

표면 불소화된 미세다공성 PE 격리막의 이차전지 적용을 위한 연구

김 대 훈·조 현 일·이 병 성·홍 병 표*·이 상 윤**·남 상 용***·서 명 수****·임 지 원·변 홍 식*[†]

한남대학교 생명·나노 과학대학 나노생명화학공학과, *계명대학교 화학시스템공학과, **(주)리가스 가스분석과학연구소,
경상대학교 나노신소재공학부, 공학연구원, 아이큐브사업단, *(주)백셀 특수전지사업부 기술연구소 연구개발팀
(2008년 3월 10일 접수, 2008년 3월 17일 채택)

Studies on the Secondary Battery Application of the Surface Fluorinated Microporous PE Separator Membranes

Dae Hoon Kim, Hyun Il Cho, Byung Seong Lee, Byung Pyo Hong*, Sang Yun Lee**, Sang Yong Nam***,
Myung Su Seo****, Ji Won Rhim, and Hong Sik Byun*[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, 461-6 Jeonmin Dong, Yuseong-Gu, Daejeon 305-811, South Korea

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

**Research Institute of Gas Analytical Science, Korea

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

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

(Received March 10, 2008, Accepted March 17, 2008)

요 약: 본 연구에서는 Polyethylene (PE, Asahi) 이차전지용 막의 표면불소화를 통해 기계적 강도 및 열적 안정성과 고출력에서의 안정성을 높이기 위한 연구를 실시하였다. 전자주사현미경(scanning electron microscope, SEM), 접촉각(contact angle)을 통하여 불소가스 노출시간에 따른 막의 표면과 구조의 변화를 관찰하고, 인장강도와 표면 친수성 실험을 통하여 막의 기계적 물성을 확인하였다. 제조된 막의 전기화학적 특성을 확인하기 위하여 충/방전 실험, 수명특성, 고율방전시험을 실시하여 고출력에서 온도에 대한 안정성이 향상되었음을 확인하였다.

Abstract: In this research, the research for enhancing the stability at the mechanical strength and thermal stability and high power through the Direct Fluorination of the Polyethylene (PE, Asahi) for secondary battery was conducted. The surface of according to the fluorine gas exposure time and constructional change were observed through the scanning electron microscope image, and the contact angle. The mechanical property was confirmed through the tensile strength and surface hydrophilic property experiment. Charge and discharge experiment, the lifetime property, and the overcharge test were performed in order to confirm the electrochemical characteristic of produced and we confirmed at the high power that the stability about a temperature was improved.

Keywords: polyethylene, Li-ion battery, direct fluorination, separator, half cell

[†]주저자(e-mail : hsbyun@kmu.ac.kr)

1. 서 론

IT산업의 급속한 발전으로 휴대용 전기·전자·통신 기기 등의 다양한 기능 탑재 및 소형화로 인하여 고효율, 고안전성의 이차 전지에 대한 수요는 점차 증대되어 왔고, 특히 전기·전자 제품의 소형 경량화 및 휴대화 추세에 따라 이 분야의 핵심 부품인 이차전지도 경량화, 소형화가 요구되고 있다[1].

이차전지에는 아연-요오드[2], 니켈-아연[3], 수은-아연과 같은 이차전지 등을 들 수 있으며 고출력, 고용량, 장시간 사용가능하면서 무공해인 리튬/고분자 이차전지에 관한 연구가 급격히 증가하고 있으며, 1991년 소니(SONY)사에서 리튬이온전지(Li-ion battery)를 상용화한 이래로 꾸준한 두 자릿수의 놀라운 성장을 기록한 것으로 일본 노무라연구소 자료에서 확인 할 수 있다 [1]. 이러한 리튬이차전지는 구성 재료를 기준으로 리튬 금속이차전지(Lithium-Metal Battery, LMB), 리튬금속 대신 탄소 음극을 사용하는 리튬이온이차전지(Lithium-Ion Battery, LIB), 리튬금속과 고체 고분자 전해질을 이용한 리튬금속폴리머전지(Lithium-Metal-Polymer Battery, LMPB), 리튬이온이차전지에서 사용하는 전해액이 고분자를 포함하는 리튬이온고분자이차전지(Lithium-Ion-Polymer Battery, LIPB) 등이 있다.

리튬이온/고분자이차전지 연구에 있어 낮은 제조단가 및 개선된 성능, 전해액의 누출 염려가 없고 경량의 알루미늄박을 외장재로 사용함에 따라 자유로운 형태로 제작가능하며, 전지부피와 질량의 경제성, 고체 및 겔(gel)형의 형태로 인한 구조적, 화학적 안정성, 낮은 독성, 격리막(separator)의 내구성 등과 같은 장점을 제공한다[4-6].

리튬 이차전지에 적용하기 위해 미세다공성 격리막이 가져야 할 특성은 크게 3가지 측면으로 구분할 수 있다.

먼저, 전지의 특성으로 정극재(positive electrode material)와 부극재(negative electrode material)를 물리적인 접촉에 의한 단락이 없도록 분리할 것, 막 소재 자체가 전기적 절연성을 가질 것, 전해액을 함유한 상태에서는 전해질·이온 투과성이 좋고, 전기 저항이 낮을 것, 전해액에 대해 화학적으로 안전한 동시에 전기 화학적으로도 안정할 것, 전해액에 대한 담지부피 및 젖음성(wettability)이 좋을 것, 막 두께가 얇아 고용량화 시 전지 케이스 내에 고밀도로 충전이 가능할 것 등이 있다[3-6].

두 번째로, 안정성 측면에서 외부 단락에 의한 이상 가열 현상 발생 시 격리막의 기공이 폐쇄되어 전지의 안정성을 확보할 수 있을 것(shutdown), 추가 온도 상승에도 필름 형태를 유지할 것(meltdown) 등이 있다 [3,4,7].

마지막으로 전지 조립과정에서 Dimension, pin hole, 주름, winding 상태 등이 균일할 것, 전지 조립 및 사용 시 요구되는 기계적 물성을 충분히 가질 것 등이 있다 [7-9].

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(T_m)으로 meltdown 특성이 우수하나 shutdown기능이 떨어져 Celgard사에서는 PP/PE/PP의 3-layer의 제품을 개발하여 소재의 장점을 극대화 시키고 있다[6,7]. 그 밖에도 젖음성(wettability)이 뛰어난 poly(vinylidene fluoride) (PVDF)나 Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) (PVDF-HFP) 등이 연구되어지고 있으나 높은 shutdown온도(170°C)와 과충전시 공극을 비롯한 막의 변형이 심해 단일 시스템으로는 현재 상용화 되지 못하고 있는 실정이다[7-9].

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 알아보려고 하였다.

2. 실 험

2.1. 표면 불소화(Direct Fluorination)에 따른 막의 표면 개질

불소화된 고분자들은 화학적/열적 안정성 등의 특성을 가지나 불소계 고분자들의 비용이나 복잡한 합성과정으로 인해 사용이 제한적으로 이루어지고 있다[13].

일반 고분자 표면의 불소화는 불소계 고분자에 비해 온도나, 촉매 같은 여분의 조건이 필요하지 않아 공정이 상대적으로 단순하고(Fig. 1), 경제적이며, 고분자의 표면에만 처리를 하게 되므로 큰 구조적 변화 없이 사

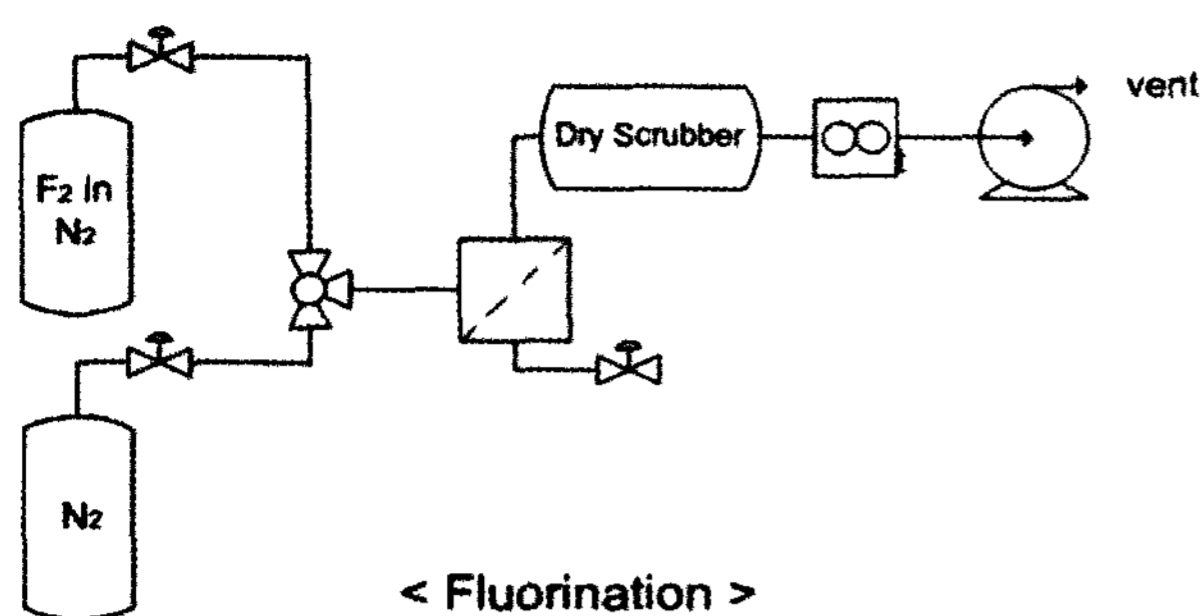


Fig. 1. Direct fluorination process.

용할 수 있다는 장점을 가지고 있다. 불소분자(F_2)는 전자 간 반발력이 강하여 해리에너지(154.6 KJ/mol, 0K)가 작아 높은 반응성을 가지고 있어 실제 적용 시 발생 가능한 막 표면의 손상(crack)으로부터 보호하기 위하여 불활성 기체인 질소(N), 헬륨(He), 아르곤(Ar) 등과 함께 주입하게 된다. 또한 표면 불소화는 탄화수소 화합물들과 낮은 온도에서도 반응성이 좋기 때문에 고분자에 대한 적용이 쉽게 이루어지며, 이때 수소 원자들은 불소화 치환으로 $-CF_2-$, $-CF_3-$ 의 형태를 나타내고 고분자 사슬은 이중결합 또는 공액 결합 형태를 나타낸다. 이와 같은 불소의 높은 반응성을 이용하여 막을 표면처리하면 고분자 재료에 불소분자가 삽입되거나 고분자 사슬 내부에 포함된 수소와 첨가된 불소가 치환되어 새로운 구조를 갖게 되는데 이를 '표면 불소화(Direct Fluorination)법'이라 한다[10-13].

표면 불소화법은 '확산-제어 공정(diffusion-controlled process)'으로 설명이 가능하다. 불소의 침투 두께가 $\delta_f \geq 0.1 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 일 때, 불소 처리된 고분자는 좁은 일시적 반응 구간(narrow transient reaction zone)에 의해 구분되어진다.

Kharitonov 등의 연구[13]에서는 물질에 따른 불소분자의 침투두께는 고분자 사슬 구조와 불소분자의 확산, 고분자 고유의 특성, 불소의 부분압, 불활성 가스와의

구성비, 주위 온도 그리고 고분자의 불소가스 노출시간(Fluorine exposure time)에 영향을 받으며, 다음과 같은 식으로 각 요소의 상관관계를 나타내었다.

$$\delta_f = At^{0.5} = B(P_F)^k \cdot t^{0.5} \quad (1)$$

Kharitonov 등은 연구결과에서 고무상 고분자(rubbery polymer)의 경우 P_F 와 노출시간에 따른 영향을 받게 되며, 유리상 고분자(glassy polymer)의 경우 조밀한 고분자 구조로 인하여 P_F 의 영향을 거의 받지 않고 노출 시간에 따른 영향을 받게 된다고 발표한 바 있다. 위의 (1)식의 A, B 그리고 k는 각각의 고분자에 적용하기 위한 보정 계수로서 Table 1에 물질에 따른 실험적인 값을 나타내었다[12,13].

본 연구에서는 상용화된 Polyethylene (Hipore[®], Asahi.) 격리막을 상온·상압 조건하에서 50 ppm의 일정한 농도로 불소가스 분자를 연속적으로 유입시켜 반응기에서 PE 격리막을 불소에 노출되게 함으로써 F_2X -PE 격리막을 제조하였다. 이때 X는 불소에 노출된 시간(min)을 나타낸다.

2.2. 주사현미경 관찰(SEM image) 및 접촉각(contact angle)

표면 불소화가 이루어질 때, 열을 발생하게 되어 막의 구조적 손상을 입힐 가능성을 내재하고 있다. 이와 같은 현상은 막의 농도나 노출시간을 조절함으로써 제어 가능하며, 이번 연구에서는 시간 변화에 따른 막 표면의 손상 유·무 확인을 위하여 주사현미경(SEM, Hitachi S-470, Japan)을 통하여 관찰하였다.

표면 불소화된 막은 일반적으로 매우 낮은 표면 에너지를 가지고 있어 소수성(hydrophobic)의 특성을 나타낸다. 본 연구에서는 불소화에 따른 막 표면 불소도입 결과를 확인하기 위하여 정접촉각(static contact angle)

Table 1. B- and k-values for Various Polymer and Treatment Condition

Polymer	Treatment Temperature (K)	B ($\mu\text{m s}^{-0.5}$)	k
PP (20PCT)	295 ± 2	0.335	0.66
PP (40HST)	295 ± 2	0.219	0.65
LDPE (density 0.926 g cm ⁻³)	293 ± 2	0.0172	0.56
LDPE (density 0.918 g cm ⁻³)	293 ± 2	0.0200	0.52
PVDF	over 295 ~ 430	No reaction	-

측정법을 이용하여 물에 대한 젖음도(wettability)를 확인하였다. 실험은 NRL C.A. GONIMETER (ramé-hart, inc., U.S.A.)를 이용하여 실시하였으며, 상온에서 막을 고정시킨 후 1 μL 의 증류수를 막 표면에 떨어뜨려 막과 물방울이 이루는 각을 측정하였고 이와 같은 실험을 5회 이상 반복하여 실험결과를 산출하였다. 이때 물방울의 왼쪽과 오른쪽을 모두 측정하여 전진각(advancing contact angle)과 후진각(receding contact angle)으로 나타내고 그 평균을 접촉각으로 사용하였다.

2.3. 인장강도(Tensile strength), 열에 대한 치수 안정성(Thermal shrinkage)

습식법 또는 건식법으로 연신하여 미세다공성을 형성하기 위해서는 높은 연신 방향인 길이방향(machine direction, MD)의 강도가 요구되며, 보통 25 μm 두께의 격리막에서 MD방향의 인장강도는 1000 Kg/cm^2 이상이다. 1축 연신에서는 수직방향(Transverse Direction, TD)의 강도가 낮아, MD 방향의 1/10 정도에 지나지 않지만, 2축 연신한 경우는 TD방향에서도 MD방향과 같은 강도가 얻어진다. 실제 전지 제조에서 필요로 하는 MD방향의 인장강도는 격리막을 롤에서 잡아당기는 하중을 격리막 단면적으로 나누면 대강의 값이 얻어진다[1,14].

본 연구에서는 Zwick 1445 Tensile Tester (Zwinck, Germany)를 이용하여 ASTM D882 실험법을 통하여 전지 제조 프로세스에서 큰 영향을 미치는 길이방향의 인장강도를 측정하였다.

격리막의 수축률 측정은 ASTM D1204 측정법에 의해 시편을 절취하여 표면 개질된 격리막의 수축률을 알아보기 위하여 온도와 시간을 변화하여 MD, TD 방향의 수축률을 관찰하였다.

2.4. 반쪽전지(half cell) 제조

정극 활물질(positive-electrode active material)로는 세계적으로 범용화 되어 사용되고 있는 LiCoO_2 (Grade: KD10, Umicore)을 사용하였다. 사용된 모든 정극 활물질은 400°C로 2시간 동안 하소시킨 후, 850°C로 24시간 열처리하여 제조한 LiCoO_2 를 ball mill로 분쇄하여 공기 중에서 850°C로 72시간 동안 다시 열처리하여 다시 ball mill로 분쇄하여 사용하였고, 부극(negative-electrode) 재료로 탄소재료 중에서 cycle 특성이 우수하고 도전재와의 형태가 유사하여 상호간의 결합력이

우수한 mesocarbon microbeads (MCMB) 형태의 인조 흑연(SU-A, Sumitomo)을 사용하였다. 전해액은 LiPF_6 에 카보네이트(Carbonate) 계통의 유기 용매를 사용하였다.

또한 불소화에 의해 표면 개질된 F_{230} -PE 격리막을 Half cell로 전지에 적용/제조하여 각 소재들과의 반응과 충/방전 성능평가를 진행하였다. Half cell 제조에 필요한 모든 극판은 다음과 같이 제조되었다.

정극 활물질은 10 μm 의 두께를 갖는 LiCoO_2 을 출발물질로 하여 ball mill에서 균일하게 혼합한 후 도전재인 soft carbon을 첨가하고, 알루미늄 호일 위에 일정한 두께로 양면 도포하여 140°C Coater 내부에서 5 M/min 제조하였다. 부극 활물질(negative-electrode active material)로 사용된 인조흑연은 정극(positive-electrode)에서와 같은 방법으로 Cu foil 위에 양면 도포하여 전극을 제조하였으며, 건조 후 전극의 밀도를 높여주기 위해 압축기를 이용하여 활물질의 구조가 파괴되지 않는 적절한 압력으로 압연을 실시하였다. 이렇게 제조된 전극은 진공오븐에서 90°C로 3시간 동안 건조시키고 아르곤(Ar) 분위기의 건조실 내에 보관하여 전지조립 직전에 꺼내어 사용하였다.

각 극판의 통전을 위해 초음파용착(ultrasonic welding)법을 통하여 부극에는 Ni tap, 정극에는 Al tap을 전극의 끝단에 용접하고, F_{230} -PE 격리막을 정극과 부극 사이에 각각 안착 시킨 후 양 극판을 격리시켜 주면서 와인딩(winding)을 실시하였다. 기존 PE 격리막도 동일한 조건으로 Half cell을 제조하여 성능 평가를 실시하였다.

양 극판의 통전 방향을 설정하고 발생하는 전기적 에너지를 집전하는 각 극판의 집전체는 용접기를 사용하여 접합시켜 원통형 모양의 이차 전지를 얻을 수 있었다. 최종 제조된 원통형 형태의 리튬이온전지는 Zanker Impedance CV meter 및 Toyo system 장비를 이용하여 충/방전 특성을 살펴보았다.

3. 결과 및 토론

3.1. 표면 불소화에 따른 표면 개질

불소는 반응성이 매우 큰 기체로 유기·무기화합물과 상온에서도 반응하며 막 표면을 고농도 불소로 표면 불소화 반응 시켰을 경우 반응이 급격히 진행되고 발열에 의해 막 표면에 균열이 발생한다[15]. 이에 본 실험

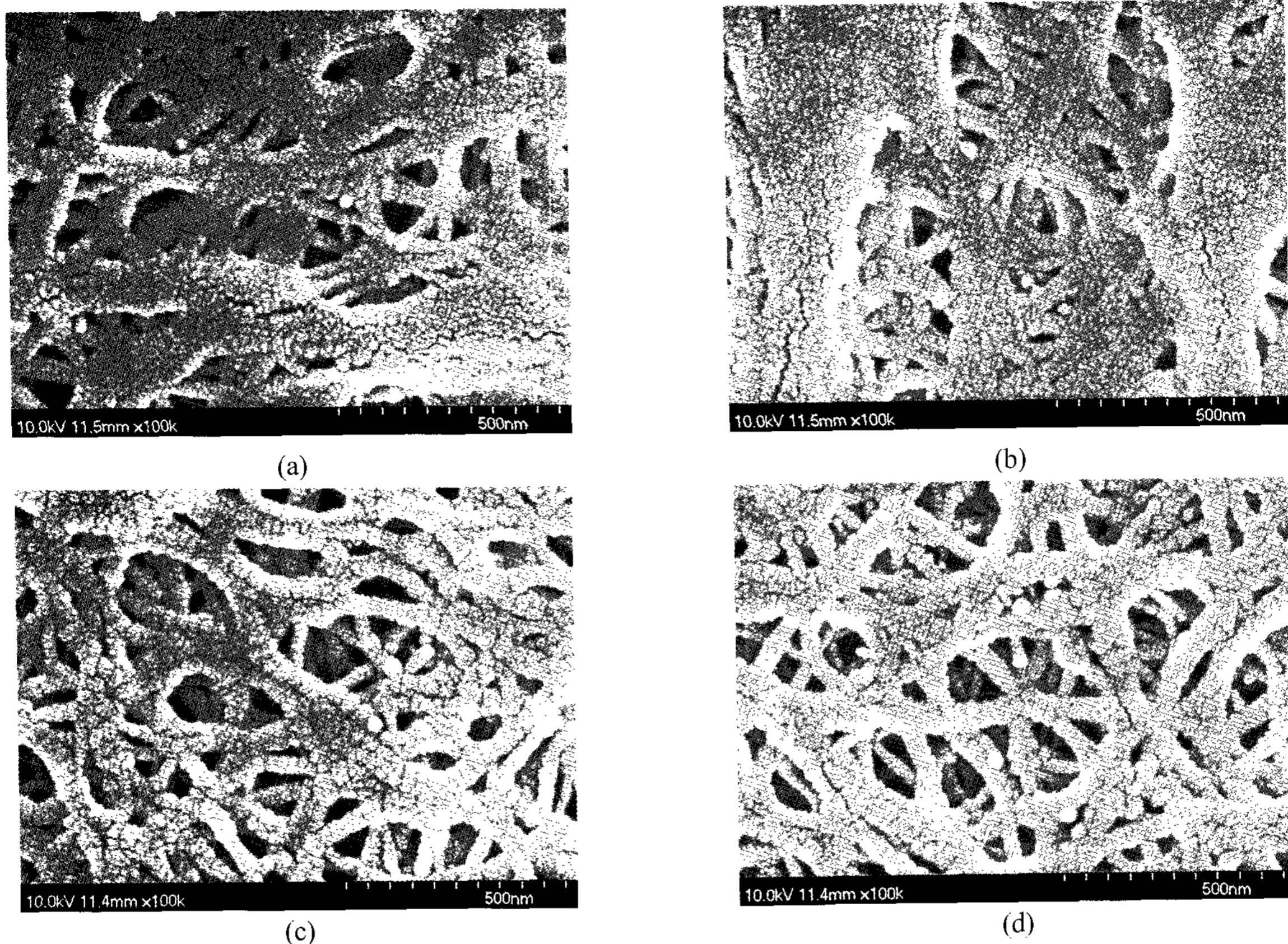


Fig. 2. Scanning electron microscope image of surface atmosphere of according to the various fluorinated times; (a) PE separator, (b) F₂₁₀-PE, (c) F₂₂₀-PE, (d) F₂₃₀-PE.

에서는 낮은 농도에서 짧은 시간동안 실험함으로써 막의 손상을 최소화 하고자 하였다.

불소화 반응은 transient step 1단계, 불소 기체분자와 고분자 표면 분자의 화학적 반응에 의해 지배되는 2단계, 불소화된 고분자 표면층으로 분해된 불소 기체분자의 확산속도(diffusion rate)에 의해 지배되는 3단계로 크게 나눌 수 있다. 즉, 2단계에서 화학적 반응 속도가 빠르므로 고분자 표면이 불소화되는 속도는 이미 불소화된 표면을 통한 불소가스의 확산속도에 좌우되므로 불소 처리시간이 증가하게 되면 불소의 확산속도가 급격하게 증가하여 표면에 손상(crack)이 발생된다[16,18,19].

3.2. 전자주사현미경(SEM) 관찰 및 접촉각(Contact angle) 측정

Fig. 2는 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 변화

를 관찰 확인하기 위하여 실시한 물에 대한 접촉각 실험 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 실험결과 불소화 노출시간이 늘어날수록 접촉각이 증가하는 것을 알 수 있으며, 이는 전자간의 큰 반발력으로 인하여 막의 표면에 존재하는 $-CH_3-$, $-CH_2-$ 결합이 $-CF_2-$, $-CF_3-$ 의 perfluorogroup로 치환됨에 따라 화학적으로 결합되어 반응이 완결되었을 때 표면 에너지는 크게 감소하게 되고 결과적으로 물과의 극성이 커져 막의 표면장력이 증가하였음을 나타낸다[17].

3.3. 인장강도(Tensile strength), 열에 대한 치수 안정성(Thermal shrinkage) 실험

이번 연구에서 PE 막이 가진 고유의 인장강도는 1595.26 Kg/cm^2 으로 막의 안정성에서 높은 결과치를 나타내었고, Fig. 4에 나타난 결과와 같이 불소화 전·후와 불소화 시간에 따른 인장강도는 불소화 노출시간을 30분 동안 지속하였을 때, 격리막 MD방향의 인장강도가 약 10% 더 증가하는 결과를 얻게 되었다.

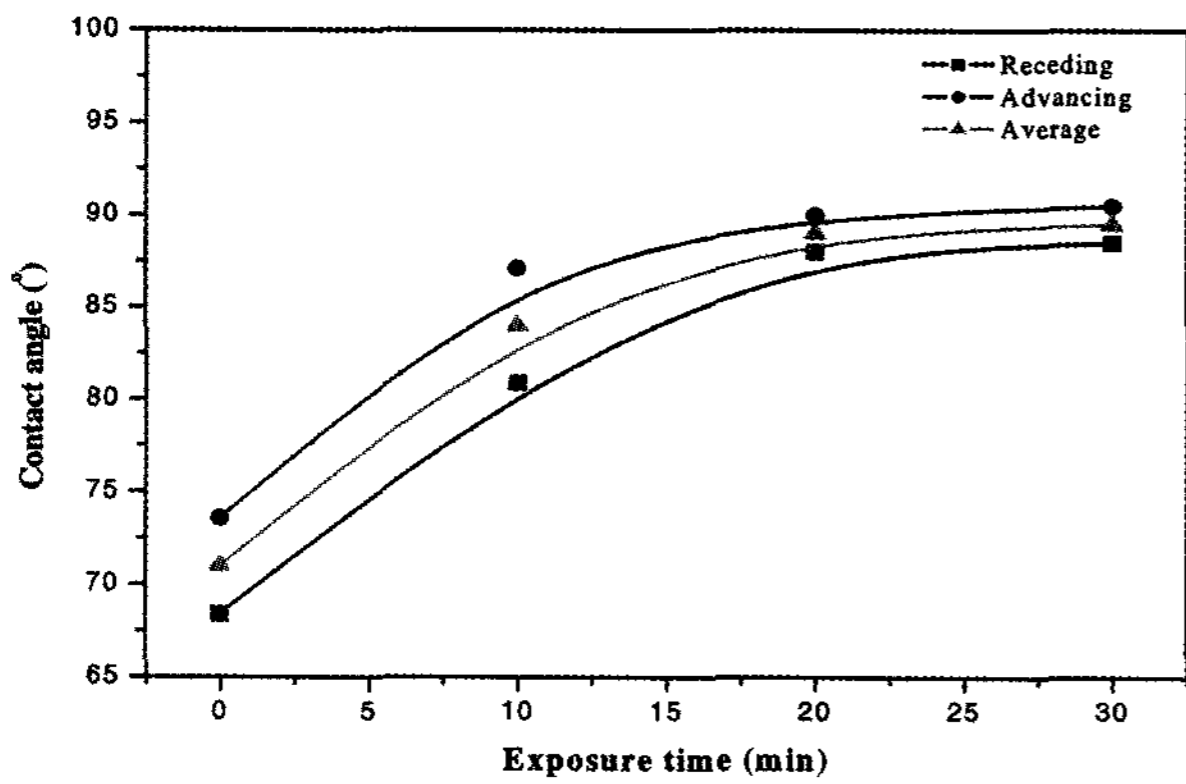


Fig. 3. Influence of the contact angle according to the fluorine exposure time.

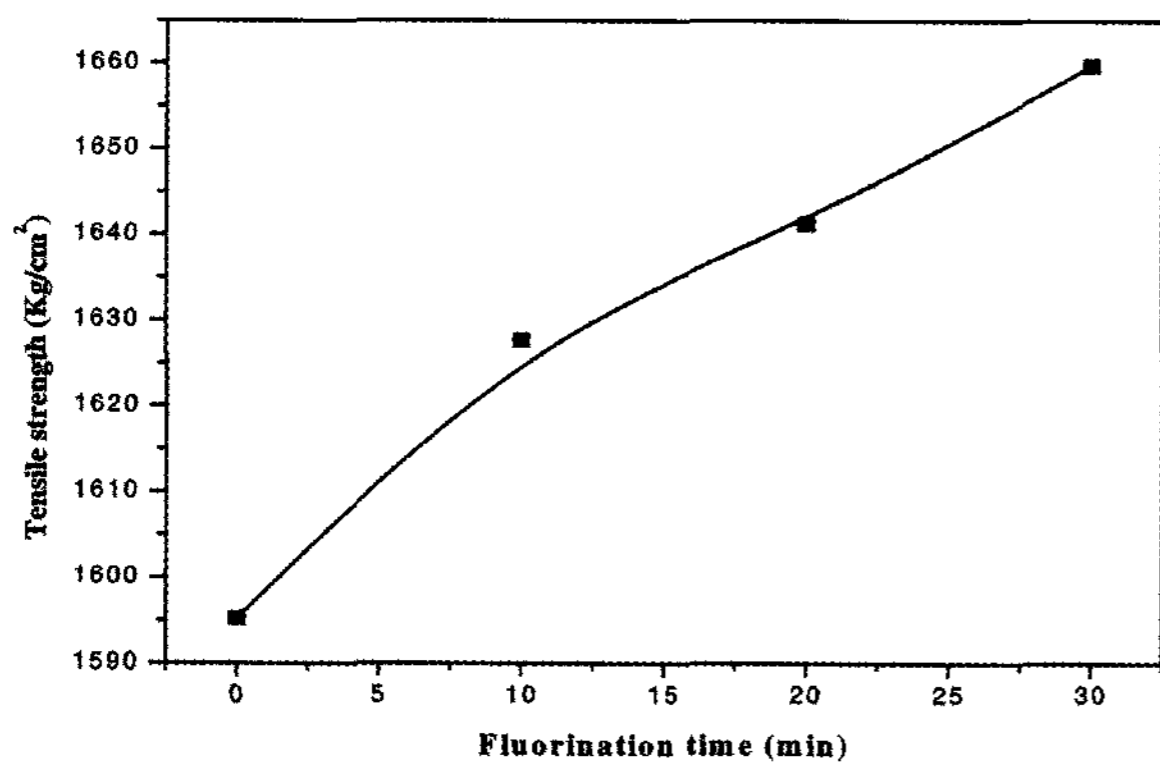


Fig. 4. Influence of the tensile strength according to the fluorine exposure time.

PE 격리막의 경우 연신 공정으로 인해 고온에서 수축률이 큰 단점을 가지고 있으며 와인딩(winding)에 의한 길이방향(MD)은 장력(tension)이 가해져 수축에 의한 단락 위험은 적은 반면, 수직방향(TD)의 수축은 전지 안전성에 큰 영향을 미친다.

온도와 시간에 따른 수축률의 변화에 대한 실험결과를 Fig. 5에 나타내었다. 불소 고유의 특성인 열과 화학적 안정성에 의해 불소 도입을 위한 노출시간이 증가함에 따라 막의 수축률이 크게 감소하는 결과를 얻을 수 있었으며, 이를 통하여 막의 meltdown 온도가 향상되었음을 기대 할 수 있었다.

3.4. 충/방전 실험, 수명특성, 고율방전시험

상용화된 PE 격리막과 F₂₃₀-PE 격리막을 리튬이온전지에 적용·제조하여 표면 개질된 막의 특성을 확인하고자 충/방전 특성, C-rate 특성(고율방전시험), 수명특성을 실시하였다.

Fig. 6은 F₂₃₀-PE 격리막이 적용된 전지와 PE 막이

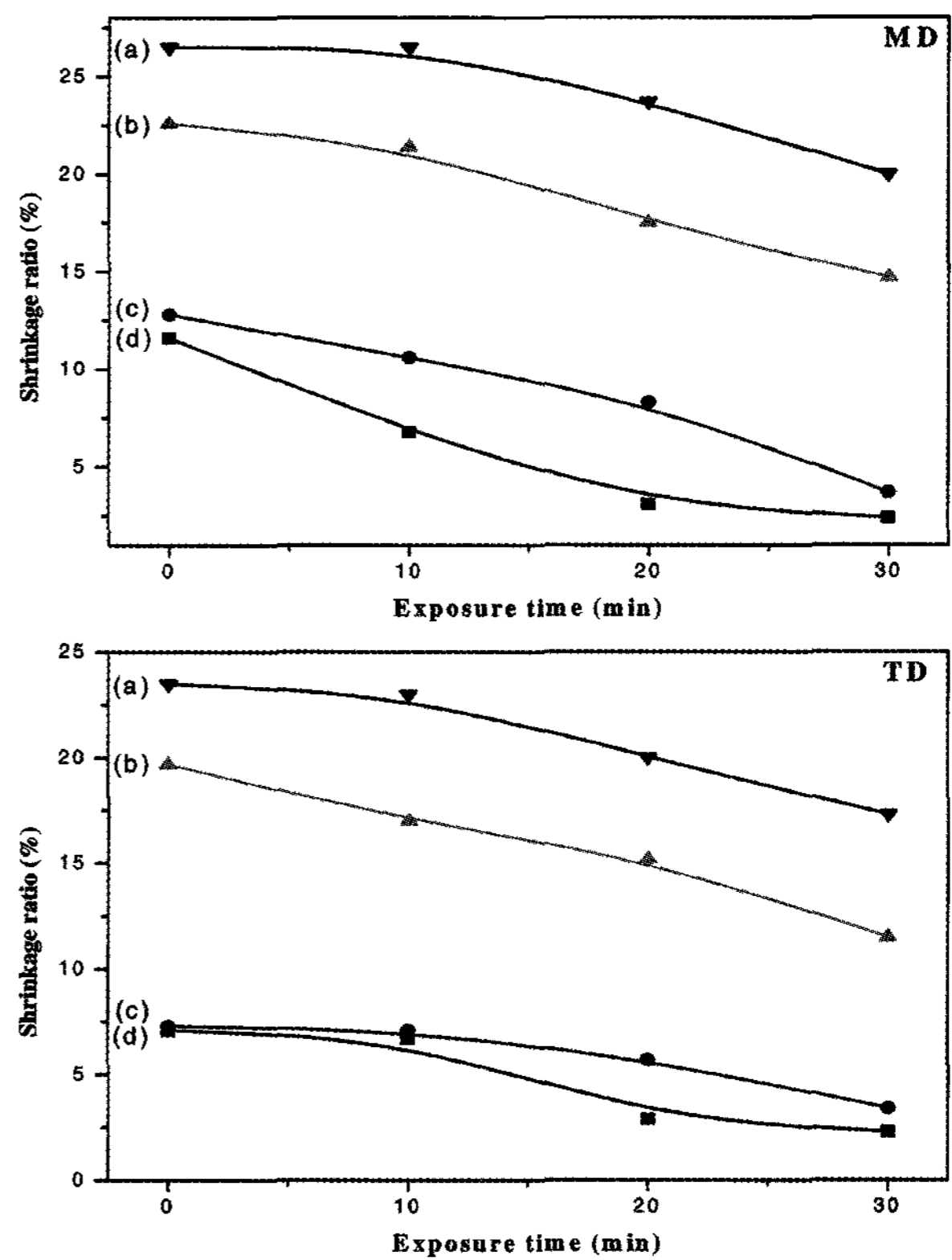


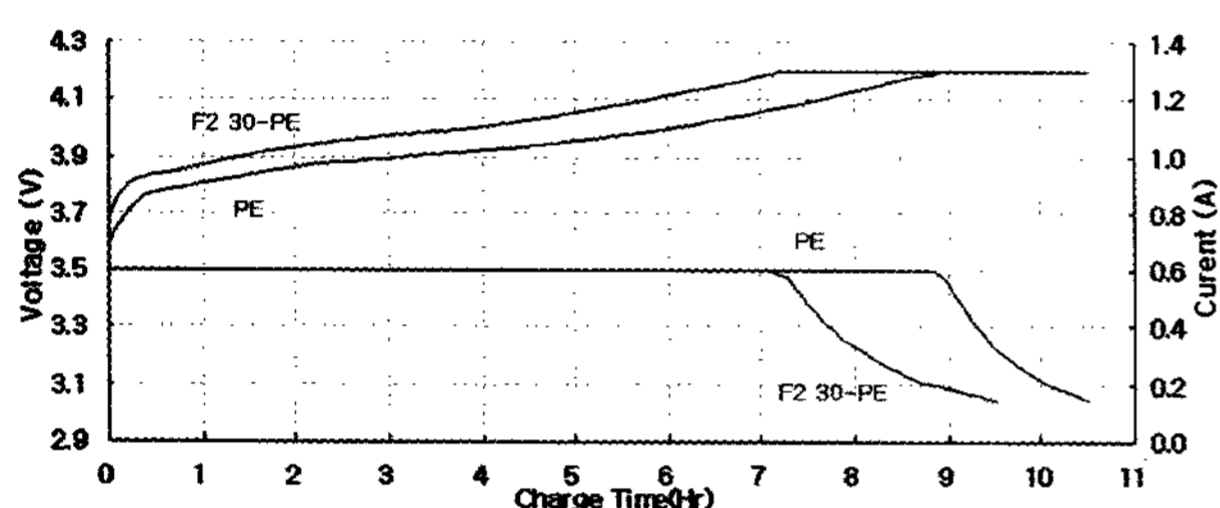
Fig. 5. Heat shrinkage of PE separator as a function of fluorine exposure time; (a) 130°C-15 min, (b) 130°C-5 min, (c) 120°C-15 min, (d) 120°C-5 min.

적용된 전지의 충전과 방전 특성을 보여주고 있다. 시험조건은 3 V 방전상태에서 600 mA로 4.2 V까지 CC (constant current)/CV (constant voltage) 충전하였으며, Cut off는 140 mA에서 중지하였다. 일반적인 리튬이온 전지의 특성과 같이 2.7~4.2 V까지 충전이 원활하게 진행되었으나, CC (constant current) 구간에서 4.2 V까지 일반 리튬이온전지에 비해 급속히 충전되는 특성과 허상전압이 일반 리튬이온전지(허상전압 3.4~3.6 V)에 비해 다소 높음(3.7 V)을 보여주었다. 이는 F₂₃₀-PE 격리막을 적용한 전지의 높은 저항 또는 리튬이온들의 원활한 삽입(Intercalation)이 이루어지지 않은 것으로부터 나타난 결과라 할 수 있다.

Fig. 7은 상용화된 PE 막을 적용한 전지와 F₂₃₀-PE 를 적용한 반쪽전지(Half cell)의 방전특성 및 용량을 보여주고 있다. 방전조건은 0.3 C (2A)로 2.7 V까지 CC로 방전하였다. F₂₃₀-PE 막을 적용한 전지의 경우 PE 막을 적용한 전지에 비해 용량이 20% 이상 떨어졌고(일반전지 : 6 Ah, F₂₃₀-PE 적용전지 : 4.8 Ah), 방전시 초기 전위가 PE 막에 비해 전압 저하(Drop)율이 높

Table 2. Mechanical Properties of PE Separator & Surface Modified PE Separators

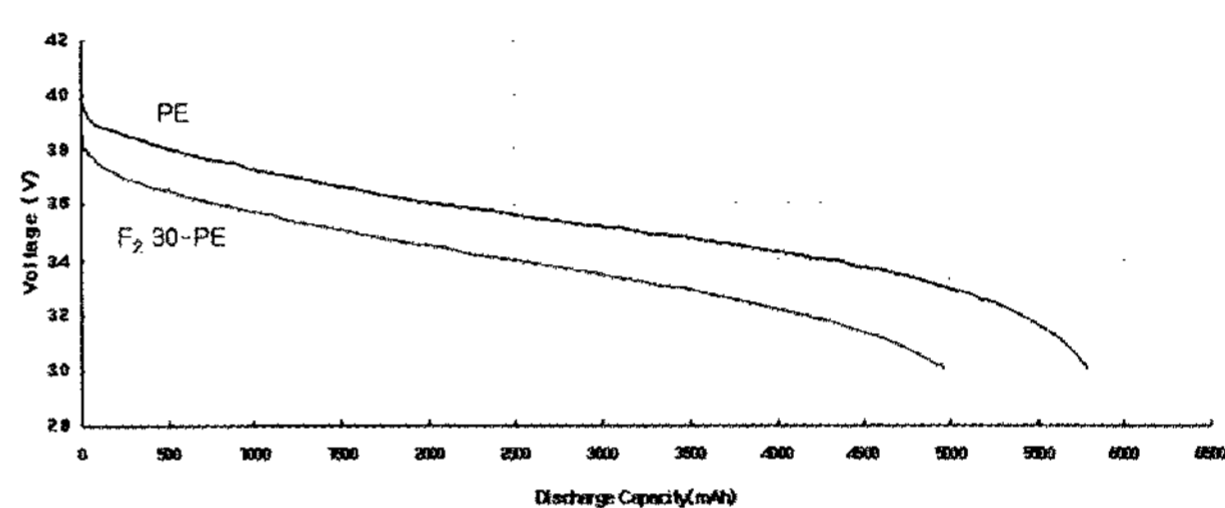
	Contact angle (°)	Tensile strength (Kg/cm ²)	Shrinkage ratio (%)									
			120°C, 5 min		120°C, 15 min		130°C, 5 min		130°C, 15 min			
			Advancing	Receding	Average	MD	MD	TD	MD	TD	MD	TD
0 min (PE)	73.6	68.4	71	1595.26	11.6	7.1	12.8	7.3	22.6	19.7	26.5	23.5
Fluorine exposure time												
10 min (F ₂ 10-PE)	87.1	80.9	84	1627.70	6.8	6.7	10.6	7.1	21.4	17	26.5	23
20 min (F ₂ 20-PE)	90	88	89	1641.24	3.1	2.9	8.3	5.7	17.5	15.2	23.7	20
30 min (F ₂ 30-PE)	90.5	88.5	89.5	1659.70	2.4	2.3	3.7	3.4	14.7	11.5	20	17.3

**Fig. 6.** Comparison of typical charge curve profile as functions of PE, F₂30-PE separator.

았으나, 리튬이온전지의 일반적인 전기적 특성을 보여 주어 격리막의 기공도(Porosity), 기공 크기(Pore size)가 일정하지 못하고, 막의 물리/화학적 구조가 상부부분과 하부부분이 상이한 구조를 가진다고 판단된다.

리튬이차전지의 여러 가지 특성 중 다른 이차전지와 비교하여 우수한 점은 긴 수명 특성을 가지고 있다는 것이다. 충전과 방전이 연속적으로 이루어지고, 충전을 통해 지속적으로 사용이 가능한 이차전지의 경우 수명(lifetime) 특성은 대표적으로 요구되어지는 요소라고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 F₂30-PE 격리막을 적용한 전지의 경우 상용화된 PE 막을 사용한 전지와 비교하여 수명특성의 차이를 알아보았다. Fig. 8은 PE 막을 적용한 전지와 F₂30-PE 막을 적용한 전지의 수명 특성을 보여주고 있다. 시험은 1 C (6A) 충전/1 C (6A) 방전조건을 적용하였다.

Fig. 8에서 확인할 수 있듯이 PE 막을 적용한 전지의 경우 상당히 안정한 전지상태를 유지하며 충/방전이 연속적으로 이루어지고 있고, 40회 충/방전 시 용량은 초기용량 대비 거의 100%의 효율을 보여주고 있다. F₂30-

**Fig. 7.** Comparison of typical discharge voltage profile as functions of PE, F₂30-PE separator.

PE 막을 적용한 전지의 경우 불안정한 상태를 유지하면서 충/방전이 진행되고 있고, 40회 충/방전 시 용량은 초기 용량 대비하여 약 96%의 다소 낮은 효율을 보여 주고 있으나 다른 전지(Ni-Cd, Ni-MH)에 비해서는 우수한 효율을 나타내고 있다[2,3]. 이러한 원인으로서는 불소화에 따른 표면 상태가 고르지 않아 접촉저항이 높은 데 있다고 볼 수 있다.

F₂30-PE 막을 리튬이온전지에 적용하고자 하는 가장 큰 요인은 고출력 안전성이 높을 것으로 기대하기 때문이다. 이는 F₂30-PE 막의 열적 안전성이 PE 및 PP보다 우수하여 meltdown 온도를 높여 과충전, 내/외부 단락, 열충격 등 오용 사용에 의해 전지내부의 온도상승으로 인한 격리막의 수축(Shrinkage) 현상을 줄여 양 극판을 단락을 막는데 있다. Fig. 9는 F₂30-PE 및 PE 막 적용 전지 모두 1.5 C (8A)로 고율 방전하여 내부 온도변화를 관찰하였다. 결과에서 확인할 수 있듯이 F₂30-PE 막을 적용한 전지의 경우 PE 막을 적용한 전지보다 온도 상승률이 낮고 안정적이며, Peak 온도 또한 일반전지보다 20°C 정도 낮음을 확인할 수 있었다. 이는 최근 리

Table 3. Charge & Discharge Properties of Li-ion Battery Applied F₂30-PE Separator

	Dimension	PE separator	F ₂ 30-PE separator
Voltage	V	2.7 ~ 4.2	2.7 ~ 4.2
Nominal voltage	V	3.7	3.7
Half cell nominal capacity	mAh	6,000	5,000
Half cell lift time	Recycles (number)	capacity retention 100%@40cycles	capacity retention 96%@40cycles
Overcharge test	8A (1.5 C)	battery inner-temperature 70°C	battery inner-temperature 50°C

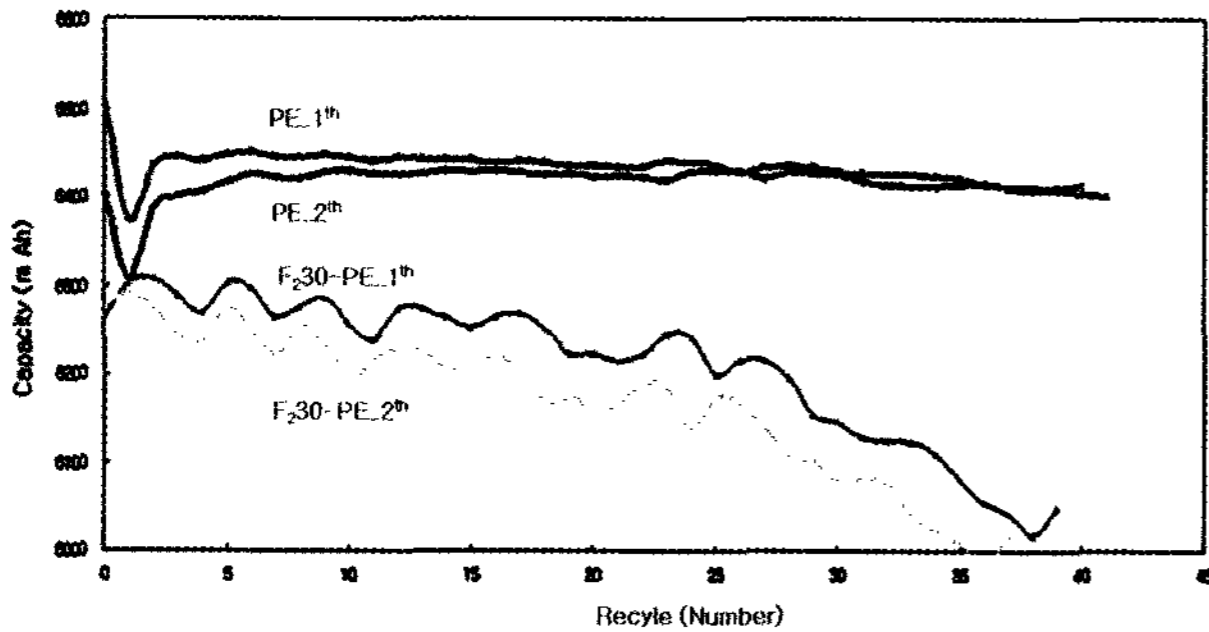


Fig. 8. Comparison of rechargeable cycle performance as functions of PE, F₂30-PE separator.

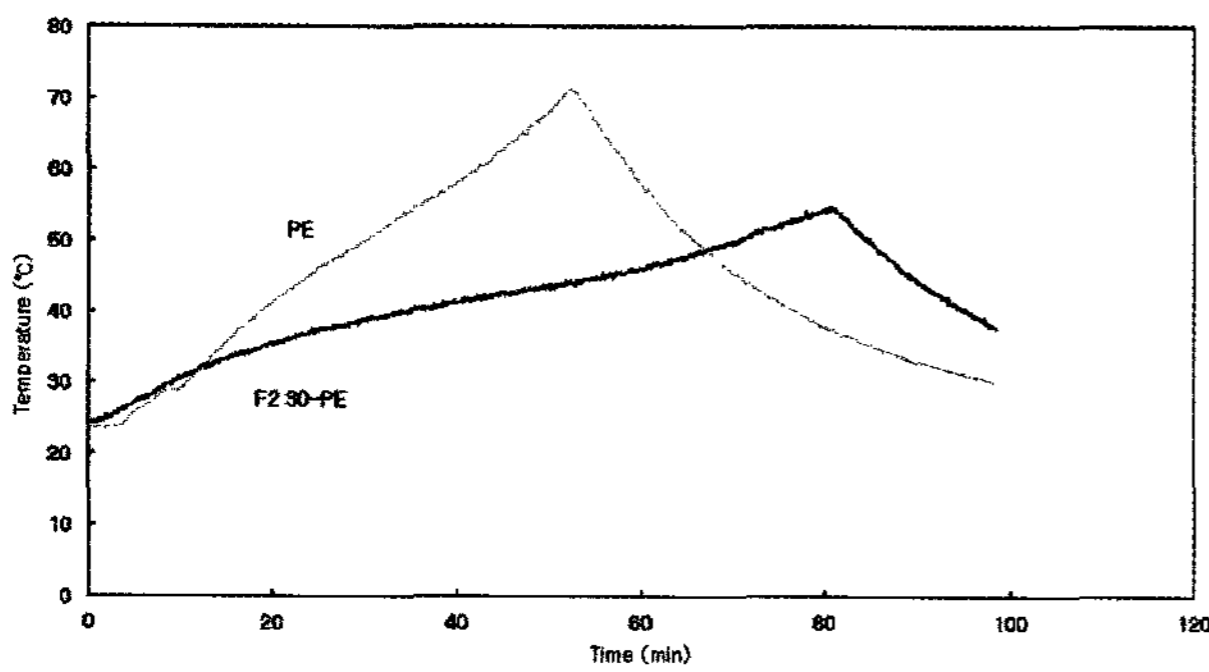


Fig. 9. Inner temperature of overcharged half cell as functions of PE, F₂30-PE separator.

튴이온전지의 잦은 폭발의 원인 중에 하나인 막의 열적 안전성을 향상시켜 오용 사용 및 전지 내부의 쇼트(short)에 의한 사고를 줄일 수 있을 것으로 기대한다.

4. 결 론

이번 연구에서는 이차전지에 사용되는 격리막의 물리/전기화학적 특성 향상을 위해 상용화된 PE 격리막의 표면을 불소화하여 열적, 기계적 안정성과 함께 충/방전 고율방전실험을 통하여 제조된 격리막의 특성을 확인하여 다음과 같은 결과를 확인하였다.

SEM image와 접촉각을 통해 불소 분자의 막 표면으

로 도입을 확인한 결과, 막의 불소에 노출 시간이 30분까지 증가하는 동안 막의 구조적 변화나 소실이 없음을 확인 하였으며, 접촉각은 최고 89.5°까지 증가하여 약 26%의 점진적인 증가를 나타내어 표면 불소화가 막의 손상을 주지않고 효과적으로 도입되었음을 확인하고, 표면 불소화된 막의 길이방향(MD)에 대하여 인장강도를 측정하여, 불소에 30분 노출된 막의 인장강도가 최고 1659.70 Kg/cm²를 나타내었으며, 열에 대한 치수 안정실험을 통하여 길이방향(MD) 및 직각방향(TD)에서 치수 안정성이 향상되었음을 확인하였다.

반쪽전지를 제작하여 F₂30-PE 막을 충/방전 실험과 수명 특성 실험을 실시하여 전지의 전기적 특성을 평가한 결과 충/방전 실험에서는 상용화된 제품보다 우수하진 못하였으나 안정적인 전기적 특성을 나타내었고, 장수명 특성을 확인하기 위하여 40회 충/방전 실험을 실시하여 상용화된 리튬-이온 전지보다 다소 낮은 96%의 효율을 나타내었으며, 고율 방전을 통한 내부 온도변화 실험결과 F₂30-PE 격리막을 적용한 전지의 경우 PE 격리막을 적용한 전지보다 온도 상승률이 낮고 안정적이며 Peak 온도 또한 일반전지보다 20°C 정도 낮음을 확인할 수 있었다.

이와 같은 실험결과에서 PE격리막에 대한 표면 불소화의 용이성을 확인하였으나, 재현성과 노출시간 등의 재조정이 필요함을 알게 되었고 이와 같은 점을 보완하고 향후 지속적 개발을 통하여 Pore size, Porosity 등의 표면 불소화된 막의 전기화학적 특성을 안정화하여 개선된 격리막을 개발/적용하면 이차 전지로서의 적용 가능성을 높일 수 있을 것으로 생각된다.

감 사

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

참 고 문 헌

1. Y. M. Lee and B. K. Oh, "The Role of Microporous Separator in Lithium Ion Secondary Battery", *Membr. J.*, **7(3)**, 123 (1997).
2. M. Hishinuma, T. Iwahori, H. Sugimoto, H. Sugawa, T. Tanaka, T. Yamamoto, Y. Yanagisawa, Y. Yoda, and S. Yoshida, "Zinc-iodine secondary cell using 6-Nylon or poly(ether) based electrode basic research for industrial use of the secondary cell", *Electrochim. Acta.*, **35(1)**, 255 (1990).
3. B. scrosati, "Challenge of portable power", *Nature*, **373**, 557 (1995).
4. T. Yamamoto, T. Hara, K. Segawa, K. Honda, and H. Akashi, "4.4 V lithium-ion polymer batteries with a chemical stable gel electrolyte", *J. Power Sources*, **174**, 1036 (2007).
5. Y. M. Lee, J. W. Kim, N. S. Choi, J. A. Lee, W. H. Seol, and J. K. Park, "Novel porous separator based on PVdF and PE non-woven matrix for rechargeable lithium batteries", *J. Power Sources*, **139**, 235 (2005).
6. D. Ilic, P. Birke, K. Holl, T. Worle, P. Haug, and F. Birke-Salam, "PoLiFlexTM, the innovative lithium-polymer battery", *J. Power Sources*, **129**, 34 (2004).
7. C. R. Jarvis, A. J. Macklin, D. A. Teagle, J. Cullen, and W. J. Macklin, "The use of novel PVDF-HFP-CTFE terpolymers in lithium-ion polymer cells", *J. Power Sources*, **119**, 465 (2003).
8. F. G. Ooms, E. M. Kelder, J. Schoonman, N. Gerrits, J. Smedinga, and G. Calis, "Performance of solupor[®] separator materials in lithium ion batteries", *J. Power Sources*, **97**, 598 (2001).
9. P. P. Prosini, P. Villano, and M. Carewska, "A novel intrinsically porous separator for self-standing lithium-ion batteries", *Electrochim. Acta.*, **48**, 227 (2002).
10. P. Carten and B. Thompson, "Improved and Novel Surface Fluorinated Products", *J. Fluor. Chem.*, **104**, 97 (2000).
11. F. J. du Toit and R. D. Sanderson, "Surface Fluorination of polypropylene 1. Characterization of surface properties", *J. Fluor. Chem.*, **98**, 107 (1999).
12. A. Tressaud, E. Durand, C. Labrugere, A. P. Kharitonov, and L. N. Kharitonova, "Modification of surface properties of carbon-based and polymeric materials through fluorination routes: From fundamental research to industrial applications", *J. Fluor. Chem., Sci.*, **128**, 378 (2007).
13. A. P. Kharitonov, R. Taege, G. Ferrier, V. V. Teplyakov, D. A. Syrtsova, and G. H. Koops, "Direct fluorination-Useful tool to enhance commercial properties of polymer articles", *J. Fluor. Chem. Sci.*, **126**, 251 (2005).
14. W. H. Seol, Y. M. Lee, and J. K. Park, "Preparation and chracterization of new microporous stretched membrane for lithium rechargeable battery", *J. Power Sources*, **163**, 247 (2006).
15. J. D. Le Roux, D. R. Paul, J. Kampa, and R. J. Lagw, "Modification of Asymmetric Polysulfone Membrane by Mild Surface Fluorination, Part 1. Transport properties", *J. Membr. Sci.*, **94**, 121 (1994).
16. N. Hara, H. Fukmoto, and M. Watanabe, "In-site Kinetic Studies on Direct Fluorination of Tin Polyethylene Films with OCM", *Bulletin Chem. Soc. Japan*, **68**, 1232 (1995).
17. P. A. B. Carstens, S. A. Marais, and C. J. Thompson, "Improved and Novel Surface Fluorinated Products", *J. Fluor. Chem.*, **104**, 97 (2000).
18. J. D. Le Roux, D. R. Paul, J. Kampa, and R. J. Lagw, "Modification of Asymmetric Polysulfone Membrane by Mild Surface Fluorination, Part 1. Transport properties", *J. Membr. Sci.*, **94**, 121 (1994).
19. F. J. du Toit and R. D. Sanderson, "The Effect of Surface Fluorination on the Wettability of High Density Polyethylene.", *J. Fluor. Chem.*, **74**, 73, (1995).