

## 폴리에틸렌/실리카/미네랄 오일을 이용한 미세다공성 격리막의 제조

이완진<sup>†</sup> · 고만석

전남대학교 공과대학 응용화학부  
(1998년 10월 12일 접수, 1999년 2월 10일 채택)

## Preparation of Microporous Separator with Polyethylene/Silica/Mineral Oil

Wan-Jin Lee<sup>†</sup> and Man-Seok Ko

Faculty of Applied Chemistry, College of Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757, Korea  
(Received 12 October 1998; accepted 10 February 1999)

### 요 약

격리막은 고분자(UHMWPE, HDPE), process oil(mineral oil), 실리카, carbon black 및 BHT의 입자혼합물로 구성되며 PR(polymer g/process oil g)의 비율에 따라 process oil이 추출된 격리막과 process oil 및 실리카가 추출된 2 종류의 격리막을 제조하여 물성을 측정하였다. 비극성 유기용매로 추출한 경우 거의 98 %의 process oil이 추출되었으며 실리카의 추출은 수산화나트륨 용액에서 30분 정도가 경과하면서 완만한 무게 감소율을 보였다. 내산화성 시험에서는 process oil의 양이 감소함에 따라 거의 1 % 미만의 질량 감량률을 나타내었다. 인장강도의 경우, 두 시험편 모두 PR이 증가함에 따라 기계적인 강도가 증가함을 보이고 있는 반면 전해전기저항 시험에서는 process oil과 실리카의 함량이 증가할수록 격리막 시험편의 저항값이 낮아지는 경향을 보였다. 질소 흡-탈착법에서 두 시험편의 경우 process oil의 함량이 증가할수록 비표면적이 증가함을 보였으며 모세관 응축을 나타내는 hysteresis 현상을 나타냈다. 또한, SEM의 분석 결과에서는 process oil의 함량이 증가할수록 미세세공이 잘 분포되어 있음을 확인할 수 있었다.

**Abstract** – A separator was composed of the particle mixtures with polymer(UHMWPE, HDPE), process oil(mineral oil), silica, carbon black and BHT. Two kinds of separators extracted process oil, and process oil and silica with PR(polymer g/process oil g) were prepared, and then their properties were investigated. The specimen which was extracted by nonpolar organic solvents extracted process oil of nearly 98 %. The extracted amount of silica showed slowly the weight loss of specimens with the lapse of 30 min in sodium hydroxide solution. The resistance of specimens against sulfuric acid showed the weight loss of specimens of nearly less than 1 % with the increase of PR (polymer g/process oil g) ratio. As the PR ratio was increased, the tensile strength was increased but the electrical resistance of specimens showed the high resistance value. The isotherm by N<sub>2</sub> gas adsorption-desorption method exposed the increase of the surface area with the increment of process oil having hysteresis regions of capillary condensation. In the result of SEM analysis, the micropores within PE layers was well distributed as the amount of process oil was increased.

**Key words**: Separator, Polyethylene, Silica, Intercalation

### 1. 서 론

최근 전기·전자 제품의 급속한 발전과 전기기기의 소형화, 경량화 및 고출력화의 요구로 1차전지 및 2차전지의 개발이 필수적으로 요구되고 있다. 이러한 고성능 전지를 개발하는 방법에는 극판 및 전해질의 성능을 향상시키는 방법과 전지의 고에너지·고밀도화, 소형화 및 경량화의 요구에 맞추어 필수불가결한 요소로 다공성이 잘 부여되고 높은 기계적 특성과 낮은 전기저항을 갖는 격리막을 개발하는 방법 등이 제시되고 있다[1-3].

이중 격리막은 전지 내의 양극과 음극 사이에 놓여 이온이 자유롭게 이동할 수 있게 하는 다공성막이며 이러한 격리막에 다음과 같은 기본적인 3가지 중요한 기능이 요구된다. 첫째, 전기적인 절연체로서

반대전극의 인접전극간의 사이에 놓여 단락을 방지하는 역할을 하며, 둘째, 전극의 접촉으로 발생하는 활성물질의 유입을 막고 전극판사이에서 전극판을 분리하는 역할과 마지막으로 전해질의 원활한 흐름을 돕는 반투과성막 역할을 한다[2]. 이밖에 격리막에 요구되는 주요한 특징은 전해질과 향상된 젖음성으로 인해 나타나는 낮은 전기적인 저항을 갖는 격리막, 음전극에서 발생하는 활성물질들이 침투하지 못하고 이온들의 원활한 흐름을 돕는 작은 세공크기의 높은 세공률을 갖는 격리막, 저온 또는 고온에서 진동에 잘 견딜 수 있는 좋은 기계적인 성질을 갖는 격리막, 또한 전해질에 강하며 좋은 내산화성을 갖는 격리막, 전해질의 소비를 적게 하기 위해 얇은 두께를 갖는 격리막이 요구된다[2, 4-11].

종전의 격리막의 형태는 폐놀에 함침된 셀룰로우스 섬유(나무 또는 면)로 만들어진 leaf 형태의 격리막, polyvinylchloride(PVC) 분말을 소결시키므로서 얻어진 격리막, 유리 미세섬유와 같은 합성 고분자 섬

<sup>†</sup>E-mail : wjlee@wjlee.chonnam.ac.kr

유로 만들어진 격리막, 그리고 polyamide계 또는 polypropylene계로 만들어진 부직포 등이 사용되었으나 최근에는 우수한 기계적인 성질 및 유기전해액에 안정한 실리카가 함유된 envelope형태의 polyolefin 격리막이 사용되고 있다[2, 3]. 이와 같은 방법은 격리막에 미세 다공성을 부여하기 위하여 고분자를 기재로 해서 균일한 크기의 충전제를 삽입함으로써 압축성형하는 과정에서 고분자속에 미세세공이 폐쇄되는 것을 방지하기 위하여 사용한다. 또한, 최근 가장 각광받고 있는 이차전지 중 리튬이온 전지에 쓰이는 격리막은 전지의 단락시 단시간 추가 상승하는 온도에 격리막 형태를 유지하기 위하여 polyethylene(PE)과 polypropylene(PP)의 다층으로 구성되어진 격리막이 사용되고 있다[10, 11]. 아울러, 이러한 격리막들은 물질의 투과 또는 흡착막 등으로 사용할 수 있으며 특히 정밀여과, 한외여과 및 이온교환막으로서 활용의 범위를 극대화시킬 수 있다[12-15].

본 연구에서는 격리막 제조시 고분자의 압축성형으로 인해 발생할 수 있는 PE의 세공 폐쇄를 방지하기 위하여 고분자 내부에 충전제를 삽입하여 지주로서의 역할을 부여하는 intercalation 기술을 도입하였다[16-18]. 격리막을 제조하기 위하여 초고분자량폴리에틸렌(ultra high-density polyethylene, UHMWPE), 고밀도폴리에틸렌(high density polyethylene, HDPE)은 host로서 사용하였고, 실리카를 guest로서 사용하였다. 아울러 process oil, carbon black 및 BHT(2,6-Di-tertbutyl-4-methylphenyl)를 사용하여 200  $\mu$ m 정도의 시이트(sheet) 격리막을 제조하였다. 격리막 시험편의 물성은 추출시험, 내산화성 시험, 인장강도 시험, 질소 흡-탈착 방법에 의한 비표면적 측정, morphology 관찰, 전해전기저항 측정 등에 의하여 검토하였다. 제조된 격리막은 비교적 세공이 잘 발달되었고, 기계적 강도가 우수하고, 낮은 전기저항을 가지므로써 격리막의 대량생산을 위한 기초자료로서 이용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

본 실험에서 사용한 UHMWPE는 일본 삼정석유(주)의 grade Hizex 340 M을 사용하였고 HDPE는 호남석유(주) grade 7000F의 제품을 사용하였다. 또한, 지주역할 또는 세공을 부여하는 실리카는 직경이 20-25 nm인 한불화학(주) zeosil 175P의 제품을 사용하였다. Process oil (mineral oil)은 Sigma Co.의 제품을 사용하였고 carbon black은 금호(주)의 grade N330을 사용하였으며 산화 안정제인 BHT는 Aldrich Co.의 제품을 사용하였다.

### 2-2. 격리막의 제조

본 실험에서 사용된 격리막의 배합 조성 비율은 Table 1과 같다. PR (polymer g/oil g)이 0.1이하에서는 유연한 고무상이 되어 압연후 파단이 발생하기 쉽고 PR이 0.5이상에서는 고무탄성에 의한 반발수축

Table 1. The various compositions of particle mixtures

Material	Matrix <sup>a)</sup>	Silica	Process	Carbon	BHT
Specimen	UHMWPE/HDPE	(wt%)	oil	black	
ESS <sup>b)</sup> 01 SS <sup>c)</sup> 01	12 wt%	20 wt%	66 wt%	2 wt%	1 phr
ESS02 SS02	15 wt%	19 wt%	64 wt%	2 wt%	1 phr
ESS03 SS03	18 wt%	18 wt%	62 wt%	2 wt%	1 phr
ESS04 SS04	22 wt%	16 wt%	60 wt%	2 wt%	1 phr
ESS05 SS05	25 wt%	15 wt%	58 wt%	2 wt%	1 phr

<sup>a)</sup>the ratio of UHMWPE : HDPE = 1 : 1

<sup>b)</sup>ESS01, ESS02, ESS03, ESS04, ESS05 : the separator extracted process oil/silica

<sup>c)</sup>SS01, SS02, SS03, SS04, SS05 : the separator extracted process oil

이 크다[11-13]. 따라서 PR의 범위를 0.1-0.5로 설정하였다. 격리막을 제조하기 위해 먼저 process oil과 실리카를 완전히 혼합한 후 HDPE, UHMWPE, carbon black 그리고 BHT를 투입하여 충분히 혼합된 입자혼합물을 만들었다. 이 입자혼합물을 혼련기(two armed kneader, IKA Co., Germany)에 투입하고 150 °C에서 약 30분간 용융 혼합한 후, 금형 틀에 넣고 동일온도와 8,000 psi에서 압축 성형하여 200  $\mu$ m 두께의 격리막을 제조하였다. 이들 격리막을 여러 가지 유기용매에 침지시켜 process oil을 추출한 시험편과 process oil 및 실리카를 추출한 시험편을 제조하여 물성을 검토하였다.

### 2-3. 추출시험

시험편에 함유된 process oil을 추출하기 위해 1 l 홀라스크에 유기용매(methylene chloride, 1,1,1-trichloroethane, hexane, acetone) 500 ml를 취하여 제조한 격리막을 용매속에 담그고 환류으로 봉하였다. 그리고 상온에서 일정시간 경과 후 격리막을 꺼내어 건조시킨 다음, 무게 감량을 계산하였다. 아울러 process oil 추출후 실리카의 추출은 80 °C의 40 % NaOH의 용액에 침지시켜 행하였으며, 이때 실리카 추출에 따른 무게 감량을 시간에 따라 측정하였다.

### 2-4. 내산화성 시험

황산용액 중에 담겨진 시험편의 질량감량을 측정하는 실험이다. 비중 1.3인 묽은 황산을 500 ml를 제조하고, 항온조를 사용하여 80 °C로 유지시킨 후, 이 묽은 황산 용액에 무게가 칭량된 각 시험편을 5시간 동안 담겼다. 그 후 시험편을 꺼내어 황산 잔류액이 없도록 증류수로 잘 씻어내고 80 °C 오븐에 넣고 2시간 정도 건조시켰다. 그리고 대기 중에서 완전 건조시킨 후 질량감량률을 다음과 같이 측정하였다.

$$\text{질량 감량률(\%)} = \frac{(\text{시험전 시험편 질량} - \text{시험후 시험편 질량})}{(\text{시험전 시험편 질량})} \times 100$$

### 2-5. 전기저항 측정

황산 전해조에서 격리막을 통하여 전류를 흐르게 하여 격리막 사이에 걸리는 전기저항을 측정하였다. 전기저항 측정장치는 Fig. 1과 같이 제작하였으며, 전해전기저항의 실험은 KS C 2202에 의하여 시행하였다. 전해조의 전해질은 비중 1.2인 묽은 황산 600 ml를 제조하여 사용하였다. 시험용 전해조에 비중 1.2인 묽은 황산을 넣고 항온수조를 사용하여 온도를 25 °C로 유지하면서 전류전극 사이에 1 A를 흘려 액의 저항에 의한 전압강하를 전압계로 측정하고 그 저항 R을 구하였다. 그 후 시험편의 크기를 7 cm×7 cm로 만들어 비중 1.2인 묽

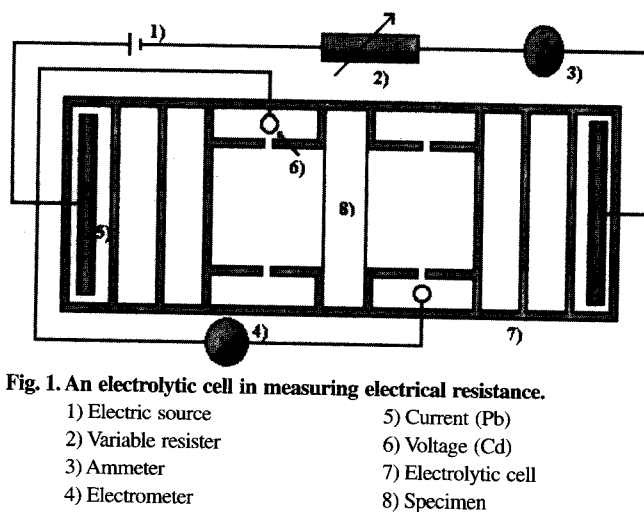


Fig. 1. An electrolytic cell in measuring electrical resistance.

- 1) Electric source
- 2) Variable resistor
- 3) Ammeter
- 4) Electrometer
- 5) Current (Pb)
- 6) Voltage (Cd)
- 7) Electrolytic cell
- 8) Specimen

은 황산에 5시간 정도 담근 후, 비중 1.2인 황산 600 ml를 전해질로 담은 전해조에 납판만을 넣었을 경우의 전압강하를 측정하여 그 저항( $R_0$ )을 구하고 시험편을 삽입하여 전압강하를 측정하여 그 저항( $R'$ )을 구하고 다음과 같은 식으로 격리막 저항  $R_0$ 를 구하였다.

$$R_0 = \frac{(R' - R)}{5n}$$

여기에서  $R_0$ 는 격리판의 저항이고,  $R$ 는 시험편을 삽입한 경우의 저항이며,  $R'$ 은 시험편을 삽입하지 않은 경우의 저항이다. 또한,  $n$ 은 삽입한 시험편의 매수이다.

## 2-6. Morphology 조사

SEM(Hitachi Co. S-2400)을 사용하여 격리막 시험편의 표면 사진을 촬영하여 morphology를 관찰하였다.

## 2-7. 기계적 성질조사

시험편은 ASTM D638의 규격에 의해 측정하였으며 Instron(Uniframe TC-55, Satec System, U.S.A.)을 사용하여 복합체의 인장강도를 측정하였다. 이때 load cell : 200 lbs, cross-head speed: 1.0 mm/min으로 하였으며 실온에서 3회 측정하여 평균값을 취하였다.

## 2-8. 가스흡착법

격리막 시험편의 세공 표면적 및 부피는 Surface Pore-Volume Analyzer(Autosorb-1, Quanta Chrome)를 사용하여 질소가스의 흡-탈착 방법으로 측정하였다. 분석에 앞서 시험편은 100 °C에서 20시간 건조하여 진공상태에서 탈기(degas)한 후 사용되었다. 기기의 압력측정 범위는 1,000 mmHg까지 가능하고 고순도 질소가스를 흡착제로 사용하였으며, 흡착제의 샘플 튜브의 온도를 -203 °C로 유지하기 위하여 액체질소를 사용하였다. 흡착 및 탈착 등온선은 상대압력( $P/P_0=0.99$ )이 포화압까지 일정한 질소흐름 아래 수행되었으며 세공표면적 및 포화압에서의 전체 세공 부피를 측정하였다.

# 3. 결과 및 고찰

## 3-1. 격리막의 세공형성 및 구조

본 실험에 사용된 격리막에서 HDPE와 UHMWPE는 강한 세공을 가진 sheet를 유지시키기 위해서 사용되었으며, 실리카는 지주역할 또는 세공을 부여하는 역할을 하였다. 그리고 process oil은 유기 용매에 의해 추출후 세공을 부여하기 위해서 사용되었으며 열적 감성 방지와 가공성 향상을 위해 전기전도성을 가지는 carbon black을 첨가하였으며 BHT는 산화방지 효과를 높이기 위해서 안정제로서 사용되었다. 제조된 격리막은 매끄러운 표면과 짙은 회색을 띄었다.

격리막은 PE의 용융온도 이상에서 빠르게 혼련하면 균질한 혼합용액이 되고 충전제 입자도 균일하게 분산되어지는 것이 얻어진다. 그러나 압축성형으로 발생하는 고분자의 인접면과의 부착으로 인한 세공 폐쇄를 방지하기 위해 실리카가 PE에 끼워져 있는 층상구조를 이루는 포접화합물(host-guest complex)의 형태를 나타내는 intercalation 방법을 도입하였으며 격리막 시험편의 표면적을 증가시키기 위해서 지주역할을 하는 guest인 실리카를 2차입자 형성이 최대한 되지 않게 고분자층 사이로 잘 분산시켰다. PE는 host로 사용되면서 PE 배향층에 process oil이 분산된 후 추출되는 만큼 적당한 크기의 세공을 형성하고, 실리카는 guest인 지주로서 사용되었다. 본 실험에서는 process oil을 추출하여 세공을 형성시킨후 host와 guest가 서로 반복되는 구조(Fig. 2)를 가진 시험편과 process oil과 실리카를 함께 추출함으로써 격리막의 세공제어를 다르게 한 시험편을 제조하였다.

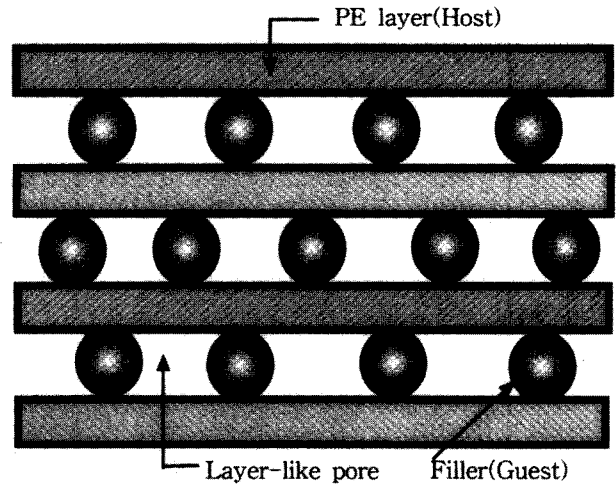


Fig. 2. The structure of layer-like pores.

## 3-2. 추출시험

Fig. 3은 각 비율로 제조된 시험편의 process oil을 추출하기 위하여 methylene chloride, 1,1,1-trichloroethane, hexane, acetone의 용매를 사용하여 시간에 따른 process oil의 추출 결과를 평균하여 나타낸 것이다. Acetone을 제외한 용매로 process oil을 추출한 경우 2분이 경과했을 때 거의 90 % 이상의 추출률을 보이다가 5분이 경과했을 때 거의 95-98 % 이상의 추출률을 보였다. 반면에 acetone을 사용해서 추출했을 때 추출률은 매우 완만함과 동시에 5분이상이 경과하여도 단지 80 % 정도의 추출률만 보였다. 이것은 격리막에 분포되어 있는 process oil이 비극성을 지닌 물질로 비극성 용매와의 친화력이 acetone과 같은 극성용매에 비해 process oil의 추출이 더 용이할 것으로 생각된다.

Fig. 4는 process oil이 추출된 시험편을 80 °C, 40 % NaOH 수용액에 침지시킨후 시간에 따른 무게감량을 나타낸 것이다. PE층사이에 삽입된 실리카가 100 %까지 추출되기는 힘들다. 따라서 고분자의 용융점에 가까운 온도와 진한 알칼리성 수용액을 사용하여 실리카를 추출한 결과 시험편은 30분이 경과하면서 95 %이상의 무게감소율을 보이며 1시간이 경과하면 무게감소율은 완만해짐을 보였다.

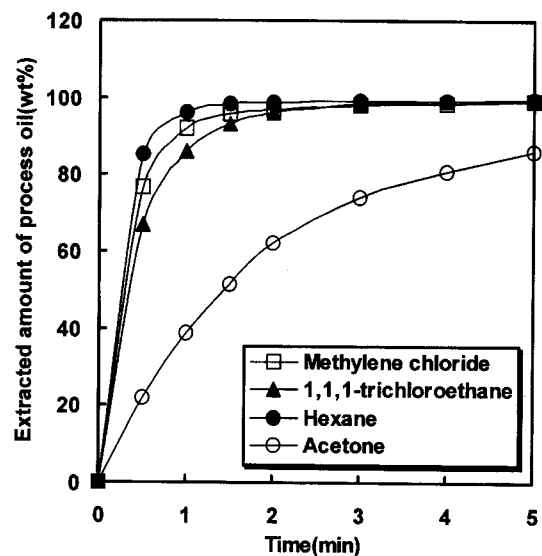


Fig. 3. Effect of extraction of process oil by various organic solvents with lapsed time.

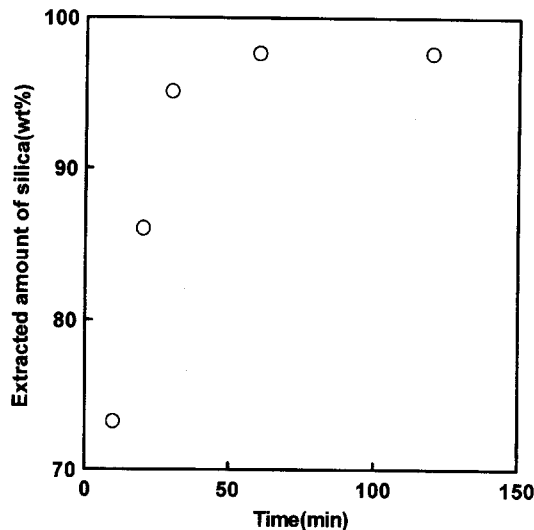


Fig. 4. Effect of extraction of silica by sodium hydroxide with lapsed time.

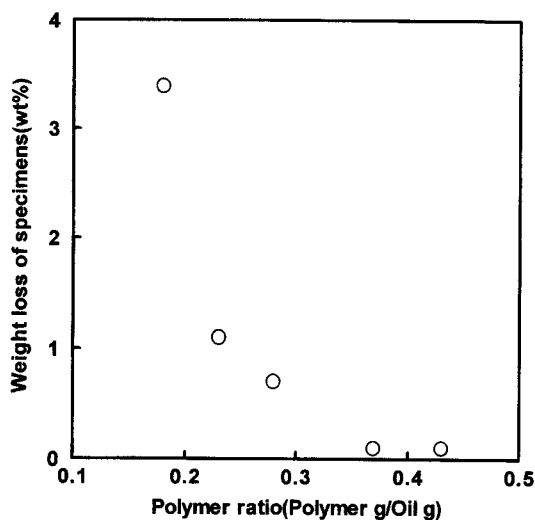


Fig. 5. The resistance of specimens by sulfuric acid with polymer ratio.

### 3-3. 내산화성시험

Fig. 5는 process oil이 추출된 시험편에 대한 PR에 따른 시험편의 무게감소율을 나타낸다. PR이 0.18일 때 무게감소율은 거의 3.4 % 정도의 무게감소율을 보이고, PR이 0.23인 경우 1.1 %정도 무게감소율을 보였으며, PR이 각각 0.28, 0.37, 0.43일 때 무게감소율은 1 % 이하를 보였다. 이것은 PR 값이 증가함에 따라 고분자의 증가로 단위 면적당 고분자의 충전밀도가 증가했을 뿐 아니라 PR 값이 0.5로 가까워질수록 압축성형후  $T_g$ 까지 냉각하는 동안 딱딱한 gel상으로 되어 황산에 대한 높은 저항성을 보이는 것으로 생각된다.

### 3-4. 표면적 및 분포

격리막 시험편의 세공 표면적 및 세공크기 분포에 관한 정보는 질소가스를 액체질소 온도에서 포화압까지 흡착시킨 후, 질소가스를 반복해서 탈리시키는 질소가스의 흡-탈착법을 사용하여 얻었다. Fig. 6은 실리카가 추출된 시험편의 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸다. 이들 등온흡착곡선은 Brunauer에 의해 분류된 6개의 등온흡착분류 중 V형의 등온선에 해당되며 격리막 내부에 있는 모세관 기공에 기체가 들어가고 나가는 속도의 차이로 인해 모세관 응축이 일어나는 hys-

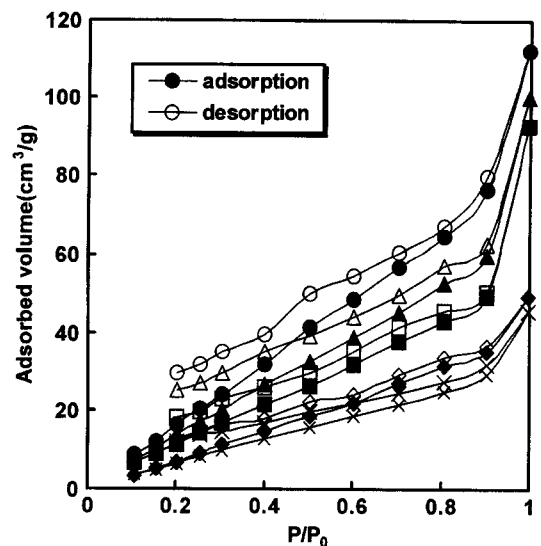


Fig. 6. Isotherms by nitrogen adsorption-desorption method for specimens.

● : ESS01, ▲ : ESS02, ■ : ESS03, ◆ : ESS04, × : ESS05).

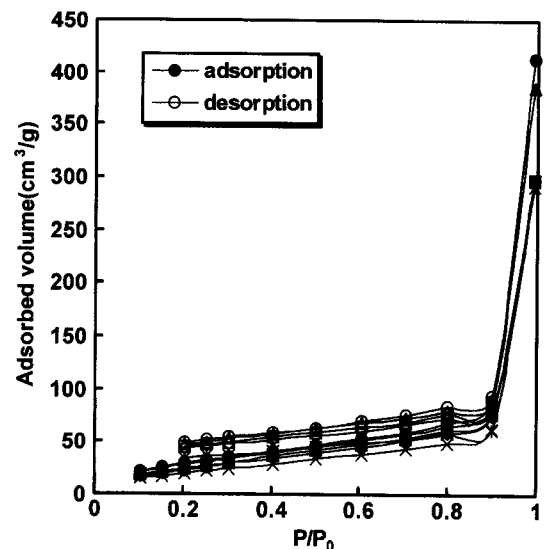


Fig. 7. Isotherms by nitrogen adsorption-desorption method for specimens.

● : SS01, ▲ : SS02, ■ : SS03, ◆ : SS04, × : SS05).

teresis가 관찰된다. Fig. 7은 실리카가 함유된 격리막 시험편의 질소 흡착-탈착 등온선을 나타낸 것이며 이 시험편의 경우도 Fig. 6과 마찬가지로 hysteresis 현상이 관찰되었으며 포화압에서 급격한 흡착량의 증가를 보였다.

Table 2는 PR에 따른 세공표면적과 세공부피에 관한 결과를 나타낸다. 가소제인 process oil과 실리카의 함량이 제일 많이 함유된 격리막의 경우인 SS01 시험편에 대한 비표면적 및 세공부피가 각각  $137 \text{ cm}^2/\text{g}$ ,  $0.64 \text{ cm}^3/\text{g}$ 으로서 다른 시험편에 비하여 가장 큰 값을 나타내고 있다. 또한, 실리카를 함유한 시험편의 경우가 실리카를 추출한 시험편에 비해 약간 높은 흡착량과 표면적값을 보이고 있다. 실리카를 추출한 시험편은 실리카 추출과정에서,  $80^\circ\text{C}$ 의 수산화나트륨 수용액을 이용하여 실리카를 추출한 후  $25^\circ\text{C}$  증류수로 세척하고 나서  $60^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 건조하는 동안 분자간의 거리(inter-molecular distance)와 자유부피가 줄어들면서 시험편의 수축이 발생한다. 이는 시

Table 2. The surface area and pore volume with polymer ratio

Specimen	PR ratio	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)
ESS01	0.18	135	0.17
ESS02	0.23	102	0.15
ESS03	0.28	81	0.14
ESS04	0.37	76	0.08
ESS05	0.43	48	0.07
SS01	0.18	137	0.64
SS02	0.23	113	0.60
SS03	0.28	103	0.46
SS04	0.37	99	0.46
SS05	0.43	81	0.45

시험편의 충전밀도가 증가하여 미세세공이 감소하기 때문이다. 반면에 실리카를 함유한 시험편은 충전제인 실리카가 PE층 사이에서 지주역

할을 하여 미세세공의 폐쇄를 방지하였기 때문으로 생각된다.

### 3-5. Morphology 조사

격리막 시험편의 표면 세공 분포 결과를 Fig. 8(a)-(f)에 나타내었다. Fig. 8(a)-(c)는 process oil과 실리카를 추출한 시험편의 표면 사진의 결과이고 Fig. 8(d)-(f)는 process oil을 추출한 시험편의 결과이다. Fig. 8(a)는 PR이 0.18로서 process oil과 실리카의 양이 제일 많이 함유된 시험편의 SEM의 분석 결과로서 process oil이 추출된 후 많은 미세 세공이 고루 분포되어 있는 것을 관찰할 수 있으며 Fig. 8(b)-(c)는 PR이 증가함에 따라 Fig. 8(a)와 같은 형태를 나타내지만 세공 분포 정도는 조금씩 감소함을 관찰할 수 있다. 또한, Fig. 8(d)-(f)에서의 SEM표면 사진에서도 Fig. 8(a)-(c)의 결과와 마찬가지로 거의 유사한 형태의 세공 분포 정도를 확인할 수 있으며 실리카가 추출된 시험편에 비해 많은 세공이 분포하고 있음을 나타내고 있다. 이는 충전제인 실리카가 PE층 사이에서 미세세공의 형성을 하는데 있어서 지

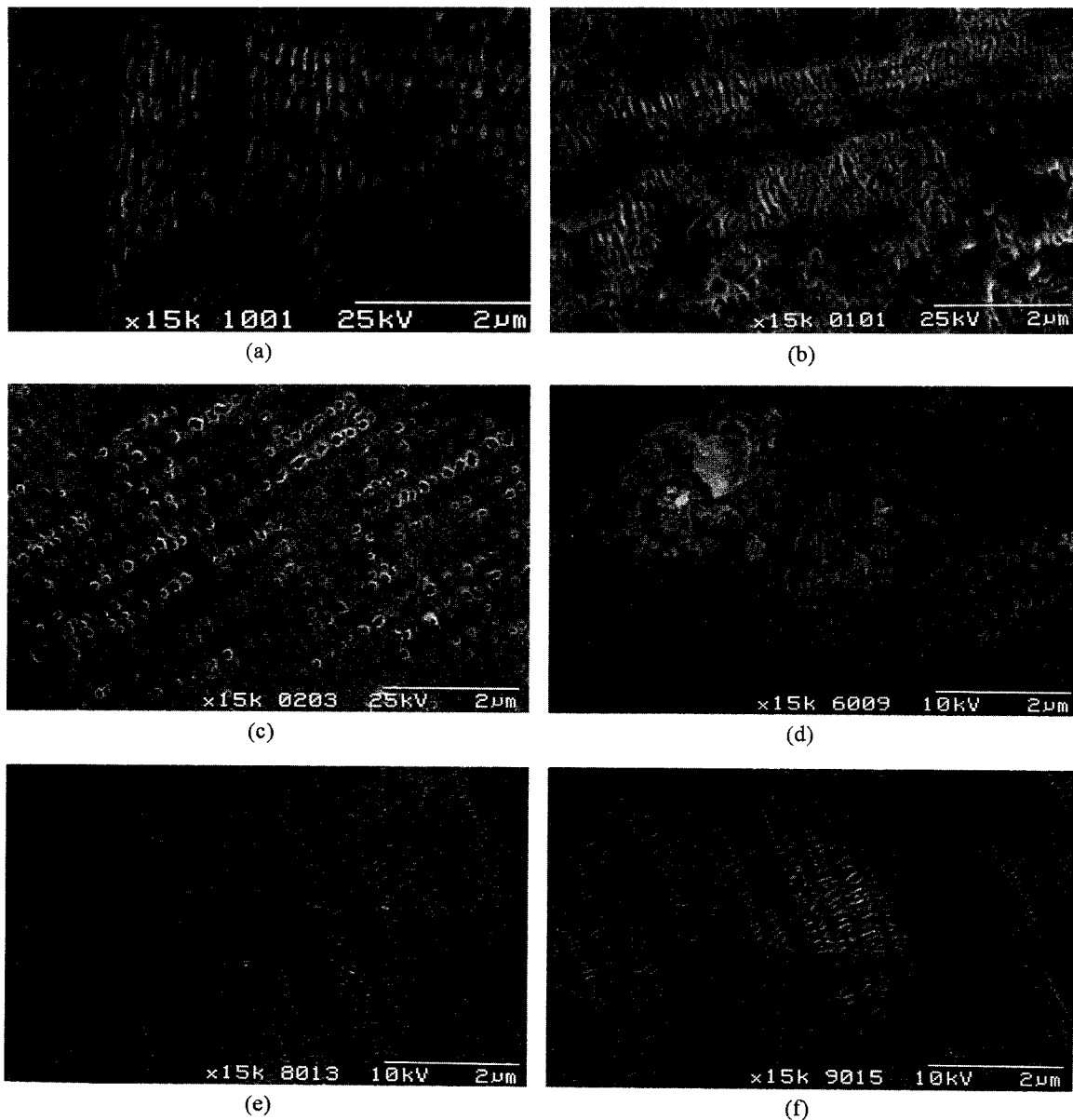


Fig. 8. SEM micrographs of specimens.

((a)-(c) : the separator extracted process oil/silica, (d)-(f) : the separator extracted process oil).

Table 3. Tensile properties of specimens

Specimen	PR ratio	Tensile modulus (kg/cm <sup>2</sup> )	Elongation at break (%)	Tensile strength (kg/cm <sup>2</sup> )
ESS01	0.18	3.5	27	25
ESS02	0.23	5.3	39	37
ESS03	0.28	7.8	122	60
ESS04	0.37	8.0	127	91
ESS05	0.43	9.2	136	96
SS01	0.18	5	68	19
SS02	0.23	9	98	32
SS03	0.28	11	151	50
SS04	0.37	12	177	74
SS05	0.43	16	211	88

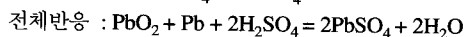
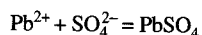
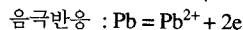
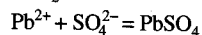
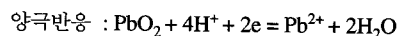
주역할을 하였기 때문으로 생각된다.

### 3-6. 인장강도 측정

격리막 시험편의 PR에 따른 인장변화 특성을 Table 3에 나타내었다. 실리카를 함유한 시험편의 경우에, PR이 0.18일 때 인장강도는 19 kg/cm<sup>2</sup>을 보였으며 0.43의 경우에는 88 kg/cm<sup>2</sup>을 나타내었다. 반면에 실리카를 추출한 시험편의 경우에, PR이 0.18일 때의 인장강도는 25 kg/cm<sup>2</sup>을 보이며 0.43의 경우에는 96 kg/cm<sup>2</sup>을 보였다. 두 시험편의 경우에 동일하게 고분자의 양이 증가함에 따라 인장강도는 증가하는 경향을 나타내었다. 이는 PE의 양이 증가함에 따라 결합력이 증가했기 때문으로 생각된다. 또한, 실리카를 추출한 경우의 시험편의 경우가 실리카를 함유한 시험편에 비해 높은 인장강도값을 보였다. 이것은 80 °C의 수산화나트륨 수용액에서 물리적 결합을 하고 있는 실리카가 추출된 후 냉각 및 건조과정에서 격리막 내부의 세공들이 수축되면서 고분자간의 충전밀도가 증가하였기 때문인 것으로 생각된다. 아울러 판단 신장률의 경우에는 실리카를 추출한 경우의 시험편은 PR이 0.18일 때 27%를 보이며, PR이 0.43일 때는 136.3%로 거의 5배 정도의 증가율을 보인 반면, 실리카를 함유한 시험편의 경우에는 PR이 0.18일 때 68%, PR이 0.42일 때 211%를 보였다. 이는 시험편에 걸리는 응력을 충전제인 실리카가 분산시키는 것으로 생각된다.

### 3-7. 전기저항측정

전해전기저항측정은 Fig. 1을 사용하였으며 양극활물질은 이산화납(PbO<sub>2</sub>)을 사용하였고, 음극활물질로는 금속납을 사용하였다. 방전하는 경우는 양극에서 이산화납이 환원되고, 음극에서는 금속납이 산화되어 두 전극 모두 황산납(PbSO<sub>4</sub>)을 생성하게 되는데 이들 mechanism을 표현하면 다음과 같다.



이들 반응은 용해-침전반응 기구이며, 이러한 과정에서 전해질을 자유롭게 이동할 수 있게 하는 것은 바로 격리막의 성능에 달려있다. 또한, 발생하는 열로 인하여 격리막이 치수불안정성 및 분해를 일으키는데 이를 제어할 수 있는 격리막이 요구된다. Fig. 9는 PR에 따른 실리카를 추출한 시험편과 실리카를 함유한 시험편에 대한 전해전기 저항의 측정값을 나타낸 것이다. 실리카를 추출한 경우, 시험편의 전기저항은 PR이 0.18일 때 44.7 mΩ/cm<sup>2</sup>, PR이 0.43일 때 88 mΩ/cm<sup>2</sup>을 보였다. 실리카를 함유한 시험편의 경우, PR이 0.18일 때 전해전

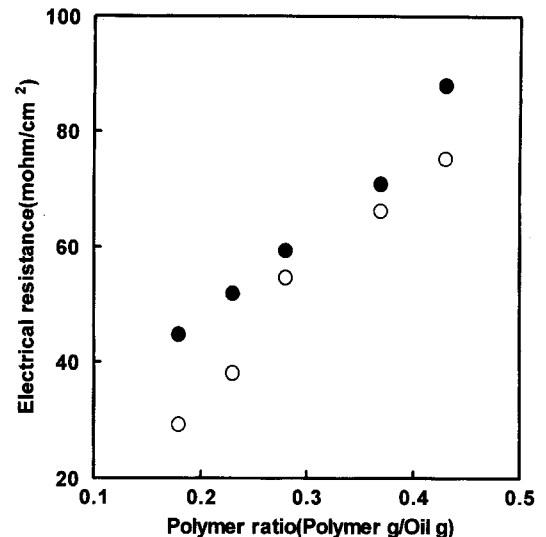


Fig. 9. The electrical resistance of specimens with polymer ratio.

(● : the separator extracted process oil/silica, ○ : the separator process oil).

기저항은 29.2 mΩ/cm<sup>2</sup>을 보이며, PR이 0.43일 때 75 mΩ/cm<sup>2</sup>을 보였다. 이 두 시험편의 경우에 process oil의 양이 증가함에 따라 전해 전기저항값은 감소하는 동일한 경향을 보였다. 이는 process oil이 증가함에 따라 격리막 복합체의 host인 고분자 속에 전해액이 통과할 수 있는 미세공 통로를 많이 부여하기 때문에 이온의 활동이 원활하기 때문인 것으로 생각된다. 반면에 실리카를 함유한 시험편의 경우, 실리카를 추출한 시험편에 비해 낮은 전기저항값을 보였다. 이는 실리카를 함유한 시험편의 경우, 실리카가 PE의 인접면과의 부착으로 인하여 발생할 수 있는 격리막의 세공폐쇄를 방지함으로써 실리카를 추출한 시험편에 비하여 많은 미세세공이 부여되었기 때문으로 생각된다.

## 4. 결 론

고분자의 분자쇄 또는 배향 결정층에 있어서 세공 크기를 제어할 때 고분자를 박층으로 하면 할수록 고분자의 인접면과의 부착으로 인해 세공이 폐쇄되는 결점을 보인다. 따라서 본 연구에서는 PE를 host로 사용하고 실리카를 guest로 사용하는 intercalation 기술을 도입하여 격리막을 제조하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

비극성 유기용매(methylene chloride, 1,1,1-trichloroethane, hexane)를 사용하여 process oil을 추출하여 세공을 형성시킨 결과, 5분이 경과한 후 98% 이상의 추출률을 보였으며 실리카의 추출은 30분이 경과하면서 95% 이상의 무게감소율을 보이며 1시간이 경과하면서 시험편의 무게가 완만해짐을 확인할 수 있었다. 또한, 실리카를 함유한 시험편과 실리카를 추출한 시험편의 경우, 동일하게 PR 값이 증가함에 따라, 격리막 시험편의 내산화성과 인장강도가 고분자의 충전밀도 증가로 인해 증가함을 확인할 수 있었으며 반면에, 질소가스의 흡·탈착 방법으로 얻은 흡착량과 표면적 그리고 전해전기저항은 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 process oil과 실리카의 함량이 감소할수록 세공의 형성이 감소하기 때문인 것으로 생각된다. 한편, 실리카를 함유한 시험편의 경우에, 실리카를 추출한 시험편에 비하여 낮은 전기저항값과 높은 흡착량 그리고 큰 표면적값을 가지는 반면에 인장강도에서는 약간 낮은 값을 가짐을 확인할 수 있었다. 따라서, 낮은 전기저항과 비교적 높은 기계적 강도를 가지는 격리막을 제조하기 위해서는 고분자 내부에 실리카를 삽입한 격리막이 실리카를 추출한 격리막에 비하여 바람직하리라 생각된다.

## 참고문헌

1. Reitz, J. W.: *J. Power Sources*, **23**, 109(1988).
2. Rakin, P.: *J. Power Source*, **36**, 461(1991).
3. Lee, W. J. and Ko, M. S.: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **9**, 193(1998).
4. Hwang, G. J., Ryu, C. H. and Kang, A. S.: *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **35**, 732(1997).
5. Versteegh, W. M.: U.S. Patent, 4,024,323(1977).
6. Johnson, H. B., Krivak, T. G. and Longhini, D. A.: U.S. Patent, 4,681,750(1987).
7. Ambrose-Ritchey, G., Jachimowicz, F. and Lundquist, J. T.: U.S. Patent, 4,789,609(1988).
8. Yankov, L. K., Filipova, S. K., Zlatanov, I. Y. and Budevski, E. B.: U.S. Patent, 4,959,396(1990).
9. Wszolek, W. R. and Lundquist, J. T.: U.S. Patent, 4,434,215(1984).
10. Lee, Y. M. and Oh, B. K.: *Membrane Journal*, **7**, 123(1997).
11. Lim, C. D.: *Polymer Science and Technology*, **9**, 131(1998).
12. Lee, C. W. and Chang, H. N.: *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **17**, 117(1979).
13. Kim, J. S. and Choi, C. K.: *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **18**, 367(1980).
14. Kim, K. Y., Chang, J. Y. and Kim, J. H.: *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **26**, 66(1988).
15. Park, S. W., Han, S. B., Kim, S. S. and Park, T. Y.: *J. of the Korean Institute of Chemical Engineers*, **26**, 280(1988).
16. Sakami, H., Kawase, K., Suzuki, K. and Iida, S.: *Kobunshi Ronbunshu*, **44**, 583(1987).
17. Sakami, H., Kawase, K., Suzuki, K. and Iida, S.: *Kobunshi Ronbunshu*, **46**, 323(1989).
18. Sakami, H.: *Polymer & Polymer Composites*, **3**, 29(1995).