



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0166702
(43) 공개일자 2024년11월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08F 216/14 (2006.01) C08F 216/06 (2006.01)
C08F 8/00 (2006.01) C08F 8/20 (2006.01)
C08L 29/10 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/0565 (2010.01) H01M 50/414 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
C08F 216/1458 (2013.01)
C08F 216/06 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0064262
(22) 출원일자 2023년05월18일
심사청구일자 2023년05월18일
- (71) 출원인
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
- (72) 발명자
정서현
대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원
송현곤
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인태평양

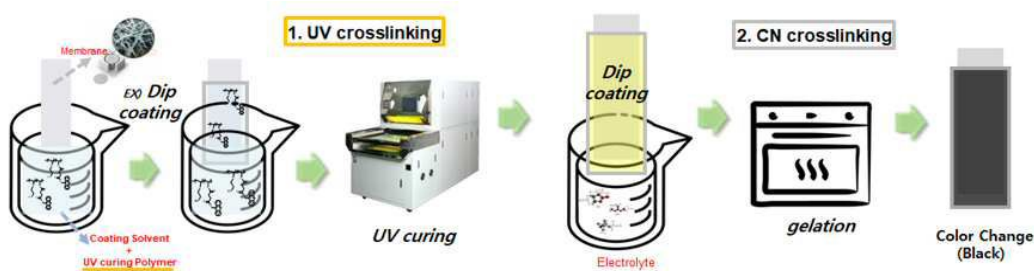
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 방향환 함유 공중합체 및 이를 포함하는 조성물

(57) 요약

본 발명은 상기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 방향환 함유 공중합체 이를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C08F 8/00 (2013.01)
C08F 8/20 (2013.01)
C08L 29/10 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0565 (2013.01)
H01M 50/403 (2023.08)
H01M 50/414 (2023.08)
C08L 2205/025 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

김예진

대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원

김민음

대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원

전승주

대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원

정지홍

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	0000234120
과제번호	KS2341-20
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국화학연구원
연구사업명	기본사업
연구과제명	지능형 인지감응 소재 및 응용기술 개발
기 여 율	70/100
과제수행기관명	한국화학연구원
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711159561
과제번호	2021M3D1A2047042
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	리튬이온 이차전지용 비발화 전해질 시스템 개발
기 여 율	30/100
과제수행기관명	주식회사 천보
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

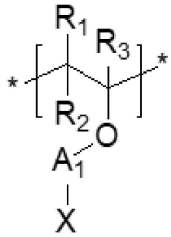
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 방향족 함유 공중합체.

[화학식 1]

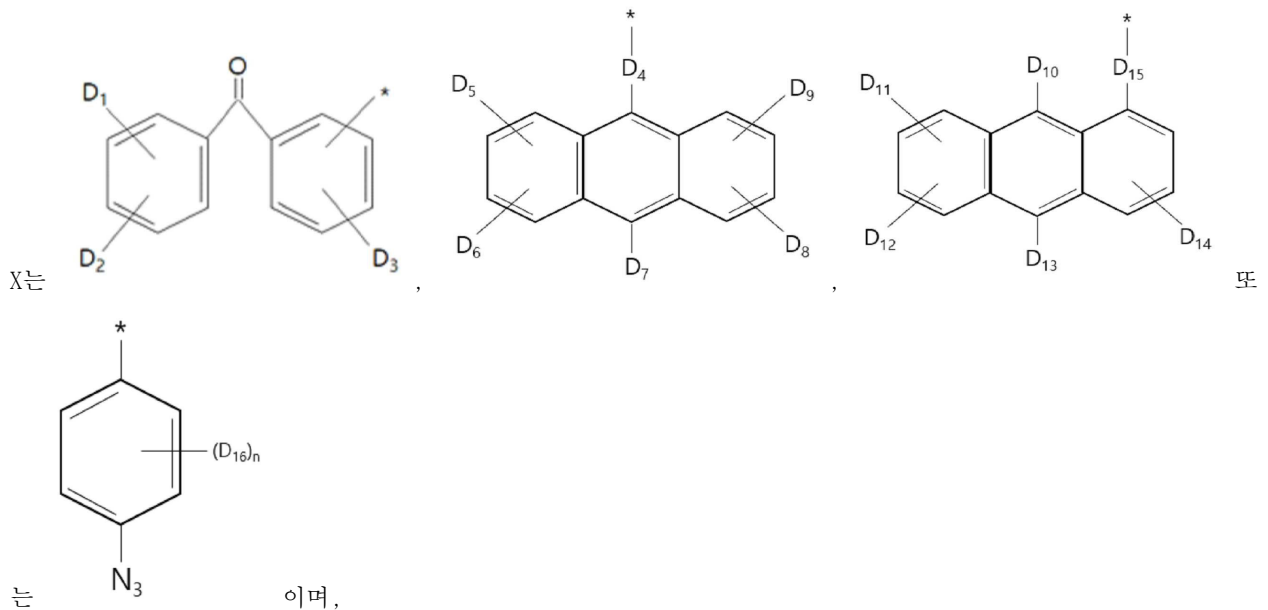


상기 화학식 1에서,

A₁은 *-C(=O)-*, *-C(=O)O-*, *-C(=O)-Q₁-C(=O)O-*, *-O-* 또는 *-S(=O)₂-*이고,

R₁, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며,

Q₁은 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고,

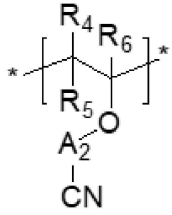


D₁ 내지 D₃, D₅ 내지 D₁₄ 및 D₁₆은 각각 독립적으로 수소, 불소, C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 중에서 선택되는 어느 하나이고,

D₄ 및 D₁₅는 단결합 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₆의 알킬렌이며,

n은 1 내지 4이다.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

R₄, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며,

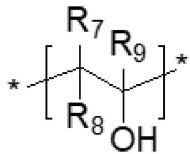
A₂는 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 방향환 함유 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 더 포함하는 것인, 방향환 함유 공중합체.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R₇, R₈ 및 R₉는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 R₁, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₃의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고,

Q₁은 C₁-C₃의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며,

D₁ 내지 D₃, D₅ 내지 D₁₄ 및 D₁₆은 각각 독립적으로 수소, 불소, C₁-C₃의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 중에서 선택되는 어느 하나이고,

D₄ 및 D₁₅는 단결합 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₃의 알킬렌이며,

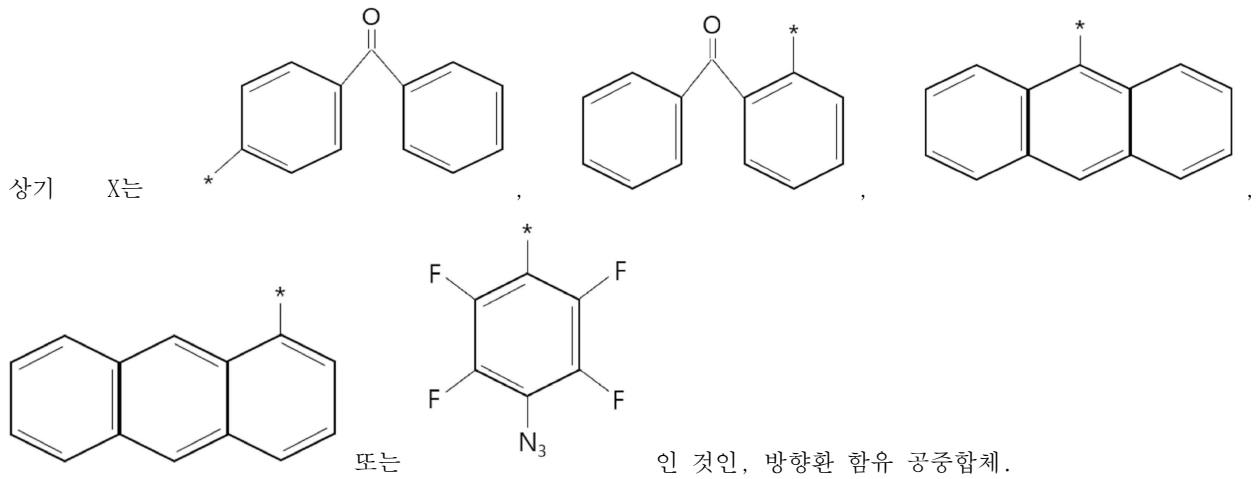
n은 4이고,

R₄, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₃의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며,

A₂는 C₁-C₃의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌인 것인, 방향환 함유 공중합체.

청구항 4

청구항 1에 있어서,



청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 방향환 함유 공중합체는 상기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 1:2 내지 1:20의 몰비로 포함하는 것인, 방향환 함유 공중합체.

청구항 6

청구항 1 내지 청구항 5 중 어느 한 항의 방향환 함유 공중합체; 및

불소 함유 공중합체;

를 포함하는 조성물.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

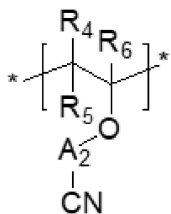
상기 방향환 함유 공중합체 및 불소 함유 공중합체는 1:5 내지 1:20의 중량비로 포함되는 것인, 조성물.

청구항 8

청구항 6에 있어서,

상기 불소 함유 공중합체는 하기 화학식 2 및 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 것인, 조성물.

[화학식 2]

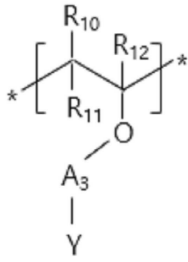


상기 화학식 2에서,

R_4 , R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고,

A_2 는 C_1 - C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이다.

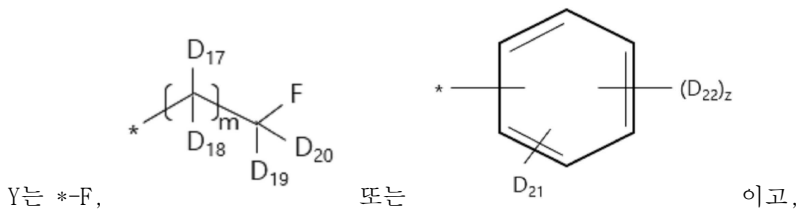
[화학식 4]



상기 화학식 4에서,

A₃는 *-C(=O)-*, *-C(=O)O-*, *-O-* 또는 *-S(=O)₂-*이고,

R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆ 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며,



Y는 *-F,

또는

이고,

D₁₇, D₁₈, D₁₉ 및 D₂₀은 각각 독립적으로 수소, 불소, C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 및 불소화 C₁-C₆ 직쇄 또는 분지쇄 알킬에서 선택되는 하나이며,

D₂₁은 불소, 불소화 C₁-C₁₂의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 및 불소화 C₁-C₁₂의 직쇄 또는 분지쇄 알콕시에서 선택되는 하나이고,

D₂₂는 수소, 불소, 불소화 C₁-C₁₂의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 및 불소화 C₁-C₁₂ 직쇄 또는 분지쇄 알콕시에서 선택되는 하나이며,

m은 0 내지 20의 정수이고,

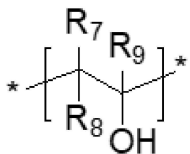
z는 1 내지 5의 정수이다.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 불소 함유 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 더 포함하는 것인, 조성물.

[화학식 3]



상기 화학식 3에서,

R₇, R₈ 및 R₉는 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

청구항 10

청구항 8에 있어서,

상기 불소함유 공중합체는 상기 화학식 2 및 화학식 4로 표시되는 반복단위를 1:0.1 내지 1:1의 몰비로 포함하

는 것인. 조성물.

청구항 11

청구항 6 내지 청구항 10 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는, 분리막.

청구항 12

청구항 6 내지 청구항 10 중 어느 한 항의 조성물을 다공성 기재에 도포하고 가교하는 단계;
를 포함하는 분리막의 제조방법.

청구항 13

청구항 12에 있어서,
상기 가교는 자외선 경화를 통해 수행되는 것인, 분리막의 제조방법.

청구항 14

청구항 12에 있어서,
상기 다공성 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 유리 섬유, 테프론 및 폴리테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인, 분리막의 제조방법.

청구항 15

청구항 6 내지 청구항 10 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는, 겔 전해질.

청구항 16

양극;
음극; 및
청구항 6 내지 청구항 10 중 어느 한 항의 조성물을 포함하는 분리막 또는 겔 전해질;
을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 난연성의 방향환 함유 공중합체 및 이를 포함하는 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료의 고갈과 환경문제로 인해 신재생에너지 개발과 에너지의 효율적 이용이 요구되면서 높은 에너지밀도를 갖는 리튬이차전지에 대한 많은 연구 및 개발이 이루어져 왔다. 리튬이차전지는 과거 소형 전자기기에 주로 사용된 것으로부터 출발하여 근래에는 점차 중대형화되어 스마트 그리드와 같은 에너지 저장장치에 사용되고 있고, 특히 최근에는 종래 화석연료 기반의 자동차를 대체할 전기 자동차의 에너지원으로서 널리 사용되고 있다.

[0003] 2015년 유엔기후변화회의에서 채택된 '파리 협정' 이후, 전 세계에서 탄소중립 정책에 따라 에너지저장장치(energy storage system, ESS)의 설치 및 전기 자동차의 사용이 크게 증가하였는데, 리튬이차전지와 관련된 화재사고는 관련 업계에 큰 타격을 주고 있다. 이에 따라, 전력저장 및 전기 자동차용 리튬이차전지의 개발에 있어서 안전문제가 더욱 중요해지고 있다.

[0004] 리튬이차전지의 온도는 발생한 열과 방출된 열의 균형으로 정해지는데, 열의 발생은 지수함수적으로 증가하는 반면, 열의 방출은 선형적으로 증가하기 때문에 열제어가 불가능한 경우 열폭주(thermal runaway)가 발생할 수

있다. 이는 양극과 음극 사이의 분리막 붕괴로부터 시작되며, 배터리 셀의 자기 발열로 인한 급격한 온도 상승이 일어날 수 있다.

[0005] 이러한 리튬이차전지의 열폭주는 연쇄적으로 발생하는 것이 일반적이며, 이에 따라 열폭주로 인한 화재를 진압하는 데에 굉장히 많은 인력과 비용이 소요되고, 막대한 재산 피해 등이 뒤따를 수밖에 없는 것이 현실이다.

[0006] 이에 전 세계의 많은 연구진들이 리튬이온전지의 화재 원인이 되는 열폭주현상을 해결하기 위해 다양한 연구를 수행하여 왔으나, 리튬이차전지의 고출력 특성을 유지하면서 전기화학적 안정성을 동시에 향상시키기는 기술 개발은 아직까지 미비한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상술한 문제를 해결하기 위한 것으로서, 난연성이 향상된 방향환 함유 공중합체를 함유하는 고분자를 제조하고, 이를 포함하는 조성물을 제공하고자 한다.

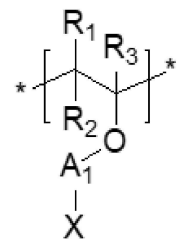
[0008] 또한, 상기 조성물을 분리막에 도포함으로써 열폭주의 원인인 가연성 라디칼을 불활성화시켜 열폭주 연쇄 반응 억제에 효과적인 분리막을 제공하고자 한다.

[0009] 또한, 상기 난연성이 향상된 분리막 또는 겔 전해질을 포함하는 리튬이차전지를 제조하여 열화에 따른 성능 하락 문제를 해결하고, 우수한 안정성 및 성능을 가진 리튬이차전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 방향환 함유 공중합체를 제공한다.

[0011] [화학식 1]



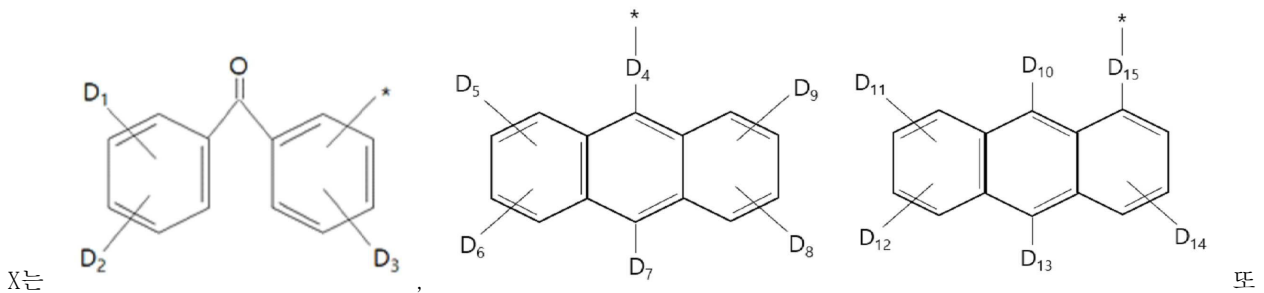
[0012]

[0013] 상기 화학식 1에서,

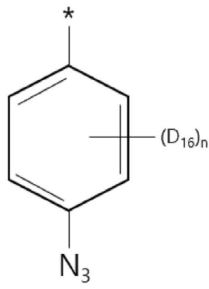
[0014] A₁은 *-C(=O)-*, *-C(=O)O-*, *-C(=O)-Q₁-C(=O)O-*, *-O-* 또는 *-S(=O)₂-*이고,

[0015] R₁, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며,

[0016] Q₁은 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고,



[0017]



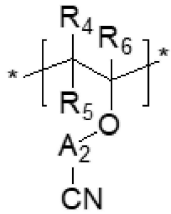
는 N_3 이며,

[0018] D_1 내지 D_3 , D_5 내지 D_{14} 및 D_{16} 은 각각 독립적으로 수소, 불소, C_1 - C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 중에서 선택되는 어느 하나이고,

[0019] D_4 및 D_{15} 는 단결합 또는 치환 또는 비치환된 C_1 - C_6 의 알킬렌이며,

[0020] n 은 1 내지 4이다.

[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] 상기 화학식 2에서,

[0024] R_4 , R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로 수소 또는 C_1 - C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며,

[0025] A_2 는 C_1 - C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이다.

[0026] 또한, 본 발명의 다른 일 실시 형태에 따르면, 상기 방향환 함유 공중합체; 및 불소 함유 공중합체;를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0027] 본 발명의 또 다른 일 실시 형태에 따르면, 양극; 음극; 및 상기 조성물을 포함하는 분리막 또는 겔 전해질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 방향환 함유 공중합체를 포함하는 고분자는 열폭주 연쇄 반응을 억제할 수 있을 정도의 우수한 난연성을 가지고, 이에 따라 상기 방향환 함유 공중합체를 포함하는 분리막 또는 겔 전해질이 적용된 리튬이차전지의 열화에 따른 화재 및 폭발 문제를 예방할 수 있을 뿐만 아니라, 충방전이 반복되더라도 성능저하를 최소화하여 우수한 성능을 유지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 분리막의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도시이다.

도 2a는 실시예 1에 따른 방향환 함유 공중합체에 대한 NMR 측정 결과이다.

도 2b는 실시예 2에 따른 방향환 함유 공중합체에 대한 NMR 측정 결과이다.

도 3a 및 도 3b는 실시예 6 및 비교예 1에 따른 분리막의 난연성 평가 결과를 나타낸 도시이다.

도 3c 및 도 3d는 실시예 7 및 비교예 1에 따른 분리막의 난연성 평가 결과를 나타낸 도시이다.

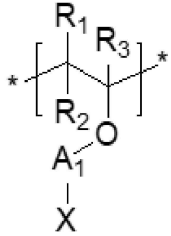
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 본 발명의 방향환 함유 공중합체, 이를 포함하는 조성물과 이를 이용한 분리막 또는 겔 전해질 및 이를 포함하는 이차전지에 대해 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도

록 상세히 설명한다.

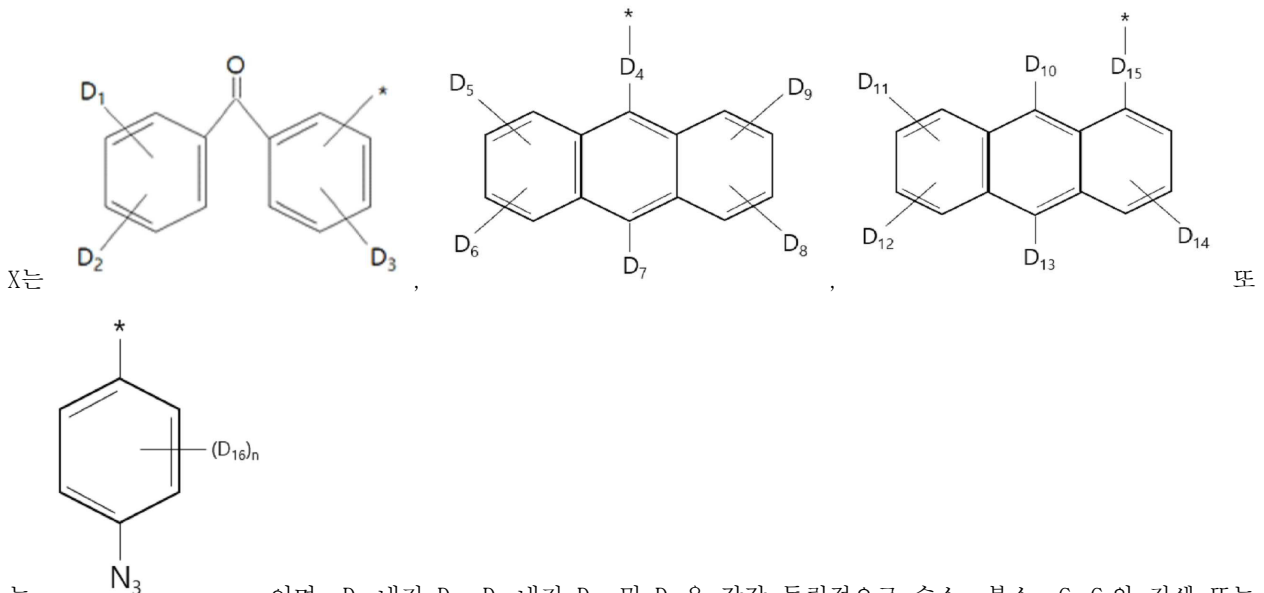
[0032] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 하기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는 방향환 함유 공중합체를 제공한다.

[0033] [화학식 1]



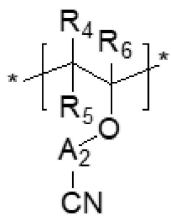
[0034]

[0035] 상기 화학식 1에서, A₁은 *-C(=O)-*, *-C(=O)O-*, *-C(=O)-Q₁-C(=O)O-*, *-O-* 또는 *-S(=O)₂-*이고, R₁, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며, Q₁은 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고,



는 N_3 이며, D₁ 내지 D₃, D₅ 내지 D₁₄ 및 D₁₆은 각각 독립적으로 수소, 불소, C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 중에서 선택되는 어느 하나이고, D₄ 및 D₁₅는 단결합 또는 치환 또는 비치환된 C₁-C₆의 알킬렌이며, n은 1 내지 4이다.

[0036] [화학식 2]

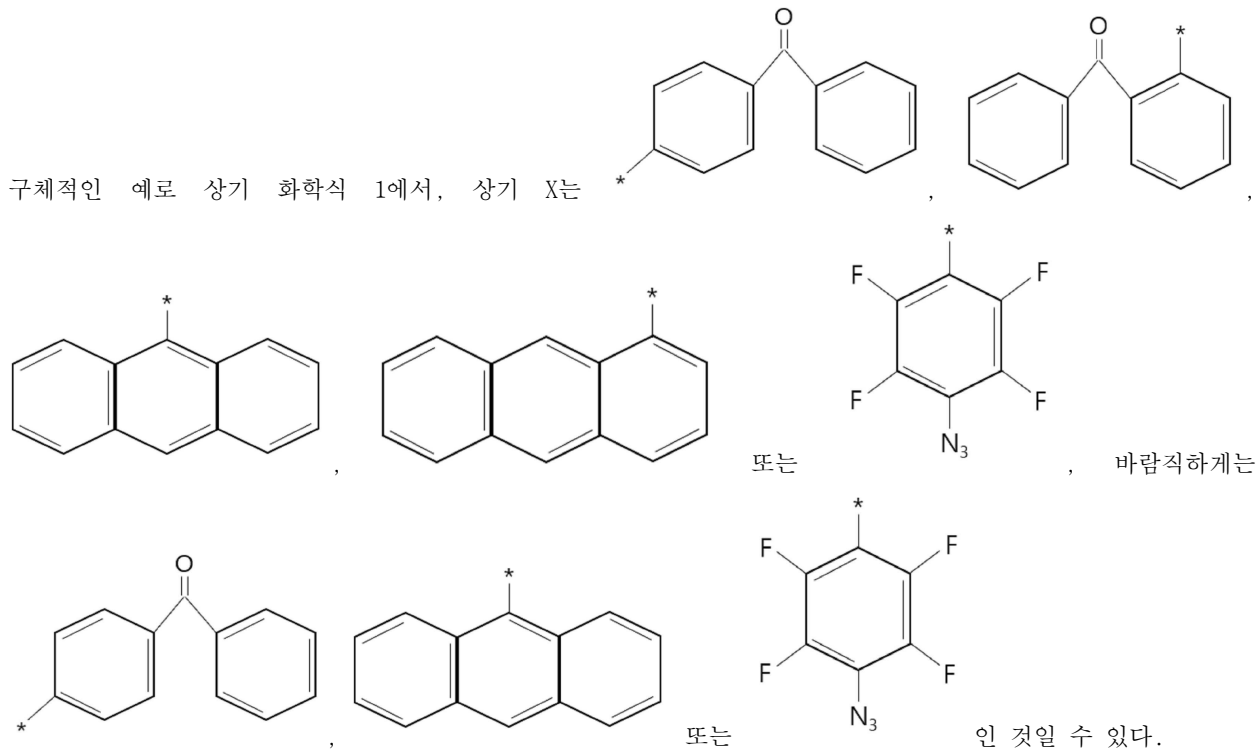


[0037]

[0038] 상기 화학식 2에서, R₄, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며, A₂는 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이다.

[0039] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 상기 화학식 1에서, 상기 R₁, R₂ 및 R₃은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₃의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, Q₁은 C₁-C₃의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며, D₁ 내지 D₃, D₅ 내지 D₁₄ 및 D₁₆은 각각 독립적으로 수소, 불소, C₁-C₃의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 중에서 선택되는 어느 하나이고, D₄ 및 D₁₅는 단결합 또는

치환 또는 비치환된 C_1-C_3 의 알킬렌이며, n 은 4인 것일 수 있다.



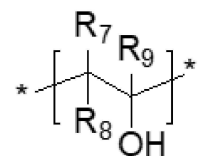
[0041] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 상기 화학식 2에서, 상기 R_4 , R_5 및 R_6 은 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_3 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, A_2 는 C_1-C_3 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌인 것일 수 있다.

[0042] 상기 방향환 함유 공중합체는 상기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위를 1:2 내지 1:20의 몰비, 바람직하게는 1:3 내지 1:10의 몰비, 더 바람직하게는 1:3 내지 1:6의 몰비로 포함하는 것일 수 있다. 방향환 함유 공중합체에 포함되는 상기 화학식 1 및 화학식 2로 표시되는 반복단위의 몰비가 상기 수치범위를 만족하는 경우 상기 방향환 함유 공중합체는 우수한 난연성을 가질 수 있고, 빠른 시간 내에 가교가 이루어질 수 있다.

[0043] 상기 방향환 함유 공중합체는 상기 화학식 2로 표시되는 반복단위를 포함하는데, 상기 반복단위에 포함된 시아노기에 의해 이차전지 내부에서 바로 가교될 수 있는 바, 작업성이 향상될 수 있다.

[0044] 한편, 상기 방향환 함유 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0045] [화학식 3]



[0046] 상기 화학식 3에서,

[0047] R_7 , R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

[0048] 상기 방향환 함유 공중합체에 포함되는 총 반복단위에 대해서, 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위가 0 내지 30 mol%, 바람직하게는 0 내지 20 mol%, 더 바람직하게는 0 내지 15 mol%로 포함되는 것일 수 있다. 방향환 함유 공중합체가 상기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 상기 수치범위 내의 함량으로 포함하는 경우 상기 방향환 함유 공중합체의 유기용매에 대한 용해성이 우수해질 수 있으며, 방향환 함유 공중합체의 가교 결합 속도를 증가시킬 수 있다.

[0049] 상기 방향환 함유 공중합체의 시아노기가 다른 방향환 함유 공중합체의 시아노기와 결합하여 가교가 일어날 수 있는데, 이러한 가교 결합은 높은 온도에서 분해된 리튬염과 히드록시기가 반응하여 강한 루이스산을 형성하여

이루어지기 때문에, 상기 히드록시기가 시아노기의 가교 결합을 위한 개시제로 작용할 수 있다.

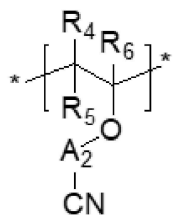
[0051] 즉, 히드록시기를 다량 함유하는 화학식 3의 반복단위가 상기 수치범위만큼 방향환 함유 공중합체에 포함됨으로써 리튬염 유래의 강한 루이스산을 다량 생성할 수 있는 바, 가교 속도를 증가시킬 수 있다.

[0053] 본 발명의 다른 일 실시 형태에 따르면, 상기 방향환 함유 공중합체; 및

[0054] 불소 함유 공중합체;를 포함하는 조성물을 제공한다.

[0055] 상기 불소 함유 공중합체는 하기 화학식 2 및 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 것일 수 있다.

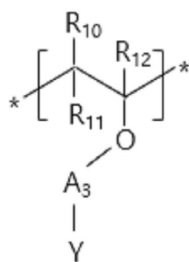
[0056] [화학식 2]



[0057]

[0058] 상기 화학식 2에서, R₄, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며, A₂는 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌이다.

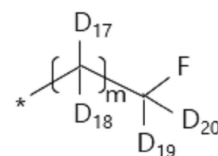
[0059] [화학식 4]



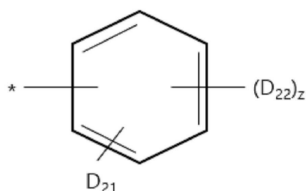
[0060]

[0061] 상기 화학식 4에서, A₃는 *-C(=O)-*, *-C(=O)O-*, *-O-* 또는 *-S(=O)₂-*이고, R₁₀, R₁₁ 및 R₁₂은 각각 독립적으

로 수소 또는 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이며, Y는 *-F,



또는

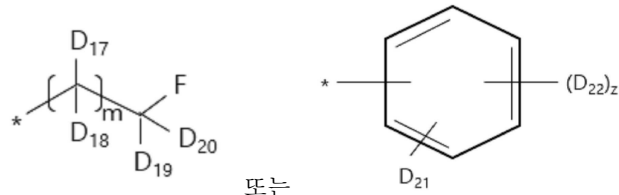


이고, D₁₇, D₁₈, D₁₉ 및 D₂₀은 각각 독립적으로 수소, 불소, C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 및 불소화 C₁-C₆의 직쇄 또는 분지쇄 알킬에서 선택되는 하나이며, D₂₁은 불소, 불소화 C₁-C₁₂의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 및 불소화 C₁-C₁₂의 직쇄 또는 분지쇄 알콕시에서 선택되는 하나이고, D₂₂는 수소, 불소, 불소화 C₁-C₁₂의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 및 불소화 C₁-C₁₂의 직쇄 또는 분지쇄 알콕시에서 선택되는 하나이며, m은 0 내지 20의 정수이고, z는 1 내지 5의 정수이다.

[0062] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 상기 화학식 2에서 상기 R₄, R₅ 및 R₆은 각각 독립적으로 수소 또는 C₁-C₃의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이고, A₂는 C₁-C₃의 직쇄 또는 분지쇄 알킬렌인 것일 수 있다.

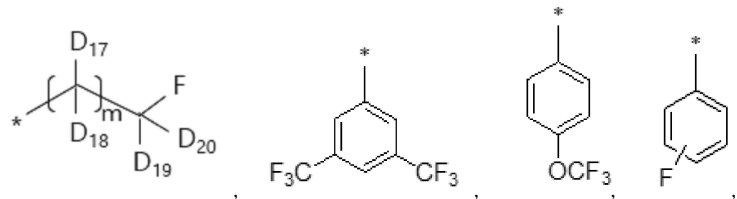
[0063] 여기서, '불소화'는 적어도 하나의 수소가 불소로 치환되는 것을 의미할 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 상기 화학식 4에서, R_{10} , R_{11} 및 R_{12} 은 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_3 의 직



쇄 또는 분지쇄 알킬이고, Y 는 D_{17} , D_{18} , D_{19} 및 D_{20} 은 각각 독립적으로 수소, 불소, C_1-C_3 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 및 불소화 C_1-C_3 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬에서 선택되는 하나이고, D_{21} 은 불소, 불소화 C_1-C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 및 불소화 C_1-C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알콕시에서 선택되는 하나이며, D_{22} 는 수소, 불소, 불소화 C_1-C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬 및 불소화 C_1-C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알콕시에서 선택되는 하나이고, m 은 0 내지 10의 정수이고, z 는 1 내지 3의 정수인 것일 수 있다.

[0065] 구체적인 예로 상기 화학식 4에서, Y 는



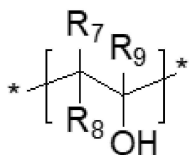
으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상이고, D_{17} , D_{18} , D_{19} 및 D_{20} 은 각각 독립적으로 수소, 불소, 메틸, $^-\text{CHF}_2$, $^-\text{CH}_2\text{F}$ 또는 $^-\text{CF}_3$ 인 것일 수 있다.

[0066] 상기 불소함유 공중합체는 연소가 일어날 수 있는 조건에서 이를 포함하는 고분자에 형성된 홀전자의 반응성을 억제하게 되는 결과, 상기 불소함유 공중합체를 포함하는 조성물의 연쇄 반응을 중단시켜 연소가 일어나는 것을 방지하는 역할을 할 수 있다.

[0067] 상기 불소함유 공중합체는 상기 화학식 2 및 화학식 4로 표시되는 반복단위를 1:0.1 내지 1:1, 바람직하게는 1:0.125 내지 1:0.5, 더 바람직하게는 1:0.143 내지 1:0.33의 몰비로 포함하는 것일 수 있다. 불소함유 공중합체에 포함되는 상기 화학식 2 및 화학식 4로 표시되는 반복단위의 몰비가 상기 수치범위를 만족하는 경우 이로부터 제조된 분리막 또는 겔 전해질이 우수한 난연성을 가질 수 있고, 이에 따라 상기 분리막 또는 겔 전해질을 포함하는 이차전지는 안전성 및 수명 특성이 향상될 수 있으며, 상기 불소함유 공중합체에 포함된 시아노기에 의해 이차전지 내부에서 바로 가교될 수 있는 바, 작업성이 향상될 수 있다.

[0068] 한편, 상기 방향환 함유 공중합체는 하기 화학식 3으로 표시되는 반복단위를 더 포함하는 것일 수 있다.

[0069] [화학식 3]



[0070]

[0071] 상기 화학식 3에서, R_7 , R_8 및 R_9 는 각각 독립적으로 수소 또는 C_1-C_6 의 직쇄 또는 분지쇄 알킬이다.

[0072] 상기 조성물은 상기 방향환 함유 공중합체 및 불소 함유 공중합체를 1:5 내지 1:20, 바람직하게는 1:6 내지 1:12, 더 바람직하게는 1:8 내지 1:10의 중량비로 포함하는 것일 수 있다. 상기 조성물에 포함되는 방향환 함유 공중합체 및 불소 함유 공중합체의 중량비가 상기 수치범위를 만족하는 경우 가교도가 향상되는 바, 이로부터

제조되는 분리막의 통기도 및 함침성이 향상될 수 있을 뿐만 아니라, 난연성이 향상될 수 있다.

- [0074] 본 발명의 또다른 일 실시 형태에 따르면, 상기 조성물을 포함하는 분리막을 제공한다. 상기 분리막은 난연성이 향상된 상기 조성물을 포함함으로써 열폭주의 원인인 가연성 라디칼을 불활성화시켜 열폭주 연쇄 반응 억제에 효과적일 수 있다.
- [0076] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 방향환 함유 공중합체 및 불소함유 공중합체를 포함하는 상기 조성물을 다공성 기재에 도포하고 가교하는 단계;를 포함하는 분리막의 제조방법을 제공한다.
- [0077] 상기 조성물은 상기 방향환 함유 공중합체 및 불소함유 공중합체를 1:5 내지 1:20, 바람직하게는 1:6 내지 1:12, 더 바람직하게는 1:8 내지 1:10의 중량비로 포함하는 것일 수 있다. 상기 조성물에 포함되는 방향환 함유 공중합체 및 불소 함유 공중합체의 중량비가 상기 수치범위를 만족하는 경우 상기 조성물이 우수한 가교 반응성을 가져 제조된 분리막의 통기도 및 함침성이 향상될 수 있을 뿐만 아니라 난연성이 향상될 수 있다.
- [0078] 상기 분리막 코팅 조성물은 다공성 기재의 양면에 도포되는 것일 수 있다.
- [0079] 상기 가교는 자외선 경화를 통해 수행되는 것일 수 있다. 예를 들어, 320 내지 400nm의 자외선 조사를 통해 상기 방향환 함유 공중합체가 반응성이 높은 중간체를 형성하고, 이와 같이 형성된 중간체가 이웃하고 있는 또다른 방향환 함유 공중합체 유래의 중간체와 반응하여 가교되는 것일 수 있다. 또는, 자외선 조사에 의해 상기 방향환 함유 공중합체의 고분자 주쇄에 라디칼이 형성되어 상기 고분자 주쇄 간에 가교가 일어날 수도 있으며, 상기 방향환 함유 공중합체 유래의 중간체가 방향환 함유 공중합체의 고분자 주쇄와 커플링 반응이 일어날 수도 있다.
- [0080] 상기 다공성 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리카보네이트, 폴리에테르에테르케톤, 폴리아릴에테르케톤, 폴리에테르이미드, 폴리아미드이미드, 폴리벤즈이미다졸, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 사이클릭 올레핀 코폴리머, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌나프탈레이트, 유리 섬유, 테프론 및 폴리테트라플루오로에틸렌으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0082] 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 양극; 음극; 및 상기 조성물;을 포함하는 분리막 또는 겔 전해질을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [0083] 상기 양극에 포함되는 양극 활물질은 니켈, 코발트, 망간, 주석, 실리콘 및 알루미늄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상, 바람직하게는 각 금속의 장점과 단점을 극복할 수 있다는 측면에서 리튬, 니켈, 망간 및 코발트의 합금을 포함하는 것일 수 있다.
- [0084] 상기 음극에 포함되는 음극 활물질은 흑연, 실리콘, 게르마늄, 주석 및 안티몬으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상, 바람직하게는 흑연을 포함하는 것일 수 있다.
- [0085] 상기 조성물은 방향환 함유 공중합체 및 불소 함유 공중합체를 포함하는 것으로, 앞서 설명한 바와 동일한 내용이 적용될 수 있다.
- [0086] 상기 조성물은 리튬이차전지의 분리막에 적용될 수 있는데, 상기 조성물이 적용된 분리막은 앞서 설명한 바와 동일한 내용이 적용될 수 있다. 상기 리튬이차전지는 난연성이 향상된 분리막을 포함함으로써 열폭주를 억제하면서 우수한 성능 및 수명 특성을 가지는 리튬이차전지를 구현할 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 조성물은 겔 전해질에 포함되는 것일 수 있다. 이 경우, 겔 전해질은 상기 조성물 외에 리튬염 및 유기용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0089] 상기 조성물에 포함되는 방향환 함유 공중합체는 리튬이차전지 내부에서 발생하는 산소를 트랩(trap)하는 역할을 할 수 있다. 또한, 상기 조성물에 포함되는 불소함유 공중합체는 불소함량이 높아 우수한 내열성 및 난연성을 가진 겔 전해질을 구현할 수 있고, 이에 따라 상기 겔 전해질을 포함하여 제조된 리튬이차전지는 우수한 수

명 특성 및 안전성을 가질 수 있다.

- [0090] 상기 겔 전해질 100 중량부를 기준으로 상기 조성물이 0.1 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량부, 더 바람직하게는 1 내지 5 중량부로 포함되는 것일 수 있다. 상기 겔 전해질이 상기 수치범위의 조성물을 포함함에 따라 우수한 가교 반응성 및 난연성을 가질 수 있을 뿐만 아니라, 리튬염을 포함한 액체 전해질이 다량으로 함유되어 뛰어난 리튬 이동을 가지게 되는 결과 전기전도도가 향상될 수 있으며, 이에 따라 상기 겔 전해질을 포함하여 제조된 리튬이차전지는 우수한 출력, 충전 및 수명 특성을 나타낼 수 있다.
- [0091] 상기 겔 전해질은 리튬염 및 유기용매의 존재 하에서 상기 조성물이 가교되는 것일 수 있으며, 특히 이차전지 내에서 가교가 가능할 수 있다.
- [0092] 상기 리튬염은 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiFSI , LiTFSI , LiSO_3CF_3 , LiBOB , LiFOB , LiDFOB , LiDFBP , LiTFOP , LiPO_2F_2 , LiCl , LiBr , LiI , $\text{LiB}(\text{OC}(\text{CH}_3)_2)_3$, LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, LiSCN 및 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상, 바람직하게는 LiPF_6 , LiFSI 및 LiDFOB 로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상인 것일 수 있다.
- [0093] 상기 리튬염은 유기용매에 용해되어 농도가 0.5 내지 3 M, 바람직하게는 0.8 내지 1.5 M일 수 있으며, 더 바람직하게는 0.8 내지 1.2 M일 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 수치범위를 만족하는 경우, 겔 전해질에 포함된 불소함유 공중합체의 가교 반응성이 더욱 우수할 수 있고, 이에 따라 상기 겔 전해질을 포함하는 이차전지는 우수한 충방전 용량을 구현할 수 있다.
- [0094] 상기 유기용매는 카보네이트기를 포함한 화합물이면, 이에 제한 없이 사용할 수 있으나, 환형 카보네이트계 화합물 및 선형 카보네이트계 화합물을 혼합하여 사용함으로써 우수한 이차전지 성능을 구현할 수 있다.
- [0095] 구체적으로, 상기 유기 용매는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC), 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC) 및 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상, 바람직하게는 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC) 및 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0096] 상기 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC)는 환형 카보네이트계 화합물로서, 이를 포함하는 겔 전해질 조성물은 점도를 조절할 수 있고 리튬염을 해리할 수 있으며, 우수한 유전율을 가지는 바, 상기 겔 전해질 조성물을 포함하는 이차전지의 충방전 용량이 향상될 수 있다.
- [0097] 상기 유기용매는 에틸렌 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트가 부피비 1:1 내지 1:10, 바람직하게는 1:1 내지 1:5, 더 바람직하게는 1:2 내지 1:3인 것일 수 있다. 상기 유기용매에 포함되는 에틸렌 카보네이트 및 에틸메틸 카보네이트가 상기 부피비 범위로 혼합되는 경우, 우수한 유전율, 리튬염 해리 특성 및 저온 특성을 동시에 가질 수 있다.
- [0098] 상기 겔 전해질은 20 내지 80℃, 바람직하게는 30 내지 80℃, 더 바람직하게는 40 내지 70℃에서 가교되는 것일 수 있다. 상기 겔 전해질의 가교 온도가 상기 수치범위를 만족함으로써 가교 반응 속도가 빨라질 뿐만 아니라, 우수한 기계적 물성을 가지는 겔 고분자 전해질을 제조할 수 있다.
- [0099] 상기 리튬이차전지는 양극 및 음극 사이에 내열성 및 난연성이 우수한 겔 전해질을 포함함으로써, 양극과 음극 사이가 단락되는 현상을 방지할 수 있게 되는 결과, 우수한 안정성을 가질 수 있다. 또한, 상기 겔 전해질은 음극 표면에서 겔화되어 형성된 것일 수 있다. 이에 따라, 음극에서 안정적인 고체 전해질 계면(SEI)층을 형성할 수 있게 되는 결과, 전해질의 분해를 방지하고 리튬 이온의 원활한 이동을 촉진함으로써 리튬이차전지의 성능 및 수명이 향상될 수 있다.
- [0101] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 실시예로 한정되는 것은 아니다.

[0103] <실시예 1> 방향환 함유 공중합체의 제조 1

[0104] 50mL의 둥근바닥 플라스크에 DMF(N,N-Dimethylmethanamide) 15mL 및 Poly[Vinylalcohol-co-3-(vinylloxy)propanenitrile](중량평균분자량: 1.1058×10^5 g/mol, 비닐알코올 반복단위: 24.2 mol%) 1g(0.0055mol)을 첨가하고 교반하였다.

[0105] 그 후, 상기 교반된 혼합물에 DCC(N,N'-dicyclohexylcarbodiimide) 1.7g(0.00825 mol) 및 DMAP(4-(Dimethylamino)pyridine) 1.0g(0.00825 mol)을 넣은 후, 벤조피렌함유 화합물인 4-benzoylbenzoic acid 1.87g(0.00825 mol)을 첨가하여, 상온에서 24 시간 반응시켰다.

[0106] 반응 종료 후, 침전물을 필터하고 남은 고분자 용액을 증류수에 침전시킨 후, 아세톤에 용해하여 에탄올에 재침전시켰다. 그 후, 60℃의 진공 오븐에서 건조하여 벤조피렌 함유 공중합체를 제조하였다.

[0107] <실시예 2> 방향환 함유 공중합체의 제조 2

[0108] 4-benzoylbenzoic acid 1.87g 대신 안트라센함유 화합물인 4-(anthracen-9-ylmethoxy)-4-oxobutanoic acid 2.54g(0.00825mol)을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 조건으로 안트라센 함유 공중합체를 제조하였다.

[0109] <제조예 1> 아조기 함유 방향환 메틸 에스터의 제조

[0110] 50mL의 둥근바닥 플라스크에 DMF(N,N-Dimethylmethanamide) 12mL 및 Methyl pentafluorobenzoate 0.3g(0.00132mol), sodium azide 0.11g(0.0017mol)을 넣고 질소분위기로 치환 후 80℃에서 3시간 반응시켰다.

[0111] 반응 종결 후, 증류수 및 diethyl ether를 이용하여 추출하고 유기층 분리 후 건조시켜 아조기를 가진 방향환 메틸 에스터를 제조하였다.

[0112] <제조예 2> 아조기 함유 방향환 카르복실산의 제조

[0113] 50mL의 둥근바닥 플라스크에 제조예 1에 따른 아조기 함유 방향환 메틸 에스터 2g(0.00802 mol) 및 수산화나트륨 50wt% 수용액 0.642g, 메탄올 30mL를 넣고 질소분위기로 치환 후 상온에서 16시간 반응시켰다.

[0114] 반응 종결 후, 3M HCl을 이용하여 pH를 5 내지 6으로 맞춘 후 diethyl ether를 이용하여 추출하고 유기층 분리 후 건조시켜 아조기 함유 방향환 카르복실산을 제조하였다.

[0115] <실시예 3> 방향환 함유 공중합체의 제조 3

[0116] 25mL의 둥근바닥 플라스크에 DMF(N,N-Dimethylmethanamide) 5mL 및 Poly[Vinylalcohol-co-3-(vinylloxy)propanenitrile](중량평균분자량: 1.1058×10^5 g/mol, 비닐알코올 반복단위: 24.2 mol%) 0.05g(0.000275mol)을 넣고 교반하였다.

[0117] 그 후, 상기 교반된 혼합물에 제조예 2에 따른 아조기 함유 방향환 카르복실산 0.097g(0.000413mol) 및 DCC(N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide) 0.085g(0.000413 mol), DMAP(4-(Dimethylamino)pyridine) 0.0027g(0.000022mol)을 넣고 질소분위기 치환 후 상온에서 24시간 반응시켰다.

[0118] 반응 종료 후, 침전물을 필터하고 남은 고분자 용액은 물에 침전시킨 후, 아세톤에 용해하여 에탄올에 재침전시킨 후, 60℃ 진공 오븐에서 건조하여 퍼플루오로페닐 아자이드 함유 공중합체를 제조하였다.

[0119] <실시예 4> 불소 함유 공중합체의 제조 1

[0120] 50 mL 둥근바닥 플라스크에 DMF(N,N-Dimethylmethanamide) 15mL 및 Poly[Vinylalcohol-co-3-(vinylloxy)propanenitrile](중량평균분자량: 1.1058×10^5 g/mol, 비닐알코올 반복단위: 24.2 mol%) 1g(0.0055 mol)을 첨가하고 교반하였다.

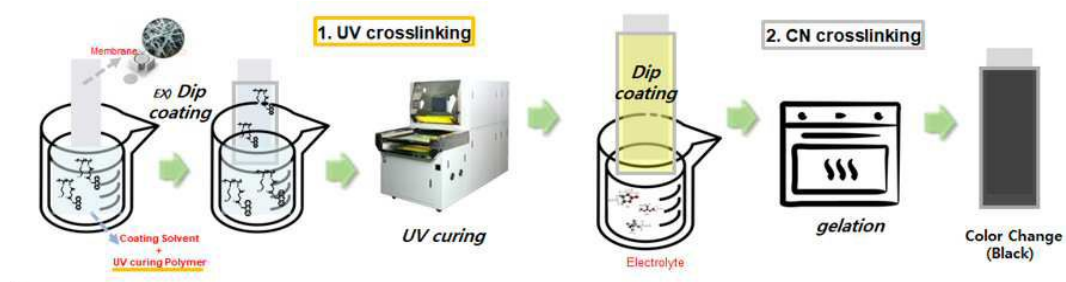
[0121] 그 후, 상기 교반된 혼합물에 pyridine 0.44g(0.0055 mol) 및 DMAP 0.034g(0.000275 mol)을 넣은 후, 불소함유 화합물인 Trifluoroacetic anhydride 1.155 g(0.0055 mol)을 첨가하여, 상온에서 24 시간 반응시켰다.

[0122] 반응 종료 후, 침전물을 필터하고 남은 고분자 용액은 에탄올에 침전시킨 후, 60℃ 진공 오븐에서 건조하여 불소함유 공중합체를 제조하였다.

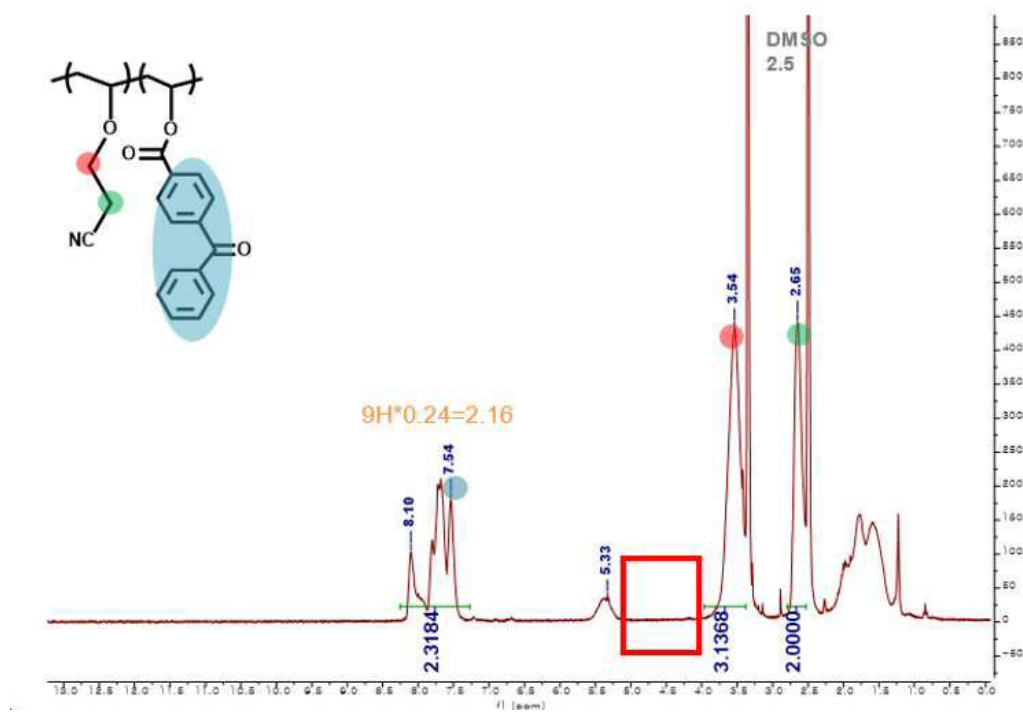
- [0123] <실시예 5> 불소 함유 공중합체의 제조 2
- [0124] 용매로서 pyridine 및 DAMP 대신 TEA(triethylamine) 2.2 mL(0.0165 mol)을 사용한 것 및 불소함유 화합물로서 Bis(pentafluorophenyl) carbonate 3.2514g(0.00825 mol)을 첨가한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 방법으로 불소함유 공중합체를 제조하였다.
- [0125] <실시예 6> 분리막의 제조 1
- [0126] 실시예 1에 따른 방향환 함유 공중합체 0.1g과 실시예 4에 따른 방향환 함유 공중합체 0.9g을 바이알에 담은 후, 메틸에틸케톤 9g을 넣어 고형분 10% 용액을 제조하였다. 제조한 용액을 이용하여 L사의 분리막에 양면 dip coating하고 오븐에서 5분이상 건조 후, 분리막의 양면에 대해 모두 자외선 노광을 진행하였다.
- [0127] <실시예 7> 분리막의 제조 2
- [0128] 실시예 1에 따른 방향환 함유 공중합체 0.15g과 실시예 5에 따른 불소 함유 공중합체 1.35g을 바이알에 담은 후, 메틸에틸케톤 8.5g을 넣어 고형분 15% 용액을 제조하였다. 이후 실시예 5와 동일한 방법으로 분리막 코팅을 진행하였다.
- [0129] <비교예 1> 분리막의 제조 3
- [0130] 방향환 함유 공중합체 또는 불소함유 공중합체를 포함하는 조성물이 코팅되지 않은 분리막으로, 13 μ m 두께의 분리막을 사용하였다.
- [0131] <실험예 1> 방향환 함유 공중합체에 대한 NMR 측정
- [0132] 실시예 1 및 2에 따라 제조된 방향환 함유 공중합체의 합성 여부를 확인하기 위해 용매로 DMSO-d₆를 사용하였고, Bruker Avance Varian III 300(300 MHz)장비를 이용하여 ¹H nuclear magnetic resonance(NMR)를 측정하였다. 그 결과를 도 2a 및 도 2b에 나타내었다.
- [0133] <실험예 2> 분리막에 대한 난연 평가
- [0134] 실시예 6, 실시예 7 및 비교예 1에 따른 분리막의 난연성을 평가하기 위해, 각 분리막을 알루미늄 접시 위에 올려둔 후, 가스토치를 이용하여 열을 가하며 시간에 따른 분리막의 변화를 관찰하여 도 3a 내지 도 3b에 나타내었다.
- [0135] 도 3a 도 3c를 참고하면, 비교예 1에 따른 분리막은 열을 가한 후 약 1초 내로 빠르게 연소되었음을 확인할 수 있다.
- [0136] 도 3b를 보면 실시예 6에 따른 분리막의 경우 열을 가한 후 약 0.5초~3초 구간에서 그을음이 발생하였고, 3초부터 분리막의 가장자리에 불꽃 및 연기가 발생하였으며, 5초 경과후에는 불꽃이 더 커지면서 까맣게 타는 것으로 확인되었다. 실시예 6에 따른 분리막은 가열에 의해 모양의 변화는 없었고 그을음 현상이 생길 뿐이었다.
- [0137] 도 3d를 참고하면, 실시예 7에 따른 분리막 역시 0.5초부터 그을음이 발생하였고 3초~5초 구간부터 타는듯한 그을음 및 연기가 발생하였으며, 6초를 경과한 이후 불꽃이 발생하고 타는 것으로 관찰되어 실시예 6에 따른 분리막의 경우와 비슷한 결과를 나타냈다.
- [0138] 즉, 열을 가해주었을 때 연소되는 비교예 1에 따른 분리막과 대비하여, 실시예 6 및 7에 따른 분리막은 그을음만 발생할 뿐 연소되지 않았는 바 더 우수한 난연 성능을 가짐을 확인할 수 있었다.

도면

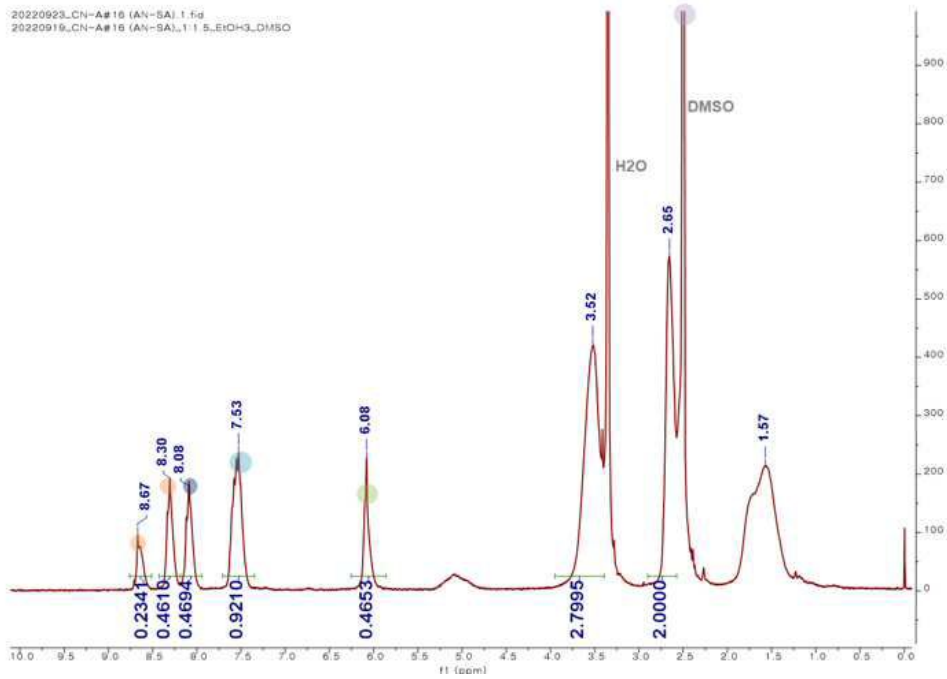
도면1



도면2a



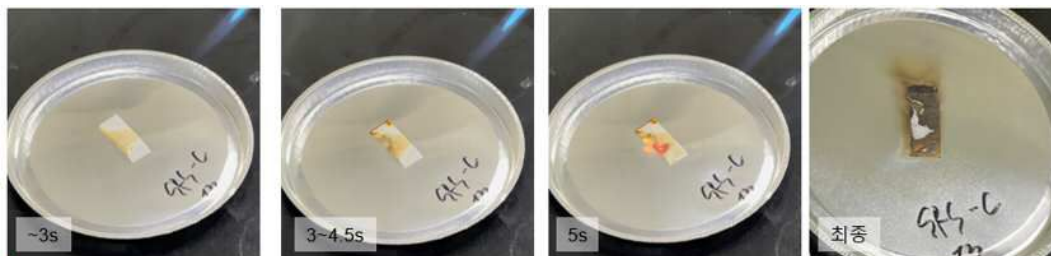
도면2b



도면3a



도면3b



도면3c



도면3d

