

## 폴리올레핀계 분리막의 친수화 처리방법에 따른 Ni-MH 2차 전지의 전기화학적 특성연구

송리규 · 이윤성<sup>†</sup>

전남대학교 대학원 신화학소재공학부  
500-757 광주시 북구 용봉동 300  
(2012년 12월 10일 접수, 2012년 12월 31일 채택)

### Effect of the Hydrophilic Treatment of Polyolefin Separator on the Electrochemical Characteristics for Ni-MH Secondary Battery

Li-Gyu Song and Yun-Sung Lee<sup>†</sup>

Department of Advanced Chemicals and Engineering Graduate, Chonnam National University,  
300 Yongbong-dong, Buk-gu, Gwangju 500-757, Korea  
(Received 10 December 2012; accepted 31 December 2012)

#### 요 약

본 연구에서는 친수화 처리된 격리막을 이용한 니켈수소전지의 전기화학적 특성을 연구하였다. 수계 전해액을 사용하는 니켈수소전지로의 적용을 위해 폴리올레핀계 분리막을 친수화 처리하였다. 친수화 미처리품은 방전성능, 용량보존성, 내구성 등의 전기화학적 성능에서 KS 규격기준에 미달되었지만 친수화 처리품은 KS 규격기준을 모두 만족시켰다. 친수화 처리품을 적용한 모든 시료는 유사한 전지성능을 보여주었다. 그 중 술폰화 처리 시료의 경우 용량 보존율(>88%) 측면에서 가장 우수한 특성을 보였으며, 불소화 처리시료는 내구성 측면에서 가장 우수한 성능을 보였는데, 이는 KS 규격기준(500회)과 비교할 때 약 3배 정도(1480회)의 우수한 성능을 유지함을 확인하였다.

**Abstract** – It was investigated the electrochemical characteristics of the Ni-MH battery by hydrophilic process. For adopting the Ni-MH battery in water-electrolyte, polyolefin separator was processed the hydrophilic treatment. No treatment sample did not meet KS standard (KSC 8544) but hydrophilic treatment ones satisfied with the KS standard in electrochemical characteristics, such as discharge performance, retention capacity, and cycle performance. All hydrophilic treatment samples showed similar battery performances. Among them, sulfonation treatment sample exhibited the highest value in aspect of capacity retention rate (> 88%). Furthermore, fluoride treatment sample showed the best cycle performance during battery test. This sample maintained a good cycling performance until 1,480<sup>th</sup> cycle, which was about 3 times as compared with that of KS standard (500 cycle).

Key words: Separator, Ni-MH, Hydrophilic Treatment

#### 1. 서 론

Ni-MH 2차 전지는 현재 다양한 분야에서 사용되고 있는 기존의 연축전지 및 Ni-Cd 2차 전지를 대체할 수 있는 전지로서 부각되고 있다. 특히, 친환경성, 에너지 밀도, 사이클 수명, 안전성, 가격 면에서 유리하며 전기자동차용, 디지털 카메라, 노트북컴퓨터용, 하이브리드 시스템용, 생활가전용, 차세대 지능형 로봇 전원용 등 현재 그 사용 분야가 다양하고 적용시장 또한 확대되고 있다. 최근, 2차 전지의 활용 범위 확대와 더불어 부품 소재 기술의 중요성이 인식되면서 선진 기술을 보유한 국가에서는 그 원천 기술을 이전하고 있

지 않아 국내 기술로 개발해야 하는 어려움이 있다. 또한, Ni-MH 전지시장이 급성장함과 동시에 분리막과 Case 등 전지부품 산업도 빠른 속도로 발전하고 있으나 막대한 소모자금과 투자여력의 부족, 원천 기술의 부족 및 선진국의 기술이전 기피 등으로 부품소재 제조업체는 전무한 상태이며, 전량 수입에 의존하고 있다[1].

Ni-MH 전지의 부품 국산화 개발은 장기적이고 범국가적인 차원의 육성 정책이 요구되며, 장기간의 경험과 다양한 분야의 첨단기술을 토대로 발전하는 부품산업이라는 특성을 가지고 있기 때문에, 국내의 산업 인프라 구축과 중소기업의 참여와 육성이 필요하다. Ni-MH 전지는 연축전지나 Ni-Cd 전지의 환경오염 문제를 해결한 친환경적 전지로서 고효율, 저공해 특성을 보이고 있다. 전지 산업의 발전상에서 Ni-MH 전지는 매우 중요한 위치를 차지하고 있으며, 산업 전반에 그 영향력이 확대되고 있으며, 차세대 전지로서 리튬 2차 전지와 한

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: leeys@chonnam.ac.kr

<sup>‡</sup>이 논문은 전남대학교 서곤 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

축을 담당할 것이다.

Ni-MH 전지는 기본적으로 전극 반응 물질인 양·음극과 전극을 전기적으로 분리하는 분리막, 이온의 이동을 가능하게 하는 전해액 및 case 등으로 구성되어 있다. 양극과 음극사이에 분리막을 사용하는데 이는 전지의 전기적 단락 방지 및 이온을 전달하는 기능으로 매우 중요한 역할을 하고 있다. Ni-MH 전지용 분리막으로 초기 폴리아미드(polyamide)계 섬유를 이용한 간식 부직포 분리막이 사용되었다. 폴리아미드 섬유는 친수성이 높아 전해액과 접촉이 용이한 특성을 가지지만 알칼리 용액에서의 분해로 인한 불순물 생성으로 Ni-MH 전지의 자기방전특성에 큰 문제를 야기하는 것으로 발표되었다[2]. 이후, 이러한 단점을 보완하기 위한 Ni-MH 전지용 분리막의 재료로서 폴리올레핀(polyolefin)계 분리막이 적용되었다. 폴리올레핀계 분리막은 기계적 강도, 내열성등의 기계적 물성이 좋으며 내화학적 및 전기적 절연성등도 뛰어난 장점이 있으나 소수성의 특성을 가지고 있으므로 수계 전해액을 사용하는 Ni-MH 전지에 적용하기 위해서는 친수화 처리가 필요하다. 따라서 친수화 처리된 폴리올레핀계 분리막이 Ni-MH 전지에 적용되고 있으며, 여러 친수화 처리방법이 연구되었다. 분리막의 친수화 처리방법으로는 발연황산을 사용하는 술폰화처리, 불소가스를 사용하는 불소화처리, 아크릴산 그래프트 처리, 코로나 방전법, 플라즈마 처리법 및 고분자 화합물 처리법등이 있다. 그러나, 이러한 친수화 처리방법을 통한 전지로의 적용시 성능 및 수명특성에 대한 자료는 Ni-Cd 전지를 대체하고 있는 밀폐식 Ni-MH 전지에 대해서는 거의 전무한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 일반적으로 많이 사용되고 있는 술폰화 처리, 불소화 처리 및 친수성 고분자 혼합품 [EVOH(ethylenevinylalcohol) 처리품]으로 처리된 분리막을 밀폐형 Ni-MH 전지에 적용하여 전지의 전기화학적 성능 및 수명특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험준비

친수화 처리품의 효과 및 친수화 처리방법에 따른 전지 성능 효과를 비교하기 위해서 친수화 미처리품과 각각의 친수화 처리품을 이용하여 제작한 80Ah 급 밀폐식 Ni-MH 전지를 제작하였다.

본 연구에서는 술폰화 처리품, 불소화 처리품, 친수성 고분자 혼합품 [EVOH (ethylenevinylalcohol) 처리품]의 3종류의 친수화 처리 분리막에 대해서 실험을 실시하였다. 동일 조건하의 특성비교 수행을 위해 원재료 재질은 폴리올레핀계로 PP (poly propylene) 재질의 분리막을 적용하였으며, 두께는 0.160mm 평량은 60 g/m<sup>2</sup>의 시료를 적용하였으며 술폰화 처리 시료는 NKK 사(일본), 불소화 처리 시료는 Freudenberg 사(독일), 친수성고분자 처리시료는 Mitsubishi 사(일본) 제품을 사용하였다. 전기화학적 특성시험으로는 Ni-MH 전지성능을 확인할 수 있도록 KS 규격에 준하는 성능시험을 실시하였으며, 그 시험 항목으로 방전특성, 용량보존특성, 내구성특성을 시험하였다.

### 2-2. 실험방법

#### 2-2-1. 방전특성

조립이 완료된 전지를 60 °C 고온에서 Aging한 후 단셀을 이용하여 활성화를 진행하였다. 활성화는 2회 반복 수행 하였다. 충·방전 사이클은 0.2 °C의 전류로 4시간 충전 후 0.1 °C의 전류로 3시간 충전하여 전지의 공칭용량 대비 110%를 충전하였으며, 방전은

**Table 1. The conditions of discharge rate and corresponding end voltage**

Discharge current rate	End voltage	Temperature
0.2C	1.0 V	20 °C
1.0C	1.0 V	
5.0C	0.8 V	

0.2 °C 전류로 1.0 V까지 진행하여 활성화를 진행하였다. 활성화는 활성화 프로그램을 이용하여 자동으로 제어하였으며, 활성화 시 온도 상승을 방지하기 위해 냉각수 온도는 20 °C로 유지시켰다. 방전 전류별 특성은 20 °C 조건하에서 0.2, 1, 5C 방전특성 평가를 진행하였으며, 방전특성 조건은 Table 1에 정리하였다. 방전 특성 시험에 앞서 시험전지의 만충전은 활성화 충전시와 동일하게 0.2C의 전류로 4시간 충전 후 0.1C의 전류로 3시간 충전하여 총 110% 충전하였다. 충전완료 후 각각의 방전전류로 설정 종지전압까지 방전을 실시하여 방전시간 및 용량을 확인하였다[3].

#### 2-2-2. 용량보존특성

방전 상태의 전지를 0.2C의 전류로 4시간 충전 후 0.1C의 전류로 3시간 충전하여 공칭용량의 110%를 충전하고 주위온도 20±2 °C에서 28일간 개로 상태에서 보존하였다. 또한 방치중 전압변화와 28일 방치 후 잔여 용량을 확인하였다[3].

#### 2-2-3. 내구성 특성

친수화 처리방법에 따른 분리막의 내구성 특성을 확인하기 위해 DOD 60% 1C 충·방전 전류로 20분위기에서 충·방전 실험을 진행하였다. 실험 종료 조건은 전지 용량의 70% 이하까지 충·방전 사이클 반복하여 실시하였으며, 사이클 실험 중 매 50 사이클마다 만충전 후 0.2C 방전용량을 측정하여 전지의 퇴화 정도와 전지의 내부저항을 조사하였다. 전지의 내부저항은 내부저항 측정기기(3554 battery tester, HIOKI 사)를 이용하여 전지 단자부를 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 방전특성

밀폐형 Ni-MH 2차 전지에 있어서 방전특성은 전지 성능과 직결되는 것으로 매우 중요한 특성들 중 하나이다. 특히 고출 방전 특성은 하이브리드 차량, 발전기 시동 및 비상시 순간 부하전원의 운전 조건과 관계됨으로 더욱 그러하다.

실험 결과 친수화 미처리품의 경우 친수화 처리품과 비교해서 모든 방전성능 측정항목에서 방전시간 및 용량이 미달되는 특성을 보였으며, 특히 KS 규격 성능에도 미달되는 특성을 보였다. 친수화 미처리품의 경우 0.2C 방전용량은 91%, 1C 방전용량은 78%, 5C 방전용량은 0%로 KS 규격기준에 모두 미달됨을 확인하였다. 특히 5C 방전성능에서는 방전초기 종지전압이 0.68 V까지 하강되어, KS 규격의 방전종지전압 0.8 V까지 방전이 불가능하였다. 이는 친수화 미처리품의 경우 친수성 특성이 없으므로 전지내부의 전해액이 양·음극간 분리막 내부로 흡습 되지 않아 방전 시 분리막을 통한 이온 전도성이 크게 저하되고 내부저항이 증가되어 방전특성에서 KS 규격기준에 미달되는 것으로 판단되었다.

반면, 친수화 처리품의 경우 모두 KS 규격성능을 만족하고 있음을 확인할 수 있었다. 술폰화 처리품, 불소화 처리품, EVOH 처리

**Table 2. Discharge characteristics**

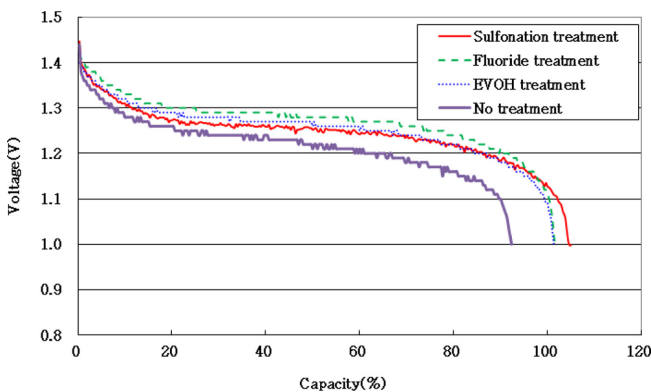
Item	Spec	Result				
Discharge rate	KS C 8544	No treatment	Sulfonation treatment	Fluoride treatment	EVOH treatment	
0.2C	discharge time (hr)	5	4.6	5.1	5.0	5.0
	capacity (%)	100	91.8	101.6	100.6	100.2
1C	discharge time (min)	50	46.9	55.0	51.4	53.3
	capacity (%)	83	78.1	91.6	83.3	88.3
5C	discharge time (min)	3	0	8.4	8.1	8.3
	capacity (%)	25	0	70.0	69.0	67.1

폼 모두 0.2C 방전용량에서 100.2~101.6% 수준을 보였으며, 1C 방전용량은 83.3~91.6%, 5C 방전용량은 67.1~70.0% 수준을 보여 KS 규격 성능을 모두 만족하였다. 특히 5C 방전특성에서는 KS 규격기준 대비 약 2.8배의 성능을 보임을 확인하였다.

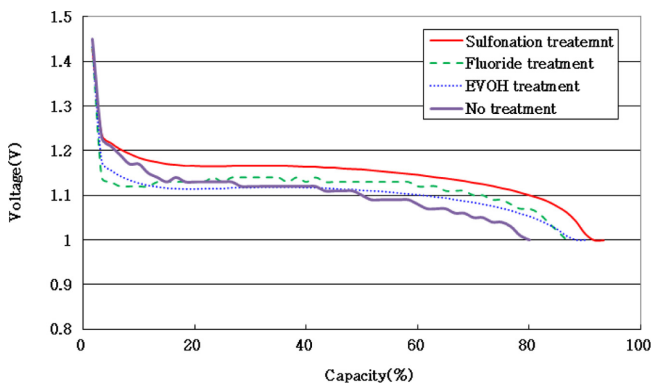
친수화 처리방법에 따른 성능비교 결과에서는 술폰화 처리폼이 불소화 처리폼과 EVOH 처리폼 보다 우수한 특성을 보임을 확인하였다. 술폰화 처리폼이 0.2C 방전성능에서 1%, 1C 방전성능에서는 약 2~7%, 5C 방전 성능에서는 약 1~3% 우수한 특성을 보임을 확인하였다. 이는 술폰화 처리폼이 물성특성에서 전해액에 대한 보액성이 매우 높고 친수처리 공정상 분리막 표면의 계면활성제 처리에 따라 친수성 효과가 매우 큰 것으로 판단되었다. Fig. 1-3에 친수화 미처리폼과 친수화 처리폼을 적용한 전지시료의 다양한 전류밀도 하에서의 방전특성 그래프를 나타내었다.

**3-2. 용량보존특성**

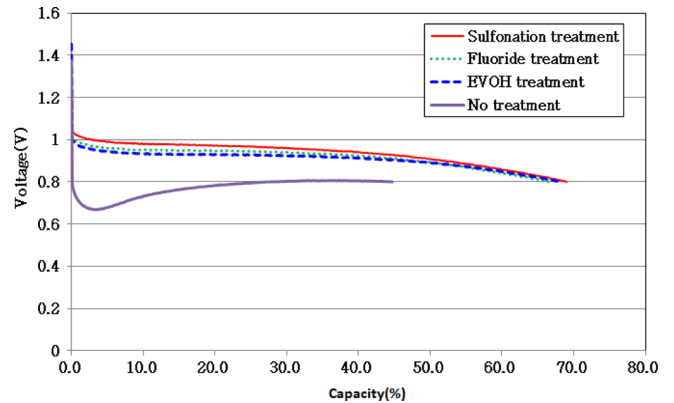
전지의 용량보존 특성은 사용자가 전지를 사용하는 시점과 관계되는



**Fig. 1. 0.2C Discharge curve of separator.**



**Fig. 2. 1C Discharge curve of separator.**



**Fig. 3 5C Discharge curve of separator.**

중요한 특성이다. 지금까지는 Ni-MH 전지의 자율방전 특성은 일반적으로 Ni-Cd 전지보다 열악한 것으로 알려져 왔다. 그러나 최근에는 음극용 수소저장합금 개선과 친수기를 부여한 폴리올레핀계 분리막 등이 개발되면서 문제가 거의 해결된 상황이지만 만충전 후 초기에 OCV (Open circuit voltage) 저하가 크고 자기 방전량이 많은 것은 여전히 단점으로 남아 있다. 이에 대한 원인은 만충전 후 산화된 양극에서 발생하는 자발적인 반응과 관련이 있는 것으로 판단된다. 용량보존 특성은 20환경에서 28일 동안 방치하면서 전지의 개방회로 전압(OCV)을 매일 측정하였으며, 방치 후 0.2C의 전류로 1.0 V까지 방전하여 전지의 잔존용량을 확인하였다. 실험결과 0.2C 잔존용량에서 술폰화 처리폼이 88% 수준으로 가장 우수한 특성을 보임을 확인하였으며, 또한 OCV 특성에서 술폰화 처리폼이 불소화 처리폼과 EVOH 처리폼 보다 OCV 저하가 훨씬 적음을 확인하였다. Fig. 4에 모든 샘플의 OCV 거동을 나타내었으며, 이는 술폰화 처리폼이 친수화 공정상 기존의 폴리아미드계 섬유에 근사하여 보액성이 높고 술폰화 처리에 의한 친수특성에 보다 유리한 측면이 있는 것으로 판단되었다.

**3-3. 내구성 특성**

불소화 처리폼은 내구성 측면에서 1,450 사이클 수준으로 가장 우수하였으며, 다음으로 EVOH 처리폼이 1,015 사이클, 술폰화 처리폼이 866 사이클의 가역 특성을 보였다. 친수화 처리폼 모두 KS

**Table 3. Retention rate of various samples at 0.2C**

Item	Result			Spec
0.2C capacity after 28day (Storage temperature: 20 °C)	Sulfonation treatment	Fluoride treatment	EVOH treatment	KS C 8544
	88%	80.2%	80.6%	80%

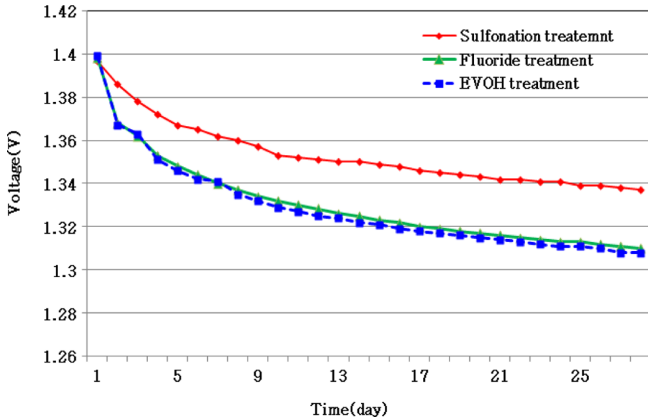


Fig. 4. Daily OCV change of battery with storage period at 20 °C.

Table 4. Result of cycle test

Item	Result			Spec
Number of cycle	Sulfonation treatment	Fluoride treatment	EVOH treatment	(KSC8544)
	866	1480	1015	500

규격기준인 500 사이클 이상의 성능을 보였으나 불소화처리품의 경우, 규격 대비 약 3배 수준의 내구성 성능을 보였다. 이상의 결과를 Table 4에 나타내었다. 또한, 사이클 진행에 따른 내부저항을 확인한 결과 3종류 시료 모두 600 사이클까지는 1.3~1.9 mΩ 수준을 보였으나, 그 이상에서는 내구성 성능에 따라 내부저항의 차이를 보임을 확인하였다. 가장 낮은 내구성 수준을 보인 술폰화 처리품의 경우 600 사이클 이후 급격히 내부저항이 상승하였으며 수명 종료 시에는 약 7.5 mΩ까지 내부저항이 증대되었다. 불소화 처리 및 EVOH 처리품 역시 3 mΩ 이상 시 부터는 급격히 내부저항이 상승되면서 수명이 종료되는 특성을 보였다. Fig. 5와 6에 사이클 진행에 따른 전지의 0.2C 방전용량 및 내부저항 변화를 나타내었다.

Ni-MH 전지의 수명종료의 주원인으로는 극판의 퇴화 및 전지 전해액 고갈이 주원인이거나 본 연구에서는 분리막 친수화 처리품에 따른 측면에서 판단할때 항구친수성에서 가장 우수한 불소화 처리품이 술폰화 처리나 EVOH 처리품보다 내구성이 매우 우수한 특성을 보인 것으로 판단되며, 술폰화 처리 및 EVOH 처리품은 사이클 진행에 따른 술폰기 제거 및 EVOH 특성 저하에 따른 친수성 특성 저

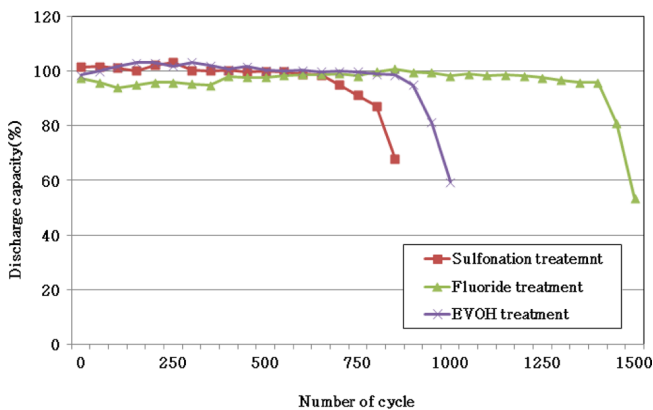


Fig. 5. Discharge capacity of cycle according to variations of the Ni-MH batteries.

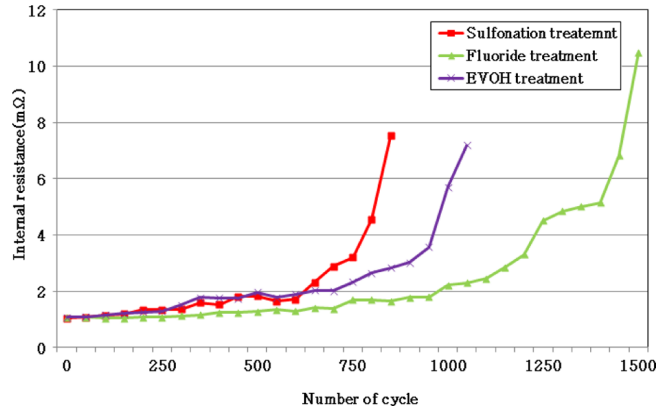


Fig. 6. AC-IR change vs. cycle number of Ni-MH batteries.

하에 따라 내구성에서 불소화 처리품보다 성능저하를 보인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

폴리올레핀계 분리막 및 다양한 친수화 처리방법을 적용한(술폰화처리, 불소화처리, 친수성고분자 혼합방법 처리) 분리막을 Ni-MH 2차전지에 적용 시 미치는 전기화학적 특성을 고찰하였으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 친수화 처리방법에 따른 분리막의 Ni-MH 2차 전지의 방전성능 시험 결과 0.2C 방전시간은 5.01~5.03시간, 1C 방전시간은 51.46~55분 5C 방전시간은 8.06~8.4분 수준으로 3종류 시료 모두 방전성능에서 KS 규격기준을 만족하였으며, 모두 유사한 특성을 보였다.
- (2) 용량보존성 시험에서는 술폰화 처리품의 방치 후 보존용량은 88%로서, 불소화처리 및 친수성 고분자 처리품 보다 우수한 특성을 보였으며 기준인 80%를 상회하는 우수한 결과를 얻었다.
- (3) 내구성 평가 시험 결과 불소화 처리품이 1,480 사이클로 가장 우수한 특성을 보였으며 KS 규격기준인 500 사이클을 충분히 만족하는 결과를 보였다. 이는 불소화 처리품이 술폰화 처리나 EVOH 혼합 적용품 보다 항구적 친수성 유지 특성에서 가장 우수한 결과로 인한 것으로 판단된다.

#### 감 사

이 논문은 2012년도 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 대학중점연구소 지원사업으로 수행된 연구입니다(2009-0094055).

#### 참고문헌

1. Sebang global battery, Development of Ni-MH secondary battery for driving power of home appliances, 14-21(2009).
2. D. Berndt, Maintenance-Free batteries third edition, 377-393(2003).
3. Lwakura chiaki, Chemical functions of electron and ion, 1, 117-225(2005).
4. KS standards, Sealed nickel-metal hydride secondary cells, 5-8(2009).