



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0159737  
(43) 공개일자 2022년12월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/409 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 50/403 (2021.01) H01M 50/449 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/409 (2021.01)  
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0067723

(22) 출원일자 2021년05월26일

심사청구일자 2021년05월26일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

임태은

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 35 송도터  
샵그린에비뉴7단지아파트 708동 701호

이기승

인천광역시 부평구 수변로 74 삼성아파트 504호

오성호

경기도 부천시 오정구 작동로14번길 1

(74) 대리인

차준용

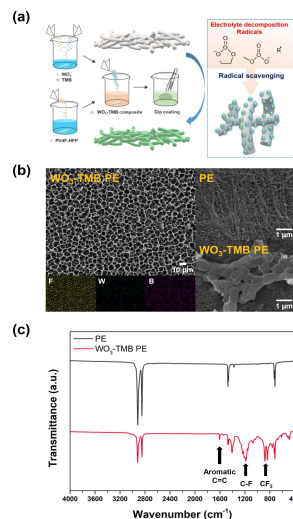
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 텅스텐 산화물과 트리메시틸보란 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

### (57) 요약

본 발명에서는 LIB의 전기화학적 성능은 WO<sub>3</sub>와 TMB로 기능화된 라디칼 스캐빈징 분리막을 개발함으로써 개선된다. 라디칼 스캐빈징 제제인 TMB는 간단한 응축 반응을 통해 WO<sub>3</sub>의 표면에 우선 삽입된다. 그 다음 덩 코팅 프로세스를 통해 WO<sub>3</sub>-TMB 기능화된 PE 분리막을 형성한다. TMB, AIBN 및 라디칼 지시자(Radical Indicator)(DPPH) 사이의 화학 반응을 이용한 ex situ 스크리닝 테스트는 TMB가 화학 반응에 의해 라디칼 종을 효과적으로 제거한다는 것을 확인시켜 WO<sub>3</sub>-TMB 기능화된 PE 분리막이 전기 화학 반응 동안 셀의 화학적 안정성을 높일 수 있다는 것을 암시한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01M 4/505** (2013.01)

**H01M 4/525** (2013.01)

**H01M 50/403** (2021.01)

**H01M 50/449** (2021.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                              |
|-------------|----------------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1711107278                                   |
| 과제번호        | 2019R1C1C1002249                             |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                                    |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                       |
| 연구사업명       | 개인기초연구(과기정통부)(R&D)                           |
| 연구과제명       | 불소 제거 기능성 유기 분자를 이용한 고에너지밀도 기반이차전지 전극/전해액 계면 |
| 안정화 기술 개발   |                                              |
| 기 여 율       | 1/3                                          |
| 과제수행기관명     | 인천대학교                                        |
| 연구기간        | 2019.03.01 ~ 2022.02.28                      |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                 |
|-------------|---------------------------------|
| 과제고유번호      | 1415168545                      |
| 과제번호        | 20010095                        |
| 부처명         | 산업통상자원부                         |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국산업기술평가관리원                     |
| 연구사업명       | 소재부품기술개발(R&D)                   |
| 연구과제명       | 고내열성 섬유기반의 3차원 다공구조 난연소화 분리막 개발 |
| 기 여 율       | 1/3                             |
| 과제수행기관명     | 코오롱머티리얼(주)                      |
| 연구기간        | 2020.04.01 ~ 2020.12.31         |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                                         |
|-------------|-----------------------------------------|
| 과제고유번호      | 1345315677                              |
| 과제번호        | 2017R1A6A1A06015181                     |
| 부처명         | 교육부                                     |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                  |
| 연구사업명       | 이공학학술연구기반구축(R&D)                        |
| 연구과제명       | 블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축 |
| 기 여 율       | 1/3                                     |
| 과제수행기관명     | 인천대학교                                   |
| 연구기간        | 2017.06.01 ~ 2026.02.28                 |

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 분리막은 상기 분리막에 텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물이 코팅된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB)은 상기 텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ ) 표면에 내장되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 분리막의 표면에는 12  $\mu\text{m}$ 의 평균 두께를 갖는 텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ )-트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 층이 배치된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막은 텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 포함하지 않는 리튬 이차전지용 분리막에 비하여 접촉각이 감소된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

#### 청구항 6

텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ ) 표면에 응축 반응을 통해 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB)을 내장하여 텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 마련하는 단계; 및

상기 텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 리튬 이차전지용 분리막 표면에 코팅하는 단계;를 포함하는

리튬 이차전지용 분리막 제조방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 분리막의 표면에는 12  $\mu\text{m}$ 의 평균 두께를 갖는 텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ )-트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 층이 배치된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막 제조방법.

**청구항 8**

제6항에 있어서,

상기 텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물이 코팅된 리튬 이차전지용 분리막은 텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 포함하지 않는 리튬 이차전지용 분리막에 비하여 접촉각이 감소된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극재 제조방법.

**청구항 9**

양극; 음극;

상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층 및 분리막을 포함하며,

상기 분리막은 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 분리막인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 양극은  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (NCM811)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은 텅스텐 산화물( $\text{WO}_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

**배경 기술**

[0002] 지난 몇 년 동안 리튬 이온 배터리(LIB)는 노트북과 휴대폰과 같은 소규모 기기를 위한 가장 편리한 에너지 저장 도구로 여겨져 왔다. 현재, LIB의 적용 영역은 전기 자동차와 에너지 저장 시스템과 같은 대규모 장치로 기하급수적으로 확대되고 있다. 따라서, 에너지 밀도가 애플리케이션의 전체 규격에 상당한 영향을 미치기 때문에 LIB의 에너지 밀도를 높이는 것은 중요한 기술적 문제가 되었다. LIB 셀의 에너지 밀도는 주로 셀 전압의 비용량에 의해 영향을 받는다. 따라서 이러한 요구 사항을 충족할 수 있는 첨단 전극 소재를 개발하기 위한 많은 시도가 있었다.

[0003] 양극재에서 Ni-rich 층상 3성분 산화물( $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ (NCM) 또는  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ (NCA)  $x \geq 0.6$ )이 전기 자동차용 고급 양극재로 채택된 것은 이 산화물의 비용량이 크기 때문이다. 또한 Si 또는 Li 금속은 기존의 흑연 음극보다 거의 10배 높은 비용량 때문에 고급 LIB를 위한 유망한 고급 음극 재료로 간주되었다.

[0004] 그럼에도 불구하고, 많은 기술적 문제는 여전히 높은 에너지 밀도 기반 LIB의 제작에 남아 있다. 한 가지 문제는 전극 표면의 지속적인 전해질 분해에서 발생하는 바람직하지 않은 표면 반응에 기인한다. LIB의 전반적인 에너지 밀도는 이전 전극 소재를 이러한 첨단 전극 재료로 대체함에 따라 증가했지만, 전해질 분해는 훨씬 더 높

은 표면 반응성으로 인해 첨단 소재 전극 표면에서도 훨씬 가속화된다.

[0005] 실제로 셀 내 Ni-rich NCM 양극재의 전기화학적 산화반응은 Ni-rich NCM 양극재의 표면에서 상당히 불안정한  $Ni^{4+}$  종을 발생시키며, 이들  $Ni^{4+}$  종은 인근 전해질과의 전자 전달 반응에 의해  $Ni^{2+}$ 로 감소하는 경향이 있다. 이는 셀에서 매우 반응성이 높은 라디칼 종으로 전해질 분해를 유발할 수 있으며 셀 구성요소의 제어 불가능한 계단식 분해를 촉발할 수 있다. 특히, LIB의 에너지 밀도가 증가함에 따라 이러한 원하지 않는 반응은 피할 수 없다. 따라서, LIB의 안전을 증가시키기 위해 셀의 라디칼 농도를 줄이는 것이 필요하다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2020-0088657호

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0008] 본 발명에서는 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB)가 텅스텐 산화물( $WO_3$ )에 고정되면  $WO_3$ -TMB 복합물을 간단한 딥 코팅 프로세스에 의해 PE 분리막에 쉽게 코팅하여 전해질 분해에 의해 형성된 인근 라디칼 종을 신속하게 제거할 수 있을 것으로 기대했다.  $WO_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막은 셀의 라디칼 농도를 감소시키는 데 효과적이며 셀의 사이클링 성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 고려사항을 바탕으로  $WO_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막은 2단계 공정으로 준비되며, Ni-rich NCM 양극 소재를 사용하여 물리화학 및 전기화학 특성을 체계적으로 탐구하도록 한다.

### 과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 셀에서 라디칼 종의 제거를 위해 라디칼 스캐빈징 시약으로 구성된 기능성 분리막을 사용하는 새로운 전략을 제안한다. 세부적으로 보면, 나노 크기의 텅스텐 산화물( $WO_3$ ) 표면에 단순한 원스텝 공정에 의해 라디칼 스캐빈저인 트리메시틸보란(TMB)이 내장되어 있고, 그 결과 발생하는 나노입자는 딥코팅 공정에 의해 기존의 분리막에 코팅된다. TMB, AIBN(Azobisisobutyronitrile) 및 라디칼 지표 물질(2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl, DPPH)의 화학 반응에 의해 수행된 본 발명의 선별 테스트는 TMB가 화학 반응을 통해 라디칼 종을 효과적으로 제거한다는 것을 확인하며, 이는 전기화학적 과정 동안에  $WO_3$ -TMB 기능화된 분리막의 사용이 라디칼 농도를 감소시키는 데 유효하다는 점을 암시한다.

[0010] 전기화학적 테스트에서  $WO_3$ -TMB 기능화된 분리막을 사용하여 사이클된 셀은 분리막이 없는 사이클된 셀에 비해 사이클 보존이 개선되었으며 물리적 및 기계적 특성도 개선되었다.

[0011] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명은 텅스텐 산화물( $WO_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막을 제공한다.

[0012] 본 발명에서는 LIB의 전기 화학적 성능 향상을 위해 이중 기능화된 라디칼 소거 반응형 분리막을 제안한다(도 1a). 본 발명의 접근 방식은 효과적인 라디칼 스캐빈저를 분리막에 내장하는 것을 기반으로 한다. 그러나 PE 분리막은 매우 안정적인 알리파틱 탄소-수소 구성 요소로 구성되기 때문에 일반적으로 사용되는 폴리(에틸렌)(PE) 분리막은 기능성 라디칼 스캐빈저 도입에 심각한 한계를 제시한다.

[0013] 따라서,  $WO_3$  표면의 하이드록실 그룹(OH)이 라디칼 스캐빈저 트리메시틸보란(TMB)과 화학적으로 결합할 수 있기 때문에 PE 분리막에 라디칼 스캐빈징 제제를 내장하기 위한 중간층(interlayer)으로 텅스텐 산화물( $WO_3$ )을 사용한다.

[0014] 상기 리튬 이차전지용 분리막은 상기 분리막에 텅스텐 산화물( $WO_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB)

복합물이 코팅된 것을 특징으로 한다.

- [0015] 상기 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB)은 상기 텅스텐 산화물( $WO_3$ ) 표면에 내장되어 있는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 리튬 이차전지용 분리막의 표면에는 12  $\mu m$ 의 평균 두께를 갖는 텅스텐 산화물( $WO_3$ )-트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 층이 배치된 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 텅스텐 산화물( $WO_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막은 텅스텐 산화물( $WO_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 포함하지 않는 리튬 이차전지용 분리막에 비하여 접촉각이 감소된 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 텅스텐 산화물( $WO_3$ ) 표면에 응축 반응을 통해 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB)을 내장하여 텅스텐 산화물( $WO_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 마련하는 단계; 및 상기 텅스텐 산화물( $WO_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 리튬 이차전지용 분리막 표면에 코팅하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 분리막 제조방법을 제공한다.
- [0019] 상기 리튬 이차전지용 분리막의 표면에는 12  $\mu m$ 의 평균 두께를 갖는 텅스텐 산화물( $WO_3$ )-트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 층이 배치된 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 텅스텐 산화물( $WO_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물이 코팅된 리튬 이차전지용 분리막은 텅스텐 산화물( $WO_3$ )과 트리메시틸보란(Trimesitylborane, TMB) 복합물을 포함하지 않는 리튬 이차전지용 분리막에 비하여 접촉각이 감소된 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층 및 분리막을 포함하며, 상기 분리막은 상기 본 발명의 일 실시형태에 따른 분리막인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0022] 상기 양극은  $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$  (NCM811)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

- [0024] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, LIB의 전기화학적 성능은  $WO_3$ 와 TMB로 기능화된 라디칼 스캐빈징 분리막을 개 발함으로써 개선된다. 라디칼 스캐빈징 제제인 TMB는 간단한 응축 반응을 통해  $WO_3$ 의 표면에 우선 삽입된다. 그 다음 딥 코팅 프로세스를 통해  $WO_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막을 형성한다.
- [0025] TMB, AIBN 및 라디칼 지시자(Radical Indicator)(DPPH) 사이의 화학 반응을 이용한 ex situ 스크리닝 테스트는 TMB가 화학 반응에 의해 라디칼 종을 효과적으로 제거한다는 것을 확인시켜  $WO_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막이 전기 화학 반응 동안 셀의 화학적 안정성을 높일 수 있다는 것을 암시한다.
- [0026] 실제로  $WO_3$ -TMB 기능화된 분리막으로 사이클링된 셀은 전기화학 과정 중 반응성 라디칼종의 반응을 종료함으로써 지속적인 전해질 분해를 억제하기 때문에 베어(bare) 분리막으로 사이클링된 셀에 비해 사이클링 보존이 개선되었다.
- [0027] 본 발명에서의 이러한 접근 방식이 셀에서 심각한 절충 효과 없이 LIB의 주기 성능을 향상시키는 효과적인 방법이 될 것이다.

### 도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 (a)  $WO_3$ -TMB 내장된 PE의 제조 방법 및 기능화 모식도, (b)  $WO_3$ -TMB 내장된 PE 분리막 표면 형태학의 SEM/EDS, (c) PE(검은색),  $WO_3$ -TMB 내장된 PE (빨간색)의 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼을 나타내는 도면

이다.

도 2는 (a) 전해질 흡수 결과 및 접촉 각도(삽입), (b) 이온 전도도, (c) 걸리 수, (d) PE(검은색), WO<sub>3</sub>-TMB 내장된 PE(빨간색) 분리막의 인장 강도를 나타내는 도면이다.

도 3은 (a) DPPH 용액(왼쪽), DPPH+TMB 용액(오른쪽)의 반응 전후 이미지, (b) DPPH(자주색) 및 DPPH+TMB(녹색)의 반응 후 UV-Vis 분광법 결과를 나타내는 도면이다.

도 4는 (a) 3.0~4.5V (vs. Li/Li<sup>+</sup>), (b) 3.0~0.0V (vs. Li/Li<sup>+</sup>)의 선형 스위프 전압 측정(LSV) 결과, (c) 1.0C 1주기 전위 프로파일, (d) PE(검은색), WO<sub>3</sub>-TMB 내장된 PE(빨간색)의 NCM811/흑연 폴셀 전기화학 성능을 나타내는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

### [0032] 실험예

[0033] WO<sub>3</sub>-TMB 기능화된 PE 분리막은 다음과 같이 준비되었다. WO<sub>3</sub>(Rovs)와 TMB(Aldrich)는 아세톤으로 분산되어 12시간 동안 기계식으로 교반하였으며, 응축 반응이 끝난 후 TMB-고정 WO<sub>3</sub>는 여과하여 3시간 동안 건조시킨 다음 PVDF-HFP(Aldrich)의 아세톤 용액으로 분산 및 5분 동안 초음파 처리되었다. TMB-고정WO<sub>3</sub>는 딥 코팅 프로세스에 의해 폴리(에틸렌) (PE, Celgard) 분리막에 코팅되었다.

[0034] TMB의 라디칼 소거 성능은 상온에서 1시간 동안 40.0 mL 에탄올에 0.02 g TMB와 0.05 mM DPPH(TCI)를 녹여 선별하였다. 결과 혼합물은 UV-Vis 분광법(KLAB, OPTIZEN POP-V)에 의해 측정되었다. WO<sub>3</sub>-TMB-기능화된 PE 분리막의 표면 형태학은 전계 방출 스캐닝 전자 현미경(FE-SEM/EDS-7001F, JEOL)으로 특징지어졌으며 화학 구성은 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼 분석(Perkinelmer, Spectrum 2)으로 분석되었다. 분리막의 걸리 번호(Gurley number)는 걸리형 밀도계(토요시키키)로 측정되었고 기계적 특성은 인장 강도 기계(JSV H1000, USA)로 30 mm min<sup>-1</sup>의 인장 속도로 측정되었다. 분리막 접촉 각도는 접촉 각도계(S.E.O. Co. Ltd, Phoenix-MT)로 측정되었고, 분리막 이온 전도성은 Li 대칭 셀로 측정되었다. 106-10-2 Hz의 주파수 범위와 10mV의 진폭에서 정전위기(WonATech, Zive MP1)를 사용하여 전기화학 임피던스 분광법을 획득했다. 분리막 전기 화학적 안정성은 정전위기(WonATech, Zive MP1)에 의해 선형 스위프 전압 측정(LSV)으로 측정되었다.

[0035] 사이클링 성능은 다음과 같이 양극과 음극을 준비하여 평가하였다. NCM811 양극은 1.5 mL N-메틸피롤리돈(Aldrich)에 1.8 g NCM811(L&F 소재), 0.1 g 탄소 전도제(Super P), 0.1 g 폴리(비닐리덴 불소)(PVdF, Kureha)를 혼합하여 제조하였다. 이 슬러리는 Al 호일 위에 주조되어 진공 오븐에서 120℃에서 12시간 동안 건조되었다. 흑연 음극은 1.92g 흑연(포스코켄텍), 0.02g 탄소 전도제(Super P), 0.02g 카복시메틸셀룰로스(CMC, 셀로젠, DKS), 0.04g 스티렌부타디엔 고무(SBR, Zeon, BM400B)의 슬러리에서 제조되었다. 슬러리는 Cu 호일 위에 코팅되어 진공 오븐에서 11시간 동안 110℃로 건조되었다. 전지 셀은 NCM811 양극, 흑연 음극, 분리막, 에틸렌 탄산염(EC):에틸메틸 탄산염(ethyl methyl carbonate, EMC) (1:2, vol%)+ 1.0 M LiPF<sub>6</sub>(동화 전해액)으로 구성된 전해질로 조립되었다. 셀은 2 사이클 동안 0.1 C 전류 속도로 3.0 V에서 4.2 V로 충전 및 방전되었으며, 실온에서 300 사이클 동안 1.0 C로 충전 및 방전되었다.

### [0037] 결과 및 토의

[0038] 도 1a는 라디칼 스캐빈징 제제(TMB)의 분자 구조와 딥 코팅 프로세스에 의해 PE 분리막에 내장하기 위한 간단한 방법을 제시한다. 그러나 본 발명에서는 PE 분리막의 극도로 안정적인 특성 때문에 TMB를 PE 분리막에 직접 내장하는 것이 상당히 어렵다는 점도 주목했다. 이러한 이유로, 본 발명은 먼저 응축 반응에 의해 TMB를 WO<sub>3</sub>에 삽입한 후 WO<sub>3</sub>-TMB를 PE 분리막에 딥 코팅했다. 도 1b는 WO<sub>3</sub>-TMB-내장 PE 분리막의 표면 형태학을 보여준다. WO<sub>3</sub>-TMB가 내장되지 않은 PE 분리막에 비해 딥코팅 분리막 표면은 심한 모공 막힘 없이 WO<sub>3</sub>-TMB 복합체로 잘 코팅된

것으로 보인다. EDS 결과는  $\text{WO}_3$ -TMB로 효과적인 코팅이 되었음을 나타내는 핵심 요소 W, B, F의 존재를 확인하였다. 딥코팅 공정 이전에는  $\text{WO}_3$ -TMB가 내장되지 않은 PE 분리막의 두께가 14  $\mu\text{m}$ 였으나  $\text{WO}_3$ -TMB로 내장된 PE 분리막의 전체 두께는 26  $\mu\text{m}$ 로 증가하였다. 이는 평균 12  $\mu\text{m}$  두께의  $\text{WO}_3$ -TMB 레이어가 프로세스에 의해 베어(bare) PE 분리막 표면에 형성된다는 것을 의미한다. 추가 FT-IR 분석에 의해 또한 PE 분리막 표면에  $\text{WO}_3$ -TMB 레이어가 성공적으로 형성하였음을 확인할 수 있다(도 1c). 베어(bare) PE 분리막과 비교했을 때, C=C 투과 피크는 1606  $\text{cm}^{-1}$ 에서 발견되었으며, 이는 TMB 재료가 베어(bare) PE 분리막에 잘 결합되어 있음을 의미한다.

[0039] 도 2는  $\text{WO}_3$ -TMB-내장 PE 분리막의 물리적 특성을 보여준다. 접촉각 분석(도 2a의 삽입)은 기존의 전해액을 PE 분리막으로 떨어뜨렸을 때 38.8°의 접촉각을 나타내었으나  $\text{WO}_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막의 경우 11.7°의 감소된 접촉각을 나타내었으며, 이는 소수성 PE 분리막 상에 친수성의  $\text{WO}_3$  및 TMB 물질을 코팅함으로 인하여  $\text{WO}_3$ -TMB-내장된 PE 분리막의 습식 안정성이 향상되었음을 나타낸다. 이 결과는 전해질 흡수 결과(도 2a)와 잘 일치하는데, 이는 베어(bare) PE 분리막이 1시간 후 201.1%의 전해질 흡수 성능을 보여주기 때문이다. 이와 대조적으로  $\text{WO}_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막의 전해질 흡수 성능은 467.1%로 현저하게 향상되며, 이는 PE 분리막 상의  $\text{WO}_3$ -TMB 복합물이 기존 전해질과의 물리적 상호작용에 도움이 된다는 점을 나타낸다.

[0040] 따라서,  $\text{WO}_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막의 이온 전도성은 베어(bare) PE 분리막(0.57  $\text{mS cm}^{-1}$  vs. 1.03  $\text{mS cm}^{-1}$ )에 비해 확실히 개선되었다(도 2b).  $\text{WO}_3$ -TMB-내장된 PE 분리막의 공기 투과성은 PE 분리막의 표면에 형성된 새로운  $\text{WO}_3$ -TMB 층으로 베어(bare) PE 분리막(224.5초 vs 365.1초)에 비해 감소했지만, 이러한 투과성은 개선된 습도에 기초한 LIB에서 여전히 허용될 수 있다. PE 분리막의 표면에 나노 크기  $\text{WO}_3$  입자를 내장함에 따라  $\text{WO}_3$ -TMB-내장된 PE 분리막의 기계적 특성도 개선된다(도 2d). PE 분리막의 최종 강도는 152.3 MPa였으나  $\text{WO}_3$ -TMB-내장된 PE 분리막은 160.9 MPa의 최종 강도를 나타내며, 분리막의 기계적 특성이 향상되었음을 알 수 있다.

[0041] 중심 붕소 원자는 빈 p-궤도를 가지므로 옥텟 법칙을 만족시키기 위해 가까운 전자를 쉽게 받는다. 결과적으로, 셀에 남아있는 라디칼 종들은 TMB와의 화학 반응에 의해 쉽게 소거될 수 있다. 따라서 TMB를 포함하면 화학적 스캐빈징 반응을 통해 셀 내에 붕소-라디칼 결합이 빠르게 형성될 수 있다. 이와 관련하여, 본 발명은 도 3과 같이 추가 선별 테스트를 통해 TMB의 라디칼 스캐빈징 성능을 더욱 명확히 했다. DPPH(2,2-디페닐-1-피크릴하이드라질)는 TMB와 함께 DPPH 라디칼 반응이 DPPH의 공액 상태 변화에 따라 빠르게 색깔이 변화하기 때문에(자주색에서 노란색으로) 표시 재료로 사용된다. 이는, DPPH+TMB 용액의 색이 자주색에서 노란색으로 바뀌어 TMB와의 화학 반응에 의해 DPPH의 라디칼 종들이 소거될 가능성이 있음을 나타낸다. UV-vis 스펙트럼은 DPPH의 최대 파장을 517 nm로 나타냈으나, 화학 반응이 완료된 후 490 nm로 쉬프트되어 TMB가 화학 반응을 통해 셀 내의 라디칼 종들을 효과적으로 소거할 수 있다는 것을 확인했다.

[0042] 이러한 결과를 바탕으로  $\text{WO}_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막의 전기화학적 성능을 도 4와 같이 평가하였다.

[0043] LSV 결과(도 4a)는  $\text{WO}_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막이 음극화 하에서 베어(bare) PE 분리막의 분리막과 동일한 프로파일을 가지고 있음을 보여주었다. 이는  $\text{WO}_3$ -TMB 복합물이 PE 분리막에 코팅되어도 산화 안정성이 변하지 않음을 나타낸다.

[0044] 양극화(도 4b)의 경우 약 0.63V( $\text{Li/Li}^+$  대비)에서 TMB의 전기화학적 환원을 측정하여 흑연 음극 표면에서 고체 전해질 계면(SEI)층을 만들 수 있다.

[0045] 풀 셀 사이클링 성능에서 전압 프로파일은 흑연/NCM811 풀 셀에서 유사한 전기 화학적 동작을 나타냈다(도 4c). 베어(bare) PE 분리막과  $\text{WO}_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막으로 사이클링한 셀은 초기 사이클에서 부반응 없이 동일한 전압 프로파일을 보였다.

[0046] 사이클링 테스트(도 4d)에 따르면, 베어(bare) PE 분리막으로 사이클링한 셀은 사이클링 보존에서 지속적인 페이딩을 경험했으며, 사이클링 종료 시 용량 손실의 77.9%가 관찰되었다. 이와는 대조적으로,  $\text{WO}_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막을 사용한 셀 사이클은 300 사이클 이후 향상된 사이클링 보존(84.5%)을 보였다. 사이클링 보존의 연속 페이딩은 NCM811 양극이 있는 셀에서 일반적으로 관찰된다. 왜냐하면 상대적으로 반응성이 높은  $\text{Ni}^{4+}$  종(충전

된 제품)은 전기화학 충전 과정 동안 전해질 분해를 가속화하기 때문이다. 셀 내 전해질 분해가 셀 내 많은 다른 반응성 라디칼 종의 형성을 유발하고, 그 이후의 화학/전기 화학 반응은 셀 내 사이클링 보존의 감소를 가속화한다. 이는  $\text{WO}_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막이 화학 반응을 통해 셀에 남아 있는 라디칼 종들을 효과적으로 소거하면 셀 내 반응성 라디칼 종의 집중을 현저하게 감소시켜 사이클링 보존의 개선을 이끈다는 것을 의미한다.

[0048] **결론**

[0049] LIB의 전기화학적 성능은  $\text{WO}_3$ 와 TMB로 기능화된 라디칼 스캐빈징 분리막을 개발함으로써 개선된다. 라디칼 스캐빈징 제제인 TMB는 간단한 응축 반응을 통해  $\text{WO}_3$ 의 표면에 우선 삽입된다. 그 다음 딥 코팅 프로세스를 통해  $\text{WO}_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막을 형성한다. TMB, AIBN 및 라디칼 지시자(Radical Indicator)(DPPH) 사이의 화학 반응을 이용한 ex situ 스크리닝 테스트는 TMB가 화학 반응에 의해 라디칼 종을 효과적으로 제거한다는 것을 확인시켜  $\text{WO}_3$ -TMB 기능화된 PE 분리막이 전기 화학 반응 동안 셀의 화학적 안정성을 높일 수 있다는 것을 암시한다.

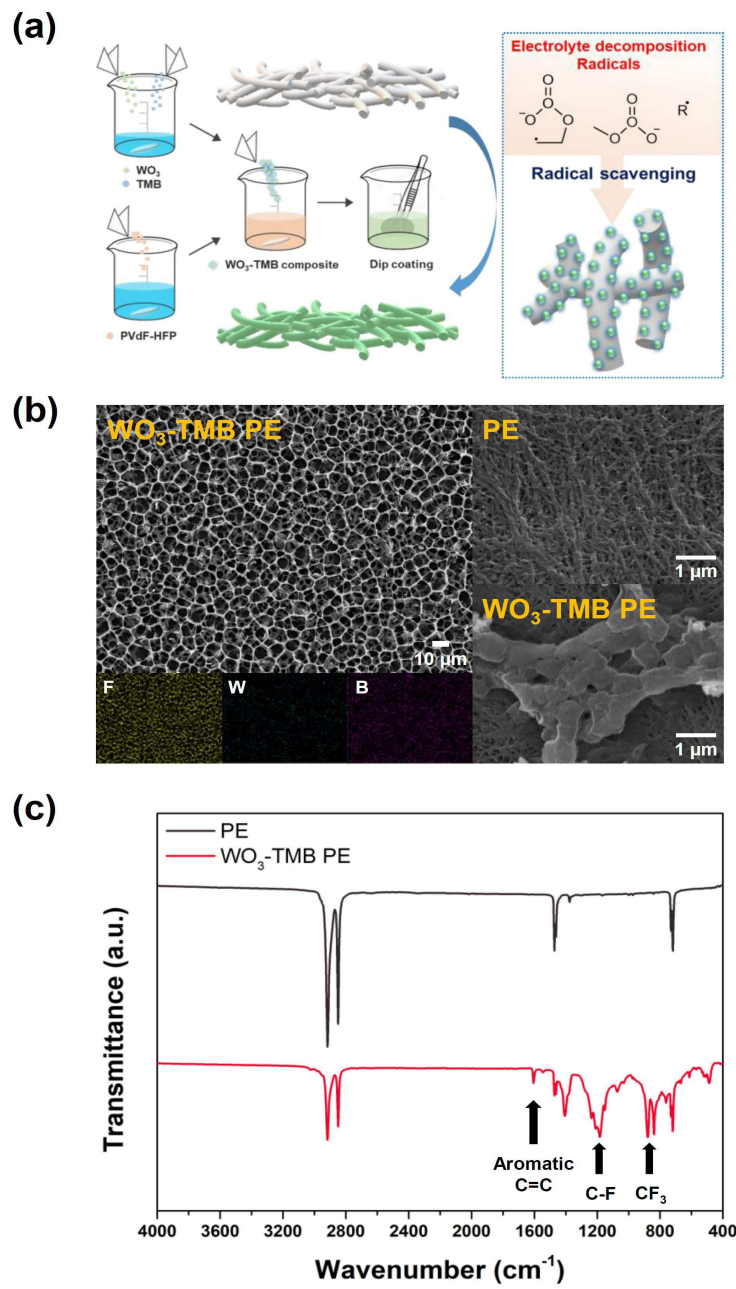
[0050] 실제로  $\text{WO}_3$ -TMB 기능화된 분리막으로 사이클링된 셀은 전기화학 과정 중 반응성 라디칼종의 반응을 종료함으로써 지속적인 전해질 분해를 억제하기 때문에 베어(bare) 분리막으로 사이클링된 셀에 비해 사이클링 보존이 개선되었다.

[0051] 본 발명에서의 이러한 접근 방식이 셀에서 심각한 절충 효과 없이 LIB의 주기 성능을 향상시키는 효과적인 방법이 될 것이다.

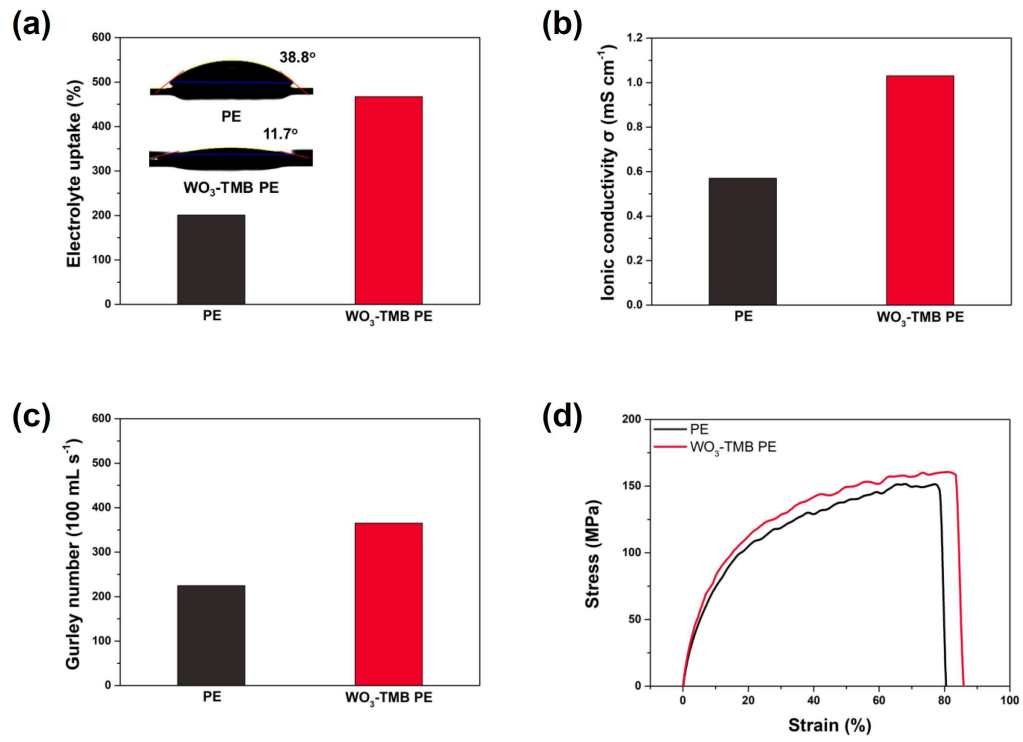
[0053] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

도면1

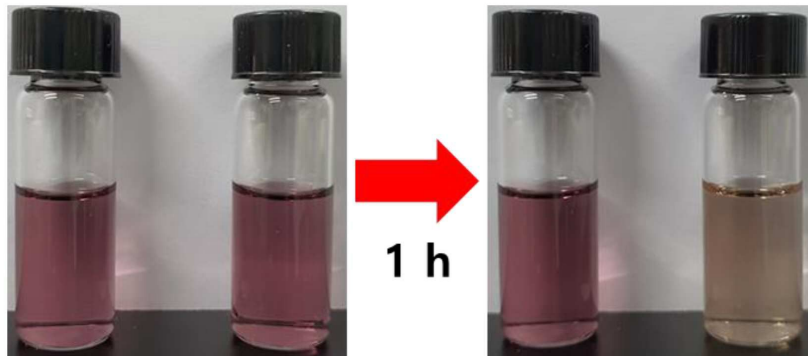


도면2

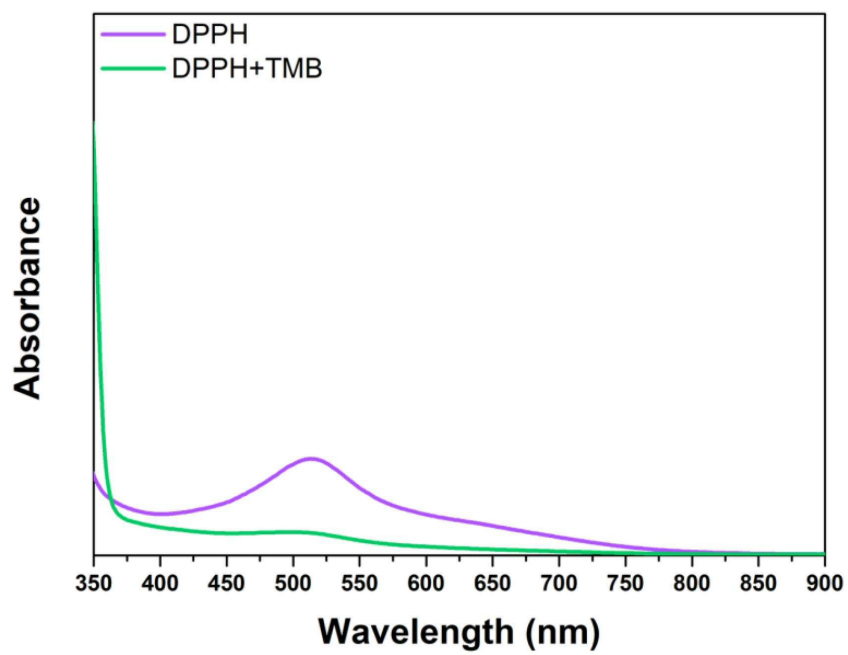


도면3

(a)



(b)



도면4

