



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월28일
 (11) 등록번호 10-1422726
 (24) 등록일자 2014년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C08K 5/10 (2006.01) C08K 5/01 (2006.01)
 H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2012-0112450
 (22) 출원일자 2012년10월10일
 심사청구일자 2012년10월10일
 (65) 공개번호 10-2014-0046694
 (43) 공개일자 2014년04월21일
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1020010004121 A
 KR1020020072886 A
 KR1020040046043 A
 KR1020120084572 A

(73) 특허권자
 한국화학연구원
 대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자
 김동욱
 대전광역시 서구 둔산1동 해니아파트 1-205
 이은주
 대전 유성구 은구비서로23번길 52, 1층 (지족동)
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
 이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

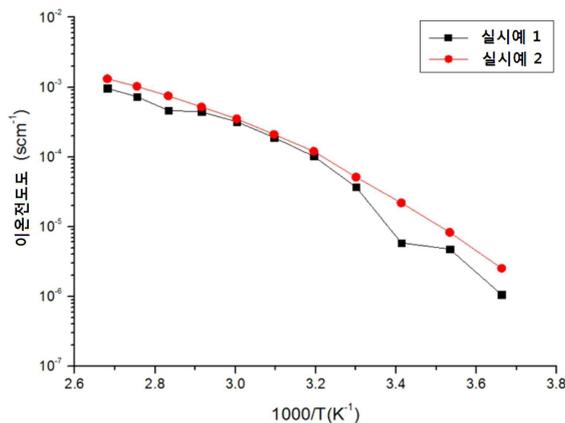
심사관 : 정현진

(54) 발명의 명칭 **코어-셸 구조의 가소제를 함유하는 고체 고분자 전해질 조성물**

(57) 요약

본 발명은 코어-셸 구조의 가소제, 이의 제조방법 및 이를 함유하는 고체 고분자 전해질 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물은, 낮은 온도에서도 가소제 셸(shell)의 에틸렌옥사이드기로 인하여 낮은 결정성을 갖고, 또한 분자 내의 사슬 운동 증가로 인하여 낮은 온도에서도 종래의 선형 폴리에틸렌글리콜 가소제에 비하여 높은 이온전도도를 가질 뿐만 아니라, 전기화학적 및 열적 안정성이 우수하므로, 리튬-폴리머 이차전지, 염료감응형 태양전지, 연료전지 등의 고체 고분자 전해질로 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

조성윤

대전 유성구 대덕대로 549, 8동 102호 (도룡동, 공동관리아파트)

이치화

대전 유성구 엑스포로 448, 208동 202호 (전민동, 엑스포아파트)

강영구

대전 유성구 가정로 43, 109동 701호 (신성동, 삼성한울아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	SI-1203
부처명	기획예산처
연구사업명	정부출연 일반사업
연구과제명	차세대 고안전성 리튬-고분자 이차전지용 핵심 소재 개발
기여율	1/2
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2012.01.01 ~ 2012.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	100372233_15107
부처명	지식경제부
연구사업명	부품소재기술개발사업
연구과제명	전고상 고분자 전해질의 리튬이온 전도 향상 기술(3차)
기여율	1/2
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2012.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

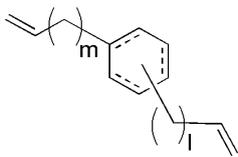
청구항 1

가소제	0.1-96.0 중량%;
리튬염	3.0-40.0 중량%;
아크릴계 가교제	0.1-95.0 중량%; 및
경화형 개시제	0.1-5.0 중량%;

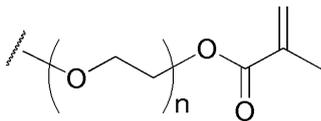
를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물이되,

상기 가소제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물들이 미셀을 형성하는 코어; 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물들이 상기 코어의 표면에 공유결합으로 연결되는 셸;을 포함하는 코어-셸 구조의 고체 고분자 전해질용 가소제인 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]



(상기 화학식 1 및 2에 있어서,

n은 1-200의 정수이고,

m 및 1은 서로 독립적으로 0-2의 정수이고,

==== 은 단일결합 또는 이중결합이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 n은 18-20의 정수이고,

m 및 1은 0인 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiBF₄, LiPF₆, LiAsF₆ 및 Li(CF₃SO₂)₂N으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 경화형 개시제는 광경화형 개시제 및 열경화형 개시제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이며,

상기 광경화형 개시제는 에틸벤조인 에테르, 이소프로필벤조인 에테르, α-메틸벤조인 에틸에테르, 벤조인페닐 에테르, α-아실옥심 에스테르, α, α-디에톡시 아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-하이드록시사이클로헥실 페닐 케톤, 안트라퀴논, 2-에틸 안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 티옥산톤, 이소프로필 티옥산톤, 클로로티옥산톤, 벤조페논, p-클로로벤조페논, 벤질벤조에이트, 벤조일벤조에이트 및 미클러 케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이고;

상기 열경화형 개시제는 벤조일 퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드, 디-tert-아밀 퍼옥시드, α-큐밀 퍼옥시네오데카노에이트, α-큐밀 퍼옥시네오헵타노에이트, t-아밀 퍼옥시네오데카노에이트, 디-(2-에틸헥시) 퍼옥시-디카보네이트, t-아밀 퍼옥시피발레이트, t-부틸 퍼옥시피발레이트, 2,5-디메틸-2,5 비스(2-에틸-헥사노일퍼옥시) 헥산, 디벤조일 퍼옥시드, t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1-디-(t-아밀퍼옥시) 사이클로헥산, 1,1-디-(t-부틸퍼옥시) 3,3,5-트리메틸 사이클로헥산, 1,1-디-(t-부틸퍼옥시) 사이클로헥산, t-부틸 퍼옥시아세테이트, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, t-아밀 퍼옥시벤조에이트, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, 에틸 3,3-디-(t-아밀퍼옥시) 부티레이트, 에틸 3,3-디-(t-부틸퍼옥시) 부티레이트, 디큐밀 퍼옥시드, 1,1'-아조비스(사이클로헥산카보니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미딘) 디히드로클로라이드 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 아크릴계 가교제는 폴리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜)디메타크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타/헥사-아크릴레이트 및 트리스(2-(아크릴옥시)에틸)포스페이트로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고체 고분자 전해질 조성물에 열 또는 광을 가하여 얻은 고체 고분자 전해질은 semi-IPN(Interpenetrating Polymer Network) 타입의 3차원 망상구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물.

청구항 7

제1항의 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 고체 고분자 전해질 박막.

청구항 8

제1항의 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 리튬-폴리머 이차전지.

청구항 9

제1항의 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 연료감응형 태양전지.

청구항 10

제1항의 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 연료전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 코어-셸 구조의 가소제를 함유하는 고체 고분자 전해질 조성물에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 종래 액체 전해질을 사용하는 전기 화학 소자는 누액 가능성과 폭발 가능성 등 안정성의 문제를 발생시키므로, 이러한 문제 해소를 위하여 고분자 전해질을 사용하는 전기 화학 소자가 개발되었다.

[0003] 고분자 전해질을 이용한 전기 화학 소자로는 예컨대, 리튬-폴리머 전지가 있는데, 이는 종래에 비해 안전성이 뛰어날 뿐만 아니라, 충·방전 효율이 높아서 경제적이었고, 다양한 디자인이 가능하였으며, 전해질을 박막 형태로 제조할 수 있어서 전지를 소형화시킬 수 있는 장점이 있다.

[0004] 특히, 고분자 전해질로 가장 널리 이용되는 폴리알킬렌옥사이드(PAO)계 고체 고분자를 사용하는 경우와 고분자 내에 유기 액체 전해질을 함유하는 겔형 고분자 전해질이 리튬이차 전지의 고분자 전해질로서 관심의 대상이었다. 일반적으로 고분자 전해질의 전도도를 향상시키기 위하여 저분자량의 폴리알킬렌옥사이드나 유기 용매를 가소제로 첨가하여 고분자 전해질의 전도도를 향상하려는 노력들이 진행되어 왔다. 그러나, 가소제의 함량이 증가할 경우 고분자 전해질의 물성이 크게 감소하거나 안정된 겔을 형성할 수 없는 단점을 가지고 있다.

[0005] 특허문헌 1에서는 이러한 문제점을 극복하기 위하여 화학적으로 가교가 가능한 작용기를 가지는 폴리알킬렌글리콜 화합물을 포함하고 이온전도성 액체 및 전해질 염이 혼합된 조성물로부터 UV 또는 전자빔 방사선으로 경화시켜 가교형 고분자 전해질을 제조하는 방법을 개시하고 있다.

[0006] 특허문헌 2에서는 리튬이차 전지의 열 안정성을 향상시키기 위하여 비수계 전해질 용매에 포스페이트계 난연 첨가제를 사용하는 방법이 개시되어 있다.

[0007] 폴리에틸렌옥사이드(Poly(ethylene oxide), PEO)계 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte, SPE)의 이온전도도가 보고된 이후로(D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, Polymer, 14 (1973) 589.), 고체 고분자 전해질에 관한 최근의 연구 동향은 리튬염을 위한 매트릭스로서 PEO계 고체 고분자 전해질의 사용에 관한 것이다. PEO계 고체 고분자 전해질은 고에너지 농도의 2차 리튬전지용 고체 전해질의 후보 물질로 고려되고 있다. 그러나, 아직까지 상업용 제품으로 사용되고 있지는 않다. 그 이유로는 PEO계 고분자의 높은 결정도로 인하여 상온에서 강직된 구조를 유도하여 이온의 이동을 억제하기 때문에 이온전도도가 낮기 때문이다.

[0008] 비특허문헌 1에서는 포스파젠 고리 중심부와 다분지형 올리고(에틸렌 옥사이드) 그룹을 가소제로 이용하여 이온 전도도를 향상시키는 방법이 개시되어 있다.

[0009] 상술한 연구에도 불구하고 여전히, PEO의 결정도 감소를 통하여 상온에서 이온전도도의 감소를 억제하기에 충분

한 PEO계 고체 고분자 전해질의 개발이 필요한 실정이다.

[0010] 이에, 본 발명자들은 폴리알킬렌옥사이드(PEO)계 화합물을 함유하는 고체 고분자 전해질 조성물의 결정도를 감소시켜 이온전도도를 향상시킬 수 있는 방법을 연구하던 중, 코어-셸 구조의 고체 고분자 전해질용 가소제를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물이 낮은 온도에서도 결정도가 낮아 이온전도도가 우수하다는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0011] (특허문헌 0001) 특허문헌 1: 미국 등록특허 제4,830,939호
 (특허문헌 0002) 특허문헌 2: 미국 등록특허 제5,830,600호

비특허문헌

[0012] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1: Macromolecules, 1997, 30, 3184

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 코어-셸 구조의 고체 고분자 전해질용 가소제를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 다른 목적은 상기 조성물을 포함하는 고체 고분자 전해질 박막을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 조성물을 포함하는 리튬-폴리머 이차전지를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 조성물을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 조성물을 포함하는 연료전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0018] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0019] 본 발명은

[0020] 가소제 0.1-96.0 중량%;

[0021] 리튬염 3.0-40.0 중량%;

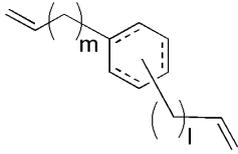
[0022] 아크릴계 가교제 0.1-95.0 중량%; 및

[0023] 경화형 개시제 0.1-5.0 중량%;

[0024] 를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물이되,

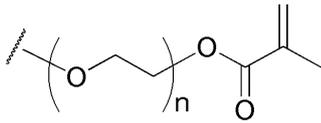
[0025] 상기 가소제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물들이 미셀을 형성하는 코어; 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물들이 상기 코어의 표면에 공유결합으로 연결되는 셸;을 포함하는 코어-셸 구조의 고체 고분자 전해질용 가소제인 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물을 제공한다.

[0026] [화학식 1]



[0027]

[0028] [화학식 2]



[0029]

[0030] 상기 화학식 1 및 2에 있어서,

[0031] n은 1-200의 정수이고,

[0032] m 및 l은 서로 독립적으로 0-10의 정수이고,

[0033] ≡≡≡ 은 단일결합 또는 이중결합이다.

[0034] 또한, 본 발명은 상기 조성물을 포함하는 고체 고분자 전해질 박막을 제공한다.

[0035] 나아가, 본 발명은 상기 조성물을 포함하는 리튬-폴리머 이차전지를 제공한다.

[0036] 또한, 본 발명은 상기 조성물을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.

[0037] 나아가, 본 발명은 상기 조성물을 포함하는 연료전지를 제공한다.

발명의 효과

[0038] 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물은, 낮은 온도에서도 가소제 셸(shell)의 에틸렌옥사이드기로 인하여 낮은 결정성을 갖고, 또한 분자 내의 사슬 운동 증가로 인하여 낮은 온도에서도 종래의 선형 폴리에틸렌글리콜 가소제에 비하여 높은 이온전도도를 가질 뿐만 아니라, 전기화학적 및 열적 안정성이 우수하므로, 리튬-폴리머 이차전지, 염료감응형 태양전지, 연료전지 등의 고체 고분자 전해질로 유용하게 사용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

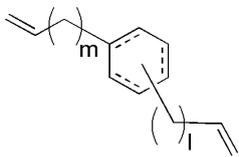
[0039] 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 2에서 제조한 고체 고분자 전해질 조성물을 열경화하여 얻은 전해질의 이온전도도를 온도변화에 따라 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 실시예 3 및 4에서 제조한 고체 고분자 전해질 조성물을 열경화하여 얻은 전해질의 이온전도도를 온도변화에 따라 측정하여 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

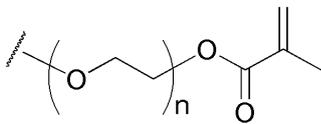
- [0040] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0041] 본 발명은
- [0042] 가소제 0.1-96.0 중량%;
- [0043] 리튬염 3.0-40.0 중량%;
- [0044] 아크릴계 가교제 0.1-95.0 중량%; 및
- [0045] 경화형 개시제 0.1-5.0 중량%;
- [0046] 를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물이되,
- [0047] 상기 가소제는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물들이 미셀을 형성하는 코어; 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물들이 상기 코어의 표면에 공유결합으로 연결되는 셸;을 포함하는 코어-셸 구조의 고체 고분자 전해질용 가소제인 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물을 제공한다.

화학식 1



[0048]

화학식 2



[0049]

- [0050] 상기 화학식 1 및 2에 있어서,
- [0051] n은 1-200의 정수이고,
- [0052] m 및 l은 서로 독립적으로 0-10의 정수이고,
- [0053] ---- 은 단일결합 또는 이중결합이다.

- [0054] 바람직하게는,
- [0055] 상기 n은 18-20의 정수이고,
- [0056] m 및 l은 서로 독립적으로 0-2의 정수이다.

[0057] 본 발명에 따른 조성물에 있어서, 본 발명의 가소제는 고체 고분자 전해질 조성물이 낮은 온도에서 결정화되어 이온전도도가 낮아지는 것을 방지하는 역할을 한다. 구체적으로, 본 발명에 따른 가소제는 코어(core)-셸(shell) 구조를 갖는다.

- [0058] 여기서, 상기 가소제의 코어는 화학식 1로 표시되는 화합물이 미셀(micell)을 형성하는 형태로 구성된다. 구체적으로, 상기 코어의 표면에 노출되는 이중결합 작용기가 화학식 2로 표시되는 화합물과 공유결합할 수 있는 형태로 미셀을 형성하는 것이다.
- [0059] 또한, 상기 가소제의 셸(shell)은 화학식 2로 표시되는 화합물로서 가소제 전체 구조에 에틸렌옥사이드기를 부여하는 역할을 함으로써, 고체 고분자 전해질 조성물이 낮은 온도에서 결정화되는 것을 억제하여 이온전도도를 높이는 역할을 한다.
- [0060] 나아가, 본 발명에 따른 가소제는 단독 또는 비수용액계 극성용매와 혼합하여 사용할 수 있는데, 리튬염 해리와 리튬이온 전도성을 양호하게 하여 이온전도도를 향상시키는데 도움을 주는 역할을 한다.
- [0061] 이때, 상기 비수용액계 극성용매로는 알킬렌 카보네이트계, 알킬테트라하이드로퓨란계, 디옥시란계, 락톤계 및 아세토니트릴계 중에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다. 구체적인 예로는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 1,3-디옥시란, 4,4-디메틸-1,3-디옥시란, γ -부티로락톤, 아세토니트릴 등을 사용할 수 있다.
- [0062] 또한, 상기 가소제는 총 고분자 전해질 조성물 중에 0.1-96.0 중량%, 바람직하게는 0.1-90.0 중량% 범위로 함유되는 것이 좋다. 통상적으로 고분자 전해질에 포함되는 가소제의 양은 고분자 전해질의 이온전도도와 정비례하지만, 상기 함유량이 0.1 중량% 미만일 경우에는 이온전도도 향상의 효과가 미약한 문제가 있고, 96.0 중량%를 초과할 경우에는 기계적 물성이 감소하여 박막으로 만들 수 없어서 전지 제조에 적용되기 어려운 문제가 있다. 따라서, 상기 범위를 유지할 경우 두께가 100 μm 이하의 얇은 필름의 제조가 가능하다.
- [0063] 본 발명에 따른 조성물에 있어서, 상기 리튬염은 당 분야에서 고분자 전해질 제조에 통상적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않는다. 종래부터 일반적으로 사용된 리튬염으로는 구체적으로, LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiAsF_6 및 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 등이 사용될 수 있다.
- [0064] 이때, 상기 리튬염은 총 고분자 전해질 조성물 중에 3.0-40.0 중량%, 바람직하게는 5.0~25.0 중량% 범위로 함유하나, 필요에 따라 적절한 혼합비율에 의해 그 양을 조절할 수도 있다. 상기 함유량이 3 중량% 미만이면 리튬이온의 농도가 너무 낮아 전해질로서 적합하지 않으며, 40 중량%를 초과하는 경우에는 리튬염의 용해도 문제 및 이온전도도 감소 문제가 있다.
- [0065] 본 발명에 따른 조성물에 있어서, 상기 아크릴계 가교제는 유기용매 사용에 의한 발화나 폭발의 열적 안정성을 개선하기 위한 경우나 화학적 및 전기화학적으로 안정성이 요구되는 경우 등의 다양한 분야에서 가교제 등으로 적용될 수 있다. 구체적으로, 상기 아크릴계 가교제로는 폴리(에틸렌글리콜)디아크릴레이트, 폴리(에틸렌글리콜)디메타크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트디아크릴레이트, 비스페놀 A 에톡실레이트디메타크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타/헥사-아크릴레이트, 트리스(2-(아크릴옥시)에틸)포스페이트 등을 사용할 수 있다.
- [0066] 이때, 상기 아크릴계 가교제는 아크릴기가 도입되어 있어서 고분자 전해질이 semi-IPN(Interpenetrating Polymer Network) 타입의 3차원 망상구조를 이루게 하는 역할을 한다.
- [0067] 또한, 상기 아크릴계 가교제는 총 고분자 전해질 조성물 중에 0.1-95.0 중량%, 바람직하게는 0.1-90.0 중량% 범위로 함유된다. 상기 함유량이 0.1 중량% 미만일 경우에는 그 양이 너무 미미하여 가교제로서 효과를 얻을 수 없을 뿐만 아니라 기계적 물성이 저하되는 문제가 있으며, 95.0 중량%를 초과할 경우에는 이온전도도가 감소하는 문제가 있다.
- [0068] 본 발명에 따른 조성물에 있어서, 상기 경화형 개시제는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 광경화형, 열경화형 등의 모든 개시제가 사용될 수 있다.
- [0069] 상기 광경화형 개시제는 에틸벤조인 에테르, 이소프로필벤조인 에테르, α -메틸벤조인 에틸에테르, 벤조인페닐 에테르, α -아실옥심 에스테르, α, α -디에톡시 아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온[시바 가이거(Ciba Geigy)사의 다로큐어(Darocur) 1173], 1-하이드록시시클로헥실 페닐 케톤

[시바 가이키(Ciba Geigy)사의 이가큐어(Irgacure) 184, 다로큐어 1116, 이가큐어 907], 안트라퀴논, 2-에틸 안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 티옥산톤, 이소프로필 티옥산톤, 클로로티옥산톤, 벤조페논, p-클로로벤조페논, 벤질 벤조에이트, 벤조일 벤조에이트 및 미클러 케톤 등이 사용될 수 있다.

[0070] 또한, 상기 열경화형 개시제는 벤조일 퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드, 디-tert-아밀 퍼옥시드, a-큐밀 퍼옥시네오데카노에이트, a-큐밀 퍼옥시네오헵타노에이트, t-아밀 퍼옥시네오데카노에이트, 디-(2-에틸헥시) 퍼옥시-디카보네이트, t-아밀 퍼옥시피발레이트, t-부틸 퍼옥시피발레이트, 2,5-디메틸-2,5 비스(2-에틸-헥사노일퍼옥시) 헥산, 디벤조일 퍼옥시드, t-아밀 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1-디-(t-아밀퍼옥시) 시클로헥산, 1,1-디-(t-부틸퍼옥시) 3,3,5-트리메틸 시클로헥산, 1,1-디-(t-부틸퍼옥시) 시클로헥산, t-부틸 퍼옥시아세테이트, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, t-아밀 퍼옥시벤조에이트, t-부틸 퍼옥시벤조에이트, 에틸 3,3-디-(t-아밀퍼옥시) 부티레이트, 에틸 3,3-디-(t-부틸퍼옥시) 부티레이트, 디큐밀 퍼옥시드 등의 퍼옥시드계 개시제 또는 1,1'-아조비스(시클로헥산카보니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드) 디히드로클로라이드, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등의 화합물이 사용될 수 있다.

[0071] 이때, 상기 경화형 개시제는 총 고분자 전해질 조성물 중에 0.1-5.0 중량% 범위로 함유되는 바, 상기 함량이 0.1 중량% 미만일 경우에는 개시제의 효과를 얻을 수 없는 문제가 있고, 5 중량%를 초과할 경우에는 경화 후에 미반응한 경화 개시제가 전지의 성능을 저하시키는 문제가 있다.

[0072] 한편, 상기 경화형 개시제는 고체 고분자 전해질 조성물에서 동시에 사용되는 다른 성분의 혼합비에 따라 적절히 조절될 수 있다.

[0073] 또한, 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물은 상기 아크릴계 가교제 및 경화형 개시제를 포함하지 않을 수도 있다.

[0074] 또한, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 전해질 박막을 제공한다.

[0075] 상기 고체 고분자 전해질 조성물을 적용한 전해질 박막을 제조하는 일례의 과정을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0076] 우선, 본 발명에 따른 가소제 및 리튬염을 적당한 비율로 용기에 넣고 교반기로 교반하여 용액을 제조한 후, 아크릴계 가교제를 첨가하여 서로 혼합한다. 이 혼합액에 경화용 개시제를 첨가하고 교반하면 고체 고분자 전해질 제조용 조성물 혼합액이 만들어진다. 상기에서 제조된 용액을 적절한 두께로 유리판, 폴리에틸렌계 비닐 또는 상업용 마일라(Mylar) 필름 또는 전지용 전극 등의 지지체상에 코팅하여 전자선, 자외선, 감마선 등의 조사기 또는 가열조건에서 경화반응을 한다.

[0077] 일정한 두께의 필름을 얻기 위한 또 다른 제조 방법으로는, 상기 지지체 상에 조성물 혼합액을 도포하고, 지지체 양 끝에 두께 조절용 스페이서(spacer)를 고정시킨 후 그 위에 다른 지지체를 덮은 후, 상기의 경화용 조사기 또는 열원을 이용하여 경화 반응시켜 고체 고분자 전해질 박막을 제조한다.

[0078] 나아가, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 리튬-폴리머 이차전지를 제공한다.

[0079] 본 발명에 따른 상기 고체 고분자 전해질 조성물의 또 다른 적용 예인 리튬-폴리머 이차전지의 고분자 전해질을 제조하는 일례의 과정을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같으며 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0080] 리튬-폴리머 이차전지는 양극, 전해질 및 음극으로 이루어지는데, 양극으로는 LiCoO₂, LiNiO₂ 등의 리튬 금속 산화물이 많이 사용되며, 음극으로는 MCMB, MPCF 등의 흑연 또는 코크스 등과 같은 탄소 계열이나 리튬 금속 등을 재료로 사용하여 제조한다. 본 발명의 가교제, 가소제, 리튬염 및 경화형 개시제가 혼합된 전해질 용액을 만든 후, 이를 기체에 부어서 일정한 두께를 가지는 막을 만든다. 이 막을 일정 시간 건조하여 고분자 전해질 막을 얻을 수 있다.

[0081] 리튬-폴리머 이차전지의 제조방법은 상기 설명한 방법 이외에도 본 발명이 속하는 분야에서 통상적으로 사용되는 모든 방법으로 제조할 수 있다.

[0082] 또한, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.

[0083] 나아가, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 연료전지를 제공한다.

[0084] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물은, 낮은 온도에서도 가소제 셸(shell)의 에틸렌 옥사이드기로 인하여 낮은 결정성을 갖고, 또한 분자 내의 사슬 운동 증가로 인하여 낮은 온도에서도 종래의 선형 폴리에틸렌글리콜 가소제에 비하여 높은 이온전도도를 가질 뿐만 아니라, 전기화학적 및 열적 안정성이 우수하므로, 리튬-폴리머 이차전지, 염료감응형 태양전지, 연료전지 등의 고체 고분자 전해질로 유용하게 사용할 수 있다(실험예 1 및 2 참조).

[0085] 이하, 본 발명을 하기의 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0086] <제조예 1> 코어-셸 구조의 가소제 제조 1 (셸의 분자량 475)

[0087] 셸을 구성하는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르메타크릴레이트(Poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate) 분자량 475 (1.5 g, 3.158 mol)을 코어를 구성하는 디비닐벤젠(divinylbenzene) (1.23 g, 9.474 mol)과 개시제로 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) (0.21 g, 1.263 mol)을 5 ml 메틸렌 클로라이드 용매에 녹을 때까지 교반하여 모액을 준비하였다. 다 녹은 모액에 100 ml 증류수를 추가한 후 적당히 추가 교반을 시킨 뒤 얼음 물 상태인 초음파 분쇄기에 10분 동안 분쇄시켰다. 다음으로, 초음파 분쇄가 끝난 후 회전증발기(rotary evaporator)로 메틸렌 클로라이드가 증발될 수 있을 만큼 돌려준 후 감소한 물의 양만큼 보충하였다. 그리고 80 °C에서 24시간 동안 질소 분위기에서 교반한 다음, 반응이 끝나면 필터페이퍼로 필터링하고 회전증발기로 증발시킨 후 얼은 코어-셸 구조의 가소제를 노란 왁스 타입의 액체로 얻었다.

[0088] <제조예 2> 코어-셸 구조의 가소제 제조 2 (셸의 분자량 950)

[0089] 셸을 구성하는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르메타크릴레이트 분자량 950 (1.5 g, 1.579 mol)을 사용하고, 코어를 구성하는 디비닐벤젠 (0.62 g, 4.737 mol)을 사용하고, 개시제로 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) (0.104 g, 0.632 mol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코어-셸 구조의 가소제를 제조하였다.

[0090] <제조예 3> 코어-셸 구조의 가소제 제조 3 (셸의 분자량 1500)

[0091] 셸을 구성하는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르메타크릴레이트 분자량 1500 (0.3 g, 0.2 mmol)을 사용하고, 코어를 구성하는 디비닐벤젠 (0.078 g, 0.6 mmol)을 사용하고, 개시제로 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) (0.013 g, 0.08 mmol)을 사용하고, 이들을 1 ml 메틸렌 클로라이드 용매에 녹을 때까지 교반하여 모액을 준비하고, 다 녹은 모액에 20 ml 증류수를 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코어-셸 구조의 가소제를 제조하였다.

[0092] <제조예 4> 코어-셸 구조의 가소제 제조 4 (셸의 분자량 5000)

[0093] 셸을 구성하는 폴리에틸렌글리콜메틸에테르메타크릴레이트 분자량 5000 (0.3 g, 0.06 mmol)을 사용하고, 코어를 구성하는 디비닐벤젠 (0.023 g, 0.18 mmol)을 사용하고, 개시제로 아조비스이소부티로니트릴(AIBN) (0.0039 g, 0.024 mmol)을 사용하고, 이들을 1 ml 메틸렌 클로라이드 용매에 녹을 때까지 교반하여 모액을 준비하고, 다 녹은 모액에 20 ml 증류수를 추가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시하여 코어-셸 구조의 가소제를 제조하였다.

- [0094] <실시예 1> 고체 고분자 전해질의 제조 1
- [0095] 가소제: 제조예 2에서 제조한 가소제 (0.3 g, 0.316 mmol); 및
- [0096] 리튬염: LiCF_3SO_3 (0.069 g, 0.44 mmol);
- [0097] 를 균일한 혼합물이 될 때까지 상온에서 1시간 동안 교반하여 고체 고분자 전해질을 제조하였다. 이때, $[\text{EO}]/[\text{Li}]$ 몰비는 15로, $[\text{EO}]/[\text{Li}]$ 값이 증가할수록 리튬염의 함량이 감소하는 것을 의미한다(여기서, $[\text{EO}]$ 는 전해질 내에 존재하는 에틸렌옥사이드의 몰 수이고, $[\text{Li}]$ 는 리튬이온의 몰 수이다).
- [0098] <실시예 2> semi-IPN 타입의 고체 고분자 전해질의 제조 1
- [0099] 가소제: 제조예 2에서 제조한 가소제 (0.35 g, 0.37 mmol);
- [0100] 리튬염: LiCF_3SO_3 (0.108 g, 0.69 mmol);
- [0101] 가교제: 폴리에틸렌글리콜다이아크릴레이트 575 (0.15 g, 0.26 mmol); 및
- [0102] 열 경화형 개시제: t-아밀 퍼옥시벤조에이트(APO) (0.003 g, 0.014 mmol);를 균일한 혼합물이 될 때까지 상온에서 1시간 동안 교반하여 고체 고분자 전해질을 제조하였다. 이때, $[\text{EO}]/[\text{Li}]$ 몰비는 15로, $[\text{EO}]/[\text{Li}]$ 값이 증가할수록 리튬염의 함량이 감소하는 것을 의미한다(여기서, $[\text{EO}]$ 는 전해질 내에 존재하는 에틸렌옥사이드의 몰 수이고, $[\text{Li}]$ 는 리튬이온의 몰 수이다).
- [0103] <실시예 3> 고체 고분자 전해질의 제조 2
- [0104] 가소제: 제조예 3에서 제조한 가소제 (0.3 g, 0.316 mmol); 및
- [0105] 리튬염: LiCF_3SO_3 (0.069 g, 0.44 mmol);
- [0106] 를 균일한 혼합물이 될 때까지 상온에서 1시간 동안 교반하여 고체 고분자 전해질을 제조하였다. 이때, $[\text{EO}]/[\text{Li}]$ 몰비는 15로, $[\text{EO}]/[\text{Li}]$ 값이 증가할수록 리튬염의 함량이 감소하는 것을 의미한다(여기서, $[\text{EO}]$ 는 전해질 내에 존재하는 에틸렌옥사이드의 몰 수이고, $[\text{Li}]$ 는 리튬이온의 몰 수이다).
- [0107] <실시예 4> semi-IPN 타입의 고체 고분자 전해질의 제조 2
- [0108] 가소제: 제조예 3에서 제조한 가소제 (0.35 g, 0.37 mmol);
- [0109] 리튬염: LiCF_3SO_3 (0.108 g, 0.69 mmol);
- [0110] 가교제: 폴리에틸렌글리콜다이아크릴레이트 575 (0.15 g, 0.26 mmol); 및
- [0111] 열 경화형 개시제: t-아밀 퍼옥시벤조에이트(APO) (0.003 g, 0.014 mmol);를 균일한 혼합물이 될 때까지 상온에서 1시간 동안 교반하여 고체 고분자 전해질을 제조하였다. 이때, $[\text{EO}]/[\text{Li}]$ 몰비는 15로, $[\text{EO}]/[\text{Li}]$ 값이 증가할수록 리튬염의 함량이 감소하는 것을 의미한다(여기서, $[\text{EO}]$ 는 전해질 내에 존재하는 에틸렌옥사이드의 몰 수이고, $[\text{Li}]$ 는 리튬이온의 몰 수이다).
- [0112] <실험예 1> 온도변화에 따른 이온전도도의 평가
- [0113] 실시예 1-4에서 제조한 고체 고분자 전해질의 온도변화에 따른 이온전도도를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.
- [0114] 구체적으로, 상기 각각의 실시예에서 제조한 고체 고분자 전해질 조성물을 밴드형 전도성 유리 기관 또는 리튬-구리 호일에 주입한 후, 열경화하여 중합시키고, 충분히 건조시킨 뒤, 아르곤 분위기 하에서 밴드형 또는 샌드위치형의 전극간의 AC 임피던스를 측정하고, 측정치를 주파수 응답 분석기(제조사: Zahner Elektrik, 모델명:

IM6)로 분석하여 복소 임피던스를 해석하는 방법으로 구하였다. 밴드형의 전극은 폭 약 1 mm의 마스크 테이프를 2 cm 정도의 간격으로 전도성유리(ITO) 중앙에 부착하고 에칭 용액에 넣어 에칭시킨 다음 세척, 건조하여 사용하였다.

[0115] 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질의 온도변화에 따른 이온전도도 변화를 도 1 및 2에 나타내었다.

[0116] 도 1은 본 발명의 실시예 1 및 2에서 제조한 고체 고분자 전해질 조성물을 열경화하여 얻은 전해질의 이온전도도를 온도변화에 따라 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0117] 도 2는 본 발명의 실시예 3 및 4에서 제조한 고체 고분자 전해질 조성물을 열경화하여 얻은 전해질의 이온전도도를 온도변화에 따라 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0118] 도 1 및 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1-4에서 제조한 고체고분자 전해질이 전형적인 Vogel-Tamman-Fulcher(VTF) 관계 거동을 나타냄을 보여주고 있다. 결정성을 지니고 있어 저온에서 이온전도도가 급격히 낮아지는 특성을 보이는 종래의 선형 가소제와 달리 미셀(micell)이 형성된 단단한 코어를 갖으며, 이의 표면에 PEG 계 가소제가 도입되는 본 발명에 따른 가소제는 결정성이 매우 낮으므로, 저온에서의 이온전도도가 종래의 선형 가소제에 비하여 현저히 우수한 특성을 나타내고 있다. 선형가소제는 일반적으로 낮은 온도에서 결정성을 나타내므로 저온에서의 이온전도도 특성이 매우 떨어지는 경향을 보인다 (참고문헌: *J. Power Source*, 195, 6138 (2010)).

[0119] 따라서, 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물을 경화하여 얻은 전해질은 이온전도도가 우수하므로, 리튬-폴리머 이차전지, 연료감응형 태양전지, 연료전지 등의 고체 고분자 전해질로 유용하게 사용할 수 있다.

[0120] <실험예 2> 상온에서의 이온전도도 평가

[0121] 실시예 1-4에서 제조한 고체 고분자 전해질이 상온에서 갖는 이온전도도를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

[0122] 구체적으로, 상기 각각의 실시예에서 제조한 고체 고분자 전해질 조성물을 밴드형 전도성 유리 기판 또는 리튬-구리 호일에 주입한 후, 열경화하여 중합시키고, 충분히 건조시킨 뒤, 20 °C 및 30 °C의 아르곤 분위기 하에서 밴드형 또는 샌드위치형의 전극간의 AC 임피던스를 측정하고, 측정치를 주파수 응답 분석기(제조사: Zahner Elektrik, 모델명: IM6)로 분석하여 복소 임피던스를 해석하는 방법으로 구하였다. 밴드형의 전극은 폭 약 1 mm의 마스크 테이프를 2 cm 정도의 간격으로 전도성유리(ITO) 중앙에 부착하고 에칭 용액에 넣어 에칭시킨 다음 세척, 건조하여 사용하였다.

[0123] 상기 이온전도도 측정값을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

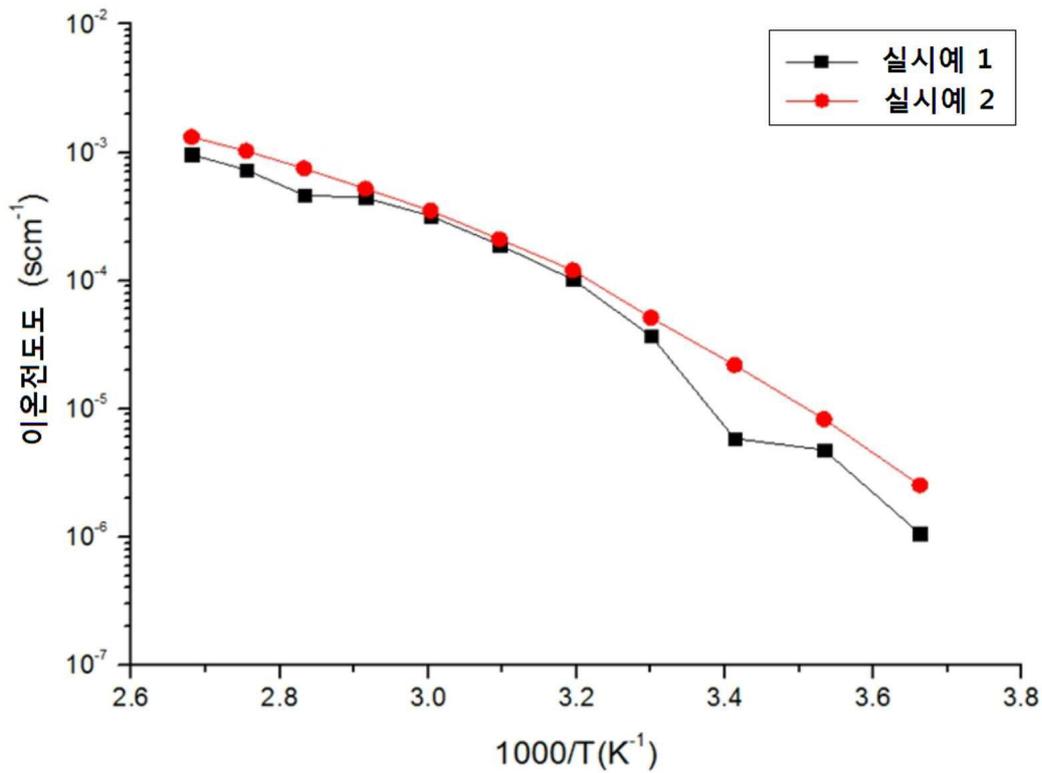
	20 °C에서 이온전도도 (S/cm, $\sigma \times 10^{-4}$)	30 °C에서 이온전도도 (S/cm, $\sigma \times 10^{-4}$)
실시예 1	5.87×10^{-6}	3.70×10^{-5}
실시예 2	2.20×10^{-5}	5.13×10^{-5}
실시예 3	2.97×10^{-5}	8.90×10^{-5}
실시예 4	1.41×10^{-5}	4.08×10^{-5}

[0125] 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1-4 고체 고분자 전해질은 상온에서 대체적으로 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ S/cm의 이온전도도를 나타냄을 알 수 있다. 특히, 실시예 3에서 제조한 고체 고분자 전해질은 상온에서 8.90×10^{-5} S/cm에 이르는 높은 이온전도도를 보여주고 있다.

[0126] 따라서, 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물을 경화하여 얻은 전해질은 상온에서도 이온전도도가 우수하므로, 리튬-폴리머 이차전지, 염료감응형 태양전지, 연료전지 등의 고체 고분자 전해질로 유용하게 사용할 수 있다.

도면

도면1



도면2

