

리튬이온 이차전지용 금속이온 선택성 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 공중합체-폴리올레핀 함침격리막 제조 및 특성

정 연 태 · 안 주 희* · 이 창 현*[†]

한전전력연구원 창의미래연구소, *단국대학교 융합기술대학 에너지공학과
(2016년 8월 24일 접수, 2016년 8월 29일 수정, 2016년 8월 29일 채택)

Preparation and Characterization of Sulfonated Poly (Arylene Ether Sulfone) Random Copolymer-Polyolefin Pore-filling Separators with Metal Ion Trap Capability for Li-ion Secondary Battery

Yeon Tae Jeong, Juhee Ahn*, and Chang Hyun Lee*[†]

Future Technology Research Laboratory, Korea Electric Power Research Institute, 105, Munji-ro, Yuseong-gu,
Daejeon 34056, Korea

*Dept. of Energy Eng., Dankook University, Cheonan-si, Chungcheongnam-do 31116, Korea
(Received August 24, 2016, Revised August 29, 2016, Accepted August 29, 2016)

요약: 리튬이온 이차전지는 리튬이온이 이동하면서 전기화학적 충방전사이클을 완성하는 에너지변환장치를 의미한다. 리튬이온 이차전지는 높은 에너지밀도와 낮은 자가방전률, 상대적으로 긴 수명주기 등 다양한 장점을 갖는다. 최근 전기차 수요증가는 고용량 리튬이온 이차전지 개발을 촉진하고 있으나 음극에서의 dendrite 형성으로 인한 전기적 단락 현상과 전지 폭발 문제와 같은 심각한 안전문제를 야기한다. 또한, 리튬이온 이차전지 구동시 상승된 온도에서 폴리올레핀계열(예 : 폴리에틸렌과 폴리프로필렌) 격리막의 열수축 문제가 발생한다. 이와 같이 낮은 열 안정성은 리튬이온 이차전지의 성능과 수명의 감소로 이어진다. 본 연구에서는 폴리올레핀계열 함침격리막 제조를 위한 중요한 소재로서 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰 랜덤 공중합체를 사용하였으며, 제조된 격리막을 이용하여 dendrite 형성과 관련된 금속이온 흡착 능력과 리튬이온전도성, 열적 내구성이 평가되었다.

Abstract: Lithium ion secondary battery (LISB) is an energy conversion system operated via charging-discharging cycle based on Lithium ion migration. LISB has a lot of advantages such as high energy density, low self-discharge rate, and a relatively high lifetime. Recently, increasing demands of electric vehicles have been encouraging the development of LISB with high capacity. Unfortunately, it causes some critical safety issues. It includes dendrite formation on negative electrode, resulting in electric shortage problems and battery explosion. Also, the elevated temperatures occurred during the LISB operation induces thermal shrinkage of polyolefin (e.g., polyethylene and polypropylene) separators. Consequently, the low thermal stability leads to decay of LISB performances and the reduction of lifetime. In this study, sulfonated poly (arylene ether sulfone) (SPAES) random copolymers were used as key materials to prepare polyolefin pore-filling separator. The resulting separators were evaluated in the term of metal ion chelation capability associated with dendrite formation, Li⁺ ion conductivity and thermal durability.

Keywords: Lithium ion secondary battery, SPAES random copolymer, polyolefin separators, pore-filling separator, thermal durability

[†]Corresponding author(e-mail: chlee@dankook.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-6717-3131>)

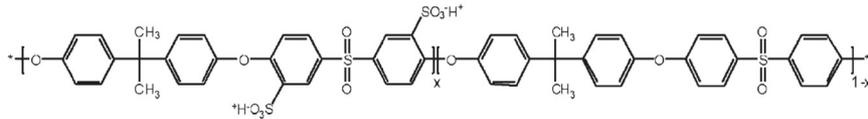


Fig. 1. Chemical structure of SPAES random copolymer (BisA-XX, XX = mol% of hydrophilic moieties)[14].

1. 서 론

리튬이온 이차전지는 충방전이 가능한 이차전지의 일종으로, 방전 시 리튬이온(Li^+)이 음극(negative electrode)에서 양극(positive electrode)으로, 충전시 양극에서 음극으로 이동하면서 전기화학적 충방전 사이클을 완성하는 에너지변환장치를 의미한다[1]. 리튬이온 이차전지는 높은 에너지 밀도, 낮은 자기방전률(self-discharge rate), 상대적으로 긴 수명주기를 갖는 장점을 보인다[2]. 리튬이온 이차전지는 리튬이온을 제공하는 양극, 리튬이온을 저장하는 음극, 양극과 음극물질 간의 내부 단락을 방지하기 위한 다공성 격리막(separator), 리튬이온이 이동할 수 있는 공간과 환경을 제공하는 전해질(electrolyte)로 구성된다.

최근에는 리튬이온의 전달 속도 향상을 위해서 리튬염이 용해된 이온전도성 액체전해질을 사용하였으나, dendrite 성장으로 인한 전기적 단락 현상, 폴리올레핀 계열 격리막의 낮은 내열성 문제로 인해 화재 및 폭발 현상과 같은 내구성 문제가 발생되고 있다[3]. 이러한 문제는 최근 전기차 수요증가로 인해 고용량, 고내구성 리튬이온 이차전지의 요구가 커지는 상황에서 좀 더 빈번히 발생된다[4].

대표적인 고용량 리튬이차전지 개발을 위해 LiNiCoMnO₂ (NCM) 계열의 양극재를 사용할 경우에는, 전지 구동에 따른 온도 상승 시 양극 내 금속활물질이 전해질과 반응하여 니켈 이온(Ni^{2+})의 형태로 음극에 dendrite가 형성됨에 따라 전지의 단락을 유발하고, 전지용량 및 수명특성감소를 야기하게 된다[5-12]. 이를 해결하기 위한 방법으로 폴리사카라이드(polysaccharide) 계열의 고분자인 agarose가 격리막에 코팅되어 도입되었다[13]. Agarose는 용출된 니켈 이온이 양극에서 격리막을 통해 음극으로 이동할 때, 니켈 이온을 킬레이팅(chelating) 시켜 dendrite 형성 속도를 늦추는 효과를 보였다. 하지만, 탄수화물의 기본화구조상의 이유로 인해, 킬레이팅 능력은 그리 크지 않았으며, 격리막의 내열성 향상에는 영향을 주지 못했다.

또한, 상기 문제를 해결하기 위한 다른 해결책으로는, 고체전해질을 사용하는 전고체전지(all solid lithium ion battery) 개발이 고려되고 있다. 하지만, 고체전해질의 낮은 유동성으로 인해 이온 모빌리티(ion mobility)가 느려져 이온전도성이 저하되는 문제점으로 인해, 연구개발이 답보상태에 있다.

본 연구에서는 NCM 계열의 양극재를 사용한 고용량 리튬이차전지에서의 dendrite 형성을 막으면서, 높은 리튬이온전도도를 유지하기 위해 술폰화 탄화수소계 고분자 중 하나인 술폰화 폴리아릴렌에테르술폰(Sulfonated poly (arylene ether sulfone), SPAES) 고분자를 agarose 대신 사용하였다. 채택된 SPAES는 Fig. 1[14]과 같이 Bisphenol A그룹을 포함하는 화학구조(BisA-XX, XX = mol% of hydrophilic moieties)를 가지고 있으며, 비교적 높은 mobility를 통해 리튬이온전도도 향상에 기여할 것으로 기대된다. 또한, 수처리 응용(예 : 역삼투막)에서 관찰된 바와 같이, 다가(multivalent) 이온과 리튬이온이 섞여있는 경우, 다가 이온에 대한 높은 선택성(Donnan exclusion)을 가지므로, 니켈 이온에 대한 높은 흡착능을 보여 dendrite 형성속도를 상당히 완화시킬 것으로 예상된다. 앞서 기술된 리튬이온전도성과 니켈 이온에 대한 흡착능은 술폰화도(Degree of sulfonation, DS) 제어를 통해 최적화시킬 수 있다.

본 연구의 첫 번째 목적은 다양한 술폰화도를 갖는 SPAES고분자 소재들의 니켈 흡착능 및 리튬이온전도성과 같은 이온선택성을 관찰하는 것이다. 두 번째 목적은 검증된 SPAES 고분자소재를 폴리올레핀계(예 : 폴리에틸렌 (polyethylene, PE), 폴리프로필렌(polypropylene, PP)) 격리막의 기공 내에 도입시켜 SPAES-폴리올레핀 함침격리막 (pore-filling separator, PFS)을 제조하고, 제조된 막의 기능성(예 : 리튬이온전도성 및 내열성)을 평가하는 것이다.

2. 실 험

2.1. 재료

본 연구에서 사용된 BisA-XX (XX = 5, 10, 15, and 20) 고분자는 문헌[15-19]에 따라 합성하여 사용하였다.

Table 1. Basic Properties of Separators Used in this Study

Separator	Thickness (μm)	Porosity (%)	Mean pore size (nm)
PE	7.0 ± 0.5	75.3 ± 2.0	55.6
PP	7.6 ± 0.1	81.3 ± 0.9	27.2

또한 함침격리막 제조를 위해 Table 1과 같은 특성을 지닌 상용 폴리올레핀계 격리막을 지지체의 용도로 사용하였다. 함침용 고분자를 용해시키기 위해 사용된 용매 DMAc (N,N-Dimethylacetamide, (99.8%))와 산처리 과정에 사용된 황산 용액(sulfonic acid (95.0-98.0%)), 리튬염처리 과정에서 사용된 LiCl (Lithium chloride, (≥ 99.0%)), 니켈 이온의 흡착능을 알아보기 위해 Nickel source로 사용된 Ni(ClO₄)₂ (Nickel(II) perchlorate hexahydrate), washing과정에서 사용된 DMC (Dimethyl carbonate, (≥ 99.0%))는 씨그마알드리치코리아에서 구입하여 사용하였다. 리튬염이 용해된 액체 전해질(1 M LiPF₆ in EC/EMC = 1/2 (v/v))은 파낙스이텍에서 구입하여 사용하였다.

2.2. 함침격리막의 제조

함침격리막을 제조하기 전, BisA-XX 고분자를 10 wt%로 DMAc에 용해시켜 BisA-XX 10 wt% 용액을 제조한 후, 각각 PTFE 시린지 필터(기공 크기 : 0.45 μm)를 이용하여 용액 내 불순물을 제거하고, sonication 과정을 거쳐 용액 내 존재하는 미세기포들을 제거한다. 그 후 친수화 처리된 유리판 위에 캐스팅하여 60°C에서 6시간 동안 고형화를 한 후, 150°C 진공 조건하에서 10시간 동안 진공 건조하여 열처리된 순수막을 제조한다. 제조된 순수막의 리튬염처리를 위해 0.5 M 황산용액에서 2시간 동안 끓인 후, 끓는 초순수에서 2시간 처리하는 산처리 과정(Method II)[14]을 통하여 기존의 술폰산 나트륨염 형태(-SO₃Na⁺)를 술폰산 형태(-SO₃H⁺)로 전환시켜 술폰산형태의 순수막(BisAH-XX freestanding membrane)을 제조한 후, 0.5 M LiCl 용액에 48시간 동안 교반시켜 술폰산 형태를 술폰산 리튬염 형태(-SO₃Li⁺)로 전환시킨다. 그 후 과도하게 도입된 리튬염을 제거하기 위해 상온조건하의 초순수에서 48시간 동안 교반시켜 술폰산 리튬염 형태의 순수막(BisALi-XX freestanding membrane)을 제조한다.

함침격리막은 충분한 전처리 과정을 거친 폴리올레핀계 격리막을 BisA-20 10 wt% 용액에 deep-coating하

여 제조한다. 폴리올레핀계 격리막의 열수축을 방지하기 위해 60°C에서 24시간 동안 진공 건조한다. 그 후 상기 기술된 바와 동일한 산처리과정 및 리튬염처리 과정을 거쳐 술폰산 리튬염 형태의 함침격리막(예 : BisA-20 D/PE PFS, BisA-20 D/PP PFS)을 제조한다.

2.3. 분석 및 평가

다양한 술폰화도를 갖는 SPAES 고분자소재의 금속이온 흡착능력을 확인하기 위해 Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer (ICP-OES, Model OPTIMA 8300, PerkinElmer, Waltham, MA, USA) 분석이 이루어졌다. 함침격리막의 경우, 함침된 고분자의 양이 함침률 및 기공도, 계면특성에 따라 변할 수 있으므로, 고분자 단위 질량당 흡착된 금속이온의 양을 측정하기에 어려움이 있으므로, 술폰산 형태의 열처리된 순수막 샘플을 가지고 소재의 흡착능력을 확인하고, 하기 eqn.(1)를 이용하여 계산하였다.

$$M = \frac{V_{\text{Extraction}} \times M_{\text{Ni}}}{M_{\text{polymer}}} \quad (1)$$

M는 고분자 단위 질량당 니켈이온의 질량(μg/g)을 의미하고, V_{Extraction}은 추출액의 최종부피(mL), M_{Ni}는 추출액 부피당 니켈 이온의 질량(mg/L), M_{polymer}은 흡착전의 고분자의 무게(g)를 의미한다. 측정 전 순수막(샘플 크기 : 1 × 10 cm²)은 90°C 조건하에서 24시간 동안 진공건조하여 불필요한 수분을 제거하는 과정을 거친다. 그 후 니켈 이온을 흡착시키기 위해 Ni(ClO₄)₂를 리튬염이 용해된 액체전해질에 10 mM로 용해시킨 혼합액에 2시간 동안 교반시킨 뒤, 리튬염을 포함하지 않는 순수 DMC에 상온조건하에서 48시간 동안 교반시켜 표면에 과도하게 흡착된 니켈이온 및 불순물을 제거하는 washing과정을 거친다. 순수막 내부에 존재하는 DMC를 제거하기 위해 90°C 조건에서 24시간 동안 진공건조를 시킨 뒤, 니켈이온 추출과정을 거쳐 ICP-OES를 이용하여 추출액에 존재하는 니켈 이온의 질량을 측정하였다.

온도 변화에 따른 순수막 및 함침격리막의 리튬이온 전도도(Li-ion conductivity (Scm⁻¹))는 상대습도 22% 이하의 특정 온도 범위(30~90°C) 내에서 교류임피던스법(alternating current impedance spectroscopy)[20]의 근거하여 Potentiostat (VSP, Bio-Logic, France)의 장비로

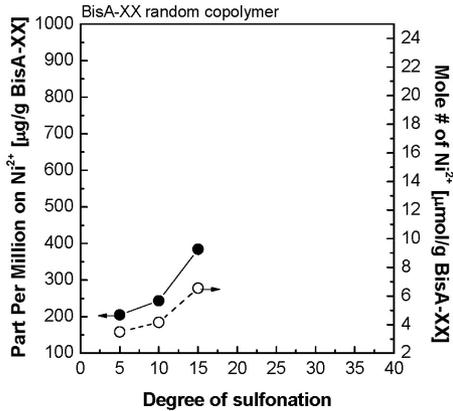


Fig. 2. Ni-ion trap behavior of BisA-XX as a function of sulfonation level.

측정하였으며, 전류값 0.01 mA, amplitude 100 μ A, frequency 100 kHz~100 mHz에서 막 저항을 측정 한 후, 하기 eqn.(2)를 이용하여 얻어졌다.

$$P = \frac{1}{R \times T \times W} \times 10^4 \quad (2)$$

P 는 막의 리튬이온전도도(S/cm)를 의미하며 R 은 막의 평면 방향(in-plane)의 저항(ohm), T 는 막의 두께(μ m), W 는 막의 가로 길이(cm)를 의미한다. 모든 샘플(샘플 크기 : $1 \times 4 \text{ cm}^2$)은 앞서 언급된 불필요한 수분을 제거하는 과정을 거친 후 측정하였다. 또한, 전해액 주입조건에서도 온도별(30~45°C)로 리튬이온전도도를 측정하였다.

순수막과 함침격리막의 열에 대한 안정성 분석은 Thermogravimetry Analysis (TGA, Model Pyris 1 TGA, PerkinElmer, Waltham, MA, USA)를 통하여 이루어졌다. 측정 전 막의 존재하는 여분의 수분을 제거하기 위해 질소조건하에서 상온에서 90°C까지 가열해 준 뒤 90°C 상태에서 5분 정도 방치한 뒤 30°C까지 냉각시키는 pre-treatment과정을 거친 후, 특정 온도범위(30~600°C) 내에서의 막의 질량 변화를 측정하였다.

추가적으로 막에 대한 열안정성 확인을 위해 특정 온도범위 내의 진공조건하에서 수축률(shrinkage rate)을 측정하였고, 막의 수축률에 대한 계산은 하기 eqn. (3)를 이용하였다.

$$S = \frac{A_0 \times A_1}{A_0} \times 100 \quad (3)$$

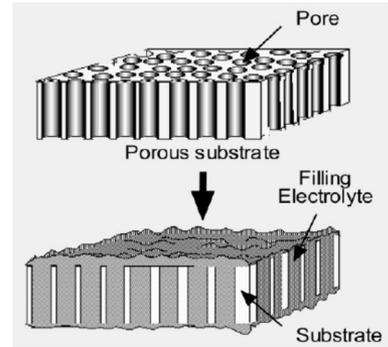


Fig. 3. The concept of pore-filling separator[21].

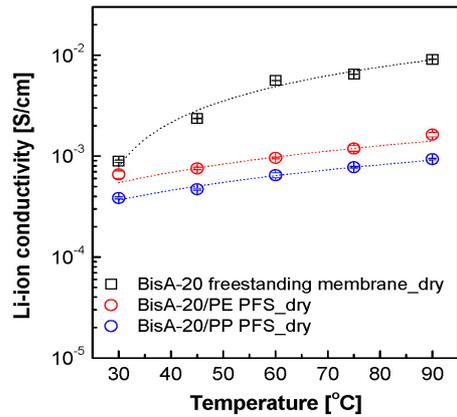
S 는 막의 수축률을 의미하며 A_0 는 수축 전 막의 면적, A_1 는 수축 후 막의 면적을 의미한다. 측정 전 막(샘플 크기 : $4 \times 4 \text{ cm}^2$)의 수분을 제거하기 위해 60°C 진공조건하에서 24시간 동안 진공 건조 시킨 뒤 막의 면적 (A_0)을 측정하고, 특정한 온도(30~160°C)별로 각각 2시간씩 진공조건하에서 처리한 뒤 막의 면적(A_1)을 측정하여 수축률을 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

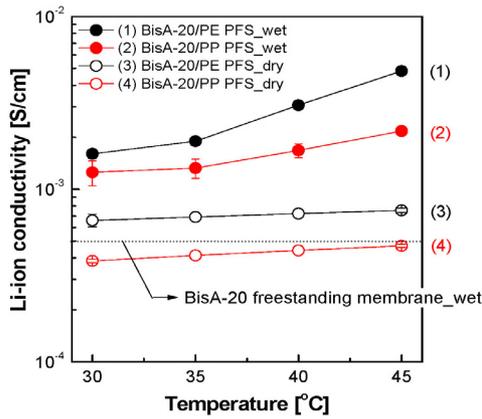
본 연구에서는 내열성 및 양이온 선택성을 갖는 SPAES 고분자소재의 리튬이온 이차전지용 격리막 소재로서의 적용가능성을 확인하고자 다양한 술폰화도에 따른 니켈 이온 흡착능과 온도에 따른 리튬이온전도성을 평가하고, 상용 폴리올레핀계 격리막에 도입하여 함침격리막으로 제조하여 향상된 내열성과 리튬이온전도성에 대해 평가하였다.

Fig. 2는 ICP-OES를 이용하여 측정된 BisA-XX (XX = 5, 10, 15) 순수막의 니켈이온에 대한 흡착 거동을 보여준다. 고분자의 술폰화도가 증가함에 따라 흡착된 니켈이온의 양은 비례해서 증가됨을 관찰하였으며, 이는 SPAES 고분자의 고정 이온인 술폰산기의 함량과 밀접한 관련이 있다. 이론적으로 술폰산기는 니켈 이온과 최대 2 : 1 (mol/mol) 비로 결합할 수 있으며, Donnan exclusion에 근거하여 흡착 과정 중 2가이온인 니켈과 경쟁적으로 결합한 술폰산기는 결합력이 매우 강력하여 일단 흡착이 되면 탈착되기 어렵기 때문에, SPAES 고분자 소재가 니켈 이온에 대한 우수한 흡착능을 보임을 확인할 수 있다.

기본적으로 함침격리막은 Fig. 3[21]과 같이 다공성 지지체(porous substrate) 안에 이온전도성을 갖는 소재



(a)

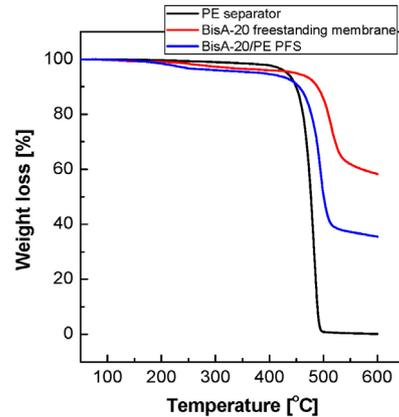


(b)

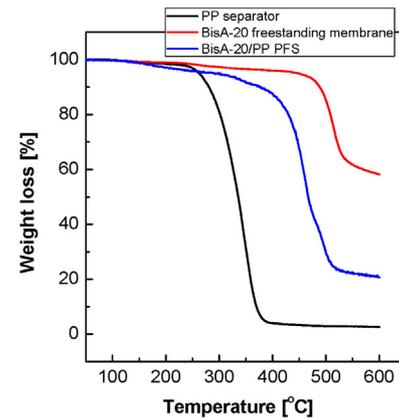
Fig. 4. Li-ion conductivity of PFS (a) in the electrolyte-free state and (b) under the electrolyte-containing condition.

(filling electrolyte)를 도입시켜 성능(예 : 내열성, 이온 전도성 등)을 개선시킨 막을 의미한다[21]. 본 연구에서 제조된 함침격리막은 filling electrolyte로서 내열성 및 이온선택성을 갖는 BisA-20 고분자를 사용하고, 다공성 지지체로써 상호 연결된 미세 기공을 가지는 폴리올레핀계 격리막을 사용하여 물리적으로 흡수 및 흡착시켜 제조된 PFS를 의미한다[22-24].

Fig. 4는 온도에 따른 순수막과 함침격리막의 리튬이온 전도도를 보여주며, 전체적으로 온도가 증가됨에 따라 이온의 이동성이 증가되어 결과적으로 리튬이온 전도도가 증가하는 경향을 보여준다. Fig. 4. (a)는 전해액을 주입하지 않은 electrolyte-free 상태일 때의 온도별 리튬이온 전도도이다. 순수막 형태에 비해 함침격리막일 때의 리튬이온 전도성은 다소 미약하지만 그 수준이 10^{-4} - 10^{-3} S/cm 범위 내에서 유지되는 것을 확인할 수



(a)



(b)

Fig. 5. Thermal resistance of (a) BisALi-20/PE PFS and (b) BisALi-20/PP PFS.

있었고, 이러한 경향은 폴리올레핀계 격리막의 기공도와 함침격리막의 함침률에 영향을 받아 기공도가 높은 PE격리막을 기반으로 제조된 BisA-20/PE PFS가 상대적으로 높은 리튬이온 전도성을 가짐을 확인하였다. Fig. 4. (b)는 전해액을 주입한 electrolyte-containing 조건일 때의 온도별 리튬이온 전도도이다. BisA-20/PE PFS의 경우 30°C에서 electrolyte-free 상태일 때 6.59×10^{-4} S/cm에서 1.60×10^{-3} S/cm로, 45°C에서는 electrolyte-free 상태일 때 7.54×10^{-4} S/cm에서 4.83×10^{-3} S/cm로 향상됨을 확인하였다. 또한, 열처리 된 순수막의 경우 열처리를 하지 않은 상태인 함침격리막보다 높은 전도성을 가지고 있어 폴리올레핀계 격리막의 수축에 영향을 주지 않을 정도의 온도범위 내에서 열처리 과정을 거칠 경우 리튬이온 전도성을 향상시킬 수 있음을 개념적으로 보여준다.

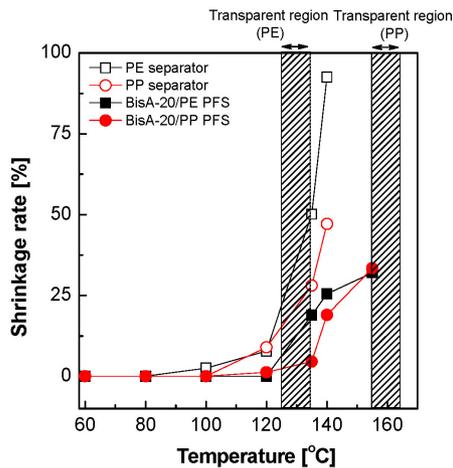


Fig. 6. Thermal shrinkage rate of PFS.

Fig. 5는 TGA로 측정한 순수막과 함침격리막의 온도에 따른 무게 변화와 관련한 열적 거동을 보여준다. 순수막의 경우 300°C 이상에서도 안정한 것으로 보아, 제조된 막의 내열성이 우수함을 확인하였으며, Fig. 5. (a)와 Fig. 5. (b)를 비교하였을 때 PE격리막이 PP격리막보다 더 내열성이 좋음을 확인하였다. 함침격리막의 경우 공통적으로 순수 폴리올레핀계 격리막보다 높고, 순수막 보다 낮은 중간 수준의 내열성을 나타내었다.

Fig. 6는 함침격리막의 온도별 수축률을 보여준다. 순수 PE격리막의 경우 80°C에서 수축이 일어나기 시작하였으며, 125~135°C에서는 투명한 상태로 변화하였다. 순수 PP격리막의 경우 100°C에서 수축이 일어나기 시작하였으며, 155°C에서는 투명한 상태로 변화하였다. 함침격리막의 경우 사용된 격리막의 재질에 상관없이 공통적으로 수축이 일어나기 시작하는 온도가 120°C로 상승하여 순수 폴리올레핀계 격리막과 비교하였을 때 40°C 이상의 열적안정성 향상이 확인되었다. 이와 마찬가지로 투명한 상태로 변화하는 온도 또한 PE, PP격리막 각각에 대해 125~135°C, 155~166°C로 상승하여 열안정성이 향상되었음을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 리튬이온 이차전지 구동 시 발생하는 양극에서의 금속이온 용출로 인한 전지의 수명특성 저하 및 안정성의 문제를 해소하기 위해, 금속이온 흡착능과 우수한 내열성을 가지는 SPAES 고분자를 이용하여 함침격리막을 제조하였고, 온도 및 전해액 주입 조건에

따른 제조된 막의 리튬이온전도성과 열저항성을 다루고 있다. 본 연구를 통해 얻어진 결과는 다음과 같다.

기존에 양극에서의 금속이온의 용출로 전지의 수명 단축 및 폭발위험의 문제를 금속이온 흡착기능을 가진 SPAES 고분자를 분리막 소재로써 사용할 시 전지의 수명과 안정성 측면에서 긍정적인 영향을 줄 것으로 판단되며, 추가적으로 고분자의 술폰화도를 높여 적용할 시 더 우수한 흡착능을 나타낼 것으로 예측된다.

제조된 순수막과 함침격리막의 리튬이온전도성의 비교를 통해, 전해액 주입 조건 하에서 함침격리막이 리튬이온전도성 향상에 기여함을 확인하였다.

내열성이 높은 BisA-20 고분자를 활용하여 함침격리막을 제조할 경우에 상용 폴리올레핀계 격리막의 내열성 향상과 일정수준 이상의 리튬이온전도성을 유지함을 확인하였다.

우수한 내열성을 가지고 있는 SPAES 고분자 소재로 함침격리막을 제조할 경우, 격리막의 치수안정성 측면에서 기존의 상용 폴리올레핀계 격리막과 비교하였을 때 향상됨을 확인하였다.

본 연구에서 나타난 SPAES 고분자 소재의 흡착능에 관련하여, 제조된 함침격리막의 흡착능에 대한 분석이 우선적으로 이루어져야 하며, 추가적으로 고분자의 술폰화도를 높여 제조된 함침격리막의 흡착능도 분석되어야 한다. 함침률과 기공도에 따른 리튬이온전도성 변화 및 전지의 안정성을 위한 shut down 특성 발현 여부를 확인하는 과정이 필요하며, 함침격리막의 향상된 리튬이온전도도나 치수안정성에 관련하여 실제 리튬이온 이차전지 내에서의 반영 여부와 실제 구동 조건 하에서 흡착능과 연계하여 내구성 향상에 기여하는지에 대한 수명주기 및 충방전특성 등의 복합적인 분석도 이루어져야 한다. 또한, 함침격리막 제조에 사용된 고분자 및 격리막을 다른 소재로 바꾸어 진보된 타입의 함침격리막을 제조하거나 세라믹과 같은 추가적인 첨가제를 도입하여 내열성 및 치수안정성을 향상시키는 방법에 대해 검토 및 연구될 수 있으며, 그에 따른 결과는 추후에 보고될 예정이다.

감 사

본 연구는 산업통상자원부(MOTIE)와 한국에너지기술연구원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(No. 20153010031920).

Reference

1. S. Megahed and B. Scrosati, "Lithium-ion rechargeable batteries", *J. Power Sources*, **51**, 79 (1994).
2. Y. Nishi, "Lithium ion secondary batteries; past 10 years and the future", *J. Power Sources*, **100**, 101 (2001).
3. Q. Wang, P. Ping, X. Zhao, G. Chu, J. Sun, and C. Chen, "Thermal runaway caused fire and explosion of lithium ion battery", *J. Power Sources*, **208**, 210 (2012).
4. K. Kang, Y. S. Meng, J. Bréger, C. P. Grey, and G. Ceder, "Electrodes with high power and high capacity for rechargeable lithium batteries", *Science*, **311**, 977 (2006).
5. J. Vetter, P. Novák, M. Wagner, C. Veit, K. C. Möller, J. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, and A. Hammouche, "Ageing mechanisms in lithium-ion batteries", *J. Power Sources*, **147**, 269 (2005).
6. J. W. Fergus, "Recent developments in cathode materials for lithium ion batteries", *J. Power Sources*, **195**, 939 (2010).
7. D. Aurbach, B. Markovsky, G. Salitra, E. Markevich, Y. Talyossef, M. Koltypin, L. Nazar, B. Ellis, and D. Kovacheva, "Review on electrode-electrolyte solution interactions, related to cathode materials for Li-ion batteries", *J. Power Sources*, **165**, 491 (2007).
8. Y. Wang and G. Cao, "Developments in nanostructured cathode materials for high performance lithium ion batteries", *Adv. Mater.*, **20**, 2251 (2008).
9. B. Scrosati, "Recent advances in lithium ion battery materials", *Electrochim. Acta*, **45**, 2461 (2000).
10. M. S. Whittingham, "Lithium batteries and cathode materials", *Chem. Rev.*, **104**, 4271 (2004).
11. C. Zhan, J. Lu, A. J. Kropf, T. Wu, A. N. Jansen, Y. K. Sun, X. Qiu, and K. Amine, "Mn (II) deposition on anodes and its effects on capacity fade in spinel lithium manganate-carbon systems", *Nat. Commun.*, **4**, 2437 (2013).
12. S. Komaba, N. Kumagai, and Y. Kataoka, "Influence of manganese (II), cobalt (II), and nickel (II) additives in electrolyte on performance of graphite anode for lithium-ion batteries", *Electrochim. Acta*, **47**, 1229 (2002).
13. J. M. Kim, C. Kim, S. Yoo, J. H. Kim, J. H. Kim, J. M. Lim, S. Park, and S. Y. Lee, "Agarose-biofunctionalized, dual-electrospun heteronano-fiber mats: toward metal-ion chelating battery separator membranes", *J. Mater. Chem. A*, **3**, 10687 (2015).
14. C. H. Lee, K. S. Lee, O. Lane, J. E. McGrath, Y. Chen, S. Wi, S. Y. Lee, and Y. M. Lee, "Solvent-assisted thermal annealing of disulfonated poly (arylene ether sulfone) random copolymers for low humidity polymer electrolyte membrane fuel cells", *RSC Adv.*, **2**, 1025 (2012).
15. F. Wang, M. Hickner, Y. S. Kim, T. A. Zawodzinski, and J. E. McGrath, "Direct polymerization of sulfonated poly (arylene ether sulfone) random (statistical) copolymers: candidates for new proton exchange membranes", *J. Membr. Sci.*, **197**, 231 (2002).
16. M. Sumner, W. Harrison, R. Weyers, Y. Kim, J. McGrath, J. Riffle, A. Brink, and M. Brink, "Novel proton conducting sulfonated poly (arylene ether) copolymers containing aromatic nitriles", *J. Membr. Sci.*, **239**, 199 (2004).
17. Y. Li, F. Wang, J. Yang, D. Liu, A. Roy, S. Case, J. Lesko, and J. E. McGrath, "Synthesis and characterization of controlled molecular weight disulfonated poly (arylene ether sulfone) copolymers and their applications to proton exchange membranes", *Polymer*, **47**, 4210 (2006).
18. Y. Li, R. A. VanHouten, A. E. Brink, and J. E. McGrath, "Purity characterization of 3, 3'-disulfonated-4, 4'-dichlorodiphenyl sulfone (SDCDPS) monomer by UV-vis spectroscopy", *Polymer*, **49**, 3014 (2008).
19. M. Sankir, V. Bhanu, W. Harrison, H. Ghassemi, K. Wiles, T. Glass, A. Brink, M. Brink, and J.

- McGrath, "Synthesis and characterization of 3, 3'-disulfonated 4, 4'-dichlorodiphenyl sulfone (SDCDPS) monomer for proton exchange membranes (PEM) in fuel cell applications", *J. Appl. Polym. Sci.*, **100**, 4595 (2006).
20. G. H. Li, C. H. Lee, Y. M. Lee, and C. G. Cho, "Preparation of poly (vinyl phosphate-b-styrene) copolymers and its blend with PPO as proton exchange membrane for DMFC applications", *Solid State Ion.*, **177**, 1083 (2006).
21. T. Yamaguchi, F. Miyata, and S. I. Nakao, "Polymer electrolyte membranes with a pore filling structure for a direct methanol fuel cell", *Adv. Mater.*, **15**, 1198 (2003).
22. Y. M. Lee and B. Oh, "The role of microporous separator in lithium ion secondary battery", *Membr. J.*, **7**, 123 (1997).
23. D. H. Yu, M. A. Jeong, J. W. Rhim, H. S. Byun, C. H. Jeong, Y. M. Lee, M. S. Seo, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of microporous PVdF membrane for Li-ion rechargeable battery", *Membr. J.*, **17**, 233 (2007).
24. D. H. Yu, M. A. Jeong, J. W. Rhim, H. S. Byun, H. O. Yoo, J. M. Kim, M. S. Seo, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of PVdF-HFP microporous membranes for Li-ion rechargeable battery", *Membr. J.*, **17**, 359 (2007).