



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0018083

(43) 공개일자 2015년02월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 2/14 (2006.01) H01M 2/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0094550

(22) 출원일자 2013년08월09일

심사청구일자 2013년08월09일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

김성수

대전 유성구 상대동로2번길 65, 301호 (상대동)

박대인

경기 화성시 병점4로 17-1, 1동 102호 (진안동, 정다운빌)

유현중

대전 유성구 도안대로567번길 12, 목원하우스 402호 (봉명동)

(74) 대리인

추혁, 박종경, 원성수

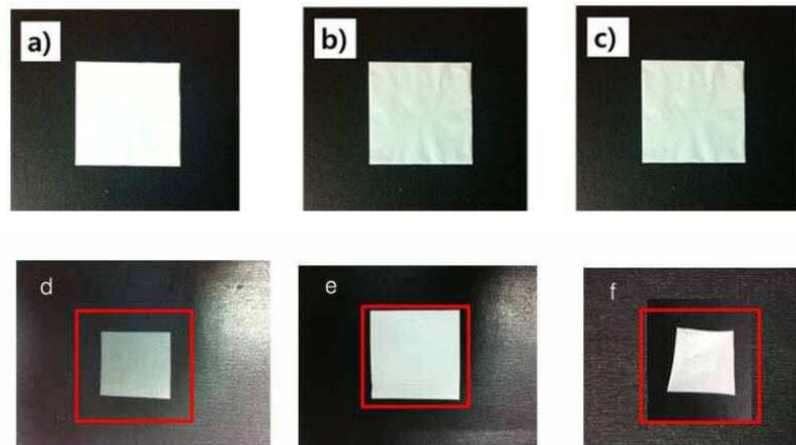
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 리튬이온 전지 분리막 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명에 따른 리튬이온 전지 분리막의 제조방법은, (a) 용제에 고 내열성의 고분자의 모노머를 용해시키는 단계; (b) 상기 고분자 모노머 용액에 분리막을 담지시키는 단계; 및 (c) 상기 고분자 모노머 용액에 담지된 분리막에 전자빔을 조사하여 고분자화(polymerized)시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도5



## 특허청구의 범위

### 청구항 1

리튬이온 전지 분리막에 있어서,

전자빔을 이용하여 분리막의 표면 및 내부까지 고 내열성의 고분자를 그래프팅시켜서 표면 및 내부를 개질시키는 것을 특징으로 하는 리튬이온 전지 분리막.

### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 고 내열성의 고분자는 폴리스타이렌, 또는 150~300℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 고분자인 것을 특징으로 하는 리튬이온 전지 분리막.

### 청구항 3

(a) 용제에 고 내열성의 고분자의 모노머를 용해시키는 단계;

(b) 상기 고분자 모노머 용액에 분리막을 담지시키는 단계; 및

(c) 상기 고분자 모노머 용액에 담지된 분리막에 전자빔을 조사하여 고분자화(polymerized)시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬이온 전지 분리막의 제조방법.

### 청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 고 내열성의 고분자는 폴리스타이렌, 또는 150~300℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 고분자인 것을 특징으로 하는 리튬이온 전지 분리막의 제조방법.

## 명세서

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬이온 전지 분리막 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 전자빔 조사를 이용하여 표면개질을 수행함으로써, 분리막의 내부에 내열성 고분자를 담지시킬 수 있도록 한 리튬이온 전지 분리막 및 그 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 리튬이온 이차전지는 충방전이 가능하고, 동작시간을 연장시키거나 제품을 경량화 할 수 있어 고전압, 고전지 용량이 가능하여 휴대전화, 휴대용 퍼스날컴퓨터 등의 전원으로 폭 넓게 사용되고 있다.

[0003] 이와 같은 리튬이온 이차전지는, 리튬-천이금속 산화물을 양극으로 사용하고, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 탄소질 재료를 음극으로 사용하며, 그 사이에 유기용매에 리튬염을 가한 액체 전해질을 주입하여, 상기 양극과 음극간의 리튬이온의 이동에 의한 기전력을 이용하여 전지의 충·방전이 이루어지는 것이다.

[0004] 도 1은 리튬이온 이차전지의 전극의 일반적인 구조를 도시한 도면이다.

[0005] 리튬이온 이차전지의 전극군(10)은 시트상의 양극(12), 음극(14) 및 분리막(16)로 나누어지며, 분리막(16)을 사이에 두고 양극(12)과 음극(14)이 함께 권취되어 젤리 롤을 형성한다.

[0006] 여기서, 분리막은 양극과 음극을 분리하여 단락을 방지하고, 전지 반응에 필요한 전해액을 흡수하여 높은 이온 전도도를 유지하는 기능을 한다. 특히 리튬이온 전지의 경우에는 급격한 온도 상승이나 외부로부터의 과도한 충

격 등의 극한 환경에서 안정성을 확보할 수 있는 부가적인 기능이 요구된다.

[0007] 또한, 리튬이온 이차전지에 있어서는, 전해액으로 유기전해액을 사용하기 때문에 안전성을 확보하기 위하여는 다른 비수계(非水系) 소형 이차전지와는 다른 분리막의 특성을 필요로 한다. 특히, 분리막의 역할은 양극과 음극의 접촉에 의한 내부단락을 방지시키면서 다공성으로 이온을 투과시키는 역할을 한다.

[0008] 일반적으로 사용되어지는 재질은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌의 복합재질이다. 이들의 유리전이온도(Tg)를 살펴보면, 폴리에틸렌은 135℃이고, 폴리프로필렌은 188℃이며, 이들은 모두 열을 받으면 수축하는 성질로 인해 고온에서 분리막의 기공이 막히며 수축하는 성질이 있다. 이로 인해, 고온조건에서 전지의 안전성을 확보하기 어렵다는 문제점이 있다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 기존의 분리막에 비해 열수축을 개선해 전지의 열적 안정성을 확보할 수 있도록 한 리튬이온 전지 분리막 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 전자빔을 이용하여 폴리스타이렌과 같은 내열성이 우수한 고분자가 담지될 수 있는 리튬이온 전지 분리막 및 그 제조방법을 제공하는 데 있다.

### 과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 리튬이온 전지 분리막은, 리튬이온 전지 분리막에 있어서, 전자빔을 이용하여 분리막의 표면 및 내부까지 고 내열성의 고분자를 그래프팅시켜서 표면 및 내부를 개질시키는 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 고 내열성의 고분자는 폴리스타이렌, 또는 150~300℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 고분자인 것을 특징으로 한다.

[0013] 본 발명에 따른 리튬이온 전지 분리막의 제조방법은, (a) 용제에 고 내열성의 고분자의 모노머를 용해시키는 단계; (b) 상기 고분자 모노머 용액에 분리막을 담지시키는 단계; 및 (c) 상기 고분자 모노머 용액에 담지된 분리막에 전자빔을 조사하여 고분자화(polymerized)시키는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 고 내열성의 고분자는 폴리스타이렌, 또는 150~300℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 고분자인 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 폴리스타이렌과 같은 내열성이 우수한 고분자를 분리막 내부에 담지시킨 상태에서 전자빔을 조사하여 분리막 내부를 폴리스타이렌으로 그래프팅함으로써, 기존의 분리막에 비해 열수축 현상을 크게 감소시켜서 전지의 열적 안정성을 확보할 수 있는 효과를 얻는다.

### 도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 종래의 리튬이온 전지를 개략적으로 도시한 도면이다.

도 2는 기존 폴리에틸렌 분리막의 SEM 이미지이다.

도 3은 본 발명에 따른 7.5% 고 내열성 고분자 처리된 분리막의 SEM 이미지이다.

도 4는 본 발명에 따른 15% 고 내열성 고분자 처리된 분리막의 SEM 이미지이다.

도 5는 기존의 분리막과 본 발명에 따른 분리막들을 130℃로 열수축시킨 후에 디지털 카메라로 촬영한 이미지이다.

도 6은 기존의 분리막을 130℃로 열수축시킨 상태에서 촬영한 SEM 이미지이다.

도 7은 본 발명에 따라 7.5% 고 내열성 고분자 처리된 분리막들을 130℃로 열수축시킨 상태에서 촬영한 SEM 이미지이다.

도 8은 본 발명에 따라 15% 고 내열성 고분자 처리된 분리막들을 130℃로 열수축시킨 상태에서 촬영한 SEM 이미지이다.

도 9는 기존 분리막의 충방전특성을 나타낸 프로파일이다.

도 10은 본 발명에 따라 7.5% 고 내열성 고분자 처리된 분리막의 충방전특성을 나타낸 프로파일이다.

도 11은 본 발명에 따라 15% 고 내열성 고분자 처리된 분리막의 충방전특성을 나타낸 프로파일이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 리튬이온 전지 분리막 및 그 제조방법에 대하여 상세히 설명하도록 한다.

[0018] 본 발명에 따른 리튬이온 전지 분리막은, 기존에 분리막의 표면에만 세라믹등을 코팅하여 사용하는 것 대신에, 그 내부까지 폴리스타이렌(Tg: 240℃)과 같이 내열성이 우수한 고분자를 담지시켜 그래프팅(grafting) 한 것이다. 이때, 폴리스타이렌이 폴리머 재질의 분리막에 용이하게 담지되고, 고분자화(polymerized) 될 수 있도록 하기 위하여 전자빔을 조사하는 것이다.

[0019] 즉, 본 발명에 따른 리튬이온 전지 분리막은 내열성이 우수한 고분자를 분리막의 표면 및 내부에 그래프팅 된 것을 주된 특징으로 하고 있다.

[0020] 기존의 분리막의 재질은 통상 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 복합재질이 사용된다.

[0021] 본 발명에 따른 리튬이온 전지 분리막의 제조방법은 다음과 같다.

[0022] (a) 용제에 고 내열성의 고분자의 모노머(monomer)를 용해시킨다.

[0023] 상기 고 내열성의 고분자의 일예로는 폴리스타이렌이 바람직하며, 상기 폴리스타이렌의 유리전이온도(Tg)는 240℃이다. 용제는 아세토니트릴을 사용할 수 있다.

[0024] 상기 고 내열성의 고분자는 폴리스타이렌 이외에도, 유리전이온도(Tg)가 150~300℃인 고분자들이 사용될 수도 있다.

[0025] (b) 상기 고분자 용액에 분리막을 담지시킨다.

[0026] 이때, 상기 분리막은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리에틸렌과 폴리프로필렌 복합재질일 수 있다.

[0027] (c) 상기 고분자 용액에 담지된 분리막에 전자빔을 조사한다.

[0028] 전자빔의 조사범위는 10~500kGy인 것이 바람직하다. 만약에, 전자빔의 조사가 10kGy 이하이면 고분자화(polymerized)가 진행이 안되고, 500kGy 이상이면 과경화 현상이 일어나는 문제점이 있다.

[0029] 이와 같이 전자빔을 조사함으로써, 고 내열성의 고분자가 분리막의 기공으로 침투할 수 있으며, 그를 통해 분리막의 표면 뿐만 아니라 내부까지 고 내열성의 고분자가 코팅될 수 있는 것이다.

[0030] 상기와 같이 제조된 분리막은 고온에서도 열수축이 개선되어 최종적으로 리튬이온 전지의 열적 안정성을 확보할

수 있는 것이다.

[0031] <실시예>

[0032] 용제인 아세토니트릴에 폴리스타이렌을 용해시켜 각각 7.5%와 15%의 용액을 제조한다. 상기 각각의 용액에 폴리프로필렌 분리막을 담지시킨 후에 380kGy의 전자빔을 조사한다. 이렇게 하여 본 발명에 따라 표면 개질된 분리막 2개를 제조하였다.

[0033] 상기 실시예를 통해 제조된 7.5%와 15%의 분리막과 기존의 폴리프로필렌 분리막을 대상으로 열수축 시험과 충방전테스트를 수행하였으며, 그들에 대한 SEM 이미지를 도면에 도시하였다.

[0034] 기존의 분리막과 표면개질된 분리막의 열수축 성질은 오븐에서 2개의 비 마찰성 기재 사이에 시료들을 위치시키고 130℃로 1시간 동안 노출한 후에 면적 변화를 측정하였다. 열수축 비율은  $TSR(\%) = (A_i - A_f) / A_i \times 100\%$ 의 계산식에 의해 계산되었다(여기서,  $A_i$ 와  $A_f$ 는 열 노출 전과 후의 분리막들의 면적을 나타낸다.)

[0035] 전기화학적 테스트는 주로 7.5%와 15%의 분리막이 기존 분리막과 비교하여 시험전지에서 전기화학적 특성 변화를 측정한다.  $NCA / LiPF_6$  (EC:EMC:DMC=1:1:1) / 리튬이온 전지는 기존 분리막과 표면개질된 분리막들을 사용하여 조립되었다. 그 후에 전지들은 2.5~4.5V의 전압범위에서 0.2~5C rate로 충방전되었다.

[0036] 도 2는 기존 폴리프로필렌 분리막의 SEM 이미지이고, 도 3은 본 발명에 따른 7.5% 고 내열성 고분자 처리된 분리막의 SEM 이미지이며, 도 4는 본 발명에 따른 15% 고 내열성 고분자 처리된 분리막의 SEM 이미지이다.

[0037] 도 2 내지 도 4를 참조하면, 본 발명에 따라 개질된 분리막들의 형태는 기존의 분리막들과 비교할 때, 크게 변화하지 않은 것을 알 수 있다. 즉, 분리막들의 기공 사이즈는 본 발명에 따른 개질처리에 의해 영향을 받지 않는 것을 알 수 있다.

[0038] 도 5는 기존의 분리막과 본 발명에 따른 분리막들을 130℃ 열수축 실험 후에 디지털 카메라로 촬영한 이미지이다.

[0039] 도 5에 있어서, (a)는 5.9 x 5.9 cm<sup>2</sup>의 치수를 갖는 기존 분리막이고, (b)는 5.9 x 5.9 cm<sup>2</sup>의 치수를 갖는 7.5% 고 내열성 고분자 처리된 분리막이고, (c)는 5.9 x 5.9 cm<sup>2</sup>의 치수를 갖는 15% 고 내열성 고분자 처리된 분리막이다.

[0040] 여기서, 각각의 분리막을 130℃로 1시간 동안 열처리 한 후의 형상변화를 (d), (e), (f)에 나타내었다. (d)는 열처리 후의 기존 분리막으로서 51.75%의 열수축을 나타내었고, (e)는 열처리 후의 7.5% 고 내열성 고분자 처리된 분리막으로서 44.78%의 열수축을 나타내었으며, (f)는 15% 고 내열성 고분자 처리된 분리막으로서 30.76%의 열수축을 나타내었다.

[0041] 결과적으로, 고 내열성 고분자 처리된 분리막은 7.5%와 15%일 경우에 각각 7%와 21%의 열수축 감소 효과를 얻을 수 있는데, 이는 고 내열성 고분자의 열적 특성 때문이다.

[0042] 도 6은 기존의 분리막을 열에 노출시킨 상태에서 촬영한 SEM 이미지이고, 도 7은 본 발명에 따라 7.5% 고 내열성 고분자 처리된 분리막들을 열에 노출시킨 상태에서 촬영한 SEM 이미지이며, 도 8은 본 발명에 따라 15% 고 내열성 고분자 처리된 분리막들을 열수축 시킨 후에 촬영한 SEM 이미지이다.

[0043] 도 6 내지 도 8을 참조하면, 본 발명에 따라 고분자 처리된 분리막들이 열에 노출된 후에도 기공들이 존재하는 것을 보면, 고 내열성 고분자에 의해 열수축이 저지되었음을 알 수 있는 것이다.

[0044] 도 9는 기존 분리막의 충방전특성을 나타낸 프로파일이고, 도 10은 본 발명에 따라 7.5% 고 내열성 고분자 처리된 분리막의 충방전특성을 나타낸 프로파일이며, 도 11은 본 발명에 따라 15% 고 내열성 고분자 처리된 분리막

의 충방전특성을 나타낸 프로파일이다.

[0045]

도 9 내지 도 11을 참조하면, 기존 분리막이나 본 발명에 따라 제조된 분리막을 이용하여 제조된 전지들은 모두 거의 동일한 포텐셜 프로파일을 나타내고 있다. 따라서, 전기화학적 특성의 변화를 미칠만큼 분리막의 이온전도특성에 영향이 없었음을 알 수 있다.

[0046]

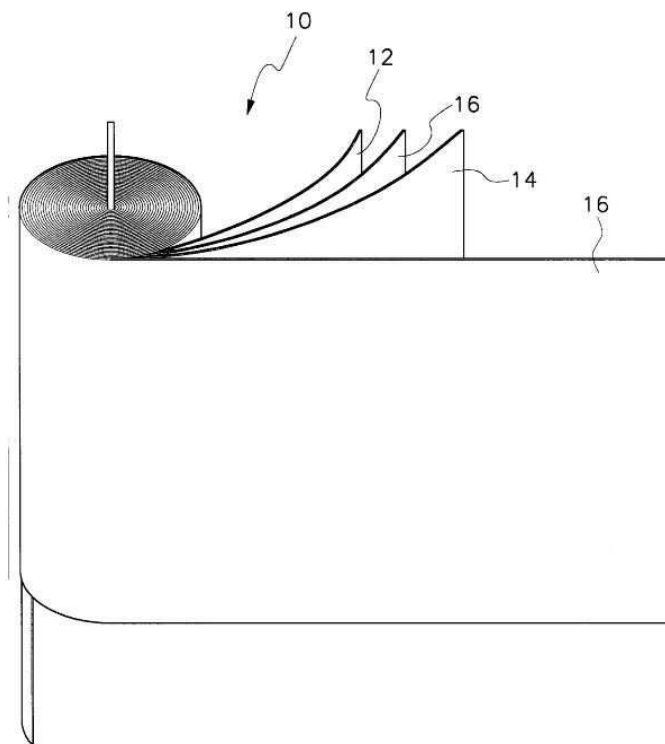
본 발명은 분리막을 효과적으로 개질처리하여 사용함으로써, 리튬이온 전지 고유의 성능을 열화시키지 않고 열적 안정성을 유지할 수 있도록 한 것이다.

[0047]

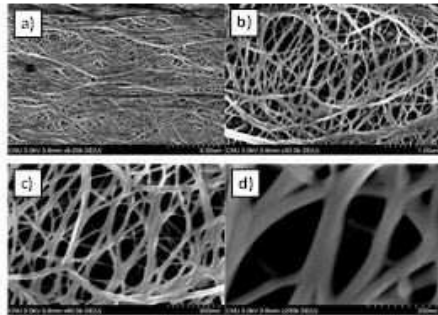
상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당기술분야의 숙련된 당업자는 특허 청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

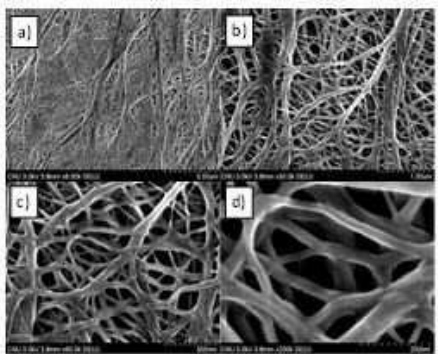
도면1



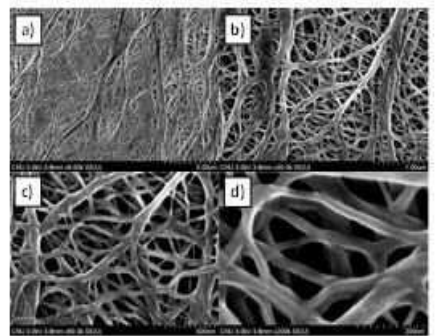
도면2



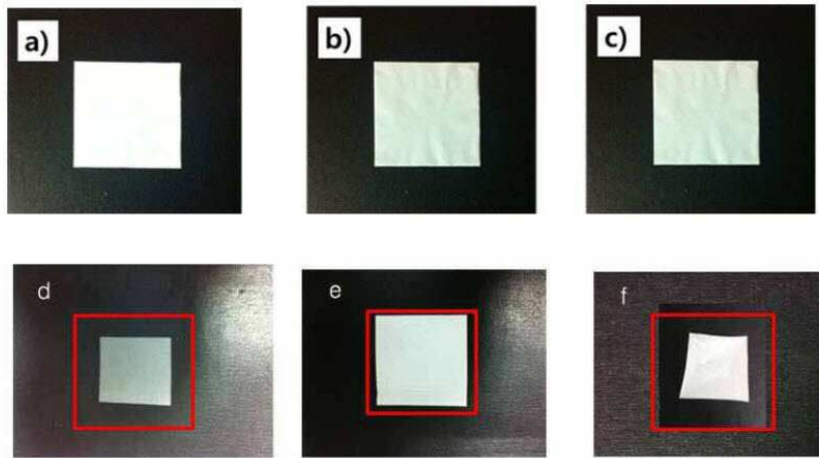
도면3



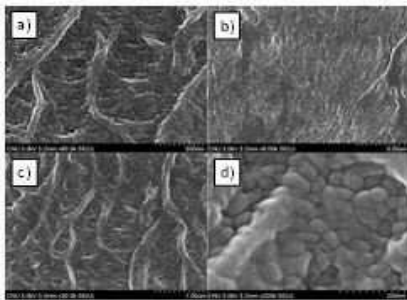
도면4



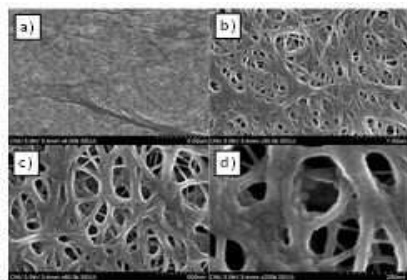
도면5



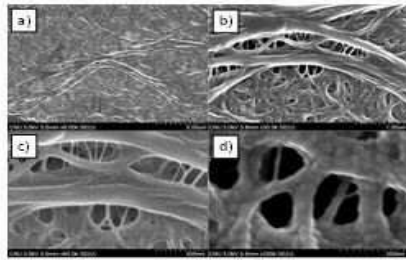
도면6



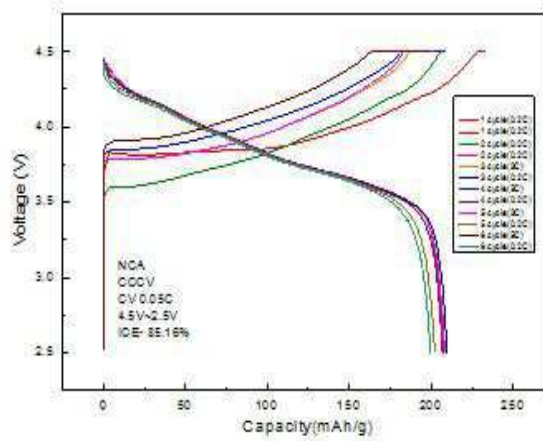
도면7



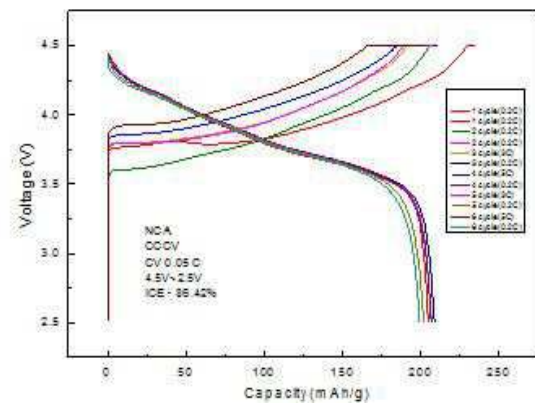
도면8



도면9



도면10



도면11

