



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0085448
(43) 공개일자 2025년06월12일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 8/30 (2006.01) C08F 216/14 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 8/30 (2013.01)
C08F 216/1458 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0174750
(22) 출원일자 2023년12월05일
심사청구일자 2023년12월05일
- (71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자
정서현
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원
송현곤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인태평양

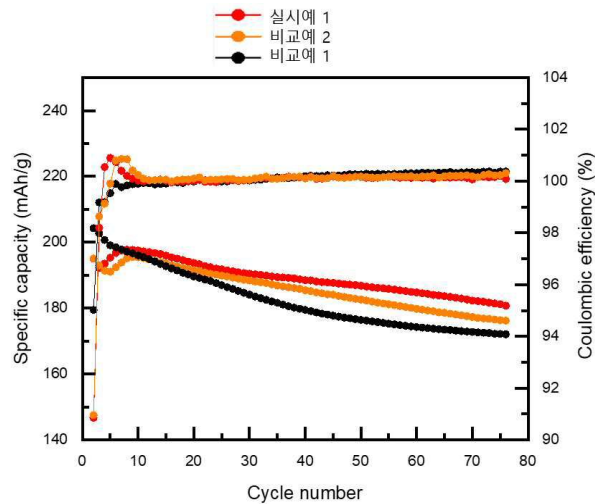
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 화합물, 이를 포함하는 겔 고분자 전해질 및 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 제1 반복단위, 화학식 2로 표시되는 제2 반복단위 및 화학식 3으로 표시되는 제3 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하는 화합물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/0565 (2013.01)

H01M 10/0569 (2013.01)

H01M 2300/0082 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

김민음

대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원

정지홍

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김예진

대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원

김대현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 0000234120

과제번호 KS2341-20

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국화학연구원

연구사업명 기본사업

연구과제명 지능형 인지감응 소재 및 응용기술 개발

기 여 율 60/100

과제수행기관명 한국화학연구원

연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711159561

과제번호 2021M3D1A2047042

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 나노소재기술개발

연구과제명 리튬이온 이차전지용 비발화 전해질 시스템 개발

기 여 율 40/100

과제수행기관명 주식회사 천보

연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

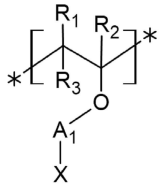
명세서

청구범위

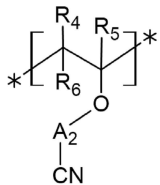
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 제1 반복단위, 화학식 2로 표시되는 제2 반복단위 및 화학식 3으로 표시되는 제3 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하는 화합물:

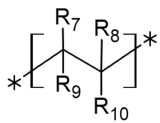
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 1 내지 3에서,

A₁은 -C(=O)-Ra-Rb-, -C(=O)O-Ra-Rb- 또는 -S(=O)₂-Ra-Rb-이고,

A₂는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌기이며,

Ra 및 Rb는 각각 독립적으로, 직접 결합; -C(=O)-; -C(=O)O-; 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀의 알킬렌기이고,

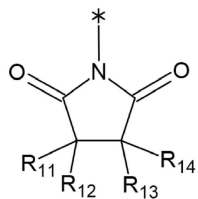
R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로, 수소 원소; 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기이며,

R₇ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로, -OH; 수소 원소; 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기이고,

X는 하기 화학식 4로 표시되는 치환기이며,

*은 반복단위 간 또는 말단기의 결합 위치이고,

[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

R_{11} 내지 R_{14} 은 각각 독립적으로, 수소 원소; 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 알킬기이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 화합물은 상기 제1 반복단위 및 제2 반복단위를 포함하는 화합물.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 A_1 은 $-C(=O)-Ra-Rb-$ 또는 $-C(=O)O-Ra-Rb-$ 인 것인 화합물.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 A_2 는 치환 또는 비치환된 C_1-C_5 알킬렌기인 것인 화합물.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 R_1 내지 R_6 및 R_{11} 내지 R_{14} 는 각각 독립적으로, 수소 원소; 또는 치환 또는 비치환된 C_1-C_5 알킬기인 것인 화합물.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

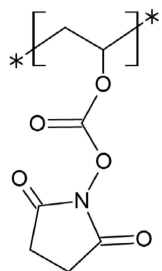
상기 제3 반복단위는 상기 R_7 내지 R_{10} 중 적어도 하나가 $-OH$ 인 것인 화합물.

청구항 7

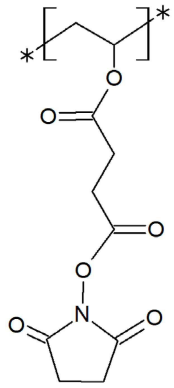
청구항 1에 있어서,

상기 제1 반복단위는 하기 화학식 1-1 및 화학식 1-2로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화학식으로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인 화합물:

[화학식 1-1]



[화학식 1-2]

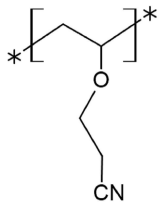


청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 제2 반복단위는 하기 화학식 2-1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인 화합물:

[화학식 2-1]

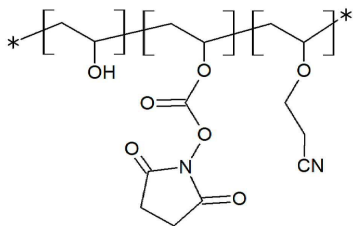


청구항 9

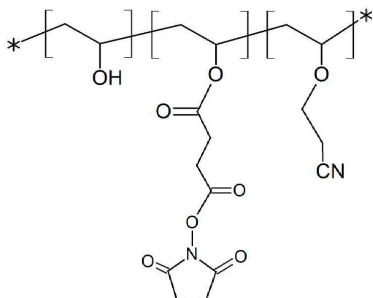
청구항 1에 있어서,

상기 화합물은 하기 화학식 a로 표시되는 반복단위 및 화학식 b로 표시되는 반복단위로 이루어지 군으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하는 것인 화합물:

[화학식 a]



[화학식 b]



청구항 10

유기용매; 리튬염; 및 청구항 1에 따른 화합물을 포함하는 겔 고분자 전해질.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 화합물은 상기 겔 고분자 전해질 전체 중량 대비 1 중량% 이상 10 중량% 이하로 포함하는 것인 겔 고분자 전해질.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , LiSO_3CF_3 , LiBOB , LiFOB , LiDFOB , LiDFBP , LiTFOP , LiPO_2F_2 , LiCl , LiBr , LiI , LiB10Cl10 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것인 겔 고분자 전해질.

청구항 13

청구항 10에 있어서,

상기 유기용매는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC) 및 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것인 겔 고분자 전해질.

청구항 14

양극; 음극; 및 청구항 10에 따른 겔 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 화합물, 이를 포함하는 겔 고분자 전해질 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이차전지는 전기에너지를 연속적으로 충전 및 출력하는 전지를 의미하는 것으로써, 종래부터 휴대전화, 노트북 또는 소형 휴대기기 등의 구동용 전원이나 백업용 전원 등에 사용되어 왔다. 현재는 전 세계적으로 온실가스로 인한, 지구온난화 문제가 주목되고 있으며, 이 문제를 해결하고자, 자동차, 선박, 항공 및 난방 등의 화석연료를 사용하는 다양한 분야에서, 일부 또는 전체적으로 이차전지의 사용이 증가될 것으로 보인다.

[0004] 이와 같이, 이차전지가 다양한 분야에서 대체 에너지원으로서 활용되기 위해서는 고용량, 고속 충전 등 고출력의 특성을 갖추어야 하고, 나아가 우수한 안정성 및 내구성을 갖출 것이 요구된다. 그러나 종래 이차전지는 고출력 특성과 안정성 두 가지를 동시에 향상시키기 어려운 기술적 상충관계에 직면해 있었다.

- [0005] 특히, 종래의 이차전지의 폭발 및 연소는 양극과 음극 사이에 단락이 발생하여 짧은 시간동안 방출되는 고에너지로 열폭주되거나, 이차전지가 과충전되어 양극 활물질과 겔-전해질의 부반응이 증가함으로써 전압이 상승되는 등의 다양한 원인에 의해 발생할 수 있다.
- [0006] 한편, 이차전지의 열화 문제는 이차전지의 수명과도 연관이 있는데, 구체적으로 이차전지의 온도가 증가함에 따라, 부반응이 증가하여 이차전지의 충방전 용량이 감소하는 결과를 초래할 수 있다.
- [0007] 이러한 이차전지의 안정성 문제를 해결하고자, 열적 안정성이 낮고 전해질의 누액 가능성이 있는 액체 전해질 대신 고분자 매트릭스에 가소제를 넣어 제조하는 겔 고분자 전해질에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 겔 고분자 전해질은 겔 형태로 얹혀있는 고분자 섬유를 따라 형성되어 있는 기공들을 통하여 리튬 이온이 빠르게 이동하는 원리를 이용해, 액체전해질의 낮은 안정성과 고체 고분자 전해질의 낮은 이온전도도를 동시에 개선할 수 있는 중간체 전해질이다.
- [0008] 그러나 아직까지 우수한 성능을 가지면서도 폭발 및 연소의 위험이 확연히 감소한 겔 고분자 전해질에 대한 개발은 미미한 상태이며, 이차전지 안정성의 가장 큰 요인인 양극과 음극이 단락되는 문제를 근본적으로 해결하지 못한 상황이다. 또한, 겔 고분자 전해질은 일반적으로 음극 표면에 부착성이 열위험 특성을 가지고 있어 겔 고분자 전해질의 작업성이 떨어지며, 리튬 이차전지의 작동 중 양극에서 용출되는 금속 이온이 음극에 퇴적하게 되어 리튬 이차전지의 성능 및 수명을 저하시키는 문제점을 가지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) CN 111937215 A

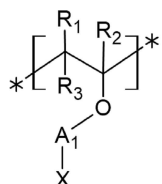
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는 리튬 이차전지의 양극에서 용출되어 나오는 금속 이온이 음극에 퇴적되는 현상을 방지하여 고출력 성능을 가짐과 동시에 높은 수준의 용량 유지율을 가질 수 있는 화합물, 이를 포함하는 겔 고분자 전해질 및 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

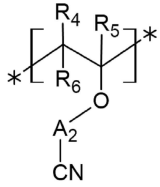
과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 화합물, 이를 포함하는 겔 고분자 전해질 및 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0014] (1) 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 제1 반복단위, 화학식 2로 표시되는 제2 반복단위 및 화학식 3으로 표시되는 제3 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하는 화합물을 제공한다.
- [0015] [화학식 1]



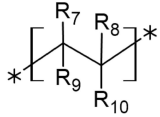
[0016]

[0017] [화학식 2]



[0018]

[0019] [화학식 3]



[0020]

[0021] 상기 화학식 1 내지 3에서,

[0022] A₁은 -C(=O)-Ra-Rb-, -C(=O)O-Ra-Rb- 또는 -S(=O)₂-Ra-Rb-이고,

[0023] A₂는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌기이며,

[0024] Ra 및 Rb는 각각 독립적으로, 직접 결합; -C(=O)-; -C(=O)O-; 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀의 알킬렌기이고,

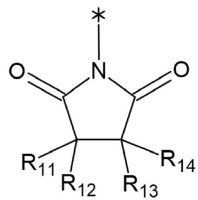
[0025] R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로, 수소 원소; 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기이며,

[0026] R₇ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로, -OH; 수소 원소; 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기이고,

[0027] X는 하기 화학식 4로 표시되는 치환기이며,

[0028] *은 반복단위 간 또는 말단기의 결합 위치이고,

[0029] [화학식 4]



[0030]

[0031] 상기 화학식 4에서,

[0032] R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로, 수소 원소; 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기이다.

[0033] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 화합물은 상기 제1 반복단위 및 제2 반복단위를 포함하는 화합물을 제공한다.

[0034] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 A₁은 -C(=O)-Ra-Rb- 또는 -C(=O)O-Ra-Rb-인 것인 화합물을 제공한다.

[0035] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 A₂는 치환 또는 비치환된 C₁-C₅ 알킬렌기인 것인 화합물을 제공한다.

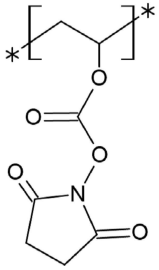
[0036] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 R₁ 내지 R₆ 및 R₁₁ 내지 R₁₄는 각각 독립적으로, 수소 원소; 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₅ 알킬기인 것인 화합물을 제공한다.

[0037] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제3 반복단위는 상기 R₇ 내지 R₁₀ 중 적어도 하나가 -OH인 것인 화합물을 제공한다.

[0038] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 반복단위는 하기 화학식 1-1 및 화학식 1-2

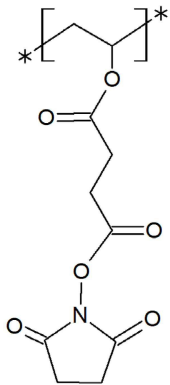
로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화학식으로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인 화합물을 제공한다.

[0039] [화학식 1-1]



[0040]

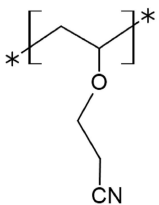
[0041] [화학식 1-2]



[0042]

[0044] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 반복단위는 하기 화학식 2-1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인 화합물을 제공한다.

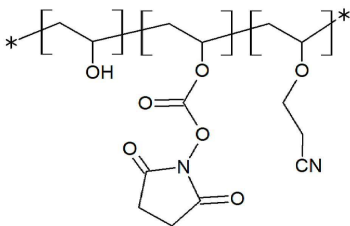
[0045] [화학식 2-1]



[0046]

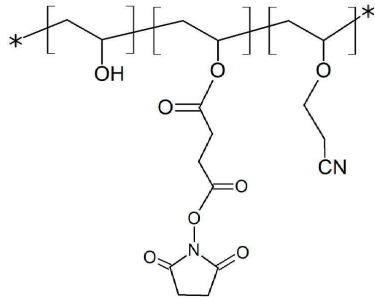
[0047] (9) 본 발명은 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 있어서, 상기 화합물은 하기 화학식 a로 표시되는 반복단위 및 화학식 b로 표시되는 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하는 것인 화합물을 제공한다.

[0048] [화학식 a]



[0049]

[0050] [화학식 b]



[0051]

[0052] (10) 본 발명은 유기용매, 리튬염 및 상기 (1) 내지 (9) 중 어느 하나에 따른 화합물을 포함하는 겔 고분자 전해질을 제공한다.

[0053] (11) 본 발명은 상기 (10) 중 어느 하나에 있어서, 상기 화합물은 상기 겔 고분자 전해질 전체 중량 대비 1 중량% 이상 10 중량% 이하로 포함하는 것인 겔 고분자 전해질을 제공한다.

[0054] (12) 본 발명은 상기 (10) 또는 (11)에 있어서, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , LiSO_3CF_3 , LiBOB , LiFOB , LiDFOB , LiDFBP , LiTFOP , LiPO_2F_2 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_3$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것인 겔 고분자 전해질을 제공한다.

[0055] (13) 본 발명은 상기 (10) 내지 (12) 중 어느 하나에 있어서, 상기 유기용매는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC) 및 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것인 겔 고분자 전해질을 제공한다.

[0056] (14) 본 발명은 양극; 음극; 및 상기 (10) 내지 (13) 중 어느 하나에 따른 겔 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0058] 본 발명의 화합물은 시아노기를 함유하는 폴리비닐 알코올 구조를 가지며 측쇄에 숙신이미드 치환기가 위치하여 양극에서 용출되어 나오는 금속 이온을 효과적으로 포집함으로써, 용출된 금속 이온이 음극에 퇴적되는 현상을 방지할 수 있고, 상기 화합물을 포함하는 겔 고분자 전해질을 사용함으로써 높은 수준의 출력성능 및 용량 유지율 특성을 가질 수 있다.

[0059] 또한, 본 발명의 화합물을 포함하는 겔 고분자 전해질은 시아노기에 의해 전해질의 가교 속도가 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0061] 도 1은 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 사이클 횟수에 따른 단위 무게당 전지용량 및 쿨롱 효율을 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 1(도2의 a), 비교예 2(도2의 b) 및 비교예 1(도2의 c)의 용량 유지율을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 음극 표면층에서 Mn, Ni, Co의 함량을 나타낸 것이다.

도 4는 제조예 1(실시예 1)에 의해 제조된 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 나타낸 것이다.

도 5는 비교 제조예 2(비교예 2)에 의해 제조된 중합체 $^1\text{H-NMR}$ 데이터를 나타낸 것이다.

도 6은 제조예 1 및 비교 제조예 3의 FT-IR 데이터를 나타낸 것이다.

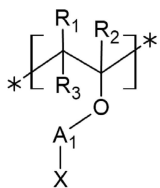
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0062] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 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.
- [0063] 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.
- [0064] 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.
- [0065] 본 명세서에서 "치환 또는 비치환된"이라는 용어는 중수소, 할로젠기, 히드록시기, 아미노기, 싸이올기, 니트로기, 니트릴기, 실릴기 및 직쇄 또는 분지쇄 C_1-C_{10} 의 알콕시기 중 선택된 1개 이상의 치환기로 치환되었거나, 또는 어떠한 치환기도 갖지 않는 것을 의미한다.
- [0066] 본 명세서에서 사용되는 용어인 "알킬기"는 다른 기제가 없는 한, 탄소수 1 내지 20, 또는 탄소수 1 내지 16, 또는 탄소수 1 내지 12, 또는 탄소수 1 내지 8, 또는 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지쇄의 비고리형; 탄소수 3 내지 20, 또는 탄소수 3 내지 16, 또는 탄소수 3 내지 12, 또는 탄소수 3 내지 8, 또는 탄소수 3 내지 6의 고리형; 또는 이들이 결합된 포화 탄화수소를 의미할 수 있다.
- [0067] 본 명세서에서 " *" 은 결합위치로서, 반복단위 간 연결위치 또는 말단에 작용기가 결합하는 위치이며, 말단에 결합하는 작용기는, 수소 원소; $-CN$; $-NH_2$; 할로젠 원소; 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 의 알킬기; 치환 또는 비치환된 C_1-C_{10} 의 알콕시기; 치환 또는 비치환된 C_2-C_{10} 의 알케닐기; 또는 치환 또는 비치환된 C_2-C_{10} 의 알키닐기로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 의미할 수 있다.

[0069] 화합물

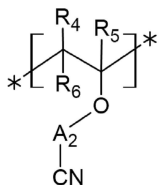
[0070] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 제1 반복단위, 화학식 2로 표시되는 제2 반복단위 및 화학식 3으로 표시되는 제3 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하는 화합물을 제공한다.

[0071] [화학식 1]



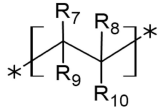
[0072]

[0073] [화학식 2]



[0074]

[0075] [화학식 3]



[0076]

[0077] 상기 화학식 1 내지 3에서,

[0078] A₁은 -C(=O)-Ra-Rb-, -C(=O)O-Ra-Rb- 또는 -S(=O)₂-Ra-Rb-이고,

[0079] A₂는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬렌기이며,

[0080] Ra 및 Rb는 각각 독립적으로, 직접 결합; -C(=O)-; -C(=O)O-; 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀의 알킬렌기이고,

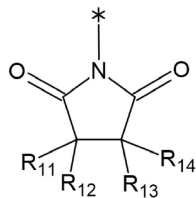
[0081] R₁ 내지 R₆은 각각 독립적으로, 수소 원소; 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기이며,

[0082] R₇ 내지 R₁₀은 각각 독립적으로, -OH; 수소 원소; 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기이고,

[0083] X는 하기 화학식 4로 표시되는 치환기이며,

[0084] *은 반복단위 간 또는 말단기의 결합 위치이고,

[0085] [화학식 4]



[0086]

[0087] 상기 화학식 4에서,

[0088] R₁₁ 내지 R₁₄은 각각 독립적으로, 수소 원소; 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₁₀ 알킬기이다.

[0090] 본 발명의 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 제1 반복단위, 화학식 2로 표시되는 제2 반복단위 및 화학식 3으로 표시되는 제3 반복단위로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하고, 구체적으로, 상기 화합물은 적어도 상기 제1 반복단위 및 제2 반복단위를 포함할 수 있다.

[0091] 상기 제1 반복단위는 화학식 4로 표시되는 치환기를 함유하고, 상기 화학식 4로 표시되는 치환기는 금속 이온을 포집하는 역할을 할 수 있다. 상기 화합물은 제1 반복단위에 함유된 화학식 4로 표시되는 치환기에 의해 금속 이온을 포집할 수 있고, 상기 화합물을 겔 고분자 전해질로 사용할 경우, 양극으로부터 용출되는 금속이온, 예를 들어, 니켈, 코발트 망간 등의 금속 이온을 포집함으로써, 상기 금속 이온이 음극의 표면층에 퇴적되는 현상을 방지할 수 있다. 이에 따라, 리튬 이차 전지의 출력 특성 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0092] 또한, 상기 제2 반복단위는 시아노기를 함유할 수 있고, 상기 시아노기는 리튬 이차전지 내부에서 상기 화합물의 가교를 원활히 이루어지게 하는 역할을 할 수 있다. 상기 제2 반복단위는 시아노기를 함유함으로써, 겔 고분자 전해질의 형성을 위한 가교 시간을 단축시킬 수 있고, 이에 따라, 리튬 이차전지 제조 시 작업성이 향상될 수 있다.

[0093] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제3 반복단위는 상기 R₇ 내지 R₁₀ 중 적어도 하나가 -OH(히드록시기)인 것일 수 있다. 상기 제3 반복단위가 히드록시기(-OH)를 포함하는 경우, 유기용매에 대한 용해성이 우수해질 수 있으며, 상기 히드록시기가 리튬염과 반응하여 강한 루이스산을 형성하는 반응을 더욱 활성화시킬 수 있는 바, 상기 화합물의 가교 결합 속도를 증가시킬 수 있다.

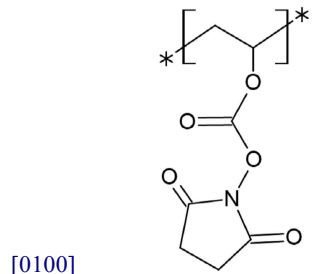
[0094] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 반복단위 및 제3 반복단위의 중량비는 0.5 내지 2: 1.9 내지 0.4 일 수 있다. 예시적으로, 상기 제1 반복단위 및 제3 반복단위의 중량비는 0.5 이상, 0.6 이상, 0.8 이상, 1.0 이상, 2.0 이하, 1.8 이하, 1.5 이하, 1.3 이하 : 1.9 이하, 1.7 이하, 1.5 이하, 1.3 이하, 1.1 이하, 0.4 이

상, 0.6 이상, 0.7 이상, 0.8 이상일 수 있고, 구체적으로, 0.6 내지 1.5: 1.8 내지 0.5일 수 있다. 제1 반복단위는 숙신이미드기를 포함하고, 제3 반복단위는 -OH 기를 포함할 수 있고, 본 발명의 화합물은 모든 -OH기가 숙신이미드기로 치환되지 않고, 상기 수치범위와 같이 밸런스 있는 함량 비율을 유지함으로써, 전해액에 용해가 잘 되며, 이차 전지 내에서 젤레이션이 빠르게 되는 효과를 가질 수 있다.

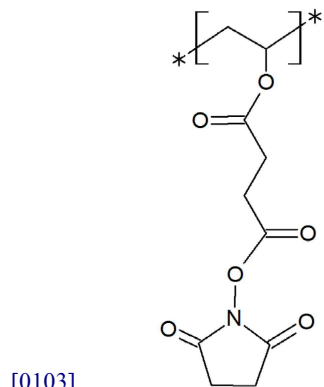
[0096] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 A₁은 -C(=O)-Ra-Rb- 또는 -C(=O)O-Ra-Rb- 인 것일 수 있다. 이 경우, 카보네이트 전해액에 용해도와 금속이온 포집에 더 좋은 효과를 가질 수 있다.

[0098] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 반복단위는 하기 화학식 1-1 및 화학식 1-2로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화학식으로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0099] [화학식 1-1]



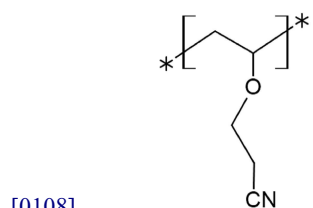
[0102] [화학식 1-2]



[0105] 상기 제1 반복단위가 상기 화학식 1-1 및 화학식 1-2로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 화학식으로 표시되는 반복단위를 포함하는 경우, 기존의 겔 고분자 전해질용 화합물 대비 우수한 금속 포집능을 가질 수 있으므로, 리튬 이차전지의 출력 및 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0106] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제2 반복단위는 하기 화학식 2-1로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

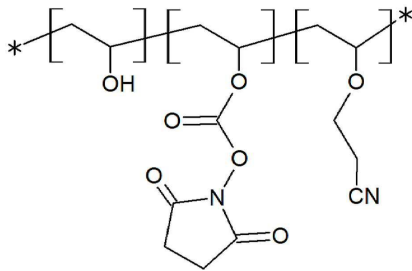
[0107] [화학식 2-1]



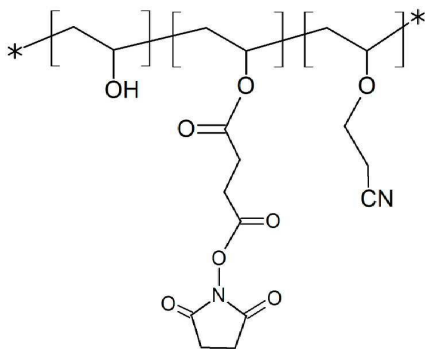
[0110] 상기 제2 반복단위가 상기 화학식 2-1로 표시되는 반복단위를 포함하는 경우, 기존의 겔 고분자 전해질용 화합물 대비 높은 가교성을 가질 수 있으므로, 전해액의 증발 및 양극 산화물 구조의 붕괴를 방지할 수 있어 작업성이 향상될 수 있다.

[0112] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화합물은 하기 화학식 a로 표시되는 반복단위 및 화학식 b로 표시되는 반복단위로 이루어지 군으로부터 선택된 하나 이상의 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

[0113] [화학식 a]



[0114]
[0115] [화학식 b]



[0116]
[0117] 상기 화합물이 상기 화학식 a로 표시되는 반복단위를 포함하는 경우, 기존의 겔 고분자 전해질용 화합물 대비 우수한 금속 포집능 및 가교성을 가질 수 있으므로, 리튬 이차전지의 높은 수준의 용량 유지율을 가질 수 있고, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다.

[0118] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화합물의 수평균분자량은 10,000 내지 1,000,000 g/mol, 바람직하게는 10,000 내지 300,000 g/mol, 더 바람직하게는 10,000 내지 200,000 g/mol인 것일 수 있다. 상기 화합물의 수평균분자량이 상기 수치범위를 만족하는 경우, 우수한 이온 전도도, 기계적 강도, 내열성, 내전성 및 내화확성을 가지는 겔 고분자 전해질을 구현할 수 있다.

[0120] 겔 고분자 전해질

[0121] 본 발명은 유기용매, 리튬염 및 본 발명의 명세서에서 앞서 설명한 상기 화합물을 포함하는 겔 고분자 전해질을 제공한다.

[0122] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 화합물은 상기 겔 고분자 전해질 전체 중량 대비 0.5 중량% 이상 10 중량% 이하로 포함하는 것일 수 있다. 예시적으로, 상기 화합물은 상기 겔 고분자 전해질 전체 중량 대비 0.5 중량% 이상, 1.0 중량% 이상, 1.5 중량% 이상, 2.0 중량% 이상, 2.5 중량% 이상, 3.0 중량% 이상, 3.5 중량% 이상, 4.0 중량% 이상, 4.5 중량% 이상, 5.0 중량% 이상, 10.0 중량% 이하, 9.5 중량% 이하, 9.0 중량% 이하, 8.5 중량% 이하, 8.0 중량% 이하, 7.5 중량% 이하, 7.0 중량% 이하, 6.5 중량% 이하, 6.0 중량% 이하, 5.5 중량% 이하로 포함될 수 있고, 구체적으로, 0.5 중량% 이상 3 중량% 이하의 범위로 포함될 수 있다. 상기 화합물의 중량범위가 상기 범위를 만족하는 경우, 우수한 가교 반응성 및 금속이온 포집능을 가질 수 있을 뿐만 아니라, 리튬염을 포함한 전해질에 의해 높은 리튬 이동성을 가지게 되어 전기 전도도가 향상될 수 있고, 이에 따라 상기 겔

고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 출력, 충방전 및 수명 특성을 가질 수 있다.

[0123] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , LiSO_3CF_3 , LiBOB , LiFOB , LiDFOB , LiDFBP , LiTFOP , LiPO_2F_2 , LiCl , LiBr , LiI , LiB10Cl10 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것일 수 있다. 겔 전해질 조성물이 상기 리튬염을 포함함으로써 전해질의 점도를 낮출 수 있으며, 가교성이 보다 우수할 수 있다.

[0124] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어 농도가 0.5 M 내지 3 M, 바람직하게는 0.8 내지 1.5 M일 수 있으며, 더 바람직하게는 0.8 내지 1.2 M일 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 수치범위를 만족하는 경우, 겔 전해질에 포함된 화합물의 가교 반응성이 더욱 우수할 수 있고, 이에 따라 상기 겔 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 충방전 용량을 구현할 수 있다.

[0125] 상기 유기용매는 카보네이트기를 포함한 화합물이면, 이에 제한 없이 사용할 수 있으나, 환형 카보네이트계 화합물 및 선형 카보네이트계 화합물을 혼합하여 사용함으로써 우수한 이차전지 성능을 구현할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기용매는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC) 및 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는 것일 수 있다.

[0126] 상기 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC)는 환형 카보네이트계 화합물로서, 이를 포함하는 겔 고분자 전해질의 점도를 조절할 수 있고 리튬염을 해리할 수 있으며, 우수한 유전율을 가지는 바, 상기 겔 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 충방전 용량이 향상될 수 있다.

[0127] 상기 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC)는 선형 카보네이트계 화합물로서, 어는점이 낮고, 끓는점이 높아, 이를 포함한 겔 고분자 전해질은 우수한 저온 특성을 가질 수 있고, 리튬 이차전지의 저온 방전을 억제할 수 있으며, 리튬 이차전지의 사이클 수명이 향상될 수 있다.

[0128] 예시적으로, 상기 유기용매는 에틸렌 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트가 부피비 1:1 내지 1:10, 바람직하게는 1:1 내지 1:5, 더 바람직하게는 1:2 내지 1:3인 것일 수 있다. 상기 유기용매에 포함되는 에틸렌 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트가 상기 부피비 범위로 혼합되는 경우, 우수한 유전율, 리튬염 해리 특성 및 저온 특성을 동시에 가질 수 있다.

[0130] 리튬 이차전지

[0131] 본 발명은 양극, 음극, 및 상기 본 발명에 따른 겔 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0132] 구체적으로, 본 발명은 양극, 상기 양극에 대항하는 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치된 겔 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 구체적으로, 상기 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전기 조립체를 제조한 다음, 전지 케이스 내에 상기 조립된 전기조립체와 본 발명의 겔 고분자 전해질 형성용 조성물 주액하고, 상기 가교 화합물의 가교 반응(열 중합)을 실시하여 제조할 수 있다.

[0133] 상기 양극은 양극 활물질을 포함할 수 있다. 상기 리튬 전이금속 산화물은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 리튬 코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬 니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬 망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 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), 리튬-니켈-코발트-망간-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (여기에서, M은

Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p2, q2, r3 및 s2는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, $p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등), 고니켈 리튬 전이금속 복합 산화물, 과리튬 망간-리치 산화물, 리튬 철 인산화물(예를 들면, LiFePO_4 등) 및 과리튬 층상계 산화물(Overlithiated layered oxide, OLO)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0134] 상기 고니켈 리튬 전이금속 복합 산화물은 상기 리튬 전이금속 복합 산화물에 포함된 전이금속의 전체 몰수를 기준으로 니켈을 50몰% 이상, 구체적으로 60몰% 이상 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 고니켈 리튬 전이금속 복합 산화물은 전이금속으로서 니켈; 및 망간, 코발트 및 알루미늄 중에서 선택된 적어도 1종을 포함하고, 상기 니켈을 상기 전이금속의 전체 몰수를 기준으로 50몰% 이상, 구체적으로 60몰% 이상, 보다 구체적으로 60몰% 내지 90몰%로 포함하는 것일 수 있다.

[0135] 또한, 상기 리튬 전이금속 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

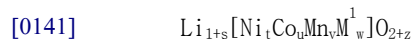
[0136] [화학식 1]



[0138] 상기 화학식 1에서, M은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상이고, $1+x$, a, b, c 및 d는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 \leq x \leq 0.2$, $0.50 \leq a < 1$, $0 < b \leq 0.30$, $0 < c \leq 0.30$, $0 \leq d \leq 0.1$, $a+b+c+d=1$ 이다. 바람직하게는, 상기 a, b, c 및 d는 각각 $0.60 \leq a \leq 0.95$, $0.025 \leq b \leq 0.25$, $0.025 \leq c \leq 0.25$, $0 \leq d \leq 0.05$ 일 수 있다. 또한, 상기 a, b, c 및 d는 각각 $0.80 \leq a \leq 0.95$, $0.025 \leq b \leq 0.15$, $0.025 \leq c \leq 0.15$, $0 \leq d \leq 0.05$ 일 수 있다. 또한, 상기 a, b, c 및 d는 각각 $0.85 \leq a \leq 0.90$, $0.05 \leq b \leq 0.10$, $0.05 \leq c \leq 0.10$, $0 \leq d \leq 0.03$ 일 수 있다.

[0139] 상기 리튬 전이금속 산화물은 과리튬 망간-리치 산화물일 수 있다. 과리튬 망간-리치 산화물은 리튬을 제외한 전체 금속 중 Mn을 50몰% 이상으로 포함하고, 전이금속에 대한 리튬의 몰 비가 1을 초과하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 과리튬 망간-리치 산화물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0140] [화학식 2]



[0142] 상기 화학식 2에서, $0.05 \leq s \leq 1$, $0 \leq t \leq 0.5$, $0 \leq u \leq 0.3$, $0.5 \leq v < 1.0$, $0 \leq w \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 1$ 일 수 있으며. 바람직하게는 $0.05 \leq s \leq 1.0$, $0.1 \leq t \leq 0.5$, $0 \leq u \leq 0.1$, $0.5 \leq v < 1.0$, $0 \leq w \leq 0.2$, $0 \leq z \leq 1$ 일 수 있으며, 더 바람직하게는 $0.10 \leq s \leq 0.50$, $0.1 \leq t \leq 0.5$, $0 \leq u \leq 0.1$, $0.6 \leq v < 1.0$, $0 \leq w \leq 0.1$, $0 \leq z \leq 0.50$ 일 수 있다. M^1 은 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B 및 Mo 중 선택된 1종 이상일 수 있다.

[0143] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 배치된 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 이때, 상기 양극 활물질층은 상기 양극 활물질을 포함할 수 있다.

[0144] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 상기 양극 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 및 알루미늄-카드뮴 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 알루미늄을 포함할 수 있다.

[0145] 상기 양극 집전체의 두께는 통상적으로 3 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다. 상기 양극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 양극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0146] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 배치된다. 구체적으로, 상기 양극 활물질층은 상기 양극 집전체의 일면 또는 양면에 배치될 수 있다. 상기 양극 활물질은 양극 활물질의 충분한 용량 발휘 등을 고려하여 양극 활물질층에 80중량% 내지 99중량%, 바람직하게는 92중량% 내지 98.5중량%로 포함될 수 있다.

[0147] 또한, 상기 양극 활물질층의 두께는 $30\mu\text{m}$ 내지 $400\mu\text{m}$, 바람직하게는 $40\mu\text{m}$ 내지 $110\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0148] 상기 양극 활물질층은 전술한 양극 활물질과 함께 바인더 및/또는 도전제를 더 포함할 수 있다.

[0149] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 노력하는 성분이며, 구체적으로 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰

로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무 및 불소 고무로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함할 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질 등 성분 간 결합력을 충분히 확보하는 측면에서 상기 양극 활물질층에 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1.2중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[0150] 상기 도전재는 이차전지에 도전성을 보조 및 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로 상기 양극 도전재는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 도전성 향상 측면에서 카본 블랙을 포함할 수 있다. 상기 도전재는 전기 전도성을 충분히 확보하는 측면에서 상기 양극 활물질층 내에 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1.2중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[0151] 상기 양극은 상기 양극 집전체 상에 양극 활물질 및 선택적으로 바인더, 도전재 및 양극 슬러리 형성용 용매를 포함하는 양극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다. 상기 양극 슬러리 형성용 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기 용매를 포함할 수 있다. 상기 양극 슬러리의 고형분 함량은 40중량% 내지 90중량%, 구체적으로 50중량% 내지 80중량%일 수 있다.

[0153] 상기 음극은 상기 양극에 대향할 수 있다.

[0154] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체의 적어도 일면에 배치된 음극 활물질층을 포함할 수 있다.

[0155] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 상기 음극 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있다.

[0156] 상기 음극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 음극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0157] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 집전체의 적어도 일면에 배치된다. 구체적으로, 상기 음극 활물질층은 상기 음극 집전체의 일면 또는 양면에 배치될 수 있다.

[0158] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함할 수 있다.

[0159] 상기 음극 활물질은 리튬 이온을 가역적으로 삽입/탈리시킬 수 있는 물질로서, 탄소계 활물질, (준)금속계 활물질, 및 리튬 금속으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 구체적으로 탄소계 활물질 및 (준)금속계 활물질 중에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0160] 상기 탄소계 활물질은 인조 흑연, 천연 흑연, 하드카본, 소프트카본, 카본 블랙, 그래핀 및 섬유상 탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 인조 흑연 및 천연 흑연으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[0161] 상기 탄소계 활물질의 평균 입경(D_{50})은 충방전 시에 구조적 안정성을 기하고 전해액과의 부반응을 줄이는 측면에서 10 μ m 내지 30 μ m, 바람직하게는 15 μ m 내지 25 μ m일 수 있다.

[0162] 구체적으로, 상기 (준)금속계 활물질은 Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, V, Ti, 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 (준)금속; Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, V, Ti, 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 (준)금속과 리튬의 합금; Cu, Ni, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Si, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge, Al, V, Ti, 및 Sn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종의 (준)금속의 산화물; 리튬 티타늄 옥사이드(LTO); 리튬 마나튬 옥사이드; 등을 포함할 수 있다.

[0163] 상기 실리콘계 활물질은 $SiO_x(0 \leq x < 2)$ 로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. SiO_2 의 경우 리튬 이온과 반응하지

않아 리튬을 저장할 수 없으므로, x는 상기 범위 내인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 실리콘계 활물질은 SiO일 수 있다. 상기 실리콘계 활물질의 평균 입경(D₅₀)은 충방전 시 구조적 안정성을 기하면서 전해액과의 부반응을 감소시키는 측면에서 1 μm 내지 30 μm, 바람직하게는 2 μm 내지 15 μm일 수 있다.

[0164] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층에 60 중량% 내지 99 중량%, 바람직하게는 75 중량% 내지 95 중량%로 포함될 수 있다.

[0165] 또한, 상기 음극 활물질층의 두께는 10 μm 내지 100 μm, 바람직하게는 50 μm 내지 80 μm일 수 있다.

[0166] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질과 함께 바인더 및/또는 도전제를 더 포함할 수 있다.

[0167] 상기 바인더는 상기 음극 활물질층 및 상기 음극 집전체와의 접착력을 향상시켜 전지의 성능을 향상시키기 위하여 사용되는 것으로서, 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride, PVDF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 볼소 고무, 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 또한 이들의 다양한 공중합체를 포함할 수 있다.

[0168] 상기 바인더는 상기 음극 활물질층에 0.5중량% 내지 10중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.

[0169] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본; 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0170] 상기 도전제는 상기 음극 활물질층에 0.5 중량% 내지 10 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0171] 상기 음극은 음극 집전체의 적어도 일면에 음극 활물질, 바인더, 도전제 및/또는 음극 슬러리 형성용 용매를 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.

[0172] 상기 음극 슬러리 형성용 용매는 예를 들어 음극 활물질, 바인더 및/또는 도전제의 분산을 용이하게 하는 측면에서, 증류수, NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), 에탄올, 메탄올, 및 이소프로필 알코올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 구체적으로 NMP를 포함할 수 있다. 상기 음극 슬러리의 고형분 함량은 30 중량% 내지 80 중량%, 구체적으로 40 중량% 내지 70 중량%일 수 있다.

[0174] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대해서 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0176] 제조예 1

[0177] 500 mL 둥근바닥 플라스크에 N,N-Dimethylmethanamide(DMF) 30 mL 및 Poly[Vinylalcohol-co-3-(vinylloxy)propanenitrile](중량평균분자량: 1.1058×10^5 g/mol, 비닐알코올 반복단위: 24.2 mol%) 2g(0.011 mol)을 첨가하고 교반하였다.

[0178] 그 후, 상기 교반된 혼합물에 N,N' Disuccinimidyl carbonate 0.58g(0.0028 mol) 및 Triethylamine 0.22g(0.0028 mol)을 첨가하였고 30 °C에서 24시간 동안 교반 및 반응시켰다.

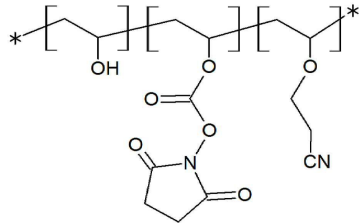
[0179] 반응 종료 후, 고분자 용액을 에탄올에 2회 침전시킨 후 60 °C 진공 오븐에서 24시간 이상 건조하여 화학식 a로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체인 SC6%-PVA-CN를 제조하였다. 상기 제조된 중합체의 각 반복단위 중량비

는 제1 반복단위:제2 반복단위:제3 반복단위 = 0.6:7.6:1.8로 측정되었다.

[0180] 상기 화학식 a로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체의 합성 여부는 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(Bruker社, AVANCE NEO) 및 FT-IR 스펙트럼 (Thermo社, Nicolet 6700)을 통해 확인하였다. 상기 화학식 a로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터는 도 4에 $^1\text{H-NMR}$ 그래프로 나타내었고, FT-IR 데이터는 도 6의 FT-IR 그래프로 나타내었다.

[0181] 이후, 상기 제조된 중합체 0.03g을 1M 리튬염 LiPF_6 을 포함하는 유기용매(에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)가 부피비 3:7로 혼합된 유기용매) 1.47 g에 첨가하고 혼합하였다. 그 후, 60 $^\circ\text{C}$ 의 온도로 가교 반응하여 겔 고분자 전해질을 제조하였다.

[0182] [화학식 a]



[0183]

[0185] 비교 제조예 1

[0186] 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)가 부피비 3:7로 혼합된 유기용매에 리튬염 LiPF_6 를 투입 및 혼합하여 1M LiPF_6 를 포함하는 액체 전해질을 제조하였다.

[0188] 비교 제조예 2

[0189] 50 mL 둥근바닥 플라스크에 N,N-Dimethylmethanamide(DMF) 13 mL 및 Poly[Vinylalcohol-co-3-(vinylloxy)propanenitrile](중량평균분자량: 1.1058×10^5 g/mol, 비닐알코올 반복단위: 24.2 mol%) 1g(0.0055 mol)을 첨가하고 교반하였다.

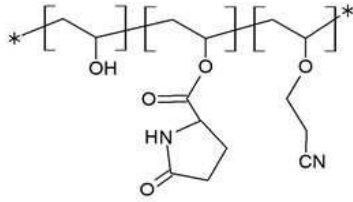
[0190] 그 후, 상기 교반된 혼합물에 Pyrrolidone-5-carboxylic acid 0.177 g(0.00138 mol) 및 N, N'-Dicyclohexylcarbodiimide(DCC) 0.284g(0.00138 mol)을 첨가하였고, 얼음물이 담긴 수조에 상기 혼합물이 담긴 둥근바닥 플라스크를 담근 후, 4-Dimethylaminopyridine(DMAP) 0.0672g(5.5×10^{-4} mol)을 DMF 2 mL에 용해시키고, 이를 상기 둥근바닥 플라스크에 천천히 첨가하고, 10분 동안 교반하였다.

[0191] 10분 후, 30 $^\circ\text{C}$ 에서 24시간 동안 교반 및 반응시켰으며, 반응 종료 후, 침전물을 필터하고 남은 고분자 용액을 에탄올에 침전시킨 후 60 $^\circ\text{C}$ 진공 오븐에서 24시간 이상 건조하여 화학식 x로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체인 Pyrd12%-PVA-CN를 제조하였다.

[0192] 상기 화학식 x로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체의 합성 여부는 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼(Bruker社, AVANCE NEO)을 통해 확인하였다. 상기 화학식 x로 표시되는 반복단위를 포함하는 중합체의 $^1\text{H-NMR}$ 데이터는 도 5에 $^1\text{H-NMR}$ 그래프로 나타내었다.

[0193] 이후, 상기 제조된 중합체 0.03g을 1M 리튬염 LiPF_6 을 포함하는 유기용매(에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)가 부피비 3:7로 혼합된 유기용매) 1.47 g에 첨가하고 혼합하였다. 그 후, 60 $^\circ\text{C}$ 의 온도로 가교 반응하여 겔 고분자 전해질을 제조하였다.

[0194] [화학식 x]



[0195]

[0196] **비교 제조예 3**

[0197] 비교 제조예 2와 동일하게 시아노에틸 폴리비닐알코올(PVA-CN, 중량평균분자량: 1.1058×10^5 g/mol, 비닐알코올 반복단위: 24.2 mol%)을 그대로 사용하였다. 비교 제조예 3에 의해 제조된 시아노에틸 폴리비닐알코올의 FT-IR 그래프를 도 6에 나타내었다.

[0198] 이후, 상기 고분자 0.03g을 1M 리튬염 LiPF_6 을 포함하는 유기용매(에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)가 부피비 3:7로 혼합된 유기용매) 1.47g에 첨가하고 혼합하였다. 그 후, 60°C 의 온도로 가교반응하여 겔 고분자 전해질을 제조하였다.

[0200] **실시예 1**

[0201] 양극으로서 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM 811), 음극으로 흑연(Graphite) 및 제조예 1에 따라 제조된 겔 고분자 전해질을 사용하여 이차전지를 제조하였다.

[0202] NCM 811 양극은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$: PVDF : super-P를 94:3:3의 질량비로 혼합한 후 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 균일하게 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 알루미늄 호일상에 도포하고, 120°C 의 진공 오븐에서 12시간 건조시켜 양극을 제조하였다. 제조된 양극은 $10 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 의 밀도로 로딩하였다. 이후, 제조된 양극을 12.5mm 지름을 가진 원모양을 뚫어 코인형 셀에 사용하였다.

[0203] 음극은 흑연: PVDF: 카본블랙(Super p)를 94:3:3 질량비로 혼합한 후 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 균일하게 분산시켜 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 구리 호일상에 도포하고, 120°C 의 진공 오븐에서 12시간 건조시켜 음극을 제조하였다. 제조된 음극은 $6.29 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 의 밀도로 로딩하였다. 이후, 제조된 음극을 14mm 지름을 가진 원모양을 뚫어 코인형 셀에 사용하였다.

[0204] 그 후, 겔 전해질 조성물을 양극과 음극 사이에 배치하여 코인형 이차전지를 이차전지를 제조하였다.

[0205] 제조된 이차전지에 대하여 구동 전압 범위 3 내지 4.2 V , 충/방전 율속 0.1 C-rate (0.1 C : 200 mA/g) 및 구동 온도 25°C 조건 하에서 초기 사이클을 진행하였다. 초기 사이클이 완료된 이차전지에 대하여 60°C 에서 5시간 동안 가교 반응을 수행하여 겔 형태의 전해질을 갖는 이차전지를 제조하였다.

[0207] **비교예 1**

[0208] 상기 비교 제조예 1에 따른 액체 전해질 1.5g을 양극 및 음극과 함께 밀봉한 것 및 60°C 에서 가교 반응을 수행하지 않은 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[0210] **비교예 2**

[0211] 상기 비교 제조예 2에서 제조한 겔 고분자 전해질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제조하였다.

[0213] **비교예 3**

[0214] 상기 비교 제조예 3에서 제조한 겔 고분자 전해질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 이차

전지를 제조하였다.

[0216] 실험예 1 - 용량 유지율

[0217] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각각 리튬 이차전지를 0.1 C 정전류로 4.2 V까지 충전하고, 0.05 C 정전압으로 충전한 다음, 0.1C로 3 V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여 충방전을 실시하였다. 이는 화성 과정으로 음극 표면에 SEI 층을 형성하는 것을 목표로 한다.

[0218] 이후, 상온(25 ℃)에서 0.5 C 정전류로 4.55 V까지 충전하고 0.05 C 정전압으로 충전한 다음, 0.5C로 3 V까지 방전하는 조건으로 각각 75 사이클 후의 용량 유지율을 산출하였다. 용량 유지율은 0.5 C 충 방전의 첫 사이클의 방전 용량으로 75 사이클 이후의 방전 용량을 나눈 백분율이다. 산출된 결과를 하기 표 1, 도 1 및 도 2에 나타내었다. 상기 사이클 용량 유지율은 배터리 충방전기 장비를 이용하여 측정하였다.

[0220] 실험예 2 - 쿨롱 효율

[0221] 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 각각 리튬 이차전지를 0.1 C 정전류로 4.2 V까지 충전하고, 0.05 C 정전압으로 충전한 다음, 0.1 C로 3 V까지 방전하는 것을 1 사이클로 하여 충방전을 실시하였다. 이는 화성 과정으로 음극 표면에 SEI 층을 형성하는 것을 목표로 한다.

[0222] 쿨롱 효율은 각 사이클별로 방전 용량을 충전 용량으로 나눈 백분율이다. 이를 통해서 충전할 때 사용한 전자가 음극에서 리튬의 충전에 얼마나 사용되었는 지 확인할 수 있다. 상기 쿨롱 측정 값은 도 1에 나타내었다.

[0224] 실험예 3 - 음극 표면 금속 이온 함량 측정

[0225] 상기 실험예에서 언급된 화성 과정을 거친 실시예 및 비교예의 리튬 이차전지를 200 회 0.5 C의 전류밀도로 충방전을 거친 뒤 조립된 이차 전지를 분해하여 음극을 회수하였다.

[0226] 회수된 음극은 유도 결합 플라즈마 분광분석법을 통해 (ICP-OES) 양극으로부터 용출되어 음극에 부착된 전이 금속을 정량분석 할 수 있다. 해당 음극에 부착된 전이 금속 Ni, Mn, Co는 도 3에 표시되었다.

표 1

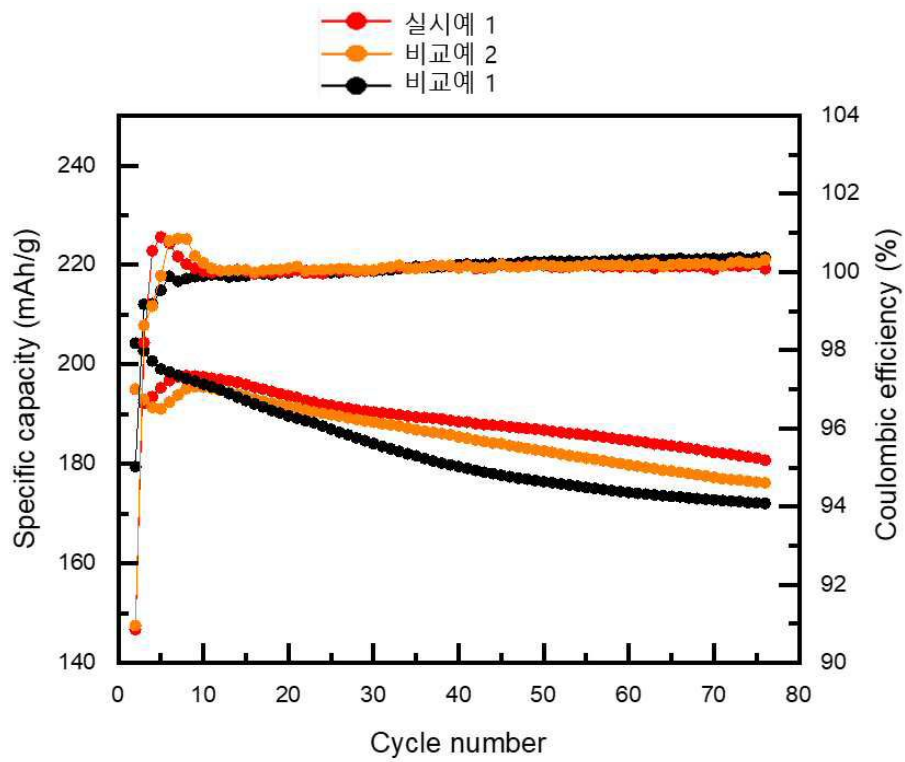
구분	고분자 종류	전해질 형태	용량 유지율
실시예 1	SC-PVA-CN	겔	94%
비교예 1	-	액체	84.8%
비교예 2	Pyrd-PVA-CN	겔	91.3%
비교예 3	PVA-CN	겔	90%

[0228] 표 1, 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 화합물을 포함하는 겔 고분자 전해질의 경우, 액체 전해질 대비 용량 유지율이 상당히 우수한 수준에 해당하였고, 폴리비닐알코올 및 이에 피롤리딘이 치환된 비교예 2 및 3의 화합물의 경우에도, 용량 유지율이 실시예 1 대비 열위인 수준임을 확인할 수 있다. 이에 본 발명의 화합물을 포함하는 겔 고분자 전해질 사용시 이차전지의 수명특성이 향상될 수 있음을 확인할 수 있다.

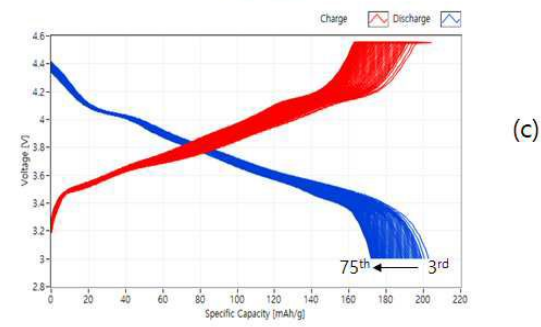
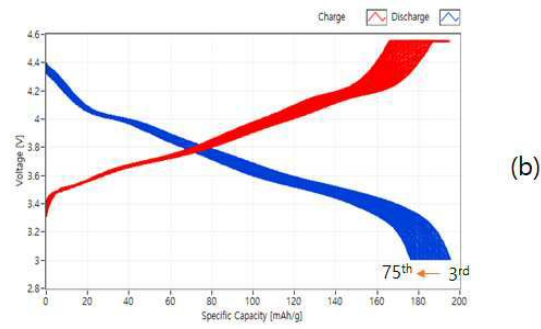
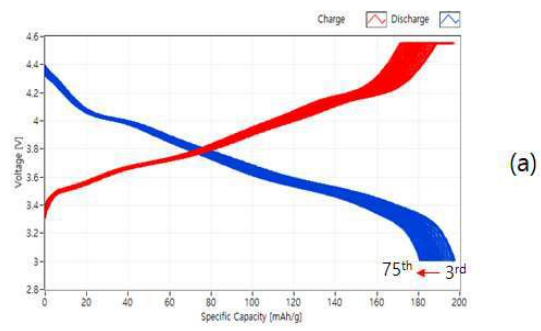
[0229] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 음극 표면층에서 Mn, Ni, Co의 함량을 나타낸 것으로서, 왼쪽부터 피크 3개가 차례대로 Mn, Ni, Co에 해당하는 피크를 나타낸다. 비교예 1의 경우, 음극 표면층에서 전이금속이 퇴적되어 피크 값이 크며, 이에 반해, 실시예 1의 경우, 본원 발명의 화합물을 포함하는 겔 고분자 전해질이 양극으로부터 용출되는 전이금속을 포집하여 음극 표면층에서 전이금속이 퇴적되는 것을 막아줌으로써, 낮은 값의 피크 값을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

도면

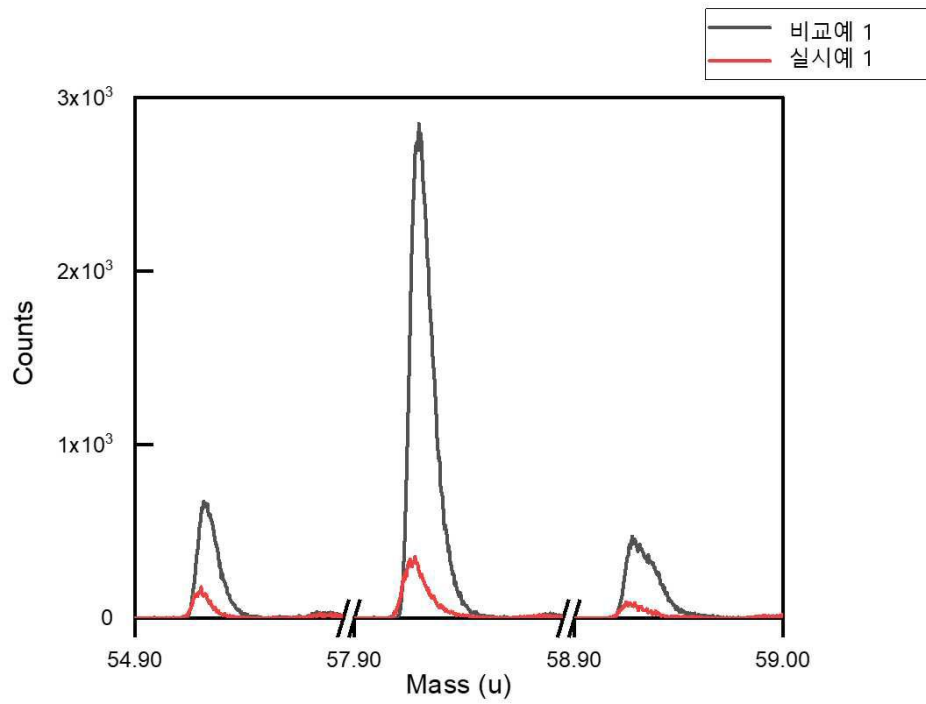
도면1



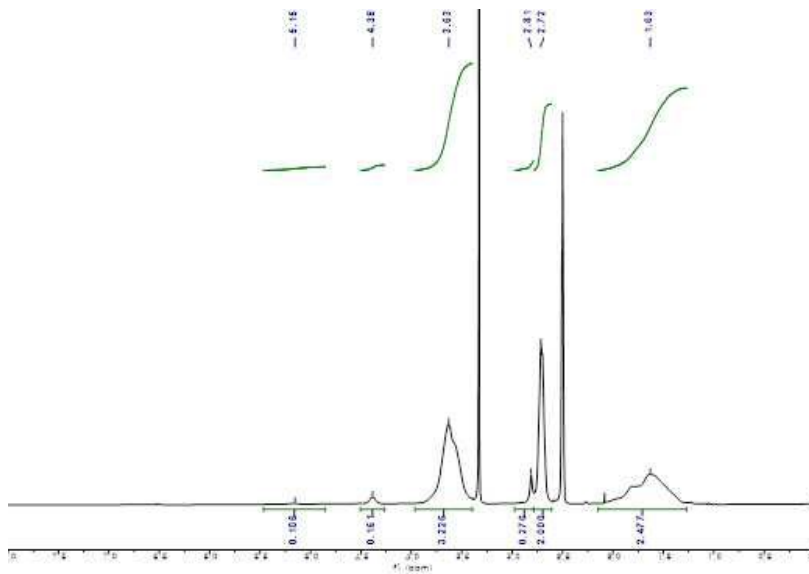
도면2



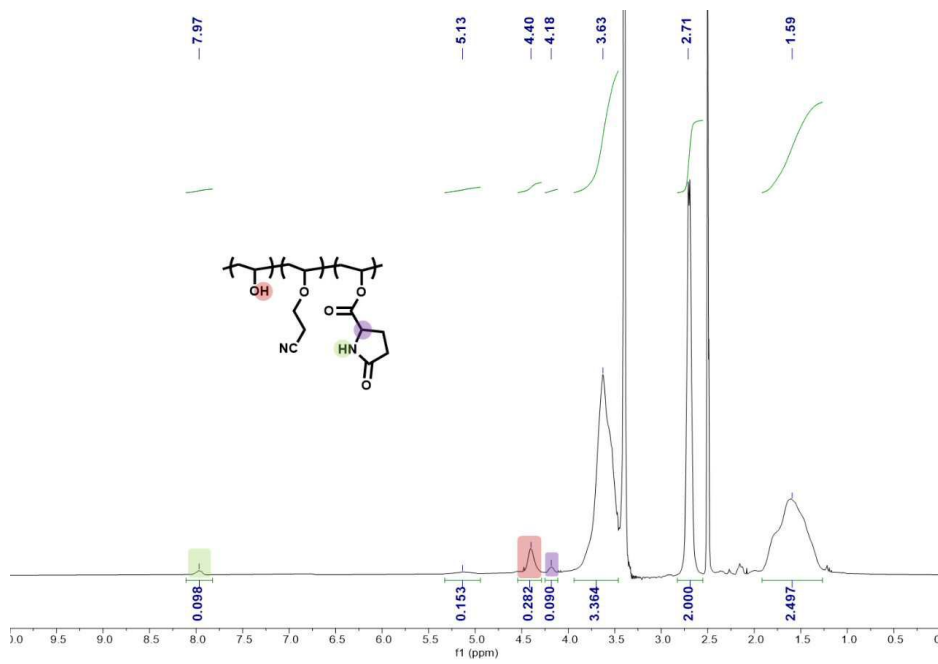
도면3



도면4



도면5



도면6

