

고온 사이클 성능이 우수한 리튬 이차전지 분리막

유승민
울산과학기술대학교 화학공학과

High Performance Separator at High-Temperature for Lithium-ion Batteries

Seungmin Yoo
Department of Chemical Engineering, Ulsan College

요약 리튬이차전지는 매우 우수한 차세대 에너지 저장장치이다. 하지만, 전해액 내에 존재하는 미량의 수분과 리튬염의 분해에 의해 충방전이 진행됨에 따라 용량이 감소하게 되고, 고온인 경우 이 현상은 더욱 악화된다. 많은 연구자들이 사이클 성능향상을 위한 연구는 활발히 진행되고 있지만, 근본적인 문제인 수분 및 HF를 제거하는 연구는 많이 진행되고 있지 않다. 본 연구에서는 이를 해결하기 위해, 수분 및 HF가 흡착이 가능한 실란계 물질을 분리막에 도입하였다. 우선 아미노실란(APTES, 3-Aminopropyltriethoxysilane)이 코팅된 실리카를 제조 후 에폭시 실란(GPTMS, (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane)과 반응을 시켜 표면에 실란이 위치한 실리카를 합성하였다. 실란이 코팅된 세라믹 코팅층을 다공성 폴리에틸렌에 코팅을 하여 세라믹 코팅된 분리막을 제조하였다. FT-IR, TEM을 이용하여 실란이 코팅된 세라믹층의 성분분석, 형상분석을 실시하였으며, 분리막의 세라믹층을 확인하기 위해 SEM 분석을 실시하였다. 또한, 제조된 분리막의 60 ℃ 사이클 성능을 평가하기 위해 LMO 반쪽 전지를 제조하였다. GPTMS가 도입된 분리막은 안정적인 고온 사이클 성능을 보였으며, 이러한 기술은 향후 고온 사이클 성능을 개선하기 위한 하나의 방법이 될 수 있을 것이다.

Abstract A lithium secondary battery is the most promising candidate for future energy storage devices. On the other hand, the battery capacity decreases gradually due to the small amount of water and decomposition of the salts during the charging and discharging process, which deteriorates at high temperatures. Many researchers focused on increasing the cycling performance, but there have been few studies on the fundamental problem that removes water and HF molecules. In this study, silane molecules that are capable of absorbing water and HF molecules are introduced to the separator. Firstly, silica-coated amino-silane (APTES, 3-aminopropyltriethoxysilane) was synthesized, then the silica reacted with epoxy-silane, GPTMS ((3-glycidyloxypropyl)trimethoxysilane). A ceramic-coated separator was fabricated using the silane-coated silica, which is coated on porous polyethylene substrates. FT-IR spectroscopy and TEM analysis were performed to examine the chemical composition and the shape of the silane-coated silica. SEM was performed to confirm the ceramic layers. LMO half cells were fabricated to evaluate the cycling performance at 60 ℃. The cells equipped with a GPTMS-silica separator showed stable cycling performance, suggesting that it would be a solution for improving the cycling performance of the Li-ion batteries at high temperatures.

Keywords : Li-ion Batteries, Separators, Silane Agent, Cycling Performance, High Temperature

본 논문은 2018년 울산과학기술대학교 교내학술연구비 지원에 의해 수행되었음.

*Corresponding Author : Seungmin Yoo(Ulsan College)

email: smyoo@uc.ac.kr

Received January 11, 2021

Revised February 3, 2021

Accepted February 5, 2021

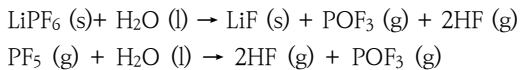
Published February 28, 2021

1. 서론

리튬이차전지는 높은 에너지 밀도 및 우수한 사이클 성능으로 현재 상용화된 전지 중 가장 보편화된 에너지 저장 장치이며 휴대폰, 태블릿, 랩탑등 에 매우 폭넓게 사용되고 있다[1]. 이러한 소형 장치와 더불어 큰 규모의 에너지 저장 장치인 전기차, 에너지저장시스템(ESS: Energy Storage System)에도 리튬이차전지 적용이 확대되고 있어 많은 연구자들이 개발 진행중에 있다[2]. 리튬이차전지를 구성하는 재료들은 양극, 음극, 분리막, 전해질, 전해액이 있으며, 이는 에너지 밀도, 충전 속도, 안전등 배터리 성능에 직접적인 영향을 주는 중요한 요소이다[3-5].

특히, 분리막은 모든 이온이 지나가는 채널을 제공할 뿐만 아니라, 가장 중요한 전극 간 단락을 방지하여 배터리 안전성에 측면에서 매우 중요한 부품이다. 하지만, 현재 적용되고 있는 폴리올레핀 분리막은 낮은 이온전도도, 낮은 기공률, 낮은 열적/기계적 안정성 등의 문제가 있다. 이를 개선하기 위해 균일한 기공을 가진 분리막 제조, 세라믹 코팅층 도입, 활성을 가진 분리막 제조등에 관한 연구를 활발히 진행 중이다[6-9].

일반적으로 배터리는 충방전과정에서 다양한 부반응이 진행되어 사용할수록 초기대비 용량이 점점 줄어든다. 특히, 고온에서의 사이클 성능은 상온에서보다 더욱 나빠진다고 알려져있다[10-14]. 그 이유는 전해액 내에 포함되어 있는 리튬염인 LiPF₆는 전해액 내에 존재하는 소량의 수분과 반응을 하여 HF를 형성하게된다.



이렇게 형성된 HF는 양극에 존재하는 전이금속을 공격하여 전이금속이온이 전해액으로 녹아 나와 음극으로 이동하여, 음극 표면에 쌓이게 되며, 이는 음극 저항을 높이게 되어 결국 사이클 특성이 매우 저하되게 된다[15-16].

이를 해결하기 위해, 본 연구에서는 전해액 내 형성된 HF를 흡착이 가능한 물질을 분리막에 적용시키고자 하였다. 본 연구에서 사용된 물질은 실란계 커플링제이며, 일반적으로 분리막 양면에 도입되는 세라믹 층에 실란을 코팅을 하였다. 일반적으로 실란계 커플링제는 실란말단은 무기물과 나머지 말단은 유기물과 반응을 하여 유무기 하이브리드를 형성할 때 매우 우수한 물질로 알려져 있다. 하지만 본 연구에서는 실란말단을 HF를 흡착 사이트로 이용하고자 세라믹 층의 표면에 최외각에 실란말단이 위치하도록 유도하였다.

세라믹 층에 실란이 도입된 분리막을 이용하여 LMO

코인 셀을 제작하여 고온(60 ℃) 사이클 성능 테스트를 실시하였으며, 이는 세라믹층에 도입되지 않은 분리막에 비해 매우 우수한 고온 사이클 성능을 보였다.

2. 본론

2.1 표면 처리된 실리카 제조 및 분석

표면에 실란기가 도입된 실리카를 제조하기 위해 두 단계 반응을 진행하였다. Fig. 1은 실리카 표면 처리 공정에 대한 내용으로 우선 아민기가 표면에 도입된 실리카를 제조 후 에폭시실란을 이용하여 최종 표면에 실란기가 도입된 실리카가 제조되는 공정의 모식도이다.

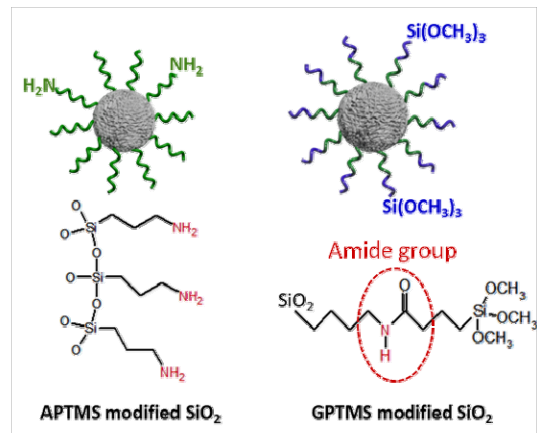


Fig. 1. Scheme for surface modification of silica

이를 제조하기 위해, 첫 번째로 아미노실란(APTES, 3-Aminopropyltriethoxysilane)과 TEOS(Tetraethyl orthosilicate), CTAB(Cetyltrimethylammonium Bromide)을 이용하여 표면에 아민기가 도입된 실리카를 제조하였다. 이를 위해 2 g의 TEOS, 0.43 g의 APTES, 0.204 g의 CTAB을 140 ml 물에 녹인 후 25 % ammonia 0.5 ml를 넣고 4 시간 반응을 실시하였다. 반응이 끝난 후 Centrifuge를 통해 표면에 아민기가 도입된 실리카를 수득하였다. 계속해서 실란 표면을 가진 실리카를 제조하기 위해, 실리카 표면의 아민과 반응이 가능한 에폭시 실란(GPTMS, (3-Glycidyloxypropyl)trimethoxysilane)을 이용하였다. 이를 위해 수득된 실리카 샘플을 4:1비율의 NMP/DMF 혼합용매에 섞은 후 0.6 g의 GPTMS를 넣고 120 ℃ 6 시간동안 반응을 실시하였다. 마지막으로 centrifuge를 통해 샘플을 수득하였다.

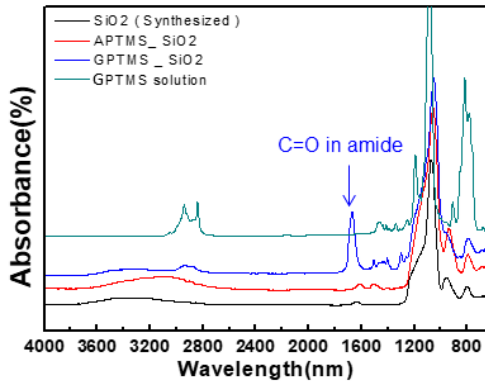


Fig. 2. FT-IR spectroscopy of SiO₂, APTMS-SiO₂, GPTMS-SiO₂, and GPTMS solution, respectively.

수득된 실리카 샘플의 단계별 반응성을 확인하기 위해 실리카, APTMS 반응후 실리카, GPTMS 반응후 실리카, GPTMS 용액 각각의 FT-IR 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 우선 실리카 자체와 APTMS 반응까지는 큰 변화가 없지만 APTMS와 GPTMS가 반응 후 아마이드 결합이 형성되어 아마이드 결합의 C=O 작용기의 peak이 1650 cm⁻¹ 근처에 나타남을 알 수 있으며, 이는 APTMS의 아민그룹과 GPTMS의 에폭시가 잘 반응을 하였음을 나타내는 결과이다. 이는 Fig. 1의 아래그림의 GPTMS-modified SiO₂의 화학반응식의 아마이드 그룹과 일치할 뿐만 아니라, 실리카 최외각이 실란그룹으로 존재함을 알 수 있다. 또한 원래 GPTMS 용액에서 800 cm⁻¹ 부근 실란 작용기가 반응 후 peak이 줄어들었지만 여전히 어느정도 유지되고 있는 것을 확인할 수 있다.

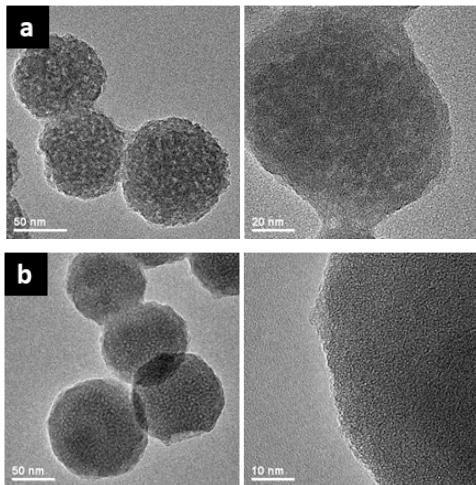


Fig. 3. Analysis of Transmission electron micrograph (a) APTMS-modified silica (b) GPTMS-modified silica

추가적으로 APTMS 및 GPTMS 반응 후 실리카의 형상을 확인하기 위해 투과전자현미경 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

APTMS가 반응된 실리카 표면은 다소 거칠게 보이지만 이는 실리카 전구체인 TEOS와 APTMS가 함께 반응을 하기 때문에 일반적으로 TEOS를 이용하여 실리카를 제조한 형태와 유사한 다공성의 거친 표면을 가지게 된다. 하지만 Fig. 3(b)에서 보는바와 같이 추가적으로 GPTMS 반응 후 실리카 표면은 다소 부드러워졌음을 확인할 수 있다. 이는 APTMS의 아민과 GPTMS가 반응을 함으로써 추가적으로 표면에 많은 유기물이 도입되었기 때문이다. 또한, GPTMS 반응에서는 APTMS와 반응과 함께 GPTMS 간 반응도 가능하여 보다 많은 양의 유기물이 표면에 도입됨을 알 수 있다.

2.2 분리막 제조 및 분석

GPTMS-실리카가 적용된 분리막을 제조하기 위해 dip-coating 방법을 사용하였다. 아세톤 bath에 GPTMS-실리카와 PVDF-HFP(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)) 바인더를 넣은 후 폴리에틸렌 필름을 bath에 담고 서서히 올려서 폴리에틸렌 양쪽 표면에 GPTMS-실리카를 코팅하였다. 이를 Fig. 4에 도식화하여 나타내었다.

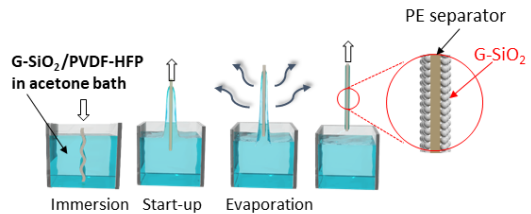


Fig. 4. Scheme of dip-coating process for making GPTMS-silica coated separator for Li-ion batteries

제조된 분리막의 형상을 확인하기 위해 주사전자현미경을 통해 분석을 실시하였으며, 그 이미지를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)는 GPTMS-실리카가 코팅된 분리막의 표면의 주사현미경 이미지이며, 50 μm 이상의 면적에서도 균일하게 코팅이 되었음을 확인할 수 있다. Fig. 5(b)는 분리막의 단면을 보여주는 이미지이며, GPTMS-실리카가 약 2~3 μm 정도가 균일하게 코팅되었음을 확인할 수 있다.

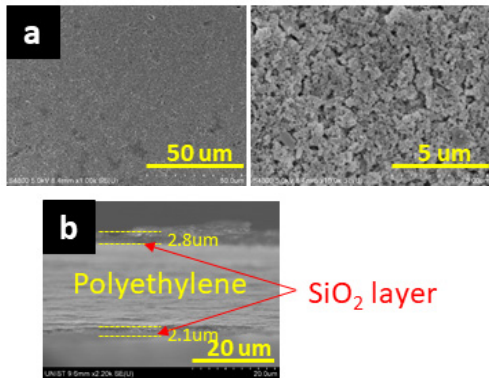


Fig. 5. TEM images of GPTMS-silica coated separator (a) Top-view (b) Cross-sectional view

2.3 고온 전지 성능 평가

제조된 분리막이 적용된 이차전지 셀 제작을 통해 셀 성능을 평가하였다. 이를 위해 GPTMS-실리카가 코팅된 분리막을 이용하여 LMO(lithium ion manganese oxide) 반쪽 전지를 제작하였다. 전해액은 EC(ethyl carbonate)/DEC(diethyl carbonate) 50:50 부피비로 사용하였고, 리튬염으로서 1M의 LiPF₆를 사용하였다. 비교군으로 실리카가 코팅되지않은 폴리에틸렌 분리막도 함께 평가하였다.

Fig. 6에 LMO 반쪽 전지의 60 °C(1 C-rate)에서의 사이클 성능을 나타내었다. Fig. 6에 보는 바와 같이 폴리에틸렌 분리막의 경우 50 사이클 이후 성능저하가 눈에 띄게 나타나며, 80 사이클 이후에 용량히 급격히 저하되면서 성능을 잃어 버리는 것을 볼 수 있다. 그에 반해, GPTMS-실리카가 코팅된 분리막의 경우 안정적으로 사이클 성능이 유지됨을 알 수 있다. 이는 고온에서 가혹

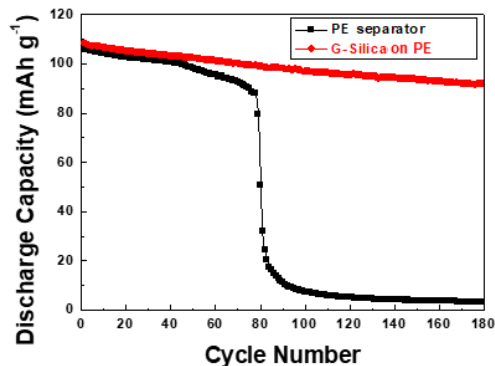


Fig. 6. Cycling performance of the LMO half cell with GPTMS-silica coated separator at high temperature(60 °C)

하게 생성되는 HF를 GPTMS-silica가 흡착하여 급격한 용량 저하가 나타나지 않은 것으로 생각된다. 이는 블록 공중합체 내 실란기를 도입하여 제조한 분리막에서 나타난 결과와 동일하며[17], 향후 이러한 접근법은 이차전지의 고온 특성 개선에 큰 도움이 될 것이라 생각한다.

3. 결론

이차전지의 고온 사이클 성능을 개선하기 위해 고성능 분리막을 제조하였다. 고온에서 심각하게 생성되는 HF를 흡착할 수 있는 실란이 코팅된 실리카를 합성하고 FT-IR과 투과전자현미경으로 분석하였다. 제조된 실리카를 이용하여 실리카가 코팅된 이차전지 분리막을 제조하고 그 형상을 주사전자현미경을 통해 확인하고, 고온에서의 사이클 성능을 평가하기 위해 LMO 반쪽전지를 제작하였다. 60 °C, 1C-rate 조건에서 사이클 성능을 평가한 결과, 폴리에틸렌 분리막에 비해 현저히 우수한 성능을 보였다. 이는 실리카 표면에 존재하는 실란그룹이 수분과 HF를 흡착함으로써 고온에서 안정적인 사이클 특성을 보였다. 이러한 실란물질을 분리막 표면에 존재하는 세라믹층에 도입함으로써 이차전지의 고온성능을 개선함으로써 향후 이차전지 분야의 성능향상에 많은 도움이 될것이라 생각한다.

References

- [1] M. Nishijima, T. Ootani, Y. Kamimura, T. Sueki, S. Esaki, S. Murai, K. Fujita, K. Tanaka, K. Ohira, Y. Koyama and I. Tanaka "Accelerated discovery of cathode materials with prolonged cycle life for lithium-ion battery" *Nat. Commun.* **2014**, 5, 4553. DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/ncomms5553>
- [2] R. Schmich, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke and M. Winter, "Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries" *Nat. Energy* **2018**, 3, 267 DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/s41560-018-0107-2>
- [3] J. W. Choi and D. Aurbach, "Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities" *Nat. Rev. Mater.* **2016**, 1, 16013.
- [4] J-E Kim, D-S Rho, "Charging/Discharging Modeling of Lithium Secondary Battery for Estimating Cycle Characteristic" *Korea Academia-Industrial cooperation Society.* **2007**, 8, 1343. DOI : <https://doi.org/10.5762/KAIS.2019.20.6.80>

- [5] K-J Jang, K-C Kim, "A Study on the Vanadium Oxide Thin Films as Cathode for Lithium Ion Battery Deposited by RF Magnetron Sputtering" *Korea Academia-Industrial cooperation Society*. **2019**, 20, 80.
- [6] J. HS, K. DW J. YU, L. SY, "Effect of phase inversion on microporous structure development of $Al_2O_3 / poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene)$ -based ceramic composite separators for lithium-ion batteries" *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 6116.
- [7] Cho TH, Tanaka M, Ohnishi H, Kondo Y, Yoshikazu M, Nakamura T, Sakai T, "Composite nonwoven separator for lithium-ion battery: Development and characterization" *Journal of Power Sources*, 2010, 195, 4272.
- [8] T. Yim, H.-J. Ha, M.-S. Park, K. J. Kim, J.-S. Yu, Y.-J. Kim, "A facile method for construction of a functionalized multi-layered separator to enhance cycle performance of lithium manganese oxide" *RSC Adv*, 2013, 3, 25657.
- [9] C. Yang, H. Tong, C. Luo, S. Yuan, G. Chen, Y. Yang, "Boehmite particle coating modified microporous polyethylene membrane: A promising separator for lithium ion batteries," *Journal of Power Sources*, 2017, 348, 80.
- [10] X. Han, L. Lu, Y. Zheng, X. Feng, Z. Li, J. Li and M. Ouyang, "A review on the key issues of the lithium ion battery degradation among the whole life cycle" *eTransportation*, 2019, 1, 100005.
- [11] K. Tasaki, K. Kanda, S. Nakamura and M. Ue, "Decomposition of $LiPF_6$ and Stability of PF_5 in Li-Ion Battery Electrolytes: Density Functional Theory and Molecular Dynamics Studies" *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1628.
- [12] S. Wilken, M. Treskow, J. Scheers, P. Johansson and P. Jacobsson, "Initial stages of thermal decomposition of $LiPF_6$ -based lithium ion battery electrolytes by detailed Raman and NMR spectroscopy" *RSC Adv*. **2013**, 3, 16359.
- [13] A. V. Plakhotnyk, L. Ernst and R. Schmutzler, "Hydrolysis in the system $LiPF_6$ -propylene carbonate-dimethyl carbonate- H_2O " *J. Fluor. Chem.* **2005**, 126, 27.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfluchem.2004.09.027>
- [14] F. Larsson, P. Andersson, P. Blomqvist and B. E. Mellander, "Toxic fluoride gas emissions from lithium-ion battery fires" *Sci. Rep.* **2017**, 7, 10018.
DOI: <http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-09784-z>
- [15] I. H. Cho, S. S. Kim, S. C. Shin and N. S. Choi, Electrochem. "Effect of SEI on capacity losses of spinel lithium manganese oxide/graphite batteries stored at $60^\circ C$ " *Solid-State Lett.* **2010**, 13, A168.
- [16] C. Zhan, J. Lu, A. Jeremy 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.* **2013**, 4, 2437.
- [17] S Yoo, J-H Kim, M Shin, H Park, J-H Kim, S-Y Lee, S Park. Hierarchical multiscale hyperporous block copolymer membranes via tunable dual-phase separation. *Science Advances*. 1(6), 1-7, 2015

유 승 민(Seung-Min Yoo)

[정회원]



- Feb. 2004 : POSTECH., Materials Science & Engineering, MS
- Feb. 2004 ~ Oct. 2011 : LG Chem Ltd & LG Hausys Ltd., Researcher
- Feb. 2015 : UNIST, Energy & Chemical Engineering, PhD
- Mar. 2015 ~ current : Ulsan College, Dept. of Chemical Engineering, Associate Professor

〈관심분야〉

이차전지, 분리막, 기능성 고분자