



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월14일  
(11) 등록번호 10-2144944  
(24) 등록일자 2020년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 2/16 (2006.01) C08B 37/00 (2006.01)  
C08J 9/26 (2006.01) C08L 5/12 (2006.01)  
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/42 (2014.01)  
H01M 10/52 (2006.01) H01M 2/14 (2006.01)  
H01M 4/62 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
H01M 2/1653 (2013.01)  
C08B 37/0039 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2019-0053752  
(22) 출원일자 2019년05월08일  
심사청구일자 2019년05월08일  
(56) 선행기술조사문헌  
US20080233473 A1  
JOURNAL OF MEMBRANE SCIENCE 311 (2008)  
306-318

(73) 특허권자  
포항공과대학교 산학협력단  
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)  
울산과학기술대학교 산학협력단  
울산 동구 봉수로 101, (화정동)  
(72) 발명자  
박수진  
경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 4동 301호 (지곡동, 교수아파트)  
유승민  
울산광역시 남구 문수로314번길 11, 101동 1407호 (옥동, 옥동서광아파트)  
(74) 대리인  
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 14 항

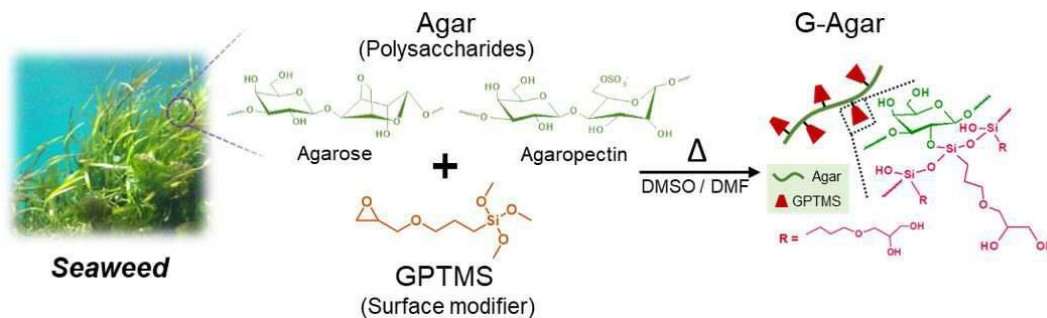
심사관 : 윤유립

(54) 발명의 명칭 한천을 이용한 기능성 고분자 분리막 및 이를 포함하는 리튬이온배터리

(57) 요약

본 발명은 한천을 이용한 기능성 고분자 분리막 및 이를 포함하는 리튬이온배터리에 관한 것으로, 한천; 및 상기 한천이 실란 화합물로 개질되는 것을 특징으로 하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막은 불산 전구체를 안정화시켜 불산 등에 의한 리튬이온배터리의 성능 저하를 억제하고, 고온, 고전압 구동에서도 높은 사이클 성능을 유지시킬 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- C08J 9/26* (2013.01)
- C08L 5/12* (2013.01)
- H01M 10/0525* (2013.01)
- H01M 10/4235* (2013.01)
- H01M 10/52* (2013.01)
- H01M 2/145* (2013.01)
- H01M 4/622* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711073349  
 부처명 과학기술정보통신부  
 연구관리전문기관 재단법인한국연구재단  
 연구사업명 글로벌프론티어지원  
 연구과제명 웨어러블 센서 플랫폼 및 인터랙션 기술 개발  
 기 여 율 50/100  
 주관기관 포항공과대학교 산학협력단  
 연구기간 2018.03.01 ~ 2018.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018R1C1B6004908  
 부처명 과학기술정보통신부  
 연구관리전문기관 한국연구재단  
 연구사업명 이공분야기초연구사업 - 신진연구지원사업  
 연구과제명 불순물 수용체가 도입된 고온 싸이클 성능이 우수한 능동형 리튬 이차전지 분리막  
 기 여 율 50/100  
 주관기관 울산과학기술대학교산학협력단  
 연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

공지예외적용 : 있음

---

**명세서**

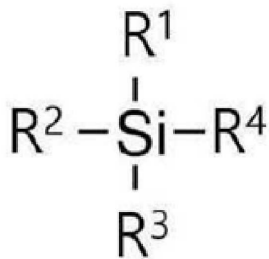
**청구범위**

**청구항 1**

한천; 및

상기 한천이 하기 화학식 1로 표시되는 실란 화합물로 개질되는 것을 특징으로 하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막.

[화학식 1]



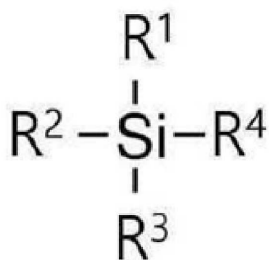
상기 식에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>는 각각 같거나 다를 수 있으며, C1 내지 C4의 알킬 또는 C1 내지 C4의 알콕시 중 어느 하나이고, R<sup>4</sup>는 글리시독시(C1 내지 C10)알킬, 아미노(C1 내지 C10)알킬, (C1 내지 C10)알킬 이소시아네이트, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴록시기, 아크릴록시기, 우레이도기, 클로로프로필기, 메르캅토기, 설펜이도기 및 이소시아네이트기로 이루어진 군 중 어느 하나임.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

실란 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막.

[화학식 1]



상기 식에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>는 각각 같거나 다를 수 있으며, 메톡시 또는 에톡시 중 어느 하나이고, R<sup>4</sup>는 에폭시기, 비닐기, 아미노기, 메타크릴록시기, 아크릴록시기, 우레이도기, 클로로프로필기, 메르캅토기, 설펜이도기 및 이소시아네이트기로 이루어진 군 중 어느 하나임.

**청구항 3**

제 1항에 있어서,

실란 화합물은 3-(글리시독시프로필)트리메톡시실란(3-(glycidoxypropyl)trimethoxysilane; GPTMS), 3-(글리시독시프로필)트리에톡시실란(3-(glycidoxypropyl)triethoxysilane; GPTEs), 3-(이소시아네이트프로필)트리에톡시실란(3-(isocyanatopropyl)triethoxysilane; ICPTES), 3-(아미노프로필)트리에톡시실란(3-

(aminopropyl)triethoxysilane; APTES), 3-(아미노프로필)트리메톡시실란(3-(aminopropyl)trimethoxysilane; APTMS)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막.

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

실란 화합물과 한천은 0.1 내지 1 : 1의 질량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막.

**청구항 5**

제 1항에 있어서,

분리막은 40 내지 80%의 기공을 포함하는 것을 특징으로 하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막.

**청구항 6**

제 1항 내지 제 5항 중 어느 한 항에 따른 한천 기반 기능성 고분자 분리막을 구비하는 리튬이온배터리.

**청구항 7**

제 6항에 있어서,

리튬이온배터리는 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하며,

상기 양극 또는 음극에는 한천 바인더(binder)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리.

**청구항 8**

제 7항에 있어서,

한천 바인더(binder)는 양극 또는 음극의 총 중량에 대하여 5 내지 20wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리.

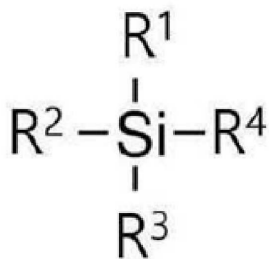
**청구항 9**

하기 화학식 1로 표시되는 실란 화합물로 개질된 한천 용액을 제조하는 단계;

상기 한천 용액을 기판에 캐스팅하여 고분자 막을 제조하는 단계; 및

상기 고분자 막을 비용매에 넣어 상전이법에 의해 기공을 형성하는 단계; 를 포함하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막의 제조방법.

[화학식 1]



상기 식에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>는 각각 같거나 다를 수 있으며, C1 내지 C4의 알킬 또는 C1 내지 C4의 알콕시 중 어느 하나이고, R<sup>4</sup>는 글리시독시(C1 내지 C10)알킬, 아미노(C1 내지 C10)알킬, (C1 내지 C10)알킬 이소시아네이트, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴록시기, 아크릴록시기, 우레이도기, 클로로프로필기, 메르캅토기, 설펜이도기 및 이소시아네이트기로 이루어진 군 중 어느 하나임.

**청구항 10**

제 9항에 있어서,

실란 화합물과 한천은 0.1 내지 1 : 1의 질량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막의 제조방법.

**청구항 11**

제 9항에 있어서,

고분자 막을 비용매에 1 내지 10시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막의 제조방법.

**청구항 12**

제 9항 내지 제 11항 중 어느 한 항에 따른 한천 기반 기능성 고분자 분리막의 제조방법에 의해 제조된 분리막을 구비하는 리튬이온배터리.

**청구항 13**

제 12항에 있어서,

리튬이온배터리는 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하며,

상기 양극 또는 음극에는 한천 바인더(binder)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리.

**청구항 14**

제 13항에 있어서,

한천 바인더(binder)는 양극 또는 음극의 총 중량에 대하여 5 내지 20wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온배터리.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 한천을 이용한 기능성 고분자 분리막 및 이를 포함하는 리튬이온배터리에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 리튬이온배터리는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 음극과 양극 또는 이의 활물질로 사용하고, 상기 음극과 양극 사이에 다공성 분리막을 설치한 후 액체 전해액을 주입시켜 제조되며, 상기 음극 및 양극에서의 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 따른 산화 환원반응에 의해 전기가 생성 또는 소비되면서 충방전이 가능한 에너지 밀도가 높은 에너지 저장체이다.

[0003] 이러한 리튬이온배터리의 에너지 밀도가 높은 특징 때문에 휴대폰, 노트북 등의 소형전자장비에 전원으로 폭넓게 사용이 될 뿐 아니라, 최근에는 환경문제, 고유가, 에너지 효율 및 저장을 위한 대응으로 복합 전기 자동차(hybrid electric vehicles, HEV), 플러그 전기 자동차(Plug-in EV), 전기 자전거(e-bike) 및 에너지 저장 시스템(energy storage system, ESS)으로의 응용이 급속히 확대되고 있다. 또한, 이들 장치의 대형화에 따라 이차전지 고용량화, 고경량화가 더욱 진행되는 경향에 있어, 내구성 및 안전성의 확보가 더욱 중요해지고 있다.

[0004] 현재 리튬이온배터리에서 사용되고 있는 양극소재로는 대부분 전이금속산화물로서, 가격, 성능 및 환경친화성 등의 측면에서 고려되어, 스피넬(spinel) 구조의 리튬망간산화물(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; LMO), 혹은 리튬니켈망간산화물(LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>; LNMO)등이 주로 사용되고 있다.

[0005] 이러한 양극소재는 대부분 우수한 전기화학적 특성을 지니고 있지만 장기적인 측면에서는 소재 표면과 전해액 간의 안정성이 충분하지 않아 소재의 표면으로부터 조금씩 열화가 진행되어 수명특성이 제한되는 문제가 있다. 구체적으로, 스피넬 구조의 리튬망간산화물(LMO, LNMO)은 제조 단가가 저렴하여 가격 측면에서 다른 소재에 비하여 유리하고 또한 리튬이 스피넬 구조 내에서 3차원 확산을 하여 확산속도가 빨라 고율방전 특성이 우수하다. 하지만 스피넬 구조의 리튬망간산화물은 고온 및 고전압 구동에서 전해액(LiPF<sub>6</sub>)의 분해반응으로 생성되는 불안

정한 불산전구체인 PF<sub>5</sub> 및 이로 인해 생성되는 불산(HF) 등에 의해 망간용출현상이 지속적으로 발생하여 양극 표면을 구조적으로 파괴 시킬 뿐만 아니라, 용출된 망간 이온이 음극 표면에서 두꺼운 SEI(solid electrolyte interface) 층을 형성하여 양극 및 음극의 계면 저항을 높여 고온 사이클 성능을 크게 저하시키는 등의 문제점이 있어왔다.

[0006] 따라서 전해액에서 생성되는 불산 전구체를 안정화시켜 불산 등에 의한 리튬이온배터리의 성능 저하를 억제하고, 고온 구동 시, 배터리의 사이클 성능을 유지시킬 수 있는 분리막 소재에 대한 연구가 필요한 실정이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0007] (특허문헌 0001) 1. 대한민국등록특허 제10-1592185 (2014.01.21. 공개)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

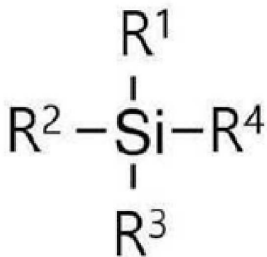
[0008] 본 발명의 목적은 전해액의 반응으로부터 생성되어 불산 생성을 유발시키는 불산 전구체를 안정화시킬 수 있는 기능성 고분자 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 기능성 고분자 분리막을 이용한 리튬이온배터리를 제공하는 데에 있다.

**과제의 해결 수단**

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 한천; 및 상기 한천이 하기 화학식 1로 표시되는 실란 화합물로 개질되는 것을 특징으로 하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막을 제공한다.

[0011] [화학식 1]



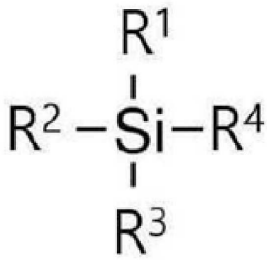
[0012] .

[0013] 상기 식에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>는 각각 같거나 다를 수 있으며, C1 내지 C4의 알킬 또는 C1 내지 C4의 알콕시 중 어느 하나이고, R<sup>4</sup>는 글리시독시(C1 내지 C10)알킬, 아미노(C1 내지 C10)알킬, (C1 내지 C10)알킬 이소시아네이트, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴록시기, 아크릴록시기, 우레이도기, 클로로프로필기, 메르캅토기, 설펜이도기 및 이소시아네이트기로 이루어진 군 중 어느 하나임.

[0014] 또한, 본 발명은 상기 한천 기반 기능성 고분자 분리막을 구비하는 리튬이온배터리를 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 실란 화합물로 개질된 한천 용액을 제조하는 단계; 상기 한천 용액을 기판에 캐스팅하여 고분자 막을 제조하는 단계; 및 상기 고분자 막을 비움매에 넣어 상전이법에 의해 기공을 형성하는 단계; 를 포함하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0016] [화학식 1]



[0017]

[0018] 상기 식에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>는 각각 같거나 다를 수 있으며, C1 내지 C4의 알킬 또는 C1 내지 C4의 알콕시 중 어느 하나이고, R<sup>4</sup>는 글리시독시(C1 내지 C10)알킬, 아미노(C1 내지 C10)알킬, (C1 내지 C10)알킬 이소시아네이트, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴록시기, 아크릴록시기, 우레이도기, 클로로프로필기, 페르캡토기, 설펜이도기 및 이소시아네이트기로 이루어진 군 중 어느 하나임.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 한천 기반 기능성 고분자 분리막의 제조방법에 의해 제조된 분리막을 구비하는 리튬이온 배터리를 제공한다.

**발명의 효과**

[0020] 본 발명은 한천의 화학적 개질을 통해 비용매 상전이법으로 균일한 기공구조를 갖는 다공성 분리막을 간단한 공정을 통해 대면적으로 제조할 수 있다.

[0021] 상기와 같이 제조된 다공성 분리막은 불산 전구체를 안정화시켜 불산 등에 의한 리튬이온배터리의 성능 저하를 억제하고, 한천을 분리막 외에 바인더(binder)로 함께 이용한 경우에 양극 내에서 빠른 리튬이온 전달에 기여하여 고율방전 특성 및 고온, 고전압 구동 시, 용출되는 망간을 흡수하여 배터리의 사이클 성능을 유지시킬 수 있는 효과가 있다.

[0022] 따라서 본원발명에 따라 제조된 화학 개질된 한천 분리막/한천 바인더는 고온 및 고전압 조건에서 다양한 전이 금속이 용출되는 배터리 시스템에 활용될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0023] 도 1은 한천(agar)과 GPTMS의 중합반응을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 GPTMS 양에 따른 G-Agar의 점도 변화를 나타낸 도면이다.
- 도 3은 비용매 상전이법을 통한 0.5G-Agar의 이차전지용 분리막 제조과정을 나타낸 도면이다.
- 도 4는 GPTMS 농도에 따른 G-Agar의 구조변화 및 표면 물성변화를 나타낸 것으로, (a), (b): 한천(agar), (c), (d): 0.2G-Agar, (e), (f): 0.5G-agar의 단면 및 상부의 다공성 구조 측정 결과 및 (g) G-agar의 접촉각 및 기공도 변화를 나타낸 도면이다.
- 도 5는 LMO/분리막/Li로 구성된 코인셀에서 분리막에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것으로, 다양한 분리막/바인더를 사용한 코인셀의 (a) 정전류 충방전 특성, (b) 고율 특성, (c) 고온 사이클 특성, (d) 표면저항 특성 및 (e) PE 분리막과 0.5G-Agar의 불산 전구체 안정화 특성을 나타낸 도면이다.
- 도 6은 고온 사이클 후 코인셀 내 분리막의 표면 원소 분석을 나타낸 것으로, (a) 표면 SEM 구조 분석, (b) 표면 원소 양 측정을 나타낸 도면이다.
- 도 7은 LNMO/분리막/graphite로 구성된 코인셀에서 분리막에 따른 전기화학적 특성을 나타낸 것으로, (a) 코인셀의 구성 및 다양한 분리막/바인더를 사용한 코인셀의 (b) 정전류 충방전 특성, (c) 고온 사이클 특성을 나타낸 도면이다.

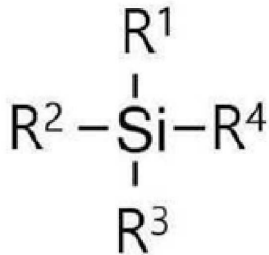
**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0024] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0026] 본 발명자들은 GPTMS(3-Glycidyoxypropyl)trimethoxysilane)를 이용해 한천(Agar) 표면을 화학적 개질시키고, 비용매 상전이법을 통해 균일한 기공구조를 갖는 다공성 분리막을 제조하였으며, 이는 불산 전구체를 안정화시켜 불산 등에 의한 리튬이온배터리의 성능 저하를 억제하고, 한천을 분리막 외에 바인더(binder)로 함께 이용한 경우에 양극 내에서 빠른 리튬이온 전달에 기여하여 고율방전 특성 및 고온, 고전압 구동 시, 용출되는 망간을 흡수하여 배터리의 사이클 성능을 유지시킬 수 있어 다양한 전이금속이 용출되는 배터리 시스템의 분리막으로 활용할 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0028] 본 발명은 한천; 및 상기 한천이 하기 화학식 1로 표시되는 실란 화합물로 개질되는 것을 특징으로 하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막을 제공한다.

[0029] [화학식 1]

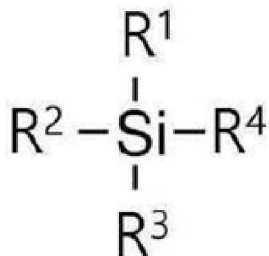


[0030] .

[0031] 상기 식에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>는 각각 같거나 다를 수 있으며, C1 내지 C4의 알킬 또는 C1 내지 C4의 알콕시 중 어느 하나이고, R<sup>4</sup>는 글리시독시(C1 내지 C10)알킬, 아미노(C1 내지 C10)알킬, (C1 내지 C10)알킬 이소시아네이트, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴록시기, 아크릴록시기, 우레이도기, 클로로프로필기, 메르캅토기, 설펜이도기 및 이소시아네이트기로 이루어진 군 중 어느 하나임.

[0032] 이때, 상기 실란 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있으며, 3-(글리시독시프로필)트리메톡시실란(3-(glycidoxypropyl)trimethoxysilane; GPTMS), 3-(글리시독시프로필)트리에톡시실란(3-(glycidoxypropyl)triethoxysilane; GPTEs), 3-(이소시아네이트프로필)트리에톡시실란(3-(isocyanatopropyl)triethoxysilane; ICPTES), 3-(아미노프로필)트리에톡시실란(3-(aminopropyl)triethoxysilane; APTES), 3-(아미노프로필)트리메톡시실란(3-(aminopropyl)trimethoxysilane; APTMS)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것일 수 있으나, 바람직하게는 3-(글리시독시프로필)트리메톡시실란(3-(glycidoxypropyl)trimethoxysilane; GPTMS)일 수 있다.

[0033] [화학식 1]



[0034] .

[0035] 상기 식에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>는 각각 같거나 다를 수 있으며, 메톡시 또는 에톡시 중 어느 하나이고, R<sup>4</sup>는 에폭시기, 비닐기, 아미노기, 메타크릴록시기, 아크릴록시기, 우레이도기, 클로로프로필기, 메르캅토기, 설펜이도기 및 이소시아네이트기로 이루어진 군 중 어느 하나임.

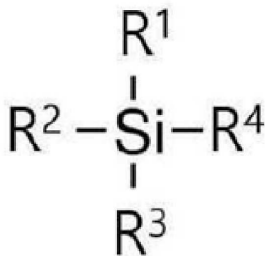
[0036] 또한, 상기 실란 화합물과 한천은 0.1 내지 1 : 1의 질량비로 포함되는 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 0.5 : 1의 질량비로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0037] 또한, 상기 한천 기반 기능성 고분자 분리막은 40 내지 80%의 기공이 포함될 수 있으며, 바람직하게는 60%의 기공이 포함될 수 있다.



- [0038] 또한, 본 발명은 상기 한천 기반 기능성 고분자 분리막을 구비하는 리튬이온배터리를 제공한다.
- [0039] 이때, 상기 리튬이온배터리는 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하며, 상기 양극 또는 음극에는 한천 바인더(binder)를 양극 또는 음극의 총 중량에 대하여 5 내지 20wt% 포함될 수 있으나, 바람직하게는 5wt%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 양극 또는 음극에는 바인더 외에 리튬이온배터리 제조시에 통상적으로 사용되는 활물질, 도전제, 용매 등이 포함되며, 양극 활물질은 리튬코발트산화물(LiCoO<sub>2</sub>; LCO), 리튬니켈망간산화물(LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>; LNMO), 리튬망간산화물(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; LMO), 리튬인산철산화물(LiFePO<sub>4</sub>) 등이 이용될 수 있으나, 본 발명에 따른 리튬이온배터리는 리튬니켈망간산화물(LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>; LNMO) 또는 리튬망간산화물(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; LMO)이 이용될 수 있다.
- [0041] 또한, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 실란 화합물로 개질된 한천 용액을 제조하는 단계; 상기 한천 용액을 기관에 캐스팅하여 고분자 막을 제조하는 단계; 및 상기 고분자 막을 비용매에 넣어 상전이법에 의해 기공을 형성하는 단계; 를 포함하는 한천 기반 기능성 고분자 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0042] [화학식 1]



- [0043]
- [0044] 상기 식에서, R<sup>1</sup> 내지 R<sup>3</sup>는 각각 같거나 다를 수 있으며, C1 내지 C4의 알킬 또는 C1 내지 C4의 알콕시 중 어느 하나이고, R<sup>4</sup>는 클리시독시(C1 내지 C10)알킬, 아미노(C1 내지 C10)알킬, (C1 내지 C10)알킬 이소시아네이트, 아미노기, 비닐기, 에폭시기, 메타크릴록시기, 아크릴록시기, 우레이도기, 클로로프로필기, 페르카프토기, 실콕시도기 및 이소시아네이트기로 이루어진 군 중 어느 하나임.
- [0045] 이때, 상기 실란 화합물과 한천은 0.1 내지 1 : 1의 질량비로 포함되는 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 0.5 : 1의 질량비로 포함될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0046] 상기 비용매 상전이법(Non-solvent induced phase separation; NIPS)은 고분자와 용매로 이루어진 조성의 용액이 비용매계로 침지되면서 용매-비용매 간의 교환이 이루어지면서 미세 다공성 기공을 형성하는 방법으로, 일반적으로 한천은 용매-비용매 간의 교환 속도가 너무 빠른 속도로 일어나 균일한 기공 형성이 이루어 질 수 없었으나, 실란 화합물의 개질로써 비용매 상전이법에 의해 균일한 기공을 갖는 고분자 막을 제조할 수 있었다.
- [0047] 이때, 본 발명은 한천으로 이루어진 고분자 막을 비용매에 5 내지 15시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하며, 바람직하게는 6시간 동안 반응시킬 수 있다.
- [0048] 이때, 상기 반응 조건을 벗어나면 기공의 균일도가 떨어지거나, 원하는 기공크기를 갖는 고분자 분리막이 형성될 수 없어 리튬이온배터리의 분리막으로 유용하게 활용될 수 없는 문제가 야기될 수 있다.
- [0049] 또한, 본 발명은 상기 한천 기반 기능성 고분자 분리막의 제조방법에 의해 제조된 분리막을 구비하는 리튬이온배터리를 제공한다.
- [0050] 이때, 상기 리튬이온배터리는 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하며, 상기 양극 또는 음극에는 한천 바인더(binder)를 양극 또는 음극의 총 중량에 대하여 5 내지 20wt% 포함될 수 있으나, 바람직하게는 5wt%의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0051] 또한, 상기 양극 또는 음극에는 바인더 외에 리튬이온배터리 제조시에 통상적으로 사용되는 활물질, 도전제, 용매 등이 포함되며, 양극 활물질은 리튬코발트산화물(LiCoO<sub>2</sub>; LCO), 리튬니켈망간산화물(LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>; LNMO), 리튬망간산화물(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; LMO), 리튬인산철산화물(LiFePO<sub>4</sub>) 등이 이용될 수 있으나, 본 발명에 따른 리튬이온배터

리는 리튬니켈망간산화물(LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>4</sub>; LNMO) 또는 리튬망간산화물(LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; LMO)이 이용될 수 있다.

[0053] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0055] <제조예 1> 한천을 이용한 분리막 제조

[0056] 1-1. GPTMS-Agar(G-Agar) 용액의 합성

[0057] 도 1과 같이 해조류에서 추출한 한천(Agar)을 비용매 상전이법을 이용해 이차전지용 분리막을 제조하기 위해 다양한 농도의 GPTMS (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane) 와 졸-겔 방법으로 반응시켰다.

[0058] 구체적으로, DMSO(Dimethyl sulfoxide)와 DMF(Dimethylformamide) 가 4:1 (V:V)로 혼합된 10mL 용매에 Agar 0.8g을 90℃에서 5시간 동안 녹였다. 이후에 GPTMS 0.33mmol (0.1G-Agar(GPTMS/agar=1/10w/w)) ~ 3.3mmol(1.0G-agar(GPTMS/agar=1/1w/w))을 넣고 120℃에서 90분간 졸-겔 반응을 하여 한천의 하이드록시기(-OH)에 GPTMS의 유기실리콘계(R-Si-O-Si-R)가 중합반응(polymerization)되면서 도입되도록 하였다(이하 'G-Agar'라 명명함).

[0059] 도 2와 같이 반응하는 GPTMS 농도가 높아지면 많은 유기실리콘계의 중합반응으로 인해 점도가 높아지며, 결국엔 고형화가 되어 하기 <제조예 1-2>와 같이 비용매 상전이법으로 분리막을 제조할 수 없기 때문에 최적화된 조건은 1.6mmol(0.5G-Agar) 농도의 GPTMS를 반응시킨 용액으로 선정하였다.

[0060] 1-2. G-Agar를 이용한 분리막 제조

[0061] 상기 <제조예 1-1>에서 제조된 0.5G-Agar 용액을 도 3과 같이 비용매 상전이법을 통해 다공성 고분자를 제조하였다(도 3).

[0062] 구체적으로, 평평한 유리기판에 0.5G-Agar 용액을 300 $\mu$ m 두께로 닥터블레이드를 이용해 도포하고, 이를 비용매인 무수에탄올에 담갔다. 이때, 용매와 비용매간의 교환이 이루어지게 되며, 6시간 반응한 뒤 꺼내고 70℃에서 20분 동안 진공 오븐에서 건조하여 다공성 분리막을 제조하였다.

[0063] 비교를 위해 하기 <비교예 1>, 0.2G-Agar 및 0.7G-Agar 용액을 이용하여 위와 같은 방법으로 다공성 분리막을 제조하였다.

[0064] <비교예 1> 한천을 이용한 분리막 제조

[0065] 상기 <제조예 1-1>에서 GPTMS를 포함하지 않고, 한천(agar) 용액만을 이용하여 상기 <제조예 1-2>에 따라 다공성 분리막을 제조하였다.

[0067] <실험예 1> 구조 분석

[0068] 도 4(a), (b) 및 (g)와 같이 한천은 낮은 접촉각을 갖는 친수성 특성이 있어 비용매인 무수에탄올과 높은 친화성이 있기 때문에 빠른 용매와 비용매간의 교환으로 마이크로 크기의 기공이 나타난 반면, 도 4(c) 내지 (g)와 같이 한천에 도입되는 GPTMS의 농도가 증가됨에 따라 접촉각이 높아지는 것과 같이 친수성이 감소하면서 비용매 상전이법 과정 중 용매와 비용매간의 교환 속도가 줄어들어 나노 크기의 기공이 형성되었음을 확인하였다.

[0069] 상기 결과로부터 가장 균일한 기공구조와 이상적인 기공도(porosity)를 나타낸 0.5G-Agar를 최종 샘플로 선정하였다.

[0071] <실험예 2> LMO/분리막/Li 로 구성된 코인셀의 전기화학적 특성

[0072] LMO 및 LNMO 양극물질은 높은 구동전압 특성을 가지고 있지만, 고온에서 전해액의 불산(HF)에 의해 망간이 용출되고 음극 표면에 피막을 형성하여 셀의 저항을 높여 고온 사이클 성능을 크게 저하시키는 문제점이 있어왔다. 이에, 불산 생성을 억제하고, 용출된 망간을 잡는다면 셀 성능은 향상될 수 있을 것이다.

[0073] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 상기 <제조예 1>에서 제조된 한천으로 만든 다공성 분리막을 LMO 및 LNMO 양극제를 포함한 리튬이온배터리의 분리막으로 사용하였다.

[0074] LMO 양극제의 바인더(binder)는 상용화된 PVDF(polyvinylidene fluoride) 또는 한천을 양극제 총 중량에 대하여 5중량% 로 포함시켰으며, 분리막은 상용화된 폴리올레핀계열의 폴리에틸렌(polyethylene; PE) 분리막과 GPTMS를 도입하지 않은 Agar 분리막(비교예 1), 0.5G-agar 분리막(제조예 1)의 세 종류를 이용하여, LMO/분리막

/Li metal 및 상용화된 전해액(1M LiPF<sub>6</sub>, EC(ethylene carbonate)/DEC(diethyl carbonate)=1/1(v/v))으로 구성된 코인셀로 테스트를 진행하였다.

[0075] 그 결과, 도 5(a)에서와 같이 다양한 조건의 분리막/바인더(PE/PVDF binder, PE/Agar binder, Agar/Agar binder, 0.5G-Agar/Agar binder)의 정전류 충방전 결과는 유사한 경향성을 보여주었으나, 0.5C 에서 10C까지의 다양한 방전율에서 Agar/Agar binder, 0.5G-Agar/Agar binder는 PE/PVDF binder 및 PE/Agar binder 보다 높은 방전 용량을 유지함을 보여주었는데(도 5(b)), 이는 Agar 바인더가 양극 내에서 빠른 리튬이온 전달에 기여하기 때문이다.

[0076] 또한, 도 5(c)와 같이 60℃의 고온 사이클에서 LiPF<sub>6</sub> 전해액에서 생성된 불산에 의해 발생하는 망간 용출 때문에 PE/PVDF binder 및 PE/Agar binder의 용량은 사이클이 진행될수록 꾸준히 감소된 반면, Agar/Agar binder, 0.5G-Agar/Agar binder에서는 각각 91%, 96%의 용량 유지율을 보여주었으며, 셀의 저항측정 결과에서도 R<sub>SEI</sub> 값은 PE/PVDF binder, PE/Agar binder, Agar/Agar binder 및 0.5G-Agar/Agar binder는 각각 215, 127, 50, 7Ω으로 본원발명에 따른 0.5G-Agar/Agar binder는 매우 낮은 저항을 보임을 확인하였다(도 5(d)). 또한, 도 6과 같이 100 사이클 후에 측정된 분리막의 SEM 이미지에서도 0.5G-Agar 분리막 표면에는 PE 분리막, Agar 분리막에 비하여 많은 양의 부산물이 관찰되었으며, 높은 양의 Mn, F 원소가 포함되었음을 확인하였는데, 이러한 많은 양의 MnF<sub>2</sub>는 용출된 Mn<sup>2+</sup>과 전해액으로부터 유래된 HF의 반응으로부터 생성된 것이다. 이로써 본원발명에 따른 0.5G-Agar/Agar binder 분리막은 고온반응으로부터 용출되는 망간을 잘 잡을 수 있다는 사실을 확인하였다.

[0077] 또한, 망간 용출반응의 주된 원인은 전해액(LiPF<sub>6</sub>) 분해반응에서 발생된 PF<sub>5</sub>의 가수분해에 의해 생성되는 HF에 의한 것으로써 PF<sub>5</sub>에 대한 0.5G-Agar 분리막의 안정성을 확인하기 위해 분리막을 200ppm의 물과 함께 LiPF<sub>6</sub> 전해액에 24시간동안 담근 후 분리막의 표면 조성을 측정하였다.

[0078] 그 결과, 도 5(e)와 같이 PE 분리막과는 달리 0.5G-Agar 분리막은 F<sup>-</sup> 및 PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup>의 세기가 현저히 감소되었음을 확인하였다. 이로써 0.5G-Agar 분리막은 PF<sub>5</sub>를 효과적으로 안정화시키며, PF<sub>5</sub>의 가수분해에 의해 F<sup>-</sup> 및 PO<sub>2</sub>F<sub>2</sub><sup>-</sup>의 형성을 억제하여 불산 생성을 감소시킬 수 있음을 확인하였다.

[0079] 따라서 GPTMS로 개질된 한천을 이용하여 제조된 다공성 분리막은 전해액에서 유래된 PF<sub>5</sub>을 안정화시켜 불산의 생성을 억제할 뿐만 아니라 고온 구동시, 불산에 의해 용출되는 망간을 효과적으로 흡착시킴으로써 우수한 용량 유지율을 보여주었다.

[0080] <실험예 3> LNMO/분리막/graphite 로 구성된 코인셀의 전기화학적 특성

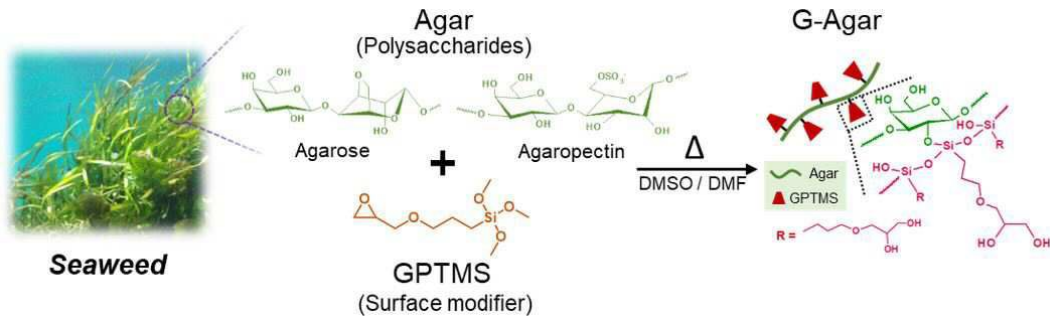
[0081] LNMO/분리막/graphite의 full cell에서 고온, 고전압 구동에 따른 G-Agar 분리막의 효과를 확인하기 위해 도 7(a)와 같이 LNMO/분리막/graphite 및 상용화된 전해액(1M LiPF<sub>6</sub>, EC(ethylene carbonate)/DEC(diethyl carbonate)=1/1(v/v))으로 구성된 코인셀을 제조하였다.

[0082] 상기 LNMO 양극재에는 상용화된 PVDF(polyvinylidene fluoride) 또는 한천 바인더(binder)를 양극재 총 중량에 대하여 5중량% 로 포함시켰다.

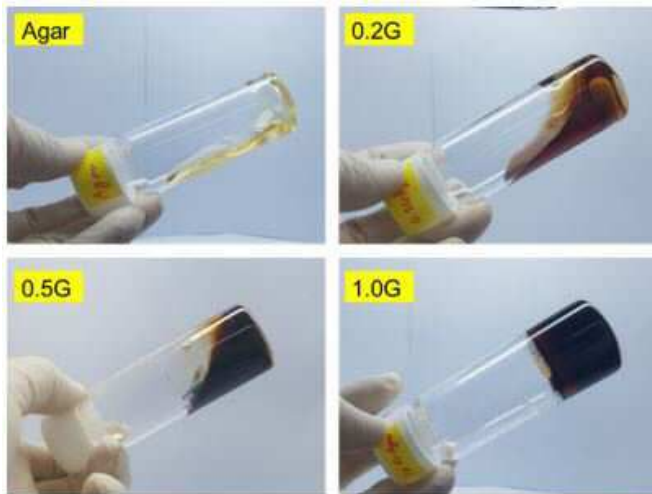
[0083] 그 결과, 도 7(b)와 같이 정전류 충방전 분석에서 0.5G-Agar 분리막을 포함한 코인셀의 과전압은 PE 분리막 및 Agar 분리막에 비하여 가장 작게 나타났으며, 이는 셀 내부의 저항이 작다는 것을 의미한다. 또한, 55℃ 고온에서의 사이클 특성에서 0.5G-Agar 분리막과 한천 바인더를 포함한 코인셀이 가장 안정적인 성능을 보임을 확인하였으며(도 7(c)), 이는 0.5G-Agar 분리막이 용출되는 망간을 흡수하고, 불산 전구체를 안정화할 수 있기 때문이다.

도면

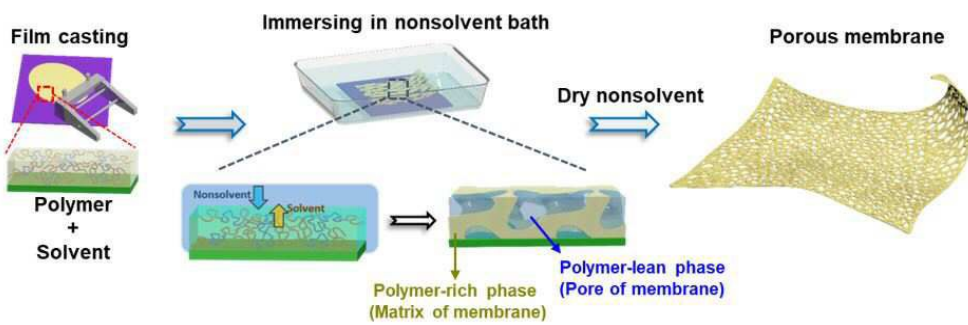
도면1



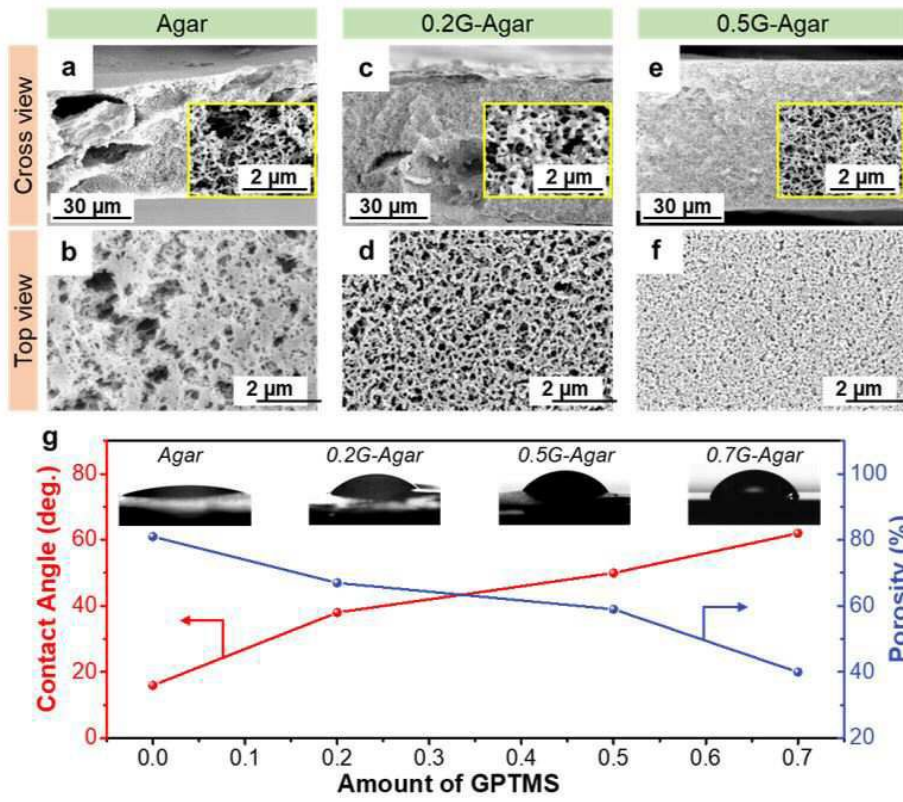
도면2



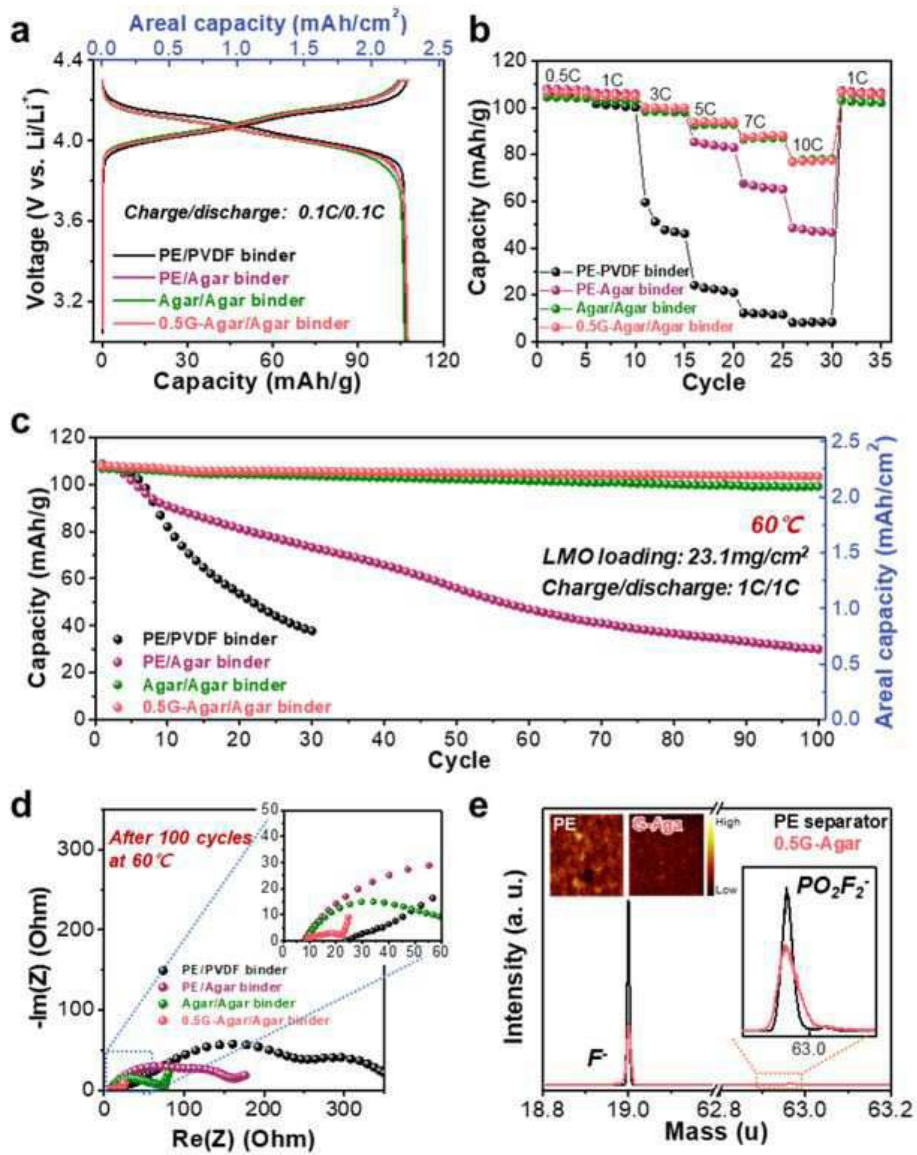
도면3



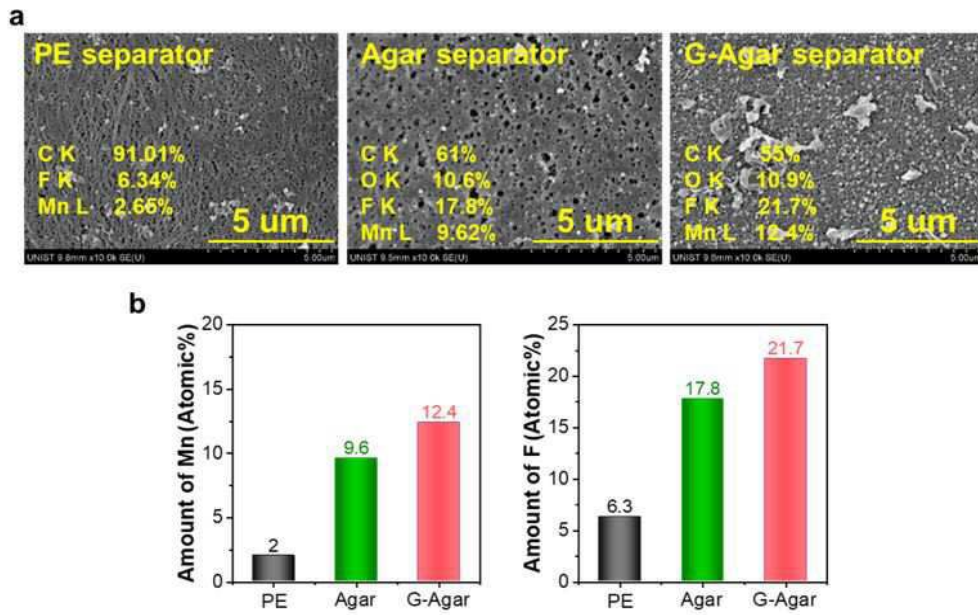
도면4



도면5



도면6



도면7

