



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년03월15일
(11) 등록번호 10-2227811
(24) 등록일자 2021년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0567 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0132195
(22) 출원일자 2018년10월31일
심사청구일자 2019년05월15일
(65) 공개번호 10-2019-0050709
(43) 공개일자 2019년05월13일
(30) 우선권주장
1020170146223 2017년11월03일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020160040128 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
오정우
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
안경호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 구체적으로 리튬염, 유기용매 및 본 명세서에 기재된 화학식 1로 표시되는 올리고머 또는 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래의 폴리머를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함함으로써 리튬 금속과의 반응성을 억제하여 제반 성능을 향상시킨 리튬 이차전지에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 2300/0025 (2013.01)

H01M 2300/0085 (2013.01)

(72) 발명자

한준혁

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

이철행

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
내

명세서

청구범위

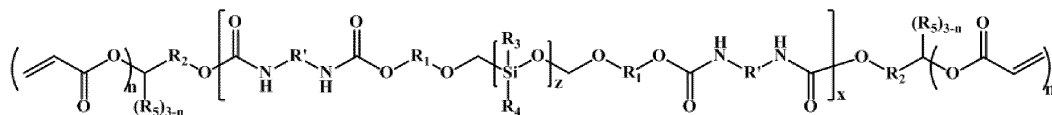
청구항 1

리튬염,

유기용매 및

하기 화학식 1로 표시되는 올리고머 또는 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래의 폴리머를 포함하는 것인 리튬 이차전지용 전해질:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

R₅는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

R'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,

상기 지방족 탄화수소기는 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬렌기, 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알케닐렌기 및 탄소수 1 내지 3의 알킬기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로사이클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 지방족 탄화수소기를 포함하고,

상기 방향족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기로부터 선택된 적어도 하나를 포함하며,

z 및 x는 반복단위 수이며,

z는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

x는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이며,

n은 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

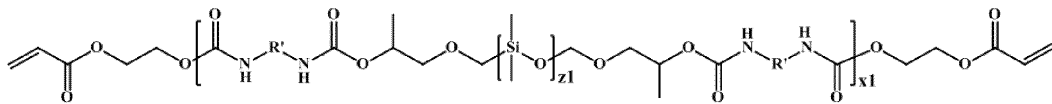
삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 1a 및 1b로 표시되는 올리고머들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것인 리튬 이차전지용 전해질:

[화학식 1a]



상기 화학식 1a에서,

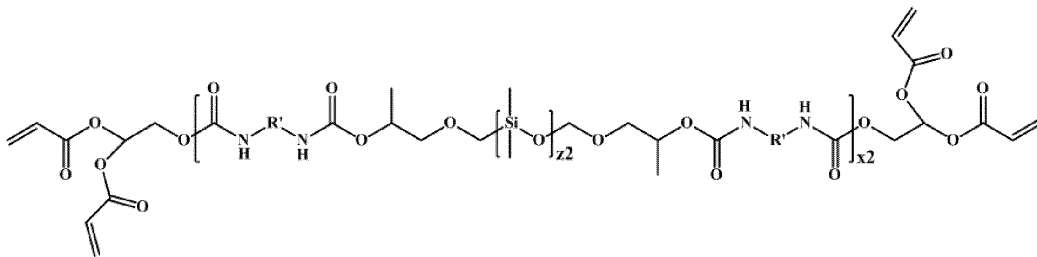
R'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,

z1 및 x1는 반복단위 수이며,

z1는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

x1는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이다.

[화학식 1b]



상기 화학식 1b에서,

R'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,

z2 및 x2는 반복단위 수이며,

z2는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

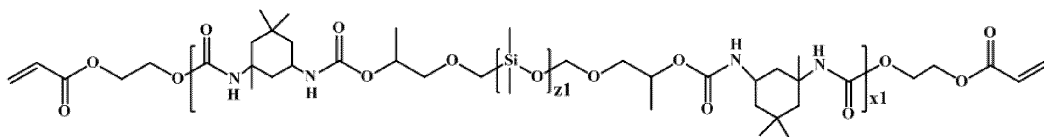
x2는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이다.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 1a-1 및 1b-1로 표시되는 올리고머들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나인 것인 리튬 이차전지용 전해질:

[화학식 1a-1]



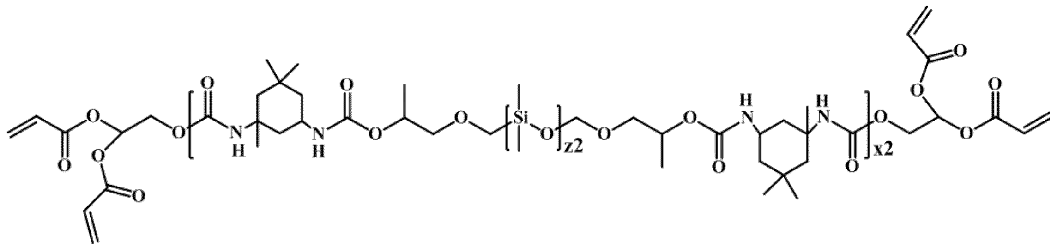
상기 화학식 1a-1에서,

z1 및 x1는 반복단위 수이며,

z1는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

x1는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이다.

[화학식 1b-1]



상기 화학식 1b-1에서,

z_2 및 x_2 는 반복단위 수이며,

z_2 는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

x_2 는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이다.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해질은 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하는 액체 전해질인 것인 리튬 이차전지용 전해질.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 리튬 이차전지용 전해질 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 전해질.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 리튬 이차전지용 전해질 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 25 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 전해질.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해질은 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래의 폴리머를 포함하는 겔 폴리머 전해질인 것인 리튬 이차전지용 전해질.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래의 폴리머는 중합개시제 존재하에서 화학식 1로 표시되는 올리고머가 중합하여 3차원 구조로 형성된 매트릭스 폴리머인 것인 리튬 이차전지용 전해질.

청구항 11

청구항 9에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머는 리튬 이차전지용 전해질 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 전해질.

청구항 12

청구항 9에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머는 리튬 이차전지용 전해질 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 25 중량%로 포함되는 것인 리튬 이차전지용 전해질.

청구항 13

양극, 음극, 분리막 및 청구항 1의 리튬 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해질은 액체 전해질인 것인 리튬 이차전지.

청구항 15

청구항 13에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해질은 겔 폴리머 전해질인 것인 리튬 이차전지.

청구항 16

청구항 13에 있어서,

상기 음극은 금속 또는 준금속 박막을 단독으로 사용한 메탈 전극이거나, 또는 음극 집전체 상에 상기 금속 또는 준금속 박막이 적층된 구조로 이루어진 것인 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 특히, 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차에까지 그 적용분야가 확대되면서, 에너지 저장 기술을 개발하기 위한 연구와 노력이 점점 구체화되고 있다.

[0003] 전기화학소자는 이러한 에너지 저장 기술 분야 중에서 가장 주목받고 있는 분야이며, 그 중에서도 충방전이 가능한 리튬 이차전지에 대한 관심이 대두되고 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 양극 활물질 및 음극 활물질을 적당한 두께로 집전체에 도포하거나, 또는 활물질 자체를 적당

[0024] z는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

[0025] x는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이며,

[0026] n은 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

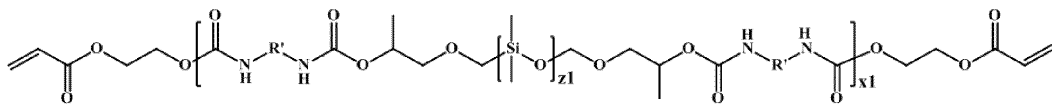
[0028] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 R'의 지방족 탄화수소기는 (a) 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알케닐렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로사이클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환족 탄화수소기 및 (b) 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 선형 탄화수소기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 지방족 탄화수소기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함하고,

[0029] 상기 R'의 방향족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0031] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 R'의 지방족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알케닐렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로사이클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환족 탄화수소기를 포함할 수 있다.

[0033] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 1a 및 1b로 표시되는 올리고머들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0034] [화학식 1a]



[0035]

[0036] 상기 화학식 1a에서,

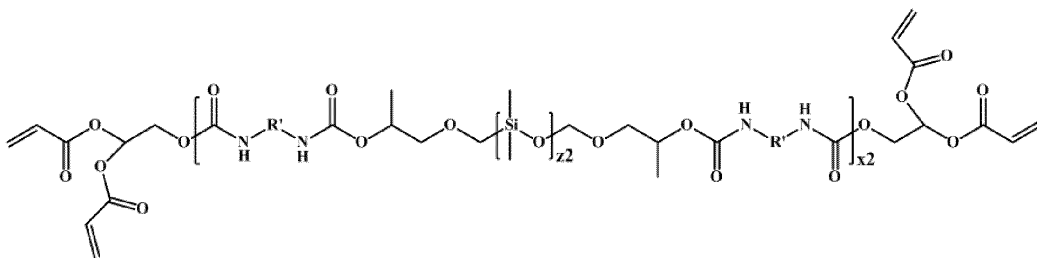
[0037] R'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,

[0038] z1 및 x1는 반복단위 수이며,

[0039] z1는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

[0040] x1는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이다.

[0042] [화학식 1b]



[0043]

[0044] 상기 화학식 1b에서,

[0045] R'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,

[0046] z2 및 x2는 반복단위 수이며,

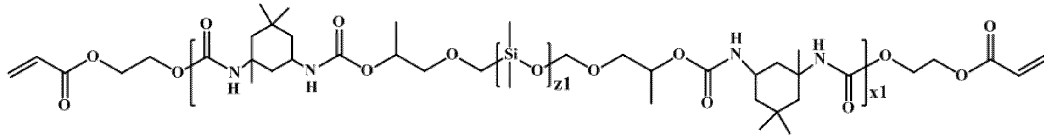
[0047] z2는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

[0048] x2는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이다.

[0050] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 1a-1 및 1b-1로 표시되는 올리고머들로 이

루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0051] [화학식 1a-1]



[0052]

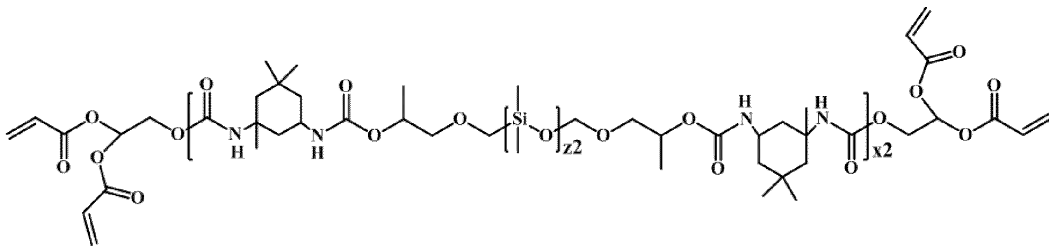
[0053] 상기 화학식 1a-1에서,

[0054] z1 및 x1는 반복단위 수이며,

[0055] z1는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

[0056] x1는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이다.

[0058] [화학식 1b-1]



[0059]

[0060] 상기 화학식 1b-1에서,

[0061] z2 및 x2는 반복단위 수이며,

[0062] z2는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

[0063] x2는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이다.

[0065] 상기 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질은 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하는 액체 전해질일 수 있다.

[0066] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 리튬 이차전지용 전해질 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%, 구체적으로 0.5 중량% 내지 25 중량%로 포함될 수 있다.

[0068] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질은 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래의 폴리머를 포함하는 겔 폴리머 전해질일 수 있다.

[0069] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래의 폴리머는 중합개시제 존재하에서 화학식 1로 표시되는 올리고머가 중합하여 3차원 구조로 형성된 매트릭스 폴리머일 수 있다.

[0070] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래의 폴리머는 리튬 이차전지용 전해질 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%, 구체적으로 0.5 중량% 내지 25 중량%로 포함될 수 있다.

[0072] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0073] 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

[0074] 이때, 상기 리튬 이차전지용 전해질은 액체 전해질 또는 겔 폴리머 전해질일 수 있다.

발명의 효과

[0075] 본 발명에 따르면 친수성 및 소수성 관능기를 가지는 올리고머 또는 이러한 올리고머 유래의 폴리머를 포함함으로써, 전극 표면과의 표면장력을 낮춰 젖음성이 향상되고, 전해액과 전극의 부반응을 반응을 억제할 수 있는 리튬 이차전지용 전해질을 제조할 수 있다. 또한, 이를 포함함으로써, 전극의 계면저항 증가를 억제하여 평균 전압 강하를 방지할 수 있고, 이로 인해 충방전 효율이 향상된 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

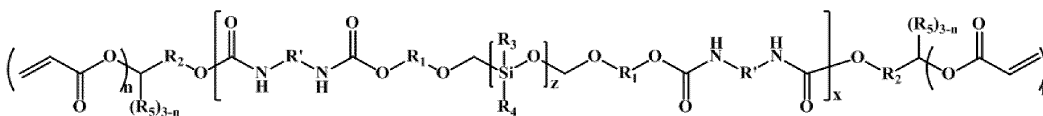
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0076] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0077] 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.
- [0078] 한편, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0079] 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] 본 명세서에서, "%"는 명시적인 다른 표시가 없는 한 중량%를 의미한다.
- [0081] 본 명세서 내에서 "탄소수 a 내지 b"의 기재에 있어서, "a" 및 "b"는 구체적인 작용기에 포함되는 탄소 원자의 개수를 의미한다. 즉, 상기 작용기는 "a" 내지 "b" 개의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 3의 알킬기"는 1 내지 3 개의 탄소 원자를 포함하는 알킬기, 즉 -CH₃, -CH₂CH₃, -CH₂CH₂CH₃ 또는 -CH₂(CH₂)CH₃ 을 의미한다.
- [0082] 본 명세서에서, 상기 "아릴렌기"란 방향족 탄화수소에서 수소 원자가 떨어진 형태의 작용기를 의미한다. 일 구현예에서 상기 아릴렌기는 페닐렌기, 바이페닐릴렌기, 터페닐릴렌기, 나프틸렌기, 또는 페난트릴렌기 등을 포함하나, 이들로 한정되지 않으며, 이들 각각은 다른 구현예에서 선택적으로 치환될 수 있다.
- [0083] 또한, 본 명세서에서 "헤테로"란 별도의 정의가 없는 한, 하나의 작용기 내에 N, O, S, 또는 P로 이루어진 군에서 선택되는 헤테로 원자를 적어도 한 개를 함유하고, 나머지는 탄소인 것을 의미한다.
- [0084] 또한, 본 명세서 전반에서 "헤테로사이클로알킬렌기"란 탄소수 2 내지 20으로 이루어진 고리 화합물 내에 탄소 대신 N, O, S, 또는 P의 헤테로 원자가 적어도 하나 이상 존재하는 것을 의미한다.
- [0085] 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 3의 알킬기로 치환된 것을 의미한다.

[0087] 리튬 이차전지용 전해질

[0088] 구체적으로, 본 발명의 일 실시예에서는 리튬염; 유기용매; 및 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머 또는 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머;를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질을 제공할 수 있다.

[0089] [화학식 1]



- [0090] 상기 화학식 1에서,
- [0091] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,
- [0092] R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,
- [0093] R₅는 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,
- [0094] R'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,
- [0095] z 및 x 는 반복단위 수이며,
- [0096] z는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,
- [0097] x는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이며,

- [0099] n은 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.
- [0100] 구체적으로, 상기 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질은 리튬염, 유기용매, 및 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하는 액체 전해질일 수 있다.
- [0101] 또한, 상기 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질은 리튬염, 유기용매, 및 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머를 포함하는 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질일 수 있다.
- [0103] (1) 리튬 이차전지용 액체 전해질
- [0104] 본 발명의 일 실시예에서는 리튬염, 유기용매, 및 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질을 제공한다.
- [0105] 이때, 상기 리튬 이차전지용 전해질은 액체 전해질일 수 있다.
- [0107] (1-1) 리튬염
- [0108] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질에 사용되는 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어 상기 리튬염의 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , $AlCl_4^-$, PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $BF_2C_2O_4^-$, $BC_4O_8^-$, $PF_4C_2O_4^-$, $PF_2C_4O_8^-$, $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $C_4F_9SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 들 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCH₃CO₂, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, LiAlO₄, 및 LiCH₃SO₃으로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있고, 이들 외에도 리튬 이차전지의 전해액에 통상적으로 사용되는 LiBETI (lithium bisperfluoroethanesulfonimide, LiN(SO₂C₂F₅)₂), LiFSI (lithium fluorosulfonyl imide, LiN(SO₂F)₂), 및 LiTFSI (lithium (bis)trifluoromethanesulfonimide, LiN(SO₂CF₃)₂)로 나타내는 리튬 이미드염과 같은 리튬염을 제한 없이 사용할 수 있다. 구체적으로 리튬염은 LiPF₆, LiBF₄, LiCH₃CO₂, LiCF₃CO₂, LiCH₃SO₃, LiFSI, LiTFSI 및 LiN(C₂F₅SO₂)₂으로 이루어진 군으로부터 선택된 단일물 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0109] 상기 리튬염은 통상적으로 사용 가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 구체적으로 전해질 내에 0.1 M 내지 3M, 구체적으로 0.8M 내지 2.5M로 포함될 수 있다. 만약, 상기 리튬염의 농도가 3M을 초과하는 경우 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온 이동 효과가 저하될 수 있다.
- [0111] (1-2) 유기용매
- [0112] 상기 유기용매는 환형 카보네이트계 유기용매, 선형 카보네이트계 유기용매, 선형 에스테르계 유기용매 및 환형 에스테르계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함할 수 있다.
- [0113] 구체적으로, 상기 유기용매로는 환형 카보네이트계 유기용매 및 선형 카보네이트계 유기용매를 포함할 수 있다.
- [0114] 상기 환형 카보네이트계 유기용매는 그 구체적인 예로 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트 및 비닐렌 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 들 수 있으며, 이 중에서도 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키는 에틸렌 카보네이트를 포함할 수 있다.
- [0115] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 유기용매로서, 그 대표적인 예로 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0116] 또한, 상기 유기용매는 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 제조하기 위하여, 선형 에스테르계 유기용매 및/또는 환형 에스테르계 유기용매를 더 포함할 수도 있다.

[0117] 이러한 선형 에스테르계 유기용매는 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0118] 또한, 상기 환형 에스테르계 유기용매로는 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0119] 또한, 상기 유기용매는 필요에 따라 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 유기용매를 제한 없이 추가하여 사용할 수 있다. 예를 들면, 에테르계 유기용매 및 니트릴계 유기용매 중 적어도 하나 이상의 유기용매를 추가로 포함할 수도 있다.

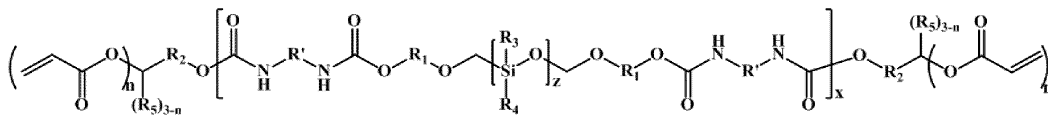
[0120] 상기 에테르계 유기용매로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0121] 상기 니트릴계 유기용매는 예를 들면, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵타니트릴, 사이클로펜탄 카보니트릴, 사이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0123] (1-3) 화학식 1로 표시되는 화합물

[0124] 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함할 수 있다.

[0125] [화학식 1]



[0126]

[0127] 상기 화학식 1에서,

[0128] R₁ 및 R₂는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이고,

[0129] R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 3의 알킬기이고,

[0130] R₅는 수소 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

[0131] R'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,

[0132] z 및 x 는 반복단위 수이며,

[0133] z는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

[0134] x는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이며,

[0135] n은 1 내지 3 중 어느 하나의 정수이다.

[0137] 이때, 상기 화학식 1에서, 상기 R'의 지방족 탄화수소기는 (a) 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알케닐렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로사이클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환족 탄화수소기 및 (b) 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 알킬닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 선형 탄화수소기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0138] 또한, 상기 R'의 방향족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0139] 구체적으로, 상기 화학식 1에서, 상기 R'의 지방족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 사이클로알케닐렌기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로사이클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 치환족 탄화수소기를 포함할 수

있다.

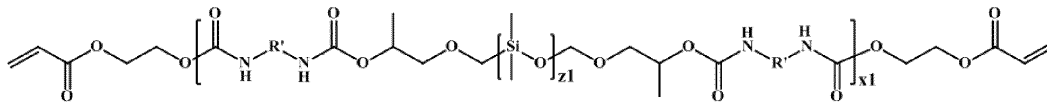
[0141] 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 양 말단에 자체적으로 가교 결합을 형성할 수 있는 친수성 부분인 아크릴레이트계 작용기를 함유하는 동시에, 소수성 부분인 실록산기(-Si-O-)와 우레탄(-N-C(O)O-)기를 포함하기 때문에, 전지 내에서 계면활성제 역할을 부여하여, 친수성 부분인 양극 또는 분리막(SRS층)과 소수성 부분인 음극 또는 분리막 원단과 균형적인 친화성에 의해 계면 저항을 낮출 수 있다. 따라서, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질은 젖음성 효과가 보다 향상될 수 있다.

[0142] 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 초기 충전시 음극 표면에 안정한 이온전도성 피막을 형성하는 동시에 과충전 시 음극 표면에 석출된 Li 금속과 전해질의 부반응을 억제함으로써, 기존 리튬 이차전지용 전해질 대비 전극의 계면 저항 증가 및 이로부터 발생하는 충방전시 평균전압 변화를 억제할 수 있다. 따라서, 충방전 효율 및 고율특성이 개선된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

[0143] 한편, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 올리고머는 주사슬의 반복단위로 실록산기(-[Si-O]-)와 우레탄기를 포함하며, 올리고머는 구조 내에 실록산기와 함께 -Si-기를 추가로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 즉, 상기 올리고머 구조 내에 반복단위로 추가의 -Si-기를 포함하지 않음으로써, 양 말단의 관능기의 비율을 높이고, 전체 고분자의 분자량을 낮출 수 있기 때문에, 전해질 내 동일 함량을 투입한다고 가정하는 경우 구조 내에 -Si-기를 추가로 포함하는 올리고머 (예컨대, 주사슬 반복단위로 -[Si-O]-Si-구조 포함) 대비 전체 올리고머의 함량을 늘려줄 수 있다. 따라서, 겔 고분자의 반응속도를 유리하게 가져갈 수 있고, 겔 고분자의 경도를 높여 전체 전지의 경도를 강화시킬 수 있으므로, 물리적인 충격을 주는 안전성 평가, 예컨대 충격 평가에 보다 유리하게 작용할 수 있다.

[0145] 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 1a 및 1b로 표시되는 올리고머들로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.

[0146] [화학식 1a]



[0147] 상기 화학식 1a에서,
 [0148] R'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,

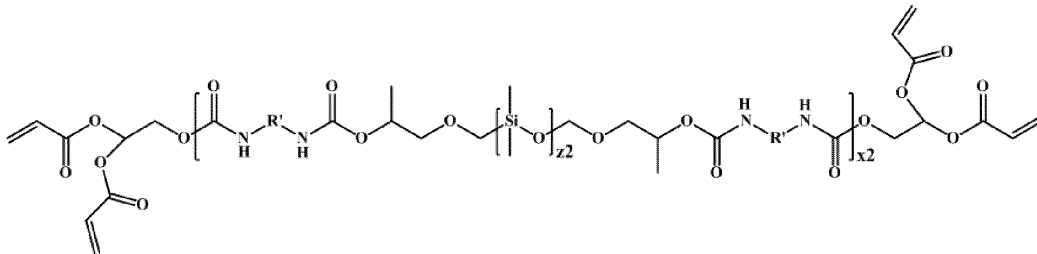
[0149] R'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,

[0150] z1 및 x1는 반복단위 수이며,

[0151] z1는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

[0152] x1는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이다.

[0154] [화학식 1b]



[0155] 상기 화학식 1b에서,
 [0156] R'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,

[0157] R'는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고,

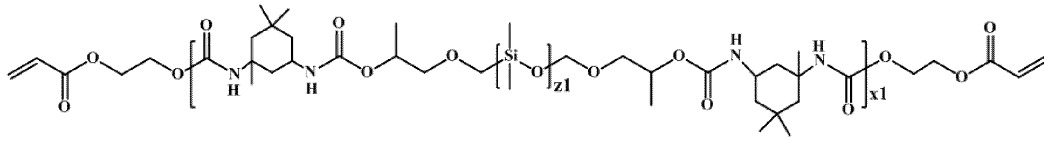
[0158] z2 및 x2는 반복단위 수이며,

[0159] z2는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

[0160] x2는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이다.

[0162] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 1a-1 및 1b-1로 표시되는 올리고머들로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0163] [화학식 1a-1]



[0164]

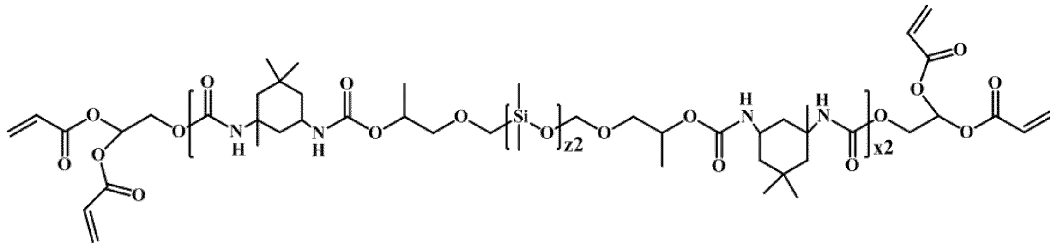
[0165] 상기 화학식 1a-1에서,

[0166] z1 및 x1는 반복단위 수이며,

[0167] z1는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

[0168] x1는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이다.

[0170] [화학식 1b-1]



[0171]

[0172] 상기 화학식 1b-1에서,

[0173] z2 및 x2는 반복단위 수이며,

[0174] z2는 1 내지 10 중 어느 하나의 정수이고,

[0175] x2는 1 내지 15 중 어느 하나의 정수이다.

[0177] 이러한 화학식 1로 표시되는 올리고머의 중량평균분자량(Mw)은 반복 단위의 개수에 의해 조절될 수 있으며, 약 1,000 g/mol 내지 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, 전해액 젖음성 효과를 개선할 수 있다. 아울러, 필요에 따라 여러 가지 관능기를 치환시키기 용이하기 때문에, 다양한 제반 성능 개선 효과를 얻을 수 있다.

[0178] 상기 올리고머의 중량 평균분자량이 1,000 g/mol 미만이면, 전기화학적 안정성 및 계면활성제의 역할 등을 기대할 수 없고, 관능기 함량이 낮아지기 때문에 전극 표면의 부반응 억제 효과가 미미할 수 있고, 중량평균분자량이 100,000 g/mol을 초과하면, 유기용매에 대한 용해도가 저하될 수 있는 단점이 있다.

[0179] 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.

[0181] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 리튬 이차전지용 전해질 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%, 구체적으로 0.5 중량% 내지 25 중량%, 보다 구체적으로 0.5 중량% 내지 10 중량%, 더욱 구체적으로 0.5 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0182] 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머의 함량이 0.5 중량% 이상인 경우에 리튬 메탈과의 반응성 제어 및 전기화학적 안정성 효과를 기대할 수 있고, 30 중량% 이하인 경우에 과량의 올리고머 첨가에 따른 저항 증가를 방지하여 젖음성을 확보함과 동시에, 리튬 이온의 이동 제한을 개선하여 이온전도도 저하와 같은 단점을 방지할 수 있다. 만약, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머의 함량이 30 중량%를 초과하면, 전해액에 대한 올리고머의 용해도가

낮아지면서 전해액의 점도가 커져 전해질의 이온전도도가 저하된다. 그 결과, 전극의 계면저항 증가로 인해 전지의 전압 강하가 야기될 수 있다.

- [0184] (1-4) 부가적 첨가제
- [0185] 또한, 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질은 고출력의 환경에서 비수전해액이 분해되어 음극 붕괴가 유발되는 것을 방지하거나, 저온 고출방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온 저장 시 팽윤 개선 효과 등을 더욱 향상시키기 위하여, 상기 화학식 1의 화합물 이외에 전극 표면에 보다 안정한 이온전도성 피막을 형성할 수 있는 부가적 첨가제들을 더 포함할 수 있다.
- [0186] 이러한 부가적 첨가제는 그 대표적인 예로 설통계 화합물, 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 환형 설파이트계 화합물, 및 환형 카보네이트계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0187] 상기 설통계 화합물은 1,3-프로판 설통(PS), 1,4-부탄 설통, 에텐설통, 1,3-프로펜 설통(PRS), 1,4-부텐 설통, 및 1-메틸-1,3-프로펜 설통으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다. 상기 설통계 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 5중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 비수전해액 중에 설통계 화합물의 함량이 5중량%를 초과하는 경우, 과량의 첨가제의 의한 두꺼운 피막이 형성되어 저항 증가와 출력 열화가 발생할 수 있다.
- [0188] 또한, 상기 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC))를 들 수 있으며, 비수전해액 전체 중량을 기준으로 5중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물의 함량이 5중량%를 초과하는 경우, 셀 팽윤 성능이 열화될 수 있다.
- [0189] 또한, 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴, 아디포니트릴(Adn), 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프틸로니트릴, 헵타니트릴, 싸이클로펜탄 카보니트릴, 싸이클로헥산 카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 및 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.
- [0190] 상기 니트릴계 화합물은 비수전해액 전체 중량을 기준으로 8중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 비수전해액 중에 니트릴계 화합물의 전체 함량이 8중량%를 초과하는 경우, 전극 표면에 형성되는 피막 증가로 저항이 커져, 전지 성능이 열화될 수 있다.
- [0191] 또한, 상기 환형 설파이트계 화합물로는 에틸렌 설파이트, 메틸 에틸렌 설파이트, 에틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디메틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디에틸 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 4,5-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,5-디에틸 프로필렌설파이트, 4,6-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디에틸 프로필렌 설파이트, 1,3-부틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있으며, 비수전해액 전체 중량을 기준으로 5중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 환형 설파이트계 화합물의 함량이 5중량%를 초과하는 경우, 과량의 첨가제의 의한 두꺼운 피막이 형성되어 저항 증가와 출력 열화가 발생할 수 있다.
- [0192] 또한, 상기 환형 카보네이트계 화합물은 비닐렌카보네이트(VC) 또는 비닐에틸렌 카보네이트를 들 수 있으며, 비수전해액 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 비수전해액 중에 환형 카보네이트계 화합물의 함량이 3중량%를 초과하는 경우, 셀 팽윤 억제 성능이 열화될 수 있다.
- [0193] 보다 구체적으로, 상기 부가적 첨가제는 환형 카보네이트계 화합물일 수 있다.
- [0194] 상기 부가적 첨가제들은 2 종 이상이 혼합 사용 가능하며, 전해액 총량을 기준으로 20 중량%이하, 구체적으로 0.01 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 10 중량%로 포함될 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 20 중량%를 초과하면 전지의 충방전시 전해액 내의 부반응이 과도하게 발생할 가능성이 있다. 특히, 상기 SEI 막 형성용 첨가제들이 과량으로 첨가될 시에 고온에서 충분히 분해되지 못하여, 상온에서 전해액 내에서 미반응물 또는 석출된 채로 존재하고 있을 수 있다. 이에 따라 이차전지의 수명 또는 저항특성이 저하되는 부반응이 발생할 수 있다.
- [0196] (2) 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질
- [0197] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

- [0198] 리튬염, 유기용매, 및 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머를 포함하는 리튬 이차전지용 전해질을 제공한다.
- [0199] 상기 리튬 이차전지용 전해질은 상기 리튬염, 유기용매, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 및 중합개시제를 포함하는 겔 폴리머 전해질용 조성물을 열 중합하여 형성할 수 있다.
- [0200] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머는 중합개시제 존재 하에서 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머가 3차원 구조로 가교 결합되면서 형성된 매트릭스 폴리머를 포함할 수 있다.
- [0201] 이러한 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질은 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머가 3차원 구조로 가교 결합되면서 형성된 매트릭스 폴리머 내에 상기 리튬염이 용해된 비수전해액이 포함된 형태의 겔 상 전해질일 수 있다.
- [0203] 한편, 상기 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질을 제조하기 위하여 제공되는 겔 폴리머 전해질용 조성물에 포함되는 리튬염 및 유기용매, 및 올리고머의 종류 및 농도 등에 관한 설명은 전술한 내용과 중복되므로, 그 기재를 생략한다.
- [0204] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머는 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%, 구체적으로 0.5 중량% 내지 25 중량%, 보다 구체적으로 0.5 중량% 내지 10 중량%, 더욱 구체적으로 0.5 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [0205] 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머의 함량이 상기 범위, 즉 0.5 중량% 내지 30 중량% 범위로 포함되면 기계적 강도가 우수한 고분자 네트워크를 형성할 수 있으므로, 제반 성능이 향상된 이차전지를 제조할 수 있다. 구체적으로, 화학식 1로 표시되는 올리고머의 함량이 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 이상이면 올리고머에 의한 고분자 매트릭스가 용이하게 형성될 수 있고, 겔 고분자 전해질의 기계적 강도를 확보할 수 있다. 또한, 화학식 1로 표시되는 올리고머의 함량이 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 30 중량% 이하이면, 과량의 올리고머 첨가에 따른 저항 증가를 방지하고, 적절한 점도를 확보하여 겔 폴리머 전해질용 조성물의 웨팅성을 개선할 수 있고, 프리-겔 반응을 방지할 수 있다. 더욱이, 리튬 이온의 이동 제한을 개선하여 이온전도도를 확보하여, 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 만약, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머의 함량이 30 중량%를 초과하면, 겔 폴리머 전해질용 조성물에 대한 올리고머의 용해도가 낮아지면서 조성물의 점도가 커져 웨팅성이 저하되고, 전극의 계면저항 증가하여 전지의 전압 강하가 야기될 수 있다.
- [0207] 한편, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머는 리튬 이차전지용 전해질 전체 중량을 기준으로 0.5 중량% 내지 30 중량%, 구체적으로 0.5 중량% 내지 25 중량%, 보다 구체적으로 0.5 중량% 내지 10 중량%, 더욱 구체적으로 0.5 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [0208] 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머는 열중합 반응에 의해 화학식 1로 표시되는 올리고머가 3차원 구조로 형성된 매트릭스 폴리머로서, 그 함량은 겔 폴리머 전해질용 조성물에 포함되는 화학식 1로 표시되는 올리고머의 함량과 동일한 것이 바람직하다. .
- [0209] 이때, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머의 함량이 0.5 중량% 이상이면 겔 고분자 전해질의 기계적 강도와 같은 물성을 확보할 수 있다. 또한, 30 중량% 이하이면, 과량의 올리고머 첨가에 따른 저항 증가를 방지하고, 리튬 이온의 이동 제한을 개선하여 이온전도도를 확보할 수 있다. 만약, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머의 함량이 30 중량%를 초과하면, 전해질의 이온전도도가 저하되고, 전극과의 계면저항 증가로 인해 전지의 전압 강하가 야기될 수 있다.
- [0211] 앞서 전술한 바와 같이, 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머는 초기 충전시 전극 표면에 안정한 이온전도성 피막을 형성하는 동시에 과충전 시 음극 표면에 석출된 Li 금속과 전해질의 부반응을 억제하고, 양극과의 산화 반응을 억제함으로써, 기존 리튬 이차전지용 전해질 대비 전극의 계면 저항 증가 및 이로부터 발생하는 충방전시 평균전압 변화를 억제할 수 있다.
- [0212] 뿐만 아니라, 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머는 리튬염을 해리하는 능력을 보유하고 있어 리튬 이온 이동성을 향상시킬 수 있고, 특히 주사슬의 반복단위로 전기화학적으로 매우 안정하고, Li 이온과의 반응성이 낮은 실록산기(-Si-O-)등의 관능기를 포함하기 때문에, 리튬 이온(Li⁺)의 부반응 및 리튬염(salt)의 분해 반응 등을 제어할 수 있으므로, 과충전 시에 CO 또는 CO₂ 등의 가스 발생을 저감할 수 있다. 따라서, 과충전 시에 발화 등을 억제하여 이차전지의 안정성을 보다 향상시킬 수 있다.
- [0213] 한편, 본 발명의 화학식 1로 표시되는 올리고머 유래 폴리머는 주사슬의 반복단위로 실록산기(-[Si-O]-)와 우레

탄기를 포함하며, 올리고머는 구조 내에 실록산기와 함께 -Si-기를 추가로 포함하지 않는 것이 바람직하다. 즉, 상기 올리고머 구조 내에 반복단위로 추가의 -Si-기를 포함하지 않으므로써, 양 말단의 관능기의 비율을 높이고, 전체 고분자의 분자량을 낮출 수 있기 때문에, 전해질 내 동일 함량을 투입한다고 가정하는 경우 구조 내에 -Si-기를 추가로 포함하는 올리고머 (예컨대, 주사슬 반복단위로 $-\text{[Si-O]-Si-}$ 구조 포함) 대비 전체 올리고머의 함량을 늘려줄 수 있다. 따라서, 겔 고분자의 반응속도를 유리하게 가져갈 수 있고, 겔 고분자의 경도를 높여 전체 전지의 경도를 강화시킬 수 있으므로, 물리적인 충격을 주는 안전성 평가, 예컨대 충격 평가에 보다 유리하게 작용할 수 있다.

[0215] (2-1) 중합개시제

[0216] 한편, 상기 겔 폴리머 전해질 제조를 위해 사용되는 중합개시제는 당 업계에 알려진 통상적인 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.

[0217] 구체적으로, 상기 중합개시제는 아조계 중합개시제 또는 퍼옥사이드계 중합개시제를 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로 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 하이드로겐 퍼옥사이드(hydrogen peroxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 퍼옥사이드계 화합물, 또는 2,2'-아조비스(2-시아노부탄), 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 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 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 아조계 화합물을 들 수 있다.

[0218] 상기 중합개시제는 이차전지 내에서 열, 비제한적인 예로 30℃ 내지 100℃, 구체적으로 60℃ 내지 80℃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.

[0220] 상기 중합개시제는 상기 올리고머 전체 100 중량부를 기준으로 약 0.01 중량부 내지 약 20 중량부, 구체적으로 5 중량부로 포함될 수 있으며, 상기 범위로 포함되는 경우 겔화 반응을 용이하게 실시하여, 겔 고분자 전환율을 높여 겔 고분자 전해질 특성이 확보할 수 있고, 중합 반응 후 미반응 중합개시제가 남아 부반응을 야기하는 것을 방지할 수 있으며, 전극에 대한 전해액의 웨팅성을 향상시킬 수 있다.

[0221] 특히, 일부 중합개시제의 경우 열 등에 의하여 라디칼이 발생하는 과정에서 질소 혹은 산소 가스가 발생하기도 한다. 이러한 가스 발생은 겔 고분자 전해질 형성 과정에서 가스 트랩 또는 가스 버블링 현상으로 이어지는 경우가 대다수이다. 이러한 가스 발생의 경우 겔 고분자 전해질 내에서 결함(defect)을 야기하기 때문에 전해질 품질 저하로 나타난다. 따라서, 중합개시제가 상기 범위로 포함되는 경우 가스가 다량 발생하는 등의 단점을 보다 효과적으로 방지할 수 있다.

[0223] **이차전지**

[0224] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는

[0225] 음극, 양극, 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

[0226] 상기 리튬 이차전지용 전해질은 액체 전해질 또는 겔 폴리머 전해질일 수 있다.

[0227] 상기 리튬 이차전지용 전해질이 액체 전해질인 경우, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 양극과 음극 사이에 선택적으로 개재된 분리막이 순차적으로 적층되어 이루어진 전극조립체를 이차전지 케이스 또는 외장재에 수납한 다음, 본 발명의 리튬 이차전지용 전해질을 주입하여 제조할 수 있다.

[0229] 또한, 상기 리튬 이차전지용 전해질이 상기 화학식 1로 표시되는 올리고머 간의 중합에 의해 형성된 폴리머 매트릭스를 포함하는 겔 폴리머 전해질인 경우, 본 발명의 리튬 이차전지는 양극, 음극, 및 양극과 음극 사이에 선택적으로 개재된 분리막이 순차적으로 적층되어 이루어진 전극조립체를 이차전지 케이스 또는 외장재에 수납한 다음, 상기 리튬 이차전지용 전해질 조성물을 주입한 후 경화 반응시켜 제조될 수 있다.

[0230] 예를 들면, 이차전지의 내부에서 리튬 이차전지용 전해질을 주입한 *in-situ* 중합 반응을 실시하여 형성될 수 있

다. 상기 *in-situ* 중합 반응은 전자빔(E-BEAM), 감마선, 상온 또는 고온 에이징 공정을 통하여 가능하며, 본 발명의 일 실시예에 따르면 열 중합을 통해 진행될 수 있다. 이때, 중합 시간은 대략 2분 내지 48시간 정도 소요되며, 열 중합 온도는 60℃ 내지 100℃, 구체적으로 60℃ 내지 80℃ 가 될 수 있다.

[0232] 한편, 본 발명의 리튬 이차전지에서 상기 양극, 음극 및 분리막은 리튬 이차전지 제조 시에 통상적인 방법으로 제조되어 사용되던 것들이 모두 사용될 수 있다.

[0233] (1) 양극

[0234] 먼저, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 합제층을 형성하여 제조할 수 있다. 상기 양극 합제층은 양극활물질, 바인더, 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.

[0235] 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.

[0236] 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, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{Ms}_2)\text{O}_2$ (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.

[0237] 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) 등일 수 있다.

[0238] 상기 양극 활물질은 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 40 중량% 내지 90 중량%, 구체적으로 40 중량% 내지 75 중량%로 포함될 수 있다.

[0239] 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, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0240] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 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 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0241] 상기 도전재는 통상적으로 양극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가된다.

[0242] 상기 도전재는 아세틸렌 블랙 계열인 웨브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케첸 블랙(Ketjenblack), EC 계

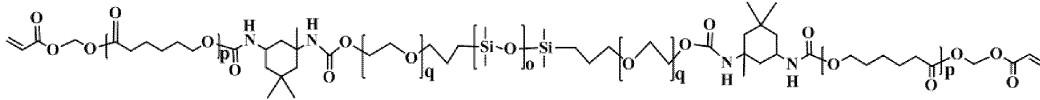
열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 슈퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등의 명칭으로 시판되고 있는 것을 사용할 수도 있다.

- [0243] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 10 중량% 내지 70 중량%, 바람직하게 20 중량% 내지 60 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [0245] (2) 음극
- [0246] 상기 음극은 금속 또는 준금속 박막을 단독으로 사용한 메탈 전극이거나, 또는 음극 집전체 상에 상기 금속 또는 준금속 박막이 적층된 구조로 이루어진 것일 수 있다.
- [0247] 이때, 상기 금속 또는 준금속은 Li, Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, Sn, Ag, Pt 및 Au으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [0248] 구체적으로, 상기 음극은 Li 메탈 전극을 이용할 수 있다.
- [0249] 한편, 상기 음극은 메탈 전극을 단독으로 사용하거나, 또는 음극 집전체 상에 금속 또는 준금속 박막이 적층된 구조로 이루어진 외에도, 음극 집전체 상에 음극 합제층을 형성하여 제조한 것을 이용할 수도 있다.
- [0250] 이러한 음극 합제층은 음극 집전체 상에 음극활물질, 바인더, 도전제 및 용매 등을 포함하는 슬러리를 코팅한 후, 건조 및 압연하여 형성할 수 있다.
- [0251] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 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.
- [0252] 또한, 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 더 포함할 수도 있다.
- [0253] 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.
- [0254] 상기 금속 복합 산화물로는 PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, Bi₂O₅, Li_xFe₂O₃(0≤x≤1), Li_xWO₂(0≤x≤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=1; 1≤y≤3; 1≤z≤8) 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.
- [0255] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, SiO_x(0<x≤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, SnO₂, 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 SiO₂를 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, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0256] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.

- [0257] 상기 음극 활물질은 음극 슬러리 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 80 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [0258] 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.
- [0259] 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 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 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 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0260] 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 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 50 중량% 내지 75 중량%, 바람직하게 50 중량% 내지 65 중량%가 되도록 포함될 수 있다.
- [0262] (3) 분리막
- [0263] 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.
- [0264] 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 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0265] 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.
- [0266] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.
- [0268] 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.
- [0269] **실시예**
- [0270] **I. 액체 전해질을 포함하는 리튬 이차전지**
- [0271] **실시예 1**
- [0272] (리튬 이차전지용 액체 전해질 제조)
- [0273] 1M LiPF₆가 용해된 유기용매(에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC) = 3:7 부피비) 99.5g에 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량(Mw): 3,000, z1=10, x1=3) 0.5g을 첨가하여 리튬 이차전지용 액체 전해질을 제조하였다(하기 표 1 참조).
- [0275] (전극조립체 제조)

- [0276] 양극 활물질로 ($\text{LiNi}_{3/5}\text{Co}_{1/5}\text{Mn}_{1/5}\text{O}_2$; NCM), 도전재로 카본 블랙(carbon black) 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 94:3:3의 중량 비율로 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리 (고형분 함량: 65 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 μm 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.
- [0277] 음극으로 리튬 메탈 전극을 사용하였다.
- [0278] 상기 양극, 음극 및 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다.
- [0280] (이차전지 제조)
- [0281] 전지 케이스 내에 상기 조립된 전극조립체를 수납하고, 상기 리튬 이차전지용 전해질을 주입한 후 2일 동안 상온에서 저장하여 리튬 이차전지용 액체 전해질을 포함하는 코인 셀형 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0283] **실시예 2.**
- [0284] 액체 전해질 제조 시에, 유기용매 80g에 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 20g을 포함하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지용 액체 전해질 및 이를 포함하는 코인셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).
- [0286] **실시예 3.**
- [0287] 액체 전해질 제조 시에, 유기용매 90 g에 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 10g을 포함하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지용 액체 전해질 및 이를 포함하는 코인셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).
- [0289] **실시예 4.**
- [0290] 액체 전해질 제조 시에, 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 대신 화학식 1b-1로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(M_w): 5000, $z_2=8$, $x_2=6$)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지용 액체 전해질 및 이를 포함하는 코인셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).
- [0292] **실시예 5.**
- [0293] 액체 전해질 제조 시에, 유기용매 75g에 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 25g을 포함하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지용 액체 전해질 및 이를 포함하는 코인셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).
- [0295] **실시예 6.**
- [0296] 액체 전해질 제조 시에, 유기용매 70 g에 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 30g을 포함하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지용 액체 전해질 및 이를 포함하는 코인셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).
- [0298] **실시예 7.**
- [0299] 액체 전해질 제조 시에, 유기용매 67 g에 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 33g을 포함하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지용 액체 전해질 및 이를 포함하는 코인셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).
- [0301] **비교예 1.**
- [0302] 액체 전해질 제조 시에, 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머를 포함하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지용 액체 전해질 및 이를 포함하는 코인셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).
- [0304] **비교예 2.**
- [0305] 액체 전해질 제조 시에, 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 대신 하기 화학식 2로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(M_w) 7,800; o: 35; p: 30; q: 20)를 포함하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 마찬가지로의 방법으로 리튬 이차전지용 액체 전해질 및 이를 포함하는 코인셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 1 참조).

[0306] [화학식 2]



[0307]

표 1

[0308]

	리튬 이차전지용 액체 전해질			
	리튬염	유기용매 첨가량 (g)	올리고머	
			화학식	첨가량(g)
실시예 1	1M LiPF ₆	99.5	1a-1	0.5
실시예 2	1M LiPF ₆	80	1a-1	20
실시예 3	1M LiPF ₆	90	1a-1	10
실시예 4	1M LiPF ₆	90	1b-1	10
실시예 5	1M LiPF ₆	75	1a-1	25
실시예 6	1M LiPF ₆	70	1a-1	30
실시예 7	1M LiPF ₆	67	1a-1	33
비교예 1	1M LiPF ₆	100	-	-
비교예 2	1M LiPF ₆	99.5	2	0.5

[0310]

II. 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지

[0311]

실시예 8.

[0312]

(리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조)

[0313]

1M LiPF₆가 용해된 유기용매(에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC) = 3:7 부피비) 99.49g에 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량(Mw): 3,000, z1=10, x1=3) 0.5g 및 중합개시제인 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) (CAS No. 2589-57-3) 0.01g을 첨가하여 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조하였다(하기 표 2 참조).

[0315]

(전극조립체 제조)

[0316]

양극 활물질로 (LiNi_{3/5}Co_{1/5}Mn_{1/5}O₂), 도전재로 카본 블랙(carbon black) 및 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 94:3:3의 중량 비율로 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리 (고형분 함량: 65 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20μm 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[0317]

음극으로 리튬 메탈 전극을 사용하였다.

[0318]

상기 양극, 음극 및 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다.

[0320]

(이차전지 제조)

[0321]

전지 케이스 내에 상기 조립된 전극조립체를 수납하고, 상기 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물을 주입한 후 60℃에서 24 시간 동안 열중합한 다음, 2일 동안 상온에서 저장하여 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질을 포함하는 코인 셀형 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0323]

실시예 9.

[0324]

겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 유기용매 79.9g에 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량(Mw): 3,000, z1=10, x1=3) 20g 및 중합개시제인 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) (CAS No. 2589-

57-3) 0.1g을 첨가하여 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 마찬가지로 방법으로 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이로부터 제조된 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질을 포함하는 코인 셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 2 참조).

[0326] **실시예 10.**

[0327] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 유기용매 89.9g에 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 (중량평균분자량 (Mw): 3,000, z1=10, x1=3) 10g 및 중합개시제인 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) (CAS No. 2589-57-3) 0.1g을 첨가하여 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 마찬가지로 방법으로 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이로부터 제조된 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질을 포함하는 코인 셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 2 참조).

[0329] **실시예 11.**

[0330] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 대신 화학식 1b-1로 표시되는 올리고머(중량평균분자량(Mw): 5,000, z2=8, x2=6)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 10과 마찬가지로 방법으로 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이로부터 제조된 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질을 포함하는 코인 셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 2 참조).

[0332] **실시예 12.**

[0333] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 유기용매 74.9g에 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 25g, 중합개시제인 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) (CAS No. 2589-57-3) 0.1g을 첨가하여 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 마찬가지로 방법으로 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이로부터 제조된 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질을 포함하는 코인 셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 2 참조).

[0335] **실시예 13.**

[0336] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 유기용매 69.85g에 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 30g, 중합개시제인 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) (CAS No. 2589-57-3) 0.15g을 첨가하여 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 마찬가지로 방법으로 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이로부터 제조된 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질을 포함하는 코인 셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 2 참조).

[0338] **실시예 14.**

[0339] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 유기용매 66.85g에 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 33g, 중합개시제인 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트) (CAS No. 2589-57-3) 0.15g을 첨가하여 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조하는 것을 제외하고는 상기 실시예 8과 마찬가지로 방법으로 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이로부터 제조된 리튬 이차전지용 겔 폴리머 전해질을 포함하는 코인 셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 2 참조).

[0341] **비교예 3.**

[0342] 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조 시에, 상기 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머 대신 상기 화학식 2로 표시되는 올리고머를 포함하는 것을 제외하고는 상기 실시예 9와 마찬가지로 방법으로 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 코인셀형 리튬 이차전지를 제조하였다(하기 표 2 참조).

표 2

[0343]

	겔 폴리머 전해질용 조성물				
	리튬염	유기용매 첨가량 (g)	올리고머		중합개시제 첨가량(g)
			화학식	첨가량 (g)	
실시예 8	1M LiPF ₆	99.49	1a-1	0.5	0.01
실시예 9	1M LiPF ₆	79.9	1a-1	20	0.1
실시예 10	1M LiPF ₆	89.9	1a-1	10	0.1
실시예 11	1M LiPF ₆	89.9	1b-1	10	0.1

실시예 12	1M LiPF ₆	74.9	1a-1	25	0.1
실시예 13	1M LiPF ₆	69.85	1a-1	30	0.15
실시예 14	1M LiPF ₆	66.85	1a-1	33	0.15
비교예 3	1M LiPF ₆	99.49	2	0.5	0.01

[0345] **실험예**

[0346] **실험예 1: 리튬 금속에 대한 액체 전해질의 반응성 평가 (1)**

[0347] Li 호일을 이용하여 제조된 3극 전지(Li/Li(150 μ m) symmetry beaker cell) 시스템을 제작한 다음, 실시예 1 내지 7에서 제조된 이차전지용 액체 전해질과 비교예 1 및 2에서 제조된 이차전지용 액체 전해질을 각각 주입하였다.

[0348] 이어서, 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)을 이용하여 10mV 교류 전류를 흘려주면서 2 시간 후에 측정된 전하이동 저항값(Charge transfer resistance; Rct)을 하기 표 3에 기재하였다. 이때, 하기 표 3에서 초기 전하 이동 저항값은 Li/Li전극을 전해액에 주입한 후 전하 이동 저항값을 나타낸다.

표 3

[0349]

실시예	전하 이동 저항값 (ohm)
초기 저항	20
실시예 1	250
실시예 2	82
실시예 3	97
실시예 4	105
실시예 5	75
실시예 6	52
실시예 7	50
비교예 1	7,510
비교예 2	330

[0351] 일반적으로, 리튬 이차전지용 전해질과 Li 금속과의 화학 반응이 발생하는 경우, Li 금속 표면에 전해액 분해에 의해 생성된 부산물이 적층되면서 전하 이동 저항값(Rct)이 증가하게 된다.

[0352] 이때, 상기 표 3을 살펴보면, 실시예 1 내지 6의 리튬 이차전지용 액체 전해질의 경우, Li 금속/전해질 간의 반응이 제어되어 2 시간 후에도 전하 이동 저항값(Rct)이 250 ohm 이하로 낮은 것을 알 수 있다.

[0353] 특히, 말단에 아크릴레이트기 개수가 적어 상대적으로 Li 이온과의 반응성이 낮은 실록산기(-Si-O-)의 함량비가 상대적으로 높은 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머를 포함하는 실시예 3의 이차전지용 액체 전해질의 경우, 동일 함량의 화학식 1b-1로 표시되는 올리고머를 포함하는 실시예 4의 리튬 이차전지용 액체 전해질에 비하여 Li 금속과 전해질 간의 화학적 반응을 억제하는 효과가 우수하기 때문에, 저항 증가율이 낮은 것을 알 수 있다.

[0354] 또한, 올리고머를 과량으로 포함하는 실시예 7의 리튬 이차전지용 액체 전해질의 경우, 리튬 금속과의 반응성이 억제되어, 전하 이동 저항값(Rct)이 올리고머가 소량 포함된 실시예 1의 리튬 이차전지용 액체 전해질 보다 낮은 것을 알 수 있다.

[0355] 반면에, 올리고머를 포함하지 않는 비교예 1의 리튬 이차전지용 액체 전해질의 경우, Li 금속/전해질 간의 반응에 의한 Li 금속 표면에 부산물이 증가하면서 전하 이동 저항값(Rct)이 7,510 ohm 으로 크게 증가한 것을 알 수 있다.

[0356] 또한, 화학식 1의 올리고머 대신 올리고머 구조 중에 소수성이 Si 단위를 더 포함하는 화학식 2의 올리고머를 포함하는 비교예 2의 리튬 이차전지용 액체 전해질의 경우, 전해액의 젖음성이 낮아지면서 상대적으로 Li 금속/전해질 간의 반응이 커져, 과충전 등과 같은 Li 석출이 유도되는 환경 조건하에서도 Li 금속/전해질 간의 화학 반응이 일어나, Li 금속 표면에 전해액 분해에 의해 생성된 부산물이 적층되었기 때문에, 전하 이동 저항 값이

약 330 ohm 으로 실시예 1 내지 7의 리튬 이차전지용 전해질에 비하여 열위한 것을 알 수 있다.

[0358] 실험예 2: 리튬 금속에 대한 겔 폴리머 전해질용 조성물의 반응성 평가 (2)

[0359] 실험예 1과 같은 방법으로 실시예 8 내지 14에서 제조된 겔 폴리머 전해질용 조성물과 비교예 3에서 제조된 겔 폴리머 전해질용 조성물에 대한 리튬 금속과의 반응성을 평가하고, 그 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

표 4

실시예	전하 이동 저항값 (ohm)
실시예 8	120
실시예 9	29
실시예 10	47
실시예 11	51
실시예 12	23
실시예 13	32
실시예 14	30
비교예 3	305

[0362] 상기 표 4를 살펴보면, 실시예 8 내지 14의 겔 폴리머 전해질용 조성물의 경우, Li 금속/전해질 간의 반응이 제어되어 계면 저항 값이 120 ohm 이하로 낮은 것을 알 수 있다.

[0363] 특히, 말단에 아크릴레이트기 개수가 적어 상대적으로 Li 이온과의 반응성이 낮은 실록산기(-Si-O-)의 함량비가 상대적으로 높은 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머를 포함하는 실시예 10의 겔 폴리머 전해질용 조성물의 경우, 동일 함량의 화학식 1b-1로 표시되는 올리고머를 포함하는 실시예 11의 겔 폴리머 전해질용 조성물에 비하여 Li 금속과 전해질 간의 화학적 반응성이 감소하여 표면 확산 반응이 억제되었기 때문에, 저항 증가율이 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다.

[0364] 반면에, 화학식 1의 올리고머 대신 올리고머 구조 중에 소수성이 Si 단위를 더 포함하는 화학식 2의 올리고머를 포함하는 비교예 3의 겔 폴리머 전해질용 조성물의 경우, 전해액의 젖음성이 낮아지면서 상대적으로 Li 금속/전해질 간의 반응이 커져, Li 금속 표면에 전해액 분해에 의해 생성된 부산물이 다량 적층되었기 때문에 계면 저항값(Rct)이 약 305 ohm 으로 높은 것을 알 수 있다.

[0366] 실험예 3. 액체 전해질의 저항 특성 평가 (1)

[0367] 상기 실시예 1 내지 7에서 제조된 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 리튬 이차전지와 비교예 1 및 2에서 제조된 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 리튬 이차전지를 각각 실온(25℃)에서 0.33C/4.2V 정전류-정전압으로 만충전하고, SOC 50%에서 2.5C로 10초간 방전하여 초기 충방전을 수행하였다.

[0368] 그 다음, PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 초기 전압을 측정하였다.

[0369] 이어서, 각각의 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 이차전지에 대하여 25℃에서 SOC 50% 상태에서 3C로 10초간 방전 펄스(pulse)를 준 상태에서 나타나는 전압 강하를 측정하고, 얻어진 전압 강하량을 통해 각각의 셀에 대한 초기 저항을 산출하고, 이를 하기 표 5에 기재하였다. 이때, 상기 전압 강하는 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정하였다.

표 5

	2.5C, 10sec 저항 (mohm)
실시예 1	79
실시예 2	48
실시예 3	53
실시예 4	57
실시예 5	42
실시예 6	76
실시예 7	97
비교예 1	135
비교예 2	93

[0372] 상기 표 5를 참고하면, 본 발명의 실시예 1 내지 6의 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 리튬 이차전지의 경우, 앞서 실험예 1의 결과와 같이 Li 금속과 전해질 간의 반응성 감소로 부산물이 생성을 억제할 수 있기 때문에 초기 저항값이 대부분 79 mohm 이하로 낮은 것을 알 수 있다.

[0373] 한편, 올리고머를 과량으로 포함하는 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 액체 전해질을 구비한 실시예 7의 리튬 이차전지의 경우, 과량의 올리고머에 대한 부반응이 증가되어 초기 기 저항값이 97 mohm 으로 증가된 것을 알 수 있다.

[0374]

[0375] 반면에, 올리고머를 포함하지 않는 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 액체 전해질을 구비한 비교예 1의 리튬 이차전지 및 화학식 2로 표시되는 올리고머를 포함하는 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 비교예 2의 리튬 이차전지의 경우, Li 금속과 전해질의 반응이 커 전극 표면에 부산물이 증가하기 때문에, 초기 저항 값이 각각 135 mohm 및 93 mohm 으로 실시예 1 내지 6의 리튬 이차전지 대비 증가한 것을 알 수 있다.

[0377] **실험예 4. 겔 폴리머 전해질용 조성물의 저항 특성 평가 (2)**

[0378] 상기 실험예 3과 같은 방법으로 실시예 8 내지 13에서 제조된 겔 폴리머 전해질을 구비한 리튬 이차전지와 비교예 3에서 제조된 겔 폴리머 전해질을 구비한 리튬 이차전지에 대한 전압 강하를 측정된 후, 얻어진 전압 강하량을 통해 각각의 셀에 대한 초기 저항을 측정하고, 이를 하기 표 6에 나타내었다.

표 6

실시예	2.5C, 10sec 저항 (mohm)
실시예 8	76
실시예 9	59
실시예 10	69
실시예 11	62
실시예 12	55
실시예 13	75
비교예 3	100

[0381] 상기 표 6을 참고하면, 본 발명의 실시예 8 내지 13의 겔 폴리머 전해질을 구비한 리튬 이차전지의 경우, Li 금속과 전해질 간의 반응성 감소로 부산물이 생성을 억제할 수 있기 때문에 초기 저항값이 대부분 76 mohm 이하로 낮은 것을 알 수 있다.

[0382] 반면에, 비교예 3의 겔 폴리머 전해질을 구비한 리튬 이차전지의 경우, Li 금속과 전해질의 반응이 커 전극 표면에 부산물이 증가하기 때문에, Li 금속과 전해질의 반응이 커 전극 표면에 부산물이 증가하기 때문에, 초기 저항 값이 100 mohm 으로 실시예 8 내지 13의 리튬 이차전지 대비 증가한 것을 알 수 있다.

[0384] **실험예 5: 액체 전해질의 방전 용량 평가(1)**

[0385] 상기 실시예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 리튬 이차전지와 비교예 1 및 2에서 제조된 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 리튬 이차전지에 각각 3.0V 내지 4.2V 전압 구동 범위하에 25℃에서 0.33C/4.2V 정전류-정전압으로 만충전하고, SOC 50%에서 2.5C로 10초간 방전하여 충방전을 수행하였다. 이어서, 상기 충방전 과정을 3.0V 내지 4.2V 전압 구동 범위하에 25℃에서 0.33C/0.33C로 3 사이클을 반복한 다음, 마지막 3 사이클 후의 방전 용량을 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정하였다. 그 결과를 하기 표 7에 나타내었다.

표 7

실시예	0.33C 방전 용량 (mAh)
실시예 1	63.2
실시예 2	71.2
실시예 3	69.2
실시예 4	67.4
실시예 5	73.5
실시예 6	64.1

비교예 1	59.7
비교예 2	60.5

[0388] 상기 표 7을 살펴보면, 실시예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 리튬 이차전지의 경우 3 사이클 후의 방전 용량이 대부분 63.2 mAh 이상인 것을 알 수 있다.

[0389] 특히, 말단에 아크릴레이트기 개수가 적어 상대적으로 Li 이온과의 반응성이 낮은 실록산기(-Si-O-)의 함량비가 상대적으로 높은 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머를 포함하는 액체 전해질을 구비한 실시예 3의 리튬 이차전지의 경우, 화학식 1b-1로 표시되는 올리고머를 포함하는 액체 전해질을 구비한 실시예 4의 리튬 이차전지에 비하여 방전 용량이 보다 개선된 것을 알 수 있다.

[0390] 반면에, 올리고머를 포함하지 않는 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 비교예 1의 리튬 이차전지 및 화학식 2로 표시되는 올리고머를 포함하는 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 비교예 2의 리튬 이차전지의 경우, 3 사이클 후의 방전 용량이 각각 59.7 mAh 및 60.5 mAh로 본 발명의 실시예 1 내지 6의 리튬 이차전지에 비하여 열위한 것을 알 수 있다.

[0392] **실험예 6: 겔 폴리머 전해질의 방전 용량 평가 (2)**

[0393] 상기 실험예 5와 마찬가지로의 방법으로 상기 실시예 8 내지 13에서 제조된 겔 폴리머 전해질을 구비한 리튬 이차전지와 비교예 3에서 제조된 겔 폴리머 전해질을 구비한 리튬 이차전지에 대한 3 사이클 후의 방전 용량(capacity)을 측정하고, 그 결과를 하기 표 8에 나타내었다.

표 8

실시예	0.33C 방전 용량 (mAh)
실시예 8	61.2
실시예 9	64.7
실시예 10	63.5
실시예 11	62.5
실시예 12	65.9
실시예 13	57.9
비교예 3	52.4

[0396] 상기 표 8에 나타난 바와 같이, 실시예 8 내지 13에서 제조된 겔 폴리머 전해질을 구비한 리튬 이차전지의 경우 3 사이클 후의 방전 용량이 대부분 57.9 mAh 이상으로 높은 것을 알 수 있다.

[0397] 반면에, 화학식 2로 표시되는 올리고머를 포함하는 겔 폴리머 전해질을 구비한 비교예 3의 리튬 이차전지의 경우, 방전 용량이 각각 52.4 mAh 으로 본 발명의 실시예 8 내지 13의 리튬 이차전지에 비하여 열위한 것을 알 수 있다.

[0399] **실험예 7: 과충전 안정성 평가 실험**

[0400] 상기 실시예 1 내지 14에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차전지에 대해 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 SOC 100% 상태에서 1C, bakelite plate (단열조건), 8.3V (컷 오프) 조건으로 과충전을 실시한 후, SOC 140%에서의 온도를 측정하였다. 그 결과를 하기 표 9에 나타내었다.

표 9

[0401]		SOC 140%에서의 온도(°C)
--------	--	--------------------

액체 전해질	실시예 1	67
	실시예 2	56
	실시예 3	61
	실시예 4	62
	실시예 5	53
	실시예 6	58
	실시예 7	71
	비교예 1	82
	비교예 2	75
겔 폴리머 전해질	실시예 8	62
	실시예 9	48
	실시예 10	52
	실시예 11	53
	실시예 12	42
	실시예 13	48
	실시예 14	59
	비교예 3	69

[0403] 표 9를 참조하면, 실시예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 리튬 이차전지는 SOC 140%에서 67℃ 이하의 온도를 보이는 것을 알 수 있다.

[0404] 반면에, 올리고머를 포함하지 않는 액체 전해질을 구비한 비교예 1의 리튬 이차전지 및 화학식 2로 표시되는 올리고머를 포함하는 액체 전해질을 구비한 비교예 2의 리튬 이차전지의 경우, SOC 140%에서 각각 82℃ 및 75℃로 실시예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 리튬 이차전지 대비 열위한 것을 알 수 있다.

[0405] 한편, 올리고머를 과량으로 포함하는 실시예 7의 액체 전해질을 구비한 리튬 이차전지의 경우, 과량의 올리고머에 대한 부반응이 증가되어 SOC 140%에서 리튬 이차전지의 온도가 71℃로 실시예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 이차전지 대비 증가하는 것을 알 수 있다.

[0407] 또한, 상기 표 9를 참조하면, 실시예 8 내지 14에서 제조된 겔 폴리머 전해질을 구비한 리튬 이차전지는 SOC 140%에서 62℃ 이하의 온도를 보이는 것을 알 수 있다.

[0408] 반면에, 올리고머를 포함하지 않는 겔 폴리머 전해질을 구비한 비교예 3의 리튬 이차전지의 경우, SOC 140%에서 69℃로 실시예 8 내지 14에서 제조된 리튬 이차전지 대비 열위한 것을 알 수 있다.

[0410] **실험예 8: 사이클 수명 특성 평가 실험**

[0411] 상기 실시예 1 내지 14에서 제조된 리튬 이차전지와 비교예 1 내지 3에서 제조된 리튬 이차전지에 대해 45℃에서 1C/1C로 4.25V까지 충전을 실시한 후, 10분간 방치한 다음, 1C/1C 3.0V가 될 때까지 방전하였다. 상기 충방전을 1 사이클로 하여 500 사이클 충방전을 실시하였다.

[0412] 이때, 첫 번째 사이클후의 용량과 500 번째 사이클 후의 용량을 PNE-0506 충방전기(제조사: (주)PNE 솔루션, 5V, 6A)를 사용하여 측정하고, 용량을 하기 식 (1)에 대입하여 용량 유지율(capacity retention)을 측정하였다. 그 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

[0413] 식 (1): 용량 유지율(%) = (500회 사이클 후 용량/1회 사이클 후 용량) × 100

표 10

[0414]		500사이클 후 용량 유지율(%)
--------	--	--------------------

액체 전해질	실시예 1	91.2
	실시예 2	94.2
	실시예 3	93.5
	실시예 4	93.1
	실시예 5	95.5
	실시예 6	91.1
	실시예 7	87.2
	비교예 1	61
	비교예 2	72
겔 폴리머 전해질	실시예 8	89.2
	실시예 9	92.0
	실시예 10	91.5
	실시예 11	90.5
	실시예 12	92.9
	실시예 13	87.4
	실시예 14	82.5
	비교예 3	78.5

- [0416] 상기 표 10을 살펴보면, 실시예 1 내지 7에서 제조된 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 리튬 이차전지는 500회 사이클을 진행한 후에도 87.2% 이상의 용량 보유율을 확보할 수 있음을 알 수 있다.
- [0417] 반면에, 올리고머를 포함하지 않는 액체 전해질을 구비한 비교예 1의 리튬 이차전지 및 화학식 2로 표시되는 올리고머를 포함하는 액체 전해질을 구비한 비교예 2의 리튬 이차전지의 경우, 500 사이클 후 용량 유지율이 각각 61% 및 72%로 실시예 1 내지 7에서 제조된 리튬 이차전지용 액체 전해질을 구비한 리튬 이차전지 대비 열위한 것을 알 수 있다.
- [0419] 또한, 상기 표 10을 참조하면, 실시예 8 내지 14에서 제조된 겔 폴리머 전해질을 구비한 리튬 이차전지는 500회 사이클을 진행한 후에도 82.5% 이상의 용량 보유율을 확보할 수 있음을 알 수 있다.
- [0420] 반면에, 올리고머를 포함하지 않는 겔 폴리머 전해질을 구비한 비교예 3의 리튬 이차전지의 경우, 500 사이클 후 용량 유지율이 78.5%로, 실시예 8 내지 14에서 제조된 리튬 이차전지 대비 열위한 것을 알 수 있다.