

새로운 BET 희석제를 이용한 고다공성 폴리에틸렌 분리막 제조

조인현 · 이수미 · 김창근[†]

중앙대학교 화학신소재공학부

(2014년 3월 5일 접수, 2014년 3월 21일 수정, 2014년 3월 24일 채택)

Fabrication of a High Porous Polyethylene Membrane Using BET as a Novel Diluent

Inhyun Cho, Soomi Lee, and Chang Keun Kim[†]

School of Chemical Engineering and Materials Science, Chung-Ang University,
221 Heuksuk-dong, Dongjak-Gu, Seoul 156-756, Korea

(Received March 5, 2014; Revised March 21, 2014; Accepted March 24, 2014)

초록: 다양한 기공도를 갖는 폴리에틸렌 분리막은 리튬이차전지의 격리막과 마이크로필터로 사용되고 있다. 폴리에틸렌 분리막을 대용량 리튬이차전지의 격리막에 응용하기 위해서는 고다공성 분리막의 제조가 요구된다. 본 연구에서는 열유도 상분리 공정으로 고다공성 폴리에틸렌 분리막을 제조하는데 있어, BET가 무독성 희석제로 사용 가능한지 여부를 실험하였다. 폴리에틸렌/BET 혼합물의 UCST-거동을 관찰하여 BET가 폴리에틸렌 다공막 제조용 희석제로 사용 가능성을 확인하였다. 폴리에틸렌/BET 혼합물로부터 제조된 분리막이 같은 조성에서 폴리에틸렌/파라핀 오일로부터 제조된 분리막에 비해 1.8배 높은 기공도를 나타내었다.

Abstract: Polyethylene (PE) membranes having various porosities are used as microfilters and separators in lithium ion batteries. Membranes having a high porosity are required for use as separators in a large scale lithium ion secondary battery. In this study, BET was examined for use as a new nontoxic diluent for the fabrication of highly porous PE membranes by thermally induced phase separation process. It was confirmed that BET can be used as a new diluent for the fabrication of the PE membranes by exploring upper critical solution temperature type phase behavior of PE mixtures with BET. When the porosity of the membrane prepared from the PE/PO mixture was compared with that prepared from PE/BET mixture, the latter was about 1.8 times higher than the former.

Keywords: microporous polyethylene membrane, high porosity, BET, diluent, upper critical solution temperature.

서 론

리튬이온 이차전지는 니켈-카드뮴 등의 여타 이차전지에 비해 절반 이하의 부피와 무게에 동등한 에너지를 저장할 수 있기 때문에 고용량의 전지를 만드는 데 유리하다.¹⁻³ 이런 장점 때문에 현재 리튬이온 이차전지는 휴대폰, 노트북, 디지털 카메라 등 휴대용 전자 기기에 보편적으로 사용되고 있다. 최근에는 리튬이온 이차전지의 사용 범위가 소형 에너지원에서 하이브리드 전기 자동차, 유류 발전 전기 저장 장치 등의 대형 에너지원으로 확대되고 있다. 리튬이온 이차전지는 양극, 음극, 전해질, 다공성 격리막 등으로 구성되어 있다. 리튬이온 전지의 격리막은 양극과 음극을 분리하고 리튬이온의 이동

통로를 제공하는 역할을 한다.¹⁻⁶ 폴리에틸렌은 내약품성, 내수성이 우수하여 리튬이온 이차전지의 전해액에 의한 화학적, 물리적 분해가 없고 저가라는 장점으로 이로부터 제조한 다공성 분리막을 리튬이온 이차전지의 격리막으로 널리 사용하고 있다.³⁻⁷

전지에 이상이 발생해 단락이 나타나면 큰 전류가 흘러 열에 의해 전지 온도가 상승한다. 이때 단락을 막아줄 수 있는 적절한 대책이 주어지지 않으면 온도가 지속적으로 상승하여 전지 내압에 의한 전지가 과열하거나 발화가 나타난다. 따라서 전지의 이상에 의해서 큰 전류가 흐르기 시작할 때 이를 방지할 수 있는 특성을 격리막이 갖추어야 한다. 폴리에틸렌 격리막의 경우 전지의 이상으로 전지의 온도가 지속적으로 상승하여 폴리에틸렌 결정 용융온도에 도달하면 격리막의 기공의 닫힘과 유사한 온도에서 격리막의 용융이 나타나 전류의 흐름을 막을 수 없는 단점이 있다. 특히 하이브리드 전기

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ckkim@cau.ac.kr

자동차 등에 사용되는 대용량 리튬이온 이차전지에서는 전지 이상에 의한 과전류 흐름을 차단하지 못하면 자동차 안전에 심각한 영향을 미치기 때문에 과전류의 지속적 흐름을 차단할 수 있는 격리막의 도입이 필수적으로 요구된다.⁸⁻¹¹

폴리에틸렌 격리막의 단점을 개선하기 위하여 폴리에틸렌 격리막에 고내열성 소재의 다공 박막을 형성시키는 이중 격리막을 대용량 리튬이온 이차전지에 사용하고 있다.¹⁰⁻¹² 이중 격리막의 경우 전지의 이상으로 온도가 상승하면 다공의 폴리에틸렌이 용융하여 격리막의 기공을 막아 전류 흐름을 차단하고, 고내열층은 격리막 형태를 유지하여 전지의 양극과 음극의 단락을 방지하여 전지의 안정성 확보가 가능하다. 그러나 폴리에틸렌 격리막에 고내열 다공 박막을 형성시킬 경우 코팅층에 의한 전해액 흐름에 대한 저항 증가로 전지의 성능을 저하시키는 현상이 나타난다. 이를 방지하기 위해서는 기존 사용되는 폴리에틸렌 격리막보다 높은 기공도를 갖는 다공의 폴리에틸렌 격리막의 사용이 요구된다.¹²

폴리에틸렌 격리막은 열유도 상분리법으로 제조된다. 열유도 상분리법에서는 고온에서 고분자와 희석제 단상 혼합용액을 형성하고 온도를 낮추어 고분자와 희석제간의 상분리를 유도하여 박막을 제조한다.¹³⁻¹⁶ 제조된 박막에서 고분자는 연속상을 형성하고 희석제는 구형의 불연속상을 형성한다. 제조된 박막에서 용매를 이용하여 불연속상의 희석제를 제거한 후 연신하여 다공의 격리막을 제조한다. 격리막의 기공의 크기와 기공도는 고분자와 희석제 혼합비율과 사용하는 희석제의 종류에 의해 결정된다. 고분자와 희석제 혼합비율은 격리막의 높은 기공도를 확보하기 위해 폴리에틸렌 격리막 제조의 경우 희석제를 60-70 wt% 포함 용액을 주로 사용하고 있다. 따라서 희석제 함량 조절에 따른 기공도 조절에는 한계가 있어 높은 기공도의 격리막 제조를 위해서는 희석제의 조절이 필요하다.

열유도 상분리 공정으로부터 형성되는 격리막의 기공도는 고분자와 희석제간의 상분리 온도에 의해서 결정된다. 고분자와 희석제간의 상분리 온도가 높을수록 큰 기공이 형성되어 높은 기공도를 갖는 격리막이 형성된다. 현재 소형 전자 기기에 사용되는 격리막은 폴리에틸렌/파라핀 오일 혼합용액으로부터 제조되는데 폴리에틸렌/파라핀 오일 혼합 용액의 경우 상분리가 나타나지 않고 냉각시 폴리에틸렌 결정이 형성될 때 희석제와 분리되어 작은 기공이 형성된다.^{13,16} 희석제로 디옥틸 프탈레이트(DOP)를 사용할 경우 (폴리에틸렌/DOP=40/60 혼합액) 약 150 °C 부근에서 상분리가 진행되어 폴리에틸렌/파라핀 오일 혼합용액으로부터 제조된 격리막보다 높은 기공도를 갖는 격리막의 제조가 가능하다.¹⁷ 그러나 DOP 희석제 경우에는 독성 문제로 사용이 제한되어 있고 보다 높은 기공도를 갖는 격리막의 제조를 위해서는 폴리에틸렌/DOP 혼합용액보다 높은 상분리 온도를 갖는 새로운 희석제의 도입이 필요하다.

DOP는 주로 PVC 수지의 가소제로 사용되어 왔는데 최근에 LG화학에서 DOP 가소제의 독성 문제를 해결하기 위해 BET를 개발해 PVC의 새로운 가소제로 사용되고 있다. 본 연구에서는 BET를 높은 기공도를 갖는 폴리에틸렌 격리막 제조를 위한 희석제로의 사용 가능성을 실험하였다. 이를 위해 BET가 높은 온도에서는 폴리에틸렌과 단상의 혼합물을 형성하는지를 실험하고 이로부터 폴리에틸렌 다공막을 제조하여 기공도 변화를 측정하였다. 또 폴리에틸렌 격리막의 기공도를 조절하기 위해 파라핀 오일과 BET를 혼합 희석제로 사용하여 분리막을 제조하였다.

실 험

재료. 분리막 제조용 폴리에틸렌으로는 LG화학에서 상업적으로 생산되는 제품인 Excell-1800을 사용하였다. 제조사에 의하면 이 제품의 수평균 분자량과 중량 평균 분자량은 각각 105000과 350000 g/mol이다. 희석제로는 파라핀 오일(PO, 극동오일의 LF-350F, 분자량: 500 g/mol)과 LG화학의 BET를 사용하였다. 제조사에 의하면 BET는 반응물인 trimethylpropane(2 mol), 2-ethylhexanoic acid(1 mol), benzoic acid(1 mol)을 titanium isopropoxide(2-ethylhexanoic acid의 1 wt%) 촉매하에서 220 °C에서 4시간 반응시켜 제조한 제품이다. 세 개의 반응기를 갖고 있는 trimethylpropane 한 개의 반응기를 갖는 2-ethylhexanoic acid와 benzoic acid가 반응한다. 따라서 BET는 2-ethylhexanoic acid와 benzoic acid가 trimethylpropane과의 반응비에 따라 합성된 화합물들을 포함하고 있다. 폴리에틸렌은 80 °C에서 24시간 건조하여 사용하였다.

실험 방법 및 특성 분석. 폴리에틸렌과 희석제의 혼합물은 Mini-Max 몰드(BA-915, Bau Tech., Korea)를 사용하여 220 °C에서 10분 동안 용융 혼합해 제조하였다. 제조한 혼합물은 액체 질소에 급랭시킨 후 -20 °C에 냉장 보관하여 희석제의 유출을 방지하였다.

제조된 혼합물의 upper critical solution temperature(UCST) 거동에 의한 상분리 온도를 관찰하였다. 커버 글라스 사이에 위치한 혼합물 시편(길이×폭×두께=5 mm×5 mm×1 mm)을 온도 조절기(Linkam TMS 92, UK)에 연결된 hot stage(Linkam THMS 600, UK) 내에 설치한 후 온도 변화에 따른 시료의 모폴로지 변화를 관찰하였다. 온도를 상온에서 20 °C/분 속도로 상승시키면서 혼합물이 단상을 형성하는 온도보다 약 20 °C 높은 온도까지 가열하였다. 단상을 형성한 시료를 5 °C/분 속도로 냉각시키면서 모폴로지 변화를 관찰하였다. 냉각시 단상에서 두 상으로 상분리가 시작되는 온도를 상분리 온도로 정의하였다. 상분리 후 지속적으로 혼합물을 냉각시키면 폴리에틸렌의 결정화 온도에 도달하게 되는데 결정이 최초로 관찰되기 시작하는 온도를 폴리에틸렌의 결정화 온도로 정의하였다. 온도 변화에 따른 혼합물의 모폴로지 변화는

image analyzer(Bummi Universe, I-top, Korea)와 연결된 광학 현미경(Eclipse80i, Nikon, Japan)으로 관찰하였다.

다공성 폴리에틸렌 분리막의 제조를 위해 단상의 필름 형태 혼합물 시료를 일정 냉각 속도로 폴리에틸렌 결정화 온도 이하로 냉각시킨 후 희석제를 아세톤으로 추출하여 제조하였다. 제조된 분리막의 기공도를 측정하기 위해 분리막을 에탄올에 24시간 동안 함침시켰다. 분리막의 함침 전후의 무게를 측정하여 이로부터 분리막의 기공도를 산출하였다. 제조된 분리막을 액체 질소 분위기에서 냉각하여 절단한 시료를 사용하여 분리막의 단면 구조를 주사전자현미경(FE-SEM, model: Sigma, Carl Zeiss, Germany)을 이용하여 관찰하였다.

결과 및 토론

폴리에틸렌/희석제 혼합물의 상거동. 상온에서 폴리에틸렌/BET 혼합물은 상분리와 폴리에틸렌의 결정 형성으로 불투명하지만 상분리 온도 이상으로 가열하면 결정 용융과 단상 형성으로 투명해졌다. 단상의 혼합물을 (폴리에틸렌/BET=30/70) 5°C/분 속도로 냉각시킬 때 나타나는 모폴로지 변화를 Figure 1에 나타내었다. 310°C에서 단상의 혼합물을 냉각시키면 304°C 부근에서 액체-액체 상분리가 시작되었고, 냉각에 따라 상분리가 지속적으로 진행되어 BET 희석제 주성분인 droplet들의 크기가 증가하였다. 또 냉각 온도가 폴리에틸렌 결정화 온도 부근(123°C)에 도달하면 결정 형성으로 인한 고체-액체 상분리가 진행되는 전형적인 UCST 거동을 나타내었다. 여러 조성에서의 폴리에틸렌/BET 혼합물의 상분

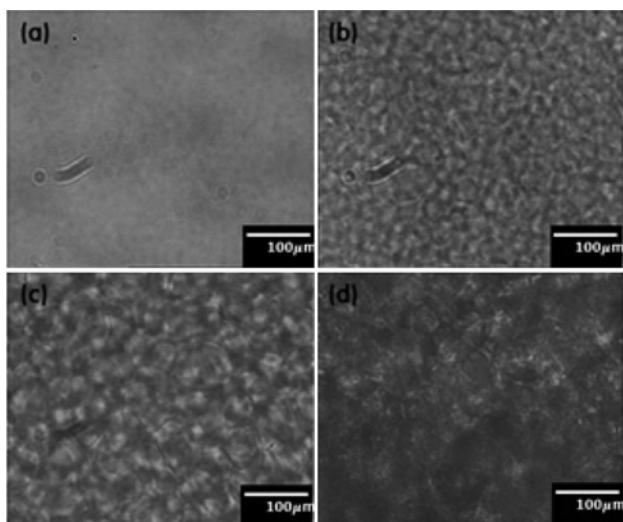


Figure 1. Morphologic changes of the PE/BET=30/70 blends when the homogeneous blends were cooled from above their phase separation temperatures to under the crystallization temperature of PE at a scanning rate of 5°C/min: (a) 304°C; (b) 280°C; (c) 200°C; (d) 123°C.

리 온도를 관찰하여 Figure 2에 나타내었다. 폴리에틸렌 격리막을 주로 생산하는 조성(희석제 함량: 60-70 wt%)에서 폴리에틸렌/BET 혼합물의 상분리 온도가 260-300°C 부근이어서 큰 기공을 갖는 분리막의 형성을 기대할 수 있다.

폴리에틸렌/PO 혼합물은 폴리에틸렌 결정 용융 온도보다 높은 온도에서는 항상 단상의 혼합물을 형성한다. 따라서 폴리에틸렌/PO 혼합물에서는 냉각시 폴리에틸렌 결정 형성 온도에서 고체-액체 상분리만 진행되어 작은 크기의 droplet들만 형성된다.¹⁷ 따라서 희석제를 BET/PO 혼합 희석제로 사용할 경우 폴리에틸렌/(BET/PO) 혼합물의 액체-액체 상분리 온도를 BET/PO 혼합 비율에 따라 조절할 수 있어 다양한 크기의 droplet 형성을 기대할 수 있다. Figure 3에는 BET/PO 혼합 비율에 따른 폴리에틸렌/(BET/PO) 혼합물의 상분리 온도 변화를 나타내었다. BET/PO 혼합 희석제에서 PO 함량이 증가할수록 폴리에틸렌/(BET/PO) 혼합물의 상분리 온도는 감

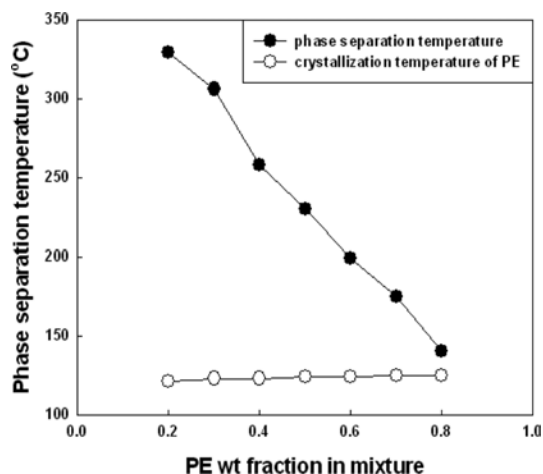


Figure 2. Phase separation temperature of PE/BET mixtures and the crystallization temperature of PE in the mixtures.

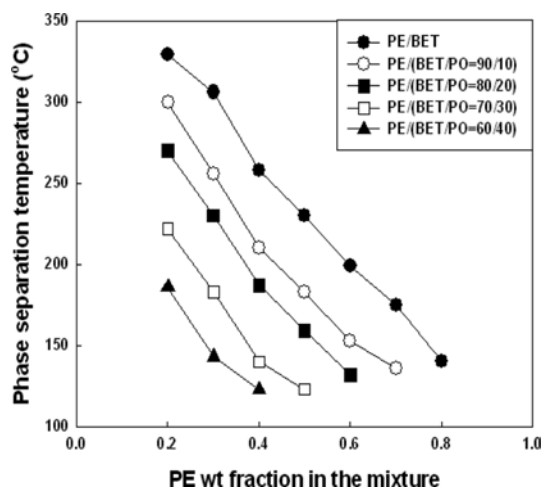


Figure 3. Phase separation temperature of PE/(BET/PO) mixtures.

소하였다.

제조된 분리막의 구조 및 기공도 변화. Figure 4에는 BET/PO 혼합 비율에 따른 폴리에틸렌/(BET/PO)=30/70 혼합물을 10 °C/분 속도로 140 °C까지 냉각시켰을 때 나타나는 droplet들의 크기 변화를 나타내었다. 형성된 droplet의 크기는 BET/PO에서 PO 함량이 증가할수록 감소하는 경향을 나타내었다. Figure 5에는 폴리에틸렌/(BET/PO)=30/70 혼합물을 10 °C/분 속도로 상온까지 냉각시켜 형성된 분리막의 단면 구조를 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 나타내었다. 형성된 분리막의 기공 크기 역시 BET/PO에서 PO 함량이 증가할수록 감소하였다. 이 결과는 BET를 희석제로 사용할 경우 큰 기공의 분리막 제조가 가능하고, 또 BET/PO 혼합 희석제를 사용할 경우 용도에 따라 다양한 크기를 갖는 분리막의 제조가 가능함을 나타낸다. 폴리에틸렌을 30 wt% 포함한 폴리에틸렌/PO

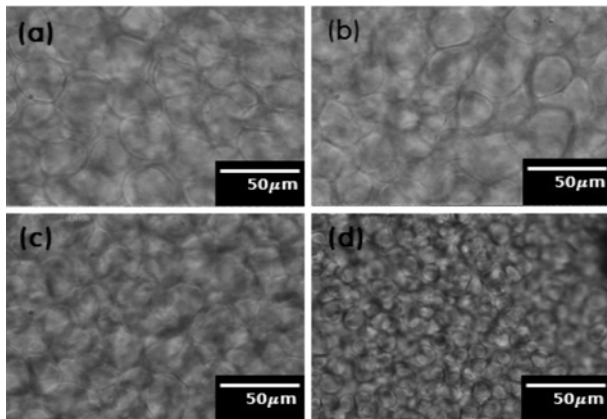


Figure 4. Changes in the droplet size as a function of BET/PO mixing ratio when samples were fabricated from PE/(BET/PO)=30/70 mixtures by cooling to 140 °C: (a) BET/PO=95/5; (b) BET/PO=90/10; (c) BET/PO=80/20; (d) BET/PO=70/30.

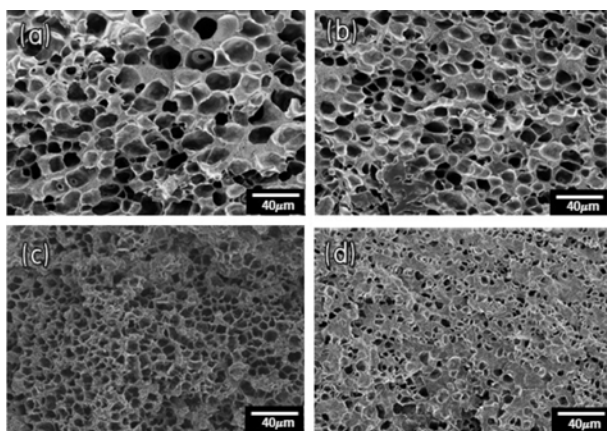


Figure 5. Cross-sectional morphologies of membranes fabricated from PE/(BET/PO)=30/70 blends: (a) BET/PO=95/5; (b) BET/PO=90/10; (c) BET/PO=80/20; (d) BET/PO=70/30.

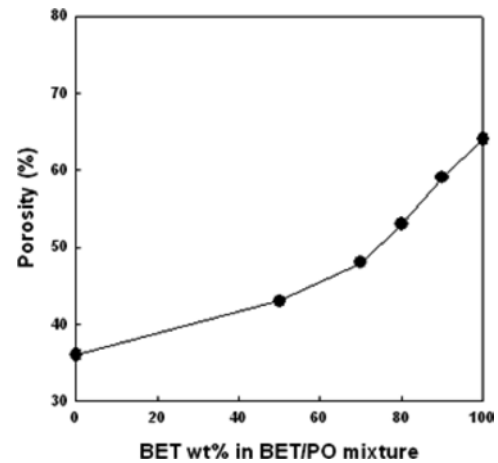


Figure 6. Changes in the porosity of the membranes fabricated from PE/(BET/PO)=30/70 blends as a function of BET content in the diluent mixture.

혼합액으로부터 제조된 분리막의 평균 기공의 크기는 $0.3 \pm 0.05 \mu\text{m}$ 인 반면, 동일 조건으로 폴리에틸렌/BET로부터 제조된 분리막은 $14 \pm 2.8 \mu\text{m}$ 의 평균 기공 크기를 갖고 있었다.

Figure 6에는 폴리에틸렌/(BET/PO)=30/70 혼합물로부터 제조된 분리막의 기공도 변화를 BET/PO의 혼합비의 함수로 나타내었다. 기공도 역시 폴리에틸렌/PO로부터 제조한 분리막은 최소의 기공도(36%)를 나타내었고 BET/PO 혼합 희석제에서 BET 함량 증가에 따라 증가하였고 폴리에틸렌/BET 혼합물로 제조한 분리막이 최대의 기공도(64%)를 나타내었다. 제조된 분리막에 형성된 기공은 크게 두 가지로 나눌 수 있다. 기공간에 서로 연결된 열린 기공(open pores)과 연결되지 않은 닫힌 기공(closed pores)으로 나뉘고, 에탄올에 침투시킬 경우 열린 기공에는 에탄올이 침투하지만 닫힌 기공에는 침투가 불가능하다. 따라서 폴리에틸렌/BET로부터 제조된 분리막의 경우 큰 기공(평균 기공 크기: $14 \mu\text{m}$)이 많이 형성되어 높은 기공도를 나타내지만, 폴리에틸렌/PO로부터 제조된 분리막의 경우에는 작은 기공(평균 기공 크기: $0.3 \mu\text{m}$)이 많이 형성되어 낮은 기공도를 나타내었다. 이 결과는 BET를 폴리에틸렌 격리막 제조용 희석제로 사용하면 높은 기공도를 갖는 격리막의 제조가 가능할 뿐만아니라 BET/PO 혼합 희석제를 사용하면 용도에 적합한 다양한 기공도를 갖는 격리막의 제조도 가능함을 나타낸다.

결론

새로운 희석제인 BET와 BET/PO 혼합 희석제를 사용하여 고기공도의 폴리에틸렌 분리막을 열유도 상분리 공정으로 제조하였다. 폴리에틸렌/BET 혼합물은 UCST 형태의 상분리 거동을 나타내었고, 폴리에틸렌/(BET/PO) 혼합물의 상분리 온도는 혼합 희석제 내의 PO 함량이 증가할수록 감소하였다.

폴리에틸렌을 30 wt% 포함한 폴리에틸렌/PO 혼합액으로부터 제조된 분리막의 평균 기공의 크기와 기공도는 각각 0.3 μm , 36%인 반면, 동일 조건으로 폴리에틸렌/BET로부터 제조된 분리막은 14 μm 의 평균 기공 크기와 64% 기공도를 갖고 있었다. 또 혼합희석제로 BET/PO를 사용한 경우, 기공의 크기와 기공도는 혼합 희석제 내의 BET 함량이 증가할수록 증가하였다. 결론적으로 BET를 새로운 희석제로 사용함으로써 기존의 폴리에틸렌 다공막보다 높은 기공도를 갖는 다공막의 제조가 가능하였고, 또 이를 포함한 혼합 희석제를 사용함에 따라 다양한 기공도를 갖는 폴리에틸렌 다공막의 제조가 가능하였다.

감사의 글: 본 연구는 2013년도 중앙대학교 연구장학기금 지원에 의한 것임.

참 고 문 헌

1. S. Megahead and B. Scrosati, *Electrochem. Soc. Interface*, **4**, 34 (1995).
2. F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, and B. Scrosati, *Nature*, **394**, 456 (1998).
3. G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, and S. Pendalwar, *J. Power Sources*, **77**, 34 (1999).
4. B. Bae, B. H. Chun, and D. Kim, *Polymer*, **42**, 7879 (2001).
5. S. H. Yoo and C. K. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 9936 (2009).
6. Y. S. Chung, S. H. Yoo, and C. K. Kim, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 4346 (2009).
7. K. M. Abraham, *Electrochim. Acta*, **38**, 1233 (1993).
8. S. Lee and S. W. Ryu, *Polymer(Korea)*, **36**, 93 (2012).
9. M. Park, B. H. Ra, J. Y. Bae, B. H. Kim, and W. K. Choi, *Polymer(Korea)*, **37**, 22 (2013).
10. F. C. Laman, M. A. Gee, and J. Denovan, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 51 (1993).
11. M. Y. Jeon, J. O. Song, and C. K. Kim, *Polymer(Korea)*, **31**, 491 (2007).
12. K. W. Song and C. K. Kim, *J. Membr. Sci.*, **352**, 239 (2010).
13. S. S. Kim, G. B. Lim, A. A. Alwattari, Y. F. Wang, and D. R. Lloyd, *J. Membr. Sci.*, **64**, 41 (1991).
14. H. Matsuyama, M. Yuasa, Y. Kitamura, M. Teramoto, and D. R. Lloyd, *J. Membr. Sci.*, **179**, 91 (2000).
15. H. Matsuyama, S. Kudary, H. Kiyofuji, and Y. Kitamura, *J. Appl. Polym. Sci.*, **76**, 1028 (2000).
16. M. J. Park and C. K. Kim, *J. Membr. Sci.*, **449**, 127 (2014).
17. S. C. Roh, M. J. Park, S. H. Yoo, and C. K. Kim, *J. Membr. Sci.*, **411**, 201 (2012).