(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017 년 8 월 31 일 (31.08.2017)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2017/146426 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0565 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/0569 (2010.01) *H01M 2/10* (2006.01)
H01M 10/0568 (2010.01) *C08F 220/44* (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) *C09D 175/04* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2017/001830

(22) 국제출원일: 2017 년 2 월 20 일 (20.02.2017)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2016-0022668 2016 년 2 월 25 일 (25.02.2016) KR

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

(72) 발명자: **오정우 (OH, Jeong Woo)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **안경호 (AHN, Kyoung Ho)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **이철행 (LEE, Chul Haeng)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **정이진 (JUNG, Yi Jin)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). **박솔지 (PARK, Sol Ji)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).

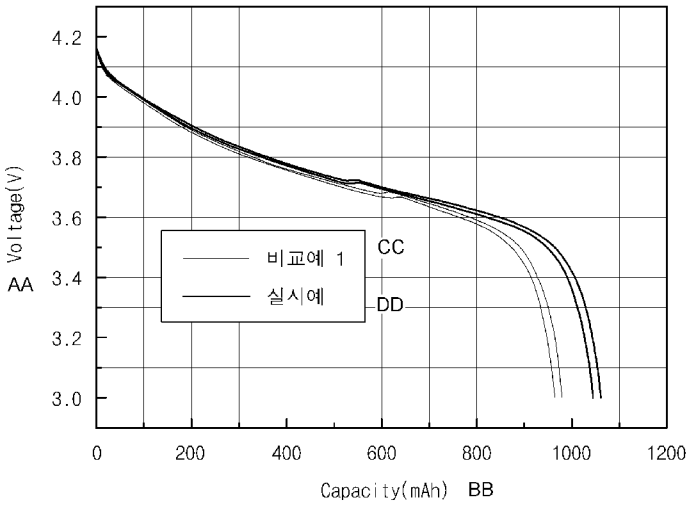
(74) 대리인: **특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP)**; 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11 층, Seoul (KR).

(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, 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.

[다음 쪽 계속]

(54) **Title**: COMPOSITION FOR GEL POLYMER ELECTROLYTE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) **발명의 명칭** : 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



AA ... Voltage (V)
BB ... Capacity (mAh)
CC ... Comparative example
DD ... Example

(57) **Abstract**: The present invention relates to a composition for a gel polymer electrolyte and a lithium secondary battery comprising the same and, more specifically, the purpose of the present invention is to provide a secondary battery in which an isocyanate-containing monomer is introduced to a composition for a gel polymer electrolyte so as to induce a urethane reaction with LiOH on the surface of a lithium transition metal oxide such that a coating layer including a urethane bond-containing oligomer is formed on the surface of the lithium transition metal oxide, thereby suppressing a side reaction due to HF in the battery, improving a capacity characteristic, and increasing an adhesive force between a cathode and a separation film so as to suppress a battery swelling phenomenon.

(57) **요약서**: 본 발명은 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 이소시아네이트 함유 모노머를 겔 폴리머 전해질용 조성물에 도입하여, 리튬 전이금속 산화물 표면의 LiOH 와의 우레탄 반응을 유도하여 리튬 전이금속 산화물 표면에 우레탄(Urethane) 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 형성함으로써, 전지 내 HF 에 의한 부반응을 억제하고, 용량 특성을 개선하며, 양극과 분리막의 접착력을 향상시켜 전지의 스웰링 현상을 억제한 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 합니다.

WO 2017/146426 A1

(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 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2016년 02월 25일자 한국 특허 출원 제10-2016-0022668호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 리튬 전이금속 산화물 표면에 우레탄(Urethane) 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 형성할 수 있는 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 최근 휴대폰, 캠코더, 노트북 PC 및 전기 자동차까지 에너지 저장 기술 적용 분야가 확대되면서, 전지의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.

[7] 리튬 이차전지는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 있는 분야이고, 특히 최근 전자기기의 소형화 및 경량화 추세에 따라, 소형 경량화 및 고용량으로 충방전이 가능한 리튬 이차전지의 개발은 더욱 관심의 초점이 되고 있다.

[8] 리튬 이차전지는 일반적으로 리튬 이온을 삽입/방출할 수 있는 전극활물질을 포함하는 양극과 음극, 및 리튬 이온의 전달 매질인 전해질을 이용하여 제조될 수 있다. 종래에는 상기 전해질로서 액체 상태의 전해질, 특히 비수계 전해질 용매에 염을 용해한 이온 전도성 유기 액체 전해질이 주로 사용되어 왔다.

[9] 그러나, 이러한 액체 전해질은 작동 중에 누액될 염려가 있고, 사용하는 비수계 전해질 용매의 높은 인화성으로 인해 발화, 폭발 등이 유발되는 문제점이 있다. 더욱이, 액체 전해질은 리튬 이차전지의 충, 방전 시에 카보네이트 유기 용매가 분해되거나, 또는 전극과 부반응을 일으켜 전지 내부에서 가스를 발생시킬 수 있다. 고온 저장시에는 이러한 반응이 더욱 가속화되기 때문에 가스 발생량이 증가하게 된다. 이와 같이 지속적으로 발생된 가스는 전지의 내압 증가를 유발시켜 전지의 두께를 팽창시키는 등 전지의 변형을 초래할 뿐만 아니라, 전지 내 전극 면에서 밀착성에 국부적인 차이를 발생시켜 전극 반응이 전체 전극 면에서 동일하게 일어나지 못하는 문제를 야기한다.

[10] 이에, 최근 상기 액체 상태의 전해질의 안전성 문제를 극복하기 위하여, 누액 등의 염려가 없는 폴리머 전해질을 사용하는 방법이 제안되고 있다. 폴리머 전해질로는 유기 전해액이 전혀 함유되어 있지 않은 완전 고체 폴리머 전해질과,

유기 전해액을 함유하는 겔(Gel) 폴리머 전해질이 있다.

[11] 상기 겔 폴리머 전해질은 중합성 모노머 및 중합개시제의 중합 반응에 의해 형성된 고분자 매트릭스에 전해질 염 및 전해질 용매를 포함하는 전해액을 함침시킨 후 겔화하여 제조한다.

[12] 겔 폴리머 전해질은 기존의 액체 전해질에 비해 전기화학적 안전성이 우수하여 전지의 두께를 일정하게 유지할 수 있을 뿐 아니라, 분리막을 강화시켜 고온에서 분리막의 수축을 억제할 수 있으며, 겔상 고유의 접착력으로 인해 전극과 전해질 사이의 접촉이 우수하여 박막형 전지를 제조할 수 있는 이점이 있다.

[13] 하지만, 상기 겔 폴리머 전해질 또한 비수계 전해질 용매를 사용하기 때문에 액체 전해질에 비해 열등한 전지 성능을 가진다는 문제가 있다.

[14] 이러한 겔 폴리머 전해질의 전도도를 향상시키기 위하여 저분자량의 폴리알킬렌옥사이드나 유기용매를 가소제로 첨가하여 고분자 전해질의 전도도를 향상하려는 노력들이 진행되어왔다. 그러나, 가소제의 함량이 증가할 경우 고분자 전해질의 물성이 크게 감소하거나 안정된 겔을 형성할 수 없는 단점을 가지고 있다.

[15] 이러한 문제점을 극복하기 위해 연구한 결과, 본 발명의 발명자는 이소시아네이트 함유 모노머를 겔 폴리머 전해질용 조성물에 도입하여, 리튬 전이금속 산화물 표면에 우레탄(Urethane) 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 형성함으로써, 전기화학적 안정성이 높으면서도, 전지의 성능이 우수한 이차전지를 발명하게 되었다.

[16]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

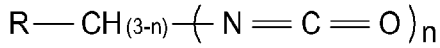
[17] 본 발명은 겔 폴리머 전해질용 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 이소시아네이트 함유 모노머를 겔 폴리머 전해질용 조성물에 도입하여, 리튬 전이금속 산화물 표면의 LiOH와의 우레탄 반응을 유도하여 리튬 전이금속 산화물 표면에 우레탄(Urethane) 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 형성함으로써, 전지 내 HF에 의한 부반응을 억제하고, 용량 특성을 개선하며, 양극과 분리막의 접착력을 향상시켜 전지의 스웰링 현상을 억제한 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 합니다.

[18]

과제 해결 수단

[19] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 용매, 리튬염 및 하기 화학식 1로 표시되는 제1 모노머를 포함하는 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제공한다.

[20] [화학식 1]

[21] 

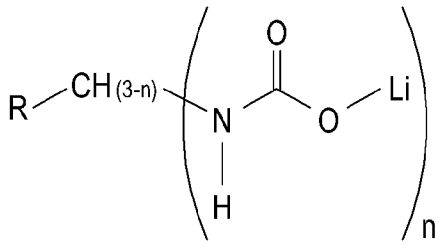
[22] 상기 화학식 1에서,

[23] R 은 C_{1-5} 알킬기, C_{1-20} 아릴기, 또는 아크릴레이트기(Acrylate), 메타크릴레이트기(Metacrylate)를 포함하는 C_{1-5} 알킬기 또는 C_{1-20} 아릴기이고, n 은 1 내지 3의 정수이다.

[24] 또한, 본 발명은 리튬 전이금속 산화물; 및 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 하기 화학식 2로 표시되는 우레탄(Urethane) 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극을 제공한다.

[25] [화학식 2]

[26]



[27] 상기 화학식 2에서,

[28] R 은 C_{1-5} 알킬기, C_{1-20} 아릴기, 또는 아크릴레이트기(Acrylate), 메타크릴레이트기(Metacrylate)를 포함하는 C_{1-5} 알킬기 또는 C_{1-20} 아릴기이고, n 은 1 내지 3의 정수이다.

[29] 나아가 본 발명은 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지, 전지모듈 및 전지팩을 제공한다.

[30]

발명의 효과

[31] 본 발명은 이소시아네이트 함유 모노머를 겔 폴리머 전해질용 조성물에 도입하여, 리튬 전이금속 산화물 표면의 LiOH와의 우레탄 반응을 유도하여 리튬 전이금속 산화물 표면에 우레탄(Urethane) 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 형성함으로써, 전지 내 HF에 의한 부반응을 억제하고, 용량 특성을 개선하며, 양극과 분리막의 접착력을 향상시켜 전지의 스웰링 현상을 억제시킬 수 있다.

[32]

도면의 간단한 설명

[33] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지 및 기존의 리튬 이차전지에 대하여 용량의 변화를 도시한 그래프이다(실험예 1).

[34] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지 및 기존의 리튬 이차전지에 대하여 계면 저항의 변화를 도시한 그래프이다(실험예 2).

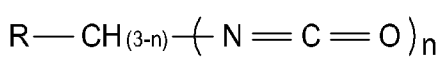
[35]

발명의 실시를 위한 형태

[36] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[37] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위한 것으로서, 용매, 리튬염 및 하기 화학식 1로 표시되는 제1 모노머를 포함하는 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제공한다.

[38] [화학식 1]

[39] 

[40] 상기 화학식 1에서,

[41] R 은 C_{1-5} 알킬기, C_{1-20} 아릴기, 또는 아크릴레이트기(Acrylate), 메타크릴레이트기(Metacrylate)를 포함하는 C_{1-5} 알킬기 또는 C_{1-20} 아릴기이고, n 은 1 내지 3의 정수이다.

[42] 구체적으로, 상기 제1 모노머는 이소시아네이트(Isocyanate)기 함유 모노머를 의미하며, 상기 이소시아네이트기를 2 이상 함유할 수 있다.

[43] 겔 폴리머 전해질은 중합 반응에 의해 겔 폴리머를 형성할 수 있는 모노머를 전해액에 포함시키고, 이를 중합하여 제조하는데, 이때 상기 겔 폴리머 전해질의 1)기계적 강도, 2)이온 전도도, 3)충방전 또는 온도 사이클에 따른 용매 유지율 등에 따라 전지의 성능이 달라지게 된다.

[44] 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물은 상기 제1 모노머를 포함함으로써, 우수한 전기화학적 안전성, 기계적 강도 및 리튬 이온 전도도를 갖는 겔 폴리머 전해질을 제조할 수 있다.

[45] 상기 제1 모노머는 isocyanate ethyl acrylate, isocyanate ethyl methacrylate, isocyanatobenzene, diisocyanate ethyl acrylate 및 diisocyanate ethyl methacrylate 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 구체적으로는 isocyanate ethyl methacrylate 일 수 있다.

[46] 또한, 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물은 제2 모노머를 더 포함할 수 있는데, 상기 제2 모노머는 아크릴레이트기, 비닐기, 에폭시기, 아미노기, 아미드기, 이미드기, 히드록시기, 메틸올기 및 카르복실기로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 작용기를 하나 이상 포함할 수 있고, 보다 바람직하게는 아크릴레이트기를 2 이상 포함할 수 있다.

[47] 상기 제2 모노머는 구체적으로 dipentaerythritol pentaacrylate 또는 dipentaerythritol triacrylate 일 수 있으며, 구체적으로는 dipentaerythritol pentaacrylate 일 수 있다.

[48] 본 발명의 제1 모노머의 함량은 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물 대비 0.2 wt%

내지 5 wt% 일 수 있다. 상기 제1 모노머의 함량이 0.2 wt% 미만인 경우에는 우레탄 반응의 전환율을 기대하기 어려운 문제가 있으며, 5 wt% 초과인 경우에는 우레탄 반응에 참여하지 않은 제1 모노머의 잔존량이 증가하여, 전지 내 저항 성분으로 작용할 수 있다.

[49] 본 발명의 전체 모노머, 즉 제1 모노머 및 제2 모노머의 함량은 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물 대비 0.5 wt% 내지 20 wt% 일 수 있다. 상기 전체 모노머의 함량이 0.5 wt% 미만인 경우에는 가교제로서의 효과가 불충분하여 폴리머가 겔화되기 어려우므로 전해질의 기계적 물성이 저하되고, 20 wt% 초과인 경우에는 모노머가 전해질 내 잔류하여 전지 성능, 예컨대 이온 전도도가 감소할 수 있다.

[50] 상기 모노머들은 중합되어 평면 구조 또는 망상 구조의 고분자 매트릭스를 형성할 수 있으며, 구체적으로 2 이상의 아크릴레이트기를 갖는 제2 모노머는 망상 구조의 고분자 매트릭스를 형성할 수 있다.

[51] 한편, 비닐기를 포함하는 제2 모노머는 일반적으로 유기 용매에서 쉽게 용해되므로 전해액 용매와의 친화력이 우수할 뿐 아니라, 평면 구조 및/또는 망상 구조의 폴리머 매트릭스를 형성함으로써, 기계적 강도를 향상시킬 수 있다. 상기 폴리머는 낮은 유리전이온도(Tg)를 갖거나 탄성을 갖는 폴리머일 수 있다.

[52] 또한, 아크릴레이트기 및 히드록시기 함유 화합물은 에스테르기를 함유하게 되므로 전해액 용매로 사용되는 카보네이트 및 선형 포화 에스테르와의 친화력이 우수하여 충방전 중 발생할 수 있는 전해액 용매의 탈리 현상을 방지할 수 있다. 또한 극성을 갖는 산소를 다수 함유하여, 전지 내 리튬 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[53] 한편, 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물은 난연성 및 반응성 강화 및 저항 감소를 위해 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[54] 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, (2,2,2)-트리에틸플루오로포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 또는 피롤 등이 첨가될 수 있다.

[55] 또한, 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물은 중합개시제를 더 포함할 수 있으며, 상기 중합개시제의 비제한적인 예로는 Benzoyl peroxide, Acetyl peroxide, Dilauryl peroxide, Di-tert-butylperoxide, t-butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate, Cumyl hydroperoxide, Hydrogen peroxide, 2,2-Azobis(2-cyanobutane), 2,2-Azobis(Methylbutyronitrile), AIBN(Azobis(isobutyronitrile) 및 AMVN (Azobisdimethyl-Valeronitrile)등의 아조화합물류 등이 있다. 상기 중합 개시제는 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하고, 자유 라디칼 중합에 의해 중합성 단량체와 반응하여 겔 폴리머 전해질을 형성할 수 있다.

[56] 나아가, 상기 중합개시제는 전체 모노머 함량 대비 0.1 wt% 내지 3 wt%일 수

있다. 상기 중합개시제가 0.1 wt% 미만인 경우에는 겔 전환율이 낮아질 수 있으며, 반응 시간 또한 길어지는 단점이 있고, 3 wt% 초과인 경우에는 중합개시제 자체의 문제점, 예를 들어, 퍼옥사이드(Peroxide) 계열의 경우 구리(Cu)의 용출 문제, 아조(Azo) 계열의 경우 질소 가스가 발생하는 문제가 있을 수 있다.

[57] 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물에 포함되는 용매는 통상적인 비수 전해액 용매면 특별히 제한하지 않고 포함할 수 있으며, 그 대표적인 예로 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 락톤, 에테르, 에스테르, 설폭사이드, 아세토니트릴, 락탐, 케톤 등을 들 수 있다.

[58] 여기서, 상기 환형 카보네이트의 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC) 등이 있고, 상기 선형 카보네이트의 예로는 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 및 메틸 프로필 카보네이트(MPC) 등이 있다. 상기 락톤의 예로는 감마부티로락톤(GBL)이 있으며, 상기 에테르의 예로는 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄 등이 있다. 상기 에스테르의 예로는 에틸 포메이트, 에틸 포메이트, 프로필 포메이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 메틸 피발레이트 등이 있다. 또한, 상기 설폭사이드로는 디메틸설폭사이드 등이 있고, 상기 락탐으로는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 등이 있으며, 상기 케톤으로는 폴리메틸비닐 케톤이 있다. 또한, 상기 유기 용매의 할로겐 유도체도 사용 가능하다. 이들 유기 용매는 단독으로 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

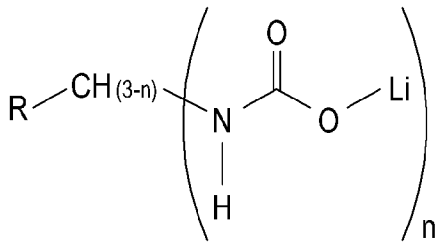
[59] 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물에 포함되는 리튬염은 통상적인 전해질 염으로 사용 가능한 리튬염 또는 리튬 이미드염이라면 특별히 제한하지 않는다. 구체적인 예로는, $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCo_{0.2}Ni_{0.56}Mn_{0.27}O_2$, $LiCoO_2$, $LiSO_3CF_3$ 및 $LiClO_4$로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있고, 상기 리튬염은 겔 폴리머 전해질용 조성물 대비 10 wt% 내지 20 wt% 일 수 있다.

[60] 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물은 이소시아네이트 함유 모노머를 겔 폴리머 전해질용 조성물에 도입하여, 리튬 전이금속 산화물 표면의 LiOH와의 우레탄 반응을 유도하여 리튬 전이금속 산화물 표면에 우레탄 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 형성할 수 있다.

[61] 따라서, 본 발명은 리튬 전이금속 산화물; 및 상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 하기 화학식 2로 표시되는 우레탄 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극을 제공할 수 있다.

[62] [화학식 2]

[63]



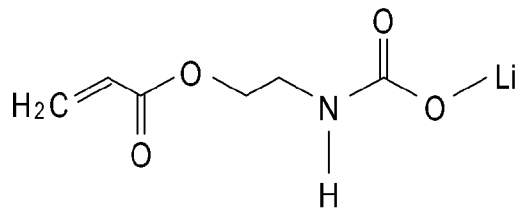
[64] 상기 화학식 2에서,

[65] R 은 C_{1-5} 알킬기, C_{1-20} 아릴기, 또는 아크릴레이트기(Acrylate), 메타크릴레이트기(Metacrylate)를 포함하는 C_{1-5} 알킬기 또는 C_{1-20} 아릴기이고, n 은 1 내지 3의 정수이다.

[66] 구체적으로 본 발명의 상기 코팅층은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 우레탄 결합 함유 올리고머를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극일 수 있다.

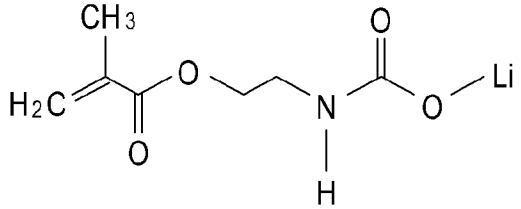
[67] [화학식 3]

[68]



[69] [화학식 4]

[70]



[71] 상기 화학식 3 은 isocyanate ethyl acrylate 와 LiOH 의 우레탄 반응, 화학식 4 는 isocyanate ethyl methacrylate 와 LiOH 의 우레탄 반응에 의해 생성된 우레탄 결합 함유 올리고머를 나타낸다.

[72] 상기 우레탄 결합은 전기화학적 안정성이 높아 전해질 염의 음이온을 안정화시켜 전지 내 HF에 의한 부반응을 억제하고, 그에 따른 용량 특성을 개선할 수 있는 특징이 있다.

[73] 특히, 상기 우레탄 반응은 리튬 전이금속 산화물 표면에서 진행되어, 리튬 전이금속 산화물 표면에 우레탄 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 형성함으로써, 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물은 기존의 겔 폴리머 전해질용 조성물보다 양극과 분리막의 접착력을 더욱 강화시킬 수 있게 된다.

[74] 본 발명의 상기 리튬 전이금속 산화물은 예를 들면 $Li_xCoO_2(0.5<x<1.3)$, Li_xNiO_2

($0.5<x<1.3$), Li_xMnO_2($0.5<x<1.3$), $Li_xMn_2O_4$($0.5<x<1.3$), $Li_x(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ ($0.5<x<1.3$, $0<a<1$, $0<b<1$, $0<c<1$, $a+b+c=1$), $Li_xNi_{1-y}Co_yO_2$($0.5<x<1.3$, $0<y<1$), $LixCo_{1-y}Mn_yO_2$($0.5<x<1.3$, $0\leq\leq y<1$), $Li_xNi_{1-y}Mn_yO_2$($0.5<x<1.3$, $O\leq\leq y<1$), $Li_x(Ni_aCo_bMn_c)O_4$($0.5<x<1.3$, $0<a<2$, $0<b<2$, $0<c<2$, $a+b+c=2$), $Li_xMn_{2-z}Ni_zO_4$($0.5<x<1.3$, $0<z<2$), $Li_xMn_{2-z}Co_zO_4$($0.5<x<1.3$, $0<z<2$), Li_xCoPO_4($0.5<x<1.3$) 및 Li_xFePO_4 ($0.5<x<1.3$)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 혼합물일 수 있다.

[75] 본 발명은 특히 리튬 전이금속 산화물 표면에 LiOH 부산물을 과량으로 형성하게 하는 것에 특징이 있다. 상기 과량 형성된 LiOH 는 이소시아네이트를 함유하는 제1 모노머와 더 높은 확률로 반응하여 리튬 전이금속 산화물 표면에 우레탄 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 형성할 수 있게 되는 것이다.

[76] 종래 LiOH는 양극 활물질의 제조 시 형성되는 불순물이라 하여, 수세, 여과, 건조 등의 공정을 거쳐 상기 리튬 불순물을 제거하고자 하였으나, 본 발명에서 리튬 전이금속 산화물의 표면에 형성된 LiOH는 우레반 반응의 반응물로서의 역할을 수행하므로 별도의 공정을 거쳐 제거하지 않아도 되는 특징이 있다.

[77] 또한, 상기 LiOH를 과량 형성시키기 위하여, 양극 활물질 제조시 리튬 소스로서 탄산리튬(Li_2CO_3), 수산화리튬(LiOH), 질산리튬($LiNO_3$), 및 리튬수화물($LiOH·H_2O$) 등의 리튬 화합물 중에서 수산화리튬(LiOH)을 주로 사용할 수 있다.

[78] 이 때, 상기 리튬 소스로서 사용되는 LiOH의 입경의 사이즈를 증가시키거나 소성 온도를 낮추어 LiOH의 반응성을 감소시켜 LiOH를 과량으로 잔존하게 할 수도 있다.

[79] 예를 들어, 소성 온도가 약 1000 ℃ 로 상대적으로 높은 리튬 코발트 산화물 제조 시 1000 ℃ 미만에서 소성함으로써, LiOH를 과량으로 잔존하게 할 수 있다.

[80] 또한, 소성 공정 중 산소의 함량을 높이고, 이산화탄소의 함량을 낮춘 가스를 사용하는 등 사용하는 가스의 종류를 제어하여 LiOH를 과량 형성하게 할 수도 있다.

[81] 상기 코팅층의 형성은, 이소시아네이트기를 2 이상 함유하는 제1 모노머를 특정 함량 이상으로 사용하는 경우 더욱 용이할 수 있다.

[82] 위와 같이, 상기 우레탄 결합 함유 올리고머를 포함하는 양극은 전지 내 HF에 의한 부반응을 억제하고, 용량 특성을 개선하며, 양극과 분리막의 접착력을 향상시켜 전지의 스웰링 현상을 억제시킬 수 있다.

[83] 한편, 본 발명의 겔 폴리머 전해질의 중합 반응 및 겔화 방법은 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 수행될 수 있다.

[84] 상기 중합 반응은 열, E-beam, 감마선 및 상온/고온 에이징 (aging) 공정을 통해 실시할 수 있다.

[85] 본 발명에서는 중합 반응을 실시하되, 이를 비활성 조건(inert condition)하에서 진행하는 것이 바람직하다. 비활성 분위기 하에서 중합 반응을 실시하게 되면, 라디칼 소멸제인 대기 중의 산소와 라디칼(radical)과의 반응이 근본적으로

차단되어 미반응 가교제인 모노머가 거의 존재하지 않을 정도로 중합 반응 진척도(extent of reaction)를 증대시킬 수 있다. 따라서, 다량의 미반응 모노머가 전지 내부에 잔존함으로써 초래되는 충방전 성능 저하를 방지할 수 있다.

[86] 상기 비활성 분위기 조건으로는 당업계에 알려진 반응성이 낮은 기체를 사용할 수 있으며, 특히 질소, 아르곤, 헬륨 및 크세논으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 비활성 가스를 사용할 수 있다.

[87] 겔화 방법은 주액형 겔화 방법으로서, 주액 후 전지 내의 산소를 모두 제거한 상태에서 대략 65℃ 이상의 고온, 5시간 이상 진행하며, 구체적인 조건은 중합개시제에 따라 다를 수 있다.

[88] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 본 발명에 따른 양극, 음극, 분리막 및 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[89] 본 발명의 리튬 이차전지는 이소시아네이트 함유 모노머를 겔 폴리머 전해질용 조성물에 도입하여, 리튬 전이금속 산화물 표면의 LiOH와의 우레탄 반응을 유도하여 양극 표면에 우레탄 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 형성함으로써, 전지 내 HF에 의한 부반응을 억제하고, 용량 특성을 개선하며, 전극 및 분리막과의 접착력을 향상시켜 전지의 스웰링 현상을 억제시킬 수 있다.

[90] 리튬 이차전지의 전극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 전극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산재를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 전극을 제조할 수 있다.

[91] 전극 활물질은 양극 활물질 또는 음극 활물질을 사용할 수 있다.

[92] 양극 활물질은 리튬 함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 상기 언급한 바와 같다.

[93] 음극 활물질은 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬 금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (mesocarbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[94] 금속 재료의 집전체는 전도성이 높고 상기 전극활물질의 슬러리가 용이하게 접착할 수 있는 금속으로서, 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[95] 도전재는, 당업계에서 일반적으로 사용될 수 있는 것이라면 특별하게 제한되지 않으나, 예를 들면, 인조 흑연, 천연 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 덴카 블랙, 써멀 블랙, 채널 블랙, 탄소 섬유, 금속 섬유, 알루미늄, 주석, 비스무트, 실리콘, 안티몬, 니켈, 구리, 티타늄, 바나듐, 크롬, 망간, 철, 코발트, 아연, 몰리브덴, 텅스텐, 은, 금, 란타늄, 루테늄, 백금, 이리듐, 산화티탄, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌, 폴리피롤 또는 이들의 조합 등이 적용될 수 있으며, 일반적으로는 카본 블랙계 도전재가 자주 사용될 수 있다.

[96] 바인더는, 당업계에서 일반적으로 사용될 수 있는 것이고, 공지된 바인더의 종류 중에서 어느 것이든 제한되지 않고 적용될 수 있으며, 일반적으로, 폴리비닐리덴플루오라이드 (PVdF), 폴리헥사플루오로프로필렌-폴리비닐리덴플루오라이드의 공중합체 (PVdF/HFP), 폴리(비닐아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬화 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌 (PTFE), 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 에틸렌프로필렌디엔모노머 (EPDM) 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[97] 또한, 분리막은 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독 중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름이 단독으로 또는 2종 이상이 적층된 것일 수 있다. 이 외에 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[98] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 원통형, 각형, 파우치형 이차전지일 수 있으나, 충방전 디바이스에 해당하는 것이라면 이에 제한되는 것은 아니다.

[99] 또한, 본 발명의 일 실시예에서는 상기 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈 및 전지모듈을 포함하는 전지팩을 제공한다.

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

[101] 실시예

[102] 1) 겔 폴리머 전해질용 조성물 제조

[103] 에틸렌카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC):에틸메틸 카보네이트(EMC) = 3:2:5의 중량비를 갖는 유기용매에 $LiPF_6$를 1M 농도가 되도록 용해하여 혼합용액을 준비하였다. 상기 혼합용액 100 중량부에 제1 및 제2 모노머 각각을

겔 폴리머 전해질용 조성물 대비 isocyanate ethyl methacrylate 2.5 wt% 및 dipentaerythritol pentaacrylate 0.2 wt%를 첨가하였다. 이후, 전체 모노머 함량 대비 첨가제로서 SN(Succinonitrile) 을 3.0 wt% 및 중합개시제로서 AIBN을 0.2 wt%를 첨가하여 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조하였다.

[104] 2) 리튬 이차전지의 제조

[105] 코발트 산화물계 전구체로서 Co_2O_3 및 리튬 화합물 LiOH를 50:50의 중량비로 혼합하여 900 ℃ 에서 6시간 동안 소성하여 $LiCoO_2$ 제조하였다.

[106] 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 양극 활물질로서 상기 제조된 $LiCoO_2$, 도전재로서 카본 블랙, 그리고 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 각각 96 중량부, 2 중량부 및 2 중량부로 첨가하여 양극 혼합 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합 슬러리를 두께가 20 ㎛ 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 가공하였다.

[107] 또한, 용매인 NMP에 음극 활물질로 탄소 분말, 바인더로 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 증점제로 CMC 및 도전재로 카본 블랙을 각각 96.3 중량부, 1 중량부, 1.5 중량부 및 1.2 중량부로 첨가하여 음극 혼합 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합 슬러리를 두께가 10 ㎛의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 가공하였다.

[108] 이와 같이 제조된 양극 및 음극을 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막과 함께 통상적인 방법으로 폴리머형 전지 제작 후, 제조된 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물을 주액하여 리튬 이차전지의 제조를 완성하였다.

[109]

[110] **비교예**

[111] 상기 실시예에서, 모노머로서 dipentaerythritol pentaacrylate 만을 겔 폴리머 전해질용 조성물 대비 2.5 wt% 사용한 것을 제외하고 실시예와 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[112]

[113] **실험예** 1. 전지의 용량 특성 평가

[114] 리튬 이차전지의 방전 용량 특성 평가를 위해, 상온에서 실시예와 비교예에서 제조된 리튬 이차전지를 4.1 V가 될 때까지 충전하고, 이후 정전류(CC) 조건에서 0.2 C 전류로 3.0 V가 될 때까지 방전하여, 그 방전 용량을 측정하였다.

[115] 도 1에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물을 포함하는 실시예의 경우, 비교예에 비해 우수한 방전 용량을 나타내었다.

[116] 이는 이소시아네이트 함유 모노머를 겔 폴리머 전해질용 조성물에 도입하여, 리튬 전이금속 산화물 표면의 LiOH와의 우레탄 반응을 유도하여 양극 표면에 우레탄 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 형성함으로써, 전지 내 HF에 의한 부반응 억제에 따른 전지 성능 향상에 의한 것이다.

[117]

[118] 실험예 2. 전지의 계면 저항 평가

[119] 리튬 이차전지의 계면 저항을 평가하기 위해, 실시예와 비교예에서 제조된 리튬 이차전지를 10 mV의 작은 전압의 주파수를 10^6 내지 10^{-4} Hz로 변경하면서 교류 임피던스를 이용하는 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy) 측정 장비를 이용하여 SOC(state of charge) 50에 따른 저항 변화율을 측정하였다. 도 2와 같은 그래프를 복소 평면상의 벡터 다이어그램 (vector diagram)으로서 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)라고 한다. 측정 후 나타나는 반원에 대한 R 값을 이용하여 계면 저항을 나타내었다.

[120] 도 2에서 나타난 바와 같이, 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물을 포함하는 실시예의 경우, 비교예에 비해 작은 반원을 갖는 것을 보여주는데, 이는 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물을 포함하는 실시예의 경우 비교예에 비해 전극의 저항이 감소되고, 리튬 이온 확산이 개선되었다는 것을 의미한다.

[121] 이는 이소시아네이트 함유 모노머를 겔 폴리머 전해질용 조성물에 도입하여, 리튬 전이금속 산화물 표면의 LiOH와의 우레탄 반응을 유도하여 양극 표면에 우레탄 결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 형성함으로써, 전지 내 HF에 의한 부반응 억제에 따른 전지 성능 향상에 의한 것이다.

[122]

[123] 실험예 3. 전극의 접착력 평가

[124] 리튬 이차전지의 전극의 접착력을 평가하기 위해, 실시예와 비교예에서 제조된 리튬 이차전지에 대해 일반적으로 알려진 180° peel test를 사용하여, 사용하여, 10 ㎜/min 의 속도로 테이프를 잡아 당기면서 떨어질 때까지 걸리는 힘(gf)을 측정하여 비교하였다.

[125] 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물을 포함하는 실시예의 경우, 80 내지 90 gf를 보이는 반면, 비교예는 40 내지 50 gf 를 나타내어, 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물을 포함하는 실시예의 경우 비교예에 비해 전극과의 접착력이 우수함을 알 수 있었다.

[126] 이는 이소시아네이트기 함유 모노머가 리튬 전이금속 산화물 표면의 LiOH와 우레탄 반응을 진행하여, 양극 표면에 우레탄(Urethane)결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 형성한 것에 따른 것이다.

[127] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니며, 이하의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 통상의 기술자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

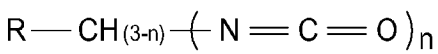
[128]

[129]

청구범위

[청구항 1] 용매, 리튬염 및 하기 화학식 1로 표시되는 제1 모노머를 포함하는 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R 은 C_{1-5} 알킬기, C_{1-20} 아릴기, 또는 아크릴레이트기(Acrylate), 메타크릴레이트기(Metacrylate)를 포함하는 C_{1-5} 알킬기 또는 C_{1-20} 아릴기이고,

n 은 1 내지 3의 정수이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

상기 제1 모노머는 isocyanate ethyl acrylate, isocyanate ethyl methacrylate, isocyanatobenzene, diisocyanate ethyl acrylate 및 diisocyanate ethyl methacrylate 로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 3] 제1항에 있어서,

상기 겔 폴리머 전해질용 조성물은 제2 모노머를 더 포함하되,

상기 제2 모노머는 아크릴레이트기, 비닐기, 에폭시기, 아미노기, 아미드기, 이미드기, 히드록시기, 메틸올기 및 카르복실기로 이루어진 군에서 선택되는 1 종 이상의 작용기를 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 4] 제3항에 있어서,

상기 제2 모노머는 아크릴레이트기를 2 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 5] 제4항에 있어서,

상기 제2 모노머는 dipentaerythritol pentaacrylate 또는 dipentaerythritol triacrylate 인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 6] 제1항에 있어서,

상기 제1 모노머의 함량은 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물 대비 0.2 wt% 내지 5 wt% 인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 7] 제1항 또는 제3항에 있어서,

제1 모노머 및 제2 모노머의 함량은 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물 대비 0.5 wt% 내지 20 wt% 인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 8] 제1항에 있어서,

중합개시제를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 중합개시제는 Benzoyl peroxide, Acetyl peroxide, Dilauryl peroxide, Di-tert-butylperoxide, t-butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate, Cumyl hydroperoxide, Hydrogen peroxide, 2,2-Azobis(2-cyanobutane), 2,2-Azobis(Methylbutyronitrile), AIBN(Azobis(isobutyronitrile)) 및 AMVN (Azobisdimethyl-Valeronitrile)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

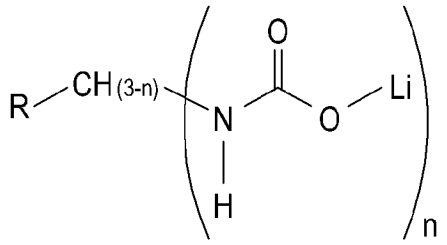
[청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 중합개시제는 전체 모노머 함량 대비 0.1 wt% 내지 3 wt% 인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 용매는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 락톤, 에테르, 에스테르, 설폭사이드, 아세토니트릴, 락탐, 케톤 및 이들의 할로겐 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 리튬염은 $LiPF_6$, $LiAsF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCo_{0.2}Ni_{0.56}Mn_{0.27}O_2$, $LiCoO_2$, $LiSO_3CF_3$ 및 $LiClO_4$로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 하는 겔 폴리머 전해질용 조성물.

[청구항 13] 리튬 전이금속 산화물; 및
상기 리튬 전이금속 산화물의 표면에 하기 화학식 2로 표시되는 우레탄(Urethane)결합 함유 올리고머를 포함하는 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 양극.

[화학식 2]

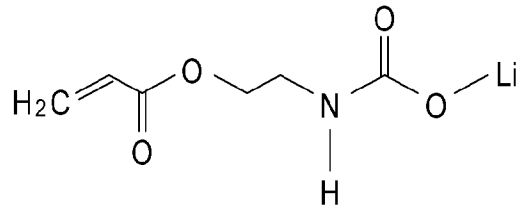


상기 화학식 2에서,
R 은 C_{1-5} 알킬기, C_{1-20} 아릴기, 또는 아크릴레이트기(Acrylate), 메타크릴레이트기(Metacrylate)를 포함하는 C_{1-5} 알킬기 또는 C_{1-20} 아릴기이고,
n 은 1 내지 3의 정수이다.

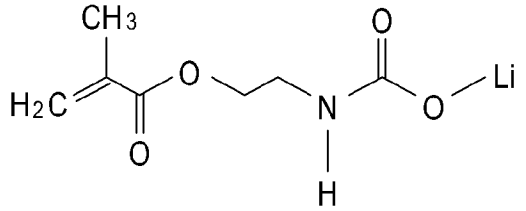
[청구항 14] 제13항에 있어서,

상기 코팅층은 하기 화학식 3 또는 4로 표시되는 우레탄 결합 함유 올리고머를 포함하는 것을 특징으로 하는 양극.

[화학식 3]



[화학식 4]

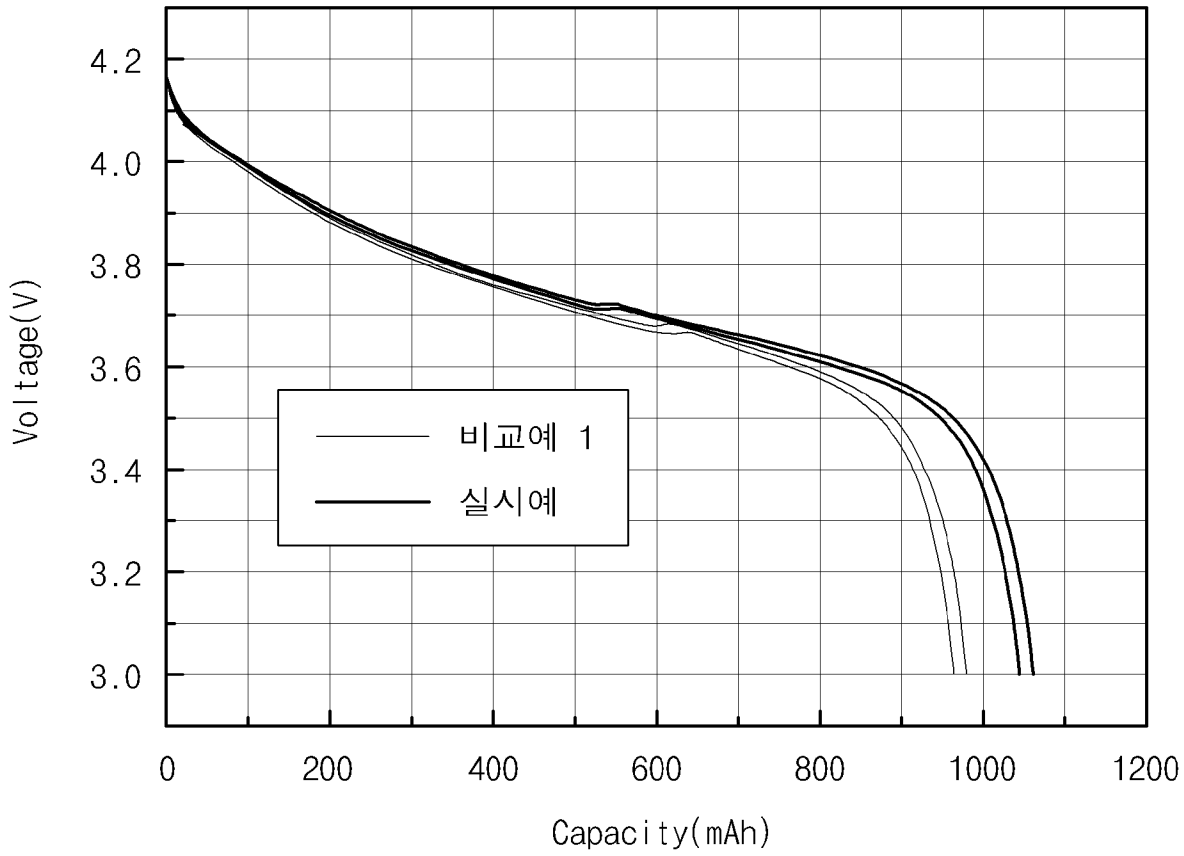


[청구항 15] 제13항 또는 제14항에 따른 양극, 음극, 분리막 및 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

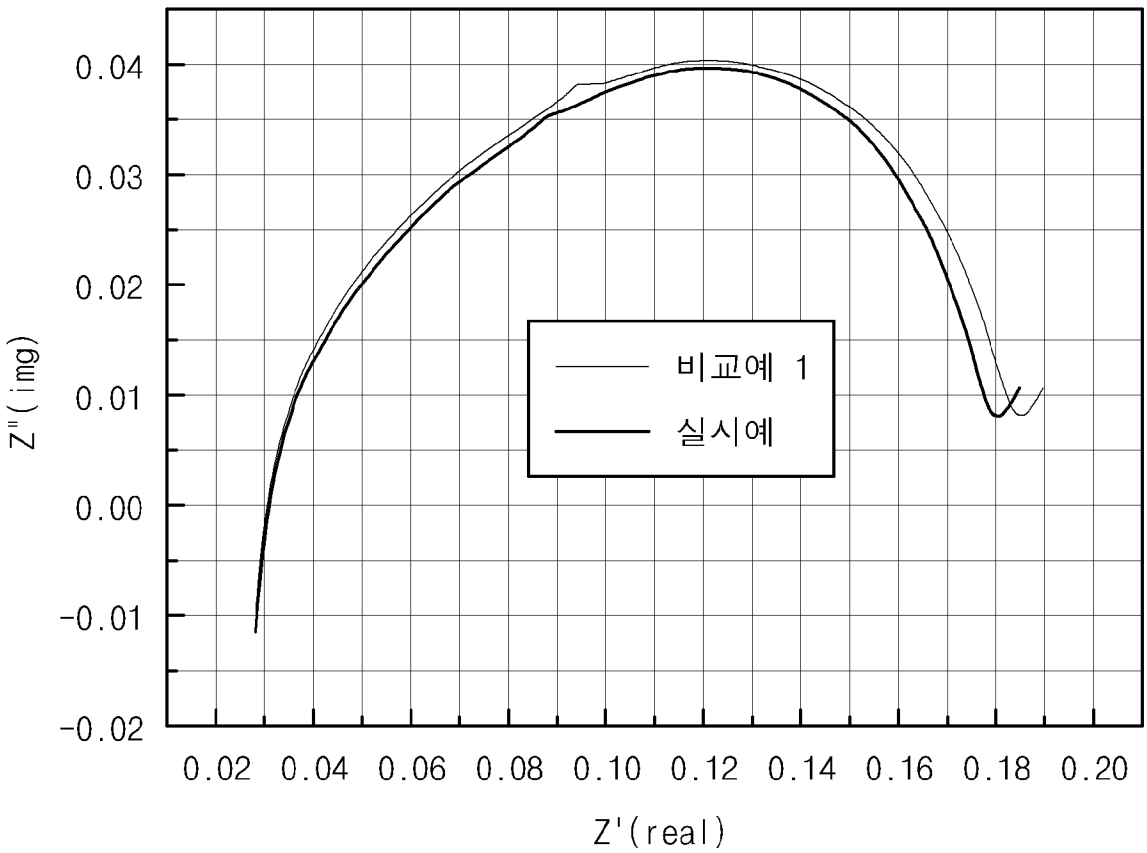
[청구항 16] 제15항의 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈.

[청구항 17] 제16항의 전지모듈을 포함하는 전지팩.

[도1]


4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
Voltage(V)
0
200
400
600
800
1000
1200
Capacity(mAh)
비교예 1
실시예

[도2]


0.04
0.03
0.02
0.01
0.00
-0.01
-0.02
Z''(img)
0.02
0.04
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
0.16
0.18
0.20
Z'(real)
비교예 1
실시예

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2017/001830

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i, C08F 220/44(2006.01)i, C09D 175/04(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; H01B 1/06; H01M 10/40; H01M 10/05; C08F 220/10; H01M 10/0525; H01M 6/18; H01M 4/13; C08F 20/36; H01M 10/0569; H01M 10/0568; H01M 4/131; H01M 2/10; C08F 220/44; C09D 175/04

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: gel polymer electrolyte, isocyanate group, acrylate group, urethane bond, lithium battery, bimetal oxide, coating layer, cathode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-033015 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 31 January 2002 See claims 1, 4, 6, 9, 11, 14; paragraphs [0022], [0028]-[0029], [0037], [0040], [0057]-[0062].	1-17
A	KR 10-2015-0007977 A (LG CHEM, LTD.) 21 January 2015 See claims 1, 3.	1-17
A	JP 2001-176555 A (SUNSTAR ENG. INC. et al.) 29 June 2001 See claim 1.	1-17
A	KR 10-2003-0030552 A (SK EVERTEC CO., LTD.) 18 April 2003 See claims 1-2.	1-17
A	KR 10-2003-0015709 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 25 February 2003 See claims 1-3.	1-17

☐ 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	Date of mailing of the international search report
31 MAY 2017 (31.05.2017)	**31 MAY 2017 (31.05.2017)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2017/001830

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2002-033015 A	31/01/2002	NONE	
KR 10-2015-0007977 A	21/01/2015	CN 104508868 A	08/04/2015
		EP 2999030 A1	23/03/2016
		JP 2015-535139 A	07/12/2015
		KR 10-1684451 B1	08/12/2016
		TW 201526371 A	01/07/2015
		TW I518976 B	21/01/2016
		US 2015-0017530 A1	15/01/2015
		WO 2015-005694 A1	15/01/2015
JP 2001-176555 A	29/06/2001	JP 2002-110245 A	12/04/2002
		JP 4597294 B2	15/12/2010
		JP 4911813 B2	04/04/2012
		WO 01-47055 A1	28/06/2001
KR 10-2003-0030552 A	18/04/2003	KR 10-0388563 B1	25/06/2003
KR 10-2003-0015709 A	25/02/2003	CN 100286907 C	29/11/2006
		CN 100407016 A	02/04/2003
		JP 2003-151633 A	23/05/2003
		JP 4413477 B2	10/02/2010
		KR 10-0399788 B1	29/09/2003
		US 2003-0059681 A1	27/03/2003
		US 7078131 B2	18/07/2006

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2017/001830

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/0569(2010.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/10(2006.01)i, C08F 220/44(2006.01)i, C09D 175/04(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 10/0565; H01B 1/06; H01M 10/40; H01M 10/05; C08F 220/10; H01M 10/0525; H01M 6/18; H01M 4/13; C08F 20/36; H01M 10/0569; H01M 10/0568; H01M 4/131; H01M 2/10; C08F 220/44; C09D 175/04

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: 겔폴리머전해질, 이소시아네이트기, 아크릴레이트기, 우레탄결합, 리튬전이금속산화물, 코팅층, 양극

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	JP 2002-033015 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2002.01.31 청구항 1, 4, 6, 9, 11, 14; 단락 [0022], [0028]-[0029], [0037], [0040], [0057]-[0062] 참조.	1-17
A	KR 10-2015-0007977 A (주식회사 엘지화학) 2015.01.21 청구항 1, 3 참조.	1-17
A	JP 2001-176555 A (SUNSTAR ENG INC. 등) 2001.06.29 청구항 1 참조.	1-17
A	KR 10-2003-0030552 A (에스케이에버텍 주식회사) 2003.04.18 청구항 1-2 참조.	1-17
A	KR 10-2003-0015709 A (삼성에스디아이 주식회사) 2003.02.25 청구항 1-3 참조.	1-17

☐ 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

"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

"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	국제조사보고서 발송일
2017년 05월 31일 (31.05.2017)	2017년 05월 31일 (31.05.2017)

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

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2017/001830

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2002-033015 A	2002/01/31	없음	
KR 10-2015-0007977 A	2015/01/21	CN 104508868 A	2015/04/08
		EP 2999030 A1	2016/03/23
		JP 2015-535139 A	2015/12/07
		KR 10-1684451 B1	2016/12/08
		TW 201526371 A	2015/07/01
		TW I518976 B	2016/01/21
		US 2015-0017530 A1	2015/01/15
		WO 2015-005694 A1	2015/01/15
JP 2001-176555 A	2001/06/29	JP 2002-110245 A	2002/04/12
		JP 4597294 B2	2010/12/15
		JP 4911813 B2	2012/04/04
		WO 01-47055 A1	2001/06/28
KR 10-2003-0030552 A	2003/04/18	KR 10-0388563 B1	2003/06/25
KR 10-2003-0015709 A	2003/02/25	CN 100286907 C	2006/11/29
		CN 100407016 A	2003/04/02
		JP 2003-151633 A	2003/05/23
		JP 4413477 B2	2010/02/10
		KR 10-0399788 B1	2003/09/29
		US 2003-0059681 A1	2003/03/27
		US 7078131 B2	2006/07/18