



등록특허 10-2665873



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년05월14일

(11) 등록번호 10-2665873

(24) 등록일자 2024년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/403 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 50/414 (2021.01) H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/489 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/403 (2023.08)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0135309

(22) 출원일자 2021년10월12일

심사청구일자 2021년10월12일

(65) 공개번호 10-2023-0052368

(43) 공개일자 2023년04월20일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020160096565 A*

KR1020210117784 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 제라브리드

경기도 화성시 동탄기흥로 570-6, 517호(골든아이타워)

연세대학교 원주산학협력단

강원도 원주시 흥업면 연세대길 1

(72) 발명자

송승원

서울시 송파구 양재대로 1218, 122동 2302호

정찬문

강원도 원주시 판부면 시청로264, 103동 801호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김보정

전체 청구항 수 : 총 17 항

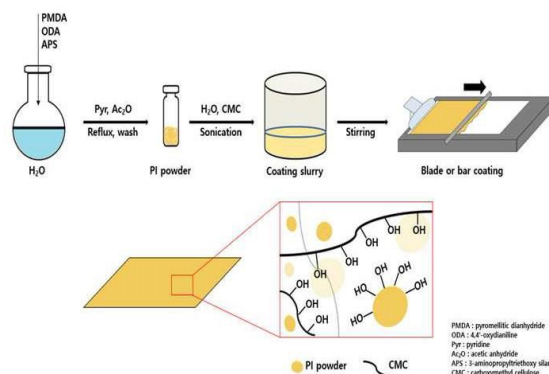
심사관 : 이숙주

(54) 발명의 명칭 수계 폴리이미드-분말 코팅조성물 및 이를 이용한 리튬이차전지용 복합분리막 제조방법

(57) 요약

본 발명은 물을 이용한 폴리이미드-분말 복합 분리막의 제조방법 및 이를 통해 제조된 폴리이미드-분말 복합 분리막에 관한 것으로, 복합 분리막 제조 전반과정에서 유기용매가 이용되지 않아 친환경적이며, 고온/고압 환경을 요구하지 않아 시간, 비용, 제조공정 측면에서 유리한 효과가 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

H01M 50/414 (2023.08)

H01M 50/449 (2023.08)

H01M 50/489 (2023.08)

(72) 발명자

최윤제

강원도 원주시 흥업면 매남동길 6-2, 302호

안현수

경기도 남양주시 오남읍 진건오남로884번길 22-59, 102동 1107호

진승원

경기도 하남시 하남유니온로 70, 106동 1603호

이승현

강원도 원주시 단관공원길 111, 104동 1203호

이준서

강원도 원주시 혁신로 405, 1210동 2001호

김담비

경상남도 통영시 용남면 달포안길 1-39

이지선

경기도 용인시 처인구 금학로 91, 106동 304호

김현우

강원도 원주시 천매봉길 23, 202호

윤강훈

강원도 원주시 무실로 155, 102동 907호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425143240

과제번호 S2838984

부처명 중소벤처기업부

과제관리(전문)기관명 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 창업성장기술개발(R&D)

연구과제명 이차전지의 폭발방지를 위한 그래핀코팅 리튬이온이차전지용 세퍼레이터 기술개발

기 여 율 1/1

과제수행기관명 (주)제라브리드

연구기간 2020.07.15 ~ 2021.07.14

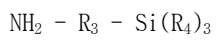
명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 다이안하이드라이드 및 다이아민을 물에서 반응시키고, 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물을 추가로 반응시켜, 폴리이미드-분말을 제조하는 단계;
- (b) 상기 단계 (a)에서 제조된 폴리이미드-분말 및 바인더를 혼합하여, 폴리이미드-바인더 용액을 제조하는 단계; 및
- (c) 상기 단계 (b)에서 제조된 폴리이미드-바인더 용액을 분리막에 코팅하여 복합 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 복합 분리막의 제조방법:

[화학식 3]



상기 화학식에서, R_3 는 치환되거나 비치환된 C_{1-10} 알킬렌, 또는 치환되거나 비치환된 C_{1-10} 헤테로알킬렌이고, 여기서 치환되는 경우, 하나 이상의 수소 원자가 =O, -OH, C_{1-3} 알킬 또는 NH_2 로 치환되고,

R_4 는 각각 독립적으로 C_{1-3} 알콕시이다.

청구항 2

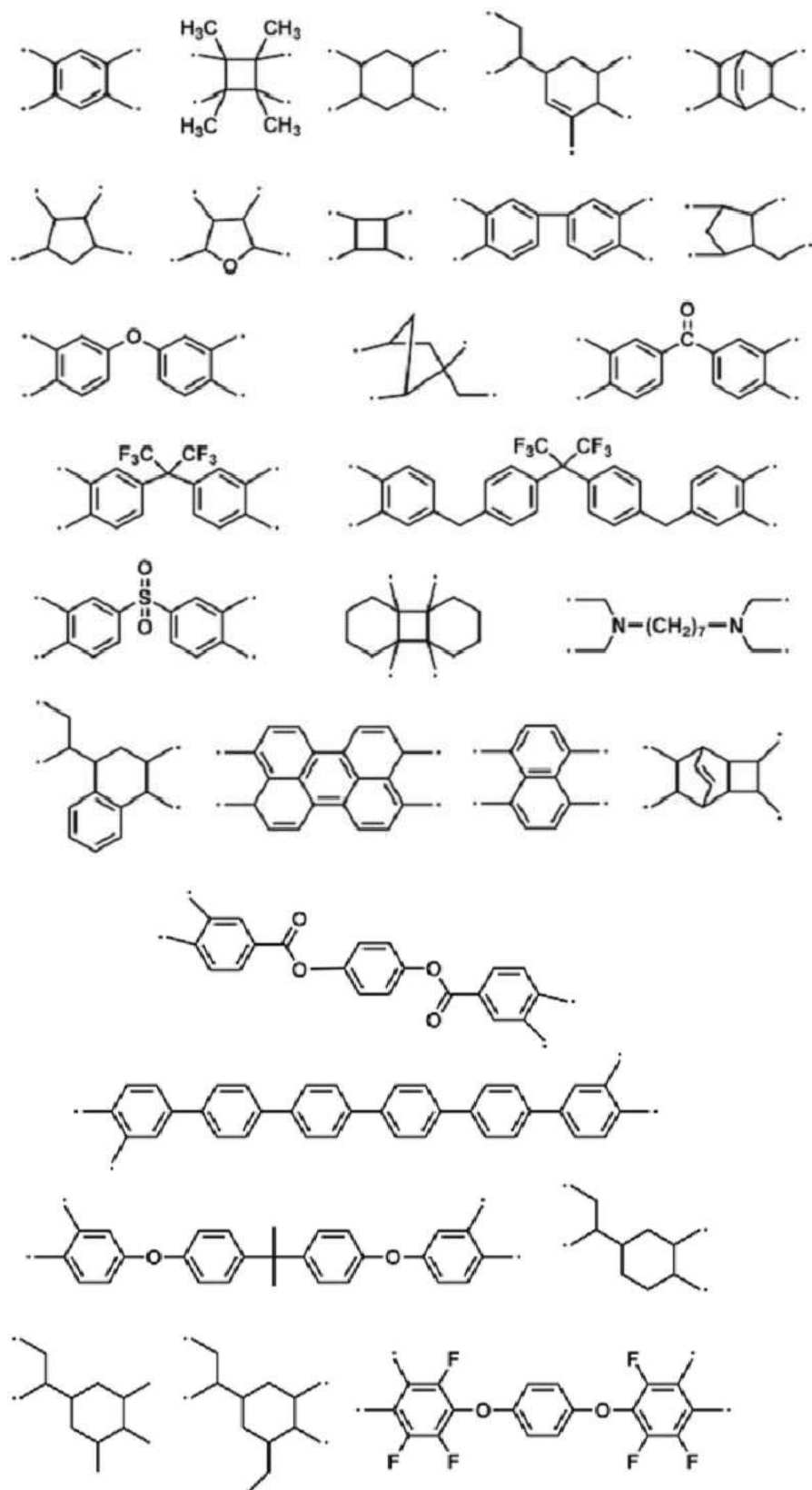
제1항에 있어서,

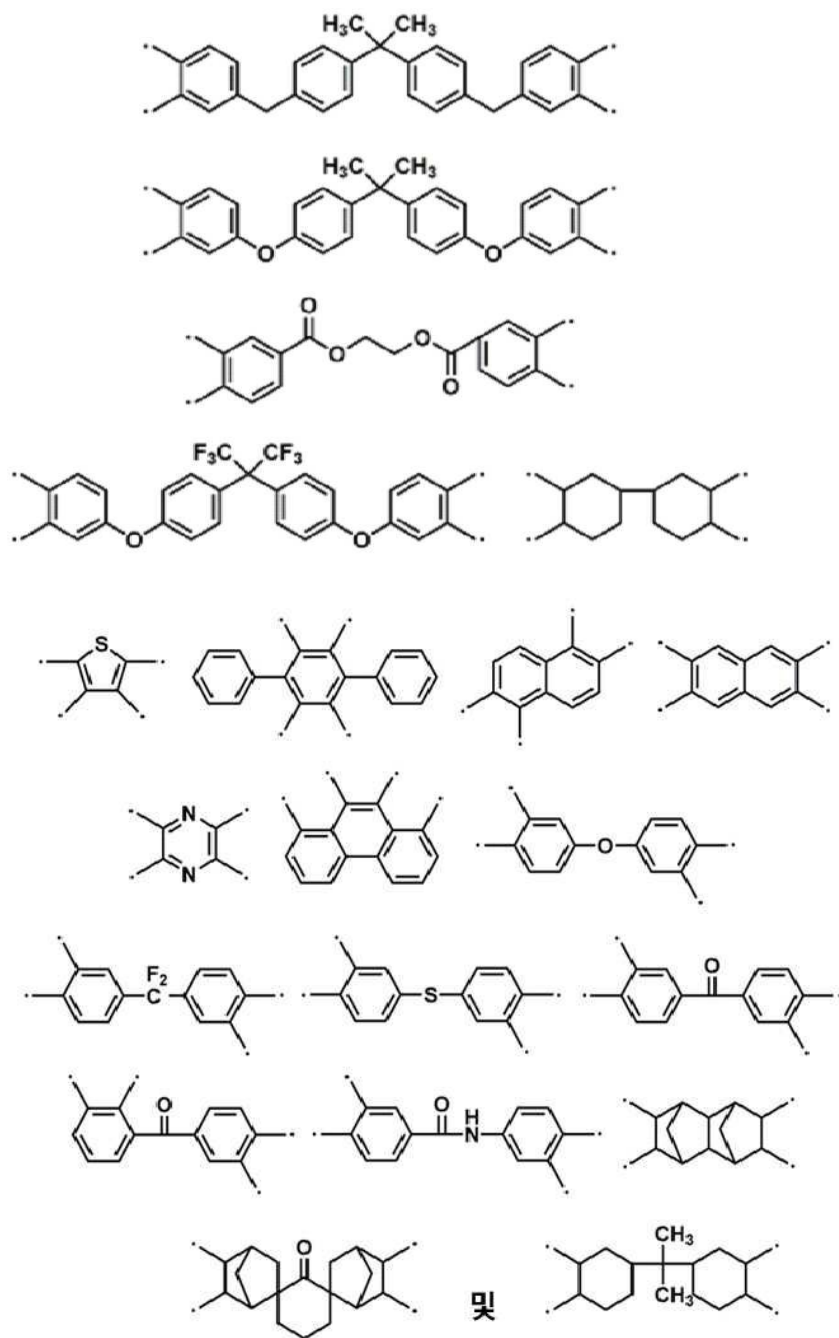
상기 단계 (a)에서 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표현되는 것인, 복합 분리막의 제조방법.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서 R₁은 하기 화학구조





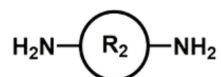
로 구성된 군에서 선택된다.

청구항 3

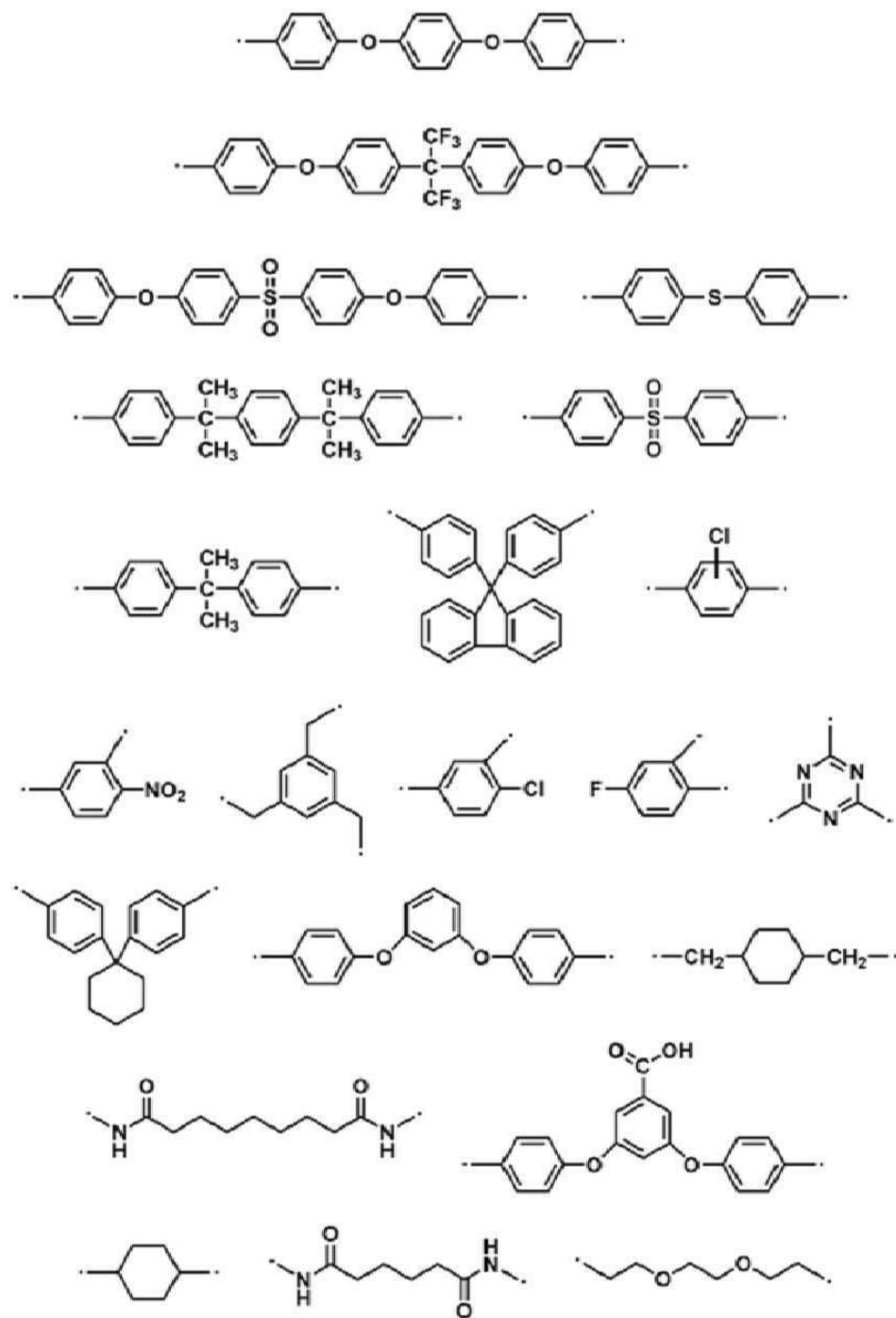
제1항에 있어서,

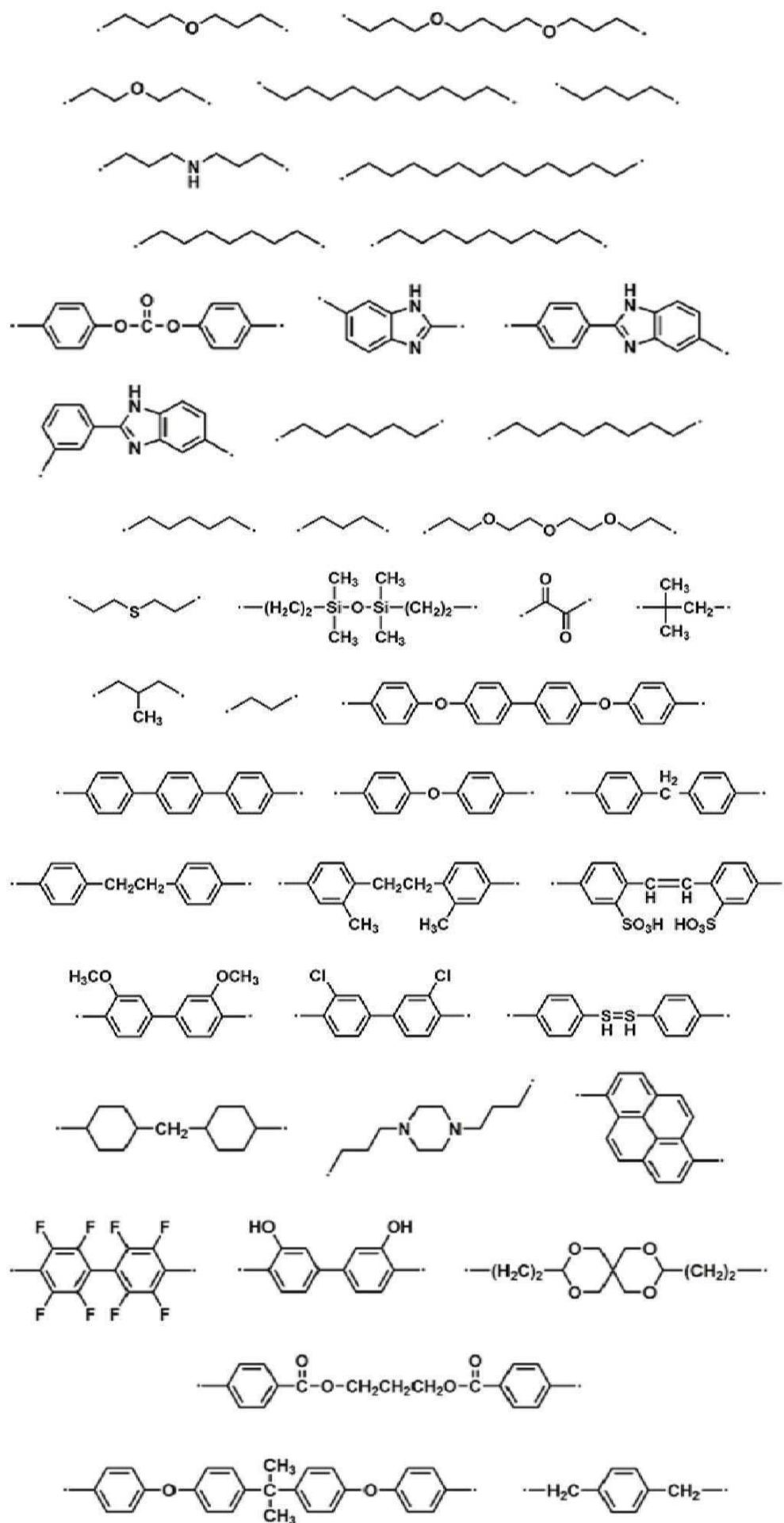
상기 단계 (a)에서 다이아민은 하기 화학식 2로 표현되는 것인, 복합 분리막의 제조방법.

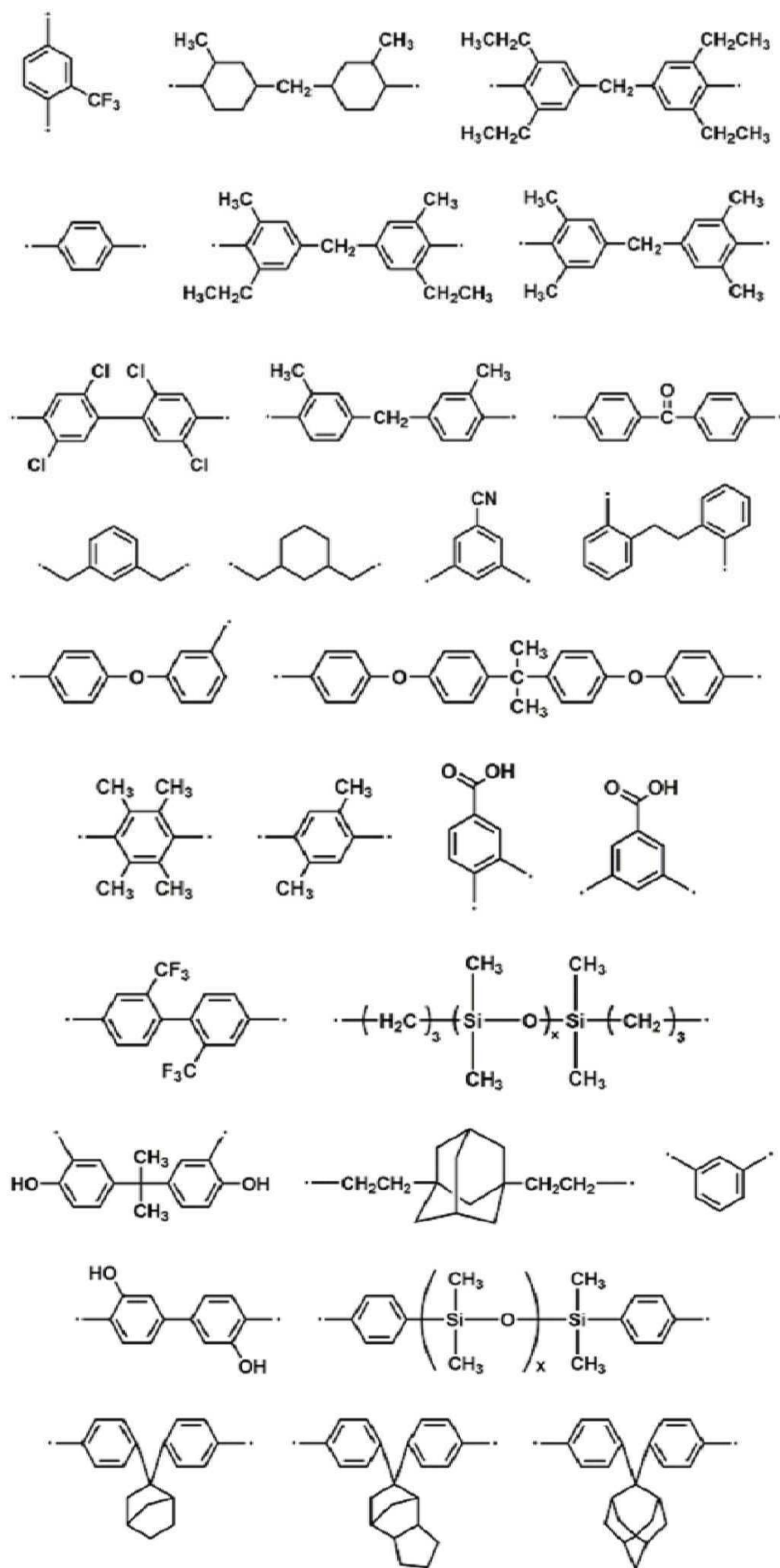
[화학식 2]

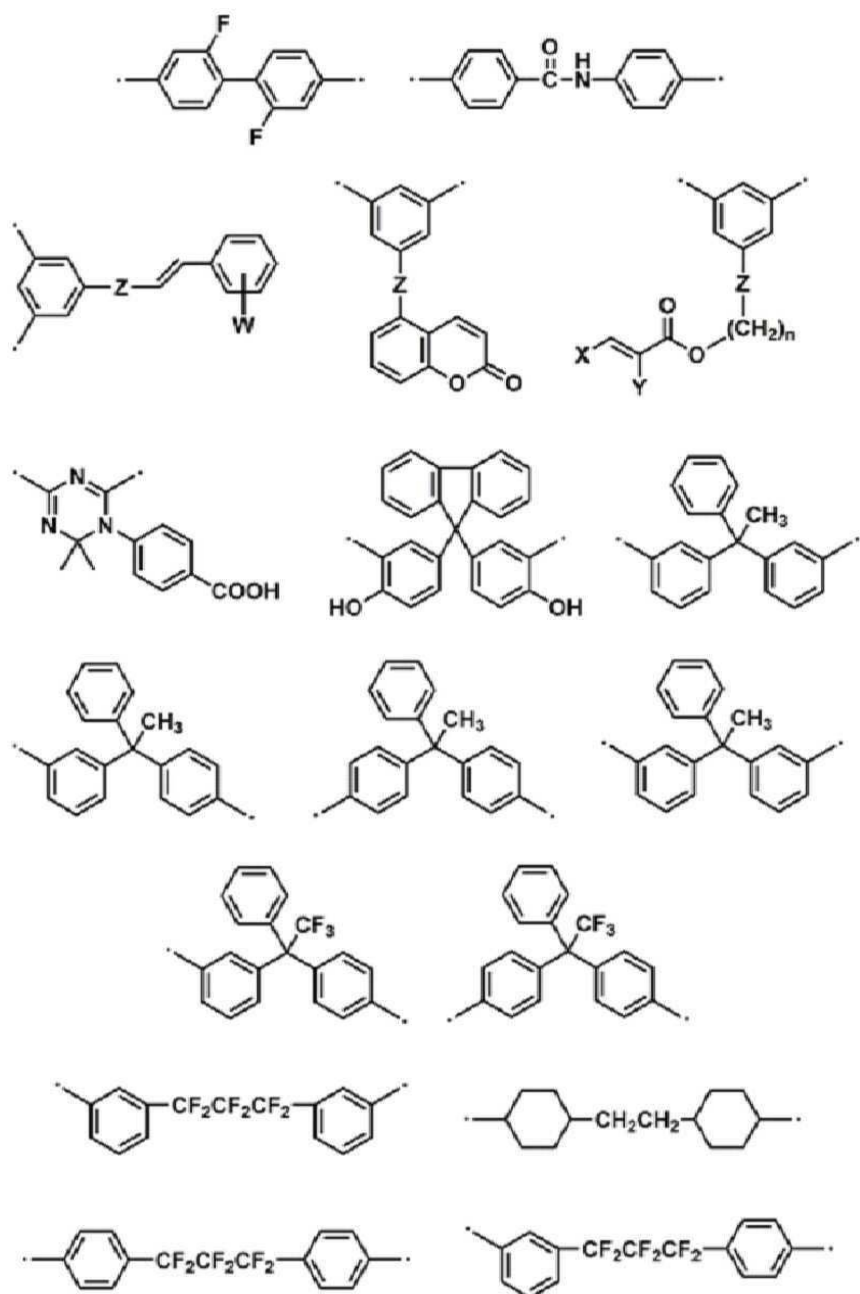


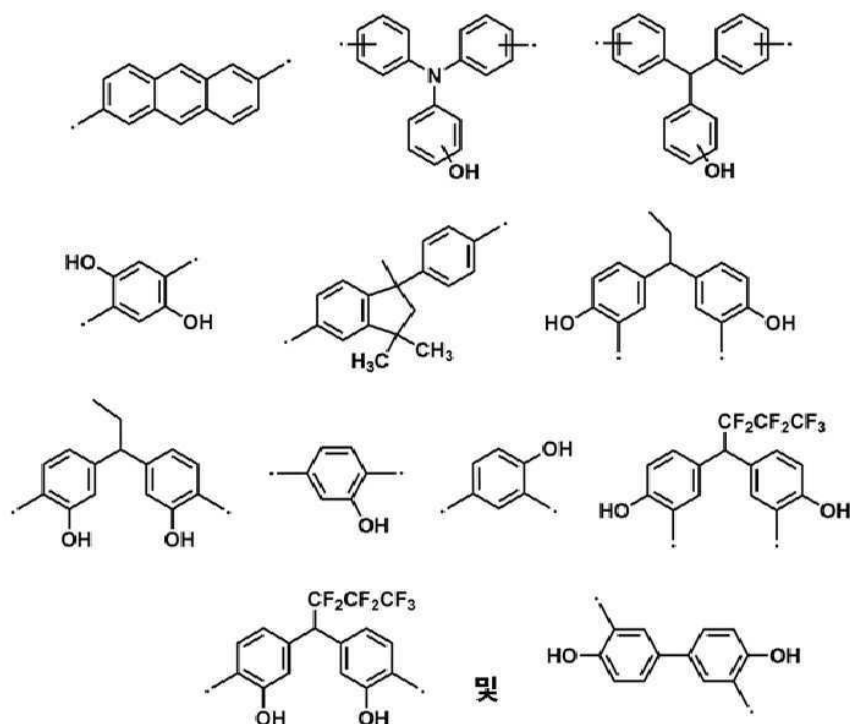
상기 화학식 2에서 R₂는 하기 화학구조











로 구성된 군에서 선택되고, 여기에서, 상기 x 는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n 은 1 내지 20 범위의 자연수이며, W, X, Y는 각각 탄소수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 탄소수 6 내지 30 사이의 아릴기이고, Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택된다.

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)에서, 촉매 및 탈수제를 추가로 첨가하여 반응시키는 것인, 복합 분리막의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)는 10 내지 100 °C에서 반응시키는 것인, 복합 분리막의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 단계 (a)는 15 내지 35 시간 반응시키는 것인, 복합 분리막의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 촉매는 피리딘, 이미다졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아

민, 디메틸피리딘, 및 메틸에틸피리딘으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1종 이상인, 복합 분리막의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 탈수제는 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 부티르산 무수물, 포름산 무수물 및 방향족 모노카복실산 무수물로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상인, 복합 분리막의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)는 물을 용매로 하여 폴리이미드-바인더 용액을 제조하는 것인, 복합 분리막의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 폴리이미드-분말은 폴리이미드-바인더 용액 대비 1 내지 10 wt%인, 복합 분리막의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 바인더는 폴리이미드-바인더 용액 대비 0.01 내지 0.5 wt%인, 복합 분리막의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 단계 (b)에서 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxymethyl cellulose), 카르복시메틸셀룰로오스 염, 셀룰로오스(Cellulose), 하이드록시프로필 셀룰로오스(Hydroxypropyl cellulose), 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스(Hydroxypropyl methylcellulose), 하이드록시에틸 메틸셀룰로오스(Hydroxyethyl methyl cellulose), 폴리비닐 알코올(Polyvinyl alcohol), 폴리아크릴아미드(Polyacrylamide), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid), 폴리비닐 피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone), 플루란(Pullulan), 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol), 다이비닐 에테르-말레산무수물(Divinyl Ether-Maleic Anhydride (DIVEMA)), 폴리옥사졸린(Polyoxazoline), 폴리포스페이트(Polyphosphate) 및 폴리포스파젠(Polyphosphazene)으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인, 복합 분리막의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 단계 (c)에서 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 조합인, 복합 분리막의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 복합 분리막은 리튬이온 2차전지의 분리막인, 복합 분리막의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항 및 제5항 내지 제15항 중 어느 한 항의 제조방법에 의해 제조된, 복합 분리막.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 복합 분리막은 접촉각이 35° 이하인, 복합 분리막.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 복합 분리막은 열 수축율이 10% 이하인, 복합 분리막.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수계 폴리이미드-분말 복합 분리막의 제조방법 및 이를 통해 제조된 폴리이미드-분말 복합 분리막에 관한 것으로, 상세하게는 다이안하이드라이드 및 다이아민을 물을 분산매로 하여 폴리이미드-분말을 제조한 후, 폴리이미드-바인더 용액을 제조하고 이를 분리막에 코팅하여 복합 분리막을 제조하는 방법 및 이를 통해 제조된 복합 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 이차전지는 반도체, 디스플레이 등과 함께 정보산업의 3대 핵심부품으로서, 스마트폰과 같은 소형 IT기기, 인공지능(AI), 사물인터넷(IoT), 드론, 로봇, 에너지저장장치(ESS) 및 전기자동차(EV) 등 다양한 분야에 응용되며, 차세대 이차전지는 4차 산업혁명을 이끌어갈 주요 핵심기술 중 하나이다.

[0004] 이차전지는 양극, 음극, 분리막 그리고 전해액으로 구성되는데, 이 중 분리막(Separator)은 양극과 음극 사이에 위치하여 절연체로서 전해액을 유지시키고, 이온전도의 통로를 제공하며, 온도가 상승되거나 과전류가 흐를 때 일부가 용융되어 기공을 폐쇄함으로써 전류를 차단하는 섀다운(Shut-Down) 기능도 함께 수행한다. 분리막은 이차전지의 안전과 직결된 재료로서 전지의 고온 저장, 과충전 등과 같은 열적 안전성, 그리고 못 관통(Nail Penetration)과 같은 이물질에 의한 기계적 안전성 등에 핵심적인 역할을 한다.

[0005] 리튬이차전지(Lithium Secondary Battery)는 분리막에 의해 절연화되어 있는 전기화학소자이지만, 내부 혹은 외부의 전지 이상 현상이나 충격에 의해 내부단락이 발생되어 발열 및 폭발 가능성이 있다. 그러므로 생활과 밀접해진 리튬이차전지의 안정성 확보는 가장 중요하게 고려되어야 할 사항이다. 최근 리튬이차전지가 전기자동차와 에너지 저장 시스템에 적용되면서 에너지밀도의 증가에 따른 리튬이온전지의 안전성에 대한 시장의 요구사항도 급격히 증가하고 있다.

[0006] 폴리올레핀(Polyolefin)계 다공성 분리막은 내부 또는 외부자극에 의해 전지가 고온으로 상승하는 경우, 분리막의 수축 혹은 용융 등으로 내부단락이 발생할 수 있으며 이로 인한 발열 및 폭발이 발생할 수 있다. 또한 리튬이차전지 내부에서 발생하는 리튬덴드라이트(Lithium Dendrite)가 분리막을 통과하는 경우, 내부 단락으로 인한 전지 폭발이 발생할 수 있는 문제도 있다. 이러한 고온에 의한 분리막의 열수축 및 리튬덴드라이트에 의한 전지의 폭발 위험을 억제하기 위해 다공성 분리막 기재 단면 혹은 양면에 무기물 입자를 바인더와 함께 코팅함으로써 무기물 입자가 기재의 수축율을 억제하는 기능을 부여함과 동시에 무기물 코팅층에 의해 리튬 덴드라이트를 차단하여 보다 안전한 분리막을 부여하는 복합분리막이 개시되고 있다.

[0007] 차세대 이차전지에 요구되는 고용량화, 고출력화에 따라 이차전지의 사이클 효율, 출력 및 용량 특성을 향상시

키기 위해서는 전극과 분리막의 우수한 접착성이 필요하다. 또한, 분리막의 두께를 감소시켜 단위 공간 내 보다 많은 활물질을 넣어 고용량화가 가능하나 분리막의 두께가 얇아질 경우 분리막의 기계적 강도의 저하로 이차전지의 안정성에 문제가 되는 위험이 있다.

[0008] 현재 이차전지의 안정성을 개선하기 위해 고분자 소재의 다공성 분리막 기재에 무기물과 고분자 바인더의 혼합물을 다층으로 코팅하는 방법이 개시된 바 있으며, 분리막과 전극의 접착성을 개선하기 위해 코팅된 분리막 표면에 별도의 접착층을 코팅하는 방법도 시도되고 있다. 하지만 이러한 기술에서는 복잡한 코팅 단계와 바인더 함량에 비례해서 이온 이동성에 대한 저항이 증가하는 문제점들이 발생할 수 있다.

[0009] 리튬 이차전지용 분리막은 시장의 성장세에 따라 내열성, 내약품성, 안정성 등의 향상을 목표로 하여 새로운 재료의 개발, 구조의 변형 등을 통해 성능향상을 위한 시도가 진행되고 있다. 또한, 전지의 크기가 커짐에 따라 출력과 안정성 측면에서 분리막의 중요성이 커지고 있으며, 그에 따라 분리막의 코팅 또는 분리막의 소재 변경 등의 연구가 진행되고 있다. 이뿐만 아니라, 최근 에너지 저장 장치는 환경오염 문제, 시스템 단순화와 같은 원가절감 등의 요인이 시장지배력을 결정하는 주요한 요인에 해당함에 따라, 이를 해결하기 위한 연구가 진행되고 있다.

[0010] 분리막으로서는 최소한 높은 이온투과도, 낮은 전기적 저항, 다양한 전해질 용액 담지능력, 양극과 음극에 대한 절연체, 전해질 용액에 대한 화학적 안정성, 전기화학적 안정성, 전극친화성, 물리적 강도, 기계적 강도, 높은 가공도, 박막화 가능성 등이 요구된다. 상기 조건을 만족시키기 위해서 보통 폴리올레핀계 고분자로 구성되며, 이의 특성을 개선하기 위한 시도가 다양하게 있었으며, 이와 관련하여, 2004년 폴리에틸렌 분리막에 일렉트론 빔을 통한 글리시딜 메타크릴산의 그래프팅, 2009년 폴리에틸렌 분리막에 대한 플라즈마 화학증착장비(PECVD)를 통한 아크릴로나이트릴 증착 등의 시도가 있었다.

[0011] 또한, 이와 관련하여, 대한민국 공개특허 제2014-0070199호에서는 고경도 고분자 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 포함하는 다공성 분리막을 개시하고 있고, 미국등록특허 제8,470,468호에서는 전기적 저항력이 있는 세라믹 분자층으로 코팅된 다공성 고분자 분리막을 개시하고 있다. 또한, 대한민국 등록특허 제1,984,724호에는 폴리이미드 부직포를 포함하는 리튬-황 전지가 개시되어 있다.

[0012] 다만, 폴리이미드를 이용한 리튬이온 배터리용 폴리이미드 분리막은 일반적으로 고전압 정전기적 스피닝(Spinning) 및 고온 이미드화 처리함으로써 나노섬유 분리막으로 제조되므로, 유기용매를 이용하여 친환경적이지 못하다는 문제가 있다. 또한, 고전압과 고압을 사용하므로 상업적으로 활용하기에 시간 및 비용의 문제가 있다. 이에 본 발명자는 수계 폴리이미드-분말을 이용하여 리튬 이차전지용 폴리이미드 분리막을 제조할 수 있음을 밝혔고, 이에 따라 폴리이미드 분리막을 종래방법에 비하여 친환경적이며 경제적으로 제조할 수 있는 방법을 새로이 확인함에 따라 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제2014-0070199호
(특허문헌 0002) 미국등록특허 제8,470,468호
(특허문헌 0003) 한국등록특허 제1,984,724호

비특허문헌

- [0015] (비특허문헌 0001) (특허문헌 0001) 플라즈마를 이용한 리튬 이온 전지의 분리막 표면 개질에 대한 연구, 손진영, 고려대학교 석사학위논문, 2013

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 종래 유기용매를 통해 제조된 폴리이미드 분리막이 고전압, 고온을 이용함에 따라 생기는 시간 및 비

용의 문제와 유기용매 부산물에 따라 별도의 처리비용이 소모되는 등 친환경적이지 못한 문제를 해결하고자 한다.

과제의 해결 수단

상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

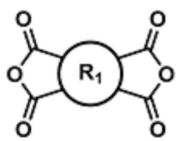
(a) 다이안하이드라이드 및 다이아민을 물에서 반응시켜, 폴리아미드-분말을 제조하는 단계;

(b) 상기 단계 (a)에서 제조된 폴리아미드-분말 및 바인더를 혼합하여, 폴리아미드-바인더 용액을 제조하는 단계; 및

(c) 상기 단계 (b)에서 제조된 폴리아미드-바인더 용액을 분리막에 코팅하여 복합 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 복합 분리막의 제조방법을 제공한다.

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)에서 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[화학식 1]



본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)에서 다이아민은 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

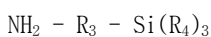
[화학식 2]



R_1 및 R_2 에 대해서는 후술한다.

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물을 더 포함한다.

[화학식 3]



상기 화학식에서, R_3 는 치환되거나 비치환된 C_{1-10} 알킬렌, 또는 치환되거나 비치환된 C_{1-10} 헤테로알킬렌이고, 여기서 치환되는 경우, 하나 이상의 수소 원자가 =O, -OH, C_{1-3} 알킬 또는 NH_2 로 치환되고,

R_4 는 각각 독립적으로 C_{1-3} 알콕시이다.

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는 촉매 및 탈수제를 더 포함한다.

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는 10 내지 100 °C에서 반응한다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는 15 내지 80 °C에서 반응한다.

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는 15 내지 35 시간 반응시키는 것일 수 있다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는 20 내지 30 시간 반응시키는 것일 수 있다.

구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매는 피리딘, 이미다졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 디메틸피리딘, 및 메틸에틸피리딘으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1종 이상이다.

구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 탈수제는 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 부티르산 무수물, 포름산 무수물 및 방향족 모노카복실산 무수물로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상이다.

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)는 물을 용매로 하여 폴리아미드-바인더 용액을 제조하는 것이다.

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)에서 폴리아미드-분말은 폴리아미드-바인더 용액 대비 1 내지 10

wt%이다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)의 폴리이미드-분말은 폴리이미드-바인더 용액 대비 3 내지 6 wt%이다.

[0041] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)에서 바인더는 폴리이미드-바인더 용액 대비 0.01 내지 0.5 wt%이다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)에서 바인더는 폴리이미드-바인더 용액 대비 0.05 내지 0.2 wt%이다.

[0042] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)에서 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxymethyl cellulose), 셀룰로오스(Cellulose), 하이드록시프로필 셀룰로오스(Hydroxypropyl cellulose), 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스(Hydroxypropyl methylcellulose), 하이드록시에틸 메틸셀룰로오스(Hydroxyethyl methyl cellulose), 폴리비닐 알코올(Polyvinyl alcohol), 폴리아크릴아미드(Polyacrylamide), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid), 폴리비닐 피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone), 플루란(Pullulan), 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol), 다이비닐 에테르-말레인무수물(Divinyl Ether-Maleic Anhydride (DIVEMA)), 폴리옥사졸린(Polyoxazoline), 폴리포스페이트(Polyphosphate) 및 폴리포스파젠(Polyphosphazene)으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스이다.

[0043] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (c)에서 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 조합이다.

[0044] 본 발명의 일 양태에서, 상기 복합 분리막은 리튬이온 2차전지의 분리막이다.

[0045] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된, 복합 분리막을 제공한다.

[0046] 본 발명의 일 양태에서, 상기 복합 분리막은 접착각이 35° 이하이다.

[0047] 본 발명의 일 양태에서, 상기 복합 분리막은 열 수축율이 10% 이하이다.

발명의 효과

[0049] 본 발명은 물을 용매로 하여 폴리이미드를 제조회에 따라, 복합 분리막 제조 전반과정에서 유기용매가 이용되지 않아 친환경적이며, 고온/고압 환경을 요구하지 않아 시간, 비용, 제조공정 측면에서 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1은 본 발명에 따른 복합 분리막의 제조방법을 나타낸 도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 분리막과 베어 폴리에틸렌필름의 접착각을 비교한 결과를 나타낸 도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 분리막과 베어 폴리에틸렌필름의 열 수축을 비교한 결과를 나타낸 도이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 분리막의 단면을 SEM으로 측정한 결과를 나타낸 도이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 복합 분리막과 베어 폴리에틸렌 필름의 전해질 흡수력을 비교한 결과를 나타낸 도이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예와 비교예의 코팅 균일도를 비교한 결과를 나타낸 도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0053] 본 발명은 (a) 다이안하이드라이드 및 다이아민을 물에서 반응시켜, 폴리이미드-분말을 제조하는 단계;

[0054] (b) 상기 단계 (a)에서 제조된 폴리이미드-분말 및 바인더를 혼합하여, 폴리이미드-바인더 용액을 제조하는 단계; 및

[0055] (c) 상기 단계 (b)에서 제조된 폴리이미드-바인더 용액을 분리막에 코팅하여 복합 분리막을 제조하는 단계;를 포함하는 복합 분리막의 제조방법에 관한 것이다.

[0056] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 복합 분리막을 제공한다.

[0058] 본 명세서에서, ‘다이안하이드라이드(dianhydride)’는 다이아민과 반응하여 폴리아믹산(폴리이미드 전구체)을

형성할 수 있고, 폴리아믹산은 다시 폴리이미드를 형성할 수 있는 것으로, 다이안하이드라이드 자체에 한정되지 않고 그 전구체 또는 유도체를 포함한다.

[0059] 본 명세서에서, ‘다리아민(diamine)’은 다이안하이드라이드와 반응하여 폴리아믹산(폴리이미드 전구체)을 형성할 수 있고, 폴리아믹산은 다시 폴리이미드를 형성할 수 있는 것으로, 다리아민 자체에 한정되지 않고 그 전구체 또는 유도체를 포함한다.

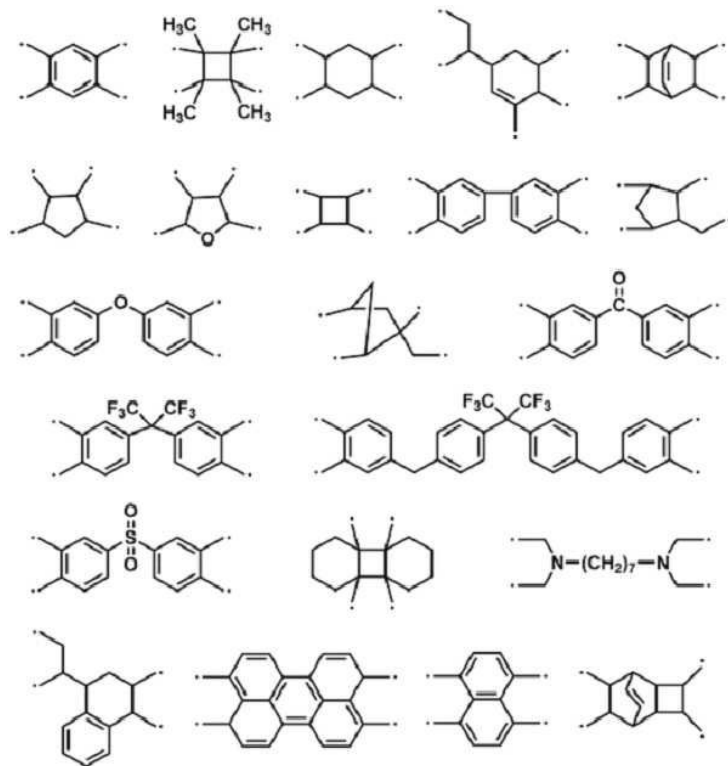
[0060] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)에서 다이안하이드라이드는 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0061] [화학식 1]

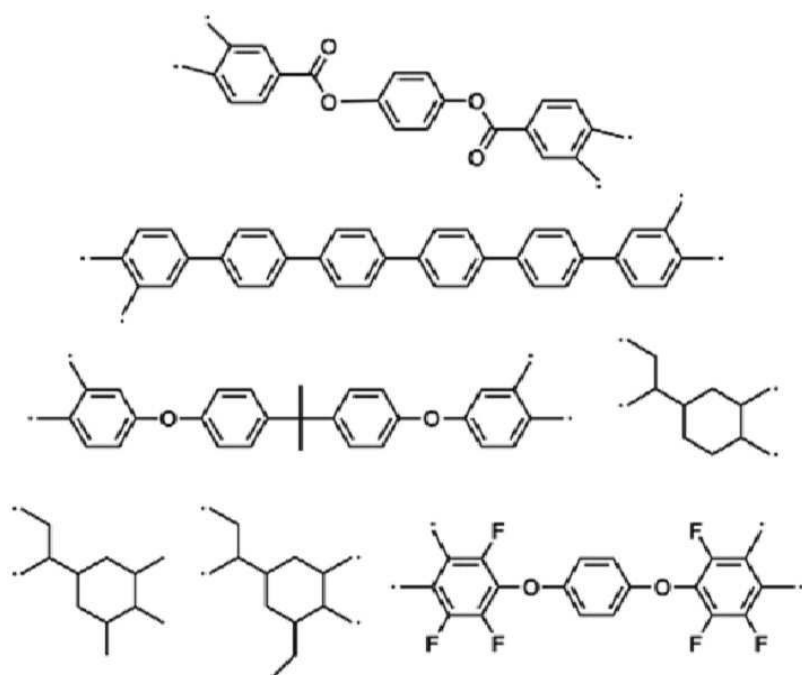


[0062]

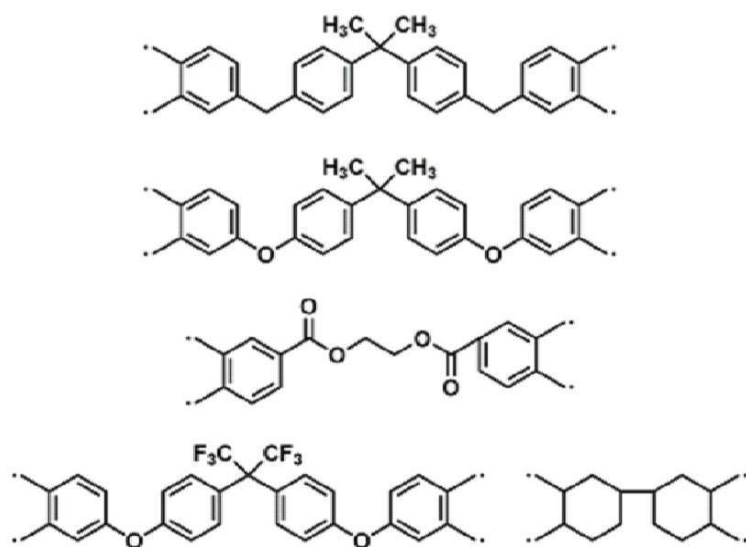
[0063] 상기 화학식 1에서 R₁은 하기 화학구조



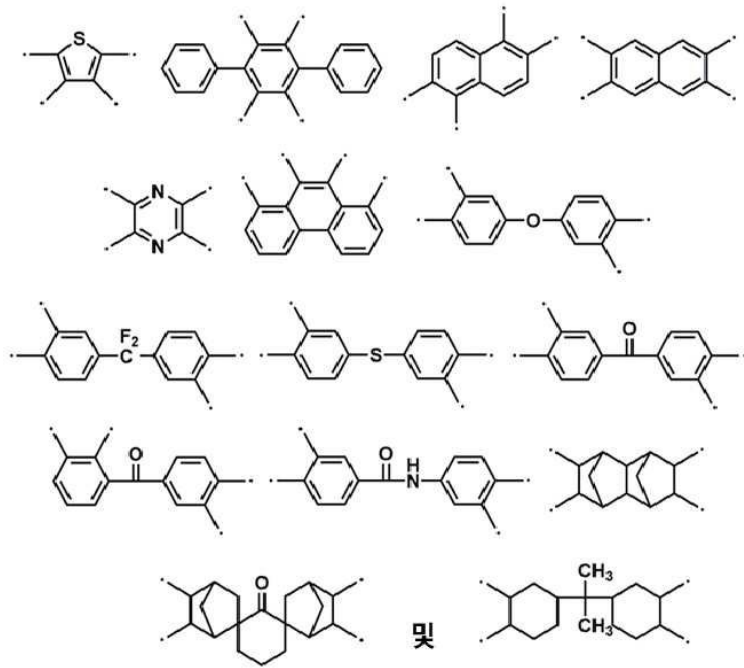
[0064]



[0065]



[0066]



[0067]

[0068]

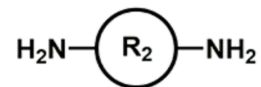
로 구성된 군에서 선택된다.

[0069]

또한, 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)에서 다이아민은 하기 화학식 2로 표현될 수 있다.

[0070]

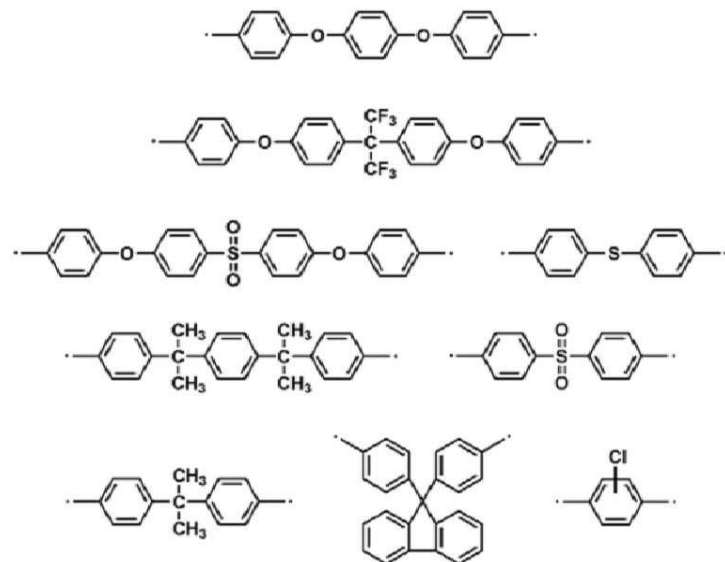
[화학식 2]



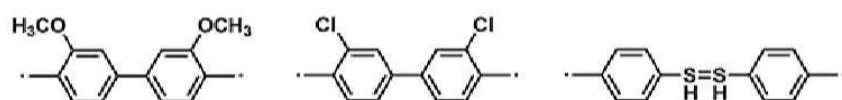
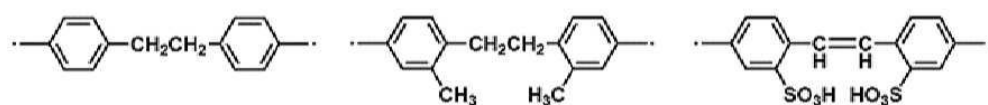
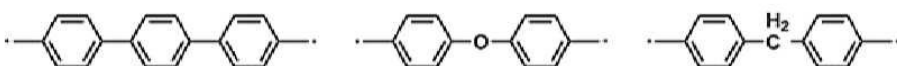
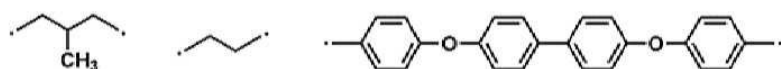
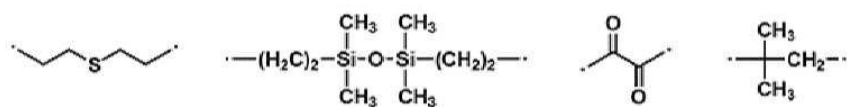
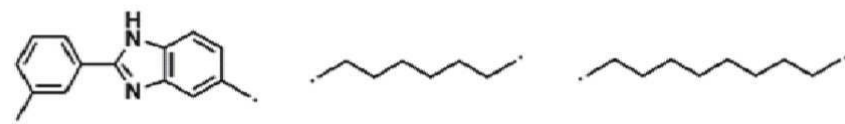
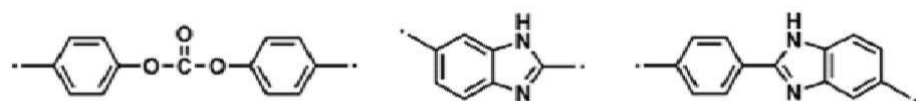
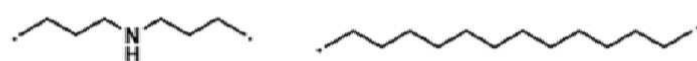
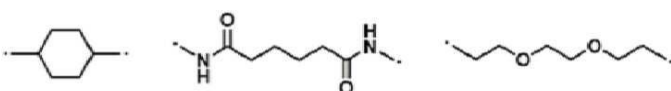
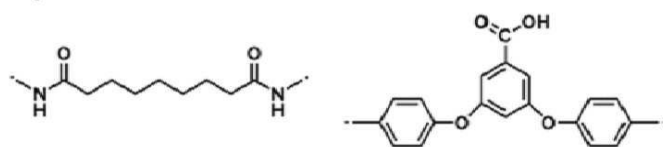
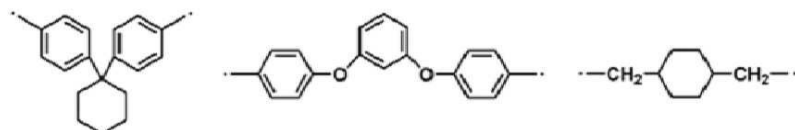
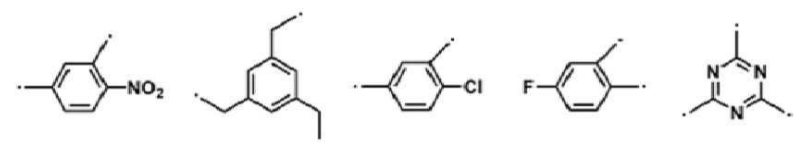
[0071]

[0072]

상기 화학식 2에서 R₂는 하기 화학구조



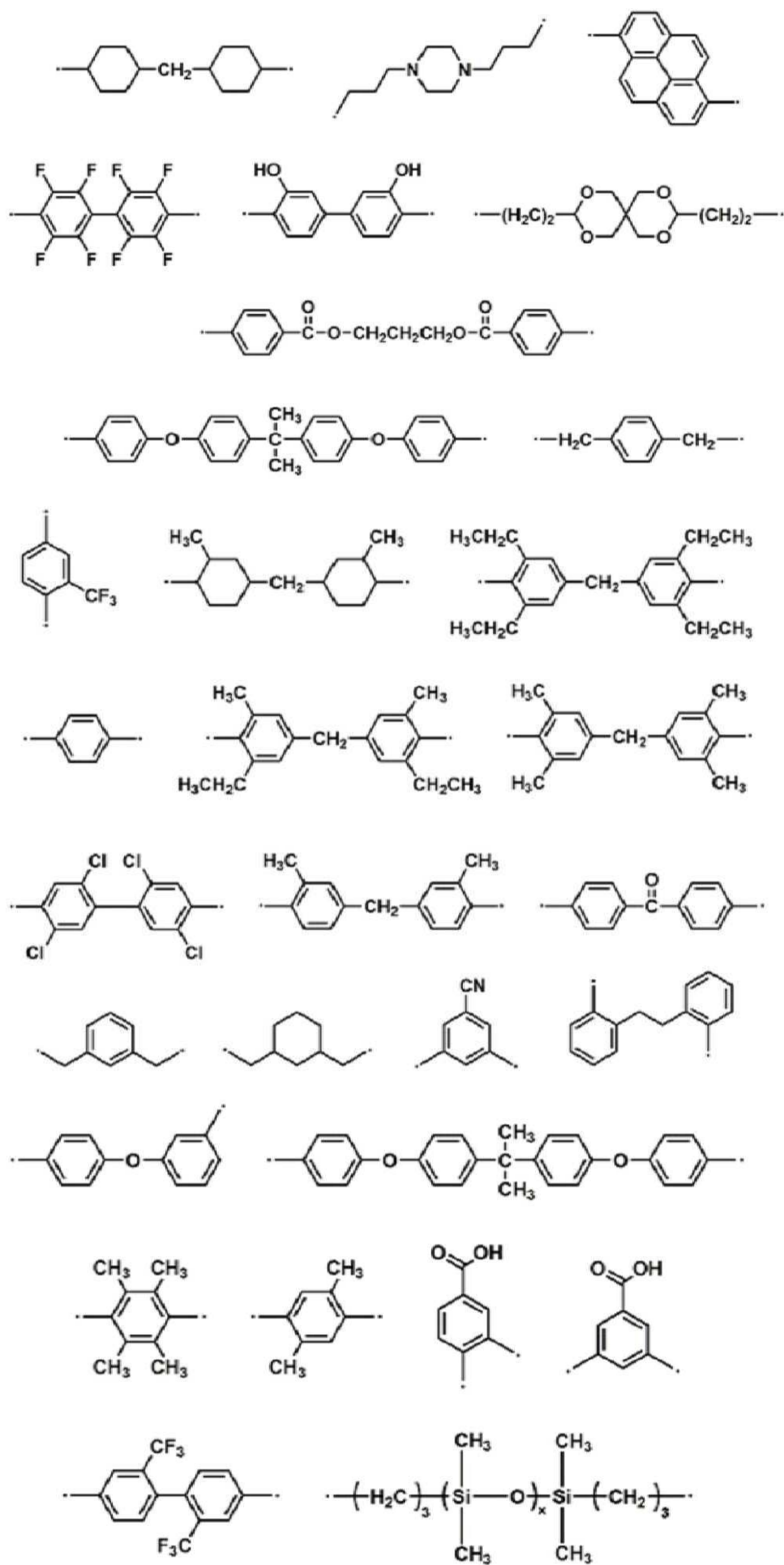
[0073]



[0074]

[0075]

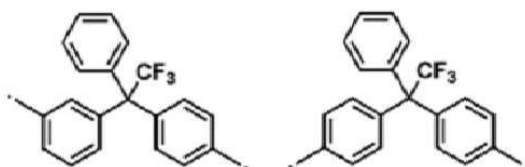
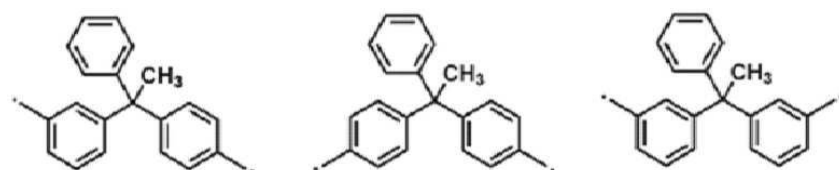
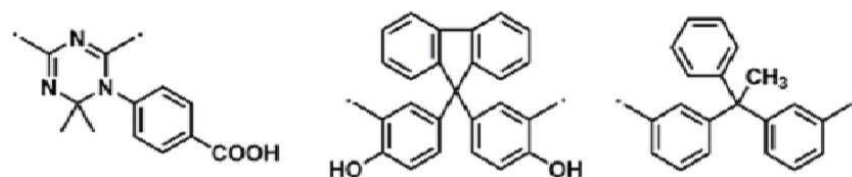
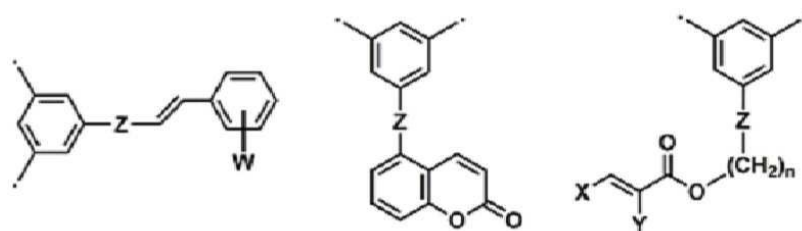
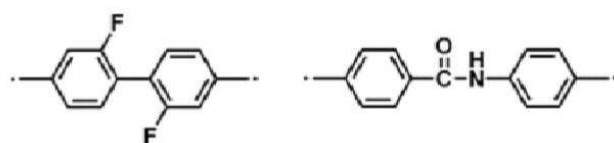
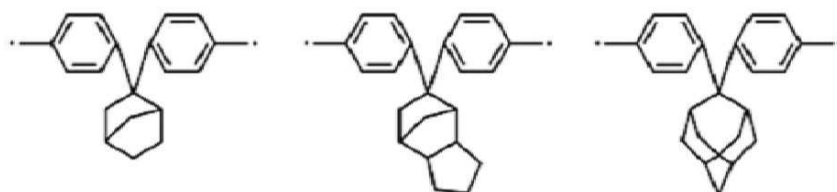
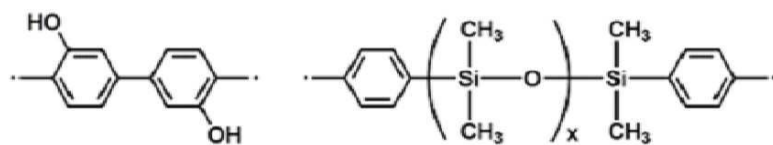
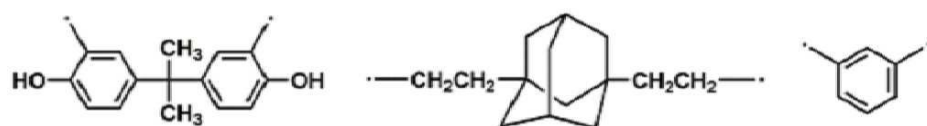
[0076]



[0077]

[0078]

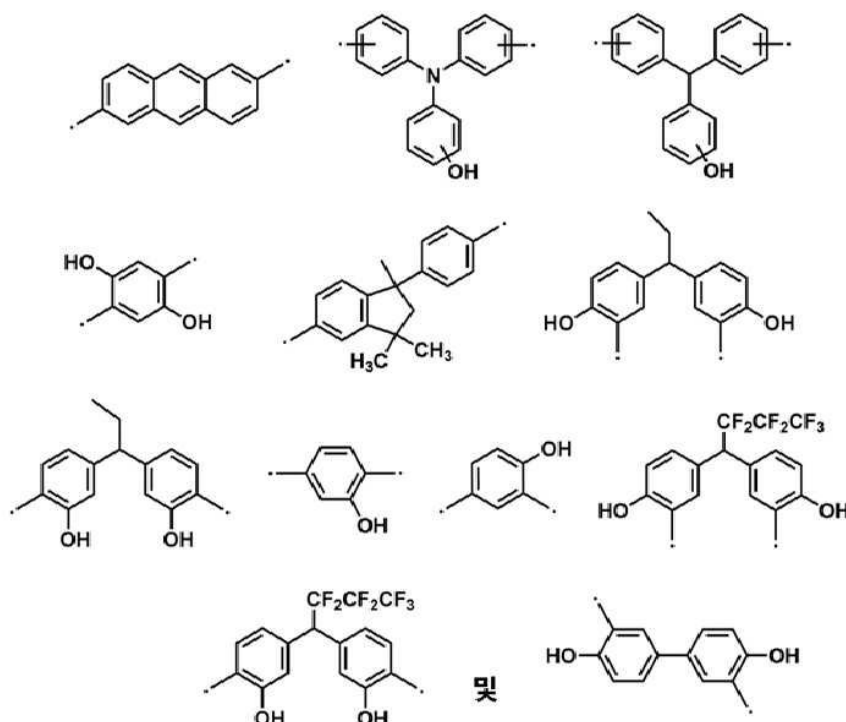
[0079]



[0080]

[0081]

[0082]



[0083]

[0084]

로 구성된 군에서 선택되고, 여기에서, 상기 x 는 $1 \leq x \leq 50$ 을 만족하는 정수이고, 상기 n 은 1 내지 20 범위의 자연수이며, W, X, Y는 각각 탄소수 1 내지 30 사이의 알킬기 또는 아릴기이고, Z는 에스테르기, 아미드기, 이미드기 및 에테르기로 이루어지는 군에서 선택된다.

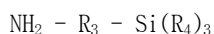
[0086]

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는 하기 화학식 3으로 표현되는 화합물을 더 포함한다.

[0087]

[화학식 3]

[0088]



[0089]

상기 화학식에서, R₃는 치환되거나 비치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌, 또는 치환되거나 비치환된 C₁₋₁₀ 헤테로알킬렌이고, 여기서 치환되는 경우, 하나 이상의 수소 원자가 =O, -OH, C₁₋₃ 알킬 또는 NH₂로 치환되고,

[0090]

R_4 는 각각 독립적으로 C_{1-3} 알콕시이다.

[0091]

구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 화학식 3에서, R₃는 비치환된 C₁₋₁₀ 알킬렌 또는 비치환된 C₁₋₁₀ 헤테로알킬렌이고, R₄는 각각 독립적으로 C₁₋₃ 알콕시이다.

[0092]

구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 화학식 3에서 R₁는 에톡시 또는 메톡시이다.

[0093]

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)에서 상기 화학식 3의 화합물을 더 포함하고, 상기 다이아민 및 화학식 3의 화합물의 당량비는 1 : 0.01 내지 0.1이다. 보다 구체적으로, 당량비는 1 : 0.01 내지 0.5, 더 구체적으로 1 : 0.015 내지 0.03이다.

[0094]

본 발명에서 상기 화학식 3의 화합물은 다이안하이드라이드 및 다이아민의 혼합 후에 더 포함되는 것일 수 있고, 아민 작용기를 가짐으로써 다이안하이드라이드와 반응하여 폴리이미드-분말의 특성을 변화시킬 수 있다.

[0095]

본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)에서, 촉매 및 탈수제를 추가로 첨가하여 반응시킬 수 있다.

[0096]

구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 촉매는 피리딘, 이미다졸, 퀴놀린, 이소퀴놀린, 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 디메틸피리딘, 및 메틸에틸피리딘으로 구성된 그룹으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0097]

또한, 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 탈수제는 아세트산 무수물, 프로피온산 무수물, 뷰티르산 무수물, 포름산 무수물 및 방향족 모노카복실산 무수물로 구성된 그룹으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.

- [0098] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는 10 내지 100 °C에서 반응시키는 것이다.
- [0099] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는 15 내지 80 °C에서 반응시킬 수 있고, 더 구체적으로 15 내지 70 °C, 15 내지 65 °C에서 반응시킬 수 있다.
- [0100] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는 15 내지 35 시간 반응시키는 것이다.
- [0101] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (a)는 20 내지 30 시간 반응시킬 수 있고, 더 구체적으로 21.5 내지 28.5 시간, 23 내지 27 시간 반응시킬 수 있다.
- [0102] 상기 단계 (a)는 더 구체적으로 40 내지 80 °C에서 다이안하이드라이드 및 다이아민을 반응시킨 후, 촉매 및 탈수제를 넣고 15 내지 30 °C에서 더 반응시켜 진행되는 것일 수 있다. 더 구체적으로는 40 내지 80 °C에서 다이안하이드라이드 및 다이아민을 21 내지 25 시간 반응시킨 후, 촉매 및 탈수제를 넣고 15 내지 30 °C에서 2 내지 4시간 반응시켜 진행되는 것일 수 있다. 이 때, 단계 (a)를 거쳐 별도의 추가 처리를 요구하지 않고 폴리이미드-분말을 곧바로 제조할 수 있다.
- [0103] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)는 물을 용매로 하여 폴리이미드-바인더 용액을 제조하는 것이다. 본 발명은 각 단계에서 물을 용매로 하여 복합 분리막을 제조할 수 있어 제조에 요구되는 시간이 단축된다.
- [0104] 또한, 본 발명은 상기 단계 (a) 및 단계 (b)에서 유기용매를 사용하지 않고, 고온 고압을 거치지 않음에도 복합 분리막의 물성이 향상된 특성을 나타낸다.
- [0105] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)에서 폴리이미드-분말은 폴리이미드-바인더 용액 대비 1 내지 10 wt%이다.
- [0106] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)의 폴리이미드-분말은 폴리이미드-바인더 용액 대비 3 내지 6 wt%, 더 구체적으로 4 내지 5.5, 4.5 내지 5.5 wt%이다.
- [0107] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)에서 바인더는 폴리이미드-바인더 용액 대비 0.01 내지 0.5 wt%이다.
- [0108] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)에서 바인더는 폴리이미드-바인더 용액 대비 0.01 내지 0.3 wt%, 더 구체적으로, 0.05 내지 0.25 wt%, 0.05 내지 0.2 wt%이다.
- [0109] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)에서 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxymethyl cellulose), 셀룰로오스(Cellulose), 하이드록시프로필 셀룰로오스(Hydroxypropyl cellulose), 하이드록시프로필 메틸셀룰로오스(Hydroxypropyl methylcellulose), 하이드록시에틸 메틸셀룰로오스(Hydroxyethyl methyl cellulose), 폴리비닐 알코올(Polyvinyl alcohol), 폴리아크릴아미드(Polyacrylamide), 폴리아크릴산(Polyacrylic acid), 폴리비닐 피롤리돈(Polyvinyl pyrrolidone), 플루란(Pullulan), 폴리에틸렌 글리콜(Polyethylene glycol), 다이비닐 에테르-말레산무수물(Divinyl Ether-Maleic Anhydride (DIVEMA)), 폴리옥사졸린(Polyoxazoline), 폴리포스페이트(Polyphosphate) 및 폴리포스파젠(Polyphosphazene)으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이다.
- [0110] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)에서 바인더는 폴리비닐 알코올(Polyvinyl alcohol)이다.
- [0111] 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (b)에서 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxymethyl cellulose) 또는 이의 염이다.
- [0112] 상기 바인더는 폴리이미드-분말과 함께, 제조과정 전반에서 유기용매를 사용하지 않아 친환경적이다.
- [0113] 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (c)에서 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 이들의 조합이다. 여기에서 분리막의 조합인 경우 폴리에틸렌/폴리프로필렌, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 등으로 구성된 다층막을 의미할 수 있다.
- [0114] 본 발명에서, 상기 단계 (c)에서 코팅하는 방법은 특별히 제한되지 않으며, 당업계에서 알려진 코팅방법, 예를 들어, 바 코팅, 롤 코팅, 다이 코팅법, 스프레이 코팅 등을 사용할 수 있다. 본 발명의 일 양태에서, 상기 단계 (c)에서 바 코팅을 통해 코팅할 수 있다.
- [0115] 본 발명의 일 양태에서, 상기 복합 분리막은 리튬이온 2차전지의 분리막이다.
- [0117] 또한, 본 발명은 상기 제조방법에 의해 제조된 복합 분리막에 관한 것이다.
- [0118] 또한, 본 발명은 양극, 음극, 및 상기 제조방법에 의해 제조된 복합 분리막을 포함하는 리튬이온 전지에 관한

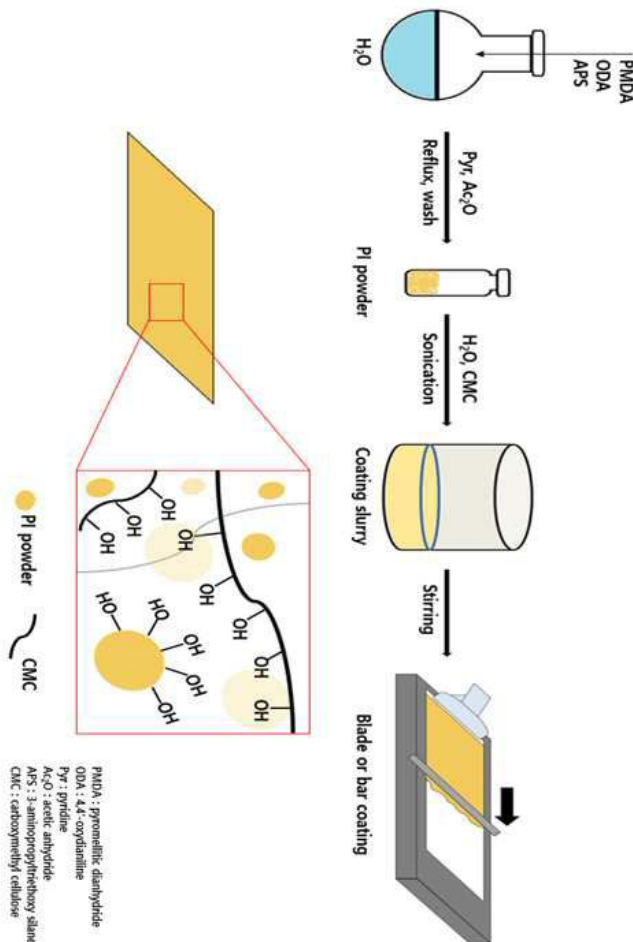
것이다.

- [0119] 본 발명에서 복합 분리막의 두께는 0.1 내지 100 μm , 더 구체적으로는 5 내지 50 μm 일 수 있다. 또한, 양극, 음극은 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 전극, 예를 들어 양극으로 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 등, 음극으로 탄소, 리튬금속, 리튬합금, 그래파이트 등을 사용할 수 있다.
- [0120] 본 발명의 일 양태에서, 상기 복합 분리막은 접촉각이 35° 이하이다. 접촉각은 물을 표면에 접촉시켜 측정한 값으로, 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 접촉각은 32° 이하, 더 상세하게는 30° 이하일 수 있다.
- [0121] 본 발명의 일 양태에서, 상기 복합 분리막은 열 수축율이 10% 이하이다. 구체적인 본 발명의 일 양태에서, 상기 열 수축율은 7% 이하, 5% 이하, 3% 이하 일 수 있다.
- [0122] 본 발명 복합 분리막은 접촉각이 낮고, 열 수축율이 낮으며, 전해질 흡수도가 향상되어 리튬이온 2차전지의 분리막으로 사용되는 우수한 특성을 가진다. 구체적으로, 2차전지 분리막 수명이 증가하고, 우수한 내열성에 의해 내부 단락이 발생하지 않아 안전성이 우수하며, 높은 이온 전도성에 의해 고출력 특성을 나타낼 수 있다.
- [0124] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.
- [0125] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.
- [0127] <실시예 1> 리튬이온 배터리 폴리이미드-분말 복합 분리막 제조
- [0128] <실시예 1-1> 폴리이미드-분말 합성
- [0129] 질소 가스로 치환된 500 mL 2구 둥근바닥 플라스크에 증류수 250 mL를 넣고, 60°C 에서 피로멜리틱 다이안하이드라이드(Pyromellitic dianhydride, PMDA) 10.9 g (50 mmol)을 넣어 녹인 후, 4,4'-옥시디아닐린(4,4'-Oxydianiline, ODA) 9.8 g (49 mmol)을 넣어 상온에서 3시간 반응시켰다. 상기 반응물에 3-아미노프로필트리에톡시실란(3-aminopropyltriethoxy silane, APS) 0.2g (1 mmol)을 넣고 1시간 반응시킨 후, 피리딘 7.91 g (100 mmol) 및 아세트산무수물을 10.2 g (100 mmol) 넣고 3시간 반응하여, 감압 여과를 통해 폴리이미드-분말을 제조하였다.
- [0130] <실시예 1-2> 폴리이미드-바인더 코팅용액 제조
- [0131] 상기 <실시예 1-1>에서 제조된 폴리이미드-분말을 건조한 뒤, 100 mL 증류수에 5 wt%로 분산시키고 바인더 물질로 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxymethyl cellulose) 0.1 wt%를 넣어 폴리이미드-바인더 코팅용액을 제조하였다.
- [0132] <실시예 1-3> 리튬이온 배터리 폴리이미드-분말 복합 분리막 제조
- [0133] 상기 <실시예 1-2>에서 제조된 폴리이미드-바인더 코팅용액 10 mL를 리튬이온 배터리용 폴리에틸렌(Polyethylene) 분리막에 바 코팅(Bar coating)하여 40°C 에서 30분 동안 건조하여 리튬이온 배터리 폴리이미드-분말 복합 분리막을 제조하였다. 그 결과 도 6에 나타난 바와 같이 균일한 코팅이 형성되는 것을 확인하였다.
- [0135] <비교예 1> 폴리이미드-분말 복합 분리막 제조
- [0136] 상기 실시예 1-3과 동일한 방법에 의해 폴리이미드-분말을 코팅하되 폴리이미드-분말을 E社 P84를 이용하여, 코팅 용액을 만들고 코팅한 복합 분리막을 제조하였다. 그 결과, 도 6에 나타난 바와 같이 균일한 코팅이 형성되지 않았다.
- [0138] <실험예 1> 리튬이온 배터리 폴리이미드-분말 복합 분리막 분석
- [0139] <실험예 1-1> 접촉각 분석
- [0140] 상기 실시예 1의 방법에 따라 제조된 폴리이미드-분말 복합 분리막과, 베어(Bare) 폴리에틸렌막의 접촉각을 분석하였다. 접촉각은 Contact Angel System OCA를 이용하여 DI water를 떨어뜨려 측정하였으며, 측정결과는 도 2에 나타난 바와 같다.
- [0141] 측정결과, 폴리이미드-분말 복합 분리막은 베어 폴리에틸렌막과 비교하여, 접촉각이 28° 로 현저하게 감소한 것을 확인하였다.
- [0143] <실험예 1-2> 열수축률 분석

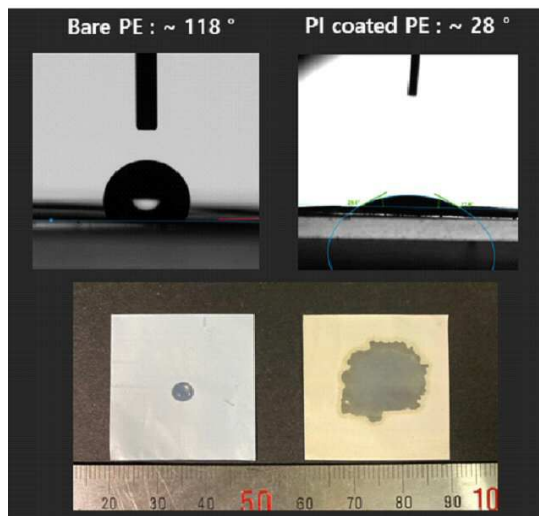
- [0144] 상기 실시예 1의 방법에 따라 제조된 폴리이미드-분말 복합 분리막과, 베어(Bare) 폴리에틸렌막의 열수축률을 분석하였다. 열수축률은 막 샘플을 오븐에서 140 °C에서 30분간 열처리하고, 열처리 전후의 가로/세로의 값을 토대로 측정하였으며, 측정결과는 도 3에 나타난 바와 같다.
- [0145] 측정결과, 폴리이미드-분말 복합 분리막은 열 수축률이 3.8%에 불과하나, 베어 폴리에틸렌막은 85.8%로 폴리이미드-분말 복합 분리막의 열 저항성이 우수한 것을 확인하였다.
- [0147] <실험예 1-3> 전해질 흡수도 분석
- [0148] 1 몰농도의 리튬 헥사플루오로포스페이트 in EC/DMC/DEC=1:1:1 (v/v/v) 전해질 용액을 사용하여 상기 실시예 1의 방법에 따라 제조된 폴리이미드-분말 복합 분리막과, 베어(Bare) 폴리에틸렌막의 전해질 흡수도를 분석하였다. 전해질 용액이 담긴 페트리 접시에 1 x 12 cm² 크기로 준비된 각 분리막을 올린 후, 1시간 동안 흡수되어 올라간 정도를 분석하였다. 측정결과는 도 5에 나타난 바와 같다.
- [0149] 측정결과, 폴리이미드-분말 복합 분리막의 전해질 흡수도는 4.2 cm 이고, 베어 폴리에틸렌막은 0.9 cm 로 약 4 배로 가량 전해질 흡수도가 우수한 것을 확인하였다.

도면

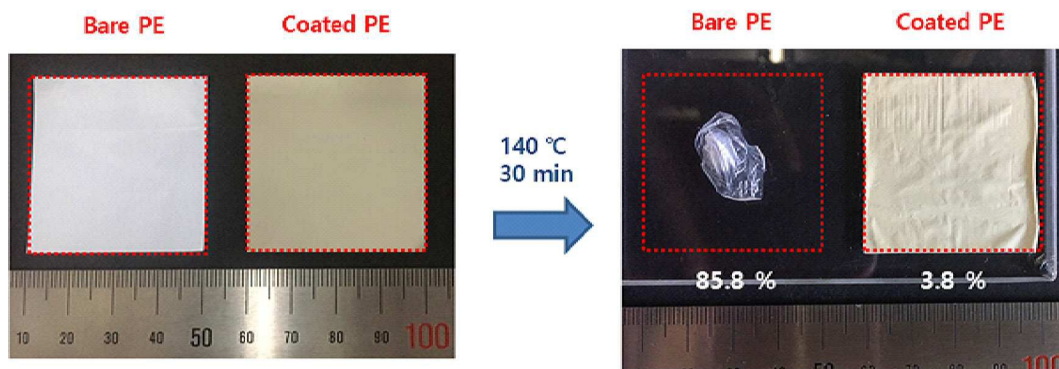
도면1



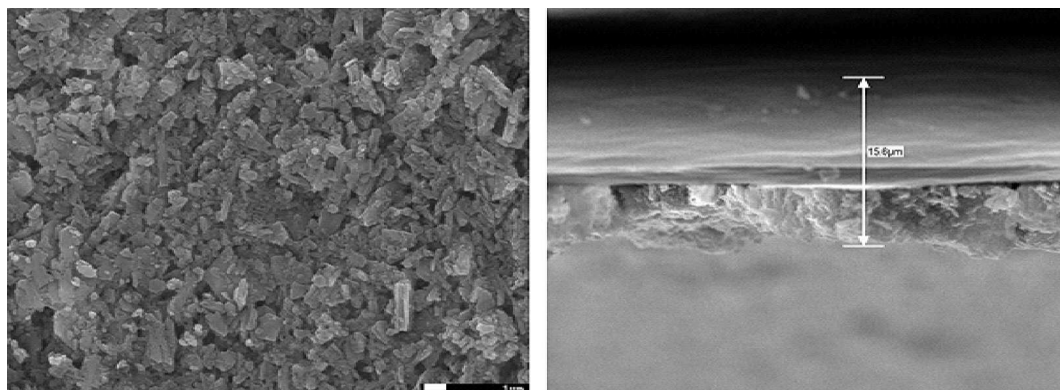
도면2



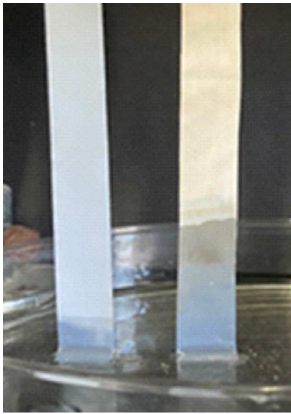
도면3



도면4



도면5



도면6

