

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2020년 2월 20일 (20.02.2020) WIPO | PCT

WO 2020/036337 A1

(51) 국제특허분류: H01M 10/0568 (2010.01) H01M 10/42 (2006.01) (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01)

공개:

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/009357 — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(22) 국제출원일: 2019년 7월 26일 (26.07.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보: 10-2018-0095688 2018년 8월 16일 (16.08.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 신원경 (SHIN, Won Kyung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 안경호 (AHN, Kyoung Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이철행 (LEE, Chul Haeng); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김민정 (KIM, Min Jung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이정훈 (LEE, Jung Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, Seoul (KR).

(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, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: ELECTROLYTE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 전해질

(57) Abstract: The present invention provides an electrolyte for a lithium secondary battery, the electrolyte comprising: a lithium salt at the concentration of 1.6M to 5M; an oligomer mixture comprising a first oligomer and a second oligomer, the first oligomer including the unit represented by chemical formula 1, the second oligomer including the unit represented by chemical formula 2; and an organic solvent.

(57) 요약서: 본 발명은, 1.6 M 내지 5 M 농도의 리튬염; 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 제1 올리고머 및 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 제2 올리고머를 포함하는 올리고머 혼합물; 및 유기 용매를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.



WO 2020/036337 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 전해질

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2018년 08월 16일자 한국특허출원 제10-2018-0095688호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 리튬 이차 전지용 전해질에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 고농도의 리튬염을 사용하여 용량 특성이 우수하면서도, 이온 전도도 및 기계적 강도가 개선된 리튬 이차 전지용 전해질에 관한 것이다.

배경기술

[5] 리튬 이차 전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털카메라 및 캠코더 등의 휴대용 전원으로서뿐만 아니라 전동공구(power tool), 전기자전거, 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차(plug-in HEV, PHEV) 등의 중대형 전원으로 그 응용이 급속히 확대되고 있다. 이와 같은 응용분야의 확대 및 수요의 증가에 따라 전지의 외형적인 모양과 크기도 다양하게 변하고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위해서는 전지 구성 성분들은 대전류가 흐르는 조건에서 전지의 성능구현이 안정적으로 이루어져야 한다.

[6] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 두 전극 사이에 선택적으로 분리막을 포함하고, 전해질을 양 전극 사이에 게재시켜 제조되며, 상기 음극 및 양극에서의 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 따른 산화 환원반응에 의해 전기가 생성 또는 소비된다.

[7] 한편, 최근 응용분야의 확대에 따라 리튬 이차 전지의 활용도와 중요성이 점차 증가되고 있으며, 특히 HEV/PHEV와 같은 고출력이 요구되는 환경에서는 전지의 출력 특성의 향상이 요구된다. 전지의 출력 특성이란 주어진 전압에서 얼마나 큰 전류를 흘려줄 수 있는가에 대한 척도로서, 일반적으로 전류가 증가할 때 전지로부터 얻을 수 있는 출력은 초기에는 증가하다가 최고 값에 도달한 후 감소하는 경향을 보인다. 이는 분극 현상과 관련된 것으로서 전류가 특정 값 이상으로 증가하면 전지 전압이 감소하기 때문이며, 주어진 전압 범위에서 얻을 수 있는 용량도 감소하게 된다. 이러한 분극 현상은 리튬 이온의 확산 속도 및 전지 내부 저항과 관련되어 있기 때문에 전지의 출력 특성을 향상시키기 위해서는 리튬 이온의 확산 속도 및 이온 전도도 특성을 향상시키는 것이 필요하다.

[8] 최근에는, 전지의 출력 특성을 향상시키기 위한 하나의 방법으로, 고농도의

리튬염을 포함하는 전해질을 사용하여 리튬 이온 수율(Li+ transference number) 및 리튬 이온의 해리도를 상승시켜 전지의 출력 특성을 향상시키는 방안이 고안되고 있다.

- [9] 고농도 리튬염을 사용하게 되면 전지의 출력 특성이 향상됨은 물론, 리튬 이온과 결합하지 않는 자유 용매(free solvent)의 양을 감소시켜 고온 안전성 또한 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 전지가 충전되는 경우, 양극 활물질에서 리튬이 탈리될 수 있어 구조적으로 불안정한 상태인데, 고온 조건에 노출되는 경우, 그 구조가 붕괴되면서 산소 라디칼이 발생할 수 있다. 이때 발생하는 산소 라디칼은 반응성이 매우 높아, 리튬 이온과 결합하지 않은 자유 용매와 반응하여 발열 반응을 야기할 수 있다. 이러한 경우에 전해질에 고농도의 리튬염을 사용하게 되면, 자유 용매의 양을 감소시키고, 발열 반응을 억제하여 전지의 고온 안전성이 높아질 수 있다.
- [10] 다만, 고농도의 리튬염을 사용하게 되는 경우, 전해질의 점도가 상승하게 된다. 이때, 전해질 내에서의 이온의 이동도는 Stokes의 법칙에 의거하여 전해질의 점도에 반비례하므로, 전해질의 이온 전도성이 되려 저하되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [11] 또한, 젤 폴리머 전해질을 사용하는 경우에는, 일정 수준 이상의 기계적 강도를 가지도록 하여, 전지의 안전성을 일정 수준 이상으로 유지할 수 있어야 한다.
- [12] 따라서, 고농도의 리튬염을 사용하여 전지의 출력 특성, 용량 특성, 고온 안전성을 향상시킬 수 있으면서도, 전지의 이온 전도성을 일정 수준 이상으로 유지시킬 수 있고, 전지의 기계적 강도 또한 우수한 리튬 이차 전지용 전해질이 필요한 시점이다.
- [13] (특허문헌 1) 한국 특허공개공보 제10-2016-0040127호

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [15] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고농도의 리튬염을 사용하여 리튬 이차 전지의 출력 특성 및 용량 특성이 향상되면서도, 기계적 강도 및 고온 안전성을 개선시킬 수 있는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공하기 위한 것이다.

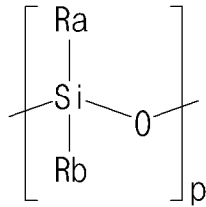
[16]

과제 해결 수단

- [17] 일 측면에서, 본 발명은, 1.6 M 내지 5 M 농도의 리튬염, 하기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 제1올리고머 및 하기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 제2올리고머를 포함하는 올리고머 혼합물 및 유기 용매를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공한다.

[18] [화학식 1]

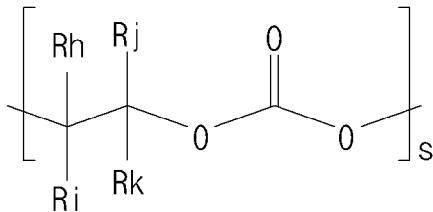
[19]



[20] 상기 화학식 1에서, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 p 는 1 내지 50인 정수이다.

[21] [화학식 2]

[22]

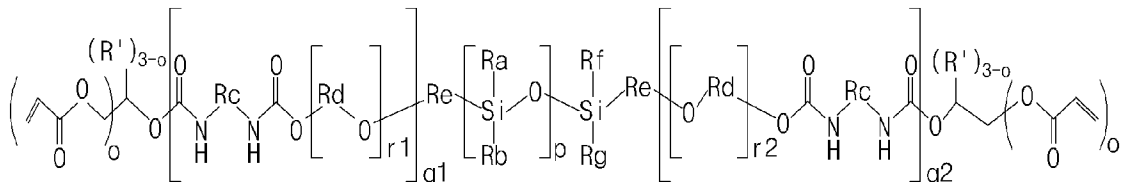


[23] 상기 화학식 2에서, R_h , R_i , R_j 및 R_k 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 s 는 1 내지 50인 정수이다.

[24] 이때, 상기 제1올리고머는 하기 화학식 1a로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[25] [화학식 1a]

[26]

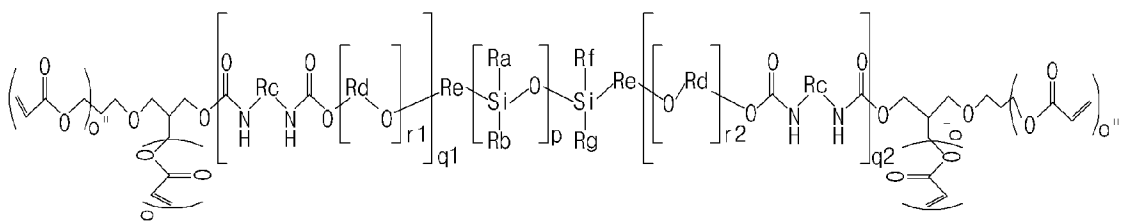


[27] 상기 화학식 1a에서, 상기 R_a , R_b , R_f 및 R_g 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 R_c 는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 상기 R_d 및 R_e 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며, 상기 R' 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며, 상기 o 는 1 내지 3인 정수이고, 상기 p 는 1 내지 50인 정수이고, 상기 q_1 및 q_2 는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이고, 상기 r_1 및 r_2 는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이다.

[28] 또는, 상기 제1올리고머는 하기 화학식 1b로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[29] [화학식 1b]

[30]



[31] 상기 화학식 1b에서, 상기 R_a , R_b , R_f 및 R_g 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는

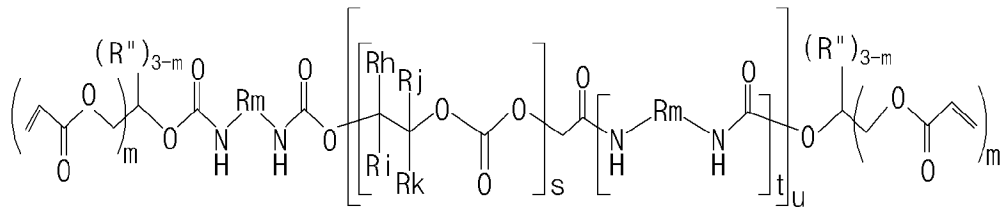
비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 R_c 는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기, 상기 R_d 및 R_e 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며, 상기 o' 는 1 내지 2인 정수이고, 상기 o'' 는 1 내지 3인 정수이고, 상기 p 는 1 내지 50인 정수이고, 상기 q_1 및 q_2 는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이고, 상기 r_1 및 r_2 는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이다.

[32]

[33] 한편, 제2올리고머는 하기 화학식 2a로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[34] [화학식 2a]

[35]

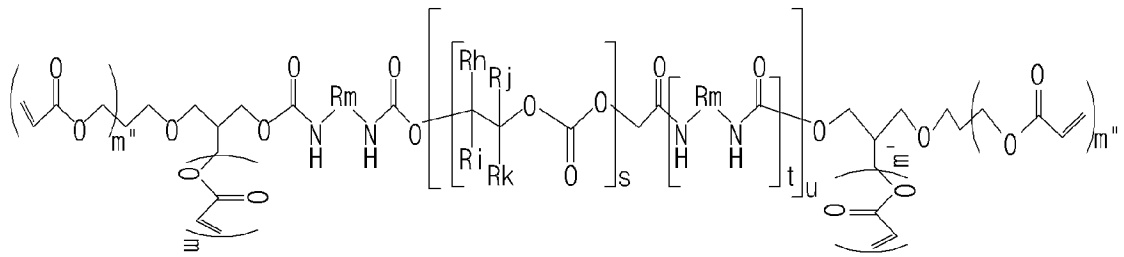


[36] 상기 화학식 2a에서, R_h , R_i , R_j 및 R_k 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 R_m 은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기, 상기 R'' 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며, 상기 m 은 1 내지 3인 정수이고, 상기 s 는 1 내지 50인 정수이고, 상기 t 는 1 내지 20인 정수이고, 상기 u 는 1 내지 10인 정수이다.

[37] 또는, 상기 제2올리고머는 하기 화학식 2b로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[38] [화학식 2b]

[39]

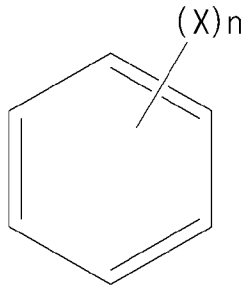


[40] 상기 화학식 2b에서, R_h , R_i , R_j 및 R_k 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 R_m 은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기, 상기 m' 는 1 내지 2인 정수이고, 상기 m'' 는 1 내지 3인 정수이고, 상기 s 는 1 내지 50인 정수이고, 상기 t 는 1 내지 20인 정수이고, 상기 u 는 1 내지 10인 정수이다.

[41] 다른 측면에서, 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 하기 화학식 3으로 표시되는 할로젠화 벤젠 화합물을 더 포함할 수 있으며, 상기 화학식 3으로 표시되는 할로젠화 벤젠 화합물은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부 대비 0.01 중량부 이상 50 중량부 미만으로 포함될 수 있다.

[42] [화학식 3]

[43]



[44] 상기 화학식 3에서, 상기 X는 F, Cl, 및 Br로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 할로젠 원소이고, 상기 n은 1 내지 3인 정수이다.

[45] 일 측면에서, 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 액체 전해질일 수 있다.

[46] 상기 리튬 이차 전지용 전해질이 액체 전해질인 경우, 상기 올리고머 혼합물은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부 대비 0.01 중량부 내지 1 중량부로 포함될 수 있다.

[47] 상기 리튬 이차 전지용 전해질이 액체 전해질인 경우, 상기 올리고머 혼합물은 상기 제1올리고머 및 상기 제2올리고머가 (1~50):(50~99) 중량비로 포함될 수 있다.

[48] 다른 측면에서, 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 젤 폴리머 전해질일 수 있다.

[49] 상기 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우, 상기 올리고머 혼합물은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부 대비 2 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.

[50] 상기 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우, 상기 올리고머 혼합물은 상기 제1올리고머 및 상기 제2올리고머가 (1~30):(70~99) 중량비로 포함될 수 있다.

[51] 상기 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우, 중합 개시제가 더 포함될 수 있다.

[52]

발명의 효과

[53] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 고농도의 리튬염을 사용하여, 리튬 이온의 해리도가 우수하고, 전지의 초기 용량을 향상시켜 리튬 이차 전지의 출력 특성 및 고온 안전성을 개선시킬 수 있다. 또한, 젤 폴리머 전해질인 경우, 기계적 성능 또한 개선시킬 수 있다.

[54]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[55] 이하, 본 발명에 대해 보다 자세히 설명한다.

[56] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

[57] 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.

[58] 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.

[59] 본 명세서에서, 중량평균분자량은 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)로 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치를 의미할 수 있고, 특별하게 달리 규정하지 않는 한, 분자량은 중량평균분자량을 의미할 수 있다. 예컨대, 본 발명에서는 GPC 조건으로 Agilent社 1200시리즈를 이용하여 측정하며, 이때 사용된 컬럼은 Agilent社 PL mixed B 컬럼을 이용할 수 있고, 용매는 THF를 사용할 수 있다.

[60]

[61] 리튬 이차 전지용 전해질

[62]

[63] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 1.6 M 내지 5 M 농도의 리튬염; 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 제1올리고머 및 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 제2올리고머를 포함하는 올리고머 혼합물 및 유기 용매를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질일 수 있다.

[64]

[65] 상기 리튬염은, 상기 리튬 이차 전지용 전해질에 1.6M 내지 5M, 바람직하게는 1.6M 내지 4M, 보다 바람직하게는 1.6M 내지 3M 농도로 포함될 수 있다. 리튬염이 상기 농도 범위 내로 포함되는 경우, 리튬염이 상기 범위 내로 포함되는 경우, 리튬 이온이 충분히 공급되어, 리튬 이온 수율(Li+ transference number) 및 리튬 이온의 해리도가 향상되어 전지의 출력 특성이 향상될 수 있다.

[66] 또한, 고농도 리튬염을 사용하는 경우, 리튬 이온과 결합하지 않는 자유 용매(free solvent)의 양을 감소시켜 고온 안전성을 향상시킬 수 있다. 구체적으로, 전지가 충전되는 경우, 양극 활물질에서 리튬은 탈리될 수 있어 구조적으로 불안정한 상태인데, 고온 조건에 노출되는 경우, 그 구조가 붕괴되면서 산소 라디칼이 발생할 수 있다. 이때 발생하는 산소 라디칼은 반응성이 매우 높으므로, 자유 용매와 반응하여 발열 반응을 야기시킬 수 있다. 이때, 고농도의 리튬염을 사용하면, 다량의 리튬 이온이 자유 용매와 반응하여, 자유 용매의 양을 감소시킬 수 있으므로 발열 반응을 억제하여 전지의 고온 안전성이 높아질 수 있다.

[67] 구체적으로, 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는

화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

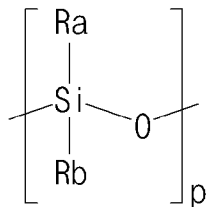
[68]

[69] 상기 리튬 이차 전지용 전해질은 하기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 제1올리고머 및 하기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 제2올리고머를 포함하는 올리고머 혼합물을 포함한다.

[70] 먼저, 하기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 제1올리고머에 대해 설명한다.

[71] [화학식 1]

[72]



[73] 상기 화학식 1에서, R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 p 는 1 내지 50인 정수이다. 상기 p 는 바람직하게는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 40인 정수이다.

[74] 상기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 제1올리고머는 $-\text{Si}-\text{O}-$ 기를 포함하고 있어, 계면 활성제로 작용하여 전해질의 젖음성(wetting)을 향상시킬 수 있다. 한편, 제1올리고머는 난연성이 우수한 규소 원소를 포함하고 있어, 리튬 이차 전지의 발열 및 발화 현상을 억제시킬 수 있으므로, 열 안전성 또한 우수하다. 다만, 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우, 제1올리고머가 단독으로 사용되면, 경직도가 높지 않아, 젤 폴리머 전해질로서의 기계적 강도(modulus)가 낮다는 문제점이 있다.

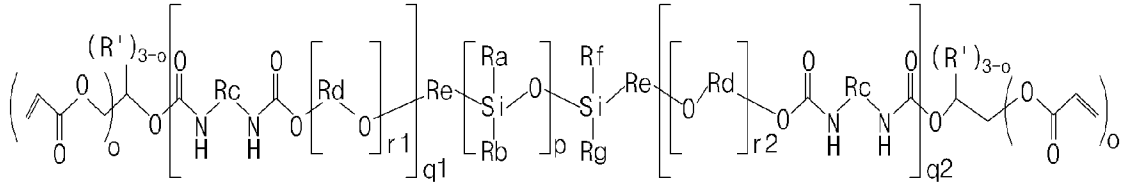
[75] 따라서, 상기와 같은 문제점을 극복하기 위해서, 하기에서 설명하는 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 제2올리고머를 함께 포함하는 올리고머 혼합물을 사용하여, 전해질의 젖음성 및 열 안전성이 우수하면서도, 기계적 강도가 향상되는 리튬 이차 전지용 전해질을 제공할 수 있다.

[76]

[77] 구체적으로, 상기 제1올리고머는 하기 화학식 1a로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[78] [화학식 1a]

[79]



[80]

상기 화학식 1a에서, 상기 R_a , R_b , R_f 및 R_g 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 R_c 는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 상기 R_d 및 R_e 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며, 상기 R' 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며, 상기 o 는 1 내지 3인 정수이고, 상기 p 는 1 내지 50인 정수이고, 상기 q_1 및 q_2 는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이고, 상기 r_1 및 r_2 는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이다. 이때, 상기 p 는 바람직하게는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 40인 정수이다.

[81]

상기 화학식 1a로 표시되는 올리고머에서, 상기 지방족 탄화수소기는 지환족 탄화수소기 또는 선형 탄화수소기를 포함한다.

[82]

상기 지환족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 이소시아네이트기(NCO)를 함유하는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[83]

상기 선형 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 이소시아네이트기(NCO)를 함유하는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알킬닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

[84]

또한, 상기 화학식 1a로 표시되는 올리고머에서, 상기 방향족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기를 포함할 수 있다.

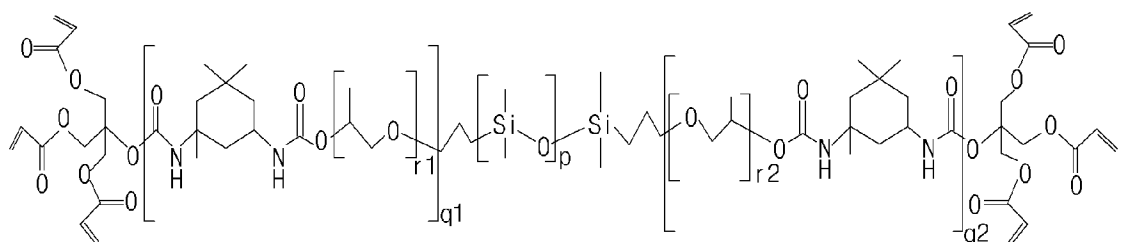
[85]

구체적인 예를 들어, 상기 화학식 1a로 표시되는 올리고머는 상기 화학식 1a-1로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[86]

[화학식 1a-1]

[87]



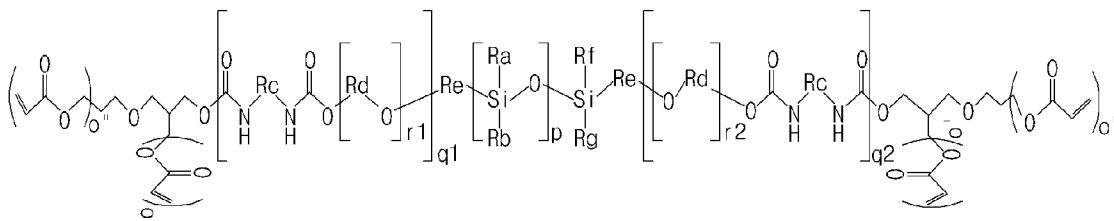
[88] 상기 화학식 1a-1에서, 상기 p는 1 내지 50인 정수이고, 상기 q1 및 q2는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이고, 상기 r1 및 r2는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이다. 상기 p는 바람직하게는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 40인 정수이다.

[89]

[90] 또는, 상기 제1올리고머는 하기 화학식 1b로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[91] [화학식 1b]

[92]



[93] 상기 화학식 1b에서, 상기 R_a, R_b, R_f 및 R_g는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 R_c는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 상기 R_d 및 R_e는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며, 상기 o'는 1 내지 2인 정수이고, 상기 o''는 1 내지 3인 정수이고, 상기 p는 1 내지 50인 정수이고, 상기 q1 및 q2는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이고, 상기 r1 및 r2는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이다.

[94] 이때, 상기 p는 바람직하게는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 40인 정수이다.

[95] 상기 화학식 1b로 표시되는 올리고머에서, 상기 지방족 탄화수소기는 치환족 탄화수소기 또는 선형 탄화수소기를 포함한다.

[96] 상기 치환족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 이소시아네이트기(NCO)를 함유하는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[97] 상기 선형 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 이소시아네이트기(NCO)를 함유하는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

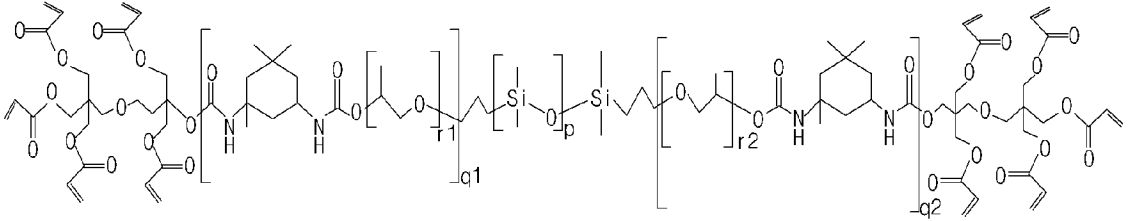
[98] 또한, 상기 화학식 1b로 표시되는 올리고머에서, 상기 방향족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기를 포함할 수 있다.

[99]

[100] 구체적인 예를 들어, 상기 화학식 1b로 표시되는 올리고머는 상기 화학식 1b-1로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[101] [화학식 1b-1]

[102]



[103] 상기 화학식 1b-1에서, 상기 p는 1 내지 50인 정수이고, 상기 q1 및 q2는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이고, 상기 r1 및 r2는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이다. 상기 p는 바람직하게는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 1 내지 40인 정수이다.

[104]

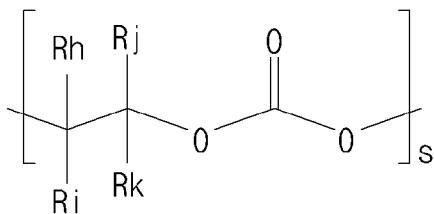
[105] 이때, 상기 화학식 1a 또는 화학식 1b로 표시되는 제1올리고머의 중량평균분자량(MW)은 반복 단위의 개수에 의해 조절될 수 있으며, 1,000 g/mol 내지 100,000 g/mol, 구체적으로 1,000 g/mol 내지 50,000 g/mol, 더욱 구체적으로 1,000 g/mol 내지 10,000 g/mol 일 수 있다. 상기 제1올리고머의 중량평균분자량이 상기 범위 내인 경우, 전해질 내의 분산성이 우수하고, 젤 폴리머 전해질에 사용되는 경우에는, 경화된 이후 기계적 물성이 우수하여, 젤 폴리머의 형상을 일정하게 유지할 수 있다.

[106]

[107] 다음으로, 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 제2올리고머에 대해 설명한다.

[108] [화학식 2]

[109]



[110] 상기 화학식 2에서, R_h , R_i , R_j 및 R_k 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 s는 1 내지 50인 정수이다. 바람직하게는 상기 s는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 상기 s는 1 내지 40인 정수이다.

[111] 상기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 제2올리고머는, 카보네이트기를 포함하고 있는데, 카보네이트기는 유기 용매와의 친화성이 높고, 리튬염을 해리하는 능력이 우수하여, 리튬 이온 해리 수(Lithium ion solvation)를 향상시킬 수 있다. 또한, 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우, 경직도가

높아 젤 폴리머 전해질의 기계적 성능 또한 개선시킬 수 있다.

[112] 다만, 제2올리고머가 단독으로 전해질에 사용되는 경우, 표면 장력을 상승시키고, 점도를 상승시킬 수 있어, 전해질의 젖음성(wetting)이 상대적으로 열화될 수 있는 문제점이 있다.

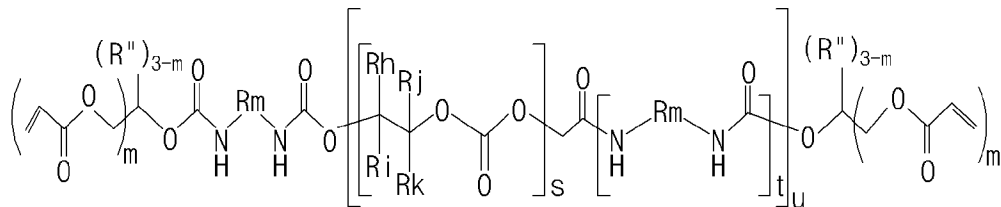
[113] 이때, 상기 규소 원소를 포함하는 제1올리고머를 함께 사용하는 경우, 제1올리고머는 계면활성제로서 작용하게 되어, 전해질의 표면 장력을 낮출 수 있다. 따라서, 제1올리고머와 제2올리고머를 함께 사용하는 경우, 전해질의 리튬염의 해리도를 향상시켜, 전지의 출력특성을 개선시킴과 동시에 전해질의 젖음성을 일정 수준 이상으로 유지시키고 전해질과 전극 간의 계면 특성도 우수하게 유지할 수 있다. 또한, 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우, 제1, 2 올리고머를 함께 사용하게 되면 기계적 성능 또한 일정 수준 이상으로 유지할 수 있다.

[114]

[115] 한편, 상기 제2올리고머는 하기 화학식 2a로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[116] [화학식 2a]

[117]



[118] 상기 화학식 2a에서, R_i , R_j , 및 R_k 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 R_m 은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 상기 R'' 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며, 상기 m 은 1 내지 3인 정수이고, 상기 s 는 1 내지 50인 정수이고, 상기 t 는 1 내지 20인 정수이고, 상기 u 는 1 내지 10인 정수이다. 바람직하게는 상기 s 는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 상기 s 는 1 내지 40인 정수이다.

[119] 상기 화학식 2a로 표시되는 올리고머에서, 상기 지방족 탄화수소기는 치환족 탄화수소기 또는 선형 탄화수소기를 포함한다.

[120] 상기 치환족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 이소시아네이트기(NCO)를 함유하는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[121] 상기 선형 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 이소시아네이트기(NCO)를 함유하는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지

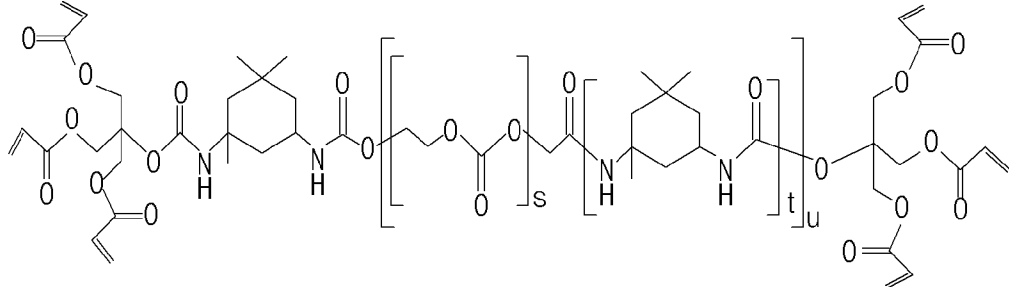
20의 알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

[122] 또한, 상기 화학식 2a로 표시되는 올리고머에서, 상기 방향족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기를 포함할 수 있다.

[123] 구체적인 예를 들어, 상기 화학식 2a로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 2a-1로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[124] [화학식 2a-1]

[125]



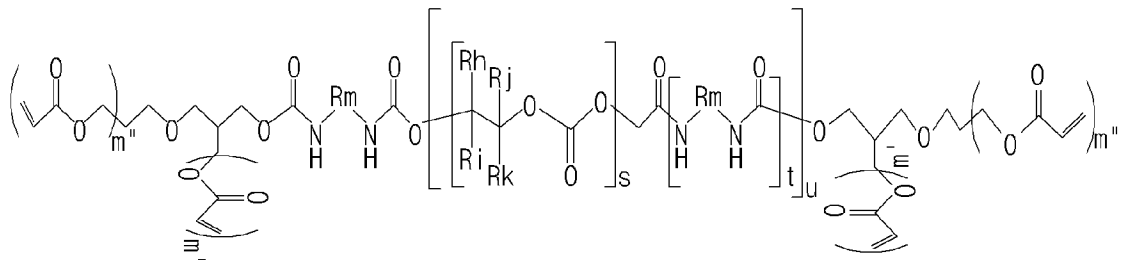
[126] 상기 s는 1 내지 50인 정수이고, 상기 t는 1 내지 20인 정수이며, 상기 u는 1 내지 10인 정수이다. 바람직하게는 상기 s는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 상기 s는 1 내지 40인 정수이다.

[127]

[128] 상기 제2올리고머는 하기 화학식 2b로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[129] [화학식 2b]

[130]



[131] 상기 화학식 2b에서, R_i , R_j , R_k 및 R_m 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고, 상기 R_m 은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기이고, 상기 m' 는 1 내지 2인 정수이고, 상기 m'' 는 1 내지 3인 정수이고, 상기 s는 1 내지 50인 정수이고, 상기 t는 1 내지 20인 정수이고, 상기 u는 1 내지 10인 정수이다. 이때, 바람직하게는 상기 s는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 상기 s는 1 내지 40인 정수이다.

[132] 상기 화학식 2b로 표시되는 올리고머에서, 상기 지방족 탄화수소기는 치환족 탄화수소기 또는 선형 탄화수소기를 포함한다.

[133] 상기 치환족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 이소시아네이트기(NCO)를 함유하는 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 4 내지 20의 시클로알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의

헤테로시클로알킬렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[134] 상기 선형 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 이소시아네이트기(NCO)를 함유하는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알콕실렌기; 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기; 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

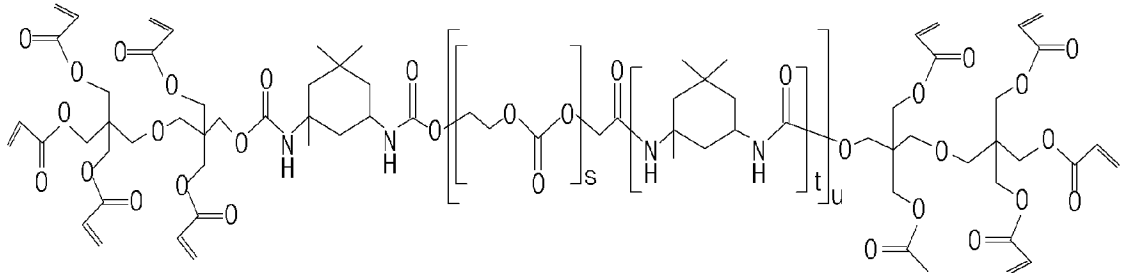
[135] 또한, 상기 화학식 2b로 표시되는 올리고머에서, 상기 방향족 탄화수소기는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 20의 아릴렌기; 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 헤테로아릴렌기를 포함할 수 있다.

[136]

[137] 구체적인 예를 들어, 상기 화학식 2b로 표시되는 올리고머는 하기 화학식 2b-1로 표시되는 올리고머일 수 있다.

[138] [화학식 2b-1]

[139]



[140] 상기 s는 1 내지 50인 정수이고, 상기 t는 1 내지 20인 정수이며, 상기 u는 1 내지 10인 정수이다. 바람직하게는 상기 s는 1 내지 45인 정수, 보다 바람직하게는 상기 s는 1 내지 40인 정수이다.

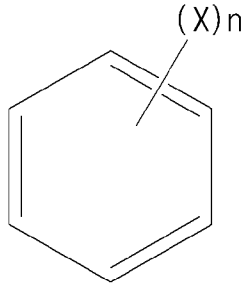
[141] 이때, 상기 화학식 2a 또는 상기 화학식 2b로 표시되는 제2올리고머의 중량평균분자량(MW)은 반복 단위의 개수에 의해 조절될 수 있으며, 500 g/mol 내지 200,000 g/mol, 구체적으로 1,000 g/mol 내지 150,000 g/mol, 더욱 구체적으로 2,000 g/mol 내지 100,000 g/mol 일 수 있다. 상기 제2올리고머의 중량평균분자량이 상기 범위 내인 경우, 전해질 내에 용해성 및 분산성을 일정 수준 이상으로 유지할 수 있다.

[142]

[143] 한편, 상기 리튬 이차 전지용 전해질은, 전지의 충·방전 사이클 특성을 더 향상시키고, 전해질의 난연성을 향상시키기 위하여, 하기 화학식 3으로 표시되는 할로젠화 벤젠 화합물을 더 포함할 수 있다.

[144] [화학식 3]

[145]



[146] 상기 화학식 3에서, 상기 X는 F, Cl, 및 Br로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 할로젠 원소이고, 상기 n은 1 내지 3인 정수이다.

[147] 이때, 상기 화학식 3으로 표시되는 할로젠화 벤젠 화합물은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부 대비 0.01 중량부 이상 50 중량부 미만, 보다 바람직하게는 2 중량부 내지 40 중량부로 포함될 수 있다.

[148] 상기 화학식 3으로 표시되는 할로젠화 벤젠 화합물의 구체적인 예로서는 플로로벤젠, 디플로로벤젠, 트리플로로벤젠, 클로로벤젠, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 브롬모벤젠, 디브롬모벤젠, 클로로플로로벤젠, 브롬모플로로벤젠 등을 들 수 있으며 이들을 1종이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[149]

[150] 구체적으로, 상기 리튬 이차 전지용 전해질은, 액체 전해질 또는 젤 폴리머 전해질일 수 있다. 이때, 상기 리튬 이차 전지용 전해질의 종류에 따라서, 상기 올리고머 혼합물 내의 혼합 비율이 달라지며, 상기 올리고머 혼합물이 상기 리튬 이차 전지의 전체 중량 대비 포함되는 함량 또한 달라진다.

[151] 예를 들어, 리튬 이차 전지용 전해질이 액체 전해질인 경우, 상기 올리고머 혼합물은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부에 대하여 0.01 중량부 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.025 중량부 내지 0.75 중량부, 보다 바람직하게는 0.05 중량부 내지 0.75 중량부로 포함될 수 있다. 상기 올리고머 혼합물이 상기 범위 내로 포함되는 경우, 젖음성(wetting)이 우수하고 리튬염의 해리도가 높은 전해질을 제공할 수 있다.

[152] 한편, 리튬 이차 전지용 전해질이 액체 전해질인 경우, 상기 제1올리고머 및 상기 제2올리고머가 (1~50):(50~99) 중량비, 바람직하게는 (1~45):(55~99), 보다 바람직하게는 (1~40):(60~99) 중량비로 혼합된다. 상기 제1, 2 올리고머가 상기 범위로 혼합되는 경우, 전해질의 표면 장력이 낮아 전해질의 젖음성이 우수하면서도, 유기 용매와의 친화도 및 리튬염 해리도가 높아 리튬 이온의 이동 특성을 향상시킬 수 있다.

[153]

[154] 다른 예를 들어, 상기 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우, 상기 올리고머 혼합물은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부에 대하여 2 중량부 내지 10 중량부, 바람직하게는 2 중량부 내지 9 중량부, 보다 바람직하게는 2 중량부 내지 8 중량부로 포함될 수 있다. 상기 올리고머

혼합물이 상기 범위 내로 포함되는 경우, 상기 올리고머들이 안정적으로 폴리머 네트워크 구조를 형성할 수 있고, 전해질의 젖음성(wetting)을 일정 수준 이상으로 유지할 수 있다. 한편, 리튬 이온의 이동성이 개선되어 고농도의 리튬염을 사용하여 점도가 다소 상승하더라도 리튬 이온의 이온 전도성을 일정 수준 이상으로 유지할 수 있다.

- [155] 이때, 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우, 상기 올리고머 혼합물은 상기 제1올리고머 및 상기 제2올리고머가 (1~30):(70~99) 중량비, 보다 바람직하게는 (5~30):(70~95) 중량비로 포함되는 것일 수 있다.
- [156] 리튬 이차 전지용 전해질이 액체 전해질인 경우와 달리, 젤 폴리머 전해질인 경우, 제1올리고머의 함량이 제2올리고머와 동등한 수준의 중량비로 포함되는 경우에는 리튬염 분해 산물과의 부반응이 일어나 젤 폴리머 전해질을 이루는 폴리머 매트릭스가 손상될 수 있다. 따라서, 젤 폴리머 전해질의 경우, 상기 범위의 중량비로 혼합되는 것이 바람직하다.
- [157]
- [158] 상기 올리고머 혼합물 내에서, 상기 제1올리고머 및 제2올리고머가 상기 중량비 범위 내로 포함되면, 전해질의 표면 장력이 낮아 전해질의 젖음성이 우수하면서도, 유기 용매와의 친화도 및 리튬염 해리도가 높아 리튬 이온의 이동 특성을 향상시킬 수 있다.
- [159]
- [160] 한편, 상기 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우, 중합 개시제를 더 포함한다. 중합 반응의 종류에 따라, 열중합 또는 광중합 방법을 사용할 수 있으며, 상기 중합 개시제는 당 업계에 알려진 통상적인 중합 개시제가 사용될 수 있다. 예를 들어, 아조계 화합물, 퍼옥사이드계 화합물 또는 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다.
- [161] 구체적으로, 상기 중합 개시제는, 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 아세틸 퍼옥사이드(acetyl peroxide), 디라우릴 퍼옥사이드(dilauryl peroxide), 디-tert-부틸 퍼옥사이드(di-tert-butyl peroxide), t-부틸 퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트(t-butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate), 큐밀 하이드로퍼옥사이드(cumyl hydroperoxide) 및 하이드로젠 퍼옥사이드(hydrogen peroxide) 등의 유기과산화물류나 히드로과산화물류와 2,2'-아조비스(2-시아노부탄), 디메틸 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오네이트), 2,2'-아조비스(메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN; 2,2'-Azobis(iso-butyronitrile)) 및 2,2'-아조비스디메틸-발레로니트릴(AMVN; 2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상 아조 화합물류 등이 있으나, 이에 한정하지 않는다.
- [162] 상기 중합 개시제는 상기 올리고머 혼합물의 전체 중량을 기준으로 0.1 중량% 내지 5 중량%, 바람직하게는 0.1 중량% 내지 4 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 중량% 내지 3 중량%로 포함될 수 있다. 상기 중합 개시제가 상기 범위 내로

포함되면, 미반응 중합 개시제가 잔류하는 것을 최소화할 수 있고, 젤화가 일정 수준 이상으로 이루어질 수 있다.

[163] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해질이 젤 폴리머 전해질인 경우에는, 상기 젤 폴리머 전해질은 경화하는 공정을 거쳐 형성될 수 있다. 이때, 젤 폴리머 전해질로 경화하기 위해서는 전자빔(E-BEAM), 감마선, 상온 또는 고온 에이징 공정으로 경화될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면 열 경화를 통해 진행될 수 있다. 이때, 경화 시간은 대략 2분 내지 48시간 정도 소요되며, 열 경화 온도는 40°C 내지 100°C, 구체적으로 40°C 내지 80°C가 될 수 있다.

[164]

[165] 상기 유기용매는 리튬 이차 전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있다. 예를 들면, 에테르 화합물, 에스테르 화합물, 아미드 화합물, 선형 카보네이트 화합물, 또는 환형 카보네이트 화합물 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[166] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트 (FEC)으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 있다. 또한, 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[167] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키는 것으로 알려진 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트와 같은 환형 카보네이트가 사용될 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 더하여 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해질을 제조할 수 있다.

[168] 또한, 상기 에테르 화합물로는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[169] 그리고 상기 에스테르 화합물로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트와 같은 선형 에스테르; 및 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤, ϵ -카프로락톤과 같은 환형

에스테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [170] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지용 전해질은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 첨가제의 구체적인 예시로서, 비닐렌 카보네이트(VC), 프로판설통(PS), 폴리페닐렌설파이드, 숙신나이트릴(SN), 프로펜설통(PRS), 비닐 에틸렌 카보네이트, 리튬다이플루오로(옥살라토)보레이트(LiODFB), 에틸렌 설페이트, 아디포나이트릴 및 리튬비스(옥살라토)보레이트로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 화합물을 첨가제로 사용할 수 있다. 첨가제로서 상기 나열된 화합물들을 함께 사용하는 경우, 양극 및 음극 상에 동시에 안정적인 피막을 형성할 수 있다. 이때, 음극 상에 형성된 피막에 의하여, 고온, 고압 조건 하에서도 전해질이 분해되는 것을 억제할 수 있음은 물론, 양극 상에 형성된 피막에 의하여 양극에 포함된 전이 금속이 용출되는 것을 억제하여 전지의 고온, 고압 특성 및 안정성이 개선될 수 있다.

[171]

[172] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지를 설명한다.

- [173] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는, 적어도 하나 이상의 양극, 적어도 하나 이상의 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 선택적으로 게재될 수 있는 분리막 및 상기 리튬 이차 전지용 전해질을 포함한다. 이때, 상기 리튬 이차 전지용 전해질에 대해서는 상술한 내용과 동일하므로, 구체적인 설명을 생략한다.

[174]

- [175] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 전극용 바인더, 전극 도전제 및 용매 등을 포함하는 양극 활물질 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.

- [176] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

- [177] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Mn}_{Y1}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y1 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Ni}_{Z1}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z1 < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y2}\text{Co}_{Y2}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y2 < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y3}\text{Mn}_{Y3}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y3 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z2}\text{Co}_{Z2}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z2 < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p1 < 1$, $0 < q1 < 1$, $0 < r1 < 1$, $p1+q1+r1=1$) 또는

$\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p_2 < 2$, $0 < q_2 < 2$, $0 < r_2 < 2$, $p_2 + q_2 + r_2 = 2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_3}\text{Co}_{q_3}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_1})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군에서 선택되고, p_3 , q_3 , r_3 및 s_1 은 각각 독립적인 원소들의 원자 분율로서, $0 < p_3 < 1$, $0 < q_3 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_1 < 1$, $p_3 + q_3 + r_3 + s_1 = 1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.

- [178] 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 복합금속 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 복합금속 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [179] 상기 양극 활물질은 양극 활물질 슬러리 중 용매를 제외한 고형분 전체 중량을 기준으로 60 중량% 내지 98 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 98 중량%, 보다 바람직하게는 80 중량% 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.
- [180] 상기 전극용 바인더는 양극 활물질과 전극 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이다. 구체적으로, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔테르 폴리머(EPDM), 숄폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다. 통상적으로 상기 전극용 바인더는 양극 활물질 슬러리 중 용매를 제외한 고형분 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.
- [181] 상기 전극 도전제는 양극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분이다. 상기 전극 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그래파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 탄소계 물질; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전제의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 슈퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다. 상기

전극 도전재는 양극 활물질 슬러리 중 용매를 제외한 고형분 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 20 중량%, 바람직하게는 1 중량% 내지 15 중량%, 보다 바람직하게는 1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[182] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 양극용 바인더 및 양극 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 양극용 바인더 및 양극 도전재를 포함하는 고형분의 농도가 60 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 95 중량%, 보다 바람직하게는 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[183]

[184] 또한, 상기 음극은, 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질, 음극용 바인더, 음극 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 활물질 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다. 한편, 상기 음극은 금속 집전체 자체를 전극으로 사용할 수 있다.

[185] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[186] 상기 음극 활물질로는 천연흑연, 인조흑연, 탄소질재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물(MeOx); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 음극 활물질을 들 수 있다.

[187] 상기 음극 활물질은 음극 활물질 슬러리 중 용매를 제외한 고형분 전체 중량을 기준으로 60 중량% 내지 98 중량%, 바람직하게는 70 중량% 내지 98 중량%, 보다 바람직하게는 80 중량% 내지 98 중량%로 포함될 수 있다.

[188] 상기 전극용 바인더, 전극 도전재 및 용매에 대한 내용은 상술한 내용과 동일하므로, 구체적인 설명을 생략한다.

[189]

[190] 상기 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수

있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[191]

발명의 실시를 위한 형태

[192] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

[193]

[194] [실시예]

[195] 1. 실시예 1

[196] (1) 리튬 이차 전지용 액체 전해질 제조

[197] 에틸렌카보네이트(EC):디메틸카보네이트(DMC)를 1:9 부피비로 포함하는 유기용매에 화학식 1b-1로 표시되는 제1올리고머(중량평균분자량(Mw): 3,000 g/mol)를 0.05 중량%, 화학식 2b-1로 표시되는 제2올리고머(중량평균분자량(Mw): 3,000 g/mol)를 0.45 중량% 첨가한 뒤, LiPF₆의 농도가 2 M이 되도록 첨가하여 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조하였다.

[198] (2) 양극 제조

[199] 용제인 N-메틸-2-피롤리돈 (NMP)에 양극 활물질 (((Li(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})O₂), NCM811): 도전재 (변들형 탄소 나노튜브): 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF))를 97.7:0.3:2 중량비로 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 20 μ m인 양극 집전체 (Al 박막)에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

[200] (3) 음극 제조

[201] 용제인 증류수에 음극 활물질 (흑연(AGP8)): 도전재 (카본 블랙): 바인더 (폴리비닐리덴플루오라이드 (PVDF))를 97:0.5:2.5 중량비로 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 10 μ m인 음극 집전체 (Cu 박막)에 도포하고, 건조 및 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

[202] (4) 리튬 이차 전지 제조

[203] 전술한 방법으로 제조한 양극과 음극을 폴리에틸렌 다공성 필름을 분리막으로 하여, 양극/분리막/음극 순서대로 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조한 후, 이를 파우치형 이차 전지 케이스에 수납한 다음, 상기 파우치형 이차 전지 케이스 내부에 상기 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[204]

[205] 2. 실시예 2

[206] 리튬 이차 전지용 전해질을 제조할 때, 제1올리고머를 0.2 중량%, 제2올리고머를 0.3 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[207]

[208] **3. 실시예 3**

[209] **(1) 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물 제조**

[210] 에틸렌카보네이트(EC):디메틸카보네이트(DMC)를 1:9 부피비로 포함하는 유기용매에 화학식 1b-1로 표시되는 제1올리고머(중량평균분자량(Mw): 3,000 g/mol)를 0.5 중량%, 화학식 2b-1로 표시되는 제2올리고머(중량평균분자량(Mw): 3,000 g/mol)를 4.5 중량% 첨가한 뒤, LiPF_6 의 농도가 2 M이 되도록 첨가하고, 중합개시제로서 AIBN을 상기 제1, 2 올리고머 혼합물 전체 중량 대비 0.4 중량% 첨가하여, 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 제조하였다.

[211] **(2) 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질 및 리튬 이차 전지제조**

[212] 양극과 음극은 실시예 1과 동일한 방법으로 제조한 뒤, 제조한 양극과 음극을 분리막과 함께 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조한 후, 이를 파우치형 이차 전지 케이스에 수납한 다음, 상기 파우치형 이차 전지 케이스 내부에 실시예 3에 따른 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 주입한 뒤, 25°C에서 3일 동안 보관하였다(상온 에이징). 이후, 60°C에서 24시간 동안 보관하여(젤 폴리머 전해질용 조성물 경화) 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질이 형성된 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[213]

[214] **4. 실시예 4**

[215] 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 제조할 때, 제1올리고머를 0.15 중량%, 제2올리고머를 2.85 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[216]

[217] **[비교예]**

[218] **1. 비교예 1**

[219] 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조할 때, 에틸렌카보네이트(EC):에틸메틸카보네이트(EMC)를 3:7 부피비로 포함하는 유기용매에 제1올리고머 및 제2올리고머를 모두 첨가하지 않고, LiPF_6 의 농도가 1.2 M이 되도록 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[220]

[221] **2. 비교예 2**

[222] 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조할 때, LiPF_6 의 농도가 5.5M이 되도록 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조하려고 하였으나, 전해질 내에 LiPF_6 가 충분히 용해되지 않아 리튬

이차 전지용 액체 전해질을 제조할 수 없었다.

[223]

[224] **3. 비교예 3**

[225] 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조할 때, LiPF_6 의 농도가 1 M이 되도록 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[226]

[227] **4. 비교예 4**

[228] 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조할 때, 제1올리고머 및 제2올리고머를 모두 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[229]

[230] **5. 비교예 5**

[231] 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조할 때, 제1올리고머만 단독으로 0.5 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[232]

[233] **6. 비교예 6**

[234] 리튬 이차 전지용 액체 전해질을 제조할 때, 제2올리고머만 단독으로 0.5 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 액체 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[235]

[236] **7. 비교예 7**

[237] 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 제조할 때, 제1올리고머만 단독으로 5 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[238]

[239] **8. 비교예 8**

[240] 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 제조할 때, 제2올리고머만 단독으로 5 중량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[241]

[242] **[실험예]**

[243] **1. 실험예 1: 표면 장력 평가**

[244] 실시예 1 및 2, 비교예 1 내지 6에서 제조된 리튬 이차 전지용 전해질의 표면 장력을 측정하였다. 표면 장력은 TENSIO METER 장치를 이용하여, Du Nouy ring method를 적용해 3회 이상 반복 측정하였다. 측정된 표면 장력은 하기 표 1에 나타내었다.

[245]

[246] [표1]

	표면 장력(mN/m)
실시예 1	26.7
실시예 2	24.2
비교예 1	30.8
비교예 2	측정 불가
비교예 3	25.5
비교예 4	34
비교예 5	23.2
비교예 6	31.9

[247] 상기 표 1을 참조하면, 비교예들보다 실시예들의 표면 장력이 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있다. 비교예 3, 5의 경우 표면장력이 실시예들과 비교할 때, 유사한 수준을 유지하는 것을 확인할 수 있지만, 하기에서 살펴볼 바와 같이 초기 용량 등이 다른 실시예들 보다 더 낮다.

[248]

[249] **2. 실험예 2: 이온 전도도 측정**

[250] 실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 8에서 제조된 리튬 이차 전지용 전해질의 이온 전도도를 측정하였다.

[251] 실시예 1 및 2, 비교예 1 내지 6의 경우, Probe 형태의 이온전도도 측정 장비(Probe: InLab 731, model: S470, 제조사: Mettler Torodo)를 이용하여 상온(25°C)과 저온(0°C)에서의 이온전도도를 측정하였다.

[252] 실시예 3 및 4, 비교예 7 및 8에서 제조된 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물의 경우, 밴드형의 전도성 유리 기판 상에 코팅한 후, 65°C에서 5시간 동안 열경화시킨 뒤, 충분히 건조시켰다. 이어서, 아르곤 분위기 하에서 스퍼터(sputter)법을 사용하여 각각의 막 상부에 백금(Pt) 전극을 1 mm 지름의 원형으로 코팅한 후, 교류 임피던스 측정법을 사용하여 상온(25°C)과 저온(0°C)에서의 이온전도도를 측정하였다. 이온전도도는 VMP3 측정 장비와 4294A를 사용하여 주파수 대역 100MHz~0.1Hz에서 측정하였다. 측정된 이온전도도는 하기 표 2에 나타내었다.

[253] [표2]

	상온 이온 전도도(25°C, mS/cm)	저온 이온 전도도(0°C, mS/cm)
실시예 1	10.8	7
실시예 2	10.2	6.8
실시예 3	9.2	6.3
실시예 4	9.0	6.3
비교예 1	8.7	3.9
비교예 2	측정 불가	측정 불가
비교예 3	7.6	측정 불가
비교예 4	10	5.2
비교예 5	10.5	4.7
비교예 6	11.2	6.5
비교예 7	9.2	5.9
비교예 8	9.0	6.1

[254] 상기 표 2를 참조하면, 실시예들의 상온 이온 전도도가 비교예들보다 높거나 동등한 수준을 유지하는 것을 확인할 수 있고, 저온 이온 전도도의 경우, 실시예들이 더 높은 것을 확인할 수 있다. 한편, 비교예 3은, 저온에서 전해질이 얼어붙기 시작하여, 저온에서의 이온 전도도 측정이 어려운 것을 확인할 수 있다.

[255]

[256] **3. 실험예 3: 초기 용량 및 저항 측정**

[257] 실시예 1 내지 4와 비교예 1 내지 8에서 제조된 각각의 리튬 이차 전지에 대하여 14 mA 전류(0.1 C rate)로 포메이션(formation)을 진행 한 이후로 4.2 V, 47mA (0.33 C, 0.05 C cut-off) CC/CV 충전과 3 V, 47 mA (0.33 C) CC 방전을 3회 반복한다. 이때 3번째 방전 용량을 초기 용량으로 측정하였다.

[258] 초기 용량 측정 이후 만충전된 리튬 이차 전지를 상온(25°C)에서 각각 350mA (2.5 C)의 전류로 10초 방전을 진행할 때 발생하는 전압 강하를 기록하고, $R=V/I$ (옴의 법칙)을 이용하여 산출한 DC저항 값을 초기 저항으로 측정하였다. 이때, 측정된 초기 용량 및 초기 저항 결과를 하기 표 3에 나타내었다.

[259]

	초기 용량(Ah)	초기 저항(Ohm)
실시예 1	2.02	39
실시예 2	2.00	40
실시예 3	2.02	44
실시예 4	2.02	43
비교예 1	1.99	42
비교예 2	측정 불가	측정 불가
비교예 3	측정 불가	측정 불가
비교예 4	1.96	48
비교예 5	1.88	60
비교예 6	1.95	55
비교예 7	1.75	61
비교예 8	1.93	49

[260] 상기 표 3를 참조하면, 실시예들의 초기 용량이 비교예들보다 더 높은 것을 확인할 수 있다.

[261]

[262] **4. 실험예 4: 상온에서의 전지 용량 유지율 평가**

[263] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 8에서 제조된 리튬 이차 전지에 대하여 14mA 전류(0.1 C rate)로 포메이션(formation)을 진행한 뒤, 이때의 방전 용량을 초기 용량으로 설정하였다. 이후, 4.2 V, 47mA (0.33 C, 0.05 C cut-off) CC/CV 충전과 3 V, 47 mA (0.33 C) CC 방전을 상온(25°C)에서 각각 200회 진행하였다. 이후 200번째 방전 용량과 초기 용량을 비교하여 용량 유지율을 계산하고 그 결과를 표 4에 나타내었다.

[264] [표4]

	상온 용량 유지율(%)
실시예 1	92
실시예 2	92
실시예 3	95
실시예 4	96
비교예 1	88
비교예 2	측정 불가
비교예 3	측정 불가
비교예 4	87
비교예 5	88
비교예 6	88
비교예 7	74
비교예 8	92

[265]

[266] 상기 표 4를 참조하면, 실시예들의 상온에서의 용량 유지율이 비교예들보다 높거나 동등한 수준임을 확인할 수 있다. 이때, 실시예들의 초기 용량이 비교예들보다 높으므로, 실시예들이 더 큰 용량을 높은 유지율로 유지할 수 있음을 확인할 수 있다.

[267]

[268] **5. 실험예 5: 고온 안전성 평가(핫 박스 테스트: Hot box test)**

[269] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 8에서 제조된 리튬 이차 전지들을 SOC(State Of Charge) 100%로 만충시킨 뒤, 리튬 이차 전지를 150°C에서 4시간 동안 방치하였을 때 발화되는지 여부 및 그 발화가 시작되는 시간을 확인하는 실험을 실시하였다. 그 결과를 하기 표 5에 나타내었다.

[270] [표5]

	발화 여부	발화 시작 시간(분)
실시예 1	X	
실시예 2	X	
실시예 3	X	
실시예 4	X	
비교예 1	○	10<
비교예 2	측정 불가	측정 불가
비교예 3	측정 불가	측정 불가
비교예 4	○	60
비교예 5	X	
비교예 6	X	
비교예 7	X	
비교예 8	○	90

[271] 상기 표 5를 참조하면, 실시예들 모두 발화하지 않는 것을 확인할 수 있다.

[272]

[273] **6. 실험예 6: 기계적 물성 측정**

[274] 실시예 3, 4 및 비교예 7, 8에서 제조된 리튬 이차 전지용 젤 폴리머 전해질용 조성물을 65°C에서 기관 상에 도포 후 5시간 동안 열경화시킨 뒤, 충분히 건조시켜 젤 폴리머 전해질을 형성하였다. 이후, Roatainonal Rheometer (DHR2) 장비를 이용하여 각각의 젤 폴리머 전해질에 대해 0.1 ~ 10 Hz의 범위 내에서 탄성 계수를 측정하였다. 측정된 결과를 하기 표 6에 나타내었다.

[275] [표6]

	Modulus(Pa)
실시예 3	12000
실시예 4	10000
비교예 7	7000
비교예 8	1500

[276] 상기 표 6을 참조하면, 젤 폴리머 전해질의 기계적 강도 또한 실시예들이 비교예들에 비하여 우수한 것을 확인할 수 있다.

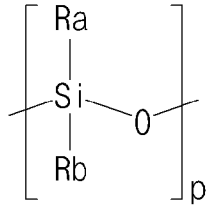
[277]

[278]

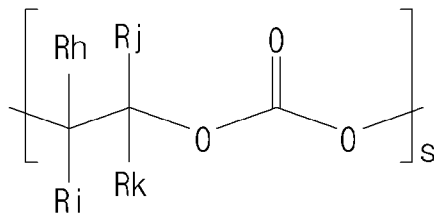
[279]

청구범위

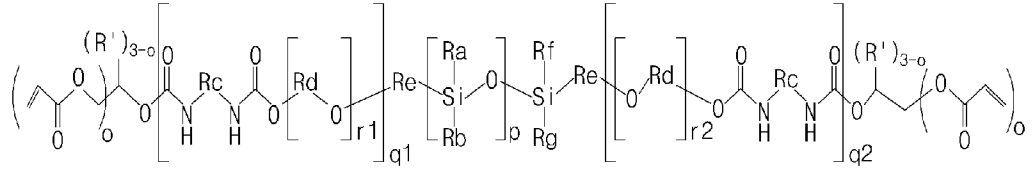
- [청구항 1] 1.6 M 내지 5 M 농도의 리튬염;
 하기 화학식 1로 표시되는 단위를 포함하는 제1올리고머 및 하기 화학식 2로 표시되는 단위를 포함하는 제2올리고머를 포함하는 올리고머 혼합물; 및
 유기 용매를 포함하는 리튬 이차 전지용 전해질:
 [화학식 1]



- 상기 화학식 1에서,
 R_a 및 R_b 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,
 상기 p 는 1 내지 50인 정수이다.
 [화학식 2]



- 상기 화학식 2에서,
 R_h , R_i , R_j 및 R_k 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,
 상기 s 는 1 내지 50인 정수이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 리튬염의 농도는 1.6 M 내지 4 M인 것인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 리튬염의 농도는 1.6 M 내지 3 M인 것인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 제1올리고머는 하기 화학식 1a로 표시되는 올리고머인 것인 리튬 이차 전지용 전해질:
 [화학식 1a]



상기 화학식 1a에서,

상기 R_a , R_b , R_f 및 R_g 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

상기 R_c 는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기고,

상기 R_d 및 R_e 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

상기 R' 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,

상기 o 는 1 내지 3인 정수이고,

상기 p 는 1 내지 50인 정수이고,

상기 q_1 및 q_2 는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이고,

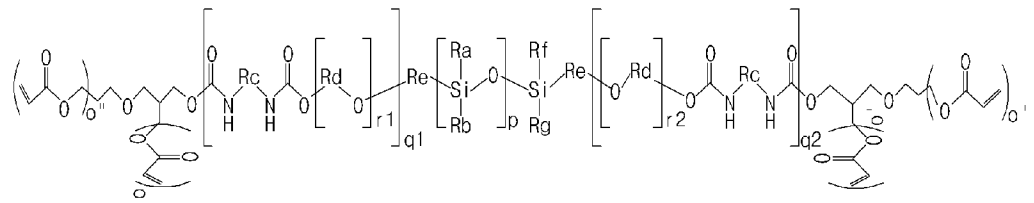
상기 r_1 및 r_2 는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이다.

[청구항 5]

제1항에 있어서,

상기 제1올리고머는 하기 화학식 1b로 표시되는 올리고머인 것인 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 1b]



상기 화학식 1b에서,

상기 R_a , R_b , R_f 및 R_g 는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

상기 R_c 는 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기고,

상기 R_d 및 R_e 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬렌기이며,

상기 o' 는 1 내지 2인 정수이고,

상기 o'' 는 1 내지 3인 정수이고,

상기 p 는 1 내지 50인 정수이고,

상기 q_1 및 q_2 는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이고,

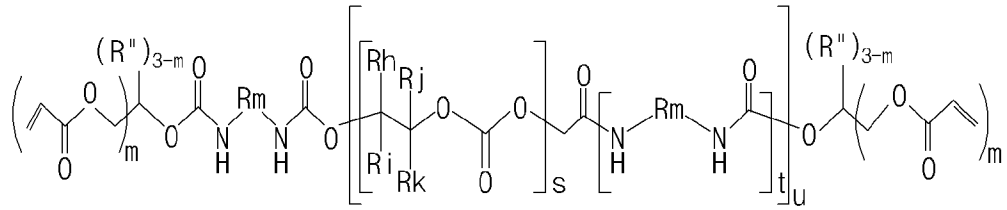
상기 r_1 및 r_2 는 각각 독립적으로 1 내지 15인 정수이다.

[청구항 6]

제1항에 있어서,

상기 제2올리고머는 하기 화학식 2a로 표시되는 올리고머인 것인 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 2a]



상기 화학식 2a에서,

R_h , R_i , R_j 및 R_k 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

상기 R_m 은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기고,

상기 R'' 는 수소 또는 탄소수 1 내지 3의 알킬기이며,

상기 m 은 1 내지 3인 정수이고,

상기 s 는 1 내지 50인 정수이고,

상기 t 는 1 내지 20인 정수이고,

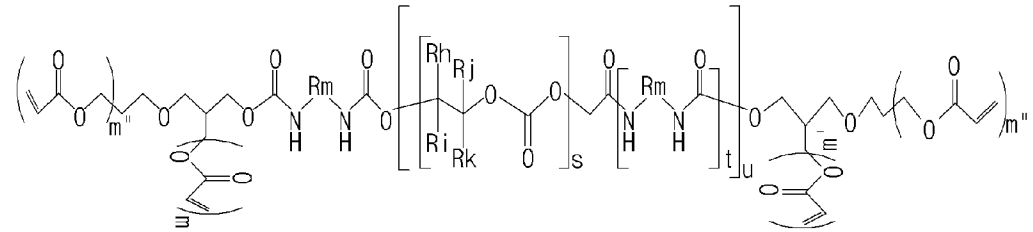
상기 u 는 1 내지 10인 정수이다.

[청구항 7]

제1항에 있어서,

상기 제2올리고머는 하기 화학식 2b로 표시되는 올리고머인 것인 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 2b]



상기 화학식 2b에서,

R_h , R_i , R_j 및 R_k 는 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 5의 알킬기이고,

상기 R_m 은 지방족 탄화수소기 또는 방향족 탄화수소기고,

상기 m' 는 1 내지 2인 정수이고,

상기 m'' 는 1 내지 3인 정수이고,

상기 s 는 1 내지 50인 정수이고,

상기 t 는 1 내지 20인 정수이고,

상기 u 는 1 내지 10인 정수이다.

[청구항 8]

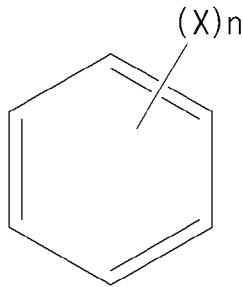
제1항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지용 전해질은 하기 화학식 3으로 표시되는 할로겐화 벤젠 화합물을 더 포함하고,

상기 화학식 3으로 표시되는 할로겐화 벤젠 화합물은 상기 리튬 이차

전지용 전해질 100 중량부 대비 0.01 중량부 이상 50 중량부 미만으로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질:

[화학식 3]



상기 화학식 3에서, 상기 X는 F, Cl, 및 Br로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 할로겐 원소이고, 상기 n은 1 내지 3인 정수이다.

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지용 전해질은 액체 전해질인 것인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 올리고머 혼합물은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부 대비 0.01 중량부 내지 1 중량부로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,
상기 올리고머 혼합물은 상기 제1올리고머 및 상기 제2올리고머가 (1~50):(50~99) 중량비로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지용 전해질은 젤 폴리머 전해질인 것인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 올리고머 혼합물은 상기 리튬 이차 전지용 전해질 100 중량부 대비 2 중량부 내지 10 중량부로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [청구항 14] 제12항에 있어서,
상기 올리고머 혼합물은 상기 제1올리고머 및 상기 제2올리고머가 (1~30):(70~99) 중량비로 포함되는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.
- [청구항 15] 제12항에 있어서,
중합 개시제를 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지용 전해질.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/009357

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)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 10/0568; C08F 299/06; G02F 1/15; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/0565; H01M 10/0567; H01M 10/0569; H01M 4/66; H01M 10/42

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: secondary battery, electrolyte, oligomer, siloxane, carbonate, lithium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2016-0040128 A (LG CHEM, LTD.) 12 April 2016 See claims 1, 3-7, 9-16, 25-35, and paragraph [0474].	1-15
Y	JP 08-295715 A (NIPPON OIL CO., LTD.) 12 November 1996 See claim 1; and paragraphs [0016], [0028]-[0030], [0056].	1-15
Y	KR 10-2004-0020640 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 09 March 2004 See claims 1, 2, 9.	8
A	KR 10-2005-0038905 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 29 April 2005 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2012-0000399 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 02 January 2012 See the entire document.	1-15



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

“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

28 OCTOBER 2019 (28.10.2019)

Date of mailing of the international search report

29 OCTOBER 2019 (29.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

 Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2019/009357

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2016-0040128 A	12/04/2016	CN 106797048 A	31/05/2017
		CN 106797048 B	21/05/2019
		EP 3203565 A1	09/08/2017
		EP 3203565 B1	28/03/2018
		JP 2017-535919 A	30/11/2017
		JP 6562568 B2	21/08/2019
		US 10243239 B1	26/03/2019
		WO 2016-053064 A1	07/04/2016
JP 08-295715A	12/11/1996	JP 08-295715 A	12/11/1996
		JP 3391600 B2	31/03/2003
KR 10-2004-0020640 A	09/03/2004	CN 1241284 C	08/02/2006
		CN 1479400 A	03/03/2004
		JP 2004-095556 A	25/03/2004
		JP 3675460 B2	27/07/2005
		US 2004-0146778 A1	29/07/2004
		US 2009-0011340 A1	08/01/2009
		US 8053108 B2	08/11/2011
KR 10-2005-0038905 A	29/04/2005	CN 1770540 A	10/05/2006
		JP 2005-129535 A	19/05/2005
		JP 4395866 B2	13/01/2010
		US 2005-0089759 A1	28/04/2005
		US 7745048 B2	29/06/2010
KR 10-2012-0000399 A	02/01/2012	CN 102299377 A	28/12/2011
		CN 102299377 B	11/03/2015
		EP 2400589 A1	28/12/2011
		EP 2400589 B1	24/08/2016
		JP 2012-009441 A	12/01/2012
		JP 5618918 B2	05/11/2014
		US 2011-0318645 A1	29/12/2011
		US 9825329 B2	21/11/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/42(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0568; C08F 299/06; G02F 1/15; H01M 10/052; H01M 10/0525; H01M 10/0565; H01M 10/0567; H01M 10/0569; H01M 4/66; H01M 10/42

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: 이차 전지(secondary battery), 전해질(electrolyte), 올리고머(oligomer), 실록산(siloxane), 카보네이트(carbonate), 리튬(lithium)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2016-0040128 A (주식회사 엘지화학) 2016.04.12 청구항 1, 3-7, 9-16, 25-35; 및 단락 [0474] 참조.	1-15
Y	JP 08-295715 A (NIPPON OIL CO., LTD.) 1996.11.12 청구항 1; 및 단락 [0016], [0028]-[0030], [0056] 참조.	1-15
Y	KR 10-2004-0020640 A (삼성에스디아이 주식회사) 2004.03.09 청구항 1, 2, 9 참조.	8
A	KR 10-2005-0038905 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.04.29 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-2012-0000399 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.01.02 전체 문헌 참조.	1-15

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

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 이후 “X”에 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일
2019년 10월 28일 (28.10.2019)

국제조사보고서 발송일
2019년 10월 29일 (29.10.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
민인규
전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0040128 A	2016/04/12	CN 106797048 A	2017/05/31
		CN 106797048 B	2019/05/21
		EP 3203565 A1	2017/08/09
		EP 3203565 B1	2018/03/28
		JP 2017-535919 A	2017/11/30
		JP 6562568 B2	2019/08/21
		US 10243239 B1	2019/03/26
		WO 2016-053064 A1	2016/04/07
JP 08-295715A	1996/11/12	JP 08-295715 A	1996/11/12
		JP 3391600 B2	2003/03/31
KR 10-2004-0020640 A	2004/03/09	CN 1241284 C	2006/02/08
		CN 1479400 A	2004/03/03
		JP 2004-095556 A	2004/03/25
		JP 3675460 B2	2005/07/27
		US 2004-0146778 A1	2004/07/29
		US 2009-0011340 A1	2009/01/08
KR 10-2005-0038905 A	2005/04/29	US 8053108 B2	2011/11/08
		CN 1770540 A	2006/05/10
		JP 2005-129535 A	2005/05/19
		JP 4395866 B2	2010/01/13
		US 2005-0089759 A1	2005/04/28
KR 10-2012-0000399 A	2012/01/02	US 7745048 B2	2010/06/29
		CN 102299377 A	2011/12/28
		CN 102299377 B	2015/03/11
		EP 2400589 A1	2011/12/28
		EP 2400589 B1	2016/08/24
		JP 2012-009441 A	2012/01/12
		JP 5618918 B2	2014/11/05
		US 2011-0318645 A1	2011/12/29
US 9825329 B2	2017/11/21		