



(19) 대한민국 지식재산청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2026년03월20일
(11) 등록번호 10-2940976
(24) 등록일자 2026년03월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/446 (2021.01) C08L 29/04 (2006.01)
C09D 7/61 (2018.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 50/414 (2021.01) H01M 50/429 (2021.01)
H01M 50/431 (2021.01) H01M 50/489 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/446 (2021.01)
C08J 9/365 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2024-0097208

(22) 출원일자 2024년07월23일

심사청구일자 2024년07월23일

(65) 공개번호 10-2026-0014738

(43) 공개일자 2026년02월02일

(56) 선행기술조사문헌

CN115295964 B*

SURFACES AND INTERFACES 38*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

국립한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

유선율

대전광역시 서구 계룡로583번길 55, 502호

김정태

대전광역시 대덕구 우암로 394(비래동, 현대아파트) 5동 1302호

(74) 대리인

특허법인플러스

전체 청구항 수 : 총 13 항

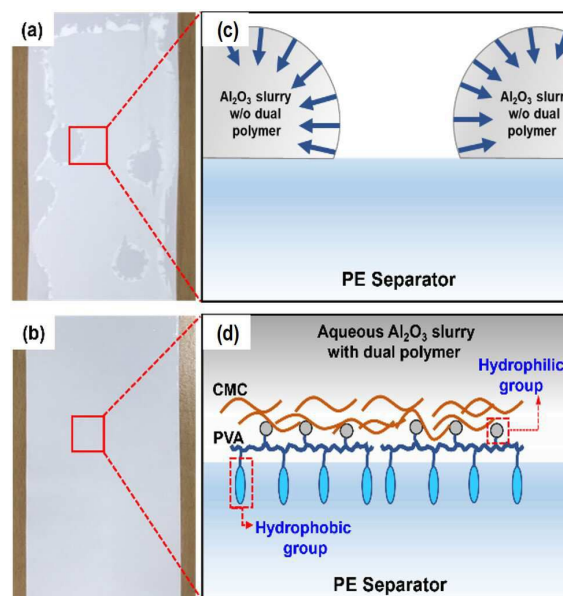
심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 이차전지 분리막 도포용 조성물 및 이를 포함하는 이차전지 분리막

(57) 요약

본 개시는 친수성 작용기를 포함하는 친수성 고분자; 친수성 작용기 및 소수성 작용기를 포함하는 양친매성 고분자; 무기 입자; 및 물;을 포함하고, 상기 친수성 고분자 및 양친매성 고분자를 25 내지 5 : 1의 중량비로 함유하는 것인, 이차전지 분리막 도포용 조성물 및 이를 포함하는 이차전지용 분리막에 관한 것이다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C08L 29/04 (2013.01)
C09D 101/286 (2013.01)
C09D 7/61 (2018.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 50/414 (2023.08)
H01M 50/4295 (2021.01)
H01M 50/431 (2023.08)
H01M 50/489 (2023.08)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345365791
과제번호	2021R1I1A3059728
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공분야기초연구사업
연구과제명	패턴화된 대면적 초박막 리튬금속전극에 기반한 고에너지밀도 리튬 전고체 전지 개
발	
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2024.03.01 ~ 2025.02.28
공지예외적용 : 있음	

명세서

청구범위

청구항 1

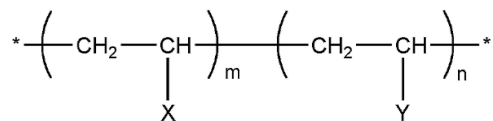
친수성 작용기를 포함하는 친수성 고분자;

친수성 작용기 및 소수성 작용기를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 양친매성 고분자;

무기 입자; 및

물;을 포함하고,

[화학식 1]



(상기 m은 200 내지 300의 자연수 및 상기 n은 2500 내지 4000의 자연수를 의미하고,

상기 X는 수산기(hydroxyl group), 카복실기(carboxyl group), 에테르기(ether group), 에스테르기(ester group) 및 아미노 기(amino group) 중에서 선택되는 하나 이상의 친수성 작용기를 포함하고,

상기 Y는 C1 내지 C6의 알킬기, C6 내지 C24의 페닐기, C2 내지 C12의 알켄기 및 아세테이트기(acetate group) 중에서 선택된 하나 이상의 소수성 작용기를 포함한다)

상기 친수성 고분자 및 양친매성 고분자를 25 내지 5 : 1의 중량비로 함유하는 것인, 이차전지 분리막 도포용 조성물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 친수성 고분자는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG), 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 폴리옥사졸린(polyoxazoline), 폴리포스파젠(polyphosphazene), 잔탄검(xanthan gum), 펙틴(pectin), 덱스트란(dextran), 카라기난(carrageenan), 구아검(guar gum), 알긴산 나트륨(sodium alginate) 또는 이들의 조합을 포함하는, 이차전지 분리막 도포용 조성물.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 친수성 고분자는 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC)를 포함하는, 이차전지 분리막 도포용 조성물.

청구항 5

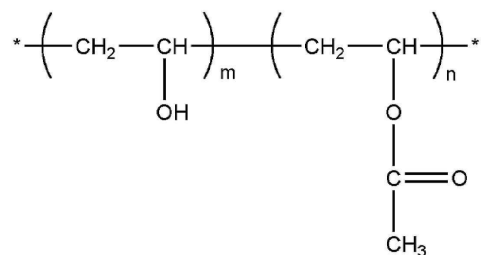
삭제

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 양친매성 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는, 이차전지 분리막 도포용 조성물.

[화학식 2]



(상기 m은 200 내지 300의 자연수 및 상기 n은 2500 내지 4000의 자연수를 의미한다)

청구항 7

제1항 또는 제6항에 있어서,

상기 m : n은 1 : 8 내지 20인, 이차전지 분리막 도포용 조성물.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 이차전지 분리막 도포용 조성물의 불안정성 지수(Instability Index)는 0.3 이하인, 이차전지 분리막 도포용 조성물.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 친수성 고분자 0.8 내지 1.5 wt%, 상기 무기입자 19 내지 40 wt%, 상기 양친매성 고분자 0.01 내지 0.2 wt% 및 상기 물 40 내지 80 wt%를 포함하는, 이차전지 분리막 도포용 조성물.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 무기 입자는 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화티탄, 산화지르코늄, 산화루테튬, 산화철, 산화코발트, 산화니켈, 구리, 은, 철, 카본블랙 및 제올라이트(zeolite)를 포함하는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는, 이차전지 분리막 도포용 조성물.

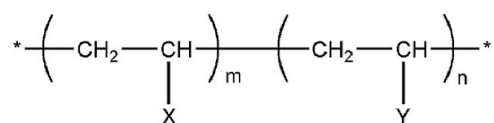
청구항 11

다공성 기재; 및

상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 코팅층;을 포함하고,

상기 코팅층은 친수성 작용기를 포함하는 친수성 고분자, 친수성 작용기 및 소수성 작용기를 포함하는 하기 화학식 1로 표시되는 양친매성 고분자 및 무기 입자를 포함하고,

[화학식 1]



(상기 m은 200 내지 300의 자연수 및 상기 n은 2500 내지 4000의 자연수를 의미하고,

상기 X는 수산기(hydroxyl group), 카복실기(carboxyl group), 에테르기(ether group), 에스테르기(ester group) 및 아미노 기(amino group) 중에서 선택되는 하나 이상의 친수성 작용기를 포함하고,

상기 Y는 C1 내지 C6의 알킬기, C6 내지 C24의 페닐기, C2 내지 C12의 알켄기 및 아세테이트기(acetate group) 중에서 선택된 하나 이상의 소수성 작용기를 포함한다)

상기 코팅층은 상기 친수성 고분자 및 양친매성 고분자를 25 내지 5 : 1의 중량비로 함유하는 것인, 이차전지 분리막.

청구항 12

제11항에 있어서,

상온에서 상기 이차전지 분리막의 면적(A_0)과, 100 내지 200 °C에 30 내지 60분간 노출시킨 이후 상기 이차전지 분리막의 면적(A_1)은 하기 식 1을 만족하는, 이차전지 분리막.

[식 1]

$$0 \leq \left(\frac{A_0 - A_1}{A_0} \right) \times 100 \leq 0.5$$

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 다공성 기재의 두께(T_1)와 코팅층의 두께(T_2)의 비(T_2/T_1)는 1 내지 10인, 이차전지 분리막.

청구항 14

제11항에 있어서,

상기 양친매성 고분자의 소수성 작용기는 다공성 기재와 접하는 면에 위치하는, 이차전지 분리막.

청구항 15

음극;

상기 음극과 대향하여 이격 배치된 양극; 및

상기 음극과 양극 사이에 위치하는 제11항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 이차전지 분리막;을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 이차전지 분리막 도포용 조성물 및 이를 포함하는 이차전지 분리막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차전지는 우수한 수명, 낮은 자체 방전을 및 높은 작동 전압과 같은 뛰어난 특성으로 인해 수많은 휴대용 전자 제품, 전기 자동차 등의 전원 공급을 위한 에너지 장치로 사용되고 있다. 최근 상기 전자제품 및 전기 자동차 등의 성능 향상 및 경량화 요구에 맞추어 이차전지의 성능을 향상시키기 위해 전지 에너지 밀도를 향상시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 그러나 이차전지의 에너지 밀도가 높아질수록 안전성이 저하되는 문제가 있으므로, 전지 단락으로 인한 화재, 폭발 등의 안전 문제로부터 자유로우면서도 높은 에너지 밀도를 보유하여 성능을 향상시킬 수 있는 이차전지의 개발이 필요한 실정이다.

[0003] 전지 구성요소 중, 분리막은 내부 단락을 차단하고, 리튬 이온을 비롯한 각종 이온들을 이동시키며, 비정상적으로 전지 온도가 상승했을 때 열 폭주를 막아 전지 안전성을 향상시킬 수 있어 안전성과 동시에 에너지 밀도 등의 전지 성능에 상당한 영향을 미친다. 현재 상용화된 다공성 폴리올레핀 분리막은 소수성 표면으로 인해 전해질과의 젖음성이 나빠 리튬 전달 효율이 떨어진다. 또한, 고온에서 열 수축(thermal shrinkage)에 의해 분리막이 손상되어 전지 내부 단락, 폭발 및 발화 등의 안전 문제가 초래된다.

- [0004] 상기 문제를 해결하기 위해, 분리막 표면에 세라믹 등의 무기 입자를 코팅한 분리막을 통해 열 안정성 및 전해질 습윤성을 향상시켰다. 그러나, 상기 무기입자를 소수성의 분리막 표면에 고정시키기 위해 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF) 등과 같은 수불용성 고분자를 사용하므로, 무기 입자 코팅 시, N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 및 아세톤(acetone)과 같은 유기 용매를 사용해야 한다.
- [0005] 그러나 대부분의 유기 용매는 독성으로 인해 환경 및 인체에 악영향을 미치며, 가연성이 높아 전지 과열 시 폭발 및 화재가 발생할 위험이 현저히 증가한다. 또한 분리막 제조 시 유기 용매 회수 공정이 추가적으로 요구되므로 생산비용이 올라가는 문제가 있다. 이를 해결하기 위해, 계면활성제를 도입하여 분리막 표면을 친수성으로 개질하고자 하는 연구가 진행되었으나, 계면활성제 역시 환경에 악영향을 미치는 한계가 있다.
- [0006] 따라서, 환경에 악영향을 미치는 유기용매, 계면활성제 등을 포함하지 않아 친환경적이면서도 고온 안정성 및 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있는 이차전지 분리막 도포용 조성물에 대한 개발이 필요한 실정이다.

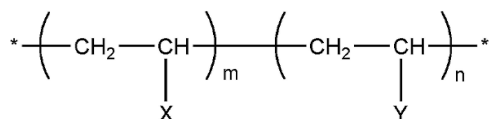
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 개시의 목적은 상기 종래 기술의 문제를 해결하기 위한 것으로서, 분산 안정성 및 열 안정성이 우수한 이차전지 분리막 도포용 조성물 및 이를 포함하는 이차전지 분리막을 제공하는 것이다.
- [0008] 본 개시의 다른 목적은 친환경적이고, 별도의 용매 회수공정이 요구되지 않는 이차전지 분리막 도포용 조성물을 제공하는 것이다.
- [0009] 본 개시의 또 다른 목적은 이차전지의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있는 이차전지 분리막 도포용 조성물 및 이를 포함하는 이차전지 분리막을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

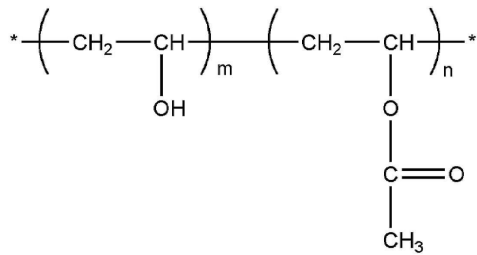
- [0010] 본 개시의 이차전지 분리막 도포용 조성물은 친수성 작용기를 포함하는 친수성 고분자; 친수성 작용기 및 소수성 작용기를 포함하는 양친매성 고분자; 무기 입자; 및 물;을 포함하고, 상기 친수성 고분자 및 양친매성 고분자를 25 내지 5 : 1의 중량비로 함유하는 것이다.
- [0011] 일 예에 있어서, 상기 친수성 고분자는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG), 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 폴리옥사졸린(polyoxazoline), 폴리포스파젠(polyphosphazene), 잔탄검(xanthan gum), 펙틴(pectin), 텍스트란(dextran), 카라기난(carrageenan), 구아검(guar gum), 알긴산 나트륨(sodium alginate) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0012] 일 예에 있어서, 상기 양친매성 고분자는 친수성 작용기 함유 고분자와 소수성 작용기 함유 고분자의 공중합체일 수 있다.
- [0013] 일 예에 있어서, 상기 친수성 고분자는 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC)를 포함할 수 있다.
- [0014] 일 예에 있어서, 상기 양친매성 고분자는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0015] [화학식 1]



- [0016]
- [0017] (상기 m은 200 내지 300의 자연수 및 상기 n은 2500 내지 4000의 자연수를 의미하고,
- [0018] 상기 X는 수산기(hydroxyl group), 카복실기(carboxyl group), 에테르기(ether group), 에스테르기(ester group) 및 아미노 기(amino group) 중에서 선택되는 하나 이상의 친수성 작용기를 포함하고,
- [0019] 상기 Y는 C1 내지 C6의 알킬기, C6 내지 C24의 페닐기, C2 내지 C12의 알켄기 및 아세테이트기(acetate group) 중에서 선택된 하나 이상의 소수성 작용기를 포함한다)

[0020] 일 예에 있어서, 상기 양친매성 고분자는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0021] [화학식 2]



[0022]

[0023] (상기 m은 200 내지 300의 자연수 및 상기 n은 2500 내지 4000의 자연수를 의미한다)

[0024] 일 예에 있어서, 상기 $m : n$ 은 1 : 8 내지 20일 수 있다.

[0025] 일 예에 있어서, 상기 이차전지 분리막 도포용 조성물의 불안정성 지수(Instability Index)는 0.3 이하일 수 있다.

[0026] 일 예에 있어서, 상기 친수성 고분자 0.8 내지 1.5 wt%, 상기 무기입자 19 내지 40 wt%, 상기 양친매성 고분자 0.01 내지 0.2 wt% 및 상기 물 40 내지 80 wt%를 함유할 수 있다.

[0027] 일 예에 있어서, 상기 무기 입자는 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화티탄, 산화지르코늄, 산화루테튬, 산화철, 산화코발트, 산화니켈, 구리, 은, 철, 카본블랙 및 제올라이트(zeolite)를 포함하는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0028] 본 개시는 상술한 이차전지 분리막 도포용 조성물을 포함하는 이차전지 분리막을 포함한다.

[0029] 본 개시에 따른 이차전지 분리막은 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 코팅층;을 포함하고, 상기 코팅층은 친수성 작용기를 포함하는 친수성 고분자, 친수성 작용기 및 소수성 작용기를 포함하는 양친매성 고분자 및 무기 입자를 함유하고, 상기 코팅층은 상기 친수성 고분자 및 양친매성 고분자를 25 내지 5 : 1의 중량비로 함유한다.

[0030] 일 예에 있어서, 상온에서 상기 이차전지 분리막의 면적(A_0)과, 100 내지 200 ℃에 30 내지 60분간 노출시킨 이 후 상기 이차전지 분리막의 면적(A_1)은 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[0031] [식 1]

$$0 \leq \left(\frac{A_0 - A_1}{A_0} \right) \times 100 \leq 0.5$$

[0032]

[0033] 일 예에 있어서, 상기 다공성 지지체의 두께(T_1)와 코팅층의 두께(T_2)의 비(T_2/T_1)는 1 내지 10일 수 있다.

[0034] 일 예에 있어서, 상기 양친매성 고분자의 소수성 작용기는 다공성 기재와 접하는 면에 위치할 수 있다.

[0035] 본 개시에 따른 이차전지는 음극; 상기 음극과 대향하여 이격 배치된 양극; 및 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 상술한 이차전지 분리막;을 포함한다.

발명의 효과

[0036] 본 개시의 이차전지 분리막 도포용 조성물은 뛰어난 분산 안정성으로 무기입자를 용매 내에 균일하게 분산시키고, 전해질에 대한 젖음성이 향상되어 이온전도도를 향상시킬 수 있으며, 소수성의 다공성 기재의 표면에 고품질의 코팅층이 형성되어 소수성 다공성 기재와 코팅층 간의 계면 접착력을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0037] 또한, 본 개시의 이차전지 분리막 도포용 조성물은 환경오염을 유발하는 유기용매 및 계면활성제를 포함하지 않아 친환경적인 장점이 있다.

[0038] 나아가, 본 개시에 따른 분리막을 포함하는 이차전지의 열적 안정성 및 전기화학적 성능을 현저하게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1(a) 및 도 1(b)는 제조예 1 내지 8에 따른 이차전지 분리막 도포용 조성물의 불안정성 지수를 측정한 그래프이다.
- 도 2(a) 및 도 2(b)는 제조예 1, 제조예 9 및 제조예 10에 따른 이차전지 분리막 도포용 조성물의 불안정성 지수를 측정한 그래프이다.
- 도 3(a) 및 도 3(b)는 각각 비교예 6 및 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 표면을 촬영한 이미지이고, 도 3(c) 및 도 3(d)는 각각 비교예 6 및 실시예 1에 따른 이차전지 분리막에서, 다공성 기재와 코팅층 계면을 도시한 모식도이다.
- 도 4(a) 및 도 4(b)는 각각 비교예 7 및 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 물에 대한 젖음성(wettability)을 측정한 이미지이고, 도 4(c) 및 도 4(d)는 각각 비교예 7 및 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 수접촉각을 측정한 이미지이며, 도 4(e) 및 도 4(f)는 각각 비교예 7 및 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 전해질 용액에 대한 접촉각을 측정한 이미지이다.
- 도 5는 실시예 1 및 비교예 6에 따른 이차전지 분리막의 접착강도를 측정한 그래프이다.
- 도 6(a) 및 도 6(b)는 각각 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 표면 및 단면을 관측한 주사전자현미경 이미지이고, 도 6(c) 및 도 6(d)는 각각 실시예 1에 따른 이차전지 분리막 표면 및 단면의 알루미늄(Al) 조성을 분석한 EDS 매핑 이미지이고, 도 6(e) 및 도 6(f)는 각각 실시예 1에 따른 이차전지 분리막 표면 및 단면의 산소(O) 조성을 분석한 EDS 매핑 이미지이다.
- 도 7(a)는 실시예 1 및 비교예 7의 이차전지 분리막을 고온에 노출시키기 전 상온(25℃)에서의 면적을 측정한 사진이고, 도 7(b)는 실시예 1 및 비교예 7의 이차전지 분리막을 고온(130℃)에 30분간 노출시킨 이후 분리막의 면적을 측정한 사진이며, 도 7(c) 및 도 7(d)는 각각 비교예 7에 따른 이차전지 분리막의 열 노출 전 및 열 노출 후의 분리막 표면을 관측한 주사전자현미경 이미지이고, 도 7(e) 및 도 7(f)는 각각 실시예 1의 이차전지 분리막을 고온에 노출시킨 후 분리막의 일면 및 타면을 관측한 주사전자현미경 이미지이다.
- 도 8은 각각 실시예 1 및 비교예 7의 분리막을 포함하는 반쪽전지의 (a) 율속 특성 및 (b) 사이클 성능을 측정한 그래프이다.

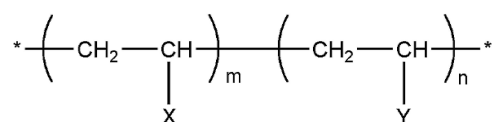
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 본 개시의 이차전지 분리막 도포용 조성물 및 이를 포함하는 이차전지 분리막을 상세히 설명한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 개시의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 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.
- [0041] 본 명세서 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 추가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0042] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0043] 본 명세서 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.
- [0044] 또한, 본 명세서에서 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 개시의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0045] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 정도의 용어 "약" 등은 허용오차가 존재할 때 허용오차를 포괄

하는 의미로 사용된 것이다.

- [0046] 본 개시의 이차전지 분리막 도포용 조성물은 친수성 작용기를 포함하는 친수성 고분자; 친수성 작용기 및 소수성 작용기를 포함하는 양친매성 고분자; 무기 입자; 및 물;을 포함하고, 상기 친수성 고분자 및 양친매성 고분자를 25 내지 5 : 1의 중량비로 함유한다.
- [0047] 친수성 고분자 및 양친매성 고분자를 상기 중량비로 함유하는 이차전지 분리막 도포용 조성물은 우수한 분산 안정성으로 무기 입자를 물에 균일하게 분산시켜 전해질과의 젖음성을 현저하게 향상시키고, 동시에 100℃ 이상의 고온에서도 형태 변화 없이 우수한 치수 안정성을 가짐에 따라, 우수한 열적 안정성을 제공함과 동시에 전지의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0048] 또한 이차전지 분리막 도포용 조성물이 유기용매를 사용할 필요 없이 물에서도 우수한 분산 안정성을 나타내므로, 환경 및 인체 독성이 없어 친환경적이고 별도의 용매 회수 공정이 요구되지 않는 장점이 있다.
- [0049] 일 구체예에 있어서, 상기 이차전지 분리막 도포용 조성물은 친수성 고분자 및 양친매성 고분자를 25 내지 5 : 1, 23 내지 7 : 1, 19 내지 9 : 1, 15 내지 5 : 1 또는 12 내지 7 : 1의 중량비로 함유할 수 있다. 상기 범위 내에서 현저하게 낮은 불안정성 지수(instability index)를 나타내고, 이차전지 분리막 도포용 조성물의 점도를 적정 범위로 조절하여 무기 입자를 장시간 동안 안정적으로 균일하게 분산시킬 수 있다.
- [0050] 상기 범위 이상으로 친수성 고분자를 함유하는 경우 친수성 고분자가 무기 입자 표면에 과도하게 흡착되고, 친수성 고분자와 무기 입자 간의 수소결합으로 인해 무기 입자가 균일하게 분산되지 못하고 응집 및 침전될 위험이 있으며, 상기 범위 이상으로 소수성 고분자를 함유하는 경우 이차전지 분리막 도포용 조성물의 점도가 과도하게 감소해 무기입자가 침전되어 분산성이 저하될 수 있다.
- [0051] 일 예로, 상기 이차전지 분리막 도포용 조성물의 불안정성 지수는 0.3 이하, 0.28 이하, 0.25 이하, 0.23 이하 또는 0.21 이하일 수 있으며, 보다 유리하게는 0.18 이하, 0.16 이하, 0.14 이하일 수 있다. 또한, 상기 이차전지 분리막 도포용 조성물의 점도는 25 cP 내지 45 cP, 28 cP 내지 43 cP, 31 cP 내지 40 cP 또는 35 cP 내지 38 cP일 수 있다.
- [0052] 양친매성 고분자와 친수성 고분자의 중량비를 조절하여 점도 및 불안정성 지수(instability index)를 상기 범위로 조절함으로써 이차전지 분리막 상에 균일한 두께로 도포되어 도포 작업성 및 분리막의 열적 안정성 및 분리막과의 접착강도를 증진시킬 수 있다.
- [0053] 일 예에 있어서, 상기 친수성 고분자는 작용기로 수산기(hydroxyl group), 카복실기(carboxyl group), 에테르기(ether group), 에스테르기(ester group), 아미노기(amino group) 등의 친수성 작용기를 포함하는 고분자일 수 있다.
- [0054] 구체적으로 친수성 고분자는 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide, PEO), 폴리에틸렌글리콜(polyethylene glycol, PEG), 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 폴리옥사졸린(polyoxazoline), 폴리포스파젠(polyphosphazene), 잔탄검(xanthan gum), 펙틴(pectin), 텍스트란(dextran), 카라기난(carrageenan), 구아검(guar gum), 알긴산 나트륨(sodium alginate) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC)를 포함할 수 있다.
- [0055] 카르복시메틸 셀룰로오스(carboxymethyl cellulose, CMC)는 친수성 작용기로 수산기(hydroxyl group)을 포함하여 무기입자의 분산 안정성을 향상시키고, 양친매성 고분자 및 무기입자와의 조합을 통해 이차전지 분리막 도포용 조성물의 점도를 상기 범위로 조절하여 분산안정성을 향상시키는 시너지 효과를 발휘할 수 있다.
- [0056] 또한, 상기 양친매성 고분자는 하기 화학식 1과 같이 친수성 작용기 함유 고분자와 소수성 작용기 함유 고분자의 공중합체를 포함할 수 있다.

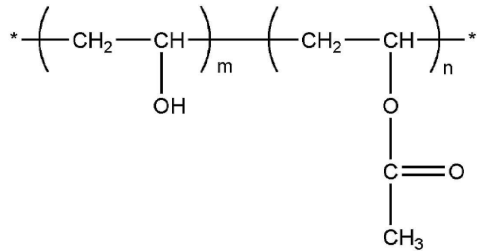
[화학식 1]



[0058]

[0059] 상기 m은 200 내지 300, 210 내지 290 또는 220 내지 280의 자연수이고,

- [0060] 상기 n은 2500 내지 4000, 2650 내지 3950, 2800 내지 3900 또는 2950 내지 3850의 자연수이며,
- [0061] 상기 X는 수산기(hydroxyl group), 카복실기(carboxyl group), 에테르기(ether group), 에스테르기(ester group) 및 아미노기(amino group) 중에서 선택되는 하나 이상의 친수성 작용기를 포함하고,
- [0062] 상기 Y는 C1 내지 C6의 알킬기, C6 내지 C24의 페닐기, C2 내지 C12의 알켄기 및 아세테이트기(acetate group) 중에서 선택된 하나 이상의 소수성 작용기를 포함한다.
- [0063] 보다 구체적으로, 양친매성 고분자는 하기 화학식 2와 같이 상기 X는 수산기를 포함할 수 있으며, 상기 Y는 아세테이트기를 포함하는 폴리비닐알코올 및 폴리 비닐 아세테이트 공중합체(poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate))일 수 있다.
- [0064] [화학식 2]



- [0065]
- [0066] 상기 m은 200 내지 300, 210 내지 290 또는 220 내지 280의 자연수이고, 상기 n은 2500 내지 4000, 2650 내지 3950, 2800 내지 3900 또는 2950 내지 3850의 자연수일 수 있으며, 분자량은 120,000 내지 200,000, 130,000 내지 196,000, 140,000 내지 190,000 또는 146,000 내지 186,000일 수 있다.
- [0067] 폴리비닐알코올 및 폴리 비닐 아세테이트 공중합체(poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate))는 친수성의 수산기와 소수성의 아세테이트기를 모두 보유하고 있어 후술하는 소수성의 다공성 기재 표면에도 효과적으로 흡착되어 접착강도를 향상시키면서도 동시에 무기입자를 용매 내에 균일하게 분산시킬 수 있다. 나아가, 환경 및 인체에 독성이 없고 생분해 특성이 있어 친환경적인 장점이 있다.
- [0068] 일 구체예에 있어서, 상기 m : n은 1 : 8 내지 20, 1 : 9 내지 19.5, 1 : 10 내지 18.5 또는 1 : 10.5 내지 17.5일 수 있다. 양친매성 고분자가 친수성기와 소수성기를 상기 비율로 함유할 때 분산 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0069] 비한정적인 일 예로, 상기 폴리비닐알코올 및 폴리 비닐 아세테이트 공중합체(poly(vinyl alcohol-co-vinyl acetate copolymer))는 폴리 비닐아세테이트의 부분 가수분해를 통해 제조될 수 있으며, 가수분해도는 60 내지 90%, 65 내지 89%, 70 내지 88%, 75 내지 88%, 80 내지 87% 또는 85 내지 87%일 수 있으나, 본 개시가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0070] 상기 무기입자는 친수성 고분자 및 양친매성 고분자와의 분산성이 우수하고, 200℃ 이상의 고온에서도 물리적 특성이 변하지 않는 소재라면 제한하지 않고 사용할 수 있다.
- [0071] 예시적으로 상기 무기입자는 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화티탄, 산화지르코늄, 산화루테튬, 산화철, 산화코발트 및 산화니켈 중에서 선택되는 하나 이상의 세라믹 입자; 구리, 은 및 철 중에서 선택되는 하나 이상의 금속 입자; 카본블랙, 제올라이트(zeolite) 또는 이들의 조합을 포함하는 탄소체;를 포함하는 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 산화알루미늄, 이산화규소, 이산화티탄, 산화지르코늄, 산화루테튬, 산화철, 산화코발트 및 산화니켈 중에서 선택되는 하나 이상의 세라믹 입자를 포함할 수 있고, 보다 더 바람직하게는 산화알루미늄을 포함할 수 있다.
- [0072] 상기 무기입자의 평균입경(D50)은 100 내지 800 nm, 200 내지 700 nm, 300 내지 600 nm, 400 내지 500 nm 또는 410 내지 450 nm일 수 있다. 상기 범위에서 복수의 무기 입자들 간의 빈 공간에 의해 형성되는 공극을 통해 각종 이온들이 이동할 수 있는 통로를 형성할 수 있다.
- [0073] 일 예에 있어서, 이차전지 분리막 도포용 조성물은 친수성 고분자 0.8 내지 1.5 wt%, 무기입자 19 내지 40 wt%, 양친매성 고분자 0.01 내지 0.2 wt% 및 물 40 내지 80 wt%를 함유할 수 있다. 구체적으로, 이차전지 분리막 도포용 조성물은 친수성 고분자 0.85 내지 1.2 wt%, 무기입자 25 내지 40 wt%, 양친매성 고분자 0.03 내지 0.18 wt% 및 물 50 내지 70 wt%를 함유할 수 있으며, 보다 더 구체적으로 이차전지 분리막 도포용 조성물은 친수성

고분자 0.9 내지 1.0 wt%, 무기입자 30 내지 40 wt%, 양친매성 고분자 0.05 내지 0.15 wt% 및 물 55 내지 65 wt%를 함유할 수 있다.

[0074] 상기 범위 내에서 무기입자의 분산성 및 다공성 기재와의 접촉강도를 향상시키면서도 적정 범위의 점도를 유지하여 다공성 기재의 기공을 막거나 도포 작업성이 저하되지 않을 수 있다.

[0075] 일 예에 있어서, 상기 이차전지 분리막 도포용 조성물의 제조방법은 양친매성 고분자 및 무기입자를 용매와 혼합하는 단계; 및 상기 양친매성 고분자 및 무기입자를 포함하는 용액에 친수성 고분자를 혼합하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0076] 양친매성 고분자와 무기입자를 먼저 혼합한 후 친수성 고분자를 투입하여, 무기입자 표면에 친수성 고분자가 과도하게 흡착되어 분산성이 저하되는 것을 막아 분산안정성을 향상시킬 수 있다. 상기 혼합 시, 볼 밀(ball mill)을 이용하여 보다 더 균질하게 혼합할 수 있으나, 본 개시가 혼합 방법에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0077] 이하, 본 개시의 이차전지 분리막 도포용 조성물이 도포된 이차전지 분리막 및 이를 포함하는 이차전지를 상세히 설명한다. 이를 상술함에 있어, 이차전지 분리막 도포용 조성물에 포함된 친수성 고분자, 양친매성 고분자, 무기입자 등의 형상, 구조, 물질 등은 전술한 바와 동일 내지 유사하므로, 본 개시에 따른 이차전지 분리막 및 이를 포함하는 이차전지는 앞서 상술한 모든 내용을 포함한다.

[0078] 본 개시에 따른 이차전지 분리막은 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 코팅층;을 포함하고, 상기 코팅층은 친수성 작용기를 포함하는 친수성 고분자, 친수성 작용기 및 소수성 작용기를 포함하는 양친매성 고분자 및 무기 입자를 함유하고, 상기 코팅층은 상기 친수성 고분자 및 양친매성 고분자를 25 내지 5 : 1의 중량비로 함유한다.

[0079] 상기 양친매성 고분자의 소수성 작용기는 다공성 기재와 접하는 면에 위치할 수 있다. 소수성의 다공성 기재와 접하는 면에 소수성 작용기가 위치하고, 분리막이 전해질과 접하는 면에는 친수성 작용기가 위치하여, 분리막과 코팅층 간의 접촉 강도를 향상시켜 분리막의 내구성 및 수명을 향상시킬 수 있다.

[0080] 또한, 친수성 작용기를 포함하여 전해질에 대한 젖음성(wettability)이 증진되어 전해질에 대한 습윤성이 우수하고, 액체 전해질에 포함된 이온들이 신속하게 이동할 수 있다. 이에, 계면 저항이 감소하고, 이온 전도 특성이 향상되어 이차전지의 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

[0081] 상기 이차전지 분리막 도포용 조성물이 도포되어 형성된 코팅층은 친수성 고분자와 양친매성 고분자가 적절 중량비로 혼합되어 현저한 분산 안정성을 가지므로, 무기입자를 코팅층 내에 균일하게 분산시킬 수 있다. 무기입자가 코팅층 내에 균일하게 분산될 뿐 아니라, 상기 조성물이 가연성의 유기용매 대신 물을 포함하므로, 분리막이 고온 환경에 노출되어도 열 수축(heat shrinkage) 등의 변형 없이 원상태를 유지할 수 있어 우수한 치수안정성 및 열 안정성을 제공할 수 있다.

[0082] 일 구체예에 있어서, 20 내지 30℃의 상온에서 상기 이차전지 분리막의 면적(A_0)과, 100 내지 200℃에 30 내지 60분간 노출시킨 이후 상기 이차전지 분리막의 면적(A_1)은 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[0083] [식 1]

$$0 \leq \left(\frac{A_0 - A_1}{A_0} \right) \times 100 \leq 0.5$$

[0084]

[0085] 상기 식 1은 이차전지 분리막의 열 수축률을 의미하는 것으로, 상기 열 수축률은 0.5% 이하, 0.45% 이하, 0.4% 이하, 0.35% 이하, 0.3% 이하, 0.25% 이하, 0.2% 이하, 0.15% 이하 또는 0.1% 이하일 수 있으며, 비한정적이고 유리한 일 예로 분리막이 열에 노출되어도 수축되지 않을 수 있다.

[0086] 즉, 이차전지 분리막이 고온에 의해 변형되는 것을 최소화하여 열 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있다. 이에 이차전지의 비정상적인 과열로 인한 열 폭주 상황에서 전지의 안정성을 증진할 수 있다.

[0087] 일 예에 있어서, 상기 다공성 지지체의 두께(T_1)와 코팅층 두께(T_2)의 비(T_1/T_2)는 1 내지 10, 3 내지 9, 5 내지 7 또는 6 내지 7일 수 있다. 다공성 지지체의 두께 대비 코팅층의 두께가 현저하게 작아 코팅층 도입에 따른 분리막의 부피 증가를 최소화할 수 있어 이를 포함하는 이차전지의 에너지 밀도 감소를 최소화할 수 있다.

[0088] 상기 다공성 기재는 미세 기공을 포함하며, 내구성이 우수하고, 높은 이온전도성을 갖는 소재를 사용하면 무방

하다. 예를 들면, 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 고밀도 폴리에틸렌(High density polyethylene, HDPE), 저밀도 폴리에틸렌(Low density Polyethylene, LDPE), 초고분자량 폴리에틸렌 (Ultra High molecular weight Polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene, PP), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide, PA), 폴리카보네이트(polycarbonate, PC), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리에테르에테르케톤(Polyether ether ketone, PEEK), 폴리에테르설폰(polyether sulfone, PES), 폴리에틸렌나프탈레이트(polyethylene naphthalate, PEN), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenylene oxide, PPO), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutylene terephthalate, PBT) 및 폴리페닐렌설파이드(polyphenylene sulfide, PPS)를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 폴리에틸렌(polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나 본 개시가 다공성 기재의 구체 종류에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0089] 본 개시에 따른 이차전지는 음극; 상기 음극과 대향하여 이격 배치된 양극; 및 상기 음극과 양극 사이에 위치하는 상술한 이차전지 분리막;을 포함한다.

[0090] 전술한 바와 같이, 분리막과 코팅층 간의 접착 강도가 높고, 코팅층에 포함된 무기 입자가 우수한 분산 안정성으로 코팅층 내에 균일하게 분산되어 있으므로, 얇은 두께로도 우수한 안전성을 나타내어 전지의 부피 및 무게 증가를 최소화할 수 있다. 또한, 분리막과 접촉하는 전해질에 대한 젖음성(wettability)이 뛰어나 전해질 흡수량을 증가시켜 전해질에 포함된 이온들을 각 전극으로 신속하게 이동시킬 수 있다. 이에, 전해질과 분리막 사이의 계면 저항을 최소화하고, 이온 전도 특성을 향상시켜 전지의 율속특성 및 사이클 성능을 비롯한 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.

[0091] 이와 동시에, 고온 환경에서도 분리막의 형태가 변형되지 않아 우수한 치수 안정성 및 열 안정성을 가지므로, 이차전지의 비정상적인 발열로 인한 전지의 열 폭주 상황에서 내부 단락이 발생하는 것을 지연시켜 전지의 안전성을 증진할 수 있다.

[0092] 일 구체예에 있어서, 상기 이차전지는 리튬 이차전지를 포함하나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다. 리튬 이차전지 외에도 나트륨 전지, 알루미늄 전지, 마그네슘 전지, 칼슘 전지, 아연 전지 등의 이차전지를 제한하지 않고 포함할 수 있으며, 슈퍼커패시터, 연료 전지 등 다른 에너지 저장 및 생성 장치에도 제한하지 않고 본 개시의 분리막을 포함할 수 있다.

[0093] 일 예에 있어서, 상기 양극은 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다. 리튬 이차전지의 경우 일반적으로 리튬을 함유하는 전이금속 화합물을 양극 활물질로 포함할 수 있으며, 리튬 전이금속 화합물은 올리빈(olivine) 구조, 층상(layered) 구조, 스핀넬(spinel) 구조 등을 가질 수 있다.

[0094] 보다 구체적으로, 리튬 전이금속 화합물은 리튬망간산화물(LMO), 리튬코발트산화물(LCO), 니켈-코발트-망간(NCM), 니켈-코발트-알루미늄(NCA) 및 리튬인산철(LFP) 중에서 선택되는 하나 이상의 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.

[0095] 상기 도전재는 전지 내부에서 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한하지 않고 사용할 수 있으며, 구체적으로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 탄소 섬유, 금속 섬유 등을 포함할 수 있다.

[0096] 상기 바인더는 활물질 및 도전재 등의 전극물질을 균질하게 혼합시키고, 후술하는 집전체에 접착될 수 있도록 도와주는 물질이라면 제한하지 않고 사용할 수 있으며, 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol, PVA), 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 본 개시가 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 구체 종류에 의해 한정되지 않음은 물론이다.

[0097] 상기 음극은 음극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하며, 음극 활물질은 예를 들어 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소 소재, 금속 복합 산화물, 리튬 금속, 리튬 합금, 규소, 규소계 합금, 주석계 합금 등을 사용할 수 있으나, 기 공지된 음극 활물질을 당업자가 적의 선정하여도 무방하다.

[0098] 상기 양극은 양극 집전체 상에 위치할 수 있으며, 상기 음극은 음극 집전체 상에 위치하여, 각 전극에서 전기화학반응이 진행될 수 있도록 전자를 전달시킬 수 있다. 양극 집전체 및 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가지며, 리튬 이차전지 내부에서 화학적 변화를 유발하지 않으며 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한하지 않고 사용할 수 있다. 음극 집전체 및 양극 집전체는 각각 독립적으로 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈 및 티탄 중에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으며, 또는 상기 소재에 카본, 니켈, 티탄, 은 등

으로 표면처리한 것을 사용할 수 있다.

- [0099] 일 예에 있어서, 상기 이차전지는 양극과 음극 사이에 충전되는 전해질을 더 포함할 수 있다. 상기 전해질은 음극 및 양극으로 이온을 전달하며, 금속염 및 유기 용매를 포함할 수 있다.
- [0100] 상기 금속염은 이차전지의 종류에 따라 적절한 금속을 채택할 수 있으며, 리튬염, 마그네슘염, 나트륨염, 칼륨염, 알루미늄염 또는 아연염 등을 포함할 수 있다. 예시적으로, 리튬 이차전지의 경우, 리튬염으로 LiCl, LiBr, LiClO₄, LiBF₄, LiPF₆, LiTFSI, LiFSI, LiNO₃, LiPO₂F₂ 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [0101] 상기 유기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 부틸렌카보네이트(butylene carbonate, BC), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 1,2-디메톡시 에탄(1,2-dimethoxy ethane, DME), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 1,3-디옥솔란(1,3-dioxolane, DOL) 및 아세토니트릴(Acetonitrile)을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 본 개시가 금속염 및 유기용매의 구체 종류에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0102] 일 예에 있어서, 상기 이차전지가 고체 전해질을 포함하는 전고체 전지인 경우, 전해질은 무기계 고체전해질 또는 유기계 고체 전해질을 포함할 수 있다.
- [0103] 상기 유기계 고체 전해질은 대표적으로 고체 고분자 전해질을 포함할 수 있다. 고체 고분자 전해질은 폴리카보네이트, 폴리에스터, 폴리니트릴, 폴리알코올, 폴리아민, 폴리 실록산, 불소 중합체, 리그닌, 키토산, 셀룰로오스, 폴리에틸렌 유도체, 폴리 에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체 및 폴리에스테르 설파이드를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0104] 상기 무기계 고체 전해질은 예시적으로 LGPS, LiSiPS, LiPS 등의 LISICON(Lithium Super Ionic Conductor), Li₆PS₅X(X = Cl, Br 또는 I), 리튬 란탄 지르코늄 산화물(Li₇La₃Zr₂O₁₂, LLZO), LTP, LATP, LAGP 등의 NASICON(Natrium Super Ionic Conductor), Li₃N 등의 리튬 질화물, LiI, Li₃Ni₂ 등의 리튬 할로겐화물, LiPON(Lithium phosphorus oxynitride), Li₂S-P₂S₅, Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등의 리튬 티오포스페이트(lithium thiophosphate), LiSiO₄, Li₂SiS₃ 및 Li₄SiO₄을 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있으나, 본 개시가 전해질의 구체 종류에 의해 한정되지 않음은 물론이다.
- [0105] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 더욱 상세히 설명한다.
- [0106] (제조예 1)
- [0107] 친수성 고분자로 나트륨 카복시메틸 셀룰로오스(이하, CMC)를 준비하였다. CMC는 평균 분자량이 90,000 이하인 Dai-Ichi Kogyo Seiyaku 사의 WS-C 제품을 사용하였다. 소수성 고분자로 폴리비닐알콜과 폴리비닐아세테이트의 공중합체(이하, PVA)를 준비하였다. PVA는 평균 분자량이 146,000 내지 186,000이며, 폴리비닐아세테이트의 비닐아세테이트 작용기 중 87 내지 89%가 가수분해된 Sigma-Aldrich 사의 제품을 사용하였다. 무기입자는 산화알루미늄(이하, Al₂O₃)을 준비하였다. Al₂O₃는 평균입경(D50)이 430 nm인 Sumitomo Chemical Co.의 AES-11 제품을 사용하였다.
- [0108] PVA 10 wt%가 용해된 PVA 수용액 0.15 g을 D.I water 0.33 g에 투입한 후 이어서 Al₂O₃ 1.17 g을 투입하여 혼합하였다. 혼합 시 25℃에서 마그네틱 바를 사용해 450 RPM으로 24시간 동안 일정하게 교반한 후, 직경이 2 mm인 지르코니아 볼을 사용하여 볼 밀링을 진행하였다.
- [0109] 이후, 상기 혼합물에 CMC 2wt%가 용해된 CMC 수용액 1.35 g을 투입하고 25℃에서 마그네틱 바를 사용해 450 RPM으로 24시간 동안 일정하게 교반한 후, 직경 2mm의 지르코니아 볼을 사용하여 볼 밀링을 진행하였다. 그 다음 기포를 제거하기 위해 25℃에서 15분간 초음파 처리하여 CMC : Al₂O₃ : PVA : D.I water가 0.9 : 39 : 0.1 : 60의 중량비로 포함된 이차전지 분리막 도포용 조성물을 제조하였다.
- [0110] (제조예 2)
- [0111] CMC : Al₂O₃ : PVA : D.I water가 0.95 : 39 : 0.05 : 60의 중량비로 혼합된 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막 도포용 조성물을 제조하였다.

- [0112] (제조예 3)
- [0113] CMC : Al_2O_3 : PVA : D.I water가 0.975 : 39 : 0.025 : 60의 중량비로 혼합된 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막 도포용 조성물을 제조하였다.
- [0114] (제조예 4)
- [0115] CMC : Al_2O_3 : PVA : D.I water가 0.75 : 39 : 0.25 : 60의 중량비로 혼합된 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막 도포용 조성물을 제조하였다.
- [0116] (제조예 5)
- [0117] CMC : Al_2O_3 : PVA : D.I water가 0.5 : 39 : 0.5 : 60의 중량비로 혼합된 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막 도포용 조성물을 제조하였다.
- [0118] (제조예 6)
- [0119] CMC : Al_2O_3 : PVA : D.I water가 0.25 : 39 : 0.75 : 60의 중량비로 혼합된 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막 도포용 조성물을 제조하였다.
- [0120] (제조예 7)
- [0121] CMC : Al_2O_3 : PVA : D.I water가 0 : 39 : 1 : 60의 중량비로 혼합된 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막 도포용 조성물을 제조하였다.
- [0122] (제조예 8)
- [0123] CMC : Al_2O_3 : PVA : D.I water가 1 : 39 : 0 : 60의 중량비로 혼합된 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막 도포용 조성물을 제조하였다.
- [0124] (제조예 9)
- [0125] DI water에 PVA 수용액 및 CMC 수용액을 투입하여 25℃에서 마그네틱 바를 사용해 450 RPM으로 24시간 동안 일정하게 교반해 혼합한 후, 직경이 2 mm인 지르코니아 볼을 사용하여 볼 밀링을 진행하였다. 이후 상기 혼합물에 Al_2O_3 를 투입한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막 도포용 조성물을 제조하였다.
- [0126] (제조예 10)
- [0127] DI water에 CMC 수용액 및 Al_2O_3 를 투입하여 25℃에서 마그네틱 바를 사용해 450 RPM으로 24시간 동안 일정하게 교반해 혼합한 후, 직경이 2 mm인 지르코니아 볼을 사용하여 볼 밀링을 진행한 다음, PVA 수용액을 투입한 것을 제외하고, 제조예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막 도포용 조성물을 제조하였다.
- [0128] (실시예 1)
- [0129] 공극률이 40%이고, 두께가 20 μm 인 Asahi Kasei E-Materials 사의 다공성 폴리에틸렌 막을 아세톤으로 세척한 후 흡 후드(fume hood)에서 5분간 건조하여 사용하였다. 이후, 상기 폴리에틸렌 막의 양면에 제조예 1의 이차전지 분리막 도포용 조성물을 도포하였다. 도포는 닥터 블레이드(doctor blade)를 이용해 gravure 법으로 수행되었다. 상기 조성물이 도포된 폴리에틸렌 막을 흡 후드(fume hood)에서 25℃로 1시간 동안 건조한 후, 이어서 진공 오븐에서 60℃로 6시간 동안 건조하여 잔여 수분을 제거해 이차전지 분리막을 제조하였다.
- [0130] (실시예 2)
- [0131] 폴리에틸렌 막의 양면에 제조예 2의 이차전지 분리막 도포용 조성물을 도포한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막을 제조하였다.
- [0132] (실시예 3)
- [0133] 폴리에틸렌 막의 양면에 제조예 9의 이차전지 분리막 도포용 조성물을 도포한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막을 제조하였다.
- [0134] (실시예 4)

- [0135] 폴리에틸렌 막의 양면에 제조예 10의 이차전지 분리막 도포용 조성물을 도포한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막을 제조하였다.
- [0136] (비교예 1)
- [0137] 폴리에틸렌 막의 양면에 제조예 3의 이차전지 분리막 도포용 조성물을 도포한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막을 제조하였다.
- [0138] (비교예 2)
- [0139] 폴리에틸렌 막의 양면에 제조예 4의 이차전지 분리막 도포용 조성물을 도포한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막을 제조하였다.
- [0140] (비교예 3)
- [0141] 폴리에틸렌 막의 양면에 제조예 5의 이차전지 분리막 도포용 조성물을 도포한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막을 제조하였다.
- [0142] (비교예 4)
- [0143] 폴리에틸렌 막의 양면에 제조예 6의 이차전지 분리막 도포용 조성물을 도포한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막을 제조하였다.
- [0144] (비교예 5)
- [0145] 폴리에틸렌 막의 양면에 제조예 7의 이차전지 분리막 도포용 조성물을 도포한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막을 제조하였다.
- [0146] (비교예 6)
- [0147] 폴리에틸렌 막의 양면에 제조예 8의 이차전지 분리막 도포용 조성물을 도포한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지 분리막을 제조하였다.
- [0148] (비교예 7)
- [0149] 이차전지 분리막으로 실시예 1의 다공성 폴리에틸렌 막을 사용하였다.
- [0150] <측정장치 및 측정방법>
- [0151] 분산 안정성: 분산 분석기(LUMisizer 610; LUM, Berlin, Germany)를 이용해 이차전지 분리막 도포용 조성물의 불안정성 지수(instability index)를 측정하여 평가하였다. 구체적으로, 40 μ l의 각 조성물 샘플을 폴리아미드 큐벳(광 경로 길이 2 mm)에 주입하고 2500 rpm(원심력 2300g at 25℃)으로 회전시켜 가속 원심 침강을 실시하였다. 불안정성 지수는 상기 큐벳에 주입된 조성물의 초기 높이와 가속 원심 침강한 이후 조성물의 높이비로 정의되었다. 이는 1.0의 광도 계수 및 870 nm의 근적외선 파장 하에서 10초 간격으로 측정되었다. SEView 소프트웨어(LUM GmbH, Berlin, Germany)를 이용해 불안정성 지수를 자동으로 계산하였다.
- [0152] 제타 전위: CMC, PVA 및 Al_2O_3 의 제타 전위는 제타 전위차계(Nano ZSP/ZEN5602, Malvern Instruments, Malvern, UK)를 사용해 측정하였으며, 상기 이차전지 분리막 도포용 조성물의 점도는 콘/플레이트 점도계(SV10, A&D Co. Ltd., Tokyo, Japan)를 사용해 측정하였다.
- [0153] 젖음성(wettability): 에틸렌 카보네이트와 에틸 메틸 카보네이트를 3:7의 부피비로 포함하는 용매에 1.15 M의 $LiPF_6$ 가 용해된 전해질 용액 또는 물을 이차전지 분리막 표면에 점적한 후 디지털 카메라로 촬영하여 젖음성을 평가하였다. 또한, 전해질 용액에 대한 접촉각은 접촉각 측정기(Phoenix-10, Surface Electro-Optics Co. Ltd.)를 사용해 측정하였다.
- [0154] 또한, 25℃에서 직경 18 mm의 분리막을 액체 전해질에 12시간 동안 침지한 다음 건조 여과지를 이용해 과잉 전해질을 흡수하여 분리막의 전해질 흡수율(electrolyte uptake)을 측정하였다. 이어서, 상기 전해질에 함침되었던 분리막을 진공 하에서 50℃로 1시간 동안 건조하여 전해질 함유율(electrolyte retention)을 측정하였다. 전해질 흡수율 및 전해질 함유율은 각각 하기 식 2 및 식 3을 통해 산출되었다.

[0155] [식 2]

$$\text{전해질흡수율(\%)} = \left(\frac{W_1 - W_0}{W_0} \right) \times 100$$

[0156]

[0157] [식 3]

$$\text{전해질함유율(\%)} = \left(\frac{W_2 - W_0}{W_0} \right) \times 100$$

[0158]

[0159] 상기 식 2 및 식 3에서, W_0 는 전해질에 침지하기 전 건조 분리막의 중량, W_1 은 전해질에 침지시킨 이후의 분리막 중량 및 W_2 는 전해질에 함침된 분리막을 건조한 이후의 분리막 중량을 의미한다.

[0160] 이온전도도 측정: 이온전도도는 상기 액체 전해질에 침지된 분리막을 두개의 스테인리스 스틸 전극 사이에 끼우고, 전류(AC) 복합 임피던스 분석기(VSP-300, Bio-Logic)를 이용해 10 mA의 진폭 및 100 kHz 내지 1 MHz의 주파수 범위에서 벌크 저항을 측정하였다. 이후, 하기 식 4를 통해 이온전도도를 산출하였다.

[0161] [식 4]

$$\text{이온전도도} = \frac{L}{RS}$$

[0162]

[0163] 상기 L은 분리막 두께를 의미하고, 상기 S는 분리막과 전극 사이의 유효 접촉 면적을 의미하며, 상기 R은 AC 임피던스 플롯에서 Z' 축의 교차점에 의해 결정되어 측정된 벌크 저항을 의미한다.

[0164] 접착강도: 이차전지 분리막에 19 X 50 mm의 크기를 갖는 접착 테이프를 붙인 후, 박리시험기(Versatile Peel Analyzer, Kyowa, Japan)를 이용해 분리막으로부터 접착 테이프를 박리시켜 접착강도를 평가하였다. 박리 속도는 30 mm/min으로 일정했고, 90°의 각도로 박리하였다. 각 샘플마다 박리 시험을 3회 수행하였으며, 이의 평균값을 계산하여 접착 강도를 산출하였다.

[0165] 표면 및 단면 형태: 이차전지 분리막의 표면, 단면 구조 및 원소 조성은 에너지 분산 X선 분광기를 포함하는 전계방출 주사전자현미경(S-4800, Hitachi, Tokyo)을 이용해 평가하였다.

[0166] 열 안정성: 이차전지 분리막을 3 cm X 3 cm의 크기로 절단한 샘플을 130℃로 30분 동안 고온에 노출시킨 후 분리막의 크기 변화를 측정하여 열 수축률을 측정하였다. 열 수축률은 하기 식 5로 산출되었다.

[0167] [식 5]

$$\text{열수축률(\%)} = \left(\frac{A_0 - A_1}{A_0} \right) \times 100$$

[0168]

[0169] 상기 식 5에서, A_0 는 고온에 노출시키기 전 상온(25℃)에서 이차전지 분리막의 면적을 의미하고, A_1 은 130℃로 30분 동안 노출시킨 후 이차전지 분리막의 면적을 의미한다.

[0170] 또한, 상기 방법으로 이차전지 분리막을 고온에 노출시키기 전 및 노출시킨 후 일정한 기압(6.52 psi) 하에서 100 cm³의 공기가 분리막을 통과하는 시간을 측정한 다음 밀도계(4100 N, Thwing-Albert)를 사용해 JIS-P8117에 준하여 분리막의 Gurley 수를 측정하여 평가하였다.

[0171] 전기화학적 성능: 리튬 이차전지의 율속 특성 및 사이클 성능은 25℃에서 배터리 충방전기(PNE Solution)를 이용해 측정하였다. 율속 특성의 경우, 충전 전류밀도를 0.5C 즉, 0.58 mA/cm²으로 유지하면서 방전 전류밀도를 5 사이클마다 변화시키면서 용량 변화를 측정하였다. 사이클 성능은 1C(1.16 mA/cm²) 또는 0.5C(0.579 mA/cm²)의 충전 전류밀도에서의 전지 용량변화를 측정하였다. 율속 특성 및 사이클 성능은 3.0 V 내지 4.3 V(vs. Li/LI⁺)의 전압 범위에서 측정하였다.

[0172] (평가예 1) 분산 안정성 평가

[0173] 제조예 1 내지 제조예 10의 방법으로 제조된 이차전지 분리막 도포용 조성물의 불안정성 지수를 측정하여 도 1

및 도 2에 도시하였다.

- [0174] 도 1(a) 및 도 1(b)는 제조예 1 내지 8에 따른 이차전지 분리막 도포용 조성물의 불안정성 지수를 측정한 그래프이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 불안정성 지수는 CMC와 PVA의 중량비에 따라 크게 달라지는 양상을 보였다. CMC : PVA의 중량비가 9 : 1인 제조예 1 및 19 : 1인 제조예 2의 불안정성 지수가 각각 0.135 및 0.204로 제조예 3 내지 8 대비 현저하게 낮았다. 제조예 1 및 2는 뛰어난 분산 안정성으로 PVA, CMC 및 Al_2O_3 간의 상호작용을 통해 조성물 내에 Al_2O_3 를 균일하게 분산시켰음을 알 수 있었다.
- [0175] CMC와 PVA의 제타 전위는 각각 -58.40 ± 3.76 mV 및 -2.57 ± 0.476 mV로 순음전하를 갖는 반면, Al_2O_3 의 제타 전위는 20.30 ± 4.98 mV으로 순양전하를 갖는다. CMC 및 PVA의 표면에 이들과 반대 전하를 갖는 Al_2O_3 가 강하게 흡착되어 분산 안정성을 향상시킬 수 있다. 이에, CMC 및 PVA의 중량비에 의해 분산 안정성에 현저한 차이가 발생할 수 있다.
- [0176] PVA의 함량이 제조예 2보다 적은 제조예 3 및 제조예 8의 경우, CMC가 강한 정전기적 인력으로 Al_2O_3 표면에 흡착되고, 분자간 수소결합으로 인해 CMC로 둘러싸인 Al_2O_3 는 원심 분리 시 빠르게 침전되어 분산 안정성이 낮았다.
- [0177] CMC와 PVA를 적정 중량비로 혼합한 제조예 1 및 제조예 2는 Al_2O_3 표면에서의 CMC 농도를 낮추어 이차전지 분리막 도포용 조성물의 점도가 감소하였고, 분산 안정성이 향상되었다. 특히, 제조예 1은 점도가 36.90 cP로, 분산 안정성을 향상시키는데 최적화된 점도를 갖는 이차전지 분리막 도포용 조성물을 구현하였음을 확인하였다.
- [0178] 그러나, 제조예 1보다 PVA의 농도가 증가한 제조예 4 내지 7의 경우, CMC 함량이 감소하여 이차전지 분리막 도포용 조성물의 점도가 과도하게 감소하며 Al_2O_3 가 빠른속도로 침전되어 불안정성 지수가 오히려 증가하였다.
- [0179] 도 2(a) 및 도 2(b)는 제조예 1, 제조예 9 및 제조예 10에 따른 이차전지 분리막 도포용 조성물의 불안정성 지수를 측정한 그래프이다. 제조예 1은 Al_2O_3 와 PVA를 먼저 혼합한 후 CMC를 혼합하여 제조하였고, 제조예 9는 PVA와 CMC를 먼저 혼합한 후 Al_2O_3 를 혼합하여 제조하였으며, 제조예 10은 Al_2O_3 와 CMC를 먼저 혼합한 후 PVA를 혼합하여 이차전지 분리막 도포용 조성물을 제조하였다.
- [0180] 도 2를 참조하면, 제조예 1, 제조예 9 및 제조예 10의 불안정성 지수는 각각 0.075, 0.127 및 0.214로, 제조예 1이 가장 우수한 분산 안정성을 보였다. 제조예 1의 조성물은 또한 2.189 $\mu m/s$ 의 가장 느린 침강 속도를 나타내었다. 상술한 바와 같이, CMC는 Al_2O_3 의 표면에 강하게 흡착되며, Al_2O_3 표면에 CMC가 과도하게 흡착될 경우 PVA의 분산력을 감소시켜 분산 안정성이 저하된다. 제조예 1의 이차전지 분리막 도포용 조성물은 Al_2O_3 와 PVA를 먼저 혼합한 후 CMC와 혼합하여 Al_2O_3 표면에 CMC가 과도하게 흡착되는 것을 막아 분산 안정성을 현저하게 향상시킬 수 있었다.
- [0181] (평가예 2) 분리막 특성 평가
- [0182] 이차전지 분리막의 젖음성을 평가하여 도 3 및 도 4에 도시하였다. 도 3(a) 및 도 3(b)는 각각 비교예 6 및 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 표면을 촬영한 이미지이고, 도 3(c) 및 도 3(d)는 각각 비교예 6 및 실시예 1에 따른 이차전지 분리막에서, 다공성 기재와 코팅층 계면에 대한 모식도이다.
- [0183] 코팅층이 PVA를 포함하지 않는 비교예 6의 이차전지 분리막은 다공성 기재 상에 코팅층이 균일하게 형성되지 않았다. 비교예 6의 경우, 코팅층이 소수성 작용기를 포함하는 PVA를 보유하지 않으므로, 소수성을 띠는 다공성 기재 표면에 대한 도포 성능이 현저하게 떨어지는 모습을 보였다. 반면, 실시예 1의 이차전지 분리막은 코팅층이 CMC와 PVA를 9 : 1의 중량비로 함유하므로 소수성의 다공성 기재 표면에는 PVA의 소수성 작용기가 위치하여 다공성 기재와 강하게 흡착하고, PVA 및 CMC의 친수성 작용기를 통해 무기입자의 분산성을 효과적으로 향상시켜 고품질의 코팅층이 형성되었음을 확인하였다.
- [0184] 도 4(a) 및 도 4(b)는 각각 비교예 7 및 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 물에 대한 젖음성(wettability)을 측정한 이미지이고, 도 4(c) 및 도 4(d)는 각각 비교예 7 및 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 수접촉각을 측정한 이미지이며, 도 4(e) 및 도 4(f)는 각각 비교예 7 및 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 전해질 용액에 대한 접촉각을 측정한 이미지이다.

[0185] 도 4를 참조하면, 실시예 1의 분리막은 물과 전해질 용액 모두에서 비교예 7 대비 더 낮은 접촉각을 나타내었다. 구체적으로, 실시예 1의 분리막은 물에 대한 접촉각은 0° 였고, 전해질 용액에 대한 접촉각은 38.6° 였다. 비교예 7의 분리막은 물에 대한 접촉각이 20.4° 였고, 전해질 용액에 대한 접촉각이 119.9° 였다. 비교예 7의 분리막은 주로 소수성의 C-C 결합 및 C-H 결합을 포함하므로, 표면 또한 소수성 특성을 갖고 있어 접촉각이 높았다. 반면, 실시예 1의 분리막은 다공성 기재의 표면에 코팅층이 위치하며, 상기 코팅층이 CMC 및 PVA를 함유하므로, 분리막 표면에 친수성의 수산기(-OH)를 포함하므로, 전해질 용액을 신속하게 흡수할 수 있어 높은 젖음성을 보유하고 있음을 확인하였다.

[0186] 또한, 상기 실시예 1 및 비교예 7에 따른 분리막의 전해질 흡수율, 전해질 함유율 및 이온전도도를 측정하여 하기 표 1에 도시하였다.

표 1

[0187]

	실시예 1	비교예7
전해질 흡수율(%)	125.5	81.8
전해질 함유율(%)	63.8	26.7
이온전도도(mS/cm)	0.982	0.803

[0188] 상기 표 1에 도시된 바와 같이, 실시예 1의 분리막이 전해질에 대한 우수한 젖음성으로 인해 전해질 흡수율 및 전해질 함유율이 각각 125.5% 및 63.8%로 측정되어 비교예 7의 분리막 대비 현저하게 높은 습윤성을 보여주었다. 전해질 흡수 효과가 우수한 실시예 1의 분리막은 이온전도도가 0.982 mS/cm로 비교예 1(0.803 mS/cm) 대비 현저하게 향상되었다. 이온들을 음극 및 양극으로 신속하게 전달하여 분리막의 저항을 낮추고 전기 화학적 성능을 향상시키는데 일조할 수 있다.

[0189] 실시예 1 및 비교예 6에 따른 이차전지 분리막의 접착강도를 측정하여 도 5에 도시하였다. 박리 시험 결과 역시 비교예 6 대비 실시예 1의 분리막에서 다공성 기재와 코팅층 간의 계면 접착강도가 현저하게 향상되었음을 확인하였다. 따라서, PVA의 존재로 인해 코팅층의 분산 안정성을 향상시킴과 동시에 접착 성능 또한 향상시킬 수 있음을 알 수 있었다.

[0190] 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 표면 및 단면 구조를 분석하기 위해 전계방출주사현미경(FE-SEM)을 사용하였으며, 전계방출 주사전자현미경에 포함된 에너지 분산 X선 분광기를 이용해 원소 조성을 분석하여 도 6에 도시하였다.

[0191] 도 6(a) 및 도 6(b)는 각각 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 표면 및 단면을 관측한 주사전자현미경 이미지이고, 도 6(c) 및 도 6(d)는 각각 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 표면 및 단면의 알루미늄(Al) 조성을 분석한 EDS 매핑 이미지이고, 도 6(e) 및 도 6(f)는 각각 실시예 1에 따른 이차전지 분리막의 표면 및 단면의 산소(O) 조성을 분석한 EDS 매핑 이미지이다.

[0192] 도 6을 참조하면, 다공성 기재 상에 약 6 μm 의 두께로 코팅층이 형성되었으며, 코팅층의 두께가 균일하여 고품질의 코팅층이 형성되었음을 확인하였다. 또한, 알루미늄 및 산소가 코팅층 전반에 걸쳐 균일하게 분포되어 있는 것으로 보아 CMC 및 PVA와의 조합으로 인해 Al_2O_3 무기입자가 코팅층 표면 및 내부에 균일하게 분산되어 있음을 알 수 있었다.

[0193] (평가예 3) 열안정성 평가

[0194] 실시예 1 및 비교예 7에 따른 이차전지 분리막의 열 안정성을 평가한 결과를 도 7에 도시하였다. 구체적으로, 도 7(a)는 실시예 1 및 비교예 7의 이차전지 분리막을 고온에 노출시키기 전 상온(25°C)에서의 면적을 측정된 사진이고, 도 7(b)는 실시예 1 및 비교예 7의 이차전지 분리막을 고온(130°C)에 30분간 노출시킨 이후 분리막의 면적을 측정된 사진이며, 도 7(c) 및 도 7(d)는 각각 비교예 7에 따른 이차전지 분리막의 열 노출 전 및 열 노출 후의 분리막 표면을 관측한 주사전자현미경 이미지이고, 도 7(e) 및 도 7(f)는 각각 실시예 1의 이차전지 분리막을 고온에 노출시킨 후 분리막의 일면 및 타면을 관측한 주사전자현미경 이미지이다.

[0195] 도 7(a) 및 도 7(b)에 도시된 바와 같이, 비교예 7의 이차전지 분리막은 고온 노출 시 열 수축률은 61.1%로, 초기 면적의 약 38.9%만을 유지한 반면, 실시예 1의 이차전지 분리막은 열 노출 전후 육안으로 면적 변화가 거의 발생하지 않았으며, 열 수축률 또한 0.3% 이하로 측정되어 열에 대한 치수 안정성이 우수하였다. 또한, 도 5(c) 내지 (f)에 도시된 바와 같이, 비교예 7의 이차전지 분리막은 고온에 노출된 이후 다공성 구조가 무너지는 모습

을 보였으나, 실시예 1의 이차전지 분리막은 열 노출 후에도 원래 형태를 유지하여 우수한 열 안정성을 갖고 있음을 확인하였다.

- [0196] 보다 구체적으로, 열 노출 전후 분리막의 Gurley 수를 비교해보면, 비교예 7의 이차전지 분리막은 열 노출 전후의 Gurley 수가 각각 269.3 s/100cc 및 1169.5 s/100cc로 측정되어, 분리막이 고온에 노출된 이후 Gurley 수가 약 4.3배 증가하여 열처리 후 기공 구조가 무너지며 공기 투과성이 현저히 감소하였다. 그러나, 실시예 1의 이차전지 분리막은 열 노출 전후 Gurley 수가 각각 282.6 s/100cc 및 322.8 s/100cc로 측정됨에 따라, 고온 환경에 노출되어도 분리막의 기공구조에 큰 변화가 없었음을 알 수 있다.
- [0197] (평가예 4) 전기화학적 성능 평가
- [0198] 상기 실시예 및 비교예의 이차전지 분리막을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하여 전지 성능을 평가하였다.
- [0199] 리튬 망간 산화물(LiMn₂O₄, LMO, Iljin materials Co.), 카본블랙(Super-P, Timcal, Bodio) 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)가 90 : 5 : 5의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 혼합된 양극 슬러리를 15 μ m 두께의 알루미늄 극판에 닥터블레이드 코팅하고, 130℃로 1시간 동안 건조하여 양극을 제조하였다.
- [0200] 음극은 그래파이트를 활물질로 포함하는 그래파이트 함유 음극 또는 두께가 100 μ m인 리튬 극판을 사용하였다. 그래파이트 함유 음극은 그래파이트 : 카본블랙 및 PVDF가 93 : 2 : 5의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈 용매에 혼합된 음극 슬러리를 10 μ m 두께의 구리 극판에 닥터 블레이드 코팅한 후 80℃에서 2시간 동안 건조하여 음극을 제조하였다.
- [0201] 건조된 음극 및 양극은 각각 롤 프레스(CLP-2025, CIS)를 사용해 압연하고 원형 디스크로 절단하였다. 양극은 직경이 12 mm이고, 두께가 48 μ m이며, 로딩량은 11.717 mg/cm²이고, 밀도는 2.441 g/cm³였다. 음극은 직경이 14 mm이고, 두께가 59 μ m이며, 로딩량은 5.8 mg/cm²이고, 밀도는 0.983 g/cm³였다. 절단된 음극 및 양극은 진공오븐에서 60℃로 24시간 동안 추가 건조하였다.
- [0202] 전해질은 에틸렌 카보네이트와 에틸 메틸 카보네이트가 3 : 7의 부피비로 혼합된 유기용매에 1.15M의 육불화인산리튬(LiPF₆)가 용해된 액체 전해질을 사용하였다.
- [0203] 아르곤으로 채워진 글러브 박스에서 상기 그래파이트 함유 음극, 분리막 및 양극을 조립하고, 전해질을 주입한 후 밀봉하여 2032형 코인셀 형태의 완전전지(full cell)를 제조하였다.
- [0204] 또한, 아르곤으로 채워진 글러브 박스에서 상기 리튬 극판 음극, 분리막 및 양극을 조립하고, 전해질을 주입한 후 밀봉하여 2032형 코인셀 형태의 반쪽전지(half cell)를 제조하였다.
- [0205] 실시예 1의 분리막을 포함하는 리튬 이차전지 및 비교예 7의 분리막을 포함하는 리튬 이차전지의 율속 특성 및 사이클 성능을 측정하여 도 8에 도시하였다. 구체적으로, 도 8(a) 및 도 8(b)는 각각 반쪽전지의 율속 특성 및 사이클 성능을 측정한 그래프이다.
- [0206] 율속 특성 측정 결과, 비교예 7(bare PE)보다 실시예 1(Al₂O₃ CCS)의 분리막을 포함하는 리튬 이차 전지가 우수한 속도 성능을 보여주었다. 35 사이클에서의 최종 방전 용량이 1 내지 5 사이클의 초기 방전 용량을 모두 회복하여 고율 특성을 가짐을 확인하였다. 특히, 방전용량이 10 C일 때, 실시예 1의 분리막을 포함하는 반쪽전지는 94.09 mAh/g의 방전용량 및 99.35%의 쿨롱 효율을 유지하였으나, 비교예 7의 분리막을 포함하는 반쪽전지는 같은 조건에서 72.39 mAh/g의 방전용량 및 98.38%의 쿨롱효율을 나타내어 실시예 1 대비 방전 용량 감소가 발생하였다.
- [0207] 사이클 성능 측정 결과, 실시예 1(Al₂O₃ CCS)의 분리막을 포함하는 반쪽전지는 200사이클에서 방전용량이 144/81 mAh/g으로, 초기 방전용량의 96.50%를 유지하였다. 그러나, 비교예 7(bare PE)의 분리막을 포함하는 반쪽전지는 150 사이클 이후 급격한 용량 감소를 보였으며, 200 사이클에서 용량이 33.52 mAh/g으로 측정되어 초기 방전용량의 22.62%만을 유지하는데 그쳤다.
- [0208] 또한, 도 8에 도시되지는 않았으나, 실시예 1의 분리막을 포함하는 완전전지의 경우, 반쪽전지와 마찬가지로 최종 방전용량이 초기 방전용량을 모두 회복하여 고율 특성을 나타내었으며, 특히 15C에서의 방전용량이 80.43mAh/g으로 비교예 7의 분리막을 포함하는 완전전지의 방전용량(69.22mAh/g)보다 더 높은 용량 특성을 나타내었다. 실시예 1의 분리막을 포함하는 완전전지의 사이클 성능 측정 결과 역시, 1000 사이클 동안 쿨롱 효율을 약 100%로 유지하였고, 방전 용량 또한 초기 방전용량의 59.23%를 유지하여 전지의 안정성을 현저하게 향상시켰

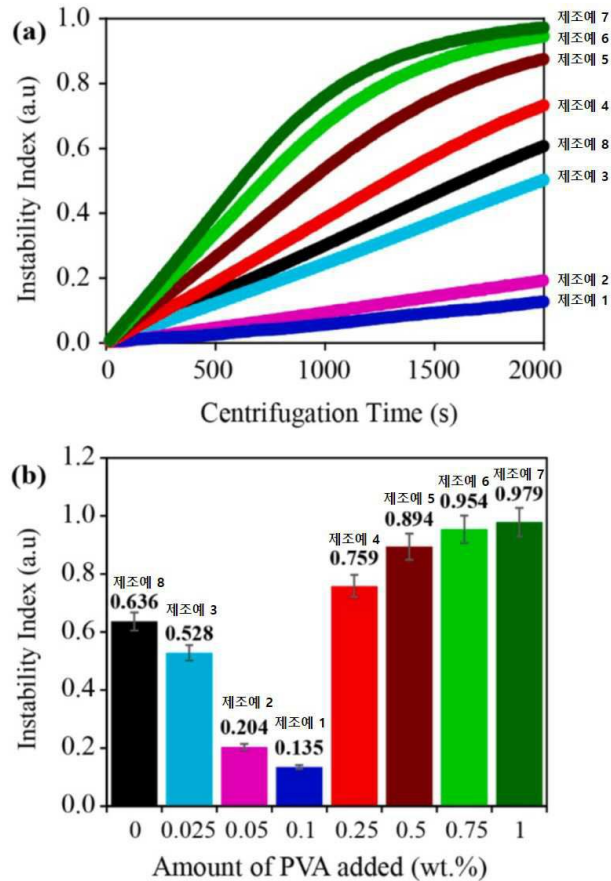
음을 확인하였다.

[0209] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

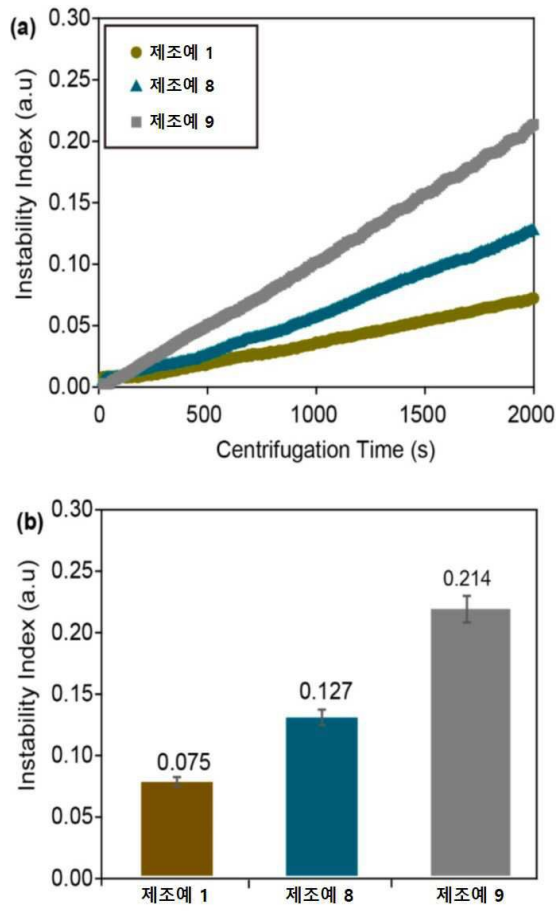
[0210] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

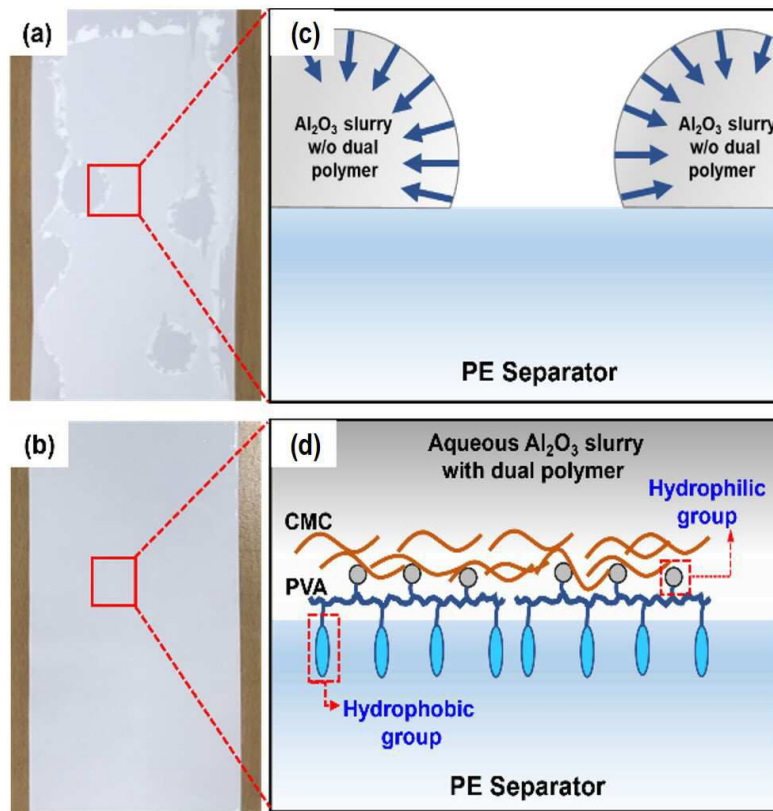
도면1



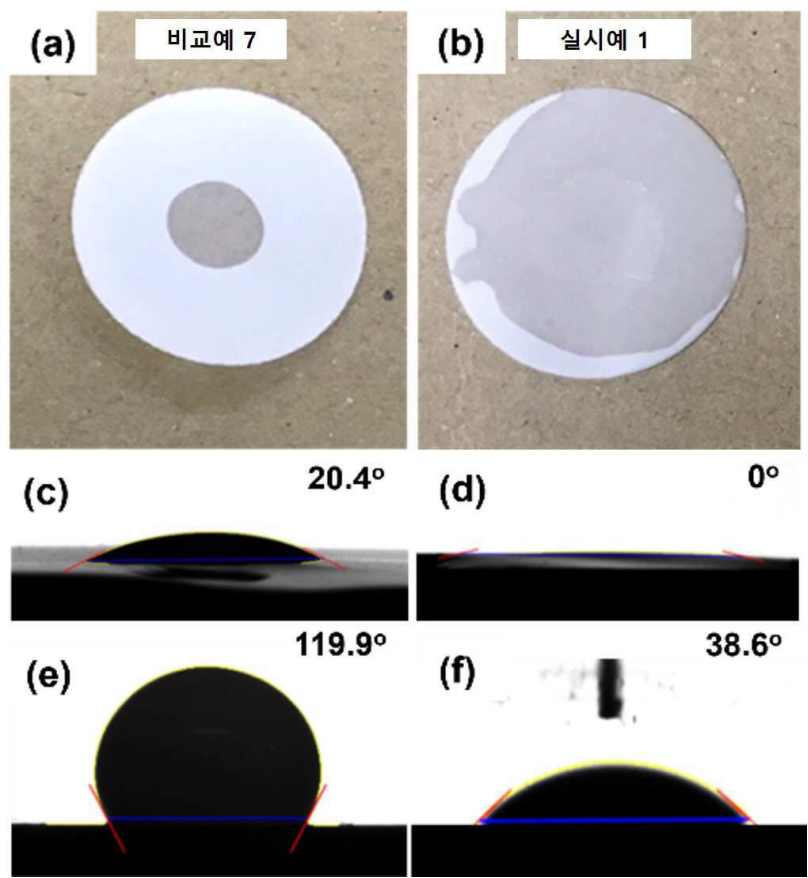
도면2



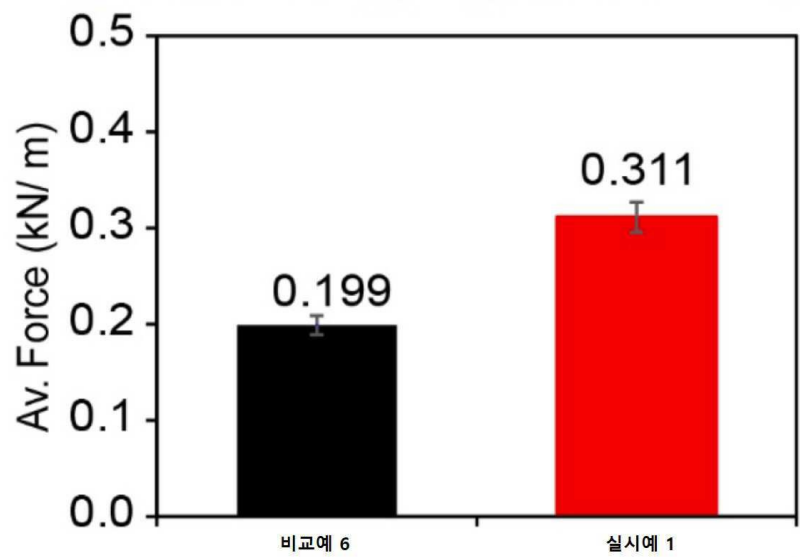
도면3



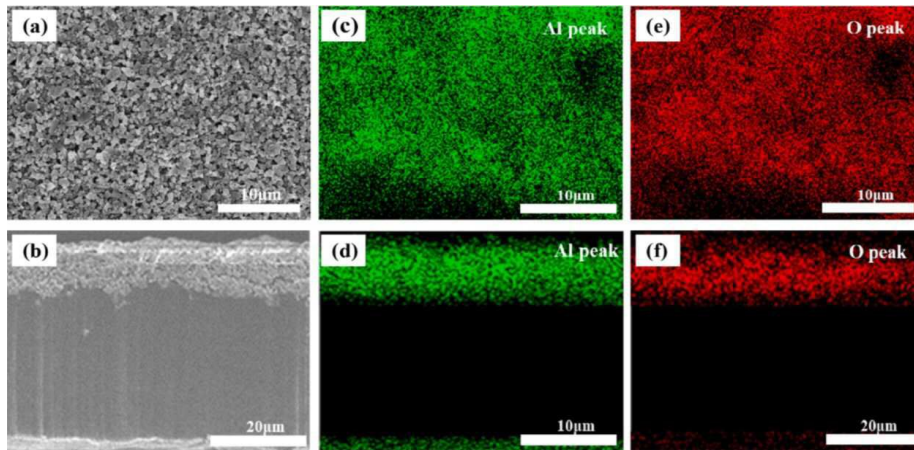
도면4



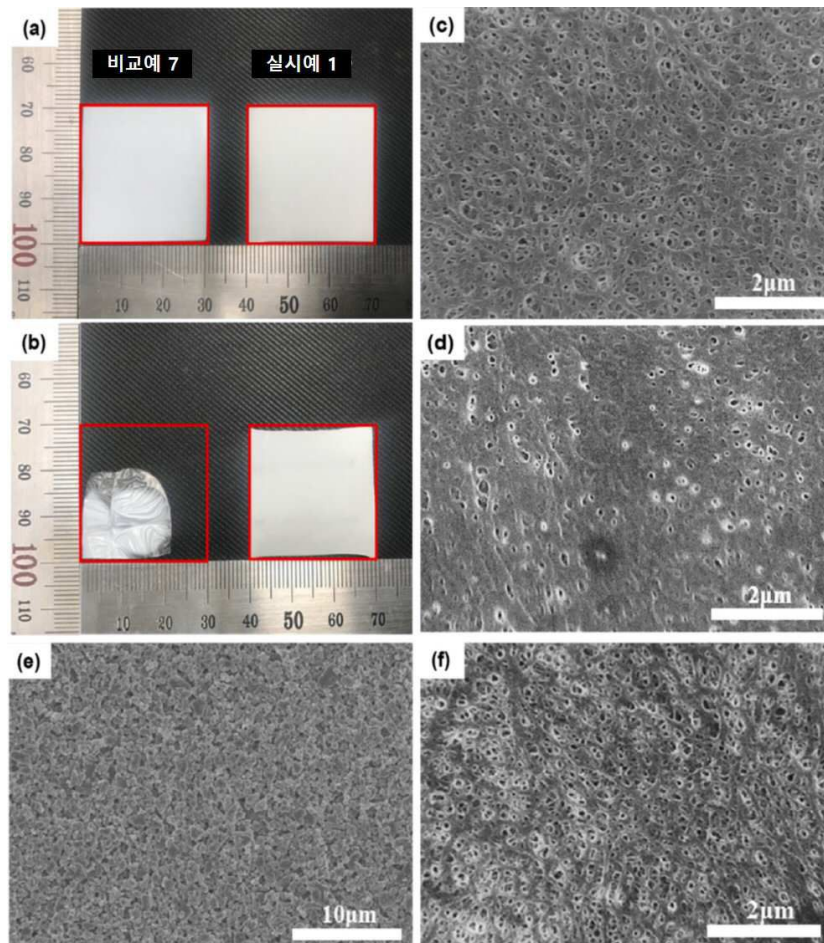
도면5



도면6



도면7



도면8

