



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년11월21일
(11) 등록번호 10-1799787
(24) 등록일자 2017년11월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G02F 1/15 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G02F 1/1525 (2013.01)
G02F 1/1506 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0139119

(22) 출원일자 2015년10월02일

심사청구일자 2015년10월02일

(65) 공개번호 10-2017-0039927

(43) 공개일자 2017년04월12일

(56) 선행기술조사문헌

KR101544489 B1*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 11 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 : 차건숙

(54) 발명의 명칭 전기변색소자용 복합 고분자 전해질 및 그 제조방법

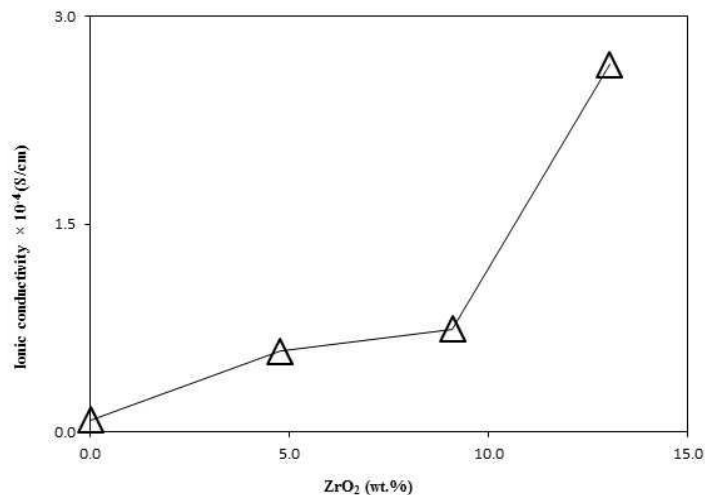
(57) 요약

본 발명은 전기변색소자용 복합 고분자 전해질에 관한 것으로, PVdF의 공중합체 재질인 기지; 리튬 이온을 포함하는 이온 공급원; 및 나노필러로서의 ZrO₂ 나노분말을 포함하여 구성된다.

본 발명은, PVdF 공중합체를 기지로 적용하는 것과 동시에 ZrO₂ 나노필러가 첨가됨으로써, 이온 전도도뿐만 아니라 기계적 특성도 향상된 복합 고분자 전해질을 제공할 수 있는 효과가 있다.

나아가, 전해질의 이온 전도도와 기계적 특성이 향상되었고 두께를 조절하여 광 투과율을 조절함으로써 전기변색소자에 적합한 복합 고분자 전해질을 제공할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도11



(52) CPC특허분류
G02F 2202/36 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
JP2015520911 A*
KR101027120 B1*
KR1020140127114 A*
KR1020140008426 A
KR1020120045915 A
*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

전기변색소자용 복합 고분자 전해질로서,
PVDF의 공중합체 재질인 기지;
리튬 이온을 포함하는 이온 공급원; 및
나노필러로서의 ZrO_2 나노분말을 포함하여 구성되고,
상기 ZrO_2 가 3~10 wt% 범위로 포함되며,
상기 고분자 전해질의 두께는 3 ~ 10 μm 인 것을 특징으로 하는 전기변색소자용 복합 고분자 전해질.

청구항 2

삭제

청구항 3

청구항 1에 있어서,
상기 ZrO_2 나노분말의 크기가 5~20nm인 것을 특징으로 하는 전기변색소자용 복합 고분자 전해질.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
상기 PVDF의 공중합체가 -CF₃ 펜던트기를 갖는 것을 특징으로 하는 전기변색소자용 복합 고분자 전해질.

청구항 5

청구항 4에 있어서,
상기 PVDF의 공중합체가 PVdF-HFP 공중합체인 것을 특징으로 하는 전기변색소자용 복합 고분자 전해질.

청구항 6

청구항 1에 있어서,
상기 이온 공급원이 $LiCF_3SO_3$ 인 것을 특징으로 하는 전기변색소자용 복합 고분자 전해질.

청구항 7

청구항 1에 있어서,
상기 이온 공급원이 5~20wt% 범위로 첨가된 것을 특징으로 하는 전기변색소자용 복합 고분자 전해질.

청구항 8

청구항 1에 있어서,
 가소제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기변색소자용 복합 고분자 전해질.

청구항 9

청구항 8에 있어서,
 상기 가소제가 프로필렌카보네이트인 것을 특징으로 하는 전기변색소자용 복합 고분자 전해질.

청구항 10

청구항 8에 있어서,
 상기 가소제가 10~20wt% 범위로 첨가된 것을 특징으로 하는 전기변색소자용 복합 고분자 전해질.

청구항 11

전기변색소자용 복합 고분자 전해질의 제조방법으로서,
 가소제와 이온 공급원 및 PVdF의 공중합체를 용매에 용해하는 단계;
 제조된 용액에 ZrO₂ 분말을 첨가하여 혼합하는 단계; 및
 상기 용액을 건조하여 용매 및 수분을 완전히 제거하는 단계를 포함하여 구성되고,
 상기 ZrO₂는 고분자 전해질 전체 중량 기준으로 3~10 wt% 범위로 첨가되며, 상기 고분자 전해질의 두께는 3 ~ 10 μm인 것을 특징으로 하는 전기변색소자용 복합 고분자 전해질의 제조방법.

청구항 12

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 복합 고분자 전해질인 것을 특징으로 하는 전기변색소자.

청구항 13

삭제

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 복합 고분자 전해질에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 전기변색소자에 적합한 복합 고분자 전해질에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 일반적으로 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.
- [0003] 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, 폴리아줄렌, 폴리티오펜, 폴리피리딘, 폴리인돌, 폴리카바졸, 폴리아진, 폴리퀴논 등의 전도성 고분자가 있으며, 비올로겐, 안트라퀴논, 페노시아아진 등의 유기 변색 물질이 있다.
- [0004] 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.
- [0005] 또한 고분자 전해질은 고체 고분자 전해질, 겔 고분자 전해질, 폴리전해질 및 복합 고분자 전해질로 분류될 수 있으며, 복합 고분자 전해질의 경우에 나머지 전해질에 비하여 높은 이온 전도도를 나타낸다. 최근 복합 고분자 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

- [0006] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 10-0718444

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명은 전술한 종래 기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서 전기변색소자에 적합한 복합 고분자 전해질을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명에 의한 전기변색소자용 복합 고분자 전해질은, PVdF의 공중합체 재질인 기지; 리튬 이온을 포함하는 이온 공급원; 및 나노필러로서의 ZrO_2 나노분말을 포함하여 구성된다.
- [0009] 본 발명은 종래에 리튬 이온과 함께 적용이 어려웠던 PVdF를 전해질 기지로 사용하기 위하여, PVdF의 공중합체를 사용하고 ZrO_2 나노분말을 나노필러로서 적용함으로써 이온 전도도가 향상될 뿐만 아니라 기계적 특성도 향상되어 전기변색소자에 적합한 복합 고분자 전해질을 제공한다.
- [0010] 이때, ZrO_2 가 3~10 wt% 범위로 포함된 것이 바람직하며, 이 범위보다 적게 포함된 경우에는 이온 전도도 상승의 효과가 적어지고, 이보다 많이 포함된 경우에는 투과율이 나빠져서 전기변색소자에 적용하기 어렵다. 또한,

ZrO₂ 나노분말의 크기가 5~20nm인 것이 바람직하며, 이보다 작은 경우에는 제조비용이 상승하는 단점이 있고, 이보다 큰 경우에는 나노필러로서의 효과가 감소하는 단점이 있다.

- [0011] PVDF의 공중합체가 -CF₃ 펜던트기를 갖는 것이 좋으며, 특히 PVdF-HFP 공중합체인 것이 바람직하다.
- [0012] 이온 공급원으로는 리튬이온을 공급하는 LiCF₃SO₃ 인 것이 바람직하다. PVdF는 반결정성에 의해서 리튬이온의 흐름이 원활하지 못하였으나, 본 발명은 나노 필러를 사용하여 리튬이온을 제공하는 이온 공급원에 적합하게 되었다.
- [0013] 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.
- [0014] 이때, 가소제를 10~20wt% 범위로 포함하는 것이 좋으며, 특히 프로필렌카보네이트 포함하는 것이 바람직하다.
- [0015] 본 발명에 의한 전기변색소자용 복합 고분자 전해질의 제조방법은, 가소제와 이온 공급원 및 PVdF의 공중합체를 용매에 용해하는 단계; 상기 용액에 ZrO₂ 분말을 첨가하여 혼합하는 단계; 및 상기 용액을 건조하여 용매 및 수분을 완전히 제거하는 단계를 포함하여 구성되는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명에 의한 전기변색소자는 대향하여 마주하고 있는 2개의 전극; 상기 전극의 사이에 배치되는 전기변색 조성물층; 및 상기 전기변색 조성물층과 전극 사이에서 전기를 전달하는 전해질로 구성되며, 상기한 복합 고분자 전해질을 전해질로서 사용하는 점을 특징으로 한다.
- [0017] 이때, 전해질의 두께를 얇게 구성하면, 나노필러의 첨가로 인한 광투과율 저하에도 불구하고 전기변색소자에 적합한 투과율 범위를 유지할 수 있으며, 나노필러의 첨가량에 따라서 전해질의 두께를 3~10 μ m 범위로 구성하는 것이 바람직하다. 한편, 이 범위보다 얇은 두께로 전해질을 구성하는 경우에 전해질의 기능이 저하되는 문제가 있다.

발명의 효과

- [0018] 상술한 바와 같이 구성된 본 발명은, PVdF 공중합체를 기지로 적용하는 것과 동시에 ZrO₂ 나노필러가 첨가됨으로써, 이온 전도도뿐만 아니라 기계적 특성도 향상된 복합 고분자 전해질을 제공할 수 있는 효과가 있다.
- [0019] 나아가, 전해질의 이온 전도도와 기계적 특성이 향상되었고 두께를 조절하여 광 투과율을 조절함으로써 전기변색소자에 적합한 복합 고분자 전해질을 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 실시예에 따른 복합 고분자 전해질의 제조에 사용된 PVdF-HFP의 XRD 분석결과이다.
- 도 2는 본 실시예에 따른 복합 고분자 전해질의 제조에 사용된 ZrO₂에 대한 XRD 분석결과이다.
- 도 3은 본 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질에 대한 XRD 분석결과이다.
- 도 4는 본 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질에 대한 열분석결과이다.
- 도 5 내지 도 9는 본 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질에 대한 SEM 사진이다.
- 도 10은 본 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질에 대한 임피던스 스펙트럼을 나타낸다.
- 도 11은 본 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질에 대한 이온 전도도를 나타낸다.
- 도 12는 나노필러의 종류에 따른 임피던스 스펙트럼을 나타내며, 삽입된 그래프는 이온 전도도를 나타낸다.
- 도 13은 본 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질에 대한 광 투과성을 평가한 결과이다.
- 도 14는 본 실시예에 따라 제조된 S4의 두께에 따른 광 투과율을 측정한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 실시예를 상세히 설명한다.
- [0022] 다음의 과정으로 복합 고분자 전해질을 제조하였다.

- [0023] 먼저, 하이브리드 전해질의 나노필러(nanofiller)로서 사용될 나노결정질(nanocrystalline) ZrO₂ 나노분말을 제조하였다. 결정성이 높고 결정의 크기가 미세할수록 투과성이 높아지기 때문에 나노결정질의 ZrO₂ 나노분말을 제조하여 사용하였다.
- [0024] 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 ZrO₂ 나노분말은 진공 상태에서 80℃의 온도로 24시간 동안 건조하였으며, 건조기에서 보관하였다. 제조된 나노분말은 직경이 10~20nm인 나노결정질 상태의 ZrO₂이다.
- [0025] 가소제인 프로필렌카보네이트(PC)와 이온공급원인 LiCF₃SO₃를 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.
- [0026] 그리고 나노결정질(nano-crystalline)의 ZrO₂ 분말을 첨가하고 2시간 동안 교반하였으며, 최종적으로 1시간 동안 초음파처리하여 ZrO₂가 균일하게 분산된 현탁액을 제조하였다.
- [0027] 이러한 현탁액을 사용하여 캐스팅법을 수행한 뒤에 건조하여 용매인 DMF와 수분을 모두 제거하였다. 완전한 제거를 위하여, 60℃에서 1시간동안 예비 건조를 수행한 뒤에, 진공 상태에서 90℃의 온도로 24시간동안 건조하였다. 제조된 복합 고분자 전해질은 건조기에서 보관하였다.
- [0028] 표 1은 상기한 방법으로 제조된 복합 고분자 전해질의 구성을 나타낸다.

표 1

[0029]

Membrane	PVdF-HFP	PC	LiCF ₃ SO ₃	ZrO ₂	DMF
S0	6	0	1	0	30
S1	6	13	1	0	30
S2	6	13	1	1	30
S3	6	13	1	2	30
S4	6	13	1	3	30

- [0030] 도 1은 본 실시예에 따른 복합 고분자 전해질의 제조에 사용된 PVdF-HFP의 XRD 분석결과이고, 도 2는 본 실시예에 따른 복합 고분자 전해질의 제조에 사용된 ZrO₂에 대한 XRD 분석결과이다.
- [0031] 본 실시예의 제조과정에서 사용된 PVdF-HFP는 2θ=18.4°, 19.9° 및 26.4° 에서 피크가 관찰되었으며, 이들은 각각 (100)+(020), (110) 및 (021)면에 일치하는 값이다. 이러한 결과는 고분자가 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.
- [0032] 도 2에 도시된 ZrO₂의 XRD 결과는 JCPDS 37-1484 표준 데이터에 일치하며, 회절피크에서 확인된 격자상수는 a = 0.5313 nm, b = 0.5213 nm, c = 0.5147 nm, and β = 99.22° 를 나타내어 단사정계의 인덱스와 일치하였다.
- [0033] 도 3은 본 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질에 대한 XRD 분석결과이다.
- [0034] ZrO₂가 첨가되지 않은 S1에서는 도 1과 유사한 결과를 나타내지만, ZrO₂가 첨가된 S2 내지 S4의 경우에는 2θ =18.4°, 19.9° 및 26.4° 의 강도가 감소한 것으로 확인할 수 있으며, 이는 ZrO₂의 첨가로 인하여 PVdF-HFP의 결정성(crystalline)이 감소하여 비정질 특성이 강화되는 것을 확인할 수 있다.
- [0035] 도 4는 본 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질에 대한 열량 측정결과이다.
- [0036] ZrO₂가 포함되지 않은 S0과 S1에서 가소제인 PC의 첨가로 인하여 탄성계수가 증가한 것을 확인할 수 있으나,

ZrO₂가 포함된 S2 내지 S4를 통해서 증가된 양에 비하면 증가량이 매우 적으며, 결국 S2 내지 S4에서 탄성계수가 증가한 것은 ZrO₂의 첨가에 의한 결과임을 알 수 있다. 이는 ZrO₂가 나노필러(nanofiller)로서 작용하여 단단한 네트워크 구조를 형성함으로써 기계적인 안정성이 향상된 결과이며, 이후에 살펴본 미세구조에 의해서 설명이 가능할 것이다. 한편, ZrO₂의 첨가량이 증가한 S3과 S4에서 탄성계수가 약간 감소하였으나, 여전히 높은 탄성계수를 나타내고 있다. 나아가 M1으로 표시된 샘플은 ZrO₂를 대신하여 SiO₂를 첨가한 경우이며, 동일하게 탄성계수가 증가되어 나노필러의 역할에 의해서 탄성계수가 증가하였음을 다시 한 번 확인할 수 있다.

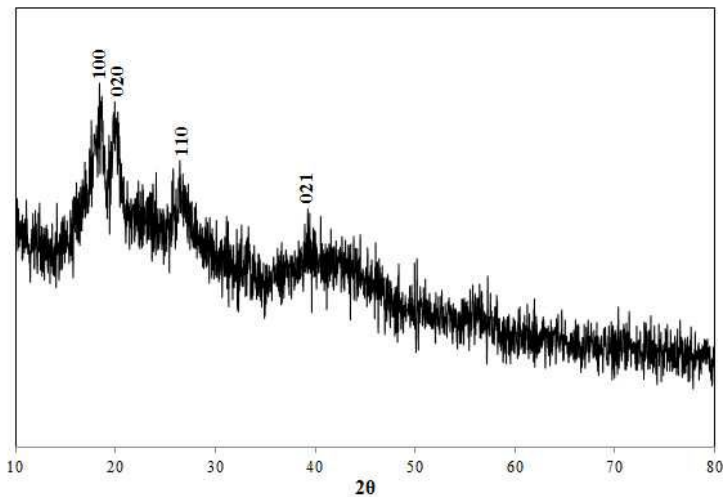
- [0037] 도 5 내지 도 9는 본 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질에 대한 SEM 사진이다. 도 5 내지 도 9는 각각 S0 내지 S4에 대한 사진이며, 오른쪽은 확대배율로 촬영한 사진이다.
- [0038] 나노필러인 ZrO₂가 첨가되지 않은 S0은 일반적인 스펀지형 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있으며, 많은 공극으로 인하여 9.4MPa의 매우 낮은 영률을 나타내었다. S1는 가소제의 첨가로 인하여 S0에 비하여 공극이 감소한 것을 확인할 수 있으며, 이러한 구조적 차이에 의해서 탄성계수가 증가한 것을 확인할 수 있다.
- [0039] S2 내지 S4에서 첨가된 ZrO₂가 나노필러로서 작용하여 공극이 더욱 감소하고 조밀한 구조를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 특히, ZrO₂의 첨가량이 증가할수록 공극의 크기가 작아지는 것을 확인할 수 있으나, ZrO₂의 첨가량이 증가한 S3과 S4에서 탄성계수가 약간 감소하였다.
- [0040] 도 10은 본 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질에 대한 임피던스 스펙트럼을 나타낸다.
- [0041] 임피던스 스펙트럼은 4점 탐침 기술로 측정되었으며, 반원형 스펙트럼으로 표시되었다. 스펙트럼 그래프로부터 벌크 저항(bulk resistance)을 추출하였고, 이온전도도의 계산에 적용하였다.
- [0042] 벌크 이온 전도도는 $\sigma = 1 / R_b A$ 식으로 계산되었으며, 1은 작동전극과 감지전극 사이의 거리이고, R_b는 벌크 저항이며, A는 이온의 흐름에 수직인 멤브레인의 단면적이다.
- [0043] 도 11은 본 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질에 대한 이온 전도도를 나타낸다.
- [0044] 가소제 및 나노필러를 사용하지 않은 S0는 $1.97 \times 10^{-7} \text{ S cm}^{-1}$ 의 낮은 이온 전도도를 나타내었다. 가소제만을 추가한 S1의 경우, 이온 전도도는 $8.60 \times 10^{-6} \text{ S cm}^{-1}$ 로 증가하였다. 이는 PC가 첨가된 것에 의한 효과가 아니고 PC가 가소제로서 기능한 결과이며, 기지의 공극이 감소하면서 이온이 흐르는 네트워크가 추가로 생성되었기 때문이다.
- [0045] ZrO₂의 첨가에 의해서 이온 전도도는 증가하였으며, ZrO₂ 첨가량이 9.09wt%까지 늘어나면서 증가세는 지속되었다. 첨가량이 9.09wt%에서 13.04wt%로 늘어난 경우에는 이온전도도가 $2.65 \times 10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ 까지 크게 증가하였다. 이런 이온 전도도의 증가는 ZrO₂가 부가된 영향과 함께, 이온의 흐름에 방해가 되는 PVdF-HFP 기지의 결정화를 억제한 결과이다.
- [0046] 도 12는 나노필러의 종류에 따른 임피던스 스펙트럼을 나타내며, 삽입된 그래프는 이온 전도도를 나타낸다.
- [0047] 나노필러의 종류에 이온 전도도의 차이를 확인하기 위하여, S4의 ZrO₂와 동일한 양으로 SiO₂를 첨가한 M1을 제조하였다.
- [0048] 도시된 것과 같이, M1의 이온 전도도는 S4의 1/3에 불과한 낮은 값을 나타냈다. ZrO₂ 또는 SiO₂를 첨가하면 모든 경우에서 PVdF-HFP 기지의 결정화를 억제할 수 있으나, 이와 같이 이온 전도도에서 차이가 있는 것은 두 물질의 물리적 특성의 차이에 기인한다.
- [0049] 구체적으로, ZrO₂와 SiO₂는 모두 나노필러로서 작용하는 유전체이지만, ZrO₂의 유전상수가 $\epsilon = 16 \sim 25$ 범위이고, SiO₂의 유전상수는 약 3.9를 나타내어, ZrO₂의 유전상수가 더 큰 값을 가진다. ZrO₂는 높은 유전상수로 인하여 염의 이온화를 도와주게 되며, 이러한 염의 이온화에 의해서 전하 캐리어 밀도가 증가함으로써 이온 전도도가 크게 증가한 것이다.
- [0050] 도 13은 본 실시예에 따라 제조된 복합 고분자 전해질에 대한 광 투과성을 평가한 결과이다.
- [0051] 광 투과성은 UV-VIS 분광에 의해서 평가되었으며, 유리 기판의 한쪽 면에 약 16 μm 의 두께로 복합 고분자 전해질

을 도포하여 측정하였다.

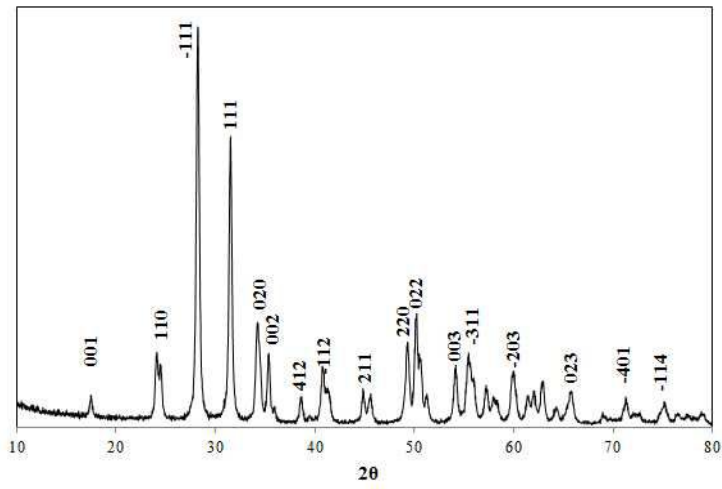
- [0052] 200~300nm의 파장 범위에서는 모든 복합 고분자 전해질에서 투과율이 0이었다. 가소제와 나노필러를 모두 사용하지 않은 S0은 19.9%의 매우 낮은 투과율을 나타내었으며, 이는 반결정질의 PVdF-HFP 기지가 낮은 투과율을 나타내는 것과 일치한다. 가소제를 첨가한 S1은 가소제에 의하여 결정성이 낮아진 결과로 51.3%까지 투과율이 증가하였다.
- [0053] ZrO_2 가 4.76wt%첨가된 S2는 S1보다 감소하긴 했으나, 46.8%의 높은 투과율을 나타내었고, S3와 S4에서 ZrO_2 의 첨가량이 증가할수록 투과율이 40.8%와 36.75%로 투과율이 감소하였다.
- [0054] 한편, SiO_2 를 첨가한 M1은 3%의 투과율을 나타내었고, 이는 거의 불투명한 것으로 볼 수 있으며, 전기변색소자용 복합 고분자 전해질에 적용하기에 부적합한 것을 알 수 있다.
- [0055] 도 14는 본 실시예에 따라 제조된 S4의 두께에 따른 광 투과율을 측정한 결과이다.
- [0056] S4-1은 도 13에서와 같이 $16\mu m$ 의 두께로 도포한 경우이고, S4-2와 S4-3은 각각 $12\mu m$ 와 $6\mu m$ 의 두께로 도포한 경우이다. 두께가 얇아질수록 투과율이 증가하는 것을 확인할 수 있으며, $6\mu m$ 의 두께에서 광 투과율이 43%까지 증가한 것을 확인할 수 있다. ZrO_2 의 첨가에 의해서 투과율이 낮아지고 있으나, 전해질의 두께를 조절함으로써 투과율을 높일 수 있다.
- [0057] 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

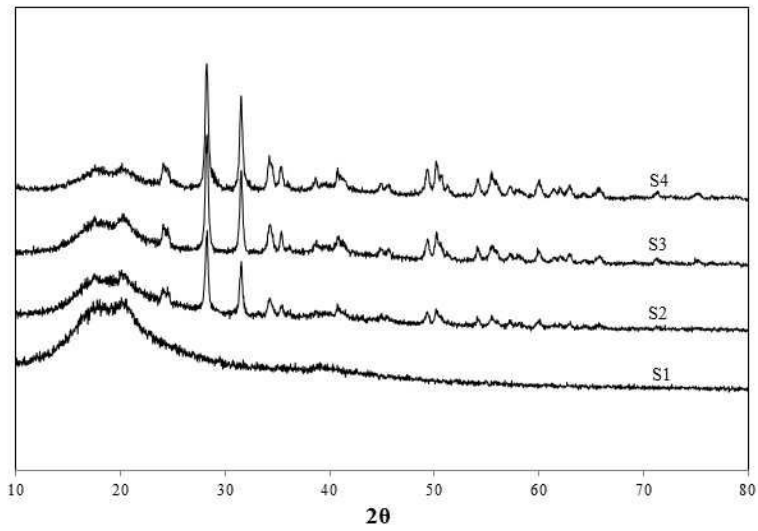
도면1



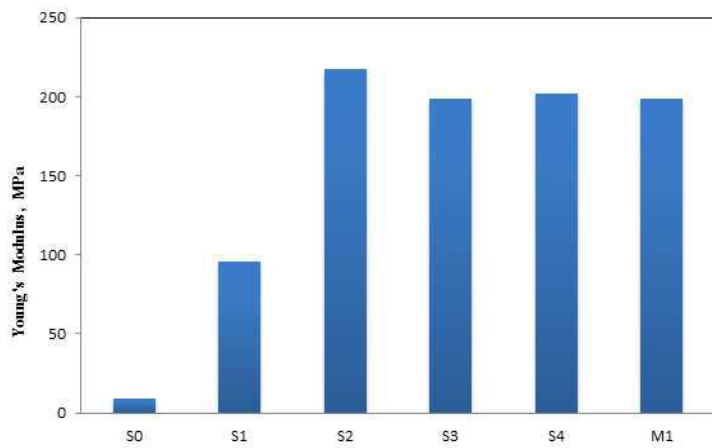
도면2



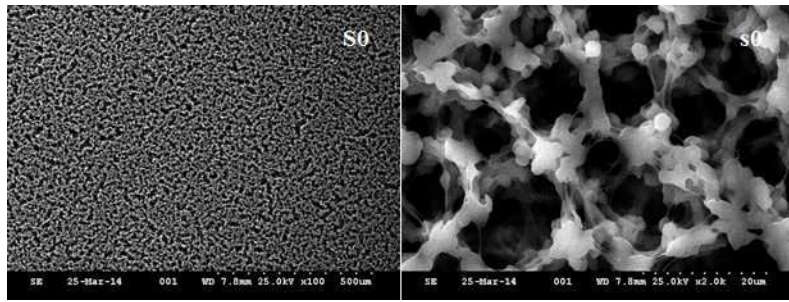
도면3



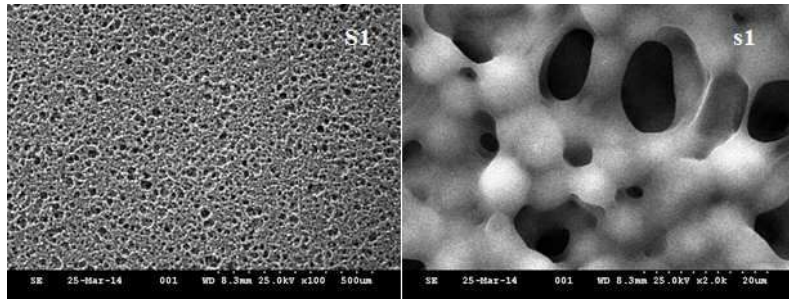
도면4



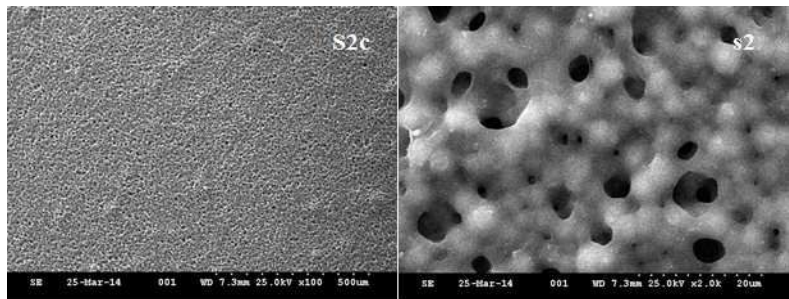
도면5



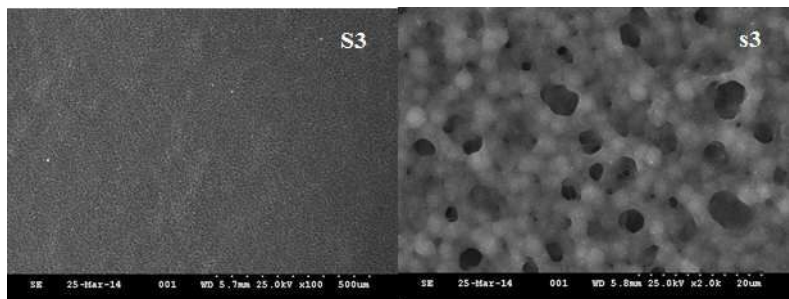
도면6



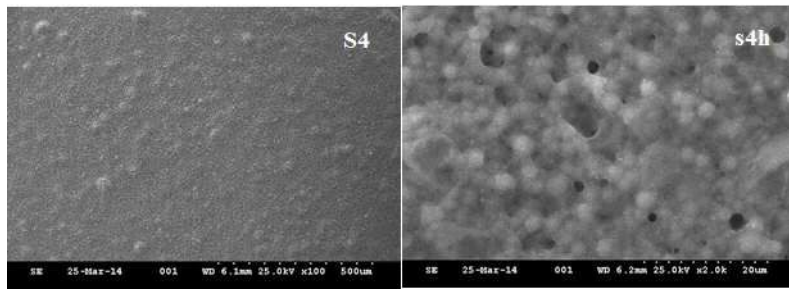
도면7



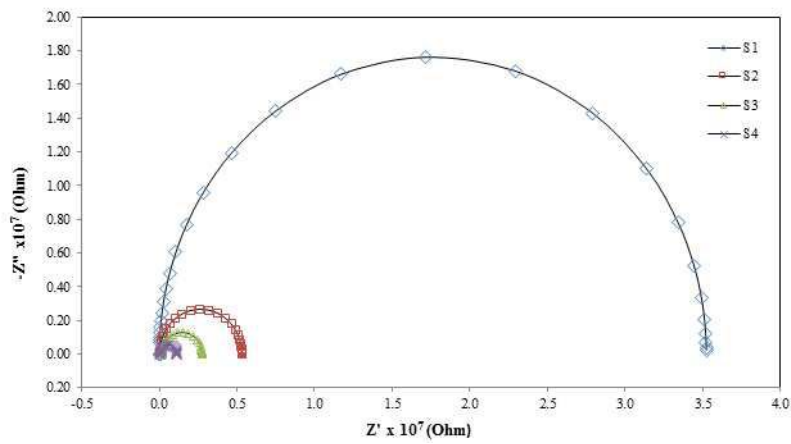
도면8



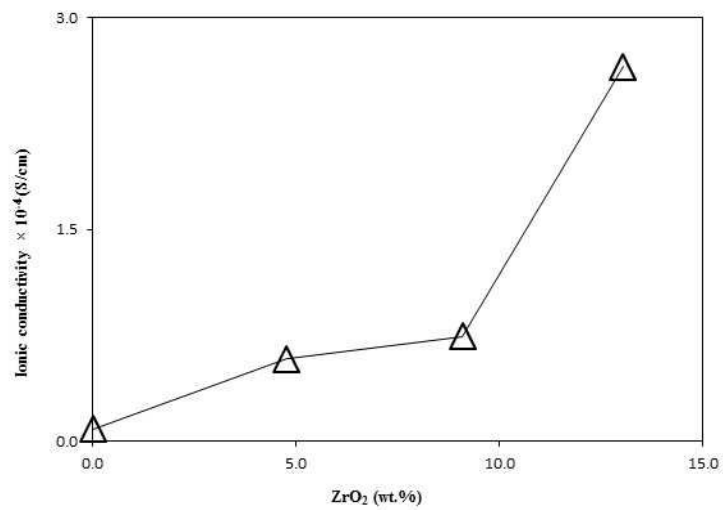
도면9



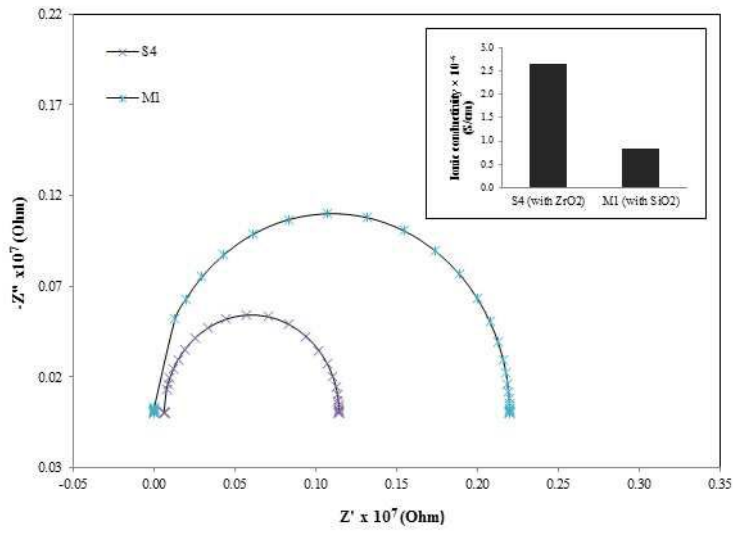
도면10



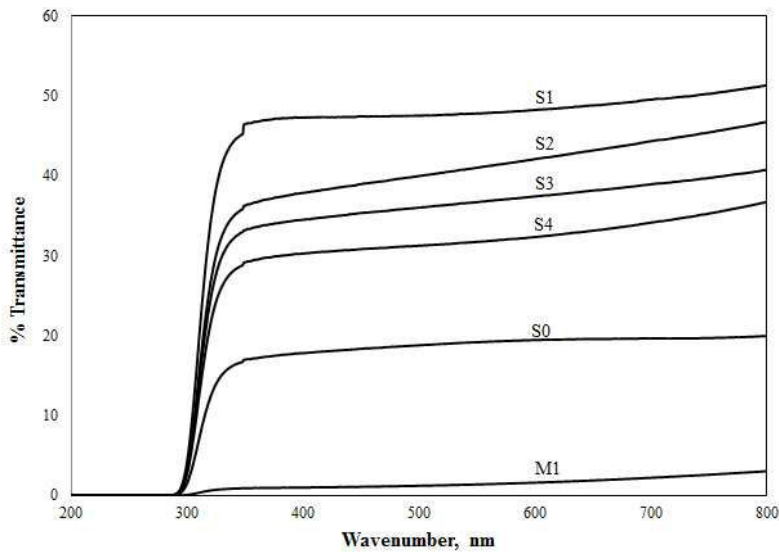
도면11



도면12



도면13



도면14

