



등록특허 10-2928092



(19) 대한민국 지식재산처(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2026년02월23일

(11) 등록번호 10-2928092

(24) 등록일자 2026년02월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C09D 1/00* (2020.01) *C08K 3/22* (2006.01)  
*C08K 3/36* (2006.01) *H01M 50/403* (2021.01)  
*H01M 50/434* (2021.01) *H01M 50/449* (2021.01)
- (52) CPC특허분류  
*C09D 1/00* (2013.01)  
*C08K 3/36* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2023-0080187  
(22) 출원일자 2023년06월22일  
심사청구일자 2023년06월22일  
(65) 공개번호 10-2024-0000393  
(43) 공개일자 2024년01월02일  
(30) 우선권주장  
1020220077110 2022년06월23일 대한민국(KR)
- (56) 선행기술조사문헌  
CN104437112 A\*  
JP2020038761 A\*  
KR1020220056772 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자  
국립한밭대학교 산학협력단  
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
- (72) 발명자  
유선율  
대전광역시 서구 계룡로583번길 55, 502호  
센다기어 케네디  
대전광역시 유성구 동서대로 158-8, 303호  
김정태  
대전광역시 대덕구 우암로 394, 5동 1302호
- (74) 대리인  
특허법인플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

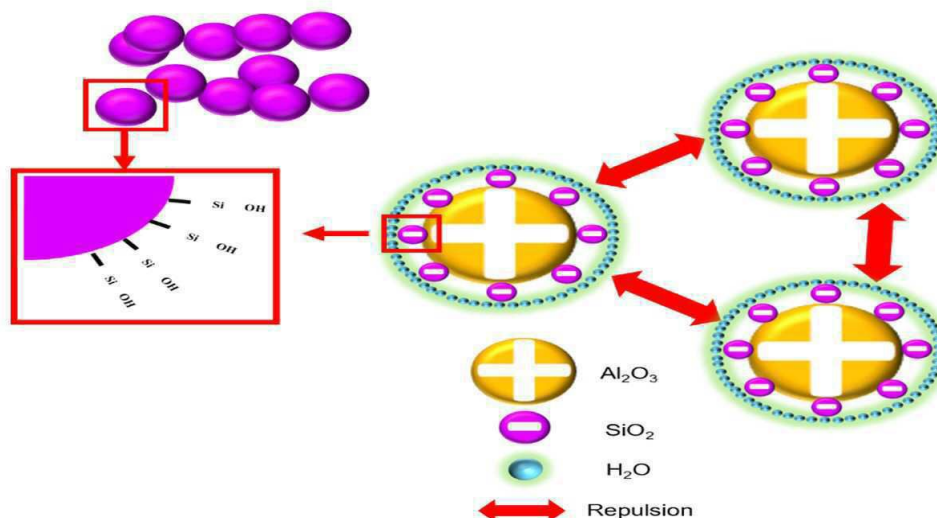
심사관 : 박수진

(54) 발명의 명칭 두 종류 이상의 세라믹을 포함하는 듀얼세라믹 코팅재 및 이의 제조방법

### (57) 요약

본 개시는 두 종류 이상의 세라믹을 포함하여 전기 극성 및 입자 크기에 기반하여 제작된 듀얼세라믹 코팅재 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로는 세라믹의 극성과 크기에 기반한 음극성 세라믹과 양극성 세라믹으로 듀얼 세라믹을 구성하여 계면활성제 없이도 분산안정성이 뛰어난 듀얼세라믹 코팅재를 제조하고 이를 리튬 이차 전지의 분리막, 리튬 금속, 고체 전해질에 적용하고자 하는 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류  
H01M 50/403 (2023.08)  
H01M 50/434 (2023.08)  
H01M 50/449 (2023.08)  
C08K 2003/2227 (2013.01)  
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1345370812              |
| 과제번호        | 2021RIS-004             |
| 부처명         | 교육부                     |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 지자체-대학 협력기반지역혁신사업       |
| 연구과제명       | (대전세종충남지역혁신플랫폼) 충남대학교   |
| 기 여 율       | 1/1                     |
| 과제수행기관명     | (대전세종충남지역혁신플랫폼) 충남대학교   |
| 연구기간        | 2023.04.01 ~ 2024.02.29 |

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

(S1) 수계용매에 양극성 세라믹과 음극성 세라믹을 혼합하여 제1용액을 준비하는 단계;

(S2) 상기 제1용액에 바인더를 혼합하여 듀얼세라믹 슬러리를 제조하는 단계;를 포함하는, 듀얼세라믹 코팅재 제조방법으로서,

상기 양극성 세라믹은 알루미나, 상기 음극성 세라믹은 실리카, 상기 바인더는 CMC, 상기 용매는 물이며;

물 100중량부에 대하여 실리카 1 내지 10중량부, 알루미나 10 내지 60중량부, CMC 0.1 내지 2중량부로 포함하여 제조되는, 듀얼세라믹 코팅재 제조방법.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 양극성 세라믹은 수계용매에서 양의 제타포텐셜 값을 가지는 것인, 듀얼세라믹 코팅재 제조방법.

#### 청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 음극성 세라믹은 수계용매에서 음의 제타포텐셜 값을 가지는 것인, 듀얼세라믹 코팅재 제조방법.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 실리카는 나노입자 실리카로 입도 크기는 10 내지 50nm이며, 상기 알루미나는 나노입자 알루미나로 입도 크기는 300 내지 500nm인, 듀얼세라믹 코팅재 제조방법.

#### 청구항 6

다공성 기재; 및

상기 다공성 기재의 일면 또는 양면에 위치하고, 수계 용매, 바인더, 음극성 세라믹과 양극성 세라믹을 포함하는 듀얼세라믹 코팅층;을 포함하는, 리튬 이차전지용 분리막으로서,

상기 양극성 세라믹은 알루미나, 상기 음극성 세라믹은 실리카, 상기 바인더는 CMC, 상기 수계용매는 물이며;

물 100중량부에 대하여 실리카 1 내지 10중량부, 알루미나 10 내지 60중량부, CMC 0.1 내지 2중량부로 포함하는, 리튬 이차전지용 분리막.

#### 청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 양극성 세라믹은 수계용매에서 양의 제타포텐셜 값을 가지는 것인, 리튬 이차전지용 분리막.

#### 청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 음극성 세라믹은 수계용매에서 음의 제타포텐셜 값을 가지는 것인, 리튬 이차전지용 분리막.

## 청구항 9

삭제

## 청구항 10

제 6항에 있어서,

상기 실리카는 나노입자 실리카로 입도 크기는 1 내지 50nm이며, 상기 알루미늄은 나노입자 알루미늄으로 입도 크기는 300 내지 500nm인, 리튬 이차전지용 분리막.

## 청구항 11

리튬 금속 전극을 포함하는 리튬 이차전지로서,

상기 리튬 금속 전극은 청구항 제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 따라 제조된 듀얼세라믹 코팅재로 코팅된, 리튬 이차전지.

## 청구항 12

고체 전해질을 포함하는 리튬 이차전지로서,

상기 고체 전해질은 청구항 제1항 내지 제3항 및 제5항 중 어느 한 항에 따라 제조된 듀얼세라믹 코팅재를 포함하는, 리튬 이차전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 개시는 두 종류 이상의 세라믹을 포함하여 전기 극성 및 입자 크기에 기반하여 제작된 듀얼세라믹 코팅재 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로는 음극성 세라믹과 양극성 세라믹을 포함하는 듀얼세라믹 코팅재 및 이의 제조 방법을 리튬 이차전지의 분리막, 리튬 금속, 고체 전해질에 적용하는 것에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있으며, 충방전이 가능한 이차전지 중에서도 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 가장 큰 각광을 받고 있다. 그러나 이러한 리튬 이온 전지는 유기 전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 존재한다.

[0003] 이러한 리튬 이차전지에는 분리막이 사용되는데, 이는 다공성 필름으로 전지 내에서 양극과 음극을 격리하면서도 필름 내부의 기공에 전해액을 함습하여 리튬이온의 이동 통로를 제공함으로써 이온 전도도를 지속적으로 유지시켜 전지의 충방전을 가능하게 하는 중간막이다. 또한, 전지의 온도가 지나치게 높아지거나 외부충격이 가해지는 경우에도 양극과 음극이 내부 단락되는 것을 방지하는 부자재로서, 전지의 안전성 확보에 중요한 역할을 한다.

[0004] 다만 분리막은 낮은 온도의 용융 특성을 가져 전지의 비이상적인 거동으로 인해 고온의 환경에 노출되게 되면, 기계적으로 수축되거나 손상을 입게 되어 전지의 양극과 음극이 접촉함으로써 전지가 발화되는 현상이 일어나게 된다. 이를 극복하기 위해서 열적 저항이 큰 무기 입자를 접착성이 있는 바인더와 혼합하여 분리막에 코팅함으로써, 분리막의 열적 저항성을 높이는 방법이 알려져 있다.

[0005] 하지만, 최근에는 리튬 이차전지의 사용이 확대됨에 따라, 고용량화 및 대면적화의 요구가 강해지고 있으며, 이차전지의 고용량화의 따라 극판 면적이 넓어지고 같은 면적에 많은 양의 전극활물질이 들어가기 때문에 전지 안정성에 대한 문제가 꾸준히 발생하게 되었다. 이로 인해 이차전지의 전기적 안정성을 위해 높은 내열성 및 강한 접착력을 갖도록 분리막의 특성 향상에 대한 요구가 커지고 있다.

### 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0006] 본 개시는 이차전지의 전기적 안정성 및 성능의 개선을 위해 두 종류 이상의 세라믹을 포함하는 듀얼세라믹 코팅재 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다. 상세하게는, 친환경적이면서도 분리막의 수축을 효과적으로 억제하고 열화안정성 및 젖음성을 향상시킬 수 있는 우수한 코팅 품질의 듀얼세라믹 코팅재 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0007] 본 개시의 다른 목적은, 듀얼세라믹 코팅재 및 이의 제조방법을 이차전지의 리튬 금속 코팅 또는 고체 전해질에 활용할 수 있도록 하여 이차전지의 성능을 개선하고자 한다.

### 과제의 해결 수단

- [0008] 본 개시에 따른 듀얼세라믹 코팅재의 제조방법은 (S1) 수계용매에 양극성 세라믹과 음극성 세라믹을 혼합하여 제1용액을 준비하는 단계; (S2) 상기 제1용액에 바인더를 혼합하여 듀얼세라믹 슬러리를 제조하는 단계;를 포함하는 것이다.
- [0009] 본 개시에 따른 듀얼세라믹 코팅재의 제조방법에 있어서, 상기 양극성 세라믹은 수계용매에서 양의 제타포텐셜 값을 가지는 것일 수 있다.
- [0010] 본 개시에 따른 듀얼세라믹 코팅재의 제조방법에 있어서, 상기 음극성 세라믹은 수계용매에서 음의 제타포텐셜 값을 가지는 것일 수 있다.
- [0011] 본 개시에 따른 듀얼세라믹 코팅재의 제조방법에 있어서, 상기 양극성 세라믹은 알루미늄, 상기 음극성 세라믹은 실리카, 상기 바인더는 CMC, 상기 용매는 물이며; 물 100중량부에 대하여 실리카 1 내지 10중량부, 알루미늄 10 내지 60중량부, CMC 0.1 내지 2중량부로 포함하여 제조되는 것일 수 있다.
- [0012] 본 개시에 따른 듀얼세라믹 코팅재의 제조방법에 있어서, 상기 실리카는 나노입자 실리카로 입도 크기는 10 내지 50nm이며, 상기 알루미늄은 나노입자 알루미늄으로 입도 크기는 300 내지 500nm인 것일 수 있다.
- [0013] 본 개시에 따른 리튬 이차전지용 분리막은 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 일면 또는 양면에 위치하고, 수계 용매, 바인더, 음극성 세라믹과 양극성 세라믹을 포함하는 듀얼세라믹 코팅층;을 포함하는 것이다.
- [0014] 본 개시에 따른 리튬 이차전지용 분리막에 있어서, 상기 양극성 세라믹은 수계용매에서 양의 제타포텐셜 값을 가지는 것일 수 있다.
- [0015] 본 개시에 따른 리튬 이차전지용 분리막에 있어서, 상기 음극성 세라믹은 수계용매에서 음의 제타포텐셜 값을 가지는 것일 수 있다.
- [0016] 본 개시에 따른 리튬 이차전지용 분리막에 있어서, 상기 양극성 세라믹은 알루미늄, 상기 음극성 세라믹은 실리카, 상기 바인더는 CMC, 상기 수계용매는 물이며; 물 100중량부에 대하여 실리카 1 내지 10중량부, 알루미늄 10 내지 60중량부, CMC 0.1 내지 2중량부로 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 본 개시에 따른 리튬 이차전지용 분리막에 있어서, 상기 실리카는 나노입자 실리카로 입도 크기는 1 내지 50nm이며, 상기 알루미늄은 나노입자 알루미늄으로 입도 크기는 300 내지 500nm인 것일 수 있다.
- [0018] 본 개시에 따른 리튬 이차전지는 리튬 금속 전극을 포함하는 리튬 이차전지로서, 상기 리튬 금속 전극은 본 개시의 듀얼세라믹 코팅재 제조방법을 따라 제조된 듀얼세라믹 코팅재로 코팅된 것일 수 있다.
- [0019] 본 개시에 따른 리튬 이차전지는 고체 전해질을 포함하는 고체 전해질을 포함하는 리튬 이차전지로서, 상기 고체 전해질은 본 개시의 듀얼세라믹 코팅재 제조방법을 따라 제조된 듀얼세라믹 코팅재를 포함하는 것일 수 있다.

### 발명의 효과

- [0020] 본 개시에 따른 듀얼세라믹 코팅재 및 이의 제조방법을 리튬 이차전지의 분리막 코팅에 적용하는 경우, 경제적이면서도 분산 안정성과 젖음성이 우수하고 뛰어난 코팅 품질의 분리막 코팅재를 제공할 수 있다.
- [0021] 본 개시에 따른 듀얼세라믹 코팅재 및 이의 제조방법은 소수성 특성의 분리막 표면에 계면활성제의 사용 없이도 우수한 분산 안정성을 나타내는 친환경적 듀얼세라믹 코팅재를 제공할 수 있다.
- [0022] 본 개시에 따른 듀얼세라믹이 코팅된 분리막을 리튬 이차전지를 적용하여, 성능이 개선된 안전한 리튬 이차전지

를 경제적으로 제공할 수 있다.

[0023] 본 개시에 따른 듀얼세라믹 코팅재 및 이의 제조방법을 리튬 이차전지의 리튬 금속 코팅재 혹은 고체 전해질에 적용하여, 안정성과 수명이 향상된 리튬 이차전지를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0024] 도1은 일 개시에 따라 알루미늄 입자와 실리카 입자로 구성된 듀얼세라믹 혼합물의 개략도이다.

도2는 평가예1의 분산안정성 결과를 비교한 그래프이다.

도3은 평가예2의 젖음성 결과를 비교한 사진이다.

도4는 평가예2의 물방울과 접촉각 결과를 비교한 사진이다.

도5는 평가예3의 분리막 열 수축 전과 후의 결과를 비교한 사진이다.

도6은 평가예4의 Rate capability 및 cycle performance 평가 결과를 비교한 그래프이다.

도7은 평가예4의 Impedance 평가 결과를 비교한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 본 개시의 두 종류 이상의 세라믹을 포함하는 듀얼세라믹 코팅재 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다.

[0026] 본 개시에서 사용되는 용어는 본 발명의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택 하였으나, 이는 관련 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가질 수 있다.

[0027] 본 개시 및 첨부된 특허청구범위에서 “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.

[0028] 본 개시 및 첨부된 특허청구범위에서 사용하는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수인 것으로 특정하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 복수의 표현은 문맥상 명백하게 복수인 것으로 특정하지 않는 한, 단수의 표현을 포함한다.

[0029] 또한, 본 개시에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

[0030] 본 개시에 따른 듀얼세라믹 코팅재 제조방법은 (S1) 수계 용매에 양극성 세라믹과 음극성 세라믹을 혼합하여 제1용액을 준비하는 단계; (S2) 상기 제1용액에 바인더를 혼합하여 듀얼세라믹 슬러리를 제조하는 단계;를 포함한다.

[0031] 본 개시에 따른 리튬 이차전지용 분리막은 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 일면 또는 양면에 위치하고, 수계 용매, 바인더, 음극성 세라믹과 양극성 세라믹을 포함하는 듀얼세라믹 코팅층;을 포함하는 것이다.

[0032] 상기 분리막의 다공성 기재는 일 예로 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐과 같은 폴리올리핀계, 폴리올레핀계 외에 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리부틸렌테레프탈레이트, 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리에테르설폰, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리페닐렌설파이드, 폴리에틸렌프탈렌 중 하나 또는 이들 중 2종을 혼합한 고분자로 형성될 수 있으며, 꼭 이에 한정하는 것은 아니다.

[0033] 상기 수계용매로는 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있으며, 꼭 이에 한정하는 것은 아니다.

[0034] 일 개시에 의하면, 상기 양극성 세라믹은 수계용매에서 양의 제타포텐셜 값을 가지는 것으로, 특별히 이에 한정하는 것은 아니지만 상기의 제타포텐셜 값을 가지는 양극성 세라믹의 일 예로는 Perovskite 구조의 BaTiO<sub>3</sub>,



$\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  계열,  $\text{ZrO}_2$  계열,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  등에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 일 개시에 의하면, 상기 음극성 세라믹은 수계용매에서 음의 제타포텐셜 값을 가지는 것으로, 특별히 이에 한정하는 것은 아니지만 상기의 제타포텐셜 값을 가지는 음극성 세라믹의 일 예로는  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , BN 등에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0036] 상기 제타포텐셜 값은 분산된 입자의 표면 전하를 나타내는 지표로써, 입자와 용매 사이에 존재하는 전기 이중층 상의 축적전하 및 입자의 표면 전하에 의해서 결정되는 것이다. 본 발명에서는 증류수에 10wt%의 세라믹 입자를 현탁시킨 현탁액을 12시간 동안 방치한 뒤, Zetasizer(Malvern)를 이용하여 25℃에서의 제타포텐셜 값을 측정하였을 때, 측정된 값이 음인 경우 음극성 세라믹으로 정의하고, 측정된 값이 양인 경우 양극성 세라믹으로 정의한다.

[0037] 동일 세라믹의 경우라도 크기, 표면적 등의 조건에 따라 제타포텐셜 값이 변화할 수 있는 것으로, 본 연구자는 상기 양의 값과 음의 값의 제타포텐셜을 가지는 세라믹을 혼합할 경우, 분산안정성이 높아 균질한 코팅재를 제조할 수 있으며, 이를 분리막 및 이차전지의 리튬 전극에 코팅하였을 경우에 전지의 성능에서 우수한 전기적 특성을 가짐을 인식하고 본 발명을 완성하게 된 것이다.

[0038] 상기 듀얼 세라믹은 두 종류 이상의 세라믹을 단순히 혼합하여 듀얼 세라믹을 제조하는 것이 아닌, 상기의 제타포텐셜 값과 같은 전기적 특성을 가지는 양극성 세라믹과 음극성 세라믹을 활용하여 혼합하는 방식이다. 상기의 (S1) 단계와 (S2) 단계를 순차적으로 수행했을 때, 두 종류의 세라믹, 바인더 및 용매를 한꺼번에 혼합하는 경우 및 한 종류의 세라믹과 용매를 혼합한 뒤, 바인더와 다른 한 종류의 세라믹을 추가로 혼합하는 것보다 본 개시에 따른 듀얼세라믹 코팅재가 더 우수한 분산안정성을 보이게 된다. 이는 음극성 세라믹과 양극성 세라믹의 극성으로 인해 서로의 분자 표면에 잘 흡착되게 되며, 입자 크기와 극성에 따라서 용매 내에서 양극성 세라믹 입자를 음극성 세라믹 입자가 감싸고 있는 형태로 구성될 수 있기 때문이다.

[0039] 이로 인해 소수성의 특징을 보유한 이차전지 분리막의 특성상 기존의 단일세라믹 코팅제에 포함되는 계면활성제 없이도 듀얼세라믹 분자가 계면활성제와 동일하게 작용할 수 있게 되고, 듀얼세라믹 코팅제가 이차전지의 분리막에 효과적으로 분산되어 코팅될 수 있다. 또한 수계용매를 기반으로 하여 계면활성제를 필요로 하지 않기 때문에 듀얼세라믹 혼합이 친환경적으로 가능하다.

[0040] 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 에틸렌비닐아세테이트, 폴리이미드, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스아세테이트, 셀룰로오스아세테이트부티레이트, 셀룰로오스아세테이트프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸셀룰로오스, 하이드록시에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리비닐부티랄, 아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 스티렌-부타디엔 공중합체, 알킬아크릴레이트-아크릴로니트릴 공중합체, 폴리에틸렌글리콜, 아크릴계 고무에서 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0041] 상기 바인더는 수계용매 100중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함하는 것일 수 있으며, 꼭 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 범위를 상회하면 바인더로 인한 저항값이 증가하여 코팅재가 리튬 이차전지의 분리막 등에 적용될 때 성능의 저하가 있을 수 있으며, 상기 범위를 하회하면 코팅재의 결합력이 충분하지 않아 바람직하지 않다.

[0042] 일 개시에 의하면, 본 개시의 물성을 달성하는 한에 있어서는 특별히 제한하는 것은 아니지만, 상기 양극성 세라믹은 알루미늄, 상기 음극성 세라믹은 실리카, 상기 바인더는 CMC, 상기 용매는 물이며; 물 100중량부에 대하여 실리카 1 내지 10중량부, 알루미늄 10 내지 60중량부, CMC 0.1 내지 2중량부로 포함하는 것일 수 있다.

[0043] 일 개시에 의하면, 상기 실리카는 나노입자로 입도 크기는 1 내지 50nm, 상기 알루미늄은 나노입자로 입도 크기는 300 내지 500nm인 것이 선호되지만 꼭 이에 한정하는 것은 아니다. 상기 범위의 실리카 및 알루미늄 입자를 사용하는 경우, 실리카 입자가 안정적으로 알루미늄 입자를 감싸 분산 안정성이 우수하고 균질한 코팅재를 제조하여 전지의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0044] 물에서의 제타포텐셜을 측정하였을 때, 상기 실리카, 알루미늄, CMC가 가지는 제타포텐셜은 아래 표1과 같이 표현될 수 있다. 알루미늄과 실리카는 서로 반대되는 극성의 제타 포텐셜을 갖고, 실리카와 CMC는 동일한 극성의

제타 포텐셜을 갖기 때문에, 실리카는 알루미늄에 이끌리게 되고 CMC와는 반발하게 된다.

표 1

[0045]

|               | 평균 제타 포텐셜(mV) | 표준 편차(±mv) |
|---------------|---------------|------------|
| 알루미나(양극성 세라믹) | +20.30        | 4.98       |
| 실리카(음극성 세라믹)  | -18.80        | 3.16       |
| CMC(바인더)      | -58.40        | 3.76       |

[0046]

구체적으로는, 도1과 같이 물에서 상기의 입자 크기가 작은 음극성 제타포텐셜을 가지는 실리카와 입자 크기가 크고 양극성 제타포텐셜을 가지는 알루미늄이 혼합되면, 극성과 크기로 인하여 알루미늄 입자를 실리카 입자들이 감싸는 형태를 가지게 된다. 알루미늄 입자는 실리카 입자에 감싸지는 형상으로 인하여 침강 및 뭉침이 방지되게 되고, 실리카 입자는 물과 수소결합으로 실라놀 그룹을 입자 표면에 가지며 수화층을 형성하게 된다. 알루미늄 입자와 실리카 입자로 구성된 듀얼세라믹 입자는 상기 실리카 입자의 수화층으로 인하여 겔(gel)형 외피를 가지게 되며 입자의 응집 및 침전이 방지된다. 또한 실리카로 인해 듀얼세라믹 입자의 표면은 음극성을 띄게 되고 듀얼세라믹 입자 간의 반발력으로 인해 응집하지 않게 된다. 상기 물에 알루미늄과 실리카가 분산된 용액에 음극성 제타포텐셜을 가지는 CMC를 추가로 첨가하게 되면, 실리카 입자로 인해 음극성을 가지는 듀얼세라믹 입자는 동일한 음극성의 제타포텐셜을 가지는 CMC 입자와 반발하게 되고 듀얼세라믹 입자의 응집이 추가로 방지되며 분산된 상태를 효과적으로 유지할 수 있게 된다.

[0047]

따라서, 상기와 같이 음극성 세라믹과 양극성 세라믹의 특성으로 인해 우수한 분산 안정성을 갖는 듀얼 세라믹 코팅재는 균질하고 균일한 코팅층을 형성하여 우수한 열적 안정성과 전해질에 대한 젖음성을 갖게 된다.

[0048]

상기 듀얼세라믹 슬러리를 혼합하는 방법으로는 당업계에서 사용되는 통상적인 방법을 활용할 수 있으며, 일 예로는 초음파분산기, 볼밀(ball-mill), 비드밀법(bead-mill), 디스퍼서(disperser), 믹서(mixer) 등을 이용할 수 있으며, 바람직하게는 볼밀(ball mill)법 또는 비드밀법(bead-mill) 쓰일 수 있다. 혼합 시간은 용량에 따라 다를 수 있으나 1시간 내지 36시간이 적절하며, 파쇄된 무기물 입자의 입도는 볼밀에 사용된 비드의 사이즈 및 볼밀(또는 비드밀) 시간에 따라 제어할 수 있다. 또한 코팅재 슬러리는 내부의 기포를 제거하기 위하여 초음파 처리를 추가로 진행하여 제조가 완료되는 것일 수 있다.

[0049]

일 개시에 의하면, 리튬 금속 전극을 포함하는 리튬 이차전지에서, 상기 리튬 금속 전극은 본 개시에 따라 상기의 제조방법으로 제조된 코팅재로 코팅될 수 있다. 코팅재의 분산안정성으로 인해 리튬 금속 전극의 부반응을 억제하기 위한 균일한 코팅층을 효과적으로 형성하고, 우수한 젖음성과 안정적 전기화학적 성능을 나타낼 수 있다.

[0050]

일 개시에 의하면, 고체 전해질을 포함하는 리튬 이차전지에서, 상기 고체 전해질은 본 개시에 따라 상기의 제조방법으로 제조된 듀얼세라믹 코팅재를 포함하는 것일 수 있다.

[0051]

이하 하기의 구체적인 실시예, 비교예 및 평가예를 통해 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0052]

#### [실시예]

[0053]

SiO<sub>2</sub> 2g(average primary particle size=12nm)과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 17.5g(평균 입경 430 nm)를 물 30g에 혼합하고 450RPM으로 25℃에서 24시간 교반하였다.

[0054]

그 후 sodium carboxymethyl cellulose(이하 CMC)를 2wt%의 용액으로 제조한 뒤, 상기 CMC 용액 25g을 혼합물에 넣고 450 RPM으로 25℃에서 24시간 교반한 다음 볼밀링을 2시간 진행하였다. 추가적으로 기포를 제거하기 위해 초음파 처리하여 슬러리 제조를 완료하였다.

[0055]

#### [비교예1]

[0056]

SiO<sub>2</sub>를 제외하고 혼합하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0057]

#### [비교예2]

[0058]

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외하고 혼합하는 것 이외에는 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[0059]

#### [평가예1]



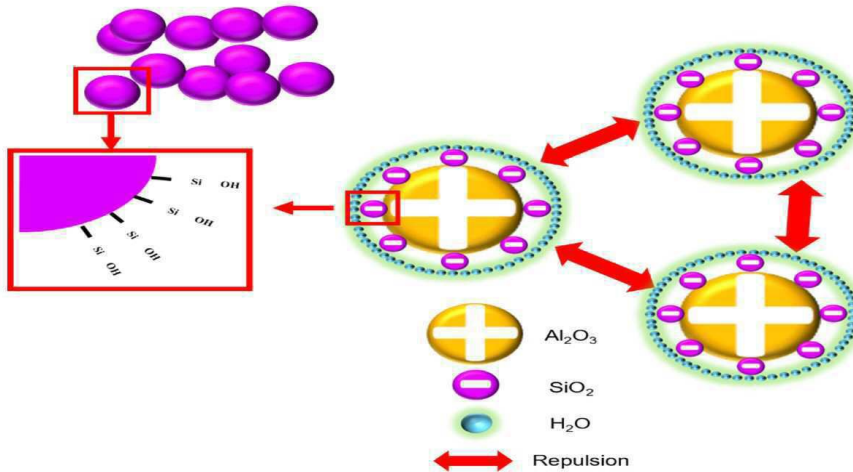
- [0060] 상기 실시예와 비교예들에서 제조된 코팅재의 분산안정성을 평가하였다.
- [0061] 분산안정성은 실시예 및 비교예의 슬러리 4mL를 분산 분석기(LUMisizer 610, LUM GmbH, Berlin, Germany) 전용 큐벳에 주입하고 분석기에 투입한 뒤 25℃에서 2,500 RPM 조건의 원심력으로 회전하여 평가하였다. 이 때 큐벳을 따라 판별하고자 하는 관심영역을 10mm내로 하여, 870nm 파장의 투과도에서의 불안정지수를 통하여 슬러리의 분산 안정성을 평가하였다.
- [0062] 가해진 원심력에 따라 시료가 침강하면서 시료 내의 투명해지는 면적이 넓어지게 되고 이러한 변화를 투과도로써 측정하여, 면적 변화량을 0 내지 1 사이의 값의 불안정성 지수로 나타냈다. 1에 가까운 불안정성 지수일수록 평가 시간 중 원심력에 의해 입자의 침강이 진행이 된다는 의미로, 입자 침강의 정도가 클수록 분산 안정성이 좋지 않음을 나타낸다.
- [0063] 실시예 및 비교예들에서 제조된 코팅재 슬러리의 평가시간 1000초에서의 불안정지수 결과를 도2에 나타냈다. 도2에서 Case6에 해당하는 실시예를 Case4의 비교예1 및 Case5의 비교예2와 비교하였을 때, 불안정 지수가 낮아서 분산안정성이 좋은 것을 확인할 수 있었다.
- [0064] 다음으로, 실시예와 비교예들에서 제조한 코팅재 슬러리를 리튬 이차전지용 분리막에 코팅하여 평가예2 내지 4의 방식으로 평가하였다.
- [0065] 코팅재 슬러리를 리튬 이차전지용 분리막(polyethylene separator, PE separator, porosity=40%, thickness=20  $\mu\text{m}$ )에 doctor blade(gap=25  $\mu\text{m}$ )로 코팅한 뒤, fume hood에서 25℃의 온도에서 1시간 동안 건조 후, 진공오븐으로 옮겨 60℃의 온도에서 6시간 동안 추가적인 건조를 진행하여 평가하였다.
- [0066] **[평가예2]**
- [0067] 리튬 이차전지 분리막의 경우 전해질을 머금고 있어야 하기 때문에 분리막의 젖음성이 중요한 요소로 작용되며, 이를 평가하기 위해서 물방울을 떨어트려 코팅된 분리막이 물방울을 얼마나 머금을 수 있는지를 digital image를 사용하여 비교한 결과를 도3에 나타냈다. 또한 물방울을 분리막에 떨어트렸을 때, 분리막의 표면으로부터 물방울이 스며드는 각도로부터 물을 머금은 정도를 비교하는 접촉각 평가 결과를 도4에 나타냈다.
- [0068] 그 결과, 비교예1로 코팅된 분리막과 대비하여, 실시예로 코팅된 분리막이 도3에서 더 많은 물방울을 흡수하고 도4에서 더 낮은 각도의 접촉각을 가지는 것을 확인하였다. 이를 통해 실시예의 코팅재로 코팅된 분리막이 우수한 젖음성을 갖는 것을 확인할 수 있었다.
- [0069] **[평가예3]**
- [0070] 분리막을 140℃의 열에 30분 간 노출시키고, 열 노출 전(a)과 후(b)의 비교를 통해 분리막의 수축 정도를 도5와 같이 평가하였다. 그 결과, 실시예로 코팅된 분리막이 비교예1로 코팅한 분리막에 비해 열에 의한 수축이 적어 더 높은 열화안정성을 가졌음을 확인하였다.
- [0071] **[평가예4]**
- [0072] 실시예 및 비교예 1로 코팅된 분리막을 포함하는 2032 type coin cell을 제조하여 Rate Capability, Cycle Performance, Impedance 평가를 통하여 전기화학적 평가를 진행하였다. Rate Capability의 경우 충전 전류밀도는 1C(CC/CV mode)로 고정된 상태로 방전 전류를 1, 3, 5, 7, 10, 1C (CC mode)로 변경하며 cell 용량을 확인하였고, Cycle Performance는 충전 및 방전 전류 밀도를 1C로 고정된 상태로 평가를 진행해 cell의 용량이 몇 cycle동안 유지될 수 있는지를 확인하였다. Impedance의 경우 cell 내부에 1MHz 내지 100kHz에 해당하는 주파수를 흘려 넣어 저항을 비교함으로써 내부 저항의 차이를 확인하였다.
- [0073] 도6에서 각각 (a)와 (c)는 LMO/Graphite(Full Cell)의 Rate capability와 Cycle performance, (b)와 (d)는 LMO/Li (Half Cell)의 Rate capability와 Cycle performance로 나타냈다. 도7에서 (c)는 LMO/Graphite(Full Cell)의 Impedance, (d)는 LMO/Li (Half Cell)의 Impedance로 나타냈다. 비교예1에 해당하는 AI-PE 또는 A-PE를 포함하는 coin cell과 비교하였을 때, 실시예에 해당하는 AS-PE를 포함하는 coin cell의 경우가 낮은 내부 저항값, 향상된 Rate capability 및 안정화된 cycle performance를 가지는 것을 도6과 도7을 통해 알 수 있었다.
- [0074] 위와 같은 평가예의 결과를 통해서 본 개시에 따른 듀얼세라믹 코팅재, 상기 코팅재로 코팅된 분리막과 상기 분리막을 포함하는 리튬 이차전지의 우수성을 확인할 수 있었다.

[0075] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

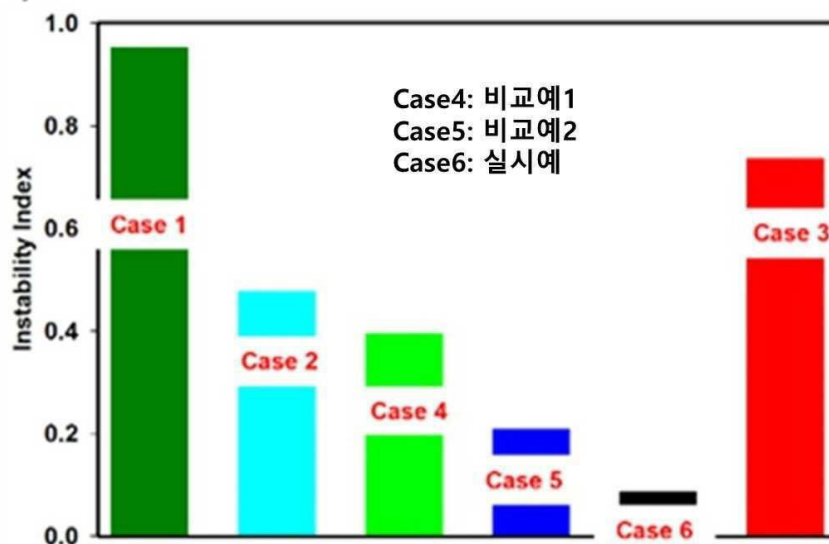
[0076] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

### 도면1



### 도면2



도면3



Non-coating

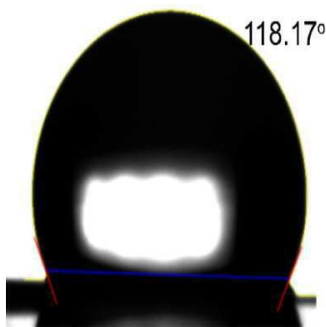


비교예 1

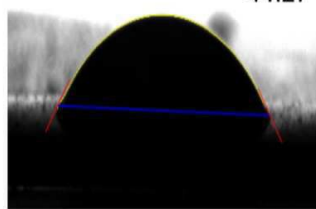


실시예

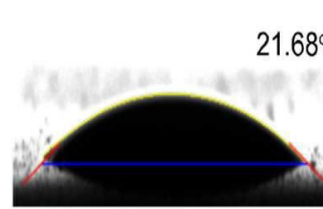
도면4



Non-coating

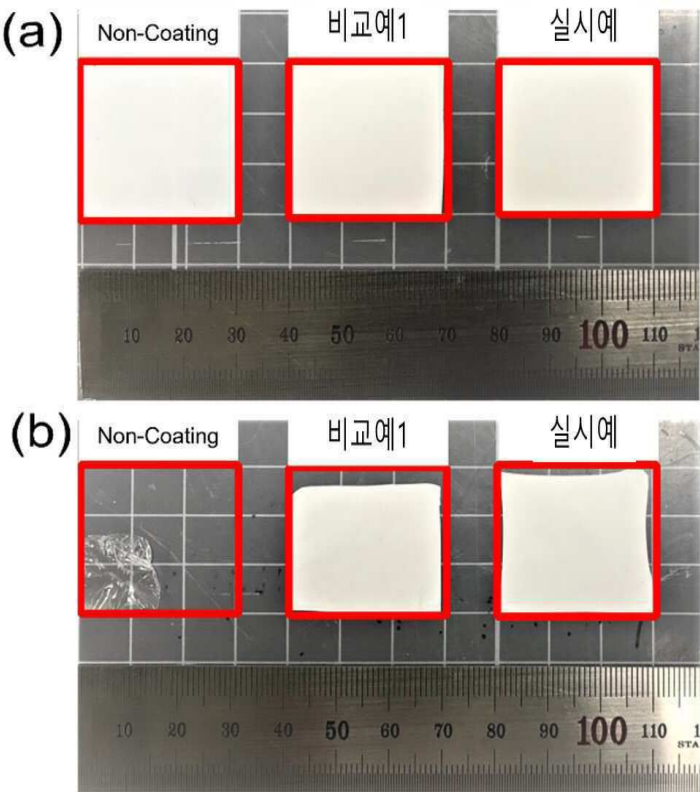


비교예 1

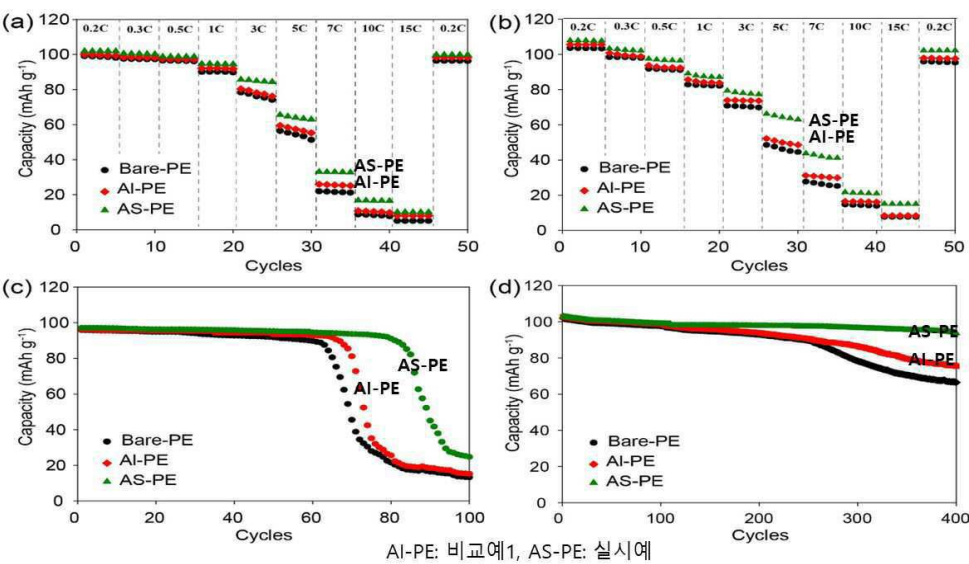


실시예

도면5

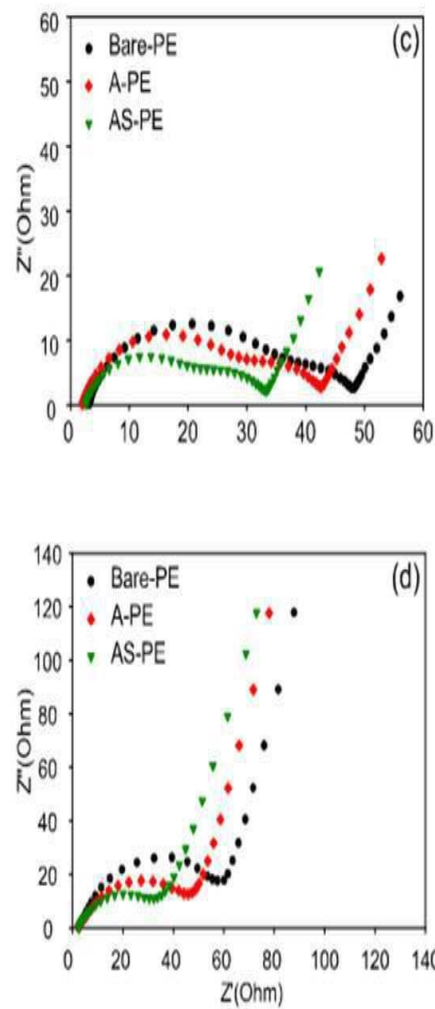


도면6



Al-PE: 비교예1, AS-PE: 실시예

도면7



A-PE: 비교예1, AS-PE: 실시예