



- (51) 국제특허분류:
C08G 61/00 (2006.01) *C08J 5/18* (2006.01)
C08L 65/00 (2006.01) *C08J 5/22* (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01) *H01M 10/0562* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/010851
- (22) 국제출원일: 2014년 11월 12일 (12.11.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
 10-2013-0143918 2013년 11월 25일 (25.11.2013) KR
 10-2013-0143930 2013년 11월 25일 (25.11.2013) KR
- (71) 출원인: 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 김태호 (KIM, Tae-Ho); 305-330 대전시 유성구 노은동로 219, 308 동 1201 호, Daejeon (KR). 홍영택 (HONG, Young-Taik); 305-500 대전시 유성구 용산 2로 30, 107 동 303 호, Daejeon (KR). 이장용 (LEE, Jang-Yong); 300-812 대전시 동구 대전로 872, 504 호, Daejeon (KR). 유덕만 (YU, Duk-Man); 305-804 대전시 유성구 신성로 84 번길 33-13, 204 호, Daejeon (KR). 김석제 (KIM, Seog-Je); 306-783 대전시 대덕구 대청로 64 번길 63, 305 동 503 호, Daejeon (KR). 한재희 (HAN, Jae-Hee); 407-787 인천시 계양구 봉오대로 743 번길 8, 106 동 1503 호, Incheon (KR). 정명수 (JUNG, Myung-Su); 306-760 대전시 대덕구 대덕대로 1470 번길 55, 101 동 611 호, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 137-872 서울시 서초구 반포대로 63, 8 층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANE MAKING USE OF POLYMER COMPRISING AROMATIC RING HAVING PLURALITY OF HYDROXYL GROUPS, AND USE FOR SAME

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

[Fig. 2]



(57) Abstract: The present invention relates to an aromatic compound having a structure having one alkoxy group on each of the phenyl groups of a tetraphenylbenzene structure, to a polymer, copolymer and block copolymer having within the molecular structure thereof an aromatic ring having a total of 4 hydroxyl groups that uses the aromatic compound, and also to a polymer electrolyte membrane which is highly thermally stable at high temperature obtained by producing a film comprising the polymer, copolymer or block copolymer and by making the film carry a high content of ionic electrolyte, and to a rechargeable battery and super-capacitor using the polymer electrolyte membrane.

(57) 요약서: 본 발명은 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 알콕시기를 가지는 구조를 가지는 방향족 화합물과 이를 이용하여 총 4 개의 하이드록시기를 가지는 방향족환을 분자구조 내에 가지는 중합체, 공중합체 및 블록공중합체 및 이를 포함하는 필름을 제조하고 제조된 필름에 이온성 전해질을 높은 함량으로 담지하여 고온에서의 높은 열적 안정성을 가지는 고분자 전해질 막과 이를 활용한 이차전지 및 슈퍼커패시터에 관한 것이다.





ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, **공개:**

TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 다수의 하이드록시기를 가지는 방향족환을 포함하는 중합체를 이용한 고분자 전해질 막 및 이의 용도

기술분야

- [1] 본 발명은 방향족 화합물의 분자구조 내에 다수의 기능성기를 가지는 단량체 및 이를 이용하여 제조되는 중합체, 공중합체 및 블록공중합체에 대한 것으로, 보다 상세하게는 새로운 구조의 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 알콕시기를 가지며 별도의 페닐기에 중합을 위한 2개의 할로젠기를 함유하는 단량체와 이를 이용하여 제조되는 중합체에 관한 것으로, 이러한 다수의 기능기와 이를 활용한 제어된 분자구조의 중합체는 다양한 분야의 기능성 소재로 응용 가능하며 본 발명은 방향족 화합물의 분자구조 내에 다수의 기능성기를 가지는 단량체 및 이를 이용하여 제조되는 중합체, 공중합체 및 블록공중합체에 대한 것으로, 보다 상세하게는 새로운 구조의 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 알콕시기를 가지며 별도의 페닐기에 중합을 위한 2개의 할로젠기를 함유하는 단량체와 이를 이용하여 제조되는 중합체에 관한 것으로, 이러한 다수의 기능기와 이를 활용한 제어된 분자구조의 중합체는 다양한 분야의 기능성 소재로 응용이 가능하고 우수한 화학적, 열적, 기계적 안정성을 가진다.
- [2] 또한, 본 발명은 다수의 밀집된 하이드록시기를 가지는 방향족환을 포함하는 공중합체를 이용한 고분자 전해질 막에 대한 것으로, 더욱 상세하게는 새로운 구조의 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 하이드록시기를 가져 총 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 고분자와 이를 이온성 전해질에 담지시켜서 제조한 전해질 막 및 제조된 전해질 막을 포함하는 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)에 관한 것이다.
- [3]
- [4] 본 출원은 2013년 11월 25일에 출원된 한국특허출원 제10-2013-0143918호 및 제10-2013-0143930호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [5] 종래부터 분자구조 내에 기능성기를 갖는 중합체는 그 기능성기의 반응 특성을 이용하여 예를 들면, 수지성형체, 도료, 점접착제, 수지 접착제 및 가교제 등의 분야에서 폭넓게 이용되고 있고, 이러한 중합체의 분자구조 내에 도입되는 대표적인 기능기인 하이드록시기는 그 반응성을 이용하여 더욱 다양한 형태로 고성능화하는 것이 가능하여 폭넓게 이용되고 있을 뿐만 아니라 최근 들어 이러한 하이드록시기와 같은 친수성기는 이온 전도성과 관련된 전지나 슈퍼커패시터 등의 분야에서 많은 관심을 받고 있다.

- [6] 고분자 수지 내에 하이드록시를 도입하기 위해서는 산 등에 의하여 떼어낼 수 있는 보호그룹을 가지는 알콕시기를 가지는 단량체를 제조하고 이를 중합한 후 중합체 내의 알콕시기를 하이드록시기로 전환하여 직접 사용하거나 또는 추가적인 화학반응을 통하여 원하는 특정 화학구조로 전환하거나, 분지된 형태의 그래프트 고분자(graft polymer) 제조 및 고분자간 가교반응을 통하여 원하는 수준의 가교도가 조절된 고분자를 제조할 수 있는데, 이와 관련된 종래기술로는 블로킹된 폴리하이드록시스티렌 수지의 제조방법에 관한 것인 한국 공개특허 제2001-0043388호와 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol: PVA)계 열가소성 중합체와 이를 활용한 그래프트 공중합체에 대한 것인 한국 등록특허 제0286285호가 있다.
- [7] 한편, 기능성기를 가지는 고분자 주쇄의 화학구조의 측면에서는 방향족 구조를 포함하는 고분자가 화학적, 열적, 기계적 강도가 우수하여 다양한 분야에서 그 활용도가 매우 높은 소재로 주목을 받고 있는데, 특히 폴리아릴렌 에테르, 폴리아릴렌에테르케톤술폰, 폴리아릴렌술폰과이드케톤 등의 고분자를 주쇄로 가지는 고분자는 내산화성, 내열수성이나 내열성, 또는 인성 등의 기계적 성질이 우수하고, 술폰화한 후 술폰산기의 회합성이 우수하여 프로톤 전도성이 요구되는 1차 전지용 전해질, 2차 전지용 전해질, 연료전지용 전해질, 표시소자, 각종 센서, 신호전달 매체, 고체 콘덴서, 이온교환막 등에 유용하게 사용되는 소재이다.
- [8] 따라서, 폴리아릴렌에테르, 폴리아릴렌에테르케톤술폰, 폴리아릴렌술폰과이드케톤 등의 방향족 주쇄를 가지며 다수의 하이드록시기와 같은 추가적인 기능성기를 가지는 고분자 소재는 그 활용범위가 매우 넓다고 할 수 있는데, 일반적으로 방향족 주쇄를 가지는 고분자를 제조하고 후속 반응에 의하여 기능성기를 부여하는 방법은 방향족 고분자의 특성상 사용되는 용매 등의 제한으로 도입되는 기능성기의 함량이 낮을 뿐만 아니라 도입되는 기능성기의 분포 등 미세구조의 제어가 실질적으로 어려워 그 한계가 있으므로 다양한 구조의 기능성기를 가지는 방향족 단량체를 제조하고 이를 고분자로 제조하는 기술 개발이 필요하다.
- [9] 그러나, 기능성기를 포함하는 방향족 단량체를 이용하여 고분자의 중합체를 얻는 중합반응에 있어서 중합을 위한 반응기의 반응성에 방향족 치환기의 전자주게(electron donating) 및 전자끌게(electron withdrawing) 효과뿐만 아니라 치환기의 입체적 장애(steric hindrance)를 고려해서 기능성 방향족 단량체를 설계하여야 하는 문제점이 있을 뿐만 아니라 기존의 기능성 단량체에는 보통 1 내지 2개의 기능기가 도입되어 있는 형태로 중합체를 형성하더라도 단위구조 내에 도입 가능한 기능기가 1 내지 2개로 제한될 수밖에 없을 뿐만 아니라 기능성기를 활용한 치환반응의 반응성이 낮으며, 다수의 기능성기가 밀집된 구조의 고분자 성형체를 제조함에 있어서도 별도의 분자구조 제어 및 상분리 등의 후속공정의 제어가 필수적이어서 효과적인 미세구조의 제어가 곤란한

단점이 있다.

- [10] 따라서, 내산화성, 내열수성이나 내열성, 또는 인성 등의 기계적 성질을 부여할 수 있는 방향족 주쇄 구조에 밀집된 기능성기를 부여함과 동시에 다양한 용매에 대한 적절한 용해도를 부여하여 필름 등 성형체의 제조시 가공성을 높일 수 있는 비방향족 구조가 포함된 중합체, 공중합체 및 블록공중합체는 중합체 그 자체로서의 활용도가 높을 뿐만 아니라 밀집된 추가적인 기능성기를 활용한 추가적인 화학반응을 통하여 원하는 특정 화학구조를 도입하거나 분지된 형태의 그래프트 고분자(graft polymer)를 제조하거나 및 가교제를 활용한 고분자간 가교반응을 통하여 원하는 수준의 가교도가 조절된 고분자를 제조할 수 있는 단량체 및 중합체 개발의 필요성이 대두되고 있다.

[11]

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

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

- [14] 한편, 이러한 액체 전해질과 고체전해질의 단점을 해결하기 위해 전해질염으로서 이온성 액체를 사용한 전해질이 여러 가지로 검토되고 있다. 상온에서 액체인 이온성 액체는 증기압이 없고, 내열성이 높아 액체온도 범위가 넓고, 불연성이고, 화학적으로 안정하고, 이온도전성이 높고, 분해전압이 높고, 대기중에서의 취급이 가능한 장점을 가지고 있어 최근 그 유용성이 널리 인식되기 시작하고 있고, 이러한 특성을 살려, 촉매반응용 용매 등의 유기합성용 용매, 물질의 분리나 회수를 목표로 한, 안정성이 높고, 또한, 휘발성이 없는 리사이클 가능한 환경친화성 용매, 전기화학계 디바이스에 사용하는 새로운 전해질 등의 여러 용도에 이온성 액체를 사용하는 시도가 이루어지고 있다. 이들 용도 중에서도, 특히, 전기 이중층 캐패시터 또는 비수전해질 이차전지의 전해질로서 이온성 액체를 사용하는 검토가 급속하게 진행되고 있다.
- [15] 그러나 액체인 이상, 액체 전해질이 갖는 누액 등의 문제가 일어날 가능성이 있어 보다 높은 안전성에의 요망에 부응하기 위해, 최근에는 이온성 액체를 고체화한 고체 전해질도 검토되어 오고 있다. 예를 들면 일본 특개 2002-3478호에서는 폴리머를 이미다졸리움염으로 이루어지는 이온성 액체에 용해시켜서 얻어지는 이온성 겔이 보고되어 있고, 일본 특개평 7-118480호에서는, 알킬 4차 암모늄염 구조를 갖는 폴리머를 질소함유 복소환식 4차 암모늄염으로 이루어지는 이온성 액체에 용해시켜서 얻어지는 고체고분자 전해질이 보고되어 있고, 일본 특개평 10-83821호에서는, 이미다졸리움 유도체와 모노머류를 반응시켜서 용해염 모노머를 제작하고, 이것을 중합하여 얻은 고체고분자 전해질이 보고되어 있다.
- [16] 그렇지만, 종래 공지의 방법에 의해, 이온성 액체에 폴리머 혹은 모노머 화합물을 용해시키려고 해도 양자의 상용성이 매우 나쁘기 때문에 용해가 어려운 문제가 있으며 상기 일본 특개평 10-83821호에서 보고되고 있는 고체고분자 전해질도 여전히 이 문제를 안고 있다.
- [17] 이에, 본 발명자들은 고분자/이온성 액체 전해질의 장점을 이용한 높은 이온전도도 값과 기계적, 열적 안정성을 가지는 새로운 전해질 막을 제공하고자 노력한 결과, 새로운 구조의 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 하이드록시기를 가져 총 4개의 하이드록시기를 가지는 방향족환을 공중합체의 구조 내에 가지는 고분자와 이를 이온성 전해질에 담지시켜 이온성 액체가 갖는 우수한 특성을 손상시키지 않으면서도 중합체와 상용성을 증가시켜서 손쉽게 전해질 막을 제조할 수 있고, 이렇게 제조된 전해질 막을 이용하여 우수한 이온전도도와 기계적, 열적 안정성 효과를 확인함으로써 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)에 적용할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 기능성기를 포함하는 방향족 단량체를 이용하여 고분자의 중합체를 얻는 중합반응에 있어서 중합을 위한 반응기의 반응성에 방향족 치환기의 전자주개(electron donating) 및 전자끌개(electron withdrawing) 효과뿐만 아니라 치환기의 입체적 장애(steric hindrance)를 고려해서 기능성 방향족 단량체를 설계하여야 하는 문제점이 있을 뿐만 아니라 기존의 기능성 단량체에는 보통 1 내지 2개의 기능기가 도입되어 있는 형태로 중합체를 형성하더라도 단위구조 내에 도입 가능한 기능기가 1 내지 2개로 제한될 수밖에 없을 뿐만 아니라 기능성기를 활용한 치환반응의 반응성이 낮으며, 다수의 기능성기가 밀집된 구조의 고분자 성형체를 제조함에 있어서도 별도의 분자구조 제어 및 상분리 등의 후속공정의 제어가 필수적이어서 효과적인 미세구조의 제어가 곤란한 단점이 있다.
- [19] 따라서, 본 발명의 일 측면은 상기의 문제점을 해결하기 위하여 4개의 메톡시기를 함유하는 방향족 단량체와 이로부터 중합되어 분자구조 내에 밀집된 4개의 메톡시기 또는 하이드록시기를 가지는 중합체를 제공하는 것이다.
- [20] 본 발명의 다른 측면은 중합체의 반복단위 내에 최대 4개의 밀집된 반응기를 포함함으로써 이러한 중합체를 후속 반응의 전구체로 활용 시 국부적으로 높은 함량의 치환체가 도입될 수 있는 반응성 고분자를 제공하고 이러한 치환체의 반응성을 이용한 다양한 분야에 활용하는데 있다.
- [21] 본 발명의 또 다른 측면은 주쇄에 폴리아릴렌 에테르, 폴리아릴렌에테르케톤술폰, 폴리아릴렌술폰과이드케톤 등의 방향족 고리구조를 포함함으로써 우수한 화학적, 열적, 기계적 안정성을 가지면서도 높은 반응성을 가지고, 다양한 용매에 대한 적절한 용해도를 부여하여 필름 등 성형체의 제조 시 가공성을 높일 수 있는 비방향족 구조의 주쇄를 포함하는 공중합체, 블록공중합체 등의 고분자를 제공하는 것이다.
- [22]
- [23] 한편, 슈퍼커패시터용 고체 고분자 전해질로서 기존에는 폴리옥시에틸렌(PEO 또는 PEG), 폴리비닐알콜(polyvinylalcohol: PVA) 등에 이온성 액체나 유기계 전해질이 담지된 전해질 막이 활용되고 있으나 폴리옥시에틸렌은 결정성 고분자로서 필름으로 제조시 고분자 분자쇄의 결정화에 의한 필름 내에 존재하는 결정성 부분에 의한 이온전도성 감소 및 필름의 물리적 안정성이 저해되는 문제가 있으며, 65 °C에서 결정의 용융이 발생하여 50 °C 이상의 온도에서는 고체전해질로서 활용할 수 없는 단점이 있다. 또한 폴리비닐알콜은 자체의 용융온도는 200 °C 이상이나 일정 질량비 이상의 이온성 액체나 유기계 전해질이 담지되는 경우에는 그 보다 낮은 온도에서 전해질에 용해될 수 있어 역시 높은 온도에서 활용하기 어려운 단점이 있다.
- [24] 따라서, 본 발명의 또 다른 목적은 이온성 전해질을 높은 함량으로 담지할 수 있고 고온에서의 높은 열적 안정성을 가지는 고분자 전해질 막과 이를 활용한 이차전지 및 슈퍼커패시터를 제공하기 위한 것으로, 이러한 목적을 달성하기

위하여 본 발명에서는 이온성 전해질을 높은 함량으로 담지하기 위하여 분자구조 내에 다수의 밀집된 하이드록시기를 함유할 수 있는 단량체 구조를 설계하고 이를 방향족 주쇄구조를 기반으로 한 고분자로 제조함으로써 이온성 전해질과의 상용성이 증가된 전해질 막의 제조 및 제조된 전해질 막을 이용한 우수한 이온전도도와 기계적, 열적 안정성 효과를 가지는 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [25] 본 발명의 방향족 화합물은 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 알콕시기를 가지는 구조로 이러한 전자 주개인 알콕시기가 중합을 위한 2개의 할로젠기를 함유하는 페닐링과 별도의 페닐구조에 도입되어 있으며 할로젠기를 포함하는 페닐링에는 전자 끌개인 케톤기가 연결되어 있기 때문에 중합을 위한 단량체의 할로젠기가 높은 반응성을 유지할 수 있다.
- [26] 기존의 기능성 단량체에는 보통 1 내지 2개의 기능기가 도입되어 있는 형태로 중합체를 형성하더라도 단위구조 내에 기능기의 도입이 1 내지 2개로 제한될 수밖에 없는 한계가 있으나, 본 발명의 단량체는 중합 후 후처리하면 단위구조 내에 4개의 기능기를 포함하기 때문에 포함된 다수의 밀집된 기능기를 활용한 치환반응 등에 있어서 높은 함량의 치환체 도입이 가능하다.
- [27] 또한, 반복 단위 내에 4개의 기능기가 존재함에 따라 랜덤공중합체 또는 블록공중합체 등의 제어된 분자구조를 바탕으로 원하는 기능기 또는 치환구조를 좁은 영역에 집중적으로 도입시키는 차별화된 분자구조의 구현이 가능하다.
- [28] 또한, 4개의 기능기를 테트라페닐벤젠구조의 페닐기에 각각 분리시켜 위치시키기 때문에, 다수의 기능기를 활용한 치환반응 등에서 입체적 장애(steric hinderance)에 의한 반응성 저하 또는 도입 치환기 수 감소의 문제점이 없는 개선이 가능하다.
- [29]
- [30] 또한, 본 발명의 목적은 이온성 전해질을 높은 함량으로 담지할 수 있고 고온에서의 높은 열적 안정성을 가지는 고분자 전해질 막을 제공하는 것으로, 이러한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 이온성 전해질을 높은 함량으로 담지하기 위하여 분자구조 내에 다수의 밀집된 하이드록시기를 함유할 수 있는 단량체 구조를 설계하고 이를 방향족 주쇄구조의 고분자로 제조함으로써 상기 목적을 달성할 수 있었다.
- [31] 보다 구체적으로는, 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 하이드록시기를 가져 총 4개의 하이드록시기를 가지는 방향족환을 공중합체의 구조 내에 가지는 중합체;와 이를 이용한 필름의 제조; 제조된 필름을 이온성 전해질에 담지시켜 이온성 액체가 갖는 우수한 특성을 손상시키지 않으면서도 중합체에 도입된 다수의 밀집된 하이드록시기를

이용하여 이온성 전해질과의 상용성을 증가된 전해질 막의 제조; 및 제조된 전해질 막을 이용한 우수한 이온전도도와 기계적, 열적 안정성 효과를 가지는 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)를 제공할 수 있었다.

발명의 효과

- [32] 본 발명의 방향족 단량체는 다수의 기능성기를 포함하고 있고 중합을 위한 반응성기의 반응성이 높아서 효과적인 중합체의 제조가 가능하며, 이러한 단량체를 이용하여 제조된 중합체, 공중합체 및 블록공중합체는 단위구조 내에 4개의 기능기를 포함하기 때문에 다수의 밀집된 기능기를 후처리에 의한 치환반응 등에 있어서 높은 함량의 치환체 도입이 가능하여 제어된 분자구조를 바탕으로 원하는 기능기 또는 치환구조를 좁은 영역에 집중적으로 도입시키는 차별화된 분자구조의 구현이 가능하여 다양한 분야의 기능성 소재로 응용이 가능한 우수한 화학적, 열적, 기계적 안정성을 가진다.
- [33]
- [34] 또한, 본 발명의 4개의 하이드록시기를 가지는 방향족환을 공중합체의 구조 내에 가지는 중합체와 이를 이용하여 제조되는 필름은 분자구조 내에 다수의 밀집된 하이드록시기를 포함함으로써 이온성 전해질과의 상용성이 증가되어 높은 함량으로 이온성 전해질을 담지할 수 있는 특징이 있고, 본 발명의 고분자 전해질 막은 방향족 주쇄구조를 기반으로 하기 때문에 매우 높은 열 안정성을 가지는 특징이 있어 고온 작동환경에서도 활용이 가능하다. 특히, 이온성 액체를 담지하여 활용하는 경우에는 이온성 액체 역시 고온에서도 매우 안정하므로 고온작동이 가능한 전해질막을 구성할 수 있을 뿐만 아니라 높은 작동온도에서는 이온성 액체의 점도가 낮아져 이동도가 향상되기 때문에 이온전도도가 크게 향상되는 효과도 있어 커패시터의 성능이 크게 개선되어 슈퍼커패시터로 활용이 가능한 장점이 있다.
- [35]
- [36] 따라서 본 발명의 중합체에 도입된 다수의 밀집된 하이드록시기를 이용하여 이온성 전해질과의 상용성을 증가된 전해질 막의 제조; 및 제조된 전해질 막을 이용한 우수한 이온전도도와 기계적, 열적 안정성 효과를 가지는 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)를 제조가 가능하다.
- ### 도면의 간단한 설명
- [37] 도 1은 종래 기술의 반응성 고분자의 분자 내 기능성 기의 분포를 나타낸 개념도 이고 도 1은 종래 기술의 반응성 고분자의 분자 내 기능성 기의 분포를 나타낸 개념도 이다.
- [38] 도 2는 본 발명에 따른 반응성 고분자의 분자 내 기능성 기의 분포를 나타낸 개념도 이다.
- [39] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 반응성 단량체의 $^1\text{H NMR}$ 이다.
- [40] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 중합체의 $^1\text{H NMR}$ 이다.

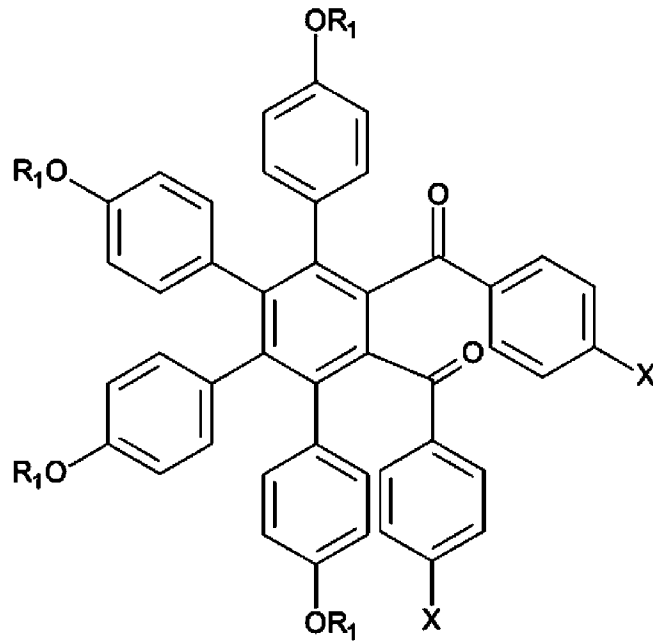
- [41] 도 5는 본 발명의 또 다른 실시예에 의한 중합체의 ¹H NMR이다.
- [42] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 의한 중합체의 TGA 분석결과이다.
- [43] 도 7은 본 발명의 또 다른 실시예에 의한 중합체의 TGA 분석결과이다.
- [44] 도 8은 본 발명의 일 실시예에 의한 중합체의 DSC 분석결과이다.
- [45] 도 9는 본 발명의 또 다른 실시예에 의한 중합체의 DSC 분석결과이다.
- [46] 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질 막의 이온전도도 측정결과이다.
- [47] 도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 초고용량 축전기의 전기화학적 특성 분석(순환전류법) 결과이다.

- [48] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 초고용량 축전기의 전기화학적 특성 분석(정전류법) 결과이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [49] 이하 본 발명의 일 구현 예에 따른 단량체, 상기 단량체를 이용한 중합체, 랜덤공중합체 및 블록공중합체의 제조방법 및 제조된 중합체의 물성에 대하여 설명한다.
- [50] 기능성기를 포함하는 방향족 단량체를 이용하여 고분자의 중합체를 얻는 중합반응에 있어서 중합을 위한 반응기의 반응성에 방향족 치환기의 전자주개(electron donating) 및 전자끌개(electron withdrawing) 효과뿐만 아니라 치환기의 입체적 장애(steric hindrance)를 고려해서 기능성 방향족 단량체를 설계하여야 한다.
- [51] 이러한 점을 고려한 본 발명의 일 측면에 따른 방향족 단량체는 테트라페닐벤젠(tetraphenylbenzene)구조의 페닐기 각각에 하나의 알콕시기를 가지는 구조로 이러한 전자 주개인 알콕시기가 중합을 위한 2개의 할로젠기를 함유하는 페닐링과 별도의 페닐구조에 도입되어 있으며 할로젠기를 포함하는 페닐링에는 전자 끌개인 케톤기가 연결되어 있는 구조로 중합을 위한 단량체의 할로젠기가 높은 반응성을 유지할 수 있는 구조로 하기 화학식 1의 구조를 갖는다.
- [52] <화학식 1>

[53]



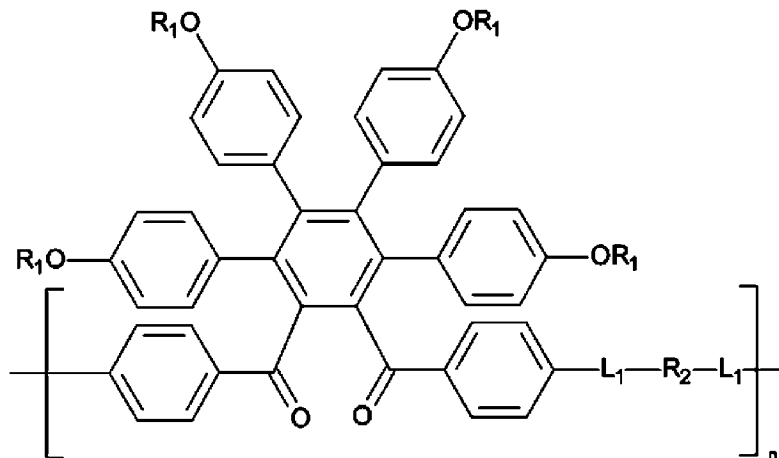
[54] 화학식 1 중, R_1 은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 *t*-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, X 는 불소 원자, 염소 원자, 요오드 원자 또는 브롬 원자로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이다.

[55]

[56] 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 2 또는 화학식 3의 구조를 갖는다.

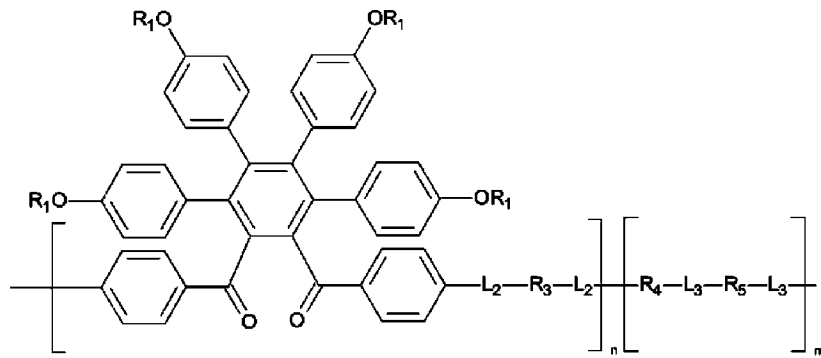
[57] <화학식 2>

[58]



[59] <화학식 3>

[60]



[61] 상기 화학식 2 또는 화학식 3 중, R_1 은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t -부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L_1, L_2, L_3 는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2 , NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_2, R_3, R_4, R_5 는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n 과 m 은 각각 반복단위의 중합도이다

[62]

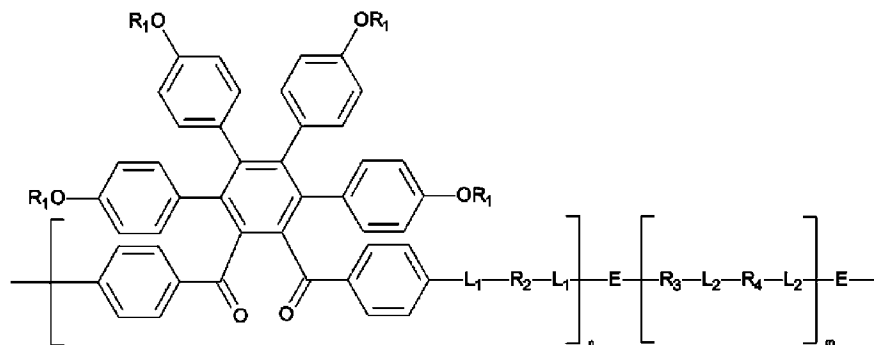
[63] 더욱 바람직하게 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 $L_1-R_2-L_1, L_2-R_3-L_2, R_4-L_3-R_5-L_3$ 로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이다.

[64]

[65] 본 발명의 일 측면에 따른 블록공중합체는 하기 화학식 4로 표시되는 중합반복단위를 포함한다.

[66] <화학식 4>

[67]



[68] 화학식 4 중, R_1 은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t -부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L_1 과 L_2 는 연결기로 O, S, SO_2 , NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_2, R_3, R_4 는 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n 과 m 은

반복단위의 중합도이며, E는 블록간 연결기로 불소함유 방향족 화합물이다.

[69]

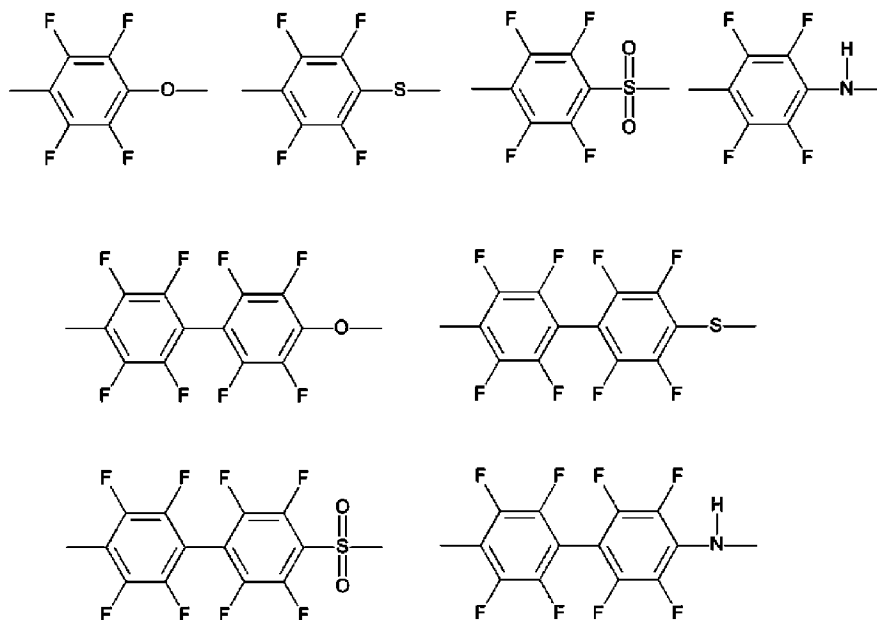
[70] 더욱 바람직하게 화학식 4의 $L_1-R_2-L_1$ 로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이고, $R_3-L_2-R_4-L_2$ 로 이루어지는 블록은 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 중 어느 하나이다.

[71]

[72] 본 발명의 일 측면에 따른 상기 E의 블록간 연결기는 하기 화학식 5의 구조식들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 불소함유 방향족 화합물로부터 유래되는 2가의 연결기인 것을 포함한다.

[73] <화학식 5>

[74]

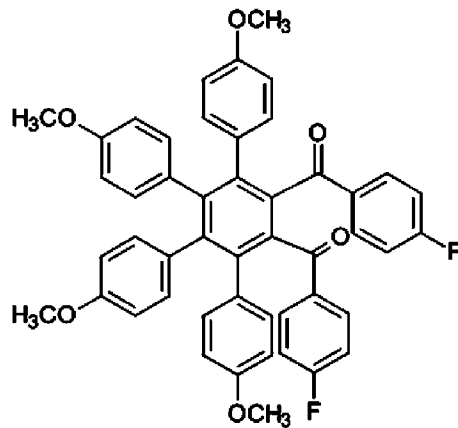


[75] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 방향족 단량체는 하기 화학식 6의 구조를 갖는다. 하기 화학식 6의 단량체는 화학식 1의 방향족 단량체 중 R_1 이 메틸기이고 X가 불소 원자인 것이다.

[76]

[77] <화학식 6>

[78]

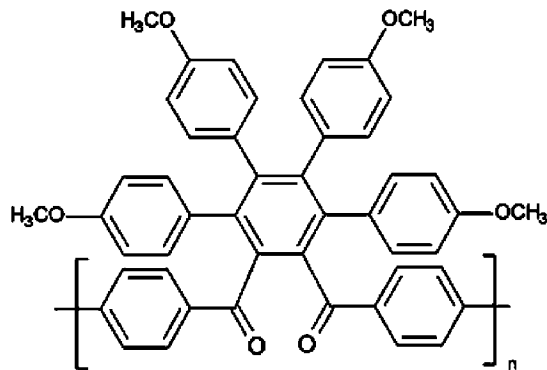


[79]

[80] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 7의 구조를 갖는다. 하기 화학식 7의 중합체는 상기 화학식 6의 단량체를 Pd 촉매의 존재하에 스즈키 크로스 커플링 반응 등에 의하여 제조될 수 있다.

[81] <화학식 7>

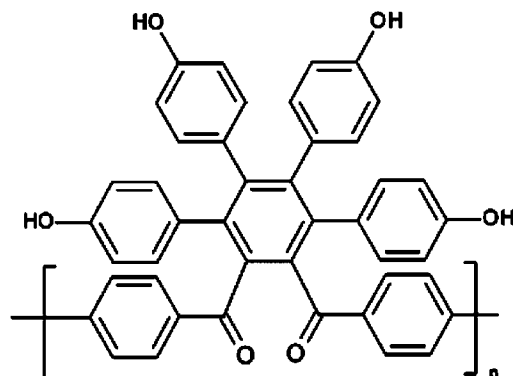
[82]



[83] 보다 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 8의 구조를 갖는다. 이는 화학식 7에 기재된 중합체를 BBR_3 용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

[84] <화학식 8>

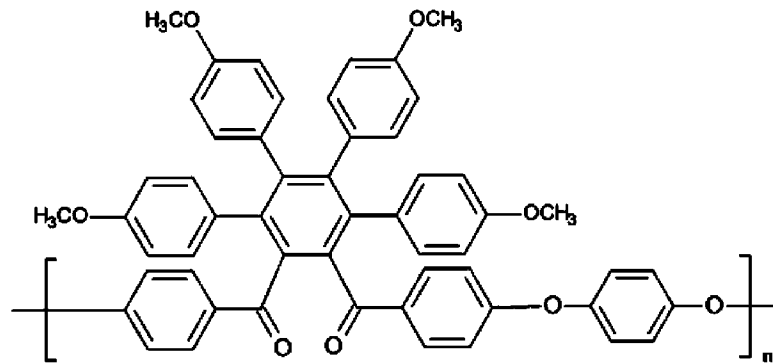
[85]



[86] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 9의 구조를 갖는다. 하기 화학식 9의 중합체는 화학식 6의 단량체와 하이드로퀴논(hydroquinone)의 반응을 통하여 제조된다.

[87] <화학식 9>

[88]

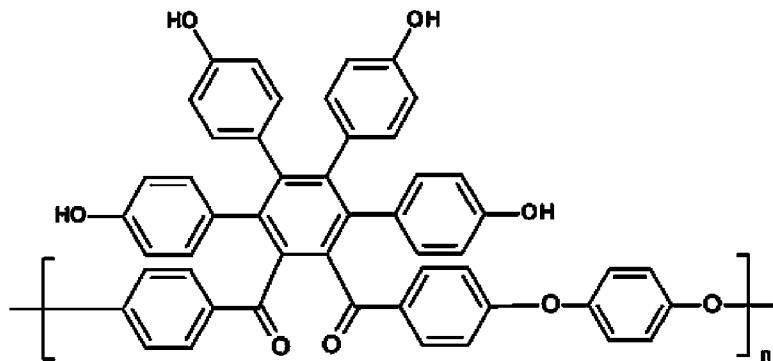


[89]

[90] 보다 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 10의 구조를 갖는다. 이는 화학식 9에 기재된 중합체를 BBR_3 용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

[91] <화학식 10>

[92]

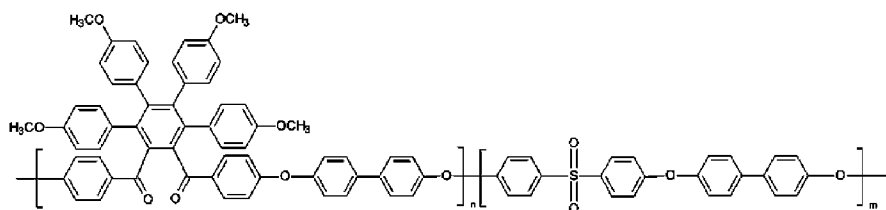


[93]

[94] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 11의 구조를 갖는다. 하기 화학식 11의 중합체는 화학식 6의 단량체와 4,4-디플로로-디페닐술폰 및 4,4-바이페놀(biphenol)의 반응을 통하여 제조된다.

[95] <화학식 11>

[96]

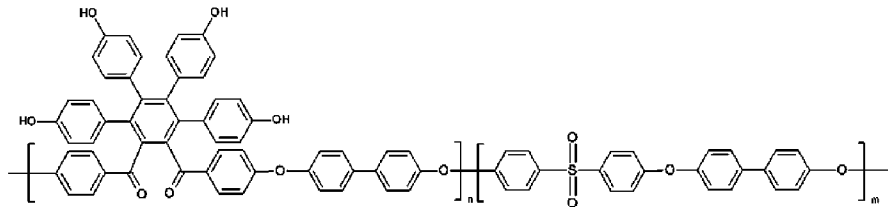


[97]

[98] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 12의 구조를 갖는다. 이는 화학식 11에 기재된 중합체를 BBr_3 용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

[99] <화학식 12>

[100]

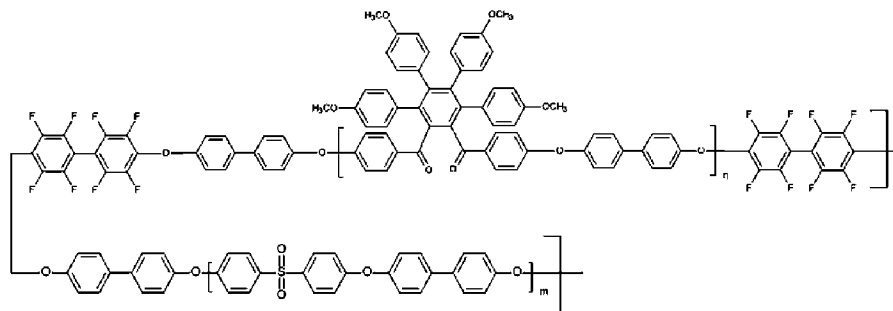


[101]

[102] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 13의 구조를 갖는다. 하기 화학식 13의 중합체는 화학식 6의 단량체와 4,4-바이페놀(biphenol)의 반응을 통하여 제조된 단위 중합체의 말단을 테카플루로오바이페닐로 캡핑한 후 이를 폴리페닐에테르 단위 중합체와 반응을 통하여 제조된 블록 중합체이다.

[103] <화학식 13>

[104]

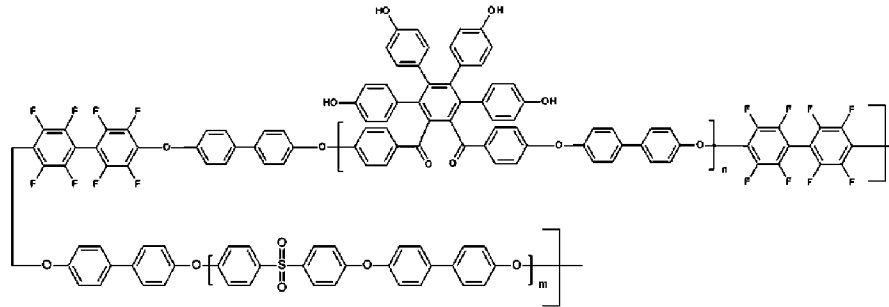


[105]

[106] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 14의 구조를 갖는다. 이는 화학식 13에 기재된 중합체를 BBr_3 용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

[107] <화학식 14>

[108]

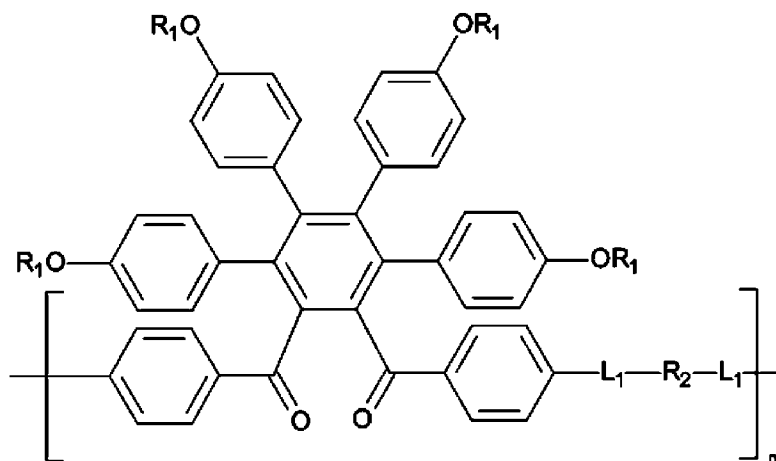


[109]

[110] 또한, 본 발명의 일 측면에 따른 필름은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 중합체 중 R_1 이 수소원자인 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체를 함유한다.

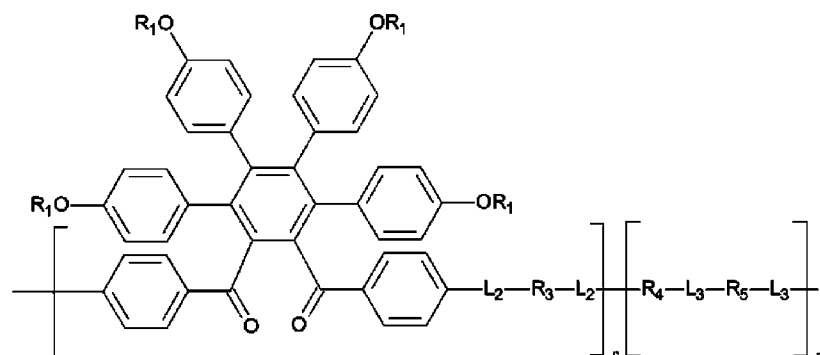
[111] <화학식 2>

[112]



[113] <화학식 3>

[114]



[115] 상기 화학식 2 또는 화학식 3 중, R_1 은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t -부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L_1 , L_2 , L_3 는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2 , NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_2 , R_3 , R_4 , R_5 는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기,

치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n 과 m 은 각각 반복단위의 중합도이다.

[116] 더욱 바람직하게, 상기 화학식 3중 R_1 이 수소원자로 표시되는 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체의 하이드록시기를 포함하는 반복단위의 비율인 $n/(n+m)$ 은 0.5 내지 1이다.

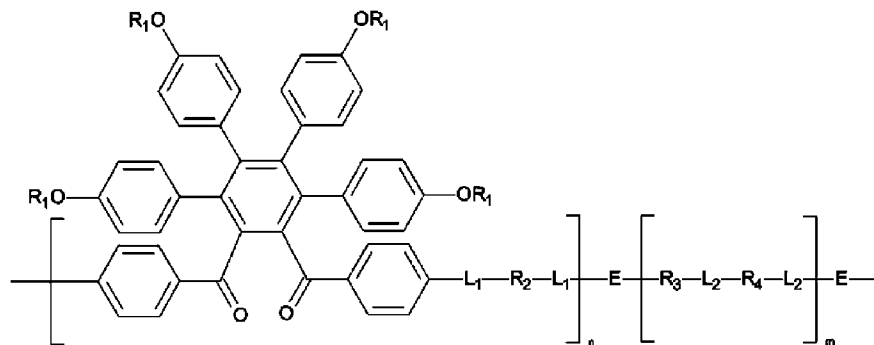
[117] 더욱 바람직하게 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 $L_1-R_2-L_1$, $L_2-R_3-L_2$, $R_4-L_3-R_5-L_3$ 로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이다.

[118]

[119] 본 발명의 일 측면에 따른 필름은 하기 화학식 4로 표시되는 블록공중합체 중 R_1 이 수소원자인 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 블록공중합체를 함유한다.

[120] <화학식 4>

[121]



[122] 화학식 4 중, R_1 은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L_1 과 L_2 는 연결기로 O, S, SO_2 , NH, COO 로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_2 , R_3 , R_4 는 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n 과 m 은 반복단위의 중합도이며, E는 블록간 연결기로 불소함유 방향족 화합물이다.

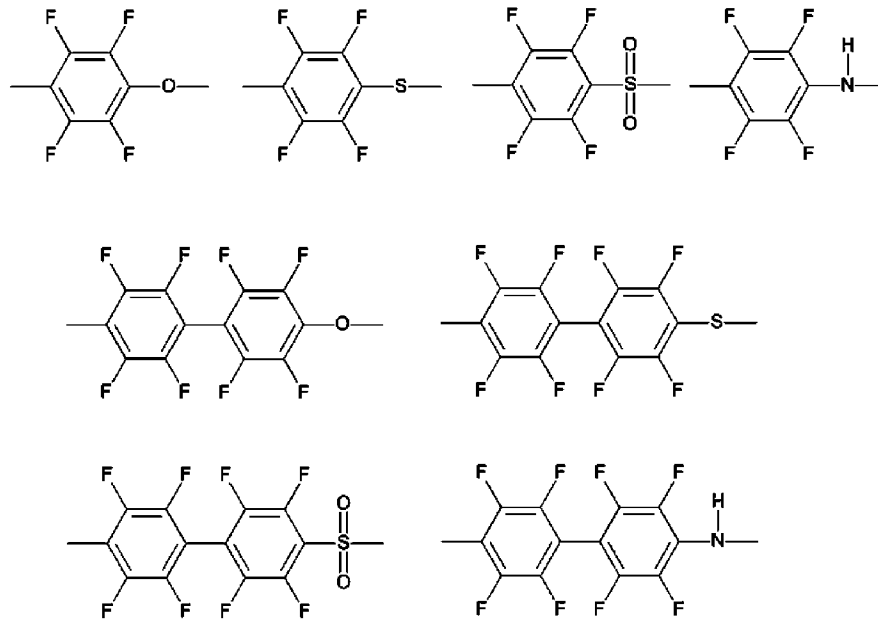
[123] 더욱 바람직하게 화학식 4의 $L_1-R_2-L_1$ 로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이고, $R_3-L_2-R_4-L_2$ 로 이루어지는 블록은 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 중 어느 하나이다.

[124]

[125] 본 발명의 일 측면에 따른 상기 E의 블록간 연결기는 하기 화학식 5의 구조식들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 불소함유 방향족 화합물로부터 유래되는 2가의 연결기인 것을 포함한다.

[126] <화학식 5>

[127]



[128]

[129]

본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막은 상기 필름과 이온성 전해질로 구성되는데, 상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나이고, 상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 함유되며, 상기 이온성 액체는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: 이하 BMIM-BF₄라 한다.), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: EMIM-TFSI라 한다.), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: 이하 EMIM-BF₄라 한다.), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide: 이하 BMIM-TFSI라 한다.), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸 설페이트(1-ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate: 이하 EMIM-SO₄라 한다.), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 테트라플루오로보레이트(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate: 이하 DMIM-BF₄라 한다.), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide: 이하 DMIM-TFSI라 한다.), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate: 이하 EMIM-TCB라 한다.)등이 있고 인산염, 리튬염 또는 유기전해질로서 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC)등으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인 것이 바람직하다.

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

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

[132]

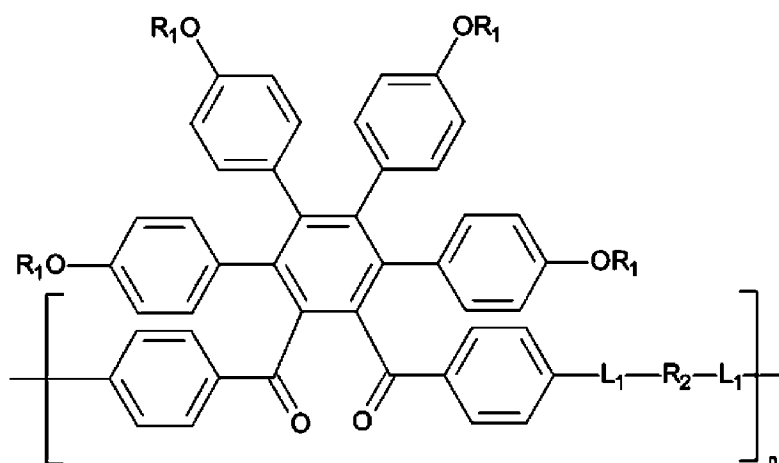
[133] 본 발명의 수지조성물(resin composition)은 중합체로부터 필름을 제조하기 위한 조성물이다. 예를 들면, 중합체를 이용하여 필름 등으로 성형을 용이하게 하기 위하여 중합체를 적절한 용매에 용해시킨 용액일 수 있다. 따라서 본 발명에 있어서 수지조성물은 중합체 및 이를 용해하기 위한 용매를 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 수지조성물은 사출 성형, 필름 성형성 및 물성 발라스 등을 부여하기 위하여 추가적인 첨가제를 더 포함할 수 있고, 첨가제의 함량은 상기 수지조성물의 물성을 저해하지 않는 범위 내에서 적절히 포함될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

[134]

[135] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막의 제조방법은 하기 화학식 2 또는 화학식 3 중 R_1 이 수소원자인 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체를 함유하는 수지조성물을 준비하는 제 1단계; 상기 수지조성물을 필름으로 제조하는 제 2단계; 상기 필름을 이온성 전해질에 함침시키는 제 3단계;를 포함하는 전해질 막의 제조방법으로 제조될 수 있다.

[136] <화학식 2>

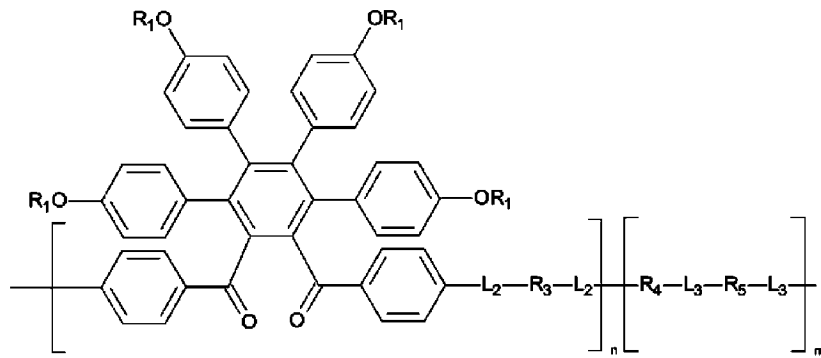
[137]



[138]

[139] <화학식 3>

[140]



[141] 상기 화학식 2 또는 화학식 3에서, R_1 은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t -부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L_1, L_2, L_3 는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2 , NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_2, R_3, R_4, R_5 는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2개의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n 과 m 은 각각 반복단위의 중합도이다

[142] 바람직하게, 상기 화학식 3 중 R_1 이 수소원자인 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체의 하이드록시기를 포함하는 반복단위의 비율인 $n/(n+m)$ 은 0.5 내지 1이다.

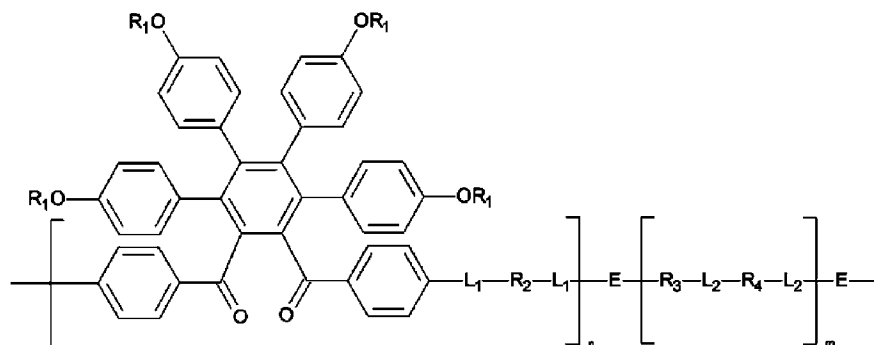
[143] 더욱 바람직하게 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 $L_1-R_2-L_1, L_2-R_3-L_2, R_4-L_3-R_5-L_3$ 로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이다.

[144]

[145] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막의 제조방법은 하기 화학식 4 중 R_1 이 수소원자인 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 블록공중합체를 함유하는 수지조성물을 준비하는 제 1단계; 상기 수지조성물을 필름으로 제조하는 제 2단계; 상기 필름을 이온성 전해질에 함침시키는 제 3단계;를 포함하는 전해질 막의 제조방법으로 제조될 수 있다.

[146] <화학식 4>

[147]



[148] 상기 화학식 4 중, R_1 은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t -부틸기로 이루어지는

군으로부터 선택된 어느 하나이고, L_1 과 L_2 는 연결기로 O, S, SO_2 , NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_2 , R_3 , R_4 는 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n 과 m 은 반복단위의 중합도이며, E는 블록간 연결기로 불소함유 방향족 화합물이다.

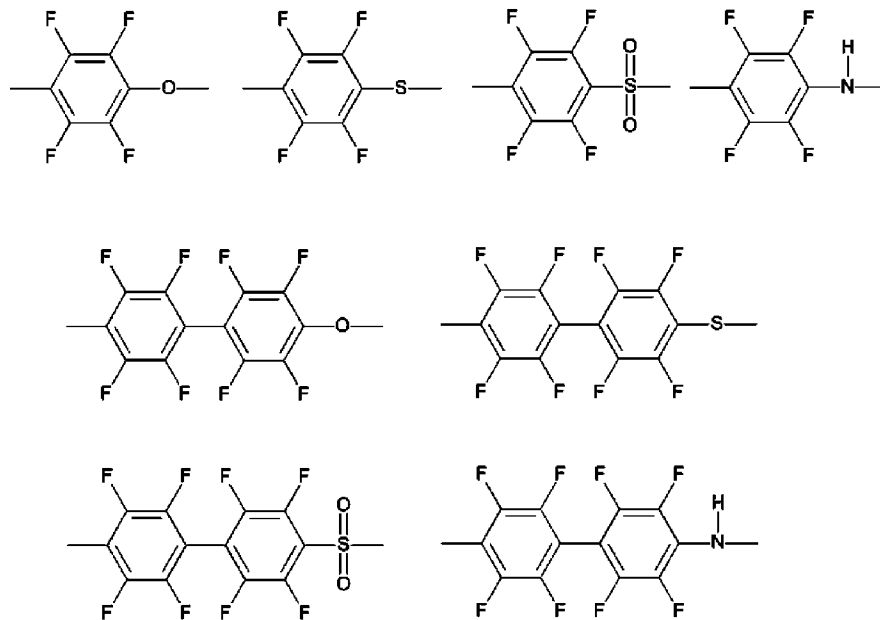
[149] 더욱 바람직하게 화학식 4의 L_1 - R_2 - L_1 로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이고, R_3 - L_2 - R_4 - L_2 로 이루어지는 블록은 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 중 어느 하나이다.

[150]

[151] 본 발명의 일 측면에 따른 상기 E의 블록간 연결기는 하기 화학식 5의 구조식들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 불소함유 방향족 화합물로부터 유래되는 2가의 연결기인 것을 포함한다.

[152] <화학식 5>

[153]



[154]

[155] 상기 전해질 막의 제조방법에 있어서 상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나이고, 상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 포함되며, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; EMIM-BF₄), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; EMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate; EMIM-TCB), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)

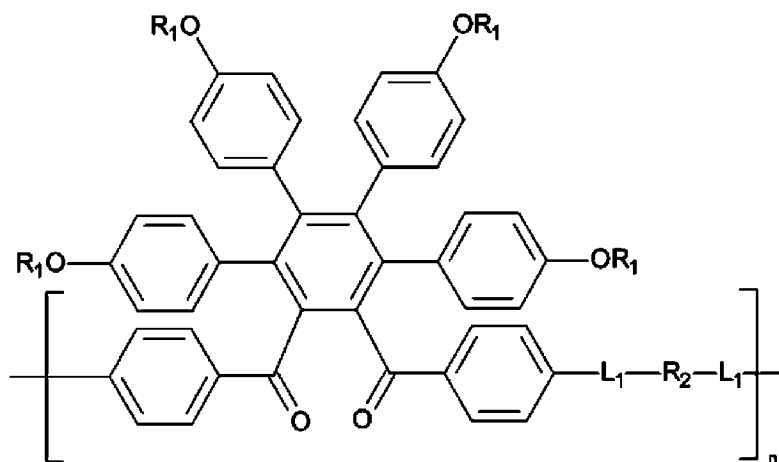
이미드(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸 설페이트(1-ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate; EMIM-SO₄), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; BMIM-BF₄), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 테트라플루오로보레이트(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate; DMIM-BF₄), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide); DMIM-TFSI)등이 있고 인산염, 리튬염 또는 유기 전해질로써 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC)등으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[156]

[157] 본 발명의 일 측면에 따른 이차전지와 초고용량축전기(supercapacitor)는 하기 화학식 2 또는 화학식 3 중 R₁이 수소원자인 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체로 제조되는 필름과 이온성 전해질로 구성되는 전해질 막을 포함한다.

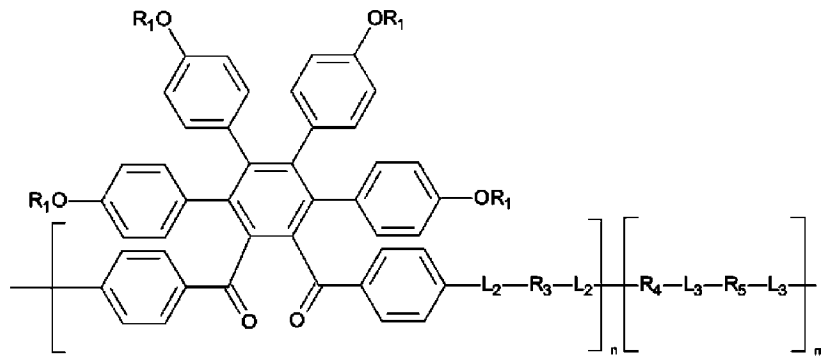
[158] <화학식 2>

[159]



[160] <화학식 3>

[161]



[162] 상기 화학식 2 또는 화학식 3에서, R_1 은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 *t*-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L_1, L_2, L_3 는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2 , NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_2, R_3, R_4, R_5 는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2개의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n 과 m 은 각각 반복단위의 중합도이다

[163]

[164] 바람직하게, 상기 화학식 3 중 R_1 이 수소원자인 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체의 하이드록시기를 포함하는 반복단위의 비율인 $n/(n+m)$ 은 0.5 내지 1이다.

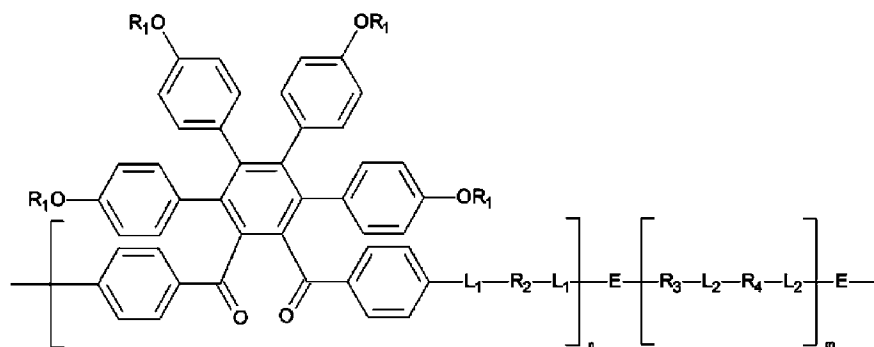
[165] 더욱 바람직하게 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 $L_1-R_2-L_1, L_2-R_3-L_2, R_4-L_3-R_5-L_3$ 로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이다.

[166]

[167] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막의 제조방법은 하기 화학식 4 중 R_1 이 수소원자인 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 블록공중합체를 함유하는 수지조성물을 준비하는 제 1단계; 상기 수지조성물에 이온성 전해질을 함유시키는 제 2단계; 상기 이온성 전해질이 함유된 수지조성물을 필름으로 형성하는 제3단계;를 포함하는 전해질 막의 제조방법으로 제조될 수 있다.

[168] <화학식 4>

[169]



[170] 상기 화학식 4 중, R_1 은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L_1 과 L_2 는 연결기로 O, S, SO_2 , NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_2 , R_3 , R_4 는 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 반복단위의 중합도이며, E는 블록간 연결기로 불소함유 방향족 화합물이다.

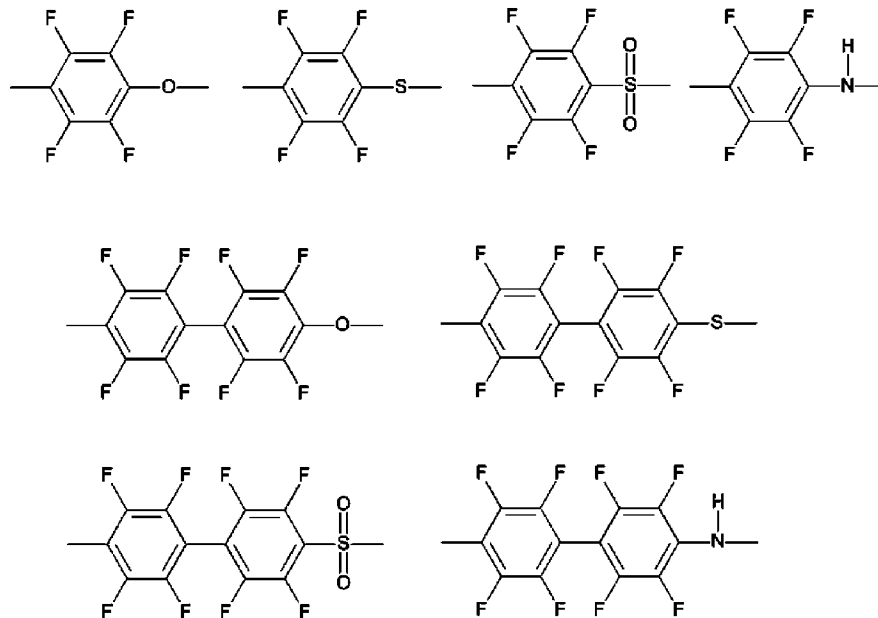
[171] 더욱 바람직하게 화학식 4의 L_1 - R_2 - L_1 로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이고, R_3 - L_2 - R_4 - L_2 로 이루어지는 블록은 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 중 어느 하나이다.

[172]

[173] 본 발명의 일 측면에 따른 상기 E의 블록간 연결기는 하기 화학식 5의 구조식들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 불소함유 방향족 화합물로부터 유래되는 2가의 연결기인 것을 포함한다.

[174] <화학식 5>

[175]



[176]

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

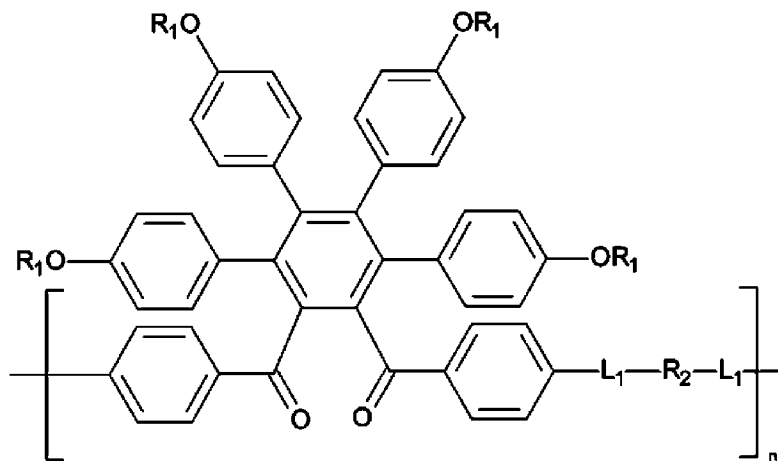
EMIM-TCB), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸 설페이트(1-ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate; EMIM-SO₄), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; BMIM-BF₄), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 테트라프루오로보레이트(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate; DMIM-BF₄), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide); DMIM-TFSI)등이 있고 인산염, 리튬염 또는 유기 전해질로써 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC)등으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[178]

[179] 본 발명의 일 측면에 따른 이차전지와 초고용량축전기(supercapacitor)는 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로 표시되는 중합체 중 R₁이 수소원자인 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체로 제조되는 필름과 이온성 전해질로 구성되는 전해질 막을 포함한다.

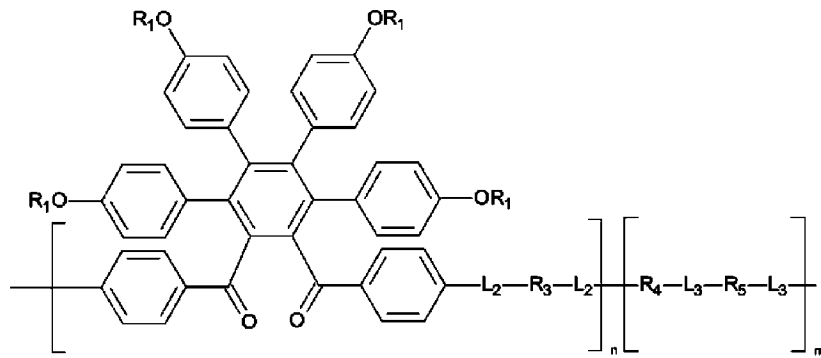
[180] <화학식 2>

[181]



[182] <화학식 3>

[183]



[184] 상기 화학식 2 또는 화학식 3에서, R_1 은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t -부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L_1, L_2, L_3 는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2 , NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_2, R_3, R_4, R_5 는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2개의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n 과 m 은 각각 반복단위의 중합도이다

[185]

[186] 바람직하게, 상기 화학식 3 중 R_1 이 수소원자인 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 중합체의 하이드록시기를 포함하는 반복단위의 비율인 $n/(n+m)$ 은 0.5 내지 1이다.

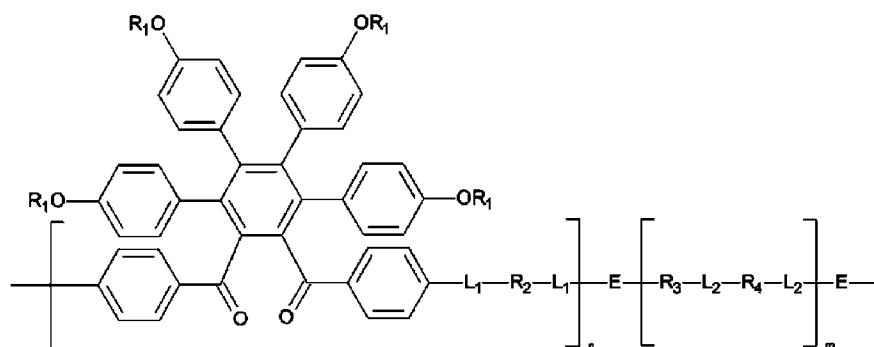
[187] 더욱 바람직하게 상기 화학식 2 또는 화학식 3의 $L_1-R_2-L_1, L_2-R_3-L_2, R_4-L_3-R_5-L_3$ 로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이다.

[188]

[189] 본 발명의 일 측면에 따른 이차전지와 초고용량축전기(supercapacitor)는 화학식 4 중 R_1 이 수소원자인 분자구조 내에 4개의 하이드록시페닐기를 가지는 블록공중합체로 제조되는 필름과 이온성 전해질로 구성되는 전해질 막을 포함한다.

[190] <화학식 4>

[191]



[192] 상기 화학식 4 중, R_1 은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t -부틸기로 이루어지는

군으로부터 선택된 어느 하나이고, L_1 과 L_2 는 연결기로 O, S, SO_2 , NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_2 , R_3 , R_4 는 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n 과 m 은 반복단위의 중합도이며, E는 블록간 연결기로 불소함유 방향족 화합물이다.

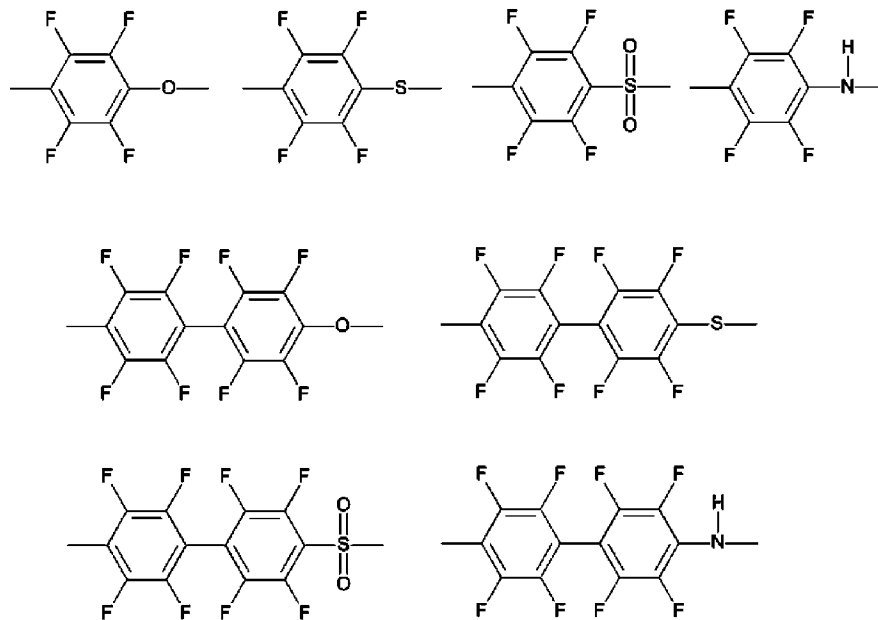
[193] 더욱 바람직하게 화학식 4의 $L_1-R_2-L_1$ 로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이고, $R_3-L_2-R_4-L_2$ 로 이루어지는 블록은 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 중 어느 하나이다.

[194]

[195] 본 발명의 일 측면에 따른 상기 E의 블록간 연결기는 하기 화학식 5의 구조식들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 불소함유 방향족 화합물로부터 유래되는 2가의 연결기인 것을 포함한다.

[196] <화학식 5>

[197]

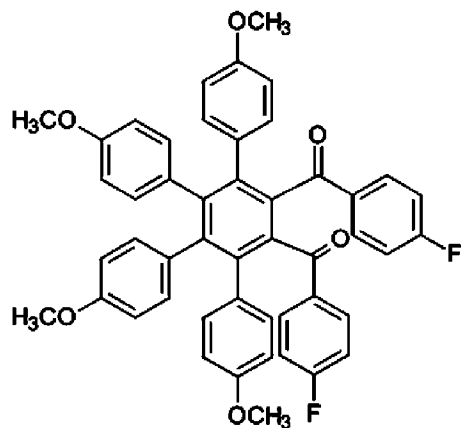


[198]

[199] 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 방향족 단량체는 하기 화학식 6의 구조를 갖는다.

[200] <화학식 6>

[201]

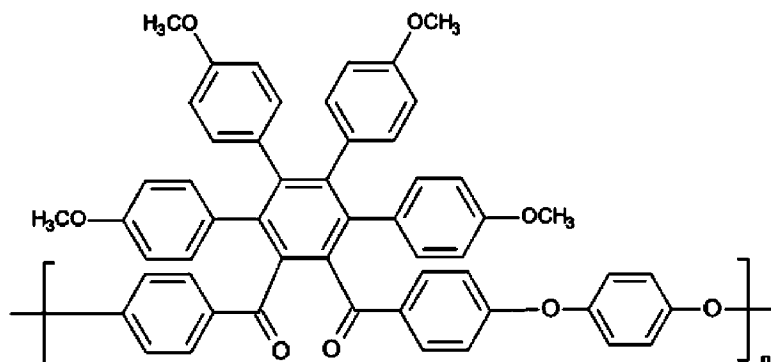


[202]

[203] 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체의 전구체는 하기 화학식 9의 구조를 갖는다. 하기 화학식 9의 중합체의 전구체는 화학식 6의 단량체와 하이드로퀴논(hydroquinone)의 반응을 통하여 제조된다.

[204] <화학식 9>

[205]

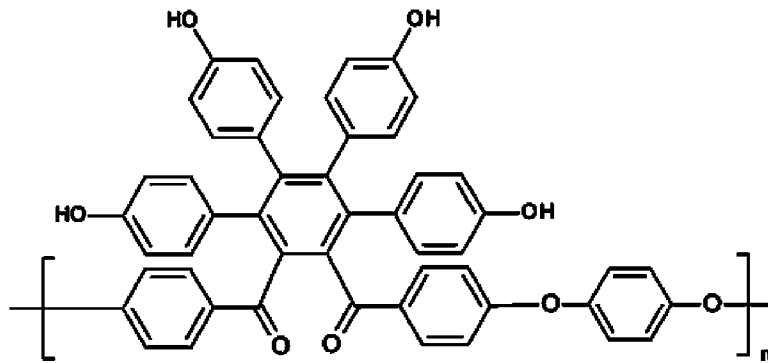


[206]

[207] 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 10의 구조를 갖는다. 이는 화학식 9에 기재된 중합체의 전구체를 BBr_3 용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

[208] <화학식 10>

[209]



[210] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막은 상기 화학식 10의 구조를 가지는 중합체를 이용하여 제조되는 필름에 이온성 전해질을 담지시켜 제조하거나 중합체를 포함하는 조성물과 이온성 전해질을 혼합하여 필름으로 제조될 수 있다.

[211] 상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나이며, 상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 포함되고, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; EMIM-BF₄), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; EMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate; EMIM-TCB), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸 설페이트(1-ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate; EMIM-SO₄), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; BMIM-BF₄), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 테트라플루오로보레이트(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate; DMIM-BF₄), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; DMIM-TFSI)등이 있고 인산염, 리튬염 또는 유기 전해질로써 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC)등으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다.

[212]

[213] 본 발명의 일 측면에 따른 이차전지는 상기 화학식 10의 구조를 가지는 중합체를 이용하여 제조되는 전해질 막을 포함한다.

[214]

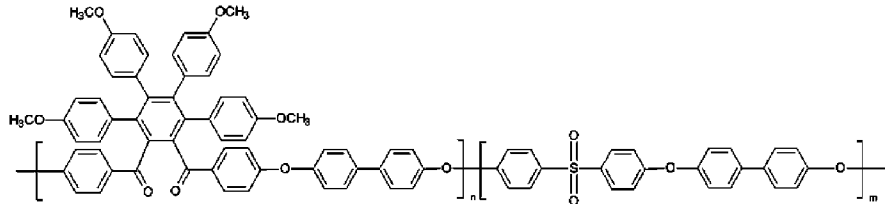
[215] 본 발명의 일 측면에 따른 초고용량 축전기는 상기 화학식 10의 구조를 가지는 중합체를 이용하여 제조되는 전해질 막을 포함한다.

[216]

[217] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 11의 구조를 갖는다. 하기 화학식 11의 중합체는 화학식 6의 단량체와 4,4'-디플로로-디페닐술폰 및 4,4'-바이페놀(biphenol)의 반응을 통하여 제조된다.

[218] <화학식 11>

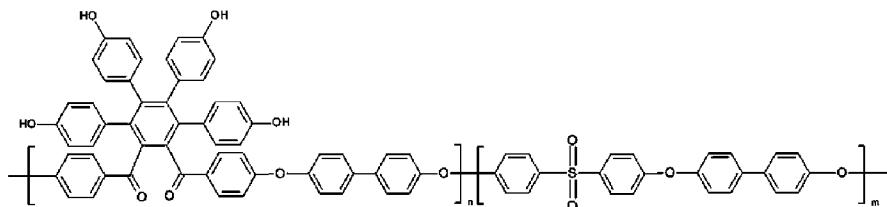
[219]



[220] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 12의 구조를 갖는다. 이는 화학식 11에 기재된 중합체를 BBr₃ 용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

[221] <화학식 12>

[222]



[223]

[224] 본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막은 상기 화학식 12의 구조를 가지는 중합체를 이용하여 제조되는 필름에 이온성 전해질을 담지시켜 제조되거나, 중합체 조성물과 이온성 전해질을 혼합하여 필름으로 제조될 수 있고, 상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나이며, 상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 포함되고, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨
테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; EMIM-BF₄), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)
이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; EMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨
테트라시아노보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate; EMIM-TCB), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)
이미드(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸

설페이트(1-ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate; EMIM-SO₄), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; BMIM-BF₄), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 테트라플루오로보레이트(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate; DMIM-BF₄), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐) 이미드(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide); DMIM-TFSI)등이 있고 인산염, 리튬염 또는 유기 전해질로써 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC)등으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다.

[225]

[226] 본 발명의 일 측면에 따른 이차전지는 상기 화학식 12의 구조를 가지는 중합체를 이용하여 제조되는 전해질 막을 포함한다.

[227]

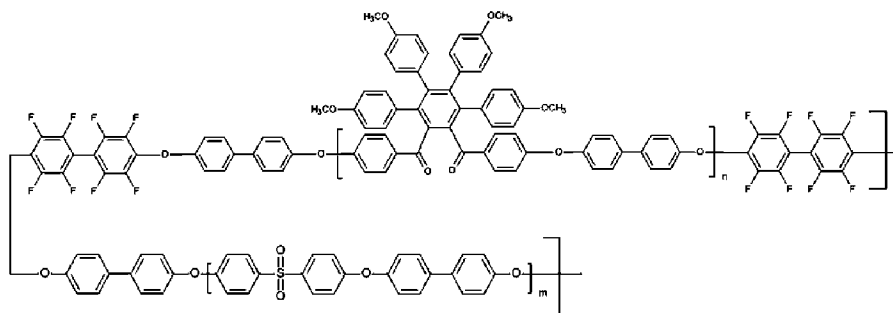
[228] 본 발명의 일 측면에 따른 초고용량 축전기는 상기 화학식 12의 구조를 가지는 중합체를 이용하여 제조되는 전해질 막을 포함한다.

[229]

[230] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 13의 구조를 갖는다. 하기 화학식 13의 중합체는 화학식 6의 단량체와 4,4-바이페놀(biphenol)의 반응을 통하여 제조된 단위 중합체의 말단을 테카플루로오바이페닐로 캡핑한 후 이를 폴리페닐에테르 단위 중합체와 반응을 통하여 제조된 블록 중합체이다.

[231] <화학식 13>

[232]

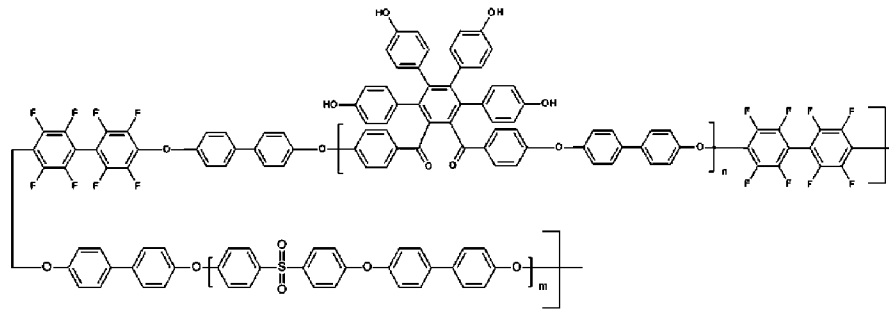


[233]

[234] 더욱 바람직하게 본 발명의 일 측면에 따른 중합체는 하기 화학식 14의 구조를 갖는다. 이는 화학식 13에 기재된 중합체를 BBr₃용액과의 반응을 통하여 메톡시기가 하이드록시기로 전환된 것으로 반복단위 내에 4개의 하이드록시기를 가지는 중합체이다.

[235] <화학식 14>

[236]



[237]

[238]

본 발명의 일 측면에 따른 전해질 막은 상기 화학식 14의 구조를 가지는 블록중합체를 이용하여 제조되는 필름에 이온성 전해질을 담지시켜 제조되거나, 블록중합체 조성물과 이온성 전해질을 혼합하여 필름으로 제조될 수 있고, 상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나이며, 상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 포함되고, 상기 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; EMIM-BF₄), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; EMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라시아노보레이트(1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate; EMIM-TCB), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; BMIM-TFSI), 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 메틸 설페이트(1-ethyl-3-methylimidazolium methyl sulfate; EMIM-SO₄), 1-부틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트(1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; BMIM-BF₄), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 테트라플루오로보레이트(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium tetrafluoroborate; DMIM-BF₄), 디에틸메틸(2-메톡시에틸)암모늄 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드(diethylmethyl(2-methoxyethyl)ammonium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide; DMIM-TFSI)등이 있고 인산염, 리튬염 또는 유기 전해질로써 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate; EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate; PC)등으로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하여 제조될 수 있다.

[239]

[240]

본 발명의 일 측면에 따른 이차전지는 상기 화학식 14의 구조를 가지는 블록공중합체를 이용하여 제조되는 전해질 막을 포함한다.

[241]

[242]

본 발명의 일 측면에 따른 초고용량 축전기는 상기 화학식 14의 구조를 가지는

블록공중합체를 이용하여 제조되는 전해질 막을 포함한다.

발명의 실시를 위한 형태

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

[244]

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

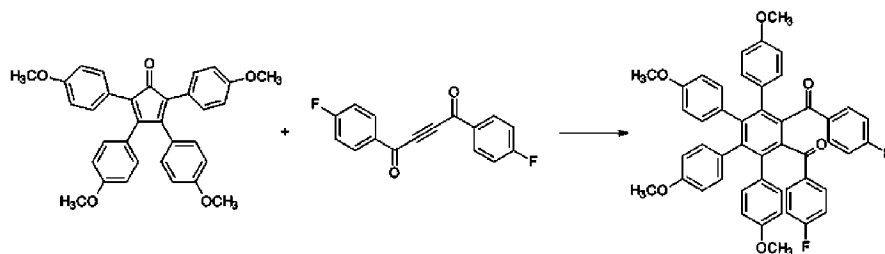
[246]

[247] 실시예 1: 단량체의 제조

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

[249] <반응식 1>

[250]



[251] 단량체 제조를 위한 반응물질 중 하나인

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

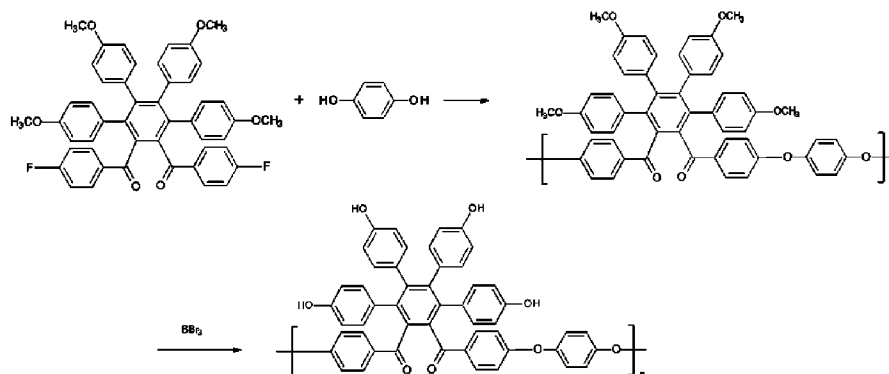
[252]

[253] 실시예 2: 중합체 1(PHPK-OCH₃) 및 중합체 2(PHPK-OH)의 제조

[254] 하기 반응식 2의 방법에 의하여 중합체 1(PHPK-OCH₃)과 중합체 2(PHPK-OH)를 제조하는 방법을 설명한다.

[255] <반응식 2>

[256]



[257] 먼저, 중합체 1(PHPK-OCH₃)를 제조하는 방법을 설명한다. 4구(four-necked) 플라스크에 냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer), 딘스탁 트랩(Dean-Stark trap)을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다.

[258] 1,2-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(1,2-bis(4-fluorobenzoyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene) 4.0 g(5.3563 mmol)과 하이드로퀴논(hydroquinone) 0.5898 g(5.3563 mmol)을 무수 탄산칼륨(anhydrous potassium carbonate; K₂CO₃) 0.8884 g, 6.4275 mmol)와 함께 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc)와 톨루엔(toluene)의 혼합용매(v/v=1.6/1)에서 반응시켰다. 온도를 150 °C까지 올리고 2시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시킨 후 톨루엔을 4시간 동안 환류(reflux)시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 175 °C로 1시간 동안 승온시키고 18시간 동안 반응시켜 중합체 1(PHPK-OCH₃)를 제조하였다.

[259] 제조된 중합체 1(PHPK-OCH₃)를 이용한 중합체 2(PHPK-OH)를 제조하는 방법은 다음과 같다.

[260] 4구(four-necked) 플라스크에 기계적 교반기(mechanical stirrer)를 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. PHPK-OCH₃ 1.0 g을 무수 클로로포름 50 ml에 녹이고 25 ml의 BBr₃용액(1.0M methylene chloride)을 천천히 투입하여, 상온에서 24 시간 반응 후 반응을 종결하고 침전물을 건조하고 수세하여 중합체 2(PHPK-OH)를 얻었다. 제조된 중합체 1(PHPK-OCH₃) 및 중합체 2(PHPK-OH)의 1H NMR의 결과를 도 4에 나타내었다.

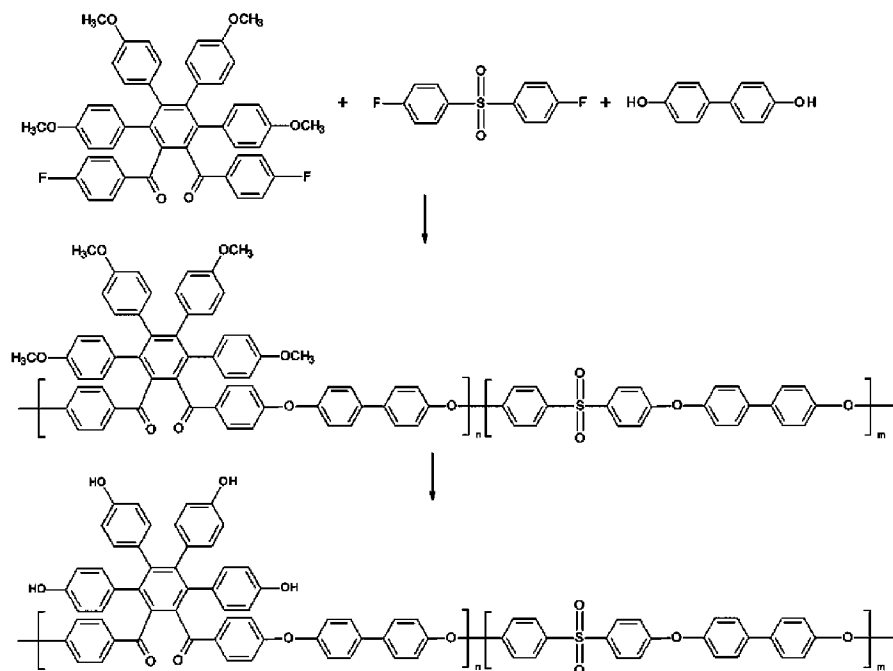
[261]

[262] 실시예 3: 중합체 3(PH/D-3-OCH₃) 및 중합체 4(PH/D-3-OH)의 제조

[263] 하기 반응식 3의 방법에 의하여 중합체 3(PH/D-3-OCH₃)과 중합체 4(PH/D-3-OH)를 제조하는 방법을 설명한다.

[264] <반응식 3>

[265]



[266]

[267] 먼저, 중합체 3(PH/D-3-OCH₃)을 제조하는 방법을 설명한다. 4구(four-necked) 플라스크에 냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer), 덤스탁 트랩(Dean-Stark trap)을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다.

[268] 1,2-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(1,2-bis(4-fluorobenzoyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene) 0.5 g(0.6695 mmol)과 4,4'-디플로로-디페닐술폰(4,4'-difluoro-diphenylsulfone) 5.5041 g(21.648 mmol) 및 4,4'-바이페놀(biphenol) 4.1558 g (22.318 mmol)을 무수 K₂CO₃(anhydrous potassium carbonate; 3.7014 g, 26.781 mmol)와 함께 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc)와 톨루엔(toluene)의 혼합용매(v/v=1.6/1)에서 반응시켰다. 온도를 150 °C까지 올리고 2시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시킨 후 톨루엔을 4시간 동안 환류(reflux)시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 175 °C로 1시간 동안 승온시키고 18시간 동안 반응시켜 중합체 3(PH/D-3-OCH₃)을 제조하였다.

[269] 제조된 중합체 3(PH/D-3-OCH₃)을 이용한 중합체 4(PH/D-3-OH)를 제조하는 방법은 다음과 같다.

[270] 4구(four-necked) 플라스크에 기계적 교반기(mechanical stirrer)를 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. PHPK-OCH₃ 8.0 g을 무수 클로로포름 200 ml에 녹이고 12 ml의 BBr₃용액(1.0M methylene chloride)을 천천히 투입하여, 상온에서 24 시간 반응 후 반응을 종결하고 침전물을 이소프로필알코올과 물로 번갈아 세척하여 중합체 4(PH/D-3-OH)를 얻었다. 제조된 중합체 3(PH/D-3-OCH₃) 및 중합체 4(PH/D-3-OH)의 ¹H NMR의 결과를 도 5에 나타내었다.

[271]

[272] 실시에 4: 중합체 5(BP/PH-OCH₃) 및 중합체 6(BP/PH-OH)의 제조

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

[274]

[275] 실시에 4-1: HPK-OCH₃기반 단위 중합체의 제조

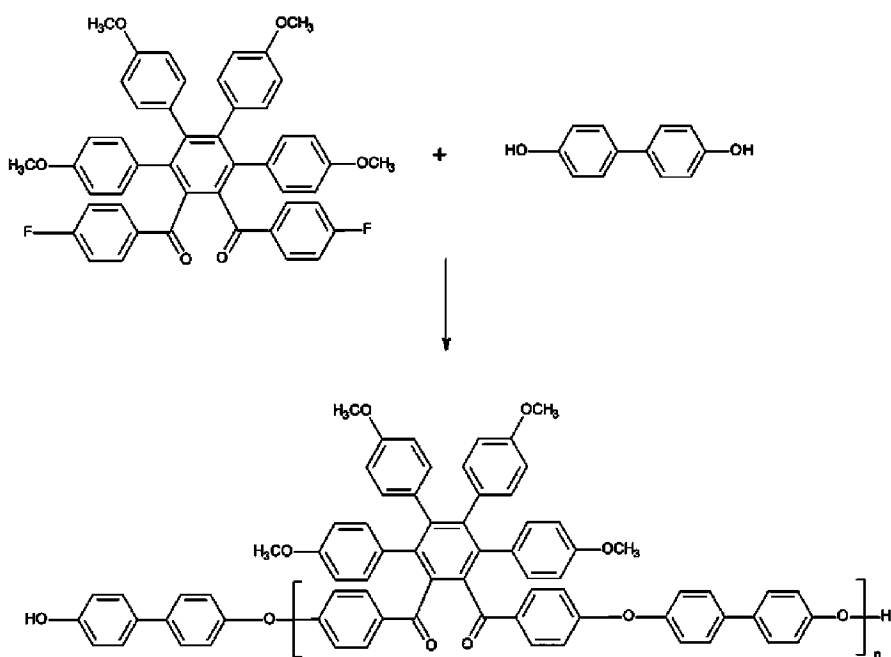
[276] 하기 반응식 4의 방법에 의하여 HPK-OCH₃기반 단위 중합체를 제조하는 방법을 설명한다. 먼저 4구(four-necked) 플라스크에 냉각기(condenser)와 기계적 교반기(mechanical stirrer), 딘스탁 트랩(Dean-Stark trap)을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다.

1,2-비스(4-플루오로벤조일)-3,4,5,6-테트라페닐벤젠(1,2-bis(4-fluorobenzoyl)-3,4,5,6-tetraphenylbenzene) 7.8614 g(10.526 mmol)과 4,4'바이페놀(biphenol) 2.1386 g(11.484 mmol)을 무수 K₂CO₃(anhydrous potassium carbonate; 2.1386 g, (12.632 mmol)와 함께 디메틸아세트아미드(dimethylacetamide; DMAc)와 톨루엔(toluene)의 혼합용매(v/v=1.6/1)에서 반응시켰다. 온도를 150 °C까지 올리고 2시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시킨 후 톨루엔을 4시간 동안 환류(reflux)시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 175 °C로 1시간 동안 승온시키고 18시간 동안 반응시켰다.

[277]

[278] <반응식 4>

[279]



[280]

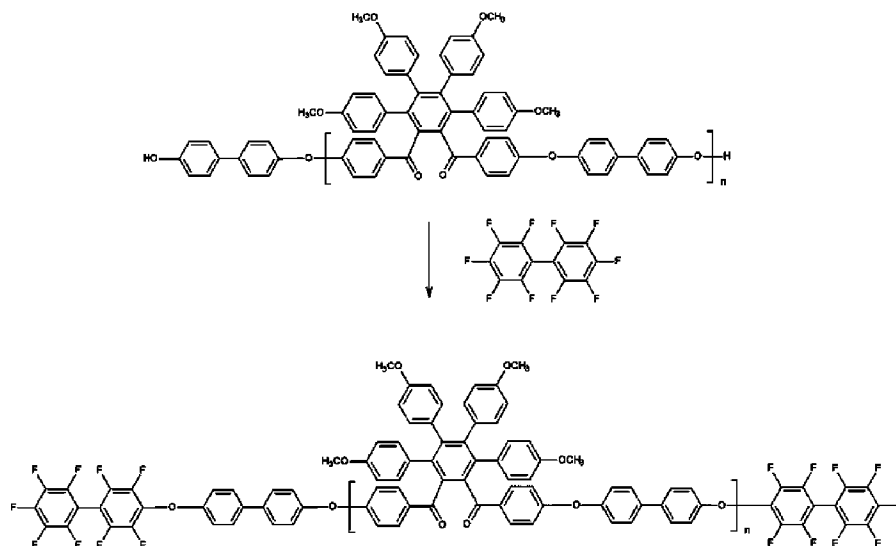
[281] 실시예 4-2: 단위 중합체의 말단에 캐핑단위 도입

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

[283] 하기 반응식 5의 방법에 의하여 단위 중합체의 말단에 캐핑단위 도입하는 방법을 설명한다. 상기 실시예 4-1의 반응 혼합용액의 온도를 상온까지 낮춘 후 2.0046 g(6 mmol)의 데카플루오로바이페닐(decafluorobiphenyl; DFBP)을 첨가하고 다시 서서히 80 °C로 온도를 높여 3시간 동안 반응시켰다. 반응이 종료되면 온도를 상온까지 낮춘 후 증류수에 부어 생성물을 침전시켰다. 침전물은 반복하여 세척하고 여과하여 정제한 후 80 °C에서 24시간 동안 감압건조하여 PH-OCH₃을 획득하였다.

[284] <반응식 5>

[285]



[286]

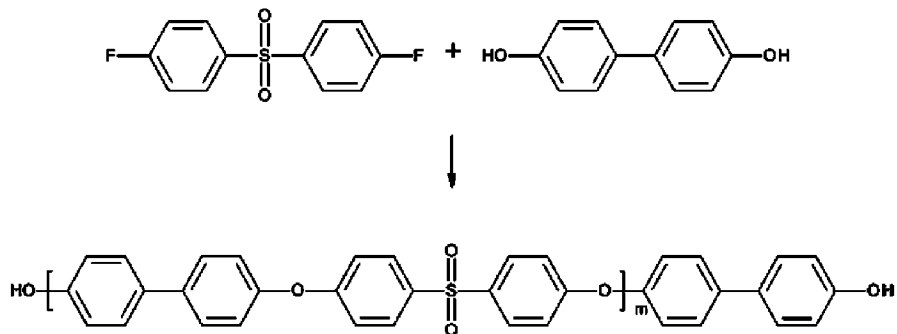
[287] 실시예 4-3: 단위 중합체로서 폴리페닐에테르 유도체의 제조

[288] 폴리페닐에테르 유도체의 분자량 또한 이를 제조하는 단량체의 몰 비에 따라 조절할 수 있다. 따라서, 목표 분자량을 설정하여 이에 따라 반응물의 사용량을 결정한다. 본 발명에서는 목표 분자량을 10 kg/mol로 설정하고 합성을 진행하였다. 하기 반응식 6의 방법에 의하여 폴리페닐에테르 유도체의 제조방법을 설명한다. 구체적으로 4구 플라스크에 냉각기와 기계적 교반기, 던스탁 트랩을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화하였다. 4.3255 g(23.229 mmol)의 4,4'-바이페놀(biphenol), 5.6745 g(22.318 mmol)의 4,4'-디플루오로페닐 술폰(4,4'-difluorodiphenyl sulfone; DFDPS)을 K₂CO₃(3.8526 g, 27.875 mmol)와 함께 디메틸아세트아미드와 톨루엔의 혼합용매(v/v=1.6/1)에서 반응시켰다. 온도를 150 °C까지 올리고 2시간 동안 교반시키면서 단량체를 용해시킨 후 톨루엔을 4시간 동안 환류시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 175 °C로 1시간 동안 승온시키고 18시간 동안 반응시켜 폴리페닐에테르 유도체를

제조하였다. 반응이 종료되면 온도를 상온까지 낮춘 후 증류수에 부어 생성물을 침전시켰다. 침전물은 반복하여 세척하고 여과하여 정제한 후 80 °C에서 24시간 동안 감압건조하였다.

[289] <반응식 6>

[290]



[291]

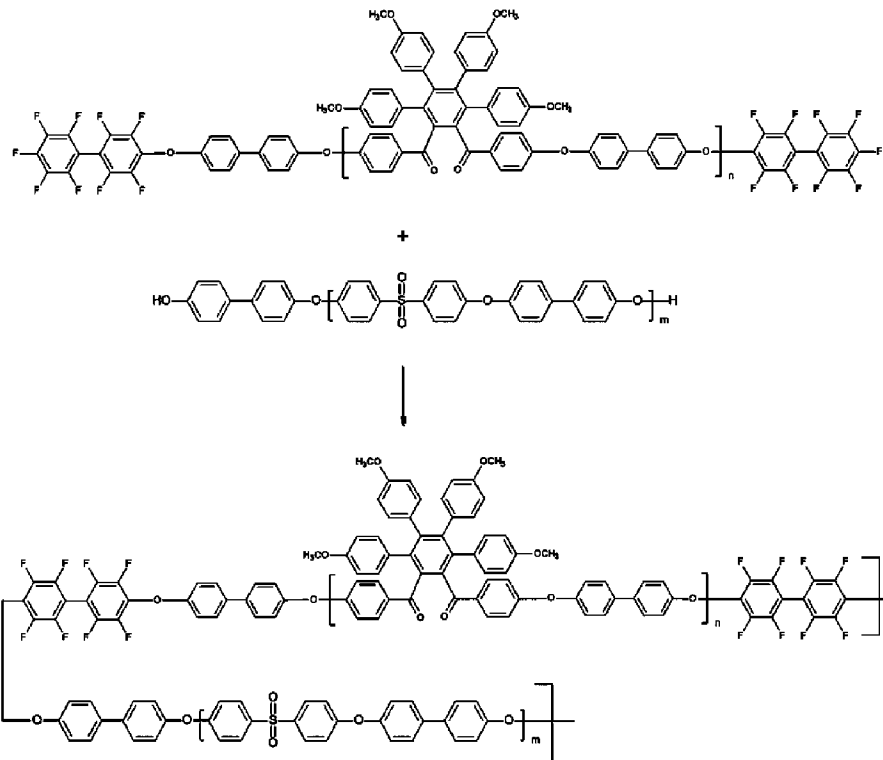
[292] 실시예 4-4: 중합체 5(블록공중합체)의 제조(BP/PH-OCH₃)

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

[294] 구체적으로 4구 플라스크에 냉각기와 기계적 교반기, 딥스탁 트랩을 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화하였다. 상기 실시예 4-3에서 제조한 폴리페닐에테르 유도체와 K₂CO₃(0.0967 g, 0.7 mmol)을 투입하고 디메틸아세트아미드와 사이클로헥산의 혼합용매(v/v=1.6/1)를 첨가하여 80 °C에서 1시간 동안 교반시키면서 상기 화합물들을 용해시켰다. 용해가 완료되면 혼합용액의 온도를 135 °C까지 상승시켜 사이클로헥산을 4시간 동안 환류시켜 반응 부산물인 물을 제거하였다. 이후 용액의 온도를 상온까지 낮춘 후 상기 실시예 4-2을 통해 제조한 양말단에 캡핑 단위를 포함하는 중합체를 첨가하고 80 °C까지 온도를 서서히 상승시켜 점도가 증가할 때까지 반응을 유지하였다. 반응이 종료되면 온도를 상온까지 냉각시킨 후 증류수에 부어 침전시켰다. 침전물은 반복하여 세척하고 여과하여 정제된 공중합체로 수득하였다. 이후 120 °C에서 24시간 동안 감압건조하였다.

[295] <반응식 7>

[296]

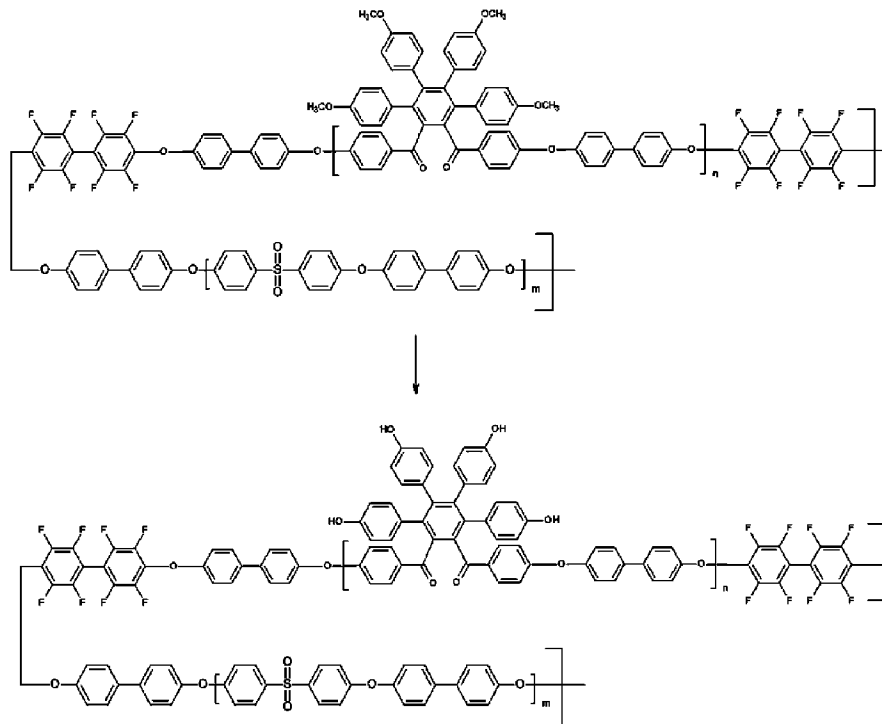


[297]

[298] 실시예 4-5: 중합체 6의 제조(BP/PH-OH)[299] 제조된 중합체 5(BP/PH-OCH₃)을 이용한 중합체 6(BP/PH-OH)를 제조하는 방법은 하기 반응식 8에 의하여 설명되며 다음과 같다.[300] 4구(four-necked) 플라스크에 기계적 교반기(mechanical stirrer)를 장착하고 아르곤 가스로 충분히 정화(purging)하였다. 중합체 5(BP/PH-OCH₃) 8.0 g을 무수 클로로포름 200 ml에 녹이고 122 ml의 BBr₃용액(1.0M methylene chloride)을 천천히 투입하여, 상온에서 24 시간 반응 후 반응을 종결하고 침전물을 이소프로필알코올과 물로 번갈아 세척하여 중합체 6(BP/PH-OH)를 얻었다.

[301] <반응식 8>

[302]



[303]

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

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

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

[307]

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

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

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

[311]

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

[313] 실시예 2에 따라 제조된 중합체 2(PHPK-OH) 0.2 g을 용매인 DMSO에 용해시킬

때 이온성 액체 BMIM-BF₄를 5 내지 500 중량부로 추가로 첨가하고, 이 용액을 80 °C에서 12시간 필름 캐스팅 한 후 40 °C 감압오븐에서 충분히 건조시켜 중합체2(PHPK-OH)에 이온성 액체가 첨가하여 제조된 전해질 막을 얻었다.

[314]

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

[316] 실시예 3에 따라 제조된 중합체 4(PH/D-3-OH) 0.2 g을 용매인 DMSO에 용해시킬 때, 이온성 액체 BMIM-BF₄를 5 내지 500 중량부로 추가로 첨가하고, 이 용액을 80 °C에서 12시간 필름 캐스팅 한 후 40 °C 감압오븐에서 충분히 건조시켜 중합체4(PH/D-3-OH)에 이온성 액체가 첨가하여 제조된 전해질 막을 얻었다.

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

[318]

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

[320] 상기 실시예 5에 따라 제조된 전해질 막을 포함하는 초고용량 축전기는 코인 셀(coin cell)제조방법에 따라 제조하였다. 구체적으로 그래핀(graphene) 전극을 천공기(punching tool)을 이용하여 14 파이로 절단하였다. 상기 그래핀 전극 위에 실시예 5에서 제조한 이온성 액체(BMIM-BF₄)가 담지(도핑)된 중합체 2(PHPK-OH)를 포함하는 전해질 막을 얹고 그 위에 다시 그래핀 전극을 올려 코인 셀을 제조하였다.

[321]

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

[323] 상기 실시예 7에 따라 제조된 전해질 막을 포함하는 초고용량 축전기는 코인 셀(coin cell)제조방법에 따라 제조하였다. 구체적으로 그래핀(graphene) 전극을 천공기(punching tool)을 이용하여 14 cm 지름의 구형으로 절단하였다. 상기 그래핀 전극 위에 실시예 7에서 제조한 이온성 액체(BMIM-BF₄)를 포함하는 중합체 2(PHPK-OH)를 포함하는 전해질 막을 얹고 그 위에 다시 그래핀 전극을 올려 코인 셀을 제조하였다.

[324]

[325] <물성 및 성능평가>

[326] 1. 중합체의 고유점도 측정

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

[328]

[329] 표 1

[Table 1]

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

[330]

[331]

[332] 2. 중합체의 용해도 측정

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

[334]

[335] 표 2

[Table 2]

	중합체	메탄 올	물	클로로포 름	DMSO	NMP
실시예 2	중합체 1(PHPK-OCH ₃)	x	x			
	중합체 2(PHPK-OH)		x	x		
실시예 3	중합체 3(PH/D-3-OCH ₃)	x	x			
	중합체 4(PH/D-3-OH)	x	x	x		

[336]

[337]

[338] 중합체 1(PHPK-OCH₃)과 중합체 3(PH/D-3-OCH₃)과 같이 분자구조 내에 메톡시기를 포함하는 경우 클로로포름과 같은 무극성 유기용매와 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide; DMSO), N-메틸피롤리돈(N-methylpyrrolidone; NMP)와 같은 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent)에 우수한 용해도를 보이나, 물과 알코올에는 녹지 않았다.

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

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

[341]

[342] 3. 중합체의 열적 안정성 측정(TGA 실험)

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

[344] 중합체 1(PHPK-OCH₃)과 중합체 2(PHPK-OH)의 TGA 분석결과는 도 6에 나타내었고, 중합체 3(PH/D-3-OCH₃)과 중합체 4(PH/D-3-OH)의 TGA 분석결과는 도 7에 나타내었다. 열안정성 분석결과 중합체 1 내지 중합체 4 모두 400 °C까지 열분해가 일어나지 않는 높은 열안정성을 가짐을 알 수 있었다. 다만 중합체 2의 초반 질량감소는 충분히 건조되지 않은 잔류 수분 및 유기용매에 의하여 질량 감소인 것으로 해석된다.

[345]

[346] 4. 중합체의 유리전이온도 측정(DSC 실험)

[347] 상기 실시예 2와 실시예 3에 의하여 제조된 중합체 1 내지 중합체 4의 유리전이온도 측정은 시차주사열량분석기(DSC)를 이용하여 분석을 하였고 그 결과는 도 8 내지 9와 같으며 측정된 유리전이온도 결과는 표 3에 정리하였다.

[348]

[349] 표 3

[Table 3]

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

[350]

[351]

[352] 5. 중합체 필름에 이온성 액체 담지량 분석

[353] 상기 실시예 5에 의하여 제조된 필름에 이온성 액체를 담지한 결과 전해질 막이 실제 함유하는 이온성 액체의 함유량인 도핑 함량(doping)의 결과를 분석하여 표 4에 정리하였다. 도핑함량은 도핑 전 감압 건조된 필름의 무게(W₁)과 이온성 액체를 포함하는 수용액에 담가 도핑하고 다시 감압 건조하여 측정된 필름의 무게(W₂)를 측정한 후 하기와 같은 식을 통해 계산하였다.

[354] 도핑 함량(%) = (W₂-W₁)/W₁ x 100

[355]

[356] 표 4

[Table 4]

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

[357]

[358]

[359] 6. 이온성 액체 함량에 따른 전해질 막의 전도도 분석

[360] 상기 실시예 5에 의하여 제조한 이온성 액체를 함유하는 중합체 2(PHPK-OH)를 포함하는 전해질 막의 이온성 액체 함량에 따른 이온 전도성능을 확인하기 위하여 이온성 액체의 함량을 30, 50, 70%로 변화시키면서 전해질 막을 제조하고 이의 저항을 측정하여 이온전도도를 계산하였다. 또한 상기 전해질 막에 대해 질소 분위기 하에서 25 °C 부터 80 °C까지 온도를 변화시키면서 주파수 범위(frequency range) 3 Hz 내지 4 MHz까지 이온전도도를 측정하여 그 결과를 도 10에 나타내었다.

[361] 도 10에 나타낸 바와 같이 모든 온도(25 °C, 40 °C, 60 °C 및 80 °C)에서 동일한 온도에서 이온성 액체의 함량이 증가할수록 이온전도도가 증가하였다.

[362]

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

[364] 상기 실시예 9에 따라 코인 셀 형태로 제조한 초고용량 축전기의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 임피던스를 사용하여 순환전류법(cyclic voltammetry: CV) 및 정전류법(galvanostat)을 이용하였다. 그 결과는 도 11와 도 12에 나타내었다.

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

산업상 이용가능성

[366] 본 발명의 방향족 단량체는 다수의 기능성기를 포함하고 있고 중합을 위한 반응성기의 반응성이 높아서 효과적인 중합체의 제조가 가능하며, 이러한 단량체를 이용하여 제조된 중합체, 공중합체 및 블록공중합체는 단위구조 내에 4개의 기능기를 포함하기 때문에 다수의 밀집된 기능기를 후처리에 의한 치환반응 등에 있어서 높은 함량의 치환체 도입이 가능하여 제어된 분자구조를 바탕으로 원하는 기능기 또는 치환구조를 좁은 영역에 집중적으로 도입시키는

차별화된 분자구조의 구현이 가능하여 다양한 분야의 우수한 화학적, 열적, 기계적 안정성을 가지는 기능성 소재로 응용이 가능하다.

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

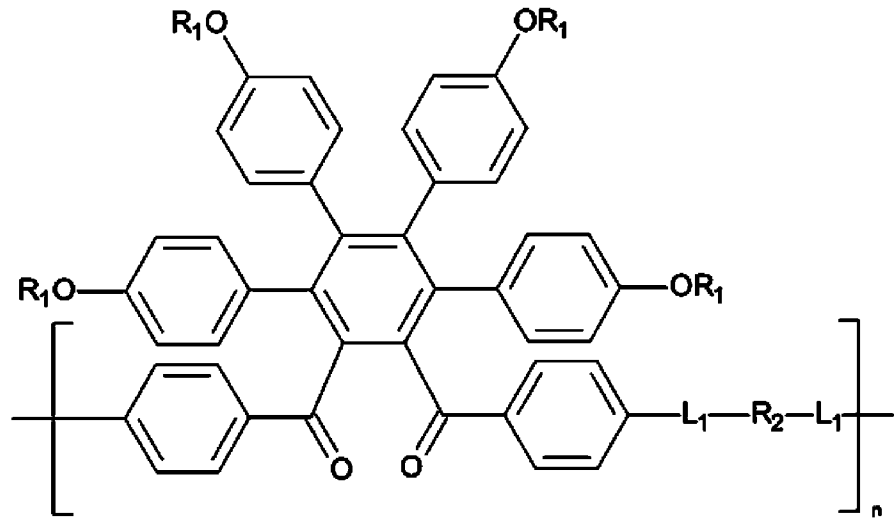
- [368] 따라서 본 발명의 중합체에 도입된 다수의 밀집된 하이드록시기를 이용하여 이온성 전해질과의 상용성을 증가된 전해질 막의 제조; 및 제조된 전해질 막을 이용한 우수한 이온전도도와 기계적, 열적 안정성 효과를 가지는 이차전지와 초고용량 축전기(supercapacitor)의 제조가 가능하다.

청구범위

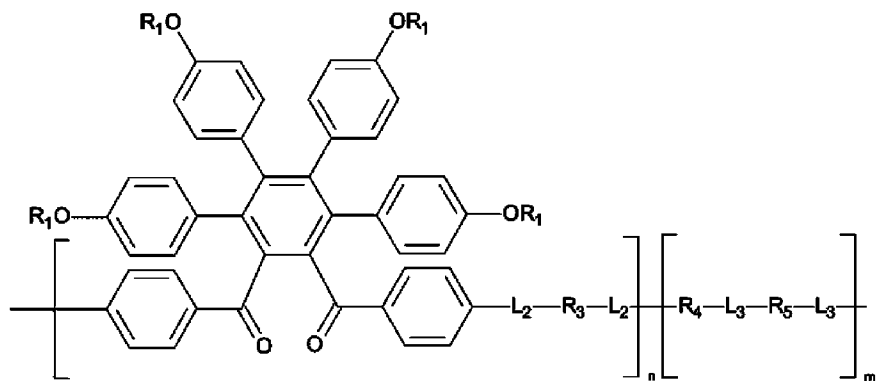
[청구항 1]

하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 중합반복단위를 포함하는 중합체.

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 화학식 1 또는 화학식 2 중, R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L₁, L₂, L₃는 연결기로 단순 연결, O, S, SO₂, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R₂, R₃, R₄, R₅는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2개의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

[청구항 2]

청구항 1에 있어서,

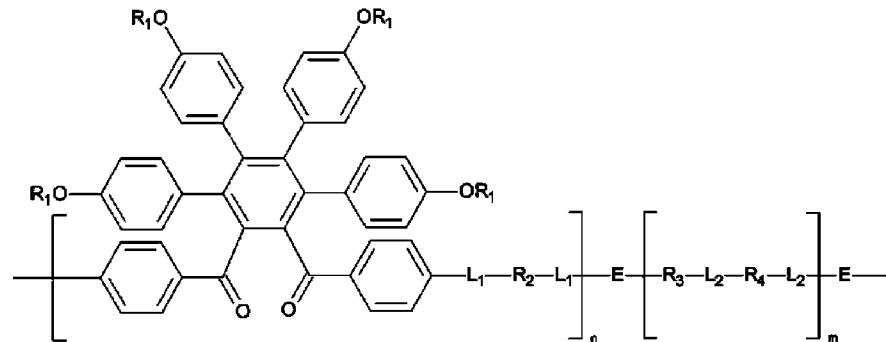
상기 화학식 1 또는 화학식 2의 L₁-R₂-L₁, L₂-R₃-L₂, R₄-L₃-R₅-L₃로

이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 중합체.

[청구항 3]

하기 화학식 3으로 표시되는 중합반복단위를 포함하는 블록공중합체.

<화학식 3>



상기 화학식 3 중, R₁은 수소 원자, 메틸기, 에틸기 또는 t-부틸기로 이루어지는 군으로부터 선택된 어느 하나이고, L₁과 L₂는 연결기로 단순 연결, O, S, SO₂, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R₂는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, R₃, R₄는 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 반복단위의 중합도이며, E는 블록간 연결기로 불소 함유 방향족 화합물이다.

[청구항 4]

청구항 3에 있어서,

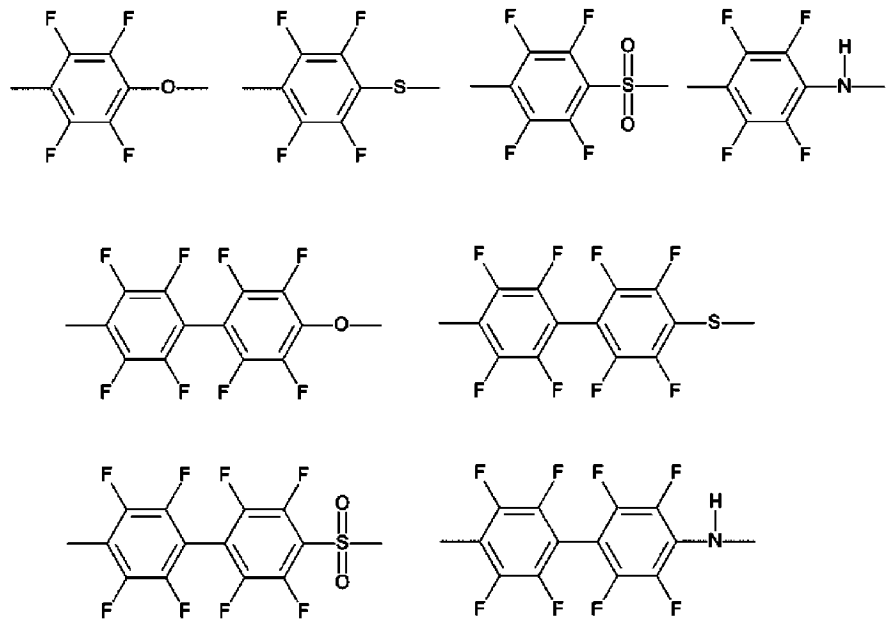
상기 화학식 3의 L₁-R₂-L₁로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나이고, R₃-L₂-R₄-L₂로 이루어지는 블록은 폴리(아릴렌 에테르), 폴리(아릴렌 에테르 술폰) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 블록공중합체.

[청구항 5]

청구항 3에 있어서,

상기 E의 블록간 연결기는 하기 화학식 4의 구조식들로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 불소 함유 방향족 화합물로부터 유래되는 2가의 연결기인 것을 특징으로 하는 블록공중합체.

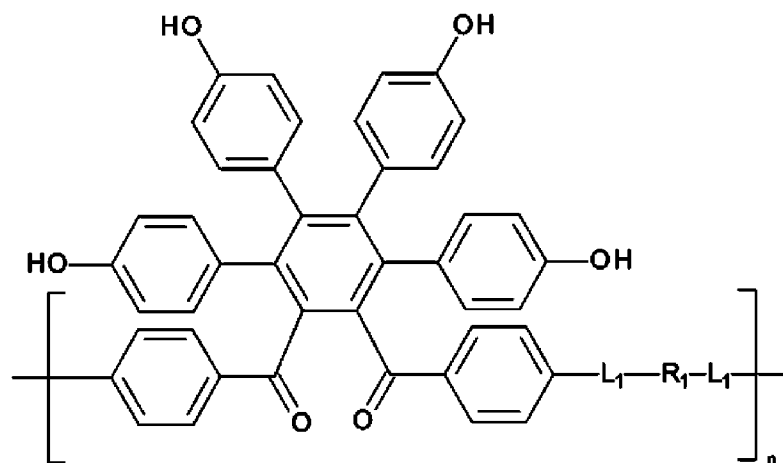
<화학식 4>



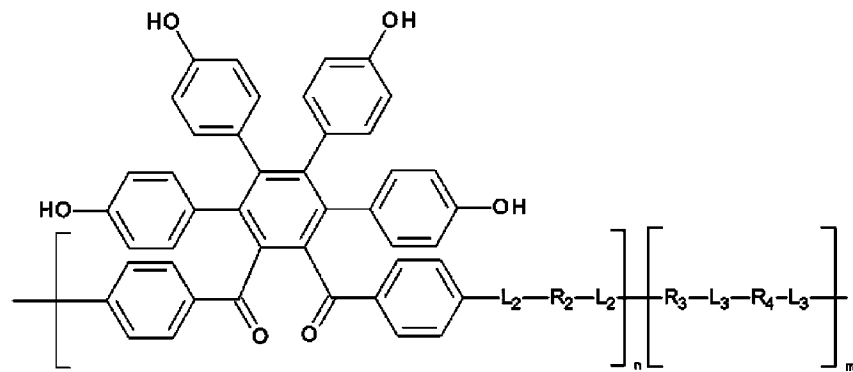
[청구항 6]

하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 분자구조 내에 4개의
밀집된 하이드록시페닐기를 가지는 중합체를 함유하는
수지조성물로 제조된 필름:

<화학식 5>



<화학식 6>



상기 화학식 5 또는 화학식 6에서, L_1 , L_2 , L_3 는 연결기로 단순 연결, O, S, SO_2 , NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n 과 m 은 각각 반복단위의 중합도이다.

[청구항 7]

청구항 6에 있어서,

상기 화학식 6으로 표시되는 분자구조 내에 4개의 밀집된 하이드록시페닐기를 가지는 중합체의 하이드록시기를 포함하는 반복단위의 비율인 $n/(n+m)$ 은 0.5 내지 1인 것을 특징으로 하는 필름.

[청구항 8]

청구항 6에 있어서,

상기 화학식 5 또는 화학식 6의 L_1 - R_1 - L_1 , L_2 - R_2 - L_2 , R_3 - L_3 - R_4 - L_3 로 이루어지는 구조는 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰 구조 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 필름.

[청구항 9]

청구항 6 내지 청구항 8 중 어느 하나의 항에 기재된 상기 필름과 이온성 전해질을 포함하여 구성되는 것을 특징으로 하는 전해질 막.

[청구항 10]

청구항 9에 있어서,

상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전해질 막.

[청구항 11]

청구항 9에 있어서,

상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 함유되는 것을 특징으로 하는 전해질 막.

[청구항 12]

청구항 10에 있어서,

상기 이온성 액체는 EMIM- BF_4 , EMIM-TFSI, EMIM-TCB, BMIM-TFSI, EMIM- SO_4 , BMIM- BF_4 , DMIM- BF_4 , DMIM-TFSI로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물인

것을 특징으로 하는 전해질 막.

[청구항 13]

청구항 9에 있어서,

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

[청구항 14]

청구항 9에 기재된 상기 전해질 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

[청구항 15]

청구항 9에 기재된 상기 전해질 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 초고용량 축전기(supercapacitor).

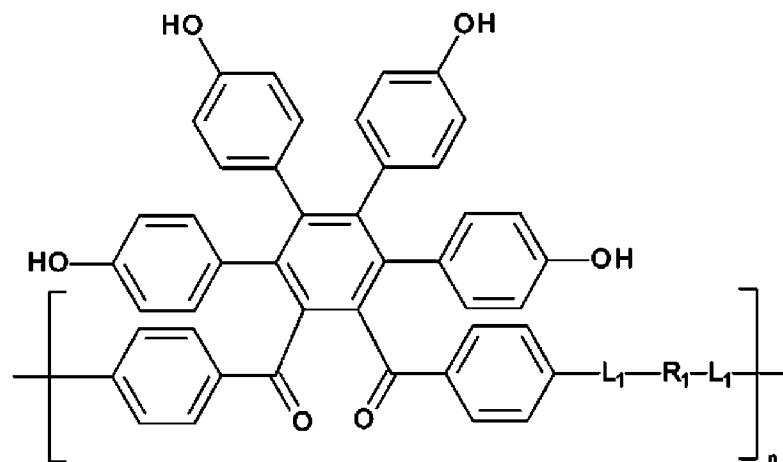
[청구항 16]

하기 화학식 5 또는 화학식 6으로 표시되는 분자구조 내에 4개의 밀집된 하이드록시페닐기를 가지는 중합체를 함유하는 수지조성물을 준비하는 제 1단계;

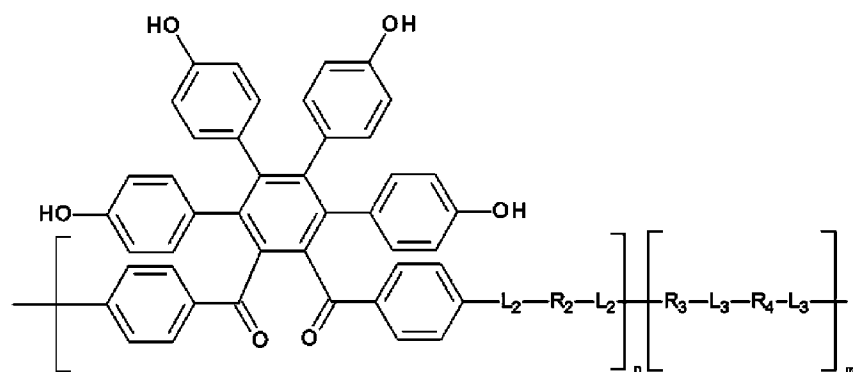
상기 수지조성물을 필름으로 제조하는 제 2단계;

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

<화학식 5>



<화학식 6>



상기 화학식 5 또는 화학식 6에서, L₁, L₂, L₃는 연결기로 단순 연결,

[청구항 17]

O, S, SO₂, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R₁, R₂, R₃, R₄는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n과 m은 각각 반복단위의 중합도이다.

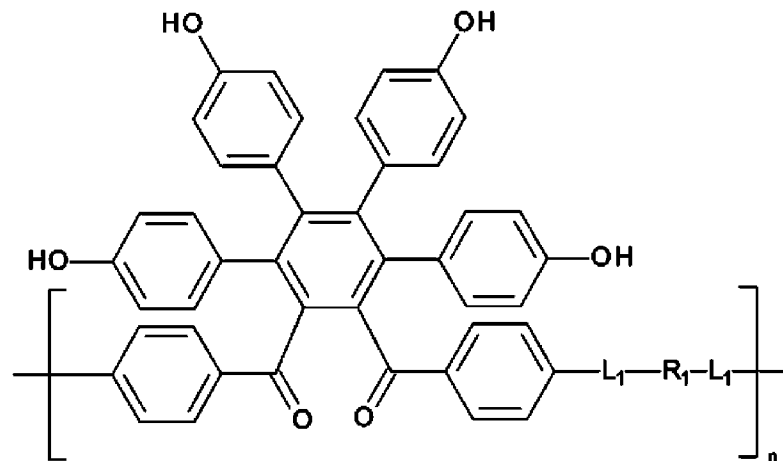
하기 화학식 6 또는 화학식 6으로 표시되는 분자구조 내에 4개의 밀집된 하이드록시페닐기를 가지는 중합체를 함유하는

수지조성물을 준비하는 제 1단계;

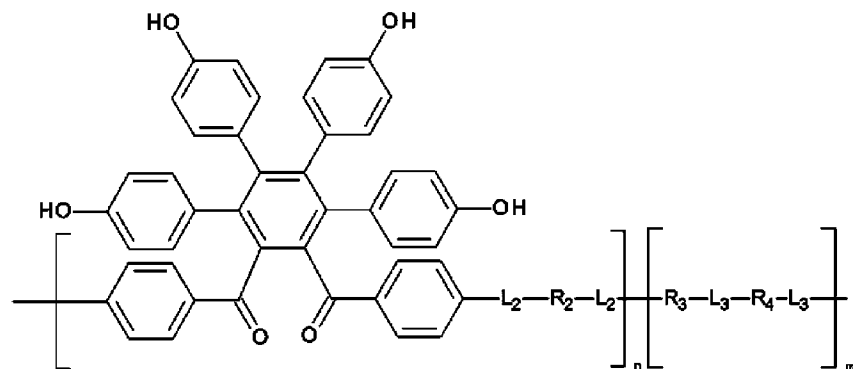
상기 수지조성물에 이온성 전해질에 함유시키는 제 2단계;

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

<화학식 5>



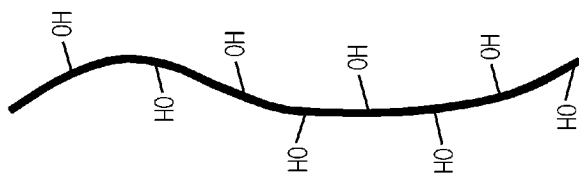
<화학식 6>



상기 화학식 5 또는 화학식 6에서, L₁, L₂, L₃는 연결기로 단순 연결, O, S, SO₂, NH, COO로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이며, R₁, R₂, R₃, R₄는 단순 연결, 치환 또는 비치환된 C1-C10의 알킬기, 치환 또는 비치환된 C2-C10의 알케닐기, 치환

- 또는 비치환된 C6-C20의 아릴렌기 또는 이들 중 둘 이상을 포함하는 2가의 연결기로 이루어지는 군으로부터 독립적으로 선택된 어느 하나이고, n 과 m 은 각각 반복단위의 중합도이다.
- [청구항 18] 청구항 16 또는 청구항 17에 있어서,
상기 이온성 전해질은 이온성 액체 또는 유기전해질 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 전해질 막의 제조방법.
- [청구항 19] 청구항 16 또는 청구항 17에 있어서,
상기 이온성 전해질은 상기 필름의 중량 기준으로 0.05 내지 5 배의 중량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 전해질 막의 제조방법.
- [청구항 20] 청구항 18에 있어서,
상기 이온성 액체는 EMIM-BF₄, EMIM-TFSI, EMIM-TCB, BMIM-TFSI, EMIM-SO₄, BMIM-BF₄, DMIM-BF₄, DMIM-TFSI로 이루어지는 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 전해질 막의 제조방법.
- [청구항 21] 청구항 16 또는 청구항 17의 제조방법으로 제조되어 중합체의 반복단위 구조 내에 밀집된 하이드록시를 가지는 전해질 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 22] 청구항 16 또는 청구항 17의 제조방법으로 제조되어 중합체의 반복단위 구조 내에 밀집된 하이드록시를 가지는 전해질 막을 포함하는 것을 특징으로 하는 초고용량 축전기(supercapacitor).

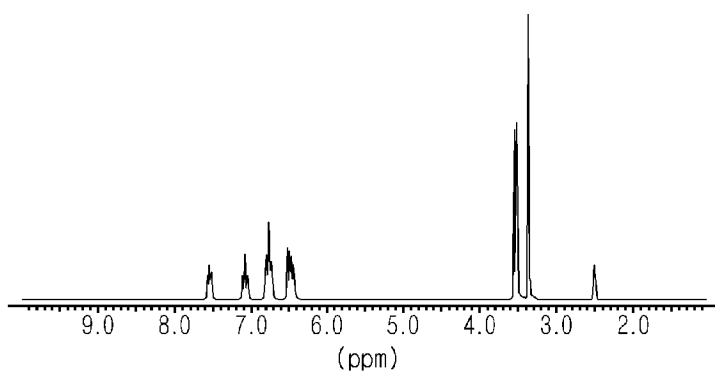
[Fig. 1]



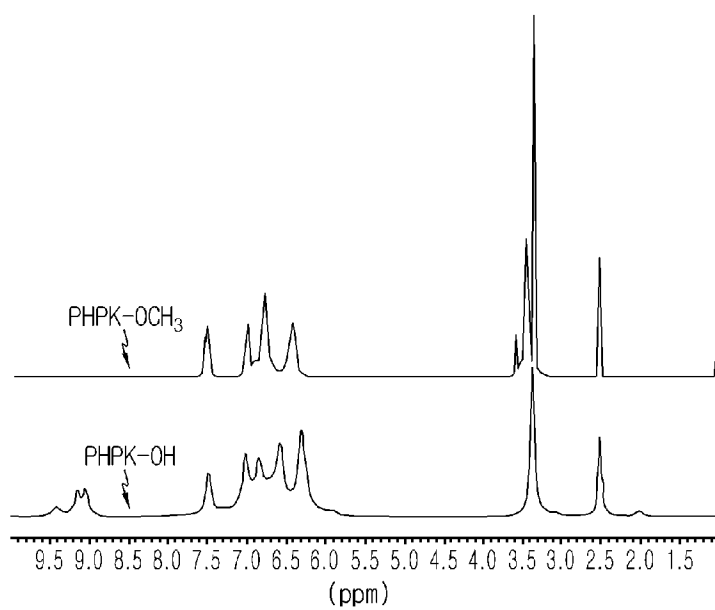
[Fig. 2]



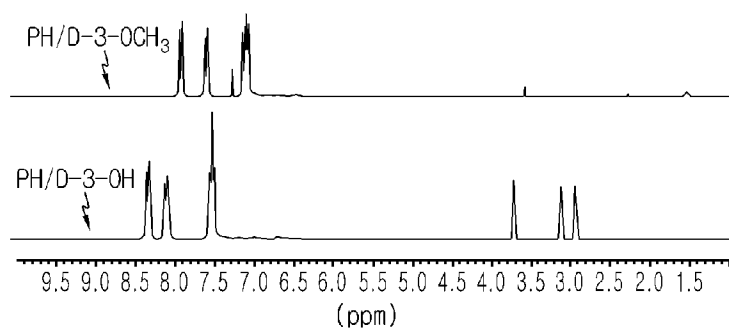
[Fig. 3]



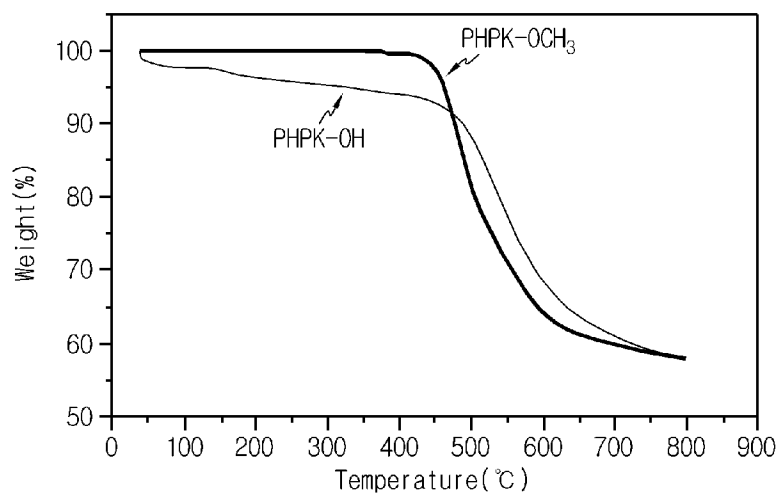
[Fig. 4]



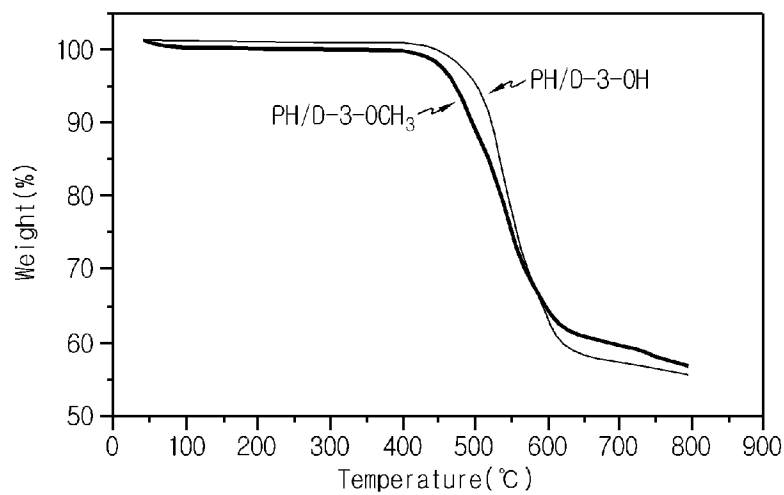
[Fig. 5]



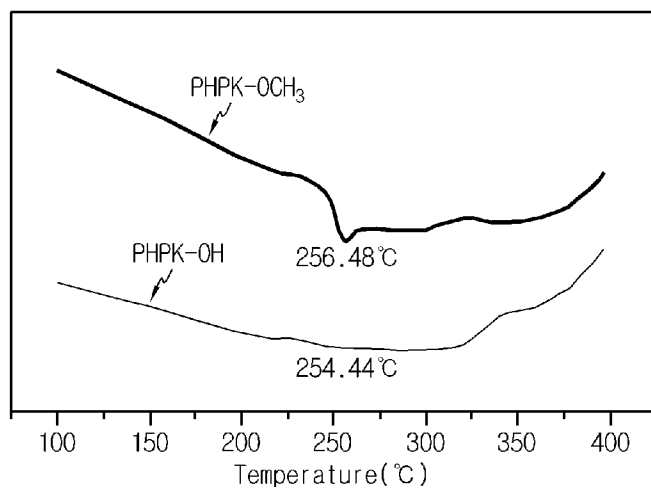
[Fig. 6]



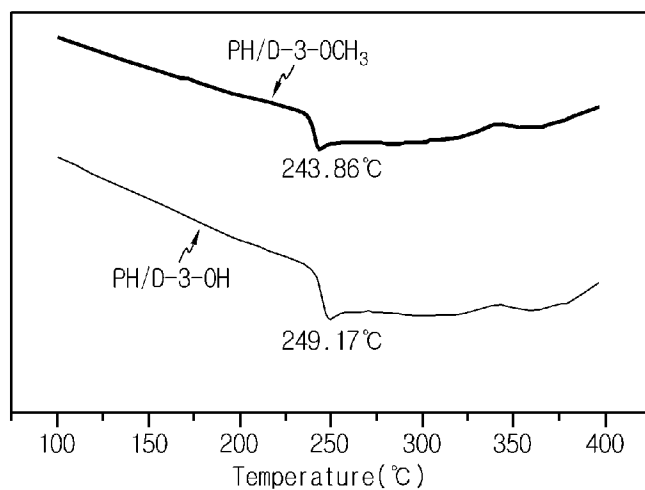
[Fig. 7]



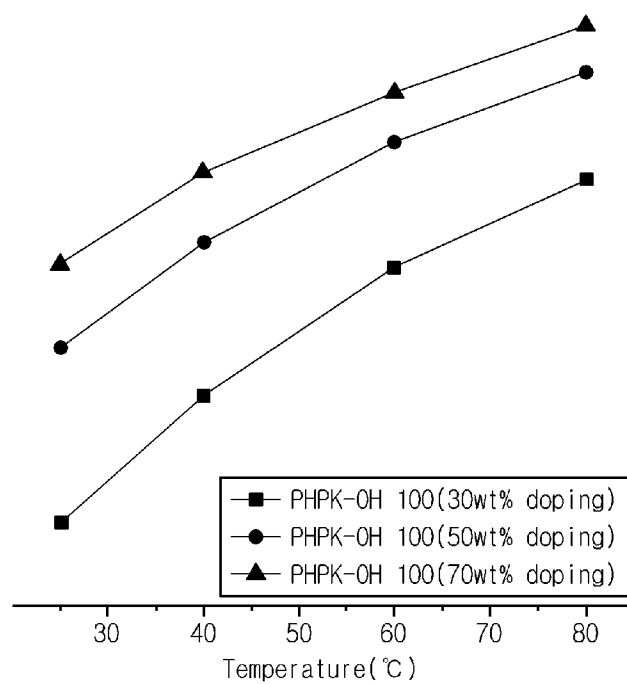
[Fig. 8]



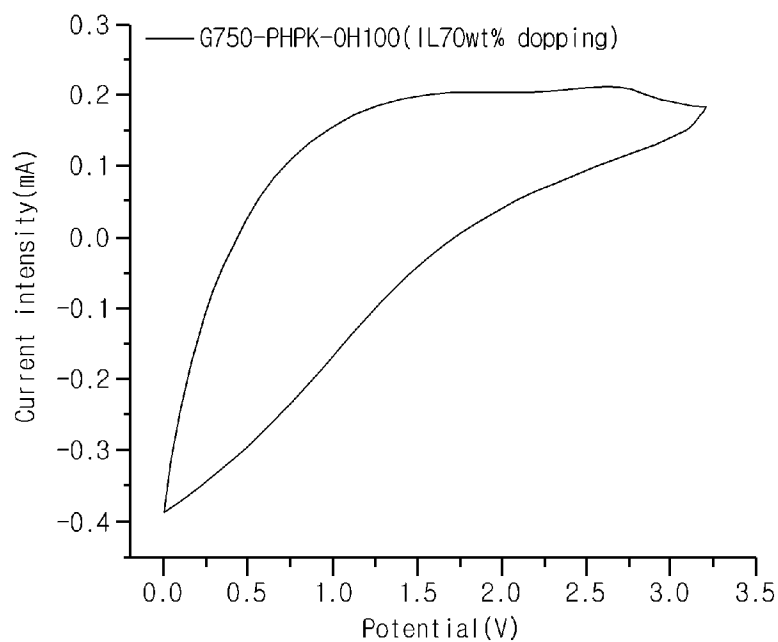
[Fig. 9]



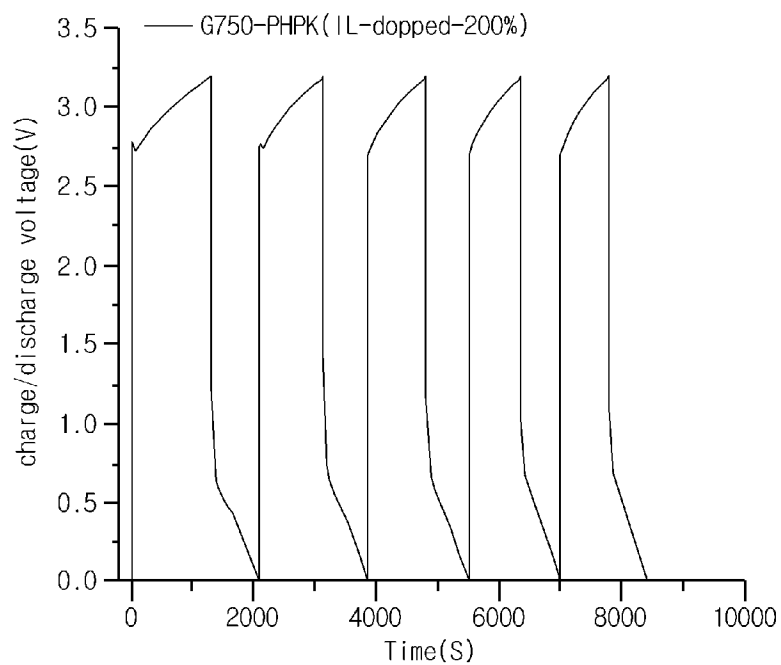
[Fig. 10]



[Fig. 11]



[Fig. 12]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010851

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G 61/00(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08J 5/22(2006.01)i, H01M 10/0562(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G 61/00; C08G 61/12; H01L 51/54; C08G 65/334; C09K 11/06; C08G 65/34; C08J 5/22; C08L 65/00; C08J 5/18; H01M 10/0562

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: hydroxyphenyl, arylene ether, arylene ether sulfone, electrolyte membrane, film, secondary battery, storage battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2011-0066614 A (DONGJIN SEMICHEM CO., LTD.) 17 June 2011	1-2,6-22
A	See abstract, claim 6 and paragraphs [0059, 0112, 0145-0146].	3-5
X	SEO, D. WAN et al. Preparation and characterization of sulfonated poly (tetra phenyl ether keton sulfone)s for proton exchange membrane fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, vol. 37, pages 6140-6147.	1-2,6-22
A	See abstract, scheme 1 and fig.1.	3-5
A	KR 10-2013-0015016 A (KONKUK UNIVERSITY INDUSTRIAL COOPERATION CORP) 13 February 2013	1-22
A	See the entire document.	
A	KR 10-1159729 B1 (ELM CO., LTD.) 28 June 2012	1-22
A	See the entire document.	
A	KR 10-0753454 B1 (ELM CO., LTD.) 31 August 2007	1-22
A	See the entire document.	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 FEBRUARY 2015 (17.02.2015)

Date of mailing of the international search report

02 MARCH 2015 (02.03.2015)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010851

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2011-0066614 A	17/06/2011	NONE	
KR 10-2013-0015016 A	13/02/2013	KR 10-1235738 B1	22/02/2013
KR 10-1159729 B1	28/06/2012	KR 2011-0035352 A	06/04/2011
KR 10-0753454 B1	31/08/2007	KR 2007-0079680 A	08/08/2007

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C08G 61/00(2006.01)i, C08L 65/00(2006.01)i, C08G 61/12(2006.01)i, C08J 5/18(2006.01)i, C08J 5/22(2006.01)i, H01M 10/0562(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C08G 61/00; C08G 61/12; H01L 51/54; C08G 65/334; C09K 11/06; C08G 65/34; C08J 5/22; C08L 65/00; C08J 5/18; H01M 10/0562

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 하이드록시페닐, 아릴렌 에테르, 아릴렌 에테르 술폰, 전해질 막, 필름, 이차전지, 축전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2011-0066614 A (주식회사 동진세미캡) 2011.06.17. 요약, 청구항 6 및 문단번호 [0059, 0112, 0145-0146] 참조.	1-2,6-22
A		3-5
X	SEO, D. WAN 외 6명. Preparation and characterization of sulfonated poly (tetra phenyl ether keton sulfone)s for proton exchange membrane fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy, 2012, Vol. 37, PP.6140-6147. Abstract, scheme 1 및 fig.1 참조.	1-2,6-22
A		3-5
A	KR 10-2013-0015016 A (건국대학교 산학협력단) 2013.02.13. 문서 전체 참조.	1-22
A	KR 10-1159729 B1 (주식회사 이엘엠) 2012.06.28. 문서 전체 참조.	1-22
A	KR 10-0753454 B1 (주식회사 이엘엠) 2007.08.31. 문서 전체 참조.	1-22

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2015년 02월 17일 (17.02.2015)

국제조사보고서 발송일

2015년 03월 02일 (02.03.2015)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 ++82 42 472 3473

심사관

김은희

전화번호 +82-42-481-5543



국제출원번호
PCT/KR2014/010851

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2011-0066614 A	2011/06/17	없음	
KR 10-2013-0015016 A	2013/02/13	KR 10-1235738 B1	2013/02/22
KR 10-1159729 B1	2012/06/28	KR 2011-0035352 A	2011/04/06
KR 10-0753454 B1	2007/08/31	KR 2007-0079680 A	2007/08/08