



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0121218
(43) 공개일자 2009년11월25일

(51) Int. Cl.

C08F 299/00 (2006.01) C08F 297/04 (2006.01)
H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0042998

(22) 출원일자 2009년05월18일

심사청구일자 2009년05월18일

(30) 우선권주장

1020080047200 2008년05월21일 대한민국(KR)

(71) 출원인

세종대학교산학협력단

서울 광진구 군자동 98 세종대학교

승실대학교산학협력단

서울 동작구 상도동 511

(72) 발명자

홍성철

서울특별시 송파구 문정1동 삼성래미안아파트 12
3동 902호

신정은

전라남도 여수시 문수동 주공아파트 101동 1516호

허완수

서울특별시 송파구 잠실7동 아시아선수촌아파트
3동 803호

(74) 대리인

손창규

전체 청구항 수 : 총 10 항

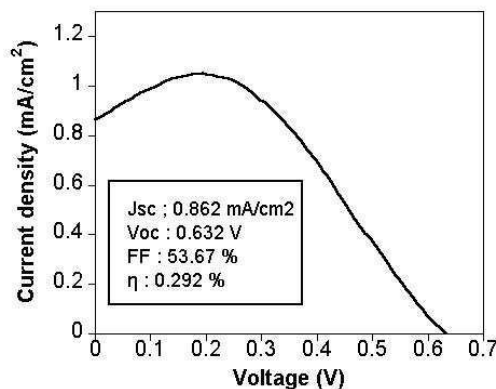
(54) 양쪽성 블록 공중합체, 이를 포함한 고체 고분자 전해질 및 염료감응 태양전지

(57) 요약

본 발명은 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄를 포함하는 단위(a)와 방향족 탄화수소의 단위(b)에 기반한 반복단위로 이루어진 제 1 블록과, 방향족 탄화수소의 반복단위로 이루어진 제 2 블록을 포함하고 있고, 양쪽성 구조를 가진 것을 특징으로 하는 블록 공중합체에 관한 것이다.

본 발명에 따른 블록 공중합체는 친수성의 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄로 이루어진 브러쉬 형상 및 소수성의 방향족 탄화수소 기반의 주쇄로 이루어진 지지체 형상의 양쪽성 구조로 이루어져 있어서, 이러한 블록 공중합체를 고체 고분자 전해질에 적용하는 경우, 우수한 기계적 안정성을 나타내면서도, 높은 이온 전도성을 발휘할 수 있다.

대표도 - 도4



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 GR070046

부처명 서울특별시

연구사업명 서울시 산학연 협력사업(2007년 기술기반 구축사업)

연구과제명 방향성 티타늄옥사이드 나노튜브를 이용한 염료감응 태양전지 연구

주관기관 숭실대학교 산학협력단

연구기간 2007년 8월 1일 ~ 2008년 7월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

폴리알킬렌 옥사이드 측쇄를 포함하는 단위(a)와 방향족 탄화수소의 단위(b)에 기반한 반복단위로 이루어진 제 1 블록과, 방향족 탄화수소의 반복단위로 이루어진 제 2 블록을 포함하고 있고, 양쪽성 구조를 가진 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 단위(a)는 말레산 무수물에 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄가 결합되어 있는 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 3

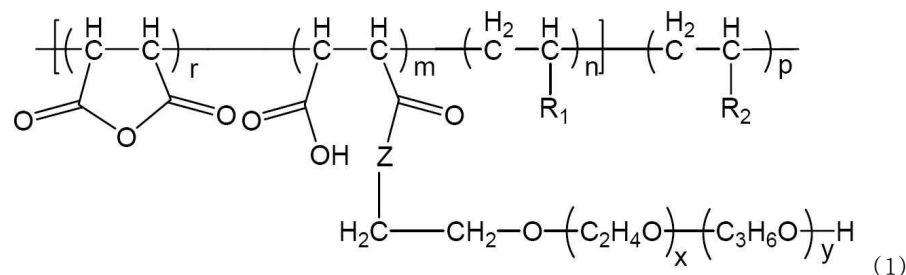
제 1 항에 있어서, 상기 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄는 폴리에틸렌 옥사이드 단독중합체, 또는 폴리에틸렌 옥사이드와 폴리프로필렌 옥사이드의 공중합체 구조로 이루어져 있으며, 이 경우 반복단위에서 에틸렌 옥사이드의 양이 50% 이상인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 제 1 블록의 방향족 탄화수소와 제 2 블록의 방향족 탄화수소는 방향족 측쇄를 포함하는 알킬렌 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 하기 화학식 1의 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 블록 공중합체:



상기 식에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기이고;

m 은 1 내지 50이고;

n 은 1 내지 500이고;

p 는 1 내지 750이고;

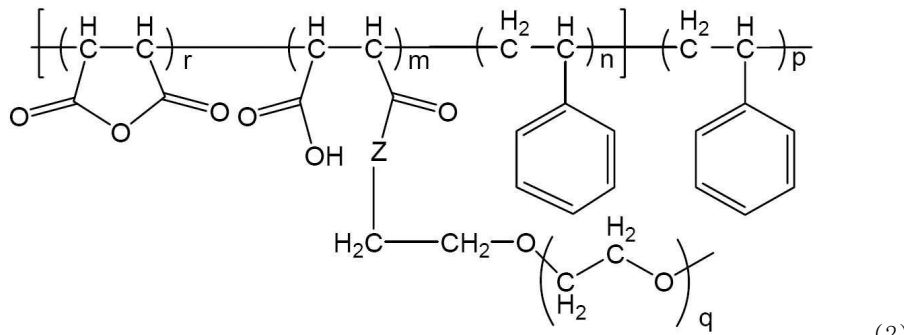
r 은 0 내지 50이고;

x 는 1 내지 500이고, y 는 0 내지 500이며, $0.5 \leq x/(x+y) \leq 1$ 이고;

Z 는 O 또는 NR이고, 여기서 R은 수소 또는 C_1 - C_3 알킬이며, R이 수소인 경우, Z 는 인접한 -OH와 반응하여 이미드 환 구조를 형성할 수도 있다.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 하기 화학식 2의 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 블록 공중합체:

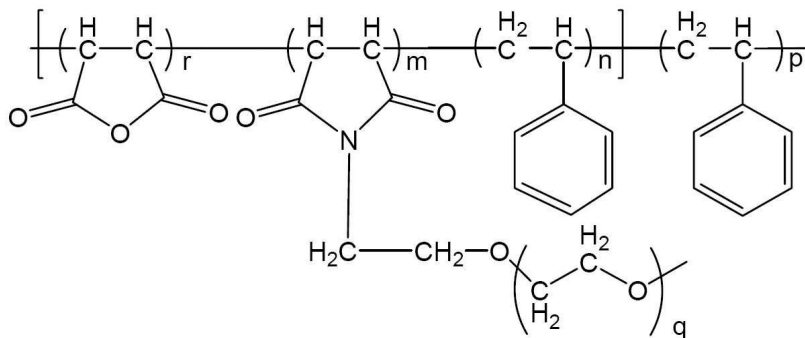


(2)

상기 식에서, m, n, p, r 및 Z는 화학식 1에서와 동일하고, q는 1 내지 500이다.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 하기 화학식 2a의 구조로 이루어진 것을 특징으로 하는 블록 공중합체:



(2a)

청구항 8

제 5 항에 있어서, 상기 블록 공중합체는 수평균분자량(g/mol)이 1000 내지 100000 이고, 다분산 지수 (중량평균분자량/수평균분자량)가 1 내지 5 또는 그 이상인 것을 특징으로 하는 블록 공중합체.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 하나에 따른 블록 공중합체를 제조하는 방법으로서,

(a) 활성 반응기와 중합용 이중결합을 포함하는 화합물(1)과 중합용 이중결합을 포함하는 화합물(2)을, 상기 화합물(1)에 대해 화합물(2)가 상대적으로 과량인 조건으로, 리빙 라디칼 중합을 수행하는 과정; 및

(b) 상기 과정(a)에서 제조된 공중합체와 폴리알킬렌 옥사이드 중합체를 반응시켜, 상기 화합물(1)의 활성 반응기에 폴리알킬렌 옥사이드를 결합시키는 과정;

을 포함하는 것을 특징으로 하는 블록 공중합체의 제조방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 하나에 따른 블록 공중합체를 포함하는 것을 특징으로 하는 전해질.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1>

본 발명은, 양쪽성 블록 공중합체와, 이를 포함한 고체 고분자 전해질 및 염료감응 태양전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄를 포함하는 단위(a)와 방향족 탄화수소의 단위(b)에 기반한 반복단위로 이루어진 제 1 블록과, 방향족 탄화수소의 반복단위로 이루어진 제 2 블록을 포함하고 있고, 양쪽성

구조를 가진 것을 특징으로 하는 블록 공중합체와, 상기 블록 공중합체를 포함하는 것으로 구성된 고체 고분자 전해질 및 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

배정 기술

- <2> 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.
- <3> 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.
- <4> 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.
- <5> 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 그늘집에도 덜 민감한 바 실용적인 측면에서도 실리콘 기반 태양전지에 비해 앞서 있다.
- <6> 이러한 많은 장점에도 불구하고, 염료감응 태양전지의 본격적인 상업화를 위해서는 휴대성, 다양한 형태의 표면에 부착 가능한 적용성, 장시간 동안의 운전능을 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.
- <7> 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.
- <8> 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 수치적 안정성의 확보가 어렵다.
- <9> 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.
- <10> 상기 고체 고분자 전해질에 사용되는 고분자로는, poly(ethylene oxide) (PEO), poly(propylene oxide), poly(ethylene imine), poly(ethylene sulfide) 또는 이들의 공중합체들이 알려져 있다.
- <11> 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 해하지 않으면서도, 높은 이온 전도성을 동시에 만족시키는 것이 중요하다.
- <12> 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)-block-polystyrene의 삼중 블록공중합체를 제조하고, 이를 고분자 전해질로 사용할 경우 리튬이온 전지에서 10^{-4} Scm^{-1} 이상의 높은 이온 전도성을 보일 수 있음을 보고하였다[Niitani, T.; Shimada, M.; Kawamura, K.; Dokko, K.; Rho, Y. H.; Kanamura, K. Electrochemical and Solid State Letters, 8, A385 (2005)].

<13> 다만, Cho 등의 양쪽성 텐드리머는 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.

<14> 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

해결 하고자하는 과제

<15> 따라서, 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

<16> 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 특정한 제 1 블록과 제 2 블록을 포함하는 양쪽성 구조를 가진 블록 공중합체를 개발하였고, 이러한 블록 공중합체가 우수한 기계적 안정성 및 높은 이온 전도성을 나타낼 수 있음을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<17> 지금까지의 각종 연구에도 불구하고 본 발명에 따른 양쪽성 블록 공중합체와 이를 적용한 고체 고분자 전해질에 관하여는 보고된 바 없다.

과제 해결수단

<18> 따라서, 본 발명의 블록 공중합체는, 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄를 포함하는 단위(a)와 방향족 탄화수소의 단위(b)에 기반한 반복단위로 이루어진 제 1 블록과, 방향족 탄화수소의 반복단위로 이루어진 제 2 블록을 포함하고 있는 구조를 가진 것을 특징으로 한다.

<19> 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 이룸으로써, 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.

<20> 하나의 바람직한 예에서, 상기 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄를 포함하는 단위(a)는 방향족 탄화수소의 단위(b)와 제 1 블록을 형성할 수 있도록, 활성 반응기 및 중합용 이중결합을 가진 불포화 디카르복시산 반복단위에 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄가 결합된 구조일 수 있으며, 상기 불포화 디카르복시산은, 예를 들어, 말레산 무수물일 수 있다.

<21> 경우에 따라서는, 상기 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄를 포함하는 단위(a)는, 말레산 무수물과 알킬렌 옥사이드 또는 폴리알킬렌 옥사이드의 반응에 의해, 산소를 포함한 5환 구조로 이루어진 말레산 무수물 반복단위에 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄가 결합되어 있는 구조일 수 있다.

<22> 상기 단위(a)는 앞서 언급한 바와 같이, 친수성을 나타내는 기능기를 포함하고 있으며, 단위(a)에 포함된 폴리알킬렌 옥사이드는 상업적으로 획득이 용이하고, 이를 통해 제조비용을 절감할 수 있는 바, 블록 공중합체의 산업적, 상업적 응용 측면에서 매우 유리하다.

<23> 이와 관련하여, 상기 폴리알킬렌 옥사이드는, 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드, 이들의 공중합 또는 이들의 혼합물 구조일 수 있으며, 바람직하게는 폴리에틸렌 옥사이드를 필수적으로 포함하는 구조일 수 있다.

<24> 구체적으로, 폴리에틸렌 옥사이드를 필수적으로 포함하는 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄는 중합체의 반복단위에서 에틸렌 옥사이드의 양이 50% 이상으로 이루어진 구조일 수 있으며, 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드와 폴리프로필렌 옥사이드의 공중합 구조, 또는 오직 에틸렌 옥사이드(100%의 에틸렌 옥사이드)로 이루어진 호모 폴리머 구조의 폴리에틸렌 옥사이드일 수 있다.

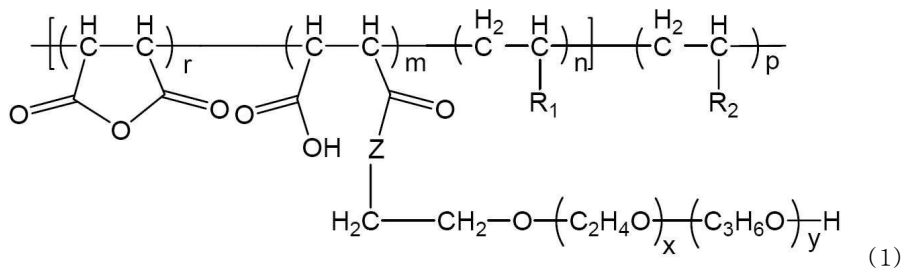
<25> 상기 단위(a)의 측쇄인 폴리알킬렌 옥사이드는 말단이 -OH인 구조 또는 아민 구조인 폴리알킬렌 옥사이드 뿐만 아니라, 중합가능한 말단기를 가진 구조로 이루어질 수도 있다. 후자의 예로는, 알킬(메타)아크릴레이

트 말단기를 가진 폴리알킬렌 옥사이드를 들 수 있으며, 경우에 따라서, 스티렌 등과의 공중합체 구조일 수도 있다. 즉, 알킬(메타)아크릴레이트 말단기를 가진 폴리알킬렌 옥사이드 구조의 단독중합체 또는 이와 스티렌과의 공중합체일 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

<26> 상기 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄를 포함하는 단위(a)가 활성 반응기 및 중합용 이중결합을 가진 불포화 디카르복시산 반복단위에 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄가 결합된 구조이고, 앞서 설명한 바와 같이, 상기 폴리알킬렌 옥사이드의 말단이 아민 구조인 경우, 바람직하게는, 상기 폴리알킬렌 옥사이드 말단은 인접한 카르복시산 유래의 -OH와 반응하여 이미드 환 구조를 형성할 수 있다.

<27> 상기 제 1 블록과 제 2 블록의 방향족 탄화수소의 단위(b)에 기반한 반복단위에서 방향족 탄화수소는 방향족 측쇄를 포함하는 알킬렌 구조로 이루어질 수 있고, 상기 알킬렌은 예를 들어, 에틸렌, 프로필렌 또는 부틸렌 등일 수 있다.

<28> 하나의 바람직한 예에서, 상기 블록 공중합체는 제 1 블록의 방향족 탄화수소와 제 2 블록의 방향족 탄화수소가 방향족 측쇄를 포함하는 에틸렌인 하기 화학식 1로 표시되는 블록 공중합체일 수 있다.



<29> <30> <31> <32> <33> <34> <35> <36> <37> <38>

상기 식에서,
R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 치환 또는 비치환의 방향족 탄화수소기이고;
m은 1 내지 50이고;
n은 1 내지 500이고;
p는 1 내지 750이고;
r은 0 내지 50이고;
x는 1 내지 500이고, y는 0 내지 500이며, 0.5 ≤ x/(x+y) ≤ 1이고;
Z는 0 또는 NR이고, 여기서 R은 수소 또는 C₁-C₃ 알킬이며, R이 수소인 경우, Z는 인접한 -OH와 반응하여 이미드 환 구조를 형성할 수도 있다.

<39> <40> <41>

앞서 설명한 바와 같이, 단위(a)의 측쇄인 폴리알킬렌 옥사이드가 아민 구조인 폴리알킬렌 옥사이드일 수 있으므로, 예를 들어, 아민 말단의 폴리알킬렌 옥사이드와 maleic anhydride가 반응하는 경우, 상기 화학식 1에서 Z가 NR인 블록 공중합체가 만들어질 수 있다.

종래 고체 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.

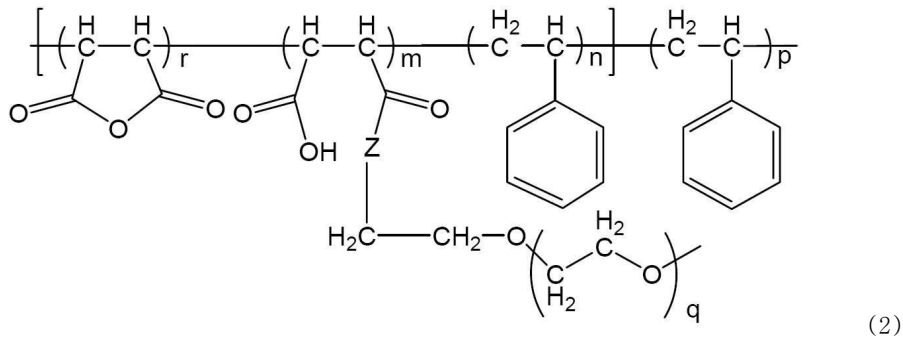
그러나, 본 발명에 따른 블록 공중합체는 소망하는 공중합체의 특성에 따라 각 고분자 사슬의 길이, 분자량 및 분자량 분포를 효과적으로 제어할 수 있다. 따라서, 이러한 블록 공중합체를 고체 고분자 전해질로 사용하는 경우, 전지를 구성하는 전극과 고체 고분자 전해질 사이의 접촉을 최대화할 수 있으며, 이를 통해 효과적인 전자 전달 및 향상된 이온 전도성을 기대할 수 있다.

여기서, R₁ 및 R₂가 치환된 방향족 탄화수소기인 경우의 치환체는, 서로 독립적으로 치환되거나 비치환된 선형이나 분지형의 C₁-C₆ 알킬, 치환되거나 비치환된 C₃-C₆ 시클로알킬 또는 헤테로시클로알킬, 치환되거나 비치환된 C₄-C₈ 아릴, 치환되거나 비치환된 C₄-C₈ 헤테로아릴, 치환되거나 비치환된 C₄-C₁₀ 헤테로알리시클릭, 히드록시, 카르복시, 알콕시, 카르보닐, 아민 등으로부터 선택된 하나 또는 그 이상일 수 있다.

<42> 상기 R_1 및 R_2 는 서로 동일하거나 다를 수 있으며, 바람직하게는 서로 동일한 방향족 탄화수소기일 수 있다. 하나의 바람직한 예에서, 상기 방향족 탄화수소기는 페닐기일 수 있으며, 이에 따라 제 1 블록의 방향족 탄화수소 및 제 2 블록의 방향족 탄화수소는 각각 동일한 구조의 스티렌일 수 있다.

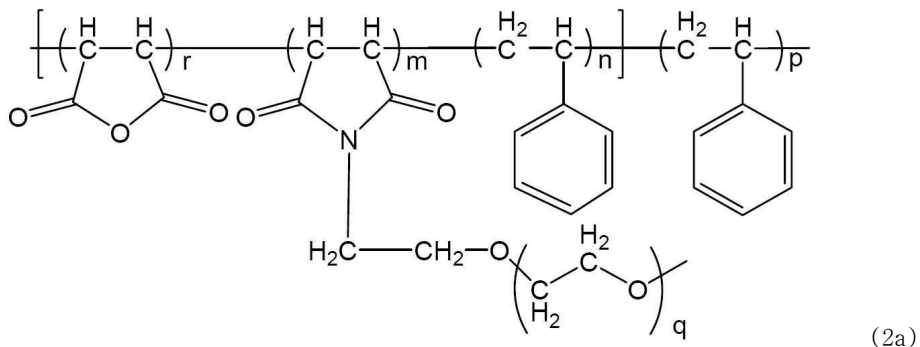
<43> 상기 m , n , p , r , x 및 y 는 소망하는 블록 공중합체의 특성에 따라 각 고분자 분질의 길이, 분자량 및 분자량 분포를 결정하는 구성 요소로 작용할 수 있으며, 앞서 정의한 바와 같이 m 은 1 내지 50, n 은 1 내지 500, p 는 1 내지 750, r 은 0 내지 50, x 는 1 내지 500, y 는 0 내지 500, $0.5 \leq x/(x+y) \leq 1$ 이며, 바람직하게 m , r 은 5 내지 30이고, n 은 5 내지 90, p 는 10 내지 500일 수 있다.

<44> 상기 블록 공중합체는 더욱 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 블록 공중합체일 수 있으며, 상기 블록 공중합체는 화학식 1에 정의된 y 가 0인 구조로, 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄에서 중합체의 반복단위가 전부 에틸렌 옥사이드이며, 제 1 블록과 제 2 블록의 반복단위를 구성하는 방향족 탄화수소가 스티렌인 구조이다.



<45> 상기 식에서, m , n , p , r 및 Z 는 화학식 1에서와 동일하고, q 는 1 내지 500이다.

<47> 상기 화학식 2의 블록 공중합체들 중에서, 하나의 바람직한 예로는 하기 화학식 2a의 블록 공중합체들을 수 있다.



<48> 또한, 상기 블록 공중합체의 분자량 및 분자량의 분포를 나타내는 다분산 지수와 관련하여, 상기 공중합체는 수평균분자량(g/mol)이 1000 내지 100000 이고, 다분산 지수(중량평균분자량/수평균분자량)는 1 내지 5 또는 그 이상일 수 있으며, 이와 같이 조절된 블록 공중합체의 분자량 및 분자량의 분포를 통해 우수한 기계적 안정성과 이온 전도성을 부여할 수 있다.

<50> 본 발명은 또한, 이러한 블록 공중합체를 제조하는 방법으로서,

<51> (a) 활성 반응기와 중합용 이중결합을 포함하는 화합물(1)과 중합용 이중결합을 포함하는 화합물(2)를, 상기 화합물(1)에 대해 화합물(2)가 상대적으로 과량인 조건으로, 리빙 라디칼 중합을 수행하는 과정; 및

<52> (b) 상기 과정(a)에서 제조된 공중합체와 폴리알킬렌 옥사이드 중합체를 반응시켜, 상기 화합물(1)의 활성 반응기에 폴리알킬렌 옥사이드를 결합시키는 과정;

<53> 을 포함하는 블록 공중합체의 제조방법을 제공한다.

<54> 종래 음이온 중합법, 양이온 중합법 또는 기타 정밀유기합성법 등을 통한 블록 공중합체의 제조는 상업 화와 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 있

어서, 블록 공중합체의 상업화와 대량생산에 유리하다.

- <55> 상기 과정(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, 중합가능한 말단기를 가진 폴리알킬렌 옥사이드 중합체를 측쇄로 포함하는 공중합체의 경우, 예를 들어, NMP 뿐만 아니라 ATRP로도 반응시킬 수 있다.
- <56> 상기 과정(a)의 화합물(1)은 활성 반응기와 중합용 이중결합을 포함하는 불포화 디카르복시산, 예를 들어, 1,2-에틸렌디카르복시산(1,2-ethylenedicarboxylic acid)인 말레산 무수물일 수 있으며, 상기 화합물(1)에 비해 상대적으로 과량 조건으로 부가되는 화합물(2)는, 예를 들어, 스티렌일 수 있다.
- <57> 경우에 따라서는, 상기 과정(a)의 화합물(1)은 화합물(2)와 전하이동 복합체(charge transfer complex)를 형성할 수 있으며, 이러한 복합체는 교대 공중합(alternating copolymerization)을 유도할 수 있다. 이와 관련하여, 상기 화합물(1)과 화합물(2)는 교대 특성에 의해 초기의 중합과정에서 화합물(1)이 우선 소비되어 제 1 블록을 형성할 수 있고, 화합물(1)에 비해 과량으로 포함된 화합물(2)가 화합물(1)과 반응한 이후에도 잔존함으로써, 추가적인 리빙 또는 제어 라디칼 중합 과정을 거쳐 제 2 블록을 형성할 수 있다.
- <58> 상기 과정(b)는 앞서 정의한 바와 같이, 화합물(1)의 활성 반응기에 폴리알킬렌 옥사이드를 결합시키는 과정으로, 상기 과정(a)에서 제조된 공중합체에서 활성 반응기를 포함하고 있는 화합물(1) 부분과 폴리알킬렌 옥사이드 중합체를 반응시키는 과정이다.
- <59> 상기 폴리알킬렌 옥사이드 중합체는 폴리에틸렌 옥사이드를 필수적으로 포함하는 구조일 수 있으며, 예를 들어, 폴리에틸렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌 옥사이드와 폴리프로필렌 옥사이드의 공중합체일 수 있다.
- <60> 또한, 본 발명은 상기 블록 공중합체를 포함하는 고체 고분자 전해질을 제공한다.
- <61> 본 발명에 따른 고체 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 양쪽성 구조의 블록 공중합체를 포함하고 있어서, 전해질의 움직임을 방해하지 않고, 전극과 전해질 사이의 접촉을 최대화하여, 효과적으로 전자를 전극에 전달할 수 있는 바, 우수한 이온 전도 특성을 나타낼 수 있다.
- <62> 상기 고체 고분자 전해질은 기계적 물성과 우수한 이온 전도성을 동시에 요구하는 태양전지, 리튬이온 전지 및 연료전지 등에 제한없이 사용될 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질을 태양전지에 사용하는 경우, 우수한 전해질 특성을 발휘할 수 있을 뿐 아니라, 종래 합성 방법이 까다로워 태양전지에의 적용이 용이하지 않았던 고체 고분자 전해질의 대량 제조(scale-up)가 가능한 바, 태양전지의 상업화 가능성을 높일 수 있다는 측면에서 유리하다.
- <63> 따라서, 본 발명은 광전극, 대전극, 및 상기 광전극과 대전극 사이에 개재되는 전해질로 이루어진 염료 감응 태양전지로서, 전해질이 상기 블록 공중합체와 산화-환원 유도체로 이루어진 염료감응 태양전지를 제공한다.
- <64> 상기 산화-환원 유도체는 LiI, NaI, 알킬 암모늄 요오드 및 이미다졸리움 요오드로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 요오드 염일 수 있고, 상기 대전극은 전도성 고분자, 백금 나노입자, 플러렌 탄소화합물, 탄소나노튜브 및 백금이 코팅된 무기산화물 입자로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 전도성 물질일 수 있으며, 상기 광전극은 염료가 흡착된 티타늄 산화물(TiO₂) 입자가 투명 도전막 상에 코팅된 것일 수 있다. 바람직하게, 광전극은 FTO-Glass으로 이루어질 수 있다.
- <65> 상기 염료감응 태양전지는 광전극에서 염료가 빛 에너지를 흡수하여 여기되면 전자-홀 쌍을 생성하고, 높은 에너지의 전자는 TiO₂로 전달되며, 다시 대전극으로 이동하며 외부에 전기에너지를 공급한다. 상기 대전극으로 이동된 전자는 산화-환원 유도체를 환원시키며, 환원된 산화-환원 유도체 이온은 전해질을 거쳐 광전극으로 이동함으로써, 염료 분자에 생성된 홀에 전자를 전달하고 산화되는 과정을 거친다.
- <66> 염료감응 태양전지에서, 광전극의 티타늄 산화물은 소성(calcinations) 과정을 통해 입자크기(size), 모양(morphology), 결정성(crystallinity) 및 표면 상태(surface state)를 조절하여, 전자 이동 채널을 형성하는 것이 일반적이다.

<67> 염료감응 태양전지의 보다 구체적인 구조와 그것의 제조방법은 당업계에 공지되어 있으므로, 그에 대한 자세한 설명은 본 명세서에서 생략한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<68> 이하 실시예 등에서 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 하기의 실시예 등은 본 발명의 예시일 뿐이므로, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

<69> 제조예 1: MAS의 제조

<70> 리빙 라디칼 중합법 중 Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) 법을 이용하여 Poly(maleic anhydride-co-styrene)-*block*-polystyrene (MAS)의 제조하였다.

<71> 구체적으로, CaH₂에 의해 정제된 anhydrous styrene:maleic anhydride:AIBN:TEMPO = 300:28:1:2.4 (몰비)의 혼합물을 질소가 치환된 플라스크에 투입하고 freeze-pump-thaw 과정을 거친 후에, 135℃에서 2 시간 동안 중합을 실시하였다 (AIBN=2,2'-azobisisobutyronitrile; TEMPO=2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidine-1-oxyl).

<72> 중합이 개시되면 maleic anhydride은 styrene과 우선적으로 공중합체를 이루고자 하는 경향이 있으므로 poly(maleic anhydride-co-styrene) 중합체를 형성하게 된다. 이렇게 maleic anhydride가 먼저 소모되어 고분자화 되어 하나의 블록을 형성하게 되고, 리빙 중합이므로 남은 styrene이 사슬성장을 지속하여 별도의 poly(styrene) 중합체 블록을 형성하게 된다.

<73> 이렇게 제조된 Poly(maleic anhydride-co-styrene)-*block*-polystyrene을 FT-IR을 이용하여 구조 분석하였다. 분석된 데이터는 도 1에 개시되어 있다.

<74> 도 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 3100cm⁻¹ 부근에서 polystyrene의 aromatic C-H, 2900cm⁻¹ 부근에서 polystyrene의 aliphatic C-H 피크를 확인할 수 있고, 1800cm⁻¹ 부근에서 maleic anhydride의 anhydride (antisymmetric) C-O 피크와 1900cm⁻¹ 부근에서 anhydride (symmetric) C-O 피크를 확인할 수 있다. 이는 maleic anhydride 환이 비개환(closed) 상태로 있으며, 가수분해로 인해 개환되지 않았음을 의미한다.

<75> 실시예 1: 블록 공중합체의 제조

<76> 상기 제조예 1에서 제조된 MAS를 분리하지 않고, 이미드화 반응(imidization reaction)을 위해 질소가 스가 치환된 주사기로 anhydrous toluene 40 mL를 주입한 상태에서, MAS 중의 maleic anhydride 몰비를 기준으로 maleic anhydride/PEO-NH₂(M-2070, Huntsman)/triethyl amine/acetic anhydride = 1:1:1.1:2 (몰비)의 혼합물을 3 시간 동안 room temperature에서 반응시켰다.

<77> 실시예 2: 블록 공중합체의 제조

<78> 상기 제조예 1에서 제조된 MAS를 비용매인 메탄올에서 침전시켜 파우더 상태로 분리해 내고, 얻어진 MAS 파우더를 이용하여 MAS:isopropyl alcohol:PEO-NH₂(M-2070) =1:1:1 (몰비)의 혼합물을 anhydrous toluene 용매 하에 100℃로 반응시켰다.

<79> 실시예 3: 블록 공중합체의 제조

<80> alumina oxide 컬럼을 거쳐 중합금지제가 제거된 styrene을 사용하였다는 점을 제외하고는 상기 제조예 1에서 동일한 방법으로 MAS를 제조한 후, 제조된 MAS를 비용매인 메탄올에서 침전시켜 파우더 상태로 분리해 내고, 얻어진 MAS 파우더와 PEO-NH₂(M-2070)의 혼합물(1:1 몰비)에 toluene 30 mL 를 넣고 100℃에서 반응시켰다.

<81> 실시예 4: 블록 공중합체의 제조

<82> alumina oxide 컬럼을 거쳐 중합금지제가 제거된 styrene을 사용하였다 점과 반응시간을 30분으로 하여 중합한 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서 동일한 방법으로 중합하여 Poly(maleic anhydride-co-styrene)를 제조한 후, 제조된 Poly(maleic anhydride-co-styrene)를 비용매인 메탄올에서 침전시켜 파우더 상태로 분리해 내고, (얻어진 Poly(maleic anhydride-co-styrene) 파우더 내의 MA):isopropyl alcohol:PEO-NH₂(M-2070) =1:1:1 (몰비)의 혼합물을 anhydrous toluene 용매 30 mL에 추가로 주입하여 100℃에서 10 시간 동안 반응시켰다.

실시예 5: 블록 공중합체의 제조

리빙라디칼 중합법 중 Reversible Addition and Fragmentation Transfer (RAFT) 방법으로 poly(maleic anhydride-alt-styrene)을 제조하였다. 구체적으로, 몰비를 styrene/maleic anhydride/DBTTC] =140:140:10으로 하여 styrene과 maleic anhydride의 교대 공중합을 유도하였고, 40℃에서 30분 동안 중합을 실시하였다 (DBTTC는 RAFT agent인 dibenzyl trithiocarbonate임). 비용매인 chloroform을 사용하여 얻어진 파우더 poly(maleic anhydride-alt-styrene) 중의 MA:IPA:PEO-NH₂ (M-2070)=1:1:1 (몰비)의 혼합물을 30 mL의 1,4-dioxane 용매 하에서 90℃에서 10시간 동안 반응시켰다.

실험예 1

상기 제조예 1의 MAS와 실시예 2~5에서 사용된 MAS 파우더에 대하여, 전환율, 수평균 분자량, 중량평균 분자량 및 분자량 분포도를 측정하였다. 그 결과가 하기 표 1에 개시되어 있고, 제조예 1의 MAS에 대한 전환율 그래프는 도 2에 나타내었고, 분자량 그래프는 도 3에 나타내었다.

표 1

	Conversion		Mn, theory	Mn	Mw/Mn
	Anhydrous styrene	Maleic anhydride			
제조예 1	56 %	99 %	10100	9000	1.31
실시예 2	66 %	99 %	11600	11300	1.28
실시예 3	45 %	99 %	8846	6380	1.21
실시예 4	26 %	71 %	4180	7990	1.27
실시예 5	30 %	46 %	2900	3900	1.32

상기 표 1에서 보는 바와 같이, MAS의 실제 분자량이 이론 값에 정확하게 일치하지는 않았지만 거의 유사한 값을 보였다. 따라서, 리빙 라디칼 중합이 성공적으로 이루어진 것을 알 수 있다.

실험예 2

상기 실시예 1 내지 5에서 각각 제조된 결과물들(블록 공중합체들)의 수평균 분자량과 중량평균 분자량을 측정하였다. 그 결과가 하기 표 2에 개시되어 있다.

표 2

	Mn	Mw/Mn
실시예 1	22500	1.10
실시예 2	17000	1.05
실시예 3	6420	1.22
실시예 4	13700	1.09
실시예 5	8600	1.10

상기 표 2에서 보는 바와 같이, 실시예 1의 블록 공중합체의 수평균 분자량(22500 g/mol)은 제조예 1 (표 1)의 MAS의 수평균 분자량(9000 g/mol)과 비교해 볼 때, 그 증가한 정도가 약 13,500 g/mol이고, PEO-NH₂(M-2070)의 분자량이 약 2000 g/mol임을 고려하면, MAS 사슬 당 약 7 개의 PEO가 그래프트(graft) 된 것을 알 수 있다.

또한, 실시예 2에서는 PEO가 약 3.0 개씩 그래프트 되었고, 실시예 3은 분자량 변화가 없었으며, 실시예 4는 약 3 개씩 그래프트 되었고, 실시예 5는 약 3개씩 그래프트 되었음을 알 수 있다.

<95> 상기 화학식 2와 화학식 2a의 m, n, p, q, r, Z에 대한 결과는 몰비와 반응온도 및 반응시간에 따라서 범위를 조절할 수 있으며, GC와 GPC값에 의거하여 측정된 결과가 하기 표 3에 개시되어 있다.

표 3

	m	n	p	q	r	Z
실시예 1	7	47	25	44	7	NR
실시예 2	3	42	59	44	11	NR
실시예 3	0	48	0	44	14	NR
실시예 4	3	67	0	44	7	NR
실시예 5	3	20	0	44	17	NR

<96>

<97> 실시예 6: 블록 공중합체를 포함하는 고분자 전해질의 제조

<98> 상기 실시예 1이 끝난 후, 블록 공중합체(PEO의 몰 기준):LiI:I₂ =10:1:0.1의 몰비로 LiI와 I₂를 acetonitrile 용매 10 mL에 녹여 섞은 후 하루 동안 교반하고 rotary evaporation을 사용하여 acetonitrile을 분리하여 고분자 전해질을 제조하였다.

<99> 실험예 3

<100> 상기 실시예 6에서 제조된 고분자 전해질을 사용하여 염료감응 태양전지를 제작하였고, 이렇게 제작된 염료감응 태양전지의 효율을 측정하였다.

<101> 우선, 광전극으로 FTO-Glass를 기판으로 사용하여 이의 표면에 TiO₂를 코팅하였다. 열처리 후, N-719 염료를 흡착시키고, 대전극의 기판에 전해질 주입용 구멍을 뚫고, 준비된 전극은 고체 접착제를 이용하여 샌드위치 형태로 접합하였다. 고분자 전해질은 광전극과 접합된 대전극의 구멍을 통해 주입을 시도하였는 바, 점성이 강한 고분자 전해질은 액체형 전해질보다 주입되는 속도가 느려서 주사기를 글래스에 수직으로 위치시켜 주입하였다. 셀 안으로 전해질을 주입한 후에, cover glass로 대전극의 구멍을 밀봉(sealing)시킨 후 solar simulator를 통해 효율을 측정하였다.

<102> 그 결과가 도 4에 개시되어 있는 바, 효율은 약 1% 정도임을 알 수 있다. 이는, 본 실시예에서 블록 공중합체 형태인 고분자량의 PEO 공중합체에 기반한 전해질을 사용하였음에도 불구하고, 올리고머 수준의 PEO를 사용한 종래의 염료감응 태양전지의 효율에 근사한 결과를 제공하는 것으로서, 본 발명에 따른 블록 공중합체가 우수한 기계적 안정성을 제공하면서도 소망하는 수준의 전지 효율성을 발휘할 수 있음을 의미한다.

산업이용 가능성

<103> 이상의 설명과 같이, 본 발명에 따른 블록 공중합체는 친수성의 폴리알킬렌 옥사이드 측쇄로 이루어진 브러쉬 형상 및 소수성의 방향족 탄화수소 기반의 주쇄로 이루어진 지지체 형상의 양쪽성 구조로 이루어져 있어서, 고체 고분자 전해질에 사용하는 경우 우수한 기계적 안정성을 보유하면서도, 높은 이온 전도성을 나타낼 수 있으며, 이를 적용한 태양전지의 효율성을 현저히 향상시킬 수 있다.

<104> 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면의 간단한 설명

<105> 도 1은 실험예 1에서 제조예 1에 따른 MAS를 구조 분석한 데이터이다;

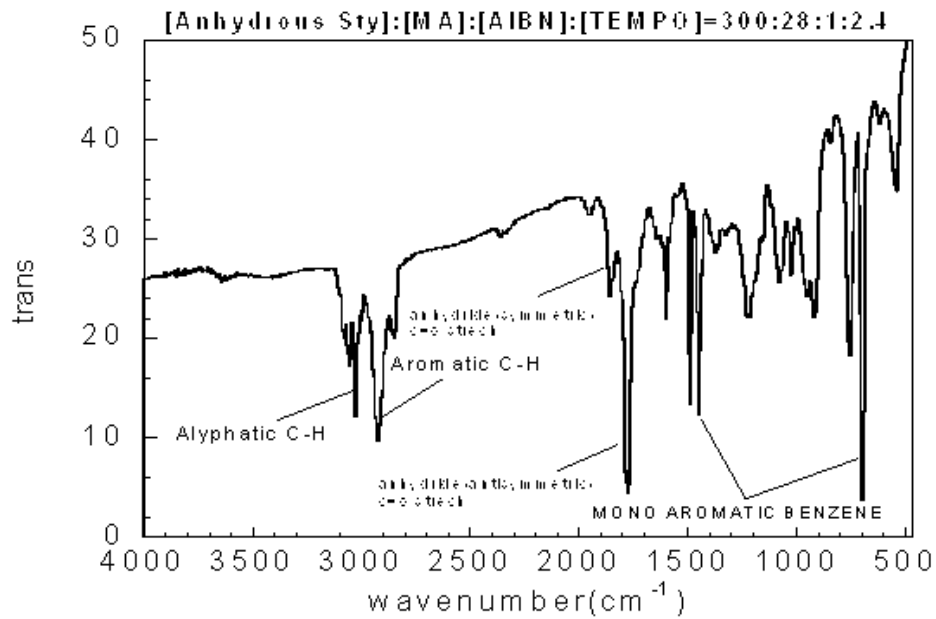
<106> 도 2는 실험예 1에서 제조예 1에 따른 MAS의 전환율 그래프이다;

<107> 도 3은 실험예 1에서 제조예 1에 따른 MAS의 분자량 그래프이다;

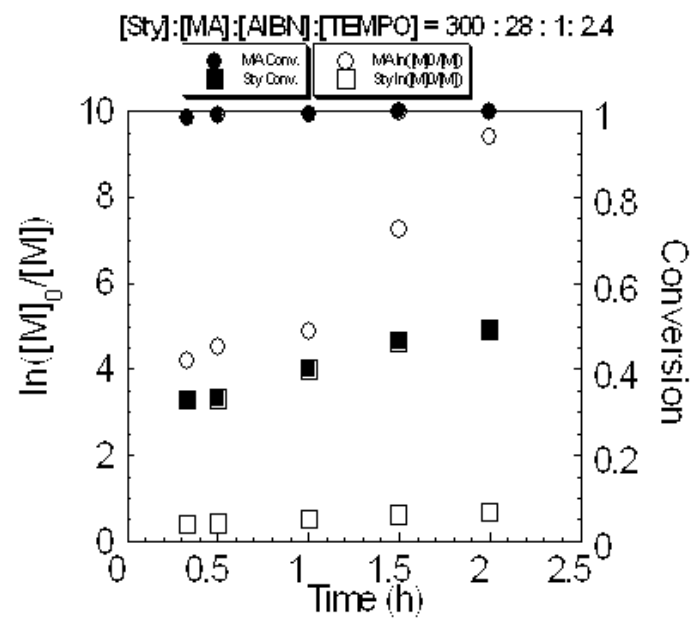
<108> 도 4는 실험예 3에서 본 발명의 하나의 실시예에 따른 고분자 전해질을 사용한 염료감응 태양전지의 효율을 측정된 결과를 보여주는 그래프이다.

도면

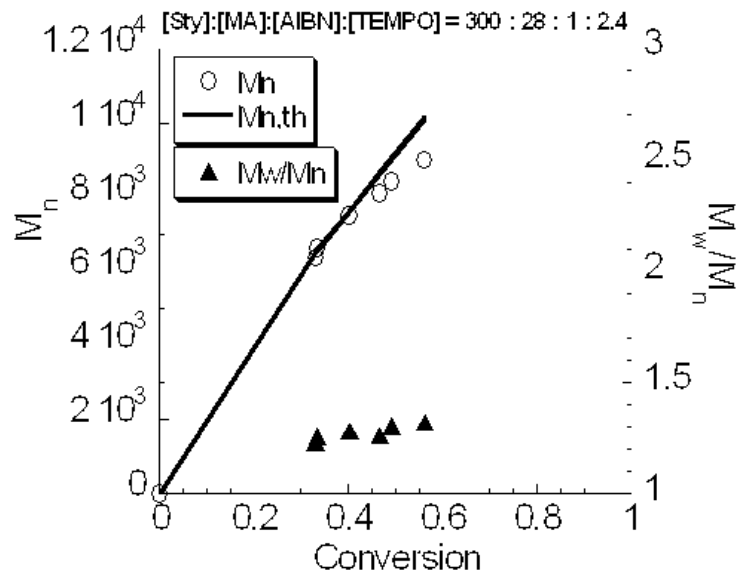
도면1



도면2



도면3



도면4

