



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월24일
 (11) 등록번호 10-1801234
 (24) 등록일자 2017년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G02F 1/15 (2006.01) G02F 1/1343 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 G02F 1/1525 (2013.01)
 G02F 1/1343 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0139118
 (22) 출원일자 2015년10월02일
 심사청구일자 2015년10월02일
 (65) 공개번호 10-2017-0039926
 (43) 공개일자 2017년04월12일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR101027120 B1*
 KR101381705 B1*
 KR1020120045915 A*
 KR1020140127114 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(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

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 차건숙

(54) 발명의 명칭 **에너지효율창문용 전해질 나노섬유 및 그 제조방법**

(57) 요약

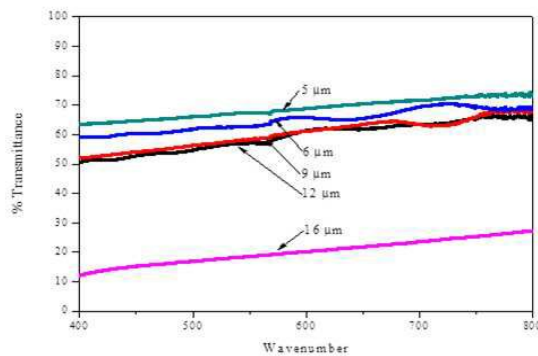
본 발명은 에너지효율 창문에 적합한 전해질에 관한 것으로, PVdF의 공중합체 재질인 기지; 리튬 이온을 포함하는 이온 공급원; 및 나노필러로서의 ZrO₂ 나노분말을 포함하여 구성되며, 나노섬유 형상인 것을 특징으로 한다.

본 발명은, ZrO₂ 나노필러가 첨가되어 이온 전도도가 향상되면서도 다공성 구조의 매트를 구성할 수 있는 나노섬유 형상의 전해질을 제공할 수 있는 효과가 있다.

또한, 본 발명은 분산제를 이용하여 ZrO₂ 나노필러를 고르게 분산시킴으로써, 전해질 나노섬유의 광 투과율을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

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

대표도



(52) CPC특허분류

G02F 2202/36 (2013.01)

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 전해질 나노섬유로서,
PVDF의 공중합체 재질인 기지;
리튬 이온을 포함하는 이온 공급원; 및
나노필러로서의 ZrO_2 나노분말을 포함하여 구성되며,
상기 ZrO_2 가 0.5 ~ 3 wt% 범위로 포함되고,
나노섬유 형상인 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 ZrO_2 나노분말의 크기가 5~20nm인 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 PVDF의 공중합체가 -CF₃ 펜던트기를 갖는 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유.

청구항 5

청구항 4에 있어서,
상기 PVDF의 공중합체가 PVdF-HFP 공중합체인 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
상기 이온 공급원이 $LiCF_3SO_3$ 인 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유.

청구항 7

청구항 1에 있어서,
상기 이온 공급원이 5~20wt% 범위로 첨가된 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유.

청구항 8

청구항 1에 있어서,
 가소제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유.

청구항 9

청구항 8에 있어서,
 상기 가소제가 프로필렌카보네이트인 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유.

청구항 10

청구항 8에 있어서,
 상기 가소제가 10~20wt% 범위로 첨가된 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유.

청구항 11

청구항 1에 있어서,
 상기 ZrO_2 가 비닐기를 함유하는 분산제에 의해서 고르게 분산되어 상기 기지에 공유 결합된 상태인 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유.

청구항 12

청구항 11에 있어서,
 상기 분산제가 MPS(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)인 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유.

청구항 13

스마트 윈도우용 전해질 나노섬유의 제조방법으로서,
 가소제와 이온 공급원 및 PVdF의 공중합체를 용매에 용해하는 단계;
 제조된 용액에 ZrO_2 나노분말을 첨가하여 혼합하는 단계;
 상기 혼합 용액을 나노섬유 형태로 성형하는 단계; 및
 상기 나노섬유를 건조하여 용매 및 수분을 제거하는 단계를 포함하여 구성되고,
 상기 ZrO_2 가 전해질 나노섬유 전체 중량 기준으로 0.5 ~ 3 wt% 범위로 포함되는 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유의 제조방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,
 상기 용액에 비닐기를 함유하는 리간드를 분산제로서 더 첨가하는 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유의 제조방법.

청구항 15

청구항 14에 있어서,

상기 분산제가 MPS(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)인 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유의 제조방법.

청구항 16

청구항 14에 있어서,

상기 분산제 리간드와 상기 ZrO_2 의 몰비가 0.01:1 ~ 0.1:1 범위인 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유의 제조방법.

청구항 17

청구항 13에 있어서,

상기 성형하는 단계가 전기 방사 공정으로 수행되는 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유의 제조방법.

청구항 18

청구항 17에 있어서,

상기 전기 방사 공정에서 나노섬유를 나노섬유 매트 형상으로 수집하는 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유의 제조방법.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 나노섬유 매트 형상으로 수집한 이후에 프로필렌 카보네이트에 침지하는 과정을 더 수행하는 것을 특징으로 하는 스마트 윈도우용 전해질 나노섬유의 제조방법.

청구항 20

대향하여 마주하고 있는 2개의 전극;

상기 전극의 사이에 배치되는 전기변색 조성물층; 및

상기 전기변색 조성물층과 전극 사이에서 전기를 전달하는 전해질층으로 구성되며,

상기 전해질층이 청구항 1, 청구항 3 내지 청구항 12 중 하나의 전해질 나노섬유로 구성된 나노섬유 매트인 것을 특징으로 하는 에너지효율 창문.

청구항 21

청구항 20에 있어서,

상기 전해질층의 두께가 3~15 μ m 인 것을 특징으로 하는 에너지효율 창문.

청구항 22

청구항 20에 있어서,

상기 나노섬유 매트와 공극에 프로필렌 카보네이트가 채워진 것을 특징으로 하는 에너지효율 창문.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고분자 전해질에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 에너지효율 창문에 적합한 전해질 나노섬유에 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 전자책(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 V₂O₅, Ir(OH)_x, NiO_xH_y, TiO₂, MoO₃등의 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 경우엔 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 창문에 적합한 전해질 나노섬유를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 전해질 나노섬유는, PVdF의 공중합체 재질인 기지; 리튬 이온을 포함하는 이온 공급원; 및 나노필러로서의 ZrO_2 나노분말을 포함하여 구성되며, 나노섬유 형상인 것을 특징으로 한다.

[0010] 본 발명은 리튬이온의 흐름을 강화하기 위하여 PVdF 공중합체 기지에 나노필러인 ZrO_2 나노분말을 사용하였으며, 이에 따라서 기지의 미세구조가 다공성 형상에서 조밀한 구조로 변경된 것을 보완하기 위하여 나노섬유 형상으로 전해질을 구성하였다. 이에 따라서 이온 전도도를 향상시킴과 동시에 다공성 구조에 의한 장점도 얻을 수 있는 효과가 있다.

[0011] 이때, ZrO_2 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 창문에 적용하기 어렵다. 또한, ZrO_2 나노분말의 크기가 5~20nm인 것이 바람직하며, 이보다 작은 경우에는 제조비용이 상승하는 단점이 있고, 이보다 큰 경우에는 나노필러로서의 효과가 감소하는 단점이 있다.

[0012] PVDF의 공중합체가 -CF₃ 펜던트기를 갖는 것이 좋으며, 특히 PVdF-HFP 공중합체인 것이 바람직하다.

[0013] 이온 공급원으로는 리튬이온을 공급하는 $LiCF_3SO_3$ 인 것이 바람직하다. PVdF는 반결정성에 의해서 리튬이온의 흐름이 원활하지 못하였으나, 본 발명은 PVdF-HFP 공중합체를 사용하는 것과 동시에 나노필러를 첨가하여 리튬이온을 제공하는 이온 공급원에 적합하게 되었다.

[0014] 이온 공급원이 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] 나아가 본 발명은 ZrO_2 가 비닐기를 함유하는 분산제에 의해서 고르게 분산되어 기지에 공유 결합된 상태인 것이 바람직하다. 이와 같이 분산제를 사용함으로써 나노필러의 응집을 예방하여 전해질 나노섬유의 투명성이 향상되는 효과가 있다.

[0017] 이때, 분산제로서는 MPS(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)를 사용하는 것이 바람직하다.

[0018] 본 발명의 전해질 나노섬유를 제조하는 방법은, 가소제와 이온 공급원 및 PVdF의 공중합체를 용매에 용해하는 단계; 상기 용액에 ZrO_2 나노분말을 첨가하여 혼합하는 단계; 상기 혼합 용액을 나노섬유 형태로 성형하는 단계; 및 상기 나노섬유를 건조하여 용매 및 수분을 제거하는 단계를 포함하여 구성된다.

[0019] 이때, 비닐기를 함유하는 리간드를 분산제로서 더 첨가하는 것이 바람직하다. 분산제는 MPS(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)일 수 있으며, 분산제 리간드와 상기 ZrO_2 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.

[0020] 그리고 나노섬유 형상으로 성형하는 단계가 전기 방사 공정으로 수행되는 것이 바람직하며, 전기 방사 공정에 따라서 나노섬유를 수집하는 과정에서 나노섬유 매트 형상으로 수집하는 것이 좋다. 또한, 필름 안정성과 이온 전도도를 증진시키기 위하여 프로필렌 카보네이트에 침지하는 과정을 더 수행할 수 있다.

[0021] 본 발명의 에너지효율 창문은, 대향하여 마주하고 있는 2개의 전극; 상기 전극의 사이에 배치되는 전기변색 조

상물층; 및 상기 전기변색 조성물층과 전극 사이에서 전기를 전달하는 전해질층을 포함하여 구성되며, 앞서 설명한 ZrO₂ 나노필러를 포함하는 전해질 나노섬유로 구성되는 나노섬유 매트를 전해질층에 사용하는 것을 특징으로 한다. 본 발명의 에너지효율 창문은 전해질 나노섬유로 구성된 나노섬유 매트를 사용하는 것을 제외하고, 에너지효율 창문에 대하여 가능한 모든 기술이 적용될 수 있으므로, 자세한 설명은 생략한다.

[0022] 이때, 전해질의 두께를 얇게 구성하면, 나노필러의 첨가로 인한 광투과율 저하에도 불구하고 전기변색소자에 적합한 투과율 범위를 유지할 수 있으며, 나노필러의 첨가량에 따라서 전해질의 두께를 3~15 μ m 범위로 구성하는 것이 바람직하다.

[0023] 한편, 이 범위보다 얇은 두께로 전해질을 구성하는 경우에 전해질의 기능이 저하되는 문제가 있다. 나아가, 필름 안정성과 이온 전도도를 증진시키기 위하여 전해질층을 구성하는 나노섬유 매트의 공극에 프로필렌 카보네이트가 채워진 구조일 수 있다.

발명의 효과

[0024] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, ZrO₂ 나노필러가 첨가되어 이온 전도도가 향상되면서도 다공성 구조의 매트를 구성할 수 있는 나노섬유 형상의 전해질을 제공할 수 있는 효과가 있다.

[0025] 또한, 본 발명은 분산제를 이용하여 ZrO₂ 나노필러를 고르게 분산시킴으로써, 전해질 나노섬유의 광 투과율을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0026] 나아가, 전해질의 이온 전도도와 광 투과율이 향상시킴으로써 에너지효율 창문에 적합한 전해질 나노섬유를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 본 실시예에 따라 제조된 ZrO₂에 대한 XRD 분석결과이다.

도 2는 ZrO₂ 분말의 입자크기 분포를 나타낸 결과이다.

도 3은 본 실시예에 따라 제조된 ZrO₂에 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 ZrO₂의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.

도 17은 MPS 첨가에 따른 하이브리드 전해질의 이온 전도도의 변화를 측정된 결과이다.

도 18은 MPS 첨가에 따른 XRD 분석결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 실시예를 상세히 설명한다.

[0029] 다음의 과정으로 본 실시예의 전해질 나노섬유를 제조하였다.

[0030] 먼저, 전해질의 나노필러(nanofiller)로서 사용될 ZrO_2 나노분말을 제조하였다. 이때, ZrO_2 는 나노결정질(nanocrystalline)로 구성하였으며, 나노결정질은 성장된 결정의 크기가 나노 단위로 미세한 물질이다. 결정성이 높고 결정의 크기가 미세할수록 투과성이 높아지기 때문에 나노결정질의 ZrO_2 나노분말을 제조하여 사용하였다.

[0031] 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°C의 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_2 나노분말은 진공 상태에서 80°C의 온도로 24시간 동안 건조하였으며, 건조기에서 보관하였다.

[0032] 그리고 가소제인 프로필렌카보네이트(PC)와 이온공급원인 $LiCF_3SO_3$ 및 분산제인 MPS(3-(trimethoxysilyl)propyl methacrylate)를 용매인 N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF) 및 아세톤에 용해하고 15분간 교반하였다. 이러한 용액에 제조된 ZrO_2 를 첨가하고 3일동안 교반하였다. 그리고 PVdF-HFP(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene))를 조금씩 첨가하면서 24시간 지속적으로 교반하여 균질화된 용액을 얻었으며, 최종적으로 1시간 동안 초음파처리하여 ZrO_2 가 균일하게 분산된 현탁액을 제조하였다.

[0033] 상기한 과정으로 제조된 현탁액을 방사액으로서 적용하여 전기방사 공정을 통해서 전해질 나노섬유를 제조하였다. 방사용액을 0.5ml/분으로 주입하였으며, GA-27 금속 노즐을 사용하여 15kV의 직류를 인가하였다. 수집부는 스테인리스 스틸 회전드럼의 표면에 알루미늄 호일을 싸서 800rpm으로 회전시켰으며, 수집부와 노즐 팁 사이의 간격은 15cm로 구성하였다. 전해질 나노섬유를 수집하는 과정에서 바로 나노섬유 매트를 구성하도록 하였으며, 수집된 나노섬유 매트를 진공상태에서 130°C로 4시간동안 건조하였다.

[0034] 표 1은 상기한 방법으로 제조된 전해질 나노섬유의 구성을 나타낸다. 각 수치는 무게(단위 g)이다.

표 1

Membrane	PVdF-HFP	PC	$LiCF_3SO_3$	ZrO_2	MPS	DMF	Acetone
NF0	1.20	0.376	0.512	0	0	3.60	2.40
NF1	1.20	0.376	0.512	0.0705	0.014	3.60	2.40
NF2	1.20	0.376	0.512	0.1704	0.034	3.60	2.40
NF3	1.20	0.376	0.512	0.300	0.0707	3.60	2.40
NF4	1.20	0.376	0.512	0.477	0.100	3.60	2.40
no MPS(NF2)	1.20	0.376	0.512	0.1704	0	3.60	2.40

[0036] 이때, 분산제인 MPS는 첨가되는 ZrO_2 의 양에 따라서 적절한 양으로 조절하였다.

[0037] 도 1은 본 실시예에 따라 제조된 ZrO_2 에 대한 XRD 분석결과이고, 도 2는 ZrO_2 분말의 입자크기 분포를 나타낸 결과이다.

[0038] 도시된 것과 같이, 제조된 나노분말은 JCPDS 37-1484 표준 데이터에 일치하여 순수한 ZrO_2 임을 확인할 수 있다. 또한, (111) 반사에 대응된 Scherrer의 식에 기초한 결정입자의 크기는 11.66nm로 확인되어 나노결정상태임을 확인할 수 있으며, DLS(dynamic light scattering) 분석에 따른 평균 결정의 크기는 11.04nm로 측정되어 XRD 분석 결과와 일치하였다.

[0039] 나아가 도 2에 도시된 것과 같이, 본 실시예에서 제조된 ZrO_2 나노분말의 입자는 매우 좁은 입자크기 분포를 나타내는 것을 확인할 수 있다.

[0040] 도 3은 본 실시예에 따라 제조된 ZrO_2 에 대한 FT-IR 스펙트럼이다.

[0041] 도시된 것과 같이, $1,536cm^{-1}$ 와 $1424.8 cm^{-1}$ 의 주파수에서 두 개의 강한 흡수 대역이 나타났으나, 이를 600°C에

서 6시간동안 소성한 뒤에는 이러한 현상이 사라졌다.

[0042] 1,536cm⁻¹와 1424.8 cm⁻¹의 피크는 각각 카르복실레이트 그룹의 비대칭 진동과 대칭 진동 피크와 유사하다. 그리고 718.9cm⁻¹와 3061.9 cm⁻¹에서의 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.

[0043] 3.370 cm⁻¹에서 관찰되는 매우 넓은 피크는 수산기의 표면에 기인하며, 이 역시 소성 이후에는 사라졌다.

[0044] 도 4 내지 도 8은 본 실시예에 따라 제조된 전해질 나노섬유에 대한 SEM 사진이고, 도 9는 제조된 전해질 나노섬유들의 직경을 비교한 그래프이다.

[0045] 도 4 내지 도 8은 각각 NF0 내지 NF4에 대한 사진이다. 도시된 것과 같이, ZrO₂의 첨가율이 낮은 NF1의 경우는 ZrO₂가 첨가되지 않은 NF0과 유사하게 균일한 섬유 형상을 나타낸다. 하지만, ZrO₂ 첨가에 따른 영향으로 인하여, NF1의 나노섬유 직경이 292nm로 NF0의 314nm 보다 얇아진 것을 확인할 수 있다. NF2와 NF3에서는 ZrO₂ 첨가량 증가에 따라서 나노섬유 직경이 감소하였다. 이러한 직경의 감소 현상은 ZrO₂ 나노필러가 섬유의 연신 작용에 영향을 미친 결과이다. 이는 용액의 점도를 증가시키면 전기방사된 나노섬유의 직경이 두꺼워진다는 일반적인 결론과는 맞지 않으며, 점도의 영향보다는 표면장력이 감소된 것에 지배적인 영향을 받은 결과로 생각된다. 구체적으로 ZrO₂는 용액의 전도도 상승을 야기하는 리튬염의 이온화를 유도함으로써 표면장력을 극복할 수 있을 정도로 충분히 높은 정전기적 반발을 얻을 수 있다. 한편, ZrO₂가 5.5wt% 첨가된 NF4에서는 직경이 증가하면서 비드가 형성되었다. 이로부터 ZrO₂가 PVdF-HFP와 용매의 운동성을 감소시킬 정도로 첨가되면 점도의 영향을 받아서 나노섬유의 두께가 두꺼워지며, ZrO₂를 과도하게 첨가하면 응집되어 비드를 형성함을 알 수 있다.

[0046] 도 10 내지 도 13은 전해질 나노섬유에 대한 EDX 분석결과이다.

[0047] 나노필러인 ZrO₂의 첨가량이 다른 NF1 내지 NF4에 대하여 EDX 분석을 수행하였고, 주요 원소에 대한 비율(at%)을 표 2에 나타내었다.

표 2

[0048]

Element	NF1	NF2	NF3	NF4
C	66.83	62.6	61.76	58.91
O	4.75	4.88	5.96	7.60
F	29.51	30.34	29.06	29.21
Zr	1.91	2.19	3.22	4.28

[0049] ZrO₂ 나노분말의 첨가량이 많을수록 Zr와 O의 원자 비율이 높아지는 것을 확인할 수 있다.

[0050] 도 14와 도 15는 전해질 나노섬유에 대한 XRD 분석결과이다.

[0051] 도 14에서는 PVdF α 상의 (100)면과 (020)면의 반사에 대응하는 2θ=18.4° 와 20.6° 의 피크가 관찰되었으며, 이는 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. 다만, ZrO₂가 0.86wt% 첨가된 NF1과 2.05wt% 첨가된 NF2에서 2개 피크의 강도가 감소하여 결정성이 감소하는 모습을 보이며, 특히 (020)면에 대등한 피크가 크게 감소하였다.

[0052] 도 15에서는 ZrO₂가 3.54wt% 첨가된 NF3는 PVdF의 결정성을 나타내는 피크는 거의 감소하고, 2θ= 14.08° , 16.94° 및 25.6° 의 피크가 강하게 나타났으며, 이는 도 16에 도시된 이온공급원 LiCF₃SO₃의 특징적 피크이다. 반면에, ZrO₂가 추가되어 5.5wt% 첨가된 NF4에서는 LiCF₃SO₃의 피크가 크게 감소하였다. 한편, 모든 전해질 나노섬유에서 ZrO₂의 특징적 피크는 관찰되지 않았으며, 이는 ZrO₂가 고분자 기지에 완전히 복합된 것을 나타낸다.

[0053] 도 17은 전해질 나노섬유의 나노필러 첨가량에 따른 임피던스 스펙트럼을 나타내며, 도 18은 전해질 나노섬유의

나노필러 첨가량에 따른 이온 전도도를 나타낸다.

- [0054] 스펙트럼 그래프로부터 벌크 저항(bulk resistance)을 추출하였고, 이온전도도의 계산에 적용하였다. 벌크 이온 전도도는 $\sigma = 1 / R_b A$ 식으로 계산되었으며, 1은 작동전극과 감지전극 사이의 거리이고, R_b 는 벌크 저항이며, A 는 이온의 흐름에 수직인 멤브레인의 단면적이다.
- [0055] ZrO_2 의 첨가에 의해서 이온 전도도가 증가하였으며, 20.5wt%가 첨가된 NF2에서 최댓값을 나타내었다. 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.
- [0056] 한편, ZrO_2 의 함량이 NF2보다 많은 NF3와 NF4에서는 오히려 이온 전도도가 낮아지는 현상이 발생하였다. 나노필러의 첨가량이 증가하는 초기에는, 나노필러가 입자표면 부근에서의 높은 전도도 구간이 상호 연결될 정도의 간격을 유지하여, 이온들이 이동이 용이한 구역을 따라서 움직일 수 있기 때문에 이온 전도도가 증가한다. 그러나 나노필러의 양이 더 증가한 경우에는, 나노필러가 너무 가깝게 위치함으로써, 차단효과나 기하학적으로 구속되는 성분이 강해지기 때문에 이온 전도도가 오히려 감소한다.
- [0057] 도 19는 전해질 나노섬유의 온도에 따른 임피던스 스펙트럼을 나타내며, 도 20은 전해질 나노섬유의 온도에 따른 이온 전도도를 나타낸다.
- [0058] 앞서와 같은 방법으로, 온도에 따른 스펙트럼으로부터 이온 전도도를 계산하였으며, 온도의 증가에 따라서 이온 전도도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 자유체적모델(free volume model)로 설명할 수 있다. 온도의 증가에 따라서 고분자 전해질이 팽창하면서 이온과 용매화된 분자 또는 고분자 조각의 이동성을 높일 수 있는 자유 체적을 형성하게 되고, 결국 이온 전도도를 높게 된다.
- [0059] 도 21은 NF0과 NF2에 대한 아레니우스 플롯을 나타낸 그래프이다.
- [0060] 나노필러를 포함하지 않는 NF0과 나노필러를 포함하는 NF2를 비교한 결과, ZrO_2 나노필러를 첨가하여 전해질의 활성화 에너지를 낮춤으로써, 리튬이온의 양을 늘릴 수 있음을 추론할 수 있다.
- [0061] 다른 실험으로부터, 나노필러로서 ZrO_2 나노분말을 첨가하면 하이브리드 전해질의 이온전도도가 높아지지만, ZrO_2 의 함량이 높을수록 투과도가 낮아지는 단점이 있음을 확인하였다.
- [0062] 본 실시예에서 사용된 분산제 MPS는 ZrO_2 의 분산성을 향상시킴으로써 나노분말의 응집을 방지하여 투과도를 높이기 위하여 도입되었다.
- [0063] 도 22는 MPS로 기능화된 ZrO_2 의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸다.
- [0064] 도시된 것과 같이, ZrO_2 나 MPS의 스펙트럼에서는 보이지 않았던 $790\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ 범위에서의 새로운 밴드가 나타났다. 이는 Si-O-Zr 결합에 의한 것으로서, MPS의 Si-O-CH₃의 비대칭 신축 진동과 대칭 신축 진동에 대응하는 피크인 1081 cm^{-1} 와 814 cm^{-1} 를 대신한다. 한편, ZrO_2 에서 확인되는 $1,424\text{ cm}^{-1}$ 및 $1,536\text{ cm}^{-1}$ 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.
- [0065] 도 23은 전해질 나노섬유의 나노필러 첨가량에 따른 이온 전도도 및 광 투과율을 나타낸다.
- [0066] $2.5\times 2.5\text{cm}$ 의 ITO-PET 기관 표면에 $16\mu\text{m}$ 의 두께로 전해질 나노섬유 매트를 형성하고, 필름 안정성과 이온 전도도를 증진시키기 위하여 프로필렌 카보네이트에 침지한 뒤에 UV-VIS 분광에 의해서 광 투과성을 평가하였다.
- [0067] 도시된 것과 같이, 이온 전도도와 광 투과율 모두가 ZrO_2 의 첨가에 의해서 증가하다가 감소하는 동일한 경향을 보이고 있다. 하지만, NF2에서 이온 전도도는 최대로 상승한 반면에 광 투과율은 크게 감소하여, 감소 시점에서

차이가 있음을 확인할 수 있다.

[0068]

[0069]

도 24는 전해질 나노섬유 매트와 두께에 따른 광 투과율을 나타내는 그래프이다.

[0070]

도시된 것과 같이, 전해질 나노섬유 매트를 16 μm 두께로 형성한 경우에 비하여, 5~12 μm 의 두께로 형성한 경우에 광 투과율이 크게 향상되는 것을 알 수 있다. 이와 같이 광 투과율이 변하는 이유는, 두께가 두꺼워 질수록 전해질 나노섬유 매트의 다공성 구조에 형성된 기공에 의한 광투과 특성이 감소하는 것에 기인하며, 구조적 특성에 의한 투과성 변화이므로 특히 16 μm 의 두께에서 급격한 변화를 나타내었다. 이로부터, 나노필러의 함량과 두께를 조절함으로써 전해질 나노섬유 매트의 이온 전도도와 광 투과성을 최적으로 조절할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0071]

도 25는 전해질 나노섬유 매트의 분산제 첨가에 따른 광 투과율을 나타내는 그래프이다.

[0072]

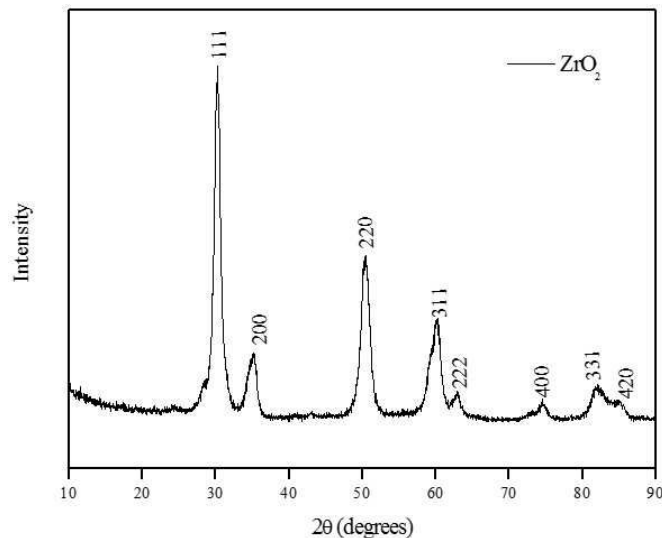
동일한 나노필러의 함량과 전해질 나노섬유 매트의 두께에서도 분산제로 MPS를 첨가한 경우에 광투과율이 높아진 것을 확인할 수 있다. 이로부터 분산제를 사용하여 나노필러가 포함된 전해질 나노섬유의 광투과 특성을 조절할 수 있음을 알 수 있다.

[0073]

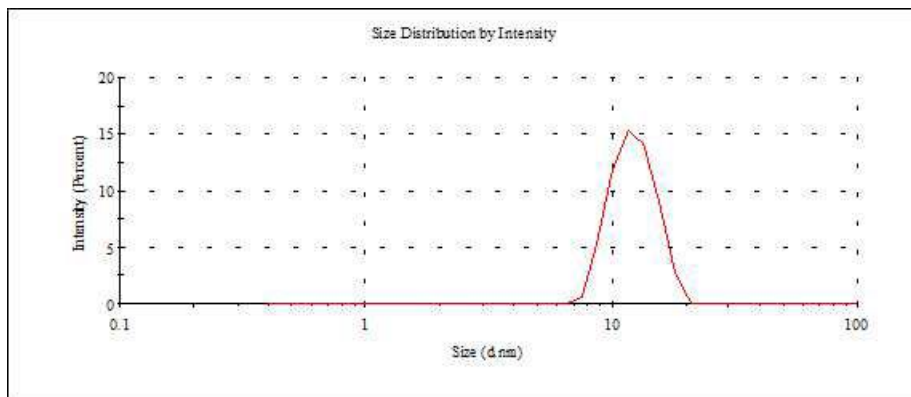
이상 본 발명을 바람직한 실시예를 통하여 설명하였는데, 상술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 예시적으로 설명한 것에 불과하며, 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 다양한 변화가 가능함은 이 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이해할 수 있을 것이다. 따라서 본 발명의 보호범위는 특정 실시예가 아니라 특허청구범위에 기재된 사항에 의해 해석되어야 하며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 기술적 사상도 본 발명의 권리범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

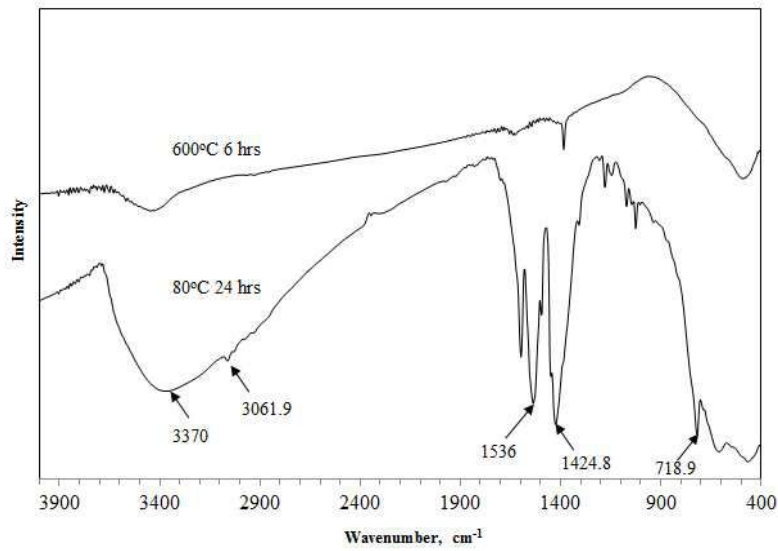
도면1



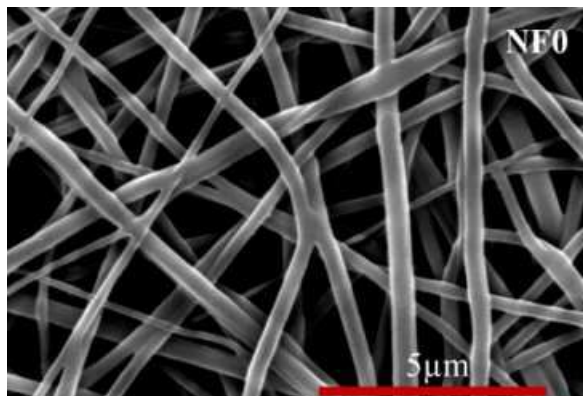
도면2



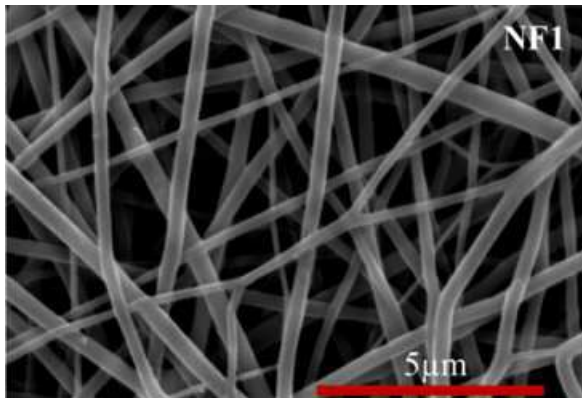
도면3



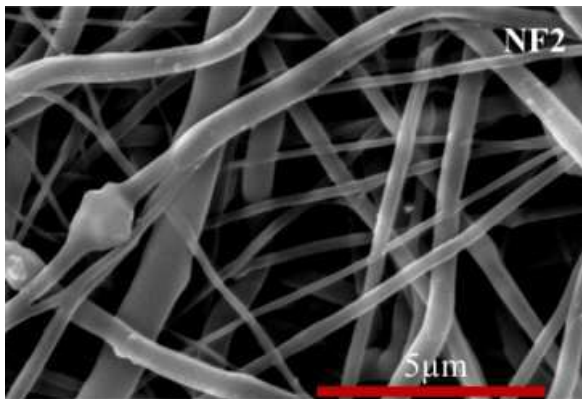
도면4



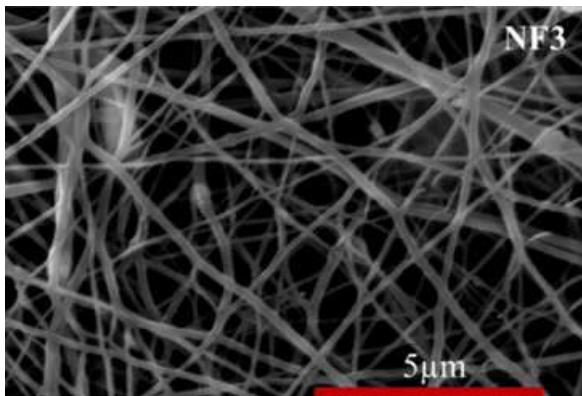
도면5



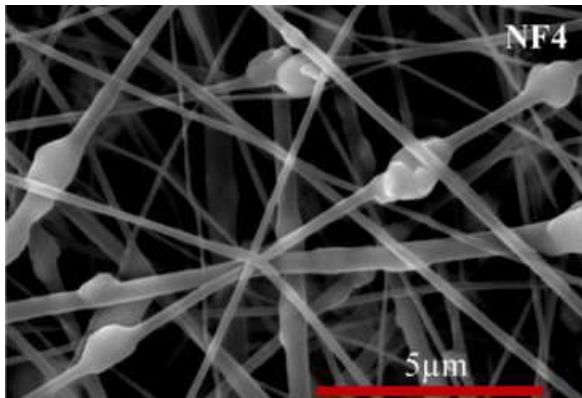
도면6



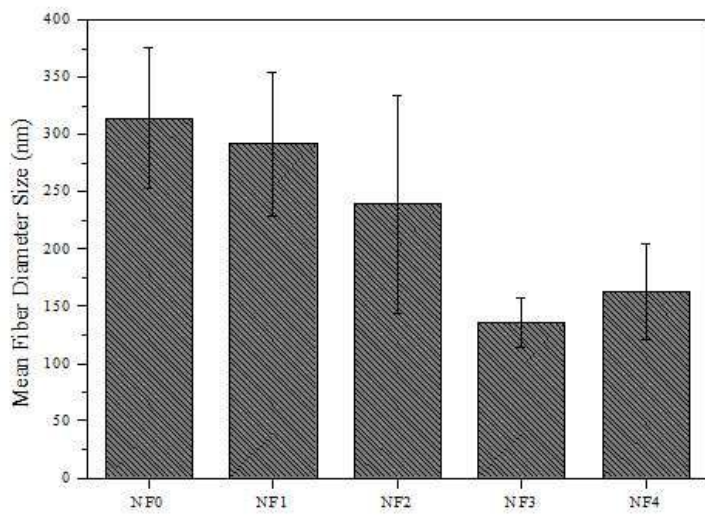
도면7



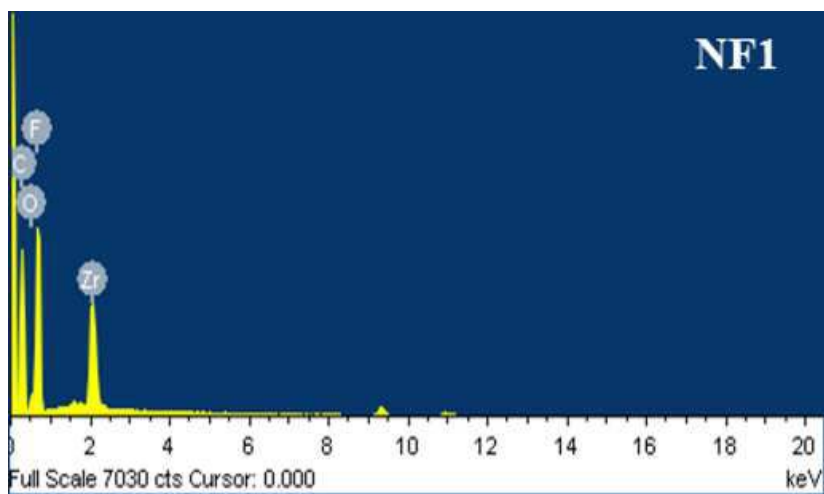
도면8



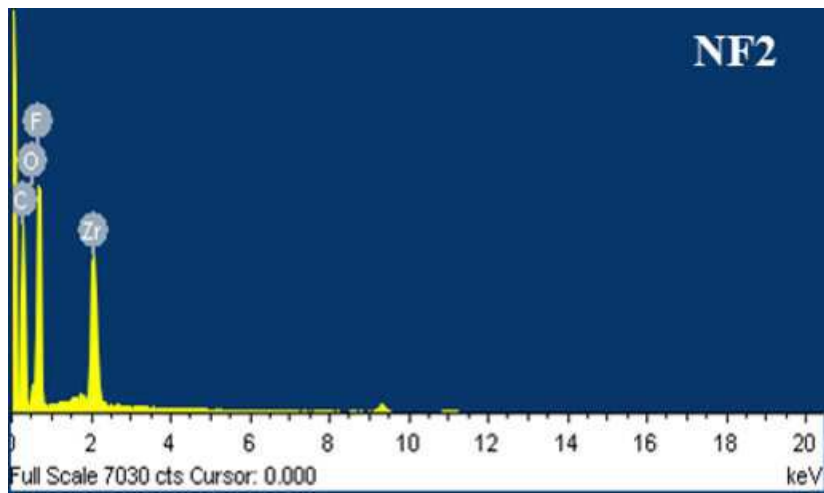
도면9



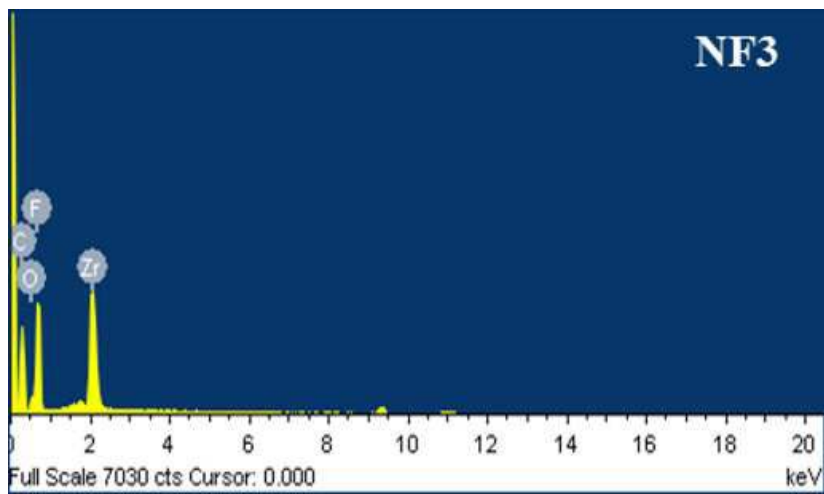
도면10



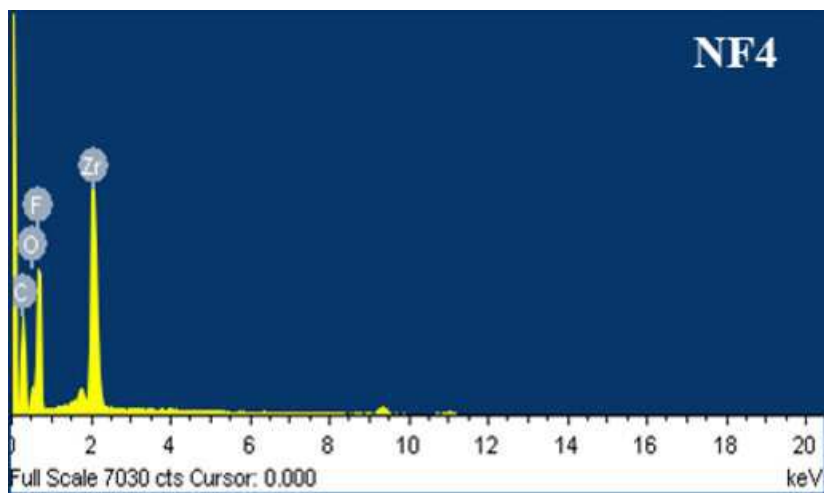
도면11



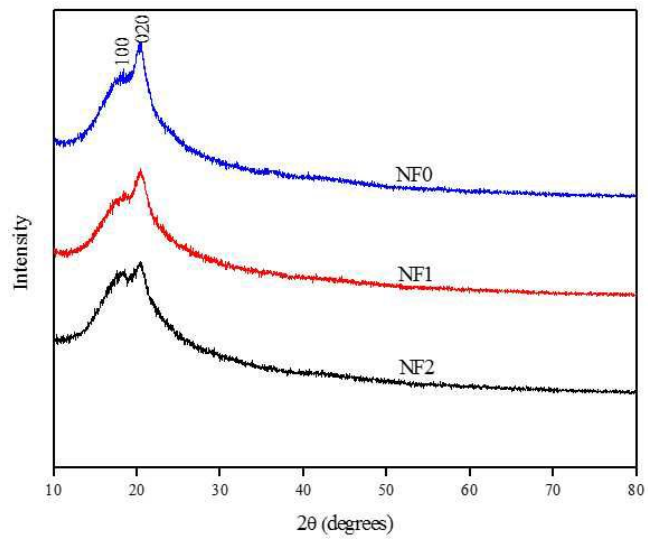
도면12



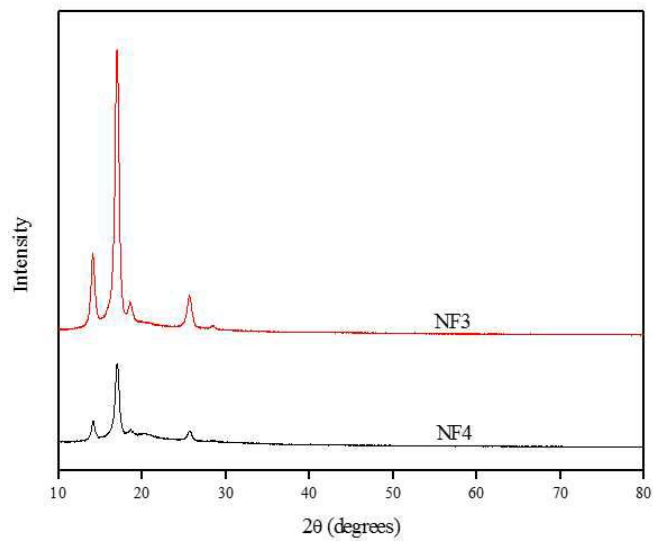
도면13



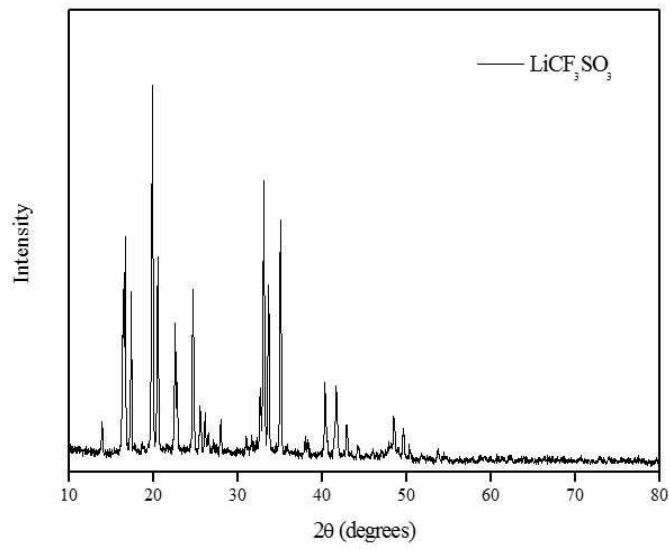
도면14



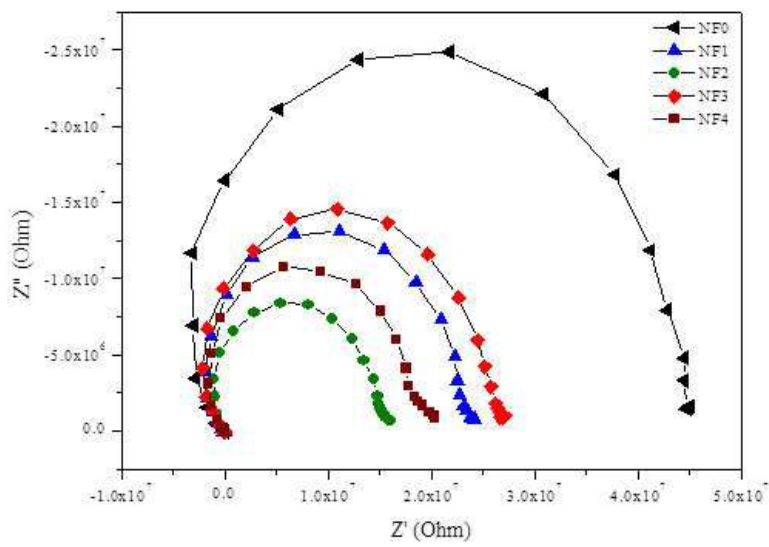
도면15



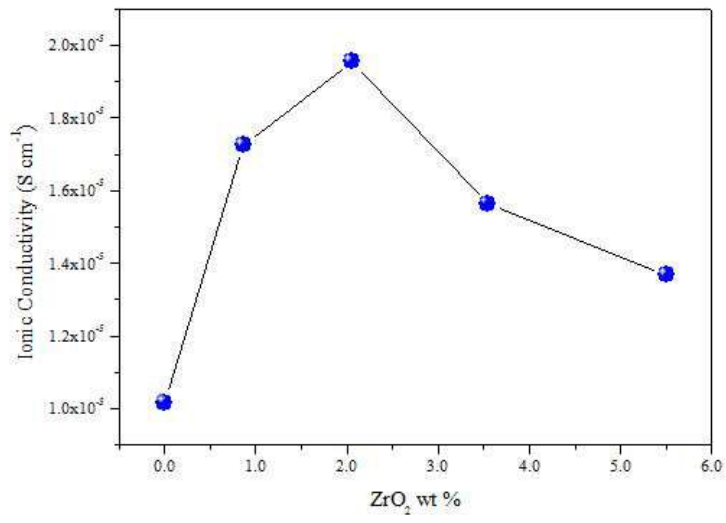
도면16



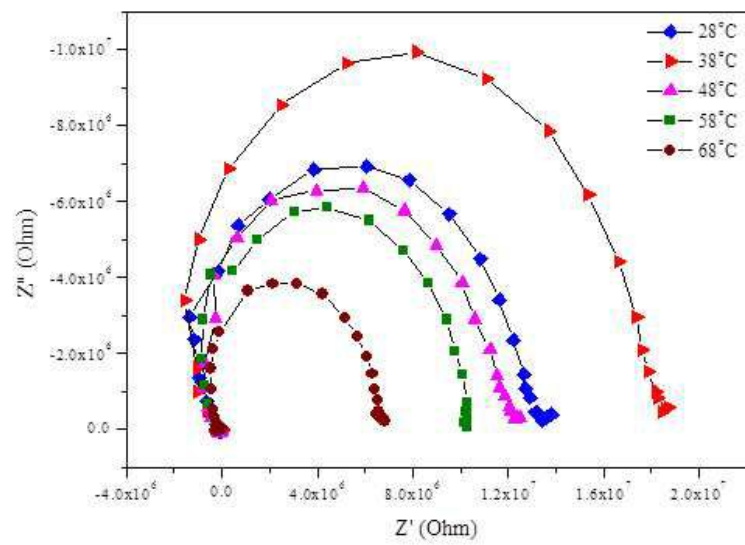
도면17



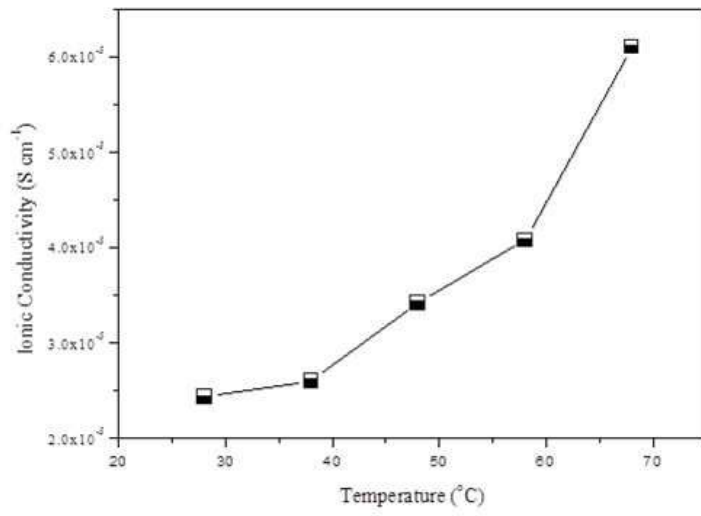
도면18



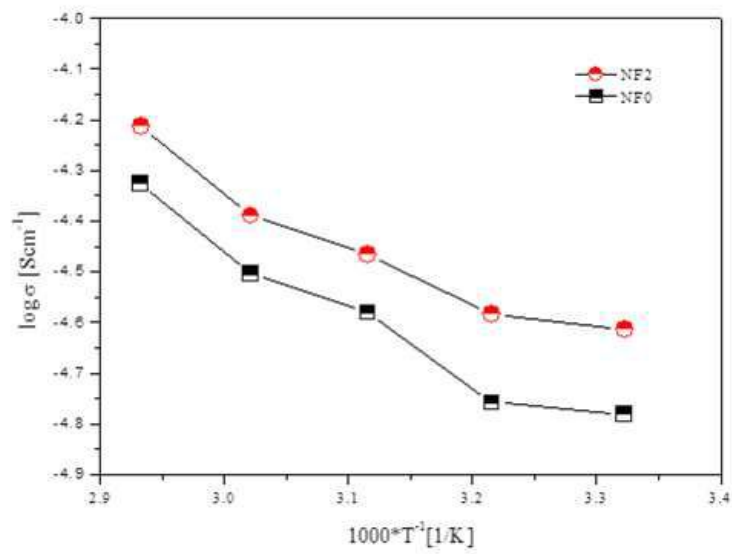
도면19



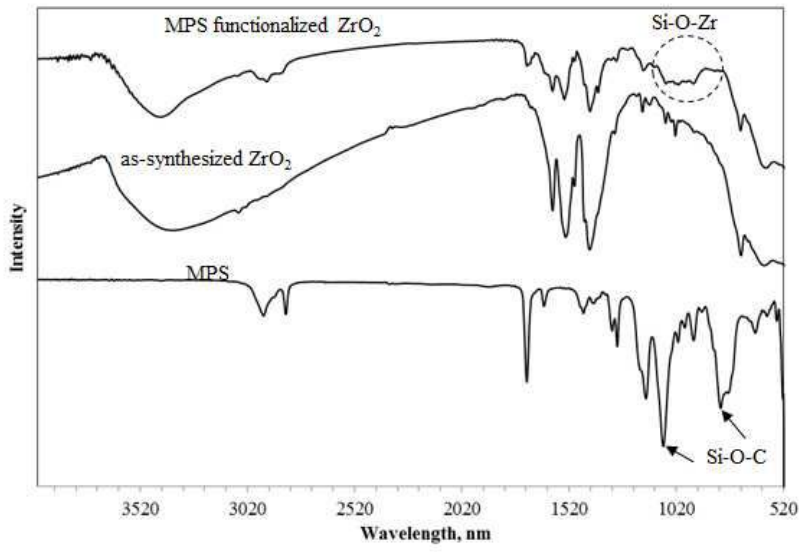
도면20



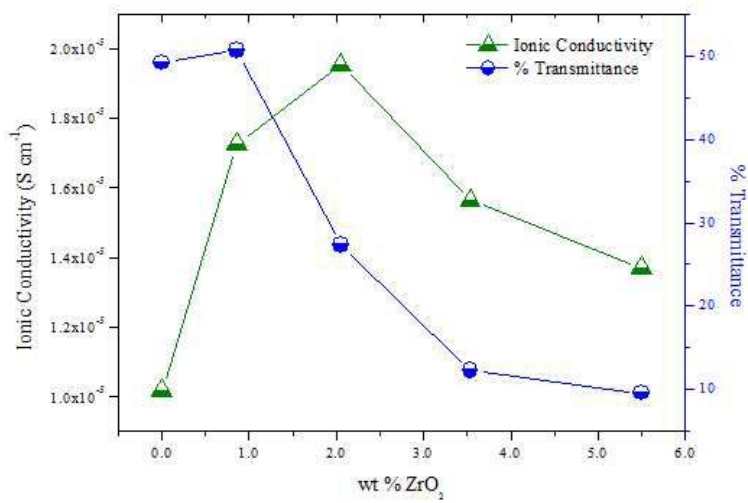
도면21



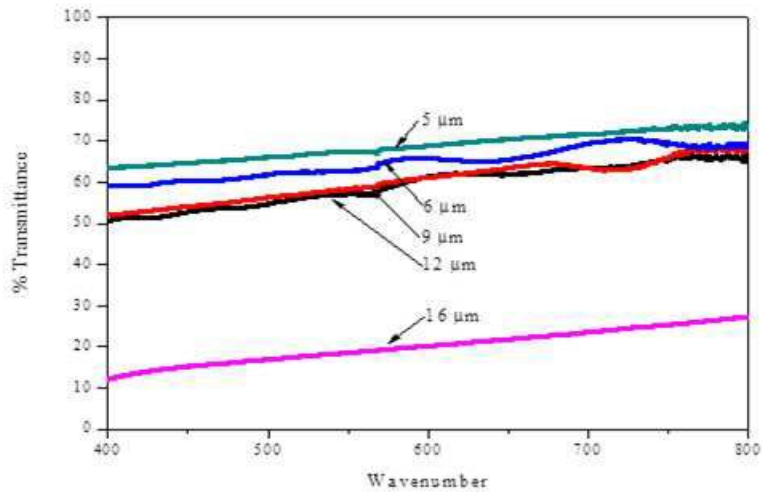
도면22



도면23



도면24



도면25

