



- (51) 국제특허분류:
C08F 299/08 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
C08F 283/12 (2006.01) H01M 10/0565 (2010.01)
C08F 20/10 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2011/002345
- (22) 국제출원일: 2011년 4월 5일 (05.04.2011)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 서울대학교 산학협력단 (SNU R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 서울특별시 관악구 신림동 산 56-1, 151-742 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 이종찬 (LEE, Jong-Chan) [KR/KR]; 서울특별시 서초구 잠원동 한신아파트 A 동 1305 호, 137-796 Seoul (KR). 김동균 (KIM, Dong-Gyun) [KR/KR]; 경기도 수원시 장안구 읍전동 신일아파트 105 동 1302 호, 440-726 Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충현 (CHUNG HYUN PATENT & LAW FIRM); 서울특별시 서초구 양재동 4-4 한마음빌딩 4 층, 137-130 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, 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, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, 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, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

규칙 4.17 에 의한 선언서:

— 신규성을 해치지 아니하는 개시 또는 신규성 상실의 예외에 관한 선언 (규칙 4.17(v))

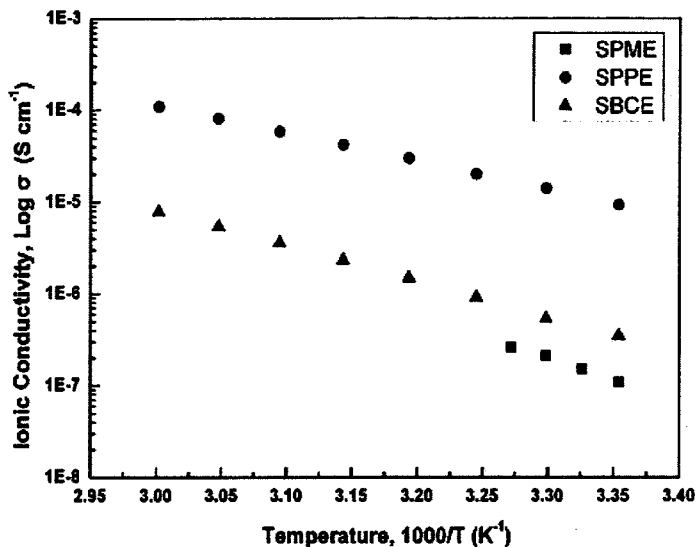
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: POLYMERIC ELECTROLYTE MEMBRANE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERIES PREPARED FROM STAR-SHAPED INORGANIC POLYMER COMPOSITES AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 스타형 유무기 복합 고분자와 이로부터 제조된 리튬 이차전지용 고분자 전해 질 막 및 리튬 이차전지

[도 10]



(57) Abstract: The present invention relates to manufacture of a solid-phase polymer, polymeric electrolyte membrane for a lithium secondary battery using a lithium ion conducting polymer containing lithium salts as an electrolyte. Star-shaped polymers are comprised on the inside of high density polymer chains which become less dense toward the outside of the polymeric chains which reduces the crystallinity of the PEO based polymer chains and helps improve the flow within the polymer chains and high ionic conductivity can be expected.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 염이 함유된 리튬 이온 전도성 고분자를 전해질로 사용하는 리튬 이온 이차전지용 고체상 고분자 전해질 막의 제조에 관한 것이다. 스타형 고분자의 안쪽은 고분자 사슬의 밀도가 높고 바깥으로 갈수록 고분자 사슬의 밀도가 작아지게 되는데, 이는 PEO 계 고분자 사슬의 결정성을 낮추고 고분자 사슬의 유동성을 향상시키는데 도움을 주어 높은 이온 전도도를 기대할 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

스타형 유무기 복합 고분자와 이로부터 제조된 리튬 이차전지용 고분자 전해질 막 및 리튬 이차전지

【기술분야】

<1> 본 발명은 리튬 염이 함유된 리튬 이온 전도성 고분자를 전해질로 사용하는 리튬 이온 이차전지용 고체상 고분자 전해질 막의 제조에 관한 것이다.

【배경기술】

<2> 현재 휴대용 전자 기기에는 고에너지 밀도를 가지는 리튬 이온 이차전지가 주로 사용되고 있다. 하지만 리튬 이온 전지는 전해액의 누출, 폭발 위험성 등이 있고 또 이를 보호하기 위한 안전회로 장치가 필요하여 전지 설계가 복잡해지고 누출 방지를 위해 금속 외장 캔으로 전지를 밀봉함으로써 무게가 증가하고 전지가 두꺼워지는 단점이 있다. 앞으로의 전자기기는 더욱 소형 및 박형으로 개발될 전망이어서 리튬 이온 전지로는 경량화, 소형화와 같은 요구조건을 모두 만족시킬 수 없다.

<3> 이에 반해 리튬 폴리머 전지는 평균 전압이 높고, 메모리 효과가 없으며, 고에너지 밀도를 가지는 리튬 이온 전지의 특성 외에도, 전지 외부로의 전해액 누출을 방지할 수 있어 전지의 신뢰성이 향상되며, 전극과 분리막이 일체형으로 되어 있기 때문에 표면저항이 줄어들게 되어 상대적으로 낮은 내부저항을 갖고 고효율 충방전에 유리하다. 또한 전해질 필름을 원하는 모양으로 잘라 어떠한 모양의 전지도 만들 수 있으며, 전해액의 누출을 막기 위해 금속 외장 캔을 사용하는 리튬 이온 전지보다 두께를 얇게 만들 수 있다. 따라서 고용량, 안정성, 소형화로 소비자 요구가 늘어가는 노트북 컴퓨터, 디지털 캠코더, 휴대용 게임기, 디지털 카메라, 휴대폰 등 전자기기의 전지는 기존의 리튬 이온 전지에서 리튬 폴리머 전지로 급격히 대체될 것으로 보이고 이와 더불어 리튬 폴리머 전지는 하이브리드 전기 자동차 등의 고용량 리튬 이차전지 등에 응용이 기대되어 차세대 전지로 각광을 받고 있다.

<4> 리튬 이온 전지와 비교되는 리튬 폴리머 전지의 가장 중요한 차이점은 양극과 음극 사이에 분리막이 고분자로 되어 있으며, 또한 이 분리막이 전해질의 역할까지 할 수 있다는 점이다. 리튬 폴리머 전지에서는 고체상처럼 안정한 고분자 전해질의 내부 이온 전달 운동에 의해 전도가 이루어지게 된다. 리튬 고분자 전지에 사용되는 고분자 전해질은 O, N, S 등 헤테로 원소를 함유하고 있는 고분자에 전해

염을 첨가하여 해리된 염의 이온들이 고분자의 분절 운동에 의해 이동하게 되는 본질형 고체 고분자 전해질과 고분자 필름 내에 액체 전해질을 함침시키고 이를 전해 염과 같이 고정화하여 전기전도도를 나타내는 겔형 고분자 전해질로 크게 두 부분에서 연구가 진행되고 있다.

<5> 이 중, 겔형 고분자 전해질은 사용 시 기존 액체 전해질이 가지고 있는 누액 발생에 의한 전지의 안정성 확보의 어려움이 여전히 남아 있으며, 전지 제조상 공정의 어려움도 문제점으로 남아있다. 본질형 고체 고분자 전해질은 1975년 P. V. Wright에 의해 폴리에틸렌 옥사이드(PEO) 내에서 나트륨 이온이 전도되는 것이 발견된 이후 꾸준히 연구되어 왔다. 본질형 고체 고분자 전해질은 화학적, 전기화학적 안정성이 높고, 고용량의 리튬 금속 전극을 사용가능하다는 장점이 있으나 상온에서의 이온전도도가 매우 낮은 문제점이 있다.

<6> 본질형 고체 고분자 전해질에서의 이온전도도는 고분자 사슬의 국지적 운동 정도와 밀접한 관계가 있음이 밝혀지면서, 해리된 이온이 자유로이 움직이도록 하기 위해 PEO계 고분자 전해질의 높은 결정성을 낮추는 여러 가지 방법들이 연구되었다.

<7> 그 중 한 방법으로 저분자량의 PEO를 곁가지로 매우 낮은 Tg 값을 갖는 유연한 고분자 주쇄에 그래프트하는 연구들이 진행되었다. 다양한 길이의 PEO를 양쪽 곁가지로 갖는 실록세인 고분자 전해질이 합성되었고, PEO의 반복 사슬이 결정성을 나타내지 않는 6 개일 때, 상온에서 4.5×10^{-4} S/cm의 높은 이온전도도를 보였다. 하지만 이렇게 합성한 전해질은 상온에서 왁스 상태로 가공성, 구조적 안정성, 기계적 강도가 떨어져 고체상 리튬 폴리머 전지의 분리막 겸 전해질로서 사용되기에는 어려운 점이 있었다. 이 후, PEO를 곁가지로 갖는 실록세인 고분자 전해질의 전도도를 유지하면서 기계적 물성을 향상시키기 위한 가교, 상호침투 네트워크 형성 연구가 분자 구조의 미세한 변화를 주며 꾸준히 이어져 오고 있다.

<8> 이와 같이, 리튬 이온 이차전지용 고체상 고분자 전해질로 사용되기 위해서는 전극과 전극 사이에서 안정한 막을 형성할 수 있어야 하고 동시에 높은 이온 전도도를 가져야 하는데, 이온 전도도를 향상시키려 유연한 고분자 사슬을 사용하면 안정한 막의 형성이 어렵고, 기계적 강도를 높여 안정한 막을 형성시키려 하면 고분자 사슬의 움직임이 저하되어 이온 전도도가 낮아지는 문제가 있었다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

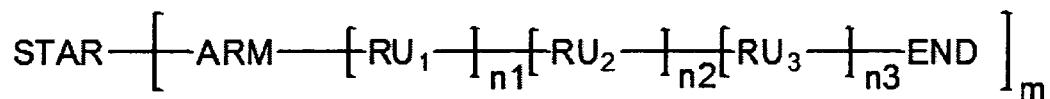
<9> 본 발명에서는 이와 같은 종래의 문제점을 극복하기 위하여, 리튬 이차전지

용 고체상 고분자 전해질 막용 스타형 유무기 복합 고분자 및 이의 제조방법을 개시한다.

【기술적 해결방법】

<10> 본 발명의 일 측면은 하기 화학식의 구조를 갖는 스타형 고분자에 관한 것이다. 본 발명에 있어서 "스타형 고분자"란 복수 개의 연결 부위를 가지고 있는 코어 부분과 상기 복수 개의 연결 부위 중 적어도 3개 이상에서 고분자가 연결되어 있는 형태의 고분자를 의미하며, 상기 복수 개의 연결 부위 모두에 고분자가 연결될 필요는 없다.

<11> 【화학식 1】



<12>

<13> 상기 식에서 상기 STAR는 m 개의 연결 부위를 가지는 코어(multi-armed core)를 나타내고, 상기 m은 이론적 최대 연결수로서 3-8의 정수이며, 반응에 의해서 연결된 실제 평균 연결수 m_{avg} 는 3-8이다.

<14> 해당 물질의 실제 평균 연결수는 본 발명의 내용에 기초하기만 한다면 당업자가 당업계 상식에 기초하여 산출할 수 있다. 즉 실제 평균 연결수는 스타형 고분자의 전체 분자량(M_{star})을 측정하고, 불산 등으로 처리하여 스타형 고분자의 코어를 깨뜨려 각각의 ARM과 연결된 고분자의 분자량(M_{arm})을 측정한 다음, 전자를 후자로 나누어 ($M_{\text{star}}/M_{\text{arm}}$) 실험적으로 얻을 수 있다.

<15> ARM은 상기 STAR와 RU_1 을 연결해주는 연결 부분을 의미하고, 상기 END는 말단기를 의미한다.

<16> 상기 RU_1 , RU_2 , RU_3 은 서로 동일하거나 상이할 수 있는 반복단위를 나타내고, 각각 독립적으로 올리고머 또는 고분자의 결가지를 포함할 수도 있다.

<17> 상기 n_1 은 1-500, 바람직하게는 5-300, 더욱 바람직하게는 10-200의 정수이고, 상기 n_2 과 n_3 은 각각 독립적으로 0-500, 바람직하게는 5-300, 더욱 바람직하게는 10-200의 정수이다.

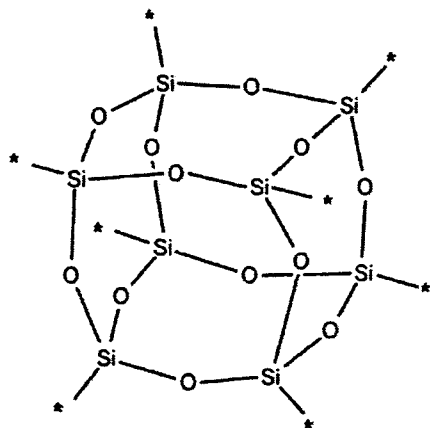
<18> 상기 n_2 와 n_3 중 적어도 1개가 0이 아닌 경우에는, RU_1 과 RU_2 , RU_1 과 RU_3 , RU_2 와 RU_3 , RU_1 과 RU_2 와 RU_3 는 각각 독립적으로 랜덤 또는 블록 고분자 형태로 결합될 수 있다.

<19> 일 구현예에 따르면, 상기 STAR는 POSS, TAC, FAC1, FAC2, SAC1, SAC2 중에

서 선택될 수 있다.

<20> 상기 POSS는 * 부위 중 적어도 셋 이상의 부위에서 상기 ARM과 연결되는 하기 화학식의 구조를 가지고, 이때 m 은 8이며, m_{avg} 은 3-8 사이의 수이다.

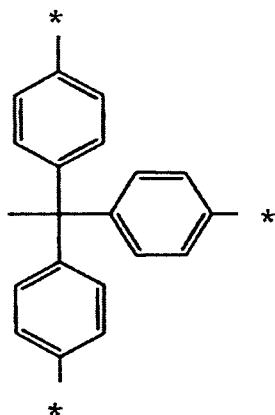
<21> 【화학식 2】



<22>

<23> 상기 TAC는 * 부위에서 상기 ARM과 연결되는 하기 화학식의 구조를 가지고, 이때 m 과 m_{avg} 은 3이다.

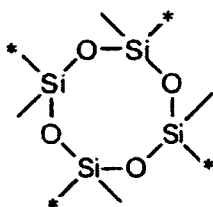
<24> 【화학식 3】



<25>

<26> 상기 FAC1는 * 부위 중 적어도 셋 이상의 부위에서 상기 ARM과 연결되는 하기 화학식의 구조를 가지고, 이때 m 은 4이며, m_{avg} 은 3-4 사이의 수이다.

<27> 【화학식 4】

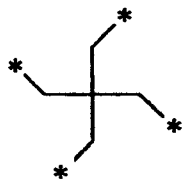


<28>

<29> 상기 FAC2는 * 부위 중 적어도 셋 이상의 부위에서 상기 ARM과 연결되는 하

기 화학식의 구조를 가지고, 이때 m 은 4이며, m_{avg} 은 3-4 사이의 수이다.

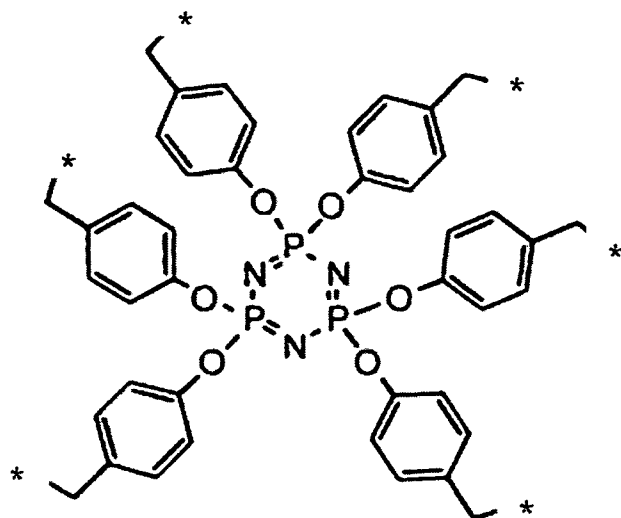
<30> 【화학식 5】



<31>

<32> 상기 SAC1는 * 부위 중 적어도 셋 이상의 부위에서 상기 ARM과 연결되는 하
기 화학식의 구조를 가지고, 이때 m 은 6이며, m_{avg} 은 3-6 사이의 수이다.

<33> 【화학식 6】

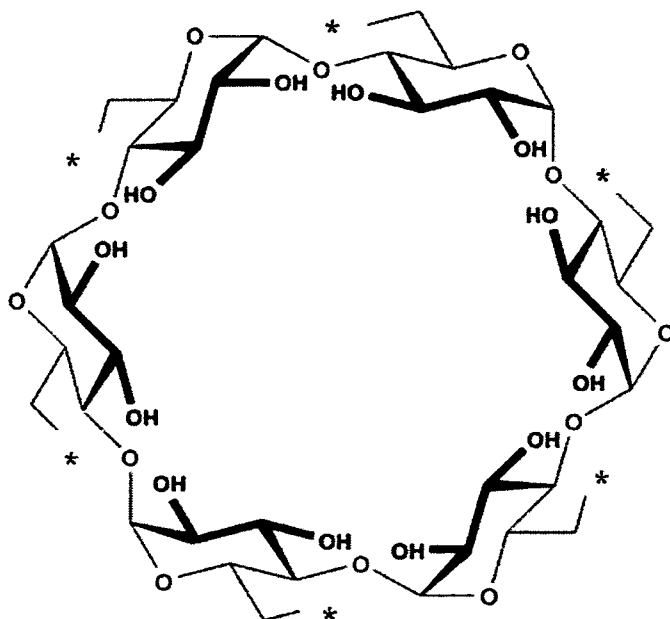


<34>

<35> 상기 SAC2는 * 부위 중 적어도 셋 이상의 부위에서 상기 ARM과 연결되는 하
기 화학식의 구조를 가지고, 이때 m 은 6이며, m_{avg} 은 3-6 사이의 수이다.

6

<36> 【화학식 7】



<37>

<38>

다른 구현예에 따르면, 상기 ARM은 $-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_3-O-CO-C(CH_3)_2-$, $-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_3-O-CO-CH(CH_3)-$, $-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_3-O-CO-CH_2-$, $-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_3-NH-CO-C(CH_3)_2-$, $-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_3-NH-CO-CH(CH_3)-$, $-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_3-NH-CO-CH_2-$, $-O-Si(CH_3)_2-(CH_2)_2-(\text{방향족 } C_6H_4)-CH_2-$, $-O-CO-C(CH_3)_2-$, $-O-CO-CH(CH_3)-$, $-O-CO-CH_2-$, $-CH_2CH_2-(\text{방향족 } C_6H_4)-CH_2-$ 중에서 선택될 수 있다.

<39>

또 다른 구현예에 따르면, 상기 END는 할로젠 원자, 수소, C₁-C₆ 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기, -OH, -OCH₃ 중에서 선택될 수 있다.

<40>

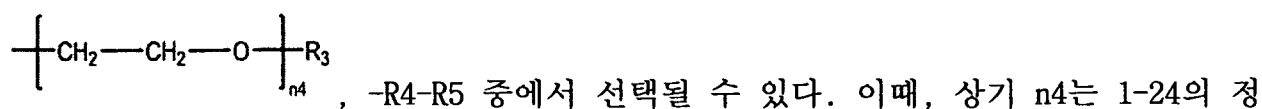
일 구현예에 따르면, 상기 RU_1 , RU_2 , RU_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $-CH_2-C(R_1)(CO_2R_2)-$ 인 것이 본 발명이 목적하는 효과 모두를 달성할 수 있다는 측면에서 바람직하다.

<41>

이때, 상기 R1은 수소, C₁-C₆ 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기 중에서 선택될 수 있다.

<42>

또한, 상기 R2는 수소, C₁-C₆ 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기, C₇-C₁₈ 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기,

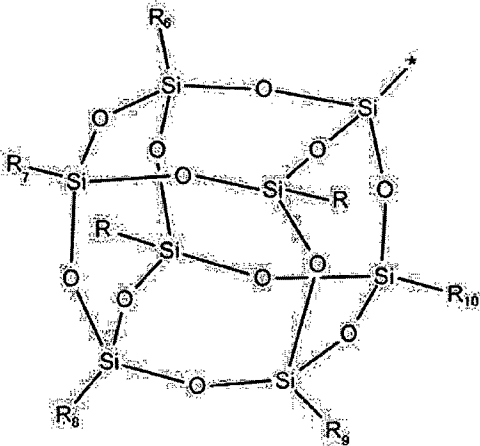


· -R4-R5 중에서 선택될 수 있다. 이때, 상기 n4는 1-24의 정

수이고, R3는 수소 또는 C₁-C₆ 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기이다. 또한, 상기 R4는 C₁-C₁₂ 알칸다이일(alkanediyl)이다.

<43> 또한, 상기 R5는 하기 화학식의 구조로서 * 부위 중 적어도 셋 이상의 부위에서 상기 R4와 연결되는 구조를 가지고, 하기 화학식에서 R6, R7, R8, R9, R10은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 C₁-C₆의 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기이고, m은 8이며, m_{avg}은 3-8 사이의 수이다.

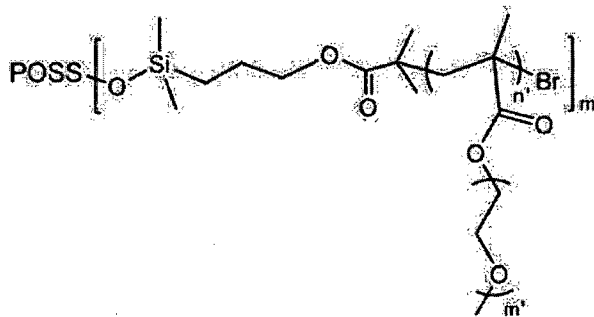
<44> [화학식8]



<45>

<46> 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 고분자는 하기 화학식의 구조를 가지고, 하기 식에서 n1'과 n2'는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m'은 1-24의 정수이다.

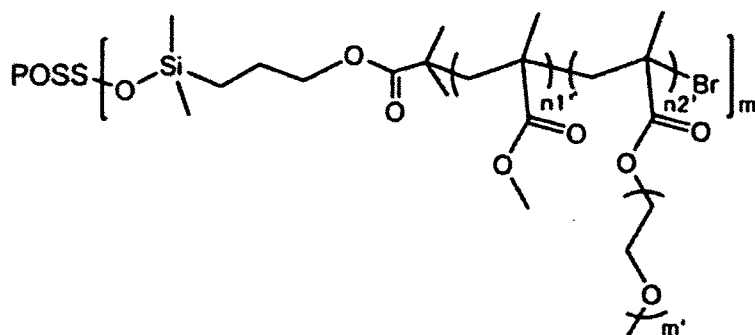
<47> 【화학식 9】



<48>

<49> 다른 바람직한 구현예에 따르면, 상기 고분자는 하기 화학식의 구조를 가지고, 하기 식에서 n'은 1-500의 정수이고, m'은 1-24의 정수이다.

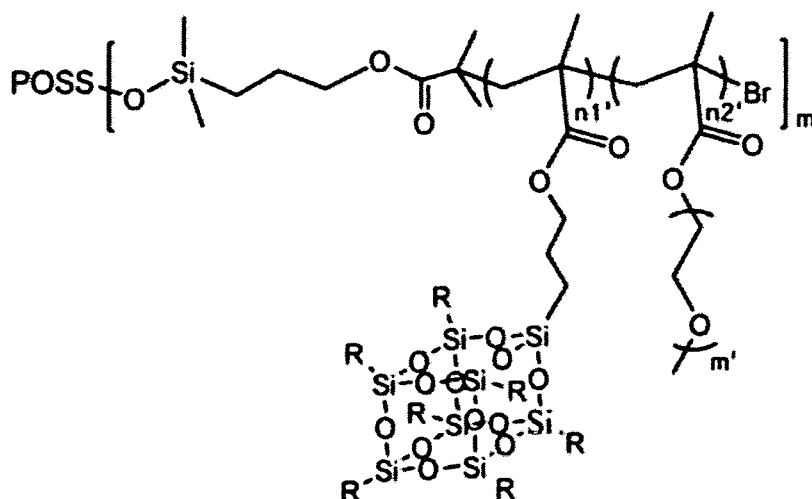
<50> 【화학식 10】



<51>

<52> 또 다른 바람직한 구현예에 따르면, 상기 고분자는 하기 화학식의 구조를 가지고, 하기 식에서 $n1'$ 과 $n2'$ 는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m' 은 1-24의 정수이다.

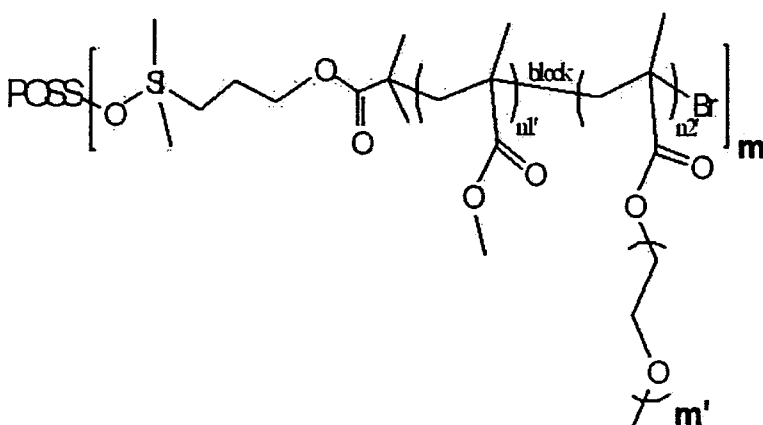
<53> 【화학식 11】



<54>

<55> 또 다른 바람직한 구현예에 따르면, 상기 고분자는 하기 화학식과 같이 블록 공중합체의 구조를 가지고, 하기 식에서 $n1'$ 과 $n2'$ 는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m' 은 1-24의 정수이다.

<56> 【화학식 12】



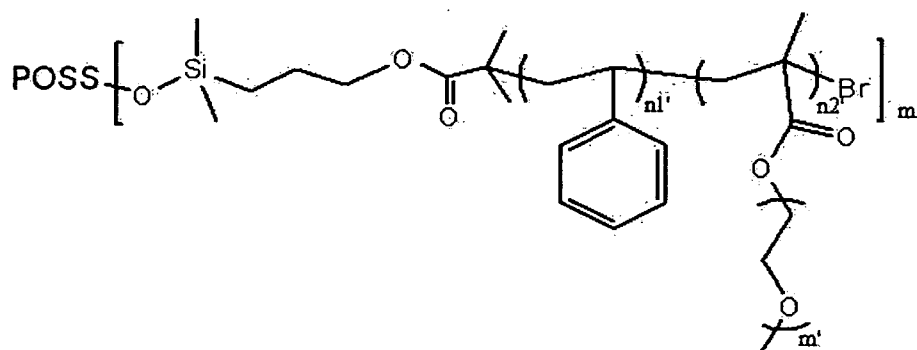
<57>

<58> 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 상기 RU_1 , RU_2 , RU_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_1)(\text{CO}_2\text{R}_2)-$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{방향족 } \text{C}_6\text{H}_5)-$ 이다.

<59> 상기 R_1 는 수소, $\text{C}_1\text{-C}_6$ 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기 중에 선택되고, 상기 R_2 는 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ 이며, 상기 n_4 는 1-24의 정수이고, R_3 는 수소 또는 $\text{C}_1\text{-C}_6$ 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기일 수 있다.

<60> 바람직한 일 구현예에 따르면, 상기 고분자는 하기 화학식의 구조를 가지며, 하기 식에서 n_1' 과 n_2' 는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m' 은 1-24의 정수이다.

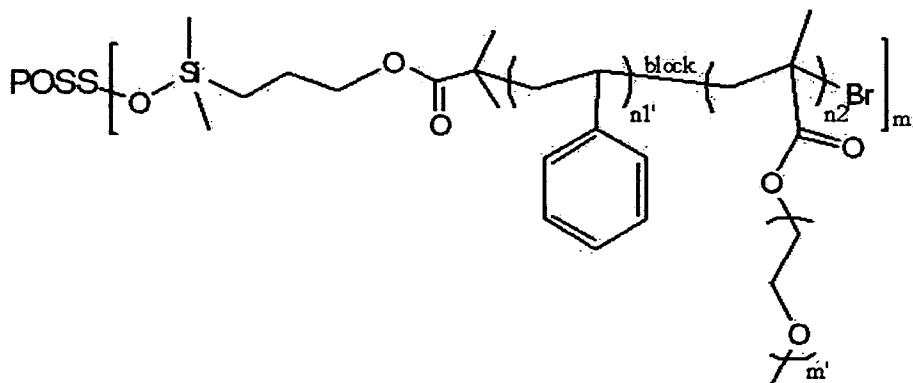
<61> 【화학식 13】



<62>

<63> 바람직한 다른 구현예에 따르면, 상기 고분자는 하기 화학식과 같이 블록 공중합체의 구조를 가지며, 하기 식에서 n_1' 과 n_2' 는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m' 은 1-24의 정수이다.

<64> 【화학식 14】



<65>

<66> 본 발명의 다른 측면은 본 발명의 여러 구현예에 따른 스타형 고분자를 포함 고분자 전해질 막 또는 이를 포함하는 이차전지, 특히 리튬 이차전지에 관한 것이다.

<67> 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명의 여러 구현예에 따른 스타형 고분자를 포함하는 미생물 부착 방지용 코팅 조성물 또는 본 발명의 여러 구현예에 따른 스타형 고분자를 포함하는 수처리 막에 관한 것이다.

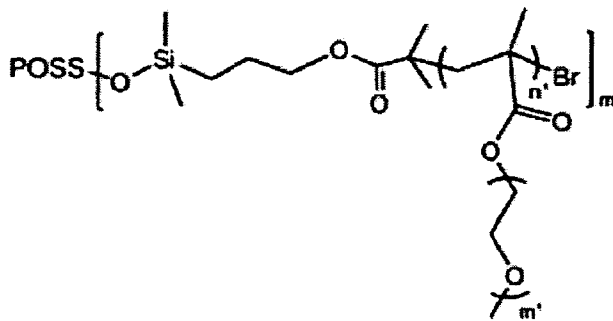
<68>

<69> 본 발명의 또 다른 측면은 하기 단계를 포함하는 스타형 고분자 제조방법에 관한 것이다.

<70> (a) 옥타키스(2-브로모-2-메틸프로피온옥시프로필다이메틸실록시)옥타실세스퀴옥세인을 제조하는 단계,

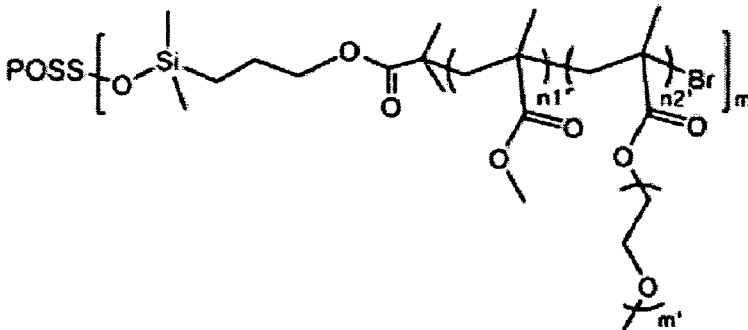
<71> (b) 상기 옥타키스(2-브로모-2-메틸프로피온옥시프로필다이메틸실록시)옥타실세스퀴옥세인을 개시제로 사용하여 하기 화학식 9 내지 12의 스타형 고분자를 중합하는 단계:

<72> [화학식 9]



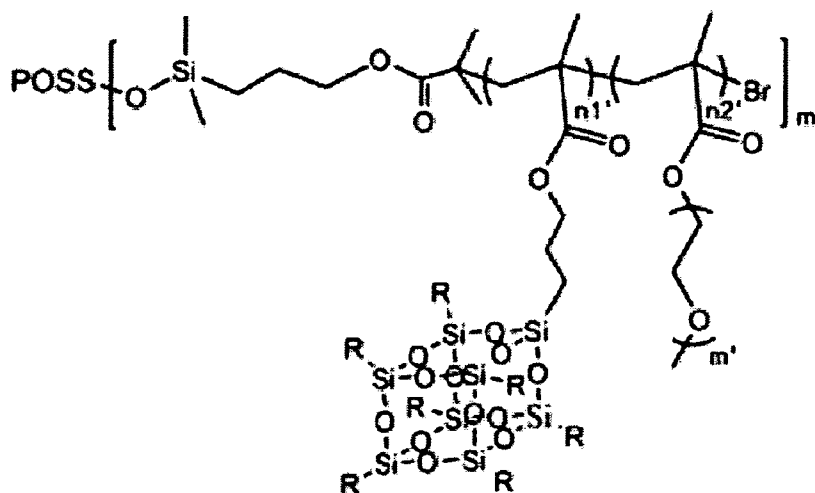
<73>

<74> [화학식 10]



<75>

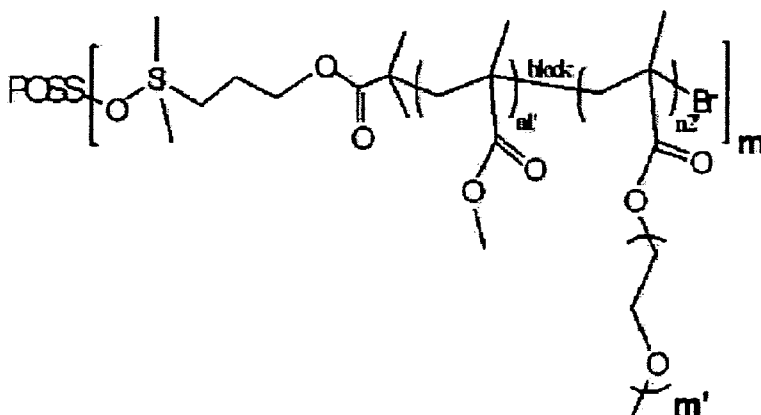
<76> [화학식 11]



<77>

<78>

<79> [화학식 12]



<80>

<81> 상기 식들에서 $n1'$ 과 $n2'$ 는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m' 은 1-24의 정수이며, m 은 이론적 최대 연결수로서 8이고, 반응에 의해서 실제 연결된 평균 연결수 m_{avg} 는 3-8일 수 있다.

<82> 일 구현예에 따르면, 상기 (a)단계는 (a-1) 옥타키스(3-하이드록시프로필다이메틸실록시)옥타실세스퀴옥세인을 제조하는 단계, 및 (a-2) 옥타키스(2-브로모-2-메틸프로피온옥시프로필다이메틸실록시)옥타실세스퀴옥세인을 제조하는 단계를 거쳐 수행될 수 있다.

<83> 다른 구현예에 따르면, 상기 (b)단계는 아톰 트랜스퍼 라디칼 중합법을 이용하여 수행되는 것이 바람직하다.

【유리한 효과】

<84> 스타형 고분자의 안쪽은 고분자 사슬의 밀도가 높고 바깥으로 갈수록 고분자 사슬의 밀도가 작아지게 되는데, 이는 PEO계 고분자 사슬의 결정성을 낮추고 고분

자 사슬의 유동성을 향상시키는데 도움을 주어 높은 이온 전도도를 기대할 수 있다.

<85> 또한, 본 발명에서는 스타형 고분자에 단단한 고분자 사슬을 형성할 수 있는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)와 무기물인 폴리헤드랄 올리고메릭 실세스퀴옥세인(polyhedral oligomeric silsesquioxane, POSS) 물질을 도입함으로써 기계적 강도를 향상시켜 고분자 전해질 막을 제조하고자 하였다.

【도면의 간단한 설명】

<86> 도 1은 (a) HDOS, (b) OHPS, (c) OBPS의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

<87> 도 2는 스타 폴리(폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트)(Star-(PPEGMA)_n, SP)의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

<88> 도 3은 스타 폴리(메틸 메타크릴레이트)/폴리(폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트) 랜덤 공중합체 SPM68의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

<89> 도 4는 스타 폴리(메틸 메타크릴레이트)/폴리(폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트) 랜덤 공중합체 SPM85의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

<90> 도 5는 스타 폴리(메틸 메타크릴레이트)/폴리(폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트) 랜덤 공중합체 SPM93의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

<91> 도 6은 스타 폴리(메틸 메타크릴레이트)/폴리(폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트) 랜덤 공중합체 SPP6의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

<92> 도 7은 스타 폴리(메틸 메타크릴레이트)/폴리(폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트) 랜덤 공중합체 SPP13의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

<93> 도 8은 스타 폴리(메틸 메타크릴레이트)/폴리(폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트) 랜덤 공중합체 SPP26의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

<94> 도 9는 스타 폴리(메틸 메타크릴레이트)/폴리(폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트) 블록 공중합체(SBC)의 $^1\text{H-NMR}$ 결과이다.

<95> 도 10은 고분자 전해질 막 SPME, SPPE, SBCE의 온도에 따른 이온 전도도 그래프이다.

【발명의 실시를 위한 형태】

<96> 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다. 우선, 본 발명에서는 유무기 하이브리드 물질 제조 시 폴리헤드

랄 올리고메릭 실세스퀴옥세인(POSS)을 개질하여 아톰 트랜스퍼 라디칼 중합(ATRP)의 개시제로 사용할 OBPS를 합성하였다.

<97> 합성한 개시제는 최대 8개의 팔을 가진 스타형태의 고분자 구조체를 구현할 수 있다. 본 개시제를 이용하여, 리튬 이차전지 전해질로의 응용 시 리튬 염을 해리시키고 전달할 수 있는 폴리에틸렌옥사이드계 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 등의 단량체와 기계적으로 안정한 전해질 막을 형성시키는데 도움을 주는 메틸 메타크릴레이트, 폴리헤드랄 올리고메릭 실세스퀴옥세인 메타크릴레이트 등의 단량체를 공중합하여 아래와 같은 다양한 고분자를 합성하였다. 여기서 초기 넣어주는 단량체들의 비율을 조절하여 다양한 구성비를 갖는 스타형 유무기 복합 고분자를 합성할 수 있다.

<98> 또한, 단량체들의 무작위 공중합 이 외에 OBPS 개시제에 메틸 메타크릴레이트 등의 기계적 강도를 부여하는 단량체들을 먼저 중합하고, 정제 후 이를 거대 개시제(macro-initiator)로 사용하여, 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 등의 리튬 염을 해리시키고 전달하는 역할을 하는 단량체들을 중합하여 아래와 같은 스타형 블록공중합체도 합성하였다.

<99> 합성한 고분자 물질 중 일부는 리튬 염과 함께 용매에 녹여 캐스팅 시 기계적으로 안정한 프리스탠딩 고체상 고분자 전해질 막을 형성할 수 있었다. 이는 고분자 합성시에 사용한 기계적 물성을 향상시켜주는 메틸 메타크릴레이트, 폴리헤드랄 올리고메릭 실세스퀴옥세인 메타크릴레이트 등의 단량체와 리튬 염을 해리시키고 전달할 수 있는 폴리에틸렌옥사이드계 폴리에틸렌 글리콜 메타크릴레이트 등의 단량체의 구성비를 조절함으로써 가능하였다.

<100> 얻어진 고체상 고분자 전해질 막은 이온 전도도 측정 시, 상온에서 10^{-7} - 10^{-5} S cm⁻¹의 전도도를 보였다. 이는 일반적인 선형 폴리에틸렌 옥사이드계 고분자 전해질의 이온 전도도인 10^{-8} S cm⁻¹보다 향상된 값이다. 이 값은 에틸렌 옥사이드 한 단위당 첨가한 리튬 염(리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, LiTFSI)의 양을 임의로 고정했을 시 얻어진 값으로 리튬 염의 종류와 양을 조절함으로써 추가적인 이온 전도도 향상을 기대할 수 있다.

<101>

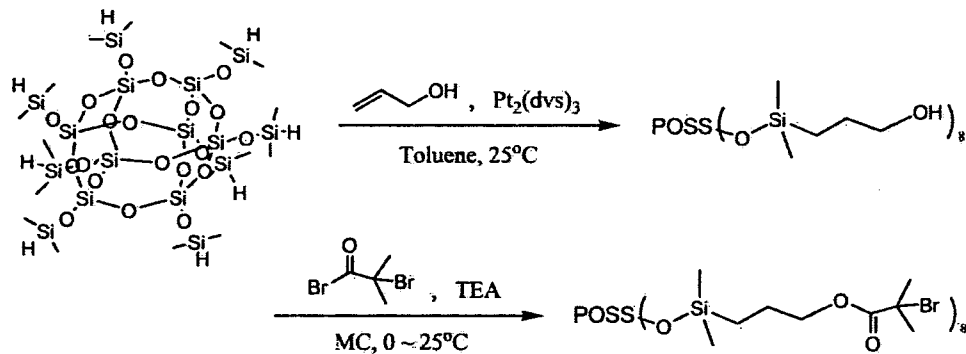
<102> 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으

로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백하다.

<103> 실시예

<104> (1) 제조예 1: 옥타키스(2-브로모-2-메틸프로피온옥시프로필다이메틸실록시) 옥타실세스퀴옥세인(OBPS)의 합성

<105> [반응식 1]



<106>

<107> (1-1) 옥타키스(3-하이드록시프로필다이메틸실록시)옥타실세스퀴옥세인 (OHPS)의 합성

<108> 0.5 g의 옥타키스(하이드리도다이메틸실록시)옥타실세스퀴옥세인(HDOS)을 50 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고 톨루엔 6 mL로 용해시킨 후, 알릴 알코올 0.34 mL를 첨가하였다. 이후 25 °C, 질소 분위기에서 반응용액을 교반하면서 플래티늄(0)-1,3-다이바이닐-1,1,3,3-테트라메틸다이실록세인(2 중량% Pt/자일렌 용액)을 주사기를 이용하여 주입하였다. 1 시간 반응 후, 톨루엔과 미반응 알릴 알코올을 회전 증발 농축기로 제거하였다. 얻어진 물질을 35 °C 진공 오븐에서 추가로 12 시간 건조하여 0.748 g의 갈색 고체 형태의 팔이 8개 개시제인 OHPS를 얻었다.

<109> (1-2) 옥타키스(2-브로모-2-메틸프로피온옥시프로필다이메틸실록시)옥타실세스퀴옥세인(OBPS)의 합성

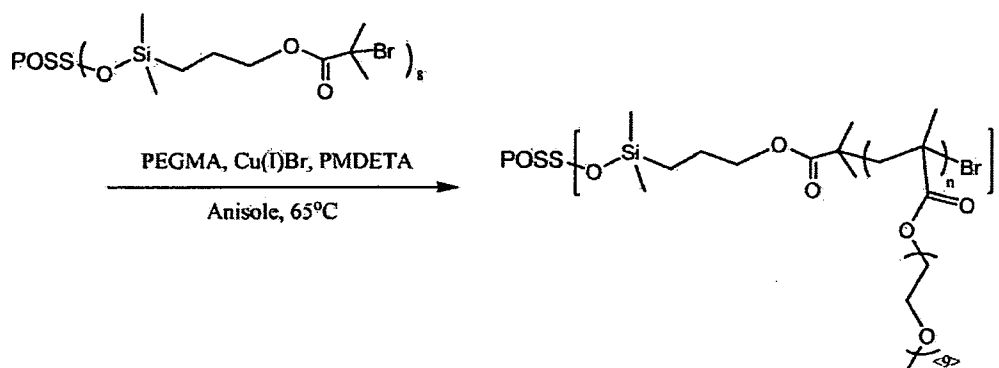
<110> 위에서 얻은 OHPS 중에서 0.745 g을 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고 다이클로로메탄 15 mL로 용해한 후, 얼음물을 이용하여 0 °C로 냉각하였다. 이후, 트리에틸 아민 1.14 mL를 주입하고 충분히 교반하였다. 이어서, 2-브로모아이스부티릴 브로마이드 1.014 mL를 한 방울씩 적하하였다. 주입이 끝난 후, 상온에서 12 시간 교반시켰다. 생성물을 100 mL의 다이클로로메탄에 용해한 후, 500 mL 분별깔때기에 옮겨, 100 mL 증류수로 두 차례 추출하여 부산물로 생성된 염을 제거하였다. 다이클로로메탄 층은 MgSO₄를 사용하여 수분을 제거한 후, 고체상을 걸러내고 용매는 회

전증발 농축기로 제거하였다. 얻어진 물질을 컬럼 크로마토그래피(이동상 EA : 헥산 = 1:3)를 이용하여 정제하고 최종 생성물로 1.06 g의 OBPS를 얻었다. 반응물 및 생성물의 $^1\text{H-NMR}$ 결과는 도 1에 나타내었다.

<111>

<112> (2) 실시예 1: 스타 폴리(폴리에틸렌글리콜메타크릴레이트)(Star-(PPEGMA)_n SP)의 합성

<113> [반응식 2]



<114>

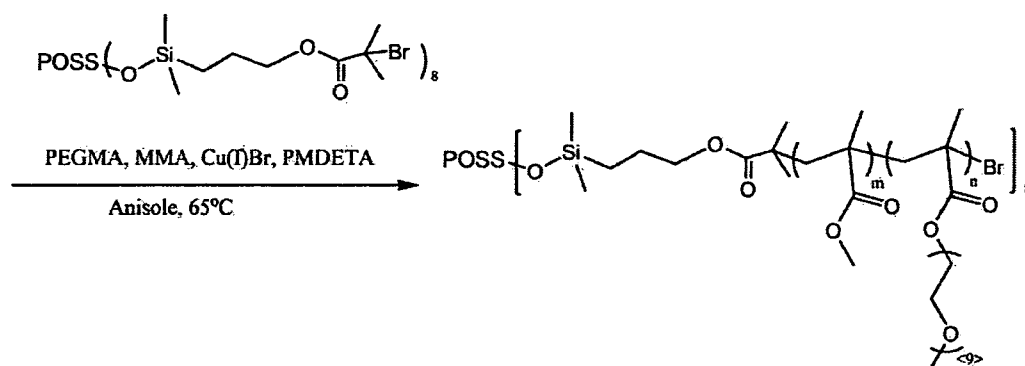
<115> 위에서 제조한 OBPS를 라디칼 개시제로 사용하고, 아톰 트랜스퍼 라디칼 중합법을 이용하여 Star-(PPEGMA)_n을 합성하였다. 먼저, 0.046 g의 OBPS와 7.2 g의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 메타크릴레이트($M_n \sim 475$, PEGMA), 그리고 8.53 mL의 아니솔을 100 mL 쉬렌크(Schlenk) 플라스크에 넣고 교반하였다. 3차례 프리즈-펌프-쏘우(Freeze-Pump-Thaw) 과정을 거쳐 반응 용액에서 산소를 제거하였다. 이후, 질소 주입 하에서 10.0 mg의 Cu(I)Br를 첨가한 후, 다시 2 차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 수행했다. 반응 플라스크를 65 °C 오일 항온기(oil bath)에 위치시키고, 14.4 μL 의 N,N,N',N',N''-펜타메틸다이에틸렌트리아민(PMDETA)을 주입하여 반응을 개시하였다. 12 시간 교반 후, 생성물을 다이클로로메탄 50 mL로 용해시키고 알루미늄 옥사이드로 충전된 컬럼을 2차례 통과시켜 촉매를 제거하였다. 다시, 얻어진 용액을 헥산 400 mL에 3차례 침전 과정을 반복하여 수평균 분자량 267,100 g/mol의 SP를 얻었다. 생성물의 $^1\text{H-NMR}$ 결과는 도 2에 나타내었다.

<116>

<117> (3) 실시예 2: OBPS를 이용한 스타 폴리(메틸 메타크릴레이트)/폴리(폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트) 랜덤 공중합체(Star-(PMMA-*r*-PPEGMA)_n)의 합성

<118> OBPS를 라디칼 개시제로 사용하고, 아톰 트랜스퍼 라디칼 중합을 이용하여 Star-(PMMA-*r*-PPEGMA)_n 시리즈(SPM#, #는 고분자 내 메틸메타크릴레이트의 몰 함량)를 합성하였다. 반응은 아니솔을 용매로 하여 진행하였다.

<119> [반응식 3]



<120>

<121> (3-1) 실시예 2-1: SPM68의 합성

<122> 먼저, 0.086 g의 OBPS와 5.4 g의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 메타크릴레이트($M_n \sim 475$, PEGMA), 1.93 g의 메틸 메타크릴레이트, 그리고 16.1 mL의 아니솔을 100 mL 쉬렌크 플라스크에 넣고 교반하였다. 3차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 거쳐 반응 용액에서 산소를 제거하였다. 이후, 질소 주입 하에서 18.8 mg의 Cu(I)Br를 첨가한 후, 다시 2 차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 수행했다. 반응 플라스크를 65 °C 오일 항온기에 위치시키고, 27.1 μ L의 N,N,N',N',N"-펜타메틸다이에틸렌트리아민(PMDETA)을 주입하여 반응을 개시하였다. 12 시간 교반 후, 생성물을 다이클로로메탄 50 mL로 용해시키고 알루미늄 옥사이드로 충전된 컬럼을 2차례 통과시켜 촉매를 제거하였다. 다시, 얻어진 용액을 헥산 400 mL에 3차례 침전 과정을 반복하여, 고분자 내 MMA와 PEGMA 몰비가 68 대 32인 수평균 분자량 51,000 g/mol의 SPM68를 얻었다. 생성물의 ¹H-NMR 결과는 도 3에 나타내었다.

<123> (3-2) 실시예 2-2: SPM85의 합성

<124> 먼저, 0.076 g의 OBPS와 2.38 g의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 메타크릴레이트($M_n \sim 475$, PEGMA), 2.28 g의 메틸 메타크릴레이트, 그리고 14.2 mL의 아니솔을 100 mL 쉬렌크 플라스크에 넣고 교반하였다. 3차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 거쳐 반응 용액에서 산소를 제거하였다. 이후, 질소 주입 하에서 16.6 mg의 Cu(I)Br를 첨가한 후, 다시 2 차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 수행했다. 반응 플라스크를 65 °C 오일 항온기에 위치시키고, 24.0 μ L의 N,N,N',N',N"-펜타메틸다이에

틸렌트리아민(PMDETA)을 주입하여 반응을 개시하였다. 12 시간 교반 후, 생성물을 다이클로로메탄 50 mL로 용해시키고 알루미늄 옥사이드로 충전된 컬럼을 2차례 통과시켜 촉매를 제거하였다. 다시, 얻어진 용액을 헥산 400 mL에 3차례 침전 과정을 반복하여 고분자 내 MMA와 PEGMA 몰비가 85 대 15인 수평균 분자량 47,300 g/mol의 SPM85를 얻었다. 생성물의 $^1\text{H-NMR}$ 결과는 도 4에 나타내었다.

<125> (3-3) 실시예 2-3: SPM93의 합성

<126> 먼저, 0.101 g의 OBPS와 1.6 g의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 메타크릴레이트($M_n \sim 475$, PEGMA), 3.41 g의 메틸 메타크릴레이트, 그리고 18.9 mL의 아니솔을 100 mL 쉐렌크 플라스크에 넣고 교반하였다. 3차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 거쳐 반응 용액에서 산소를 제거하였다. 이후, 질소 주입 하에서 22.2 mg의 Cu(I)Br를 첨가한 후, 다시 2 차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 수행했다. 반응 플라스크를 65 °C 오일 항온기에 위치시키고, 32.0 μL 의 N,N,N',N',N"-펜타메틸다이에틸렌트리아민(PMDETA)을 주입하여 반응을 개시하였다. 12 시간 교반 후, 생성물을 다이클로로메탄 50 mL로 용해시키고 알루미늄 옥사이드로 충전된 컬럼을 2차례 통과시켜 촉매를 제거하였다. 다시, 얻어진 용액을 헥산 400 mL에 3차례 침전 과정을 반복하여 고분자 내 MMA와 PEGMA 몰비가 93 대 7인 수평균 분자량 34,700 g/mol의 SPM93를 얻었다. 생성물의 $^1\text{H-NMR}$ 결과는 도 5에 나타내었다.

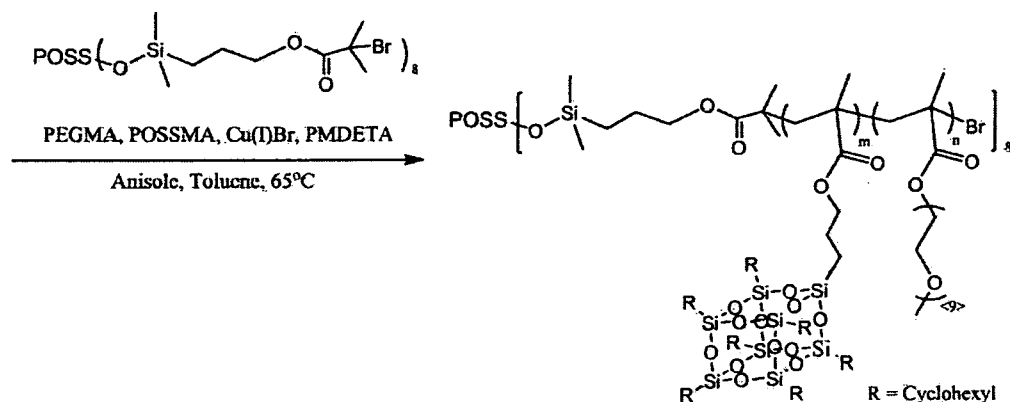
<127>

<128> (4) 실시예 3: OBPS를 이용한 스타 폴리(폴리헤드랄 올리고메릭 실세스퀴옥세인 메타크릴레이트)/폴리(폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트) 랜덤 공중합체(Star-(PPOSSMA-*r*-PPEGMA)_n)의 합성

<129> OBPS를 라디칼 개시제로 사용하고, 아톰 트랜스퍼 라디칼 중합을 이용하여 Star-(PPOSSMA-*r*-PPEGMA)_n 시리즈(SPP#, #는 고분자 내 폴리헤드랄 올리고메릭 실세스퀴옥세인 메타크릴레이트(POSSMA, MethylCyclohexylPOSSTM, Hybrid Plastics)의 몰 함량)를 합성하였다. 반응은 아니솔/톨루엔을 용매로 하여 진행했다.

<130>

[반응식 4]



<131>

<132>

(4-1) 실시예 3-1: SPP6의 합성

<133>

먼저, 0.041 g의 OBPS와 7 g의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 메타크릴레이트($M_n \sim 475$, PEGMA), 0.873 g의 폴리헥드랄 올리고메릭 실세스퀴옥세인 메타크릴레이트(POSSMA), 4.3 mL의 아니솔, 그리고 6.9 mL의 톨루엔을 100 mL 쉬렌크 플라스크에 넣고 교반하였다. 3차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 거쳐 반응 용액에서 산소를 제거하였다. 이후, 질소 주입 하에서 18.2 mg의 Cu(I)Br를 첨가한 후, 다시 2차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 수행했다. 반응 플라스크를 65 °C 오일 항온기에 위치시키고, 26.2 μL 의 N,N,N',N',N''-펜타메틸다이에틸렌트리아민(PMDETA)을 주입하여 반응을 개시하였다. 12 시간 교반 후, 생성물을 다이클로로메탄 50 mL로 용해시키고 알루미늄 옥사이드로 충전된 컬럼을 2차례 통과시켜 촉매를 제거하였다. 다시, 얻어진 용액을 헥산 400 mL에 3차례 침전 과정을 반복하여 고분자 내 POSSMA와 PEGMA 몰비가 6 대 94인 수평균 분자량 410,500 g/mol의 SPP8을 얻었다. 생성물의 $^1\text{H-NMR}$ 결과는 도 6에 나타내었다.

<134>

(4-2) 실시예 3-2: SPP13의 합성

<135>

먼저, 0.046 g의 OBPS와 7 g의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 메타크릴레이트($M_n \sim 475$, PEGMA), 2.93 g의 폴리헥드랄 올리고메릭 실세스퀴옥세인 메타크릴레이트(POSSMA), 8.7 mL의 아니솔, 그리고 11 mL의 톨루엔을 100 mL 쉬렌크 플라스크에 넣고 교반하였다. 3차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 거쳐 반응 용액에서 산소를 제거하였다. 이후, 질소 주입 하에서 10.1 mg의 Cu(I)Br를 첨가한 후, 다시 2차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 수행했다. 반응 플라스크를 65 °C 오일 항온기에 위치시키고, 14.6 μL 의 N,N,N',N',N''-펜타메틸다이에틸렌트리아민(PMDETA)을 주입하여 반응을 개시하였다. 12 시간 교반 후, 생성물을 다이클로로메탄 50 mL로 용해시

키고 알루미늄 옥사이드로 충전된 컬럼을 2차례 통과시켜 촉매를 제거하였다. 다시, 얻어진 용액을 헥산 400 mL에 3차례 침전 과정을 반복하여 고분자 내 POSSMA와 PEGMA 몰비가 13 대 87인 수평균 분자량 179,500 g/mol의 SPP13을 얻었다. 생성물의 $^1\text{H-NMR}$ 결과는 도 7에 나타내었다.

<136> (4-3) 실시예 3-3: SPP26의 합성

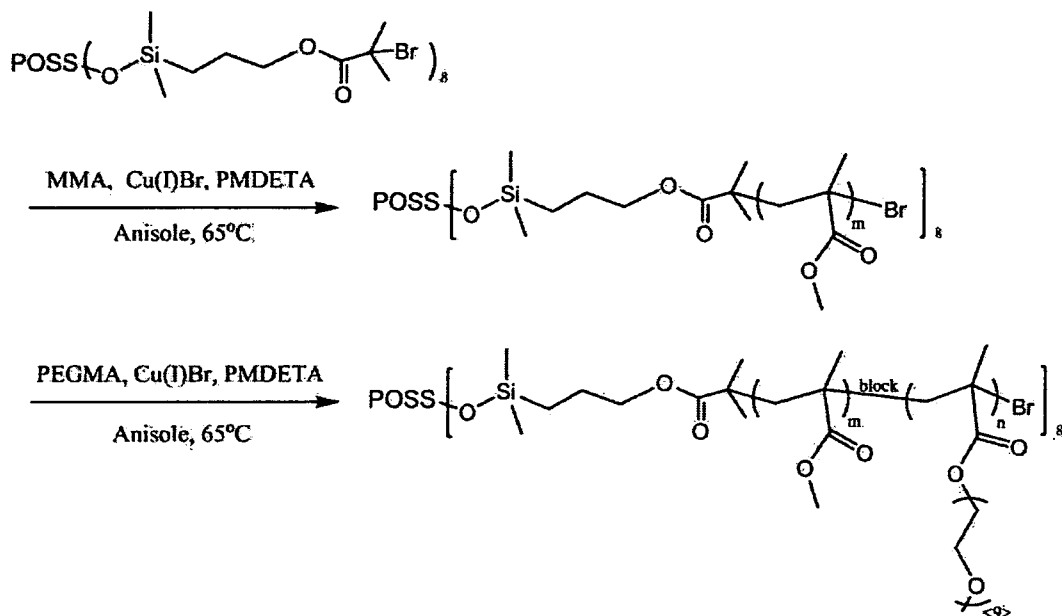
<137> 먼저, 0.04 g의 OBPS와 5 g의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 메타크릴레이트($M_n \sim 475$, PEGMA), 5.1 g의 폴리히드랄 올리고메릭 실세스퀴옥세인 메타크릴레이트(POSSMA), 7.5 mL의 아니솔, 그리고 10 mL의 톨루엔을 100 mL 쉬렌크 플라스크에 넣고 교반하였다. 3차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 거쳐 반응 용액에서 산소를 제거하였다. 이후, 질소 주입 하에서 8.8 mg의 Cu(I)Br를 첨가한 후, 다시 2 차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 수행했다. 반응 플라스크를 65 °C 오일 항온기에 위치시키고, 12.7 μL 의 N,N,N',N',N"-펜타메틸다이에틸렌트리아민(PMDETA)을 주입하여 반응을 개시하였다. 12 시간 교반 후, 생성물을 다이클로로메탄 50 mL로 용해시키고 알루미늄 옥사이드로 충전된 컬럼을 2차례 통과시켜 촉매를 제거하였다. 다시, 얻어진 용액을 헥산 400 mL에 3차례 침전 과정을 반복하여 고분자 내 POSSMA와 PEGMA 몰비가 26 대 76인 수평균 분자량 116,800 g/mol의 SPP26을 얻었다. 생성물의 $^1\text{H-NMR}$ 결과는 도 8에 나타내었다.

<138>

<139> (5) 실시예 4: OBPS를 이용한 스타 폴리(메틸 메타크릴레이트)/폴리(폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트) 블록 공중합체(Star-(PMMA-*b*-PPEGMA) $_n$)의 합성

<140>

[반응식 5]



<141>

<142>

먼저, 0.061 g의 OBPS와 25 g의 메틸 메타크릴레이트(Methyl methacrylate, MMA), 그리고 34.7 mL의 아니솔을 100 mL 쉬렌크 플라스크에 넣고 교반하였다. 3차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 거쳐 반응 용액에서 산소를 제거하였다. 이후, 질소 주입 하에서 61 mg의 Cu(I)Br를 첨가한 후, 다시 2 차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 수행했다. 반응 플라스크를 65 °C 오일 항온기에 위치시키고, 88 μL 의 N,N,N',N',N''-펜타메틸다이에틸렌트리아민(PMDETA)을 주입하여 반응을 개시하였다. 30 분 교반 후, 생성물을 다이클로로메탄 50 mL로 용해시키고 알루미늄 옥사이드로 충전된 컬럼을 2차례 통과시켜 촉매를 제거하였다. 다시, 얻어진 용액을 헥산 400 mL에 3차례 침전 과정을 반복하여 수평균 분자량 57,500 g/mol의 Star-(PMMA-Br)_n를 얻었다.

<143>

이어서, 1.13 g의 Star-(PMMA-Br)_n와 13.9 mL의 폴리에틸렌 글리콜 모노메틸 에테르 메타크릴레이트($M_n \sim 475$, PEGMA), 그리고 26.3 mL의 아니솔을 100 mL 쉬렌크 플라스크에 넣고 교반하였다. 3차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 거쳐 반응 용액에서 산소를 제거하였다. 이후, 질소 주입 하에서 11.6 mg의 Cu(I)Br를 첨가한 후, 다시 2 차례 프리즈-펌프-쏘우 과정을 수행했다. 반응 플라스크를 65 °C 오일 항온기에 위치시키고, 16.7 μL 의 N,N,N',N',N''-펜타메틸다이에틸렌트리아민(PMDETA)을 주입하여 반응을 개시하였다. 12 시간 교반 후, 생성물을 다이클로로메탄 50 mL로 용해시키고 알루미늄 옥사이드로 충전된 컬럼을 2차례 통과시켜 촉매를 제거하였다. 다시, 얻어진 용액을 헥산 400 mL에 3차례 침전 과정을 반복하여 수평균 분자

량 148,700 g/mol의 Star-(PMMA-*b*-PPEGMA)_n를 얻었다. 생성물의 ¹H-NMR 결과는 도 9에 나타내었다.

<144> (6) 실시예 5: 고체상 고분자 전해질 막 제조

<145> 위에서 합성한 고분자 시리즈 중에서 SPM85, SPP13, Star-(PMMA-*b*-PPEGMA)_n를 이용하여 고체상 고분자 전해질 막을 제조하였다.

<146> (6-1) 실시예 5-1: SPM85 / LiTFSI 고분자 전해질 막 제조(SPME)

<147> 글로브 박스 안에서 0.8 g의 SPM85, 6.74mg의 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드(LiTFSI), 그리고 0.3 mL의 N,N'-다이메틸포름아마이드를 20 mL 바이알에 넣고 균일한 용액을 만들었다. 이후, 60 °C의 핫 플레이트 위에 놓인 가로/세로 2 cm × 2 cm 테플론 판(두께 0.5 cm)에 전체적으로 캐스팅하였다. 3 시간 후, 핫 플레이트 온도를 80 °C로 올린 후 12 시간 추가로 건조시켰다. 테플론 판 위에 형성된 고분자 전해질 필름을 떼어낸 후, 마지막으로, 24 시간 이상 35 °C 진공 오븐에서 건조시켰다.

<148> (6-2) 실시예 5-2: SPP13 / LiTFSI 고분자 전해질 막 제조(SPPE)

<149> 글로브 박스 안에서 0.8 g의 SPP13, 9.78 mg의 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드(LiTFSI), 그리고 0.3 mL의 N,N'-다이메틸포름아마이드를 20 mL 바이알에 넣고 균일한 용액을 만들었다. 이후, 60 °C의 핫 플레이트 위에 놓인 가로/세로 2 cm × 2 cm 테플론 판(두께 0.5 cm)에 전체적으로 캐스팅하였다. 3 시간 후, 핫 플레이트 온도를 80 °C로 올린 후 12 시간 추가로 건조시켰다. 테플론 판 위에 형성된 고분자 전해질 필름을 떼어낸 후, 마지막으로, 24 시간 이상 35 °C 진공 오븐에서 건조시켰다.

<150> (6-3) 실시예 5-3: Star-(PMMA-*b*-PPEGMA)_n / LiTFSI 고분자 전해질 막 제조(SBCE)

<151> 글로브 박스 안에서 0.8 g의 Star-(PMMA-*b*-PPEGMA)_n, 8.1mg의 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드(LiTFSI), 그리고 0.3 mL의 N,N'-다이메틸포름아마이드를 20 mL 바이알에 넣고 균일한 용액을 만들었다. 이후, 60 °C의 핫 플레이트 위에 놓인 가로/세로 2 cm × 2 cm 테플론 판(두께 0.5 cm)에 전체적으로 캐스팅하였다. 3 시간 후, 핫 플레이트 온도를 80 °C로 올린 후 12 시간 추가로 건조시켰다. 테플론 판 위에 형성된 고분자 전해질 필름을 떼어낸 후, 마지막으로, 24 시간 이상 35 °C 진공 오븐에서 건조시켰다.

<152> 시험예: 리튬 이온 전도도 측정

<153> 위에서 제조된 고분자 전해질 막을 사용하여 온도에 따른 각 전해질 막의 리튬 이온 전도도를 측정하였고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

<154> 리튬 이온 전도도는 다음과 같이 측정되었다. 우선 각각의 전해질 막을 가로 1.2 cm, 폭이 1.2 cm 크기로 잘랐다. 잘려진 전해질 막을 두 개의 지름 1 cm 스테인레스 스틸 전극 사이에 넣고 고정시켰다. 준비된 샘플을 온도와 습도가 조절 가능한 챔버에 넣고 두 전극을 IM6ex 임피던스 측정 장치와 연결하여 임피던스 값을 측정하였다. 리튬 이온 전도도 측정은 25 °C부터 60 °C까지의 온도 범위에서 질소 분위기 하에 측정하였다. 각 구간에서 측정된 임피던스 값은 아래의 수학적 식 1에 의해 전도도 값으로 계산되었다.

<155> [수학적 식 1]

<156> 전도도 = $(1/R) * (D/A)$

<157> 여기서 D는 고분자 전해질 막의 두께이며, A은 전극 면적, 그리고 R은 임피던스 측정값이다.

<158>

<159> 위에서 보는 바와 같이, 본 발명에서 스타형 유무기 복합 고분자를 개시하며, 특히 아톰 트랜스퍼 라디칼 중합(atom transfer radical polymerization)을 이용하여 높은 수율과 빠른 공정속도로 제조할 수 있었다. 또한 여기에 리튬 염을 첨가하여 고분자 전해질 막을 제조하였는데, 합성 과정에서 도입한 무기 물질인 폴리헤드랄 올리고메릭 실세스퀴옥세인(POSS)과 단단한 물성을 보이는 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 사슬에 의해 상온에서 프리 스탠딩(free standing) 고체상 고분자 전해질 막을 형성할 수 있었다. 이는 리튬 이온의 전도 뿐만 아니라 전극과 전극의 직접적인 접합을 막아주는 안정한 분리막으로서 기능하였다.

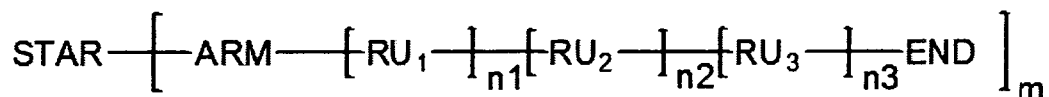
<160> 또한 본 발명에서 활용한 스타형 고분자 구조는 PEO계 고분자 사슬의 결정성을 낮추고 고분자 사슬의 유동성을 향상시키는데 도움을 주어 기존에 보고된 선형 PEO계 고분자 전해질($\sim 10^{-8}$ S/cm)보다 높은 이온 전도도를 얻을 수 있었다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

하기 화학식의 구조를 갖는 스타형 고분자로서:

[화학식 1]



상기 식에서 상기 STAR는 m 개의 연결 부위를 가지는 코어(multi-armed core)를 나타내고, 상기 m은 이론적 최대 연결수로서 3-8의 정수이며, 반응에 의해서 연결된 실제 평균 연결수 m_{avg} 는 3-8이고,

ARM은 상기 STAR와 RU_1 을 연결해주는 연결 부분을 의미하고, 상기 END는 말단을 의미하며,

상기 RU_1 , RU_2 , RU_3 은 서로 동일하거나 상이할 수 있는 반복단위를 나타내고, 각각 독립적으로 올리고머 또는 고분자의 결가지를 포함할 수도 있으며,

상기 $n1$ 은 1-500의 정수이고, 상기 $n2$ 과 $n3$ 은 각각 독립적으로 0-500의 정수이며,

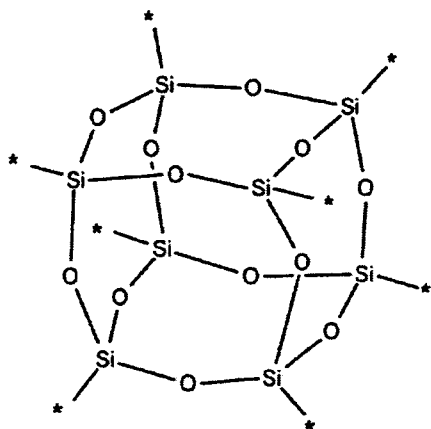
상기 $n2$ 와 $n3$ 중 적어도 1개가 0이 아닌 경우에는, RU_1 과 RU_2 , RU_1 과 RU_3 , RU_2 와 RU_3 , RU_1 과 RU_2 와 RU_3 는 각각 독립적으로 랜덤 또는 블록 고분자 형태로 결합될 수 있는 것을 특징으로 하는 스타형 고분자.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 STAR는 POSS, TAC, FAC1, FAC2, SAC1, SAC2 중에서 선택되고,

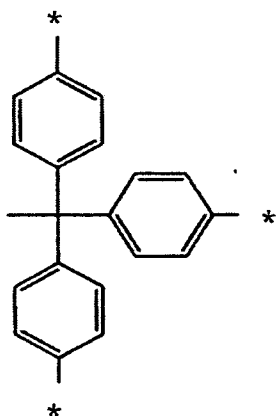
상기 POSS는 * 부위 중 적어도 셋 이상의 부위에서 상기 ARM과 연결되는 하기 화학식의 구조를 가지고, 이때 m은 8이며, m_{avg} 은 3-8 사이의 수이고,

[화학식 2]



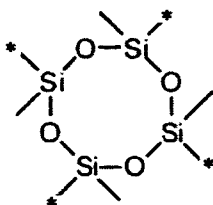
상기 TAC는 * 부위에서 상기 ARM과 연결되는 하기 화학식의 구조를 가지고, 이때 m 과 m_{avg} 은 3이고,

[화학식 3]



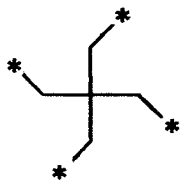
상기 FAC1는 * 부위 중 적어도 셋 이상의 부위에서 상기 ARM과 연결되는 하기 화학식의 구조를 가지고, 이때 m 은 4이며, m_{avg} 은 3-4 사이의 수이고,

[화학식 4]



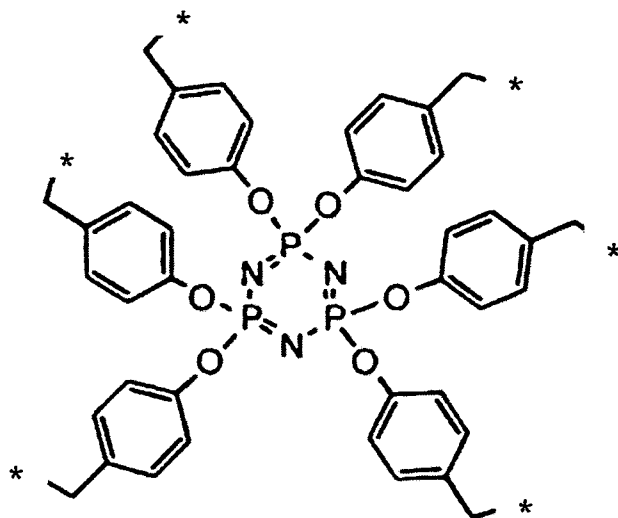
상기 FAC2는 * 부위 중 적어도 셋 이상의 부위에서 상기 ARM과 연결되는 하기 화학식의 구조를 가지고, 이때 m 은 4이며, m_{avg} 은 3-4 사이의 수이고,

[화학식5]



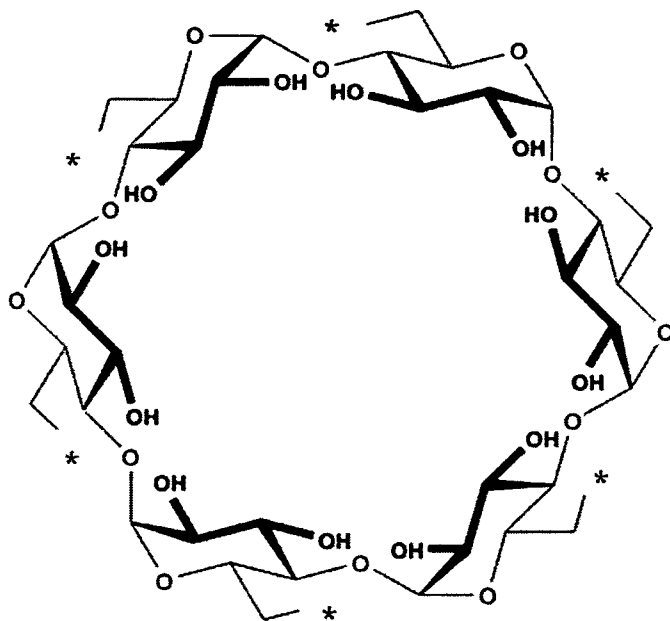
상기 SAC1는 * 부위 중 적어도 셋 이상의 부위에서 상기 ARM과 연결되는 하
기 화학식의 구조를 가지고, 이때 m 은 6이며, m_{avg} 은 3-6 사이의 수이고,

[화학식 6]



상기 SAC2는 * 부위 중 적어도 셋 이상의 부위에서 상기 ARM과 연결되는 하
기 화학식의 구조를 가지고, 이때 m 은 6이며, m_{avg} 은 3-6 사이의 수인 것을 특징으
로 하는 스타형 고분자.

[화학식 7]



【청구항 3】

제2항에 있어서, 상기 ARM은 $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{CO}-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-(\text{CH}_2)_2-(\text{방향족 } \text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}(\text{CH}_3)-$, $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{방향족 } \text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2-$ 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 스타형 고분자.

【청구항 4】

제3항에 있어서, 상기 END는 할로겐 원자, 수소, C₁-C₆ 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기, -OH, -OCH₃ 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 스타형 고분자.

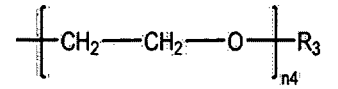
【청구항 5】

제4항에 있어서, 상기 RU_1 , RU_2 , RU_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}1)(\text{CO}_2\text{R}2)-$ 이고,

상기 R1은 수소, C₁-C₆ 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기 중에서 선택되고,

상기 R2는 수소, C₁-C₆ 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기,

C₇-C₁₈ 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기,

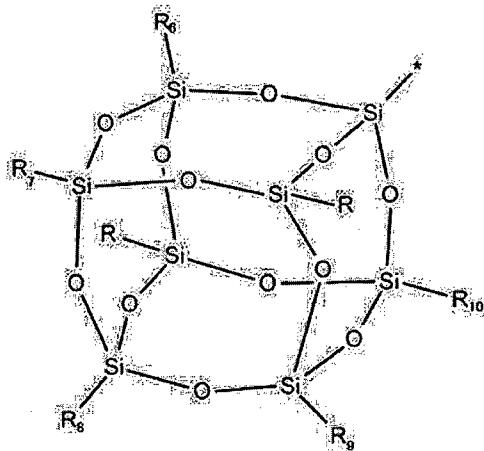


-R₄-R₅ 중에서 선택되며, 상기 n₄는 1-24의 정수이고, R₃는 수소 또는 C₁-C₆ 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기이며,

상기 R₄는 C₁-C₁₂ 알칸다이일(alkanediyl)이고,

상기 R₅는 하기 화학식의 구조로서 * 부위 중 적어도 셋 이상의 부위에서 상기 R₄와 연결되는 구조를 가지고, 하기 화학식에서 R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀은 서로 동일하거나 상이하고 각각 독립적으로 C₁-C₆의 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기이며:

[화학식 8]

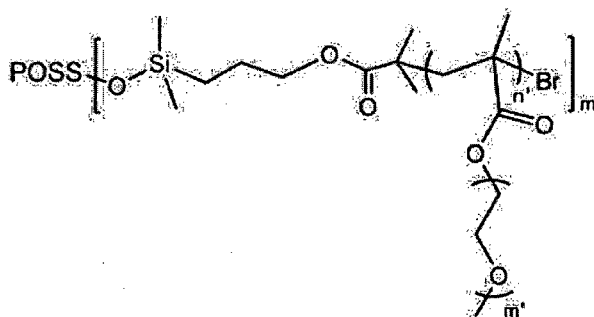


m은 8이며, m_{avg}은 3-8 사이의 수인 것을 특징으로 하는 스타형 고분자.

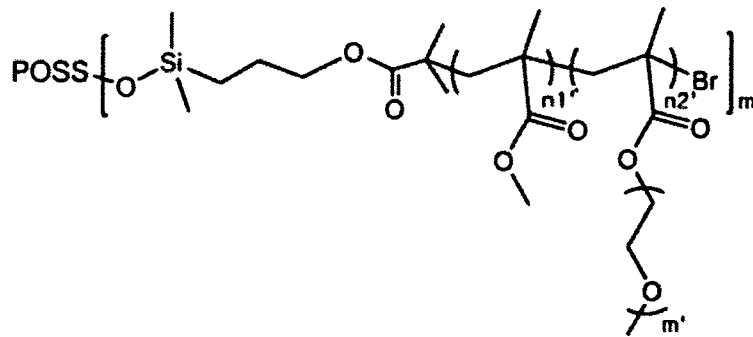
【청구항 6】

제5항에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식 9 내지 12의 구조식을 가지는 것을 특징으로 하는 스타형 고분자:

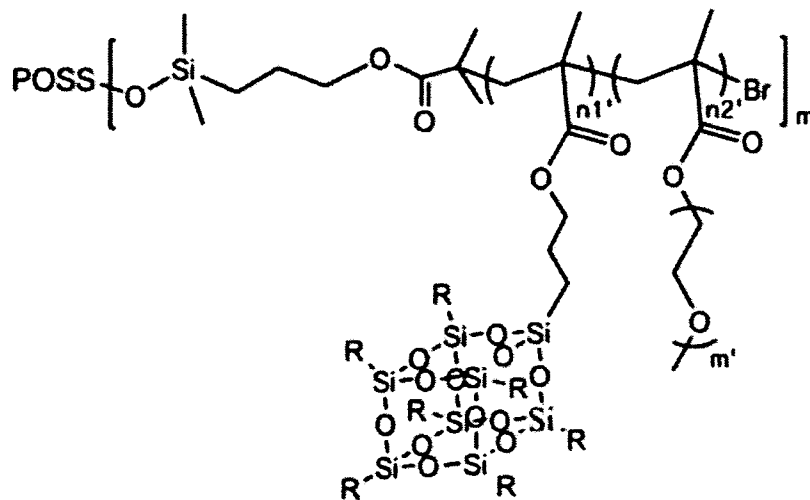
[화학식 9]



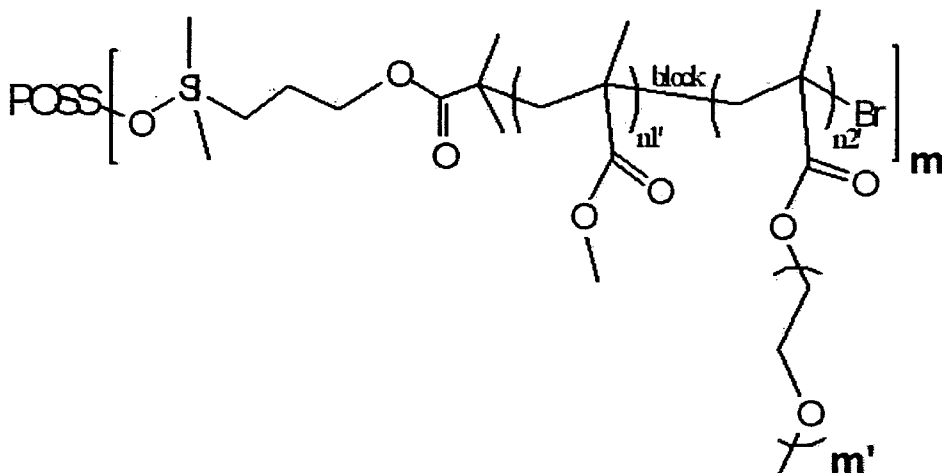
[화학식 10]



[화학식 11]



[화학식 12]



상기 화학식 9 내지 12에서, n' , $n1'$, $n2'$ 는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m' 은 1-24의 정수인 것을 특징으로 하는 스타형 고분자.

【청구항 7】

제6항에 있어서, 상기 고분자가 상기 화학식 9의 구조를 가지는 경우에는 상기 고분자의 수평균 분자량이 10,000-500,000이고,

상기 고분자가 상기 화학식 10을 가지는 경우에는 수평균 분자량이 10,000-500,000이고, 상기 고분자 내 MMA와 PEGMA의 몰비가 1:99 내지 99:1이며,

상기 고

분자가 상기 화학식 11의 구조를 가지는 경우에는 수평균 분자량이 10,000-500,000이고, 상기 고분자 내 POSSMA와 PEGMA의 몰비가 1:99 내지 99:1이며,

상기 고분자가 상기 화학식 12의 구조를 가지는 경우에는 수평균 분자량이 10,000-500,000이고, 상기 고분자 내 MMA와 PEGMA의 몰비가 1:99 내지 99:1인 것을 특징으로 하는 스타형 고분자:

【청구항 8】

제7항에 있어서, 상기 고분자가 상기 화학식 9의 구조를 가지는 경우에는 상기 고분자의 수평균 분자량이 200,000-300,000이고,

상기 고분자가 상기 화학식 10을 가지는 경우에는 수평균 분자량이 10,000-100,000이고, 상기 고분자 내 MMA와 PEGMA의 몰비가 50:50 내지 99:1이며,

상기 고분자가 상기 화학식 11의 구조를 가지는 경우에는 수평균 분자량이 50,000-500,000이고, 상기 고분자 내 POSSMA와 PEGMA의 몰비가 1:99 내지 50:50이며,

상기 고분자가 상기 화학식 12의 구조를 가지는 경우에는 수평균 분자량이 100,000-200,000고, 상기 고분자 내 MMA와 PEGMA의 몰비가 50:50 내지 1:99인 것을 특징으로 하는 스타형 고분자.

【청구항 9】

제8항에 있어서, 상기 고분자 내 PEGMA의 수평균 분자량이 100-5,000인 것을 특징으로 하는 스타형 고분자.

【청구항 10】

제4항에 있어서, 상기 RU_1 , RU_2 , RU_3 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{R}_1)(\text{CO}_2\text{R}_2)-$ 또는 $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{방향족 } \text{C}_6\text{H}_5)-$ 이고,

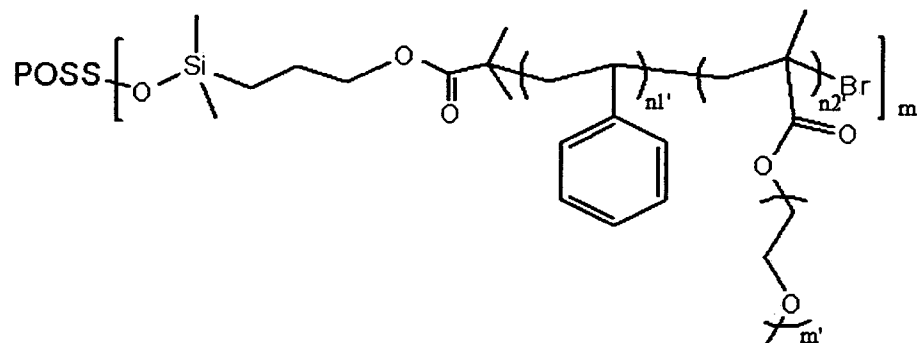
상기 R_1 는 수소, C_1-C_6 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기 중에 선택되고,

상기 R_2 는 $\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---O---}$ 이며,

상기 n_4 는 1-24의 정수이고, R_3 는 수소 또는 C_1-C_6 선형 또는 가지형 또는 고리형 또는 방향족 알킬기인 것을 특징으로 하는 스타형 고분자.

【청구항 11】

제10항에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식의 구조를 가지며,
[화학식 13]

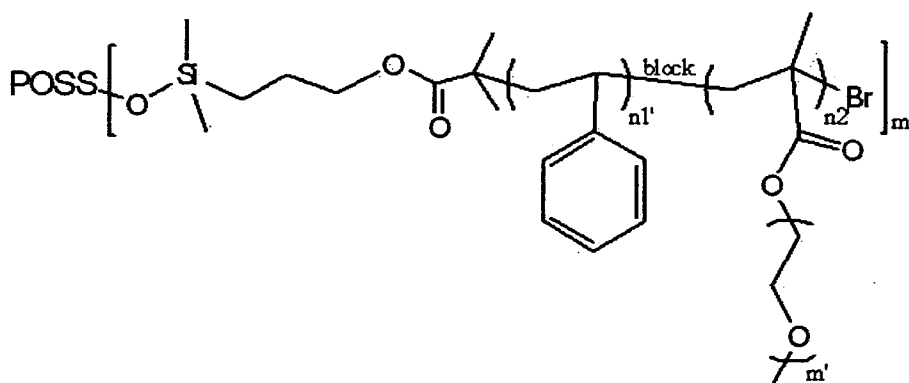


상기 식에서 $n1'$ 과 $n2'$ 는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m' 은 1-24의 정수인 것을 특징으로 하는 스타형 고분자.

【청구항 12】

제10항에 있어서, 상기 고분자는 하기 화학식과 같이 블록 공중합체의 구조를 가지며,

[화학식 14]



상기 식에서 $n1'$ 과 $n2'$ 는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m' 은 1-24의 정수인 것을 특징으로 하는 스타형 고분자.

【청구항 13】

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 스타형 고분자를 포함하는 고분자 전해질 막.

【청구항 14】

제13항에 따른 고분자 전해질 막을 포함하는 이차전지.

【청구항 15】

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 스타형 고분자를 포함하는 미생물 부착 방지용 코팅 조성물.

【청구항 16】

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서, 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 스타형 고분자를 포함하는 수처리 막.

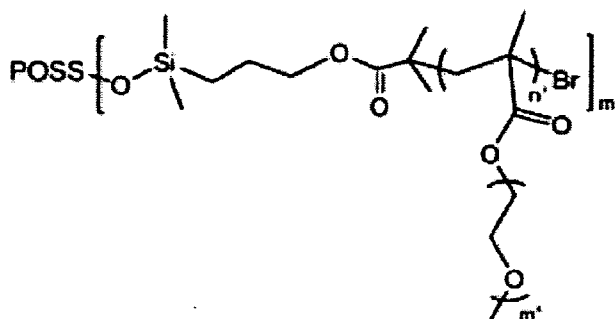
【청구항 17】

하기 단계를 포함하는 스타형 고분자 제조방법:

(a) 옥타키스(2-브로모-2-메틸프로피온옥시프로필다이메틸실록시)옥타실세스퀴옥세인을 제조하는 단계,

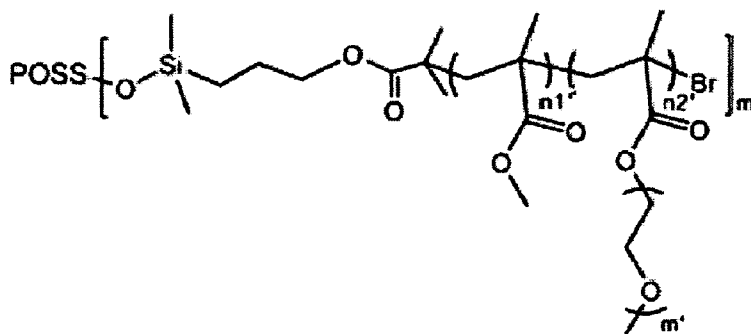
(b) 상기 옥타키스(2-브로모-2-메틸프로피온옥시프로필다이메틸실록시)옥타실세스퀴옥세인을 개시제로 사용하여 하기 화학식 9 내지 12의 스타형 고분자를 중합하는 단계:

[화학식 9]



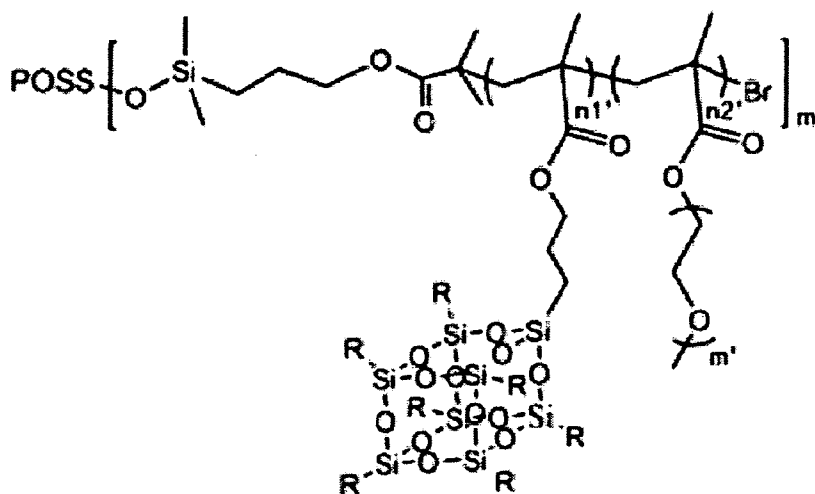
상기 식에서 $n1'$ 과 $n2'$ 는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m' 은 1-24의 정수이며;

[화학식 10]



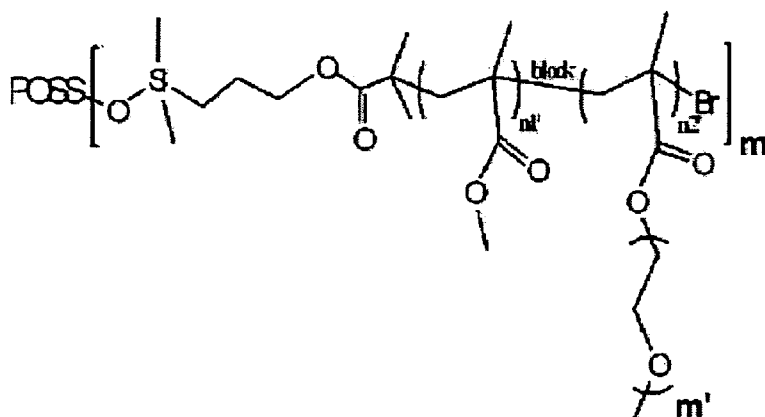
상기 식에서 $n1'$ 과 $n2'$ 는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m' 은 1-24의 정수이며;

[화학식 11]



상기 식에서 $n1'$ 과 $n2'$ 는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m' 은 1-24의 정수이며;

[화학식 12]



상기 식에서 $n1'$ 과 $n2'$ 는 각각 독립적으로 1-500의 정수이고, m' 은 1-24의 정수이며;

상기 화학식 9 내지 12에서 m 은 이론적 최대 연결수로서 8이고, 반응에 의해서 실제 연결된 평균 연결수 m_{avg} 는 3-8인 것을 특징으로 하는 스타형 고분자.

【청구항 18】

제17항에 있어서, 상기 (a)단계는

(a-1) 옥타키스(3-하이드록시프로필다이메틸실록시)옥타실세스퀴옥세인을 제조하는 단계,

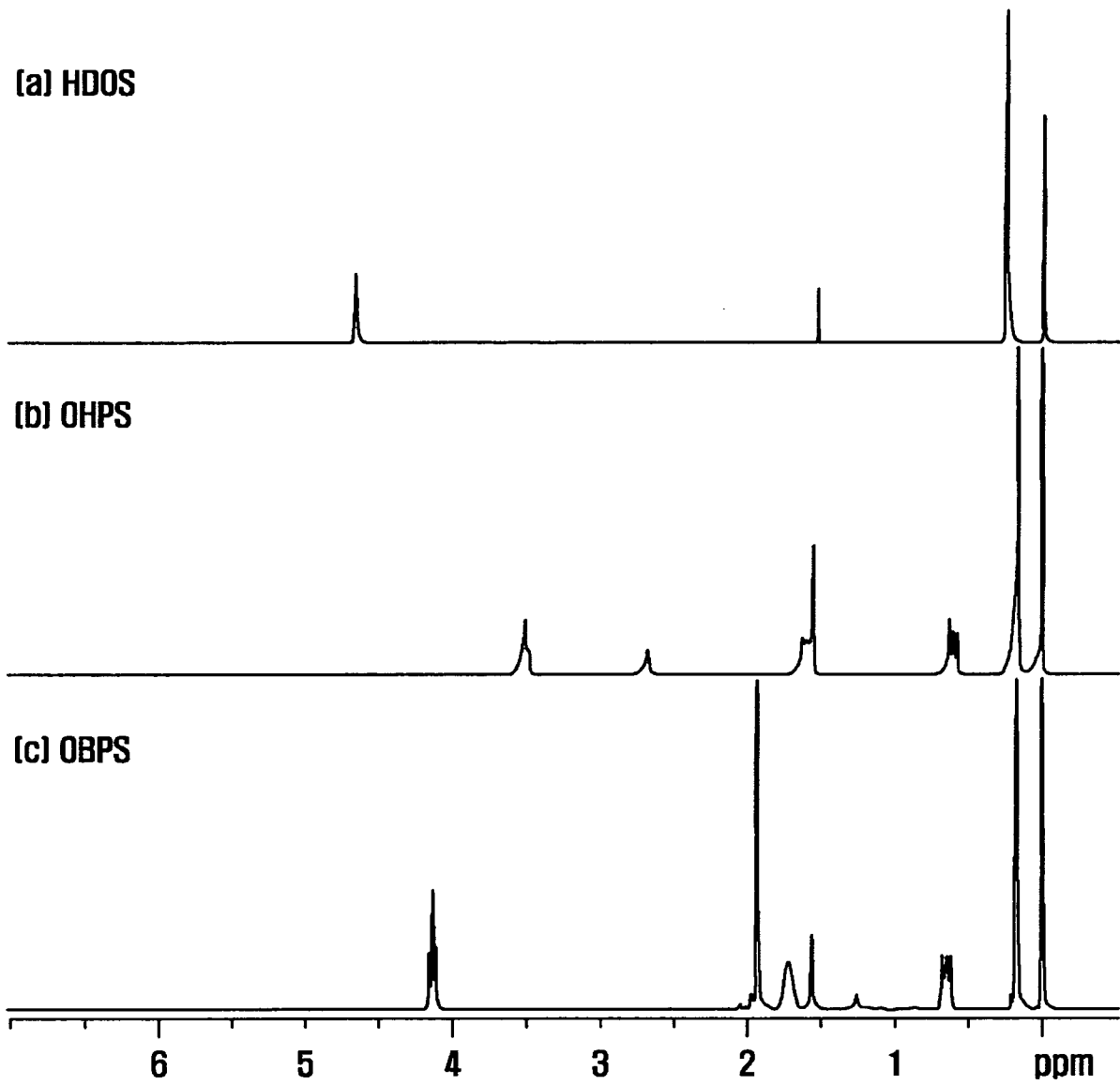
(a-2) 옥타키스(2-브로모-2-메틸프로피온옥시프로필다이메틸실록시)옥타실세스퀴옥세인을 제조하는 단계를 거쳐 수행되는 것을 특징으로 하는 스타형 고분자 제조방법.

【청구항 19】

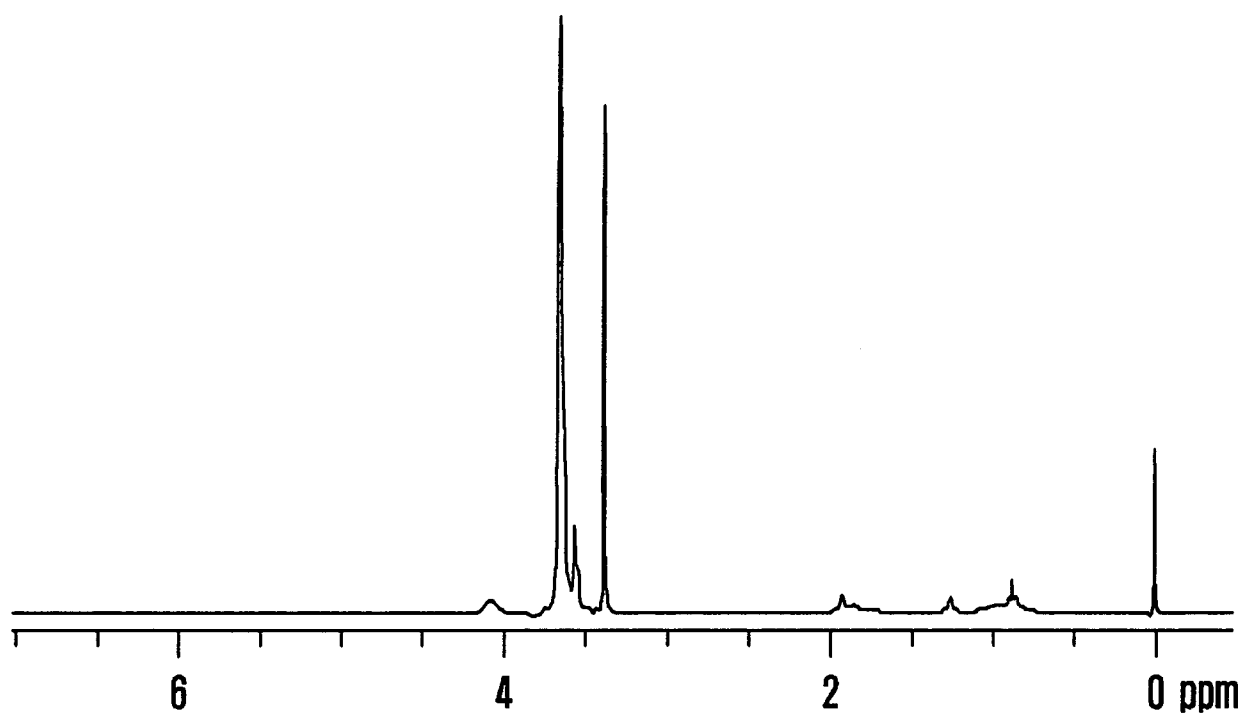
제17항에 있어서, 상기 (b)단계는 아톰 트랜스퍼 라디칼 중합법을 이용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 스타형 고분자 제조방법.

【도면】

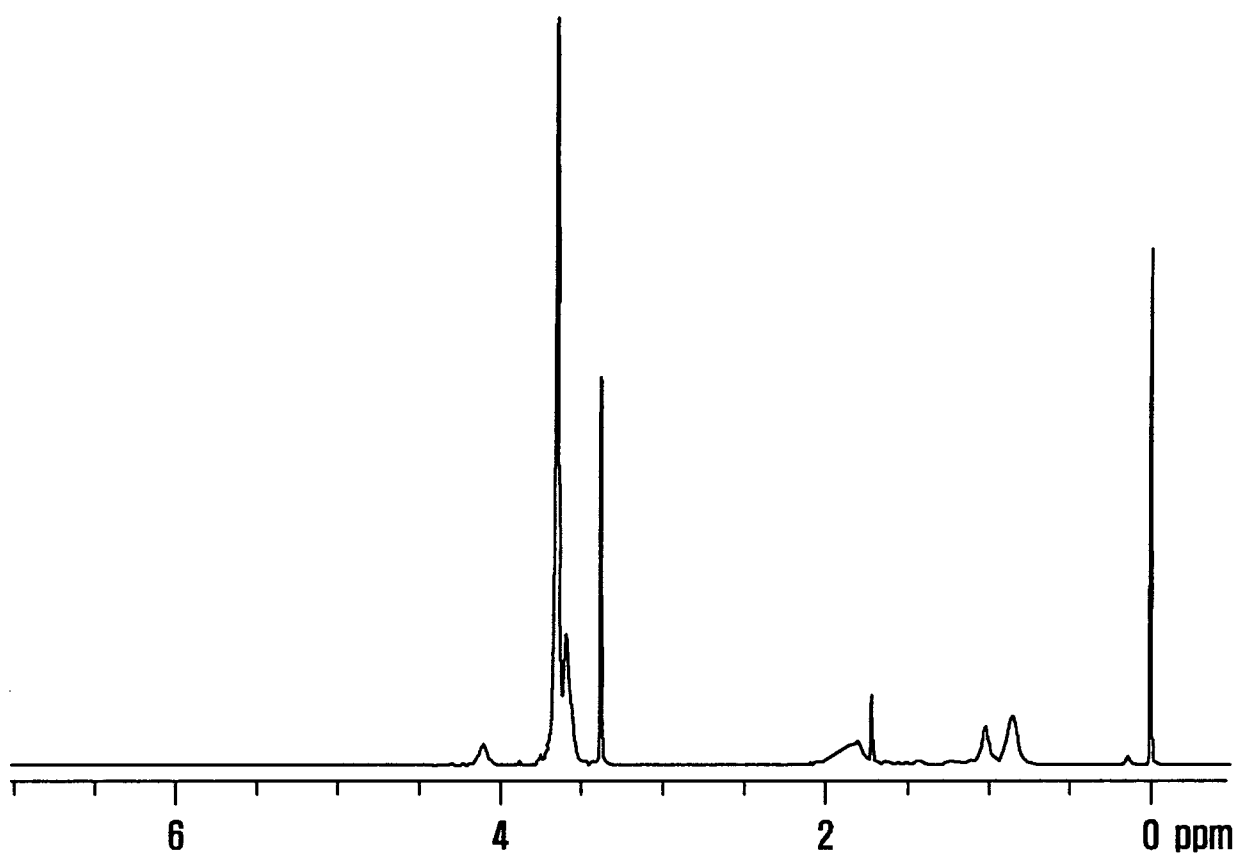
【도 1】



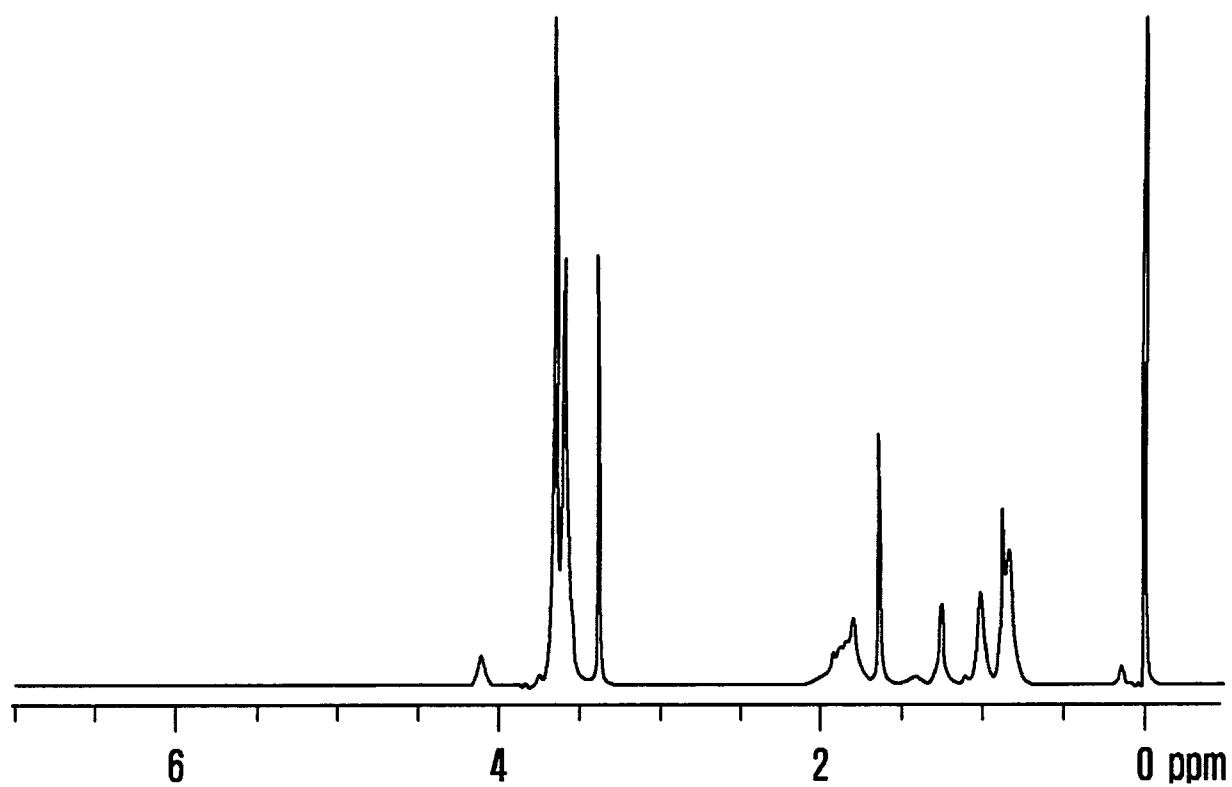
【도 2】



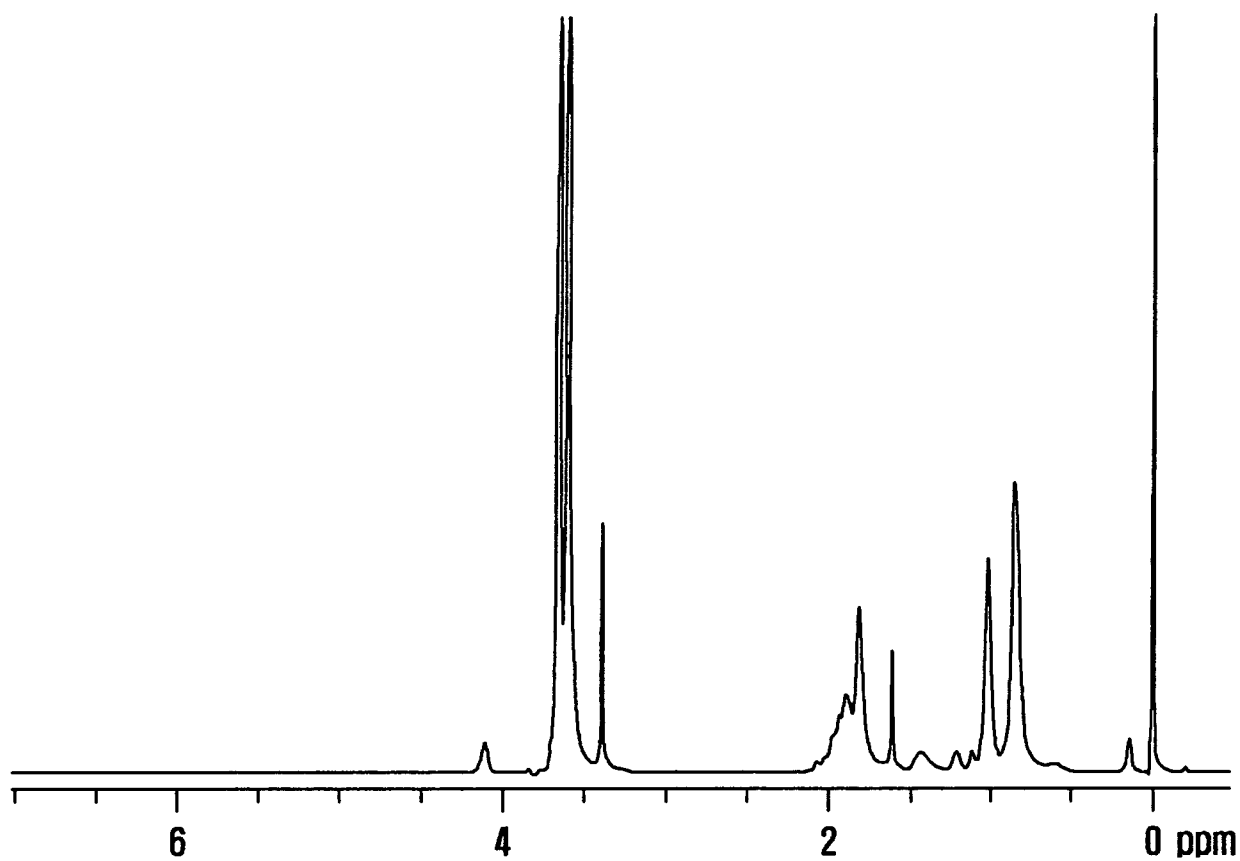
【도 3】



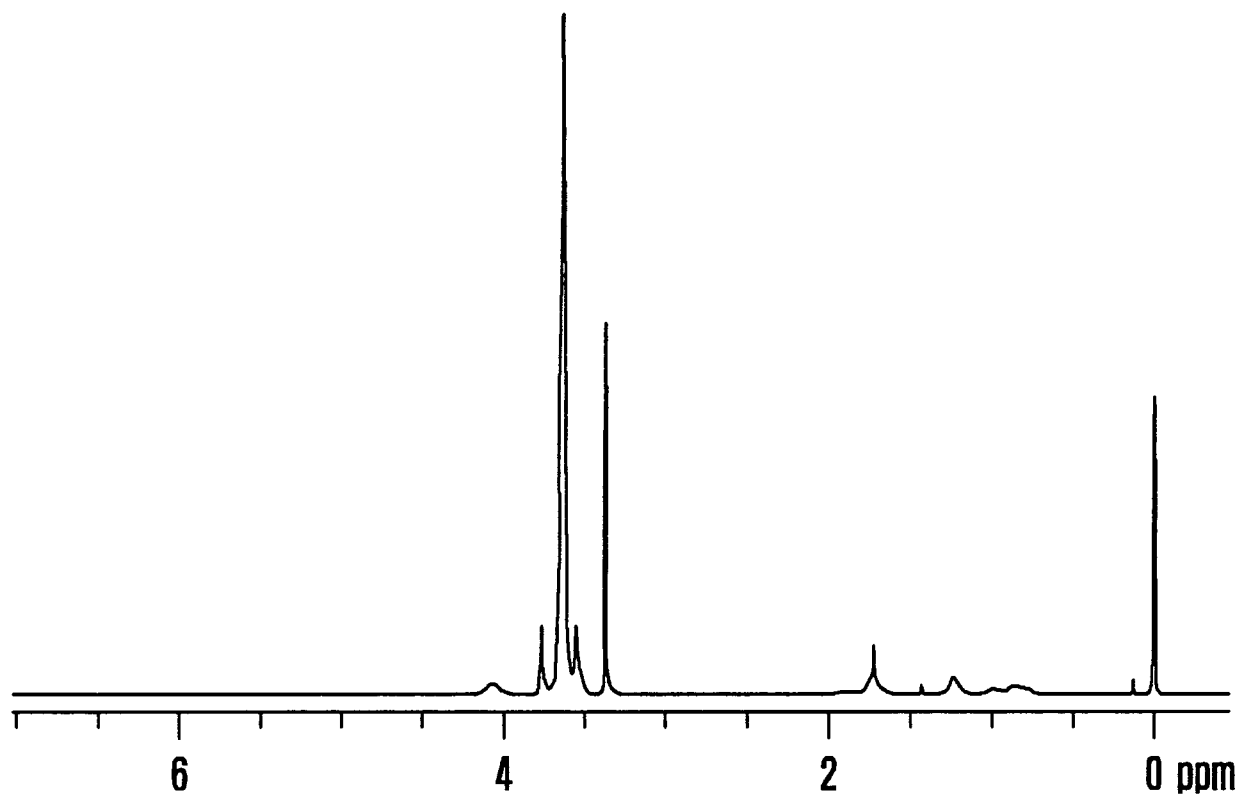
【도 4】



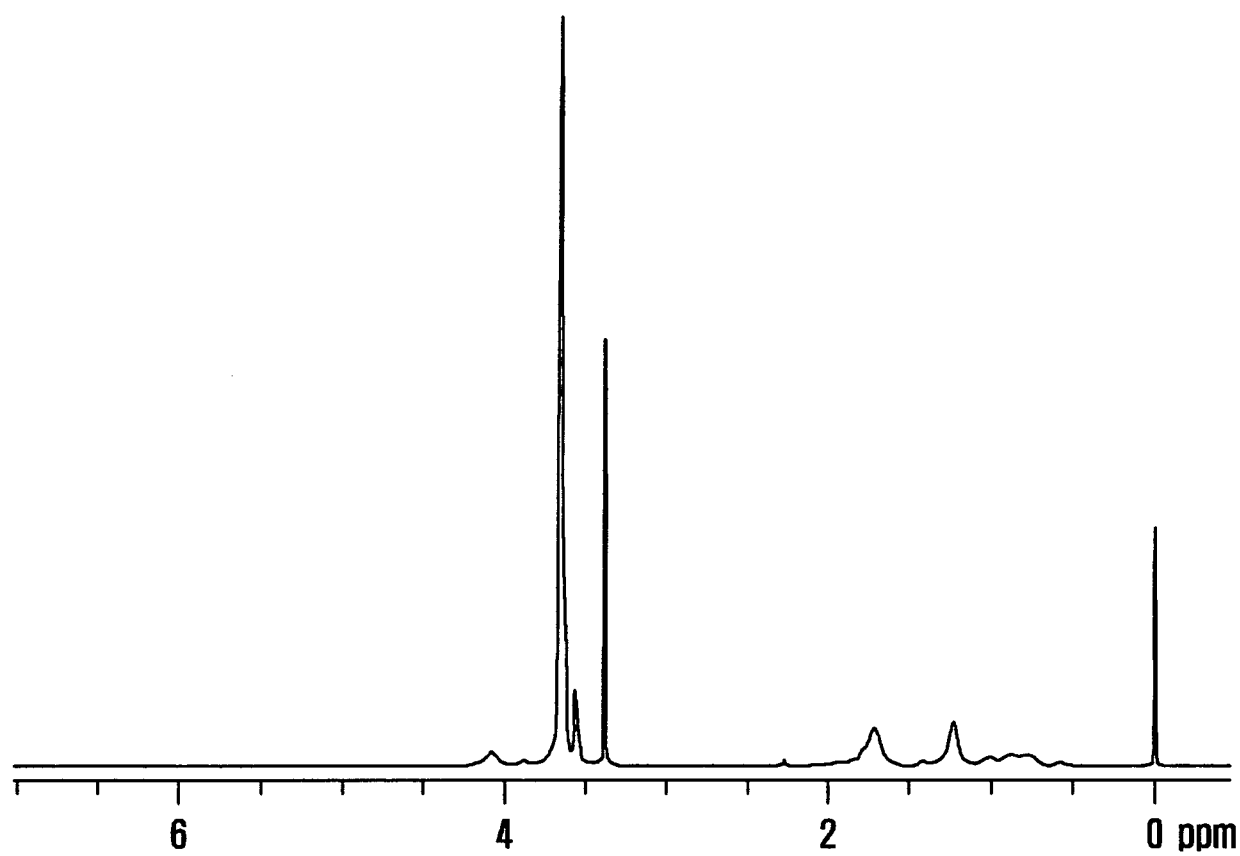
【도 5】



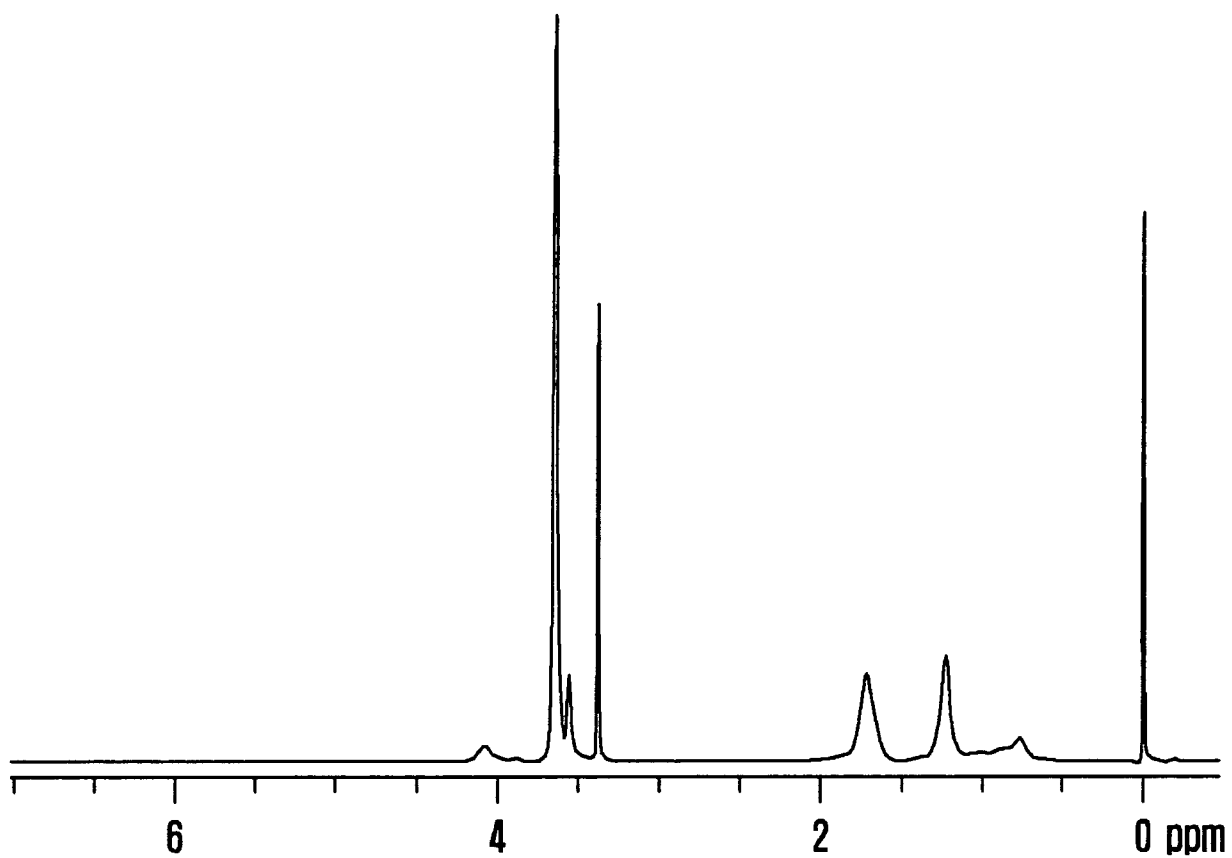
【도 6】



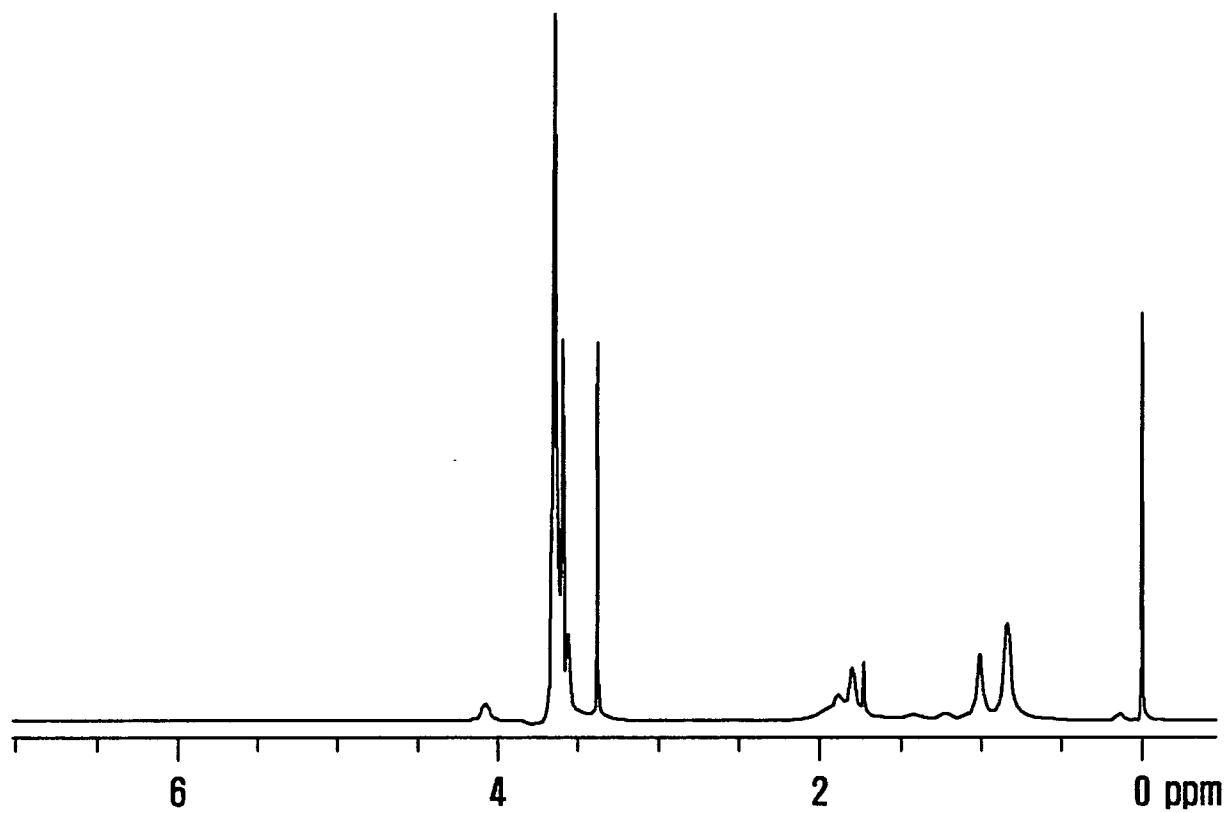
【도 7】



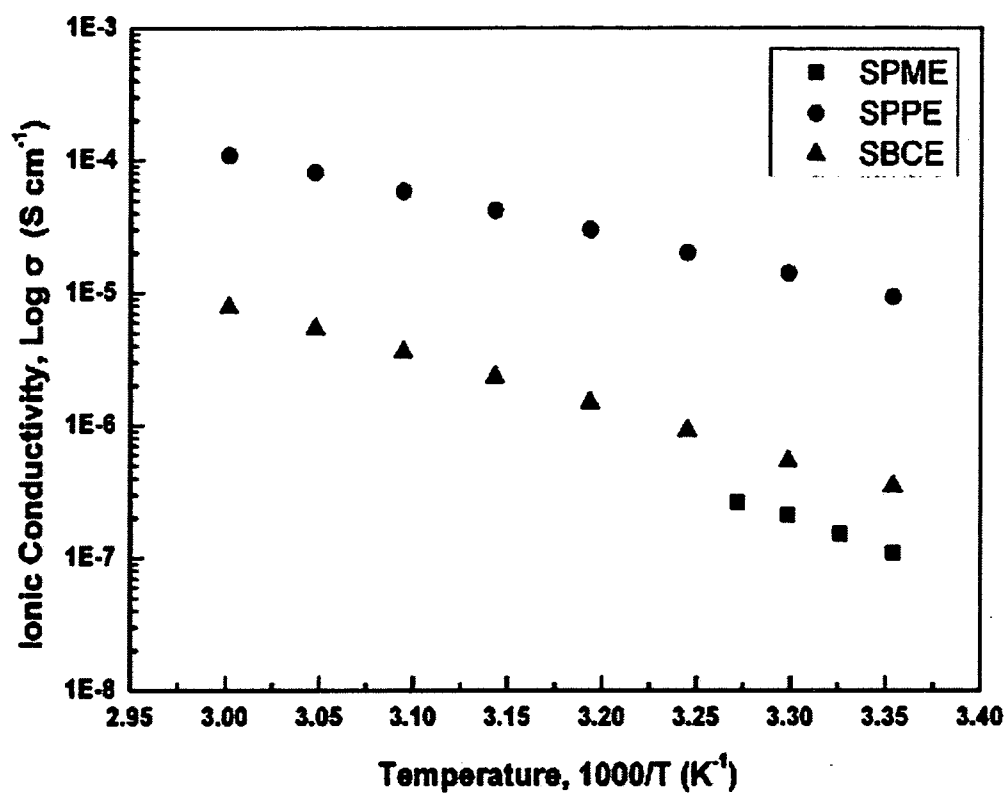
【도 8】



【도 9】



【도 10】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2011/002345**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C08F 299/08(2006.01)i, C08F 283/12(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, H01M 10/0565(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)

C08F 299/08

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords :star, polymers, POSS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	RICARDO O.R.COSTA et al. Organic/Inorganic Nanocomposite Star Polymers via Atom Transfer Radical Polymerization, July 2001	1-5
Y	See pages 5398-5402	13-16
Y	D GNANASEKARAN et al. Developments of polyhedral oligomeric silsesquioxanes, June 2009, see pages 438-457	13-16
A	JEFFREY PYUN et al. The Synthesis of Hybrid Polymers Using Atom Transfer Radical Polymerization, December 1999 See the whole documents	1-19
A	ELDA MARKOVIC et al. Synthesis of POSS-Methyl Methacrylate-Based CrossLinked Hybrid Materials, August 2008 See the whole documents	1-19



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

12 JANUARY 2012 (12.01.2012)

Date of mailing of the international search report

19 JANUARY 2012 (19.01.2012)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 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/KR2011/002345

Patent document
cited in search report

Publication
date

Patent family
member

Publication
date

NONE

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) <i>C08F 299/08(2006.01)i, C08F 283/12(2006.01)i, C08F 20/10(2006.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i, H01M 10/0565(2010.01)i</i>		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) C08F 299/08 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드:star,polymer,POSS		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	RICARDO O.R.COSTA et al. Organic/Inorganic Nanocomposite Star Polymers via Atom Transfer Radical Polymerization, July 2001	1-5
Y	see pages 5398-5402	13-16
Y	D GNANASEKARAN et al. Developments of polyhedral oligomeric silsesquioxanes, June 2009, see pages 438-457	13-16
A	JEFFREY PYUN et al. The Synthesis of Hybrid Polymers Using Atom Transfer Radical Polymerization, December 1999 see the whole documents	1-19
A	ELDA MARKOVIC et al. Synthesis of POSS-Methyl Methacrylate-Based CrossLinked Hybrid Materials, August 2008 see the whole documents	1-19
☐ 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 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2012년 01월 12일 (12.01.2012)		국제조사보고서 발송일 2012년 01월 19일 (19.01.2012)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 정부대전청사 팩스 번호 82-42-472-7140		심사관 김은정 전화번호 042 481 8388

국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

없음