(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0069317
(43) 공개일자 2025년05월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/431 (2021.01) *H01M 10/052* (2010.01)
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 50/431 (2023.08)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0155868
(22) 출원일자 2023년11월10일
심사청구일자 2023년11월10일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 갯벌로 27, 인천대학교 이노베이션센터(송도동)
(72) 발명자
임태은
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 5호관 408호
박주휘
인천광역시 연수구 아카데미로 119, 5호관 408호
(74) 대리인
차준용

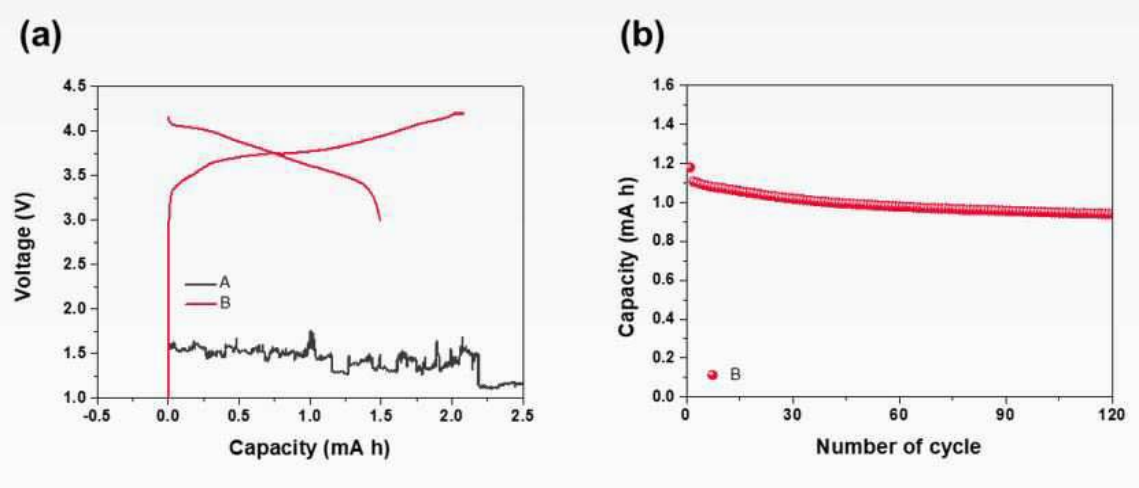
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **삼산화안티모니를 포함하는 리튬이온전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이온전지**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시형태에 따르면, 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 리튬 이차전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다. 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 것이 PI 분리막의 기공을 폐쇄한다는 것을 확인했으며, 전기화학적 성능에 관해서는 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 PI 분리막으로 사이클링한 셀은 안정적인 사이클링 성능을 보인다.

대 표 도 - 도5



(52) CPC특허분류
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)
Y02E 60/10 (2020.08)
Y02P 70/50 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415187636
과제번호	20010095
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발사업
연구과제명	고내열성 섬유기반의 3차원 다공구조 난연 분리막 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	(주)뉴처
연구기간	2022.01.01 ~ 2024.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 분리막은 상기 분리막에 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)는 닥터 블레이드(doctor blade) 코팅법에 의해 상기 분리막에 코팅된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

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

청구항 5

바인더 및 용매를 포함하는 용액에 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 분산시켜 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 슬러리를 마련하는 단계; 및

폴리이미드(Polyimide) 기재의 분리막에 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 슬러리를 닥터 블레이드(doctor blade)로 캐스팅함으로써, 폴리이미드(Polyimide) 기재의 분리막 표면에 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 코팅하는 단계;를 포함하는

리튬 이차전지용 분리막 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)와 상기 바인더의 함량비는 5:1(중량%) 내지 15:1(중량%)를 만족하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 바인더는 폴리(비닐리덴플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌)(PVdF-HFP)이고, 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)인 리튬 이차전지용 양극재 제조방법.

청구항 8

양극; 음극;

상기 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질층 및 분리막을 포함하며,

상기 분리막은 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 분리막인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 양극은 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 리튬이온전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이온전지에 관한 발명이다.

배 경 기 술

[0002] 많은 응용분야에서 리튬이온배터리(LIB)는 그 편리성 때문에 가장 대중적인 에너지 저장장치가 되었다. 최근에는 전기자동차(EV) 구동 범위나 에너지저장시스템(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 ℃를 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℃ 보다 높은 온도에서도 수축되지 않기 때문에, PI 기반 막은 LIB 안전성을 높이기 위한 대안으로 여겨져 왔다. 그

럼에도 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 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 리튬이온전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이온전지에 관한 발명이다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 리튬 이차전지용 분리막을 제공한다.

[0011] 상기 리튬 이차전지용 분리막은 상기 분리막에 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 것을 특징으로 한다.

[0012] 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)는 닥터 블레이드(doctor blade) 코팅법에 의해 상기 분리막에 코팅된 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 분리막은 폴리이미드(Polyimide)를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 분리막은 폴리이미드(Polyimide, PI) 기재 분리막일 수 있다.

[0014] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 바인더 및 용매를 포함하는 용액에 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 분산시켜 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 슬러리를 마련하는 단계 및 폴리이미드(Polyimide) 기재의 분리막에 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 슬러리를 닥터 블레이드(doctor blade)로 캐스팅함으로써, 폴리이미드(Polyimide) 기재의 분리막 표면에 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 코팅하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 분리막 제조방법을 제공한다.

[0015] 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)와 상기 바인더의 함량비는 5:1(중량%) 내지 15:1(중량%)를 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0016] 예를 들어, 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)와 상기 바인더의 함량비는 5:1(중량%) 이상일 수 있으며, 6:1(중량%), 7:1(중량%) 또는 8:1(중량%) 이상일 수 있으며, 상한은 14:1(중량%), 13:1(중량%) 또는 12:1(중량%) 이하일 수 있고, 바람직하게는 10:1(중량%)의 함량으로 포함될 수 있다.

[0017] 상기 바인더는 폴리(비닐리덴플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌)(PVdF-HFP)이고, 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)인 것을 특징으로 한다.

[0018] 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.

[0019] 상기 양극은 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에서는 기공을 효과적으로 폐쇄하는 PI 기반 분리막의 구조에 대한 1단계 코팅 공정을 제공한다. PI 분리막의 큰 기공을 폐쇄하기 위해 코팅 전구체로서 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 PI 분리막에 첨가하였다.

[0022] 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 것이 PI 분리막의 기공을 폐쇄한다는 것을 확인했다.

[0023] 전기화학적 성능에 관해서는 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 PI 분리막으로 사이클링한 셀은 안정적인 사이클링 성능을 보였으며, 순수 PI 분리막으로 사이클링한 셀은 안정적인 사이클링 성능을 나타내지 않았다. 이러한 결과는 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 효과적으로 통합하면 안전성과 전기화학적 성능이 모두 향상됨을 나타낸다.

[0024] 코팅 전구체로는 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 PI계 분리막용 코팅제로 제조하였다.

[0025] 상기와 같이 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 코팅하여 PI계 분리막의 기공을 효과적으로 폐쇄하였으며, 이러한 PI계 분리막을 포함하는 셀에서 안정적인 사이클 성능이 입증되었다. PI계 분리막에 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 코팅하여 다공성을 감소시켰음에도 불구하고, PI계 분리막의 기계적 강도 및 전해액 친화성(접촉각이 낮아지고 전해액 흡수율이 높아짐)을 향상시켰다.

[0026] 또한, 전기화학적 성능으로서, 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI계 분리막으로 사이클링된 셀은 120 사이클 후 안정적인 사이클링을 나타내며 79.7%의 용량 유지율을 나타내는 반면, 순수 PI 분리막으로 사이클링된 셀은 내부 단락으로 인해 충전에 실패했음을 나타냈다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 PI 분리막(A) 및 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 SEM 이미지이다.

도 2는 PI 분리막(A) 및 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 (a) 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy,EIS) 분석 결과 및 (b) 인장강도를 나타내는 도면이다.

도 3은 PI 분리막(A) 및 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 수축 거동을 나타내는 도면이다.

도 4는 PI 분리막(A) 및 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 (a) 양극 LSV 및 (b) 음극 LSV 결과를 나타내는 도면이다.

도 5는 PI 분리막(A) 및 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 (a) 전압 프로파일 및 (b) 상온에서 셀의 사이클링 성능을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 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.

[0031] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 리튬 이차전지용 분리막을 제공한다.

[0032] 상기 리튬 이차전지용 분리막은 상기 분리막에 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 것을 특징으로 한다.

[0033] 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)는 닥터 블레이드(doctor blade) 코팅법에 의해 상기 분리막에 코팅된 것을 특징으로 한다.

[0034] 상기 분리막은 폴리이미드(Polyimide)를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차전지용 분리막은 폴리이미드(Polyimide, PI) 기재 분리막일 수 있다.

[0035] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 바인더 및 용매를 포함하는 용액에 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 분산시켜 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 슬러리를 마련하는 단계 및 폴리이미드(Polyimide) 기재의 분리막에 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 포함하는 슬러리를 닥터 블레이드(doctor blade)로 캐스팅함으로써, 폴리이미드(Polyimide) 기재의 분리막 표면에 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 코팅하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 분리막 제조방법을 제공한다.

[0036] 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)와 상기 바인더의 함량비는 5:1(중량%) 내지 15:1(중량%)를 만족하는 것을 특징으로 한다.

[0037] 예를 들어, 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)와 상기 바인더의 함량비는 5:1(중량%) 이상일 수 있으며, 6:1(중량%), 7:1(중량%) 또는 8:1(중량%) 이상일 수 있으며, 상한은 14:1(중량%), 13:1(중량%) 또는 12:1(중량%) 이하일 수 있고, 바람직하게는 10:1(중량%)의 함량으로 포함될 수 있다.

[0038] 상기 바인더는 폴리(비닐리덴플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌)(PVdF-HFP)이고, 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP)인 것을 특징으로 한다.

[0039] 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.

[0040] 상기 양극은 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0042] **실험예**

[0043] 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 닥터 블레이드(doctor blade)를 통한 코팅을 준비하기 위해 바인더 용액으로서 폴리(비닐리덴플루오라이드-co-헥사플루오로프로필렌)(PVdF-HFP) 바인더 0.0325 g을 N-메틸-2-피롤리돈(N-Methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매 3 g에 넣고 C-mixer를 사용하여 분산하였다. 상기 C-mixer를 사용한 분산 조건은 1500 rpm, 20 min였다.

[0044] 그런 다음, 상기 슬러리에 삼산화안티모니(Sb_2O_3) 0.325 g을 넣고 C-mixer를 사용하여 분산하였다. 상기 C-mixer를 사용한 분산 조건은 1500 rpm, 20 min x 2회였다.

[0045] 상기 슬러리를 닥터 블레이드(doctor blade)를 통해 PI 분리막(코오롱머티리얼즈 제공)에 캐스팅하였다.

[0046] 상기 슬러리가 캐스팅된 PI 분리막을 60 ℃ 조건 대류 오븐에서 12 h 건조를 진행하였다. 19 Φ 펀칭 후 진공 오븐에서 60 ℃ 조건에서 12 h 건조를 진행하였다.

[0047] PI 분리막의 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy,EIS) 테스트는 Li 금속(작동 전극)과 Li 금속(기준 및 대향 전극)으로 구성된 2전극 셀을 조립하여 100 kHz - 1 Hz 범위에서 10 mV 진폭으로 측정하였다.

[0048] PI 분리막의 기계적 물성은 시료 1.0cm X 5.0cm에 인장 시험기(JSV H1000, Coretech)에 분리막을 위 아래로 고정한 뒤, 기계를 작동한 후 분리막이 끊어질 때까지 위로 잡아당기는 힘을 가해주어 분리막이 늘어나는 정도를 측정하였다.

[0049] PI 분리막의 수축 거동은 80 ℃, 135 ℃, 150 ℃, 180 ℃, 200 ℃의 온도 조건으로 30분간 유지한 후 분리막의 수축정도를 확인하였다 (승온 속도: 10 ℃/min).

[0050] PI 분리막의 전기화학적 안정성을 측정하기 위해 Li 금속(기준 및 대향 전극)과 SUS(작동 전극)으로 구성된 2전극 셀을 조립하여 개방 회로 전위에서 0.1 mV/s의 속도로 0.0 V (Eoc)에서부터 0.0 V (Ref)까지 전압을 낮추거나(양극 안정성의 경우) 또는 0.1 mV/s의 속도로 0.0 (Eoc) ~ 5.0 V (Ref)까지 전압을 높임으로써(음극 안정성의 경우) 정전압기(VSP, Biological)를 사용하여 스캔하였다.

[0051] PI 분리막의 전기화학적 성능을 평가하기 위해 다음과 같이 2032형 풀셀을 제조하였다. $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$(NCM811, L&F) 양극, 그래파이트 음극 및 전해질로 구성된 상기 셀과 분리막을 각각 조립하여 24시간 숙성시켰다(N/P 1.06). 전압 프로파일(Voltage profile) 테스트는 0.1 C의 속도로 2.8-4.2 V (CV: 0.002 C) 구간에서 충/방전을 진행하였고, 사이클 테스트는 1.0 C의 속도로 3.0-4.2 V (CV: 0.002 C) 구간에서 200 cycle 충/방전을 진행하였다.

[0053] **실험 결과**

[0054] 도 1은 PI 분리막(A) 및 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 SEM 이미지이다.

[0055] 도 1을 참조하면, PI 분리막(A) 및 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 표면 기공도를 확인하였다. 상기 결과로부터 본 발명의 실시예인 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 경우 PI 분리막의 큰 기공을 효과적으로 폐쇄하였음을 알 수 있다.

[0056] PI 분리막의 저항을 비교하기 위하여, PI 분리막의 전기화학 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy,EIS) 테스트를 수행하였다(도 2(a)). 본 발명의 비교예인 PI 분리막(A)에 비하여 본 발명의 실시예인 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 저항이 더 낮은 것을 알 수 있다. 상기 결과로부터 본 발명의 실시예인 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)을 사용할 경우 LIB의 전기화학적 성능이 보다 우수한 것을 알 수 있다.

[0057] PI 분리막의 기계적 물성을 확인하기 위해 PI 분리막의 기계적 물성 테스트를 수행하였다(도 2(b)). 본 발명의 비교예인 PI 분리막(A)의 경우 0.3 MPa의 힘을 주었을 때 끊어지는 것이 확인된 반면, 본 발명의 실시예인 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 경우 3.8 MPa의 힘을 주었을 때 분리막 절단이 일어남을 확인하였다. 상기 결과로부터 본 발명의 실시예인 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 경우 비교예인 PI 분리막에 비해 인장 강도 등 기계적 물성이 향상되었음을 알 수 있다. 이는 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 코팅하면 PI 분리막의 기공이 닫힐 뿐만 아니라 기계적 물성도 향상된다는 것을 의미한다.

[0059] PI 분리막의 고온 안정성을 확인하기 위하여 PI 분리막의 수축 거동을 확인하였다(도 3). PI 분리막의 수축 정도를 확인한 결과 본 발명의 비교예인 PI 분리막(A) 및 본 발명의 실시예인 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B) 모두 200 ℃까지 수축이 일어나지 않음을 확인하였다.

[0061] PI 분리막의 전기화학적 안정성을 측정하기 위해 Li 금속(기준 및 대향 전극)과 SUS(작동 전극)으로 구성된 2전극 셀을 조립하여 개방 회로 전위에서 0.1 mV/s의 속도로 0.0 V (Eoc)에서부터 0.0 V (Ref)까지 전압을 낮추거나(양극 안정성의 경우) 또는 0.1 mV/s의 속도로 0.0 (Eoc) ~ 5.0 V (Ref)까지 전압을 높임으로써(음극 안정성의 경우) 정전압기(VSP, Biological)를 사용하여 스캔하였다.

[0062] LSV 시험(도 4a, 도 4b)에서 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 경우 양극 구동 범위 내에서 환원 피크가 관찰되지 않고, 음극 구동 범위에서 산화 피크가 관찰되지 않아 양극 분극과 음극 분극 모두에서 전기화학적으로 안정하였으며, 이는 이러한 분리막을 삼산화안티모니(Sb_2O_3)로 코팅하는 것이 LIB의 전기화학적 성능 측면에서 적합함을 알 수 있다.

[0064] 전압 프로파일(Voltage profile)을 분석하였을 때, 본 발명의 비교예인 PI 분리막(A)의 경우 전지가 구동되지 않은 반면, 본 발명의 실시예인 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 경우 1.49 mAh의 용량을 발현하였다(도 5a).

[0065] 200 사이클 진행 결과 본 발명의 실시예인 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막(B)의 경우 120 사이클까지 안정적인 사이클 거동을 보였으며, 79.7%의 용량 유지율을 나타내었다 (도 5b).

[0067] **결론**

[0068] LIB에서 내열성 PI계 분리막을 사용할 수 있도록 분리막 표면의 큰 기공을 닫는 간단한 원스텝 공정이 개발되었다. 코팅 전구체로는 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 선택하였으며, PI 분리막용 코팅제를 제조하였다.

[0069] 상기 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 코팅하여 PI 분리막의 기공을 효과적으로 폐쇄하였으며, 이러한 PI 분리막을 포함하는 셀에서 안정적인 사이클 성능이 입증되었다.

[0070] PI 분리막에 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 코팅하여 다공성을 감소시켰음에도 불구하고, PI계 분리막의 기계적 강도를 향상시켰다.

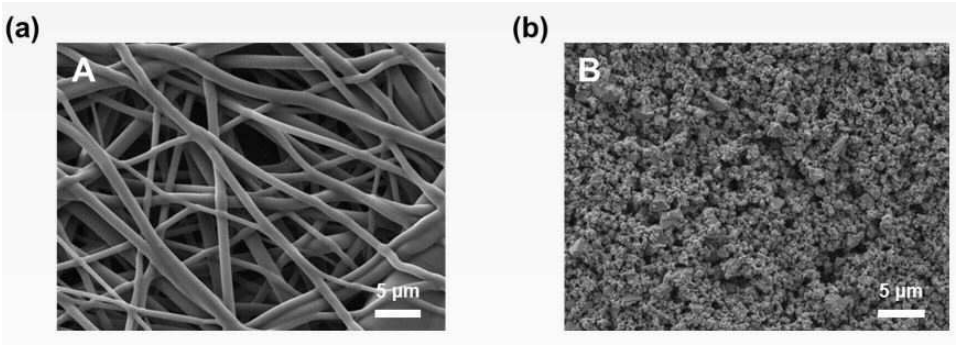
[0071] 또 전기화학적 성능은 삼산화안티모니(Sb_2O_3)가 코팅된 PI 분리막으로 사이클링된 셀은 120 사이클 후 안정적인 사이클링을 나타내는 반면, 순수 PI 분리막으로 사이클링된 셀은 내부 단락으로 인해 충전에 실패했음을 나타냈다.

[0072] 이러한 결과는 삼산화안티모니(Sb_2O_3)를 효과적으로 통합하면 셀의 안전성과 전기화학적 성능이 모두 향상됨을 나타낸다.

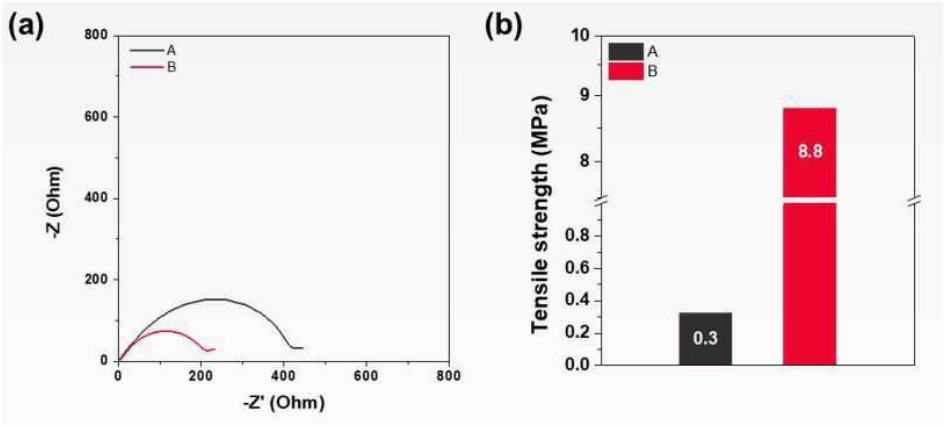
[0074] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

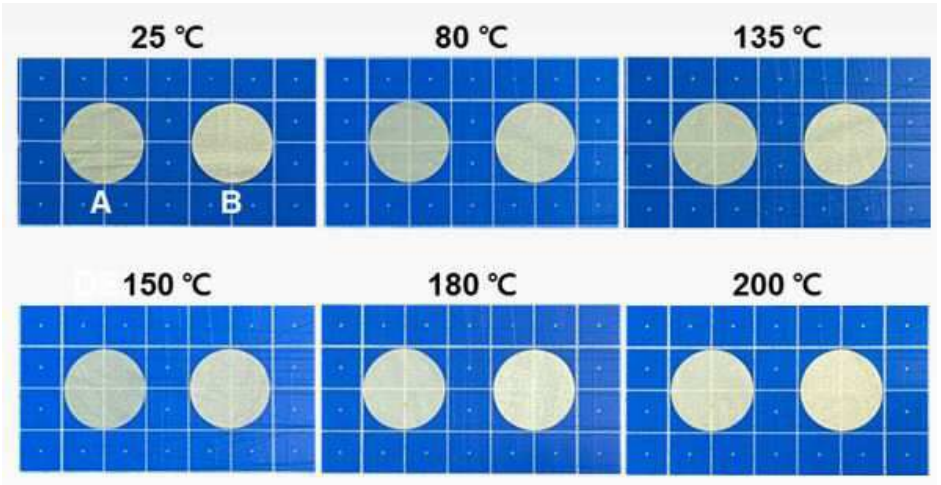
도면1



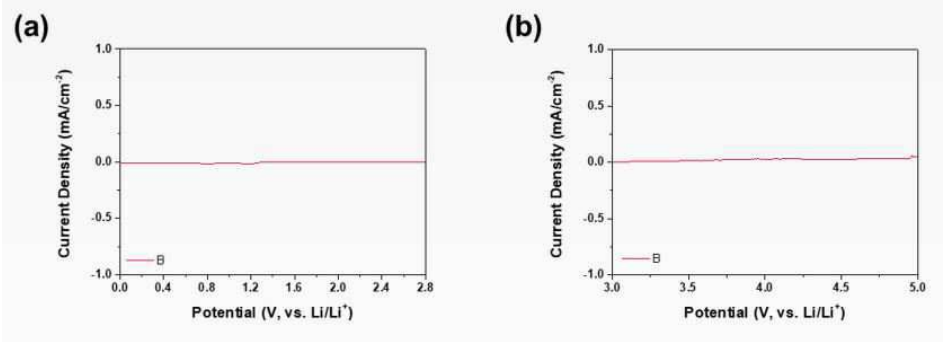
도면2


(a)
800
600
400
200
0
A
B
-Z (Ohm)
0
200
400
600
800
-Z' (Ohm)
(b)
10
9
8
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
A
B
8.8
0.3
Tensile strength (MPa)

도면3


25 ℃
80 ℃
135 ℃
A
B
150 ℃
180 ℃
200 ℃

도면4


(a)
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
B
0.0
0.4
0.8
1.2
1.6
2.0
2.4
2.8
Current Density (mA/cm-2)
Potential (V, vs. Li/Li+)
(b)
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
B
3.0
3.5
4.0
4.5
5.0
Current Density (mA/cm-2)
Potential (V, vs. Li/Li+)

도면5

