



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0160112
(43) 공개일자 2023년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/446 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 50/403 (2021.01)
H01M 50/414 (2021.01) H01M 50/451 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/446 (2021.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0059755

(22) 출원일자 2022년05월16일

심사청구일자 2022년05월16일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)

(72) 발명자

임태은

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 35, 708동 701호

천재문

경상남도 창원시 진해구 웅천동로 16, 106동 205호

(74) 대리인

차준용

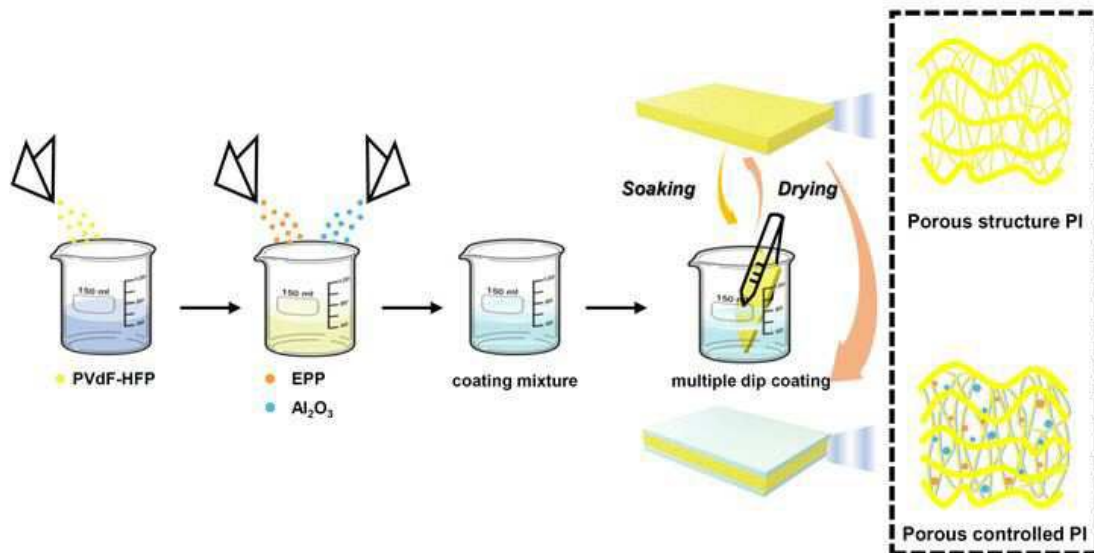
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 산화 알루미늄을 포함하는 폴리이미드계 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명의 일 실시형태에 따르면, 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. Al_2O_3 -EPP 복합체를 포함하는 것이 PI 분리막의 기공을 폐쇄한다는 것을 확인했으며, 전기화학적 성능에 관해서는 Al_2O_3 -EPP를 포함하는 PI 분리막으로 사이클링한 셀은 안정적인 사이클링 성능을 보인다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 50/403 (2023.08)

H01M 50/414 (2023.08)

H01M 50/451 (2023.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415172820
과제번호	20010095
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발사업
연구과제명	고내열성 섬유기반의 3차원 다공구조 난연소화 분리막 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	(주)가드넥
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345336147
과제번호	2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	대학중점연구소지원사업
연구과제명	블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율	1/2
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2017.06.01 ~ 2026.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 분리막은 상기 분리막에 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물이 코팅된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물은 딥코팅(dip coating)에 의해 상기 분리막에 코팅된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 분리막은 폴리아미드(Polyimide)를 포함하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물은 2.8 mg cm^{-2} 이상의 함량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 6

바인더 용액에 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP)을 분산시켜 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물을 마련하는 단계; 및

폴리아미드(Polyimide) 기재의 분리막을 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물이 분산된 용액에 딥코팅함으로써, 폴리아미드(Polyimide) 기재의 분리막 표면에 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물을 코팅하는 단계;를 포함하는

리튬 이차전지용 분리막 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물은 2.8 mg cm^{-2} 이상의 함량으로 포함되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 바인더 용액은 폴리(비닐리덴플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌)(PVdF-HFP) 바인더를 아세톤에 용해시킨 것인 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 산화 알루미늄을 포함하는 폴리이미드계 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

배경 기술

[0002] 많은 응용분야에서 리튬이온배터리(LIB)는 그 편리성 때문에 가장 대중적인 에너지 저장장치가 되었다. 최근에는 전기자동차(EV) 구동 범위에너지저장시스템(ESS)의 작동 시간과 같은 LIB 적용의 사양으로 인해 LIB의 에너지 밀도를 증가시키는 것이 가장 중요한 에너지 이슈가 되고 있고, 주로 셀의 에너지 밀도에 의해 영향을 받는다. 그 결과, 고전압 및 높은 비용량을 감당할 수 있는 많은 종류의 첨단 전극 소재가 대규모 디바이스의 요구 사항을 충족시키기 위해 집중적으로 개발되고 있다.

[0003] 이와 동시에, 셀 안전 성능의 향상은 LIB 에너지 밀도를 높이는 것 못지않게 중요하게 여겨진다. 셀 에너지 밀도가 증가할수록 LIB 안전 성능이 감소하므로, 특히 잠재 고객에 대한 일정 수준의 LIB 안전성을 확보하는 것이 중요하다. 이로 인해 셀의 주요 성분 중 분리막의 중요성이 기하급수적으로 증가하였다. 분리막은 양극과 음극 사이에 위치하는 전자 절연막이다. 셀이 전기화학적으로 충전될 때 내부 단락을 방지하는 데 핵심적인 역할을 한다. 분리막이 물리적으로 전극을 분리하지 않으면 내부 단락이 셀의 내부 온도를 증가시켜 결국 열 폭주 반응을 통해 셀이 폭발하게 된다는 점에 유의해야 한다. 이러한 이유로 LIB, 특히 대규모 디바이스에서 LIB의 안전

성능을 보장하기 위해서는 적절한 분리막의 사용이 필수적이다.

[0004] 지금까지 폴리(에틸렌)(PE)계 막은 높은 이온 전도도, 뛰어난 내화학성, 높은 유연성 등 바람직한 특성으로 인해 분리막으로서 가장 많이 사용되어 왔다. 그러나 PE계 분리막은 상대적으로 낮은 용융 온도 때문에 고온에서 안정성이 떨어진다. 실제로, PE계 분리막은 130 °C를 초과하는 온도에서 용융되기 쉬우므로 급격한 수축 거동에 의해 내부 온도가 비정상적으로 상승한 후에는 전극의 분리를 효과적으로 할 수 없다. 즉, 셀의 비정상적인 사용으로 인해 내부 온도가 PE계 분리막의 용융 온도에 도달한 후, PE계 분리막이 양극에서 음극으로 연장되지 않기 때문에, 분리막은 급격히 수축하여 열폭주 반응을 향해 심각하게 가속하게 된다. PE계 분리막의 낮은 열적 안정성을 해결하기 위하여 용융 온도가 높은 여러 종류의 분리막 후보들이 활발히 연구되고 있다.

[0005] 이러한 후보 중 하나인 폴리(이미드)(PI) 기반 분리막은 LIB를 위한 대체 분리막으로 많은 관심을 받았다. PI는 이미드 관능기의 다중 유닛으로 구성되며, 고유의 열 특성 중 하나는 초고열 저항 성능이다. 즉, PI는 200°C 보다 높은 온도에서도 수축되지 않기 때문에, PI 기반 막은 LIB 안전성을 높이기 위한 대안으로 여겨져 왔다. 그럼에도 불구하고, PI를 LIB의 분리막으로 사용하는 것에는 심각한 장벽이 있다: PI 기반 막은 거시적 관점의 기공을 가지고 있기 때문에, 셀 조립시 양극과 음극을 적절히 분리할 수 없다. 그러므로 PI계 분리막은 PE계 분리막에 비해 바람직한 열적 특성을 가지고 있음에도 불구하고 내부 단락에 의해 많은 양의 내부 전류 누출이 유발되지 않고는 셀을 완전히 충전하기 어렵다. 이는 PI계 분리막의 다공성 구조를 PI계 분리막의 전기화학적 사용이 가능하도록 개질해야 한다는 것을 의미한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2016-0108649호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 폴리(이미드)계 분리막은 리튬이온전지의 대체 분리막으로 큰 주목을 받고 있으나, 다공성 구조로 인해 내부적으로 많은 양의 전류가 누출될 수 있어 심각한 제약이 있었다.

[0009] 본 발명은 산화 알루미늄을 포함하는 폴리이미드계 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명에서는 기공을 효과적으로 폐쇄하는 PI 기반 분리막의 구조에 대한 1단계 코팅 공정을 제공한다. PI 분리막의 큰 기공을 폐쇄하기 위해 코팅 전구체로서 나노사이즈의 산화알루미늄과 유리 라디칼 소거제 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP)을 PI 분리막에 첨가하였다.

[0011] 스크리닝 테스트를 통해 EPP가 화학 반응을 통해 유리기를 효과적으로 소거할 수 있으며, Al_2O_3 -EPP 복합체를 포함하는 것이 PI 분리막의 기공을 폐쇄한다는 것을 확인했다.

[0012] 전기화학적 성능에 관해서는 Al_2O_3 -EPP를 포함하는 PI 분리막으로 사이클링한 셀은 안정적인 사이클링 성능을 보였으며, 순수 PI 분리막으로 사이클링한 셀은 안정적인 사이클링 성능을 나타내지 않았다. 이러한 결과는 Al_2O_3 -EPP 물질을 효과적으로 통합하면 안정성과 전기화학적 성능이 모두 향상됨을 나타낸다.

[0013] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명은 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막을 제공한다.

[0014] 본 발명에서는 PI 분리막을 구조적으로 개질하여 다공성을 상쇄하는 공정을 제공한다. 큰 기공을 폐쇄하기 위해 나노사이즈의 산화알루미늄(Al_2O_3)을 코팅 전구체로 선정하였는데, 이는 셀의 전기화학적 충방전 시 안정적인

만 아니라 전극 재료에 화학적으로 불활성이기 때문이다. 나노사이즈의 Al_2O_3 를 PI계 분리막에 포함시키기 위해 폴리(비닐리덴플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌)(PVdF-HFP)가 용해된 아세톤을 다중 딥 코팅법을 이용하여 상기 나노사이즈의 Al_2O_3 가 포함될 수 있도록 바인딩 용액으로 사용하였다.

- [0015] 추가적으로, 상기 바인딩 용액에 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(EPP)를 첨가하여 셀에서 유리 라디칼 소거제로 작용하도록 하였다. 유리 라디칼 종은 초기 열폭주 상태 동안 형성될 수 있고, 사슬 반응을 통해 셀의 내부 온도를 상승시킬 수 있다. PI 기반 분리막에 유리 라디칼 소거제로 EPP를 포함하면 셀 내 유리 라디칼 종들의 농도가 감소하기 때문에 셀의 안전 성능이 향상된다.
- [0016] 이러한 고려사항들을 고려하여 Al_2O_3 -EPP를 포함하는 PI계 분리막을 1단계 코팅 공정에서 사용하기 위해 준비하였으며, 이의 전기화학적 특성을 평가하였다.
- [0017] 상기 리튬 이차전지용 분리막은 상기 분리막에 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물이 코팅된 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물은 딥코팅(dip coating)에 의해 상기 분리막에 코팅된 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 분리막은 폴리이미드(Polyimide)를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 분리막은 폴리이미드(Polyimide, PI) 기재 분리막일 수 있다.
- [0020] 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물은 2.8 mg cm^{-2} 이상의 함량으로 포함되는 것을 특징으로 한다. 일례로서, 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물은 2.8 mg cm^{-2} 이상의 함량으로 포함되고, 바람직하게는 4.4 mg cm^{-2} 이상의 함량으로 포함되며, 그 상한은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들어 7.2 mg cm^{-2} 이하의 함량, 바람직하게는 6.4 mg cm^{-2} 이하의 함량 및 보다 바람직하게는 5.2 mg cm^{-2} 이하의 함량으로 포함될 수 있다.
- [0021] 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물의 함량이 2.8 mg cm^{-2} 미만의 함량을 가질 경우 내부 단락으로 인한 이상 거동이 발생할 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물이 4.4 mg cm^{-2} 이상의 함량으로 포함될 경우 셀의 내부 단락 없이 안정적인 동작을 나타낼 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 바인더 용액에 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP)을 분산시켜 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물을 마련하는 단계; 및 폴리이미드(Polyimide) 기재의 분리막을 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물이 분산된 용액에 딥코팅함으로써, 폴리이미드(Polyimide) 기재의 분리막 표면에 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물을 코팅하는 단계;를 포함 리튬 이차전지용 분리막 제조방법을 제공한다.
- [0024] 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 에틸렌 비스(디페닐포스핀)(Ethylene bis(diphenylphosphine), EPP) 복합물은 2.8 mg cm^{-2} 이상의 함량으로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 바인더 용액은 폴리(비닐리덴플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌)(PVdF-HFP) 바인더를 아세톤에 용해시킨 것일 수 있다.
- [0026] 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 제

공한다.

[0027] 상기 양극은 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM811)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에서는 기공을 효과적으로 폐쇄하는 PI 기반 분리막의 구조에 대한 1단계 코팅 공정을 제공한다. PI 분리막의 큰 기공을 폐쇄하기 위해 코팅 전구체로서 나노사이즈의 산화알루미늄과 유리 라디칼 소거제 에틸렌 비스(디페닐포스핀)를 PI 분리막에 첨가하였다. 스크리닝 테스트를 통해 EPP가 화학 반응을 통해 유리기를 효과적으로 소거할 수 있으며, Al_2O_3 -EPP 복합체를 포함하는 것이 PI 분리막의 기공을 폐쇄한다는 것을 확인했다. 전기 화학적 성능에 관해서는 Al_2O_3 -EPP를 포함하는 PI 분리막으로 사이클링한 셀은 안정적인 사이클링 성능을 보였으며, 순수 PI 분리막으로 사이클링한 셀은 안정적인 사이클링 성능을 나타내지 않았다. 이러한 결과는 Al_2O_3 -EPP 물질을 효과적으로 통합하면 안전성과 전기화학적 성능이 모두 향상됨을 나타낸다.

[0030] 코팅 전구체로는 나노사이즈의 산화알루미늄(Al_2O_3)을 선택하였으며, 여기에 자유 라디칼 소거제인 EPP를 혼합하여 PI계 분리막용 코팅제를 제조하였다.

[0031] 본 발명에서의 스크리닝 테스트는 EPP가 화학 반응을 통해 자유 라디칼 종들을 효과적으로 소거할 수 있다는 것을 확인했는데, 이는 코팅에 상기 물질들을 포함하는 것이 셀의 안전 성능을 향상시킬 수 있다는 것을 보여준다.

[0032] 또한, 상기 구조체에 Al_2O_3 -EPP 복합체를 코팅하여 PI계 분리막의 기공을 효과적으로 폐쇄하였으며, 이러한 PI계 분리막을 포함하는 셀에서 안정적인 사이클 성능이 입증되었다. PI계 분리막에 Al_2O_3 -EPP를 코팅하여 다공성 및 t_{Li^+} 를 감소시켰음에도 불구하고, PI계 분리막의 기계적 강도 및 전해액 친화성(접촉각이 낮아지고 전해액 흡수율이 높아짐)을 향상시켰다. 또한, 전기화학적 성능으로서, Al_2O_3 -EPP가 코팅된 PI계 분리막으로 사이클링된 셀은 50 사이클 후 안정적인 사이클링을 나타내는 반면, 순수 PI 분리막으로 사이클링된 셀은 내부 단락으로 인해 충전에 실패했음을 나타냈다. 이러한 결과는 Al_2O_3 -EPP 물질을 효과적으로 통합하면 셀의 안전성과 전기화학적 성능이 모두 향상됨을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 딥-코팅 공정에 의해 Al_2O_3 및 EPP 함유 PI 분리막을 제조하는 방법의 개략도이다.

도 2는 (a) DPPH 및 (b) ABTS와 반응한 EPP 재료의 UV-Vis 흡수 스펙트럼(Inset: 추정된 메커니즘과의 반응 전후의 색상 변화 관찰)을 나타내는 도면이다.

도 3은 (a) PI 기반 분리막 및 FT-IR 스펙트럼에 대한 SEM 이미지와 LSV는 (b) 양극 및 (c) 음극 분극에 대한 곡선이다.

도 4는 PI 표준, Al_2O_3 -PI 및 Al_2O_3 -EPP PI 분리막의 물리화학적 특성으로서, (a) 인장강도, (b) 수축 거동, (c) 전해액 흡수(삽입: 접촉각) 및 (d) 전달수(t_{Li^+})를 나타내는 도면이다.

도 5는 (a) PE 및 PI 기반 분리막의 잠재적 프로파일, (b) 상온에서 셀의 사이클링 성능, (c) 사이클링 후 복구된 전극 및 분리막의 SEM 이미지를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 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.

[0037] **실험예**

[0038] EPP 물질의 자유 라디칼 소거 성능을 명확히 하기 위해, 2,2-디페닐-1-피크릴히드라질(DPPH, TCI)과 2,2'-아지노-비스(3-에틸벤조티아졸린-6-술폰산(ABTS, Aldrich)을 라디칼 지시자로 사용하였는데, 이는 자유 라디칼과 반응할 때 자유 라디칼 지시자의 색이 적절하게 변하기 때문이다 (DPPH: 노란색, ABTS: 진한 파란색에서 투명). 상기 DPPH를 에탄올에 0.05 mM 농도로 용해시킨 후, 0.15 g의 EPP를 첨가하여 주변 온도에서 12시간 동안 반응시켰다. 상기 ABTS는 7.00 mM의 농도로 에탄올에 용해되고, 2.45 mM의 과황산칼륨 용액과 16시간 동안 반응하였다. 그 후, EPP 0.15 g을 첨가하고 12시간 동안 반응시켰다. 용액의 색상의 변화를 쉽게 관찰할 수 있었으며, UV-V(OPTIZEN POP-V, KLAB)를 사용하여 확인하였다.

[0039] Al_2O_3 -EPP 다중 딥 코팅을 준비하기 위해 바인더 용액으로서 PVdF-HFP 바인더 1.5 g을 아세톤 80 mL에 용해하였다. 그런 다음, 바인더 용액에 EPP(Aldrich) 0.15 g, Al_2O_3 (Rovs) 4.00 g을 3시간 동안 분산시켰다. 이후 PI 분리막(코오롱머티리얼즈 제공)을 용액에 10분간 담갔다.

[0040] Al_2O_3 -EPP 재료의 로딩은 코팅 수에 따라 제어되었다: Al_2O_3 -EPP 재료의 로딩은 1.3 mg cm^{-2} (PI- Al_2O_3 -EPP_01) 2.8 mg cm^{-2} (PI- Al_2O_3 -EPP_02) 및 4.4 mg cm^{-2} (PI- Al_2O_3 -EPP_3)으로 고정되었다. Al_2O_3 -EPP를 사용하여 개질된 결과물인 PI계 분리막을 추가 처리하지 않고 사용하였다.

[0041] PI계 분리막의 표면 형태는 주사전자현미경(SEM, JSM-7800F, JEOL)을 이용하여 분석하였으며, 이들의 화학적 조성은 SEM과 푸리에 변환 적외선(FT-IR, Spectrum Two, PerkinelMer)을 장착한 에너지 분산 분광기(EDS)를 사용하여 분석하였다.

[0042] PI계 분리막의 전기화학적 안정성을 측정하기 위해 Li 금속(기준 및 대향 전극)과 sus(작동 전극)로 구성된 2전극 셀을 조립하여 개방 회로 전위에서 5.0 V(양극 안정성의 경우 vs. Li/Li^+) 또는 0.5 V(음극 안정성의 경우 vs. Li/Li^+)까지 정전압기(VSP, Biological)를 사용하여 0.1 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 스캔하였다.

[0043] PI계 분리막의 기계적 물성은 시료 1.0cm X 5.0cm에 인장 시험기(JSV H1000, JISC)를 이용하여 측정하였다. 전해액 흡수율은 PI계 분리막을 전해액에 침지하기 전/후에 변화를 계량하여 측정하였다. $Li^+(t_{Li^+})$ 의 전달수는 임피던스 분광법을 이용하여 대칭 셀의 직류(DC) 분극에 의해 결정되었다. PI계 분리막의 수축 거동은 550 °C에서 10분간 저장 시험 후 치수 변화(2.0 cm X 2.0 cm)를 측정하여 분석하였다.

[0044] 전기화학적 성능을 평가하기 위해 다음과 같이 2032형 하프 셀을 제조하였다. $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811, L&F) 양극, Li 음극 및 전해질로 구성된 상기 각 셀과 각 분리막을 각각 조립하여 24시간 숙성시켰다. 그 후, 4.3 V(vs. Li/Li^+)까지 충전하고, 0.1 C(포메이션 단계)로 2 사이클, 1.0 C(50 사이클)로 3.0 V(vs. Li/Li^+)까지 방전하였다. 모든 사이클링 실험은 실온에서 수행되었다.

[0046] **결과 및 토의**

[0047] 도 1은 다중 딥-코팅 공정을 이용하여 Al_2O_3 -EPP로 개질된 PI계 분리막에 대한 모식도를 설명한다. 전술한 바와 같이, PI계 분리막은 주쇄에 큰 기공을 가지고 있어, LIB에서 PI계 분리막을 사용할 수 있도록 하기 위해 필요한 구조적 기공을 폐쇄한다. 첫째, 용액에 Al_2O_3 및 EPP 물질이 잘 분산된 상태로 PVdF-HFP 기반의 바인더 용액을 제조하였다. 그런 다음, PI계 분리막을 바인더 용액에 담가 오븐에서 건조시켰다.

[0048] EPP 재료의 자유 라디칼 소거 성능을 확인하기 위해 자유 라디칼 지시자를 이용한 간단한 스크리닝 테스트를 수행하였다(도 2a 및 2b).

[0049] 전기화학적 사이클링 동안 예기치 않은 유형의 자유 라디칼이 형성될 수 있기 때문에 EPP 재료의 자유 라디칼 소거 성능은 두 가지 다른 유형의 자유 라디칼 지표를 사용하여 평가되었다: DPPH 및 ABTS.

[0050] 이러한 자유 라디칼 지시자가 자유 라디칼 소거제(이 경우 EPP)와 화학적으로 반응할 때 공명 구조의 변화로 인해 색이 변한다는 점에 유의하여야 한다. 이러한 변화는 UV-Vis 패턴에서도 관찰될 수 있다. EPP를 DPPH 또는 ABTS 지시자와 혼합한 후 용액의 색이 눈에 띄게 변했고, UV-Vis 패턴의 흡광도 피크도 변화하여 EPP가 화학 반

을 통해 셀 내 유리기를 효과적으로 소거할 수 있으며, 이는 LIB의 안전 성능 개선으로 이어질 수 있음을 나타낸다.

- [0051] Al_2O_3 -EPP 코팅된 PI 분리막의 표면 모폴로지는 도 3a와 같이 SEM을 이용하여 분석하였다. 순수 PI계 분리막의 구조는 전기방사 공정을 이용하여 제조하였기 때문에 기공이 상당히 컸다. 이와는 대조적으로, Al_2O_3 -EPP가 코팅된 PI계 분리막의 다공성 구조는 다중 딥-코팅 공정 후 만족스럽게 폐쇄된 것으로 보여 거시적인 기공이 적절하게 폐쇄되었음을 알 수 있었다.
- [0052] FT-IR 스펙트럼에서 Al_2O_3 -EPP 코팅에 대한 분광학적 증거가 관찰되었다(도 3a). C-F와 C- CF_3 의 구별되는 피크는 $1,186\text{ cm}^{-1}$ 과 878 cm^{-1} (PVdF-HFP)에서 관찰되었으며, PI 기반 층의 표면은 추가 층에 의해 코팅이 잘 될 것으로 예상되었다. LSV 시험(도 3b 및 3c)에서 Al_2O_3 -EPP가 코팅된 PI계 분리막은 양극 분극과 음극 분극 모두에서 전기화학적으로 안정하였으며, 이는 이러한 분리막을 Al_2O_3 -EPP로 코팅하는 것이 LIB의 전기화학적 성능 측면에서 적합함을 알 수 있었다.
- [0053] Al_2O_3 및 Al_2O_3 -EPP가 코팅된 PI계 분리막의 전기화학적 평가에 앞서 기계적, 열적, 물리적 화학적 특성을 추가로 분석하였다(도 4). Al_2O_3 가 코팅된 PI계 분리막은 47.6 MPa의 극한 강도를 보였으며, 그 위에 Al_2O_3 가 추가로 적층됨에 따라 기계적 강도가 74.6 MPa까지 증가하였다(도 4a). Al_2O_3 -EPP가 코팅된 PI계 분리막의 기계적 강도, 56.7 MPa는 Al_2O_3 -PI 분리막에 비해 약간 적었으나, Al_2O_3 를 포함함으로써 PI계 분리막의 전체적인 궁극적인 강도는 향상되었음을 알 수 있다. Al_2O_3 는 외부로 전달되는 응력을 완화시켜 전체적인 기계적 강도가 향상될 수 있기 때문에 Al_2O_3 를 분리막에 포함하면 기계적 물성을 향상시킬 수 있다고 보고되었다.
- [0054] 이는 Al_2O_3 를 포함하면 PI계 분리막의 기공이 닫힐 뿐만 아니라 기계적 물성도 향상된다는 것을 의미한다. 이는 도 4b와 같은 추가 수축 시험을 통해 잘 뒷받침된다. 각 시편을 준비하고 온도 변화에 따라 치수 변화를 측정하였다.
- [0055] PI는 고온에서 상당히 안정하기 때문에 530 °C까지는 순수 PI계 분리막이나 변형된 분리막에서 유의한 수축 거동이 관찰되지 않았다. 이는 PI계 분리막이 비정상 사용 시 LIB에서 발생할 수 있는 고온과 호환성이 높다는 것을 의미한다. 극단적으로 높은 온도(550 °C)로 상승한 경우 PI 분리막의 급격한 수축(70.7%의 수축 발생)이 관찰되었다. Al_2O_3 -PI 분리막은 그 치수가 64.5%로 급격히 감소하여 550 °C에서는 자체적인 구조를 유지하기 어려운 것으로 나타났다. 흥미롭게도, Al_2O_3 -EPP 코팅된 PI 분리막(수축률 16.2%)에서 수축이 덜 관찰되었는데, 이는 고온에서도 EPP가 PI 분리막의 열적 특성을 향상시킨다는 것을 보여준다.
- [0056] EPP는 셀의 전기화학적 특성을 증가시킬 수 있을 뿐만 아니라 PI계 분리막의 열적 특성도 향상시킬 수 있다는 것을 의미한다.
- [0057] 전해액 흡수 거동(도 4c)에 대해서는 Al_2O_3 가 코팅된 PI계 분리막과 Al_2O_3 -EPP가 코팅된 PI계 분리막 모두 순수 PI계 분리막에 비해 전해액 흡수율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 높은 전해액 흡수는 양극과 음극 사이의 Li^+ 이동을 용이하게 할 수 있기 때문에 셀의 전기화학적 사이클링에 더 효율적이라는 점에 유의하여야 한다. 이는 PI계 분리막과 전해액(도 4c의 삽입)을 이용한 접촉각 측정에서도 뒷받침된다.
- [0058] 본 발명에서는 Al_2O_3 -EPP가 코팅된 PI계 분리막의 접촉각을 측정하기 어려웠는데, 전해액을 첨가한 후 PI계 분리막은 26.9°의 접촉각을 나타내었다. 순수 PI계 분리막(0.40)(도 3d)보다 Al_2O_3 및 Al_2O_3 -EPP로 코팅된 두 가지 모두 t_{Li^+} 값(Al_2O_3 코팅된 분리막의 경우 0.39, Al_2O_3 -EPP 코팅된 분리막의 경우 0.37)이 다소 낮게 나타났으나, 더 많은 전해액은 구조의 기공을 단음으로써 얻은 물리적 특성을 보상할 수 있기 때문에 그 차이는 크지 않았다.
- [0059] 전기화학적 성능은 재료 분석 결과에 따라 평가하였다(도 5). 사이클링 거동은 Al_2O_3 -EPP 재료의 로딩량에 따라 달라진다.
- [0060] 도 5a와 같이 Al_2O_3 -EPP의 로딩량이 2.8 mg cm^{-2} 미만인 경우 내부 단락으로 인한 이상 거동이 관찰되었다. 이러

한 두께에서 Al_2O_3 -EPP의 코팅은 셀에서 내부 전류 누출이 여전히 관찰되었기 때문에 PI계 분리막의 기공을 닫기에 충분하지 않았음을 추정할 수 있다.

[0061] 반면, Al_2O_3 -EPP 물질의 로딩이 4.4 mg cm^{-2} 까지 증가하였을 때, 셀은 내부 단락 없이 안정적인 동작을 보였다. 상용화된 PE 분리막(LIB에서 가장 많이 사용되는 분리막)과 비교하여, Al_2O_3 -EPP가 코팅된 PI계 분리막은 첫 사이클 동안 약간의 분극이 증가하였으나, 50 사이클 이후에도 사이클 성능이 잘 유지되었다.

[0062] PI-분리막 사후 분석에서도 SEM 이미지(도 5c)에서는 전해액 분해를 위한 유의한 증거가 관찰되지 않아 PI계 분리막을 Al_2O_3 -EPP 물질로 코팅하면 안전성과 전기화학적 성능을 모두 효과적으로 유지할 수 있음을 알 수 있었다.

[0064] 결론

[0065] LIB에서 내열성 PI계 분리막을 사용할 수 있도록 분리막 표면의 큰 기공을 닫는 간단한 원스텝 공정이 개발되었다. 코팅 전구체로는 나노사이즈의 산화알루미늄(Al_2O_3)을 선택하였으며, 여기에 자유 라디칼 소거제인 EPP를 혼합하여 PI계 분리막용 코팅제를 제조하였다.

[0066] 본 발명에서의 스크리닝 테스트는 EPP가 화학 반응을 통해 자유 라디칼 종들을 효과적으로 소거할 수 있다는 것을 확인했는데, 이는 코팅에 상기 물질들을 포함하는 것이 셀의 안전 성능을 향상시킬 수 있다는 것을 보여준다.

[0067] 또한, 상기 구조체에 Al_2O_3 -EPP 복합체를 코팅하여 PI계 분리막의 기공을 효과적으로 폐쇄하였으며, 이러한 PI계 분리막을 포함하는 셀에서 안정적인 사이클 성능이 입증되었다.

[0068] PI계 분리막에 Al_2O_3 -EPP를 코팅하여 다공성 및 t_{Li^+} 를 감소시켰음에도 불구하고, PI계 분리막의 기계적 강도 및 전해액 친화성(접촉각이 낮아지고 전해액 흡수율이 높아짐)을 향상시켰다.

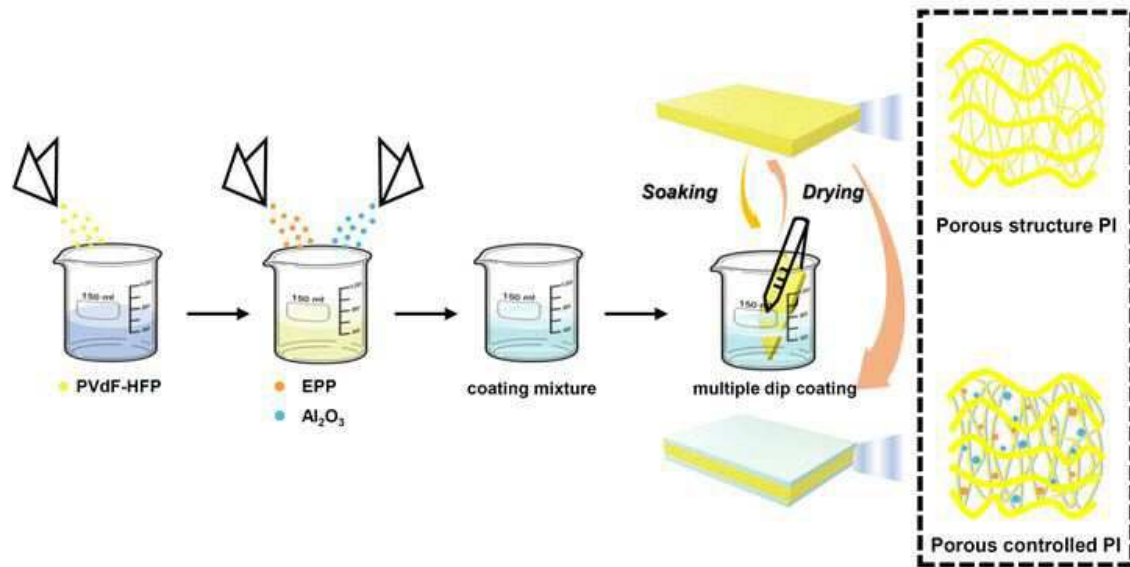
[0069] 또 전기화학적 성능은 Al_2O_3 -EPP가 코팅된 PI계 분리막으로 사이클링된 셀은 50 사이클 후 안정적인 사이클링을 나타내는 반면, 순수 PI 분리막으로 사이클링된 셀은 내부 단락으로 인해 충전에 실패했음을 나타냈다.

[0070] 이러한 결과는 Al_2O_3 -EPP 물질을 효과적으로 통합하면 셀의 안전성과 전기화학적 성능이 모두 향상됨을 나타낸다.

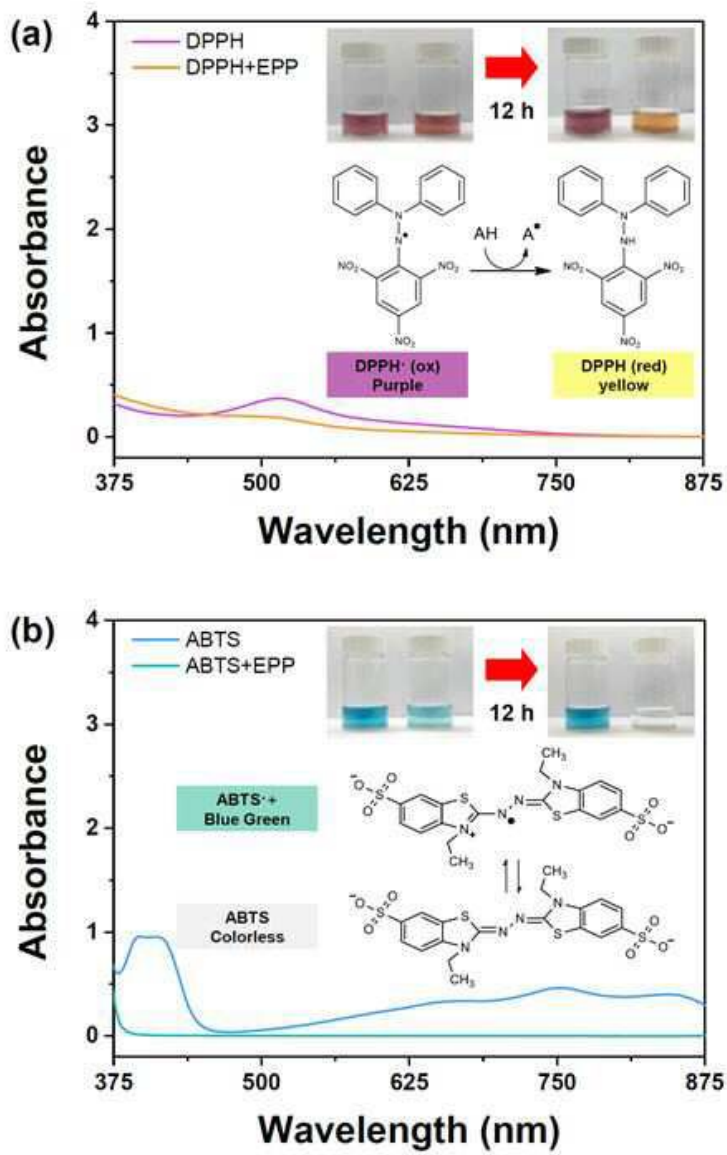
[0072] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

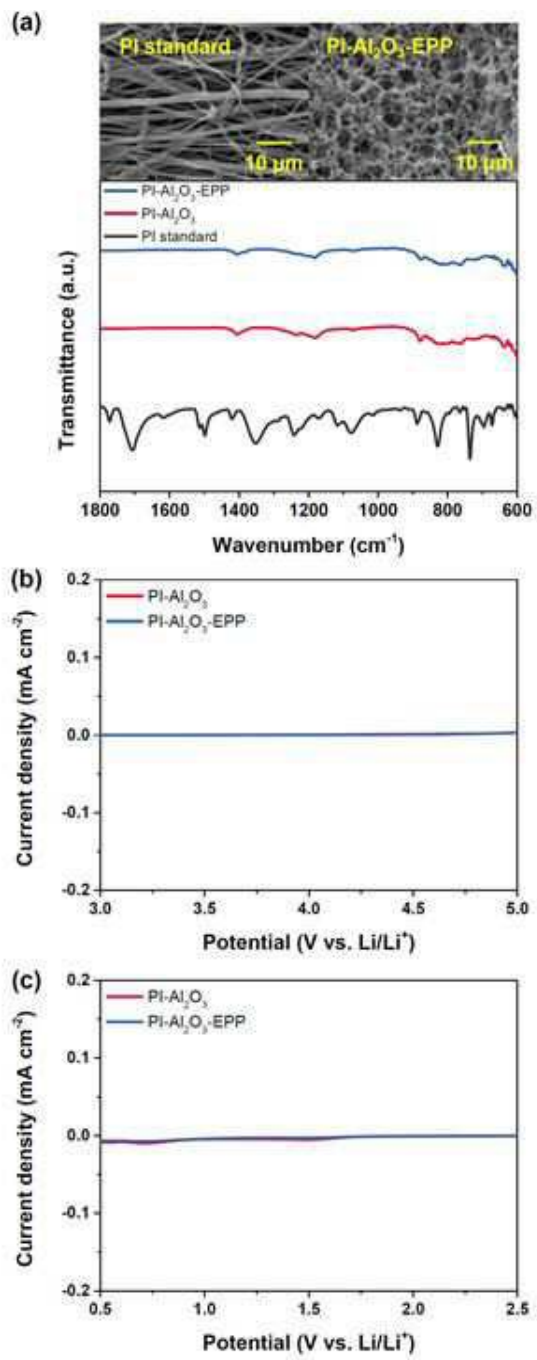
도면1



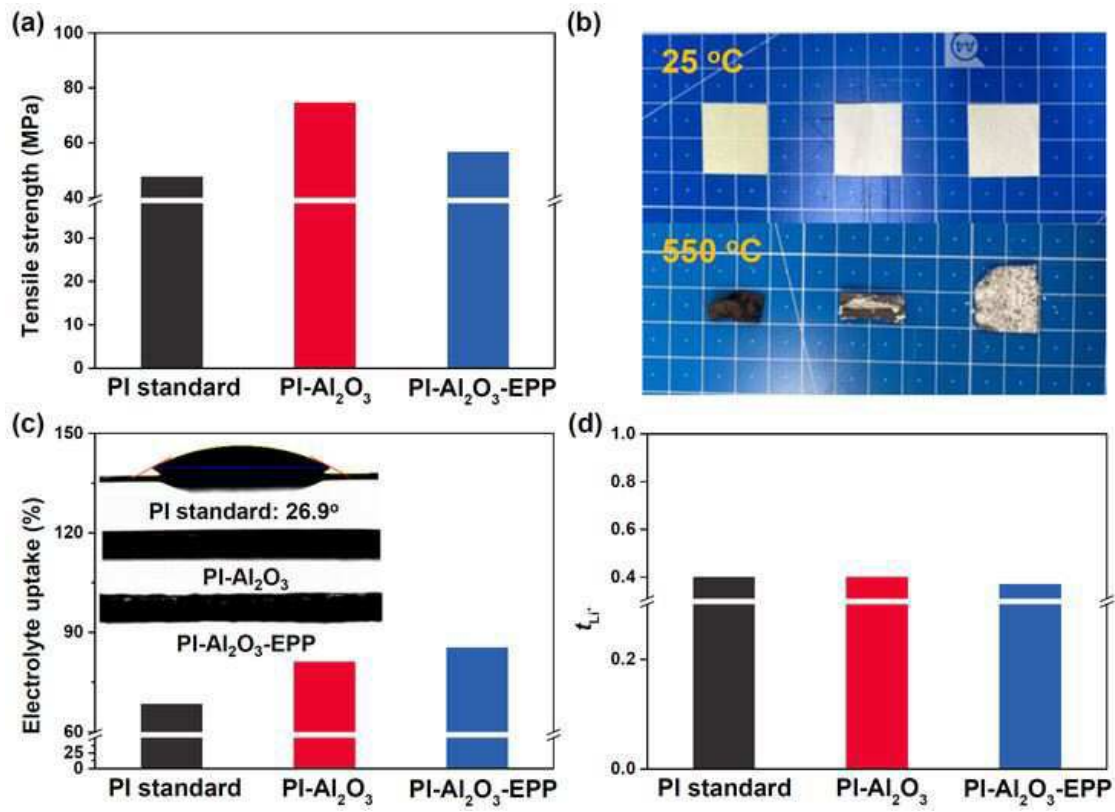
도면2



도면3



도면4



도면5

