



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0092933
(43) 공개일자 2017년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) C08F 2/50 (2006.01)
C08F 220/18 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
C08F 2/50 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0014218
(22) 출원일자 2016년02월04일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 필문대로 309 (서석동)
(72) 발명자
김현경
광주광역시 남구 서문대로627번길 19 101동 1504호
한아람
광주광역시 남구 금화로376번길 9 301동 609호
고용태
광주광역시 남구 광복마을4길 29 a동 402호
(74) 대리인
정성중, 신명용

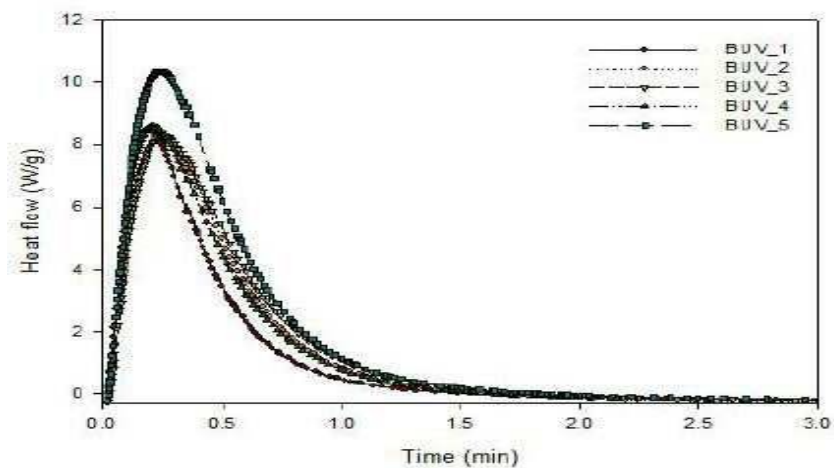
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 친환경 고분자를 함유하는 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 친환경 고분자를 아크릴레이트 계열의 고분자로 개질하여 자외선 경화형 친환경 겔 고분자 전해질 조성물 및 제조방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는, 기계적 특성과 전기 화학적 특성을 만족하며 친환경 및 휘발성 유기화합물을 배출하지 않는 자외선 경화형 친환경 겔 고분자 전해질에 관한 것으로, 모노머는 개시제와 혼합성이 좋으며 자외선을 이용하여 고분자 중합하므로 수분 내에 경화가 이루어지며 휘발성 유기화합물을 배출하지 않아 친환경적이라는 점에서 장점이 있다. 모노머, 전해액, 광경화 개시제, 생분해성 고분자를 혼합한 후 자외선 경화하여 이온전도도와 전기 화학적 안정성을 만족시킬 수 있었으며, 친환경 고분자의 도입을 통해 배터리의 폐기처분에 대한 환경적인 영향을 감소시킬 수 있는 친환경 겔 고분자 전해질 필름을 제공하게 되었다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 220/18 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0568 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015-C-0014-010105

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 산학협력선도대학(LINC)육성(0.5)

연구과제명 리튬이차전지용 친환경 고분자 전해질 개발

기 여 율 1/1

주관기관 조선대학교 산학협력단

연구기간 2015.08.01 ~ 2016.01.31

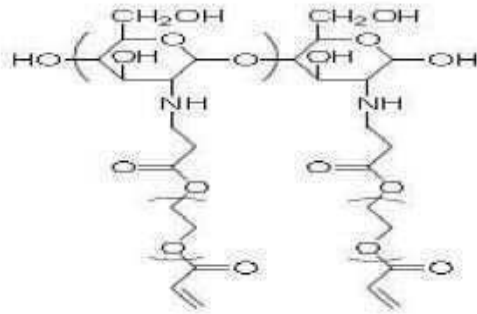
명세서

청구범위

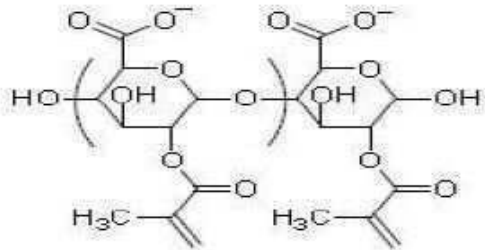
청구항 1

하기 화학식 1의 아크릴레이트화 키토산 및 화학식 2의 메트아크릴레이트화 알지네이트를 포함하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물:

[화학식 1]



[화학식 2]

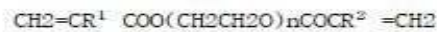


청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 3으로 표시되는 폴리에틸렌 옥사이드 계열의 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 단량체, 케톤 계열의 광개시제, 유기용매 및 리튬염을 포함하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소 또는 메틸이고, n 은 2-50의 정수이다.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 고분자 매트릭스로 사용되는 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 단량체는 전해질 제조용 혼합액 전체 중량의 5 내지 60중량비의 양으로 구성되는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 모노머 전체 중량의 1 내지 20중량비의 케톤 계열의 광개시제를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 광개시제가 벤조페논, 알파-하이드록시 케톤, 알파 아미노 케톤, 페닐 글리옥실레이트, 아크릴 포스파인 옥사이드, 티옥산톤, 클로로티옥산톤, 에틸벤조인 에테르, 이소프로필벤조인 에테르, 알파아실옥심 에스테르, 벤질 벤조에이트, 벤조일 벤조에이트 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물.

청구항 6

제 2 항에 있어서,

상기 유기용매는 전해질 염을 용해 시키기 위해 사용되는 것으로, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 프루오르에틸렌 카보네이트(FEC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 등으로 이루어진 군으로부터 1가지 또는 그 이상 선택된 혼합용매인 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물.

청구항 7

제 2 항에 있어서,

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 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물.

청구항 8

제 6 항 또는 제 7 항에 있어서,

상기 전해질의 농도는 리터당 0.1 내지 10몰의 범위이며, 보다 바람직하게는 리터당 0.5몰 5몰의 범위를 특징으로 하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물.

청구항 9

제 2 항에 있어서,

상기의 겔 고분자 전해질의 겔 조성물에 있어서, 고분자 매트릭스가 되는 아크릴계 모노머와 전해액의 중량비는 1:99 내지 60:40 범위이며, 보다 바람직하게는 5:95 내지 50:50 범위를 특징으로 하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 친환경성을 부여하는 고분자는 셀룰로오스, 키토산, 알지네이트, 아밀로오스, 폴리비닐알코올, 폴리글리콜산, 폴리락트산, 폴리카프로락톤 등으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

상기의 천연고분자 함량은 매트릭스 구성하는, 즉 경화에 참여하는 모노머의 0.5중량비 내지 20중량비의 범위를 특징으로 하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물.

청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기의 고분자 분자량은 500 내지 250,000의 범위를 특징으로 하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물.

청구항 13

하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물의 제조방법:

상기 화학식 3의 아크릴레이트 고분자에 상기 화학식 1의 천연고분자를 포함하는 제 1 분말, 상기 화학식 1의 아크릴레이트 고분자에 상기 화학식 2의 천연고분자를 포함하는 제 2 분말을 준비하는 단계;

상기 제1분말과 고분자를 혼합하는 단계; 및

상기 제2분말과 고분자를 혼합하는 단계;

청구항 14

제 13 항에 있어서,

유리판에 일정두께의 지지대를 설치한 후 상기의 개질된 천연 고분자와 폴리에스터류의 고분자의 혼합액을 도포하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기의 중합단계는 자외선 광조사 공정을 수행하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

상기의 경화단계는 아르곤으로 완전히 치환된 글러브 박스에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기의 광중합이 실온에서 진행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 친환경 고분자를 함유하는 겔 고분자 전해질 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 보다 구체적으로는 기계적 물성 및 전기 화학적 특성을 만족하며 친환경 고분자의 도입으로 폐기물에 대한 환경적인 영향을 감소시킬 수 있는 친환경 겔 고분자 전해질에 관한 것으로, 폴리에틸렌옥사이드계 모노머, 친환경 고분자, 자외선 광개시제, 유기용매 및 리튬염을 포함하는 친환경 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 전기 화학적 특성을 보여주고 있다. 하지만 전지의 누액문제를 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 제1997-022924호에서는 폴리(아크릴로니트릴-메틸 메타크릴레이트-스티렌) 삼원 공중합체, 리튬염과 비양자성 용매로 구성되는 액체 전해액 및 세라믹으로 구성되는 고체 고분자 전해질을 제조함으로써 기계적 물성 및 높은 이온전도도를 갖는 상용화가 가능한 리튬 전지용 고분자 고체 전해질을 개시하였다.
- [0006] 그러나 상기 특허에 개시된 고분자 고체 전해질의 이온전도도는 전해액의 이온전도도와 비교하여 상당히 낮은 문제를 갖고 있다.
- [0007] 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 증발될 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.
- [0008] 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.
- [0009] 하지만 사용된 고체 고분자의 함량이 액체 전해액 대비 소량으로 실제 과량이 유기용매로 구성되어 안전성의 문제가 여전히 존재한다. 따라서 전기 화학적 특성을 유지하면서 고체함량을 높일 수 있는 연구가 지속적으로 이루어져야 한다.
- [0010] 겔 고분자 전해질은 고분자, 유기용매, 염으로 구성되고 고체 고분자 내에 유기 전해액을 스며들게 한 것이다. 겔 고분자 전해질에는 물리적으로 겔 전해질과 화학적으로 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 유기 용매의 사용이 불가피 하기 때문에 환경 문제를 야기할 수 있으며, 고온의 건조 공정을 거치게 되므로 이에 따른 비용이 발생한다.
- [0011] 최근 개발 연구가 활발히 진행되고 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.
- [0012] 리튬전지 산업은 친환경 자동차 개발과 전력 저장과 연관되어 발전하고 있고 이차전지를 이루는 소재들의 친환경화도 이슈에 올라있다. 그 중 최근 환경오염 문제가 심각한 사회문제로 대두되면서 친환경 고분자 재료의 기계적 물성 및 전기 화학적 특성의 증대에 관련한 많은 연구가 진행되고 있으며, 다양한 방면에서 사용되고 고분자 전해질까지 그 응용분야가 다양하게 적용되고 있다.
- [0013] 자외선 경화형 친환경 겔 고분자 전해질이 리튬이차전지의 요건에 부합되기 위해서는 높은 이온전도도, 전기 화학적 안정성, 낮은 계면저항, 열적 안정성, 높은 기계적 물성, 친환경 특성, 빠른 제조공정 등의 요건들을 갖추어야 한다.
- [0014] 그 중에서 빠른 제조공정과 친환경 특성은 중요한 관심사항이다. 기능성 단량체의 조합과 중합의 용이성 및 별도의 중합공정이 없이 단량체를 포함한 겔 고분자 전해질 조성물은 자외선 조사로 빠른 시간 안에 전해질을 제조할 수 있다는 것은 에너지절감과 높은 생산성 및 휘발성 유기화합물의 배제를 만족한다는 점에서 주목할 가치가 있다.

발명의 내용

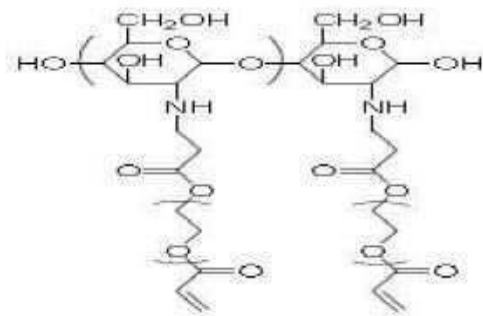
해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 상기 제시한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 기계적 물성 및 전기 화학적 특성을 만족하며 친환경 고분자의 도입을 통해 배터리의 생산 과정 및 폐기처분에 대한 환경적인 영향을 감소시킬 수 있는 자외선 경화형 친환경 겔 고분자 전해질 제조가 목적이다.
- [0016] 고분자 전해질이 액체 전해질의 이온 전도도에 비해 낮으며 고분자 전해질이 박막인 점을 고려하면 고분자 전해질은 상온에서 그 값이 10^{-3} S/cm 이상이면 실질적 응용이 가능하다. 전기 화학적 안전성의 경우에도 양극 및 음극으로 인한 구동 전압 범위가 주어져 있을 경우, 그 범위내에서 산화·환원에 따른 고분자 전해질의 열화반응이 없어야한다. 리튬이차전지의 경우 완전충전 시 전지의 전압이 4.3V이므로, 고분자 전해질이 그 범위 이상까지는 전기 화학적으로 안정해야한다.
- [0017] 고분자 전해질을 사용하는 경우에 문제가 되는 것은 음극 또는 양극과의 계면 접촉이 우수하지 않다는 것이다. 접촉이 충분히 이루어진 부분에서는 리튬이온의 전하이동반응이 활발히 일어나지만, 불충분한 부분에서는 리튬이온의 전하이동 반응이 일어나기 어려워 전극에서 전류의 분포가 불균일하게 되고 이에 따라 전극이 완전하게 사용 될 수가 없다. 균일한 계면을 형성하기 위해 겔 고분자 전해질을 제작하여 전극에 접촉상태를 더욱 밀착하게 만들어야한다.
- [0018] 본 발명에서 이루고자 하는 목적은 친환경 고분자의 도입과 동시에 상기한 리튬이차전지 전해질의 전기 화학적 특성을 만족하는 자외선 경화형 친환경 겔 고분자 전해질의 제작이 목적이다.

과제의 해결 수단

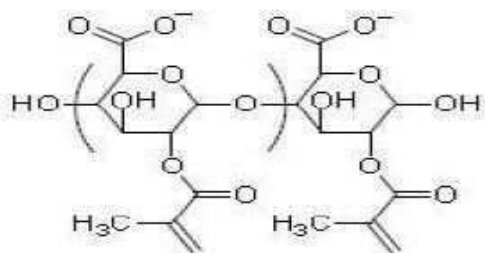
- [0019] 상기한 기술적 과제를 해결하기 위하여, 본 발명에서는 하기 화학식 1의 아크릴레이트화 키토산 및 화학식 2의 메트아크릴레이트화 알지네이트를 포함하는 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물을 제공한다:

화학식 1



[0020]

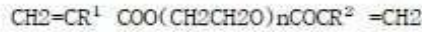
화학식 2



[0021]

[0022] 바람직하게, 본 발명에 따른 리튬이차전지용 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물은 하기 화학식 3으로 표시되는 폴리에틸렌 옥사이드 계열의 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 단량체, 케톤 계열의 광개시제, 유기용매 및 리튬염을 포함하는 것을 특징으로 한다.

화학식 3



[0023]

[0024] 상기 화학식 3에서,

[0025] R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소 또는 메틸이고, n 은 2-50의 정수이다.

[0026] 본 발명은 상기한 문제점을 극복하기 위하여 고분자 매트릭스로 아크릴레이트 계열의 모노머에 친환경 고분자를 첨가하여, 기계적 물성이나 전기 화학적 특성을 만족하며 친환경성을 갖는 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물 및 그의 제조방법 및 이를 채용한 리튬 이차전지를 제공하기 위함이다.

[0027] 본 발명에 따른 상기 겔 고분자 전해질은 양 말단에 아크릴레이트를 가지는 단량체와 케톤 계열의 광개시제, 유기용매, 리튬염 및 친환경성을 갖는 고분자를 첨가하여 제조함으로써 그 특성을 나타낸다.

[0028] 겔 고분자 전해질의 매트릭스를 구성하는 화합물로는 에테르계 고분자, 아크릴로니트릴계 중합체, 폴리불화비닐리덴, 폴리불화비닐리덴과 헥사플루오로프로필렌의 공중합체 등 다양하게 연구되고 사용되고 있다.

[0029] 그 중 에테르계 고분자, 그 예로 폴리에틸렌 옥사이드는 산소가 높은 염기성을 가지고 있기 때문에 리튬이온을 트랩하는 동시에 그것이 중합체쇄 위로 연속적으로 배열되어 있기 때문에 트랩된 리튬이온이 효율적으로 호핑할 수 있도록 하며, 이는 이온전도율을 향상시킨다.

[0030] 본 발명에 따른 겔 고분자 전해질은 상기 화학식 1 로 표현되는 폴리에틸렌 옥사이드 계열의 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 단량체는 전해질 제조용 혼합액 전체 중량의 5 내지 30중량비의 양으로 구성된다.

[0031] 본 발명에서 자외선 경화를 위해 하이드록시 케톤 계열의 광개시제를 사용하였고, 모노머 전체 중량의 0.5 내지 6 중량비의 양을 사용하였으며, 그 양이 0.5 중량비 미만이면 경화 전환율이 현저히 낮아 경화됨에 어려움이 있으며, 그 양이 6 중량비 초과이면 미반응된 개시제가 겔 고분자 전해질 표면에 석출되어 형성되는 폴리머의 구조에 의한 저항이 증가하여 전지의 성능이 급격히 저하되는 문제가 있다.

[0032] 본 발명에 따른 겔 고분자 전해질 제조방법에 있어서 유기용매는 전해질 염을 용해시키기 위해 사용되는 것으로, 환형 카보네이트, 선형카보네이트, 에테르, 케톤 등을 사용할 수 있다. 상기 환형 카보네이트의 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 프루오레틸렌 카보네이트(FEC) 등이 있고, 상기의 선형 카보네이트 예로는 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 등으로 구성된 군에서 1가지 이상 선택된 혼합용매가 바람직하다.

[0033] 본 발명에 따른 겔 고분자 전해질 제조방법에 있어서 유기용매에 용해되는 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 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 리튬염인 것이 상기 전해질 제조에 바람직하다. 그 중 LiClO_4 , LiPF_6 가 더욱 더 바람직하다.

[0034] 본 발명에 따른 겔 고분자 전해질 겔 조성물이 함유하는 전해액에 있어, 전해질의 농도는 리터당 0.1 내지 10몰의 범위이며, 보다 바람직하게는 리터당 0.5몰 5몰의 범위이다.

[0035] 본 발명에 따른 겔 고분자 전해질의 겔 조성물에 있어서, 고분자 매트릭스가 되는 아크릴계 모노머와 전해액의 중량비는 1:99 내지 40:60 범위이며, 보다 바람직하게는 5:95 내지 25:75 범위이다. 이 중량비에서 아크릴계 모노머가 많은 경우, 이온 전도도가 낮아 이차전지용 전해질로써 바람직하지 않으며, 전해액이 상기의 중량 범위보다 많은 경우, 액이 누설하여 전지 안정성에 문제가 생긴다.

[0036] 본 발명에 따른 친환경성을 부여하며 리튬 이차전지로써 이온전도도 등 전기 화학적 특성을 만족시키기 위한 고분자로 알지네이트, 셀룰로오스, 키토산, 아밀로오스, 폴리비닐알코올, 폴리글리콜산, 폴리락트산, 폴리카프로락톤 등으로 구성된 군에서 선택된 하나 또는 둘 이상의 친환경 고분자인 것이 상기 전해질 제조에 바람직하다. 그 중 폴리글리콜산, 폴리락트산, 폴리카프로락톤이 더욱 더 바람직하다. 상기의 고분자 함량은 매트릭스 구성

하는, 즉 경화에 참여하는 모노머의 0.5중량비 내지 20중량비가 바람직하다. 상기의 고분자 분자량은 500 내지 30,000으로 파티클은 1 마이크로미터 내지 100마이크로미터 크기가 바람직하다.

[0037] 상기 본 발명의 겔 고분자 전해질은 에틸렌 옥사이드기를 포함하는 폴리에틸렌디아크릴레이트는 300 내지 3000의 분자량을 갖고, 상기 제시한 모노머는 전해질 제조 환경 시 액체이며 첨가된 하이드록시 케톤 계열의 개시제와 혼합성이 좋으며 자외선을 이용하여 고분자 중합하므로 수분 내에 경화가 이루어지며 환경적이라는 점에서 장점이 있다. 구성된 고분자 매트릭스에 에스터 그룹을 갖는 친환경성 고분자 군을 첨가하여 기계적 강도와 전기 화학적 특성을 만족하면서 친환경성을 갖는 겔 고분자 전해질로써, 즉 자외선 경화형 모노머와 유기용매 전해질과의 호환성을 우수하게 하고 전극과의 접촉력을 향상시켜 이온전도도가 뛰어난 자외선 경화형 겔 고분자 전해질을 제공함으로써 그 목적을 달성할 수 있다.

발명의 효과

[0038] 본 발명은 고분자 매트릭스로 천연고분자인 키토산과 알지네이트를 사용하여 기계적 물성이나 전기 화학적 특성을 만족하며 친환경적인 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물 및 그의 제조방법 및 이를 채용한 리튬 이차전지를 제공하기 위함이다. 모노머, 전해액, 광경화 개시제, 천연고분자를 중량부 혼합한 후 자외선 경화하여 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 이온전도도와 전기화학적 안정성을 나타내었다. 리튬이차전지용 겔 고분자 전해질을 주제로 기계적 물성 및 전기화학적 특성을 만족하며 천연고분자의 도입을 통해 배터리의 폐기처분에 대한 친환경적인 영향을 높인 친환경 겔 고분자 전해질을 제공하게 되었다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명에 따라 제조된 겔 고분자 전해질의 자외선 경화시간에 따른 경화도를 나타낸 그래프이다.
 도 2는 본 발명에 따라 제조된 겔 고분자 전해질의 모노머와 전해액의 함량비에 따른 발열량과 경화전환율을 나타낸 그래프이다.
 도 3는 본 발명에 따라 제조된 겔 고분자 전해질의 모노머와 전해액의 함량비에 따른 발열량과 경화전환율을 나타낸 그래프이다.
 도 4는 본 발명에 따라 제조된 겔 고분자 전해질의 온도에 따른 이온전도도를 나타낸 그래프이다.
 도 5는 본 발명에 따라 제조된 겔 고분자 전해질의 이온전도도와 온도간의 상관관계를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예 등을 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0042] <제조예 1> 아크릴레이트 키토산의 제조

[0043] 분자량이 150,000인 키토산 2g 과 아세트익시드 2g을 증류수에 첨가하고 질소 분위기에서 콘덴서를 장착한 후 40℃의 온도에서 1시간 동안 교반시킨 후에, 분자량이 575인 폴리에틸렌글라이콜디아크릴레이트 46mmol을 첨가시킨 후에, 40℃의 온도에서 24시간 동안 교반시킨 후에, 아세톤으로 여러 차례 세척하고 30℃의 진공오븐에서 24시간동안 건조시켜 아크릴레이트 키토산을 제조하였다.

[0045] <제조예 2> 메타아크릴레이트 알지네이트의 제조

[0046] 5M의 수산화나트륨 용액을 40ml 제조한 후에, 분자량이 220,000인 알지네이트를 증류수에 첨가하여 1시간 동안 교반시켜 2.5%의 알지네이트 용액을 만든 후에, 분자량이 154.16인 메타아크릴릭 언하이드라이드를 20ml 첨가한 후에, 용액의 PH가 7이 유지 되도록 5M의 수산화나트륨 용액을 72시간동안 첨가시키며 교반한 후에, 에탄올에 여러 차례 세척하고 필터한 후에, 30℃의 오븐에서 24시간 동안 건조시켜 메타아크릴레이트 알지네이트를 제조하였다.

- [0048] <실시예 1>
- [0049] 에틸렌 카보네이트 80 중량부에 상기 제조예 1을 통해 제조된 아크릴레이트 키토산을 10 중량부를 첨가하고 폴리에틸렌글라이콜디아크릴레이트를 10 중량부를 첨가하고 이르가큐어 651을 5 전체 중량부를 첨가한 후에, 자외선 경화(Black light)를 5분간 실시하여 고분자 겔 전해질을 제조하였다.
- [0051] <실시예 2>
- [0052] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 제조예 1을 통해 제조된 아크릴레이트 키토산을 7중량부를 첨가하고, 제조예 2를 통해 제조된 메타아크릴레이트 알지네이트를 3 중량부를 첨가하여, 고분자 겔 전해질을 제조하였다.
- [0054] <실시예 3>
- [0055] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 제조예 1을 통해 제조된 아크릴레이트 키토산을 5 중량부를 첨가하고, 제조예 2를 통해 제조된 메타아크릴레이트 알지네이트를 5 중량부를 첨가하여, 고분자 겔 전해질을 제조하였다.
- [0057] <실시예 4>
- [0058] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 제조예 1을 통해 제조된 아크릴레이트 키토산을 3 중량부를 첨가하고, 제조예 2를 통해 제조된 메타아크릴레이트 알지네이트를 7 중량부를 첨가하여 고분자 겔 전해질을 제조하였다.
- [0060] <실시예 5>
- [0061] 상기 실시예 1과 동일하게 진행하되, 제조예 2를 통해 제조된 메타아크릴레이트 알지네이트를 10 중량부를 첨가하여 고분자 겔 전해질을 제조 하였다.
- [0063] <실시예 6>
- [0064] 실시예 1, 2, 3, 4, 5의 고분자 겔 전해질을 스테인리스 스틸로 된 지그 사이에 안착시켜 셀을 제작하였다. 주파수는 100kHz에서 1Hz로 하고 진폭은 100mV로 하여 벌크저항을 측정하였고, 하기의 수학식 1에 따라 이온전도도를 계산하였다. 이를 하기 표1, 도면 3에 나타내었다.

수학식 1

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

[0065]

표 1

S/cm	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
Test 1	0.002785343	0.002814215	0.003211257	0.002884623	0.002502254
Test 2	0.002783074	0.002811997	0.003216137	0.002887584	0.002494528
Test 3	0.002785945	0.002815426	0.003239095	0.002881725	0.002488186
Mean value	0.002784788	0.002813879	0.003222163	0.002884644	0.002494989

[0066]

[0067] <실시예 7>

[0068] 실시예 1, 2, 3, 4, 5의 고분자 겔 전해질을 스테인리스 스틸로 된 지그 사이에 안착시켜 셀을 제작하였다. 주파수는 100kHz에서 1Hz로 하고 진폭은 100mV로 하여 25도에서 90도까지 5도 간격으로 온도를 올려가며 벌크저항을 측정하였고 상기 수학식 1에 따라 이온전도도를 계산하여, 이를 하기의 도면 4에 나타내었고, 하기의 수학식 2에 따라 이온전도도와 온도간의 상관관계를 아레니우스 식을 통해 계산하여, 이를 도면 5에 나타내었다. 하기의 수학식 3에 따라 Vogel-Tamman-Fulcher 식을 통해 계산하여, 이를 하기의 표2에 나타내었다.

수학식 2

$$\text{이온전도도}(\sigma) = \text{빈도인자}(\sigma_0) \cdot \exp(-\text{활성화에너지}(E_a) / [\text{볼츠만상수}(R) \cdot \text{절대온도}(T)])$$

[0069]

수학식 3

$$\text{이온전도도}(\sigma) = \text{전하운반발도} \cdot \text{온도}^{1/2} \cdot \exp(-\text{활성화에너지}(E_a) / \text{온도} - \text{유리전이온도})$$

[0070]

표 2

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
Y0(LnA)	-1.4794	-1.4415	-1.3831	-1.4016	-1.5713
number of charge carrier	0.227774312	0.236572633	0.250799867	0.246202724	0.207774899

[0071]

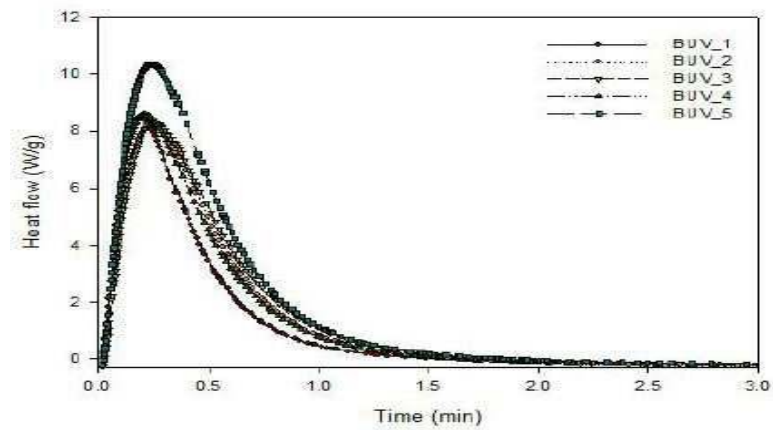
산업상 이용가능성

[0072] 본 발명은 고분자 매트릭스로 천연고분자인 키토산과 알지네이트를 사용하여 기계적 물성이나 전기 화학적 특성

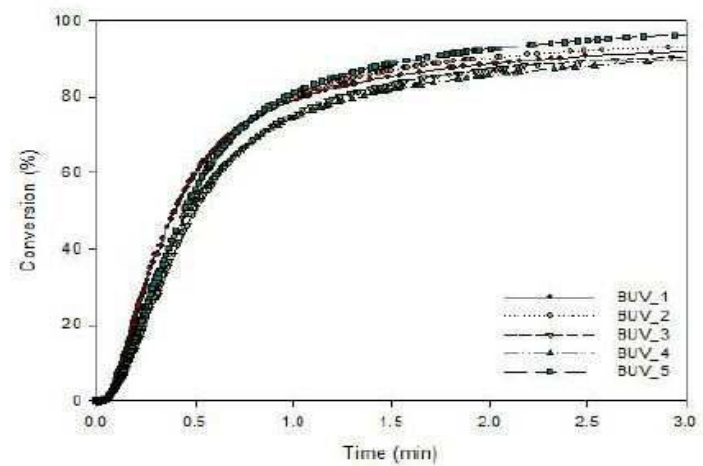
을 만족하며 친환경적인 자외선 경화형 겔 고분자 전해질 조성물 및 그의 제조방법 및 이를 채용한 리튬 이차전지를 제공하기 위함이다. 모노머, 전해액, 광경화 개시제, 천연고분자를 중량부 혼합한 후 자외선 경화하여 상온에서 10^{-3} S/cm 이상의 이온전도도와 전기화학적 안정성을 나타내었다. 리튬이차전지용 겔 고분자 전해질을 주제로 기계적 물성 및 전기화학적 특성을 만족하며 천연고분자의 도입을 통해 배터리의 폐기처분에 대한 친환경적인 영향을 높인 친환경 겔 고분자 전해질을 제공하게 되었다.

도면

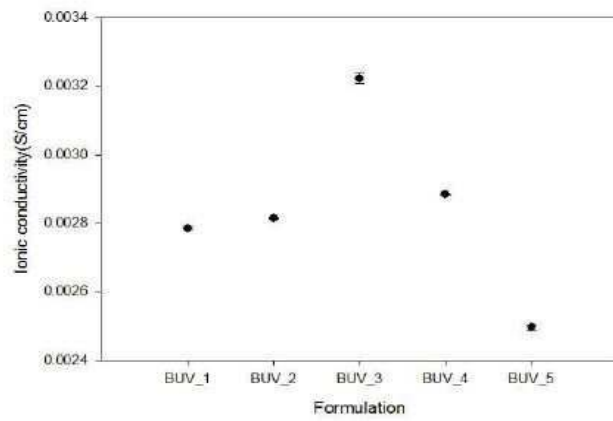
도면1



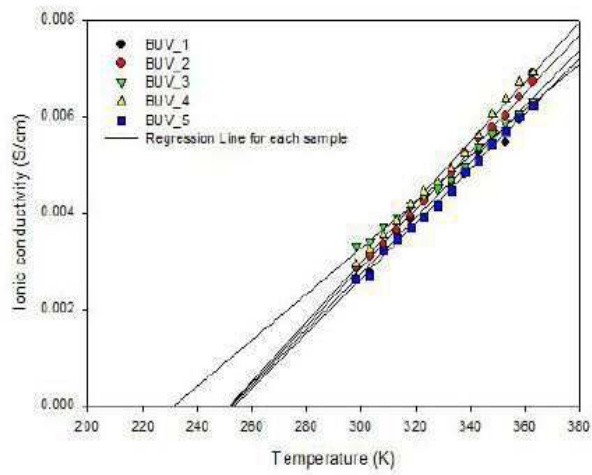
도면2



도면3



도면4



도면5

