

## 리튬이온 이차전지에서의 미세다공성 격리막의 역할

이 영 무 · 오 부 근\*

한양대학교 공과대학 공업화학과  
\*삼성종합기술원 화학섹터 고분자재료 Lab.  
(1997년 9월 30일 접수)

### The Role of Microporous Separator in Lithium Ion Secondary Battery

Young Moo Lee and Bookeun Oh\*

Dept. Ind. Chem., Col. Eng., Hanyang University, 133-791 Seoul Korea  
\*Polymer Materials Lab., SAIT, Moonji-Dong, Yusong-Gu, Taejon 305-380, Korea  
(Received September 30, 1997)

요 약 : 휴대용 정보 통신기기의 소형 경량화에 적합한 고용량 전지인 리튬이온 이차전지에 응용되는 미세다공성 고분자 격리막에 관한 특성을 검토하였다. 격리막으로서 요구되어지는 항목은 전지 성능에도 관련되며, 안전에도 관련된 것들 이어서, 전지의 부재로서 상당히 중요한 부분을 차지하고 있다. 현재는 폴리에틸렌(PE) 등과 같은 폴리올레핀 소재를 연신하여 제조한 미세다공성 격리막이 주로 채용되고 있으며, 다양한 shut-down에도 적용 가능하고, wettability가 향상된 미세다공성 격리막으로서, 불소계 고분자의 적용 및 폴리올레핀계 소재의 표면 개질 등에 관한 연구가 지속되고 있다.

**Abstract :** The characteristics of microporous separator for lithium ion secondary battery was introduced. Microporous separator is a key component of a lithium ion secondary battery because its basic properties were related with the performance and safety of the battery. Up to now, stretched microporous polyolefins such as polyethylene(PE) separator were mainly applied. It is still required to enhance wettability and shut-down property. For this purpose, the application of fluorovinyllic polymers and surface modification of conventional polyolefinic microporous membranes are being continuously tried.

### 1. 서 론

전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 급속히 발전함에 따라, 고성능, 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. 이와 같은 요구에 부응하여 최근 가장 많은 각광을 받고 있는 고성능 차세대 첨단 신형 전지 중의 하나로 단위 무게당, 단위 부피당 에너지 밀도가 기존의 이차전지보다 높아 소형화, 경량화 및 고성능화가 가능한 리

튬이온 이차전지이다. 일본 失野 경제연구소의 조사 결과에 의하면, 1997년 말 이후 리튬이온 이차전지는 니켈/수소 이차전지의 매출액을 앞설 것으로 보고하고 있다(Fig. 1 참조)[1].

미세다공성 격리막은 리튬이온전지내에서 전기저항과 액체 전해질을 함유하는 기능을 가지며, 기본적으로 정극재와 부극재를 격리하여, 양극의 접촉에 의한 전지의 단락을 방지할 뿐만 아니라 전해질 혹은 이온을 통과시키는 역할을 한다. 또한 외부단락 등으로 셀내의 온도가 급격히 상승할 때, 미공이 폐쇄되어, 정극과 부극을 완전히 차단시키는 안전장치의 기능을 가지는 등, 매우 중요한 구성요소이다.

사용되어지는 소재는 전기적으로 불활성이어야 하므로, 전기화학적 안정성과 같은 물리적성질이 우수하여 전지 성능 및 안전성에 영향을 미치지 않아야 한다. 전지 시스템 또는 종류에 따라 여러 가지 격리막이 사용될 수 있지만, 리튬전지에서는 지금까지 타 전지에서 사용되었던 격리막과는 달리, 폴리올레핀계 수지와 같은 전기화학적 안정성이 높은 소재에 대한 연구 개발이 이루어져, 현재는 미세다공성 PE, PP, 또는 PE/PP복합막 등이 사용되고 있다.

Table 1에는 리튬이온 이차전지의 각 구성품이 차지하는 가격 비중을 비교하여 나타내었다. 현재 채용되고 있는 폴리올레핀계 미세다공성 격리막의 가격 비

중이 전체에서 19.6%로 두 번째로 큰 비중을 차지하고 있는 부재이다. 따라서 Fig. 1과 같은 매출 증가 추세를 고려할 때 성능면에서 신뢰성 있는 미세다공성 격리막의 개발과 국산화가 절실히 필요한 실정이다.

본 총설에서는 리튬이온 전지용 고분자 격리막의 기본 특성과, 전지 성능에 영향을 미치는 기공 특성과 전기저항 및 안전성과의 관계, 기 개발된 고분자 격리막 소재 및 제조공정에 대해 소개하고자 한다.

## 2. 미세다공성 격리막의 일반적인 기본 특성

미세다공성 격리막에 요구되어지는 일반적인 기본 특성은, ① 정극재와 부극재를 물리적인 접촉에 의한 단락이 없도록 분리할 것, ② 막 소재 자체가 전기적 절연성을 가질 것, ③ 전해액을 함유한 상태에서는 전해질·이온 투과성이 좋고, 전기저항이 낮을 것, ④ 전해액에 대해 화학적으로 안정한 동시에, 전기화학적으로도 안정할 것, ⑤ 전해액에 젖기 쉽고, 전해액의 함유성이 좋을 것, ⑥ 막 두께가 얇아 고용량화 시 전지 케이스 내에 고밀도로 충전 가능할 것, ⑦ 전지 조립시·사용시에 요구 되는 기계적 물성을 충분히 가질 것, 마지막으로 ⑧ 외부단락에 의한 이상 가열 현상 발생시 격리막의 기공이 폐쇄되어 전지의 안전성을 확보할 수 있을 것 등이다[2].

이하, 구체적인 기본적 물리 특성에 대해 설명하기로 한다.

### 2.1. 재료

종래의 건전지 격리막 소재로는 일반적으로 셀룰로즈 종이 및 부직포 등이 사용되어져 왔지만, 이 소재는 앞서 기술한 대로의 특성을 만족하지 못한다. 따라서 제반 특성을 충족시키기 위해, 고분자계의 미세다공성 격리막이 개발되었다. 리튬이온 전지에서는 전해액으로 에틸렌카본네이트와 같은 유기용매를 이용하기 때문에 주로, 유기 용매와의 반응성이 낮고, 가격이 저렴한 PE, 폴리프로필렌(PP)등의 폴리올레핀계 수지가 이용되어져 왔으며, 그 외의 불소계 고분자를 포함한 합성 고분자의 경우, 현실적으로는 아직 실용화 단계에 까지 이르지 못했다.

### 2.2. 제조 방법

폴리올레핀계 수지를 이용하여 판상 필름을 제조하는 방법은 크게 습식법과 건식법으로 구분될 수 있다. 또한, 미세다공 구조를 형성하기 위한 연신 공정은 1축 연신과 2축 연신법이 있고, 폴리올레핀 수지 내의

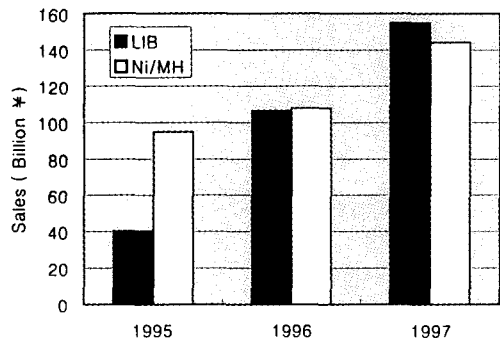


Fig. 1. Estimated sales of Ni/MH and Li ion secondary battery(LIB) in Japan.

Table 1. Price list of components of LIB cell

Component	Required amount per cell	Price(¥)	Sub total		
			¥	%	
Positive electrode	LiCoO <sub>2</sub>	10.83 (g)	68.4	87.1	34.1
	Binder	0.36 (g)	1.5		
	Carbon	0.70 (g)	0.7		
	Al-foil	0.037 (m <sup>2</sup> )	7.0		
	Organic solvent	11.90 (g)	9.5		
Negative electrode	Carbon	5.52 (g)	19.6	45.8	17.9
	Binder	0.55 (g)	3.0		
	Cu-foil	0.038 (m <sup>2</sup> )	18.3		
	Organic solvent	6.07 (g)	4.9		
Separator	0.077 (m <sup>2</sup> )	48.5	48.5	19.6	
Electrolyte	3.50 (g)	24.7	24.7	9.7	
Parts	Can	1 (Ea)	8.0	48.0	18.7
	PTC	1 (Ea)	18.0		
	Gasket	1 (Ea)	5.0		
	Insulator	1 (Set)	1.0		
	Tab	1 (Set)	1.0		
	Vent	1 (Ea)	10.0		
	Others	1 (Set)	5.0		
Total		254.1	254.1	100.0	

소재 선정도 있으므로, 이론적으로는 수십 종의 격리막이 제조 가능하지만, 시판되어지고 있는 것은 2-3종이다.

습식법의 대표적인 것이, 고밀도 폴리에틸렌 수지에 유동 파라핀 등의 저분자 물질을 용매로서 혼합하고, 가열용융시켜, T-다이 등에서 쉬트상으로 성형한 후, 파라핀을 휘발성이 강한 용제로 추출한다. 다시, 이것을 결정 용점 근처의 온도에서 연신 한 후, 휘발성이 강한 용제로 2차 세정하여 잔류 용매를 제거하는 방법이다[3].

건식법은 폴리에틸렌 수지와 같은 결정성 고분자를 용융 압출하여 제조한 blow성형 필름을 결정화 열처리한 후, 저온에서 연신하여 미세다공 형성이 가능한 핵을 만든 다음, 다시 고온에서 연신 처리하여 미세다공 구조를 형성한다. 결정성을 갖는 폴리에틸렌 수지이면, 어떤 종류에도 적용할 수 있어, 폴리에틸렌 뿐만 아니라 폴리프로필렌도 미세다공성 격리막으로 제조하는 것이 가능하다.

건식법에서는 용융 압출하는 공정으로 넓은 폭의 판상 필름 제조가 가능하고, 이후의 결정화 열처리, 연신 공정도 연속화하여 양산이 용이하며, 약품 처리를 행하지 않기 때문에 대량 생산이 가능하다. 공정이 습식법에 비해 간소할 뿐만 아니라, 투입 원료에 대한 완제품 비율이 높기 때문에 긴 연속 필름 생산에 유리하다.

이외에도 미세다공성 격리막을 제조하는 방법으로 용매와 비용매의 교환에 의한 침전현상을 이용하는 용액 캐스팅(solvent casting)법이 있으나, 폴리에틸렌 소재의 경우 적합한 용매/비용매의 선정이 어렵기 때문에, 불화비닐계 고분자등 용매/비용매 선정이 비교적 용이한 합성고분자에 적용되고 있다.

2.3. 물리적 특성

격리막의 예로서, 건식법으로 제조된 제품(Hoechst-Celanese사)의 대표적인 기본 특성을 Table 2에 나타내었으며, 세부적으로 살펴보기로 하자.

2.3.1. 막 두께

현재 요구되고 있는 격리막의 막 두께는 25 $\mu$ m이 일반적이고, 전지의 용도, 공정에 따라서 이 보다 약간 더 두꺼운 것이 요구될 수도 있다. 단층 격리막으로 제조 가능한 두께는 대략 7~40 $\mu$ m이고, 이것을 넘는 두께는 다층으로 중첩시킨 것을 부직포로 라미네이트하여 사용한다. 격리막의 두께는 기계적 강도와 전기 특성에 밀접한 관련이 있다.

Table 2. Properties of Celgard<sup>®</sup> microporous membrane

Property	2300	2400	2500	Remarks
Type	PP/PE/PP triple layer	hydrophobic PP sheet	hydrophobic PP sheet	
Porosity (%)	36	28-40	37-48	
Pore dimension(W×L) ( $\mu$ m)	0.05×0.11	0.04×0.12	0.05×0.19	
Critical surface tension (dynes/cm)	35	35	35	ASTM D2578
Resistance to air flow (sec · in <sup>2</sup> )	25	20-45	7-13	
Thickness ( $\mu$ m)	25	22.9-27.9	22.9-27.9	
Tensile Strength at break (minimum) (KPSI)				ASTM D638
- Machine direction	22	15.0	11.0	
- Transverse direction	2	1.2	1.1	
Shrinkage (at 60min, 90°C), Unrestrained machine direction	≤ 5%	≤ 5%	≤ 5%	ASTM D2732

2.3.2. 통기도(투과성능)

미세다공성 격리막의 투과성능을 리튬이온의 확산계수로써 표현하기도 하나, 보통 기체의 투과성능으로 나타내고 있다. 격리막의 통기도는 일정한 조건하(압력, 측정 면적)에서, 정해진 공기량(일본의 경우, 100cc)이 통과하는 시간으로 나타내며, Gurley값이라고도 부른다. 전지 특성에 관여하는 격리막의 특성으로서는 막의 두께와 막 구조, 다공도(porosity) 및 공경(pore size) 등이 있지만, 이 중에서도 통기도는 간편하게 측정할 수 있을 뿐만 아니라, 전지 특성에도 비교적 관련이 많아 빈번히 이용되어지는 특성치이다. 보편적으로 ASTM측정법으로 30초 전후, JIS 규격으로는 750초 전후의 것이 사용된다고 알려져 있다. 정확한 ASTM 방법은 찾을 수 없었으며, 일본 기업이 생산하는 미세다공성 격리막의 통기도는 주로 JIS P-8117규격에 의거하여 제조된 일본 동양정기사의 Gurley식 텐소미터를 이용하여 측정한다.

2.3.3. 전기 특성

격리막으로 사용되는 소재 자체는 반드시 절연체이어야 한다. 여기에 전해액을 채운 상태에서는 전기 저항값이 가능한 한 낮은 것이 바람직하다. 전기저항이 높으면, 방전 용량 등 전지 특성에 영향을 미치게 된다. 전기저항의 측정은 전해액에 따라 값이 약간 차이가 나지만, 리튬염을 함유한 propylene carbonate (PC)/1,2-dimethoxyethane(DME)중에서 수 $\Omega$  · cm정도이다. 전기 특성과 통기도, 공경의 관계는 다음에 기술하였다.

2.3.4. 기계적 강도

기계적인 강도에 대해서는 두께의 파라미터가 있다.

하나는 격리막의 길이 방향(machine direction, MD) 및 직각 방향(transverse direction, TD)의 인장 강도이며, 다른 하나는 필름 두께 방향의 찌름 강도이다. 기계적 강도는 전지 제조 프로세스에 큰 영향을 미친다. 습식법에서든, 건식법에서든 연신하여 미세다공성을 형성하기 위해서는 높은 연신 방향(MD방향)의 강도가 요구되며, 보통 25 $\mu$ m 두께의 격리막에서 MD방향의 인장 강도는 1,000kg/cm<sup>2</sup> 이상이다. 1축 연신에서는 TD방향의 강도가 낮아, MD방향의 1/10정도에 지나지 않지만, 2축연신한 경우는 TD방향에서도 MD방향과 같은 강도가 얻어진다. 실제 전지 제조에서 필요로 하는 MD방향의 인장 강도는 격리막을 roll에서 잡아당기는 하중을 격리막 단면적으로 나누면 대강의 값이 얻어진다. 상당히 충격적인 하중을 걸지않는 한은, 현재 시판되고 있는 격리막의 인장 강도는 전지 제조에 충분한 강도를 갖는다. 기계적 강도 측정에는 ASTM-D-882, D-638 규격 등이 이용되고 있다.

찌름 강도는 최근의 리튬이온 이차전지 시대에 접어들면서 새롭게 요구되는 항목이다. 이것은 전극형성시, 부극 및 정극의 표면의 미세한 정도에 따라, 격리막에 가는 입자가 파고 들어가면서 불량 발생하기 때문에 새롭게 요구되어지는 특성이다. 측정은 통상의 인장 시험기에 뽀족한 침을 장착하고, 홀더에 격리막이 완화가 일어나지 않도록 당긴 상태에서, 침을 일정 속도로 내리면서 측정하게 된다. 이 때에 응력-변형 곡선을 얻게 되며, 최대값을 찌름 강도로 하고, 곡선의 면적을 변형 에너지로서 평가한다. 찌름 강도는 전극 판의 표면 상태와 관련이 있어, 전극에 어떠한 재료를 이용하는가에 따라 값이 크게 달라지게 된다. 예를들면 전극 재료를 입자가 미세하고, 각지지 않은 것을 사용하면, 찌름 강도는 낮은 값을 가져도 충분하지만, 그 반대의 경우에는 높은 강도가 요구된다. 전극재가 금후 개량되어지게 되면, 이 항목에 대한 요구정도가 변할 가능성이 있지만, 현시점에서는 중요한 항목이다. 이 값이 높을수록 격리막에서 문제가 야기되는 soft short라 불리는 내부 단락의 불량률을 억제할 수 있다. PP단층으로 된 Celgard #2400의 경우 380g, PP/PE/PP 3층으로 된 Celgard #2300은 이보다 큰 480g의 찌름 강도 값을 갖는다.

### 3. 미세다공성 구조와 전지 특성의 관계

전지 특성에 영향을 미치는 격리막의 파라미터는 각각 독립적이지 않고, 항상 복합적으로 작용한다. 이 중에서 통기도(Gurley 값)는 비교적 간단한 측정으로 얻을 수 있는 값으로, 다공도, 공경 및 내부 기공 구

조(tortuosity)를 종합적으로 나타내는 파라미터로 이용되어진다.

#### 3.1. 미세다공성 구조의 해석

공경은 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하고, 그 사진을 이미지 분석기 등으로 통계적 처리를 거치면 공경 분포(pore size distribution)를 구하는 것이 가장 직접적인 방법이다. SEM에서의 관찰은 측정시 증착 등의 전처리가 필요하고, 관찰하는 부분도 지극히 국소적이지만, 손쉽게 공경에 대한 정보를 제공해준다.

공경은 또한 수은 porosimetry에 의해서도 측정될 수 있으며, 이 방법에서는 수은의 높은 장력을 이용하여 강제적으로 수은을 기공내로 통과시켜, 그 때의 체적과 압력으로 미세다공의 크기와 체적을 구하는 것이다. 공경을 구하는 것은 계산상 기공을 원형이라고 가정하기 때문에, SEM에 의한 직접 관찰법에 비해 오차가 크다. 일반적으로 직접 관찰법보다 다소 큰 값이 얻어진다. 이외에도 평균 공경을 구하기 위해 ASTM-F-316-80 규격이, 최대 공경에는 ASTM-E-128-61 규격이 이용되기도 한다.

기공의 형상은 1축연신과 2축연신에서 많은 차이를 보인다. 건식법에서 제조된 1축연신 PP 격리막을 SEM으로 직접 관찰하여 얻은 값이 보통 폭 0.04 $\mu$ m, 길이 0.12 $\mu$ m이고, aspect ratio는 0.33정도 된다.

다공도는 원재료 수지의 밀도와 최종 제품인 격리막의 밀도로부터, 그 체적 비로서 구할 수 있다. 시판되는 격리막은 대강 35~60%의 범위에 있다.

#### 3.2. 전지 특성과의 관계

미세 다공막의 내부 구조는 중요한 특성임에도 불구하고 정량화하기 어려워, SEM에 의한 관찰로 정성적인 평가가 행해지는 것이 현실이다. 기공구조를 수식으로 표현하면, 막의 두께와 유체가 실제로 막중을 통과하는 경로의 길이의 비이며, tortuosity라고 부른다. 기공구조는 공경 및 다공도와 연관되어 전지의 방전 특성 및 사이클 특성뿐만 아니라 shut-down특성에도 영향을 미친다. 일반적으로 습식법으로 제조된 격리막은 섬유상 결정 조직이 3차원적으로 연결되어 있는 스폰지 구조를 가져, 높은 tortuosity를 나타내는 것에 반해, 건식법으로 제조된 격리막은 막 두께 방향으로 깊숙하게 관통된 기공구조를 갖기 때문에 비교적 낮은 tortuosity를 보인다. 일반적으로는 전지의 방전 특성에 있어, 막 저항의 관점에서는 낮은 tortuosity를 가질수록 유리하지만 단락 시의 shut-down면에서는 높은 tortuosity가 유리하다.

#### 4. 안전성에 관련된 특성

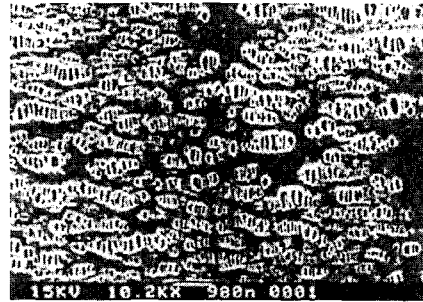
리튬전지에 요구되어지는 안전성은 상당히 엄격하여, 몇 가지의 안전장치가 함께 조립되어진다. 그 중에서 격리막은 전극재를 격리한다는 본래의 기능 외에도, 외부 단락 등으로 큰 전류가 흐를 경우에 미세다공 구조가 막혀, 전지 회로를 차단하는 등의 안전장치로서도 중요한 역할을 갖고 있다. 이와 같이 기공들의 폐쇄에 의한 회로의 차단 기능을, 격리막의 shut-down 특성이라고 부르며, 여러 가지 격리막에 대한 요구 항목 중에서도 중요한 위치를 차지하고 있다.

Shut-down 특성에 영향을 미치는 파라미터로서는 우선 뭐라고 해도 사용되는 재료의 특성이다. 용융점이 약 125도인 PE와 약 158도인 PP는 외부 단락으로 큰 전류가 흐를 경우에 발생하는 열에 의해, 기공이 막히는 온도(이 온도는 휴즈온도라고도 부름)가 다르다. Fig. 2에는 Celgard막의 온도 상승에 따른 기공 변화를 나타내었다. 앞서서도 설명한 바와 같이 정상적인 리튬이온 이차전지에서는 연신법으로 형성된 기공으로 리튬이온의 이동이 이루어지며, 외부 단락에 의한 온도 상승시, 예를 들면 120-130도에서 기공이 폐쇄되는 것이다. Shut-down이 빨리 일어나는 쪽이, 기공이 폐쇄된 후의 온도 상승도 억제할 수 있기 때문에, 현시점에서 생산되는 리튬이온 전지에서는 PE를 이용하는 것이 대부분이다. 또한 전지의 디자인에 따라서는 PE와 PP를 1매씩 이용하는 경우도 있다.

기공구조, 다공도 및 공경도 shut-down 특성에 기여하고 있지만, 아직 정량적인 자료는 발표되어 있지 않다. 정성적으로 높은 tortuosity에, 작은 공경이 안전성에 기여하는 바가 크다고 고려되고 있다.

외부 단락에 대한 안전성에 대해서는 격리막의 shut-down 특성과 함께, shut-down 후, 온도가 상승한 경우의 격리막의 형상 유지력(melt index라고 부름)도 중요한 항목이다. 이론적으로는 shut-down이 완벽하게 일어난 후에는, 잔류전류가 영이 되어야 하지만, 이렇게 되기는 상당히 어렵기 때문에, 보통 과열이 일어나게 된다. 특히 외부 단락 현상에서는 전지의 이상 반응이 단시간에 일어나, 내부 온도 상승이 빨리 진행되기 때문에, 용융 온도 이상에서의 막 형상 유지력은 상당히 중요한 의미를 갖는다. 너무 빨리 자기 형상을 상실하게 되면, 전극의 직접적인 접촉을 유발하여 위험한 상태에 이르게 된다.

이러한 문제들을 고려하여, PE와 PP를 다층으로 중첩시켜 양자의 장점이 조화가 된 격리막이 개발되었다[4, 5, 6]. 이러한 idea는 개발 시기 수 년 전에 이미 발표되었지만[7, 8, 9] 다층 중첩 후 총 두께가



(a) Normal state(open pore)

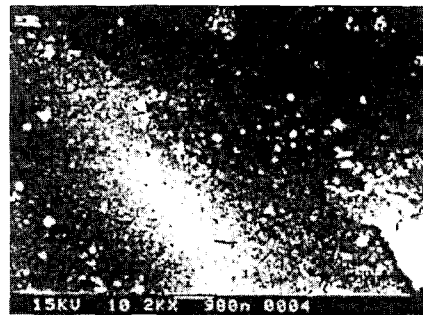


Fig. 2. Change of pore structure according to cell temperature. (a) Normal state and (b) closed state above 120°C.

25 $\mu$ m 이하가 되어야 효율적으로 사용될 수 있다는 전지 용량 극대화상의 문제를 해결하지 못하다가, 박막화의 기술 문제가 해결되어 제품화된 것은 최근의 일이다. 이 다층 격리막은 PE를 PP 사이에 끼워 3층의 샌드위치 구조를 만든 것으로, shut-down 특성, melt index뿐만 아니라 찌름 강도도 상당히 개선된 것이다. 또한, 이와 같은 샌드위치 구조의 다층 격리막 외에도, PP소재를 기초로 한 필름에 PE를 분산시켜 만든 격리막도 개발되는 등[10], 격리막 성능이 눈에 띄게 진보하고 있다.

Fig. 3에서는 Nitto Denko사의 PE/PP 복층 미세다공성 격리막의 온도에 따른 shut-down 특성을 나타내었다[11]. 전지 내부 온도가 130도 이상이 되면 격리막 내의 기공들이 폐쇄되어 급격히 전기 저항이 증가하여, 격리막에 의해 전지 내부의 온도 상승을 일으키는 전극 반응이 억제됨을 알 수 있다. 또한, 170도까지는 열적 안정성을 보이고 있다. 이와 같이 격리막은 정극/부극의 분리 뿐만 아니라, 안전성에도 중요한 역할을 하는 구성 요소이다.

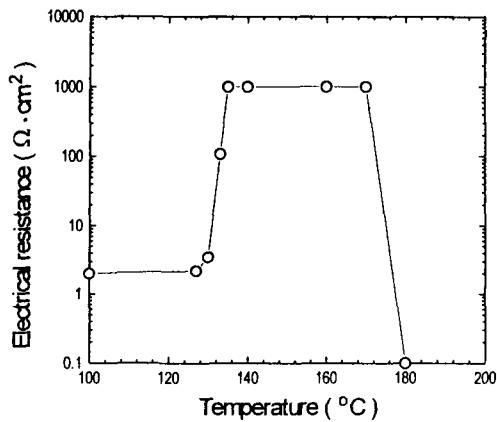


Fig. 3. Correlation of electrical resistance and shut-down property.

## 5. 기타

기존 상품화 격리막과 동등 이상의 성능을 가지는 폴리올레핀 미세다공성 격리막 제조공정 개발이 시급한 당면 과제이며, 이 후에는 보다 저가인 소재 개발이 계속되어야 할 것이다. 특히, 기능면에서 다양한 shut-down 온도에 적용 가능하고, 젖음성(wettability)이 향상된 격리막의 개발도 필요하다.

### 5.1. 특허로 살펴본 일본 기업의 제품 동향

#### 5.1.1. 폴리올레핀 homopolymer

Mitsubishi 화학의 경우, 점도평균분자량 500,000이상의 초 고분자량(UHMW, ultra-high molecular weight) PE를 twin screw로 압출하여, 두께 10~100 μm의 고강도 PE 다공성 막을 제조 하였으며, 이 제품은 통기도 20~2,000 sec/100cc, 다공도 15~80%, 찌름강도(pin puncture strength, 25μm 두께 기준) 120g 이상, thermal shut-down 온도 90~150도 및 160도 까지 열적으로 안정한 특성을 가지고 있다[12, 13]. 또한 Tonen 화학은 가열하면서 연신하는 방식으로 평판형 다공성 폴리올레핀 막을 제조하였다[14].

#### 5.1.2. 고분자 블렌드

Asahi 화학은 UHMW-PE와 저분자량 PE를 적절히 블렌드하여 높은 기계적 강도와 전기 절연성을 가지면서, micropore를 갖는 리튬이온 이차전지용 다공성 격리막을 개발하였다[3]. PE와 polymethylpentene을 블렌드하여 제조한 폴리올레핀 블렌드막은 높은 기계적 강도와 내열성을 특징으로 한다[15]. 또한, 리튬이

온셀의 방전 특성을 향상시키고, 낮은 전기저항성, 높은 투과성과 강도를 발현하기 위해, polyacrylonitrile, polyvinylene carbonate 및 polyethylene oxide와 같은 비이온 흡착성 열가소성 수지와 폴리올레핀을 블렌드한 다공성 폴리올레핀막을 개발하였다.[16]

Nitto Denko의 경우, 막의 단면 방향으로 PE 함량이 변하는 PE/PP 블렌드막을 제조하여 기계적 강도의 향상과 shut-down 특성을 향상시키고자 하였다[17].

Tonen은 UHMW 폴리올레핀과 분자량 분포가 넓은 것을 블렌드한 폴리올레핀을 이용하여, 좁은 공경 분포를 갖는 미세다공성 막을 개발하였다[18].

### 5.1.3. 가소제, 충전제 및 기타 성분의 혼합

미세공경을 갖는 MF 수준의 막을 제조하기 위해 폴리올레핀 수지에 가소제, 충전제 또는 핵제를 첨가하여 제조하는 방법도 개발되었다.

Asahi 화학은 UHMW-PE/UHMW-PP 블렌드 소재에 stearyl alcohol과 같은 유기 화합물을 혼합하여 압출한 후 상분리시키고, 여기에 첨가된 유기 화합물은 추출법으로 완전히 제거한 후, 마지막으로 연신시켜 폴리올레핀 미세다공성 격리막을 제조하였다[19, 20].

## 5.2. 불화비닐계 고분자의 응용

미세다공성 격리막의 젖음성 향상은 액체 전해질을 전지 셀내에 안정하게 있게 하여 안정성을 향상시킬 수 있는 방법으로, 폴리올레핀계 미세다공성막을 대체하여 불화비닐계 소재로 제조한 미세다공성 격리막을 적용시키거나, 표면 개질등의 방법으로 이를 향상시키고자 하는 연구 개발이 진행되고 있다.

Japan Storage Battery사에서는 70~80%의 다공도를 갖는 불화비닐리덴 고분자(PVDF)를 리튬이온 이차전지의 전해액으로 사용되고 있는 1M LiPF<sub>6</sub> in EC/DMC(2:1 by vol.)에 침지한 결과, 폴리올레핀계 미세다공성막에서는 볼 수 없었던, 30~40%정도의 팽윤도를 보여, PVDF 매트릭스 자체가 전해액에 의해 가스화되어, 젖음성이 향상되는 것을 확인하였다. 또한 리튬이온의 확산계수를 측정된 결과, 기존의 폴리올레핀계 미세다공성막 보다 4배 이상 높은 확산계수 값(1.36 x 10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/sec<sup>-1</sup>)을 보고하고 있다[21].

프랑스의 Alcatel Alsthom 연구소와 미국 SAFT사의 공동연구에서는 상전이법으로 다공도 70%, 팽윤도 50% 및 sub-micron단위의 공경을 갖는 PVDF를 제조하여, 이를 microporous gelled electrolyte라고 명명하였다. 이를 응용한 리튬이온 이차전지의 안전성이 보다 향상될 것이라고 보고하고 있다[22].

이외에도 젖음성 향상이 기대되는 불소계 고분자로

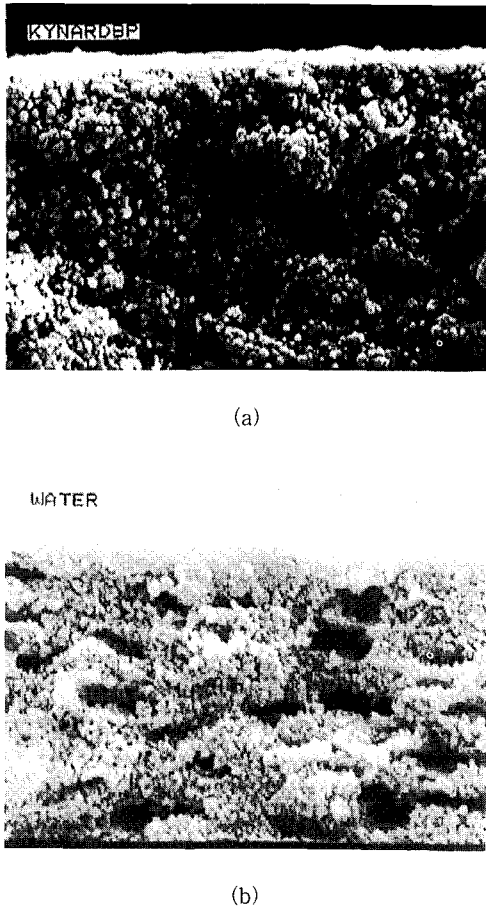


Fig. 4. SEM images of PVDF-HFP microporous membrane made by (a) extraction and (b) phase inversion method.

poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene) (PVDF-HFP)가 있으며, 미국 AtoChem사로 부터 다양한 물비를 갖는 공중합체를 구입할 수 있다. Fig. 4에는 DBP를 첨가한 추출법(a) 및 용매/비용매 상전이법(b)으로 제조한 PVDF-HFP 미세다공성 격리막의 SEM사진을 도시하였다. 추출법을 이용한 경우는 미세 기공 구조가, 상전이법을 사용한 경우는 macrovoid가 존재하나, 전반적으로 sub-micron 단위의 공경을 가지고 있다.

## 6. 결론

이상, 리튬이온 전지용 격리막에 관한 특성을 검토

하였다. 격리막으로서 요구되어지는 항목은 전지 성능에도 관련되며, 안전에도 관련된 것들이어서, 전지의 부재로서 상당히 중요한 부분을 차지하고 있다. 미세다공성 격리막을 사용함으로써, 전지가 어떤 요인에 의해서 외부 단락이 되어 이상적인 가열 현상이 발생하면 완전히 격리막의 미공이 폐쇄되어 전지의 안전성을 확보할 수 있으며, 또한 미세다공성 격리막의 박형화(30 $\mu$ m이하)로 리튬이온 이차전지의 고용량화와 고효율 방전을 동시에 실행시킬 수 있다.

리튬이온 이차전지의 경우 각 구성 성분인 정극, 부극, 액체 전해질 각각의 재료에 관한 연구는 이미 활성화되어 많은 결과들이 발표되고 있지만, 미세다공성 격리막에 관해서는 거의 연구가 미비한 상태이다. 이러한 원인 중의 하나가 분리막 분야와 전지재료 분야가 교류없이 독립적으로 연구가 진행되어 온 것이다. 리튬이온 이차전지의 격리막으로서 요구되는 특성을 가진 소재인 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP) 등의 폴리올레핀계 미세다공성 격리막의 경우를 살펴보면, Hoechst-Celanese, Asahi화학, Tonen, Mitsubishi화학 등의 외국 선진 업체들은 이미 MF, UF등의 분리막 분야의 사업 기반을 가지고 있던 회사들로, 기 생산하고 있던 PE, PP계 MF막을 단독 또는 개질하여 리튬이온 이차전지의 격리막에 적용하고 있으며, 그 위치를 이미 견고히 하고 있다. 국내의 경우, 선경, 코오롱 등의 분리막 업체들이 수처리 및 정수용 막 소재 개발과 판매에 국한되었으며, 삼성중합화학, 대림, 한화등의 폴리올레핀계 수지 업체들은 분리막과 같은 고부가가치 창출보다는 범용 플라스틱 응용만을 계속해오고 있는 실정이다. KIST 및 경희대에서 열유도 상분리법을 이용하여 폴리올레핀계 미세다공성 분리막 제조에 관한 연구 결과를 발표하였으나[23], 리튬이온 이차전지용 격리막용으로는 개발이 이루어지지 않았었다. 이와 같이 국내의 경우, 폴리올레핀계 미세다공성막 제조를 위한 기반 기술과 수지 생산 및 가공 가능한 업체들이 다수 있으므로, 상호간에 활발한 교류와 연구 개발이 이루어진다면, 선진 업체 생산품 동등 이상의 성능을 가진 미세다공성 격리막의 국산화가 머지 않아 실현될 것으로 사료된다.

## 참고 문헌

1. 차세대 소형 전지 기술개발 연구기획, 중기거점 기술개발 연구기획 보고서, 통상산업부, 1997. 6. 30.
2. 리튬이온 이차전지-재료와 응용, 일본공업신문사, 91(1996).

3. 일본공개특허공보, 平3-64334, 平3-105851, 昭59-37292.
4. R. Callahan, C. Dwiggins, H. Fisher, M. Geiger, D. Hoffman, W. Yu, K. Abraham, M. Jillson and T. Nguyen, J. Electrochem., 140(4), L51(1993).
5. M. Geiger, R. Callahan, C. Dwiggins, H. Fisher, D. Hoffman, W. Yu, K. Abraham, M. Jillson and T. Nguyen. The 11th Int. Seminar on Primary and Secondary Battery Tech. and Appl., Feb. 28 (1994)
6. R. Spotnitz, M. Ferebee, R. Callahan, T. Nguyen, W. Yu, M. Geiger, C. Dwiggins, H. Fisher and D. Hoffman, The 12th Int. Seminar on Primary and Secondary Battery Tech. and Appl., March 6 (1995)
7. J. Lundquist, C. Lundsager, N. Palmer and H. Troffkin, US Patent 4650730 (1988).
8. J. Lundquist, C. Lundsager, N. Palmer and H. Troffkin, US Patent 4731304 (1988).
9. J. Lundquist, C. Lundsager, N. Palmer and H. Troffkin, US Patent 5240655 (1993).
10. 일본공개특허공보 平 5-3313-6.
11. Nitto Denko사, 일본공개특허공보 平 7-216118 (Aug. 15, 1995).
12. Mitsubishi Kasei, 일본공개특허공보, 平07-308952 (Nov. 28, 1995).
13. Mitsubishi Kasei, EP 603500 A1 (Jun. 29, 1994).
14. Tonen Kagaku, 일본공개특허공보, 平07-216114 (Aug. 15, 1995).
15. Asahi Kasei, 일본공개특허공보, 平06-212006 (Aug. 02, 1994).
16. Asahi Kasei, 일본공개특허공보, 平07-060084 (Mar. 07, 1995).
17. Asahi Kasei, 일본공개특허공보, 平07-105928 (Apr. 21, 1995).
18. Tonen, 일본공개특허공보, 平06-240036 (Aug. 30, 1994).
19. Asahi Kasei, 일본공개특허공보, 平06-096753 (Apr. 08, 1994).
20. Asahi Kasei, 일본공개특허공보, 平06-336535 (Dec. 06, 1994).
21. J.-I. Toriyama, M. Okada, H. Yasuda, and Y. Fujita, "The 37<sup>th</sup> Battery Symposium in Japan", 일본 전기화학회, 239 (1996).
22. X. Andrieu, F. Boudin, and L. Moreau, *Electrochemical Society Proceedings*, 97-18, 292 (1997).
23. 김성수, 김재진, D.K. Lloyd, *멤브레인*, 1(1), 13 (1991).7