

Al₂O₃/PVdF-HFP 세라믹코팅층의 미세기공구조가 리튬이차전지용 복합분리막의 열 안정성 및 전기화학특성에 미치는 영향

정현석 · 김규철[†] · 이상영*

강원대학교 화학공학과, [†](주)씨에스텍

(2009년 9월 28일 접수: 2009년 10월 12일 채택)

Effect of Microporous Structure of Al₂O₃/PVdF-HFP Ceramic Coating Layers on Thermal Stability and Electrochemical Performance of Composite Separators for Lithium-Ion Batteries

Hyun-Seok Jeong, Kyu-Chul Kim[†], and Sang-Young Lee*

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University, Chuncheon, Kangwondo 200-701, Korea

[†]CS Tech Co., Ltd, Wonju, Kangwondo 220-962, Korea

(Received September 28, 2009 : Accepted October 12, 2009)

초 록

양극 (cathodes)과 음극 (anodes)이 서로 물리적으로 닿게되는 내부 단락 (internal short-circuit) 현상은 리튬이차전지 안전성 (safety) 이슈의 주요 원인으로 고려되고 있으며, 분리막 (separators)의 열 안정성 (thermal stability)에 의해 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서는 기존 폴리올레핀 (polyolefin) 계열 분리막에 비해 열 안정성이 현저히 개선된 세라믹 복합막 구조의 신규 분리막을 개발하여, 전지 내부 단락 발생을 억제하고자 하였다. 본 연구의 복합분리막은 알루미늄 나노입자와 PVdF-HFP (polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene) 바인더로 구성된 세라믹 코팅층을, 폴리에틸렌 (polyethylene, PE) 분리막 양면에 도입시킴으로써 제조되었다. 세라믹 코팅층의 모폴로지는 코팅용액의 상전이 (phase inversion) 현상 제어를 통해 결정되었으며, 비용매 (물) 함량이 증가함에 따라 기공크기 및 기공구조가 보다 더 발달되었다. 이러한 세라믹 코팅층의 기공구조 변화는 복합분리막의 열 안정성 및 전기화학특성에 큰 영향을 끼치는 것으로 관찰되었으며, 이를 상전이 현상 관점에서 체계적으로 해석하였다.

Abstract : The internal short-circuit between cathodes and anodes has been known to be a critical concern for the safety failures of lithium-ion batteries, which is strongly influenced by the thermal stability of separators. In this study, to effectively suppress the internal short-circuit failures, we developed a new composite separator with the improved thermal stability compared to conventional polyolefin-based separators. The composite separators were prepared by introducing a ceramic coating layer (Al₂O₃/PVdF-HFP) onto both sides of a polyethylene (PE) separator. The microporous structure of ceramic coating layers is determined by controlling the phase inversion of coating solutions and becomes more developed with the increase of nonsolvent (water) content. This structural change of ceramic coating layers was observed to greatly affect the thermal stability as well as the electrochemical performance of composite separators, which was systematically discussed in terms of phase inversion.

Keywords : Lithium-ion batteries, Separators, Ceramic coating, Phase inversion, Thermal stability

*E-mail: syleek@kangwon.ac.kr

1. 서 론

리튬이차전지의 고용량화 및 전동공구, 전기자동차 등 대용량 고출력 분야로의 응용이 지속적으로 확대됨에 따라, 폭발 (explosion), 발화 (fire)와 같은 전지 안전성에 대한 중요성이 크게 대두되고 있다.^{1,2)} 전지 안전성에 관한 연구는, 그 동안 주로 구조적으로 안정한 전극 활물질의 합성 및 전극 활물질의 표면 개질, 그리고 전해액 (liquid electrolytes)의 난연성 (nonflammability) 확보 위주로 진행되어 왔다.³⁻⁵⁾ 그러나, 전지 안전성은 궁극적으로 양극과 음극이 서로 맞닿게되는, 즉, 내부 단락 현상에 기인한다는 점을 고려해 볼 때, 두 전극을 물리적으로 격리시키는 분리막은 전지 안전성 확보 관점에서 가장 중요한 소재라 할 수 있겠다.⁶⁾ 하지만, 분리막은 그 동안 단순히 리튬이온 전달 통로로만 취급되어 왔고, 이로 인해 전지의 다른 구성 성분들에 비해 상대적으로 연구가 매우 미진하였다. 분리막에 관한 연구는, 폴리에틸렌 계열 고분자를 이용하여 미세다공막 자체를 제조하는 내용이 대다수를 이루고 있으며, 그 이외에 고분자전해질 코팅에 의한 전극과의 계면현상 제어, 친수성 표면처리에 의한 전해액 젖음성 향상 등, 주로 전지 성능 향상과 관련된 연구 위주로 진행되어왔다.⁷⁻⁹⁾ 반면, 분리막의 전지 안전성 향상과 관련된 연구들은 상대적으로 매우 미흡한 실정이다. 현재까지 리튬이차전지에서는 폴리에틸렌 계열 물질을 분리막 소재로 이용하고 있으나, 재료적 특성과 연신 (stretching)을 포함하는 제조 공정상의 특징으로 인해 100°C 이상의 온도에서 급격한 열 수축 (thermal shrinkage)을 보이게 되고, 또한 금속 입자와 같은 전지 내부 이물질들에 의해 물리적으로 쉽게 파괴되는 약점을 보여, 전지의 내부 단락을 일으키는 궁극적인 원인으로 파악되고 있다.^{2,6)} 최근 들어, 전지 안전성 이슈가 불거지면서 기존의 폴리에틸렌 계열 분리막의 한계를 극복하기 위한 새로운 연구들이 활발히 시도되고 있다. Jow 등은 CaCO_3 와 Teflon바인더로 구성된 free-standing 막을 개발하여 전지 적용 가능성을 확인하였으며,¹⁰⁾ Takemura 등은 알루미늄과 PVdF 바인더로 구성된 막의 사이클 특성과 고율 특성 영향을 관찰하였으며,¹¹⁾ 독일의 에보닉 (evonik)사에서는 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate) 부직포 (nonwovens)에 알루미늄과 실리카 무기입자가 도입된 막을 제조하여 리튬이차전지용 분리막으로서의 가능성을 보고하였다.¹²⁾

본 연구에서는 리튬이차전지용 분리막의 열 안정성을 향상시키기 위한 새로운 시도로서, PE 분리막 양면에 알루미늄 나노입자와 PVdF-HFP 바인더로 구성된 세라믹 코팅층이 도입된 복합막 구조의 신규 분리막을 제조하였다. 세라믹 코팅층의 기공구조는 코팅용액의 상

전이 현상 제어를 통해 결정되었다. 상전이 현상은 미세 기공구조를 갖는 막 제조에 매우 유용한 방법이며, 용매 (solvent)와 비용매 (nonsolvent) 사이의 상호 경쟁적인 확산 (diffusion)에 의해 최종 기공구조가 결정된다.¹³⁻¹⁵⁾ 본 연구에서는 코팅용액 내에서 비용매 (물) 함량을 변화 시킴으로써 상전이 현상을 유도하고, 이에 의한 세라믹 코팅층의 기공구조 변화를 관찰하였다. 또한, 이를 기반으로 하여 세라믹 코팅층의 기공구조 변화가 복합분리막의 열 안정성 및 이온전도도 (ionic conductivity), 율별방전 용량 (C-rate capacity) 등의 전기화학특성에 끼치는 영향에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

복합분리막 제조

세라믹 코팅층 제조를 위해, 고분자로는 PVdF-HFP (Kynar 2801, Arkema), 무기입자로는 알루미늄 (평균입도 = 480 nm, Sumitomo), 용매로는 아세톤, 비용매로는 증류수를 사용하여, 코팅용액을 준비하였다. PVdF-HFP를 아세톤에 용해시킨 용액 (PVdF-HFP 농도 = 6 wt%)에 알루미늄 나노입자를 투입한 후, 밀링 (milling) 공정을 이용하여 2시간 동안 분산시켜 코팅용액을 제조하였다. 코팅용액 내의 알루미늄/PVdF-HFP 비율은 50/50 (wt%/wt%)으로 고정하였으며, 코팅용액의 상분리를 유도하기 위해, 일정량 (0, 1.89, 3.77, 5.66, 7.55, 9.43 wt%)의 증류수를 첨가하였다. 한편, 세라믹 층이 도입될 기재로는 PE 분리막 (두께 = 20 μm , ExxonMobil Chemical)을 선정하였다. 앞서 제조된 용액을 딥 코팅 (dip coating) 방식을 이용하여 PE 분리막의 양면에 코팅시킨 후, 상온에서 2시간 및 50°C에서 4시간 진공 건조하여, 두께 약 30 μm 의 복합분리막을 제조하였다.

복합분리막 분석

제조된 복합분리막의 기공구조를 FE-SEM (Field Emission-Scanning Electron Microscopy, S-4300, Hitachi)을 이용하여 관찰하였으며, 분리막의 공기투과도 ($\text{sec}/100\text{cc}$)를 Gurley Densometer (4110N, Gurley)를 사용하여 측정하였다. 분리막의 열 안정성은 일정 온도의 고온 오븐에서 분리막을 30분간 보존한 후, 면적 변화를 측정하여 분석하였다. 한편, 분리막의 전기화학특성 분석을 위해, 이온전도도 및 율별방전용량을 관찰하였다. 전해액은 1M LiPF_6 가 ethylene carbonate (EC)/diethyl carbonate (DEC) (1/1 v/v, Technosemi Chem)에 용해된 조성을 사용하였다. 이온전도도는 주파수를 1 Hz에서 10^6 Hz까지 변화시키면서 AC 임피던스 (Reference600, Gamry Instruments)를 분석하여 측정하였다. 율별방전용량 관찰을 위해, LiCoO_2 를 양극으로, 리튬 메탈을 음극으로

사용하여, 아르곤으로 충전된 글로브 박스 내에서 리튬 양극 반쪽 셀 (2032 type)을 제조하였다. 셀의 방전 용량은, 충방전기 (PNE Solution)를 이용하여 3.0 V에서 4.3 V의 작동 전압 범위에서 측정하였으며, 일정 충전 조건 0.2 C (0.68 mA/cm²)에서 방전 속속 (discharge C-rate)을 0.2 C (0.68 mA/cm²)에서 2.0 C (6.81 mA/cm²)까지 변화시키면서 방전용량을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

코팅용액의 상전이 현상이 복합분리막 물성에 끼치는 영향을 관찰하기 위해, 첫번째 단계로 세라믹 코팅층의 모폴로지를 분석하였다. PE 분리막 표면에 도입된 세라믹 코팅층은 코팅 후 용매인 아세톤이 증발함에 따라 고체화되었으며, 이와 함께 초기에 투명했던 코팅층이 불투명하게 변화되어 이를 통해 코팅층 내부에 기공 구조가 형성되었음을 알 수 있다.^{16,17)} Fig. 1은 비용매 함량 변화에 따라 코팅층 내 기공구조가 다르게 형성되고 있음을 보여주고 있다. 즉, 비용매 함량이 적은 경우 전체적으로 기공구조가 잘 발달되지 못하고 기공크기가 작은 것을 알 수 있으며, 이와는 대조적으로 비용매 함량이 많은 경우 기공크기가 크며 기공구조가 잘 형성되었음을 볼 수 있다. 이는 코팅용액 내에서 물이 상전이 유발하는 비용매로서의 역할을 효과적으로 수행한 것을 보여주는 결과이다.

세라믹 코팅층의 기공구조를 정량적으로 분석하기 위해, 복합분리막의 공기투과도, 즉 통기도를 측정하였다.

Fig. 2는 비용매 함량이 1.89 wt%에서 9.43 wt%로 증가함에 따라 2650 sec/100cc에서 420 sec/100cc로 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 한편, 비용매 함량이 0 wt%인 경우, 통기도가 측정되지 않을 정도로 높은 값을 보였다. 통기도 값이 감소한다는 것은 일정 부피를 통과하는 데 걸리는 시간이 작다는 것을 의미하며, 따라서 공기투과에 필요한 경로 (tortuous path)가 감소하였음을, 즉 기공구조가 잘 형성되었음을 나타내는 것이다.⁷⁾ 이러한 통기도 결과는 앞서 Fig. 1에서 관찰한 세라믹 코팅층의 모폴로지 변화와 일치하는 경향을 보여주며, 이를 통해 동일한 세라믹 코팅용액 조성에서 비용매 함량을 조절함으로써, 즉, 상전이 현상을 조절함으로써, 복합분리막의 기공크기 및 통기도를 원하는 수준으로 제어할 수 있음을 알 수 있다. 한편, 비용매 함량이 적은 영역에서는 비용매 함량 증가에 따라 복합분리막의 통기도가 급격하게 감소하지만, 비용매 함량이 많은 영역에서는 통기도가 서서히 일정해지고 있다. 이는 코팅용액 내에서 비용매 함량이 일정 수준 이상인 경우 기공구조 형성에 끼치는 영향이 크지 않음을 보여주는 결과이다. 분리막의 통기도 결과는 분리막을 통과하는 리튬이온의 전도도를 간접적으로

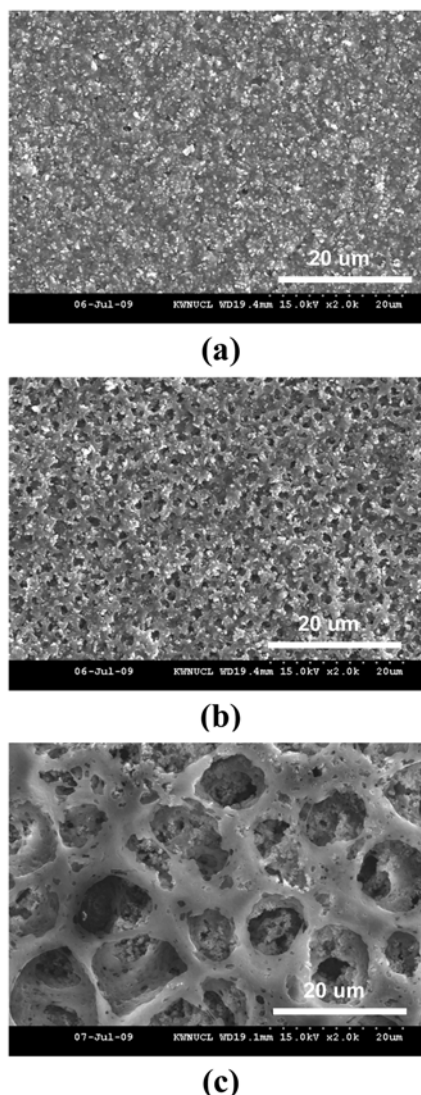


Fig. 1. FE-SEM photographs (x 2,000) for Al₂O₃/PVdF-HFP (= 50/50 wt%/wt%) ceramic coating layers as a function of nonsolvent (water) content in coating solutions: (a) water content = 0 wt%; (b) 1.89 wt%; (c) 7.55 wt%.

예측할 수 있는 중요한 물성으로서, 향후 유효방전용량 분석과 연관지어 좀 더 상세히 논의될 예정이다.

Fig. 3에 기존 PE 분리막 및 복합분리막에 대한 각 온도별 열수축 결과를 정리하여 나타내었다. 상전이 현상이 열수축에 끼치는 영향을 파악하기 위해, 비용매 함량이 적은 경우 (water content = 1.89 wt%) 및 많은 경우 (water content = 7.55 wt%)로부터 제조된 복합분리막들을 두 대조군으로 선택하였다.

세라믹 코팅층이 도입되지 않은 기존의 PE분리막은

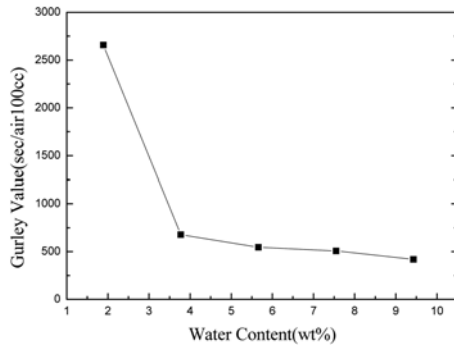


Fig. 2. Gurley values of composite separators as a function of nonsolvent (water) content.

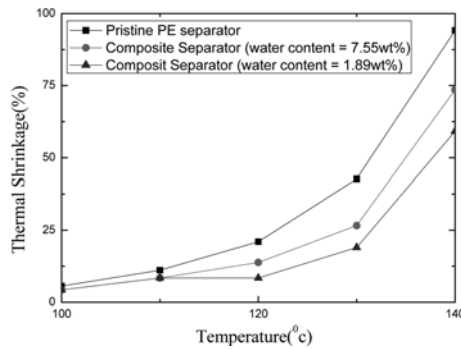
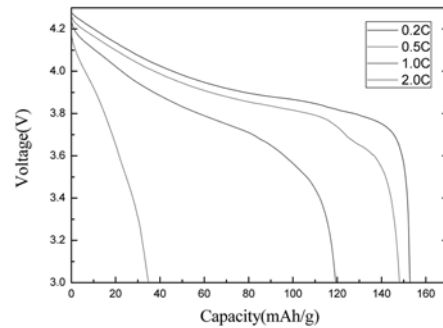
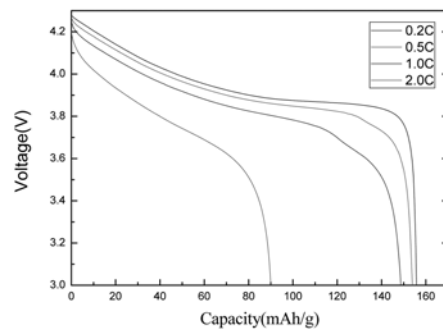


Fig. 3. Thermal shrinkage of composite separators as a function of heat-treatment temperature.

100°C 이상에서 열수축이 발생하여, 140°C에서는 약 94% 정도의 심한 열수축을 보였다. 이는 PE의 용융온도 (melting temperature)가 135°C 부근이며, 분리막 제조 공정 중 연신 (stretching) 과정을 거친 것에 기인한다. 이에 반해, 세라믹 코팅층이 도입된 복합분리막은 비용매 함량에 관계없이 모두 기존 PE 분리막에 비해 우수한 열안정성을 보였다. 이러한 결과는 내열성이 우수한 알루미늄 나노입자와 PVdF-HFP 바인더로 형성된 세라믹 코팅층이 지지체인 PE 분리막의 열 수축을 효과적으로 억제하였기 때문인 것으로 판단된다. 한편, 140°C에서 열 수축을 비교한 결과, PE 분리막이 초기 치수 대비 약 94% 정도의 열 수축을 보이는 것에 비해, 비용매 함량이 많은 경우 약 74%, 그리고 비용매 함량이 적은 경우 약 59%의 열 수축을 보이고 있다. 즉, 세라믹 코팅층이 도입된 복합분리막이라 하더라도, 비용매 함량에 따라 열안정성이 차이를 보이는 것을 알 수 있다. Fig. 1 및 2에서 관찰하였듯이 비용매가 적게 들어가게 되면, 비용매가 많은 경우에 비해 세라믹 코팅층 내에서 기공구조가 잘 발달되지 못하고 치밀한 구조를 갖게 된다. 즉, 코팅층 내에서 알루미늄 나노입자와 PVdF-HFP 바인더가 상대



(a)



(b)

Fig. 4. Discharge profiles of cells with composite separators: (a) composite separator (water content = 1.89 wt%), (b) composite separator (water content = 7.55 wt%).

적으로 밀집되어 존재하게 됨으로써 복합분리막의 열 수축을 효과적으로 억제할 수 있게 된다. 이러한 열 수축 실험 관찰을 통해, 세라믹 코팅층의 기공구조 변화가 복합분리막의 열 안정성에 크게 영향을 끼침을 알 수 있다.

비용매 함량 변화에 의한 세라믹 코팅층의 기공구조 차이가 복합분리막의 전기화학특성에 끼치는 영향에 대해 관찰하였다. Fig. 4에 비용매 함량이 서로 다른 코팅용액들로부터 제조된 복합분리막에 대한 양극 반쪽 셀의 율별방전용량을 비교하여 나타내었다.

비용매 함량이 적은 경우 (water content = 1.9 wt%)에 비해, 비용매 함량이 많은 경우 (water content = 7.55 wt%)로부터 제조된 복합분리막이 보다 더 우수한 율별방전용량을 보이고 있으며, 비용매 함량에 따른 차이는 율속이 증가할수록 더욱 커지고 있다. 이러한 결과는 비용매 함량 변화에 따라 세라믹 코팅층의 기공구조가 다르게 형성되었기 때문이다. Fig. 1 및 2에서 비용매 함량이 증가할수록 기공크기 및 기공구조가 더욱 발달되게 되고, 낮은 통기도 값 (즉, 우수한 공기 투과도)을 보임을 관찰하였다. 이와 같이 잘 형성된 기공구조는 전해액에 의해 채워져서 보다 원활한 리튬 이온의 이동을 가능하게 한다. 이는 이온전

도도 측정을 통해서도 확인되어지는데, 비용매 함량이 적은 경우 (water content = 1.9 wt%)의 이온전도도가 3.44×10^{-4} S/cm에 비해, 비용매 함량이 많은 경우 (water content = 7.55 wt%) 5.12×10^{-4} S/cm로 측정되어 더 높은 이온전도도를 보이고 있다. 또한, 낮은 율속 조건에 비해 높은 율속 조건에서 두 복합분리막 사이의 방전용량이 더욱 차이를 보이는 데, 이는 높은 율속 조건 (즉, 높은 방전 전류)에서 리튬이온의 이동 저항과 관련된 전압 강하 (IR drop, ohmic polarization) 현상이 더욱 심해지기 때문이며, 이를 통해 세라믹 코팅층의 기공구조가 셀의 율별 특성 제어에 중요하게 영향을 끼침을 알 수 있다.

4. 결 론

리튬이차전지용 분리막의 열 안정성 향상을 위해, PE 분리막 양면에 세라믹 코팅층 (알루미나/PVdF-HFP)이 도입된 복합막 구조의 신규 분리막을 제조하였다. 세라믹 코팅층의 미세기공구조는 코팅용액의 상전이 현상을 이용하여 다양하게 제어되었으며, 이러한 기공구조 변화가 복합분리막의 열 안정성 및 전기화학특성에 끼치는 영향에 대해 관찰하였다. 코팅용액 내에서 비용매인 물 함량이 증가함에 따라 세라믹 코팅층의 기공크기 및 기공구조가 더욱 발달하였으며, 통기도 측정을 통해 이를 정량적으로 분석하였다. 세라믹 코팅층이 도입된 복합 분리막의 열 안정성은 기존 PE 분리막에 비해 크게 개선되었으며, 비용매 함량이 적은 경우에 보다 더 양호한 열 수축 정도를 보임을 확인하였다. 한편, 복합분리막의 이온전도도 및 율별방전용량을 측정된 결과, 비용매 함량이 많은 경우 우수한 성능을 보였으며, 이는 세라믹 코팅층의 잘 발달된 기공구조에 기인하는 것으로 판단되었다. 결론적으로, 리튬이차전지 안전성 향상을 목적으로 개발된 세라믹 복합분리막에서, 세라믹 코팅층의 기공구조 조절이 복합분리막의 열 안정성 및 전기화학특성 제어에 매우 중요한 사항임을 파악하였다.

감사의 글

본 논문은 2008년도 강원대학교 학술연구조성비, 2009년도 산업단지 혁신클러스터사업지원 및 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (KRF-2008-331-D00150).

참고문헌

1. P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, and T. P. Kumar, "Safety mechanisms in lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, **155**, 401 (2006).
2. T. Hayes, "Root cause for failures in Li-ion batteries", *24th International Battery Seminar & Exhibit* (2007), Florida.
3. Y. E. Hyung, D. R. Vissers, and K. Amine, "Flame-retardant additives for lithium ion batteries", *J. Power Sources*, **119**, 383 (2003).
4. J. P. Cho, Y. W. Kim, B. S. Kim, J. G. Lee, and B. W. Park, "A Breakthrough in the Safety of Lithium Secondary Batteries by Coating the Cathode Material with AlPO_4 Nanoparticles", *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**, 1618 (2003).
5. H. F. Xiang, Q. Y. Jin, C. H. Chen, X. W. Ge, S. Guo, and J. H. Sun, "Dimethylmethylphosphonate-based nonflammable electrolyte and high safety lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, **174**, 335 (2007).
6. P. Arora and Z. Zhang, "Battery Separators", *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004).
7. S. Y. Lee, S. Y. Park, and H. S. Song, "Lamellar Crystalline Structure of Hard Elastic HDPE Films and Its Influence on Microporous Membrane Formation", *Polymer*, **47**, 3540 (2006).
8. Y. B. Jeong and D. W. Kim, "The role of adhesive gel-forming polymer coated on separator for rechargeable lithium metal polymer cells", *Solid State Ionics*, **176**, 47 (2005).
9. Y. M. Lee, N. S. Choi, J. A. Lee, W. H. Seol, K. Y. Cho, H. Y. Jung, J. W. Kim, and J. K. Park, "Electrochemical effect of coating layer on the separator based on PVdF and PE nonwoven matrix", *J. Power Sources*, **146**, 431 (2005).
10. S. S. Zhang, K. Xu, and T. R. Jow, "An inorganic composite membrane as the separator of Li-ion batteries", *J. Power Sources*, **140**, 361 (2005).
11. T. Takemura, S. Aihara, K. Hamano, and H. Yoshiyasu, "A powder particle size effect on ceramic powder based separator for lithium rechargeable battery", *J. Power Sources*, **146**, 779 (2005).
12. S. Augustin, V. Hennige, G. Hoerpel, and C. Hying, "Ceramic but flexible : new ceramic membrane foils for fuel cells and batteries", *Desalination*, **146**, 23 (2002).
13. Y. M. Lee, J. W. Kim, N. S. Choi, J. A. Lee, W. H. Seol, and J. K. Park, "Novel porous separator based on PVdF and PE non-woven matrix for rechargeable lithium batteries", *J. Power Sources*, **139**, 235 (2005).
14. K. M. Kim, N. G. Park, K. S. Ryu, and S. H. Chang, "Characteristics of PVdF-HFP/TiO₂ composite membrane electrolytes prepared by phase inversion and conventional casting methods", *Electrochim. Acta*, **51**, 5636 (2006).
15. Y. J. Hwang, K. S. Nahm, T. P. Kumar, and A. M. Stepha, "Poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)-based membranes for lithium batteries", *J. Membr. Sci.*, **310**, 349 (2008).
16. M. L. Yeow, Y. T. Liu, and K. Li, "Isothermal phase diagrams and phase-inversion behavior of poly(vinylidene fluoride) solvents additives water systems", *J. Appl. Polym. Sci.*, **90**, 2150 (2003).
17. W. Pu, X. He, L. Wang, C. Jiang, and C. Wan, "Preparation of PVDF-HFP microporous membrane for Li-ion batteries by phase inversion", *J. Membr. Sci.*, **272**, 11 (2006).