

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0087724 (43) 공개일자 2012년08월07일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01) C08L 83/04 (2006.01) C08J 5/22 (2006.01)	(71) 출원인 충북대학교 산학협력단 충청북도 청주시 흥덕구 내수동로 52 (개신동)	
(21) 출원번호 10-2011-0009092	(72) 발명자 류상욱 충청북도 청주시 흥덕구 신율로 13, 대우푸르지오 아파트 401동 204호 (개신동)	
(22) 출원일자 2011년01월28일 심사청구일자 2011년01월28일	윤근영 경기도 평택시 소사2동 161	
	(74) 대리인 윤의상	

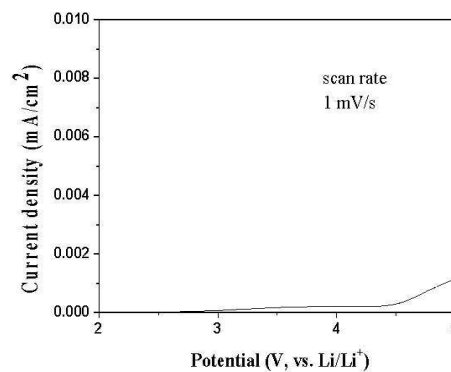
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 단일이온 전도체를 함유하는 폴리실록산 고분자 레진 및 이를 이용하는 리튬이차전지용 필름

(57) 요약

본 발명에서는 낮은 유리전이온도를 갖는 폴리실록산 전구체를 기질로 하고, 다관능성 폴리에틸렌옥사이드 (메타)아크릴레이트를 첨가하여 고분자 레진을 제조한 뒤, 자외선 경화과정을 통하여 리튬이차전지용으로 적합한 필름을 제조하는 방법 및 다관능성 폴리에틸렌옥사이드 (메타)아크릴레이트에 의한 가교결합 고분자 사슬내에 폴리실록산 전구체가 간혀 있는 구조로서 우수한 필름물성과 부드러운 고분자에 의한 높은 이온전도도를 동시에 구현하는 고체 전해질을 제공한다. 또한 현존하는 자외선 경화형 필름에 용해성이 향상된 단일이온형 단량체를 도입함으로써 전기화학적 안정성이 우수하고, 낮은 유리전이온도에 의해 이온전도도가 높은 리튬이차전지용 고분자 전해질 및 상기 고분자 전해질을 포함하는 리튬이차전지에 관해 개시된다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20100466

부처명 지식경제부

연구사업명 산학협력중심대학육성사업

연구과제명 친환경 리튬이온 전지용 자외선 경화형 필름의 제조

주관기관 충북대학교 산학협력단

연구기간 2010.05.01 ~ 2011.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

리튬이차전지용 필름을 제조하기 위한, 단일이온 전도체를 함유하는 폴리실록산 고분자 레진으로서,
폴리실록산 전구체, 다관능성 폴리에틸렌옥사이드, 단일이온성 단량체 및 리튬 염을 포함함을 특징으로 하는 폴리실록산 고분자 레진.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 폴리실록산은 폴리에틸하이드로실록산과 알릴폴리에테르를 백금촉매 하에 수소제거 및 커플링 반응하여 제조되는 것임을 특징으로 하는 폴리실록산 고분자 레진.

청구항 3

제 2 항에 있어서 상기 폴리메틸하이드로실록산은 분자량 1,700~10,000g/몰이며, 알릴폴리에테르의 분자량은 230~400g/몰임을 특징으로 하는 폴리실록산 고분자 레진.

청구항 4

제 2 항에 있어서, 상기 백금촉매는 고분자 중량대비 0.1~0.5%이고, 반응온도는 0~60℃임을 특징으로 하는 폴리실록산 고분자 레진.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 다관능성 폴리에틸렌옥사이드 (메타)아크릴레이트는 사슬말단 이중결합이 2~6개로 구성되는 군에서 선택되는 1종 이상임을 특징으로 하는 폴리실록산 고분자 레진.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 단일이온성 단량체는 BF_3 , ZnCl_2 와 결합된 리튬 아크릴레이트, 리튬 메타크릴레이트, 리튬 스타이렌설포네이트 및 리튬 아크릴아미드프로판설포네이트 중에서 선택되는 1종 이상임을 특징으로 하는 폴리실록산 고분자 레진.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 리튬 염은 리튬 헥스플루오로포스페이트, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 트리플루오로설포닐이미드 중에서 선택되는 1종 이상임을 특징으로 하는 폴리실록산 고분자 레진.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 폴리실록산 전구체; 다관능성 폴리에틸렌옥사이드; 단일이온성 단량체; 리튬 염의 비율은 폴리실록산 전구체 100중량부에 대해; 15~25중량부; 10~20중량부; 1~50중량부로 구성됨을 특징으로 하는 폴리실록산 고분자 레진.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 폴리실록산 고분자 레진은 상기 폴리실록산 전구체 1g에 대해 0.1~2ml의 용제가 사용됨을 특징으로 하는 폴리실록산 고분자 레진.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 상기 용제는 아세토니트릴임을 특징으로 하는 폴리실록산 고분자 레진.

청구항 11

제 1 항 내지 10 항 중 어느 한 항의 폴리실록산 고분자 레진을 경화반응시켜서 제조됨을 특징으로 하는 리튬이차전지용 필름.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 경화반응은 자외선 경화제로 254~365nm에서 활성을 갖는 화학종에서 선택되는 1종 이상임을 특징으로 하는 리튬이차전지용 필름.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 경화제는 메틸벤조일포르메이트임을 특징으로 하는 리튬이차전지용 필름.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서, 상기 자외선 경화제는 전체 고분자 레진의 2~5중량% 첨가됨을 특징으로 하는 리튬이차전지용 필름.

청구항 15

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항의 폴리실록산 고분자 레진을 사용함을 특징으로 하는 리튬이차전지.

청구항 16

제 11 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항의 필름을 사용함을 특징으로 하는 리튬이차전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 단일이온 전도체를 함유하는 자외선 경화형 폴리실록산 고분자 전해질 및 이를 이용하는 리튬이차전지용 필름과 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 단일이온 전도체를 함유하여 높은 전기화학적 안정성을 제공하고, 자외선 경화공정을 이용함으로써 간단하게 필름으로 제조할 수 있으며, 폴리실록산을 기질로 사용하여 경화 후에도 높은 이온전도도를 확보할 수 있는, 고분자 전해질 및 이를 이용하는 리튬이차전지용 필름과 이를 포함하는 리튬이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 고체 고분자 전해질은 리튬이차전지의 안전성을 크게 향상시킬 수 있는 대안으로 개발이 진행 중이지만 낮은 상온 이온전도도, 리튬 염의 농도구배에 의한 분극현상의 발생 및 필름물성 향상을 해결하지 못하여 아직 연구단계에 있다.

[0003] 상온 이온전도도와 필름물성은 서로 상반되는 요구사항으로 액체와 같은 물성의 고분자 전해질을 합성하여 이용할 경우 높은 상온 이온전도도를 얻을 수 있지만 필름형성 자체가 어렵고, 반대의 경우 우수한 필름물성을 위해서는 상온 이온전도도의 감소를 희생해야 한다. 결과적으로 두 가지 요구조건을 동시에 만족할 수 있는 고체 전해질 개발이 반드시 필요하다고 할 수 있다.

[0004] 리튬 염의 농도구배에 의한 분극현상은 리튬 염의 이동이 원활하지 못한 고체 고분자 전해질에서 발생하는 근본적인 문제이다. 현재 리튬이차전지의 장기 수명특성을 확보하기 위해서 음이온의 이동을 제한하는 거대 리튬 염의 도입, 음이온과 착체를 형성하는 첨가제의 도입, 그리고 단일이온 전도성 단량체의 도입 등이 연구되고 있다. 단량체형 단일이온 전도체의 도입은 가장 우수한 분극억제 수단이지만 단일이온을 형성하는 단량체가 일반적인 유기용매에 녹지 않는 문제가 있다. 최근 출원된 특허 제2010-0140465호에서는 루이스산을 도입하여 용해성을 크게 증가시킨 단량체를 합성하였으며 일반 유기용매에서 성공적으로 고분자 합성이 진행됨을 제시하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서 본 발명의 목적은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서,

[0006] 낮은 유리전이온도를 갖는 폴리실록산 전구체를 기질로 하고, 다관능성 폴리에틸렌옥사이드 (메타)아크릴레이트를 첨가하여 고분자 레진을 제조한 뒤, 자외선 경화공정을 통하여 리튬이차전지용으로 적합한 필름을 제조하는

방법을 제공함에 그 목적이 있다. 따라서 본 발명은 다관능성 폴리에틸렌옥사이드 (메타)아크릴레이트에 의한 가교결합 고분자 사슬내에 폴리실록산 전구체가 갇혀 있는 구조로서 우수한 필름물성과 부드러운 고분자에 의한 높은 이온전도도를 동시에 구현하는 고체 전해질을 제공할 수 있게 된다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 현존하는 자외선 경화형 필름에 용해성이 향상된 단일이온성 단량체를 도입함으로써 전기화학적 안정성이 우수하고, 낮은 유리전이온도에 의해 이온전도도가 높은 리튬이차전지용 고분자 전해질을 제공함에 있다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고분자 전해질을 포함하는 리튬이차전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 상기와 같은 본 발명의 목적을 달성하기 위하여;

[0010] 폴리실록산 전구체, 다관능성 폴리에틸렌옥사이드, 단일이온성 단량체 및 리튬 염을 포함하는 단일이온성 전도체를 함유하는 폴리실록산 고분자 레진을 제공한다.

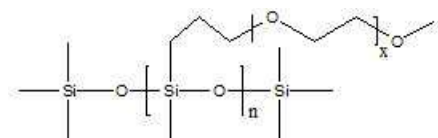
[0011] 상기에서 폴리실록산은 폴리메틸하이드로실록산[poly(methylhydrosiloxane)]과 알릴폴리에테르(allylpolyether)를 백금촉매하에 수소제거 및 커플링 반응함으로써 제조할 수 있는데, 상기 폴리메틸하이드로실록산과 알릴폴리에테르의 비율은 분자량으로 1,700~10,000g/몰의 폴리메틸하이드로실록산, 바람직하게는 2,400g/몰에 대해 230~400g/몰의 알릴폴리에테르의 비율로 함이 바람직하고, 백금촉매는 고분자 중량대비 0.1~0.5%의 비율로 첨가 함이 바람직하며 반응온도는 0~60℃가 바람직하다.

[0012] 상기에서 폴리메틸하이드로실록산의 분자량이 1,700g/몰보다 작으면 점도가 낮아 물성확보가 어렵고, 10,000g/몰보다 크면 반대로 점도가 너무 높아 유동성이 떨어지게 된다. 또한 알릴폴리에테르의 분자량이 230g/몰 이하가 되면 에틸렌옥사이드 함량이 낮아 이온전도에 문제가 있으며 400g/몰 이상이 되면 알릴폴리에테르의 용해도가 감소하여 미반응 알릴폴리에테르를 제거하기가 곤란하기 때문에 상기범위로 한다.

[0013] 또한 백금촉매는 백금촉매의 활성을 나타내기 위해서 최소한 0.1%가 필요한데, 비싼 시약을 0.5% 이상 사용하게 되면 필요량 이상으로 첨가하게 되어 경제성이 떨어지게 되므로 상기범위로 한다. 또한 상기 고분자는 두 물질의 전체량을 나타낸다. 또한 반응온도를 0도 이하로 하면 반응속도가 너무 느리고, 자체적인 발열량이 많은 반응이기 때문에 60도 이상으로 올리게 되면 가교결합과 같은 부반응이 일어날 수 있으므로 상기온도범위가 바람직하다. 반응시간은 약 8~11시간 정도 소요되는데 8시간 이하에서는 미반응이 되며, 11시간이 지나면 더 이상 반응할 것이 없기 때문이다.

[0014] 상기 폴리실록산 전구체는 하기 화학식 1로 표기될 수 있다.

화학식 1



[0015]

[0016] 또한, 상기 다관능성 폴리에틸렌옥사이드 (메타)아크릴레이트는 사슬말단 이중결합이 2개에서 6개로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0017] 상기에서 이중결합이 2개 이상이 되어야 가교결합이 가능하고 6개를 넘게 되면 가교밀도가 너무 높아 물성이 단단해져 이중결합이 힘들게되므로 상기와 같이 한다.

[0018] 상기 단일이온성 단량체는 BF_3 , ZnCl_2 등과 결합된 리튬 아크릴레이트, 리튬 메타크릴레이트, 리튬 스타이렌설포네이트, 리튬 아크릴아미드프로판설포네이트 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0019] 상기 고분자 레진은 리튬이온의 이동성 향상을 위해 리튬 염이 추가로 도입될 수 있으며 리튬 헥스플루오로포스페이트, 리튬 퍼클로레이트, 리튬 트리플루오로설포닐이미드 군에서 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0020] 상기 고분자 레진은 무게비로 계산했을 때, 폴리실록산 전구체 ~70%, 단일이온성 단량체 ~10%, 다관능성 폴리

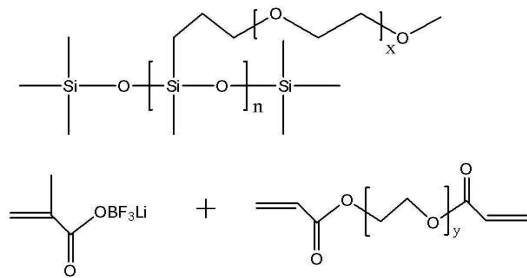
틸렌옥사이드 (메타)아크릴레이트 ~30%로 구성되는 것이 바람직하다. 보다 바람직하게는 폴리실록산 전구체 100 중량부에 대하여 다관능성 폴리에틸렌옥사이드 (메타)아크릴레이트 15~25중량부, 단일이온성 단량체 10~20중량부, 리튬 염 1~50중량부를 함유하고, 용제로는 아세토니트릴을 사용할 수 있는데, 이 경우 폴리실록산전구체 1g에 대해 용제는 0.2~2ml를 사용함이 바람직하다.

[0021] 상기 중량부의 범위는 다관능성 폴리에틸렌옥사이드는 가교결합을 위해 15% 이상이 필요하며 너무 많게 되면 이온전도가 낮아지기 때문에 25%를 한계로 한다. 또한 단일이온성 단량체는 전기화학적 안정성을 증가시킬 수 있는 최소비율이 10%이며, 적당한 리튬이온 비율을 위해 상한값을 20%로 한다. 또한 기타 리튬 염은 이온전도 향상을 위해 최소 1%가 필요하고, 최대 50%를 넘게 되면 고분자 전해질의 물성이 저하되기 때문에 상기와 같이 한다.

[0022] 또한 용제는 리튬 염을 녹이기 위해 도입되었으며 최소 0.1ml가 필요하고, 2ml 이상으로 사용해도 문제는 없지만 건조에 많은 시간이 필요하게 된다. 따라서 본 발명의 실시예를 통해 최적의 값을 찾은 것이다.

[0023] 상기 고분자 레진은 하기 화학식 2로 표기될 수 있다.

화학식 2

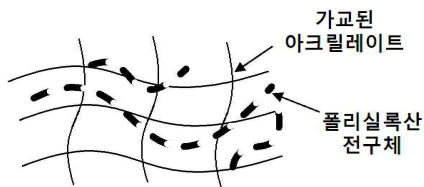


[0024] 본 발명은 또한 상기의 고분자 레진을 경화반응시켜 제조되는 리튬이차전지용 필름을 제공하는데, 경화 시 사용되는 자외선 경화제는 254nm 혹은 365nm에서 활성을 갖는 화학종에서 선택하여 사용할 수 있고, 여기서 활성범위는 경화반응에서 많이 사용하는 범위이다.

[0026] 상기 자외선 경화제는 전체 고분자 레진의 2~5중량%로 첨가되는 것이 바람직하다.

[0027] 상기 고분자 레진은 광경화 반응을 통해 다관능성 폴리에틸렌옥사이드 (메타)아크릴레이트의 가교결합 내에 폴리실록산 전구체가 자유롭게 존재하는 semi-Interpenetration Polymer Network(semi-IPN) 구조를 가지게 된다.

[0028] 상기 semi-IPN 구조는 하기 구조식으로 표기될 수 있다.



[0029] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 상기 고분자 전해질; 양극 활물질; 음극 활물질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명의 폴리실록산 고분자는 자체적으로 가교결합에 참여하지 않기 때문에 우수한 이동성을 가지며, 높은 이온전도도를 유지할 수 있다.

[0032] 본 발명의 단일이온성 단량체가 고분자 전해질의 전기화학적 안정성을 높여주며 장기 수명 시 분극현상을 감소시킬 수 있게 하고, 이를 이용하는 본 발명의 리튬이차전지용 고분자 전해질은 자외선 경화공정을 이용해 필름으로 제조가 가능하여 전체 전지 제조공정을 간단하게 할 수 있는 효과가 있게 된다.

도면의 간단한 설명

[0033] 도 1은 리튬이차전지의 절개 사시도.

도 2는 고온에서의 충전 전압곡선과 방전 전압곡선을 나타낸 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 이하에서는 실시예를 통해서 본 발명을 보다 상세하게 설명한다. 하기의 실시예는 단지 당업자의 실시를 돕기 위한 것이지만 본 발명을 이에 한정하는 것은 아니다.

[실시예 1] 폴리실록산전구체의 제조

[0036] 질소 분위기의 둥근 플라스크에 분자량 2,400g/몰의 폴리메틸하이드로실록산과 분자량 230g/몰의 알릴폴리에테르를 백금촉매 0.05g 하에 25℃, 10시간 교반하여 얇은 갈색의 폴리실록산 전구체를 합성하였다. 전구체의 수평균 분자량은 18,000g/몰이었다.

[실시예 2] 폴리실록산고분자레진 및 필름 제조

[0038] 아세토니트릴 2ml에 폴리실록산 전구체 1g, 보론트리플루오라이드 리튬메타크릴레이트 착체 0.16g, 리튬 퍼클로레이트 염 0.46g 및 폴리에틸렌옥사이드 디아크릴레이트 0.2g을 첨가하여 고분자 레진을 제조하였다. 상기 레진에 자외선 경화제인 메틸벤조일포르메이트 0.05g 투입 후 자외선 365nm에 30초간 조사하여 필름으로 제조하였다. 이때 에틸렌옥사이드와 리튬이온의 농도비, [EO]:[Li]는 4:1이다.

[실시예 3] 폴리실록산고분자레진 및 필름 제조

[0040] 아세토니트릴 1ml, 리튬 퍼클로레이트 염 0.25g를 이용하고 기타 조성물은 상기 실시예 2와 동일한 양으로 투입하고 자외선 경화를 통해 리튬이차전지용 자외선 경화 필름을 제조하였다. 이때 에틸렌옥사이드와 리튬이온의 농도비, [EO]:[Li]는 6:1이다.

[실시예 4] 폴리실록산고분자레진 및 필름 제조

[0042] 아세토니트릴 0.8ml, 리튬 퍼클로레이트 염 0.15g를 이용하고 기타 조성물은 상기 실시예 2와 동일한 양으로 투입하고 자외선 경화를 통해 리튬이차전지용 자외선 경화 필름을 제조하였다. 이때 에틸렌옥사이드와 리튬이온의 농도비, [EO]:[Li]는 9:1이다.

[실시예 5] 폴리실록산고분자레진 및 필름 제조

[0044] 아세토니트릴 0.6ml, 리튬 퍼클로레이트 염 0.11g를 이용하고 기타 조성물은 상기 실시예 2와 동일한 양으로 투입하고 자외선 경화를 통해 리튬이차전지용 자외선 경화 필름을 제조하였다. 이때 에틸렌옥사이드와 리튬이온의 농도비, [EO]:[Li]는 10:1이다.

[실시예 6] 폴리실록산고분자레진 및 필름 제조

[0046] 아세토니트릴 0.4ml, 리튬 퍼클로레이트 염 0.09g를 이용하고 기타 조성물은 상기 실시예 2와 동일한 양으로 투입하고 자외선 경화를 통해 리튬이차전지용 자외선 경화 필름을 제조하였다. 이때 에틸렌옥사이드와 리튬이온의 농도비, [EO]:[Li]는 11:1이다.

[실시예 7] 폴리실록산고분자레진 및 필름 제조

[0048] 아세토니트릴 0.3ml, 리튬 퍼클로레이트 염 0.07g를 이용하고 기타 조성물은 상기 실시예 2와 동일한 양으로 투입하고 자외선 경화를 통해 리튬이차전지용 자외선 경화 필름을 제조하였다. 이때 에틸렌옥사이드와 리튬이온의 농도비, [EO]:[Li]는 13:1이다.

[실시예 8] 폴리실록산고분자레진 및 필름 제조

[0050] 아세토니트릴 0.2ml, 리튬 퍼클로레이트 염 0.02g를 이용하고 기타 조성물은 상기 실시예 2와 동일한 양으로 투입하고 자외선 경화를 통해 리튬이차전지용 자외선 경화 필름을 제조하였다. 이때 에틸렌옥사이드와 리튬이온의 농도비, [EO]:[Li]는 17:1이다.

[실시예 9] 복합전극의 제조

[0052] 상기 실시예 5에서 제조된 고분자 레진을 0.3g/ml의 농도로 LiMn2O4 양극극판에 코팅하고, 80℃, 10시간동안 건

조한 뒤 상기 실시예와 동일한 방법으로 자외선 경화를 통하여 양극활물질/전해질의 복합전극을 제조하였다.

[실시예 10] 코인셀의 제조

상기 실시예 9에서 제조된 복합전극을 양극으로 사용하고, 리튬메탈을 음극, 액체전해질로서 리튬 헥사플루오로 포스페이트 1M이 함유된 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트를 각각 이용한 코인셀을 제조하였다.

[실시예 11] 이온전도도 측정

상기 실시예 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8에 따라 제조된 자외선 경화형 필름의 상온 이온전도도를 측정하여 결과를 표 1에 기재하였다.

표 1

실시예	S/cm (25℃)	[EO]:[Li]
2	1.4×10^{-6}	4:1
3	6.6×10^{-6}	6:1
4	1.0×10^{-5}	9:1
5	2.6×10^{-5}	10:1
6	2.3×10^{-5}	11:1
7	2.6×10^{-5}	13:1
8	2.2×10^{-5}	17:1

표 1을 참조하면, 실시예에 따라 제조된 자외선 경화 필름의 경우 [EO]:[Li] 비율이 증가할수록 즉 리튬의 농도가 낮아질수록 상온 이온전도도가 증가하여 9:1 이상에서 1.0×10^{-5} S/cm 의 높은 값을 갖는다.

[실시예 12] 산화 전위 측정(linear sweep voltammetry)

상기 실시예 5에 따라 제조된 자외선 경화형 필름의 전화전위는 스테인레스틸의 작동전극, 리튬 금속의 참조전극 및 대극으로 구성된 코인셀에서 1mV/sec 스캔 속도로 선형 스위프 볼타메트리법으로 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.

도 1에 나타낸 바와 같이, 실시예에 따라 제조된 자외선 경화형 필름은 4.5V까지 산화가 진행되지 않으며, 이후 발생하는 미량의 분해전류도 일반적인 전해질의 값과 비교했을 때, 1/100 수준으로 전기화학적으로 우수한 안정성을 보여줄 수 있다.

[실시예 13] 충방전 특성

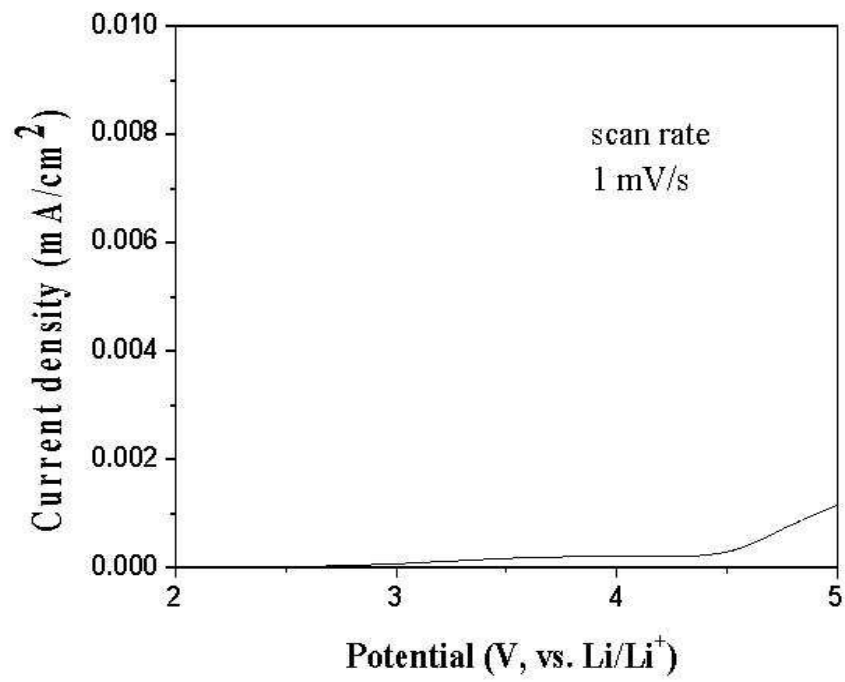
상기 실시예 10에 따라 제조된 2016 코인셀을 80℃의 고온에서 충방전을 실시하였으며 결과를 도 2에 나타내었다.

도 2에 나타낸 바와 같이 80℃의 고온 측정하였음에도 완만한 충전 전압곡선과 방전 전압곡선을 얻을 수 있으며, 방전용량이 93mAh/g으로서 상온에서 액체 전해액을 사용한 값의 93%에 해당하는 값을 얻을 수 있다.

액체 전해액을 단독으로 사용하여 상기 조건에서 실험하게 되면 일반적으로 50mAh/g 이하로 전지가 열화되는 것과 비교했을 때, 특히 고온에서 우수한 용량특성을 확보하는 전지라고 할 수 있다.

도면

도면1



도면2

