(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
H01M 10/40

(11) 공개번호 10-2004-0022054
(43) 공개일자 2004년03월11일

(21) 출원번호 10-2002-0053879
(22) 출원일자 2002년09월06일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 박용철
경기도수원시팔달구영통동황골마을주공1단지155동1602호

정원일
경기도성남시분당구정자동한솔마을한일아파트304동304호

김근배
경기도수원시권선구권선동한성아파트808동504호

조재필
경기도수원시권선구권선동대우아파트324동1302호

정철수
경기도오산시오산동920-2운암주공아파트210동1404호

(74) 대리인 유미특허법인

심사청구 : 있음

(54) 리튬 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 전지

요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것으로서, 상기 전해질은 비수성 유기용매; 리튬염; 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 a) 설폰계 유기화합물; 및 b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물을 포함한다. 본 발명의 전해질은 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체를 더 포함할 수 있으며, 상기 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트는 세개 이상의 수산기(-OH)를 가지는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기(-OH) 중 일부 또는 전부를 (메타)아크릴산 에스테르로 변환시키고, 나머지 일부 수산기의 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 미반응 수산기(-OH)를 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 중합체이다.

상기 전해질을 포함하는 리튬 전지는 충방전 특성, 수명 특성, 고온 용량 회복률 및 스웰링 특성이 우수하다.

대표도

도 2

색인어

리튬전지, 전해질, 스웰링, 과산화물, 아조계 화합물

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 각형 리튬 이차 전지의 단면도.

도 2는 실시예 및 비교예에 따라 제조된 테스트 셀의 수명특성을 보인 도면.

<도면의 주요부분에 대한 부호의 설명>

1: 전지 2: 양극

4: 음극 6: 세퍼레이터

8: 전극조립체 10: 케이스

12: 캡 플레이트 14: 가스켓

16: 안전밸브 18: 양극 탭

20: 음극 탭 22, 24: 절연체

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것으로서, 상세하게는 전지의 충방전 특성, 수명 특성, 고온 용량 회복률 및 스웰링 특성 을 향상시키는 리튬 전지용 전해질 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것이다.

[종래 기술]

최근 휴대용 전자기기의 소형화 및 경량화 추세와 관련하여 이들 기기의 전원으로 사용되는 전지의 고성능화 및 대용량화에 대한 필요성이 높아지고 있다. 현재 상업화되어 사용 중인 리튬 이차 전지는 평균 방전 전위가 3.7V, 즉 4V대의 전지로서 3C라 일컬어지는 휴대용 전화, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등에 급속도로 적용되고 있는 디지털 시대의 심장에 해당하는 요소이다.

리튬 이차 전지는 양극 및 음극에서 리튬 이온이 인터칼레이션/디인터칼레이션될 때의 화학전위(chemical potential)의 변화에 의하여 전기 에너지를 생성하는 리튬 이차 전지가 있다. 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션 가능한 물질을 양극과 음극 활물질로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 액체 전해질 또는 고분자 전해질을 충전시켜 제조한다. 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬-전이금속 산화물이 사용되고 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소(결정질 또는 비정질) 또는 탄소 복합체가 사용되고 있다.

전지는 양극/전해액, 음극/전해액 등의 복합적인 반응에 의하여 특성이 나타나기 때문에 적절한 전해질의 사용이 또한 전지의 성능을 향상시키는 중요한 변수중의 하나이다. 액체 전해질액을 사용하는 경우에는 저온성능을 강화시키기 위해 비점이 낮은 유기용매를 사용하게 되는데, 고온의 방치 조건에서 저비점 유기용매의 분해에 의하여 각형 전지나 파우치가 부푸는 스웰링(swelling) 현상이 발생한다. 그리고 이로 인하여 고온에서의 전지의 신뢰성 및 안전성이 저하되는 문제점이 있다.

상기 문제점을 해결하기 위한 방법으로 일정 수준 이상의 내압 상승시 내부의 전해액을 분출시키기 위한 벤트 또는 전류 차단기(current breaker)를 장착하여 비수성 전해액을 포함하는 이차 전지의 안전성을 개선하는 방법이 있다. 그러나 이 방법은 내압 상승으로 인하여 오작동의 위험까지 야기시키는 문제점이 있다.

또한 내압 상승을 억제하기 위하여 전해액에 첨가제를 주입하여 SEI(Solid Electrolyte Interface) 피막 형성 반응을 변화시키는 방법이 알려져 있다. 그 예로, 일본 특허공개 제9-73918호에는 1% 이하의 디페닐 피크릴히드라질(diphenyl picrylhydrazyl) 화합물을 첨가함으로써 전지의 고온저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있고, 일본 특허공개 제8-321312호에는 1~20%의 N-부틸 아민류의 화합물을 전해액에 사용함으로써 수명 성능 및 장기 저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있으며, 일본 특허공개 제8-64238호에는 3×10^{-4} 3×10^{-3} 몰의 칼슘염을 첨가하여 전지의 저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있고, 일본 특허공개 제6-333596호에는 아조 화합물을 첨가하여 전해액과 음극과의 반응을 억제시킴으로써 전지의 저장성을 향상시키는 방법이 개시되어 있다. 또한 일본 특허공개 제7-176323호는 전해액에 CO_2 를 첨가하는 방법을 개시하고 있고, 일본 특허공개 제7-320779호에는 전해액에 설파이드계 화합물을 첨가하여 전해액 분해를 억제하는 방법이 기재되어 있다.

이와 같이 전지의 저장성과 안정성을 개선하기 위해서 소량의 유기물 또는 무기물을 첨가함으로써 SEI 피막과 같은 음극 표면에 적절한 피막 형성을 유도하는 방법을 사용하고 있다. 그러나 첨가되는 화합물은 고유의 전기화학적 특성에 따라 초기 충방전시 음극인 카본과 상호작용하여 분해되거나 불안정한 피막을 형성하며, 그 결과로 전자내 이온 이동성이 저하되고, 전지내부에 기체를 발생시키며, 내압을 상승시킴으로써 오히려 전지의 저장성과 안정성, 수명 성능 및 용량을 악화시키는 문제점이 있다.

액체 전해질을 사용함으로써 발생되는 스웰링 현상 등의 문제점을 개선하기 위하여 고분자 고체 전해질을 이용하는 방법이 제안되었다. 이와 같이 고분자 고체 전해질을 이용하면 액체 전해질을 사용하는 경우에 비하여 전해액이 외부로 누출될 염려가 줄어들게 되어 전지의 안전성이 증가되는 이점이 있다.

그러나 고분자 고체 전해질을 이용하는 경우, 액체 전해질을 사용하는 경우와 비교하여 이온전도도가 저하된다. 상기 고분자 고체 전해질 형성용 이온 전도성 고분자의 모노머로는 에틸렌옥사이드를 기본단위로 하는 호모폴리머 또는 코폴리머의 선형 고분자나 가교 고분자가 주로 이용되고 있는데, 이러한 모노머로부터 합성된 고분자는 결정화가 용이하고, 그에 따라 저온에서의 특성이 불량하다. 따라서 고분자 고체 전해질의 사용으로는 스웰링 특성을 개선시키는데 한계가 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 본 발명의 목적은 충방전 특성, 수명 특성, 고온 용량 회복률 및 스웰링 특성을 개선시킬 수 있는 리튬 전지용 전해질을 제공하기 위한 것이다.

본 발명의 다른 목적은 충방전 특성, 수명 특성, 고온 용량 회복률 및 스웰링 특성이 우수한 리튬 전지를 제공하기 위한 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 비수성 유기용매; 리튬염; 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 a) 설폰계 유기화합물; 및 b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물을 포함한다.

본 발명은 또한 비수성 유기용매; 리튬염; 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 a) 설폰계 유기화합물; b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물; 및 c) 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체를 포함하고, 상기 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트는 세개 이상의 수산기(-OH)를 가지는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기(-OH) 중 일부 또는 전부를 (메타)아크릴산 에스테르로 변환시키고, 나머지 일부 수산기의 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 미반응 수산기(-OH)를 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 중합체인 리튬 전지용 전해질을 제공한다.

본 발명은 또한, 상기 전해질을 포함하는 리튬 전지를 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

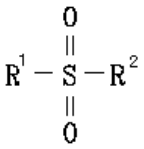
일반적인 비수계 리튬 이차 전지(1)의 구조는 도 1에 도시된 바와 같다. 상기 전지는 리티에이티드 인터칼레이션 화합물을 양극(2) 및 음극(4)으로 사용하고 양극(2)과 음극(4) 사이에 세퍼레이터(6)를 삽입하여 이를 권취하여 전극조

립체(8)를 형성한 다음 케이스(10)에 넣어 제조된다. 상기 전지의 상부는 캡 플레이트(12)와 가스켓(14)으로 밀봉한다. 상기 캡 플레이트(12)에는 전지의 과압 형성을 방지하는 안전밸브(safety vent)(16)가 설치될 수 있다. 상기 양극(2) 및 음극(4)에 각각 양극 탭(18)과 음극 탭(20)을 설치하고 절연체(22, 24)는 전지의 내부 단락을 방지하기 위하여 삽입된다. 전지를 밀봉하기 전에 전해질(26)을 주입한다. 주입된 전해질(26)은 세퍼레이터(6)에 함침된다.

본 발명의 바람직한 제1 구체예에 따르면, 리튬 전지용 전해질로 사용되고 있는 비수성 유기용매와 리튬염에 a) 설폰계 유기화합물; 및 b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물을 첨가함으로써 전지의 고온 용량 회복률과 스웰링 특성을 향상시킬 수 있는 전해질을 제공한다.

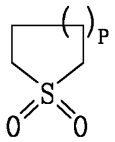
상기 설폰계 유기 화합물은 전지의 스웰링을 억제할 수 있으며, 하기 화학식 1 내지 3을 가진다.

[화학식 1]



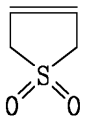
(상기 식에서 R^1 및 R^2 는 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이고, 바람직하게는 C_1 C_4 의 알킬기, C_2 C_4 의 알케닐기 또는 C_6 C_{14} 의 아릴기이다.)

[화학식 2]



(상기 식에서 p는 0 3이다.)

[화학식 3]

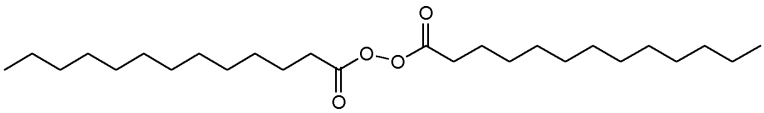


본 발명에 바람직하게 사용될 수 있는 설폰계 유기 화합물의 구체적인 예로는 비닐 설폰, 메틸 설폰, 페닐 설폰, 벤질 설폰, 테트라메틸렌 설폰, 부타디엔 설폰 등이 있다.

상기 설폰계 유기화합물은 전해질의 총량을 기준으로 0.001 내지 10 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 첨가량이 0.001 중량% 미만이면 첨가효과가 미미하고 10 중량%를 초과하는 경우에는 전지의 용량특성이 저하되는 문제점이 있어 바람직하지 않다.

상기 유기 과산화물의 바람직한 구체적인 예로는 이소부틸 퍼옥사이드, 라우릴(lauryl) 퍼옥사이드, 라우로일(lauroyl) 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), m-톨루오일 퍼옥사이드(m-toluoyl peroxide), t-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시 바이바레이트, t-부틸옥시 네오데카네이트, 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디에톡시 퍼옥시 디카보네이트, 비 스-(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시 디카보네이트, 디메톡시 이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디사이클로헥실퍼옥시 디카보네이트, 3,3,5-트리메틸헥사노일 퍼옥사이드, 디알킬 퍼옥사이드 등이 있으며, 이중에서 벤조일 퍼옥사이드, 또는 하기 화학식 4의 라우로일 퍼옥사이드가 더 바람직하다.

[화학식 4]

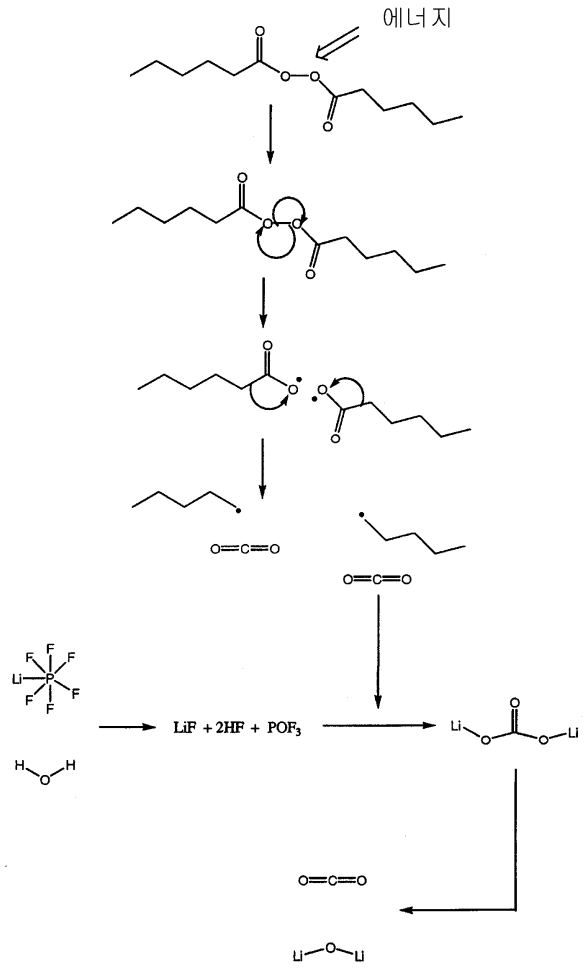


상기 아조계 화합물로는 2,2'-아조비스이소부티로니트릴 등이 사용될 수 있다.

리튬 전지의 초기 충방전 효율은 전극에 형성되는 피막 특히 음극 표면에 형성되는 피막의 형성과 밀접한 관련이 있다. 이 피막의 형태는 전지의 제반성능과 직결되어 있는데, 초기 충방전 사이클 진행된 후의 충전 상태에서 음극 극판 표면의 형태를 관찰해 보면, 전지의 초기 충방전 효율이 우수한 경우에는 음극 극판 표면이 균일하며, 초기 충방전 효율이 불량한 경우에는 음극 극판 표면의 여러 곳에서 다량의 리튬이 석출되는 것을 알 수 있다.

본 발명에 사용된 유기 과산화물 또는 아조계 화합물은 전해액과 음극 특히 카본계 음극 사이에서 계면활성제 역할을 수행하여 음극 표면과 전해액간의 저항을 감소시킴으로써 음극 표면에서 전해액이 분해되는 것을 억제할 수 있다. 유기 과산화물중 라우로일 퍼옥사이드의 경우 음극 표면에 탄산리튬 막이 형성되는 반응식은 하기 반응식 1과 같다.

[반응식 1]



상기 반응식 1에서 보는 바와 같이, 라우로일 퍼옥사이드가 분해되어 탄산 가스가 발생하고, 이 탄산 가스가 음극 표면에서 탄산리튬(Li_2CO_3) 피막을 형성하게 된다. 이와 같이 음극 표면에 탄산리튬 피막이 형성되면, 전해액이 음극에서 초기 충전시에 발생되는 전해액 분해 현상을 억제시켜 줄 수 있기 때문에 초기충전후 발생되는 전해액 분해 가스의 제거과정이 필요 없게 된다. 이러한 초기 충전시 발생 되는 전해액 분해 가스를 제거 할 수 있기 위해서는 초기 충방전 효율이 93% 이상이 되어야 하며, 전지의 제반 성능이 발생가스를 제거하는 공정을 실시한 것에 비해 차이가 없다. 또한, 음극 표면에 안정된 탄산리튬 피막이 형성되면 장기적으로도 충방전이 진행 되어도 전해액의 분해가 억제될 뿐만 아니라 전극의 안정성도 효과적으로 개선되어 고온 방치시의 스웰링 억제에도 효과가 있게 된다.

본 발명에 사용되는 유기 과산화물은 3 내지 30, 바람직하게는 3 내지 20의 탄소수를 가지며, 극성 부분(친수성 부분)인 -C(=O)-O-O-C(=O)-과, 비극성 부분(소수성 부분)인 탄소수 3 내지 30, 바람직하게는 3 내지 20의 지방족 또는

탄소수 6 내지 30, 바람직하게는 6 내지 20의 방향족 탄화수소기 영역으로 나눌 수 있다. 유기 과산화물의 탄소수가 3 미만이면 음극 표면에서 전해액의 분해를 효과적으로 억제할 수 없으며, 탄소수가 30을 넘게 되면 극성과 비극성의 균형이 깨지고 또한 비극성도가 너무 커지게 되므로 전해액 시스템에 용해되기 어렵다.

상기 유기 과산화물 또는 아조계 화합물은 전해질의 총량을 기준으로 0.001 내지 10 중량%의 양으로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 유기 과산화물 또는 아조계 화합물의 함량이 0.001중량% 미만인 경우에는 초기용량과 고율특성이 저하되어 바람직하지 않고, 10 중량%를 초과하는 경우에는 수명특성이 저하되는 문제점이 있다.

본 발명의 바람직한 제2 구체예에 따르면, 리튬 전지용 전해질로 사용되고 있는 비수성 유기용매와 리튬염에 a) 설폰계 유기화합물; b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물; 및 c) 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체를 첨가함으로써 전지의 고온 용량 회복률과 스웰링 특성을 향상시킬 수 있는 전해질을 제공한다.

상기 설폰계 유기화합물과 유기 과산화물 또는 아조계 화합물은 상기 제1 구체예에서 사용된 것과 동일하다. 상기 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트는 세개 이상의 수산기(-OH)를 가지는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기(-OH) 중 일부 또는 전부를 (메타)아크릴산 에스테르로 변환시키고, 나머지 일부 수산기의 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 미반응 수산기(-OH)를 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 중합체이다.

본 발명의 제2 구체예에 따른 전해질은 전지의 내부 온도가 고온으로 상승할 경우 유기 과산화물 또는 아조계 화합물이 개시제로 작용하여 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트를 중합시킴으로써 고온에서의 스웰링 억제 효과를 더욱 향상시킨다. 또한 전지 조립시 유기 과산화물 또는 아조계 화합물과 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트를 포함하는 전해질 조성물을 40 내지 110℃의 온도로 가열하거나 UV 조사에 의하여 중합하여 겔 폴리머 전해질을 제조할 수도 있다. 본 발명의 겔 폴리머 전해질은 전해액 보유량을 최적화할 수 있고 리튬 이온의 이동도를 저해하지 않으므로 우수한 폴리머 전지 성능을 구현할 수 있다.

상기 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트는 전지의 스웰링을 억제시킬 뿐 아니라 전지의 고온 수명 특성 또한 향상시킨다. 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트는 세개 이상의 수산기를 가지는 (폴리에스테르)폴리올로부터 얻어진다. 2개 이하의 수산기를 가지는 (폴리에스테르) 폴리올로부터 변환된 폴리(에스테르)(메타)아 크릴레이트는 물리적으로 조밀하고 점착성을 지닌 전해질을 형성하게 되어 리튬 이온의 이동도를 저하시킨다. 이로 인하여 고율에서의 전지 특성이나, 저온에서의 전지특성, 장기적인 수명특성의 면에서 불리해지므로 바람직하지 못하다.

(폴리에스테르)폴리올의 수산기가 세개 이상인 폴리(에스테르)폴리올의 수산기 전부를 (메타)아크릴산에스테르로 변환시킨 형태의 중합체를 겔 폴리머 형성용 모노머로 사용할 경우, 겔화 반응이 진행됨에 있어 구조적으로 입체적인 장애를 받게 됨으로써 미반응의 아크릴레이트기가 최종적인 고분자 전해질 속에 남아 있게 된다. 고분자 전해질 속에서 이렇게 남아 있게 되는 미반응의 아크릴레이트기는 반응성이 강하기 때문에 리튬 전지의 저온이나 고율 수명특성의 열화를 촉진시키는 원인이 될 수가 있다.

따라서 고분자 전해질의 경우에는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기가 세개 이상인 폴리(에스테르)폴리올의 수산기 일부를 (메타)아크릴산에스테르로 변환시키고, 나머지 일부의 (메타)아크릴산에스테르로 치환되지 않은 미반응 수산기를 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환시킨 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트의 중합체를 형성시킴으로써, 중합반응에 관여하지 않는 아크릴레이트기가 미반응 아크릴레이트기로 남아 리튬 전지의 저온이나 고율 수명특성의 열화를 촉진시키는 요인을 제거하는 것이 바람직하다.

본 발명에서 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 제조에 사용되는 세개 이상의 수산기를 가지는 (폴리에스테르)폴리올은 어떠한 제조 방법에 의해 합성되어도 문제가 없으며, 시판되고 있는 제품을 사용하여도 무방하다. 이들 세개 이상의 수산기를 가지는 (폴리에스테르)폴리올의 구체적인 예로서는 트리메틸올(trimethylol), 트리에틸올(triethylol), 트리프로필올(tripropylol) 등의 트리알킬올(trialkylol)류, 각종 글리세롤(grylcerol)류, 펜타에리트리톨(pentaerythritol), 디펜타에리트리톨(dipentaerythritol) 등의 에리트리톨(erythritol)류 등을 들 수 있다.

(폴리에스테르)폴리올이 갖고 있는 수산기의 일부 또는 전부를 (메타)아크릴산 에스테르로 변환시키는 방법으로는 통상의 에스테르화 반응에 의해 진행시킬 수 있다.

상기 통상의 에스테르화 반응에는 (폴리에스테르)폴리올과, (메타)아크릴산 또는 그 유도체(예를 들어, 할로겐화 (메타)아크릴산)를 염기 촉매의 존재하에서 축합시키는 방법, (폴리에스테르)폴리올과 (메타)아크릴산 또는 그 유도체를 산성 촉매하에서 축합시키는 방법이 있으며, 그외의 (폴리에스테르)폴리올과, (메타)아크릴산 또는 그 유도체로부터 폴리(메타)아크릴산 에스테르를 합성하고자 하는 경우에는 공지된 기술을 사용하여도 무방하다.

상기 (메타)아크릴산 또는 그 유도체의 함량은 (폴리에스테르)폴리올의 수산기의 몰수를 고려하여 가변적인데, 이는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기 1몰에 대해 약 1몰의 (메타)아크릴산 또는 그 유도체를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, (폴리에스테르)폴리올의 수산기 1몰에 대하여 0.1 내지 10몰로 사용된다.

에스테르화 반응에 의하여 치환된 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체는 고분자 전해질의 말단 작용기를 조절함으로서 고분자 전해질의 성능을 개량시킬 수 있다. 이는 (폴리에스테르)폴리올과 반응하여 수산기 말단을 아크릴레이트기로 치환하는 (메타)아크릴산 또는 그 유도체와 수산기 말단을 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환시키는 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 내지 20의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 에테르기, 또는 탄소수 1 내지 20의 에스테르기를 가지는 카르보닐계 또는 할로겐 화합물의 비로서 결정할 수 있다. 구체적으로는 (메타)아크릴산 또는 그 유도체와 카르보닐계 또는 할로겐 화합물은 1 : 0 내지 1 : 10의 함량비로 사용되는 것이 바람직하다. 상기 함량비가 1 : 0인 경우에 형성된 (폴리에스테르)폴리올의 말단이 모두 아크릴레이트기로 치환된 형태의 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트가 형성된다. 상기 함량비가 1 : 10을 초과하는 경우에는 가교반응에 필요한 아크릴레이트의 반응기가 너무 적기 때문에 고분자 전해질의 형성이 어렵게 된다.

상기 에스테르화 반응에 사용되는 염기성 촉매로는 트리에틸아민, 피리딘(pyridine), 디메틸아민피리딘 등의 유기염 또는 탄산리튬, 탄산칼륨, 수산화리튬, 수산화나트륨 등의 무기염이 사용되어질 수 있다. 이 때 사용되어지는 염기성 촉매의 함량은 전체 반응물 1 중량부에 대해 0.0001 내지는 0.01 중량부가 적합하다. 상기 에스테르와 반응에 사용되는 산성 촉매로는 (메타)아크릴산, 황산, 염산, 인산 등의 촉매가 사용가능하다.

또한 상기 에스테르화 반응에 사용되는 (폴리에스테르)폴리올을 락톤(lactone)계 화합물과 함께 개환중합시켜 폴리올의 분자구조를 변형시킬 수 있 다. 락톤계 화합물과 중합되어 (폴리에스테르)폴리올의 분자구조가 변형되면 분자골격 내에서 반응기로 작용하게 되는 수산기의 길이를 조절할 수 있어, 최종 형성물인 전해질의 물성을 변화시키는 데 효과가 있다.

락톤계 화합물의 바람직한 예로는 ε-카프로락톤, γ-카프로락톤 등이 있다. 락톤계 화합물은 (폴리에스테르)폴리올의 수산기 전체수에 대해 임의의 비율로 사용이 가능하다. 따라서 본 발명에서는 사용되어지는 락톤계 화합물의 사용량에 대해서 한정하는 것은 바람직하지 못하지만, 락톤계 화합물이 치환된 (폴리에스테르)폴리올의 용해성과 분자의 크기 등을 고려하여 (폴리에스테르)폴리올의 전체 수산기에 대해 1000 mol% 이하, 특히 폴리올의 수산기 1몰에 대해 0.01 내지 10몰인 것이 바람직하다.

또한 상기 개환중합 반응을 촉진시키기 위한 촉매로서는 유기 티탄계 화합물, 유기 주석계 화합물 및 각종 금속의 유기 카르본산 금속염등을 사용할 수 있다. 상기 유기 티탄계 화합물로는 테트라프로필 티타네이트 등이 있다.

상기 촉매의 첨가량은 락톤계 화합물 1 중량부에 대해서 0.001 내지 0.5 중량부가 바람직하다. 만약 촉매의 함량이 상기 범위를 벗어나는 경우에는 개환중합반응의 반응성면에서 바람직하지 못하다.

상기 개환 중합 반응은 유기용매의 존재없이 또는 유기용매의 존재하에서 실시할 수 있다. 이 때 사용가능한 유기용매로는 방향족계 화합물, 포화 탄화수소계 화합물 등을 사용할 수 있고, 유기용매의 함량은 (폴리에스테르)폴리올 1 중량부에 대해 1 내지 50 중량부, 바람직하게는 2 내지 10 중량부를 사용한다.

상기 에르테르화 반응에 의하여 (폴리에스테르)폴리올의 수산기 3개 이상중 일부 또는 전부가 (메타)아크릴산 에스테르로 변환되고 나머지 일부 수산기의 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 미반응 수산기를 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체가 얻어진다.

상기 (폴리에스테르)폴리올에 치환되는 (메타)아크릴산 에스테르는 $-OC(=O)(CH_2)_nOC(=O)CH=CH_2$ 또는 $-OC(=O)(CH_2)_nOC(=O)C(CH_3)=CH_2$ (n은 1 내지 20의 정수이고, 특히 1 내지 6인 것이 바람직함)로 나타내어진다.

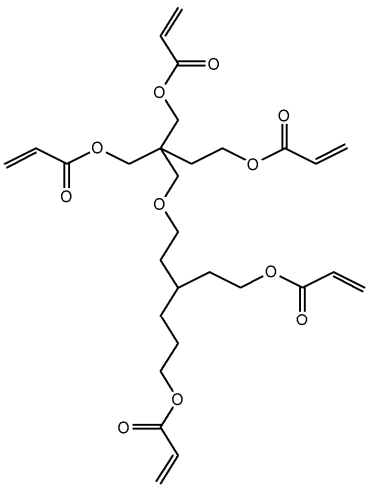
상기 라디칼 반응성이 없는 그룹은 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 내지 20의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 에테르기, 탄소수 1 내지 20의 에스테르기이고, 특히 $-OC(=O)(CH_2)_3CH_3$, -OC(=O)Ar(여기서, Ar은 비치환된 또는 치환된 방향족 탄화수소기), $-OC(=O)(CH_2)_nO(CH_2)_nCH_3$ (n은 1 내지 20의 정수임), $-O(C=O)(CH_2)_nOC(=O)(CH_2)_nCH_3$ (n은 1 내지 20의 정수임), $-(C=O)CH=CH_2$ 인 것이 바람직하다.

상기 (메타)크릴산 에스테르와 라디칼 반응성이 없는 그룹의 몰비는 1: 0.01 내지 1: 100인 것이 바람직하며, 특히 1 : 0.5 내지 1 : 3 인 것이 바람직하다.

에스테르화 반응에 의하여 치환된 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체는 중량평균분자량이 300 내지 100,000의 범위에 있는 것이 바람직하고, 400 내지 2,000의 범위에 있는 것이 더 바람직하게 사용될 수 있다.

상기 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트의 바람직한 예로는 하기 화학식 5로 나타낼 수 있다.

[화학식 5]



상기 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체는 전해질 총량에 대하여 0.001 내지 30 중량%의 양으로 사용되는 것이 더 바람직하다. 첨가량이 0.001 중량% 미만이면 첨가효과가 미미하고 30 중량%를 초과하는 경우에는 전지의 수명특성이 저하되는 문제점이 있어 바람직하지 않다.

상기 전해질 첨가제는 리튬염을 함유하는 비수성 유기용매에 첨가된다. 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.

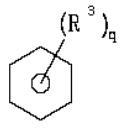
상기 리튬염으로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y 는 자연수임), LiCl, 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상을 혼합시켜 사용가능하다.

리튬염의 농도는 0.6 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 바람직하며, 0.7 내지 1.6M 범위 내에서 사용하는 것이 더 바람직하다. 리튬염의 농도가 0.6M 미만이면 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고, 2.0M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되고 저온성능도 저하되는 문제점이 있다.

비수성 유기용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르는 n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있다. 상기 비수성 유기용매중 카보네이트계 용매의 경우 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

또한 본 발명의 전해질은 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 6의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[화학식 6]



(상기 식에서 R^3 는 할로겐 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고 q는 0 내지 6의 정수이다.)

방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 등이 있다. 방향족 탄화수소계 유기용매를 포함하는 전해질에서 카보네이트계 용매/방향족 탄화수소계 용매의 부피비가 1:1 내지 30:1인 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타난다.

본 발명의 전해질은 리튬염을 함유하는 유기 용매에 a) 설폰계 유기화합물; b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물; 및 선택적으로 c) 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체를 전해질 첨가제로 첨가하여 제조된다.

리튬염을 함유하는 유기 용매에 a) 설폰계 유기화합물; b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물; 및 c) 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체를 전해질 첨가제로 사용하는 경우 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체의 중합반응을 실시하여 고분자 전해질을 제조할 수 있다. 이하 에서 고분자 전해질의 제조과정을 더 상세히 설명한다.

먼저 리튬염을 함유하는 유기 용매에 a) 설폰계 유기화합물; b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물; 및 c) 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체를 전해질 첨가제로 첨가하여 고분자 전해질 형성용 조성물을 제조하고; 상기 고분자 전해질 형성용 조성물을 집전체에 함침 내지는 코팅시킨다.

상기 함침 또는 코팅된 집전체를 열처리 또는 UV 조사에 의해 중합반응을 실시한다. 고분자 전해질 형성용 조성물에 염기성 촉매를 더 첨가하면 중합반응이 더 촉진될 수 있다. 상기 염기성 촉매는 (폴리에스테르)폴리올의 에스테르화 반응에 사용되는 염기성 촉매와 동일한 촉매를 사용할 수 있다.

또한 중합반응시 열처리 온도는 사용되는 라디칼 반응의 개시제의 반감기에 따라 차이가 있으나 40 내지 110℃가 바람직하고, 60 내지는 85℃가 더 바람직하다. 만약 열중합의 온도가 너무 낮게 되면, 미반응 모노머가 많이 잔류하거나 반응시간이 길어지게 되어 제조공정의 비용이 발생하게 된다. 반응온도가 너무 높게 되면 리튬염이 분해량이 크게 증가하는 문제점이 발생된다.

본 발명은 상기 전해질을 포함하는 리튬 전지를 제공한다. 리튬 전지의 양극 활물질로는 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물), 또는 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬 이온의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 물질로 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiFeO_2$, V_2O_5 또는 $LiNi_{1-x-y}Co_xM_yO_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M은 Al, Sr, Mg, La 등의 금속)와 같은 리튬 금속 산화물 또는 리튬 칼코게나이드 화합물이 있다. 리튬 금속 산화물중 리튬-니켈-망간계 금속 산화물은 전기화학적 특성이 우수하나 스웰링 등 전지의 안전성이 우수하지 못한 단점이 있으나, 본 발명의 전해질을 사용하게 되면 스웰링 현상을 현저히 감소시킬 수 있다.

리튬 전지의 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬-함유 합금 또는 리튬의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 탄소재 물질이 사용된다. 상기 리튬-함유 합금의 예로는 리튬과 Al, Si, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, 또는 Cd 등의 금속과의 합금이 있으며, 탄소재 물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소, 흑연화 탄소섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 탄소 복합체 등이 있다.

본 발명의 리튬 전지는 다음과 같은 공정을 거쳐 제조될 수 있다.

우선 a) 설폰계 유기화합물; 및 b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물을 리튬염을 함유하는 비수성 유기용매에 첨가하여 전해질 형성용 조성물을 제조한다. 리튬 전지 제조시 사용되는 통상적인 방법에 따라 양극과 음극을 각각 제조한다. 그런 다음 양극과 음극 사이에 망목 구조를 갖는 절연성 수지로 된 세퍼레이터를 삽입하고 이를 와인딩(winding)하거나 스택킹(stacking)하여 전극 조립체를 형성한 다음, 이를 전지 케이스에 넣어 전지를 조립한다. 상기 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 세퍼레이터, 폴리프로필렌 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터 또 는 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터를 사용할 수 있다. 이러한 공정을 거쳐 제조된 리튬 전지중 각형 리튬 전지의 단면도는 도 1에 도시되어 있다.

상기 전해질 형성용 조성물 제조시 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체를 추가로 첨가하는 경우 겔 폴리머를 형성하기 위한 중합반응을 유도하기 위하여 조립된 전지를 열처리 또는 UV 조사처리하여 고체 고분자 전지를 제조할 수 있다. 여기에서 열처리 온도는 40 내지 110℃에서 실시하는 것이 바람직하고, 60 내지 85℃에서 실시하는 것이 더 바람직하다.

상기 고체 고분자 전지는 다음과 같은 공정에 의하여 제조될 수도 있다. 먼저 a) 설폰계 유기화합물; b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물; 및 c) 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체를 리튬염을 함유하는 비수성 유기용매에 첨가하여 전해질 형성용 조성물을 제조하고, 이를 집전체 상에 코팅한 다음, 이를 선택적으로 열처리 또는 UV 조사 처리하여 상기 중합체의 중합반응을 실시한다. 그 후, 상기 집전체로부터 박리하여 필름 형태의 고분자 전해질을 얻는다. 상기 고분자 전해질의 두께 5 내지 90㎛인 것이 바람직하며, 이 범위일 때 고분자 전해질의 이온 전도도 등의 특성이 우수하다. 리튬 전지 제조시 사용되는 통상적인 방법에 따라 제조된 양극과 음극 사이에 상기 고분자 전해질 필름을 삽입하여 전극조립체를 형성한 다음, 이를 전지 케이스에 수납시키고 이를 실링함으로써 고

분자 전해질 리튬 전지를 완성할 수 있다. 상기 고분자 전해질 리튬 전지의 제조공정시, 양극과 음극 사이에 망목 구조를 갖는 절연성 수지로 된 세퍼 레이터를 더 개재하여 전극조립체를 제조할 수 있다.

상술한 방법에 따라 제조된 본 발명의 리튬 전지는 리튬 일차 전지 및 리튬 이차 전지 모두가 가능하다.

본 발명의 전해질을 포함하는 리튬 전지는 전기화학적 특성, 특히 고온 수명 특성이 우수할 뿐만 아니라 스웰링 특성, 과충전 특성과 같은 전지의 안전성이 기존의 비수계 전해질을 사용하는 전지에 월등히 우수하다.

이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기한 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

(실시예 1)

에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 30:60:10의 부피비로 혼합한 혼합 유기용매에 1.15M $LiPF_6$ 를 첨가한 다음, 전해질 첨가제로 비닐 설폰 0.75 중량%와 디라우로일 퍼옥사이드 0.0033 중량%를 첨가하여 전해질 형성용 조성물을 제조하였다.

양극 활물질인 $LiNi_{0.7}Co_{0.1}Mn_{0.2}O_2$, 도전제(수퍼 P) 및 바인더(PVdF; Solef 6020, Solvey사)를 96:2:2의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 알루미늄 호일 위에 도포하고 건조한 후 롤프레스로 압연하여 합제밀도가 3.5 g/cm^3 인 양극 극판을 제조하였다. 음극 활물질로 흑연, 바인더(PVdF; Solef 6020, Solvey사)를 95:5의 중량비로 NMP에 녹여 슬러리를 제조 하고, 이 슬러리를 구리 집전체에 도포하고 건조한 후 롤프레스로 압연하여 합제밀도가 1.6 g/cm^3 인 음극 극판을 제조하였다. 상기 양극 극판 및 음극 극판을 적당한 크기로 자른 다음 이 사이에 폴리에틸렌(PE) 다공성 필름으로 만든 세퍼레이터를 삽입하고, 권취하여 전극 조립체를 제조하였다. 이 전극 조립체를 파우치에 삽입한 후 전해액 주입구를 제외한 부분을 융착한 다음 상기 전해질 2.5g을 주입한 후 주입구를 융착하여 700mAh 파우치 셀을 제조하였다.

(실시예 2)

혼합 유기용매로 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):프로필렌 카보네이트(DEC):플루오로벤젠(FB)을 30:55:5:10의 부피비로 혼합한 유기용매를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치 셀을 제조하였다.

(실시예 3)

에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)을 30:60:10의 부피비로 혼합한 혼합 유기용매에 1.15M $LiPF_6$ 를 첨가한 다음, 전해질 첨가제로 비닐 설폰 0.75 중량%, 디라우로일 퍼옥사이드 0.0033 중량%, 및 폴리에스테르 헥사아크릴레이트계 화합물 3 중량%를 첨가하여 전해질 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 폴리에스테르 헥사아크릴레이트계 화합물은 다음과 같이 합성하였다. 디펜타에리트리톨(dipentaerythritol) 1몰, **ε**-카프토락톤 2몰 및 톨루엔 용매의 혼합물에 테트라프로필티타네이트 촉매 0.01 중량%를 부가하여 50℃에서 반응시켜 말단의 수산기의 일부 구조가 펜틸알콜로 치환된 디펜타에리트리올 모노머를 합성하였다. 그런 다음 모노머 1몰에 아크릴산 4몰과 부틸카르본산 2몰을 반응시켜 상기 모노머의 말단에 존재하는 4개의 수산기(-OH) 대신 $-OC(=O)(CH_2)_5OC(=O)CH=CH_2$ 로 치환되고, 나머지 2개의 수산기(-OH) 대신 $-OC(=O)(CH_2)_3CH_3$ 로 치환된 폴리에스테르 헥사아크릴레이트계 화합물을 얻었다.

상기 전해질 2.5g을 실시예 1과 동일한 과정으로 제조된 파우치에 주입한 다음 주입구를 융착하여 700mAh 파우치 셀을 제조하였다.

(실시예 4)

혼합 유기용매로 에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):프로필렌 카보네이트(DEC):플루오로벤젠(FB)을 30:55:5:10의 부피비로 혼합한 유기용매를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 파우치 셀을 제조하였다.

(실시예 5)

상기 실시예 3에서 제조된 셀을 약 78℃의 온도에서 약 4시간 동안 가열하여 디라우로일 퍼옥사이드에 의해 중합반응이 개시되어 폴리에스테르 헥사아크릴레이트계 화합물이 열중합되도록 한 것을 제외하고 상기 실시예 3과 동일한 방법으로 파우치 셀을 제조하였다.

(실시예 6)

디라우로일 퍼옥사이드 대신 벤질 퍼옥사이드를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치 셀을 제조하였다.

(실시예 7)

디라우로일 퍼옥사이드 대신 2,2'-아조이소부티로니트릴(AIBN)을 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치 셀을 제조하였다.

(비교예 1)

에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 30:60:10의 부피비로 혼합한 혼합 유기용매에 1.15M $LiPF_6$ 를 첨가한 용액을 전해질로 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치 셀을 제조하였다.

(비교예 2)

에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):프로필렌 카보네이트(PC):플루오로벤젠(FB)을 30:55:5:10의 부피비로 혼합한 혼합 유기용매에 1.15M $LiPF_6$ 를 첨가한 용액을 전해질로 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치 셀을 제조하였다.

(비교예 3)

에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 30:60:10의 부피비로 혼합한 혼합 유기용매에 1.15M $LiPF_6$ 를 첨가한 다음, 전해질 첨가제로 비닐 설폰 0.75 중량%를 첨가한 용액을 전해질로 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치 셀을 제조하였다.

(비교예 4)

에틸렌 카보네이트(EC):에틸메틸 카보네이트(EMC):디에틸 카보네이트(DEC)를 30:60:10의 부피비로 혼합한 혼합 유기용매에 1.15M $LiPF_6$ 를 첨가한 다음, 전해질 첨가제로 디라우로일 퍼옥사이드 0.01 중량%를 첨가한 용액을 전해질로 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치 셀을 제조하였다.

상기 실시예 및 비교예의 파우치 셀을 3일간 방치하여 에이징을 한 후 0.2C의 전류밀도로 화성(formation) 충방전을 1회 실시하였다. 그런 다음 셀을 정전류-정전압(CC-CV) 조건하에서 1C로 4.2V의 종지전압까지 충전한 다음 CC 조건하에서 0.2C로 2.75V의 종지전압까지 방전하여 표준 충방전을 1회 실시하였다. 그런 다음 셀을 4.2 내지 2.75V의 전압범위에서 1.0C로 300회 충방전을 실시하여 수명특성을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.

[표 1]

	용량 유지율 (300사이클 용량/ 1사이클 용량)
실시예 1	96.2%
실시예 2	95.4%
실시예 3	95.1%
실시예 4	96.4%
실시예 6	96.5%
실시예 7	96.1%
비교예 1	87.1%
비교예 2	86.2%

비교예 3	86.0%
비교예 4	83.2%

상기 표 1에서 보는 바와 같이 본 발명의 실시예에 따른 셀의 수명특성이 비교예보다 더 우수한 것으로 나타났다.

셀의 고온 스웰링 특성은 표준충전 후의 셀의 두께 및 충전상태의 셀을 85℃ 고온 챔버에 4시간 방치하여 셀의 두께를 측정하여 평가하였다. 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다. 표 2의 결과는 5개의 셀에 대한 평균치이다.

[표 2]

	표준 충전후 셀의 두께(mm)	85℃ 4시간 방치 후 두께(mm)	증가율(%)
실시예 1	3.40	3.43	0.88
실시예 2	3.42	3.49	2.05
실시예 3	3.56	3.60	1.12
실시예 4	3.54	3.59	1.41
실시예 6	3.42	3.48	1.75
실시예 7	3.50	3.55	1.43
비교예 1	3.50	12.05	244.29
비교예 2	3.52	12.43	253.13
비교예 3	3.56	9.25	159.83
비교예 4	3.54	10.58	198.87

* 증가율: ((85℃ 방치 후 두께-표준충전후 두께)/표준충전후 두께)×100

상기 표 1에서 보는 바와 같이 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 전지의 스웰링 특성이 비교예에 비하여 현저히 우수함을 알 수 있다.

실시예 1의 셀을 4.2 내지 2.75V의 전압범위에서 0.2C로 고온 방전시 회복 용량을 측정하여 그 결과를 도 2에 도시하였다. 도 2에서 보는 바와 같이 고온 방전 회복용량이 94.2%로 고온 용량 회복률이 상당히 우수함을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 전해질을 포함하는 리튬 전지는 충방전 특성, 수명 특성, 고온 용량 회복률 및 스웰링 특성이 기존의 비수계 전해질을 사용하는 전지에 월등히 우수하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

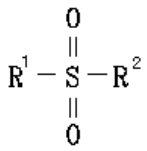
비수성 유기용매; 리튬염; 및 첨가제를 포함하고,

상기 첨가제는 비수성 유기용매; 리튬염; 및 첨가제를 포함하고, 상기 첨가제는 a) 설폰계 유기화합물; 및 b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물을 포함하는 것인 리튬 전지용 전해질.

청구항 2.

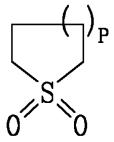
제1항에 있어서, 상기 설폰계 유기 화합물은 하기 화학식 1 내지 3중 어느 하나로 나타내어지는 화합물인 리튬 전지용 전해질.

[화학식 1]



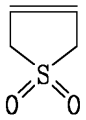
(상기 식에서 R [1] 및 R [2] 는 1차, 2차 또는 3차 알킬기, 알케닐기 또는 아릴기이다.)

[화학식 2]



(상기 식에서 p는 0 3이다.)

[화학식 3]



청구항 3.
제2항에 있어서, 상기 설폰계 유기화합물은 메틸 설폰, 비닐 설폰, 페닐 설폰, 벤질 설폰, 테트라메틸렌 설폰, 부타디엔 설폰 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 리튬 전지용 전해질.

청구항 4.
제1항에 있어서, 상기 설폰계 유기화합물의 함량은 전해질에 대하여 0.001 내지 10 중량%인 리튬 전지용 전해질.

청구항 5.
제1항에 있어서, 상기 유기 과산화물 또는 아조계 화합물의 함량은 전해질에 대하여 0.001 내지 10 중량%인 리튬 전지용 전해질.

청구항 6.
제1항에 있어서, 상기 유기 과산화물은 이소부틸 퍼옥사이드, 라우릴(lauryl) 퍼옥사이드, 라우로일(lauroyl) 퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), m-톨루오일 퍼옥사이드(m-toluoyl peroxide), t-부틸 퍼옥시-2-에틸헥사노에이트, t-부틸 퍼옥시 바이바레이트, t-부틸옥시 네오데카네이트, 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디에톡시 퍼옥시 디카보네이트, 비 스-(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시 디카보네이트, 디메톡시 이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디사이클로헥실퍼옥시 디카보네이트, 3,3,5-트리메틸헥사노일 퍼옥사이드, 디알킬 퍼옥사이드로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나인 리튬 전지용 전해질.

청구항 7.
제1항에 있어서, 상기 아조계 화합물은 2,2'-아조비스이소부티로니트릴인 리튬 전지용 전해질.

청구항 8.
제1항에 있어서, 상기 전해질이 첨가제로 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체를 포함하고, 상기 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트는 세개 이상의 수산기(-OH)를 가지는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기(-OH) 중 일부 또는 전부를 (메타)아크릴산 에스테르로 변환시키고, 나머지 일부 수산기의 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 미반응 수산기(-OH)를 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 중합체인 리튬 전지용 전해질.

청구항 9.
비수성 유기용매; 리튬염; 및 첨가제를 포함하고,

상기 첨가제는 a) 설폰계 유기화합물; b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물; 및 c) 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체를 포함하고,

상기 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트는 세개 이상의 수산기(-OH)를 가지 는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기(-OH) 중 일부 또는 전부를 (메타)아크릴산 에스테르로 변환시키고, 나머지 일부 수산기의 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 미반응 수산기(-OH)를 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 중합체인 리튬 전지용 전해질.

청구항 10.
제9항에 있어서, 상기 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체의 함량은 전해질에 대하여 0.001 내지 30 중량%인 리튬 전지용 전해질.

청구항 11.
제9항에 있어서, 상기 (폴리에스테르)폴리올이 트리알킬올(trialkylol), 글리세롤(grylcerol), 및 에리트리톨(erythritol)로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 전지용 전해질.

청구항 12.
제9항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 에스테르는 $-OC(=O)(CH_2)_nOC(=O)CH=CH_2$ 또는 $-OC(=O)(CH_2)_nOC(=O)C(CH_3)=CH_2$ (n은 1 내지 20의 정수임)인 리튬 전지용 전해질.

청구항 13.
제9항에 있어서, 상기 라디칼 반응성이 없는 그룹은 탄소수 1 내지 20의 지방족 탄화수소기, 탄소수 5 내지 20의 방향족 탄화수소기, 탄소수 1 내지 20의 에테르기, 탄소수 1 내지 20의 에스테르기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택 되는 리튬 전지용 전해질.

청구항 14.
제13항에 있어서, 상기 라디칼 반응성이 없는 그룹은 $-OC(=O)(CH_2)_3CH_3$, -OC(=O)Ar(여기서, Ar은 비치환된 또는 치환된 방향족 탄화수소기), $-OC(=O)(CH_2)_nO(CH_2)_nCH_3$ (n은 1 내지 20의 정수임), $-O(C=O)(CH_2)_nOC(=O)(CH_2)_nCH_3$ (n은 1 내지 20의 정수임), $-(C=O)CH=CH_2$ 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 리튬 전지용 전해질.

청구항 15.
제9항에 있어서, 상기 (메타)크릴산 에스테르와 라디칼 반응성이 없는 그룹의 몰비는 1: 0.01 내지 1: 100인 리튬 전지용 전해질.

청구항 16.
제1항에 있어서, 상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $Li(CF_3SO_2)_2N$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$(여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl, 및 LiI로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 또는 2 종 이상인 리튬 전지용 전해질.

청구항 17.
제16항에 있어서, 상기 리튬염은 0.6 내지 2.0M의 농도로 사용되는 리튬 전지용 전해질.

청구항 18.
제1항에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 카보네이트, 에스테르, 에테르 및 케톤으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 전지용 전해질.

청구항 19.
제18항에 있어서, 상기 카보네이트는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC) 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC) 및 부틸렌 카보네이트(BC)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 전지용 전해질.

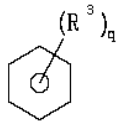
청구항 20.

제18항에 있어서, 상기 카보네이트는 환형(cyclic) 카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트의 혼합용매인 리튬 전지용 전해질.

청구항 21.
제1항에 있어서, 상기 비수성 유기용매는 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매의 혼합용매인 리튬 전지용 전해질.

청구항 22.
제21항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 하기 화학식 6의 방향족 화합물인 리튬 전지용 전해질.

[화학식 6]



(상기 식에서 R^3는 할로겐 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고 q는 0 내지 6의 정수이다.)

청구항 23.
제22항에 있어서, 상기 방향족 탄화수소계 유기용매는 벤젠, 플루오로벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 용매인 리튬 전지용 전해질.

청구항 24.
제21항에 있어서, 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합되는 것인 리튬 전지용 전해질.

청구항 25.
리튬염을 함유하는 유기 용매에 a) 설폰계 유기화합물; b) 탄소수 3 내지 30의 유기 과산화물 또는 아조계 화합물; 및 c) 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체(여기서, 상기 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트는 세개 이상의 수산기(-OH)를 가지는 (폴리에스테르)폴리올의 수산기(-OH) 중 일부 또는 전부를 (메타)아크릴산 에스테르로 변환시키고, 나머지 일부 수산기의 (메타)아크릴산 에스테르로 치환되지 않은 미반응 수산기(-OH)를 라디칼 반응성이 없는 그룹으로 치환된 중합체임)을 포함하는 전해질 형성용 조성물을 제조하는 단계; 및

상기 전해질 형성용 조성물을 집전체에 함침 내지는 코팅하여 고체 고분자 전해질을 제조하는 단계를 포함하는 리튬 전지용 전해질의 제조방법.

청구항 26.
제25항에 있어서, 상기 제조방법이 형성된 고체 고분자 전해질을 열처리 또는 UV 조사하여 폴리(에스테르)(메타)아크릴레이트 또는 그 중합체의 중합반응을 실시하는 단계를 추가로 포함하는 리튬 전지용 전해질의 제조방법.

청구항 27.
제25항에 있어서, 상기 전해질 형성용 조성물이 염기성 촉매를 추가로 포함하는 것인 리튬 전지용 전해질의 제조방법.

청구항 28.
제25항에 있어서, 상기 열처리는 40 내지 110℃의 온도에서 실시하는 것인 리튬 전지용 전해질의 제조방법.

청구항 29.
리튬의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물), 및 리튬과 가역적으로 반응하여 리튬-함유 화합물을 형성할 수 있는 물질로 이루어진 군에서 선택되는 양극 활물질을 포함하는 양극;

리튬 금속, 및 리튬의 가역적인 인터칼레이션/디인터칼레이션이 가능한 탄소재 물질로 이루어진 군에서 선택되는 음극 활물질로 이루어진 군에서 선택되는 음극; 및

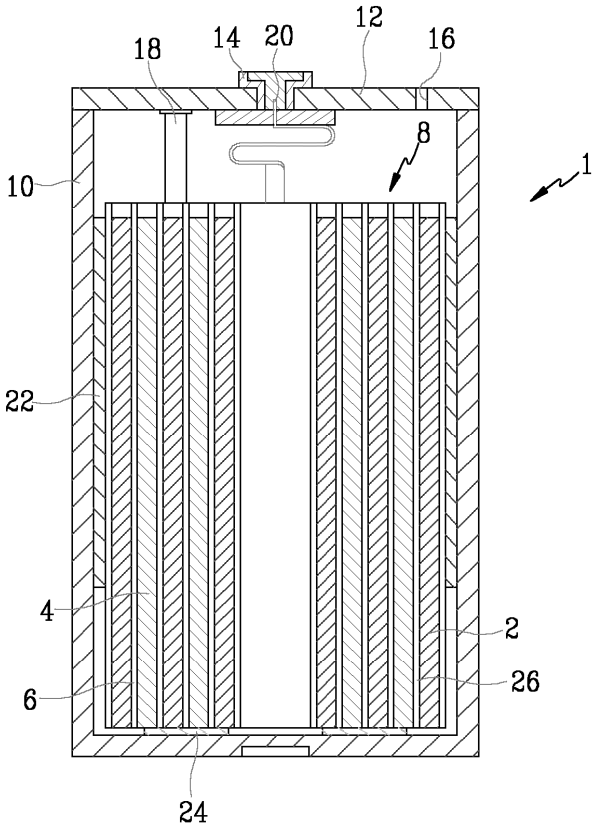
제1항 내지 제24항 중 어느 하나의 항에 따른 전해질을 포함하는 리튬 전지.

청구항 30.

제29항에 있어서, 상기 양극 활물질은 리튬-니켈-망간계 금속 산화물인 리튬 전지.

도면

도면1



도면2