

블록공중합체 기반 다공성 이차전지 분리막

유승민
울산과학기술대학교 화학공학과

Highly Porous Separator Based on Block Copolymer for Lithium-ion Batteries

Seungmin Yoo
Department of Chemical Engineering, Ulsan College

요약 리튬이차전지에 사용되는 분리막은 올레핀계 고분자 소재가 사용된다. 하지만 이는 낮은 기공률 및 낮은 전해액 젖음성의 문제점을 가지고 있다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 해결하기 위해 블록공중합체를 활용하여 우수한 이차전지용 분리막을 제조하고자 하였다. PS-b-P2VP(S2VP)[polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine)] 블록공중합체는 PS와 P2VP의 블록의 부피 분율에 따라 다양한 기공구조를 가진 분리막을 제조할 수 있다. 본 연구에서는 실린더 구조를 가지는 S2VP(184k)와 라멜라 구조를 가지는 S2VP(793k)의 2가지 블록공중합체로 분리막을 제조하였다. S2VP 분리막은 높은 기공도로 인해 이온전도도가 우수하였으나 1.5V vs. Li/Li⁺ 이하에서 환원분해가 일어났으며, 선형 카보네이트 전해질에 낮은 화학적 안정성을 보였다. 최종적으로 EC/PC(ethylene carbonate/propylene carbonate) 전해액을 이용하여 LTO(Lithium Titanate)-LMO(Lithium Manganese Oxide) 풀 셀을 제조하여 전지 성능 평가를 실시하였으며, 비교적 안정적인 전지 성능을 보였다.

Abstract Separators in lithium secondary batteries are olefin-based polymeric materials but have low porosities and low wettabilities for organic electrolytes. In this study, we developed a block copolymer-based separator that addresses these shortcomings. The porous structures of PS-b-P2VP(S2VP) [polystyrene-block-poly(2-vinylpyridine)] block copolymer separators depend on the volume fractions of the PS and P2VP domains. We fabricated two types of block copolymer-based separators, namely, S2VP with a cylindrical structure and S2VP with a lamellar structure. S2VP separators had better ionic conductivity but exhibited reduction-induced decomposition below 1.5V vs. Li/Li⁺ and lower chemical stability than linear carbonate electrolytes. LTO (lithium titanate)/LMO(lithium manganese oxide) full cells fabricated using EC/PC electrolyte showed relatively good cycling performance.

Keywords : Li-ion Batteries, Separators, Block Copolymer, High Porosity, PS-b-P2VP

1. 서론

리튬이차전지는 차세대 전자기기 및 모빌리티 분야에서 가장 중요한 에너지원으로 여겨지고 있으며, 소형기 기인 테블릿, 노트북, 휴대폰, 그리고 대용량의 에너지가

필요한 전기차, 드론, 에너지 저장장치 등다양하게 적용될 수 있다[1,2]. 리튬이차전지의 4대 구성 소재로는 양극, 음극, 분리막, 및 전해액이 있으며, 이는 에너지 밀도, 충전속도, 안전등 배터리 성능에 직접적인 영향을 주는 중요한 요소이다[3].

본 논문은 2021년 울산과학기술대학교 교내학술연구비지원에 의해 수행되었음.

*Corresponding Author : Seungmin Yoo(Ulsan College)

email: smyoo@uc.ac.kr

Received November 30, 2023

Accepted February 6, 2024

Revised December 26, 2023

Published February 29, 2024

이차전지 분리막은 양극, 음극에 비해 비용측면에서 차지하는 비중은 낮지만 안전에 직접적으로 영향을 미치는 중요한 소재이다[4]. 현재 상용화된 분리막은 올레핀 계열의 고분자 소재로 건식 또는 습식공정을 통해 기공을 형성시키는데, 제조 공정 상 매우 균일한 기공을 형성시키는 것이 어려우며, 카보네이트계 전해질과의 젖음성이 낮은 단점을 가지고 있다[5]. 또한 분리막 제조 시 남아있는 용액으로 인해 충전 과정에서 온도가 올라가게 되면 분리막이 수축하게 되어 쓰트로 인한 화재 발생 가능성이 있다. 이러한 고온 안정성을 개선하기 위해 분리막 한면 또는 양면에 무기물입자를 코팅하여 사용하고 있다. 이는 전지의 안정성 뿐 아니라 카보네이트와 젖음성을 향상시켜 전반적인 전지 성능을 향상시키는 중요한 역할을 한다[6].

본 연구에서는 PS-*b*-P2VP(이하 S2VP) 블록공중합체를 이용하여 다공성의 균일한 기공 구조를 가진 분리막을 제조하고자 하였다. 두 가지 다른 분자량을 가지는 S2VP 블록공중합체를 사용하여 제조된 분리막의 구조를 분석하고, 전해질 안정성, 전기화학적 특성, 및 LTO-LMO 폴셀 성능까지 확인을 하였다.

실린더 구조의 분자량 보다 상대적으로 분자량이 큰 라멜라 구조를 가진 블록공중합체를 이용하였을 때 더 규칙적인 기공구조를 형성하였고 더 높은 이온전도도를 보였다. 블록공중합체를 이용하여 분리막을 제조하면 기공 크기 및 구조를 손쉽게 조절할 수 있어 이차전지 분리막 연구에 매우 유용하다고 할 수 있다.

2. 본론

2.1 블록공중합체 분리막 제조 및 형상 분석

본 연구에서는 S2VP(184k, 125k-*b*-59k)와 S2VP(793k, 440k-*b*-353k) 2가지 종류의 블록공중합체를 사용하였다. 기본적으로 184k는 실린더 구조를, 793k는 라멜라 구조를 가지는 블록공중합체이다. 분리막 제조를 위해 NMP 용매를 이용하여 184k는 15 wt%를 793k는 5 wt% 고분자 용액을 제조하였다. 제조된 고분자 용액은 구리 호일 위에 닥터 블레이드를 사용하여 코팅을 하였으며, NMP 용매 일부를 휘발시키기 위해 130 °C 오븐에 10분간 방치하였다. 이후 분리막을 얻기 위해 70 °C 에탄올 베스에 2시간동안 담그어 두었다. 이러한 방법은 비용매 유도 상분리(non-solvent induced phase separation)라고 하며 이는 고분자 용액을 이용하여 효

과적으로 다공성 막을 제조하는 잘 알려진 방법이다. 이때 사용되는 에탄올은 NMP와 상용성이 있어야하며 블록공중합체에 대해 비용매로 작용하여 다공성 고분자 막이 형성되는 원리이다. 비용매 선택에 따라 용매(NMP)-비용매(에탄올) 간의 용매 교환 속도가 달라지고 이는 고분자 막의 구조를 결정짓는데 중요한 역할을 한다. 제조된 분리막의 상하부 표면에 기공을 형성시키기 위해 산소플라즈마를 각각 3분씩 처리하여 최종 블록공중합체 분리막을 완성하였다.

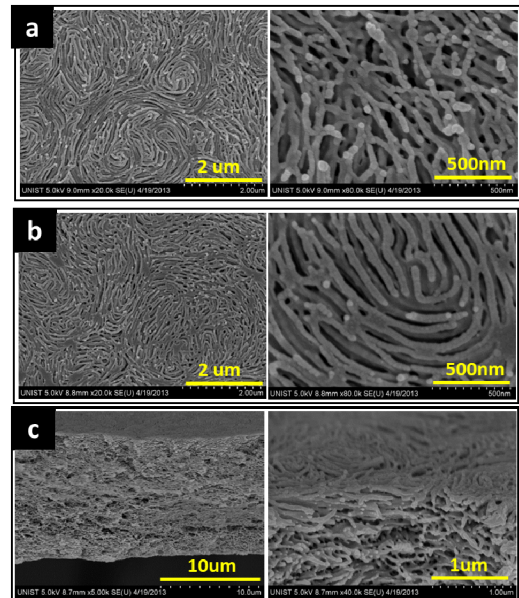


Fig. 1. SEM images of S2VP(184k) separator (a) Top-view (b) Bottom-view (c) Cross-view

Fig. 1은 S2VP(184k) 분리막의 형상을 SEM(주사전자현미경)을 이용하여 확인한 결과이다. Top-view 및 Bottom-view에서 보이는 것처럼 실린더 구조의 형상을 확인할 수 있다. 이러한 실린더 구조를 자세히 살펴보면 이는 내부는 PS가 위치해 있고, 표면에는 2VP가 덮여있는 형태이다. PS는 비극성 성질의 고분자로 비용매인 에탄올에 녹지않고, 2VP는 극성 성질의 고분자로 에탄올에 녹는 성질을 가진다. 이러한 이유로 PS가 내부에 2VP가 실린더 외부에 위치하게된다[7].

제조된 분리막의 기공은 구형이 아닌 실린더 사이에 위치하고 있으며 다소 불균일한 형태로 존재함을 알 수 있다. 따라서 실린더 구조를 가지는 블록공중합체는 균일한 기공을 가진 분리막을 얻기는 어려운 것으로 판단된다[7].

Fig. 2는 S2VP(793k) 분리막의 형상을 SEM으로 측정한 결과이다. 이는 라멜라 분자량을 가진 블록공중합체로 그림에서 보는 것처럼 Top-view, Bottom-view 및 Cross-view 모두에서 매우 균일한 기공 구조를 가지고 있음을 확인할 수 있다.

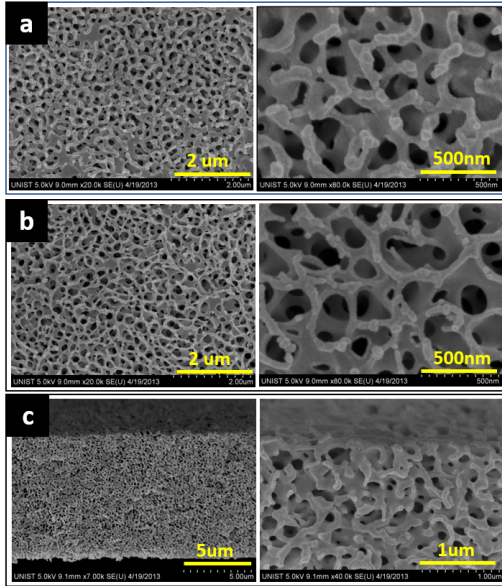


Fig. 2. SEM images of S2VP(793k) separator (a) Top-view (b) Bottom-view (c) Cross-view

이 분리막 또한 상대적으로 분자량이 큰 PS가 골격을 형성하고 있으며, 표면을 2VP가 덮고 있는 형태로 이루어져 있다 형태이다. 이러한 형상 분석을 통해 실리더 분자량보다 라멜라 분자량이 더욱 균일한 구형 형태의 기공을 가진 분리막을 제조하는데 더욱 유리하다는 것을 알 수 있다.

2.2 블록공중합체 분리막 특성 평가

이차전지 분리막으로 사용하기 위해서 많은 요구조건이 필요하다[8]. 우선 제조된 블록공중합체 분리막의 전기화학 임피던스 평가 결과를 Fig. 4 (a)에 도시하였다. 상기 SEM 이미지에서 봤던 것처럼 S2VP(184k)보다 상대적으로 기공 크기가 크고 균일한 S2VP(793k) 분리막이 더 낮은 저항값을 보임을 알 수 있다. 그 이외에 분리막 소재의 요구물성인 Gurley value, 두께 및 이온전도도 등의 결과를 Fig. 3 (b)에 정리하였다. PE 또는 PP/PE/PP에 비해 S2VP 분리막의 Gurley value는 10 초 이내로 나타났으며 이는 상대적으로 균일하고 큰 기

공으로 이루어져있기 때문이다. S2VP 분리막의 저항이 낮고 이온전도도가 높은 것도 큰 기공사이즈 때문이다. 따라서 PE기반 상용화된 분리막에 비하여 리튬이온이 쉽게 이동할 수 있는 장점이 있다고 말할 수 있다.

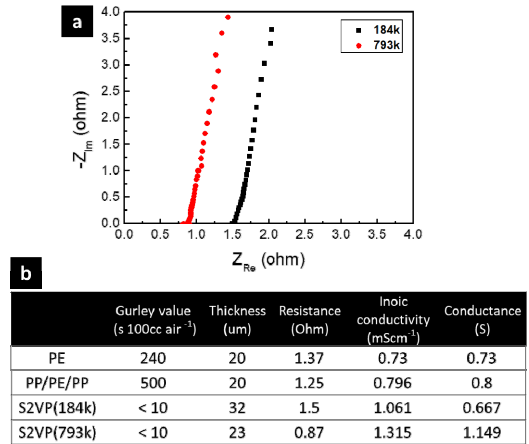


Fig. 3. Material characteristics required for the separators

(a) Electrochemical impedance spectroscopy spectra for the S2VP separators (b) Material characteristics for the commercialized PEs and S2VP

제조된 분리막의 전기화학적 안정성을 평가하기 위해 Linear sweep voltammetry(LSV)와 Cycle voltammetry (CV)를 측정하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 셀은 S2VP/Li metal로 구성하였으며, 전해액은 EC/PC(1/1, v/v)에 1M LiPF₆ 염을 사용하였다. Fig 4(a)에서 보이는 것처럼 4.5V 이상에서 어떤 산화 Peak이 관찰되지 않아 전지작동전압 내에서 전기화학적으로 안정함을 알 수 있다. 하지만 CV의 경우 Fig 4(b)에서 나타난 것처럼 첫 번째 싸이클에서 1.5V이하에서 산화분해가 일어나는 것을 관찰할수 있다. 따라서, S2VP 분리막을 사용한 전지 성능 평가 시 음극으로 실리콘 또는 흑연을 채용하기 어렵다고 판단하였다.

전기화학적 특성이외에 분리막과 전해액의 젖음성 또한 매우 중요한 요소이다. 상용화된 올레핀계 분리막은 상대적으로 소수성을 지니고 있어 EC와 같은 극성용매에 젖음성이 낮은 특성을 가지고 있다. 상기 S2VP 분리막의 전기화학적 특성을 평가하는데 있어 사용된 전해액은 EC/PC이다. 이는 EC/DEC(ethylene carbonate/diethylene carbonate)를 사용한 경우 S2VP 분리막이 swelling이 일어나 적용하기 어려웠기 때문이다. 하지만 EC/PC 전해액을 사용한 경우 전해질 swelling이 관찰

되지 않았으며 분리막과 젖음성이 우수하여 전기화학적 특성 및 셀 제조에도 문제가 없는 것을 확인하였다.

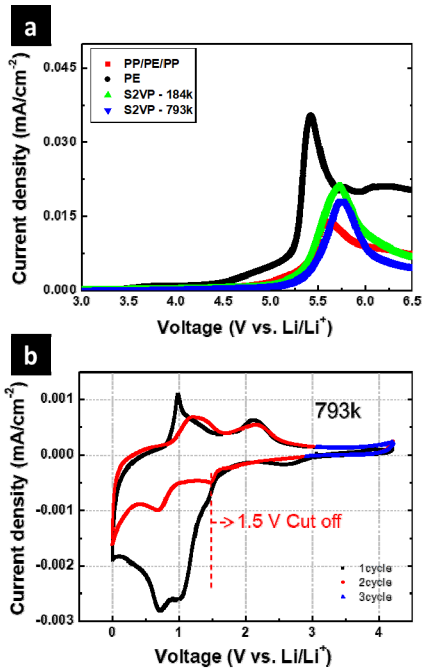


Fig. 4. Electrochemical stability of the separators (a) Linear sweep voltammetry for the separators (b) Cycle voltammetry for the S2VP(793k) separator

2.3 블록공중합체 폴 셀 전지 성능 평가

제조된 분리막이 적용된 이차전지 셀 제작을 통해 폴 셀 성능을 평가하였다. 음극은 LTO를 양극은 LMO를 사용하였다. 전해액은 EC/DEC 50:50 부피비로 사용하였고, 리튬염으로서 1M의 LiPF₆를 사용하였다. EC/PC에 낮은 젖음성을 보이는 올레핀 계열 분리막은 젖음성 향상을 위해 설폰화(sulfonation)를 실시하였으며⁹, s-PE, s-PP/PE/PP로 표기하였다. 음극 전극 조성은 LTO: super-p: PVDF=88: 2: 10 무게비이며, 양극 조성은 LMO: super-p: PVDF = 92: 3: 5 무게비로 각각 극판을 제조하였다.

Fig. 5에 LTO/LMO 폴 셀(0.1 C-rate)에서의 서로 다른 3가지 분리막의 3cycle 성능을 나타내었다. 첫 번째 사이클 충/방전 용량은 s-PE 분리막이 111/109, s-PP/PE/PP 분리막이 109/106, S2VP(793k) 분리막이 109/105mAh를 보였다. 세 가지 분리막 모두 유사한 수준의 용량을 보였으며, 이는 블록공중합체를 활용한 분리막도 상용화된 분리막 수준의 성능을 가질수 있으며

필요시에는 추가적인 표면 개질 등이 가능한 장점도 있다고 이야기할 수 있다¹⁰. 향후 이러한 블록공중합체를 활용하여 다양한 기공구조 및 표면 작용기를 가진 분리막을 제조하여 이차전지 분리막 연구에 많은 도움이 될 것이라 생각한다.

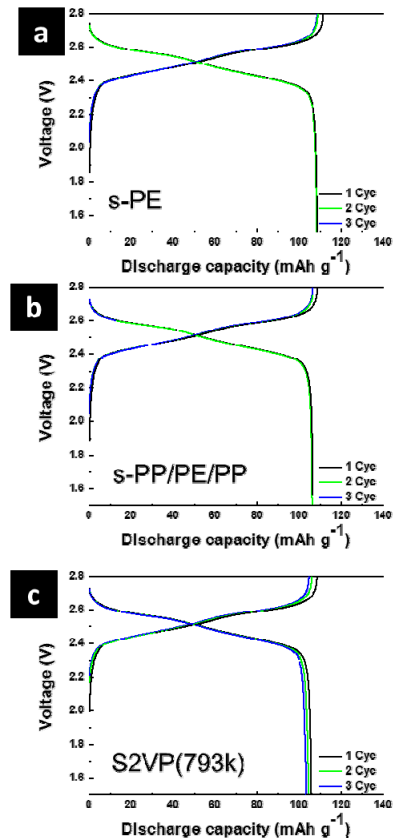


Fig. 5. LTO/LMO full cell performance (a) s-PE (b) s-PP/PE/PP (c) S2VP(793k)

3. 결론

분자량이 다른 블록공중합체를 활용하여 기공 구조가 다른 다공성 분리막을 제조하였다. 주사전자현미경 분석을 통하여 실리더 구조에 비해 라멜라 구조의 블록공중합체 분리막이 더욱 규칙적인 기공 구조를 보임을 알 수 있었다. 하지만 전해액 선정 시 S2VP 분리막이 DEC 전해액에서 용해현상을 보여 EC/PC 전해액을 사용하였다. S2VP 분리막의 전기화학적 안정성을 확인하기 위해 LSV 및 CV를 평가하였으며, 4.5V vs. Li/Li⁺ 이상에서

는 안정적인 특성을 보였으나, 1.5V vs. Li/Li+ 이하에서 환원분해 반응이 일어나는 것을 알 수 있었다. 상용화된 분리막과 S2VP 분리막의 특성을 확인하기 위해 LTO/LMO 폴 셀 성능을 평가하였으며, s-PE, s-PP/PE/PP, S2VP 3가지 분리막 모두 유사한 성능의 셀 성능을 보였다. 따라서, S2VP(793k) 블록공중합체 분리막은 매우 규칙적인 기공구조를 가지며, EC/PC 전해액에 젖음성이 우수하고 상용화된 분리막 수준의 셀 성능을 보여 분리막 소재로 충분히 적용이 가능함을 확인할 수 있었다. 블록공중합체는 다양한 구조 및 표면 기능을 가진 분리막으로 활용될 수 있으며 이는 이차전지의 분리막 분야 성능향상에 많은 도움이 될것이라 생각한다.

References

[1] James T. Frith, Matthew J. Lacey & Ulderico Ulissi, "A non-academic perspective on the future of lithium-based batteries" *Nature Communications*, Vol.14, No.420, pp1-17, 2023.
DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-023-35933-2>

[2] R. Schmich, R. Wagner, G. Höppl, T. Placke and M. Winter, "Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries" *Nature Energy*, Vol.3, pp267-278, 2018.
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" *Nature Reviews Materials*, Vol.1, pp16013-16029, 2016.
DOI: <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>

[4] Jianlin Li, Zhijia Du, Rose E. Ruther, Seong Jin AN, Lamuel Abraham David "Toward low-cost, high-energy density, and high-power density lithium-ion batteries" *Jom*, Vol.69, pp1484-1496, 2017.
DOI: <https://doi.org/10.1007/s11837-017-2404-9>

[5] H. Lee , Meltem Yanilmaz, Ozan Toprakci, Kun Fu and Xiangwu Zhang, "A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries" *Energy Environ. Sci.*, Vol.7, pp3857-3886, 2014.
DOI: <https://doi.org/10.1039/C4EE01432D>

[6] Hongfa Xiang, Jingjuan Chen, Zhong Li, Haihui Wang, "An inorganic membrane as a separator for lithium-ion battery" *Journal of Power Sources*, Vol.196, No.20, pp8651-8655, 2011.
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.06.055>

[7] Sajjan Singh, Tandra Ghoshal, Nadezda Prochukhan, Alberto Alvarez Fernandez, Jhonattan Frank Baez Vasquez, Pravind Yadav, Sibin C. Padmanabhan, and Michael A. Morris, "Morphology Engineering of the Asymmetric PS-b-P4VP Block Copolymer: From Porous to Nanodot Oxide Structures" *ACS Appl.*

Polym. Mater., Vol.5, No.11, pp9612-9619, 2023.
DOI: <https://doi.org/10.1021/acsapm.3c02120>

[8] Marie Francine Lagadee, Raphael Zahn & Vanessa Wood, "Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators" *Nature Energy*, Vol.4, pp16-25, 2019.
DOI: <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0295-9>

[9] Y. J. Kim, Y. J. Jang, H. E. Seo, J. N. Lee, S. G. Woo and J. H. Kim, "Poly(ether ether ketone)-Induced Surface Modification of Polyethylene Separators for Li-Ion Batteries" *Energies* Vol.16, No.2, pp627-636 2023.
DOI: <https://doi.org/10.3390/en16020627>

[10] 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*, Vol.1, No.6, pp1-7, 2015.
DOI: <https://doi.org/10.1126/sciadv.15>

유 승 민(Seung-Min Yoo)

[정회원]



- 2004년 2월 : 포항공과대학교 신소재공학과 (공학석사)
- 2004년 1월 ~ 2011년 8월 : LG 화학기술연구원, LG하우시스연구소 연구원
- 2015년 2월 : 울산과학기술원 에너지공학과 (공학박사)
- 2015년 3월 ~ 현재 : 울산과학기술대학교 화학공학과 교수

<관심분야>

이차전지, 분리막, 기능성 고분자