



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0019726
(43) 공개일자 2023년02월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/446 (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)
H01M 50/451 (2021.01)

(52) CPC특허분류

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

(21) 출원번호 10-2021-0101583

(22) 출원일자 2021년08월02일

심사청구일자 2021년08월02일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

임태은

인천광역시 연수구 컨벤시아대로42번길 35 송도터
샵그린에비뉴7단지아파트 708동 701호

오성호

경기도 부천시 오정구 작동로14번길 1, 1층

이기승

인천광역시 부평구 수변로 74 삼성아파트 504호

(74) 대리인

차준용

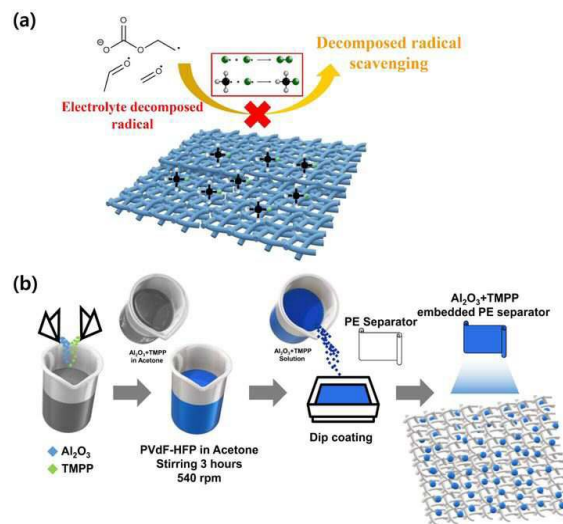
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 알루미늄 산화물과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명에서 라디칼-소거 Al_2O_3 -TMPP 기능성 PE 분리막은 Al_2O_3 -TMPP 합성물을 준비하고 딥 코팅 공정을 통해 PE 분리막에 내장함으로써 개질된다. SEM, EDS, XRD 및 FT-IR 분석에 따르면 Al_2O_3 -TMPP가 PE 분리막에 잘 코팅되어 있음을 알 수 있다. Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막은 베어(bare) PE 분리막보다 접촉 각도가 낮고 전해질 함침율이 높으며, 이는 Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막에서 더 친수성 표면이 개발되었음을 나타낸다. Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막을 사용한 사이클링 셀은 고온에서 150 사이클(59.8%) 후 안정적인 사이클링 동작을 보이는 반면, 베어(bare) PE 분리막을 사용한 사이클링 셀은 사이클링 유지율이 지속적으로 감소(47.1%)한다. 따라서 Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막을 사용하면 화학적 스캐빈징 프로세스를 통해 라디칼 농도를 효과적으로 낮출 수 있기 때문에 셀 사이클링을 개선할 수 있는 효과적인 방법이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 50/403 (2021.01)

H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/451 (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 ~ 2021.12.31

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

알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($\text{Tris}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{ phosphine}$, TMPP) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 분리막은 상기 분리막에 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($\text{Tris}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{ phosphine}$, TMPP) 복합물이 코팅된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($\text{Tris}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{ phosphine}$, TMPP) 복합물은 상기 분리막에 내장되어 있는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 분리막의 표면에는 5 μm 의 평균 두께를 갖는 알루미늄 산화물(Al_2O_3)-트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($\text{Tris}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{ phosphine}$, TMPP) 층이 배치된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($\text{Tris}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{ phosphine}$, TMPP) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막은 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($\text{Tris}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{ phosphine}$, TMPP) 복합물을 포함하지 않는 리튬 이차전지용 분리막에 비하여 접촉각이 감소된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 6

응축 반응을 통해 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($\text{Tris}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{ phosphine}$, TMPP) 복합물을 마련하는 단계; 및

상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($\text{Tris}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{ phosphine}$, TMPP) 복합물을 리튬 이차전지용 분리막 표면에 코팅하는 단계;를 포함하는

리튬 이차전지용 분리막 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 분리막의 표면에는 5 μm 의 평균 두께를 갖는 알루미늄 산화물(Al_2O_3)-트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($\text{Tris}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{ phosphine}$, TMPP) 층이 배치된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 분리막 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($\text{Tris}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{ phosphine}$, TMPP) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막은 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($\text{Tris}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{ phosphine}$, TMPP) 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 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀 ($\text{Tris}(2,4,6\text{-trimethylphenyl})\text{ phosphine}$, TMPP) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 발명이다.

배경 기술

[0002]

리튬 이온 배터리(LIB)의 적용은 소규모에서 대규모로 빠르게 성장했지만, 셀의 에너지 밀도 증가는 배터리 업계에서 중요한 이슈로 대두되고 있다. 이러한 이유로, 셀의 에너지 밀도를 크게 개선할 수 있는 많은 첨단 전극 재료가 개발되어 셀의 높은 비용량과 전압을 제공한다. 적층 Ni-Co-Mn 산화물 재료는 현재 높은 비용량을 바탕으로 개량된 양극재 대체 후보 물질로 여겨지고 있다. 개선된 음극 재료에는 기존 흑연 음극보다 최소 5배 높은 비용량에 기초한 Li 금속 또는 합금 재료(즉, Si, SiO , Sn)가 포함된다. 그러나 셀에서 개량된 전극 재료의 사용이 증가하면서 이러한 개량된 재료의 높은 반응성 때문에 안정적인 사이클링 거동을 달성하는 데 어려움이 발생하고 있다.

[0003] 고에너지 밀도 기반 셀은 셀에 있는 더 많은 양의 전기화학적 활성 종으로 구성되어 있으며, 이는 기존의 LIB와 비교할 때 전기화학적 충전/방전 과정에서 원치않는 반응을 가속화한다. 전극과 전해질 경계면에서 발생하는 표면 반응의 관점에서 볼 때, 훨씬 더 많은 양의 불안정한 전하 활성종이 셀에서 전해질 분해를 유발하여 사이클링 성능을 빠르게 감소시킬 수 있다. 특히, 셀에서 전해질이 분해될 때, 분해된 첨가물 중 하나는 고리가 열린 탄산염에서 유래한 불안정한 라디칼 종으로, 화학반응을 통해 전해질이 더 화학적으로 분해된다.

[0004] 이는 높은 에너지 밀도를 제공하도록 지정된 LIB에 대해 셀 내 화학 반응 라디칼 종의 양을 제어하는 것이 매우 중요하다는 것을 의미한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2020-0112749호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명에서는 라디칼 반응성 기능화 분리막을 병합하여 고에너지 밀도 기반 셀의 사이클링 성능을 개선할 것을 제안한다. 본 발명에서는 인(P) 원소의 낮은 산화 상태가 라디칼 종과의 화학적 결합을 쉽게 허용하기 때문에 트리스(2,4,6-트리메틸페닐) 포스핀(TMPP)을 라디칼 소거제로의 사용을 제안한다. 그러나, 화학적 개질을 통해 PE 분리막에 방사성 소거제를 직접 내장할 가능성은 희박하다. PE 분리막은 극히 안정적인 화학적 모멘티인 탄화수소 성분으로만 구성되기 때문이다.

[0008] 따라서 Al_2O_3 표면에 있는 하이드록실 작용기(-OH)가 TMPP와의 응축반응을 위한 화학반응 사이트 역할을 할 수 있기 때문에, TMPP를 PE 분리막에 부착하기 위해 Al_2O_3 를 사용하는 경우도 많다. 또한 셀 안전 성능을 자발적으로 개선할 수 있는 기계적 특성을 강화한다. 이는 Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막의 개발이 전기화학적 개선과 셀의 성능 향상을 위한 효과적인 방법일 수 있음을 의미한다.

[0009] 여기서는 간단한 딥 코팅 공정을 통해 1단계 응축에 의한 Al_2O_3 -TMPP 복합재 제조에 편리한 방법을 제시한다. PE- Al_2O_3 -TMPP 기능화 분리막 준비 후 체계적인 분석으로 기본 특성을 확인하고 셀 내 높은 에너지 밀도를 제공할 수 있는 니켈 풍부 NCM 양극재를 사용하여 전기화학적 호환성을 설명한다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명은 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀(Tris(2,4,6-trimethylphenyl) phosphine, TMPP) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막을 제공한다.

[0011] 본 발명에서 라디칼-소거 Al_2O_3 -TMPP 기능성 PE 분리막은 Al_2O_3 -TMPP 합성물을 준비하고 딥 코팅 공정을 통해 PE 분리막에 내장함으로써 개질된다.

[0012] 상기 리튬 이차전지용 분리막은 상기 분리막에 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀(Tris(2,4,6-trimethylphenyl) phosphine, TMPP) 복합물이 코팅된 것을 특징으로 한다.

[0013] 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀(Tris(2,4,6-trimethylphenyl) phosphine, TMPP) 복합물은 상기 분리막에 내장되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0014] 상기 리튬 이차전지용 분리막의 표면에는 5 μm 의 평균 두께를 갖는 알루미늄 산화물(Al_2O_3)-트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀(Tris(2,4,6-trimethylphenyl) phosphine, TMPP) 층이 배치된 것을 특징으로 한다.

[0015] 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀(Tris(2,4,6-trimethylphenyl) phosphine,

TMPP) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막은 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($Tris(2,4,6-trimethylphenyl) phosphine$, TMPP) 복합물을 포함하지 않는 리튬 이차전지용 분리막에 비하여 접촉각이 감소된 것을 특징으로 한다.

[0016] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 응축 반응을 통해 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($Tris(2,4,6-trimethylphenyl) phosphine$, TMPP) 복합물을 마련하는 단계; 및 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($Tris(2,4,6-trimethylphenyl) phosphine$, TMPP) 복합물을 리튬 이차전지용 분리막 표면에 코팅하는 단계;를 포함하는 리튬 이차전지용 분리막 제조방법을 제공한다.

[0017] 상기 리튬 이차전지용 분리막의 표면에는 5 μm 의 평균 두께를 갖는 알루미늄 산화물(Al_2O_3)-트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($Tris(2,4,6-trimethylphenyl) phosphine$, TMPP) 층이 배치된 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($Tris(2,4,6-trimethylphenyl) phosphine$, TMPP) 복합물을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막은 알루미늄 산화물(Al_2O_3)과 트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀($Tris(2,4,6-trimethylphenyl) phosphine$, TMPP) 복합물을 포함하지 않는 리튬 이차전지용 분리막에 비하여 접촉각이 감소된 것을 특징으로 한다.

[0019] 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.

[0020] 상기 양극은 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ (NCM811)을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에서 SEM, EDS, XRD 및 FT-IR 분석에 따르면 Al_2O_3 -TMPP가 PE 분리막에 잘 코팅되어 있음을 알 수 있다.

[0023] Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막은 베어(bare) PE 분리막보다 접촉 각도가 낮고 전해질 함침율이 높으며, 이는 Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막에서 더 친수성 표면이 개발되었음을 나타낸다.

[0024] Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막을 사용한 사이클링 셀은 고온에서 150 사이클(59.8%) 후 안정적인 사이클링 동작을 보이는 반면, 베어(bare) PE 분리막을 사용한 사이클링 셀은 사이클링 유지율이 지속적으로 감소(47.1%)한다.

[0025] 따라서 Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막을 사용하면 화학적 스캐빈징 프로세스를 통해 라디칼 농도를 효과적으로 낮출 수 있기 때문에 셀 사이클링을 개선할 수 있는 효과적인 방법이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1은 Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막의 라디칼 소거 성능을 위한 개략도이다.

도 2는 TMPP를 사용한 DPPH 및 DPPH의 UV-Vis 흡수 스펙트럼(삽입: TMPP와 화학반응 전후의 색상 변화)이다.

도 3은 (a) 베어 PE 분리막의 SEM 이미지 및 (b) Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막의 SEM/EDS 이미지. (c) 베어 PE 분리막과 Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막의 XRD 스펙트럼, (d) 베어 PE 분리막과 Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 4는 베어 PE 분리막과 Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막의 물리화학적 특성: (a) 접촉각, (b) 전해질 수용, (c) 이온 전도도, (d) Gurley 수를 나타내는 도면이다.

도 5는 고온에서 베어 PE 분리막 및 Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막의 전기화학적 성능: (a) 잠재적 프로파일 및 (b) 주기 보존을 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 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.
- [0030] **실험예**
- [0031] TMPP의 화학반응은 다음과 같이 수행되었다: 10 mL 에탄올에 0.1 g TMPP(Aldrich)를 첨가한 후 0.02 g 2,2-디페닐-1-피크릴하이드라질(DPPH, TCI)을 첨가하였다. 혼합물은 상온에서 1시간 동안 기계적으로 교반한 후 UV-Vis 분광광도측정(KLAB, OPTZEN POP-V)으로 분석하여 TMPP의 화학적 구조 변화를 확인했다. Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막은 다음과 같이 Al_2O_3 -TMPP 합성물을 먼저 제작하여 준비하였다: 0.1 g TMPP를 비커에 넣고 Al_2O_3 0.5 g을 첨가하였다. 결과 혼합물은 응축 반응이 진행될 수 있도록 25℃에서 12시간 동안 유지되었다. 응축 반응이 완료되면, 여과에 의해 Al_2O_3 -TMPP 합성물이 회수되었다. Al_2O_3 -TMPP 복합물은 PE 분리막에 다음과 같이 통합되었다: 0.5 g 폴리(불화비닐리덴-코-헥사플루오르프로필렌)(PVDF-HFP)를 60 mL 아세톤과 혼합하고 0.5 g Al_2O_3 -TMPP 복합물은 PVDF-HFP에 첨가되었다.
- [0032] 이 혼합물은 최소 3시간 동안 기계적으로 교반한 다음 베어 PE 분리막(6cm X 3cm)을 바인더 용액에 담가 Al_2O_3 -TMPP 합성물로 코팅했다. 딥 코팅 PE 분리막은 실온에서 1시간 동안 건조되었다. Al_2O_3 -TMPP 복합 코팅 PE 분리막의 두께는 20 μm 이고, Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막의 하중은 $0.29 \pm 0.05 \text{ mg cm}^{-2}$ 이다.
- [0033] 분리막의 표면형태는 에너지 분산 X선 분광기(EDS)로 전자현미경(SEM, JSM-7800F, JEOL)을 스캔해 분석했다. 분리막의 구조 및 화학적 조성도 X선 회절(Cu K α)(XRD, SmartLab, Rigaku)과 푸리에 변환 적외선 분광(FT-IR, VUCTUS 80V, Bruker)으로 분석했다. 각 분리막의 접촉각과 두께는 각각 접촉각계(SEO 300A, SEO Co.)와 마이크로미터(Mitutoyo, 543-390)로 측정했다. 분리막의 전해질 함침율은 전해질에 담그기 전후의 무게 변화를 측정하여 계산되었다.
- [0034] 각 분리막의 이온 전도도는 Li 금속, 전해질(EC:EMC=1:2 + 1 M LiPF₆, 동화 전해질) 및 각 분리막으로 조립된 대칭 셀을 사용하여 전기화학 임피던스 분광기(electrochemical impedance spectroscopy)로 측정되었다. AC 임피던스는 진폭 10 mV에서 1 MHz ~ 10⁻¹ Hz 범위의 포텐시오스탯(potentiostat)(Wonatech, ZiveMP1)을 사용하여 측정되었다. 이온 전도도는 다음과 같은 방정식에 의해 계산되었다: $\sigma = d / (R \cdot A)$ (여기서 σ = 이온 전도도, d = 분리막의 두께, R = 전해질 저항, A = 분리막의 면적).
- [0035] 각 분리막의 걸리 수(Gurley number)는 Gurley 식 밀도계(Toyoseiki)로 측정했다.
- [0036] 전기화학적 성능은 NCM811 양극을 다음과 같이 준비하여 평가하였다: 1.8g NCM811(LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂, L&F), 0.1g 탄소 전도제(Super P), 0.1g 폴리(불화 비닐리덴)을 1.6mL N-메틸피롤리돈(Aldrich)에 분산시켜 3시간 동안 교반하였다. 그런 다음 NCM811 양극 페이스트를 Al 전류 컬렉터에 코팅했다. 이 코팅된 NCM811 양극은 120℃에서 3시간 건조하고 120℃에서 12시간 동안 진공 오븐에서 추가로 건조하였으며, 양극의 로딩은 $9.0 \pm 0.3 \text{ mg cm}^{-2}$ 이다. NCM811 양극(1.1304 cm^2), Li 음극(1.5386 cm^2), 전해질(150 μL) 및 각 분리막(2.5434 cm^2)으로 구성된 2032 하프셀이 조립되었다. 셀은 두 사이클 동안 0.1 C(1.0 C = 180 mA g⁻¹) 전류 속도로 사전에 충전/방전되고 100 사이클 동안 1.0 C 전류 속도로 사이클링되었다. 셀은 충전을 위한 정전류-정전압(CCCV) 모드와 방전을 위한 정전류(CC) 모드에서 3.0~4.3V(vs. Li/Li⁺) 범위에서 충전/방전되었다.
- [0038] **결과 및 토의**
- [0039] 도 1은 Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막의 라디칼 소거 성능을 위한 개략도를 보여준다. PE 분리막의 표면 기능화의 어려움은 (PE의 극히 안정적인 특성에 기인하는) 본연의 특성 때문이다. 따라서 먼저 간단한 1단계 응축공정에 의해 TMPP 내장 Al_2O_3 를 준비한 후 PVdF-HFP를 바인더로 사용한 딥코팅 방식으로 PE 분리막에 TMPP 내장 Al_2O_3 를

코팅하였다. 본 발명에서는 Al_2O_3 -TMPP가 PE 분리막에 결합되면, 전기화학적 충전/방전 과정에서 발생하는 원치 않는 반응으로 발생하는 라디칼 종을 쉽게 소거하여 셀의 전반적인 전기화학적 성능을 높일 수 있을 것이라고 가정했다.

[0040] 본 발명에서는 DPPH(2,2-디페닐-1-피크릴하이드라질, 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl)를 지표로 사용하여 TMPP가 셀 내 화학 반응에 의해 라디칼 종을 효과적으로 소거할 수 있는지 여부를 명확히 했다. DPPH는 중심 N 원자에 반응성 라디칼 종을 가지고 있는데, 화학반응에 의해 이것이 제거되면 DPPH의 결합 상태는 빠르게 변화한다. 따라서 DPPH는 단순히 DPPH 기반 용액의 색상을 모니터링함으로써 라디칼이 제거되었는지 여부를 추정하는 효과적인 지표 역할을 할 수 있다.

[0041] 본 발명의 경우, DPPH는 초기에는 용액 내에서 보통 보라색이지만 TMPP(도 2)를 추가한 후 노란색으로 변한다. UV-Vis 스펙트럼은 517 nm에서 DPPH 용액의 최대 파장을 나타내지만, 459 nm로 적색-취프트 된다. 이는 TMPP가 화학반응을 통해 DPPH와 반응하고 제안된 메커니즘에 따라 해당 DPPH의 결합상태를 변화시킨다는 것을 의미한다.

[0042] 이러한 결과를 바탕으로 PE 분리막에 Al_2O_3 -TMPP 합성물을 코팅했다. 베어(bare) PE 분리막의 두께는 15 μm 이며, Al_2O_3 -TMPP 복합재로 코팅한 후 20 μm 로 증가하였다. Al_2O_3 -TMPP와의 성공적인 코팅은 SEM 및 EDS 분석에서도 확인되었다. 즉, 상기 리튬 이차전지용 분리막의 표면에는 5 μm 의 평균 두께를 갖는 알루미늄 산화물(Al_2O_3)-트리스(2,4,6-트리메틸페닐)포스핀(Tris(2,4,6-trimethylphenyl) phosphine, TMPP) 층이 배치된 것을 알 수 있다.

[0043] 도 3a와 3b는 PVdF-HFP 네트워크를 따라 PE 분리막에 Al_2O_3 -TMPP가 잘 분포되어 있음을 보여준다. 또한 XRD 패턴은 PE 분리막에 Al_2O_3 -TMPP가 성공적으로 도입되었음을 확인할 수 있다(도 3c).

[0044] Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막(빨간색으로 표시됨)은 베어 PE 분리막에서 일반적으로 관찰되는 21.6° 와 24° 에서 내재성 PE 피크를 보여준다(검은색으로 표시됨).

[0045] 또한 Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막은 각각 Al_2O_3 와 TMPP에 할당될 수 있는 10.3° 와 10.8° 에서 새로운 피크를 보여준다. 1405 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} , 1031 cm^{-1} 에서 발견된 C-F 피크(PVdF-HFP 바인더에서 발생함) 뿐만 아니라 1604 cm^{-1} 및 879 cm^{-1} 에서 방향족 C=C 및 C-H 피크(TMPP로부터)에 해당하는 새로운 피크가 관측되기 때문에 FT-IR 스펙트럼(도 3d) 역시 PE 분리막에 Al_2O_3 -TMPP가 성공적으로 도입되었음을 추가로 확인할 수 있는 스펙트럼을 제공한다. 이러한 결과는 Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막이 간단한 딥 코팅 프로세스로 잘 준비되었음을 나타낸다.

[0046] 도 4는 Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막의 물리화학적 특성을 보여준다. PE 기반 분리막에 대한 접촉각 분석에서 Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막의 접촉각은 42° 로 베어 PE 분리막에 대한 각도(46°)보다 낮다(도 4a). 기존의 친수성 탄산염 기반 전해질과 두 분리막(Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막 및 베어 PE 분리막)을 사용하여 접촉각을 측정하므로, Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막의 접촉각이 감소한다는 것은 Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막의 표면이 Al_2O_3 의 도입으로 인해 베어 PE 분리막의 표면보다 친수성이 더 높다는 것을 의미한다.

[0047] 환언하면, Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막은 친수성 Al_2O_3 -TMPP 복합체를 도입하면 베어 PE 분리막의 소수성 표면 상태를 극복하기 때문에 기존 탄산염 기반 전해질의 함침율(uptake)에 더 유리한 특징을 갖는다.

[0048] 실제로, 전해질 함침율 성능은 1시간 후 베어 PE 분리막(353%)보다 Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막(388%)이 더 높으며, 이는 단순히 Al_2O_3 -TMPP 복합재(도 4b)를 사용한 표면 개질만으로 분리막과 전해질 사이의 습윤성이 현저하게 개선되었음을 의미한다.

[0049] 이온 전도성 측면에서 Al_2O_3 -TMPP-임베디드 PE 분리막은 0.59 mS cm^{-1} 을 나타내며, 이는 베어 PE 분리막(0.57 mS cm^{-1})에 비해 이온 전도율이 약간 증가하였다.

[0050] 비록 Al_2O_3 -TMPP 내장 PE 분리막의 걸리 수(Gurley number)(한 쪽에서 다른 쪽으로 100 cc의 공기를 통과시키는

시간)가 308초 100 cc⁻¹(베어 PE 분리막: 272초 100 cc⁻¹)로 증가하지만, 추가적으로 Al₂O₃-TMPP를 PE 분리막에 형성한 경우에도 전기화학적 공정 중에 발생하는 Li-이온의 이동에 큰 영향을 미치지 않는다는.

[0051] 도 5는 베어 PE와 Al₂O₃-TMPP 내장 PE 분리막의 전기화학적 성능을 보여준다. 초기 전위 프로파일은 셀의 전하 및 방전 곡선이 거의 동일하여 전기화학적 공정에서 원하지 않는 반응이 발생하지 않음을 나타낸다.

[0052] 사이클링 성능은 베어 PE 분리막으로 사이클링한 셀이 사이클링 유지율이 지속적으로 감소하여 150 사이클 후 47.1%에 도달함을 보여준다. 충전 상태에서 Ni⁴⁺ 종의 불안정성 때문에 NCM811 양극 표면에서도 전해질 분해가 지속적으로 발생한다는 점에 유의하여야 한다.

[0053] 일단 전해질이 분해되면, 이것은 셀에서 라디칼 중간체를 제공하며, 이것들은 전기화학적 충전/방전 과정 동안 추가적인 분해 반응을 유발한다. 이것은 베어(bare) PE 분리막으로 사이클링하는 셀에서 라디칼 종의 농도가 효과적으로 제어되지 않음을 나타낸다.

[0054] 반대로 Al₂O₃-TMPP 내장 PE 분리막을 사용한 셀은 고온에서 150 사이클 이후에도 안정적인 사이클 동작을 보이며 사이클 종료 시 59.8%의 사이클 유지율을 보인다. 이러한 결과는 Al₂O₃-TMPP 내장 PE 분리막을 사용하는 것이 화학적 스캐빈징 프로세스를 통해 라디칼 종의 활성 농도를 효과적으로 낮출 수 있기 때문에 셀의 주기 보존을 개선하는 효과적인 방법임을 나타낸다.

[0056] 결론

[0057] 셀 내 라디칼 종을 줄이기 위해 Al₂O₃-TMPP 기능화된 PE 분리막이 제안되었다. Al₂O₃ 표면에 형성되는 하이드록실 기능기(-OH)이 라디칼 소거제와의 응축 반응을 위한 화학 반응 사이트 역할을 할 수 있기 때문에 Al₂O₃는 PE 분리막의 화학적 개질에 효과적인 물질로 간주된다. 여기서 TMPP는 P 원소의 낮은 산화 상태가 라디칼 종과의 화학적 결합을 쉽게 허용하고 TMPP도 응축 반응을 통해 Al₂O₃와 쉽게 결합하기 때문에 소거제로 사용된다. Al₂O₃-TMPP 복합체는 한 단계 공정으로 간편하게 준비되며 딥코팅 공정을 통해 PE 분리막에 코팅된다.

[0058] Al₂O₃-TMPP 코팅 성공 여부는 SEM, EDS, XRD, FT-IR, 두께 분석으로 확인된다. Al₂O₃-TMPP-임베디드 PE 분리막은 베어 PE 분리막보다 상대적으로 낮은 접촉각을 나타내며, 이는 Al₂O₃-TMPP-임베디드 PE 분리막의 표면이 베어 PE 분리막의 표면보다 더 친수성이 강해진다는 것을 나타낸다.

[0059] 실제로, Al₂O₃-TMPP-임베디드 PE 분리막은 1시간 후 베어 PE 분리막(353%)보다 더 높은 전해질 함침율 성능(388%)을 보이며, 이는 단순히 Al₂O₃-TMPP 합성물로 표면을 개질하는 것만으로 분리막과 전해질 사이의 습윤성이 개선됨을 의미한다.

[0060] 전해질 습윤성 개선을 바탕으로 Al₂O₃-TMPP-임베디드 PE 분리막은 베어 PE 분리막(0.57 mS cm⁻¹)에 비해 이온 전도도 (0.59 mS cm⁻¹)가 향상되었으며, 이는 Al₂O₃-TMP-임베디드 PE 분리막을 기존 LIB에서 사용할 수 있음을 암시한다.

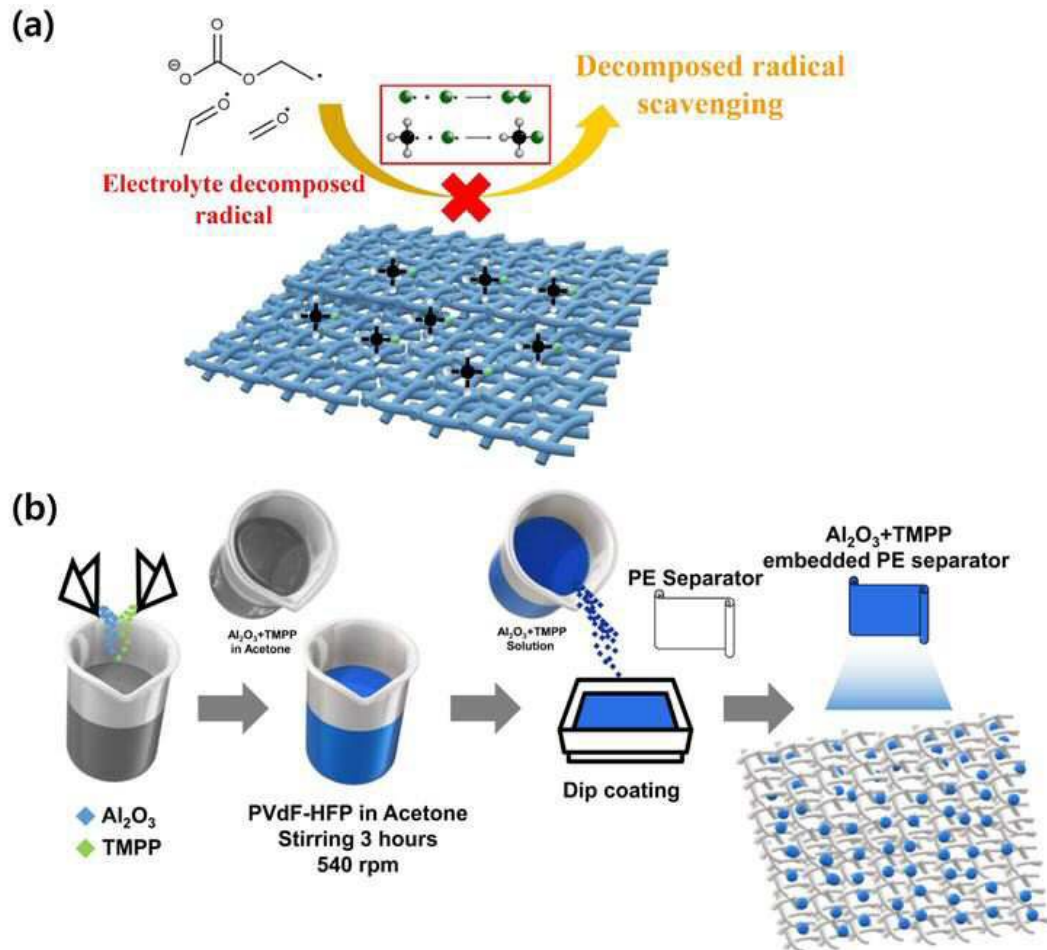
[0061] 베어 PE 분리막을 사용하여 사이클링한 셀은 고온에서 150회 사이클 후 47.1%까지 사이클 보존율이 지속적으로 감소한다. 반면 Al₂O₃-TMPP-임베디드 PE 분리막으로 사이클링한 셀은 고온에서 150 사이클 이후에도 안정적인 사이클 동작을 보이며 사이클 종료 시 59.8%의 사이클 보존율이 관찰된다.

[0062] 이러한 결과는 Al₂O₃-TMPP 내장 PE 분리막을 사용하는 것이 화학적 스캐빈징 프로세스를 통해 라디칼 농도를 효과적으로 낮출 수 있기 때문에 셀의 주기 보존을 개선하는 효과적인 방법임을 나타낸다.

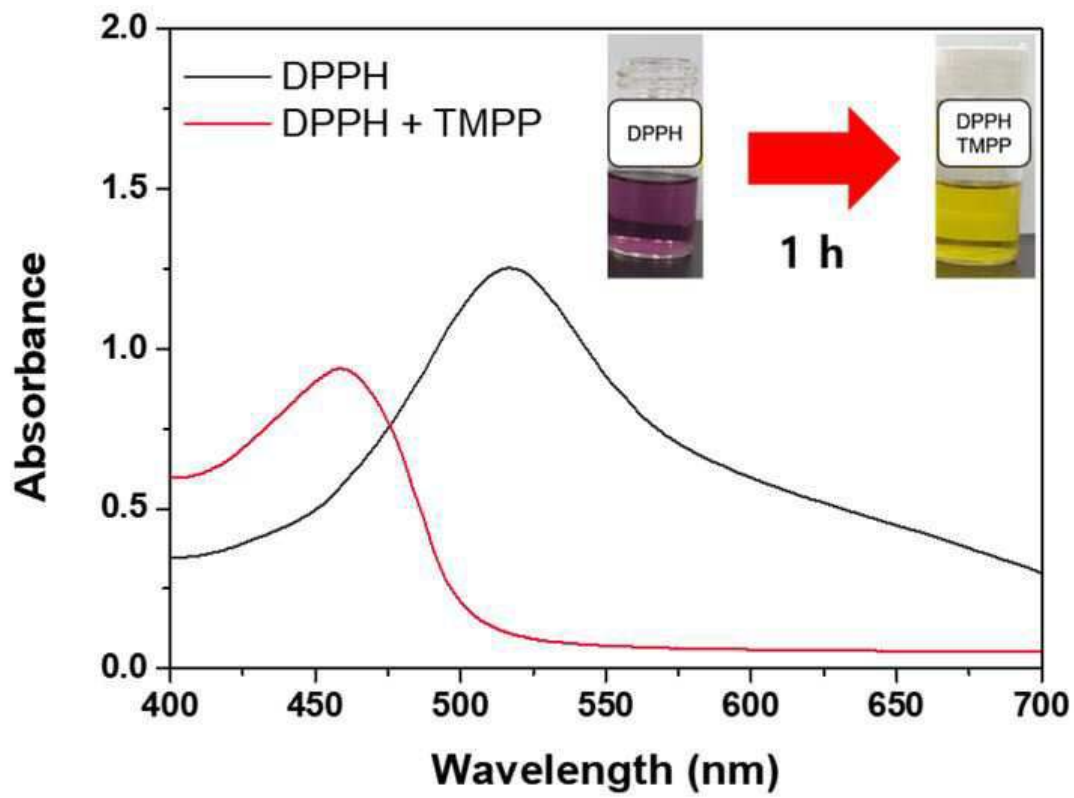
[0064] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변경이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

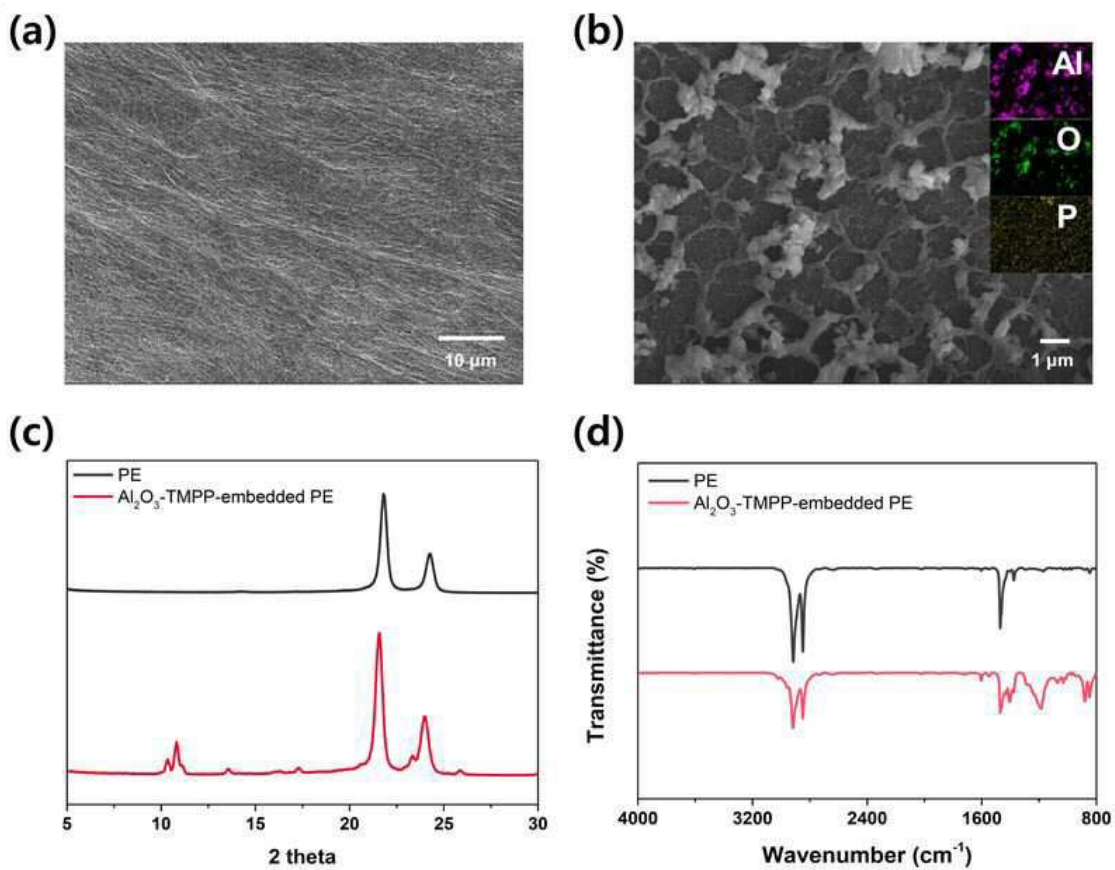
도면1



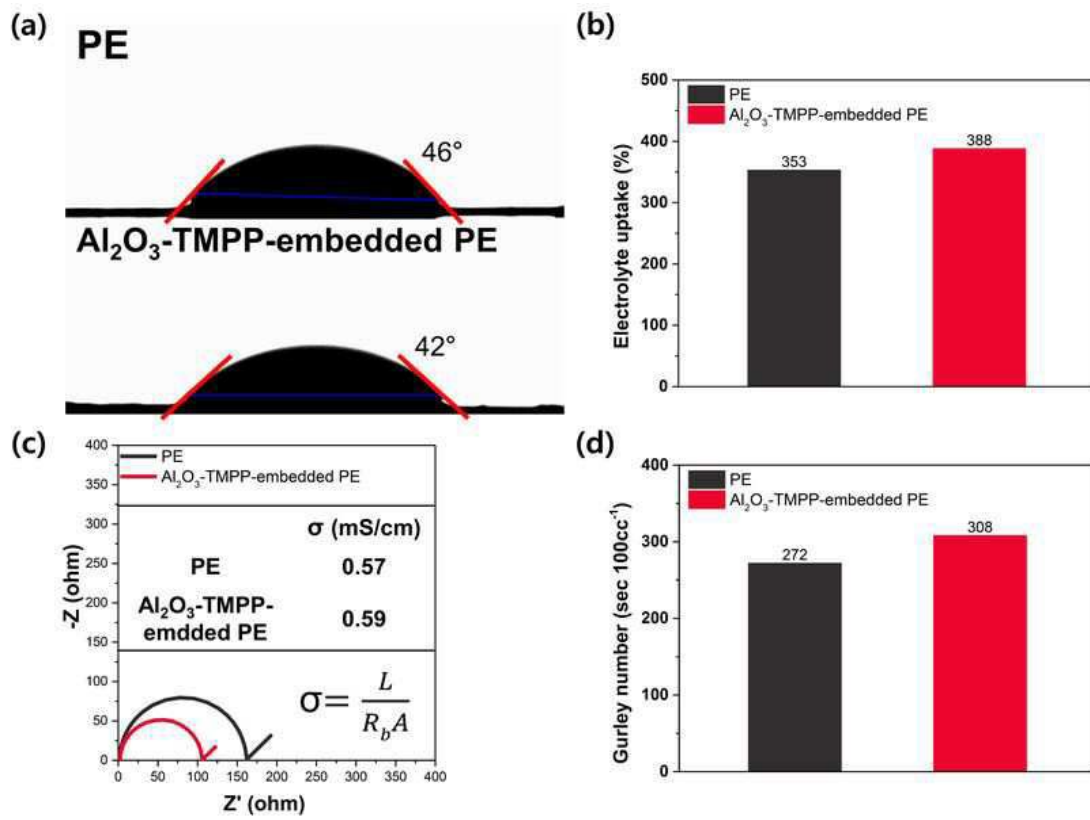
도면2



도면3

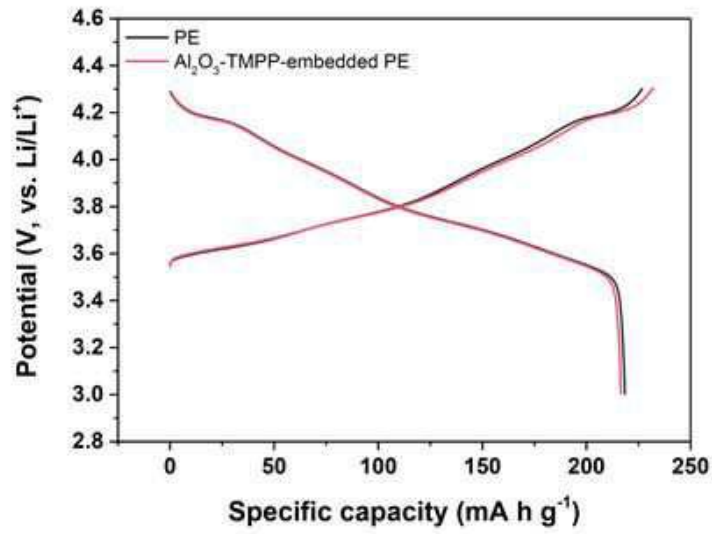


도면4



도면5

(a)



(b)

