



## 리튬이차전지용 분리막 적용을 위한 $\alpha$ -알루미나 분말 제조 최적화 연구

문동명<sup>1,2</sup>, 현다은<sup>2,3</sup>, 오지희<sup>2,3</sup>, 전좌빈<sup>3</sup>, 김용남<sup>2</sup>,

정경훈<sup>4</sup>, 이종근<sup>4</sup>, 구상모<sup>3</sup>, 이동원<sup>2</sup>, 오종민<sup>3</sup>

<sup>1</sup> 한양대학교 재료화학공학부

<sup>2</sup> 한국산업기술시험원 재료기술센터

<sup>3</sup> 광운대학교 전자재료공학과

<sup>4</sup> 대한세라믹스 기술부

### A Study on the Optimization of $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Powder Manufacturing for the Application of Separators for Lithium-Ion Secondary Batteries

Dong-Myeong Moon<sup>1</sup>, Da-Eun Hyun<sup>2,3</sup>, Ji-Hui Oh<sup>2,3</sup>, Jwa-Bin Jeon<sup>3</sup>, Yong-Nam Kim<sup>2</sup>,  
Kyoung-Hoon Jeong<sup>4</sup>, Jong-Kun Lee<sup>4</sup>, Sang-Mo Koo<sup>3</sup>, Dong-Won Lee<sup>2</sup>, and Jong-Min Oh<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Department of Material Science and Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 15588, Korea

<sup>2</sup> Material Technology Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Korea

<sup>3</sup> Department of Electronic Materials Engineering, Kwangwoon University, Seoul 01897, Korea

<sup>4</sup> Technical Department, Daehan Ceramics Co., Ltd., Seoul 58452, Korea

(Received September 20, 2023; Revised October 2, 2023; Accepted October 4, 2023)

**Abstract:** Recently, active research has been conducted to enhance the power characteristics and thermal stability of lithium-ion batteries (LiBs) by modifying separators using a ceramic coating method. However, since the thermal properties and surface features of the separator vary depending on the characteristics of the ceramic powders applied to the separator, it is crucial to manufacture ceramic powders optimized for the separator's performance. In this study, we evaluated the characteristics of three types of  $\alpha$ -alumina (A-1, A-2, and A-3) produced with varying dispersant contents and milling times, in addition to commercial  $\alpha$ -alumina (AES-11). Subsequently, the optimized powders (A-3) were coated onto the separator using an aqueous binder for comparison with the characteristics of an AES-11 coated separator and an uncoated PE separator. The A-3 coated separator improved electrolyte wettability with a low contact angle (44.69°) and increased puncture strength (538 gf). Furthermore, it exhibited excellent thermal stability, with a shrinkage value of 5.64% when exposed to 140°C for 1 hour, compared to the AES-11 coated separator (6.09%) and the bare PE separator (69.64%).

**Keywords:**  $\alpha$ -alumina, Powder flowability, Ceramic coated separator, Thermal shrinkage, Lithium-ion battery

---

✉ Jong-Min Oh; [jmOH@kw.ac.kr](mailto:jmOH@kw.ac.kr)  
Dong-Won Lee; [dwlee@ktl.re.kr](mailto:dwlee@ktl.re.kr)

Copyright ©2023 KIEEME. All rights reserved.  
This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

최근 리튬이차전지의 안전과 관련된 사고 사례가 늘고 있어, 발화 및 폭발 안전성에 대한 관심이 증대하고 있다. 현재 리튬이온전지에 널리 사용되는 분리막은 대표적으로 폴리에틸렌 계열의 다공성 구조를 지닌 PE (polyethylene) 와 PP (polypropylene) 소재의 고분자 필름이 주로 사용

되며 [1-4], 이는 폴리올레핀 소재의 우수한 화학 안정성, 전기화학적 산화/환원 저항성 및 수급 등의 장점에 기인한다. 그러나 폴리올레핀 소재는 고온에서의 열수축과 충격, 외부 힘에 의한 파열, 관통과 같은 기계적 파손에 취약하다 [5-7]. 분리막의 파손이 일어나는 경우 양극과 음극이 접촉하여 단락이 일어날 수 있고, 이는 내부 온도 상승으로 이어져 폭발과 발화를 일으킬 수 있다.

이런 폴리올리핀계 분리막은 열안정성이 높지 않아, 중대형 리튬이차전지로 적용하기 위한 내열성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 대표적인 방법으로 내열성 고분자 코팅, 가교 고분자 코팅, 세라믹 코팅 등의 방법이 연구되고 있다. 내열성 고분자 코팅은 분리막에 내열성이 높은 고분자(polyimide, polydopamine 등)를 코팅하여 열안정성을 향상시키는 방법이다 [8-15]. 가교 고분자 코팅은 가교제를 코팅한 후에 전자선 및 에너지를 주어 고분자 사슬이 가교하여 분리막의 기계적 물성 및 열안정성을 향상시키는 방법이다 [16-20]. 세라믹 코팅은 세라믹 입자( $Al_2O_3$ , Boehmite,  $SiO_2$  등), 용매, 바인더를 혼합하여 슬러리 형태로 분리막에 코팅 후 건조하여 분리막의 기계적 물성 및 열안정성을 향상시키는 방법이다 [21-27]. 이러한 세 가지 방법 중에서 PE 또는 PP 소재에 세라믹 입자를 코팅하는 방법이 상용 내열강화 분리막 제조에 가장 많이 적용되고 있다. 또한 세라믹 입자를 코팅 시 세라믹 입자의 크기 및 형상은 코팅 분리막의 기본물성에 영향을 준다고 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 분리막의 내열성을 향상시키기 위해 세라믹 입자를 분리막에 코팅하는 방법을 채택하였고, 코팅에 사용되는 세라믹은 불순물 제어 및 소성온도 제어를 통해 제조된  $\alpha$ -알루미나 입자를 사용하였다. 알루미나 분말을 분리막에 코팅에 적용하기 위해서는 알루미나 분말 입자의 최적화가 중요하므로 [28,29], 제조된 알루미나를 대상으로 입자 크기 및 형상, 유동성 등과 같은 분체 특성을 평가하였다. 제조된 알루미나 중 최적화된 알루미나와 상용 알루미나를 수계 바인더를 사용하여 슬러리를 만든 다음, 이를 상용 분리막에 코팅하여 알루미나 코팅 분리막을 제조하였다. 이에 따라 제조된 알루미나와 상용 알루미나를 코팅한 분리막들의 두께, 표면 형상, 내열성, 통기도, 전해질 젖음성, 이온전도도 등을 비교 분석하여 분리막의 세라믹 코팅 소재로서의 적용 가능성을 평가하였다.

분리막 코팅에 적용 가능한 알루미나를 제조하기 위해 불순물 및 소성 온도 제어, 분쇄 공정을 진행하였다. 우선, 탈소다 반응 시 불순물을 제어하기 위해  $Al(OH)_3$  원료와  $NH_4Cl$  소성 첨가제를 혼합하였다. 그 후, 혼합된 시료를 알루미나 도가니에 넣고 뚜껑을 덮어 실험실용 박스 전기

로에 투입하여 소성하였다. 소성 온도 범위는 1,100~1,300°C이며 탈소다 반응이 확실히 발생할 수 있는 1,250°C 이상의 온도에서 소성 반응을 진행하였다. 분쇄 공정은 분산제를 0.01~0.05%까지 첨가한 후 planetary mill을 이용하여 알루미나를 분쇄하였다. 제조된 3종의 알루미나 및 상용 알루미나(AES-11, Sumitomo Chemical, Japan)의 분체 특성을 확인하기 위해 입도분석, 입자형상, 비표면적, 유동도 평가를 진행하였다. 우선, 분체의 입자 형상을 측정하기 위해 주사 전자현미경(FE-SEM, TESCAN, Czech Republic)을 이용해 입자 형상을 관찰하였으며, 입도 분석기(particle size analyzer, MICROTRAC, Japan)를 이용해 분체의 평균 입자 크기( $D_{50}$ )와 입도 분포 폭을 나타내는 span ( $D_{90}-D_{10}/D_{50}$ )을 분석하였다. 또한, 분체에 질소를 흡착시켜 흡착된 질소의 양을 산출하는 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 분석법을 통해 각 분체의 비표면적을 측정하였다. 분체의 흐름 특성이 분리막에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 각 분체의 겉보기 밀도 및 충전 밀도를 측정 후, hausner ratio (HR)를 산출하여 분체의 흐름 특성을 정량적으로 비교하였다. 분체의 겉보기 밀도는 홀 유량계에 분말을 자유 낙하하여 통과시켜 100  $cm^3$  부피의 컵에 담긴 분체의 무게를 측정하여 확인하였으며, 분체의 충전 밀도는 분체 특성 분석기 (powderpro A1, Bettersize Inc., USA)를 사용하여 100  $cm^3$  부피의 컵에 분말을 담아 분당 250회로 총 1,000회 탭핑 후 분말의 부피 변화를 통해 측정하였다 [30]. 또한 분말의 흐름 특성을 추가적으로 살펴보기 위해 회전드럼형 분말 유동도 측정기(revolution powder analyzer, Mercury Scientific Inc., USA)를 사용하여 100  $cm^3$  부피의 분말을 0.3 rpm으로 회전시켜 초당 10프레임의 고속 촬영으로 얻은 회전 분말 이미지를 토대로 각 분체의 avalanche energy (AE) 값을 통해 흐름 특성을 비교 분석하였다 [31,32].

제조된 알루미나 분말 중 공정 최적화를 통해 분체 특성이 가장 우수한 분말과 상용 알루미나 분말을 분리막 코팅 소재로 사용하였다. 또한, 코팅 분리막을 위한 슬러리는 수계 시스템을 이용하였으며, 이는 친환경적이고 생산비용을 절감할 수 있다는 장점을 지니고 있다. 알루미나 분체(2 kg)와 polycarboxylate type 분산제(0.2 kg)를 10:1의 중량 비율로 하여 증류수 2 kg에 넣고, 비드밀 장치를 사용하여 30분간 밀링하였다. 그 후, 슬러리에 polyacrylate type 바인더(0.18 kg)를 9:1의 중량 비율로 첨가한 후, 수계 첨가제를 첨가하여 마그네틱 교반기에 1,500 rpm으로 1시간 교반함으로써 균일한 코팅 슬러리를 제조하였다. 그 후 제조된 슬러리는 입도 분석기를 통해 슬러리 내 입도 분

포를 분석하고 D50을 관찰하였으며, 점도계(brookfield viscometer, Brookfield, USA)를 이용해 슬러리의 점도를 측정하였다. 또한 제조된 슬러리는 바 코팅(bar coating) 방법을 이용하여 PE 분리막 양면에 코팅하였으며, 코팅한 분리막은 80°C에서 1분간 건조하였다. 제조된 2종의 알루미늄(A-3, AES-11) 코팅 분리막과 PE 분리막(bare PE)을 비교 평가하기 위해 다음과 같은 물성 분석을 진행하였다. 알루미늄 코팅 분리막의 표면 입자형상을 관찰하기 위해 FE-SEM을 이용해 표면을 관찰하였다. 분리막의 두께는 공기 마이크로미터(air micrometer, Brunswick instrument, USA)를 이용해 분리막을 9개의 영역으로 나누어 각각의 두께를 측정하였으며, 측정 두께의 평균값을 산출하였다. 분리막의 통기도는 공기 통기도 시험기(gurly densometer, Thwing-Albert, USA)를 통해 100 ml의 공기가 분리막의 단위면적을 통과하는 데 걸리는 시간을 측정하였다. 분리막의 천공강도는 만능 재료 시험기(universal testing machine, INSTRON, USA)를 사용하여 측정하였으며, 천공이 발생할 때까지 직경 0.5 mm의 프로브 팁(probe tip)이 20 mm/min의 속도로 분리막에 가하여 기계적 강도를 측정하였다. 분리막의 전해질 젖음성을 평가하기 위해 접촉각 측정기(Phoenix 300 Touch, SEO, Korea)를 사용하여 전해질과 분리막 사이의 접촉각을 측정하였다. 글라스에 고정된 분리막을 접촉각 측정기에 올려 두고 액체 전해질을 한 방울 떨어뜨려 전해질이 떨어진 직후를 고속 촬영하였다. 측정에 사용된 액체 전해질은 ethyl carbonate (EC)와 ethyl methyl carbonate (EMC)가 3:7의 부피 비율로 혼합된 용액에 1 M의 LiPF<sub>6</sub>이 혼합된 전해질을 사용하였다 (1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC = 3:7 v/v).

분리막의 열적 특성은 3종의 분리막(bare PE, A-3, AES-11)을 정사각형(5×5 cm)으로 재단한 후, 일정한 온도(120°C, 125°C, 130°C, 140°C)로 설정한 오븐에 분리막을 넣고 1시간의 열을 가한 후 상온에 냉각하여 분리막의 열수축 변화를 관찰하였다. 각 분리막의 열수축 변화는 3D 입자 형상 분석기(3D optical profilometer, KEYENCE, Korea)를 이용하여 측정하였으며, 온도에 따른 분리막의 면적은 다음과 같은 식을 통해 계산하였다.

$$\text{Thermal shrinkage (\%)} = (A_i - A_f)/A_i \times 100 \quad (1)$$

$A_i$  = 열처리 전 분리막의 면적

$A_f$  = 열처리 후 분리막의 면적

분리막의 이온전도도는 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)을 통

해 측정하였다. 이온전도도를 측정하기 위해 두 개의 스테인레스(SUS) 전극 사이에 분리막을 넣어 CR2023-type 코인셀을 조립하였으며, 코인셀의 전극은 LiNi<sub>0.8</sub>Mn<sub>0.1</sub>Co<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (NMC811, BASF, loading mass: 2 mg/cm<sup>2</sup>) 양극 활물질과, polyvinylidene fluoride (PVDF, Sigma Aldrich, USA) 바인더, super-p 도전재를 사용하여 8:1:1의 중량 비율로 혼합하여 제조하였다. 코인셀의 전해질은 ethyl carbonate (EC)와 ethyl methyl carbonate (EMC)가 3:7의 부피 비율로 혼합된 용액에 1 M의 LiPF<sub>6</sub>이 혼합된 전해질을 사용하였다 (1 M LiPF<sub>6</sub> in EC:EMC = 3:7 v/v).

코인셀의 이온전도도는 전기화학 분석기(electrochemical workstation, Bio-Logic Science Instruments, France)를 사용하여 7~100 MHz 주파수 영역에서 10 mV AC amplitude의 조건으로 전해질의 저항을 측정 후, 다음과 같은 식을 이용하여 이온전도도를 계산하였다.

$$\text{Ionic conductivity } (\sigma, S/cm) = T/AR_b \quad (2)$$

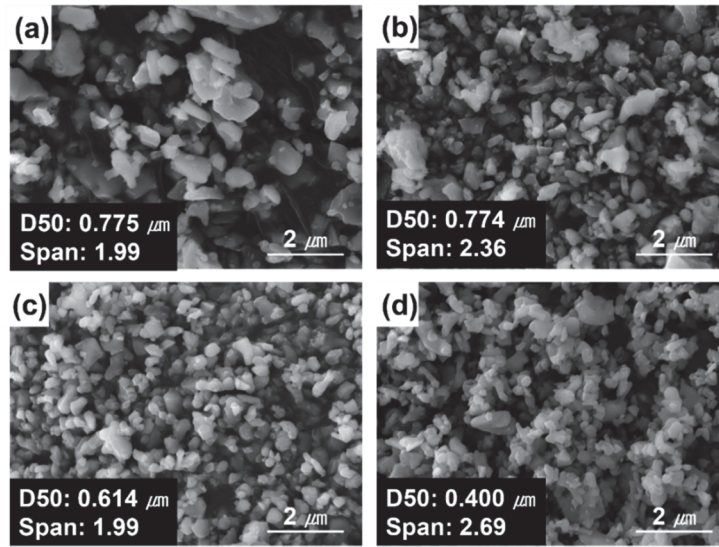
$T$  = 분리막 두께

$A$  = 시료의 면적

$R_b$  = 전해질 저항

분산제 첨가량을 각각 0.01%, 0.03%, 0.05%, 분쇄시간을 각각 14 h, 16 h, 18 h로 조절하여 3종의 분리막 코팅용 알루미늄 분말(A-1, A-2, A-3)을 제조하였다. 그림 1은 FE-SEM을 이용하여 제조된 3종의 알루미늄 분말과 상용 AES-11 분말의 입자 형상을 보여준다. 분산제 첨가량과 분쇄시간이 적은 A-1 분말이 상대적으로 D50이 큰 것을 확인할 수 있다. 0.05%의 분산제 첨가량으로 A-3 분말이 상용 알루미늄과 가장 유사한 D50을 보였으며, span 또한 2 이하의 값을 가지는 것을 확인하였다.

표 1은 각 분체의 비표면적 및 흐름 특성을 나타내었다. 분체의 비표면적의 경우 A-3 분말이 AES-11 분말과 가장 유사한 비표면적을 보였으며, 분체의 유동성과 관계가 있는 겉보기 밀도(bulk density,  $\rho_{\text{bulk}}$ )와 충전 밀도(tap density,  $\rho_{\text{tap}}$ )도 AES-11 분말과 비슷한 값을 보였다. 분체의 유동성을 정량적으로 평가하기 위해 Hausner ratio (HR =  $\rho_{\text{tap}}/\rho_{\text{bulk}}$ )를 계산하였으며 [33,34], span 값이 큰 A-1, A-2 분말이 A-3 분말에 비해 상대적으로 더 높은 HR 값을 가진 것이 확인되었다. 반면 A-3과 AES-11 분말은 유사한 HR 값을 가졌다. 이는 A-1 및 A-2 분말이 A-3 분말에 비해 상대적으로 응집력이 더 강하여 이로 인해 입자의 유동성이 감소한 것으로 판단된다. 또한, 입도분포와 입자의 흐름 특성과의 상관관계를 확인하기 위해 회전 드럼형 분말 유동도 측정기를 사용하여 동적 흐름 특성을



**Fig. 1.** Scanning electron microscopy (SEM) images including particle size analysis of powders with (a) A-1, (b) A-2, (c) A-3, and (d) AES-11.

**Table 1.** Characteristics evaluation of 4 different easy-sintered alumina powders.

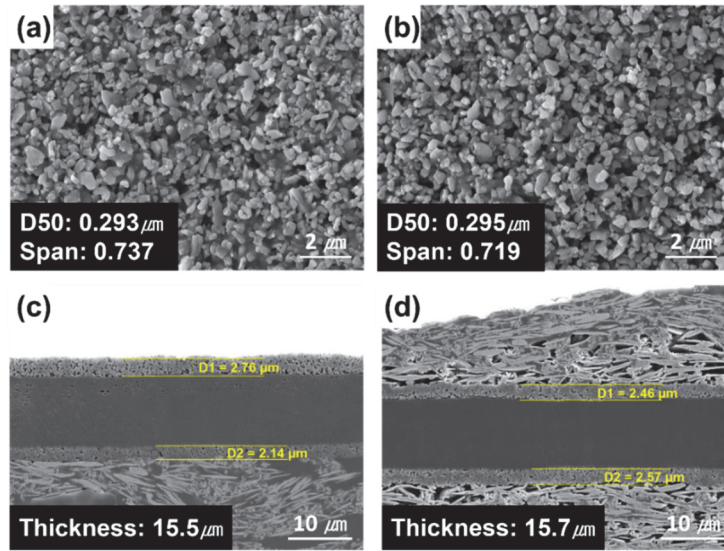
	Specific surface area (m <sup>2</sup> /g)	Apparent density (g/cm <sup>3</sup> )	Tap density (g/cm <sup>3</sup> )	Hausner ratio	Avalanche energy (mJ/kg)
A-1	4.7186	0.90	1.52	1.69	23.0
A-2	5.7944	0.91	1.45	1.59	19.7
A-3	6.2541	0.98	1.40	1.43	15.2
AES-11	6.3447	1.02	1.41	1.38	14.7

분석하였다. 이때, 측정기를 통해 얻은 AE 값은 회전하는 분체가 형성하는 최대 에너지를 나타내며, AE를 통해 분체의 응집 정도를 정량적으로 파악할 수 있다 [35]. 표 1에 따르면, 각 분말의 AE를 확인하였을 때 A-1 및 A-2 분말이 비교적 높은 AE를 가지며, 이에 비해 A-3와 AES-11 분말은 그보다 낮은 값으로 유사한 AE를 나타낸 것으로 확인되었다. 결과적으로 A-1 및 A-2 분말은 A-3 알루미나 분말에 비해 응집이 심하여 흐름 특성이 좋지 않은 것을 의미하며, 상기의 HR 값의 결과와 일치함을 보여준다. 이전 연구에서 응집이 심한 알루미나 분말을 사용하여 코팅 분리막을 제조하였을 때 분리막의 물성에 악영향을 미친다고 보고되었다. 즉 입도분포, 흐름 특성 등 분체의 특성이 최종적으로 분리막 물성에 영향을 주기 때문에 [36], 제조한 분말 중 분체 특성이 우수한 A-3 분말을 코팅 소재로 채택하였다.

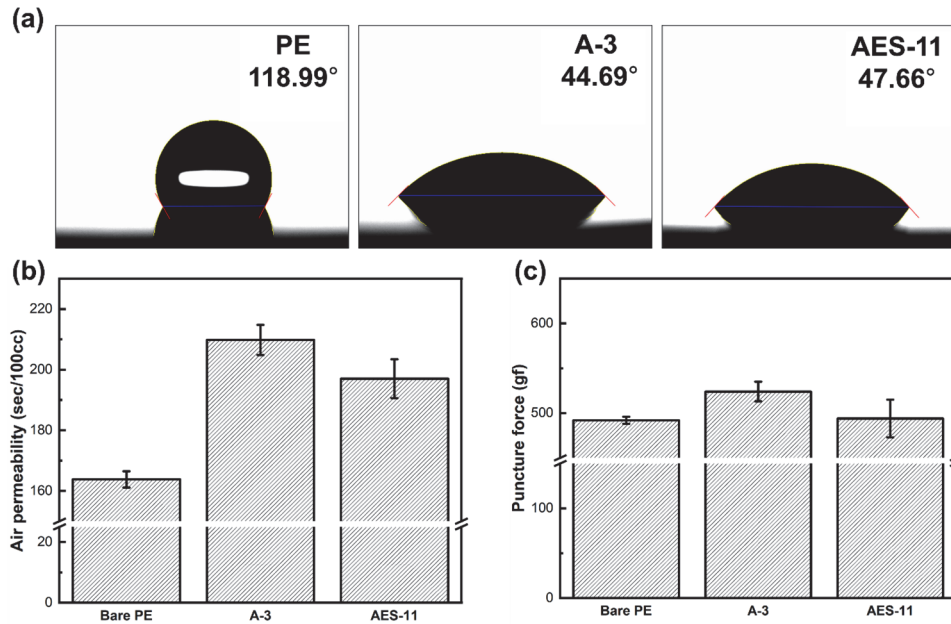
점도계를 이용해 A-3과 AES-11 슬러리의 점도를 측정 한 결과 각각 68.9 cP, 66.3 cP의 유사한 점도 값으로 확인되었다. 이는 슬러리를 제조하는 과정에서 30분간의 밀

링을 통해 각 분말의 입자 크기와 입자분포를 최적화함에 따라 두 분체의 흐름 특성이 거의 유사함을 나타낸다. 또한 슬러리 입자의 특성을 확인하기 위해 입도 분석기를 통해 슬러리의 D50 및 span을 측정하였다. 슬러리 코팅이 완료된 분리막은 SEM을 통해 분리막 표면의 입자 형상 및 입자 크기를 확인하여 다음과 같이 그림 2(a), (b)에 나타냈다. A-3와 AES-11 분말 모두 바인더와 결합하여 서로 균일하게 분산되어 코팅되어 있으며, D50 및 span이 서로 유사한 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 슬러리 입자가 균일하게 코팅된 분리막은 열안정성을 더욱 향상시키고 전극 사이의 접촉을 차단해 전지의 내부 단락을 막아줄 것으로 추정된다 [37].

그림 2(c), (d)에는 SEM을 통해 A-3 및 AES-11 코팅 분리막의 단면 형상을 나타냈으며, 일정한 두께로 형성된 분리막의 코팅층을 확인하였다 [29]. 또한 두꺼운 세라믹 코팅층은 리튬 이온의 이동 경로에 영향을 미쳐 전지의 성능 저하를 유발하기 때문에 [38], 분리막 단면을 관찰하여 적절한 코팅층의 두께를 갖는지 확인하였다.



**Fig. 2.** SEM images of the surface of alumina-coated separators including the characteristics of slurries with (a) A-3, (b) AES-11, and cross-section of (c) A-3 and (d) AES-11 coated separators with a thickness value.

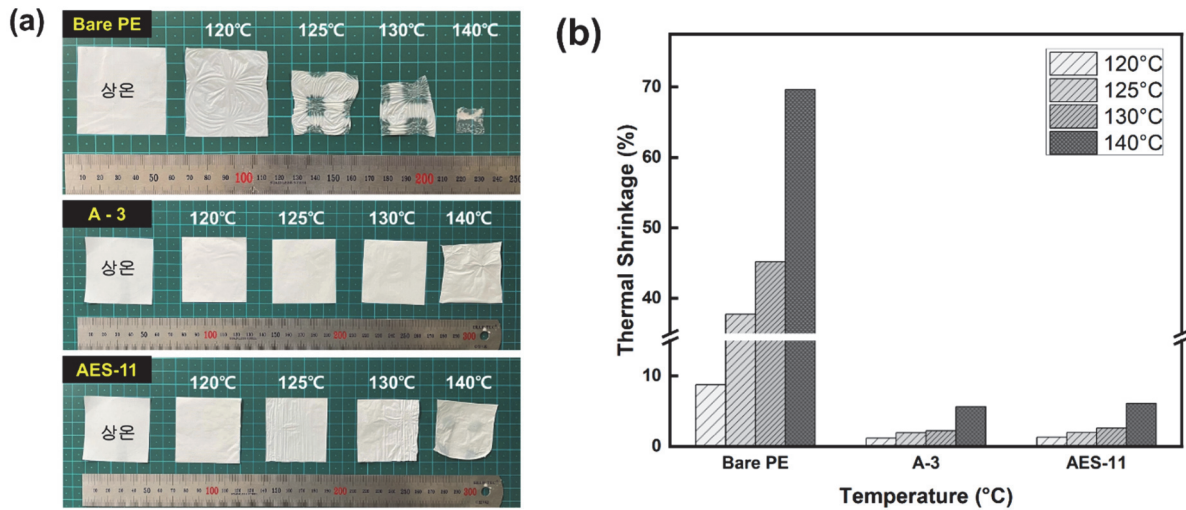


**Fig. 3.** (a) Optical images of contact angle on different separators after dropping a drop of liquid electrolyte, (b) air permeability values of different separators with standard deviation, and (c) puncture force values of different separators with standard deviation.

추가적으로, 코팅 분리막의 두께는 공기 마이크로미터를 이용해 분리막을 9개의 영역으로 나누어 각각의 두께를 측정하였으며, 각 측정된 두께의 평균값을 산출하여 그림 2(c), (d)에 나타냈다. Bare PE 분리막(11  $\mu\text{m}$ ) 대비 A-3 및 AES-11 코팅 분리막의 경우 각각 15.5, 15.7  $\mu\text{m}$ 로 측정되어 각각 29.0%, 29.9% 증가하였다. 또한 코팅층으로

인해 두꺼워진 분리막의 두께를 확인할 수 있으며, A-3 및 AES-11 코팅 분리막이 유사한 두께를 보이는 것을 확인하였다.

그림 3(a)를 살펴보면 bare PE 분리막의 접촉각의 경우 118.99°로 가장 높은 접촉각을 보였으며, A-3 및 AES-11 코팅 분리막의 접촉각은 각각 44.69°, 47.66°로 유사한 값



**Fig. 4.** (a) Photographs of PE and ceramic coated separators at different temperatures for 1 h and (b) thermal shrinkage (%) of PE and ceramic-coated separators.

의 접촉각을 보여 소수성을 띠는 bare PE 분리막에 비해 젖음성이 매우 향상된 것을 확인하였다. 일반적으로 90°보다 높은 접촉각을 갖는 분리막 표면의 경우 낮은 젖음성을 가지며 소수성을 띤다 [39]. 따라서  $\alpha$ -알루미나 코팅층이 전해질에 대해 높은 친수성을 가지는 것을 알 수 있으며 우수한 젖음성을 지닌 분리막은 전해질을 율속특성 혹은 충-방전특성과 같은 전지의 전기화학적 특성에 긍정적인 영향을 미친다 [38].

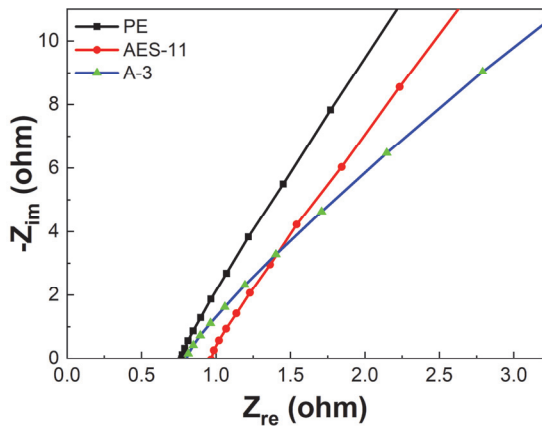
공기 통기도 시험기를 통해 통기도를 측정하였으며, 이에 대한 그래프를 그림 3(b)에 나타냈다. Gurley (sec/100 cc) 값은 압력, 측정 면적과 같은 일정 조건 하에서 임의로 규정된 공기량의 통과시간을 나타내며 [39], Gurley 값이 클수록 전지 내 리튬 이온이 분리막 기공 구조 사이를 통과하는 시간이 길어져 통기도가 저하됨을 의미한다 [40]. Bare PE 분리막의 경우, 163.8 sec/100 cc의 Gurley 값을 가지는 반면, A-3 및 AES-11 코팅 분리막의 경우 각각 197.0 sec/100 cc, 209.8 sec/100 cc로 각각 원단 대비 16.9%, 21.9% 증가한 것으로 확인되며, 그림 2(c)와 (d)에서 확인한 bare PE 분리막 대비 늘어난 두께 증가를 감안하여 통기 특성이 적절하게 감소되었다고 판단된다.

천공하중은 만능 재료 시험기를 통해 측정하였으며, 이에 대한 결과를 그림 3(c)에 나타냈다. Bare PE 분리막의 경우 492 gf의 천공강도를 가지며, A-3 및 AES-11 코팅 분리막은 각각 538 gf, 534 gf로 bare PE 분리막 대비 기계적 강도가 증가하였으며, 코팅 분리막 간의 유사한 기계적 강도를 보이는 것을 확인하였다. 분리막의 기계적 강도는 리튬 덴드라이트 혹은 전지 간 단락과 같은 상황에서

전지의 안정성에 중요하게 결정되는 요인이므로 [39], 전지 조립 공정 혹은 전지의 전기화학적 과정에서 적절한 기계적 강도를 갖는 것이 중요하다.

그림 4(a)는 온도 변화에 따른 bare PE 분리막과 세라믹 코팅 분리막의 면적 변화를 나타내었으며, 그림 4(b)는 3D 입자 형상 분석기를 이용하여 온도별 분리막의 단면적을 측정하여 분리막 원단 대비 열수축률을 계산한 결과를 그래프로 나타내었다. 그림 4(b)를 살펴보면 bare PE 분리막의 경우, 120°C에서 8.76%의 열수축률을 시작으로 140°C에서 69.64%의 심한 열수축률을 보였으며, 이는 PE의 용융온도가 135°C 부근인 점과 분리막 연신을 통한 제조 과정을 거친 것에 기인한다 [41,42]. 반면 A-3 및 AES-11 코팅 분리막의 경우 각각 120°C에서 1.17%, 1.29%의 열수축률을 보였으며, 140°C에서 각각 5.64%, 6.09%의 열수축률이 확인되어 bare PE 분리막 대비 매우 향상된 열안정성을 보여주며, 코팅 분리막 간의 온도에 따른 유사한 열수축률을 확인하였다.

그림 5는 EIS 측정 결과를 보였으며, A-3 및 AES-11 코팅에 의해 임피던스가 커지는 것을 확인할 수 있다 [20]. 측정된 전해질 저항을 통한 이온전도도를 계산한 결과, bare PE 분리막의 경우 0.50 S/cm로 가장 높은 이온전도도를 보였으며 A-3 및 AES-11 코팅 분리막의 경우 각각 0.46 S/cm, 0.45 S/cm로 bare PE 분리막 대비, 다소 감소하였으나 코팅 분리막 간 유사한 이온전도도가 확인되었다. 이러한 결과는 코팅 분리막의 두께 증가와 더불어 리튬 이온 경로의 증가로 인해 이온전도도 값이 감소한 것으로 파악되나 앞서 확인한 접촉각 측정 결과를 통해 코팅 분리막



**Fig. 5.** Nyquist plots of CR2023-type coin cells with PE and ceramic-coated separators.

의 젖음성이 bare PE 분리막에 비해 향상된 것을 확인하였기 때문에 [43,44], bare PE 분리막 대비 A-3 및 AES-11 코팅 분리막의 두께 증가로 인한 이온전도도의 감소가 높아진 젖음성에 의해 충분히 상쇄되었음을 추측할 수 있다.

분산제 첨가량과 분쇄시간을 달리하여 제조한 3종의  $\alpha$ -알루미나 분말(A-1, A-2, A-3)과 상용 AES-11 분말의 물성을 비교 평가하였으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) 각 분말의 입자 형상, 입자 크기 및 입도 분포를 확인한 결과, 제조한 분말 중 가장 분산제 함량이 높고 분쇄시간이 긴 A-3 분말이 가장 작은 D50과 낮은 span을 보여 AES-11 분말과 유사한 값을 가졌다.
- 2) 또한 각 분말의 겉보기 밀도와 충전 밀도 측정을 통해 HR을 구하였으며, A-3와 AES-11 분말이 A-1 및 A-2 분말에 비해 낮은 HR을 가지는 것을 확인하였다. 또한 회전드럼형 분말 유동도 측정기를 이용해 AE를 측정하여 동적 흐름 특성을 살펴보았으며 HR의 결과와 같은 경향을 보였다. 따라서 A-3 분말이 A-1 및 A-2 분말에 비해 더 좋은 유동성을 가지며, AES-11 분말과 유사한 유동성을 갖는 것을 정량적으로 파악할 수 있다.
- 3) 따라서 분체 특성 평가에 따라, A-3 분말이 A-1 및 A-2 분말에 비해 분리막 적용에 가장 최적화된 분말임을 확인하였다. 따라서 이를 근거로 A-3 코팅 분리막을 제작하여 AES-11 코팅 분리막과 물성을 비교 평가하였다.
- 4) A-3 및 AES-11 코팅 분리막의 표면 입자 형상과 기계적 물성, 열안정성 및 전기화학적 특성을 bare PE 분리막과 비교 평가하였다. 제조한 A-3 및 AES-11 코팅 분리막은 FE-SEM을 통해 균일한 코팅층을 형성한 것을 확인하였으며, bare PE 분리막 대비 코팅층으로 인한

두께 증가로 통기도와 이온전도도는 상대적으로 다소 감소하였으나, 젖음성, 천공하중 증가 및 열수축률이 크게 감소하여 기계적 물성 및 열안정성이 향상된 것을 확인하였다. 이는 앞서 분체 특성 평가를 통한 분말의 입도 및 흐름 특성의 최적화가 분리막 물성에 크게 기여한 것으로 보인다. 결과적으로 제조된 A-3 코팅 분리막 제조 시 AES-11 코팅 분리막과 동등 수준 이상의 물성이 나오는 점으로 미루어 보아 제조된 분말 역시 상용화가 가능하여 분리막 코팅 재료로 적용 가능할 것으로 기대된다.

#### ORCID

Jong-Min Oh  
Dong-Won Lee

<https://orcid.org/0000-0001-6303-2876>  
<https://orcid.org/0000-0002-1176-4765>

#### 감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 전략 핵심소재 자립화 기술사업(No.2001914), 산업통상자원부 한국산업기술진흥원 산업혁신인재성장지원사업(P0012451), 과학기술정보통신부 한국연구재단 기초연구사업(No.RS-2023-00212985)의 지원 및 2023년도 광운대학교 우수연구자 지원 사업의 지원을 받아 수행된 연구임.

#### REFERENCES

- [1] K. Xu, *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).  
doi: <https://doi.org/10.1021/cr030203g>
- [2] M. Armand and J. M. Tarascon, *Nature*, **451**, 652 (2008).  
doi: <https://doi.org/10.1038/451652a>
- [3] N. S. Choi, Z. Chen, S. A. Freunberger, X. Ji, Y. K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L. F. Nazar, J. Cho, and P. G. Bruce, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 9994 (2012).  
doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201201429>
- [4] P. Arora and Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004).  
doi: <https://doi.org/10.1021/cr020738u>
- [5] C. Shi, J. Dai, X. Shen, L. Peng, C. Li, X. Wang, P. Zhang, and J. Zhao, *J. Membr. Sci.*, **517**, 91 (2016).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2016.06.035>
- [6] C. Shi, P. Zhang, L. Chen, P. Yang, and J. Zhao, *J. Power Sources*, **270**, 547 (2014).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.07.142>
- [7] S. W. Kim, J. H. Seok, B.H.D. Kim, H. M. Cho, and K. Y. Cho, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **17**, 7 (2014).

- doi: <https://doi.org/10.5229/JKES.2014.17.1.7>
- [8] Z. Liu, Y. Jiang, Q. Hu, S. Guo, L. Yu, Q. Li, Q. Liu, and X. Hu, *Energy Environ. Mater.*, **4**, 336 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1002/eem2.12129>
- [9] F. Meng, J. Gao, M. Zhang, D. Li, and X. Liu, *Batteries Supercaps*, **4**, 146 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1002/batt.202000169>
- [10] H. Zhang, C. E. Lin, M. Y. Zhou, A. E. John, and B. K. Zhu, *Electrochim. Acta*, **187**, 125 (2016).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.11.028>
- [11] Y. E. Miao, G. N. Zhu, H. Hou, Y. Y. Xia, and T. Liu, *J. Power Sources*, **226**, 82 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.10.027>
- [12] Y. Liu, X. Ma, K. Sun, K. Yang, and F. Chen, *J. Solid State Electrochem.*, **22**, 581 (2018).  
doi: <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3761-6>
- [13] S. S. Choi, Y. S. Lee, C. W. Joo, S. G. Lee, J. K. Park, and K. S. Han, *Electrochim. Acta*, **50**, 339 (2004).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2004.03.057>
- [14] J. C. Barbosa, D. M. Correia, R. Gonçalves, V. de Z. Bermudez, M. M. Silva, S. Lanceros-Mendez, and C. M. Costa, *J. Colloid Interface Sci.*, **582**, 376 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.046>
- [15] D. Wu, L. Deng, Y. Sun, K. S. Teh, C. Shi, Q. Tan, J. Zhao, D. Sun, and L. Lin, *RSC Adv.*, **7**, 24410 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1039/C7RA02681A>
- [16] K. J. Kim, Y. H. Kim, J. H. Song, Y. N. Jo, J. S. Kim and Y. J. Kim, *J. Power Sources*, **195**, 6075 (2010).  
doi: <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2009.12.056>
- [17] Y. K. Ahn, Y. K. Kwon, and K. J. Kim, *Int. J. Energy Res.*, **44**, 6651 (2020).  
doi: <https://doi.org/10.1002/er.5401>
- [18] S. Y. Jin, J. Manuel, X. Zhao, W. H. Park, and J. H. Ahn, *J. Ind. Eng. Chem.*, **45**, 15 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.08.021>
- [19] K. J. Kim, M. S. Park, T. Yim, J. S. Yu, and Y. J. Kim, *J. Appl. Electrochem.*, **44**, 345 (2014).  
doi: <https://doi.org/10.1007/s10800-014-0661-7>
- [20] K. J. Kim, M. S. Park, H. Kim, and Y. J. Kim, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **51**, 09MB03 (2012).  
doi: <https://doi.org/10.1143/jjap.51.09MB03>
- [21] X. Wei, Q. Wang, Z. Song, Z. Yue, T. Tian, C. Yin, L. Zhou, and X. Li, *Solid State Ionics*, **366**, 115652 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115652>
- [22] R. Xu, L. Sheng, H. Gong, Y. Kong, Y. Yang, M. Li, Y. Bai, S. Song, G. Liu, T. Wang, X. Huang, and J. He, *Adv. Eng. Mater.*, **23**, 2001009 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1002/adem.202001009>
- [23] B. Jung, B. Lee, Y. C. Jeong, J. Lee, S. R. Yang, H. Kim, and M. Park, *J. Power Sources*, **427**, 271 (2019).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.04.046>
- [24] D. Parikh, C. J. Jafta, B. P. Thapaliya, J. Sharma, H. M. Meyer, C. Silkowski, and J. Li, *J. Power Sources*, **507**, 230259 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.230259>
- [25] J. H. Park, W. Park, J. H. Kim, D. Ryoo, H. S. Kim, Y. U. Jeong, D. W. Kim, and S. Y. Lee, *J. Power Sources*, **196**, 7035 (2011).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.09.102>
- [26] K. J. Kim, J. H. Kim, M. S. Park, H. K. Kwon, H. Kim, and Y. J. Kim, *J. Power Sources*, **198**, 298 (2012).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.09.086>
- [27] H. S. Jeong, S. C. Hong, and S. Y. Lee, *J. Membr. Sci.*, **364**, 177 (2010).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2010.08.012>
- [28] D. W. Lee, S. H. Lee, Y. N. Kim, and J. M. Oh, *Powder Technol.*, **320**, 125 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.07.027>
- [29] D. E. Hyun, Y. J. Jung, T. W. Kim, S. M. Koo, C. Park, H. S. Kim, S. Kim, W. H. Shin, D. W. Lee, and J. M. Oh, *Ceram. Int.*, **49**, 30147 (2023).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.06.271>
- [30] T. Y. Kim, M. H. Kang, J. H. Kim, J. K. Hong, J. H. Yu, and J. I. Lee, *J. Powder Mater.*, **29**, 99 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.4150/KPMI.2022.29.2.99>
- [31] B. C. Hancock, K. E. Vukovinsky, B. Brolley, I. Grimsey, D. Hedden, A. Olsofsky, and R. A. Doherty, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **35**, 979 (2004).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpba.2004.02.035>
- [32] A. B. Spierings, M. Voegtlin, T. Bauer, and K. Wegener, *Prog. Addit. Manuf.*, **1**, 9 (2016).  
doi: <https://doi.org/10.1007/s40964-015-0001-4>
- [33] L. X. Liu, I. Marziano, A. C. Bentham, J. D. Litster, E. T. White, and T. Howes, *Int. J. Pharm.*, **362**, 109 (2008).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2008.06.023>
- [34] S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **164**, 351 (2007).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.10.065>
- [35] Ž. Trpělková, H. Hurychová, M. Kuentz, B. Vraníková, and Z. Šklubalová, *Powder Technol.*, **375**, 33 (2020).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.07.095>
- [36] X. Wei, Q. Wang, Z. Song, Z. Yue, T. Tian, C. Yin, L. Zhou, and X. Li, *Solid State Ionics*, **366**, 115652 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2021.115652>
- [37] S. M. Park, H. J. Yu, K. H. Kim, Y. C. Kang, and W. I. Cho, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **20**, 27 (2017).  
doi: <https://doi.org/10.5229/JKES.2017.20.2.27>
- [38] Y. Li, L. Yu, W. Hu, and X. Hu, *J. Mater. Chem. A*, **8**, 20294 (2020).  
doi: <https://doi.org/10.1039/d0ta07511f>
- [39] H. S. Jeong, K. C. Kim, and S. Y. Lee, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **12**, 324 (2009).  
doi: <https://doi.org/10.5229/jkes.2009.12.4.324>
- [40] J. M. Sung, J. Y. Park, and H. W. Jung, *Polymer*, **45**, 456 (2021).  
doi: <https://doi.org/10.7317/pk.2021.45.3.456>
- [41] C.F.J. Francis, I. L. Kyratzis, and A. S. Best, *Adv. Mater.*, **32**,

- 1904205 (2020).  
doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201904205>
- [42] U. Kim, Y. Roh, S. Choi, C. B. Dzakpasu, and Y. M. Lee, *J. Korean Electrochem. Soc.*, **25**, 134 (2022).  
doi: <https://doi.org/10.5229/JKES.2022.25.4.134>
- [43] S. G. Oh, Y. G. Lee, K. M. Kim, Y. M. Lee, S. H. Kim, Y. J. Kim, and J. M. Ko, *Korean Chem. Eng. Res.*, **51**, 330 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.9713/kcer.2013.51.3.330>
- [44] M. Park, B. H. Ra, J. Y. Bae, B. H. Kim, and W. K. Choi, *Polymer*, **37**, 22 (2013).  
doi: <https://doi.org/10.7317/pk.2013.37.1.22>