

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 12월 12일 (12.12.2024)



WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/253494 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0565 (2010.01)

C08F 222/10 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)

C08F 2/44 (2006.01)

H01M 10/36 (2006.01)

C08K 3/105 (2018.01)

C08F 230/02 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2024/010781

(22) 국제출원일:

2024년 7월 25일 (25.07.2024)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0074491 2023년 6월 9일 (09.06.2023) KR

10-2024-0074114 2024년 6월 7일 (07.06.2024) KR

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

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

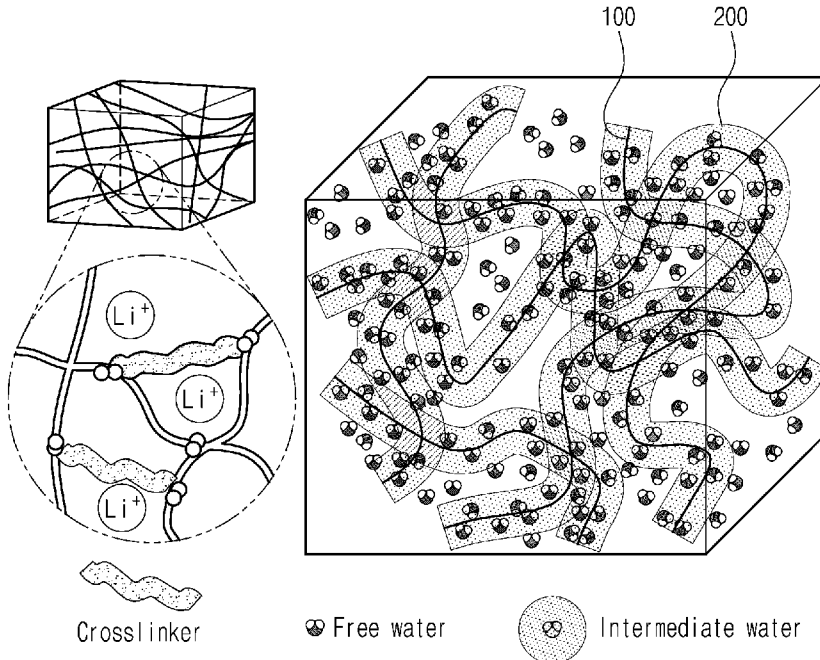
(72) 발명자: 강용목 (KANG, Yongmook); 03165 서울특별시 종로구 송월길 99, 207동 902호, Seoul (KR). 서지훈 (SEO, Ji-Hun); 02843 서울특별시 성북구 고려대로 17가길 64, 107동 1103호, Seoul (KR). 이수원 (LEE, Suwon); 52803 경상남도 진주시 대신로 195, 16-2, Gyeongsangnam-do (KR). 김빛가람 (KIM, Bitgaram); 02843 서울특별시 성북구 고려대로13길 42, 지층 102호, Seoul (KR). 박상현 (PARK, Sang Hyun); 35212 대전광역시 서구 청사서로 65, 106동 706호, Daejeon (KR). 장석현 (JANG, Seokhyun); 02584 서울특별시 동대문구 왕산로 72, 908호, Seoul (KR).

(74) 대리인: 특허법인시공 (SIGONG IP&LAW FIRM); 06752 서울특별시 서초구 강남대로27길 7-19, 3층, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR,

(54) Title: ZWITTERIONIC POLYMER-BASED AQUEOUS ELECTROLYTE HAVING HIGH POTENTIAL STABILITY WINDOW THROUGH CONTROL OF HYDRATION LAYER AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a zwitterionic polymer-based aqueous electrolyte having a high potential stability window through control of a hydration layer, and a manufacturing method thereof. According to one embodiment, a zwitterionic polymer-based aqueous electrolyte having a high potential stability window through control of a hydration layer may be provided, the zwitterionic polymer-based aqueous electrolyte including a polymer hydrogel having a three-dimensional network structure composed of: a zwitterionic polymer structure derived from an ionic polymer monomer and polymerized and crosslinked through a crosslinker and an initiator; and a hydration layer formed on the surface of the zwitterionic polymer structure.

[다음 쪽 계속]

HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

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

(57) 요약서: 본 발명은 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다. 일 실시예에 따르면, 이온성 고분자 단량체로부터 유래되고, 가교제 및 개시제를 통해 중합가교된 쌍성이온 고분자 구조체; 및 상기 쌍성이온 고분자 구조체의 표면에 형성된 수화층;으로 이루어진 3차원 망상 구조를 갖는 고분자 하이드로겔을 포함하는, 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질이 제공될 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질 및 그 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 이차전지는 다양한 산업분야에 활용되고 있으며, 특히 저탄소 정책에 힘입어 내연기관을 대체할 친환경 이동수단인 전기자동차의 핵심기술로 그 중요성이 커지고 있다.
- [3] 이러한, 리튬 이차전지의 활용 증가에 따라 최근 중대형 리튬 이차전지의 발화 사건이 사회문제로 대두되고 있어 전지의 고도화 및 안정성 확보에 관한 기술수요가 커지고 있는 실정이다.
- [4] 한편, 기존 리튬 이차전지의 주된 발화원인인 유기물 기반 액상 전해질을 대체할 수 있는 황화물 및 산화물, 고분자 전해질과 같은 고체전해질 관련 연구가 활발히 진행되어 왔지만, 고체상의 제한된 리튬 이동도 및 전해질/전극의 불완전한 계면접합성, 전극 표면의 Dendritic Growth 문제는 극복하기 어려운 제한요소이다.
- [5] 이러한 한계로, 최근 유기물 기반 액상 전해질을 물 기반의 수계상으로 대체하여 액상 전해질의 높은 리튬 이동도 및 계면접합성을 활용하면서도 누액 시 발화 및 폭발의 위험이 거의 없는 수계 전해질 기반 리튬 이차전지 기술이 주목받고 있다.
- [6] 그러나, 이러한 수계 전해질은 우수한 이온전도도와 가격경쟁력을 갖추었지만, 좁은 전위안정창으로 인해 상용 전극의 에너지 밀도를 크게 제한하는 성질이 있으며, 구체적으로 1.23V의 낮은 전위로 전극에서 발생하는 물 분자의 분해반응은 4V 이상의 높은 구동전압을 요구하는 전지 분야에 수계 전해질을 적용하기 어렵게 만들고 있는 실정이다.
- [7] 이에 따라, 물의 Electrochemical stability window(ESW)의 개선을 위해서는 기존과 차별화되는 신개념 수계 전해질을 개발할 필요가 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질 및 그 제조방법은 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 제안된 것으로서, 극성 물분자와의 극대화된 정전기적 인력을 통해 초 친수성 성질을 보이는 쌍성이온 구조체와 물로 이루어진 하이드로겔을 포함함에 따라 물 분자를 열역학적으로 제어하여 분해되는 자유수의 분율을 감소시키고, 자유

수의 이동을 동역학적으로 제어하여 향상된 고전위안정창을 가진 수계 전해질을 제공할 수 있다.

과제 해결 수단

- [9] 일 실시예에 따르면, 이온성 고분자 단량체로부터 유래되고, 가교제 및 개시제를 통해 중합가교된 쌍성이온 고분자 구조체; 및 상기 쌍성이온 고분자 구조체의 표면에 형성된 수화층;으로 이루어진 3차원 망상 구조를 갖는 고분자 하이드로겔을 포함하는, 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질이 제공될 수 있다.
- [10] 또한, 상기 이온성 고분자 단량체는, 쌍성이온 단량체를 포함하는 제1 이온성 고분자 단량체; 및 양이온 단량체와 음이온 단량체의 조합으로 이루어진 혼합단량체를 포함하는 제2 이온성 고분자 단량체; 중 선택되는 적어도 하나의 단량체인, 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질이 제공될 수 있다.
- [11] 또한, 상기 쌍성이온 단량체는, 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(MPC), 3-[[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylammonio] propionate, Sulfobetainemethacrylate로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인, 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질이 제공될 수 있다.
- [12] 또한, 상기 양이온 단량체는, METAC, AETMA 및 AMPTMA((3-Acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이고, 상기 음이온 단량체는, SPA, SPM(3-Sulfopropyl methacrylate) 및 AMPA로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인, 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질이 제공될 수 있다.
- [13] 또한, 상기 수화층은, 상기 쌍성이온 고분자 구조체와 수소결합된 상태의 물을 포함하는 결합수층으로 이루어진 제1 수화층; 및 상기 제1 수화층 상에 위치하되, 상기 쌍성이온 고분자 구조체와 정전기적 인력을 통해 상호작용하는 상태의 물을 포함하는 중간수층과 상기 고분자 하이드로겔의 내부와 외부로 자유롭게 이동가능한 상태의 물을 포함하는 자유수층으로 이루어진 제2 수화층;을 포함하는, 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질이 제공될 수 있다.
- [14] 또한, 상기 제2 수화층에서 상기 중간수층의 부피 비율은 상기 제2 수화층에서 상기 자유수층의 부피 비율보다 크고, 상기 중간수층은, 상기 제2 수화층의 총 부피를 기준으로, 80~90 vol%의 범위를 만족하는, 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질이 제공될 수 있다.
- [15] 또한, 상기 수화층은, 금속염을 더 포함하는, 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질이 제공될 수 있다.

- [16] 또한, 상기 가교제는, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Poly(ethyleneglycol) diacrylate) 및 트라이메틸올프로페인 트리아크릴레이트(Trimetylopropane troacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질을 포함하고, 상기 개시제는, 과황산암모늄(Ammonium persulfate), 2,2'-Azobisisobutyronitrile, Photoinitiator 184, Photoinitiator 2959로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질을 포함하는, 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질이 제공될 수 있다.
- [17] 일 실시예에 따르면, 이온성 고분자 단량체로부터 유래되고, 가교제 및 개시제를 통해 중합가교된 쌍성이온 고분자 구조체; 및 상기 쌍성이온 고분자 구조체의 표면에 형성된 수화층;으로 이루어진 3차원 망상 구조를 갖는 고분자 하이드로겔을 제조하는 단계를 포함하는, 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질 및 그 제조방법이 제공될 수 있다.

발명의 효과

- [18] 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질 및 그 제조방법은 극성 물분자와의 극대화된 정전기적 인력을 통해 초 친수성 성질을 보이는 쌍성이온 구조체와 물로 이루어진 하이드로겔을 포함함에 따라 물 분자를 열역학적으로 제어하여 분해되는 자유수의 분율을 감소시키고, 자유수의 이동을 동역학적으로 제어하여 향상된 고전위안정창을 가진 수계 전해질을 제공할 수 있다는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [19] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질을 간략하게 설명하기 위한 도면이다.
- [20] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질을 세부적으로 설명하기 위한 도면이다.
- [21] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [22] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질에 있어서 고분자와 물 분자간의 상호작용을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [23] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질의 물리적 상태를 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [24] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질의 전기화학적 안정성을 측정한 결과를 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [25] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.
- [26] 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 수정 및 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예의 설명을 통해 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이다. 첨부된 도면에서 구성 요소들은 설명의 편의를 위하여 그 크기를 실제보다 확대하여 도시한 것이며, 각 구성 요소의 비율은 과장되거나 축소될 수 있다.
- [27] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 또한 본명세서에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 통상적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [28] 본 명세서에서 어떤 층이 다른 층 '상(上)'에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 층 상면에 직접 형성되거나 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다. 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 영역, 층 등을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 영역, 층이 이같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 소정 영역 또는 층을 다른 영역 또는 층과 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시예에서 제1 부분으로 언급된 부분이 다른 실시예에서는 제2 부분으로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 실시예는 그것의 상보적인 실시예도 포함한다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [29] 본 발명에서는 이온성 고분자 단량체로부터 유래한 쌍성이온 고분자 구조체와 물을 이용하여 망상 구조를 갖는 고분자 하이드로겔을 형성함으로써, 상기 쌍성이온 고분자 구조체 표면에 형성되는 중간수층의 두께를 극대화시킨 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질을 확보하였다. 구체적으로, 물 분자와의 극대화된 정전기적 인력을 제공하는 쌍성이온 고분자 구조체를 이용하여 수화층 중 중간수층의 영역을 증대시키도록 설계되었다.
- [30]
- [31] 본 발명의 구성 및 효과를 충분히 이해하기 위하여, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명한다.
- [32] 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라, 여러 가지 형태로 구현될 수 있고 다양한 수정 및 변경을 가할 수 있다. 단지, 본 실시예의 설명을 통해 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위하여 제공되는 것이

다. 첨부된 도면에서 구성 요소들은 설명의 편의를 위하여 그 크기를 실제보다 확대하여 도시한 것이며, 각 구성 요소의 비율은 과장되거나 축소될 수 있다.

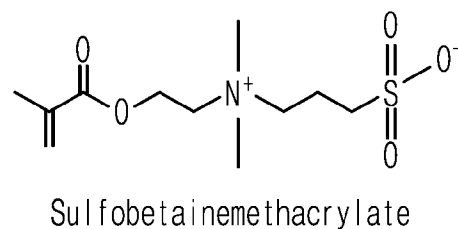
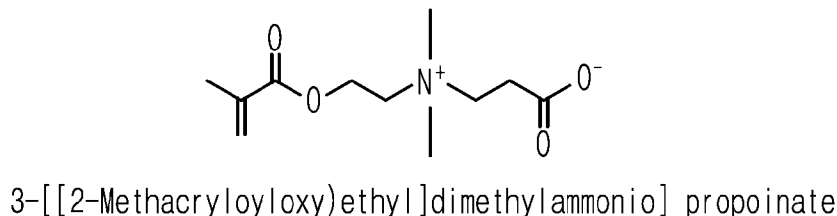
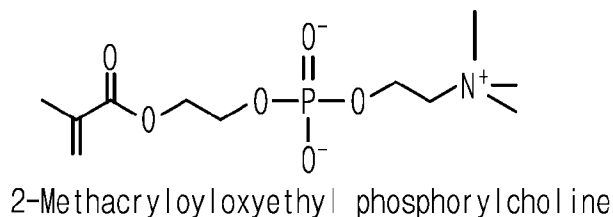
- [33] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 또한 본명세서에서 사용되는 용어들은 다르게 정의되지 않는 한, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 통상적으로 알려진 의미로 해석될 수 있다.
- [34] 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 '포함한다(comprises)' 및/또는 '포함하는(comprising)'은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [35] 본 명세서에서 어떤 층이 다른 층 '상(上)'에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 층 상면에 직접 형성되거나 그들 사이에 제 3의 층이 개재될 수도 있다. 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어가 다양한 영역, 층 등을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 영역, 층이 이같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 소정 영역 또는 층을 다른 영역 또는 층과 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시예에서 제1 부분으로 언급된 부분이 다른 실시예에서는 제2 부분으로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 실시예는 그것의 상보적인 실시예도 포함한다. 명세서 전체에 걸쳐서 동일한 참조번호로 표시된 부분들은 동일한 구성요소들을 나타낸다.
- [36] 본 발명에서는 이온성 고분자 단량체로부터 유래한 쌍성이온 고분자 구조체와 물을 이용하여 망상 구조를 갖는 고분자 하이드로겔을 형성함으로써, 상기 쌍성이온 고분자 구조체 표면에 형성되는 중간수층의 두께를 극대화시킨 고전위안정장을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질을 확보하였다. 구체적으로, 물 분자와의 극대화된 정전기적 인력을 제공하는 쌍성이온 고분자 구조체를 이용하여 수화층 중 중간수층의 영역을 증대시키도록 설계되었다.
- [37]
- [38] 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질
- [39] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정장을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질을 간략하게 설명하기 위한 도면이다.
- [40] 도 1을 참조하면, 본 발명은 수화층 제어를 통한 고전위안정장을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질에 관한 것으로, 이온성 고분자 단량체로부터 유래되고, 가교제 및 개시제를 통해 중합가교된 쌍성이온 고분자 구조체(100); 및 상기 쌍성이온 고분자 구조체(100)의 표면에 형성된 수화층(200);으로 이루어진 3차원 망상 구조를 갖는 고분자 하이드로겔을 포함할 수 있다.
- [41] 구체적으로, 본 발명은 수계 전해질 기반 이차전지를 위한 전해질인 것일 수 있으며, 여기서, 상기 이차전지는 리튬 이차전지, 나트륨 이차전지, 칼륨 이차전지, 아연 이차전지, 알루미늄 이차전지 및 마그네슘 이차전지를 포함할 수 있다.

- [42] 더 구체적으로, 본 발명은 수계 전해질 기반 리튬 이차전지를 위한 전해질인 것이 바람직하다.
- [43] 먼저, 상기 쌍성이온 고분자 구조체(100)는 단분자 형태의 이온성 고분자 단량체가 가교제와 개시제를 통해 중합가교 네트워크를 형성하면서 제조되고, 물과 함께 겔화되어 하이드로겔을 형성할 수 있다.
- [44] 즉, 본 발명에 따른 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질은 중합가교성 단분자로부터 형성되는 하이드로겔인 고분자 하이드로겔을 포함할 수 있다.
- [45] 구체적으로, 가교제 및 개시제를 통해 중합가교된 쌍성이온 고분자 구조체(100)는 이온성 고분자 단량체로부터 유래된다.
- [46] 이 때, 상기 이온성 고분자 단량체는 쌍성이온 단량체를 포함하는 제1 이온성 고분자 단량체, 및 양이온 단량체와 음이온 단량체의 조합으로 이루어진 혼합단량체를 포함하는 제2 이온성 고분자 단량체, 중 선택되는 적어도 하나의 단량체일 수 있다.
- [47] 아울러, 본 발명의 일 실시예에 따른 제1 이온성 고분자 단량체는 양이온 작용기 및 음이온 작용기를 모두 포함하는 단량체라면 특별히 제한되지 않는다.
- [48] 구체적으로, 상기 제1 이온성 고분자 단량체는 하기 화학식 1로 표시되는 쌍성이온 단량체를 포함하되, 상기 쌍성이온 단량체는 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(MPC), 3-[[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylammonio] propionate, Sulfobetainemethacrylate로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질일 수 있다.

[49]

[50] [화학식 1]

[51]



[52]

[53] 이러한, 쌍성이온 단량체는 한 분자 내 한 쌍의 양이온과 음이온을 동시에 가지고 있어 극성 물 분자와의 극대화된 정전기적 인력을 통해 초 친수성 성질을 가진다.

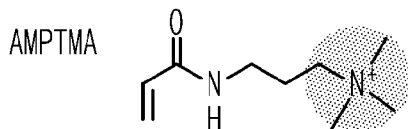
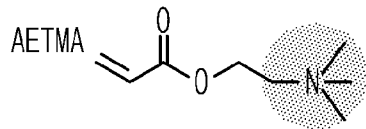
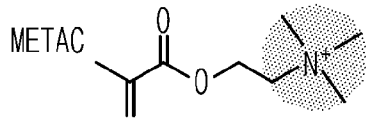
[54] 아울러, 본 발명의 일 실시예에 따른 제2 이온성 고분자 단량체는 양이온 작용기 및 음이온 작용기를 각각 하나씩 포함하는 단량체의 조합으로 이루어진 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[55] 구체적으로, 상기 제2 이온성 고분자 단량체는 하기 화학식 2로 표시되는 양이온 단량체와 하기 화학식 3으로 표시되는 음이온 단량체의 조합으로 이루어진 혼합단량체를 포함하되, 상기 양이온 단량체는 METAC, AETMA 및 AMPTMA((3-Acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이고, 상기 음이온 단량체는 SPA, SPM(3-Sulfopropyl methacrylate) 및 AMPA로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질일 수 있다.

[56]

[57] [화학식 2]

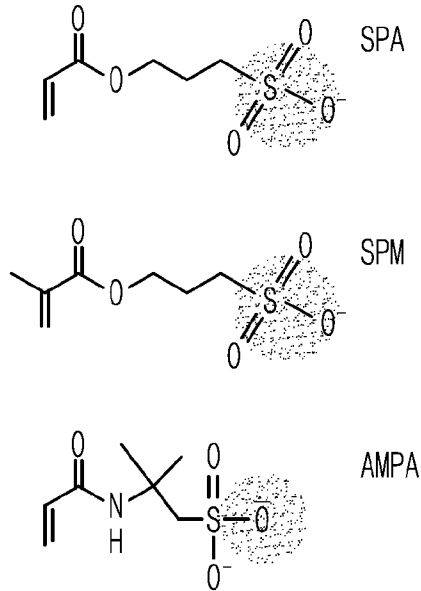
[58]



[59]

[60] [화학식 3]

[61]



[62]

[63] 다시 말해, 상기 제2 이온성 고분자 단량체는 양이온 단량체와 음이온 단량체를 포함하며, 3종의 선택가능한 양이온 단량체와 3종의 선택가능한 음이온 단량체의 조합으로 이루어진 9종의 단순혼합물 중 어느 하나일 수 있다.

[64] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질을 세부적으로 설명하기 위한 도면이다.

[65] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 있어서, 물과 상기 쌍성이온 고분자 구조체(100)의 혼합물이 겔화되어 3차원 망상 구조를 갖는 고분자 하이드로겔을 형성할 때, 상기 쌍성이온 고분자 구조체(100)의 표면에는 수화층(200)이 형성될 수 있다.

[66] 상기 수화층(200)은 물안이나 공기 중에 노출된 친수성 표면 근처에 물 분자들이 물 분자간 결합보다 강하게 표면에 흡착되어 형성되는 것으로, 이로 인해 표면의 물 분자는 벌크 상태의 액상 물과는 전혀 다른 특성을 가진다.

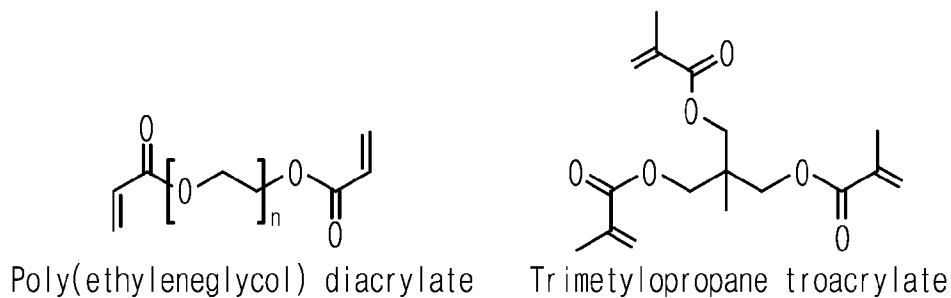
[67] 구체적으로, 본 발명의 바람직한 실시예에서, 상기 수화층(200)은 상기 쌍성이온 고분자 구조체(100)와 수소결합된 상태의 물을 포함하는 결합수층으로 이루어진 제1 수화층(210), 및 상기 제1 수화층(210) 상에 위치하되, 상기 쌍성이온 고분자 구조체(100)와 정전기적 인력을 통해 상호작용하는 상태의 물을 포함하는 중간수층과 상기 고분자 하이드로겔의 내부와 외부로 자유롭게 이동 가능한 상태의 물을 포함하는 자유수층으로 이루어진 제2 수화층(220)을 포함할 수 있다.

[68] 아울러, 상기 제2 수화층(220)에서 상기 중간수층의 부피 비율은 상기 제2 수화층(220)에서 상기 자유수층의 부피 비율보다 크다.

[69] 구체적으로, 상기 중간수층은 상기 제2 수화층(220)의 총 부피를 기준으로, 80~90 vol%의 범위를 만족할 수 있다.

- [70] 이에 따라, 본 발명의 따른 쌍성이온 고분자 구조체(100)는 중간수층의 부피 비율이 자유수층의 부피 비율보다 크게 형성되도록 유도함으로써, 기존 하이드로겔을 포함하는 전해질을 사용하는 이차전지가 물의 열역학적인 전위안정창인 2V보다 높은 전압에서 구동되었을 때 물의 분해로 인한 기체 발생으로 전극 표면에서의 전하 전달의 어려움이 발생하여 분극이 상승하게 되는 문제점을 극복할 수 있다.
- [71] 구체적으로, 본 발명의 따른 쌍성이온 고분자 구조체(100)는 극대화된 정전기적 인력을 제공하여 물 분자를 열역학적으로 제어함에 따라 전극으로 이동하여 분해되는 자유수의 분율을 감소시키고, 자유수의 이동을 동역학적으로 제어하여 향상된 고전위안정창 특성을 이차전지에 부여할 수 있다.
- [72] 즉, 상기 쌍성이온 고분자 구조체(100)는 고분자 하이드로겔의 내부와 외부로 자유롭게 이동 불가능한 상태의 중간수층의 두께를 증대시킴에 따라 자유수층의 분율을 줄여 자유수의 분해반응을 억제할 수 있으며, 이에 따라 수계 전해질에 향상된 고전위안정창 특성을 부여한다.
- [73] 더하여, 상기 수화층(200)은 금속염을 더 포함할 수 있다.
- [74] 본 발명의 일 실시예에 따른 금속염은 이온 전도도 향상에 도움을 주는 것이면 특별히 제한되지 않으며, 상기 이차전지의 종류에 따라 달라질 수 있다.
- [75] 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 금속염은 통상의 리튬염, 구체적으로, Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide(LiTFSI), Lithium perchlorate(LiClO₄), Lithium nitrate(LiNO₃), Lithium hexafluorophosphate(LiPF₆), Lithium bis(fluorosulfonyl)amide (LiFSI), Lithium bis(oxalato)borate (LiBOB) 및 이들의 혼합물로 구성되는 군에서 선택되는 리튬염일 수 있다.
- [76] 아울러, 상기 금속염은 수화층에 쉽게 용해 및 해리되고, 해리된 금속 양이온은 본 발명의 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질을 통해 이동할 수 있으며, 일부 해리된 금속 양이온은 상기 쌍성이온 고분자 구조체(100)와 결합한 상태로 존재할 수 있다.
- [77] 본 발명의 일 실시예에 따른 가교제는 화학식 4로 표시되는 가교제, 예를 들어, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Poly(ethyleneglycol) diacrylate) 및 트라이메틸올프로페인 트라이아크릴레이트(Trimetylopropane troacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질을 포함할 수 있고, 특정 개시제로 한정되지 않으나, 바람직하게는, 우수하게 가교반응을 개시할 수 있는 과황산암모늄(Ammonium persulfate)인 것이 바람직하다.
- [78]
- [79] [화학식 4]

[80]



[81]

[82] 본 발명의 일 실시예에 따른 개시제는 중합반응 또는 가교반응을 개시할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

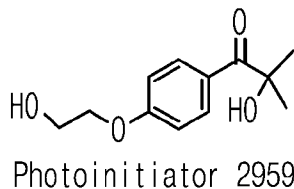
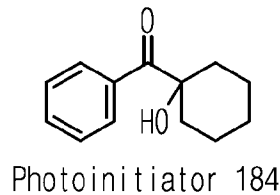
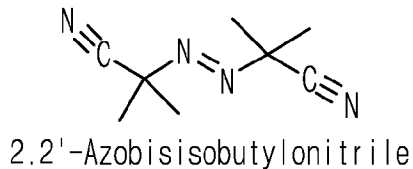
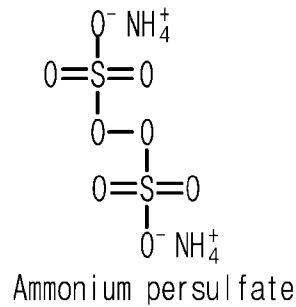
[83] 본 발명에 따른 개시제는 화학식 5로 표시되는 개시제, 예를 들어, 과황산암모늄(Ammonium persulfate), 2,2'-Azobisisobutyronitrile, Photoinitiator 184, Photoinitiator 2959로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질을 포함할 수 있고, 특정 개시제로 한정되지 않으나, 바람직하게는, 우수하게 가교반응을 개시할 수 있는 과황산암모늄(Ammonium persulfate)인 것이 바람직하다.

[84] 더하여, 과황산암모늄(Ammonium persulfate), 및 2,2'-Azobisisobutyronitrile은 열 개시제이며, Photoinitiator 184, 및 Photoinitiator 2959은 광개시제이다.

[85]

[86] [화학식 5]

[87]



[88]

[89] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위 안정창을 갖는 쌍성 이온 고분자 기반 수계 전해질은 쌍성이온 단량체 및 혼합단량체로 중 어느 하나의 단량체인 이온성 고분자 단량체로부터 유래되고, 가교제 및 개시제를 통해 중합가교된 쌍성이온 고분자 구조체(100)와 상기 쌍성이온 고분자 구조체의 표면에 형성된 수화층(200)으로 이루어진 3차원 네트워크 구조, 즉 망상 구조를 갖는 고분자 하이드로겔을 포함하는 것이며, 상기한 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질은 이온성 고분자 단량체, 가교제, 개시제 및 용매를 포함하는 혼합액을 개시제의 종류에 따라 열처리 또는 UV 처리하여 제조될 수 있다.

[90] 여기서, 상기 혼합액은 이온성 고분자 단량체 30~80중량%, 가교제 1~10중량%, 개시제 0.1~1중량% 및 용매 10~70중량%를 포함할 수 있다.

[91] 또한, 본 발명의 다른 실시예에서 상기 혼합액은 리튬염을 더 포함할 수 있으며, 상기 리튬염은 상기 혼합액 전체중량 대비 1~80중량%의 범위를 만족하도록 포함될 수 있다.

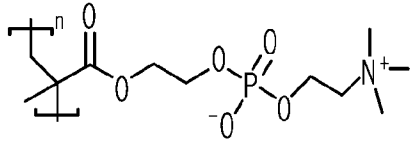
[92] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 이온성 고분자 단량체로 MPC를 사용하고, 가교제로 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트를 사용하고, 개시제로 과황산암모늄을

사용하는 경우, 본 발명에 따른 중합가교된 쌍성이온 고분자 구조체(100)는 하기 화학식 6으로 표시되는 분자구조를 가질 수 있다.

[93]

[94] [화학식 6]

[95]



[96]

[97] 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질의 제조방법

[98] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[99] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질의 제조방법(S10)은 이온성 고분자 단량체로부터 유래되고, 가교제 및 개시제를 통해 중합가교된 쌍성이온 고분자 구조체 및 상기 쌍성이온 고분자 구조체의 표면에 형성된 수화층으로 이루어진 3차원 망상 구조를 갖는 고분자 하이드로겔을 제조하는 단계(S100)를 포함할 수 있다.

[100] 상기 S100 단계는, 하이드로겔의 제조공정에 관한 것으로, 고분자 단량체, 개시제, 가교제, 및 용매를 혼합하여 혼합액을 제조하고, 제조된 혼합액을 경화시켜 하이드로겔을 제조하는 과정을 포함한다.

[101] 구체적으로, 상기 S100 단계는 혼합단계, 경화단계 및 건조단계를 포함하되, 먼저, 상기 혼합단계에서는 쌍성이온 단량체 및 양이온 단량체와 음이온 단량체의 조합으로 이루어진 혼합단량체 중 선택되는 적어도 하나의 단량체인 이온성 고분자 단량체, 가교제, 개시제 및 용매를 혼합하여 혼합액을 제조한다.

[102] 상기 혼합단계에서, 상기 혼합액은 이온성 고분자 단량체 30~80중량%, 가교제 1~10중량%, 개시제 0.1~1중량% 및 용매 10~70중량%를 포함할 수 있다.

[103] 또한, 상기 혼합액은 리튬염을 더 포함할 수 있으며, 상기 리튬염은 상기 혼합액 전체중량 대비 1~80중량%의 범위를 만족하도록 포함될 수 있다.

[104] 다음으로, 상기 경화단계에서는 제조된 혼합액을 몰드 또는 기판 상에 캐스팅한 후 개시제에 종류에 따라 열처리 또는 UV 처리를 통해 경화시킨다.

[105] 상기 경화단계에서, 개시제가 열개시제인 경우 70°C의 온도에서 1~2시간동안 경화시키는 공정을 진행할 수 있다.

[106] 이후, 상기 건조단계에서는 경화된 혼합액을 37°C의 온도에서 1시간동안 건조시킨다.

[107]

[108] 실시예 1: 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질의 제조

- [109] 먼저, 쌍성이온 단량체인 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(MPC), 가교제인 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트, 개시제인 Photoinitiator 184 및 용매인 물을 순서대로 넣은 후 균일하게 교반하여 혼합액을 제조하였다. 이 때, 상기 혼합액은 쌍성이온 단량체 30~80 중량%, 폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트 1~10 중량%, Photoinitiator 184 0.1~1 중량% 및 물 10~70 중량%을 포함한다.
- [110] 이 후, 제조된 혼합액을 기판 상에 얇게 펴 캐스팅한 후, 70°C의 온도에서 1~2시간동안 경화시킨다.
- [111] 다음으로, 경화된 혼합액을 37°C의 온도에서 1시간동안 건조하여 3차원 망상구조를 갖는 고분자 하이드로겔을 제조함으로써, 본 발명의 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질을 제조하였다(실시예 1).
- [112]
- [113] **비교예 1: 고분자 기반 수계 전해질의 제조**
- [114] 실시예 1에 있어서, 쌍성이온 단량체인 2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(MPC)를 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트 (Poly(ethylene glycol) methacrylate), PEGMA) 로 대체하여 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 고분자 기반 수계 전해질을 제조하였다(비교예 1).
- [115]
- [116] **비교예 2: 정제수 기반 수계 전해질의 제조**
- [117] 순수한 물인 정제수를 기반으로 수계 전해질을 제조하였다(비교예 2).
- [118]
- [119] 실시예 2: 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질을 포함하는 이차전지 코인 셀의 제조
- [120] 상기 실시예 1의 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질을 사용하고, SUS를 측정전극으로 사용하고, 알루미늄 금속을 대전극으로 사용하고, 분리막으로 폴리에틸렌 분리막을 사용하여 이차전지 코인 셀을 제조하였다(실시예 2).
- [121]
- [122] **비교예 3: 고분자 기반 수계 전해질을 포함하는 이차전지 코인 셀의 제조**
- [123] 상기 비교예 1의 고분자 기반 수계 전해질을 사용하고, SUS를 측정전극으로 사용하고, 알루미늄 금속을 대전극으로 사용하고, 분리막으로 폴리에틸렌 분리막을 사용하여 이차전지 코인 셀을 제조하였다(실시예 3).
- [124]
- [125] **비교예 4: 정제수 기반 수계 전해질을 포함하는 이차전지 코인 셀의 제조**
- [126] 상기 비교예 3의 정제수 기반 수계 전해질을 사용하고, SUS를 측정전극으로 사용하고, 알루미늄 금속을 대전극으로 사용하고, 분리막으로 폴리에틸렌 분리막을 사용하여 이차전지 코인 셀을 제조하였다(실시예 4).
- [127]
- [128] **실험예 1: 시차주사열량법(DSC)를 통한 결빙 온도 시험평가**

- [129] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 수계 전해질의 시차주사열량법을 통한 결빙온도 시험을 진행하고, 그 결과를 도 4에 나타내었다.
- [130] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질에 있어서 고분자와 물 분자간의 상호작용을 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [131] 도 4a)는 비교예 2에 따른 수계 전해질의 분석결과이고, 도 4b)는 비교예 1에 따른 수계 전해질의 분석결과이고, 도 4c)는 실시예 1에 따른 수계 전해질의 분석결과이고, 도 4d)는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 수계 전해질에서 자유수와 중간수의 비율을 분석한 결과이다.
- [132] 도 4를 참조하면, 비교예 2의 경우 -17.73°C 에서 결빙피크를 보이는 반면 비교예 2와 실시예 1은 각각 -24.46°C 와 -39.42°C 에서 결빙피크가 확인되었다.
- [133] 이는 자유수로만 이루어진 비교예 2와 달리, 고분자 체인과 물 분자 간의 상호작용이 물 분자간의 수소결합 및 얼음 핵 형성을 방해하고, 자유수 상태의 물의 비율이 감소했기 때문으로 추측할 수 있다. 또한, 실시예 1은 쌍성이온 고분자를 포함함에 따라 물 분자와 더 높은 상호작용을 보이는 것으로 확인되었다.
- [134] 더하여, 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2의 수계 전해질 내부에 존재하는 물의 정량적인 상태를 분석한 결과, 실시예 1의 경우 수화층에서 결합수를 제외한 영역에서 자유수의 비율이 감소한 것을 확인하였으며, 이는 쌍성이온 고분자와 물 분자 사이에 강한 상호작용에 기인한 것으로 확인된다.
- [135]
- [136] **실험예 2: FT-IR을 통한 내부 물의 물리적 상태 분석**
- [137] 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 수계 전해질의 FT-IR을 통한 작용기 상태를 분석하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.
- [138] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질의 물리적 상태를 분석한 결과를 나타낸 도면이다.
- [139] FT-IR을 통해 실시예 1의 내부 작용기 상태를 분석한 결과, zwitterionic hydrogel의 경우 자유수의 O-H stretching으로 인한 3400cm^{-1} 피크에 비하여 이온과의 상호작용에 기인한 중간수의 3200cm^{-1} 피크의 분율이 우세한 것을 확인하였다.
- [140] 반면에, 비교예 2에 따른 conventional hydrogel의 경우 중간수의 3200cm^{-1} 피크의 분율이 매우 적은 것을 확인하였다.
- [141] 즉, 실시예 1에 있어서 다른 고분자보다 쌍성이온 고분자가 물 분자와의 더 높은 상호작용을 가지며 중간수층이 더 두껍게 형성될 수 있도록 영향을 미친 결과로 사료된다.
- [142]
- [143] **실험예 3: 전기화학적 안정성 측정**
- [144] 실시예 2, 비교예 3 및 비교예 4에 따른 이차전지 코인 셀의 전기화학적 안정성을 측정하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

- [145] 전기화학적 안정성 측정은 10mV/s의 스캔율로하여 4V까지 선형주사 전압전류법(LSV)을 통하여 평가되었다.
- [146] 비교예 4에 비해, 실시예 2의 경우 약 1V 향상된 전위안정창을 보였으며, 비교예 3의 경우 약 0.5V 향상됨을 확인하였다. 이는, 실시예 2에 있어서 쌍성이온 고분자와 물 분자의 높은 상호작용이 두터운 중간수층을 형성하여 열역학적으로 자유수의 분율을 억제함과 동시에 가교그룹의 자유수 이동을 억제함에 따른 동역학적인 요인이 복합적으로 작용한 결과로 사료된다.
- [147]
- [148] 이상 본 발명의 실시예에 따른 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성 이온 고분자 기반 수계 전해질 및 그 제조방법을 구체적인 실시 형태로서 설명하였으나, 이는 예시에 불과한 것으로서 본 발명은 이에 한정되지 않는 것이며, 본 명세서에 개시된 기초 사상에 따르는 최광의 범위를 갖는 것으로 해석되어야 한다. 당업자는 개시된 실시 형태들을 조합, 치환하여 적시되지 않은 실시 형태를 실시할 수 있으나, 이 역시 본 발명의 권리범위를 벗어나지 않는 것이다. 이외에도 당업자는 본 명세서에 기초하여 개시된 실시형태를 용이하게 변경 또는 변형할 수 있으며, 이러한 변경 또는 변형도 본 발명의 권리범위에 속함은 명백하다.

청구범위

- [청구항 1] 이온성 고분자 단량체로부터 유래되고, 가교제 및 개시제를 통해 중합가교된 쌍성이온 고분자 구조체; 및 상기 쌍성이온 고분자 구조체의 표면에 형성된 수화층;으로 이루어진 3차원 망상 구조를 갖는 고분자 하이드로겔을 포함하는,
수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질.
- [청구항 2] 제1 항에 있어서,
상기 이온성 고분자 단량체는,
쌍성이온 단량체를 포함하는 제1 이온성 고분자 단량체; 및
양이온 단량체와 음이온 단량체의 조합으로 이루어진 혼합단량체를 포함하는 제2 이온성 고분자 단량체; 중 선택되는 적어도 하나의 단량체인,
수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질.
- [청구항 3] 제2 항에 있어서,
상기 쌍성이온 단량체는,
2-Methacryloyloxyethyl phosphorylcholine(MPC), 3-[[2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethylammonio] propionate,
Sulfobetainemethacrylate로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인,
수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질.
- [청구항 4] 제3 항에 있어서,
상기 양이온 단량체는,
METAC, AETMA 및 AMPTMA((3-Acrylamidopropyl) trimethylammonium chloride)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질이고,
상기 음이온 단량체는,
SPA, SPM(3-Sulfopropyl methacrylate) 및 AMPA로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 물질인,
수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질.
- [청구항 5] 제4 항에 있어서,
상기 수화층은,
상기 쌍성이온 고분자 구조체와 수소결합된 상태의 물을 포함하는 결합수층으로 이루어진 제1 수화층; 및
상기 제1 수화층 상에 위치하되, 상기 쌍성이온 고분자 구조체와 정전기적 인력을 통해 상호작용하는 상태의 물을 포함하는 중간수층과 상기 고

분자 하이드로겔의 내부와 외부를 자유롭게 이동가능한 상태의 물을 포함하는 자유수층으로 이루어진 제2 수화층;을 포함하는, 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질.

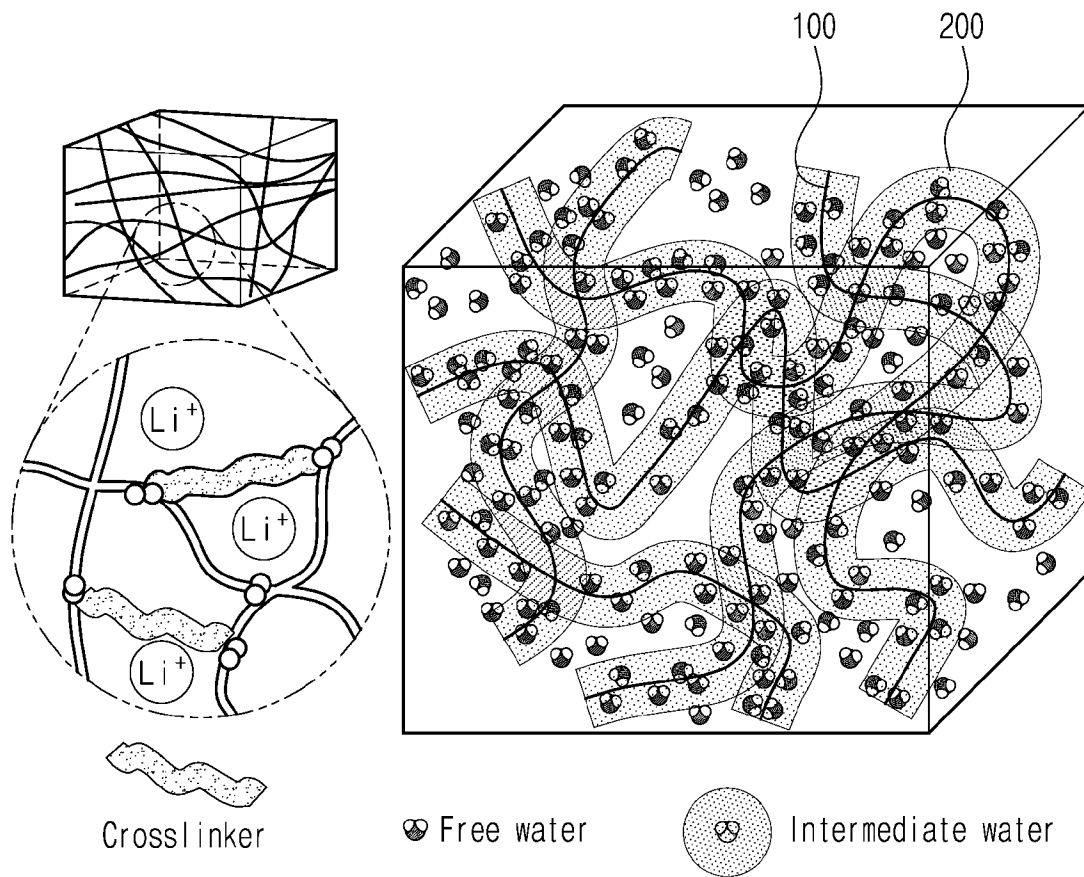
[청구항 6] 제5 항에 있어서,
상기 제2 수화층에서 상기 중간수층의 부피 비율은 상기 제2 수화층에서 상기 자유수층의 부피 비율보다 크고,
상기 중간수층은,
상기 제2 수화층의 총 부피를 기준으로, 80~90 vol%의 범위를 만족하는, 수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질.

[청구항 7] 제6 항에 있어서,
상기 수화층은,
금속염을 더 포함하는,
수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질.

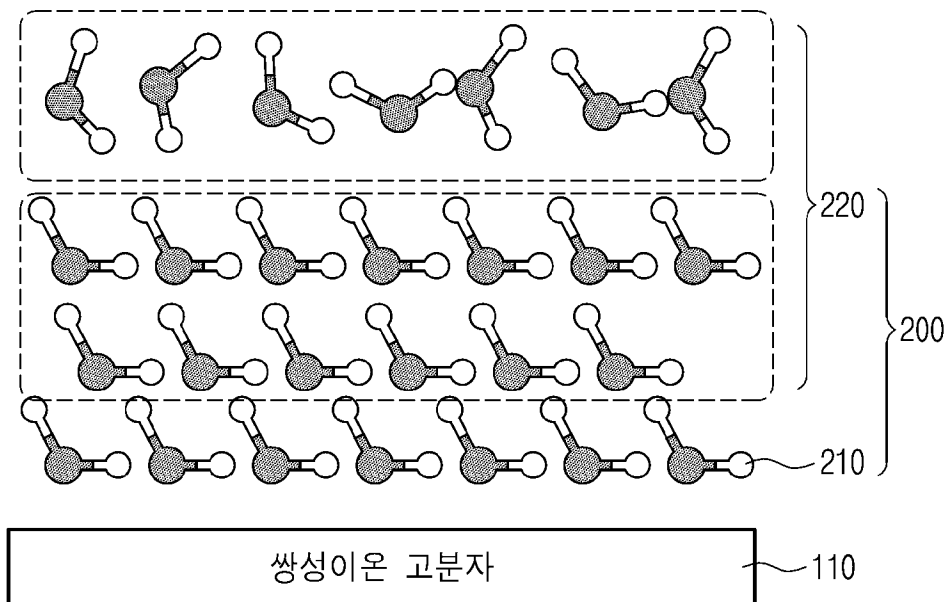
[청구항 8] 제7 항에 있어서,
상기 가교제는,
폴리에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Poly(ethyleneglycol) diacrylate) 및 트라이메틸올프로페인 트라이아크릴레이트(Trimetylopropane troacrylate)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질을 포함하고,
상기 개시제는, 과황산암모늄(Ammonium persulfate), 2,2'-Azobisisobutyronitrile, Photoinitiator 184, Photoinitiator 2959로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 물질을 포함하는,
수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질.

[청구항 9] 이온성 고분자 단량체로부터 유래되고, 가교제 및 개시제를 통해 중합가교된 쌍성이온 고분자 구조체; 및 상기 쌍성이온 고분자 구조체의 표면에 형성된 수화층;으로 이루어진 3차원 망상 구조를 갖는 고분자 하이드로겔을 제조하는 단계를 포함하는,
수화층 제어를 통한 고전위안정창을 갖는 쌍성이온 고분자 기반 수계 전해질 및 그 제조방법.

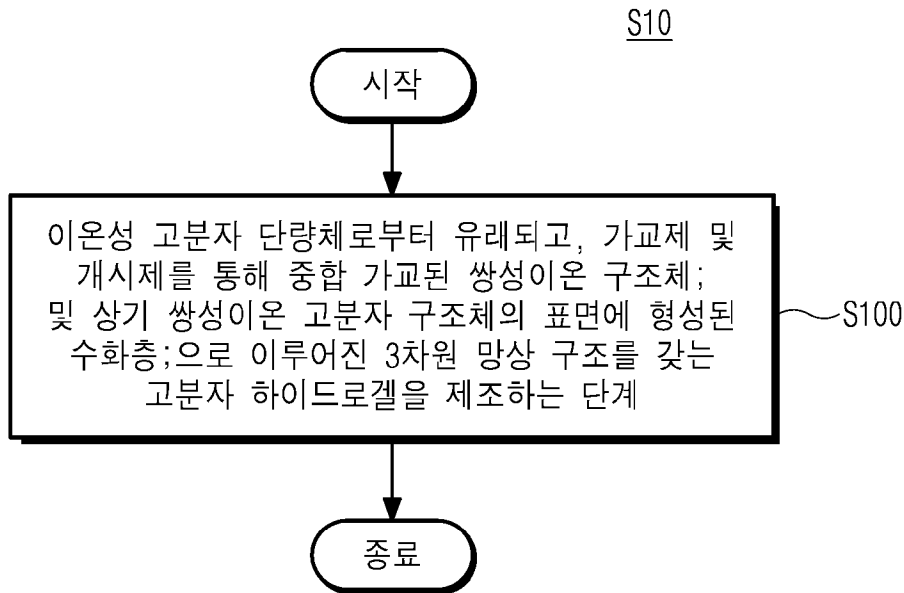
[도1]



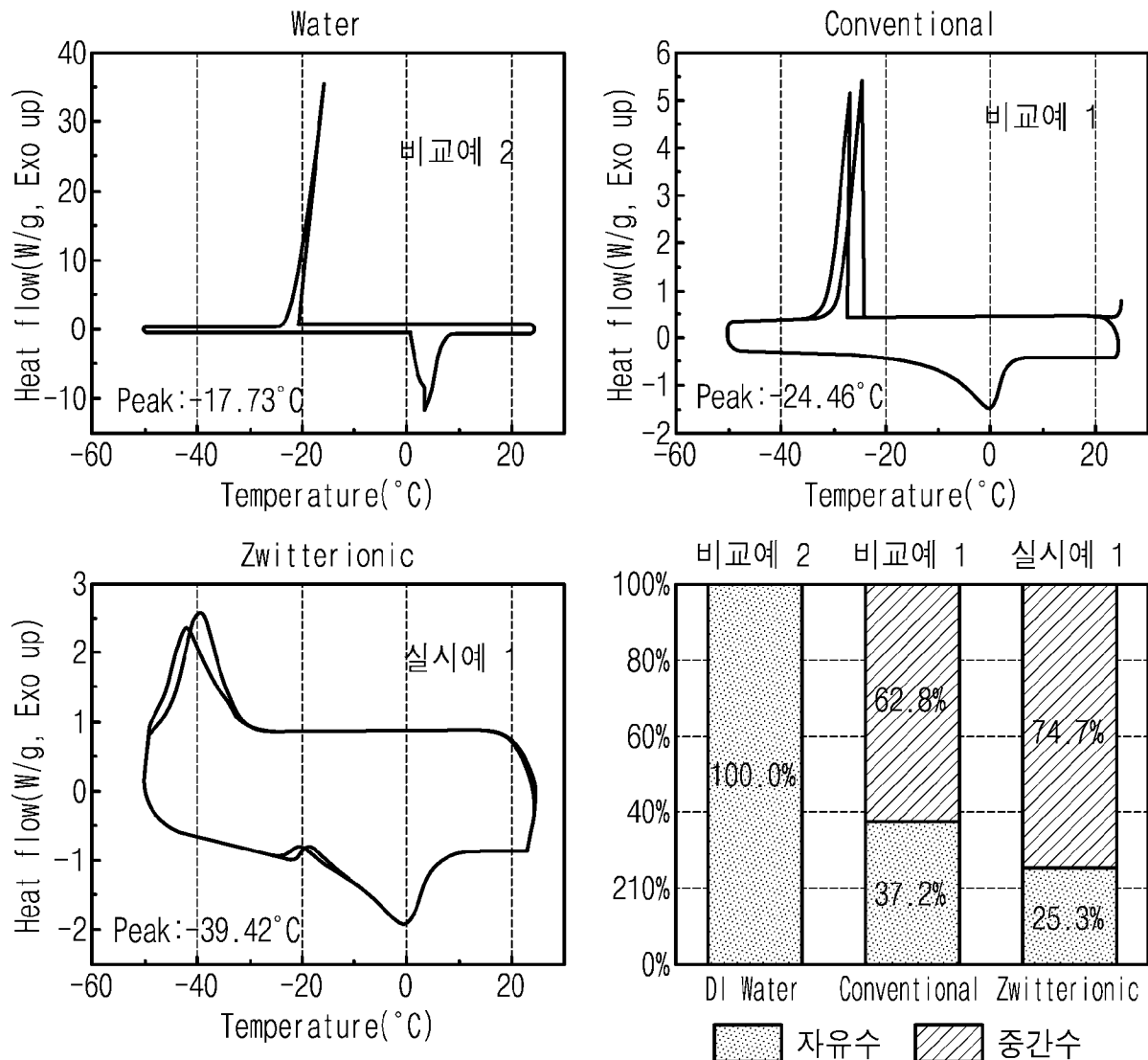
[도2]



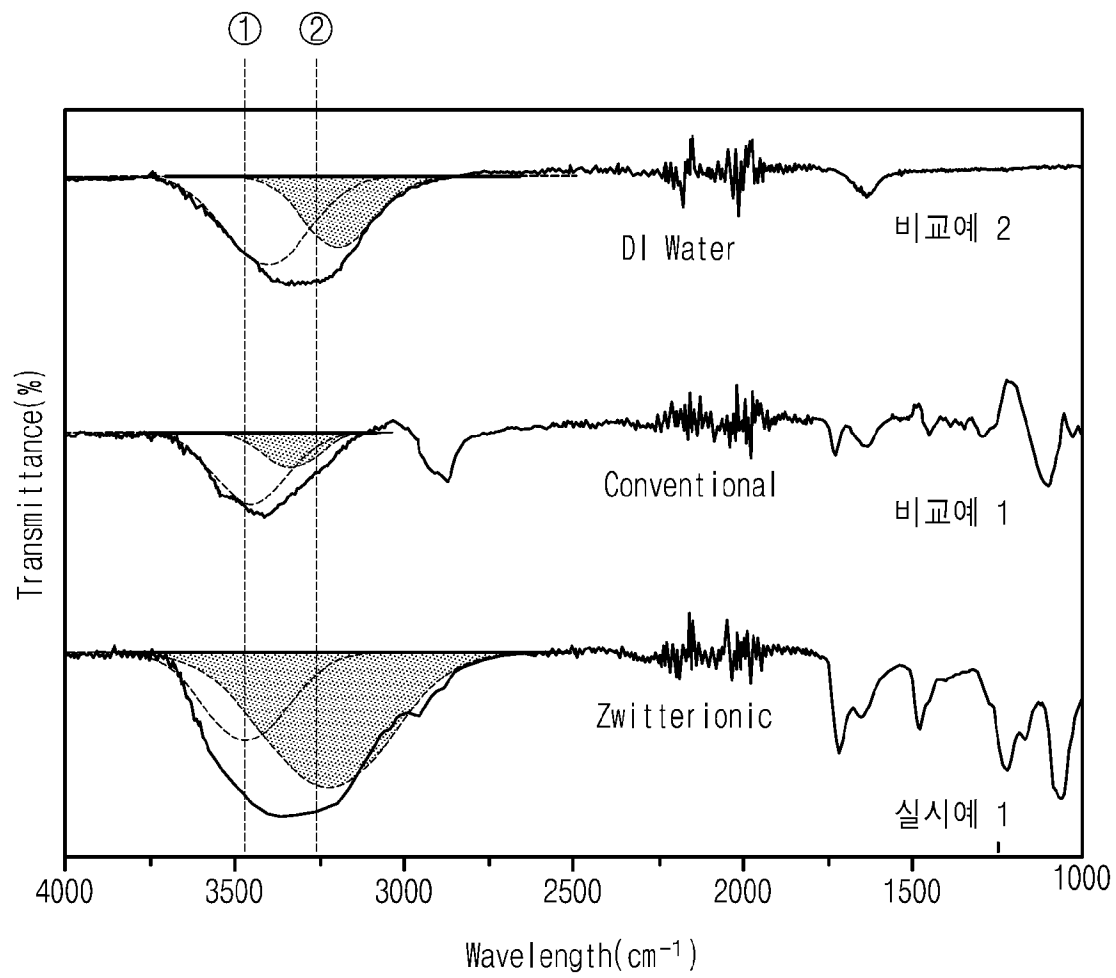
[도3]



[도4]

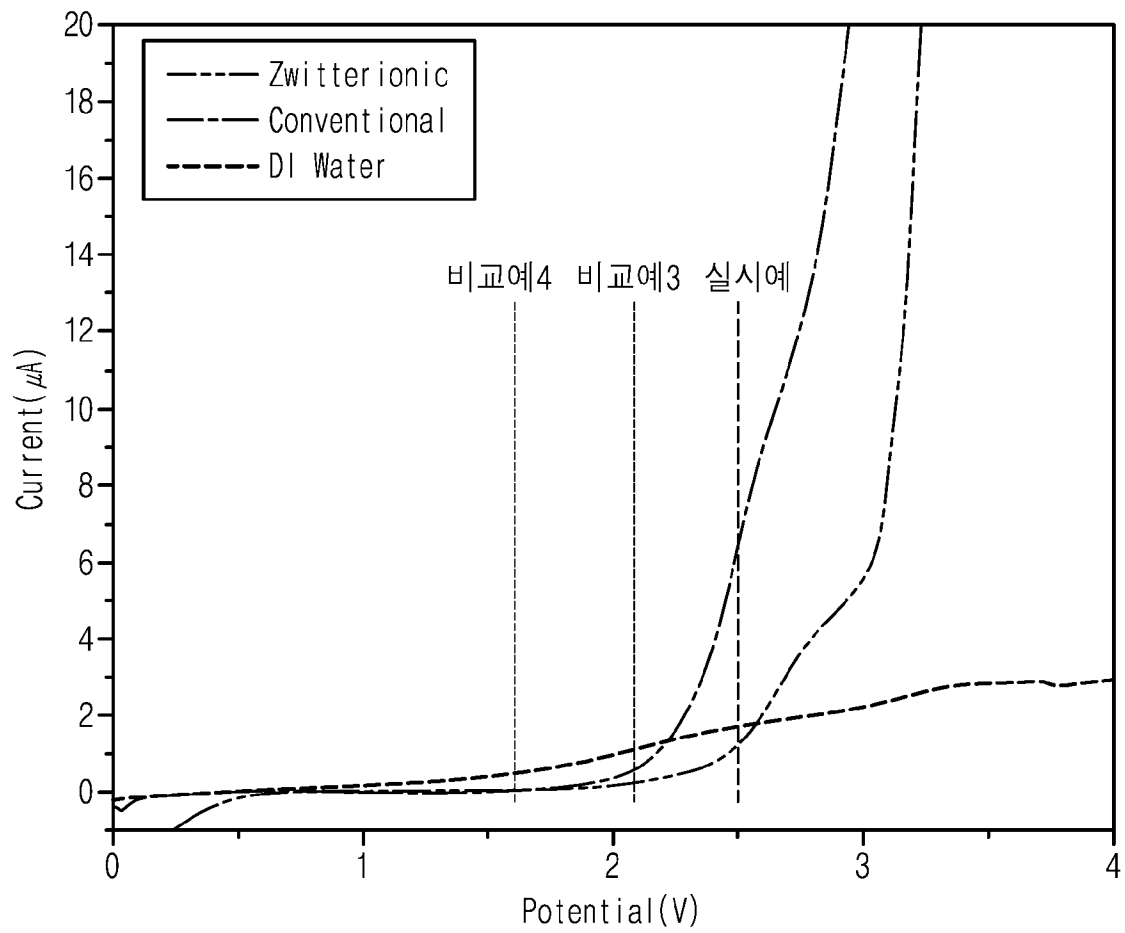


[도5]



1. 3400 cm peak: O-H stretching peak from free water
2. 3200 cm peak: Intermediate water through ionic interaction

[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/010781

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 10/0565**(2010.01)i; **H01M 10/42**(2006.01)i; **H01M 10/36**(2006.01)i; **C08F 230/02**(2006.01)i; **C08F 222/10**(2006.01)i; **C08F 2/44**(2006.01)i; **C08K 3/105**(2018.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0565(2010.01); H01M 50/40(2021.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 8/083(2016.01); H01M 8/1016(2016.01)

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 쌍성이온(zwitterion), 하이드로젤(hydrogel), 전지(battery), 수계 전해질(aqueous electrolyte)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2021-0083583 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 07 July 2021 (2021-07-07) See claims 1 and 6-8; paragraphs [0001], [0041] and [0043]; and figure 2.	1-3,9
Y		4-8
Y	BROTHERTON, E. E. Synthesis and applications of new hydrophilic aldehyde-functional methacrylic polymers. A thesis submitted in partial fulfilment for the degree of Doctor of Philosophy, The University of Sheffield. 2022, pp. 1-163. See Abbreviations section.	4-8
Y	GOWNENI, S. et al. Swapping conventional salts with an entrapped lithiated anionic polymer: fast single-ion conduction and electrolyte feasibility in LiFePO ₄ /Li Batteries. Journal of materials chemistry A. 2017, vol. 24, pp. 1-15. See abstract.	4-8
A	KR 10-2023-0021833 A (INDUSTRIAL COOPERATION FOUNDATION JEONBUK NATIONAL UNIVERSITY) 14 February 2023 (2023-02-14) See claims 1 and 4.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

01 November 2024

Date of mailing of the international search report

04 November 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/010781

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2500328 B1 (THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA) 14 February 2023 (2023-02-14) See claims 1, 7 and 10.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/010781

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0083583	A	07 July 2021	KR	10-2278613	B1	16 July 2021
				US	11444322	B2	13 September 2022
				US	2021-0202989	A1	01 July 2021
KR	10-2023-0021833	A	14 February 2023	KR	10-2602488	B1	14 November 2023
KR	10-2500328	B1	14 February 2023	CA	3045807	A1	07 June 2018
				CN	110248924	A	17 September 2019
				EP	3548462	A1	09 October 2019
				JP	2020-516008	A	28 May 2020
				JP	7161776	B2	27 October 2022
				KR	10-2019-0117482	A	16 October 2019
				KR	10-2023-0026540	A	24 February 2023
				TW	201833072	A	16 September 2018
				TW	I782933	B	11 November 2022
				US	10629880	B2	21 April 2020
				US	11258134	B2	22 February 2022
				US	2018-0159106	A1	07 June 2018
				US	2020-0203692	A1	25 June 2020
				WO	2018-102517	A1	07 June 2018

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0565(2010.01)i; H01M 10/42(2006.01)i; H01M 10/36(2006.01)i; C08F 230/02(2006.01)i; C08F 222/10(2006.01)i; C08F 2/44(2006.01)i; C08K 3/105(2018.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0565(2010.01); H01M 50/40(2021.01); H01M 50/409(2021.01); H01M 8/083(2016.01); H01M 8/1016(2016.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 쌍성이온(zwitterion), 하이드로젤(hydrogel), 전지(battery), 수계 전해질(aqueous electrolyte)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2021-0083583 A (한국에너지기술연구원) 2021.07.07 청구항 1, 6-8; 단락 [0001], [0041], [0043]; 도 2	1-3,9
Y		4-8
Y	BROTHERTON, E. E., "Synthesis and applications of new hydrophilic aldehyde-functional methacrylic polymers", The university of sheffield, A thesis submitted in partial fulfilment for the degree of Doctor of Philosophy, 2022, 페이지 1-163 섹션 Abbreviations	4-8
Y	GOWNENI, S. 등, "Swapping conventional salts with entrapped lithiated anionic polymer: fast single-ion conduction and electrolyte feasibility in LiFePO4/Li Batteries", Journal of materials chemistry A, 2017, 24권, 페이지 1-15 초록	4-8
A	KR 10-2023-0021833 A (전북대학교교산학협력단) 2023.02.14 청구항 1, 4	1-9

☒ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

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

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

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

"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2024년11월01일(01.11.2024)

국제조사보고서 발송일

2024년11월04일(04.11.2024)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동,
정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373

C. 관련 문헌

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0083583 A	2021/07/07	KR 10-2278613 B1	2021/07/16
		US 11444322 B2	2022/09/13
		US 2021-0202989 A1	2021/07/01
KR 10-2023-0021833 A	2023/02/14	KR 10-2602488 B1	2023/11/14
KR 10-2500328 B1	2023/02/14	CA 3045807 A1	2018/06/07
		CN 110248924 A	2019/09/17
		EP 3548462 A1	2019/10/09
		JP 2020-516008 A	2020/05/28
		JP 7161776 B2	2022/10/27
		KR 10-2019-0117482 A	2019/10/16
		KR 10-2023-0026540 A	2023/02/24
		TW 201833072 A	2018/09/16
		TW I782933 B	2022/11/11
		US 10629880 B2	2020/04/21
		US 11258134 B2	2022/02/22
		US 2018-0159106 A1	2018/06/07
		US 2020-0203692 A1	2020/06/25
		WO 2018-102517 A1	2018/06/07