

## Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-코팅 유/ 무기 복합 분리막을 통한 리튬이온전지용 분리막의 제조 및 평가

여승훈 · 손화영 · 서명수<sup>†</sup> · 노태욱<sup>††</sup> · 김규철<sup>†††</sup> · 김현일<sup>†††</sup> · 이호준<sup>†††,\*</sup>

금오공과대학교 응용화학과, <sup>†</sup>백셀, <sup>††</sup>티에스이, <sup>†††</sup>씨에스텍,  
<sup>††††</sup>대구경북과학기술원(DGIST) 에너지시스템공학부

(2012년 2월 8일 접수 : 2012년 2월 25일 채택)

## Fabrication and Evaluation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-coated Organic/inorganic Hybrid Separators for Lithium-ion Batteries

Seung-Hun Yeo, Hwa-Young Son, Myeong-Su Seo<sup>†</sup>, Tae-Wook Roh<sup>††</sup>,  
Gyu-Chul Kim<sup>†††</sup>, Hyun-Il Kim<sup>†††</sup>, and Hochun Lee<sup>†††,\*</sup>

Department of Applied Chemistry, Kumoh National Institute of Technology, Gyeongbuk 730-701, Republic of Korea

<sup>†</sup>Bexel, Gyeongbuk 730-030, Republic of Korea

<sup>††</sup>Technology & Science Enterprise, Gyeongbuk 730-906, Republic of Korea

<sup>†††</sup>Cell & Separator Technologies, Kangwon 220-962, Republic of Korea

<sup>††††</sup>Energy Systems Engineering, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST),  
Daegu 711-873, Republic of Korea

(Received February 8, 2012 : Accepted February 25, 2012)

### 초 록

리튬 이차전지의 대표적인 분리막인 polyethylene(PE) 분리막은 열에 의한 수축 및 기계적 파열의 단점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 기존 PE 분리막을 개선하기 위해 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 코팅 분리막 (SCS, Silicon-nitride Coated Separator)을 제작하였다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 코팅이 분리막의 열적/기계적 수치안정성, 이온전도도, 및 전지의 출력 특성에 미치는 영향을 알아보았다. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말을 polyvinylidene fluoride(PVdF) 결합재를 이용하여 PE 분리막의 한 쪽 면에 10 μm 두께로 코팅하여 SCS를 제작하였다. SCS는 PE 분리막보다 100~150°C에서 우수한 열적안정성을 나타냈으며, 특히 150°C에서의 수축률은 10~20% 감소를 보였다. 또한, SCS의 인장강도는 PE 분리막에 비해 증가를 보였다. SCS는 PE 분리막에 비해 다소 낮은 이온 전도도를 보였지만, LiCoO<sub>2</sub>/Li 코인전지의 C-rate(0.2~3C) 특성 평가에서는 유사한 결과를 보였다.

**Abstract :** Polyethylene (PE) separator is the most popular separator for lithium-ion batteries. However, it suffers from thermal contraction and mechanical rupture. In order to improve the thermal/mechanical dimensional stabilities, this study investigated the effects of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> coating. SCS (Silicon-nitride Coated Separator) has been fabricated by applying 10 μm-thick Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/PVdF coating on one side of PE separator. SCS exhibits enhanced thermal stability over 100~150°C: its thermal shrinkage is reduced by 10~20% compared with pristine PE separator. In addition, SCS shows higher tensile strength than PE separator. Employing SCS hardly affects the C-rate performance of LiCoO<sub>2</sub>/Li coin-cell, even though its ionic conductivity is somewhat lower than that of PE separator.

**Keywords :** Ceramic-coated separator, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Polyethylene separator, Lithium-ion battery

\*E-mail: dukelee@dgist.ac.kr

## 1. 서 론

리튬이차전지의 분리막은 그 자체는 전기화학 반응에 참여하는 재료가 아니지만, 전지가 작동함에 있어 리튬이온의 이동 경로를 제공하고, 양극과 음극의 물리적 접촉을 막음으로써 전지의 성능 및 안정성에 큰 영향을 미치는 구성요소이다.<sup>1,2)</sup> 실용화되어 있는 대표적인 분리막 소재로는 폴리에틸렌(polyethylene)계의 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 및 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 등이 있다. 이들은 화학적 안정성이 높으며, 비교적 저가인 장점을 가지고 있다.<sup>3-5)</sup> 그러나 재료 및 제조 공정상의 특성으로 인해 100°C 이상에서 열 수축이 심화되며, 금속 입자 등의 전지 내부 이물질에 의해 물리적으로 쉽게 파열된다. 이것은 양극과 음극 사이의 내부 단락을 일으키는 원인으로 알려져 있다.<sup>6)</sup> 이러한 단점을 극복하기 위해 PE 분리막 표면에 세라믹 입자와 고분자 결합제로 구성된 코팅 층을 형성함으로써 열에 의한 수축과 기계적 파열을 개선하고자 하였다.<sup>7,8)</sup> 본 연구에서는 여러 종류의 세라믹(산화물계, 탄화물계, 질화물계) 중에서 전지 성능의 저하 원인인 불산(hydrogen fluoride, HF)에 대해 내성이 있는 질화물계 세라믹( $\text{Si}_3\text{N}_4$ , Aldrich)을 사용하였다. 또한, 코팅 slurry의 점도 조절에 용이한 고분자 결합제인 polyvinylidene fluoride(PVdF, Aldrich) 분말을 사용하였다. 제조된 세라믹 코팅 분리막의 표면을 HR-SEM으로 관찰하였으며, 열안정성 및 인장강도, 이온전도도, c-rate를 측정하여 분리막의 물리적 특성과 전기화학적 특성을 분석하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 세라믹 코팅 분리막 제조

$\text{Si}_3\text{N}_4$ (90 g, 100 g, 110 g)에 PVdF 분말을 10 g 첨가하고, zirconia ball과 4시간 dry ball-milling하였다. 용매 n-methyl-2-pyrrolidone(NMP)를 250 g 첨가하고, 120 rpm의 회전수로 20시간 ball-milling하였다. 분말의 파쇄 및 분산을 통해 slurry를 제조하였다. Comma coater(STC-28A/C, Hansung systems Inc)를 사용하여, slurry를 PE 분리막(Tonen; 두께: 20.4  $\mu\text{m}$ ) 한 면에 후막 코팅한 후, 60°C에서 3시간 진공 건조하였다. 코팅 층의 두께를 10  $\mu\text{m}$ 로 조절하여 분리막의 총 두께는 약 30  $\mu\text{m}$ 로 하였다. Table 1은  $\text{Si}_3\text{N}_4$  코팅 분리막 (SCS)별 구성표이다.  $\text{Si}_3\text{N}_4$ /PVdF 함량비율에 따라 SCS-1, 2, 3으로 구분하였다.

**Table 1. Thickness and composition of the  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -coated separators**

Thickness ( $\mu\text{m}$ )	$\text{Si}_3\text{N}_4$ :PVdF (w/w ratio)	Sample name
20	Non	PE
30	90:10	SCS <sup>a</sup> -1
30	100:10	SCS-2
30	110:10	SCS-3

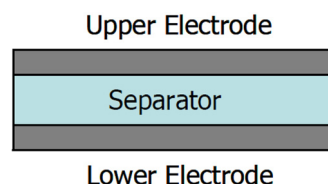
<sup>a</sup> Silicon-nitride Coated Separator.

### 2.2. 측정 방법

분리막의 코팅 층을 관찰시, 저전압에서 고해상도가 필요하기 때문에 high resolution scanning electron microscope(HR-SEM; S-4800, Hitachi)을 사용하여 분리막의 표면 형상 및 코팅 층을 관찰하였다. 분리막 조각(2 cm × 2 cm)을 각각의 온도(100~150°C)에서 30분간 oven에 유지하여 수축을 관찰하였고, 분리막의 열적 특성<sup>9)</sup>을 확인하기 위해 differential scanning calorimetry(DSC; DSC Q2000, TA Instrument)를 통해 -90~200°C 까지  $\text{N}_2$  분위기에서 승온 속도 5 °C/min로 측정하였다.

PE 및 SCS 시편(2.5 cm × 10 cm)을 universal testing machine(Insight5, MTS) 사용하여 transverse direction(TD)으로 파단 테스트하였다. 게이지 길이는 4 cm를 유지하였다. PE의 width와 thickness는 각각 2.5 cm 및 0.002 cm이고, SCS의 width와 thickness는 각각 2.5 cm 및 0.003 cm이다. 크로스헤드 속도는 100 mm/min이다. 결과 값은 각각의 샘플을 5번 측정 한 결과의 평균치이다.

Electrochemical impedance spectroscopy는 biologic사의 SP-150모델을 이용하여 PE 및 SCS의 ionic conductivity를 계산하였다. 분리막을 20시간 동안 1.0 M  $\text{LiPF}_6$  EC/DMC = 1/2 (v/v) 전해액에 함침한 후, Ar-filled glovebox 조건하에서 스텐레스합금 사이에 PE 및 SCS를 삽입하여 셀을 제조하였다(Fig. 1). 제조된 셀을 100~10 Hz 주파수 영역에서 5 mV amplitude로 측정하였다. 높은 주파수 영역에서 얻어진 R 값을 Eq. (1)에 대입함으로써 각 분리막의 이온전도도를 구하였다.



**Fig. 1. Manufacture of ECC-REF test cell.**

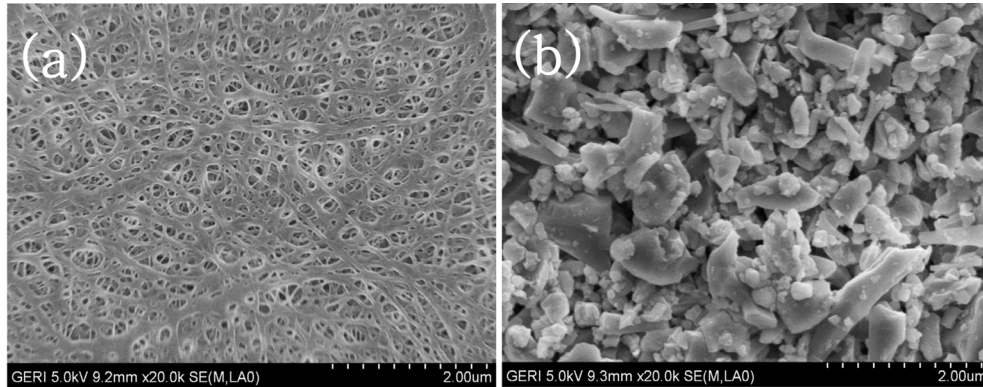


Fig. 2. HR-SEM image of the surface of a porous separators. (a) PE separator; (b) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-coated separator (SCS-2).

Table 2. Thermal shrinkage rate of the PE separator and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-coated (SCS-1, 2, 3) separators

Sample name	100°C	110°C	120°C	130°C	140°C	150°C
Thermal shrinkage (%)						
PE	X <sup>b</sup>	0.2	10.5	29.9	64.0	91.0
SCS-1	X	X	9.8	27.8	56.1	79.8
SCS-2	X	X	5.2	14.5	43.6	69.8
SCS-3	X	X	9.6	24.5	49.3	75.0

<sup>b</sup> No shrinkage.

$$\sigma = \frac{1}{R} \times \frac{l}{A} \quad (1)$$

$\sigma$  : ionic conductivities

R : ionic resistance

l : thickness of separators

A : cross-sectional area of separators

전기화학 테스트를 위하여 LiCoO<sub>2</sub>/PE/Li, LiCoO<sub>2</sub>/SCS/Li의 2016형 코인셀(Coin cell)을 제작하였고, 전해액은 1.0M LiPF<sub>6</sub> EC/DMC = 1/2 (v/v)를 사용하였다.

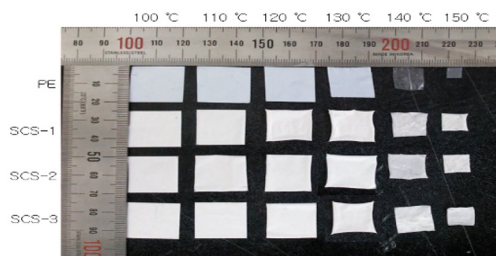


Fig. 3. Photographs of PE separators and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-coated separators (SCS-1, 2, 3) after being kept at different temperature for 30 min.

코인셀 제작시, 전극 쪽에는 코팅되지 않은 분리막을 접촉시켰다. 충·방전 특성은 BaSyTec GmbH사의 cell test system을 사용하여 3~4.5 V의 전압구간에서의 rate 특성을 조사하기 위해 C/5, C/2, 1C, 2C, 3C 순으로 실시하였다. 충·방전은 동일한 c-rate로 하였고, 1C의 용량은 사용한 LCO의 이론용량 157.58 mAh/g을 적용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분리막 표면 분석

Fig. 2는 PE와 SCS의 HR-SEM 사진이다. Fig. 2(a)에서 PE의 미세한 기공 구조를 볼 수 있고, Fig. 2(b)에서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 입자와 PVdF가 PE 분리막 표면에 높은 체적 비율로 코팅되어 있는 것을 관찰할 수 있다.

#### 3.2. 열수축 및 열적 특성 평가

Fig. 3에서 PE가 150°C 조건하에서 큰 수축을 보인다. 이는 양극과 음극 사이의 물리적 접촉을 유발하여 기계적 안전성이 저하될 개연성이 높다. 반면, SCS는 수축 정도가 상대적으로 낮다. 이는 내열성 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 분말이 이루는 골격구조에 의한 것으로 해석되어진다.

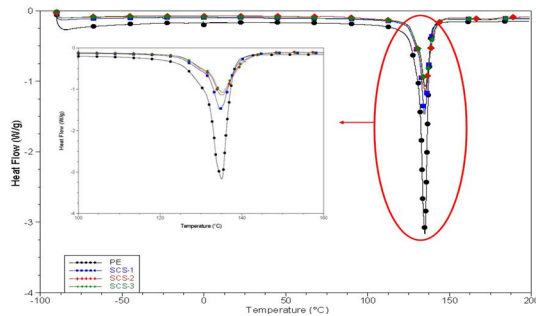


Fig. 4. The results of differential scanning calorimetry (DSC).

Table 2에는 각각의 온도에서 분리막의 수축률을 계산하여 나타내었다.

분리막의 수축률은 Eq. (2)를 이용하여 면적의 수축률로 계산하였다. 분리막은 진공 중 90°C에서 1시간 동안 5% 이하의 수축률을 요구한다.<sup>10)</sup>

$$\text{Shrinkage} = \frac{\text{Initial area} - \text{Final area}}{\text{Initial area} (2 \times 2 \text{ cm})} \quad (2)$$

Table 3. The results of DSC; Onset of  $T_m$ , various endothermic temperatures and endothermic value of PE separator and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -coated (SCS-1, 2, 3) separators

Sample name	Onset of $T_m$ (°C)	Max endothermic temp. (°C)	Endothermic value (J/g)
PE	119.9	135.0	210.7
SCS-1	124.0	134.5	116.9
SCS-2	125.0	135.2	110.4
SCS-3	124.8	135.2	99.1

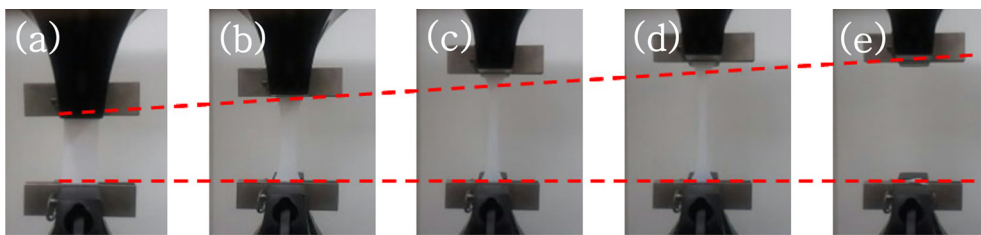


Fig. 5. Photographs of  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -coated separator (SCS-2) on tensile strength. (a) initial state; (b)~(d) measurement state; (e) rupture of SCS-2 separator.

Table 4. The results of tensile strength ; various value of PE separator and  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -coated (SCS-1, 2, 3) separators

Sample name	Width (cm)	Thickness (cm)	Peak load (kgf)	Tensile strength (kgf/cm <sup>2</sup> )
PE	2.5	0.002	8.11	1622.0
SCS-1	2.5	0.003	12.44	1658.7
SCS-2	2.5	0.003	12.50	1666.7
SCS-3	2.5	0.003	13.02	1739.0

PE는 110°C부터 수축이 시작되어, 150°C부근에서는 91%의 수축이 일어났다. 반면, SCS들은 120°C부터 수축이 시작되었을 뿐만 아니라 PE 보다 150°C에서 약 10~20% 낮은 수축을 보였다. 그 중 SCS-2가 모든 온도 조건에서 최저 수축률을 나타내었다.

Table 3에는 DSC 결과 값을 나타내었다. SCS의 용융시작온도(onset of  $T_m$ )가 PE보다 상승한 것을 확인할 수 있었다. 이는 세라믹과 고분자 결합제가 분리막 표면에서 지지체 역할을 하여 높은 온도에서 SCS가 용융하게 되는 것이라고 생각할 수 있다. 그러나, 코팅 공정을 통해 PE 분리막 자체 물성에는 영향을 주지 않기 때문에, SCS의 polyethylene 용융점(max endothermic temp.)은 거의 변화하지 않는다.

### 3.3. 인장강도 측정

Fig. 5는 SCS-2를 이용한 상온에서의 인장시험 방법을 보여준다. Table 4는 PE와 SCS를 이용한 인장시험 결과이다. PE의 인장강도는 1622.0 kgf/cm<sup>2</sup>이지만, SCS들은 PE보다 증가하는 결과를 나타내었다. 이는 분리막 표면에 세라믹을 코팅함으로써 유·무기복합

**Table 5.**  $\sigma$ , ionic conductivities,  $R$ , ionic resistance,  $A$ , cross-sectional area of separator,  $l$ , thickness of separator, using Eq. (1) for separator samples

Sample name	$R/\text{ohm}$	$l/\text{cm}$	$A/\text{cm}^2$	$\sigma/(\text{S}/\text{cm})$
PE	0.306	$2.0 \times 10^{-3}$	2.5434	$2.57 \times 10^{-3}$
SCS-1	0.945	$3.0 \times 10^{-3}$	2.5434	$1.25 \times 10^{-3}$
SCS-2	0.516	$3.0 \times 10^{-3}$	2.5434	$2.29 \times 10^{-3}$
SCS-3	0.489	$3.0 \times 10^{-3}$	2.5434	$2.41 \times 10^{-3}$

분리막의 기계적 특성이 개선되는 것을 알 수 있다.

### 3.4. 이온 전도도 측정

Table 5는 Eq. (1)을 이용하여 PE와 SCS들의 이온 전도도를 계산한 결과를 나타내었다.

각각의 분리막들을 비교해본 결과, PE가  $2.57 \times 10^{-3} \text{ S}/\text{cm}$ 로 가장 높은 이온전도도를 보이고, 세라믹 함량이 다른 SCS-1, SCS-2와 SCS-3의 경우에는 세라믹 함량이 증가할수록 이온전도도가 증가하는 경향을 보였다. 또한, 세라믹 함량이 가장 많은 SCS-3의 경우는 PE의 이온전도도와 거의 유사한 결과 값을 보이고 있다.

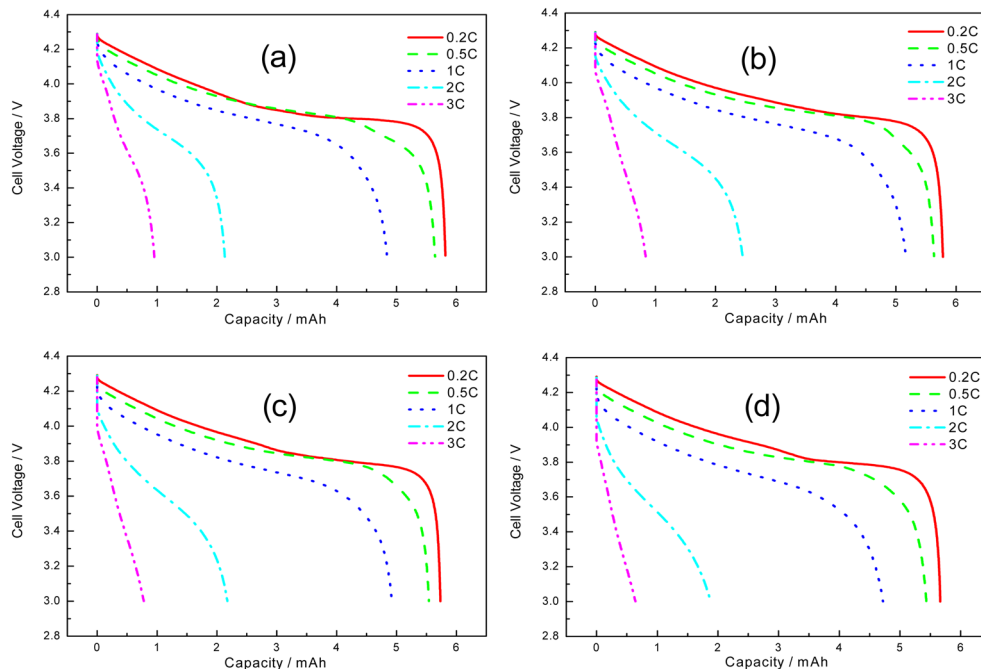
SCS-1과 SCS-3의 경우를 비교해보면 세라믹의 함량이 20 g 증가하였음에도 전도도는 2배 정도 증가하는 결과를 보인다. 또한, PE에 비해 SCS들의 이온전

도도 값은 다소 감소하는 경향은 보이지만, 세라믹 함량이 높은 SCS-2와 SCS-3의 경우 PE와 유사한 결과 값을 얻을 수 있었다.

이러한 결과는  $\text{Si}_3\text{N}_4$  함량이 증가하면서 입자들 사이의 공간이 증가하여 분리막 내부에 잔류하는 전해액의 양이 증가하게 된다. 따라서 분리막의 이온 전도도가 증가되는 것을 알 수 있다.

### 3.5. 충-방전 실험

Fig. 6에는 PE와 SCS로 제조된 코인셀(coin cell)의 c-rate별 방전용량 나타내었다. 0.2C에서 3C까지 c-rate가 증가함에 따라 나타나는 방전 용량을 측정하였고, Fig. 7는 3~4.5 V까지 충전-방전을 각각 0.2C, 0.5C, 1C, 2C 및 3C의 다양한 c-rate로 측정한 결과를 나타내었다. 결과적으로 다양한 c-rate에서 PE와 SCS가 유

**Fig. 6.** Discharge profiles of cells with PE and SCS separators; (a) PE separator; (b) SCS-1 separator; (c) SCS-2 separator; (d) SCS-3 separator.

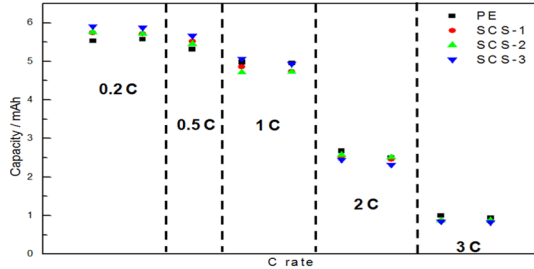


Fig. 7. Discharge capacity of PE and SCSs at various C-rate.

사한 방전용량 특성이 나타났다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 리튬이차전지용 분리막의 열적/기계적 안정성 향상을 위해  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{PVdF}$  유·무기 복합층이 코팅된 분리막(SCS)을 제조하였다. 제조된 SCS는 PE 분리막보다 낮은 열 수축률과 높은 인장강도를 보였다. 반면, SCS가 PE보다 코팅층의 영향으로 인해 이온전도도가 PE 보다 다소 감소하는 결과를 나타내었다. 하지만 코인셀에서 C-rate의 특성을 비교한 결과 PE 분리막을 사용한 경우와 유사한 방전 특성 결과를 보였다. 결론적으로 본 연구에서 제조된 SCS 유·무기 복합분리막은 전기화학적 특성의 저하없이 열적/기계적에 안정성을 보임을 확인하였다.

#### 감사의 글

본 논문은 지식경제부의 에너지자원기술개발사업의 지원(20092020100030) 및 대구경북과학기술원의 지원(11-BD-0405)을 받아 수행된 연구결과입니다.

#### 참고문헌

1. 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).
2. 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).
3. F. L. Tye, 'Tortuosity' *J. Power Sources*, **9**, 89 (1983).
4. Z. Mao and R. E. White, 'A model for the deliverable capacity of the  $\text{TiS}_2$  electrode in a  $\text{Li/TiS}_2$  cell' *J. Power Sources*, **43**, 181 (1993).
5. H. Sakaebe and H. Matsumoto, 'Observation of electrodeposited lithium by optical microscope in room temperature ionic liquid-based electrolyte' *Electrochim. Acta.*, **45**, 1265 (2003).
6. T. Hayes, 'Root cause for failures in Li-ion batteries' 24th International Battery Seminar & Exhibit, Florida (2007).
7. P. Arora and Z. Zhang, 'Battery separators' *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004).
8. 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).
9. D. Takemura, S. Aihara, K. Hamano, M. Kise, T. Nishimura, H. Urushibata, and H. Yoshiyasu, 'A Powder particle size effect on ceramic powder based separator for lithium rechargeable battery' *J. Power Sources*, **146**, 779 (2005).
10. J. G. Park *et al.*, 'Principles and application of Lithium secondary batteries', Hongrung publishing company (2010).