

# 리튬이온전지용 고분자 소재

Polymeric Materials for Lithium-Ion Batteries  
(Separators and Binders)

이윤주 · 최재철 · 유명현 · 이용민 | Yunju Lee · Jaecheol Choi · Myung-Hyun Ryou · Yong Min Lee

Department of Chemical and Biological Engineering, Hanbat National University  
125 Dongseodaero, Yuseong-gu, Daejeon 305-719, Korea  
E-mail: yongmin.lee@hanbat.ac.kr

## 1. 서론

1991년 일본의 SONY사에 의해 시장에 등장한 리튬이온전지(lithium-ion battery, LIB)는 기존 이차전지 대비 높은 에너지밀도(중량당 에너지밀도를 기준으로 납축전지 대비 5배, Ni-MH 전지 대비 3배 이상임)를 구현함으로써 휴대전자기기 대중화의 기틀을 마련했다. 그러나, 3 V 이상의 높은 작동 전압으로 인해 기존 수계 전해질 대신 유기계 전해질(non-aqueous electrolyte)을 적용해야만 했고, 이로 인한 높은 전지 저항과 안전성 문제는 큰 이슈가 되었다. 특히, 유기계 전해질 사용으로 야기된 높은 전지 저항은 리튬이온전지 상용화에 큰 걸림돌이었고, 이에 대한 해결책으로 양극과 음극의 간격을 획기적으로 줄일 수 있는 박막 분리막의 도입은 필수적이었다. 이를 위해, 기존 수백 마이크로미터의 분리막(separator) 두께를 수십 마이크로미터로 낮춰야 했고, 또한 박막 분리막의 충분한 절연 특성을 확보하기 위해 기공의 크기 역시 마이크로미터 이하로 제어해야만 했다. 그 결과, 미세다공성 폴리올레핀 계열 분리막이 개발되어 최근까지도 큰 문제없이 사용되고 있다. 그러나, 2000년대 후반 리튬이온전지가 전기자동차용 전원으로 적용됨에 따라, 중대형 리튬이온전지의 안전성 확보를 위한 기술적 이슈로 폴리에틸렌 분리막의 열적 안정성 개선이 주목받게 되었다. 이로 인해, 리튬이온전지 분리막용 내열 고분자 소재에 대한 연구가 급격히 증가하였다. 따라서, 본 특집의 앞 부분에서는 분리막 내열 특성을 개선하기 위한 연구 동향을 고분자 소재 관점에서 정리하고자 한다. 여기에 포함될 수 있는 분야는 분리막 원단 소재뿐만 아니라 내열 코팅 고분자 소재, 그리고 세라믹 코팅층 형성을 위한 바인더 소재(binder materials)를 포함한다.

리튬이온전지에 사용되는 또 하나의 중요 고분자 소재는 바로 전극용 바인더이다. 바인더는 유기계 전해질과 접촉하는 화학적 환경과 가혹한 산화/환원 반응이 일어나는 전기화학적 환경에서도 부반응 없이 안정적인 접착

*Author*



이윤주

2013 한밭대학교 응용화학 (학사)  
2013-현재 한밭대학교 응용화학 (석사과정)



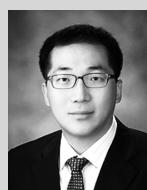
최재철

2012 한밭대학교 응용화학 (학사)  
2012-현재 한밭대학교 응용화학 (석사과정)



유명현

2005 KAIST 생명화학공학 (학사)  
2007 KAIST 생명화학공학 (석사)  
2012 KAIST 생명화학공학 (박사)  
2012-2013 KAIST/Munster Univ., Germany  
(Post-Doc.)  
2013-현재 한밭대학교 학생명공학과  
조교수



이용민

2000 KAIST 화학공학 (학사)  
2002 KAIST 생명화학공학 (석사)  
2007 KAIST 생명화학공학 (박사)  
2007-2009 SK에너지 (연구원)  
2009-현재 한밭대학교 화학생명공학과  
전임강사, 조교수, 부교수

특성을 유지해야 하며, 그 중 대표적인 전극용 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF)가 사용되고 있다. 전극용 바인더 소재도 분리막과 유사하게, 기존 휴대전자기기용 소형 리튬이온전지에서는 중요한 기술적 이슈가 아니었다. 하지만, 고온 및 저온 환경에서 10년 이상 구동되어야 하는 중대형 전지에서는 바인더용 고분자 소재에 대한 신뢰성 확보 요구가 높아지고 있는 추세이다. 또한, 고전압 양극 활물질과 부피 변화가 큰 고용량 음극 활물질의 상업적 적용이 가시화됨에 따른 새로운 바인더 소재 개발 역시 시급히 이루어져야 한다. 따라서, 본 특집의 뒷 부분은 전극 바인더용 고분자 소재를 기준 PVdF 유기계, styrene-butadiene rubber(SBR)/carboxymethyl cellulose(CMC)로 대표되는 수계, 그리고 접착 특성이 크게 개선된 신규 소재로 나누어 자세히 다루고자 한다.

## 2. 본론

### 2.1 분리막용 고분자 소재

리튬이온전지의 4대 핵심 소재 중 하나인 분리막은 미세다공성 고분자 멤브레인으로서, 주로 폴리에틸렌(polyethylene, PE) 또는 폴리프로필렌(polypropylene, PP) 소재를 사용하여 제조된다. 미세다공성 구조를 만드는 방법으로는 추출 공정을 기반으로 한 습식법(wet process)과 연신 공정을 기반으로 한 건식법(dry process)으로 나눠진다. 습식법은 고분자 소재와 저분자량 왁스를 혼합하여 고온에서 필름으로 압출한 뒤, 용매를 사용해 왁스를 추출하여 미세다공 구조를 형성한다.

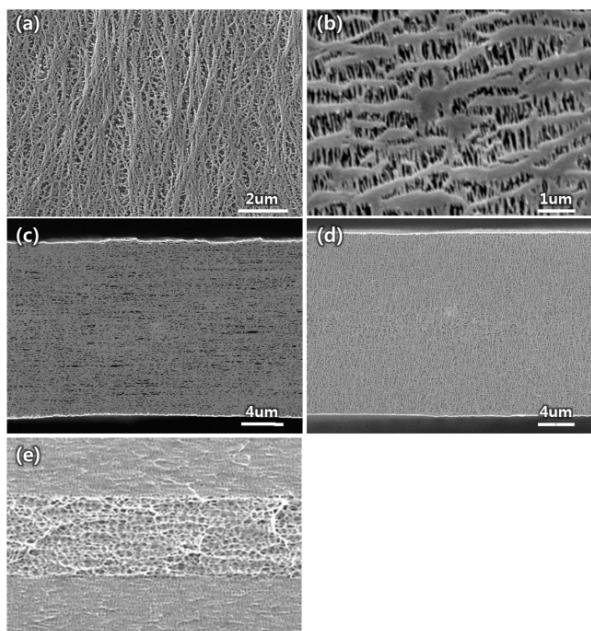


그림 1. 분리막의 SEM 이미지: (a),(c) 습식 2층 PE분리막의 표면 및 단면,<sup>2</sup> (b),(d) 건식 1층 PP 분리막의 표면 및 단면,<sup>2</sup> (e) PP/PE/PP분리막의 단면.<sup>3</sup>

표 1. 분리막의 특성: 주요 물성 기준치<sup>5</sup>

	단위	내용
두께	μm	10 ~ 25
기공크기	nm	10 ~ 500
기공도	%	30 ~ 60
통기도	sec/100mL	< 650
뚫림강도	g <sub>f</sub>	> 350
인장강도(Machine Direction)	MPa	~ 100

이 때, 리튬이온전지 조립 공정 시 필요한 기계적 물성을 확보하기 위해 적절히 2축연신 및 열처리 과정을 거친다. 이에 반해, 건식법은 왁스를 사용하지 않고, 연신 및 열처리 공정만으로 기공을 만들고 기계적 물성을 제어한다.<sup>1</sup> 이렇게 제조된 상용 분리막의 표면 및 단면 모폴로지(morphology)의 예를 그림 1에 나타내었다. 습식법으로 제조된 폴리에틸렌 분리막(그림 1a, Asahi-Kasei사의 ND420)은 균일한 기공 크기를 나타내는 반면, 건식법으로 제조된 폴리프로필렌 분리막(그림 1b, Celgard사의 2500)은 연신 방향에 수직으로 길게 개공되어 있는 특징을 나타내고 있다. 또한, 내부 기공 구조를 분석하기 위한 분리막의 단면 모폴로지를 그림 1c와 그림 1d에 나타내고 있으나, 폴리올레핀 소재의 낮은 유리전이온도( $T_g$ )로 인해 단면 분석 샘플 제조시 내부 구조가 변형되는 문제점이 있어 정확한 기공 구조 연구에 어려움이 있다. 현재까지는 일반적으로 폴리에틸렌 소재를 사용하면 습식법 및 2축연신 공정을 적용하고, 폴리프로필렌 소재의 경우 1축연신 기반의 건식법을 사용하여 분리막을 제조하였다. 하지만, 최근 폴리에틸렌 소재로 건식법을 적용하거나, 폴리프로필렌 소재를 건식 2축 연신 방법으로 제조하는 기술도 개발되고 있다.<sup>4</sup>

제조된 분리막이 리튬이온전지에 성공적으로 적용되기 위해서는 표 1과 같은 기본 물성을 확보해야 한다. 전지 저항을 최소화 하기 위해 두께를 낮추고, 기공도 및 기공 크기를 높이며, 기공의 굴곡도를 떨어뜨려야 하나, 그 한계점은 분리막의 절연 특성이 무너지지 않은 범위이다. 그 결과, 두께는 10~25 μm, 기공도는 30~60%, 평균 기공의 크기는 수십 nm 수준으로 제어되어야 한다. 또한, 리튬이온전지 조립 공정에 필요한 인장강도와 전지 충방전 과정 중 형성되는 내부 압력을 견딜 수 있는 뚫림 강도 특성도 확보되어야 한다.<sup>5</sup> 그러나, 이러한 물리적 물성을 만족시키는 분리막이라도, 전해액과의 충분한 젖음성(wettability)을 확보하지 못하면 원하는 전기화학특성을 구현할 수 없게 된다(그림 2). 특히, 리튬이온전지용 분리막으로 사용되는 폴리올레핀 소재는 소수성(hydrophobic)인 반면, 카보네이트 계열의 유기용매를 사용하는 전해액은 친수성(hydrophilic)인 문제점이 존재한다.<sup>6</sup> 따라서, 폴리올레핀 계열 분리막 제조 시 표면에 전해액이 적절히 젖을 수 있어야 하고, 그 결과는 분리막의 향상된 이온 전도도의 수치로 확인될 수 있다. 더구나, 분리막의 이온전도

도 수준이 액체전해질의 약 10% 내외인 점을 고려하면, 분리막의 젖음성 향상이 물리적 특성 개선만큼 중요하다고 여겨진다.<sup>7</sup> 그래서, 제조된 분리막 표면을 저온 플라즈마(plasma) 처리나<sup>8</sup> 계면 활성제를 코팅하여 개질하기도 한다.<sup>9</sup>

이러한 특징을 갖고 있는 폴리올레핀(polyolefin) 계열 특히, 폴리에틸렌 분리막은 휴대전자기기용 소형 리튬이온전지 시스템에서는 큰 문제없이 사용되었다. 하지만, 전기자동차용 배터리로 리튬이온전지 채용이 시작되며, 기존 폴리에틸렌 소재로만 제조된 분리막의 내열성이 충분하지 않다는 기술적 이슈가 제기되었다.<sup>10</sup> 폴리에틸렌 분리막은 약 130 °C 근처에서 용융되기 시작하여 기공이 폐쇄되는 shutdown 특성과 150 °C 이상에서는 완전 용융되어 내부 단락을 막지 못하는 상태(meltdown 또는 mechanical integrity 파괴)가 된다.<sup>1</sup> 전기자동차용 리튬이온전지의 경우, 기존 소형전자기기와는 달리, 150 °C 근처의 열노출 환경에서도 전지의 안전성을 확보해야 하는 높은 요구 조건이 추가되었기 때문에, 분리막의 내열성 향상이 필요하게 되었다. 이를 위해서는 폴리에틸렌 대신 폴리프로필렌을 사용한 분리막 사용이 본격화되었다. 그 예로 그림 1e와 같이 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌의 다층 구조 분리막이나, 공압출 공정을 이용한 내열

성 강화 분리막을 전기자동차용 리튬이온전지로 적용되고 있다.<sup>11</sup>

그러나, 아무리 폴리프로필렌을 사용하더라도 리튬이온전지의 안전성 확보가 충분하지 않다는 의견에 따라, 분리막 표면에 세라믹 입자와 고분자 바인더를 코팅한 제품이 개발되었다. 특히, LG화학에서 Dip 코팅 방식으로 세라믹 층을 도입한 SRS®(safety reinforced separator) 분리막이 전기자동차용 리튬이온전지에 적용되면서, 분리막 내열성 확보 기술의 기준이 되었다. 더구나, 대부분의 자동차 업체의 안전성 평가 기준 중, 150 °C 열노출과 내부단락 시험은 세라믹 코팅 없이는 달성하기 쉽지 않은 항목이었다. 그럼 3은 폴리올레핀 분리막과 세라믹 코팅층 표면을 비교해서 나타내었다. 수십 나노미터 크기의 분리막 기공 대비, 수백 나노미터 크기의 세라믹 입자가 균일하게 도포되어 있는 모풀로지를 나타내고 있다. 세라믹 코팅층의 바인더 함량은 약 10% 수준으로, SEM 사진으로 확인되지 않는다. 이는 세라믹 코팅을 통한 분리막의 통기 특성이 저하되는 것을 최소화하면서도, 분리막의 내열성을 효율적으로 높이기 위함이다.<sup>12</sup>

가장 일반적인 고분자 바인더는 용매에 대한 용해성이 우수하며, 전지 사용 환경에서의 내화학성과 내전기화학특성이 우수한 polyvinylidene fluoride-*co*-hexafluoro propylene (PVdF-*co*-HFP)가 잘 알려져 있다. 그러나, PVdF-*co*-HFP의 낮은 녹는점(~ 140 °C)으로 인해 폴리프로필렌이나 고내열성 원단을 사용한 분리막의 바인더로는 적합하지 않아, 고내열성 바인더 소재 개발도 진행되고 있다. 또한, 유기용매를

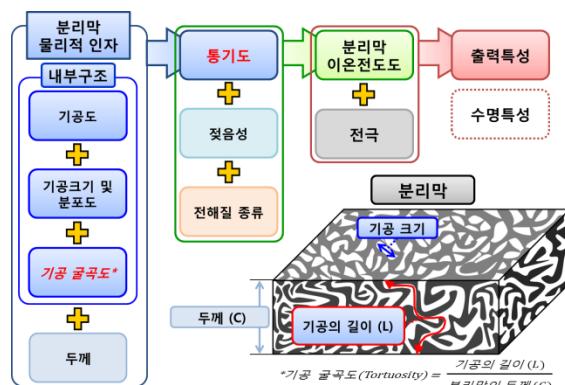


그림 2. 분리막의 물리적 인자 및 전기화학적 특성 상관관계.

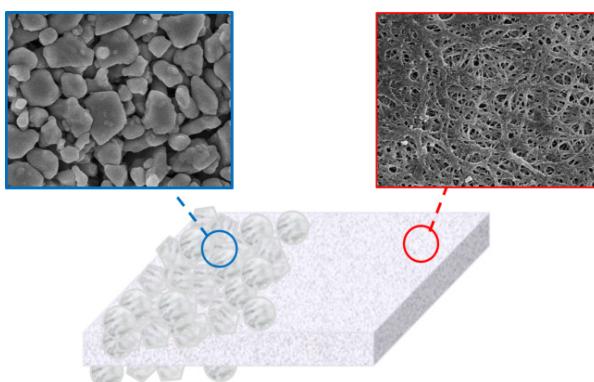


그림 3. 세라믹 코팅 분리막의 표면 SEM 이미지.

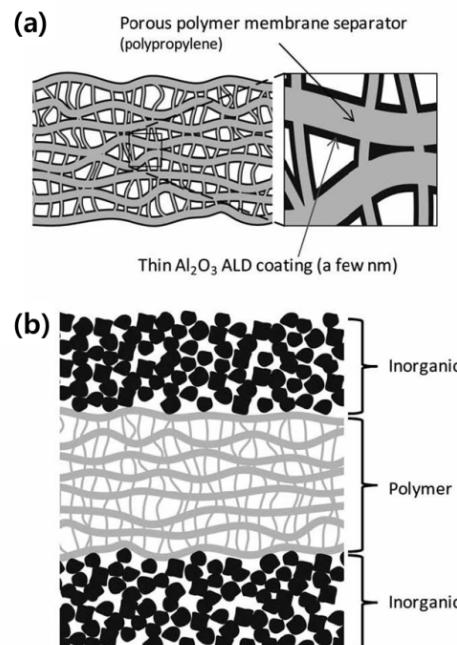


그림 4. (a) ALD 방법을 이용한 세라믹 코팅 분리막의 모식도,<sup>15</sup> (b) 기존의 Dip 코팅 방법의 세라믹 코팅 분리막 모식도.<sup>15</sup>

사용하는 코팅 공정의 환경문제 및 단가 상승을 적절히 제어하기 위한 수계 바인더 시스템도 개발되고 있으나, 세라믹 입자의 수분 제어 문제를 해결해야 한다.

세라믹 코팅층 제조 방법으로는 앞서 언급한 Dip 코팅법도 있지만, 고점도 슬러리를 이용해 고속 코팅이 가능한 Die 코팅이나 Gravure 코팅을<sup>13</sup> 적용하기도 한다. 그런데, 분리막의 내열성을 높이는 것은 리튬이온전지 안전성 개선에는 효과적이나, 추가 코팅 공정 도입에 따른 단가 상승과 Slitting 또는 조립 공정 중 발생하는 이물로 인한 불량이 증가하는 문제가 있다. 전자의 문제를 해결하기 위해서는 코팅 공정을 단순화하거나, 세라믹 사용을 배제하고 내열 고분자만을 코팅 소재로 적용할 수 있다.<sup>14</sup>

슬러리 코팅을 단순화하는 방법으로는 atomic layer deposition (ALD), chemical vapor deposition(CVD),<sup>12</sup> sputtering<sup>13</sup> 등 증착법을 이용해 박막 세라믹 층을 제조하는 것이다. 바인더 와 용매를 사용하지 않는 장점뿐만 아니라, 그림 4a와 같이 나노미터 수준의 세라믹 층을 도입할 수 있어서 그림 4b의 일반적인 세라믹 코팅 분리막처럼 기공 특성을 저해시키지 않는 장점이 있다. 물론, 코팅층 두께에 따른 열적 안정성을 확보가 제한적이라는 점과, 원하는 코팅 두께를 얻기 위한 공정 시간이 길다는 단점이 있다.<sup>11</sup> CVD 또는 sputtering을 이용하면 제조 속도를 높일 수 있으나, 최대 반응 속도는 분리막의 열적 안정성이 파괴되지 않는 온도로 제한된다. 결국, 증착법을 이용한 세라믹 코팅 기술은 충분한 내열성 확보를 위한 코팅 두께를 어떻게 효과적으로 높일 수 있느냐에 달려있다.

이에 비해, 내열 고분자를 코팅하는 방법은 기존 고분자 코팅 공정을 이용할 수 있는 장점뿐만 아니라 세라믹 도입에 따른 단가 상승 및 전지 조립 공정의 어려움을 해소할 수 있다. 그림 5는 본 연구 그룹의 결과 중 하나로, 유기용매에 용해가 가능한 고내열성 폴리이미드(co-polyimide, P84)를 폴리에틸렌 분리막에 코팅한 예를 나타내고 있다. 세라믹 도입

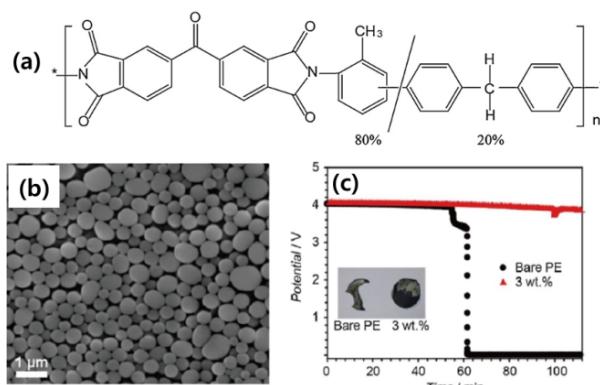


그림 5. (a) 폴리이미드 중 하나인 P84의 화학구조식, (b) P84가 코팅된 분리막의 표면 모풀로지,<sup>18</sup> (c) P84 코팅 분리막을 도입한 Cell의 고온 안전성 (OCV Drop) 평가 @140 °C.<sup>18</sup>

없이 분리막의 열적 안정성을 개선했고(그림 5c), 폴리이미드의 코팅 모풀로지를 구형 입자형태로 제어하여 분리막 통기 특성 저해를 최소화 했다. 그렇지만, 내열성이 우수한 고분자의 경우, 용매에 대한 용해도가 크게 떨어지는 문제점과 소재 가격이 높다는 단점이 존재한다.<sup>18</sup> 따라서, 우수한 내열성을 갖고 있고, 코팅 공정에 적용이 가능한 용해 특성이 있으며, 가격이 저렴한 내열 고분자 소재에 대한 개발이 지속적으로 요구될 것이다.

한편, 폴리올레핀 소재가 갖고 있는 친수성을 친수성으로 개선하기 위한 연구도 활발히 진행 중이다. 그 중, 그림 6과 같이 분리막 표면 및 내부에 폴리도파민(polydopamine)을 직접 코팅하면, 폴리올레핀 분리막의 친수성을 크게 증가시킬 수 있다. 이를 통해, 분리막 내부 기공 구조에 유기계 전해액이 충분히 젖을 수 있도록 개선하여 이온전도도를 높이고 출력 특성을 향상 시킬 수 있었다. 또한, 폴리도파민층의 경우도 분리막 표면에 수 ~ 수십 나노미터 수준으로 코팅되기 때문에, 분리막의 내부 기공 구조를 저해하지 않으면서 내열 특성까지 향상시키는 장점을 갖고 있다. 특히, 이 기술은 분리막뿐만 아니라 다양한 전지 소재의 친수성은 높이는 데 쉽게 적용할 수 있어 관련 연구가 크게 증가하고 있는 추세이다.<sup>6,19</sup>

지금까지 정리한 바와 같이 기존 폴리올레핀 계열 분리막의 내열성과 젖음성을 개선하는 연구가 활발히 진행되고 있지만, 이를 새로운 고분자 소재와 제조 방법을 적용하는 연구도 진행되고 있다. 그 중, 전기방사 기법(electro-spinning)이 가장 많이 적용되고 있으며, 고분자 소재로는 고분자 바인더로 사용되는 PVdF<sup>4</sup>, 내열성이 우수한 폴리에스터(polyester)<sup>20</sup> 또는 polyacrylonitrile(PAN)<sup>21</sup> 등이 사용되고 있다. 이 고분

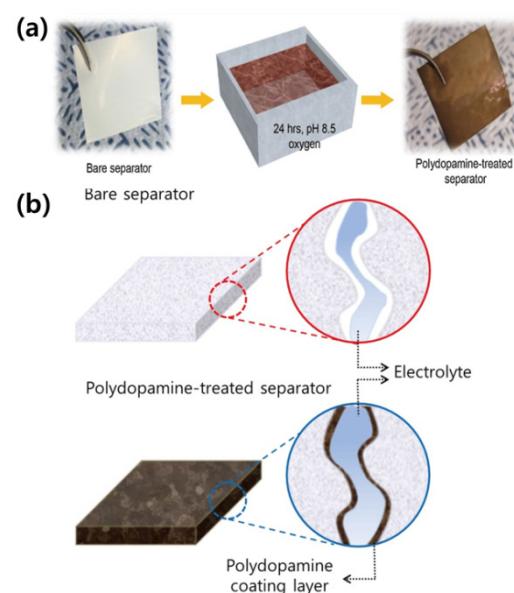


그림 6. (a) Polydopamine 코팅 전후의 분리막 표면 색 변화, (b) Poly-dopamine의 코팅에 따른 내부 기공의 전해액 젖음성 향상에 대한 모식도.<sup>19</sup>

자 소재들은 폴리올레핀에 비해 내열성과 유기계 전해액에 대한 젖음성이 우수한 장점이 있다. 또한, 통기 특성이 좋은 부직포 형태를 갖고 있어서, 세라믹과 바인더를 도입한 저가형 세라믹 코팅 분리막 원단으로 적용이 가능하다.<sup>18</sup> 그러나, 부직포는 균일한 기공 제어가 쉽지 않고, 큰 기공이 형성될 수 있어 내열 코팅층을 원단에 적절히 접착시키는 기술이 확보되어야 한다. 그럼 7은 전기방사법으로 제조된 폴리에스터 부직포 분리막의 표면 및 단면 모풀로지를 보여주고 있다.

이와 같이, 리튬이온전지용 분리막 개발에 있어 기술적 이슈는 기존 폴리올레핀 계열 분리막보다 내열성을 높이는 것과 유기계 전해액에 대한 젖음성을 향상시키는 것이다. 이를 위해, 분리막 표면에 다양한 방법으로 세라믹 또는 내열 고분자를 코팅하는 연구가 진행되었다. 또한, 폴리도파민 코팅처럼 분리막 표면에 직접 고분자를 코팅하는 기술과<sup>23</sup> 분리막 원단을 고내열성 소재로 변경하고 전기방사 기법과 같은 새로운 제조 방법이<sup>24</sup> 적용되고 있는 상황이다. 특히, 기존 고분자 소재로 상기 요구 특성을 달성하기는 쉽지 않기 때문에, 새로운 고분자 소재에 대한 개발이 강하게 요구되고 있다.

## 2.2 전극 바인더용 고분자 소재

리튬이온전지 소재 중에서 고분자 소재의 역할이 더욱 중요해지고 있는 분야가 전극 바인더이다. 바인더는 수~수십マイ크로미터의 전극활물질과 수십 나노미터의 전기 도전재를 결착시키고, 전극 코팅층이 금속집전체(current collector)와 잘 붙어 있도록 도와준다. 리튬이온전지용 전극 바인더의 주요 요구 특성을 정리하면 그림 8과 같이 나타낼 수 있다. 가장 중요한 특성은 접착력으로써, 과량의 유기계 전해액이 있는 환경이나 장기간의 전기화학적 평가 이후에도 초기 접착력의 상당 수준을 유지할 수 있어야 한다.<sup>25</sup> 또한, 전극 슬러리를 효과적으로 제조하기 위해 용매에 대한 용해도도 적절히 높아야 하는데, PVdF의 경우 상온에서 10 wt% 이상의 용액으로 만들 수 있는 용매는 N-methyl-2-pyrrolidone(NMP)과 N,N-dimethyl acetamide(DMAc)로 제한된다.<sup>5</sup> 뿐만 아니라, 과량의 전해액 환경에서 팽윤(swelling) 되더라도 절대로 용

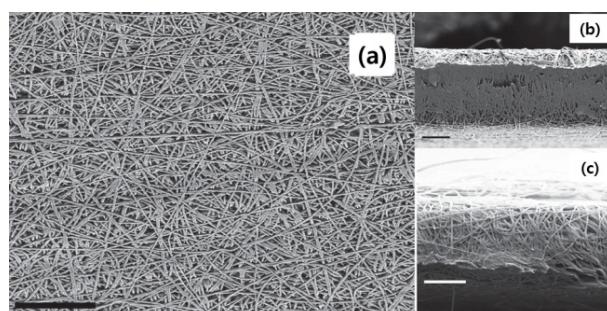


그림 7. 전기방사법으로 만들어진 폴리에스터 부직포 분리막의 SEM 이미지: (a) 표면 모풀로지, (b),(c) 부직포 분리막의 단면.<sup>20</sup>

표 2. PVdF Grade에 따른 특성<sup>27</sup>

Grade	분자량 (Da)	고유 점도 (dl/g)	녹는점 (°C)	결정화 온도 (°C)	용도
KF 1100	280,000	55	175	138	For Cathode
KF 1300	350,000	62	175	138	
KF 1700	500,000	26	174	136	
KF 7200	630,000	22	173	136	
KF 7300	1,000,000	26	172	136	
KF 9100	280,000	44	173	136	For Anode
KF 9200	500,000	46	170	137	
KF 9300	1,000,000	46	163	134	

해되지 않아야 하고,<sup>25</sup> 전기화학적 산화/환원 환경에서도 분해되지 않아야 한다.<sup>26</sup> 이러한 조건들을 만족할 수 있는 고분자 물질만이 리튬이온전지용 바인더 물질로 적용되고 있다. 특히, 전지의 에너지밀도를 향상시키기 위해 전극 코팅층의 두께와 밀도를 계속해서 높이고 있으며, 10년 이상의 장기 신뢰성 확보가 필요하고, 실리콘과 같은 부피 변화가 심한 전극 활물질의 사용이 가시화됨에 따라, 고분자 바인더의 역할이 더욱 중요해지고 있다.

현재까지 가장 일반적으로 사용되고 있는 바인더로 비수제 유기용매를 사용하는 PVdF와 수제 SBR/CMC 애밀션이 대표적이다. PVdF 바인더는 주로 NMP 용매와 같이 사용되는데, 이는 전극 활물질 입자 및 도전재에 대한 분산성이 우수하고, 결착력이 우수할 뿐만 아니라 유기전해액에 대한 내산화성과 전기화학적 산화/환원 안정성이 우수한 장점이 있다. PVdF의 접착 메커니즘은 그림 9a에 모식적으로 나타낸 바와 같이 선 접촉에 기인한다고 보고되고 있다. 리튬이온전지용 PVdF 바인더는 Kureha 사, Solvay 사, 그리고 Arkema 사에 의해 주로 공급되고 있는데, 대표적인 예로 Kureha 사의 PVdF 바인더 종류와 주요 물성을 표 2에 정리하였다.<sup>27</sup> PVdF grade를 구분하는 가장 큰 차이는 분자량으로 중량평균분자량이 280,000에서 1,000,000까지 다양한 제품이 존재한다. 하

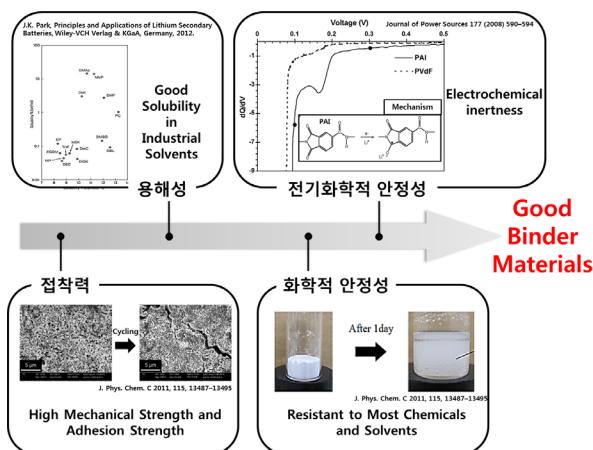


그림 8. 리튬이온전지 전극 바인더 요구 특성.<sup>5,25,26</sup>

지만, 전극 바인더의 분자량이 증가함에 따라 결착력을 높일 수 있으나 이와 동시에, 전극 슬러리 점도 또한 증가하게 되어 분산 문제가 발생된다. 이를 해결하기 위해 PVdF에 기능성 작용기를 도입함으로써 분자량 증가 없이 결착력을 향상 시킨 grade를 개발하여, 음극용 바인더로 제안되었다. 현재, PVdF 바인더는 양극과 인조흑연 계열 음극에 꽤 넓게 사용되고 있으나, 환경문제 및 가격경쟁력 확보를 위해 수계 시스템으로 대체하려는 연구가 진행 중이다.

SBR/CMC 수계 바인더 시스템(각 화학구조식은 그림 10 참조)은 천연흑연 계열 음극용으로 일반적으로 사용되고 있

는데, PVdF 대비 결착력이 우수하여 바인더 함량을 줄일 수 있는 장점이 있고, 용매로 물을 사용하기 때문에 친환경적이다.<sup>28</sup> 특히, 그림 9b에 모식적으로 표현한 바와 같이, SBR 입자가 활물질 사이에서 점 접촉 형태로 나타내고 있어, 전극의 전기화학적 특성을 잘 유지할 수 있다. CMC는 전극 슬러리 관점에서는增점제(Thickening Agent)로 사용되나, 전극 내에서 adhesive 특성을 부여하는 것으로 알려져 있다. CMC는 Na 치환율(그림 10b의 구조식에서  $\text{CH}_2\text{COOH}$ 을  $\text{CH}_2\text{COO}^- \text{Na}^+$ 로 치환하는 비율)에 따른 물에 대한 용해도 및 전극 접착력이 달라진다고 보고되어, 전극 시스템에 따른 최적화 과정이 필요하다. 일반적인 Na 치환율은 0.6에서 0.95정도로 알려져 있다.<sup>29,30</sup>

그림 11은 SBR 바인더의 대표적 제조사인 일본 Zeon 사의 제품 개발 역사와 초기 제품 대비 접착력이 크게 향상된 바인더 제품의 사용을 통한 저온 방전 특성과 고온 수명 개선의

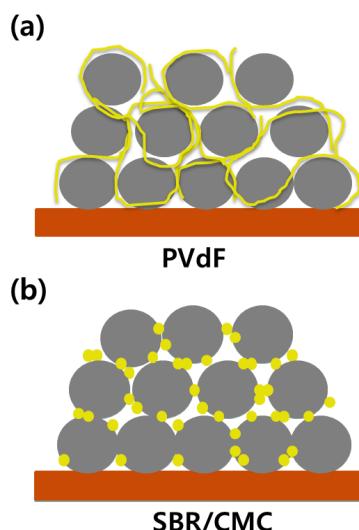


그림 9. (a) 선 접촉형 바인더(PVdF)의 전극 모식도 (b) 점 접촉형 바인더(SBR/CMC)의 전극 모식도.

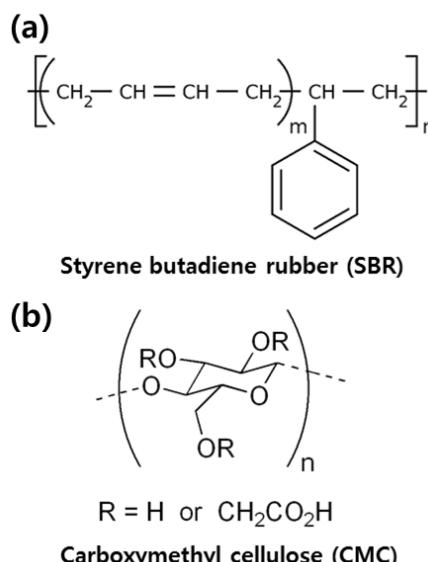


그림 10. (a) SBR과 (b) CMC 분자구조식.

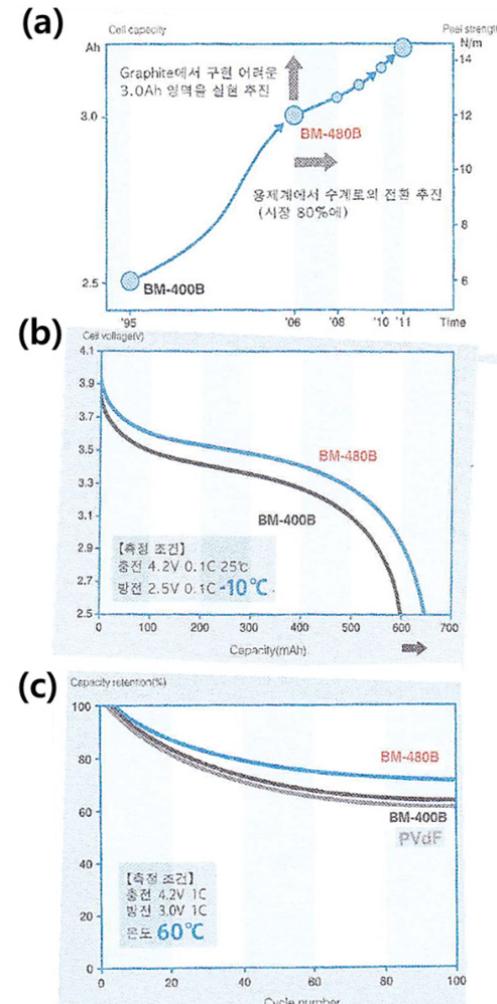


그림 11. Zeon사 SBR 바인더 개발 방향의 예: (a) Zeon 사의 SBR 수계바인더의 개발 역사 및 접착력 변화, (b) SBR 종류에 따른 저온 용량 평가, (c) 바인더 종류에 따른 고온 수명 특성 평가.<sup>31</sup>

예를 보여주고 있다.<sup>31</sup> 그림 11a에서 기존 BM-400B 바인더의 접착력이 6 N/m 수준이었던 반면, 신제품 BM-480B는 약 2 배가 향상된 12 N/m를 달성하였다. 따라서, 바인더 종류 및

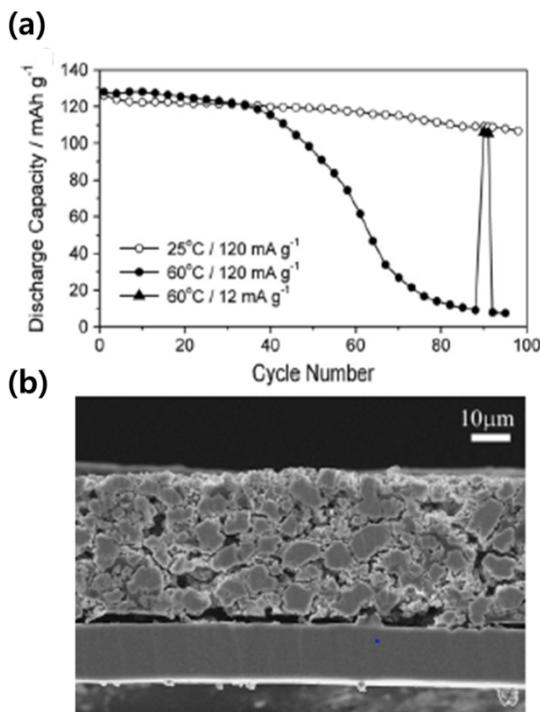


그림 12. 고온 구동에 따른 전지 성능 저하 원인 분석: (a) 25 °C, 60 °C에서의 수명 특성 평가, (b) 60 °C에서의 40 Cycles 후의 전극 박리 현상.<sup>32</sup>

함량 변화를 통해 그림 11b와 c에 정리된 것처럼, -10 °C 저온 방전 용량과 60 °C 고온 수명 성능이 각각 약 8% 및 10% 향상되었다. 이 정도의 전기화학특성 개선이 미비한 수준으로 여겨질 수 있으나, 활물질이 아닌 바인더의 죄적화를 통해 이뤄졌다는 점에서 그 의미가 크다고 하겠다.

특히, 최근 발표된 논문에서, LiNi<sub>0.5</sub>Mn<sub>1.5</sub>O<sub>2</sub>/PVdF 양극의 급격한 용량 감소가 고온에서 전극 코팅층이 집전체에서 탈리되어 전기전도특성이 저하되기 때문이라고 보고되었다 (그림 12).<sup>32</sup> 이는 가혹한 조건에서의 리튬이온전지의 전기화학적 성능 유지를 위해서는 고접착 및 고안정성 바인더의 도입이 전지 시스템에 따라서는 필수적으로 적용되어야 한다는 것을 의미한다. 이와 같은 바인더의 중요성을 확인할 수 있는 연구가 그림 13과 같이 본 연구 그룹에서도 진행되었는데<sup>33</sup>, 내열 바인더로 잘 알려진 soluble 폴리이미드를 PVdF 바인더에 10 wt% 수준으로 첨가하여 60 °C 고온 수명을 크게 개선시켰다. 특히, 그림 13a와 b의 전압 곡선(voltage profile)의 비교를 통해 확실히 구분되는 바와 같이, 폴리이미드를 혼합바인더로 사용한 리튬이온전지는 전압뿐만 아니라 용량 유지 특성이 매우 우수한 반면, PVdF를 단독으로 사용한 전지는 방전 전압과 용량이 크게 감소하는 경향을 나타내었다. 이에 대한 원인으로 전극의 결착력 차이를 확인할 수 있었는데, surface and interfacial cutting analysis system(SAICAS<sup>®</sup>)라는 새로운 측정법을 이용해 측정한 그림을 13c와 d에 나타내었다.<sup>33-35</sup>

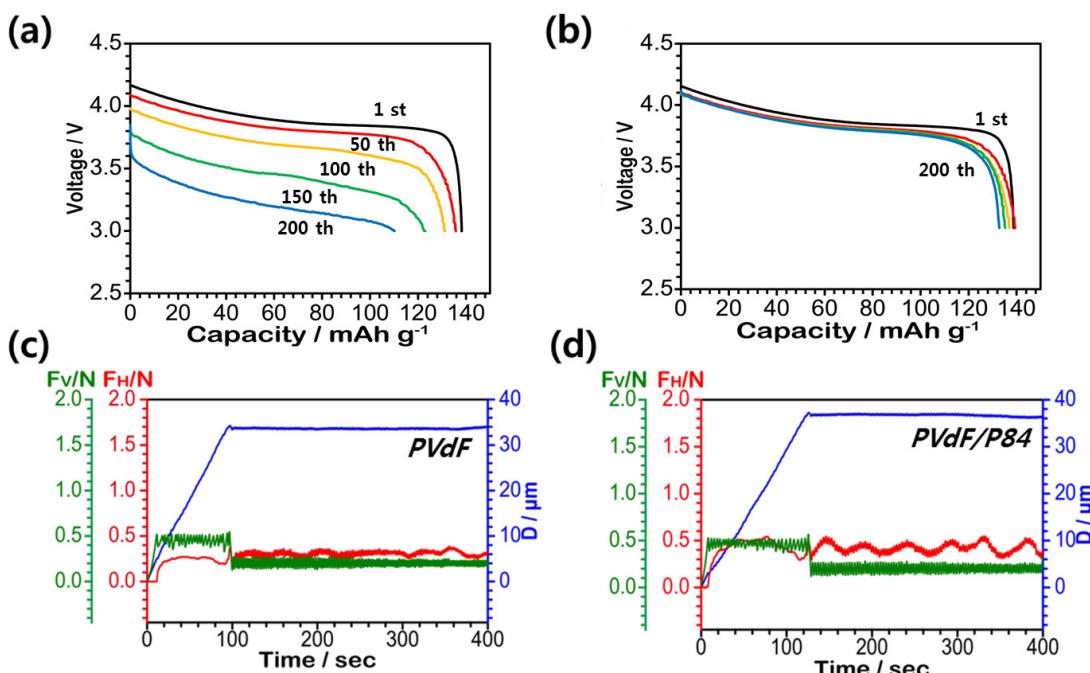


그림 13. 전극의 접착력 향상에 따른 고온에서의 전기화학 특성 향상: (a) PVdF 바인더를 적용한 전지의 고온 구동 voltage profile, (b) PVdF/P84 바인더를 적용한 전지의 고온 구동 voltage profile, (c) PVdF 바인더를 적용한 전극의 접착력 평가, (d) PVdF/P84 바인더를 적용한 전극의 접착력 평가.<sup>33</sup>

PVdF 단독 바인더를 사용한 전극의 결착력이 307 N/m로 나타난 반면, 폴리이미드 혼합 바인더 시스템은 416 N/m로 크게 증가하였다. 특히, 200회 고온 수명 평가가 진행된 전지를 분해하여 전극의 상태를 확인해 본 결과, PVdF 단독 바인더 시스템은 전극 코팅층이 집전체에서 쉽게 탈리 되었으나, 폴리이미드 혼합바인더 시스템은 초기 전극 상태를 유사하게 유지하고 있었다. 따라서, 고온 수명 또는 저장 환경에서 리튬이온전지의 전기화학적 특성을 유지하기 위한 고분자 바인더 소재가 더욱 중요해지고 있다는 연구 결과를 보여주고 있다.

마지막으로, Si과 같은 고용량 음극재를 위한 새로운 고분자 바인더 연구 동향을 정리한다. 금속 또는 산화물 계열 음극재는 기존 탄소 계열 음극재 대비 비용량(specific capacity) 값이 매우 크다는 장점이 있지만,<sup>36,37</sup> 그 만큼 충방전이 진행됨에 따른 부피 변화도 심각하다는 치명적 단점이 있다.<sup>38</sup> 이를 해결하기 위해서는 해당 활물질 입자를 나노 수준으로 제어함과 동시에 바인더가 전극 입자들을 효과적으로 결착시켜야 한다. 이런 이유로 기존 PVdF나 SBR/CMC 바인더 시스템으로는 원하는 수준의 전기화학적 수명 특성을 확보가 어려웠다. 그런데, 그림 14에서 도시한 alginate나 polyacrylic acid(PAA) 바인더를 Si 음극재에 도입한 연구에서, 획기적인 수명 특성 개선 결과를 연이어 보고하였다. 이에 대한 근거로

해당 고분자 바인더는 우수한 결착 특성과 부피 팽창에 견딜 수 있는 강도(stiffness)를 보유하고 있기 때문이라고 서술하였는데, 구체적으로 바인더의 carboxylic 그룹과 Si의 hydroxyl 그룹간의 강한 상호작용을 그 근거로 제시하였다.<sup>39,40</sup> 따라서, 상용화 관점에서 부정적으로 여겨지던 음극재가 적절한 바인더 적용을 통해 새로운 개발 가능성을 확인한 좋은 예가 되었다.

이와 같이 바인더의 역할이 전극 활물질과 도전재를 집전체에 단순 결착하는 기능에서, 리튬이온전지의 전기화학성능 및 장기신뢰성 확보에 핵심적인 기능을 수행하기도 하고, 일부 전극재의 상용화 가능성을 결정하는 등 더욱 중요해지고 있다. 따라서, 적절한 분자 구조가 제어된 바인더의 개발은 리튬이온전지의 고성능화와 고신뢰성 확보에 매우 중요한 기술적 이슈가 되었다.

### 3. 결론

리튬이온전지의 적용 분야가 소형 휴대전자기기에서 중대형 전기자동차 또는 에너지저장장치로 확대됨에 따라, 요구되는 안전성 및 신뢰성 수준이 크게 증가하였다. 이는 분리막과 전극 바인더와 같은 전기화학적 활성이 없었던 고분자 소재의 중요성을 일깨우는 계기가 되었다. 분리막의 경우

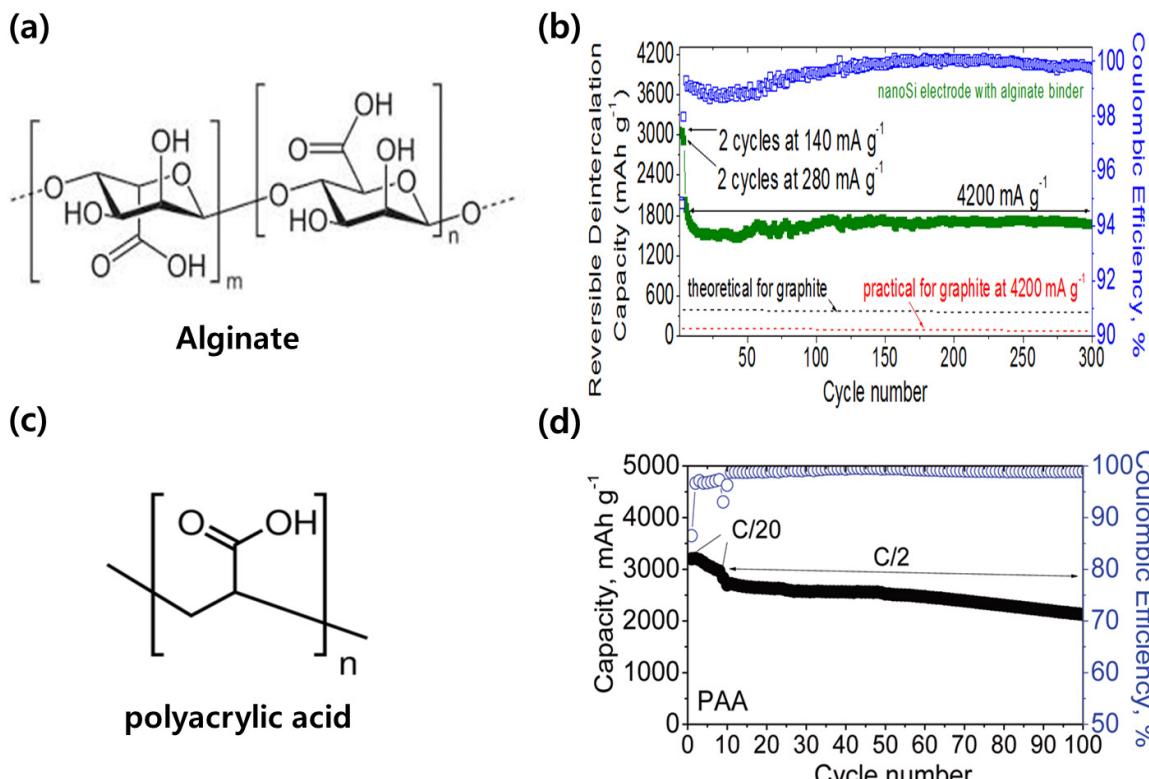


그림 14. 고용량 음극재를 위한 새로운 바인더 물질: (a) alginate 구조식,<sup>39</sup> (b) alginate 바인더를 적용한 silicon 음극의 수명 특성 평가,<sup>39</sup> (c) polyacrylic acid 구조식,<sup>40</sup> (d) polyacrylic acid 바인더를 적용한 silicon 음극의 수명 특성 평가.<sup>40</sup>

기존 폴리올레핀 소재의 부족한 열적 안정성과 낮은 유기계 전해액의 젖음 특성을 개선하기 위한 세라믹 또는 내열고분자 코팅이 활발히 연구되고 있다. 또한, 분리막의 표면에 나노미터 수준의 고분자 중합을 유도하거나, 분리막 원단을 다양한 소재로 변경하는 연구도 활발히 진행 중이다. 전극 바인더 관점에서는 고온 신뢰성 확보를 위한 접착력이 우수한 신규 바인더의 적용이 활발해지고 있으며, 전극 제조 공정의 친환경성 확보를 위한 수제바인더 시스템에 대한 연구도 본격화되고 있다. 따라서, 다양한 기능성 고분자 물질이 효과적으로 적용된다면, 리튬이온전지의 발전에 크게 기여할 것으로 확실한다.

### 감사의 글

This research was financially supported by the Ministry of Education, Science Technology (MEST) and National Research Foundation of Korea (NRF) through the Human Resource Training Project for Regional Innovation and the Ministry of Education, Science and Technology (MEST) through the fostering project of "The development of porous materials based on bio-inspired polymeric materials"

### 참고문헌

- P. Arora, and Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004).
- JEOL Ltd. Cryo Ion Polisher.
- <http://www.Celgard.com>.
- Y. Lee, B. Son, T. Lee, S. Yeon, J. Song, M.-H. Ryou, and Y. M. Lee, *2013 Fall Meeting of the KECS*, **27**, Daejeon, 2013.
- J.-K. Park, *Principles and Applications of Lithium Secondary Batteries*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- M.-H. Ryou, Y. M. Lee, J.-K. Park, and J. W. Choi, *Adv. Mater.*, **23**, 3066 (2011).
- D. T. Wong, S. A. Mullin, V. S. Bettaglia, and N. P. Balsara, *J. Membr. Sci.*, **394-395**, 175 (2012).
- J. Y. Kim, Y. Lee, and D. Y. Lim, *Elec. Acta*, **54**, 3714 (2009).
- S. S. Zhang, M. H. Ervin, K. Xu, T. R. Jow, *Elec. Acta*, **49**, 3339 (2004).
- M. Yang and J. Hou, *Membranes*, **2**, 367 (2012).
- G. Venugopal, J. Moore, J. Howrd, and S. Pendalwar, *J. Power Sources*, **77**, 34 (1999).
- H.-S. Jeong, E.-S. Choi, and S.-Y. Lee, *Elec. Acta*, **86**, 317 (2012).
- Y. Toyoda, H. Takamatsu, T. Murase, J. Akiike, N. Yasuda, T. Kaneda, T. Herai, T. Ooishi, and N. Tada, *Prime 2012*, Honolulu, 1021 (2012).
- K. J. Kim, J.-H. Kim, M.-S. Park, H. K. Kwon, H. Kim, and Y.-J. Kim, *J. Power Sources*, **198**, 298 (2012).
- Y. S. Jung, A. S. Cavanagh, L. Gedvilas, N. E. Widjonarko, I. D. Scott, S.-H. Lee, G.-H. Kim, S. M. George, and A. C. Dillon, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 1022 (2012).
- M. Kim and J. H. Park, *J. Power Sources*, **212**, 22 (2012).
- T. Lee, D. J. Lee, Y. Lee, and Y. M. Lee, *224<sup>th</sup> ECS Meeting*, San Francisco, p1093 (2013).
- J. Song, M.-H. Ryou, B. Son, J.-N. Lee, D. J. Lee, Y. M. Lee, J. W. Choi, and J.-K. Park, *Elec. Acta*, **85**, 524 (2012).
- Y. Lee, M.-H. Ryou, M. Seo, J. W. Choi, and Y. M. Lee, *Elec. Acta*, **113**, 433 (2013).
- C. J. Oredorff, T. N. Lambert, C. A. Chavez, M. Bencomo, and K. R. Fenton, *Adv. Energy Mater.*, **3**, 314 (2013).
- T.-H. Cho, M. Tanaka, H. Onishi, Y. Kondo, T. Nakamura, H. Yamazaki, S. Tanase, and T. Sakai, *J. Power Sources*, **181**, 155 (2008).
- J.-H. Kim, J.-W. Kim, E.-S. Choi, H. K. Yu, J. H. Kim, Q. Wu, S.-J. Chun, S.-Y. Lee, and S.Y. Lee, *J. Power source*, **242**, 533 (2013).
- M.-H. Ryou, D. J. Lee, J.-N. Lee, Y. M. Lee, J.-K. Park, and J. W. Choi, *Adv. Energy Mater.*, **2**, 645 (2012).
- Y.E Miao, G.-N. Zhu, H. Hou, Y.-Y. Cia, and T. Liu, *J. Power Sources*, **226**, 82 (2013).
- Komaba, S. Shimomura, K. Yabuuchi, N. Ozeki, T. Yui, H. and Konno, K., *J. Phys. Chem. C*, **115**, 13487 (2011).
- N. S. Choi, K. H. Yew, W. U. Choi, and S. S. Kim, *J. Power Sources*, **177**, 590 (2008).
- KUREHA Chem. Ind., Catalog.
- H. Buqa, M. Holzapfel, F. Krumeich, C. Veit, and P. Novak, *J. Power Sources*, **161**, 617 (2006).
- N. S. Hochgatterer, M. R. Schweiger, S. Koller, P. R. Raimann, T. Wöhrle, C. Wurm, and M. Winter, *Elec. Solid-State Lett.*, **11**, A76 (2008).
- B. R. Lee, and E. S. Oh, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 4404 (2013).
- Zeon Catalog, 16th IMLB Meeting, Jeju ICC, Jeju 2012.
- T. Yoon, S. Park, J. Moon, J. H. Ryu, W. Choi, Y. S. Kang, J. H. Park, and S. M. Oh, *J. Power Sources*, **215**, 312 (2012).
- J. Choi, M. H. Ryou, B. Son, J. Song, J. K. Park, K. Y. Cho, and Y. M. Lee, *J. Power Sources*, In press.
- S. Iwamori, N. Hasegawa, A. Uemura, T. Tanabe, and I. Nishiyama, *Vacuum*, **84**, 592 (2010).
- A. Oyane, Y. Yokoyama, M. Kasahara, N. Ichinose, M. Saito, and A. Ito, *Mater. Sci. Eng. C*, **29**, 1681 (2009).
- T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima, and J. Yamaki, *Solid State Ionics*, **86-88**, 785 (1996).
- P. Poizot, S. Laruelle, S. Gruegeon, L. Dupont, and J-M. Tarascon, *Nature*, **407**, 496 (2000).
- B. A. Boukamp, G. C. Lesh, and R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 725 (1981).
- I. Kovalenko, B. Zdyrko, A. Magasinski, B. Hertzberg, Z. Milicev, R. Burtovyy, I. Luzinov, and G. Yushin, *Science*, **334**, 75 (2011).
- A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C. F. Huebner, T. F. Fuller, I. Luzinov, and G. Yushin, *Applied Mater. Interfaces*, **2**, 3004 (2010).