



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월17일  
(11) 등록번호 10-1798851  
(24) 등록일자 2017년11월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
G02F 1/15 (2006.01) E06B 9/24 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
G02F 1/1525 (2013.01)  
E06B 9/24 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-0139117  
(22) 출원일자 2015년10월02일  
심사청구일자 2015년10월02일  
(65) 공개번호 10-2017-0039925  
(43) 공개일자 2017년04월12일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR101027120 B1\*  
(뒷면에 계속)  
전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자  
명지대학교 산학협력단  
경기도 용인시 처인구 명지로 116 (남동, 명지대학교)  
(72) 발명자  
김현  
경기도 성남시 분당구 백현로 234 (정자동, 한솔마을한일아파트) 306동 1702호  
존 마크 푸구안  
경기도 용인시 처인구 명지로 116 제2공학관 8846호  
(74) 대리인  
특허법인다울

심사관 : 차건속

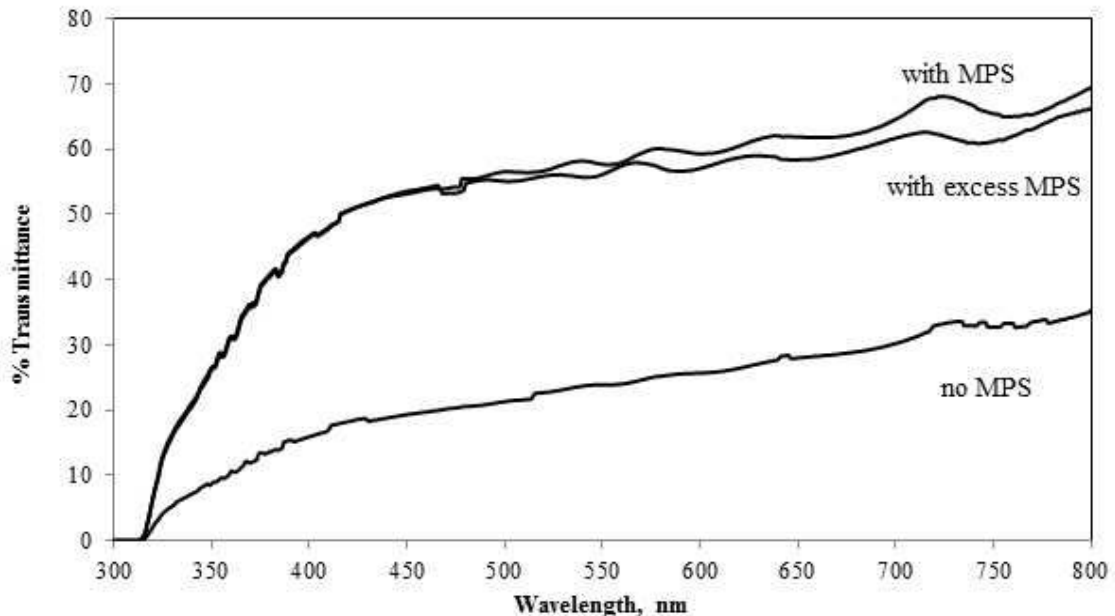
(54) 발명의 명칭 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 하이브리드 전해질에 관한 것으로, PVDF의 공중합체 재질인 기지; 리튬 이온을 포함하는 이온 공급원; 및 나노필러로서의 ZrO<sub>2</sub> 나노분말을 포함하여 구성되며, 상기 ZrO<sub>2</sub>가 비닐기를 함유하는 분산제에 의해서 고르게 분산되어 상기 기지에 공유 결합된 상태인 것을 특징으로 한다.

(뒷면에 계속)

대표도 - 도15



본 발명은, ZrO<sub>2</sub> 나노필러가 첨가됨으로써, 이온 전도도가 향상된 하이브리드 전해질을 제공할 수 있는 효과가 있다.

또한, 본 발명은 분산제를 이용하여 ZrO<sub>2</sub> 나노필러를 고르게 분산시킴으로써, 하이브리드 전해질의 광 투과율을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

나아가, 전해질의 이온 전도도와 광 투과율이 향상시킴으로써 에너지효율 창문에 적합한 하이브리드 전해질을 제공할 수 있는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

E06B 2009/2411 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120045915 A\*

KR1020140127114 A\*

KR101544489 B1

Poly(vinylidene fluoride) grafted with Poly(vinylidene fluoride) grafted with unctinal membranes(2008,08,14), Reactive & Functional Polymers 68 (2008) 1499-1506

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014R1A2A2A01004352

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구지원사업(핵심)

연구과제명 이산화탄소 동시 포집/전환용 이온성 액체 담지 나노복합체의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 명지대학교

연구기간 2014.05.01 ~ 2017.04.30

공지예외적용 : 있음

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

스마트 윈도우용 하이브리드 전해질로서,  
 PVDF의 공중합체 재질인 기지;  
 리튬 이온을 포함하는 이온 공급원; 및  
 나노필러로서의  $ZrO_2$  나노분말을 포함하여 구성되며,  
 상기  $ZrO_2$ 가 비닐기를 함유하는 분산제에 의해서 고르게 분산되어 상기 기지에 공유 결합된 상태이고,  
 상기  $ZrO_2$ 가 0.5 ~ 3 wt% 범위로 포함된 것을 특징으로 하는 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,  
 상기  $ZrO_2$  나노분말의 크기가 5~20nm인 것을 특징으로 하는 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질.

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,  
 상기 PVDF의 공중합체가 -CF<sub>3</sub> 펜던트기를 갖는 것을 특징으로 하는 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질.

#### 청구항 5

청구항 4에 있어서,  
 상기 PVDF의 공중합체가 PVdF-HFP 공중합체인 것을 특징으로 하는 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질.

#### 청구항 6

청구항 1에 있어서,  
 상기 이온 공급원이  $LiCF_3SO_3$  인 것을 특징으로 하는 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질.

### 청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 이온 공급원이 5~20wt% 범위로 첨가된 것을 특징으로 하는 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질.

### 청구항 8

청구항 1에 있어서,

가소제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질.

### 청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 가소제가 프로필렌카보네이트인 것을 특징으로 하는 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질.

### 청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 가소제가 10~20wt% 범위로 첨가된 것을 특징으로 하는 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질.

### 청구항 11

스마트 윈도우용 하이브리드 전해질의 제조방법으로서,

가소제와 이온 공급원 및 PVDF의 공중합체를 용매에 용해하는 단계;

제조된 용액에  $ZrO_2$  나노분말 및 분산제를 첨가하여 혼합하는 단계; 및

상기 용액을 건조하여 용매 및 수분을 제거하는 단계를 포함하여 구성되며,

상기 분산제가 비닐기를 함유하는 리간드이고,

상기 전해질에  $ZrO_2$ 가 0.5 ~ 3 wt% 범위로 포함된 것을 특징으로 하는, 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질의 제조방법.

### 청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 분산제가 MPS(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)인 것을 특징으로 하는 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질의 제조방법.

### 청구항 13

청구항 11에 있어서,

상기 분산제 리간드와 상기  $ZrO_2$ 의 몰비가 0.01:1 ~ 0.1:1 범위인 것을 특징으로 하는 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 스마트 윈도우용 하이브리드 전해질의 제조방법.

#### 청구항 14

대향하여 마주하고 있는 2개의 전극;

상기 전극의 사이에 배치되는 전기변색 조성물층; 및

상기 전기변색 조성물층과 전극 사이에서 전기를 전달하는 전해질로 구성되며,

상기 전해질이 청구항 1, 청구항 3 내지 청구항 10 중 하나의 하이브리드 전해질인 것을 특징으로 하는 에너지 효율 창문.

#### 발명의 설명

##### 기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 전해질에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 에너지효율 창문(스마트 윈도우)에 적합하도록 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 고분자 전해질에 관한 것이다.

##### 배경 기술

[0002] 일반적으로 에너지효율 창문은 스마트 윈도우(smart window)로 불리며, 패널을 통과하는 빛의 양을 제어함으로써, 에너지 효율을 높이고 실내의 편안함을 제공하는 창문이며, 전기를 이용하여 색의 변화를 유발하는 전기변색소자를 이용하는 에너지효율 창문이 실용화되고 있다.

[0003] 전기변색소자(electrochromic device: ECD)란 전기장의 인가에 따라 전기적인 산화 환원 반응에 의해 전기 변색 물질의 색상이 변화되어 광투과 특성을 변경하는 소자를 지칭한다. 상기 전기 변색 소자를 활용한 응용 제품 중 가장 성공적인 제품으로는 야간에 후면에서의 빛의 눈부심을 자동으로 조절해 주는 자동차용 후사경, 빛의 강도에 따라 자동적으로 조절될 수 있는 창문인 스마트 윈도우(smart window)가 있다. 스마트 윈도우는 일사량이 많을 경우 빛의 양을 줄이기 위해서 더 어두운 색조로 변하게 되며, 흐린 날에는 밝은 색조로 변화함으로써 에너지 절약 효율이 뛰어난 특성이 있다. 또한 전광판이나 전자북(e-book) 등의 디스플레이 등에 응용하고자 하는 개발이 지속적으로 이루어지고 있다.

[0004] 전기 변색 소자를 이루는 전기 변색층은 환원 착색 물질과 산화 착색 물질로 나뉘어지는데, 환원 착색 물질은 전자를 얻을 때 착색이 되는 물질로서, 대표적으로 텅스텐 산화물이 많이 연구되고 있다. 반대로 산화 착색 물질은 전자를 잃을 때 착색이 되는 물질로서, 대표적인 예로는 니켈 산화물이나 코발트 산화물 등이 있다. 그 외에도 대표적인 전기 변색 물질로는  $V_2O_5$ ,  $Ir(OH)_x$ ,  $NiO_xH_y$ ,  $TiO_2$ ,  $MoO_3$  등의 무기 금속 산화물과 PEDOT(poly-3,4-ethylenedioxythiophene), 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리아졸렌, 폴리티오펜, 폴리피리딘, 폴리인돌, 폴리카바졸, 폴리아진, 폴리퀴논 등의 전도성 고분자가 있으며, 비올로겐, 안트라퀴논, 페노시아아진 등의 유기 변색 물질이 있다.

[0005] 전해질은 이온의 흐름 및 이온 교환을 통해서 전기 변색 물질과 전극 사이에 전기적 접촉을 유지하는 것으로서, 전기변색소자에 필수적인 구성요소이다. 전해질은 액체 전해질, 세라믹 전해질, 무기 고체 전해질 및 고분자 전해질 등으로 분류할 수 있으며, 최근 전기변색소자에 적합한 가공성과 기계적 강도 및 작동 온도 등을 가지는 고분자 전해질에 대한 관심이 높다.

[0006] 또한 고분자 전해질은 고체 고분자 전해질, 겔 고분자 전해질, 폴리전해질 및 하이브리드 전해질로 분류될 수 있으며, 하이브리드 전해질의 경우 나머지 전해질에 비하여 높은 이온 전도도를 나타낸다. 최근 하이브리드 전해질의 중합체 기지로서 관심이 높은 재질은 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile, PAN), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA) 및 폴리불화비닐리덴(polyvinylidene fluoride, PVDF) 등이 있다. 특히, PVDF는 높은 기계적 강도와 함께 전하 밀도를 높일 수 있는 염의 이온화에 도움이 되는 높은 유전 상수를 가지고 있기 때문에, 전해질을 구성하는 기지로서 관심이 높다. 하지만, PVDF는 반결정성(semi-crystalline)의 특성을 나타내어, 리튬이온과 함께 동작하는 것에 어려움이

있다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-0718444

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 에너지효율 창문(스마트 윈도우)에 적합하도록 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 고분자 전해질을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 하이브리드 전해질은, PVDF의 공중합체 재질인 기지; 리튬 이온을 포함하는 이온 공급원; 및 나노필러로서의 ZrO<sub>2</sub> 나노분말을 포함하여 구성되며, 상기 ZrO<sub>2</sub>가 비닐기를 함유하는 분산제에 의해서 고르게 분산되어 상기 기지에 공유 결합된 상태인 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명은 PVDF의 공중합체에 이온공급원과 함께 높은 유전율의 나노필러인 ZrO<sub>2</sub> 나노분말을 사용하여 이온 전도도를 높임과 동시에, 분산제를 사용하여 나노필러의 분산성을 높임으로써 광 투과율도 향상시킬 수 있었다.

[0011] 이때, ZrO<sub>2</sub>가 0.5~3 wt% 범위로 포함된 것이 바람직하며, 이 범위보다 적게 포함된 경우에는 이온 전도도 상승의 효과가 적어지고, 이보다 많이 포함된 경우에는 투과율이 나빠져서 에너지효율 창문(스마트 윈도우)에 적용하기 어렵다. 또한, ZrO<sub>2</sub> 나노분말의 크기가 5~20nm인 것이 바람직하며, 이보다 작은 경우에는 제조비용이 상승하는 단점이 있고, 이보다 큰 경우에는 나노필러로서의 효과가 감소하는 단점이 있다.

[0012] PVDF의 공중합체가 -CF<sub>3</sub> 펜던트기를 갖는 것이 좋으며, 특히 PVdF-HFP 공중합체인 것이 바람직하다.

[0013] 이온 공급원으로는 리튬이온을 공급하는 LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> 인 것이 바람직하다. PVdF는 반결정성에 의해서 리튬이온의 흐름이 원활하지 못하였으나, 본 발명은 나노 필러를 사용하여 리튬이온을 제공하는 이온 공급원에 적합하게 되었다.

[0014] 이온 공급원은 5~20wt% 범위로 첨가된 것이 바람직하며, 이보다 적게 포함하는 경우에는 캐리어로서의 이온이 부족하여 전도도가 낮아지고, 이보다 많이 포함하는 경우에는 기계적 물성이 나빠지는 단점이 있다.

[0015] 이때, 가소제를 10~20wt% 범위로 포함하는 것이 좋으며, 특히 프로필렌카보네이트 포함하는 것이 바람직하다.

[0016] 본 발명의 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 하이브리드 전해질을 제조하는 방법은, 가소제와 이온 공급원 및 PVDF의 공중합체를 용매에 용해하는 단계; 상기 용액에 ZrO<sub>2</sub> 나노분말 및 분산제를 첨가하여 혼합하는 단계; 및 상기 용액을 건조하여 용매 및 수분을 제거하는 단계를 포함하여 구성되며, 상기 분산제가 비닐기를 함유하는 리간드인 것을 특징으로 한다.

[0017] 분산제는 MPS(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)일 수 있으며, 분산제 리간드와 상기 ZrO<sub>2</sub>의 몰비가 0.01:1 ~ 0.1:1 범위인 것이 바람직하다. 이 비율에서 분산제의 효율이 가장 높으며, 이보다 많은 양의 분산제를 사용하는 경우에 전해질의 특징이 나빠진다.

[0018] 본 발명의 에너지효율 창문은, 대향하여 마주하고 있는 2개의 전극; 상기 전극의 사이에 배치되는 전기변색 조성물층; 및 상기 전기변색 조성물층과 전극 사이에서 전기를 전달하는 전해질을 포함하여 구성되며, 앞서 설명한 ZrO<sub>2</sub> 나노필러와 분산제를 포함하여 이온 전도성과 광학 투과도가 증진된 하이브리드 전해질을 사용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 에너지효율 창문은 상기한 본 발명의 하이브리드 전해질을 사용하는 것을 제외하고, 에너지효율 창문에 대하여 가능한 모든 기술이 적용될 수 있으므로, 자세한 설명은 생략한다.

**발명의 효과**

- [0019] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, ZrO<sub>2</sub> 나노필러가 첨가됨으로써, 이온 전도도가 향상된 하이브리드 전해질을 제공할 수 있는 효과가 있다.
- [0020] 또한, 본 발명은 분산제를 이용하여 ZrO<sub>2</sub> 나노필러를 고르게 분산시킴으로써, 하이브리드 전해질의 광 투과율을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [0021] 나아가, 전해질의 이온 전도도와 광 투과율이 향상시킴으로써 에너지효율 창문에 적합한 하이브리드 전해질을 제공할 수 있는 효과가 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0022] 도 1은 본 실시예에 따라 제조된 ZrO<sub>2</sub>에 대한 XRD 분석결과이다.
- 도 2는 ZrO<sub>2</sub> 분말의 입자크기 분포를 나타낸 결과이다.
- 도 3은 본 실시예에 따라 제조된 ZrO<sub>2</sub>에 대한 FT-IR 스펙트럼이다.
- 도 4는 이온공급원의 첨가량에 따른 하이브리드 전해질의 이온 전도도를 표시한 그래프이다.
- 도 5는 가소제의 첨가량에 따른 하이브리드 전해질의 이온 전도도를 표시한 그래프이다.
- 도 6은 나노필러의 첨가량에 따른 하이브리드 전해질의 이온 전도도를 나타낸다.
- 도 7은 하이브리드 전해질의 제조에 사용된 PVdF-HFP의 XRD 분석결과이다.
- 도 8은 가소제의 첨가에 따른 XRD 분석결과이다.
- 도 9는 가소제의 첨가량에 따른 XRD 분석결과이다.
- 도 10은 나노필러의 첨가에 따른 XRD 분석결과이다.
- 도 11 내지 도 13은 하이브리드 전해질에 대한 EDX 분석결과이다.
- 도 14는 하이브리드 전해질에 대한 광 투과성을 평가한 결과이다.
- 도 15는 분산제의 첨가에 따른 하이브리드 전해질에 대한 광 투과성을 평가한 결과이다.
- 도 16은 MPS로 기능화된 ZrO<sub>2</sub>의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 17은 MPS 첨가에 따른 하이브리드 전해질의 이온 전도도의 변화를 측정한 결과이다.
- 도 18은 MPS 첨가에 따른 XRD 분석결과를 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0023] 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 실시예를 상세히 설명한다.
- [0024] 다음의 과정으로 본 실시예의 하이브리드 전해질을 제조하였다.
- [0025] 먼저, 하이브리드 전해질의 나노필러(nanofiller)로서 사용될 ZrO<sub>2</sub> 나노분말을 제조하였다. 이때, ZrO<sub>2</sub>는 나노결정질(nanocrystalline)로 구성하였으며, 나노결정질은 성장된 결정의 크기가 나노 단위로 미세한 물질이다. 결정성이 높고 결정의 크기가 미세할수록 투과성이 높아지기 때문에 나노결정질의 ZrO<sub>2</sub> 나노분말을 제조하여 사용하였다.
- [0026] 구체적으로 지르코늄(IV) 이소프로폭사이드(Zirconium(IV) isopropoxide, 순도 99.9%) 5g과 벤질 알코올(benzyl alcohol, 98%이상) 75ml을 스테인리스 스틸 반응기에 혼합하고, 벤치탑 초임계 반응기 시스템에 밀봉 배치한 상태로 200rpm으로 교반하면서 210℃의 온도로 3일동안 가열하였다. 반응기를 냉각하여 수득된 백색의 물질이 분산된 액체를 고속 원심 분리기에서 15000rpm의 속도로 30분간 원심분리하여 벤질 알코올을 분리하였다. 침전물에 포함된 과량의 용매를 제거하기 위하여, 무수 에탄올을 첨가한 상태에서 초음파 처리 및 원심 분리 공정을 2회 수행하였다. 수득된 ZrO<sub>2</sub> 나노분말은 진공 상태에서 80℃의 온도로 24시간 동안 건조하였으며, 건조기에서

보관하였다.

[0027] 그리고 가소제인 프로필렌카보네이트(PC)와 이온공급원인  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 를 용매인 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF)에 용해하고 15분간 교반하였다. 이러한 용액에 PVdF-HFP(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))를 조금씩 첨가하면서 지속적으로 교반하여 균질화된 용액을 얻었다.

[0028] 그리고  $\text{ZrO}_2$  분말을 첨가하고 2시간 동안 교반하였으며, 최종적으로 1시간 동안 초음파처리하여  $\text{ZrO}_2$ 가 균일하게 분산된 현탁액을 제조하였다.

[0029] 이러한 현탁액을 사용하여 캐스팅법을 수행한 뒤에 건조하여 용매인 DMF와 수분을 모두 제거하였다. 완전한 제거를 위하여,  $60^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 예비 건조를 수행한 뒤에, 진공 상태에서  $90^\circ\text{C}$ 의 온도로 24시간동안 건조하였다. 제조된 하이브리드 전해질은 건조기에서 보관하였다.

[0030] 표 1은 상기한 방법으로 제조된 하이브리드 전해질의 구성을 나타낸다. 각 수치는 무게(단위 g)이다.

표 1

Membrane	PVdF-HFP	PC	$\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	$\text{ZrO}_2$	DMF
S0	0.48	0	0.8	0	2.4
S1	0.48	1.04	0.8	0	2.4
S2	0.48	1.04	0.8	0.03	2.4
S3	0.48	1.04	0.8	0.08	2.4
S4	0.48	1.04	0.8	0.16	2.4
L80	0.48	1.04	0.8	0.3	2.4
L250	0.48	1.04	0.25	0.3	2.4
L350	0.48	1.04	0.35	0.3	2.4
PC0	0.48	0	0.8	0.3	2.4
PC500	0.48	0.50	0.8	0.3	2.4
PC1040	0.48	1.04	0.8	0.3	2.4

[0032] 한편,  $\text{ZrO}_2$ 의 분산성을 향상시키기 위한 분산제로서 비닐기를 포함하는 리간드인 MPS(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)를 추가하여 하이브리드 전해질을 제조하였으며, 각각의 중량(단위:g)을 표 2에 나타내었다.

표 2

Membrane	PVdF-HFP	PC	$\text{LiCF}_3\text{SO}_3$	$\text{ZrO}_2$	DMF	MPS
no MPS	0.48	0	0.8	0.03	2.4	0
with MPS	0.48	1.04	0.8	0.03	2.4	0.006
with excess MPS	0.48	1.04	0.8	0.03	2.4	0.011

[0034] 과량의 MPS(with excess MPS)는 바람직한 리간드와  $\text{ZrO}_2$ 의 몰비인 0.1:1 보다 많은 양의 MPS를 사용한 경우이다.

[0035] 도 1은 본 실시예에 따라 제조된  $\text{ZrO}_2$ 에 대한 XRD 분석결과이고, 도 2는  $\text{ZrO}_2$  분말의 입자크기 분포를 나타낸 결과이다.

[0036] 도시된 것과 같이, 제조된 나노분말은 JCPDS 37-1484 표준 데이터에 일치하여 순수한  $\text{ZrO}_2$ 임을 확인할 수 있다. 또한, (111) 반사에 대응된 Scherrer의 식에 기초한 입자의 크기는 11.66nm로 확인되어 나노결정상태임을 확인할 수 있으며, DLS(dynamic light scattering) 분석에 따른 평균 결정의 크기는 11.04nm로 측정되어 XRD 분석 결과와 일치하였다.

[0037] 나아가 도 2에 도시된 것과 같이, 본 실시예에서 제조된  $\text{ZrO}_2$  나노분말의 입자는 매우 좁은 입자크기 분포를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

- [0038] 도 3은 본 실시예에 따라 제조된  $ZrO_2$ 에 대한 FT-IR 스펙트럼이다.
- [0039] 도시된 것과 같이,  $1,536\text{cm}^{-1}$ 와  $1424.8\text{cm}^{-1}$ 의 주파수에서 두 개의 강한 흡수 대역이 나타났으나, 이를  $600^\circ\text{C}$ 에서 6시간동안 소성한 뒤에는 이러한 현상이 사라졌다.
- [0040]  $1,536\text{cm}^{-1}$ 와  $1424.8\text{cm}^{-1}$ 의 피크는 각각 카르복실레이트 그룹의 비대칭 진동과 대칭 진동 피크와 유사하다. 그리고  $718.9\text{cm}^{-1}$ 와  $3061.9\text{cm}^{-1}$ 에서의 피크는 각각 페닐기의 C-H 신축 진동 및 페닐기의 면외 C-H 진동에 대응하며, 나노분말의 표면에 페닐기 함유 유기 화학 종이 결합된 것을 나타낸다. 이는 나노 분말의 표면에 흡착된 벤조에이트 분자의 존재를 나타낸다.
- [0041]  $3.370\text{cm}^{-1}$ 에서 관찰되는 매우 넓은 피크는 수산기의 표면에 기인하며, 이 역시 소성 이후에는 사라졌다.
- [0042] 도 4는 이온공급원의 첨가량에 따른 하이브리드 전해질의 이온 전도도를 표시한 그래프이다.
- [0043] 이온공급원인  $LiCF_3SO_3$ 의 첨가량만을 달리한 L80, L250 및 L350에 대한 이온 전도도를 평가하였다. 도시된 것과 같이, 1.98wt%가 첨가된 L80에서  $4.6 \times 10^{-4}\text{S cm}^{-1}$ 를 나타냈던 이온 전도도가 8.14wt%가 첨가된 L150에서는  $3.42 \times 10^{-3}\text{S cm}^{-1}$ 까지 크게 증가하였다. 이러한 증가는 염의 증가로 인하여  $Li^+$  이온이 증가함으로써 전하 캐리어가 증가하였기 때문이다. 에너지효율 창문 등과 같이 전기변색소자에 사용되는 전해질에서 이온 전도도는 매우 중요한 특성이지만, 이온공급원인 염의 비율이 높아지면 기계적 강도가 감소하기 때문에 그 첨가량이 제한된다. 본 발명에서는 나노필러인  $ZrO_2$ 의 첨가를 통해서 이온공급원의 첨가량을 늘리지 않은 상태에서 이온 전도도를 높일 수 있었다.
- [0044] 도 5는 가소제의 첨가량에 따른 하이브리드 전해질의 이온 전도도를 표시한 그래프이다.
- [0045] 가소제인 PC의 첨가량만을 달리한 PC0, PC500 및 PC1040에 대한 이온 전도도를 평가하였다. 가소제를 사용하지 않은 PC0에서는  $1.97 \times 10^{-7}\text{S cm}^{-1}$ 의 매우 낮은 전도도를 나타내었으나, 14.3wt%의 PC가 첨가된 PC500에서는  $2.10 \times 10^{-4}\text{S cm}^{-1}$ 로 전도도가 증가하였으며, 25.8wt%의 PC가 첨가된 PC1040에서는 지속적으로 전도도가 증가하였다. 이러한 결과는 추후에 살펴보겠지만 가소제인 PC가 기지인 PVdF-HFP의 결정성에 변화를 주었기 때문이다.
- [0046] 도 6은 나노필러의 첨가량에 따른 하이브리드 전해질의 이온 전도도를 나타낸다.
- [0047] 나노필러인  $ZrO_2$ 의 첨가량만을 달리한 S1, S2, S3 및 S4에 대한 이온 전도도를 평가하였다. 나노필러인  $ZrO_2$ 를 첨가하면 이온 전도도가 증가하며, 0.74wt%가 첨가된 S2는  $5.68 \times 10^{-4}\text{S cm}^{-1}$ 로 나노필러가 없는 S1보다 높아진 결과이다. 또한, 3.85wt%가 첨가된 S4는  $1.78 \times 10^{-3}\text{S cm}^{-1}$ 로 이온 전도도가 더욱 많이 증가하였다.
- [0048] 이와 같은 이온 전도도의 증가 이유는 2가지이다. 먼저,  $ZrO_2$ 가 나노필러로서 작용하여 이온의 흐름에 방해가 되는 PVdF-HFP 기지의 결정화를 억제한 결과이다. 추후에 확인하겠지만 나노필러의 첨가로 인하여 PVdF-HFP 기지는 비정질 특성이 강화되며, 이온의 흐름이 원활해지기 때문에 이온 전도도가 높아진다. 이온 전도도 증가의 두 번째 이유는  $ZrO_2$ 의 높은 유전율에 의해서 이온공급원의 이온화를 강화한 결과이다. 높은 유전 상수를 가지는  $ZrO_2$ 를 첨가함으로써 이온의 밀도가 높아지며 결과적으로 이온 전도도가 향상된다. 이와 같이 나노필로서  $ZrO_2$  나노분말을 첨가하면 하이브리드 전해질의 이온전도도가 높아지지만,  $ZrO_2$ 의 함량이 높을수록 투과도가 낮아지는 단점이 있다. 또한  $ZrO_2$ 의 함량이 과도한 경우에는 오히려 이온 전도도가 낮아지는 현상이 발생하며, 이는  $ZrO_2$  나노분말의 응집에 의한 영향으로 생각된다.
- [0049] 도 7은 하이브리드 전해질의 제조에 사용된 PVdF-HFP의 XRD 분석결과이다.
- [0050] 본 실시예의 제조과정에서 사용된 PVdF-HFP는  $2\theta=18.4^\circ$ ,  $19.9^\circ$  및  $26.4^\circ$ 에서 피크가 관찰되었으며, 이들은 각각 (100)+(020), (110) 및 (021)면에 일치하는 값이다. 이러한 결과는 고분자가 결정성으로 성장된 구정(spherulites)이 지배적인 구조임을 나타낸다. 또한 주된 피크 외에 비정질에 가까운 모습을 나타내어, PVdF-HFP가 전반적으로 반결정성(semi-crystalline)의 특성을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0051] 도 8은 가소제의 첨가에 따른 XRD 분석결과이며, 도 9는 가소제의 첨가량에 따른 XRD 분석결과이다.

[0052] 도시된 것과 같이, 결정성 특징을 나타내는 피크가 가소제가 첨가되지 않은 S0에 비하여 가소제가 첨가된 S1에서 크게 감소하였으며, 이로부터 가소제인 PC의 첨가로 인하여 PVdf-HFP 기지의 결정화 특성이 감소하여 비정질에 가까워진 것을 확인할 수 있다. 나아가, PC의 함량이 PC500과 PC1040으로 증가할수록 PVdf-HFP 기지의 결정화 피크의 강도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과에서 PC의 첨가에 의한 이온 전도도의 증가는 PVdf-HFP 기지의 결정화가 억제된 결과임을 알 수 있다.

[0053] 도 10 나노필러의 첨가에 따른 XRD 분석결과이다.

[0054] 도시된 것과 같이, ZrO<sub>2</sub> 나노분말이 첨가되는 경우에 나노필러로서 작용하여 PVdf-HFP 기지의 결정화를 억제함으로써, 결정화 특성 피크의 강도가 크게 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0055] 도 11 내지 도 13은 하이브리드 전해질에 대한 EDX 분석결과이다.

[0056] 나노필러인 ZrO<sub>2</sub>의 첨가량만을 달리한 S2, S3 및 S4에 대하여 EDX 분석을 수행하였고, 주요 원소에 대한 비율(at%)을 표 3에 나타내었다.

표 3

Element	S2	S3	S4
C	37.23	38.31	39.3
O	5.83	6.65	8.05
F	55.32	53.08	50.05
Zr	1.62	1.96	2.6

[0058] ZrO<sub>2</sub> 나노분말의 첨가량이 많을수록 Zr와 O의 원자 비율이 높아지는 것을 확인할 수 있다.

[0059] 도 14는 하이브리드 전해질에 대한 광 투과성을 평가한 결과이다.

[0060] 광 투과성은 UV-VIS 분광에 의해서 평가되었으며, ITO-PET 기판의 한쪽 면에 하이브리드 전해질을 약 5 $\mu$ m의 두께로 도포하여 측정하였다.

[0061] 가소제와 나노필러를 모두 사용하지 않은 S0은 11%의 매우 낮은 투과율을 나타내었으며, 이는 반결정질의 PVdf-HFP 기지가 낮은 투과율을 나타내는 것과 일치한다. 가소제로서 PC를 첨가한 S1은 가소제에 의하여 결정성이 낮아진 결과로 50%까지 투과율이 증가하였다.

[0062] ZrO<sub>2</sub>가 첨가된 S2는 S1보다 감소한 35%의 투과율을 나타내었고, S3와 S4에서는 각각 35%와 22%의 투과율을 나타내었으며, S4에서 더욱 투과율이 감소하였다.

[0063] 도 15는 분산제의 첨가에 따른 하이브리드 전해질에 대한 광 투과성을 평가한 결과이다.

[0064] 분산제로서 MPS를 첨가한 결과, ZrO<sub>2</sub>만을 첨가한 경우에 비하여 2배 가까이 투과율이 증가하여 거의 70%에 가까운 투과율을 나타내고 있다. 한편, 과량의 MPS를 첨가하여도 투과율을 증가시키지는 않으며, 오히려 투과율이 조금 감소하는 결과를 나타내었다.

[0065] 이러한 결과는 분산제에 의해서 기능화된 ZrO<sub>2</sub>가 첨가되면, ZrO<sub>2</sub> 나노분말이 응집되는 현상이 감소하고, 고분자 기지와 ZrO<sub>2</sub> 사이의 상분리를 감소시키기 때문인 것으로 생각된다. 이러한 내용은 다음의 FT-IR 스펙트럼에서도 확인이 가능하다.

[0066] 도 16은 MPS로 기능화된 ZrO<sub>2</sub>의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.

[0067] 도시된 것과 같이, ZrO<sub>2</sub>나 MPS의 스펙트럼에서는 보이지 않았던 790~1100 cm<sup>-1</sup> 범위에서의 새로운 밴드가 나타났다. 이는 Si-O-Zr 결합에 의한 것으로서, MPS의 Si-O-CH<sub>3</sub>의 비대칭 신축 진동과 대칭 신축 진동에 대응하는 피크인 1081 cm<sup>-1</sup>와 814 cm<sup>-1</sup>를 대신한다. 한편, ZrO<sub>2</sub>에서 확인되는 1,424 cm<sup>-1</sup> 및 1,536 cm<sup>-1</sup> 피크는 기능화 뒤에도 남아있다. 이와 같이 비닐기를 포함하는 분산제는 유기체 내에서 나노분말의 안정화를 제공하고, 중합 공정에서 나노 분말들이 반응하게 하여 탄소-탄소 이중 결합을 통해서 고분자 기지에 나노분말이 공유 결합하도록

한다. 이러한 공유 결합에 의해서 나노분말은 고분자 기지에 안정적으로 고정되며, 나노분말과 고분자가 분리되는 것을 방지한다.

[0068] 도 17은 MPS 첨가에 따른 하이브리드 전해질의 이온 전도도의 변화를 측정한 결과이고, 도 18은 MPS 첨가에 따른 XRD 분석결과를 나타낸다.

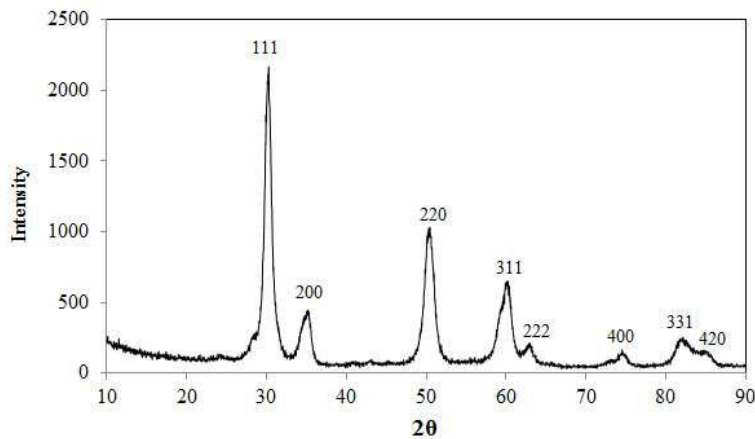
[0069] 도시된 것과 같이, 적절한 양의 MPS가 첨가된 경우에 약간 이온 전도도가 감소하였으나, 과량의 MPS가 첨가된 경우에는 이온 전도도가 크게 감소하였다. 따라서 하이브리드 전해질로서의 사용을 위해서는 적절한 양의 MPS를 첨가하여야함을 확인할 수 있다.

[0070] 그리고 MPS의 첨가에 의해서 나노분말의 분산도가 높아진 뒤에 고분자 기지에 고정되기 때문에, 나노필러가 고분자 기지의 결정화를 억제하는 특성을 여전히 나타내었다.

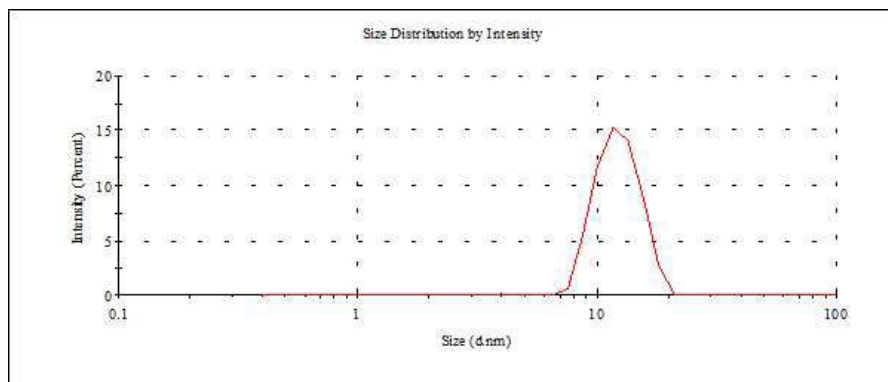
[0071] 이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허청구범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

**도면**

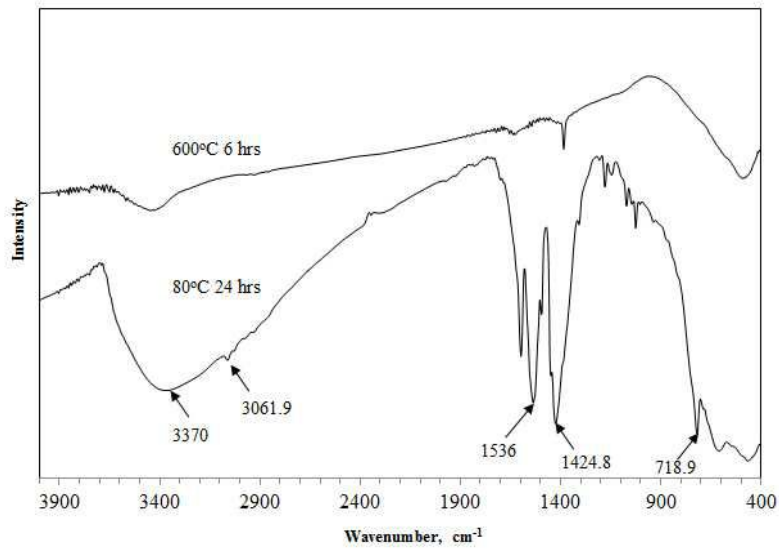
**도면1**



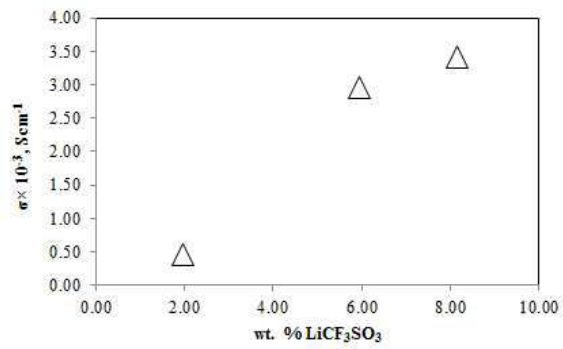
**도면2**



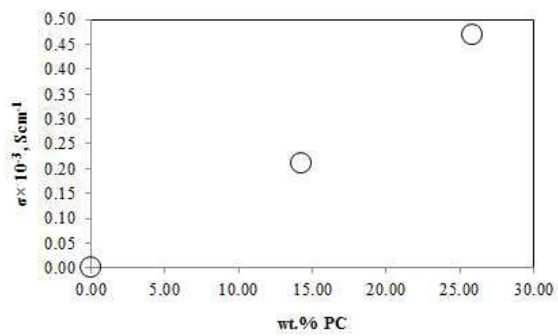
도면3



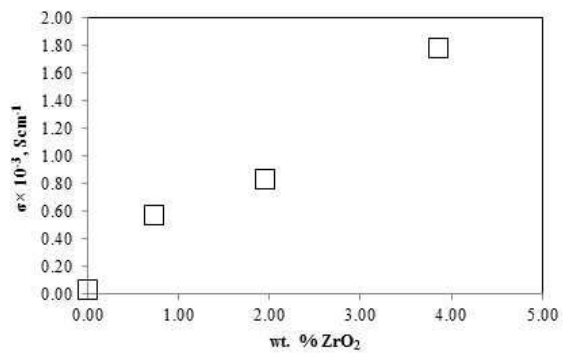
도면4



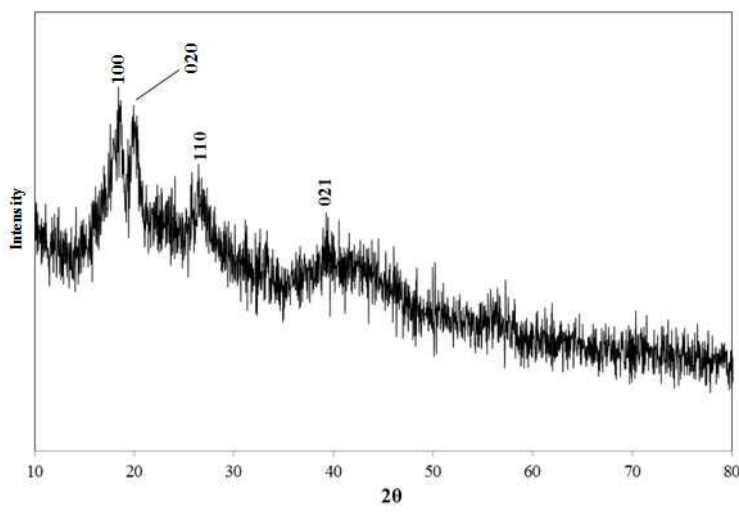
도면5



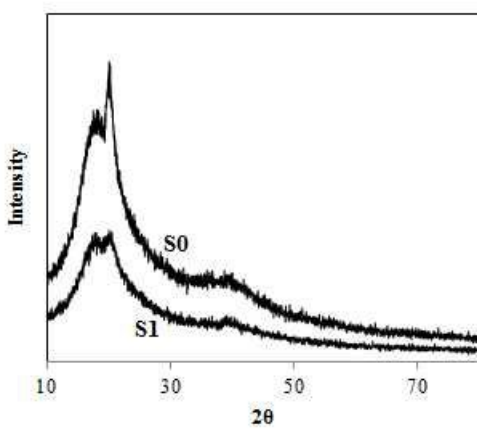
도면6



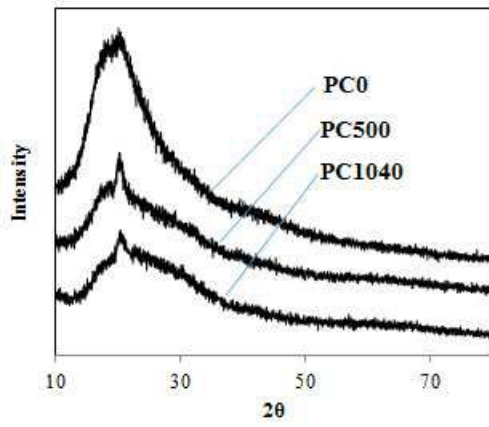
도면7



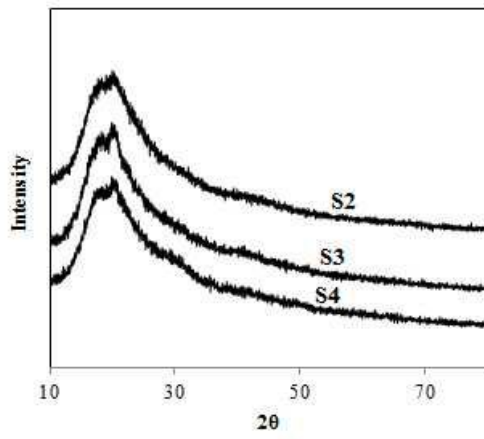
도면8



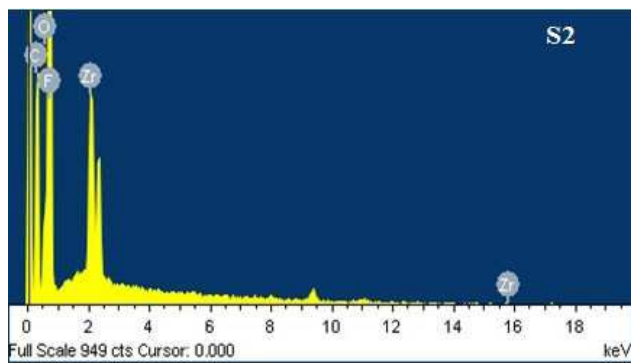
도면9



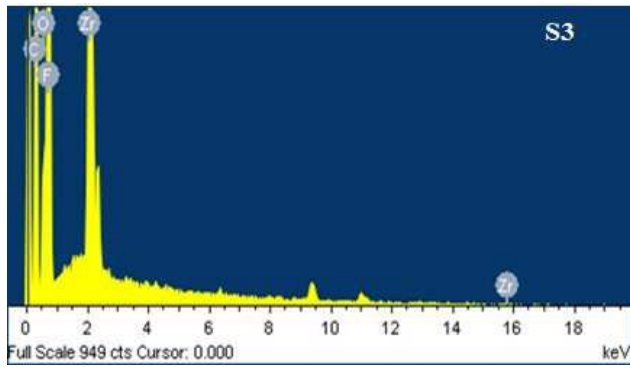
도면10



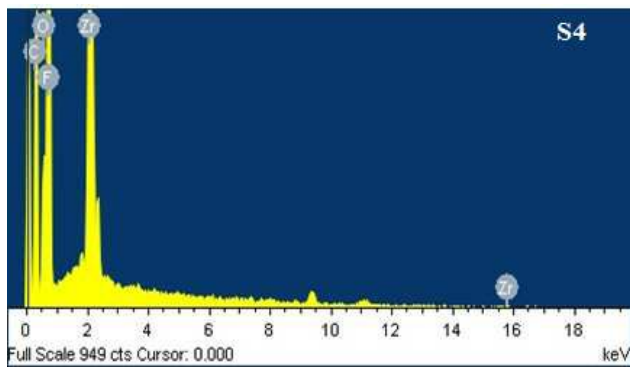
도면11



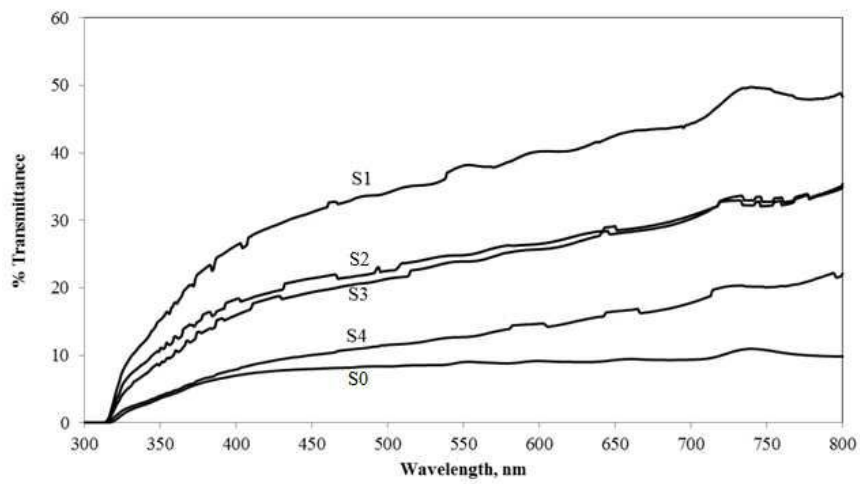
도면12



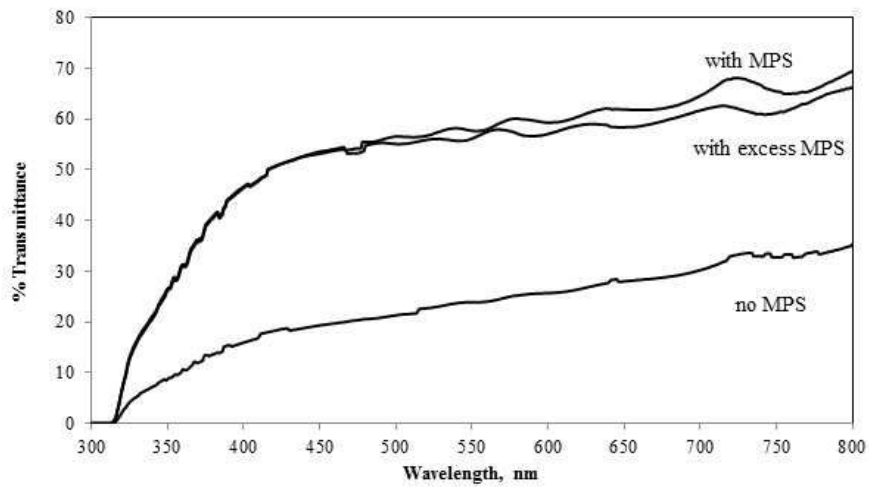
도면13



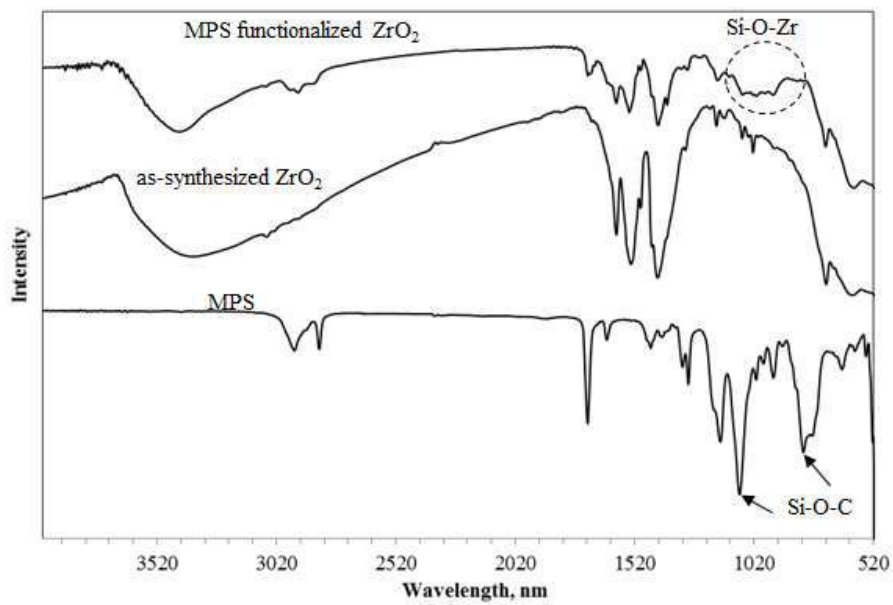
도면14



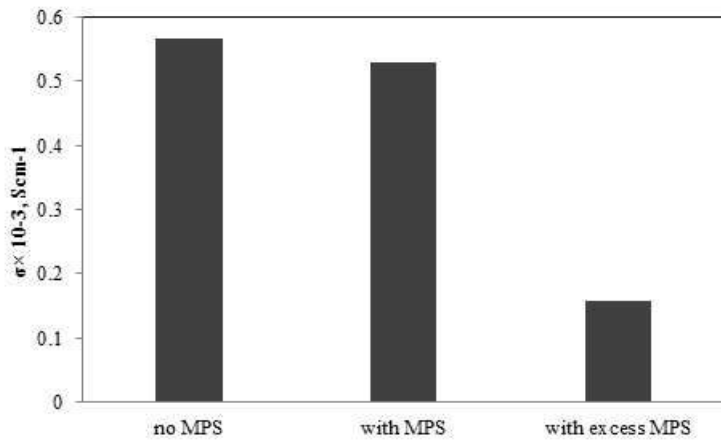
도면15



도면16



도면17



도면18

