



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 공개특허공보(A)**

(11) 공개번호 10-2013-0119841  
 (43) 공개일자 2013년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*H01M 10/0565* (2010.01) *H01M 10/058*  
 (2010.01)  
 (21) 출원번호 10-2012-7030219  
 (22) 출원일자(국제) 2011년02월16일  
 심사청구일자 없음  
 (85) 번역문제출일자 2012년11월19일  
 (86) 국제출원번호 PCT/CN2011/000241  
 (87) 국제공개번호 WO 2011/131018  
 국제공개일자 2011년10월27일  
 (30) 우선권주장  
 201010152084.2 2010년04월20일 중국(CN)

(71) 출원인  
 바스프 배터리 머티리얼즈 (쑤저우) 컴퍼니, 리미  
 티드  
 중국 215123 장쑤성 쑤저우 공업 단지 쑤홍동루  
 15호  
 (72) 발명자  
 위엔, 팡  
 중국 215123 장쑤성 쑤저우 공업 단지 쑤홍동루  
 15호  
 우, 샤오퉁  
 중국 215123 장쑤성 쑤저우 공업 단지 쑤홍동루  
 15호  
 페인, 마틴, 윌리엄  
 미국 44131 오하이오주 인디펜던스 이. 플레전트  
 벨리 로드 8001  
 (74) 대리인  
 양영준, 양영환

전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **겔 전해액 및 그 제조방법, 및 상기 겔 전해액을 사용하는 전지 및 그 제조방법**

**(57) 요약**

겔 전해액 및 그 제조방법, 및 겔 전해액 전지 및 그 제조방법에 있어서, 상기 겔 전해액은 리튬염을 포함하는 비수용매 및 겔 성분을 포함하며, 겔 성분은 불포화 이중 결합을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 화합물, 불포화 이중 결합을 갖는 에스테르 모노머, 실란 커플링제, 및 열 개시제를 포함한다. 상기 겔 전해액 전지의 제조방법은 리튬염을 포함하는 비수용매를 제조하고; 리튬염을 포함하는 비수용매를 두 부분으로 나누고; 그 중 일 부분에 개시제를 첨가하여 겔 전해액 A를 얻고; 다른 일 부분에 모노머와 커플링제를 첨가하여 겔 전해액 B를 얻고; 겔 전해액 A 및 겔 전해액 B를 혼합하여 겔 전해액을 얻고; 얻어진 겔 전해액을 건조된 전지에 주입하여 16~24시간 방치하여 겔 전해액이 전지 내부에 충분히 분포되도록 하고; 마지막으로 상기 겔 전해액을 현장 열 중합하는 것을 포함한다.

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

겔 전해액에 있어서,

리튬염을 포함하는 비수용매 및 겔 성분을 포함하며, 상기 겔 성분은 불포화 이중 결합을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 화합물, 불포화 이중 결합을 갖는 에스테르 모노머, 실란 커플링제 및 열 개시제를 포함하고; 상기 리튬염을 포함하는 비수용매 중의 리튬염은 혼합 염이며, 상기 혼합 염은 주 염 및 보조 염으로 조성되고, 그 중 주 염의 질량백분율은 70~100%이며, 보조 염의 질량백분율은 0~30%이고; 상기 혼합 염의 주 염은  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiNO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_2\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  중의 적어도 1종이며, 상기 혼합 염의 보조 염은  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  또는  $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$  중의 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 겔 전해액의 각 조성성분의 중량백분율 함량은:

불포화 이중 결합을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 화합물: 0.5~5%

불포화 이중 결합을 갖는 에스테르 모노머: 0~10%

실란 커플링제: 0~5%

열 개시제: 0.01~2%

리튬염을 포함하는 비수용매: 80~98%이고;

상기 리튬염을 포함하는 비수용매 중의 리튬염의 농도는 0.5M~1.5M인 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 불포화 이중 결합을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 화합물은 폴리에틸렌 글리콜 디알킬 아크릴레이트 화합물이고, 식  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{-CO}(\text{R})=\text{CH}_2$  (식 중,  $n=1\sim 12$ , R은  $\text{CH}_3$  또는  $\text{C}_2\text{H}_5$ 이다)으로 나타내는 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 불포화 이중결합을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 화합물의 중량백분율 함량은 0.8~3.5%인 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 불포화 이중 결합을 갖는 에스테르 모노머는 ( $\alpha$ -메틸)알킬아크릴레이트, 알킬아크릴레이트 중의 적어도 1종으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 불포화 이중결합을 갖는 에스테르 모노머의 중량백분율 함량은 0.3~8%인 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 실란 커플링제는  $\gamma$ -(메타크릴옥시)프로필트리메톡시실란이고, 식  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{R})-\text{COO}(\text{CH}_2)_n-\text{Si}-(\text{OCH}_3)_3$ (식 중,  $n=1\sim 3$ , R은 H 또는  $\text{CH}_3$ 이다)으로 나타내는 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 실란 커플링제의 중량백분율 함량은 0.5~3%인 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 열 개시제는 아조비스이소브티로니트릴, 과산화벤조일, 비스(4-터셔리부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디라우로일 퍼옥사이드, 디이소프로필 퍼옥시디카보네이트 중의 적어도 1종으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 열 개시제의 중량백분율 함량은 0.02~1.5%인 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

**청구항 11**

제1항에 있어서,

상기 리튬염을 포함하는 비수용매 중의 비수용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 1,2-디메틸 에틸렌 카보네이트, 에틸 부틸 카보네이트, 메틸 부틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 트리플루오로프로필렌 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디이소프로필 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 에틸 프로필 카보네이트, 에틸 이소프로필 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 1,3-디옥소란, 디메틸 술폭시드술포란, 4-메틸-1,3-부틸로락톤,  $\gamma$ -부틸로락톤, 메틸포메이트, 에틸포메이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 메틸부티레이트, 에틸부티레이트, 비닐렌 카보네이트, 프로판 술포, 에틸렌 설파이트 중의 적어도 1종으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 리튬염은  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  중의 적어도 1종으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

**청구항 13**

제11항에 있어서,

상기 리튬염을 포함하는 비수용매 중의 리튬염의 농도는 0.8M~1.35M인 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

**청구항 14**

제11항에 있어서,

상기 리튬염을 포함하는 비수용매의 중량백분율 함량은 88~98%인 것을 특징으로 하는 겔 전해액.

**청구항 15**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 겔 전해액을 제조하는 방법이며,

먼저 리튬염을 포함하는 비수용매를 준비하여 두 부분으로 나누고, 이어서 상기 개시제를 그 중 일 부분에 첨가하고 균일하게 교반하여, 리튬전지용 겔 전해액 조성성분 A를 얻고; 동시에 각종 모노머, 커플링제를 다른 일

부분에 첨가하고 균일하게 교반하여, 리튬전지용 겔 전해액 조성성분 B를 얻고; 얻어진 겔 전해액을 한 쌍의 조성성분 포장으로 하며, 이때 조성성분 A 및 조성성분 B의 중량백분율비는 1:1로 하는 것을 특징으로 하는 겔 전해액의 제조방법.

**청구항 16**

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 겔 전해액을 구비하는 것을 특징으로 하는 겔 전해액을 사용하는 전지.

**청구항 17**

제16항의 겔 전해액을 사용하는 전지를 제조하는 방법이며,  
먼저 리튬염을 포함하는 비수용매를 준비하여 두 부분으로 나누고, 이어서 상기 개시제를 그 중 일 부분에 첨가하고 균일하게 교반하여, 리튬전지용 겔 전해액 조성성분 A를 얻고; 동시에 각종 모노머, 커플링제를 다른 일 부분에 첨가하고 균일하게 교반하여, 리튬전지용 겔 전해액 조성성분 B를 얻고; 겔 전해액 조성성분 A 및 조성성분 B를 중량비 1:1로 혼합하여, 균일한 액체가 되도록 교반하고, 이때 점도는 리튬염을 포함하는 비수용매에 근접하고; 이어서 교반된 균일한 액체를 건조된 전지에 주입하고, 16~24시간 방치하여, 겔 전해액이 전지 내부에 충분히 분포되도록 하고; 마지막으로 현장(in-situ) 열 중합을 거쳐 겔 전해액 전지를 얻는 것을 특징으로 하는 겔 전해액을 사용하는 전지의 제조방법.

**청구항 18**

제17항에 있어서,  
상기 현장 열 중합은 리튬전지내에서의 1 단계 중합이며, 중합온도는 50~70℃이고, 중합시간은 16~48시간인 것을 특징으로 하는 겔 전해액을 사용하는 전지의 제조방법.

**청구항 19**

제17항에 있어서,  
상기 현장 열 중합은 리튬전지내에서의 단계적 중합이며, 고온개시, 저온중합의 2 단계 온도를 사용하고, 이 때 개시온도는 60~90℃이고, 중합온도는 40~70℃인 것을 특징으로 하는 겔 전해액을 사용하는 전지의 제조방법.

**청구항 20**

제17항에 있어서,  
상기 현장 열 중합은 리튬전지내에서의 단계적 중합이며, 고온개시, 저온중합의 2 단계 온도를 사용하고, 이 때 개시시간은 45~90분이고, 중합시간은 8~48시간인 것을 특징으로 하는 겔 전해액을 사용하는 전지의 제조방법.

**명세서**

**기술분야**

[0001] 본 출원은 겔 전해액 및 그 제조방법, 및 상기 겔 전해액을 사용하는 전지 및 그 제조방법에 관한 것이다.

**배경기술**

[0002] 리튬이온전지는 높은 부피당 에너지, 높은 중량당 에너지와 우수한 환경 보호성을 지니고 있기 때문에, 점차 납 축전지, Ni-Cd 전지 및 MH-Ni 전지를 대체하여, 광범위하게 휴대폰, 노트북 등 휴대형 전자기기에 사용되고 있으며, 응용전망이 좋다. 리튬이온전지는 사용되는 전해질에 따라 액상 리튬이온전지와 폴리머 리튬이온전지로 나눌 수 있다. 액상 리튬이온전지는 우수한 고충방전율 및 저온성능을 지니고 있으나, 액체 전해액이 누출될 가능성이 있어, 전지의 안전성에 문제를 일으키며, 액상 리튬이온전지의 외부 포장은 알루미늄 케이스 또는 강철 케이스이기 때문에 형상의 임의성에 제한을 받는 결점이 있다. 폴리머 리튬이온전지는 폴리머 전해질막을 사용하여 액상의 전해질액을 대체하고, 알루미늄-플라스틱 복합막 포장을 사용하여 전지를 임의의 형상으로 제작할 수 있고, 가소제를 첨가하여, 극편과 격막을 열복합한 후 추출하여 대량의 미공을 생산하고, 대량의 미공으로 전해액을 흡착한다. 그러나 이러한 공정은 복잡하고, 환경 오염을 일으킬 수 있다.

[0003] 출원번호: 03158361.X, 특허명칭: "리튬이온전지 겔 전해액의 조성 및 상기 조성을 이용한 겔상 전해액의 제조"

방법"과 출원 번호: 200610122573.7, 특허명칭: "폴리머 겔 전해액의 제조방법"의 중국 특허는 모두 겔 전해액 및 그 제조방법을 제시하였다. 이들 방법에 따라 높은 이온 전도 특성을 지닌 겔 전해액을 얻을 수 있으나, 전기적 특성은 여전히 그다지 우수하지 않으며, 초기전압과 방전용량이 높지 않다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0004] 본 발명이 해결하고자 하는 기술과제는, 상기 종래 기술에 존재하는 결점에 대하여, 보다 높은 초기전압 및 방전용량을 구비하고, 내부저항이 낮으며, 전기적 특성이 우수하고, 누액이 전혀 없어 전지의 안정성이 향상된, 겔 전해액 및 그 제조방법, 및 상기 겔 전해액을 사용하는 전지 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0005] 본 발명이 상기 기술 과제를 해결하는 기술방안에 있어서:

[0006] 겔 전해액은, 리튬염을 포함하는 비수용매 및 겔 성분을 포함하며, 상기 겔 성분은 불포화 이중 결합을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 화합물, 불포화 이중 결합을 갖는 에스테르 모노머, 실란 커플링제 및 열 개시제를 포함하고; 리튬염을 포함하는 비수용매 중의 리튬염은 혼합 염이며, 혼합 염은 주 염 및 보조 염으로 조성되고, 그 중 주 염의 질량백분율은 70~100%이며, 보조 염의 질량백분율은 0~30%이고; 혼합 염의 주 염은  $LiPF_6$ ,  $LiBF_4$ ,  $LiClO_4$ ,  $LiI$ ,  $LiNO_3$ ,  $LiCF_3SO_3$ ,  $LiN(CF_3SO_2)_2$ ,  $LiN(CF_2CF_3SO_2)_2$  중의 적어도 1종이며; 혼합 염의 보조 염은  $LiB(C_2O_4)_2$  또는  $LiBF_2C_2O_4$  중의 적어도 1종이다. 리튬2차전지는 혼합 염이고, 리튬1차전지는 단일 염이다.

[0007] 겔 전해액의 제조방법은, 먼저 리튬염을 포함하는 비수용매를 준비하여 두 부분으로 나누고, 이어서 상기 개시제를 그 중 일 부분에 첨가하고 균일하게 교반하여, 리튬전지용 겔 전해액 조성성분 A를 얻고; 동시에 각종 모노머, 커플링제를 다른 일 부분에 첨가하고 균일하게 교반하여, 리튬전지용 겔 전해액 조성성분 B를 얻고; 얻어진 겔 전해액을 한 쌍의 조성성분 포장으로 하고, 이 때 조성성분 A 및 조성성분 B의 중량백분율비를 1:1로 한다.

[0008] 겔 전해액을 사용하는 전지는, 상기 겔 전해액을 구비한다.

[0009] 겔 전해액을 사용하는 전지의 제조방법은, 먼저 겔 전해액 조성성분 A 및 조성성분 B를 중량비 1:1로 혼합하여, 균일한 액체가 되도록 교반하고, 이때 점도는 리튬염을 포함하는 비수용매에 근접하고; 이어서 교반된 균일한 액체를 건조된 전지에 주입하고, 16~24시간 방치하여, 겔 전해액이 전지 내부에 충분히 분포되도록 하고; 마지막으로 현장(in-situ) 열 중합을 거쳐 겔 전해액 전지를 얻는다.

[0010] 본 발명의 한 단계 나아간 기술방안에 있어서:

[0011] 겔 전해액의 각 조성성분의 중량백분율 함량은, 불포화 이중 결합을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 화합물: 0.5~5%, 불포화 이중 결합을 갖는 에스테르 모노머: 0~10%, 실란 커플링제: 0~5%, 열 개시제: 0.01~2%, 리튬염을 포함하는 비수용매: 80~98%이고; 리튬염을 포함하는 비수용매 중의 리튬염의 농도는 0.5M~1.5M이다.

[0012] 불포화 이중 결합을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 화합물은, 폴리에틸렌 글리콜 디알킬 아크릴레이트 화합물이고, 식  $CH_2=C(R)COO(CH_2CH_2O)_n-COC(R)=CH_2$  (식 중,  $n=1\sim12$ , R은  $CH_3$  또는  $C_2H_5$ 이다)으로 나타낸다. 불포화 이중결합을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 화합물의 중량백분율 함량은 0.8~3.5%이다.

[0013] 불포화 이중 결합을 갖는 에스테르 모노머는, ( $\alpha$ -메틸)알킬아크릴레이트, 알킬아크릴레이트 중의 적어도 1종으로부터 선택된다. 불포화 이중결합을 갖는 에스테르 모노머의 중량백분율 함량은 0.3~8%이다.

[0014] 실란 커플링제는  $\gamma$ -(메타크릴옥시)프로필트리메톡시실란이고, 식  $CH_2=C(R)-COO(CH_2)_n-Si-(OCH_3)_3$ (식 중,  $n=1\sim3$ , R은 H 또는  $CH_3$ 이다)으로 나타낸다. 실란 커플링제의 중량백분율 함량은 0.5~3%이다.

[0015] 열 개시제는 아조비스이소부티로니트릴, 과산화벤조일, 비스(4-터셔리 부틸사이클로헥실)퍼옥시디카보네이트, 디라우로일 퍼옥사이드, 디소프로필 퍼옥시디카보네이트 중의 적어도 1종으로부터 선택된다. 열 개시제의 중량백분율 함량은 0.02~1.5%이다.

[0016] 리튬염을 포함하는 비수용매 중의 비수용매는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트,

1,2-디메틸 에틸렌 카보네이트, 에틸 부틸 카보네이트, 메틸 부틸 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 트리플루오로프로필렌 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디이소프로필 카보네이트, 에틸 메틸 카보네이트, 에틸 프로필 카보네이트, 에틸 이소프로필 카보네이트, 메틸 프로필 카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 1,3-디옥소란, 디메틸 술폰시드술포란, 4-메틸-1,3-부틸로락톤,  $\gamma$ -부틸로락톤, 메틸포메이트, 에틸포메이트, 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 메틸부티레이트, 에틸부티레이트, 비닐렌 카보네이트, 프로판 술포, 에틸렌 설파이트 중의 적어도 1종으로부터 선택된다. 리튬염을 포함하는 비수용매 중의 리튬염의 농도는 0.8M~1.35M이다. 리튬염을 포함하는 비수용매의 중량백분율 함량은 88~98%이다. 리튬염은  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$  중의 적어도 1종으로부터 선택된다. 그 중 전자 2 종( $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ )은 리튬2차전지에서 통상 사용하는 리튬염이고, 후자 1종( $\text{LiClO}_4$ )은 리튬1차전지에서 통상 사용하는 리튬염이다.

[0017] 현장 열 중합은 리튬전지내에서 1 단계로 중합될 수 있으며, 중합온도는 50~70℃이고, 중합시간은 16~48시간이다. 현장 열 중합은 리튬전지내에서 단계적으로 중합될 수 있으며, 2 단계 온도, 즉 고온개시, 저온중합을 사용할 수 있고, 이 때 개시온도는 60~90℃이고, 중합온도는 40~70℃이다. 현장 열 중합은 리튬전지내에서 단계적으로 중합될 수 있으며, 2 단계 온도, 즉 고온개시, 저온중합을 사용할 수 있고, 이 때 개시시간은 45~90분이 고, 중합시간은 8~48시간이다.

**발명의 효과**

[0018] 본 발명의 장점은 본 발명의 겔 전해액 조성성분에  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)$  또는  $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 을 도입하여 혼합 염을 만들어, 전해액의 종합적인 전기적 특성을 개선할 수 있고, 전지의 높은 저온성능을 개선할 수 있다는 것이다.  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)$  및  $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 는  $\text{LiPF}_6$ 보다 높은 열 안정성과 우수한 사이클 특성을 갖고 있기 때문에, 리튬2차전지의 고온동작 조건하의 성능을 개선할 수 있다.

[0019] 본 발명의 겔 전해액의 제조방법에 있어서, 겔 전해액은 한 쌍의 조성성분 포장을 사용하며, 단일 조성성분 포장에 비해 상기 겔 전해액의 저장수명을 연장할 수 있고, 운송 도중에 상기 겔 전해액에서 열 중합이 발생됨으로써 상기 전해액이 실효되는 것을 피할 수 있다는 장점이 있다.

[0020] 본 발명은 종래 액상 전해액 리튬전지에 비해, 보다 높은 초기전압과 방전 용량을 지니고, 내부 저항이 낮고, 전기적 특성이 우수하다. 동일한 테스트 조건하에서, 종래 액상 전해액 리튬전지에 비해, 겔 폴리머 전지의 내부 저항은 약간 높고, 초기용량은 4%정도 낮지만, 전지의 설계용량 650mAh에 도달하고, 300회의 충방전 사이클을 거친 후에 용량보유율은 90%이며, 리튬 코발트 산화물 2차전지 성능 요건을 충족한다. 본 발명은 종래 기술에 비해서, 간단한 겔 전해액 제조방법을 사용하고, 겔 전해액 전지의 제조공정을 변경하지 않고 겔 전해액을 사용하는 전지의 제조경비를 제어하는 동시에, 겔 전해액을 사용하는 전지의 안전성을 향상시키고 리튬전지의 우수한 전기화학적 특성을 보장한다. 본 발명의 겔 전해액 전지의 성능은 아래 표 1 및 표 2에 상세히 나타내었다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0021] <실시예 1>

[0022] 겔 전해액의 각 조성성분의 중량백분율 함량:

[0023] 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트: 1.2wt%

[0024] 메틸 메타크릴레이트: 8wt%

[0025]  $\gamma$ -(메타크릴옥시)프로필트리메톡시실란: 1.2wt%

[0026] 아조비스이소부티로니트릴: 0.06wt%

[0027] 리튬염을 포함하는 비수용매: 0.9M  $\text{LiPF}_6$ 과 0.1M  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , EC/DMC=3:7, 중량백분율: 89.54%.

[0028] 먼저 리튬염을 포함하는 비수용매를 준비하여 두 부분으로 나누고, 이어서 개시제 아조비스이소부티로니트릴을 그 중 일 부분에 첨가하고 균일하게 교반하여, 리튬전지용 겔 전해액 조성성분 A를 얻고; 동시에 각종 모노머,

커플링제를 다른 일 부분에 첨가하고 균일하게 교반하여, 리튬전지용 겔 전해액 조성성분 B를 얻는다. 마지막으로 겔 전해액 조성성분 A 및 겔 전해액 조성성분 B를 중량비 1:1로 혼합한다. 혼합액은 무색 또는 옅은 노랑색의 투명액체이다. 이를 균일하게 교반한 후, 소프트 패키지 전지용 알루미늄 플라스틱 팩에 주입하여 밀봉하고, 이어서 현장 열 중합을 진행한다. 제1 단계 중합온도는 85℃이고, 시간은 20분이며; 제2 단계 중합온도는 60℃이고, 시간은 16시간이다. 유동적인 혼합 전해액은 안정적인 겔 전해질로 형성된다. 혼합액 제조 및 주입 단계는 모두 질소 분위기의 글러브 박스 내에서 진행하고, 현장 열 중합은 보통 오븐 내에서 진행한다.

- [0029] 형성된 겔 폴리머 리튬전지의 전기화학적 특성과 물리적 특성을 평가한다:
- [0030] (1) 한 조각(원형)의 겔 전해질을 두 개의 스테인리스강 비활성 전극 사이에 두고 눌러서 간단한 전지를 만든다. 교류 임피던스의 주파수 응답을 측정한다. 주파수 응답에 기하여 분석한 결과, 실시예 1의 겔 전해질의 이온전도도는  $6,7 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 에 달하는 것을 보여준다.
- [0031] (2) 알루미늄 플라스틱 팩을 열고, 겔 전해질을 꺼내 두 개의 유리판 사이에 두고 누른다. 그 결과 액상 전해액이 유출되지 않는다.
- [0032] <실시예 2>
- [0033] 겔 전해액의 각 조성성분의 중량백분을 함량:
- [0034] 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트: 3wt%
- [0035] 메틸 메타크릴레이트: 1wt%
- [0036]  $\gamma$ -(메타크릴옥시)프로필트리메톡시실란: 2.5wt%
- [0037] 아조비스이소브티로니트릴: 0.06wt%
- [0038] 리튬염을 포함하는 비수용매: 1.0M LiClO<sub>4</sub>, PC/EMC/DEC=4:3:3, 중량백분율: 93.44%. 이것은 1차전지이며, 혼합염을 사용하지 않는다.
- [0039] 우선 리튬염을 포함하는 비수용매를 준비하여 두 부분으로 나누고, 이어서 개시제 아조비스이소브티로니트릴을 그 중 일 부분에 첨가하고 균일하게 교반하여, 리튬전지용 겔 전해액 조성성분 A를 얻고; 동시에 각종 모노머, 커플링제를 다른 일 부분에 첨가하고 균일하게 교반하여, 리튬전지용 겔 전해액 조성성분 B를 얻는다. 마지막으로 겔 전해액 조성성분 A 및 겔 전해액 조성성분 B를 중량비 1:1로 혼합한다. 혼합액은 무색 또는 옅은 노랑색의 투명 액체이다. 이를 균일하게 교반한 후, 리튬/이산화망간 리튬1차전지에 주입하고, 이어서 12~16시간 방치하여, 겔 전해액이 전지 내부에서 충분히 균일하게 분포되도록 한다; 다시 현장 열 중합을 진행한다. 제1 단계 중합온도는 85℃이고, 시간은 45~60분이다; 제2 단계 중합온도는 45℃이고, 시간은 16시간이다. 유동적인 혼합 전해액은 안정적인 겔 전해질로 형성된다. 혼합액 제조 및 주입 단계는 모두 질소 분위기의 글러브 박스 내에서 진행하고, 현장 열 중합은 보통 오븐 내에서 진행한다.
- [0040] 형성된 겔 폴리머 리튬전지의 전기화학적 특성과 물리적 특성을 평가한다:
- [0041] (1) 리튬/이산화망간 소프트 패키지 전지의 전기화학적 특성은 아래 표 1에 나타낸다:

표 1

비교전지(중래 액상 전해액)				
초기전압(V)	내부저항( $\Omega$ )	방전전류(mA)	방전용량(mAh)	방전온도(°C)
3.146	18.6	1	9.74	20
3.139	18.1	0.65	10.08	20
3.140	17.6	0.35	10.64	20
3.141	16.4	0.35	0.047	-20
겔 폴리머 리튬전지				
3.227	13.4	1	26.61	20
3.235	13.8	0.65	28.82	20
3.257	13.5	0.35	25.89	20
3.244	16.4	0.35	21.25	-20

- [0043] 실험 데이터에서 알 수 있듯이, 동일한 테스트 조건하에, 종래 액상 전해액 리튬전지에 비해서, 본 발명의 겔 폴리머 리튬전지는 보다 높은 초기전압과 방전용량을 구비하고, 내부저항이 더 낮으며, 전기적 특성이 우수하다.
- [0044] (2) 겔 폴리머 리튬전지를 열고, 육안으로 전해액이 누출되는지 여부를 관찰한다. 그 결과, 실시예 2에서 제조된 겔 전해질은 누출되지 않았으며, 겔 형태인 것이 발견되었다.
- [0045] <실시예 3>
- [0046] 겔 전해액의 각 조성성분의 중량백분율 함량:
- [0047] 트리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트: 2.3wt%
- [0048] 메틸 메타크릴레이트: 0.8wt%
- [0049]  $\gamma$ -(메타크릴옥시)프로필트리메톡시실란: 1.9wt%
- [0050] 아조비스이소브티로니트릴: 0.05wt%
- [0051] 리튬염을 포함하는 비수용매: 0.9M LiPF<sub>6</sub> 및 0.1M LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, EC/PC/EMC/DMC=20:8:40:32, 중량백분율: 94.95%.
- [0052] 우선 리튬염을 포함하는 비수용매를 준비하여 두 부분으로 나누고, 이어서 개시제 아조비스이소브티로니트릴을 그 중 일 부분에 첨가하고 균일하게 교반하여, 리튬전지용 겔 전해액 조성성분 A를 얻고; 동시에 각종 모노머, 커플링제를 다른 일 부분에 첨가하고 균일하게 교반하여, 리튬전지용 겔 전해액 조성성분 B를 얻는다. 마지막으로 겔 전해액 조성성분 A 및 겔 전해액 조성성분 B를 중량비 1:1로 혼합한다. 혼합액은 무색 또는 옅은 노랑색의 투명액체이다. 이를 균일하게 교반한 후, 리튬인산철 리튬2차전지에 주입하고, 이어서 12~16시간 방치하여, 겔 전해액이 전지 내부에서 충분히 균일하게 분포되도록 한다; 다시 현장 열 중합을 진행한다. 중합온도는 60℃이고, 시간은 8~16시간이다. 유동적인 혼합 전해액은 안정적인 겔 전해질로 형성된다. 혼합액 제조 및 주입 단계는 모두 질소 분위기의 글러브 박스 내에서 진행하고, 현장 열 중합은 보통 오븐 내에서 진행한다.
- [0053] 형성된 겔 폴리머 리튬전지의 전기화학적 특성과 물리적 특성을 평가한다:
- [0054] (1) 1000mAh 리튬인산철 원주형 알루미늄 케이스 전지의 전기화학적 특성은 아래 표 2에 나타낸다:

**표 2**

[0055]

비교전지(종래 액상 전해액) 85℃@4hours			
초기용량(mAh)	저장후 용량보유율(%)	저장후 용량회복율(%)	저장후 전지 내부저항 변화율(%)
1011	105.61	108.51	16.95
1019	105.10	107.36	17.65
겔 폴리머 전지(단일 염)			
1025	88.39	94.05	46.15
1019	89.30	94.70	47.85
겔 폴리머전지(복합 염)			
1055	95.92	98.96	30.10
1077	95.54	97.96	29.17

- [0056] 실험 데이터에서 알 수 있듯이, 동일한 테스트 조건하에, 종래 액상 전해액 리튬전지에 비해서, 겔 폴리머 전지의 초기용량이 약간 높다. 고온 저장을 거친 후 겔 폴리머 전지의 용량보유율과 용량회복율은 종래 액상 전해액보다 약간 낮으나, 85%보다 높으므로, 전지 사용요건을 충족한다. 복합 염의 겔 폴리머 전지의 성능은 단일 염의 겔 폴리머 전지보다 우수하며, 복합 염을 사용한 후 전지의 전기적 특성에 대해 비교적 큰 폭으로 개선되었다. 다시 말해서, 실시예 3에서 제조된 겔 폴리머 전해질은 리튬인산철 2차전지의 전기화학적 특성 요건을 충족하고, 동시에 누액이 없음을 보장하여 전지의 안전성을 향상시킨다.
- [0057] (2) 겔 폴리머 리튬전지를 열고, 육안으로 전해액이 누출되는지 여부를 관찰한다. 그 결과, 실시예 3에서 제조된 겔 전해질은 누출되지 않았으며, 겔 형태인 것이 발견되었다.
- [0058] 본 발명은 다른 방식으로 실시할 수 있으며, 동등한 교체 또는 등효의 변형을 사용하여 형성된 모든

기술방안은, 본 발명의 특허청구범위에 속한다.