

고용량 리튬이온이차전지용 고내열성 분리막 코팅장비 연구

노진희^{*,#}, 손화진^{*}, 이호철^{**}, 박정현^{**}

^{*}(재)대구테크노파크, ^{**}명성티엔에스(주)

A Study on High Thermal Stable Separator Coating Machine for High-Capacity Lithium Ion Secondary Battery

Jin-Hee Noh^{*,#}, Hwa-Jin Son^{*}, Ho-Chul Lee^{**}, Jung-Hyun Park^{**}

^{*}Daegu Technopark., ^{**}Myung Sung TNS Co., LTD.

(Received 30 September 2019; received in revised form 20 October 2019; accepted 31 October 2019)

ABSTRACT

As the separator becomes thinner, the role of thermal stability becomes more important in ensuring the high capacity of medium- and large-sized lithium-ion secondary batteries. In this study, we researched coating technology to improve the separator's thermal stability. We minimized the coating time by optimizing the design of a vertical two-stage coater that was thin, uniform, and capable of coating on both sides at the same time with a maximum 2 μ m thickness coating layer of fluorinated polymer (PVdF-HFP) on the bare polyethylene (PE) separator, which increased the thermal stability. In addition, during the coating process, a dual-jacket-roll method of drying was developed that increased the drying effectiveness without thermal damage to the separator. We also investigated the thermal stability of the separator manufactured from a coating machine, and studied the battery-applied performance by making a lithium-ion pouch battery.

Key Words : Double-sided Coating(양면코팅), Automated Coating Machine(자동화 코팅장비), Dual Jacket Roll (이중자켓 롤), High Thermal Stability(고내열성)

1. 서 론

리튬이차전지 활용 범위가 모바일 IT기기에 사용되는 소형전지에서 전기자동차(EV, Electric Vehicle), 에너지저장장치(ESS, Energy Storage System)에 적용되는 중대형전지로 확대되고 있다. 이는 에너지원으로써 중대형 리튬이차전지가 높은 에너지 밀도와 우수한 수명 특성, 낮은 자기방전 특성을 가지기

때문이다. 하지만 최근 전지의 안전에 관련된 사고 사례가 늘고 있어 오작동, 발화 및 폭발 등 안정성에 대한 관심이 고조되고 있다^[1].

특히 중대형 리튬이차전지의 고용량, 고출력 특성이 요구되면서 분리막 두께를 얇게 하여 전극의 반응면적을 크게 하면서 양극과 음극의 거리를 줄이는 것이 전지의 고출력, 고에너지밀도를 위한 중요 방법으로 고려되고 있지만, 반면 분리막 두께가 15 μ m ~ 20 μ m에서 7 μ m ~ 12 μ m로 얇아지면서 외부 충격을 견딜 수 있는 기계적 강도와 열적 안정성이 저하되는 문제를 수반하여 리튬이차전지 폭발

Corresponding Author : jhnoh@tpp.org

Tel: +82-53-602-1720, Fax: +82-53-602-1839

과 발화를 일으키는 원인으로 작용할 수 있어 분리막 내열성 향상은 전지의 안전성과 관련된 중요한 이슈이다²⁾.

리튬이차전지용 분리막은 이온전달 역할, 전극의 절연기능 그리고 안전성 확보에 중요한 역할을 한다. 현재 상용화 되고 있는 분리막은 폴리올레핀(polyolefine) 계열의 다공성의 구조를 가진 PE(polyethylene)와 PP(polypropylene) 소재의 고분자 필름이 주로 사용되고 있으며, 리튬 이온의 원활한 이동을 가능하게 하며 양극과 음극의 직접적인 접촉에 의한 단락을 방지하는 기능을 한다. 하지만 폴리올레핀계 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 있다³⁻⁴⁾. 이 중에서도 내열성이 높은 고분자를 분리막에 코팅하는 방법이 접근하기 쉽고 대량생산에 용이하여 최근 많이 적용되고 있으며, 대표적으로 PVdF(polyvinylidene difluoride), PVdF-HFP(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) 등 불소계 고분자를 폴리올레핀계 분리막 표면 코팅으로 연구되고 있다. 그러나 표면코팅 방법은 폴리올레핀계 분리막의 낮은 표면 에너지로 인해 층·방전 과정에서 코팅된 층이 분리되어 셀 성능이 낮아지는 단점이 나타나고 있다⁵⁾.

본 연구에서는 현재 리튬이온이차전지에 상용되는 PE 분리막의 내열성을 향상시키기 위해 PVdF-HFP 코팅액을 균일하면서 양면에 2 μm 이하로 동시 코팅할 수 있는 장비를 개발하고자 한다. 동시 코팅할 수 있는 수직 2단 코터(Coater) 설계 및 그라비아롤(Gravure Roll) 설계를 최적화하여 코팅시간을 최소화하고, 코팅 과정에서 분리막의 열적 손상 없이 건조 효과를 높일 수 있는 이중 자켓(Jacket)를 방식의 건조롤을 개발하였다. 또한 코팅 설비로 제조된 분리막의 열안정성을 확인하였고 이를 분리막으로 하는 리튬이온이차전지를 제작하여 전지 적용 성능을 연구하였다.

2. 고내열성 분리막 코팅장비

중대형 리튬이온이차전지 분리막의 두께가 얇아지면서 열에 의한 수축율이 현저하게 떨어져 안전성 확보의 취약점을 보완하기 위해 상용되는 PE 분리막에 딥 코팅(dip-coating) 방식으로 세라믹 층이 도입된 분리막이 내열성 확보 기술의 기준이 되고 있으나 고점도 슬러리를 이용해 고속 코팅이 가능한 Die 코팅이나 Gravure 코팅을 적용하기도 한다. 그런데, 분리막의 내열성을 높이는 것은 리튬이온 전지 안전성 개선에는 효과적이나, 추가 코팅 공정 도입에 따른 단가 상승과 Slitting 또는 조립 공정 중 발생하는 이물질로 인한 불량률이 증가하는 문제가 있다. 전자의 문제를 해결하기 위해서는 코팅 공정을 단순화하거나, 세라믹 사용을 배제하고 내열 고분자만을 코팅소재로 적용할 수 있다⁶⁾.

본 연구에서는 PE 분리막 내열성 향상을 위해 PVdF-HFP 고분자만을 코팅하는 방식을 채택하였고, 코팅 두께 2 μm급 이하의 박막 코팅 및 균일 코팅 기술과 생산성 확보를 위한 양면 코팅기술을 가진 코팅 설비를 최적화하였다. 얇은 11 μm ~ 12 μm의 PE 분리막에 박막 코팅을 하기 위해 언와인더(Unwinder) 텐션 구조 설계를 본 장비 시스템에 적용하였고, 코팅제 공급장치와 분리막 양면에 얇고 균일하게 동시 코팅할 수 있는 코터 설계를 연구하였고, 내열성 분리막 품질 확보를 위해 균일 건조 기술과 건조 효율성을 향상시키는 건조 장치를 최적 설계하였다.

2.1 와인더 장치

리튬이온이차전지 분리막 내열성 코팅을 위해 언와인더(Unwinder)/리와인더(Rewinder) 장치를 설계 최적화하였다. 상용되는 리튬이온이차전지 분리막 폭 200 mm 대응하기 위해 그라비아롤 폭을 300 mm로 설계하였다. 좌우 프레임(Frame) 간 거리는 750 mm

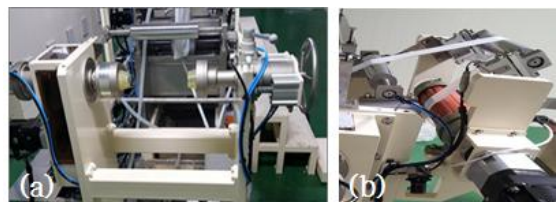


Fig. 1 Unwinder unit(a) and rewinder unit(b)

로 하여 지판을 잡아주는 좌우 척(Chuck)사이의 간격을 500 mm로 설계하여 다양한 타입의 지판에 대응할 수 있는 구조로 범용성을 확보하였고, 다양한 분리막 내열성 코팅을 위해 분리막을 용이하게 교체할 수 있는 수동 롤 교체 방식을 채택하였다. 얇은 분리막에 박막 코팅을 위해서 텐션(Tension) 구조를 언와인더/리와인더와 연결되는 부분에 설치하여 분리막 코팅이 시작되는 단계에서부터 필름 변형이 생기지 않도록 설계하였다.

언와인더 구동부에서는 실린더(Cylinder)를 사용하여 척(Chuck) 전·후진이 가능하도록 하며, 비구동측에서는 핸들을 조작하여 샤프트(Shaft) 눈금을 보고 리미트(Limit)를 조정하고 실린더를 사용하여 척킹(Chucking) 가능하도록 설계하여 혼자서도 교체 가능한 구조로 최적화하였다.

2.2 코팅 장치

기존의 단면 코팅을 2번 진행하여 양면 코팅하는 방식은 처음 코팅한 분리막의 물리적 성질 변화와 코팅 효율성이 낮아지는 문제점이 있어서 이를 보완하기 위해 분리막 양면에 동시 코팅할 수 있는 수직 2단 코터를 설계 연구하였고, 양방향 2 μm 이하로 균일하게 코팅할 수 있는 그라비아롤 설계를 최적화하였다. 코팅 전이율 30%, 내열성 향상을 위한 코팅액 PVdF-HFP 함량 비율 10%, 1 μm 건조 후 코팅 두께를 고려하여 M-Type Micro Gravure Roll 을 설계 제작하였다. 그라비아롤은 사선수, 심도, 셀(Cell)용적(cc/cm), 사선각도를 고려하였다.

코터에 코팅액이 원활하게 공급되도록 펌프 2대로 균일한 양이 전달되도록 설계 제작하였고, 코팅액 혼합시간을 단축하기 위해 순차적 분산방식을 적용한 코팅액 혼합기와 투입 장치를 개발하였다.



Fig. 2 Coating unit

2.3 응고 장치 및 수세 장치

분리막에 코팅된 내열성 향상 고분자 PVdF-HFP 응고와 기공형성을 위해 응고 장치를 설계 제작하였다. 응고조는 응고액 농도를 조절하여 일정하게 유지할 수 있도록 농도계를 설치하였고 장시간 사용에도 균일한 응고액 농도를 유지하도록 설계하였다. 용매에 의한 응고조의 산화방지를 위해 스테인리스 스틸 소재를 채택하였고 응고조의 일정 온도 유지를 위해 내부온도 조절이 가능한 온도조절장치를 본 응고 장치에 적용하였다.

코팅된 분리막에 남아 있는 용매 제거를 위해 수세 장치를 설계 제작하였다. 각 수세조 내부의 용매 농도의 급격한 변화를 줄이기 위해 버퍼탱크를 개발하였고, 물의 사용량을 줄이기 위하여 새로운 물을 후위에서 공급하는 오버플로우(Overflow) 방식을 적용하였다. 응고 장치와 동일하게 잔류 용매에 의한 수세조의 산화를 고려하여 스테인리스 스틸 소재를 사용하였고 수세조의 일정 온도 유지를 위해 내부온도 조절이 가능한 온도조절장치를 설계 제작하였다.

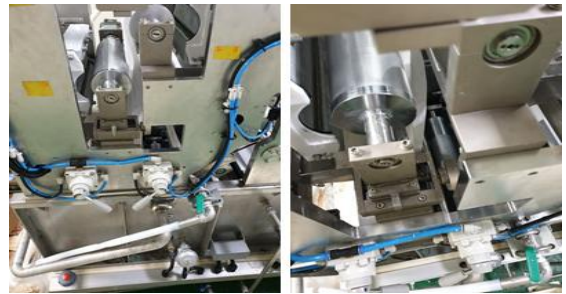


Fig. 3 Coagulation unit



Fig. 4 Washing unit

2.4 건조 장치

분리막에 도포된 코팅액의 잔존 용매와 수분을 제거하기 위해 고온의 열에서 건조하는 과정에서 크랙이 발생하여 내열성 코팅 분리막에 결함이 생기는 문제점이 있다. 본 연구에서는 건조물에 온수를 주입하여 건조하는 방식을 채택하여 분리막 표면에 직접적 열 노출을 최소화하고 건조물의 성능을 향상시켰다. 건조 장치의 무게 경량화를 위해 기존 자켓 롤에 사용되는 물 사용량 대비 1/6을 사용할 수 있는 이중 자켓 타입 롤을 제작하였다. 건조 챔버 내부의 습기 제거를 위해 열풍기에서 덕트(Duct)로 들어오는 열풍이 챔버내로 균등하게 분포될 수 있도록 공기순환 방식으로 설계하였고, 건조 챔버 내부 온도를 일정 온도로 유지하기 위해 전기 히터 온풍 덕트 투입 장치를 본 건조 장치에 적용하였다. 코팅 후 잔존하고 있는 용매 및 수분을 제거하기 위해 건조 온도를 높이면 코팅 분리막의 변형을 유발할 수 있으므로 온도를 80 °C로 유지할 수 있는 온수기를 설계 제작하였다.

2.5 내열성 분리막 코팅 장비

본 연구에서 설계된 최종 코팅 장비는 언와인더 장치, 코팅장치, 응고장치, 수세장치, 건조(Drying)장치, 히팅(Heating)장치, 리와인더장치 및 제어시스템으로 구성되었다.



Fig. 5 Thermal stable separator coating machine

3. 코팅 실험 및 방법

개발된 코팅장비의 성능을 확인하기 위해 실제로 제작한 장비를 사용하여 내열성 분리막 코팅 실험을 했다. 코팅 분리막의 열 안정성을 확인하기 위해 PVdF-HFP 코팅액을 제조하고 개발된 코팅설비를 사용하여 상용 PE분리막에 내열성을 향상시키는 PVdF-HFP를 코팅하였다. 이에 따라 내열성 코팅 분리막의 두께, 모폴로지(Morphology), 내열성 등의 물리적 특성과 이를 분리막으로 하는 리튬이온 파우치 셀을 제작하여 전지 적용 성능을 평가하였다.

3.1 PVdF-HFP가 코팅된 PE 분리막 제조

제작한 코팅액 혼합(Mixing) 및 투입(Injection) 장치를 활용하여 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 용매에 PVdF-HFP(Kynar FLEX® 2801 Arkema, France)를 90 : 10 무게(wt) 비율로 12시간 교반하여 코팅액을 만들었다. 제작한 코팅설비로 상용 PE분리막(12 μm, 흥투) 위에 4 m/min 공정속도로 양면 코팅 후, 응고조(H₂O : NMP = 95 : 5)에 1분간 함침하였다. 코팅 후 잔존 용매 제거를 위해 수세한 후, 80 °C에서 건조하여 내열성이 향상된 코팅 분리막을 제조하였다.

3.2 제조된 분리막의 특성 평가

내열성 코팅 분리막의 양면 코팅 두께 균일성과 다공층 형성 관찰을 위해 표면과 단면의 형태를 Scanning electron microscope(SEM, HITACH)을 통해 관찰하였다. 열 안정성(Thermal Stability)은 같은 크기 (50 mm × 50 mm)의 상용 기존 분리막과 내열성 코팅 분리막을 130 °C, 30 min 동안 오븐에 노출시키고 Thermal Shrinkage Ratio를 식 (1)을 이용하여 계산하였다^{3,7)}.

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

A_i = 고온 노출 전 분리막의 면적

A_f = 고온 노출 후 분리막의 면적

분리막 코팅 공정시 코팅 결함이 발생하면 이차

전지 조립시 또는 전지사용 시 복합 다공층이 쉽게 탈리가 되어 전지 안정성이 저하되는 문제점이 있다. 개발 장비의 내열성 코팅 성능과 고용량 배터리 적용 가능성을 확인하기 위해 기존 분리막과 내열성 코팅 분리막을 이용하여 파우치 타입의 리튬이온 배터리(공칭전압 3.7 V, 정격용량 550 mAh)를 제조하여 고온 내구성 평가와 C-rate 특성을 평가하였다. 고온 내구성은 JYSYSTEM사의 항온항습 챔버를 사용하여 시료를 0.5 C (275 mA)의 전류로 3.0 V까지 방전하고 1시간 휴지 후, 0.2 C (110 mA)의 전류로 4.2 V 까지 충전하여 전류값이 11 mA 일 때 충전을 종료 후, 항온항습 챔버의 온도 130 ℃, 30분 동안 노출하여 발화 및 폭발이 없는 지 확인하였다. C-rate 특성 평가는 0.5 C (275 mA), 0.2 C (110 mA), 1.0 C (550 mA) 순으로 실시하였다.

4. 실험결과 및 고찰

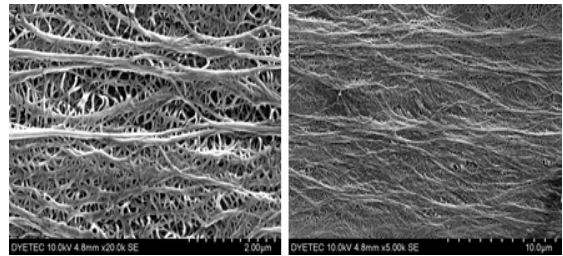
4.1 분리막 표면 및 양면 코팅 두께 분석

리튬이온차전지 분리막 양면 코팅 장비는 균일한 두께로 얇게 다공성 코팅층을 형성하는 것이 중요한 성능지표이기 때문에 SEM을 통해 확인하였다.

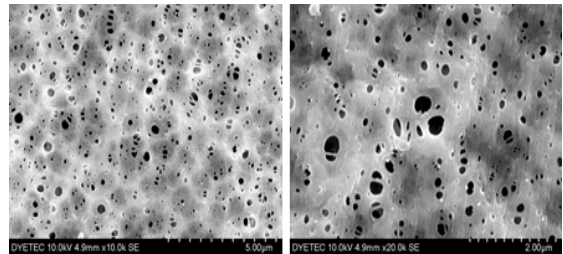
Fig. 6은 PE(Bare separator)와 CS(Coated separator)의 표면 SEM 사진이다. Fig. 6(a)의 기존 모폴로지 대비, Fig. 6(b)와 (c)의 CS 표면의 다른 형태의 미세 기공이 확인되었고, 분리막 표면에 충분한 기공 구조로 코팅되어 있는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 7은 양면 코팅 두께 분석을 위해 코팅 분리막을 이온밀링(Ion milling)하여 CS 코팅층 두께를 관찰한 SEM 단면 사진이다. PE 두께는 10.8 μm ~ 11 μm 정도이며, Fig. 6(b)의 코팅층 앞면 두께는 1.35 μm , Fig. 6(c)의 코팅층 뒷면 두께는 1.31 μm 로 관찰되었다. 코팅 양면 두께 편차는 0.04 μm 이며, 이는 개발된 코팅 장비가 2 μm 미만의 얇고 균일하게 양면에 코팅할 수 있는 성능을 확인하였다.

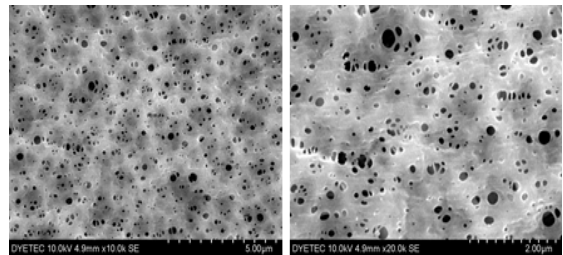
Fig. 8은 PE와 CS에 대한 열수축 결과를 정리하여 나타내었다. 리튬이온차전지 안전성 향상과 관련하여 약 2.6 μm 의 얇은 PVdF-HFP 코팅층이 기



(a) Bare PE separator(PE)



(b) In front of thermal stable coated separator(CS)



(c) The back of thermal stable coated separator(CS)

Fig. 6 SEM image of the surface of a porous separator

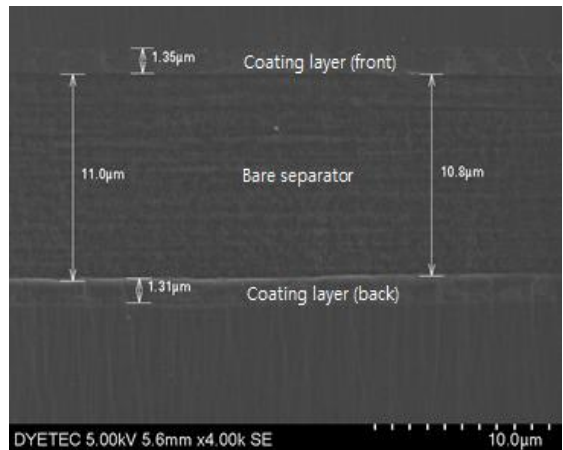
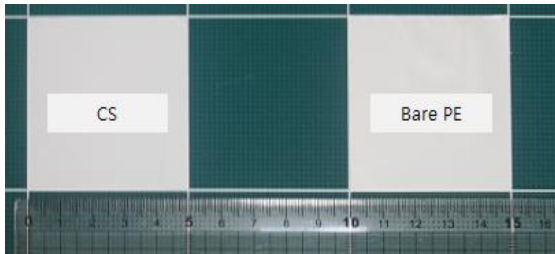


Fig. 7 SEM cross section image of the coating layer



(a) Before thermal treatment



(b) After thermal treatment(130 °C for 30 min)

Fig. 8 Digital camera images of CS, bare PE before and after thermal treatment (130 °C for 30 min)

Table 1 Thermal shrinkage rate of the PE(bare separator) and CS(coated separator)

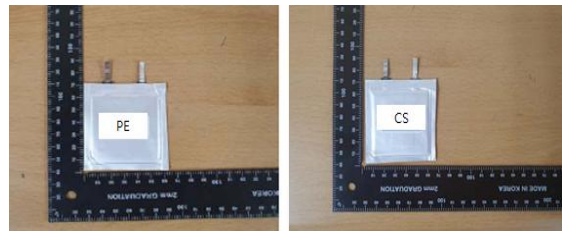
	Area (cm ²)	Thermal Shrinkage Ratio (%)
Bare PE	18.92	24.3
CS	21.39	14.5

존 분리막에 충분한 내열성을 부여할 수 있는지 확인하였다. PE와 CS를 130 °C, 30 분간 노출시킨 후, 수축현상을 Fig. 8에 나타내었고, CS가 PE 대비 130 °C 노출에서 수축 정도가 낮은 것으로 나타났다. Table 1은 열수축률 결과를 정리한 것으로 PE는 24.3%가 수축된 반면, CS는 14.5%의 열수축률을 나타내었고 이를 통해 얇은 코팅으로도 분리막의 열적 안정성을 향상시킬 수 있음이 확인되었다. 코팅 두께 조절을 통해 내열성이 향상될 수 있을 것이라 예상하며 고용량 리튬이온이차전지 분리막으로 적용하기에 문제가 없을 것으로 예상된다.

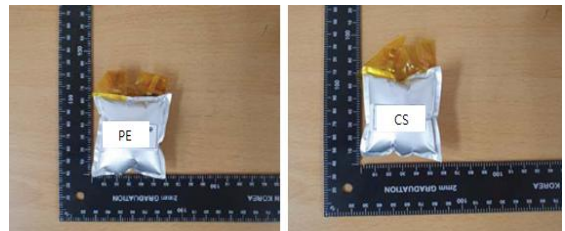
4.2 내열성 코팅 분리막의 전지 적용 시험

내열성 코팅 분리막의 중대형 이차전지 적용 적합성 평가를 위해 전기자동차용 리튬이차전지 셀을 제작하여 고온시험 방법으로 고온내구성을 평가하였다. 셀은 전기자동차용 배터리 점유율이 높은 파우치형으로 제작하였다. Fig. 9는 고온환경에 노출 되었을 경우 전지 안전성을 시험한 결과를 나타내었고, 130 °C에서 30분간 노출에서 발화 및 폭발 현상이 없는 것을 관찰할 수 있었다.

Fig. 10은 PE와 CS로 제조된 리튬이차전지 파우치 셀의 c-rate별 방전용량을 나타내었다. 결과적으로 다양한 c-rate에서 CS가 PE보다 상대적으로 높은 방전용량 특성이 나타났다.



(a) Before high temperature durability test



(b) After high temperature durability test

Fig. 9 Digital camera images of bare PE, CS before and after high temperature durability test

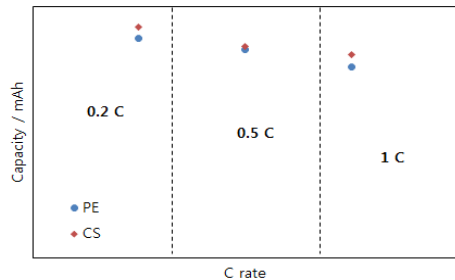


Fig. 10 Discharge capacity of PE and CS at various c-rate

5. 결 론

본 연구에서는 리튬이온이차전지 분리막 내열성 향상을 위해 기존 분리막 단면에 2 μm 이하로 양면 동시에 얇고 균일하게 코팅할 수 있는 코팅 장비를 설계 및 구현하였다. 내열성 고분자 PVdF-HFP를 양면에 동시에 코팅할 수 있는 수직 2단 코터, 내열성 코팅층 형성을 위한 응고 및 수세 장치, 열적 손상 없이 건조 효과성을 높일 수 있는 이중 자켓 롤 방식 건조롤 등 공정 단계별로 최적화하여 코팅 장비를 개발하였다. 개발된 장비로 제작한 분리막의 열안정성, 전지 적용 성능시험 결과에서 기존 분리막보다 우수한 특성 결과를 보여 리튬이차전지 내열성 향상을 위해 보다 균일하게 코팅할 수 있는 장비 기술력을 확보하였다.

후 기

“본 연구는 산업통상자원부와 한국산업기술진흥원이 지원하는 2018년도 광역협력권산업 지역주도형 기술개발사업(과제번호 : P0000809)으로 수행된 연구 결과입니다.”

REFERENCES

1. Park, S. M., Yu, H. J., Kim, K. H., Kang, Y. C. and Cho, W. I., “Dependence of Thermal and Electrochemical Properties of Ceramic Coated Separators on the Ceramic Particle Size,” *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 20, No. 2, pp. 27-33, 2017.
2. Kim, S. W., Seok, J. H., Kim, B. H., Cho, H. M. and Cho, K. Y., “Study on the Thickness Effect of the Separator for Lithium Secondary Batteries,” *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 17, No. 1, pp. 7-12, 2014.
3. Lee, J. M., Jeon, H. K., Han, T. Y., Ryou, M. H. and Lee, Y. M., “Nano Ceramic Coating on Polypropylene Separator for Safety-Enhanced Lithium Secondary Battery,” *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 20, No. 2, pp. 41-48, 2017.
4. Im, J. S., Sohn, J. Y., Shin, J. H., Kim, J. S. and Nho, Y. C., “The Effect of Solid Content on Silylated- γ - Al_2O_3 /PVDF-HFP-coated PE Separators for Lithium Secondary Battery,” *Journal of Radiation Industry*, Vol. 3, No. 3, pp. 205-210, 2009.
5. Waqas, M., Ali, S., Lv, W., Chen, D., Boateng, B. and He, Weidong., “High-Performance PE-BN/PVDF-HFP Bilayer Separator for Lithium-Ion Batteries,” *Advanced Materials Interfaces*, Vol. 6, 1801330, 2019.
6. Lee, Y. J., Choi, J. C., Ryou, M. H. and Lee, Y. M., “Polymeric Materials for Lithium-Ion Batteries(Separators and Binders),” *Polymer Science and Technology*, Vol. 24, No. 6, pp. 603-611, 2013.
7. Yeo, S. H., Son, H. Y., Seo, M. S., Roh, T. W., Kim, G. C., Kim, H. I. and Lee, H. C., “Fabrication and Evaluation of Si_3N_4 -coated Organic/inorganic Hybrid Separators for Lithium-ion Batteries,” *Journal of the Korean Electrochemical Society*, Vol. 15, No. 1, pp. 48-53, 2012.