

고안전성 리튬이차전지 구현을 위한 나노 세라믹 코팅 분리막 제조 및 전기화학특성 분석

이정모^{1,†} · 전현규^{1,†} · 한태영¹ · 유명현^{1,**} · 이용민^{1,2,*}

¹한밭대학교 화학생명공학과, 34158 대전광역시 유성구 동서대로 125

²대구경북과학기술원 에너지시스템공학전공, 42988 대구광역시 달성군 현풍면 테크노중앙대로 333

(2017년 1월 10일 접수 : 2017년 4월 3일 수정 : 2017년 5월 5일 채택)

Nano Ceramic Coating on Polypropylene Separator for Safety-Enhanced Lithium Secondary Battery

Jungmo Lee^{1,†}, Hyunkyu Jeon^{1,†}, Taeyeon Han¹, Myung-Hyun Ryou^{1,**}, and Yong Min Lee^{1,2,*}

^aDepartment of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University, 125 Dongseo-daero,
Yuseong-gu, Daejeon, 34158, Republic of Korea

^bDepartment of Energy Systems Engineering, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology (DGIST),
333 Techno Jungang-daero, Hyeonpung-myeon, Dalseong-gun, Daegu 42988, Republic of Korea

(Received January 10, 2017 : Revised April 3, 2017 : Accepted May 5, 2017)

초 록

폴리올레핀 분리막의 내열성을 향상시키면서도 전기화학특성 개선을 위해 RF Magnetron Sputter기반으로 수십 나노미터 수준의 세라믹 층이 코팅된 내열 분리막을 제조하였다. 분리막 원단의 열적 손상없이 코팅 시간을 최소화하기 위한 증착 조건을 최적화 하였고, 이를 기반으로 제조된 내열 분리막의 물리적, 전기화학적 평가를 진행하였다. 약 20 nm의 Al₂O₃가 코팅된 Polypropylene(PP) 분리막은 원단 분리막 대비 통기 특성 (원단: 211.3 sec/100 mL, 코팅 분리막: 250.8 sec/100 mL)은 떨어졌으나, 열 수축율 (원단: 19.4%, 코팅 분리막: 0.0% @ 140°C & 30 min), 전해액 Uptake(원단: 176%, 코팅 분리막: 190%) 및 이온전도도 (원단: 0.700 mS/cm, 코팅 분리막: 0.877 mS/cm)는 모두 향상되었다. 그 결과, 2032-type Half-cell (LiMn₂O₄/Li)을 이용한 전기화학적 평가에서도, 향상된 율별 특성과 유사한 수명 특성을 나타내었다.

Abstract : Herein, we have fabricated an ultrathin aluminum oxide (Al₂O₃) coated PP separator by using a RF sputter deposition process. Approximately 20 nm thickness coating layer on the bare PP separator was formed at the power of 55 W for 2 minutes without thermal damage. Whereas only permeability of the coated separator was degraded slightly, other properties such as thermal stability, uptake amount of liquid electrolyte, and ionic conductivity were improved comparing to the bare PP separator. As a result, an only 20-nm-thick Al₂O₃ coating layer could improve the rate capability compared with a bare PP separator under a high current density.

Keywords : Ceramic coated separator, RF sputter, Thermal stability, Lithium secondary battery

[†]These authors contributed equally to this work.

*E-mail: yongmin.lee@dgist.ac.kr (Y.M. Lee)

**E-mail: mhryou@hanbat.ac.kr (M.-H. Ryou)

1. 서 론

리튬이차전지용 분리막은 폴리에틸렌계열의 다공성의 구조를 가진 PE (polyethylene)와 PP (polypropylene) 소재의 고분자 필름이 주로 사용되고 있다.¹⁻⁶⁾ 이런 분리막은 열안정성이 높지 않아, 중대형 리튬이차전지로 적용하기 위한 내열성을 향상시키려는 연구가 활발히 진행되고 있다. 대표적인 방법으로 세라믹 코팅, 내열성 고분자 코팅, 가교 고분자 코팅 등의 방법이 연구되고 있다.⁷⁻²¹⁾ 세라믹 코팅은 세라믹 입자 (Al_2O_3 , SiO_2 , NiO 등), 바인더, 용매 등을 혼합하여 슬러리 형태로 분리막에 코팅 후 건조하여 분리막의 열 안정성과 기계적 물성을 향상시키는 방법으로 1~10 μm 의 코팅 두께를 가진다.⁷⁻¹³⁾ 내열성 고분자 코팅은 내열성이 높은 고분자 (Polyimide, Polydopamine 등)로 분리막에 코팅하여 열 안정성을 향상시키는 방법이다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 가교 고분자 코팅은 가교제를 코팅한 후 전자선 및 에너지를 주어 고분자 사슬이 가교하여 분리막의 기계적 물성 및 열 안정성을 향상시키는 방법이다.¹⁷⁻¹⁹⁾

최근에는 Radio-frequency (RF) Magnetron Sputter를 이용하여 분리막의 내열성을 확보하는 동시에 코팅 비용을 절감시킬 수 있는 연구가 보고되고 있다. 하지만 이 방법은 긴 제조 시간과 높은 출력에서 발생하는 열에 의하여 기존의 리튬이차전지에 사용되는 PE 분리막의 경우 수축이 발생하는 문제점을 갖고 있기 때문에 전지 제조 공정 도입에 어려움이 있다.²⁰⁾

따라서 본 연구에서는 리튬이차전지용 분리막의 열 안정성을 향상시키기 위하여 기존 PE 분리막보다 내열성이 우수한 PP 분리막을 사용하여 RF Sputter 코팅 시 고출력에서도 열수축이 되지 않는 조건으로 Al_2O_3 을 코팅하였다. 이에 따라 세라믹을 코팅한 PP 분리막의 두께, 내열성, 물폴로지, 통기도, 전해액 젖음성, 이온전도도 등의 물리적 특성과 Al_2O_3 을 코팅한 PP 분리막과 원단 분리막이 전기화학적으로 유의한 차이를 보이는지 율별 특성과 수명 특성을 평가하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

양극은 LiMn_2O_4 활물질 (Iljin Materials, Korea), 도전재 (Super-P, Imerys, Belgium), Polyvinylidene Fluoride 바인더 (PVdF, KF-1300, Kureha, Japan), N-methyl-2-pyrrolidone (NMP, Sigma-Aldrich, USA) 사용하였고, 음극은 Li Metal Foil (200 μm , Honjo Metal, Japan)을 사용하였으며, 전해액으로 1.15 M LiPF_6 가 녹아있는 Ethylene Carbonate

(EC)/Ethyl Methyl Carbonate (EMC) (3/7, V/V, Enchem, Korea)를 사용하였다. 분리막은 건식 2축 연신하여 제조된 Polypropylene (PP, 두께 20 μm , 기공도 65%) 분리막과 습식 방법으로 2축 연신한 Polyethylene (PE, ND420, 두께 20 μm , 기공도 41%, Asahi Kasei E-materials, Japan)를 사용하였다. RF Sputtering으로 세라믹 내열 코팅을 위해, Target 물질로 Al_2O_3 (99.99%, Diameter 50 mm, iTASCO, Korea)를 사용하였다.

2.2. Al_2O_3 코팅 PE / PP 분리막 제조

Al_2O_3 코팅 설비로 Radio-frequency (RF) Magnetron Sputter (Sukwon, Korea)를 사용하였다. Sputtering 프로세스는 Stainless-steel Chamber에서 수행 되었으며, Target과 Substrate 간격은 80 mm로 유지되었고, Working Vacuum Pressure는 7×10^{-3} Torr, Argon (99.999%)로 설정되었다. 코팅에 앞서, Pre-sputter (Power: 50 W, Time: 60 min)를 통해 Al_2O_3 Target 표면의 잔류 오염 물질을 제거 후, PE, PP 분리막에 25, 50, 75 W로 1, 2, 5, 10 min 동안 코팅하였다. 또한, 높은 출력에서 PP 분리막을 55, 60, 65, 70 W로 2 min 동안 코팅하였다.

2.3. Al_2O_3 코팅 분리막 물리적 특성 평가

Bare 분리막과 Al_2O_3 코팅 분리막 (Ceramic Coated Separator; CCS)의 표면 물폴로지는 Ion-sputtering Coater(E-1045; 10 mA, 60 sec; Hitachi, Japan)를 이용하여 Platinum Layer를 코팅 후, Field-Emission Scanning Electron Microscope (FE-SEM; S4800, Hitachi, Japan)를 이용하여 확인하였다. Al_2O_3 코팅 두께는 Silicon Wafer에 동일 조건으로 Sputtering 후 코팅 Layer의 두께를 Alpha Step Profilometer (Dektak 150, Veeco, USA)를 통해 확인하였다. 열적 수축 평가는 같은 크기 (30 mm \times 30 mm)의 원단 분리막과 Al_2O_3 코팅 PP 분리막을 각각 140, 150°C, 30 min 동안 오븐에 노출시키고 Thermal Shrinkage Ratio를 식 (1)을 이용하여 계산하였다.^{12,17)}

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

A_i = 고온 노출 전 분리막의 면적

A_f = 고온 노출 후 분리막의 면적

Liquid Electrolyte Uptake는 분리막을 전해액에 12 hr 동안 함침시킨 후 꺼내어 분리막 표면의 전해액을 제거 후 무게를 측정하였고, 식 (2)를 이용하여 Liquid Electrolyte Uptake를 계산하였다.¹⁴⁾

$$\text{Liquid Electrolyte Uptake (wt\%)} = (W - W_0) / W_0 \times 100 \quad (2)$$

W = 전해액 12 hr 함침 후 분리막의 무게

W₀ = 전해액 함침 전 분리막의 무게

분리막의 이온전도도를 계산하기 위하여 두 개의 Stainless-steel (SUS) 전극 사이에 분리막을 넣고, 전해액을 채운 후 저항을 측정하여 이온전도도를 식 (3)을 이용하여 계산하였다.¹⁰⁾

$$\sigma = L / (R \times A) \quad (3)$$

σ = Ionic Conductivity

R = 이온 저항

L = 분리막의 두께

A = SUS 전극의 면적

분리막의 통기도는 Densometer (4110N, Thwing-Albert, USA)를 이용하여, JIS-P8117 (Japan Industrial Standards, sec/100 mL) 규격으로 Gurley Number를 측정하였다.^{14,17)}

2.4. 전극 설계 및 제조

양극 제조 시 LiMn₂O₄ 90 wt%, Super-P 5 wt%, PVdF 5 wt%와 용매 NMP와 혼합하여 슬러리를 제조하였고, Doctor Blade를 이용하여 Aluminum Foil에 코팅하였으며, 코팅 전극은 130°C 오븐에서 1hr 동안 건조되었다. Roll-pressing Machine (CLP-2025, CIS, Korea)을 이용하여 양극의 밀도와 두께 (Density: 1.68 g/cm³, Loading Amount: 6.67 mg/cm², Thickness: 44 μ m)를 조절하였다. 양극은 Disc Shape (Radius: 12 mm)를 이용하여 절단하고 70°C에서 12 hr 동안 진공 건조 하였다.

2.5. 단위셀 제조 및 전기화학 특성 평가

기존 PP 분리막과 Al₂O₃ 코팅 PP 분리막의 Cell Performance를 확인하기 위하여 2032-type의 Half-Cell (LiMn₂O₄/Li Metal)을 제작하였다. Half-Cell 제조 시 양극 (12 ϕ mm), Li Metal (16.2 ϕ mm), 분리막 (18 ϕ mm)을 채단하고 Argon Gas 분위기의 Glove Box 안에서 CCS Half-cell과 Bare Half-cell을 제작하였다. Half-cell은 12시간 동안 Aging 후 충·방전기 (PNE Solution, Korea)를 이용하여 0.1 C, Constant Current (CC) mode로 3.0~4.3 V (Li/Li⁺), 25°C에서 충전과 방전하여 Formation Cycle, 3 Cycle을 0.2 C, Constant Current/Constant Voltage (CC/CV) mode로 충전하고, CC mode, 0.2 C로 방전하여 Stabilization을 하였다. 이 과정을 거친 후 율별 특성과 수명 특

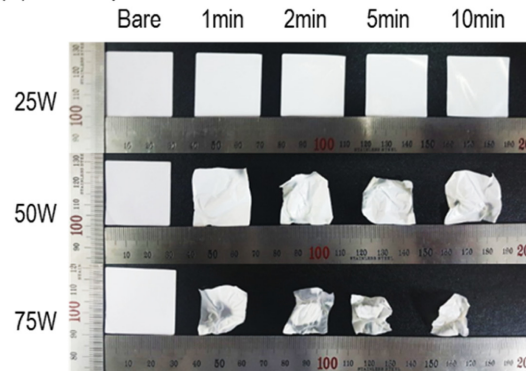
성을 평가하였다. 율별 특성은 CC/CV, 0.5 C조건으로 충전하였고, CC mode로 0.5, 1, 2, 3, 5, 7, 10, 0.5 C 순서로 각각 7 Cycle씩 방전 용량을 측정하였으며, 수명 특성은 3.0~4.3 V (Li/Li⁺), 25°C에서 CC/CV, 0.5 C로 충전하였고, CC, 1 C 조건으로 방전하여, 500 Cycle을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. RF Sputter 출력에 따른 Al₂O₃ 코팅 분리막 제조

RF Sputter를 이용해 폴리올레핀 분리막에 세라믹 층을 도입하는 경우, 코팅 공정 중 발생하는 열에 의

(a) PE Separator



(b) PP Separator

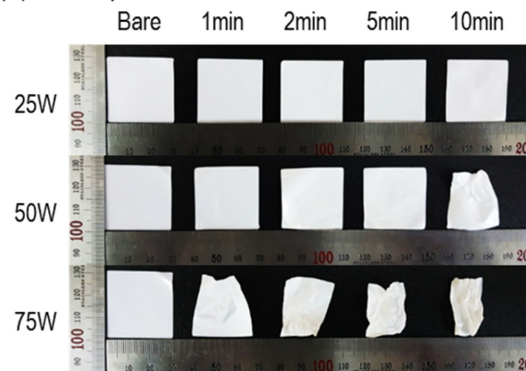


Fig. 1. Digital camera images of (a) PE separators and (b) PP separators exposed to various RF sputtering powers and times.

Table 1. Thermal shrinkage ratio of the PP separator exposed to various RF sputtering powers.

System	55 W	60 W	65 W	70 W	75 W
Sputter Shrinkage Ratio	0 %	11 %	30 %	51 %	58 %

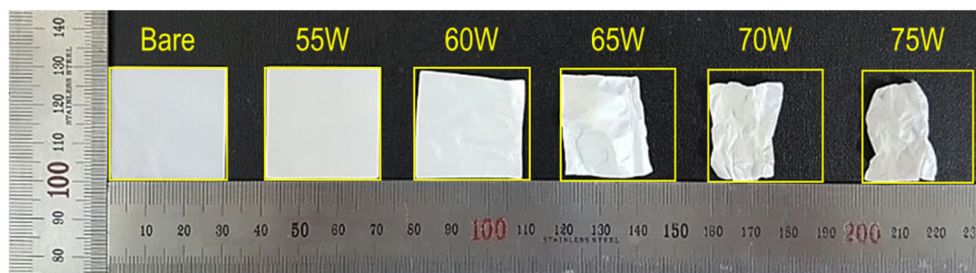


Fig. 2. Digital camera images of PP separators exposed to various RF sputtering powers for a limited time.

Table 2. Physical properties of bare PP and Al_2O_3 coated PP separators.

System	Thickness (μm)	Gurley Number (sec/100 mL)	Liquid Uptake (%)	Conductance (Ohm^{-1})	Ionic Conductivity (mS/cm)
Bare PP	20	211.3	176	0.891	0.700
Al_2O_3 Coated Separator	20	250.8	190	1.140	0.896

한 원단의 변형이 일어날 수 있다. 따라서, RF Sputter 운영 조건에 따른 분리막 원단의 변형성을 파악해야 한다. 이를 위해, RF Sputter 출력은 25, 50, 75W로, 코팅 시간은 1, 2, 5, 10분으로 설정하여 최적 조건을 도출하고자 하였다. Fig. 1에 제시한 바와 같이, PE 분리막은 50 W, 1분에서도 변형되었지만, PP 분리막은 외형 변화없이 Al_2O_3 가 적절히 코팅되었다. 이는 높은 출력으로 구동 시 발생하는 열이 상당히 높기 때문에, PE (m.p. $\sim 135^\circ\text{C}$) 보다 PP (m.p. $\sim 170^\circ\text{C}$) 소재의 원단이 본 공정에 더 적합한 것을 확인할 수 있다.

RF Sputtering은 진공 증착 과정으로, 제조 시간을 줄이는 것이 경제성 확보에 매우 중요하다. 따라서, PP 분리막 원단으로 적용할 수 있는 최대 출력값을 도출하기 위해, 더 높은 출력값으로 (55, 60, 65, 70 W) 2분 동안 Sputter 하면서 분리막 열수축 현상을 관찰하였다(Fig. 2 참조). 75 W의 출력값에서는 약 58 % 수축 현상이 관찰되었으나, 55 W 이하의 출력 조건에서는 전혀 수축되지 않았다. 따라서, 55W/2분을 최적 제조 조건으로 세라믹 코팅 분리막 (Ceramic Coated Separator; CCS)을 제조하여 평가하였다.

3.2. 세라믹 코팅 분리막의 물리적 및 이온 전도 특성 평가

Table 2는 PP 분리막 원단과 Al_2O_3 세라믹 코팅 분리막의 두께, 통기특성 (Gurley Number, sec/100 mL), 전해액 젖음성, 이온전도도를 비교하였다. 분리막 원단과 코팅 분리막 모두 $20\mu\text{m}$ 로 측정되어, RF Sputter를 통한 세라믹 코팅층이 나노미터 수준으로 형성된 것을 의미한다. 정확한 코팅 두께를 확인하기 위

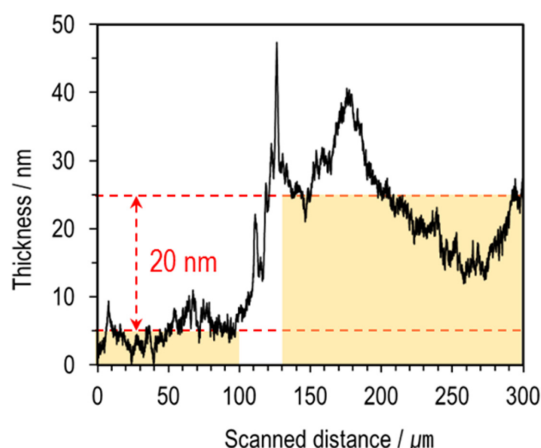


Fig. 3. Surface profile scanned using the Alpha Step Profilometer.

해 동일 조건에서 실리콘 웨이퍼에 Al_2O_3 를 코팅한 후, Alpha Step Profilometer를 이용하여 측정하였다. Fig. 3의 결과로 Al_2O_3 층의 두께는 약 20 nm로 마이크로미터로는 측정이 어려운 수준으로 코팅된 것이 확인되었다.

세라믹 코팅에 따른 분리막 통기 특성을 Densometer로 확인하였다. 원단 분리막의 Gurley Number가 211.3 sec/100 mL 인 반면, 세라믹 코팅 분리막은 250.8 sec/100 mL 로 약 18.7% 증가하였다. 박막 세라믹 층에 코팅 두께가 20 nm임을 감안한다면, 통기 특성이 상대적으로 크게 감소하였다고 판단된다. 따라서, 세라믹 코팅층의 물폴로지 분석이 필수적이고,

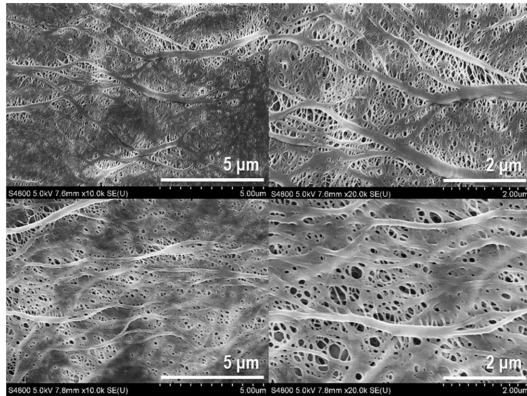


Fig. 4. SEM images of bare PP separators (a,b) before and (c,d) after RF sputtering at different magnifications.

Fig. 4과 같이 분리막 원단과 코팅 분리막의 표면 SEM 사진을 측정하였다. Fig. 4(a)와 (b)의 원단 몰폴로지 대비, Fig. 4(c)와 (d)의 코팅 분리막 표면의 미세 기공의 수가 감소된 것이 확인되었다. 또한, RF Sputtering이 표면 뿐만 아니라 분리막 기공 내부에서도 일어날 수 있으므로, 통기 특성이 더욱 저하될 수 있다고 생각된다. 다만, 상대적으로 큰 기공이 관찰되는 것으로, RF Sputtering 과정 중 분리막 표면에 열적 변형이 일어난 것으로 추측된다. 하지만, 세라믹 코팅 분리막이 충분한 기계적 강도 및 기공 구조를 유지하고 있어 리튬이차전지 분리막으로 적용하기에 전혀 문제가 없었다.

세라믹 코팅 분리막 사용 목적은 폴리올레핀 분리막의 내열성을 향상시켜, 리튬이차전지의 안전성을 향상시키는 것이다. 다시 말하면, 약 20nm의 Al_2O_3 코팅 층이 분리막 원단에 충분한 내열성을 부여할 수 있는 지 확인되어야 한다. PP 분리막 원단과 세라믹 코팅 분리막을 140 및 150°C 오븐에서 30 분간 노출시킨 후, 수축 현상을 Fig. 5에 나타내었다. 세라믹 코팅 분리막이 140°C 노출에서 전혀 수축되지 않은 반면, 원단 분리막은 약 19%의 열수축률을 나타내었다. 온도를 150°C로 높인 경우, 원단 분리막은 약 51%가 수축된 반면, 세라믹 코팅 분리막은 단지 약 19%만 수축되었다. 이를 통해, 20 nm 수준의 박막 세라믹 코팅으로도 분리막의 열적 안정성을 크게 향상시킬 수 있음이 확인되었다. 열적 안정성 목표에 따라, 코팅 두께 조절을 통해 향상될 수 있을 것이라 예상된다.

세라믹 코팅 분리막을 리튬이차전지로 적용하기 위해서는, 액체 전해액을 충분히 담지할 수 있어야 한다. 이를 확인하기 위해, Fig. 6과 같이 액체 전해액 젖음

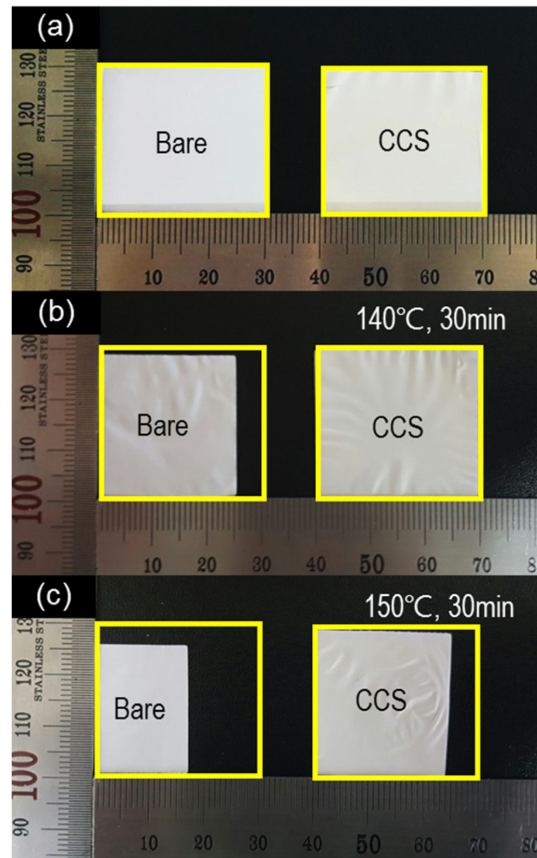


Fig. 5. Digital camera images of bare PP, CCS (a) before and (b,c) after thermal treatment (140°C and 150°C for 30 min).

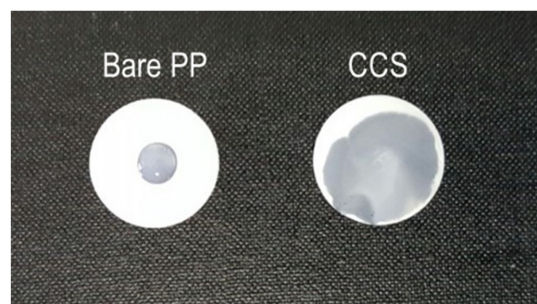


Fig. 6. Digital camera images of bare PP, CCS after dropping a drop of liquid electrolyte.

특성을 비교하였다. 동일한 액체 전해액 양을 원단 분리막과 세라믹 코팅 분리막에 떨어뜨린 경우, 원단은 제한된 면적으로 젖는 반면 세라믹 코팅 분리막은 전해액이 넓게 펼쳐져 스며들었다. 따라서, 친수성 표면

을 갖고 있는 Al_2O_3 세라믹 코팅이 분리막의 액체 전해질의 젖음성을 크게 향상 시킨 것이다.^{20,21)} 이와 같은 분리막의 젖음성 향상을 정량적으로 비교하기 위해, Uptake Amount를 측정하여 Table 2에 나타내었다. 원단 분리막이 약 176%의 값을 나타내었으나, 세라믹 코팅 분리막은 약 190%로 향상되었다. 그 결과, 가장 중요한 전기화학특성인 이온전도도도 크게 향상되었다. 원단 분리막이 0.700 mS/cm 수준인 반면, 세라믹 코팅 분리막은 0.896 mS/cm로 약 28%가 향상되었다.²⁰⁾ 다시 말하면, 박막 세라믹 코팅으로 인한 통기 특성 저하보다는 액체 전해액에 대한 젖음성 향상으로 이온전도도 향상과 함께 내열성 확보라는 두 가지 특성을 개선할 수 있었다.

3.3. 세라믹 코팅 분리막의 전기화학 특성 평가

초박막 세라믹 코팅 분리막의 전기 특성을 확인하기 위해, $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Li}$ 의 전극 구성을 갖는 2032-type Half-cell을 제작하였다. 초기 Formation 단계의 구형 용량과 Coulombic 효율을 비교하면, 분리막 종류에 따른 큰 차이는 관찰되지 않는다. 원단 분리막이 102.1 mAh/g의 용량에 98.5%의 효율을 나타내었다면, 세라믹 코팅 분리막은 103.2 mAh/g의 용량에 98.4%의 효율이 확인되었다. Fig. 7은 Formation 단계 이후, Stabilization 단계에서의 0.2C의 충방전 속도로 3.0~4.3V 전압영역에서 측정된 전압-용량 곡선이다. 원단 분리막은 102.4 mAh/g의 방전 용량을 나타내었고, 세라믹 코팅 분리막도 유사한 103.5 mAh/g의 용량을 나타내었다. Coulombic 효율도 각각 99.5 및 99.6% 전형적인 LiMn_2O_4 Half-cell의 거동을 나타내었다.

하지만, 상기 Precycling (Formation 및 Stabilization 포함) 단계 후, 각 Half Cell의 전기화학 저항은 다른

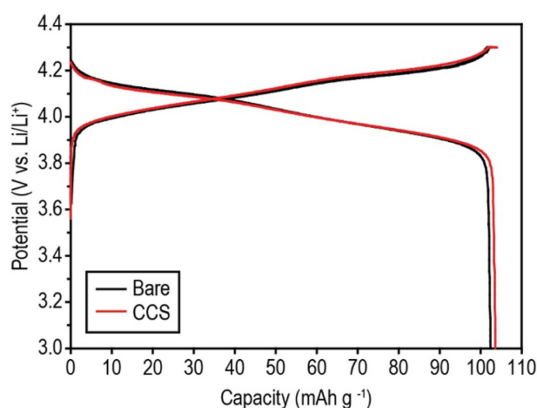


Fig. 7. Potential profiles of the unit cells (LiMn_2O_4 /lithium metal) during precycling.

경향성을 나타내었다. Fig. 8(b)는 (a)의 Bulk 저항 영역을 확대하여 나타낸 그래프이다. Fig. 8에 측정된 바와 같이, 원단 분리막 대비 세라믹 코팅 분리막이 적용된 Half Cell의 계면 저항(Fig. 8(a))과 Bulk 저항(Fig. 8(b))이 다소 감소된 것이 확인되었다. 특히, 계면 저항은 분리막 원단이 약 390 Ohm인 반면, 세라믹 코팅 분리막은 약 300 Ohm 수준으로 감소되었다. Bulk 저항도 1.83 Ohm에서 1.55 Ohm으로 감소하였고, 이는 세라믹 코팅층에 의한 젖음성 향상에 기인한 것으로 판단된다.^{20,21)}

Fig. 9는 원단 및 코팅 분리막의 율별 특성을 측정 한 결과로, 3C까지는 유사한 용량 유지 특성을 나타내었다. 하지만, 5C 이상의 빠른 충방전 조건에서는 세라믹 코팅 분리막의 더 우수한 용량 유지 특성을 나타내었다. 예를 들어, 10C의 방전 조건에서 원단은

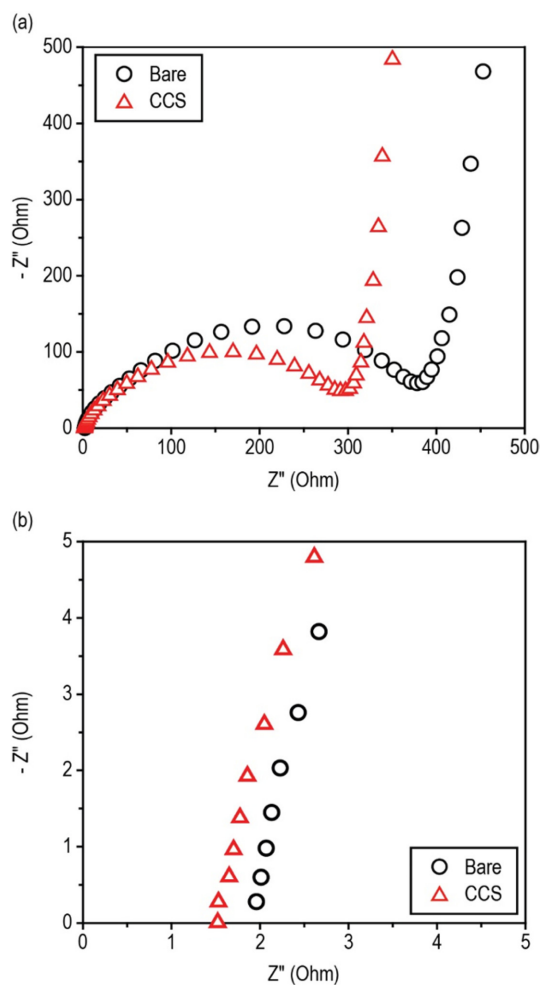


Fig. 8. Nyquist plots of the unit cells after precycling.

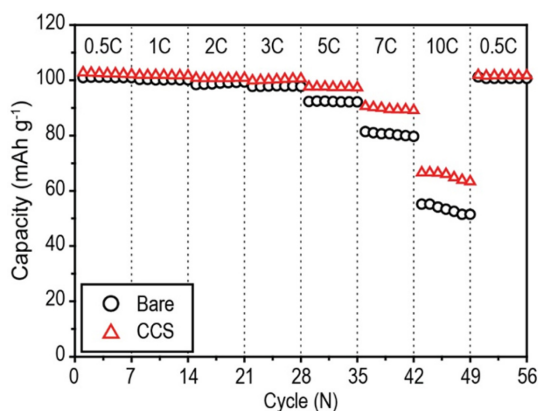


Fig. 9. Comparison of the rate capability of the unit cells (LiMn_2O_4 /separator/lithium metal) employing different types of separator.

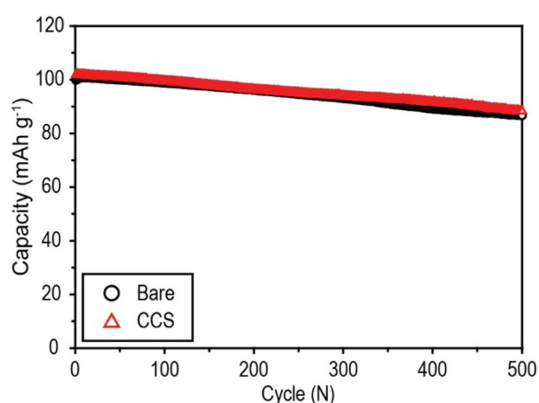


Fig. 10. Comparison of the cycling performance of the unit cells (LiMn_2O_4 /separator/lithium metal) employing different types of separator.

약 53.3 mAh/g (52.8%)의 용량이 구현된 반면, 세라믹 코팅 분리막은 65.4 mAh/g (63.8%)의 용량이 유지되고 있다. 또한, 원단 및 코팅 분리막 모두 0.5C로 충방전 속도가 다시 낮아진 경우에도, 초기 방전 거동을 나타낼 정도로 회복되었다. 두 분리막의 수명 특성은 0.5C 충전/1.0C 방전 속도로 평가하여, Fig. 10에 나타내었다. Fig. 9의 율별 특성에서 예측된 바와 같이, 이와 같은 낮은 전류 밀도 조건에서는 원단 및 코팅 분리막 모두 500회 충방전 이후에도 초기 용량의 80% 이상을 나타내었다. 또한, 원단 분리막이 86.7 mAh/g (초기 용량 대비 86.8%), 코팅 분리막이 88.3 mAh/g (초기 용량 대비 86.6%)으로 분리막 간 차이가 관찰되지 않았다. 따라서, 20 nm 수준의 초박막 세라믹 코팅이 도입된 분리막이 원단과 유사한 수

명 특성을 갖으면서도, 상대적으로 우수한 율별 및 내열 특성을 부여할 수 있음이 확인되었다.

4. 결 론

20nm 수준의 초박막 세라믹 층이 도입된 PP 분리막이 RF Sputtering 방법을 통해 제조되었다. 추가적인 세라믹 코팅층과 분리막 기공의 감소에 따른 통기 특성 저하가 관찰되었으나, 액체 전해액과의 젖음성 향상으로 이온전도 특성은 더욱 향상되었다. 그 결과, 전지의 율별 특성이 향상되었는데, 이는 크게 감소한 계면 및 Bulk 저항으로 설명되었다. 또한, 전지의 수명 특성도 500회 충방전 이후에도 약 87%의 용량 유지 특성을 나타내었다. 특히, 세라믹 코팅층이 두껍지 않음에도 불구하고, 코팅 분리막의 내열성이 원단 대비 향상되었다.

감사의 글

이 논문은 2014년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신창의인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2014H1C1A1066977).

참고문헌

1. K. Xu, 'Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries', *Chem. Rev.*, **104**, 4303 (2004).
2. M. Armand, J.-M. Tarascon, 'Building better batteries', *Nature*, **451**, 652 (2008).
3. N.S. Choi, Z. Chen, S.A. Freunberger, X. Ji, Y.K. Sun, K. Amine, G. Yushin, L.F. Nazar, J. Cho, P.G. Bruce, 'Challenges facing lithium batteries and electrical double-layer capacitors', *Angew. Chem. Int. Ed.*, **51**, 9994 (2012).
4. Y. Lee, J. Choi, M.-H. Ryou, Y.M. Lee, 'Polymeric Materials for Lithium-Ion Batteries (Separators and Binders)', *Polym. Sci. Technol.*, **24**, 603 (2013).
5. J.-K. Park, 'Principles and applications of lithium secondary batteries', *John Wiley & Sons* (2012).
6. P. Arora, Z. Zhang, 'Battery Separators', *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004).
7. Y.-C. Jung, S.-K. Kim, M.-S. Kim, J.-H. Lee, M.-S. Han, D.-H. Kim, W.-C. Shin, M. Ue, D.-W. Kim, 'Ceramic separators based on Li^+ -conducting inorganic electrolyte for high-performance lithium-ion batteries with enhanced safety', *J. Power Sources*, **293**, 675 (2015).
8. S.W. Kim, M.-H. Ryou, Y.M. Lee, K.Y. Cho, 'Effect of liquid oil additive on lithium-ion battery ceramic composite separator prepared with an aqueous coating solution', *J. Alloys Compd.*, **675**, 341 (2016).

9. H.-S. Jeong, K.-C. Kim, S.-Y. Lee, 'Effect of microporous structure of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVdF-HFP}$ ceramic coating layers on thermal stability and electrochemical performance of composite separators for lithium-ion batteries', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **12**, 324 (2009).
10. S.-H. Yeo, H.-Y. Son, M.-S. Seo, T.-W. Roh, G.-C. Kim, H.-I. Kim, H.-C. Lee, 'Fabrication and evaluation of Si_3N_4 -coated organic/inorganic hybrid separators for lithium-ion batteries', *J. Korean Electrochem. Soc.*, **15**, 48 (2012).
11. J.-A. Choi, S.H. Kim, D.-W. Kim, 'Enhancement of thermal stability and cycling performance in lithium-ion cells through the use of ceramic-coated separators', *J. Power Sources*, **195**, 6192 (2010).
12. C. Shi, P. Zhang, L. Chen, P. Yang, J. Zhao, 'Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batteries', *J. Power Sources*, **270**, 547 (2014).
13. H. Jeon, D. Yeon, T. Lee, J. Park, M.-H. Ryou, Y.M. Lee, 'A water-based Al_2O_3 ceramic coating for polyethylene-based microporous separators for lithium-ion batteries', *J. Power Sources*, **315**, 161 (2016).
14. J. Song, M.-H. Ryou, B. Son, J.-N. Lee, D.J. Lee, Y.M. Lee, J.W. Choi, J.-K. Park, 'Co-polyimide-coated polyethylene separators for enhanced thermal stability of lithium ion batteries', *Electrochim. Acta*, **85**, 524 (2012).
15. M.-H. Ryou, Y.M. Lee, J.K. Park, J.W. Choi, 'Mussel-Inspired Polydopamine-Treated Polyethylene Separators for High-Power Li-Ion Batteries', *Adv. Mater.*, **23**, 3066 (2011).
16. Y. Lee, M.-H. Ryou, M. Seo, J.W. Choi, Y.M. Lee, 'Effect of polydopamine surface coating on polyethylene separators as a function of their porosity for high-power Li-ion batteries', *Electrochim. Acta*, **113**, 433 (2013).
17. K.J. Kim, Y.H. Kim, J.H. Song, Y.N. Jo, J.-S. Kim, Y.-J. Kim, 'Effect of gamma ray irradiation on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for Li ion batteries', *J. Power Sources*, **195**, 6075 (2010).
18. Y. Chung, S. Yoo, C. Kim, 'Enhancement of Meltdown Temperature of the Polyethylene Lithium-Ion Battery Separator via Surface Coating with Polymers Having High Thermal Resistance', *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4346 (2009).
19. J.-Y. Sohn, S.-J. Gwon, J.-H. Choi, J. Shin, Y.-C. Nho, 'Preparation of polymer-coated separators using an electron beam irradiation', *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.*, **B 266**, 4994 (2008).
20. T. Lee, W.-K. Kim, Y. Lee, M.-H. Ryou, Y.M. Lee, 'Effect of Al_2O_3 Coatings Prepared by RF Sputtering on Polyethylene Separators for High-Power Lithium Ion Batteries', *Macromolecular Research*, **22**, 1190 (2014).
21. T. Lee, Y. Lee, M.-H. Ryou, Y.M. Lee, 'A facile approach to prepare biomimetic composite separators toward safety-enhanced lithium secondary batteries', *RSC Adv.*, **5**, 39392 (2015).