

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

(43) 국제공개일
2019년 3월 21일 (21.03.2019) WIPO | PCT

WO 2019/054622 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0565 (2010.01) C08F 14/18 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) C08F 8/00 (2006.01)
C08J 5/22 (2006.01)

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.

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/008244

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

(22) 국제출원일: 2018년 7월 20일 (20.07.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0118035 2017년 9월 14일 (14.09.2017) KR
10-2018-0080139 2018년 7월 10일 (10.07.2018) KR

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(72) 발명자: 권수지 (KWON, Sujee); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤정애 (YOON, Jeongae); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 윤성수 (YOON, Sung Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김경오 (KIM, Kyung Oh); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 채종현 (CHAE, Jonghyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이연주 (LEE, Yeonju); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김대일 (KIM, Daeil); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김루시아 (KIM, Lucia); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 광종현 (KWAK, Jongheon); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 김성호 등 (KIM, Sung Ho et al.); 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 흥은빌딩) (워너비 특허법률사무소), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 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,



WO 2019/054622 A1

(54) Title: SECONDARY BATTERY SOLID ELECTROLYTE COMPOSITION AND SOLID ELECTROLYTE PREPARED THEREFROM

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 고체 전해질 조성물 및 이로부터 제조된 고체 전해질

(57) Abstract: The present invention relates to: a lithium secondary battery solid electrolyte composition in which an alkylene oxide and a monomer containing a cross-linking functional group are grafted on a fluorine-based polymer; and a secondary battery solid electrolyte formed by thermosetting the composition. The present invention can provide a secondary battery solid electrolyte having greatly improved ion conductivity and electrochemical stability, by graft-copolymerizing an alkylene oxide and a monomer containing a cross-linking functional group onto a fluorine-based polymer having a high lithium ion conductivity.

(57) 요약서: 본 발명은 불소계 중합체 상에 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체가 그래프팅 된 리튬 이차전지용 고체 전해질 조성물 및 상기 조성물을 열경화하여 형성되는 이차전지용 고체 전해질에 관한 발명이다. 본 발명에 고체 전해질은 리튬 이온전도도가 높은 불소계 중합체에 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체를 그래프팅 공중합함으로써, 고체 전해질의 이온전도도와 전기화학적 안정성이 크게 향상된 이차전지용 고체 전해질을 제공할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 고체 전해질 조성물 및 이로부터 제조된 고체 전해질

기술분야

- [1] 본 출원은 2017년 09월 14일자 한국 특허 출원 제10-2017-0118035호 및 2018년 07월 10일자 한국 특허 출원 제10-2018-0080139호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 이차전지용 고체 전해질 조성물 및 이로부터 제조된 고체 전해질에 관한 것이다.

[3]

배경기술

- [4] 현재 노트북, 스마트폰에 주로 사용되고 있는 고(高) 에너지 밀도의 리튬 이차전지는 리튬 산화물로 이루어진 양극과 탄소계의 음극, 분리막, 및 액상 또는 고상의 전해질로 구성되어 있다. 하지만 액상 전해질로 구성된 리튬 이차전지는 누액, 폭발과 같은 안정성 문제가 있고, 이를 막기 위하여 전지 설계가 복잡해지는 단점을 가지고 있다.
- [5] 이러한 액체 전해질의 문제를 해결하고자 고분자 전해질에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 고분자 전해질은 크게 겔형과 고체형으로 구분된다. 겔형 고분자 전해질은 고분자 필름 내에 비점이 높은 액체 전해질을 함침시키고 이를 리튬염과 함께 고정하여 전도도를 나타내는 전해질로써 액체 전해질을 다량 함유하고 있어 순수 액체 전해질과 유사한 이온전도도를 갖지만, 여전히 전기 화학적 안정성의 문제가 남아있다.
- [6] 반면에 고체 고분자 전해질의 경우 액체 전해질이 포함되어 있지 않아 누액과 관련한 안정성 문제가 개선되었을 뿐만 아니라 화학적, 전기화학적 안정성이 높다는 장점이 있다. 하지만 상온에서의 이온전도도가 액체 전해질 대비 약 100배 정도 낮아 이를 개선하기 위한 연구가 많이 진행되고 있다.
- [7] 현재 고체 고분자 전해질에 가장 많이 사용되고 있는 물질을 폴리에틸렌옥사이드(PEO)로, 고체상임에도 불구하고 리튬 이온을 전도시키는 능력을 가지고 있다. 하지만 선형의 PEO 고분자 전해질의 경우 높은 결정성으로 인해 사슬의 유동성이 제한되고, 유전상수(5.0)가 낮아 많은 양의 리튬 이온을 해리시키지 못해 상온에서 전도도가 매우 낮아 리튬 이차전지에 적용하기 어렵다.
- [8] 이에 폴리에틸렌옥사이드에 결정성이 없는 고분자를 블렌드하거나 또는 가소제를 첨가하여 고분자 주사슬의 유연성을 증가시키는 방법, 비정질의 고분자 주사슬에 저분자량의 에틸렌 옥사이드 곁가지를 결합하여 결정화도를

낮추는 방법 또는 가교 구조를 갖는 고분자에 분자량이 낮은 폴리에틸렌옥사이드를 고정화시켜 폴리에틸렌옥사이드가 가지고 있는 결정성을 낮추어 전도도를 향상시키는 방법 등이 연구되고 있으나 여전히 한계가 있는 실정이다.

[9]

[10] [선행기술문헌]

[11] [특허문헌]

[12] (특허문헌 1) 대한민국 등록특허 제10-0796989호(2008.01.16), "수소이온 전도성 가교형 불소계 공중합체 전해질막"

[13] (특허문헌 2) 대한민국 등록특허 제10-0796990호(2008.01.16), "친수성 및 술폰화 그룹이 도입된 가지형 불소계 공중합체 전해질막"

[14]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 이에 본 발명자들은 상기 문제를 해결하고자 다각적으로 연구를 수행한 결과, 유전상수가 높은 불소계 중합체 상에 이온전도성이 있는 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체를 그래프팅 공중합시켜 리튬 이차전지용 고체 전해질을 제조하는 경우, 전해질의 이온전도도와 전기화학적 안정성이 향상된 것을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[16] 따라서, 본 발명의 목적은 불소계 중합체 상에 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체가 그래프팅 된 고분자를 포함하는 이차전지용 고체 전해질 조성물을 제공하는데 있다.

[17] 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 조성물을 열경화하여 형성되는 이차전지용 고체 전해질을 제공하는데 있다.

[18]

과제 해결 수단

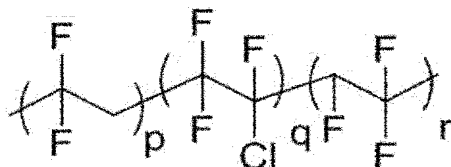
[19] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은

[20] 불소계 중합체 상에 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체가 그래프팅 된 고분자를 포함하는 이차전지용 고체 전해질 조성물을 제공한다.

[21] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 불소계 중합체는 하기 화학식 1의 구조를 포함할 수 있다.

[22] [화학식 1]

[23]



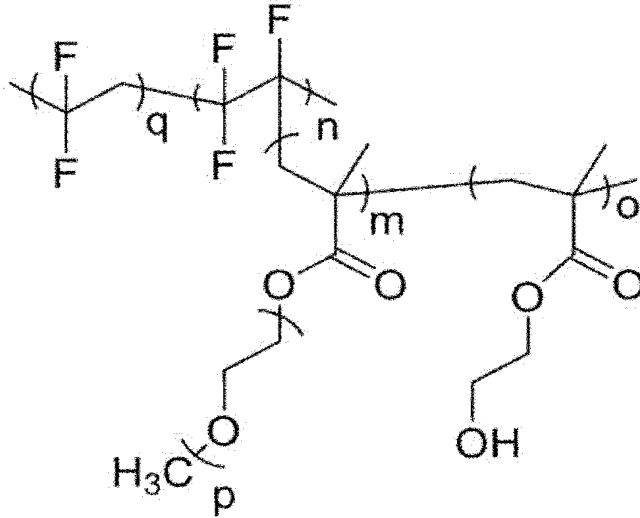
[24] (상기 화학식 1에서 p,q,r 은 각각 독립적으로 $0 \leq p \leq 20,000$, $1 \leq q \leq 22,000$ 및

$0 \leq r \leq 15,000$ 의 정수이다).

[25] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 그래프팅 된 고분자는 하기 화학식 2의 구조를 포함할 수 있다.

[26] [화학식 2]

[27]



[28] (상기 화학식 2에서 q, n, p, m 및 o 는 각각 독립적으로 $0 \leq q \leq 20,000$, $1 \leq n \leq 22,000$, $2 \leq p \leq 230$, $1 \leq m \leq 200$ 및 $2 \leq o \leq 50$ 의 정수이다)

[29] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드일 수 있다.

[30] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 가교성 관능기는 하이드록시기, 카복실기 및 이소시아네이트기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[31] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 단량체는 알킬렌 옥사이드와 가교성 관능기를 99.5:0.5 내지 80:20의 몰비로 포함하는 것일 수 있다.

[32] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 불소계 중합체는 전체 조성물 100 중량부 대비 0.2 내지 40 중량부로 포함되는 것일 수 있다.

[33] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 조성물은 상기 가교성 관능기와 반응할 수 있는 관능기를 2개 이상 가지는 다관능 가교제를 추가로 포함하는 것일 수 있다.

[34] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 다관능 가교제는 이소시아네이트 가교제, 에폭시 가교제, 아지리딘 가교제 및 금속 킬레이트 가교제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것일 수 있다.

[35] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 다관능 가교제는 전체 전해질 조성물 100 중량부 대비 0.1 내지 6 중량부로 포함될 수 있다.

[36] 또한 본 발명은 상기 이차전지용 고체 전해질 조성물을 열경화하여 형성되는 이차전지용 고체 전해질을 제공한다.

[37] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 전해질은 그 두께가 50 내지 400 μm 일 수 있다.

- [38] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 전해질은 상기 전해질 조성물 100 중량부 대비 30 내지 70 중량부의 리튬염을 더 포함할 수 있다.
- [39] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 전해질은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiTFSI, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, LiN(SO₂F)₂, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬 및 리튬 이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬염을 더 포함할 수 있다.
- [40] 본 발명의 일 구현예에 있어서 상기 전해질은 이온전도도가 1×10^{-6} S/cm 내지 4×10^{-5} S/cm 일 수 있다.

[41]

발명의 효과

- [42] 본 발명에 따른 이차전지용 고체 전해질 조성물은 유전상수가 높은 불소계 중합체 상에 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체를 그래프팅시켜 제조되는 고분자를 포함함에 따라 리튬 이차전지의 전해질의 이온전도도와 전기화학적 안정성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[43]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [44] 이하, 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.
- [45]
- [46] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [47] 본 발명에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 발명에서, '포함하다' 또는 '가지다' 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[48]

이차전지용 고체 전해질 조성물

[50]

- [51] 불소계 고분자는 유전상수가 9 내지 40 정도로 리튬 이온 해리도가 매우 높고, 리튬 이차전지에 사용될 경우 고전압(5.0V)에서도 전기화학적 안정성을 가진다는 장점이 있으나, 높은 결정성으로 인하여 상온에서 이온전도도가 매우

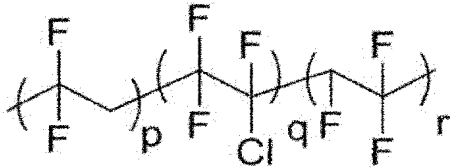
낮은 단점이 있다.

- [52] 따라서 본 발명에서는 불소계 고분자의 이러한 단점을 극복하고자, 유전상수가 높은 불소계 중합체 상에 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체를 그래프트 공중합하여 형성되는 고분자를 포함하는 이차전지용 고체 전해질 조성물을 제공한다.
- [53] 본 발명의 일구현에 따른 불소계 중합체는 폴리(비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌-트리플루오로에틸렌)(Poly(vinylidene fluoride-Chlorotrifluoroethylene-Trifluoroethylene), 이하 P(VDF-CTFE-TrFE))계 고분자일 수 있으며, 상기 불소계 중합체는 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[54]

[55] [화학식 1]

[56]



- [57] (상기 화학식 1에서 p,q,r 은 각각 독립적으로 $0 \leq p \leq 20,000$, $1 \leq q \leq 22,000$ 및 $0 \leq r \leq 15,000$ 의 정수이다)

- [58] 상기 일 구현예에 따른 불소계 중합체는 VDF, CTFE 및 TrFE의 삼량체일 수 있으며, 상기 중합체는 CTFE를 반드시 포함하는 것 일 수 있다.

[59]

- [60] 상기 불소계 중합체의 이온전도성과 전기화학적 안정성을 향상시키기 위해 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체를 그래프트 공중합할 수 있고, 본 발명에 따른 일 구현예는 원자 전달 라디칼 중합 (atomic transfer radical polymerization, 이하 ATRP)을 이용한 그래프트 공중합일 수 있다.

- [61] 본 발명에 따른 불소계 중합체는 원자 전달 라디칼 중합반응에 의해 가지형 사슬이 그래프팅 될 수 있는 중합체로서, 이러한 불소원자를 포함하는 고분자 중합체라면 어떠한 중합체를 사용하여도 무방하지만, 바람직하게는 폴리 비닐리덴 플루오라이드(poly vinylidene fluoride), 폴리 비닐 플루오라이드(poly vinyl fluoride), 폴리 클로로 트리플루오로 에틸렌(poly chloro trifluoro ethylene), 폴리 테트라플루오로 에틸렌(poly tetrafluoro ethylene), 폴리 트리플루오로 에틸렌(poly trifluoro ethylene), 폴리-1,2-디플루오로 에틸렌(poly-1,2-difluoro ethylene), 또는 이들을 하나 이상 포함하는 공중합체를 사용하는 것이 좋으며, 바람직하게는 폴리 클로로 트리플루오로 에틸렌(poly chloro trifluoro ethylene), 더욱 바람직하게는 폴리(비닐리덴플루오라이드-클로로 트리플루오로에틸렌-트리플루오로에틸렌)(Poly(vinylidene fluoride-Chlorotrifluoroethylene-Trifluoroethylene), 이하 P(VDF-CTFE-TrFE))을

사용할 수 있다.

- [62] 본 발명의 일 구현예는, 원자 전달 라디칼 중합을 통해 상기 CTFE 상의 Cl group에 이온전도성을 가진 알킬렌 옥사이드를 도입하여 불소계 고분자 전해질의 결정성을 낮출 수 있고, 이에 따라 고분자 사슬의 유동성을 향상시킬 수 있다. 뿐만 아니라 유전상수가 큰 불소계 고분자를 적용함으로써 더 많은 리튬 이온을 해리하여 기존 알킬렌 옥사이드계 고분자 대비 높은 이온전도도 및 전기화학적 안정성을 나타낼 수 있다
- [63] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 알킬렌 옥사이드는 불소계 중합체의 이온전도성을 향상시킬 수 있는 물질로써, 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드일 수 있고, 바람직하게는 에틸렌 옥사이드일 수 있다.
- [64]
- [65] 그러나 상기 불소계 중합체에 알킬렌 옥사이드가 그래프팅 된 고분자는 겔(gel) 형태로써, 고분자 '고체' 전해질을 구현할 수 없고 전기화학적 안정성의 문제를 여전히 가지고 있으므로 본 발명에서는 추가적으로 고분자 내에 가교성 관능기를 더 포함하여, 상기 겔 형 전해질의 단점을 해결한 이차전지용 고체 전해질 조성물을 제공한다.
- [66] 상기 가교성 관능기를 갖는 단량체는 예를 들면, 상기 폴리(에틸렌 글리콜 메타크릴레이트)(Poly(ethylene glycol methacrylate), 이하 PEGMA) 단량체와 같이 불소계 중합체에 공중합될 수 있는 부위를 가지고, 후술할 열경화 후 가교되어 전해질의 기계적 강도를 유지할 수 있는 관능기일 수 있다.
- [67] 상기 가교성 관능기는 하이드록시기, 카복실기 및 이소시아네이트기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 하이드록시기일 수 있다.
- [68]
- [69] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 단량체는 알킬렌 옥사이드와 가교성 관능기를 99.5:0.5 내지 80:20의 몰비로 포함하는 것일 수 있다. 만일 알킬렌 옥사이드가 상기 범위 이상일 경우에는 고분자간의 가교반응이 어려워 고체 고분자 전해질 대신 겔 형 고분자 전해질을 생성하는 문제점이 있으며, 상기 범위 이하일 경우에는 알킬렌 옥사이드의 함량이 적어 전해질의 이온 전달 능력이 떨어질 수 있으므로 상기 범위에서 적절히 선택한다.
- [70]
- [71] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 불소계 중합체는 전체 전해질 조성물 100 중량부 대비 0.2 내지 40 중량부로 포함될 수 있고, 바람직하게는 5 내지 25 중량부로 포함될 수 있다. 만일 불소계 중합체의 함량이 상기 범위 이상이면 전해질의 기계적 강도는 높아지나, 고분자 내 결정성으로 인해 이온전도도가 떨어지며, 불소계 중합체의 함량이 상기 범위 미만일 경우 불소계 중합체의 높은 전기화학적 안정성 및 높은 리튬 이온 해리 특성을 구현할 수 없게 되므로 상기 범위에서 적절히 선택한다.

[72]

[73] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지용 고체 전해질 조성물은 불소계 중합체 상에 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체가 그래프팅 된 고분자와 반응할 수 있는 관능기를 적어도 2개 이상 가지는 다관능 가교제를 추가로 포함할 수 있다.

[74] 상기 다관능 가교제는 상기 고분자의 관능기와 추가적으로 반응하여 고분자 간 가교 구조를 형성할 수 있으며, 상기 가교 구조로 형성된 고체 전해질은 겔 형 고분자 전해질의 전기 화학적 안정성의 문제를 극복할 수 있다.

[75] 다관능 가교제의 종류로는, 특별히 제한되지 않으며, 이소시아네이트 가교제, 에폭시 가교제, 아지리딘 가교제 및 금속 킬레이트 가교제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있다.

[76] 이소시아네이트 가교제의 구체적인 예로는 톨루엔 디이소시아네이트, 크실렌 디이소시아네이트, 디페닐메탄 디이소시아네이트, 헥사메틸렌 디이소시아네이트, 이소보론 디이소시아네이트, 테트라메틸크실렌 디이소시아네이트 또는 나프탈렌 디이소시아네이트 등의 디이소시아네이트 화합물이나, 또는 상기 디이소시아네이트 화합물을 폴리올과 반응시킨 화합물을 사용할 수 있으며, 상기에서 폴리올로는, 예를 들면, 트리메틸올 프로판 등을 사용할 수 있다.

[77] 또한, 에폭시 가교제의 구체적인 예로는 에틸렌글리콜 디글리시딜에테르, 트리글리시딜에테르, 트리메틸올프로판 트리글리시딜에테르, N,N,N',N'-테트라글리시딜 에틸렌디아민 및 글리세린 디글리시딜에테르로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으며, 아지리딘 가교제의 구체적인 예로는 N,N'-톨루엔-2,4-비스(1-아지리딘카르복사미드), N,N'-디페닐메탄-4,4'-비스(1-아지리딘카르복사미드), 트리에틸렌 멜라민, 비스이소프로탈로일-1-(2-메틸아지리딘) 및 트리-1-아지리딘닐포스핀옥시드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 또한, 상기 금속 킬레이트 가교제의 구체적인 예로는, 알루미늄, 철, 아연, 주석, 티탄, 안티몬, 마그네슘 및/또는 바나듐과 같은 다가 금속이 아세틸 아세톤 또는 아세토초산 에틸 등에 배위하고 있는 화합물 등을 들 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[78]

[79] 상기 다관능 가교제는 전해질 조성물 100 중량부 대비 0.1 내지 6 중량부, 바람직하게는 0.5 내지 5 중량부의 비율로 포함될 수 있다. 상기 가교제의 함량을 전술한 범위 내에서 조절하여 전해질의 물성을 목적하는 수준으로 적절하게 나타낼 수 있다.

[80]

[81] 본 발명은 상술한 이차전지용 고체 전해질 조성물을 열경화하여 형성되는 이차전지용 고체 전해질을 제공한다. 상기 고체 전해질은 전술한 효과를 나타낼

수 있다.

- [82] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 전해질의 두께는 50 내지 400 μm 일 수 있고, 구체적으로 100 내지 250 μm 일 수 있다. 전해질의 두께가 100 내지 250 μm 일 때, 전기적 쇼트(Electric Short) 및 전해질 물질의 크로스오버(Cross Over)를 저하시키고, 우수한 리튬 이온 전도도 특성을 나타낼 수 있다.
- [83] 본 명세서의 일 구현예에 따르면, 상기 고분자 전해질의 이온 전도도는 1×10^{-6} S/cm 내지 4×10^{-5} S/cm일 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 고체 전해질은 전해질 조성물 100 중량부 대비 30 내지 70 중량부의 리튬염을 더 포함할 수 있으며, 바람직하게는 35 내지 60 중량부를 더 포함할 수 있다. 만일 리튬염이 함량이 상기 범위 이상일 경우 전지의 충, 방전 시 전해질 내의 부반응이 과도하게 발생하며, 상기 범위 미만인 경우 리튬 이차전지의 출력 개선 및 사이클 특성 개선 효과가 미미하므로 상기 범위에서 적절히 선택한다.
- [85] 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해질에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiTFSI, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, LiN(SO₂F)₂, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬 및 리튬 이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상의 리튬염을 더 포함할 수 있으며, 바람직하게는 LiTFSI를 더 포함할 수 있다.

[86]

[87] 고체 전해질 조성물의 제조방법

[88]

- [89] 본 발명에 따른 고체 전해질 조성물의 제조방법은 혼합단계 및 중합단계를 포함할 수 있다.

- [90] 상기에서 혼합단계는 불소계 중합체 상에 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체가 그래프팅 된 고분자를 제조하기 위한 원료를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계일 수 있으며, 하나의 예시적인 상기 혼합단계는 불소계 중합체와 중합하고자 하는 상기 단량체를 혼합하는 단계일 수 있다. 이후 추가적으로 촉매 및 리간드를 용매와 함께 혼합하는 단계를 거칠 수 있다.

- [91] 상기 불소계 중합체는 상기 그래프팅 된 고분자의 주쇄가 되는 부분이며, 이의 구체적인 예시는 전술한 바와 같고, 본 발명에 따른 일 구현예로 폴리(비닐리덴-co-클로로트리플루오로에틸렌)(이하, P(VDF-co-CTFE))일 수 있다. 또한 상기 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 갖는 단량체는 폴리(에틸렌 글리콜 메타크릴레이트)(Poly(ethylene glycol methacrylate))(이하, PEGMA) 또는 하이드록시 에틸 메타크릴레이트(Hydroxy ethyl methacrylate)(이하, HEMA)일 수 있다.

- [92] 불소계 중합체를 극성 용매에 녹여 준 후 알킬렌 옥사이드기 및 가교성 관능기를 갖는 단량체를 불소계 중합체가 녹아있는 용액에 넣어 혼합할 수 있다.

상기 용매는 기술 분야에서 공지된 다양한 용매를 사용할 수 있으며, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 감마-부티로락톤(GBL) 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMAc) 또는 테트라하이드로퓨란(THF) 등을 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[93] 상기 혼합 용액에 추가적으로 촉매 및 리간드를 용매와 함께 혼합할 수 있다.

[94] 상기 촉매는 예를 들어, Cu(II)Cl₂, Cu(II)Br₂, Cu(II)I₂, Fe(II)Cl₂, Fe(III)Cl₃ 또는 이들의 혼합물 등이 예시될 수 있으나, 바람직하게는 Cu(II)Cl₂, Cu(II)Br₂, Cu(II)I₂ 또는 이들의 혼합물이 예시될 수 있고, 더욱 바람직하게는 Cu(II)Cl₂를 사용할 수 있다.

[95] 또한, 상기 촉매의 함량은 전체 조성물 100 중량부 대비 0.001 내지 1 중량부, 0.005 내지 0.75 중량부 또는 0.01 내지 0.5 중량부일 수 있다. 상기 촉매의 함량이 0.001 중량부 미만인 경우 반응속도가 매우 지체되고, 1 중량부 초과인 경우 중합된 공중합체의 분자량이 지나치게 낮아질 수 있는 문제가 있으므로 상기 범위에서 적절히 선택한다. 또한, 상기 촉매는 동일 기술 분야에서 공지된 다양한 형태의 촉매를 사용할 수 있다. 예를 들어, 파우더, 와이어 또는 메쉬 등의 형태일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[96]

[97] 상기 리간드는 상기 촉매와 결합하여 중합 반응에 사용될 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[98] 일례로, 상기 리간드는 σ -결합을 통하여 촉매와 배위할 수 있는 질소, 산소, 인 및 황 원자를 1개 이상 갖는 리간드 또는 π -결합을 통하여 촉매와 배위할 수 있는 2개 이상의 탄소 원자를 함유하는 리간드 등이 예시될 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 구체적으로는 TPMA(tris(2-pyridylmethyl)amine) 리간드를 사용할 수 있다.

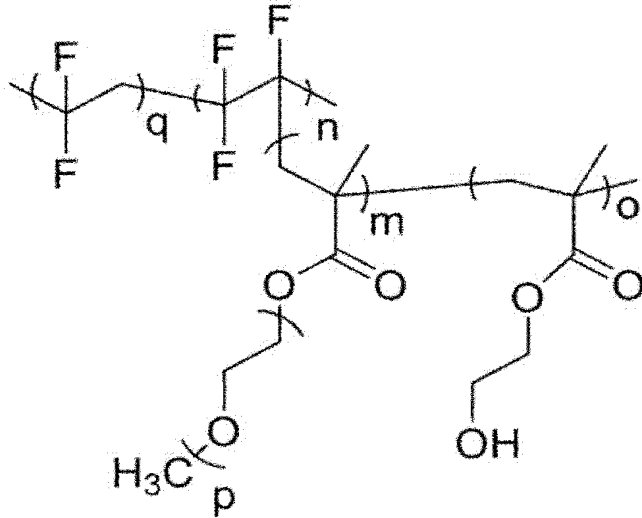
[99] 상기 리간드의 함량은, 상기 촉매 100 중량부 대비 100 내지 2000 중량부, 150 내지 1000 중량부 또는 200 내지 500 중량부일 수 있다. 상기 리간드의 함량이 100 중량부 미만인 경우 촉매와의 결합에 의한 금속복합체 형성이 너무 적어 반응이 매우 느리거나 진행되지 않으며, 2000 중량부 초과인 경우 제조 원가의 상승하고, 과량의 리간드 사용으로 인한 발색이 나타나는 문제가 있다.

[100] ATRP 반응의 촉매, 리간드, 라디칼 개시제를 혼합하여 50 내지 70 °C에서 교반하면, ATRP 반응이 일어나 그래프팅 된 고분자를 수득할 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따른 고분자는 하기 화학식 2와 같은 PVDF-co-(PCTFE-g-(PEGMA-co-HEMA))일 수 있다.

[101]

[102] [화학식 2]

[103]



[104] (상기 화학식 2에서 q, n, p, m 및 o는 각각 독립적으로 $0 \leq q \leq 20,000$, $1 \leq n \leq 22,000$, $2 \leq p \leq 230$, $1 \leq m \leq 200$ 및 $2 \leq o \leq 50$ 의 정수이다)

[105]

[106] 상기 그래프팅 중합 반응을 진행한 이후에 생성된 고분자를 에테르 용매에 담가 미반응 단량체를 제거하는 단계를 더 거칠 수도 있다. 그 이후 상기 고분자를 진공 조건에서 건조시키는 단계를 거쳐 젤 형태의 고분자 전해질 조성물을 수득할 수 있다.

[107]

[108] 고체 전해질의 제조방법

[109]

[110] 본 발명에 따른 전해질은 상기 고체 전해질 조성물에 전술한 다관능 가교제를 총 고분자 내에 존재하는 가교 관능기 대비 1:1~1:0.01 몰비로 투입하고 용매에 녹여 1 내지 6시간 동안 교반하는 단계를 포함할 수 있다. 이후 상기 용액을 테플론 판에 캐스팅 한 후 50 내지 150 °C에서 열처리 과정을 거쳐 고분자를 가교시켜 필름 형태로 제조할 수 있다. 상기 테플론 판을 진공 조건에서 3일 동안 건조 시킨 후, 테플론 판에서 고체 필름을 떼어내면 리튬 이차전지용 고분자 고체 전해질이 형성된다.

[111]

발명의 실시를 위한 형태

[112] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[113]

- [114] 제조예 1. ATRP법에 의해 그래프팅 공중합된 PVDF-co-(PCTFE-g-(PEGMA-co-HEMA)의 제조(A1)
- [115]
- [116] 1000ml 플라스크에 불소계 중합체로 중량 평균 분자량(이하 Mw) 600,000의 P(VDF-co-CTFE) 10g, 중합하고자 하는 단량체인 PEGMA 116g 및 HEMA 3.35g을 용매 Acetone 450ml에 넣고 질소 조건하에서 1시간 교반하였다.
- [117] 그 후 ATRP 반응 촉매로 CuCl_2 0.00266g, 리간드로 TPMA 0.0091g, 개시제로 $\text{Sn}(\text{EH})_2$ (Tin(II) 2-ethylhexanoate) 0.245g을 상기 플라스크에 투입한 후 질소 조건하에서 30시간 교반하여 ATRP 반응을 진행하였다.
- [118] 반응을 완료한 후, 생성된 고분자를 에테르 용매에 3회 담가 반응에 참여하지 않은 단량체를 제거하였다. 최종적으로 얻은 고분자를 진공 조건에서 1주일 건조시켜, 젤 형태의 PVDF-co-(PCTFE-g-(PEGMA-co-HEMA) 고분자를 수득하였다.
- [119]
- [120] 제조예 2. ATRP법에 의해 그래프팅 공중합된 PVDF-co-(PCTFE-g-(PEGMA-co-HEMA)의 제조(A2)
- [121]
- [122] 1000ml 플라스크에 불소계 중합체로 중량 평균 분자량(이하 Mw) 600,000의 P(VDF-co-CTFE) 10g, 중합하고자 하는 단량체인 PEGMA 54g 및 HEMA 1.5g을 용매 Acetone 300ml에 넣고 질소 조건하에서 1시간 교반하였다.
- [123] 그 후 ATRP 반응 촉매로 CuCl_2 0.002g, 리간드로 TPMA 0.0051g, 개시제로 $\text{Sn}(\text{EH})_2$ 0.231g을 상기 플라스크에 투입한 후 질소 조건하에서 30시간 교반하여 ATRP 반응을 진행하였다.
- [124] 반응을 완료한 후, 생성된 고분자를 에테르 용매에 3회 담가 반응에 참여하지 않은 단량체를 제거하였다. 최종적으로 얻은 고분자를 진공 조건에서 1주일 건조시켜, 젤 형태의 PVDF-co-(PCTFE-g-(PEGMA-co-HEMA) 고분자를 수득하였다.
- [125]
- [126] 비교 제조예 1. P(VDF-co-CTFE) 단독 사용한 고분자의 제조 (B1)
- [127]
- [128] 상기 제조예 1 및 2에서 단량체인 PEGMA 및 HEMA를 그래프팅 공중합 하지 않은 중량 평균 분자량(이하 Mw) 600,000의 단독의 P(VDF-co-CTFE) 고분자를 제조하였다.
- [129]
- [130] 비교 제조예 2. P(VDF-co-CTFE)를 사용하지 않은 고분자의 제조 (B2)
- [131]
- [132] 상기 제조예 1 및 2에서 주쇄로 P(VDF-co-CTFE)를 사용하지 않고 PEGMA와 HEMA를 9:1의 몰비로 중합한 중량 평균 분자량(이하 Mw) 230,000의 고분자를

제조하였다.

[133]

[134] 상기 제조예 1 내지 2 및 비교 제조예 1 내지 2를 하기 표 1에 나타내었다.

[135]

[136] 실험 예 - 유리전이온도 및 H_{Tm} 측정

[137]

[138] 측정 장비: DSC discovery 250 (TA instruments 社)

[139] 측정 조건: 20 °C 내지 100 °C(1st cycle), -90 °C 내지 200 °C(2nd cycle), 10 °C/min, N_2 atm

[140] 상기 제조예 1 및 2, 비교 제조예 1 및 2에서 제조된 고분자를 각각 10 mg을 취하여 상기 DSC 샘플 팬에 담고 장비의 cell에 주입하였다. 위의 온도조건에서 측정한 뒤, 온도와 열용량의 그래프에서부터 기울기가 변하는 부분의 변곡점을 잡아 유리전이온도(T_g)로 측정하였다. 온도와 열용량의 그래프에서 유리전이온도 후에 또 한번의 흡열 peak가 나타나는데 이 지점이 T_m (녹는점)이며, T_m 이 나타나는 peak의 넓이를 H_{Tm} 으로 측정하였다. H_{Tm} 이 크다는 것은 결정이 녹기 위해 많은 에너지가 필요하다는 뜻으로 H_{Tm} 이 클수록 고분자의 결정성이 큰 것을 의미한다.

[141]

[142] [표1]

고분자	P(VDF-co-CTFE) :PEGMA : HEMA(mol비)	고분자 내불소계 함량	Mw(PDI)	유리전이온 도(T_g , °C)	H_{Tm} (J/g)
A1	1 : 13.5 : 1.5	10%	180만 (6.7)	-64	0.58
A2	1 : 6.3 : 0.7	25%	101만 (5.7)	-58	4.28
B1	1 : 0 : 0	100%	60만 (-)	-25	16.18
B2	0 : 9 : 1	0%	23만 (3.2)	-73	-

[143] (PDI: 분산도)

[144] 실시예 - 고체 전해질의 제조

[145]

[146] 상기 제조예 1 및 2에서 제조된 고분자 PVDF-co-(PCTFE-g-(PEGMA-co-HEMA) 5g, 다관능 가교제로 3관능 톨루엔 디이소시아네이트, 리튬염으로 LiTFSI의 함량을 하기 표 2와 같이 달리하여 테트라하이드로퓨란(이하 THF)용매 50ml에 용해시킨 용액을 6시간 동안 교반하여 균일한 용액을 제조하였다. 상기 용액을 2cm x 2cm 사이즈의 테플론 판에 캐스팅한 후 dry room에서 6시간 상온 건조한 뒤, 120 °C 온도에서 1시간동안 가열해 열경화 반응을 진행하였다. 그 후, 칼을 사용하여 고체 필름을 상기 테플론 판으로부터 떼어내어 이차전지용 고체

전해질을 수득하였다.

[147]

[148] 비교예 - 고체 전해질의 제조

[149]

[150] 상기 비교 제조예 1 및 2에서 제조된 고분자 5g, 다관능 가교제로 3관능 톨루엔 디이소시아네이트, 리튬염으로 LiTFSI의 함량을 하기 표 2와 같이 달리하여 THF용매 50ml에 용해시킨 용액을 6시간 동안 교반하여 균일한 용액을 제조하였다. 상기 용액을 2cm x 2cm 사이즈의 테플론 판에 캐스팅한 후 dry room에서 6시간 상온 건조한 뒤, 120°C 온도에서 1시간 동안 가열해 열경화 반응을 진행하였다. 그 후, 칼을 사용하여 고체 필름을 상기 테플론 판으로부터 떼어내어 이차전지용 고체 전해질을 수득하였다.

[151]

[152] 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6을 하기 표 2에 나타내었다.

[153]

[154] [표2]

	고분자	LiTFSI 함량(wt%)	다관능 가교제 함량 ^A
실시예1	A1	20	1 : 0.5
실시예2	A1	30	1 : 0.5
실시예3	A1	40	1 : 0.5
실시예4	A1	50	1 : 0.5
실시예5	A2	40	1 : 0.5
비교예1	B1	30	-
비교예2	B1	40	-
비교예3	B2	30	1 : 0.5
비교예4	B2	20	1 : 1
비교예5	B2	30	1 : 1
비교예6	B2	40	1 : 1

[155] (A: 고분자 내 가교성 관능기 : 다관능 가교제 내 가교성 관능기 (mol비))

[156]

[157] 실험예 - 전해질의 이온전도도 측정

[158]

[159] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 6에서 제조된 고체 전해질의 이온전도도는 그 임피던스를 측정한 뒤 하기 수학식 1을 이용하여 구하였다.

[160] 측정을 위해 일정한 넓이와 두께를 가지는 상기 고체 전해질의 필름 샘플을 준비하였다. 판상의 샘플 양면에 이온 차단 전극 (ion blocking electrode)으로 전자 전도성이 우수한 서스(SUS) 기판을 접촉시킨 후 샘플 양면의 전극을 통하여 교류전압을 인가하였다. 이 때, 인가되는 조건으로 측정 주파수 0.1Hz 내지 10MHz의 진폭 범위로 설정하였다. 측정된 임피던스 궤적의 반원이나 직선이 실수축과 만나는 교점 (R_b)로부터 벌크 전해질의 저항을 구하고 샘플의 넓이와 두께로부터 고분자 고체 전해질막의 이온 전도도를 계산하여 하기 표 3에 나타내었다.

[161]

[162] [수학식 1]

[163]
$$\sigma (\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}) = \frac{1}{R_b} \frac{t}{A}$$

[164] σ : 이온전도도

[165] R_b : 임피던스 궤적이 실수축과의 교점

[166] A: 샘플의 넓이

[167] t: 샘플의 두께

[168]

[169] [표3]

	Film 형성 여부	이온전도도(S/cm)
실시예1	O	2.7×10^{-7}
실시예2	O	1.9×10^{-6}
실시예3	O	3.2×10^{-5}
실시예4	O	4.5×10^{-5}
실시예5	O	2.4×10^{-5}
비교예1	O	8.5×10^{-7}
비교예2	O	2.1×10^{-6}
비교예3	X	2.7×10^{-5}
비교예4	O	3.5×10^{-6}
비교예5	O	6.7×10^{-6}
비교예6	O	9.8×10^{-7}

[170] 상기 표 3에서 보듯이, 그래프팅 되지 않은 비교예에 비해 불소계 중합체 상에 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체가 그래프팅 된 고분자를 포함하는 이차전지용 고체 전해질의 이온전도도가 높게 측정되어 이온전도도가 향상되었음을 알 수 있었다. 비교예 3의 경우에는 이온전도도는 높지만 분

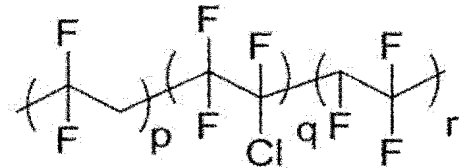
발명에 따른 전해질막이 형성되지 않음을 알 수 있었다.

청구범위

[청구항 1] 불소계 중합체 상에 알킬렌 옥사이드 및 가교성 관능기를 포함하는 단량체가 그래프팅 된 고분자를 포함하는 이차전지용 고체 전해질 조성물.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 불소계 중합체는 하기 화학식 1의 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질 조성물.

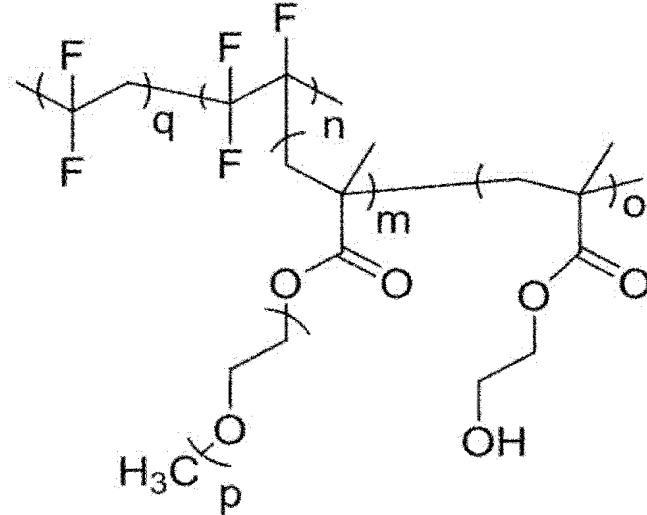
[화학식 1]



(상기 화학식 1에서 p,q,r 은 각각 독립적으로 $0 \leq p \leq 20,000$, $1 \leq q \leq 22,000$ 및 $0 \leq r \leq 15,000$ 의 정수이다)

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 그래프팅 된 고분자는 하기 화학식 2의 구조를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질 조성물.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서 q, n, p, m 및 o는 각각 독립적으로 $0 \leq q \leq 20,000$, $1 \leq n \leq 22,000$, $2 \leq p \leq 230$, $1 \leq m \leq 200$ 및 $2 \leq o \leq 50$ 의 정수이다)

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 알킬렌 옥사이드는 에틸렌 옥사이드 또는 프로필렌 옥사이드인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질 조성물.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 가교성 관능기는 하이드록시기, 카복실기 및 이소시아네이트기로

- 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 단량체는 알킬렌 옥사이드와 가교성 관능기를 99.5:0.5 내지 80:20의 몰비로 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 불소계 중합체는 전체 조성물 100 중량부 대비 0.2 내지 40 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질 조성물.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 조성물은 상기 가교성 관능기와 반응할 수 있는 관능기를 2개 이상 가지는 다관능 가교제를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질 조성물.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 다관능 가교제는 이소시아네이트 가교제, 에폭시 가교제, 아지리딘 가교제 및 금속 킬레이트 가교제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질 조성물.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 다관능 가교제는 전체 전해질 조성물 100 중량부 대비 0.1 내지 6 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질 조성물.
- [청구항 11] 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 이차전지용 고체 전해질 조성물을 열경화하여 형성되는 이차전지용 고체 전해질.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 전해질은 그 두께가 50 내지 400 μm 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 전해질은 상기 전해질 조성물 100 중량부 대비 30 내지 70 중량부의 리튬염을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 리튬염은 LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiTFSI , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬 및 리튬 이미드로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,
상기 전해질은 이온전도도가 $1 \times 10^{-6} \text{ S/cm}$ 내지 $4 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$ 인 것을 특징으로 하는 이차전지용 고체 전해질.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/008244

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C08J 5/22(2006.01)i, C08F 14/18(2006.01)i, C08F 8/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/0565; H01B 1/06; H01G 9/025; H01M 10/40; H01M 6/18; H01M 8/10; H01M 10/052; C08J 5/22; C08F 14/18; C08F 8/00

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, CAplus), Google & Keywords: fluoropolymer, alkylene oxide, crosslinkable functional group, grafting, secondary battery, solid 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 10-2005-0092722 A (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 22 September 2005 See claims 1, 8, 21; paragraphs [0240], [0251]-[0267], [0272]-[0275], [0288], [0289], [0351]-[0353].	1-15
A	US 2005-0170255 A1 (KOH, M. et al.) 04 August 2005 See claims 1-20; paragraph [0223].	1-15
A	GAVELIN, P. et al., "Amphiphilic Solid Polymer Electrolytes", Solid State Ionics, 2002, vol. 147, pages 325-332 See abstract; formula 1.	1-15
A	US 2001-0033974 A1 (GAVELIN, P. et al.) 25 October 2001 See claims 1-25.	1-15
A	GAVELIN, P. et al., "Amphiphilic Polymer Gel Electrolytes. 3. Influence of the Ionophobic-ionophilic Balance on the Ion Conductive Properties", Electrochimica Acta, 2001, vol. 46, pages 1439-1446 See abstract; formulas 1, 2.	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"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

26 OCTOBER 2018 (26.10.2018)

Date of mailing of the international search report

30 OCTOBER 2018 (30.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR


 Korean Intellectual Property Office
 Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsu-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/KR2018/008244

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2005-0092722 A	22/09/2005	AU 2003-289099 A1	22/07/2004
		CA 2503028 A1	15/07/2004
		CN 1729543 A	01/02/2006
		CN 1729543 C	09/04/2008
		EP 1577900 A1	21/09/2005
		EP 1577900 A4	16/05/2007
		JP 2004-349240 A	09/12/2004
		JP 4374980 B2	02/12/2009
		KR 10-0707319 B1	13/04/2007
		US 2005-0233221 A1	20/10/2005
		US 2009-0291369 A1	26/11/2009
		US 7553589 B2	30/06/2009
		US 8034490 B2	11/10/2011
		WO 2004-059664 A1	15/07/2004
US 2005-0170255 A1	04/08/2005	AU 2003-268729 A1	04/05/2004
		CA 2500172 A1	29/04/2004
		CN 1703761 A	30/11/2005
		CN 1703761 C	06/02/2008
		EP 1551036 A1	06/07/2005
		JP 4569297 B2	27/10/2010
		US 7682753 B2	23/03/2010
		WO 2004-036599 A1	29/04/2004
US 2001-0033974 A1	25/10/2001	AT 297422 T	15/06/2005
		AU 2001-25655 A1	03/07/2001
		CN 1411475 A	16/04/2003
		EP 1272538 A1	08/01/2003
		EP 1272538 B1	08/06/2005
		JP 2003-518172 A	03/06/2003
		JP 4741140 B2	03/08/2011
		SE 518564 C2	22/10/2002
		SE 9904667 L	21/06/2001
		US 6596440 B2	22/07/2003
		WO 01-46280 A1	28/06/2001

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0565(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, C08J 5/22(2006.01)i, C08F 14/18(2006.01)i, C08F 8/00(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0565; H01B 1/06; H01G 9/025; H01M 10/40; H01M 6/18; H01M 8/10; H01M 10/052; C08J 5/22; C08F 14/18; C08F 8/00

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), STN(Registry, CAplus), Google & 키워드: 불소계 중합체, 알킬렌 옥사이드, 가교성 관능기, 그래프팅, 이차전지, 고체 전해질

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2005-0092722 A (다이킨 고교 가부시키키가이샤) 2005.09.22 청구항 1, 8, 21; 단락 [0240], [0251]-[0267], [0272]-[0275],[0288], [0289], [0351]-[0353] 참조.	1-15
A	US 2005-0170255 A1 (KOH, M. 등) 2005.08.04 청구항 1-20; 단락 [0223] 참조.	1-15
A	GAVELIN, P. 등, "Amphiphilic solid polymer electrolytes", Solid State Ionics, 2002, 147권, 페이지 325-332 초록; 도식 1 참조.	1-15
A	US 2001-0033974 A1 (GAVELIN, P. 등) 2001.10.25 청구항 1-25 참조.	1-15
A	GAVELIN, P. 등, "Amphiphilic polymer gel electrolytes. 3. Influence of the ionophobic-ionophilic balance on the ion conductive properties", Electrochimica Acta, 2001, 46권, 페이지 1439-1446 초록; 도식 1, 2 참조.	1-15

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

- “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
- “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
- “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
- “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
- “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

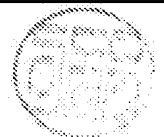
- “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
- “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
- “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
- “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일
2018년 10월 26일 (26.10.2018)

국제조사보고서 발송일
2018년 10월 30일 (30.10.2018)

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

심사관
이동욱
전화번호 +82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2005-0092722 A	2005/09/22	AU 2003-289099 A1	2004/07/22
		CA 2503028 A1	2004/07/15
		CN 1729543 A	2006/02/01
		CN 1729543 C	2008/04/09
		EP 1577900 A1	2005/09/21
		EP 1577900 A4	2007/05/16
		JP 2004-349240 A	2004/12/09
		JP 4374980 B2	2009/12/02
		KR 10-0707319 B1	2007/04/13
		US 2005-0233221 A1	2005/10/20
		US 2009-0291369 A1	2009/11/26
		US 7553589 B2	2009/06/30
		US 8034490 B2	2011/10/11
		WO 2004-059664 A1	2004/07/15
		US 2005-0170255 A1	2005/08/04
CA 2500172 A1	2004/04/29		
CN 1703761 A	2005/11/30		
CN 1703761 C	2008/02/06		
EP 1551036 A1	2005/07/06		
JP 4569297 B2	2010/10/27		
US 7682753 B2	2010/03/23		
WO 2004-036599 A1	2004/04/29		
US 2001-0033974 A1	2001/10/25	AT 297422 T	2005/06/15
		AU 2001-25655 A1	2001/07/03
		CN 1411475 A	2003/04/16
		EP 1272538 A1	2003/01/08
		EP 1272538 B1	2005/06/08
		JP 2003-518172 A	2003/06/03
		JP 4741140 B2	2011/08/03
		SE 518564 C2	2002/10/22
		SE 9904667 L	2001/06/21
		US 6596440 B2	2003/07/22
		WO 01-46280 A1	2001/06/28