



# <sup>19</sup>F NMR investigation on the ratio of amorphous to crystal for the binder PVdF in Li ion battery

Jong-san Im, Junghwan Park, Kyoung Soo Kim, and Hyunok Jung\*

R&D Center, Samsung SDI Co. Ltd., Suwon, Gyeonggi, 16678, Republic of Korea

Received Jan 8, 2019; Accepted Jan 17, 2019

**Abstract** <sup>19</sup>F NMR experiments were carried out to observe the change of the characteristics of the PVdF binder which is an auxiliary material of the lithium ion battery. PVdF has various crystalline or amorphous phases by thermal treatment. A mixture of cathode and auxiliary materials including PVdF was coated on aluminum foil as an electron collector and then subjected to thermal treatment at various temperatures. The overlapped <sup>19</sup>F NMR signals obtained from the various phases were separately convoluted into the respective phases, and it was found that there was a relative ratio change of these phases. In addition, the crystal and amorphous phase of PVdF was changed during the vacuum drying, which is the last step of the actual electrode manufacturing. It was observed that the relative amount of amorphous phase, which may affect the flexibility of the electrode or the wettability of the electrolyte, abruptly changes after a certain temperature.

**Keywords** Li ion battery, binder, PVdF, amorphous to crystallite ratio, crack, NMR

## 서문

리튬 이온 배터리는 모바일부터 전동 공구 그리고 자동차까지 다양한 산업 분야에서 사용된다. 배터리를 구성하는 주요한 4대

소재는 양극, 음극, 전해액 그리고 분리막 이다. 하지만 산업적으로 사용 되는 배터리 셀을 제작하기 위해서는 다양한 보조재들이 추가로 필요하다. 보조재 중 하나인 바인더는 양극 재료를 전기 집전체인 알루미늄 후막에 접착 시켜야 될 뿐만 아니라 전해액에 잠겨있으면서 양극과 전해액의 접촉을 유지해야 된다. 따라서 바인더는 기계적인 틀을 유지해야 되는 것과 동시에 접착력을 가지고 있어야 하고 또한 전해액에 대해서는 화학적으로 안정해야 된다.

이러한 특성을 가지는 바인더 물질로 Polyvinylidene fluoride (PVdF)이 양극재 바인더로 많이 이용된다. PVdF는 열적 기계적 처리에 의해서 알파, 베타, 감마 등의 다양한 결정 구조 상을 가진다.<sup>1-3</sup> 이 구조는 PVdF의 고분자 체인들이 어떻게 배열되는 지에 따라 결정된다. 따라서 특정한 온도 이상으로 가열되었을 때 결정화가 이루어지고 그보다 낮은 온도에서는 비결정질 상을 가지게 된다. PVdF의 다양한 결정 구조 및 비결정 구조는 리튬 이온 전지의 바인더로써 다양한 특성을 유발한다. 비결정질 구조를 가지는 PVdF는 전해액의 함침을 용이하게 하고 또한 접착력을 향상 시킬 수 있다. 반면에 결정질 구조를 가지는 PVdF는 기계적으로 견고한 형태를 유지하게 한다.

\*Address correspondence to: **Hyunok Jung**, Materials R&D Center, Samsung SDI Co. Ltd., Suwon, Gyeonggi, 16678, Republic of Korea, E-mail: pathwayto@gmail.com

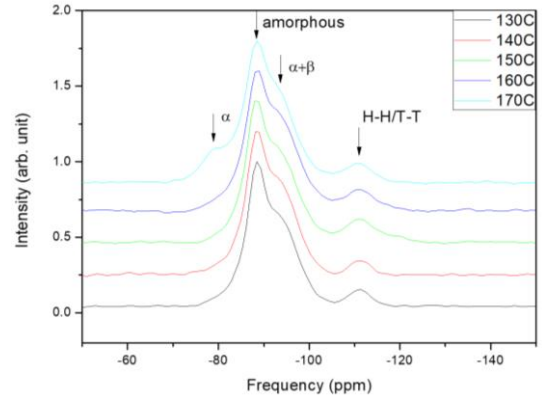
우리는 고체 자기 공명 실험을 통해서 온도에 따른 결정, 비결정 상의 PVdF의 신호를 분리 분석하고, 이를 바탕으로 실제 양극 전극의 제작 공정에서 발생할 수 있는 결정, 비결정 상의 비율 변화가 온도에 따라 변화함을 관측하려고 한다. 따라서 실제 제조 공정에서 열처리 온도에 의한 PVdF 바인더의 특성 변화가 발생할 수 있음을 확인하고자 한다.

**실험방법**

온도에 따른 PVdF의 결정화도 변화를 관측하기 위해서 양극 물질과 도전체 그리고 바인더 물질인 PVdF 등을 혼합한 양극 슬러리를 집전체인 알루미늄 후막에 도포를 한 후 상온에서 건조하였다. 이후 130 °C 온도에서 10 °C 간격으로 170°C의 온도까지 1 시간 동안 열처리를 하여 시료를 제작하였다. 실제로 양극 전극은 양극 슬러리를 집전체에 도포 후 일정한 압력을 가하여 압축하여 도포하고 이후 진공 상태에서 특정한 온도로 건조하여 최종적인 전극이 제조된다. 건조로 온도에 따라서 극판의 결합력 및 부러짐 등의 특성이 변화하게 되는데 이러한 특성의 변화가 PVdF의 결정성의 변화와 관련 있는 지를 평가하기 위해서 건조로의 온도를 125, 140, 155 °C로 달리하여 전극을 제작하였다.

NMR 실험은 Bruker Advance III 스펙트로미터를 이용하여서 400 MHz 초전도 자석에서 측정하였고, 시료는 2.5 mm zirconia rotor에 넣어 약 32 KHz의 회전 속도로 회전하여 측정하였다. 단일 pulse 실험과 echo pulse를 이용한 실험을 각각 수행하였고, 외부 stator로부터 발생하는 일정한 잡음 신호에 대해서 baseline을 수정하였다. 얻어진 spectrum은 Dmfit 라는 고체 NMR spectrum 분석

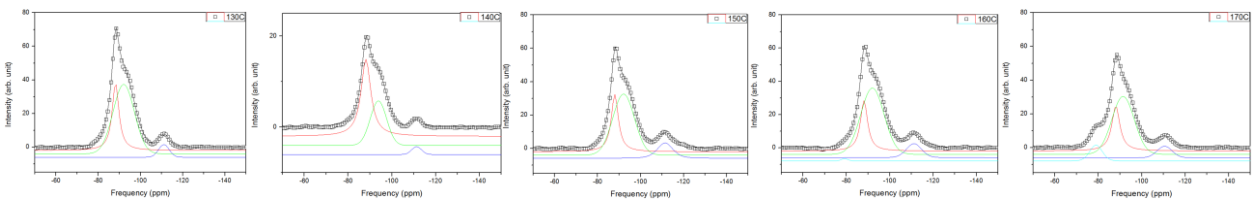
software를 이용하여 각각의 PVdF 상의 성분을 fitting을 통해서 얻었다.<sup>4</sup>



**Figure 1.** <sup>19</sup>F NMR spectra of heat treated PVdFs with temperatures from 130 to 170 °C.

**실험결과**

**열처리 온도에 따른 PVdF 상변화** - 그림 1은 온도 처리에 따른 PVdF의 <sup>19</sup>F NMR 스펙트럼이다. 그림에서 spectrum들은 각 PVdF의 상의 변화를 잘 관측하기 위해서 isotropic peak의 위치만 도식하였고, magic angle spinning에 의해서 관측되는 spinning sideband 신호는 함께 도식되지 않았다. PVdF는 알파, 베타, 감마 등의 결정 상을 가지고 있고, 각각의 결정 상의 중심 주파수의 위치는 각각 다르다. 이 중 알파는 -79.6, -93.7 ppm, 베타 상은 알파 상의 위치와 겹치는 -93.7 ppm, 감마 상은 -101.3, -84.2 ppm에서 각각 나타난다. 또한 비정질 PVdF의 <sup>19</sup>F 신호는 약 -88.5 ppm에서 관측되고, PVdF의 고분자 체인의 교환으로 발생하는 defect의 경우 Head to Head(H-H), 혹은 Tail to Tail(T-T)의 주변의 신호는 각각 -112.4 ppm, -110.4 ppm에서 관측되었다.<sup>3</sup>



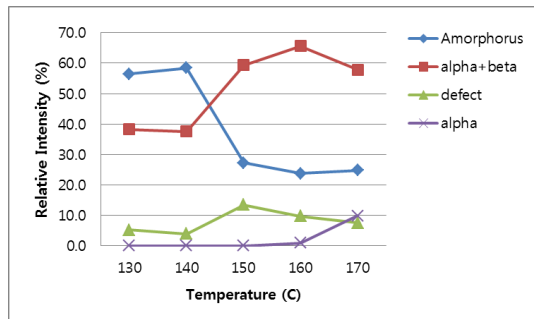
**Figure 2.** Comparison between <sup>19</sup>F NMR spectra of experimental results and deconvoluted spectra with crystal (alpha, beta), amorphous and defect (head to head, tail to tail).

슬러리에 가해지는 온도가 증가함에 따라서 PVdF 결정 상에 해당하는 신호 위치의 세기가 상대적으로 변화하고 있다. 특히 170 °C에서 알파 상이 크게 증가한 것이 관측된다. 각각의 결정 및 비결정 상들의 상대적인 세기 변화를 관측하기 위해서 스펙트럼들을 고체 NMR 선 계산 프로그램인 Dmfit 를 이용하여 deconvolution 하였다. 그림 2 는 열처리 온도에 따른 각각의 시료들의 PVdF <sup>19</sup>F 스펙트럼을 계산한 결과와 그 합을 실험 값과 비교하였다. 이때 얻어진 PVdF 의 각각의 결정 상, 비결정 상 그리고 defect 의 각각의 NMR 신호의 적분값을 백분위로 계산하여, 이를 표 1 에 표시하였다.

**Table 1.** Relative integral intensities of deconvoluted <sup>19</sup>F NMR spectra for heat treated PVdFs with different temperatures

PVdF Phase(%)	Temperatures for heat treated PVdF				
	130 C	140 C	150 C	160 C	170 C
Amorphous	56.5	58.4	27.2	23.8	24.8
Alpha+Beta	38.3	37.6	59.3	65.6	57.8
Defect	5.2	4.0	13.5	9.8	7.5
Alpha	0.0	0.0	0.0	0.9	9.9

그림 3 은 온도에 따라서 PVdF 의 각각의 상의 비율이 열처리한 온도에 따라서 변화함을 보여 준다. 특히 140 °C와 150 °C 의 열처리 온도에서 비결정 PVdF 의 신호의 세기가 급격히 감소하고 반면에 결정 PVdF 중 알파와 베타 상이 공존하는 영역의 신호의 값이 커진다. 알파만 존재하는 신호 위치의 신호의 변화가 거의 없기 때문에 이는 베타 상이 150 °C에서 크게 성장하였음을 알 수 있다. 또한 170 °C에서는 알파 상만 존재하는 주파수 위치의 신호가 성장한다. 따라서



**Figure 3.** <sup>19</sup>F NMR spectra of heat treated PVdFs with temperatures from 130 to 170 °C.

알파와 베타 상의 공존하는 신호에서 알파의 비율이 증가해야 함으로 beta 상의 상태 크기는 감소했음을 알 수 있다.

**양극 극판 제조 시 건조로 온도의 영향 -**

열처리 온도에 따라 양극 재료와 혼합되어 있는 PVdF 바인더는 결정, 비결정 상들의 종류와 상대적 비율이 달라짐을 관측하였다. 리튬 이온 배터리 제조 공정에서 양극 전극은 여러 온도 영역을 거치며 제조 되어지기 때문에 PVdF 바인더의 특성이 이러한 온도 조건에서 변화할 수 있다. 따라서 제조 공정에서 온도의 관리는 배터리의 특성을 결정하는 중요한 요인이 될 수 있다. 제작된 전극이 배터리 셀로 밀봉 제조되는 바로 전 단계에서 전극이 함유하고 있는 수분을 제거하기 위한 진공 건조 과정을 거치게 되며, 이 때 수분을 증발 시키기 위해서 고온의 온도를 유지해야 한다. 이러한 고온 유지 기간 동안 바인더인 PVdF의 결정, 비결정 상의 변화를 가져 올 수 있다.

그림 4는 동일한 양극 전극을 125, 140, 155 °C 온도에서 진공 건조한 후 측정된 <sup>19</sup>F NMR 스펙트럼이다. 그림 4 a)는 최대 세기의 값으로 규격화 하여 도식하였고, 그림 4 b)는 각각의 스펙트럼에 대해서 여러가지 PVdF의 상들로 deconvolution 한 스펙트럼들이다. 각각의 시료들에서 얻어진 스펙트럼 신호를 다양한 상의 신호들로 분해하여 계산된 결과를 표 2에 표시하였다. 125 °C에서 -105 ppm 위치의 peak의 상대적인 세기가 140, 155 °C에서 측정된 peak와 비교하여 상대적으로 감소하였다.

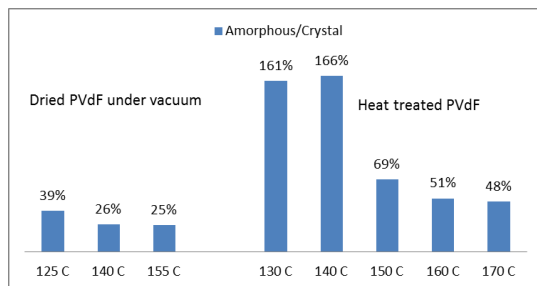
**Table 2.** Relative integral intensities of 19F NMR spectra for PVdF dried under vacuum with different temperature

	125 °C	140 °C	155 °C
Amorphous	9	13	13
Alpha+Beta	45	46	40
Defect	19	8	7
Alpha	1	1	2
Gamma	26	33	37

**고찰**

배터리 전극은 휘어지거나 구부러져도 양극 물질이 집전체로부터 떨어지지 않도록 안정적으로 제작되어야 된다. 하지만 공정상 필연적으로 필요한 온도 처리 과정에서 PVdF 바인더의 결정 상의 비율이 증가하게 된다.

PVdF 는 다양한 결정 상과 비결정 상 그리고 CH<sub>3</sub>-CF<sub>3</sub> 체인의 연결 순서가 변화된 defect 에서 나오는 NMR 신호들이 겹쳐서 관측된다. 결정 상의 성분의 경우, 좁은 선 폭을 가지고 반면에 비결정질 성분과 defect 성분은 넓은 선 폭을 가진다. 비결정 상의 경우, 10 ms 정도의 빠른 T<sub>1</sub>rho 값을 가지는 반면에 결정 상들의 경우 20~40 ms 의 긴 T<sub>1</sub>rho 을 값을 보인다.<sup>3</sup> 우리는 PVdF 의 온도에 따른 결정 상과 비결정 상의 상대적 비율의 변화에 어떻게 영향을 미치는 지 확인하기 위해서 비결정 상의 신호와 defect 신호의 합과 결정 상들의 신호의 합의 비를 계산하였다. 그림 5 에서 보는 것과 같이 단순 열처리만 한 경우에 총 비결정성 비율이 높다가 150 °C에서 급격히 감소하였고, 다양한 열처리 공정과 압연 공정을 거친 후 마지막 수분 건조를 위한 진공 건조의 온도 변화에 의해서는 140 °C이후 총 비결정 상의 성분이 감소하였다.



**Figure 5.** The ratio of the net amorphous and crystal phases of PVdF for dried under vacuum and treated thermally.

## 결론

우리는 <sup>19</sup>F NMR 실험을통해서 PVdF 의 신호를 얻었다. 열처리 온도에 따른 PVdF 의 결정, 비결정 물질의 종류와 비율이 변화함을 관측하였다. 배터리 제조 공정에서 양극 전극은 다양한 온도 처리 과정이 있다. 이러한 온도 처리 과정에서 PVdF 의 결정, 비결정 상의 변화가 전극에 특성에 영향을 끼친다. 제조된 전극의 수분 제거를 위해서 거치는 진공 건조 시 온도에 따라서 바인더 물질인 PVdF 의 상 변화와 비율의 변화를 관측하였다. 이로부터 PVdF 의 접착력과 구조적 안정성을 동시에 확보할 수 있는 적절한 온도 구간을 설정할 수 있을 것이다.

향후 PVdF 의 결정 상의 종류의 변화 특히 유전물질로 알려진 베타 상의 증감이 배터리 특성에 어떠한 영향을 미치는 지 혹은 비정결성 물질의 양이 전해액의 함침과 리튬 이온의 거동에 어떠한 영향을 미치는 지 등에 대한 연구에서 PVdF 의 다양한 상을 분리 분석하는 연구가 많은 도움을 줄 수 있을 것이다. 전극의 구부러짐이나 부러짐은 배터리의 외형적인 변형 시에 구조적인 안정성을 확보 할 수 있고 나아가 플래시블 배터리 구현을 위한 전극 제조 시에 유용한 정보를 제공할 수 있을 것이다.

## References

1. P. Holstein, U. Scheler, and R. K. Harris, *Polymer* **39**, 4937 (1998)
2. Y. Koseki, K. Aimi, and S. Ando, *Polymer Journal* **44**, 757 (2012)
3. J.-W. Park, Y.-. Seo, I. Kim, and C.-S. Ha, K. Aimi, and S. Ando, *Macromolecules* **37**, 429 (2004)
4. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, and G.

Hoatson, *Magn. Reson. Chem.* **40**, 70 (2002)