

리튬이차전지 분리막의 열 영향에 따른 물성 변화 연구

엄준선*

*한국폴리텍VI대학 대구캠퍼스 신소재응용과
e-mail:jseom@kopo.ac.kr

A study on the change of physical properties according to the thermal effect of the lithium secondary battery separator

Junsun Eom*

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

요 약

본 논문에서는 습식법으로 제조된 리튬이온전지 분리막이 열 영향에 따른 물성의 변화에 대하여 연구를 하였다. 분리막에 가한 온도는 90℃에서 130℃까지 10℃간격으로 60분 동안 가하였고 이로 인하여 수축이 발생된 분리막은 120℃까지는 MD방향이 TD방향보다 2.1~2.6%가량 높은 수축률을 보이다가 PE의 용융점 인근인 130℃에서는 면적대비 약 51%의 큰 수축과 동시에 MD와 TD방향의 수축률 경향은 확인할 수 없었으며, 고온으로 갈수록 수축률이 증가 되면서 두께 또한 최대 20%가량 증가 하여 분리막이 열에 의한 수축이 발생 시 두께가 증가되는 부분을 확인할 수 있었으며, 수축에 의한 두께증가와 더불어 분리막의 찌름강도값 또한 130℃에서는 약29% 가량 상승되는 것을 확인할 수 있었다.

1. 서론

2. 본론

4차산업시대의 도래와 더불어 최근 휴대용 모바일 기기를 시작으로 개인 운송수단PM(personal mobility)의 사용이 급격히 증가되고 있으며 더 나아가 전자기자동차의 상용화에 따라 리튬이차전지의 활용이 급격히 증가되고 있는 상황으로 일반적인 전지 중 가장 많이 사용되는 전지는 리튬이온 배터리이다.[1-4] 하지만 리튬이온 배터리를 충전 및 방전 시 화재사고도 일부 발생되어지고 있는 상황으로 리튬이차전지를 구성하는 4대 핵심 부품 중 하나인 분리막은 다른 양극재 및 음극재 그리고 전해액과 달리 열에 상대적으로 취약한 특징을 가지고 있다.[5-9] 이는 이번 실험에서 사용된 분리막이 HDPE로 제조되어 녹는점이 약 135℃ 정도로 전지 부품 대비 열에 취약한 부분이 발생된다[10]. 이로 인하여 배터리 제조사에서는 전지의 설계 시 분리막이 135℃ 정도의 온도에서는 자체 용융되어 기공을 막는 Shutdown이 가능토록 설계를 하게 된다.[11-12]

본 실험은 리튬이차전지에 사용되는 12 μ m 두께의 습식법으로 제조된 분리막을 대상으로 90도~130도까지 10도의 간격으로 열을 가하여 주었을 때 수반되는 분리막의 물특성 변화에 대하여 연구하였다.

2.1 실험방법

실험에 사용된 다공성 분리막은 습식제조 방식으로 이축 연신형태로 제조되었으며 두께는 12 μ m 제품을 사용하였다.

Dry Oven에서 90도~130도 까지 각 10도 단위로 설정 후 투입 전 안정화 시간을 30분 유지 하고 시료를 투입하여 각 온도별 시험을 진행 하였으며, 설정 온도에서 60분 동안 유지하였다.

분리막은 A4종이 사이에 끼워 열풍으로 인한 날림을 방지하였다. 이때 분리막의 수축률을 확인하기 위하여 가로 세로 100mm x 100mm 의 크기의 사각형을 그린 후 버니어 캘리퍼스를 통해 사각형의 초기 치수를 측정 하였고 열처리 이후 수축된 치수도 동일하게 측정하였다.

찌름강도(pin puncture)측정은 인장강도 시험기(UTM, universal testing machine)를 이용하여 1inch 직경의 홀에 찌름핀 1mm 구형 형태의 팁을 사용하였으며 하강속도는 100mm/min의 속도로 측정 하였다.

필름의 두께측정은 Mitutoyo사의 ID-C112를 이용하여 10매 겹침법으로 5회 측정 후 평균값으로 사용 하였다.

2.2 실험결과

2.1.1 분리막의 수축률 변화

고밀도 폴리에틸렌(HDPE)로 제조된 리튬이차전지용 분리막은 습식공법에서 2축연신 방법으로 제조가 되는데 연신되는 방향이 설비를 기준으로 제품이 권출되는 방향을 MD(machine direction)방향이라고 통칭하며 그에 수직인 방향을 TD(transverse direction)이라 말한다. 상온(25℃)기준 100%의 길이를 기준으로 90℃, 100℃, 110℃, 120℃, 130℃까지 각 10℃단위로 60min동안 열풍 오븐으로 열을 가한 결과 100℃기준 MD방향의 수축률은 약 2.5%, TD방향은 약 0.4%의 수축이 발생되어 MD방향과 TD방향의 수축률 차이가 나타나는 것으로 확인 되었다.

PE의 용점인 135℃를 고려하여 130℃까지 실험하였는데 120℃까지는 MD방향은 7.1% TD 방향은 5.4%의 수축률을 보여 총 10% 이내의 수축률을 보여주고 있으나, 130℃에서는 길이기준으로 MD방향 28.6%, TD방향 28.9%로 큰폭의 수축이 일어났으며, 120℃까지 MD 방향과 TD 방향의 열수축 차이(MD방향이 TD방향보다 수축률이 큰 경향)가 없이 유사하거나 조금 TD방향으로 조금 더 큰 수축이 일어나서 이전까지 MD 방향이 TD방향보다 수축이 더일어나는 경향성이 없어지는 결과를 도출하였다. 이는 5~7% 수준의 수축에서 28% 정도의 큰 수축이 일어나면서 더 이상 MD방향의 수축률과 TD방향의 수축률의 차이가 없어지는 것을 확인 하였다.

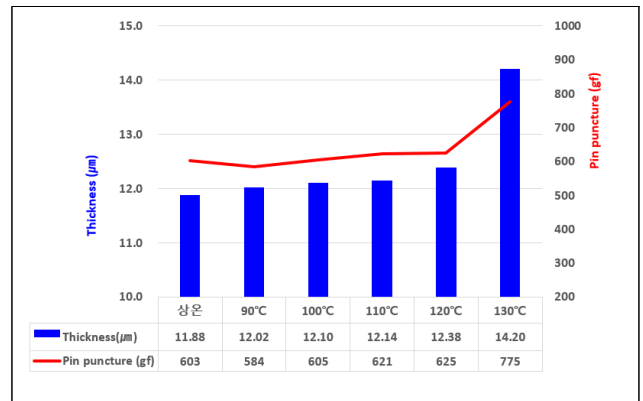
[표 1] 리튬이온 배터리 분리막의 가열 온도별 수축률 변화량

처리온도(℃)	MD(%)	TD(%)
90	2.6	0.0
100	2.5	0.4
110	4.1	1.6
120	7.1	5.4
130	28.6	28.9

2.1.2 열수축에 따른 두께의 변화

12 μ m두께의 Spec.으로 제조된 분리막은 10회 겹침법으로 총 5회 측정 후 평균 두께값을 확인결과 약 11.9 μ m의 두께를 가지고 있었으며, 90℃~110℃까지는 약 0.14 μ m~0.26 μ m의 완만한 두께증가를 나타냈으나, 120℃에서 처리된 시편의 두께는 12.38 μ m로 0.5 μ m, 약4%의 두께 상승이 확인 되었고 130℃로 처리한 시편의 경우 두께가 14.2 μ m로 열변형 전인 11.88 μ m대비 2.32 μ m로 20%의 두께 상승을 확인하였다.

이는 다공성의 분리막이 열변형에 의한 수축이 일어날 경우 MD, TD 방향으로 수축됨과 동시에 두께 방향으로로는 상승되는 것을 확인 할 수 있었다.



[그림 1] 리튬이온 배터리 분리막의 온도에 따른 두께(Thickness) 및 찌름강도(Pin puncture)변화

2.1.3 열수축에 따른 찌름강도의 변화

분리막에서의 찌름강도는 배터리의 안전성을 평가하는 항목 중 하나로 외부의 충격등에 견디는 정도를 확인하기 위하여 측정하는데 열수축에 의한 두께 증가와 더불어 [그림1]에서와 같이 찌름강도값 또한 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 가열온도가 90℃, 100℃에서의 찌름강도값은 가열전인 603gf 정도와 유사하거나 다소 낮은 548gf, 605gf의 값으로 차이가 있다고 보기는 어려우나 110℃부터 소폭 상승하며 두께증가와 더불어 찌름강도 값도 함께 상승하는 경향을 확인할 수 있었다.

3. 결론

습식법으로 제조된 리튬이온배터리용 다공성 분리막의 열특성 평가를 위한 실험결과 다공성 필름의 특성상 열 충격 시 수축이 발생 되었으며 90℃~110℃ 구간에서는 TD 방향이 MD방향에 비해 수축률이 2.1%~2.6% 정도로 낮은, 즉 수축률이 상대적으로 적은 결과를 보이다가 120℃에서는 그 차이가 1.7%로 줄어들었고 130℃에서는 MD와 TD의 수축률 차이가 줄어들어 0.3% 정도로 135℃의 녹는점에 가까워질수록 MD방향과 TD방향의 수축률 차이는 줄어들었다.

온도가 높아질수록 수축률이 증가되면서 두께도 함께 1%~20%까지 증가 하였으며 이로인한 찌름강도값도 두께의 증가에 따라 함께 증가하는 경향을 확인하였다.

참고문헌

- [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] SNE리서치, “글로벌 전기자동차 시장 및 배터리 수급 전망”, 2020
- [3] 조운상, 하태원, 정승원 “리튬 이차전지 시장 및 기술동향 분석과 대응방향” 산은조사월보, 2019
- [4] 장정훈, “테슬라 배터리데이 preview”, 삼성증권, 2020
- [5] 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
- [6] J. W. Choi and D. Aurbach, “Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities” Nat. Rev. Mater. 16013, 1, 2016
- [7] 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
- [8] 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
- [9] 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
- [10] A. Hashimoto, K. Yagi, and H. Mantoku, U.S. Patent 6,048,607(2000).
- [11] G-A. Nazri and G. Pistoia, Lithium batteries science and technology, Kluwer Academic Publishers, New York, 2004
- [12] N. Sato and A. Yoshino, Safety Technologies and materials for Lithium-ion Batteries, CMC, Tokyo, 2009