

## 표면 불소화된 PE 격리막의 2차전지 특성

서명수<sup>\*</sup>, 남상용<sup>\*\*</sup>, 임지원<sup>\*\*\*</sup>, 변홍식<sup>†,\*\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>(주)백셀 특수전지사업부 기술연구소 연구개발팀

<sup>\*\*</sup>경상대학교 나노신소재공학과 공학연구원 아이큐브 사업단

<sup>\*\*\*</sup>한남대학교 생명·나노 과학대학 나노생명화학공학과

<sup>\*\*\*\*</sup>계명대학교 화학시스템공학과

## The secondary battery characteristics of PE separator fluoridized the surface

Myung Su Seo<sup>\*</sup>, Sang Yong Nam<sup>\*\*</sup>, Ji Won Rhim<sup>\*\*\*</sup>, Hong Sik Byun<sup>†,\*\*\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Special Battery Division Research Institute R&D Team, Bexel Corporation,  
261-1 Gongdan-Dong, Cumi-City, Kyung-Buk, Korea

<sup>\*\*</sup>School of Nano and Advanced Materials Engineering, i-Cube Center,  
Engineering Research Center, Gyeongsang National University, Jinju 660-701,  
Korea

<sup>\*\*\*</sup>Department of Chemical Engineering, Hannam University,  
461-6 Jeonmin Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-811, South Korea

<sup>\*\*\*\*</sup>Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, Daegu  
704-701, Korea

### 1. 서 론

고출력 리튬 이차전지를 제조하기 위해서 격리막에 요구되는 조건은 전해액에 대한 우수한 전지특성, 안정성, 그리고 물리적 특성이 강조된 조립특성등이 있다[1-6]. 현재 상용화된 리튬이온/고분자이차전지용 격리막 소재는 대부분 polyethylene (PE)계열로, 고분자량의 고밀도(high molecular weight-high density) PE의 경우 우수한 shutdown특성과 경제성을 가지며, 초고분자량(ultra high molecular weight, UHMW) PE 격리막의 경우 기계적 강도 및 치수 안정성이 우수한 것으로 알려져 있다. 또한 polypropylene(PP)의 경우 PP의 높은 녹는점(Tm)으로 meltdown 특성이 우수하나 shutdown기능이 떨어져 Celgard사에서는 PP/PE/PP의 3-layer의 제품을 개발 각 소재의 장점을 극대화 시키고 있다[4]. 그밖에도 젖음성(wettability)이 뛰어난 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)나 Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) (PVDF-HFP)등이 연구되어지고 있으나[7], 높은 shutdown온도(170℃)와 과충전시 공극을 비롯한

막의 변형이 심해 단일 시스템으로는 현재 상용화 되지 못하고 있는 실정이다[5,6].

본 연구에서는 격리막의 물리적 안정성 및 고출력시 안정한 전기화학적 특성 향상을 위해 PE 격리막 표면 불소화를 실시하였으며 이에 따른 격리막의 열적, 기계적 안정성과 함께 충/방전 고율방전실험을 통하여 제조된 격리막의 특성에 관하여 알아보았다.

## 2. 실험

### 2-1 표면 불소화 (Direct Fluorination)에 따른 막의 표면 개질

상용화된 Polyethylene (Hipore<sup>®</sup>, Asahi.) 격리막을 상온 · 상압 조건하에서 50ppm의 농도를 유지하면서 F<sub>2</sub> gas를 연속적으로 유입시켜 반응기에서 각각 10분, 20분, 30분 동안 노출하여 표면 개질된 막을 제조하였으며, 30분 동안 노출된 F<sub>2</sub>30-PE 격리막에 대하여 half cell을 제조하여 전기화학적 실험을 실시하였다(Fig. 1).

### 2-2 Scanning Electron Microscope(SEM) image 및 Contact angle (접촉각)

시간 변화에 따른 막의 표면에 손상 유·무 확인을 위하여 Scanning Electron Microscope (SEM, Hitachi S-470, Japan)을 실시하였다. 또한 정접촉각(static contact angle)을 이용하여 물에 대한 젖음도(wettability)를 측정하였다. 실험은 NRL C.A. GONIMETER(ramé-hart, inc., U.S.A.)를 이용하여 실시하였다.

### 2-3 Tensile strength (인장강도), Thermal shrinkage (열에 대한 치수 안정성)

Zwick 1445(Germany) Tensile Tester를 이용하여 ASTM D882실험법을 통하여 전지 제조프로세스에서 큰 영향을 미치는 길이방향의 인장강도를 측정하였다. 격리막의 수축률 측정은 ASTM D1204 측정법에 의해 온도와 시간을 변화하여 MD, TD 방향의 수축률을 관찰하였다.

### 2-4 전지소재 및 Half cell 제조

정극활물질로는 세계적으로 범용화 되어 사용되고 있는 Umicore LiCoO<sub>2</sub> (Grade:KD10) 10 $\mu$ m을 사용하였다. 부극재료로 탄소재료 중에서 cycle 특성이 우수하고 도전재와의 형태가 유사하여 상호간의 결합력이 우수한 MCMB type의 Sumitomo Grade A artificial carbon을 사용하였다. 전해액은 LiPF<sub>6</sub>에 Carbonate 계통의 유기 용매를 사용하였다.

또한 불소화에 의해 표면 개질된 격리막(F<sub>2</sub>30-PE)을 Half cell로 전지에 적용/제조하여 각 소재들과의 반응과 충/방전 성능평가를 진행하였다. 제조

된 half cell은 Zanker Impedance CV meter 및 Toyo system 장비를 이용하여 충/방전 특성을 살펴보았다.

### 3. 결과 및 토론

#### 3-1 Scanning Electron Microscope(SEM) image 및 Contact angle (접촉각)

불소화에 따른 격리막 표면의 변화를 SEM image로 관찰한 결과로 에틸렌(ethylene) 고분자 사슬의 절단이나, 손상 및 큰 구조변화는 관찰할 수 없었다. 이러한 결과를 토대로 불소화 반응에서의 표면 변화를 관찰 확인하기 위하여 실시한 물에 대한 정접촉각(static contact angle) 실험 결과 불소화(Fluorination) 노출시간이 늘어날수록 접촉각이 증가하는 것을 알 수 있었다.

#### 3-2 Tensile strength (인장강도), Thermal shrinkage (열에 대한 치수 안정성)

이번 연구에서 PE 막이 가진 고유의 인장강도는  $1595.26 \text{ Kg/cm}^2$ 으로 막의 안정성에서 높은 결과치를 나타내었고, 불소화 전·후와 불소화 시간에 따른 인장강도는 불소화 노출시간을 30분 동안 지속 하였을 때, 격리막(MD방향)의 인장강도가 약 10% 더 증가하는 결과를 얻게 되었다.

온도와 시간에 따른 수축률의 실험결과 불소 고유의 특성인 열과 화학적 안정성에 의해 불소 도입을 위한 노출시간이 증가함에 따라 막의 수축률이 크게 감소한다는 것을 알 수 있었다.

#### 3-3 충/방전 실험, 수명특성, 고율방전시험

F<sub>2</sub>30-PE 격리막이 적용된 전지와 PE 막이 적용된 전지의 충전과 방전 특성을 보여주고 있다. 일반적인 리튬이온전지의 특성과 같이 2.7V에서 4.2V까지 충전이 원활하게 진행되었으나, CC(constant current) 구간에서 4.2V까지 일반 리튬이온전지에 비해 급속히 충전되는 특성과 허상전압이 일반 리튬이온전지(허상전압 3.4~3.6V)에 비해 다소 높음(3.7V)을 보여주었다. 이는 F<sub>2</sub>30-PE 격리막을 적용한 전지의 높은 저항 또는 리튬이온들의 원활한 Intercalation(삽입)이 이루어지지 않고 있음을 보여 주었다.

상용화된 PE 막을 적용한 전지와 F<sub>2</sub>30-PE를 적용한 전지(Half cell)의 방전특성 및 용량을 보여주고 있다. F<sub>2</sub>30-PE 막을 적용한 전지의 경우 PE 막을 적용한 전지에 비해 용량이 20%이상 떨어졌고(일반전지:6Ah, F<sub>2</sub>30-PE 적용전지:4.8Ah), 방전시 초기 전위가 PE 막에 비해 전압 Drop이 높았으나, 리튬이온전지의 일반적인 전기적 특성을 보여주어 향후 지속적 개발과 개선된 변형 격리막을 개발/적용하면 현재의 문제점을 해결할 수 있을 것으로 판단된다.

F<sub>2</sub>30-PE 막을 리튬이온전지에 적용하고자 하는 가장 큰 요인은 고출력 안전성이 높을 것으로 기대하기 때문이다. 이는 F<sub>2</sub>30-PE 막의 열적 안전성이 PE 및 PP보다 우수하여 Melt down 온도를 높여 과충전, 내/외부 단락, 열충격 등 오용사용에 의해 전지내부의 온도상승으로 인한 격리막의 Shrinkage 현상을 줄여 양 극판을 단락을 막는데 있다. F<sub>2</sub>30-PE 및 PE 막 적용 전지 모두 1.5C(8A)로 고율 방전하여 내부 온도변화를 관찰하였다. 결과(Fig. 2)에서 확인할 수 있듯이 F<sub>2</sub>30-PE 막을 적용한 전지의 경우 PE 막을 적용한 전지보다 보다 온도 상승률이 낮고 안정적이며 및 Peak 온도 또한 일반전지보다 20℃정도 낮음을 확인할 수 있었다. 이는 최근 리튬이온전지의 잦은 폭발의 원인 중에 하나인 막의 열적 안전성을 향상시켜 오용사용 및 전지내부의 쇼트(short)에 의한 사고를 줄일 수 있을 것으로 기대한다.

### 감 사

본 연구는 산업자원부의 지역산업기술개발사업(1H-11-42)의 지원 하에 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- [1] Young Moo Lee, Bookeun Oh, " The Role of Microporous Separator in Lithium Ion Secondary Battery", *J. Membr.*, 7(3), 123-130, (1997)
- [2] Takeru Yamamotoa, Tomitaro Hara, Ken Segawa, Kazuo Honda, Hiroyuki Akashi, " 4.4 V lithium-ion polymer batteries with a chemical stable gel electrolyte", *J. Power Sources sci.*, 174, 1036-1040, (2007)
- [3] Yong Min Leea, Jun-Woo Kimb, Nam-Soon Choia, Je An Leea, Wan-Ho Seola, Jung-Ki Parka, "Novel porous separator based on PVdF and PE non-woven matrix for rechargeable lithium batteries", *J. Power Sources sci.*, 139, 235-241, (2005)
- [4] D. Ilic, P. Birke, K. Holl, T. Worle, P. Haug, F. Birke-Salam, "PoLiFlex™, the innovative lithium-polymer battery", *J. Power Sources sci.*, 129, 34-37, (2004)
- [5] C.R. Jarvis, A.J. Macklin, D.A. Teagle, J. Cullen, W.J. Macklin, "The use of novel VDF-HFP-CTFE terpolymers in lithium-ion polymer cells", *J. Power Sources sci.*, 119, 465-468, (2003)
- [6] F.G.B Ooms, E.M. Kelder, J. Schoonman, N. Gerrits, J. Smedinga, G. Calis, "Performance of solupor® separator materials in lithium ion batteries", *J. Power Sources sci.*, 97, 598-601, (2001)

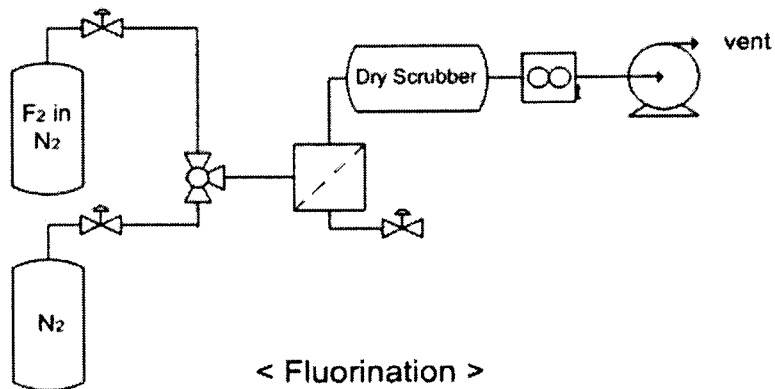


Fig. 1. Direct Fluorination Process

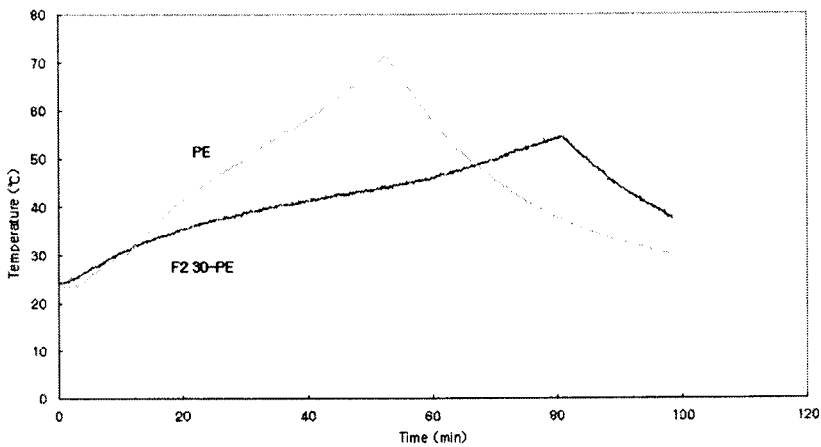


Fig. 2. Inner temperature of overcharged half cell as functions of PE, F<sub>2</sub>30-PE separator