(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0020795
(43) 공개일자 2025년02월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/446 (2021.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 50/403 (2021.01) *H01M 50/417* (2021.01)
H01M 50/426 (2021.01) *H01M 50/434* (2021.01)
H01M 50/449 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/446 (2021.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0101976
(22) 출원일자 2023년08월04일
심사청구일자 2023년08월04일

(71) 출원인
국립부경대학교 산학협력단
부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)
(72) 발명자
조계용
부산 남구 용소로 45
박재원
부산 남구 용소로 45
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김종석

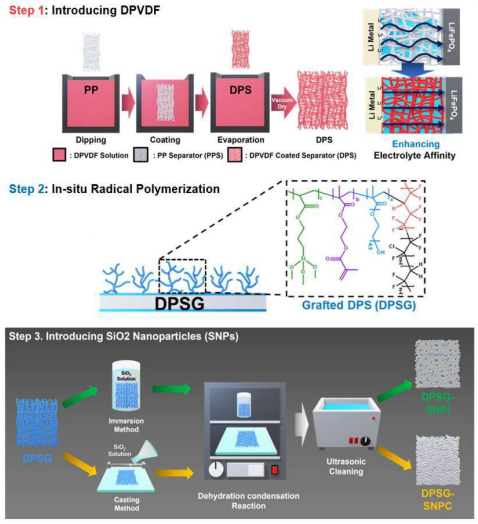
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **충방전 성능 및 열적 안정성이 향상된 고분자 분리막, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전기화학소자**

(57) 요 약

본 발명은 충방전 성능 및 열적 안정성이 향상된 고분자 분리막, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전기화학소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 다공성 고분자 기재에 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double-bond contained PVDF, DPVDF)를 딥코팅하고, 무기산화물 입자가 결합할 수 있는 위치를 제공하는 기능기를 도입하고, 무기산화물 입자를 코팅하여 충방전 성능 및 열적 안정성을 향상시킨 고분자 분리막, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전기화학소자에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 50/403 (2023.08)
H01M 50/417 (2021.01)
H01M 50/426 (2021.01)
H01M 50/434 (2023.08)
H01M 50/449 (2023.08)
Y02E 60/10 (2020.08)
Y02P 70/50 (2020.08)
(72) 발명자
권영제
부산 남구 용소로 45
이민정
부산 남구 용소로 45
최경민
부산 남구 용소로 45

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415185455
과제번호 20010846
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 바이러스 제거용 나노여과급 바이오 여과모듈 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 (주)에코니티
연구기간 2023.01.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711159254
과제번호 2022R1C1C1003313
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 인시추개질합성법 (ISM) & 고분자-유도 MOF 합성법(PMOFS) 플랫폼기술연구기반 공기조화 시스템을 위한 고성능 제습 복합분리막 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 부경대학교
연구기간 2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 형성된 코팅층을 포함하며,

상기 코팅층은,

이중 결합을 포함하는 PVDF(Double-bond contained PVDF, DPVDF)에 결합된 기능기; 및

상기 기능기에 결합된 무기산화물 입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막.

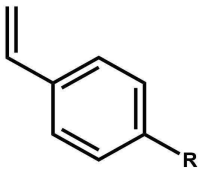
청구항 2

제1항에 있어서,

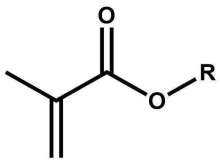
상기 기능기는

하기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 하는 고분자 분리막.

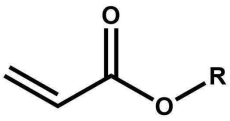
[화학식 1]



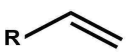
[화학식 2]

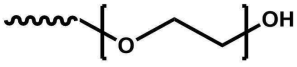


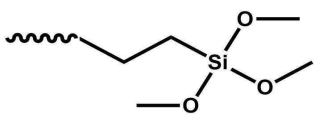
[화학식 3]



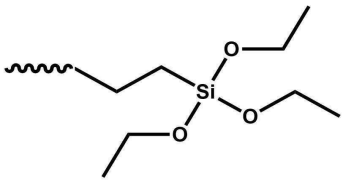
[화학식 4]

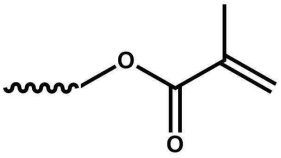


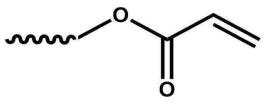
(상기 화학식 1 내지 4에서 상기 R은 

, 

,



,


,


또는

인 것을 특징으로 한다.)

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재는

폴리에틸렌(Polyethylene, PE); 폴리프로필렌(Polypropylene, PP); 셀룰로즈 아세테이트(Cellulose acetate); 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF); 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES); 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 무기산화물 입자는

이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles); 산화알루미늄 나노파티클(Al_2O_3 nanoparticles); 및 이산화티타늄 나노파티클(TiO_2 nanoparticles);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 무기산화물 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 코팅층은

두께가 180 내지 260 ㎚인 것을 특징으로 하는 고분자 분리막.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따른 고분자 분리막을 포함하는 전기화학소자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전기화학소자는

리튬이온전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

청구항 8

다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double-bond contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅하는 단계;

상기 딥코팅한 기재에 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate, PEGMA), 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate, TMSA), 및 에틸렌 글리콜 디메타아킬레이트(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 기능기를 도입하는 단계; 및

상기 기능기가 도입된 기재에 무기산화물 입자를 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 기능기를 도입하는 단계는

상기 딥코팅한 기재를 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate, PEGMA), 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate, TMSA), 및 에틸렌 글리콜 디메타아킬레이트(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)을 포함하는 용액에 침지하는 단계인 것을 특징으로 하고,

상기 용액은

상기 PEGMA를 0.05 내지 0.14 M의 농도로 포함하고, 상기 TMSA를 0.1 내지 0.3 M의 농도로 포함하고, 상기 EGDMA를 0.02 내지 0.04 M의 농도로 포함하는 용액인 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 무기산화물 입자를 코팅하는 단계는

상기 기능기가 도입된 기재에 상기 무기산화물 입자를 포함하는 용액을 캐스팅하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 다공성 고분자 기재는

폴리에틸렌(Polyethylene, PE); 폴리프로필렌(Polypropylene, PP); 셀룰로즈 아세테이트(Cellulose acetate); 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF); 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES); 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법.

청구항 12

제8항 또는 제10항에 있어서,

상기 무기산화물 입자는

이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles); 산화알루미늄 나노파티클(Al_2O_3 nanoparticles); 및 이산화티타늄 나노파티클(TiO_2 nanoparticles);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 무기산화물 입자를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 충방전 성능 및 열적 안정성이 향상된 고분자 분리막, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전기화학소자에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 다공성 고분자 기재에 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double-bond contained PVDF, DPVDF)를 딥코팅하고, 기능기를 도입하고, 무기산화물 입자를 코팅하여 충방전 성능 및 열적 안정성을 향상시킨 고분자 분리막, 이의 제조방법 및 이를 이용한 전기화학소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전기차 및 휴대용 전자기기의 수요 증가로 대용량 배터리에 대한 수요가 급증하고 있다. 대용량 배터리를 제조하기 위해서는 양극, 음극, 전해질 및 분리막이 필요하다. 상기 양극은 리튬이온 소스로 배터리의 용량과 평균 전압을 결정하며, 상기 음극은 양극에서 나온 리튬이온을 저장했다가 방출하면서 외부 회로를 통해 전류를 흐르게 하는 역할을 한다. 또한, 분리막은 이러한 양극과 음극의 접촉을 차단하는 역할을 한다. 따라서 대용량 배터리를 제조하기 위해서는 높은 이론 용량을 가지는 양극의 사용도 중요하지만, 이를 뒷받침할 수 있는 음극재도 매우 중요하다.

[0003] 현재는 흑연 계열 음극을 사용하지만, 리튬 메탈 음극재가 차세대 음극 소재로 주목받고 있다. 하지만 리튬 메탈은 배터리 화재에 주요 원인으로 여겨지는 리튬 덴드라이트(Lithium dendrite)에 취약하다. 상기 리튬 덴드라이트는 리튬이온 배터리를 충전하는 과정에서 음극 표면에 리튬 결정이 맺히고 이것이 핵이 되어 나뭇가지처럼 뾰족하게 쌓이는 현상을 의미한다.

[0004] 리튬메탈은 타 음극 소재 대비 화재 위험성이 높으나, 금속 원소 중에서 가장 낮은 산화, 환원 전위를 가지고, 음극재로 사용되었을 때 용량과 작동 전압 면에서 우수한 특성을 보이는 특성이 있다. 따라서 리튬메탈을 음극재로 사용하면서 열적 안정성 및 기계적 안정성을 향상시킨 분리막을 함께 사용한다면 리튬메탈의 음극재로서의 우수한 효과와 함께 배터리 화재 위험도 줄일 수 있을 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-1865393호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 다공성 고분자 기재를 DPVDF로 딥코팅하여 전해질과의 친화성을 향상시키고, 무기산화물 입자와 결합할 수 있는 기능기를 도입한 후 무기산화물 입자를 코팅하여 충방전 성능 및 열적 안정성을 향상시킨 고분자 분리막을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 다공성 고분자 기재를 DPVDF로 딥코팅하여 전해질과의 친화성을 향상시키고, 무기산화물 입자와 결합할 수 있는 기능기를 도입한 후 무기산화물 입자를 코팅하여 충방전 성능 및 열적 안정성을 향상시킨 고분자 분리막의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 고분자 분리막을 포함하여 배터리 화재 위험성을 낮춘 전기화학소자를 제공하는 것이다.

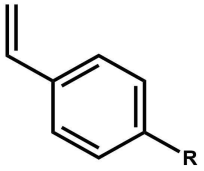
[0009] 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 본 발명의 기재로부터 당해 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있다.

과제의 해결 수단

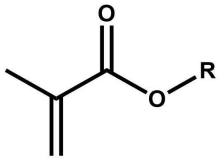
[0010] 본 발명은 다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 형성된 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double-bond contained PVDF, DPVDF)에 결합된 기능기; 및 상기 기능기에 결합된 무기산화물 입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막을 제공한다.

[0011] 본 발명에 있어서, 상기 기능기는 하기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 화합물인 것을 특징으로 한다.

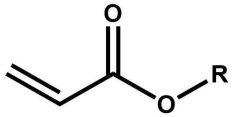
[0012] [화학식 1]

[0013] 

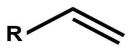
[0014] [화학식 2]

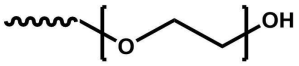
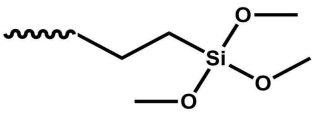
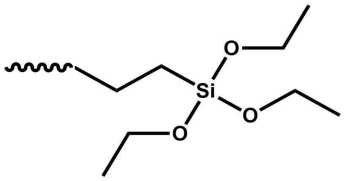
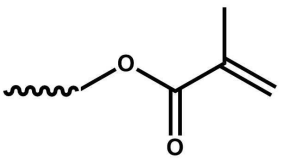
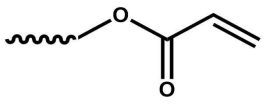
[0015] 

[0016] [화학식 3]

[0017] 

[0018] [화학식 4]

[0019] 

[0020] (상기 화학식 1 내지 4에서 상기 R은 , , , ,  또는  인 것을 특징으로 한다.)

[0021] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리에틸렌(Polyethylene, PE); 폴리프로필렌(Polypropylene, PP); 셀룰로즈 아세테이트(Cellulose acetate); 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF); 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES); 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0022] 본 발명에 있어서, 상기 무기산화물 입자는 이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles); 산화알루미늄 나노파티클(Al_2O_3 nanoparticles); 및 이산화티타늄 나노파티클(TiO_2 nanoparticles);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 무기산화물 입자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 본 발명에 있어서, 상기 코팅층은 두께가 180 내지 260 nm인 것을 특징으로 한다.

[0024] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 고분자 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공한다.

[0025] 본 발명에 있어서, 상기 전기화학소자는 리튬이온전지인 것을 특징으로 한다.

[0026] 또한, 본 발명은 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double-bond contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅하는 단계; 상기 딥코팅한 기재에 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate,

PEGMA), 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate, TMSA), 및 에틸렌 글리콜 디메타아킬레이트(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 기능기를 도입하는 단계; 및 상기 기능기가 도입된 기재에 무기산화물 입자를 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법을 제공한다.

[0027] 본 발명에 있어서, 상기 기능기를 도입하는 단계는 상기 딥코팅한 기재를 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate, PEGMA), 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate, TMSA), 및 에틸렌 글리콜 디메타아킬레이트(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)을 포함하는 용액에 침지하는 단계인 것을 특징으로 하고, 상기 용액은 상기 PEGMA를 0.05 내지 0.14 M의 농도로 포함하고, 상기 TMSA를 0.1 내지 0.3 M의 농도로 포함하고, 상기 EGDMA를 0.02 내지 0.04 M의 농도로 포함하는 용액인 것을 특징으로 한다.

[0028] 본 발명에 있어서, 상기 무기산화물 입자를 코팅하는 단계는 상기 기능기가 도입된 기재에 상기 무기산화물 입자를 포함하는 용액을 캐스팅하는 것을 특징으로 한다.

[0029] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리에틸렌(Polyethylene, PE); 폴리프로필렌(Polypropylene, PP); 셀룰로즈 아세테이트(Cellulose acetate); 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF); 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES); 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 무기산화물 입자는 이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles); 산화알루미늄 나노파티클(Al_2O_3 nanoparticles); 및 이산화티타늄 나노파티클(TiO_2 nanoparticles);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 무기산화물 입자를 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0031] 본 발명은 다공성 고분자 기재를 DPVDF로 딥코팅하여 전해질과의 친화성을 향상시키고, 무기산화물 입자와 결합할 수 있는 기능기를 도입한 후 무기산화물 입자를 코팅하여 충방전 성능 및 열적 안정성을 향상시킨 고분자 분리막을 제공할 수 있다.

[0032] 또한, 본 발명은 다공성 고분자 기재를 DPVDF로 딥코팅하여 전해질과의 친화성을 향상시키고, 무기산화물 입자와 결합할 수 있는 기능기를 도입한 후 무기산화물 입자를 코팅하여 충방전 성능 및 열적 안정성을 향상시킨 고분자 분리막의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명은 상기 고분자 분리막을 포함하여 배터리 화재 위험성을 낮춘 전기화학소자를 제공할 수 있다.

[0034] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 청구범위의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은 본 발명의 고분자 분리막의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 고분자 분리막의 제조방법을 나타낸 모식도이다.

도 3은 본 발명의 고분자 분리막에 도입 가능한 기능기의 종류를 나타낸 그림이다.

도 4는 DPVDF로 딥코팅한 분리막의 표면 특성, 수접촉각, 열적 특성, 기공 형태 및 크기를 분석한 결과이다.

도 5는 DPVDF로 딥코팅한 후 PEGMA, TMSA 및 EGDMA를 기능기로 도입한 분리막의 FT-IR 피크 및 기공 형태를 분석한 결과이다.

도 6은 DPVDF로 딥코팅한 후 PEGMA, TMSA 및 EGDMA를 기능기로 도입한 분리막의 전기화학적 특성을 분석한 결과이다.

도 7은 무기산화물 입자를 코팅하는 방법에 따른 분리막의 평균 두께 및 코팅의 균일도를 비교한 결과이다.

도 8은 DPVDF로 딥코팅하고 PEGMA, TMSA 및 EGDMA를 기능기로 도입한 후 무기산화물 입자를 코팅한 분리막의 전기화학적 특성을 비교한 결과이다.

도 9는 DPVDF로 딥코팅하고 PEGMA, TMSA 및 EGDMA를 기능기로 도입한 후 무기산화물 입자를 코팅한 분리막의 열

적 안정성을 비교한 결과이다.

도 10은 DPVDF로 딥코팅하고 PEGMA, TMSA 및 EGDMA를 기능기로 도입한 후 무기산화물 입자를 코팅한 분리막의 리튬이온 배터리 충방전 성능을 비교한 결과이다.

도 11은 DPVDF로 딥코팅하고 PEGMA, TMSA 및 EGDMA를 기능기로 도입한 후 무기산화물 입자를 코팅한 분리막의 리튬 덴드라이트 저항성 효과를 비교한 결과이다.

도 12는 산화알루미늄 나노파티클 입자로 코팅한 고분자 분리막의 기공 크기 및 형태를 분석한 결과이다.

도 13은 이산화티타늄 나노파티클 입자로 코팅한 고분자 분리막의 기공 크기 및 형태를 분석한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명에서의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 당 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 판례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 또한, 특정한 경우는 출원인이 임의로 선정한 용어도 있으며, 이 경우 해당되는 발명의 설명 부분에서 상세히 그 의미를 기재할 것이다. 따라서 본 발명에서 사용되는 용어는 단순한 용어의 명칭이 아닌, 그 용어가 가지는 의미와 본 발명의 전반에 걸친 내용을 토대로 정의되어야 한다.

[0037] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0038] 수치 범위는 상기 범위에 정의된 수치를 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최대의 수치 제한은 낮은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 낮은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 최소의 수치 제한은 더 높은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼 모든 더 높은 수치 제한을 포함한다. 본 명세서에 걸쳐 주어진 모든 수치 제한은 더 좁은 수치 제한이 명확히 쓰여져 있는 것처럼, 더 넓은 수치 범위 내의 더 좋은 모든 수치 범위를 포함할 것이다.

[0040] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

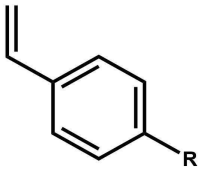
[0042] **고분자 분리막**

[0043] 본 발명은 다공성 고분자 기재 및 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일측 표면에 형성된 코팅층을 포함하며, 상기 코팅층은 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double-bond contained PVDF, DPVDF)에 결합된 기능기; 및 상기 기능기에 결합된 무기산화물 입자;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막을 제공한다.

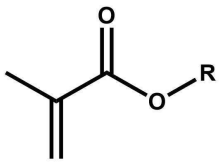
[0044] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리에틸렌(Polyethylene, PE); 폴리프로필렌(Polypropylene, PP); 셀룰로즈 아세테이트(Cellulose acetate); 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF); 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES); 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 폴리프로필렌(Polypropylene, PP); 및 폴리에틸렌(Polyethylene, PE);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)을 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명에 있어서, 상기 기능기는 상기 무기산화물 입자가 결합 가능한 위치를 제공할 수 있다. 상기 기능기는 하기 화학식 1 내지 4로 표시되는 화합물로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

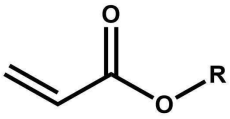
[0046] [화학식 1]

[0047] 

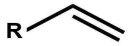
[0048] [화학식 2]

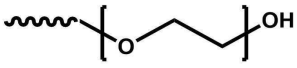
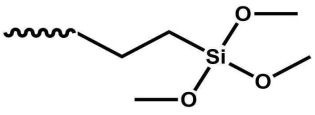
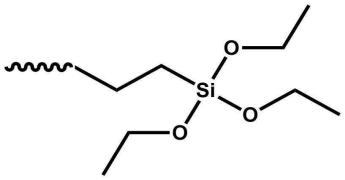
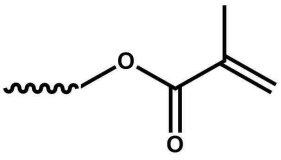
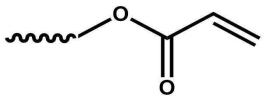
[0049] 

[0050] [화학식 3]

[0051] 

[0052] [화학식 4]

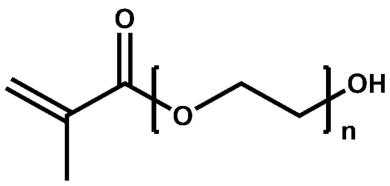
[0053] 

[0054] (상기 화학식 1 내지 4에서 상기 R은 , , , ,  또는  인 것을 특징으로 한다.)

[0055] 바람직하게는 상기 기능기는 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate, PEGMA), 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(Trimethoxysilyl)propyl acrylate, TMSA), 및 에틸렌 글리콜 디메타아킬레이트(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 기능기일 수 있다. 더욱 바람직하게는, 상기 기능기는 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate, PEGMA), 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(Trimethoxysilyl)propyl acrylate, TMSA), 및 에틸렌 글리콜 디메타아킬레이트(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)을 모두 포함할 수 있다.

[0056] 본 발명에 있어서, 상기 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate, PEGMA)는 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다. 또한 상기 PEGMA의 수평균 분자량(M_n)은 360일 수 있다.

[0057] [화학식 5]

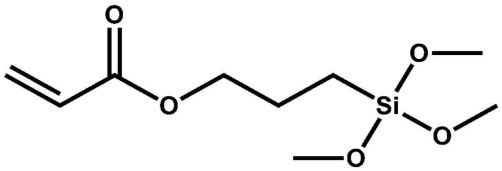
[0058] 

[0059] 상기 화학식 5에서 n은 3 내지 6일 수 있으며, 바람직하게는 4 내지 5일 수 있고, 더욱 바람직하게는 4.5일 수

있다.

[0060] 본 발명에 있어서, 상기 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(Trimethoxysilyl)propyl acrylate, TMSA)은 하기 화학식 6으로 표시되는 화합물일 수 있다.

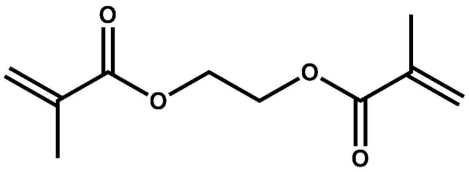
[0061] [화학식 6]



[0062]

[0063] 본 발명에 있어서, 상기 에틸렌 글리콜 디메타아킬레이트(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)는 하기 화학식 7로 표시되는 화합물일 수 있다.

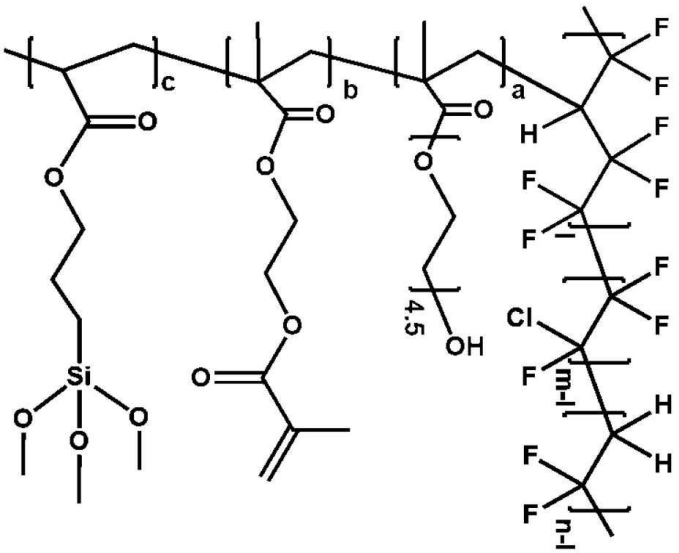
[0064] [화학식 7]



[0065]

[0066] 본 발명에 있어서, 상기 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double-bond contained PVDF, DPVDF)에 결합된 기능기는 하기 화학식 8로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0067] [화학식 8]

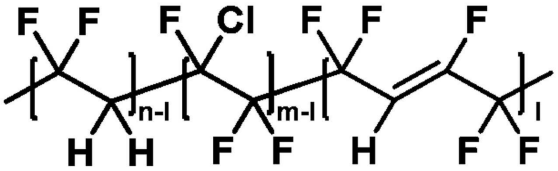


[0068]

[0069] 상기 화학식 8에서 n 및 m은 4300 내지 4400일 수 있으며, 바람직하게는 4330 내지 4370일 수 있고, 더욱 바람직하게는 상기 n 및 m은 4354일 수 있다. 상기 화학식 8에서 l은 1000 내지 1100일 수 있으며, 바람직하게는 1020 내지 1060일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1045일 수 있다. 또한, 상기 화학식 8에서 a는 20 내지 50일 수 있으며, b는 5 내지 15일 수 있고, c는 60 내지 100일 수 있다.

[0070] 본 발명에 있어서, 상기 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double-bond contained PVDF, DPVDF)는 하기 화학식 9로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0071] [화학식 9]

[0072] 

[0073] 상기 화학식 9에서 n 및 m은 4300 내지 4400일 수 있으며, 바람직하게는 4330 내지 4370일 수 있고, 더욱 바람직하게는 상기 n 및 m은 4354일 수 있다. 상기 화학식 9에서 l은 1000 내지 1100일 수 있으며, 바람직하게는 1020 내지 1060일 수 있고, 더욱 바람직하게는 1045일 수 있다.

[0074] 본 발명에 있어서, 상기 무기산화물 입자는 이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles); 산화알루미늄 나노파티클(Al_2O_3 nanoparticles); 이산화티타늄 나노파티클(TiO_2 nanoparticles); 과산화아연 나노파티클(ZnO_2 nanoparticles); 산화철(Ⅲ) 나노파티클(Fe_2O_3 nanoparticles); 활석(Talc); 운모(Clay); 및 클레이(Clay)로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 무기산화물 입자를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles); 산화알루미늄 나노파티클(Al_2O_3 nanoparticles); 및 이산화티타늄 나노파티클(TiO_2 nanoparticles);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 무기산화물 입자를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있고, 더욱 바람직하게는 이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles), 산화알루미늄 나노파티클(Al_2O_3 nanoparticles); 또는 이산화티타늄 나노파티클(TiO_2 nanoparticles);일 수 있다.

[0075] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 분리막은 전기화학소자용 분리막으로 사용될 수 있으며, 바람직하게는 리튬이온전지용 분리막으로 사용될 수 있다.

[0076] 본 발명에 있어서, 상기 고분자 분리막의 코팅층은 두께가 180 내지 260 nm인 것을 특징으로 할 수 있으며, 바람직하게는 210 내지 255 nm인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0077] 또한, 본 발명은 상기에서 기술한 고분자 분리막을 포함하는 전기화학소자를 제공할 수 있으며, 바람직하게는 상기에서 기술한 고분자 분리막을 포함하는 리튬이온전지를 제공할 수 있다.

[0079] **고분자 분리막의 제조방법**

[0080] 본 발명은 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double-bond contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅하는 단계; 상기 딥코팅한 기재에 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate, PEGMA), 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate, TMSA), 및 에틸렌 글리콜 디메타아킬레이트(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 기능기를 도입하는 단계; 및 상기 기능기가 도입된 기재에 무기산화물 입자를 코팅하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 분리막의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0081] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리에틸렌(Polyethylene, PE); 폴리프로필렌(Polypropylene, PP); 셀룰로즈 아세테이트(Cellulose acetate); 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF); 폴리에테르설폰(Polyethersulfone, PES); 및 폴리에틸렌 테레프탈레이트(Polyethylene terephthalate, PET);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 폴리프로필렌(Polypropylene, PP); 및 폴리에틸렌(Polyethylene, PE);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)을 포함할 수 있다.

[0082] 상기 다공성 고분자 기재를 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double-bond contained PVDF, DPVDF)으로 딥코팅하는 단계;는 상기 다공성 고분자 기재를 상기 DPVDF를 포함하는 용액에 침지하여 딥코팅하는 단계일 수 있다. 상기 DPVDF를 포함하는 용액에 사용되는 용매는 DPVDF를 용해시킬 수 있는 용매를 사용하는 것이 바람직하며, 보다 구체적으로는 아세톤 또는 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran)을 사용할 수 있고, 바람직하게는 아세톤을 사용할 수 있다. 상기 DPVDF를 포함하는 용액은 아세톤 용매에 DPVDF를 0.5 내지 2.0 wt%의 농도만큼 혼합한 용액일 수 있으며, 상기 딥코팅하는 단계는 상기 다공성 고분자 기재를 아세톤 용매에 DPVDF를 0.5 내지 2.0 wt%의 농도만큼 혼합한 용액에 30초 내지 2분 동안 침지하여 딥코팅하는 단계일 수 있다.

[0083] 또한, 상기 딥코팅하는 단계는 상기 딥코팅 이후에 진공건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 상기 딥코팅한 기재를 2 내지 4시간 동안 진공건조하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

[0084] 상기 딥코팅한 기재에 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate, PEGMA), 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate, TMSA), 및 에틸렌 글리콜 디메타아킬레이트(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 기능기를 도입하는 단계;는 상기 무기산화물 입자와 결합 가능한 위치를 제공하는 기능기를 상기 딥코팅한 기재에 도입하는 단계일 수 있다. 보다 구체적으로는, 상기 딥코팅한 기재에 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate, PEGMA), 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate, TMSA), 및 에틸렌 글리콜 디메타아킬레이트(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 기능기를 도입하는 단계일 수 있으며, 바람직하게는 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate, PEGMA), 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate, TMSA), 및 에틸렌 글리콜 디메타아킬레이트(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)을 도입하는 단계일 수 있다.

[0085] 상기 기능기를 도입하는 단계는 상기 딥코팅한 기재를 PEGMA, TMSA 및 EGDMA 용액에 60 내지 80℃의 온도에서 3 내지 5시간 동안 반응시키는 단계일 수 있다. 상기 PEGMA, TMSA 및 EGDMA 용액은 탈기 에탄올(Degassed ethanol) 용매에 상기 PEGMA 0.05 내지 0.14 M, 상기 TMSA 0.1 내지 0.3 M, 및 상기 EGDMA 0.02 내지 0.05 M의 농도로 포함된 용액일 수 있으며, 바람직하게는 탈기 에탄올 용매에 상기 PEGMA 0.08 내지 0.10 M, 상기 TMSA 0.20 내지 0.22M, 및 상기 EGDMA 0.02 내지 0.04 M의 농도로 포함된 용액일 수 있다.

[0086] 또한, 상기 PEGMA, TMSA 및 EGDMA 용액은 라디칼 개시제를 더 포함할 수 있으며, 상기 라디칼 개시제는 아조비시소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN), 벤조일 퍼옥시드(Benzoyl Peroxide, BPO), 라우릴 퍼옥시드(Lauryl Peroxide), 아조비스이소카프로니트릴(Azobisisocapronitrile), 아조비스이소발레로니트릴(Azobisisovaleronitrile), 메틸에틸케톤퍼옥시드(MEKP), 과황산칼륨(,Potassium Persulfate), 다이-tert-부틸 퍼옥시드(Di-tert-butyl peroxide) 및 1,1'-다이하이록시디사이클로헥실 퍼옥시드(1,1'-Dihydroxydicyclohexyl peroxide)으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는 아조비시소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN)일 수 있고, 더욱 바람직하게는 상기 PEGMA, TMSA 및 EGDMA 용액에 상기 AIBN을 0.001 내지 0.005 M의 농도로 포함될 수 있다.

[0087] 상기 기능기가 도입된 기재에 무기산화물 입자를 코팅하는 단계;는 상기 기능기를 도입하여 무기산화물 입자와 결합 가능한 위치를 만든 후 무기산화물 입자를 코팅하여 충방전 성능 및 열적 안정성이 향상된 분리막을 제조하는 단계일 수 있다. 상기 무기산화물 입자는 이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles); 산화알루미늄 나노파티클(Al_2O_3 nanoparticles); 이산화티타늄 나노파티클(TiO_2 nanoparticles); 과산화아연 나노파티클(ZnO_2 nanoparticles); 산화철(Ⅲ) 나노파티클(Fe_2O_3 nanoparticles); 활석(Talc); 운모(Clay); 및 클레이(Clay)로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 무기산화물 입자일 수 있으며, 바람직하게는 이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles); 산화알루미늄 나노파티클(Al_2O_3 nanoparticles); 및 이산화티타늄 나노파티클(TiO_2 nanoparticles);으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상의 무기산화물 입자를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있고, 더욱 바람직하게는 이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles); 산화알루미늄 나노파티클(Al_2O_3 nanoparticles); 또는 이산화티타늄 나노파티클(TiO_2 nanoparticles);일 수 있다.

[0088] 상기 코팅은 상기 기능기가 도입된 기재를 유리판 위에 올리고, 상기 유리판에 무기산화물 입자를 0.5 내지 2 wt% 농도만큼 포함하는 용액을 부어서 캐스팅하여 코팅을 진행할 수 있다. 상기 코팅 단계 이후에 오븐에서 40 내지 60℃의 온도로 10 내지 14시간 동안 건조하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0089] 또한, 본 발명은 상기에서 기술한 고분자 분리막의 제조방법에 따라 제조된 고분자 분리막을 제공할 수 있다.

[0091] 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 기술하나, 하기 실시예에 의해 본 발명이 한정되지 아니함은 자명하다.

[0093] **실시예 1. 충방전 성능 및 열적 안정성이 향상된 고분자 분리막의 제조**

[0094] 실시예 1에서는 다공성 고분자 기재를 DPVDF 딥코팅하고, 기능기를 도입한 후 무기산화물 입자를 코팅하였다. 상기 실시예 1의 실험 과정을 도 1 및 도 2에 모식도로 나타내었다.

[0096] **1-1. DPVDF 딥코팅**

[0097] 다공성 고분자 기재로 폴리프로필렌(Polypropylene, PP)을 준비하였으며, 상기 PP 막을 딥코팅하기 위해 딥코팅 용액을 준비하였다. 상기 딥코팅 용액은 아세톤 용매에 이중 결합을 포함하는 PVDF(Double-bond contained PVDF, DPVDF)을 1 wt%만큼 혼합하여 준비하였다. 상기 PP 막을 상기 딥코팅 용액에 상온에서 1분 동안 침지하고 90° 의 각도로 천천히 들어주어 균일한 두께로 코팅하였다. 이후, 상기 코팅한 막을 3시간 동안 오븐에서 진공 건조하여 딥코팅을 진행하였다. 상기 PP 막을 DPVDF로 딥코팅한 막을 DPS(DPVDF coated separator)로 명명하였으며, 상기 실시예 1-1의 실험 조건을 하기 표 1에 기재하였다.

표 1

[0099]

폴리머	용매	폴리머 농도 (wt%)	침지시간(분)	진공건조시간 (시간)
DPVDF	아세톤	1	1	3

[0101] **1-2. 기능기 도입**

[0102] 상기 실시예 1-1에서 딥코팅한 분리막에 무기산화물 입자와 결합 가능한 기능기를 도입하였다. 상기 실시예 1-2에서 도입한 기능기는 총 3종류로, 폴리에틸렌글리콜 메타크릴레이트(Polyethyleneglycol methacrylate, PEGMA), 3-(트리메톡시실릴)프로필 아크릴레이트(3-(trimethoxysilyl)propyl acrylate, TMSA), 및 에틸렌 글리콜 디메타아킬레이트(Ethylene glycol dimethacrylate, EGDMA)을 도입하였다.

[0103] 먼저 상기 PEGMA, TMSA 및 EGDMA 용액을 준비하였다. 상기 용액은 탈기 에탄올(Degassed ethanol) 50 ml에 PEGMA(M_n 360) 0.09 M, TMSA 0.21 M, 및 EGDMA 0.03 M을 혼합하고, 라디칼 개시제인 아조비시소부티로니트릴(Azobisisobutyronitrile, AIBN)을 0.003 M만큼 혼합하여 준비하였다. 상기 실시예 1-1에서 딥코팅한 분리막을 상기 준비한 용액에 4시간 동안 반응시켜 PEGMA, TMSA 및 EGDMA 기능기를 도입하였다. 상기 PEGMA, TMSA 및 EGDMA 기능기를 도입한 막을 DPSG(grafted DPS)로 명명하였으며, 상기 실시예 1-2의 실험 조건을 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

[0105]

분리막	온도 (°C)	용매	모노머	모노머 몰농도	라디칼 개시제	라디칼 개시제 농도	모노머:AIBN 비율	반응 시간
DPS	70	탈기에탄올 50 ml	PEGMA (M_n 360)	0.09 M	AIBN	0.003 M	30	4H
			TMSA	0.21 M			70	
			EGDMA	0.003 M, 0.015 M, 0.03 M			1, 5, 10, 15	

[0107] **1-3. 이산화규소 나노파티클 입자 코팅**

[0108] 상기 실시예 1-2에서 PEGMA, TMSA 및 EGDMA 기능기를 도입하여 무기산화물 입자와 결합이 가능한 분리막을 무기

산화물 입자로 코팅하였다. 상기 실시예 1-3에서 사용한 무기산화물 입자는 이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles)을 사용하여 코팅하였다.

[0109] 먼저, 캐스팅을 위한 용액을 준비하였으며, 상기 용액은 에탄올과 아세트산을 94:5의 비율로 혼합한 용매에 이산화규소를 1 wt%만큼 혼합하여 준비하였다. 상기 기능기가 도입된 막을 유리판 위에 올리고 상기 준비한 용액을 유리판에 부은 뒤, 50 μm 두께로 캐스팅을 진행하였다. 이후, 오븐에서 50℃의 온도로 12시간 건조하고 초음파 세척하였다. 상기 세척한 막을 상기에서 기재한 캐스팅 방법대로 1회 반복하여 최종적으로 이산화규소 나노파티클을 코팅한 막(DPSG-SNP)을 제조하였다. 상기 실시예 1-3의 실험조건을 하기 표 3에 기재하였다.

표 3

[0111]

분리막	무기산화물 입자	용매 (wt%)	SiO_2 농도 (wt%)	온도 (°C)	반응시간(시간)
DPSG	SiO_2	EtOH : Acetic Acid (94:5)	1	60	12

[0113] **실험예 1. DPVDF 딥코팅한 분리막의 특성 분석**

[0115] **1-1. 표면 특성 분석**

[0116] 상기 실시예 1-1에서 DPVDF로 딥코팅한 분리막(DPS)과 DPVDF로 딥코팅하지 않은 폴리프로필렌 분리막(PPS)의 표면 특성을 FT-IR을 통해 분석하였다. 상기 FT-IR은 Thermofisher 사의 iS10 모델을 이용하였고, FT-IR 측정 방법은 ATR mode를 기반으로 건조된 필름을 이용하여 측정하였다. 그 결과, 상기 DPS에서 DPVDF가 도입된 것을 확인하였으며, 보다 구체적으로 DPVDF에 포함된 탄소 원자 간의 이중 결합 피크(~1720 cm^{-1})가 증가함을 확인하였다(도 4A).

[0118] **1-2. 전해질 접촉각 분석**

[0119] 상기 실시예 1-1에서 DPVDF로 딥코팅한 분리막(DPS)과 DPVDF로 딥코팅하지 않은 폴리프로필렌 분리막(PPS)의 전해질 접촉각을 분석하였다. 상기 수접촉각은 SEO 사의 Phoenix 300 모델을 이용하여 측정하였으며, 탈이온수를 이용하여 ASTM D5946 방법을 기준으로 5 μl의 전해질 용액을 이용하여 막과 물방울의 계면 각도를 기반으로 측정하였다. 상기 전해질 용액은 에틸렌 카보네이트와 디에틸카보네이트를 1:1의 부피비로 혼합한 용액에 육불화인산리튬(LiPF6)을 1M 농도로 첨가한 용액을 의미한다. 상기 실험예 1-2의 결과, 상기 PPS의 전해질 접촉각은 58.56° 였고, 상기 DPS의 전해질 접촉각은 48.93° 였고, 상기 DPSG의 전해질 접촉각은 29.22° 였고, 상기 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC의 전해질 접촉각은 각각 6.53, 6.63° 였다(도 4B). 따라서 DPSG-SNPI, DPSG-SNPC, DPSG, DPS, PPS 순으로 전해질 접촉각이 낮았다.

[0121] **1-3. 열적 특성 분석**

[0122] 상기 실시예 1-1에서 DPVDF로 딥코팅한 분리막(DPS)과 DPVDF로 딥코팅하지 않은 폴리프로필렌 분리막(PPS)의 열적 특성을 분석하였다. 상기 열적 특성은 TGA(TA Instrument 사)의 TGA 55 장비를 사용하여 측정하였으며, 보다 구체적으로 온도를 증가시킴에 따라 DPS와 PPS가 열분해할 때의 온도를 측정하였다. 상기 실험예 1-3의 결과, 상기 PPS 열적 특성은 Td 5% 기준 310.79℃였으며, 상기 DPS의 열적 특성은 Td 5% 기준 413.11℃로 확인되었다(도 4C). 따라서, 상기 DPS의 분해 온도가 PPS에 비해 크게 증가하였으므로, DPVDF 딥코팅으로 인해 분리막의 열적 안정성이 증가하였음을 확인하였다. 상기 Td 5%는 전체 무게 중 5 wt%가 분해되는 온도를 의미한다.

[0124] **1-4. 기공 형태 및 크기 분석**

[0125] 상기 실시예 1-1에서 DPVDF로 딥코팅한 분리막(DPS)과 DPVDF로 딥코팅하지 않은 폴리프로필렌 분리막(PPS)의 기공 형태 및 크기를 분석하였다. 먼저 기공 형태를 SEM 현미경으로 관찰하였으며, 상기 SEM 현미경은 TESCAN 사의 MIRA3 모델을 이용하여 50,000X 배율로 기공 구조를 관찰하였다. 이후, Porometer Porolux 1000 장비를 이용하여 기공 크기를 분석하였으며, 보다 구체적으로는 0에서 300 psi까지 압력을 올려가면서 투과되는 유량을 이용하여 기공 크기를 분석하는 Gas liquid porometry 방법으로 기공 크기를 분석하였다.

[0126] 상기 실험예 1-4의 결과, 상기 DPS의 평균 기공 크기는 45.59 nm였고, 상기 PPS의 평균 기공 크기는 38.67 nm였다. 보다 구체적으로, 60 psi 기준 상기 DPS는 0.8233 $Lmin^{-1}cm^{2}$였으며, 상기 PPS는 0.7964 $Lmin^{-1}cm^{2}$로 확인되었다(도 4D).

[0128] **실험예 2. EGDMA 농도에 따른 분리막의 특성 분석**

[0130] **2-1. FT-IR 피크 분석**

[0131] 분리막 제조에 사용되는 EGDMA 농도에 따른 FT-IR 피크를 분석하기 위해 실험예 2-1를 실시하였다. 상기 실험예 2-1에서 사용한 분리막은 상기 실시예 1-2와 동일하게 제조하였다. 단, 상기 실시예 1-2에서는 EGDMA를 0.03 M만큼 사용하였으나, 상기 실험예 2-1에서는 EGDMA를 농도별로 0.003, 0.015, 0.03 또는 0.045 M만큼 에탄올 용매에 용해하여 사용하였다. 상기 EGDMA를 0.003, 0.015, 0.03 또는 0.045 M만큼 사용하여 제조한 분리막을 각각 DPSG-1, DPSG-5, DPSG-10 또는 DPSG-15라고 명명하였다. 또한, 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 DPS를 제조하였다.

[0132] 상기 PPS, DPS, DPSG-1, DPSG-5, DPSG-10 및 DPSG-15의 FT-IR 분석은 상기 실험예 1-1과 동일하게 실시하였으며, 분석 결과는 도 5A에 그래프로 나타내었다. 본 실험예 2-1의 결과, EGDMA의 농도가 증가함에 따라 O-H stretching, C=O strestching 및 Si-O 피크는 증가하였으며, C-H stretching 및 C-H bending 피크는 감소하였다(도 5A).

[0134] **2-2. 기공 형태 분석**

[0135] 분리막 제조에 사용되는 EGDMA 농도에 따른 기공 형태를 분석하기 위해 실험예 2-2를 실시하였다. 상기 실험예 2-1과 동일하게 PPS, DPS, DPSG-1, DPSG-5, DPSG-10 및 DPSG-15 분리막을 준비하였다. 상기 분리막들의 기공 형태는 SEM 현미경으로 분석하였으며, 상기 SEM 현미경 관찰은 상기 실험예 1-4와 동일하게 실시되었다.

[0136] 본 실험예 2-2의 결과, DPSG-10까지는 기공이 막히지 않았으나, DPSG-15에서는 기공이 막히는 현상이 관찰되었다(도 5B). 따라서 DPSG-15는 기공이 막혀서 분리막으로 부적절하다 할 것이다.

[0138] **2-3. 전기화학적 특성 분석**

[0139] 분리막 제조에 사용되는 EGDMA 농도에 따른 전기화학적 특성을 분석하기 위해 실험예 2-3을 실시하였다. 상기 실험예 2-3에서는 전해질 친화성, 분리막 자체 저항 및 분리막 전극 계면에서 일어나는 저항을 각각 분석하였다. 먼저, 상기 실험예 2-1과 동일하게 PPS, DPS, DPSG-1, DPSG-5, DPSG-10 및 DPSG-15 분리막을 준비하였다.

[0140] 먼저, 상기에서 준비한 PPS, DPS, DPSG-1, DPSG-5, DPSG-10 및 DPSG-15 분리막의 전해질 친화성은 전해질 접촉각을 분석함으로써 확인하였으며, 상기 전해질 접촉각은 상기 실험예 1-2와 동일하게 분석하였다. 다음으로, 상기 준비한 PPS, DPS, DPSG-1, DPSG-5, DPSG-10 및 DPSG-15 분리막의 분리막 자체 저항은 분리막과 전해질로만 구성된 코인셀을 제조하여 Biologic 사의 SP-240 장비를 이용하여 분리막의 자체 저항을 측정하였다. 마지막으로, 상기 준비한 PPS, DPS, DPSG-1, DPSG-5, DPSG-10 및 DPSG-15 분리막의 전극 계면에서 일어나는 저항은 분리막과 전해질, 리튬메탈 음극, 리튬인산철 양극으로 구성된 코인셀을 이용하여 상기 SP-240 장비를 이용하여 분석을 진행하였다.

[0141] 본 실험예 2-3의 결과, EGDMA 농도가 증가함에 따라 전해질 접촉각이 감소하고 전해질 친화성은 증가하였으며(도 6A), 분리막 자체 저항은 소폭 감소하였다(도 6B). 한편, 분리막 및 전극 계면에서 일어나는 저항의 경우, DPSG-1, DPSG-5, DPSG-10에서는 EGDMA 농도가 증가함에 따라 저항이 감소하였으나, DPSG-15에서는 기공이 막히면서 오히려 저항이 증가하였다(도 6C). 따라서 상기 결과를 바탕으로 DPSG-10(EGDMA 0.03M)이 가장 바람직한 조건임을 확인하였다.

[0143] **실험예 3. 무기산화물 입자 코팅 방법에 따른 분리막 특성 분석**

[0145] **3-1. 분리막 두께 및 코팅 균일도 분석**

[0146] 무기산화물 입자를 코팅하는 방법에 따른 분리막의 두께 및 코팅 균일도를 분석하기 위해 실험예 3-1을 실시하였다. 상기 실험예 3-1에서 사용한 코팅 방법은 침지 방법과 캐스팅 방법을 사용하였으며, 무기산화물 입자는 이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles, SNP)을 사용하였다. 상기 캐스팅 방법을 사용하여 제조한 분리막은 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다. 상기 침지 방법을 이용하여 제조한 분리막은 SiO_2 1 wt%의 농도로 포함하는 에탄올 용액에 상기 실시예 1과 동일하게 기능기가 도입된 분리막을 침지하여 50℃에서 12시간 동안 반응시켜 제조하였다. 상기 침지 방법으로 이산화규소 나노파티클(SiO_2 nanoparticles, SNP)을 코팅한 분리막을 DPSG-SNPI라고 명명하였으며, 상기 캐스팅 방법으로 SNP을 코팅한 분리막을 DPSG-SNPC라고 명명하였다.

[0147] 상기 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC의 기공 형태, 분리막의 두께 및 코팅 균일도를 관찰하기 위해 SEM 현미경을 사용하였으며, 상기 SEM 현미경은 상기 실험예 1-4와 동일하게 관찰하였다. 그 결과, 상기 DPSG-SNPI의 평균 두께는 219.649 nm였으며, 두께에 대한 표준 편차는 38.241 nm였다. 반면, 상기 DPSG-SNPC의 평균 두께는 234.649 nm였으며, 두께에 대한 표준 편차는 17.098 nm였다(도 7). 따라서 침지 방법으로 제조된 분리막은 캐스팅 방법으로 제조된 분리막에 비해 불균일하게 SNP가 코팅된 것을 확인하였다.

[0149] **3-2. 전해질 친화성 분석**

[0150] 상기 실시예 1-1과 동일하게 DPS를 제조하였고, 상기 실시예 1-2와 동일하게 DPSG를 제조하였으며, 상기 실험예 3-1과 동일하게 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC를 제조하였다. 상기 제조한 PPS, DPS, DPSG, DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC 분리막의 전해질 친화성은 전해질 접촉각을 분석함으로써 확인하였으며, 상기 전해질 접촉각은 상기 실험예 1-2와 동일하게 분석하였다. 다음으로, 상기 PPS, DPS, DPSG, DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC 분리막의 전해질 친화성을 습윤 시험(wetting test)을 통해 분석하였다. 상기 습윤 시험은 상기 분리막들에 각각 전해질을 50 μl만큼 뿌리고 30초, 1분, 3분, 5분이 경과할 때마다 전해질이 막에 흡수된 정도를 확인하는 것으로 진행되었다. 마지막으로, 상기 분리막들의 분리막과 전극 간의 계면저항을 측정하였으며, 상기 계면저항은 상기 실험예 2-3과 동일하게 측정되었다.

[0151] 본 실험예 3-2의 결과, 상기 DPS 및 DPSG에 비해 SNP가 코팅된 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC에서 전해질 접촉각이 크게 감소하였으며 전해질 친화성이 크게 증가하였다(도 8A). 또한, 습윤 시험(wetting test)에서도 타 분리막에 비해 상기 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC는 30초 만에 완전히 젖는 결과가 도출되었다. 하지만 DPS의 경우 5분이 될 때까지 분리막이 완전히 젖지 않았으며, DPSG의 경우 3분이 되어서야 분리막이 완전히 젖었다(도 8B). 상기 도 8A 및 도 8B를 통해 상기 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC에서 전해질 친화성이 매우 증가함을 확인하였다. 또한, 계면 저항은 SNP를 코팅하지 않은 DPSG에 비해 상기 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC에서 더욱 감소하였다(도 8C).

[0153] **실험예 4. 무기산화물 입자 코팅에 따른 분리막의 열적 안정성 향상**

[0154] 무기산화물 입자 코팅에 따른 분리막의 열적 안정성 향상 효과를 알아보기 위해 실험예 4를 실시하였다. 상기 실시예 1-1과 동일하게 DPS를 제조하였고, 상기 실시예 1-2와 동일하게 DPSG를 제조하였으며, 상기 실험예 3-1과 동일하게 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC를 제조하였다.

[0155] 상기 PPS, DPS, DPSG, DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC 분리막을 100, 120, 140, 160 또는 180℃ 온도의 오븐에 30분간 넣은 뒤, 상기 분리막들이 얼마나 수축하는지를 확인함으로써 열적 안정성을 측정하였다. 또한, 상기 분리막들

의 열분해 시의 온도를 상기 실험예 1-3과 동일한 방법으로 측정하였다.

[0156] 본 실험예 4의 결과, 상기 SNP가 코팅됨에 따라서 분리막의 열적 안정성이 매우 크게 증가한 것을 확인하였다. 상기 PPS, DPS, DPSG, DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC 모두 100℃까지는 분리막의 변형되지 않았으나, 120 내지 140℃에서는 상기 PPS, DPS 및 DPSG는 모양이 일부 변형되었다. 또한, 160℃ 이상에서는 상기 PPS, DPS 및 DPSG는 분리막의 모양이 매우 크게 변형되었으나, 상기 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC는 100 내지 180℃의 고온에서 모양이 크게 변형되지 않아 열적 안정성이 매우 향상됨을 확인하였다(도 9A). 상기 분리막들의 열분해 시의 온도는 PPS를 제외하면 거의 비슷하게 확인되었다(도 9B). 특히 도 9C를 참조하면, SNP가 코팅된 분리막은 140℃에서 오랜 시간동안 전압을 유지한 것으로 보아서 열적 안정성이 매우 향상되었다고 볼 수 있다.

[0158] **실험예 5. 무기산화물 입자 코팅에 따른 분리막의 리튬이온 배터리 충방전 성능 분석**

[0159] 무기산화물 입자 코팅에 따른 분리막의 리튬이온 배터리 충방전 성능을 분석하기 위해 실험예 5를 실시하였다. 상기 실시예 1-1과 동일하게 DPS를 제조하였고, 상기 실시예 1-2와 동일하게 DPSG를 제조하였으며, 상기 실험예 3-1과 동일하게 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC를 제조하였다.

[0160] 먼저, 상기 PPS, DPS, DPSG, DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC 분리막을 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry, LSV)으로 배터리 충방전 성능을 분석하였다. 보다 구체적으로 분리막과 리튬메탈 음극, 전해질로만 구성된 코인셀을 제조하여 2.5 V부터 5.5V까지 5mV/s 으로 전압을 증가시켰을 때 나오는 전류의 양을 확인하였다. 상기 전류의 양이 증가하면 전기화학적으로 반응이 일어난다는 의미이다. 상기 결과를 도 10A에 그래프로 나타내었다.

[0161] 리튬메탈 음극, 전해질, 분리막, 리튬 인산철 양극으로 구성된 리튬이온전지를 제조하여 율속(충방전속도)에 따라서 배터리의 성능을 확인하였으며, 이의 결과를 도 10B에 그래프로 나타내었다. 또한, 리튬메탈, 음극, 전해질, 리튬 인산철 양극으로 구성된 리튬이온전지를 제조하여 1.0 C 속도로 100 사이클 테스트를 진행하였으며, 이의 결과를 도 10C에 그래프로 나타내었다.

[0162] 본 실험예 5의 결과, 선형주사전위법(Linear sweep voltammetry, LSV)으로 상기 PPS, DPS, DPSG, DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC의 전기화학적 안정성을 확인하였을 때, SNP로 코팅된 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC 분리막이 전기화학적으로 안정적인 것을 확인하였다. 보다 구체적으로 상기 분리막들이 컷오프 전압(cut-off voltage) 구간인 2.5~4.2V에서 반응이 없는 것으로 보아 충방전 구간 내에서 전기화학적으로 안정적이라고 볼 수 있다(도 10A).

[0163] 도 10B를 참조하면, 상기 PPS에 비해 DPS의 배터리 충방전 성능이 우수하였고, 상기 DPS에 비해 DPSG의 충방전 성능이 우수하였다. 특히, 상기 DPSG-SNPC의 배터리 충방전 성능이 가장 우수하였으나, 상기 DPSG-SNPI는 상기 DPSG와 비슷한 충방전 성능을 보였다(도 10B). 따라서 SNP를 코팅하는 방법에 있어서, 침지 방법보다 캐스팅 방법이 더욱 효과가 우수함을 확인하였다.

[0164] 도 10C를 참조하면, 0에서 100 사이클까지 충방전 성능을 테스트한 장기 테스트에서도 상기 DPSG-SNPC의 충방전 성능이 가장 우수하였다.

[0166] **실험예 6. 무기산화물 입자 코팅에 따른 리튬 덴드라이트 저항성 효과**

[0167] 무기산화물 입자 코팅에 따른 분리막의 리튬 덴드라이트 저항성을 분석하기 위해 실험예 6을 실시하였다. 상기 실시예 1-1과 동일하게 DPS를 제조하였고, 상기 실시예 1-2와 동일하게 DPSG를 제조하였으며, 상기 실험예 3-1과 동일하게 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC를 제조하였다.

[0168] 먼저, 상기 PPS, DPS, DPSG, DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC 분리막을 Shimazu 사의 만능재료시험기 AGX 모델을 사용하여 분리막의 응력-변형률 곡선을 기반으로 물성을 측정하였다. 이의 결과를 도 11A 및 도 11B에 그래프로 나타내었다. 또한, 상기 분리막들의 리튬 덴드라이트에 대한 저항성을 측정하였으며, 상기 저항성을 측정한 방법은 양극과 음극을 똑같은 리튬 메탈을 이용하여 대칭 셀을 제조한 다음 1.0mA/cm2 의 전류를 30분간 반복적으로 양극과 음극에 흘려주어 측정하였다.

[0169] 도 11C를 참조하면, 상기 PPS는 리튬 메탈 테스트에서 약 230시간에서 쇼트가 생겨 셀의 구동이 멈추었으나, 상기 SNP가 코팅된 DPSG-SNPI 및 DPSG-SNPC는 안정적으로 250시간 넘게 구동이 가능했다.

[0171] **실시예 2. 산화알루미늄 나노파티클 입자로 코팅한 고분자 분리막의 제조**

[0172] 산화알루미늄 나노파티클(Al_2O_3 nanoparticles) 입자로 코팅한 고분자 분리막을 제조하기 위해 실시예 2를 실시하였다. 상기 실시예 2에서는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 폴리프로필렌(Polypropylene, PP) 막을 DPVDF로 딥코팅하였으며, 상기 DPVDF 딥코팅한 막을 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 기능기를 도입하여 산화알루미늄 나노파티클 입자와 결합이 가능하도록 하였다.

[0173] 상기 기능기를 도입한 분리막에 산화알루미늄 나노파티클 입자를 코팅하기 위해, 캐스팅을 위한 용액을 준비하였으며, 상기 용액은 에탄올과 아세트산을 94:5의 비율로 혼합한 용매에 산화알루미늄을 1 wt%만큼 혼합하여 준비하였다. 상기 기능기가 도입된 막을 유리판 위에 올리고 상기 준비한 용액을 유리판에 부은 뒤, 50 ㎛ 두께로 캐스팅을 진행하였다. 이후, 오븐에서 50℃의 온도로 12시간 건조하고 초음파 세척하였다. 상기 세척한 막을 상기에서 기재한 캐스팅 방법대로 1회 반복하여 최종적으로 산화알루미늄 나노파티클을 코팅한 막을 제조하였다. 상기 실시예 2에서 제조한 분리막을 SEM 현미경을 관찰하였으며, 상기 관찰한 결과를 도 12에 나타내었다.

[0175] **실시예 3. 이산화티타늄 나노파티클 입자로 코팅한 고분자 분리막의 제조**

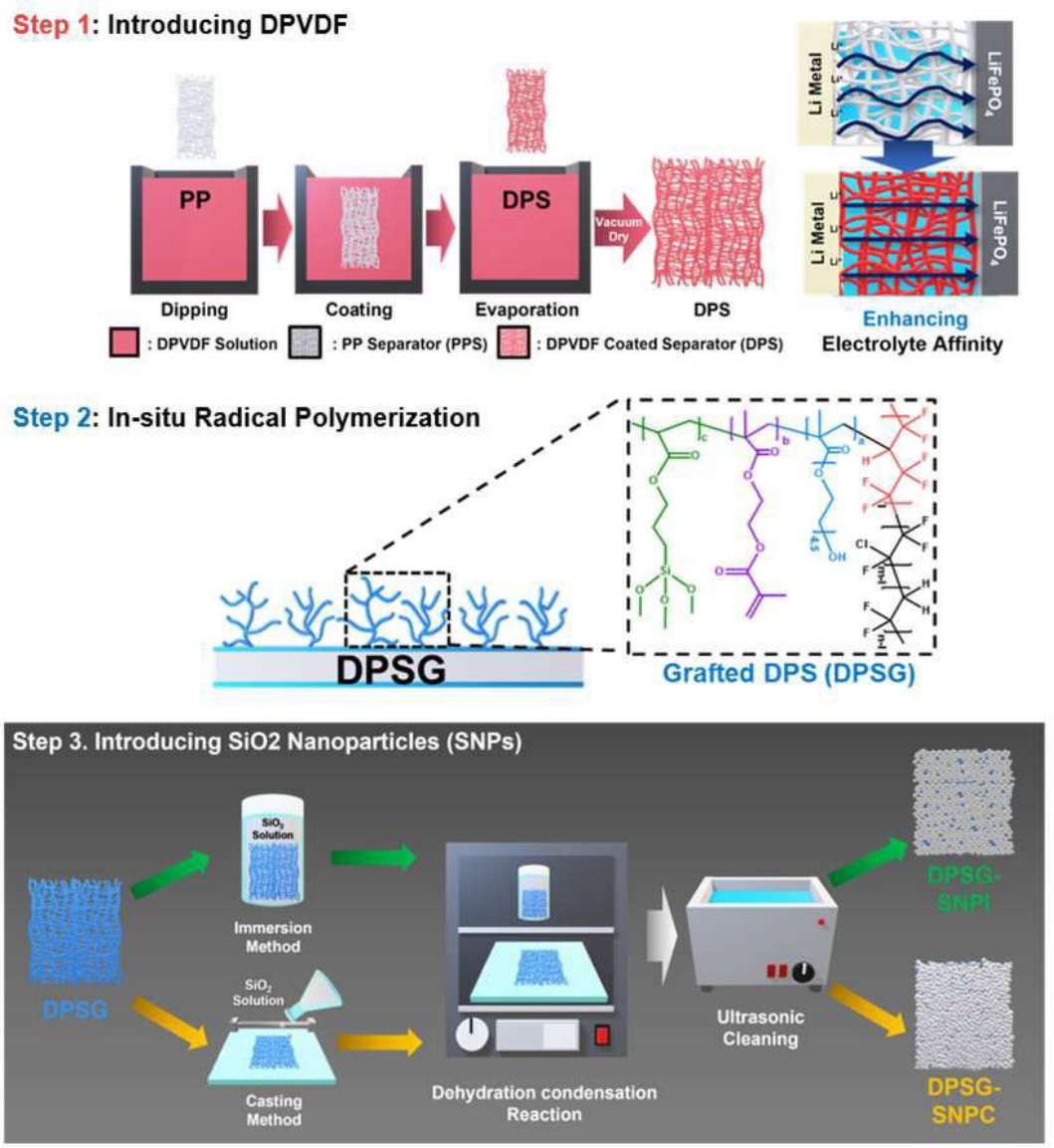
[0176] 이산화티타늄 나노파티클(TiO_2 nanoparticles) 입자로 코팅한 고분자 분리막을 제조하기 위해 실시예 3을 실시하였다. 상기 실시예 3에서는 상기 실시예 1-1과 동일한 방법으로 폴리프로필렌(Polypropylene, PP) 막을 DPVDF로 딥코팅하였으며, 상기 DPVDF 딥코팅한 막을 상기 실시예 1-2와 동일한 방법으로 기능기를 도입하여 산화알루미늄 나노파티클 입자와 결합이 가능하도록 하였다.

[0177] 상기 기능기를 도입한 분리막에 이산화티타늄 나노파티클 입자를 코팅하기 위해, 캐스팅을 위한 용액을 준비하였으며, 상기 용액은 에탄올과 아세트산을 94:5의 비율로 혼합한 용매에 이산화티타늄을 1 wt%만큼 혼합하여 준비하였다. 상기 기능기가 도입된 막을 유리판 위에 올리고 상기 준비한 용액을 유리판에 부은 뒤, 50 ㎛ 두께로 캐스팅을 진행하였다. 이후, 오븐에서 50℃의 온도로 12시간 건조하고 초음파 세척하였다. 상기 세척한 막을 상기에서 기재한 캐스팅 방법대로 1회 반복하여 최종적으로 이산화티타늄 나노파티클을 코팅한 막을 제조하였다. 상기 실시예 3에서 제조한 분리막을 SEM 현미경을 관찰하였으며, 상기 관찰한 결과를 도 13에 나타내었다.

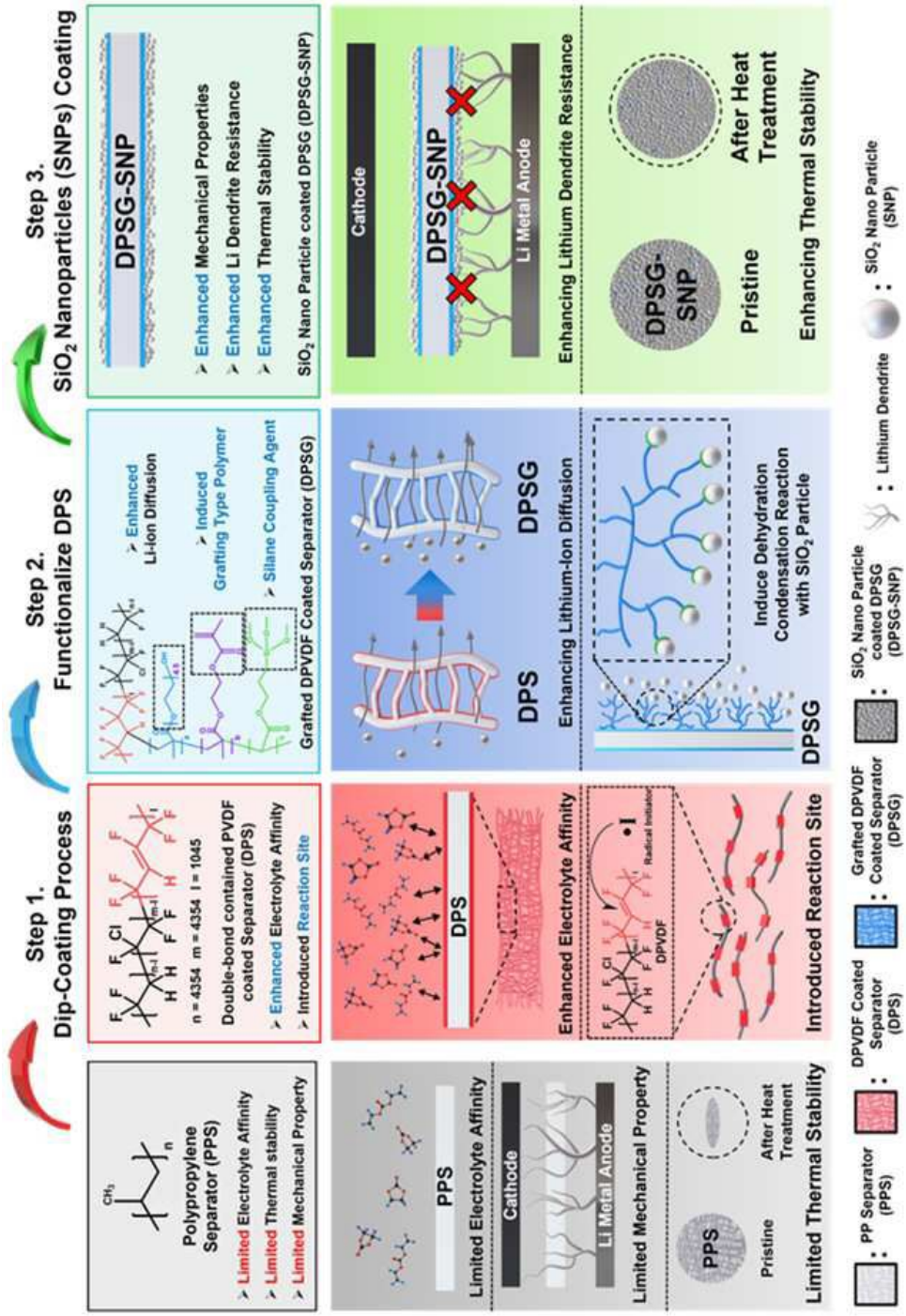
[0179] 이상 설명으로부터, 본 발명에 속하는 기술 분야의 당업자는 본 발명의 그 기술적 사상이나 필수적 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 이와 관련하여, 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로서 이해해야만 한다.

도면

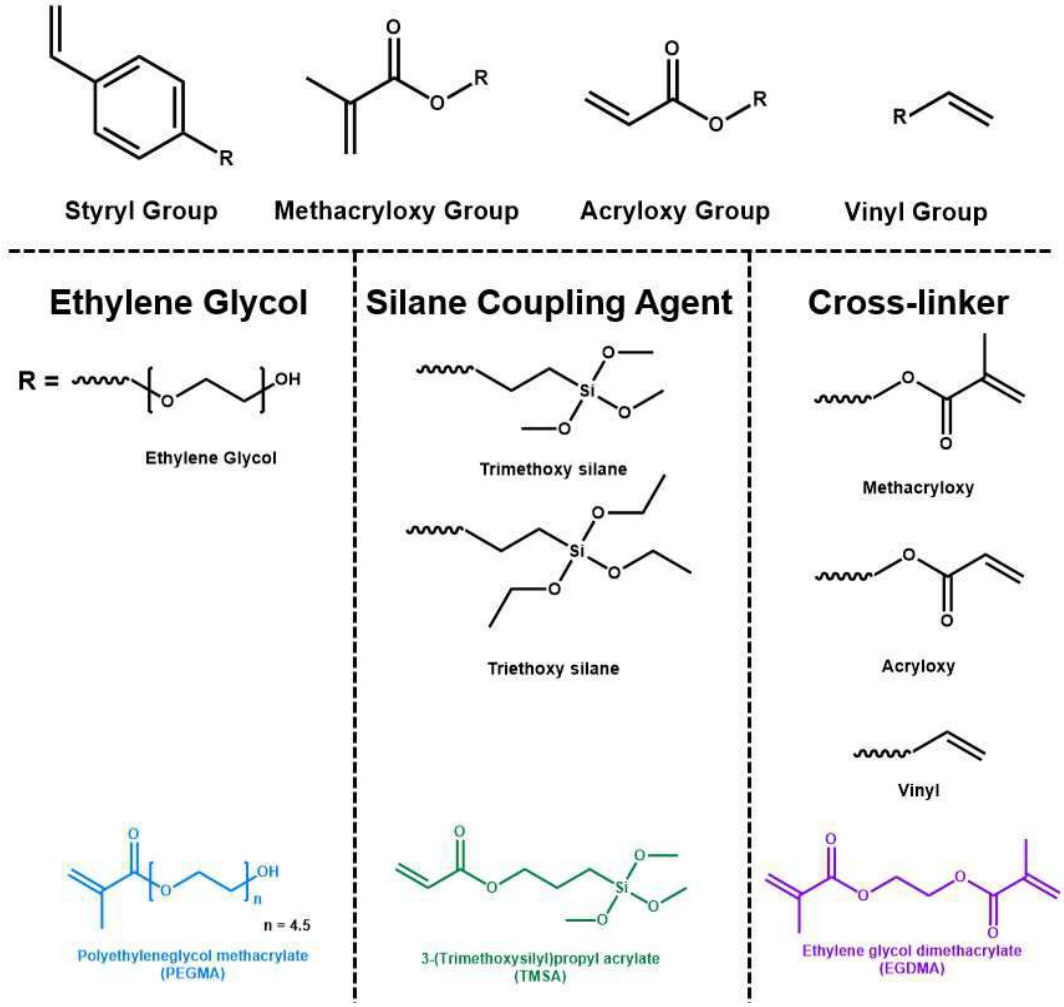
도면1


Step 1: Introducing DPVDF
PP
DPS
Vacuum Dry
Dipping
Coating
Evaporation
DPS
: DPVDF Solution
: PP Separator (PPS)
: DPVDF Coated Separator (DPS)
Li Metal
LiFePO4
Enhancing
Electrolyte Affinity
Step 2: In-situ Radical Polymerization
DPSG
Grafted DPS (DPSG)
Step 3. Introducing SiO2 Nanoparticles (SNPs)
SiO2 Solution
Immersion Method
DPSG
SiO2 Solution
Casting Method
Dehydration condensation Reaction
Ultrasonic Cleaning
DPSG-SNPI
DPSG-SNPC

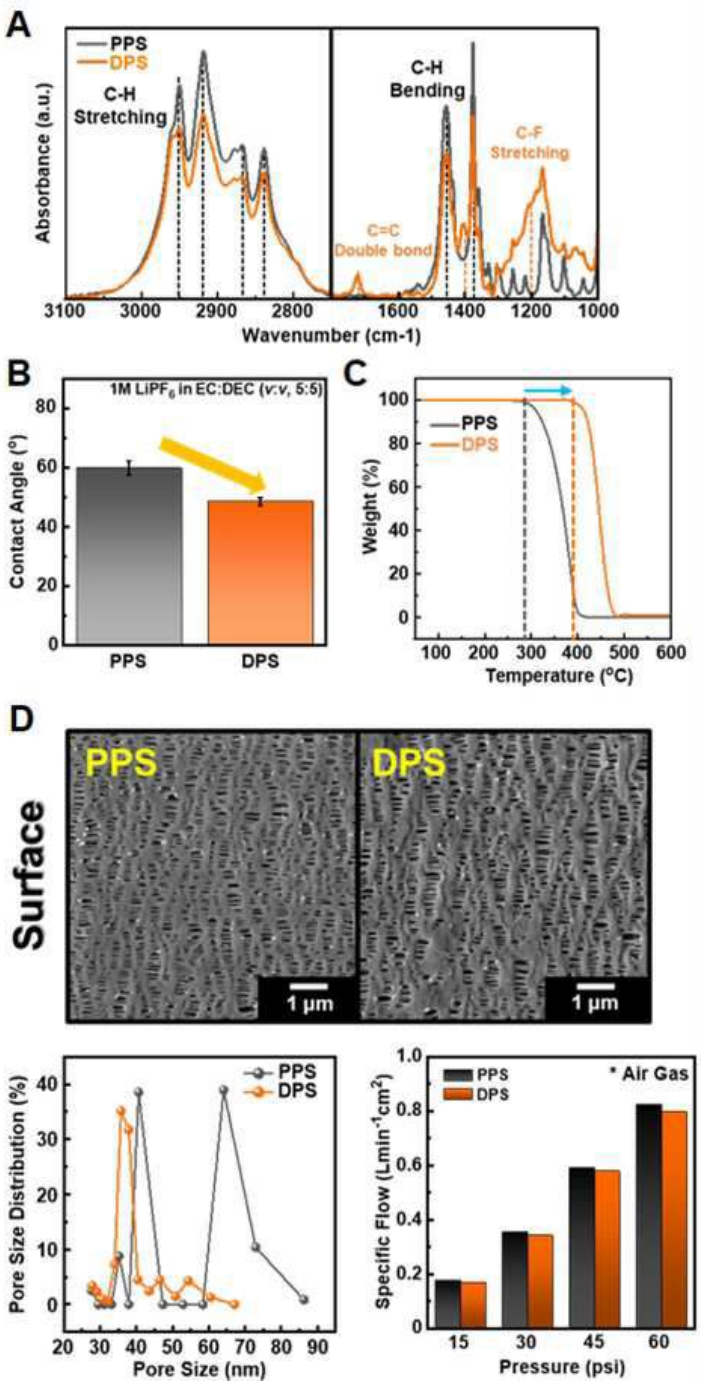
도면2


Step 1.
Dip-Coating Process
Step 2.
Functionalize DPS
Step 3.
SiO2 Nanoparticles (SNPs) Coating
Polypropylene Separator (PPS)
Limited Electrolyte Affinity
Limited Thermal stability
Limited Mechanical Property
n = 4354 m = 4354 l = 1045
Double-bond contained PVDF coated Separator (DPS)
Enhanced Electrolyte Affinity
Introduced Reaction Site
Enhanced Li-ion Diffusion
Induced Grafting Type Polymer
Silane Coupling Agent
Grafted DPVDF Coated Separator (DPSG)
DPSG-SNP
Enhanced Mechanical Properties
Enhanced Li Dendrite Resistance
Enhanced Thermal Stability
SiO2 Nano Particle coated DPSG (DPSG-SNP)
PPS
Limited Electrolyte Affinity
Cathode
Li Metal Anode
Limited Mechanical Property
Pristine
After Heat Treatment
Limited Thermal Stability
DPS
Enhanced Electrolyte Affinity
Introduced Reaction Site
DPS
DPSG
Enhancing Lithium-Ion Diffusion
DPSG
Induce Dehydration Condensation Reaction with SiO2 Particle
Cathode
DPSG-SNP
Li Metal Anode
Enhancing Lithium Dendrite Resistance
DPSG-SNP
Pristine
After Heat Treatment
Enhancing Thermal Stability
: PP Separator (PPS)
: DPVDF Coated Separator (DPS)
: Grafted DPVDF Coated Separator (DPSG)
: SiO2 Nano Particle coated DPSG (DPSG-SNP)
: Lithium Dendrite
: SiO2 Nano Particle (SNP)

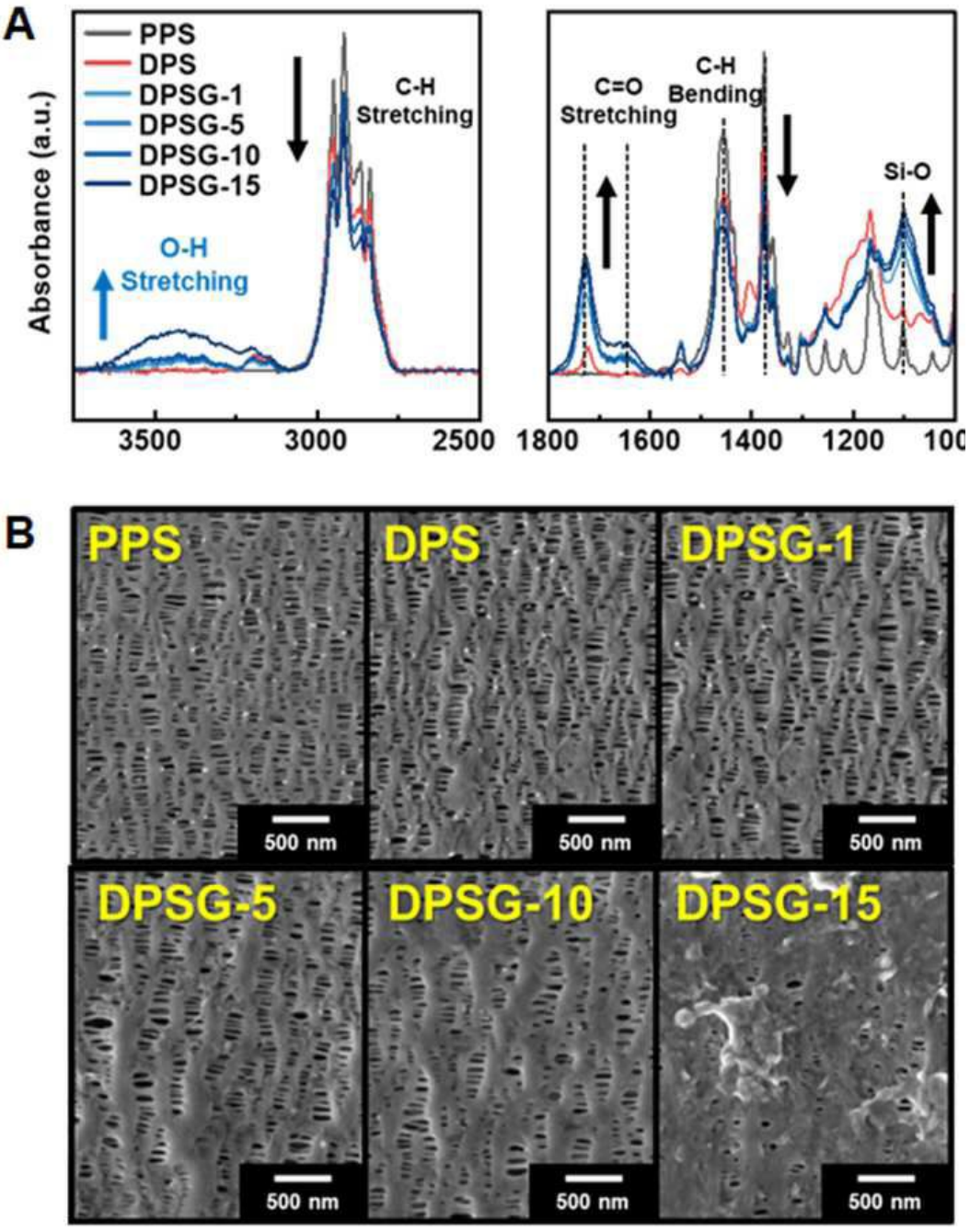
도면3


Styryl Group
Methacryloxy Group
Acryloxy Group
Vinyl Group
Ethylene Glycol
Silane Coupling Agent
Cross-linker
R =
OH
Ethylene Glycol
Trimethoxy silane
Triethoxy silane
Methacryloxy
Acryloxy
Vinyl
n = 4.5
Polyethyleneglycol methacrylate
(PEGMA)
3-(Trimethoxysilyl)propyl acrylate
(TMSA)
Ethylene glycol dimethacrylate
(EGDMA)

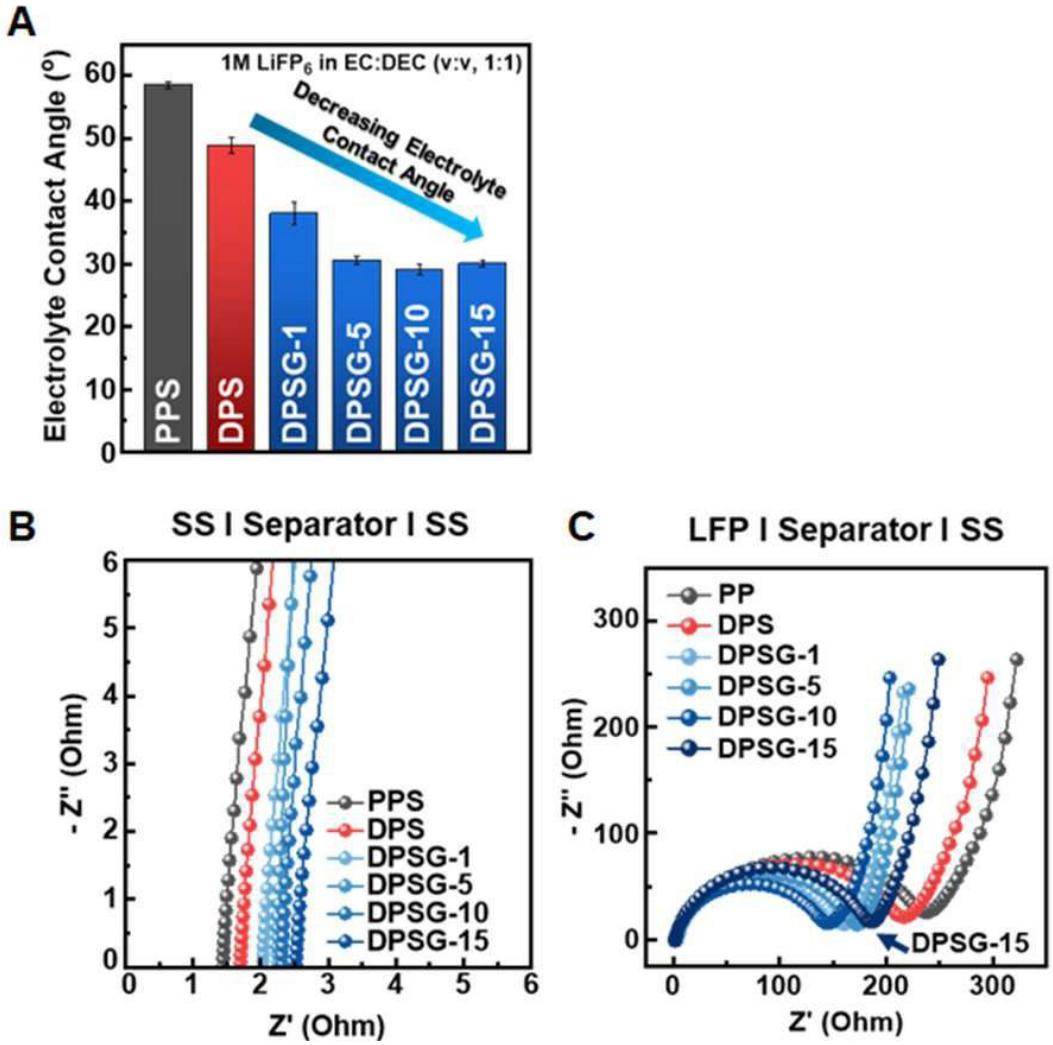
도면4


A
PPS
DPS
C-H
Stretching
C-H
Bending
C-F
Stretching
C=C
Double bond
Absorbance (a.u.)
3100 3000 2900 2800 1600 1400 1200 1000
Wavenumber (cm-1)
B
1M LiPF6 in EC:DEC (v:v, 5:5)
Contact Angle (°)
0 20 40 60 80
PPS
DPS
C
PPS
DPS
Weight (%)
0 20 40 60 80 100
100 200 300 400 500 600
Temperature (°C)
D
Surface
PPS
DPS
1 μm
1 μm
Pore Size Distribution (%)
0 10 20 30 40
20 30 40 50 60 70 80 90
Pore Size (nm)
PPS
DPS
Specific Flow (Lmin-1cm2)
0 0.2 0.4 0.6 0.8 1.0
PPS
DPS
* Air Gas
15 30 45 60
Pressure (psi)

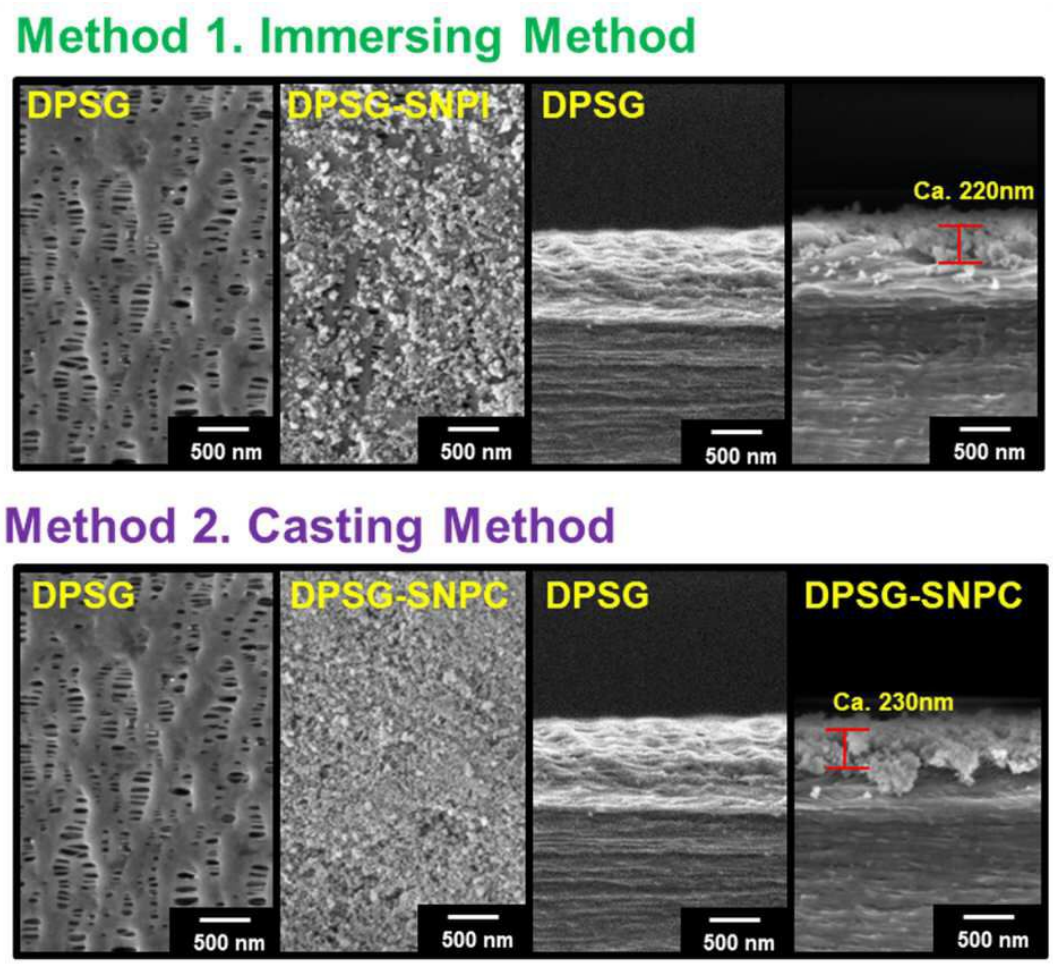
도면5


A
PPS
DPS
DPSG-1
DPSG-5
DPSG-10
DPSG-15
Absorbance (a.u.)
O-H
Stretching
C-H
Stretching
3500
3000
2500
C=O
Stretching
C-H
Bending
Si-O
1800
1600
1400
1200
100
B
PPS
DPS
DPSG-1
DPSG-5
DPSG-10
DPSG-15
500 nm

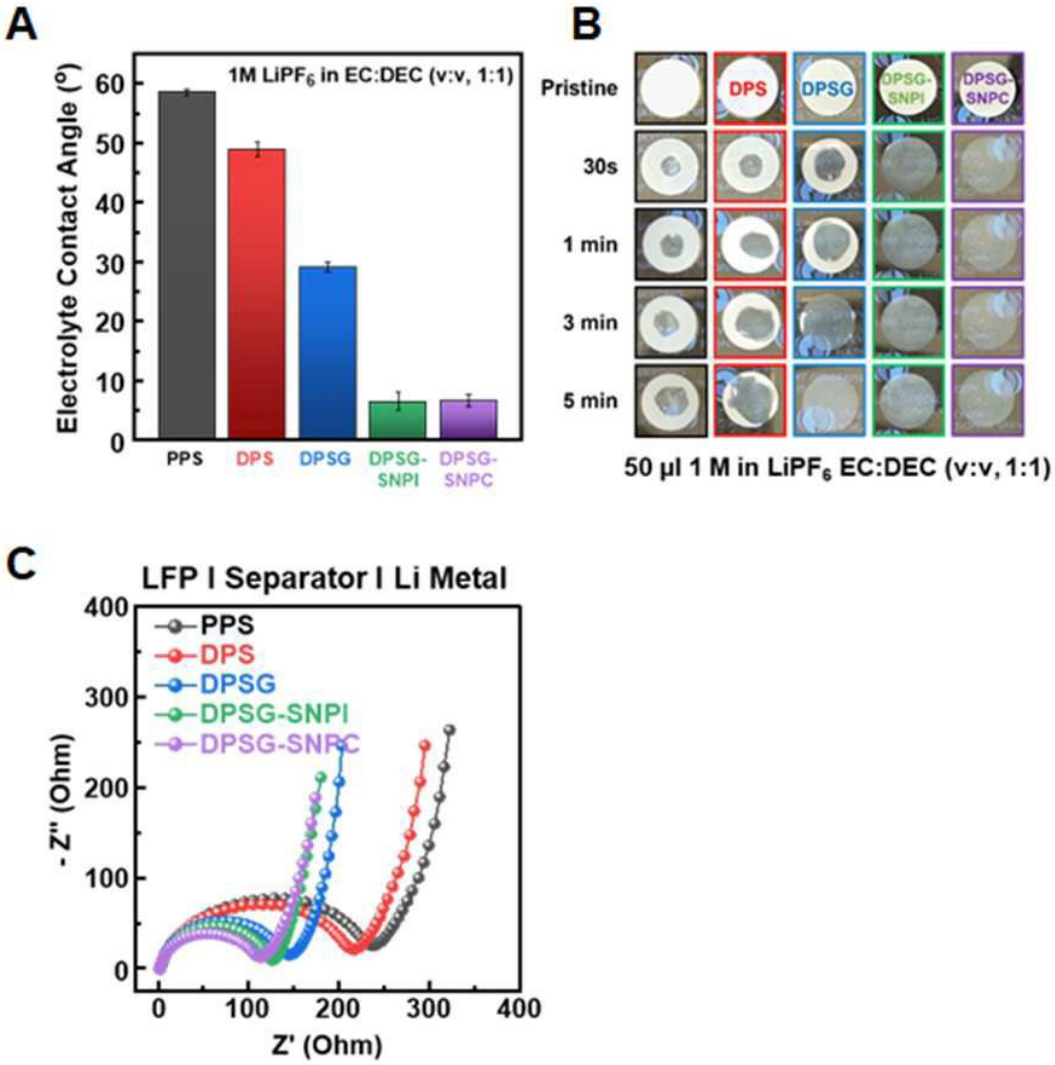
도면6


A
1M LiFP6 in EC:DEC (v:v, 1:1)
Decreasing Electrolyte Contact Angle
Electrolyte Contact Angle (°)
PPS
DPS
DPSG-1
DPSG-5
DPSG-10
DPSG-15
B
SS I Separator I SS
- Z'' (Ohm)
Z' (Ohm)
PPS
DPS
DPSG-1
DPSG-5
DPSG-10
DPSG-15
C
LFP I Separator I SS
- Z'' (Ohm)
Z' (Ohm)
PP
DPS
DPSG-1
DPSG-5
DPSG-10
DPSG-15

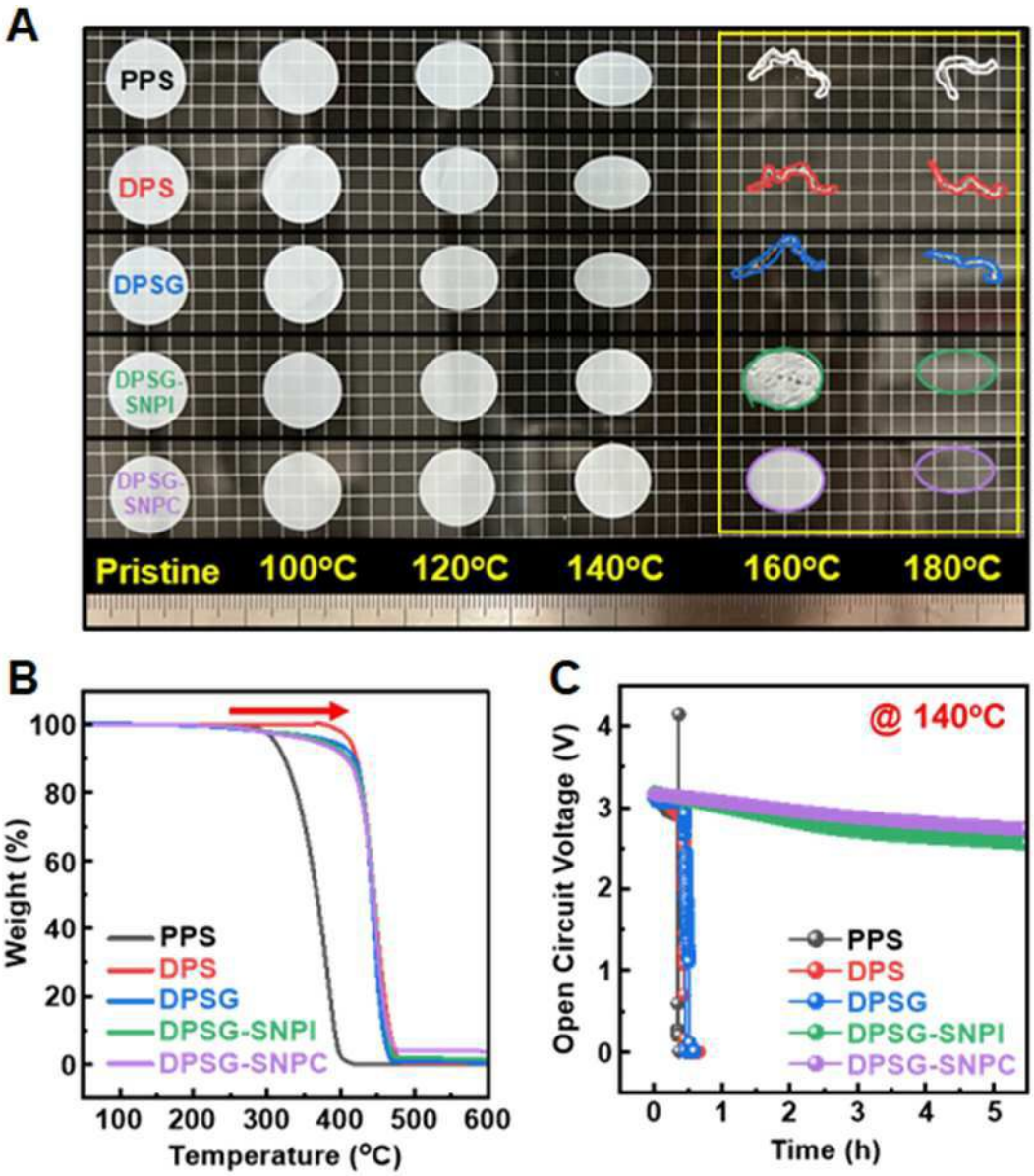
도면7


Method 1. Immersing Method
DPSG
DPSG-SNPI
DPSG
Ca. 220nm
500 nm
500 nm
500 nm
500 nm
Method 2. Casting Method
DPSG
DPSG-SNPC
DPSG
DPSG-SNPC
Ca. 230nm
500 nm
500 nm
500 nm
500 nm

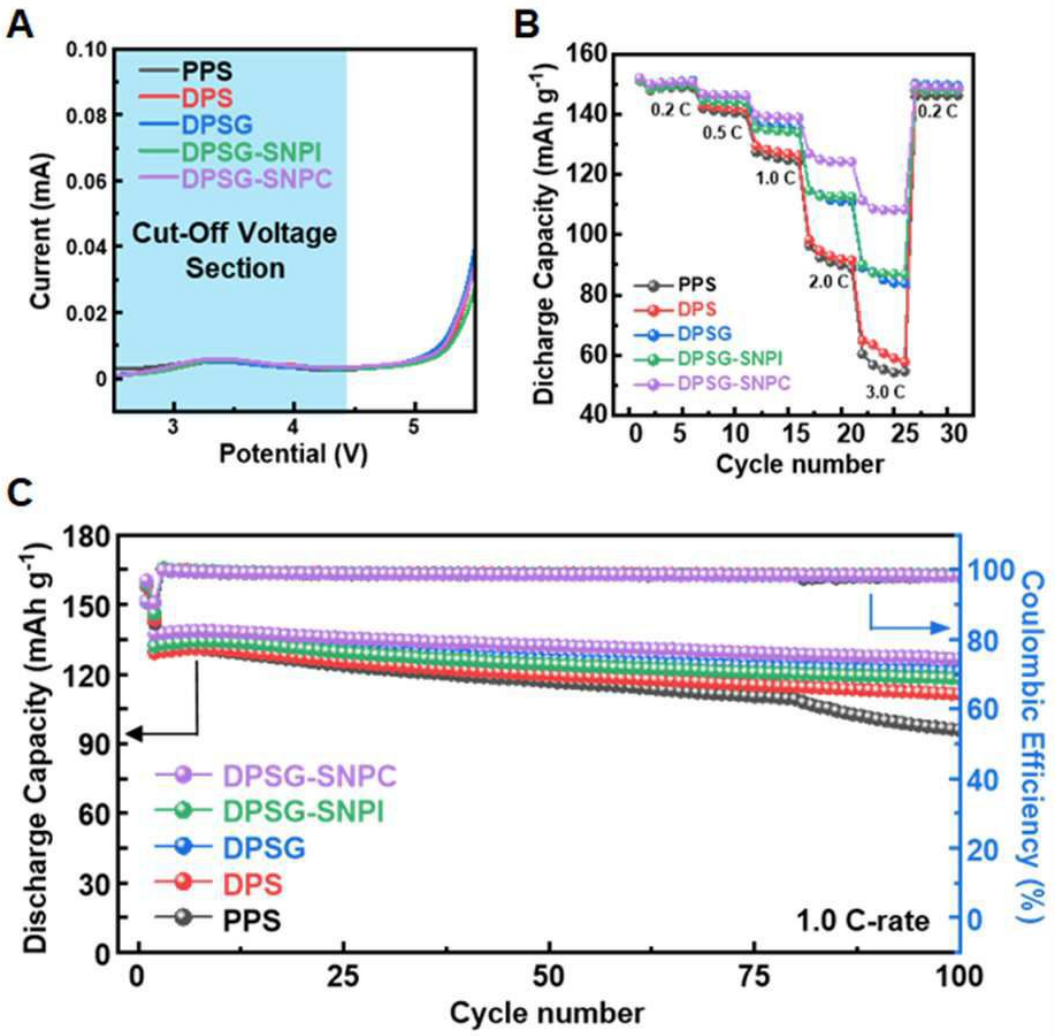
도면8


A
1M LiPF6 in EC:DEC (v:v, 1:1)
Electrolyte Contact Angle (°)
0
10
20
30
40
50
60
PPS
DPS
DPSG
DPSG-SNPI
DPSG-SNPC
B
Pristine
30s
1 min
3 min
5 min
DPS
DPSG
DPSG-SNPI
DPSG-SNPC
50 µl 1 M in LiPF6 EC:DEC (v:v, 1:1)
C
LFP I Separator I Li Metal
PPS
DPS
DPSG
DPSG-SNPI
DPSG-SNPC
- Z'' (Ohm)
Z' (Ohm)
0
100
200
300
400

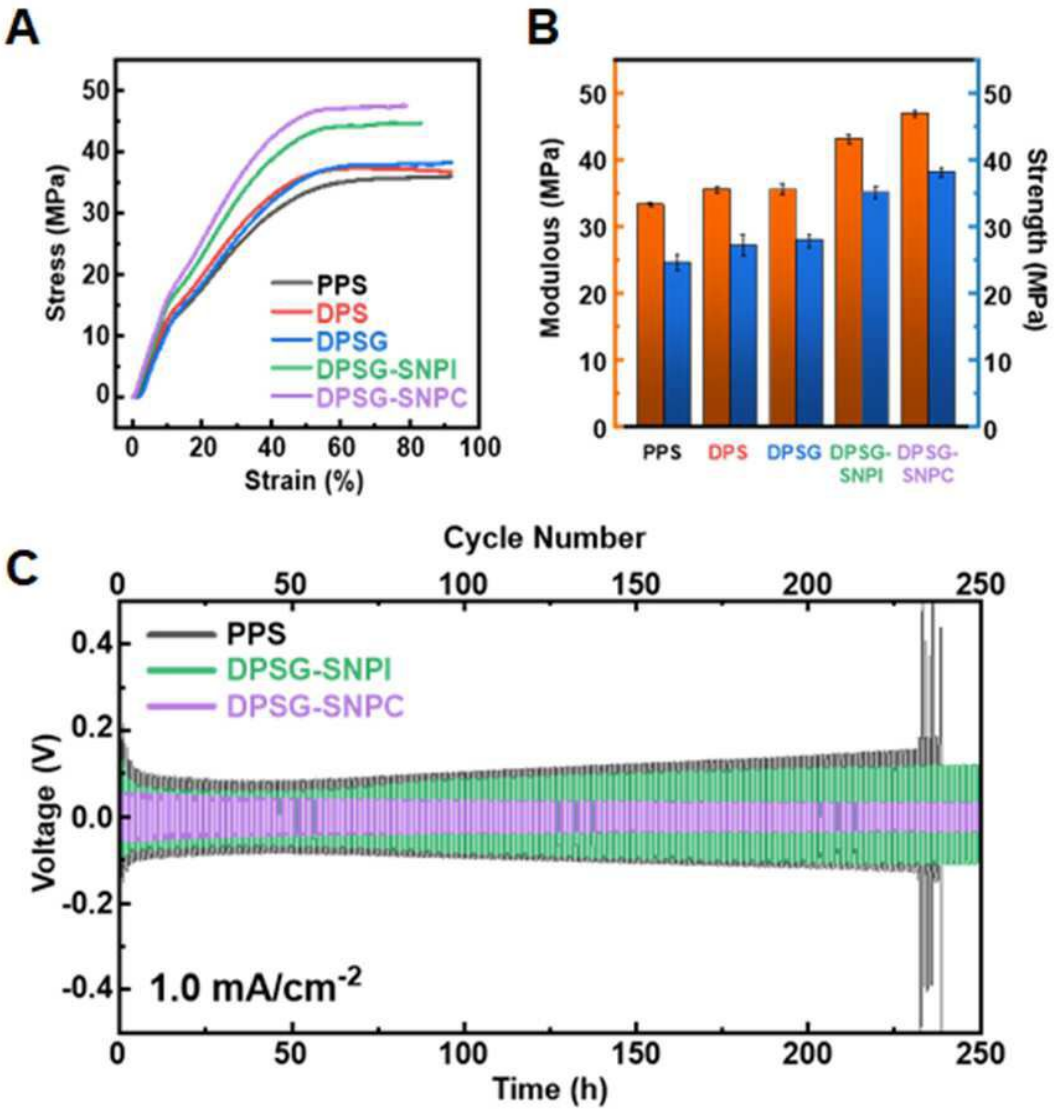
도면9


A
PPS
DPS
DPSG
DPSG-SNPI
DPSG-SNPC
Pristine
100°C
120°C
140°C
160°C
180°C
B
Weight (%)
Temperature (°C)
PPS
DPS
DPSG
DPSG-SNPI
DPSG-SNPC
C
@ 140°C
Open Circuit Voltage (V)
Time (h)
PPS
DPS
DPSG
DPSG-SNPI
DPSG-SNPC

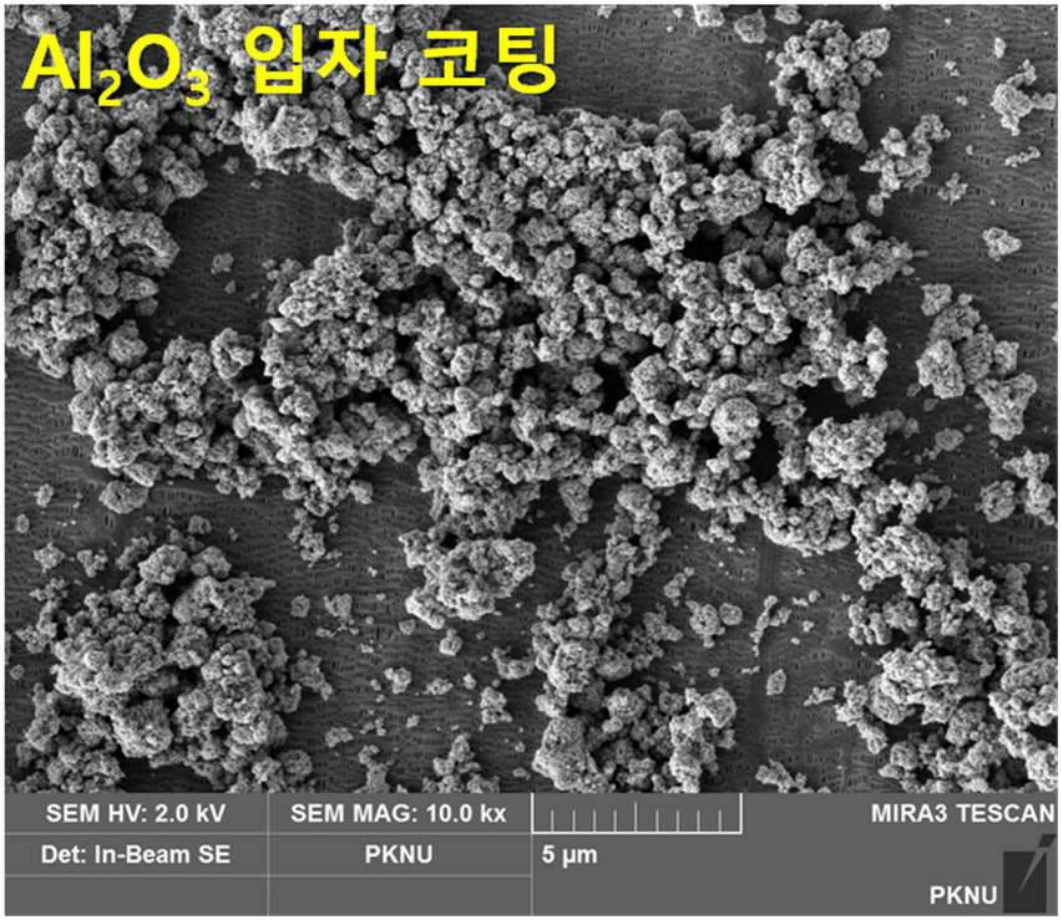
도면10


A
Current (mA)
Potential (V)
PPS
DPS
DPSG
DPSG-SNPI
DPSG-SNPC
Cut-Off Voltage Section
B
Dicharge Capacity (mAh g-1)
Cycle number
0.2 C
0.5 C
1.0 C
2.0 C
3.0 C
0.2 C
C
Discharge Capacity (mAh g-1)
Coulombic Efficiency (%)
Cycle number
1.0 C-rate

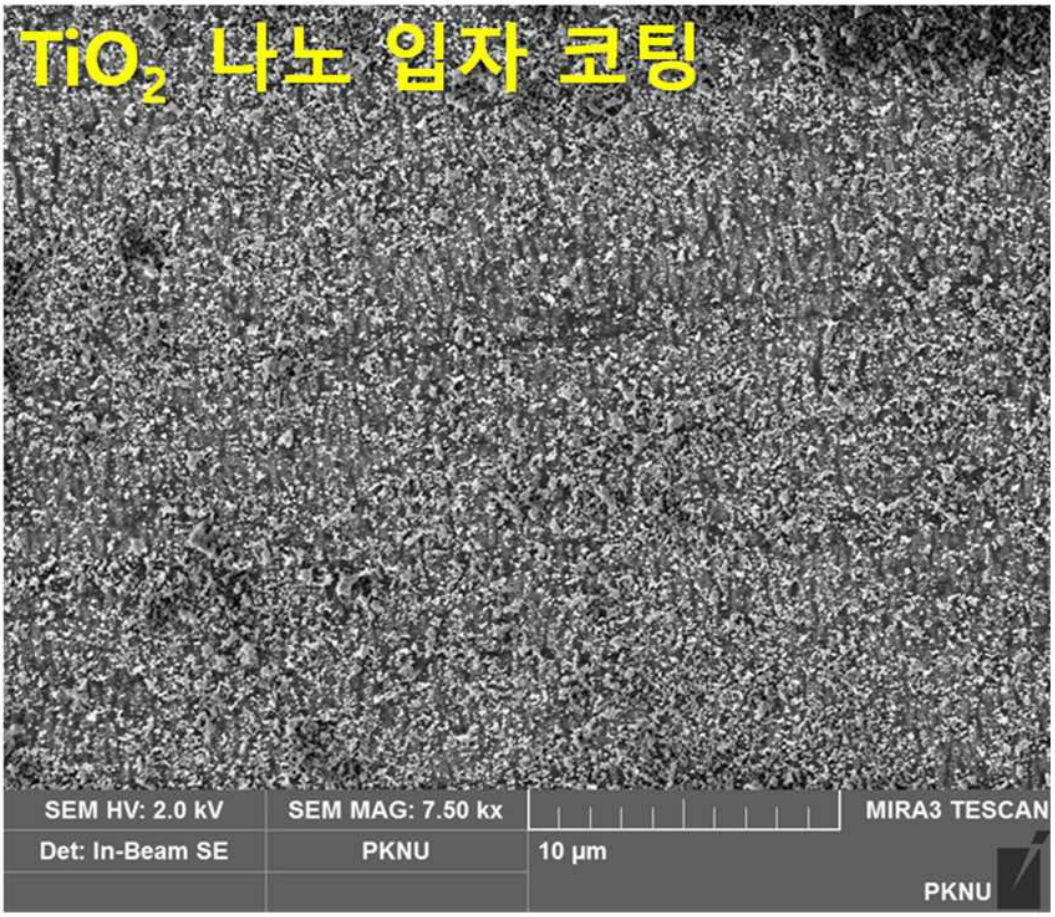
도면11


A
Stress (MPa)
Strain (%)
PPS
DPS
DPSG
DPSG-SNPI
DPSG-SNPC
B
Modulous (MPa)
Strength (MPa)
PPS
DPS
DPSG
DPSG-SNPI
DPSG-SNPC
C
Cycle Number
Voltage (V)
Time (h)
1.0 mA/cm-2

도면12


Al2O3 입자 코팅
SEM HV: 2.0 kV
SEM MAG: 10.0 kx
MIRA3 TESCAN
Det: In-Beam SE
PKNU
5 μm
PKNU

도면13


TiO2 나노 입자 코팅
SEM HV: 2.0 kV
SEM MAG: 7.50 kx
MIRA3 TESCAN
Det: In-Beam SE
PKNU
10 μm
PKNU