

리튬이온배터리 분리막의 품질평가 실습방법 연구

엄준선

한국폴리텍VI대학 대구캠퍼스 신소재공학과

e-mail:jseom@kopo.ac.kr

A Study on the Practice Method for Quality Evaluation of Li-ion Battery Separator

Junsun Eom

Dept. of Advanced Materials Application, Daegu-campus, Korea Polytechnics

요약

전기자동차 시대의 도래와 더불어 리튬이온배터리의 수요가 폭발적으로 요구되고 있는 가운데 배터리의 4대 핵심 부품 중 하나인 분리막은 리튬이온배터리의 양극과 음극 사이에서 물리적인 접촉을 막아주고 리튬이온의 이동 경로 역할을 하는 부품으로 배터리의 성능과 안정성의 역할을 동시에 가지고 있는 중요한 부품이다. 분리막을 제조하는 제조사의 경우 늘어나는 수요를 감당하기 위하여 증설이 지속 이루어 지고 있으며, 이에 따른 전문교육을 수료한 생산인력을 함께 요구하는 상황이나 전문계 고교 및 대학등에서는 해당 교육이 이뤄지기 어려운 것이 사실이다. 따라서 배터리 분리막 제조 시 검사하는 품질평가항목에 대하여 학생들에게 실습교육이 이뤄질 수 있도록 분리막의 품질특성을 평가하는 항목과 이를 실습에서 적용할 수 있는 방법에 대한 연구를 진행 하였다.

1. 서론

2. 본론

리튬이온 배터리는 높은 에너지 밀도를 가지고 동시에 우수한 성능으로 현재 상용화된 배터리 중 가장 일반적으로 IT기기인 휴대폰, 태블릿, 노트북 등에 폭넓게 사용되어지고 있다. [1] 리튬이온 배터리를 구성하고 작동하기 위해서는 필수적인 핵심 4대 부품을 필요로 하는데, 리튬이온 배터리의 4대 핵심 부품은 양극, 음극, 분리막, 전해질로 구성되어지며 이중 하나인 분리막은 안전성 및 에너지밀도 및 충전속도등의 배터리 성능에 직접적인 영향을 주는 요소이다[2-6]

2차전지 산업의 확대와 더불어 폭발적인 성장이 예상 되어지고 있으며 이에 대응하기 위한 각 제조사들의 증설 또한 함께 이루어지고 있는 상황에서 이를 제조할 제조인력의 전문교육 또한 그 필요성이 높아지고 있다. [7-9] 하지만 학계나 전문 교육기관이 분리막의 품질을 평가실습을 진행 하기에는 시설적 투자인 무진실의 구축 및 운영, 다양한 분석기기의 구매등의 일부 제약을 수반하기 때문에, 교육장에서 동일한 기능을 가지는 유사장비를 통하여 그 원리를 이해하고 비교적 손쉽게 실습에 진행 될 수 있도록 방법을 연구하였고, 이를 바탕으로 수강생들은 분리막 품질분석에 대한 이해도를 높힐 수 있으리라 판단된다.

2.1 분리막 품질평가지 주요 측정항목

리튬이온 배터리 분리막을 제조 시 고객사에게 분리막 제품에 대한 품질검사를 진행하고 이에 대한 성적서를 발행하게 되는데 품질검사 시 측정하고 성적서에 기록하고 있는 통상적인 항목은 다음과 같다.

2.1.1 두께(Thickness)

분리막의 두께는 분리막의 물성 중 가장 기본이 되는 물성으로 전지의 안정성 및 리튬이온의 이동도에 따른 전지의 성능에 직접적인 영향을 줄 뿐만아니라 다른 물특성인 인장강도, Porosity등의 기계적 물성 측정시에도 기본이 되는 수치로서 중요한 특징을 가지고 있다.

일반적으로 분리막의 두께측정에서 사용하고 있는 측정기기로는 TESA- μ HITE 제품과 Mitutoyo VL-50의 고분해능 두께 측정기를 사용하게 된다. 특징으로는 0.1 \times 0.01 μ m의 높은 분해능을 가지고 있으며 측정압력이 약 0.01N수준으로 분리막같이 측정 시 변형되기 쉬운 측정물에 대하여 측정이 용이한 부분이 있다.

2.1.2 기체 투과도(Air permeation)

기체 투과도 혹은 통기도라고 명명하는 분석은 다공성인 분리막의 공극특성을 상대적으로 측정하는 장비로서 필름 내부의 Li ion의 이동성을 상대적으로 확인할 수 있는 대표적인 분석 방법이다. 원리는 일정 면적 내에서 일정 압력을 가압하고 100cc의 공기가 어느 정도의 시간에 통과되는지에 대한 이동시간(속도)의 개념으로 통용이 되며 해당 수치는 성적서 항목에서도 측정항목으로 되어 실시되고 있는 상황이다. 일반적으로 분리막 원단 제품의 Roll 제조방향(Machine Direction)으로 약 5cm 간격으로 6회가량 smapling 측정을 하고 그에 수직방향(Transverse Direction)으로도 동일한 측정을 하여 측정값을 산정한다.

2.1.3 천공강도(Pin puncture strength)

천공강도는 필름의 기계적 특성 중 찌금강도, 즉 강성을 나타내는 측정방법으로 UTM(universal testing machine)을 이용하여 Pin의 끝단부가 지름이 1.0mm의 구형 핀으로 일정속도(100~120mm/min)로 필름을 가하여 뚫을 때까지 필요한 힘을 최대하중값으로 나타내는 측정방법이다.

천공강도는 전지의 안정성에 큰 영향을 미치며 외부에 충격이나 Li의 수지상결정 등으로 인한 쇼트등의 문제를 일으킬 수 있으며 기준 물성값 이하의 경우에는 전지의 단락가능성이 높아지는 등의 문제점이 발생되어 중요한 품질 항목 중 하나로 손꼽힌다.

2.1.4 인장강도 & 연신율 (Tensile strength & elongation)

분리막의 기계적 물성 중 하나인 인장강도는 분리막의 강성을 나타내는 물성으로 UTM(universal testing machine)을 이용하여 일정속도로 인장력을 가하고 필름이 파단하기까지의 단위 면적당 소요되는 힘을 의미하며 단위는 kgf/cm²으로 사용되어진다.

연신율은 분리막의 인장강도 시험 시 함께 측정되어지며 외부 인장을 가하면서 늘어나는 길이로 최초의 길이에서 늘어난 길이의 비율을 백분율로 표기하는 것을 말한다.

인장강도 및 연신율을 측정할 경우 제품이나 고객사의 협의된 측정방법에 따라 조금씩 상이한 부분이 있으나, 보통 폭이 10~15mm로 길이는 120mm 수준으로 측정시료를 준비한다. 이후 인장시험에서 그립(jaw face)을 통해 고정하는 간격은 통상 50mm 수준으로 장착하며 인장강도 측정을 위한 이동 속도는 약 100 ~ 500mm/min의 속도로 측정하게 된다.

2.1.5 수축률(Thermal shrinkage)

다공성 형태의 분리막은 열에 의하여 수축되는 현상이 발생

되게 되는데 이를 정량화 시켜 검사하는 것을 수축률 검사라고 한다. 이는 분리막이 일정온도에서 일정시간을 유지 후 가로 및 세로(Machine & Transverse Direction)방향으로 줄어든 길이의 비율(%)로 표기하며 수축률이 클 경우 전지의 사용중 발열에 의한 수축으로 양극 및 음극의 쇼트 및 단락의 위험성이 있으므로 수축률은 안정성을 위한 중요한 항목 중 하나이다.

최근에는 전기자동차용 배터리 분리막처럼 더 높은 안정성을 요구하는 분리막에 대해서는 표면에 세라믹 재질을 별도로 코팅하여 수축률을 감소하는 방법도 사용되고 있다.

2.2 분리막 측정 실습 방안

2.2.1 두께측정 실습

상기 언급한 현장에서 사용중인 양산용 장비는 고가이며 측정환경 또한 온습도가 갖춰진 항온항습실에서 사용 해야하는 등의 학교 실습장에서는 손쉽게 사용이 어려운 부분이 있는 문제점이 있다. 이를 보완하기 위한 방법으로 분리막의 두께 측정 시 1장을 측정하는 위의 방법 대신 8매 혹은 10매를 겹쳐서 두꺼운 형태의 분리막 측정 시료를 준비하고 1 μ m 분해능을 가진 마이크로미터를 이용하여 측정 후 1매의 두께를 확인하는 방법을 이용할 수 있다. 여기서 중요한 부분은 다공성 필름으로 구성된 제품의 특성상 측정 시 가압하는 측정압력을 일정하게 유지시켜 주는 부분이 필요하며 신뢰성 향상을 위해서 단회 측정법대시 다회측정 후 최대값 및 최소값을 제외한 평균을 이용하는 방법등이 신뢰성 및 측정값의 정밀도를 향상시킬 수 있다.

2.2.2 기체 투과도(통기도)측정 방안

리튬이온 배터리의 Asahi Kasei사에서 흑연 또는 카본을 음극으로 사용하는 전지 및 알루미늄을 양극재의 집전체로 사용한다는 등의 원천 특허를 가지고 있으나 이후 사업화는 포기하였고 당시 개발된 Asahi seiko의 EGO1타입의 통기도 측정기가 제조사 및 고객사에서도 공통적으로 사용되어지는 상황이다. 해당 제품은 보편적으로 판매되는 제품이 아니다보니 구매하기 어려운 부분이 있어 동일한 원리로 측정하는 통기도 시험기인 걸리(Gurley)사의 걸리측정기를 활용 가능하다. 약 1inch의 orifice에 분리막 시료를 장착 후 100cc의 공기가 통과하는 시간을 디지털 카운팅을 통해 동일한 방법으로 측정이 가능하다. 이는 학교실습실에서 일반적으로 접하기 어려운 기체투과도 실험을 비교적 손쉽게 진행할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

2.2.3 인장강도, 연신율, 천공강도 실습

인장강도와 연신율은 분리막의 측정가능한 수준의 로드셀(Load cell)인 약 100N 수준으로 탁상형 UTM(universal testing machine)장비로 측정이 가능하다. 일반적인 재료시험에서 인장시험과 압축시험을 동시에 진행 할 수 있듯이 그림 및 지그의 변경으로 인장강도 및 천공강도등을 측정할 수 있기에 학교나 실험실에서 적절한 Load cell을 장착 할 경우 간단하게 측정이 가능하다.

2.2.4 수축률 측정 실습

분리막은 제조 시 Roll to Roll 공정을 이요하게 되는데 제조되는 Roll 방향인 MD(Machine Direction)방향과 이에 수직되는 TD(Transverse Direction)방향의 시료를 약 100mm x 100mm 혹은 200mm x 200mm의 크기로 정확히 재단 후 오븐에서 주어진 시험조건의 온도에 따라 약 100~120℃의 일정 온도구간에서 일정시간(약1시간)을 유지 후 열에 의한 수축되어진 분리막의 크기를 측정하여 비율로 표시하는 부분으로 재단기구 및 치수측정기구 등으로 비교적 손쉽게 측정 실습이 가능하다.

분리막의 수축률은 제품이 가지는 두께나 공극률 제조방향, 온도 및 습도등에 각기 다른 영향이 나타남에 됨으로 측정할 시료의 준비나 환경에 유의해서 측정하여야 한다.

3. 결론

분리막을 제조 시 발행되는 성적서는 여러 가지 품질평가 항목을 기반으로 품질검사가 이루어지는데 이는 일반적인 전문계 고교나 대학의 실험장에서는 접하기 어려운 부분이 있어 이러한 부분들을 대처할 수 있는 측정방법에 대하여 연구를 하였고 동일한 원리를 통하여 측정이 가능한 몇 가지 방안을 제시하였다.

두께측정의 경우 마이크로미터를 통한 다점측정을 통해 단 겹에서 요하는 고정밀 장비를 대처할 수 있었으며, 일반적으로 판매되지 않는 통기도 측정기의 경우 동일 원리를 이용한 걸리 측정기기로 측정이 가능 하였다.

기존 양산에서 사용되어지고 있는 측정장비 대비 본 논문에서 제시한 방법이 어느정도의 정밀도나 정확도 및 신뢰성을 가지는지에 대해서는 금번 연구에서 별도로 분석하지 않았다. 리튬이온 배터리의 분리막이 어떠한 원리로 측정 및 분석이 되는지에 대하여 교육기관에서 적용이 가능한 방법학적인 제시 및 수강생들의 이해에 그 의의를 두었기 때문이다.

- [1] M. Nishijima, T. Ootani, Y. Kamimura, T. Sueki, S. Esaki, S. Murai, K. Fujita, K. Tanaka, K. Ohira, Y. Koyama and I. Tanaka “Accelerated discovery of cathode materials with prolonged cycle life for lithium-ion battery“ Nat. Commun. 4553. 5, 2014.
- [2] R. Schmich, R. Wagner, G. Hörpel, T. Placke and M. Winter, “Performance and cost of materials for lithium-based rechargeable automotive batteries” Nat. Energy 267, 3, 2018
- [3] J. W. Choi and D. Aurbach, “Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities” Nat. Rev. Mater. 16013, 1, 2016
- [4] J-E Kim, D-S Rho, “Charging/Discharging Modeling of Lithium Secondary Battery for Estimating Cycle Characteristic” Korea Academia-Industrial cooperation Society. 134, 8, 2007
- [5] H. Lee, M. Yanilmaz, O. Toprakci, K. Fu, and X. Zhang, “A review of recent developments in membrane separators for rechargeable lithium-ion batteries”, Energy Environ. Sci., 3857, 7, 2014
- [6] C. Yang , H. Tong , C. Luo , S. Yuan , G. Chen , Y. Yang , “Boehmite particle coating modified microporous polyethylene membrane: A promising separator for lithium ion batteries, ” Journal of Power Sources, 348, 80, 2017
- [7] SNE리서치, “글로벌 전기자동차 시장 및 배터리 수급 전망”, 2020
- [8] 조윤상, 하태원, 정승원 “리튬 이차전지 시장 및 기술동향 분석과 대응방향” 산은조사월보, 2019
- [9] 장정훈, “테슬라 배터리데이 preview”, 삼성증권, 2020