(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016 년 9 월 1 일 (01.09.2016)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2016/137147 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 2/14* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2016/001428

(22) 국제출원일: 2016 년 2 월 12 일 (12.02.2016)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2015-0027047 2015 년 2 월 26 일 (26.02.2015) KR

(71) 출원인: **한양대학교 산학협력단 (IUCF-HYU(INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY))** [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

(72) 발명자: **신원경 (SHIN, Wonkyung)**; 04193 서울시 마포구 백범로 37 길 12 206-204, Seoul (KR). **김동원 (KIM, Dongwon)**; 05118 서울시 광진구 광나루로 56 길 32 210-2303, Seoul (KR). **칸난아라빈다라즈 (KANNAN, Aravindaraj Govindaraj)**; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222 B103, Seoul (KR).

(74) 대리인: **박상열 (PARK, Sangyoul)**; 08506 서울시 금천구 가산디지털 2 로 98 1-315, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(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).

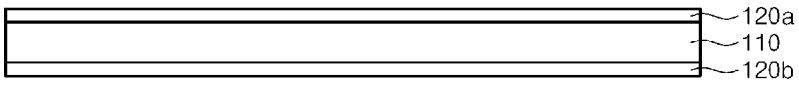
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: SEPARATOR MEMBRANE FOR SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭 : 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

[도1a]



(57) Abstract: A separator membrane for a secondary battery is provided. The separator membrane for a secondary battery comprises: a base layer; and a graphene layer formed on the base layer as a coating, wherein a part of carbon included in the graphene layer is replaced with a functional element having an unshared electron pair.

(57) 요약서: 이차 전지용 분리막이 제공된다. 상기 이차 전지용 분리막은, 베이스 막(base layer), 및 상기 베이스 막 상에 코팅된 그래핀층을 포함하되, 상기 그래핀층에 포함된 탄소의 일부는 비공유 전자쌍을 갖는 기능성 원소로 치환된 것을 포함한다.

WO 2016/137147 A1

명세서

발명의 명칭: 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

기술분야

[1] 본 발명은 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관련된 것으로, 보다 상세하게는, 탄소가 비공유 전자쌍을 갖는 기능성 원소로 치환된 그래핀을 갖는 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관련된 것이다.

배경기술

[2] 스마트폰, MP3 플레이어, 태블릿 PC와 같은 휴대용 모바일 전자 기기와 전기 자동차 등의 발전으로, 전기 에너지를 저장할 수 있는 이차전지에 대한 수요가 폭발적으로 증가하고 있다.

[3] 종래에 이차전지로 사용되었던 니켈-카드뮴 전지 또는 니켈-수소 전지에 비해, 높은 에너지 밀도와 긴 수명을 갖는 리튬 이차전지에 대한 연구개발이 진행 중이다.

[4] 리튬 이차전지에서 분리막은 음극과 양극의 직접적인 접촉을 막아 전지 내부적으로 단락되는 것을 방지하는 동시에, 충전 및 방전 과정에서 리튬이온의 이동 통로를 제공한다. 이러한 분리막은 이차전지의 안전성 및 성능에 직접적인 영향을 미치는 이차전지의 핵심 부품이다.

[5] 종래에 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌과 같은 폴리올레핀계 분리막이 이차 전지의 분리막으로 사용되었으나, 전해액에 대한 낮은 젖음성으로 인해 이차 전지의 성능이 저하되고, 열 수축에 의해 이차 전지의 안전성이 떨어지는 문제점이 발생되었다.

[6] 상술된 문제점을 해결하고, 이차 전지의 성능을 향상시키기 위해, 대한민국 특허공개공보 10-2011-0135065에 개시된 것과 같이 폴리올레핀계 미세다공막에 고내열성 고분자 수지와 무기물 입자를 동시에 포함하여 피복층이 형성된 복합 미세 다공막이 개발되고 있다. 고내열성 고분자 수지와 무기물 입자를 동시에 포함하여 피복층이 형성된 미세 다공막은 높은 열적 안전성 및 전해액에 대한 높은 젖음성을 갖지만, 이온 전도 특성이 없어 내부 저항이 증가하게 되어 이차 전지의 성능이 저하되는 문제점이 있다.

[7] 또한, 리튬 황 이차 전지의 경우, 충방전 과정에서 리튬 음극에 덴드라이트(dendrite)가 성장하여 이차 전지의 성능을 저하시키고, 충방전 과정에서 생성된 폴리설파이드(polysulfide)가 전해질에 용해되어, 음극으로 이동되는 문제가 있다.

[8] 이에 따라, 우수한 열적/기계적/화학적 안정성을 갖고, 리튬 이차 전지의 성능을 향상시킬 수 있는 이차 전지용 분리막을 개발하기 위한 연구가 필요한

실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[9] 본 발명이 해결하고자 하는 일 기술적 과제는, 고신뢰성을 갖는 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공하는 데 있다.

[10] 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 제조 공정이 간소화되고 제조 비용이 감소된 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공하는 데 있다.

[11] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 친환경적인 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공하는 데 있다.

[12] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 전극에서 덴드라이트 성장을 억제하는 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공하는 데 있다.

[13] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 기계적/열적/화학적으로 안정된 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공하는 데 있다.

[14] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 리튬 황 이차 전지에서 폴리설파이드의 용출 및 음극으로 이동을 최소화시키는 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공하는 데 있다.

[15] 본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 기계적/열적/화학적 안정성이 향상된 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 이차 전지를 제공하는 데 있다.

[16] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는 상술된 것에 제한되지 않는다.

과제 해결 수단

[17] 상기 기술적 과제들을 해결하기 위해, 본 발명은 이차 전지용 분리막을 제공한다.

[18] 일 실시 예에 따르면, 상기 이차 전지용 분리막은, 베이스 막(base film), 및 상기 베이스 막 상에 코팅된 그래핀층을 포함하되, 상기 그래핀층에 포함된 탄소의 일부는 비공유 전자쌍을 갖는 기능성 원소로 치환될 수 있다.

[19] 일 실시 예에 따르면, 상기 기능성 원소는 주변의 탄소를 양전하로 대전시킬 수 있다.

[20] 일 실시 예에 따르면, 상기 기능성 원소는, 질소, 황, 또는 붕소 중에서 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[21] 일 실시 예에 따르면, 상기 그래핀층은 친수성 공정으로 코팅될 수 있다.

[22] 상기 기술적 과제들을 해결하기 위해, 본 발명은 리튬 이차 전지를 제공한다.

[23] 일 실시 예에 따르면, 상기 리튬 이차 전지는, 상술된 실시 예들에 따른 이차 전지용 분리막, 상기 분리막 상에 배치된 양극, 상기 분리막의 사이에 두고 상기

양극과 이격된 음극, 및 상기 양극 및 상기 음극 사이의 전해질을 포함할 수 있다.

[24] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극은, 금속 산화물, 황, 또는 공기 중에서 어느 하나를 양극활물질로 사용할 수 있다.

[25] 상기 기술적 과제들을 해결하기 위해, 본 발명은 이차 전지용 분리막의 제조 방법을 제공한다.

[26] 일 실시 예에 따르면, 상기 이차 전지용 분리막의 제조 방법은, 그래핀 산화물을 준비하는 단계, 기능성 원소를 포함하는 화합물, 및 상기 그래핀 산화물을 수열 반응시켜, 탄소의 일부가 상기 기능성 원소로 치환된 그래핀을 제조하는 단계, 상기 그래핀을 용매에 혼합하여, 소스 용액을 제조하는 단계, 및 상기 소스 용액을 베이스 막 상에 제공하여, 상기 베이스 막 상에 그래핀층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[27] 일 실시 예에 따르면, 상기 용매는 친수성 용매이고, 상기 그래핀층을 형성하는 단계는, 상기 소스 용액을 상기 베이스 막 상에 제공한 후, 상기 베이스 막을 건조시켜, 상기 용매를 제거하는 것을 포함할 수 있다.

[28] 일 실시 예에 따르면, 상기 기능성 원소는, 비공유 전자쌍을 갖고, 주변의 탄소를 양 전하로 대전시킬 수 있다.

[29] 일 실시 예에 따르면, 탄소의 일부가 상기 기능성 원소로 치환된 상기 그래핀을 제조하는 단계는, 상기 그래핀 산화물이 환원되는 과정에서 산소가 상기 기능성 원소로 치환된 것을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[30] 본 발명의 실시 예에 따르면, 탄소의 일부가 비공유 전자쌍을 갖는 기능성 원소로 치환된 그래핀으로 코팅된 베이스 막을 포함하는 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지가 제공된다.

[31] 상기 베이스 막 상의 그래핀층에 의해 기계적/열적 특성이 향상된 이차 전지용 분리막이 제공될 수 있다. 또한, 비공유 전자쌍을 갖는 상기 기능성 원소에 의해 주변의 탄소가 양전하로 대전되어, 리튬 황 이차 전지에서 폴리설파이드의 용출 및 음극 이동이 최소화될 수 있다. 또한, 비공유 전자쌍을 갖는 상기 기능성 원소에 의해 리튬 음극의 표면에 전하 분포가 균일해져, 리튬 음극에서 덴드라이트의 성장이 최소화될 수 있다.

[32] 이에 따라, 충방전 효율이 향상된, 장수명 및 고신뢰성의 리튬 이차 전지자 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[33] 도 1a는 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막을 설명하기 위한 도면이다.

[34] 도 1b는 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막에 포함된 그래핀의 구조를 설명하기 위한 도면이다.

[35] 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막의 제조 방법을 설명하기

위한 순서도이다.

[36] 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막을 갖는 리튬 이차 전지를 설명하기 위한 도면이다.

[37] 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막의 표면 구조를 설명하기 위한 전자 현미경 사진이다.

[38] 도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막의 기계적/열적 특성을 설명하기 위한 사진이다.

[39] 도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 금속 이차 전지의 충방전 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

[40] 도 7은 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 금속 이차 전지의 충방전에 따른 음극에서 덴드라이트 성장을 설명하기 위한 전자 현미경 사진이다.

[41] 도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 황 이차 전지의 충방전 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

[42] 도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 황 이차 전지의 싸이클에 따른 쿨롱 효율을 측정한 그래프이다.

[43] 도 10은 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 이온 이차 전지의 충방전 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

[44] 도 11은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전기자동차의 블록도를 도시한 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[45] 이하, 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시 예를 상세히 설명할 것이다. 그러나 본 발명의 기술적 사상은 여기서 설명되는 실시 예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화 될 수도 있다. 오히려, 여기서 소개되는 실시 예는 개시된 내용이 철저하고 완전해질 수 있도록 그리고 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 제공되는 것이다.

[46] 본 명세서에서, 어떤 구성요소가 다른 구성요소 상에 있다고 언급되는 경우에 그것은 다른 구성요소 상에 직접 형성될 수 있거나 또는 그들 사이에 제 3의 구성요소가 개재될 수도 있다는 것을 의미한다. 또한, 도면들에 있어서, 막 및 영역들의 두께는 기술적 내용의 효과적인 설명을 위해 과장된 것이다.

[47] 또한, 본 명세서의 다양한 실시 예 들에서 제1, 제2, 제3 등의 용어가 다양한 구성요소들을 기술하기 위해서 사용되었지만, 이들 구성요소들이 이 같은 용어들에 의해서 한정되어서는 안 된다. 이들 용어들은 단지 어느 구성요소를 다른 구성요소와 구별시키기 위해서 사용되었을 뿐이다. 따라서, 어느 한 실시 예에 제 1 구성요소로 언급된 것이 다른 실시 예에서는 제 2 구성요소로 언급될 수도 있다. 여기에 설명되고 예시되는 각 실시 예는 그것의 상보적인 실시 예도 포함한다. 또한, 본 명세서에서 '및/또는'은 전후에 나열한 구성요소들 중 적어도 하나를 포함하는 의미로 사용되었다.

[48] 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한 복수의

표현을 포함한다. 또한, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징이나 숫자, 단계, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 배제하는 것으로 이해되어서는 안 된다.

[49] 또한, 하기에서 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명은 생략할 것이다.

[50]

[51] 도 1a는 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막을 설명하기 위한 도면이고, 도 1b는 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막에 포함된 그래핀층을 설명하기 위한 도면이다.

[52] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막은, 베이스 막(110, base layer), 및 상기 베이스 막(110) 상에 코팅된 그래핀층(120a, 120b)을 포함할 수 있다.

[53] 상기 베이스 막(110)은 제1 면 및 상기 제1 면에 대향하는 제2 면을 포함할 수 있다. 상기 베이스 막(110)의 공극율은 30% 이상이고, 두께는 5~30μm일 수 있다. 일 실시 예에 따르면, 상기 베이스 막(110)은, 폴리올레핀계 수지, 불소계 수지, 폴리에스터계 수지, 폴리아크릴로니트릴 수지, 또는 셀룰로오스계 재질의 미세다공막 중에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리올레핀계 수지는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등을 포함할 수 있고, 상기 불소계 수지는 폴리비닐리덴플루오라이드, 플리테트라플로오루에틸렌 등을 포함할 수 있고, 폴리에스터계 수지는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트 등을 포함할 수 있다.

[54] 상기 그래핀층(120a, 120b)은 상기 베이스 막(110)의 상기 제1 면 상의 제1 그래핀층(120a), 및 상기 베이스 막(110)의 상기 제2 면 상의 제2 그래핀층(120b)을 포함할 수 있다. 상기 그래핀층(120a, 120b)의 두께는, 1nm~2μm일 수 있다. 도 1a에 도시된 바와 달리, 본 발명의 다른 실시 예에 따르면, 상기 제1 그래핀층(120a) 및 상기 제2 그래핀층(120b) 중에서 어느 하나가 생략될 수 있다.

[55] 상기 그래핀층(120a, 120b)에 포함된 탄소의 적어도 일부가, 비공유 전자쌍을 갖는 기능성 원소(functionalized atom)로 치환될 수 있다. 예를 들어, 상기 기능성 원소는, 질소(N), 황(S), 또는 붕소(B) 중에서 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 비공유 전자쌍으로 인해 상기 기능성 원소는 (-) 전하를 가질 수 있고, 이에 따라, 상기 기능성 원소 주변의 탄소는 (+) 전하로 대전될 수 있다.

[56] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 그래핀층(120a, 120b)은 친수성 공정으로 상기 베이스 막(110) 상에 코팅될 수 있다. 이에 따라, 상기 그래핀층(120a, 120b)은 유기 바인더(binder)를 포함하지 않고, 상기 그래핀층(120a, 120b)의

두께는 얇아 질 수 있다. 이로 인해, 얇은 두께를 갖는 이차 전지용 분리막이 제공될 수 있다.

[57] 또한, 상기 그래핀층(120a, 120b)에 의해, 기계적/열적/화학적 특성이 향상되어, 고온에서 열적 안정성이 향상된 이차 전지용 분리막이 제공될 수 있다.

[58]

[59] 이하, 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막의 제조 방법이 설명된다.

[60] 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막의 제조 방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[61] 도 2를 참조하면, 그래핀 산화물이 준비된다(S110). 예를 들어, 상기 그래핀 산화물을 준비하는 단계는, Hummer's method로 흑연 분말로부터 산화 흑연을 제조하는 단계, 및 상기 산화 흑연을 초음파 분산시켜 산화 그래핀 판상으로 개별 박리시키는 단계를 포함할 수 있다.

[62] 기능성 원소를 포함하는 화합물, 및 상기 그래핀 산화물을 수열 반응시켜, 탄소의 일부가 상기 기능성 원소로 치환된 그래핀이 제조될 수 있다(S120). 상기 기능성 원소는, 도 1a 및 도 1b를 참조하여 설명된 것과 같이, 질소(N), 황(S), 또는 붕소(B) 중에서 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 기능성 원소는 도 1a 및 도 1b를 참조하여 설명된 것과 같이, 비공유 전자쌍을 가질 수 있다.

[63] 예를 들어, 상기 기능성 원소가 질소 및 황인 경우, 상기 화합물은 thiourea일 수 있다. 또는, 다른 예를 들어, 상기 기능성 원소가 황인 경우, 상기 화합물은 thiophene일 수 있다. 또는, 또 다른 예를 들어, 상기 기능성 원소가 질소인 경우, 상기 화합물은 urea일 수 있다.

[64] 상기 기능성 원소를 포함하는 화합물, 및 상기 그래핀 산화물이 수열 반응되어, 상기 그래핀 산화물이 환원되고, 동시에 상기 그래핀 산화물에 포함된 산소가 상기 기능성 원소로 치환될 수 있다. 다시 말하면, 상기 그래핀 산화물이 환원되는 과정에서 상기 그래핀 산화물에 포함된 산소가 상기 기능성 원소로 치환되어, 탄소의 일부가 상기 기능성 원소로 치환된 상기 그래핀이 제조될 수 있다.

[65] 탄소의 일부가 상기 기능성 원소로 치환된 상기 그래핀을 용매에 혼합하여, 소스 용액이 제조될 수 있다(S130). 일 실시 예에 따르면, 상기 용매는 친수성 용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 용매는 알코올일 수 있다.

[66] 상기 소스 용액을 베이스 막 상에 제공하여, 상기 베이스 막 상에 그래핀층이 형성될 수 있다(S140). 상기 소스 용액은, 스핀 코팅(spin coating), 바 코팅(bar coating), 그라비아 코팅(gravure coating), 또는 딥 코팅(dip coating) 등 다양한 방법으로, 상기 베이스 막 상에 제공될 수 있다.

[67] 일 실시 예에 따르면, 상기 그래핀층을 형성하는 단계는, 상기 소스 용액을 상기 베이스 막 상에 제공한 후, 상기 베이스 막을 건조시켜, 상기 용매를 제거하는 것을 포함할 수 있다. 상기 용매는, 상술된 바와 같이, 친수성 용매에일 수 있고,

이에 따라, 상기 용매가 용이하게 건조될 수 있다. 이로 인해, 상기 베이스 막 상에 얇은 두께의 상기 그래핀층이 제공될 수 있다.

[68] 본 발명의 실시 예에 따르면, 탄소의 일부가 상기 기능성 원소로 치환된 상기 그래핀을 상기 용매에 혼합하여 상기 소스 용액이 제조되고, 상기 소스 용액을 상기 베이스 막 상에 코팅하는 간단한 공정으로, 이차 전지용 분리막이 제조될 수 있다. 또한, 이차 전지용 분리막의 제조 과정에서, 환경 또는 인체에 유해한 화학 물질의 사용이 최소화될 수 있다. 이에 따라, 제조 공정이 간소화되고, 제조 비용이 감소된 친환경적인 이차 전지용 분리막의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[69]

[70] 이하, 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막을 갖는 리튬 이차 전지가 설명된다.

[71] 도 3은 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막을 갖는 리튬 이차 전지를 설명하기 위한 도면이다.

[72] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막을 갖는 리튬 이차 전지는, 도 1a 및 도 1b를 참조하여 설명된 분리막(110, 120a, 120b), 상기 분리막(110, 120a, 120b) 상에 배치된 양극(140), 상기 분리막(110, 120a, 120b)을 사이에 두고 상기 양극(140)과 이격된 음극(130), 및 상기 양극(140) 및 상기 음극(130) 사이의 전해질(150)을 포함할 수 있다.

[73] 도 1a 및 도 1b를 참조하여 설명된 것과 같이, 상기 분리막(110, 120a, 120b)에서, 제1 그래핀층(120a) 및 제2 그래핀층(120b) 중에서 어느 하나가 생략될 수 있다.

[74] 상기 음극(130)은 리튬, 흑연, 카본, 나트륨(Na), 마그네슘(Mg), 알루미늄(Al), 실리콘(Si), 인듐(In), 또는 티타늄(Ti) 또는 이들의 합금을 음극활물질로 사용할 수 있다.

[75] 일 실시 예에 따르면, 상기 양극(140)은 금속 산화물을 양극 활물질로 사용할 수 있다. 다시 말하면, 도 1a 및 도 1b를 참조하여 설명된 리튬 이차 전지는 리튬 금속 이차 전지일 수 있다. 예를 들어, 상기 양극(140)은, 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 철 또는 이들 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 양극활물질로 사용할 수 있다.

[76] 또는, 다른 실시 예에 따르면, 상기 양극(140)은 황을 양극 활물질로 사용할 수 있다. 다시 말하면, 도 1a 및 도 1b를 참조하여 설명된 리튬 이차 전지는 리튬 황 이차 전지일 수 있다.

[77] 또는, 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 양극(140)은 공기를 양극 활물질로 사용할 수 있다. 다시 말하면, 도 1a 및 도 1b를 참조하여 설명된 리튬 이차 전지는 리튬 공기 이차 전지일 수 있다.

[78] 또는, 또 다른 실시 예에 따르면, 상기 양극(140)은 상술된 바와 같이 리튬 금속 산화물을 양극활물질로 사용하고, 상기 음극(130)은 탄소 소재를 음극활물질로 사용할 수 있다. 다시 말하면, 도 1a 및 도 1b를 참조하여 설명된 리튬 이차 전지는

리튬 이온 이차 전지일 수 있다.

[79] 상기 전해질(150)은 겔(gel) 폴리머 타입 전해질 또는 액체 전해질 일 수 있다. 예를 들어, 상기 전해질은 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC)을 포함하는 기본 용매에, 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC) 등을 포함하는 보조 용매를 첨가하고, 리튬염이 용해된 것일 수 있다.

[80] 예를 들어, 상기 리튬염은, 리튬헥사플루오로포스페이트($LiPF_6$), 리튬퍼클로레이트($LiClO_4$), 리튬테트라플루오로보레이트($LiBF_4$), 리튬헥사플루오로아세네이트($LiAsF_6$), 리튬비스옥살라토보레이트(LiBOB), 리튬트라이플루오로메탄설포네이트($LiCF_3SO_3$), 또는 리튬트라이플루오로메탄설포닐이미드(LiTFSI) 중세서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[81] 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 분리막(110, 120a, 120b)의 상기 그래핀층(120a, 120b)은 비공유 전자쌍을 갖는 상기 기능성 원소를 포함할 수 있고, 상기 기능성 원소 주변의 탄소가 양전하로 대전될 수 있다. 이에 따라, 상기 분리막(110, 120a, 120b)이 리튬 황 이차 전지에 사용되는 경우, 음 전하를 띄는 폴리설파이드의 용출, 및 폴리설파이드의 음극 이동이 최소화될 수 있다. 다시 말하면, 비공유 전자쌍을 갖는 상기 기능성 원소에 의해 상기 그래핀층(120a, 120b)이 양전하를 띌 수 있고, 이에 따라, 음 전하를 띄는 폴리설파이드와 상기 그래핀층(120a, 120b) 사이의 전기적 인력에 의해 폴리설파이드가 음극으로 이동되는 것이 방지될 수 있다.

[82] 또한, 본 발명의 실시 예에 따르면, 상기 기능성 원소가 상기 그래핀층(120a, 120b) 내에 실질적으로(substantially) 균일하게 분포되어, 상기 그래핀층(120a, 120b)을 갖는 상기 분리막(110, 120a, 120b)에 의해 리튬 음극의 표면에 전하의 분포가 균일해질 수 있다. 이로 인해, 리튬 이차 전지의 충방전 과정에서 리튬 이온이 균일하게 분포될 수 있고, 이에 따라, 리튬 음극에서 덴드라이트의 성장이 최소화되어, 고신뢰성 및 장수명의 리튬 이차 전지가 제공될 수 있다.

[83]

[84] 이하, 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 특성 평가 결과가 설명된다.

[85] 실시 예 및 비교 예에 따른 분리막 제조

[86] 베이스 막으로 폴리에틸렌 다공성 막을 준비하고, 기능성 원소인 질소 및 황을 갖는 화합물로 thiourea를 준비하였다. Hummer's method로 흑연 분말로부터 산화 흑연을 제조하고, 제조된 산화 흑연을 초음파 분산시켜 산화 그래핀 판상으로 개별 박리시켰다. 개별 박리된 산화 그래핀 300mg 및 900mg thiourea를 70ml의 증류수와 혼합 후 4시간 동안 교반하였다. 이후, 180℃에서 12시간 동안 수열 반응 시켜, 탄소의 일부가 질소 및 황으로 치환된 그래핀을 제조하였다.

[87] 탄소의 일부가 질소 및 황으로 치환된 그래핀 0.05g을 에탄올 10g에 혼합 후,

초음파 분산시켜 소스 용액을 제조하였다. 제조된 소스 용액을 폴리에틸렌 막의 일면에 바 코팅(bar coating)하고, 70℃ 진공 오븐에서 12시간 건조하여, 본 발명의 실시 예에 따른 분리막을 제조하였다.

[88] 본 발명의 실시 예에 대한 비교 예에 따른 분리막으로, 폴리에틸렌 막을 준비하였다.

[89] 도 4는 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막을 설명하기 위한 전자 현미경 사진이다.

[90] 도 4를 참조하면, 상술된 방법으로 본 발명의 실시 예에 따른 분리막 및 비교 예에 따른 분리막을 제조한 후, 전자 현미경 사진을 촬영하였다. 도 4의 (a)는 본 발명의 실시 예에 따른 분리막을 나타내고, 도 4의 (b)는 본 발명의 비교 예에 따른 폴리에틸렌 분리막을 나타낸다.

[91] 도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막의 기계적/열적 특성을 설명하기 위한 사진이다.

[92] 도 5를 참조하면, 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 분리막 및 비교 예에 따른 분리막을 130℃에서 1시간 동안 보관하였다. 도 5에서 알 수 있듯이, 본 발명의 실시 예에 따라, 탄소가 비공유 전자쌍을 갖는 질소 및 황으로 치환된 그래핀으로 코팅된 분리막은 열 수축이 거의 발생되지 않은 것을 확인할 수 있다, 반면, 비교 예에 따른 분리막은 열 수축으로 인해, 분리막의 형태가 현저하게 변형된 것을 확인할 수 있다. 결론적으로, 본 발명의 실시 예에 따라, 탄소가 비공유 전자쌍을 갖는 질소 및 황으로 치환된 그래핀으로 분리막을 코팅하는 것이, 분리막의 열적/기계적 특성을 향상시키는 효과적인 방법임을 확인할 수 있다.

[93]

[94] 실시 예 1 및 비교 예 1에 따른 리튬 금속 이차 전지 제조

[95] 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 분리막 및 비교 예에 따른 분리막을 이용하여 리튬 금속 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로, 리튬 음극, $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ 양극, 1.15M $LiPF_4$가 EC/DEC(부피비로 30:70) 혼합된 액체 전해질, 및 상술된 실시 예에 따른 분리막을 이용하여 실시 예 1에 따른 리튬 금속 이차 전지를 제조하였다. 또한, 동일한 조건으로 상술된 비교 예에 따른 분리막을 이용하여 비교 예 1에 따른 리튬 금속 이차 전지를 제조하였다.

[96] 상술된 실시 예 1 및 비교 예 1에 따른 리튬 금속 이차 전지들의 충방전 특성을 평가하였다.

[97] 도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 금속 이차 전지의 충방전 특성을 설명하기 위한 그래프이고, 도 7은 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 금속 이차 전지의 충방전에 따른 음극에서 덴드라이트 성장을 설명하기 위한 전자 현미경 사진이다.

[98] 도 6 및 도 7을 참조하면, 상온에서 2.6~4.3V 전압 범위, 0.5C 전류 밀도로, 실시 예 1 및 비교 예 1에 따른 리튬 금속 이차 전지들의 충방전을 100회 수행하였다.

도 7의 (a)는 충방전 수행 전 리튬 음극의 표면이고, 도 7의 (b)는 충방전 수행 후 비교 예에 따른 리튬 금속 이차 전지에 포함된 리튬 음극의 표면이고, 도 7의 (c)는 충방전 수행 후 실시 예에 따른 리튬 금속 이차 전지에 포함된 리튬 음극의 표면이다.

[99] 도 6에서 알 수 있듯이, 실시 예 1에 따른 리튬 금속 이차 전지와 비교하여, 충방전 횟수가 약 60회 이상되는 시점부터, 비교 예 1에 따른 리튬 금속 이차 전지의 방전 용량이 현저하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 반면, 실시 예 1에 따른 리튬 금속 이차 전지의 방전 용량은 일정한 수준으로 유지되고 있음을 확인할 수 있다.

[100] 이는, 도 7에서 알 수 있듯이, 충방전 수행 전 리튬 음극과 비교하여, 충방전이 수행된 후, 비교 예 1 에 따른 리튬 금속 이차 전지의 리튬 음극의 표면에 다량의 덴드라이트가 형성되고, 이로 인해, 전해질 분해가 발생되었기 때문인 것으로 예상된다.

[101] 반면, 충방전 수행 전 리튬 음극과 비교하여, 충방전이 수행된 실시 예에 1에 따른 리튬 금속 이차 전지의 리튬 음극의 표면에 덴드라이트가 거의 생성되지 않은 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 비공유 전자쌍을 갖는 기능성 원소를 갖는 그래핀으로 분리막을 코팅하는 것이, 리튬 음극의 표면에 전하의 분포를 균일하게 하여, 충방전 과정에서 리튬 이온을 균일하게 분포시키고, 이에 따라, 리튬 음극에서 덴드라이트의 성장을 최소화할 수 있는 효과적인 방법임을 확인할 수 있다.

[102]

[103] 실시 예 2 및 비교 예 2에 따른 리튬 황 이차 전지 제조

[104] 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 분리막 및 비교 예에 따른 분리막을 이용하여 리튬 황 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로, 리튬 음극, 황 양극, 액체 전해질, 및 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 분리막을 이용하여 실시 예 2에 따른 리튬 황 이차 전지를 제조하였다. 상기 액체 전해질은, 1,3-dioxolane 과 1,2-dimethoxyethane가 부피비로써 1:1로 혼합된 용매에 5 중량 % $LiNO_3$를 첨가하여 제조하였다. 또한, 동일한 조건으로 상술된 비교 예에 따른 분리막을 이용하여 비교 예 2에 따른 리튬 황 이차 전지를 제조하였다.

[105] 상술된 실시 예 2 및 비교 예 2에 따른 리튬 황 이차 전지의 충방전 특성을 평가하였다.

[106] 도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 황 이차 전지의 충방전 특성을 설명하기 위한 그래프이고, 도 9는 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 황 이차 전지의 쿨롱 효율을 측정한 그래프이다.

[107] 도 8 및 도 9를 참조하면, 상온에서 실시 예 2 및 비교 예 2에 따른 리튬 황 이차 전지들의 충방전을 수행하였다. 도 8 및 도 9에서 알 수 있듯이, 실시 예 2에 따른 리튬 황 이차 전지와 비교하여, 비교 예 2에 따른 리튬 황 이차 전지의 방전 용량이 현저하게 감소되는 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 비교 예 2에 따른

리튬 황 이차 전지의 충방전 과정에서 폴리설파이드가 전해질에서 용출되어 리튬 음극으로 확산되고, 이에 따라, 이차 전지의 특성이 급격하게 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[108] 반면, 비교 예 2에 따른 리튬 황 이차 전지와 비교하여, 실시 예 2에 따른 리튬 황 이차 전지의 방전 용량은 현저하게 높은 것을 확인할 수 있다. 다시 말하면, 본 발명의 실시 예에 따라, 탄소가 비공유 전자쌍을 갖는 기능성 원소로 치환된 그래핀으로 분리막을 코팅하는 경우, 비공유 전자쌍으로 인해 기능성 원소 주변의 탄소가 양전하로 대전되고, 이에 따라, 분리막과 음전하를 띄는 폴리설파이드 사이의 전기적 인력에 의해, 폴리설파이드의 용출 및 리튬 음극으로 이동이 최소화되어, 리튬 황 전지의 충방전 특성이 향상됨을 알 수 있다.

[109]

[110] 실시 예 3 및 비교 예 3에 따른 리튬 이온 이차 전지 제조

[111] 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 분리막 및 비교 예에 따른 분리막을 이용하여 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 구체적으로, 흑연 음극, $Li(Ni_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05})O_2$ 양극, 1.15M $LiPF_6$가 EC/DEC(부피비로 30:70)에 용해된 액체 전해질, 및 상술된 실시 예에 따른 분리막을 이용하여 실시 예 3에 따른 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다. 또한, 동일한 조건으로, 상술된 비교 예에 따른 분리막을 이용하여 비교 예 3에 따른 리튬 이온 이차 전지를 제조하였다.

[112] 상술된 실시 예 3 및 비교 예 3에 따른 리튬 이온 이차 전지들의 충방전 특성을 평가하였다.

[113] 도 10은 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 이온 이차 전지의 충방전 특성을 설명하기 위한 그래프이다.

[114] 도 10을 참조하면, 상온에서 실시 예 3 및 비교 예 3에 따른 리튬 이온 이차 전지들의 충방전을 수행하였다. 도 10에서 알 수 있듯이, 실시 예 3 및 비교 예 3에 따른 리튬 이온 이차 전지들의 방전 용량은 실질적으로 동일한 것으로 측정되었다. 다시 말하면, 비공유 전자쌍을 갖는 기능성 원소를 갖는 그래핀으로 폴리에틸렌막을 코팅하는 것이, 리튬 이온 이차 전지의 성능을 저해하지 않으면서, 도 5를 참조하여 설명된 것과 같이, 열적/기계적 안정성을 향상시키는 효율적인 방법임을 확인할 수 있다.

[115]

[116] 상술된 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막을 갖는 리튬 이차 전지는 다양한 어플리케이션에 적용될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 이차 전지는 후술할 전기자동차에 적용될 수 있다.

[117] 도 11은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전기자동차의 블록도를 도시한 것이다.

[118] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전기자동차(1000)는 모터(1010), 변속기(1020), 액슬(1030), 배터리팩(1040) 및 파워제어부(1050) 및 충전부(1060) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[119] 상기 모터(1010)는 상기 배터리팩(1040)의 전기 에너지를 운동 에너지로 변환할 수 있다. 상기 모터(1010)는 변환된 운동에너지를 상기 변속기(1020)를 통하여 상기 액슬(1030)에 제공할 수 있다. 상기 모터(1010)는 단일 모터 또는 복수의 모터로 이루어질 수 있다. 예를 들어, 상기 모터(1010)가 복수의 모터로 이루어지는 경우 상기 모터(1010)는 전륜 액슬에 운동 에너지를 공급하는 전륜 모터와 후륜 액슬에 운동 에너지를 공급하는 후륜 모터를 포함할 수 있다.

[120] 상기 변속기(1020)는 상기 모터(1010)와 상기 액슬(1030) 사이에 위치하여 상기 모터(1010)로부터의 운동 에너지를 운전자가 원하는 운전 환경에 부합하도록 변속하여 상기 액슬(1030)에 제공할 수 있다.

[121] 상기 배터리팩(1040)은 상기 충전부(1060)로부터의 전기 에너지를 저장할 수 있고, 저장된 전기 에너지를 상기 모터(1010)에 제공할 수 있다. 상기 배터리팩(1040)은 상기 모터(1010)로 직접 전기 에너지를 공급할 수도 있고, 상기 파워제어부(1050)을 통하여 전기 에너지를 공급할 수 있다.

[122] 이 때 상기 배터리팩(1040)은 적어도 하나의 배터리 셀을 포함하여 이루어질 수 있다. 또한, 배터리 셀은 상술한 본 발명의 실시 예에 따른 리튬 공기 이차 전지를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며 리튬계 이차전지 등 다양한 방식의 이차전지를 포함할 수 있다. 한편, 배터리 셀은 개개의 배터리를 말하는 용어일 수 있고, 배터리 팩은 원하는 전압 및/또는 용량을 가지도록 개개의 배터리 셀이 상호 연결된 배터리 셀 집합체를 말할 수 있다.

[123] 상기 파워 제어부(1050)는 상기 배터리 팩(1040)을 제어할 수 있다. 다시 말해, 상기 파워 제어부(1050)는 상기 배터리 팩(1040)으로부터 상기 모터(1010)로의 파워가 요구되는 전압, 전류, 파형 등을 가지도록 제어할 수 있다. 이를 위하여, 상기 파워 제어부(1050)는 패시브 전력소자 및 액티브전력소자 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[124] 상기 충전부(1060)는 도 13에 도시된 외부 전력원(1070)으로부터 전력을 제공받아 상기 배터리 팩(1040)에 제공할 수 있다. 상기 충전부(1060)는 충전 상태를 전반적으로 제어할 수 있다. 예를 들어 상기 충전부(1060)는 충전의 on/off 및 충전 속도 등을 제어할 수 있다.

[125]

[126] 이상, 본 발명을 바람직한 실시 예를 사용하여 상세히 설명하였으나, 본 발명의 범위는 특정 실시 예에 한정되는 것은 아니며, 첨부된 특허청구범위에 의하여 해석되어야 할 것이다. 또한, 이 기술분야에서 통상의 지식을 습득한 자라면, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않으면서도 많은 수정과 변형이 가능함을 이해하여야 할 것이다.

산업상 이용가능성

[127] 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 분리막, 그 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지는 모바일 전자 기기, 전기 자동차, 에너지 저장 장치 등 다양한

산업 분야에 이용될 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 베이스 막(base layer); 및
상기 베이스 막 상에 코팅된 그래핀층을 포함하되,
상기 그래핀층에 포함된 탄소의 일부는 비공유 전자쌍을 갖는 기능성 원소로 치환된 것을 포함하는 이차 전지용 분리막.

[청구항 2] 제1 항에 있어서,
상기 기능성 원소는 주변의 탄소를 양전하로 대전시키는 것을 포함하는 이차 전지용 분리막.

[청구항 3] 제1 항에 있어서,
상기 기능성 원소는, 질소, 황, 또는 붕소 중에서 적어도 어느 하나를 포함하는 이차 전지용 분리막.

[청구항 4] 제1 항에 있어서,
상기 그래핀층은 친수성 공정으로 코팅된 것을 포함하는 이차 전지용 분리막.

[청구항 5] 제1 항에 따른 이차 전지용 분리막;
상기 분리막 상에 배치된 양극;
상기 분리막의 사이에 두고 상기 양극과 이격된 음극; 및
상기 양극 및 상기 음극 사이의 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.

[청구항 6] 제5 항에 있어서,
상기 양극은, 리튬 금속 산화물, 황, 또는 공기 중에서 어느 하나를 양극활물질로 사용하는 것을 포함하는 리튬 아치 전지.

[청구항 7] 그래핀 산화물을 준비하는 단계;
기능성 원소를 포함하는 화합물, 및 상기 그래핀 산화물을 수열 반응시켜, 탄소의 일부가 상기 기능성 원소로 치환된 그래핀을 제조하는 단계;
상기 그래핀을 용매에 혼합하여, 소스 용액을 제조하는 단계; 및
상기 소스 용액을 베이스 막 상에 제공하여, 상기 베이스 막 상에 그래핀층을 형성하는 단계를 포함하는 이차 전지용 분리막의 제조 방법.

[청구항 8] 제7 항에 있어서,
상기 용매는 친수성 용매이고,
상기 그래핀층을 형성하는 단계는, 상기 소스 용액을 상기 베이스 막 상에 제공한 후, 상기 베이스 막을 건조시켜, 상기 용매를 제거하는 것을 포함하는 이차 전지용 분리막의 제조 방법.

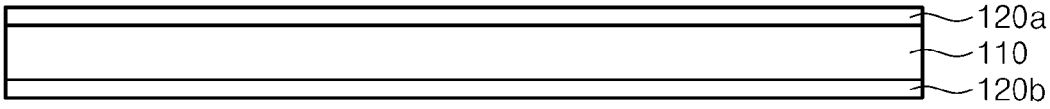
[청구항 9] 제7 항에 있어서,
상기 기능성 원소는, 비공유 전자쌍을 갖고, 주변의 탄소를 양 전하로 대전시키는 것을 포함하는 이차 전지용 분리막의 제조 방법.

[청구항 10] 제7 항에 있어서,
탄소의 일부가 상기 기능성 원소로 치환된 상기 그래핀을 제조하는

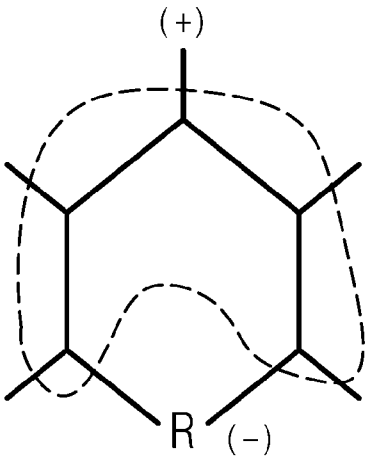
단계는,

상기 그래핀 산화물이 환원되는 과정에서 산소가 상기 기능성 원소로 치환된 것을 포함하는 이차 전지용 분리막의 제조 방법.

[도1a]

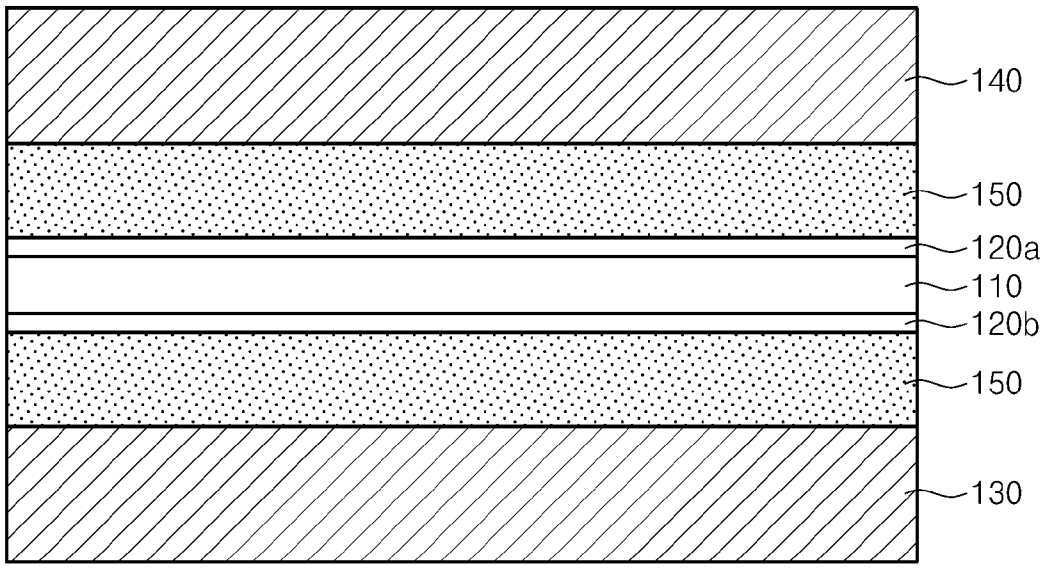


[도1b]

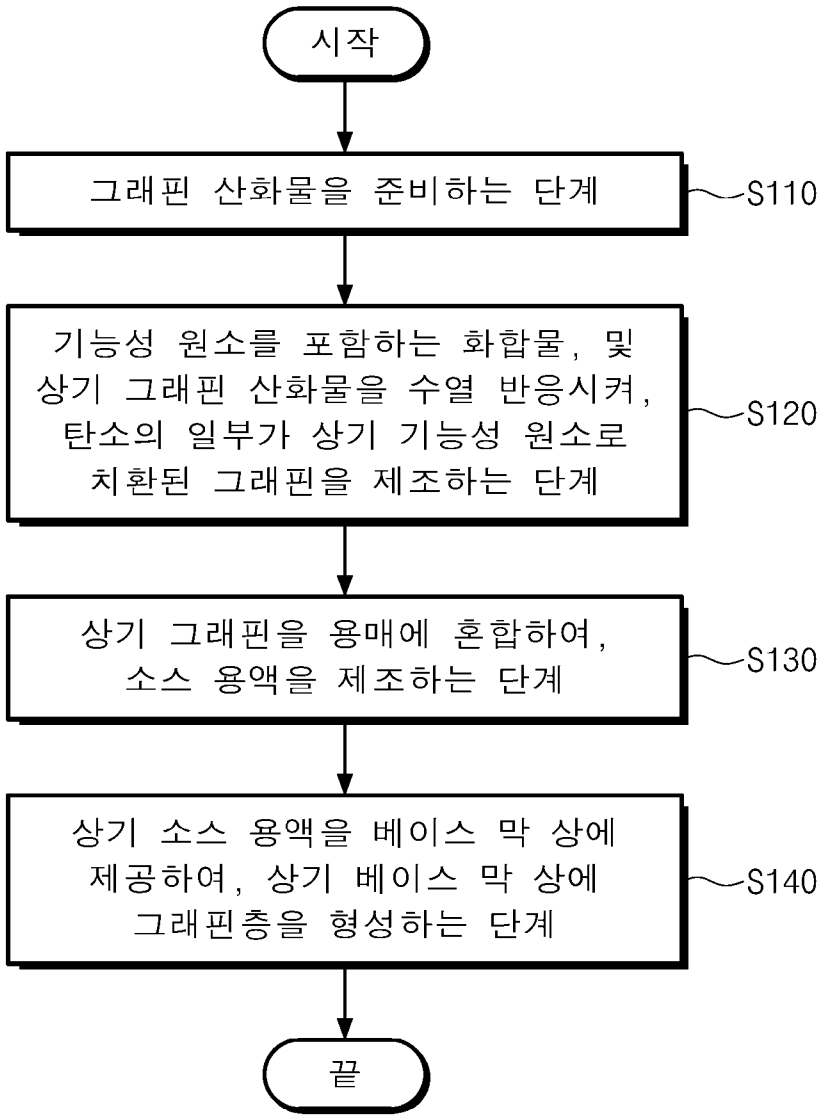


R = N, S, B

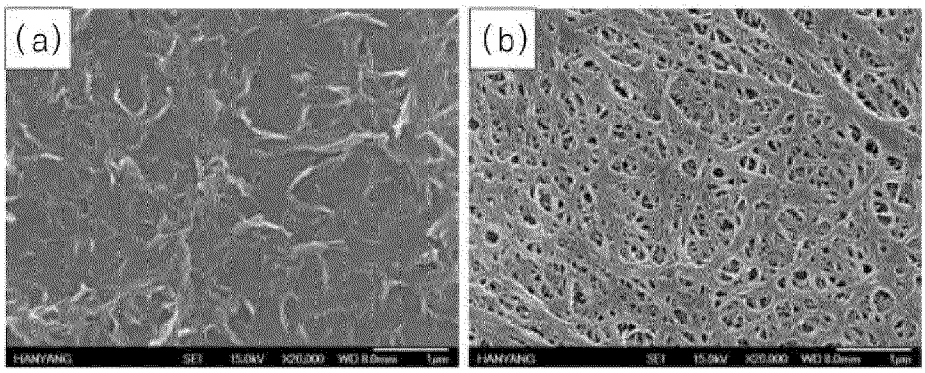
[도2]



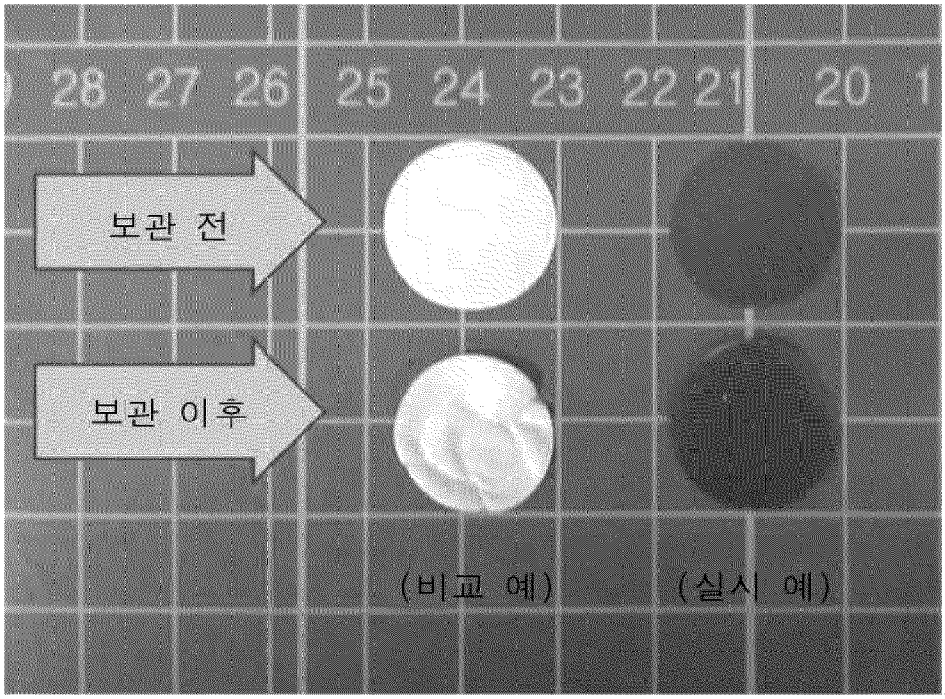
[도3]


시작
그래핀 산화물을 준비하는 단계
S110
기능성 원소를 포함하는 화합물, 및 상기 그래핀 산화물을 수열 반응시켜, 탄소의 일부가 상기 기능성 원소로 치환된 그래핀을 제조하는 단계
S120
상기 그래핀을 용매에 혼합하여, 소스 용액을 제조하는 단계
S130
상기 소스 용액을 베이스 막 상에 제공하여, 상기 베이스 막 상에 그래핀층을 형성하는 단계
S140
끝

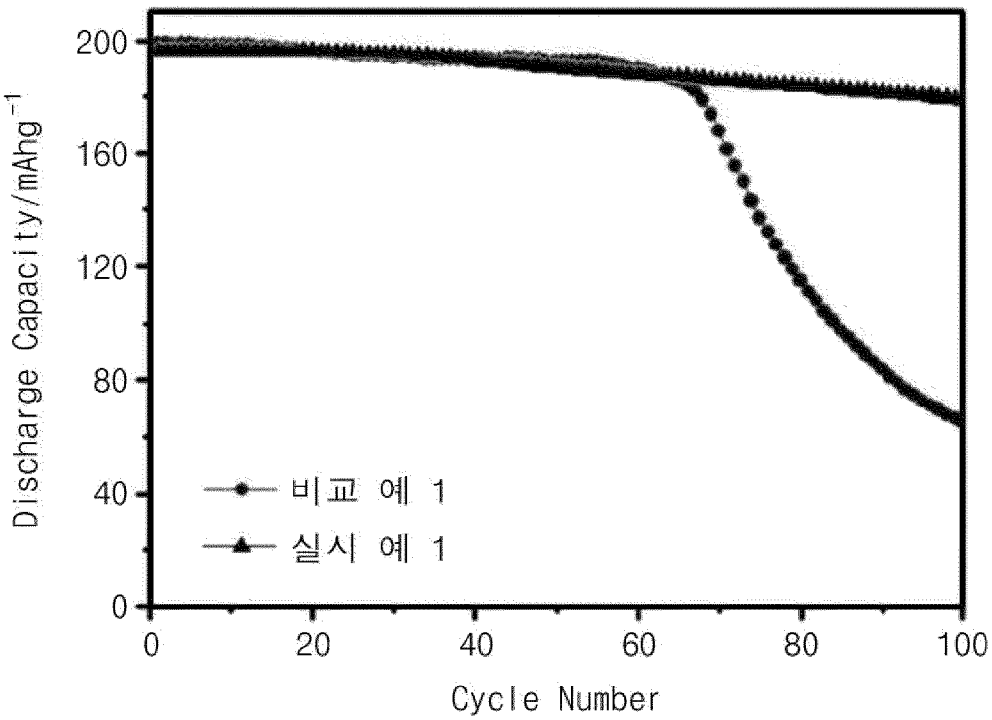
[도4]


(a)
(b)

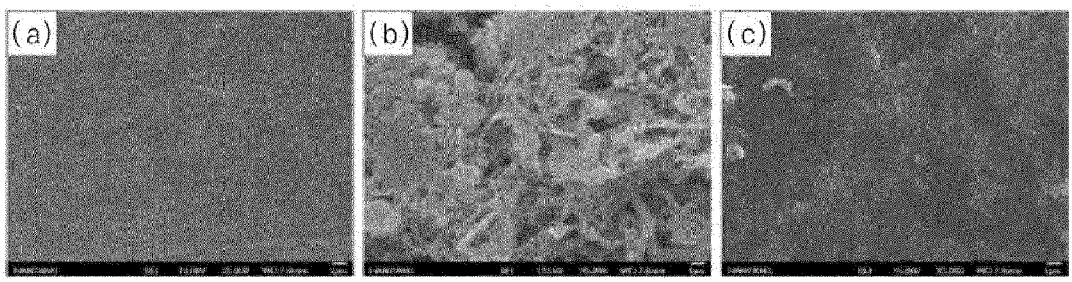
[도5]


28 27 26 25 24 23 22 21 20 1
보관 전
보관 이후
(비교 예)
(실시 예)

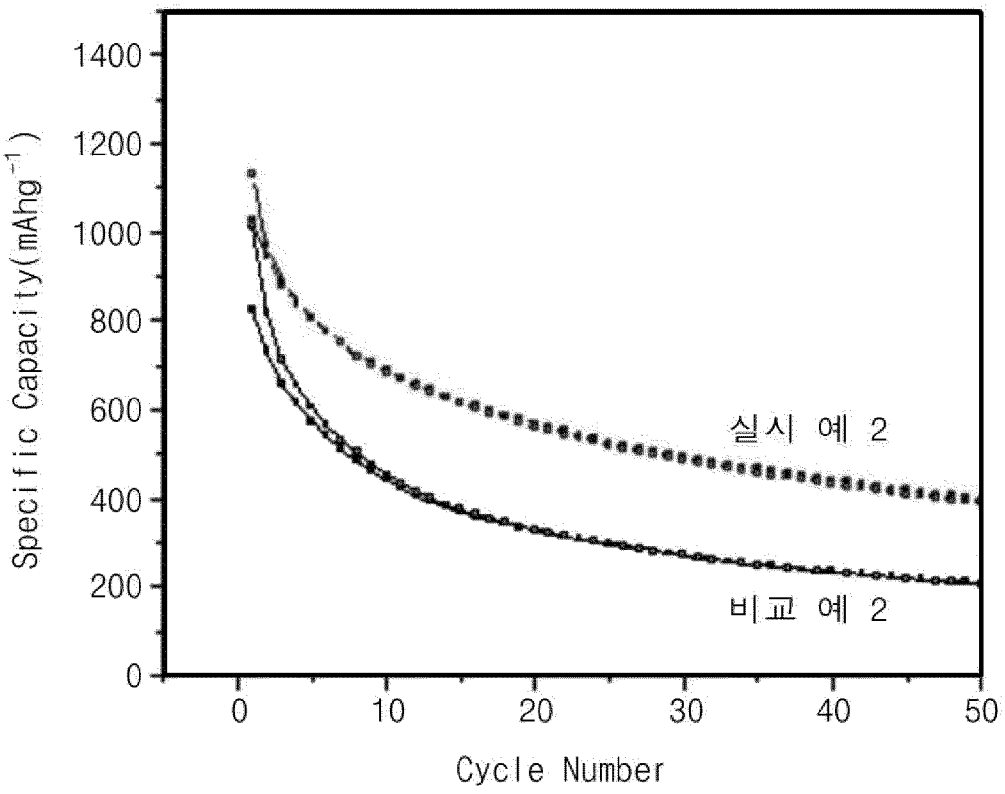
[도6]


Discharge Capacity/mAhg-1
200
160
120
80
40
0
0
20
40
60
80
100
Cycle Number
비교 예 1
실시 예 1

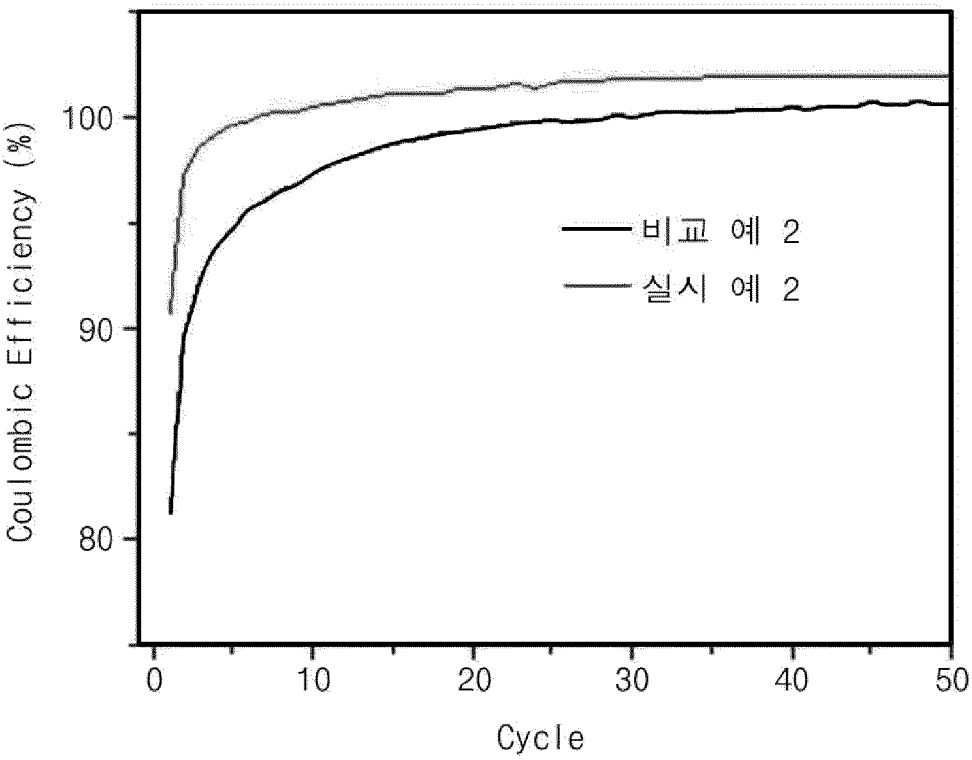
[도7]


(a)
(b)
(c)

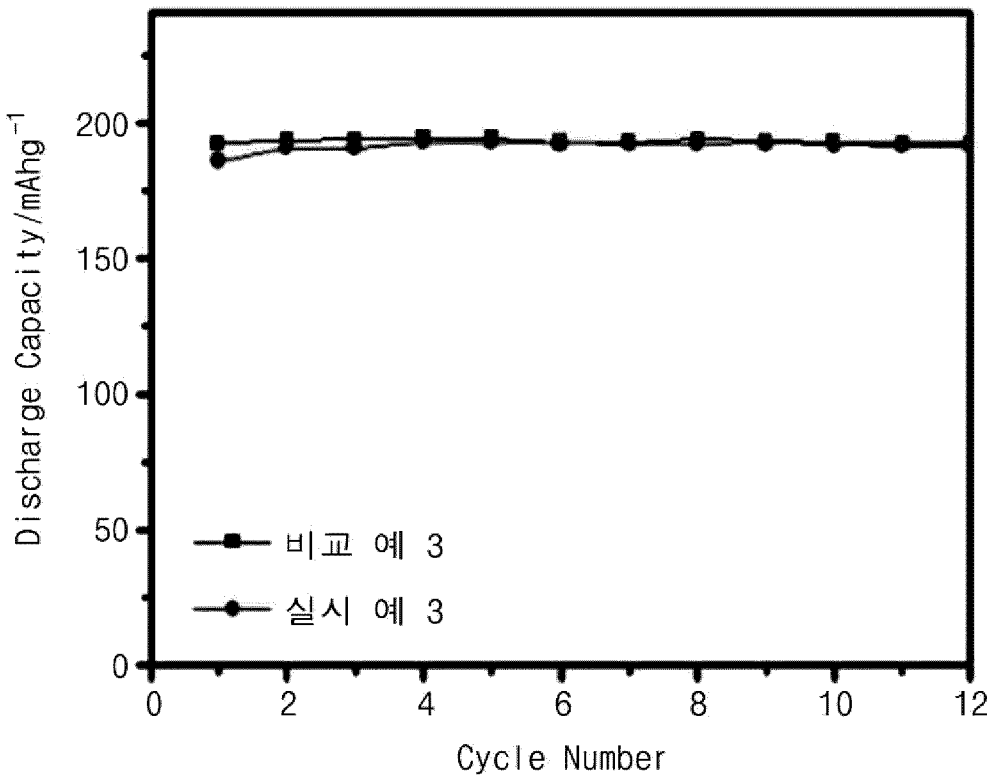
[도8]


Specific Capacity(mAhg^{-1})
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
0
10
20
30
40
50
Cycle Number
실시 예 2
비교 예 2

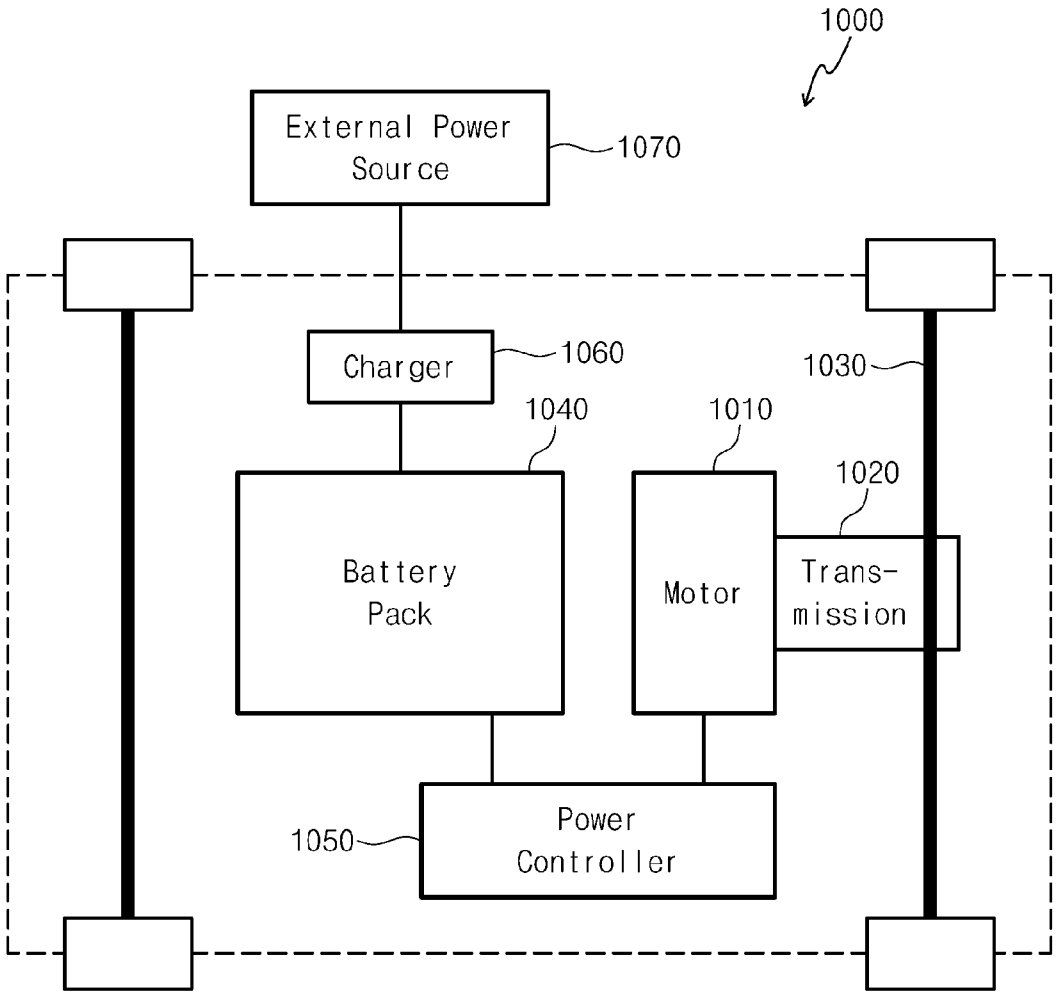
[도9]


Coulombic Efficiency (%)
100
90
80
0
10
20
30
40
50
Cycle
비교 예 2
실시 예 2

[도10]


Discharge Capacity/mAhg-1
200
150
100
50
0
0
2
4
6
8
10
12
Cycle Number
비교 예 3
실시 예 3

[도11]


1000
External Power Source
1070
Charger
1060
1030
1040
1010
1020
Battery Pack
Motor
Trans-mission
1050
Power Controller

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2016/001428

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/14(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 2/16; B05D 5/12; H01M 4/62; B01D 69/12; H01M 2/14; B01D 71/02; H01M 10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above
Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: graphene, unshared electron pair, membrane, lithium secondary battery, graphene oxide, hydrothermal reaction

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WANG, Xuewan et al., Heteroatom-Doped Graphene Materials: Syntheses, Properties and Applications, Chemical Society Reviews, 2014, vol. 43, no. 20, pages 7067-7098 See abstract; page 7068, left column, page 7073, left and right column, page 7077, right column; table 2; and figures 10 and 24.	1-10
Y	US 2013-0244119 A1 (LI-TEC BATTERY GMBH.) 19 September 2013 See abstract; paragraphs [0009], [0010], [0097], [0110]-[0112], [0135]-[0138] and [0145]; claims 1, 2, 4 and 10.	1-6
Y	KR 10-1421219 B1 (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 30 July 2014 See abstract; paragraphs [0053]-[0058]; and claims 1, 10 and 22.	7-10
A	US 2012-0177995 A1 (SUN, Xueliang et al.) 12 July 2012 See abstract; paragraphs [0030]-[0035]; and claim 1.	1-10
A	VIZINTIN, Alen et al., Effective Separation of Lithium Anode and Sulfur Cathode in Lithium-Sulfur Batteries, ChemElectroChem, 2014, vol. 1, no. 6, pages 1040-1045 See page 1044, left column.	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
20 MAY 2016 (20.05.2016)	**23 MAY 2016 (23.05.2016)**
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2016/001428

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
US 2013-0244119 A1	19/09/2013	WO 2013-135353 A1	19/09/2013
KR 10-1421219 B1	30/07/2014	WO 2014-175517 A1	30/10/2014
US 2012-0177995 A1	12/07/2012	US 8828608 B2	09/09/2014

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2016/001428

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 2/14(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 2/16; B05D 5/12; H01M 4/62; B01D 69/12; H01M 2/14; B01D 71/02; H01M 10/052

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 그래핀, 비공유 전자쌍, 분리막, 리튬 이차 전지, 그래핀 산화물, 수열반응

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	WANG, XUEWAN 등, Heteroatom-doped graphene materials: syntheses, properties and applications, Chemical Society Reviews, 2014년, 43권, 20호, 페이지 7067-7098 요약; 페이지 7068, 왼쪽 컬럼, 페이지 7073, 왼쪽 및 오른쪽 컬럼, 페이지 7077, 오른쪽 컬럼; 표 2; 및 그림 10 및 24 참조.	1-10
Y	US 2013-0244119 A1 (LI-TEC BATTERY GMBH) 2013.09.19 요약; 단락 [0009], [0010], [0097], [0110]-[0112], [0135]-[0138] 및 [0145]; 청구항 1, 2, 4 및 10 참조.	1-6
Y	KR 10-1421219 B1 (한양대학교 산학협력단) 2014.07.30 요약; 단락 [0053]-[0058]; 및 청구항 1, 10 및 22 참조.	7-10
A	US 2012-0177995 A1 (SUN, XUELIANG 등) 2012.07.12 요약; 단락 [0030]-[0035]; 및 청구항 1 참조.	1-10
A	VIZINTIN, ALEN 등, Effective Separation of Lithium Anode and Sulfur Cathode in Lithium-Sulfur Batteries, ChemElectroChem, 2014년, 1권, 6호, 페이지 1040-1045 페이지 1044, 왼쪽 컬럼 참조.	1-10

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2016년 05월 20일 (20.05.2016)	2016년 05월 23일 (23.05.2016)

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

심사관
민인규
전화번호 +82-42-481-3326

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2016/001428

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
US 2013-0244119 A1	2013/09/19	WO 2013-135353 A1	2013/09/19
KR 10-1421219 B1	2014/07/30	WO 2014-175517 A1	2014/10/30
US 2012-0177995 A1	2012/07/12	US 8828608 B2	2014/09/09