

리튬이온 배터리용 PE분리막의 열 영향에 따른 기계적 강도 변화 연구

엄준선

한국폴리텍VI대학 대구캠퍼스 신소재응용과

e-mail:jseom@kopo.ac.kr

A Study on the Change in Mechanical Strength of PE Separator for Lithium-Ion Batteries Under Thermal Effects

Junsun Eom

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

요약

본 논문에서는 습식 이축연신법으로 제조된 리튬이온전지용 PE 분리막의 열 영향에 따른 물성의 변화에 대하여 연구를 하였다. 분리막에 가한 온도는 90°C에서 130°C까지 10°C간격으로 60분 동안 가하였고 이로 인하여 수축이 발생된 분리막은 120°C까지는 평균 2%의 두께 상승과 더불어 인장강도 또한 MD와 TD방향 모두 평균 7%의 인장강도 증가가 확인되었으며, 130°C에서는 약 20%의 두께 상승과 더불어 MD와 TD방향의 인장강도 또한 각 23%가량 증가됨을 확인하였다 PE의 용융점(137°C)인근 고온으로 갈수록 열수축이 증가됨에 따라 두께는 20%가량 증가 함과 동시에 인장강도 및 연신율의 증가를 확인할 수 있었다.

1. 서론

리튬이차전지의 사용량 증대는 4차산업시대의 도래와 더불어 휴대용 모바일 기기를 시작으로 사물인터넷(IoT)의 무선 기기의 사용이 폭발적으로 증가되고 친환경을 위한 전기자동차의 상용화에 따라 리튬이차전지의 활용이 급격히 증가되고 있는 상황이다. 이는 4차 산업혁명의 핵심 구성요소 중 하나인 에너지 저장장치에 주로 사용 되어지고있는 리튬이온배터리는 안정적이고 효율적인 에너지 저장 솔루션에 대한 수요가 증가하고 있는 상황이다. [1-4] 하지만 리튬이온 배터리의 가장 심각한 위험 중 하나는 열 폭주 위험으로 이는 배터리가 제어되지 않은 발열 반응이 나타나 배터리 내부의 온도와 압력이 상승함에 따라 배터리의 과열 및 폭발 또는 화재를 일으키는 것으로 배터리의 분리막에 대한 열에 대한 안전성 연구가 대두되어지고 있는 상황이다.

리튬이차전지를 구성하는 4대 핵심 부품 중 하나인 분리막은 양극재 및 음극재 그리고 전해액과 달리 열에 상대적으로 취약한 특징을 가지고 있다.[5-9] 이는 이번 실험에서 사용된 분리막이 HDPE로 제조되어 녹는점이 약 135°C 정도로 전지 부품 대비 열에 취약한 부분이 발생된다[10]. 이로 인하여 배터리 제조사에서는 전지의 설계 시 분리막이 135°C 정도의 온도에서는 자체 용융되어 기공을 막는 Shutdown이 가능토

록 설계를 하게 된다.[11-12]

본 실험은 리튬이차전지에 사용되는 12 μ m 두께의 습식방식으로 제조된 분리막을 대상으로 90도에서 130도까지 10도의 간격으로 열을 가하여 주었을 때 분리막의 기계적 인장 강도 변화에 대하여 연구하였다.

2. 본론

2.1 실험방법

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

Dry Oven에서 90도에서 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 유지 하기 위하여 분리막은 A4종이 사이에 끼워 열풍으로 인한 날림을 방지 하였다.

인장강도(tensile strength) 및 연신율(elingation)측정은 필름형 인장강도 시험기(UTM, universal testing machine)를 이용하였으며, 로드셀(load cell)의 용량은 최대 100N을 사용 하였다. 필름을 잡는 그립면(jaw face)은 실리콘 재질을 사용 하였고, 공압을이용한 에어그립(air grip)형태로 표점거리는

50mm, 시편폭은 10mm 시험속도는 100mm/min의 속도로 측정 하였으며 과단 시 까지 진행 하였다.

분리막의 열처리 전과 후에 따른 두께 변화는 필름형 두께 측정인 Mitutoyo사의 ID-C112를 이용하여 10매 겹침법으로 5회 측정 후 평균값으로 사용 하였다.

2.2 실험결과

2.1.1 분리막의 열 영향에 따른 수축률 변화

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

PE의 용점인 135°C를 고려하여 130°C까지 실험하였는데 120°C까지는 MD방향은 7.1% TD 방향은 5.4%의 수축률을 보여 총 10% 이내의 수축률을 보여주고 있으나, 130°C에서는 길이기준으로 MD방향 28.6%, TD방향 28.9%로 큰폭의 수축이 일어났으며, 120°C까지 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

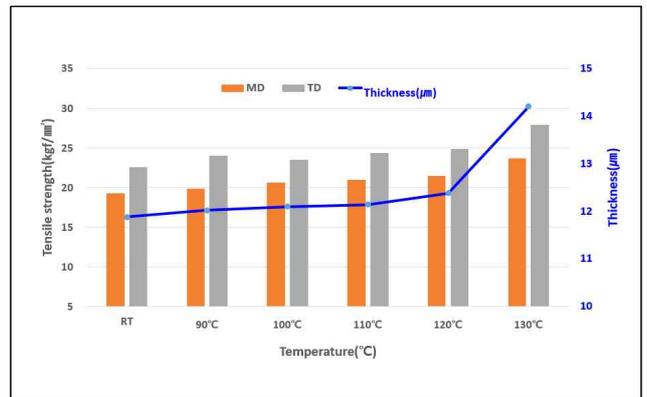
처리온도(°C)	MD(%)	TD(%)
90	2.6	0.0
100	2.5	0.4
110	4.1	1.6
120	7.1	5.4
130	28.6	28.9

2.1.2 분리막의 열영향에 따른 두께의 변화

12µm두께로 제조된 분리막은 10회 겹침법으로 총 5회 측정 후 평균 두께값을 확인결과 약 11.9µm의 두께

를 가지고 있었으며, 90°C~110°C까지는 약 0.14µm~0.26µm의 완만한 두께증가를 나타냈으나, 120°C에서 처리된 시편의 두께는 12.38µm로 0.5µm, 약4%의 두께 상승이 확인 되었고 130°C로 처리한 시편의 경우 두께가 14.2µm로 열변형 전인 11.88µm대비 2.32µm로 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 인장강도(Tensile Strength)의 변화

2.1.3 열 영향에 따른 인장강도의 변화

분리막에서의 인장강도는 배터리의 안전성을 평가하는 항목 중 하나로 외부의 인장 및 수축등에 견디는 정도를 확인하기 위하여 측정하는데 열수축에 의한 두께 증가와 더불어 [그림1]에서와 같이 인장강도값 또한 증가하는 경향을 확인할 수 있다. 열 변형이 이뤄지기 전(RT)인 분리막의 평균 인장강도는 11.9µm 두께에서 MD방향과 TD방향이 각각 19.3 kgf/mm² 와 22.6kgf/mm²로 나타났으며, 이축 연신이지만 전반적으로 TD방향이 인장강도가 약 17%가량 높은 것으로 확인되었다. 이는 제조상의 특징으로 열 변형 전의 기준값으로 사용하였다.

[그림 1]에서와 같이 열 영향에 따라 두께가 증가되면서 인장강도 값 역시 MD방향과 TD방향 모두 상승되는 결과를 확인할 수 있었다.

3. 결론

습식법으로 제조된 리튬이온배터리용 다공성 분리막의 열특성 평가를 위한 실험결과 다공성 필름의 특성

상 열 충격 시 수축이 발생 되었으며 90°C ~ 120°C 구간까지는 수축에 의한 평균 두께 증가율이 약 2%가량 증가하였으며, 이로 인한 인장강도 또한 MD 및 TD방향 모두 평균 약 7%가 증가되었다.

PE의 용점(137°C)인근인 130°C의 온도 에서는 두께가 14.2 μ m로 20% 가량 두꺼워져 인장강도값 또한 MD와 TD모두 23%가량 증가된 23.6kgf/mm² 와 27.9kgf/mm²로 열수축 전 대비 총 23%의 인장강도 상승이 발생 되었다.

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 Yoir, 2004
- [12] N. Sato and A. Yoshino, Safety Technologies and materials for Lithium-ion Batteries, CMC, Tokyo, 2009