



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0019485
(43) 공개일자 2025년02월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0100657
(22) 출원일자 2023년08월01일
심사청구일자 2024년08월01일
- (71) 출원인
삼성에스디아이 주식회사
경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20 (공세동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자
우명희
경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)
박혜진
경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
팬코리아특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 액체 전해질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

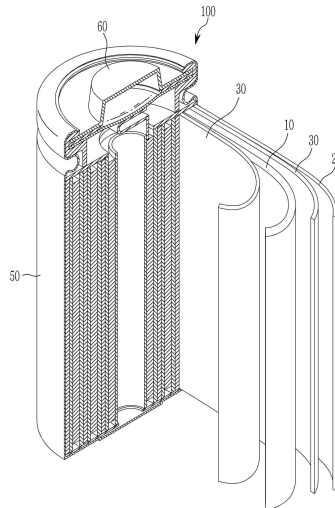
(57) 요약

리튬염; 비수성 유기 용매; 및 첨가제를 포함하고,

상기 첨가제는 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함하는, 액체 전해질 그리고 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

상기 화학식 1에 대한 상세 내용은 명세서에 기재한 바와 같다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 2300/0028 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

김상훈

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

유아름

경기도 수원시 영통구 삼성로 130(매탄동)

최남순

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명세서

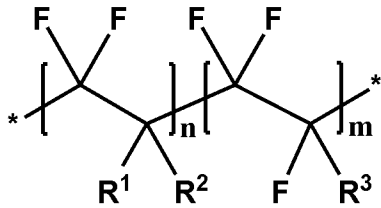
청구범위

청구항 1

리튬염; 비수성 유기 용매; 및 첨가제를 포함하고,

상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함하는, 액체 전해질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R^1 내지 R^3 은 각각 독립적으로 수소, 불소, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이며,

n 및 m 은 각각 몰분율로서, $50 \text{ mol}\% \leq n \leq 90 \text{ mol}\%$, $10 \text{ mol}\% \leq m \leq 50 \text{ mol}\%$ 이다.

청구항 2

제1항에서,

상기 n 및 m 은 80 mol% : 20 mol% 내지 60 mol% : 40 mol%인, 액체 전해질.

청구항 3

제1항에서,

상기 고분자의 분자량은 100,000 g/mol 내지 400,000 g/mol인, 액체 전해질.

청구항 4

제1항에서,

상기 고분자는 10 nm 내지 1 μm 의 평균 입경을 갖는 입자상인, 액체 전해질.

청구항 5

제1항에서,

상기 화학식 1의 R^1 내지 R^3 은 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5 알킬기인, 액체 전해질.

청구항 6

제1항에서,

상기 고분자는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-co-트리플루오로에틸렌)인, 액체 전해질.

청구항 7

제1항에서,

상기 고분자는 100℃ 내지 120℃의 온도에서 겔화되는 것인, 액체 전해질.

청구항 8

제1항에서,

상기 고분자는 액체 전해질의 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 15 중량부로 포함되는 것인, 액체 전해질.

청구항 9

제1항에서,

상기 비수성 유기 용매는 환형 카보네이트 및 선형 카보네이트를 10 : 90 vol% 내지 50 : 50 vol%의 부피비로 포함하는, 액체 전해질.

청구항 10

제1항에서,

상기 액체 전해질은 비닐렌 카보네이트(VC), 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC), 디플루오로에틸렌 카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 아디포나이트릴 (AN), 숙시노나이트릴 (SN), 1,3,6-헥산 트리아자나이드(HTCN), 프로펜술통(PST), 프로판술통(PS), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 디플루오로포스페이트(LiPO₂F₂) 및 2-플루오로 바이페닐(2-FBP) 중 적어도 1종의 기타 첨가제를 더 포함하는, 리튬 이차 전지용 전해액.

청구항 11

양극 활물질을 포함하는 양극;

음극 활물질을 포함하는 음극; 및

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 액체 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 기재는 액체 전해질, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지는 재충전이 가능하며, 종래 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈 수소 전지, 니켈 아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배 이상 높고 고속 충전이 가능하기 때문에 노트북이나 핸드폰, 전동 공구, 전기자전거용으로 상품화되고 있으며, 추가적인 에너지 밀도 향상을 위한 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 이러한 리튬 이차 전지는 리튬을 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation)할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극과 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함하는 전지 셀에 전해질을 주입하여 사용된다.

[0004] 현재 상용화된 리튬 이차 전지의 전해질은 높은 작동 전압을 견디기 위해 유기 카보네이트계 용매를 사용하고 있다.

[0005] 그러나 유기 카보네이트계 용매는 휘발성 및 가연성이 높고 인화점이 낮아 고온에서 기화에 의해 전지가 부풀고 (swelling), polyethylene (PE) 재질의 분리막이 용융 수축(melt down)되어 리튬 이차 전지의 안전성 문제를 야기할 수 있다.

[0006] 리튬 이차 전지의 안전성 문제를 해결하기 위하여 분리막, 집전체, 활물질, 배터리 관리 시스템(Battery managing system, BMS)을 포함한 광범위의 연구가 진행되고 있음에도 고 인화성 유기 용매를 사용하는 한 문제점 해결이 쉽지 않은 실정이다. 실제로 최근 전기자동차의 발화사고가 빈번하게 발생함에 따라 리튬 이차 전지의 안전성 이슈가 활발하게 논의되고 있으며, 특히 근본적 문제 해결을 위해서는 전해질의 관점에서 해결방안이

도출되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

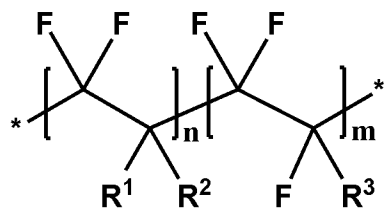
[0007] 일 구현예는 우수한 전지 안전성을 구현할 수 있는 액체 전해질을 제공하는 것이다.

[0008] 또 다른 일 구현예는 상기 액체 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 구현예는 리튬염; 비수성 유기 용매; 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함하는, 액체 전해질을 제공한다.

[0010] [화학식 1]



[0011]

[0012] 상기 화학식 1에서,

[0013] R^1 내지 R^3 은 각각 독립적으로 수소, 불소, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이며,

[0014] n 및 m은 각각 물분율로서, $50 \text{ mol}\% \leq n \leq 90 \text{ mol}\%$, $10 \text{ mol}\% \leq m \leq 50 \text{ mol}\%$ 이다.

[0015] 본 발명의 다른 일 구현예는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전술한 액체 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 이슈 발생 시 전지의 이온 전도를 차단하고 전해액의 기화에 의한 스웰링 현상을 억제하며 분리막의 수축을 억제함으로써 전지의 단락, 발열 및 폭발을 방지할 수 있는 안전성이 개선된 리튬 이차 전지를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1 내지 도 4는 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 나타낸 단면도이다.

도 5는 리튬 이차 전지에 대한 고온 충방전시 사이클 진행에 따른 방전 용량 및 쿨롱효율을 보여주는 그래프이다.

도 6은 파우치 풀셀의 핫박스(Hot-box) 테스트 결과를 나타낸 결과 그래프이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 전해질의 TGA 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

도 8은 상온(25℃) 및 고온(120℃) 도달 후 1시간 유지한 셀의 직류 저항을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 구체적인 구현예에 대하여 이 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예에 한정되지 않는다.

[0019] 여기서 사용되는 용어는 단지 예시적인 구현예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의 표현을 포함한다.

[0020] 여기서 "이들의 조합"이란, 구성물의 혼합물, 적층물, 복합체, 공중합체, 합금, 블렌드, 반응 생성물 등을 의미한다.

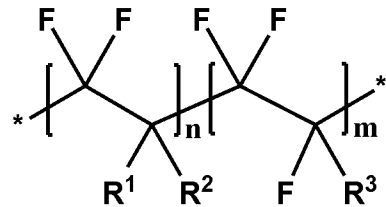
- [0021] 여기서 "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0022] 본 명세서에서 별도의 정의가 없는 한, 입경은 평균 입경일 수 있다. 또한 입경은 입도 분포에서 누적 체적이 50 부피%인 입자의 지름을 의미하는 평균 입경(D50)을 의미한다. 평균 입경(D50) 측정은 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, 입도 분석기(Particle size analyzer)로 측정하거나, 또는 투과전자현미경(Transmission Electron Microscope) 사진 또는 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope) 사진으로 측정할 수도 있다. 다른 방법으로는, 동적광산란법(dynamic light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정하고, 데이터 분석을 실시하여 각각의 입자 사이즈 범위에 대하여 입자 수를 카운팅한 후, 이로부터 계산하여 평균 입경(D50) 값을 얻을 수 있다. 또는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 레이저 회절법에 의해 측정 시, 보다 구체적으로는, 측정하고자 하는 입자를 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입경 측정 장치(예를 들어, Microtrac社 MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 60W의 출력으로 조사한 후, 측정장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D50)을 산출할 수 있다.
- [0023] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하여 나타냈으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 어떤 부분이 다른 부분 "바로 위에" 있다고 할 때에는 중간에 다른 부분이 없는 것을 뜻한다.
- [0024] 또한 여기서 “층”은 평면도로 관찰했을 때 전체 면에 형성되어 있는 형상뿐만 아니라 일부 면에 형성되어 있는 형상도 포함한다.
- [0025] 여기서 “또는”은 배제적인(exclusive) 의미로 해석되지 않으며, 예를 들어 “A 또는 B”는 A, B, A+B 등을 포함하는 것으로 해석된다.
- [0026] “금속”은 일반 금속과 전이 금속 및 준금속(반금속)을 포함하는 개념으로 해석된다.
- [0027] 본 명세서에서 "치환"이란 별도의 정의가 없는 한, 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, 히드록실기, 아미노기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C30 아민기, 니트로기, 치환 또는 비치환된 C1 내지 C40 실릴기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C6 내지 C30 아릴실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C3 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C20 알콕시기, C1 내지 C10 플루오로알킬기, 시아노기, 또는 이들의 조합으로 치환된 것을 의미한다.
- [0028] 본 발명의 일 예에서, "치환"은 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, C1 내지 C30 알킬기, C1 내지 C10 알킬실릴기, C6 내지 C30 아릴실릴기, C3 내지 C30 시클로알킬기, C3 내지 C30 헤테로시클로알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C2 내지 C30 헤테로아릴기, C1 내지 C10 플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 예에서, "치환"은 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, C1 내지 C20 알킬기, C6 내지 C30 아릴기, C1 내지 C10 플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 예에서, "치환"은 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 할로젠기, C1 내지 C5 알킬기, C6 내지 C18 아릴기, C1 내지 C5 플루오로알킬기 또는 시아노기로 치환된 것을 의미한다. 또한, 본 발명의 구체적인 일 예에서, "치환"은 치환기 또는 화합물 중의 적어도 하나의 수소가 중수소, 시아노기, 할로젠기, 메틸기, 에틸기, 프로필기, 부틸기, 페닐기, 바이페닐기, 터페닐기, 트리플루오로메틸기 또는 나프틸기로 치환된 것을 의미한다.
- [0029] 리튬 이차 전지는 형태에 따라 원통형, 각형, 파우치형, 코인형 등으로 분류될 수 있다. 도 1 내지 도 4는 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 도시한 개략도로, 도 1은 원형, 도 2는 각형, 도 3과 도 4는 파우치형의 전지 형태라고 할 수 있다. 도 1 내지 도 4를 참조하면, 리튬 이차 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 세퍼레이터(30)를 개재한 전극 조립체(40), 그리고 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)를 포함할 수 있다. 양극(10), 음극(20) 및 세퍼레이터(30)는 전해액(미도시)으로 함침되어 있을 수 있다. 리튬 이차 전지(100)는 도 1과 같이 케이스(50)를 밀봉하는 밀봉 부재(60)를 포함할 수 있다. 또한 도 2에서 리튬 이차 전지(100)는 양극 리드탭(11)과 양극 단자(12), 음극 리드탭(21) 및 음극 단자(22)를 포함할 수 있다. 도 3 및 도 4와 같이 리튬 이차 전지(100)는 전극 조립체(40)에서 형성된 전류를 외부로 유도하기 위한 전기적 통로 역할을 하는 전극탭

(70), 즉 양극탭(71) 및 음극탭(72)를 포함할 수 있다.

[0030] 이하, 일 구현예에 따른 전해질에 대해 설명한다.

[0031] 본 발명의 일 구현예에 따른 전해질은 액체 전해질이며, 리튬염, 비수성 유기 용매, 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 하기 화학식 1로 표시되는 고분자를 포함할 수 있다.

[0032] [화학식 1]



[0034] 상기 화학식 1에서,

[0035] R¹ 내지 R³은 각각 독립적으로 수소, 불소, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10 알킬기이며,

[0036] n 및 m은 각각 몰분율로서, 50 mol% ≤ n ≤ 90 mol%, 10 mol% ≤ m ≤ 50 mol%이다.

[0037] 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 100℃ 이상의 고온 노출 시에 액체 전해질 내에서 결정화에 의해 겔화됨으로써 전해액의 기화와 이로 인한 전지의 팽창을 억제할 뿐만 아니라, 전지의 이온 전도 및 전자 전도를 차단하고, 약 140℃에서 용융하여 수축하는 PE 분리막을 물리적으로 고정하는 기작을 통해 양극과 음극의 직접 접촉, 즉 단락(short-circuit)에 의한 에너지의 급격한 방출을 방지하여 이로 인한 화재 및 폭발을 억제하고 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.

[0038] 특히, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자는 고온, 충격 등의 이슈 발생 전에는 액체 전해질 내에 분산되어 있는 상태이며, 상기 화학식 1로 표시되는 고분자가 포함되는 전해질은 액체 전해질이므로, 고분자가 중합개시제와 함께 중합되어 형성되는 고체 전해질과는 전해질의 상(phase)에 있어서 구성이 상이하다.

[0039] 고체 전해질의 경우에는 전지 내에서 전해질이 고체 상태로 존재하므로, 이온 전도도가 낮아 출력이 낮고 수명이 짧아 본 발명에 따른 액체 전해질을 적용한 전지와는 효과 면에서 현저한 차이가 나타날 것이다.

[0040] 일 예로 상기 n 및 m은 80 mol% : 20 mol% 내지 60 mol% : 40 mol% 또는 80 mol% : 20 mol% 내지 70 mol% : 30 mol%일 수 있다.

[0041] 고분자 내 비닐리덴플루오라이드 구조단위의 함량이 트리플루오로에틸렌 구조단위의 함량 대비 상대적으로 높을수록 전지 안정성 개선이 더욱 효과적으로 나타날 수 있다.

[0042] 상기 고분자의 분자량은 100,000 g/mol 내지 400,000 g/mol일 수 있다.

[0043] 일 예로 상기 고분자의 분자량은 200,000 g/mol 내지 400,000 g/mol일 수 있다.

[0044] 상기 고분자는 10 nm 내지 1 μm의 평균 입경을 갖는 입자상일 수 있다.

[0045] 일 예로 상기 고분자의 평균 입경은 10 nm 내지 900 nm, 10 nm 내지 800 nm, 10 nm 내지 700 nm, 또는 10 nm 내지 600 nm 일 수 있다.

[0046] 일 예로 상기 고분자의 평균 입경은 30 nm 내지 1 μm, 50 nm 내지 1 μm, 100 nm 내지 1 μm, 100 nm 내지 900 nm, 100 nm 내지 800 nm, 100 nm 내지 700 nm 또는 100 nm 내지 600 nm 일 수 있다.

[0047] 고분자는 입자상일 수 있으며, 평균 입경 크기가 상기 범위 내인 경우, 전해액 내에서 고분자의 침전이 완화된 사이클 반복에 따른 용량 저하가 완화된 수 있다.

[0048] 일 예로 상기 화학식 1의 R¹ 내지 R³은 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5 알킬기일 수 있다.

[0049] 일 예로 상기 고분자는 폴리(비닐리덴 플루오라이드-co-트리플루오로에틸렌)일 수 있다.

[0050] 상기 고분자는 100℃ 내지 120℃의 온도에서 겔화될 수 있다.

- [0051] 일 예로 상기 고분자는 액체 전해질의 전체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 15 중량부로 포함될 수 있다.
- [0052] 구체적으로 상기 고분자는 액체 전해질의 전체 100 중량부에 대하여 0.5 내지 15 중량부, 예를 들어 1 내지 15 중량부, 또는 5 내지 15 중량부로 포함될 수 있다.
- [0053] 고분자의 함량 범위가 상기와 같은 경우 수명 특성 및 출력 특성을 확보하면서 고온에서의 저항 증가를 방지하여 안정성이 개선된 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.
- [0054] 상기 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [0055] 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.
- [0056] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, t-부틸 아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 $R^1-CN(R^1$ 은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 나이트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.
- [0057] 상기 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0058] 본 발명의 일 구현예에 따른 비수성 유기 용매는 환형 카보네이트 및 선형 카보네이트를 10 : 90 vol% 내지 50 : 50 vol%의 부피비로 포함할 수 있다.
- [0059] 구체적으로 상기 비수성 유기 용매는 환형 카보네이트 및 선형 카보네이트를 10 : 90 vol% 내지 40 : 60 vol%의 부피비, 예를 들어 10 : 90 vol% 내지 30 : 70 vol%의 부피비 또는 10 : 90 vol% 내지 25 : 75 vol%의 부피비로 포함할 수 있다.
- [0060] 전술한 조성의 비수성 유기 용매는 특정 온도 이상에서 액체 전해질 내의 고분자가 겔화되면서 전해액의 점도가 증가하고, 저항이 증가됨에 따라 겔화된 고분자는 절연체(insulator)로 작용하여 전지의 이온 전도 및 전자 전도를 차단하게 되어 전지의 안정성을 확보할 수 있게 된다.
- [0061] 상기 액체 전해질은 비닐렌 카보네이트(VC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 디플루오로에틸렌 카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 아디포나이트릴(AN), 숙시노나이트릴(SN), 1,3,6-헥산 트리시아나이드(HTCN), 프로펜술통(PST), 프로판술통(PS), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬 디플루오로포스페이트(LiPO₂F₂) 및 2-플루오로 바이페닐(2-FBP) 중 적어도 1종의 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0062] 상기한 기타 첨가제를 더욱 포함함으로써 수명이 더욱 향상되거나 고온 저장 시 양극과 음극에서 발생하는 가스를 효과적으로 제어할 수 있다.
- [0063] 상기 기타 첨가제는 상기 리튬 이차 전지용 전해액의 전체 100 중량부에 대하여 0.2 내지 20 중량부의 함량으로 포함될 수 있고, 구체적으로 0.2 내지 15 중량부, 예컨대 0.2 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [0064] 기타 첨가제의 함량이 상기와 같은 경우 피막 저항 증가를 최소화하여 전지 성능 향상에 기여할 수 있다.
- [0065] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiPO₂F₂, LiCl, LiI, LiN(SO₃C₂F₅)₂,

$\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (리튬 비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 및 y 는 1 내지 20의 정수임), 리튬 트라이플루오로메탄 설포네이트, 리튬 테트라플루오로에테인설포네이트, 리튬 다이플루오로비스(옥살레이토)포스페이트(LiDFOB), 리튬 비스(옥살레이토) 보레이트(LiBOB)에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

- [0066] 본 발명의 다른 일 구현에는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전술한 액체 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0067] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체에 상에 위치하는 양극 활물질 층을 포함하며, 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질을 포함하고, 선택적으로 바인더 및/또는 도전제를 더 포함할 수 있다.
- [0068] 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다.
- [0069] 상기 복합 산화물은 리튬 전이금속 복합 산화물일 수 있으며, 구체적인 예로는 리튬 니켈계 산화물, 리튬 코발트계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬인산철계 화합물, 코발트-프리 니켈-망간계 산화물, 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0070] 일 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{X}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-b}\text{X}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{X}_c\text{O}_{2-a}\text{D}_a$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 < a < 2$); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{L}^1_d\text{GeO}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0 \leq e \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-b}\text{G}_b\text{O}_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$); $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-g}\text{G}_g\text{PO}_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq g \leq 0.5$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$).
- [0071] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; L^1 은 Mn, Al 또는 이들의 조합이다.
- [0072] 일 예로 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 복합 산화물에서 리튬을 제외한 금속 100 몰%에 대한 니켈의 함량이 80 몰% 이상, 85 몰% 이상, 90 몰% 이상, 91 몰% 이상, 또는 94 몰% 이상이고 99 몰% 이하인 고니켈계 양극 활물질일 수 있다. 고니켈계 양극 활물질은 높은 용량을 구현할 수 있어 고용량, 고밀도 리튬 이차 전지에 적용될 수 있다.
- [0073] 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질 층 100 중량%에 대하여 90 중량% 내지 99.9 중량%이고, 상기 바인더 및 도전제의 함량은 양극 활물질 층 100 중량%에 대하여 각각 0.1 중량% 내지 5 중량%일 수 있다.
- [0074] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 양극 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 바인더의 대표적인 예로는 폴리바이닐알콜, 카복시메틸셀룰로즈, 하이드록시프로필셀룰로즈, 다이아세틸셀룰로즈, 폴리바이닐클로라이드, 카복실화 폴리바이닐클로라이드, 폴리바이닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리바이닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타다이엔 러버, (메타)아크릴레이티드 스티렌-부타다이엔 러버, 에폭시 수지, (메타)아크릴 수지, 폴리에스터 수지, 나일론 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하다. 도전제의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 함유하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [0076] 상기 양극 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0077] 상기 음극은 음극 집전체 및 이 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함하며, 상기 음극 활물질 층은

음극 활물질을 포함하고, 선택적으로 바인더 및/또는 도전제를 더 포함할 수 있다.

- [0078] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질, 리튬 금속, 리튬 금속의 합금, 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질 또는 전이 금속 산화물을 포함한다.
- [0079] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 물질로는 탄소계 음극 활물질로, 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상형, 인편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본 또는 하드 카본, 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.
- [0080] 상기 리튬 금속의 합금으로는 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al 및 Sn에서 선택되는 금속의 합금이 사용될 수 있다.
- [0081] 상기 리튬에 도프 및 탈도프 가능한 물질로는 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질을 사용할 수 있다. 상기 Si계 음극 활물질은 실리콘, 실리콘-탄소 복합체, SiO_x ($0 < x < 2$), Si-Q 합금(상기 Q는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소(Si를 제외함), 15족 원소, 16족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합에서 선택됨), 또는 이들의 조합일 수 있다. 상기 Sn계 음극 활물질로는 Sn, SnO_2 , Sn계 합금 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0082] 상기 실리콘-탄소 복합체는 실리콘과 비정질 탄소의 복합체일 수 있다. 일 구현예에 따르면, 상기 실리콘-탄소 복합체는 실리콘 입자 및 상기 실리콘 입자의 표면에 비정질 탄소가 코팅된 형태일 수 있다. 예를 들어, 실리콘 1차 입자들이 조립된 2차 입자(코어) 및 이 2차 입자 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층(셸)을 포함할 수 있다. 상기 비정질 탄소는 상기 실리콘 1차 입자들 사이에도 위치하여, 예를 들어, 실리콘 1차 입자들이 비정질 탄소에 코팅될 수 있다. 상기 2차 입자는 비정질 탄소 매트릭스에 분산되어 존재할 수 있다.
- [0083] 상기 실리콘-탄소 복합체는 결정질 탄소를 더욱 포함할 수도 있다. 예를 들어, 상기 실리콘-탄소 복합체는 결정질 탄소 및 실리콘 입자를 포함하는 코어 및 이 코어 표면에 위치하는 비정질 탄소 코팅층을 포함할 수 있다.
- [0084] 상기 Si계 음극 활물질 또는 Sn계 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질과 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0085] 예를 들어 음극 활물질층은 음극 활물질을 90 중량% 내지 99 중량%, 바인더를 0.5 중량% 내지 5 중량%, 도전제를 0 중량% 내지 5 중량%로 포함할 수 있다.
- [0086] 상기 바인더는 음극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 음극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더로는 비수계 바인더, 수계 바인더, 건식 바인더 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [0087] 상기 비수계 바인더로는 폴리비닐클로라이드, 카복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌프로필렌 공중합체, 폴리스티렌, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아마이드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [0088] 상기 수계 바인더는 스티렌-부타디엔 러버, (메타)아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, (메타)아크릴로나이트릴-부타디엔 러버, (메타)아크릴 고무, 부틸고무, 불소고무, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리바이닐피롤리돈, 폴리에피클로로하이드린, 폴리포스파젠, 폴리(메타)아크릴로나이트릴, 에틸렌프로필렌다이엔공중합체, 폴리바이닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스터수지, (메타)아크릴 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐알콜 및 이들의 조합에서 선택되는 것일 수 있다.
- [0089] 상기 음극 바인더로 수계 바인더를 사용하는 경우, 점성을 부여할 수 있는 셀룰로즈 계열 화합물을 더욱 포함할 수 있다. 이 셀룰로즈 계열 화합물로는 카복시메틸 셀룰로즈, 하이드록시프로필메틸 셀룰로즈, 메틸 셀룰로즈, 또는 이들의 알칼리 금속염 등을 1종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 알칼리 금속으로는 Na, K 또는 Li를 사용할 수 있다.
- [0090] 상기 건식 바인더는 섬유화가 가능한 고분자 물질로서, 예를 들면, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [0091] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등을 포함하고 금속 분말 또는 금속 섬유 형태의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이

들의 혼합물을 들 수 있다.

- [0092] 상기 음극 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0093] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [0094] 상기 세퍼레이터는 다공성 기재, 그리고 다공성 기재의 일면 또는 양면에 위치하는 유기물, 무기물 또는 이들의 조합을 포함하는 코팅층을 포함할 수 있다.
- [0095] 상기 다공성 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 폴리올레핀, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등의 폴리에스터, 폴리아세탈, 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에터케톤, 폴리아릴에터케톤, 폴리에터이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에터설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 유리 섬유, 테프론, 및 폴리테트라플루오로에틸렌에서 선택된 어느 하나의 고분자, 또는 이들 중 2종 이상의 공중합체 또는 혼합물로 형성된 고분자막일 수 있다.
- [0096] 상기 유기물은 폴리비닐리덴플루오라이드계 중합체 또는 (메타)아크릴계 중합체를 포함할 수 있다.
- [0097] 상기 무기물은 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , GaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 보헤마이트(boehmite) 및 이들의 조합에서 선택되는 무기 입자를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0098] 상기 유기물과 무기물은 하나의 코팅층에 혼합되어 존재하거나 유기물을 포함하는 코팅층과 무기물을 포함하는 코팅층이 적층된 형태로 존재할 수 있다.
- [0100] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0101] **(실시예: 리튬 이차 전지의 제작)**
- [0102] **실시예 1**
- [0103] 양극 활물질로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 도전재로서 아세틸렌 블랙을 각각 97.5:1:1.5의 중량비로 혼합하여, N-메틸 피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0104] 상기 양극 활물질 슬러리를 15 μm 두께의 Al 포일 위에 코팅하고, 100℃에서 건조한 후, 압연(press)하여 양극을 제조하였다.
- [0105] 음극 활물질로서 인조 흑연을 사용하였으며, 음극 활물질과 스티렌-부타디엔 고무 바인더 및 카르복시메틸셀룰로오스를 각각 98:1:1의 중량비로 혼합하여, 증류수에 분산시켜 음극 활물질 슬러리를 제조하였다.
- [0106] 상기 음극 활물질 슬러리를 10 μm 두께의 Cu 포일 위에 코팅하고, 100℃에서 건조한 후, 압연(press)하여 음극을 제조하였다.
- [0107] 상기 제조된 양극 및 음극과 두께 10 μm 의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 조립하여 전극 조립체를 제조하고 하기 액체 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0108] 액체 전해질의 조성은 하기와 같다.
- [0109] (액체 전해질 조성)
- [0110] 리튬염: LiPF_6 1.15 M
- [0111] 비수성 유기 용매: 에틸렌 카보네이트: 에틸메틸 카보네이트: 디메틸 카보네이트 (EC:EMC:DMC=20:40:40의 부피비)

- [0112] 첨가제:
- [0113] (1) 고분자: Solvene®200/P200 ($M_w=200,000$, $n:m=80:20$; Solvay社) 15 중량부,
- [0114] (2) 비닐렌카보네이트(VC: vinylene carbonate) 1 중량부
- [0115] (단, 상기 전해액 조성에서 “중량부”는 첨가제를 제외한 전해액의 전체(리튬염+비수성 유기 용매) 중량에 대한 첨가제의 상대적인 중량을 의미한다.)
- [0116] **실시예 2**
- [0117] Solvene®200/P200 대신 Solvene®200/P400($M_w=400,000$, $n:m=80:20$; Solvay社)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0118] **실시예 3**
- [0119] Solvene®200/P200 대신 Solvene®250/P400($M_w=400,000$, $n:m=75:25$; Solvay社)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0120] **실시예 4 및 실시예 5**
- [0121] 상기 고분자의 함량을 5 중량부 및 10 중량부로 각각 변경하여 액체 전해질을 제조한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0122] **비교예 1**
- [0123] 상기 고분자를 사용하지 않은 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0124] **비교예 2**
- [0125] 1.15M LiPF₆ 및 비닐렌카보네이트(VC: vinylene carbonate) 1 중량부가 용해된 비수성 유기용매 (에틸렌 카보네이트: 에틸메틸 카보네이트: 디메틸 카보네이트 = 20:40:40의 부피비) 95.5g에 고분자 (Solvane®200/P200) 1g 및 중합개시제(AIBN) 0.5g을 포함하는 조성물을 넣고 60℃에서 24시간 동안 가열하여 겔 폴리머 전해질을 형성한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0127] **평가 1: 고온(45℃) 수명 특성 평가**
- [0128] 실시예 1, 실시예 4, 실시예 5 및 비교예 1에서 제작된 리튬 이차전지에 대하여 1C로 3 사이클 동안 충방전을 실시한 후, 계속하여 1.5C로 충전 및 1C로 방전시켜 50 사이클을 진행하며 전지의 방전 용량 및 쿨롱 효율을 평가하여 그 결과를 도 5에 나타내었다. 이 때 사용된 전압 범위는 3.0V 내지 4.2V (방전은 3.0 V까지 충전은 4.2V 까지), 평가 온도는 45℃로 하였다.
- [0129] 도 5는 리튬 이차 전지에 대한 고온 충방전시 사이클 진행에 따른 방전 용량 및 쿨롱 효율을 보여주는 그래프이다.
- [0130] 도 5를 참고하면, 본 발명상의 고분자를 포함하는 액체 전해질의 경우 고분자를 포함하지 않는 액체 전해질 대비하여 방전 용량 및 쿨롱 효율이 동등 이상으로 유지됨을 확인할 수 있다. 이로부터 전지의 수명 특성은 저하되지 않고 우수한 수준으로 유지될 것임을 예측할 수 있다.
- [0132] **평가 2: 핫박스 평가**
- [0133] 실시예 1 내지 5, 및 비교예 1에 따른 파우치 풀셀을 화성 사이클 후 SOC 50(3.94V)까지 충전 후 130℃ 실리콘 오일에 5분 노출 후 부피 팽창 정도를 비교한 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0134] 도 6은 파우치 풀셀의 핫박스(Hot-box) 테스트 결과를 나타낸 결과 그래프이다.
- [0135] 도 6을 참고하면, 고분자 미포함 파우치 셀(비교예 1)의 경우 전해액 가스화에 의한 부피 팽창으로 인해 파우치 셀이 터졌지만, 고분자 포함 파우치 셀(실시예)의 경우 전해액의 가스화가 억제됨에 따라 부피 팽창 정도가 완화된 것을 확인할 수 있다. 즉, 고분자를 포함하는 액체 전해질을 포함하는 경우, 고온 보관 환경에서도 열 안전

성이 개선됨을 알 수 있다.

[0137] 평가 3: TGA(Thermo gravimetric analysis) 평가

[0138] 온도 변화에 따른 물질의 무게 변화를 측정하기 위해 실시예 1, 비교예 1 및 2에 대하여 TGA 분석을 실시하였고 결과를 도 7에 나타내었다.

[0139] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 액체 전해질의 TGA 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[0140] 도 7을 참고하면, 실시예 1에 따른 액체 전해질의 경우 TGA 분석 결과 기화 및 열 분해에 의해 상온에서의 질량이 반감되는 온도는 124°C로, 비교예 1에 따른 액체 전해질 (고분자 미포함)의 질량이 반감되는 온도 (82°C) 대비 42°C 증가하였음을 알 수 있다. 이는 고분자가 용해된 액체 전해질 도입 시, 유기 용매가 고분자의 용해에 참가하여 고분자-용매간의 반데르발스력에 의한 끓는점 오름이 발생하며, 이로 인해 고온에서의 전해액 기화가 지연되고 전지의 팽창 및 내부 압력 증가에 의한 폭발을 지연시킬 수 있음을 알 수 있다.

[0141] 한편, 고분자 자체로 평가 시 질량 반감이 일어나지 않으며, 이로부터 겔 폴리머 전해질이 적용된 비교예 2의 경우에는 본 발명에서 목적하는 전해액의 기화 지연, 전지 팽창 및 내부 압력 증가에 의한 폭발 지연의 효과는 기대할 수 없음을 확인할 수 있었다.

[0143] 평가 4: 고온 직류 저항(DC-IR) 특성 평가

[0144] 실시예 1 및 비교예 1에 따라 제작된 리튬이차전지에 대하여 $\Delta V/\Delta I$ (전압의 변화/전류의 변화) 값으로 초기 직류저항(DCIR)을 측정한 후, 전지 내부의 최대 에너지 상태를 만충전 상태(SOC 100%)로 만들고, 이 상태에서 상온(25°C) 직류저항을 측정하고, 고온(120°C) 도달 후 1시간 유지한 셀의 직류 저항을 측정하여 그 결과를 도 8에 나타내었다.

[0145] 도 8은 상온(25°C) 및 고온(120°C) 도달 후 1시간 유지한 셀의 직류 저항을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[0146] 도 8을 참조하면, 실시예 1에 따른 액체 전해질을 도입한 전지는 120°C까지 온도 상승 시 전해액의 겔화로 인해 저항이 크게 증가하며, 이에 따라 겔화된 전해액이 양극과 음극 사이에서 절연체로 작용하게 되어, 양극과 음극의 단락에 의한 에너지의 급격한 방출 및 폭발, 화재의 위험을 감소시켜줄 수 있음을 예상할 수 있다.

[0148] 평가 5: 고온 방치 후 직류 저항(DC-IR) 특성 평가

[0149] 실시예 1 및 비교예 2에 따라 제작된 리튬이차전지에 대하여 $\Delta V/\Delta I$ (전압의 변화/전류의 변화) 값으로 초기 직류 내부 저항(DC-IR)을 측정한 후, 전지 내부의 최대 에너지 상태를 만충전 상태(SOC 100%)로 만들고, 이 상태에서 고온(25°C) 직류 내부 저항을 측정하고, 고온(60°C)에서 5일간 방치한 후의 직류 내부 저항을 측정하여 그 결과를 표 3에 나타내었다.

표 3

	초기 직류 내부 저항 (Ω)	60°C에서 5일 방치 후 직류 내부 저항 (Ω)	증가율 (%)
실시예 1	12.1	14.2	17.4
비교예 2	13.5	27.5	103.7

[0151] 표 3을 참고하면, 겔폴리머 형성 시(비교예 2) 개시제가 작동하는 50°C 내지 60°C에서 이미 저항 증가가 발생하여 해당 셀의 고온 방치 저항값은 실시예에 비해 높으며, 이에 더해 지속적인 가교 반응에 의한 저항 증가로 추가적인 저항 증가가 발생하여 결과적으로 실시예 대비 저항 증가율이 매우 높음을 확인할 수 있다.

[0152] 반면, 실시예에 따른 액체 전해질 내 고분자는 100°C 내지 120°C의 온도에서 겔화되므로 60°C에서는 겔화에 따른 저항 증가가 거의 일어나지 않게 되므로 상대적으로 60°C 방치 저항이 낮게 확인된다.

[0154] 이로부터 본 발명에 따른 고분자 첨가제를 포함하는 액체 전해질은 고분자가 고온에서 결정화 됨으로 인하여 이를 포함하는 액체 전해질의 겔화가 진행되고, 겔화된 액체 전해질은 고체막을 형성하여 절연체로 작용함으로써 양극과 음극 사이의 이온 전도와 전기 전도를 차단하게 되는 바, 전지의 발화나 폭발을 억제할 수 있게 되는 것이다.

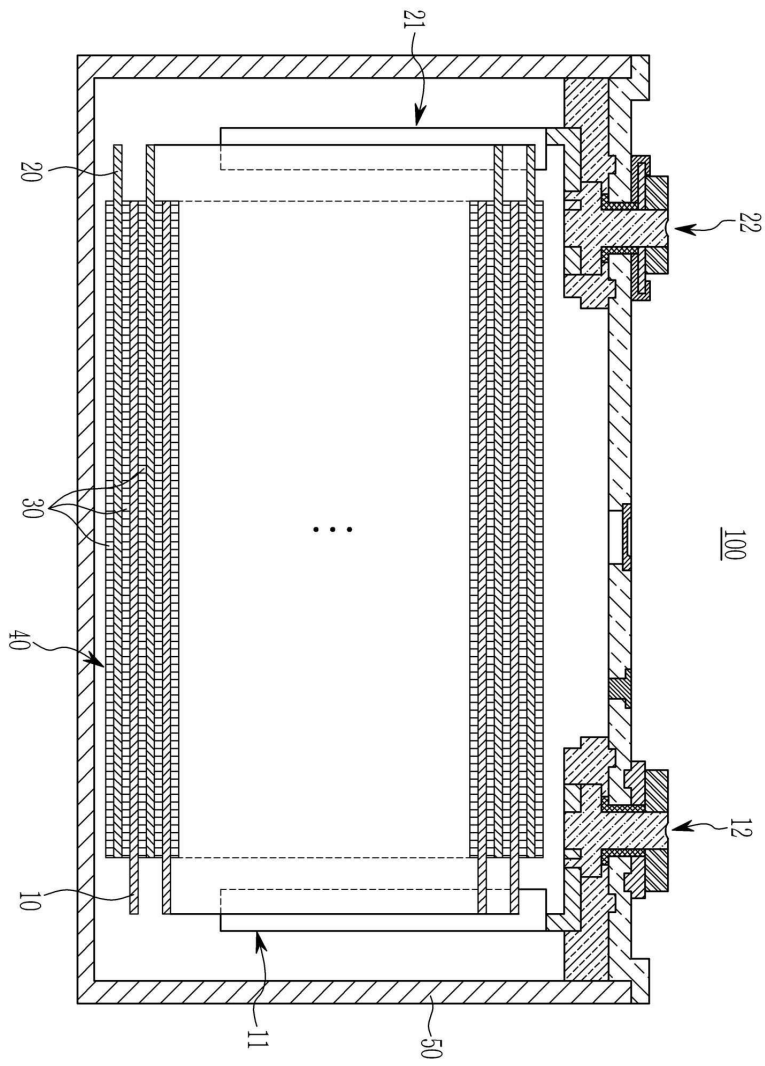
[0155] 또한, 겔화된 액체 전해질은 양극-분리막-음극을 물리적으로 접촉시킴으로써 분리막의 고온 수축을 억제할 수 있고, 이에 따라 양극과 음극의 단락을 방지할 수 있다.

[0157] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

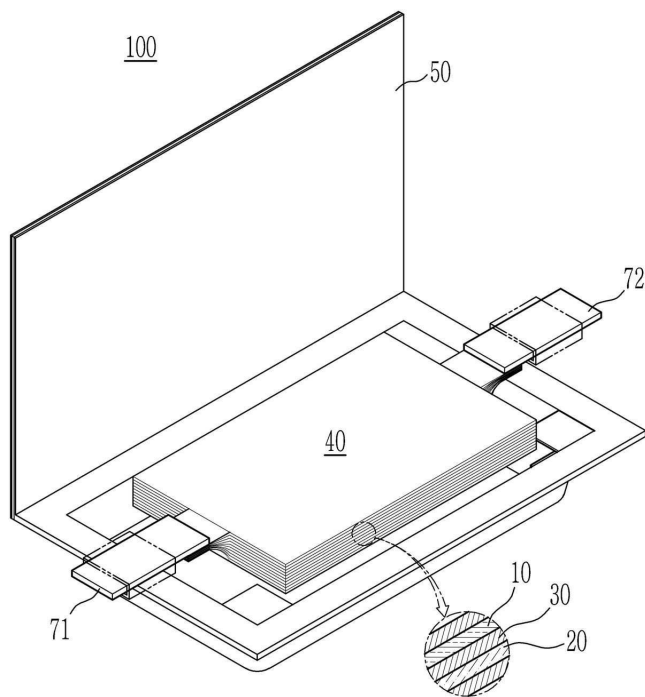
부호의 설명

[0158]	100: 리튬 이차 전지	10: 양극
	11: 양극 리드탭	12: 양극 단자
	20: 음극	21: 음극 리드탭
	22: 음극 단자	30: 세퍼레이터
	40: 전극 조립체	50: 케이스
	60: 밀봉 부재	70: 전극탭
	71: 양극탭	72: 음극탭

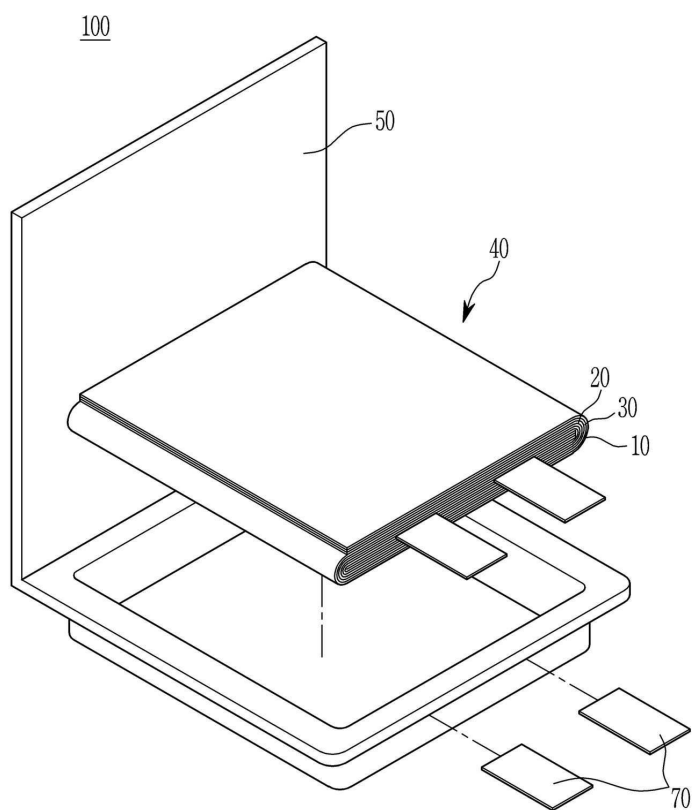
도면2



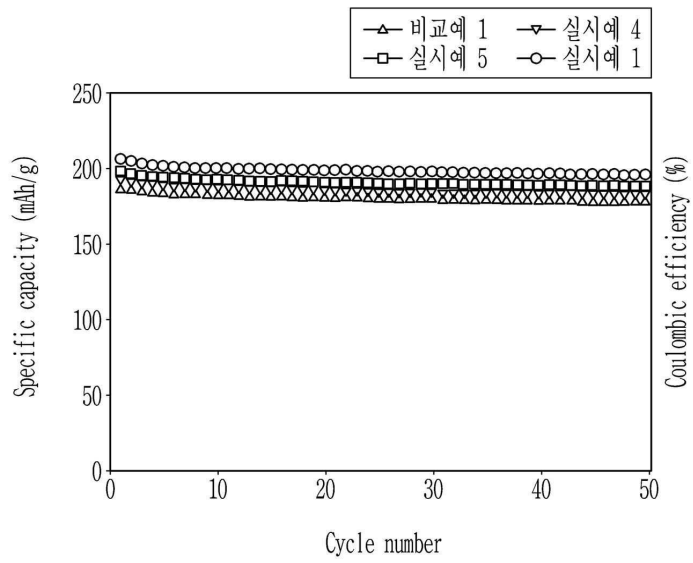
도면3



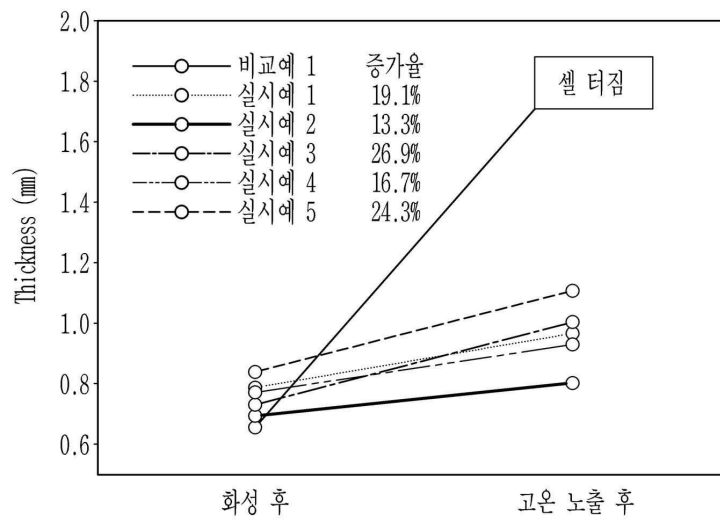
도면4



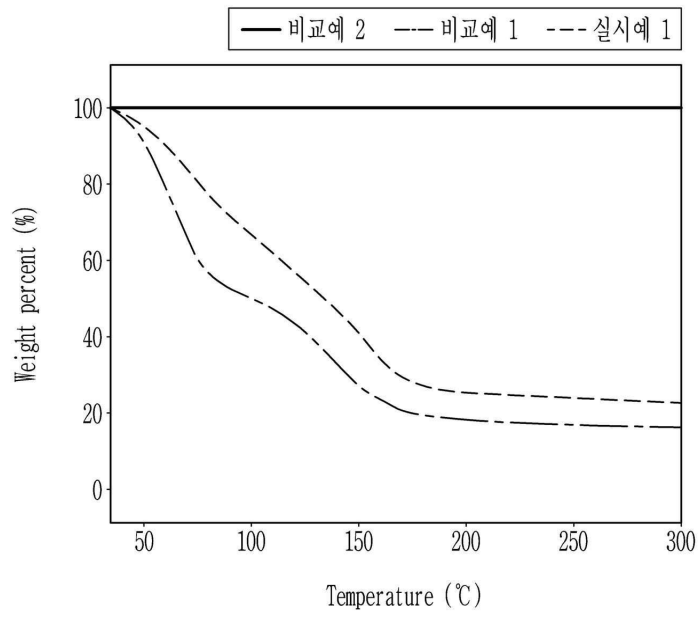
도면5



도면6



도면7



도면8

