



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월04일
(11) 등록번호 10-2830345
(24) 등록일자 2025년07월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) C08G 18/10 (2006.01)
C08G 18/48 (2006.01) C08J 3/20 (2006.01)
C08L 75/02 (2006.01) C08L 75/08 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
C08G 18/10 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-0136011
(22) 출원일자 2024년10월07일
심사청구일자 2024년10월07일
- (56) 선행기술조사문헌
US20160049217 A1*
US20100092870 A1*
KR1020190021160 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
- (72) 발명자
송승완
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동)
송우진
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

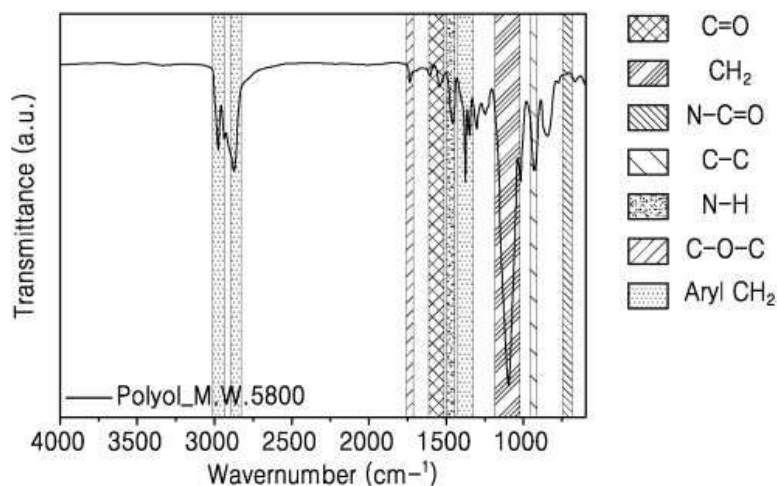
심사관 : 정명주

(54) 발명의 명칭 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질, 이를 포함하는 리튬전지, 초분자성 고분자 및 이의 제조방법

(57) 요약

초분자성 고분자(supramolecular polymer); 카보네이트계 용매; 불소 함유 선형 에스테르계 용매; 및 리튬염을 포함하며, 상기 초분자성 고분자가 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트를 포함하며, 상기 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트가 우레탄 결합, 우레아 결합 또는 이들의 조합에 의하여 연결되며, 상기 소프트 세그먼트가 알킬렌옥사이드 반복단위를 포함하며, 상기 초분자성 고분자의 유리전이온도(T_g)가 0 °C 미만인, 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질, 이를 포함하는 리튬전지, 초분자성 고분자 및 이의 제조방법이 제시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08G 18/48 (2013.01)

C08J 3/075 (2013.01)

C08J 3/20 (2013.01)

C08L 75/02 (2013.01)

C08L 75/08 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 2300/0085 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

송치경

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동)

안기훈

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동)

명세서

청구범위

청구항 1

초분자성 고분자(supramolecular polymer);

카보네이트계 용매;

불소 함유 선형 에스테르계 용매; 및

리튬염을 포함하며,

상기 초분자성 고분자가 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트를 포함하며,

상기 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트가 우레탄 결합, 우레아 결합 또는 이들의 조합에 의하여 연결되며,

상기 소프트 세그먼트가 알킬렌옥사이드 반복단위를 포함하며,

상기 초분자성 고분자의 유리전이온도(T_g)가 0 °C 미만이며,

상기 하드 세그먼트가 방향족 고리, 지방족 고리 또는 이들의 조합을 포함하며,

상기 방향족 고리 및 지방족 고리가 탄소 원자로 이루어진 골격을 가지는, 난연성 고분자 겔 전해질.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 알킬렌옥사이드 반복단위가 에틸렌옥사이드 반복단위, 프로필렌옥사이드 반복단위, 부틸렌옥사이드 반복단위 또는 이들의 조합을 포함하는, 난연성 고분자 겔 전해질.

청구항 4

제1 항에 있어서,

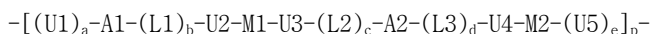
상기 초분자성 고분자가 스페이서를 더 포함하며, 상기 스페이서가 알킬렌옥사이드 반복단위를 포함하는, 난연성 고분자 겔 전해질.

청구항 5

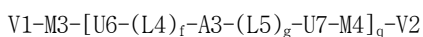
제1 항에 있어서,

상기 초분자성 고분자가 하기 화학식 1 로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 유래하는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 유래하는 반응 생성물 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 난연성 고분자 겔 전해질.

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 식들에서,

M1, M2, M3 및 M4는 서로 독립적으로 하기 화학식 3a 내지 3d로 표시되는 아릴렌기 중에서 선택되는 아릴렌기

또는 하기 화학식 3e 내지 3g로 표시되는 시클로알킬렌기 중에서 선택되는 시클로알킬렌기이며,

U1, U2, U3, U4, U5, U6 및 U7은 서로 독립적으로 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{OC}(=\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{NH}-$ 또는 $-\text{O}-$ 이고,

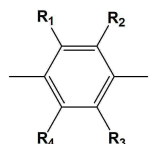
V1 및 V2는 서로 독립적으로 이소시아네이트기이고,

L1, L2, L3, L4 및 L5는 서로 독립적으로 C2-C5의 알킬렌기이고,

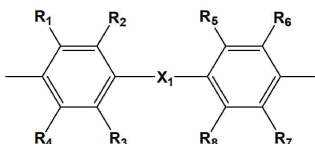
A1, A2 및 A3은 서로 독립적으로 C2-C5의 알킬렌옥사이드 반복단위이며,

a, b, c, d, e, f 및 g는 서로 독립적으로 0 또는 1이며,

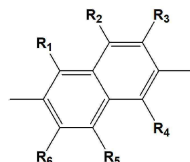
<화학식 3a>



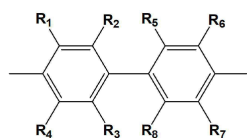
<화학식 3b>



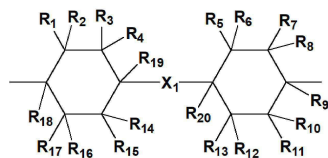
<화학식 3c>



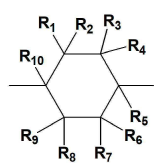
<화학식 3d>



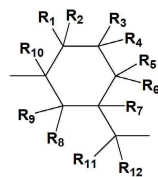
<화학식 3e>



<화학식 3f>



<화학식 3g>



상기 식들에서,

R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15, R16, R17, R18, R19 및 R20 은 서로 독립적으로 수소, 할로겐, 하이드록시기, 또는 할로겐으로 치환 또는 비치환된 C1-C10 알킬기이고,

X1은 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{C}(=\text{S})-$ 이며,

p는 중합도이며, 2 내지 1000 이며,

q는 중합도이며, 1 내지 1000 이다.

청구항 6

제1 항에 있어서, 상기 L1, L2, L3, L4 및 L5는 서로 독립적으로 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 또는 $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 이고,

상기 A1, A2 및 A3은 서로 독립적으로 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{n1}-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{n2}-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n3}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{n4}-$, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n5}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{n6}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n7}-$, 또는 $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{n8}-(\text{CH}_2\text{CH}_2)_{n9}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{n10}-$ 이며,

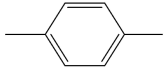
n1, n2, n3, n4, n5, n6, n7, n8, n9 및 n10은 서로 독립적으로 2 내지 500 인, 난연성 고분자 겔 전해질.

청구항 7

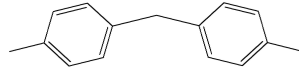
제1 항에 있어서, M1 및 M2는 서로 독립적으로 하기 화학식 4a 내지 4d로 표시되는 아릴렌기 중에서 선택되는 아릴렌기 또는 하기 화학식 4e 내지 4g로 표시되는 시클로알킬렌기 중에서 선택되는 시클로알킬렌기인, 난연성

고분자 겔 전해질:

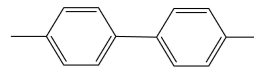
<화학식 4a>



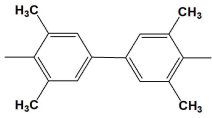
<화학식 4b>



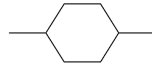
<화학식 4c>



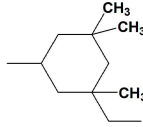
<화학식 4d>



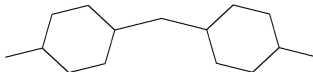
<화학식 4e>



<화학식 4f>



<화학식 4g>

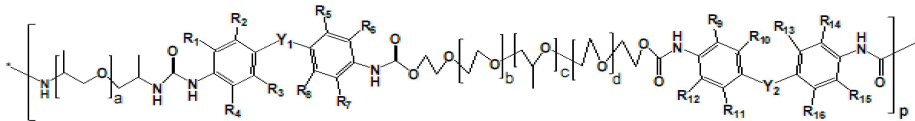


청구항 8

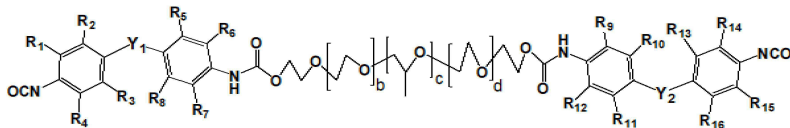
제1 항에 있어서,

상기 초분자성 고분자가 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위, 화학식 7로 표시되는 반복단위, 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 화학식 8로 표시되는 화합물을 포함하는, 난연성 고분자 겔 전해질:

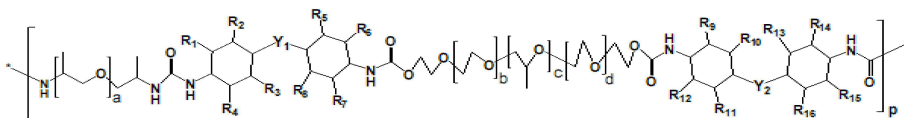
<화학식 5>



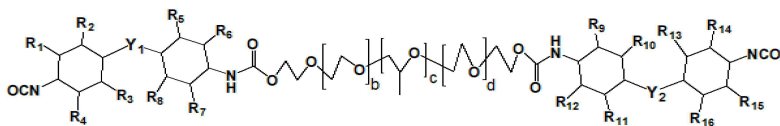
<화학식 6>



<화학식 7>



<화학식 8>



상기 식들에서,

R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, R₁₁, R₁₂, R₁₃ 및 R₁₄ 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 하이드록시기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C1-C5 알킬기이고,

Y₁ 및 Y₂ 은 서로 독립적으로 단일 결합, -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -O-, -C(=O)-, -S- 또는 -C(=S)- 이며,

a, b, c 및 d는 서로 독립적으로 2 내지 500 이며,

p는 중합도이며, 2 내지 1000 이다.

청구항 9

제1 항에 있어서,

상기 초분자성 고분자의 중량평균분자량이 5,000 Dalton 내지 500,000 Dalton인, 난연성 고분자 겔 전해질.

청구항 10

제1 항에 있어서,

상기 초분자성 고분자의 유리전이온도(Tg)가 -55 °C 이하인, 난연성 고분자 겔 전해질.

청구항 11

제1 항에 있어서,

상기 초분자성 고분자 함량이 상기 고분자 겔 전해질 전체 중량에 대하여 1 내지 50 중량% 인, 난연성 고분자 겔 전해질.

청구항 12

제1 항에 있어서,

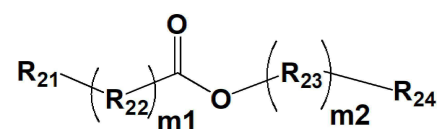
상기 카보네이트계 용매가 불소 함유 고리형 카보네이트계 용매, 불소 비함유 고리형 카보네이트계 용매, 불소 함유 선형 카보네이트계 용매, 불소 비함유 선형 카보네이트계 용매 또는 이들의 조합을 포함하는, 난연성 고분자 겔 전해질.

청구항 13

제1 항에 있어서,

상기 불소 함유 선형 에스테르계 용매가 하기 화학식 15로 표시되는, 난연성 고분자 겔 전해질.

<화학식 15>



상기 식에서,

R₂₁ 및 R₂₄ 는 서로 독립적으로 할로겐으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5의 알킬기이며,

R₂₂ 및 R₂₃ 은 서로 독립적으로 할로겐으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5의 알킬렌기이며,

R₂₁, R₂₂, R₂₃ 및 R₂₄ 중 하나 이상이 불소를 포함하며,

m1 및 m2는 서로 독립적으로 0 내지 5 의 정수이다.

청구항 14

제1 항에 있어서,

상기 불소 함유 선형 에스테르계 용매가 플루오로메틸 아세테이트, 디플루오로메틸 아세테이트, 트리플루오로메틸 아세테이트, 2-플루오로에틸 아세테이트, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트(TFEA), 2,2,2-트리플루오로에틸 트리플루오로아세테이트(TFEFA), 플루오로메틸 프로피오네이트, 디플루오로메틸 프로피오네이트, 트리플루오로메틸 프로피오네이트, 2-플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트(TFEP), 2-플루오로에틸 부티레이트, 2,2-디플루오로에

틸 부티레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 부티레이트(TFEB) 또는 이들의 조합을 포함하는, 난연성 고분자 겔 전해질.

청구항 15

제1 항에 있어서,

상기 카보네이트계 용매와 불소 함유 선형 에스테르계 용매의 혼합 부피비가 10:90 내지 95:5 인, 난연성 고분자 겔 전해질.

청구항 16

제1 항에 있어서,

상기 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 첨가제를 더 포함하며,

상기 첨가제가 비닐렌카보네이트(VC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 헥사플루오로글루타딕안하이드라이드(HFA), 펜타플루오로프로피오닉안하이드라이드(PFPA), 비닐렌에틸렌카보네이트(VEC), 펜타에리스리톨디설페이트(PEDS), 프로판설통(PS), 에틸렌설페이트(ethylene sulfat, ES), LiPO_2F_2 , LiNO_3 또는 이들의 조합을 포함하는, 난연성 고분자 겔 전해질.

청구항 17

제1 항에 있어서,

상기 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질의 자기 소화 시간이 20 sec/g 미만인, 난연성 고분자 겔 전해질.

청구항 18

양극; 음극; 및

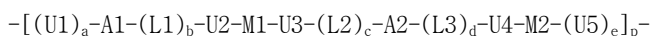
상기 양극과 음극 사이의 전해질층을 포함하며,

상기 전해질층이 제1 항 및 제3 항 내지 제17 항 중 어느 한 항에 따른 난연성 고분자 겔 전해질을 포함하는 리튬전지.

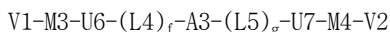
청구항 19

하기 화학식 1 로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 유래하는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 유래하는 반응 생성물 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 초분자성 고분자:

<화학식 1>



<화학식 2>



상기 식들에서,

M1, M2, M3 및 M4는 서로 독립적으로 하기 화학식 3a 내지 3d로 표시되는 아릴렌기 중에서 선택되는 아릴렌기 또는 하기 화학식 3e 내지 3g로 표시되는 시클로알킬렌기 중에서 선택되는 시클로알킬렌기이며,

U1, U2, U3, U4, U5, U6 및 U7은 서로 독립적으로 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{OC}(=\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{NH}-$ 또는 $-\text{O}-$ 이고,

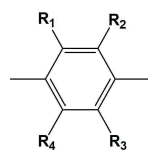
V1 및 V2는 서로 독립적으로 이소시아네이트기이고,

L1, L2, L3, L4 및 L5는 서로 독립적으로 C2-C5의 알킬렌기이고,

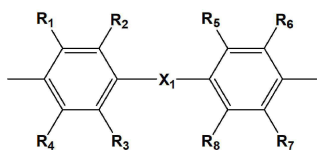
A1, A2 및 A3은 서로 독립적으로 C2-C5의 알킬렌옥사이드 반복단위이며,

a, b, c, d, e, f 및 g 는 서로 독립적으로 0 또는 1이며,

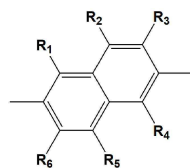
<화학식 3a>



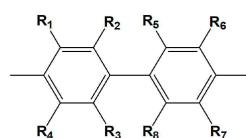
<화학식 3b>



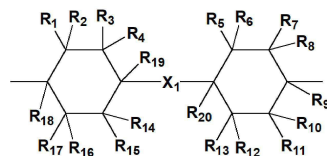
<화학식 3c>



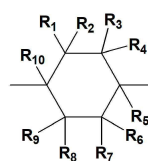
<화학식 3d>



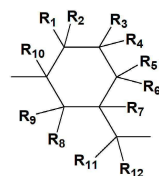
<화학식 3e>



<화학식 3f>



<화학식 3g>



상기 식들에서,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}$ 및 R_{20} 은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 하이드록시기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C1-C10 알킬기이고,

X_1 은 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S-$ 또는 $-C(=S)-$ 이며,

p는 중합도이며, 2 내지 1000 이다.

청구항 20

소프트 세그먼트를 포함하는 제1 전구체 화합물과 제1 용매를 포함하는 제1 용액과 하드 세그먼트를 포함하는 제2 전구체 화합물과 반응시켜 프리폴리머를 준비하는 단계; 및

스페이서를 포함하는 제3 전구체 화합물과 제2 용매를 포함하는 제2 용액과 상기 프리폴리머를 반응시켜 초분자성 고분자를 준비하는 단계;를 포함하며,

상기 제1 용매와 제2 용매가, 상기 제1 용매 100 부피부에 대하여 상기 제2 용매 70 부피부 이하를 포함하는 제1 부피비 또는 상기 제1 용매 100 부피부에 대하여 상기 제2 용매 80 부피부 이상을 포함하는 제2 부피비를 가지며,

상기 제1 부피비에 의하여 제조되는 제1 초분자성 고분자의 점도가 상기 제2 부피비에 의하여 제조되는 제2 초분자성 고분자에 비하여 50 % 이하의 점도를 가지는, 초분자성 고분자 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 고분자 겔 전해질, 이를 포함하는 리튬전지 및 초분자성 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 본 연구는 삼성미래기술육성사업의 지원을 받아 수행된 것이다(과제번호: SRFC-MA-2202-04).

배경 기술

[0003] 최근 에너지 밀도와 안전성이 높은 전지의 개발이 활발하게 이루어지고 있다. 리튬전지는 정보 기기, 통신 기

기, 자동차 등 다양한 용도에 사용된다. 자동차에서 안전성이 중요하다.

[0004] 액체전해질을 채용한 리튬전지는 단락 시에 화재 및/또는 폭발 가능성이 증가할 수 있다.

[0005] 고체전해질은 액체전해질에 비하여 발화 가능성이 낮다. 고체전해질을 포함하는 리튬전지에서, 화재나 폭발 가능성을 감소시킬 수 있다. 고체전해질은 액체전해질에 비하여 이온전도도가 낮으며 계면 저항이 높다.

[0006] 리튬 금속이 음극활물질로서 사용될 수 있다. 리튬 금속의 이론적 전기 용량은 3860 mAh/g이다. 리튬 금속의 충방전 시 부피 변화에 의하여, 리튬 금속을 포함하는 리튬전지의 수명 특성이 저하될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 액체전해질은 리튬전지의 충방전 과정에서 리튬 금속과 부반응을 일으킬 수 있다. 액체전해질을 포함하는 리튬전지의 수명 특성이 저하될 수 있으며 발화 가능성도 높다.

[0008] 고체전해질은 리튬전지의 충방전 과정에서 리튬 금속의 부피 변화를 효과적으로 수용하기 어렵고 리튬 금속의 부피 변화 시에 밀착성을 유지하기 어려울 수 있다. 고체전해질을 포함하는 리튬전지의 수명 특성이 저하될 수 있다. 무기 고체전해질은 상대적으로 높은 이온전도도를 가지나, 취성(brittleness)을 가지므로 균열이 발생하기 쉽다. 이러한 균열을 통하여 리튬덴드라이트가 성장하고, 단락(short-circuit)이 발생할 수 있다. 증가된 이온전도도를 가지는 고분자 고체전해질은 기계적 물성이 지나치게 저하되어 덴드라이트 형성에 의한 단락을 방지하기 어려울 수 있다. 증가된 기계적 물성을 가지는 고분자 고체전해질은 단단한(rigid) 전해질을 형성함에 의하여 균열이 발생할 수 있다.

[0009] 종래의 액체전해질의 발화 가능성과 부반응을 억제하고, 고체전해질의 균열, 낮은 이온전도도 등을 방지할 수 있는 새로운 전해질 및 이를 포함하는 리튬전지가 요구된다.

[0010] 한 측면은 감소된 발화 가능성, 우수한 이온전도도 및 낮은 점도를 동시에 제공하는 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질을 제공하는 것이다.

[0011] 다른 한 측면은 상술한 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질을 채용함에 의하여 향상된 충방전 특성과 향상된 안전성(safety)을 가지는 리튬전지를 제공하는 것이다.

[0012] 또 다른 한 측면은 우수한 이온전도성과 기계적 물성을 동시에 제공할 수 있는 초분자성 고분자를 제공하는 것이다.

[0013] 또 다른 한 측면은 새로운 초분자성 고분자의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 일 구현예에 따라

[0015] 초분자성 고분자(supramolecular polymer);

[0016] 카보네이트계 용매;

[0017] 불소 함유 선형 에스테르계 용매; 및

[0018] 리튬염을 포함하며,

[0019] 상기 초분자성 고분자가 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트를 포함하며,

[0020] 상기 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트가 우레탄 결합, 우레아 결합 또는 이들의 조합에 의하여 연결되며,

[0021] 상기 소프트 세그먼트가 알킬렌옥사이드 반복단위를 포함하며,

[0022] 상기 초분자성 고분자의 유리전이온도(T_g)가 0 °C 미만인, 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 제공된다.

[0023] 다른 구현예에 따라,

[0024] 양극; 음극; 및

[0025] 상기 양극과 음극 사이의 전해질층을 포함하며,

[0026] 상기 전해질층이 상술한 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질을 포함하는 리튬전지가 제공된다.

[0027] 다른 구현예에 따라,

[0028] 하기 화학식 1 로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 유래하는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 유래하는 반응 생성물 중에서 선택된 하나 이상을 포함하는, 초분자성 고분자가 제공된다:

[0029] <화학식 1>

[0030] $-\left[(U1)_a-A1-(L1)_b-U2-M1-U3-(L2)_c-A2-(L3)_d-U4-M2-(U5)_e\right]_p-$

[0031] <화학식 2>

[0032] $V1-M3-\left[U6-(L4)_f-A3-(L5)_g-U7-M4\right]_q-V2$

[0033] 상기 식들에서,

[0034] M1, M2, M3 및 M4는 서로 독립적으로 하기 화학식 3a 내지 3d로 표시되는 아릴렌기 중에서 선택되는 아릴렌기 또는 하기 화학식 3e 내지 3g로 표시되는 시클로알킬렌기 중에서 선택되는 시클로알킬렌기이며,

[0035] U1, U2, U3, U4, U5, U6 및 U7은 서로 독립적으로 $-NH-C(=O)O-$, $-OC(=O)-NH-$, $-C(=O)-NH-$, $-NH-C(=O)-$, $-NH-C(=O)-NH-$, $-NH-$ 또는 $-O-$ 이고,

[0036] V1 및 V2는 서로 독립적으로 이소시아네이트기이며,

[0037] L1, L2, L3, L4 및 L5는 서로 독립적으로 C2-C5의 알킬렌기이고,

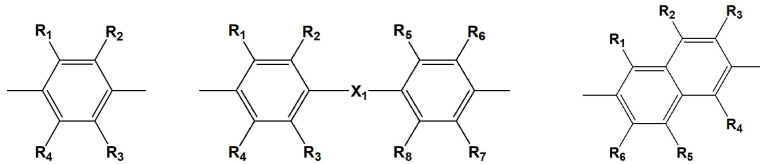
[0038] A1, A2 및 A3은 서로 독립적으로 C2-C5의 알킬렌옥사이드 반복단위이며,

[0039] a, b, c, d, e, f, g, h 및 i는 서로 독립적으로 0 또는 1이며,

[0040] <화학식 3a>

<화학식 3b>

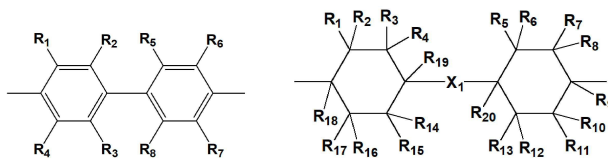
<화학식 3c>



[0041]

[0042] <화학식 3d>

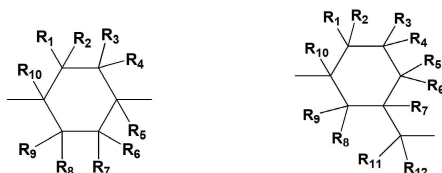
<화학식 3e>



[0043]

[0044] <화학식 3f>

<화학식 3g>



[0045]

[0046] 상기 식들에서,

[0047] R1, R2, R3, R4, R5, R6, R7, R8, R9, R10, R11, R12, R13, R14, R15, R16, R17, R18, R19 및 R20 은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 하이드록시기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C1-C10 알킬기이고,

[0048] X1은 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S-$ 또는 $-C(=S)-$ 이며,

- [0049] p는 중합도이며, 2 내지 1000 이며,
- [0050] q는 중합도이며 1 내지 1000 이다.
- [0051] 다른 구현예에 따라,
- [0052] 소프트 세그먼트를 포함하는 제1 전구체 화합물과 제1 용매를 포함하는 제1 용액과 하드 세그먼트를 포함하는 제2 전구체 화합물과 반응시켜 프리폴리머를 준비하는 단계; 및
- [0053] 스페이서를 포함하는 제3 전구체 화합물과 제2 용매를 포함하는 제2 용액과 상기 프리폴리머를 반응시켜 초분자성 고분자를 준비하는 단계;를 포함하며,
- [0054] 상기 제1 용매와 제2 용매가, 상기 제1 용매 100 부피부에 대하여 상기 제2 용매 70 부피부 이하를 포함하는 제1 부피비 또는 상기 제1 용매 100 부피부에 대하여 상기 제2 용매 80 부피부 이상을 포함하는 제2 부피비를 가지며,
- [0055] 상기 제1 부피비에 의하여 제조되는 제1 초분자성 고분자의 점도가 상기 제2 부피비에 의하여 제조되는 제2 초분자성 고분자에 비하여 50 % 이하의 점도를 가지는, 초분자성 고분자 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

- [0056] 한 측면에 따라, 감소된 발화 가능성, 우수한 이온전도도 및 낮은 점도를 동시에 제공하는 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질을 제공하는 것이 가능하다.
- [0057] 다른 한 측면에 따라, 상술한 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질을 채용함에 의하여 향상된 충방전 특성 및 향상된 안전성을 가지는 리튬전지를 제공하는 것이 가능하다.
- [0058] 또 다른 한 측면에 따라, 이온전도성과 기계적 물성을 동시에 제공할 수 있는 초분자성 고분자를 제공하는 것이 가능하다.
- [0059] 또 다른 한 측면은 용매 함량에 따라 서로 다른 물성을 가지는 초분자성 고분자를 제조할 수 있는 새로운 초분자성 고분자의 제조방법을 제공하는 것이 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0060] 도 1은 제조예 3에서 제조된 초분자성 고분자 적외선 스펙트럼이다.
- 도 2는 제조예 3 및 4에서 제조된 초분자성 고분자에 대한 NMR 스펙트럼이다.
- 도 3a는 100 회 충방전 후 실시예 17의 음극의 단면 이미지이다.
- 도 3b는 도 3a의 부분 확대도이다.
- 도 3c는 100 회 충방전 후 비교예 4의 음극의 단면 이미지이다.
- 도 3d는 도 3c의 부분 확대도이다.
- 도 4a는 100 회 충방전 후 실시예 17의 양극의 단면 이미지이다.
- 도 4b는 도 4a의 부분 확대도이다.
- 도 4c는 100 회 충방전 후 비교예 4의 양극의 단면 이미지이다.
- 도 4d는 도 4c의 부분 확대도이다.
- 도 5는 예시적인 일구현예에 따른 리튬전지의 개략도이다.
- 도 6은 예시적인 일구현예에 따른 리튬전지의 개략도이다.
- 도 7은 예시적인 일구현예에 따른 리튬전지의 개략도이다.
- 도 8은 예시적인 일구현예에 따른 리튬전지의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0061] 달리 정의되지 않는 한, 본 개시에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학 용어 포함)는 본 개시가 속하는 기술 분

야의 통상의 지식을 가진 이에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 갖는다. 또한, 일반적으로 사용되는 사전에서 정의된 바와 같은 용어는 관련 기술 및 본 개시의 문맥 내의 그 의미와 일치하는 의미를 갖는 것으로 해석되어야 하며, 이상화되거나 지나치게 형식적인 의미로 해석되지 않아야 한다.

- [0062] 예시적인 구현예들이 이상화된 구현예들의 개략도인 단면도를 참조하여 본 개시에서 설명된다. 이와 같이, 예를 들어 제조 기술 및/또는 허용 오차와 같은 결과로서 도시의 형상으로부터의 변형이 예상되어야 한다. 따라서 본 개시에 기술된 실시예들은 본 개시에 도시된 바와 같은 영역들의 특정 형상들로 제한되는 것으로 해석되어서는 안되며, 예를 들어 제조로부터 야기되는 형상들의 편차들을 포함해야 한다. 예를 들어, 평평한 것으로 도시되거나 기술된 영역은 전형적으로 거칠거나 및/또는 비선형 특징을 가질 수 있다. 더욱이, 예리하게 도시된 각은 둥글 수 있다. 따라서 도면들에 도시된 영역들은 본질적으로 개략적이며, 그 형상들은 영역의 정확한 형상을 도시하기 위한 것이 아니며, 본 청구항의 범위를 제한하려는 것이 아니다.
- [0063] 본 창의적 사상은 많은 다른 형태로 구체화될 수 있으며, 본 개시에 설명된 구현예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 실시예들은 본 개시가 철저하고 완전하게 이루어질 수 있도록 제공되며, 기술분야에서 통상의 지식을 가진 이들에게 본 창의적 사상의 범위를 충분히 전달하기 위하여 제공된다. 동일한 도면 부호는 동일한 구성 요소를 지칭한다.
- [0064] 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소의 "위에" 있다고 언급될 때, 다른 구성 요소의 바로 위에 있을 수 있거나 그 사이에 다른 구성 요소가 개재될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 대조적으로, 구성 요소가 다른 구성 요소의 "직접적으로 위에" 있다고 언급될 때, 그 사이에 구성 요소가 개재하지 않는다.
- [0065] "제1", "제2", "제3" 등의 용어는 본 개시에서 다양한 구성 요소, 성분, 영역, 층 및/또는 구역을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이들 구성 요소, 성분, 영역, 층 및/또는 구역은 이들 용어들에 의해 제한되어서는 안된다. 이들 용어는 하나의 구성 요소, 성분, 영역, 층 또는 구역을 다른 요소, 성분, 영역, 층 또는 구역과 구별하기 위해서만 사용된다. 따라서 이하에서 설명되는 제1 구성요소, 성분, 영역, 층 또는 구역은 본 개시의 교시를 벗어나지 않으면서 제2 구성요소, 성분, 영역, 층 또는 구역으로 지칭될 수 있다.
- [0066] 본 개시에서 사용된 용어는 특정한 구현예만을 설명하기 위한 것이며 본 창의적 사상을 제한하려는 것은 아니다. 본원에서 사용된 단수 형태는 내용이 명확하게 달리 지시하지 않는 한 "적어도 하나"를 포함하는 복수 형태를 포함하고자 한다. "적어도 하나"는 단수로 제한하는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 개시에서 사용된 바와 같이, "및/또는"의 용어는 목록 항목 중 하나 이상의 임의의 모든 조합을 포함한다. 상세한 설명에서 사용된 "포함한다" 및/또는 "포함하는"의 용어는 명시된 특징, 영역, 정수, 단계, 동작, 구성 요소 및/또는 성분의 존재를 특정하며, 하나 이상의 다른 특징, 영역, 정수, 단계, 동작, 구성 요소, 성분 및/또는 이들의 그룹의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0067] "밑", "아래쪽", "하부", "위", "위쪽", "상부" 등과 같은 공간적으로 상대적인 용어는 하나의 구성 요소 또는 특징의 다른 구성 요소 또는 특징에 대한 관계를 용이하게 기술하기 위하여 여기에서 사용될 수 있다. 공간적으로 상대적인 용어는 도면에 도시된 방향에 추가하여 사용 또는 작동시 장치의 상이한 방향을 포함하도록 의도된 것으로 이해될 것이다. 예를 들어, 도면의 장치가 뒤집힌다면, 다른 구성 요소 또는 특징의 "밑" 또는 "아래"로 기술된 구성 요소는 다른 구성 요소 또는 특징의 "위"에 배향될 것이다. 따라서 예시적인 용어 "아래"는 위와 아래의 방향 모두를 포괄할 수 있다. 상기 장치는 다른 방향으로 배치될 수 있고(90도 회전되거나 다른 방향으로 회전될 수 있음), 본 개시에서 사용되는 공간적으로 상대적인 용어는 그에 따라 해석될 수 있다.
- [0068] "족"은 국제 순수 및 응용 화학 연맹("IUPAC") 1-18족 족분류 시스템에 따른 원소 주기율표의 그룹을 의미한다.
- [0069] 본 개시에서 "입경"은 입자가 구형인 경우 평균 직경을 나타내며 입자가 비구형인 경우에는 평균 장축 길이를 나타낸다. 입경은 입자 크기 분석기(particle size analyzer(PSA))를 이용하여 측정할 수 있다. "입경"은 예를 들어 평균 입경이다. "평균 입경"은, 예를 들어 메디안 입자 직경인 D50이다.
- [0070] D50은 레이저 회절법으로 측정되는 입자의 크기 분포에서 작은 입자 크기를 가지는 입자 측으로부터 계산하여 50% 누적 부피에 해당하는 입자의 크기이다.
- [0071] D90은 레이저 회절법으로 측정되는 입자의 크기 분포에서 작은 입자 크기를 가지는 입자 측으로부터 계산하여 90% 누적 부피에 해당하는 입자의 크기이다.
- [0072] D10은 레이저 회절법으로 측정되는 입자의 크기 분포에서 작은 입자 크기를 가지는 입자 측으로부터 계산하여 10% 누적 부피에 해당하는 입자의 크기이다.

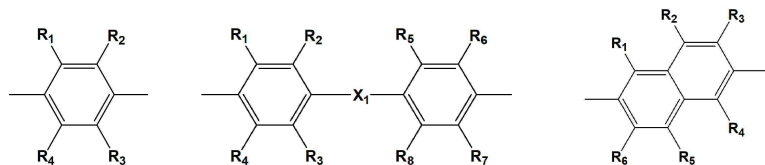
- [0073] 본 개시에서 "금속"은 원소 상태 또는 이온 상태에서, 금속과 규소 및 게르마늄과 같은 준금속(metalloid)을 모두 포함한다.
- [0074] 본 개시에서 "합금"은 둘 이상의 금속의 혼합물을 의미한다.
- [0075] 본 개시에서 "전극활물질"은 리튬화 및 탈리튬화를 겪을 수 있는 전극 재료를 의미한다.
- [0076] 본 개시에서 "양극활물질"은 리튬화 및 탈리튬화를 겪을 수 있는 양극 재료를 의미한다.
- [0077] 본 개시에서 "음극활물질"은 리튬화 및 탈리튬화를 겪을 수 있는 음극 재료를 의미한다.
- [0078] 본 개시에서 "리튬화" 및 "리튬화하다"는 리튬을 전극활물질에 부가하는 과정을 의미한다.
- [0079] 본 개시에서 "탈리튬화" 및 "탈리튬화하다"는 전극활물질로부터 리튬을 제거하는 과정을 의미한다.
- [0080] 본 개시에서 "충전" 및 "충전하다"는 전지에 전기화학적 에너지를 제공하는 과정을 의미한다.
- [0081] 본 개시에서 "방전" 및 "방전하다"는 전지로부터 전기화학적 에너지를 제거하는 과정을 의미한다.
- [0082] 본 개시에서 "양극" 및 "캐소드"는 방전 과정 동안에 전기화학적 환원 및 리튬화가 일어나는 전극을 의미한다.
- [0083] 본 개시에서 "음극" 및 "애노드"는 방전 과정 동안에 전기화학적 산화 및 탈리튬화가 일어나는 전극을 의미한다.
- [0084] 특정한 구현예가 기술되었지만, 현재 예상되지 않거나 예상할 수 없는 대안, 수정, 변형, 개선 및 실질적인 균등물이 출원인 또는 당업자에게 발생할 수 있다. 따라서 출원되고 수정될 수 있는 첨부된 청구범위는 그러한 모든 대안, 수정, 변형, 개선 및 실질적 균등물을 포함하는 것으로 의도된다.
- [0085] 이하에서 예시적인 구현예들에 따른 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질, 이를 포함하는 리튬전지, 초분자성 고분자 및 이의 제조방법에 관하여 더욱 상세히 설명한다.
- [0086] [고분자 겔 전해질]
- [0087] 일 구현예에 따른 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질은 초분자성 고분자(supramolecular polymer); 카보네이트계 용매; 불소 함유 선형 에스테르계 용매; 및 리튬염을 포함한다. 초분자성 고분자는 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트를 포함한다. 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트는 우레탄 결합, 우레아 결합 또는 이들의 조합에 의하여 연결된다. 소프트 세그먼트는 알킬렌옥사이드 반복단위를 포함한다. 초분자성 고분자의 유리전이온도(T_g)가 0 °C 미만이다.
- [0088] 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 감소된 발화 가능성, 우수한 이온전도도 및 낮은 점도를 동시에 제공할 수 있다. 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 감소된 발화 가능성을 가짐에 의하여 리튬전지의 발화 가능성이 억제될 수 있다. 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 낮은 점도를 가짐에 의하여 양극활물질 및/또는 음극활물질 표면 상에 용이하게 침착될 수 있다. 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 우수한 이온전도도를 가짐에 의하여 리튬전지의 내부 저항의 증가가 억제되고 전극 반응의 가역성이 향상될 수 있다. 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 리튬전지의 충방전 과정에서 양극활물질 및/또는 음극활물질 표면 상에 균일한 보호층/고체전해질막(solid electrolyte interphase; SEI)을 형성할 수 있다. 보호층/고체전해질막(SEI)이 초분자성 고분자 및/또는 이로부터 유래하는 성분을 포함함에 의하여 보호층/고체전해질막(SEI)의 구조적 안정성이 향상될 수 있다. 균일하고 안정적인 보호층/고체전해질막(SEI)이 양극활물질 및/또는 음극활물질 표면에서의 부반응을 효과적으로 억제할 수 있다. 특히, 음극활물질 표면에 균일하고 안정적인 보호층/고체전해질막(SEI) 형성으로 인해 리튬 덴드라이트 형성과 이로 인한 단락(short-circuit)이 방지되므로, 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질을 포함하는 리튬전지의 충방전 특성 및 안전성(safety)이 향상될 수 있다.
- [0089] 초분자성 고분자(supramolecular polymer)는 반복단위 및/또는 단량체 유닛의 고분자성 배열이 가역적인(reversible) 비공유 결합에 의하여 서로 연결된 고분자이다. 비공유 결합은 예를 들어 반 데르 발스 상호작용, 수소 결합, 쿨롱 또는 이온성 상호작용, π - π 스택킹, 호스트-게스트 상호작용 등을 포함한다. 초분자성 고분자는 우수한 재료 특성과 낮은 점도를 동시에 제공할 수 있다. 초분자성 고분자는 가역적인 비공유 결합에 의하여 3차원적으로 연결되므로 외부 압력에 의한 초분자성 고분자의 균열 등을 자가-복원(self-heal)할 수 있다. 초분자성 고분자를 포함하는 고분자 겔 전해질은 예를 들어 리튬전지의 충방전 시의 파괴 변화에 의한 고분자 겔 전해질의 균열 등을 자가-복원할 수 있다. 따라서, 초분자성 고분자를 포함하는 고분자 겔 전해질은 리튬전지의 충방전 과정에서 균열 등에 의한 내부 저항 및/또는 계면 저항의 증가를 효과적으로 억제할 수

있다. 결과적으로, 고분자 겔 전해질을 포함하는 리튬전지의 열화를 억제할 수 있다.

- [0090] 초분자성 고분자가 하드 세그먼트 및 소프트 세그먼트를 포함한다.
- [0091] 하드 세그먼트는 초분자성 고분자에 구조적 안정성을 부여할 수 있다. 초분자성 고분자가 하드 세그먼트를 포함함에 의하여 초분자성 고분자의 기계적 물성이 향상될 수 있다. 하드 세그먼트는 소프트 세그먼트에 비하여 낮은 이온전도도를 가지거나 이온전도성을 실질적으로 가지지 않을 수 있다.
- [0092] 하드 세그먼트는 예를 들어 방향족 고리, 지방족 고리 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 방향족 고리, 지방족 고리 등은 초분자성 고분자에 구조적 안정성을 부여할 수 있다.
- [0093] 방향족 고리 및/또는 지방족 고리는 예를 들어 탄소 원자로 이루어진 골격을 가질 수 있다. 예를 들어, 방향족 고리 및/또는 지방족 고리의 골격이 탄소 원자만을 포함하며, 질소, 산소, 황 등의 헤테로 원자를 포함하지 않을 수 있다. 방향족 고리는 예를 들어 탄소수 5 내지 20의 방향족 탄소 고리 또는 탄소수 5 내지 10의 방향족 탄소 고리일 수 있다. 지방족 고리는 예를 들어 탄소수 5 내지 20의 지방족 탄소 고리 또는 탄소수 5 내지 10의 지방족 탄소 고리일 수 있다. 방향족 탄소 고리는 예를 들어 아릴기 또는 아릴렌기를 포함할 수 있다.
- [0094] 다르게는, 방향족 고리 및/또는 지방족 고리는 예를 들어 탄소 원자 이외의 헤테로 원자를 추가적으로 포함할 수 있다. 예를 들어, 방향족 고리 및/또는 지방족 고리의 골격이 탄소 원자 외에 질소, 산소, 황 등의 헤테로 원자를 추가적으로 포함할 수 있다. 방향족 고리는 예를 들어 탄소수 2 내지 20의 방향족 헤테로고리 또는 탄소수 2 내지 10의 방향족 헤테로 고리일 수 있다. 지방족 고리는 예를 들어 탄소수 2 내지 20의 지방족 헤테로고리 또는 탄소수 2 내지 10의 지방족 헤테로고리일 수 있다. 방향족 헤테로고리는 예를 들어 헤테로아릴기, 헤테로아릴렌기 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0095] 초분자성 고분자가 소프트 세그먼트를 포함함에 의하여 초분자성 고분자의 이온전도도가 향상될 수 있다. 소프트 세그먼트는 하드 세그먼트에 비하여 높은 이온전도도를 가질 수 있다. 소프트 세그먼트는 하드 세그먼트에 비하여 낮은 기계적 물성을 가질 수 있다. 초분자성 고분자가 소프트 세그먼트를 포함함에 의하여 초분자성 고분자의 유연성이 향상되며 감소된 점도를 가질 수 있다.
- [0096] 소프트 세그먼트는 알킬렌옥사이드 반복단위를 포함한다. 소프트 세그먼트가 알킬렌 옥사이드 반복단위를 가짐에 의하여 초분자성 고분자의 이온전도도가 향상될 수 있다.
- [0097] 알킬렌옥사이드 반복단위는 예를 들어 C2-C5의 알킬렌옥사이드 반복단위를 포함할 수 있다. 알킬렌옥사이드 반복단위는 예를 들어 에틸렌옥사이드 반복단위, 프로필렌옥사이드 반복단위, 부틸렌옥사이드 반복단위 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0098] 초분자성 고분자가 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트를 포함하며, 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트는 우레탄 결합, 우레아 결합 또는 이들의 조합에 의하여 연결된다.
- [0099] 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트 사이에 우레탄기, 우레아기 또는 이들의 조합이 배치될 수 있다. 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트가 우레탄 결합, 우레아 결합 또는 이들의 조합에 의하여 연결됨에 의하여 초분자성 고분자가 블록 공중합체를 형성할 수 있다. 초분자성 고분자는 하드 세그먼트를 구성하는 제1 블록과 소프트 세그먼트를 구성하는 제2 블록을 포함하는 블록 공중합체일 수 있다. 초분자성 고분자는 예를 들어 구조적 안정성을 가지는 제1 블록과 이온전도성을 가지는 제2 블록을 포함하는 블록 공중합체일 수 있다. 초분자성 고분자는, 예를 들어 구조적 제1 블록(structural the first block) 및 이온전도성 제2 블록(ion-conducting the second block)이 교대로 배치되는 구조를 가지는, 블록 공중합체일 수 있다. 초분자성 고분자는, 예를 들어 구조적 제1 블록에 의하여 형성되는 구조 채널(structural channel) 및 이온전도성 제2 블록에 의하여 형성되는 이온전도성 채널(ion-conducting channel)이 교대로 배치되는 구조를 가지는, 블록 공중합체일 수 있다. 초분자성 고분자가 이러한 블록공중합체 구조를 가짐에 의하여 구조적 제1 블록 및 이온전도성 제2 블록의 상대적인 함량 등을 용이하게 변경할 수 있다. 구조적 제1 블록 및 이온전도성 제2 블록의 상대적인 함량을 변경함에 의하여 초분자성 고분자의 물성을 용이하게 제어할 수 있다.
- [0100] 초분자성 고분자가 하드 세그먼트와 소프트 세그먼트를 포함하며, 리튬염을 더 포함할 수 있다. 리튬염은 초분자성 고분자의 소프트 세그먼트에 배치될 수 있다. 초분자성 고분자에서 리튬염이 소프트 세그먼트에 선택적으로 배치될 수 있다. 초분자성 고분자는 예를 들어 이온전도성 소프트 세그먼트 및 이온불연성 하드 세그먼트를 포함할 수 있다. 소프트 세그먼트가 리튬염을 포함함에 의하여 초분자성 고분자의 이온전도도가 향상될 수 있다. 초분자성 고분자의 소프트 세그먼트에 리튬염이 선택적으로 배치됨에 의하여 초분자성 고분자가 향상된 이

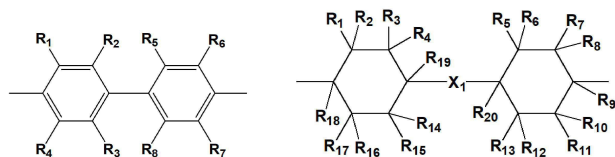
온전도도와 우수한 기계적 물성을 동시에 제공할 수 있다.

- [0101] 초분자성 고분자는 예를 들어 스페이서(spacer)를 더 포함할 수 있다.
- [0102] 초분자성 고분자가 스페이서를 더 포함함에 의하여 초분자성 고분자의 분자량이 증가하며, 초분자성 고분자의 유연성이 증가할 수 있다. 초분자성 고분자가 스페이서를 더 포함함에 의하여 초분자성 고분자의 이온전도성이 더욱 향상될 수 있다. 스페이서를 포함하는 초분자성 고분자는 동일한 분자량의 스페이서를 포함하지 않는 초분자성 고분자에 비하여 향상된 유연성 및 감소된 점도를 가질 수 있다. 스페이서는 예를 들어 소프트 세그먼트와 동일하거나 구별되는 구조를 가질 수 있다.
- [0103] 스페이서는 예를 들어 알킬렌옥사이드 반복단위를 포함할 수 있다. 스페이서는 예를 들어 C2-C5의 알킬렌옥사이드 반복단위를 포함할 수 있다. 스페이서는 예를 들어 에틸렌옥사이드 반복단위, 프로필렌옥사이드 반복단위, 부틸렌옥사이드 반복단위 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0104] 초분자성 고분자는 예를 들어 하기 화학식 1로 표시되는 반복단위, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 유래하는 반복단위 및 하기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 유래하는 반응 생성물 중에서 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 그리고, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물에서 유래하는 반응 생성물은 예를 들어 하기 화학식 2-1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:
- [0105] <화학식 1>
- [0106] $-\left[(U1)_a-A1-(L1)_b-U2-M1-U3-(L2)_c-A2-(L3)_d-U4-M2-(U5)_e\right]_p-$
- [0107] <화학식 2>
- [0108] $V1-M3-[U6-(L4)_f-A3-(L5)_g-U7-M4]_q-V2$
- [0109] <화학식 2-1>
- [0110] $V1-M3-[W1-(L4)_f-A3-(L5)_g-U7-M4]_q-V2$
- [0111] 상기 식에서,
- $$\begin{array}{c} \text{---N---} \\ | \\ \text{C=O} \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{R}_a \end{array}$$
- [0112] W1은 R_a 이며,
- [0113] R_a 는 $-M5-[U8-(L6)_h-A4-(L7)_i-U9-M6]_r-V3$ 이며,
- [0114] 상기 식들에서,
- [0115] M1, M2, M3, M4, M5 및 M6은 서로 독립적으로 하기 화학식 3a 내지 3d로 표시되는 아릴렌기 중에서 선택되는 아릴렌기 또는 하기 화학식 3e 내지 3g로 표시되는 시클로알킬렌기 중에서 선택되는 시클로알킬렌기이며,
- [0116] U1, U2, U3, U4, U5, U6, U7, U8 및 U9는 서로 독립적으로 $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{OC}(=\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$, $-\text{NH}-$ 또는 $-\text{O}-$ 이고,
- [0117] V1, V2 및 V3은 서로 독립적으로 이소시아네이트기이며,
- [0118] L1, L2, L3, L4, L5, L6 및 L7은 서로 독립적으로 C2-C5의 알킬렌기이고,
- [0119] A1, A2, A3 및 A4는 서로 독립적으로 C2-C5의 알킬렌옥사이드 반복단위이며,
- [0120] a, b, c, d, e, f, g, h 및 i는 서로 독립적으로 0 또는 1이며,
- [0121] <화학식 3a> <화학식 3b> <화학식 3c>



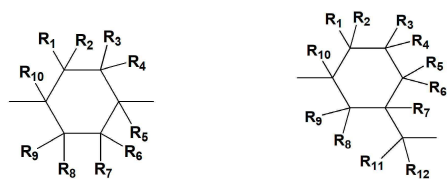
<화학식 3d>

<화학식 3e>



<화학식 3f>

<화학식 3g>



상기 식들에서,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}, R_{14}, R_{15}, R_{16}, R_{17}, R_{18}, R_{19}$ 및 R_{20} 은 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 하이드록시기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C1-C10 알킬기이고,

X_1 은 $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S-$ 또는 $-C(=S)-$ 이며,

p 는 중합도이며, 2 내지 1000 이며,

q 및 r 은 중합도이며, 서로 독립적으로 1 내지 1000 이다.

초분자성 고분자가 이러한 구조를 가짐에 의하여 초분자성 고분자를 포함하는 고분자 겔 전해질이 우수한 이온 전도도와 낮은 점도를 동시에 제공할 수 있다. 초분자성 고분자가 이러한 구조를 가짐에 의하여 초분자성 고분자를 포함하는 리튬전지의 충방전 특성이 더욱 향상될 수 있다.

초분자성 고분자는 예를 들어 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 또는 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 이의 반응 생성물을 포함하며, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 또는 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 이의 반응 생성물에서, $L_1, L_2, L_3, L_4, L_5, L_6$ 및 L_7 은 예를 들어 서로 독립적으로 $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$ 또는 $-CH_2CH(CH_3)-$ 일 수 있다.

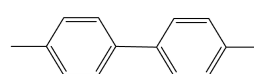
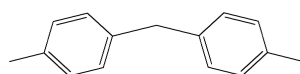
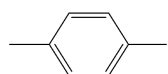
초분자성 고분자는 예를 들어 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 또는 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 이의 반응 생성물을 포함하며, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 또는 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 이의 반응 생성물에서, A_1, A_2, A_3 및 A_4 는 예를 들어 서로 독립적으로 $-(CH_2CH_2O)_{n1}-$, $-(CH_2CH(CH_3)O)_{n2}-$, $-(CH_2CH_2)_{n3}-$, $-(CH_2CH(CH_3)O)_{n4}-$, $-(CH_2CH_2)_{n5}-(CH_2CH(CH_3)O)_{n6}-(CH_2CH_2)_{n7}-$, 또는 $-(CH_2CH(CH_3)O)_{n8}-(CH_2CH_2)_{n9}-(CH_2CH(CH_3)O)_{n10}-$ 이며, $n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6, n_7, n_8, n_9$ 및 n_{10} 은 서로 독립적으로 2 내지 500 일 수 있다.

초분자성 고분자는 예를 들어 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 또는 화학식 2로 표시되는 반복단위 또는 이의 반응 생성물을 포함하며, 상기 화학식 1로 표시되는 반복단위 또는 화학식 2로 표시되는 화합물 또는 이의 반응 생성물에서, M_1, M_2, M_3, M_4, M_5 및 M_6 은 서로 독립적으로 하기 화학식 4a 내지 4d로 표시되는 아릴렌기 중에서 선택되는 아릴렌기 또는 하기 화학식 4e 내지 4g로 표시되는 시클로알킬렌기 중에서 선택되는 시클로알킬렌기일 수 있다:

<화학식 4a>

<화학식 4b>

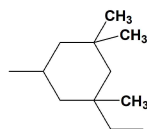
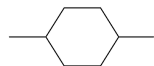
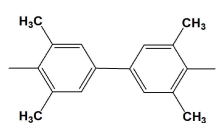
<화학식 4c>



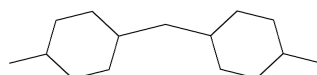
<화학식 4d>

<화학식 4e>

<화학식 4f>

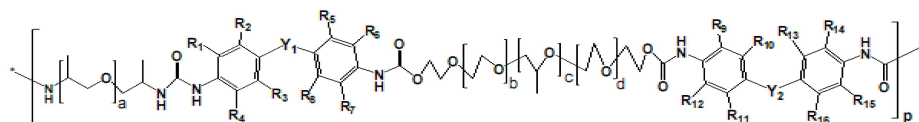


<화학식 4g>

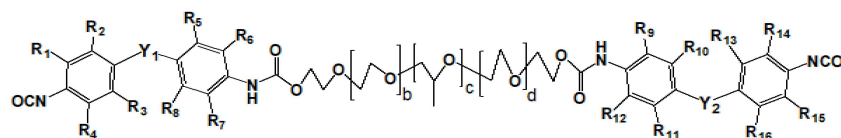


초분자성 고분자는 예를 들어 하기 화학식 5로 표시되는 반복단위, 화학식 7로 표시되는 반복단위, 화학식 6으로 표시되는 화합물 또는 화학식 8로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

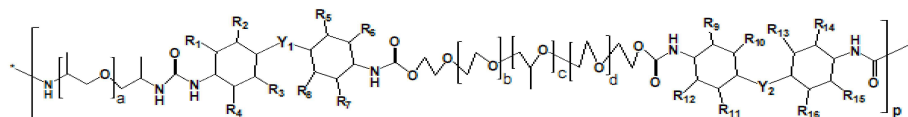
<화학식 5>



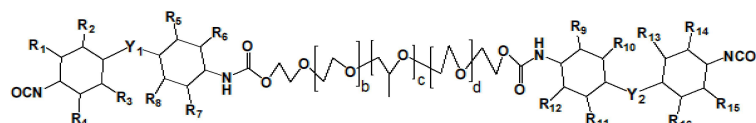
<화학식 6>



<화학식 7>



<화학식 8>



상기 식들에서,

$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}, R_{13}$ 및 R_{14} 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 하이드록시기, 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C1-C5 알킬기이고,

Y_1 및 Y_2 은 서로 독립적으로 단일 결합, $-CH_2-$, $-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$, $-O-$, $-C(=O)-$, $-S-$ 또는 $-C(=S)-$ 이며,

a, b, c 및 d는 서로 독립적으로 2 내지 500 이며,

p는 중합도이며, 2 내지 1000 이다.

초분자성 고분자는 예를 들어 하기 화학식 9로 표시되는 반복단위, 화학식 11로 표시되는 반복단위, 화학식 10으로 표시되는 화합물 또는 화학식 12로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0157] <화학식 9>

[0158]

[0159] <화학식 10>

[0160]

[0161] <화학식 11>

[0162]

[0163] <화학식 12>

[0164]

[0165] 상기 식들에서,

[0166] Y_1 및 Y_2 는 서로 독립적으로 단일 결합, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{S}-$ 또는 $-\text{C}(=\text{S})-$ 이며,

[0167] a, b, c 및 d는 서로 독립적으로 2 내지 500 이며,

[0168] p는 중합도이며, 2 내지 1000 이다.

[0169] 초분자성 고분자의 중량평균분자량은 예를 들어 5,000 Dalton 내지 500,000 Dalton, 7,000 Dalton 내지 300,000 Dalton, 8,000 Dalton 내지 200,000 Dalton, 10,000 Dalton 내지 100,000 Dalton, 20,000 Dalton 내지 80,000 Dalton, 25,000 Dalton 내지 70,000 Dalton 또는 30,000 Dalton 내지 50,000 Dalton 일 수 있다. 초분자성 고분자가 이러한 범위의 중량평균분자량을 가짐에 의하여, 초분자성 고분자를 포함하는 리튬전지의 충방전 특성이 더욱 향상될 수 있다. 초분자성 고분자의 중량평균분자량은 예를 들어 겔침투크로마토그래피를 사용하여 폴리스티렌 표준 시료에 대하여 측정될 수 있다.

[0170] 초분자성 고분자의 유리전이온도(T_g)가 0 °C 미만이다.

[0171] 초분자성 고분자의 유리전이온도(T_g)가 예를 들어 -10 °C 이하, -20 °C 이하, -30 °C 이하, -40 °C 이하, -50 °C 이하, -55 °C 이하, -60 °C 이하 또는 -65 °C 이하일 수 있다.

[0172] 초분자성 고분자의 유리전이온도(T_g)가 예를 들어 -200 °C 내지 -10 °C, -200 °C 내지 -20 °C, -200 °C 내지 -30 °C, -200 °C 내지 -40 °C, -200 °C 내지 -50 °C, -150 °C 내지 -55 °C, -120 °C 내지 -60 °C 이하 또는 -100 °C 내지 -65 °C 일 수 있다. 초분자성 고분자가 이러한 낮은 유리전이온도를 가짐에 의하여 감소된 점도를 가질 수 있다. 또한, 초분자성 고분자가 이러한 낮은 유리전이온도를 가짐에 의하여 고분자 겔 전해질인 증가된 이온전도도를 제공할 수 있다. 초분자성 고분자의 유리전이온도는 예를 들어 시차주사열량계에 의하여 측정될 수 있다.

[0173] 초분자성 고분자의 점도(viscosity)는 예를 들어 1000 내지 1,000,000 mPa·s, 1000 내지 500,000 mPa·s, 1000 내지 300,000 mPa·s, 2000 내지 150,000 mPa·s, 2000 내지 100,000 mPa·s 또는 2000 mPa·s 내지 60,000 mPa·s 일 수 있다. 초분자성 고분자가 이러한 범위의 점도를 가짐에 의하여 우수한 이온전도도와 기계적 물성을 동시에 제공할 수 있다. 초분자성 고분자가 이러한 범위의 점도를 가짐에 의하여 초분자성 고분자를 포함하는 리튬전지의 충방전 특성이 향상될 수 있다. 초분자성 고분자의 점도는 예를 들어 레오미터(rheometer) 또는 점도계(viscometer)를 사용하여 측정될 수 있다.

[0174] 초분자성 고분자 함량은 예를 들어 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질 전체 중량에 대하여 1 내지 50 중량%,

1 내지 30 중량%, 1 내지 20 중량%, 1 내지 15 중량% 또는 5 내지 12 중량% 일 수 있다.

[0175] 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 이러한 범위의 초분자성 고분자 함량을 가짐에 의하여 고분자 겔 전해질을 포함하는 리튬전지의 충방전 특성이 향상될 수 있다.

[0176] 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 리튬염을 포함한다.

[0177] 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 리튬염을 포함함에 의하여 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질의 이온전도도가 향상될 수 있다.

[0178] 리튬염은 예를 들어 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_6\text{H}_5\text{SO}_3$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2\text{N}$, $\text{Li}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ ($1 \leq x \leq 20$, $1 \leq y \leq 20$), LiCl , LiI , LiSCN , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiB}(\text{C}_3\text{O}_4\text{F})_2$, $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$, LiPO_2F_2 , $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$, $\text{LiPF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiNO_3 , $\text{LiP}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0179] 리튬염의 농도는 예를 들어 0.01 내지 10 M, 0.1 내지 5 M 또는 0.5 M 내지 2 M 일 수 있다.

[0180] 상술한 바와 같이, 리튬염은 예를 들어 초분자성 고분자의 소프트 세그먼트 및 하드 세그먼트 중에서 소프트 세그먼트에 더 높은 함량으로 배치될 수 있다.

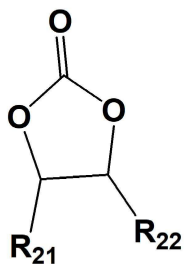
[0181] 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 카보네이트계 용매를 포함한다.

[0182] 카보네이트계 용매는 예를 들어 고리형 카보네이트계 용매, 선형 카보네이트계 용매 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0183] 카보네이트계 용매는 예를 들어 고리형 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다. 고리형 카보네이트계 용매는 예를 들어 불소 함유 고리형 카보네이트계 용매, 불소 비함유 고리형 카보네이트계 용매 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0184] 고리형 카보네이트계 용매는 예를 들어 하기 화학식 13으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0185] <화학식 13>



[0186]

[0187] 상기 식에서,

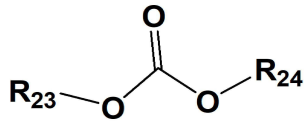
[0188] R_{21} 및 R_{22} 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기이다. 화학식 13의 화합물에서 할로젠은 예를 들어 불소(F)일 수 있다.

[0189] 고리형 카보네이트계 용매는 예를 들어 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 4,4-디플루오로에틸렌카보네이트, 4,5-디플루오로에틸렌카보네이트, 4-메틸-5-플루오로에틸렌 카보네이트, 4-메틸-5,5-디플루오로에틸렌 카보네이트, 4-(플루오로메틸)에틸렌 카보네이트, 4-(디플루오로메틸)에틸렌 카보네이트, 4-(트리플루오로메틸)에틸렌 카보네이트, 4-(2-플루오로에틸)에틸렌 카보네이트, 4-(2,2-디플루오로에틸)에틸렌 카보네이트 및 4-(2,2,2-트리플루오로에틸)에틸렌 카보네이트, 4,5-디메틸에틸렌카보네이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0190] 카보네이트계 용매는 예를 들어 선형 카보네이트계 용매를 포함할 수 있다. 선형 카보네이트계 용매는 예를 들어 불소 함유 선형 카보네이트계 용매, 불소 비함유 선형 카보네이트계 용매 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0191] 선형 고리형 카보네이트계 용매는 예를 들어 하기 화학식 14로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다:

[0192] <화학식 14>



[0193]

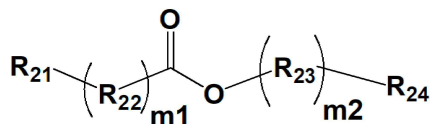
[0194] 상기 식에서, R_{23} 및 R_{24} 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠 또는 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C10의 알킬기이다. 화학식 14로 표시되는 화합물에서 할로젠은 예를 들어 불소(F)일 수 있다.

[0195] 선형 카보네이트계 용매는 예를 들어 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 메틸에틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 메틸이소프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디부틸카보네이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0196] 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질은 불소 함유 선형 에스테르계 용매를 포함한다.

[0197] 불소 함유 선형 에스테르계 용매는 예를 들어 하기 화학식 6으로 표시될 수 있다:

[0198] <화학식 15>



[0199]

[0200] 상기 식에서,

[0201] R_{21} 및 R_{24} 는 서로 독립적으로 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5의 알킬기이며,

[0202] R_{22} 및 R_{23} 은 서로 독립적으로 할로젠으로 치환 또는 비치환된 C1 내지 C5의 알킬렌기이며,

[0203] R_{21} , R_{22} , R_{23} 및 R_{24} 중 하나 이상이 불소를 포함하며,

[0204] $m1$ 및 $m2$ 는 서로 독립적으로 0 내지 5의 정수이다.

[0205] 불소 함유 선형 에스테르계 용매는 예를 들어 플루오로메틸 아세테이트, 디플루오로메틸 아세테이트, 트리플루오로메틸 아세테이트, 2-플루오로에틸 아세테이트, 2,2-디플루오로에틸 아세테이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트(TFEA), 2,2,2-트리플루오로에틸 트리플루오로아세테이트(TFEFA), 플루오로메틸 프로피오네이트, 디플루오로메틸 프로피오네이트, 트리플루오로메틸 프로피오네이트, 2-플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2-디플루오로에틸 프로피오네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트(TFEP), 2-플루오로에틸 부티레이트, 2,2-디플루오로에틸 부티레이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 부티레이트(TFEB) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

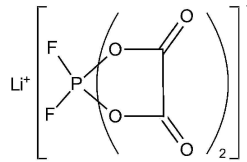
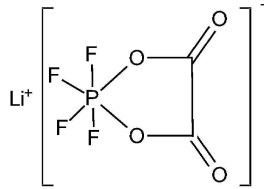
[0206] 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 카보네이트계 용매와 불소 함유 선형 에스테르계 용매를 포함하며, 상기 카보네이트계 용매와 불소 함유 선형 에스테르계 용매의 혼합 부피비는 예를 들어 10:90 내지 95:5, 10:90 내지 80:20, 10:90 내지 50:50, 10:90 내지 40:60 또는 20:80 내지 40:60 일 수 있다. 카보네이트계 용매와 불소 함유 선형 에스테르계 용매가 이러한 범위의 혼합 부피비를 가짐에 의하여 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질을 포함하는 리튬전지의 충방전 특성이 향상될 수 있다. 불소 함유 선형 에스테르계 용매의 함량이 85 부피%를 초과하면 불소 함유 선형 에스테르계 용매와 카보네이트계 용매가 서로 혼화되지(miscible) 않을 수 있다.

[0207] 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질은 예를 들어 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0208] 첨가제는 예를 들어 비닐렌카보네이트(VC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 헥사플루오로글루타릭안하이드라이드(HFA), 펜타플루오로프로피오닉안하이드라이드(PFPA), 비닐렌에틸렌카보네이트(VEC), 펜타에리스리톨 디설페이트(PEDS), 프로판설통(PS), 에틸렌설페이트(ethylene sulfate, ES), LiNO_3 , 하기 화학식 16 내지 23으로 표시되는 화합물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

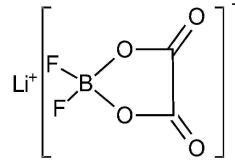
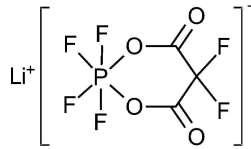
[0209] <화학식 16>

<화학식 17>



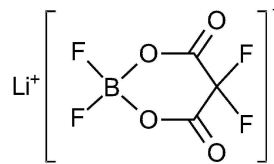
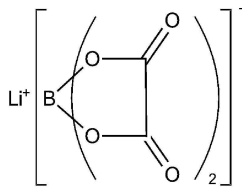
<화학식 18>

<화학식 19>



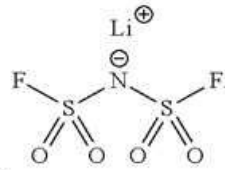
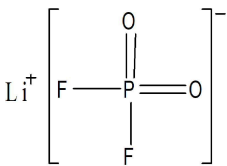
<화학식 20>

<화학식 21>



<화학식 22>

<화학식 23>



첨가제는 1 종의 화합물 또는 2종 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

첨가제 함량은 고분자 겔 전해질 전체 중량에 대하여 0.01 내지 10 중량%, 0.1 내지 8 중량%, 0.1 내지 5 중량% 또는 0.1 내지 3 중량% 일 수 있다.

난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 이러한 범위의 첨가제 함량을 가짐에 의하여 고분자 겔 전해질을 포함하는 리튬전지의 충방전 특성이 향상될 수 있다.

난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질의 자기 소화 시간이 20 sec/g 미만, 10 sec/g 미만 또는 6 sec/g 미만일 수 있다.

난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 이러한 범위의 자기 소화 시간을 가짐에 의하여 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질의 발화 가능성이 억제될 수 있다. 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질은 실질적으로 난연성 또는 불연성이다. 자기 소화 시간이 0 sec/g 인 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질은 토치에 의하여 발화가 발생하지 않는 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이다.

난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질의 점도는 예를 들어 10 내지 1000 cP, 10 내지 500 cP, 10 내지 200 cP, 10 내지 100 cP, 10 내지 50 cP 또는 10 내지 30 cP 일 수 있다.

난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 이러한 범위의 점도를 가짐에 의하여 고분자 겔 전해질이 양극 내에 용이하게 함침되어 양극활물질 표면 상에 용이하게 코팅될 수 있다. 고분자 겔 전해질이 이러한 범위의 점도를 가짐에 의하여 리튬 금속 음극과의 부반응이 억제되고 리튬 금속 음극 상에 균일한 보호막을 형성할 수 있다. 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 이러한 범위의 점도를 가짐에 의하여 고분자 겔 전해질을 포함하는 리튬전지의 충방전 특성이 향상될 수 있다.

난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질의 이온전도도는 -30 °C 내지 45 °C 범위 및 1 atm에서 0.1 mS/cm 이상, 0.5 mS/cm 이상, 1 mS/cm 이상, 2 mS/cm 이상, 3 mS/cm 이상, 4 mS/cm 이상 또는 5 mS/cm 이상일 수 있다.

- [0225] 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질의 이온전도도는 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 내지 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 범위 및 1 atm에서 0.1 내지 100 mS/cm, 0.5 내지 50 mS/cm, 1 내지 20 mS/cm, 2 내지 10 mS/cm, 3 내지 10 mS/cm, 4 내지 10 mS/cm 또는 5 내지 10 mS/cm 일 수 있다. 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 이러한 범위의 이온전도도를 가짐에 의하여 고분자 겔 전해질을 포함하는 리튬전지의 충방전 특성이 향상될 수 있다. 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질의 이온전도도는 예를 들어 전기화학적임피던스 분광법(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)에 의하여 측정될 수 있다.
- [0226] [리튬전지]
- [0227] 도 5 내지 8은 일구현예에 따른 리튬전지의 개략도이다.
- [0228] 도 5 내지 8을 참조하면, 일 구현예에 따른 리튬전지(1)는, 양극(3); 음극(2); 및 양극(3)과 음극(2) 사이에 배치되는 전해질층(4)을 포함하며, 전해질층(4)이 상술한 고분자 겔 전해질을 포함한다. 리튬전지가 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질을 포함함에 의하여 리튬전지의 충방전 특성이 향상되고 발화 가능성이 억제될 수 있다.
- [0229] [전해질층: 고분자 겔 전해질]
- [0230] 전해질층(4)은 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질을 포함한다. 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질에 대하여는 상술한 내용을 참조한다.
- [0231] [전해질층: 다공성막]
- [0232] 전해질층(4)은 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질 외에 다공성 기재를 더 포함할 수 있다.
- [0233] 다공성 기재는 예를 들어 다공성막일 수 있다. 다공성막은 예를 들어 미세다공성막일 수 있다. 다공성막은 예를 들어 직포 또는 부직포일 수 있다. 다공성막은 리튬전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 가능하다. 다공성막은 예를 들어 유리 섬유, 올레핀계 수지, 불소계 수지, 에스테르계 수지, 이미드계 수지, 아크릴계 수지, 셀룰로오스계 수지 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 올레핀계 수지는 예를 들어 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 불소계 수지는 예를 들어 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리테트라플루오루에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 에스테르계 수지는 예를 들어 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 이미드계 수지는 예를 들어 폴리이미드, 폴리에테리미드 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 아크릴계 수지는 예를 들어 폴리아크릴로니트릴, 폴리아크릴레이트, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 셀룰로오스계 수지는 예를 들어 카르복시메틸셀룰로오스, 미생물 셀룰로오스, 식물 셀룰로오스, 동물 셀룰로오스 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0234] 다공성 기재에 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 함침될 수 있다. 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 다공성 기재에 주입되어 다공성 기재에 함침된 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 준비될 수 있다. 특히, 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질은 다공성 기재에 함침된 후 별도의 가교 단계를 포함하지 않을 수 있다. 다공성 기재는 예를 들어 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질에 대하여 우수한 함침 능력을 가지는 다공성 막을 사용할 수 있다. 다공성 기재는 예를 들어 세퍼레이터(4)일 수 있다.
- [0235] 다공성 기재는 하기의 예시적인 방법으로 제조되나, 반드시 이러한 방법으로 한정되지 않으며 요구되는 조건에 따라 조절된다.
- [0236] 먼저, 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 다공성 막 형성용 조성물이 준비된다. 다공성 막 형성용 조성물을 예를 들어 전극 상부에 직접 코팅 및 건조함에 의하여 다공성 막이 형성될 수 있다. 다르게는, 다공성 막 형성용 조성물을 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 지지체로부터 박리시킨 다공성 막을 전극 상부에 라미네이션하여 다공성 막이 형성될 수 있다. 다공성막 제조에 사용되는 고분자는 특별히 한정되지 않으며, 상술한 수지가 사용될 수 있다. 다공성 막 제조에 사용되는 고분자는 전극의 바인더로서 사용되는 고분자라면 모두 가능하다. 다공성 막 제조에 사용되는 고분자는 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0237] [음극]
- [0238] 리튬전지(1)는 음극(2)을 포함하며, 음극(2)은 음극집전체 및 음극집전체의 일면 상에 배치되는 음극활물질층을 포함한다.

- [0239] 음극은 예를 들어 하기의 예시적인 방법으로 제조되나, 반드시 이러한 방법으로 한정되지 않으며 요구되는 조건에 따라 조절된다.
- [0240] 먼저, 음극활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 음극활물질 조성물을 제조하며, 이를 음극집전체에 직접 코팅 및 건조하여 음극 극판을 제조한다. 다르게는, 제조된 음극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 음극활물질 필름을 구리 집전체에 라미네이션하여 음극 극판을 제조한다.
- [0241] 음극활물질은 당해 기술분야에서 리튬전지의 음극활물질로 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬과 합금 가능한 금속, 리튬 합금, 실리콘(Si), 실리콘 합금(실리사이드; Si_xM_y), 전이금속 산화물, 비 전이금속산화물 및 탄소계 재료로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함한다.
- [0242] 리튬 합금은, 예를 들어, Li-Al 합금, Li-Sn 합금, Li-In 합금, Li-Ag 합금, Li-Au 합금, Li-Zn 합금, Li-Ge 합금, Li-Si 합금 등이나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 리튬 합금으로 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 음극활물질층은 이러한 합금 중 하나 또는 리튬으로 이루어질 수 있거나, 여러 종류의 합금으로 이루어지는 리튬 함유 금속층 또는 리튬 금속층일 수 있다.
- [0243] 리튬과 합금가능한 금속은 예를 들어 Si, Sn, Al, Ge, Pb, Bi, Sb Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토 금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si는 아님), Sn-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등이다. 원소 Y는 예를 들어 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합이다.
- [0244] 상기 전이금속 산화물은 예를 들어 리튬 티탄 산화물, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등이다.
- [0245] 비전이금속 산화물은 예를 들어 SnO_2 , SiO_x ($0 < x < 2$) 등이다.
- [0246] 탄소계 재료는 예를 들어 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물이다. 결정질 탄소는 예를 들어 무정형, 판상, 린편상(flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연이다. 비정질 탄소는 예를 들어 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이즈 피치(mesophase pitch) 탄화물, 소성된 코크스, 카본나노튜브, 카본나노와이어, 카본나노로드 등이다.
- [0247] 실리콘-흑연 복합재료는 흑연계 탄소 재료와 Si, SiO_x ($0 < x < 2$) 등 실리콘계 재료의 혼합물이다.
- [0248] 음극활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상의 생략이 가능하다.
- [0249] 음극활물질층의 두께는, 예를 들어, 1 내지 200 μm , 1 내지 150 μm , 1 내지 100 μm , 1 내지 50 μm , 1 내지 30 μm , 1 내지 22 μm 또는 1 μm 내지 10 μm 이나 이러한 범위로 한정되지 않는다.
- [0250] 음극집전체는 예를 들어 금속 기재를 포함한다. 금속 기재는 예를 들어 구리(Cu), 니켈(Ni), 스테인리스 스틸(SUS), 철(Fe), 및 코발트(Co) 등을 포함할 수 있다. 금속 기재는 예를 들어 상술한 금속 중 1 종으로 구성되거나, 2 종 이상의 금속의 합금으로 구성될 수 있다. 금속 기재는, 예를 들면, 판상(sheet) 또는 박상(foil) 형태이다. 음극집전체의 두께는 예를 들어 5 μm 내지 50 μm , 10 μm 내지 50 μm , 10 μm 내지 40 μm , 또는 10 μm 내지 30 μm 이나 이러한 범위로 한정되지 않는다.
- [0251] [양극]
- [0252] 리튬전지(1)는 양극(3)을 포함하며, 양극(3)은 양극집전체 및 양극집전체의 일면 상에 배치되는 양극활물질층을 포함한다.
- [0253] 양극(3)은 예를 들어 하기의 예시적인 방법으로 제조되나, 반드시 이러한 방법으로 한정되지 않으며 요구되는 조건에 따라 조절된다.
- [0254] 먼저, 양극활물질, 도전제, 결합제 및 용매를 혼합하여 양극활물질 조성물을 준비한다. 준비된 양극활물질 조성물을 알루미늄 집전체상에 직접 코팅 및 건조하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조한다. 다르게는, 양극활물질 조성물을 별도의 지지체상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 상기 알루미늄 집전체 상에 라미네이션하여 양극활물질층이 형성된 양극 극판을 제조한다.

- [0255] 도전제로는 카본 블랙, 흑연 미립자, 천연 흑연, 인조 흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소섬유; 탄소나노튜브; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 또는 금속 튜브; 폴리페닐렌 유도체와 같은 전도성 고분자 등이 사용되으나 이들로 한정되지 않으며 당해 기술 분야에서 도전제로 사용하는 것이라면 모두 가능하다.
- [0256] 결합제로는 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 전술한 고분자들의 혼합물, 스티렌 부타디엔 고무계 폴리머, 폴리아크릴산 등이 사용되며, 용매로는 N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤, 물 등이 사용되나 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해기술 분야에서 사용하는 것이라면 모두 가능하다.
- [0257] 양극활물질 조성물에 가소제 또는 기공 형성제를 더 부가하여 전극판 내부에 기공을 형성하는 것도 가능하다.
- [0258] 양극에 사용되는 양극활물질, 도전제, 결합제 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용하는 수준이다. 리튬전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 결합제 및 용매 중 하나 이상의 생략이 가능하다.
- [0259] 양극활물질층은 양극활물질을 포함한다. 양극활물질은 예를 들어 리튬함유금속산화물로서, 당해 기술분야에서 사용되는 것이면 모두 가능하다. 양극활물질은 예를 들어, 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합에서 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있으며, 그 구체적인 예로는, $Li_aA_{1-b}B'_bD_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $Li_aE_{1-b}B'_bO_{2-c}D_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $LiE_{2-b}B'_bO_{4-c}D_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB'_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB'_cO_{2-a}F'_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bB'_cO_{2-a}F'_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB'_cD_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB'_cO_{2-a}F'_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bB'_cO_{2-a}F'_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $Li_aNi_bEcG_dO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $Li_aNiG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $LiCoG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $LiMnG_bO_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $LiMn_2G_bO_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiI'O_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$ 의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0260] 상술한 화합물을 표현하는 화학식에서, A는 Ni, Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; B'는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F'는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I'는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다. 상술한 화합물 표면에 코팅층이 부가된 화합물의 사용도 가능하며, 상술한 화합물과 코팅층이 부가된 화합물의 혼합물의 사용도 가능하다. 상술한 화합물의 표면에 부가되는 코팅층은 예를 들어 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 플루오라이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함한다. 이러한 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질이다. 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr, Nb 또는 이들의 혼합물이다. 코팅층 형성 방법은 양극활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 범위 내에서 선택된다. 코팅 방법은 예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등이다. 구체적인 코팅 방법은 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0261] 양극활물질은 예를 들어 하기 화학식 24 내지 31로 표시되는 리튬전이금속산화물을 포함할 수 있다:
- [0262] <화학식 24>

- [0263] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2-b}\text{A}_b$
- [0264] 상기 화학식 24에서,
- [0265] $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.8 \leq x < 1$, $0 \leq y \leq 0.3$, $0 < z \leq 0.3$, 및 $x+y+z=1$ 이고,
- [0266] M은 망간(Mn), 니오븀(Nb), 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 보론(B) 또는 이들의 조합이고,
- [0267] A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합이며,
- [0268] <화학식 25>
- [0269] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$
- [0270] <화학식 26>
- [0271] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$
- [0272] 상기 화학식 25 내지 26에서, $0.8 \leq x \leq 0.95$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.2$ 및 $x+y+z=1$ 이며,
- [0273] <화학식 27>
- [0274] $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_w\text{O}_2$
- [0275] 상기 화학식 27에서, $0.8 \leq x \leq 0.95$, $0 \leq y \leq 0.2$, $0 < z \leq 0.2$, $0 < w \leq 0.2$, 및 $x+y+z+w=1$ 이며,
- [0276] <화학식 28>
- [0277] $\text{Li}_a\text{Co}_x\text{M}_y\text{O}_{2-b}\text{A}_b$
- [0278] 상기 화학식 28에서,
- [0279] $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0.9 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.1$, 및 $x+y=1$ 이고,
- [0280] M은 망간(Mn), 니오븀(Nb), 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 보론(B) 또는 이들의 조합이고,
- [0281] A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합이며,
- [0282] <화학식 29>
- [0283] $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{M}'_z\text{O}_{2-b}\text{A}_b$
- [0284] 상기 화학식 29에서,
- [0285] $1.0 \leq a \leq 1.2$, $0 \leq b \leq 0.2$, $0 < x \leq 0.3$, $0.5 \leq y < 1$, $0 < z \leq 0.3$, 및 $x+y+z=1$ 이고,
- [0286] M'는 코발트(Co), 니오븀(Nb), 바나듐(V), 마그네슘(Mg), 갈륨(Ga), 실리콘(Si), 텅스텐(W), 몰리브덴(Mo), 철(Fe), 크롬(Cr), 구리(Cu), 아연(Zn), 티타늄(Ti), 알루미늄(Al), 보론(B) 또는 이들의 조합이고,
- [0287] A는 F, S, Cl, Br 또는 이들의 조합이며,
- [0288] <화학식 30>
- [0289] $\text{Li}_a\text{M}_1\text{M}_2\text{PO}_{4-b}\text{X}_b$
- [0290] 상기 화학식 30에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0 \leq x \leq 0.9$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0.9 < x+y < 1.1$, $0 \leq b \leq 2$ 이며,
- [0291] M1이 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 지르코늄(Zr) 또는 이들의 조합이며,
- [0292] M2가 마그네슘(Mg), 칼슘(Ca), 스트론튬(Sr), 바륨(Ba), 티탄(Ti), 아연(Zn), 보론(B), 니오븀(Nb), 갈륨(Ga), 인듐(In), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 크롬(Cr), 바나듐(V), 스칸듐(Sc), 이트륨(Y) 또는 이들의 조합이며, X가 O, F, S, P 또는 이들의 조합이다.
- [0293] <화학식 31>

- [0294] $\text{Li}_a\text{M}_3\text{ZPO}_4$
- [0295] 상기 화학식 31에서, $0.90 \leq a \leq 1.1$, $0.9 \leq z \leq 1.1$ 이며,
- [0296] M3가 크롬(Cr), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 지르코늄(Zr) 또는 이들의 조합이다.
- [0297] 양극활물질층의 두께는, 예를 들어, 1 내지 200 μm , 1 내지 150 μm , 1 내지 100 μm , 1 내지 50 μm , 1 내지 30 μm , 1 내지 22 μm 또는 1 μm 내지 10 μm 이나 이러한 범위로 한정되지 않는다.
- [0298] 양극집전체는 예를 들어 금속 기재를 포함한다. 금속 기재는 예를 들어 알루미늄(Al), 인듐(In), 구리(Cu), 마그네슘(Mg), 스테인레스 스틸, 티타늄(Ti), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 아연(Zn), 게르마늄(Ge) 또는 이들의 합금으로 이루어질 수 있다. 금속 기재는 예를 들어 상술한 금속 중 1 종으로 구성되거나, 2 종 이상의 금속의 합금으로 구성될 수 있다. 금속 기재는, 예를 들면, 판상(sheet) 또는 박상(foil) 형태이다. 양극집전체의 두께는 예를 들어 5 μm 내지 50 μm , 10 μm 내지 50 μm , 10 μm 내지 40 μm , 또는 10 μm 내지 30 μm 이나 이러한 범위로 한정되지 않는다.
- [0299] 리튬전지(1)는 예를 들어 하기 도 5 내지 8의 구조를 가질 수 있다.
- [0300] 도 5를 참조하면, 일구현예에 따른 리튬전지(1)는 양극(3), 상술한 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지구조체(7)를 형성한다. 형성된 전지구조체(7)가 전지케이스(5)에 수용된다. 전지케이스(5)에 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 주입되고 캡(cap) 어셈블리(6)로 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 전지케이스(5)는 원통형이나 반드시 이러한 형태로 한정되지 않으며 예를 들어, 각형, 박막형, 등이다.
- [0301] 도 6을 참조하면, 일구현예에 따른 리튬전지(1)는 양극(3), 상술한 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀거나 적층되어 전지구조체(7)를 형성한다. 형성된 전지구조체(7)가 전지케이스(5)에 수용된다. 전지케이스(5)에 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 주입되고 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 전지케이스(5)는 각형이나 반드시 이러한 형태로 한정되지 않으며 예를 들어, 원통형, 박막형, 등이다. 양극(3)에는 양극 리드탭(3') 및 양극 단자(3'')가 전기적으로 연결된다. 음극(2)에는 음극 리드탭(2') 및 음극 단자(2'')가 전기적으로 연결된다.
- [0302] 도 7을 참조하면, 일구현예에 따른 리튬전지(1)는 양극(3), 상술한 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 양극(3) 및 음극(2) 사이에 세퍼레이터(4)가 배치되며, 양극(3), 음극(2) 및 세퍼레이터(4)가 와인딩되거나 접혀서 전지구조체(7)를 형성한다. 형성된 전지구조체(7)가 전지케이스(5)에 수용된다. 전지구조체(7)에서 형성된 전류를 외부로 유도하기 위한 전기적 통로 역할을 하는 전극탭(8)을 포함할 수 있다. 전지케이스(5)에 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 주입되고 밀봉되어 리튬전지(1)가 완성된다. 전지케이스(5)는 각형이나 반드시 이러한 형태로 한정되지 않으며 예를 들어, 원통형, 박막형, 파우치형 등이다.
- [0303] 도 8을 참조하면, 일구현예에 따른 리튬전지(1)는 양극(3), 상술한 음극(2) 및 세퍼레이터(4)를 포함한다. 양극(3) 및 음극(2) 사이에 세퍼레이터(4)가 배치되어 전지구조체가 형성된다. 전지구조체(7)가 바이셀 구조로 적층된(stacked) 다음, 전지케이스(5)에 수용된다. 전지구조체(7)에서 형성된 전류를 외부로 유도하기 위한 전기적 통로 역할을 하는 전극탭(8)을 포함할 수 있다. 전지케이스(5)에 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질이 주입되고 밀봉되어 리튬금속전지(1)가 완성된다. 전지케이스(5)는 각형이나 반드시 이러한 형태로 한정되지 않으며 예를 들어, 원통형, 박막형, 파우치형 등이다.
- [0304] 파우치형 리튬금속전지 또는 리튬이온전지는 도 5 내지 8의 리튬전지의 케이스로서 파우치를 사용한 것이다. 파우치형 리튬전지는 하나 이상의 전지구조체를 포함할 수 있다. 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터가 배치되어 전지구조체가 형성된다. 복수의 전지구조체가 두께 방향으로 적층된 다음, 난연성 또는 불연성 고분자 겔 전해질에 함침되고, 파우치에 수용 및 밀봉되어 파우치형 전지가 완성된다. 예를 들어, 도면에 도시되지 않으나, 상술한 양극, 음극 및 세퍼레이터가 단순 적층되어 전극조립체 형태로 파우치에 수용되거나, 젤리롤 형태의 전극조립체로 권취되거나 접힌 후 파우치에 수용된다. 이어서, 파우치에 양극전해질 형성용 조성물이 주입되고 열가교 및 밀봉되어 리튬전지가 완성된다.
- [0305] 본 개시의 리튬전지는 수명 특성이 우수하며 에너지 밀도가 높으므로 예를 들어 전기차량(electric vehicle, EV)에 사용된다. 예를 들어, 플러그인하이브리드차량(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등의 하이브리드차량에 사용된다. 또한, 많은 양의 전력 저장이 요구되는 분야에 사용된다. 예를 들어, 전기 자전거, 전동

공구, UAM (urban air mobility), ESS (energy storage system) 등에 사용된다.

- [0306] 리튬전지는 복수개 적층되어 전지모듈을 형성하고, 복수의 전지모듈이 전지팩을 형성한다. 이러한 전지팩이 고용량 및 고출력이 요구되는 모든 기기에 사용될 수 있다. 예를 들어, 노트북, 스마트폰, 전기차량 등에 사용될 수 있다. 전지모듈은 예를 들어 복수의 전지와 이들을 잡아주는 프레임 포함한다. 전지팩은 예를 들어 복수의 전지모듈과 이들을 연결하는 버스바(bus bar)를 포함한다. 전지모듈 및/또는 전지팩은 냉각 장치를 더 포함할 수 있다. 복수의 전지팩이 전지 관리 시스템에 의하여 조절된다. 전지 관리 시스템은 전지팩, 및 전지팩에 연결된 전지 제어장치를 포함한다.
- [0307] [초분자성 고분자 제조방법]
- [0308] 다른 일구현예에 따른 초분자성 고분자 제조방법은, 소프트 세그먼트를 포함하는 제1 전구체 화합물과 제1 용매를 포함하는 제1 용액과 하드 세그먼트를 포함하는 제2 전구체 화합물과 반응시켜 프리폴리머를 준비하는 단계; 및 스페이서를 포함하는 제3 전구체 화합물과 제2 용매를 포함하는 제2 용액과 상기 프리폴리머를 반응시켜 초분자성 고분자를 준비하는 단계;를 포함하며, 상기 제1 용매와 제2 용매가, 상기 제1 용매 100 부피부에 대하여 상기 제2 용매 70 부피부 이하를 포함하는 제1 부피비 또는 상기 제1 용매 100 부피부에 대하여 상기 제2 용매 80 부피부 이상을 포함하는 제2 부피비를 가지며, 상기 제1 부피비에 의하여 제조되는 제1 초분자성 고분자의 점도가 상기 제2 부피비에 의하여 제조되는 제2 초분자성 고분자에 비하여 50 % 이하의 점도를 가진다.
- [0309] 초분자성 고분자 제조방법에서 제1 용매와 제2 용매의 부피비에 따라 초분자성 고분자가 포함하는 가역적인(reversible) 비공유 결합의 종류 및/또는 강도 등에 차이를 가질 수 있다. 이에 의해, 동일한 구조의 반복단위를 포함하면서도 서로 다른 물성, 예를 들어 점도, 탄성 계수를 가지는 초분자성 고분자를 제조할 수 있다.
- [0310] 먼저, 소프트 세그먼트를 포함하는 제1 전구체 화합물과 제1 용매를 포함하는 제1 용액과 하드 세그먼트를 포함하는 제2 전구체 화합물과 반응시켜 프리폴리머를 준비한다.
- [0311] 소프트 세그먼트를 포함하는 제1 전구체 화합물은 예를 들어 알킬렌 옥사이드 반복단위를 포함하는 공중합체를 포함할 수 있다.
- [0312] 제1 전구체 화합물은 예를 들어 에틸렌 옥사이드 반복단위를 포함하는 중합체, 에틸렌 옥사이드 반복단위와 프로필렌 옥사이드 반복단위를 포함하는 공중합체, 에틸렌 옥사이드 반복단위와 프로필렌 옥사이드 반복단위와 에틸렌 옥사이드 반복단위를 포함하는 공중합체를 포함할 수 있다. 알킬렌 옥사이드 반복단위를 포함하는 공중합체는 예를 들어 랜덤공중합체 또는 블록공중합체일 수 있다.
- [0313] 제1 전구체 화합물은 예를 들어 폴리(에틸렌옥사이드), 폴리(프로필렌옥사이드), 폴리(에틸렌글리콜)-b-(폴리프로필렌글리콜), 폴리(에틸렌글리콜)-b-(폴리프로필렌글리콜)-b-(폴리에틸렌글리콜), 폴리(에틸렌글리콜)디글리시딜 에테르 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0314] 제1 전구체 화합물은 예를 들어 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m1}\text{H}$ ($m1$ 은 2 내지 500), $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m2}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{m3}\text{H}$ ($m2, m3$ 는 각각 2 내지 300), $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m4}(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_{m5}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{m6}\text{H}$ ($m4, m5, m6$ 은 각각 2 내지 300) 등을 포함할 수 있다.
- [0315] 제1 용매는 예를 들어 극성 용매일 수 있다. 제1 용매는 예를 들어 비양성자성 용매일 수 있다. 제1 용매는 극성 용매이면서 비양성자성 용매로서 고분자의 제조에 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 제1 용매는 예를 들어 디메틸아세트아미드일 수 있다.
- [0316] 제2 전구체 화합물은 예를 들어 방향족 고리, 지방족 고리 또는 이들의 조합을 포함하는 이소시아네이트계 화합물일 수 있다. 이소시아네이트계 화합물은 예를 들어 화학식 3a 내지 3g의 골격을 포함하는 이소시아네이트계 화합물을 포함할 수 있다. 이소시아네이트계 화합물은 예를 들어 메틸렌디페닐디이소시아네이트(MDI), 이소포론디이소시아네이트(IPDI) 등을 포함할 수 있다.
- [0317] 프리폴리머는 상기 제1 전구체 화합물과 제2 전구체 화합물의 반응에 의하여 제조된다. 프리폴리머는 잔류하는 반응성 작용기 예를 들어 이소시아네이트기를 포함할 수 있다. 따라서, 프리폴리머는 후술하는 스페이서와 추가적으로 반응할 수 있다.
- [0318] 프리폴리머의 분자량은 예를 들어 최종 생성물인 초분자성 고분자의 분자량의 5 내지 90 % 범위일 수 있다.
- [0319] 다음으로, 스페이서를 포함하는 제3 전구체 화합물과 제2 용매를 포함하는 제2 용액과 상기 프리폴리머를 반응

시켜 초분자성 고분자를 준비하는 단계;를 포함하며

- [0320] 제3 전구체 화합물은 프리폴리머의 하드 세그먼트 사이에 배치되는 스페이서를 제공하는 화합물이다.
- [0321] 제3 전구체 화합물은 상술한 제1 전구체 화합물 중에서 선택될 수 있다.
- [0322] 다르게는, 제3 전구체 화합물은 아민계 화합물 중에서 선택될 수 있다. 제3 전구체 화합물은 예를 들어 디에틸렌글리콜, 에틸렌디아민, 폴리에틸렌이민, 우레이도피리미딘온(ureidopyrimidinone) 등을 포함할 수 있다. 스페이서가 추가됨에 의하여 초분자성 고분자의 유연성이 더욱 향상될 수 있다. 스페이서가 추가됨에 의하여 초분자성 고분자의 유리전이온도가 더욱 낮아질 수 있다.
- [0323] 제2 용매는 예를 들어 극성 용매일 수 있다. 제2 용매는 예를 들어 비양성자성 용매일 수 있다. 제2 용매는 극성 용매이면서 비양성자성 용매로서 고분자의 제조에 사용하는 것이라면 모두 가능하다. 제2 용매는 예를 들어 디메틸아세트아미드일 수 있다.
- [0324] 제1 용매와 제2 용매는, 예를 들어 제1 용매 100 부피부에 대하여 상기 제2 용매 70 부피부 이하를 포함하는 제1 부피비를 가질 수 있다.
- [0325] 제1 부피비는 예를 들어 제1 용매 100 부피부에 대하여 제2 용매 1 내지 70 부피부, 제2 용매 1 내지 10 내지 50 부피부 또는 20 내지 45 부피부의 비율일 수 있다.
- [0326] 제1 용매와 제2 용매가 제1 부피비를 가짐에 의하여 제조되는 초분자성 고분자의 점도가 감소할 수 있다. 제1 용매와 제2 용매가 제1 부피비를 가지는 조건에서 제조되는 제1 초분자성 고분자는 제1 부피비를 벗어나는 조건에서 제조되는 제2 초분자성 고분자에 비하여 점도가 현저히 낮아질 수 있다. 즉, 제1 초분자성 고분자를 구성하는 반복단위 및/또는 단량체 유닛의 고분자성 배열(polymeric array)의 가역적인(reversible) 비공유 결합의 정도 및/또는 강도가 낮아짐에 의하여 유연한 구조를 가지며 낮은 점도를 가질 수 있다. 따라서, 제1 초분자성 고분자가 구조적 안정성을 가지면서도 낮은 점도를 가짐에 의하여 제1 초분자성 고분자의 핸들링이 용이해질 수 있다. 제1 초분자성 고분자를 포함하는 고분자 겔 전해질이 보다 용이하게 제조될 수 있다. 제1 초분자성 고분자를 포함하는 리튬전지의 충방전 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0327] 다르게는, 제1 용매와 제2 용매는, 예를 들어 제1 용매 100 부피부에 대하여 제2 용매 80 부피부 이상을 포함하는 제2 부피비를 가질 수 있다.
- [0328] 제2 부피비는 예를 들어 제1 용매 100 부피부에 대하여 제2 용매 80 내지 500 부피부, 제2 용매 80 내지 300 부피부 또는 80 내지 150 부피부의 비율일 수 있다.
- [0329] 제1 용매와 제2 용매가 제2 부피비를 가짐에 의하여 제조된 초분자성 고분자의 점도가 증가할 수 있다. 제1 용매와 제2 용매가 제2 부피비를 가지는 조건에서 제조되는 제2 초분자성 고분자는 제1 부피비를 가지는 조건에서 제조되는 제1 초분자성 고분자에 비하여 점도가 현저히 증가할 수 있다. 즉, 제2 초분자성 고분자를 구성하는 반복단위 및/또는 단량체 유닛의 고분자성 배열(polymeric array)의 가역적인(reversible) 비공유 결합의 정도 및/또는 강도가 높아짐에 의하여 견고한 구조를 가지며 높은 점도를 가질 수 있다. 따라서, 제2 초분자성 고분자의 핸들링이 상대적으로 용이하지 않을 수 있다.
- [0330] 제1 부피비에 의하여 제조되는 제1 초분자성 고분자의 점도는 예를 들어 제2 부피비에 의하여 제조되는 제2 초분자성 고분자의 점도의 50 % 이하, 40 % 이하, 30 % 이하, 20 % 이하 또는 10 % 이하일 수 있다. 제1 부피비에 의하여 제조되는 제1 초분자성 고분자의 점도는 예를 들어 제2 부피비에 의하여 제조되는 제2 초분자성 고분자의 점도의 1 내지 50 %, 1 내지 40 %, 1 내지 30 %, 1 내지 20 % 또는 1 내지 10 % 일 수 있다. 제1 초분자성 고분자와 제2 초분자성 고분자의 점도는 예를 들어 25 °C, 1 atm, 전단응력(T) 1 Pa 및 주파수 1.0 Hz에서 레오미터에 의하여 측정될 수 있다.
- [0331] 본 명세서에서, 치환기는 치환되지 않는 모그룹(mother group)에서 하나 이상의 수소가 다른 원자나 작용기를 교환됨에 의하여 유도된다. 다르게 기재하지 않으면, 어떠한 작용기가 "치환된"것으로 여겨질 때, 그것은 상기 작용기가 탄소수 1 내지 40의 알킬기, 탄소수 2 내지 40의 알케닐기, 탄소수 2 내지 40의 알키닐기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 40의 시클로알케닐기, 탄소수 7 내지 40의 아릴기에서 선택된 하나 이상의 치환기로 치환됨을 의미한다. 작용기가 "선택적으로 치환된다"고 기재되는 경우에, 상기 작용기가 상술한 치환기로 치환될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0332] 본 명세서에서, "탄소수 a 내지 b" 또는 "Ca 내지 Cb" 또는 "Ca-Cb"의 a 및 b는 특정 작용기(group)의 탄소수를

의미한다. 즉, 상기 작용기는 a 부터 b까지의 탄소원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, "탄소수 1 내지 4의 알킬기" 또는 "C1 내지 C4" 또는 "C1-C4"는 1 내지 4의 탄소를 가지는 알킬기, 즉, CH_3- , CH_3CH_2- , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)-$ 및 $(\text{CH}_3)_3\text{C}-$ 를 의미한다.

[0333] 특정 라디칼에 대한 명명법은 문맥에 따라 모노라디칼(mon-radical) 또는 디라디칼(di-radical)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 치환기가 나머지 분자에 대하여 두개의 연결지점을 요구하면, 상기 치환기는 디라디칼로 이해되어야 한다. 예를 들어, 2개의 연결지점을 요구하는 알킬기로 특정된 치환기는 $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$, 등과 같은 디라디칼을 포함한다. "아킬렌"과 같은 다른 라디칼 명명법은 명확하게 상기 라디칼이 디라디칼임을 나타낸다.

[0334] 본 명세서에서, "지방족 고리"라는 용어는 단일 결합을 통하여 연결된 원자로 이루어진 고리 또는 고리 시스템을 의미한다. 다르게는, "지방족 고리"라는 용어는 공액(conjugated) 파이 전자 시스템을 가지지 않는 고리 또는 고리 시스템을 의미한다. "지방족 고리"는 지방족 탄소 고리(예를 들어, 시클로헥실기) 및 지방족 헤테로 고리(예를 들어, 테트라하이드로퓨란)를 포함한다. 지방족 헤테로 고리는 탄소 이외의 산소, 질소, 황 등의 헤테로 원자를 하나 이상 더 포함하는 고리이다.

[0335] 본 명세서에서, "알킬기" 또는 "알킬렌기"라는 용어는 분지된 또는 분지되지 않은 지방족 탄화수소기를 의미한다. 일 구현예에서 알킬기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 알킬기는 메틸기, 에틸기, 프로필기, 이소프로필기, 부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, 펜틸기, 헥실기, 시클로프로필기, 시클로펜틸기, 시클로헥실기, 시클로헵틸기 등을 포함하나 반드시 이들로 한정되지 않으며, 이들 각각은 선택적으로 치환되거나 치환되지 않을 수 있다. 일 구현예에서 알킬기는 1 내지 6의 탄소원자를 가질 수 있다. 예를 들어, 탄소수 1 내지 6의 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 이소프로필, 부틸, 이소-부틸, sec-부틸, 펜틸, 3-펜틸, 헥실 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않는다.

[0336] 본 명세서에서 "알킬렌기"라는 용어는 2 이상의 연결지점을 요구하는 알킬기이다. 일 구현예에서 알킬렌기는 1 내지 6의 탄소원자를 가질 수 있다. 예를 들어 탄소수 1 내지 6의 알킬렌기는 메틸렌, 에틸렌, 프로필렌, 이소프로필렌, 부틸렌, 이소부틸렌, 프로필렌, 헥실렌 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않는다.

[0337] 본 명세서에서 "시클로알킬렌기"라는 용어는 2 이상의 연결지점을 요구하는 시클로알킬기이다. 일 구현예에서 시클로알킬렌기는 5 내지 10의 탄소원자를 가질 수 있다. 예를 들어 탄소수 5 내지 10의 시클로알킬렌기는 시클로펜틸렌, 시클로헥실렌, 시클로헵틸렌, 시클로옥틸렌, 시클로노닐렌, 시클로데실렌 등일 수 있으나 반드시 이들로 한정되지 않는다.

[0338] 본 명세서에서, "방향족"이라는 용어는 공액(conjugated) 파이 전자 시스템을 가지는 고리 또는 고리 시스템을 의미한다. "방향족"은 방향족 탄소 고리(예를 들어, 페닐기) 및 방향족 헤테로 고리(예를 들어, 피리딘)를 포함한다. 상기 용어는 전체 고리 시스템이 방향족이라면, 단일환고리 또는 융화된 다환고리(즉, 인접하는 원자 쌍을 공유하는 고리)를 포함한다.

[0339] 본 명세서에서, "아릴기"라는 용어는 고리 골격이 오직 탄소만을 포함하는 방향족 고리, 고리 시스템(즉, 2개의 인접하는 탄소 원자들을 공유하는 2 이상의 융화된(fused) 고리), 또는 복수의 방향족 고리가 단일결합, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$, $-\text{Si}(\text{Ra})(\text{Rb})-(\text{Ra}$ 및 Rb 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기), 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 에 의하여 서로 연결된 고리를 의미한다. 상기 아릴기가 고리 시스템이면, 상기 시스템에서 각각의 고리는 방향족이다. 예를 들어, 아릴기는 페닐기, 비페닐기, 나프틸기, 페날트레닐기(phenanthrenyl), 나프타세닐기(naphthacenyl) 등을 포함하나 이들로 한정되지 않는다. 상기 아릴기는 치환되거나 치환되지 않을 수 있다.

[0340] 본 명세서에서 "아릴렌기"라는 용어는 2 이상의 연결지점을 요구하는 아릴기이다. 4가 아릴렌기는 4개의 연결지점을 요구하는 아릴기이며, 2가 아릴렌기는 2개의 연결지점을 요구하는 아릴기이다. 예를 들어, $-\text{C}_6\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5-$ 등이다.

[0341] 본 명세서에서, "헤테로아릴기"라는 용어는 하나의 고리, 복수의 융화된 고리, 또는 복수의 고리가 단일결합, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{S}(=\text{O})_2-$, $-\text{Si}(\text{Ra})(\text{Rb})-(\text{Ra}$ 및 Rb 는 서로 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기), 할로젠으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기, 또는 $-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$ 에 의하여 서로 연결된 고리를 가지며, 하나 이상의 고리 원자가 탄소가 아닌, 즉 헤테로원자인, 방향족 고리 시스템을 의미한다. 융화된 고리 시스템

에서, 하나 이상의 헤테로원자는 오직 하나의 고리에 존재할 수 있다. 용화된 고리 시스템에서, 하나 이상의 헤테로원자는 오직 하나의 고리에 존재할 수 있다. 예를 들어, 헤테로원자는 산소, 황 및 질소를 포함하나 반드시 이들로 한정되지 않는다. 예를 들어, 헤테로아릴기는 퓨라닐기(furanyl), 티에닐기(thienyl), 이미다졸릴기(imidazolyl), 퀴나졸리닐기(quinazoliny), 퀴놀리닐기(quinoliny), 이소퀴놀리닐기(isoquinoliny), 퀴녹살리닐기(quinoxaliny), 피리디닐기(pyridiny), 피롤릴기(pyrrolyl), 옥사졸릴기(oxazolyl), 인돌릴기(indoly), 등일 수 있으나 이들로 한정되지 않는다.

- [0342] 본 명세서에서 "헤테로아릴렌기"라는 용어는 2 이상의 연결지점을 요구하는 헤테로아릴기이다. 4가 헤테로아릴렌기는 4개의 연결지점을 요구하는 헤테로아릴기이며, 2가 헤테로아릴렌기는 2개의 연결지점을 요구하는 헤테로아릴기이다.
- [0343] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 본 창의적 사상이 보다 구체적으로 설명한다. 단, 실시예는 본 창의적 사상을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 창의적 사상의 범위가 한정되는 것이 아니다.
- [0344] (초분자성 고분자 제조)
- [0345] 제조예 1: 제1 전구체 화합물(PEG-PPG-PEG Mn 2000), 제1 용매(DMAc) 15 mL, 제2 용매(DMAc) 15 mL
- [0346] 제1 전구체 화합물인 수평균분자량(Mn) 약 2000 Dalton의 에틸렌글리콜-프로필렌글리콜-에틸렌글리콜 블록공중합체(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol), Sigma-Aldrich)를 100 °C 반응기에서 24 시간 수분을 제거하고 건조된 제1 전구체 화합물인 PEG-PPG-PEG 공중합체를 준비하였다.
- [0347] 제2 전구체 화합물인 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트)를 제1 용매인 디메틸아세트아미드(DMAc) 15 ml에 용해시킨 제1 용액을 상기 PEG-PPG-PEG 공중합체와 혼합하고 80 °C, 질소 분위기에서 24 시간 동안 교반하면서 반응시켜 프리폴리머(prepolymer)를 준비하였다.
- [0348] 제3 전구체 화합물인 수평균분자량 약 2000 Dalton의 폴리프로필렌글리콜 비스(2-아미노프로필 에테르)(poly(propylene glycol) bis(2-aminopropyl ether), Sigma-Aldrich)을 제2 용매인 디메틸아세트아미드(DMAc) 15 ml에 용해시킨 제2 용액을 상기 프리폴리머와 혼합하고 80 °C, 질소 분위기에서 48 시간 동안 교반하면서 반응시켜 고분자 생성물을 준비하였다.
- [0349] 고분자 생성물을 60 °C 오븐에서 24 시간 동안 수분을 제거하고 초분자성 고분자(P-2000)를 제조하였다.
- [0350] 제조예 2: 제1 전구체 화합물(PEG-PPG-PEG Mn 4400), 제1 용매(DMAc) 15 mL, 제2 용매(DMAc) 15 mL
- [0351] 제1 전구체 화합물로서 수평균분자량(Mn) 약 4400 Dalton의 에틸렌글리콜-프로필렌글리콜-에틸렌글리콜 블록공중합체(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol), Sigma-Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 초분자성 고분자(P-4400)를 제조하였다.
- [0352] 제조예 3: 제1 전구체 화합물(PEG-PPG-PEG Mn 5800, P-5800), 제1 용매(DMAc) 15 mL, 제2 용매(DMAc) 15 mL
- [0353] 제1 전구체 화합물로서 수평균분자량(Mn) 약 5800 Dalton의 에틸렌글리콜-프로필렌글리콜-에틸렌글리콜 블록공중합체(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol), Sigma-Aldrich)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 초분자성 고분자(P-5800)를 제조하였다.
- [0354] 제조예 4: 제1 전구체 화합물(PEG-PPG-PEG Mn 5800, P-5800-SC), 제1 용매(DMAc) 15 mL, 제2 용매(DMAc) 5 mL
- [0355] 제2 용액 제조 시에 용매로서 디메틸아세트아미드 5 ml를 사용한 것을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 초분자성 고분자(P-5800-SC)를 제조하였다.
- [0356] 제조예 5: 제1 전구체 화합물(PEG-PPG-PEG Mn 5800, P-5800-SC NS), 제1 용매(DMAc) 15 mL
- [0357] 제1 전구체 화합물인 수평균분자량(Mn) 약 5800 Dalton의 에틸렌글리콜-프로필렌글리콜-에틸렌글리콜 블록공중합체(Poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol), Sigma-Aldrich)를 100 °C 반응기에서 24 시간 수분을 제거하고 건조된 제1 전구체 화합물인 PEG-PPG-PEG 공중합체를 준비하였다.
- [0358] 제2 전구체 화합물인 4,4'-메틸렌비스(페닐이소시아네이트)를 제1 용매인 디메틸아세트아미드(DMAc) 15 ml에 용해시킨 제1 용액을 상기 PEG-PPG-PEG 공중합체 100 중량부 중 7.9 중량부와 혼합하고 80 °C, 질소 분위기에서 48 시간 동안 교반하면서 반응시켜 고분자 생성물을 준비하였다.
- [0359] 고분자 생성물을 60 °C 오븐에서 24 시간 동안 수분을 제거하고 초분자성 고분자(P-5800-SC NS)를 제조하였다.

[0360] 평가예 1: 초분자성 고분자의 합성 확인

[0361] 제조예 3에서 제조된 초분자성 고분자의 합성 여부를 확인하기 위하여 적외선 스펙트럼을 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0362] 도 1에 보여지는 바와 같이, 1706 cm^{-1} 에서의 C=O 우레탄 결합의 스트레칭 피크, 1640 cm^{-1} 에서의 우레아 결합의 스트레칭 피크, 1548 cm^{-1} 에서의 우레탄/우레아 결합의 N-H 스트레칭 피크를 포함함을 확인하였다.

[0363] 우레탄 결합 및 우레아 결합을 포함하는 초분자성 고분자가 제조됨을 확인하였다.

[0364] 평가예 2: 초분자성 고분자의 물성 평가

[0365] 제조예 1 내지 4에서 제조된 초분자성 고분자에 대하여 겔 침투 크로마토그래피, 점도계 및 시차 주사 열량계를 사용하여 분자량, 점도, 유리전이온도, 녹는점 및 열분해온도를 측정하였다.

[0366] 점도계로서 레오미터(rheometer)를 사용하였으며, 측정 조건은 전단응력(shear stress, τ) 1.0 Pa, 주파수(frequency) 1.0 Hz 및 온도 25 $^{\circ}\text{C}$ 이었다.

[0367] 유리전이온도 및 녹는점은 시차주사열량계(DSC)를 사용하여 측정하였다. 측정 조건은 승온 속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이고 측정 범위는 -80 $^{\circ}\text{C}$ 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 이었다.

[0368] 열분해온도는 열중량분석(TGA)에 의하여 측정하였다. 측정 조건은 승온 속도 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 이고 측정 범위는 25 $^{\circ}\text{C}$ 내지 600 $^{\circ}\text{C}$ 이었다.

[0369] 초분자성 고분자의 분자량은 겔 침투 크로마토그래피(GPC)를 사용하여 폴리스티렌 표준 시료에 대하여 측정하였다.

[0370] 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 제조예 3 및 4에서 제조된 초분자성 고분자에 대한 NMR 측정 결과를 도 2에 나타내었다.

표 1

초분자성 고분자	분자량 (M_w)	점도 [$\text{mP} \cdot \text{s}$]	유리전이온도 (T_g) [$^{\circ}\text{C}$]	녹는점 (T_m) [$^{\circ}\text{C}$]	열분해온도 (T_d) [$^{\circ}\text{C}$]
제조예 1 (P-2000)	32086	3341	-70.1	-	288
제조예 2 (P-4400)	26497	45736	-68.9	12.9	230
제조예 3 (P-5800)	24313	125581	-68.1	10	248
제조예 4 (P-5800-SC)	22900	11261	-70.8	7.6	306
제조예 5 (P-5800-SC NS)	31856	132357	-66.6	13	389

[0372] 표 1에 보여지는 바와 같이 제조예 1 내지 5에서 제조된 초분자성 고분자는 -60 $^{\circ}\text{C}$ 미만의 낮은 유리전이온도를 나타내었다.

[0373] 제조예 4의 초분자성 고분자는 제조예 3의 초분자성 고분자에 비하여 점도, 유리전이온도 및 녹는점이 감소하고 열분해온도는 증가하였다.

[0374] 도 2에 보여지는 바와 같이, 제조예 3의 초분자성 고분자는 제조예 4의 초분자성 고분자에 비하여 알킬기에 대한 3~4 ppm에서의 피크가 업시프트(upshift)하여 가림 효과(shielding effect)가 증가함을 보여주었다.

[0375] 제조예 4의 초분자성 고분자는 제조예 3의 초분자성 고분자에 비하여 전체적인 사슬들의 충전 및/또는 가교도 감소에 따라 알킬기의 가림 효과가 감소하였기 때문에, 점도, 유리전이온도 및 녹는점이 감소하고, 알킬기에 대한 NMR 피크가 다운시프트한 것으로 판단되었다. 제조예 4의 초분자성 고분자의 점도는 제조예 3의 초분자성 고분자의 1/10 수준으로 감소하였다.

[0376] 제조예 4의 초분자성 고분자는 제조예 3의 초분자성 고분자와 구체적인 가교도, 충전도 등의 3차원적 구조에 차이를 가지는 것으로 판단되었다.

[0377] (고분자 겔 전해질 제조)

[0378] 실시예 1: PC/TFEA(30:70)+LiPF₆+FEC 2wt%:P-5800=90:10

- [0379] 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)와 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트(TFEA)를 30:70 부피비로 혼합하고, LiPF_6 1.0 M을 첨가하고, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 2 wt%를 첨가하여 액체전해질을 준비하였다.
- [0380] 액체전해질과 제조예 1에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800)를 90:10의 중량비로 혼합하여 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0381] 실시예 2: $\text{PC/TFEA}(30:70)+\text{LiPF}_6+\text{FEC } 2\text{wt\%:P-4000}=90:10$
- [0382] 제조예 1에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800) 대신 제조예 2에서 제조된 초분자성 고분자(P-4000)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0383] 실시예 3: $\text{PC/TFEA}(30:70)+\text{LiPF}_6+\text{FEC } 2\text{wt\%:P-2000}=90:10$
- [0384] 제조예 1에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800) 대신 제조예 3에서 제조된 초분자성 고분자(P-2000)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0385] 실시예 4: $\text{PC/TFEA}(30:70)+\text{LiPF}_6+\text{FEC } 2\text{wt\%:P-5800-SC}=90:10$
- [0386] 제조예 1에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800) 대신 제조예 4에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800-SC)를 사용한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0387] 실시예 5: $\text{PC/TFEA}(30:70)+\text{LiPF}_6+\text{VC } 2\text{wt\%+HFA } 0.25\text{wt\%:P-5800-SC}=90:10$
- [0388] 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)와 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트(TFEA)를 30:70 부피비로 혼합하고, LiPF_6 1.0 M을 첨가하고, 비닐렌 카보네이트(VC) 2 wt% 및 헥사플루오로 글루타딕 안하이드라이드(HFA) 0.25 wt%를 각각 첨가하여 액체전해질을 준비하였다.
- [0389] 액체전해질과 제조예 4에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800-SC)를 90:10의 중량비로 혼합하여 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0390] 실시예 6: $\text{PC/TFEA}(10:90)+\text{LiPF}_6+\text{VC } 2\text{wt\%+HFA } 0.25\text{wt\%:P-5800-SC}=90:10$
- [0391] 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)와 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트(TFEA)를 10:90 부피비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하기 위하여 액체 전해질과 제조예 4에서 제조된 초분자성 고분자를 혼합하였다.
- [0392] 액체전해질과 제조예 4에서 제조된 초분자성 고분자의 균일한 혼합이 이루어지지 않아 물성 측정이 불가능하였다.
- [0393] 실시예 7: $\text{PC/TFEA}(20:80)+\text{LiPF}_6+\text{VC } 2\text{wt\%+HFA } 0.25\text{wt\%:P-5800-SC}=90:10$
- [0394] 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)와 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트(TFEA)를 20:80 부피비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0395] 실시예 8: $\text{PC/TFEA}(20:80)+\text{LiPF}_6+\text{VC } 2\text{wt\%+HFA } 0.25\text{wt\%:P-5800-SC}=85:15$
- [0396] 액체전해질과 제조예 4에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800-SC)를 85:15의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0397] 실시예 9: $\text{PC/TFEA}(20:80)+\text{LiPF}_6+\text{VC } 2\text{wt\%+HFA } 0.25\text{wt\%:P-5800-SC}=80:20$
- [0398] 액체전해질과 제조예 1에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800-SC)를 80:20의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0399] 실시예 10: $\text{PC/TFEA}(20:80)+\text{LiPF}_6+\text{VC } 2\text{wt\%+HFA } 0.25\text{wt\%:P-5800-SC}=70:30$
- [0400] 액체전해질과 제조예 1에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800-SC)를 70:30의 중량비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.

- [0401] 실시예 5-1: PC/TFEP(30:70)+LiPF₆+VC 2wt%+HFA 0.25wt%:P-5800-SC=90:10
- [0402] 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트(TFEA) 대신 2,2,2-트리플루오로에틸 프로피오네이트(TFEP)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0403] 실시예 5-2: PC/TFEFA(30:70)+LiPF₆+VC 2wt%+HFA 0.25wt%:P-5800-SC=90:10
- [0404] 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트(TFEA) 대신 2,2,2-트리플루오로에틸 트리플루오로아세테이트(TFEFA)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0405] 실시예 5-3: PC/TFEA(30:70)+LiPF₆+VC 2wt%+HFA 0.25wt%:P-5800-SC NS=90:10
- [0406] 제조예 4에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800-SC) 대신 제조예 5에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800-SC NS(No Spacer))를 사용한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0407] 실시예 5-4: PC/EMC/TFEA(20:10:70)+LiPF₆+VC 2wt%+HFA 0.25wt%:P-5800-SC=90:10
- [0408] 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 2,2,2-트리플루오로에틸 아세테이트(TFEA)를 20:10:70 부피비로 혼합한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0409] 비교예 1: EC/EMC(30:70)+LiPF₆+VC 2wt%+HFA 0.25wt%:P-5800-SC=90:10
- [0410] 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC)와 에틸메틸카보네이트(ethyl methyl carbonate, EMC)를 30:70 부피비로 혼합하고, LiPF₆ 1.0 M을 첨가하고, 비닐렌 카보네이트(VC) 2 wt% 및 헥사플루오로 글루타릭 안하이드라이드(HFA) 0.25 wt%를 각각 첨가하여 액체전해질을 준비하였다.
- [0411] 액체전해질과 제조예 4에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800-SC)를 90:10의 중량비로 혼합하여 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0412] 비교예 2: EC/EMC(30:70)+LiPF₆+VC 2wt%+HFA 0.25wt%:P-5800-SC=100:0
- [0413] 액체전해질과 제조예 4에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800-SC)를 100:0의 중량비로 혼합하여, 초분자성 고분자를 사용하지 않은 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0414] 비교예 3: PC/TFEA(20:80)+LiPF₆+VC 2wt%+HFA 0.25wt%:P-5800-SC=100:0
- [0415] 액체전해질과 제조예 4에서 제조된 초분자성 고분자(P-5800-SC)를 100:0의 중량비로 혼합하여, 초분자성 고분자를 사용하지 않은 것을 제외하고는 실시예 7과 동일한 방법으로 고분자 겔 전해질을 준비하였다.
- [0416] 실시예 1 내지 10, 실시예 5-1 내지 5-4 및 비교예 1 내지 3에서 제조된 전해질의 조성을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

전해질	용매 (volume ratio)	첨가제	초분자성 고분자	액체전해질: 초분자성 고분자 중량비
실시예 1	PC:TFEA=30:70	FEC 2wt%	P-5800	90:10
실시예 2	PC:TFEA=30:70	FEC 2wt%	P-4000	90:10
실시예 3	PC:TFEA=30:70	FEC 2wt%	P-2000	90:10
실시예 4	PC:TFEA=30:70	FEC 2wt%	P-5800-SC	90:10
실시예 5	PC:TFEA=30:70	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	P-5800-SC	90:10
실시예 6	PC:TFEA=10:90	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	P-5800-SC	90:10
실시예 7	PC:TFEA=20:80	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	P-5800-SC	90:10
실시예 8	PC:TFEA=20:80	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	P-5800-SC	85:15
실시예 9	PC:TFEA=20:80	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	P-5800-SC	80:20
실시예 10	PC:TFEA=20:80	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	P-5800-SC	70:30
비교예 1	EC:EMC=30:70	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	P-5800-SC	90:10

비교예 2	EC:EMC=30:70	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	-	100:0
비교예 3	PC:TFEA=20:80	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	-	100:0
실시예 5-1	PC:TFEP=30:70	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	P-5800-SC	90:10
실시예 5-2	PC:TFEA=30:70	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	P-5800-SC	90:10
실시예 5-3	PC:TFEA=30:70	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	P-5800-SC NS	90:10
실시예 5-4	PC:EMC:TFEA=20:10:70	VC 2wt% + HFA 0.25 wt%	P-5800-SC	90:10

평가예 3: 고분자 겔 전해질의 자기 소화 시간, 점도 및 이온전도도 평가

실시예 1 내지 5, 실시예 7 내지 10, 실시예 5-4 및 비교예 1 내지 3의 전해질 각각을 토치로 발화시키고, 토치 제거 후 전해질 1 g 당 자기 소화 시간(self-extinguishing time, seconds, SET)을 측정하였다.

자기 소화 시간에 따른 전해질의 불연성, 난연성 및 가연성은 하기 기준으로 판단하였다. SET < 6 이면 불연성, 6 ≤ SET < 20 이면 난연성, 20 ≤ SET 이면 가연성이다. 측정 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

전해질의 점도는 점도계를 사용하여 점도를 25 °C 및 1 atm에서 측정하였다. 측정 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

전해질의 이온전도도는 임피던스 분석기(Bio-Logic SAS)를 사용하여 측정하였다. 임피던스 측정은 진폭(amplitude) 10mV, 주파수(frequency) 0.01 Hz 내지 10⁵ Hz 범위에서 1 atm 및 0 °C, 25 °C 및 45 °C에서 각각 수행되었다. 이온전도도 측정용 코인셀은, 스테인리스 스틸 전극 사이에 전해질을 배치하여 조립하였다. 측정 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

전해질	자기 소화 시간 [sec]	점도 [cP]	0 °C 이온전도도 [mS/cm]	25 °C 이온전도도 [mS/cm]
실시예 1	0	22.0	2.6	3.9
실시예 2	0	14.7	2.5	3.2
실시예 3	0	13.5	2.9	5.1
실시예 4	0	19.7	2.2	2.8
실시예 5	0	19.7	2.2	2.7
실시예 7	0	17.7	2.1	2.9
실시예 8	0	18.3	1.9	2.8
실시예 9	0	19.9	1.4	2.7
실시예 10	0	24.7	1.0	1.7
실시예 5-4	0	16.3	2.9	4.5
비교예 1	31	26.0	3.5	8.7
비교예 2	45	3.2	4.5	6.1
비교예 3	0	3.2	4.5	6.1

표 3에 보여지는 바와 같이, 실시예 1 내지 5 및 7 내지 10 및 5-4의 고분자 겔 전해질은 불연성 전해질이었다. 비교예 1의 고분자 겔 전해질 및 비교예 2의 액체 전해질은 가연성 전해질이었다.

실시예 1 내지 5 및 7 내지 10 및 5-4의 고분자 겔 전해질은 비교예 1의 고분자 겔 전해질에 비하여 감소된 점도를 나타내었다.

실시예 1 내지 5 및 7 내지 10 및 5-4의 고분자 겔 전해질은 비교예 1 내지 3의 전해질에 비하여 25 °C 이하에서 유사한 수준의 이온전도도를 나타내었다.

비교예 2 및 비교예 3의 전해질은 액체 전해질이다.

(리튬전지)

실시예 11

- [0430] (양극 제조)
- [0431] $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 분말과 탄소도전재(Super-P; Timcal Ltd.)를 90:5의 무게비로 균일하게 혼합한 후 PVDF(polyvinylidene fluoride) 바인더 용액을 첨가하여 활물질:탄소계 도전재:바인더=90:5:5의 무게비가 되도록 양극활물질 슬러리를 제조하였다. 제조된 양극활물질 슬러리를 알루미늄 집전체 상에 닥터 블레이드를 사용하여 코팅하고 건조한 후, 롤 프레스로 압연하여 시트 형태로 만들어 양극을 제조하였다.
- [0432] (리튬전지 제조)
- [0433] 음극으로서 리튬 금속 호일을 사용하였다.
- [0434] 제조된 양극과 음극 사이에 폴리에틸렌 분리막(separator)을 배치하여 적층체를 준비하였다. 준비된 적층체에 실시예 1에서 제조된 고분자 겔 전해질을 주입하여 고분자 겔 전해질을 포함하는 리튬전지를 제조하였다. 리튬전지는 양극/겔고분자전해질(분리막)/음극 구조를 가졌다. 리튬전지는 2016 코인셀이었다.
- [0435] 실시예 12 내지 15 및 17 내지 20
- [0436] 실시예 1에서 제조된 고분자 겔 전해질 대신 실시예 2 내지 5 및 7 내지 10에서 제조된 고분자 겔 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.
- [0437] 실시예 15-1 내지 15-2
- [0438] 실시예 1에서 제조된 고분자 겔 전해질 대신 실시예 5-1 및 5-2에서 제조된 고분자 겔 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.
- [0439] 실시예 15-3
- [0440] 실시예 1에서 제조된 고분자 겔 전해질 대신 실시예 5-3에서 제조된 고분자 겔 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.
- [0441] 실시예 15-4
- [0442] 실시예 1에서 제조된 고분자 겔 전해질 대신 실시예 5-4에서 제조된 고분자 겔 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.
- [0443] 실시예 21
- [0444] (양극 제조)
- [0445] 실시예 11과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0446] (음극 제조)
- [0447] 음극활물질로서 흑연, 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무(SBR) 및 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 98:1:1의 중량비로 혼합한 후 증류수에 투입하고 혼합하여 음극활물질 슬러리를 제조하였다. 음극활물질 슬러리를 구리 집전체 상에 닥터 블레이드를 사용하여 코팅하고 건조한 후, 롤 프레스로 압연하여 시트 형태로 만들어 음극을 제조하였다.
- [0448] (리튬전지 제조)
- [0449] 제조된 양극과 음극 사이에 폴리에틸렌 분리막(separator)을 배치하여 적층체를 준비하였다. 준비된 적층체에 실시예 5-4에서 제조된 고분자 겔 전해질을 주입하여 고분자 겔 전해질을 포함하는 리튬전지를 제조하였다. 리튬전지는 양극/겔고분자전해질(분리막)/음극 구조를 가졌다. 리튬전지는 파우치셀이었다. 리튬전지의 설계 용량은 800 mAh 이었다.
- [0450] 비교예 4 내지 6
- [0451] 실시예 1에서 제조된 고분자 겔 전해질 대신 비교예 1에서 제조된 고분자 겔 전해질 및 비교예 2 내지 3에서 제조된 액체 전해질을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 11과 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.
- [0452] 비교예 7
- [0453] 실시예 5-4에서 제조된 고분자 겔 전해질 대신 비교예 1에서 제조된 고분자 겔 전해질 사용한 것을 제외하고는

실시에 21과 동일한 방법으로 리튬전지를 제조하였다.

평가예 4: 충방전 시험(I)

실시에 11 내지 14 및 비교예 4의 리튬전지에 대하여 하기 조건에서 고온(45 ℃) 충방전 시험을 실시하였다.

리튬전지를 45℃에서 0.1 C rate의 정전류로 전압이 4.2 V (vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.7 V (vs. Li)에 이를 때까지 0.1 C rate의 정전류로 방전하였다.

이러한 충방전 사이클을 20 회 반복하였다. 1번째 사이클은 화성 사이클이다.

모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 5분간의 정지 시간을 두었다. 고온 충방전 실험 결과를 하기 표 4에 나타내었다.

용량유지율은 하기 수학적 식 1로 정의된다. 초기 효율은 하기 수학적 식 2로 정의된다. 방전 용량은 1번째 사이클에서의 방전 용량이다.

<수학적 식 1>

$$\text{용량유지율}[\%] = [20^{\text{th}} \text{ 사이클에서의 방전용량} / 1^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 방전용량}] \times 100$$

<수학적 식 2>

$$\text{초기효율}[\%] = [1^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 방전용량} / 1^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 충전용량}] \times 100$$

표 4

	방전용량 [mAh/g]	용량유지율 [%]	초기효율 [%]
실시에 11	202	98	93.6
실시에 12	197	95	91.9
실시에 13	194	93	94.5
실시에 14	200	98	92.1
비교예 4	189	98	91.7

표 4에서 보여지는 바와 같이, 실시에 11 내지 14의 리튬전지는 비교예 4의 리튬전지에 비하여 방전용량 및 초기효율이 향상되었다.

실시에 11 내지 14의 리튬전지는 비교예 4의 리튬전지와 유사한 수명 특성을 제공하였다.

실시에 11 내지 14의 리튬전지는 비교예 4의 리튬전지와 달리 불연성 고분자 겔 전해질을 포함하므로 불연성 리튬전지이다.

평가예 5: 충방전 시험(II)

실시에 15 및 17 및 비교예 4의 리튬전지에 대하여 하기 조건에서 고온(45 ℃) 충방전 시험을 실시하였다.

리튬전지를 45℃에서 0.1 C rate의 정전류로 전압이 4.2 V (vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.7 V (vs. Li)에 이를 때까지 0.1 C rate의 정전류로 방전하였다.

이러한 충방전 사이클을 50 회 반복하였다. 1번째 사이클은 화성 사이클이다.

모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 5분간의 정지 시간을 두었다. 고온 충방전 실험 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

용량유지율은 하기 수학적 식 1로 정의된다. 초기 효율은 하기 수학적 식 2로 정의된다. 방전 용량은 1번째 사이클에서의 방전 용량이다.

<수학적 식 3>

$$\text{용량유지율}[\%] = [50^{\text{th}} \text{ 사이클에서의 방전용량} / 1^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 방전용량}] \times 100$$

<수학적 식 2>

[0477] 초기 효율[%] = $[1^{\text{st}}$ 사이클에서의 방전용량 / 1^{st} 사이클에서의 충전용량] $\times$ 100

표 5

	방전용량 [mAh/g]	용량유지율 [%]	초기효율 [%]
실시예 15	200	94	92.0
실시예 17	203	96	94.2
비교예 4	189	92	91.7

[0479] 표 5에서 보여지는 바와 같이, 실시예 15 및 17의 리튬전지는 비교예 4의 리튬전지에 비하여 방전용량, 수명 특성 및 초기 효율이 향상되었다.

[0480] 실시예 15 및 17의 리튬전지는 비교예 4의 리튬전지와 달리 불연성 고분자 겔 전해질을 포함하므로 불연성 리튬 전지이다.

[0481] 평가예 6: 충방전 시험(III)

[0482] 실시예 17 내지 20의 리튬전지에 대하여 하기 조건에서 고온(45 ℃) 충방전 시험을 실시하였다.

[0483] 리튬전지를 45℃에서 0.1 C rate의 정전류로 전압이 4.2 V (vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.7 V (vs. Li)에 이를 때까지 0.1 C rate의 정전류로 방전하였다.

[0484] 이러한 충방전 사이클을 50 회 반복하였다. 1번째 사이클은 화성 사이클이다.

[0485] 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 5분간의 정지 시간을 두었다.

[0486] 용량유지율은 하기 수학식 3으로 정의된다. 초기 효율은 하기 수학식 2로 정의된다. 방전 용량은 1번째 사이클에서의 방전 용량이다.

[0487] <수학식 3>

[0488] 용량유지율[%] = $[50^{\text{th}}$ 사이클에서의 방전용량 / 1^{st} 사이클에서의 방전용량] $\times$ 100

[0489] <수학식 2>

[0490] 초기효율[%] = $[1^{\text{st}}$ 사이클에서의 방전용량 / 1^{st} 사이클에서의 충전용량] $\times$ 100

[0491] 실시예 17의 리튬전지의 방전 용량, 수명 특성 및 초기 효율이 가장 우수하였다.

[0492] 실시예 17 내지 20 의 리튬전지의 방전 용량 및 수명 특성은 하기와 같은 상대적인 순서를 가졌다: 실시예 17 > 실시예 18 > 실시예 19 > 실시예 20

[0493] 실시예 17 내지 20 의 리튬전지의 초기 효율은 하기와 같은 상대적인 순서를 가졌다: 실시예 17 > 실시예 18 > 실시예 20 > 실시예 19

[0494] 실시예 17 내지 20의 리튬전지는 불연성 고분자 겔 전해질을 포함하는 불연성 리튬전지이다.

[0495] 평가예 7: 충방전 시험(IV)

[0496] 실시예 17 및 비교예 4 내지 6의 리튬전지에 대하여 하기 조건에서 고온(45 ℃) 충방전 시험을 실시하였다.

[0497] 리튬전지를 45℃에서 0.1 C rate의 정전류로 전압이 4.2 V (vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.7 V (vs. Li)에 이를 때까지 0.1 C rate의 정전류로 방전하였다.

[0498] 이러한 충방전 사이클을 100 회 반복하였다. 1번째 사이클은 화성 사이클이다.

[0499] 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 5분간의 정지 시간을 두었다. 고온 충방전 실험 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[0500] 용량유지율은 하기 수학식 4로 정의된다. 초기 효율은 하기 수학식 2로 정의된다. 방전 용량은 1번째 사이클에서의 방전 용량이다.

[0501] 100 회 충방전 후 실시예 17 및 비교예 4의 리튬전지의 양극 및 음극의 단면을 주사전자현미경(SEM)으로 측정하여 그 결과를 도 3a 내지 4d에 나타내었다.

[0502] 도 3a는 100 회 충방전 후 실시예 17의 음극의 단면 이미지이다. 도 3b는 도 3a의 부분 확대도이다.

[0503] 도 3c는 100 회 충방전 후 비교예 4의 음극의 단면 이미지이다. 도 3d는 도 3c의 부분 확대도이다.

[0504] 도 4a는 100 회 충방전 후 실시예 17의 양극의 단면 이미지이다. 도 4b는 도 4a의 부분 확대도이다.

[0505] 도 4c는 100 회 충방전 후 비교예 4의 양극의 단면 이미지이다. 도 4d는 도 4c의 부분 확대도이다.

[0506] <수학식 4>

[0507] 용량유지율[%] = $[100^{\text{th}}$ 사이클에서의 방전용량 / 1^{st} 사이클에서의 방전용량] $\times$ 100

[0508] <수학식 2>

[0509] 초기효율[%] = $[1^{\text{st}}$ 사이클에서의 방전용량 / 1^{st} 사이클에서의 충전용량] $\times$ 100

표 6

	방전용량 [mAh/g]	용량유지율 [%]	초기효율 [%]
실시예 17	203	82	94.2
비교예 4	189	75	91.7
비교예 5	204	34	93.3
비교예 6	205	57	95.5

[0511] 표 6에서 보여지는 바와 같이, 실시예 17의 리튬전지는 비교예 4 내지 6의 리튬전지에 비하여 방전용량, 수명 특성 및 초기효율이 향상되었다.

[0512] 실시예 7의 고분자 겔 전해질을 포함하는 실시예 17의 리튬전지는 비교예 1의 고분자 겔 전해질을 포함하는 비교예 4의 리튬전지, 비교예 2의 액체전해질을 포함하는 비교예 5의 리튬전지 및 비교예 3의 액체전해질을 포함하는 비교예 6의 리튬전지에 비하여 수명 특성이 향상되었다.

[0513] 도 3a 내지 3b에 보여지는 바와 같이, 실시예 17의 리튬전지에서 100 회 충방전 후 리튬 금속 상에 높은 커버리지(coverage)를 가지는 고분자 함유 고체전해질막(SEI)이 균일한 두께로 형성되었다.

[0514] 이에 반해, 도 3c 내지 3d에 보여지는 바와 같이, 비교예 4의 리튬전지에서 100 회 충방전 후 리튬 금속 상에 낮은 커버리지를 가지는 고분자 함유 고체전해질막(SEI)이 불균일한 두께로 형성되었다.

[0515] 따라서, 실시예 17의 리튬전지가 비교예 4의 리튬전지에 비하여 충방전 과정에서 음극 상의 리튬 덴드라이트의 형성을 보다 효과적으로 억제함에 의하여 리튬전지의 열화를 보다 효과적으로 억제할 수 있다고 판단되었다.

[0516] 도 4a 내지 4b에 보여지는 바와 같이, 실시예 17의 리튬전지에서 100 회 충방전 후 양극활물질 입자 상에 높은 커버리지(coverage)를 가지는 고분자 함유 고체전해질막(SEI)이 균일한 두께로 형성되었다. 또한, 양극활물질 입자 내의 크랙 형성이 억제되었다.

[0517] 이에 반해, 도 4c 내지 4d에 보여지는 바와 같이, 비교예 4의 리튬전지에서 100 회 충방전 후 양극활물질 입자 상에 낮은 커버리지를 가지는 고분자 함유 고체전해질막(SEI)이 불균일한 두께로 형성되었다. 또한, 양극활물질 입자 내의 크랙 형성이 현저히 증가하였다.

[0518] 따라서, 실시예 17의 리튬전지가 비교예 4의 리튬전지에 비하여 충방전 과정에서 양극에서 양극활물질 입자의 표면 부반응을 억제하고, 양극활물질 입자 사이의 전기적 단절을 억제하고, 양극활물질 입자 표면으로부터 전이 금속의 용출을 억제함에 의하여 리튬전지의 성능 저하를 보다 효과적으로 억제할 수 있다고 판단되었다.

[0519] 실시예 17의 리튬전지는 불연성 고분자 겔 전해질을 포함하므로 불연성 리튬전지이다. 이에 반해, 비교예 4 내지 5의 리튬전지는 가연성 전해질을 포함하는 가연성 리튬전지이다.

[0520] 평가예 8: 충방전 시험(V)

- [0521] 실시예 15, 15-1 및 15-2의 리튬전지에 대하여 하기 조건에서 고온(45 ℃) 충방전 시험을 실시하였다.
- [0522] 리튬전지를 45℃에서 0.1 C rate의 정전류로 전압이 4.2 V (vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.7 V (vs. Li)에 이를 때까지 0.1 C rate의 정전류로 방전하였다.
- [0523] 이러한 충방전 사이클을 30 회 반복하였다. 1번째 사이클은 화성 사이클이다.
- [0524] 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 5분간의 정지 시간을 두었다. 고온 충방전 실험 결과를 하기 표 7에 나타내었다.
- [0525] 용량유지율은 하기 수학적 식 5로 정의된다. 초기 효율은 하기 수학적 식 2로 정의된다. 방전 용량은 1번째 사이클에서의 방전 용량이다.
- [0526] <수학적 식 5>
- [0527] $\text{용량유지율}[\%] = [30^{\text{th}} \text{ 사이클에서의 방전용량} / 1^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 방전용량}] \times 100$
- [0528] <수학적 식 2>
- [0529] $\text{초기효율}[\%] = [1^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 방전용량} / 1^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 충전용량}] \times 100$

표 7

[0530]		방전용량 [mAh/g]	용량유지율 [%]	초기효율 [%]
	실시예 15	200	97	92.0
	실시예 15-1	188	97	90.4
	실시예 15-2	195	-	91.0

- [0531] 표 7에서 보여지는 바와 같이, 불소 함유 에스테르계 용매를 포함하는 실시예 15, 15-1 및 15-2의 리튬전지는 우수한 방전 용량 및 초기 효율을 나타내었다.
- [0532] 평가예 9: 충방전 시험(VI)
- [0533] 실시예 15 및 15-3의 리튬전지에 대하여 하기 조건에서 고온(45 ℃) 충방전 시험을 실시하였다.
- [0534] 리튬전지를 45℃에서 0.1 C rate의 정전류로 전압이 4.2 V (vs. Li)에 이를 때까지 정전류 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 2.7 V (vs. Li)에 이를 때까지 0.1 C rate의 정전류로 방전하였다.
- [0535] 이러한 충방전 사이클을 30 회 반복하였다. 1번째 사이클은 화성 사이클이다.
- [0536] 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 5분간의 정지 시간을 두었다. 고온 충방전 실험 결과를 하기 표 8에 나타내었다.
- [0537] 용량유지율은 하기 수학적 식 5로 정의된다. 초기 효율은 하기 수학적 식 2로 정의된다. 방전 용량은 1번째 사이클에서의 방전 용량이다.
- [0538] <수학적 식 5>
- [0539] $\text{용량유지율}[\%] = [30^{\text{th}} \text{ 사이클에서의 방전용량} / 1^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 방전용량}] \times 100$
- [0540] <수학적 식 2>
- [0541] $\text{초기효율}[\%] = [1^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 방전용량} / 1^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 충전용량}] \times 100$

표 8

[0542]		방전용량 [mAh/g]	용량유지율 [%]	초기효율 [%]
	실시예 15	200	97	92.0
	실시예 15-3	192	97	90.7

[0543] 표 8에서 보여지는 바와 같이, 스페이서를 포함하는 초분자성 고분자를 포함하는 실시예 15의 리튬전지는 스페이서를 포함하지 않는 초분자성 고분자를 포함하는 실시예 15-3의 리튬전지에 비하여 방전 용량 및 초기 효율이 상대적으로 우수하였다.

[0544] 평가예 10: 충방전 시험(VII)

[0545] 실시예 17, 실시예 15-4 및 비교예 4의 리튬전지에 대하여 하기 조건에서 고온(45 ℃) 충방전 시험을 실시하였다.

[0546] 리튬전지를 45℃에서 0.2 C rate의 정전류로 전압이 4.2 V에 이를 때까지 정전류 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 3.0 V에 이를 때까지 0.2 C rate의 정전류로 방전하였다.

[0547] 이러한 충방전 사이클을 200 회 반복하였다. 1번째 사이클은 화성 사이클이다.

[0548] 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 5분간의 정지 시간을 두었다. 고온 충방전 실험 결과를 하기 표 9에 나타내었다.

[0549] 용량유지율은 하기 수학식 6로 정의된다. 초기 효율은 하기 수학식 2로 정의된다. 방전 용량은 1번째 사이클에서의 방전 용량이다.

[0550] <수학식 6>

[0551] $\text{용량유지율}[\%] = [\text{200}^{\text{th}} \text{ 사이클에서의 방전용량} / \text{1}^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 방전용량}] \times 100$

[0552] <수학식 2>

[0553] $\text{초기효율}[\%] = [\text{1}^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 방전용량} / \text{1}^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 충전용량}] \times 100$

표 9

	방전용량 [mAh/g]	용량유지율 [%]	초기효율 [%]
실시예 17	195	51	92.0
실시예 15-4	192	73	91.4
비교예 4	185	6 (100 th 사이클)	91.3

[0555] 표 9에서 보여지는 바와 같이, 실시예 17 및 실시예 15-4의 리튬전지는 비교예 4의 리튬전지에 비하여 방전용량, 수명 특성 및 초기 효율이 향상되었다.

[0556] 선형 카보네이트 용매를 포함하는 실시예 15-4의 리튬전지는 특히 향상된 수명특성을 나타내었다.

[0557] 평가예 11: 충방전 시험(VIII) 및 열폭주 온도 측정

[0558] 실시예 21 및 비교예 7의 리튬이온전지에 대하여 하기 조건에서 고온(45 ℃) 충방전 시험을 실시하였다.

[0559] 리튬이온전지를 45℃에서 0.1 C rate의 정전류로 전압이 4.2 V에 이를 때까지 충전하고, 4.2 V에서 정전압으로 충전하였다. 이어서, 방전시에 전압이 3.0 V에 이를 때까지 0.1 C rate의 정전류로 방전하였다.

[0560] 이러한 충방전 사이클을 100 회 반복하였다. 1번째 사이클은 화성 사이클이다.

[0561] 모든 충방전 사이클에서 하나의 충전/방전 사이클 후 5분간의 정지 시간을 두었다. 고온 충방전 실험 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

[0562] 용량유지율은 하기 수학식 4로 정의된다. 초기 효율은 하기 수학식 2로 정의된다. 방전 용량은 1번째 사이클에서의 방전 용량이다.

[0563] <수학식 4>

[0564] $\text{용량유지율}[\%] = [\text{100}^{\text{th}} \text{ 사이클에서의 방전용량} / \text{1}^{\text{st}} \text{ 사이클에서의 방전용량}] \times 100$

[0565] <수학적 식 2>

[0566] 초기효율[%] = $[1^{\text{st}}$ 사이클에서의 방전용량 / 1^{st} 사이클에서의 충전용량] $\times$ 100

[0567] 리튬이온전지 안전성 평가를 위해, 가속열 열량계(accelerating rate calorimeter, ARC)를 사용하여 열폭주 온도를 측정하였다. 측정 결과를 하기 표 10에 나타내었다.

표 10

[0568]

	방전용량 [mAh]	용량유지율 [%]	초기효율 [%]	열폭주 온도 [°C]
실시예 21	717	86	92.2	205
비교예 7	688	82	88.5	187

[0569] 표 10에서 보여지는 바와 같이, 실시예 21의 리튬이온전지는 비교예 7의 리튬이온전지에 비하여 방전용량, 수명 특성 및 초기 효율이 향상되었다.

[0570] 실시예 21의 리튬이온전지의 열폭주 온도는 205 °C로서 비교예 7의 리튬이온전지의 열폭주 온도에 비하여, 열폭주 온도가 18 °C 증가함에 의하여 향상된 열안정성을 보여주었다.

[0571] 일구현예에 따른 고분자 겔 전해질이 다양한 리튬전지 예를 들어, 리튬 메탈을 음극으로 사용한 리튬메탈전지, 흑연을 음극으로 사용하는 리튬이온전지 등에서 향상된 열안정성을 보여줌을 확인하였고, 이로부터 리튬전지 안전성 향상이 가능함을 알 수 있었다.

[0572] 이상 첨부된 도면을 참조하여 예시적인 일구현예에 대해 상세하게 설명하였으나, 본 창의적 사상은 이러한 예에 한정되지 않는다. 본 창의적 사상이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특히 청구범위에 기재된 기술적 사상의 범위 내에서 각종 변경예 또는 수정예를 도출할 수 있음은 자명하며, 이것들도 당연히 본 창의적 사상의 기술적 범위에 속하는 것이다.

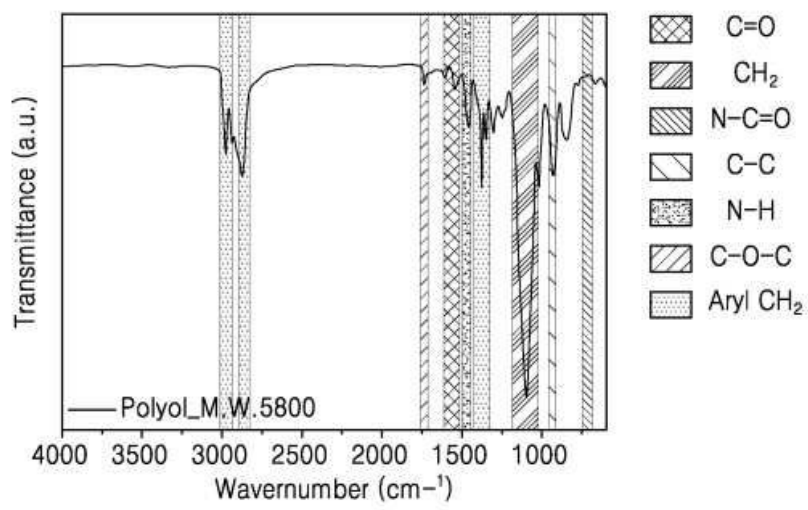
부호의 설명

[0573]

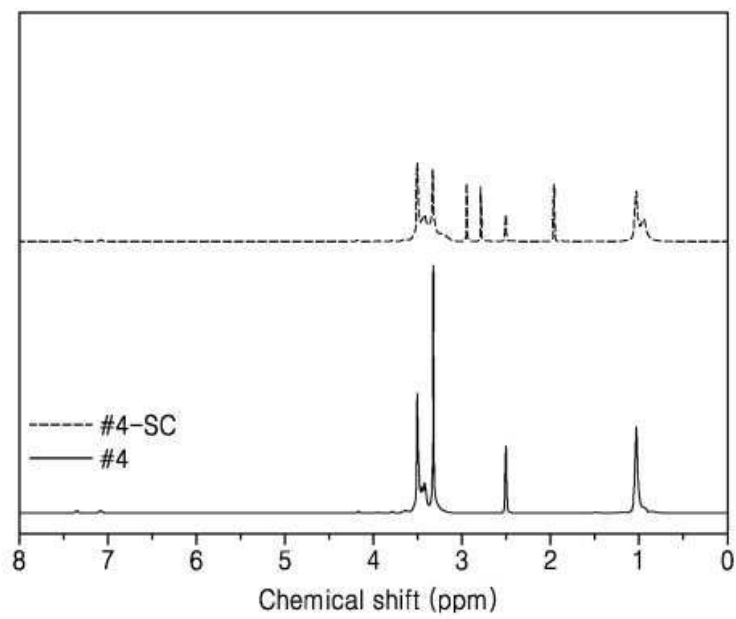
- | | |
|-----------|---------------|
| 1 리튬전지 | 2 음극 |
| 2' 음극 리드탭 | 2" 음극 단자 |
| 3 양극 | 3' 양극 리드탭 |
| 3" 양극 단자 | 4 전해질층, 세퍼레이터 |
| 5 전지케이스 | 6 캡 어셈블리 |
| 7 전지구조체 | 8 전극 탭 |

도면

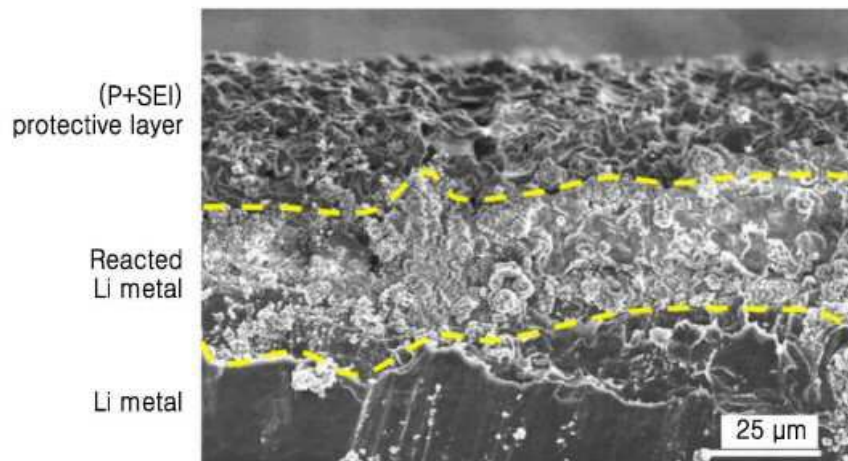
도면1



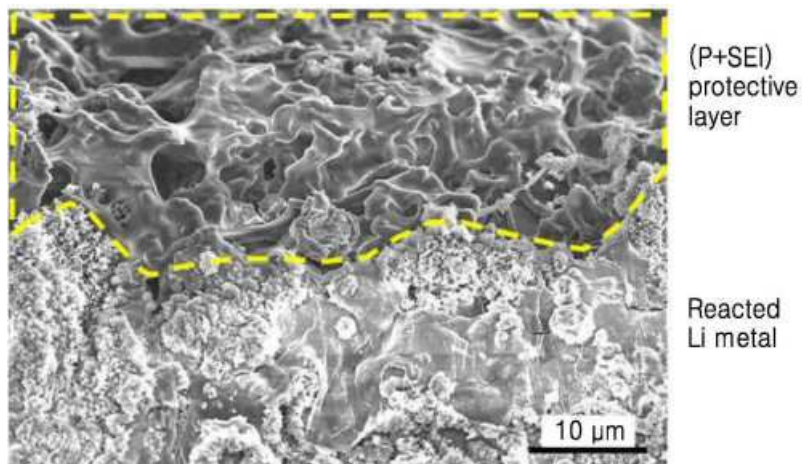
도면2



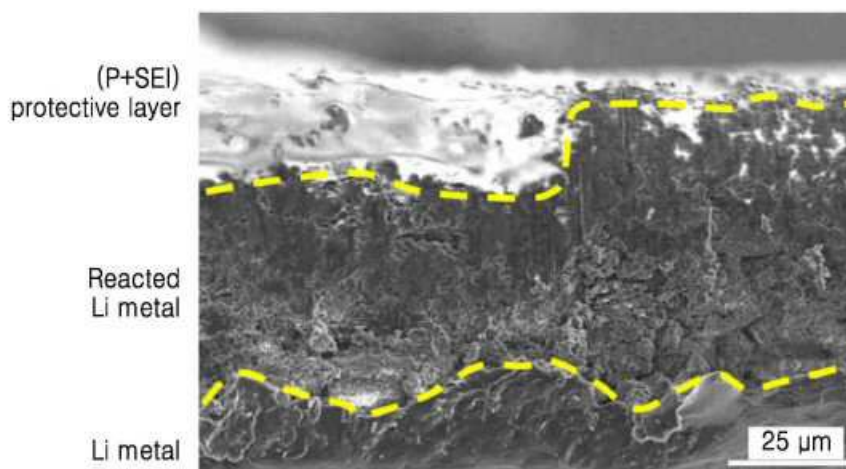
도면3a



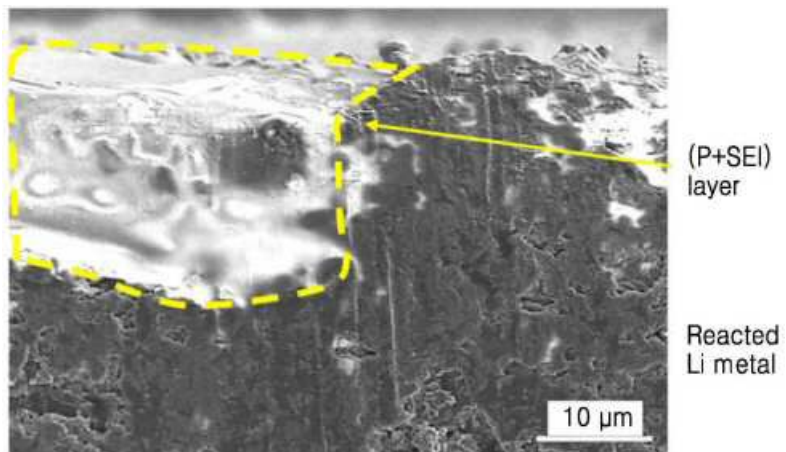
도면3b



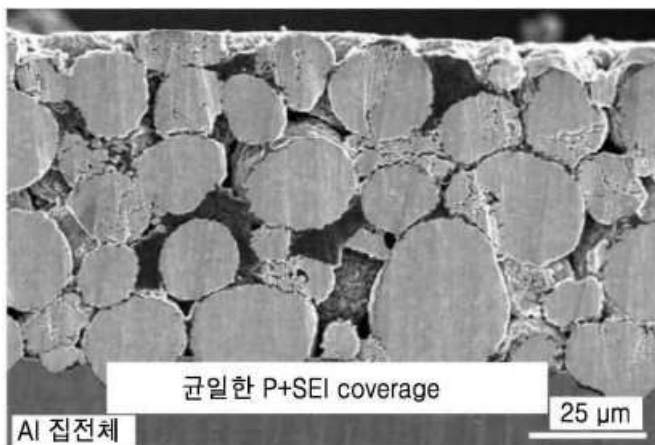
도면3c



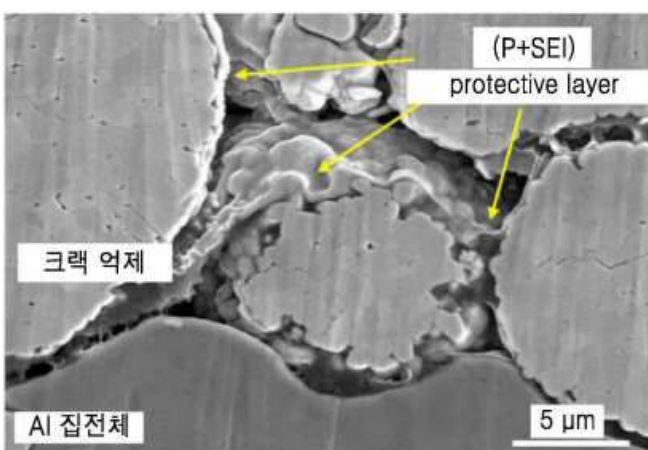
도면3d



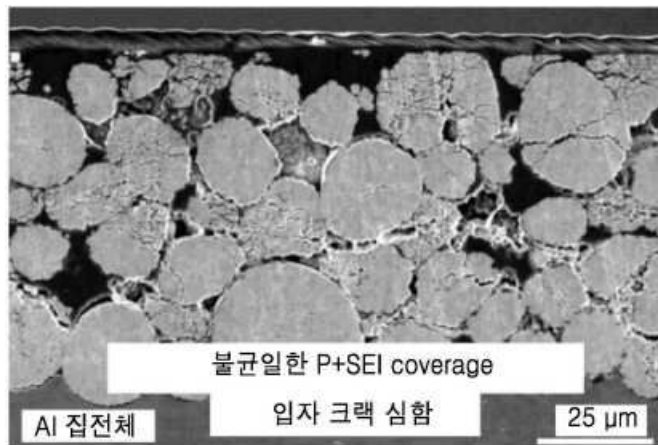
도면4a



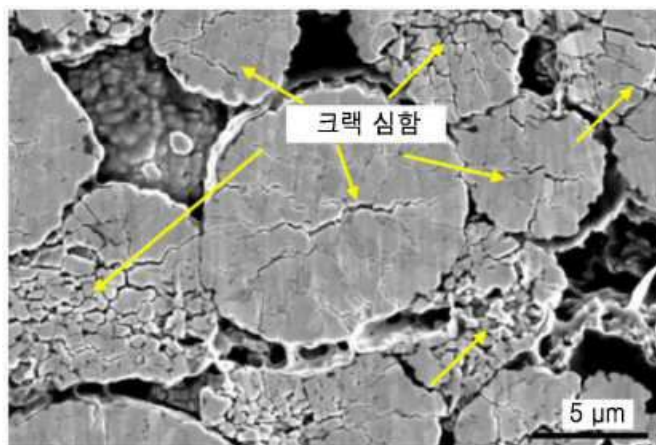
도면4b



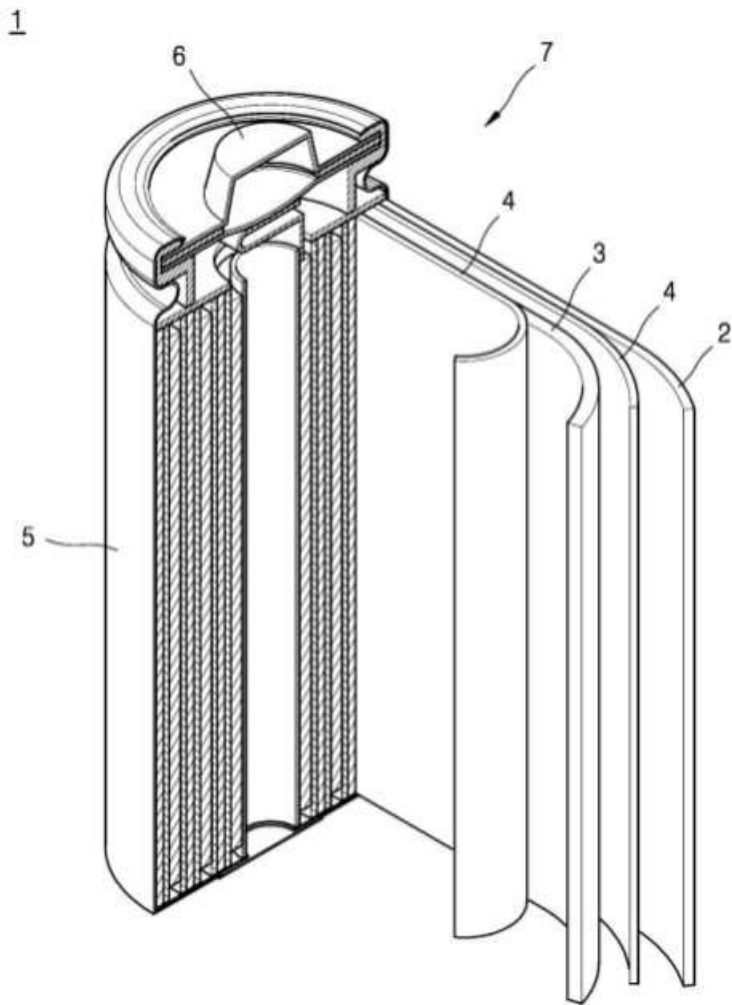
도면4c



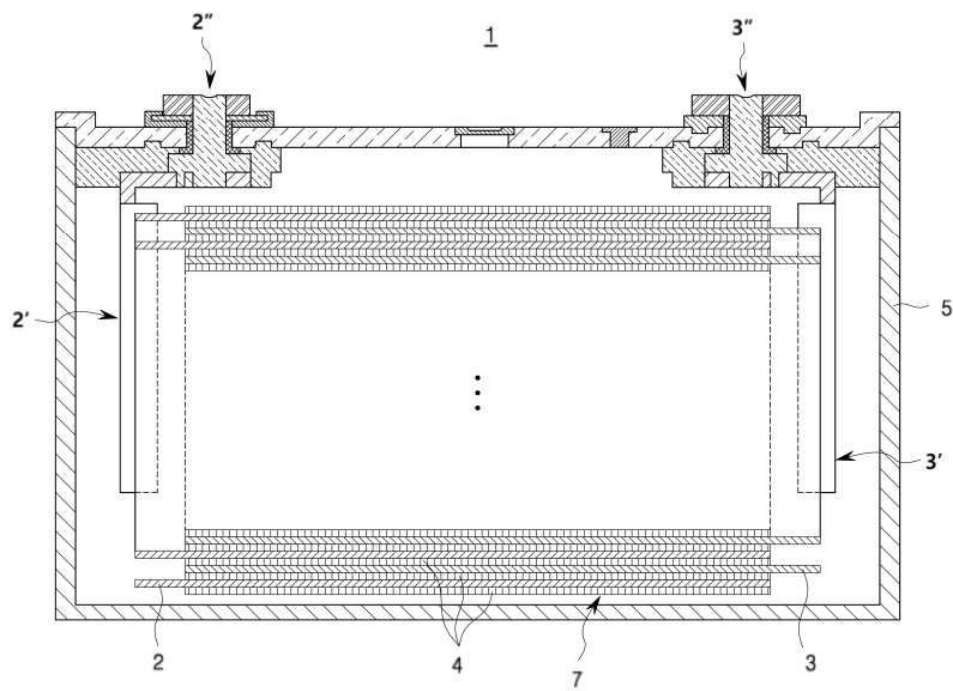
도면4d



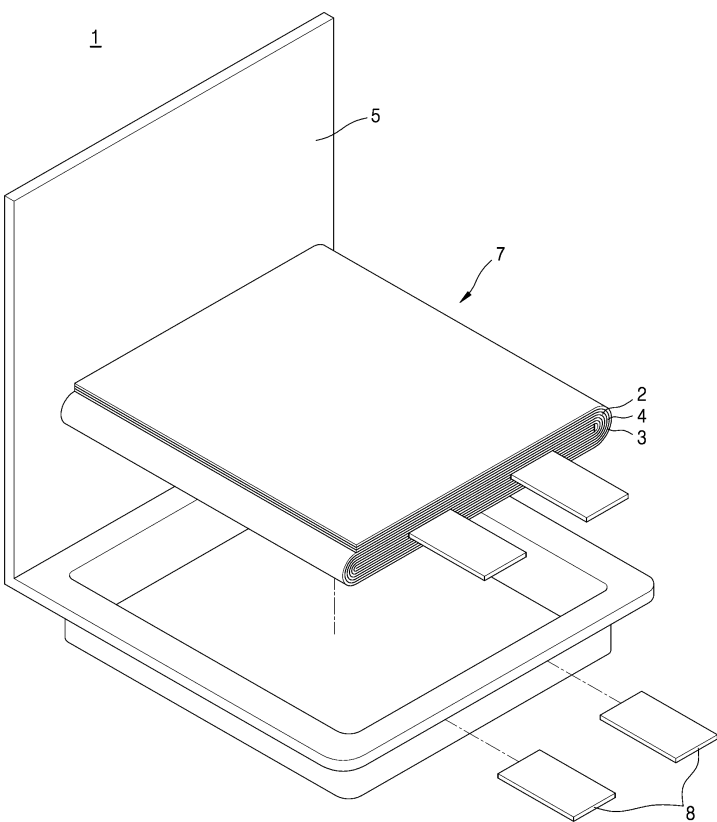
도면5



도면6



도면7



도면8

