

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2016-503572

(P2016-503572A)

(43) 公表日 平成28年2月4日(2016.2.4)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
HO 1 M 10/0565 (2010.01)	HO 1 M 10/0565	5 H O 2 9
HO 1 M 10/052 (2010.01)	HO 1 M 10/052	

審査請求 有 予備審査請求 未請求 (全 24 頁)

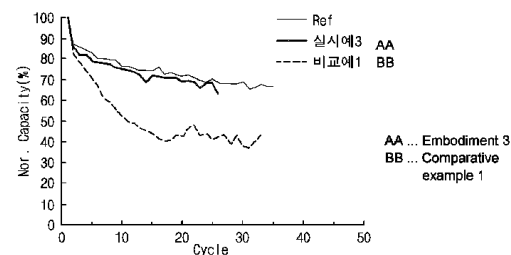
(21) 出願番号	特願2015-545405 (P2015-545405)	(71) 出願人	500239823 エルジー・ケム・リミテッド
(86) (22) 出願日	平成26年10月31日 (2014.10.31)		大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・128
(85) 翻訳文提出日	平成27年5月20日 (2015.5.20)	(74) 代理人	110000877 龍華国際特許業務法人
(86) 国際出願番号	PCT/KR2014/010360	(72) 発明者	アン、キョウン ホー 大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
(87) 国際公開番号	W02015/065101	(72) 発明者	オー、ジョン ウー 大韓民国・ソウル・ヨンドウンポグ・ヨ イーデロ・128 エルジー・ケム・リミ テッド内
(87) 国際公開日	平成27年5月7日 (2015.5.7)		
(31) 優先権主張番号	10-2013-0131474		
(32) 優先日	平成25年10月31日 (2013.10.31)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		
(31) 優先権主張番号	10-2014-0150127		
(32) 優先日	平成26年10月31日 (2014.10.31)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ゲルポリマー電解質及びこれを含む電気化学素子

(57) 【要約】

本発明は、有機溶媒、電解質塩及び第1重合性単量体を含むゲルポリマー用組成物を重合してゲル化させることにより製造されたゲルポリマー電解質において、第1添加剤として難燃性化合物をさらに含むゲルポリマー電解質、及びこれを含む電気化学素子を提供する。



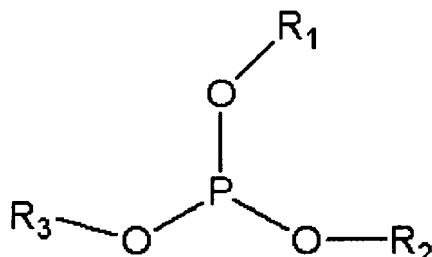
【特許請求の範囲】

【請求項 1】

有機溶媒、電解質塩及び第 1 重合性単量体を含むゲルポリマー用組成物を重合してゲル化させることにより製造されたゲルポリマー電解質において、

第 1 添加剤として、下記化学式 (1) で表される化合物をさらに含むゲルポリマー電解質：

【化 1】



化学式 (1)

10

(前記化学式 (1) で、

R₁ から R₃ は、それぞれ互いに独立的に水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、炭素数 5 から 7 のアリール基、または炭素数 1 から 5 のフッ素置換されたアルキル基、または前記 R₁ から R₃ のうち少なくとも 2 個以上の置換基が互いに結合または連結されて炭素数 2 から 6 の環原子を有するサイクル基、または 1 から 3 個の酸素ヘテロ原子を含む炭素数 2 から 8 の環原子を有するヘテロサイクル基である。)

20

【請求項 2】

前記第 1 添加剤は、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリフェニルホスファイト、エチルエチレンホスファイト及びトリス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) ホスファイトからなる群より選択される少なくともいずれか一つを含む請求項 1 に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 3】

前記第 1 添加剤の含量は、前記ゲルポリマー電解質の全体 100 重量部を基準に 0.01 から 10 重量部で含まれる請求項 1 または請求項 2 に記載のゲルポリマー電解質。

30

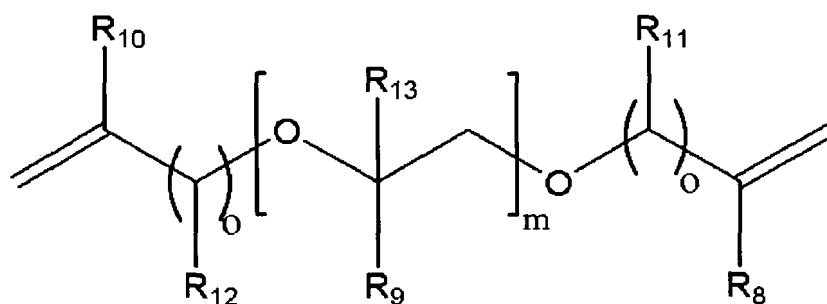
【請求項 4】

前記ゲルポリマー電解質は、第 2 添加剤として、分子内にアクリレート基が 2 個以上含有された (メタ) アクリル酸エステル系化合物をさらに含む請求項 1 から請求項 3 のいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 5】

前記第 2 添加剤は、下記化学式 (3a) から化学式 (3c) で表される化合物からなる群より選択される少なくとも一つである請求項 4 に記載のゲルポリマー電解質：

【化 2】



化学式 (3 a)

40

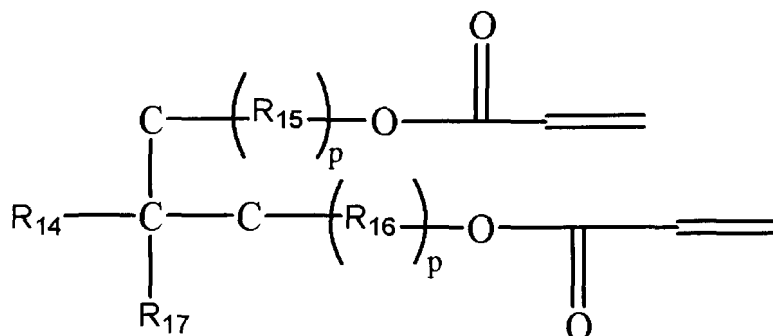
(前記化学式 (3a) で、

R₈、R₉、R₁₀ 及び R₁₃ は、それぞれ独立的に水素、置換されたか置換されていない

50

ない炭素数 1 から 4 のアルキル基で、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立的に水素、酸素または炭素数 1 から 4 のアルキル基であり、前記 R_{11} 及び R_{12} が酸素の場合は結合された炭素原子と二重結合を形成し、 m は 1 から 20 の整数であり、 o は 0 または 1 から 3 の整数である。)、

【化 3】



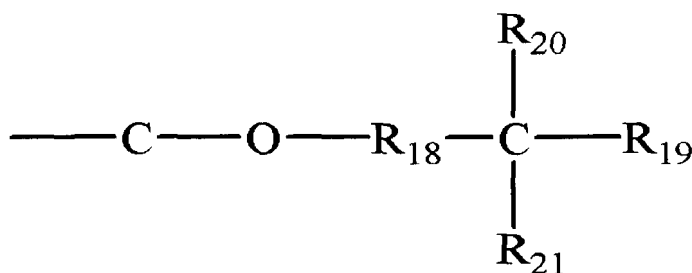
10

化学式 (3b)

(前記化学式 (3b) で、

R_{14} は炭素数 1 から 5 のアルキル基または

【化 4】

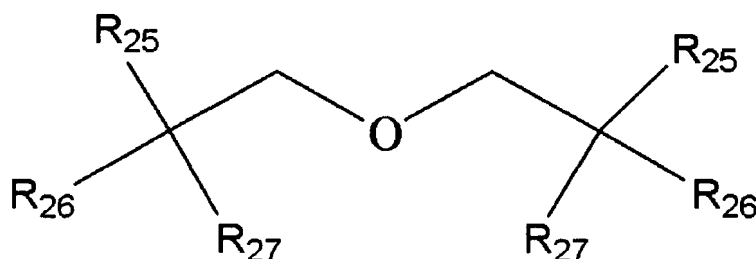


20

であり、このとき、 R_{18} は炭素数 1 から 5 のアルキレン基、 R_{19} は炭素数 1 から 5 のアルキル基、ヒドロキシ末端基を含む炭素数 1 から 5 のアルキル基または $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ で、 R_{20} 及び R_{21} は $-\text{R}_{22}-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ であり、このとき、 R_{22} は炭素数 1 から 5 のアルキレン基、 R_{15} 及び R_{16} は炭素数 1 から 10 のアルキレン基または少なくとも一つ以上のエーテル基を含む炭素数 1 から 10 のアルキレン基で、 R_{17} は $-\text{C}-\text{O}-(\text{R}_{24})_y-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ または $-(\text{R}_{24})_y-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ であり、このとき、 R_{24} は炭素数 1 から 5 のアルキレン基で、 y は 0 から 5 の整数であり、 P は 0 から 5 の整数である。)、

30

【化 5】



40

化学式 (3c)

(前記化学式 (3c) で、

R_{25} は炭素数 1 から 5 のアルキル基で、 R_{26} 及び R_{27} は $-\text{O}-(\text{R}_{23})_y-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ または $-(\text{R}_{26})_y-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ であり、このとき、 R_{23} 及び R_{26} は炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、 y は 0 から 5 の整数である。)。

50

【請求項 6】

前記第 2 添加剤は、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ジ（トリメチロールプロパン）テトラアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、ジプロピレングリコールジアクリレート、ジプロピレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジメタクリレート、ジペンタエリトリールペンタアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、プロポキシ化（3）トリメチロールプロパントリアクリレート、プロポキシ化（6）トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリエチレングリコールジアクリレート及びポリエチレングリコールジメタクリレートからなる群より選択される単一物または 2 種以上の混合物を含む請求項 4 に記載のゲルポリマー電解質。

10

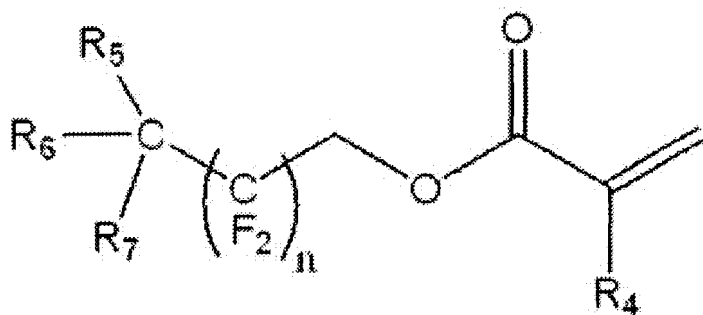
【請求項 7】

前記第 2 添加剤は、ゲルポリマー電解質の全体 100 重量部を基準に 0.1 から 20 重量部を含む請求項 4 から請求項 6 のいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 8】

前記ゲルポリマー電解質は、第 3 添加剤として下記化学式（2）で表される化合物をさらに含む請求項 1 から請求項 7 のいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質：

【化 6】



化学式（2）

20

（前記化学式（2）で、

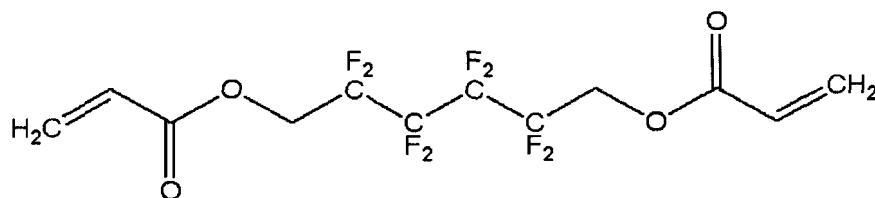
30

R_4 は水素または炭素数 1 から 5 のアルキル基で、 R_5 から R_7 は互いに独立的に水素、フッ素または $-O-CO-CH=CH_2$ 基であり、 n は 1 から 5 の整数である。）。

【請求項 9】

前記第 3 添加剤は、下記化学式（2a）または化学式（2b）で表す請求項 8 に記載のゲルポリマー電解質。

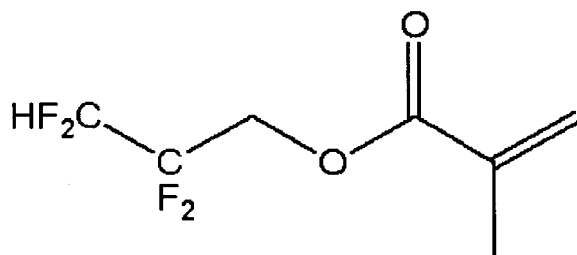
【化 7】



化学式（2a）

40

【化 8】



化学式 (2 b)

10

【請求項 10】

前記第 3 添加剤の含量は、ゲルポリマー電解質の全体 100 重量部を基準にして 0.5 から 20 重量部である請求項 8 または請求項 9 に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 11】

前記有機溶媒は非水系有機溶媒であって、環状カーボネート、線形カーボネート、ラクトン、エーテル、エステル、スルホキド、アセトニトリル、ラクタム及びケトンからなる群より選択される請求項 1 から請求項 10 のいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 12】

前記電解質塩は、(i) Li^+ 、 Na^+ 及び K^+ からなる群より選択される陽イオンと、(ii) PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 CH_3CO_2^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 及び $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ からなる群より選択される陰イオンとの組み合わせでなる請求項 1 から請求項 11 のいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

20

【請求項 13】

前記第 1 重合性単量体は、多機能性アクリレート系化合物である請求項 1 から請求項 12 のいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 14】

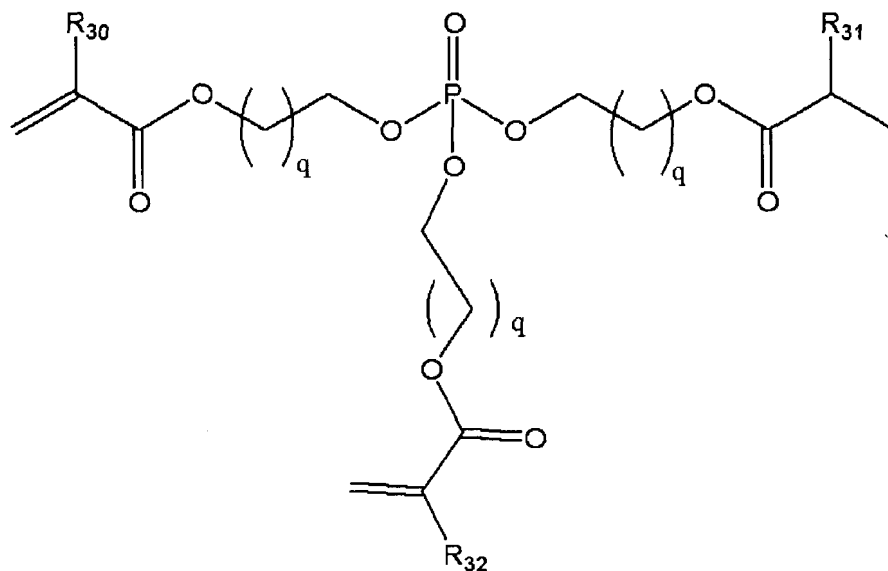
前記第 1 重合性単量体は、ホスフェート系化合物またはピロホスフェート系化合物を含む請求項 1 から請求項 12 のいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

30

【請求項 15】

前記第 1 重合性単量体は、下記化学式 (4) で表す請求項 14 に記載のゲルポリマー電解質：

【化 9】



40

化学式 (4)

50

(前記式で、

R_{30} から R_{32} は、それぞれ独立的に水素または炭素数 1 から 3 のアルキル基であり、 q は 1 から 3 の整数である。)。

【請求項 16】

前記第 1 重合性単量体は、ゲルポリマー電解質の全体 100 重量部を基準にして 0.5 から 20 重量部を含む請求項 1 から請求項 15 のいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 17】

前記ゲルポリマー用組成物は、重合開始剤をさらに含む請求項 1 から請求項 16 のいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質。

10

【請求項 18】

前記重合開始剤は、重合性単量体の全体 100 重量部を基準にして 0.01 から 5 重量部で含まれる請求項 17 に記載のゲルポリマー電解質。

【請求項 19】

前記重合開始剤は、ベンゾイルペルオキシド (Benzoyl peroxide)、アセチルペルオキシド (Acetyl peroxide)、ジラウリルペルオキシド (Dilauryl peroxide)、ジ-ターシャリ-ブチルペルオキシド (Di-tert-butyl peroxide)、ターシャリブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート (t-butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate)、クミルヒドロペルオキシド (Cumyl hydroperoxide)、ヒドロゲンペルオキシド (Hydrogen peroxide)、2,2-アゾビス (2-シアノブタン) (2,2-Azobis (2-cyanobutane))、2,2-アゾビス (メチルブチロニトリル) (2,2-Azobis (Methylbutyronitrile))、アゾビス (イソブチロニトリル) (Azobis (isobutyronitrile)) 及びアゾビスジメチル-バレロニトリル (Azobisdimethyl-Valeronitrile) からなる群より選択される請求項 17 または請求項 18 に記載のゲルポリマー電解質。

20

【請求項 20】

正極、負極、前記正極及び負極の間に介在された分離膜、及び請求項 1 から請求項 19 のいずれか一項に記載のゲルポリマー電解質を含む電気化学素子。

30

【請求項 21】

前記電気化学素子は、リチウム二次電池である請求項 20 に記載の電気化学素子。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、空気 (air) 雰囲気下でゲルポリマー電解質形成の効果及び難燃性強化の性能を与えることのできる添加剤を含むゲルポリマー電解質、及び前記ゲルポリマー電解質を含む電気化学素子に関する。

【背景技術】

【0002】

最近、携帯電話、カムコーダ、ノートパソコン及び電気自動車までエネルギー貯蔵技術の適用分野が拡大されるに伴い、電池の研究と開発に対する努力が漸次具体化されている。

40

【0003】

電気化学素子は、このような側面で最も注目されている分野であり、特に、最近の電子機器の小型化及び軽量化の傾向に伴い、小型、軽量化及び高容量に充放電可能なリチウム二次電池の開発が開心の焦点になっている。

【0004】

リチウム二次電池は、一般に、リチウムイオンを挿入/放出することができる電極活物質を含む正極と負極、及びリチウムイオンの伝達媒質である電解質を利用して製造可能で

50

ある。

【 0 0 0 5 】

従来は、前記電解質として液体状態の電解質、特に、非水系有機溶媒に塩を溶解したイオン伝導性有機液体電解質が主に用いられてきた。しかし、このような液体電解質は作動中の漏液の恐れがあり、用いる非水系有機溶媒の高い引火性によって発火、爆発などが誘発されるとの問題が引き起されている。さらに、液体電解質は、リチウム二次電池の充放電時にカーボネート有機溶媒が分解されるか、電極と副反応を起こして電池の内部でガスを発生させる。このような反応は高温貯蔵時にはさらに加速化されるため、ガスの発生量が増加する。このように持続的に発生したガスは、電池の内圧増加を誘発させ、電池の厚さを膨張させるなどの電池の変形をもたらすだけでなく、電池内の電極面で密着性に局所的な差異を発生させ、電極反応が全体の電極面で同一に起こることができない問題を引き起こす。

10

【 0 0 0 6 】

よって、最近、前記液体状態の電解質の安全性問題を克服するため、漏液などの恐れのないゲルポリマー電解質を用いる方法が提案されている。前記ゲルポリマー電解質は、重合性単量体と重合開始剤の重合反応によって形成された高分子マトリックスに電解質塩及び非水系有機溶媒を含む電解液を含浸させたあと、ゲル化して製造する。

【 0 0 0 7 】

しかし、前記ゲルポリマー電解質もまた非水系有機溶媒を含むため、熱的安全性に対する問題点が依然として持ち出されているだけでなく、液体電解質に比べて劣等な電池性能を有するという点で商業化に限界がある。

20

【 発明の概要 】

【 発明が解決しようとする課題 】

【 0 0 0 8 】

本発明は、非水系有機溶媒を含むゲルポリマー電解質の熱的安全性を改善するため、難燃性官能基を含有した重合性単量体と、空気 (a i r) 雰囲気下でゲルポリマー電解質形成の効果及び難燃性強化の性能を与えることのできる難燃性添加剤とを含むゲルポリマー電解質を提供する。

【 0 0 0 9 】

さらに、本発明は、前記ゲルポリマー電解質を含む電気化学素子を提供する。

30

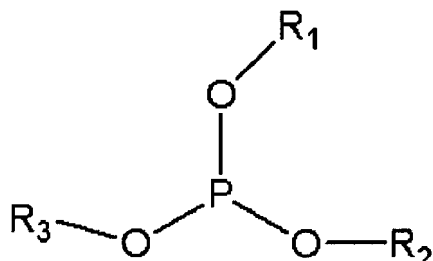
【 課題を解決するための手段 】

【 0 0 1 0 】

本発明では、非水系有機溶媒、電解質塩及び第 1 重合性単量体を含むゲルポリマー用組成物を重合してゲル化させることにより製造されたゲルポリマー電解質において、

(a) 第 1 添加剤として下記化学式 (1) で表される化合物をさらに含むゲルポリマー電解質を提供する。

【 化 1 】



化学式 (1)

40

(前記化学式 (1) で、

R_1 から R_3 は、それぞれ互いに独立的に水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、炭素数 5 から 7 のアリール基、または炭素数 1 から 5 のフッ素置換されたアルキル基、または前記 R_1 から R_3 のうち少なくとも 2 個以上の置換基が互いに結合または連結されて炭素数

50

2 から 6 の環原子を有するサイクル基、または 1 から 3 個の酸素ヘテロ原子を含む炭素数 2 から 8 の環原子を有するヘテロサイクル基である。)

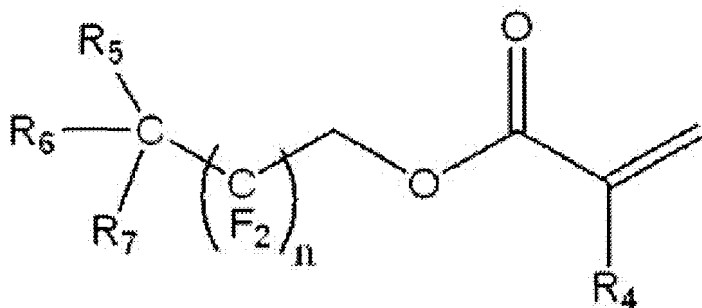
【0011】

さらに、本発明のゲルポリマー電解質は、第 2 添加剤として (メタ) アクリル酸エステル系化合物をさらに含むことができる。

【0012】

併せて、本発明のゲルポリマー電解質は、第 3 添加剤として下記化学式 (2) で表される化合物をさらに含むことができる。

【化 2】



化学式 (2)

(前記化学式 (2) で、

R_4 は水素または炭素数 1 から 5 のアルキル基で、 R_5 から R_7 は互いに独立的に水素、フッ素または $-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}_2$ 基であり、 n は 1 から 5 の整数である。)

【0013】

さらに、本発明では、正極、負極、前記正極及び負極の間に介在された分離膜、及び前記ゲルポリマー電解質を含む電気化学素子を提供する。

【発明の効果】

【0014】

本発明では、ゲルポリマー電解質の製造時、難燃性官能基を含有した重合性単量体とともに酸素の影響性を減少させる難燃性添加剤をさらに含むことにより、空気 (air) 雰囲気下でゲルポリマー電解質形成の効果を向上させることができるだけでなく、これを含む電気化学素子の熱的安全性を確保することができる。

【図面の簡単な説明】

【0015】

本明細書の次の図は、本発明の好ましい実施例を例示するものであり、前述した発明の内容とともに本発明の技術思想をさらに理解させる役割を担うものなので、本発明は、そういった図に記載された事項にのみ限定して解釈されてはならない。

【図 1】本発明の実験例 1 に係るゲルポリマー電解質の形成反応実験を示した写真である。

【図 2】本発明の実験例 2 に係るセル寿命特性を示したグラフである。

【発明を実施するための形態】

【0016】

以下、本発明に対する理解を助けるため、本発明をさらに詳しく説明する。このとき、本明細書及び特許請求の範囲に用いられた用語や単語は、通常的または辞書的な意味に限定して解釈されてはならず、発明者は自分の発明を最善の方法で説明するために用語の概念を適宜定義することができるとの原則に即し、本発明の技術的思想に符合する意味と概念として解釈されなければならない。

【0017】

ゲルポリマー電解質の製造に利用される非水系有機溶媒は、電気化学素子の温度上昇時に熱分解され、 OH^- 、 H^+ などの反応活性の高いラジカルを生成しながら燃焼される。このとき、前記ラジカル生成反応は発熱反応なので、有機溶媒の燃焼反応が連鎖的に進め

10

20

30

40

50

られることがあり得、これによって素子の爆発及び発火が引き起され得る。一方、空気や酸素の存在下でゲルポリマー電解質を製造する場合、重合性単量体等の反応性の低減に伴い未反応単量体等が存在することになり、これらによってゲルポリマー電解質が形成される効果が劣化し、電池性能が低下する欠点がある。

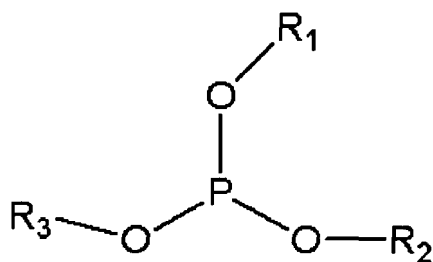
【 0 0 1 8 】

よって、本発明の一実施形態では、電気化学素子の熱的安全性を改善するため、非水系有機溶媒、電解質塩及び第 1 重合性単量体を含むゲルポリマー用組成物を重合してゲル化させることにより製造されたゲルポリマー電解質において、

第 1 添加剤として、下記化学式 (1) で表される化合物をさらに含むゲルポリマー電解質を提供する。

10

【 化 3 】



化学式 (1)

20

(前記化学式 (1) で、

R_1 から R_3 は、それぞれ互いに独立的に水素、炭素数 1 から 5 のアルキル基、炭素数 5 から 7 のアリール基、または炭素数 1 から 5 のフッ素置換されたアルキル基、または前記 R_1 から R_3 のうち少なくとも 2 個以上の置換基が互いに結合または連結されて炭素数 2 から 6 の環原子を有するサイクル基、または 1 から 3 個の酸素ヘテロ原子を含む炭素数 2 から 8 の環原子を有するヘテロサイクル基である。)

【 0 0 1 9 】

一方、ゲルポリマー電解質の製造時に求められるラジカル反応を酸素存在下で実施する場合、酸素によって消光 (quenching) してペルオキシド (Peroxide) 基が安定化されるので、連鎖反応の効率を減少させるものと知られている。

30

【 0 0 2 0 】

本発明において、前記第 1 添加剤である化学式 (1) で表される化合物は、難燃性添加剤成分であって、空気雰囲気下で酸素の影響性を減少させ、例えば、活性酸素と反応してホスフェート (phosphate) 化され、酸素を消耗させて反応時の転換率 (重合性単量体等の反応性) を増大させることができるとともに、難燃性強化を与えることができる。

【 0 0 2 1 】

このとき、前記第 1 添加剤である化学式 (1) で表される化合物の代表的な例としては、トリメチルホスファイト、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト (TBP)、トリフェニルホスファイト、エチルエチレンホスファイト (EEP) 及びトリス (2 , 2 , 2 - トリフルオロエチル) ホスファイト (Tris (2 , 2 , 2 - trifluoroethyl) phosphite、TFEP) からなる群より選択される少なくともいずれか一つを挙げることができる。

40

【 0 0 2 2 】

さらに、前記第 1 添加剤である化学式 (1) で表される化合物の含量は、ゲルポリマー電解質の全体 100 重量部を基準に 0 . 01 から 10 重量部で含まれ得る。もし、前記化合物の含量が 0 . 01 重量部未満であれば、難燃性向上の効果が不十分で電解質の機械的物性が低下し、10 重量部を超過すれば、電解質のイオン伝導度が減少し得る。

【 0 0 2 3 】

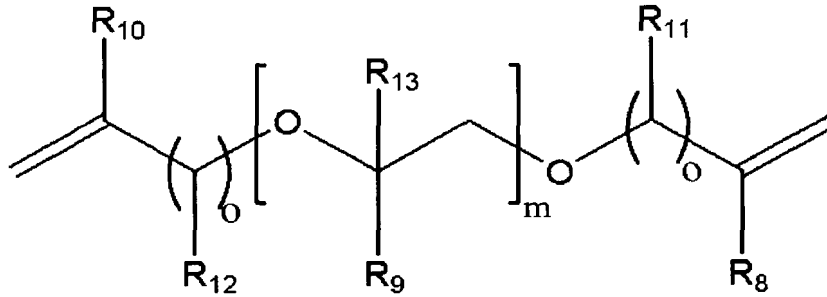
50

さらに、本発明のゲルポリマー電解質は、ゲルポリマー電解質の製造時に基本骨格である高分子マトリックスをより容易に形成することができるよう、第2添加剤として、第2重合性単量体、例えば、分子内にアクリレート基が2個以上含有された(メタ)アクリル酸エステル系化合物をさらに含むことができる。

【0024】

前記第2添加剤である(メタ)アクリル酸エステル系化合物の例には、下記化学式(3a)から化学式(3c)で表される単量体及びそのオリゴマーを含むことができる。

【化4】



化学式(3a)

10

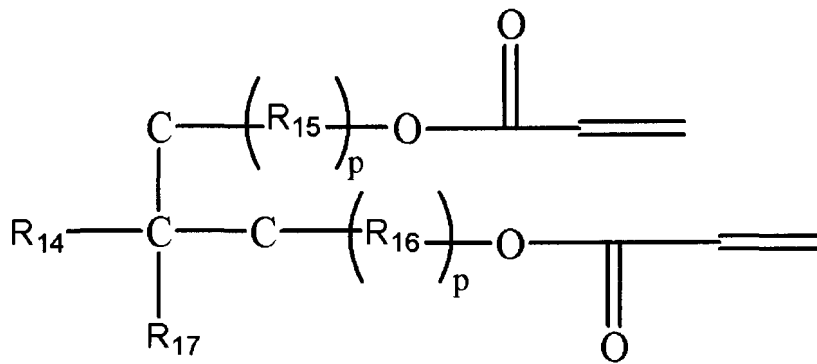
(前記化学式(3a)で、

R_8 、 R_9 、 R_{10} 及び R_{13} は、それぞれ独立的に水素、置換されたか置換されていない炭素数1から4のアルキル基で、 R_{11} 及び R_{12} は、それぞれ独立的に水素、酸素または炭素数1から4のアルキル基であり、前記 R_{11} 及び R_{12} が酸素の場合は結合された炭素原子と二重結合を形成し、 m は1から20の整数であり、 o は0または1から3の整数である。)

20

【0025】

【化5】



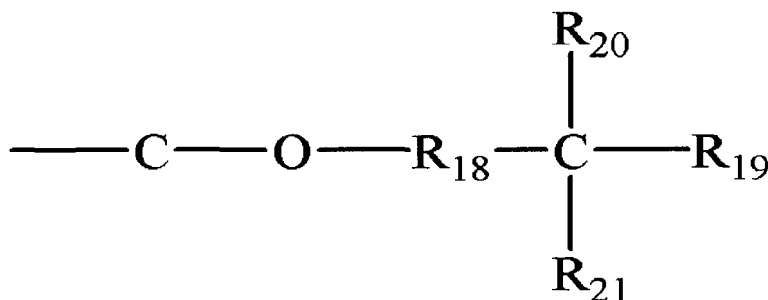
化学式(3b)

30

(前記化学式(3b)で、

R_{14} は炭素数1から5のアルキル基または

【化6】



40

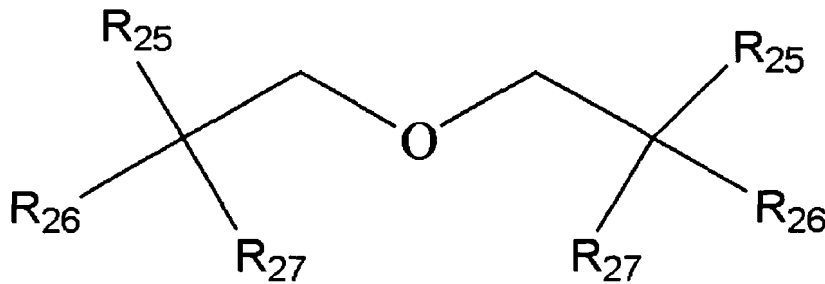
であり、このとき、 R_{18} は炭素数1から5のアルキレン基、 R_{19} は炭素数1から5

50

のアルキル基、ヒドロキシ末端基を含む炭素数 1 から 5 のアルキル基または $-C-O-CO-CH=CH_2$ で、 R_{20} 及び R_{21} は $-R_{22}-O-CO-CH=CH_2$ であり、このとき、 R_{22} は炭素数 1 から 5 のアルキレン基、 R_{15} 及び R_{16} は炭素数 1 から 10 のアルキレン基または少なくとも一つ以上のエーテル基を含む炭素数 1 から 10 のアルキレン基で、 R_{17} は $-C-O-(R_{24})_y-O-CO-CH=CH_2$ または $-(R_{24})_y-O-CO-CH=CH_2$ であり、このとき、 R_{24} は炭素数 1 から 5 のアルキレン基で、 y は 0 から 5 の整数であり、 P は 0 から 5 の整数である。))

【0026】

【化7】



化学式 (3c)

(前記化学式 (3c) で、

R_{25} は炭素数 1 から 5 のアルキル基で、 R_{26} 及び R_{27} は $-O-(R_{23})_y-O-CO-CH=CH_2$ または $-(R_{26})_y-O-CO-CH=CH_2$ であり、このとき、 R_{23} 及び R_{26} は炭素数 1 から 5 のアルキレン基であり、 y は 0 から 5 の整数である。)

【0027】

具体的に、前記第 2 添加剤である (メタ) アクリル酸エステル系化合物の代表的な例には、エトキシ化トリメチロールプロパン triacrylate (ethoxylated trimethylol propanetriacrylate、ETPTA)、ジ (トリメチロールプロパン) テトラアクリレート (Di(trimethylol propane) tetraacrylate)、ジ (エチレングリコール) ジアクリレート (Di(EG)DA)、ジ (エチレングリコール) ジメタクリレート (Di(EG)DM)、エチレングリコールジメタクリレート (EGDM)、ジプロピレングリコールジアクリレート (Di(PG)DA)、ジプロピレングリコールジメタクリレート (Di(PG)DM)、エチレングリコールジビニルエーテル (EGDVE)、ジエチレングリコールジビニルエーテル (Di(EG)DVE)、トリエチレングリコールジメタクリレート (Tri(EG)DM)、ジペンタエリトリールペンタアクリレート (dipentaerythritol pentaacrylate、DPentA)、トリメチロールプロパン triacrylate (TMPTA)、トリメチロールプロパン trimetacrylate (TMPTM)、プロポキシ化 (3) トリメチロールプロパン triacrylate (PO(3)TMPTA)、プロポキシ化 (6) トリメチロールプロパン triacrylate (PO(6)TMPTA)、ポリ (エチレングリコール) ジアクリレート (PAI) 及びポリエチレングリコールジメタクリレートからなる群より選択される単一物または 2 種以上の混合物を含むことができ、これらの化合物だけに制限されるものではなく、これ以外にマルチアクリレート (multiacrylate) も混用可能である。

【0028】

前記第 2 添加剤である (メタ) アクリル酸エステル系化合物の含量は特に限定しないが、具体的に、ゲルポリマー電解質の基本骨格である高分子マトリックス形成の効果を高めるため、ゲルポリマー電解質の全体 100 重量部を基準に約 0.1 から 20 重量部で含まれ得る。

【0029】

また、本発明のゲルポリマー電解質は、難燃性向上の効果をさらに与えるため、第 3 添

10

20

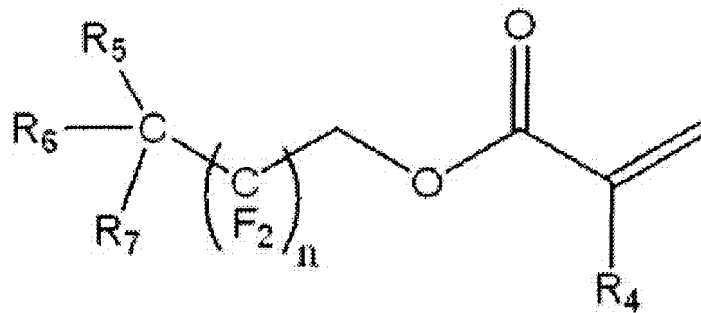
30

40

50

加剤として下記化学式(2)で表される化合物をさらに含むことができる。

【化8】



化学式(2)

10

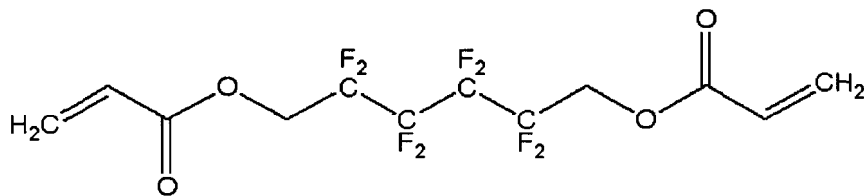
(前記化学式(2)で、

R_4 は水素または炭素数1から5のアルキル基で、 R_5 から R_7 は互いに独立的に水素、フッ素または $-O-CO-CH=CH_2$ 基であり、 n は1から5の整数である。)

【0030】

前記第3添加剤である下記化学式(2)で表される化合物(オリゴマー)は、難燃性添加剤成分であって、難燃性の向上及び電池抵抗の減少の効果を与えることができ、その代表的な例には、下記化学式(2a)または化学式(2b)を挙げることができる。

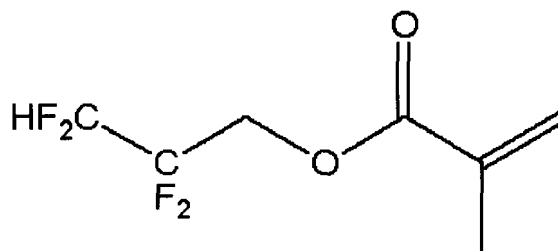
【化9】



化学式(2a)

20

【化10】



化学式(2b)

30

【0031】

一般に、フッ素元素は、電子吸引(electron withdrawing)作用が強いだけでなく、このようなフッ素元素を含有する前記化学式(2)で表される化合物は、素子の温度上昇による有機溶媒の燃焼時、連鎖的な燃焼反応を遮断するか、電解質への酸素の流入を遮断することにより、これ以上の燃焼を抑制することができると知られている。つまり、電気化学素子の温度上昇の際、化学式(2)で表される化合物は、熱分解されラジカル($X^\cdot$)を形成しやすい。このとき、前記ラジカル($X^\cdot$)は、有機溶媒の分解によって生成されるラジカル($OH^\cdot$ 、 $H^\cdot$)を捕獲することができるだけでなく、安定的かつ不燃性であるHXを生成して有機溶媒の連鎖的な燃焼を抑制することができる。特に、前記化学式(2)の化合物のようにC-F結合を含む化合物は、結合力が随分強く構造自体の安全性が非常に高いため、ゲルポリマー電解質の難燃性をより向上させることができる。

40

【0032】

前記第3添加剤である化学式(2)で表される化合物の含量は、ゲルポリマー電解質の

50

全体 100 重量部を基準にして 0.5 から 20 重量部であり得るが、これに限定されるものではない。前記含量が 0.5 重量部未満であれば、難燃性向上の効果が不十分で電解質の機械的物性が低下し、20 重量部を超過すれば、電解質のイオン伝導度が減少し得る。

【0033】

一方、本発明のゲルポリマー電解質において、前記非水系有機溶媒は、通常的な電解質の製造時に用いられる非水系有機溶媒であれば特に制限せず、その代表的な例に、環状カーボネート、線形カーボネート、ラクトン、エーテル、エステル、スルホキシド、アセトニトリル、ラクタム、ケトンなどを挙げることができる。

【0034】

このとき、前記環状カーボネートの例には、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、フルオロエチレンカーボネート（FEC）などがあり、前記線形カーボネートの例には、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）、ジプロピルカーボネート（DPC）、エチルメチルカーボネート（EMC）、及びメチルプロピルカーボネート（MPC）などがある。前記ラクトンの例にはガンマブチロラクトン（GBL）があり、前記エーテルの例には、ジブチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,4-ジオキサン、1,2-ジメトキシエタン、1,2-ジエトキシエタンなどがある。前記エステルの例には、メチルホルマート、エチルホルマート、プロピルホルマート、メチルアセテート、エチルアセテート、プロピルアセテート、メチルプロピオネート、エチルプロピオネート、ブチルプロピオネート、メチルピバレートなどがある。さらに、前記スルホキシドにはジメチルスルホキシドなどがあり、前記ラクタムにはN-メチル-2-ピロリドン（NMP）などがあり、前記ケトンにはポリメチルビニルケトンがある。さらに、前記有機溶媒のハロゲン誘導体も使用可能である。これらの有機溶媒は、単独でまたは混合して用いることができる。

【0035】

特に、本発明のゲルポリマー電解質において、前記有機溶媒は、難燃性を最大に高めるためフッ素含有有機溶媒をさらに含むことができる。

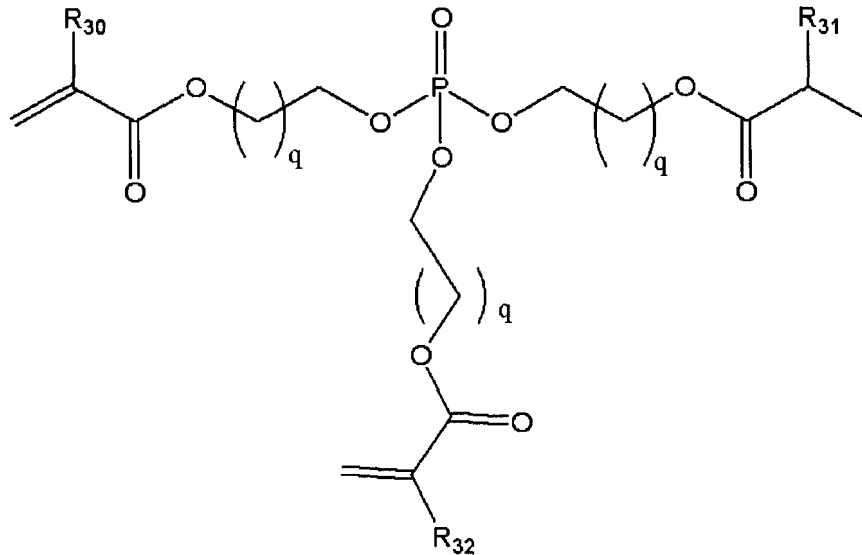
【0036】

さらに、本発明のゲルポリマー電解質において、前記電解質塩は通常の電気化学素子用電解質塩であって、(i) Li^+ 、 Na^+ 及び K^+ からなる群より選択される少なくとも一つの陽イオンと、(ii) PF_6^- 、 BF_4^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 ClO_4^- 、 AsF_6^- 、 CH_3CO_2^- 、 CF_3SO_3^- 、 $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ 及び $\text{C}(\text{CF}_2\text{SO}_2)_3^-$ からなる群より選択される少なくとも一つの陰イオンとの組み合わせでなく、これらに限定しない。これらの電解質塩は、単独でまたは混合して用いることができる。前記電解質塩の含量は特に制限しない。前記電解質塩は、具体的に、リチウム塩またはリチウムイミド塩を挙げることができる。

【0037】

さらに、本発明のゲルポリマー電解質において、前記第1重合性単量体は、一般的なゲルポリマー電解質の製造に利用される多機能性アクリレート系化合物であれば特に制限されず、具体的に、難燃剤として有用なものと知られているホスフェート系化合物またはピロホスフェート系（pyrophosphate）化合物を含むことができる。このようなホスフェート系化合物の代表的な例には、下記化学式（4）で表されるホスフェート系アクリレート単量体を含むことができる。

【化 1 1】



10

化学式 (4)

(前記化学式(4)で、

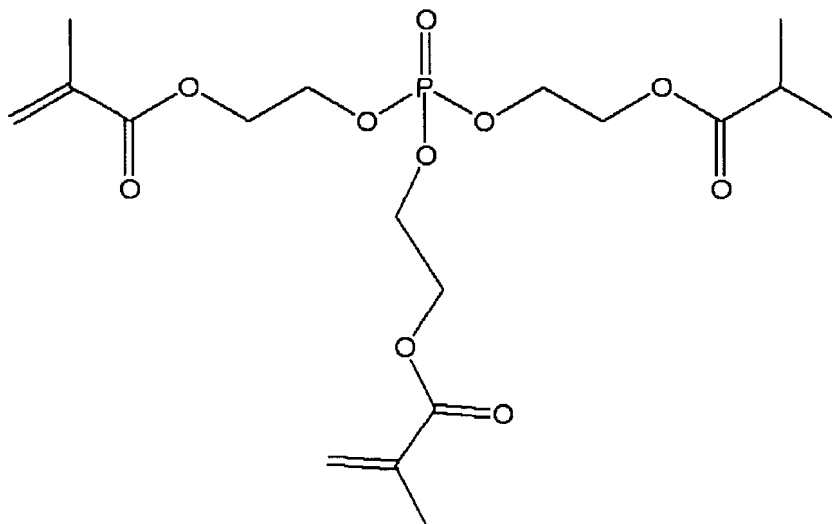
R_{30} から R_{32} は、それぞれ独立的に水素または炭素数 1 から 3 のアルキル基であり、 q は 1 から 3 の整数である。)

20

【0038】

前記第 1 重合性単量体の代表的な例には、下記化学式(4a)で表されるホスフェートアクリレート(phosphate acrylate)を挙げることができる。

【化 1 2】



30

化学式 (4 a)

【0039】

つまり、前記第 1 重合性単量体であるホスフェート系化合物の場合、素子の温度上昇時に燃焼によって酸化され、三次元的ネットワーク構造の架橋化合物を形成することができる。一例として、ホスフェート化合物は熱分解によってリン酸となり、変換されたリン酸の間に脱水反応が起こり、架橋結合を形成することができる。よって、ホスフェート系化合物を含む電解質の場合、電解質への酸素の流入を遮断して有機溶媒の燃焼を抑制することができる。

40

【0040】

このような本発明の第 1 重合性単量体は、難燃性官能基であるホスフェート部分とアクリレート基とを含むので、重合反応を介し、ゲルポリマー電解質の基本骨格である高分子マトリックスを形成することができる。その結果、電解質内で流動性を表さないで、本発明のゲルポリマー電解質は、電気化学的安全性及び熱的安全性、特に難燃性の向上の効

50

果を得ることができる。

【0041】

前記第1重合性単量体の含量は、ゲルポリマー電解質の全体100重量部を基準にして0.5から20重量部であり得るが、これに限定されるものではない。前記含量が0.5重量部未満であれば、架橋制としての効果が不十分でポリマーがゲル化され難いので、電解質の機械的物性が低下し、20重量部を超過すれば、単量体が電解質内に残留して電池性能、例えば、イオン伝導度が減少し得る。

【0042】

さらに、本発明のゲルポリマー電解質は、重合開始剤をさらに含むことができる。

【0043】

前記重合開始剤は、前記重合性単量体の全体100重量部を基準にして0.01から5重量部で含まれ得る。このような重合開始剤の非制限的な例には、ベンゾイルペルオキシド(Benzoyl peroxide)、アセチルペルオキシド(Acetyl peroxide)、ジラウリルペルオキシド(Dilauryl peroxide)、ジターシャリブチルペルオキシド(Di-tert-butylperoxide)、ターシャリブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート(t-butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate)、クミルヒドロペルオキシド(Cumyl hydroperoxide)、ヒドロゲンペルオキシド(Hydrogen peroxide)などの有機過酸化物類またはヒドロ過酸化物類と、2,2-アゾビス(2-シアノブタン)(2,2-Azobis(2-cyanobutane))、2,2-アゾビス(メチルブチロニトリル)(2,2-Azobis(Methylbutyronitrile))、アゾビス(イソブチロニトリル)(Azobis(isobutyronitrile))、アゾビスジメチル-バレロニトリル(Azobisdimethyl-Valeronitrile)などのアゾ化合物類などがある。前述した重合開始剤は、熱によって分解されてラジカルを形成し、自由ラジカル重合によって重合性単量体と反応してゲルポリマー電解質を形成することができる。

【0044】

さらに、前記本発明のゲルポリマー電解質のゲル化方法は特に制限されず、当業界に知られている通常の方法によって行われ得る。

【0045】

具体的に、i)電気化学素子の内部で前記第1重合性単量体と第1添加剤、選択的に、第2及び第3添加剤のうち少なくとも一つの添加剤化合物を添加し、重合開始剤の存在下で重合反応を実施して高分子マトリックスを形成し、引き続き、前記高分子マトリックスに電解質塩及び有機溶媒を含む電解液を含浸させてゲル化させるか；または

ii)電気化学素子の内部で第1添加剤、選択的に、第2及び第3添加剤のうち少なくとも一つの添加剤化合物と、重合性単量体、重合開始剤、電解質塩、及び有機溶媒を全て含むゲルポリマー電解質前駆体溶液を製造したあと、重合反応を実施してゲル形態に製造することができる。

【0046】

このとき、前記重合反応は、通常の熱、e-ビーム、ガンマ線及び常温/高温エージング(aging)工程を介し実施することができる。もし、前記重合反応が熱重合の場合、大凡1時間から8時間程度かかり、温度は50から100の範囲内で行われ得る。

【0047】

一方、前記通常のコ重合反応は、不活性条件(inert condition)下で実施し、ラジカル消滅剤である大気中の酸素とラジカル(radical)の反応を根本的に遮断しなければならない煩雑さがある。

【0048】

しかし、本発明では、難燃性官能基を含有した重合性単量体と、難燃性強化性能を与えることができる難燃性添加剤とを含むゲルポリマー電解質を提供することにより、ゲルポリマー電解質の難燃性強化効果を与えることができ、ひいては、一般的な空気または酸素

10

20

30

40

50

存在の条件下でも、ゲルポリマー電解質の製造のための重合反応を実施することができる効果を得ることができる。つまり、重合反応時に前記添加剤が酸素の影響性を減少させることができるので、重合性単量体等の反応性を向上させ、多量の未反応単量体が殆ど存在しないほどに重合反応の進捗度 (e x t e n t o f r e a c t i o n) を増大させることができる。その結果、従来の未反応単量体が電池の内部に残存しながら惹起されていた充放電性能の低下のような欠点を改善することができる。

【 0 0 4 9 】

さらに、本発明の一実施形態では、正極、負極、前記正極及び負極の間に介在された分離膜、及び本発明のゲルポリマー電解質を含む電気化学素子を提供する。

【 0 0 5 0 】

このとき、前記電気化学素子は電気化学反応を行う全ての素子を含み、具体的な例を挙げると、全ての種類の一次、二次電池、燃料電池、太陽電池またはキャパシタ (c a p a c i t o r) などがある。前記二次電池はリチウム二次電池であってよく、リチウム二次電池の非制限的な例には、リチウム金属二次電池、リチウムイオン二次電池、リチウムポリマー二次電池またはリチウムイオンポリマー二次電池などがある。

【 0 0 5 1 】

本発明の電気化学素子は、当技術分野に知られている通常の方法によって製造することができる。好ましい一実施形態を挙げると、(a) 正極、負極、及び前記正極と負極の間に介在されたセパレーターを巻き取って形成された電極組立体を電気化学素子ケースに投入する段階；及び、(b) 前記ケースに前述したゲルポリマー電解質前駆体溶液を注入したあと、重合させてゲルポリマー電解質を形成する段階を含んで製造することができる。

【 0 0 5 2 】

前記電気化学素子の電極は、当分野に知られている通常の方法で製造することができる。例えば、電極活物質に溶媒、必要に応じてバインダー、導電材、分散材を混合及び攪拌してスラリーを製造したあと、これを金属材料の集電体に塗布 (コーティング) し圧縮してから、乾燥して電極を製造することができる。

【 0 0 5 3 】

電極活物質は、正極活物質または負極活物質を用いることができる。

【 0 0 5 4 】

前記正極活物質は、リチウムニッケルマンガン複合酸化物 (L N M O) 以外に、例えば、リチウムコバルト酸化物 (L i C o O ₂)、リチウムニッケル酸化物 (L i N i O ₂) などの層状化合物や； L i (N i _a C o _b M n _c) O ₂ (0 < a < 1、0 < b < 1、0 < c < 1、a + b + c = 1) のような遷移金属で置換されたリチウム遷移金属複合酸化物； L i M n O ₃、L i M n ₂ O ₄、L i M n O ₂ などのリチウムマンガン酸化物；リチウム銅酸化物 (L i ₂ C u O ₂)；L i V ₃ O ₈、V ₂ O ₅、C u ₂ V ₂ O ₇ などのバナジウム酸化物；L i F e ₃ O ₄；L i F e P O ₄、L i C o P O ₄、L i F e _x M n _{1-x} P O ₄ などのリチウムリン酸化物；化学式 L i N i _{1-x} M x O ₂ (ここで、M = C o、M n、A l、C u、F e、M g、B または G a であり、x = 0 . 0 1 ~ 0 . 3 である) で表現される N i サイト型リチウムニッケル酸化物；化学式 L i M n _{2-x} M x O ₂ (ここで、M = C o、N i、F e、C r、Z n または T a であり、x = 0 . 0 1 ~ 0 . 1 である) または L i ₂ M n ₃ M O ₈ (ここで、M = F e、C o、N i、C u または Z n である) で表現されるリチウムマンガン複合酸化物などをともに用いることもできるが、これらだけに限定されるものではない。

【 0 0 5 5 】

前記負極活物質は、従来の電気化学素子の負極に用いられ得る通常の負極活物質が使用可能であり、その非制限的な例には特に制限せず、使用可能な負極活物質の代表的な例には、リチウムチタン酸化物 (L T O) 以外に、難黒鉛化炭素、黒鉛系炭素などの炭素；L i x F e ₂ O ₃ (0 < x < 1)、L i x W O ₂ (0 < x < 1)、リチウム金属；リチウム合金；ケイ素系合金；錫系合金；S n O、S n O ₂、P b O、P b O ₂、P b ₂ O ₃、P b ₃ O ₄、S b ₂ O ₃、S b ₂ O ₄、S b ₂ O ₅、G e O、G e O ₂、B i ₂ O ₃、B i

10

20

30

40

50

O_4 及び Bi_2O_5 などの金属酸化物；ポリアセチレンなどの導電性高分子； $\text{Li}-\text{Co}-\text{Ni}$ 系材料；チタン酸化物などをともに用いることもできる。

【0056】

その他、リチウムを吸蔵及び放出することができ、リチウムに対する電位が 2 V 未満の TiO_2 、 SnO_2 などのような金属酸化物を用いることができるが、これに限定するものではない。特に、黒鉛、炭素繊維 (carbon fiber)、活性炭素などの炭素材が好ましい。

【0057】

金属材料の集電体は、伝導性が高い金属であるとともに、前記電極活物質のスラリーが容易に接着することができる金属であって、電池の電圧範囲で反応性のないものであればいずれも用いることができる。正極集電体の非制限的な例には、アルミニウム、ニッケルまたはこれらの組み合わせによって製造されるホイルなどがあり、負極集電体の非制限的な例には、銅、金、ニッケルまたは銅合金またはこれらの組み合わせによって製造されるホイルなどがある。

【0058】

前記セパレーターは特別な制限がないが、多孔性セパレーターを用いることが好ましく、非制限的な例には、ポリプロピレン系、ポリエチレン系またはポリオレフィン系多孔性セパレーターなどがある。さらに、前記セパレーターを電池に適用する方法には、一般的な方法である巻取り (winding) 以外にも、セパレーターと電極の積層 (lamination、stack) 及び折畳み (folding) などが可能である。

【0059】

本発明の電気化学素子は外形に制限がないが、缶を用いた円筒状、角形、パウチ (pouch) 型またはコイン (coin) 型などになり得る。

【実施例】

【0060】

以下、実施例及び比較例を介し本発明をさらに詳しく説明する。但し、下記実施例は本発明を例示するためのものであり、これらによって本発明の範囲が限定されるものではない。

【0061】

(実施例 1)

空気中でエチレンカーボネート (EC) : プロピレンカーボネート (PC) : エチルメチルカーボネート (EMC) = 1 : 1 : 1 の重量比を有する有機溶媒に LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解したあと、ゲルポリマー電解質の 100 重量部を基準にして、第 1 重合性単量体として前記化学式 (4a) のホスフェートアクリレート を 5 重量部、重合開始剤として AIBN を 0.25 重量部、第 1 添加剤であるトリス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) ホスファイト (TTFEP) を 3 重量部で添加してゲルポリマー電解質前駆体溶液を製造した。

【0062】

(実施例 2)

空気中でエチレンカーボネート (EC) : プロピレンカーボネート (PC) : エチルメチルカーボネート (EMC) = 1 : 1 : 1 の重量比を有する有機溶媒に LiPF_6 を 1 M の濃度になるように溶解したあと、ゲルポリマー電解質の 100 重量部を基準にして、重合性単量体として前記化学式 (4a) のホスフェートアクリレート を 3 重量部、重合開始剤として AIBN を 0.25 重量部、第 1 添加剤であるトリス (2, 2, 2 - トリフルオロエチル) ホスファイト (TTFEP) を 3 重量部、及び第 2 添加剤であるエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート を 2 重量部で添加してゲルポリマー電解質前駆体溶液を製造した。

【0063】

(実施例 3)

空気中でエチレンカーボネート (EC) : プロピレンカーボネート (PC) : エチルメ

10

20

30

40

50

チルカーボネート（EMC）＝１：１：１の重量比を有する有機溶媒にLiPF₆を１Mの濃度になるように溶解したあと、ゲルポリマー電解質の１００重量部を基準にして、重合性単量体として前記化学式（４a）のホスフェートアクリレート２重量部、重合開始剤としてAIBNを０．２５重量部、第１添加剤であるトリス（２，２，２－トリフルオロエチル）ホスファイト（TTFEP）を３重量部、第２添加剤であるエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート２重量部、及び第３添加剤である前記化学式（２a）の化合物を２重量部で添加してゲルポリマー電解質前駆体溶液を製造した。

【００６４】

（比較例１）

第１添加剤は含まない代わりに、第２添加剤であるエトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレートを５重量部で添加することを除いては、前記実施例２と同様の方法でゲルポリマー電解質前駆体溶液を製造した。

【００６５】

（実験例１：ゲルポリマー電解質形成の実験）

グローブボックスで製造された実施例１のゲルポリマー電解質前駆体溶液（c）、実施例２のゲルポリマー電解質前駆体溶液（d）と比較例１のゲルポリマー電解質前駆体溶液（a、b）をドライルームでそれぞれバイアルに入れ、バイアルの内部に酸素を投入して混合させた。引き続き、５０から８０のチャンバで重合反応を実施し、ゲル化形成の可否（フリーリキッド（free liquid）の量）を肉眼で観察して確認した。その結果、酸素が投入された場合も、本発明の実施例１及び２のゲルポリマー電解質前駆体溶液は、比較例１のゲルポリマー電解質前駆体溶液に比べてゲルの形成が一層容易であることを確認することができた（図１を参照）。

【００６６】

（実験例２：ゲルポリマー電解質の難燃性の実験）

実施例１～３、及び比較例１で製造されたゲルポリマー電解質前駆体溶液を用いてゲルを形成したあと、前記ゲルに火を点火し、ゲルが全て燃焼されるまでの時間（燃焼時間）と自己消化時間とを測定し、その結果を下記表１に示した。

【表１】

	初期質量	燃焼時間	自己消化時間 (SET)
実施例1	4.7 g	190 sec	40.4 sec/g
実施例2	4.9 g	200 sec	40.8 sec/g
実施例3	4.5 g	400 sec	89.0 sec/g
比較例1	4.6 g	130 sec	28.3 sec/g

【００６７】

実験の結果、本発明に基づいて難燃性官能基含有の添加剤などを含む実施例１～３のゲルは、比較例１のゲルより燃焼されるまでの時間及び自己消化時間が著しく長かった。これより、本発明のゲルポリマー電解質は、難燃性及び安全性を十分確保可能であることを確認することができた。

【００６８】

（実験例３：サイクル寿命特性の実験）

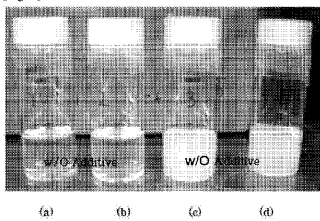
通常の方法によって製造されたLCO含有正極と黒鉛（graphite）含有負極との間にポリエチレン材質のセパレータを介在して電極組立体を形成したあと、前記実施例３及び比較例１のゲルポリマー電解質前駆体溶液と通常の液体電解質とをそれぞれ注入し、７０で５hr時間反応してリチウム二次電池を製造した。引き続き、０．５Cで５０回まで充放電を実施して二次電池のサイクル寿命特性を測定した。

【 0 0 6 9 】

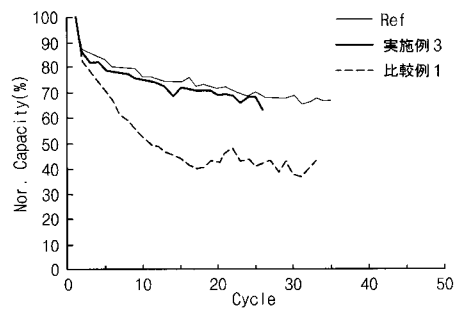
図 2 に示した通り、本発明の実施例 3 のゲルポリマー電解質を利用した二次電池の場合、比較例 1 のゲルポリマー電解質を利用した電池に比べ、サイクル寿命特性が向上しただけでなく、液体電解質と対等なサイクル性能を有することを確認することができた。

【 図 1 】

[Fig. 1]



【 図 2 】



【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2014/010360

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 10/058; H01M 10/05; C08G 79/02; C08F 20/06; H01M 10/052 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: gel, electrolyte, phosphite		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2007-0101482 A (LG CHEM, LTD.) 17 October 2007 See abstract; claims 1-9; and paragraphs [14]-[27], [40]-[44].	1-3,11-13,16-21
Y		4-10,14-15
Y	KR 10-2008-0058197 A (LG CHEM, LTD.) 25 June 2008 See abstract; claims 1-13; and paragraphs [17]-[39].	4-7
Y	KR 10-2008-0103459 A (LG CHEM, LTD.) 27 November 2008 See abstract; claims 1-9; and paragraphs [08]-[25].	8-10,14-15
Y	KR 10-0744835 B1 (KOREA RESEARCH INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 01 August 2007 See abstract; claims 1-7; and pages 4-7.	15
X	KR 10-2008-0027503 A (LG CHEM, LTD.) 28 March 2008 See abstract; claims 1-16; and paragraphs [11]-[48], [59].	1-7,11-13,16-21
☐ 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 "I" 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 02 FEBRUARY 2015 (02.02.2015)		Date of mailing of the international search report 04 FEBRUARY 2015 (04.02.2015)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seousa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2014/010360

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0101482 A	17/10/2007	KR 10-0858418 B1	11/09/2008
KR 10-2008-0058197 A	25/06/2008	CN 101563808 A	21/10/2009
		EP 2108208 A1	14/10/2009
		EP 2108208 A4	27/10/2010
		EP 2108208 B1	30/05/2012
		JP 05349324 B2	20/11/2013
		JP 2010-514134 A	30/04/2010
		JP 2013-175475 A	05/09/2013
		KR 10-1000171 B1	10/12/2010
		US 2011-0256456 A1	20/10/2011
		WO 2008-075867 A1	26/06/2008
KR 10-2008-0103459 A	27/11/2008	KR 10-1102729 B1	05/01/2012
KR 10-0744835 B1	01/08/2007	JP 05247692 B2	24/07/2013
		JP 2009-544794 A	17/12/2009
		US 2010-0003604 A1	07/01/2010
		US 8137849 B2	20/03/2012
		WO 2008-013417 A1	31/01/2008
KR 10-2008-0027503 A	28/03/2008	CN 101195670 A	11/06/2008
		CN 101195670 B	30/05/2012
		EP 1912275 A1	16/04/2008
		JP 05000408 B2	15/08/2012
		JP 2008-084838 A	10/04/2008
		KR 10-0906251 B1	07/07/2009
		US 2008-0076026 A1	27/03/2008

국제조사보고서		국제출원번호 PCT/KR2014/010360
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 10/058; H01M 10/05; C08G 79/02; C08F 20/06; H01M 10/052 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: 젤, 전해질, 포스포이트		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2007-0101482 A (주식회사 엘지화학) 2007.10.17 요약; 청구항 1-9; 및 단락 [14]-[27], [40]-[44] 참조.	1-3, 11-13, 16-21
Y		4-10, 14-15
Y	KR 10-2008-0058197 A (주식회사 엘지화학) 2008.06.25 요약; 청구항 1-13; 및 단락 [17]-[39] 참조.	4-7
Y	KR 10-2008-0103459 A (주식회사 엘지화학) 2008.11.27 요약; 청구항 1-9; 및 단락 [08]-[25] 참조.	8-10, 14-15
Y	KR 10-0744835 B1 (한국화학연구원) 2007.08.01 요약; 청구항 1-7; 및 페이지 4-7 참조.	15
X	KR 10-2008-0027503 A (주식회사 엘지화학) 2008.03.28 요약; 청구항 1-16; 및 단락 [11]-[48], [59] 참조.	1-7, 11-13, 16-21
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 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 2015년 02월 02일 (02.02.2015)		국제조사보고서 발송일 2015년 02월 04일 (04.02.2015)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (302-701) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 ++82 42 472 3473		심사관 신주철 전화번호 ++82-42-481-8656

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2009년 7월)



국제조사보고서 대응특허에 관한 정보		국제출원번호 PCT/KR2014/010360	
국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0101482 A	2007/10/17	KR 10-0858418 B1	2008/09/11
KR 10-2008-0058197 A	2008/06/25	CN 101563808 A	2009/10/21
		EP 2108208 A1	2009/10/14
		EP 2108208 A4	2010/10/27
		EP 2108208 B1	2012/05/30
		JP 05349324 B2	2013/11/20
		JP 2010-514134 A	2010/04/30
		JP 2013-175475 A	2013/09/05
		KR 10-1000171 B1	2010/12/10
		US 2011-0256456 A1	2011/10/20
		WO 2008-075867 A1	2008/06/26
KR 10-2008-0103459 A	2008/11/27	KR 10-1102729 B1	2012/01/05
KR 10-0744835 B1	2007/08/01	JP 05247692 B2	2013/07/24
		JP 2009-544794 A	2009/12/17
		US 2010-0003604 A1	2010/01/07
		US 8137849 B2	2012/03/20
		WO 2008-013417 A1	2008/01/31
KR 10-2008-0027503 A	2008/03/28	CN 101195670 A	2008/06/11
		CN 101195670 B	2012/05/30
		EP 1912275 A1	2008/04/16
		JP 05000408 B2	2012/08/15
		JP 2008-084838 A	2008/04/10
		KR 10-0906251 B1	2009/07/07
		US 2008-0076026 A1	2008/03/27

フロントページの続き

(81)指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), EP(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), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG), 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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

(72)発明者 ジュン、イ ジン

大韓民国・ソウル・ヨンドウンポ - グ・ヨイ - デロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 ヤン、ドー キュン

大韓民国・ソウル・ヨンドウンポ - グ・ヨイ - デロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内

(72)発明者 キム、ミン ジュン

大韓民国・ソウル・ヨンドウンポ - グ・ヨイ - デロ・128 エルジー・ケム・リミテッド内

Fターム(参考) 5H029 AJ12 AK03 AL02 AL03 AL06 AL07 AL11 AL12 AM02 AM03

AM04 AM05 AM07 HJ01 HJ02