(19)대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) . Int. Cl. *H01M 10/40* (2006.01)

(45) 공고일자 2006년04월12일

(11) 등록번호 10-0570702 (24) 등록일자 2006년04월06일

(21) 출원번호10-2004-0098558(65) 공개번호(22) 출원일자2004년11월29일(43) 공개일자

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사

경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 최보금

경기 수원시 영통구 영통동 983-4번지 104호

정철수

경기도 오산시 오산동 920-2 운암주공아파트 210동 1404호

송의환

경기도 수원시 권선구 곡반정동 580번지 삼성래미안 101동 101호

(74) 대리인 유미특허법인

심사관: 손종태

(54) 리튬 이차 전지용 고분자 전해질 조성물 및 이를 이용하여제조된 리튬 이차 전지

요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 고분자 전해질 조성물 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 고분자 전해질 조성물은 아크릴레이트계 폴리머; 알킬치환기를 갖는 락톤계 화합물; 비수성 유기 용매; 및 리튬염을 포함한다.

본 발명의 리튬 이차 전지용 전해액은 전지 특성은 저하시키지 않으면서, 고온 방치 및 고온 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.

대표도

도 2

색인어

전해질,리튬이차전지,락톤,아크릴레이트

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면.

도 2는 본 발명의 실시예 1 및 비교예 1 내지 4의 리튬 이차 전지의 고온 사이클 수명 특성을 나타낸 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[산업상 이용 분야]

본 발명은 리튬 이차 전지용 고분자 전해질 조성물 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 고온 방치 특성 및 고온 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 고분자 전해질 조성물 및 이를 이용하여 제조된 리튬이차 전지에 관한 것이다.

[종래 기술]

최근 첨단 전자 산업의 발달로 전자장비의 소량화 및 경량화가 가능하게 됨에 따라 휴대용 전자 기기의 사용이 증대되고 있다. 이러한 휴대용 전자 기기의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가진 전지의 필요성이 증대되어 리튬 이차 전지의 연구가 활발하게 진행되고 있다. 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 리튬-전이금속 산화물이 사용되고 음극 활물질로는 탄소(결정질 또는 비정질) 또는 탄소 복합체가 사용되고 있다. 상기 활물질을 적당한 두께와 길이로 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 세퍼레이터와 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해액을 주입하여 각형의 이차 전지를 제조하게 된다.

상기 전해액은 리튬염과 유기 용매를 포함한다. 유기 용매로는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 등의 환형 카보네이트와 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 등의 선형 카보네이트로 이루어진 2 내지 5 성분계의 용매를 사용하였다. 이러한 유기 용매들과 음극은 반응성이 높아, 전지 작동 중에서 서로 반응하여 전해액이 분해되기쉽고, 또한 충방전시 가스 발생량이 많아 전지의 안정성에도 문제가 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위하여, 일본 특허 공개 2001-110350 호에 전지로서의 특성은 저하시키지 않으면서, 음극과 전해질과의 반응은 억제할 수 있고, 또한 가스 발생이 적은 리튬 이차 전지용 전해질로서 아크릴레이트계 폴리머를 0.5 내지 10 중량% 범위로 포함하고 또한 아크릴로니트릴을 0.1 내지 2 중량% 범위로 포함하는 전해질이 기술되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 전지로서의 특성은 저하시키지 않으면서 고온 방치 및 고온 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지용 고분 자 전해질 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명의 다른 목적은 상기 전해질 조성물을 이용하여 제조된 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 아크릴레이트계 폴리머; 알킬치환기를 갖는 락톤계 화합물; 비수성 유기 용매; 및 리튬염을 포함하는 리튬 이차 전지용 고분자 전해질 조성물을 제공한다.

본 발명은 또한 상기 전해질 조성물이 중합된 고분자 전해질; 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극; 및 리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명은 전지로서의 특성은 저하시키지 않으면서 고온 방치 및 고온 수명 특성은 우수하고, 향상된 안전성을 나타내는 전지를 제공할 수 있는 리튬 이차 전지용 고분자 전해질 조성물을 제공한다.

본 발명의 고분자 전해질 조성물은 아크릴레이트계 폴리머, 알킬치환기를 갖는 락톤계 화합물, 비수성 유기 용매 및 리튬염을 포함한다.

본 발명의 전해질 조성물에서, 상기 아크릴레이트계 폴리머의 함량은 0.01 내지 2 중량%가 바람직하고, 0.01 중량%보다 작으면 첨가제의 효과가 나타나지 않고 2 중량%보다 많으면 수명열화가 발생한다.

상기 아크릴레이트계 폴리머로는 폴리에스테르 아크릴레이트 및 폴리에스테르메타아크릴레이트 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있고, 여기에 서술한 예에 한정하지 않는다.

상기 락톤계 화합물의 함량은 상기 비수성 용매 중량에 대하여 1 내지 10 중량%가 바람직하고, 이 범위를 벗어나면 전지성능이 감소한다.

상기 락톤계 화합물은 락톤계 환상 화합물에 알킬치환기를 갖는 것으로서, 이 화합물의 대표적인 예로는 감마-카프로락톤, 베타-부티토락톤, 감마-발레로락톤, 감마-헵타노락톤, 감마-옥타노락톤, 감마-노나락톤, 감마-데카노락톤, 델타-카프로락톤, 델타-헵타노락톤, 델타-옥타노락톤, 델타-노나락톤 및 델타-데카노락톤, 델타-도데카노락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

본 발명의 고분자 전해질 조성물은 또한 열 또는 빛에 의하여 라디칼을 형성할 수 있는 유기산 과산화물을 더욱 포함할 수 있다. 이러한 유기산 과산화물은 상기 비수성 유기 용매에 대하여 100ppm 내지 50000ppm의 함량으로 존재하는 것이 바람직하고, 상기 유기산 과산화물의 함량이 100ppm 미만이면 전지 극판 전체를 피막시킬 수 없기 때문에 바람직하지 못하고, 50000ppm을 초과하면 여분의 첨가제가 전지내 불순물로서 작용하게 됨으로 바람직하지 못하다.

상기 유기산 과산화물의 대표적인 예로는 디라우로일퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, m-톨루오일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, t-부틸퍼옥시 바이바레이트, t-부틸퍼옥시 네오데카네이트, 디이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디에톡시 퍼옥시 디카보네이트, 비스-(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시 디카보네이트, 디메톡시 이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디사이클로헥실퍼옥시 디카보네이트, 및 $C_3\sim C_{30}$ 의 디알킬 또는 디알콕시 퍼옥사이드로 구성된 군에서 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.

상기 $C_3 \sim C_{30}$ 의 디알킬 또는 디알콕시 퍼옥사이드가 이소부틸 퍼옥사이드, 및 3,3,5-트리메틸헥사노일 퍼옥사이드로 구성된 군에서 선택된 하나 이상인 것이 바람직하다.

이와 같이, 아크릴레이트계 폴리머와 락톤계 화합물을 사용하면 두 화합물로 이루어진 고온에 안정한 SEI(Solid Electrolyte Interface) 피막이 전극 표면에 형성되어 고온 방치 및 고온 수명 특성 향상 효과가 나타나는 것으로 생각된다.

본 발명의 전해질 조성물에서 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적인 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 하는 것으로서, 상기 비수성 유기 용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필 카보네이트, 메틸에틸 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르로는 y-부티로락톤, n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있고, 상기 에테르의 예로는 디부틸 에테르가 있으며, 상기 케톤으로는 폴리메틸비닐 케톤이 있다. 상기 비수성 유기 용매 중 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 바람직하며, 상기 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트의 혼합 비율이 상기 범위에 포함되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타날 수 있다.

상기 비수성 유기 용매는 또한 방향족 탄화수소계 유기 용매를 더욱 포함할 수 있으며, 이 경우에는 카보네이트 유기 용매와 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 상기 방향족 탄화수소계 유기 용매는 하기 화학식 1의 방향족 탄화 수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[화학식 1]



(상기 식에서, R9는 할로겐 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기이고, n은 0 내지 6의 정수임)

상기 방향족 탄화 수소계 유기 용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로 벤젠, 클로로벤젠, 니크로 벤젠, 톨루엔, 플루오로 톨루엔, 트리플루오로톨루엔, 자일렌 등을 들 수 있다. 방향족 탄화 수소계 유기 용매를 포함하는 전해질에서 카보네이트 용매/방향족 탄화 수소계 용매의 부피비가 1:1 내지 30:1인 것이 바람직하다. 상기 부피비로 혼합되어야 전해질의 성능이 바람직하게 나타날 수 있다.

상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 비수성 유기용 매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 상기 리튬염으로는 $LiPF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAsF_6$, $LiClO_4$, CF_3SO_3Li , $LiN(SO_2CF_3)_2$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiAlO_4$, $LiAlOCl_4$, $LiN(SO_2C_2F_5)_2$), $LiN(C_xF_{2x+1}SO_2)(C_yF_{2y+1}SO_2)$ (여기서, C_xF_2) (여기서, C_xF_2), C_xF_3 0 하나 혹은 둘 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

상기 전해질 조성물에서, 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M이 바람직하다. 상기 리튬염의 농도가 0.1M 미만이면, 전해질의 전도도가 낮아져 전해질 성능이 떨어지고 2.0M을 초과하는 경우에는 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온의 이동성이 감소되는 문제점이 있다.

이러한 구성을 갖는 본 발명의 고분자 전해질 조성물을 이용하여 다음과 같은 방법으로 고분자 전해질을 갖는 리튬 이차 전지를 제조할 수 있다. 첫 번째 방법으로는 양극, 세퍼레이터 및 음극으로 구성된 전극군을 금속 캔 또는 파우치 등의 전지 케이스에 넣은 후, 상기 고분자 전해질 조성물을 주입하고, 밀봉한 후, 40 내지 100℃에서 30분 내지 8시간 동안 가열한다. 이때, 상기 고분자 전해질 조성물이 경화되어 고분자 전해질이 형성된다. 두 번째 방법으로는 상기 고분자 전해질 조성물을 양극 또는 음극 표면에 캐스팅한 후, 열, 자외선 또는 전자빔을 조사하여 상기 양극 또는 음극 표면이 고분자 전해질로 코팅된 양극 또는 음극을 제조한다.

상기 양극은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하며, 이러한 양극 활물질로는 리티에이티드 인터칼레이션 산화물을 사용할 수 있으며, 하기 화학식 2 내지 15로 이루어진 군에서 선택되는 화합물을 사용할 수 있다.

[화학식 2]

LiAO₂

[화학식 3]

 $\rm LiMn_2O_4$

[화학식 4]

 $\text{Li}_{a}\text{Ni}_{b}\text{B}_{a}\text{Q}_{d}\text{O}_{2}(0.95 \le a \le 1.1, 0 \le b \le 0.9, 0 \le c \le 0.5, 0.001 \le d \le 0.1)$

[화학식 5]

 $\text{Li}_{a}\text{Ni}_{b}\text{Co}_{c}\text{Mn}_{d}\text{Q}_{e}\text{O}_{2}(0.95 \le a \le 1.1, 0 \le b \le 0.9, 0 \le c \le 0.5, 0 \le d \le 0.5, 0.001 \le e \le 0.1)$

[화학식 6]

 $\text{Li}_{a}\text{AQ}_{b}\text{O}_{2}(0.95 \le a \le 1.1, 0.001 \le b \le 0.1)$

[화학식 7]

 $\text{Li}_{a}\text{Mn}_{2}\text{Q}_{b}\text{O}_{4}(0.95 \le a \le 1.1, 0.001 \le b \le 0.1)$

[화학식 8]

 DX_2

[화학식 9]

 $LiDS_2$

[화학식 10]

 V_2O_5

[화학식 11]

 ${
m LiV_2O_5}$

[화학식 12]

LiEO₂

[화학식 13]

 $LiNiVO_4$

[화학식 14]

 $\text{Li}_{(3-x)}\text{F}_2(\text{PO}_4)_3(0 \le x \le 3)$

[화학식 15]

 $Li_{(3-x)}Fe_2(PO_4)_3(0 \le x \le 2)$

(상기 화학식 2 내지 15에서,

A는 Co, Ni 및 Mn으로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

B는 Co 또는 Mn이고,

D는 Ti, Mo 또는 Mn이고,

E는 Cr, V, Fe, Sc 및 Y로 이루어진 군에서 선택되는 것이고,

F는 V, Cr, Mn, Co, Ni 및 Cu로 이루어진 군에서 선택되는 것이며,

Q는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr 및 V로 이루어진 군에서 선택되는 전이 금속 또는 란타나이드 금속 중 하나 이상의 금속이며.

X는 O 또는 S이다)

상기 음극은 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하며, 이러한 음극 활물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소, 또는 탄소 복합체의 탄소계 음극 활물질(열적으로 분해된 탄소, 코크, 흑연), 연소된 유기 중합체화합물, 탄소 섬유, 산화 주석 화합물, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용할 수 있다.

상기 양극 및 음극은 상기 활물질과 함께 바인더를 포함한다. 이러한 바인더는 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키기 위한 역할을 하는 것으로서, 상기 바인더로는 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 물질은 모두 사용할 수 있다. 즉 유기 용매 가용성 바인더 또는 수용성 바인더를 사용할 수 있다. 상기 유기 용매 가용성 바인더로는 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐크로라이드, 폴리비닐피롤리돈 또는 폴리비닐알콜 등을 사용할 수 있다.

상기 수용성 바인더로는 부타디엔기를 갖는 공중합체의 비불소계 유기 중합체를 사용하는 것이 바람직하다. 부타디엔기를 갖는 공중합체로서는 스티렌-부타디엔 고무, 카르복시변성 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 등을 들 수 있다. 또한, 폴리아크릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, 또는 (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 등도 사용될 수 있다.

또한, 상기 수용성 바인더를 사용하는 경우에는 수용성 바인더에 결착성을 향상시키기 위하여, 수용성 증점제를 포함할 수 있다. 상기 수용성 증점제로는 셀룰로오스계 화합물을 사용할 수 있다. 상기 셀룰로오스계 화합물로는 카르복시메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로 필 에틸 셀룰로오스 또는 메틸 셀룰로오스를 사용할 수 있다. 또한, 이들의 알칼리 금속염을 사용할 수도 있다. 상기 알칼리 금속염에서 알칼리 금속으로는 Na, K, Li을 사용할 수 있고, 이와 같이 알칼리 금속염이 부가된 셀룰로오스계 화합물을 사용하면, 셀룰로오스계 화합물을 단독으로 사용할 경우보다 전지의 고율 방전 특성을 향상시킬 수 있어 바람직하다.

또한, 리튬 이차 전지에서 양극 및 음극 사이에 단락을 방지하는 세퍼레이터를 더욱 포함할 수도 있고, 고분자 전해질이 세퍼레이터의 역할도 할 수 있으므로사용하지 않아도 무방하다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리올레핀, 폴리프로필렌, 폴리에 틸렌 등의 고분자막 또는 이들의 다중막, 미세다공성 필름, 직포 및 부직포와 같은 공지된 것을 사용할 수 있다.

상술한 고분자 전해질, 양극, 음극 및 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이차 전지는 양극/세퍼레이터/음극의 구조를 갖는 단위 전지, 양극/세퍼레이터/음극/세퍼레이터/양극의 구조를 갖는 바이셀, 또는 단위 전지의 구조가 반복되는 적층 전지의 구조 로 형성할 수 있다.

이러한 구성을 갖는 본 발명의 리튬 이차 전지의 대표적인 예를 도 1에 나타내었다. 도 1은 음극(2), 양극(4), 이 음극(2) 및 양극(4) 사이에 배치된 고분자 전해질(3), 전지 용기(5)와, 전기 용기(5)를 봉입하는 봉입 부재(6)를 주된 부분으로 하여 구성되어 있는 원통형 리튬 전지(1)를 나타낸 것이다. 물론, 본 발명의 리튬 이차 전지가 이 형상으로 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 양극 활물질을 포함하며 전지로서 작동할 수 있는 각형, 파우치 등 어떠한 형성도 가능함은 당연하다.

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)

디펜타에리트리톨(dipentaerythritol) 1몰, ϵ -카프로락톤 2몰 및 톨루엔 용매의 혼합물에 테트라프로필타타네이트 촉매를 상기 디펜타에리트리톨의 0.01 중량%의 양으로 부가하여 50℃에서 반응시켜 말단의 수산기가 " ϵ -카프로락톤 잔기"로 치환된 디펜타에리트리올 모노머를 합성하였다. 이어서, 상기 모노머 1몰에 아크릴산 4몰과 부틸카르본산 2몰을 반응시켜 상기 모노머의 말단에 존재하는 4개의 수산기(-OH) 대신 -OC(=O)(CH $_2$) $_5$ OC(=O)CH $_2$ =CH $_2$ 로 치환되고, 나머지 2개의 수산기(-OH) 대신 -OC(=O)(CH $_2$) $_3$ CH $_3$ 로 치환된 폴리에스테르 헥사아크릴레이트계 화합물(PEHA)을 얻었다.

상기 폴리에스테르 핵사아크릴레이트계 화합물 0.3 중량% 및 감마-카프로락톤 3 중량%를 1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카보네이트 및 에틸메틸카보네이트 혼합 용매에 넣고 10분간 교반하여 리튬 이차 전지용 전해질 조성물을 제조하였다.

리튬 코발트 옥사이드 양극 활물질을 포함하는 양극 및 인조흑연 음극 활물질을 포함하는 음극을 전지 케이스에 삽입하고, 상기 전해질 조성물을 주입한 후, 70℃에서 2시간 동안 열처리하여 고분자 전해질이 형성된 리튬 이차 전지를 제조하였다.

(비교예 1)

1M LiPF₆가 용해된 에틸렌 카본네이트 및 에틸메틸카보네이트를 전해액으로 사용하고, 리튬 코발트 옥사이드 양극 활물질을 포함하는 양극 및 인조흑연 음극 활물질을 포함하는 음극을 사용하여 통상의 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

(비교예2)

감마-카프로락톤을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예 3)

감마-카프로락톤 대신 모노플루오로에틸렌 카보네이트를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

(비교예4)

폴리에스테르 헥사아크릴레이트계 화합물을 사용하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 4의 리튬 이차 전지의 고온(75℃) 사이클 수명 특성을 측정하여 그 결과를 도 2에 나타내었다. 도 2에 나타낸 것과 같이, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 고온에서 50회 충방전 사이클을 반복하여도 용량 유지율이약 60% 정도를 유지하나, 비교예 1 내지 4의 리튬 이차 전지는 15회 충방전 사이클이 지난 후, 용량이 거의 나타나지 않아사용할 수 없음을 알 수 있다.

발명의 효과

상술한 것과 같이, 본 발명의 리튬 이차 전지용 전해액은 전지 특성은 저하시키지 않으면서, 고온 방치 및 고온 수명 특성이 우수함을 알 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

아크릴레이트계 폴리머;

알킬치환기를 갖는 락톤계 화합물;

비수성 유기 용매; 및

리튬염

을 포함하는 리튬 이차 전지용 고분자 전해질 조성물.

청구항 2.

제 1 항에 있어서, 상기 아크릴레이트계 폴리머의 함량은 0.1 내지 2 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질 조성물.

청구항 3.

제 2 항에 있어서, 상기 아크릴레이트계 폴리머는 폴리에스테르 아크릴레이트계 및 폴리에스테르메타아크릴레이트계 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질 조성물.

청구항 4.

제 1 항에 있어서, 상기 락톤계 화합물의 함량은 상기 비수성 유기 용매에 대하여 1 내지 10 중량%인 리튬 이차 전지용 전해질 조성물.

청구항 5.

제 4 항에 있어서, 상기 락톤계 화합물은 감마-카프로락톤, 베타-부티토락톤, 감마-발레로락톤, 감마-헵타노락톤, 감마-옥타노락톤, 감마-노나락톤, 감마-데카노락톤, 델타-카프로락톤, 델타-헵타노락톤, 델타-옥타노락톤, 델타-노나락톤 및 델타-데카노락톤, 델타-도데카노락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질 조성물.

청구항 6.

제 1 항에 있어서, 상기 전해질은 유기산 과산화물을 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질 조성물.

청구항 7.

제 6 항에 있어서, 상기 유기산 과산화물의 함량은 상기 비수성 유기 용매에 대하여 100ppm 내지 50000ppm인 리튬 이차전지용 전해질 조성물.

청구항 8.

제 6 항에 있어서, 상기 유기산 과산화물은 디라우로일퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, m-톨루오일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, t-부틸퍼옥시 바이바레이트, t-부틸퍼옥시 네오데카네이트, 디이소프로필 퍼옥시 디카보 네이트, 디에톡시 퍼옥시 디카보네이트, 비스-(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시 디카보네이트, 디메톡시 이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디사이클로헥실퍼옥시 디카보네이트, 및 $C_3\sim C_{30}$ 의 디알킬 또는 디알콕시 퍼옥사이드로 구성된 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질 조성물.

청구항 9.

아크릴레이트계 폴리머, 알킬치환기를 갖는 락톤계 화합물, 비수성 유기 용매 및 리튬염을 포함하는 전해질 조성물이 중합된 고분자 전해질;

리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극; 및

리튬을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지.

청구항 10.

제 9 항에 있어서, 상기 아크릴레이트계 폴리머는 폴리에스테르 아크릴레이트계 및 폴리에스테르메타아크릴레이트계 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 11.

제 9 항에 있어서, 상기 락톤계 화합물은 감마-카프로락톤, 베타-부티토락톤, 감마-발레로락톤, 감마-헵타노락톤, 감마-옥타노락톤, 감마-노나락톤, 감마-데카노락톤, 델타-카프로락톤, 델타-헵타노락톤, 델타-옥타노락톤, 델타-노나락톤 및 델타-데카노락톤, 델타-도데카노락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 12.

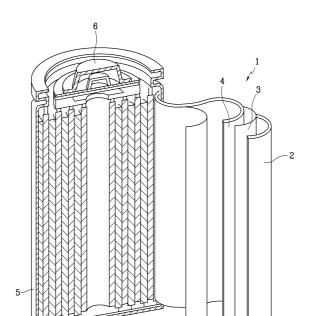
제 9 항에 있어서, 상기 전해질은 유기산 과산화물을 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

청구항 13.

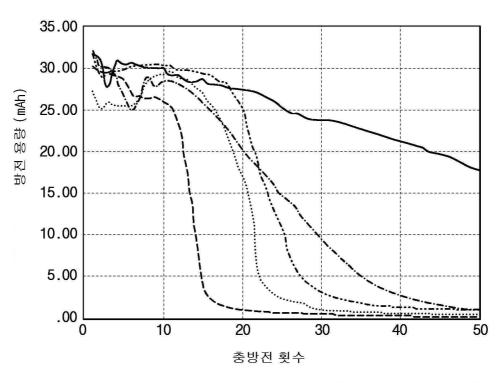
제 12 항에 있어서, 상기 유기산 과산화물은 디라우로일퍼옥사이드, 벤조일 퍼옥사이드, m-톨루오일 퍼옥사이드, t-부틸 퍼옥시-2-에틸 헥사노에이트, t-부틸퍼옥시 바이바레이트, t-부틸퍼옥시 네오데카네이트, 디이소프로필 퍼옥시 디카보 네이트, 디에톡시 퍼옥시 디카보네이트, 비스-(4-t-부틸사이클로헥실)퍼옥시 디카보네이트, 디메톡시 이소프로필 퍼옥시 디카보네이트, 디사이클로헥실퍼옥시 디카보네이트, 및 $C_3\sim C_{30}$ 의 디알킬 또는 디알콕시 퍼옥사이드로 구성된 군에서 선택되는 것인 리튬 이차 전지.

도면1

도면



도면2



---- 비교예 1 ----- 비교예 2 ----- 비교예 3 ----- 비교예 4 ---- 실시예 1