J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry,
Vol. 9, No. 2, April 1998, 193-199

폴리에틸렌/육티탄산칼륨 휘스커 복합재료에 의한 축전지격리막의 제조에 관한 연구

이 완 진 · 고 만 석 · 최 병 렬* · 조 일 훈**

전남대학교 응용화학공학부, *(주)호남석유화학연구소, **한국원자력연구소

(1997년 9월 30일 접수, 1998년 1월 19일 채택)

A Study on the Preparation of Battery Separator for Polyethylene/Potassium Hexatitanate Whisker

Wan-Jin Lee, Man-Seok Ko, Byung-Ryul Choi*, and Il-Hoon Cho**

Faculty of Applied Chemical Eng., Chonnam National Univ., Kwangju 500-757, Korea
*Honam Petrochemical Co., Daeduk Research Institute, Taejon 305-343, Korea
**Korean Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-306, Korea

(Received September 30, 1997, Accepted January 19, 1998)

요 약 : 초고분자량폴리에틸렌(UHMWPE), 고밀도폴리에틸렌(HDPE), process oil(mineral oil) 및 육티탄산칼륨 섬유로 구성되는 입자혼합물을 150℃에서 30분 동안 용융 혼합하고, 동일온도 및 5000 psi의 조건으로 압축성형을 하여 200 ㎛ 두께의 격리막 시험편을 제조한 후, process oil을 유기용매로 추출하여 PE층 사이에 미세공을 형성시켰다. 본 실험에서 시험편은 고분자와 process oil의 비율(PR)이 0.1 이하에서는 고무상이 되고 0.5 이상에서는 gel 상으로 변하기 때문에, PR의 범위를 0.1-0.5 사이로 하였다. 시험편은 비극성 유기용매로 추출한 경우 거의 98%의 process oil이 추출되었으며, PR이 증가함에 따라 무게감소율은 감소하였다. 인장강도는 PR이 0.426인 경우 31 kg/cm^{2}을 보였으며, 전해전기저항 값은 PR이 0.186 및 0.426에서 37 mΩ/cm^{2}과 53 mΩ/cm^{2}이었다. 질소 흡-탈착법에 의한 등온선은 모세관 응축영역을 나타내는 hysteresis를 가졌으며, PR = 0.186인 경우 130 m^2/g의 비교적 큰 표면적을 나타내었다. 이는 SEM의 분석 결과와 마찬가지로 PE배향층 사이에 육티탄산칼륨 섬유가 무작위로 잘 분산되었음을 보여주는 결과이며, host인 PE층 사이에 guest인 육티탄산칼륨 섬유가 층간되어 층상공을 형성한다고 추론할 수 있다.

Abstract : The mixtures of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), high density polyethylene (HDPE), process oil (mineral oil) and potassium hexatitanate whisker were melted and mixed at 150℃ for 30 min, and prepared by compression molding to the specimen of separator of about 200㎛ thickness at the same temperature and 5000 psi. Thereafter the pores were formed by extracting process oil with organic solvents. In this study, the range of PR (the ratio polymer to process oil) was varied from 0.1 to 0.5 because the specimen turned into rubbery phase at which PR was below 0.1 whereas it changed into gel phase at which PR was above 0.5. When the specimen was treated with nonpolar organic solvents, process oil was extracted nearly 98%. Tensile strength was 31 kg/cm^2 at PR = 0.426, and resistance of specimen was 37 mΩ/cm^2 at PR = 0.186, and 53 mΩ/ cm^2 at PR = 0.426. The N_2 adsorption-desorption isotherm showed a hysteresis representing regions of capillary condensation, and the surface area at PR = 0.186 was relatively large as 130 cm^2/g. Potassium hexatitanate whisker was randomly dispersed in between PE layers. It might be that the whisker is intercalated through the PE thin layers oriented by compression.

1. 서 론

축전지 격리막은 전해질을 자유롭게 이동할 수 있게 하는 다공성막이다. 이 격리막은 축전지 생산단가의 5~8%에 지나지 않지만, 축전지 성능의 관건인 수명, 시동력 및 신뢰도 등을 좌우할 수 있는 축전지의 고출력, 소형화 및 경량화에 중요한 영향을 미치므로 박형화하는 기술이 필요하다. 이러한 축전지의 20~30%의 체적을 차지하는 격리막은 종전에는 축전지의 성능을 향상시키는데 있어서 보조적인 기술이었지만, 현재는 축전지의 고에너지 · 밀도화를 위해서 격리막의 박형화는 필수 불가결한 기술로 대두되고 있다[1, 2]. 그러므로 격리막은 축전지의 효율을 높이기 위하여 다공성이 잘 부여된 높은 비표면적과 낮은 전기저항을 가져야 한다[3~7].

고성능 축전지를 개발하는 방법에는 극판을 얇게하여 극판의 매수를 늘림으로써 극판의 전체표면적을 증가시키는 방법과 격리판을 개선하여 축전지의 내부저항을 감소시키는 방법 등이 있다. 최근에 자동차용 전지의 고출력 · 소형 · 경량화를 받쳐주는 기술로서 격리막의 진보가 크게 공헌하고 있기 때문에 1차전지, 2차전지 및 전기자동차의 배터리에 대한 효용가치가 매우 기대된다.

종전에는 셀룰로오스에 페놀수지를 함침시킨 격리막, 고무에 충진제를 넣은 격리막, PVC를 주재료로 사용하는 leaf형 격리막이 축전지 격리막으로 사용되었으며, 최근에는 폴리에틸렌에 실리카를 혼합하여 시이트(sheet) 형의 격리막이 사용되는 추세이다[8, 9]. 폴리올레핀을 이용하는 다공성 필름의 제조는 축전지 격리막으로서 사용할 수 있을 뿐만 아니라 물질의 투과 또는 흡착막 등으로 사용할 수 있으며 특히 정밀여과, 한외여과 및 이온교환막으로서 활용의 범위를 극대화시킬 수 있다[10~13]. 또한 이 격리막은 열가소성 수지인 폴리에틸렌 등을 사용하여 극판을 쌓은후, 히트 실(heat seal) 가공을 하므로써 한장 한장의 극판을 격리막으로 봉투(envelope)처럼 싸기 쉬운 형태로 만들어 출력화와 신뢰성을 한층 높일 수 있다. Envelope형의 장점은 leaf형에 비하여 모재로 사용되는 열가소성 수지인 폴리에틸렌 등의 가격이 저렴하고, 생산성이 좋으며, 단락을 방지할 수 있으며, 격리막의 두께를 200 ㎛의 시이

트(sheet)로 만들 수 있어 격리막을 고품질화 할 수 있다는 점이다[8, 9, 14].

축전지 격리막을 제조하는데 있어서 층상의 세공을 가지는 폴리에틸렌은 분자쇄 혹은 배향 결정층에 있어서 세공의 크기를 제어할때 세공을 박층으로하면 할수록 인접하는 면과의 부착 때문에 세공이 폐쇄되는 경향이 있다. 그 결점을 해결하기 위해서 고분자를 host로 사용하고, 얇은 판상층을 형성시켜, 그 층간에 입자를 guest로 삽입해서 평판층의 지주로서의 역할을 부여하는 기술이 필요하다. 이것은 intercalate라고 부르는 기술로서 고분자를 기재로해서 균일한 크기 입자를 삽입하는 방법이다[15~17].

이와 같은 축전지 격리막을 만드는데 있어서 본 연구에서는 소재로서 폴리에틸렌, 육티탄산칼륨 섬유, process oil, carbon black 및 BHT(2,6-Di-tertbutyl-4-methylphenyl)를 사용하였는데 그 역할은 다음과 같다. 폴리에틸렌은 극간의 격리기능 및 전해액에 대하여 내성을 주며, 강인한 세공 필름을 유지시켜 준다. 충전제로 사용되는 육티탄산칼륨 휘스커[18~20]는 단결정의 침상구조를 가지는 섬유로써 부드럽고 유연하며 훌륭한 절연재료이면서 열적, 화학적 내성이 강한 성질을 가지기 때문에 격리막에서 지주 역할을 하며 흡습도에 영향을 주며, 산성용액에 불활성으로 작용한다. 아울러 가소제로 사용되는 process oil은 추출후 세공을 부여하는 역할을 한다.

따라서 본 연구에서는 축전지 격리막의 두께를 200 ㎛ 정도로 시이트(sheet)화하여 시험편을 제조하였으며, 시험편의 물성은 추출시험, 내산화성 시험, 인장강도 시험, 질소 흡-탈착 방법에 의한 비표면적 측정, SEM 관찰, 전해전기저항 측정 등에 의하여 검토하였다. 이와 같은 격리막의 제조방법과 물성조사는 격리막의 대량생산을 위한 기초자료로서 이용할 수 있을 것으로 기대된다.

2. 실 험

2.1. 재 료

본 실험에서 사용한 UHMWPE는 일본 삼정석유(주)의 grade Hizex 340 M을 사용하였고, HDPE는 호남석유(주) grade 7000F을 사용하였다. 또한, 육티탄산칼륨 섬유는 평균직경이 0.73 ㎛이고 길이가 10-20 ㎛인 Otsuka Chemical Co.의 제품을 사용하였고, 실란커플링제는 일본 신월화학(주)의 제품인 KBM 1003, vinyltrimethoxy silane을 사용하였다. 아울러 process oil(mineral oil)은 Sigma Co.의 제품을 사용하였고, carbon black은 금호(주)의 grade N330을 사용하였으며, BHT는 Aldrich Co.의 제품을 사용하였다.

2.2. 육티탄산칼륨 섬유의 실란 처리

육티탄산칼륨 섬유는 계면결합력 향상을 위하여 실란커플링제로 처리 하였다. 실란커플링제로는 2.0 wt% vinyltrimethoxy silane, $(CH_3O)_3SiCH=CH_2$를 사용하였다. 실란커플링제 처리는 pH 10.0인 수용액하에서 일정농도의 실란커플링제를 넣고 2시간 동안 가수분해한 후 육티탄산칼륨 섬유를 침적하여 육티탄산칼륨 섬유의 표면을 개질하였다. 여기서, methoxy group, $(-OCH_3)_3$은 silanol group으로 가수분해되어 육티탄산칼륨 섬유와 반응하며, vinyl group, $SiCH=CH_2$은 polyethylene과 친화성을 나타내는 nonhydrolizable material을 나타낸다. 이와 같은 실란 커플링제의 mechanism을 표현하면 다음과 같다.

$$(CH_3O)_3SiCH=CH_2 + 3H_2O \longrightarrow (HO)_3SiCH=CH_2 + 3CH_3OH$$

2.3. 격리막의 제조

실험에 사용된 격리막 배합의 조성은 Table 1과 같다. 먼저

Table 1. The Various Compositions of Particle Mixtures

Material / Specimen	Matrix *		Potassium hexatitantate whisker	Process Oil	Carbon Black	BHT
	UHMWPE	HDPE				
SS01	13 wt%		15 wt%	70 wt%	2 wt%	1 phr
SS02	17 wt%		18 wt%	63 wt%	2 wt%	1 phr
SS03	21.5 wt%		18.5 wt%	58 wt%	2 wt%	1 phr
SS04	23 wt%		21 wt%	54 wt%	2 wt%	1 phr

* The ratio of UHMWPE : HDPE = 1 : 1

HDPE와 UHMWPE를 실란 처리된 육티탄산칼륨 섬유, carbon black 및 BHT와 잘 혼합한 후 가소제로서 process oil을 첨가하여 잘 분산된 혼합입자물을 만들었다. 혼합입자물을 혼련기(two armed kneader, IKA Co., Germany)에 투입하고 150℃에서 약 30분간 혼련하였다. 용융혼합된 입자혼합물을 200 ㎛×7 ㎝×7 ㎝ 금형 틀에 넣고 150℃에서 30분 동안 5000psi에서 압축성형하여 격리막 시험편을 제조하였다. 여기에서 HDPE와 UHMWPE는 강인한 세공을 가진 sheet를 유지시키기 위해서 사용되었으며, 육티탄산 칼륨 섬유는 지주역할로 사용하였고, 그리고 process oil은 추출후 세공을 부여하기 위해서 사용되었다. 아울러, carbon black은 전기전도성을 가지며, 열적 감성방지와 가공성향상을 위해서 사용되었고, BHT는 산화방지 효과를 높이기 위해서 안정제로서 사용되었다.

2.4. 추출시험

용매(toluene, hexane, petroleum ether, TCE(tetrachloroethylene), acetone) 500 ㎖을 취하여 1 ℓ flask에 넣은후, 제조한 격리막을 용매속에 담그고 필름으로 봉하였다. 그 후 일정시간 경과후, 격리막을 꺼내어 건조한 후 무게를 측정하여 무게 감량을 계산하였다.

2.5. 내산화성 시험

비중 1.3인 묽은 황산을 500 ㎖를 제조하고, 항온조를 사용하여 80℃로 유지시킨 후, 이 묽은황산 용액에 5 g의 시험편을 채취하여 5시간 동안을 담궜다. 그 후 시험편을 꺼내어 황산 잔류액이 없도록 증류수로 잘 씻어내고 80℃ 오븐에 넣고 2시간 정도 건조시켰다. 그리고 대기중에서 완전 건조 시킨 후 질량감량율을 다음과 같이 측정하였다.

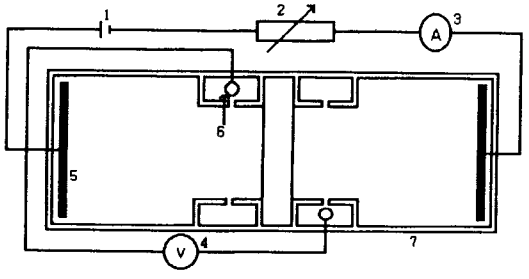
$$\text{질량감량율}(\%) = (\text{시험전의 시험편 질량} - \text{시험후 시험편의 질량}) / (\text{시험전 시험편 질량}) \times 100$$

2.6 전기저항 측정

전기저항측정 장치는 Fig. 1과 같이 제작하였으며, 전해전기저항의 실험은 KS C 2202에 의하여 시행하였다. 전해조의 전해질은 비중 1.2인 묽은 황산 600 ㎖를 제조하여 사용하였다. 시험용 전해조에 비중 1.2인 묽은황산을 넣고 항온수조를 사용하여 온도를 25℃로 유지하면서 전류전극 사이에 1 A를 흘려 액의 저항에 의한 전압강하를 전압계로 측정하고 그 저항 R을 구하였다. 다음에 시험편의 크기를 7 cm×7 cm로 만들어 비중 1.2인 묽은 황산에 5시간 정도 담근 후, 비중 1.2인 황산 600 ㎖를 전해질로 담은 전해조에 납판과 시험편을 교대로 삽입하고 앞과 똑같은 방법으로 전압강하를 측정하여 그 저항 R′를 구하고 다음과 같은 식으로 격리막판 저항 R_o를 구하였다.

$$R_o = (R' - R)/5n$$

여기에서 R_o는 격리판의 저항이고, R′는 시험편을 삽입한 경우의



1. 전원 2. 가변저항 3. 전류계 4. 전압계
5. 전류전극(Ph) 6. 전압전극(Cd) 7. 시험용 전해조

Fig. 1. An electrolytic cell in measuring electrical resistance.

저항이며, R은 시험편을 삽입하지 않은 경우의 저항이다. 또한, n은 삽입한 시험편의 매수이다.

2.7. Morphology 조사

SEM(Jeol Co. JSM-5400)을 사용하여 격리막 시험편의 표면 사진을 촬영하여 morphology를 관찰하였다.

2.8. 기계적 성질조사

Instron(Uniframe TC-55, Satec System, U.S.A.)을 사용하여 복합체의 인장강도를 측정하였다. 시편은 ASTM 638D의 규격에 의해 측정하였다. 이때 load cell: 50 kg, cross-head speed: 5.0 mm/min으로 하였으며 실온에서 7회 측정하여 평균값을 취하였다.

2.9. 가스흡착법

격리막 시험편의 질소가스 흡-탈착 특성을 알아보기 위하여 질소가스를 흡착제로 Surface Pore-Volume Analyzer(Autosorb-1, Quanta Chrome)를 사용하여 측정하였다. 시험편은 120℃에서 20시간 건조하여 진공상태에서 탈기(degas)한 후 사용되었다. 기기의 압력측정 범위는 1000 mmHg까지 가능하고 고순도 질소가스를 흡착제로 사용하였으며, 플라스크의 샘플 튜브의 온도를 77 K로 유지하기 위하여 액체질소를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 격리막의 세공형성

본 실험에서는 3종의 재료인 PE, process oil, 육티탄산칼륨 섬유를 사용하여 격리막 시험편을 제조하였다. 부가적으로 열적 감성방지와 가공성 향상을 위하여 전기전도성을 가지는 carbon black를 첨가하였으며, 산화방지 효과를 높이기 위하여 안정제로서 BHT를 사용하였다. 제조된 격리막은 짙은 회색으로서 표면은 매우 매끈하였다.

격리막 시험편을 제조하는데 있어서, PE의 용융온도 이상에서 혼련하면 빠르게 균질한 혼합용액이 되고, 섬유 입자도 균일하게 분산되어지는 것이 얻어진다. 또한, 그 온도까지 냉각하는 과정에서는 PE 분자쇄의 결정화에 따라서, process oil과 육티탄산칼륨 섬유 입자가 PE결정의 lamellae 사이에서 배제되어지고, 상이 분리된 불균일한 혼합형태로 되어진다[15, 21~25].

PR(고분자와 process oil의 혼합비)이 0.10 이하에서는 유연한 고무상이 되고, 균일혼합물로 만들기 위해서 긴 혼련시간이 필요하며, 압축성형시 파단이 발생한다. 또한, PR이 0.5이상에서는 딱딱한 gel상이 되어 압축성형후 탄성에 의한 반발수축이 크다. 그러므로 본 실험에서는 PR의 범위를 0.1에서 0.5까지로 하였다. 또한, 압축성형을 하면 lamellae 결정과 고분자의 중첩이 세공을 막기 때문에 격리막 시험편의 표면적을 증가시키기 위해서 지주역할을 하는 guest인 육티탄산칼륨 섬유를 2차입자 형성이 최대한 되지 않게 고분자층 사이로 잘 분산시켰다. 아울러, 압축성형온도를 결정하는데 있어서 PE층간에서의 process oil의 유출을 방지하기 위하여 110℃이하로 하면 세공이 거의 없어지기 때문에 본 실험에서는 PE가 쉽게 변형하는 온도인 150℃로 하였다.

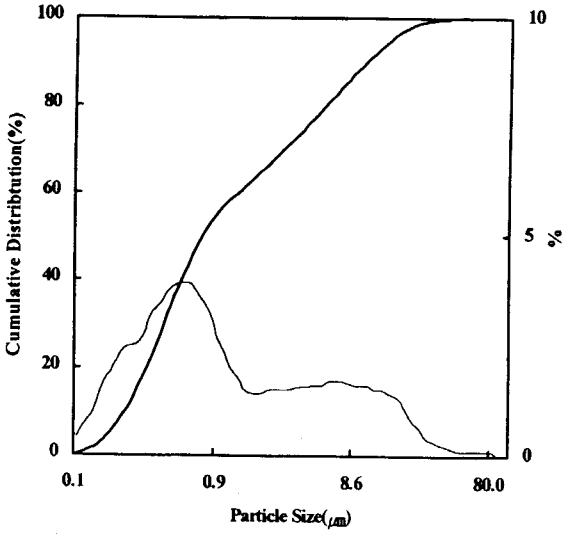


Fig. 2. Particle size distribution and cumulative distribution for potassium hexatitanate whisker.

3.2. 시료분석결과

Fig. 2는 본 실험에서 사용한 육티탄산칼륨 섬유의 입도분석을 나타낸 것으로 평균입경이 0.73㎛이다. Figs. 3(a), (b)는 순수 실란커플링제와 가수분해된 실란커플링제의 FT-IR의 결과를 나타낸다. (a)는 가수분해 전의 spectrum으로서 2845 cm^{-1}의 peak는 $Si-OCH_3$에서 CH strectching 의 특성 peak이고 1051 cm^{-1}영역에서의 peak는 methoxy기 ($-OCH_3$)에 해당하는 특성 peak이다. vinyl 기 (C=C)의 특성 peak는 1601 cm^{-1}에서 잘 보여준다. (b)는 가수분해 후의 spectrum으로서 (a)에서 methoxy기 ($-OCH_3$)에 해당하는 1051 cm^{-1}영역에서의 band가 감소하는 동안에 새로운 강한 peak가 1047 cm^{-1}과 1132 cm^{-1}에서 비대칭 Si-O-Si 신축 진동에 의해서 발생하게 되는데 이것은 silane의 축합을 나타내고 있다. 또한 3443 cm^{-1}의 peak는 OH stretching에 의한 peak이며 968 cm^{-1}의 peak는 silanol기 (Si-OH)에 의한 것으로서 가수분해에 의하여 SiOH의 peak가 감소함을 알 수 있다. 그러므로 SiOH peak에 대한 Si-O-Si의 세기의 비가 증가될 것이다. 따라서 효과적으로 실란 커플링제가 효과적으로 가수분해되었다고 할 수 있다. Figs. 3(c), (d)는 순수한 육티탄산칼륨 섬유와 실란처리된 육티탄산칼륨 섬유의 FT-IR 결과를 나타낸다. (d)에서 3427 cm^{-1}의 peak는 OH stretching peak를 나타낸것이며, 960 cm^{-1}에서는 Si-O-Si의 peak를 나타내고 있다. 그러므로 육티탄산칼륨 섬유와 실란 커플링제가 효과적으로 흡착되었다고 할 수 있다.

3.3. 추출시험

Fig. 4는 SS03 시험편의 process oil을 추출하기 위하여 hexane, petroleum ether, toluene, TCE(tetrachloroethylene), acetone의 용매를 사용한 결과를 나타낸 것이다. Acetone을 제외한 용매로 process oil을 추출한 경우 2분이 경과했을 때 거의 80~90% 이상의 추출율을 보이다가 5분이 경과했을 때 거의 90~98% 이상의

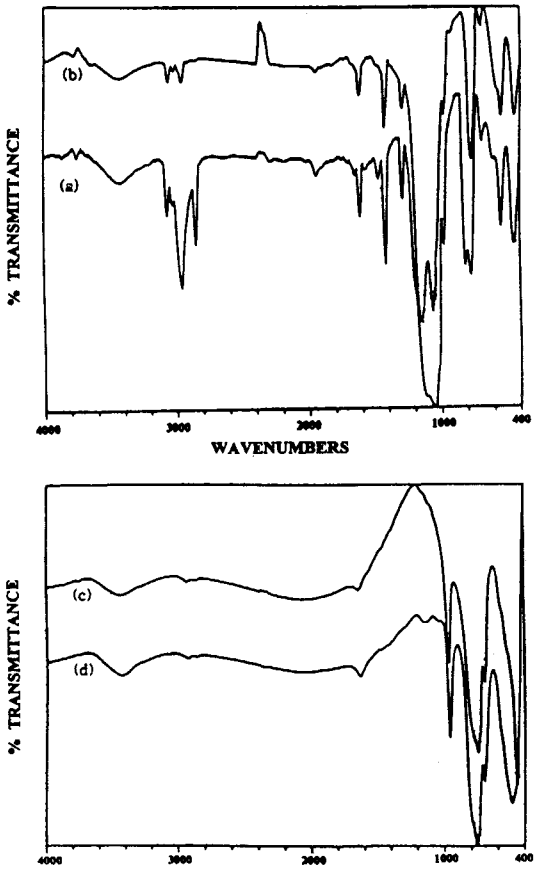


Fig. 3. FT-IR spectra of specimens: (a)natural vinyltrimethoxy silane (b)hydrolysis of vinyltrimethoxy silane, (c)natural whisker, and (d)whisker treated silane coupling agent.

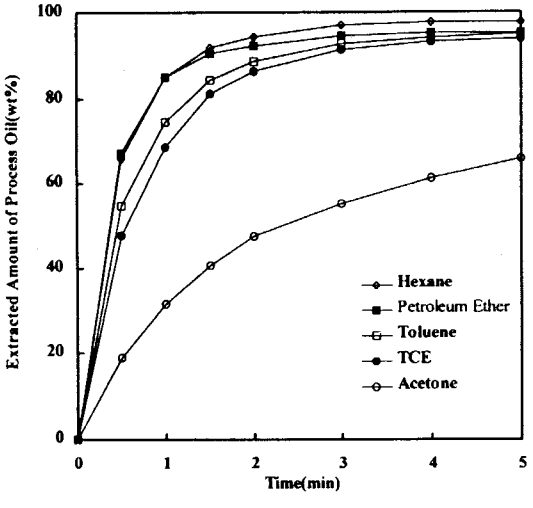


Fig. 4. Effect of extraction of process oil by various organic solvents with lapsed time.

추출율을 보인다. 이것은 격리판에 침투해 있는 process oil과 용매가 서로 비극성을 지닌 물질로 서로 친화력을 보이기 때문이다. 반면에 acetone을 사용해서 추출했을 때 추출율은 매우 완만함과 동시에 5분 이상이 경과하여도 단지 60% 정도의 추출율만 보일뿐으

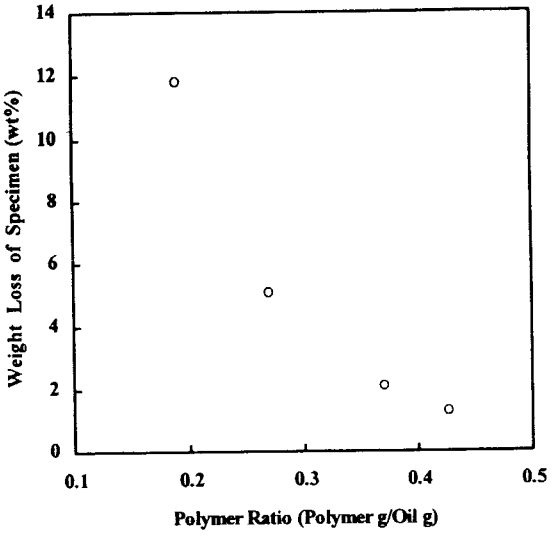


Fig. 5. The resistance of specimens by sulfuric acid with polymer ratio.

로 이것은 process oil과 친화력면에서 서로 상반되기 때문이다. 그러므로, 시험편이 격리막으로서 사용되기 위해서는 process oil이 잘 추출되어야 하므로 ion conductivity를 효과적으로 높이기 위하여 acetone과 같은 극성용매를 사용한 process oil의 추출은 피해야 할 것으로 생각된다.

3.4. 내산화성시험

Fig. 5는 PR에 따른 내산화성 시험 결과로서 시험편에 대하여 무게감소의 비율로 나타낸 것이다. PR이 0.186일 때 무게감소율은 거의 12% 정도를 보이고, PR이 0.27인 경우 5%정도 무게감소율을 보이며, PR이 각각 0.371, 0.426일 때 무게 감소율은 2% 이하였다. 고찰해보면, PR의 값이 증가함에 따라 황산에 대한 높은 저항성을 보이는데, 이것은 단위면적당 고분자의 충전밀도가 증가했을 뿐만이 아니라, 앞에서 서술하였듯이 PR의 값이 0.5으로 가까워질수록 압축성형후 T_g까지 냉각하는 동안 딱딱한 gel상으로 되었기 때문인 것으로 생각된다.

3.5. 표면적 및 분포

격리막 시험편의 세공에 관한 정보는 질소가스의 흡-탈착법을 사용하여 얻었다. 이것은 질소가스를 액체질소 온도에서 포화압까지 흡착시킨 후, 질소가스를 반복해서 탈리시키는 방법이다. 시험편의 표면적은 BET식을 이용하여 얻었고, 세공의 부피는 Cranston-Inkley 방법을 이용하여 계산하였다. Fig. 6은 PR에 따른 격리막 시험편에 대한 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸다. 이들 등온흡착곡선은 Brunauer에 의해 분류된 6개의 등온흡착분류중 hysteresis를 가진 IV형의 등온선을 나타낸다. 가소제인 process oil의 함량이 제일 많은 격리막이 흡착량이 가장 많고 표면적도 가장 컸으며, hysteresis는 격리막 내부에 있는 모세관 기공에 기체가 들어가고 나가는 속도가 다르기 때문에 생긴 것으로 모세관 응축영역의 특성을 표현하고 있다. Hysteresis의 탈착곡선에서 PR = 0.186인 시험편은 흡착량의 급격한 감소가 일어나는 P/P_o값이 0.62인 것으로 보아 미세세공이 잘 발달되어 비표면적이 큰 것으로 생각된다. 그리고 PR = 0.269, 0.371, 0.426인 시험편에서도 hysteresis 곡선이 형성되었지만 미미한 것으로 보아 세공형성의 발달에 있어서 process oil의 양이 줄어들수록 비표면적이 줄어드는 것을 알 수 있다.

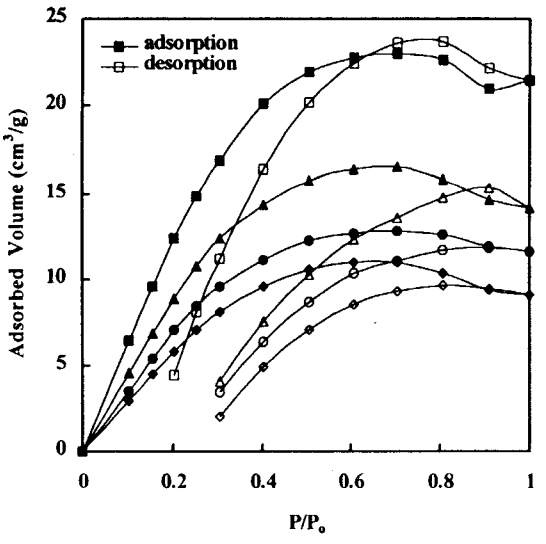


Fig. 6. Isotherms by nitrogen adsorption-desorption method for specimens: (a) SS01, (b) SS02, (c) SS03, and (d) SS04.

Table 2. The Surface Area and Pore Volume with Polymer Ratio

Specimen	Surface Area(m^2/g)	Pore Volume(cm^3/g)
SS01	130	22.9
SS02	110	16.5
SS03	99	12.8
SS04	82	11.0

Table 2는 질소흡착 가스로부터 계산된 격리막의 표면적, 기공의 부피를 나타낸다.

3.6. Morphology 조사

Figs. 7(a)-(d)는 격리막 시험편의 파단면에서 PE의 세공, 그리고 PE와 육티탄산칼륨 섬유간 경계부분을 나타낸 SEM 분석 결과를 나타낸 것으로서 육티탄산칼륨 섬유가 2차입자 형성이 최대한 억제되어 분산되어 있음을 볼 수 있다. 그렇지만 용융혼합과정에 있어서 최소한의 2차입자의 형성은 피할 수 없으며 어떻게 섬유가 잘 고르게 분산되어 있는가에 따라 격리막 시험편의 비표면적의 증가에 지대한 영향을 미친다. Fig. 7(a)는 PR은 0.186으로서 process oil의 함량이 제일 많은 것의 전자현미경 사진으로서 process oil이 추출된 후의 많은 기공을 관찰할 수 있을 뿐만 니라, guest인 육티탄산칼륨 휘스커가 random하게 분산되어 있는 것을 관찰할 수 있고, 또한 process oil이 PE속에 침투해서 세공이 잘 형성되어 있음을 볼 수 있다. Figs. 7(b), (c)는 PR이 각각 0.269, 0.371으로서 Fig. 7(a)와 같은 형태를 나타내지만 개공율은 조금 감소함을 관찰할 수 있다. Fig. 7(d)는 PR = 0.426인 process oil의 함량이 제일 적은 현미경사진으로서 PE가 거의 gel상을 나타내므로서 PE가 서로 뭉쳐있어 개공율이 여러곳에 폐쇄됨을 알 수 있다.

3.7. 층의 세공구조

Fig. 8은 육티탄산칼륨 섬유가 PE에 끼워져 있는 층상구조를 이루는 포접화합물(host-guest complex)의 형태를 나타내는 것으로

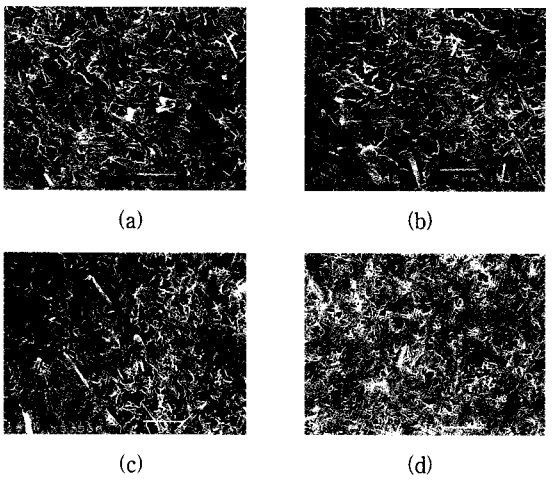


Fig. 7. SEM micrographs of specimens: (a) SS01, (b) SS02, (c) SS03, and (d) SS04.

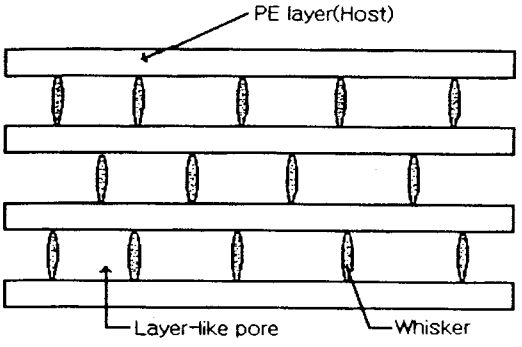


Fig. 8. The structure of layer-like pores.

전형적인 intercalation이다. PE는 집합체 또는 matrix인 host로 사용되면서 PE 배향층에 process oil이 분산된 후 추출되는 만큼 적당한 크기의 세공을 형성하고, 육티탄산칼륨 섬유는 guest인 지주로서 사용되는데, 이러한 host와 guest가 서로 반복되는 구조를 보인다. 특히 육티탄산칼륨 섬유는 침상구조를 가지며, 3개의 TiO_6의 팔면체를 가지고 있기 때문에 분자 자체에 공극을 부여하므로 이온 흐름성의 특성을 가지는 것으로 알려져 있다[18-20].

3.8. 인장강도 측정

Table 3은 PR에 따른 시험편의 인장 변화특성을 나타낸다. PR이 0.186일 때 인장강도 및 초기탄성율은 12 kg/cm^2와 10 kg/cm^2을 보이며, 반면에 0.426일 때 31 kg/cm^2와 28 kg/cm^2을 보였다. 다시 말해서, process oil의 양이 증가함에 따라 인장강도는 감소하고, 고분자의 양이 증가할수록 인장강도는 증가하는 경향을 나타낸다. 이는 PE의 양이 증가함에 따라 비례적으로 증가한 결과, 즉 PE의 결합력이 증가했기 때문으로 생각된다. 파단 신장율도 PR이 0.186일 때 72%를 보이며, PR이 0.426일 때는 218%로 거의 3배 정도의 증가율을 보인다. 이는 인장강도 및 초기 탄성율의 경우와 마찬가지라고 생각할 수 있다.

3.9. 전기저항측정

전해전기저항 측정은 Fig. 1를 사용하였으며 양극활물질은 이산화납(PbO_2)를 사용하였고, 음극활물질로는 금속납을 사용하였다. 방전하는 경우는 양극에서 이산화 납이 환원되고, 음극에서는 금속

Table 3. Tensile Propreties of Specimens

Specimen	Tensile Modulus (kg/cm^2)	Elongation at break(%)	Tensile Strength (kg/cm^2)
SS01	10	72	12
SS02	17	110	19
SS03	26	180	28
SS04	28	218	31

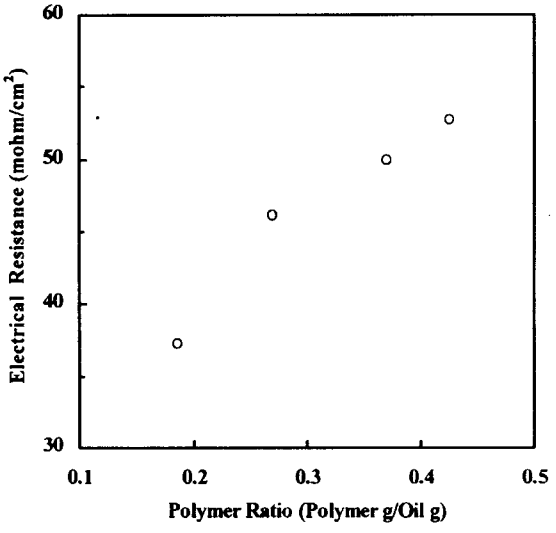


Fig. 9. The electrical resistance of specimen with polymer ratio.

납이 산화되어 두 전극 모두 황산납($PbSO_4$)을 생성하게 되는데 이들 mechanism을 표현하면 다음과 같다.

양극반응 : $PbO_2 + 4H^+ + 2e = Pb^{2+} + 2H_2O$

$Pb^{2+} + SO4^{2-} = PbSO_4$

음극반응 : $Pb = Pb^{2+} + 2e$

$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$

전체반응 : $PbO_2 + Pb + 2H_2SO_4 = 2PbSO_4 + 2H_2O$

이들 반응은 용해-침전반응 기구이며, 이러한 과정에서 전해질을 자유롭게 이동할 수 있게 하는 것은 바로 격리막의 성능에 달려있다. 또한, 발생하는 열로 인하여 격리막이 치수불안정성 및 분해를 일으키는데 이를 제어할 수 있는 격리막이 요구된다.

Fig. 9은 PR에 따른 전해전기저항의 측정값을 나타낸 것이다. PR이 0.186일 때 전해전기저항은 37 $m\Omega/cm^2$을 보이며, 반면에 PR이 0.426일 때 53 $m\Omega/cm^2$을 보였다. 또한, process oil의 양이 증가함에 따라 전해 전기저항값은 감소하는 경향을 보였다. 이는 process oil이 증가함에 따라 격리막 복합체의 host인 고분자 속에 전해액이 통과할 수 있는 미세공 통로를 많이 부여하기 때문에 이온의 활동이 원활하기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

폴리에틸렌을 host로 사용하고 육티탄산칼륨 섬유를 guest로 사용하여 가소제로서 process oil을 PR의 비율(고분자 g/process oil g)에 따라 배합 · 혼련하고 150℃, 5000 psi의 조건에서 압축형성을 한 후 process oil을 유기용매로 추출하여 PE층 사이에 미세공을 형성시킨 축전지 격리막을 제조하였다. 이는 고분자의 분자쇄 혹은 배향 결정층에 있어서 세공의 크기가 제어될 때 세공을 박층으로 하면 할수록 인접하는 면과의 부착 때문에 세공이 폐쇄되므로, 그 결점을 해결하기 위해서 폴리마를 host로 사용하고, 얇은 판상층을 형성시켜, 그 층간에 입자를 guest로 삽입해서 평판층의 지주로서의 역할을 부여하는 intercalate라고 부르는 기술이다. 제조된 격리막 시험편으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 격리막 시험편의 process oil을 hexane, petroleum ether, toluene TCE등과 같은 비극성 유기용매를 사용하여 추출한 결과 process oil과 매우 좋은 친화력을 보여 90~98% 이상의 추출율을 보였다.

2) 내산화성 시험을 한 결과 시험편의 무게 감소율은 PR의 비율이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 PR의 값이 0.5에 가까워질수록 딱딱한 gel상으로 변화하였기 때문이다.

3) 시험편에 대한 질소 흡-탈착을 실시한 결과 등온선은 히스테리시스를 가지는 형태를 보였으며 PR의 값이 작을수록 흡착량이 가장 많았으며 표면적도 가장 컸다. 이는 2차입자 형상이 최대한 억제되었고 PE배향층 사이에 육티탄산칼륨 섬유가 무작위로 잘 분산되었음을 보여주는 결과이다.

4) 인장강도 시험을 한 결과 PR의 값이 증가함에 따라 인장강도는 증가하고 신율은 감소함을 보였다. Process oil의 양이 증가함에 따라 표면적이 증가하기 때문에 계면결합력이 작아졌기 때문이며, PE의 양이 증가함에 따라 서로 결합력이 증가했기 때문이다.

5) 시험편에 대한 전해전기저항 측정에 대한 mechanism은 용해-침전 반응으로 표현되며, 이들의 전해전기저항 측정값은 PR의 값이 감소함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 이는 processoil이 증가함에 따라 격리막 복합체의 host인 PE속에 전해액이 통과할 수 있는 미세공 통로를 많이 부여해서 이온의 활동이 원활하기 때문이다.

감 사

본 연구는 1996년도 한국학술진흥재단의 공모과제(신진교수과제) 연구비에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. B. Culpin, *Chem. Ind.*, **24**, 826(1989).
2. P. Rakin, *J. Power Source*, **36**, 461(1991).
3. W. M. Versteegh, U.S. Patent, 4,024,323(1977).
4. H. B. Johnson, T. G. Krivak and D. A. Longhini, U. S. Patent 4,681,750(1987).
5. W. R. Wszolek and J. T. Lundquist, Jr., U. S. Patent 4,434,215(1984).
6. G. Ambrose-Ritchey, F. Jachimowicz and J. T. Lundquist, U. S. Patent 4,789,609(1988).
7. L. K. Yankov, S. K. Filipova, I. Y. Zlatanov and E. B. Budevski, U.S. Patent 4,959,396(1990).
8. J. W. Reitz, *J. Power Sources*, **23**, 109(1988).
9. P. J. McLaughlin, *J. Power Sources*, **28**, 23(1989).
10. A. Dimov and M. A. Islam, *J. Applied Polymer Membrane Sci.*, **42**, 1285(1991).
11. J. Mueller and R. D. Davis, *J. Membrane Sci.*, **116**, 47(1996).
12. S. Konishi, K. Saito, S. Furusaki and T. Sugo, *J. Membrane Sci.*, **111**, 1 (1996).
13. H. Saburo, M. Kumo and K. Yoshisuke, Jpn. Pat. 61 125 409(1986).

14. J. Garche, E.Voss, R.F.Nelson and D. A. J. Rand, *J. Power Sources*, **36**, 405(1991).
15. H. Sakami, K. Kawase, K. Suzuki and S. Iida, *Kobunshi Ronbunshu*, **44**, 583(1987).
16. H. Sakami, K. Kawase, K. Suzuki and S. Iida, *Kobunshi Ronbunshu*, **46**, 323(1989).
17. H. Sakami, *Polymer & Polymer Composites*, **3**, 29(1995)
18. A. N. Bagshaw, B. H. Doran, A. H. White and A. C. Willis, *Aust. J. Chem.*, **30**, 1195(1977).
19. H. Cid-Dresdner and M. J. Buerger, *Z. Kristallographie*, **117**, 411(1962).
20. Y. Fujiki and T. Mitsuhashi, *Ceramics*, **19**, 200(1984).
21. H. D. Keith, F. J. Padden, Jr. and R. G. Vadimsky, *J. Polymer Sci.*, A, **4**, 276 (1996).
22. H. D. Keith, F. J. Padden, Jr. and R. G. Vadimsky, *Science*, **150**, 1062(1965).
23. H. D. Keith, F. J. Padden, Jr. and R. G. Vadimsky, *J. Applied Physics*, **37**, 40271966).
24. H. D. Keith, F. J. Padden, Jr. and R. G. Vadimsky, *ibid.*, **42**, 4585(1971).
25. R. B. Williamson and W. F. Busse, *J. Applied Physics*, **38**, 4178(1967).