

고분자 블렌딩 및 연신조건이 리튬 이온전지용 습식 Separator 의 물성에 미치는 영향

문성인 · 손영수 · 김순식 · 김진열^{†*}

(주) 새한 기술연구소, *한양대학교 화학과
(2001년 7월 31일 접수, 2001년 11월 21일 채택)

The Effect of Polymer Blending and Extension Conditions on the Properties of Separator Prepared by Wet Process for Li-ion Secondary Battery

Sungin Moon, Yongsoo Son, Soonsik Kim, and Jinyeol Kim^{†*}

R & D Center, Saehan Industries Ltd, Suwon 440-600, Korea

*Department of Chemistry, College of Natural Science, Hanyang Univ.,
Sungdong-Gu, Seoul 133-791, Korea

[†]e-mail : jinyeol@hanyang.ac.kr

(Received July 31, 2001; accepted November 21, 2001)

요약 : 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)과 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE)을 블렌딩한 고분자 구조를 갖는 리튬이온 2차 전지용 습식 separator를 제조하였으며, 그들의 고분자 블렌딩 및 연신 조건이 제반물성에 미치는 영향에 대해서 고찰하였다. Separator의 기계적 강도는 UHMWPE의 분자량 및 함량이 증가함에 따라 크게 향상되었으며, UHMWPE의 함량이 6 wt%이며 5배 연신 필름에서 약 1000 kg/cm²의 기계적 강도를 보이며 제막성 또한 우수한 것으로 나타났다. Separator의 기공구조는 0.1~0.12 μ m로 균일성을 보였으며, shut-down특성은 130 $^{\circ}$ C 부근에서 급격히 상승하여 160 $^{\circ}$ C에서 용융되는 것으로 나타났고 따라서 리튬이온 2차전지에 적용 가능한 것으로 평가되었다.

ABSTRACT : The separator made from the blends of high density polyethylene (HDPE) and ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) was prepared by wet processing to use as Li-ion secondary battery. We investigated effects of the blending of the polymers and the film extension on the mechanical properties of the separator. The mechanical strength of separator increased with increasing molecular weights and contents of UHMWPE, for instance about 1000 kg/cm² with the five times extended film of 6 wt% UHMWPE. The pores of the separator were very uniform with the size of 0.1~0.12 μ m. The shut-down characteristic quickly increased at around 130 $^{\circ}$ C and the fusion temperature was 160 $^{\circ}$ C, so it could be applied to the lithium ion secondary battery.

Keywords : separator; Li-ion secondary battery; wet process.

서 론

리튬이온 2차 전지는 종래의 고기능성 전지인 니카드(Ni-Cd) 전지와 니켈수소 전지에서는 불가능한 경량, 고 에너지 밀도를 가진 전지로서 연구되어 왔다. 이미 바나듐 리튬 2차 전지가 실용화되었으며,

충전으로 재사용이 가능한 2차 전지는 반도체, 디스플레이 장치와 함께 21세기에 가장 유망한 산업으로 주목받고 있다. 2차 전지 중에서도 에너지 용량이 크고 cycle 특성이 우수한 리튬 이온전지(lithium ion battery; LIB)는 휴대폰, 노트북 PC 등 소형 전자기에 널리 활용되고 있으며 90년대 이후 꾸준한 성

장을 보이고 있다. 이와 같은 LIB는 양극, 음극, 전해질 및 separator 등으로 구성되고 있으며, 이들의 물성이 대부분의 전지 성능을 결정하고 있다. 현재까지 발표된 리튬이온 2차 전지는, 양극에 LiCoO₂, LiMnO₂ 등 금속산화물을 사용하며, 음극에는 soft-carbon, 흑연, 코크스 등이 사용되고 있다. 리튬 2차 전지의 개로 전압은 4.1~4.2 V, 평균 작동전압 3.6~3.7 V, 에너지 밀도는 전지의 크기에 따라 다르지만, 300 Wh/dm³, 120~140 Wh/kg 정도로, Ni-Cd 전지의 90~160 Wh/dm³, 50~70 Wh/kg 보다는 훨씬 크다. 또한, 사이클특성(1000~1200회), 자기방전 특성(10%/월)도 Ni-Cd 전지에 비해 우수한 것으로 알려져 있다.

LIB에 있어서 가장 큰 관심사는 안전성이며, 이러한 안전성의 확보를 위해서 전지외부에 내압을 억제하는 안전판, 과열방지를 위한 온도 센서 등이 있으며 근본적으로 전지 내부에 shut-down기능을 가지는 격리막(separator)을 채용하고 있다. 여기서 separator란 미세 다공성 격리막으로 정극과 부극을 물리적으로 막아서 전기적인 단락을 방지하면서 막의 기공을 통해 리튬 이온의 흐름을 원활히 해주는 역할을 하며, 일반적으로 다음과 같은 특성들을 요구하고 있다.¹

(1) 정극과 부극을 물리적인 접촉에 의한 단락이 없도록 분리, (2) 막 소재 자체가 전기적인 절연성을 가질 것, (3) 이온투과성이 좋고 전기 전하가 낮을 것, (4) 전해액에 대해 화학적으로 안정할 것, (5) 전해액에 대한 함침성이 좋을 것, (6) 전지의 조립 또는 사용시에 요구되는 기계적 물성을 충분히 가질 것, (7) 외부 단락에 의한 이상 가열 현상 발생시 격리막의 기공이 폐쇄되어 전지의 안전성을 확보할 수 있을 것 등이다.

리튬 이온 전지가 단락 현상을 일으키면 과도한 열이 발생되거나 폭발을 유도할 수도 있는데 shut-down기능을 가지는 격리막을 사용할 경우, 전지의 내부 온도가 증가하면 격리막의 기공이 함몰되면서 양전극간의 활물질의 이동을 차단하고 더 이상의 온도상승을 막아 폭발을 방지하게 된다. 이때 shut-down현상을 일으킬 수 있는 온도는 최소한 110 °C 이상이며, 사용되는 소재는 일반적으로 폴리올레핀계 고분자가 많이 이용되고 있으며 그 외에 PVDF와 같은 불소계 고분자를 사용하기도 한다. 일반적으로는

폴리프로필렌(PP)과 폴리에틸렌(PE)이 많이 사용되고 있다. PP는 shut-down이 시작되는 온도가 160 °C 정도로 높기 때문에 과열로 인한 안정성에 문제가 제기될 수 있고, PE는 shut-down이 시작되는 온도가 120~130 °C 정도로 적당하지만 막 자체가 약한 면이 있어 완전한 기능을 부여할 수 없다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 Nitto Denko에서는 서로 다른 PE를 블렌딩하거나,² PE/PP를 블렌딩하여³ 단층 막을 형성하는 기술을 개발하게 되었으며, Tohnen, Asahi-Kasei, Hoechst Celanese 등에서는 PP와 PE를 2층 또는 3층으로⁴ lamination하여 온도가 올라가면 먼저 PE층이 녹게 되고 전기저항이 높아지면서 shut-down현상이 일어나며 반면에 녹는점이 높은 PP층은 일정한 외형을 유지하여 막의 안정성을 높여주도록 하였다.⁵

일반의 건전지는 graft지 등이 이용되고 있지만, 알카리 망간 전지와 Ni-Cd 전지 등 전해액에 알카리성 수용액을 이용하는 전지는 알카리 수용액에 내성이 있는 합성섬유 부직포를 이용하는 경우가 많다. 부직포는 공극율이 크기 때문에 전해액 보지성이 우수하고, 충분한 기계적 강도를 가지고 있다는 점에서 separator에 쉽게 적용될 수 있다. 그러나, 리튬이온 2차 전지의 경우, 리튬염을 용해시킨 유기용액(ethylene carbonate; EC, propylene carbonate; PC)을 전해질로 이용하기 때문에 일반적으로 기공 크기가 균일한 미세 다공성 막이 형성된 PP계의 separator를 채용하는 경우가 많다. 최근에는 PP 섬유에 PE를 코팅한 복합섬유와 graft 중합섬유를 이용한 부직포가 개발되고, 또 폴리올레핀계의 연구도 진행되고 있는 추세에 있다. 그러나 일반적으로는 casting 필름을 2축 연신하여 사용하는 경우가 많으며, 제조방식에 있어서, 용매를 사용하지 않고 단지 연신 기술에 의해 기공구조를 형성시키는 건식법과,⁵ 용매를 사용하여 그들의 추출과정에서 기공을 형성하게 하는 습식법⁷ 있다. 습식법의 경우 일본의 Tonen,^{3,8} Asahi-Kasei가⁹ 양산기술을 가지고 있으며, 건식법의 경우는 미국의 Hoechst와¹⁰ 일본의 Nitto Denko 등에서¹¹ 상품화하고 있는 것으로 알려져 있다.

습식법. 습식법은 고분자와 오일의 혼합물을 고온하에서 균일하게 녹인 후 열 유도 상분리를 이용하여 고분자상과 오일상으로 분리한 후에 추출을 통하여

기공을 형성시키는 방법이다. 즉, 고분자 수지성분을 파라핀 오일 등의 용매와 혼합하고 가열 용융시켜 T-die에서 쉬이트상으로 만든 후 2축 연신하여 배향시키고 파라핀 오일을 휘발성이 강한 용제로 추출하여 다공성을 부여하고 열 고정시킨다.⁷ 특히, 상 분리 과정은 제막시에 casting drum에서 일어나며, 2축 연신시 예열과 열 고정 과정을 거치는 것이 특징이다. 이때 고분자상과 오일상이 상 분리되는 과정은 고분자와 오일류의 종류에 따른 miscibility parameter에 따라서 다르게 나타나는데 고분자와 오일류가 잘 섞이는 경우는 고체-액체 상 분리에 의해서, 그리고 고분자와 오일류가 잘 섞이지 않을 경우는 액체-액체 상 분리된 후 고분자가 결정화되는 과정으로 진행된다. 또한, 같은 액체-액체 상 분리에서도 상 분리속도에 따라서 다른 메카니즘을 보인다.^{8,12}

건식법. 건식법은 폴리올레핀 수지와 같은 결정성 고분자를 T-die 또는 blow 성형기를 통하여 용융 압출한 필름을 결정화 및 열처리한 후 저온에서 연신하여 미세다공 형성이 가능한 핵을 만들어 주고 다시 고온에서 연신하여 미세다공 구조를 만들어 준다.⁶ 습식공정과는 달리 압출기에서 제막으로 바로 이어지며 추출공정이 없는 것이 특징이다. 즉, 무질서한 고분자 사슬 상태인 고분자 용융체를 제막하여 열처리하면 무질서한 고분자 사슬이 배열되면서 결정화(결정핵)가 진행된다. 이를 저온에서 연신하여 배향시킨다. 이때 연신 온도 및 속도 등을 조절하면 결정핵을 중심으로 사슬이 뭉치면서 기공이 형성된다.¹⁰

본 연구에서는 위에서 지적한 separator의 요구특성을 만족시킬 목적으로 고밀도 폴리에틸렌(high density polyethylene; HDPE)과 초고분자량 폴리에틸렌(ultra high molecular weight polyethylene; UHMWPE)를 블렌딩한 고분자 구조를 갖는 LIB용 separator를 습식법에 의해 제조하였으며, 또한 연신 조건이 제반물성에 미치는 영향에 관해서 고찰하였다.

실 험

자체적으로 제작한 mixer에 고밀도 폴리에틸렌(HDPE, 삼성종합화학 제품)과 초고분자량 폴리에틸렌(UHMWPE, Mitsui Chemical사 제품)을 오일(Teric, ICI사) 및 산화방지제(Irganox1010, Ciba

Table 1. Polymer Composition of Samples for Separator Manufacturing

	HDPE	blending conditions			
		UHMWPE (M _w : 2400000)	UHMWPE (M _w : 3400000)	oil (Teric)	additive (Irganox 1010)
sample 1	27	3		70	0.15
sample 2	27	1.5	1.5	70	0.15
sample 3	27		3	70	0.15
sample 4	24	2	4	95	0.15

Specialty Chemicals사)와 함께 Table 1에서와 같이 일정한 중량비로 혼합한 후, 전체 혼합물을 180 °C까지 가열하면서 교반한다. Double helical 형태의 impeller를 설계하여 사용하였으며, UHMWPE는 사전에 소량의 오일로 습윤 처리하는 방법으로 영기는 현상을 방지하도록 하였다. 180 °C에서 2시간 동안 교반 후, 혼합물을 압출기의 T-die를 통하여 쉬이트상태로 casting한다. Casting한 쉬이트는 2축 연신기를 통해 125~130 °C의 온도 조건에서 예열(pre-heating)한 후 2~5배 연신한다. 이때 연신 속도는 10~40 mm/sec이다. 연신한 쉬이트에 장력을 가한 상태에서 methylene chloride를 용매로 하여 혼합시 첨가된 오일성분을 추출한 후 건조시키면 연신 배율에 따라 원하는 두께의 separator 샘플이 얻어진다. 최종적으로 약 25 μm 두께의 separator를 얻었으며 연신 배율에 따라 초기 casting 쉬이트의 두께를 조절하여야 한다. 예를 들면, 5배 연신의 경우, 이론적으로 1/25로 두께의 변화가 있으며, 이 경우 초기 casting 쉬이트의 두께를 625 μm 두께 정도로 한다. Separator의 두께는 25 μm 두께가 일반적이며 전지의 용도에 따라 약간의 차이가 있을 수 있다.

기계적 강도는 Instron 4201 측정기(Instron)를 이용하였으며, 기공구조는 전자현미경(SEM; Jeol JSM840)과 automatic perm-porometer(Porous Materials Inc. APP2100E)를, 열적 특성은 DSC(Perkin Elmer DSC7)를 이용하였다. 기계적인 강도는 인장강도와 파공강도로 구분하여 측정하며, 인장강도는 다시 기계적인 방향(MD)과 그 직각방향(TD)으로 구분된다. 습식공정의 경우, 2축 연신을 하기 때문에 1축 연신에 의해 제조되는 건식법에 비하여 TD방향의 인장강도가 우수하나 실제 권취시 MD방향으로 인장력이 충분하면 실제 전지제조 공정에는 문제가 없는 것으

로 알려져 있다. 보통 25 μm 두께에서 MD방향으로의 인장강도는 1000 kg/cm^2 이상이 요구되며, 본 연구에서는 ASTM D-882 방법이 이용된다. 파공강도는 충방전시 전극표면의 요철에 의해서 separator에 구멍이 뚫려 전지가 단락될 가능성이 있는데, 이와 같은 전지의 안전성면에서 중요한 인자가 된다. 측정은 일반적인 인장시험기에 뽀족한 침을 장착하고 홀더에 있는 separator에 일정한 속도로 힘을 가하여 파공이 일어날 때의 값으로 정한다.⁴ Shut-down 특성은 Ni 필름 박막 사이에 리튬염 전해질을 함유한 separator를 놓고 다시 유리판으로 Ni 필름 박막의 바깥면의 양쪽을 유리판으로 적층하여 테프론 테이프로 고정된 후, 리튬염 전해액이 채워져 있는 용기에 담근다. 물론 장치에는 온도 센서와 저항기를 부착시킨다. 전해액으로는 1M LiPF_6/PC 용액을 사용하며 측정 주파수는 1 kHz, 온도는 25 $^\circ\text{C}$ 에서 180 $^\circ\text{C}$ 까지 2 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 승온시킨다.¹¹

결과 및 고찰

리튬 이온전지용 습식 separator는 혼합, 제막, 연신, 추출 등 여러 단계의 제조공정을 거쳐서 제조하게 되며, 고분자와 오일을 균일상으로 혼합하는 혼련 기술, 제막 시 고분자와 오일을 상 분리시키면서 기공구조를 형성시키는 상 분리 기술, 원하는 기계적 강도를 부여하기 위한 연신 기술 등이 복합적으로 작용하게 된다. 특히, 기계적 강도와 기공구조가 separator에 있어서 가장 중요한 물성으로 평가되고 있다. Figure 1은 고분자의 조성 및 연신비에 따른 separator의 기계적 강도를 나타낸다. 사용된 시료는 Table 1에서 표기된 바와 같이 시료1(HDPE가 27 wt%와 UHMWPE(분자량: 2400000)을 3 wt% 블렌딩한 고분자), 시료2(HDPE가 27 wt%와 UHMWPE(분자량: 2400000)을 1.5 wt%로 하고 UHMWPE(분자량: 3400000)을 1.5 wt%로 하여 블렌딩한 고분자), 그리고 시료3(HDPE가 27 wt%와 UHMWPE(분자량: 3400000)을 3 wt% 블렌딩한 고분자), 그리고 시료4(HDPE가 24 wt%와 UHMWPE (분자량: 2400000)을 2 wt%로 하고 UHMWPE (분자량: 3400000)을 4 wt%로 하여 블렌딩한 고분자)를 각각 사용하였다. 실제로 UHMWPE의 분자량 및 함량을 4 wt% 이상 증가시키는 실험은 점

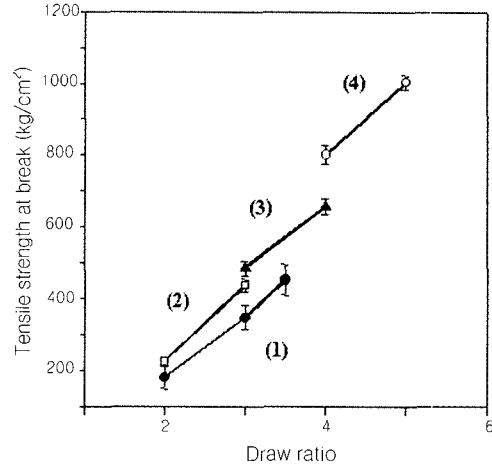


Figure 1. Mechanical strengths of separator according to the polymer blending and extension conditions. (1) HDPE(27 wt%)/UHMWPE(M_w : 240000, 3 wt%); sample 1, (2) HDPE(27 wt%)/UHMWPE(M_w : 240000, 1.5 wt%)/UHMWPE(M_w : 340000, 1.5 wt%); sample 2, (3) HDPE(27 wt%)/UHMWPE(M_w : 340000, 3 wt%); sample 3, and (4) HDPE(24 wt%)/UHMWPE(M_w : 240000, 2 wt%)/UHMWPE(M_w : 340000, 4 wt%); sample 4.

도의 급격한 상승으로 공정성에 제약을 받는다. 이론적으로도 폴리에틸렌은, 용액을 제조할 수 있는 농도가 분자량에 영향을 받으며 분자량이 8×10^5 이하인 경우 4%, 1.5×10^6 정도인 경우 3%, 4×10^6 정도인 경우 1% 정도이다. UHMWPE의 분자량 및 함량이 증가함에 따라 오일의 양을 늘린 것도 점도 상승에 따른 용해성을 고려한 것이다. UHMWPE 고분자의 혼련에 있어서 또 다른 중요한 인자는 이들의 혼합 방법과 교반 조건에 있으며, 이들은 후 공정인 제막 실험에서 균일한 제막특성을 유지하는데 중요한 영향을 주게 된다.

Figure 1은 UHMWPE의 함유량 및 그들의 분자량에 따라 기계적 강도가 크게 변하고 있음을 보여주고 있다. 분자량이 240000과 3400000인 UHMWPE를 10% 이상의 중량비로 블렌딩했을 경우, Figure 1의 (2), (3), 및 (4)에서 보는 바와 같이 기계적 강도가 급격하게 향상되는 것으로 나타난다. 특히, 분자량이 3400000인 UHMWPE를 사용하는 경우, 4배 연신 조건에서 약 650 kg/cm^2 이상의 기계적 강도를 보이

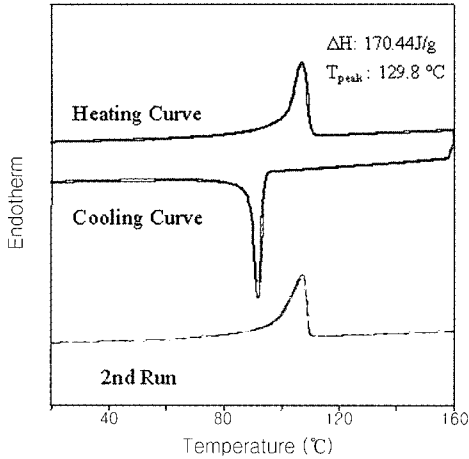


Figure 2. DSC Thermogram ; sample 3.

는 등 separator의 기계적 강도는 기본적으로 UHMWPE의 분자량 및 함량이 증가함에 따라 증가하게 됨을 알 수 있다. 또한 UHMWPE를 6 wt% 사용할 경우 (Figure 1(4)), 5배 연신 조건에서 1000 kg/cm² 정도의 기계적 강도를 보이는 것으로 나타났다. 그러나 UHMWPE은 점도를 상승시킬 뿐만 아니라 후 공정인 제막공정에서 제막성을 어렵게 하기 때문에 적절한 범위에서 사용되어야 한다. 본 연구에서는 UHMWPE의 함량이 10 wt%까지는 제막성을 확보할 수 있었으며, 기공구조 등의 다른 separator 물성을 고려하여 6 wt% 이하에서 실험하였다. 시료 1, 2, 3의 경우, 연신 비율이 2~4로 각각 달리한 이유는 최적 제막성을 고려한 것으로 5배 연신에서는 만족할 만한 제막 특성을 얻을 수 없었다. 제막 및 연신 공정에서 유도된 결정화도를 DSC를 이용하여 측정하였으며, Figure 2에서 보여주는 바와 같이 결정화 온도는 129.8 °C로 관찰되었다.

리튬 이온 전지용 separator의 주요 물성 중 한가지가 찢림 강도인데 이는 전극표면에서 리튬 이온이 dendrite를 형성하면서 성장할 경우 전극간에 단락이 일어날 수 있는 것을 방지하기 위해서 separator가 갖추어야 할 중요한 항목이다. 찢림 강도는 정해진 규격의 탐침이 separator막을 관통하는데 필요한 최대 하중이다. Figure 3은 분자량이 2400000인 UHMWPE와 3400000인 UHMWPE를 HDPE와 27:3의 비율로 블렌딩했을 때와 동일 두께조건 (25 μm)에서 찢림

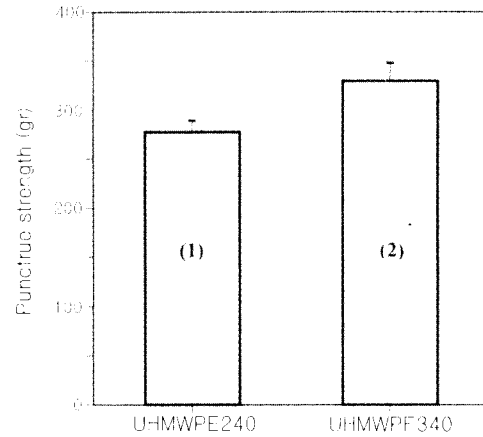


Figure 3. Puncture strengths according to the polymer blending (HDPE : UHMWPE=27 : 3). (1) sample 1 (UHMWPE, M_w : 240000) and (2) sample 3 (UHMWPE, M_w : 340000).

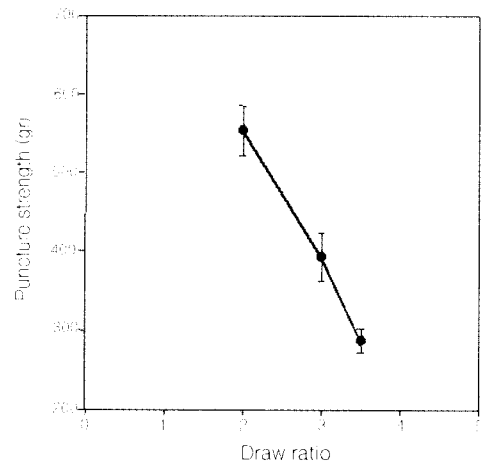


Figure 4. Puncture strength according to the draw ratios; sample 3.

강도를 측정하여 비교한 것이다. 찢림 강도 역시 기계적 강도에서와 같이 고분자량의 UHMWPE가 첨가되었을 때가 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며 (Figure 3), 연신비에 따라서도 변화를 보인다 (Figure 4). 즉, Figure 4는 연신비에 따른 찢림 강도의 변화를 나타낸 것으로 연신비가 증가함에 따라 막의 두께가 감소하면서 찢림 강도 또한 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이들 결과로부터 separator의 찢

림 강도는 기계적 강도와 크게 연관되어 있으며, 동일한 기계적 강도를 보일지라도 기공의 크기 및 분포에 따라서도 영향을 받게 된다. 그러나, 본 연구에서는 뿔림 강도가 기공구조보다는 기계적 강도에 더욱 크게 영향을 받았는데 이는 기공구조가 본 실험조건에서는 비교적 균일하게 나타났기 때문인 것으로 사료된다.

Separator에 있어서 기공구조는 충방전시 양, 음극으로부터 Li 이온을 통과시키는 경로로서 작용하기 때문에 이온만이 통과할 수 있도록 작고 균일하며 많은 기공을 갖는 것이 유리하다. 지나치게 큰 기공이 형성되면 전극표면에 dendrite가 형성될 경우 이를 지지하지 못하고 전극간에 단락이 일어나는 경우가 발생할 수도 있다. 본 연구에서 제조한 separator의 기공구조를 SEM 및 porometer를 이용해서 측정된 결과를 Figure 5와 6에서 각각 표시하였다.

필름상에 나타난 기공구조는 Figure 5에서 보듯이 균일하며, 평균적인 기공의 크기는 0.10~0.12 μm 이다. 앞에서 언급했듯이 기계적 강도와 기공구조는 일차적으로는 고분자의 조성에 영향을 받고 있으나 2차적으로는 연신 조건에 의해서도 영향이 큰 것으로 생각된다. Separator의 기계적 강도를 향상시키기 위해서 연신 과정을 거치게 되는데 이때 연신 온도, 속도, 및 연신 비율 등에 따라 영향을 받게 된다. 연신 비는 클수록 기계적 강도는 증가하나 연신 온도는 지나치게 높을 경우 분자의 배향이 효과적으로 유도되



Figure 5. SEM photograph of the surface($\times 10000$); sample 3.

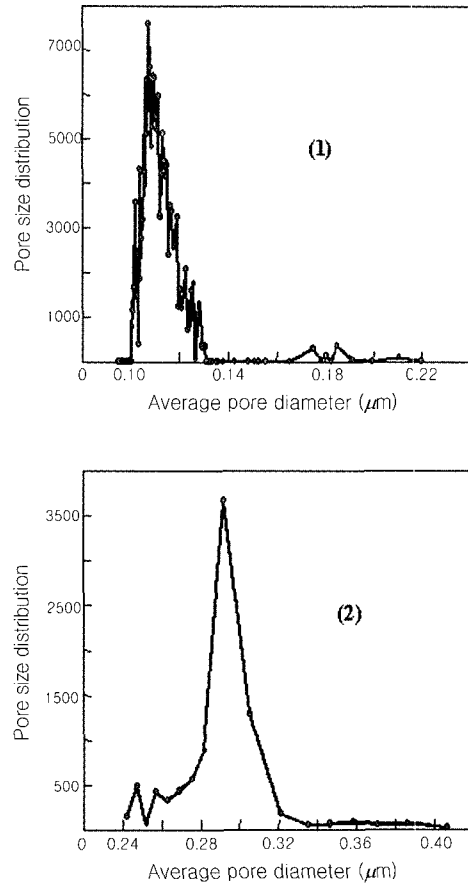


Figure 6. Pore size distribution of Separator measured by Porometer; sample 3. (1) solvent extraction after extension and (2) extension after solvent extraction.

지 못해서 오히려 기계적 강도가 감소하는 결과를 나타내게 된다. 기공의 크기분포를 보다 정량적으로 알아보고자 auto perm-porometer를 이용해서 기공의 크기 및 분포를 측정하였다(Figure 6). Figure 6 (1)은 연신 후 추출공정에 의해 제조된 separator 샘플의 기공 분포이며, Figure 6 (2)은 추출공정을 거친 후 연신한 separator 샘플의 기공 분포이다. 연신 후 추출하는 공정의 경우 0.10에서 0.13 μm 사이의 기공을 갖고 있으나(Figure 6 (1)), 추출 후 연신한 separator 샘플에서는 0.24에서 0.34 μm 사이의 비교적 큰 기공이 분포(Figure 6 (1))하고 있는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 실제적으로 용매추출 후

연신 공정을 거치는 Mitsui Chemical사와 Asahi Chemical사의 separator에서의 기공구조가 연신 후 추출 공정을 거치는 Tonen사의 separator에서의 기공구조에 비해서 훨씬 크다는 사실과 잘 일치하고 있는 것이다. 즉, 결과적으로 연신 후 추출 공정을 행하는 경우와 추출 후 연신을 행하는 경우에 있어서 기공의 크기 및 분포가 상당히 달라짐을 알 수 있는데 추출 후 연신 공정을 행하는 경우가 기공의 크기도 크며 기공의 분포 또한 넓은 것으로 나타난다.

기계적 강도, 기공구조와 함께 리튬이온 2차 전지용 separator에서 또 다른 중요한 특성중의 하나가 shut-down 특성이다. Shut-down이란 전지가 과충전, 과방전 등으로 인하여 온도가 급상승할 경우, separator가 용융되면서 기공구조가 막혀 전지의 기능을 상실하는 것을 의미한다. 따라서 separator는 적절한 온도 구간에서 shut-down 특성을 나타낼 수 있어야 한다. Figure 7에 본 연구에서 제작한 separator의 shut-down 특성을 나타냈다. 약 130 °C 부근에서 저항이 급속히 증가하는데 이는 기공의 용융이 시작되면서 이온의 이동경로가 급속히 줄었기 때문이며, 약 160 °C 정도가 되면 다시 저항의 변화가 관측되는데 이는 Separator가 완전히 용융되어서 필름형태를 잃어버리기 때문인 것으로 해석될 수 있다. 즉, 일정 온도 구간에서 용융되면서 기공구조가 사라져 양극과 음극의 short를 방지하게 되는데 이와 같은 조건을 만족하기 위해서는 일정 온도 구간에서 Figure 7에서 보는 바와 같이 Separator의 저항이 급상승해야만 전지의 안전성을 확보할 수 있게 된다. Shut-down 온도가 너무 낮으면 전지의 고온 특성에 문제가 될 수 있으며, 최종 막 파괴 온도(용융온도)가 너무 낮으면 또한 전지의 안전성을 충분히 확보하기 힘들게 된다. Shut-down 온도구간은 separator의 재질에 의존하는 것으로 PE계의 경우 130~160 °C에서 나타나는 것이 일반적이다. 또한, shut-down 시작온도와 최종 막 파괴온도는 결정화도 및 기공구조에 의해서도 영향을 받는데 결정화도가 낮고 기공이 치밀할 경우 재질에 관계 없이 shut-down 시작온도도 낮아지게 된다.

또한 본 연구에 의하면, 리튬이온 2차 전지용 습식 separator의 제조는 기본적으로 UHMWPE와 HDPE를 오일과 함께 균일한 분산상으로 만드는데 있으며 균일한 분산상을 형성해야만 UHMWPE에 의한 기계

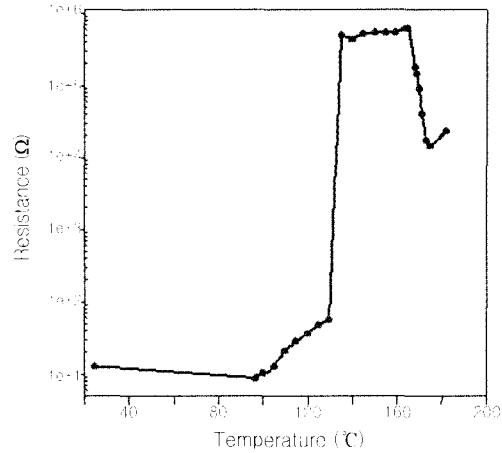


Figure 7. Shut-down curve : sample 3.

적 강도 향상과 미세한 기공구조 형성을 동시에 달성할 수 있다는 것을 알 수 있었다. 혼련 기술과 함께 중요시 되는 기술은 연신 기술이며, 연신 배율은 기계적 강도와 비례하므로 기계적 물성 제어에 중요한 인자로 인식된다. 또한, 연신 온도와 속도 등의 조건도 기계적 물성 제어에 있어서 중요한 인자이다.

결론

HDPE와 UHMWPE 고분자가 9:1 정도의 비율로 블렌딩된 구조의 리튬이온 2차 전지용 separator를 습식법에 의하여 제조하였다. UHMWPE의 분자량 및 함량에 따라 기계적 강도 및 제막특성에 많은 영향을 받는 것으로 나타났으며, 특히 UHMWPE의 함량이 6 wt%이며 5배 연신 필름에서 약 1000 kg/cm²의 높은 기계적 강도를 보였다. 필름을 연신한 후 용제를 추출하는 방법으로 제조하는 경우(습식법의 경우), separator의 기공의 크기는 0.1~0.13 μm로 균일성을 보였으며, shut-down 특성은 130 °C 부근에서 급격히 상승하였으며 용융온도는 160 °C 근처인 것으로 나타났다.

참고 문헌

1. M. Xu, *5th Pacific Polymer Conference*, p. 10, 1997.
2. R. Callahan, W. C. Yu, M. Geiger, C. Dwiggins, H. Fisher, D. Hoffman, K. M. Abraham, M. H. Jillson

- and T. H. Nguyen, *The 11th Int. Seminar on Primary and a Secondary Battery Tech and Appl.*, 1995.
3. Tonen, Japanese Patent 8-12799 (1996).
 4. H. S. Bierenbaum, R. B. Isaacson, M. L. Druin, and S. G. Plovan, *Ind. Eng. Chem. Prod. Develop.*, **13**, 2 (1974).
 5. "Marketing Report of Li ion Battery," Nomura Research, March, 1997.
 6. S. S. Kim and D. R. Lloyd, *J. Mem. Sci.*, **64**, 13 (1991).
 7. *Japanese Industrial News*, 91(1996).
 8. Tonen, Japanese Patent 63-273651.
 9. Asahi-Kasei, Japanese Patent 8-64194 (1996).
 10. Hoechst Celanese, USP 3,558,764.
 11. N. Denko, USP 5,385,777.
 12. D. R. Lloyd, S. S. Kim, and K. E. Kinzer, *J. Mem. Sci.*, **64**, 1 (1991).