

리튬 이차전지용 분리막에 대한 열처리의 영향

이새미 · 류상욱[†]

충북대학교 공과대학 공업화학과

(2011년 8월 26일 접수, 2011년 10월 17일 수정, 2011년 12월 24일 채택)

Influence of Heat Treatment on Separators for Lithium Secondary Batteries

Saeme Lee and Sang-Woog Ryu[†]

Department of Engineering Chemistry, College of Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, Chungbuk 361-763, Korea

(Received August 26, 2011; Resived October 17, 2011; Accepted December 24, 2011)

초 록: 본 연구에서는 리튬 이차전지용 분리막을 80, 100, 120 °C의 온도에서 각각 1시간 동안 열처리하여 형상 및 물성의 변화에 미치는 영향을 평가하였다. 열처리는 전자빔처리에 의한 사슬절단 산화반응과 달리 화학적 반응을 수반하지 않았으며, 흥미롭게도 인장강도 및 탄성계수가 향상되는 효과를 보여주었다. 하지만 100 °C 및 120 °C에서 처리된 분리막의 경우 PE 섬유사에 상당량의 주름이 형성되었으며 각각 7.5 및 15%의 면적수축이 관찰되었다. 결과적으로 80 °C, 1시간의 처리 조건을 통하여 5%의 면적 수축이 발생되었지만 일반 분리막대비 향상된 전지특성을 유지하면서 최대 1.3배의 인장강도 및 2.3배의 탄성계수를 확보할 수 있었다.

Abstract: Heat treatment effect of polyethylene (PE) separators was investigated after storage at 80, 100 and 120 °C for 1 h. All the samples showed enhanced tensile strength and modulus after heat treatment, but thermal shrinkage up to 15% was observed in PE films having newly formed dimple structure on the surface of fiber after annealed at 100 and 120 °C. Although there was 5% of thermal shrinkage after annealing at 80 °C, no such serious changes in PE fiber was observed. Furthermore, the separator was found to have enhanced cell performance with 1.3 and 2.3 times higher tensile strength and modulus after heat treatment at 80 °C for 1 h.

Keywords: separator, heat treatment, tensile strength, discharge capacity, lithium ion battery.

서 론

리튬 이차전지용 분리막은 양극과 음극의 물리적 접촉을 방지하는 1차적인 기능과 함께 ~1 µm 크기의 기공을 통하여 전해액 및 리튬이온이 원활하게 이동하도록 설계된 전지 핵심 소재 중의 하나이다.¹⁻³ 현재, 기계적 강도와 전기화학적 안정성이 우수한 폴리에틸렌(PE),⁴ 폴리프로필렌(PP),^{5,6} PE-PP블렌드⁷ 등이 주로 사용되고 있지만 다공성 분리막의 제조단가가 상대적으로 비싼 단점이 있다. 특히 최근, 하이브리드 전기자동차, 대전력 에너지 저장장치 등, 저가격화가 필수인 대형 리튬 이차전지의 개발이 활발하게 진행되면서 분리막의 가격을 낮추기 위한 연구 혹은 비슷한 가격에서 성능을 향상시키려는 연구가 많은 관심을 받고 있다.⁸⁻¹⁶ 일반적으로 30~50%의 기공도를 포함하고 있는 폴리올레핀계 분리막은 대량생산에 필요한 인장강도인 100 MPa (machine direction, MD)를 확보하기 위하여 16~

20 µm의 두께 이상으로 제조되고 있다.¹⁷ 하지만, 저가격화 및 고에너지 밀도화를 위해 더욱 얇은 분리막의 필요성이 대두되고 있으나, 앞에서 설명한 기계적 강도 및 안전성이 취약해지는 문제를 먼저 해결할 수 있는 수단을 찾아야 한다.

폴리올레핀계 분리막에 대한 고에너지 방사선 조사는 표면개질을 통한 기능성기의 도입, 단량체의 광중합에 따른 분리막 특성 변화를 빠르고 쉽게 확보할 수 있는 기술로서 다양한 연구가 진행되고 있다.¹⁸⁻²⁰ 특히 전자빔 및 감마선과 같은 고에너지 방사선은 폴리올레핀의 가교화를 유도하여 기계적 강도가 우수한 필름으로의 개질을 기대하게 한다.²¹ 반면, 고에너지 전자빔은 분자사슬의 절단을 야기하여 장기간 사용하는 분리막의 내구성에 치명적인 영향을 줄 수 있는 단점이 있다.^{22,23} 따라서 사슬의 절단과 같은 부반응이 일어나지 않으면서 고분자 필름의 기계적 물성을 향상시킬 수 있는 전략이 필요하다.

본 연구에서는 고온의 열처리에 의한 폴리올레핀 분리막의 성능향상에 대해 기술하고자 한다. 폴리올레핀 분리막은 전지가 과충전, 과방전 혹은 내/외부 단락으로 대전류가

[†]To whom correspondence should be accessed.
E-mail: swryu@chungbuk.ac.kr

흐를 때, 발생된 135 °C 정도의 고온에 의해 자체용융되어 기공을 막을 수 있는 shutdown 기능을 가지고 있다.^{24,25} 이러한 특성은 리튬 이차전지의 안전성 측면에서 굉장히 중요한 요소로 작용하고 있지만, 다른 관점에서 본다면, 큰 단점이 될 수도 있다. 즉, 폴리올레핀의 결정성 영역이 135 °C 부근에서 녹게 되므로 형성된 기공을 유지하기 위해서는 고온으로 열처리할 수 없다는 분자적 특징을 갖고 있다. 이러한 한계점을 알아보기 위하여 본 실험에서는 PE로 제조된 분리막을 80, 100, 120 °C에서 각각 1시간 동안 열처리하여 열수축률, 기계적 강도의 변화를 조사하였다. 또한 150 kGy의 고에너지 전자빔으로 처리된 분리막을 비교시편으로 이용하여 표면산화 거동에 대해 해석하였으며 열처리 분리막의 특성을 FE-SEM(field emission scanning electron microscopy)으로 관찰하여 처리 전후의 형상변화에 대해 조사하였다. 마지막으로 리튬금속/전해액/LMO (LiMn₂O₄)로 구성된 coin half-cell을 제조하여 열처리된 분리막의 기초적 수명특성을 평가하였다.

실 험

재료. 분리막은 W-Scope Korea사에서 제공된 두께 20 μm의 다공성 PE 필름(습식법, wet process, 이축연신, biaxial stretching)을 사용하였으며, 전해액은 파낙스 이텍(주)에서 제공된 전지급 EC/DEC, 3:7(v/v) 혼합용액[lithium hexafluorophosphate (LiPF₆), 1 M]을 사용하였다. Coin cell은 Wellcos 사의 직경 2 cm, 두께 0.16 cm (CR2016)의 셀 부품을 사용하였고, 리튬금속(Hohsen, Co.)과 LMO(LiMn₂O₄)를 전극으로 사용하였다. W-Scope Korea사의 분리막에 대한 전자빔(150 kGy) 처리는 한국원자력연구원을 통해 진행하였다.

분리막의 열처리. 열처리를 위해 분리막은 80, 100, 120 °C의 오븐에서 각각 1시간 동안 공기 분위기로 가열되었다. 또한 각 온도에서 열수축률을 비교하기 위해 별도로 2 cm 길이의 정사각형(면적 4 cm²)으로 재단된 분리막을 같은 조건에서 가열하였다.

분석. 열처리 전/후 분리막의 표면 형태변화는 FE-SEM (Carl Zeiss Co., LEO 1530)을 통하여 관찰하였다. PE 분리막의 열적특성은 시차주사열량계(differential scanning calorimeter, DSC, Q10, TA instruments)로 측정되었으며, 가열 온도구간은 -90 °C에서 170 °C이며, 가열속도는 20 °C/min으로 조절되었다. 열처리 전/후 분리막의 기계적 특성은 만능시험기(universal testing machine, UTM, Instron Instrument 3344R)를 이용하여 측정하였다. 이때 crosshead 속도는 25 °C에서 20 mm/min이며, 시료는 ASTM D-1822L 규정에 의거하여 1 mm 두께의 dog-bone 형태로 재단되었다. 열 및 전자빔처리된 분리막의 표면산화 거동은 Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR, JASCO, 480 plus)를 통하여 측정하였다. 열처리를 한 분리막의 전지특성 평가는 리튬금속/전해액/LMO로 구성된 coin half-cell의 제작을 통하여

이루어졌다. 충방전 특성 평가는 25 °C 환경에서 전기화학 측정장치(1470E multichannel cell-test system, Solartron)를 사용하여 진행되었고, 전압 범위는 3~4.2 V, 전류속도는 C/2이다.

결과 및 토론

열처리에 의한 형상변화. 본 실험에서 사용한 PE 분리막은 습식법으로 제조된 뒤 상온에서 이축연신으로 강화된 필름이다.¹⁷ 따라서 고온에 노출할 경우 연신된 두 방향에서 우선적인 수축이 예상된다. Figure 1에는 열처리되지 않은 분리막과 80, 100, 120 °C 오븐에서 1시간 열처리한 분리막을 나타내었다. 예상대로 비록 PE 분리막의 녹는점인 135 °C까지 가열하지 않았지만 이축연신으로 발생한 응력의 완화 현상으로 인해 80 °C에서 초기면적 대비 5%의 면적수축이 관찰되었다. 이러한 경향은 열처리 온도가 높아지면서 뚜렷하게 되어 100 °C, 120 °C의 경우 각각 7.5%, 15%의 면적수축이 발생하였다. 참고로, Figure 1에는 나타내지 않았지만, 60 °C에서 실시한 동일한 실험결과, 면적수축이 관찰되지 않았다. 즉, 이축연신으로 강화된 PE 분리막의 경우, 80 °C 정도의 온도에 노출될 경우 결정성 부분의 용융과 관계없이, 면적수축이 발생하는 것으로 판단된다. 흥미롭게도 80 °C로 열처리된 분리막의 경우, 두께(20 μm)에 대한 수축이 관찰되지 않았지만 100 °C 및 120 °C에서 열처리된 분리막은 각각 21 및 24 μm로서 다소 증가되었다. 이것은 분리막이 수축하면서 일부 두꺼워

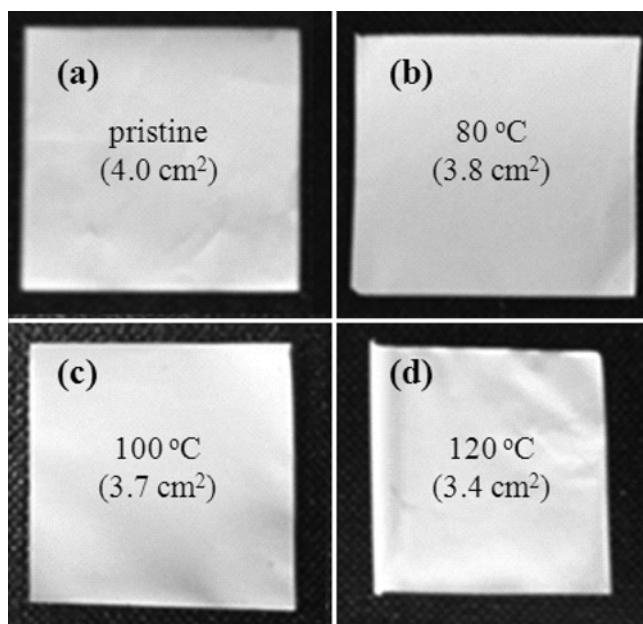


Figure 1. Photographs of PE separators: pristine (a); heat treatment at 80 °C (b); 100 °C (c); 120 °C (d) for 1 h. The number describes total area of separator before and after heat treatment.

지는 현상과 수축 후 발생한 굴곡이 원인으로 판단된다. 한편, 120 °C에서 열처리한 분리막에서는 15%의 면적축소가 발생했고, 응력완화 작용과 함께 상당량의 고분자 사슬이 유동하여 내부 기공을 막았을 것으로 예상할 수 있다. 이를 확인하기 위하여 열처리 전후의 분리막에 대한 SEM측정을 실시하였고, 결과를 Figure 2에 나타내었다. 열처리전 분리막의 10000배율 사진(a)을 보면 형성된 PE 섬유사의 두께가 어느 정도 균일하고, 부드러운 표면을 가지고 있는데 반해, 열처리된 PE의 경우 각 섬유사 표면이 비교적 거칠게 바뀌어 있다. 특히 100 °C (c) 및 120 °C (d)에서 처리한 분리막의 경우, 섬유사 표면에 미세한 주름이 형성되어 있음을 알 수 있다. 하지만 80 °C (b) 처리 분리막의 경우, 이러한 표면의 변화가 크지 않았으며, 경우에 따라 섬유사의 두께가 다소 감소한 것으로 추측된다.

Figure 3은 열처리 전후 분리막의 FTIR 결과로서 전형적인 PE의 특성피크들이 관찰되며, 열처리에 의한 특이변화는 나타나지 않았다. 즉 120 °C까지 열처리를 하여도 PE분자

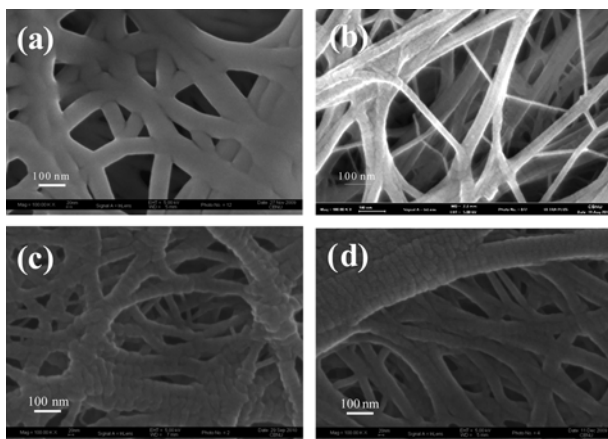


Figure 2. SEM images of different expose temperatures: pristine PE separator(a); heat treatment at 80 °C (b); 100 °C (c); 120 °C (d) for 1 h.

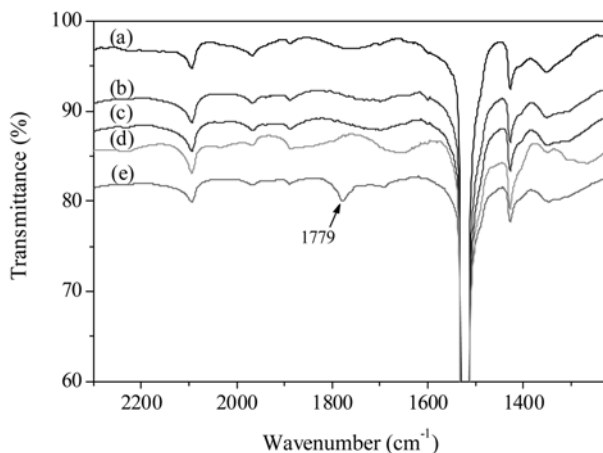


Figure 3. FTIR spectra of PE films: pristine (a); heat treatment at 80 °C (b); 100 °C (c); 120 °C (d) for 1 h; electron beam treated PE film (e).

의 사슬절단이나 산화분해 등이 진행되지 않음을 유추할 수 있다. 하지만 본 연구에서 비교시편으로 사용한 전자빔처리 분리막의 경우, Figure 3(e)에 나타낸 것처럼, 1779 cm⁻¹에서 사슬분해에 의한 산화피크가 선명하게 관찰된다.^{26,27} 이 결과로부터 열처리와 전자빔처리가 각각 다른 반응기구를 통해 분리막에 영향을 주는 것으로 생각할 수 있다. 특히 전자빔으로 처리하게 되면 분리막 PE 섬유사 분자간 가교결합도 동시에 진행되어 기계적 물성이 향상되는 장점도 있지만 과도한 사슬절단이 진행되어 오히려 분리막의 수명 특성을 방해하는 단점도 있다.²⁸ 하지만, 열처리의 경우 이러한 화학적 분해 과정을 따르지 않고, 물리적 수축작용으로 진행되기 때문에 우수한 장기특성을 기대할 수 있을 것이다. 이러한 물리적 열수축 현상은 DSC 분석을 통해서도 확인할 수 있다.

열처리 필름의 물성. 본 연구에서 사용된 분리막은 결정성 고밀도 폴리에틸렌(HDPE) 재질로 제조되어 139 °C에서 결정용융이 관찰된다. 한편, Figure 4에 나타낸 것처럼 열처리를 통해 수축된 필름의 경우에는 녹는점이 다소 감소하여 약 137 °C 부근에서 관찰되는데, 열처리가 결정용융에 어느 정도 영향을 주는 것으로 볼 수 있다. 이것은 이축 연신으로 증가된 PE 결정의 크기가 고온처리를 통해 이완되면서 다소 감소되었기 때문으로 해석된다. 하지만, 120 °C로 열처리된 분리막에서도 비슷한 감소폭이 관찰되어, 연신의 이완에 따른 결정크기 감소는 본 실험조건의 열처리 온도에 크게 의존하지 않음을 알 수 있다. 만약 결정크기 감소가 크게 일어난다면 PE 필름의 기계적 강도가 감소되는 결과를 야기할 수 있을 것이다.

Figure 5는 열처리 전/후의 분리막에 대한 응력-변형 곡선을 나타내고 있다. 서론에서도 언급했지만, 분리막은 생산된 방향에 따라 길이방향인 MD와 수직인 직각방향(transverse direction, TD)으로 나눌 수 있다.¹ 인장강도 관점에서 볼 때, 건식법으로 제조된 분리막은 방향에 따라 10배 정도 차이가 발생하는 것이 일반적이며, 습식법으로 제조된 분

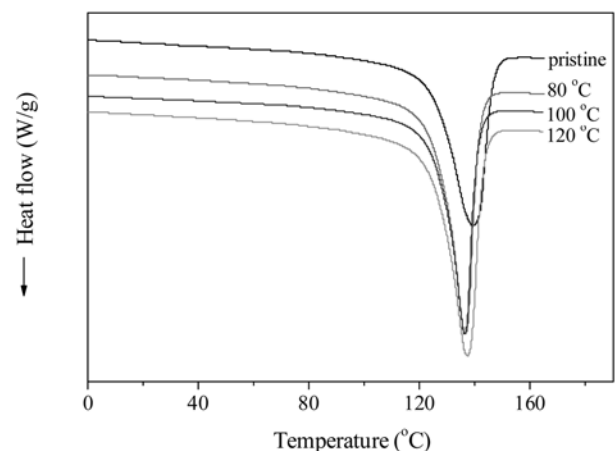


Figure 4. DSC thermogram of PE films before and after heat treatment.

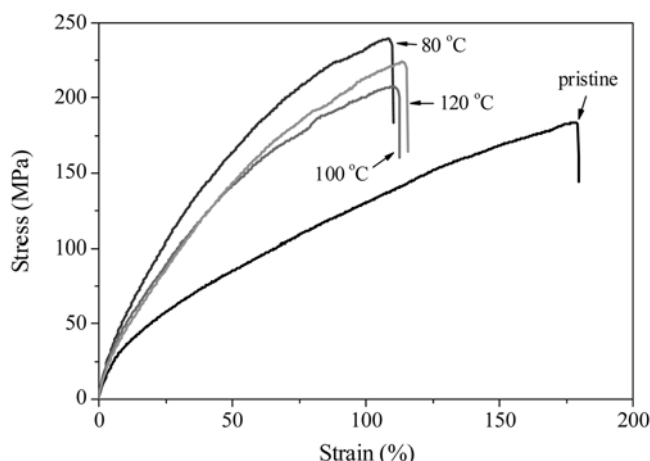


Figure 5. Stress vs strain curves of PE films before and after heat treatment.

리막에서도 MD와 TD에 의존하는 기계적 물성이 나타나고 있다. 본 실험에서는 결과의 통일성을 위해 모두 MD방향으로 기계적 물성을 측정하여 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

먼저 인장강도를 보면 열처리 후 크게 증가하여 80 °C의 경우 240 MPa이 관찰되었다. 탄성계수 역시 178 MPa에서 409 MPa로 두 배 이상 증가되는 결과를 얻을 수 있었다. 또한, 열처리 온도인 80, 100와 120 °C 사이에는 뚜렷한 경향을 찾을 수 없고, 단지 80 °C에서 열처리한 분리막에서 가장 우수한 인장강도와 탄성계수를 얻을 수 있었다. 한편, 열처리 후 증가된 인장강도와 탄성계수는 PE 섬유사의 수축에 따른 밀도의 증가가 원인으로 추측된다. 특히 80 °C에서 열처리된 분리막에서 약 5%의 면적수축으로 인해 두 배 이상의 탄성계수가 확보된 것은 상당히 흥미 있는 결과라고 할 수 있다. 물론 이러한 고온 열노출이 반드시 우수한 전기특성으로 이어지는 것은 아니며, 기계적 강도 이외에 기공도의 변화가 중요한 요소로 작용할 것이다. 한편, 연신율은 열처리후 모두 소폭 감소하였는데, 열수축이 진행되면서 필름의 밀도가 증가하였기 때문으로 판단된다. 따라서, 80 °C 열처리는 전자빔처리에서 발생하는 화학적 사슬절단과 같은 부작용 없이, 분리막의 기계적 강도를 증가시킬 수 있음을 제시하고 있다. 나아가 현재 사용되

Table 1. Mechanical Properties of PE Separators

Temperature ^a (°C)	Modulus (MPa)	Tensile strength (MPa)	Strain to break (%)
25	178	182	178
80	409	240	108
100	338	208	111
120	321	224	115

^aExposed for 1 h in air.

는 16~20 μm의 분리막을 더욱 얇게 제조하여도 비슷한 기계적 강도가 보장된다면 제조단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 에너지 밀도 또한 획기적으로 높일 수 있을 것이다.

열처리 필름의 전기특성. 고온에서 열처리된 분리막은 기계적 강도가 증가하였으나 온도에 따라 기공의 형상에 차이가 있을 수 있다. 그래서 실제 전지에서 각 분리막의 성능을 평가하기 위해 리튬금속, LMO, EC/DEC [3:7(v/v), LiPF₆, 1 M]를 각각 음극활물질, 양극활물질 및 전해액으로 이용한 coin-half cell을 구성하였다. 전지 충방전은 정전류(constant current, CC) 충전만을 진행하였는데, 일반적인 정전류-정전압(constant voltage, CV) 충전방식에 비해 80% 정도 수준의 전류가 충전된다. Figure 6은 3.0~4.2 V 구간에서 실시한 첫 충전과 방전의 전압곡선을 보여주고 있다. 열처리 전후의 분리막 모두 비슷한 거동의 충전 및 방전곡선을 보여주고 있으나, 80 °C에서 열수축된 분리막에서 조금 더 많은 방전용량이 관찰되었다. 이러한 경향은 충방전 용량 실험에서도 확인할 수 있다. Figure 7에는 초기 15회까지 coin-half cell의 방전용량을 표시하고 있는데, 80 °C에서 열처리한 필름에서 열처리를 하지 않은 분리막에 비해 평균 5 mAh/g 이상의 방전용량이 측정되었다. 실험에 따른 오차를 감안한다면 최소한 80 °C 열처리가 전지성능의 저하를 야기하지 않는다는 것을 알 수 있다. 하지만 100 °C 및 120 °C에서 처리된 분리막의 경우, 다소 낮은 방전용량이 관찰되는데, PE 섬유사 표면에 형성된 많은 주름과 관련된 추가적인 저항 및 수축에 따른 밀도의 증가와 기공의 폐쇄가 원인으로 해석될 수 있다. 결과적으로 본 연구는 보통의 분리막 대비, 우수한 인장강도, 탄성계수 및 높은 방전용량이 80 °C, 1시간의 간단한 열처리를 통해 확보될 수 있음을 보여주는데 의미가 있으며, 앞으로 정전류-정전압 충전 및 50회 이상의 장기수명에 대한 연구를 실시할 예정이다.

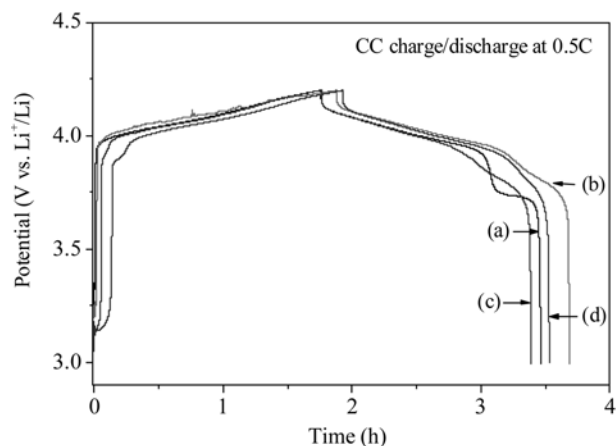


Figure 6. Initial charge/discharge potentiograms of Li/electrolyte/LMO half cell using PE separators: pristine (a); heat treatment at 80 °C (b); 100 °C (c); 120 °C (d).

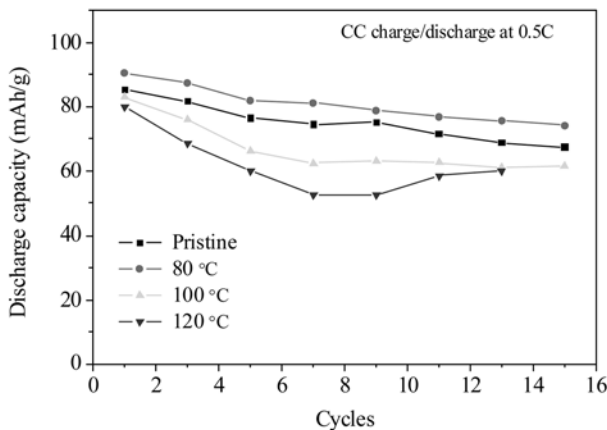


Figure 7. Initial cycle performance of Li/electrolyte/LMO half cell.

결론

본 연구에서는 습식법으로 제조된 두께 $20\ \mu\text{m}$ 의 다공성 PE 필름을 80, 100, 120 °C에서 1시간 열처리하여 형상 및 물성의 변화와 기초 전지특성을 평가하였다. 그 결과, 고온 열처리를 통해 용력이 완화된 반면 5~15%의 면적이 수축하였고, SEM으로 형성된 PE 섬유사의 변형을 확인하였다. 비록 100, 120 °C에서 열처리한 경우 면적수축과 함께, 섬유사 표면의 많은 주름형성을 보였지만, 80 °C, 1시간의 열처리조건은 PE 섬유사 주름형성이 크게 진행되지 않았다. 또한 열처리는 분리막의 인장강도 및 탄성계수를 획기적으로 증가시킬 수 있었는데, 그 중 80 °C, 1시간의 조건을 통하여 일반 분리막의 2.3배에 해당하는 탄성계수와 1.3배 이상의 인장강도를 확보할 수 있었다. 따라서 본 실험에서 제시된 80 °C, 1시간의 열처리를 이용한다면, 기계적 강도를 유지하기 위해 반드시 사용해야 하는 $16\sim 20\ \mu\text{m}$ 의 분리막 두께가 약 $12\sim 15\ \mu\text{m}$ 로 얇아질 수 있을 것이다. 결과적으로 분리막에 대한 적절한 열처리는 기계적 강도를 향상시켜, 제조단가를 낮출 수 있을 뿐만 아니라 고에너지 밀도의 전지를 제작하는데 도움이 될 것이다.

참고문헌

1. S. Zhang, *J. Power Sources*, **164**, 351 (2007).
2. P. Arora and Z. Zhang, *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004).
3. M. Weighall, *J. Power Sources*, **34**, 1991 (1991).
4. A. Hashimoto, K. Yagi, and H. Mantoku, U.S. Patent 6,048,607 (2000).
5. S. Nagou and S. Nakamura, U.S. Patent 4,791,144 (1988).
6. F. Chu and T. Yamaoka, *Polymer*, **37**, 537 (1996).
7. K. Takita, K. Kono, T. Takashima, and K. Okamoto, U.S. Patent 5,051,183 (1991).
8. M. Murthy and E. Rao, *Bull. Mater. Sci.*, **25**, 403 (2002).
9. K. Gao, X. Hu, T. Yi, and C. Dai, *Electrochim. Acta*, **52**, 443 (2006).
10. S. Choi, S. Park, and Y. Nho, *Radiat. Phys. Chem.*, **57**, 179 (2000).
11. J. Ko, B. Min, D. Kim, K. Ryu, K. Kim, Y. Lee, and S. Chang, *Electrochim. Acta*, **50**, 367 (2004).
12. S. Zhang, K. Xu, and T. Jow, *J. Power Sources*, **140**, 361 (2005).
13. J. Lee, Y. Lee, B. Bhattacharya, Y. Nho, and J. Park, *Electrochim. Acta*, **54**, 4312 (2009).
14. P. Kritzer and J. Cook, *J. Electrochem. Soc.*, **154**, A481 (2007).
15. J. Choi, S. Kim, and D. Kim, *J. Power Sources*, **195**, 6177 (2010).
16. T. Cho, M. Tanaka, H. Ohnishi, Y. Kondo, M. Yoshikazu, T. Nakamura, and T. Sakai, *J. Power Sources*, **195**, 4272 (2010).
17. Y. Lee and K. Kim, *J. Kor. Electrochem. Soc.*, **11**, 242 (2008).
18. J. Sohn, S. Gwon, J. Choi, J. Shin, and Y. Nho, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **266**, 4994 (2008).
19. J. Sohn, J. Im, S. Gwon, J. Choi, J. Shin, and Y. Nho, *Radiat. Phys. Chem.*, **78**, 505 (2009).
20. J. Lee, B. Bhattacharya, Y. Nho, and J. Park, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, **267**, 2390 (2009).
21. J. Sohn, J. Lim, S. Gwon, J. Shin, J. Choi, and Y. Nho, *Polymer (Korea)*, **32**, 598 (2008).
22. N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, and V. Prunier, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1593 (2006).
23. N. Khelidj, X. Colin, L. Audouin, J. Verdu, C. Monchy-Leroy, and V. Prunier, *Polym. Degrad. Stabil.*, **91**, 1598 (2006).
24. G.-A. Nazri and G. Pistoia, *Lithium Batteries Science and Technology*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004.
25. N. Sato and A. Yoshino, *Safety Technologies and Materials for Lithium-ion Batteries*, CMC, Tokyo, 2009.
26. G. Price, A. Clifton, and F. Keen, *Polymer*, **37**, 5825 (1996).
27. M. Zenkiewicz, M. Rauchfleisch, and J. Czaprynska, *Radiat. Phys. Chem.*, **68**, 799 (2003).
28. Q. Wu, B. Qu, Y. Xu, and Q. Wu, *Polym. Degrad. Stabil.*, **68**, 97 (2000).