

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0094435 (43) 공개일자 2014년07월30일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)	(71) 출원인 조선대학교산학협력단 광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)	
(21) 출원번호 10-2013-0155017	(72) 발명자 한아람 광주광역시 남구 봉선1로 86 ,101동1408호(봉선동,모아아파트2단지1차)	
(22) 출원일자 2013년12월12일 심사청구일자 2013년12월12일	김현경 광주광역시 광산구 신창로71번길 17, 201동 604호(신창동, 남양휴튼)	
(30) 우선권주장 1020130006947 2013년01월22일 대한민국(KR)	(74) 대리인 정성중	

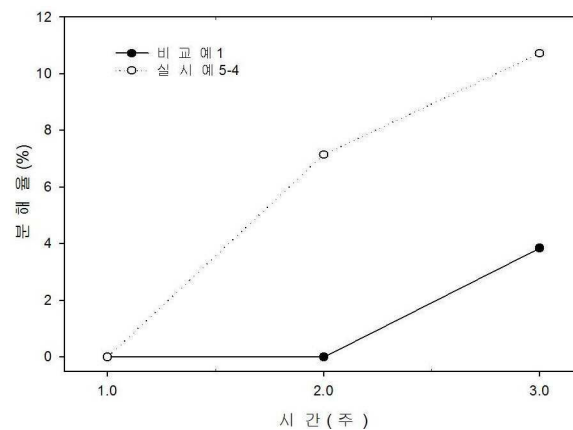
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 생분해성 고분자를 함유하는 생분해성 겔 고분자 전해질 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 생분해성 겔 고분자 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것으로, 구체적으로는 폴리에틸렌옥사이드계 모노머 및 생분해성 고분자로 구성된 고분자 매트릭스, 광개시제, 및 리튬염과 유기용매로 구성된 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 의한 전해질은 기계적 물성이나 전기 화학적 물성이 우수하면서도 별도의 화학 물질의 사용 없이 자외선 조사만으로도 신속히 제조할 수 있고 폐기시에도 자연적으로 분해될 수 있어 환경친화적인 전해질이다.

대표도 - 도10



특허청구의 범위

청구항 1

폴리에틸렌옥사이드계 모노머 및 생분해성 고분자로 구성된 고분자 매트릭스, 광개시제, 및 리튬염과 유기용매로 구성된 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌옥사이드계 모노머는 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디메타크릴레이트 및 폴리프로필렌 글리콜디아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌옥사이드계 모노머는 광개시제 및 전해액의 100 중량부를 기준으로 5 내지 30 중량부로 함유된 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 생분해성 고분자는 셀룰로오스, 키토산, 아밀로오스, 폴리비닐알코올, 폴리글리콜산, 폴리락트산 및 폴리카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 생분해성 고분자는 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 모노머의 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 20중량부로 함유된 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 생분해성 고분자는 분자량이 500 내지 30,000인 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 생분해성 고분자는 파티클이 1 내지 100 μ m인 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

청구항 8

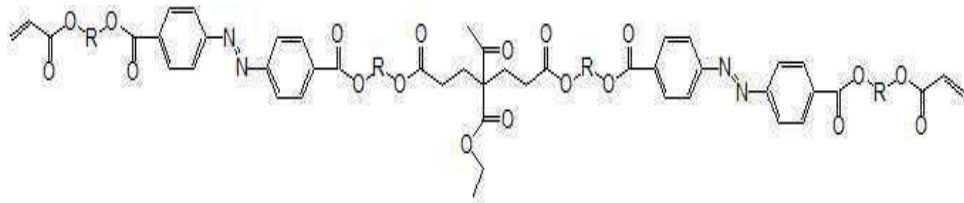
제1항에 있어서, 상기 광개시제는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토페논, 2-메톡시-2-페닐아세톤, 벤질디메틸케탈, 암모늄퍼설페이트, 벤조논, 에틸벤조인에테르, 이소프로필벤조인에테르, α -벤조인페닐에테르, 2,2-디에톡시아세토페논, 1,1-디클로로아세토페논, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 클로로티옥산톤, 2,2-클로로벤

조페논, 벤질, 벤질벤조에이트 및 벤조일이소부틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 광개시제는 하기 화학식 1로 표시되는 아조벤젠 아크릴레이트 유도체인 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

화학식 1



상기 식에서 R은 $-(CH_2)_n-$ 이며 n은 1 내지 18의 정수이다.

청구항 10

제1항에 있어서, 상기 광개시제는 폴리에틸렌옥사이드계 모노머의 100중량부를 기준으로 0.5 내지 6 중량부로 함유된 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

청구항 11

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 $LiClO_4$, $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiPF_3(CF_2CF_3)_3$, $LiB(C_2O_4)_2$, 및 $Li(C_2O_4)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 리튬염은 전해액 리터당 0.1 내지 10몰의 농도인 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 유기용매는 환형 카보네이트, 선형카보네이트, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 폴리에틸렌옥사이드계 모노머와 전해액의 중량비는 1: 0.5 내지 1: 5.5인 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질.

명세서

기술분야

본 발명은 생분해성 고분자를 함유하는 생분해성 겔 고분자 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 기계적 물성 및 전기화학적 특성을 만족하며 생분해성 고분자의 도입으로 폐기물에 대한 환경적인 영

[0001]

향을 감소시킬 수 있는 생분해성 겔 고분자 전해질에 관한 것으로, 폴리에틸렌옥사이드계 모노머, 생분해성 고분자, 자외선 광개시제, 유기용매 및 리튬염을 포함하는 생분해성 겔 고분자 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 지구온난화 같은 환경문제에 대한 우려가 높아짐에 따라 친환경 에너지 개발에 대한 필요성이 증폭되고, 리튬 폴리머 이차전지는 그 대안으로 가장 주목받는 에너지원이다. 리튬이차전지는 리튬이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 양극 및 음극으로 사용하고 그 사이에 유기 전해액 또는 고분자 전해액을 넣어 리튬이온의 원활한 이동을 가능하고 이때 일어나는 전기화학적 작용으로 전기에너지를 생산한다.
- [0003] 전해질이란 양극과 음극의 이온이동을 가능하게 해주는 매개체로 리튬이온의 이동통로로 중요한 역할을 하고 있다. 액체를 사용한 전해액은 정상적인 사용온도 구간에서 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ S/cm의 우수한 이온전도도와 2.75~4.2V 영역에서의 안정적인 전기화학적 특성을 보여주고 있다. 하지만 전지의 누액 문제를 비롯한 폭발 문제는 심각한 수준에 있다.
- [0004] 이에 반해 고체 고분자 전해질은 전해액이 누출될 염려가 없으며 유연한 형상을 가지고 있어서 원하는 모양으로 가공하기가 용이하다는 장점을 갖기 때문에 이에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 고체 고분자 전해질은 상온에서 이온전도도가 낮아 실제 전지에 사용하기 힘들다.
- [0005] 상기의 문제점을 극복하기 위하여 대한민국 공개특허 제1999-0000190호에서는 폴리(아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트-스티렌) 삼원 공중합체, 리튬염과 비양자성 용매로 구성되는 액체 전해액 및 세라믹 필러로 구성되는 고체 고분자 전해질을 제조함으로써 기계적 물성 및 높은 이온전도도를 갖는 상용화가 가능한 리튬 전지용 고분자 고체 전해질을 개시하고 있다. 그러나 상기 특허에 개시된 고분자 고체 전해질의 이온전도도는 전해액의 이온전도도와 비교하여 상당히 낮은 문제를 갖고 있다.
- [0006] 한편, 겔 고분자 전해질은 고분자 매트릭스와 액체 전해질로 구성되어 있어서 이온전도도의 급격한 감소 없이 누액 및 증발가능성을 개선할 수 있다. 또한 전극과 전해질 계면의 접촉력이 향상되어 고율 충방전에 유리하고, 박형의 전지 제작이 용이하며 어떠한 모양의 전지도 만들 수 있는 장점이 있다. 그러나 겔 고분자 전해질은 유기용매가 증발 될 수 있기 때문에 겔 형태의 고분자 전해질 내 유기 전해액의 함량을 균일하게 유지하기가 어렵게 된다. 유기 전해액의 분포가 불균일하게 되면 고율 방전 및 수명 특성에 영향을 줄 수 있다.
- [0007] 상기의 문제점을 극복하기 위하여 대한민국 공개특허 제2002-0083117호에서는 전극과의 접촉력과 기계적 특성이 우수하며 전해액 함량 및 분포 특성을 높여 이온전도성이 우수한 겔 고분자 전해질을 제조하였다. 하지만 사용된 고체 고분자의 함량이 액체 전해액 대비 소량으로 실제 과량이 유기용매로 구성되어 안전성의 문제가 여전히 존재한다. 따라서 전기화학적 특성을 유지하면서 고체함량을 높일 수 있는 연구가 지속적으로 이루어지고 있다.
- [0008] 겔 고분자 전해질은 고분자, 유기용매, 염으로 구성되고 고체 고분자 내에 유기 전해액을 스며들게 한 것이다. 겔 고분자 전해질에는 물리적으로 겔 전해질과 화학적으로 겔 전해질이 있다. 고분자 매트릭스 내 사슬의 상호 작용으로 결정성을 유발하게 되고 이러한 부분적인 결정화는 물리적인 가교역할을 하게 되어 고분자 겔 전해질의 기계적 물성을 유지할 수 있다. 화학적 가교는 고분자 사슬이 화학적 결합을 통하여 가교되어진다. 물리적인 가교에 의하여 제조된 고분자 겔 전해질은 열에 의하여 팽윤되거나 용해될 수 있으며, 시간이 지남에 따라 용매가 유출되는 단점을 가지고 있다. 그러나 화학적 가교에 의하여 제조된 고분자 겔 전해질은 열적으로 안정하여 시간에 따른 구조의 변화가 거의 없다. 화학적 가교 제조 방법은 고분자 매트릭스에 전해액을 혼합하여 열 또는 광으로 경화하는 방법이 이용된다. 하지만 열을 이용하여 가교하는 방법은 매트릭스 수지를 용해하기 위하여 유

기 용매의 사용이 불가피 하기 때문에 환경 문제를 야기할 수 있으며, 고온의 건조 공정을 거치게 되므로 이에 따른 비용이 발생한다.

[0009] 특히, 최근 개발 연구가 활발히 진행 되고 있는 자외선 광을 이용한 광경화형 겔 고분자 전해질은 박막 형태나 원하는 형태로의 제작은 쉬우나 기계적 물성 등이 취약하고 규칙적인 제조 공정 제어가 어려운 실정이다. 따라서 현재 자외선 광을 이용한 겔 고분자 전해질은 기계적 물성 및 전기화학적 특성을 동시에 만족시킬 수 있는 개발이 필요하다.

[0010] 한편, 세계 각국은 앞 다투어 환경규제를 강화하고 있고 우리나라 또한 300~500년 정도 소요되는 난분해성 제품에 부과되는 폐기물 부담금을 인상하는 정책을 마련하고 있다. 이와 관련하여 친환경 자동차 개발 및 전력 저장과 연관되어 발전하고 있는 리튬이차전지 산업에 의한 환경오염 문제도 심각한 사회문제로 대두되고 있다. 따라서, 현재 이차전지에 대한 제조나 공정에서의 친환경적인 접근은 많이 연구되고 실용화가 되고 있다. 하지만, 여전히 이차전지 등의 폐기 문제는 연구단계에만 머물러 있고 실제 실용화가 전무한 실정이다.

[0011] 이러한 문제의 해결을 위해 생분해성 고분자 재료를 이용할 필요가 있다. 다. 생분해성 고분자 재료의 대부분은 재생 가능한 원료로부터 생산되어 사용 후에는 생분해 또는 처리에 따라 이산화탄소와 물 등의 순환 가능한 형태로 되기 때문에 폐기에 대한 환경적인 접근이 가능하다. 자연계에서 미생물의 활동에 의하여 고분자 화합물이 절단되고 저분자 화합물에 의해 변화하는 과정을 통해 폐기 시 소각처리 하지 않고 단순히 매립함으로 분해 기능에 의해 일정시간이 지나면 물, 이산화탄소, 메탄가스, 바이오매스 등으로 완전히 분해된다.

[0012] 이에 본 발명자들은 상술한 광경화형 겔 고분자 전해질의 기계적 물성 및 전기화학적 특성을 동시에 만족시키면서 생분해성 고분자 재료를 사용하여 생분해 특성 및 빠른 제조공정 등의 요건을 만족시켜 친환경 소재를 사용한 무공해 전지의 개발과 동시에 리튬이차전지의 폐기문제까지 친환경적인 이차전지를 개발하고자 하였다. 그 결과 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 따라서, 본 발명의 목적은 상기 제시한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고분자 매트릭스로 폴리에틸렌옥사이드계 모노머에 생분해성 고분자를 첨가하여, 기계적 물성 및 전기화학적 물성을 만족하면서 생분해 효능을 갖는 생분해성 겔 고분자 전해질을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 또 다른 목적은 상기한 생분해성 겔 고분자 전해질을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0015] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명은, 폴리에틸렌옥사이드계 모노머 및 생분해성 고분자로 구성된 고분자 매트릭스, 광개시제, 및 리튬염과 유기용매로 구성된 전해액을 포함하는 생분해성 겔 고분자 전해질에 관한 것이다.

[0016] 본 발명에 있어서, 고분자 매트릭스는 폴리에틸렌옥사이드계 모노머 및 생분해성 고분자로 구성된다.

[0017] 상기 폴리에틸렌옥사이드계 모노머는 산소가 높은 염기성을 가지고 있기 때문에 리튬이온을 트랩하는 동시에 그것이 중합체쇄 위로 연속적으로 배열되어 있기 때문에 트랩된 리튬이온이 효율적으로 호핑 할 수 있도록 하며,

이온전도율을 향상 시킬 수 있는 물질이다.

[0018] 이러한 폴리에틸렌옥사이드계 모노머의 예로는 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디에틸에테르, 폴리에틸렌글리콜디메타크릴레이트, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트, 폴리프로필렌글리콜 디메타크릴레이트 및 폴리프로필렌 글리콜디아크릴레이트 등이며, 이들 중에서 1종 이상 선택하여 사용할 수 있다.

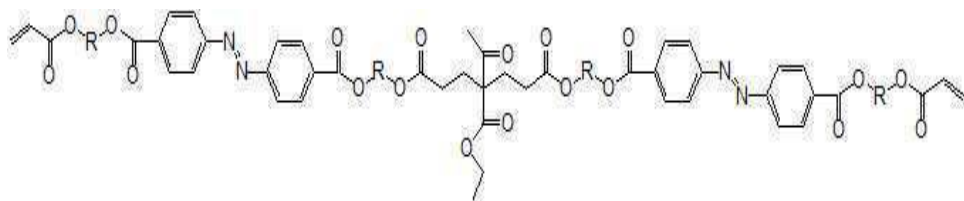
[0019] 상기 폴리에틸렌옥사이드계 모노머의 함량은 광개시제 및 전해액의 전체 100 중량부를 기준으로 5 내지 30 중량부로 혼합된다. 상기 범위 이외로 혼합되는 경우 고분자 매트릭스 내 전해액의 함량이 불균일하므로 고율 방전 및 수명 특성 등에 영향을 줄 수 있다.

[0020] 본 발명의 상기 생분해성 고분자는 예를 들어, 셀룰로오스, 키토산, 아밀로오스, 폴리비닐알코올, 폴리글리콜산, 폴리락트산 및 폴리카프로락톤 등이 있으며, 이들 중에서 1종 이상 선택하여 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 생분해성 고분자는 폴리글리콜산, 폴리락틱산 및 폴리카프로락톤으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이며, 보다 바람직하게는 폴리락틴산이다.

[0021] 상기 생분해성 고분자의 함량은 고분자 매트릭스를 구성하는 폴리에틸렌옥사이드계 모노머의 100 중량부를 기준으로 0.5 내지 20중량부가 바람직하다. 또한, 상기 생분해성 고분자는 분자량이 500 내지 30,000인 것이 바람직하며, 파티클은 1 내지 100 μ m, 바람직하게는 2 내지 50 μ m, 보다 바람직하게는 2 내지 200 μ m 크기이다. 이들 범위 이외의 중량부, 분자량 및 파티클로 이루어진 생분해성 고분자를 사용하는 경우 상기의 고분자 매트릭스를 구성하는 폴리에틸렌옥사이드계 모노머와 중합 시 균일상을 얻기 힘든 단점이 있다. 이에 반해, 상기한 범위 내의 중량부, 분자량 및 파티클로 이루어진 생분해성 고분자를 사용하는 경우, 수분내에 빠른 교반을 이루고 균일상을 얻을 수 있어, 겔 고분자 매트릭스로 제작 시 매트릭스로 인한 추가적인 저항을 방지함으로써 높은 전기화학적 특성을 가질 수 있다.

[0022] 본 발명에 있어서, 광개시제는 반드시 이로 제한되는 것은 아니지만, 하이드록시 케톤계이며, 이의 예로는 2,2-디메톡시-2-페닐아세토펜, 2-메톡시-2-페닐아세톤, 벤질디메틸케탈, 암모늄퍼설페이트, 벤조논, 에틸벤조인에테르, 이소프로필벤조인에테르, α -벤조인페닐에테르, 2,2-디메톡시아세토펜, 1,1-디클로로아세토펜, 2-히드록시-2-메틸-1-페닐프로판-1-온, 1-히드록시시클로헥실페닐케톤, 안트라퀴논, 2-에틸안트라퀴논, 2-클로로안트라퀴논, 티옥산톤, 이소프로필티옥산톤, 클로로티옥산톤, 2,2-클로로벤조페논, 벤질, 벤질벤조에이트 및 벤조일이소부틸에테르 등이 있다. 또한, 본 발명자에 의하여 특허등록된 제1267763호에 개시된 하기 화학식 1로 표시되는 아조벤젠 아크릴레이트 유도체를 바람직하게 사용할 수 있다.

[0023] [화학식 1]



[0024] 상기 식에서 R은 $-(CH_2)_n-$ 이며 n은 1 내지 18의 정수이다.

[0026] 상기 광개시제는 고분자 매트릭스를 구성하는 폴리에틸렌옥사이드계 모노머의 100중량부를 기준으로 0.5 내지 6 중량부의 함량으로 사용한다. 만일 상기 함량이 0.5 중량부 미만이면 경화 전환율이 현저히 낮아 경화됨에 어려움이 있으며, 6 중량부 초과이면 미반응된 개시제가 겔 고분자 전해질 표면에 석출되어 형성되는 폴리머의 구

조에 의한 저항이 증가하여 전지의 성능이 급격히 저하되는 문제가 있다.

- [0027] 상기 리튬염은 LiClO_4 , LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이며, 바람직하게는 LiClO_4 , LiPF_6 또는 이들의 혼합물이다.
- [0028] 상기 리튬염의 농도는 전해액 리터당 0.1 내지 10몰의 범위가 바람직하며, 보다 바람직하게는 리터당 0.5몰 내지 5몰의 범위이다.
- [0029] 상기 유기용매는 환형 카보네이트, 선형카보네이트, 에테르 또는 케톤 등을 1종 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 환형 카보네이트의 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC) 등이 있고, 상기의 선형 카보네이트 예로는 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 등이다. 이러한 유기용매의 함량은 폴리에틸렌옥사이드계 모노머와 전해액의 전체 100 중량부를 기준으로 40 내지 99 중량부로 혼합되며, 바람직하게는 50 내지 90 중량부로 혼합된다.
- [0030] 본 발명에 따른 생분해성 겔 고분자 전해질에 있어서, 고분자 매트릭스를 구성하는 폴리에틸렌옥사이드계 모노머와 전해액의 중량비는 1: 0.5 내지 1: 5.5이며, 바람직하게는 1: 1 내지 1: 5이며, 보다 바람직하게는 1: 1 내지 1: 4.5이다. 이들 중량비에서 폴리에틸렌옥사이드계 모노머의 함량이 많은 경우 이온 전도도가 낮아 이차 전지용 전해질로써 바람직하지 않으며, 전해액의 함량이 많은 경우 전해액이 누설하여 전지 안정성에 문제가 생긴다.
- [0031] 본 발명의 하나의 구체적 실시예 따르면, 본 발명에 따른 생분해성 겔 고분자 전해질은 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 이온전도도와 4.5V 이상의 전기 화학적 안정성을 나타내어 기계적 물성과 전기화학적 물성을 만족하는 것으로 나타났다. 또한, 인산염 완충액에 3주간 침지한 경우 종래의 겔 고분자 전해질에 비하여 수시간 내에 분해되기 시작하여 급속히 분해되므로 본 발명에 따른 생분해성 겔 고분자 전해질을 사용한 리튬이온전지 등을 폐기하거나 토양에 매립하는 경우 자연분해되므로 환경친화적인 것임을 알 수 있다.
- [0032] 따라서, 본 발명에 따른 생분해성 겔 고분자 전해질은 리튬이온전지 등에 사용됨으로써 종래의 리튬이온전지 등에 의한 환경 문제를 해소할 수 있다.
- [0033] 한편, 본 발명은 폴리에틸렌옥사이드계 모노머, 생분해성 고분자, 광개시제, 리튬염, 및 유기용매를 혼합하고 광중합하는 것을 특징으로 하는 생분해성 겔 고분자 전해질의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0034] 상기 광중합은 자외선 조사에 의하여 이루어지며, 이에 의하여 상술한 혼합물이 중합 및 경화된다. 또한, 상기 광중합은 실온 상태에서, 드라이룸 또는 아르곤가스가 충전된 글로브박스에서 이루어지는 것이 바람직한다.
- [0035] 하나의 구체적 예로서, 폴리에틸렌옥사이드계 모노머, 생분해성 고분자, 광개시제, 리튬염, 및 유기용매를 혼합하고 이를 아르곤가스가 충전된 글로브박스 내에 위치하고 있는 유리 슬라이드 글라스 위에 일정 두께로 도포한 뒤 자외선을 조사하여 광중합을 함으로써 상기한 생분해성 겔 고분자 전해질을 제조할 수 있다.
- [0036] 상기한 제조 방법은 별도의 용매 사용 없이 자외선만을 이용하기 때문에 환경친화적이며, 또한 제조 후 폐기 시에도 자연적으로 분해가능하므로 매우 환경친화적이다.

발명의 효과

[0037] 본 발명에 따른 생분해성 겔 고분자 전해질은 기계적 물성이나 전기 화학적 물성이 우수하면서도 별도의 화학 물질의 사용 없이 자외선 조사만으로도 신속히 제조할 수 있고 폐기시에도 자연적으로 분해될 수 있어 환경친화적인 전해질로서 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0038] 도 1은 생분해성 고분자를 포함하지 않은 겔 고분자 전해질의 자외선 경화시간에 따른 경화도를 나타낸 그림이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 겔 고분자 전해질의 분자량에 따른 이온전도도를 나타낸 그림이다.

도 3 및 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 겔 고분자 전해질의 모노머와 전해액의 함량비에 따른 발열량과 경화전환율을 나타낸 그림이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 겔 고분자 전해질의 온도에 따른 이온전도도를 나타낸 그림이다.

도 6 및 7은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 겔 고분자 전해질의 이온전도도와 온도간의 상관관계를 나타낸 그림이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 겔 고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 나타낸 그림이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 겔 고분자 전해질의 시간에 따른 계면저항의 변화를 나타낸 그림이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 겔 고분자 전해질의 생분해성 분해율을 나타낸 그림이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0039] 본 발명은 이하 실시예를 통하여 좀 더 구체적으로 설명될 것이다. 이러한 실시예는 단지 본 발명이 좀 더 이해될 수 있도록 예시적으로 제시되는 것이므로, 이들 실시예로서 본 발명의 범위를 한정해서는 안 될 것이다.

[0040] 실시예 1

[0041] 1몰 LiClO_4 를 포함하는 에틸렌카보네이트/프로필렌카보네이트 (1:1) 전해액에 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 모노머를 전체 100중량부 기준으로 20 중량부로 첨가하고, 하이드록시 케톤 계열의 이가큐어(Irgacure) 2959를 광개시제로서 상기 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트의 중량부를 기준으로 5 중량부로 첨가한 후 혼합하여 겔 고분자 전해질 혼합액을 제조하였다.

[0042] 실시예 2

[0043] 상기 실시예 1의 방법으로 제조된 겔 고분자 전해질 혼합액의 자외선 경화시간에 따른 경화도를 푸리에 적외선 분광기를 이용하여 측정하였다. 구체적으로, 4000에서 700 cm^{-1} 측정 범위 내에 2 cm^{-1} 의 분해능, 질소 분위기하의 조건에서 KBr 퀴츠셀에 적정량의 혼합액을 떨어뜨려 경화시간 1분 간격으로 5분까지 자외선을 조사 시켜 경화 전환율을 나타내었다. 탄소, 탄소 이중결합 피크가 811 cm^{-1} 에서 나타났는데, 시간에 따라 피크가 점차 감소함으로써 경화가 진행됨을 알 수 있었으며, 5분 조사 시에는 피크가 현저히 떨어짐을 알 수 있었다. 이에 대한 결과를 도 1에 나타내었다.

[0044] 실시예 3-1

[0045] 실시예 1과 동일한 조건 및 방법에 따라 겔 고분자 전해질 혼합액을 제조하는데, 중량평균분자량 23,000을 갖는 폴리L형 락티산을 상기 모노머의 100중량부를 기준으로 5 중량부를 추가로 첨가하여 겔 고분자 전해질 혼합액을

제조하였다. 이후 초음파 세정기에서 5분간 깨끗이 세척 후 건조기에서 충분히 건조된 유리 슬라이드 글라스를 준비한 뒤 양 끝에 일정 두께의 필름을 고정시킨 다음 상기의 혼합액을 도포하고, 그 위에 다른 유리 슬라이드를 덮어 365나노미터의 파장을 갖는 UV 365 블랙라이트(black light)로 자외선 경화를 하였다. 이 때 상기의 모든 공정은 아르곤가스로 완전히 치환된 글러브 박스 내에서 이루어졌다. 경화된 프리스텐딩 타입의 겔 고분자 전해질은 90마이크론 미터에서 150마이크론 미터의 두께로 이루어졌다.

[0046] 실시예 3-2

실시예 3-1의 폴리L형 락틱산 대신에 중량평균분자량 7,200을 갖는 폴리L형 락틱산을 첨가하고, 실시예 3-1과 동일한 조건 및 방법에 따라 겔 고분자 전해질 혼합액을 제조하였으며, 겔 고분자 전해질로 경화시켰다. 경화된 프리스텐딩 타입의 겔 고분자 전해질은 90마이크론 미터에서 150마이크론 미터의 두께로 이루어졌다.

[0048] 실시예 3-3

실시예 3-1의 폴리L형 락틱산 대신에 중량평균분자량 4,600을 갖는 폴리L형 락틱산을 첨가하고, 실시예 3-1과 동일한 조건 및 방법에 따라 겔 고분자 전해질 혼합액을 제조하였으며, 겔 고분자 전해질로 경화시켰다. 경화된 프리스텐딩 타입의 겔 고분자 전해질은 90마이크론 미터에서 150마이크론 미터의 두께로 이루어졌다.

[0050] 실시예 3-4

실시예 3-1의 폴리L형 락틱산 대신에 중량평균분자량 3,500을 갖는 폴리L형 락틱산을 첨가하고, 실시예 3-1과 동일한 조건 및 방법에 따라 겔 고분자 전해질 혼합액을 제조하였으며, 겔 고분자 전해질로 경화시켰다. 경화된 프리스텐딩 타입의 겔 고분자 전해질은 90마이크론 미터에서 150마이크론 미터의 두께로 이루어졌다.

[0052] 실시예 4

실시예 3-1, 3-2, 3-3, 및 3-4의 겔 고분자 전해질 각각을 스테인리스 스틸로 된 지그 사이에 안착시켜 셀을 제작하였다. 주파수는 100kHz에서 1kHz로 하고 진폭은 100mV로 하여 벌크저항을 측정하였고, 하기의 수학적 식 1에 따라 이온전도도를 계산하였다. 이에 대한 결과를 도 2에 나타내었다.

[수학적 식 1]

$$\text{이온전도도(S/cm)} = \text{두께(cm)} / \text{벌크저항(Rb)} \times \text{넓이(cm}^2\text{)}$$

그 결과 폴리L형 락틱산의 분자량이 작을수록 이온전도도가 증가하였으나, 일정 분자량 이하에서는 큰 차이를 나타내지 않았다.

[0057] 실시예 5-1

폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 모노머(PEGDA)와 1몰 LiClO_4 를 포함하는 에틸렌카보네이트/프로필렌카보네이트 (1:1) 전해액의 중량비를 1: 1로 하고, 이가큐어(Irgacure) 2959 및 중량평균분자량 3,500을 갖는 폴리L형 락틱산(PLLA) 각각을 상기 모노머의 100중량부 기준으로 5중량부를 첨가한 후 혼합하여 겔 고분자 전해질 혼합액을 제조하였다.

[0059] 실시예 5-2

폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 모노머와 1몰 LiClO_4 를 포함하는 에틸렌카보네이트/프로필렌카보네이트 (1:1) 전해액의 중량비를 1: 2로 한 것을 제외하고 상기 실시예 5-1과 동일한 방법으로 겔 고분자 혼합액을 제조하였

다.

[0061] 실시예 5-3

[0062] 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 모노머와 1몰 LiClO_4 를 포함하는 에틸렌카보네이트/프로필렌카보네이트 (1:1) 전해액의 중량비를 1: 3로 한 것을 제외하고 상기 실시예 5-1과 동일한 방법으로 겔 고분자 혼합액을 제조하였다.

[0063] 실시예 5-4

[0064] 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 모노머와 1몰 LiClO_4 를 포함하는 에틸렌카보네이트/프로필렌카보네이트 (1:1) 전해액의 중량비를 1: 4로 한 것을 제외하고 상기 실시예 5-1과 동일한 방법으로 겔 고분자 혼합액을 제조하였다.

[0065] 실시예 5-5

[0066] 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 모노머와 1몰 LiClO_4 를 포함하는 에틸렌카보네이트/프로필렌카보네이트 (1:1) 전해액의 중량비를 1: 5로 한 것을 제외하고 상기 실시예 5-1과 동일한 방법으로 겔 고분자 혼합액을 제조하였다.

[0067] 실시예 6

[0068] 시차주사열량측정(Differential scanning calorimeter) 장치에 광열량 측정 악세사리를 부착하여 상기 실시예 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 및 5-5의 혼합액 각각을 2mg 정도의 크기로 알루미늄 팬에 뚜껑 없이 장치시켜 $35\text{mW}/\text{cm}^2$ 흡수 강도의 고압수는 램프로 조사하여 발열량 및 경화도를 분석하였다. 이에 대한 결과를 도 3 및 4에 나타내었다.

[0069] 그 결과에서 볼 수 있는 바와 같이, 경화에 참여하지 않는 전해액이 모노머 대비 1:5 비율 까지 함유되어도 매트릭스를 구성하기 위한 경화 전환율이 충분히 이루어짐을 확인 할 수 있었다.

[0070] 실시예 7

[0071] 유리 슬라이드 글라스를 초음파 세정기에서 5분간 깨끗이 세척한 후, 건조기에서 충분히 건조시킨 다음, 양 끝에 일정 두께의 필름을 고정시키고 상기 실시예 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 및 5-5 혼합액을 각각 도포하였다. 그 다음에 다른 유리 슬라이드를 덮은 후 365nm의 파장을 갖는 UV 365 black light로 자외선 경화를 하였다. 이 때 상기의 모든 공정은 아르곤가스로 완전히 치환된 글러브 박스 내에서 이루어졌다. 경화된 프리스탠딩 타입의 겔 고분자 전해질은 90마이크론 미터에서 150마이크론 미터의 두께로 이루어졌다.

[0072] 실시예 8

[0073] 상기 제조된 실시예 5-1, 5-2, 5-3, 5-4, 5-5의 겔 고분자 전해질 각각을 스테인리스 스틸로 된 지그 사이에 안착시켜 셀을 제작하였다. 주파수는 100kHz에서 1kHz로 하고 진폭은 100mV로 하여 벌크저항을 측정하였고, 상기의 수학적 1에 따라 이온전도도를 계산하였다. 이를 하기 표1에 나타내었다.

표 1

샘플	PEGDA : EC/PC 1M LiClO_4	PLLA*	개시제*	이온전도도(S/cm)
실시예5-1	1 : 1	5	5	1.34E-04

실시예5-2	1 : 2	5	5	8.63E-04
실시예5-3	1 : 3	5	5	1.99E-03
실시예5-4	1 : 4	5	5	2.63E-03
실시예5-5	1 : 5	5	5	2.06E-03

[0075] 상기 표 1에서 볼 수 있는 바와 같이, 전해액 함유량이 모노머 대비 1:4까지 증가함을 확인하였으나, 그 이상일 시 감소함을 볼 수 있었다.

[0076] **실시예 9**

[0077] 상기 실시예 7의 결과에 따라, 이온전도도 특성이 가장 높은 실시예 5-4의 겔 고분자 혼합액을 실시예 7의 방법과 동일하게 겔 고분자 전해질을 제조하여 스테인리스 스틸로 된 지그 사이에 안착시켜 셀을 제작하였다. 이후 주파수는 100kHz에서 1kHz로 하고 진폭은 100mV로 하여 20℃에서 75℃까지 5도 간격으로 온도를 올리며 벌크 저항을 측정하였고, 상기 수학적 식 1에 따라 이온전도도를 계산하였다. 이에 대한 결과를 도 5에 나타내었다. 또한, 하기의 수학적 식 2의 아레니우스 식에 따라 이온전도도와 온도간의 상관관계를 계산하였으며, 이를 도 6에 나타내었다. 또한, 하기의 수학적 식 3의 Vogel-Tamman-Fulcher 식에 따라 이온전도도와 온도간의 상관관계를 계산하였으며, 이를 도 7에 나타내었다.

[0078] [수학적 식 2]

[0079] 이온전도도(σ) = 빈도인자(σ_0)[-활성화에너지(E_a) / [볼츠만상수(R)×절대온도(T)]

[0080] [수학적 식 3]

[0081] 이온전도도 (σ)= 전하운반밀도×온도^{1/2} exp(- 활성화에너지(E_a)/ 온도 - 유리전이온도)

[0082] 도 5 내지 도 7에서 볼 수 있는 바와 같이, 이온전도도와 온도간의 상관관계를 통해 고분자 전해질의 활성화 에너지 값을 알 수 있었으며 이를 통해 높은 이온전도도 값을 갖는 고분자 전해질은 낮은 활성화 에너지를 갖는다는 것을 알 수가 있었다. 이는 온도가 증가함에 따라 운반전하 이온의 이동이 증가하여 고분자 분절과 운반전하 이온의 움직임을 증가 시켜 자유 에너지 또한 증가하게 됨을 나타낸다.

[0083] **실시예 10**

[0084] 전해질의 전기화학적 안정성은 전극과 산화, 환원반응을 일으키지 않는 전위영역으로 평가되며, 전위 주사기를 이용하여 기준전극에 대해 작업 전극의 전위를 일정한 속도로 주사하고, 그 값이 급격하게 증가 또는 감소하는 전위가 일반적으로 분해전압에 해당한다. 스테인리스 스틸을 작업 전극으로 하고, 리튬을 기준 전극으로 하여 실시예 5-4의 겔 고분자 전해질을 스테인리스 스틸과 리튬 전극 사이에 안착시켜 셀을 제작하였다. 인가전압 범위는 1.5에서 6V, Scan rate는 1mV로 하여 전기화학적 안정성(Linear sweep voltammetry) 테스트를 하였다. 이에 대한 결과를 도 8에 나타내었다.

[0085] 그 결과로서, 4.8V 부근에서 미미한 전류 변화가 있고, 5V에서 산화/환원 반응이 일어남을 확인 할 수 있었다. 이는 5V 이전 영역까지는 전해질이 안정한 전기화학적 특성을 나타냄을 의미한다.

[0086] **실시예 11**

[0087] 실시예 7에서 제조된 실시예 5-4의 겔 고분자 전해질을 양쪽 리튬 전극 사이에 안착시켜 100kHz에서 1Hz 사이의 입력 전압의 주파수에 따른 전류의 변화로부터 주파수 범위 내에서 시간에 따른 계면저항을 관찰하였다. 이에 대한 결과를 도 9에 나타내었다.

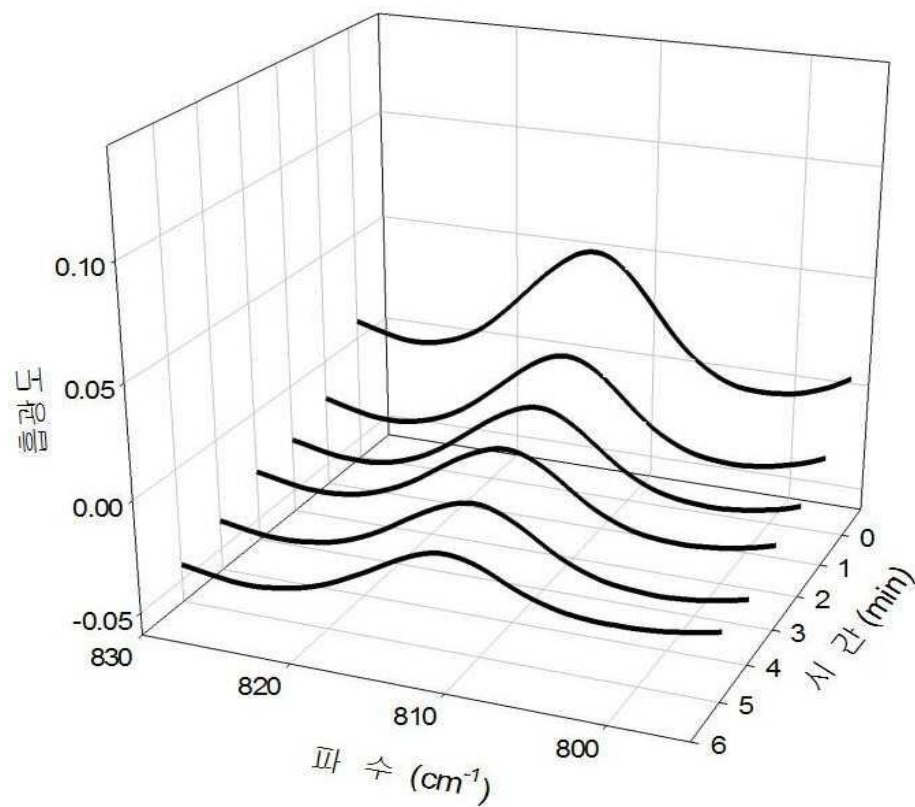
[0088] 그 결과로서, 실시예 5-4의 겔 고분자 전해질이 낮은 벌크저항 값을 가짐과 동시에 시간이 지남에 따라 계면저항의 값이 $1K\Omega$ 이하로 낮은 저항값을 가짐을 확인 할 수 있었다.

[0089] 실시예 12

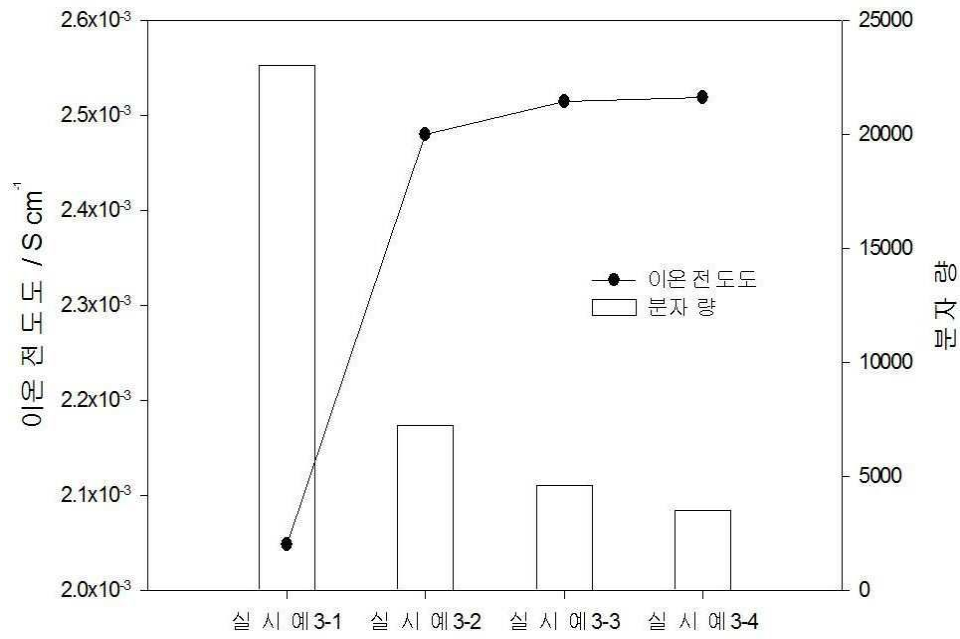
[0090] 본 발명에 따른 생분해성 겔 고분자 전해질의 생분해능을 확인하기 위하여, 실시예 7에서 제조된 실시예 5-4의 겔 고분자 전해질과 실시예 5-4에서 폴리L형 락티산 고분자만 제외하고 제조된 겔 고분자 혼합액을 실시예 7의 방법과 동일하게 제조한 겔 고분자 전해질(비교예 1)을 각각 인산염 완충액에 3주간 함침시켜 생분해에 따른 분해율을 측정하였다. 그에 대한 결과를 도 10에 나타내었는데, 본 발명에 따른 생분해성 겔 고분자 전해질의 생분해능이 현저히 우수함을 확인할 수 있었다.

도면

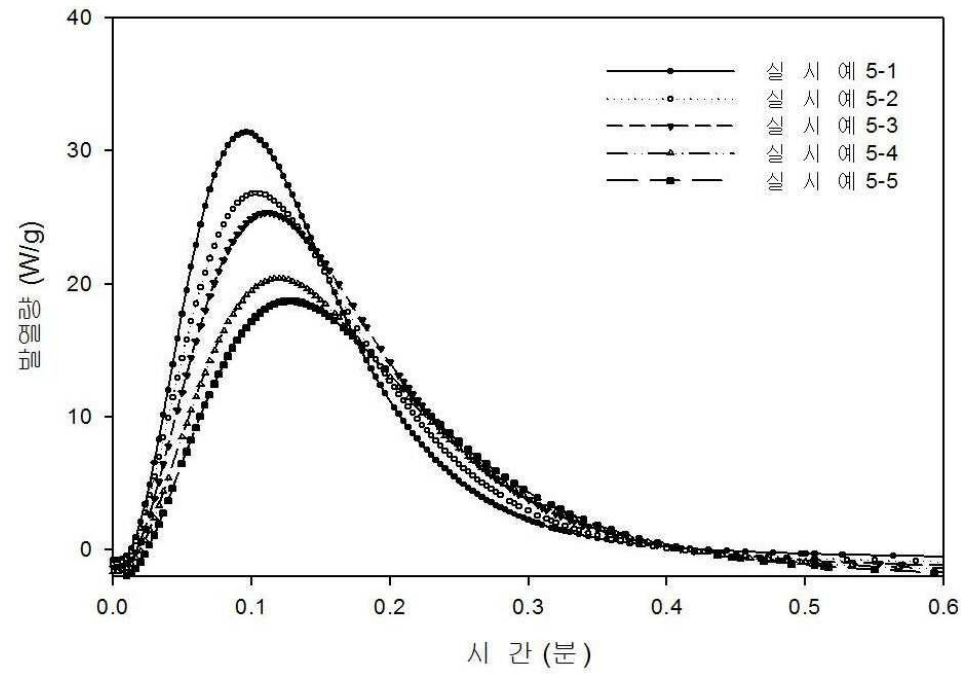
도면1



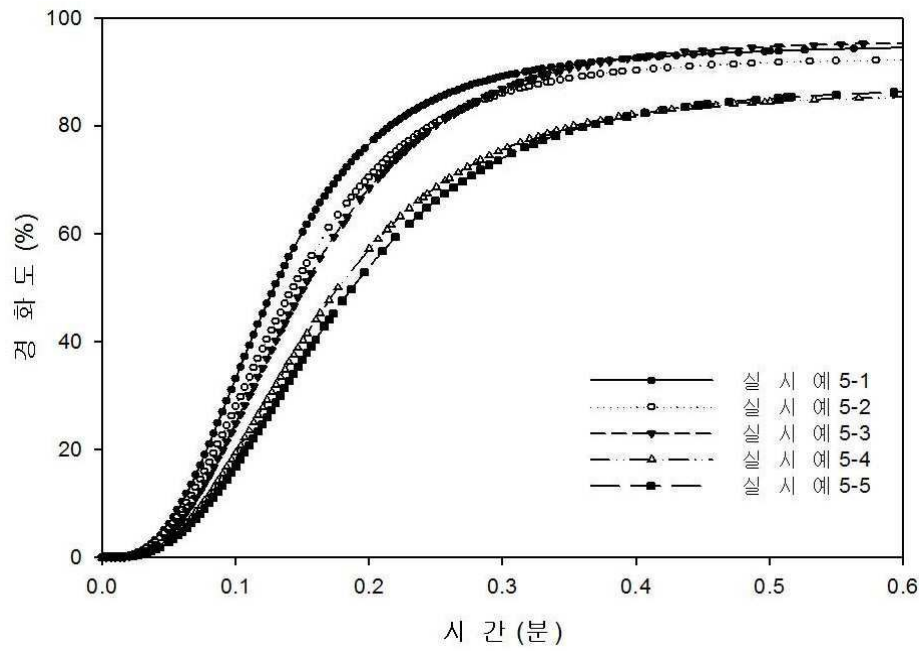
도면2



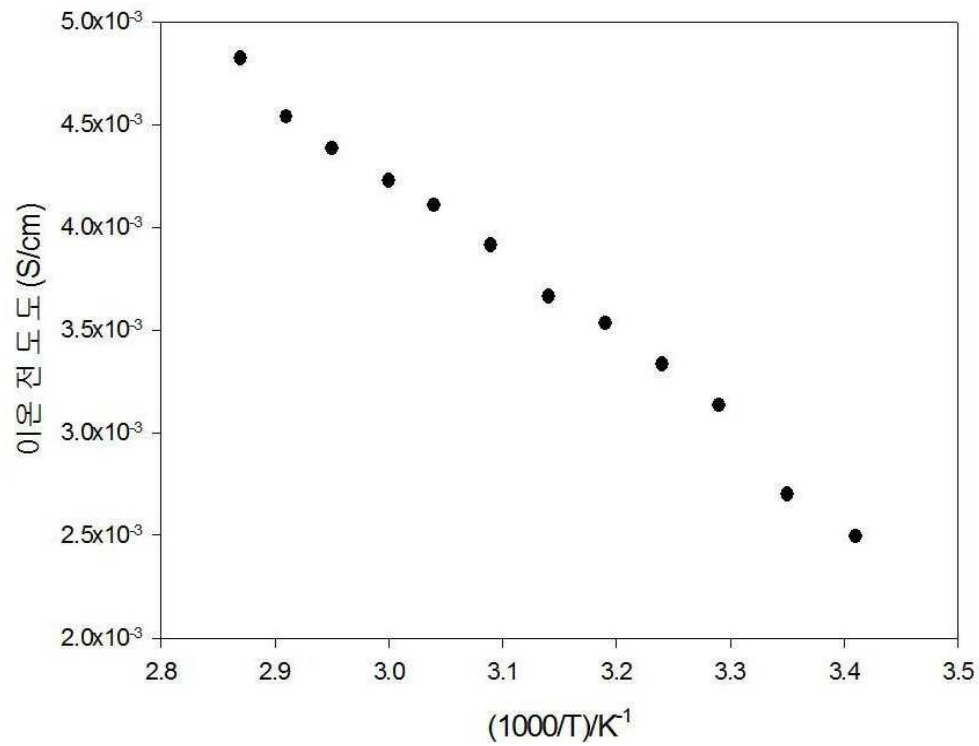
도면3



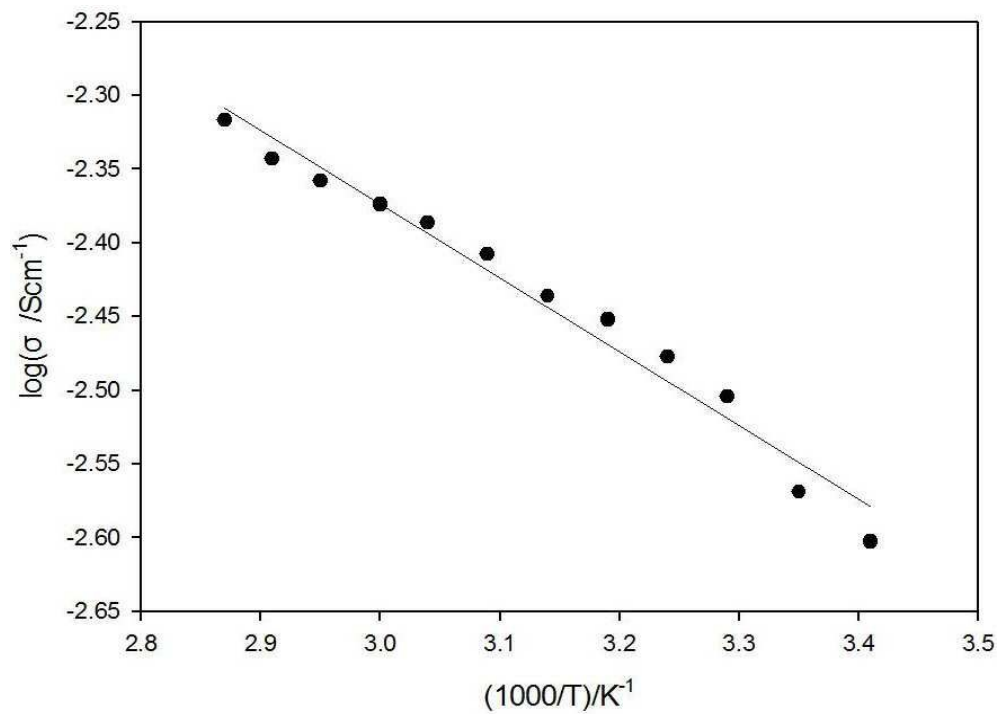
도면4



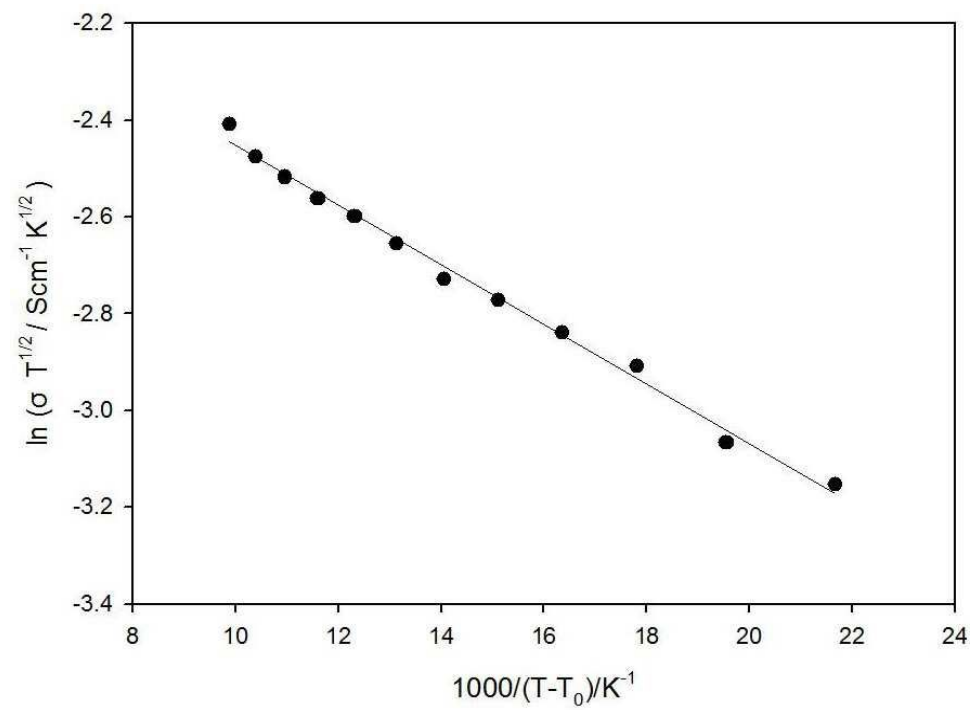
도면5



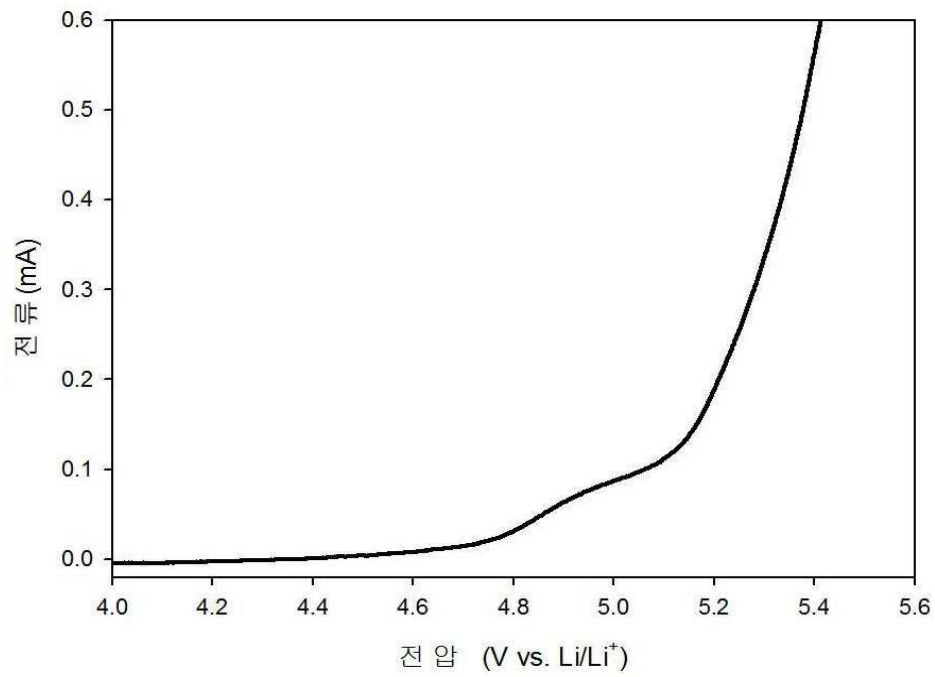
도면6



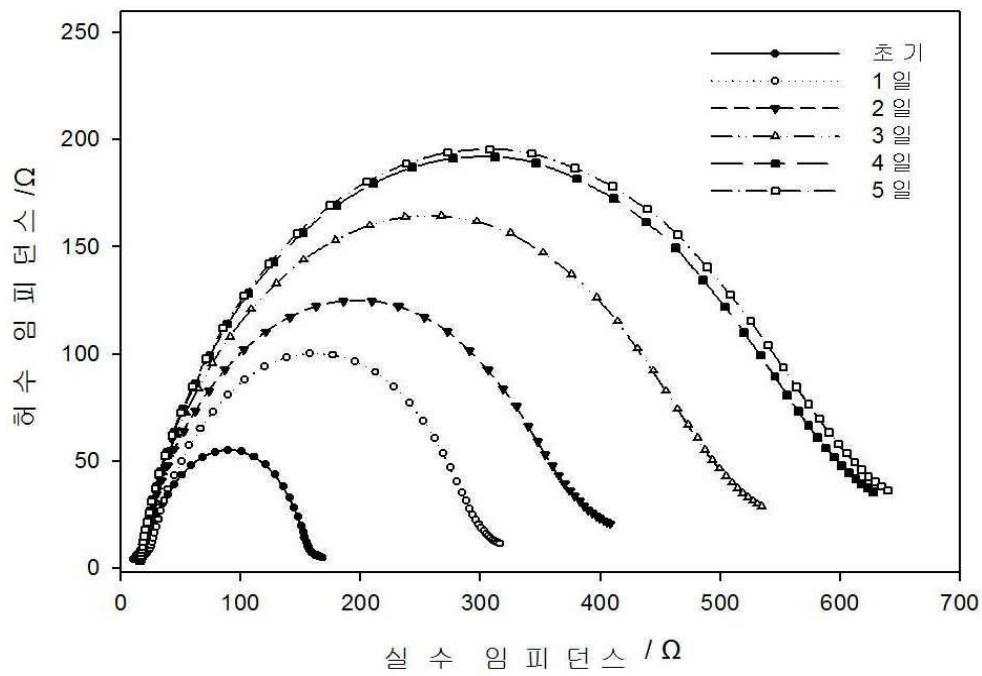
도면7



도면8



도면9



도면10

