



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월16일  
(11) 등록번호 10-1351846  
(24) 등록일자 2014년01월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C08L 69/00 (2006.01) C08L 33/04 (2006.01)  
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
(21) 출원번호 10-2012-0112426  
(22) 출원일자 2012년10월10일  
심사청구일자 2012년10월10일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR100746347 B1  
MACROMOLECULES, 2012  
JP2001076733 A  
KR1019880006592 A

(73) 특허권자  
한국화학연구원  
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)  
(72) 발명자  
김동욱  
대전광역시 서구 둔산북로 175 (둔산동, 햇님아파트 1동 205호)  
강영구  
대전광역시 유성구 가정로 43 (신성동, 삼성한울아파트 109동 701호)  
이치화  
대전광역시 유성구 엑스포로 448 (전민동, 엑스포아파트 208동 202호)  
(74) 대리인  
이원희

전체 청구항 수 : 총 10 항

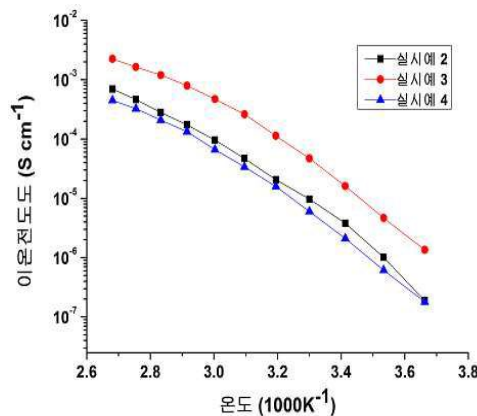
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 **올리고에틸렌글라이콜을 결사슬로 갖는 폴리카보네이트계 가소제를 함유하는 semi-IPN 타입의 고체 고분자 전해질 조성물**

(57) 요약

본 발명은 올리고에틸렌글라이콜을 결사슬로 갖는 폴리카보네이트계 가소제를 함유하는 semi-IPN(interpenetrating polymer network) 타입의 고체 고분자 전해질 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물은 폴리카보네이트에 결사슬로 도입된 올리고에틸렌글라이콜기의 낮은 결정성 및 결사슬 도입을 통한 분자 내의 사슬 운동 증가로 인하여 낮은 온도에서도 종래의 선형 폴리에틸렌글라이콜 가소제에 비해 높은 이온전도도를 가질 뿐만 아니라 전기화학적 및 열적 안정성이 우수하므로, 리튬-폴리머 이차전지, 염료 감응형 태양전지, 연료전지 등의 고체 고분자 전해질로 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1203

부처명 기획예산처

연구사업명 정부출연 일반사업

연구과제명 차세대 고안전성 리튬-고분자 이차전지용 핵심 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

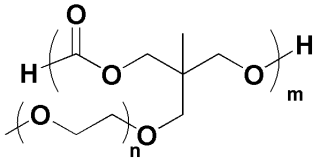
아크릴계 가교제 0.1-95 중량%;

하기 화학식 1로 표시되는 폴리카보네이트계 가소제 0.1-96.8 중량%;

리튬염 3-40 중량%; 및

경화형 개시제 0.1-5 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, m은 0이 아닌 정수이고, n은 1 내지 10의 정수이다).

**청구항 2**

제1항에 있어서,

상기 리튬염은 LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub> 및 Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 경화형 개시제는 광경화형 개시제 및 열경화형 개시제로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

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, 벤질벤조 에이트, 벤조일벤조에이트 및 미클러 케톤으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물.

**청구항 5**

제3항에 있어서,

상기 열경화형 개시제는 벤조일 퍼옥시드, 디-tert-부틸 퍼옥시드, 디-tert-아밀 퍼옥시드, α-큐밀 퍼옥시네오 데카노에이트, α-큐밀 퍼옥시네오헵타노에이트, t-아밀 퍼옥시네오데카노에이트, 디-(2-에틸헥시) 퍼옥시-디카

보네이트, 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 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 염료감응형 태양전지.

**청구항 10**

제1항의 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 연료전지.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 발명은 올리고에틸렌글라이콜을 결사슬로 갖는 폴리카보네이트계 가소제를 함유하는 semi-IPN(interpenetrating polymer network) 타입의 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 리튬 이차 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 리튬 이차 전지의 열 안전성을 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(비특허문헌 1), 고체 고분자 전해질에 관한 최근의 연구 동향은 리튬염을 위한 매트릭스로서 PEO계 고체 고분자 전해질의 사용에 관한 연구가 수행되어 왔다. PEO계 고체 고분자 전해질은 고에너지 용도의 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 여전히 이온전도도가 낮기 때문이다.
- [0008] 비특허문헌 2에서는 포스파젠 고리 중심부와 다분지형 올리고(에틸렌옥사이드) 그룹을 가소제로 이용하여 이온전도도를 향상시키는 방법이 개시되어 있다.
- [0009] 상술한 연구에도 불구하고 여전히, PEO의 결정도 감소를 통하여 상온에서 이온전도도의 감소를 억제하기에 충분한 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, 올리고에틸렌글라이콜을 결사슬로 갖는 폴리카보네이트계 가소제를 포함하는 고체 고분자 전해질 조성물이 낮은 온도에서도 결정도가 낮아 이온전도도가 우수하다는 것을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0011] (특허문헌 0001) 미국 등록특허 제4,830,939호.  
(특허문헌 0002) 미국 등록특허 제5,830,600호.

**비특허문헌**

- [0012] (비특허문헌 0001) Polymer, 14 (1973) 589.

(비특허문헌 0002) Macromolecules, 1997, 30, 3184.

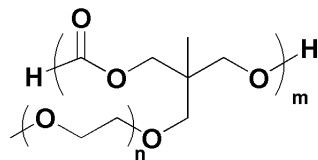
**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0013] 본 발명의 목적은 올리고에틸렌글라이콜을 결사슬로 갖는 폴리카보네이트계 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, 본 발명은 아크릴계 가교제 0.1-95 중량%;
- [0019] 하기 화학식 1로 표시되는 폴리카보네이트계 가소제 0.1-96.8 중량%;
- [0020] 리튬염 3-40 중량%; 및
- [0021] 경화형 개시제 0.1-5 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물을 제공한다.
- [0022] [화학식 1]



- [0023]
- [0024] (상기 화학식 1에서, m은 0이 아닌 정수이고, n은 1 내지 10의 정수이다).
- [0025] 또한, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 고체 고분자 전해질 박막을 제공한다.
- [0026] 나아가, 본 발명은 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 리튬-폴리머 이차전지를 제공한다.
- [0027] 또한, 본 발명은 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.
- [0028] 나아가, 본 발명은 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 연료전지를 제공한다.

**발명의 효과**

- [0029] 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물은 폴리카보네이트에 결사슬로 도입된 올리고에틸렌글라이콜기의 낮은 결정성 및 결사슬 도입을 통한 분자 내의 사슬 운동 증가로 인하여 낮은 온도에서도 종래의 선형 폴리에틸렌글라이콜 가소제에 비해 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**

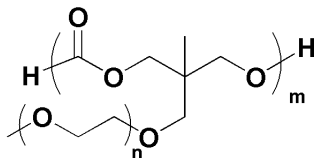
- [0030] 도 1은 본 발명의 실시예 2 내지 4에서 제조한 고체 고분자 전해질 조성물을 열경화하여 얻은 전해질의 이온전

도도를 온도변화에 따라 측정하여 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0031] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0032] 본 발명은 아크릴계 가교제 0.1-95 중량%;
- [0033] 하기 화학식 1로 표시되는 폴리카보네이트계 가소제 0.1-96.8 중량%;
- [0034] 리튬염 3-40 중량%; 및
- [0035] 경화형 개시제 0.1-5 중량%를 포함하는 것을 특징으로 하는 고체 고분자 전해질 조성물을 제공한다.

**화학식 1**



- [0036]
- [0037] (상기 화학식 1에서, m은 0이 아닌 정수이고, n은 1 내지 10의 정수이다).

[0038] 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물에 있어서, 아크릴계 가교제는 유기용매 사용에 의한 발화나 폭발의 열적 안정성을 개선하기 위한 경우나 화학적 및 전기화학적으로 안정성이 요구되는 경우 등의 다양한 분야에서 가교제로 적용될 수 있다.

[0039] 이때, 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.

[0040] 또한, 상기 가교제는 총 고분자 전해질 조성물 중에 0.1 내지 95 중량%, 바람직하게는 1 내지 80 중량%, 더욱 바람직하게는 3 내지 60 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 중량%를 초과할 경우에는 이온전도도가 감소하는 문제가 있다.

[0041] 상기 아크릴계 가교제는 아크릴기가 도입되어 있어서 고분자 전해질이 semi-IPN(Interpenetrating Polymer Network) 타입의 3차원 망상구조를 이루게 하는 역할을 한다.

[0042] 다음으로 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 폴리카보네이트계 가소제는 단독 또는 비수용액계 극성용매와 혼합하여 사용할 수 있는데, 리튬염 해리와 리튬이온 전도성을 양호하게 하여 이온전도도를 향상시키는데 도움을 주는 역할을 한다.

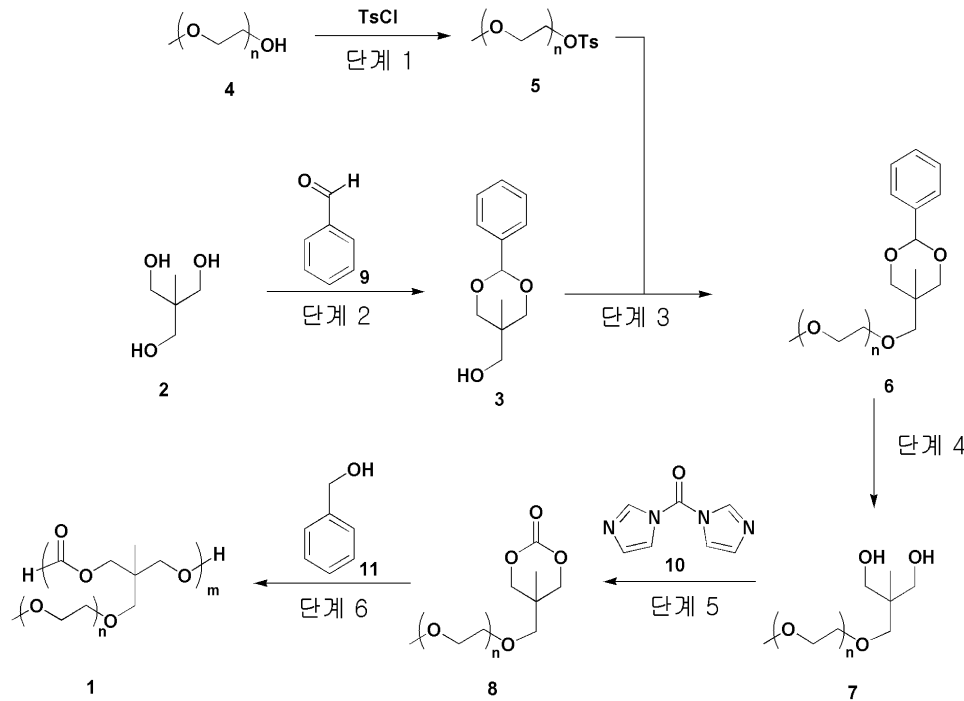
[0043] 이때, 상기 비수용액계 극성용매로는 알킬렌 카보네이트계, 알킬테트라하이드로퓨란계, 디옥시란계, 락톤계, 아세토니트릴계 등을 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다. 구체적인 예로는, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 부틸렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 1,3-디옥시란, 4,4-디메틸-1,3-디옥시란, γ-부티로락톤, 아세토니트릴 등을 사용할 수 있다.

[0044] 또한, 상기 가소제는 총 고분자 전해질 조성물 중에 0.1 내지 96.8 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 90 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, 96.8 중량%를 초과할 경우에는 기계적 물성이 감소하여 박막으로 만들 수 없어서 전지 제조에 적용되기 어려운 문제가 있다. 따라서, 상기 범위를 유지할 경우 두께가 100  $\mu\text{m}$  이하의 얇은 필름의 제조가 가능하다.

[0045] 한편, 화학식 1로 표시되는 폴리카보네이트계 가소제는 하기와 같은 방법으로 제조할 수 있다. 단, 하기의 제조방법은 하나의 예시일 뿐으로 그 제조방법, 반응 시약 및 반응조건이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] [반응식 1]



[0047] [0048] (상기 반응식 1에서, m은 0이 아닌 정수이고, n은 1 내지 10의 정수이다).

[0049] 먼저, 화학식 4로 표시되는 올리고에틸렌글라콜 유도체의 말단 하이드록시기를 토실화(tosylation)하여 제조된 화학식 5의 화합물(단계 1)과, 화학식 2로 표시되는 화합물의 다이올(diol)기를 화학식 9의 벤즈알데하이드로 보호화 시킨 화학식 3의 화합물(단계 2)의 커플링 반응을 수행하여 화학식 6으로 표시되는 화합물을 제조될 수 있다(단계 3). 다음으로, 제조된 화학식 6으로 표시되는 화합물의 보호화된 다이올(diol)기를 탈보호화하고(단계 4), 탈보호화된 다이올(diol)기를 화학식 10의 1,1'-카보닐다이이미다졸을 이용하여 카보네이트기로 활성화된 화학식 8로 표시되는 화합물을 제조할 수 있다(단계 5). 촉매로서 화학식 11로 표시되는 벤질알콜 하에서, 카보네이트기를 포함하는 화학식 8의 화합물을 중합반응을 수행하여 본 발명에 따른 화학식 1의 폴리카보네이트계 가소제를 제조할 수 있다.

[0050] 다음으로 본 발명에 다른 고체 고분자 전해질 조성물에 있어서, 상기 리튬염은 당 분야에서 고분자 전해질 제조에 통상적으로 사용되는 것으로 특별히 한정하지는 않는다. 종래부터 일반적으로 사용된 리튬염으로는 구체적으로,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiAsF}_6$  및  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$  등이 사용될 수 있다.

[0051] 이때, 상기 리튬염은 총 고분자 전해질 조성물 중에 3 내지 40 중량%, 바람직하게는 5 내지 25 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.

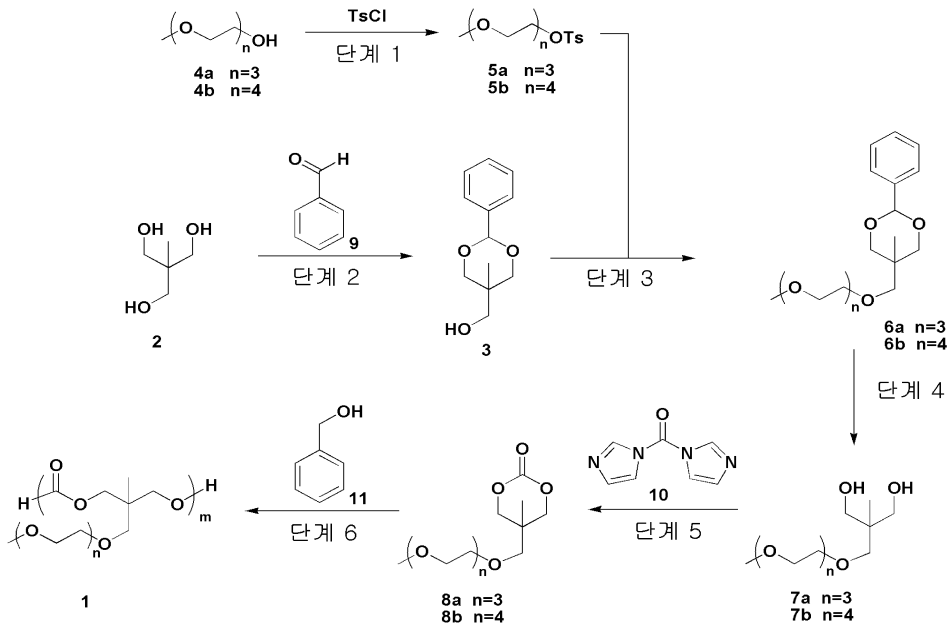


- [0052] 다음으로 본 발명에 다른 고체 고분자 전해질 조성물에 있어서, 상기 경화형 개시제는 당 분야에서 일반적으로 사용되는 광경화형, 열경화형 등의 모든 개시제가 사용될 수 있다.
- [0053] 상기 광경화형 개시제는 에틸벤조인에테르, 이소프로필벤조인에테르,  $\alpha$ -메틸벤조인에테르, 벤조인페닐에테르,  $\alpha$ -아실옥시에스테르,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -다이에톡시아세토페논, 1,1-다이클로로아세토페논, 2-하이드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온[시바 가이거(Ciba Geigy)사의 다로큐어(Darocur) 1173], 1-하이드록시시클로헥실페닐케톤[시바 가이거(Ciba Geigy)사의 이가큐어(Irgacure) 184, 다로큐어 1116, 이가큐어 907], 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 클로로티옥산톤, 벤조페논, p-클로로벤조페논, 벤질벤조에이트, 벤조일벤조에이트, 미클러케톤 등이 사용될 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 열경화형 개시제는 벤조일퍼옥시드, 다이-tert-부틸퍼옥시드, 다이-tert-아밀퍼옥시드,  $\alpha$ -큐밀퍼옥시네오데카노에이트,  $\alpha$ -큐밀퍼옥시네오헵타노에이트, t-아밀퍼옥시네오데카노에이트, 다이-(2-에틸헥시)퍼옥시-다이카보네이트, t-아밀퍼옥시피발레이트, t-부틸퍼옥시피발레이트, 2,5-디메틸-2,5 비스(2-에틸-헥사노일퍼옥시)헥산, 다이벤조일퍼옥시드, t-아밀퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, 1,1-다이-(t-아밀퍼옥시)시클로헥산, 1,1-다이-(t-부틸퍼옥시)3,3,5-트리메틸시클로헥산, 1,1-다이-(t-부틸퍼옥시) 시클로헥산, t-부틸퍼옥시아세테이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, t-아밀퍼옥시벤조에이트, t-부틸퍼옥시벤조에이트, 에틸3,3-다이-(t-아밀퍼옥시)부티레이트, 에틸3,3-다이-(t-부틸퍼옥시)부티레이트, 다이큐밀퍼옥시드 등의 퍼옥시드계 개시제 또는 1,1'-아조비스(시클로헥산카보니트릴), 2,2'-아조비스(2-메틸프로피온아미드)다이히드로클로라이드, 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등의 화합물이 사용될 수 있다.
- [0055] 이때, 상기 경화형 개시제는 총 고분자 전해질 조성물 중에 0.1 내지 5 중량% 범위로 함유되는데, 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.
- [0056] 한편, 상기 경화형 개시제는 고체 고분자 전해질 조성물에서 동시에 사용되는 다른 성분의 혼합비에 따라 적절히 조절될 수 있다.
- [0057] 또한, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 전해질 박막을 제공한다.
- [0058] 상기 고체 고분자 전해질 조성물을 적용한 전해질 박막을 제조하는 일례의 과정을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같으며, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 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 지지체 상에 코팅하여 전자선, 자외선, 감마선 등의 조사기 또는 가열조건에서 경화반응을 한다.
- [0060] 일정한 두께의 필름을 얻기 위한 또 다른 제조 방법으로는, 상기 지지체 상에 조성물 혼합액을 도포하고, 지지체 양끝에 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.
- [0061] 나아가, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 리튬-폴리머 이차전지를 제공한다.
- [0062] 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.
- [0063] 리튬-폴리머 이차전지는 양극, 전해질 및 음극으로 이루어지는데, 양극으로는  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$  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.
- [0064] 리튬-폴리머 이차전지의 제조방법은 상기 설명한 방법 이외에도 본 발명이 속하는 분야에서 통상적으로 사용되

는 모든 방법으로 제조할 수 있다.

- [0065] 또한, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 염료감응형 태양전지를 제공한다.
- [0066] 우선, 본 발명에 따른 가소제 및 리튬염을 적당한 비율로 용기에 넣고 교반기로 교반하여 용액을 제조한 후, 아크릴계 가소제를 첨가하여 서로 혼합한다. 이 혼합액에 경화용 개시제를 첨가하고 교반하면 고체 고분자 전해질 제조용 조성물 혼합액이 만들어진다. 상기에서 제조된 조성물 혼합액을 전도성 투명 유리 기판(광전극)에 코팅하고 건조시킨다. 이때, 고분자의 농도가 일정한 고분자 전해질을 광전극에 1회 캐스팅하거나(단층 코팅법), 또는 고분자의 농도가 서로 다른 고분자 전해질을 광전극에 순차적으로 캐스팅할 수 있다(다층 코팅법). 상기에서 제조된 고분자 전해질 층에 대향 전극이 형성된 유리 기판을 적층하여 염료감응형 태양전지를 제조한다. 상기 기술한 바와 같이 대향 전극으로는 백금만이 코팅된 전도성 투명 유리기판을 사용할 수 있고 또는 백금과 전도성 고분자가 순차적으로 코팅된 전도성 투명 유리 기판을 사용할 수 있다.
- [0067] 염료감응형 태양전지의 제조방법은 상기 설명한 방법 이외에도 본 발명에 속하는 분야에서 통상적으로 사용되는 모든 방법으로 제조할 수 있다.
- [0068] 나아가, 본 발명은 상기 고체 고분자 전해질 조성물을 포함하는 연료전지를 제공한다.
- [0069] 연료전지는 캐소드, 및 애노드 사이에 고분자 전해질막이 개재된 막전극 집합체를 구비하고, 상기 캐소드와 애노드 사이의 전기 화학적 반응을 통해 전기 에너지를 발생하는 장치이다.
- [0070] 이때, 상기 막전극 집합체의 고분자 전해질막으로, 본 발명에 따른 올리고에틸렌글라이콜을 결사슬로 갖는 폴리 카보네이트계 가소제를 포함하는 고분자 전해질막을 사용하며, 바람직하게는 수소이온 전도성 고분자 연료전지(PEMFC) 또는 직접메탄올연료전지(DMFC), 더욱 바람직하게는 직접메탄올연료전지(DMFC)에 적용된다.
- [0071] 여기서, 캐소드, 애노드는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야에 공지된 것이면 모두 사용가능하다.
- [0072] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 고체 고분자 전해질 조성물은 폴리카보네이트에 결사슬로 도입된 올리고에틸렌글라이콜기의 낮은 결정성 및 결사슬 도입을 통한 분자 내의 사슬 운동 증가로 인하여 낮은 온도에서도 종래의 선형 폴리에틸렌글라이콜 가소제에 비해 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 실험예 2 참조).
- [0073] 이하, 본 발명을 하기의 제조예 및 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0074] 단, 하기의 제조예 및 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0075] <제조예 1> 폴리카보네이트계 가소제의 제조 (화합물 1a, 1b)

[0076] [반응식 1]



[0077]

[0078] (상기 반응식 1에서, m은 0이 아닌 정수이고, n은 1 내지 10의 정수이다.)

[0079] 단계 1: 화합물 (3)의 제조

[0080] 테트라하이드로푸란(THF, 250 mL)에 트라이메틸올에탄(24 g, 199 mmol)과 p-톨루엔설폰산(1.2 g, 0.0315 mmol)을 용해시키고, 벤즈알데하이드(40.6 mL, 400 mmol)을 0°C에서 천천히 적가하였다. 그 후 24시간 동안 상온에서 반응을 진행한다. 반응용액의 용매를 모두 감압증류하고, 다이클로로메탄과 헥산로 재결정하여 흰색 고체의 목적화합물(28 g, 68%)을 얻었다.

[0081] <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7.49-7.35 (m, 5H), 5.43 (s, 1H), 4.05 (d, 2H), 3.87 (d, 2H), 3.64 (d, 2H), 1.94 (s, 1H), 0.79 (s, 3H)

[0082] 단계 2: 화합물 (5a, 5b)의 제조

[0083] 트라이에틸렌글라이콜 모노메틸에테르 (4a)(20 g, 121.8 mmol) 또는 테트라에틸렌글라이콜 모노메틸에테르 (4b)(20 g, 96.04 mmol)를 5 M NaOH 용액 40 mL 에 용해시키고, p-톨루엔설폰닐 클로라이드(27.9 g, 146.16 mmol)를 0°C에서 천천히 적가하였다. 반응 용액을 24시간 동안 상온에서 교반한 다음, 다이클로로메탄과 증류수를 이용하여 3회 추출하였다. 추출된 다이클로로메탄층의 용매를 감압증류하여 별도의 정제없이 무색 액체의 목적화합물 (5a) 또는 (5b)(5a: 37 g, 95 %, 5b: 34 g, 98 %)를 얻었다.

[0084] 화합물 (5a): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7.80 (d, 2H), 7.34 (d, 2H), 4.16 (t, 2H), 3.69 (t, 2H), 3.63-3.59 (m, 6H), 3.55-3.52 (m, 2H), 3.37 (s, 3H), 2.45 (s, 3H);

[0085] 화합물 (5b): <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>), δ (ppm): 7.81 (d, 2H), 7.34 (d, 2H), 4.16 (t, 2H), 3.70-3.53 (m, 14H), 3.38 (s, 3H), 2.45 (s, 3H).

[0086] 단계 3: 화합물 (6a, 6b)의 제조

[0087] 테트라하이드로푸란(240 mL) 에 상기 단계 1에서 얻은 화합물 (3)(10 g, 48.60 mmol)을 용해시키고 0°C에서 소듐하이드라이드(NaH, 2.3 g, 97.20 mmol)를 한번에 첨가하였다. 반응 용액을 60°C에서 5 시간 동안 교반한 다음, 상기 단계 2에서 얻은 화합물 (5a)(16.82 g, 53.40 mmol) 또는 (5b)(15.7 g, 43.22 mmol)를

첨가하였다. 그 후, 반응용액을 60℃에서 12 시간 동안 교반하고, 소량의 증류수를 넣어주어 반응을 종결시켰다. 종결된 반응용액을 여과한 후, 걸러진 여과액을 다이클로로메탄과 증류수로 3회 추출하였다. 추출된 다이클로로메탄 층을 모아서 감압증류한 다음, 에틸아세테이트와 헥산을 사용하여 컬럼크로마토그래피로 정제하여 목적화합물 (6a) 또는 (6b)(6a: 15.5 g, 91 %, 6b: 15 g, 78 %)를 무색의 액체로 얻었다. 각각의 화합물에는 cis 와 trans 형태의 이성질체가 포함되어 있기 때문에 NMR을 통한 확인 없이 EI-MS 를 통해서 화합물의 분자량을 통해서 합성됨을 확인하였다.

[0088] 화합물 6a : EI-MS:  $m/z = 354$ ;

[0089] 화합물 6b : EI-MS:  $m/z = 398$ .

[0090] 단계 4: 화합물 (7a, 7b)의 제조

[0091] 상기 단계 3에서 얻은 화합물 (6a)(14 g, 39.50 mmol) 또는 (6b)(12 g, 30.11 mmol)를 메탄올(50 mL)에 녹인 후, 5 M 염산 용액을 50 mL 첨가하였다. 반응용액을 120℃에서 12시간 동안 교반시킨 다음, 다이클로로메탄과 증류수로 3회 추출하였다. 추출된 다이클로로메탄층을 감압증류하고, 메탄올과 에틸아세테이트로 컬럼크로마토그래피를 수행하여 무색 액체의 목적화합물 (7a) 또는 (7b)(7a: 6.8 g, 65 %, 7b: 6.1 g, 65 %)를 얻었다.

[0092] 화합물 (7a):  $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ ,  $\delta$  (ppm): 3.66-3.53 (m, 18H), 3.38 (s, 3H), 2.98(t, 2H), 0.79 (s, 3H);

[0093] 화합물 (7b):  $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ ,  $\delta$  (ppm): 3.74-3.53 (m, 22H), 3.38 (s, 3H), 0.75 (s, 3H).

[0094] 단계 5: 화합물 (8a, 8b)의 제조

[0095] 상기 단계 4에서 얻은 화합물 (7a)(2.00 g, 7.51 mmol) 또는 (7b)(2.40 g, 7.73 mmol)를 다이클로로메탄 (10 mL)에 용해시킨 후, 0℃에서 1,1'-카보닐다이이미다졸(1.46 g, 9.01 mmol)을 다이클로로메탄(30 mL)에 녹인 용액을 천천히 적가하였다. 반응용액을 상온에서 24시간 동안 교반시킨 다음, 용매를 감압증류하여 제거하였다. 에틸아세테이트로 컬럼크로마토그래피를 수행하여 무색 액체의 목적화합물 (8a) 또는 (8b)(8a: 1.47 g, 66 %, 8b: 1.52 g, 58 %)를 얻었다.

[0096] 화합물 (8a):  $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ ,  $\delta$  (ppm): 4.36 (d, 2H), 4.06 (d, 2H), 3.66-3.62 (m, 10H), 3.56-3.54 (m, 2H), 3.44 (s, 2H), 3.37 (s, 3H), 1.09 (s, 3H);

[0097] 화합물 (8b):  $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ ,  $\delta$  (ppm): 4.37 (d, 2H), 4.07 (d, 2H), 3.66-3.61 (m, 14H), 3.57-3.54 (m, 2H), 3.45 (s, 2H), 3.38 (s, 3H), 1.10 (s, 3H).

[0098] 단계 6: 화합물 (1a, 1b)의 제조

[0099] 상기 단계 5에서 얻은 화합물 (8a)(1.0 g, 3.42 mmol) 또는 (8b)(1.0 g, 2.97 mmol)에 칼슘하이드라이드(CaH<sub>2</sub>)를 첨가하고 다이클로로메탄에 용해시켜 하루정도 수분을 제거하였다. 다이클로로메탄의 농도를 1M 로 유지시키고, 벤질알콜(0.0037 g, 0.034 mmol) 및 DBU(0.0052 g, 0.034 mmol)을 첨가하였다. 반응용액을 3일 동안 상온에서 교반시킨 다음, 소량의 아세트산을 첨가하여 반응을 종결시켰다. 상기 반응생성물을 감압증류하여 용매를 제거시키고, 2-프로판올:헥산=1:9 혼합용액을 가하여 불순물을 침전으로 잡아 제거하였다. 그 후, 별도의 정제 없이 점도가 높은 액체의 목적화합물 (1a) 또는 (1b)(1a: 0.9 g, 90 %, 1b: 0.85 g, 85 %)를 얻었다.

[0100] 화합물 (1a):  $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ ,  $\delta$  (ppm): 4.08 (s, 4H), 3.65-3.55 (m, 12H), 3.38-3.37 (m, 5H), 1.01 (s, 3H);

[0101] 화합물 (1b):  $^1\text{H NMR (CDCl}_3\text{)}$ ,  $\delta$  (ppm): 4.08 (s, 4H), 3.66-3.55 (m, 16H), 3.38-3.36 (m, 5H), 1.01 (s, 3H).

- [0102] <실시예 1> 고체 고분자 전해질의 제조 1
- [0103] 가소제: 실시예 1에서 제조한 화합물 (1a)(0.1 g, 0.086 mmol); 및
- [0104] 리튬염:  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (0.030 g, 0.104 mmol)를 균일한 혼합물이 될 때까지 상온에서 1시간 동안 교반하여 고체 고분자 전해질을 제조하였다. 이때,  $[\text{EO}]/[\text{Li}]$  몰비는 20으로,  $[\text{EO}]/[\text{Li}]$  값이 증가할수록 리튬염의 함량이 감소하는 것을 의미한다(여기서,  $[\text{EO}]$ 는 전해질 내에 존재하는 에틸렌옥사이드의 몰 수이고,  $[\text{Li}]$ 는 리튬이온의 몰 수이다).
- [0105] <실시예 2> semi-IPN 타입의 고체 고분자 전해질의 제조 2
- [0106] 가소제: 실시예 1에서 제조한 화합물 (1a)(0.21 g, 0.181 mmol);
- [0107] 리튬염:  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (0.085 g, 0.296 mmol);
- [0108] 가교제: 폴리에틸렌글라이콜다이아크릴레이트575(0.09 g, 0.156 mmol); 및
- [0109] 열 경화형 개시제: t-아밀퍼옥시벤조에이트(APO)(0.012 g, 0.058 mmol)를 균일한 혼합물이 될 때까지 상온에서 1시간 동안 교반하여 고체 고분자 전해질을 제조하였다. 이때,  $[\text{EO}]/[\text{Li}]$  몰비는 20으로,  $[\text{EO}]/[\text{Li}]$  값이 증가할수록 리튬염의 함량이 감소하는 것을 의미한다(여기서,  $[\text{EO}]$ 는 전해질 내에 존재하는 에틸렌옥사이드의 몰 수이고,  $[\text{Li}]$ 는 리튬이온의 몰 수이다).
- [0110] <실시예 3> semi-IPN 타입의 고체 고분자 전해질의 제조 3
- [0111] 가소제: 실시예 1에서 제조한 화합물 (1a)(0.15 g, 0.129 mmol);
- [0112] 리튬염:  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ (0.083 g, 0.289 mmol);
- [0113] 가교제: 폴리에틸렌글라이콜다이아크릴레이트575(0.15 g, 0.261 mmol); 및
- [0114] 열 경화형 개시제: t-아밀퍼옥시벤조에이트(APO)(0.012 g, 0.058 mmol)를 균일한 혼합물이 될 때까지 상온에서 1시간 동안 교반하여 고체 고분자 전해질을 제조하였다. 이때,  $[\text{EO}]/[\text{Li}]$  몰비는 20으로,  $[\text{EO}]/[\text{Li}]$  값이 증가할수록 리튬염의 함량이 감소하는 것을 의미한다(여기서,  $[\text{EO}]$ 는 전해질 내에 존재하는 에틸렌옥사이드의 몰 수이고,  $[\text{Li}]$ 는 리튬이온의 몰 수이다).
- [0115] <실험예 1> 고체 고분자 전해질의 온도변화에 따른 이온전도도의 평가
- [0116] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 제조한 고체 고분자 전해질의 온도변화에 따른 이온전도도를 평가하기 위하여 하기와 같이 실험을 수행하였다.
- [0117] 상기 각각의 실시예에서 제조한 고체 고분자 전해질 조성물을 밴드형 전도성 유리 기판 또는 리튬-구리 호일에 주입한 후, 열경화하여 중합시키고, 충분히 건조시킨 뒤, 아르곤 분위기 하에서 밴드형 또는 샌드위치 형의 전극 간의 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. 또한, 본 발명에 따른 가소제로 화합물 (1a)를 사용한 고체 고분자 전해질의 온도변화에 따른 이온전도도 측정결과를 도 1에 나타내었다.
- [0118] 도 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 3에서 제조한 고체 고분자 전해질이 전형적인 Vogel-Tamman-Fulcher(VTF) 관계 거동을 나타냄을 보여주고 있다. 결정성을 지니고 있어 저온에서 이온전도도가 급격히 낮아지는 특성을 보이는 기존의 선형 가소제와 달리, 올리고에틸렌글라이콜을 곁사슬로 가지고 있는 화학식 1a의 폴

리카보네이트계 가소제는 결정성이 없으므로 저온에서의 이온전도도가 선형가소제에 비하여 우수한 특성을 보이고 있다.

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

[0120] <실험예 2> 고체 고분자 전해질의 상온에서의 이온전도도 평가

[0121] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3에서 제조한 고체 고분자 전해질이 상온에서 갖는 이온전도도를 평가하기 위하여 하기와 같이 실험을 수행하였다.

[0122]

[0123] 상온에서 갖는 이온전도도를 알아보기 위하여 상기 각각의 실시예에서 제조한 고체 고분자 전해질 조성물을 밴드형 전도성 유리 기판 또는 리튬-구리 호일에 주입한 후, 열경화하여 중합시키고, 충분히 건조시킨 뒤, 20℃ 및 30℃의 아르곤 분위기 하에서 밴드형 또는 샌드위치 형의 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. 상기 이온전도도 측정결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0124]

	가소제:가교제 중량비	20℃ 이온 전도도	30℃ 이온 전도도
실시예 1	100:0	$3.78 \times 10^{-6}$	$9.67 \times 10^{-6}$
실시예 2	70:30	$1.61 \times 10^{-5}$	$4.70 \times 10^{-5}$
실시예 3	50:50	$2.10 \times 10^{-6}$	$5.98 \times 10^{-6}$

[0125] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 올리고에틸렌글라이콜을 결사슬로 갖는 폴리카보네이트계 가소제를 함유하는 semi-IPN 타입의 고체 고분자 전해질은 상온에서 대체적으로  $10^{-5}$  내지  $10^{-6}$  S/cm의 이온전도도를 나타낼 수 있다. 특히, 실시예 2에서 제조한 가소제와 가교제의 중량비가 70:30인 고체고분자 전해질은 30℃에서  $4.70 \times 10^{-5}$  S/cm에 이르는 높은 이온전도도를 보여주고 있다.

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

도면

도면1

