

이차전지용 미세다공성 PVdF 분리막의 제조와 물성

유 대 현·정 미 애·임 지 원*·변 홍 식**·정 철 호***·이 영 무***·서 명 수****·남 상 용†

경상대학교 나노신소재공학과, 공학연구원, 아이큐브 사업단, *한남대학교 생명·나노 과학대학 나노생명화학공학과,
계명대학교 화학시스템공학과, *한양대학교 공과대학 응용화학공학부 국가지정분리막연구실,
****(주)백셀 특수전지사업부 기술연구소 연구개발팀
(2007년 9월 5일 접수, 2007년 9월 18일 채택)

Preparation and Characterization of Microporous PVdF Membrane for Li-ion Rechargeable Battery

Dae Hyun Yu, Mi Ae Jeong, Ji Won Rhim*, Hong Sik Byun**, Chul Ho Jeong***,
Young Moo Lee***, Myung Su Seo****, and Sang Yong Nam†

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

*Department of Chemical Engineering, Hannam University, 133 Ojung Dong, Deaduk-Gu, Deajeon 306-791, Korea

**Department of Chemical System Engineering, Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

***National Research Laboratory for Membranes, School of Chemical Engineering, Hanyang University,
Seoul 133-791, Korea

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

(Received September 5, 2007, Accepted September 18, 2007)

요 약: 본 연구에서는 충전용 이차전지의 분리막으로 쓰이는 다공성 막을 기존의 분리막 재료보다 뛰어난 물성을 나타내는 PVdF (poly(vinylidene fluoride))를 사용하여 상전이 방법으로 제조하였다. 용매인 DMF (*N,N*-dimethylformamide)에 PVdF를 단일상으로 녹인 후 깨끗한 유리판에 캐스팅하여 막을 얻었다. 얻어진 분리막에서 가장 높은 공극률은 78.6%로 얻어졌다. UTM (universal testing machine)을 이용하여 측정된 분리막의 인장강도는 PVdF 20 wt%에서 5.16 MPa의 값을 나타내었다. 시차주사현미경(scanning electron microscopy, SEM)을 이용하여 분리막의 단면 관찰을 통해 다공성을 확인하였다.

Abstract: In this study, a separator which is a microporous membrane based on poly(vinylidene fluoride) (PVdF) was prepared by phase inversion method. Being prepared by dissolving the PVdF in the *N,N*-dimethylformamide (DMF) with mechanical stirring, the homogenous casting solution was cast onto a clean glass plate. Pore size and porosity of the membranes were controlled by changing preparation condition. The highest porosity of the membrane was 78.6%. The mechanical property of the membrane was determined by using an universal testing machine (UTM). The morphology of the membrane was investigated by scanning electron microscopy (SEM). The cross-section of the membrane shows sponge-like small micro-pores.

Keywords: poly(vinylidene fluoride), Li-ion battery, separator, porosity, pore size

† 주저자(e-mail : walden@gnu.ac.kr)

1. 서 론

리튬이차전지 산업은 최근 전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업뿐만 아니라 그 역할이 제한적이었던 자동차 산업, 가전, 레저산업, 항공 우주산업, 로봇산업, 방위산업 등 광범위한 영역에서 급속히 발전함에 따라 고성능, 고안정성의 이차 전지에 대한 수요가 증가하고 있는 추세이다. 이러한 리튬이차전지는 기기본체의 소형·경량화를 이용하여 어느 곳에서나 휴대용 기기를 사용 가능케 하거나 장기간 연속사용 여부가 휴대용 전자기기의 중요한 경쟁요소가 되고 있다. 이같이 이차전지 적용 제품이 다양화되고 기능이 복잡해짐으로써 높은 기술적 요구사항과 높은 전지의 안정성 등이 요구되고 있는 실정이다. 이러한 추세에 따라 이차 전지의 안정성에 대해 핵심 부품인 분리막에 대한 관심도 크게 증가되고 있고, 해외 의존도가 높아 시급한 개발을 필요로 하고 있다.

이차 전지에 쓰이는 다공성 분리막은 전지 내에서 전기저항과 액체 전해질을 함유하는 기능을 가지며, 기본적으로 정극재와 부극재를 격리한다. 분리막에는 이온과 전해질을 투과시키기 위한 기공이 필요하며 전지의 양극이 접촉하여 단락이 일어날 경우 내부온도가 상승해 폭발이나 전해액이 누출될 위험을 방지하기 위해 고온에서 절연막으로 변화하는 shut-down 특성이 요구된다. 사용되어지는 소재는 전기적으로 불활성이어야 하므로 전기화학적 안정성과 같은 물리적 성질이 우수하여 전지 성능 및 안정성에 영향을 미치지 않아야 한다. 기존에는 이러한 조건들에 적합한 재료들로 미세다공성 PE, PP, PE/PP 복합막들이 사용되었으나[1-4], 최근에 사용되고 있는 PVdF계 분리막은 전지의 파손 시 전해질의 누액현상으로 인한 발화 및 폭발의 우려가 현저히 감소되어 안전성이 향상되어짐이 보고되고 있고[5-9], 이로 인하여 여분의 보호장치가 필요하지 않아 공정의 단순화를 실현할 수 있다[10-13]. 또한 소량 대응적 효율성, 극성 전해액과의 비반응성 등의 조건들을 거의 만족하는 특성 때문에 이차 전지용 분리막의 재료로 각광받고 있다[14-16].

이에 본 연구에서는 PVdF를 소재로 충전용 리튬 이차전지의 분리막을 상전이 방법으로 제조하였다. 고용량·고출력의 리튬 이차전지를 구현하기 위해 전해액 포화도를 높일 수 있는 높은 공극률의 확보와 전지의

제조 공정과 사용 시에 불량을 최소화할 수 있는 높은 기계적 물성을 지닌 다공성 분리막을 제조하고자 한다. 또한 제조된 분리막이 지닌 여타 특성들을 조사하기 위해 SEM을 통한 모폴로지의 관찰, 공기를 이용한 기체 투과도 등을 알아보았다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 시약

이차전지용 다공성 분리막을 제조하기 위해 선택된 PVdF는 SOLVAY 사로부터 SOLEF 6008을 구입하였다. 쓰인 용매는 Samchun pure chemical 사의 N,N-dimethylformamide (DMF)를 사용하였다. 빈용매로 사용되어진 탈이온화된 증류수는 YOUNGLIN INSTRUMENT의 Aqua MAX 기기를 사용하여 제조하였다.

2.2. 다공성 분리막 제조

일정한 두께를 가지는 다공성의 분리막을 제조하기 위하여 용액의 점도와 캐스팅 나이프의 가이드 두께를 조절함으로써 원하는 두께의 분리막을 얻을 수 있었다. 본 실험에서는 나이프 양 옆으로 가이드 면이 있고 두께를 눈금 당 10 μm 로 조절할 수 있는 Gardner knife를 사용하여 실험을 실시하였다. 고분자 용액은 DMF에 PVdF를 15~30 wt%의 농도로 용해시켜 mechanical stirrer를 이용하여 단일상이 될 때까지 교반시키고, 용액이 단일상이 되면 70°C의 오븐에서 12시간 동안 충분히 탈기시켰다. 완전히 탈기된 용액을 깨끗한 유리판 위에 Gardner knife로 캐스팅하고, 캐스팅된 필름에 각기 다른 Retention time을 두고 그 시간이 지나면 빈용매로 채워진 응고조에 6시간 동안 함침시켜서 용매-빈용매 교환에 의한 기공을 형성시켰다. 충분한 용매-빈용매 교환으로 다공성 구조가 확실하게 형성되는 시간이 지난 이후에 얻어진 분리막은 메탄올에 세척한 후 실온에서 충분히 건조시켜 잔류 용매나 빈용매를 제거하여 최종적으로 원하는 다공성 분리막을 얻을 수 있었다.

2.3. 다공성 분리막의 분석

제조된 고분자 용액을 캐스팅하여 분리막을 얻기 전에 Brookfield 사의 점도계를 사용하여 용액의 점도를 확인하였다. 점도계는 ISO 9001의 요건을 만족하는

LVT 모델이며 스핀들 지수 값이 50인 LV2형의 스핀들을 사용해 6 rpm의 속력으로 측정하였다.

제조된 분리막의 기공도는 다음과 같은 과정으로 측정된다.

- a. 건조된 분리막을 3 × 3 cm (가로 × 세로)로 자른 다음 두께를 재어 부피를 계산하고 무게를 측정한다.
- b. 자른 분리막을 n-butanol에 2시간 동안 함침시킨다.
- c. n-butanol에 완전히 함침된 분리막을 꺼내고, 필터 종이를 사용하여 표면의 n-butanol을 조심스레 닦아내고 무게를 측정한다.
- d. 최종적으로 다음의 식으로 기공도를 계산한다.

$$P(\%) = \frac{W_w - W_d}{\rho_b V_p}$$

- W_w : n-butanol에 함침된 분리막의 무게
- W_d : 건조된 분리막의 무게
- P_b : n-butanol의 밀도
- V_d : 건조된 분리막의 부피

기공의 크기는 Porous materials 사의 Capillary flow porometer를 이용하여 측정하였다. 기공의 측정 범위는 0.013~600 microns, 가용 압력 범위는 0~500 PSI, 0.15%의 정밀도를 가지고 있으며 10 cc/min~500 L/min의 유량계 범위이고 분해능은 1 in 20,000의 성능을 가지고 있다.

열수축률(Heat shrinkage)은 제조한 다공성 분리막의 샘플을 일정한 크기로 절단하고 이를 일정 온도에서 일정 시간을 경과시킨 후 줄어든 길이와 처음 길이에 대한 백분율을 나타내었다. 분리막의 열수축률은 일정한 온도(105°C, 135°C)의 오븐에 샘플을 넣고 일정 시간(8 시간)이 지난 후에 샘플의 MD, TD 방향의 수축률을 계산하여 측정하였다.

분리막의 기계적 물성은 Llody 사의 Universal testing machine (UTM)을 사용하여 인장 강도 및 모듈러스 그리고 신율을 측정하였다. Dumbbell형 시편을 만들고 고무 표면의 Jig를 사용하여 100 N의 load cell로 5 mm/min의 속도를 적용하여 측정하였다.

분리막의 표면과 단면의 모폴로지를 관찰하기 위해 전자주사현미경을 사용하였다. 사용한 기기는 Jeol JSM-6380LV (Japan)모델을 사용하였다. 샘플은 10 mA에서

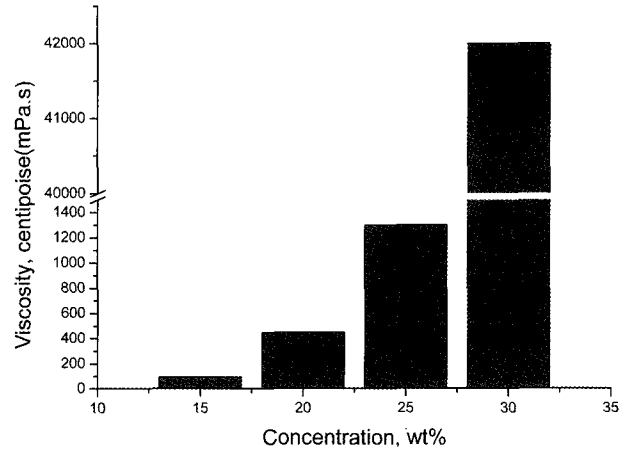


Fig. 1. Effect of PVDF solid contents on viscosities of the solutions.

100초 동안 금박코팅을 하였고, 분리막의 단면을 관찰하기 위한 샘플은 액체 질소에 샘플을 얼려 분리막의 단면 구조가 망가지지 않도록 순간적으로 부러뜨려 제작하였다.

분리막의 침과강도는 전극 형성 시, 양극과 음극의 표면상태에 따라 분리막에 미세한 입자가 잠식되어 불량 발생하게 되므로 이에 대한 분리막의 특성을 알아보고자 새롭게 요구되는 실험이다. 사용된 기기는 Instron 4301 (series IX Automated Materials Testing System) 이었고, 측정 조건은 일반적인 분리막의 측정 조건인 바늘의 직경 0.1 mm 침과속도는 120 mm/min으로 하였다.

분리막의 통기도는 일정 압력, 측정면적과 같은 일정 조건하에서 임의로 규정된 공기량의 통과시간을 나타내는 것으로 비교적 쉽게 측정할 수 있고 분리막 안의 기공과 관련하여 전지 성능과 비교적 밀접하게 연관되기 때문에 자주 사용되는 변수이다. 본 실험에서는 공기가 표준 압력 하에서 1 inch²의 막 면적을 통과하여 100 cc 피펫을 투과하는데 소모되는 시간으로 에어 투과도를 결정하였고, 단위는 sec/100 cc로 나타내었다.

3. 결과 및 토론

3.1. 점도의 변화와 분리막의 두께 변화

고분자의 점도는 용액의 농도와 온도 등에 따라 달라지며 캐스팅에 적합한 점도를 찾는 것도 중요한 일이다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, 고분자 용액의 점도는

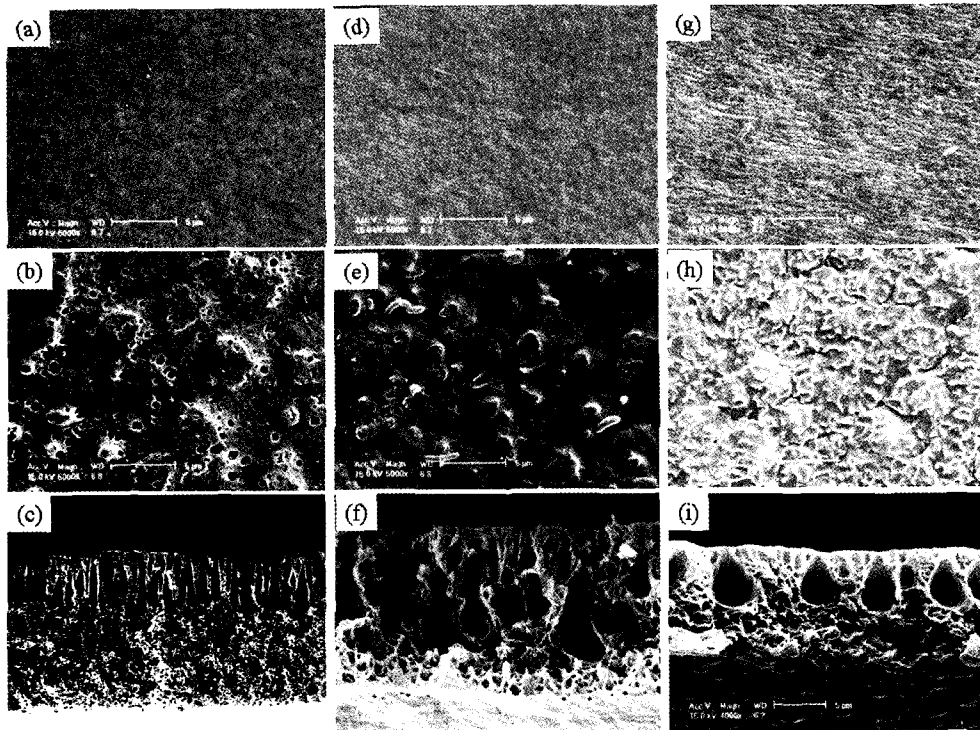


Fig. 2. SEM photographs of the porous PVdF 15 wt% membrane: retention time 30 s (a) top side, (b) bottom side, (c) cross section; retention time 1 min (d) top side, (e) bottom side, (f) cross section; retention time 2 min (g) top side, (h) bottom side, (i) cross section.

PVdF 15 wt%가 95 centipoise ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)를 나타내었고, 20 wt%일 때 450 centipoise의 값이 측정되었다. 또한 25 wt%에서는 1,300 centipoise의 점도를 나타내었으며 PVdF의 농도가 30 wt%에서는 42,000 centipoise로 점도의 급격한 증가가 나타났다. 점도가 너무 낮을 경우, 분리막을 캐스팅한 후에 용액의 흐름현상이 높아져 캐스팅 나이프로 조절된 막의 두께보다 얇게 얻어지며, 점도가 너무 높을 경우 탈기가 어려울 뿐 아니라 캐스팅 자체가 용이하지 않았다. 다양한 실험 조건들에 의해서 얻어진 분리막들의 두께와 물성들이 비교되었던 결과 가장 적절한 고분자 용액의 점도는 20 wt%이었다.

3.2. 제막 조건에 따른 모폴로지의 변화

Figs. 2~5에 retention time을 변화시키면서 다양한 고분자 농도의 용액으로 제조한 다공성 분리막의 표면과 밀면, 그리고 단면을 나타내었다. 표면과 단면을 모두 관찰한 것은 캐스팅 시에 유리판을 사용함으로써 발생하는 모폴로지의 차이를 관찰하고자 함이다. 그림에서 볼 수 있듯이 분리막의 표면에서 약간의 미세기공이 관찰되며 단면에서는 retention time을 거의 주지 않았

을 경우에는 손가락(finger-like) 구조와 스폰지(sponge-like) 구조가 함께 발견되고, retention time이 길어질수록 손가락 구조가 점점 커져, 거대 기공으로 바뀌는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 retention time이 짧았을 경우에는 용매의 증발로 인한 치밀한 구조의 표면 형성이 미약하여 빈용매가 짧은 시간에 쉽게 막 안으로 침투하게 됨으로써 손가락 구조가 생성되는 반면에, retention time을 길게 주었을 때는 짧았을 때보다 용매의 증발이 용이하게 되고 치밀한 구조의 표면이 발달하게 되어 빈용매의 침투를 막고 있다가 순간적으로 한 번에 빈용매의 침투가 일어나기 때문에 거대 기공이 형성되는 것으로 판단된다. 즉, 고분자의 농도가 증가하면서 표면은 더욱 치밀해지는 것이다. 또한 밀면의 모폴로지에서는 retention time이 길어질수록 점차적으로 기공이 줄어들어 가는 것을 관찰할 수 있었다. 이것은 앞서 말한 바와 같이 retention time 조절에 따라 빈용매의 침투가 조절되기 때문인 것으로 설명할 수 있으며, retention time이 짧은 것은 그만큼 밀면의 표면 형성이 미약해서 상대적으로 기공 형성이 많아진 것이다. 단면에서는 손가락 구조와 스폰지 구조를 함께 관찰할 수 있었는데,

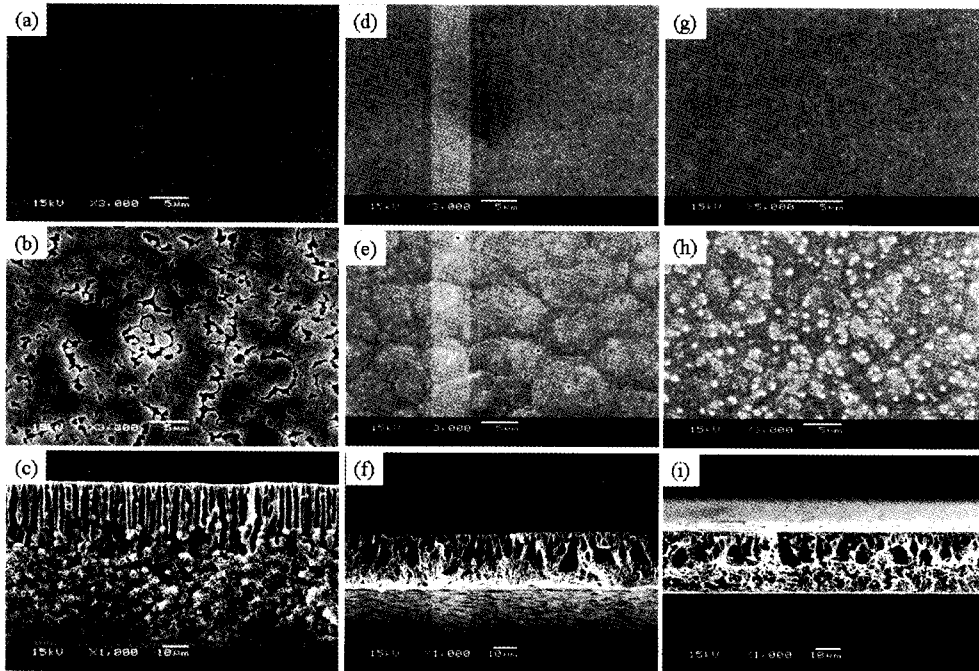


Fig. 3. SEM photographs of the porous PVdF 20 wt% membrane: retention time 30 s (a) top side, (b) bottom side, (c) cross section; retention time 3 min (d) top side, (e) bottom side, (f) cross section; retention time 6 min (g) top side, (h) bottom side, (i) cross section.

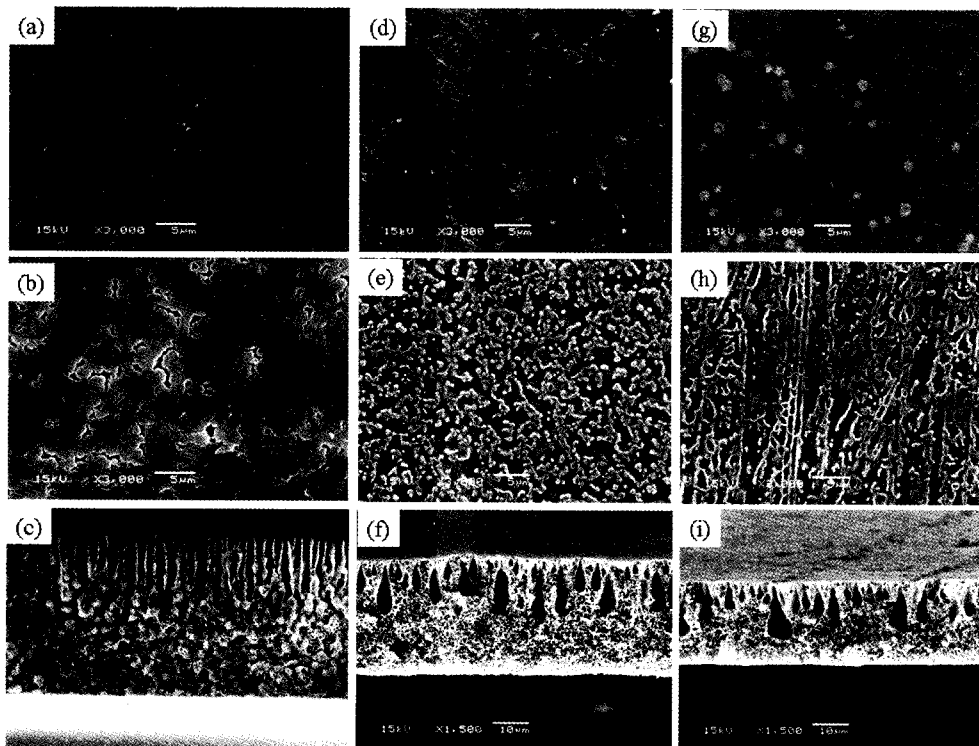


Fig. 4. SEM photographs of the porous PVdF 25 wt% membrane: retention time 30 s (a) top side, (b) bottom side, (c) cross section; retention time 2 min (d) top side, (e) bottom side, (f) cross section; retention time 3 min (g) top side, (h) bottom side, (i) cross section.

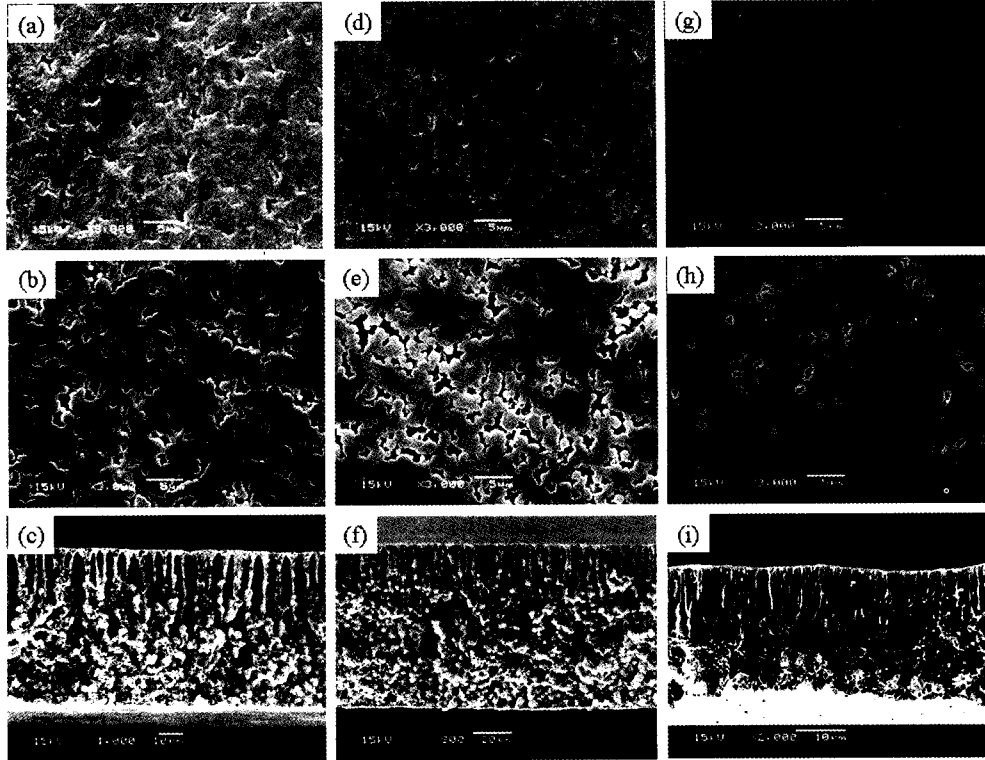


Fig. 5. SEM photographs of the porous PVdF 30 wt% membrane: retention time 30 s (a) top side, (b) bottom side, (c) cross section; retention time 3 min (d) top side, (e) bottom side, (f) cross section; retention time 6 min (g) top side, (h) bottom side, (i) cross section.

retention time이 길어질수록 기공의 크기가 커지는 경향을 나타내었다.

3.3. 다공도와 기공크기의 변화

Figs. 6~7에 고분자 용액의 농도에 따른 공극률의 변화와 얻어진 분리막들의 기공 크기 변화를 나타내었다. PVdF 15 wt% 분리막의 공극률은 78.6%를 나타내었고 고분자의 함량이 증가할수록 공극률이 줄어들다가 PVdF 30 wt% 분리막에서는 45%의 공극률을 얻을 수 있었다. 이러한 현상은 응고조에서 용매-빈용매 교환이 이루어지면서 용매가 차지하고 있던 자리에 기공이 형성되어, 용매를 많이 함유한 분리막이 용매를 적게 함유한 분리막보다 더 많은 기공을 형성하기 때문이다. 일반적으로 전해액에 함침되었을 경우 이온의 통로 역할을 원활히 수행할 수 있는 높은 기공도의 분리막이 유리할 듯하지만, 공극률이 너무 높은 경우 전지 조립 및 사용 시 충분한 물리적, 기계적 물성을 충족시키지 못하는 경우가 많다. 이는 시중에 판매되고 있는 분리막의 공극률이 40% 정도인 것과 일맥상통한다.

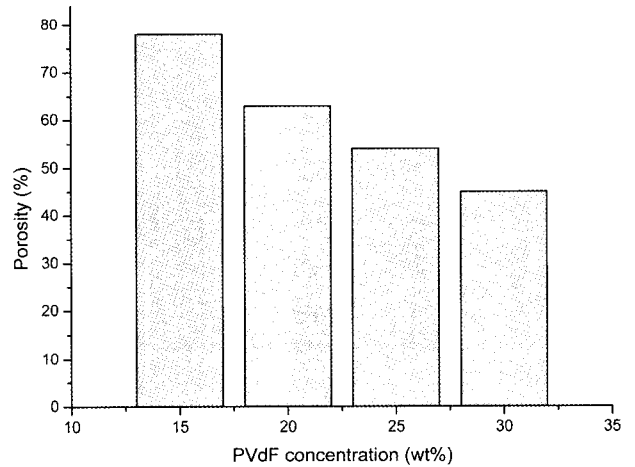


Fig. 6. Effect of PVdF solution concentration on porosity of the microporous membranes.

이차전지용 다공성 분리막은 이온의 이동성이 전지의 성능을 좌우할 수 있는데, 그것을 결정하는 중요한 요인이 기공의 크기이다. 전지의 사용목적에 따라 조금씩 틀리지만 보통 10~30 μm의 두께와 0.01~0.1 μm

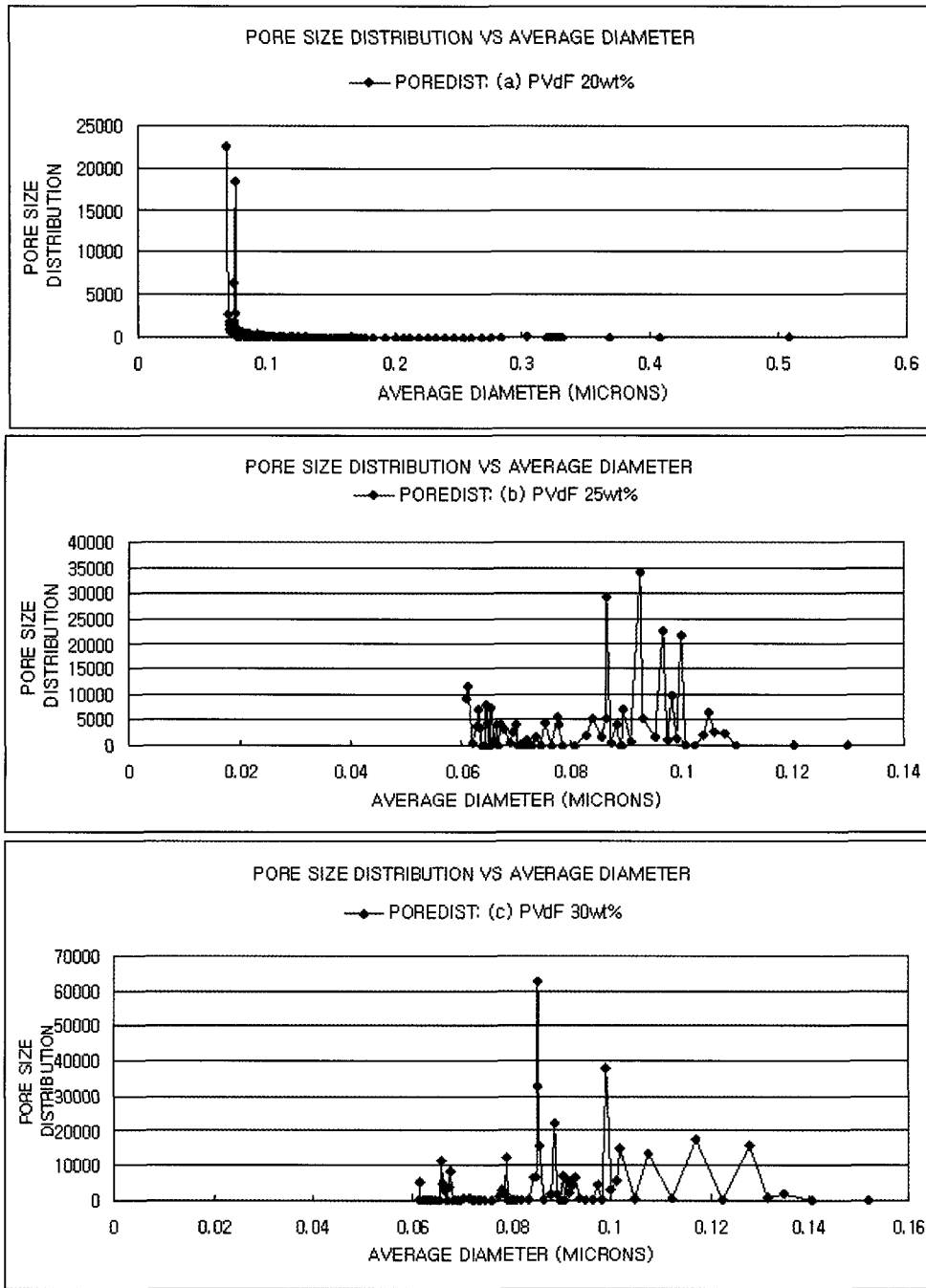


Fig. 7. Pore size distribution of microporous PVDF membranes. (a) PVdF 20 wt%, (b) PVdF 25 wt%, (c) PVdF 30 wt%.

의 기공 크기를 갖는다. 이때 기공 구조가 복잡하게 얽힌 경로라 할지라도 적당한 기공크기를 갖는 경우 높은 이온 기동성을 나타내고 전지의 성능 또한 향상되게 된다. Table 1에는 기공의 크기와 편차를 정리한 것을 나타내었고, Fig. 7에서 capillary flow porometer로 기공의 크기를 측정된 값을 나타내었다. 본 실험에서는 기

존의 전지용 다공성 분리막들이 가지는 0.01~0.1 μm 크기의 기공을 가진 분리막을 얻을 수 있었다. 평균 기공 크기는 0.8~0.9 μm 가 많았으며 그래프 상으로 일부 0.1 μm 를 넘은 것은 빈용매가 순간적으로 침투할 때 형성되는 손가락 구조의 거대기공의 영향으로 판단된다.

Table 1. Pore Size Distribution of Membranes

	PVdF 20 wt%	PVdF 25 wt%	PVdF 30 wt%
Mean flow pore diameter	0.070 microns	0.090 microns	0.087 microns
Diameter at maximum pore size distribution	0.068 microns	0.085 microns	0.092 microns
Standard deviation of avg. Pore diameter	0.133	0.021	0.017

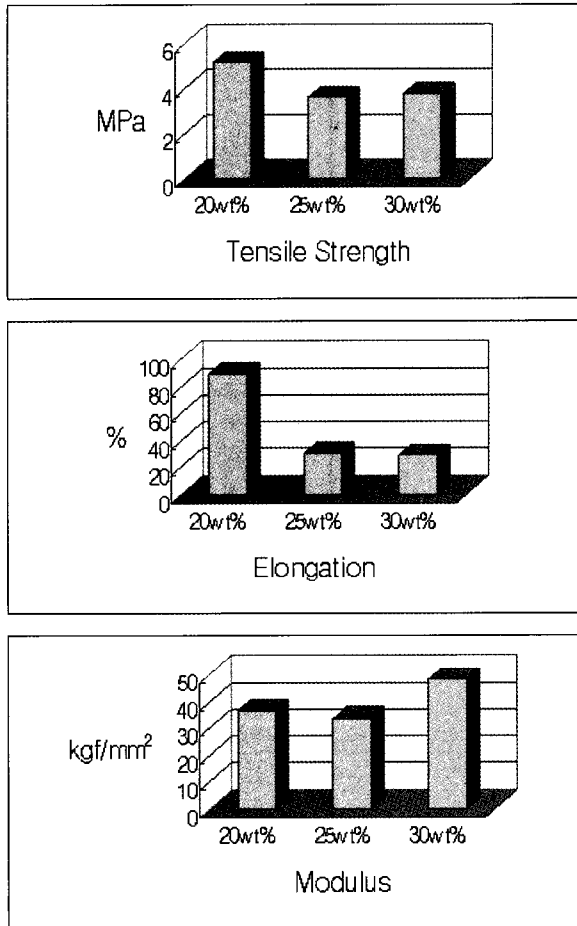


Fig. 8. Mechanical properties of microporous PVDF membranes.

3.4. 제막조건에 따른 기계적 강도의 변화

Fig. 8에 다양한 고분자 용액의 농도에서 얻어진 분리막의 인장강도와 모듈러스, 신장률을 나타내었다. 인장강도의 경우 PVdF 20 wt% 분리막에서 가장 우수한 값인 5.16 MPa를 나타내었다. 고분자의 농도가 높은 용액에서 얻어지는 분리막의 구조가 보다 치밀하여 인장강도가 크게 나올 것으로 예상하였으나, 일정 이상의

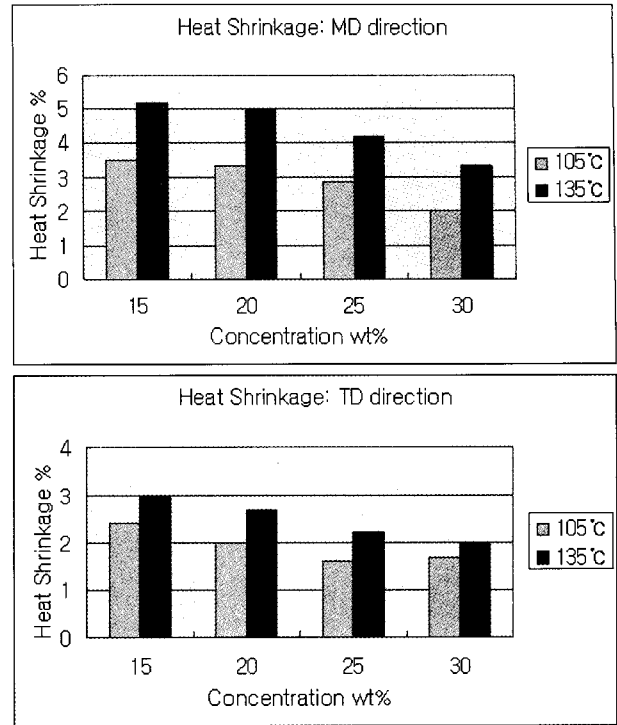


Fig. 9. Heat shrinkage of microporous PVDF membranes with different temperatures.

농도가 되면 오히려 물성이 떨어지게 되고, 이것은 전자주사현미경사진에서 보았듯이 고농도에서 제조되어지는 분리막의 단면에 생성되는 거대기공의 영향도 있기 때문이라고 판단된다. 신장률의 경우에는 고분자의 농도가 높은 용액에서 얻어진 분리막의 신장률이 현재의 낮다는 것을 확인할 수 있었다. PVdF 20 wt% 분리막의 경우 90.95%의 신장률을 나타내었고, 25 wt%의 경우 31%의 신장률이 측정되었으며, 30 wt%의 경우에는 29% 정도의 신장률을 나타내었다. 또한 모듈러스의 경우에는 농도가 높은 30 wt%의 경우에 474 MPa 정도로 가장 높게 나타났다.

3.5. 제막조건에 따른 열수축도의 변화

이차전지의 분리막은 각 공정에서 열과 힘을 받음으로 원상으로 돌아가려는 성질이 있으며, 이러한 이력 이외에 수지가 갖는 열적 성질에 의하여 온도 또는 열에 대한 특성이 나타나게 된다. 열수축률은 분리막을 가공함에 있어서 변형의 크기를 나타내는 것이다. 여기서 MD는 Machine direction이라 하며 캐스팅하는 방향을 말하는 것이고, TD는 Transverse direction이라 하며 MD방향과는 직각이 되는 방향을 일컫는다. Fig. 9에 각

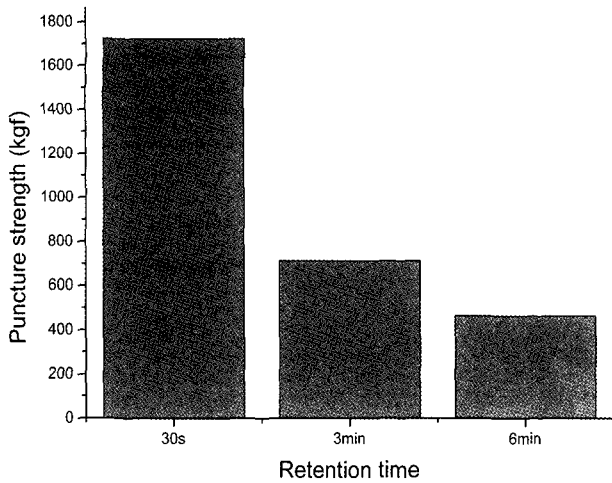


Fig. 10. Puncture strength of microporous PVDF membranes with retention time.

Table 2. Puncture Strength of PVdF 20 wt% Separator

Sample	Thickness (μm)	Puncture strength	
		kN/mm	kgf
PVdF 20 wt% (retention time 30 s)	25	0.087	1725
PVdF 20 wt% (retention time 3 min)	25	0.031	713
PVdF 20 wt% (retention time 6 min)	23	0.021	462

고분자 용액의 농도별로 만들어진 분리막의 열수축률을 나타내었다. 고분자 용액의 농도가 PVdF 15 wt%일 때 얻어진 분리막은 MD방향으로 105°C에서 3.50%의 열수축률을 나타내었고, PVdF 20 wt%에서는 3.34%, PVdF 25 wt%에서는 2.87%, 농도가 가장 높은 PVdF 30 wt%에서는 2.00%의 열수축률을 나타내면서, 전체적으로 고분자의 함량이 증가함에 따라 열수축률이 감소한다는 것을 알 수 있었다. 이러한 경향은 열수축률이 조금 높아지지만 135°C에서도 같았으며 TD방향에서도 같은 결과를 나타내었다. 이는 공극률과 관련하여 설명할 수 있는데, 공극률이 높은 즉, 낮은 고분자 용액의 농도에서 얻어진 분리막은 막 안에 비어 있는 공간이 많기 때문에 열에 대한 수축률이 그만큼 높은 것이며, 공극률이 낮은 즉, 높은 고분자 용액의 농도에서 얻어진 분리막은 낮은 고분자 용액의 농도에서 얻어진 분리막보다 상대적으로 내부가 조밀하여 열에 대한 수축률이 그만큼 떨어지게 되는 것으로 판단된다.

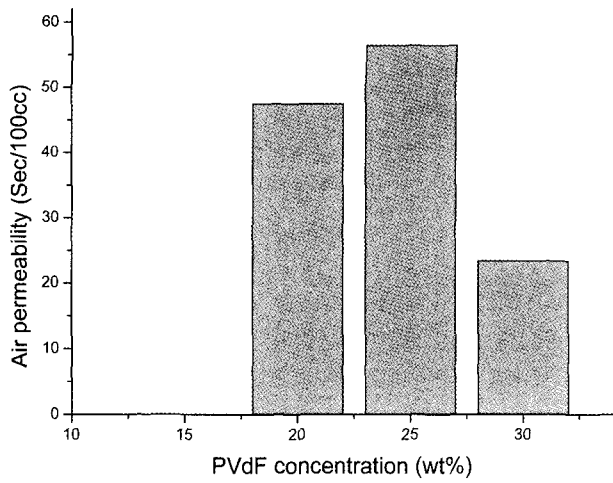


Fig. 11. Air permeability of microporous PVDF membranes with different concentration.

3.6. 제막조건에 따른 침파강도의 변화

Puncture strength라고 불리우는 침파강도는 인장 시험기에 송곳 같은 바늘을 장착하고 볼트에 느슨하지 않도록 당긴 분리막에 일정속도로 바늘을 찔러 바늘이 뚫어질 때까지의 응력-변형 곡선으로 물성을 평가하는 실험이다. 본 실험에서는 PVdF 20 wt%의 농도를 가진 용액으로 얻어진 분리막으로 침파강도를 측정하였다. 같은 고분자 용액의 농도로 만들어진 분리막에 대해 retention time의 영향을 물리적 수치로 알아 볼 수 있었다. Table 2와 Fig. 10에 그 값들을 정리하였다. retention time이 30초일 경우에는 표면에 기공은 형성되지만 기공의 크기가 작고, 따라서 막 내부의 구조가 조밀하게 형성되어 있어서 침파강도가 1,725 kgf로 제일 높게 나타났다. 반면에 retention time이 길어질수록 그 값은 낮아지다가 6분이 주어졌을 경우에는 표면은 조밀하게 형성되나 막 내부에 평균적인 기공의 크기도 증가할 뿐만 아니라 거대기공도 형성되어 침파강도가 462 kgf로 낮게 나타났다. 즉, Retention time이 긴 샘플 같은 경우에는 공기 중에 오래 방치되어 있어 분리막이 건조되면서 거대기공이 생성되고 그로 인해 막의 물리적 성질이 저하되면서 더 낮은 수치를 보이는 것으로 보인다.

3.7. 제막조건에 따른 통기도의 변화

분리막의 통기도(Air permeability)는 일정 압력, 측정 면적과 같은 일정 조건 하에서 임의로 규정된 공기량의 통과시간을 나타내는 것이다. Fig. 11에 고분자 함량에

따른 통기도 변화를 나타내었다. 공극률이 78.6% 정도로 가장 크고 고분자 함량이 가장 낮은 PVdF 15 wt% 분리막의 경우 공기투과도가 측정이 불가능할 정도로 높게 나타났다. 나머지 분리막들의 경우, 고분자의 농도가 증가함에 따라 공극률이 감소하게 되고 전체적인 통기도 또한 감소함을 보였다. PVdF 30 wt% 분리막의 통기도는 23 sec/100 cc로 PVdF 20 wt% 분리막에 비해 투과 시간이 약 두 배로 짧아짐을 보였다. 이는 고분자의 농도가 증가하게 되면서 막 내의 공극률은 감소하지만 앞서 SEM 사진의 관찰에 의한 막의 모폴로지에서 확인하였듯이 생성된 공극의 크기가 커져서 다시 통기도가 증가한다고 예상할 수 있다.

4. 결 론

리튬 이온전지에서 분리막은 전지의 성능을 좌우할 뿐 아니라 안정성에도 큰 영향을 끼치는 중요한 인자이다. 그렇기 때문에, 많은 연구자들이 다양한 재료들을 이용하여 높은 리튬 이온에 대한 전도도, 기계적, 화학적 물성과 같은 다양한 분리막의 요구조건을 충족시키기 위해 연구되고 있다. 본 연구는 PVdF를 사용하여 리튬 이온전지의 분리막을 제조하여 그 특성을 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 제조된 PVdF 분리막은 고분자의 함량이 증가할수록 공극률이 낮아지고 표면이 더욱 조밀해진다.
- 2) 기공의 크기는 고분자 함량이 증가하고 retention time이 길어질수록 커진다.
- 3) 기계적 물성은 제조된 분리막 중에 PVdF 20 wt% 일 때 가장 좋았으며, 이 분리막의 인장강도는 5.16 MPa, 신장률은 90.95%, 모듈러스는 330.94 MPa를 나타내었고, 기존의 분리막에 요구되어지는 수치와 대등하게 나타났다.
- 4) 분리막의 모폴로지에서는 손가락 구조와 스폰지 구조를 함께 관찰할 수 있었는데 고분자 함량이 증가하고 retention time이 증가할수록 기공의 크기가 커진다. 기공의 크기는 0.8~0.9 μm 가 많았으며 그래프 상으로 일부 0.1 μm 를 넘은 것은 빈용매가 순간적으로 침투할 때 형성되는 손가락 구조의 거대기공의 영향으로 판단된다. 이와 관련하여 통기도에서는 고분자 함량이 증가할수록 수치가 떨어지다가 PVdF 30 wt%에서는 증가하는 것을 볼 수 있었다. 이것은 PVdF 30 wt%일 때

거대기공의 형성이 더욱 활발해졌기 때문에 기공을 더욱 원활히 통과시킨 것으로 판단된다.

전제적인 실험은 PVdF가 20 wt%의 농도를 가진 용액으로 제조되어 분리막을 얻었을 때 상기에 만족하는 물성을 얻을 수 있음을 알 수 있었다. 하지만 더욱 일정한 전지의 성능을 기대하기위해 분리막의 단면 모폴로지에서 손가락 구조를 배제하고 단일한 스폰지 구조를 얻는 것이 앞으로의 과제라 하겠다.

감 사

본 연구는 두뇌한국(Brain Korea) 21의 지원과 산업자원부의 지역산업기술개발사업(1H-11-42)의 지원 하에 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 이영무, 오부근, “리튬이온 이차전지에서의 미세다공성 격리막의 역할”, *한국막학회지*, **7(3)**, 123-130 (1997).
2. 이영무, 이창현, 박호범, 임지원, 하성용, 강중석, 남상용, “리튬이온 2차전지용 분리막”, *한국막학회지*, **14(4)**, 263-274 (2004).
3. Y. J. Hwang, S. K. Jeong, K. S. Nahm, and A. Manuel Stephan, “Electrochemical studies on poly(vinylidene fluoride-hexafluoropropylene) membranes prepared by phase inversion method.”, *Eur Polym J.*, **43**, 65-71 (2007).
4. J. Xi, X. Qiu, J. Li, X. Tang, W. Zhu, and L. Chen, “PVdF-PEO blends microporous polymer electrolytes; effect of PEO on pore configurations and ionic conductivity.”, *J Power Sources*, **157**, 501-506 (2006).
5. A. Manuel Stephan, “Review on gel polymer electrolytes for lithium batteries.”, *Eur Polym J.*, **42**, 21-42 (2006).
6. J. Y. Song, Y. Y. Wang, and C. C. Wan, “Conductivity study of porous plasticized polymer electrolytes based on poly(vinylidene fluoride), a comparison with poly propylene separators.”, *J Electrochem Soc*, **147**, 3219-3225 (2000).

7. A. Magistris, P. Mustarelli, and E. Quartarone, "Poly(vinylidene fluoride)-based porous electrolytes.", *Electrochim Acta*, **46**, 1635-1639 (2001).
8. Y.-X. Jiang, Z.-F. Chen, Q.-C. Zhuang, J.-M. Xu, Q.-F. Dong, L. Huang, and S.-G. Sun, "A novel composite microporous polymer electrolyte prepared with molecule sieves for Li-ion batteries.", *J Power Sources*, 7871 (2006).
9. W.-H. Seol, Y. M. Lee, and J.-K. Park, "Preparation and characterization of new microporous stretched membrane for lithium rechargeable battery.", *J Power Sources*, 7908 (2006).
10. W. Pu, X. He, L. Wang, C. Jiang, and C. Wan, "Preparation of PVdF-HFP microporous membrane for Li-ion batteries by phase inversion.", *J Membrane Sci*, **272**, 11-14 (2006).
11. A. Magistris, P. Mustarelli, F. Parazzoli, E. Quartarone, P. Piaggio, and A. Bottino. "Structure, porosity and conductivity of PVdF films for polymer electrolytes.", *J Power Sources*, **97-98**, 657-660 (2001).
12. K. Gao, X. Hu, C. Dai, and T. Yi, "Crystal structures of electrospun PVdF membranes and its separator application for rechargeable lithium metal cells.", *Materials Science and Engineering B*, 10840 (2006).
13. J. Saunier, F. Alloin, J. Y. Sanchez, and L. Maniguet, "Plasticized microporous poly(vinylidene fluoride) separators for lithium ion batteries. III Gel properties and irreversible modifications of poly(vinylidene fluoride) membranes under swelling in liquid electrolytes.", *J Polym Sci B*, **42**, 2308-2317 (2004).
14. Q. Shi, M. Yu, X. Zhou, Y. Yan, and C. Wan, "Structure and performance of porous polymer electrolytes based on P(VdF-HFP) for lithium batteries.", *J Power Sources*, **103**, 286-92 (2002).
15. A. Manuel Stephan, "DSC characterization of PVdF-HFP polymer membranes prepared by phase inversion technique-morphology and charge-discharge studies.", *Electrochim Acta*, **48**, 2143-2148 (2003).
16. 변홍식, 박병규, 홍병표, 여광수, 윤무홍, 강납주, "Pore-filled PVDF 이온교환막의 제조 및 응용", *한국막학회지*, **14**(2), 108-116 (2004).