

리튬이온 2차전지의 고분자 결착재

김 광 만

1. 서 론

현재 급속도로 그 영역이 팽창하고 있는 소형 정보통신 기기, 즉 휴대용 전화기, 노트북 컴퓨터, 캠코더 등의 전 원으로서 재충전 가능한 리튬 전지(rechargeable lithium battery) 또는 리튬 2차전지(lithium secondary battery)가 각광받고 있다. 그 중 특히 관심이 집중되고 있는 리튬이온 2차전지는 코발트 혹은 망간계 리튬금속 산화물을 사용하는 양극과 탄소 혹은 흑연 재료를 사용하는 음극 사이에서 비수계 유기 전해액(non-aqueous organic electrolyte solution)을 매개로 하여 리튬 이온이 흡장·방출 가능한 구조를 하고 있다. 이러한 리튬 이온 2차전지의 구성상 고분자 재료가 사용되고 있는 부분은 크게 양·음극 극판의 활물질 입자들을 서로 결착시켜 주는 고분자 결착재(binder), 전지 내에서 양·음극을 서로 차단시켜 주는 분리막(separator), cap assembly 내에 포함되는 가스켓 등을 포함한 고분자 절연재료, 그리고 전지의 외장재로 사용되는 고분자 필름 등으로 나눌 수 있다. 전지를 제조하는데 있어서 격막이나 절연재, 외장 재 등은 보통 별다른 처리 없이 공급 받은 상태로 사용이 가능하지만, 결착재로 사용되는 고분자 재료는 전지의 극 판 제조시 투입 조성, 혼합, 코팅, 건조 조건 등에 따라 극 판 상태에 미치는 영향은 물론 사용 재료의 화학적 안정성(내약품성)이 조립 후 전지의 성능에 미치는 영향도 함께 고려하여야 하므로 그 사용에 각별한 주의가 필요하다.

본 특집에서는 이러한 리튬이온 2차전지용 고분자 결착재의 역할 또는 요구 특성에 관한 개요를 우선 소개하고, 실제 사용되는 여러 가지 고분자 재료의 특성을 살펴 봄과 동시에, 대표적인 결착재인 poly(vinylidene fluoride)(PVdF)계 고분자를 중심으로 재료의 기본 물성 및 전지 제조공정상의 여러 조건들이 극판 및 전지 특성에

미치는 영향에 관해 서술하고자 한다. 또한 이러한 고분자 결착재 연구에 있어서 장차 해결하여야 할 몇가지 과제에 관해서도 언급할 것이다.

2. 리튬이온 2차전지와 고분자 결착재

현재 사용되고 있는 소형 리튬이온 2차전지는 수분과 격렬히 반응하는 리튬을 사용하고 있기 때문에 그 안전성 확보를 위해 절대적으로 무수(anhydrous) 혹은 비수(non-aqueous) 조건이 필요하다. 이러한 비수계 전해액은 리튬염과의 용해력을 높이기 위해 보통 극성이 큰 각종 유기 용매를 사용하고 있으므로 극판의 활물질을 결착, 유지시키는 역할을 맡고 있는 고분자 결착재로서는 이 비수 유기 전해액에 견디는 성질이 강하지 않으면 안 된다. 따라서 극판 제조에 사용되는 고분자 결착재는 극판 활물질 입자간 결착, 활물질 입자들과 금속 집전체와의 접착 뿐만 아니라 전기화학적 환경하에서의 비반응성(특히 전해액과의 비반응성)이 크게 요구된다는 점에서 재료 선택의 범위가 매우 좁다. 이러한 전지의 작용 및 성능에 관련하여 고분자 결착재가 가져야 할 기본적인 특성



김광만

1985 연세대학교 화학공학과(학사)
1988 KAIST 화학공학과(석사)
1991~ 1995 KAIST 화학공학과(박사)
1988~ (재) 산업과학기술연구소
1991 (RIST) 선임, 주임연구원
1994~ 충북대학교 화학공학과 강사
1996
1997~ (주)효성생활산업 기술연구소
현재 구미분소 전지팀 과장

Polymer Binder for Lithium-ion Secondary Battery

(주)효성생활산업 기술연구소(Kwang Man Kim, Battery Team, Kumi Branch of R&D Center, Hyosung Living Industry, 629 Kupo-Dong, Kumi-City, Kyung-buk 730-400, Korea)

과 그 역할을 정리하면 다음과 같다.

① 활물질 입자를 잘 분산시킬 수 있는 고분자 용액계 형성이 용이하여야 한다.

② 활물질 입자들을 서로 결착시키고 그 결착성을 유지시킬 수 있어야 한다.

③ 활물질 입자들과 금속 집전체를 접착시키고 그 접착성을 유지시켜야 한다.

④ 비수 유기 전해액에 대한 내약품성이 우수하여야 한다.

위의 요건 ①에 관련하여서는 고분자 결착제와 사용되는 용매와의 용해성이 중요한 요소가 되는데, 즉 고분자와는 상용성이 있으나 사용하려는 전해액 용매와는 가능한 불용성이 경우가 권장된다. 예를 들어 PVdF를 결착제로 사용하는 경우 그 용매로는, 보통 전해액 용매로 사용되는 ethylene carbonate(EC)나 propylene carbonate(PC)보다 PVdF에 대한 용해도가 10배 정도 큰 (상온에서 용해도 10 wt% 이상) *N*-methyl-2-pyrrolidone(NMP)이 적절하다.

요건 ②와 ③에 관련하여서는 제조된 극판의 결착력 및 전기 성능상의 전도성이 중요한 요소가 되는데, **그림 1(a)**와 같이 결착제가 활물질 입자 상호간 및 금속 집전체와의 접점에 고루 분포되도록 하여야 결착력 및 전도성이 우수한 극판 및 전지를 얻을 수 있다. 이러한 극판 상태를 얻기 위해서는 활물질 분말과 고분자 결착제 용액(고분자 분말과 용매와의 혼합물 또는 현탁물)의 혼합물인 slurry(혹은 paste라는 용어를 사용하기도 함)의 혼합 상태, 집전판 위에 코팅시킬 때의 조건, 용매를 휘발시키는 건조 조건 등의 요소가 최적화되어야 한다. 그렇지 않은 경우, 예를 들어 slurry의 혼합 또는 분산 상태가 균일하지 않고 용매 휘발이 적절하게 이루어지지 않으면 **그림 1(b)** 및 **(c)**와 같은 극단적인 경우가 생길 수 있다. **그림 1(b)**의 경우에는 결착제가 활물질 입자 사이에 대부분 분포되어 활물질의 활성을 저해하여 전도성을 크게 감소시킬 뿐만 아니라 집전체와의 결착성도 미비되어 극판의 활물질층이 집전체로부터 쉽게 벗겨져 버린다. 또한 **그림 1(c)**에서도 결착제가 활물질과 집전체 사이의 전도성을 막는 절연 필름과 같은 역할을 하므로 이런 경우도 적당하지 않게 된다.

요건 ④는 이미 언급한 바와 같이 가능한한 전해액과의 비반응성을 갖춘 재료이어야 한다는 의미인데, 실은 전해액 뿐만 아니라 전해액에 녹아 있는 전해염은 물론 극판 제조에 소요되는 활물질 및 기타 첨가제 등에 대해서도 비반응성을 구비한 재료이어야 더욱 효율적인 것이다. 결착제가 갖추어야 할 조건을 한가지 더 추가한다면, 리튬이온은 2차전지의 원리상 충방전을 반복하는 동안 리튬이온은 활물질에 대해 흡착/방출(intercalation/deintercalation 혹은 doping/undoping)을 하게 되며

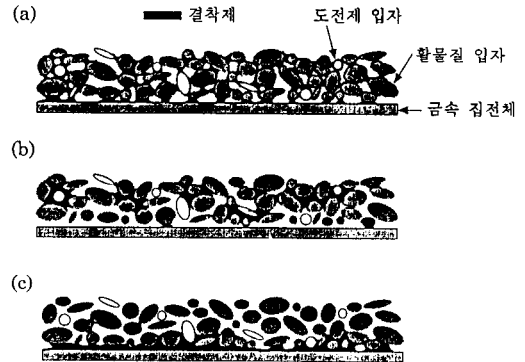


그림 1. Binding mechanisms for the polymer binder between active material particles and between the particles and current collector metal foil. (a) point-binding mechanism showing high efficiency in electrical conductivity, (b) surface-binding mechanism resisting the conductivity of active materials, and (c) collector-binding mechanism exhibiting a kind of insulating film.

이에 따라 극판을 포함한 활물질층은 팽창/수축을 반복하게 되는데, 고분자 결착제는 이러한 팽창/수축에 충분히 견딜 수 있는 완충 효과를 발휘할 수 있어야 한다. 물론 이것은 요건 ②와 ③에 함께 포함되는 사항일 수도 있지만, 특별히 전기 작동시의 안전성을 다룰 때 충방전에 따른 활물질층의 팽윤성 연구에서 따로 구분하는 경우도 있다.

덧붙여 말하자면 고분자 결착제는 전기 사용시의 전압 범위, 즉 potential window 내에서 전기화학적으로 안정하여야 한다. 이것은 전지의 구성 요소상 결착제가 가져야 하는 화학적·물리적 안정성을 모두 포함하는 의미로서 위의 요건 ②~④를 통칭하는 것이라 할 수 있다. 즉 결착제가 가져야 할 안정성이란, 화학적인 면에서 전해액, 전해질, 활물질, 화학환원된 리튬, 부반응생성물 등에 대한 안정성과 물리적인 면에서 비용해성 및 비팽윤성 등의 성질을 모두 포함하는 것이다.

3. 결착제의 종류와 사용 방법

다양한 고분자 재료가 위의 요구 특성에 적합한 리튬이온 2차전지용 고분자 결착제로 실제 사용 혹은 검토되어 왔다. 고분자 종류별로 크게 나누어보면, PVdF/NMP계, poly(tetrafluoroethylene)(PTFE)/수분 현탁액(계면활성제 및 증점제 포함), styrene-butadiene rubber (SBR) latex, polyolefin류, polyimide 등을 사용하는 경우가 공개특허로서 알려져 있으며 그의 열경화성 수지나 polyurethane을 사용하는 경우가 연구되고 있다. 표 1은 공개특허 및 기타 기술자료 등을 참고하여 특히 전지기술 선도국인 일본의 여러 전지제조업체에서 채택,

표 1. 일본 전지제조업체의 공개특허를 참조하여 대표적인 고분자 결합재의 예를 중심으로 정리한 리튬이온 2차전지의 조성

Maker	Positive Electrode(Cathode)	Negative Electrode(Anode)	Electrolyte	Remarks	Ref.
Sony	LiNi _{0.2} Co _{0.8} O ₂ (91) + graphite(6) + PTFE(3)	hard carbon(90) + PVdF(10) + DMF	1M LiClO ₄ in PC/DME(1:1)	US 1990	1
	LiCoO ₂ (91) + graphite(6) + PVdF(3) + NMP	(hard carbon + natural graphite) (90) + PVdF(10) + NMP	1M LiPF ₆ in EC/DEC(1:1)	JP 1995	2
Matsushita (松下)	LiCoO ₂ (100) + AB(3) + PTFE(7) + CMC	MCMB(100) + SBR(5) + CMC	1M LiPF ₆ in EC/DEC/MP(3:5:2)	US 1996	3
	LiCoO ₂ (100) + CB (3) + PTFE(10)	(Lonza graphite + MCMB) (100) + Acrylate polymer	1M LiPF ₆ in EC/DEC(1:1)	JP 1996	4
	LiMn ₂ O ₄ (100) + Carbon(10) + PVdF (5) + DMF	S-Carbon(100) + PVdF(10) + DMF	1M LiClO ₄ in PC	US 1997	5
Toshiba (東芝)	LiCoO ₂ (80) + AB(15) + PTFE(5)	pitch carbon(96.7) + ethylene propylene copolymer(2)	1M LiPF ₆ in EC/PC/DME(25:25:50)	JP 1995	6
	LiCoO ₂ (91) + AB(3.5) + graphite(3.5) + EPDM(2)	MPCF(96.7) + SBR(2.2) + CMC(1.1)	1.2M LiPF ₆ in EC/MEC/DEC(4:4:2)	JP 1996	7
	LiCoO ₂ (90) + graphite(6) + PVdF(4) + NMP	graphite(95) + polyamic acid(1) + polyamide resin(4) + NMP	1M LiPF ₆ in EC/DMC(1:1)	US 1997	8
Hitachi (日立)	LiNiO ₂ (91) + graphite(6) + PVdF(3) + NMP	(MCMB + carbon) (90) + PVdF(10) + NMP(150)	1M LiPF ₆ in EC/DME(1:1)	JP 1997	9
Fuji (富士)	LiCoO ₂ (87) + graphite(6) + PTFE(3) + Na-acrylate(1)	SnO or SnO ₂ (86) + graphite(6) + SBR(4) + CMC(1)	1M LiPF ₆ in EC/BC/DME(1:1:3)	US 1997	10
Kureha (呉羽)	Li	cokes(90) + P(VdF/MA) (10) + NMP	1M LiPF ₆ in PC/DME(1:1)	JP 1994	11
				US 1995	

*Kureha (呉羽)는 전지제조업체가 아닌 hard carbon, PVdF 등의 화학제품을 제조 판매하는 업체임.

* () 속 숫자는 중량 기준 part이며 (:) 및 (::) 속 숫자는 체적%임.

*US 및 JP는 각각 미국 및 일본의 공개특허를 의미하며, 동일한 특허의 경우 대개 일본에 공개된 특허가 미국에 공개된 경우보다 1년정도 빠른 것이라 보편 됨.

**"Stalion"은 Fuji Photo Co.에서 음극 활물질로 산화주석을 사용하여 제조한 리튬이온 2차전지의 상품명.

*略語.

AB: acetylene black, CB: carbon black, PTFE: poly(tetrafluoroethylene), PVdF: poly(vinylidene fluoride-co-maleic acid monoester), SBR: styrene-butadiene rubber, EPDM: ethylene propylene diene monomer, CMC: carboxymethyl-cellulose, DMF: dimethylformamide, NMP: N-methyl-2-pyrrolidone, MCMB: meso-carbon microbeads, MPCF: mesophase pitch carbon fiber, EC: ethylene carbonate, PC: propylene carbonate, BC: butylene carbonate, DMC: dimethyl carbonate, DEC: diethyl carbonate, DME: dimethoxyethane, MP: methyl propionate.

상용화되었거나 검토중인 리튬이온 2차전지의 양·음극 및 전해질의 구성재료 중 다양한 고분자 결합재를 사용하는 대표적 예를 정리한 것으로서 양·음극 극판에 사용되는 고분자 결합재의 종류 및 조성을 참조할 수 있다.

표 1로부터 볼소계 고분자 결합재 (PTFE, PVdF, P(VdF/MA) 등)는 양·음극 극판 제조시 활물질 함량에 대해 대략 5~10 wt% 정도의 조성을 가짐을 알 수 있다. 이에 반하여 SBR이나 polyolefin계 고분자는 고형분 기준으로 약 5 wt% 이하가 결합재로서 투입된다. 이러한 조성의 차이는 slurry의 코팅 후 건조시 불소계 고분자의 경우 약 40% 내외의 결정화도를 보임에 따라 결합성 유지에 필요한 충분한 양이 첨가되어야 하는 반면에, SBR 등은 무정형 고분자로서 적은 양으로도 충분한 결합성을 유지할 수 있기 때문이다.

또한 표 1에 의하면 양·음극 극판 제조시 동일한 고분자 결합재를 사용하는 경우, 양극보다는 음극의 결합재 함량이 많음을 알 수 있는데, 이것은 양극의 집전체로서 보통 알루미늄 박막(Al foil)을 사용하고 음극 집전체로

서는 동막(Cu foil)을 사용하는 기본적인 차이에서 비롯된다고 할 수 있다. 즉 동일한 결합재 함량이라면 동박보다는 알루미늄 박막과의 접착력이 우수하다는 의미이다. 그러나 집전체와의 접착력이라는 측면 외에, 극판을 구성하는 입자들의 성질과 결합재와의 연관성도 결합재 함량의 결정에 기여할 수 있다는 점도 간과해서는 안될 것이다. 즉 양극에서는 활물질인 리튬의 금속 복합 산화물 외에 carbon black 혹은 acetylene black 등 micron 이하의 도전재 입자들이 함께 투입되고 음극은 구조가 총상으로 형성되어 있는 탄소 또는 흑연 입자로 구성되어 각 층 사이로 리튬이온이 흡착/방출된다는 등의 구조적 측면도 최적 결합재 함량의 결정에 포함되어야 할 하나의 요소가 된다.

한편 고분자 결합재를 사용할 때에는 PVdF와 같이 대개 분말상태인 경우가 많은데 이러한 경우에는 적당한 용매(예를 들어 NMP)에 녹여 고분자 용액을 만들어 사용한다. 그러나 PTFE/수분 현탁액이나 SBR 라텍스와 같이 물에 녹아 있는 고분자 결합재들은 대개 계면활성제가

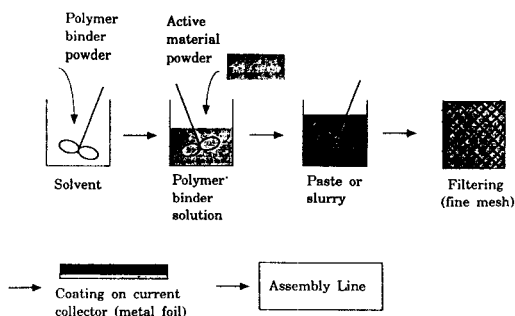


그림 2. Typical mixing process consisted of active material particles, polymer binder powder, and solvent.

함께 포함되어 있어서 적절한 분산상태를 유지하고 있으나 장기보관시 응집체(aggregate)가 형성될 우려가 있으므로 실제 사용할 때에는 우선 충분히 교반시키는 과정을 거쳐야 한다. 일반적으로 고분자 결합제를 사용하여 리튬이온 2차전지용 전극을 제조하는 과정을 그림 2에 간략히 도시하였다. 우선 적정량의 고분자 결합제 분말을 용매에 녹여 고분자 결합제 용액을 준비한다. 그림 2에 보인대로 이 고분자 용액에 전극 활물질 입자(도전제 분말 포함)들을 투입하는 경우도 있으나 실제로 우수한 분산상태의 paste를 대량으로 만들기 위해서는 활물질 입자에 고분자 결합제 용액을 간헐적으로 투입하여 혼합과정을 거치는 것이 효율적이다. 경우에 따라서는 이 혼합과정의 후반기에 용매를 추가 투입하여 최종 paste의 적정 점도 유지를 도모할 수도 있는데(그림 3의 점도곡선 참조), 이는 이후의 코팅 공정상 사용하려는 코팅 장치에 알맞는 적절한 점도의 paste를 공급하기 위해서이다. 혼합 과정에 사용된 용매는 급속 집전체에 paste를 코팅한 후 건조로를 통과하면서 휘발시키며, 양산 공정에서는 이 용매 휘발분을 재생하여 사용하기도 한다.

고분자 결합제 용액을 투입하여 전극 활물질 입자들을 혼합·분산시키는 공정은 2차전지 제조시 첫 번째로 경험하게 되는 중요한 공정 중의 하나이다. 즉 일반적으로 0.1~100 μm 정도의 입경분포를 가지는 전극 활물질 뿐만 아니라 입경 분포의 폭이 그보다 훨씬 하향적인 도전제 입자까지 혼재되어 있는 계의 혼합·분산은 제조된 극판의 균일성 면에서 매우 중요하며 이 균일성이 전지의 충방전 특성 및 사이클 수명 특성에도 큰 영향을 미치게 된다. 따라서 혼합 공정시에 고분자 결합제가 활물질 및 도전제 입자 사이에 고루 분포될 수 있도록 적정 조성의 재료, 적정 혼합 순서, 혼합 속도, 혼합 시간 등을 설정하는 작업이 우선되어야 한다. 보통 이러한 극판 제조용 paste를 만드는 혼합 장치로는 재료가 투입된 혼합 탱크 내에서 수장 blade가 자전과 공전을 동시에 하면서 교반을 행하는 흑성형 혼합기(planetary mixer)를 많이 사용한다. 최근에는 혼합·분산 효과를 높이기 위해 2개의

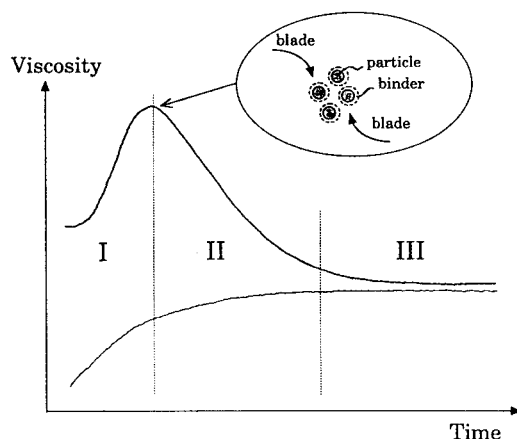


그림 3. Viscosity variation against mixing time in a planetary mixer equipped with twisted double blades. The viscosity curve may depend on the addition sequences of each material.

twisted blade가 장착된 형태를 채택하는 것이 일반적이다. 즉 2개의 blade가 자전 및 공전을 하면 혼합 탱크 내에 평면적인 dead space(blade가 주행하지 않아 혼합이 이루어지지 않는 공간)가 거의 없어짐은 물론 blade의 twist 부분은 재료를 상하로 이동시키는 역할을 하여 수직적 혼합 효과도 제고시킬 수 있다는 장점이 있다. 한편 투입하는 활물질 재료의 물성상 이러한 흑성형 혼합기로도 만족할만한 혼합·분산 상태가 얻어지지 않는 경우도 있을 수 있는데, 이 때에는 내마모성 bead나 鋼球를 함께 투입하여 강제와의 충돌에 의해 분산 효과를 증대시키는 milling machine을 사용하기도 한다. 가장 흔히 사용하는 milling machine으로는 ball mill, sand mill 등이 있다. 단 milling을 통해 paste를 얻는 경우에는 mill 내부에서 bead의 충돌로 생길 수 있는 파편이나 이물질을 제거하기 위해 fine mesh 등을 사용하는 filtering 작업이 보통 추가된다.

활물질 입자와 고분자 결합제 용액의 혼합·분산시 적정 수준의 paste인가를 판단하는데 있어서 가장 중요한 평가 항목은 점도, 분산도 등이다. 흑성형 혼합기 내의 혼합과정에서는 점도 수준이 대개 그림 3과 같은 경향을 보이는 것으로 알려져 있는데, 이 경향은 각 재료의 혼합 순서에 따라 달라질 수도 있음을 주지해야 한다. 즉 그림의 하부 점도곡선은 용액에 분말을 투입하면서 혼합하는 과정의 점도 변화이며, 상부 점도곡선은 분말에 고분자 결합제 용액을 투입하면서 혼합하는 과정의 점도 변화이다. 두 점도곡선에서 혼합 시간이 경과함에 따라 동일한 점도 수준에 이를 수는 있으나 상부 점도곡선에서 보는 바와 같이 최대점도를 경유하는 경우에 혼합액의 분산도가 더욱 우수한 경향이 있다. 즉 혼합 초기에 고분자 용액의 1/3~1/2 정도를 활물질 분말에 투입하여 혼합하

면 활물질 입자 표면에 결합재 성분이 피복되는 상태에 이르러 최대점도를 보이며 계속하여 나머지 용액 및 용매 추가분을 간헐적으로 투입하면 점도가 강하하면서 원하는 점도 수준에 이르는 것이다. 그림 3의 혼합 초기(영역 I)에는 활물질 분말의 함량이 지배적이어서 blade의 회전만으로도 충분한 혼합 효과를 거둘 수 있다. 그러나 혼합 시간 경과에 따라 혼합물이 고점도화되고 입자와의 마찰로 인한 발열 현상 및 응집체 생성이 우려되는 상황에 이르면 blade의 역할이 더욱 중요하게 되는데, 이 경우에는 2개의 twisted blade는 물론 추가적인 혼합장비가 필요한 경우도 있다. 최고점도 상태를 지나서 잔여 용액의 투입으로 점도가 강하하는 영역 II 이후로는 액상이 지배적인 혼합물로 변한다. 또한 계속하여 추가 용매를 투입하여 점도를 안정화시키는 과정(영역 III)을 회색이라 한다. 이 회색 과정을 통해 용집이 극히 작은 paste가 제조되는데, 이 때에는 리튬 2차전지의 특성상 요구되는 수분 방지를 위한 혼합 용기의 밀폐 또는 sealing이 극히 세심하게 요구되며 또한 액상 내의 기포를 제거하기 위해 밀폐용기 내에 진공을 걸어주는 것이 효율적이다.

제조된 paste의 점도 측정은 보통 rotary 방식의 Brookfield-type 점도계를 사용하며, 분산도는 grindometer (혹은 grind guage) 등을 사용하여 입자 응집물의 크기 등을 판별한다.

4. PVdF계 고분자 결합재

PVdF계 고분자는 무기 세라믹 재료에 비해 경량, 유연성, toughness 등의 우수한 물성 및 내약품성, 내마모성, 내부식성, 내후성 등의 특성으로 인하여 배관 lining 재료, overlay용 복합 필름, 전선피복재 등의 공업적 용도로 사용되어 왔다. 참고로 PVdF 공업적 용도에 대한 일반적인 물성을¹² 표 2에 정리하였다. 한편 근래에 들어서는 강유전성(ferroelectricity), 초전성(pyroelectricity), 압전성(piezoelectricity) 등의 독특한 특성이 연구되면서 계측기기의 transducer 재료, 센서 부품재료, 전자재료용 압전 필름 등에 많이 응용되고 있다. 이러한 PVdF가 2차전지용 고분자 결합재로 사용된 것은 비록 최근의 일이지만 결합재의 요구조건, 즉 활물질의 균일분산 paste화, 건조 및 탈수 공정시의 내열성, 소량 대응적 효율성, 극성 전해액과의 비반응성 등의 조건들을 거의 만족하는 특성 때문에 현재에 이르러서는 가장 보편적인 2차전지용 결합재로 인식, 사용되고 있다. 2차전지용 고분자 결합재재료로서 PVdF는 단일중합체 뿐만 아니라 다른 단량체와의 공중합체 형태로도 사용하는 예가 많은데, 예를 들어 고체 고분자 전해질(solid polymer electrolyte) 2차전지에서 가장 많이 사용하는 hexafluoro-

표 2. PVdF의 공업적 용용에 대한 일반적 물성¹²

물 성	물 성 치
물리적 성질	
밀도	1.75~1.78 g/cm ³
비체적	0.56~0.57 cm ³ /g
굴절율(n_D^{25})	1.41~1.42
Melt flow index(265 °C)	5~180 g/10min
수분 흡수율	0.03~0.06%
기계적 성질	
항복점 인장응력	30~60 MPa(25 °C) 20~40 MPa(100 °C)
파열점 인장강도	30~60 MPa(25 °C) 20~30 MPa(100 °C)
파열점 연신율	25~500%(25 °C) 300~600%(100 °C)
인장 탄성율	1200~1600 MPa
휨 강도	55~75 MPa
휨 탄성율	1200~1800 MPa
압축 강도	55~100 MPa
압축 탄성율	1000~1400 MPa
Izod 충격 강도(notched)	150~550 kJ/m
열적 성질	
용융 범위	160~175 °C
열변형 온도	150 °C(66 psi) 100 °C(264 psi)
열중량감소율	0.5%(300 °C, 1 h)
선형 팽창 계수	$9 \times 10^{-5} \sim 12 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
비열	0.26~0.33 cal/g·°C
열전도도	$3 \times 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$
유전적 성질	
체적 저항	$10^{14} \sim 10^{15} \Omega\text{cm}$
표면 arc 저항	50~60 s
유전율 강도	100 kV/mm(0.1 mm thick) 65 kV/mm(0.25 mm thick) 20 kV/mm(1.0 mm thick)
유전율 상수	8.4~13.5(60 Hz) 7.4~13.2(103 Hz) 6.0~7.6(106 Hz)
소산지수(dissipation factor)	0.012~0.019(60 Hz) 0.013~0.019(105 Hz) 0.15~0.22(106 Hz)

propylene(HFP)과의 공중합체가 대표적인 경우이다. 이 P(VdF/HFP)에 대해서는 본 호의 폴리머 전기에 관한 특집에서 자세히 다루고 있으리라 예상되므로, 본 특집에서는 리튬이온 2차전지용 고분자 결합재로서의 PVdF 단일중합체 위주로 설명을 한정하고자 한다.

4.1 중합 및 사슬 구조

상업용 PVdF는 현재 주로 현탁중합법(emulsion polymerization)으로 제조되고 있는데, 일반적으로 고압 autoclave내에 VdF 단량체, 사슬전달제(chain transfer agent) 용액 및 개시제 현탁액을 별도로 혹은 동시에 투입하는 방식을 따르고 있다. 사슬전달제로는 isopropyl alcohol이나 trichlorofluoromethane이 대표적이며 이를 탈이온수와 혼합하여 사용한다. 개시제로는 diisopropyl

peroxydicarbonate를 사용하는데 보통 불소계 계면활성제나 cellulose계 화합물과 혼합한 현탁액을 사용한다.

VdF와 같은 vinyl계 단량체의 전통적인 합성법상 사슬 구조 내에 head-to-head 혹은 tail-to-tail 위치의 단량체 단위가 소량 포함되는 것은 피할 수 없는 현상이다. 보통 현탁중합법으로 합성되는 PVdF도 대부분의 경우 3~6% 정도의 이러한 역전단위(reversed unit 혹은 inverted unit)가 포함되어 있는데 이 역전단위는 PVdF의 물성, 특히 결정성에 상당한 영향을 미친다. 즉 그림 4에 보인 경우와 같이 역전단위가 사슬 내에 많이 포함될수록 결정화도가 저하되며 따라서 활물질과의 결합력이 증가하고 팽윤성도 월동할 수 있으나 반면에 내화학적이나 내부식성 등의 물성은 결여되기 쉽다. 현재까지는 이러한 역전단위의 함량이 중합온도에 크게 영향을 받는 것으로 알려져 있는데, 예를 들어 20 °C 중합시는 3.5%, 140 °C 중합시는 6.0% 정도 포함된다는 보고가¹³ 있었다. 또한 가장 잘 알려진 상업용 PVdF인 일본 Kureha 工業(Kureha Chem. Ind.)의 KF series와 미국 Elf Atochem N.A.의 Kynar series에 대한 역전단위 함량 비교를¹² 표 3에 나타내었다. 표 3에서와 같이 KF series의 경우가 역전단위의 함량이 Kynar series보다 낮게 나타난 점은 그 중합온도 차이가 큰 영향이 있으리라 생각된다(KF series는 대개 25 °C 정도에서 합성하는^{11,14} 반면 Kynar series는 75 °C에서 합성한다¹⁵).

4.2 결정성

PVdF는 가장 다양하고 흥미로운 결정성을 갖는 고분자 중의 하나로서 공업적인 응용에 있어서도 이러한 다양

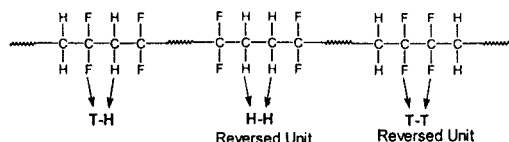


그림 4. Some structures of VdF monomer unit in PVdF chain: head-to-tail, head-to-head, and tail-to-tail structures.

표 3. 여러 상업용 PVdF의 사슬상 역전단위 함량 비교¹²

PVdF(상품명)	고유점도 ^a [η] (dL/g)	중량평균 분자량 ^b	역전단위 함량 ^c (%)
KF #1000	0.98	2.60×10^6	3.7
KF #1100	1.11	3.16×10^6	3.8
Kynar 200	1.63	5.37×10^6	5.6
Kynar 821	1.21	3.51×10^6	5.0
Kynar 881	1.22	3.55×10^6	5.0
Kynar 901	1.21	3.51×10^6	5.1
Kynar 961	0.86	2.16×10^6	5.1

^a 고유점도는 125 °C에서 dimethylformamide를 이용하여 측정된 값임. ^b 중량평균 분자량은 고유점도로부터의 계산치임. ^c 역전단위 함량은 ¹⁹F NMR을 이용한 결과임.

성에 의존하는 바 크다. PVdF로부터 얻을 수 있는 결정 형태는 사슬의 배열 조건에 따라 PVdF 자체가 가지는 강유전성, 초전성, 압전성 등의 성질이 복합적으로 반영되어 나타나는데, 크게 나누어 α , β , γ , δ 형의 4가지 결정형으로 구분할 수 있다. 이 4가지 결정 형태는 대부분 구정(spherulite)으로서 그 자세한 분자배열 및 형태학은 Lovinger의 총설을¹² 참조하기 바라며, 여기서는 각 결정형의 생성조건에 관해서 주로 언급하고자 한다.

α 형 결정은 PVdF에서 가장 흔히 관찰할 수 있는 대형 구정으로서 적정 온도 또는 과냉각시의 용융체에서 나타나는데, 활물질 입자들을 점접촉하여 결합성을 유지해야 하는 2차전지용 결합체로서의 결정형태로는 적합하지 않다. β 형 결정은 PVdF의 용융상 가장 중요한 형태로서 압전성 및 초전성의 구현에 관계되는 결정이다. 이 결정은 주로 용융물로부터 결정화된 박막을 기계적으로 변형시킬 때 나타나므로 보통 용액상으로 시작하는 2차전지 결합체 측면에서는 관련성이 거의 없다. 단 용액상으로부터 결정화된 γ 형 결정에 강한 압력이 가해지거나 연신 등의 외력이 가해지면 β 형 결정으로 변할 수 있다. γ 형 결정은 주로 용액상으로부터 결정화되며 α 형 결정과 같은 대형 결정의 주변 영역에서 생기는 작은 결정 형태로 분포한다. 실제로 α 형 결정을 고온에서 연신시키면 대형 구정의 경계 부분에서 생기는 작은 γ 형 결정들을 관찰할 수 있다. 2차전지의 결합체로서는 이 γ 형 결정과 같이 용액상으로부터 생성, 분포되는 경우가 중요하다. 마지막으로 δ 형 결정은 α 형 결정에 강력한 전기장을 걸어주면 생성되는 결정으로서 2차전지용 결합체와는 큰 관련성이 없다.

PVdF의 용액상으로부터 시작되는 2차전지용 결합체라는 개념에 있어서는, γ 형 결정과 같이 작은 결정들이 널리 분포되어 있어서 활물질간의 점접촉성 및 결합력 유지는 물론 결정상으로서의 내약품성 강화라는 장점을 동시에 구비하는 것이 최적이다. 따라서 α , β γ 형 결정간의 변환관계(그림 5 참조¹²)에 대한 충분한 인식을 가지고 가능한 γ 형 결정으로 변환될 수 있는 최적 조건을 부여하도록 도모하여야 할 것이다. 실제로 리튬이온 2차전지 제조공정상 PVdF의 결정성에 영향을 미치는 요소 혹은 조건 중 paste의 코팅 공정시 건조 온도, 시간 및 냉각 조건 뿐만 아니라 집전체의 표면 상태에 따라서도 건조후 생성되는 결정의 형태가 달라질 수 있으므로 세심한 조정 작업이 필요하게 된다.

4.3 용해성

PVdF는 고분자의 구조와 결정 상태에 따라 용해성이 달라진다. 일정 온도에서 일정한 결정화도를 가지고 있는 고분자 결합체 재료에 대한 여러가지 용매의 용해도(solubility, wt/wt)를 종축에, 용매의 용해도지수(solubility parameter)를 횡축에 plot하면, dimethylacetamide 및

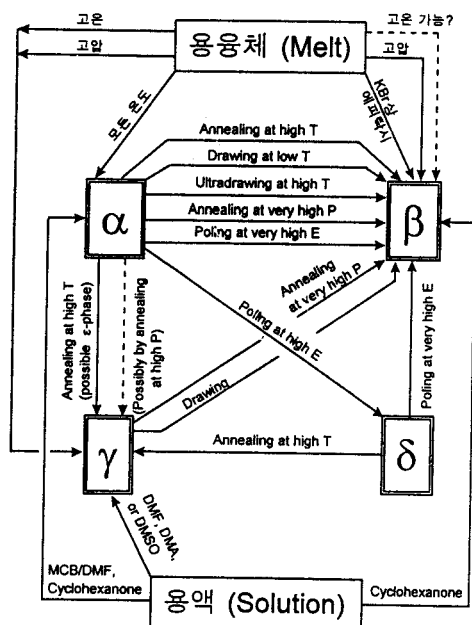


그림 5. Schematic summary of crystallization and interconversions of the PVdF crystalline phases. (T=temperature, P=pressure, E=electric field, DMF=dimethylformamide, DMA=dimethylacetamide, DMSO=dimethylsulphoxide, MCB=monochlorobenzene).

NMP가 PVdF에 대한 최상의 용매임을 알 수 있다.¹⁶ 한편 예상한 바와 같이 2차전지용 전해액으로 많이 사용되는 carbonate류, ester류, lactone류 등에 대해서는 거의 용해되지 않음도 알 수 있다. 다른 용매로서 acetone, tetrahydrofuran, dimethylformamide 등을 사용할 수도 있으나 공업적 취급의 어려움이나 내열성, 안전성 면에서 상당히 취약하다는 단점이 있다. 반면에 현재 리튬이온 2차전지용 고분자 결합재의 용매로서 가장 많이 사용되고 있는 NMP는 PVdF와의 상온 용해성 및 고온 내열성(NMP 단독의 경우 비점 202 °C, 발화점 346 °C) 등의 장점을 갖추고 있다.

PVdF/NMP계 고분자 용액은 용액조성 후 약간의 시간 경과시에도 투명한 호박색을 띠는 경향이 있는데, 이는 용액 중의 불순물에 의한 것이 아니라 PVdF 사슬상의 불소 성분이 NMP와 반응하면서 불포화 사슬 구조를 이루는 dehydrofluorination 반응을 일으키기 때문이다. 따라서 한번 PVdF/NMP 용액을 준비한 경우에는 이를 정제하여 원래의 PVdF로 환원시킬 수는 없다. 불소계 계면활성제나 sodium이 부착된 sulfonate 화합물을 미량 첨가하여 착색을 없앨 수는 있으나 결착제 용액으로서의 사용상 그다지 의미 있는 일은 아닐 것이다. 한편 PVdF/NMP 용액 취급시 350 °C(순간적) 또는 260 °C

(장기보존)의 고온에서는 PVdF의 분해반응에 의해 HF 기체가 발생할 우려가 있으므로 주의하여야 한다.¹⁷

4.4 팽윤성

고분자 결정재가 가져야 할 특성 중에서 충방전에 따르는 활물질 입자들의 팽창/수축에 견디는 적절한 팽윤성을 가져야 한다는 점이 있다. 리튬이온 2차전지 내의 전해액에 대해 PVdF가 쉽게 팽윤되어 버린다면 충방전 특성의 劣化가 일어나며 특히 고온에서는 더욱 심화될 것이다. PVdF 단일중합체의 경우 상온에서 보통 40% 이상의 결정화도를 가지고 있는데, 이 결정 영역에서는 전해액 분자와 같은 저분자가 통과할 수 없고 나머지 무정형 영역에서 저분자 통과가 가능할 뿐이다. 전해액이 PVdF에 스며들어 팽윤시키는 정도를 측정함에 있어서는 이러한 저분자의 확산계수 측정을 통해 용매 함침율을 구하여 그 팽윤도를 반영하는 방법이 있다. 보통 2차전지에 많이 사용하는 carbonate류 전해액에 대해 PVdF의 팽윤도를 조사한 결과, dimethyl carbonate>propylene carbonate>diethyl carbonate의 순서로 팽윤도가 높게 나타난다. 다른 실험 결과에 의하면 단기간(예를 들어 1일)의 전해액 함침에 의한 PVdF의 팽윤도는 dimethoxyethane> γ -butyrolactone>propylene carbonate>diethyl carbonate>ethylene carbonate의 순서이지만 장기간(예를 들어 1개월)의 경우에는 γ -butyrolactone>propylene carbonate>ethylene carbonate $\cong$ dimethoxyethane>diethyl carbonate의 순서로 나타난다. PVdF의 측면에서 결정화도가 낮을수록 동일 전해액의 함침속도는 증가하며, 또한 온도 10℃ 상승마다 전해액 함침속도도 대략 10배 정도 증가하는 경향이 있다고 보면 좋을 것이다.

5. 결 론

이상과 같이 짧은 설명을 통하여 리튬이온 2차전지용 고분자 결합재가 갖추어야 할 조건, 고분자 결합재의 종류와 사용 방법, 대표적인 예인 PVdF/NMP계의 여러 가지 특성에 대하여 대략적으로 알아 보았다. 현재 리튬 2차전지의 개발에 박차를 가하고 있는 국내 업계의 입장에서 보아도 이 결합재에 관한 사항은 매우 중요하게 다루어져야 할 부분이라 사료된다. 부연하자면 고분자 결합재가 앞으로 해결해야 할 문제로는 이상에서 열거한 특성을 더욱 심도 있게 탐색하는 연구 뿐만 아니라 새로 대두될 신규 활물질에의 대응 연구, 리튬 2차전지에 가장 악영향을 미치는 수분의 제거 문제, 새로운 결합 재료의 개발 등과 같은 과제가 고려될 수 있다. 고분자 결합재는 그 역할로 보아 전지에서는 필수불가결하며 그 적용상의 세부기술까지도 매우 세심하게 다양한 측면을 고려하지

않으면 안정적인 전지 특성을 보장할 수 없는 만큼 장치에 대한 기초 및 응용 연구가 더욱 활성화되기를 기대한다.

참 고 문 헌

1. Y. Nishi, A. Azuma, and A. Omaru(Sony Corp.), US Pat. 4, 959,281 (1990).
2. Sony Corp., Jap. Pat. 7-192724 (1995).
3. Y. Ozaki and I. Koshina(Matsushita Electric Co.), US Pat. 5, 522,127 (1996).
4. Matsushita Electric Co., Jap. Pat. 8-287952 (1996).
5. S. Ito, T. Murata, M. Hasekawa, Y. Bito, and Y. Toyoguchi (Matsushita Electric Co.), US Pat. 5,629,109 (1997).
6. Toshiba Co., Jap. Pat. 7-85888 (1995).
7. T. Takami, T. Ohsaki, and Y. Asami(K.K. Toshiba and Toshiba Battery), US Pat. 5,612,155 (1997); Jap. Pat. 8-7885 (1996).
8. T. Itou, K. Teraji, N. Yoshinaga, S. Harada, K. Meguro, and K. Mori(Sanyo Electric Co.), US Pat. 5,380,606 (1995).
9. Hitachi Maxell Co., Jap. Pat. 9-161778 (1997).
10. Y. Idota, M. Mishima, Y. Miyaki, T. Kubota, and T. Miyasaka(Fuji Photo Film Co.), US Pat. 5,618,640 (1997).
11. Y. Takahashi, F. Suzuki, and T. Iwasaki(Kureha Chem. Ind.), US Pat. 5,415,958 (1995); Jap. Pat. 6-172452 (1994).
12. A. J. Lovinger, "Poly(vinylidene fluoride) in Developments in Crystalline Polymer", Vol. 1, Chap. 6, Applied Science Publisher, N. Y., 1982.
13. M. Görlitz, R. Minke, W. Trautvetter, and G. Weisgerber, *Angew. Makromol. Chem.*, **29/30**, 137 (1973).
14. Kureha Chem. Ind., Jap. Pat. 9-289023 (1997).
15. L. A. Barber(Pennwalt Corp.), US Pat. 4,569,978 (1986).
16. 菅原秀一, "バインダー 材料の現状と課題", 電池技術と材料・周辺技術 seminar, 電気化学 協会(日本), p. 71 (1996).
17. PVdF/NMP MSDS(material safety data sheet), Kureha Chem. Ind. (1996).