멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 27 No. 1 February, 2017, 92-103

Print ISSN: 1226-0088
Online ISSN: 2288-7253
DOI: https://doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2017.27.1.92

폴리올레핀계 다공성 세퍼레이터 지지체 막의 친수 코팅에 따른 특성 평가

박 윤 환·남 상 용†

경상대학교 나노신소재융합공학과 공학연구원
(2017년 2월 19일 접수, 2017년 2월 28일 수정, 2017년 2월 28일 채택)

Characterization of Polyolefin Separator Support Membranes with Hydrophilic Coatings

Yun Hwan Park and Sang Yong Nam†

Department of Materials Engineering and Convergence Technology, Engineering Research Institute, Gyeongsang National University, Jinju 52828, Korea
(Received February 19, 2017, Revised February 28, 2017, Accepted February 28, 2017)

요 약: 본 연구에서는 리튬이온전지용 친수화된 세퍼레이터의 전기화학적 성능에 대한 연구를 진행하였다. 리튬이온전지용 분리막으로 사용되는 폴리올레핀 소재는 소수성이고, 카보네이트 계열의 유기용매를 사용하는 전해액은 친수성을 가진다. 따라서 리튬이온전지는 수계전해액을 사용하기 때문에 폴리올레핀계 분리막에 다양한 친수성 고분자를 도입하여 친수화 처리하였다. 코팅된 세퍼레이터의 변화를 평가하기 위해, 표면 관찰, 코팅시간에 따른 친수화도, 다공성, 젖음성에 대한 특성평가를 수행하였다. 최종적으로 리튬이온이 코팅된 세퍼레이터의 저항과., 이온전도도를 측정하여 리튬이온전지 성능평가를 진행하였다. PMVE로 코팅한 세퍼레이터의 친수화 정도가 우수하며, 세퍼레이터의 기공이 잘 유지되어 우수한 이온전도도를 나타냄으로써 이차전지 배터리에 적용을 위한 잠재성을 가짐을 확인하였다.

Abstract: In this study, electrochemical performance of the hydrophilized separator for the lithium ion battery is studied. The polyolefin based material used as the separator for the lithium ion battery is hydrophobic, and the electrolytic solution using a carbonate-based organic solvent is hydrophilic. Therefore, the polyolefin separator is hydrophilized using various hydrophilic polymers because lithium ion battery uses an aqueous electrolyte solution. In order to evaluate change of the coated separator, the performances of separator in terms of surface morphology, porosity and the wettability are investigated. Finally, the resistance and the ionic conductivity of separator coated with lithium ion are measured to evaluate the performance of lithium ion battery. Separator coated with PMVE shows good hydrophilicity and excellent ionic conductivity because the porosity of the separator is maintained. We can confirm that this property makes potential candidates for lithium ion battery.

***Keywords**: lithium ion battery, separator, hydrophilic coating, hydrophilicity, wettability*

1. 서 론

1991년 일본의 SONY사에 의해 시장에 등장한 리튬이온전지는 기존 이차전지 대비 높은 에너지밀도(중량당 에너지밀도를 기준으로 납축전지 대비 5배, Ni-MH 전지 대비 3배 이상임)를 구현함으로써 휴대전자기기 대중화의 기틀을 마련했다. 그러나 3 V 이상의 높은 작동 전압으로 인해 기존 수계 전해질 대신 유기계 전해질(non-aqueous electrolyte)을 적용해야만 했고, 이로 인한 높은 전지 저항과 안전성 문제는 큰 이슈가 되었다. 특히, 유기계 전해질 사용으로 야기된 높은 전지 저항은 리튬이온전지 상용화에 큰 걸림돌이었고, 이에 대한 해결책으로 양극과 음극의 간격을 획기적으로 줄일 수 있는 박막 도입이 필수적이었다. 이를 위해, 기존 수백 마이크로미터의 분리막(separator) 두께를 수십 마이크로미터로 낮춰야 했고, 또한 박막 분리막의 충분한

†Corresponding author(e-mail: walden@gnu.ac.kr, http://orcid.org/0000-0002-6056-2318)

절연 특성을 확보하기 위해 기공의 크기 역시 마이크로미터 이하로 제어해야만 했다[1-6].

제조된 세퍼레이터가 리튬이온전지에 성공적으로 적용되기 위해서는 아래와 같은 기본적인 물성을 확보해야 한다[7-11]. 전지 저항을 최소화하기 위해 두께를 낮추고, 기공도 및 기공 크기를 높이며, 기공의 굴곡도를 떨어뜨려야 하나, 그 한계점은 세퍼레이터의 절연 특성이 무너지지 않은 범위이다. 그 결과, 두께는 10~25 μm, 기공도는 30~60%, 평균 기공의 크기는 수십 nm수준으로 제어되어야 한다. 또한, 리튬이온전지 조립 공정에 필요한 인장강도와 전지 충·방전 과정 중 형성되는 내부 압력을 견딜 수 있는 뚫림 강도 특성도 확보되어야 한다[12]. 그러나, 이러한 물리적 물성을 만족시키는 세퍼레이터라도, 전해액과의 충분한 젖음성(wettability)을 확보하지 못하면 원하는 전기화학특성을 구현할 수 없게 된다. 특히, 리튬이온전지용 분리막으로 사용되는 폴리올레핀 소재는 소수성(hydrophobic)인 반면, 카보네이트 계열의 유기용매를 사용하는 전해액은 친수성(hydrophilic)인 문제점이 존재한다[13]. 따라서, 폴리올레핀 계열 세퍼레이터 제조 시 표면에 전해액이 적절히 젖을 수 있어야 하고, 그 결과는 세퍼레이터의 향상된 이온전도도 수치로 확인될 수 있다. 더욱이, 세퍼레이터의 이온전도도 수준이 액체전해질의 약 10% 내외인 점을 고려하면, 세퍼레이터의 젖음성 향상이 물리적 특성 개선만큼 중요하다고 여겨진다[14]. 그래서, 제조된 세퍼레이터 표면을 저온 플라즈마(plasma)처리나 계면 활성제를 코팅하여 개질하기도 한다[15,16].

그중에서, 세퍼레이터 표면 및 내부에 폴리도파민(polydopamine)을 직접 코팅하면, 폴리올레핀 세퍼레이터의 친수성을 크게 증가시킬 수 있다. 이를 통해, 세퍼레이터 내부 기공 구조에 유기계 전해액이 충분히 젖을 수 있도록 개선하여 이온전도도를 높이고 출력 특성을 향상 시킬 수 있었다. 또한, 폴리도파민 층의 경우도 세퍼레이터 표면에 수~수십 나노미터 수준으로 코팅되기 때문에, 세퍼레이터의 내부 기공 구조를 저해하지 않으면서 내열 특성까지 향상시키는 장점을 갖고 있다. 특히, 이 기술은 세퍼레이터뿐만 아니라 다양한 전지 소재의 친수성을 높이는 데 쉽게 적용할 수 있어 관련 연구가 크게 증가하고 있는 추세이다[17,18]. 또한, 이 뿐만 아니라 폴리올레핀 소재의 세퍼레이터가 가지는 소수성인 성질과 기계적 강도가 우수한 점을 이용하여 여러 연구분야에서 지지체(support)로 사용한 사례들이 존재한다[19-21].

본 연구에서는 상용화되어 있는 세퍼레이터에 다양한 친수성 고분자들을 도입하여 dip-coating방법으로 친수성을 부여하였다. 기본적인 특성평가들로 코팅된 세퍼레이터의 표면 특성과, 코팅 시간에 따른 친수화 정도를 알아보았으며, 또한 내부 기공 구조를 파악하기 위해 다공성 정도, 유기계 전해액의 젖음성 정도를 알아보았다. 마지막으로 리튬이온이 코팅된 세퍼레이터를 통과할 때의 저항을 측정하였고, 또한 이온전도도를 측정하여 코팅된 세퍼레이터의 배터리 성능을 알아보았다.

2. 실 험

2.1. 실험재료

이차전지 세퍼레이터는 더블유스코프코리아(주)(W-SCPE Co., Ltd.)로부터 제공받은 샘플을 사용하였으며, 50 μm의 두께를 가지고 high-density polyethylene (HDPE)로 제조된 상용화된 지지체 샘플이다. 친수화 코팅 소재로는 ethylene vinyl alcohol (EVOH E105B, Kuraray, 44 mol% Ethylene vinyl alcohol copolymer), poly (methyl vinyl ether) (PMVE, TCI, 30% in Water)와 poly(ethylene glycol)-block-poly(propylene glycol)-block-poly(ethylene glycol) (Pluronic P-123, Sigma-aldrich, average Mn~5,800)을 사용하였다. 친수성 코팅 소재들을 희석시키는 용매로는 증류수를 사용하였으며, 소수성인 세퍼레이터가 코팅용액에 잘 침수될 수 있도록 2-propanol (IPA, Samchun, 99.5%)를 첨가하였다. 코팅 방법으로는 dip-coating 방식으로 진행하였고, 추가로 초음파세척기(Sinhan cleaner, Sinhan-sonic)를 이용하여 코팅 용액이 세퍼레이터에 잘 스며들 수 있게 하였다. 이차전지 특성평가로 porosity를 측정하기 위해 hexadecane (Sigma-aldrich, RegentPlus® 99%)을 사용하였으며, 전해질은 1M $LiPF_6$ in EC/DMC = 1/1 (v/v) (Panaxetec)를 사용하여 uptake amount 측정 및 이온전도도를 측정하였다.

2.2. 친수화 코팅용액 제조 및 세퍼레이터 코팅

EVOH 코팅 용액은 고분자를 증류수와 IPA가 1 : 1로 구성된 용액에 제조하고자 하는 농도만큼 첨가한 후 80°C에서 6시간 이상 교반하여 제조하였다. PMVE와 Pluronic 코팅 용액은 동일한 방법으로 두 고분자를 증류수와 IPA가 1 : 1로 구성된 용액에 제조하고자 하는

Table 1. Composition of the Coating Solution

Polymer	Sample name	Polymer content (wt%)	Water content (wt%)	IPA content (wt%)
EVOH	EVOH50 0.01	0.01	49.995	49.995
	EVOH50 0.05	0.05	49.975	49.975
	EVOH50 0.1	0.1	49.95	49.95
	EVOH50 0.5	0.5	49.75	49.75
	EVOH50 1.0	1.0	49.50	49.50
PMVE	PMVE50 0.01	0.03	49.975	49.995
	PMVE50 0.05	0.17	49.855	49.975
	PMVE50 0.1	0.35	49.65	49.95
	PMVE50 0.5	1.7	48.55	49.75
	PMVE50 1.0	3.4	47.10	49.50
Pluronic	Pluronic50 0.01	0.01	49.995	49.995
	Pluronic50 0.05	0.05	49.975	49.975
	Pluronic50 0.1	0.1	49.95	49.95
	Pluronic50 0.5	0.5	49.75	49.75
	Pluronic50 1.0	1.0	49.50	49.50

농도만큼 첨가한 후 용액을 제조하지만, EVOH와 다른 점으로는 교반할 때의 온도를 상온에서 교반하며, 교반 시간은 1시간이다. 각 실험에 사용된 친수화 코팅 소재들의 함량은 Table 1에 나타내었다. 이렇게 제조한 친수성 코팅 용액과 3 × 3 cm로 자른 세퍼레이터를 초음파세척기 장비에 넣고 세퍼레이터가 코팅 용액에 충분히 잠기게 한 다음 초음파세척기를 작동시키면서 시간별로 코팅을 진행하였다. 그 후 코팅이 완료된 세퍼레이터는 40°C 오븐에 24시간 동안 건조하였다.

2.3. 친수성 고분자들의 열 안정성 측정

세 종류의 친수성 고분자들은 열 분석기(Thermogravimetric Analysis, TA instruments Q50, TGA)를 이용하여 열 안정성을 측정하였다. 열 분석기는 질소 기체 존재 하에 30°C에서 온도를 유지시킨 후 500°C까지 10°C/min의 승온 속도의 조건으로 10~20 mg의 시료를 준비하여 무게 변화 값을 측정하였다.

2.4. 친수화 처리된 세퍼레이터의 표면관찰 및 접촉각 측정

코팅된 세퍼레이터의 표면을 관찰하기 위해 2 mm × 2 mm 크기로 자른 샘플을 금속판에 고정시키고, 이온코팅기(JEOL JFC-1100E)를 이용하여 진공 하에서 300초 동안 10 mA로 금 코팅을 하여 준비하였다. 금 코팅된 샘플은 주사전자현미경(Field-Emission Scanning Electron Microscope, Philips XL30S FEG, FE-SEM)을 이용하여 표면을 관찰하였다. 그리고 친수화 정도를 알아보기 위해 1 cc 주사기로 증류수 한방울을 세퍼레이터에 떨어뜨린 후 3초의 시간을 두고 디지털현미경(Dino-Lite Digital Microscope, Dino-Lite)을 이용하여 접촉각을 측정하였다.

2.5. 친수화 처리된 세퍼레이터의 다공성 측정

이차전지의 기본적인 특성평가 중 gurley number와 porosity가 있다. 그중 gurley number란, 일정 압력하에 기체가 일정한 부피를 가지는 세퍼레이터를 통과하는 시간으로 정의한다. Gurley number는 또 다른 말로 기체투과도라고도 하며 주어진 세퍼레이터의 다공성에 따라 값이 정해진다. Gurley number를 평가하는 규정된 방법으로는 ASTM-D726이 존재하나 gurley number의 정의를 이용하여 기체투과도로 평가를 진행하였다[22,23]. 먼저 직경 44 mm × 44 mm의 유효면적을 갖는 테스트 투과셀을 준비하고 SENSIDYNE사의 Gilian Gilibrator-2 (flow rate 측정범위 : 20 cc~6 LPM)를 사용하여 측정을 진행하였다. 기체투과 측정장치는 일정한 부피를 갖는 관을 통하여 bubble이 이동하는 시간을 측정하고 1분간 기체가 막을 통과하는 양을 cc로 나타낸다. 이 실험을 위해 사용된 질소 가스의 순도는 99.99% 이상이며 25°C의 실온에서 공급압력을 0.4 bar

로 유지하였다.

Porosity를 평가하는 규정된 방법으로는 ASTM-D2873이 존재한다. 이는 세퍼레이터의 기공들에 흡수된 액체의 양에 의하여 측정된다. 함침을 시키기 위한 용액으로 hexadecane을 사용하였고, 세퍼레이터의 함침 전 무게를 측정한 뒤 24시간 동안 용액에 함침 시켰다. 24시간 후에 함침 시켰던 세퍼레이터를 꺼내어 표면의 용액을 제거한 뒤 함침 후 무게를 측정하였다[22,23]. Porosity는 다음과 같이 식 (1)로 계산된다.

$$Porosity\ (\%) = \frac{volume\ occupied\ by\ hexadecane}{(volume\ of\ polymer + volume\ occupied\ by\ hexadecane)} \times 100 \quad (1)$$

Hexadecane과 세퍼레이터의 밀도는 각각 0.77 g/cm^3, 0.93~0.97 g/cm^{3}이며 측정했던 무게에 나눠 부피를 구한 뒤 식 (1)에 대입하여 porosity를 계산할 수 있다.

2.6. 친수화 처리된 세퍼레이터의 uptake amount 측정

코팅된 세퍼레이터의 전해질에 대한 함침 정도를 알아보기 위해 uptake amount를 측정하였다. 전해질은 1M $LiPF_6$ in EC/DMC = 1/1 (v/v) (Panaxetec)을 사용하였고 porosity와 마찬가지 방법으로 세퍼레이터의 함침 전 무게를 측정한 후 전해질에 24시간 동안 함침 시켰다. 24시간 후에 함침 시켰던 세퍼레이터를 꺼내어 표면의 용액을 제거한 뒤 함침 후 무게를 측정하였다[24]. Uptake amount는 다음과 같이 식 (2)로 계산할 수 있다.

$$Uptake\ amount\ (\%) = \frac{W_2 - W_1}{W_1} \times 100 \quad (2)$$

여기서, W_2는 전해질에 대한 함침 후 무게, W_1은 함침 전 무게를 말한다.

2.7. 친수화 처리된 세퍼레이터의 저항 및 이온전도도 측정

세퍼레이터의 친수화 코팅 이후 리튬이온이 세퍼레이터를 통과할 때 걸리는 저항 및 이온전도도를 측정하기 위하여, 3가지 종류의 고분자로 코팅한 세퍼레이터와 코팅하지 않은 세퍼레이터를 동일 조건에서 전지(CR2032 half-cell units)를 제작하여 사용하였다[25,26]. 세퍼레이터의 저항 및 이온전도도는 electrochemical workstation (CHI 600, Shanghai Chen Hua Instrument Company)을 사용하여 electrochemical impedance spectroscopy (EIS)에 의해 측정되었고 그중 이온전도도는 다음과 같이 식 (3)로 계산할 수 있다[27-29].

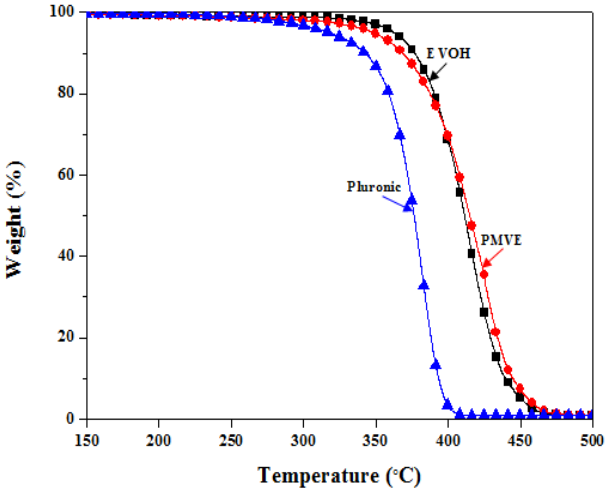


Fig. 1. TGA curve of hydrophilic polymers.

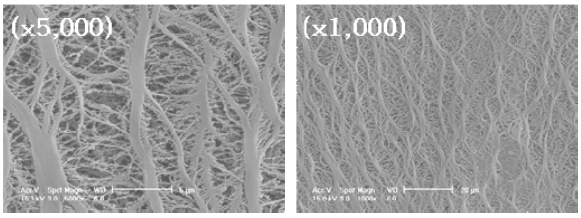
$$\sigma = \frac{d}{R_b S} \quad (3)$$

여기서, σ는 이온전도도, R_b는 impedance spectra를 이용해 측정한 저항 값, d와 S는 각각 전해질에 함침되었을 때 세퍼레이터의 두께와 전지의 면적을 말한다.

3. 결과 및 고찰

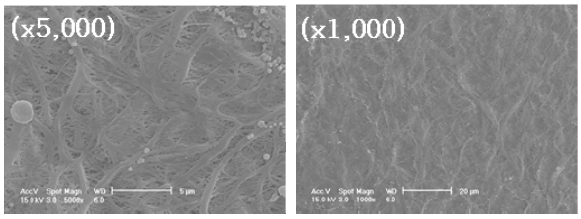
3.1. 친수성 고분자들의 열 안정성 평가

세 종류의 친수성 고분자들은 열 분석기를 이용하여 열 안정성을 측정하였고 Fig. 1에 나타내었다. EVOH와 PMVE 같은 경우에는 각각 327, 337°C로 두 고분자 모두 300°C 이상에서 급격한 분해가 시작되었고, Pluronic 같은 경우에는 247°C로 좀 더 낮은 온도에서 급격한 분해가 시작되었다. 3가지 고분자 모두 100°C에서 무게가 감소하게 되는 것이 400°C 이상의 온도에서 완전 연소가 이루어졌음을 확인할 수 있다. PMVE 그래프의 경우 무게 감소의 시작이 32%에서 시작하는 것을 볼 수 있는데, 이는 100°C 이하에서 무게가 급격히 떨어지는 것으로 PMVE가 물에 녹은 상태로 존재하기 때문에 물이 증발하는 과정으로 설명할 수 있다. 이러한 세 종류의 친수성 고분자 모두 200°C 이하의 전해질에 대한 열

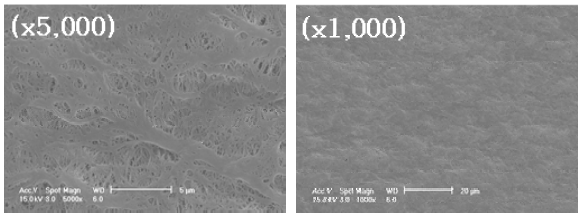


Non-coated separator 50 μm

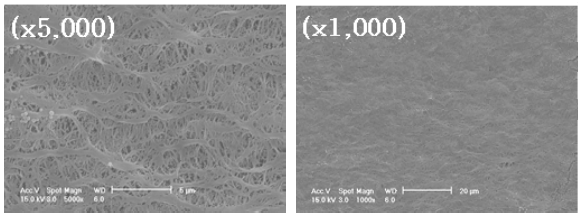
Fig. 2. FE-SEM images of non-coated PE separators.



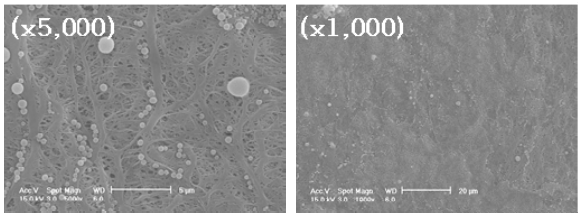
EVOH50 1.0 1 min



EVOH50 1.0 5 min



EVOH50 1.0 10 min



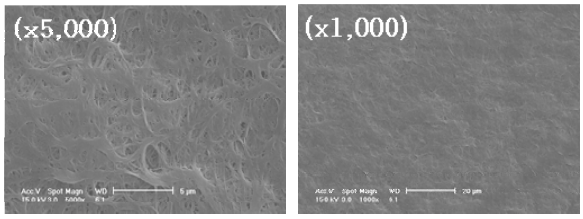
EVOH50 1.0 20 min

Fig. 3. FE-SEM images of separator coated with EVOH (coating time 1, 5, 10, 20 min).

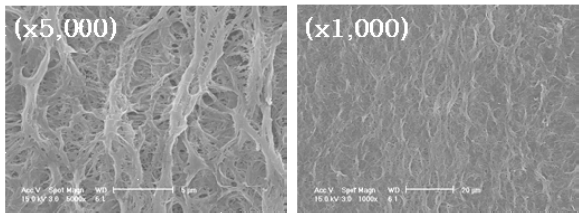
안정성이 모두 우수한 것으로 볼 수 있다[30].

3.2. 친수성 고분자에 따른 세퍼레이터의 모폴리지 분석

다공성 세퍼레이터와 코팅된 세퍼레이터의 모폴로지를 확인하기 위해 주사전자현미경을 통해 분석하였으며 코팅되지 않은 세퍼레이터의 표면은 Fig. 2에 나타



PMVE50 1.0 20 min



Pluronic50 1.0 20 min

Fig. 4. FE-SEM images of separator coated with PMVE, Pluronic (coating time 1, 5, 10, 20 min).

내었다. 주사전자현미경 사진에서 세퍼레이터의 표면이 다공성의 구조를 나타내고 있음을 확인하였다. EVOH로 코팅된 세퍼레이터의 표면은 Fig. 3에 나타내었으며, 주사전자현미경 사진에서 확인할 수 있듯이 표면에 고분자 비드들이 붙어 있는 것을 볼 수 있다. EVOH는 반투명백색의 팰렛 형태로 친수성 고분자에 속하긴 하지만 물에 잘 용해가 되지 않는 특징을 가지고 있다. 즉, 코팅 용액을 제조할 시 80°C의 높은 온도에서 물과 IPA를 이용하여 용액을 제조할 수 있었으나 세퍼레이터에 코팅하고 건조한 뒤에 눈에는 보이지 않지만 상온에서 석출되어 표면에 작은 비드형태로 표면에 붙어 있는 것을 확인할 수 있었다. Gurley number와 porosity 부분에서 자세한 설명을 하겠지만 이차전지 배터리의 성능을 좌우하는 것 중 리튬이 지나갈 수 있는 다공성이 매우 중요하다[31]. 그러나 EVOH로 코팅했을 시 표면에 석출되는 고분자 비드들로 인하여 다공성을 떨어뜨리게 하며 이는 이차전지 배터리의 성능을 떨어뜨리는 결과를 초래하게 된다. EVOH를 제외한 다른 친수성 고분자들로 코팅했을 경우, 20분까지 코팅하여도 표면의 다공성이 유지되고 있음을 확인할 수 있었고 PMVE, Pluronic 고분자들로 코팅한 세퍼레이터 표면을 Fig. 4에 나타내었다. 이는 리튬이 지나갈 수 있는 다공성을 유지함으로써 이차전지 배터리의 성능을 유지한 채 친수성 고분자들로 코팅이 되었다는 것을 의미한다. 하지만 주사전자현미경 1,000배로 확대한 사진을 보면 코팅 전 세퍼레이터 보다는 기공이 잘 확인이 되지 않

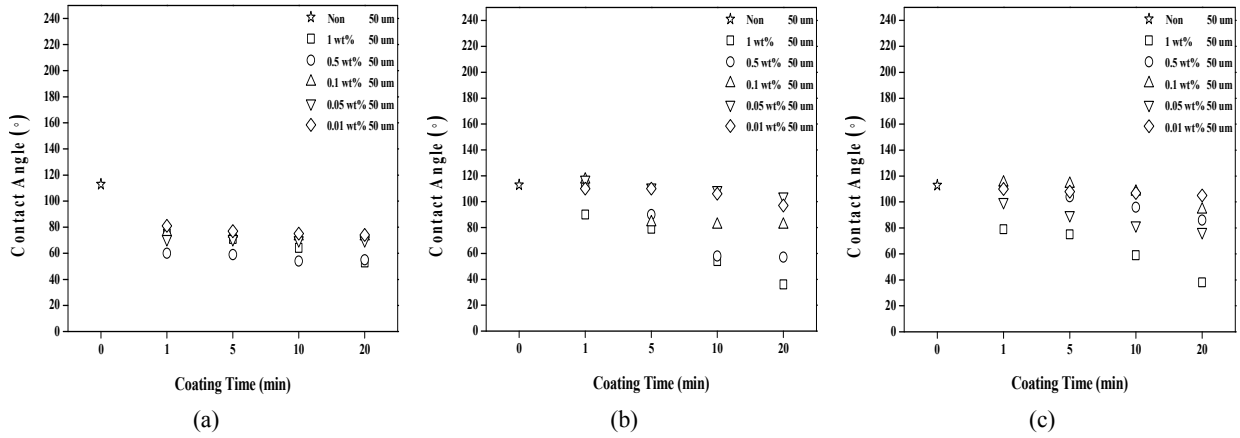


Fig. 5. Static contact angle of separators coated with EVOH (a), PMVE (b), Pluronic (c).

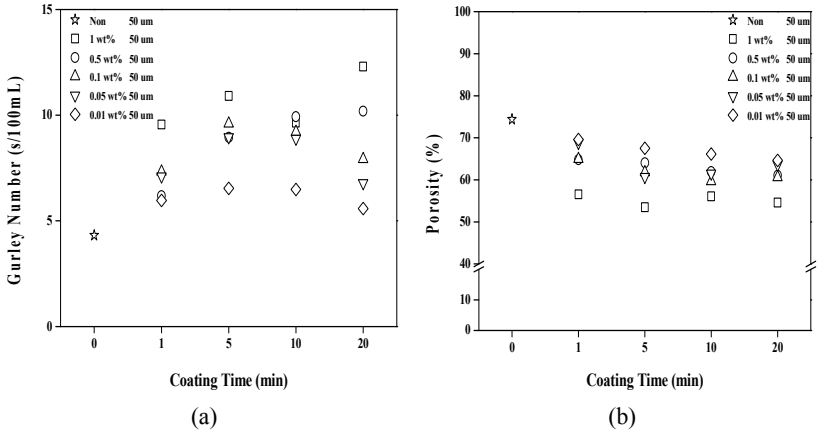


Fig. 6. Gurley number (a) & Porosity (b) of separators coated with EVOH.

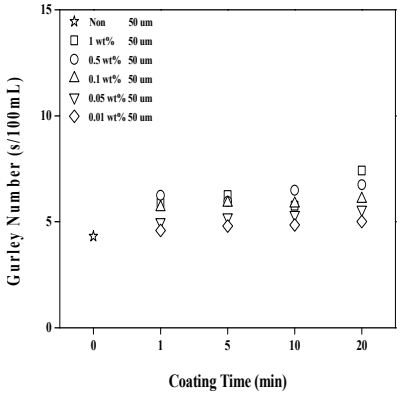
았으며 gurley number와 porosity 부분에서 정확한 데이터를 비교하여 나타내었다.

3.3. 친수성 고분자에 따른 세퍼레이터의 친수화 정도 비교

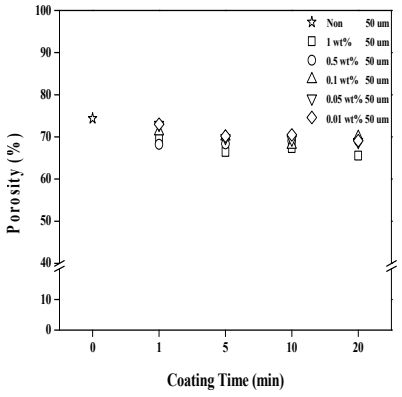
친수화 고분자로 코팅된 세퍼레이터가 친수성을 띄는 것을 확인하기 위해 코팅된 세퍼레이터의 표면에 물방울을 떨어뜨려 접촉각을 측정하였고 Fig. 5에는 각 고분자들의 코팅 용액의 농도, 코팅 시간에 따른 접촉각의 변화 그래프를 나타내었다. EVOH의 경우 낮은 농도에서 1분만 코팅하여도 우수한 친수성을 나타내고 있는 것을 확인할 수 있으며, 코팅 시간이 길어져도 친수화 정도는 비슷하게 유지되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는 앞서 주사전자현미경을 통해 표면을 관찰한 결과 세퍼레이터 표면에 EVOH 비드들이 많이 붙어 있는 것을 확인하였다. 이렇게 붙어있는 EVOH 고분자 비드들이 접촉각 측정 시 물을 보다 많이 흡수하여 접촉각이 낮게 나타난 것으로 생각할 수 있다. 반면에 PMVE와 Pluronic같은 경우 1 wt% 이외의 농도에서는 코팅하기 전과 큰 차이가 없는 것으로 확인할 수 있었으나, 코팅 시간이 길어질수록 친수화 정도가 점점 증가하는 것을 볼 수 있었다. EVOH와 비교했을 시 같은 농도에서 10분 코팅했을 경우까지는 별 다른 차이가 나타나지 않거나 혹은 친수화 정도가 떨어지는 경향이 나타남을 볼 수 있었고, 20분 코팅했을 경우부터 모든 고분자들이 비슷한 성능을 나타내거나 혹은 PMVE와 Pluronic이 좀 더 우수한 성능을 나타냄을 확인하였다. 가장 우수한 친수성을 나타낸 고분자는 PMVE이며 1 wt%의 농도로 20분간 코팅했을 경우 36°의 값을 나타내었다.

3.4. 친수성 고분자에 따른 세퍼레이터의 다공성 분석

Gurley number의 정의는 일정 압력하에 기체가 일정한 부피를 가지는 세퍼레이터를 통과하는 시간을 말한

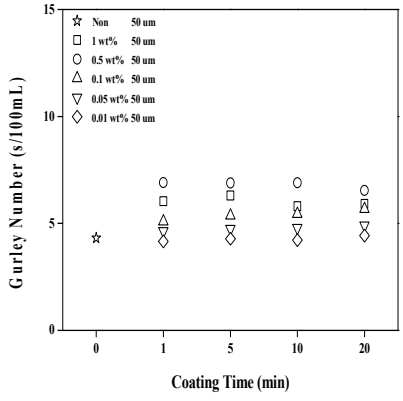


(a)

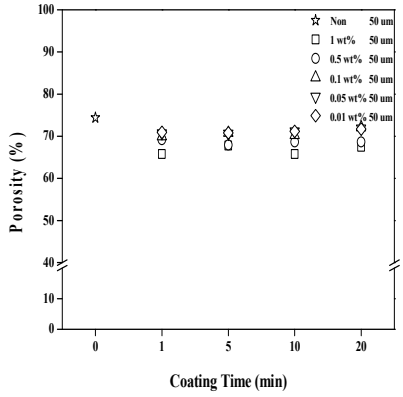


(b)

Fig. 7. Gurley number (a) & Porosity (b) of separators coated with PMVE.



(a)



(b)

Fig. 8. Gurley number (a) & Porosity (b) of separators coated with Pluronic.

다. 즉, 세퍼레이터의 다공성과 연관성이 있다. Gurley number가 높다는 것은 기체가 세퍼레이터를 통과할 때 기공이 많지 않아 시간이 오래 걸리는 것을 말한다. 다시 말해, gurley number와 porosity는 반비례 관계를 가진다. Fig. 6(a)에는 EVOH 코팅 용액의 농도, 코팅 시간에 따른 gurley number의 변화 그래프를 나타내었다. 앞서 주사전자현미경을 통해 표면관찰을 하여 확인하였지만 EVOH로 코팅된 세퍼레이터 표면에 고분자가 달라붙어 다공성인 세퍼레이터의 기공을 막아버리는 것을 확인할 수 있었다. Gurley number 결과에서 정확한 수치를 알 수 있었고 1 wt%로 5분간 코팅했을 시 14.4초로 가장 오랜 시간이 걸렸음을 알 수 있었다. 그리고 EVOH 고분자 농도가 높아질수록, 세퍼레이터의 표면에 달라붙은 EVOH 비드들이 증가하게 된다. 이로 인하여 기공을 막아버리는 현상이 증가하게 되고 결국 좀 더 높은 gurley number 값을 나타내었다. Figs. 7, 8(a)에는 PMVE와 Pluronic 코팅 용액의 농도, 코팅 시간에 따른 gurley number의 변화 그래프를 나타내었다. 반면에 PMVE와 Pluronic같은 경우, 세퍼레이터의 표면은 EVOH와는 다르게 코팅 후에도 기공이 잘 유지가 되어 있는 것을 확인할 수 있었다. Gurley number 결과에서 정확한 수치를 알 수 있었고 Pluronic 0.01 wt%로 10분간 코팅했을 시 3.02초로 가장 적은 시간이 걸렸음을 알 수 있었다. 두 고분자 모두 농도가 높아져도 비슷한 gurley number 값을 나타내었다.

이와 반대로 porosity의 경우에는 gurley number와 반대되는 경향이 나타남을 알 수 있다. 이론상 반비례 관계를 가지는 것처럼 EVOH 고분자 농도가 낮아질수록 세퍼레이터 표면에 달라붙어 기공을 막아버리는 일이 적어 porosity가 높은 수치로 나타났음을 확인할 수 있었다. Fig. 6(b)에는 EVOH 코팅 용액의 농도, 코팅 시간에 따른 porosity의 변화 그래프를 나타내었고,

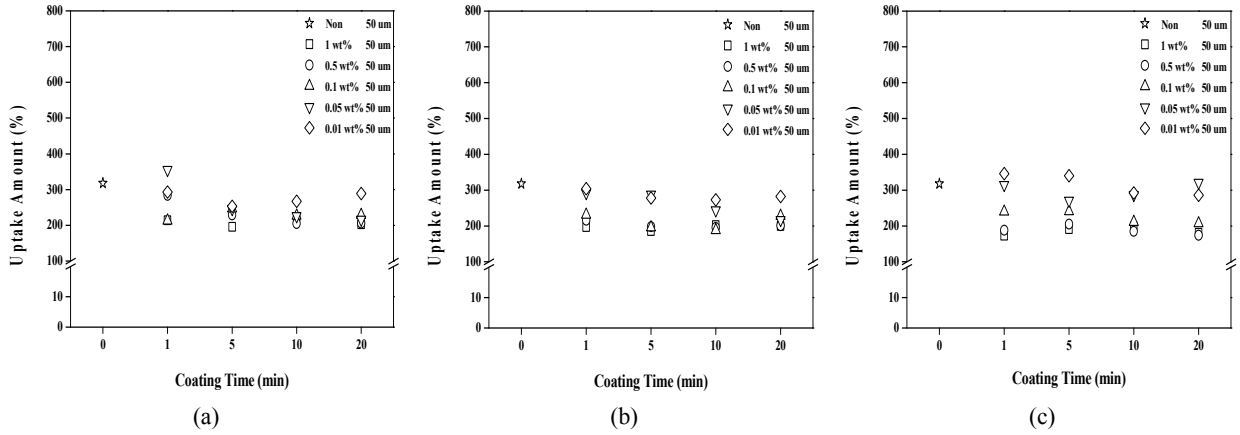


Fig. 9. Uptake amount of separators coated with EVOH (a), PMVE (b), Pluronic (c).

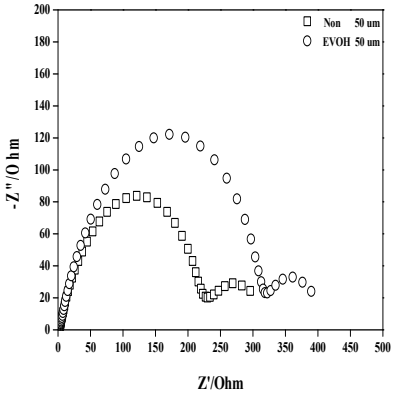
0.01 wt%로 1분간 코팅했을 시 69.58%로 가장 높은 porosity를 가졌음을 알 수 있었다. PMVE와 Pluronic같은 경우에도 마찬가지로 porosity는 gurley number와 반대되는 경향이 나타남을 알 수 있다. 또한 두 고분자 농도가 낮아질수록 코팅 용액에 의해 기공을 막아버리는 일이 적어 porosity가 높은 수치로 나타났음을 확인할 수 있었다. Figs. 7, 8(b)에는 PMVE와 Pluronic 코팅 용액의 농도, 코팅 시간에 따른 porosity의 변화 그래프를 나타내었고, PMVE 0.01 wt%로 1분간 코팅했을 시 73.02%로 가장 높은 porosity를 가졌음을 알 수 있었다. EVOH와 비교했을 시 같은 농도 같은 시간으로 코팅했을 경우, 보다 높은 다공성을 유지하고 있음을 확인할 수 있었고 이는 이차전지 배터리가 보다 우수한 성능을 가질 것으로 예상할 수 있다.

3.5. 친수화 처리된 세퍼레이터의 uptake amount 분석

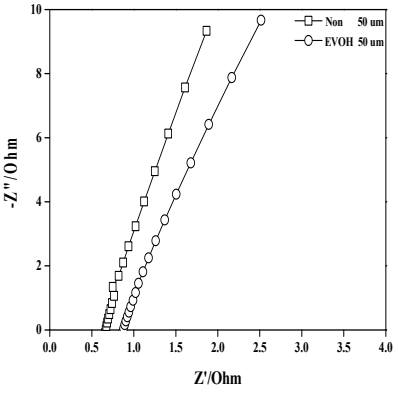
Uptake amount의 수치 또한 이차전지 배터리의 성능을 좌우하는 중요한 요소들 중 하나이다[32]. 전해질이 세퍼레이터에 얼마나 잘 스며드는지 정도를 나타내며 함침 정도에 따라 리튬이온이 원활하게 움직일 수 있는 것을 판단할 수 있다. 일반적으로 이차전지 배터리 분야에서 다양한 물질들로 코팅된 PE 세퍼레이터의 경우 160~280% 사이의 uptake 성능을 가지는 것으로 나타난다. Fig. 9(a)에 EVOH 코팅 용액의 농도, 코팅 시간에 따른 uptake amount의 변화 그래프를 나타내었다. EVOH로 코팅한 경우, 고분자 농도가 낮아질수록 조금 더 높은 uptake amount 값을 가지며 0.05 wt%로 1분간 코팅했을 때 355%로 가장 높은 값을 나타냄을 확인하였다. Fig. 9(b), (c)에는 PMVE, Pluronic 코팅 용액의 농도, 코팅 시간에 따른 uptake amount의 변화 그래프를 나타내었다. 두 고분자로 코팅한 경우, EVOH와 마찬가지로 고분자 농도가 낮아질수록 조금 더 높은 uptake amount 값을 가지며 Pluronic 0.01 wt%로 1분간 코팅했을 때 346%로 가장 높은 값을 나타냄을 확인하였다. EVOH로 코팅한 경우와 비교했을 때, 3가지 모든 고분자들이 전해질 함침 정도는 비슷한 결과를 나타냄을 확인할 수 있었다. 코팅하지 않은 세퍼레이터와 비교하였을 때에는 일부 데이터를 제외하고는 uptake amount 값이 감소한 것을 확인할 수 있다. 또한 이렇게 uptake amount 값이 감소된 샘플들의 contact angle 값은 더 높은 것을 확인할 수 있는데 일반적으로 친수성이 증가되면 uptake amount 값이 증가하는 것과는 반대의 경향이 나타났다. 이는 모폴로지 부분에서 설명했듯이, 친수 처리했음에도 불구하고 EVOH는 세퍼레이터 표면에 석출되는 고분자들로 인해 코팅하지 않은 세퍼레이터보다 오히려 전해질 함침 정도가 전반적으로 떨어지기 때문이다. 이러한 세퍼레이터의 기공을 막는 현상을 최대한으로 줄이기 위해 고분자 농도를 낮추었고, 낮은 농도에서 짧은 시간으로 코팅했을 경우 코팅하지 않은 세퍼레이터보다 우수한 uptake amount 값이 나타난 것을 확인할 수 있었다. 또한, PMVA와 Pluronic도 마찬가지로 설명될 수 있다.

3.6. 친수화 처리된 세퍼레이터의 저항 및 이온전도도 분석

앞서 측정한 기본적인 특성평가들을 분석한 결과, 세 고분자 모두 0.05 wt% 코팅 용액으로 EVOH는 1분, PMVE와 Pluronic은 20분간 코팅한 세퍼레이터가 가장 우수한 결과가 나타날 것으로 판단하여 실험을 진행하

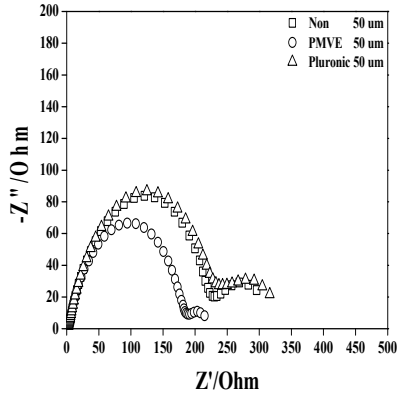


(a)

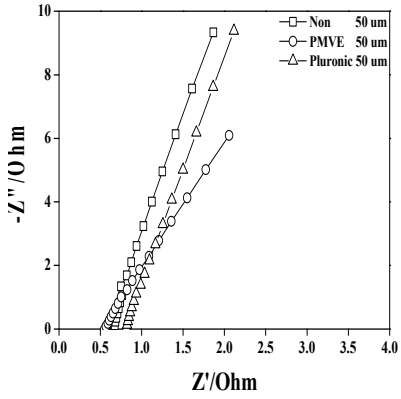


(b)

Fig. 10. Impedance spectra (a) & Ionic conductivities (b) of separators coated with EVOH.



(a)



(b)

Fig. 11. Impedance spectra (a) & Ionic conductivities (b) of separators coated with PMVE & Pluronic.

였고 Figs. 10, 11에 Nyquist plots 그래프를 나타내었다 [27]. Fig. 10(a)에는 EVOH로 코팅된 세러페이터를 리튬이온이 통과될 때의 저항 그래프를 나타내었다. EVOH 같은 경우 주사전자현미경을 통해 확인한 바와 같이 세퍼레이터 표면에 고분자가 달라붙어 다공성인 세퍼레이터의 기공을 막아버리는 것을 확인할 수 있었고, 그 수치를 porosity 결과로도 확인할 수 있었다. 이 결과를 바탕으로 그래프에서 확인할 수 있듯이 코팅하지 않은 세퍼레이터(230 Ω)에 비해 저항값이 증가된 것을 확인할 수 있으며, 322 Ω의 값을 나타내었다. Fig. 11(a)에는 PMVE와 Pluronic으로 코팅된 세러페이터를 리튬이온이 통과될 때의 저항 그래프를 나타내었다. Pluronic 같은 경우에는 코팅하지 않은 세퍼레이터와 비슷한 저항 값(243 Ω)을 나타내었으며, 이는 EVOH의 경우와 마찬가지로 눈에는 보이지 않지만 세퍼레이터 표면에 달라붙은 고분자로 인해 기공을 막아버려 친수도는 증가하였으나 동시에 다공성이 감소하여 전기적 저항에 대한 감소와 증가 효과가 서로 상쇄되었기 때문에 코팅하지 않은 세퍼레이터보다 조금 더 높은 저항 값이 나타난 것으로 생각된다. PMVE같은 경우 191 Ω으로 가장 낮은 저항 값을 나타내었다.

이온전도도는 Figs. 10, 11(b)의 그래프에 나타난 저항 값 R_b를 위에서 언급한 식 (3)에 대입하여 계산하였다. 코팅하지 않은 세퍼레이터는 2.36 mS · cm^{-1}이며, EVOH로 코팅한 세퍼레이터는 1.7 mS · cm^{-1}로 코팅하지 않은 세퍼레이터 보다 낮은 이온전도도 값이 나타난 것을 확인할 수 있었다. Pluronic으로 코팅한 세퍼레이터는 1.84 mS · cm^{-1}로 코팅하지 않은 세퍼레이터와 비슷한 이온전도도 값을 나타내었으며, PMVE같은 경우 2.81 mS · cm^{-1}으로 가장 우수한 이온전도도 값이 나타난 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

우수한 친수성을 가지는 세퍼레이터를 제조하기 위해 EVOH, PMVE, Pluronic 3가지 친수성 고분자들을 도입하였다. 친수성 고분자들로 세퍼레이터를 코팅한 결과 PMVE 1 wt% 코팅용액으로 20분간 코팅하였을 때 36°로 가장 우수한 친수화 정도를 나타내었다. 다공성 측면에서 EVOH는 주사전자현미경으로도 확인할 수 있듯이 표면에 석출된 고분자들이 세퍼레이터의 기공을 막아버려 다른 두 고분자보다 성능이 떨어지는 결과를 얻을 수 있었고 결국 이차전지 배터리의 성능을 떨어뜨릴 것으로 결과를 도출할 수 있다. Gurley number같은 경우에는 Pluronic 0.01 wt% 코팅용액으로 10분간 코팅하였을 때 3.02초로 가장 우수한 성능이 나타남을 확인하였고, porosity의 경우에는 PMVE 0.01 wt% 코팅용액으로 1분간 코팅하였을 때 73.02%로 가장 우수한 결과를 얻을 수 있었다. 하지만 Pluronic도 PMVE과 마찬가지로 비슷한 결과가 나타남을 확인하였으며, 결국 두 고분자 모두 EVOH와는 다르게 우수한 다공성을 가지고 있음을 확인할 수 있었다. Uptake amount의 경우에는 3가지 고분자 모두 비슷한 성능이 나타났으며 그중 EVOH 0.05 wt% 코팅용액으로 1분간 코팅하였을 때 355%로 가장 우수한 성능이 나타남을 확인할 수 있었다. 마지막으로 EIS의 경우에는 3가지 고분자로 코팅한 세퍼레이터 모두 0.05 wt%로, EVOH 같은 경우 세퍼레이터 표면에 고분자가 달라붙어 다공성인 세퍼레이터의 기공을 막아버리는 성질로 인해 코팅 시간이 가장 짧은 1분, 나머지 두 고분자들 같은 경우 20분으로 코팅한 세퍼레이터가 가장 우수한 결과가 나타날 것으로 판단하여 실험을 진행하였다. EVOH는 코팅하지 않은 세퍼레이터(230 Ω)에 비해 저항값이 증가된 것을 확인할 수 있으며, 322 Ω의 값을 나타내었다. EVOH같은 경우에는 코팅용액의 농도를 낮게, 코팅 시간을 짧게 하여도 세퍼레이터의 기공을 막는 현상이 발생하여 저항값이 높게 나온 것으로 생각할 수 있다. Pluronic같은 경우에는 코팅하지 않은 세퍼레이터와 비슷한 저항 값(243 Ω)을 나타내었으며, 코팅 용액의 농도가 너무 낮아 코팅이 제대로 되지 않은 것으로 생각할 수 있다. PMVE같은 경우 191 Ω으로 가장 낮은 저항 값을 나타내었다. 이는 PMVE로 코팅한 세퍼레이터가 다공성이 가장 잘 유지가 되어, 리튬 이온의 이동이 원활하다는 것을 알 수 있다. 이온전도도는 코팅하지 않은 세퍼레이터는 2.36 mS · cm^{-1}이며, EVOH로 코팅한 세퍼레이터는 1.7 mS · cm^{-1}로 코팅하지 않은 세퍼레이터 보다 낮은 이온전도도 값이 나타난 것을 확인할 수 있었다. Pluronic으로 코팅한 세퍼레이터는 1.84 mS · cm^{-1}로 코팅하지 않은 세퍼레이터와 비슷한 이온전도도 값을 나타내었으며, PMVE같은 경우 2.81 mS · cm^{-1}으로 가장 우수한 이온전도도 값이 나타난 것을 확인할 수 있었다. 전체적으로 종합해보면, 세 가지 고분자로 코팅한 세퍼레이터 모두 우수한 친수성을 나타내었으나 porosity, gurley number 등과 같은 기본적인 특성평가들은 코팅하기 전보다 성능이 낮게 나타났다. 하지만 리튬이온에 대한 전기적 특성평가 결과, PMVE로 코팅하였을 때 우수한 이온전도도를 나타내 이차전지 배터리용으로 가장 가능성이 있는 결론을 얻을 수 있었고, 뿐만 아니라 이산화탄소 분리막, 연료전지, 전기투석 등 다양한 분야의 지지체로도 사용이 가능하다는 것을 확인하였다.

감 사

이 논문은 2015년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2015M1A2A2058028).

Reference

1. F. B. Dias, L. Plomp, and J. B. Veldhuis, “Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries”, *J. Power Sources*, **88**, 2 (2000).
2. G. Nazri and G. Pistoia, “Lithium batteries: science and technology”, pp. 3-37, Springer Science & Business Media (2008).
3. R. Wagner, N. Preschitschek, S. Passerini, J. Leker, and M. Winter, “Current research trends and prospects among the various materials and designs used in lithium-based batteries”, *J. Appl. Electrochem.*, **43**, 5 (2013).
4. Y. M. Lee, C. H. Lee, H. B. Park, J. W. Rhim, S. Y. Ha, J. S. Kang, and S. Y. Nam, “Separators for Li-ion secondary batteries”, *Membr. J.*, **14**, 4 (2004).

5. J. H. Kim and S. Y. Lee, "Current status and future research directions of separator membranes for lithium-ion rechargeable batteries", *Membr. J.*, **26**, 5 (2016).
6. Y. M. Lee and B. Oh, "The role of microporous separator in lithium ion secondary battery", *Membr. J.*, **7**, 3 (1997).
7. D. Ihm, J. Noh, and J. Kim, "Effect of polymer blending and drawing conditions on properties of polyethylene separator prepared for Li-ion secondary battery", *J. Power Sources*, **109**, 2 (2002).
8. M. Endo, C. Kim, K. Nishimura, T. Fujino, and K. Miyashita, "Recent development of carbon materials for Li ion batteries", *Carbon*, **38**, 2 (2000).
9. M. A. Jung, D. H. Yu, M. J. Koh, J. W. Rhim, H. S. Byun, M. S. Seo, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of PVdF microporous membranes with PEG additive for rechargeable battery", *Membr. J.*, **18**, 1 (2008).
10. D. H. Yu, M. A. Jeong, J. W. Rhim, H. S. Byun, H. O. Yoo, J. M. Kim, M. S. Seo, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of PVdF-HFP microporous membranes for Li-ion rechargeable battery", *Membr. J.*, **17**, 4 (2007).
11. D. H. Yu, M. A. Jeong, J. W. Rhim, H. S. Byun, C. H. Jeong, Y. M. Lee, M. S. Seo, and S. Y. Nam, "Preparation and characterization of microporous PVdF membrane for Li-ion rechargeable battery", *Membr. J.*, **17**, 3 (2007).
12. J. Park, "Principles and applications of lithium secondary batteries", pp. 9-16, John Wiley & Sons (2012).
13. M. Ryou, Y. M. Lee, J. Park, and J. W. Choi, "Mussel inspired polydopamine treated polyethylene separators for high power Li ion batteries", *Adv. Mater.*, **23**, 27 (2011).
14. D. T. Wong, C. Wang, K. M. Beers, J. B. Kortright, and N. P. Balsara, "Mesoporous block copolymer morphology studied by contrast-matched resonant Soft X-ray scattering", *Macromolecules*, **45**, 22 (2012).
15. J. Y. Kim, Y. Lee, and D. Y. Lim, "Plasma-modified polyethylene membrane as a separator for lithium-ion polymer battery", *Electrochim. Acta*, **54**, 14 (2009).
16. G. Li, Z. Li, P. Zhang, H. Zhang, and Y. Wu, "Research on a gel polymer electrolyte for Li-ion batteries", *Pure Appl. Chem.*, **80**, 11 (2008).
17. M. Ryou, J. Kim, and I. Lee, "Mussel inspired adhesive binders for high performance silicon nanoparticle anodes in lithium ion batteries", *Adv. Mater.*, **25**, 11 (2013).
18. D. H. Kim, H. H. Cho, B. S. Lee, B. P. Hong, S. Y. Lee, S. Y. Nam, M. S. Seo, J. W. Rhim, and H. S. Byun, "Studies on the secondary battery application of the surface fluorinated microporous PE separator membranes", *Membr. J.*, **18**, 1 (2008).
19. J. H. Kim, H. S. Ahn, and J. H. Kim, "Vacuum stripping of CO_2 from aqueous MEA solutions using PDMS-PE composite membrane contactor", *Membr. J.*, **22**, 1 (2012).
20. S. H. Yeo, H. Y. Son, M. S. Seo, T. W. Roh, G. C. Kim, H. L. Kim, and H. C. Lee, "Fabrication and evaluation of Si_3N_4-coated organic/inorganic hybrid separators for lithium-ion batteries", *J. Korean Electrochem Soc.*, **15**, 1 (2012).
21. J. S. Lee, M. C. Yoo, B. J. Chang, J. H. Kim, H. Kang, and S. B. Lee, "Preparation of anion exchange membranes for electrodialysis by impregnating porous polyethylene films with cross-linked poly(vinylbenzyl ammonium chloride)s, *Membr. J.*, **18**, 2 (2008).
22. P. Arora and Z. Zhang, "Battery separators", *Chem. Rev.*, **104**, 10 (2004).
23. M. M. Atabaki and R. Kovacevic, "Graphene composites as anode materials in lithium-ion batteries", *Electron. Mater. Lett.*, **9**, 2 (2013).
24. M. Ryou, Y. M. Lee, and K. Y. Cho, "A gel polymer electrolyte based on initiator-free photopolymerization for lithium secondary batteries", *Electrochim. Acta*, **60**, 15 (2012).
25. M. J. Jeong and J. D. Lee, "Electrochemical performance of hollow silicon/carbon anode materials for lithium ion battery", *Appl. Chem. Eng.*, **27**, 4

(2016).
26. J. Y. Park, M. J. Jeong, and J. D. Lee, "Electrochemical characteristics of silicon/carbon composites for anode materials of lithium ion batteries", *Appl. Chem. Eng.*, **26**, 1 (2015).
27. X. Liang, Y. Yang, X. Jin, and J. Cheng, "Polyethylene Oxide-Coated Electrospun Polyimide Fibrous Seperator for High-Performance lithium-Ion Battery", *J. Mater. Sci. Technol.*, **32**, 3 (2016).
28. Y. Lee, M. Ryou, M. Seo, J. W. Choi, and Y. M. Lee, "Effect of polydopamine surface coating on polyethylene separators as a function of their porosity for high-power Li-ion batteries", *Electrochim. Acta*, **113**, 15 (2013).
29. W. Chen, L. Shi, and H. Zhou, "Water-Based Organic–Inorganic Hybrid Coating for a High-Performance Separator", *ACS Sustain Chem. Eng.*, **4**, 7 (2016).
30. J. Y. Bae, M. A. Park, B. H. Ra, B. H. Kim, and Y. K. Choi, "A study on the improvement of the thermal stability of PE separator for lithium secondary battery application using poly(meta-phenylene isophthalamiade)", *Polymer*, **37**, 1 (2013).
31. L. Qie, W. Chen, and Z. Wang, "Nitrogen doped porous carbon nanofiber webs as anodes for lithium ion batteries with a superhigh capacity and rate capability", *Adv. Mater.*, **24**, 15 (2012).
32. T. Cho, T. Sakai, and S. Tanase, "Electrochemical performances of polyacrylonitrile nanofiber-based nonwoven separator for lithium-ion battery", *Electrochem. Solid-State Lett.*, **10**, 7 (2007).