

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2022 년 12 월 8 일 (08.12.2022) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호  
WO 2022/255598 A1

(51) 국제특허분류:  
H01M 10/0564 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 10/42 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/003093

(22) 국제출원일: 2022 년 3 월 4 일 (04.03.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:  
10-2021-0072117 2021 년 6 월 3 일 (03.06.2021) KR

(71) 출원인: 울산과학기술원 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)) [KR/KR]; 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 한국화학연구원 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) [KR/KR]; 34114 대전광역시 유성구 가정로 141, Daejeon (KR).

(72) 발명자: 송현곤 (SONG, Hyun Kon); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 정지홍

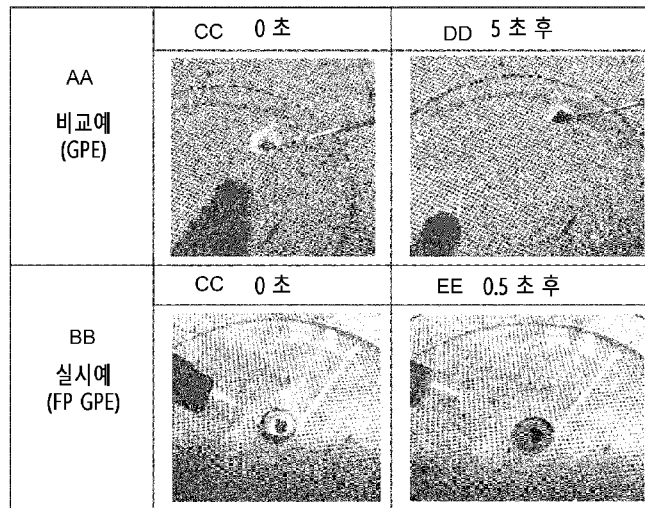
(JEONG, Ji Hong); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 조윤교 (CHO, Yoon Gyo); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 정서현 (JUNG, Seo Hyun); 44932 울산광역시 울주군 범서읍 장검길 88, 106동 2402호, Ulsan (KR). 공호열 (KONG, Ho Youl); 50543 경상남도 양산시 평산로 116, 112동 1304호, Gyeongsangnam-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 무한 (MUHANN PATENT & LAW FIRM); 06144 서울특별시 강남구 언주로 560, 8층, 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, IT, JM, 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,

(54) Title: FLAME-RETARDANT GEL ELECTROLYTE AND ENERGY STORAGE SYSTEM COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 난연성 겔 전해질 및 이를 포함하는 에너지 저장장치



AA ... Comparative example  
BB ... Example  
CC ... 0 seconds  
DD ... After 5 seconds  
EE ... After 0.5 seconds

(57) Abstract: The present invention relates to a flame-retardant gel electrolyte and an energy storage system comprising same, and one aspect of the present invention provides a flame-retardant gel electrolyte comprising a compound represented by chemical formula 1.

(57) 요약서: 본 발명은 난연성 겔 전해질 및 이를 포함하는 에너지 저장장치에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 난연성 겔 전해질을 제공한다.

[다음 쪽 계속]



WO 2022/255598 A1



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 역  
내 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), 유  
럽 (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 제21조(3))

## 명세서

### 발명의 명칭: 난연성 겔 전해질 및 이를 포함하는 에너지 저장장치 기술분야

[1] 본 발명은 난연성 겔 전해질 및 이를 포함하는 에너지 저장장치에 관한 것이다.

#### 배경기술

[2] 스마트폰, 노트북과 같은 소형 IT 기기에 주로 사용되던 배터리가 전기차, 에너지 저장장치(ESS), 전동 장비 등으로 확대되면서 고용량, 고에너지 밀도를 갖는 배터리에 대한 개발이 요구되고 있다.

[3] 또한, 배터리가 전기차를 비롯하여 항공, 조선, 국방, 의학 등의 특수 산업에 적용되기 위해서는 일상에서 사용하는 배터리보다 훨씬 높은 수준의 신뢰성과 안정성이 요구되며, 리튬 이차전지의 안정성 문제가 지속적으로 제기됨에 따라, 배터리의 성능 뿐만 아니라 안정성을 모두 확보하기 위한 기술 개발이 진행되고 있다.

[4] 현재 배터리의 안정성과 관련되어 개발되고 있는 주된 기술 중 하나는, 액체 전해질 또는 겔 전해질을 사용하는 기존 이차전지에 존재하는 폭발 및 화재 위험성을 감소시키기 위해, 액체 전해질 또는 겔 전해질을 고체 전해질로 대체하는 전고체 전지에 관한 기술이다.

[5] 그러나 전고체 전지는 이온의 이동 속도가 낮아 전지의 출력이 낮고, 전해질과 양극 및 음극이 맞닿은 계면의 저항이 높아 수명도 기존 전지에 비해 열위한 단점이 있으며, 충방전시 음극재 표면에 덴드라이트가 생성되는 문제점이 존재한다.

[6] 따라서, 전지의 안정성 및 성능을 동시 확보할 수 있는 새로운 전해질에 대한 기술이 연구될 필요가 있다.

[7] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

[8] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 전지를 비롯한 에너지 저장장치의 성능 및 안정성을 동시 확보할 수 있는 난연성 겔 전해질을 제공하는 것이다.

[9] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

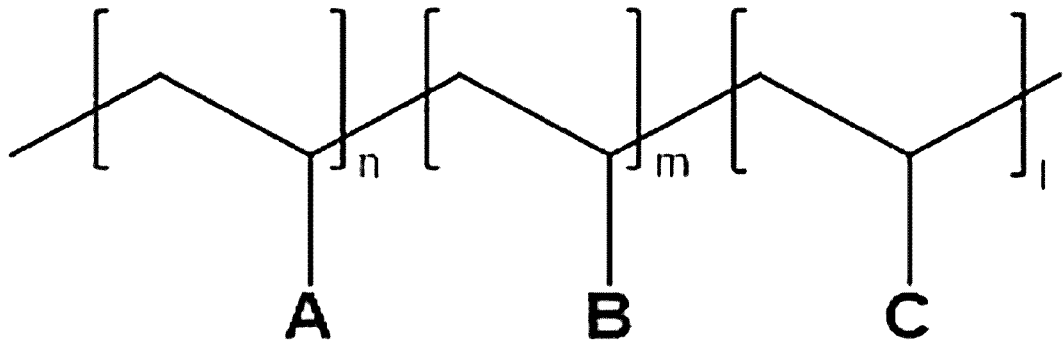
##### 과제 해결 수단

[10] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 난연성 겔

전해질을 제공한다.

[11] [화학식 1]

[12]



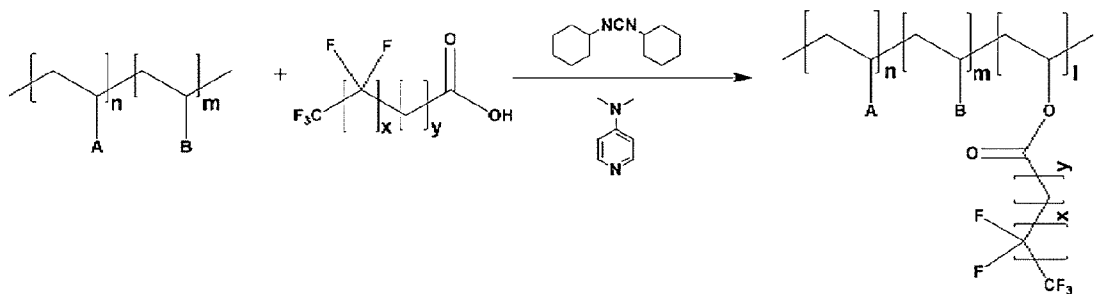
[13] 상기 화학식 1에서, n, m 및 l은, 각각, 1 내지 1,000의 정수이고, A, B 및 C 중 하나 이상은,  $-\text{OCO}(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  또는  $-\text{OCOR}^1(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ 이고, A, B 및 C 중  $-\text{OCO}(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  또는  $-\text{OCOR}^1(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ 가 아닌 나머지는,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{R}^2\text{OH}$ ,  $-\text{R}^2\text{CN}$ ,  $-\text{OR}^2\text{OH}$  또는  $-\text{OR}^2\text{CN}$ 이고, 상기  $\text{R}^1$ 은, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-10}$ 의 알킬기이고, 상기 x는, 1 내지 10의 정수이고, 상기  $\text{R}^2$ 는, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-10}$ 의 알킬기이다.

[14] 일 실시형태에 따르면, 상기 A는,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{R}^2\text{OH}$  또는  $-\text{OR}^2\text{OH}$ 이고, 상기 B는,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{R}^2\text{CN}$  또는  $-\text{OR}^2\text{CN}$ 이고, 상기 C는,  $-\text{OCO}(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  또는  $-\text{OCOR}^1(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ 인 것일 수 있다.

[15] 일 실시형태에 따르면, 상기 C는,  $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_y(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ 이고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 하기 반응식 1과 같이, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 반응시켜 제조되는 것일 수 있다.

[16] [반응식 1]

[17]



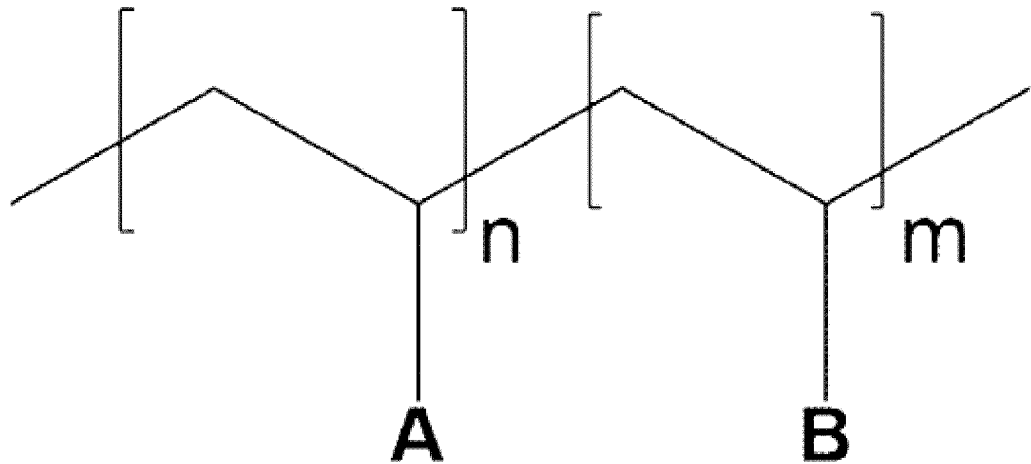
2

3

1

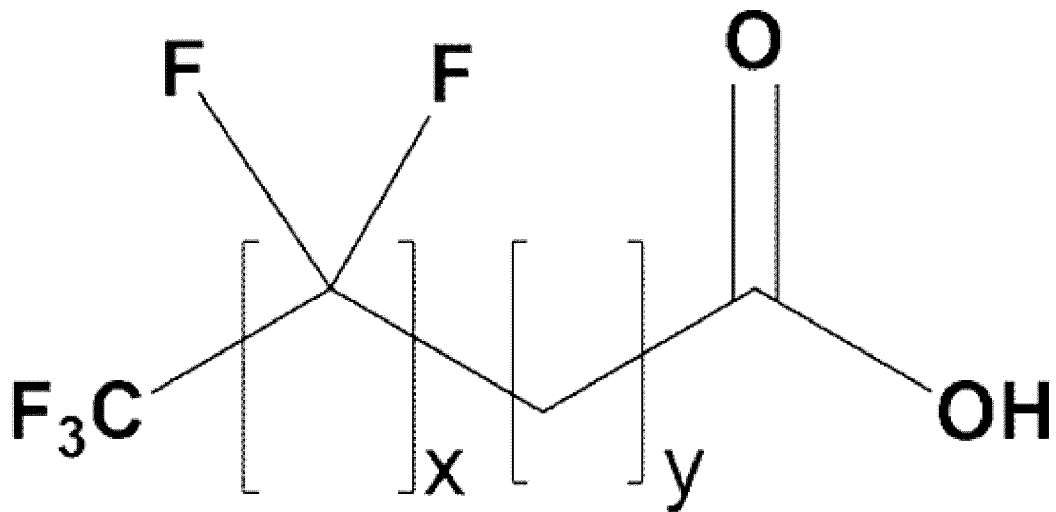
[18] [화학식 2]

[19]



[20] [화학식 3]

[21]



[22] 상기  $n$ ,  $m$  및  $l$ 은, 각각, 1 내지 1,000의 정수이고, 상기 A 및 B는, 각각, OH, -CN, -R<sup>2</sup>OH, -R<sup>2</sup>CN, -OR<sup>2</sup>OH 또는 -OR<sup>2</sup>CN이고, 상기 R<sup>2</sup>는, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-10</sub>의 알킬기이고, 상기  $x$ 는, 1 내지 10의 정수이고, 상기  $y$ 는, 0 내지 10의 정수이다.

[23] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 : 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰비는, 1 : 0.5 내지 1 : 2 인 것일 수 있다.

[24] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 전해액 내에서 서로 가교하는 가교반응을 통해 겔화되는 것일 수 있다.

[25] 일 실시형태에 따르면, 상기 가교반응은, 40 °C 내지 80 °C의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[26] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액 100 중량부에 대하여, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 2 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

- [27] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액은, 리튬염 및 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [28] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬염은,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiFSI}$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiFOB}$ ,  $\text{LiDFBP}$ ,  $\text{LiTFOP}$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiSCN}$  및  $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 리튬염의 농도는, 상기 전해액 중 0.5 M 내지 3 M인 것일 수 있다.
- [29] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 용매는, 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC) 및 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [30] 일 실시형태에 따르면, 상기 난연성 겔 전해질은, 전지 내부에서 겔화되는 것일 수 있다.
- [31] 일 실시형태에 따르면, 상기 난연성 겔 전해질은, 리튬 이차 전지 음극 표면에 고체 전해질 중간상(SEI) 층을 형성시키는 것이고, 상기 고체 전해질 중간상(SEI)층은,  $\text{LiF}$ 를 포함하는 것일 수 있다.
- [32] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 흑연, 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn) 및 안티몬(Sb)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 음극; 및 제1항의 난연성 겔 전해질;을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [33] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 이차 전지는, 하기 수학적식으로 계산되는 용량 유지율이 85 % 이상인 것일 수 있다.
- [34] [수학적식]
- [35] 용량유지율(%) =  $[\text{600}^{\text{th}}$  사이클 방전 용량 /  $1^{\text{st}}$  사이클 방전 용량] X 100.
- [36] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 난연성 겔 전해질을 포함하는, 에너지 저장장치를 제공한다.

### 발명의 효과

- [37] 본 발명에 따른 난연성 겔 전해질은, 불에 타지 않는 특성을 가져 이를 적용하는 에너지 저장 장치의 안정성을 확보할 수 있는 효과가 있으며, 전지 내부에서 현장 겔화 가능한 장점이 있다. 또한, 기존의 액체 전해질과 비교하여 리튬 이차전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.
- [38] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 난연성 겔 전해질을 포함함으로써, 폭발 및 화재 위험성이 없고, 음극 상에 SEI 층을 형성시켜 전해질과의 부반응을 억제하고 음극의 열화를 방지함으로써 수명 특성이 향상된 효과가 있다.
- [39] 본 발명에 따른 에너지 저장장치는, 난연성 겔 전해질을 포함함으로써, 안정성

및 성능이 동시 확보될 수 있는 효과가 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [40] 도 1은, 실시예 1의 겔 전해질과 종래 PVA-CN 겔 전해질의 난연성 테스트 결과를 보여주는 사진이다.
- [41] 도 2a는, 실시예 1의 겔 전해질을 사용한 리튬 이차전지 및 액체 전해질을 사용한 리튬 이차전지의 충방전에 따른 비용량( $\text{mAhg}^{-1}$ ) 및 전압(V)을 도시한 그래프이다.
- [42] 도 2b는, 실시예 1의 겔 전해질을 사용한 리튬 이차전지 및 액체 전해질을 사용한 리튬 이차전지의 충방전에 따른 비용량( $\text{mAhg}^{-1}$ ) 및 전압(V)을 도시한 그래프이다.
- [43] 도 3은, 실시예 1의 겔 전해질을 사용한 리튬 이차전지 및 액체 전해질을 사용한 리튬 이차전지의 충방전 사이클에 따른 비용량( $\text{mAhg}^{-1}$ ) 및 쿨롱 효율(%)을 도시한 그래프이다.

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

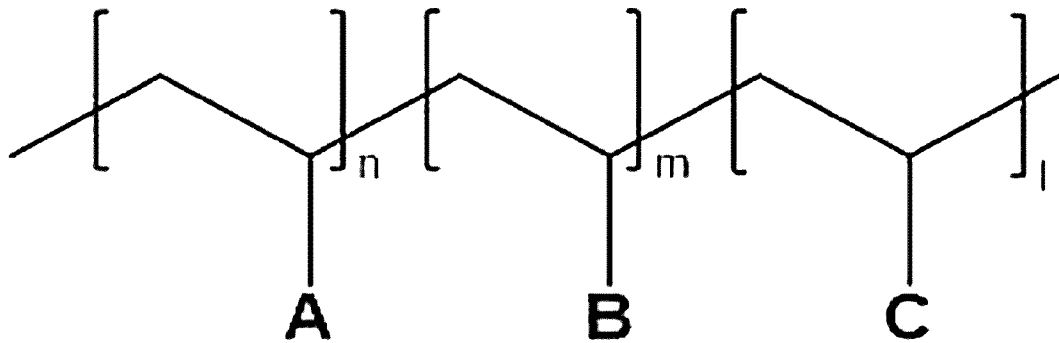
- [44] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [45] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [46] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [47] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [48] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의

용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성 요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성 요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

- [49] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [50] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는, 난연성 겔 전해질을 제공한다.

[51] [화학식 1]

[52]



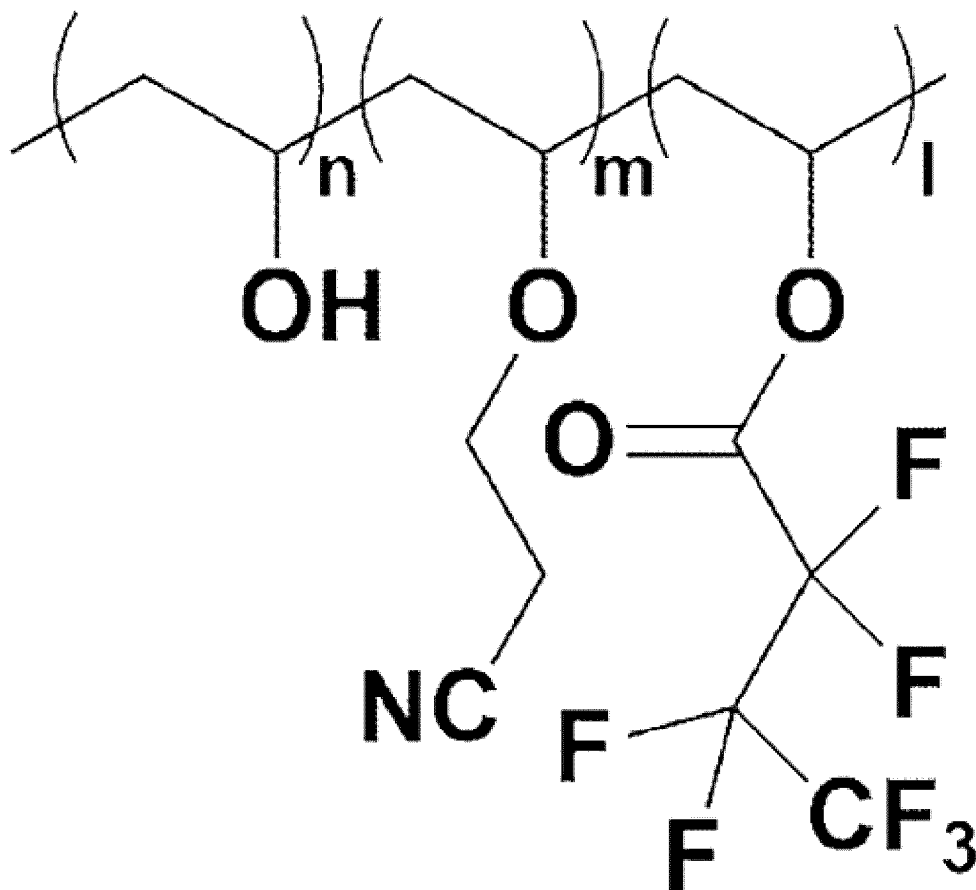
- [53] 상기 화학식 1에서, n, m 및 l은, 각각, 1 내지 1,000의 정수이고, A, B 및 C 중 하나 이상은,  $-\text{OCO}(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  또는  $-\text{OCOR}^1(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ 이고, A, B 및 C 중  $-\text{OCO}(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  또는  $-\text{OCOR}^1(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ 가 아닌 나머지는,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{R}^2\text{OH}$ ,  $-\text{R}^2\text{CN}$ ,  $-\text{OR}^2\text{OH}$  또는  $-\text{OR}^2\text{CN}$ 이고, 상기  $\text{R}^1$ 은, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-10}$ 의 알킬기이고, 상기 x는, 1 내지 10의 정수이고, 상기  $\text{R}^2$ 는, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-10}$ 의 알킬기이다.
- [54] 본 발명에 따른 난연성 겔 전해질은, 퍼플루오로알킬레이트기가 도입된 고분자를 포함함으로써, 난연성이 향상된 특징이 있다.
- [55] 상기 n, m 및 l은, 각각, 상기 화합물의 수평균 분자량에 따라 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 n, m 및 l은, 각각, 2 이상; 10 이상; 20 이상; 30 이상; 50 이상; 또는 100 이상; 200 이상; 300 이상; 500 이상; 또는 800 이상의 정수일 수 있다.
- [56] 일 실시형태에 따르면, 상기 A는,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{R}^2\text{OH}$  또는  $-\text{OR}^2\text{OH}$ 이고, 상기 B는,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{R}^2\text{CN}$  또는  $-\text{OR}^2\text{CN}$ 이고, 상기 C는,  $-\text{OCO}(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  또는  $-\text{OCOR}^1(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ 인 것일 수 있다.
- [57] 이 때, 상기 n, m 및 l은, 각각, 상기 화합물의 수평균 분자량에 따라 선택될 수 있다. 바람직하게는, 상기 n은, 10 내지 50의 정수일 수 있고, 상기 m은, 800 내지

900의 정수일 수 있으며, 상기 1은, 550 내지 590의 정수일 수 있다.

- [58] 상기  $n$ 의 범위는, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 친수성을 가지고 겔 전해질 내부의 수소 결합을 형성하도록 하기 위한 범위일 수 있고, 상기  $m$ 의 범위는, 각 고분자 사슬의 가교가 최적화될 수 있는 범위일 수 있다. 또한, 상기 1의 범위는, 겔 전해질의 난연성을 확보하고, 리튬 이차 전지 음극 표면에 SEI 층을 효과적으로 형성시킬 수 있는 범위일 수 있다.
- [59] 따라서, 상기  $n$ ,  $m$  및 1이, 각각, 상기 범위를 벗어날 경우, 겔화가 어렵거나 용해도 문제가 발생할 수 있고, 난연성 및 수명 특성 향상이 미미하게 나타날 수 있다.
- [60] 일 실시형태에 따르면, 상기 A는 -OH이고, 상기 B는 -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN이고, 상기 C는 -OCOCF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>인 것일 수 있다. 이 때, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 하기의 화학구조로 표시될 수 있다.

[61] [화학식 1-1]

[62]



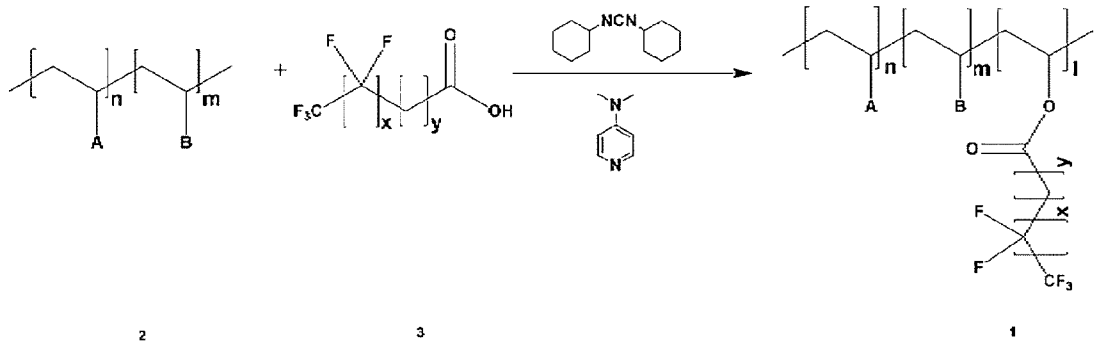
- [63] 일 실시형태에 따르면, 상기 난연성 겔 전해질은, 불이 붙은 후, 0.5초 이내에 소화(消火)되는 것일 수 있다.
- [64] 상기 난연성 겔 전해질은, 불이 붙게 되더라도 불이 유지되지 않고, 0.5 초 이내,

바람직하게는 0.1초 이내, 더욱 바람직하게는 0.01초 이내에 소화될 수 있는 특징이 있다.

[65] 일 실시형태에 따르면, 상기 C는,  $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_y(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ 이고, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 하기 반응식 1과 같이, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 반응시켜 제조되는 것일 수 있다.

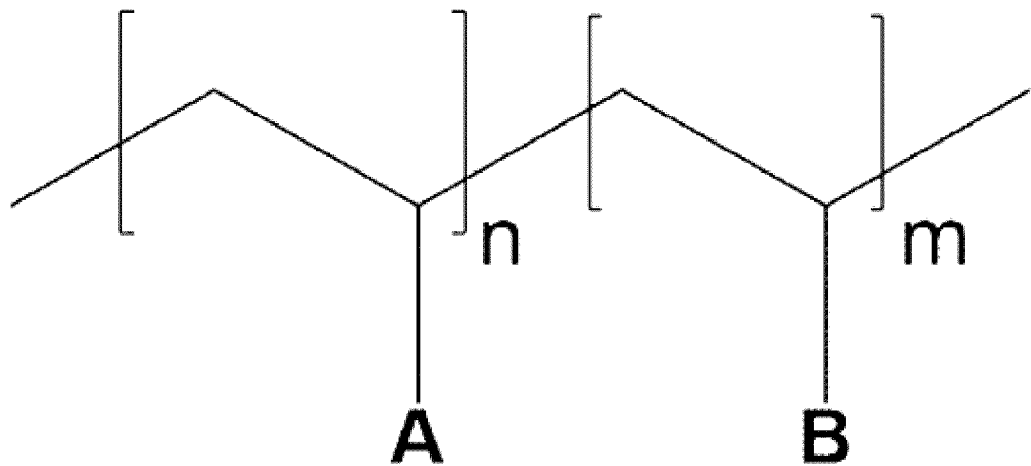
[66] [반응식 1]

[67]



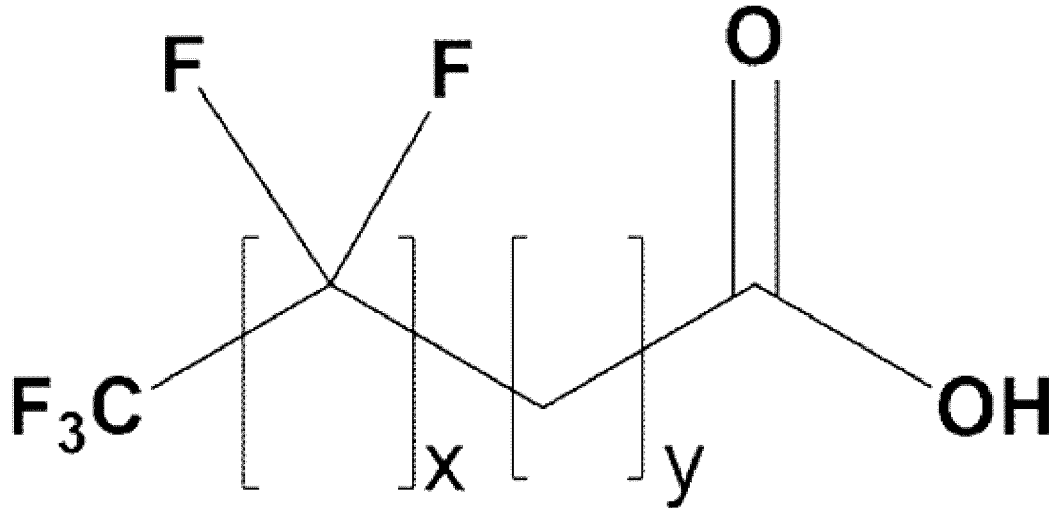
[68] [화학식 2]

[69]



[70] [화학식 3]

[71]



[72] 상기 n, m 및 l은, 각각, 1 내지 1,000의 정수이고, 상기 A 및 B는, 각각, OH, -CN, -R<sup>2</sup>OH, -R<sup>2</sup>CN, -OR<sup>2</sup>OH 또는 -OR<sup>2</sup>CN이고, 상기 R<sup>2</sup>는, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-10</sub>의 알킬기이고, 상기 x는, 1 내지 10의 정수이고, 상기 y는, 0 내지 10의 정수이다.

[73] 바람직하게는, 상기 n은, 10 내지 50의 정수일 수 있고, 상기 m은, 800 내지 900의 정수일 수 있으며, 상기 l은, 550 내지 590의 정수일 수 있다.

[74] 상기 x는 1 내지 10의 정수일 수 있는데, 이는 겔 전해질의 난연성 및 이를 적용한 리튬 이차전지의 성능을 최적화하기 위한 범위일 수 있다.

[75] 만일, 상기 x가 상기 범위 미만의 값일 경우, 난연성 향상 효과가 미미하게 나타날 수 있고, 상기 범위를 초과한 값일 경우, 전해질 내에 부반응이 증가하여 리튬 이차 전지의 성능을 저하시킬 수 있다.

[76] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 : 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰비는, 1 : 0.5 내지 1 : 2 인 것일 수 있다.

[77] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물 : 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 몰비는, 바람직하게는 1 : 0.8 내지 1 : 2 또는 1 : 1 내지 1 : 2인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1 : 1.2 내지 1 : 2 인 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 1 : 1.5 내지 1 : 2인 것일 수 있다.

[78] 만일, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 비율이 1인 경우를 기준으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의 비율이 상기 범위 미만일 경우, 상기 난연성 겔 전해질이 적용된 전지의 수명 특성이 저하될 수 있고, 난연성 향상 효과가 저하되어 난연성이 일반 겔 전해질과 다르지 않은 문제점이 발생할 수 있다.

[79] 일례로, 상기 난연성 겔 전해질이 적용된 리튬 이차전지의 음극 계면에 고체 전해질 중간상 층이 충분히 형성되지 않아 음극 계면 안정성이 저하될 수 있고, 전해질과의 부반응이 발생할 수 있으며, 음극으로의 리튬 이온의 삽입 정도가 저하될 수 있다.

[80] 반면, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물의 비율이 1인 경우를 기준으로, 상기

화학식 3으로 표시되는 화합물의 비율이 상기 범위를 초과할 경우, 합성 과정에서 불순물이 많아지는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 난연성 겔 전해질의 겔화가 어려울 수 있으며, 플루오린의 함량이 상대적으로 증가함에 따라 전해질 내의 부반응이 오히려 증가하여 용량 유지율이 현저하게 낮아질 수 있다.

- [81] 즉, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물 내 포함된 플루오린(F)의 함량은, 겔 전해질을 적용한 리튬 이차전지 또는 에너지 저장장치의 난연성 및 전지 성능을 결정하는 핵심 요소일 수 있다.
- [82] 일 실시형태에 따르면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 전해액 내에서 서로 가교하는 가교반응을 통해 겔화되는 것일 수 있다.
- [83] 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 별도의 가교제를 첨가하지 않아도 전해액 내에 리튬 염에 의해 개시 반응이 진행되고, 서로 가교 반응하여 겔화될 수 있다. 따라서, 전지 내 전해액에 첨가 후 현장 겔화될 수 있는 장점이 있다.
- [84] 일 실시형태에 따르면, 상기 가교반응은, 40 °C 내지 80 °C의 온도에서 수행되는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 가교반응은, 50 °C 내지 70 °C의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.
- [85] 만일, 상기 가교반응 시 온도가 상기 범위 미만일 경우, 가교반응이 충분히 진행되지 않거나 가교반응 속도가 느려질 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우 고온 공정이 요구됨에 따라 전지 내 현장 겔화가 어렵거나 전지의 성능 저하가 발생될 수 있다.
- [86] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액 100 중량부에 대하여, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 2 중량부 내지 5 중량부로 포함되는 것일 수 있다.
- [87] 만일, 상기 전해액의 중량을 기준으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 함량이 상기 범위 미만일 경우 가교반응을 통한 겔화가 어렵거나 겔화를 통해 얻을 수 있는 난연성이 저하되는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우 이온 전도도가 급격히 떨어지고 수명특성이 감소하는 등의 전지 성능에 문제점이 발생할 수 있다.
- [88] 일 실시형태에 따르면, 상기 전해액은, 리튬염 및 유기 용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [89] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬염은,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiFSI}$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  $\text{LiFOB}$ ,  $\text{LiDFBP}$ ,  $\text{LiTFOP}$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiSCN}$  및  $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고, 상기 리튬염의 농도는, 상기 전해액 중 0.5 M 내지 3 M인 것일 수 있다.
- [90] 상기 리튬염의 농도는, 바람직하게는, 상기 전해액 중 0.8 M 내지 1.5 M인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는 상기 전해액 중 0.8 M 내지 1.2 M인 것일 수 있다.
- [91] 만일, 상기 리튬염의 농도가 상기 범위 미만일 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 가교반응이 충분히 진행되지 않아 겔화되지 않는 문제점이 발생할 수

- 있고, 겔 전해질의 난연성이 저하될 수 있다.
- [92] 반면, 상기 리튬염의 농도가 상기 범위를 초과할 경우, 높은 점도로 인해 이온 전도도가 감소하고 전지의 수명 특성이 감소하는 등의 문제점이 발생할 수 있다.
- [93] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 용매는, 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC) 및 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [94] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 용매는, 2 종류 이상의 카보네이트계 용매를 포함하는 것일 수 있으며, 카보네이트계 용매는 전기화학적 안정성, 내산화성, 내환원성이 우수하여 전지의 충방전 과정에서 분해가 최소화될 수 있는 장점이 있다.
- [95] 일례로, 상기 유기 용매는, 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC)를 포함하는 제1 용매 및 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC)를 포함하는 제2 용매를 포함할 수 있다.
- [96] 상기 제1 용매 및 상기 제2 용매의 부피비는, 1:1 내지 1:10인 것일 수 있고, 바람직하게는, 1:1 내지 1:5인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1:2 내지 1:3인 것일 수 있다.
- [97] 일 실시형태에 따르면, 상기 난연성 겔 전해질은, 전지 내부에서 겔화되는 것일 수 있다.
- [98] 즉, 전지 내부에서 현장 겔화될 수 있는 특징이 있으며, 이는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물이 리튬염이 포함된 전해액에 소량 첨가되어도 겔화의 개시가 가능하기 때문이다.
- [99] 일 실시형태에 따르면, 상기 난연성 겔 전해질은, 리튬 이차 전지 음극 표면에 고체 전해질 중간상(SEI) 층을 형성시키는 것이고, 상기 고체 전해질 중간상(SEI)층은, LiF를 포함하는 것일 수 있다.
- [100] 상기 고체 전해질 중간상층은, 상기 난연성 겔 전해질에 포함된 플루오린(F)이 분해되면서 상기 음극 표면에 형성될 수 있으며, LiF 성분을 포함한다. 이는 음극과 전해질의 부반응을 막아주면 음극의 열화를 막아주어 궁극적으로 리튬 이차전지의 수명을 향상시키는 기능을 수행할 수 있다.
- [101] 상기 LiF를 포함하는 중간상층은, 음극 계면에서 리튬 이온의 이동성을 향상시킬 수 있으며, 이를 통해 리튬 이차 전지의 용량 유지율이 향상될 수 있다.
- [102] 본 발명의 다른 측면은, 양극; 흑연, 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn) 및 안티몬(Sb)으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 음극; 및 제1항의 난연성 겔 전해질;을 포함하는, 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [103] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 난연성 겔 전해질을 포함함으로써, 폭발 및

화재 위험성이 없고, 음극 상에 SEI 층을 형성시켜 전해질과의 부반응을 억제하고 음극의 열화를 방지함으로써 수명 특성이 향상된 효과가 있다.

[104] 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 이차 전지는, 하기 수학식으로 계산되는 용량 유지율이 85 % 이상인 것일 수 있다.

[105] [수학식]

[106] 용량유지율(%) = [600<sup>th</sup> 사이클 방전 용량 / 1<sup>st</sup> 사이클 방전 용량] X 100.

[107] 즉, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 우수한 수명 특성을 나타내며, 특히, 종래 액체 전해질을 사용한 리튬 이차전지와 비교하여 수명 특성이 향상된 효과가 있다.

[108] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 난연성 겔 전해질을 포함하는, 에너지 저장장치를 제공한다.

[109] 상기 에너지 저장장치의 예로는, 리튬 이차전지, 커패시터(capacitor), 태양전지 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[110] 상기 난연성 겔 전해질은, 전기화학소자 분야의 모든 장치에 적용될 수 있다.

[111] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[112] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[113] <실시예 1> 겔 전해질의 제조

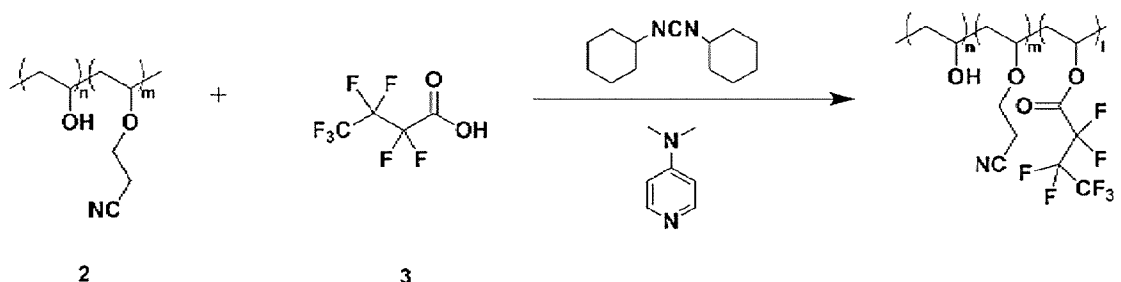
[114] 1. 고분자 화합물의 합성

[115] 250 ml 라운드플라스크에 PVA-CN (3 g, 0.01925 mol), DMF 87.5 ml를 넣고 교반시켜 주었다. 혼합 용액에 perfluorobutanoic acid(3.3 g, 0.0288 mol), DCC(5.94 g, 0.0288 mol)을 넣어준 후 라운드플라스크를 얼음물에 담겼다. DMAP(0.15 g, 0.0012 mol)를 DMF 12 ml에 녹인 후 라운드플라스크에 천천히 넣어주었다. 10분 후 얼음물을 제거하고 상온에서 67시간 반응 시켰다. 반응 종료 후 침전물을 필터하고 남은 고분자 용액은 증류수에 침전잡은 후 80도 배큘 오븐에서 고분자를 건조시켰다.

[116] 고분자 화합물 합성 과정을 반응식 2에 나타내었다.

[117] [반응식 2]

[118]



[119] 2. 겔 전해질 제조

[120] 다음으로, 합성된 고분자 0.03 g을 전해액(1 M LiPF<sub>6</sub> in EC/EMC(3/7)) 1.47g 에 녹인 다음, 60 °C의 온도에서 가교 반응을 진행시켜 겔화된 전해질을 얻었다.

[121] 고분자 합성 시 반응 화합물의 몰비를 표 1에 나타내었다.

[122] [표1]

|       | 반응 화합물2<br>(n= 10 ~ 50, m= 800 ~ 900) | 반응 화합물3 |
|-------|---------------------------------------|---------|
| 실시예 1 | 1                                     | 1.5     |

[123] <실험예 1> 난연성 테스트

[124] 실시예를 통해 제조된 겔 전해질의 난연성을 확인하기 위해, 실시예 1의 겔 전해질과 종래 사용되던 PVA-CN 겔 전해질에 불을 붙인 후 불에 타는지 여부를 관찰하였다.

[125] 도 1은, 실시예 1의 겔 전해질과 종래 PVA-CN 겔 전해질의 난연성 테스트 결과를 보여주는 사진이다.

[126] 도 1을 참조하여 보면, PVA-CN 겔 전해질의 경우 불을 붙인 후 5초 이후에도 여전히 불에 타고 있는 것이 확인되는 반면, 본 발명에 따른 겔 전해질의 경우 0.5초 이내에 불이 꺼져 불에 타지 않는 성질을 가지고 있음을 확인할 수 있다.

[127] <실험예 2> 난연성 겔 전해질을 사용한 리튬 이차전지의 성능 평가

[128] 실시예 1의 겔 전해질을 사용한 NCM622/Gr full cell 구성의 리튬 이차전지와 종래 액체 전해질(1 M LiPF<sub>6</sub> in EC/EMC(3/7))을 사용한 NCM622/Gr full cell 구성의 리튬 이차전지의 성능을 비교 분석하기 위해 코인형 전지의 충방전 실험을 진행하였다.

[129] 여기서, NCM622 전극은 NCM622 : PVdF : Super P = 94 : 3 : 3의 질량비로 2.5mAh/cm<sup>2</sup> 급으로 제조되었다. 또한, Gr 전극은 Gr : SBR-CMC : Super P = 94 : 3 : 3의 질량비로 제조되었다.

[130] 비교예로, 액체 상태의 전해질로 코인형 전지를 만들고 0.1 C-rate의 화성 단계를 거치고 겔화를 마친 후 충방전 실험을 진행하였다.

[131] 이 때, 구동 전압 범위 3 - 4.2 V, 충방전 율속 1C-rate ( 165 mA/g ), 구동 온도를 25 °C로 하여 전지의 성능을 비교하였다.

[132] 도 2a 및 도 2b는, 실시예 1의 겔 전해질을 사용한 리튬 이차전지 및 액체 전해질을 사용한 리튬 이차전지의 충방전에 따른 비용량(mAhg<sup>-1</sup>) 및 전압(V)을 도시한 그래프이다.

[133] 도 2a는, 액체 전해질을 사용한 리튬 이차전지의 충방전에 따른 비용량(mAhg<sup>-1</sup>) 및 전압(V)을 도시한 그래프이고, 도 2b는, 실시예 1의 겔 전해질을 사용한 리튬 이차전지 충방전에 따른 비용량(mAhg<sup>-1</sup>) 및 전압(V)을 도시한 그래프이다.

[134] 도 3은, 실시예 1의 겔 전해질을 사용한 리튬 이차전지 및 액체 전해질을 사용한 리튬 이차전지의 충방전 사이클에 따른 비용량(mAhg<sup>-1</sup>) 및 쿨롱 효율(%)을 도시한 그래프이다.

[135] 도 2a 내지 도 2b 및 도 3을 참조하면, 액체 전해질을 사용한 리튬 이차전지는 600회 사이클 후 용량 유지율이 80.4 %인 반면, 본 발명에 따른 실시예 1의 겔

전해질을 사용한 경우 600회 사이클 후 85.5 %의 용량 유지율을 나타내는 것을 확인할 수 있다.

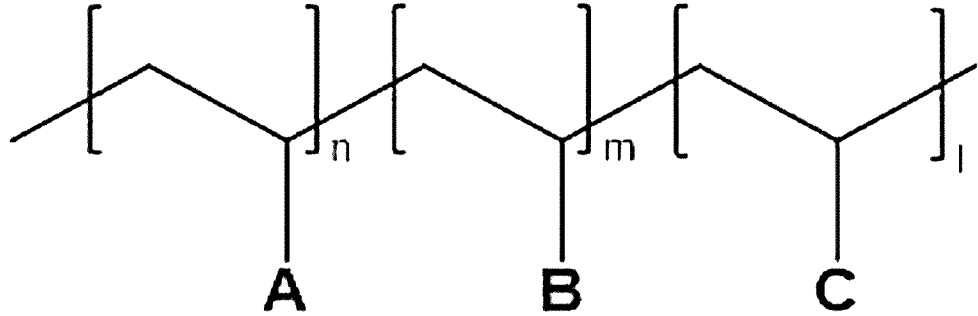
[136] 이를 통해, 본 발명에 따른 젤 전해질은 기존의 액체 전해질을 사용한 경우와 비교하여 리튬 이차전지의 수명 특성을 향상시킴을 이해할 수 있다.

[137] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

[138] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

## 청구범위

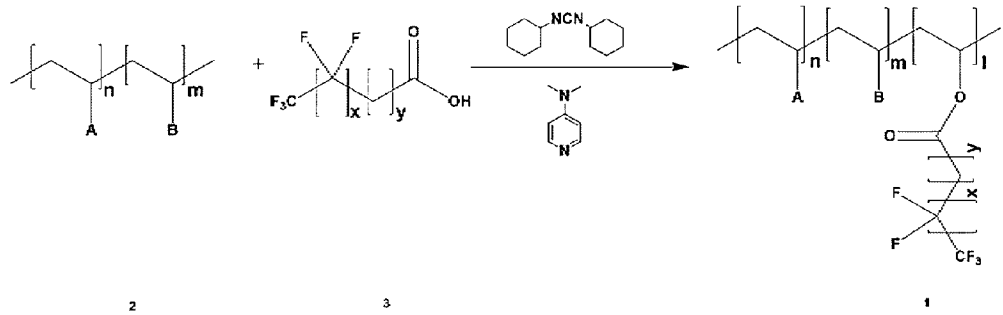
- [청구항 1] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는,  
난연성 겔 전해질:  
[화학식 1]



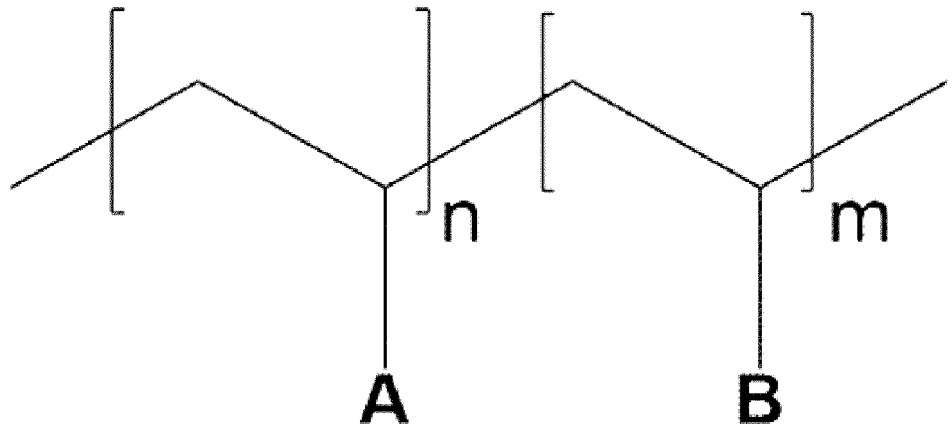
상기 화학식 1에서, n, m 및 l은, 각각, 1 내지 1,000의 정수이고,  
A, B 및 C 중 하나 이상은,  $-\text{OCO}(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  또는  $-\text{OCOR}^1(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ 이고,  
A, B 및 C 중  $-\text{OCO}(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  또는  $-\text{OCOR}^1(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ 가 아닌 나머지는,  $-\text{OH}$ ,  
 $-\text{CN}$ ,  $-\text{R}^2\text{OH}$ ,  $-\text{R}^2\text{CN}$ ,  $-\text{OR}^2\text{OH}$  또는  $-\text{OR}^2\text{CN}$ 이고,  
상기  $\text{R}^1$ 은, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-10}$ 의 알킬기이고,  
상기 x는, 1 내지 10의 정수이고,  
상기  $\text{R}^2$ 는, 치환 또는 비치환된  $\text{C}_{1-10}$ 의 알킬기이다.

- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
상기 A는,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{R}^2\text{OH}$  또는  $-\text{OR}^2\text{OH}$ 이고,  
상기 B는,  $-\text{CN}$ ,  $-\text{R}^2\text{CN}$  또는  $-\text{OR}^2\text{CN}$ 이고,  
상기 C는,  $-\text{OCO}(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$  또는  $-\text{OCOR}^1(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ 인 것인,  
난연성 겔 전해질.

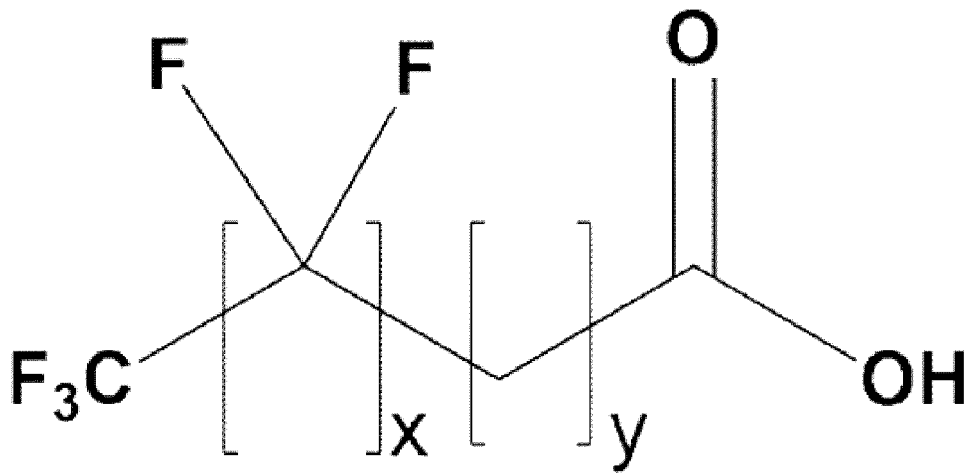
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
상기 C는,  $-\text{OCO}(\text{CH}_2)_y(\text{CF}_2)_x\text{CF}_3$ 이고,  
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은,  
하기 반응식 1과 같이, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 하기 화학식  
3으로 표시되는 화합물과 반응시켜 제조되는 것인,  
난연성 겔 전해질:  
[반응식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]

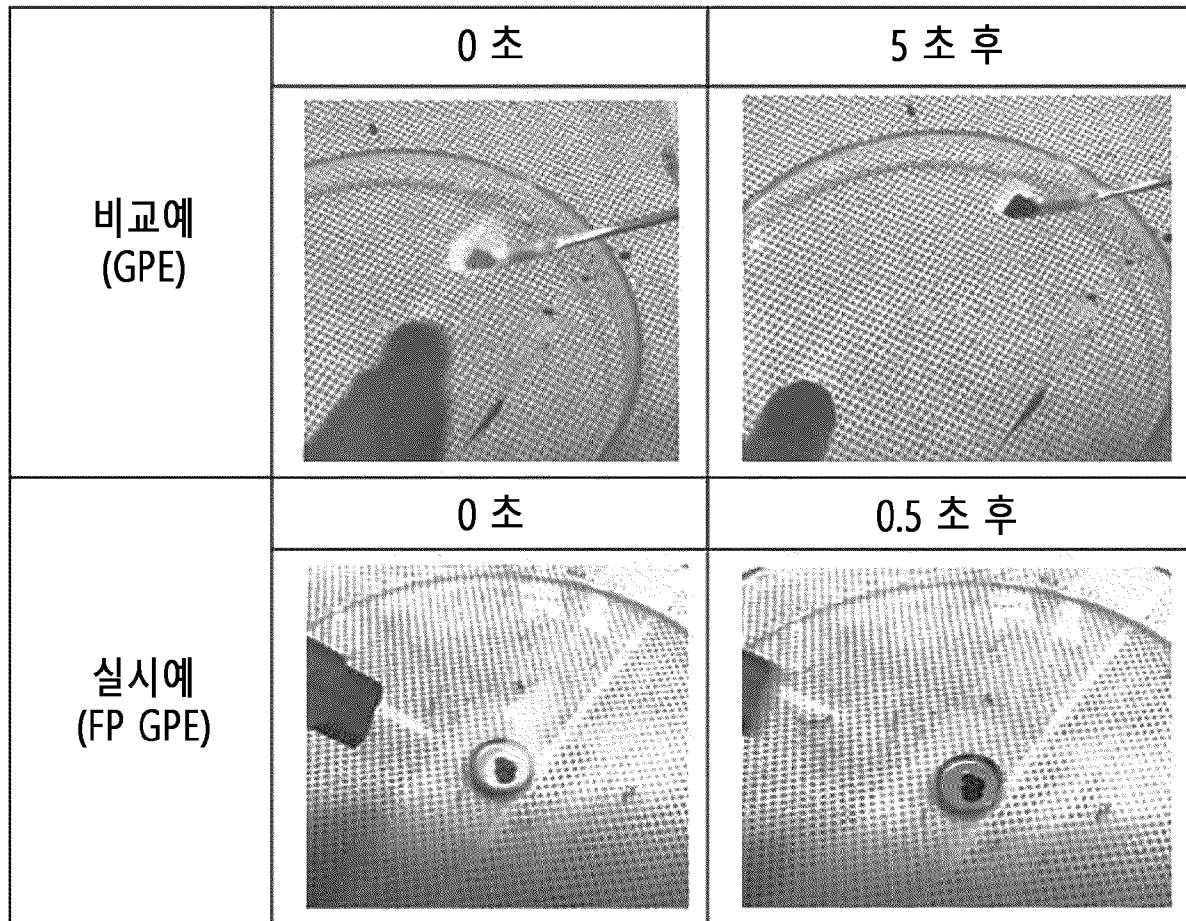


상기 n, m 및 1은, 각각, 1 내지 1,000의 정수이고,  
 상기 A 및 B는, 각각, OH, -CN, -R<sup>2</sup>OH, -R<sup>2</sup>CN, -OR<sup>2</sup>OH 또는 -OR<sup>2</sup>CN이고,  
 상기 R<sup>2</sup>는, 치환 또는 비치환된 C<sub>1-10</sub>의 알킬기이고,  
 상기 x는, 1 내지 10의 정수이고,  
 상기 y는, 0 내지 10의 정수이다.

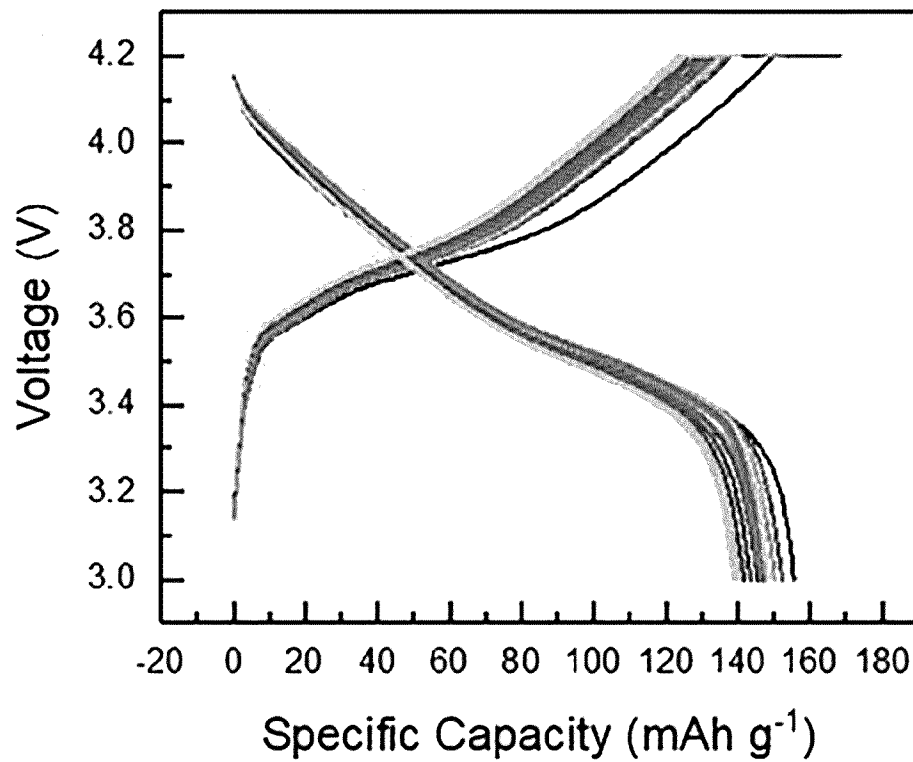
- [청구항 4] 제3항에 있어서,  
상기 화학식 2로 표시되는 화합물 : 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물의  
몰비는,  
1 : 0.5 내지 1 : 2 인 것인,  
난연성 겔 전해질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은,  
전해액 내에서 서로 가교하는 가교반응을 통해 겔화되는 것인,  
난연성 겔 전해질.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,  
상기 가교반응은,  
40 °C 내지 80 °C의 온도에서 수행되는 것인,  
난연성 겔 전해질.
- [청구항 7] 제5항에 있어서,  
상기 전해액 100 중량부에 대하여,  
상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 2 중량부 내지 5 중량부로 포함되는  
것인,  
난연성 겔 전해질.
- [청구항 8] 제5항에 있어서,  
상기 전해액은,  
리튬염 및 유기 용매를 포함하는 것인,  
난연성 겔 전해질.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,  
상기 리튬염은,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiFSI}$ ,  $\text{LiTFSI}$ ,  $\text{LiSO}_3\text{CF}_3$ ,  $\text{LiBOB}$ ,  
 $\text{LiFOB}$ ,  $\text{LiDFBP}$ ,  $\text{LiTFOP}$ ,  $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  
 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{LiSCN}$  및  $\text{LiC}(\text{CF}_3)_2\text{SO}_2$ 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것이고,  
상기 리튬염의 농도는, 상기 전해액 중 0.5 M 내지 3 M인 것인,  
난연성 겔 전해질.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,  
상기 유기 용매는,  
디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC),  
메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필  
카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌  
카보네이트(propylene carbonate, PC) 및 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

- 난연성 겔 전해질.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,  
상기 난연성 겔 전해질은,  
전지 내부에서 겔화되는 것인,  
난연성 겔 전해질.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,  
상기 난연성 겔 전해질은,  
리튬 이차 전지 음극 표면에 고체 전해질 중간상(SEI) 층을 형성시키는  
것이고,  
상기 고체 전해질 중간상(SEI)층은, LiF를 포함하는 것인,  
난연성 겔 전해질.
- [청구항 13] 양극;  
흑연, 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn) 및 안티몬(Sb)으로 이루어진  
군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 음극; 및  
제1항의 난연성 겔 전해질;을 포함하는,  
리튬 이차 전지.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,  
하기 수학적식으로 계산되는 용량 유지율이 85 % 이상인 것인,  
리튬 이차 전지:  
[수학적식]  
용량유지율(%) = [600<sup>th</sup> 사이클 방전 용량 / 1<sup>st</sup> 사이클 방전 용량] X 100.
- [청구항 15] 제1항의 난연성 겔 전해질을 포함하는,  
에너지 저장장치.

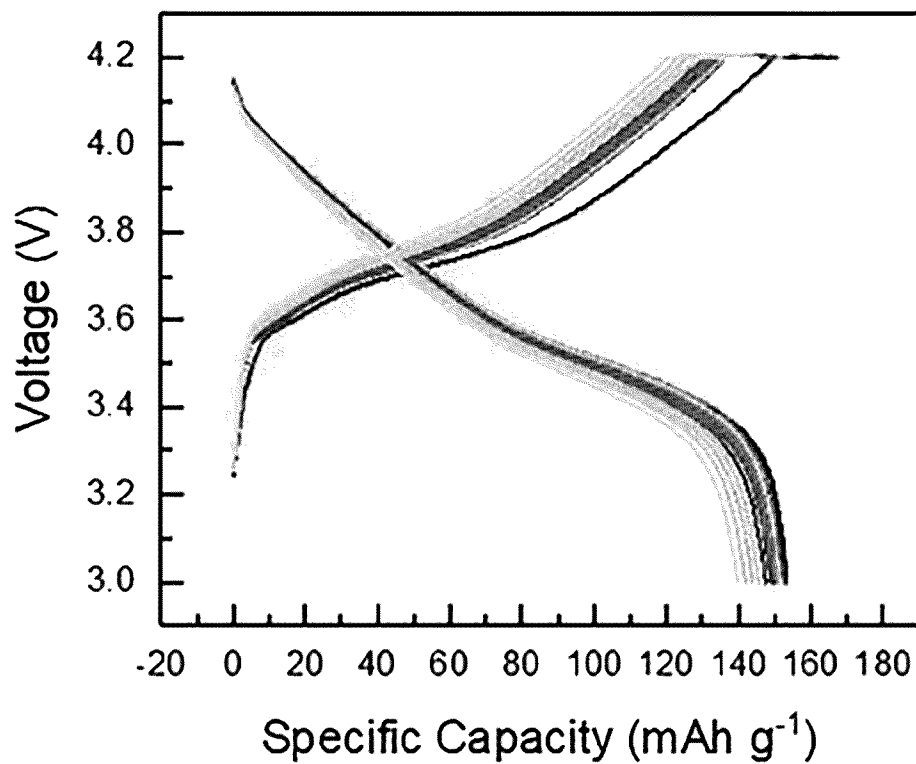
[도1]



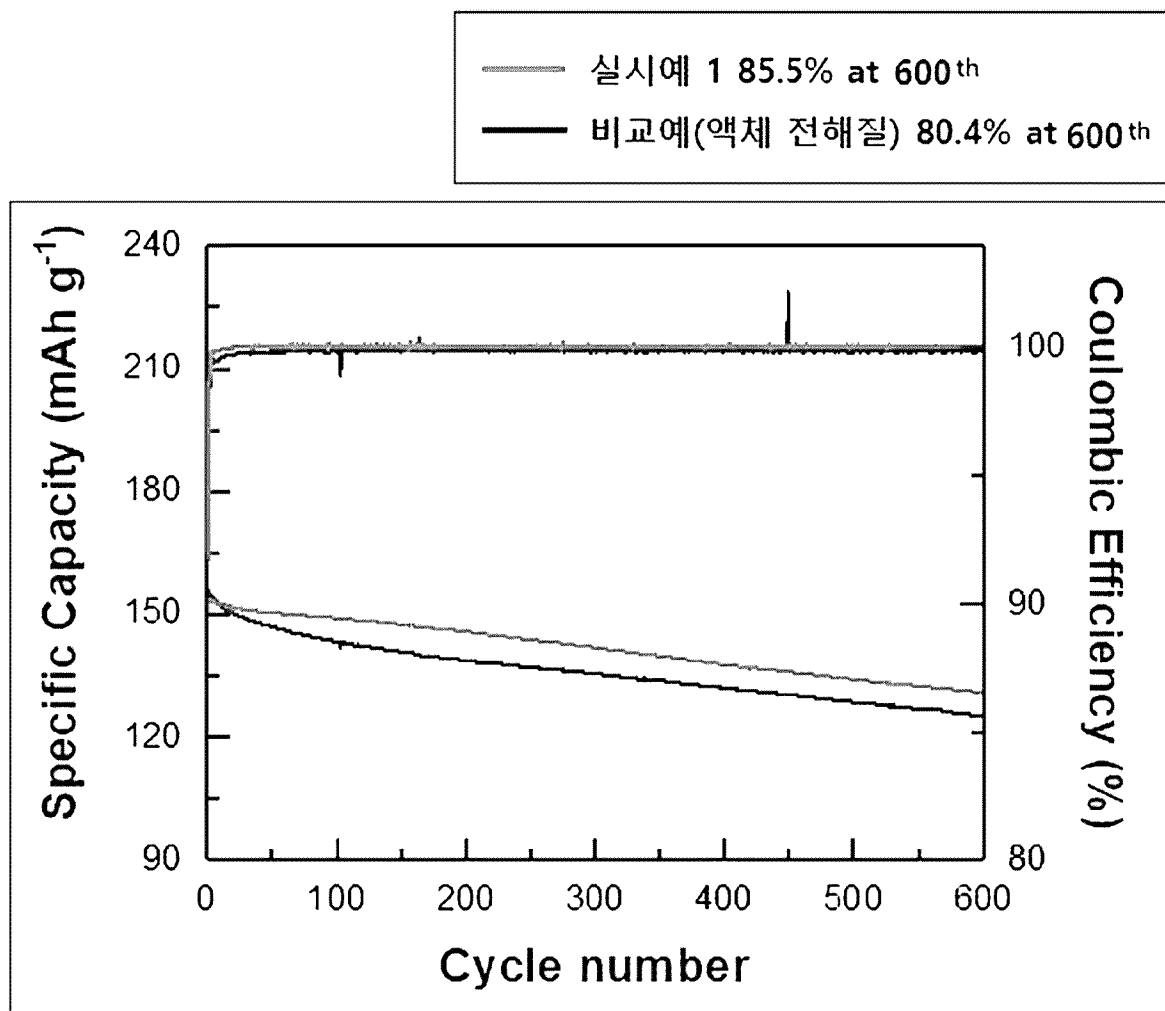
[도2a]



[도2b]



[도3]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/003093

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 10/0564**(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 10/0564(2010.01); G01N 27/406(2006.01); H01B 1/06(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0565(2010.01)

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), STN (Registry, Caplus) &amp; keywords: 난연성 겔 전해질(flame retardant gel electrolyte), 시아노에틸-폴리비닐알콜(PVA-CN, cyanoethyl-polyvinyl alcohol), 퍼플루오로부탄산(perfluorobutanoic acid), 에스터화 반응(esterification), 리튬 이차전지(lithium secondary battery)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                 | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | KR 10-1884568 B1 (UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) et al.) 02 August 2018 (2018-08-02)<br>See claims 1-4 and 7-16.                                                                                                                                        | 1-15                  |
| A         | JP 2004-349240 A (DAIKIN IND LTD.) 09 December 2004 (2004-12-09)<br>See entire document.                                                                                                                                                                                           | 1-15                  |
| A         | ZHOU, D. et al. Investigation of cyano resin-based gel polymer electrolyte: in situ gelation mechanism and electrode-electrolyte interfacial fabrication in lithium-ion battery. Journal of materials chemistry. A. 2014, vol. 2, no. 47, pp. 20059-20066.<br>See entire document. | 1-15                  |
| A         | US 2002-0119377 A1 (SUZUKI, Y. et al.) 29 August 2002 (2002-08-29)<br>See 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

“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

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 June 2022

Date of mailing of the international search report

15 June 2022

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

International application No.

**PCT/KR2022/003093**

### C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | CN 107251305 A (JENAX INC.) 13 October 2017 (2017-10-13)<br>See entire document.   | 1-15                  |

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

International application No.

**PCT/KR2022/003093**

| Patent document<br>cited in search report |              |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |                 |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|--------------|----|--------------------------------------|-------------------------|-----------------|----|--------------------------------------|
| KR                                        | 10-1884568   | B1 | 02 August 2018                       | None                    |                 |    |                                      |
| JP                                        | 2004-349240  | A  | 09 December 2004                     | AU                      | 2003-289099     | A1 | 22 July 2004                         |
|                                           |              |    |                                      | CA                      | 2503028         | A1 | 15 July 2004                         |
|                                           |              |    |                                      | CN                      | 1729543         | A  | 01 February 2006                     |
|                                           |              |    |                                      | EP                      | 1577900         | A1 | 21 September 2005                    |
|                                           |              |    |                                      | JP                      | 4374980         | B2 | 02 December 2009                     |
|                                           |              |    |                                      | KR                      | 10-2005-0092722 | A  | 22 September 2005                    |
|                                           |              |    |                                      | US                      | 2005-0233221    | A1 | 20 October 2005                      |
|                                           |              |    |                                      | WO                      | 2004-059664     | A1 | 15 July 2004                         |
| US                                        | 2002-0119377 | A1 | 29 August 2002                       | CN                      | 1335327         | A  | 13 February 2002                     |
|                                           |              |    |                                      | DE                      | 60127033        | T2 | 08 November 2007                     |
|                                           |              |    |                                      | EP                      | 1164653         | A2 | 19 December 2001                     |
|                                           |              |    |                                      | JP                      | 2002-008723     | A  | 11 January 2002                      |
|                                           |              |    |                                      | KR                      | 10-2001-0113516 | A  | 28 December 2001                     |
|                                           |              |    |                                      | MX                      | PA01006015      | A  | 10 November 2004                     |
|                                           |              |    |                                      | TW                      | 502469          | B  | 11 September 2002                    |
|                                           |              |    |                                      | US                      | 6815124         | B2 | 09 November 2004                     |
| CN                                        | 107251305    | A  | 13 October 2017                      | CN                      | 107251305       | B  | 25 October 2019                      |
|                                           |              |    |                                      | EP                      | 3261164         | A1 | 27 December 2017                     |
|                                           |              |    |                                      | ES                      | 2821827         | T3 | 27 April 2021                        |
|                                           |              |    |                                      | JP                      | 2018-510459     | A  | 12 April 2018                        |
|                                           |              |    |                                      | KR                      | 10-1648465      | B1 | 16 August 2016                       |
|                                           |              |    |                                      | US                      | 2018-0034101    | A1 | 01 February 2018                     |
|                                           |              |    |                                      | WO                      | 2016-133279     | A1 | 25 August 2016                       |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                            |                                               |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| <b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b><br><b>H01M 10/0564(2010.01)i; H01M 10/42(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                                            |                                               |
| <b>B. 조사된 분야</b><br>조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)<br>H01M 10/0564(2010.01); G01N 27/406(2006.01); H01B 1/06(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0565(2010.01)<br>조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌<br>한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC<br>국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))<br>eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 난연성 겔 전해질(flame retardant gel electrolyte), 시아노에틸-폴리비닐알콜(PVA-CN, cyanoethyl-polyvinyl alcohol), 퍼플루오로부탄산(perfluorobutanoic acid), 에스터화 반응(esterification), 리튬 이차전지(lithium secondary battery) |                                                                                                                                                                                                                                                            |                                               |
| <b>C. 관련 문헌</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                            |                                               |
| 카테고리*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재                                                                                                                                                                                                                                 | 관련 청구항                                        |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | KR 10-1884568 B1 (울산과학기술원 등) 2018.08.02<br>청구항 1-4, 7-16                                                                                                                                                                                                   | 1-15                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | JP 2004-349240 A (DAIKIN IND LTD.) 2004.12.09<br>전체문헌                                                                                                                                                                                                      | 1-15                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | ZHOU, D. 등, "Investigation of cyano resin-based gel polymer electrolyte: in situ gelation mechanism and electrode-electrolyte interfacial fabrication in lithium-ion battery", Journal of materials chemistry. A, 2014, 제2권, 제47호, 페이지 20059-20066<br>전체문헌 | 1-15                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | US 2002-0119377 A1 (SUZUKI, Y. 등) 2002.08.29<br>전체문헌                                                                                                                                                                                                       | 1-15                                          |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | CN 107251305 A (JENAX INC.) 2017.10.13<br>전체문헌                                                                                                                                                                                                             | 1-15                                          |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                                            |                                               |
| * 인용된 문헌의 특별 카테고리:<br>"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌<br>"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌<br>"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌<br>"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌<br>"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌<br>"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌<br>"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌<br>"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.<br>"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.<br>"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌                 |                                                                                                                                                                                                                                                            |                                               |
| 국제조사의 실제 완료일<br><b>2022년06월15일(15.06.2022)</b>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                                                                                                                                                            | 국제조사보고서 발송일<br><b>2022년06월15일(15.06.2022)</b> |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소<br>대한민국 특허청<br>(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)<br>팩스 번호 +82-42-481-8578                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |                                                                                                                                                                                                                                                            | 심사관<br><br>민인규<br>전화번호 +82-42-481-3326        |

| 국제조사보고서에서<br>인용된 특허문헌 | 공개일        | 대응특허문헌               | 공개일        |
|-----------------------|------------|----------------------|------------|
| KR 10-1884568 B1      | 2018/08/02 | 없음                   |            |
| JP 2004-349240 A      | 2004/12/09 | AU 2003-289099 A1    | 2004/07/22 |
|                       |            | CA 2503028 A1        | 2004/07/15 |
|                       |            | CN 1729543 A         | 2006/02/01 |
|                       |            | EP 1577900 A1        | 2005/09/21 |
|                       |            | JP 4374980 B2        | 2009/12/02 |
|                       |            | KR 10-2005-0092722 A | 2005/09/22 |
|                       |            | US 2005-0233221 A1   | 2005/10/20 |
|                       |            | WO 2004-059664 A1    | 2004/07/15 |
| US 2002-0119377 A1    | 2002/08/29 | CN 1335327 A         | 2002/02/13 |
|                       |            | DE 60127033 T2       | 2007/11/08 |
|                       |            | EP 1164653 A2        | 2001/12/19 |
|                       |            | JP 2002-008723 A     | 2002/01/11 |
|                       |            | KR 10-2001-0113516 A | 2001/12/28 |
|                       |            | MX PA01006015 A      | 2004/11/10 |
|                       |            | TW 502469 B          | 2002/09/11 |
|                       |            | US 6815124 B2        | 2004/11/09 |
| CN 107251305 A        | 2017/10/13 | CN 107251305 B       | 2019/10/25 |
|                       |            | EP 3261164 A1        | 2017/12/27 |
|                       |            | ES 2821827 T3        | 2021/04/27 |
|                       |            | JP 2018-510459 A     | 2018/04/12 |
|                       |            | KR 10-1648465 B1     | 2016/08/16 |
|                       |            | US 2018-0034101 A1   | 2018/02/01 |
|                       |            | WO 2016-133279 A1    | 2016/08/25 |