



배터리속 소재이야기

Materials Inside a Battery

이차전지 혁신융합대학 | 인하대학교 권용구



이차전지 혁신융합대학 사업단
Secondary Battery
Convergence and Open Sharing System



Chapter
11

이차전지 고분자 분리막

- 01 이차전지 분리막 개요
- 02 이차전지 분리막 특성
- 03 분리막 제조 공정

이차전지 혁신융합대학 사업단

Secondary Battery

Convergence and Open Sharing System

1. 이차전지 고분자 분리막 개요

◎ 학습 목표

1. 이차전지 분리막의 정의 및 개요에 대해 설명한다.
2. 이차전지 분리막의 물성에 대해 이해한다.
2. 이차전지 분리막 제조 방법 및 복합재료 분리막에 대해 이해한다.

1. 이차전지 고분자 분리막 개요

◎ 분리막(membrane)의 정의

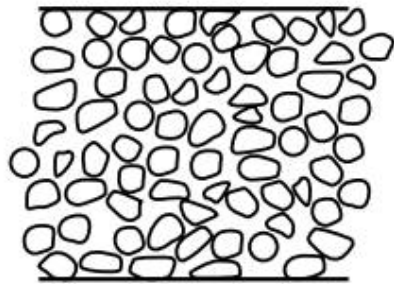
- 다성분 혼합물로부터 선택적으로 특정성분 (1 또는 다성분)을 분리할 수 있는 물리적 경계층 (barrier)으로 정의
- 단순하게 입자의 크기 차이에 의하여 이루어질 수도 있지만, 농도차에 의한 분자간 확산율, 전하 반발력, 분리막 재질에 대한 특정 성분의 용해도차이 등에 따라서 분리 특성이 복합적으로 결정
- 합성막은 유기막과 무기막으로 구분될 수 있으며 유기막은 대부분 고분자로 이루어져 있어 고분자막이라고도 하며, 무기막에는 세라믹, 유리, 금속 재질 등이 소재로 사용

1. 이차전지 고분자 분리막 개요

◎ 분리막(membrane) 형태

Symmetrical membranes

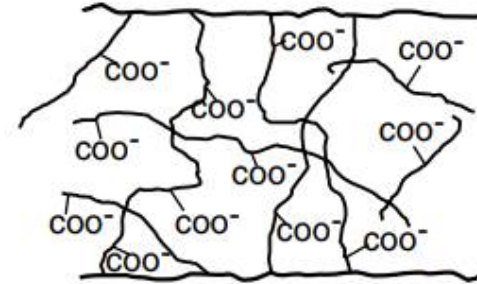
Isotropic microporous membrane



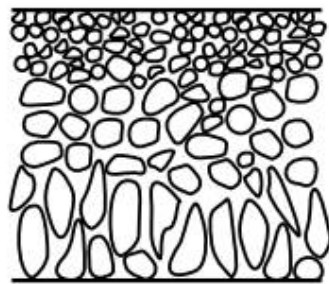
Nonporous dense membrane



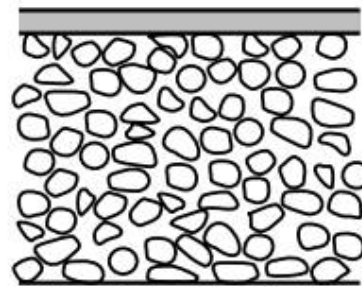
Electrically charged membrane



Anisotropic membranes

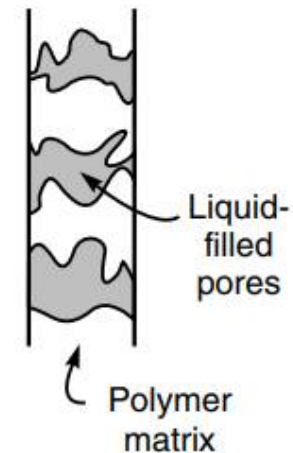


Loeb-Sourirajan anisotropic membrane



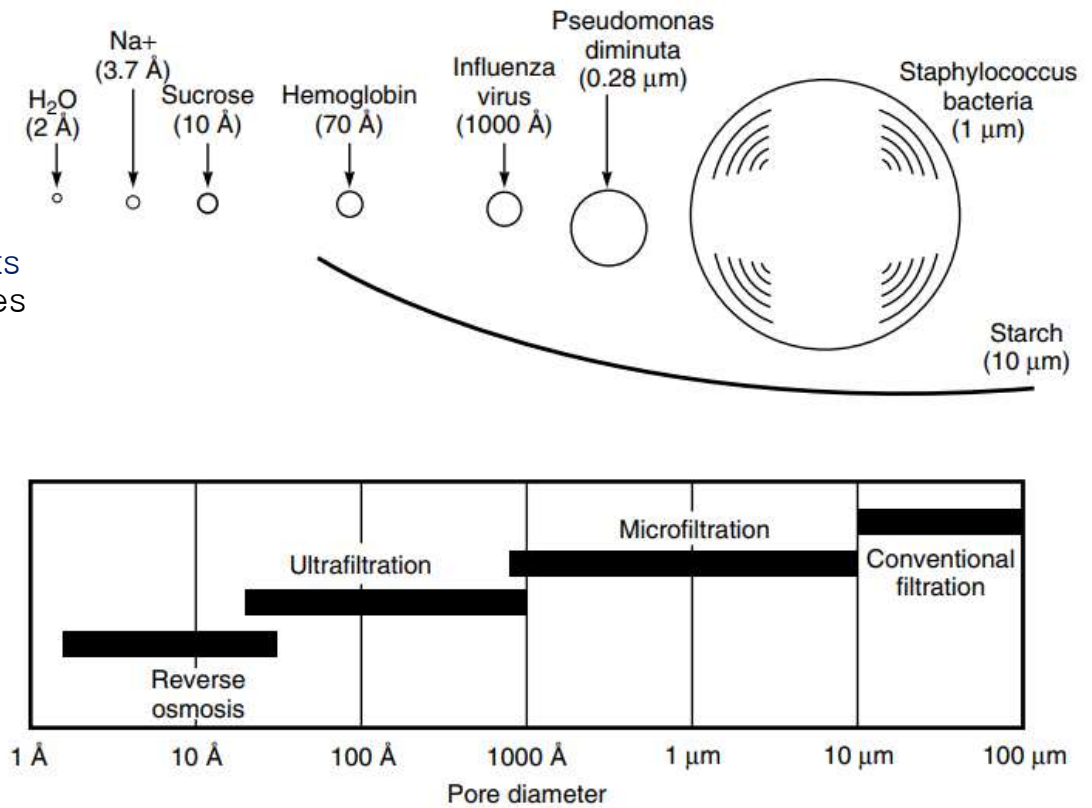
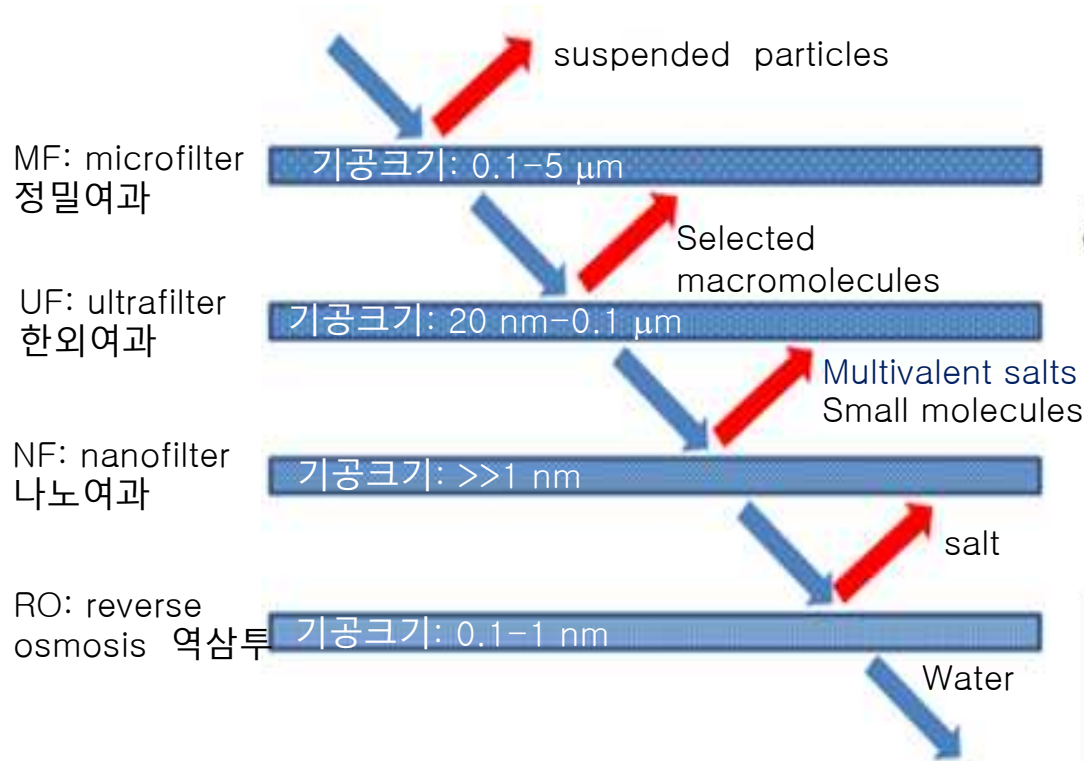
Thin-film composite anisotropic membrane

Supported liquid membrane



1. 이차전지 고분자 분리막 개요

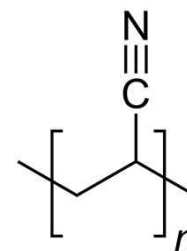
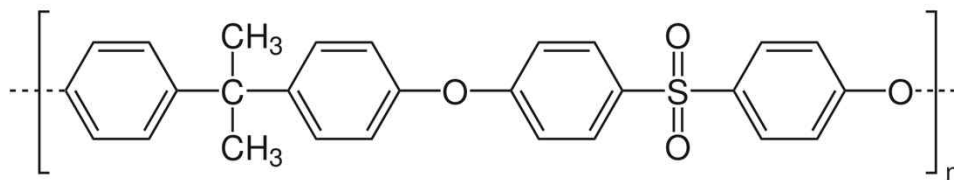
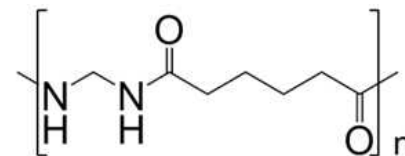
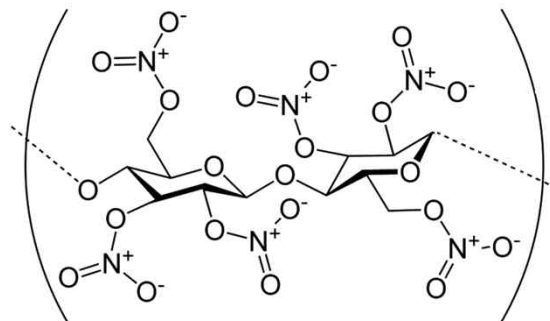
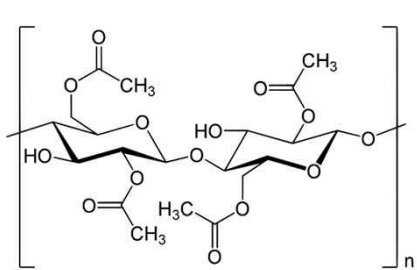
◎ 기공 크기에 따른 분리막의 분류



1. 이차전지 고분자 분리막 개요

◎ 분리막 소재 및 종류

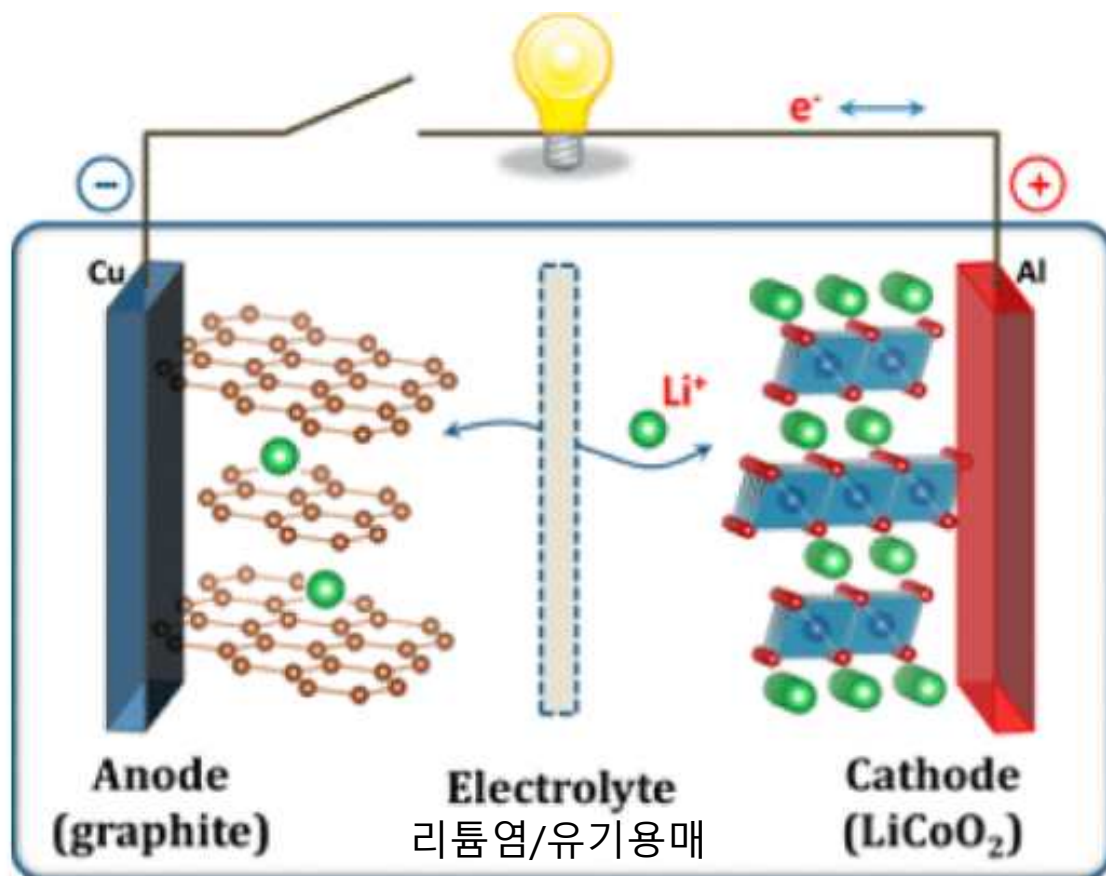
- 주로 합성 고분자를 사용하여 분리막 제조
- cellulose, cellulose nitrate, cellulose acetate, polyacrylonitrile, polyamide, hollow polyester fibers, polysulfone coated with poly(dimethyl siloxane), polyimide 등의 소재로 구성



1. 이차전지 고분자 분리막 개요

◎ 이차전지 구성 요소

-양극(cathode), 음극(anode), 분리막(separator), 전해질(electrolyte)



분리막 (separator):

- 전자의 흐름을 방해하고 리튬이온의 이동을 가능하게 하며 양극과 음극의 물리적 접촉을 차단
- 이차전지의 성능과 안전성에 중요한 요소

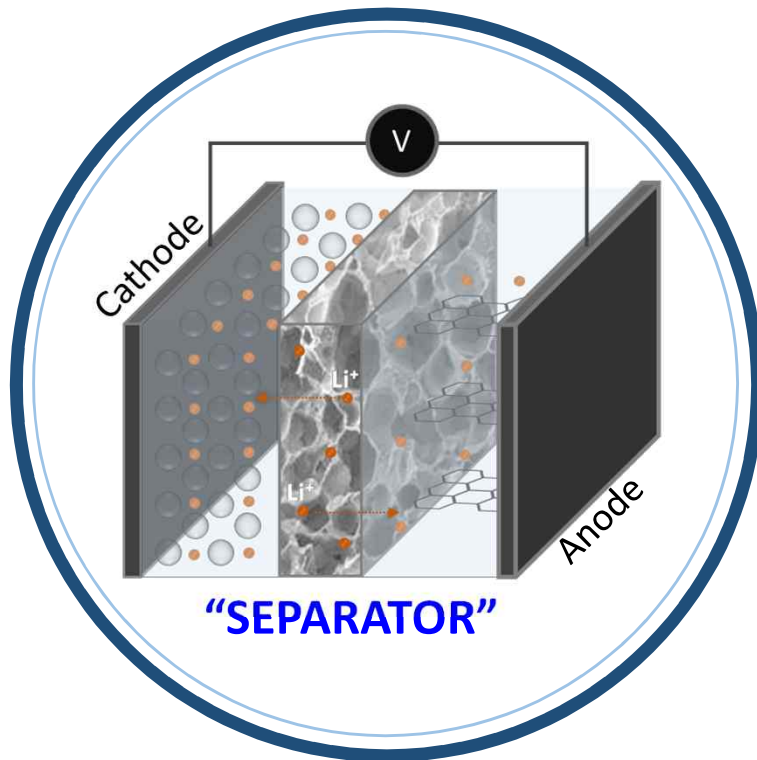
1. 이차전지 고분자 분리막 개요

◎ 2차전지 작동 원리



1. 이차전지 고분자 분리막 개요

◎ 분리막의 주요 기능 및 역할



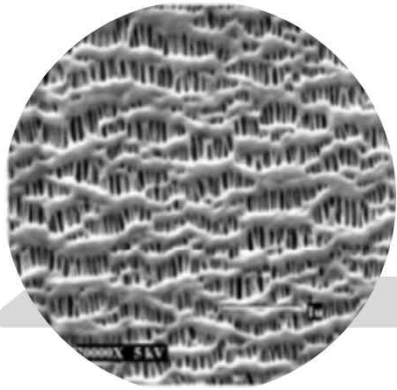
- 이온수송
- 단락 방지
- 전해질 담지
- 전지의 기계적인 물성 보완
- 수상돌기(dendrite) 형성 방지
- 온도 조절

1. 이차전지 고분자 분리막 개요

◎ 2차전지용 분리막 개발 역사

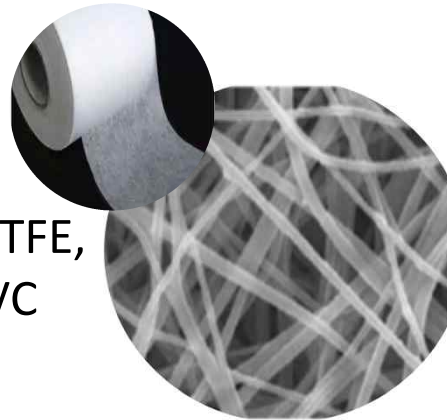
Non-woven mat

- PE, PP, PA, PTFE, PVdF and PVC



Polyolefin Microporous membrane

- PE, PP, PE/PP and PP/PE/PP
- Other polymers

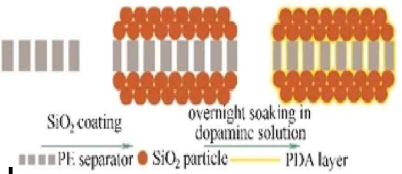


Composite membrane

- 무기 코팅
- 유기 코팅
- 유기/무기 하이브리드

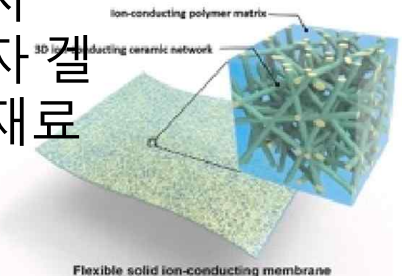
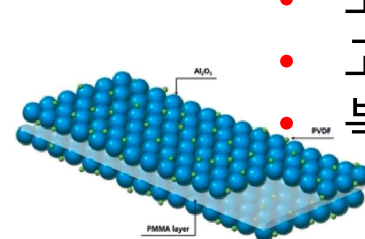
Modified membrane

- 표면 개질
- 블렌드
- 무기 입자 함입



Electrolyte membrane

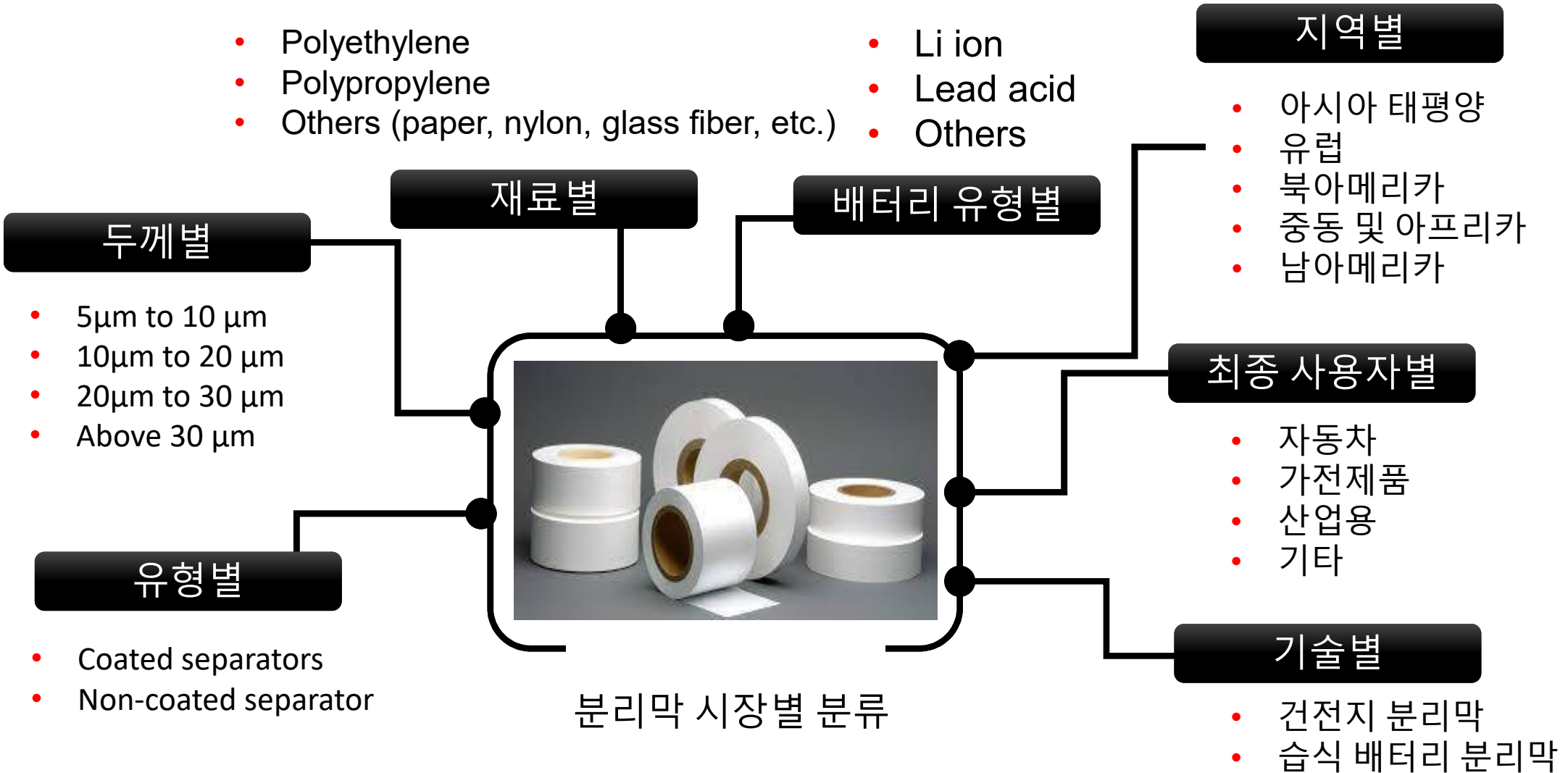
- 세라믹
- 고분자
- 고분자 겔
- 복합재료



1. 이차전지 고분자 분리막 개요

◎ 상용화된 분리막 분류

- Polyethylene
- Polypropylene
- Others (paper, nylon, glass fiber, etc.)
- Li ion
- Lead acid
- Others



1. 이차전지 고분자 분리막 개요

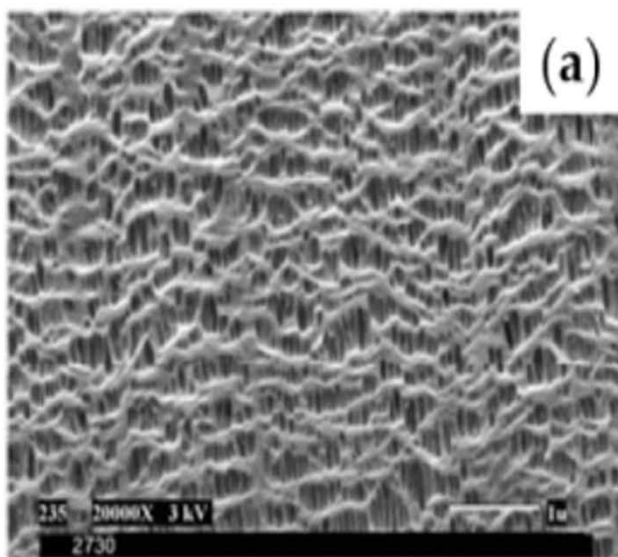
◎ 상용 분리막의 종류

생산자	구조	소재	제조공정	제품명
Asahi Kasai	단층	PE	wet	HiPore
Celgard LLC	단층	PP, PE	dry	Celgard
	다층	PP/PE/PP	dry	Celgard
	PVDF 코팅	PVDF, PP, PE, PP/PE/PP	dry	Celgard
ENTEK Membranes	단층	PE	wet	Teklon
Mitsui Chemical	단층	PE	wet	
Nitto Denko	단층	PE	wet	
DSM Solutech	단층	PE	wet	Solupor
Tonen	단층	PE	wet	Setela
UBE Industries	다층	PP/PE/PP	dry	U-Pore

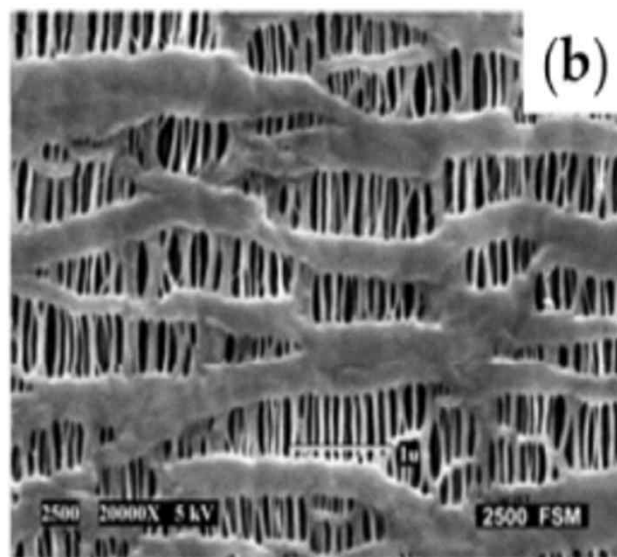
1. 이차전지 고분자 분리막 개요

◎ 상용화된 분리막

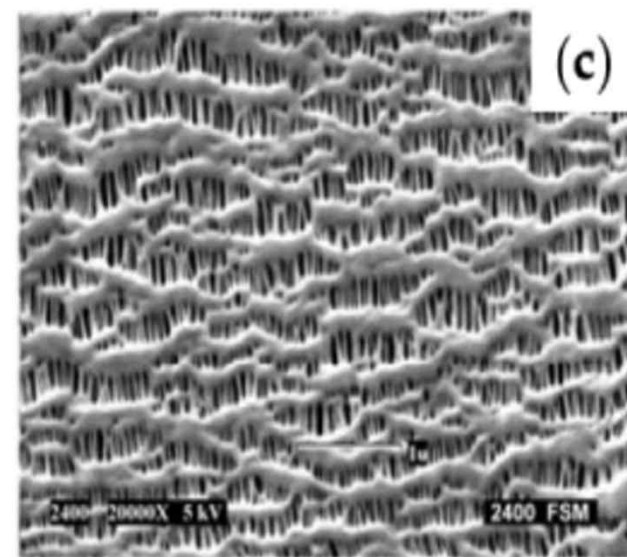
- 2차전지 소재 원가 비중의 약 16%, 셀 전체 원가의 10% 차지
- 상업용 분리막은 공정 방법에 따라 건식과 습식 분리막으로 구분
- 전고체배터리가 상용화되면 분리막이 필요 없게 됨



Celgard 2730 (PE)



Celgard 2500 (PP)



Celgard 2400 (PP)

Surface morphology of commercial separator

2. 이차전지 고분자 분리막 특성

◎ 분리막의 주요 기능 및 역할

- 분리막의 주요 역할은 충전 및 방전 과정에서 음극과 양극 사이에 이온 수송 채널을 제공하면서 전자 단락을 방지

2차 전지의 두 가지 작동 모드

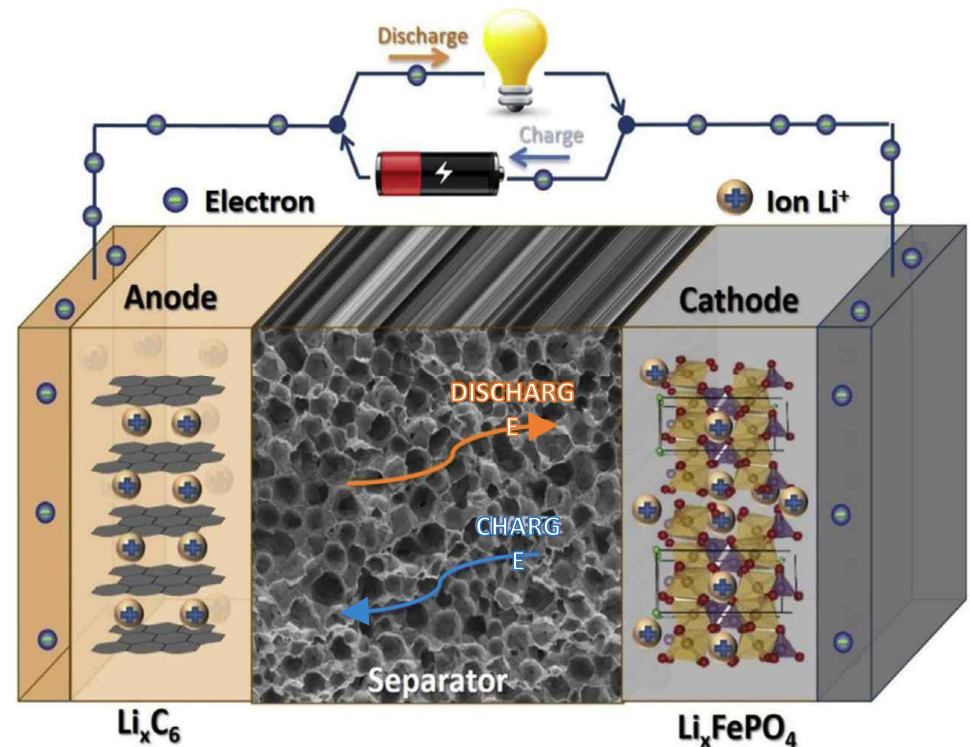
충전 과정

Ions move from the cathode to anode

방전 과정

Ions move from the anode to cathode

이온 이동과 동시에 전자는 전력을 공급하기 위해 외부 회로로 이동



리튬 이온 배터리의 충, 방전 모드

2. 이차전지 고분자 분리막 특성

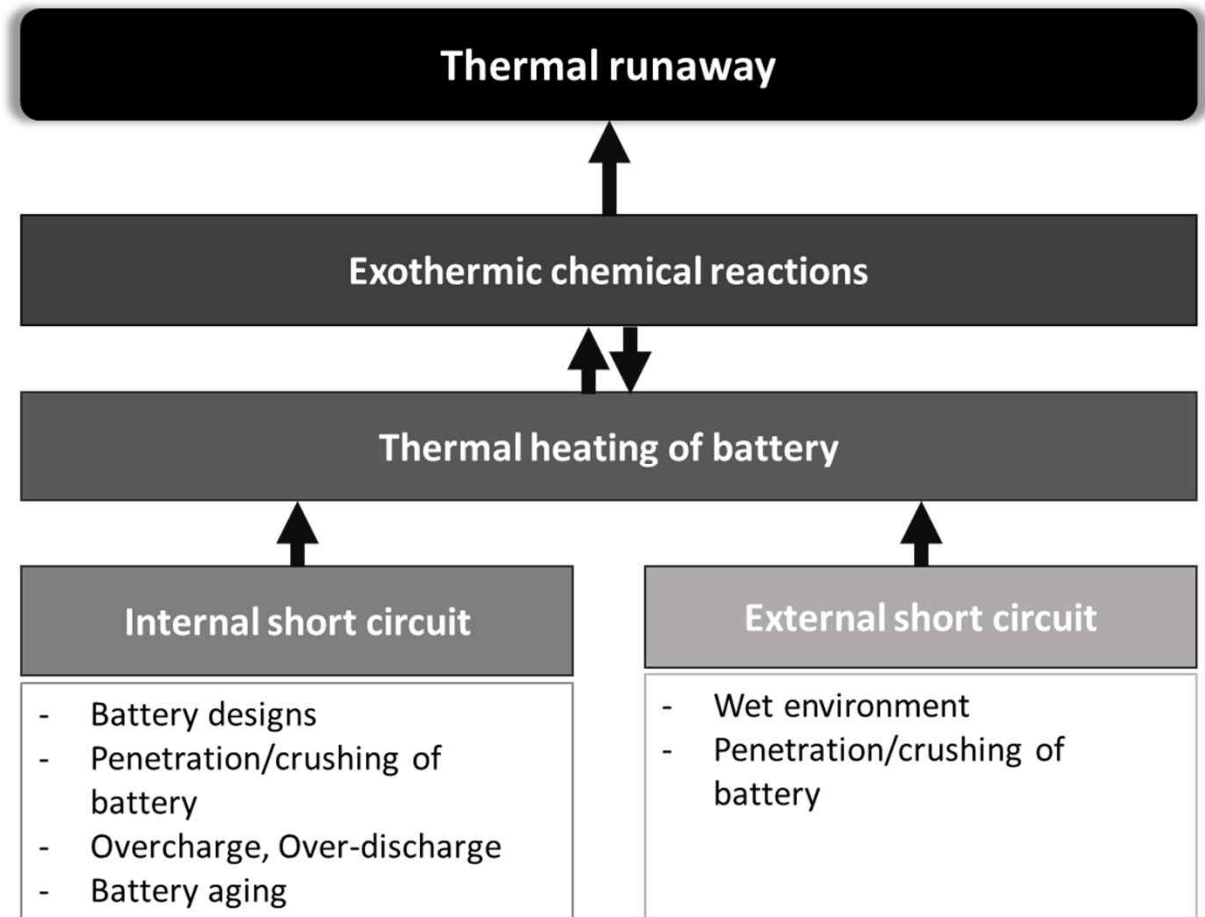
◎ 분리막의 주요 기능 및 역할

- 이온수송: 분리막은 두 전극 사이에 배치되어 충방전 과정에서 리튬 이온을 전달하는 통로 역할
- 단락 방지: 양극과 음극의 물리적 접촉을 방지하여 전기 단락을 방지
- 전해질 담지: 전해질은 이온이 전극 사이를 이동하는 매개체이므로 배터리가 올바르게 작동하려면 충분한 양이 존재해야 함.
- 온도 증가 시 기공을 막아 이온 이동을 차단
- 수상돌기 형성 방지: 시간이 지남에 따라 특정 조건에서 dendrite라고 하는 바늘 모양의 구조가 전극 표면에 형성; 분리막은 물리적 장벽 역할을 하여 수상돌기 형성 및 관련 위험을 억제하거나 완화
- 온도 제어: 배터리 작동 중에 발생하는 열을 발산하는 데 도움이 되는 열 관리
- 전지의 기계적인 물성 보완: 배터리 내의 전극이 기계적으로 안정하게 하며 양극과 음극 사이의 적절한 간격과 정렬을 유지

2. 이차전지 고분자 분리막 특성

◎ 열 폭주 방지를 위한 분리막

- 이차전지의 안전성 문제와 관련하여 열 폭주 (thermal runaway)가 주요 문제이며 예방이 필요
- 열 폭주는 주로 배터리의 내부 단락으로 인해 발생
- 분리막은 안전성 증진을 위해 높은 기계적 물성 및 열적 안정성이 요구되며, 이때 상온 및 고온에서 말려 올라가거나 수축되어서는 안 된다



2. 이차전지 고분자 분리막 특성

◎ 분리막 구조와 물성 요구 조건

- 두께: 일반적으로 $25\mu\text{m}$ 이하, 전지 용량은 분리막 두께가 얇을수록 증가, Short circuit을 막기 위하여 적당한 두께를 가져야 하나 분리막은 에너지저장에는 기여를 하지 못하므로 전지의 에너지밀도를 증가시키기 위하여 분리막 부피를 줄여야 함. 낮은 비틀림(tortuosity) 을 가져야 함.
- 기공도: 대략 40-60% 정도
- 기공크기: 리튬 dendrite 성장 및 이물에 의한 내부 단락을 방지하기 위해 기공크기는 입자크기 보다 작아야 하며, μm 이하의 기공 크기가 요구
- Wettability: 빠르고 충분한 젖음성이 요구
- Chemical stability: 산화 및 환원 조건하에서 안정성, 고온에서 전해질에 대한 내부식성
- MacMullin number: 전해액이 함침된 분리막의 저항/전해질만의 저항의 비로 정의, 값은 약 10~12범위

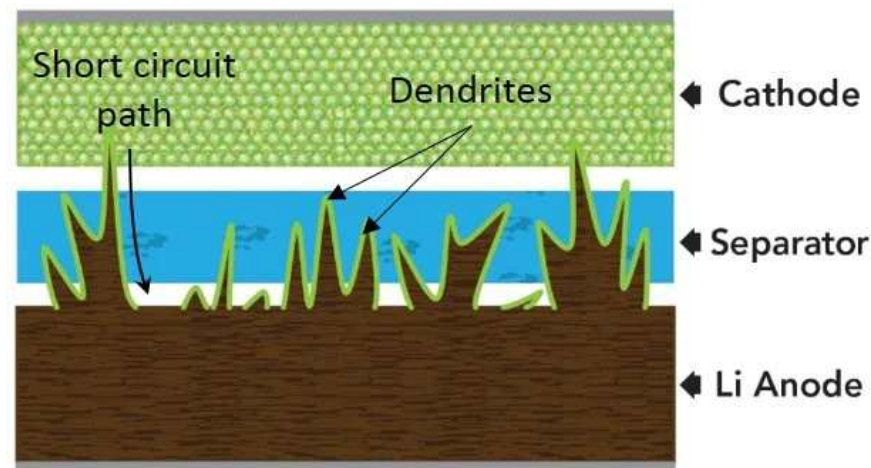
2. 이차전지 고분자 분리막 특성

◎ 분리막 구조와 물성 요구 조건

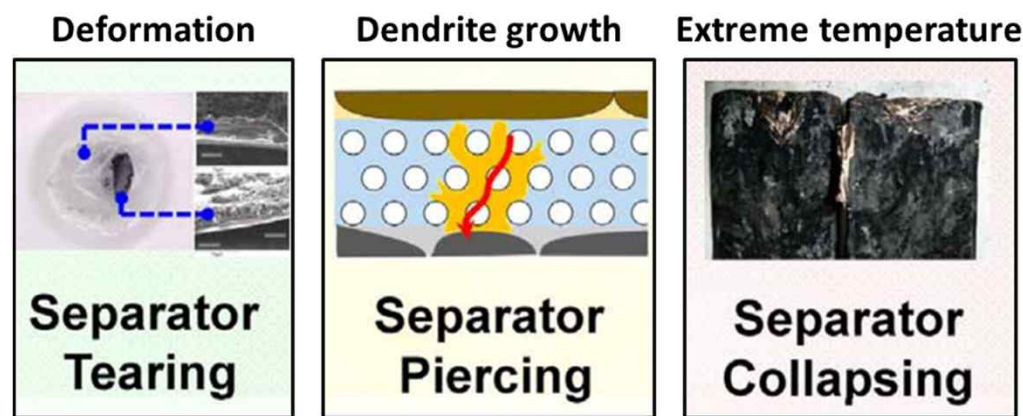
- **Permeability:** 일정 압력, 측정 면적과 같은 일정 조건하에서 임의로 규정된 공기량의 통과 시간을 나타낸 것
- **Electrical resistance:** 분리막은 절연체이며, 전해액이 함침된 상태에서의 전기 저항이 작은 것이 바람직하다. 분리막 저항이 낮을수록 급속 충전이 가능함
- **Tensile strength :** 권취와 같은 전지 제조공정에 큰 영향을 끼치는 물성
- **Puncture strength:** 전지의 내부 단락은, 전극 형성시 함입될 수 있는 이물질, 양극과 음극의 표면 상태 및 리튬 dendrite 등에 기인하여 발생할 위험이 존재. 송곳을 분리막에 일정 속도로 낙하시켜 파단 강도를 측정; 유사한 방법으로 혼합 관통 강도(mix penetration strength)가 있으며 실제 전지 내부의 거동을 더 잘 모사한 방법으로 평가
- **Thermal stability:** 제조사별로 별도의 기준을 가지나, 통상 진공 중 90°C에서 1시간 건조에 의해 약 5% 이하의 변형율 요구

2. 이차전지 고분자 분리막 특성

- Shutdown: 내부 혹은 외부 단락으로 인해 대전류가 흐를 때 미세 기공을 막아 전지 회로를 차단
- Melt integrity: 용융 온도 이상에서 장시간 막 형태를 유지
- 분자량: 중량평균분자량이 크고, PDI값은 작아야 함.



Lithium dendrite growth



Failure mechanism of the separator membrane (ref2)

2. 이차전지 고분자 분리막 특성

◎ 2차전지 분리막 소재

- Polyethylene
 - High molecular weight HDPE
 - 우수한 shutdown 특성
 - 우수한 기계적 강도
 - 우수한 화학적 안정성, 낮은 생산 단가
- Polypropylene
 - Meltdown 성질 우수, shutdown 성질은 떨어짐
 - PE에 비해 상대적으로 우수한 wettability

2. 이차전지 고분자 분리막 특성

◎ 2차전지 분리막 소재 물성

Material	PE	PP	PP/PE/PP	PP
Processing Type	Wet, Biaxial	Dry, Uniaxial	Dry, Uniaxial	Dry, Biaxial
Manufacturing cost	Expensive	Cheap	Moderate	Moderate
Simplicity of Manufacturing	Complicated	Simple	Moderate	Complicated
Anisotropy of Micropores	Low	High	High	Low
Shut down function	O	X	O	X
Melt down temperature	Low	High	High	High
Tensile Strength (MD)	Strong	Strong	Strong	Moderate
Tensile Strength (TD)	Strong	Weak	Weak	Moderate
Resistance to Puncture	Moderate	Weak	Weak	Weak

2. 이차전지 고분자 분리막 특성

◎ 분리막 유형

- Microporous membrane
 - Single polymer
- Nonwoven :
 - Single or more polymer
- Electrospun membrane
 - Fibrous membrane
- Membranes with external surface modification
 - Surface treatment
- Composites
 - Polymer with fillers
- Polymer blends
 - Two more polymers

3. 이차전지 고분자 분리막 제조 공정

◎ 분리막의 제조

- 상분리 법
 - 균일한 고분자 용액을 열, 비용매, 증기를 이용하여 상 분리를 유도하고 polymer-rich phase는 분리막의 매트릭스를 polymer-lean phase 은 기공을 형성시켜 분리막을 제조
- 전기 방사법
 - 고분자용액 또는 용융체에 고전압을 가해 collector와 방사 tip사이에 전기장을 유도하여 표면적이 큰 나노섬유를 제조
- 연신법
 - 고분자 용융체나 용액을 연신하여 제조
 - 건식법과 습식법으로 구분

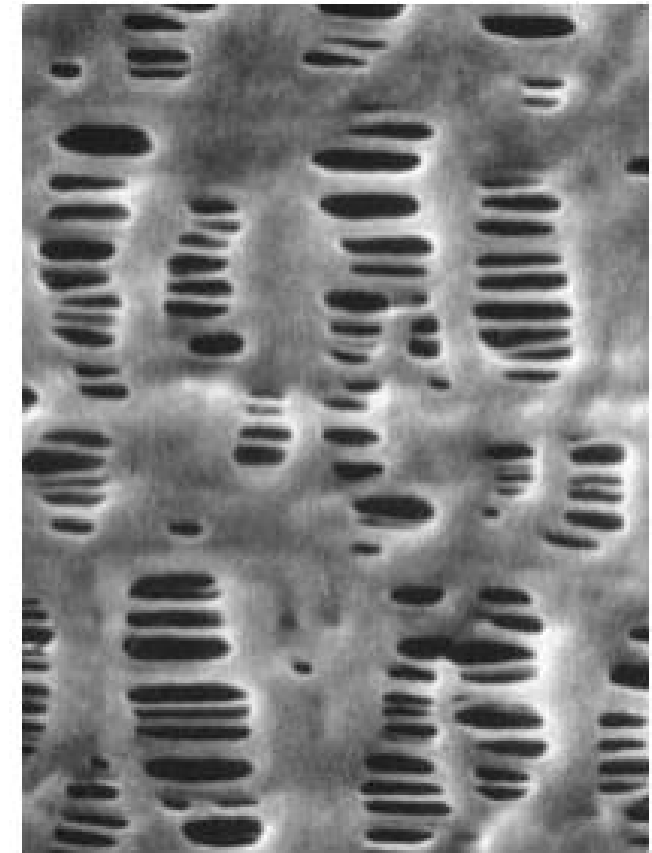
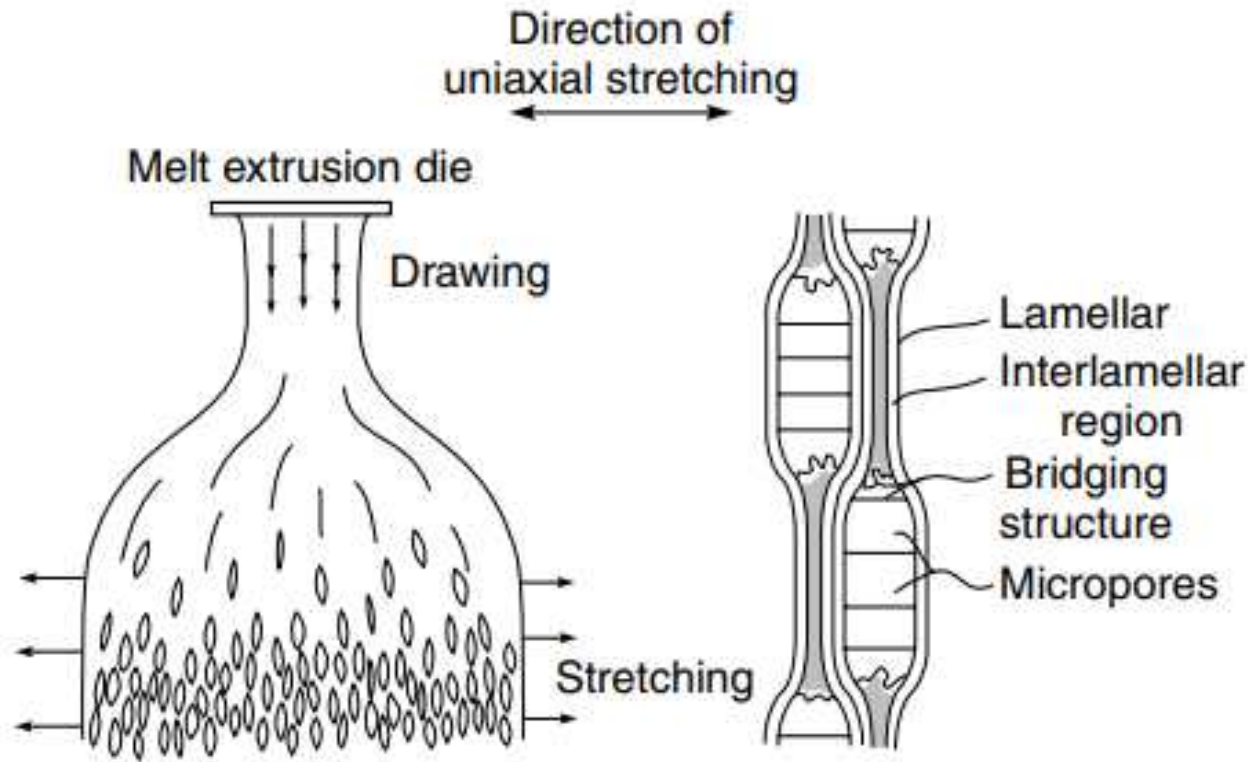
3. 이차전지 고분자 분리막 제조 공정

◎ 건식법 (dry process)과 습식법 (wet process)

• 건식 공정

- 용매를 사용하지 않아 제조는 용이, 낮은 기계적 강도
- Polyolefin계 고분자를 용융압출하여 필름을 제조하고, 이를 열처리하고 저온에서 연신에 의해 미세 기공 초기 상태를 형성하고, 고온에서 계속 연신하여 최종 기공 구조를 형성
- 일축연신공정에 의존하여 기공의 형태가 구멍이 일관성있게 형성되어 (기공분포가 직선적) 분리막을 통과하는 이온의 흐름이 빠르나 기계적 강도가 방향 의존성을 가지는 단점
- 폴리머가 결정구조를 유지하고 있기 때문에 열적 안정성이 우수
- 기공의 형성이 연신에 의해 이루어지므로 제어하기가 어려움.
- 건식분리막은 고속출력 및 내열성능이 필요한 전기차에 유리하다.
- Celgard, UBE

3. 이차전지 고분자 분리막 제조 공정

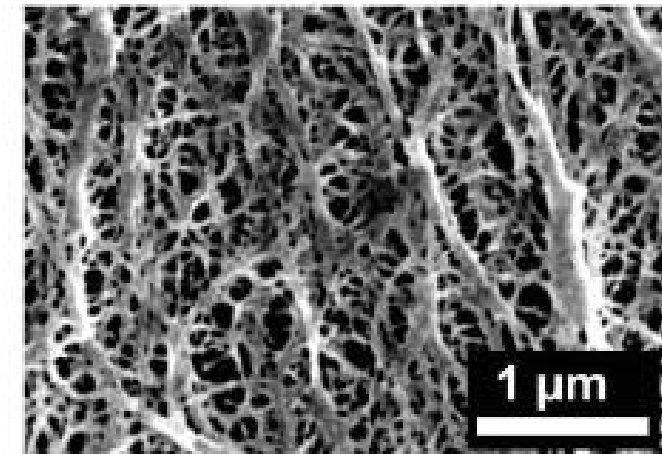
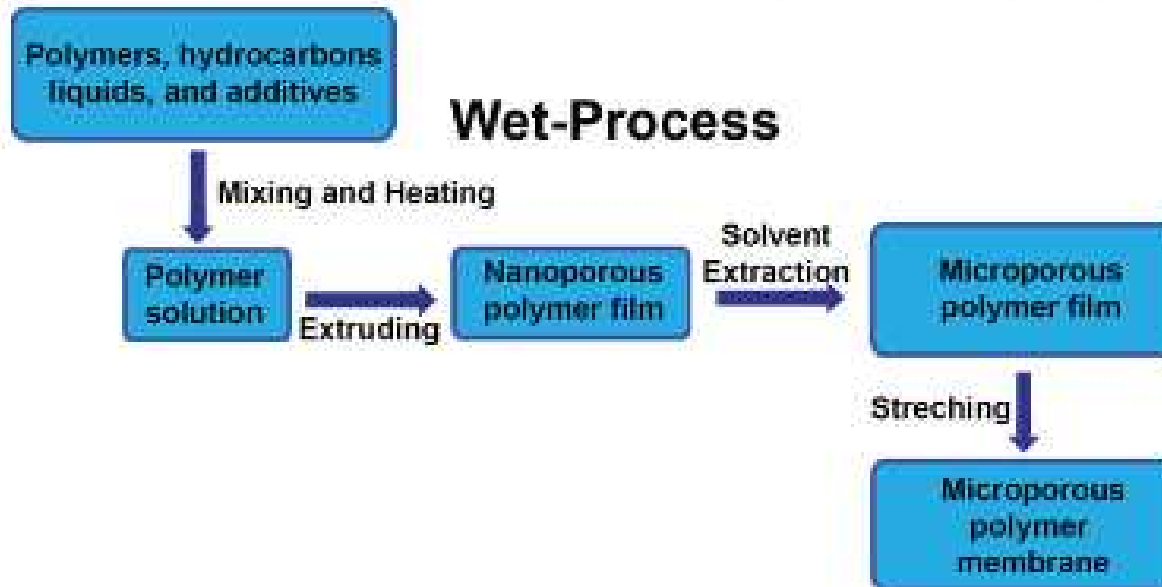
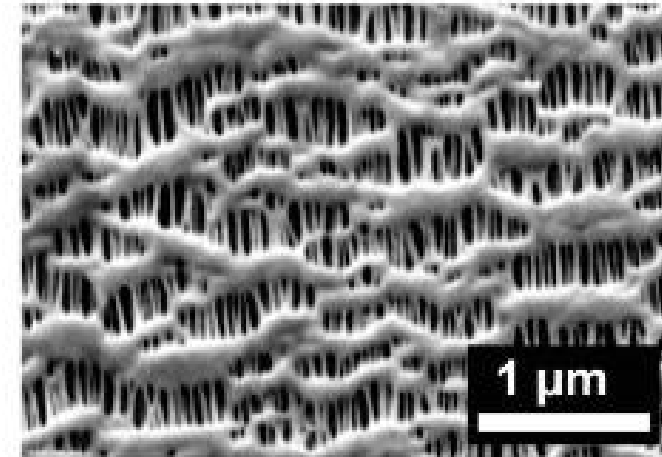
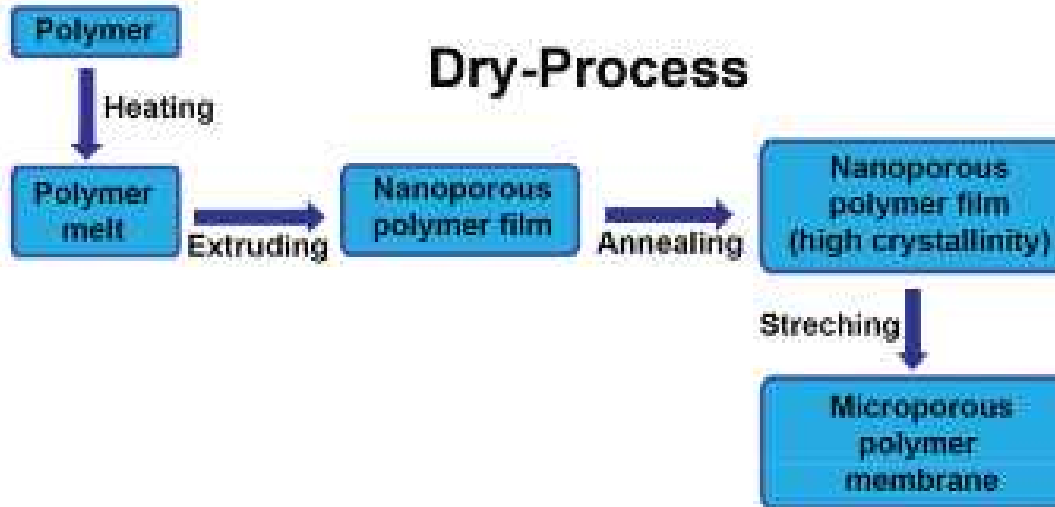


1 μm

3. 이차전지 고분자 분리막 제조 공정

- 습식공정
 - Polyolefin계 수지 안에 액상 탄화수소 혹은 저분자량의 물질을 혼합하여, 가열 용융 후 사출에 의해 시트를 형성하는 방법으로, 이후 용매를 추출
 - 배향성은 건식법과는 달리 이축(biaxial)으로 연신
 - 혼합물의 압출 성형 이후 용매 추출 및 연신 공정을 거쳐 기공을 제조
 - HDPE이 유전율이 높아 주로 사용
 - 세계 분리막 시장에서 70% 이상 비중을 차지
 - 기공의 크기가 균일하나, 불규칙적으로 분포하여 기계적 강도가 높다.
 - 구멍이 불규칙하게 분포하여 분리특성은 좋으나, 이온 통과경로가 복잡
 - 고분자 결정구조가 좋지 않아 열적 안정성이 낮아 정량출력 및 장시간 배터리 성능을 유지해야 하는 휴대폰, 노트북에 사용
 - 기계적 강도가 우수
 - SK 이노베이션, Ashai Kasei, Toray.

3. 이차전지 고분자 분리막 제조 공정



3. 이차전지 고분자 분리막 제조 공정

◎ 상용화된 폴리올레핀 2차전지 분리막의 단점

- 열악한 열 안정성과 열 변형 및 수축성
- 성장하는 Li 덴드라이트의 전파를 억제할 만큼 물리적으로 견고하지 않음
- 상대적으로 낮은 전해액 젖음성
- 가혹한 환경에서 열 수축이 발생하고 열 안정성이 떨어집니다.
- Li⁺ 이동 속도가 늦음
- 양극 및 음극과의 친화성이 떨어짐



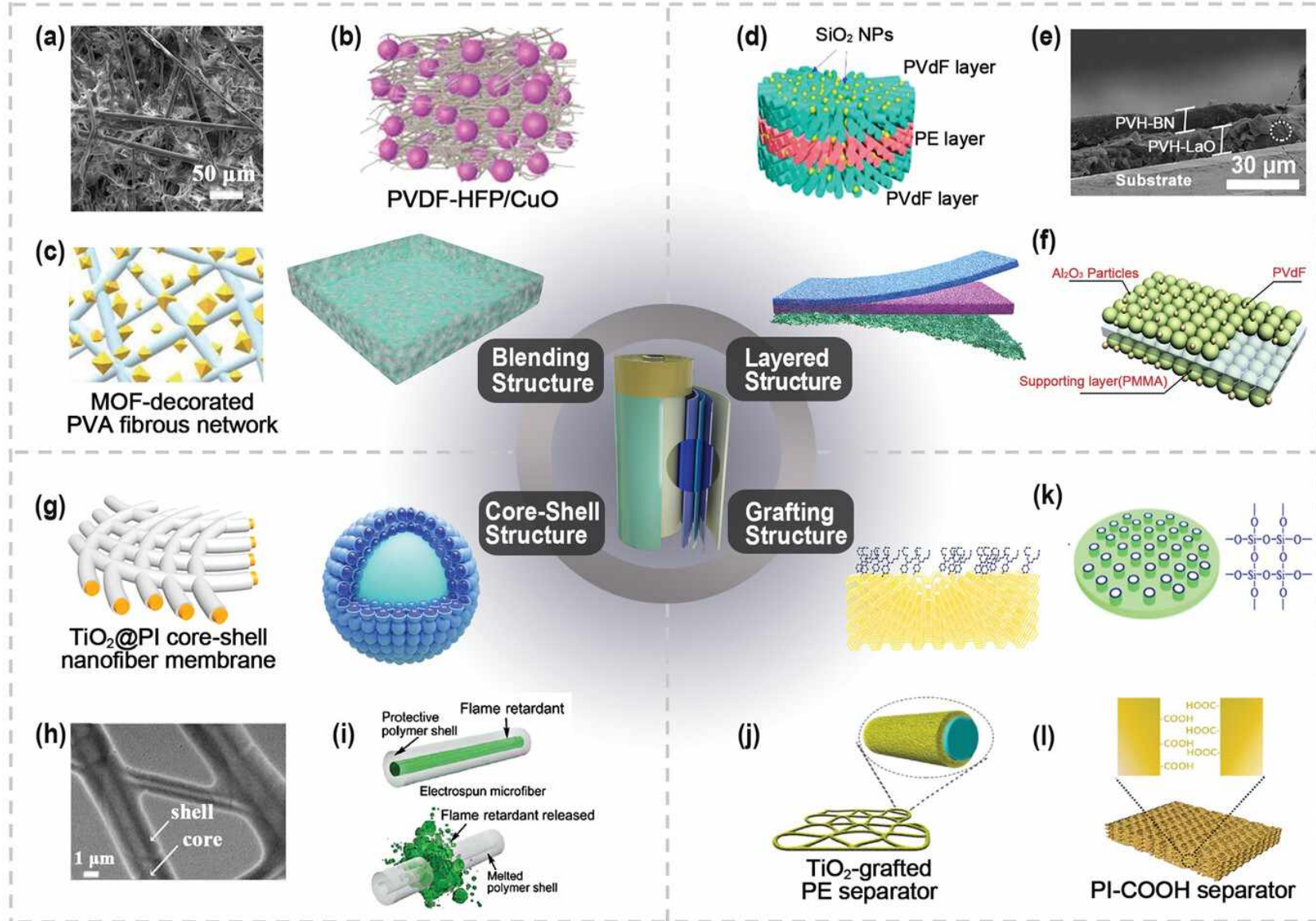
높은 배터리 성능 구현 제한

복합재료 분리막 (composite separator)의 제조

3. 이차전지 고분자 분리막 제조 공정

◎ 복합재료를 활용한 분리막 (composite separator membrane)

- 젖음성(wettability), 전해질 흡수성(electrolyte uptake), 기계적 특성, 열적 안정성, 내화성 (flame retardance), 이온 전도성 개선
- 복합 구조 유형에 따른 복합재료 분리막의 분류



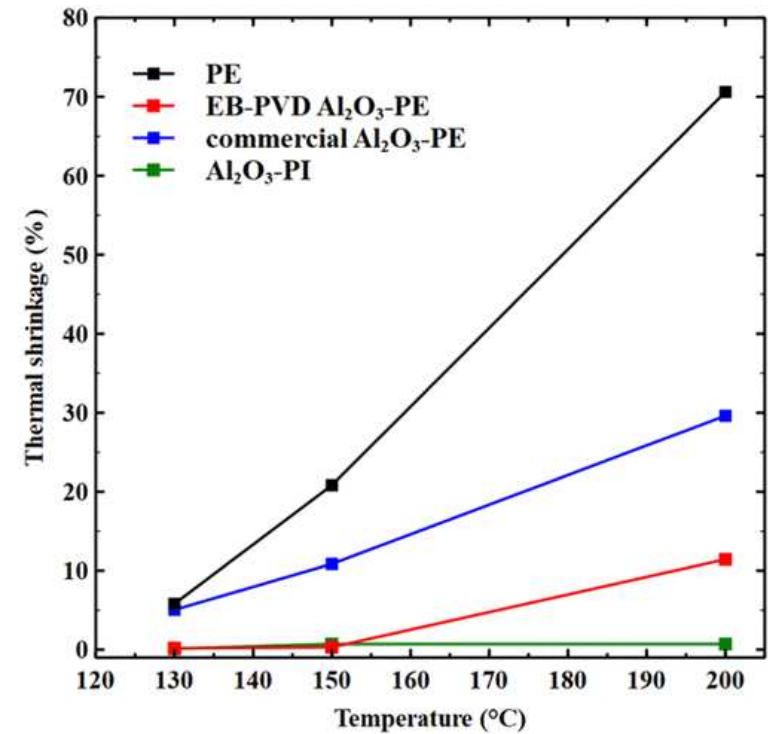
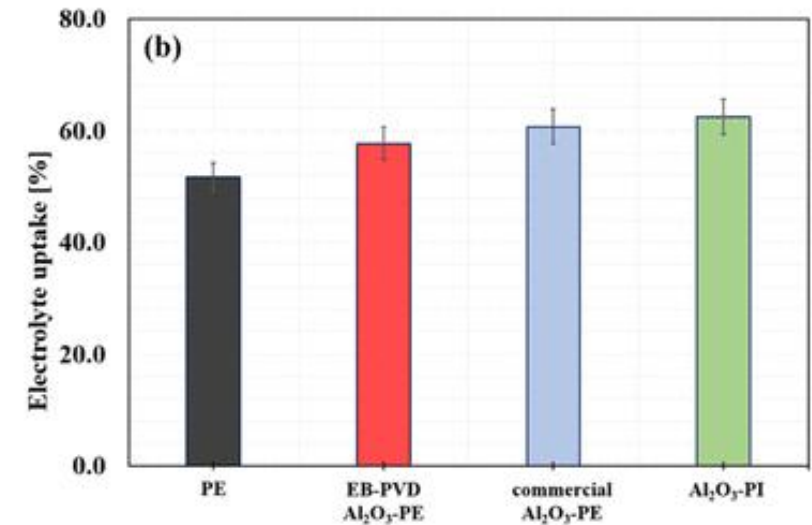
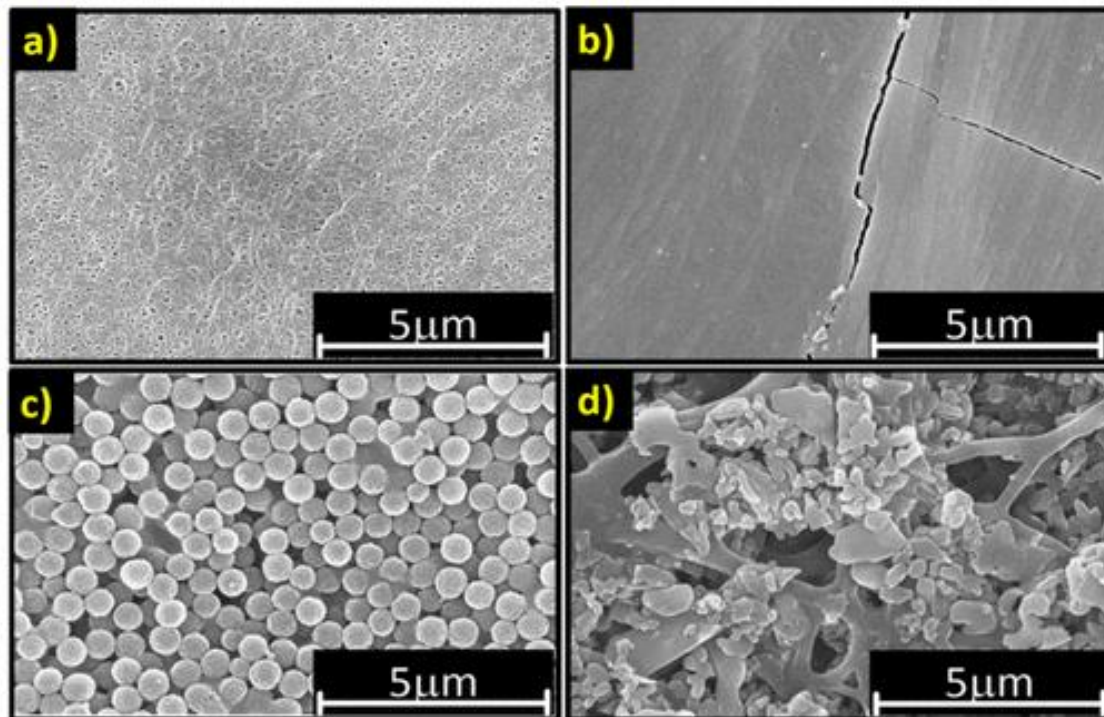
3. 이차전지 고분자 분리막 제조 공정

◎ 복합재료 분리막 제조 방법

- Solution Casting Method
- Phase Inversion Method
- Dip Coating Method
- Irradiation Treated Method
- Electrospinning Method
- Stretching Method



3. 이차전지 고분자 분리막 제조 공정

◎ Al_2O_3 입자 함유 PE separator

감사합니다.



이차전지 혁신융합대학 사업단
Secondary Battery
Convergence and Open Sharing System