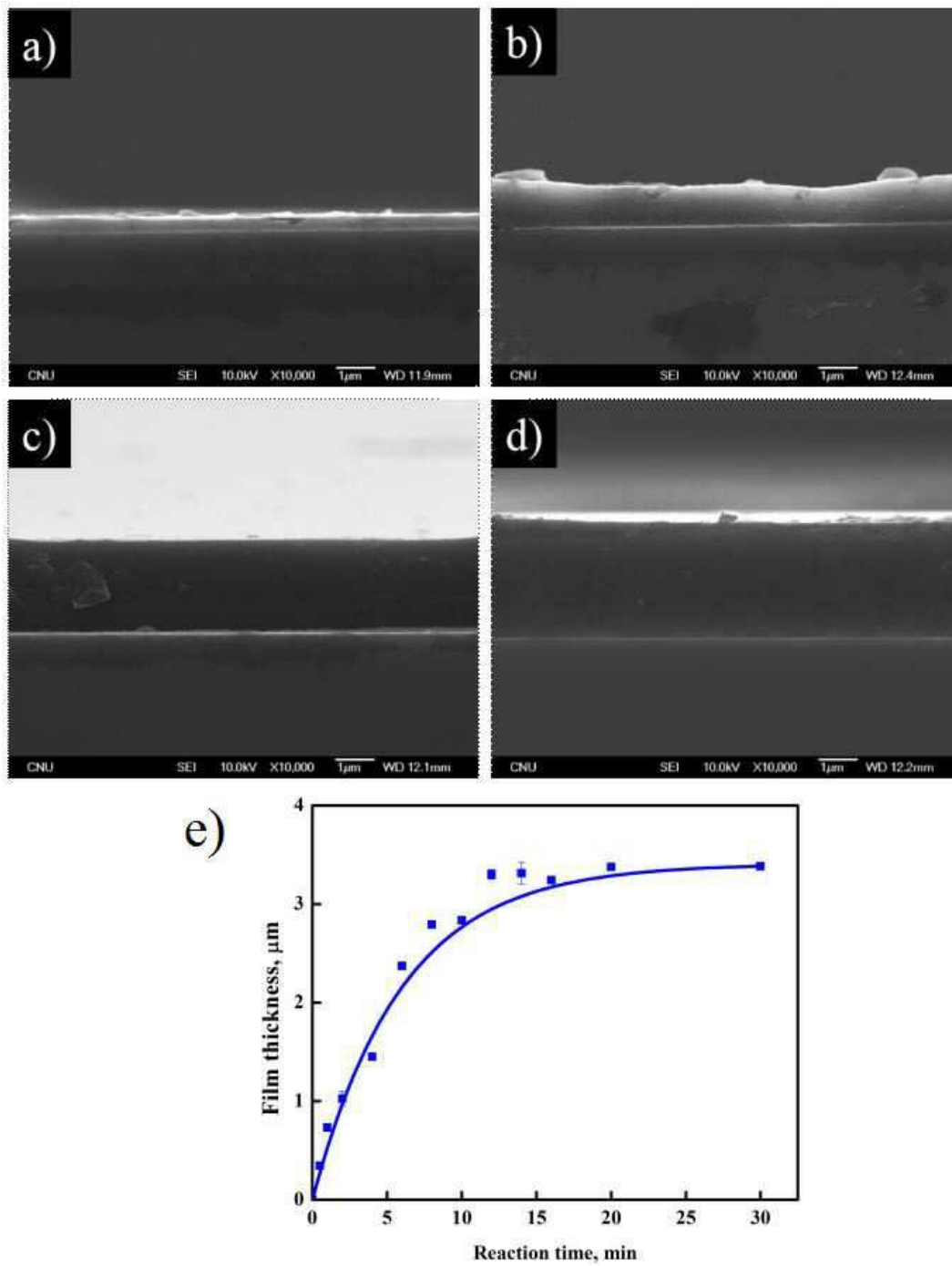
[0063] 도 12는 Triton X-100의 함량이 증가함에 따라 전기전도도가 낮아지는 것을 보여주며, 이는 IR 및 XPS 스펙트럼에서 Triton X-100의 함량이 증가할수록 C=C/C=O의 값이 증가한 것과, XPS 스펙트럼의 분석에서 C=O, C-F와 같은 극성 결합의 비율이 감소한다는 사실에서 예측한 결과와 일치하였다. 또한 Triton X-100의 함량이 6% 이하인 경우 10^{-4} 이상으로 높은 이온 전도도를 나타내었다.

도면

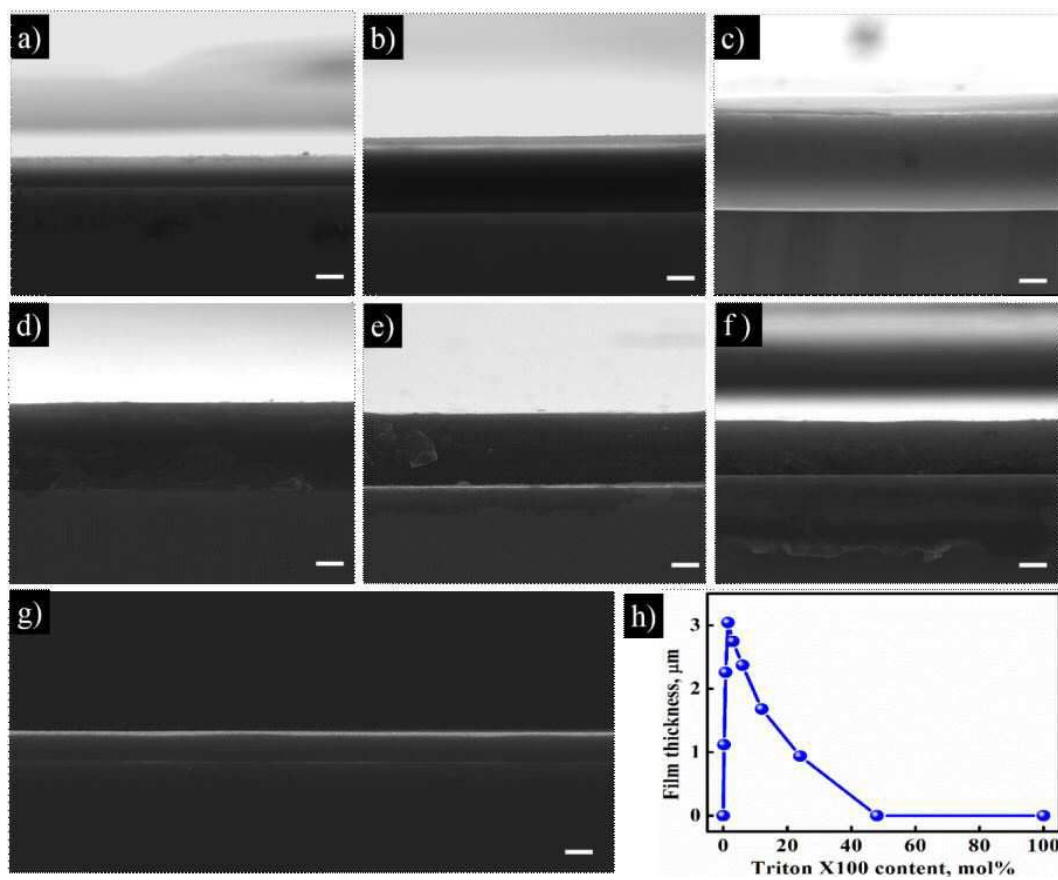
도면1



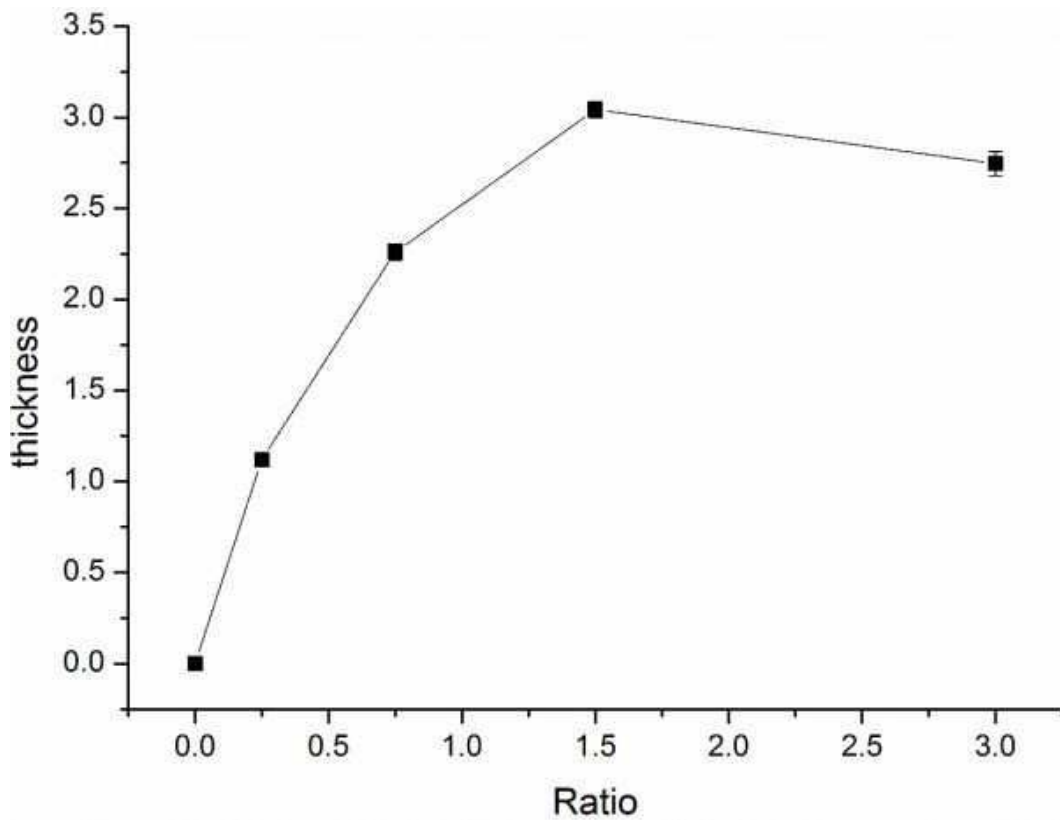
도면2



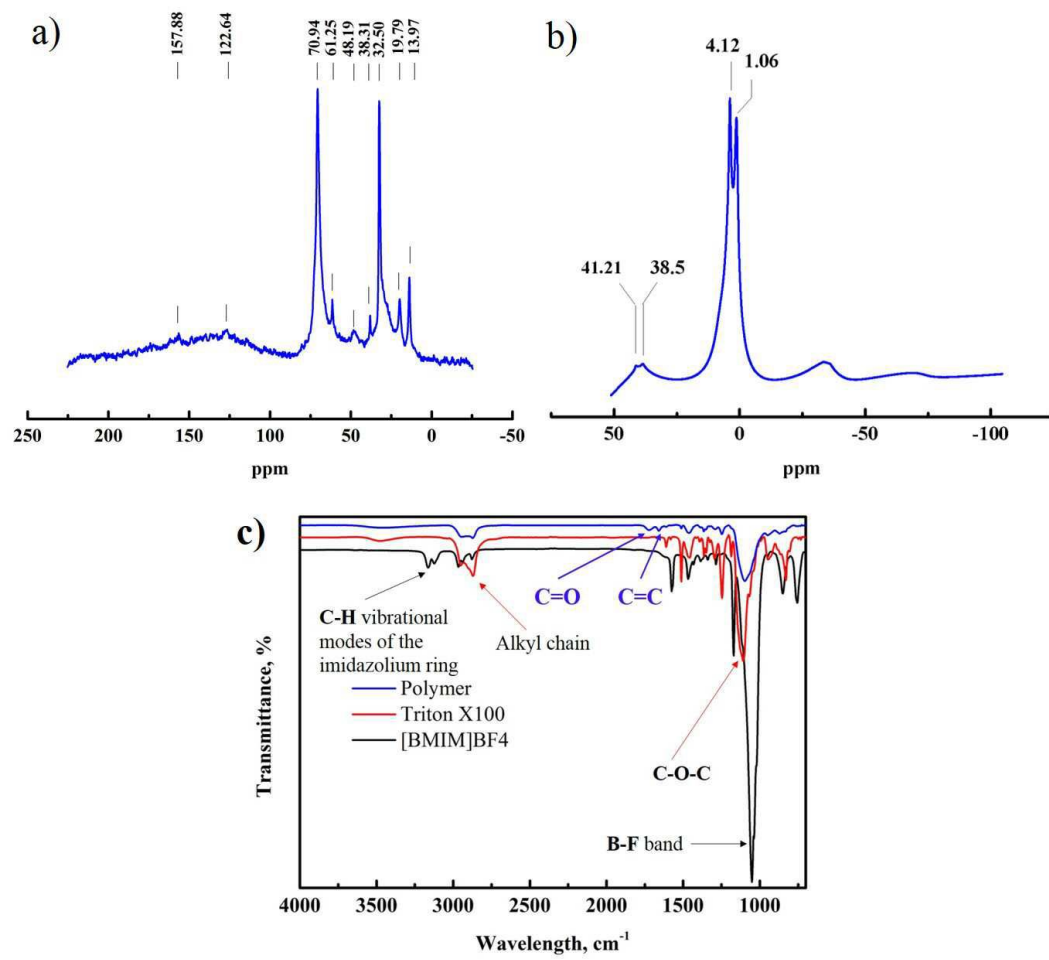
도면3



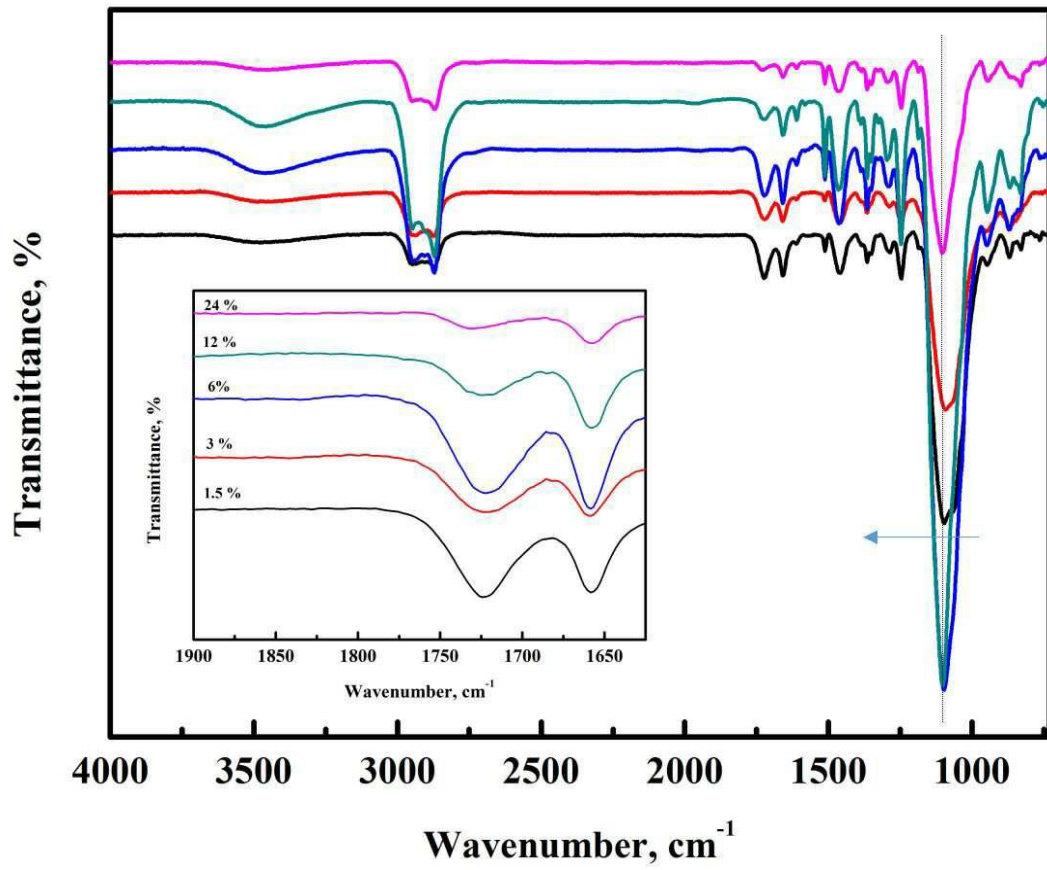
도면4



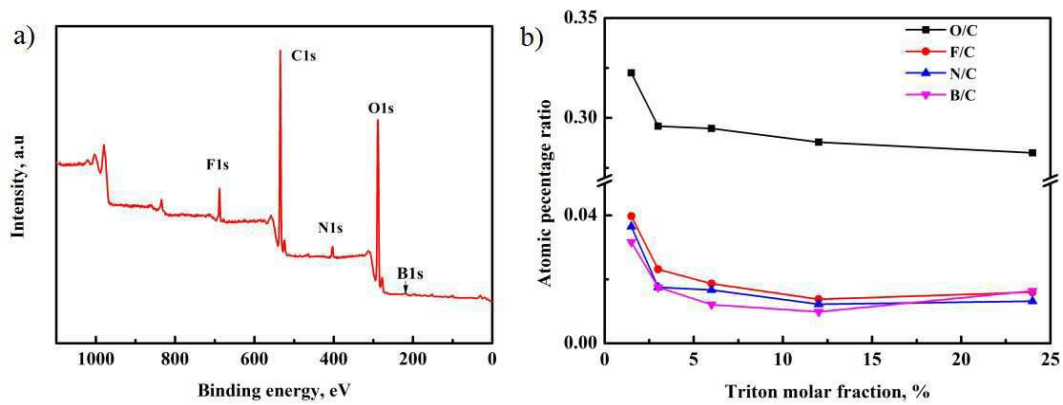
도면5



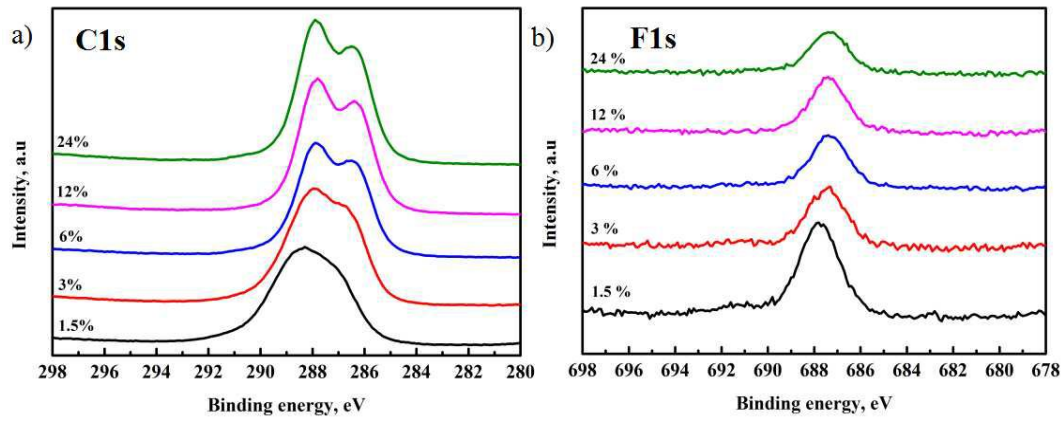
도면6



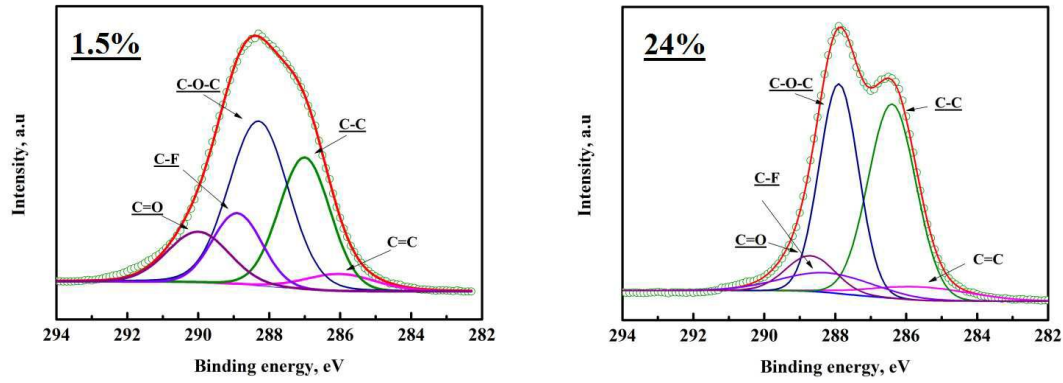
도면7



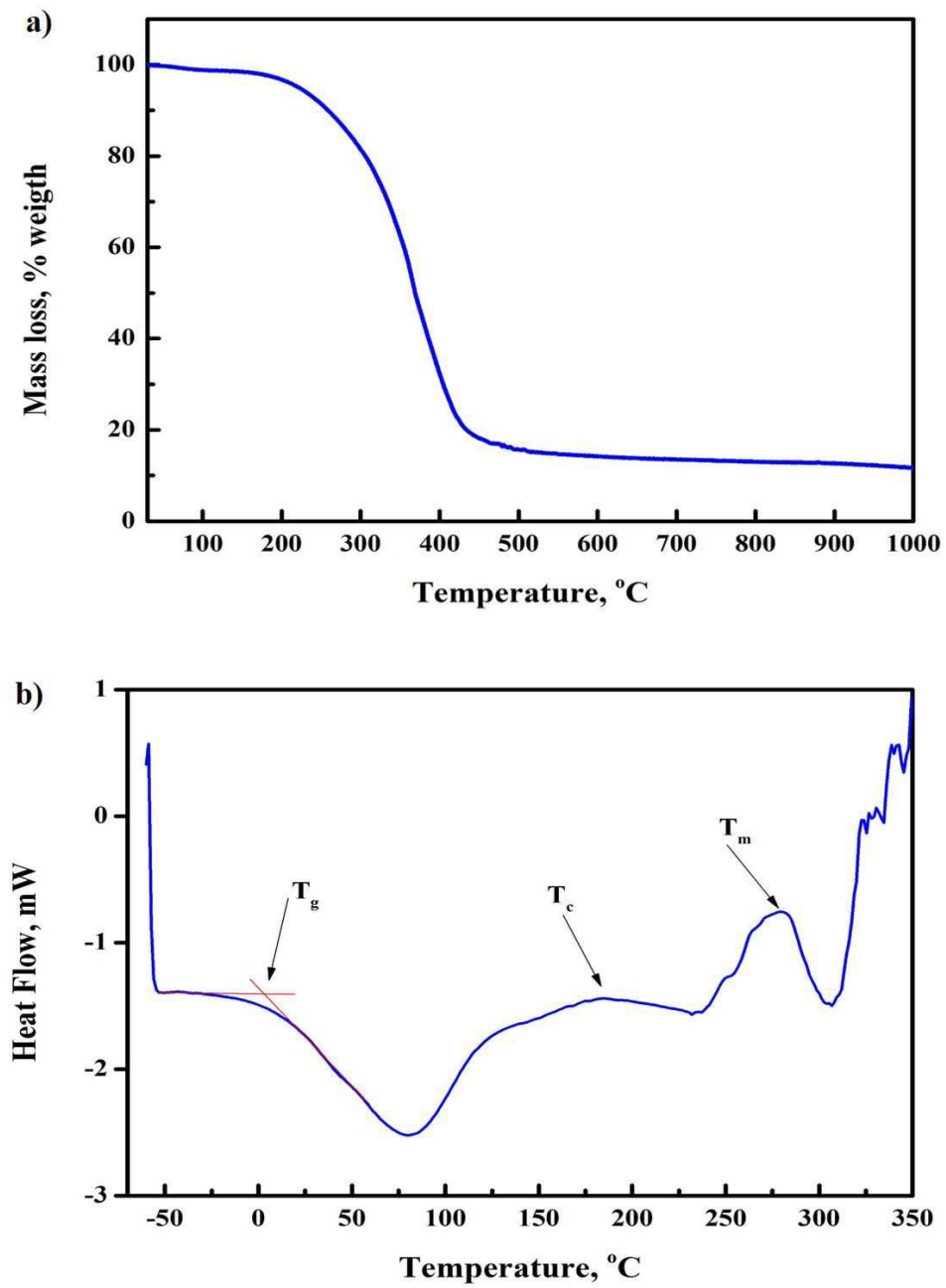
도면8



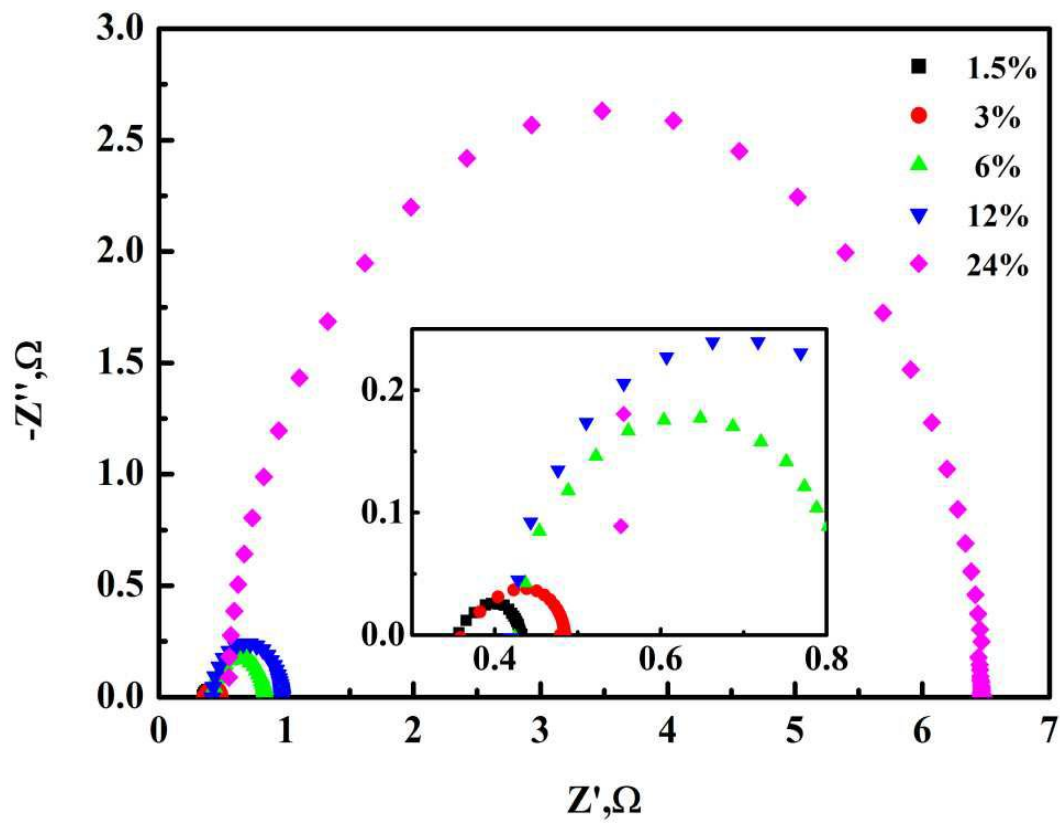
도면9



도면10



도면11



도면12

