

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2014년 7월 31일 (31.07.2014)



(10) 국제공개번호
WO 2014/116082 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2014/000793
- (22) 국제출원일: 2014년 1월 28일 (28.01.2014)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2013-0009334 2013년 1월 28일 (28.01.2013) KR
10-2013-0009337 2013년 1월 28일 (28.01.2013) KR
10-2014-0009648 2014년 1월 27일 (27.01.2014) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 유성훈 (YU, Sung Hoon); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 양두경 (YANG, Doo Kyung); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 신전식 (SHIN, Sun Sik); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 오송택 (OH, Song Taek); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 강유선 (KANG,

Yoo Sun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이정미 (LEE, Kyung Mi); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 박진현 (PARK, Jin Hyun); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 석정돈 (SUK, Jung Don); 305-738 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 137-858 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

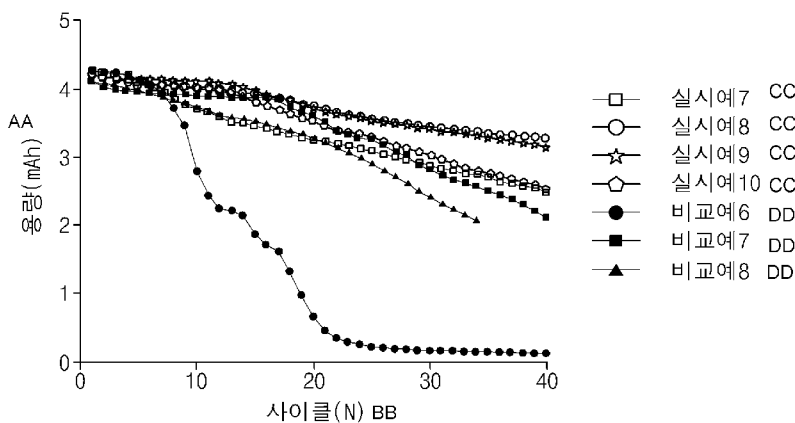
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: COMPOSITION FOR GEL POLYMER ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지



AA ... Capacity (mAh)
BB ... Cycle (N)
CC ... Example
DD ... Comparative example

(57) Abstract: The present invention provides a composition for a gel polymer electrolyte and a lithium secondary battery comprising same, the composition for the gel polymer electrolyte comprising: i) an electrolyte solution solvent; ii) an ionizable lithium salt; iii) a polymerization initiator; and iv) a monomer having a functional group capable of binding to a metal ion. The composition for the gel polymer electrolyte according to the present invention, when applied to the lithium secondary battery, can prevent metal ions eluted from a positive pole from moving to a negative pole or reduce metal precipitation in the negative pole, thereby enhancing the life of the battery and retaining superior capacity properties of the battery when charged with a normal voltage as well as a high voltage.

(57) 요약서: 본 발명은 i) 전해액 용매, ii) 이온화 가능한 리튬염, iii) 중합 개시제; 및 iv) 금속이온과 결합할 수 있는 작용기를 갖는 모노머를 포함하는 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 적용할 경우, 양극에서 용출된 금속이온이 음극으로 이동하는 것을 막거나 음극에서 금속이 석출되는 것을 경감시킴으로써, 전지의 수명을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 일반전압뿐만 아니라 고전압으로 충전하여도 전지의 용량 특성이 우수하다.

리튬 이차 전지에 적용할 경우, 양극에서 용출된 금속이온이 음극으로 이동하는 것을 막거나 음극에서 금속이 석출되는 것을 경감시킴으로써, 전지의 수명을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 일반전압뿐만 아니라 고전압으로 충전하여도 전지의 용량 특성이 우수하다.

WO 2014/116082 A1



ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 양극에서 용출된 금속이온과 결합할 수 있는 작용기를 갖는 모노머를 포함하는 겔 폴리머 전해질용 조성물, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 휴대폰, 노트북, 캠코더 등의 휴대용 기기뿐만 아니라 전기 자동차에 이르기까지 충방전이 가능한 이차 전지의 적용 분야가 날로 확대되고 있으며, 이에 따라 이차 전지의 개발이 활발히 이루어지고 있다. 또한, 이차 전지의 개발시 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위한 전지 설계에 대한 연구 개발도 진행되고 있다.
- [3] 일반적으로, 전지의 안전성은 액체 전해질 < 겔 폴리머 전해질 < 고체 고분자 전해질 순서로 향상되나, 이에 반해 전지 성능은 감소하는 것으로 알려져 있다. 종래 전기 화학 반응을 이용한 전지, 전기 이중층 캐패시터 등의 전기 화학 소자용 전해질로는 액체 상태의 전해질, 특히 비수계 유기 용매에 염을 용해한 이온 전도성 유기 액체 전해질이 주로 사용되어 왔다. 그러나 이와 같이 액체 상태의 전해질을 사용하면, 전극 물질이 퇴화되고 유기 용매가 휘발될 가능성이 클 뿐만 아니라, 주변 온도 및 전지 자체의 온도 상승에 의한 연소 등과 같은 안전성에 문제가 있다.
- [4] 고체 고분자 전해질은 열등한 전지 성능으로 인하여 아직까지 상업화되지 않은 것으로 알려져 있다.
- [5] 한편, 겔 폴리머 전해질은 전기 화학적 안전성이 우수하여 전지의 두께를 일정하게 유지할 수 있을 뿐만 아니라, 겔상 고유의 접착력으로 인해 전극과 전해질 사이의 접촉이 우수하여 박막형 전지를 제조할 수 있는 장점이 있다. 이에, 다양한 겔 폴리머 전해질 개발이 확대되고 있다.
- [6] 이러한 겔 폴리머 전해질에서는 리튬 이온이 크기가 작아 직접적인 이동이 상대적으로 수월할 뿐만 아니라, 도 1과 같이 전해액 내에서 호핑(hopping) 현상으로 이동하기 쉽다.
- [7] 상기 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지는 일반적으로 LiCoO_2 와 같은 리튬 전이금속 산화물을 양극 활물질로 사용하고 있으나, 고전압에 사용할 경우 금속 이온이 용출되는 문제가 있다. 금속 이온이 용출되면, 음극에서 금속 상태로 환원되어 음극의 반응 사이트를 차단(block)하게 되고, 음극 표면에 새로운 금속이 석출되면 전해액이 금속 표면에 새로운 SEI층을 만들게 되어

전해액을 지속적으로 소모시키게 된다. 또한, 음극의 SEI층이 계속 두꺼워져 저항이 증가하게 되어 수명특성이 저하되는 문제가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 양극에서 용출된 금속이온이 음극으로 이동하는 것을 막거나 이동 속도를 저하시켜 음극에서 금속이 석출되는 것을 경감시킴으로써, 전지의 수명을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 일반전압 및 고전압 영역 모두에서 전지의 용량 특성을 향상시킬 수 있는 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 일 실시예에 따라, i) 전해액 용매, ii) 이온화 가능한 리튬염, iii) 중합 개시제; 및 iv) 금속이온과 결합할 수 있는 작용기를 갖는 모노머를 포함하는 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제공한다.
- [10] 또한, 본 발명은 일 실시예에 따라, 양극; 음극; 세퍼레이터; 및 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질은 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물을 중합시켜 이루어진 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [11] 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물은 금속이온과 결합할 수 있는 작용기를 갖는 모노머를 포함함으로써, 리튬 이차 전지에 적용할 경우, 양극에서 용출된 금속이온이 음극으로 이동하는 것을 막거나 이동 속도를 저하시켜 음극에서 금속이 석출되는 것을 경감시킴으로써, 전지의 수명을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 일반전압 및 고전압 영역 모두에서 전지의 용량 특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [12] 도 1은 겔 폴리머 전해질용 조성물을 사용한 경우의 리튬 이온의 이동 원리를 나타낸 도이다.
- [13] 도 2는 일반 전해액과 본 발명의 일 실시예에 따른 겔 폴리머 전해질용 조성물의 사용에 따른, 음극에서 석출된 금속의 정도를 비교한 도이다.
- [14] 도 3은 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차 전지의 용량 특성을 나타내는 그래프이다.
- [15] 도 4는 실시예 5와 6, 및 비교예 4와 5에서 제조된 리튬 이차 전지의 용량 특성을 나타내는 그래프이다.
- [16] 도 5는 실시예 7 내지 10, 및 비교예 6 내지 8에서 제조된 리튬 이차 전지의 4.3V 고전압에서의 용량 특성을 나타내는 그래프이다.

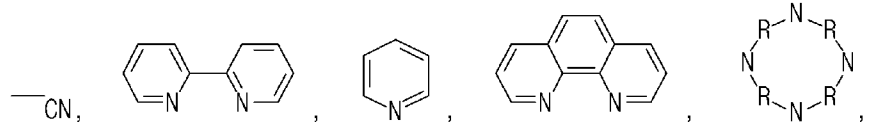
발명의 실시를 위한 최선의 형태

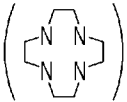
- [17] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [18] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로

한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[19] 본 발명의 일 실시예에 따른 겔 폴리머 전해질용 조성물은 전해액 용매, 이온화 가능한 리튬염, 중합 개시제 및 금속이온과 결합할 수 있는 작용기를 갖는 모노머를 포함할 수 있다.

[20] 상기 작용기를 갖는 모노머는 아크릴로니트릴 또는 아크릴레이트계 모노머이며, 바람직하게는 작용기가 C₁ 내지 C₅인 알킬 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된

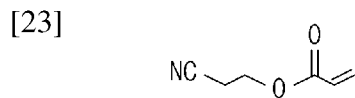


및  로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의

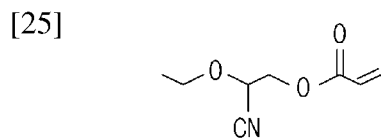
혼합물을 포함할 수 있다.

[21] 본 발명의 일 실시예에 따른 작용기를 갖는 모노머의 대표적인 예는 하기 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다:

[22] (1) 2-시아노에틸아크릴레이트;



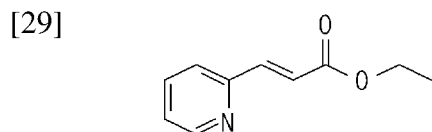
[24] (2) 2-시아노에톡시에틸 아크릴레이트;



[26] (3) 아크릴로니트릴;

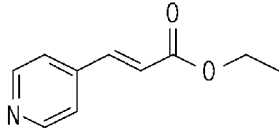


[28] (4) 에틸 (E)-3-(피리딘-2-일)-아크릴레이트;



[30] (5) 에틸 (E)-3-(4-피리딘일)-2-프로페논염;

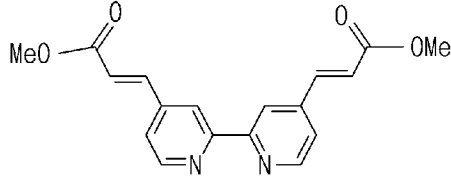
[31]



[32]

(6) 2-프로펜산, 3,3'-[2,2'-바이피리딘]-4,4'-디일비스-, 디메틸 에스테르;

[33]



[34]

(7) 2-프로펜산, 2-[2,2'-바이피리딘]-6-일에틸 에스테르;

[35]

(8) 2-프로펜산, 2-[2,2'-바이피리딘]-5-일에틸 에스테르;

[36]

(9) 2-프로펜산, 2-[2,2'-바이피리딘]-4-일에틸 에스테르;

[37]

(10) 2-프로펜산, 1,1'-[[2,2'-바이피리딘]-4,4'-디일비스(메틸렌)] 에스테르;

[38]

(11) 2-프로펜산, 1,10-페난트롤린-2,9-디일비스(메틸렌) 에스테르;

[39]

(12) 2-프로펜산, 3-(1,10-페난트롤린-2-일)-, 페닐메틸 에스테르; 및

[40]

(13) 2-프로펜산,

2-[[1-(1-옥소-2-프로페닐)옥시]메틸]-2-[(1,10-페난트롤린-5-일메톡시)메틸]-1,3-프로판디일 에스테르.

[41]

이 중에서도, 2-시아노에틸아크릴레이트, 2-시아노에톡시에틸 아크릴레이트, 아크릴로니트릴 및 에틸 (E)-3-(피리딘-2-일)-아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 특히 바람직하게 사용될 수 있다.

[42]

본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 작용기를 갖는 모노머는 작용기가 모노머에 포함되어 있음으로써, 작용기가 겔 폴리머 전해질 내의 겔 구조상에 안정적으로 고정되어 존재할 수 있다.

[43]

예를 들어, 시아노기와 아크릴레이트를 각각 겔 폴리머 전해질용 조성물(겔 전해액) 내에 첨가하여 중합하여 착물을 형성하는 경우, 착물 자체가 겔 폴리머 전해질용 조성물 내를 이동하여 음극에서 환원이 일어날 수 있으며, 금속이 석출될 수 있다. 그러나, 본 발명의 일 실시예와 같이, 작용기를 갖는 모노머로, 2-시아노에틸아크릴레이트를 사용할 경우, 시아노기가 상기 작용기를 갖는 모노머에 포함되어 있음으로써, 이 자체가 겔 구조내를 이동할 수 없게 될 수 있다.

[44]

즉, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 겔 폴리머 전해질용 조성물에 상기 작용기를 갖는 모노머를 사용하는 경우, 양극에서 용출된 금속이온이 음극에서 석출되는 일반 전해액을 사용한 경우와는 달리, 양극에서 용출된 금속이온과 결합하여 음극에서 금속이 석출되는 것을 경감시킬 수 있다. 이로써 리튬 이차 전지의 충방전 효율을 향상시킬 수 있고

양호한 사이클 특성을 나타낼 수 있다. 뿐만 아니라, 상기 작용기를 갖는 모노머를 포함하는 겔 폴리머 전해질용 조성물을 리튬 이차 전지에 적용할 경우 일반전압 및 고전압 영역 모두에서 용량 특성을 향상시킬 수 있다.

- [45] 본 명세서에서 사용되는 용어 “일반전압”은 리튬 이차 전지의 충전 전압이 3.0V 내지 4.3V 미만의 범위의 영역인 경우를 의미하고, 용어 “고전압”은 충전 전압이 4.3V 내지 5.0V 범위의 영역인 경우를 의미한다.
- [46]
- [47] 상기 작용기를 갖는 모노머는 겔 폴리머 전해질용 조성물 총 중량에 대해 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 5 중량%일 수 있다. 0.1 중량% 미만이면 겔화되기 어려워 겔 폴리머 전해질의 특성이 발현되기 어려울 수 있고, 10 중량%를 초과하면 모노머의 과량 함유로 인해 저항이 증가하여 전지 성능이 저하될 수 있다.
- [48] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물은 2 내지 6개의 아크릴레이트기를 갖는 모노머를 추가로 포함할 수 있고, 이 모노머는 분지형 모노머일 수 있다.
- [49] 상기 분지형 모노머는 예를 들어, 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [50] 상기 분지형 모노머는 겔 폴리머 전해질용 조성물 총 중량에 대해 0.1 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 5 중량%의 양으로 포함될 수 있다.
- [51] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 전해질용 조성물이 분지형 모노머를 추가하여 포함할 경우, 작용기를 갖는 모노머와 분지형 모노머를 혼합하여 30°C 내지 100°C의 온도 범위에서 2분 내지 12시간 동안 반응하여 중합성 모노머를 제조할 수 있다. 이때, 작용기를 갖는 모노머와 분지형 모노머의 함량비는 예를 들어 1:0.1 내지 10 중량비일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [52] 본 발명의 일 실시예에 따른 전해질용 조성물에 포함되는 상기 이온화 가능한 리튬염은 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 및 Li_4BO_8 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [53] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따라 사용되는 전해액 용매로는 리튬 이차 전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트 또는 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.
- [54] 그 중에서 대표적으로 환형 카보네이트, 선형 카보네이트 또는 이들의 혼합물인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다. 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌

카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 또한 상기 선행 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트(MPC) 및 에틸프로필 카보네이트(EPC)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [55] 특히, 상기 카보네이트계 전해액 용매 중 환형 카보네이트인 프로필렌 카보네이트 및 에틸렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해액 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 또는 디메틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 가지는 전해액을 만들 수 있어서 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [56] 또한, 상기 전해액 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [57] 본 발명에 있어서, 중합 개시제는 당 업계에 알려진 통상적인 중합 개시제가 사용될 수 있다.
- [58] 상기 중합 개시제의 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), AIBN(2,2'-Azobis(iso-butyronitrile)) 및 AMVN(2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile) 등의 아조 화합물류 등이 있으나, 이에 한정하지 않는다.
- [59] 상기 중합 개시제는 전지 내에서 열, 비제한적인 예로 30°C 내지 100°C의 열에 의해 분해되거나 상온(5°C 내지 30°C)에서 분해되어 라디칼을 형성하고, 자유라디칼 중합에 의해 중합성 모노머와 반응하여 겔 폴리머 전해질을 형성할 수 있다.
- [60] 또한, 상기 중합 개시제는 겔 폴리머 전해질용 조성물 총 중량에 대해 0.01 중량% 내지 2 중량%의 양으로 사용될 수 있다. 중합 개시제가 2 중량부를 초과하면 겔 폴리머 전해질용 조성물을 전지 내에 주입하는 도중 겔화가 너무 빨리 일어나거나 미반응 개시제가 남아 나중에 전지 성능에 악영향을 미치는

단점이 있고, 반대로 중합 개시제가 0.01 중량부 미만이면 겔화가 잘 이루어지지 않는 문제가 있다.

- [61] 본 발명의 일 실시예에 따른 겔 폴리머 전해질용 조성물은 상기 기재된 성분들 이외에, 당 업계에 알려진 기타 첨가제 등을 선택적으로 함유할 수 있다.
- [62] 본 발명의 일 실시예에 따르면 양극; 음극; 세퍼레이터; 및 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질은 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물을 중합시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지를 제공한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 겔 폴리머 전해질은 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 겔 폴리머 전해질용 조성물을 중합시켜 형성된 것이다. 예를 들면, 겔 폴리머 전해질은 이차 전지의 내부에서 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물을 *in-situ* 중합하여 형성될 수 있다.
- [63] 보다 바람직한 일 실시 형태를 들면, (a) 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재(介在)된 세퍼레이터로 이루어진 전극 조립체를 전지 케이스에 삽입하는 단계 및 (b) 상기 전지 케이스에 본 발명에 따른 겔 폴리머 전해질용 조성물을 주입한 후 중합시켜 겔 폴리머 전해질을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [64] 리튬 이차 전지 내 *in-situ* 중합 반응은 열 중합을 통해 진행될 수 있다. 이때, 중합 시간은 대략 2분 내지 12시간 정도 소요되며, 열 중합 온도는 30 내지 100°C 가 될 수 있다.
- [65] 이와 같은 중합 반응에 의한 겔화를 거치게 되면 겔 폴리머 전해질이 형성된다. 구체적으로는, 중합성 모노머가 중합 반응에 의해 서로 가교된 겔 폴리머가 형성되며, 전해질 염이 전해액 용매에 해리된 액체 전해액이 상기 형성된 겔 폴리머 내에 균일하게 함침될 수 있다.
- [66] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 리튬 이차 전지는 충전 전압이 3.0V 내지 5.0V 범위로, 일반전압 및 고전압 영역 모두에서 리튬 이차 전지의 용량 특성이 우수하다.
- [67] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 이차 전지의 전극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 전극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 전극을 제조할 수 있다.
- [68] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 양극에 있어서 양극 활물질은 일반전압 또는 고전압에 적용할 수 있고, 리튬을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션 할 수 있는 화합물이면 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [69] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지에 있어서, 일반전압에 적용될 수 있는 양극 활물질은, 예를 들면 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), 및 $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c]\text{O}_2$ ($0 < a, b, c \leq 1, a+b+c=1$)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 이러한

산화물 (oxide) 외에 황화물 (sulfide), 셀렌화물 (selenide) 및 할로겐화물 (halide) 등도 포함될 수 있다.

[70] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 리튬 이차 전지에 있어서, 고전압에 적용될 수 있는 양극 활물질은, 고용량 특성을 갖는 육박정계 층상 압염 구조, 올리빈 구조, 큐빅구조를 갖는 스피넬의 리튬 전이금속 산화물, 그 외에 V_2O_5 , TiS, MoS로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 복합 산화물을 포함할 수 있다. 더욱 구체적으로, 예를 들면 하기 화학식 1 내지 화학식 3의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다:

[71] <화학식 1>

[72] $Li[Li_xNi_aCo_bMn_c]O_2$ ($0 < x \leq 0.3$, $0.3 \leq c \leq 0.7$, $0 < a+b < 0.5$, $x+a+b+c=1$);

[73] <화학식 2>

[74] $LiMn_{2-x}M_xO_4$ (M=Ni, Co, Fe, P, S, Zr, Ti 및 Al로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소, $0 < x \leq 2$);

[75] <화학식 3>

[76] $Li_{1+a}Co_xM_{1-x}AX_4$ (M=Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X는 O, F, 및 N으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A는 P, S 또는 이들의 혼합 원소이고, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.5 \leq x \leq 1$ 임).

[77] 상기 양극 활물질은 바람직하게는 상기 화학식 1에서 $0.4 \leq c \leq 0.7$, $0.2 \leq a+b < 0.5$ 이고, $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCoPO_4$ 및 $LiFePO_4$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[78]

[79] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 음극 활물질로는 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[80] 상기 양극 및/또는 음극은 바인더와 용매, 필요에 따라 통상적으로 사용될 수 있는 도전제와 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 집전체에 도포하고 압축하여 음극을 제조할 수 있다.

[81] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),

폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부티렌 고무(SBR), 불소 고무, 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[82] 또한, 세퍼레이터로는 종래에 세퍼레이터로 사용된 통상적인 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 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[83] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치 (pouch)형 또는 코인 (coin)형 등이 될 수 있다.

[84] 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.

[85]

발명의 실시를 위한 형태

[86] 실시예

[87] 이하 실시예 및 실험예를 들어 더욱 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[88]

[89] 실시예 1

[90] <겔 폴리머 전해질용 조성물 제조>

[91] 에틸렌 카보네이트(EC) : 에틸메틸카보네이트(EMC) = 1:2(부피비)의 조성을 갖는 비수 전해액 용매에 LiPF_6 를 1M 농도가 되도록 용해하여 전해액을 준비하였다. 상기 전해액 100 중량부에 대해 중합성 모노머 5 중량부(2-시아노에틸 아크릴레이트 2.5 중량부 및 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 2.5 중량부를 혼용하여 사용) 및 중합 개시제로서 t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트 0.25 중량부를 첨가하여 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조하였다.

[92]

[93] <코인형 이차 전지의 제조>

[94] 양극 제조

[95] 양극 활물질로 LiCoO_2 94 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 3 중량%, 바인더로 PVdF 3 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 $20\mu\text{m}$ 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[96] 음극 제조

[97] 음극 활물질로 탄소 분말, 바인더로 PVdF, 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량% 및 1 중량%로 하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 $10\mu\text{m}$ 의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[98] 전지 제조

[99] 상기 양극, 음극 및 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 세퍼레이터를 이용하여 전지를 조립하였으며, 조립된 전지에 상기 제조된 겔 폴리머 전해질용 조성물을 주입한 후 80°C 로 2~30분간 가열하여 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[100]

[101] 실시예 2

[102] 실시예 1의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트 대신 2-시아노에톡시에틸 아크릴레이트를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[103]

[104] 실시예 3

[105] 실시예 1의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트 대신 아크릴로니트릴을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[106]

[107] 실시예 4

[108] 실시예 1의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트 대신 에틸 (E)-3-(피리딘-2-일)-아크릴레이트를 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[109]

[110] 실시예 5

[111] 실시예 1의 코인형 이차 전지의 제조에 있어서, 양극 활물질로 LiMn_2O_4 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ 3 : 7 중량비로 혼합된 혼합물을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[112]

[113] 실시예 6

[114] 실시예 1의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트 대신 2-시아노에톡시에틸 아크릴레이트를 사용하고, 코인형 이차 전지의 제조에 있어서 양극 활물질로 LiMn_2O_4 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33})\text{O}_2$ 3 : 7 중량비로 혼합된 혼합물을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[115]

[116] 실시예 7

[117] 실시예 1의 양극 제조에 있어서, 양극 활물질로 LiCoO_2 대신 $\text{Li}[\text{Li}_{0.29}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.46}]\text{O}_2$ 을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[118]

[119] 실시예 8

[120] 실시예 1의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트 대신 2-시아노에톡시에틸 아크릴레이트를 사용하고, 양극 제조에 있어서, 양극 활물질로 LiCoO_2 대신 $\text{Li}[\text{Li}_{0.29}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.46}]\text{O}_2$ 을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[121]

[122] 실시예 9

[123] 실시예 1의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트 대신 아크릴로니트릴을 사용하고, 양극 제조에 있어서, 양극 활물질로 LiCoO_2 대신 $\text{Li}[\text{Li}_{0.29}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.46}]\text{O}_2$ 을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[124]

[125] 실시예 10

[126] 실시예 1의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트 대신 에틸 (E)-3-(피리딘-2-일)-아크릴레이트를 사용하고, 양극 제조에 있어서, 양극 활물질로 LiCoO_2 대신 $\text{Li}[\text{Li}_{0.29}\text{Ni}_{0.14}\text{Co}_{0.11}\text{Mn}_{0.46}]\text{O}_2$ 을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[127]

[128] 비교예 1

[129] 실시예 1의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 중합성 모노머와 중합 개시제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[130]

[131] 비교예 2

[132] 실시예 1의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트 2.5 중량부 및 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 2.5

중량부를 혼용하여 제조된 중합성 모노머 5 중량부를 사용하는 대신 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 5 중량부를 단독 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[133]

[134] **비교예 3**

[135] 실시예 1의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트 2.5 중량부 및 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 2.5 중량부를 혼용하여 제조된 중합성 모노머 5 중량부를 사용하는 대신 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 5 중량부를 단독 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[136]

[137] **비교예 4**

[138] 실시예 5의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 중합성 모노머와 중합 개시제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[139]

[140] **비교예 5**

[141] 실시예 5의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트 2.5 중량부 및 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 2.5 중량부를 혼용하여 제조된 중합성 모노머 5 중량부를 사용하는 대신 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 5 중량부를 단독 사용한 것을 제외하고는, 실시예 5와 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[142]

[143] **비교예 6**

[144] 실시예 7의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 중합성 모노머와 중합 개시제를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[145]

[146] **비교예 7**

[147] 실시예 7의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트 2.5 중량부 및 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 2.5 중량부를 혼용하여 제조된 중합성 모노머 5 중량부를 사용하는 대신 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 5 중량부를 단독 사용한 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[148]

[149] **비교예 8**

[150] 실시예 7의 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조에 있어서, 2-시아노에틸 아크릴레이트 2.5 중량부 및 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트 2.5

중량부를 혼용하여 제조된 중합성 모노머 5 중량부를 사용하는 대신 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 5 중량부를 단독 사용한 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일한 방법으로 코인형 이차 전지를 제조하였다.

[151]

[152] **실험예 1 : 용량 특성 1**

[153] 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차 전지(전지용량 5.5mAh)를 55°C에서 0.7C의 정전류 4.2V가 될때까지 충전하고, 이후 4.2V의 정전압으로 충전하여 충전전류가 0.275mA가 되면 충전을 종료하였다. 이후 10분간 방치한 다음 0.5 C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하였다. 상기 충방전을 100 사이클 행한 후 전지 용량을 측정하여 도 3에 나타내었다.

[154] 구체적으로, 도 3에 나타난 바와 같이 5회째 사이클 미만에서는 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3의 용량이 유사하였으나, 약 20회째 사이클 이후 비교예 1 내지 3은 용량이 급격히 감소하는 반면, 실시예 1 내지 4는 20회째 사이클까지 용량 변화가 거의 없었다. 또한, 실시예 1 내지 4는 100회째 사이클까지도 용량 변화 기울기가 완만한 편으로 비교예 1 내지 3에 비해 2 내지 3배 이상의 용량 특성을 보였다.

[155] 따라서, 실시예 1 내지 4에서 제조된 전지의 100 사이클 진행 후 방전 용량은 비교예 1 내지 3에서 제조된 전지에 비해 크게 향상되었음을 알 수 있다.

[156]

[157] **실험예 2 : 용량 특성 2**

[158] 실시예 5와 6, 및 비교예 4 와 5에서 제조된 리튬 이차 전지(전지용량 2.5mAh)를 45°C에서 0.7C의 정전류 4.2V가 될때까지 충전하고, 이후 4.2V의 정전압으로 충전하여 충전전류가 0.125mA가 되면 충전을 종료하였다. 이후 10분간 방치한 다음 0.5 C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하였다. 상기 충방전을 100 사이클 행한 후 전지 용량을 측정하여 도 4에 나타내었다.

[159] 구체적으로, 도 4에 나타난 바와 같이 50회째 사이클 미만까지는 실시예 5와 6 및 비교예 4와 5의 용량이 거의 유사하였으나, 약 60회째 사이클 이후 비교예 4와 5는 용량이 감소하기 시작하여 80회째에서는 급격히 감소하였다. 반면, 실시예 5와 6은 100회째 사이클까지도 용량 변화 기울기가 거의 그대로 유지되었고, 100회째에는 실시예 5와 6이 비교예 4와 5에 비해 2 내지 3배 이상의 용량 특성을 보였다.

[160] 따라서, 실시예 5와 6에서 제조된 전지의 100 사이클 진행 후 방전 용량은 비교예 4와 5에서 제조된 전지에 비해 크게 향상되었음을 알 수 있다.

[161]

[162] **실험예 3 : 용량 특성 3 (고전압)**

[163] 실시예 7 내지 10, 및 비교예 6 내지 8에서 제조된 리튬 이차 전지(전지용량 4.3mAh)를 55°C에서 0.7C의 정전류 4.3V가 될 때까지 충전하고, 이후 4.3V의 정전압으로 충전하여 충전전류가 0.215mA가 되면 충전을 종료하였다. 이후

10분간 방치한 다음 0.5C의 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전하였다. 상기 충방전을 40 사이클 행한 후 전지 용량을 측정하여 도 5에 나타내었다.

[164] 구체적으로 도 5를 참조로 살펴보면, 약 5회째 사이클 미만에서는 실시예 7 내지 10, 및 비교예 6 내지 8의 용량이 유사하였으나, 약 5회째 사이클 이후 비교예 6은 용량이 급격히 감소하였고, 비교예 7은 30회째 사이클 이후부터, 비교예 8은 20회째 사이클 이후부터 급격히 감소하였다. 반면 실시예 7 내지 10은 비교예 6 내지 8에 비해 40회째 사이클까지 용량 변화가 완만하였고, 특히 2-시아노에톡시에틸 아크릴레이트 및 아크릴로니트릴을 사용한 실시예 8 및 9의 경우 40회째 사이클까지 고전압에서도 용량 변화가 거의 없었으며, 비교예 6 내지 8에 비해 2배 내지 4배 이상의 용량 특성을 보였다.

[165] 따라서, 실시예 7 내지 10에서 제조된 전지를 4.3V의 고전압에서 충전하여 40 사이클 진행 후의 방전 용량은 비교예 6 내지 8에서 제조된 이차전지에 비해 크게 향상되었음을 알 수 있다.

[166]

산업상 이용가능성

[167] 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물은 리튬 이차 전지에 적용할 경우, 양극에서 용출된 금속이온이 음극으로 이동하는 것을 막거나 이동 속도를 저하시켜 음극에서 금속이 석출되는 것을 경감시킴으로써, 전지의 수명을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 일반전압 및 고전압 영역 모두에서 전지의 용량 특성을 향상시킬 수 있으므로, 이차전지에 유용하게 사용될 수 있다.

청구범위

[청구항 1]

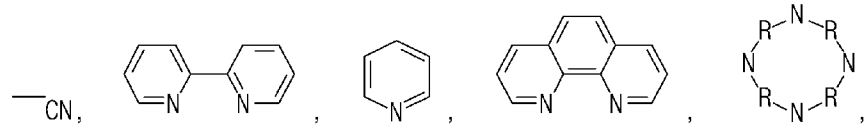
- i) 전해액 용매,
- ii) 이온화 가능한 리튬염,
- iii) 중합 개시제; 및
- iv) 금속이온과 결합할 수 있는 작용기를 갖는 모노머를 포함하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

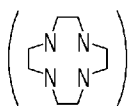
[청구항 2]

제 1 항에 있어서,
상기 작용기를 갖는 모노머는 아크릴로니트릴 또는 아크릴레이트계 모노머인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 3]

제 1 항에 있어서,
상기 작용기는 C₁ 내지 C₅인 알킬 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된



및  로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들

중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 4]

제 1 항에 있어서,
상기 작용기를 갖는 모노머는 하기 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물:

- (1) 2-시아노에틸아크릴레이트;
- (2) 2-시아노에톡시에틸 아크릴레이트;
- (3) 아크릴로니트릴;
- (4) 에틸 (E)-3-(피리딘-2-일)-아크릴레이트;
- (5) 에틸 (E)-3-(4-피리딘일)-2-프로페논염;
- (6) 2-프로펜산, 3,3'-[2,2'-바이피리딘]-4,4'-디일비스-, 디에틸 에스테르;
- (7) 2-프로펜산, 2-[2,2'-바이피리딘]-6-일에틸 에스테르;
- (8) 2-프로펜산, 2-[2,2'-바이피리딘]-5-일에틸 에스테르;
- (9) 2-프로펜산, 2-[2,2'-바이피리딘]-4-일에틸 에스테르;
- (10) 2-프로펜산, 1,1'-[[2,2'-바이피리딘]-4,4'-디일비스(메틸렌)]

에스테르;

(11) 2-프로펜산, 1,10-페난트롤린-2,9-디일비스(메틸렌) 에스테르;

(12) 2-프로펜산, 3-(1,10-페난트롤린-2-일)-, 페닐메틸 에스테르; 및

(13) 2-프로펜산,

2-[[[(1-옥소-2-프로페닐)옥시]메틸]-2-[(1,10-페난트롤린-5-일메톡시)메틸]-1,3-프로판디일 에스테르.

[청구항 5]

제 1 항에 있어서,

상기 조성물은 2 내지 6개의 아크릴레이트기를 갖는 모노머를 추가로 포함하고, 상기 모노머는 분지형 모노머인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 6]

제 5 항에 있어서,

상기 분지형 모노머는 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 7]

제 1 항에 있어서,

상기 작용기를 갖는 모노머는 조성물 총 중량에 대해 0.1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 8]

제 5 항에 있어서,

상기 분지형 모노머는 조성물 총 중량에 대해 0.1 중량% 내지 10 중량%의 양으로 포함되는 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 9]

제 5 항에 있어서,

상기 작용기를 갖는 모노머와 상기 분지형 모노머의 함량비는 1:0.1 내지 10 중량비인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 10]

제 1 항에 있어서,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 및 LiC_4BO_8 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 11]

제 1 항에 있어서,

상기 전해액 용매는 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 12]

제 11 항에 있어서,

상기 선형 카보네이트는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트,

디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하고, 상기 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 및 이들의 할로젠화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 13]

양극; 음극; 세퍼레이터; 및 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질은 제 1 항의 겔 폴리머 전해질용 조성물을 중합시켜 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

[청구항 14]

제 13 항에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물은 2 내지 6개의 아크릴레이트기를 갖는 모노머를 추가로 포함하고, 상기 모노머는 분지형 모노머인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

[청구항 15]

제 14 항에 있어서, 상기 분지형 모노머는 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트 및 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

[청구항 16]

제 13 항에 있어서, 상기 리튬 이차 전지의 충전 전압은 3.0V 내지 5.0V인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

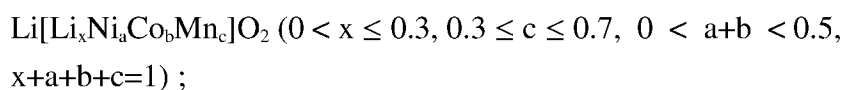
[청구항 17]

제 16 항에 있어서, 상기 리튬 이차 전지의 충전 전압은 4.3V 내지 5.0V인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

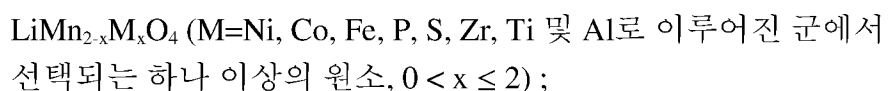
[청구항 18]

제 17 항에 있어서, 상기 양극용 양극 활물질은 하기 화학식 1 내지 화학식 3의 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지:

<화학식 1>



<화학식 2>



<화학식 3>

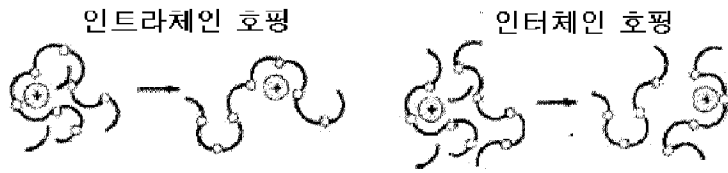
$\text{Li}_{1+a}\text{Co}_x\text{M}_{1-x}\text{AX}_4$ ($\text{M}=\text{Al}, \text{Mg}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ti}, \text{Ga}, \text{Cu}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Zr}, \text{Ce}, \text{In}, \text{Zn}$ 및 Y 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이고, X 는 O, F , 및 N 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며, A 는 P, S 또는 이들의 혼합 원소이고, $0 \leq a \leq 0.2$, $0.5 \leq x \leq 1$ 임).

[청구항 19]

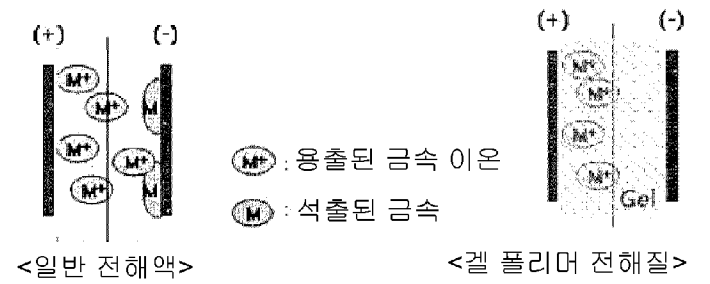
제 16 항에 있어서,

상기 양극용 양극 활물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), 및 $\text{Li}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c]\text{O}_2$ ($0 < a, b, c \leq 1, a+b+c=1$)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

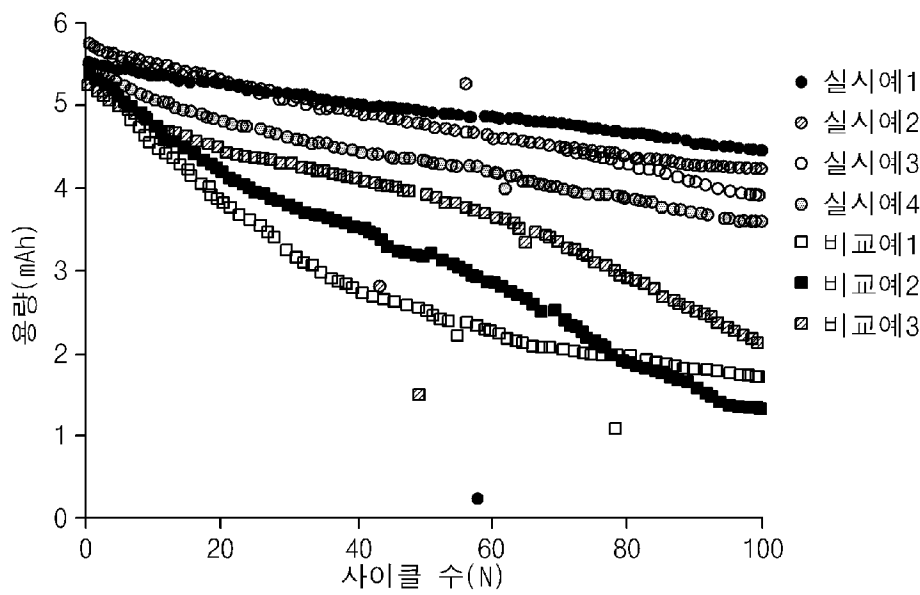
[Fig. 1]



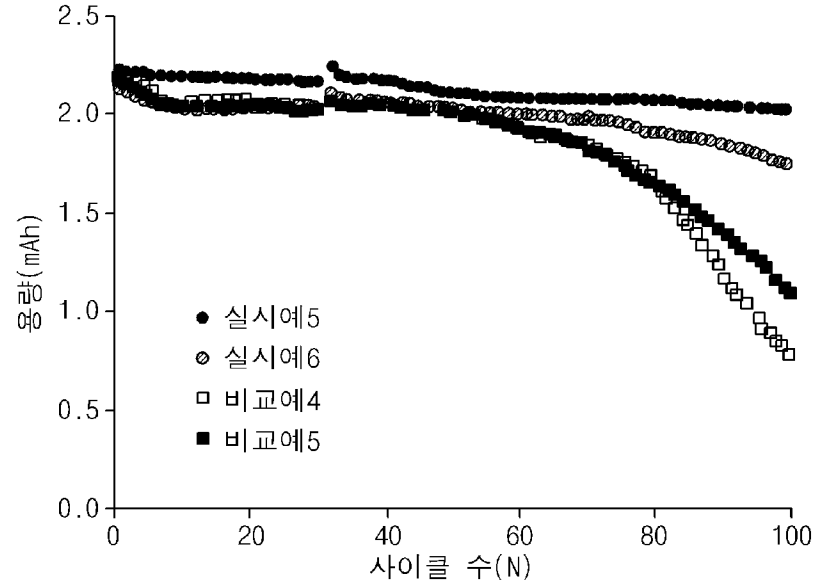
[Fig. 2]



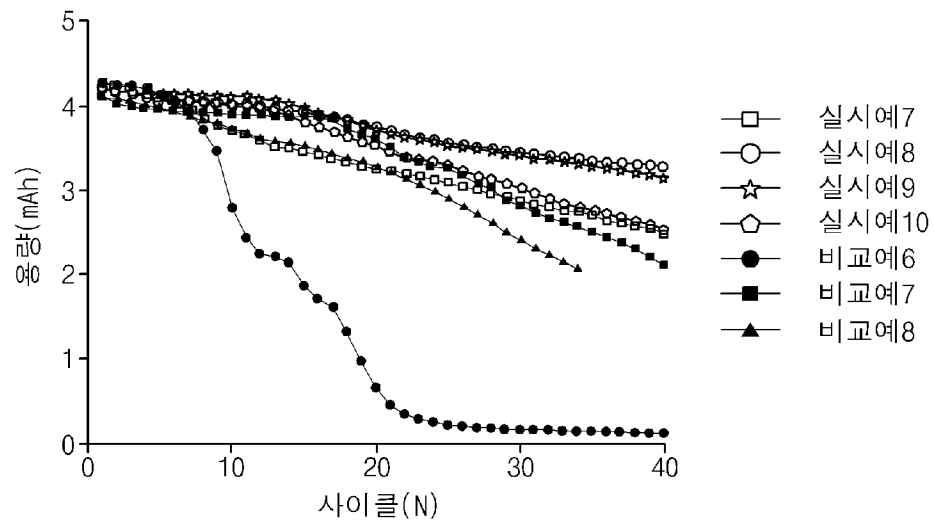
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/000793

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0565; H01M 10/40; H01M 10/05; B82B 3/00; H01M 4/50; G02F 1/15; H01M 10/052; C09K 9/02; H01M 10/0569; H01M 4/525; H01M 4/505

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: gel polymer, electrolyte, acrylonitrile, acrylate, lithium secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2005-0271939 A1 (XU, Y. et al.) 08 December 2005 See abstract, paragraphs [0023]-[0024], [0028] and claims 1-2, 5, 7, 10.	1-19
A	KR 10-2007-0063772 A (LG CHEM. LTD.) 20 June 2007 See abstract and claims 1, 5, 7-8.	1-19
A	KR 10-2006-0045803 A (LG CHEM. LTD.) 17 May 2006 See abstract and claims 1-2, 4-6, 8-9.	1-19
A	US 2007-0099090 A (OH, J. S. et al.) 03 May 2007 See abstract and claims 1, 3, 6-9.	1-19
A	KR 10-2008-0058197 A (LG CHEM. LTD.) 25 June 2008 See abstract and claim 1.	1-19

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 MAY 2014 (13.05.2014)

Date of mailing of the international search report

13 MAY 2014 (13.05.2014)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/000793

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2005-0271939 A1	08/12/2005	NONE	
KR 10-2007-0063772 A	20/06/2007	KR 10-0821833 B1	11/04/2008
KR 10-2006-0045803 A	17/05/2006	AU 2005-248272 A1	08/12/2005
		AU 2005-248272 B2	08/05/2008
		CN 1934212 A	21/03/2007
		CN 1934212 B	22/12/2010
		CN 1934212 C0	21/03/2007
		EP 1737924 A1	03/01/2007
		JP 2007-529781 A	25/10/2007
		TW 1320428 A	11/02/2010
		TW 1320428 B	11/02/2010
		US 2005-0231785 A1	20/10/2005
		US 7411716 B2	12/08/2008
		WO 2005-116161 A1	08/12/2005
US 2007-0099090 A1	03/05/2007	CN 101297434 A	29/10/2008
		CN 101297434 B	26/05/2010
		DE 602006016980 D1	28/10/2010
		EP 1952477 A1	06/08/2008
		EP 1952477 A4	01/04/2009
		EP 1952477 B1	15/09/2010
		JP 2009-512156 A	19/03/2009
		JP 5031755 B2	26/09/2012
		KR 10-0804981 B1	20/02/2008
		KR 10-2007-0045975 A	02/05/2007
		WO 2007-049922 A1	03/05/2007
KR 10-2008-0058197 A	25/06/2008	CN 101563808 A	21/10/2009
		EP 2108208 A1	14/10/2009
		EP 2108208 B1	30/05/2012
		JP 2010-514134 A	30/04/2010
		JP 2013-175475 A	05/09/2013
		JP 5349324 B2	20/11/2013
		US 2011-0256456 A1	20/10/2011
		WO 2008-075867 A1	26/06/2008

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 H01M 10/0565; H01M 10/40; H01M 10/05; B82B 3/00; H01M 4/50; G02F 1/15; H01M 10/052; C09K 9/02; H01M 10/0569; H01M 4/525; H01M 4/505

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 겔 폴리머, 전해질, 아크릴로니트릴, 아크릴레이트, 리튬이차전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	US 2005-0271939 A1 (XU, Y. 외) 2005.12.08 요약, 단락 [0023]-[0024], [0028] 및 청구항 1-2, 5, 7, 10 참조.	1-19
A	KR 10-2007-0063772 A (주식회사 엘지화학) 2007.06.20 요약 및 청구항 1, 5, 7-8 참조.	1-19
A	KR 10-2006-0045803 A (주식회사 엘지화학) 2006.05.17 요약 및 청구항 1-2, 4-6, 8-9 참조.	1-19
A	US 2007-0099090 A (OH, J. S. 외) 2007.05.03 요약 및 청구항 1, 3, 6-9 참조.	1-19
A	KR 10-2008-0058197 A (주식회사 엘지화학) 2008.06.25 요약 및 청구항 1 참조.	1-19

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2014년 05월 13일 (13.05.2014)	국제조사보고서 발송일 2014년 05월 13일 (13.05.2014)
--	---

ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (문산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-472-7140	심사관 이동욱 전화번호 +82-42-481-8163
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2005-0271939 A1	2005/12/08	없음	
KR 10-2007-0063772 A	2007/06/20	KR 10-0821833 B1	2008/04/11
KR 10-2006-0045803 A	2006/05/17	AU 2005-248272 A1	2005/12/08
		AU 2005-248272 B2	2008/05/08
		CN 1934212 A	2007/03/21
		CN 1934212 B	2010/12/22
		CN 1934212 C0	2007/03/21
		EP 1737924 A1	2007/01/03
		JP 2007-529781 A	2007/10/25
		TW I320428 A	2010/02/11
		TW I320428 B	2010/02/11
		US 2005-0231785 A1	2005/10/20
		US 7411716 B2	2008/08/12
		WO 2005-116161 A1	2005/12/08
US 2007-0099090 A1	2007/05/03	CN 101297434 A	2008/10/29
		CN 101297434 B	2010/05/26
		DE 602006016980 D1	2010/10/28
		EP 1952477 A1	2008/08/06
		EP 1952477 A4	2009/04/01
		EP 1952477 B1	2010/09/15
		JP 2009-512156 A	2009/03/19
		JP 5031755 B2	2012/09/26
		KR 10-0804981 B1	2008/02/20
		KR 10-2007-0045975 A	2007/05/02
		WO 2007-049922 A1	2007/05/03
KR 10-2008-0058197 A	2008/06/25	CN 101563808 A	2009/10/21
		EP 2108208 A1	2009/10/14
		EP 2108208 B1	2012/05/30
		JP 2010-514134 A	2010/04/30
		JP 2013-175475 A	2013/09/05
		JP 5349324 B2	2013/11/20
		US 2011-0256456 A1	2011/10/20
		WO 2008-075867 A1	2008/06/26