



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0088959
(43) 공개일자 2013년08월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) C08J 3/075 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0010220
(22) 출원일자 2012년02월01일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
조선대학교산학협력단
광주광역시 동구 서석동 375 조선대학교 내
(72) 발명자
이성윤
광주 남구 월산5동 1014-31
김현경
광주광역시 광산구 신창동 남양휴튼 201동 604호
한아람
광주광역시 남구 봉선동 모아2차 101동 1408호

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 니트릴 화합물을 이용한 겔 폴리머 전해질 조성물 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명의 고분자 겔 전해질은 폴리머 매트릭스로서 전해액에 용해 가능한 불소계 고분자 5~25 중량%, 흡습성 단량체 3~20 중량%, 전해액 45~75 중량%로 이루어지는 겔 전해질 제조용 슬러리를 이용하여 열 경화 조건하에 서 중합하여 고분자 겔 전해질을 제조하는 것으로서, 조성물 내에 첨가되는 전해액에 용해되는 고분자 매트릭스를 도입하여 지지체를 사용하지 않고도 이온전도도, 가공성 및 기계적 강도가 우수한 경화형 고분자 겔 전해질 필름을 제조할 수 있다.

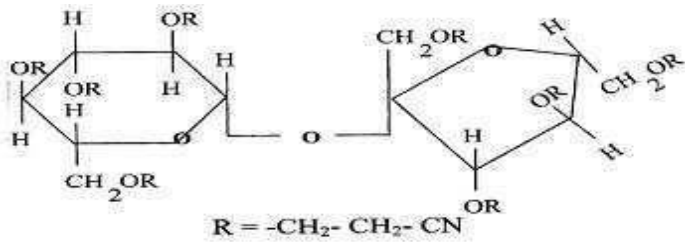
특허청구의 범위

청구항 1

- (A) 전해액에 용해가능한 플루오르화비닐리덴/헥사플루오르화 프로필렌 고분자 5~35 중량%;
 (B) 전해액의 흡습성과 겔 전해질의 이온전도도 향상을 위한 니트릴 수크로스 및 니트릴 셀룰로오스 3~20 중량%;
 (C) 전해액과 친화성을 갖고, 전해질 필름의 경화 후에 중합체를 형성하는 단량체 5~30 중량%; 및 (D) 비양자성 용매에 리튬염이 용해된 전해액 55~85 중량%; 로 이루어지는 것을 특징으로 하는 고분자 겔 전해질:

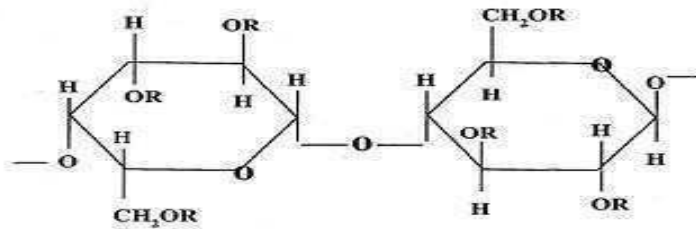
청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 니트릴 수크로스가 하기 구조식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 겔 전해질:



청구항 3

제 1항에 있어서 상기 니트릴셀룰로오스가 하기 구조식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 겔 전해질



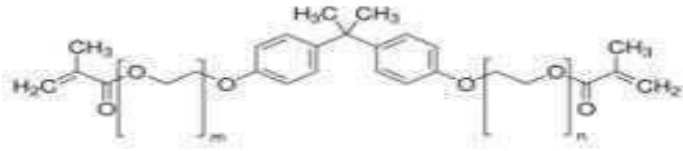
청구항 4

제1항에 있어서 상기 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트가 하기 구조식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 겔 전해질



청구항 5

제1항에 있어서 상기 비스페놀 에이 에톡시레이트 디아크릴레이트가 하기 구조식으로 표시되는 것을 특징으로 하는 고분자 겔 전해질



청구항 6

제1항에 있어서, 상기 비양자성 용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 및 디메톡시 에탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 최소한 하나인 것을 특징으로 하는 고분자 겔 전해질.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 리튬염은 LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiAsF₆, Li(CF₃SO₂)₂N 및 이들의 혼합물 등과 같은 리튬염으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 고분자 겔 전해질.

청구항 8

상기 제1항에 따른 고분자 겔 전해질 용액을 제조하고; 상기 전해질 용액을 유리판 위에 코팅하고; 그리고 상기 코팅된 전해질을 진공오븐을 이용하는; 단계로 이루어지는 것을 특징으로 하는 열 경화형 고분자 겔 전해질 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 진공오븐에서 건조하는 단계가 상기 플루오르화비닐리덴/헥사플루오르화 프로필렌 고분자(A), 니트릴 수크로스 및 니트릴 셀룰로오스 (B), 및 단량체(C)를 이용하고, 상기 단량체(C)가 중합체를 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 겔 전해질.

청구항 10

상기 제7항 또는 제8항에 따라 제조된 고분자 겔 전해질, 정극 및 부극으로 구성되어 제조되는 것을 특징으로 하는 충방전이 가능한 전기화학 셀.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬 고분자 이차전지용 고분자 겔 전해질 조성물에 관한 것이다. 보다 구체적으로 본 발명은 이온 전도도, 가공성 및 기계적 강도가 우수하고, 제조 공정이 간편하고, 그리고 리튬 고분자 이차전지용 전해질로서 적합한 경화형 고분자 겔 전해질에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고분자 겔 전해질을 채용한 리튬고분자 이차전지는 박형, 소형, 경량화 및 안정성의 장점을 가지고 있어, 노트북, 휴대용 통신기기, 캠코더 등 소형 정보통신용 전자제품의 전원으로 각광을 받고 있다. 특히 휴대용 통신기기의 슬림화에 따른 리튬이차전지의 소형, 경량화 및 안정성은 매년마다 증가되고 있다.

[0003] 현재 많은 회사들이 리튬고분자 이차전지에 대한 연구개발을 위해 많은 노력을 기울이고 있다. 고분자 전해질이

실제 전지에 안정하게 채용되기 위해서는 1) 높은 리튬이온 전도성($> 10^{-3}$ S/cm), 2) 화학적 및 전기화학적 안정성(>4.5 V, Li기준), 3) 전극과의 계면 최소화, 4) 장기보존안전성, 5) 열적 안전성, 6) 높은 기계적 강도 및 7) 제조방법의 편리성(가공성)의 조건들을 갖추지 않으면 안된다. 이중에서도 기계적 강도 및 제조방법의 편리성은 가장 중요한 관심사항이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 이온전도도, 가공성 및 기계적 강도가 우수한 고분자 겔 전해질을 제공하기 위한 것이다. 본 발명의 다른 목적은 조성물 내에 첨가되는 전해액에 용해되는 폴리머 매트릭스를 도입함으로써 지지체를 사용하지 않는 고분자 겔 전해질을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명은 이온 전도도 및 물성이 우수한 고분자 겔 전해질에 관한 것으로서, 폴리머 매트릭스로서 전해액에 용해 가능한 플루오르화 비닐리덴/헥사플루오르화 프로필렌 고분자 5~25 중량%, 니트릴 수크로스 및 니트릴 셀룰로오스 3~20 중량%, 전해액 45~75 중량%로 이루어지는 겔 전해질 제조용 슬러리를 이용하여 중합하여 고분자 겔 전해질을 제조하는 것이다. 겔 전해질 제조에 있어, 폴리머 매트릭스의 경우 사용되는 전해액에 용해 가능한 고분자 중 물성 유지능이 뛰어난 플루오르화 비닐리덴/헥사플루오르화 프로필렌을 사용하였다.

[0006] 또한, 그물 구조가 형성된 후에도 전해액을 겔 전해질 내에 안정적으로 유지시켜, 누액현상을 방지하기 위해, 전해액과의 친화성이 큰 단량체를 겔 전해질 제조용 슬러리 내에 포함시켰다. 투입된 전해액 친화성 단량체로는 아크릴레이트계, 비닐아세테이트계 등을 사용하였다. 그리고 전해액 흡습성과 겔 전해질의 이온전도도 향상을 위해서 니트릴 수크로오스와 니트릴 셀룰로오스를 사용하였다.

발명의 효과

[0007] 본 발명은 플루오르화비닐리덴/헥사플루오르화 프로필렌 고분자 매트릭스, 전해액 친화성 단량체, 니트릴 수크로오스와 니트릴 셀룰로오스를 혼합한 겔 전해질 제조용 슬러리를 이용하여, 열 경화 조건하에 중합하여 제조한 고분자 겔 전해질을 제조하는 것으로서, 10^{-3} S/cm이상의 이온 전도도를 나타내었으며, 조성물 내에 첨가되는 전해액에 용해되는 폴리머매트릭스를 도입함으로써, 지지체를 사용하지 않고 이온전도도, 가공성 및 기계적 강도가 우수한 경화형 고분자 전해질 필름을 제공하는데 목적이 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0008] 실시예 1

[0009] 에틸렌카보네이트 : 프로필렌카보네이트를 1:1 무게비로 혼합된 비수계용매 5g에 금속염으로 LiPF₆를 1M의 농도가 되도록 첨가한다. 혼합된 전해질에 플루오르화비닐리덴/헥사플루오르화프로필렌 2g, 아크릴레이트계인 비스페놀에이에톡시레이트디메타아크릴레이트 0.35g, 폴리에틸렌글리콜디아크릴레이트 0.65g, 니트릴 셀룰로오스 0.06g을 첨가하여 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조한다.

[0010] 상기 제작된 조성물을 유리판에 도포 후 어플리케이션을 이용하여 캐스팅한 후에 진공오븐에서 24시간 동안 건조시킨 후 겔 폴리머 전해질 필름을 제작한다.

- [0011] 실시예 2
- [0012] 겔 폴리머 전해질 조성물에 니트릴 셀룰로오스 0.12g을 첨가한 것만 다르게 한 후 실시예 1과 동일한 방법으로 겔 폴리머 전해질 필름을 제작한다.
- [0013] 실시예 3
- [0014] 겔 폴리머 전해질 조성물에 니트릴 셀룰로오스 0.2g을 첨가한 것만 다르게 한 후 실시예 1과 동일한 방법으로 겔 폴리머 전해질 필름을 제작한다.
- [0015] 비교예 1
- [0016] 에틸렌카보네이트 : 프로필렌카보네이트를 1:1 무게비로 혼합된 비수계용매 5g에 금속염으로 LiPF₆를 1M의 농도가 되도록 첨가한다. 혼합된 전해질에 플루오르화비닐리덴/헥사플루오르화프로필렌 2g, 아크릴레이트계인 비스페놀에이 에톡시레이트 디메타아크릴레이트 0.35g, 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트 0.65g을 첨가하여 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조한다.