

리튬이온 전지용 분리막의 표면 개질 기술 및 연구 동향

하성민* · 김대섭* · 곽철환** · 이영석*,**,†

*충남대학교 응용화학공학과, **충남대학교 탄소융복합기술연구소
(2022년 6월 11일 접수, 2022년 7월 27일 수정, 2022년 7월 27일 채택)

Surface Modification Technology and Research Trends of Separators for Lithium-Ion Batteries

Seongmin Ha*, Daesup Kim*, Cheol Hwan Kwak** and Young-Seak Lee*,**,†

*Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

**Institute of Carbon Fusion Technology (InCFT), Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received June 11, 2022; Revised July 27, 2022; Accepted July 27, 2022)

초 록

리튬이온 전지(lithium-ion batteries, LIBs)는 높은 에너지 밀도, 느린 자가방전율, 고율 충전 능력 및 긴 배터리 수명 등의 좋은 성능으로 촉망받는 에너지 저장 장치로 꼽힌다. 그러나 고에너지 밀도의 전기자동차 및 대형 디바이스 산업에서 이러한 LIBs의 적용은 큰 안전 문제를 일으키고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 열적 안정성 및 내재적 안전성이 높은 재료를 개발하는 것이 LIBs의 안정성 및 전기화학적 성능을 향상시키는 궁극적인 해결방법이다. 본 총설에서는 상용 분리막의 안정성 문제 극복을 위한 분리막의 표면 개질 기술을 소개하였으며 이를 이용하여 개질된 리튬이온 전지용 분리막을 활용한 연구 동향을 요약, 정리하였다. 또한 이를 기반으로 표면 개질에 따른 분리막에 대한 향후 전망을 논의하였다.

Abstract

Lithium-ion batteries (LIBs) are considered promising energy storage devices with good performance such as high energy density, slow self-discharge rate, high rate charge capacity, and long battery life. However, the application of these LIBs in the high-energy density electric vehicle and large device industries poses a major safety problem. In order to solve this problem, developing a material having high thermal stability and intrinsic safety is the ultimate solution for improving the stability and electrochemical performance of LIBs. This review introduced a surface modification technology of a separator to overcome the stability problem of a commercial separator, and summarized and summarized the research trends using the modified separator for a lithium-ion battery. Based on this, the future prospects for the separator development by surface modification were discussed.

Keywords: Lithium-ion batteries (LIBs), Separator, Surface modification, Energy storage, Electrochemical performance

1. 서 론

오늘날의 상용 리튬이온 배터리(lithium-ion batteries, LIBs)는 높은 에너지 밀도, 메모리 효과, 긴 사이클 수명, 낮은 자가 방전 등과 같은 전기화학적 특성들로 인하여 산업분야에 큰 영역을 차지하고 있다. Figure 1에 나타낸 것과 같이, LIBs는 음극, 양극, 전해질 및 분리막으로 구성되어 있다. 분리막은 상기 두 전극을 분리하고, 리튬이온 수송을 매개로 리튬이온의 수 및 그 이동성을 제어하며, 배터리를 충전하

면 외부 전력원이 전자를 음극에 주입하고 동시에, 양극은 리튬이온의 일부를 내주고, 리튬이온은 전해질을 통하여 음극으로 이동하며 그 자리에 남는다. 이 과정에서 전기는 화학적 에너지 형태로 배터리에 저장되며, 전지의 방전 시 리튬이온은 전해액을 가로질러 양극으로 다시 이동하여 외부 회로로 전자를 방출시켜 전기적 활동을 수행할 수 있게 된다.

1970년대에 유지보수가 필요 없는 납축 전지가 개발되고 나서야 배터리의 분리막이 도입되기 시작하였다. 최초의 배터리 분리막은 나무로 제작되었으며 이는 전해액 내에서 빠른 손상과 열에 취약한 단점이 있다. 이를 바탕으로 오늘날 분리막은 셀룰로오스, 유리 섬유, 폴리우레탄, 고무 등으로 제작되고 있다. 니켈 전지는 다공성 셀로판, 나일론 또는 폴리올레핀 필름으로 제작된 분리막을 사용하고 있으며, 리튬이온전지는 폴리올레핀으로 만든 분리막을 사용하고 있다. 이러한 분리막은 전기화학적 반응에 직접 관여하지 않지만, 긴 사이클 성능,

† Corresponding Author: Chungnam National University
Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Daejeon 34134, Republic of Korea
Tel: +82-42-821-7007 e-mail: youngslee@cnu.ac.kr

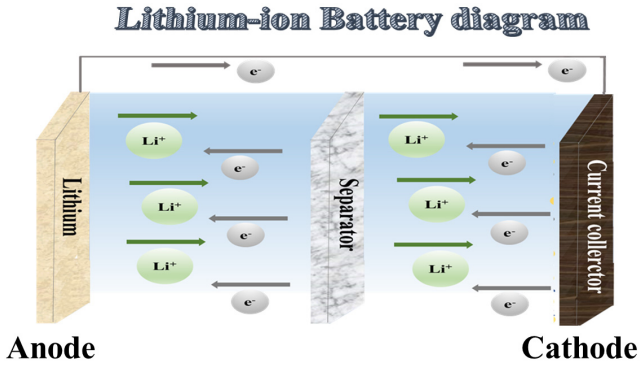


Figure 1. A scheme of the charge/discharge reaction of the LIBs.

고용량 및 안전성, 내부 저항 등의 측면에서 LIBs의 전지적 성능에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[1]. 분리막은 음극과 양극의 접촉을 방지하여 내부 쇼트 방지, 전해액 저장 및 충·방전 과정에서 원활한 이온 이동을 시켜주는 역할을 한다[2-5]. 특히, 에너지 저장장치(energy storage system, ESS) 및 대형 EV와 같은 대형 디바이스에 사용되는 분리막은 안정적인 열수축(thermal shrinkage) 및 높은 액체 전해액 젖음성(liquid electrolyte wettability)과 같은 특성이 요구된다.

상용적으로 사용되는 LIBs용 분리막은 폴리에틸렌(PE) 및 폴리프로필렌(PP)으로 만들어진 폴리올레핀 막(polyolefin film)으로, 이는 양호한 기계적 성질 및 화학적 안정성 등의 특성을 가지고 있다[6-8]. 그러나, 전해액과의 소수성 특성과 사이클 과정에서의 전해액을 보유하는 능력이 좋지 않으며 높은 열수축 및 낮은 전해액 젖음성을 가지고 있어 높은 사이클 안정성 및 율속이 요구되는 LIBs로서의 응용에 큰 악영향을 미치고 있다[9-12]. 이러한 폴리올레핀 분리막의 단점을 극복하여 보다 넓은 영역에서 LIBs의 응용을 확대시키기 위하여 최근 분리막의 표면 개질을 통한 성능 향상 연구들이 많이 진행되고 있다.

따라서, 본 총설에서는 LIBs용 분리막의 열수축 및 전해액 젖음성 개선을 위한 분리막의 표면 개질 기술을 소개하였으며, 이를 통한 물성 변화에 따른 전기화학적 성능 향상에 관한 연구를 체계적으로 요약하고 정리하였다.

2. 분리막의 특성

분리막은 LIBs의 산화·환원 반응에 직접적으로 관여하지 않지만, 배터리의 전기화학적 특성과 안전성을 향상시키는 중요한 역할을 한다[1]. 이러한 분리막의 특성은 서로 상관관계를 가지고 있어 LIBs의 성능에 큰 영향을 미친다. 첫째, 분리막의 두께는 이온 수송 및 내부 안정성에 영향을 끼치며, 또한 고출력 고밀도 에너지 출력을 내기 위하여 최소한의 두께가 필요하다[13]. 분리막의 두께가 얇으면 분리막을 통한 이온 수송에 유리하지만, 기계적 강도가 낮아져 셀 조립 시 천공 형성 확률이 높아져 내부 안전성이 떨어질 수 있다. 반면 그 두께가 두꺼운 경우, 저항이 높아져 셀의 성능을 감소시킨다. 이는 분리막의 두께 변화가 LIBs의 성능과 밀접한 관계를 가지고 있음을 알 수 있다.

둘째, 배터리 내부의 이온 수송은 이온 전도도를 띄고 있어야만 가능하며, 분리막이 전해액으로 채워지지 않으면 이온 전도성을 띄지 않는다. 분리막의 이온 전도도는 식 (1)과 같이 구할 수 있다[14].

$$\sigma = \frac{l}{R_b A} \tag{1}$$

여기서 σ 는 이온전도도(Scm^{-1}), R_b 는 전해액의 벌크저항, l 과 A 는 각각 분리막의 두께와 전극의 넓이를 나타낸다.

셋째, 고온으로 올라갈수록 분리막의 열수축은 배터리 내부에 심각한 영향을 끼친다. 따라서, LIBs의 안전성을 확보하기 위해서는 분리막의 열수축을 최소화해야 한다. 분리막의 열수축은 식 (2)와 같다 [15].

$$\text{Thermal Shrinkage}(\%) = \frac{D_i - D_f}{D_i} \times 100 \tag{2}$$

여기서 D_i 및 D_f 는 각각 다른 온도에서 열처리 전과 후 분리막의 면적을 나타내며, 이를 이용하여 특정 온도에서 시간동안 열처리 전후 분리막의 치수를 측정하여 열수축을 계산할 수 있다.

넷째, 분리막은 충·방전 과정에서 충분한 양의 전해액을 흡수하고 흡수된 전해액을 유지해야 한다. 전해액 젖음성은 식 (3)를 사용하여 분리막의 전해액에 침지 전 후 중량을 측정하여 계산한다.

$$\text{Liquid Electrolyte wettability}(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100 \tag{3}$$

여기서, W 및 W_0 는 습식 및 건식 분리막의 무게이다. 높은 전해액 젖음성은 분리막의 재료 특성에 따라 다르게 나타나며, 이온 저항을 줄여 배터리 성능을 향상시킬 수 있다.

3. 리튬이온 전지용 분리막의 표면 개질 기술

3.1. 딥코팅법(dip-coating method)

딥코팅법은 다양한 산업 분야에서 일반적으로 사용되는 간단하고 효과적인 표면 개질 방법이다. 딥코팅법의 장점은 비용(제조 및 유지관리)이 저렴하고, 층 두께를 쉽게 조절할 수 있어 설계를 간단하게 할 수 있다. 단점으로는 공정 속도가 느리고 온도, 기류 및 청정도를 포함한 대기 요인이 품질 상 큰 영향을 미칠 수 있어 공정이 진행되는 동안 세심한 모니터링이 필요하다[16]. 이러한 딥코팅법을 이용한 표면 개질된 리튬이온 배터리용 분리막에 대한 연구들이 많이 진행되고 있다. 이러한 표면 개질을 통하여 열수축 및 전해액 젖음성 등 분리막의 특성을 개선하여 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, Liu 등은 LIBs의 사이클 안정성을 향상시키기 위하여 PP 분리막 양표면에 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 복합 세라믹 층을 코팅하였다[17]. 이때 코팅된 분리막의 이온전도도는 0.78 mS cm^{-1} 로 확인되었으며, 170°C 에서 30%의 열수축을 나타내었다. 또한, SiO_2 코팅 분리막과 비교하여 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 복합 분리막은 더 나은 율속 및 사이클 안정성(용량 회복율: 92%, 100 Cycle)을 보여주었다. 또한, Zhang 등은 PP 분리막의 열수축과 전해액 젖음성을 향상시키기 위하여 Figure 2(a)와 같이 졸-딥코팅 공정(sol-gel dip coating process)을 통하여 SiO_2/PVA 코팅된 PP 복합 분리막을 제조하였다[18]. 이는 코팅층에서 SiO_2 공유결합의 형성을 통하여 SiO_2 와 polyvinyl alcohol (PVA) 사이에 우수한 접착력을 야기하였으며 이로부터 향상된 열수축(170°C 에서 8.3%) 및 전해액과의 접촉각(12.7°)을 확인할 수 있었다. 사이클 안정성 (용량 회복율: 91%, 100 Cycle) 또한 PP 분리막으로 조립된 전지보다 우수한 것

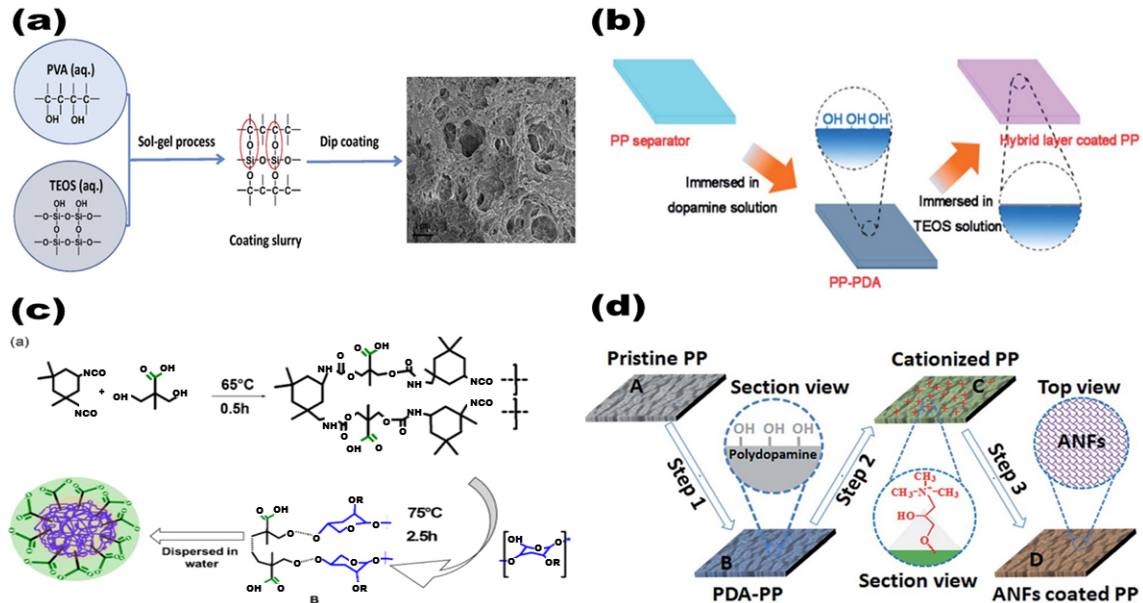


Figure 2. Schematic diagram of the surface modification mechanism of the surface modification separator through dip coating: (a) PVA/TEOS coating[18], (b) PDA/TEOS coating[19], (c) WCDA/SiO₂ coating[20], (d) PDA/ANFs coating[22].

으로 확인되었다. Fang 등 또한 LIB용 PP 분리막의 전해액 젖음성과 열수축을 향상시키기 위하여 Figure 2(b)에 나타난 것과 같이 PP 분리막 표면에 polydopamine (PDA)/tetraethoxysilane (TEOS)를 코팅하였다[19]. 이 코팅 분리막은 PP 분리막과 비교하여 열수축이 현저히 감소하였으며, 기계적 강도는 PP 분리막(128.5 MPa)에 비하여 코팅 분리막(150.1 MPa)이 약 20% 증가하였다. 또한, 전해액과의 개선된 친화력을 보여 전해액 젖음성을 크게 향상시켰으며, 코팅된 PP 분리막으로 조립된 전지는 더 나은 사이클 안정성(용량 회복율: 76.3%, 100 Cycle)을 보여주었다. 이러한 열수축 및 전해액 젖음성 뿐 만이 아니라 코팅을 통한 관능기를 도입하는 연구도 진행되고 있다. Chen 등은 Figure 2(c)와 같이 water-based cellulose diacetate (WCDA)를 합성하여 WCDA의 주 관능기인 카르복실기와 SiO₂를 PE 분리막에 딥 코팅법을 통하여 표면을 개질하였다[20]. 개질 된 분리막은 200 °C에서 30분 동안 노출 시, 분리막의 열수축이 거의 없는 0%로 확인되었으며, 인장강도는 PE 분리막의 경우, 5.10 MPa에서 개질 후 7.64 MPa로 크게 증가하였다. 또한, 0.5C에서 100 cycle 후 PE 분리막으로 조립된 전지의 사이클 안정성은 73.3%, 개질 분리막 사용 전지의 경우 81.6%로 증가하였으며 이는 우수한 전해질 흡수 및 리튬 전극과의 상용성이 이유인 것을 확인할 수 있었다. Zuo 등은 PVDF/Ethyl cellulose 및 Amino/SiO₂를 PE 분리막에 코팅하여 기능성 분리막을 제조하여 열적 안정성 및 전기화학적 성능을 향상시켰다[21]. 상용 PE 분리막과 비교하여 낮은 열수축(150 °C에서 10%)와 접촉각이 49.5°에서 23.2°로 감소하는 것을 확인하였으며, 기계적 강도는 PE 분리막(약 60 MPa)에 비하여 코팅 분리막(73 MPa)이 더 높아진 것을 확인하였다. 특히, 0.5C에서 200 cycle 후 용량 유지율이 95.7%로 131.6 mAh g⁻¹의 높은 방전 용량을 나타내며 우수한 사이클 안정성을 나타내었다. 이러한 결과는 polyvinylidene fluoride (PVDF)/Ethylene carbonate (EC)/(A/SiO₂)/PE 복합 분리막이 고전압용 리튬이온 전지에서의 응용 가능성을 확인할 수 있었다. 또한, 폴리올레핀 분리막에 고분자를 접목하면 고분자와 폴리올레핀 분리막 사이에 화학적 결합이 형성되기 때문에 표면 코팅 문제를 극복할 수 있다. Hu 등은 aramid nanofiber

(ANF)를 PP 분리막에 딥 코팅법을 통하여 코팅하였으며 Figure 2(d)에는 이의 코팅 메커니즘에 대하여 보여준다[22]. ANF 코팅된 분리막의 열수축은 170 °C에서 약 11%로 PP 분리막(170 °C에서 약 45%)에 비하여 크게 개선되었으며, ANF 코팅 분리막으로 조립된 전지는 향상된 용량 특성(용량 회복율: 85.3%, 300 Cycle) 및 높은 사이클링 성능을 확인하였다. 또한, ANF 코팅 분리막으로 제작된 전지는 고온 오픈 테스트 결과, PP 분리막의 경우 약 165 °C에서 open circuit voltage (OCV)가 하락한 반면, ANF 코팅 PP 분리막의 경우 180 °C에서도 1 시간 유지되는 것을 확인하여 고온 충격을 견디는 것을 확인할 수 있었다. Liu 등은 SiO₂/PAM (potapota persulfate/acrylamide)를 PP 분리막에 코팅하여 물성 및 전기화학적 성능을 개선하였다[23]. 150 °C에서 30분 동안 PP 분리막과 개질 된 분리막의 열수축의 경우 각각 70%와 12%로 더 나은 열적 안정성과 개질 후 접촉각은 105°에서 37°로 감소하여 전해액 젖음성을 향상시키는 것을 확인할 수 있었다. 개질 된 분리막의 전기화학적 성능 우수한 충·방전 사이클 특성을 확인할 수 있었다. Table 1에 다양한 유무기 재료의 딥코팅법 표면 개질에 따른 그 특성 변화를 나타내었다.

3.2. 블레이드 캐스팅법(blade casting method)

블레이드 캐스팅법은 Figure 3(a)에 보여진 것과 같이, 블레이드를 이용하여 두께 조절을 할 수 있으며 이를 이용하여 분리막 위에 잘 혼합된 슬러리를 균일하게 캐스팅한 후 액체를 증발시켜 표면 개질하는 방법이다[24]. 이 방법은 딥코팅법과 마찬가지로 유무기물을 사용하여 분리막과의 복합체를 제조하여 열수축 및 전해액 젖음성을 개선하여 전기화학적 성능을 향상시키는 연구가 많이 진행되고 있다. Feng 등은 Figure 3(b)와 같이 PP 분리막에 Si/aerogel 복합체(SAC)를 코팅하여 분리막을 제조하였다[25]. 160 °C에서 30분간 가열하였을 때, 열수축이 PP 분리막보다 30% 낮은 것을 확인할 수 있었으며, 전해액과의 접촉각은 0°에 가까운 것을 확인할 수 있었다. 또한, 100 Cycle 동안 약 70%의 용량 회복율을 보여 사이클 안정성 향상을 확인할 수 있었다. Shekarian 등은 Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂의 서로 다른 무기체

Table 1. Properties of Separators for Commercial Lib by Surface Modification through Dip-Coating Method

Substrate material	Compound	Thickness (μm)	Contact angle ($^\circ$)	Electrolyte uptake (%)	Ionic conductivity (mScm^{-1})	Thermal shrinkage (%)	Cycling stability: retention rate (%), cycles	Ref.
PE	Amino-SiO ₂	25	49.5 \rightarrow 23.2	-	0.71	150 $^\circ\text{C}$ 10	95.7, 200	[21]
PE	WCDA-SiO ₂	18	113 \rightarrow 8	310	0.32	150 $^\circ\text{C}$ 0	81.6, 100	[20]
PE	SiO ₂ -PVDF-HFP	30	-	-	0.61	140 $^\circ\text{C}$ 23	73, 200	[40]
PP	SiO ₂ -PVDF-HFP	-	-	193.0	0.90	170 $^\circ\text{C}$ 10	-	[41]
PP	SiO ₂ -PVA	-	113.5 \rightarrow 12.7	201.2	1.26	170 $^\circ\text{C}$ 8.3	91, 100	[18]
PP	DPA-TEOS	25	45 \rightarrow 22	122.0	0.97	170 $^\circ\text{C}$ >40	76.3, 100	[19]
PP	Aramid nanofiber	-	118 \rightarrow 42	131.6 \pm 4.3	-	170 $^\circ\text{C}$ 11.6 \pm 1.0	85.3, 300	[22]
PP	PAM SiO ₂ -PAM	26 28	105 \rightarrow 37	450 436	1.57 1.43	150 $^\circ\text{C}$ 35 12	-	[23]
PE	SiO ₂	29	-	231.7	0.79	130 $^\circ\text{C}$ 5.9	79, 100	[42]
PP	Al ₂ O ₃ -SiO ₂	22	-	120	0.78	170 $^\circ\text{C}$ 30	92, 100	[17]

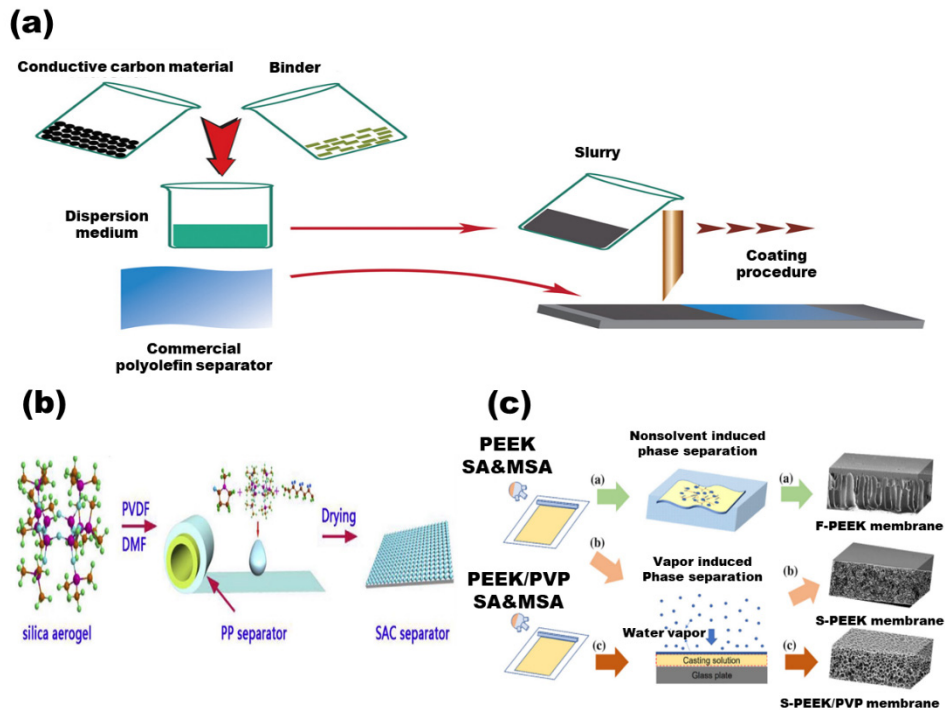


Figure 3. Schematic diagram of (a) blade coating method[24] and surface modification mechanism of (b) silica aerogel/PVDF[25], PEEK/PVA by blade coating[28].

료를 코팅하고 이의 구조적 특성과 리튬이온 전지용 분리막으로서 응용에 대하여 연구하였다[26]. 이렇게 코팅된 모든 분리막은 상용 PP 분리막보다 높은 기공도와 전해액 젖음성을 가지며, 그 결과 Al₂O₃ 및

SiO₂ 코팅된 분리막의 이온 전도도가 PP 분리막보다 높게 나타났다. 분리막의 공극률 효과, 전해액 젖음성 외에도 Al₂O₃ 코팅된 분리막은 전해액 젖음성(2.04 배) 및 이온 전도도(1.89 배)를 향상시켰으며, 100

Table 2. Properties of Separators for Commercial Libs by Surface Modification through Blade Casting Method

Substrate material	Compound	Thickness (μm)	Contact angle ($^\circ$)	Electrolyte uptake (%)	Ionic conductivity (mS cm^{-1})	Thermal shrinkage (%)	Cycling stability: Retention rate (%), cycles	Ref.
PP	Al_2O_3	35	39 \rightarrow 0	218.0	1.69	160 $^\circ\text{C}$ 17.6	91.1, 100	[26]
PP	Al_2O_3 SiO_2 ZrO_2 Zeolite	33-36	8.4 39 \rightarrow 0 0 0	-	-	130 $^\circ\text{C}$ 3.9 1.2 3.4 8.9	-	[26]
PE	HDPE wax@AO	10	38.2 \rightarrow 18.2	136.8	0.32	130 $^\circ\text{C}$ <5	81.0, 200	[29]
PP	SiO_2 aerogel	-	52 \rightarrow 0	346.0	0.63	160 $^\circ\text{C}$ 0.7	87.4, 100	[25]
PP	PEEK-PVP	47 \pm 1	40 \rightarrow 6	327.0	1.65	150 $^\circ\text{C}$ 8	91.7, 100	[28]
PE	Al_2O_3	35	35 \rightarrow 0	70.0	1.12	145 $^\circ\text{C}$ 2.5	94.7, 50	[43]
PE	SnO_2	17.4	109.7 \rightarrow 46.5	119.4	0.72	140 0.8	84.3, 100	[27]
PE	PDA- Al_2O_3	27	110 \rightarrow 63	119.5	0.76	140 0	86.0, 200	[30]

cycle 후 사이클 특성을 개질된 PP 분리막으로 조립된 전지(용량 회복율: 91.1%)는 상용 PP 분리막으로 조립된 전지(용량 회복율: 83.4%)보다 향상시켰다. Xiang 등은 상용 PE 분리막에 SnO_2 를 코팅하여 열수축 및 전해액 젖음성을 향상시켰다[27]. 상용 PE 분리막에 비하여 높은 열적 안정성과 기계적 강도를 나타내었으며, PE와 PE/ SnO_2 분리막을 사용한 LIBs는 70 cycle 이전에는 유사한 쿨롱 효율(> 93%)을 나타내었다. 그러나, PE 분리막은 70 cycle 이후 급격히 감소하여 100 cycle에서는 83.1%의 쿨롱 효율을 나타냈다. 반면, PE/ SnO_2 분리막은 전체적으로 92.5%로 LIBs의 안전한 작동에 유리한 것을 확인하였다. 이는 SnO_2 개질된 분리막의 이온 전도도가 높아지고, Li^+ 이동 수가 향상되고, 계면저항이 낮아짐으로써 입증되었다. 이러한 개선으로 인하여 기능화 된 분리막은 높은 온도에서 우수한 레이트 성능과 양호한 사이클 성능을 발휘하여 LIBs의 배터리 성능뿐만 아니라 열 안정성을 향상시키는 데 사용될 수 있음을 보여준다.

또한, 고온 안정성을 갖는 분리막을 통하여 고온에서의 LIBs의 성능을 향상시키는 연구도 진행되고 있다. Niu 등은 Figure 3(c)와 같이 스폰지 구조의 polyether ether ketone (PEEK)/polyvinyl pyrrolidone (PVP)으로 개질된 분리막을 사용하여 리튬이온 전지의 고온 안전성에 대한 연구를 수행하였다[28]. 열수축은 180 $^\circ\text{C}$ 에서 8%를 보였으며, 분리막에서 유지되는 PVP의 극성 특성은 분리막에 대한 전해액 젖음성을 증가시켜 접촉각을 6 $^\circ$ 로 젖음성을 향상시켰다. 또한, 85%의 높은 기공도를 가져 전해액 젖음성이 향상되고, 1.65 mS cm^{-1} 의 높은 이온 전도도를 갖는 것을 확인하였다. 개질된 분리막으로 조립된 전지는 155 g^{-1} (전류밀도 0.5 C)의 고용량 및 상온에서 150 cycle 이후에도 초기 용량의 98%를 유지하였다. 또한, 스펀지 기공 구조로 제조 공정에서 압력을 견딜 수 있는 안정성이 높았으며, 고온(45 $^\circ\text{C}$)에서 전지 작동 시 우수한 열적 안정성을 나타내어 초기 용량은 160 mAh g^{-1} (전류밀도 0.2 C), 25 cycle 후 용량 유지율은 98.7%로 확인하였다.

이 외, 배터리 성능을 저하시키지 않으면서 배터리의 안전성을 향상시키기 위하여 기능성 고분자를 코팅하는 연구도 진행되고 있다.

Xiao 등은 PE 분리막의 thermal shutdown 성능을 향상시키기 위하여 HDPE wax@boehmite (AO)를 코팅하였다[29]. 상용 PE 분리막은 20%의 열수축을 나타내어 전지의 단락의 원인이 될 수 있다. 그러나 코팅된 분리막의 경우, 130 $^\circ\text{C}$ 에서 5% 미만의 열수축을 보여 열적 안정성을 확인하였다. 이를 바탕으로, 200 cycle 동안 개질된 분리막은 81%의 용량 유지율을 보였으며, 상용 PE 분리막은 71%로 더 우수한 사이클 안정성을 확인하였다. 이는 분리막의 열적 안정성 및 난연성을 크게 향상시키며, 전해액 젖음성을 더욱 향상시켰다. 또한, Lee 등은 상용 PE 분리막의 수계 세라믹 코팅층의 균일성 및 접착성을 높이기 위하여 표면에 친수성 관능기를 가진 polydopamine을 코팅하였다[30]. 그 결과, Al_2O_3 , carboxyl methyl cellulose (CMC) 바인더 및 물 용매로 이루어진 수계 세라믹 코팅 슬러리가 분리막 표면에 쉽게 퍼지고, 용매 건조 후 균일한 세라믹 층이 형성되었다. 또, 세라믹 코팅층은 PE 분리막 표면에 대한 접착성이 크게 향상된 것을 확인하였다. 상용 PE의 열수축의 경우 13.2%를 나타냈지만, 코팅 분리막의 경우 거의 열수축 변형이 없는 것을 확인하였다. 또한, 상용 PE 분리막을 적용한 전지는 200 Cycle 동안 81.1%의 용량 회복율을 나타내었으며 그에 비하여 세라믹 코팅된 분리막을 적용한 전지는 86.0%의 용량 회복율을 확인하여 향상된 사이클 안정성 및 율속 특성을 확인할 수 있었다. Table 2에는 다양한 유무기 재료를 블레이드 캐스팅 표면 개질에 따른 특성 변화를 나타내었다.

3.3. 플라즈마 표면 처리법(plasma treatment method)

플라즈마 표면 처리법은 젖음성, 접착성, 인쇄성 등을 높이기 위하여 Figure 4(a)와 같이 플라즈마 장비를 통하여 표면에 관능기를 형성하여 기능화를 가능하게 한다[31]. 대부분 건식 공정으로 진행되어 습식 공정에 비하여 공정 시간과 에너지를 줄일 수 있으며, 습식 공정과 달리 약품 사용량이 적어 경제적인 이점을 가지고 있다[32,33]. 그러나, 동일한 유속, 가스 압력 및 입력 전력이 필요한 반응 종과 동일한 중을 생성하지 않을 수 있으며, 파일럿 배치 공정 시 불균일한 표면

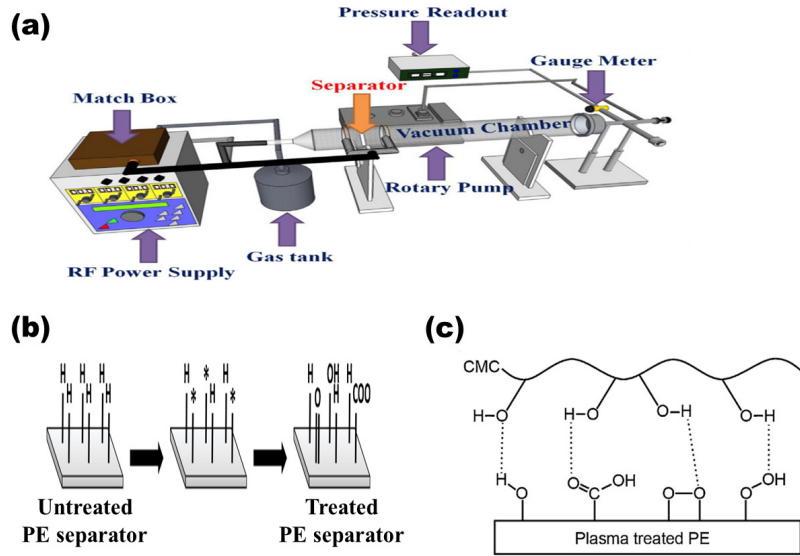


Figure 4. Schematic diagram of (a) Equipment of plasma surface treatment[31] and surface modification mechanism: (b, c) surface modification by oxygen plasma treatment[34,37].

개질이 된다는 몇 가지 문제가 존재한다. 이렇게 간단하게 관능기를 형성하여 LIB용 분리막의 표면 개질을 통한 전기화학적 성능을 향상시킨 연구들이 많이 진행되고 있다. 분리막의 젖음성 개선을 위하여 플라즈마 처리를 하는 많은 연구들이 진행되고 있다[34, 35]. Jin 등은 Figure 4(b)와 같이 PE 분리막 표면에 산소 플라즈마를 통한 관능기 도입을 통하여 분리막의 젖음성을 향상시키는 연구를 진행하였다[34]. 산소 플라즈마 처리에 따라 접촉각은 0°, 전해액 젖음성은 233%로 크게 향상되었으며, 기계적 강도의 경우 표면처리에 시간에 따라 169.0 MPa에서 36.0 MPa로 크게 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 0.1C에서 산소 플라즈마/PE 분리막으로 조립된 전지의 경우, 100 Cycle 후 88.5% 용량 유지율을 보였으며, 미처리 분리막으로 조립된 전지는 87.5% 용량 유지율로 향상된 용량 유지율을 확인하였다. 이는 처리된 분리막과 전해액 젖음성이 향상되어 전극에 대한 친화성이 높아졌기 때문으로 사료된다. Li 등은 PE 분리막 표면에 저압 질소 플라즈마 처리를 통하여 리튬이온 전지의 전기화학적 성능 관찰하였다 [35]. 질소 플라즈마 처리에 의하여 PE 표면에 극성 관능기가 유도되어 표면이 친수성이 되는 것을 확인하였으며, PE 분리막의 전해액 젖음성은 300%에서 처리된 분리막의 경우 450%로 크게 향상되었다. 또한, 미처리 및 저압 질소 플라즈마/PE 분리막으로 제조된 전지는 각각 초기 방전 용량 134.0 및 153.2 mAh g⁻¹로 확인된다. 질소 플라즈마/PE 분리막으로 제조된 전지는 미처리된 PE 분리막으로 제조된 전지에 비하여 방전 용량이 크게 나타나 질소 플라즈마/PE 분리막으로 제조된 전지의 저항이 낮아 전해액이 전지 내부로 잘 확산될 수 있음을 알 수 있었으며, 50 cycle 후 미처리 전지의 방전 용량은 사이클 횟수가 증가함에 따라 점차 감소한 반면, 질소 플라즈마/PE 분리막으로 조립된 전지는 50 cycle 이후 방전 용량이 안정적이었다. 이는 질소 플라즈마에 의하여 유도된 극성 관능기가 안정적인 사이클 성능에 필수적인 역할을 한다는 것을 시사한다. 또한, 플라즈마 처리를 통하여 분리막 표면을 개질한 뒤 그 위에 유기 재료 코팅하여 분리막과 코팅재료와의 접착성을 증가시켜 물질 및 전기화학적 성능을 향상시키는 연구도 진행되고 있다[36-39]. 예를 들어, Fang 등은 분리막의 계면 특성을 개선하여 리튬이온 전지 성능을 향상시키고자 산소 플라즈마

를 통하여 분리막 표면에 산소 관능기를 형성한 후, 양전하를 띠는 SiO₂ 입자를 딥코팅법을 통하여 코팅하였다[36]. 접촉각은 107°에서 21°로 개선되었으며, 100 cycle 후에도 산소 플라즈마/SiO₂ 코팅된 분리막은 92%의 용량 회복율을 보였으며, 산소 플라즈마 분리막과 미처리 분리막의 경우 각각 80%, 77%로 향상된 것을 확인하였다. Jeon 등은 Figure 4(c)에 나타낸 것과 같이, PE 분리막의 표면을 소수성에서 친수성으로 개질 시켜 전해액과의 접촉각은 120.3°에서 70°로 이온 전도도는 1.182 mS cm⁻¹로 향상시켰다[37]. 또한, 수계 고분자 바인더의 하이드록시기와 상호 작용하여 Al₂O₃ 세라믹 코팅층과의 접착 강도를 약 69% 향상시켰으며, 열수축은 140°C에서 0%로 확인되었다. 전기화학적 성능은 플라즈마 처리된 분리막의 경우, C/2에서 1000 cycle까지 초기 방전 용량의 94.7%를 유지하였으나, 순수 PE는 300 cycle까지만 용량 유지를 보여주었다. Sabetzadeh 등은 Zeolite를 코팅한 후 산소 플라즈마 처리를 통하여 분리막의 물리적 특성 및 전기화학적 성능을 향상시켰다[38]. 열수축은 PP 분리막의 경우 100%, 플라즈마 처리한 분리막의 경우 72%를 보였으며, 접촉각의 경우 PP 분리막은 47° 처리된 분리막은 0°로 향상된 젖음성 갖는 것을 확인할 수 있었다. 또한, PP 분리막의 전해액 젖음성은 140 ± 11%, 처리된 분리막은 522 ± 13%로 전해액 흡수가 훨씬 높은 것을 확인할 수 있었으며, 처리된 분리막은 0.1C에서 용량을 34%까지 향상시켰다. 또한, 1C에서 30% 이상 향상되었으며 100 cycle 이후에도 성능 안정성은 높게 유지되었다. Li 등은 PP 분리막의 전기화학적 안정성을 향상시키기 위하여 2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, 5-octafluoropentyl methacrylate (OFPMA) 플라즈마 처리를 통한 PVDF-HFP/SiO₂와 분리막의 접착성을 개선시켰다[39]. PP 분리막의 전해액 젖음성은 220%에서 플라즈마 처리에 의하여 10분간 처리된 PP 분리막의 경우 최대 290%로 증가하였으며, 이온 전도도는 0.85 mS cm⁻¹에서 1.76 mS cm⁻¹로 크게 증가하였다. 열수축의 경우 PP 분리막은 43.3%를 보였으며, 처리된 분리막의 경우 17.5%로 낮아져 열안정성이 개선된 것을 확인하였다. 또한, 처리된 분리막은 PP 분리막에 비하여 서로 다른 전류 속도로 조립된 전지에서 현저히 우수하였으며, 처리된 분리막의 방전 용량이 100 cycle 후에도 약 150 mAh g⁻¹(용량 회복율: 98%)을 유지하여 PP 분리막으로

Table 3. Properties of Separators for Commercial LIBs by Surface Modification Through Plasma Treatment Method

Substrate material	Applying gas	Contact angle (°)	Electrolyte uptake (%)	Ionic conductivity (mS cm^{-1})	Thermal shrinkage (%)	Cycling stability: Retention rate (%), cycles	Ref.
PE	O ₂	62.1 → 0	233	-	-	88.5, 100	[34]
PP	OPFMA	-	290	1.76	150 °C 17.5	98, 100	[35]
PP	O ₂	89 ± 3 → 6	94.1	0.84	120 °C 2	-	[44]
PP/PE/PP	O ₂	107 → 21	112	1.43	-	92, 100	[36]
PE	O ₂	120.3 → 70.0	85	1.182	140 °C 0	62, 40	[37]
PP	O ₂	47 → 0	522 ±13	1.45 ± 0.04	175 °C 72	98, 100	[38]
PE	N ₂	108 → 26	450	-	-	100, 50	[39]
PE	Ar	50 → 40	-	-	130 °C 46	79.7, 100	[45]
PE	CO ₂	124 →24.6	398	0.49	150 °C 82	90.1, 100	[46]

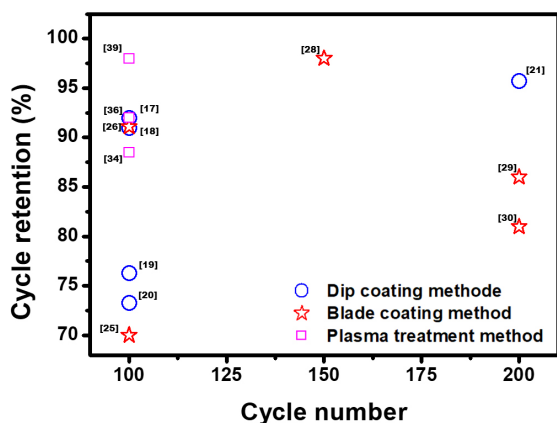


Figure 5. Characteristics of capacity retention according to cycle number by surface modification method.

조립된 전지의 방전 용량보다 높은 것을 확인할 수 있었다. Table 3에 는 다양한 가스를 이용한 플라즈마 표면 개질에 따른 특성 변화를 나타내었으며, 3.1~3.3절의 표면 처리에 따른 분리막의 열수축 및 전해액 젖음성 특성과 코팅 방법에 따른 용량 회복율에 관한 경향 파악을 알아보기 위하여 Figure 5, 6에 나타내었다. Figure 6에 나타낸 것과 같이 유기 재료용 디코팅법과 블레이드 캐스팅 코팅법을 통하여 분리막의 열수축 특성을 향상시켜 전기화학적 성능 향상을 가져왔다. 또한, 분리막의 플라즈마 표면 처리법은 분리막 열수축의 단점이 있지만 그 표면에 관능기를 부여함으로써 전해액 젖음성 특성을 크게 개선하고 전기화학적 성능 향상과 코팅물질과의 접착성 향상에 영향을 준다. 따라서, 상기 코팅방법의 융합 또는 코팅법들의 장점을 선택적으로 사용할 수 있는 새로운 표면 개질 연구가 이루어진다면 LIBs의 사이클 안정성 및 고율속 특성을 개선하여 더 많은 응용이 가능할 것으로 기대된다.

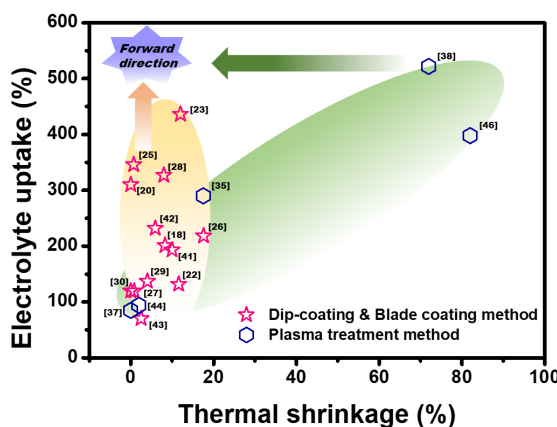


Figure 6. Characteristics of Electrolyte uptake and Thermal shrinkage by surface modification of separator.

4. 결 론

분리막은 리튬 이차 전지의 안전성 및 성능을 제한하는 중요 요소로 향후 분리막의 개발에 따라 LIBs 성능에 매우 중요할 것으로 보인다. 본 총설에서는 ESS 및 대형 디바이스에 적용 시 문제가 되는 성능 중 열수축과 전해액 젖음성을 중심으로 이를 개선할 수 있는 LIBs용 분리막의 표면 개질 기술에 대한 설명과 표면 개질을 통한 물성 변화에 따른 전기화학적 성능 향상과 관련된 연구에 대하여 요약하고 비교하였다. 유기 재료용 디코팅법과 블레이드 캐스팅 코팅법을 통하여 분리막의 열수축 특성을 향상시켜 전기화학적 성능 향상에 영향을 준다. 반면, 분리막의 플라즈마 표면 처리법은 두 코팅법과 달리 분리막에 관능기를 부여함으로써 전해액 젖음성 특성을 크게 개선하는 것은 물론 전기화학적 성능을 향상과 코팅물질과의 접착성 향상에 영향을 준다. 따라서, 위 언급한 다양한 코팅법들을 연속적으로 코팅하는 방법 또는 코팅법들의 장점을 선택적으로 사용할 수 있는 새로운 표면 개질 연구를 통하여 분리막의 고유한 단점을 보완함으로써, LIBs의 사이클 안정성 및 고율속 특성을 개선하여 더 많은 응용에 적용할

수 있을 것으로 기대된다.

감 사

이 연구는 산업통상자원부의 2022년 “바인더 및 코팅용 피치를 활용한 실리콘산화물/인조흑연 복합체 개발” 지원 사업으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

References

1. Q. Cheng, W. He, X. Zhang, M. Li, and X. Song, Recent advances in composite membranes modified with inorganic nanoparticles for high-performance lithium ion batteries, *RSC Adv.*, **6**, 10250-10265 (2016).
2. M. F. Lagadec, R. Zahn, and V. Wood, Characterization and performance evaluation of lithium-ion battery separators, *Nat. Energy*, **4**, 16-25 (2018).
3. X. Yin, Y. Zhang, J.-J. Yuan, B.-K. Zhu, L.-P. Zhu, Y.-Z. Song, and C.-C. Sun, Tannic acid/polyethyleneimine-decorated polypropylene separators for Li-Ion batteries and the role of the interfaces between separator and electrolyte, *Electrochim. Acta*, **275**, 25-31 (2018).
4. M. Waqas, S. Ali, W. Lv, D. Chen, B. Boateng, and W. He, High-performance PE-BN/PVDF-HFP bilayer separator for lithium-ion batteries, *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1801330 (2019).
5. J. Zhang, L. Yue, Q. Kong, Z. Liu, X. Zhou, C. Zhang, Q. Xu, B. Zhang, G. Ding, B. Qin, Y. Duan, Q. Wang, J. Yao, G. Cui, and L. Chen, Sustainable, heat-resistant and flame-retardant cellulose-based composite separator for high-performance lithium ion battery, *Sci. Rep.*, **4**, 1-8 (2014).
6. H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, and X. Zhang, A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.*, **7**, 3857-3886 (2014).
7. J. Hao, G. Lei, Z. Li, L. Wu, Q. Xiao, and L. Wang, A novel polyethylene terephthalate nonwoven separator based on electrospinning technique for lithium ion battery, *J. Membr. Sci.*, **428**, 11-16 (2013).
8. C. J. Orendorff, T. N. Lambert, C. A. Chavez, M. Bencomo, and K. R. Fenton, Polyester separators for lithium-ion cells: Improving thermal stability and abuse tolerance, *Adv. Energy Mater.*, **3**, 314-320 (2013).
9. X. Zhu, X. Jiang, X. Ai, H. Yang, and Y. Cao, A highly thermostable ceramic-grafted microporous polyethylene separator for safer lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 24119-24126 (2015).
10. J. Shi, Y. Xia, Z. Yuan, H. Hu, X. Li, H. Zhang, and Z. Liu, Silencing NADPH-cytochrome P450 reductase results in reduced acaricide resistance in *Tetranychus cinnabarinus* (Boisduval), *Sci. Rep.*, **5**, 1-11 (2015).
11. R. Luo, C. Wang, Z. Zhang, W. Lv, Z. Wei, Y. Zhang, X. Luo, and W. He, Three-dimensional nanoporous polyethylene-reinforced PVDF-HFP separator enabled by dual-solvent hierarchical gas liberation for ultrahigh-rate lithium ion batteries, *ACS Appl. Energy Mater.*, **1**, 921-927 (2018).
12. H. Wang and H. Gao, A sandwich-like composite nonwoven separator for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, **215**, 525-534 (2016).
13. R. S. Baldwin, M. Guzik, and M. Shierski, Properties and performance attributes of novel Co-extruded polyolefin battery separator materials part 1: Mechanical properties, *NASA Center for Aerospace Information*, **216979**, 1-14 (2009).
14. C. F. Francis, I. L. Kyratzis, and A. S. Best, Lithium-ion battery separators for ionic-liquid electrolytes: A review, *Adv. Mater.*, **32**, 1904205 (2020).
15. M. Waqas, C. Tan, W. Lv, S. Ali, B. Boateng, W. Chen, Z. Wei, J. Chao Feng, J. Ahmed, J. B. Goodenough, and W. He, A highly-efficient composite separator with strong ligand interaction for high-temperature lithium-ion batteries, *ChemElectroChem*, **5**, 2722-2728 (2018).
16. M. Alireza, Z. Seyedeh, S. Mohammad, and M. Sharifzadeh, Mechanical engineering of solid oxide fuel cell systems: Geometric design, mechanical configuration, and thermal analysis. In: M. Sharifzadeh (ed.). *Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells in Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells*, 85-130, Academic Press, Cambridge, USA (2020).
17. H. Liu, J. Xu, B. Guo, and X. He, Effect of Al₂O₃/SiO₂ composite ceramic layers on performance of polypropylene separator for lithium-ion batteries, *Ceram. Int.*, **40**, 14105-14110 (2014).
18. Z. Zhang, W. Yuan, and L. Li, Enhanced wettability and thermal stability of nano-SiO₂/poly(vinyl alcohol)-coated polypropylene composite separators for lithium-ion batteries, *Particuology*, **37**, 91-98 (2018).
19. L. F. Feng, J. L. Shi, J. H. Jiang, H. Li, B. K. Zhu, and L. P. Zhu, Improving the wettability and thermal resistance of polypropylene separators with a thin inorganic-organic hybrid layer stabilized by polydopamine for lithium ion batteries, *RSC Adv.*, **4**, 22501-22508 (2014).
20. W. Chen, L. Shi, H. Zhou, J. Zhu, Z. Wag, X. Mao, M. Chi, L. Sun, and S. Yuan, Water-based organic-inorganic hybrid coating for a high-performance separator, *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **4**, 3794-3802 (2016).
21. X. Zuo, J. Wu, X. Ma, X. Deng, J. Cai, Q. Chen, J. Liu, and J. Nan, A poly(vinylidene fluoride)/ethyl cellulose and amino-functionalized nano-SiO₂ composite coated separator for 5 V high-voltage lithium-ion batteries with enhanced performance, *J. Power Sources.*, **407**, 44-52 (2018).
22. S. Hu, S. Lin, Y. Tu, J. Hu, Y. Wu, G. Liu, F. Li, F. Yu, and T. Jiang, Novel aramid nanofiber-coated polypropylene separators for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A*, **4**, 3513-3526 (2016).
23. M. Liu, P. Zhang, L. Gou, Z. Hou, and B. Huang, Enhancement on the thermostability and wettability of lithium-ion batteries separator via surface chemical modification, *Mater. Lett.*, **208**, 98-101 (2017).
24. A. Gupta and S. Sivaram, Separator membranes for lithium-sulfur batteries: design principles, structure, and performance, *Energy Technol.*, **7**, 1800819 (2019).
25. G. Feng, Z. Li, L. Mi, J. Zheng, X. Feng, and W. Chen, Polypropylene/hydrophobic-silica-aerogel-composite separator induced enhanced safety and low polarization for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.*, **376**, 177-183 (2018).
26. E. Shekarian, M. R. J. Nasr, T. Mohammadi, O. Bakhtiari, and M. Javanbakht, Enhanced wettability and electrolyte uptake of coated commercial polypropylene separators with inorganic nanopowders for application in lithium-ion battery, *J. Nanostruct.*, **9**, 736-750 (2019).
27. Y. Xiang, W. Zhu, W. Qiu, W. Guo, J. Lei, D. Liu, D. Qu, Z.

- Xie, H. Tang, and J. Li, SnO₂ functionalized polyethylene separator with enhanced thermal stability for high performance lithium ion battery, *Chem. Eur. J.*, **3**, 911-916 (2018).
28. X. Niu, J. Li, G. Song, Y. Li and T. He, Evidence of high temperature stable performance of polyether ether ketone (PEEK) separator with sponge-structured in lithium-ion battery, *Energy Mater.*, **57**, 7042-7055 (2022).
29. Y. Xiao, A. Fu, Y. Zou, L. Huang, H. Wang, Y. Su, and J. Zheng, High safety lithium-ion battery enabled by a thermal-induced shutdown separator, *Chem. Eng. J.*, **438**, 135550 (2022).
30. H. Lee, H. Jeon, S. H. Gong, M. H. Ryou, and Y. M. Lee, A facile method to enhance the uniformity and adhesion properties of water-based ceramic coating layers on hydrophobic polyethylene separators, *Appl. Surf. Sci.*, **427**, 139-146 (2018).
31. R. S. Juang, C. H. Liang, W. C. Ma, C. Y. Tsai, and C. Huang, Low-pressure ethane/nitrogen gas mixture plasma surface modification effect on the wetting and electrochemical performance of polymeric separator for lithium-ion batteries, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **45**, 3046-3051 (2014).
32. R. Lee, C. Lim, M.-J. Kim, and Y.-S. Lee, Acetic acid gas adsorption characteristics of activated carbon fiber by plasma and direct gas fluorination, *Appl. Chem. Eng.*, **32**, 55-60 (2021).
33. E. J. Song, M.-J. Kim, J.-I. Han, Y. J. Choi, and Y.-S. Lee, Gas adsorption characteristics of by interaction between oxygen functional groups introduced on activated carbon fibers and acetic acid molecules, *Appl. Chem. Eng.*, **30**, 160-166 (2019).
34. S. Y. Jin, J. Manuel, X. Zhao, W. H. Park, and J. H. Ahn, Surface-modified polyethylene separator via oxygen plasma treatment for lithium ion battery, *J. Ind. Eng. Chem.*, **45**, 15-21 (2017).
35. X. Li, J. He, D. Wu, M. Zhang, J. Meng, and P. Ni, Development of plasma-treated polypropylene nonwoven-based composites for high-performance lithium-ion battery separators, *Electrochim. Acta*, **167**, 396-403 (2015).
36. J. Fang, A. Kelarakis, Y. W. Lin, C. Y. Kang, M. H. Yang, C. L. Cheng, Y. Wang, E. P. Giannelis, and L. D. Tsai, Nanoparticle-coated separators for lithium-ion batteries with advanced electrochemical performance, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **13**, 14457-14461 (2011).
37. H. Jeon, S. Y. Jin, W. H. Park, H. Lee, H. T. Kim, M. H. Ryou, and Y. Lee, Plasma-assisted water-based Al₂O₃ ceramic coating for polyethylene-based microporous separators for lithium metal secondary batteries, *Electrochim. Acta*, **212**, 649-656 (2016).
38. N. Sabetzadeh, C. Falamaki, R. Riahifar, M. S. Yaghmaee, and B. Raissi, Plasma treatment of polypropylene membranes coated with zeolite/organic binder layers: Assessment of separator performance in lithium-ion batteries, *Solid State Ion.*, **363**, 115589 (2021).
39. C. Li, H.-L. Li, C.-H. Li, Y.-S. Liu, Y.-C. Sung, and C. Huang, Effects of low-pressure nitrogen plasma treatment on the surface properties and electrochemical performance of the polyethylene separator used lithium-ion batteries, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **57**, 01AB03-1 (2018).
40. H. S. Jeong and S. Y. Lee, Closely packed SiO₂ nanoparticles/poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) layers-coated polyethylene separators for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **196**, 6716-6722 (2011).
41. H. Liu, J. Xu, B. Guo, and X. He, Effect of SiO₂ Content on performance of polypropylene separator for lithium-ion batteries, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131**, 41156 (2014).
42. W. K. Shin and D. W. Kim, High performance ceramic-coated separators prepared with lithium ion-containing SiO₂ particles for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **226**, 54-60 (2013).
43. C. Shi, P. Zhang, L. Chen, P. Yang, and J. Zhao, Effect of a thin ceramic-coating layer on thermal and electrochemical properties of polyethylene separator for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, **270**, 547-553 (2014).
44. Z. Wang, H. Zhu, L. Yang, X. Wang, Z. Liu, and Q. Chen, Plasma modified polypropylene membranes as the lithium-ion battery separators, *Plasma Sci. Technol.*, **18**, 424-429 (2016).
45. M. Han, D. W. Kim, and Y. C. Kim, Charged polymer-coated separators by atmospheric plasma-induced grafting for lithium-ion batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 26073-26081 (2016).
46. Z. Wang, F. Guo, C. Chen, L. Shi, S. Yuan, L. Sun, and J. Zhu, Self-assembly of Pei/SiO₂ on polyethylene separators for li-ion batteries with enhanced rate capability, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **7**, 3314-3322 (2015).

Authors

- Seongmin Ha; M.Sc., PhD candidate, Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; haseongmin93@cnu.ac.kr
- Daesup Kim; B.Sc., Master Course, Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; dskim@cnu.ac.kr
- Cheol Hwan Kwak; Ph.D., Postdoc, Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; kwakch@cnu.ac.kr
- Young-Seak Lee; Ph.D., Professor, Department of Applied Chemistry and Chemical Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea; youngslee@cnu.ac.kr