

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 1월 30일 (30.01.2020)

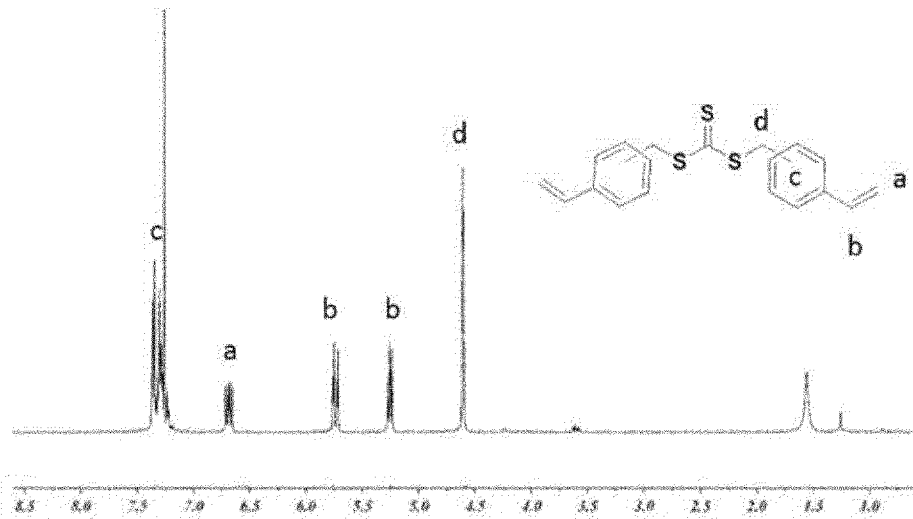


(10) 국제공개번호
WO 2020/022665 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 10/0565* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2019/008106
- (22) 국제출원일: 2019년 7월 3일 (03.07.2019)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2018-0086460 2018년 7월 25일 (25.07.2018) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 이제훈 (LEE, Jehoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김루시아 (KIM, Lucia); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 한동협 (HAN, Dong Hyeop); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 채종현 (CHAE, Jonghyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 장완수 (CHANG, Wansoo); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김성호 (KIM, Sung Ho); 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 흥은빌딩) (위너비특허법률사무소), 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 국내 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: POLYMER ELECTROLYTE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 고분자 전해질 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a polymer electrolyte and a manufacturing method therefor. More specifically, a polymer electrolyte membrane having excellent ion conductivity and a low degree of cross-linking can be manufactured using a cross-linkable reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization agent.

(57) 요약서: 본 발명은 고분자 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는 가교 가능한 가역적 첨가 분절 사슬 이동 중합제(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization agent, RAFT agent)를 이용하여 우수한 이온 전도도와 저가교도를 가지는 고분자 전해질막을 제조할 수 있다.

[다음 쪽 계속]



WO 2020/022665 A1

(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: 고분자 전해질 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2018년 7월 25일자 한국 특허 출원 제10-2018-0086460호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 유동성과 이온 전도성이 우수한 고분자 전해질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 현재의 휴대용 전자 기기에는 고 에너지 밀도를 갖는 리튬 이온 이차전지가 주로 사용된다. 이때, 주로 쓰이는 액체 전해질은 누출, 폭발 위험성 등의 문제점을 가지고 있다. 이를 보호하기 위하여 안전회로 장치를 필요로 하며, 누출 방지를 위한 금속 외장 캔으로 전지를 밀봉함으로써 무게의 증가가 불가피하다. 또한, 전지가 두꺼워지기 때문에 전지 설계에 있어 한계가 있다. 앞으로의 전자 기기는 박막화 및 플렉서블화 됨에 따라 현재 액체를 전해질로 쓰는 리튬 이온 이차전지는 소형화, 경량화 및 플렉서블화와 같은 요구조건을 모두 만족시킬 수 없다.
- [4] 이에 반해 리튬 폴리머 전지는 높은 평균 전압, 고 에너지 밀도를 가지며, 메모리 효과가 없는 리튬 이온 이차전지의 특성 외에도, 전지 외부로의 전해액 누출을 방지할 수 있어 전지의 안정성이 향상되며, 전극과 분리막이 일체형으로 되어 있기 때문에 표면저항이 줄어들어 상대적으로 낮은 내부저항으로 고효율 충방전에 유리하다. 또한 전해질 필름을 박막화하여 플렉서블 기기 및 어떠한 모양의 전지로도 만들 수 있으며, 금속 외장 캔을 사용하지 않아 전지의 두께를 보다 얇게 만들 수 있다. 따라서 안정성, 소형화 및 고용량의 소비자 요구가 늘어가는 휴대폰, 노트북 컴퓨터, 및 디지털 카메라 등 휴대용 전자기기의 전지는 기존의 리튬 이온전지에서 리튬 폴리머 전지로 대량 대체될 것으로 보인다. 또한, 리튬 폴리머 전지는 하이브리드 전기 자동차 등의 고용량 리튬 이차전지 등에 응용이 기대되어 차세대 전지로 각광을 받고 있다.
- [5] 액체 전해질을 쓰는 리튬 이온 이차전지와 비교되는 리튬 폴리머 전지의 가장 중요한 차이점은 양극 및 음극 사이의 분리막이 고분자로 되어 있으며, 이 고분자 분리막이 전해질의 역할까지 할 수 있다는 점이다. 리튬 폴리머 전지에서는 고체상처럼 안정한 고분자 전해질의 내부 이온전달에 의해 이온 전도가 이루어지게 된다.
- [6] 리튬 고분자 전지에 사용되는 고분자 전해질은 O, N, S 등 헤테로 원소를 함유하고 있는 고분자에 전해염을 첨가하여 해리된 염의 이온들이 고분자의 분절 운동에 의해 이동하게 되는 본질형 고체 고분자 전해질과 고분자 필름 내에

액체 전해질을 함침시키고 이를 전해염과 같이 고정화하여 이온전도도를 나타내는 겔형 고분자 전해질로 크게 두 부분에서 연구가 진행되고 있다.

- [7] 이 중, 겔형 고분자 전해질은 사용 시 기존 액체 전해질이 가지고 있는 누액발생에 의한 전지의 안정성 확보의 어려움이 여전히 남아 있으며, 전지 제조상 공정의 어려움도 문제점으로 남아있다. 본질형 고체 고분자 전해질은 1975년 P. V. Wright에 의해 폴리에틸렌 옥사이드(Poly(ethylene oxide), PEO) 내에서 나트륨 이온이 전도되는 것이 발견된 이후로 계속하여 연구되고 있다. 본질형 고체 고분자 전해질은 화학적, 전기화학적 안정성이 높고, 고용량의 리튬 금속 전극을 사용가능하다는 장점이 있으나 상온에서의 이온전도도가 매우 낮은 문제점이 있다.
- [8] 본질형 고체 고분자 전해질에서의 이온전도도는 고분자 사슬의 국지적 운동도와 밀접한 관계가 있음이 밝혀지면서, 해리된 이온이 자유로이 움직이도록 하기 위해 PEO계 고분자 전해질의 높은 결정성을 낮추는 여러 가지 방법들이 연구되었다.
- [9] 그 중 한 방법으로 저분자량의 PEO를 곁가지로 매우 낮은 Tg 값을 갖는 유연한 고분자 주쇄에 그래프트하는 연구들이 진행되었다. 다양한 길이의 PEO를 양쪽 곁가지로 갖는 실록세인 고분자 전해질이 합성되었고, PEO의 반복 사슬이 결정성을 나타내지 않는 6 개일 때, 상온에서 4.5×10^{-4} S/cm의 높은 이온 전도도를 보였다.
- [10] 종래 전해질의 문제점들을 보완하고 개선하기 위하여, 전해질 소재 및 형태의 측면에서 다양한 연구들이 진행되어 왔다.
- [11] 한국등록특허 제1232607호는 유무기 복합 공중합체를 포함하여 제조되는 리튬 이차전지용 고분자 전해질막에 관한 것으로, 상기 유무기 복합 공중합체는 가역적 첨가 분절 사슬 이동 중합(RAFT)에 의해 중합되어 고분자 전해질막이 형성될 수 있다.
- [12] 또한, 한국공개특허 제2017-0083387호는 블록 공중합체를 포함하는 전해질에 관한 것으로, 상기 블록 공중합체 역시 RAFT 반응에 의해 얻어질 수 있다.
- [13] 상기 블록 공중합체는 RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization) 반응에 의하여 얻어지며, 모노머, 사슬이동제, 이온성 액체, 리튬염 및 개시제를 원료로 사용하는 것을 개시하고 있으나,
- [14] 이와 같이, 최근에는 리버서블 에디션-프래그멘테이션 체인 트랜스퍼 중합(RAFT)을 이용하여 고분자 전해질막의 물성을 향상시키고자 하는 시도들이 있다. 그러나, 고분자 전해질막의 문제점인 낮은 이온전도도와 전해질막 자체의 유동성은 여전히 개선해야 할 사항으로 남아있다.
- [15] [선행기술문헌]
- [16] (특허문헌 1) 한국등록특허 제1232607호
- [17] (특허문헌 2) 한국공개특허 제2017-0083387호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 다각적으로 연구를 수행한 결과, RAFT(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization)를 이용하여 고분자 전해질막을 제조하되, C=C 이중 결합을 가지는 스티렌 작용기를 포함하는 RAFT agent 및 Solvate ion liquid를 함께 사용하여 고분자 전해질막을 제조하였다. 이와 같이 제조된 고분자 전해질막은 이온전도도와 전해질막 자체의 유동성이 우수하여, 전지 성능 향상에 유리한 것을 확인하였다.
- [19] 따라서, 본 발명의 목적은 유동성 및 이온전도도가 우수한 고분자 전해질막을 제공하는 것이다.
- [20] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상술한 바와 같은 고분자 전해질막의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [21] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO) 반복단위를 함유하는 단량체를 포함하는 중합체; 양 말단에 스티렌기가 도입된, 가역적 첨가 분절 사슬 이동 중합제(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization agent, RAFT agent); 및 리튬염과 글라임계 물질 또는 아미드계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체(Solvate Ionic Liquid, SIL);를 포함하는 고분자 전해질을 제공한다.
- [22] 상기 고분자 전해질은, 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체를 포함하는 중합체 40 내지 60 중량%; 상기 RAFT agent 3 내지 10 중량%; 및 상기 리튬염과 글라임계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체 30 내지 50 중량%;를 포함하는 것일 수 있다.
- [23] 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체는 폴리에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아크릴레이트 (PEGMEA) 및 폴리에틸렌 글리콜 메틸 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl methacrylate, PEGMEMA)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.
- [24] 상기 RAFT agent는 양 말단에 C=C 이중결합을 가지는 스티렌 작용기가 도입된 것일 수 있다.
- [25] 상기 RAFT agent는 상기 중합체와 가교된 것일 수 있다.
- [26] 상기 솔베이트 이온성 액체에서, 상기 리튬염과 글라임계 물질의 몰비는 1:0.1 내지 3이고, 상기 리튬염과 아미드계 물질의 몰비는 1:1 내지 6인 것일 수 있다.
- [27] 상기 글라임계 물질은 모노글라임, 디글라임, 트리글라임 및 테트라글라임으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것일 수 있다.
- [28] 상기 리튬염은 LiSCN, LiN(CN)₂, LiClO₄, LiBF₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂F)₂, Li(CF₃SO₂)₃C, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂, LiSbF₆ 및 LiPF₃(CF₂CF₃)₃, LiPF₃(C₂F₅)₃, LiPF₃(CF₃)₃ 및 LiB(C₂O₄)₂ 로 구성된 군으로부터 선택된 1종

이상인 것일 수 있다.

- [29] 상기 솔베이트 이온성 액체는 상기 중합체의 사슬 내부에 함침되어 있거나, 또는 스웰링된 형태로 포함된 것일 수 있다.
- [30] 상기 고분자 전해질은 네트워크(network) 형태의 고분자 전해질막일 수 있다.
- [31] 본 발명은 또한, (S1) 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체; RAFT agent; 리튬염과 글라임계 물질 또는 아미드계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체(Solvate Ionic Liquid, SIL); 및 개시제;를 혼합하는 단계; (S2) 상기 (S1) 단계에서 얻은 혼합액으로부터 산소를 제거하는 단계; 및 (S3) 상기 (S2) 단계에서 산소가 제거된 혼합액을 기재 상에 도포하여 경화시키는 단계;를 포함하는, 고분자 전해질의 제조방법을 제공한다.
- [32] 상기 (S1) 단계에서, 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체 40 내지 60 중량%; RAFT agent 3 내지 10 중량%; 리튬염과 글라임계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체 30내지 50 중량%; 및 개시제 0.1 내지 1 중량%;를 혼합하는 것일 수 있다.
- [33] 상기 (S3) 단계에서, 상기 경화는 열경화 또는 광경화일 수 있다.
- [34] 본 발명은 또한, 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [35] 본 발명에 따른 고분자 전해질은, RAFT agent를 이용한 RAFT 중합에 의해 균일하고(homogeneous) 저가교도인 네트워크 형상을 가지는 고분자막 형태로 제조될 수 있어, 고분자 사슬의 유동성(mobility) 감소 현상을 개선하고, 종래 고분자 전해질을 이용하여 전지 조립 시 누액이 발생하는 문제점을 해결할 수 있다.
- [36] 또한, 상기 고분자 전해질 제조 시, 양 말단에 C=C 이중결합을 가지는 스티렌 작용기가 도입된 RAFT agent를 사용함으로써, 가교제(crosslinker)와 사슬 이동제(chain transfer agent) 역할을 동시에 할 수 있다.
- [37] 또한, 상기 고분자 전해질 제조시 솔베이트 이온성 액체를 사용함으로써 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [38] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 솔베이트 이온성 액체의 모식도를 나타낸 것이다.
- [39] 도 2는 본 발명의 제조예 1에서 합성된 RAFT agent(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization agent)에 대한 ¹H-NMR 그래프를 나타낸 것이다.
- [40] 도 3a는 본 발명의 제조예 2에서 합성된 솔베이트 이온성 액체(Solvate Ionic Liquid, SIL)에 대한 DSC(Differential Scanning Calorimeter) 그래프를 나타낸 것이고, 도 3b는 본 발명의 제조예 2에서 합성된 솔베이트 이온성 액체에 대한 발화 테스트 결과를 나타낸 사진이다.

- [41] 도 4는 본 발명의 실시예 1,3 비교예 1,2에서 제조된 고분자 전해질의 형태를 육안으로 확인한 결과를 나타낸 사진이다.
- [42] 도 5는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 고분자 전해질의 전압안정성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [43] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [44] 본 명세서 및 청구범위에서 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.

[45]

[46] 고분자 전해질

- [47] 본 발명은 가역적 첨가 분절 사슬 이동 중합(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization, RAFT)에 의해 제조된 고분자 전해질에 관한 것으로서, 균일하고 저가교도인 네트워크 형태를 가지고 이온 전도도가 높은 고분자 전해질에 관한 것이다.

- [48] 본 발명의 고분자 전해질은 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체를 포함하는 중합체; 양 말단에 스티렌기가 도입된, 가역적 첨가 분절 사슬 이동 중합제(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization agent, RAFT agent); 및 리튬염과 글라임계 물질 또는 아미드계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체(Solvate Ionic Liquid, SIL);를 포함한다.

- [49] 구체적으로, 상기 고분자 전해질은 상기 SIL을 포함하고, 에틸렌 옥사이드와 스티렌을 가지는 반복단위를 포함하는 랜덤 공중합체를 포함하는 형태일 수 있다.

[50]

- [51] 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체를 포함하는 중합체는 고분자 전해질 전체 중량을 기준으로 40 내지 60 중량%, 바람직하게는 43 내지 57 중량%, 보다 바람직하게는 45 내지 55 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 미만이면 누액이 발생할 수 있고, 상기 범위 초과이면 고분자 전해질의 이온 전도도가 저하될 수 있다.

[52]

- [53] 본 발명에 있어서, 상기 RAFT agent는 상기 고분자 전해질 제조 시 가교제(crosslinker)와 사슬 이동제(chain transfer agent) 기능을 하여, 균일하고 저가교도인 네트워크 형태의 고분자 전해질막의 형성을 가능하게 할 수 있다.

- [54] 구체적으로, 상기 RAFT agent는 상기 에틸렌 옥사이드 단량체를 함유하는 중합체와 가교된 상태로 고분자 전해질에 포함되어, 균일하고 저가교도인

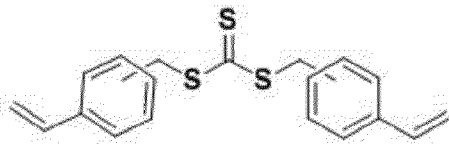
네트워크 형태의 고분자 전해질막의 형성을 가능하게 할 수 있다.

[55] 상기 RAFT agent는 고분자 전해질 전체 중량을 기준으로 3 내지 10 중량%, 바람직하게는 4 내지 9 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 8 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 미만이면 누액이 발생할 수 있고, 상기 범위 초과이면 고분자 전해질의 이온 전도도가 저하될 수 있다.

[56] 또한, 상기 RAFT agent는 양 말단에 C=C 이중결합을 가지는 스티렌 작용기가 도입된 것일 수 있다. 예컨대, 상기 RAFT agent는 하기 화학식 1로 표시되는 3,4-디비닐벤질 트리티오카보네이트(3,4-divinylbenzyl trithiocarbonate, DVBTC) 및 하기 화학식 2로 표시되는(Trithiocarbonate)로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다:

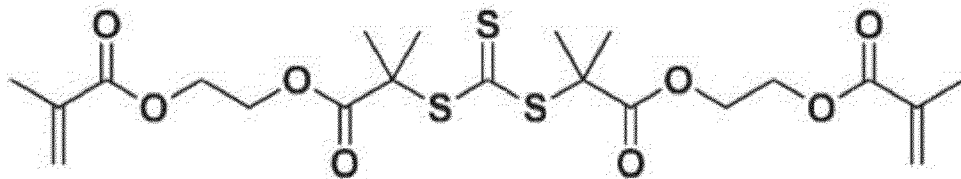
[57] <화학식 1>

[58] ; 및



[59] <화학식 2>

[60]



[61] 본 발명에 있어서, 상기 솔베이트 이온성 액체(Solvate Ionic Liquid, SIL)는 고분자 전해질의 이온 전도도를 향상시키는 기능을 할 수 있다.

[62] 상기 솔베이트 이온성 액체는 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 중합체의 사슬 내부에 함침되어 있거나, 또는 스웰링된 형태로 포함되어 있을 수 있다.

[63] 상기 솔베이트 이온성 액체는 고분자 전해질 전체 중량을 기준으로 30 내지 50 중량%, 바람직하게는 25 내지 45 중량%, 보다 바람직하게는 30 내지 40 중량%로 포함될 수 있다. 상기 범위 미만이면 누액이 발생할 수 있고, 상기 범위 초과이면 고분자 전해질의 이온 전도도가 저하될 수 있다.

[64] 또한, 상기 솔베이트 이온성 액체는 리튬염과 글라임계 물질을 함유하거나, 또는 리튬염과 아미드계 물질을 함유할 수 있다.

[65] 상기 솔베이트 이온성 액체가 리튬염과 글라임계 물질을 함유할 경우, 글라임계 물질과 리튬염의 몰비는 1 : 0.1 내지 3, 바람직하게는 1 : 0.1 내지 2, 보다 바람직하게는 1 : 0.5 내지 1.5 일 수 있다. 상기 리튬염에 대한 글라임계 물질의 몰비가 상기 범위 미만이거나, 초과이면 솔베이트 이온성 액체를 형성할 수 없다.

[66] 상기 글라임계 물질은 모노글라임, 디글라임, 트리글라임 및 테트라글라임으로

구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 글라임계 물질은 산소를 함유하여 리튬염을 배위한다.

- [67] 상기 리튬염은 LiSCN, LiN(CN)₂, LiClO₄, LiBF₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂F)₂, Li(CF₃SO₂)₃C, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂, LiSbF₆, LiPF₃(CF₂CF₃)₃, LiPF₃(C₂F₅)₃, LiPF₃(CF₃)₃ 및 LiB(C₂O₄)₂ 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 상기 리튬염은 LiN(SO₂F)₂ 또는 LiN(SO₂CF₃)₂ 일 수 있으며, 이 경우 고분자 전해질의 이온 전도도 및 기계적 물성 향상에 더욱 유리할 수 있다.
- [68] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 솔베이트 이온성 액체의 모식도를 나타낸 것이다.
- [69] 도 1을 참조하면, 상기 솔베이트 이온성 액체는 글라임계 물질(10)의 산소에 리튬염의 리튬(11)이 배위되고, 리튬염의 음이온 X(12)가 존재하는 구조를 가짐으로써 리튬 이온 이동도를 개선할 수 있다. 여기에서, X는 예를 들어 FSI (fluorosulfonylimide) 또는 TFSI((trifluoromethane)sulfonimide)일 수 있다.
- [70] 또한, 도 1에서는 글라임계 물질의 일예로서 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르를 예시하고 있다. 이러한 솔베이트 이온성 액체를 함유하면 전해질이 솔베이트 이온성 액체를 함유하지 않은 경우와 비교하여 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체 중합체와 리튬 이온의 배위결합이 지나치게 많이 형성되어 리튬의 이동이 방해되는 것을 효과적으로 막을 수 있다. 그 결과, 도 1에 나타난 바와 같이 리튬과 글라임계 물질의 배위 결합으로 전기화학적 안정성이 우수하고 리튬 음극 전극 표면에서 리튬 이온 이동도를 향상시켜 이온 전도도가 우수한 전해질을 얻을 수 있다. 또한, 솔베이트 이온성 액체는 루이스 염기 중 하나로서 리튬 금속 표면을 안정화시키는 효과가 우수하고, 리튬 금속 음극 표면에서 리튬 덴드라이트 형성을 억제하는 효과가 우수하다.
- [71] 또한, 상기 솔베이트 이온성 액체가 리튬염과 아미드계 물질을 함유할 경우, 리튬염과 아미드계 물질의 몰비는 1:1 내지 6, 바람직하게는 1:2 내지 6, 보다 바람직하게는 1:3 내지 5 일 수 있다. 상기 리튬염에 대한 아미드계 물질의 몰비가 상기 범위 미만이거나, 초과이면 솔베이트 이온성 액체를 형성할 수 없다.
- [72] 상기 아미드계 물질은 N-메틸아세트아미드(N-methylacetamide, NMAC), 아세트아미드, N-메틸프로피온아미드, N-에틸아세트아미드, 프로피온아미드, 포름아미드, N-메틸포름아미드, N-에틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 및 N,N-디에틸아세트아미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 N-메틸아세트아미드일 수 있다.
- [73]
- [74] 본 발명에 따른 고분자 전해질은 네트워크 형태의 고분자 전해질막일 수 있다.
- [75] 구체적으로는 프리 라디칼 중합(free radical polymerization)에 비해 라디칼

형성이 느리고 균일한 RAFT 중합에 의해 형성되므로, 균일하고 저가교도의 네트워크 형태의 고분자 전해질막이 형성될 수 있다.

[76]

[77] 고분자 전해질의 제조방법

[78] 본 발명은 또한, RAFT 중합을 이용하여 균일하고 저가교도인 네트워크 형태를 가지고 이온 전도도가 높은 고분자 전해질을 제조하는 방법에 관한 것이다.

[79] 본 발명에 따른 고분자 전해질의 제조방법은 (S1) 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO) 반복단위를 함유하는 단량체; RAFT agent; 및 리튬염과 글라임계 물질 또는 아미드계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체(Solvate Ionic Liquid, SIL); 및 개시제를 혼합하는 단계; (S2) 상기 (S1) 단계에서 얻은 혼합액으로부터 산소를 제거하는 단계; 및 (S3) 상기 (S2) 단계에서 산소가 제거된 혼합액을 기재 상에 도포하여 경화시키는 단계;를 포함할 수 있다.

[80] 이하, 본 발명에 따른 고분자 전해질의 제조방법을 각 단계별로 보다 상세히 설명한다.

[81]

[82] (S1) 단계

[83] (S1) 단계에서는, 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체; RAFT agent; 리튬염과 글라임계 물질 또는 아미드계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체(Solvate Ionic Liquid, SIL); 및 개시제;를 혼합할 수 있다.

[84] 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체는 구체적으로, 폴리에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl ether acrylate, PEGMEA) 및 폴리에틸렌 글리콜 메틸 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl methacrylate, PEGMEMA) 로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 PEGMEA 일 수 있다.

[85] 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체는 상기 4가지 혼합 물질, 즉, 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체, RAFT agent, 리튬염과 글라임계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체 및 개시제의 전체 중량을 기준으로 40 내지 60 중량%, 바람직하게는 43 내지 57 중량%, 보다 바람직하게는 45 내지 55 중량%로 혼합될 수 있다. 상기 범위 미만이면 형성되는 누액이 발생할 수 있고, 상기 범위 초과이면 고분자 전해질의 이온 전도도가 저하될 수 있다

[86] 상기 RAFT agent 및 솔베이트 이온성 액체의 기능, 구체적인 종류, 혼합시 사용되는 적정 중량, 임계적 의의 및 특징을 앞서 설명한 바와 같다.

[87] 상기 개시제는 RAFT 중합 반응이 개시될 수 있도록 할 수 있다.

[88] 상기 개시제는 아조비스(이소부티로니트릴) [AIBN (Azobis(isobutyronitrile))], 벤조일 퍼옥사이드 (Benzoyl peroxide), 아세틸 퍼옥사이드 (Acetyl peroxide), 디라우릴 퍼옥사이드 (Dilauryl peroxide), 디-t-부틸 퍼옥사이드 (Di-tert-butylperoxide), t-부틸 퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트 (t-butyl

peroxy-2-ethyl-hexanoate), 큐밀 하이드로퍼옥사이드 (Cumyl hydroperoxide), 과산화수소 (Hydrogen peroxide), 2,2-아조비스(2-시아노부탄) [2,2-Azobis(2-cyanobutane)], 2,2-아조비스(메틸부티로니트릴) [2,2-Azobis(Methylbutyronitrile)] 및 아조비스디메틸 발레로니트릴 [AMVN (Azobisdimethyl-Valeronitrile)]로 구성된 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 아조비스(이소부티로니트릴) [AIBN (Azobis(isobutyronitrile))] 일 수 있다.

- [89] 상기 개시제는 상기 4가지 혼합 물질, 즉, 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체, RAFT agent, 리튬염과 글라임계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체 및 개시제의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 1 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 0.8 중량%, 보다 바람직하게는 0.1 내지 0.5 중량%로 혼합될 수 있다. 상기 범위 미만이면 RAFT 중합 반응이 개시되지 않을 수 있고, 상기 범위 초과이더라도 RAFT 중합 반응이 더욱 원활하게 개시되는 것은 아니므로 상기 범위 초과에 따른 이익이 없다.

[90]

[91] (S2) 단계

- [92] (S2) 단계에서는, 상기 (S1) 단계에서 얻은 혼합액으로부터 산소를 제거할 수 있다. 상기 산소는 중합 반응에 필요한 라디칼을 없애는 역할을 하므로, 상기 혼합액으로부터 산소를 제거하는 것을 바람직하다.

- [93] 상기 산소를 제거하는 방법은 버블링(bubbling) 또는 프리즈-펌프-토(Freeze-pump-thaw) 방법일 수 있으며, 바람직하게는 질소 버블링에 의해 산소를 제거할 수 있다.

[94]

[95] (S3) 단계

- [96] (S3) 단계에서는, 상기 (S2) 단계에서 산소가 제거된 혼합액을 기재 상에 도포하여 경화시킬 수 있다.

- [97] 상기 산소가 제거된 혼합액을 기재 상에 도포하는 방법으로는 스프레이법, 스크린 프린팅, 닥터블레이드법 및 슬롯다이법으로 구성된 군에서 선택될 수 있으나, 당업계에서 사용될 수 있는, 기재 상에 용액을 도포하는 방법이라면 이에 제한되는 것은 아니다.

- [98] 상기 도포 후 상기 기재 상에 형성된 고분자 전해질, 구체적으로는 고분자 전해질막을 박리할 수 있다.

- [99] 상기 기재는 바람직하게는 이형 필름일 수 있다.

- [100] 상기 이형 필름은 당업계에서 사용되는 이형 필름이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부티렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌나프탈레이트, 폴리부티렌나프탈레이트 등의 폴리에스터 수지; 폴리이미드 수지; 아크릴 수지; 폴리스티렌 및 아크릴로니트릴-스티렌 등의 스티렌계 수지; 폴리카보네이트 수지; 폴리락티에시드 수지; 폴리우레탄 수지;

폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌 공중합체와 같은 폴리올레핀 수지; 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴클로라이드 등의 비닐 수지; 폴리아미드 수지; 설폰계 수지; 폴리에테르-에테르케톤계 수지; 알릴레이트계 수지; 또는 상기 수지들의 혼합물로 형성된 이형필름이 사용될 수 있다.

[101] 상기 경화는 열경화 또는 광경화일 수 있다. 상기 열경화는 50 내지 80°C, 바람직하게는 55 내지 75°C, 보다 바람직하게는 60 내지 70°C의 온도로 가열하여 경화시키는 것일 수 있다. 상기 열경화 온도가 상기 범위 미만이면 원하는 만큼 경화가 이루어지지 않아 고분자 전해질을 얻을 수 없고, 상기 범위 초과이면 고분자 전해질 자체의 물성이 변성될 수 있다. 상기 광경화는 UV 경화일 수 있다.

[102]

[103] 리튬 이차전지

[104] 본 발명은 또한, 전술한 바와 같은 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[105] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 이들 사이에 개재된 전해질을 포함하며, 이때 상기 전해질로서 전술한 바와 같은 고분자 전해질을 사용할 수 있다.

[106] 상기 고분자 전해질은 전기화학적으로 우수한 전압 안정성 및 양이온 수송률을 모두 만족시키면서도 높은 리튬 이온 전도도를 나타내어, 전지의 전해질로서 바람직하게 사용하여 전지의 성능을 개선할 수 있다.

[107] 더불어, 상기 전해질은 리튬 이온 전도도를 더욱 높이기 위해, 이러한 목적으로 사용되는 물질을 더욱 포함할 수 있다.

[108] 필요한 경우, 상기 고분자 전해질은 무기 고체 전해질 또는 유기 고체 전해질을 더욱 포함한다. 상기 무기고체 전해질은 세라믹 계열의 재료로, 결정성 또는 비결정성 재질이 사용될 수 있으며, Thio-LISICON(Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄), Li₂S-SiS₂, LiI-Li₂S-SiS₂, LiI-Li₂S-P₂S₅, LiI-Li₂S-P₂O₅, LiI-Li₃PO₄-P₂S₅, Li₂S-P₂S₅, Li₃PS₄, Li₇P₃S₁₁, Li₂O-B₂O₃, Li₂O-B₂O₃-P₂O₅, Li₂O-V₂O₅-SiO₂, Li₂O-B₂O₃, Li₃PO₄, Li₂O-Li₂WO₄-B₂O₃, LiPON, LiBON, Li₂O-SiO₂, LiI, Li₃N, Li₅La₃Ta₂O₁₂, Li₇La₃Zr₂O₁₂, Li₆BaLa₂Ta₂O₁₂, Li₃PO_(4-3/2w)N_w (w는 w < 1), Li_{3.6}Si_{0.6}P_{0.4}O₄ 등의 무기 고체 전해질이 가능하다.

[109] 유기 고체 전해질의 예로는 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리 에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴 등의 폴리머 계열의 재료에 리튬염을 혼합한 것을 사용할 수 있다. 이때, 이들은 단독으로 또는 적어도 하나 이상을 조합하여 사용할 수 있다.

[110] 고분자 전해질로의 구체적인 적용 방법은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 이 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 공지된 방법을 선정 또는 선택하여 적용할 수 있다.

[111] 고분자 전해질이 전해질로서 적용 가능한 리튬 이차전지는 양극 또는 음극의 제한이 없으며, 특히 고온에서 작동하는 리튬-공기 전지, 리튬 산화물 전지,

리튬-황 전지, 리튬 금속 전지 및 전고체 전지 등에 적용이 가능하다.

- [112] 리튬 이차전지의 양극은 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga ; $0.01 \leq x \leq 0.3$)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta ; $0.01 \leq x \leq 0.1$) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, $\text{Cu}_2\text{Mo}_6\text{S}_8$, FeS , CoS 및 NiS 등의 칼코겐화물, 스칸듐, 루테튬, 티타늄, 바나듐, 몰리브덴, 크롬, 망간, 철, 코발트, 니켈, 구리, 아연 등의 산화물, 황화물 또는 할로젠화물이 사용될 수 있으며, 보다 구체적으로는, TiS_2 , ZrS_2 , RuO_2 , Co_3O_4 , Mo_6S_8 , V_2O_5 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [113] 이러한 양극 활물질은 양극 집전체 상에 형성될 수 있다. 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 이때, 상기 양극 집전체는 양극 활물질과의 접착력을 높일 수도 있도록, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.
- [114] 또한, 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 갖는 음극 합제층이 형성되거나, 음극 합제층(일례로, 리튬 호일)을 단독으로 사용한다.
- [115] 이때 음극 집전체나 음극 합제층의 종류는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지의 재질이 사용 가능하다.
- [116] 또한, 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 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, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.
- [117] 또한, 음극 활물질은 결정질 인조 흑연, 결정질 천연 흑연, 비정질 하드카본, 저결정질 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 수퍼-P, 그래핀(graphene), 섬유상 탄소로 이루어진 균으로부터 선택되는 하나 이상의 탄소계 물질, Si계 물질, $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_2$ (Me : Mn, Fe, Pb, Ge; Me' : Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$;

$1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [118] 여기에 더하여, 음극 활물질은 $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄ 및 Bi₂O₅ 등의 산화물 등을 사용할 수 있고, 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 탄소 복합체와 같은 탄소계 음극 활물질이 단독으로 또는 2종 이상이 혼용되어 사용될 수 있다.
- [119] 이때, 상기 전극 합제층은 바인더 수지, 도전제, 충전제 및 기타 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있다.
- [120] 상기 바인더 수지는 전극 활물질과 도전제의 결합과 집전체에 대한 결합을 위해 사용한다. 이러한 바인더 수지의 예로는, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [121] 상기 도전제는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위해 사용한다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등이 사용될 수 있다.
- [122] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [123] 전술한 바의 리튬 이차전지의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 젤리-롤형, 스택형, 스택-폴딩형(스택-Z-폴딩형 포함), 또는 라미네이션-스택형일 수 있으며, 바람직하기로 스택-폴딩형일 수 있다.
- [124] 이러한 상기 음극, 고분자 전해질 및 양극이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 제조한 후, 이를 전지 케이스에 넣은 다음, 캡 플레이트 및 가스켓으로 밀봉하여 조립하여 리튬 이차전지를 제조한다.

- [125] 이때 리튬 이차전지는 사용하는 양극/음극 재질에 따라 리튬-황 전지, 리튬-공기 전지, 리튬-산화물 전지, 리튬 전고체 전지 등 다양한 전지로 분류가 가능하고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [126] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 고용량 및 높은 레이트 특성 등이 요구되는 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다. 상기 디바이스의 구체적인 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차 (Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기 자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기스쿠터(Escooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [127] **발명의 실시를 위한 형태**
- [128] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [129]
- [130] 하기 실시예 및 비교예에서는 하기 표 1에 기재된 바와 같은 조성에 따라 고분자 전해질을 제조하였다.
- [131]

[132] [표1]

(단위: 중량%)	단량체	RAFT agent(제조예1)	SIL(제조예2)		개시제	경화방식
	PEGMEA	DVBTC	NMAC	LiTFSI		
실시예 1	54.74	4.97	20.09	19.72	0.48(AIBN)	열경화
실시예 2	57.42	3.93	19.31	18.96	0.38(Irgacure 819)	광경화
실시예 3	58.68	2.01	19.74	19.37	0.19(Irgacure 819)	광경화
비교예 1	57.74	4.98(2-(도데실티오카르보노티오일티오)-2-메틸프로피온산)	20.09	19.72	0.48(Irgacure 819)	광경화
비교예 2	48.32(PEO)	-	20.18	31.49	-	-

[133]

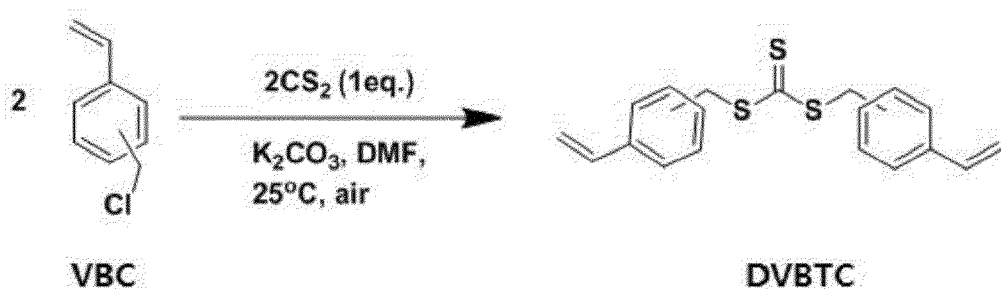
[134] 제조예 1: RAFT agent 합성

[135] (1)RAFT agent 합성

[136] 하기 반응식 1에 따라 RAFT agent인 트리티오카보네이트(3,4-divinylbenzyl trithiocarbonate, DVBTC)를 합성하였다.

[137] <반응식 1>

[138]

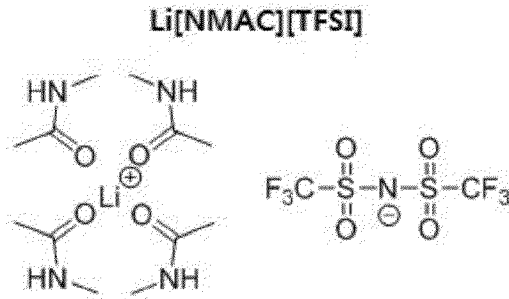


[139]

[140] 250mL 둥근 바닥 플라스크(round bottom flask)에서, 이황화탄소(Carbon disulfide, CS₂, Sigma-Aldrich, 3.81g)와 탄산칼슘(potassium carbonate, K₂CO₃

- 대정화금, 7.26g)을 100mL의 디메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF, Sigma-Aldrich, 100mL)에 용해시키며 30분간 스테어링(stirring)을 지속하여, 용액을 얻었다.
- [141] 상기 용액에 3,4-비닐벤질 클로라이드(3,4-vinylbenzyl chloride, VBC, Sigma-Aldrich, 7.63g)을 적하(dropwise addition)하여 추가해주고 40°C에서 24시간 동안 스테어링하면서 반응을 진행하였다.
- [142] 상기 반응이 진행 중인 용액을 냉장 보관한 과량의 탈이온수(DI water)에 집어 넣어 반응을 종료시켰다.
- [143] 상기 반응이 종료된 용액을 300mL의 에틸 아세테이트 (ethyl acetate, EtAC, Sigma-Aldrich)와 혼합한 후, 분액 깔대기(separation funnel)를 이용하여 상기 EtAC 층의 노란색의 반응물을 채취하고, 황산 마그네슘(magnesium sulfate, MgSO₄)을 이용하여 잔류 수분을 제거해 주었다.
- [144] 그 후, 여과(Filtration)를 통해 반응물을 분리해내고 회전 증발기(rotary evaporator)를 이용하여 상기 EtAc를 제거한 다음, 진공 건조 (상온, 24h)시켜 잔류 용매를 제거하였다.
- [145] 실리카 겔 컬럼(Silica gel column)을 통하여 추가 정제를 하여, 노란색 오일(oil) 형태의 RAFT agent(3,4-divinylbenzyl trithiocarbonate, DVBTC)를 얻었다.
- [146] (2)합성물질 확인
- [147] 도 2는 본 발명의 제조예 1에서 합성된 RAFT agent(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization agent)에 대한 ¹H-NMR 그래프를 나타낸 것이다.
- [148] 도 2를 참조하면, 제조예 1에서는 RAFT agent로서 상기 반응식 1에 나타난 바와 같은 DVBTC가 합성된 것을 알 수 있다.
- [149]
- [150] 제조예 2: 솔베이트 이온성 액체(Solvate Ionic Liquid, SIL) 합성
- [151] (1)SIL (Li[NMAC][TFSI]) 합성
- [152] N-메틸아세트아미드(N-methylacetamide, NMAC, Sigma-Aldrich)와 100°C에서 24시간 동안 진공 건조된 LiTFSI(bis(trifluoromethane)sulfonimide lithium salt LiTFSI, Sigma-Aldrich)를 각각 50.46 중량% 및 49.54 중량%의 비율로 혼합한 후 글러브 박스(glove box) 내에서 상온에서 4시간 동안 스테어링하여, 하기 화학식 3으로 표시되는 솔베이트 이온성 액체(Li[NMAC][TFSI], 1.9M)을 합성하였다.
- [153] <화학식 3>

[154]



[155]

[156] (2)합성된 SIL (Li[NMAC][TFSI])의 물성 확인

[157] (2-1) SIL (Li[NMAC][TFSI])의 상(phase) 확인

[158] 합성된 SIL (Li[NMAC][TFSI])을 육안으로 관찰한 결과, 25°C에서 결정(crystal) 형태로 존재하는 NMAC이, LiTFSI와 이온성 액체(ionic liquid) 형상으로 존재하며, SIL에서는 액상으로 변함을 확인하였다.

[159]

[160] (2-2) 열적 안정성 확인

[161] 합성된 SIL (Li[NMAC][TFSI])의 열적 안정성을 확인하기 위하여 DSC(Differential Scanning Calorimeter)를 측정하였다.

[162] 도 3a는 본 발명의 제조예 2에서 합성된 솔베이트 이온성 액체에 대한 DSC 그래프를 나타낸 것이다.

[163] 도 3a를 참조하면, -50°C 내지 100°C에 걸친 DSC 측정시, 합성된 SIL (Li[NMAC][TFSI])의 상 변화가 일어나지 않았으며, 이로부터 열적 안정성이 우수함을 확인하였다.

[164]

[165] (2-3) 난연성 확인

[166] 합성된 SIL (Li[NMAC][TFSI])의 난연성을 확인하기 위한 실험을 실시하였다.

[167] 도 3b는 본 발명의 제조예 2에서 합성된 솔베이트 이온성 액체에 대한 발화 테스트 결과를 나타낸 사진이다.

[168] 도 3b를 참조하면, 토치를 이용하여 상기 합성된 SIL (Li[NMAC][TFSI])에 대한 점화 실험 시 발화되지 않았으며, 이로부터 난연성이 우수함을 확인하였다.

[169]

[170] 실시예 1

[171] (1)원료 혼합

[172] 상기 표 1에 기재된 조성에 따라, 단량체로서 폴리에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아크릴레이트 (PEGMEA, Sigma-Aldrich, Mn: 480); RAFT agent로서 제조예 1에서 합성된 DVBTC; 제조예 2와 동일한 방법에 따라 NMAC와 LiTFSI를 포함하도록 합성된 SIL; 및 개시제로서 AIBN (Azobis(isobutyronitrile));이 총 2g을 가지도록 20mL의 반응 바이알(reaction vial)에서 계측 후 개시제가 완전히 용해될 수 있도록 각 1분 간 볼텍스(vortex)를 이용하여 혼합하여 혼합 용액을 제조하였다.

이때, 상기 SIL은 제조예 2와 동일한 방법에 따라 합성하되, 표 1에 기재된 바와 같은 조성비를 만족하도록 합성한 것을 사용하였다.

[173]

[174] (2)산소 제거

[175] 상기 혼합 용액을 2분 동안 질소 버블링시켜, 상기 혼합 용액으로부터 잔류 산소를 제거하였다.

[176]

[177] (3)경화

[178] 스포이드를 이용하여, 상기 잔류 산소가 제거된 혼합 용액을 이형 필름(Polyester 필름 (SKC, SH71S, 100 μm)) 상에 도포하고, 열경화 시켰다.

[179] 상기 열경화 방법은 하기와 같이 2단계로 실시하였다.

[180] - 단계 1: 글러브 박스 내의 핫 플레이트의 온도를 65°C로 가열한 후, 이형 필름 위에 혼합 용액을 스포이드를 이용하여 도포하였다.

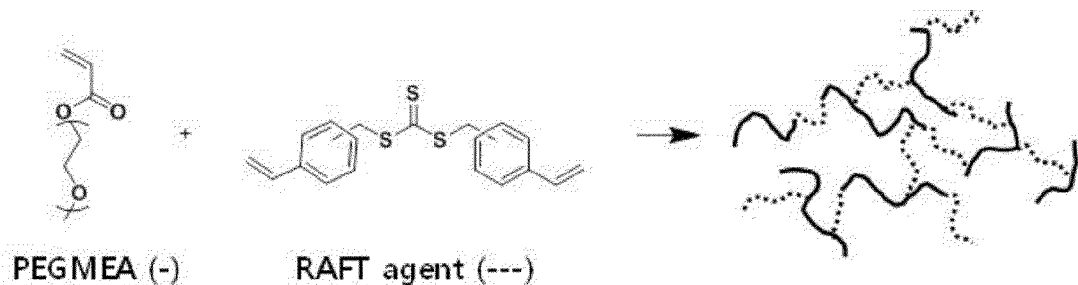
[181] - 단계 2: 상기 이형 필름을 이용하여 상기 혼합 용액이 균일하게 퍼지게 해주고, 24h 동안 열 경화를 실시하였다.

[182] 상기 경화가 종료된 후, 상기 이형 필름으로부터 고분자 전해질막을 박리하였다.

[183] 실시예 1에서, 상기 고분자 전해질 제조시 중합 반응은 하기 반응식 2와 같다. 하기 반응식 2에서, 중합된 고분자 전해질은 PEGMEA(-)와 RAFT agent(---)가 가교된 형태를 모식적으로 나타낸 것이다.

[184] <반응식 2>

[185]



[186]

[187] 실시예 2

[188] 실시예 1과 동일하게 실시하되, 상기 표 1에 기재된 바와 같은 조성에 따라 광경화 방법을 이용하여 고분자 전해질을 제조하였다. 이때, 상기 SIL은 제조예 2와 동일한 방법에 따라 합성하되, 상기 표 1에 기재된 바와 같은 조성비를 만족하도록 합성한 것을 사용하였다.

[189] 상기 광경화 방법은 하기와 같이 2단계로 실시하였다.

[190] - 단계 1: 이형 필름 상에 혼합 용액을 스포이드를 이용하여 도포한 후 상기 이형 필름 상에 혼합 용액이 균일하게 퍼지게 하였다.

[191] - 단계 2: UV 블랙 라이트(black light) 챔버 내에 상기 혼합 용액이 도포된 이형

필름을 위치시키고, 1h 동안 UV 경화를 실시하였다.

[192]

[193] 실시예 3

[194] 실시예 2와 동일하게 실시하되, 상기 표 1에 기재된 바와 같은 조성에 따라 고분자 전해질을 제조하였다. 이때, 상기 SIL은 제조예 2와 동일한 방법에 따라 합성하되, 표 1에 기재된 바와 같은 조성비를 만족하도록 합성한 것을 사용하였다.

[195]

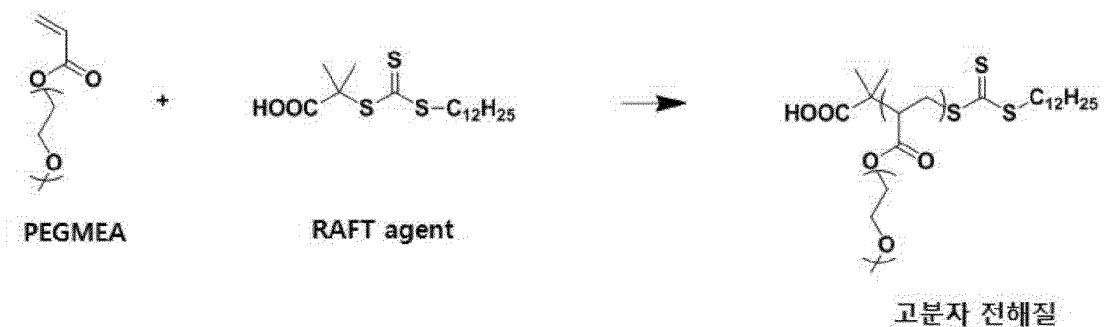
[196] 비교예 1

[197] 실시예 1과 동일하게 실시하되, RAFT agent로서 가교가 불가능한 2-(도데실티오키아르보노티오일티오)-2-메틸프로피온산(2-(Dodecylthiocarbonothioylthio)-2-methylpropionic acid, Sigma-Aldrich)을 사용하여 광경화 방식에 의해, 고분자 전해질을 제조하였다. 이때, 상기 SIL은 제조예 2와 동일한 방법에 따라 합성하되, 표 1에 기재된 바와 같은 조성비를 만족하도록 합성한 것을 사용하였다.

[198] 비교예 1에서, 상기 고분자 전해질 제조시 반응은 하기 반응식 3과 같다.

[199] <반응식 3>

[200]



[201]

[202] 비교예 2

[203] 분자량 1,000,000을 가지는 폴리에틸렌옥사이드(Poly(ethylene oxide), PEO, Sigma-Aldrich), NMAC 및 LiTFSI를 아세토니트릴(acetonitrile, Sigma-Aldrich)에 10 중량%의 고형분 함량을 가지도록 용해시킨 후, 용액 캐스팅(solution casting)을 이용하여 하여 고분자 전해질막을 제조하였다. 이때, 상기 SIL은 제조예 2와 동일한 방법에 따라 합성하되, 표 1에 기재된 바와 같은 조성비를 만족하도록 합성한 것을 사용하였다.

[204]

[205] 실험예 1

[206] 실시예 및 비교예에서 제조된 고분자 전해질에 대하여 하기와 같은 방법으로 이온전도도, 전압안정성 및 양이온 수송률을 측정하여 평가하였다.

[207]

- [208] (1) 이온전도도 (σ)
- [209] 이온전도도는 SUS(Steel Use Stainless)/고분자 전해질/SUS의 형태로 코인셀(coin cell)을 제작한 후, 전위 가변기(potentiostat)를 이용하여 측정하되, 25°C에서 1Hz~5MHz의 범위로 10mV의 전압을 인가하며 측정하였다.
- [210] 또한, 고분자 전해질의 형태를 육안으로 관찰하여, 그 결과를 하기 표 2에 기재하였다.

[211]

[212] [표2]

	σ (S/cm)	고분자 전해질의 형태
실시예1	4.5×10^{-5}	Free-standing film
실시예2	1.9×10^{-4}	Free-standing film
실시예3	2.1×10^{-4}	Free-standing film
비교예 1	-	가교되지 않은 고분자 전해질 (점성액 형태)
비교예 2	1.8×10^{-5}	Free-standing film

[213]

[214] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 3의 고분자 전해질은 비교예 1 및 2에 비해 우수한 이온 전도도를 나타내는 것을 알 수 있다.

[215] 또한, 실시예 1 내지 3의 고분자 전해질은 필름 그 자체로 핸들링이 가능한 프리스탠딩 필름(Free-standing film) 형태를 가져, 네트워크 형태의 고분자 전해질막이 형성된 것을 알 수 있다. 반면, 비교예 1은 가교 불가능한 RAFT agent를 사용함으로써 인하여 제조된 고분자 전해질이 가교되지 않은 점성액(viscous liquid) 형태로 제조된 것을 확인하였다.

[216]

[217] 도 4는 본 발명의 실시예 1, 3 비교예 1,2에서 제조된 고분자 전해질의 형태를 육안으로 확인한 결과를 나타낸 사진이다.

[218] 도 4를 참조하면, 실시예 1,3 및 비교예 2는 고분자 전해질막의 형태이고, 비교예 1은 고분자 전해질막이 형성되지 못하고 점성액(viscous liquid) 형태인 것을 알 수 있다.

[219]

[220] (2) 전압안정성

[221] 전압안정성은 Li 금속/고분자 전해질/SUS의 형태로 코인셀(coin cell)을 제작한 후, 전위 가변기(potentiostat)를 이용하여 측정하되, -0.5 내지 8V의 범위에서 5 mV/s의 주사속도(scan rate)로 측정하였다.

[222] 도 5는 본 발명의 실시예 3에서 제조된 고분자 전해질의 전압안정성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[223] 도 5를 참조하면, 실시예 3의 고분자 전해질은 4.2 V 수준에서 산화반응이

일어나, 전압안정성이 우수한 것을 알 수 있다.

[224]

[225] (3) 양이온 수송률

[226] 양이온 수송률은 Li 금속/고분자 전해질/Li 금속의 형태로 코인셀(coin cell)을 제작한 후, 10mV의 전압을 부여하고 20h 동안의 전류 변화 측정을 이용하였다. 양이온 수송률(t_{Li^+})은 하기 수식 1에 따라 정상 상태의 전류량 (I^S)과 초기 상태의 전류량 (I^0)의 비로 하여 계산하였다.

[227] <수식1>

$$[228] \quad t_{Li^+} = \frac{I^S}{I^0}$$

[229] 상기 수식 1에 의하면, 실시예 3에서 제조된 고분자 전해질의 양이온 수송률은 0.39 인 것을 알 수 있다.

[230]

[231] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

[232]

[233] [부호의 설명]

[234] 10: 글라임계 물질

[235] 11: 리튬염의 리튬

[236] 12: 리튬염의 음이온

[237] 23: 전해질

[238] 24: 보호막

[239] 30: 리튬전지

[240] 22,32: 음극

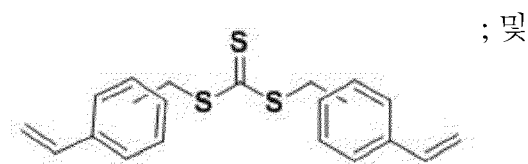
[241]

[242]

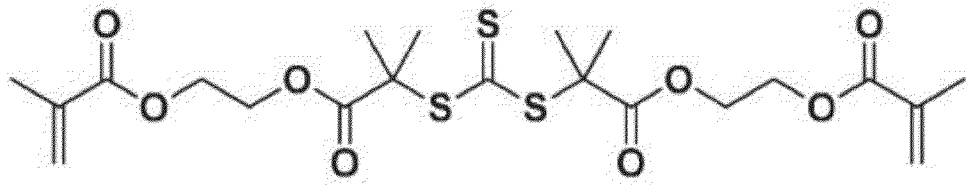
청구범위

- [청구항 1] 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO) 반복단위를 함유하는 단량체를 포함하는 중합체;
 양 말단에 스티렌기가 도입된, 가역적 첨가 분절 사슬 이동 중합체(Reversible Addition Fragmentation chain Transfer polymerization agent, RAFT agent); 및
 리튬염과 글라임계 물질 또는 아미드계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체(Solvate Ionic Liquid, SIL);
 를 포함하는 고분자 전해질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체를 포함하는 중합체 40 내지 60 중량%;
 상기 RAFT agent 3 내지 10 중량%; 및
 상기 리튬염과 글라임계 물질 또는 아미드계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체 30 내지 50 중량%;를 포함하는, 고분자 전해질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체는 폴리에틸렌 글리콜 메틸 에테르 아크릴레이트(PEGMEA) 및 폴리에틸렌 글리콜 메틸 메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) methyl methacrylate, PEGMEMA)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 고분자 전해질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 RAFT agent는 양 말단에 C=C 이중결합을 가지는 스티렌 작용기가 도입된 것인, 고분자 전해질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 RAFT agent는 하기 화학식 1로 표시되는 3,4-디비닐벤질 트리티오카보네이트(3,4-divinylbenzyl trithiocarbonate, DVBTC) 및 하기 화학식 2로 표시되는 트리티오카보네이트(Trithiocarbonate)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 고분자 전해질:

<화학식 1>



<화학식 2>

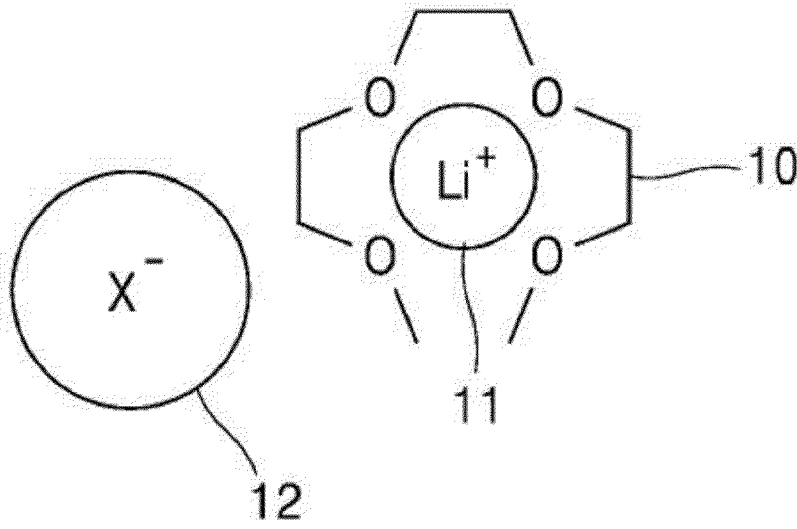


- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 RAFT agent는 상기 중합체와 가교된 것인, 고분자 전해질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 솔베이트 이온성 액체에서, 상기 리튬염과 글라임계 물질의 몰비는 1:0.1 내지 3이고, 상기 리튬염과 아미드계 물질의 몰비는 1:1 내지 6인, 고분자 전해질.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 글라임계 물질은 모노글라임, 디글라임, 트리글라임 및 테트라글라임으로 구성된 군에서 선택된 1종 이상인, 고분자 전해질.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 아미드계 물질은 N-메틸아세트아미드(N-methylacetamide, NMAC), 아세트아미드, N-메틸프로피온아미드, N-에틸아세트아미드, 프로피온아미드, 포름아미드, N-메틸포름아미드, N-에틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드, N,N-디에틸포름아미드, N,N-디메틸아세트아미드 및 N,N-디에틸아세트아미드로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인, 고분자 전해질.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 리튬염은 LiSCN, LiN(CN)₂, LiClO₄, LiBF₄, LiAsF₆, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiN(SO₂F)₂, Li(CF₃SO₂)₃C, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂, LiSbF₆, LiPF₃(CF₂CF₃)₃, LiPF₃(C₂F₅)₃, LiPF₃(CF₃)₃ 및 LiB(C₂O₄)₂ 로 구성된 군에서 선택되는 1종 이상인, 고분자 전해질.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 솔베이트 이온성 액체는 상기 중합체의 사슬 내부에 함침되어 있거나, 또는 스웰링된 형태로 포함된 것인, 고분자 전해질.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 고분자 전해질은 네트워크(network) 형태의 고분자 전해질막인, 고분자 전해질.
- [청구항 13] (S1) 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide, EO) 반복단위를 함유하는 단량체; RAFT agent; 리튬염과 글라임계 물질 또는 아미드계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체(Solvate Ionic Liquid, SIL); 및 개시제;를 혼합하는 단계;
(S2) 상기 (S1) 단계에서 얻은 혼합액으로부터 산소를 제거하는 단계; 및

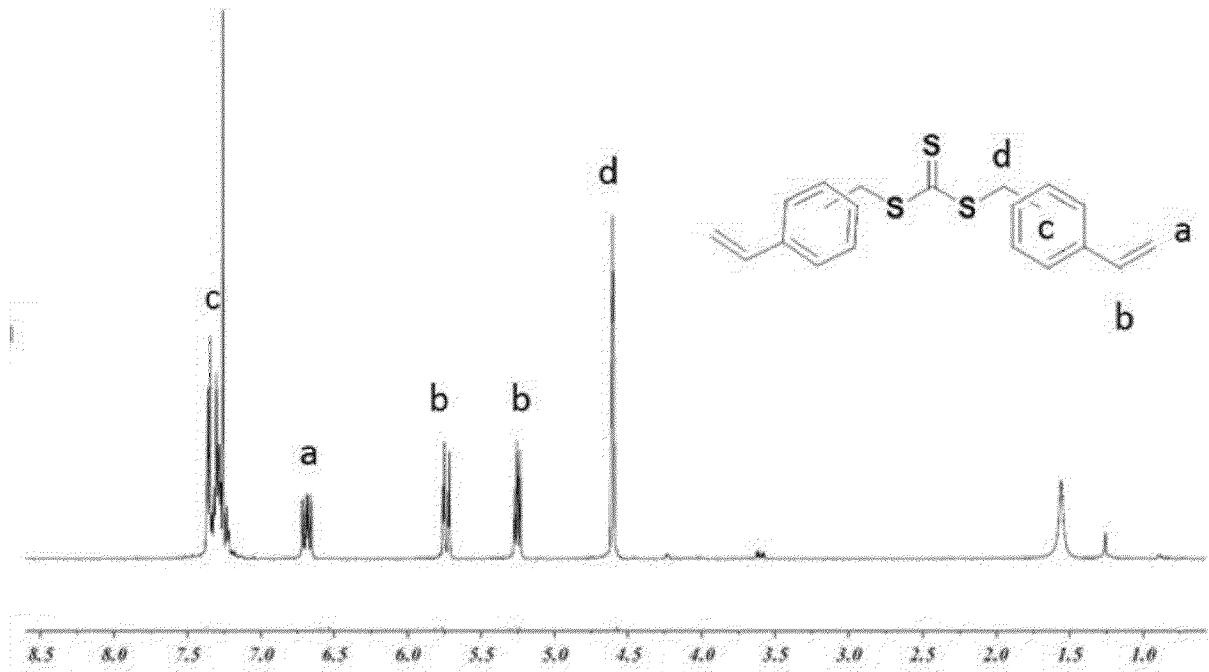
(S3) 상기 (S2) 단계에서 산소가 제거된 혼합액을 기재 상에 도포하여 경화시키는 단계;
를 포함하는, 고분자 전해질의 제조방법.

- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 (S1) 단계에서, 에틸렌 옥사이드 반복단위를 함유하는 단량체 40 내지 60 중량%; RAFT agent 3 내지 10 중량%; 리튬염과 글라임계 물질 또는 아미드계 물질을 함유하는 솔베이트 이온성 액체 30 내지 50 중량%; 및 개시제 0.1 내지 1 중량%;를 혼합하는 것인, 고분자 전해질의 제조방법.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 (S3) 단계에서, 상기 경화는 열경화 또는 광경화인, 고분자 전해질의 제조방법.
- [청구항 16] 제1항 내지 제12항 중 어느 한 항의 고분자 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

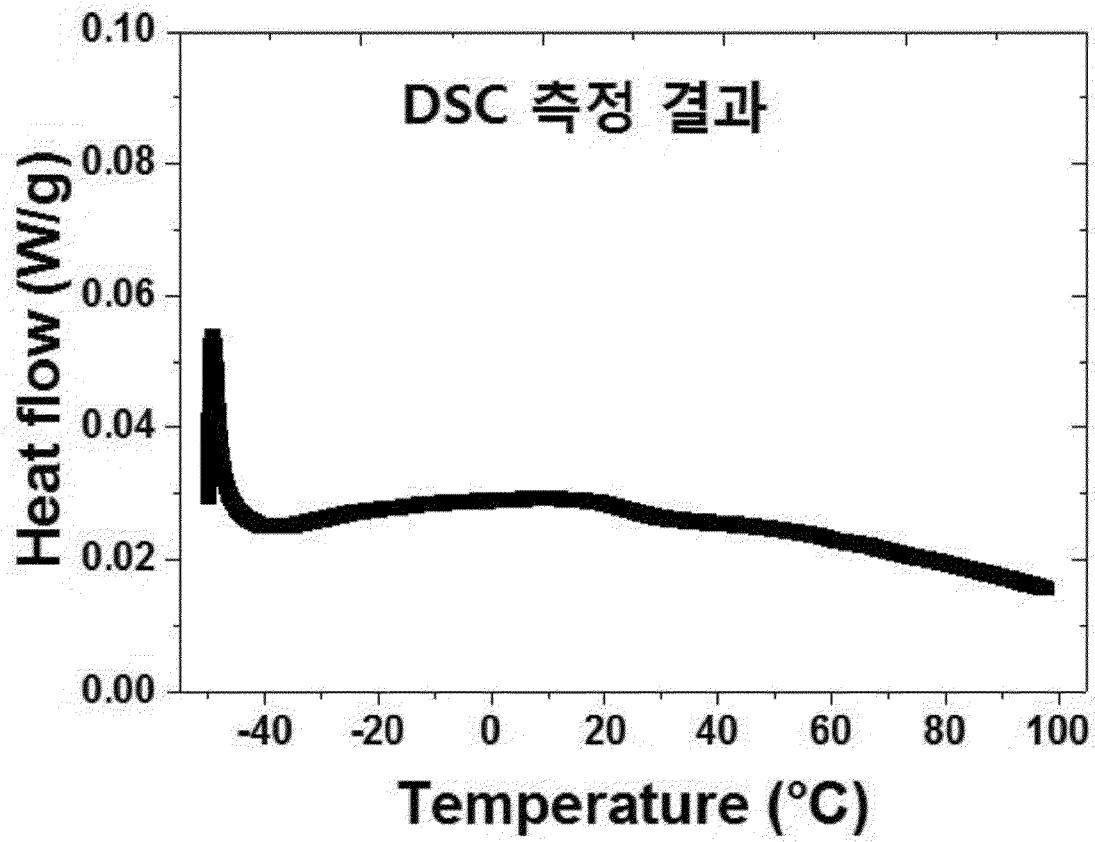
[도1]



[도2]



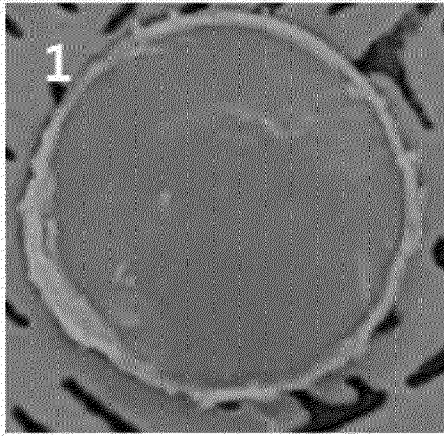
[도3a]



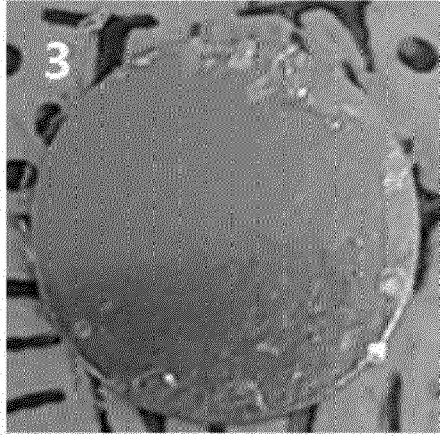
[도3b]



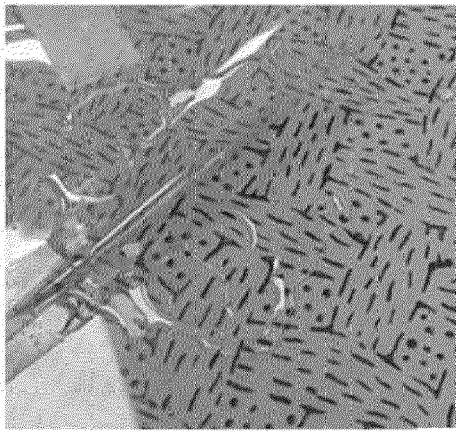
[도4]



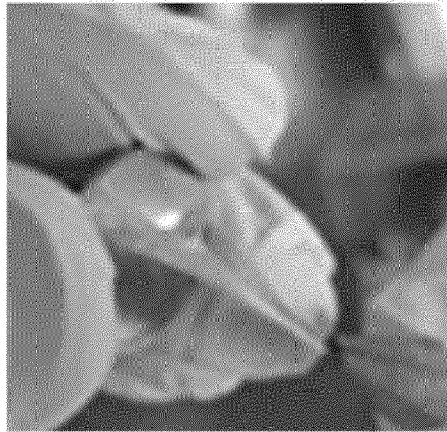
실시예 1



실시예 3

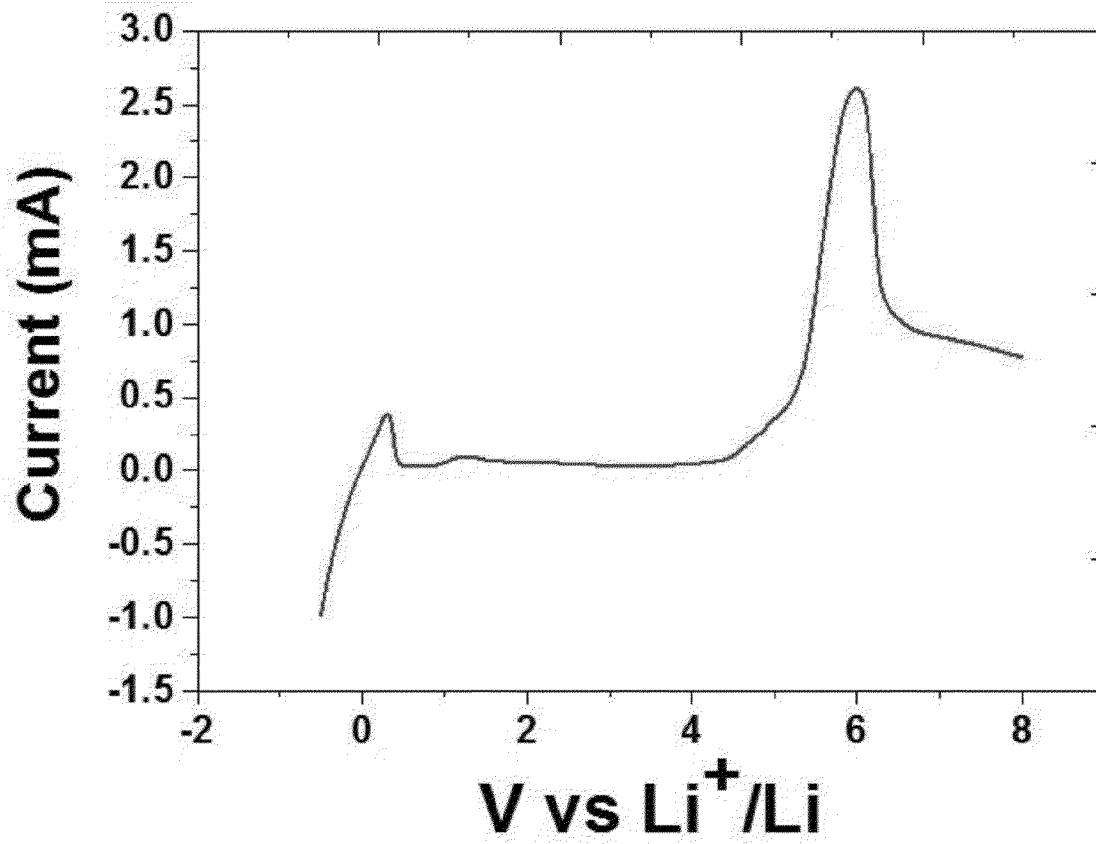


비교예 1



비교예 2

[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2019/008106

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0565(2010.01)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 10/0565; H01M 10/052; H01M 10/056

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: reversible addition fragmentation chain transfer polymerization agent, ethylene oxide, polymer electrolyte, glyme, amine, solvate ionic liquid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-1232607 B1 (SEOUL NATIONAL UNIVERSITY R&DB FOUNDATION) 13 February 2013 See claims 1, 3, 4; and paragraphs [0062]-[0068], [0071]-[0074], [0100].	1-16
A	AOYAGI, N. et al. Functional RAFT agents for radical-controlled polymerization: Quantitative synthesis of trithiocarbonates containing functional groups as RAFT agents using equivalent amount of CS ₂ . Journal of polymer science Part A. Polymer chemistry. 2009, vol. 47, no. 14, pages 3702-3709 See the entire document.	1-16
A	KR 10-2017-0083387 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 18 July 2017 See the entire document.	1-16
A	US 2015-0221980 A1 (REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MINNESOTA) 06 August 2015 See the entire document.	1-16
A	JP 2016-062895 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 25 April 2016 See the entire document.	1-16



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

11 OCTOBER 2019 (11.10.2019)

Date of mailing of the international search report

11 OCTOBER 2019 (11.10.2019)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-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/KR2019/008106

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1232607 B1	13/02/2013	None	
KR 10-2017-0083387 A	18/07/2017	None	
US 2015-0221980 A1	06/08/2015	CN 105377407 A EP 3003539 A1 JP 2016-524794 A KR 10-2016-0012206 A WO 2014-190278 A1	02/03/2016 13/04/2016 18/08/2016 02/02/2016 27/11/2014
JP 2016-062895 A	25/04/2016	CN 105449273 A EP 3001494 A1 EP 3001494 B1 EP 3407413 A1 KR 10-1747865 B1 KR 10-2016-0034173 A KR 10-2017-0029487 A US 2016-0087306 A1	30/03/2016 30/03/2016 15/08/2018 28/11/2018 16/06/2017 29/03/2016 15/03/2017 24/03/2016

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0565; H01M 10/052; H01M 10/056 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: 가역적 첨가 분절 사슬 이동 중합제(reversible addition fragmentation chain transfer polymerization agent), 에틸렌 옥사이드(ethylene oxide), 고분자 전해질(polymer electrolyte), 글라임(glyme), 아민(amine), 솔베이트 이온성 액체(solvate ionic liquid)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-1232607 B1 (서울대학교산학협력단) 2013.02.13 청구항 1, 3, 4; 및 단락 [0062]-[0068], [0071]-[0074], [0100] 참조.	1-16
A	AOYAGI, N. 등, "Functional RAFT agents for radical-controlled polymerization: Quantitative synthesis of trithiocarbonates containing functional groups as RAFT agents using equivalent amount of CS ₂ ", Journal of polymer science Part A, Polymer chemistry, 2009, 제47권, 제14호, 페이지 3702-3709 전문 참조.	1-16
A	KR 10-2017-0083387 A (삼성전자주식회사 등) 2017.07.18 전문 참조.	1-16
A	US 2015-0221980 A1 (REGENTS OF THE UNIVERSITY OF MINNESOTA) 2015.08.06 전문 참조.	1-16
A	JP 2016-062895 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 2016.04.25 전문 참조.	1-16
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 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 11일 (11.10.2019)	국제조사보고서 발송일 2019년 10월 11일 (11.10.2019)	
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 10-1232607 B1	2013/02/13	없음	
KR 10-2017-0083387 A	2017/07/18	없음	
US 2015-0221980 A1	2015/08/06	CN 105377407 A EP 3003539 A1 JP 2016-524794 A KR 10-2016-0012206 A WO 2014-190278 A1	2016/03/02 2016/04/13 2016/08/18 2016/02/02 2014/11/27
JP 2016-062895 A	2016/04/25	CN 105449273 A EP 3001494 A1 EP 3001494 B1 EP 3407413 A1 KR 10-1747865 B1 KR 10-2016-0034173 A KR 10-2017-0029487 A US 2016-0087306 A1	2016/03/30 2016/03/30 2018/08/15 2018/11/28 2017/06/16 2016/03/29 2017/03/15 2016/03/24