

다양한 전자선 전류 조건에서 조사된 폴리에틸렌 분리막의 특성 연구

임종수*** · 손준용* · 신준화* · 임운목* · 최재혁* · 김정수** · 노영창*†

*한국원자력연구원 정읍방사선과학연구소 방사선공업환경연구부, **충남대학교 고분자공학과
(2009년 10월 1일 접수, 2009년 11월 5일 수정, 2009년 11월 5일 채택)

A Study on Characterization of Polyethylene Separators Irradiated at Various Electron Beam Current Conditions

Jong-Su Im***, Joon-Yong Sohn*, Junhwa Shin*, Youn-Mook Lim*,
Jae-Hak Choi*, Jeong-Soo Kim**, and Young-Chang Nho*†

*Radiation Research Division for Industry and Environment, Advanced Radiation Technology Institute,
Korea Atomic Energy Research Institute, Jeongeup-si, Jeollabuk-do 580-185, Korea

**Department of Polymer Science and Engineering,

Chungnam National University, Yuseong-gu, Daejeon 305-701, Korea

(Received October 1, 2009; Revised November 5, 2009; Accepted November 5, 2009)

초록: 본 연구에서는 다양한 전류조건하에 전자선 조사로 가교된 리튬 이차전지용 폴리에틸렌 분리막을 제조하였다. 제조된 폴리에틸렌 분리막의 가교율은 조사량이 증가할수록 그리고 빔 전류가 낮을수록 증가하여 최대 71%까지 증가하였다. 낮은 빔 전류에서 조사된 폴리에틸렌 분리막은 상용 분리막 보다 우수한 열수축률(51%) 및 기계적 특성을 보여주었다. 가교된 분리막의 이온전도도는 1.01×10^{-3} S/cm와 전해액 함침률(275%)은 조사되지 않은 분리막과 거의 동일하였다.

Abstract: In this paper, crosslinked polyethylene(PE) separators for lithium secondary batteries were prepared by an electron beam irradiation under various beam currents and dose rates. The crosslinking degree increased up to maximum 71% with an increasing absorption dose and with a decreasing beam current. The PE separators irradiated at lower beam currents showed better thermal shrinkage (51%) and mechanical properties than the original PE separator and PE separators irradiated at higher beam current. The ionic conductivity (1.01×10^{-3} S/cm) and electrolyte uptake (275%) of the crosslinked PE separators were comparable to the original PE separator.

Keywords: separator, thermal shrinkage, electron beam, lithium secondary battery.

서 론

21세기에 들어서면서 무선 가전기기, 정보통신장비의 급속한 고성능화에 따라 고출력 소형 이차전지의 시장 수요가 급증하고 있다. 또한, 전기 자동차 및 전력 저장 등에 적용될 수 있는 대용량 이차전지 개발이 전 세계적으로 활발히 진행되고 있다.¹⁻⁴

이차전지에 일반적으로 요구되는 특성은, 첫째 소형화에 따른 한정된 공간에 전지를 장착해야 하기 때문에 부피당 에너지밀도가 커야 하며, 둘째 고출력, 충방전도 면에서 우수한 가역성을 보여야 한다. 게다가 고온에서 안정성 문제와 수명의 단축 문제가 해결되어야 한다. 특히, 리튬 이차전지는 긴 충방전 수명, 높은 에너지 밀도 그리고 자가 방전율이 낮기 때문에 이차전지의 주류를 이루던 니켈 수소전지를 제치고 현재 소형 이차전지 시장을 주도하고 있다.⁵

최근 소비자의 요구에 의해 디자인의 소형화와 기능이 복합화된 모바일 기기 제품들이 출시되고 있다. 이에 따라서 모바일 기기의 에너지원인 전지 또한 높은 에너지밀도와 고용량을 가지는 소형 이차전지가 개발되어 사용되고 있다. 하지만, 이를 탑재한 모바일 기기 및 노트북의 폭발 사고가 빈번히 발생하고 있어 안전성을 확보한 고용량 소형 리튬 이차전지의 개발이 시급한 실정이다.^{6,7}

리튬 이차전지를 구성하는 요소는 크게 양극, 음극, 분리막, 전해액으로 나뉜다. 특히, 안전성 확보에 큰 영향을 주는 안전장치는 현재 주로 사용되는 폴리올레핀계 고분자로 만들어진 분리막에 있다. 리튬 이차전지용 분리막은 전지의 내구성 확보를 위한 우수한 기계적 물성과 전지의 성능 향상을 위한 높은 이온전도도를 가지고 있어야 한다. 특히, 전지의 양극과 음극의 물리적 접촉에 의한 단락은 리튬 전지의 직접적인 폭발의 원인이 된다. 따라서, 이상 발열이나 외부적 충격에 의한 합선을 억제해 발화를 막을 수 있는 안정성을 가지고 있어야 한다. 하지만, 기존의 분리막은 외부 대류와 과충전에 의해 전지 온

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ychno@kaeri.re.kr

도가 급상승할 경우 특정온도 이상에서 급격한 막의 형상이 손실될 경우가 있다. 이는 전극의 직접 접촉을 유발하여 위험한 상태가 되기 때문에 이러한 문제점을 해결하기 위한 노력이 필요하다.⁵⁻⁹

전자선과 감마선 등 방사선의 특성은 고분자 물질을 가공할 경우 다른 물리적 혹은 화학적 가공에 비하여 유해한 촉매 등이 필요 없으며 휘발성 물질의 발생이 적어 친환경적이며, 고체 상태나 상온 혹은 저온 상태에서도 화학반응을 일으킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 짧은 시간에 반응이 진행되어 공정의 단순화 및 자동화가 용이한 장점을 가지고 있어 현재 내열 전선, 열 수축 튜브, 타이어, 발포 폴리에틸렌 제조, 식품 포장용 필름, 화상 및 상처 치료용 수화젤 등의 제조에 응용되고 있다.^{10,11}

감마선을 이용할 경우 시료에 대한 침투 깊이가 상대적으로 깊어 균일한 화학반응을 시료 전체에 일으킬 수 있는 장점을 가지고 있지만 조사시간이 길어 공기와의 반응으로 인한 산화가 많이 진행되기 때문에 고분자의 물성을 저하시키는 단점이 있다. 반면, 전자선의 경우 감마선과 비교하여 상대적으로 낮은 투과도를 가졌지만 조사 시간이 짧아 공기와의 산화반응 시간을 단축시킬 수 있는 장점이 있다.

이전 연구에서는 상용 폴리에틸렌 분리막에 전자선으로 조사하여 가교 구조를 형성시켜 내열성이 향상된 분리막을 제조하였다.⁷ 본 연구에서는 전자선 조사선량과 전자선 전류 변화에 따른 분리막의 내열성 및 기계적 특성, 전해액 함침률 및 이온 전도도의 변화를 관찰하였다.

실 험

시료 준비. 본 실험에서 사용된 폴리에틸렌 분리막은 일반적으로 리튬 이차전지에 사용되는 분리막으로 SK사에서 제공받은 SK12LiBS (두께: 12 μm)를 사용하였다. 분리막을 일정한 크기로 자르고 질소를 충전한 후 밀봉하였다. 밀봉된 분리막을 다양한 빔 전류 및 조사 조건에서 전자선(EB-Tech, No1, 2.5 MeV)을 조사하였다(Table 1). 본 실험에서 조사선량의 변화는 빔전류와 시편의 운송 속도로 조절하였다. 저전류 빔 조건일 경우 5 m/min의 속도로 조사되었고 14.92 mA의 고전류 빔 조건일 경우 상대적으로 빠른 이동 속도로 조사되어 조사선량을 조절하였다.

가교도(Degree of Crosslinking) 측정. 가교도를 측정하기 위하여 조사된 시료들을 금속망(100 mm×100 mm)으로 둘러싼 후 자일렌(xylene)이 담긴 플라스크에 넣고 110 °C에서 1시간 동안 담가 가교가 되지 않은 고분자를 제거하였다. 이후 진공 오븐에서 50 °C의 온도로 24시간 동안 건조하고 세척전의 무게와 비교하여 다음의 식 (1)로부터 가교도(degree of crosslinking, %)를 계산하였다.

$$\text{가교도 (\%)} = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100 \quad (1)$$

Table 1. Irradiation Conditions

Accelerating voltage	1.14 MeV		
Dose per pass	10 kGy/pass		
Dose range	50~200 kGy		
Beam current	3.73 mA	7.46 mA	14.92 mA
Pass speed	5 m/min	10 m/min	20 m/min

여기서, W_1 =금속망 무게, W_2 =시료와 금속망 무게, W_3 =세척 후 남은 시료와 금속망 무게를 나타낸다.

DSC(Differential Scanning Calorimetry) 측정. 전자선 조사에 따른 리튬 이차전지용 상용 폴리에틸렌 분리막의 물성을 분석하기 위해서 시차 주사 열량계(differential scanning calorimeter, DSC)를 이용하여 시료의 구조 변화 및 결정성을 평가하였다. 이때, TA Instruments Thermal Analyzer(DSC-Q100) 장비를 사용하였고 준비한 분리막은 6~7 mg의 시편으로 제작하였다. 고분자의 용융열은 N₂ 분위기 하에서 10 °C/min의 가열 및 냉각속도로 30 °C에서 180 °C까지 측정하였다.

열수축률(Thermal Shrinkage) 측정. 조사된 폴리에틸렌 분리막의 열수축률을 측정하기 위해서 분리막을 40 mm×40 mm로 자른 후 오븐에 넣어 150 °C에서 1시간 동안 방치한 후 분리막의 MD(machine direction)와 TD(transverse direction) 방향의 길이 변화를 측정하였다. 열수축률(thermal shrinkage, %)은 식 (2)를 이용하여 계산하였다.

$$\text{열수축률 (\%)} = \frac{L_0 - L_s}{L_0} \times 100 \quad (2)$$

여기서, L_0 =열수축 전의 분리막 길이, L_s =열수축 후의 분리막의 길이를 나타낸다.

기계적 물성(Mechanical Properties) 측정. 다양한 방사선 조사 조건에서 가교된 폴리에틸렌 분리막의 기계적 물성은 instron series IX(Instron Co., universal testing system model 4400)을 사용하여 상온에서 측정하였다. 분리막이 감겨져 있는 방향(MD)과, MD 방향과 직각을 이루는 방향(TD)으로 각각 시편(5 mm×60 mm)을 만들어 사용하였다. 시편 양끝을 지그에 고정시킨 후 20 mm/min의 변형속도로 파단할때까지 인장시켰다. 재료를 인장시킬 때 응력이 최대가 되는 값으로 재료의 인장강도(tensile strength)를 구하고, 탄성계수(modulus)를 구하였다.

전해액 함침률(Electrolyte Uptake)과 이온전도도(Ionic Conductivity) 측정. 전해액 함침률은 가교 폴리에틸렌 분리막을 40 mm×40 mm 자른 후 건조 상태에서의 무게와 비수계 전해액(1 M LiClO₄ EC:DEC=1/1 by vol.)에 24시간 담겨져 있던 젖은 상태의 분리막 무게를 상온에서 측정하여 함침률을 계산하였다. 시편 표면에 남아 있는 전해액은 실험실 와이프지를 사용하여 가볍게 닦은 후 빠르게 무게를 측정하였다. 이러한 함침률 실험은 Ar 분위기의 글러브 박스 안에서 측정하였다.

가교 폴리에틸렌 분리막의 이온전도도를 측정하기 위해서는 비수계 전해액 속에 충분히 함침시킨 후 Solatron Impedance Analyzer (1287/1260) 장비로 0.01 Hz에서 100 kHz 범위에서 임피던스를 측정 후 식 (3)을 이용하여 이온 전도도(ion conductivity)를 측정하였다.

$$\text{이온 전도도 } (\sigma, \text{S/cm}) = \frac{L}{R_b A} \quad (3)$$

여기서, L =시료의 두께, A =시료의 면적, R_b =전기 저항을 나타낸다.

결과 및 토론

가교도. 이미 발표된 연구 결과에 의하면 폴리에틸렌에 방사선이 조사되면 가교반응과 체인 절단에 의한 분해 반응이 동시에 일어나지만 가교가 주된 반응이라고 밝혀지고 있다.^{7,12}

방사선 조사에 의한 고분자의 가교와 분해는 고분자의 구조, 즉 결정성과 밀접한 관계가 있다. 폴리프로필렌같은 결정성이 높은 고분자는 고분자 사슬의 낮은 용동성으로 사슬간의 가교 구조 형성이 어렵다. 반면, 폴리에틸렌의 경우 적절한 결정성으로부터 결정체와 무정형 영역간의 표면적이 높고 또한 선형 구조로부터 사슬의 용동성이 유지되기 때문에 가교구조 형성이 용이하다고 판단된다. Figure 1은 다양한 빔전류 조건과 전자선 조사선량에 따른 가교도를 비교한 것이다. 이 그림에서는 조사선량이 증가할수록 가교도가 증가하고 빔전류가 감소할수록 샘플의 가교도가 증가함을 볼 수 있다. 위 가교도 결과로부터 동일한 조사선량에서 저전류 빔으로 장시간 조사했을 경우 고전류 빔으로 단시간 조사했을 경우보다 가교도가 증가한다는 것을 확인할 수 있다.

DSC 측정. 폴리에틸렌 분리막의 전자선 조사에 따른 열분석 특성을 측정하기 위하여 질소 분위기에서 10 °C/min의 속도로 온도를 증가시켜 실험하였다. 실험시료의 DSC 분석 결과(Figure 2) 결정이

용해되기 시작하는 온도는 전자선 조사된 시료가 조사되지 않은 시료에 비하여 낮으며 조사선량의 증가에 따라 미세하게 감소됨을 확인하였다. Figure 2는 고선량, 저전류 빔 조건에서 조사된 샘플이 가장 낮은 용융온도를 나타내는 것을 보여준다. 빔전류가 작을수록, 조사 선량이 증가할수록 가교도는 최대 71%까지 증가하지만 용융온도 또한 줄어드는 것을 확인하였다. 이는 낮은 빔전류로 같은 선량을 조사할 경우 고분자 사슬의 가교 과정뿐 아니라 분해 과정 또한 이 조건에서 가장 크게 일어남을 의미한다.^{7,12,13}

열수축률 변화. 방사선 조사에 의해 고분자 사슬들간에 화학적 결합이 이루어진 가교 폴리에틸렌 고분자는 열에 대한 고분자의 변형을 줄여 열적 안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.⁶ 본 실험에서는 리튬 이차전지용 상용 폴리에틸렌 분리막의 고온에서의 열적 변형을 감소시키기 위해 전자선 조사선량과 전류의 영향을 평가하기 위하여 다양한 조건에서 전자선을 조사한 후 150 °C 오븐에 1시간 동안 방치하여 TD 및 MD 방향의 길이 변화를 측정하고, 식 (1)을 통하여 열수축률을 구하였다.

Figure 3은 전자선 조사량에 따른 TD 및 MD 방향의 열수축률의 변화를 나타낸다. 이 그림에서 전자선 조사량이 증가함에 따라 열수축률이 모두 감소하는 것을 볼 수 있다. 위 열수축 실험 결과로부터 전

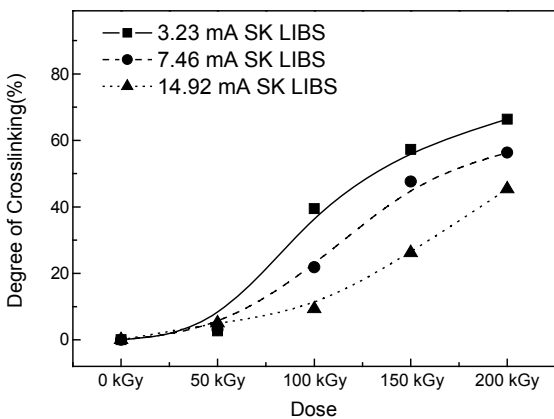


Figure 1. Degree of crosslinking of the E-beam irradiated PE separators as a function of the absorption dose.

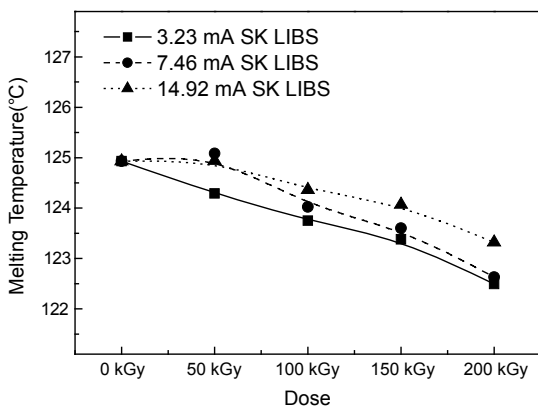


Figure 2. Melting temperature of the E-beam irradiated PE separators as a function of the absorption dose.

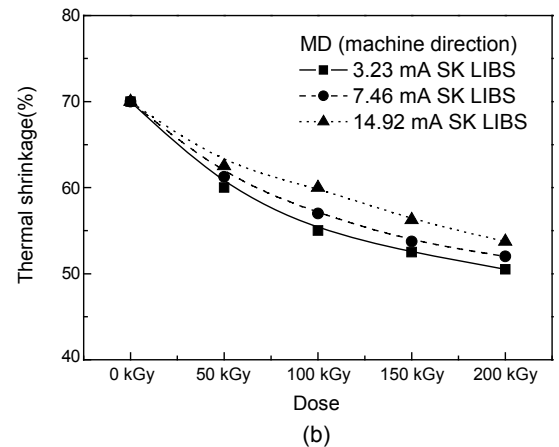
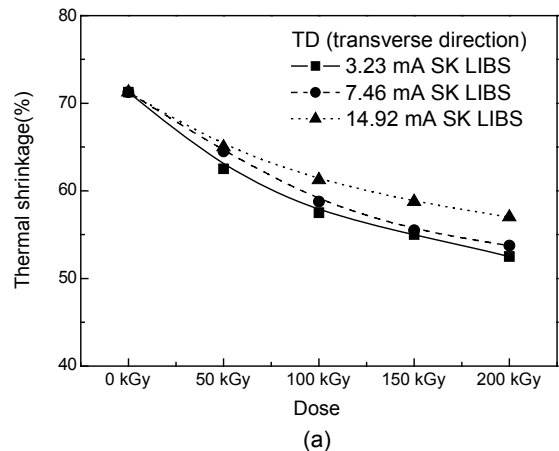


Figure 3. Thermal shrinkage of the E-beam irradiated PE separators as a function of the absorption dose: (a) TD; (b) MD.

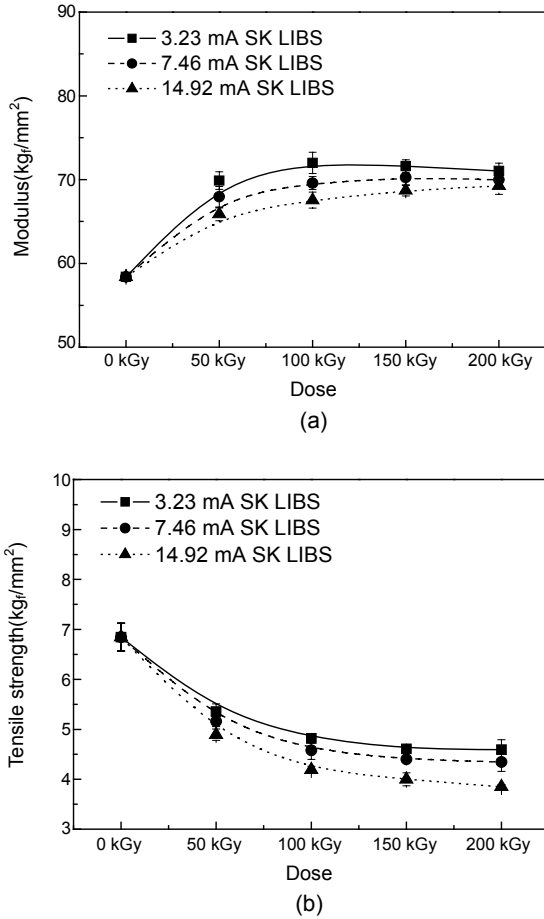


Figure 4. Mechanical properties of the E-beam irradiated PE separators as a function of absorption doses: (a) modulus; (b) tensile strength.

자선 조사에 의하여 폴리에틸렌 분리막에 가교가 일어나 내열성이 증가하여 열수축률이 감소한다고 추정할 수 있다. 또한, 동일한 조사선량에서 저전류 빔으로 장시간 조사했을 경우 고전류 빔으로 단시간 조사했을 경우보다 열수축률이 감소한다는 것을 확인할 수 있다.

기계적 물성 변화. 본 실험에서는 전자선 조사에 따른 모듈러스(modulus)와 인장강도(tensile strength)의 변화를 측정하였고 이에 대한 결과를 Figure 4에 나타내었다. Figure 4(a)에서 분리막의 모듈러스는 전자선 조사에 의해서 증가됨을 보여주고 있다. 모듈러스는 저전류 빔 조건에서 최대치를 보여주고 있으며 3.73 mA에서는 100 kGy에서, 7.46 mA에서는 150 kGy에서, 14.92 mA에서는 150 kGy에서 최대값을 가지고 이후 감소되는 것을 관찰하였다. Figure 4(b)는 방사선 조사선량이 증가함에 따라 인장강도가 감소됨을 보여준다. 모듈러스의 경우 낮은 빔전류에서 방사선을 조사할 경우 모듈러스가 증가함을 관찰하였고 이는 모듈러스가 고분자 사슬의 분해보다는 가교에 의해 크게 영향을 받기 때문으로 여겨진다. 하지만, 인장강도의 경우 낮은 빔전류에서 조사된 분리막이 높은 전류에서 조사된 분리막보다 높은 인장강도를 보이지만 조사선량이 증가할수록 전체적으로 감소하는 것으로 보아 인장강도는 고분자 사슬의 분해가 가교보다 크게 영향을 주는 것으로 여겨진다.

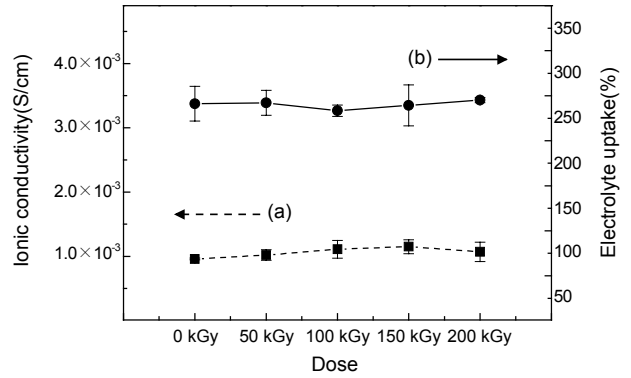


Figure 5. Ionic conductivity and electrolyte uptake of E-beam irradiated PE separators as a function of the absorption dose: (a) ionic conductivity; (b) electrolyte uptake at beam current of 3.73 mA.

전해액 함침률과 이온전도도 측정. 리튬 이차전지용 분리막에서의 전해액과 친밀도는 전지성능에 민감하게 작용되는 특성이다. 전지 내에서 분리막은 전해액을 충분히 머금고 있어야 리튬 이온의 분리막을 통한 이동이 잘 이루어져 전지 성능을 향상시킬 수 있다. Figure 5는 조사 선량 변화에 따른 함침률과 이온전도도의 변화를 보여준다. 방사선 조사된 폴리에틸렌 분리막의 가교구조의 형성은 선형구조에서 상대적으로 단단한 3차원 망상구조를 형성하게 되어 전해액에 담그었을 때 부풀어 오름이 적어서 함침률에 영향을 미치고 함침률이 줄어들었을 때 그만큼 분리막내의 전해액도 줄어들어 이온전도도에 영향을 미칠 것으로 예상하였다.¹⁴ 하지만, 여러 번의 실험 결과 오차 범위 안에서 크게 변화하지 않았다. 동일한 전류의 빔 조건(3.73 mA)일 때 조사선량의 변화에 따른 전해액 함침률과 이온전도도는 오차 범위 안에서 변하지 않는 것으로 보아 가교에 따른 고분자의 함침률 및 이온전도도의 변화는 거의 없다고 할 수 있다. 이는 가교된 폴리에틸렌 분리막은 전해액 친밀도와 전해액 함침률에 영향을 미치지 않으면서 전지의 열안정성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

결론

본 연구에서는 다양한 전자선 빔전류 조건에서 조사된 폴리에틸렌 분리막의 열적, 기계적 특성 및 이온전도도 측정 실험을 수행하였고 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 폴리에틸렌 분리막의 가교율은 전자선 조사량이 증가함에 따라 증가하였으며, 낮은 빔 전류에서 조사한 경우보다 높은 가교율을 보여주었고 3.73 mA 전류로 200 kGy를 조사할 경우 71% 가교율을 얻었다.
- 2) 전자선 조사된 폴리에틸렌 분리막의 열수축률 측정 결과 조사 전 75%에서 3.73 mA 전류로 200 kGy를 조사할 경우 51%까지 감소하였다. 본 실험 결과 전자선 조사에 의한 내열성 향상에는 조사선량뿐 아니라 빔 전류조건 또한 영향을 주는 것으로 관찰되었다.
- 3) 기계적 특성 평가 결과 인장 강도는 전자선 조사에 의해 감소하였으나 강도는 증가하는 것을 확인할 수 있었다.
- 4) 전해액 함침률과 이온전도도 측정 결과 전자선 조사에 의한 측정값 변화는 오차 범위 내에 있었다. 따라서, 함침률과 이온전도도는

주어진 전자선 조사 범위 안에서 크게 변화하지 않는 것으로 확인되었다. 이는 조사된 분리막과 상용 분리막의 이온전도도 및 전해액 함침률이 거의 동일하므로 이를 이용한 이차전지 셀 성능 또한 큰 차이가 없을 것임을 의미한다.

5) 본 실험 결과, 상용 리튬 이차전지 분리막을 전자선으로 조사할 경우 이온전도도와 함침률의 변화없이 열수축률 감소시켜 이차전지의 열적 안전성을 크게 향상시킬 수 있을 것으로 예상된다.

감사의 글: 이 논문은 2009년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 원자력연구개발사업으로 수행된 연구입니다. 본 연구를 위하여 분리막을 제공하여 주신 SK사에 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. S. J. Gwon, J. H. Choi, J. Y. Sohn, S. J. An, Y. E. Ihm, and Y. C. Nho, *Nucl. Instr. Meth. B*, **266**, 3387 (2008).
2. P. Arora and Z. (John) Zhang, *Chem. Rev.*, **104**, 4419 (2004).
3. G. Venugopal, J. Moore, J. Howard, and S. Pandalwar, *J. Power Sources*, **77**, 34 (1999).
4. X. Li, G. Cheruvally, J. K. Kim, J. W. Choi, J. H. Ahn, K. W. Kim, and H. J. Ahn, *J. Power Sources*, **167**, 491 (2007).
5. T. H. Cho, M. Tanaka, H. Onishi, Y. Kondo, T. Nakamura, H. Yamazaki, S. Tanase, and T. Sakai, *J. Power Sources*, **181**, 155 (2008).
6. S. S. Zhang, *J. Power Sources*, **164**, 351 (2007).
7. J. Y. Sohn, J. S. Im, S. J. Gwon, J. Shin, J. H. Choi, and Y. C. Nho, *Polymer(Korea)*, **32**, 598 (2008).
8. D. W. Kim, K. A. Noh, J. H. Chun, S. H. Kim, and J. M. Ko, *Solid State Ionics*, **144**, 329 (2001).
9. K. Gao, X. Hu, C. Dai, and T. Yi, *Mat. Sci. Eng. B*, **131**, 100 (2006).
10. M. M. Nasef, R. R. Suppoah, and K. Z. M. Dahlan, *Solid State Ionics*, **171**, 243 (2004).
11. K. Gao, X. Hu, T. Yi, and C. Dai, *Electrochim. Acta*, **52**, 443 (2006).
12. Y. S. Soebianto, I. Kusuhata, Y. Katsumura, K. Ishigure, J. Kubo, H. Kudoh, and T. Seguchi, *Polym. Degrad. Stabil.*, **50**, 203 (1995).
13. M. Żenkiewicz, J. Czuprynska, J. Polanski, T. Karasiewicz, and W. Engelgard, *Radiat. Phys. Chem.*, **77**, 146 (2008).
14. J. Y. Sohn, S. J. Gwon, J. H. Choi, J. Shin, and Y. C. Nho, *Nucl. Instr. Meth. B*, **266**, 4994 (2008).