

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 12월 12일 (12.12.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/253495 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0565 (2010.01) C08F 220/06 (2006.01)  
H01M 10/0567 (2010.01) C08F 222/10 (2006.01)  
H01M 10/42 (2006.01) C08F 2/44 (2006.01)  
H01M 10/0525 (2010.01) C08K 5/11 (2006.01)  
H01M 4/134 (2010.01)

[KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

(72) 발명자: 강용목 (KANG, Yongmook); 03165 서울특별시 종로구 송월길 99, 207동 902호, Seoul (KR). 서지훈 (SEO, Ji-Hun); 02843 서울특별시 성북구 고려대로 17가길 64, 107동 1103호, Seoul (KR). 이수원 (LEE, Suwon); 52803 경상남도 진주시 대신로 195, 16-2, Gyeongsangnam-do (KR). 김빛가람 (KIM, Bitgaram); 02843 서울특별시 성북구 고려대로13길 42, 지층 102호, Seoul (KR). 박상현 (PARK, Sang Hyun); 35212 대전광역시 서구 청사서로 65, 106동 706호, Daejeon (KR).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/011019

(22) 국제출원일: 2024년 7월 29일 (29.07.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0074492 2023년 6월 9일 (09.06.2023) KR  
10-2024-0074115 2024년 6월 7일 (07.06.2024) KR

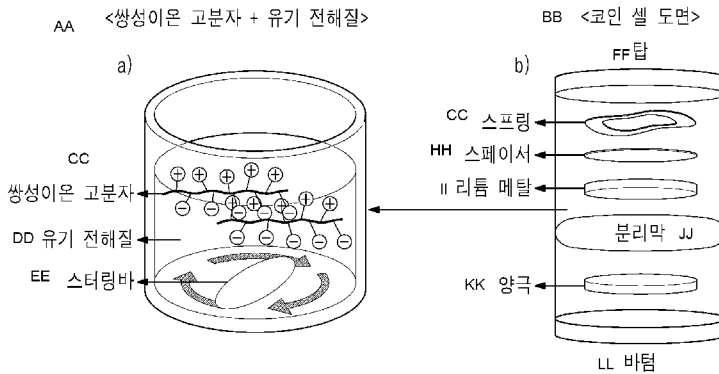
(74) 대리인: 특허법인시공 (SIGONG IP&LAW FIRM); 06752 서울특별시 서초구 강남대로27길 7-19, 3층, Seoul (KR).

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

(54) Title: ELECTROLYTE USING HIGH-DIELECTRIC-CONSTANT ZWITTERIONIC MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질 및 그 제조방법



AA ... Zwitterionic polymer + organic electrolyte  
BB ... Coin cell diagram  
CC ... Zwitterionic polymer  
DD ... Organic electrolyte  
EE ... Stirring bar  
FF ... Top  
GG ... Spring  
HH ... Spacer  
II ... Lithium metal  
JJ ... Separator  
KK ... Cathode  
LL ... Bottom

(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte using a high-dielectric-constant zwitterionic material, and a preparation method therefor. According to an embodiment, the provided electrolyte using a high-dielectric-constant zwitterionic material, which is for a secondary battery using a metal anode material as an anode, comprises an electrolyte mixture composed of: an organic electrolyte including an organic solvent and a metal salt; and a zwitterionic compound having a weight average molecular weight that satisfies a range of 100-60,000 g/mol and having a zwitterion.

[다음 쪽 계속]



WO 2024/253495 A1

CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))
- 국제출원일이 우선기간 만료일로부터 2월 이내임 (규칙 26의2.3)

(57) 요약서: 본 발명은 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다. 일 실시예에 따르면, 음극으로 금속음극재를 활용하는 이차전지용 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질에 있어서, 유기 용매와 금속염을 포함하는 유기 전해질, 및 중량평균 분자량이 100 내지 60000 g/mol의 범위를 만족하고, 쌍성이온을 갖는 쌍성이온 화합물로 이루어진 전해질 혼합물을 포함하는, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질이 제공될 수 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 고유전을 쌍성이온 소재를 이용한 전해질 및 그 제조방법

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 고유전을 쌍성이온 소재를 이용한 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [2] 리튬 이온전지는 다양한 산업분야에 활용되고 있으며, 전기자동차의 핵심 기술로 그 중요성이 커지고 있으나 최근 리튬 이온 전지의 발화 사건이 사회문제로 대두되면서 전지의 고도화 및 안정성 확보에 관한 기술의 수요가 커지고 있다. 리튬메탈은 기존 리튬 이온 전지의 상용화 음극 소재로 사용되고 있는 흑연의 이론 용량 372 mAh/g의 10배 이상인 3860 mAh/g의 높은 이론 용량과 낮은 환원전위(-3.04 V(vs. SHE))를 갖고 있어 전지의 경량화 및 대용량화에 필수적인 소재이다.

- [3] 그러나, 상기 리튬메탈은 아래와 같은 문제점이 있다.

- [4] 전지의 고도화 및 경량화에 대한 기술 수요가 증가함에 따라 차세대 음극 소재로 리튬메탈의 사용이 필수적이나, 메탈표면을 열역학적으로 안정화하기 위해 특정 영역에서 리튬이온의 퇴적이 집중되고, 이로 인해 리튬 덴드라이트(dendrite)가 형성되는 한계점이 있다.

- [5] 이에 따라, 리튬메탈의 덴드라이트 생성 억제를 통한 전해질과 음극의 계면 안정성을 리튬 이차전지에 부여하는 전해질의 개발이 필요한 실정이다. 전지의 고도화 및 경량화에 대한 기술 수요가 증가함에 따라 차세대 음극 소재로 리튬메탈의 사용이 필수적이나, 메탈표면을 열역학적으로 안정화하기 위해 특정 영역에서 리튬이온의 퇴적이 집중되고, 이로 인해 리튬 덴드라이트(dendrite)가 형성되는 한계점이 있다.

- [6] 이에 따라, 리튬메탈의 덴드라이트 생성 억제를 통한 전해질과 음극의 계면 안정성을 리튬 이차전지에 부여하는 전해질의 개발이 필요한 실정이다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [7] 본 발명의 일 실시예에 따른 고유전을 쌍성이온 소재를 이용한 전해질 및 그 제조방법은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 쌍성이온 소재를 전해질 첨가제로 사용하여 충방전시에 발생하는 리튬 덴드라이트를 억제함에 따라 전해질과 음극 사이 계면에 안정성을 부여하여 리튬메탈을 전지의 음극재로 활용함과 동시에 전지의 고수명, 고출력 특성을 확보하고자 한다.

##### 과제 해결 수단

- [8] 일 실시예에 따르면, 음극으로 금속음극재를 활용하는 이차전지용 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질에 있어서, 유기 용매와 금속염을 포함하는 유기 전해질; 및 중량평균 분자량이 100 내지 60000 g/mol의 범위를 만족하고, 쌍성이온을 갖는 쌍성이온 화합물;로 이루어진 전해질 혼합물을 포함하는, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질이 제공될 수 있다.
- [9] 또한, 상기 전해질 혼합물은, 상기 유기 전해질 90 내지 99.5wt% 및 상기 쌍성이온 화합물 0.5 내지 10wt%로 이루어진, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질이 제공될 수 있다.
- [10] 또한, 상기 유기 전해질은, 상기 유기 용매에 상기 금속염이 1M 내지 4M 농도로 용해된 것인, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질이 제공될 수 있다.
- [11] 또한, 상기 쌍성이온 화합물은, 쌍성이온 단량체를 포함하는 제1 쌍성이온 화합물; 상기 쌍성이온 단량체로부터 유래되고, 개시제를 통해 중합된 제2 쌍성이온 화합물; 상기 쌍성이온 단량체로부터 유래되고, 가교제와 개시제를 통해 중합가교된 제3 쌍성이온 화합물; 및 양이온 단량체 및 음이온 단량체의 조합으로부터 유래되고, 개시제를 통해 중합된 제4 쌍성이온 화합물; 중 선택되는 적어도 하나의 화합물인, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질이 제공될 수 있다.
- [12] 또한, 상기 쌍성이온 단량체는, 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(MPC), 3-[[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylammonio] propionate, Sulfobetainemethacrylate로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질이 제공될 수 있다.
- [13] 또한, 상기 양이온 단량체는, METAC, AETMA 및 AMPTMA((3-Acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이고, 상기 음이온 단량체는, SPA, SPM(3-Sulfopropyl methacrylate) 및 AMPA로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질이 제공될 수 있다.
- [14] 또한, 상기 쌍성이온 화합물은, 상기 유기 용매보다 높은 유전상수값을 가지며, 상기 전해질 혼합물의 유전율을 증대시켜 전해질과 상기 금속음극재의 계면을 안정시키는, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질이 제공될 수 있다.
- [15] 또한, 상기 쌍성이온 화합물은, 상기 금속음극재 표면에 편극장(Polarized field)을 형성하여 금속이온의 편향적 퇴적으로 인한 금속 덴드라이트의 형성이 억제되도록 유도하는, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질이 제공될 수 있다.
- [16] 또한, 상기 유기 용매는, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate), 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate), 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate), 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate), 에틸 메틸 카보네이트(Ethyl Methyl carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질을 포함하는, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질이 제공될 수 있다.
- [17] 또한, 상기 금속염은, 과염소산 리튬(LiClO<sub>4</sub>), 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, LiTFSI), 리튬 테트라플루오로붕소산염 (LiBF<sub>4</sub>), 육불화

인산리튬(LiPF<sub>6</sub>), 삼불화메탄설폰산 리튬(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 리튬 비스-퍼플루오로에틸 설폰아미드(Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N), 리튬 티오시아네이트(LiSCN), 리튬 트리플레이트(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 리튬 테트라플루오로알루미늄에이트(LiAlF<sub>4</sub>), 리튬 비스(옥살레이트)보레이트(LiBOB), 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(LIODFB), 리튬디플루오로(옥살레이트)보레이트(LiDFOB), 리튬비스(플루오로술폰아미드)이미드(LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>, LiFSI) 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 리튬염인, 고유전율 쌍성 이온 소재를 이용한 전해질이 제공될 수 있다.

[18] 또한, 상기 가교제는, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Poly(ethyleneglycol) diacrylate) 및 트라이메틸올프로페인 트리아크릴레이트(Trimetylopropane troacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질을 포함하고, 상기 개시제는, 과황산암모늄(Ammonium persulfate), 2,2'-Azobisisobutyronitrile, Photoinitiator 184, Photoinitiator 2959로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질을 포함하는, 고유전율 쌍성 이온 소재를 이용한 전해질이 제공될 수 있다.

[19] 일 실시예에 따르면, 음극으로 금속음극재를 활용하는 이차전지용 고유전율 쌍성 이온 소재를 이용한 전해질의 제조방법에 있어서, 유기 용매와 금속염을 포함하는 유기 전해질을 준비하는 제1 단계; 및 준비된 유기 전해질에 중량평균 분자량이 100 내지 60000 g/mol의 범위를 만족하고, 쌍성 이온을 갖는 쌍성 이온 화합물을 혼합하여 이루어진 전해질 혼합물을 제조하는 제2 단계;를 포함하는, 고유전율 쌍성 이온 소재를 이용한 전해질의 제조방법이 제공될 수 있다.

[20] 일 실시예에 따르면, 양극; 금속음극재를 포함하는 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치되고, 제1 항 내지 제8 항 중 어느 한항의 고유전율 쌍성 이온 소재를 이용한 전해질; 및 상기 고유전율 쌍성 이온 소재를 이용한 전해질 상에 위치한 분리막;을 포함하는, 이차전지가 제공될 수 있다.

### 발명의 효과

[21] 본 발명의 일 실시예에 따른 고유전율 쌍성 이온 소재를 이용한 전해질 및 그 제조방법은 쌍성 이온 소재를 전해질 첨가제로 사용하여 충방전시에 발생하는 리튬 덴드라이트를 억제함에 따라 전해질과 음극 사이 계면에 안정성을 부여하여 리튬메탈을 전지의 음극재로 활용함과 동시에 전지의 고수명, 고출력 특성을 확보할 수 있는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

[22] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 고유전율 쌍성 이온 소재를 설명하기 위한 도면이다.

[23] 도 2는 본 발명의 실시예들에 따른 고유전율 쌍성 이온 소재를 이용한 전해질의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[24] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전해질의 유전상수 값을 나타내는 도표이다.

- [25] 도 4는 실시예 2 및 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀에 있어서 충방전 후의 리튬메탈 표면의 형상을 나타낸 도면이다.
- [26] 도 5는 실시예 2 및 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀에 있어서 정전류 측정으로부터 얻은 충방전 곡선을 나타낸 도면이다.
- [27] 도 6은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀에 있어서 정전류 측정으로부터 얻은 충방전 곡선을 구간별로 나누어 곡선의 평평도를 나타낸 도면이다.
- [28] 도 7은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 충방전 후에 리튬메탈 표면 조성을 에너지 분산형 분광기로 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [29] 도 8은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 충방전 후에 리튬메탈 표면 조성을 X선 광전자 분광기로 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [30] 도 9는 실시예 3 및 비교예 3에 따른 리튬 이차전지 코인셀의 정전류 충방전 평가 결과이다.

### 발명의 실시를 위한 형태

- [31] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.
- [32] 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 수정 및 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예의 설명을 통해 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 첨부된 도면에서 구성 요소들은 설명의 편의를 위하여 그 크기를 실제보다 확대하여 도시한 것이며, 각 구성 요소의 비율은 과장되거나 축소될 수 있다.
- [33] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 또한 본명세서에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 통상적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [34] 본 명세서에서 어떤 층이 다른 층 '상(上)'에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 층 상면에 직접 형성되거나 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다. 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 영역, 층 등을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 영역, 층이 이같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 소정 영역 또는 층을 다른 영역 또는 층과 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시예에서 제1 부분으로 언급된 부분이 다른 실시예에서는 제2 부분으로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 실시

에는 그것의 상보적인 실시예도 포함한다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.

- [35] 본 발명의 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질은 전해질의 유전율을 높여 전해질과 금속음극재의 계면을 안정화할 수 있도록 설계되었다.
- [36] 구체적으로, 본 발명에서는 전해질에 쌍성이온 소재를 전해질 첨가제로 첨가하도록 함으로써, 편극장 형성을 통한 금속음극재 표면의 덴드라이트 성장을 효과적으로 억제할 수 있는 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질을 확보하였다.
- [37]
- [38] 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질
- [39] 도 1은 본 발명의 실시예들에 따른 고유전율 쌍성이온 소재를 설명하기 위한 도면이다.
- [40] 도 1a)는 고유전율 쌍성이온 소재의 제조공정을 설명하기 위한 도면이고, 도 1b)는 고유전율 쌍성이온 소재를 포함하는 코인 셀을 설명하기 위한 도면이다.
- [41] 도 1a)를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 음극으로 금속음극재를 활용하는 이차전지용 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질은 유기 용매와 금속염을 포함하는 유기 전해질 및 중량평균 분자량이 100 내지 60000 g/mol의 범위를 만족하고, 쌍성이온을 갖는 쌍성이온 화합물로 이루어진 전해질 혼합물을 포함한다.
- [42] 구체적으로, 본 발명은 음극으로 리튬메탈, 나트륨메탈, 칼륨메탈, 아연메탈, 알루미늄메탈, 및 마그네슘메탈을 각각 활용하는 리튬 이차전지, 나트륨 이차전지, 칼륨 이차전지, 아연 이차전지, 알루미늄 이차전지 및 마그네슘 이차전지에 활용할 수 있는 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질인 것일 수 있으며, 더 구체적으로, 음극으로 리튬메탈을 활용하는 리튬 이차전지용 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질인 것이 바람직하다.
- [43] 아울러, 상기 유기 전해질 90 내지 99.5wt% 및 상기 쌍성이온 화합물 0.5 내지 10wt%로 이루어질 수 있다.
- [44] 여기서, 상기 유기 전해질은 상기 유기 용매에 상기 금속염이 1M 내지 4M의 농도로 용해된 것일 수 있다.
- [45] 본 발명의 바람직한 구현예에 의하면, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질은 쌍성이온 화합물을 포함하는 전해질, 즉, 액체 전해질이고, 높은 유전상수 값을 가지는 것일 수 있으며, 상기 쌍성이온 화합물은 쌍성이온을 갖는 단량체 혹은 고분자일 수 있다.
- [46] 더 구체적으로, 상기 쌍성이온 화합물은 상기 쌍성이온을 갖는 단량체로부터 유래되거나 양이온 단량체 및 음이온 단량체로부터 유래되는 쌍성이온 고분자일 수 있다.
- [47] 또한, 상기 금속음극재는 리튬메탈, 나트륨메탈, 칼륨메탈, 아연메탈, 알루미늄메탈, 및 마그네슘메탈 등을 포함할 수 있으며, 리튬 이차전지와 차세대 이차전

지인 나트륨 이차전지, 칼륨 이차전지, 아연 이차전지, 알루미늄 이차전지 및 마그네슘 이차전지의 음극으로 활용되는 것일 수 있다.

[48] 이러한, 쌍성이온 화합물을 포함하는 전해질은 금속음극재의 표면에서의 금속 덴드라이트 성장 및 전해질과의 부반응을 억제할 수 있다.

[49] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속음극재는 리튬메탈인것이 바람직하며, 더 구체적으로 쌍성이온 화합물을 포함하는 전해질은 리튬메탈 표면에서의 리튬 덴드라이트 성장 및 전해질과의 부반응을 억제한다.

[50]

[51] **(1) 유기 용매와 금속염**

[52] 본 발명의 일 실시예에 따른 유기 용매는 구성요소 물질을 잘 용해시키고, 금속 음극재와의 반응성이 적은 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[53] 본 발명에 따른 유기 용매는 통상의 유기 용매, 구체적으로, 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate), 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate), 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate), 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate), 에틸 메틸 카보네이트(Ethyl Methyl carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.

[54] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속염은 이온 전도도 향상에 도움을 주는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 상기 금속음극재의 종류에 따라 달라질 수 있다.

[55] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 금속염은 통상의 리튬염, 구체적으로, 과염소산 리튬(LiClO<sub>4</sub>), 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드(Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, LiTFSI), 리튬 테트라플루오로붕소산염(LiBF<sub>4</sub>), 육불화인산리튬(LiPF<sub>6</sub>), 삼불화메탄설폰산 리튬(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 리튬 비스-퍼플루오로에틸설폰이미드(Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N), 리튬 티오시아네이트(LiSCN), 리튬 트리플레이트(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 리튬 테트라플루오로알루미늄에이트(LiAlF<sub>4</sub>), 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB), 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(LIODFB), 리튬디플루오로(옥살레이토)보레이트(LiDFOB), 리튬비스(플루오로술폰)이미드(LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>, LiFSI) 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 리튬염일 수 있다.

[56]

[57] **(2) 쌍성이온 화합물**

[58] 본 발명의 일 실시예에 따른 쌍성이온 화합물은 양이온 작용기 및 음이온 작용기를 모두 포함할 수 있는 화합물이라면 특별히 제한되지 않는다.

[59] 본 발명에 따른 쌍성이온 화합물은 통상의 단량체 또는 중합체를 포함하는 것으로, 구체적으로, 쌍성이온 단량체를 포함하는 제1 쌍성이온 화합물, 상기 쌍성이온 단량체로부터 유래되고 개시제를 통해 중합된 제2 쌍성이온 화합물, 상기 쌍성이온 단량체로부터 유래되고 가교제와 개시제를 통해 중합가교된 제3 쌍성이온 화합물, 및 양이온 단량체 및 음이온 단량체의 조합으로부터 유래되고 개시제를 통해 중합된 제4 쌍성이온 화합물 중 선택되는 적어도 하나의 화합물이다.

- [60] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 제1 쌍성이온 화합물은 중량평균 분자량이 100 내지 400 g/mol의 범위를 만족하고, 상기 제2 쌍성이온 화합물은 중량평균 분자량이 5000 내지 15000 g/mol의 범위를 만족하고, 상기 제3 쌍성이온 화합물은 중량평균 분자량이 30000 내지 60000 g/mol의 범위를 만족하고, 상기 제4 쌍성이온 화합물은 중량평균 분자량이 5000 내지 15000 g/mol의 범위를 만족할 수 있다.
- [61] 상기 쌍성이온 단량체는 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(MPC), 3-[[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylammonio] propionate, Sulfobetainemethacrylate로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질일 수 있으며, 종래의 쌍성이온을 갖는 물질보다 높은 유전상수값을 가질 수 있으며, 이에 따라, 전해질 첨가제로 이용하여 전해질의 유전율을 증대시킬 수 있다.
- [62] 아울러, 상기 양이온 단량체는 METAC, AETMA 및 AMPTMA((3-Acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이고, 상기 음이온 단량체는 SPA, SPM(3-Sulfopropyl methacrylate) 및 AMPA로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질일 수 있다.
- [63] 다시 말해, 상기 쌍성이온 화합물은 상기 유기 용매보다 높은 유전상수값을 가지며, 상기 전해질 혼합물의 유전율을 증대시켜 전해질과 상기 금속음극재의 계면을 안정화시킬 수 있다.
- [64] 이에 따라, 상기 쌍성이온 화합물은, 상기 금속음극재 표면에 편극장(Polarized field)를 형성하여 금속이온의 편향적 퇴적으로 인한 금속 덴드라이트의 형성이 억제되도록 유도하여, 계면 안정성을 음극으로 금속음극재를 활용하는 이차전지에 부여할 수 있다.
- [65] 더 구체적으로, 상기 편극장은 상대적으로 (-)극성을 가진 금속음극재 표면 상에 상기 쌍성이온 화합물에 포함된 양이온이 금속음극재 방향으로 배열되고, 음이온이 전해질 방향으로 배열되면서 형성될 수 있으며, 이러한 편극장의 형성은 금속이온의 이동을 균일하게 해줄 수 있다.
- [66] 이로써, 상기 쌍성이온 화합물은 상기 전해질 혼합물의 유전율을 증대시켜 전해질과 리튬메탈의 계면을 안정화시킬 수 있으며, 상기 리튬메탈 표면에 편극장(Polarized field)를 형성하여 리튬이온의 편향적 퇴적으로 인한 리튬 덴드라이트의 형성이 억제되도록 유도하여, 계면 안정성을 음극으로 리튬메탈을 활용하는 리튬 이차전지에 부여할 수 있다.
- [67] 한편, 앞서 설명한 바와 같이 상기 쌍성이온 화합물은 제1 쌍성이온 화합물, 제2 쌍성이온 화합물, 제3 쌍성이온 화합물 및 제4 쌍성이온 화합물 중 선택되는 적어도 하나의 화합물일 수 있으며, 여기서, 상기 제2 쌍성이온 화합물은 상기 쌍성이온 단량체 및 개시제가 혼합된 혼합물과 용매로 이루어진 제1 단량체 혼합액을 개시제의 종류에 따라 열처리 또는 UV 처리하여 형성될 수 있다.

- [68] 또한, 상기 제3 쌍성이온 화합물은 상기 쌍성이온 단량체, 가교제 및 개시제가 혼합된 혼합물과 용매로 이루어진 제2 단량체 혼합액을 개시제의 종류에 따라 열처리 또는 UV 처리하여 형성될 수 있다.
- [69] 더하여, 상기 제4 쌍성이온 화합물은 양이온 단량체, 음이온 단량체, 개시제가 혼합된 혼합물과 용매로 이루어진 제3 단량체 혼합액을 개시제의 종류에 따라 열처리 또는 UV 처리하여 형성될 수 있다.
- [70] 이 때, 상기 용매는 물인 것이 바람직하다.
- [71]
- [72] **(3) 가교제 및 개시제**
- [73] 본 발명의 일 실시예에 따른 가교제는 통상의 가교제, 예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Poly(ethyleneglycol) diacrylate) 및 트라이메틸올프로페인 트리아크릴레이트(Trimetylopropane troacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질을 포함할 수 있고 특정 가교제로 한정되지 않으나, 가교반응을 통해 얻어지는 가교구조의 기계적 물성이 우수하고, 내화학적 및 전기화학안정성이 우수한 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Poly(ethyleneglycol) diacrylate)인 것이 바람직하다.
- [74] 본 발명의 일 실시예에 따른 개시제는 중합반응 또는 가교반응을 개시할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.
- [75] 본 발명에 따른 개시제는 통상의 개시제, 예를 들어, 과황산암모늄(Ammonium persulfate), 2,2'-Azobisisobutyronitrile, Photoinitiator 184, Photoinitiator 2959로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질을 포함할 수 있고, 특정 개시제로 한정되지 않으나, 바람직하게는, 우수하게 가교반응을 개시할 수 있는 과황산암모늄(Ammonium persulfate)일 수 있다.
- [76]
- [77] **이차전지 코인 셀**
- [78] 도 1b)를 참조하면, 이차전지 코인 셀은 양극, 금속음극재를 포함하는 음극, 상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치되는 본 발명의 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질 및 상기 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질 상에 위치한 분리막을 포함한다.
- [79] 본 발명에 따른 양극 및 음극을 통상의 공지된 양극 및 음극일 수 있으며 특정 음극 및 양극으로 제한되지 않으나, 바람직하게는 음극은 금속음극재인 리튬메탈을 포함할 수 있다. 또한, 양극과 음극에 모두 메탈을 사용하는 대칭셀을 제조할 수 있고, 리튬메탈을 사용할 경우 이차전지 리튬 대칭셀에 해당한다.
- [80] 상기 양극과 음극은 본 발명의 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질 상에 배치될 수 있고, 즉, 본 발명에 따른 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질은 전해질 첨가제로써 쌍성이온 화합물을 포함함에 따라 리튬메탈 표면에 편극장을 형성하여 리튬이온의 이동을 균일하게 해주어 종래의 리튬이온의 편향된 퇴적을 막음으로 리튬 덴드라이트의 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.

[81]

[82] 고유전을 쌍성이온 소재를 이용한 전해질의 제조방법

[83] 도 2는 본 발명의 실시예들에 따른 고유전을 쌍성이온 소재를 이용한 전해질의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[84] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 고유전을 소재를 이용한 전해질 및 그 제조방법(S10)은, 유기 용매와 리튬염을 포함하는 유기 전해질을 준비하는 제1 단계(S100), 및 준비된 유기 전해질에 중량평균 분자량이 100 내지 60000 g/mol의 범위를 만족하고, 쌍성이온을 갖는 쌍성이온 화합물 혼합하여 이루어진 전해질 혼합물을 제조하는 제2 단계(S200)를 포함한다.

[85] 상기 S100 단계는, 유기 전해질 준비공정에 관한 것으로, 본 발명의 고유전을 쌍성이온 소재를 이용한 전해질을 제조하기에 앞서, 유기 용매와 리튬염을 혼합하여 유기 전해질을 준비하는 과정을 의미한다.

[86] 구체적으로, 상기 S100 단계에서, 상기 유기 용매에 상기 리튬염을 1M 내지 4M의 농도로 용해시켜 유기 전해질을 준비할 수 있다. 즉, 상기 유기 용매 1L에 상기 리튬염을 1M 내지 4M의 농도로 첨가한 것일 수 있다.

[87] 다음으로, 상기 S200 단계는 쌍성이온 화합물을 제조하고, 제조된 쌍성이온 화합물을 S100 단계에서 준비된 유기 전해질에 추가적으로 혼합하여 전해질의 전반적인 유전율을 증대시키도록 하는 공정이다.

[88] 구체적으로, 상기 S200 단계는 쌍성이온 화합물을 준비하는 준비단계; 및 준비된 유기 전해질과 준비된 쌍성이온 화합물을 혼합하여 교반하는 교반단계;를 포함할 수 있다.

[89] 상기 준비단계는, 상기 쌍성이온 화합물의 종류에 따라 그 준비공정이 달라질 수 있으며, 구체적으로, 상기 쌍성이온 화합물이 쌍성이온 단량체를 포함하는 제1 쌍성이온 화합물인 경우 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(MPC), 3-[[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylammonio] propionate, Sulfobetainemethacrylate로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인 제1 쌍성이온 화합물을 준비한다.

[90] 또한, 상기 준비단계에서, 상기 쌍성이온 화합물이 제2 쌍성이온 화합물인 경우 상기 쌍성이온 단량체 및 개시제가 혼합된 혼합물과 용매로 이루어진 제1 단량체 혼합액을 제조하고, 제조된 제1 단량체 혼합액을 기관 상에 캐스팅한 후, 상기 개시제의 종류에 따라 열처리 또는 UV 처리를 통해 경화시켜 제2 쌍성이온 화합물을 준비한다.

[91] 또한, 상기 준비단계에서, 상기 쌍성이온 화합물이 제3 쌍성이온 화합물인 경우 상기 쌍성이온 단량체, 가교제 및 개시제가 혼합된 혼합물과 용매로 이루어진 제2 단량체 혼합액을 제조하고, 제조된 제2 단량체 혼합액을 기관 상에 캐스팅한 후, 상기 개시제의 종류에 따라 열처리 또는 UV 처리를 통해 경화시켜 제3 쌍성이온 화합물을 준비한다.

- [92] 또한, 상기 준비단계에서, 상기 쌍성이온 화합물이 제4 쌍성이온 화합물인 경우 양이온 단량체, 음이온 단량체, 개시제가 혼합된 혼합물과 용매로 이루어진 제3 단량체 혼합액을 제조하고, 제조된 제3 단량체 혼합액을 기판 상에 캐스팅한 후, 상기 개시제의 종류에 따라 열처리 또는 UV 처리를 통해 경화시켜 제4 쌍성이온 화합물을 준비한다.
- [93] 다음으로, 상기 교반단계에서 교반공정은 S100 단계에서 준비된 유기 전해질과 상기 제1 쌍성이온 화합물, 상기 제2 쌍성이온 화합물, 상기 제3 쌍성이온 화합물 및 상기 제4 쌍성이온 화합물 중 선택되는 적어도 하나의 화합물인 준비된 쌍성이온 화합물을 혼합하고, 실온(room temperature) 분위기에서 1~3시간동안 300rpm의 속도로 교반하여 전해질 혼합물을 제조하는 공정일 수 있다.
- [94] 또한, 상기 교반단계에서, 상기 전해질 혼합물은 상기 유기 전해질 90 내지 99.5wt% 및 상기 쌍성이온 화합물 0.5 내지 10wt%로 이루어지도록 제조될 수 있다.
- [95]
- [96] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시에 불과하며, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [97]
- [98] 실시예 1: 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질의 제조
- [99] 먼저, 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트를 1:1 부피비로 혼합하여 유기 용매를 준비하고, 준비된 유기 용매에 리튬염인 육불화인산리튬을 1M의 농도로 용해시켜 유기 전해질을 준비하였다.
- [100] 다음으로, 준비된 유기 전해질 987.5g과 제1 쌍성이온화합물인 쌍성이온 단량체 Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(MPC) 12.5g을 혼합하고, 실온(room temperature) 분위기에서 1~3시간동안 300rpm의 속도로 교반하여, 전해질 혼합물을 제조함으로써, 유기 전해질 98.75wt% 및 쌍성이온 화합물 1.25wt%로 이루어진 전해질 혼합물을 포함하는 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질을 제조하였다(실시예 1).
- [101]
- [102] 실시예 2: 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질을 포함하는 이차전지 리튬 메탈 대칭셀의 제조
- [103] 상기 실시예 1의 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질을 사용하고, 리튬메탈을 음극뿐만 아니라 양극으로도 사용하고, 분리막으로 폴리에틸렌 분리막을 사용하여 이차전지 리튬메탈 대칭셀을 제조하였다(실시예2).
- [104]
- [105] 실시예 3: 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질을 포함하는 리튬 이차전지 코인 셀의 제조

[106] 상기 실시예 1의 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질을 사용하고, 리튬메탈을 음극으로 사용하고, 양극활물질을 포함하는 양극을 사용하고, 분리막으로 폴리에틸렌 분리막을 사용하여 리튬 이차전지 코인 셀을 제조하였다(실시예 3).

[107]

[108] **비교예 1: 유기 전해질의 제조**

[109] 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트를 1:1 부피비로 혼합하여 유기 용매를 준비하고, 준비된 유기 용매에 리튬염인 육불화인산리튬을 1M의 농도로 용해시켜 유기 전해질을 준비하였다(비교예 1).

[110]

[111] **비교예 2: 유기 전해질을 포함하는 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 제조**

[112] 상기 비교예 1의 유기 전해질을 사용하고, 리튬메탈을 음극뿐만 아니라 양극으로도 사용하고, 분리막으로 폴리에틸렌 분리막을 사용하여 이차전지 리튬메탈 대칭셀을 제조하였다(비교예2).

[113]

[114] **비교예 3: 유기 전해질을 포함하는 리튬 이차전지 코인 셀의 제조**

[115] 상기 비교예 1의 유기 전해질을 사용하고, 리튬메탈을 음극으로 사용하고, 양극활물질을 포함하는 양극을 사용하고, 분리막으로 폴리에틸렌 분리막을 사용하여 리튬 이차전지 코인 셀을 제조하였다(비교예 3).

[116]

[117] **실험예 1: 전해질의 유전율 측정**

[118] 실시예 1과 비교예 1에 따라 제조한 전해질을 유전체 분광기를 이용하여 6개의 주파수에 대한 유전율을 측정하고 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[119] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 전해질의 유전상수 값을 나타내는 도표이다.

[120] 도 3a)는 비교예 1에 따른 전해질의 유전율 측정결과이고, 도 3b)는 실시예 1에 따른 전해질의 유전율 측정결과이다.

[121] 도 3에 도시된 바와 같이, 비교예 1에 따른 전해질의 유전상수 값보다 실시예 1에 따른 전해질의 유전상수 값이 매우 높게 측정되었으며 이는 일반 유기 전해질보다 쌍성이온 소재가 첨가된 전해질에서 높은 계면 전하의 분포를 의미하고, 이는 실시예 1에 따른 전해질 내에 존재하는 쌍성이온 소재가 계면에 강한 편극장을 형성하는 것으로 보인다.

[122]

[123] **실험예 2: 리튬메탈의 표면 형상 평가**

[124] 실시예 2와 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 충방전 시험을 5회 진행하고, 음극인 리튬메탈의 표면 형상을 주사 전자 현미경으로 관찰하고 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[125] 도 4는 실시예 2 및 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀에 있어서 충방전 후의 리튬메탈 표면의 형상을 나타낸 도면이다.

- [126] 도 4a)는 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 전해질/리튬메탈 계면에서 리튬이온의 움직임을 나타낸 도면이고, 도 4b)는 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 리튬메탈 표면 형상을 나타낸 도면이고, 도 4c)는 실시예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 전해질/리튬메탈 계면에서 리튬이온의 움직임을 나타낸 도면이고, 도 4d)는 실시예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 리튬메탈 표면 형상을 나타낸 도면이다.
- [127] 도 4a) 및 도 4b)를 참조하면, 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 리튬메탈 표면 형상은 리튬이온의 불균일한 이동으로 인해 편향적인 퇴적이 발생함에 따라 표면이 고르지 못하고 나무 줄기와 같은 리튬 덴드라이트가 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [128] 반면에, 도 4c) 및 도 4d)를 참조하면, 실시예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 리튬메탈 표면 형상은 리튬이온의 균일한 이동으로 인해 편향적인 퇴적이 발생하지 않음에 따라 원형 모양의 리튬이 균일하게 생성된 것을 확인하였다.
- [129]
- [130] **실험예 3: 리튬 대칭셀의 정전류 충방전 평가**
- [131] 실시예 2와 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 충방전 시험을 150회 진행하고 이에 대한 정전류 충방전 곡선을 도 5와 도 6에 나타내었다.
- [132] 도 5는 실시예 2 및 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀에 있어서 정전류 측정으로부터 얻은 충방전 곡선을 나타낸 도면이다.
- [133] 도 5a)는 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 충방전 곡선이고, 도 5b)는 실시예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 충방전 곡선이다.
- [134] 도 6은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀에 있어서 정전류 측정으로부터 얻은 충방전 곡선을 구간별로 나누어 곡선의 평평도를 나타낸 도면이다.
- [135] 도 6a)는 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 10~20시간 사이의 충방전 곡선 및 곡선의 평평도를 나타낸 도면이고, 도 6b)는 실시예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 10~20시간 사이의 충방전 곡선 및 곡선의 평평도를 나타낸 도면이고, 도 6c)는 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 60~70시간 사이의 충방전 곡선 및 곡선의 평평도를 나타낸 도면이고, 도 6d)는 실시예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 60~70시간 사이의 충방전 곡선 및 곡선의 평평도를 나타낸 도면이고, 도 6e)는 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 120~130시간 사이의 충방전 곡선 및 곡선의 평평도를 나타낸 도면이고, 도 6f)는 실시예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 120~130시간 사이의 충방전 곡선 및 곡선의 평평도를 나타낸 도면이고, 도 6g)는 실시예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 190~200시간 사이의 충방전 곡선 및 곡선의 평평도를 나타낸 도면이다.
- [136] 도 5에 도시된 바와 같이, 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀은 약 80시간 후에 전압 분극의 급격한 상승이 나타났고, 이는 리튬메탈 표면의 덴드라이트

성장으로 인해 형성된 데드 리튬으로부터 생기는 현상이고, 전압 분극이 급격히 떨어지는 구간도 나타나는데 이는 극심한 덴드라이트의 성장으로 양극과 음극의 리튬메탈이 직접 연결이 되었음을 나타낸다.

[137] 반면에, 실시예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀은 300시간의 충방전 동안 전압 분극의 급격한 상승 및 하락이 나타나지 않았고, 이는 리튬메탈 표면의 덴드라이트 성장을 크게 억제하였음을 나타낸다.

[138] 도 6에 있어서, 상기 평평도는 한 충전 혹은 방전 곡선 내의 전압 최대값과 구덩이 부분의 최소값의 차이를 나타낸다.

[139] 도 6a), 도 6c) 및 도 6e)에 도시된 바와 같이, 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 10~20시간 사이의 충방전 구간 내 곡선에서 계산된 평평도 60.7 mV를 기준으로, 60~70시간 사이의 충방전 구간 내 곡선에서 계산된 평평도는 약 33.3% 감소했으며, 도 5을 참고하였을 때, 약 80시간 후에 셀의 기능이 급격히 퇴화되었던 것과 같이 120~130 시간 사이의 충방전 구간 내 곡선의 개형이 완전히 망가진 것을 확인하였다.

[140] 도 6b)에 도시된 바와 같이, 실시예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 10~20시간 사이의 충방전 구간 내 곡선에서 계산된 평평도는 14.8 mV로 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 60.7 mV보다 매우 낮은 수치를 나타내며, 이는 전해질 내 쌍성이온 소재로부터 형성된 계면의 강한 편극장이 리튬 이온 전속을 균일하게 한 것으로 판단된다.

[141] 도 6d), 도 6f) 및 도 6g)에 도시된 바와 같이, 도 6b)에서 계산된 평평도를 기준으로 60~70시간 사이의 충방전 구간 내 곡선에서 계산된 평평도는 약 8.8% 감소했으며, 120~130 시간 사이의 충방전 구간 내 곡선에서 계산된 평평도는 약 2.8% 감소했고 190~200 시간 사이의 충방전 구간에서 계산된 평평도는 약 10.9% 감소했으며, 이는 전해질 내 쌍성이온 소재로부터 형성된 계면의 강한 편극장이 리튬 이온 전속을 균일하게 하여, 리튬메탈 대칭셀의 수명특성을 크게 향상시켰음을 나타낸다.

[142]

[143] **실험예 4: 리튬메탈의 표면 조성 평가**

[144] 실시예 2와 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 충방전 시험을 5회 진행하고, 음극인 리튬메탈의 표면 조성을 에너지 분산형 분광기와 X선 광전자 분광기를 기반으로 관찰한 결과를 도 7과 도 8에 나타내었다.

[145] 도 7은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 충방전 후에 리튬메탈 표면 조성을 에너지 분산형 분광기로 분석한 결과를 나타낸 도면이다.

[146] 도 7a)는 비교예 2에 따른 리튬메탈 표면의 원소 분석의 위치를 나타낸 도면이고, 도 7b)는 실시예 2에 따른 리튬메탈 표면의 원소 분석의 위치를 나타낸 도면이고, 도 7c)는 비교예 2에 따른 리튬메탈 표면 조성 수치를 나타낸 도면이고, 도 7d)는 실시예 2에 따른 리튬메탈 표면 조성 수치를 나타낸 도면이다.

- [147] 도 8은 실시예 2 및 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 충방전 후에 리튬메탈 표면 조성을 X선 광전자 분광기로 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [148] 도 8a)는 비교예 2에 따른 리튬메탈 표면 조성을 나타낸 도면이고, 도 8b)는 실시예 2에 따른 리튬메탈 표면 조성을 나타낸 도면이다.
- [149] 도 7에 도시된 바와 같이, 실시예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 리튬메탈 표면 조성 정보와 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 리튬메탈 표면 조성 정보는 큰 차이를 보이지 않고, 특히 질소 원소의 비율이 실시예 2에 따른 리튬메탈에서는 약 6%, 비교예 2에 따른 리튬메탈에서는 약 3%로, 이는 충방전을 돌리기 전 리튬메탈의 질소 원소 수치인 7%보다 낮은 수치를 나타낸다.
- [150] 따라서, 실시예 2에 따른 리튬메탈의 낮은 질소 원소 비율은 전해질 내에 질소 원자를 포함하는 쌍성이온 MPC가 충방전 과정에서 분해되지 않았음을 나타낸다.
- [151] 도 8에 도시된 바와 같이, 비교예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 충방전 후에 리튬메탈 표면 조성을 분석한 결과 리튬메탈 표면의 질소 1s 피크가 검출되지 않았고, 이는 전해질 내 질소 원자가 존재하지 않으므로 당연히 질소 1s 피크가 나타나지 않는 것을 확인하였으며, 실시예 2에 따른 이차전지 리튬메탈 대칭셀의 충방전 후에 리튬메탈 표면 조성을 분석한 결과, 전해질 내 질소 원자를 포함하는 쌍성이온 MPC이 충방전 과정에서 분해되지 않음에 따라 질소 1s 피크가 나타난 것으로 판단된다.
- [152]
- [153] **실�험예 5: 코인셀의 정전류 충방전 평가**
- [154] 실시예 3와 비교예 3에 따른 리튬 이차전지 코인셀의 충방전 시험을 189회 진행하고, 이에 대한 율속 특성 및 수명 특성 결과를 도 9에 나타내었다.
- [155] 코인셀의 정전류 충방전 평가는, 정전류 측정을 기반으로 전류를  $1C = 200 \text{ mA/g}$ 을 기준으로 설정하였고, 율속 시험을 위해  $0.1C$ ,  $0.2C$ ,  $0.5C$ ,  $1C$ ,  $2C$ ,  $5C$ 의 전류에서 각각 5회 충방전을 진행하였고, 이 후에 수명 시험을 위해  $1C$ 로 충방전을 진행하였다.
- [156] 도 9는 실시예 3 및 비교예 3에 따른 리튬 이차전지 코인셀의 정전류 충방전 평가 결과이다.
- [157] 도 9a)는 비교예 3에 따른 리튬 이차전지 코인셀의 정전류 충방전 평가 결과이고, 도 9b)는 실시예 3에 따른 리튬 이차전지 코인셀의 정전류 충방전 평가 결과이다.
- [158] 도 9에 도시된 바와 같이, 비교예 3과 실시예 3에 따른 리튬 이차전지 코인셀의 초기  $0.1C$ 의 방전 용량의 차이가 거의 없으나 전류가  $5C$ 까지 상승함에 따라 비교예 3에 따른 코인셀의 방전용량은 약  $55 \text{ mAh/g}$ 이지만 실시예 3에 따른 코인셀의 방전용량은 약  $135 \text{ mAh/g}$ 이고, 이는 전류가 증가함에 따라 비교예 3에 따른 코인셀의 리튬메탈 표면에 리튬 덴드라이트로부터 형성된 상당량의 데드 리튬으로 인하여 리튬 이차전지 코인셀의 이온 이동 저항이 커졌음을 알 수 있다.

- [159] 반면, 실시예 3에 따른 코인셀의 리튬메탈 표면에 전해질 내 존재하는 쌍성이온 소재인 MPC가 리튬메탈/전해질 계면에 편극장을 형성하여 균일한 리튬 이온 선속을 유도되므로 리튬 덴드라이트를 크게 억제했음을 나타낸다.
- [160] 또한, 율속 시험 이후의 1C의 전류에서 진행한 수명 시험에서 비교예 3에 따른 리튬 이차전지 코인셀의 방전용량은 급격히 떨어지는 반면 실시예 3에 따른 리튬 이차전지 코인셀의 방전용량은 잘 유지하는 것으로 보아, 이는 전해질 내 존재하는 쌍성이온 소재인 MPC가 리튬메탈/전해질 계면에 편극장을 형성하여 균일한 리튬 이온 선속을 유도해 전지의 수명 특성을 향상시켰음을 나타낸다.
- [161] 이상 본 발명의 실시예에 따른 금속산화물 투명기판 및 그 제조방법을 구체적인 실시 형태로서 설명하였으나, 이는 예시에 불과한 것으로서 본 발명은 이에 한정되지 않는 것이며, 본 명세서에 개시된 기초 사상에 따르는 최광의 범위를 갖는 것으로 해석되어야 한다. 당업자는 개시된 실시 형태들을 조합, 치환하여 적시되지 않은 실시 형태를 실시할 수 있으나, 이 역시 본 발명의 권리범위를 벗어나지 않는 것이다. 이외에도 당업자는 본 명세서에 기초하여 개시된 실시 형태를 용이하게 변경 또는 변형할 수 있으며, 이러한 변경 또는 변형도 본 발명의 권리범위에 속함은 명백하다.

## 청구범위

- [청구항 1] 음극으로 금속음극재를 활용하는 이차전지용 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질에 있어서,  
유기 용매와 금속염을 포함하는 유기 전해질; 및  
중량평균 분자량이 100 내지 60000 g/mol의 범위를 만족하고, 쌍성이온을 갖는 쌍성이온 화합물;로 이루어진 전해질 혼합물을 포함하는,  
고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,  
상기 전해질 혼합물은,  
상기 유기 전해질 90 내지 99.5wt% 및 상기 쌍성이온 화합물 0.5 내지 10wt%로 이루어진,  
고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질.
- [청구항 3] 제2 항에 있어서,  
상기 유기 전해질은,  
상기 유기 용매에 상기 금속염이 1M 내지 4M의 농도로 용해된 것인,  
고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질.
- [청구항 4] 제3 항에 있어서,  
상기 쌍성이온 화합물은,  
쌍성이온 단량체를 포함하는 제1 쌍성이온 화합물;  
상기 쌍성이온 단량체로부터 유래되고, 개시제를 통해 중합된 제2 쌍성이온 화합물;  
상기 쌍성이온 단량체로부터 유래되고, 가교제와 개시제를 통해 중합가교된 제3 쌍성이온 화합물; 및  
양이온 단량체 및 음이온 단량체의 조합으로부터 유래되고, 개시제를 통해 중합된 제4 쌍성이온 화합물; 중 선택되는 적어도 하나의 화합물인,  
고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질.
- [청구항 5] 제4 항에 있어서,  
상기 쌍성이온 단량체는,  
2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(MPC), 3-[[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylammonio] propionate, Sulfobetainemethacrylate로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인,  
고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질.
- [청구항 6] 제5 항에 있어서,  
상기 양이온 단량체는,  
METAC, AETMA 및 AMPTMA((3-Acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이고,

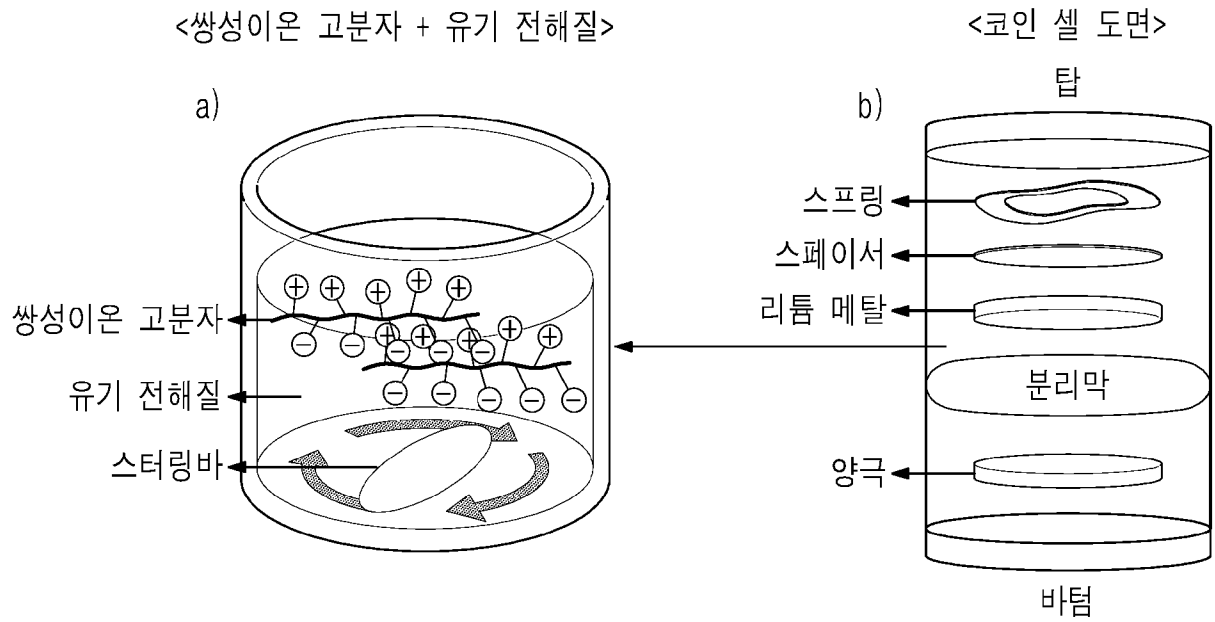
- 상기 음이온 단량체는,  
SPA, SPM(3-Sulfopropyl methacrylate) 및 AMPA로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인,  
고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질.
- [청구항 7] 제6 항에 있어서,  
상기 쌍성이온 화합물은,  
상기 유기 용매보다 높은 유전상수값을 가지며,  
상기 전해질 혼합물의 유전율을 증대시켜 전해질과 상기 금속음극재의 계면을 안정화시키는,  
고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질.
- [청구항 8] 제7 항에 있어서,  
상기 쌍성이온 화합물은,  
상기 금속음극재 표면에 편극장(Polarized field)를 형성하여 금속이온의 편향적 퇴적으로 인한 금속 덴드라이트의 형성이 억제되도록 유도하는,  
고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질.
- [청구항 9] 제8 항에 있어서,  
상기 유기 용매는,  
에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate), 디에틸 카보네이트(Diethyl carbonate), 프로필렌 카보네이트(Propylene carbonate), 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate), 에틸 메틸 카보네이트(Ethyl Methyl carbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질을 포함하는,  
고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질.
- [청구항 10] 제9 항에 있어서,  
상기 금속염은,  
과염소산 리튬(LiClO<sub>4</sub>), 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N, LiTFSI), 리튬 테트라플루오로붕소산염(LiBF<sub>4</sub>), 육불화인산리튬(LiPF<sub>6</sub>), 삼불화메탄설포산 리튬(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 리튬 비스-퍼플루오로에틸설포닐이미드(Li(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N), 리튬 티오시아네이트(LiSCN), 리튬 트리플레이트(LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), 리튬 테트라플루오로알루미늄네이트(LiAlF<sub>4</sub>), 리튬 비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB), 리튬 옥살릴디플루오로보레이트(LIODFB), 리튬디플루오로(옥살레이토)보레이트(LiDFOB), 리튬비스(플루오로술포닐)이미드(LiN(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub>, LiFSI) 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 리튬염인,  
고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질.
- [청구항 11] 제10 항에 있어서,  
상기 가교제는,

폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Poly(ethyleneglycol) diacrylate) 및 트라이메틸올프로페인 트리아크릴레이트(Trimetylopropane troacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질을 포함하고, 상기 개시제는, 과황산암모늄(Ammonium persulfate), 2,2'-Azobisisobutyronitrile, Photoinitiator 184, Photoinitiator 2959로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질을 포함하는, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질.

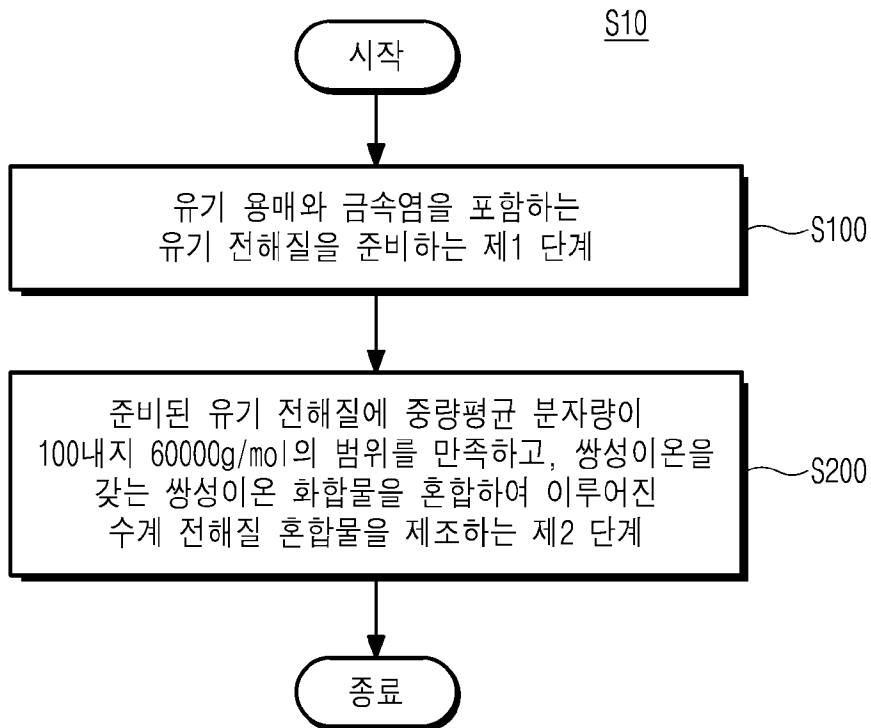
[청구항 12] 음극으로 금속음극재를 활용하는 이차전지용 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질의 제조방법에 있어서, 유기 용매와 금속염을 포함하는 유기 전해질을 준비하는 제1 단계; 및 준비된 유기 전해질에 중량평균 분자량이 100 내지 60000 g/mol의 범위를 만족하고 쌍성이온을 갖는 쌍성이온 화합물을 혼합하여 이루어진 전해질 혼합물을 제조하는 제2 단계;를 포함하는, 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질의 제조방법.

[청구항 13] 양극; 금속음극재를 포함하는 음극; 상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치되고, 제1 항 내지 제8 항 중 어느 한항의 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질; 및 상기 고유전율 쌍성이온 소재를 이용한 전해질 상에 위치한 분리막;을 포함하는, 이차전지.

[도1]



[도2]



[도3]

비교예1

a)

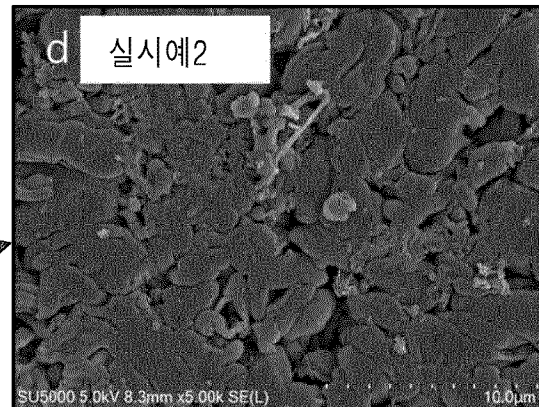
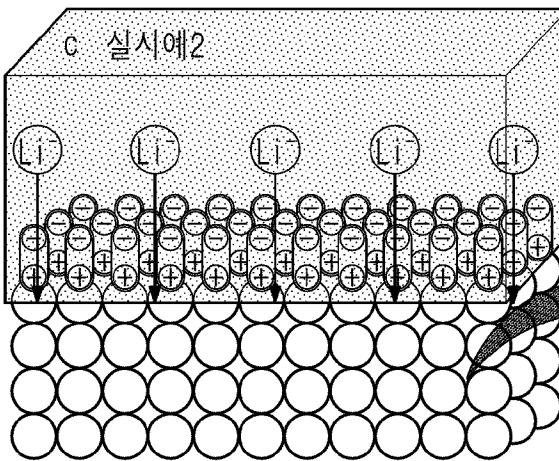
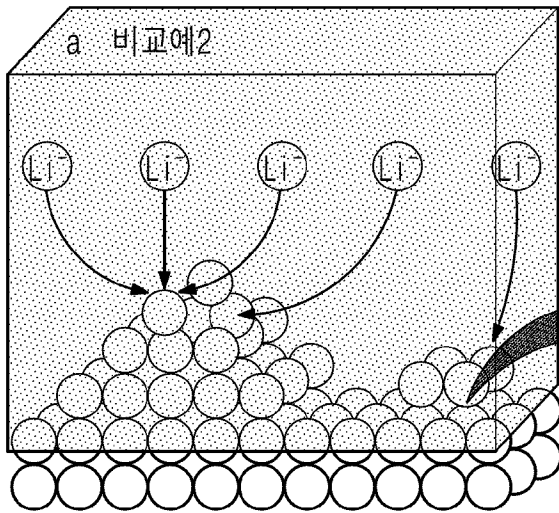
Frequency	LEVEL	온도	유전 상수	유전 손실(D)
20Hz	1V	25	9704201.3	0.3725
200Hz			4864457.8	0.4133
2KHz			1602090.2	1.1191
20KHz			33013.4	11.6665
200KHz			-16709.2	1.7121
2MHz			-1126.7	0.3087

실시에1

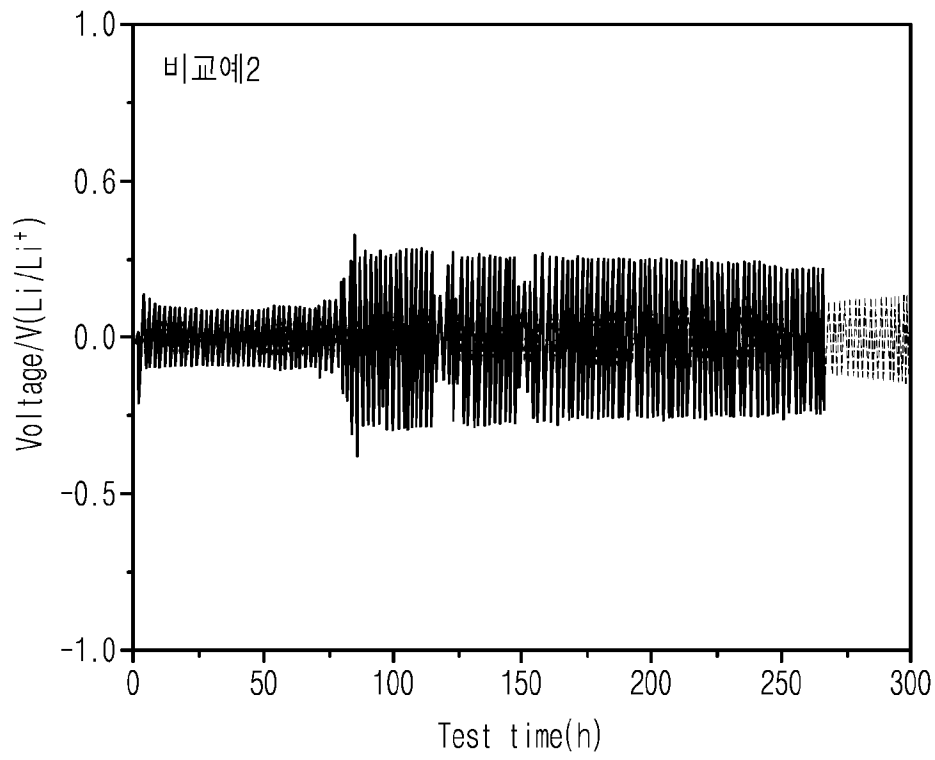
b)

Frequency	LEVEL	온도	유전 상수	유전 손실(D)
20Hz	1V	25	10911385.4	0.519
200Hz			5077375.2	0.4555
2KHz			1897541.6	0.9021
20KHz			67456.6	7.6102
200KHz			-25111.5	1.2629
2MHz			-1217.1	0.2448

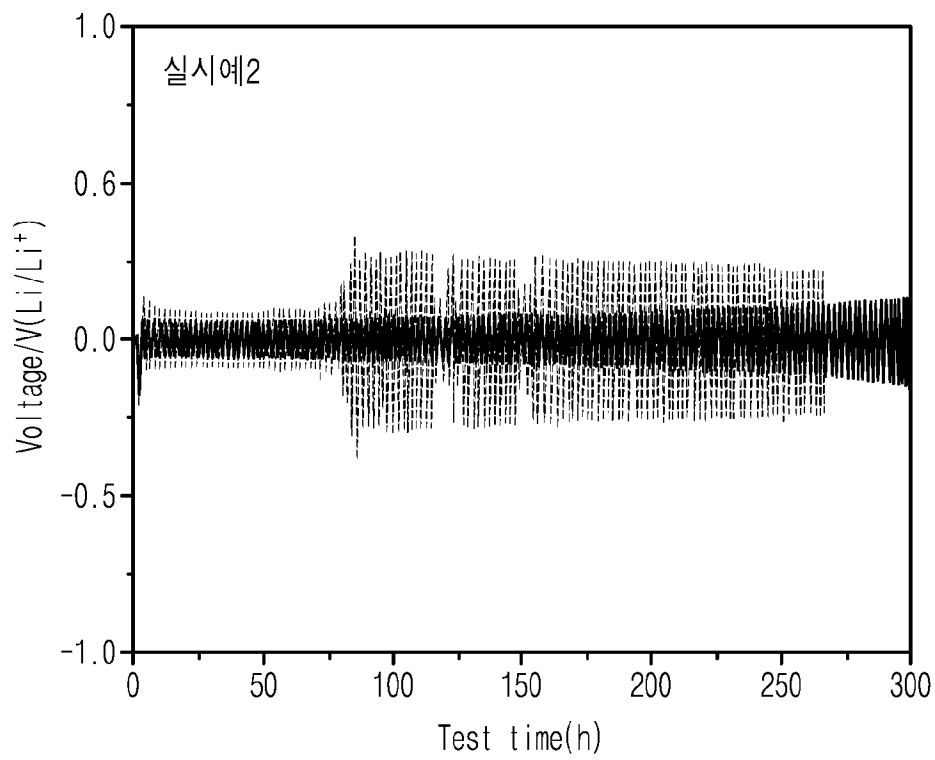
[도4]



[도5]

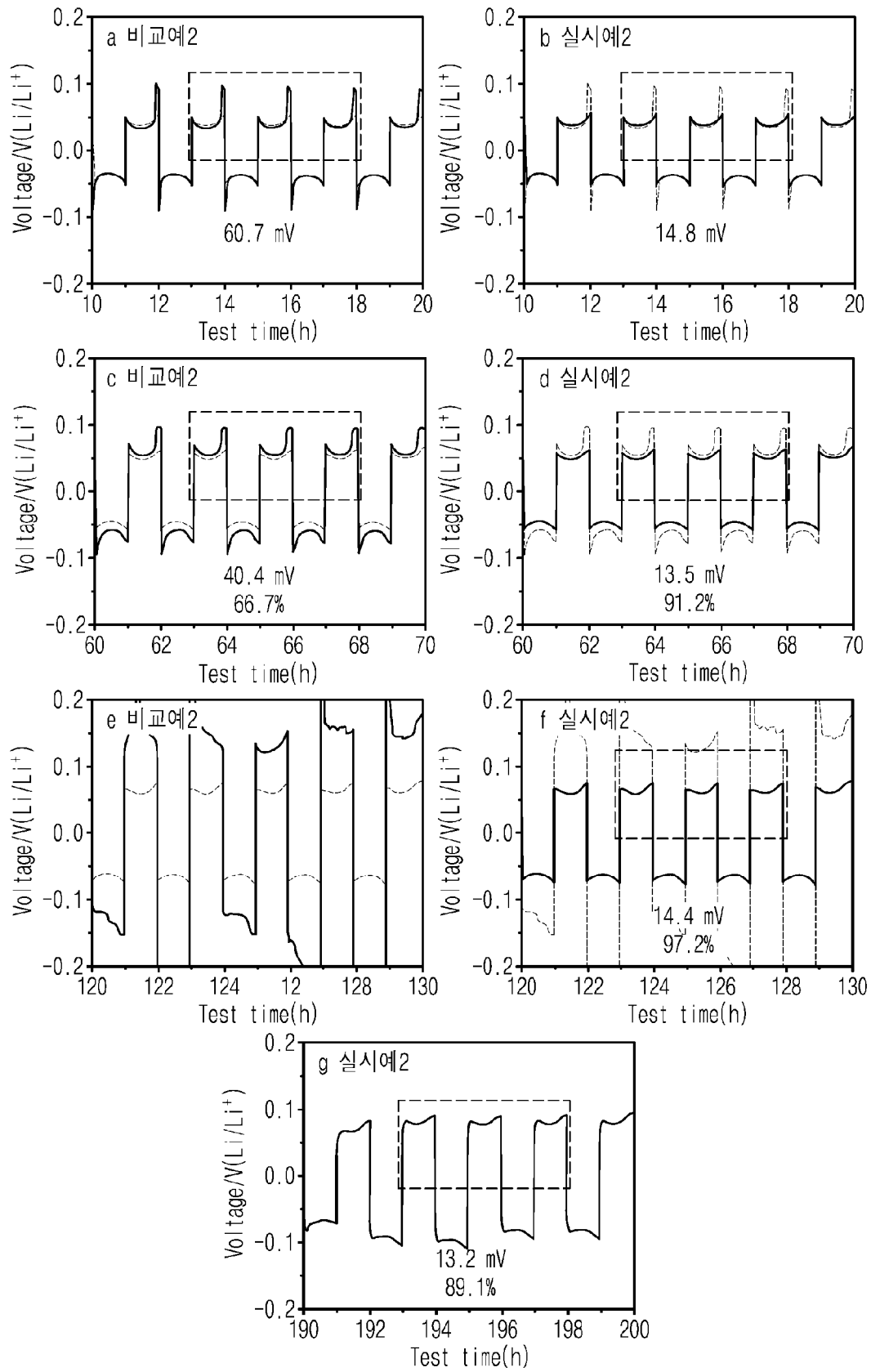


a)

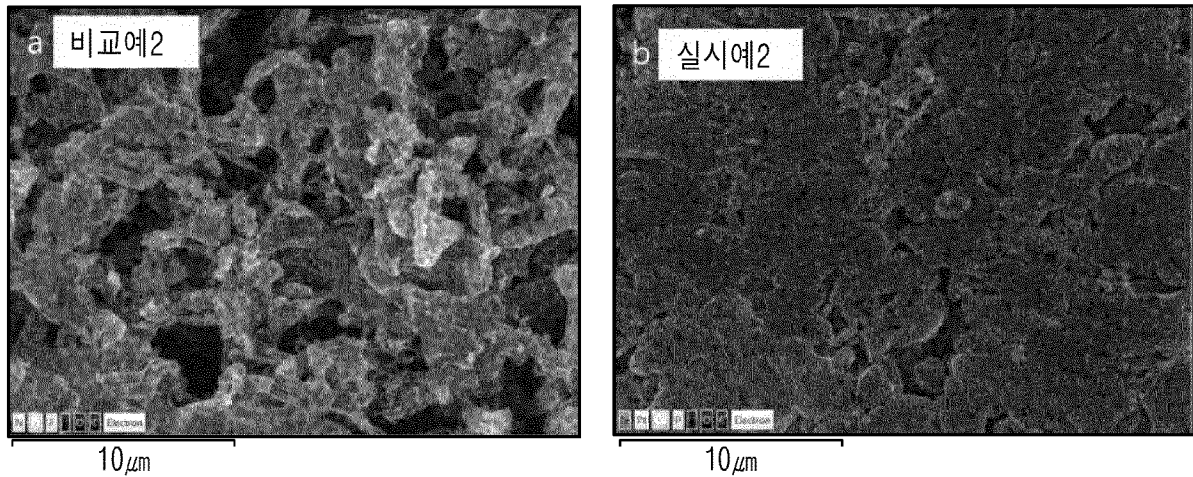


b)

[도6]



[도7]



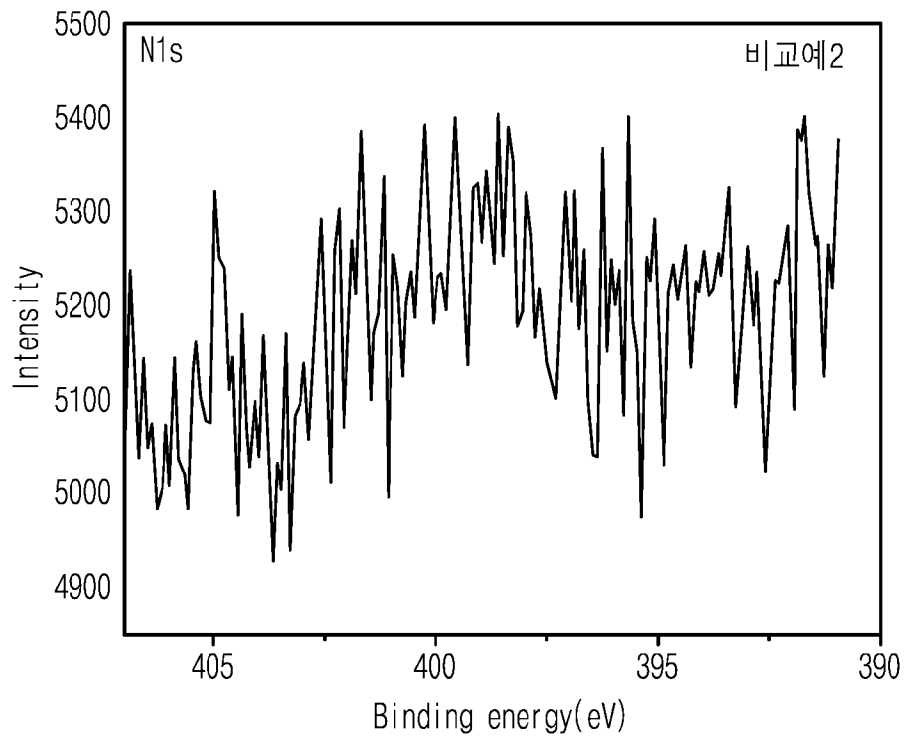
c 비교예2

Map Sum Spectrum										
Element	Signal Type	Line	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic%	Standard Name	Factory Standard	Standardization Data
C	EDS	K series	19.61	0.19609	20.33	0.19	29.02	C Vit	Yes	
N	EDS	K series	3.01	0.00536	20.33	0.16	0.96	BIN	Yes	
O	EDS	K series	173.11	0.58254	20.33	0.24	57.43	SiO2	Yes	
F	EDS	K series	28.89	0.05672	20.33	0.16	10.20	CaF2	Yes	
P	EDS	K series	8.91	0.04986	20.33	0.06	1.39	GaP	Yes	
Pt	EDS	M series	20.36	0.20357	11.45	0.21	1.01	Pt	Yes	
Total					100.00		100.00			

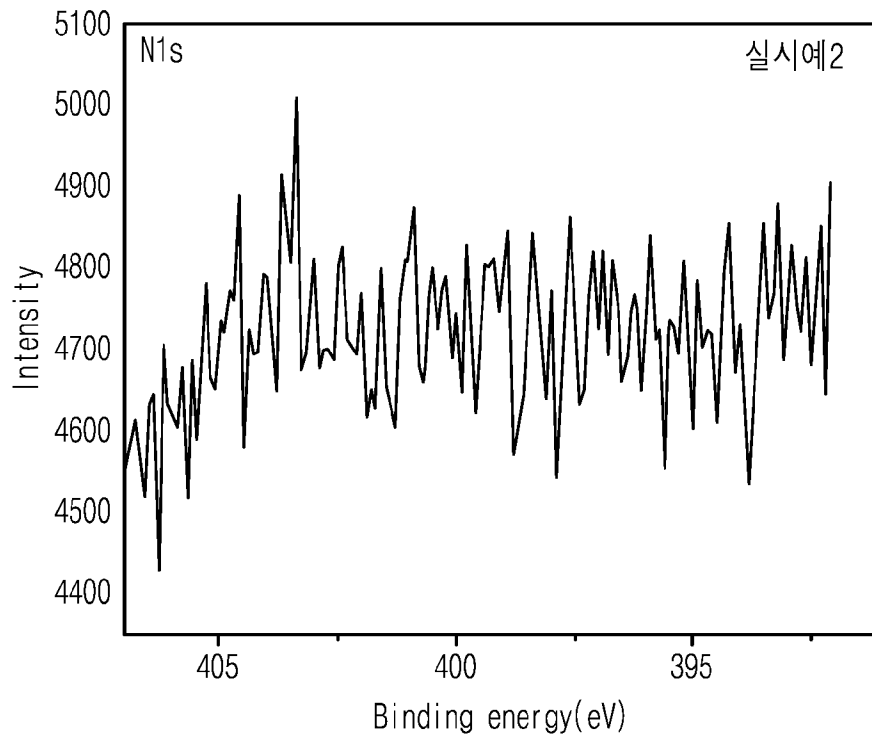
d 실시예2

Map Sum Spectrum										
Element	Signal Type	Line	Apparent Concentration	k Ratio	Wt%	Wt% Sigma	Atomic%	Standard Name	Factory Standard	Standardization Data
C	EDS	K series	10.16	0.10157	14.34	0.26	22.66	C Vit	Yes	
N	EDS	K series	6.24	0.01111	1.78	0.23	2.41	BIN	Yes	
O	EDS	K series	124.05	0.41746	46.26	0.32	54.87	SiO2	Yes	
F	EDS	K series	38.90	0.07638	16.19	0.24	16.17	CaF2	Yes	
P	EDS	K series	10.53	0.05888	3.51	0.10	2.15	GaP	Yes	
Cu	EDS	L series	0.00	0.00000	0.00	0.16	0.00	Cu	Yes	
Pt	EDS	M series	26.98	0.26976	17.92	0.32	1.74	Pt	Yes	
Total					100.00		100.00			

[도8]

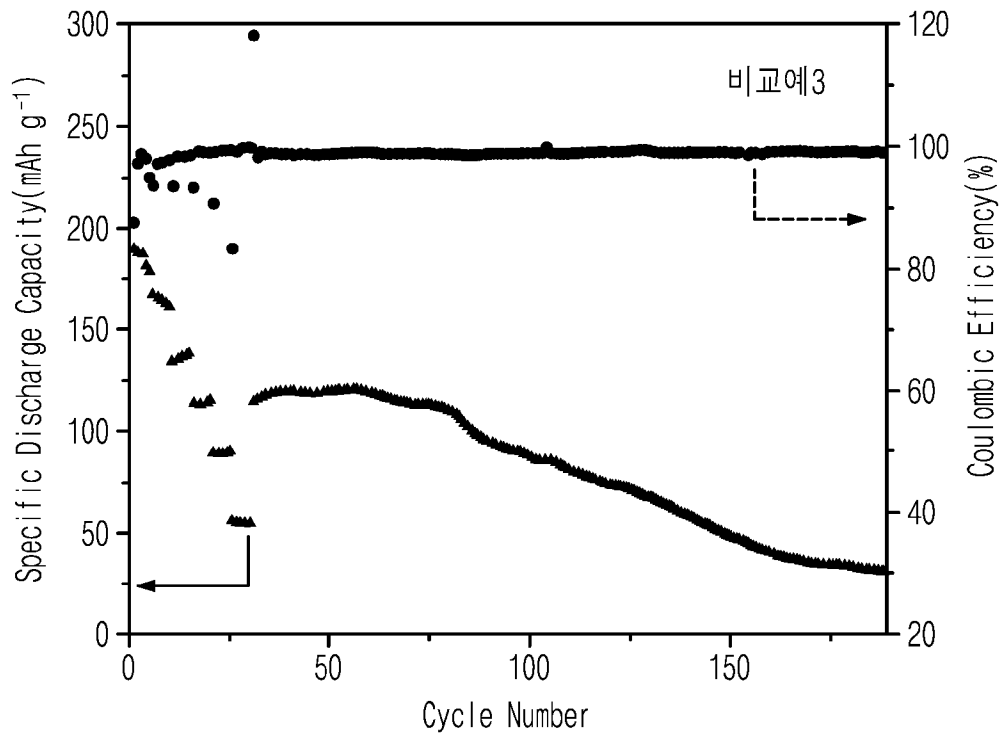


a)

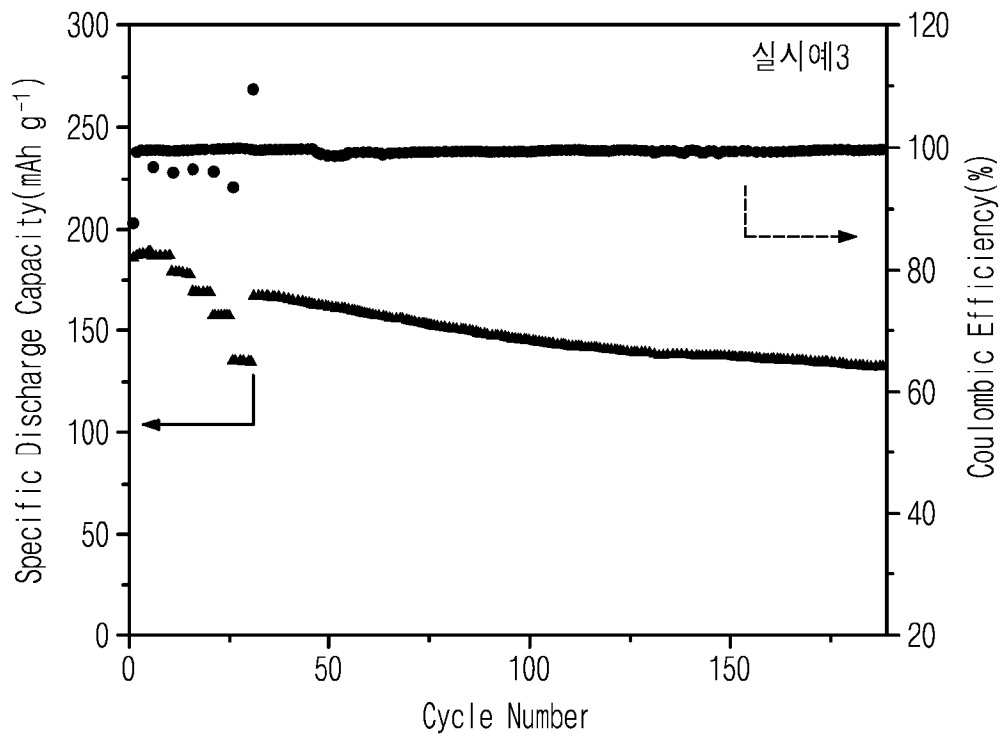


b)

[도9]



a)



b)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2024/011019****A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

**H01M 10/0565**(2010.01)i; **H01M 10/0567**(2010.01)i; **H01M 10/42**(2006.01)i; **H01M 10/0525**(2010.01)i;  
**H01M 4/134**(2010.01)i; **C08F 220/06**(2006.01)i; **C08F 222/10**(2006.01)i; **C08F 2/44**(2006.01)i; **C08K 5/11**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0565(2010.01); H01G 11/24(2013.01); H01G 11/30(2013.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 12/08(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above  
 Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 전해질(electrolyte), 유기 용매(organic solvent), 금속염(metal salt), 쌍성이온 화합물(zwitterionic compound)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0044136 A (LINTEC CORPORATION) 24 April 2017 (2017-04-24) See paragraphs [0167], [0206] and [0209]; example 10; and claims 1 and 7.	1-3,12-13
Y		4-11
Y	KR 10-2254908 B1 (INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION, YONSEI UNIVERSITY) 24 May 2021 (2021-05-24) See paragraphs [0018], [0042] and [0064]; and claim 1.	4-11
A	KR 10-2021-0074479 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY et al.) 22 June 2021 (2021-06-22) See entire document.	1-13
A	KR 10-2015-0050412 A (LG CHEM, LTD.) 08 May 2015 (2015-05-08) See entire document.	1-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 “D” document cited by the applicant in the international application  
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date  
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

**04 November 2024**

Date of mailing of the international search report

**04 November 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office  
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2024/011019**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2017-0044136	A	24 April 2017	CN	106575791	A	19 April 2017
				WO	2016-027788	A1	25 February 2016
-----							
KR	10-2254908	B1	24 May 2021	None			
-----							
KR	10-2021-0074479	A	22 June 2021	CN	112993394	A	18 June 2021
				US	11380936	B2	05 July 2022
				US	2021-0184256	A1	17 June 2021
-----							
KR	10-2015-0050412	A	08 May 2015	CN	104885289	A	02 September 2015
				CN	104885289	B	09 October 2018
				EP	3043405	A1	13 July 2016
				EP	3043405	A4	28 December 2016
				EP	3043405	B1	22 January 2020
				JP	2015-537352	A	24 December 2015
				JP	6094842	B2	15 March 2017
				KR	10-1840593	B1	20 March 2018
				KR	10-2017-0032260	A	22 March 2017
				US	11121404	B2	14 September 2021
				US	2016-0028110	A1	28 January 2016
-----							
				WO	2015-065004	A1	07 May 2015
-----							

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 10/0565(2010.01)i; H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 10/42(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i;</b> <b>H01M 4/134(2010.01)i; C08F 220/06(2006.01)i; C08F 222/10(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08K 5/11(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0565(2010.01); H01G 11/24(2013.01); H01G 11/30(2013.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 12/08(2006.01)		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전해질(electrolyte), 유기 용매(organic solvent), 금속염(metal salt), 쌍성이온 화합물(zwitterionic compound)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2017-0044136 A (린텍 가부시키가이샤) 2017.04.24 단락 [0167], [0206], [0209]; 실시예 10; 청구항 1, 7 참조.	1-3,12-13
Y		4-11
Y	KR 10-2254908 B1 (연세대학교 산학협력단) 2021.05.24 단락 [0018], [0042], [0064]; 청구항 1 참조.	4-11
A	KR 10-2021-0074479 A (현대자동차주식회사 등) 2021.06.22 전체 문헌 참조.	1-13
A	KR 10-2015-0050412 A (주식회사 엘지화학) 2015.05.08 전체 문헌 참조.	1-13
A	GAN, HUIHUI 등, 'Self-Healing Single-Ion Conducting Polymer Electrolyte Formed via Supramolecular Networks for Lithium Metal Batteries', ACS Applied Energy Materials, 2020.12.30, 4권, 페이지 482-491 전체 문헌 참조.	1-13
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일 <b>2024년11월04일(04.11.2024)</b>		국제조사보고서 발송일 <b>2024년11월04일(04.11.2024)</b>
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0044136 A	2017/04/24	CN 106575791 A WO 2016-027788 A1	2017/04/19 2016/02/25
KR 10-2254908 B1	2021/05/24	없음	
KR 10-2021-0074479 A	2021/06/22	CN 112993394 A US 11380936 B2 US 2021-0184256 A1	2021/06/18 2022/07/05 2021/06/17
KR 10-2015-0050412 A	2015/05/08	CN 104885289 A CN 104885289 B EP 3043405 A1 EP 3043405 A4 EP 3043405 B1 JP 2015-537352 A JP 6094842 B2 KR 10-1840593 B1 KR 10-2017-0032260 A US 11121404 B2 US 2016-0028110 A1 WO 2015-065004 A1	2015/09/02 2018/10/09 2016/07/13 2016/12/28 2020/01/22 2015/12/24 2017/03/15 2018/03/20 2017/03/22 2021/09/14 2016/01/28 2015/05/07