

전자선 조사에 의한 리튬 이차전지용 상용 폴리에틸렌 분리막의 내열성 향상에 관한 연구

손준용 · 임종수 · 권성진 · 신준화 · 최재학 · 노영창[†]

한국원자력연구원 정읍 방사선과학연구소 방사선 공업환경연구부
(2008년 8월 20일 접수, 2008년 9월 19일 수정, 2008년 9월 22일 채택)

A Study on the Improvement of the Thermal Stability of a Commercial Polyethylene Separator for Lithium Secondary Battery by an Electron Beam Irradiation

Joon-Yong Sohn, Jong-Soo Lim, Sung-Jin Gwon, Junhwa Shin, Jae-Hak Choi, and Young Chang Nho[†]

Radiation Research Division for Industry and Environment, Advanced Radiation Technology Institute,
Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea
(Received August 20, 2008; Revised September 19, 2008; Accepted September 22, 2008)

초록: 본 연구에서는 리튬이차전지용 상용 분리막에 전자선을 조사하여 가교구조를 지닌 내열성이 향상된 분리막을 제조하였고 조사선량에 의한 열적, 기계적 특성들을 평가하였다. 전자선 조사된 분리막의 열수축률은 조사선량이 증가할수록 감소하였고 AC impedance를 이용한 shutdown거동 연구 결과 전자선 조사를 하지 않은 분리막보다 우수한 shutdown 특성을 갖는 것으로 확인하였다. 또한, 전자선 조사선량이 증가할수록 분리막의 모듈러스는 향상되는 반면 인장강도와 파단 연신율은 감소됨이 관찰되었다.

Abstract: In this study we prepared crosslinked separators with the improved thermal stability by irradiating a commercial polyethylene (PE) separator for lithium secondary battery with an electron beam, and the thermal and mechanical properties of the prepared separators were evaluated as a function of the absorption dose. The thermal shrinkage of electron beam irradiated separator was decreased with increasing absorption dose. As a result of the shutdown behavior using an AC impedance, it was observed that the irradiated separator had the better shutdown function than the unirradiated separator. The modulus of the irradiated separator was enhanced as the absorption dose was increased, while the tensile strength and the break elongation of the irradiated separator were decreased.

Keywords: separator, thermal shrinkage, shutdown, electron beam radiation, lithium secondary battery.

서 론

최근 전기, 전자 통신 및 컴퓨터 산업이 급속히 발전함에 따라 이차전지에 대한 수요가 급격히 증가되어 왔으며 정밀 전기전자 제품의 휴대화 추세에 따라 이차전지의 소형화가 산업계에서 절실히 요구되고 있다.¹ 10년 전까지 이차전지에서 주류를 이루던 니켈수소전지(Ni-MH battery)가 현재는 에너지 밀도가 높고 사이클 수명이 길며 자기 방전율이 낮고 작동 전압이 높은 리튬 이온전지(lithium ion battery)로 대체되어 사용되고 있다. 최근 개발된 휴대용 기기들의 소형화 및 기능의 복합화로 인하여 고용량을 가지는 소형 이차전지가 개발되어 사용되고 있지만 이를 탑재한 휴대폰 및 노트북 컴퓨터의 폭발 사고가 빈번히 발생하고 있어 안전성을 확보한 고용량 소형 이차전지의 개발이 시급한 실정이다.²⁻⁸

리튬 이차전지를 구성하고 있는 여러 요소 중 분리막(separator)은 이차전지의 안전성 확보에 가장 큰 영향을 주는 안전장치이며 현

재 폴리에틸렌(PE)과 폴리프로필렌(PP) 고분자가 주로 사용되고 있다. 분리막은 일정한 크기의 미세기공구조(micro pored structure)를 갖는 다공질 물질로서 미세기공을 통하여 리튬 이온의 이동을 원활하게 하면서 양극과 음극이 직접적인 접촉에 의한 단락(shortage)을 방지하는 역할을 수행한다. 이차전지에서 단락이 발생하는 경우는 높은 온도에서 분리막이 과도하게 수축하거나 일정 이상의 외부 충격으로 인하여 분리막이 파손되는 경우에 양극과 음극이 직접적으로 접촉하여 발생하게 되며 이는 리튬 이차전지의 직접적인 폭발의 원인이 된다. 따라서 이차전지의 안전성을 확보하기 위해서는 분리막은 고온에서 수축이 적어야 하며 일정한 외부충격에 견딜 수 있는 기계적 강도를 지니고 있어야 한다.

현재 리튬 이차전지 분리막의 소재로 PE가 주로 사용되고 있는데 이는 외부 단락으로 대전류가 흐를 경우 전지내의 온도 상승으로 인하여 분리막의 미세기공을 막아 리튬 이온의 이동과 이로 인한 전류의 흐름을 차단하는 기능인 shutdown 특성을 지니고 있기 때문이다.^{9,15} 미세기공의 막힘에 의해서 shutdown이 작용할 경우 이차전지내의 추가적인 온도상승을 억제하는데 효과적이어서 이차전지의

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ycnho@kaeri.re.kr

안전성 확보에 큰 영향을 주게 된다. 외부 단락에 대한 안전성에 대해서 분리막의 shutdown 특성과 함께 shutdown후에도 온도가 상승하여 매우 빨리 막의 형상이 손실될 경우 전극의 직접 접촉을 유발하여 위험한 상태가 되기 때문에 이런 문제점을 해결하기 위하여 PE와 PP를 중첩하여 각각의 특성을 잘 살린 분리막이 개발되었다.¹⁰⁻¹³ 그러나, PE에 PP를 중첩하여 분리막을 제조하는 경우 생산 비용이 크게 증가되는 단점이 있다.

감마선 또는 전자선 등 방사선을 이용하여 고분자 물질을 가공할 경우 물리적 화학적 가공에 비하여 물질의 변형을 최소화하면서 기계적 강도와 내열성을 증가시킬 수 있고 가공 시간을 단축할 수 있는 장점이 있다. 또한, 휘발성이 높은 유기용매와 해로운 촉매 등의 첨가제 사용을 최소화할 수 있어 친환경적인 가공기술로서 최근 주목받고 있다. 미국 일본 유럽 등 선진국에서 방사선으로 가공된 고분자 공산품을 생산하고 있으며 대표적인 예로는 전선 절연재료의 내열성 향상, 발포 폴리에틸렌 제조, 열수축 튜브 제조, 레디얼 타이어의 경화 등이 있다.¹⁴ PE는 여러 고분자 물질 중 방사선 조사에 의해 쉽게 가공반응이 일어나는 고분자로 알려져 있으며 방사선 조사를 하여 기계적 강도와 내열성을 향상된 PE 전선 절연재료, 수도 및 가스관, 플라스틱 인공 고관절 등을 제조하는데 사용되고 있다.

본 연구에서는 상용 PE분리막에 전자선을 조사하여 가교구조를 형성시켜 내열성이 향상된 리튬 이차전지용 분리막을 제조하였고 전자선 조사선량 증가에 따른 분리막의 열수축률의 변화와 고온에서의 shutdown 거동을 관찰하여 내열성이 증가됨을 관찰하였다. 또한, 전자선 조사선량에 따라 변하는 분리막의 모듈러스, 인장강도, 파단 연신율 등의 기계적 강도를 측정하였다.

실 험

시료 준비. 리튬 이차전지에 상용되는 PE 분리막으로 일본 토넨(Tonen)사에서 제공받은 F12BMS(두께 : 12 μm)를 사용하였다. 상용 분리막은 일정한 크기(30 cm \times 30 cm)로 자른 뒤 비닐백에 넣고 질소로 충전한 다음 밀봉하여 시료를 준비하였다. 시료는 전자선 조사대에 놓은 후 10 kGy/pass로 50, 100, 150, 200 kGy로 각각 조사하였다.

열수축률 측정. 열수축률을 측정하기 위하여 전자선 조사된 상용 고분자 분리막을 4 cm \times 4 cm로 자른 후 강제대류 오븐(Forced Convection Oven)에 넣어 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 1시간 동안 가열하였다. 가열된 분리막의 MD, TD 방향의 길이변화를 측정하여 열수축률을 계산하였다. 열수축률을 식 (1)을 이용하여 계산하였다.

열수축률(Thermal Shrinkage) :

$$TS = \frac{L_0 - L_s}{L_0} \times 100 \quad (1)$$

여기서 L_0 는 열수축전의 분리막의 길이, L_s 는 열수축후 분리막의 길이를 의미한다.

온도의 변화에 따른 임피던스 측정. 고온에서 분리막의 기공이 막히는 거동 즉 shutdown 거동을 측정하기 위하여 Laman의 논문¹⁵에

술된 임피던스 분석기를 이용한 방법이 사용되었다.¹⁵ 전극(양극, 음극)으로 SUS304를 사용하였고 준비한 분리막을 사이에 넣어 전지를 만들었다. 임피던스의 측정을 위하여 Solatron Impedance Analyzer (1287/1260) 장비를 사용하였고 1 kHz에서 만들어진 전지를 오일 중탕에 넣어 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 속도로 온도를 증가시켜 전지의 임피던스를 측정하였다.

SEM 관찰. 고온에서의 분리막의 shutdown 역할을 가늠할 수 있는 미세기공의 막힘 현상을 관찰하기 위하여 조사된 분리막의 표면을 SEM을 이용하여 120 $^{\circ}\text{C}$ 와 130 $^{\circ}\text{C}$ 에서 관찰하였다. SEM 관찰은 JEOL사의 SEM(JSM-6390)을 이용하였으며 분리막에 도전성을 부여하기 위하여 금으로 코팅을 한 후 5000배의 배율로 분리막 표면의 미세기공을 관찰하였다.

기계적 물성 측정. 인장실험은 INSTRON series IX(Instron Co., Universal Testing System Model 4400)을 이용하였으며, 분리막이 감겨져 있는 방향(machine direction; MD)과, MD 방향과 직각을 이루는 방향(transverse direction; TD)으로 각각 시편(5 mm \times 60 mm)을 만들어 사용하였다. 실험은 상온에서 실시하였으며 변형속도는 15 mm/min으로 설정하였다. 재료를 인장시킬 때 응력이 최대가 되는 값으로 재료의 인장강도(tensile strength)를 구하고, 재료가 파단되는 값으로 파단 연신율(break elongation)을 구했으며, 인장강도-변형의 그래프의 초기 기울기를 구하여 모듈러스(modulus)를 구하였다.

결과 및 토론

열수축률(Thermal Shrinkage) 변화. 서론에서 기술하였듯이 PE 고분자에 방사선을 조사하면 고분자 사슬들 간에 화학적 결합이 이루어지게 되어 가교구조를 형성시키게 되고 이로 인하여 열에 의한 고분자의 변형을 줄일 수 있게 된다. 본 실험에서는 리튬 이차전지용 상용 PE 분리막의 고온에서 열적 변형을 줄이기 위하여 전자선으로 상용 분리막을 조사한 후 150 $^{\circ}\text{C}$ 강제대류오븐에 1시간 동안 방치하여 MD, TD 방향의 길이변화를 측정하고, 식 (1)을 통하여 열수축률을 구하였다.

Figure 1은 전자선 조사 선량에 따른 MD, TD방향의 열수축률의

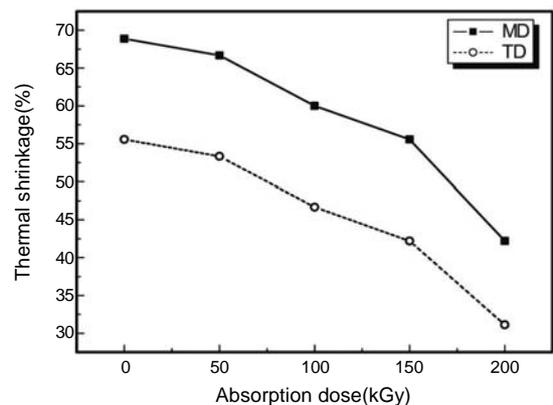


Figure 1. Thermal shrinkage of the electron beam irradiated PE separators at various absorption doses.

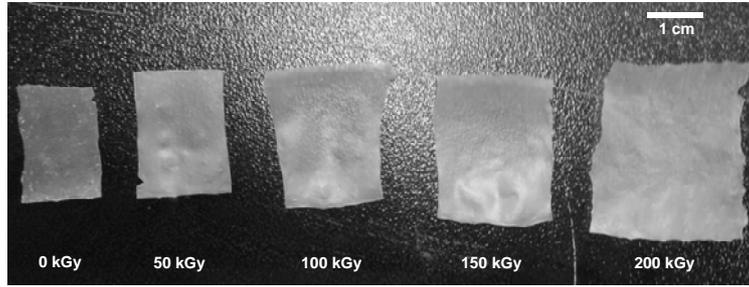


Figure 2. Photograph of the thermal shrunk PE separators irradiated at various absorption doses.

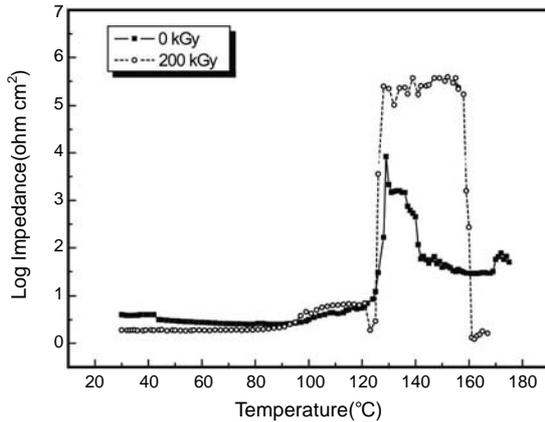


Figure 3. AC impedance measurement of the unirradiated and irradiated PE separators at 1 kHz as a function of the temperature.

변화를 나타낸다. 이 그림에서 전자선 조사량이 증가함에 따라 열수축률이 MD, TD 방향 모두 감소하는 것을 볼 수 있다. 전자선 조사를 하지 않은 분리막의 경우 MD 방향으로 처음길이의 69% TD 방향으로 56% 수축하는 반면 200 kGy로 전자선 조사가 된 분리막은 처음 길이의 MD 방향으로 42%, TD 방향으로 31%가 수축하였다. PE에 전자선 조사로 가교된 PE는 내열성이 증가한다는 보고가 있다.^{14,16} 위 열수축 결과는 전자선 조사에 의하여 PE 분리막에 가교가 일어나 내열성이 증가하여 열수축률이 향상되었다고 추정할 수 있다. Figure 2는 열수축률 실험에 의하여 고온에서 수축된 상용 분리막(0 kGy)과 50~200 kGy 조사선량으로 전자선 처리된 분리막의 수축 정도를 사진으로 보여주고 있다.

AC 임피던스를 이용한 Shutdown 거동 관찰. 전자선 조사된 PE 분리막의 열수축률 감소가 shutdown 기능에 어떤 영향을 주는지 확인하기 위해서 Lamman 그룹이 실험한 방법으로 shutdown 거동을 관찰하였다.¹⁵ 이 실험에서 상용 분리막과 전자선 조사된 분리막의 임피던스를 온도를 증가시키면서 1 kHz에서 측정하였다.

Figure 3은 온도 증가에 따른 1 kHz에서의 임피던스 변화를 나타낸다. 전자선 조사를 하지 않은 PE 분리막의 경우 126 °C에서 임피던스가 급격히 올라가는 현상이 발생하여 이 온도에서 shutdown이 일어남을 확인할 수 있었다. 또한, 142 °C에서 임피던스가 급격히 떨어지는데 이는 PE 분리막이 이 온도에서 녹아서 기계적 양극과 음극이 직접적으로 접촉하게 되어 임피던스가 감소하기 때문이다. 200 kGy 조사선량으로 전자선 조사된 분리막은 전자선 조사를 하

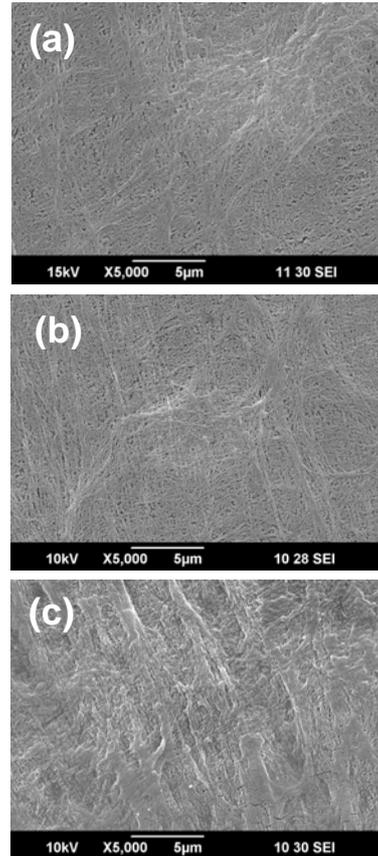


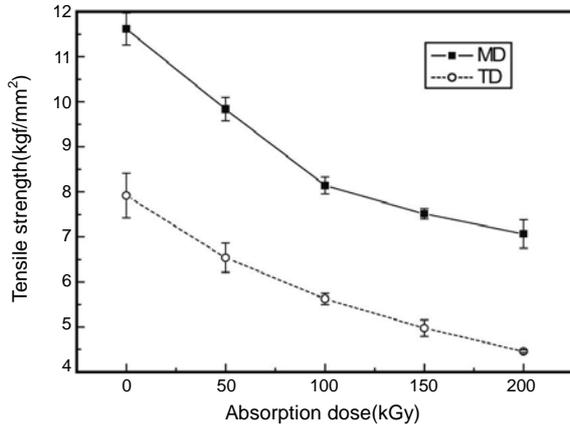
Figure 4. SEM images of the PE separators. (a) a commercial PE separator at room temperature, (b) 200 kGy-irradiated PE separator at 120 °C, and (c) 200 kGy-irradiated PE separator at 130 °C.

지 않은 PE 분리막과 같은 온도(126 °C)에서 shutdown이 시작되지만 160 °C까지 shutdown 상태를 유지하다 160 °C이상에서 shutdown의 감소가 이루어지는 것을 알 수 있다. 이 결과는 전자선 조사된 PE 분리막은 향상된 내열성으로 인하여 더 높은 온도에서까지 shutdown 기능을 유지할 수 있음을 확인할 수 있었다.

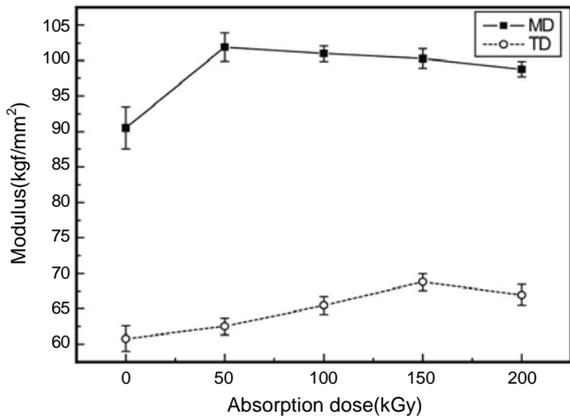
Figure 3에서 126 °C에서 shutdown이 되었다는 것을 확인하기 위해 SEM image를 통해 shutdown 온도 (126 °C) 전후(120 °C와 130 °C)의 기공의 변화를 알아보았다. Figure 4(a)는 상용 PE 분리막 표면의 SEM사진을 나타내며 Figure 4(b),(c)는 200 kGy 조사선량으로 전자선 조사된 분리막의 표면을 120 °C와

130 °C에서 촬영한 SEM사진이다. 120 °C에서의 전자선 조사된 분리막의 표면 사진 (b)에는 상온에서의 상용 PE 분리막 (a)와 같이 미세기공이 존재하지만 130 °C, (c)에서는 미세기공이 닫혀있는 shutdown 거동을 SEM 사진을 통해 확인할 수 있었다.

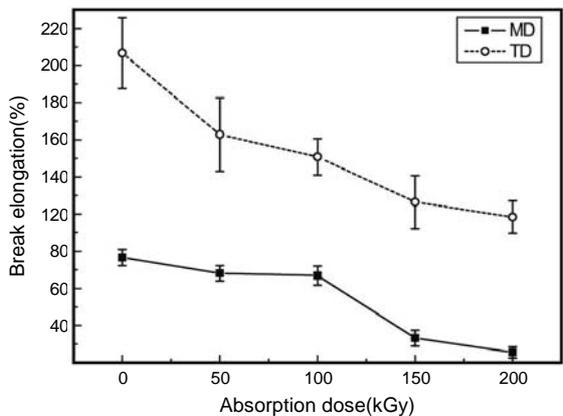
Figures 1과 2에서 논의된 열수축률에 관련된 결과와 Figures 3과 4에서 논의된 shutdown에 관련된 결과로부터, 전자선 조사된



(a)



(b)



(c)

Figure 5. Mechanical properties of the electron beam irradiated separators as a function of the absorption dose. (a) tensile strength, (b) modulus, and (c) break elongation.

PE 분리막의 경우 상용 분리막과 비교하여 적은 열수축률을 보여줄 뿐 아니라 분리막의 미세기공을 막는 shutdown 온도 범위를 증가시켜 이차전지의 안정성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 기대한다.

전자선 조사에 따른 상용 분리막의 기계적 물성 변화. Figure 5(a),(b),(c)는 전자선 조사선량에 따른, 인장강도(tensile strength), 모듈러스(modulus), 파단 연신율(break elongation)의 변화를 보여준다. Figure 5(a),(c)는 전자선 조사선량이 증가함에 따라 인장강도와 파단 연신율이 감소함을 보여준다. 또한, MD 방향이 TD보다 인장강도가 큰 반면 파단 연신율은 작다는 것을 보여주고 있다.

이는 분리막 제조공정에서 MD, TD 방향으로 이축연신(bi-axial stretching)을 하지만 MD 방향으로 기계에 의한 장력을 많이 받기 때문에 MD 방향의 인장강도는 높고 파단 연신율은 낮아지는 것으로 사료된다. Figure 5(b)는 분리막의 모듈러스는 전자선 조사에 의해서 증가됨을 보여주고 있다. MD 방향의 모듈러스는 50 kGy에서 최대값을 가지고 200 kGy까지 서서히 감소하였고 TD 방향에서의 모듈러스는 서서히 증가되다가 150 kGy에서 최대값을 가지고 이후 감소되는 것으로 관찰되었다. Figure 5에서 관찰된 전자선 조사에 의한 PE 분리막의 모듈러스의 증가와 인장강도와 파단 연신율의 감소는 PE 고분자 사슬이 가교구조를 형성함에 따라 분리막의 변형(strain)이 감소하기 때문이다.

결론

본 연구에서 전자선 조사된 PE 분리막의 열적 특성 및 기계적 특성을 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 전자선 조사된 PE 분리막의 열수축률을 150 °C에서 1시간 방치한 후 측정 결과 조사선량이 증가할수록 가교도 증가로 인한 내열성이 증가하기 때문에 열수축률이 감소함을 확인하였다. 전자선 조사를 하지 않은 분리막의 경우 MD방향으로 69%, TD 방향으로 56% 수축하는 반면 200 kGy로 전자선 조사된 분리막은 MD방향으로 42%, TD방향으로 31% 수축하였다.

2) AC 임피던스를 이용하여 측정된 전자선 조사 전후의 분리막의 shutdown 거동을 관찰한 결과 전자선 조사된 분리막의 경우 shutdown 시작되는 온도는 126 °C로 동일하나 shutdown이 끝나는 온도는 18 °C로 증가되어 160 °C까지 shutdown상태가 유지됨을 확인할 수 있었다. 또한, 전자선 조사에 의하여 열수축률이 감소할지라도 고온에서 미세기공을 막는 shutdown 기능이 존재함을 SEM 관찰을 통해서도 확인할 수 있었다.

3) 기계적 물성평가 결과 인장강도 및 파단 연신율은 전자선 조사 선량이 증가함에 따라 감소하지만 모듈러스는 전자선 조사에 의하여 증가되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 전자선 조사된 PE 분리막의 가교도가 증가되면서 모듈러스는 증가하지만 늘어나는 성질 즉 연신율은 감소하게 되고 결과적으로 인장강도가 감소하게 되는 것을 의미한다.

감사의 글: 본 연구는 교육과학기술부 지원 원자력연구개발 사업에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

참 고 문 헌

1. D. E. Fenton, J. M. Parker, and P. V. Wright, *Polymer*, **14**, 589 (1973).
2. U. von Sacken, E. Nodwell, A. Sundher, and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **69**, 284 (1994).
3. S. Tobishima and J. I. Yamaki, *J. Power Sources*, **81**, 882 (1999).
4. J. I. Yamaki, *Lithium Ion Batteries*, M. Wakihara and O. Yamamoto, Editors, Kodansha and Wiley-VCH, Tokyo (Japan), p. 83 (1998).
5. J. Cho, Y. J. Kim, T. J. Kim, and B. Park, *Chem. Mater.*, **13**, 18 (2001).
6. H.J. Kweon, S. J. Kim, and D. G. Park, *J. Power Sources*, **88**, 255 (2000).
7. R. A. Leising, M. J. Palazzo, E. S. Takeuchi, and K. J. Takeuchi, *J. Electrochem. Soc.*, **148** A838 (2001).
8. A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 1547 (1971).
9. K. Ozawa, *Solid State Ionics*, **69**, 212 (1994).
10. Y. Nishi, *Lithium Ion Batteries*, M. Wakihara and O. Yamamoto, Editors, Kodansha and Wiley-VCH, Tokyo (Japan), p. 195 (1998).
11. P. Arora and Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004).
12. J. Jundquist, C. Landsager, N. Palmer, and H. Troffkin, Battery separator, US Patent 4650730 (1988).
13. J. Jundquist, C. Landsager, N. Palmer, and H. Troffkin, US Patent 4731304 (1988).
14. A. Bhattacharya, *Prog. Polym. Sci.*, **25**, 371 (2000).
15. F. C. Laman, M. A. Gee, and J. Denovan, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, L51 (1993).
16. E. Oda, *Radiat. Phys. Chem.*, **18**, 241 (1981).