



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0034373
(43) 공개일자 2020년03월31일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 10/52 (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2018-0114102</p> <p>(22) 출원일자 2018년09월21일
심사청구일자 2020년02월14일</p> | <p>(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)</p> <p>(72) 발명자
박솔지
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내</p> <p>안경호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
특허법인태평양</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이로부터 형성된 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요약

본 발명은 중합 가능한 치환기를 가지는 중합성 올리고머와 가교 반응기를 가지는 이온성 모노머를 포함하는 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제공함으로써, 기계적 강도를 확보함과 동시에 이온전달능력이 향상된 겔 폴리머 전해질 및 이를 포함함으로써 산화 전위에 대한 안정성이 향상된 리튬 이차전지에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 10/52 (2013.01)

H01M 2300/0085 (2013.01)

(72) 발명자

이철행

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

김민정

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

이재원

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

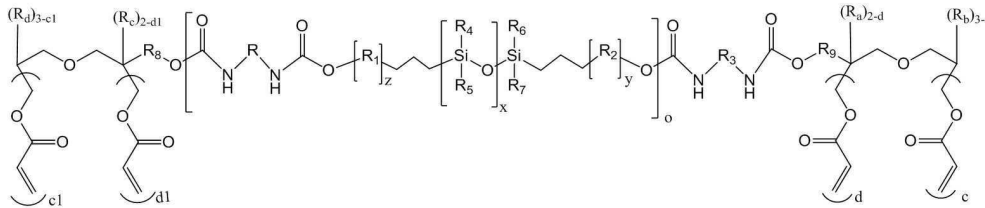
명세서

청구범위

청구항 1

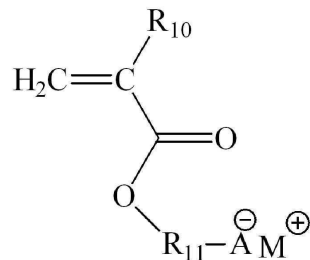
리튬염,
 유기용매,
 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머,
 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 및
 중합개시제를 포함하는 것인 겔 폴리머 전해질용 조성물:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,
 R_1 은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_1' -O-이고, 이때 R_1' 은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,
 R_2 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R_2' -O-이고, 이때 R_2' 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,
 R_4 , R_5 , R_6 , 및 R_7 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,
 R 및 R_3 은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,
 R_8 및 R_9 는 각각 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,
 R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,
 x , y , z 및 o 는 각각 독립적으로 1 내지 100 중 어느 하나의 정수이고,
 c 및 $c1$ 은 각각 독립적으로 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이며,
 d 및 $d1$ 은 각각 독립적으로 0 내지 2 중 어느 하나의 정수이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,
 R_{10} 은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,
 R_{11} 은 불소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며,

M은 알칼리 금속 양이온 중에서 선택된 적어도 하나이고,

A는 SO_3^\ominus , $\text{SO}_2\text{C}(\text{CN})_2^\ominus$, 또는 $\text{SO}_2\text{NSO}_2\text{CF}_3^\ominus$ 이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서,

R_1 은 R_1' -O-이고, 이때 R_1' 은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

R_2 은 R_2' -O-이고, 이때 R_2' 은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

R_4 , R_5 , R_6 , 및 R_7 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

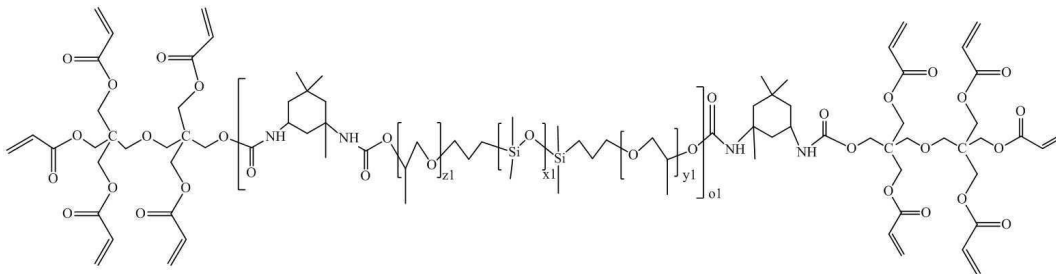
R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기인 것인 겔 폴리머 전해질용 조성물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 1a 및 화학식 1b로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상인 것인 겔 폴리머 전해질용 조성물.

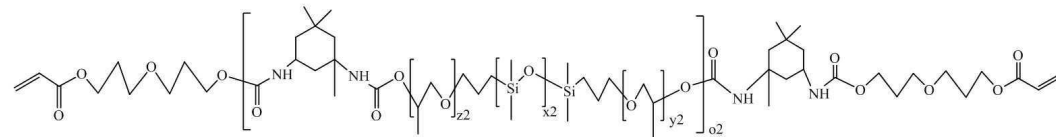
[화학식 1a]



상기 화학식 1a에서,

z_1 , y_1 , x_1 및 o_1 는 각각 독립적으로 1 내지 100 중 어느 하나의 정수이다.

[화학식 1b]



상기 화학식 1b에서,

z_2 , y_2 , x_2 및 o_2 는 각각 독립적으로 1 내지 100 중 어느 하나의 정수이다.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

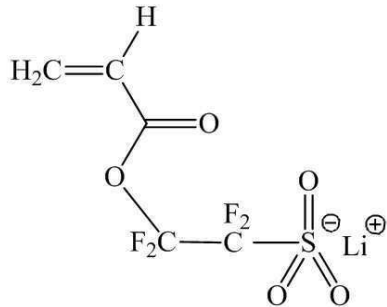
상기 화학식 2로 표시되는 화합물에서, 알칼리 금속 양이온은 Li^+ , Na^+ 및 K^+ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것인 겔 폴리머 전해질용 조성물.

청구항 5

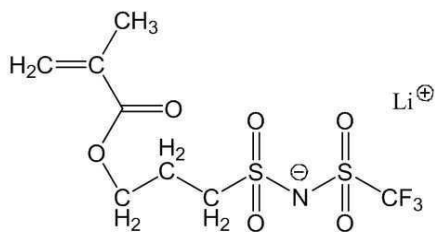
청구항 1에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2a 내지 화학식 2c로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상인 것인 겔 폴리머 전해질용 조성물.

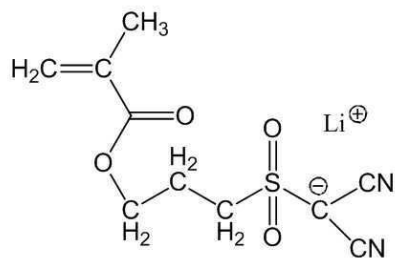
[화학식 2a]



[화학식 2b]



[화학식 2c]



청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 올리고머:화학식 2로 표시되는 화합물의 중량비는 0.2:99.8 내지 99.8:0.2인 것인 겔 폴리머 전해질용 조성물.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 올리고머:화학식 2로 표시되는 화합물의 중량비는 10:90 내지 80:20인 것인 겔 폴리머 전해질용 조성물.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 겔 폴리머 전해질용 조성물은 산소 제거제를 더 포함하는 것인 겔 폴리머 전해질용 조성물.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 산소 제거제는 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함되는 것인 겔 폴리머 전해질용 조성물.

청구항 10

청구항 1의 폴리머 전해질용 조성물을 중합하여 제조된 것인 겔 폴리머 전해질.

청구항 11

청구항 10의 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이로부터 형성된 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 급속히 발전함에 따라 고성능, 고안정성 이차전지에 대한 수요가 점차 증가되고 있다. 특히, 이들 전자 및 통신 기기의 소형화 및 경량화 추세에 따라, 이 분야의 핵심부품인 리튬 이차전지의 박막화 및 소형화가 요구되고 있다.

[0003] 리튬 이차전지는 적용되는 전해질에 따라 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온전지와 폴리머 전해질을 사용하는 리튬 폴리머 전지로 나눌 수 있다.

[0004] 리튬 이온전지는 고용량이라는 장점이 있으나 리튬염을 함유한 액체 전해질을 이용하기 때문에 누액 및 폭발의 위험성이 있고, 이에 대한 대비책으로 인해 전지 설계가 복잡해지는 단점이 있다.

[0005] 반면에, 리튬 폴리머 전지는 전해질로 고체 폴리머 전해질이나 액체 전해액이 함유된 겔 폴리머 전해질을 사용하기 때문에 안정성 향상과 동시에 유연성을 가지므로, 소형 또는 박막형 등 다양한 형태로 개발이 가능하다.

[0006] 상기 겔 폴리머 전해질을 적용한 이차전지는 다음과 같이 2 가지 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0007] 우선, 비수계 유기용매에 리튬염을 용해한 액체 전해액에 중합개시제와 중합 가능한 단량체 또는 올리고머를 혼합하여 전해질 조성물을 제조한 후, 전극 조립체가 수납된 전지에 주액하고, 적절한 온도와 시간 조건에서 겔화(가교)시켜 제조할 수 있다.

[0008] 그러나, 상기 방법의 경우 주액 전 용액의 높은 점도 및 표면 장력 문제로 셀 내 젖음성(wetting)이 좋지 않아 겔화 후에도 기계적 강도 확보가 쉽지 않다는 단점이 있다.

[0009] 또 다른 방법으로는, 상기 전해질 조성물을 전극 및 분리막 중 하나의 일면에 코팅하고, 열이나 UV를 이용하여 경화(겔화)시켜 겔 폴리머 전해질을 형성한 다음, 이러한 겔 폴리머 전해질이 형성된 전극 및/또는 분리막을 권취 또는 적층하여 전극 조립체를 제조하고, 이를 전지 케이스에 삽입한 후 기존 액체 전해액을 재주액하여 제조할 수도 있다.

[0010] 그러나, 이 방법은 겔화시키기 위한 열 또는 UV를 조사하는 공정이 필요하고, 겔이 코팅된 분리막의 경우 수분을 흡수하여 전지의 성능 및 안정성을 저하시키는 문제가 있다. 더욱이 종래 분리막으로 사용되던 폴리에틸렌 분리막 등은 열수축율이 높기 때문에 온도가 상승하는 비정상적 조건에서 사용할 때 양극과 음극 사이에서 단락이 발생하여 전지의 안정성이 저하되는 단점이 있다.

[0011] 이에, 기계적 강도와 이온전달능력을 확보하는 동시에, 고온에서의 안정성이 향상된 겔 폴리머 전해질을 제조할 수 있는 방법에 대한 개발이 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국 특허공개공보 제2018-0026358호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 중합 가능한 치환기를 가지는 중합성 올리고머와 가교 반응기를 가지는 이온성 모노머를 포함하는 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제공하고자 한다.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물의 중합에 의해 제조된 겔 폴리머 전해질을 제공하고자 하다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 겔 폴리머 전해질을 포함함으로써 산화 전위에 대한 안정성이 향상된 리튬 이차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[0017] 리튬염,

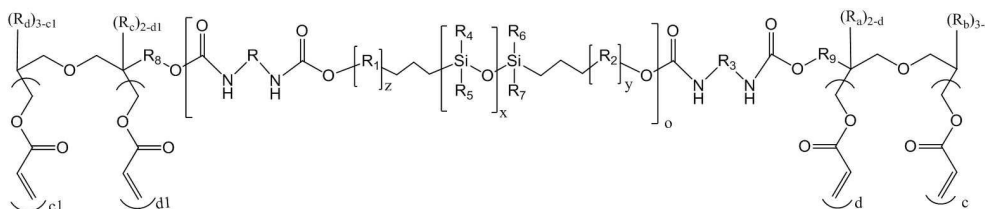
[0018] 유기용매,

[0019] 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머,

[0020] 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 및

[0021] 중합개시제를 포함하는 것인 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제공한다.

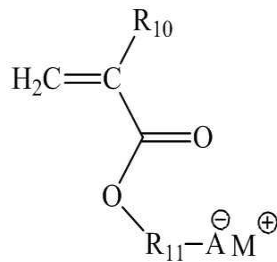
[0022] [화학식 1]



[0023] 상기 화학식 1에서,
 [0024] R1은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R1'-O-이고, 이때 R1'은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,
 [0025] R2는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R2'-O-이고, 이때 R2'는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,
 [0026]

- [0027] R_4 , R_5 , R_6 , 및 R_7 은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,
- [0028] R 및 R_3 은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,
- [0029] R_8 및 R_9 는 각각 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,
- [0030] R_a , R_b , R_c 및 R_d 는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,
- [0031] x , y , z 및 o 는 각각 독립적으로 1 내지 100 중 어느 하나의 정수이고,
- [0032] c 및 $c1$ 은 각각 독립적으로 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이며,
- [0033] d 및 $d1$ 은 각각 독립적으로 0 내지 2 중 어느 하나의 정수이다.

[0035] [화학식 2]



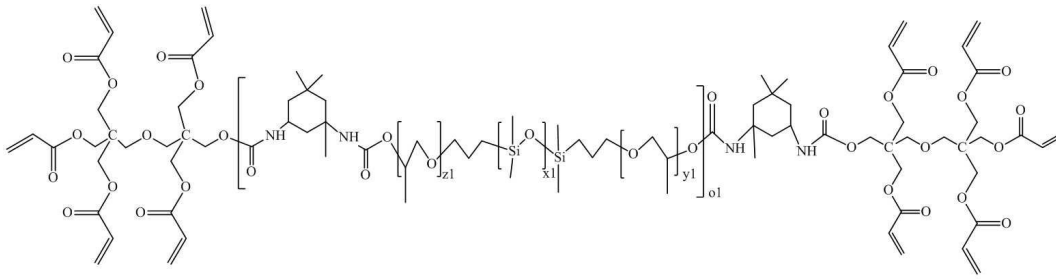
- [0036]
- [0037] 상기 화학식 2에서,
- [0038] R_{10} 은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,
- [0039] R_{11} 은 불소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며,
- [0040] M 은 알칼리 금속 양이온 중에서 선택된 적어도 하나이고,

[0041] A 는 SO_3^{\ominus} , $SO_2C(CN)_2^{\ominus}$ 또는 $SO_2NSO_2CF_3^{\ominus}$ 이다.

[0043] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_1 은 $R_1'-O-$ 이고, 이때 R_1' 은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고, R_2 는 $R_2'-O-$ 이고, 이때 R_2' 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며, R_4 , R_5 , R_6 , 및 R_7 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기일 수 있다.

[0045] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 1a 및 화학식 1b로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0046] [화학식 1a]

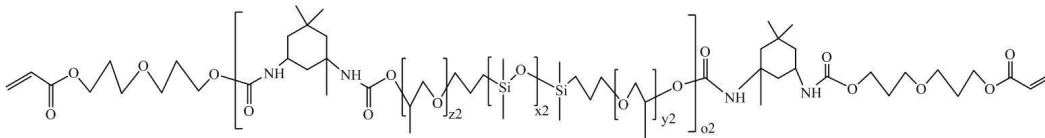


[0047]

[0048] 상기 화학식 1a에서,

[0049] z1, y1, x1 및 o1는 각각 독립적으로 1 내지 100 중 어느 하나의 정수이다.

[0051] [화학식 1b]



[0052]

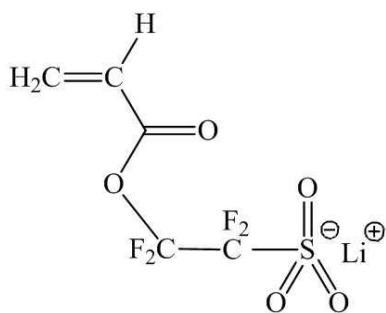
[0053] 상기 화학식 1b에서,

[0054] z2, y2, x2 및 o2는 각각 독립적으로 1 내지 100 중 어느 하나의 정수이다.

[0056] 또한, 상기 화학식 2에서, 알칼리 금속 양이온은 Li^+ , Na^+ 및 K^+ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0057] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2a 내지 화학식 2c로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0058] [화학식 2a]



[0059]

-CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂(CH₂)CH-, -CH(CH₂)CH₂- 및 -CH(CH₂)CH₂CH₂- 등을 의미한다.

[0077] 또한, 본 명세서에서, 상기 "알킬렌기"라는 용어는 분지된 또는 분지되지 않은 지방족 탄화수소기 또는 상기 지방족 탄화수소기에서 양단에 위치하는 탄소원자로부터 수소원자가 하나씩 빠진 형태의 작용기를 의미한다. 일 구현예에서, 상기 알킬렌기는 치환 또는 비치환될 수 있다. 상기 알킬렌기는 메틸렌기, 에틸렌기, 프로필렌기, 이소프로필렌기, 부틸렌기, 이소부틸렌기, tert-부틸렌기, 펜틸렌기, 3-펜틸렌기 등을 포함하나, 이들로 한정되지 않으며, 이들 각각은 다른 구현예에서 선택적으로 치환될 수 있다.

[0078] 또한, 본 명세서에서, "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 탄소에 결합된 적어도 하나 이상의 수소가 수소 이외의 원소로 치환된 것을 의미하며, 예를 들면, 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 불소 원소로 치환된 것을 의미한다.

[0079] 또한, 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0080] 한편, 본 명세서에서, "분자량"이란 이란 별도의 정의가 없는 한, 중량평균분자량(Mw)을 의미하며, 본 발명의 폴리머 또는 올리고머의 중량평균분자량(Mw)은 별도의 정의가 없는 한 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)를 이용하여 측정할 수 있다. 예컨대, 일정 농도의 샘플 시료를 준비한 후, GPC 측정 시스템 alliance 4 기기를 안정화시킨다. 기기가 안정화되면 기기에 표준 시료와 샘플 시료를 주입하여 크로마토그램을 얻어낸 다음, 분석 방법에 따라 분자량을 산출할 수 있다 (시스템: Alliance 4, 컬럼: Ultrahydrogel linear Y 2, eluent: 0.1M NaNO₃ (pH 7.0 phosphate buffer, flow rate: 0.1 mL/min, temp: 40°C, injection: 100 μL).

[0081] 한편, 본 명세서에서 전기화학적 (산화)안정성은 선형 주사 전위법(Linear sweep voltammetry, LSV)에 따라 측정하였다. 측정 장치로는 potentiostat(EG&G사, model 270A)를 사용하였으며, 측정온도는 60°C였다.

[0082] 한편, 본 명세서에서 인장강도는 ASTM standard D638 (Type V specimens)을 통해 일괄적으로 제작한 전해질 시편을 25°C, 약 30%의 상대습도에서 분당 5 mm의 속도로 Lloyd LR-10K을 이용하여 측정하였다.

[0083] 한편, 본 명세서에서 이온전도도는 교류 임피던스 측정법을 사용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, VMP3 측정 장비와 정밀 임피던스 분석기(4294A)를 사용하여 주파수 대역 100MHz 내지 0.1 Hz에서 측정하였다.

[0085] **겔 폴리머 전해질용 조성물**

[0086] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는

[0087] 리튬염,

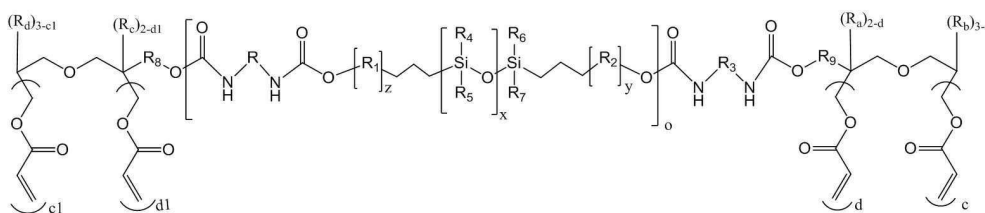
[0088] 유기용매,

[0089] 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머,

[0090] 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 및

[0091] 중합개시제를 포함하는 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제공한다.

[0092] [화학식 1]

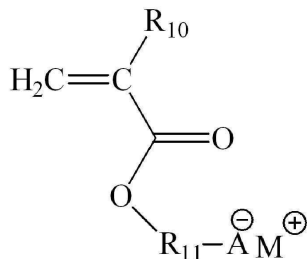


[0093]

[0094] 상기 화학식 1에서,

- [0095] R₁은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R₁'-O-이고, 이때 R₁'은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,
- [0096] R₂는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기 또는 R₂'-O-이고, 이때 R₂'는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,
- [0097] R₄, R₅, R₆, 및 R₇은 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,
- [0098] R 및 R₃은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,
- [0099] R₈ 및 R₉는 각각 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,
- [0100] R_a, R_b, R_c 및 R_d는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,
- [0101] x, y, z 및 o는 각각 독립적으로 1 내지 100 중 어느 하나의 정수이고,
- [0102] c 및 c1은 각각 독립적으로 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이며,
- [0103] d 및 d1은 각각 독립적으로 0 내지 2 중 어느 하나의 정수이다.

[0105] [화학식 2]



- [0106] 상기 화학식 2에서,
- [0107] R₁₀은 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,
- [0108] R₁₁은 불소로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기이며,
- [0109] M은 알칼리 금속 양이온 중에서 선택된 적어도 하나이고,
- [0110] A는 SO₃[⊖], SO₂C(CN)₂[⊖], 또는 SO₂NSO₂CF₃[⊖] 이다.

[0113] (1) 리튬염

- [0114] 먼저, 본 발명에 따른 겔 폴리머 전해질용 조성물에서, 상기 리튬염은 양이온으로 Li⁺를 포함하고, 음이온으로 F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO₃⁻, N(CN)₂⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, AlO₄⁻, AlCl₄⁻, PF₆⁻, SbF₆⁻, AsF₆⁻, BF₂C₂O₄⁻, BC₄O₈⁻, (CF₃)₂PF₄⁻, (CF₃)₃PF₃⁻, (CF₃)₄PF₂⁻, (CF₃)₅PF⁻, (CF₃)₆P⁻, CF₃SO₃⁻, C₄F₉SO₃⁻, CF₃CF₂SO₃⁻, (CF₃SO₂)₂N⁻, (FSO₂)₂N⁻, CF₃CF₂(CF₃)₂CO⁻, (CF₃SO₂)₂CH⁻, (SF₅)₃C⁻, (CF₃SO₂)₃C⁻, CF₃(CF₂)₇SO₃⁻, CF₃CO₂⁻, CH₃CO₂⁻, SCN⁻ 및 (CF₃CF₂SO₂)₂N⁻로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0115] 상기 리튬염은 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 겔 폴리머 전해질용 조성물 내에 1.0M 내지 6.0M, 구체적으로 1.5M 내지 4.0M 농도로 포함될 수 있다.
- [0116] 상기 리튬염의 농도가 상기 범위를 만족하는 경우, 겔 폴리머 전해질용 조성물 중에 존재하는 리튬 양이온의 증가로 인해 높은 리튬 양이온 (Li⁺)의 이온전달 특성 (즉, 양이온 수송률 (transference number))을 향상시킬 수

있고, 리튬 이온 확산 시에 저항 감소 효과를 가져와 사이클 용량 특성을 개선할 수 있다.

- [0117] 즉, 겔 폴리머 전해질용 조성물의 경우, 1.0M 이상의 리튬염을 포함함으로써, 이온전도성을 부여하는 동시에, 고율 충방전 시 리튬 이온의 고갈에 의한 저항을 감소시킬 수 있다.
- [0118] 만약, 리튬염의 농도가 1.0M 이하이면, 리튬 이차전지의 사이클 수명 특성 및 용량 특성이 저하될 수 있다. 또한, 리튬염의 최대 농도가 6.0M을 초과하면, 겔 폴리머 전해질용 조성물의 점도가 과도하게 증가되어 전해질 젖음 특성이 저하되기 때문에, 이차전지의 제반 성능이 저하될 수 있다.
- [0119] 한편, 리튬염의 농도가 4M 이상인 경우, 전해질의 점도가 상승할 수는 있으나, 후술하는 바와 같이 겔 폴리머 전해질용 조성물에 포함된 올리고머 일부분이 계면 활성제로 작용하면서, 표면 장력을 낮추기 때문에, 겔 폴리머 전해질용 조성물의 젖음성 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [0121] (2) 유기용매
- [0122] 또한, 본 발명에 따른 겔 폴리머 전해질용 조성물에서, 상기 유기용매는 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 제한이 없다. 예를 들면 에스테르계 용매, 에테르계 용매, 글라임계 용매, 또는 니트릴계 용매 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0123] 상기 에스테르계 용매는 환형 카보네이트 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 선형 에스테르 화합물, 및 환형 에스테르 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.
- [0124] 이 중 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다.
- [0125] 또한, 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0126] 상기 선형 에스테르 화합물은 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0127] 상기 환형 에스테르 화합물은 그 구체적인 예로 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤과 같은 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0128] 상기 에테르계 용매로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르, 에틸프로필 에테르, 1,3-디옥소란(DOL) 및 2,2-비스(트리플루오로메틸)-1,3-디옥소란(TFDOL)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0129] 상기 글라임계 용매는 선형 카보네이트계 유기용매에 비해 높은 유전율 및 낮은 표면 장력을 가지며, 메탈과의 반응성이 적은 용매로서, 디메톡시에탄 (글라임, DME), 디글라임 (diglyme), 트리-글라임(Triglyme), 및 테트라-글라임 (TEGDME)으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0130] 상기 니트릴계 용매는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로헥탄 카보니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 따른 비수성 용매는 아세토 니트릴을 이용할 수 있다.

[0132] (3) 올리고머

[0133] 또한, 본 명세서에 따르면, 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물은 온도 상승 시 중합 반응에 의해 산화되면서 겔 폴리머 전해질의 기본 골격인 고분자 매트릭스를 형성할 수 있는 가교 결합 가능한 치환기를 가진 화합물로서, 구체적으로 말단에 하나 이상의 아크릴레이트기를 함유하는 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함할 수 있다.

[0134] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, R_1 은 $R_1'-O-$ 이고, 이때 R_1' 은 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고, R_2 는 $R_2'-O-$ 이고, 이때 R_2' 는 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며, R_4 , R_5 , R_6 , 및 R_7 은 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고, R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬렌기일 수 있다.

[0135] 한편, 상기 지방족 탄화수소기는 지환족 탄화수소기 및 선형 탄화수소기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0136] 상기 지환족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

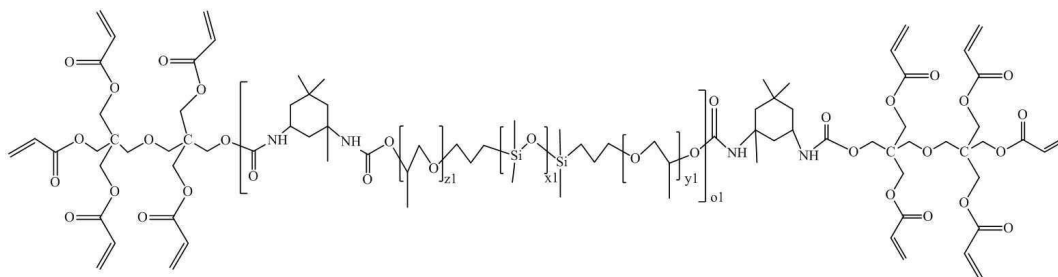
[0137] 상기 선형 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0138] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머에서, 상기 방향족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나일 수 있다.

[0139] 구체적으로, 상기 R 및 R_3 은 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기일 수 있다.

[0141] 상기와 같은 화학식 1로 표시되는 올리고머는 구체적으로 예를 들면, 하기 화학식 1a 및 화학식 1b로 표시되는 화합물들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다.

[0142] [화학식 1a]

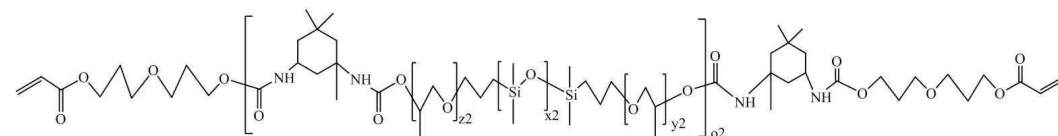


[0143]

[0144] 상기 화학식 1a에서,

[0145] z_1 , y_1 , x_1 및 o_1 는 각각 독립적으로 1 내지 100 중 어느 하나의 정수이다.

[0147] [화학식 1b]



[0148]

[0149] 상기 화학식 1b에서,

[0150] z_2 , y_2 , x_2 및 o_2 는 각각 독립적으로 1 내지 100 중 어느 하나의 정수이다.

[0152] 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 구조 내에 친수성 부분인 아크릴레이트기와 소수성 부분인 실록산기(-[Si-O]-)와 우레탄기가 함께 존재하기 때문에 전지 내부의 친수성 부분(양극, 분리막(SRS층))과 소수성 부분(음극, 분리막 원단)에서 균형적으로 친화성을 나타낼 수 있으므로, 계면활성제 역할을 부여할 수 있다. 따라서, 전극 및 분리막에 대한 표면 장력을 낮춰 겔 폴리머 전해질용 조성물의 젖음성을 개선할 수 있다.

[0153] 한편, 종래 겔 폴리머 전해질 제조 시 사용된 알킬렌 옥사이드 골격을 가지는 폴리머의 경우, 환원 안정성이 낮기 때문에 초기 충전시 음극 표면에 피막을 형성할 수 있다. 하지만, 이러한 피막은 고온에서 쉽게 파괴되어 부반응을 야기하기 때문에, 전극과 겔 폴리머 전해질 사이의 계면 저항을 오히려 증가시키는 단점이 있다.

[0154] 반면에, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 전기화학적으로 안정하여 환원 안정성이 높을 뿐만 아니라, 리튬 이온을 해리하는 능력을 보유하고 있어 음극 표면에서의 환원 반응을 최소화하고, 리튬 이온 이동성을 향상시킬 수 있다.

[0155] 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하는 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물의 경우, 종래 알킬렌 옥사이드 골격을 가지는 폴리머를 포함하는 겔 폴리머 전해질용 조성물과 비교하여 전극과의 부반응은 감소되고, 기계적 강도는 높으며, 전극과 전해질 사이의 계면 안정성 효과는 향상된 겔 폴리머 전해질을 제조할 수 있다. 또한, 본 발명에서는 이러한 겔 폴리머 전해질을 포함함으로써, 물리적인 충격에 대한 안정성이 높고, 초기 출력 특성 및 사이클 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[0156] 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머의 중량평균분자량(MW)은 반복 단위의 개수에 의해 조절될 수 있으며, 약 1,000 g/mol 100,000 g/mol, 구체적으로 1,000 g/mol 내지 50,000 g/mol, 더욱 구체적으로 1,000 g/mol 내지 10,000 g/mol 일 수 있다. 상기 올리고머의 중량평균분자량이 상기 범위 내인 경우, 이를 포함하는 비수전해액의 기계적 강도를 효과적으로 개선할 수 있다.

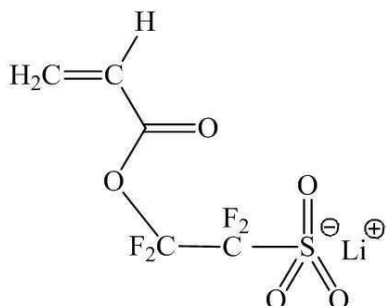
[0157] 만약, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머의 중량 평균분자량이 1,000 g/mol 미만이면, 적절한 기계적 강도를 기대할 수 없으며, 보다 많은 중합개시제 사용이 요구되거나, 까다로운 추가 중합 공정이 필요하기 때문에 겔 고분자 전해질 형성 과정이 복잡해지는 단점이 있다. 한편, 중량평균분자량이 100,000 g/mol을 초과하면, 올리고머 물성 자체가 경직(rigid)되고, 전해질 용매와 친화성이 낮아져 용해가 어려워지기 때문에 균일하고 우수한 겔 고분자 전해질 형성을 기대할 수 없다.

[0158] 상기 중량평균분자량은 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)로 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치를 의미할 수 있고, 특별하게 달리 규정하지 않는 한, 분자량은 중량평균분자량을 의미할 수 있다. 예컨대, 본 발명에서는 GPC 조건으로 Agilent社 1200시리즈를 이용하여 측정하며, 이때 사용된 컬럼은 Agilent社 PL mixed B 컬럼을 이용할 수 있고, 용매는 THF를 사용할 수 있다.

[0160] (4) 화학식 2로 표시되는 화합물

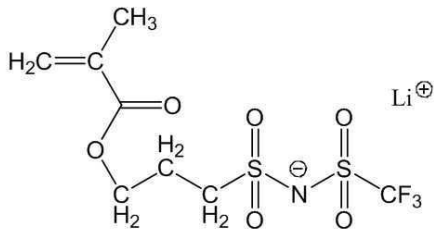
[0161] 한편, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 가교 반응기를 가지는 이온성 모노머로서, 하기 화학식 2a 내지 화학식 2c로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

[0162] [화학식 2a]



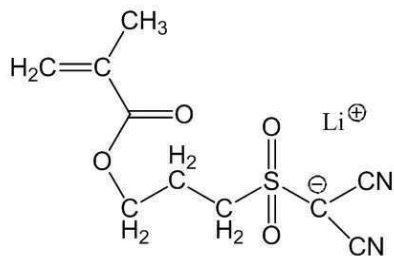
[0163]

[0165] [화학식 2b]



[0166]

[0168] [화학식 2c]



[0169]

[0171] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 구조 내에 가교 반응기인 이중 결합 (C=C)을 포함하고 있어, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머와의 가교 결합이 용이하여 기계적 강도가 향상된 겔 폴리머 전해질을 제조할 수 있다.

[0172] 더욱이, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 구조 내에 음이온과 알칼리 금속 양이온을 모두 함유한 단일 이온성 전달체 구조를 가지는 이온성 모노머이므로, 리튬염을 추가 공급하지 않아도 이온전달이 가능하며, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머와의 중합 반응에 의해 형성된 폴리머는 거대한 음이온으로 작용하게 되고, 이러한 폴리머 내에서 알칼리 금속 양이온의 호핑(hopping) 현상으로, 알칼리 금속 양이온이 균일하고 효율적으로 이동하면서, 이온 전달 효과를 증대시킬 수 있다. 따라서, 이온전도도가 개선된 겔 폴리머 전해질을 제조할 수 있다.

[0174] 본 명세서에서, 상기 화학식 2a 내지 화학식 2c의 화합물은 적어도 하나 이상 포함할 수 있으며, 구체적으로 둘 이상 혼합하여 사용될 수도 있다.

[0175] 예를 들면, 상기 화학식 2a의 화합물 및 화학식 2b의 화합물을 혼합하여 사용하는 경우, 화학식 2a의 화합물 : 화학식 2b의 화합물의 중량비는 1:10 내지 10:1, 구체적으로 5:5로 포함될 수 있다. 또는, 화학식 2b의 화합물 : 화학식 2c의 화합물을 혼합하여 사용하는 경우, 화학식 2b의 화합물 : 화학식 2c의 화합물의 중량비는 1:10 내지 10:1, 구체적으로 5:5로 포함될 수 있다.

[0177] 한편, 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물 내에서, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 전체 고형분 함량은 겔 폴리머 전해질용 조성물의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 60 중량%, 구체적으로 1 중량% 내지 30 중량%, 보다 구체적으로 1 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[0178] 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 전체 고형분의 함량이 0.1 중량% 이상인 경우에 이온전도도가 높고, 안정한 네트워크 구조를 가지는 겔 폴리머 전해질을 제조할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 전체 고형분의 함량이 60 중량% 이하인 경우에, 겔 폴리머 전해질의 젖음성을 확보하는 동시에, 리튬 이온의 이동 효과를 높여 충분한 이온전도도를 확보할 수 있다.

- [0180] 또한, 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물 내에서 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머:화학식 2로 표시되는 화합물의 중량비는 0.2:99.8 내지 99.8:0.2, 구체적으로 10:90 내지 80:20, 보다 구체적으로 40:60 내지 80:20일 수 있다.
- [0181] 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머에 대한 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 중량비에 따라 화학식 1로 표시되는 올리고머와 화학식 2로 표시되는 화합물의 중합 반응에 의해 형성된 폴리머 내에서 양이온 (예컨대, Li^+)의 양이 달라질 수 있다. 즉, 화학식 1로 표시되는 올리고머 대비 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 함량이 증가할수록 양이온의 함량이 증가하여 균일하게 이동 및 분포할 수 있기 때문에, 이에 따라 겔 폴리머 전해질의 이온전도도가 증가할 수 있다. 반면에, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 대비 화학식 2로 표시되는 화합물의 중량비가 0.2 미만인 경우, 고분자량인 화학식 1로 표시되는 올리고머 함량이 증가하기 때문에, 겔 폴리머 전해질의 물리적 강도가 증가하는 반면에, 화학식 1로 표시되는 올리고머와 화학식 2로 표시되는 화합물의 중합 반응에 의해 형성된 폴리머 내에서 양이온 양이 감소하여, 겔 폴리머 전해질의 이온 전달 능력이 저하될 수 있다.
- [0182] 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머가 0.2 중량비, 구체적으로 10 중량비 이상인 경우, 올리고머에 의한 고분자 매트릭스가 용이하게 형성될 수 있고, 기계적 강도가 우수한 고분자 네트워크를 형성할 수 있으므로, 제반 성능이 향상된 겔 폴리머 전해질을 제조할 수 있다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머가 99.8, 구체적으로 80 중량비 이하이면, 과량의 올리고머 첨가에 따른 저항 증가 및 리튬 이온의 이동 제한, 예를 들면 이온전도도 감소와 같은 단점을 방지할 수 있고, 적절한 점도를 확보하여 겔 폴리머 전해질용 조성물의 젖음성을 개선할 수 있다.
- [0183] 다시 말해, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 함량이 상기 범위로 포함되면 염을 추가하지 않아도 단일 양이온종 전달이 가능할 뿐만 아니라, 거대 음이온의 이온 전달 특성으로 인해 보다 효율적으로 양이온을 이동시키게 되어 이온전도도가 향상된 겔 폴리머 전해질을 제조할 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이 0.2 중량비 이상, 구체적으로 20 중량비 이상으로 포함되는 경우 양이온 양을 확보할 수 있어 겔 폴리머 전해질 내에서 리튬 이온의 이동성을 향상시킬 수 있고, 99.8 중량비, 구체적으로 80 중량비 이하로 포함되어야, 겔 폴리머 전해질의 기계적 물성을 확보할 수 있다.
- [0185] (5) 산소 제거제
- [0186] 한편, 겔 폴리머 전해질 제조 시에 요구되는 라디칼 반응은 산소 존재하에서 실시하면, 산소에 의해 소광(quenching)하여 반응이 안정화가 되면서, 연쇄 중합 반응 효율이 감소되어 단량체 및/또는 올리고머의 겔(gel) 전환율이 저감되는 것으로 알려져 있다. 즉, 중합개시제로부터 발생된 라디칼(radical)은 산소와 쉽게 반응하여 소모되기 때문에, 산소 존재하에서는 라디칼 중합 반응성이 저하된다.
- [0187] 이에, 본 발명에서는 상온 및 산소 분위기하에서 겔화 반응성을 제어하여 주액 특성을 향상시키기 위하여, 산소 제거제를 포함하는 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제공할 수 있다. 이러한 구성의 겔 폴리머 전해질 조성물이 경우, 산소 분위기에서 겔화를 실시하는 경우에도 산소의 영향성을 감소시켜, 중합 반응 효과를 높일 수 있다.
- [0188] 상기 산소 제거제는 트리스알킬실릴포스파이트계 화합물 및 트리스아릴실릴포스파이트계 화합물 중 적어도 하나 이상을 들 수 있다. 즉, 상기 산소 제거제로 포함되는 트리스알킬실릴포스파이트계 화합물 또는 트리스아릴실릴포스파이트계 화합물은 포스파이트 구조가 포스페이트 구조로 변환되면서 산소를 소모(scavenge)시켜, 중합개시제로부터 발생된 라디칼이 산소에 의해 제거되는 것을 방지할 수 있다.
- [0189] 상기 트리스알킬실릴포스파이트계 화합물은 그 대표적인 예로 트리스-2,2,2-트리플루오로에틸 포스파이트(TFEPi), 트리스(메틸실릴) 포스파이트(TMSPi, Tris(methylsilyl) phosphite), 트리스(에틸실릴) 포스파이트(TESPi), 트리스(프로필실릴) 포스파이트(TPSPi) 및 트리스(부틸실릴) 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 들 수 있다. 또한, 상기 트리스아릴실릴포스파이트계 화합물로는 트리스페닐실릴포스파이트를 들 수 있다. 이때, 상기 산소 제거제로 불소 원소를 함유하는 불소계 산소 제거제의 사용은 지양하는 것이 바람직하다.
- [0190] 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물은 산소 제거제를 포함함으로써, 상온에서도 프리-겔 반응이 발생하지 않는다는 장점이 있다.

- [0191] 상기 산소 제거제는 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 산소 제거제가 0.01 중량% 내지 10 중량%, 구체적으로 0.5 중량% 내지 10 중량% 범위로 포함되면 상온 및 산소 존재하에서 중합 반응 전환율을 감소시켜, 겔화 현상을 억제할 수 있다. 구체적으로, 산소 제거제의 함량이 0.01 중량% 이상인 경우 산소 제거 효과가 우수하여 중합 반응 전환율을 높일 수 있으므로, 겔 폴리머 전해질의 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 또한, 10 중량% 이하인 경우 잔류 첨가제에 의한 저항 증가를 방지할 수 있다.
- [0193] (6) 중합개시제
- [0194] 또한, 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물은 겔 폴리머 전해질 제조 시 요구되는 라디칼 반응을 수행하기 위하여 중합개시제를 포함할 수 있다.
- [0195] 상기 중합개시제는 당 업계에 알려진 통상적인 열 또는 광 중합개시제가 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 중합개시제는 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하고, 자유라디칼 중합에 의해 화학식 1로 표시되는 올리고머와 반응하여 겔 폴리머 전해질을 형성할 수 있다.
- [0196] 더욱 구체적으로, 상기 중합개시제의 비제한적인 예로는 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 아세틸 퍼옥사이드(acetyl peroxide), 디라우릴 퍼옥사이드(dilauryl peroxide), 디-tert-부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide), t-부틸 퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트(t-butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate), 큐밀 하이드로퍼옥사이드(cumyl hydroperoxide) 및 하이드로젠 퍼옥사이드(hydrogen peroxide) 등의 유기과산화물류나 히드로과산화물류와 2,2'-아조비스(2-시아노부탄), 2,2'-아조비스(메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN; 2,2'-Azobis(iso-butyronitrile)) 및 2,2'-아조비스디메틸-발레로니트릴(AMVN; 2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상 아조 화합물류 등이 있으나, 이에 한정하지 않는다.
- [0197] 상기 중합개시제는 전지 내에서 열, 비제한적인 예로 30℃ 내지 100℃의 열에 의해 분해되거나 상온(5℃ 내지 30℃)에서 분해되어 라디칼을 형성하고, 자유라디칼 중합에 의해 중합성 올리고머가 아크릴레이트계 화합물과 반응하여 겔 폴리머 전해질을 형성할 수 있다.
- [0198] 상기 중합개시제는 화학식 1로 표시되는 올리고머 100 중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 20 중량부, 구체적으로 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [0199] 상기 중합개시제가 0.01 내지 20 중량부 범위 내인 경우, 겔 고분자 전환율을 높여 겔 겔 폴리머 전해질 특성이 확보할 수 있고, 프리-겔 반응을 방지하여, 전극에 대한 겔 폴리머 전해질용 조성물의 젖음성을 향상시킬 수 있다.
- [0201] (7) 부가적 첨가제
- [0202] 또한, 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물은 겔 폴리머 전해질 제조 시에 고출력의 환경에서 분해되어 음극 붕괴가 유발되는 것을 방지하거나, 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온 부풀음 개선, 저항 저감, 수명 개선, 가스 저감 효과 등을 더욱 향상시키기 위하여, 필요에 따라 부가적 첨가제들을 추가 포함할 수 있다.
- [0203] 이러한 부가적 첨가제로 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylene sulfate; TMS), 메틸트리메틸렌설페이트 (Methyl trimethylene sulfate; MTMS), 프로판 설통(PS), 숙시노니트릴(SN), 아디포니트릴(Adn), 에틸렌 설페이트(ESa), 1,3-프로펜 설통(PRS), 프로필렌에틸렌 카보네이트(FEC), 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 리튬 옥살릴디플루오로보레이트, LiBr, LiF, LiI, 숙시닐 무수물 (succinyl anhydride), CsNO₃, In(TFSI)₃, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트 (TFEPa) 및 트리스(트리플루오로에틸) 포스페이트(TFEPi), 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 2,2,2-트리플루오로에틸 에테르, F3-EMC (2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카보네이트), 디플루오로에틸 아세테이트(di-FEC), 플루오로벤젠, 디플루오로벤젠, 헥사플루오로벤젠 및 LiBF₄로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상을 들 수 있다.
- [0204] 이러한 부가적 첨가제 중, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 또는 숙시노니트릴은 이차전지의 초기 활

성화 공정시 리튬 디플루오로포스페이트와 함께 음극 표면에 안정한 SEI 피막을 형성할 수 있다.

[0205] 상기 LiBF_4 는 리튬 이차전지에 첨가되어, 고온시의 겔 폴리머 전해질용 조성물 의 분해로 인하여 생성될 수 있는 가스 발생을 억제하여, 이차전지의 고온 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0206] 상기 부가적 첨가제들은 적어도 하나 이상이 혼합되어 겔 폴리머 전해질용 조성물 총량을 기준으로 0.01 내지 5 중량%, 구체적으로 0.1 내지 3 중량%로 포함될 수 있으며, 바람직하게는 0.5 내지 3 중량% 일 수 있다. 상기 부가적 첨가제의 함량이 0.01 중량% 보다 적으면 전지의 저온 출력 개선 및 고온 저장 특성 및 고온 수명 특성 개선의 효과가 미미하고, 상기 부가적 첨가제의 함량이 5 중량%를 초과하면 전지의 충방전시 겔 폴리머 전해질용 조성물 내의 부반응이 과도하게 발생할 가능성이 있다. 특히, 상기 SEI 막 형성용 첨가제들이 과량으로 첨가될 시에 고온에서 충분히 분해되지 못하여, 상온에서 겔 폴리머 전해질용 조성물 내에서 미반응물 또는 석출된 채로 존재하고 있을 수 있다. 이에 따라 이차전지의 수명 또는 저항특성이 저하되는 부반응이 발생할 수 있다.

[0208] **겔 폴리머 전해질**

[0209] 또한, 본 발명에서는 종래에 알려진 중합 방법을 이용하여 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물로부터 본 발명의 겔 폴리머 전해질을 제조할 수 있다.

[0210] 상기 본 발명의 겔 폴리머 전해질을 제조하기 위한 겔화 방법은 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 수행될 수 있다.

[0211] 구체적으로, i) 리튬염, 유기용매, 중합개시제, 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조한 다음, 이를 전지 내에 주입하고 중합 반응을 실시하여 고분자 매트릭스를 포함하는 겔 폴리머 전해질을 제조할 수 있다.

[0212] 또는, ii) 전기화학소자 내부에서 중합개시제 존재하에서 화학식 1로 표시되는 올리고머와 화학식 2로 표시되는 화합물 간에 중합 반응을 실시하여 고분자 매트릭스를 형성한 다음, 리튬염 및 유기용매를 포함하는 비수전해액을 추가로 함침시켜 제조할 수도 있다.

[0213] 이때, 상기 중합 반응은 통상적인 열, e-빔 및 감마선 공정을 통해 실시할 수 있다. 만약, 상기 중합 반응이 열 중합일 경우 대략 1 시간 내지 8시간 정도 소요되며, 온도는 50 내지 100℃ 범위 내에서 수행될 수 있다.

[0214] 한편, 종래 겔화는 통상적으로 비활성 조건(inert condition) 하에서 라디칼(radical) 중합 반응을 실시하여 라디칼 소멸제인 대기 중의 산소를 차단해야 하는 번거로움이 있다. 이에 반해, 본 발명에서는 겔 폴리머 전해질 조성물 내에 산소 제거제를 포함함으로써, 일반적인 공기 또는 산소 존재하에서도 겔 폴리머 전해질 제조를 위한 중합 반응을 실시할 수 있다는 장점이 있다. 즉, 중합 반응 시에 산소 제거제가 산소의 영향력을 감소시켜, 올리고머들의 반응성을 향상시키므로 다량의 미반응 단량체가 거의 존재하지 않을 정도로 중합 반응 진척도(extent of reaction)를 증대시킬 수 있다. 그 결과, 종래 미반응 단량체가 전지 내부에 잔존하면서 야기되던 충방전 성능 저하와 같은 단점을 개선할 수 있다. 특히, 상기 산소 제거제는 난연성 관능기를 함유함으로써, 겔 폴리머 전해질의 난연성 강화 효과를 추가로 부여할 수 있다.

[0216] **리튬 이차전지**

[0217] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 본 발명의 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

[0218] 상기 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 선택적으로 개재된 분리막이 순차적으로 적층되어 이루어진 전극조립체에 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물을 주입한 후 경화하여 제조할 수 있다.

[0219] 이때, 상기 전극조립체를 이루는 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조 시에 통상적인 방법으로 제조된 것이 사용될 수 있다.

[0221] (1) 양극

[0222] 먼저, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 양극 합제층은 양극활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할

수 있다.

- [0223] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [0224] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y1 < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z1 < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, $p+q+r1=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, $p2$, $q2$, $r3$ 및 $s2$ 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, $p2+q2+r3+s2=1$ 이다)) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.
- [0225] 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 등)일 수 있다.
- [0226] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [0227] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라폴루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 숄폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0228] 상기 도전재는 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.
- [0229] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그래파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0230] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [0232] (2) 음극
- [0233] 또한, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 음극 합제층은 음극 집전체 상에 음극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.
- [0234] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변

화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [0235] 또한, 상기 음극활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0236] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0237] 상기 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금으로는 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택되는 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금이 사용될 수 있다.
- [0238] 상기 금속 복합 산화물로는 PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , $Li_xFe_2O_3(0 \leq x \leq 1)$, $Li_xWO_2(0 \leq x \leq 1)$, 및 $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.
- [0239] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, $SiO_x(0 < x \leq 2)$, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0240] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [0241] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [0242] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0243] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 양극 제조 시 사용된 도전재와 동일하거나, 상이한 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0244] 상기 용매는 물 또는 NMP, 알코올 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 음극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 음극 활물질, 및 선택적으

로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[0246] (3) 분리막

[0247] 또한, 상기 분리막은 양 전극의 내부 단락을 차단하고 전해질을 함침하는 역할을 하는 것으로, 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 분리막 조성물을 제조한 다음, 상기 분리막 조성물을 전극 상부에 직접 코팅 및 건조하여 분리막 필름을 형성하거나, 상기 분리막 조성물을 지지체 상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리된 분리막 필름을 전극 상부에 라미네이션하여 형성할 수 있다.

[0248] 상기 분리막은 통상적으로 사용되는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0249] 이때, 상기 다공성 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 내지 50 μ m이고, 기공도는 5 내지 95%일 수 있다. 또한 상기 다공성 분리막의 두께는 일반적으로 5 내지 300 μ m 범위일 수 있다.

[0251] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[0253] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0254] **실시예**

[0255] **실시예 1.**

[0256] 4.5M LiFSI가 용해된 유기용매 (디메틸 카보네이트(DMC)) 94.99g 에 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(Mw) 6,000, z1=10, x1=10, y1=5, o1=2) 4g과 화학식 2a로 표시되는 화합물 1g 및 중합개시제로서 AIBN 0.01g을 첨가하여 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조하였다 (하기 표 1 참조).

[0258] (이차전지 제조)

[0259] 양극 활물질로 (LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂; NCM) 94 중량%, 도전재로 카본 블랙(carbon black) 3 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 3 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 μ m 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0260] 음극 활물질로 탄소 분말, 바인더로 PVDF, 도전재로 카본 블랙을 96 : 3 : 1 중량비로 용매인 NMP에 첨가하여 음극 활물질 슬러리(고형분 농도 60 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 10 μ m인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포한 후, 건조하고 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[0261] 상기 양극과 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막 및 음극을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조한 다음, 전지 케이스 내에 상기 조립된 전극조립체를 수납하고, 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물을 주액한 후 2일 동안 에이징(aging)하였다. 이후, 이를 70 $^{\circ}$ C에서 5시간 경화(curing)하여 열중합된 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

- [0263] **실시예 2.**
- [0264] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(M_w) 6,000, $z_1=10$, $x_1=10$, $y_1=5$, $o_1=2$) 1g과 화학식 2a로 표시되는 화합물 4g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0266] **실시예 3.**
- [0267] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(M_w) 6,000, $z_1=10$, $x_1=10$, $y_1=5$, $o_1=2$) 4.95g과 화학식 2a로 표시되는 화합물 0.05g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0269] **실시예 4.**
- [0270] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(M_w) 6,000, $z_1=10$, $x_1=10$, $y_1=5$, $o_1=2$) 0.05g과 화학식 2a로 표시되는 화합물 4.95g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0272] **실시예 5.**
- [0273] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 유기용매 93.99g에 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(M_w) 6,000, $z_1=10$, $x_1=10$, $y_1=5$, $o_1=2$) 3g과 화학식 2c로 표시되는 화합물 2g 및 산소제거제로 트리스-2,2,2-트리플루오로에틸 포스파이트 (TFEPi) 1g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0275] **실시예 6.**
- [0276] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 유기용매 93.99g에 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(M_w) 6,000, $z_1=10$, $x_1=10$, $y_1=5$, $o_1=2$) 3g과 화학식 2b로 표시되는 화합물 1g, 화학식 2c로 표시되는 화합물 1g 및 산소제거제로 트리스-2,2,2-트리플루오로에틸 포스파이트 (TFEPi) 1g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0278] **실시예 7.**
- [0279] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 화학식 1a로 표시되는 올리고머 대신 화학식 1b로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(M_w) 5,300, $z_1=10$, $x_1=10$, $y_1=5$, $o_1=2$)를 포함하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0281] **실시예 8.**
- [0282] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 유기용매 93.99g에 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(M_w) 6,000, $z_1=10$, $x_1=10$, $y_1=5$, $o_1=2$) 3g과 화학식 2b로 표시되는 화합물 2g 및 산소제거제로 트리스-2,2,2-트리플루오로에틸 포스파이트 (TFEPi) 1g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0284] **비교예 1.**
- [0285] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 유기용매 94.99g에 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(M_w) 6,000, $z_1=10$, $x_1=10$, $y_1=5$, $o_1=2$) 5g과 중합개시제 0.01g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬

가지의 방법으로 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0287] **비교예 2.**

[0288] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 유기용매 93.99g에 화학식 2a로 표시되는 화합물 5g과 산소제거제로 트리스-2,2,2-트리플루오로에틸 포스파이트 (TFEPi) 1g 및 중합개시제 0.01g을 첨가하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0290] **비교예 3.**

[0291] 유기용매 (디메틸 카보네이트(DMC)) 100g 4.5M LiFSI를 용해시켜 비수전해액을 제조하였다. 상기 비수전해액을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0293] **비교예 4.**

[0294] 4.5M LiFSI가 용해된 유기용매 (디메틸 카보네이트(DMC)) 94.99g 에 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(Mw) 6,000, z1=10, x1=10, y1=5, o1=2) 4.995g과 화학식 2a로 표시되는 화합물 0.005g 및 중합개시제로서 AIBN 0.01g을 첨가하여 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0296] **비교예 5.**

[0297] 4.5M LiFSI가 용해된 유기용매 (디메틸 카보네이트(DMC)) 94.99g 에 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(Mw) 6,000, z1=10, x1=10, y1=5, o1=2) 0.005g과 화학식 2a로 표시되는 화합물 4.995g 및 중합개시제로서 AIBN 0.01g을 첨가하여 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0299] **비교예 6.**

[0300] 4.5M LiFSI가 용해된 유기용매 (디메틸 카보네이트(DMC)) 89.99g 에 화학식 1a로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(Mw) 6,000, z1=10, x1=10, y1=5, o1=2) 3g과 화학식 2b로 표시되는 화합물 2g, 산소제거제로 트리스-2,2,2-트리플루오로에틸 포스파이트 (TFEPi) 11g 및 중합개시제로서 AIBN 0.01g을 첨가하여 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.

표 1

	리튬염	유기 용매		화학식 1로 표시되는 올리고머		화학식 2로 표시되는 화합물		화학식 1의 올리고머:화학식 2의 화합물의 중량비	산소제거제 첨가량 (g)	중합개시제 첨가량 (g)
		종류	첨가량 (g)	화학식	첨가량 (g)	화학식	첨가량 (g)			
실시예 1	4.5MLiFSI	DMC	94.99	1a	4	2a	1	80:20	-	0.01
실시예 2	4.5MLiFSI	DMC	94.99	1a	1	2a	4	20:80	-	0.01
실시예 3	4.5MLiFSI	DMC	94.99	1a	4.95	2a	0.05	99:1	-	0.01
실시예 4	4.5MLiFSI	DMC	94.99	1a	0.05	2a	4.95	1:99	-	0.01
실시예 5	4.5MLiFSI	DMC	93.99	1a	3	2c	2	60:40	1	0.01
실시예 6	4.5MLiFSI	DMC	93.99	1a	3	2b	1	60:40	1	0.01
실시예 7	4.5MLiFSI	DMC	94.99	1b	4	2a	1	80:20	-	0.01
실시예 8	4.5MLiFSI	DMC	93.99	1a	3	2b	2	60:40	1	0.01
비교예 1	4.5MLiFSI	DMC	94.99	1a	5	-	-	100:0	-	0.01
비교예 2	4.5MLiFSI	DMC	93.99	-	-	2a	5	0:100	1	0.01
비교예 3	4.5MLiFSI	DMC	100	-	-	-	-	-	-	-
비교예 4	4.5MLiFSI	DMC	94.99	1a	4.995	2a	0.005	99.9:0.1	-	0.01
비교예 5	4.5MLiFSI	DMC	94.99	1a	0.005	2a	4.995	0.1:99.9	-	0.01
비교예 6	4.5MLiFSI	DMC	83.99	1a	3	2b	2	60:40	11	0.01

[0301]

[0303] 실험예

[0304] 실험예 1: 산화 안정성 평가 방법

[0305] 실시예 1 내지 8에서 제조된 이차전지와 비교예 1 내지 6에서 제조된 이차 전지에 대하여, 선형 주사 전위법 (Linear sweep voltammetry, LSV)에 따른 전기화학적 (산화)안정성을 측정하였다. 측정 장치로는 potentiostat(EG&G사, model 270A)를 사용하였으며, 측정온도는 60℃였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

	산화 안정성(V) @ 60℃
실시예 1	4.84

[0306]

실시예 2	4.86
실시예 3	4.72
실시예 4	4.76
실시예 5	4.95
실시예 6	4.87
실시예 7	4.70
실시예 8	4.91
비교예 1	4.60
비교예 2	4.67
비교예 3	4.50
비교예 4	4.60
비교예 5	4.66
비교예 6	4.42

- [0308] 상기 표 2에 나타낸 바와 같이, 본원발명의 실시예 1 내지 8에서 제조된 이차전지는 약 4.70V 이상에서 산화 개시 전압을 보여 우수한 전기화학적 (산화) 안정성을 나타내는 것을 확인하였다.
- [0309] 그에 반하여, 비교예 1 내지 6의 이차전지는 산화 개시 전압이 모두 실시예 1 내지 8의 이차전지 보다 낮은 약 4.67V 미만에서 나타나는 것을 알 수 있다.
- [0310] 이러한 결과로부터 본원발명의 고분자 전해질을 포함하는 실시예 1 내지 8의 이차전지의 경우, 비교예 1 내지 6의 이차전지보다 산화안정성이 향상되었음을 확인할 수 있다.

[0312] **실험예 2. 인장 강도 (tensile strength) 평가 방법**

- [0313] 실시예 1 내지 8의 겔 폴리머 전해질용 조성물과 비교예 1, 2, 4 및 5의 겔 폴리머 전해질용 조성물을 이용하여 시편을 제작한 다음, 이들 시편의 인장강도를 측정하였다.
- [0314] 상기 시편은 ASTM standard D638 (Type V specimens)을 통해 일괄적으로 제작하였으며, 25℃, 약 30%의 상대습도에서 분당 5 mm의 속도로 Lloyd LR-10K을 이용하여 인장강도를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

	인장 강도 (MPa)
실시예 1	3.87
실시예 2	4.12
실시예 3	3.35
실시예 4	3.51
실시예 5	5.60
실시예 6	4.63
실시예 7	2.54
실시예 8	4.80
비교예 1	1.96
비교예 2	1.02
비교예 4	1.96
비교예 5	1.0

- [0317] 상기 표 3을 참조하면, 비교예 1, 2, 4 및 5에서 제조된 겔 폴리머 전해질 시편의 인장 강도는 대부분 2 MPa 이하인 반면에, 실시예 1 내지 8에서 제조된 겔 폴리머 전해질 시편의 인장 강도는 2.54 MPa 이상인 것을 확인할 수 있다.

[0318] 따라서, 본 발명의 실시예 1 내지 8에서 제조된 겔 폴리머 전해질은 기계적 강도가 향상되었음을 알 수 있다.

[0320] **실험예 3. 이온전도도 평가 방법**

[0321] 실시예 1 내지 8의 겔 폴리머 전해질용 조성물과 비교예 1, 2, 및 4 내지 6의 겔 폴리머 전해질용 조성물을 이용하여 시편을 제작하였다. 상기 시편은 ASTM standard D638 (Type V specimens)을 통해 일괄적으로 제작하였다.

[0322] 이어서, 상기 시편 상부에 금(Au) 전극을 1 mm 지름의 원형으로 스퍼터(sputter)법을 사용하여 코팅하고, 25℃에서 교류 임피던스 측정법을 사용하여 측정하였다. 상기 이온전도도는 VMP3측정 장비와 정밀 임피던스 분석기(4294A)를 주파수 대역 100MHz 내지 0.1Hz에서 측정하였다. 측정 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

	이온전도도 (mS/cm)
실시예 1	1.681
실시예 2	1.726
실시예 3	1.611
실시예 4	1.794
실시예 5	1.939
실시예 6	1.930
실시예 7	1.861
실시예 8	1.928
비교예 1	1.420
비교예 2	1.534
비교예 4	1.443
비교예 5	1.526
비교예 6	1.582

[0325] 상기 표 4를 살펴보면, 실시예 1 내지 8에서 제조된 겔 폴리머 전해질의 이온전도도는 1.611 mS/cm 이상인 반면에, 비교예 1, 2 및 4 내지 6에서 제조된 겔 폴리머 전해질의 이온전도는 약 1.582 mS/cm 이하로, 실시예 1 내지 8에서 제조된 겔 폴리머 전해질에 비하여 열위한 것을 알 수 있다.

[0327] 이상에서 설명한 것은 본 발명에 따른 겔 폴리머 전해질 및 이를 포함하는 이차전지를 제조하기 위한 하나의 실시예에 불과한 것으로서, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 않고, 이하의 특허청구범위에서 청구하는 바와 같이 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변경 실시가 가능한 범위까지 본 발명의 기술적 사상에 포함된다.