

PVdF/NMP 용액주조 필름의 휘발온도에 따른 결정성 변화

김광만, 박남규, 류광선, 장순호
한국전자통신연구원 반도체·원천기술연구소 응용소자부 전원소자팀

Crystalline Properties of PVdF/NMP Solution-Cast Films by Different Evaporation Temperatures

Kwang Man Kim, Nam-Gyu Park, Kwang Sun Ryu, Soon Ho Chang
Power Source Devices Team, Basic Research Lab., Electronics & Telecommunications
Research Institute (ETRI), Daejeon 305-350, Korea

서론

Poly(vinylidene fluoride) (PVdF)는 재료 자체의 열안정성, 소중량 대체적 효율, 전해액에 대한 화학적 안정성 등의 특성으로 인하여, 기존의 용도 이외에 최근 리튬 2차전지의 전극 제조시 고분자 결합재 [1]로 가장 많이 사용되고 있는 재료이다. 리튬 2차전지, 특히 대표적인 리튬이온 2차전지의 전극은 기본적으로 전극 활물질 (예: 양극에는 LiCoO_2 분말, 음극에는 탄소 혹은 흑연 분말), 고분자 결합재 (PVdF) 및 용매 (N-methyl-2-pyrrolidone; NMP)로 구성되는 슬러리를 집전체에 코팅하고 이를 건조하여 얻어진다. PVdF는 전극판의 건조시 휘발온도에 따라 여러 가지 결정상을 이룰 수 있는데, 이 결정상의 상태에 따라 고분자의 결합성은 물론 전극 특성에까지 영향을 줄 수 있다. 따라서 본 연구에서는 그 기본연구 단계의 일환으로, 우선 전극 활물질을 배제한 PVdF/NMP계에 한하여 휘발온도에 따른 PVdF의 결정성 변화를 통하여 최적 건조조건의 결정에 유용한 정보를 제공하고자 한다.

본론 실험

본 실험에 사용된 PVdF 고분자 재료는 PVdF-H (homopolymer, Elf Atochem Co.의 Kynar 761), P(VdF-MA) (Kureha Chem. Co.의 KF#9130, VdF와 maleic acid monoester (MA)와의 몰함량비가 99:1인 공중합체), P(VdF-HFP) (Elf Atochem Co.의 KynarFlex 2801, VdF와 hexafluoropropylene (HFP)의 몰함량비가 88:12인 공중합체)의 3가지를 사용하였다. 각 고분자 용액 시료의 기본적인 휘발속도를 알아보기 위하여 12 wt% 고분자 용액 (P(VdF-MA)/NMP에 대해서는 13 wt% 용액)을 각각 준비하여 열중량 분석을 행하였다. 각 고분자 재료에 대해 용매인 NMP를 사용하여 12 wt% PVdF/NMP 용액을 제조하여 깨끗한 유리판에 붓고 doctor blade (gap 300 μm)로 spreading한 후 즉시 온도가 미리 고정되어 있는 컨벡션 오븐에 넣고 10분 후 꺼내어 상온 건조하여 원하는 고분자 필름을 얻었다. 오븐 내의 건조온도 (혹은 휘발온도 T_c)는 PVdF-H와 P(VdF-MA)의 경우, 각기 110 (T_c 이하), 130 (T_c 이하), 150 (T_c 와 T_m 사이), 170 (T_m 근처), 190°C (T_m 이상)으로 정하였으며, P(VdF-HFP)의 경우에도 90 (T_c 이하), 110, 130 (T_c 와 T_m 사이), 140 (T_m 근처), 150°C (T_m 이상)으로 설정하였다. 여기에서 T_c 와 T_m 은 각각 원래의 고분자 시료가 갖는 결정화 온도와 용점이다. 이 방법으로 형성된 고분자 필름의 두께는 60~100 μm 이었으며, 필름을 유리판에서 떼어낼 때 감지할 수 있는 접착강도는 P(VdF-MA) > P(VdF-HFP) > PVdF-H의 순서이었다. 이상의 과정을 통하여 얻은 고분자 필름 시료의 특성을 조사하기 위하여, 편광현미경 (POM)에 의한 표면 관찰, 열적 성질 측정 (DSC), 결정성을 보기 위해 X선 회절 분석 (XRD) 및 적외선 분광법 (FT-IR) 측정을 실시하였다.

결과와 논의

우선 열중량 분석 결과에 의하면, PVdF/NMP 용액의 NMP는 그 순수액체의 비점 (204°C)보다 훨씬 낮은 온도인 약 50°C부터 휘발되기 시작하여 160°C에서 가장 높은 휘발 속도를 보이고 180°C에 이르면 거의 모든 NMP가 휘발됨을 알 수 있다. 다만 P(VdF-HFP)의 경우는 유연성 중간자인 HFP 성분이 포함된 만큼 열중량 곡선이 저온 측으로 약간씩 이동한 형태로 나타난다.

필름의 모폴로지를 보이는 편광 사진 결과로부터, 110°C에서 휘발시켜 얻은 PVdF-H 필름의 경우, 평균 크기 10 μm의 대형 구정 (spherulite)들이 평균거리 10 μm를 두고 분포되며, 그 사이에는 매우 작은 결정들과 무정영역이 산재해 있다. 휘발온도의 증가에 따라 대형구정은 작아지며 작은 결정들은 성장하여 T_c 와 T_m 사이에서 휘발한 경우에 전체적인 결정의 평균 크기가 최소값을 보인다. 미편광 사진으로부터는 역시 용매 휘발시 액체의 대류와 휘발 온도 및 시간에 따라 대류 셀의 크기가 결정되고 이 셀들의 경계면이 구정이 성장하는 기핵제 역할을 함을 알 수 있다. 대류 셀의 크기도 T_c 와 T_m 사이에서 휘발한 경우에 가장 작게 나타남을 알 수 있다.

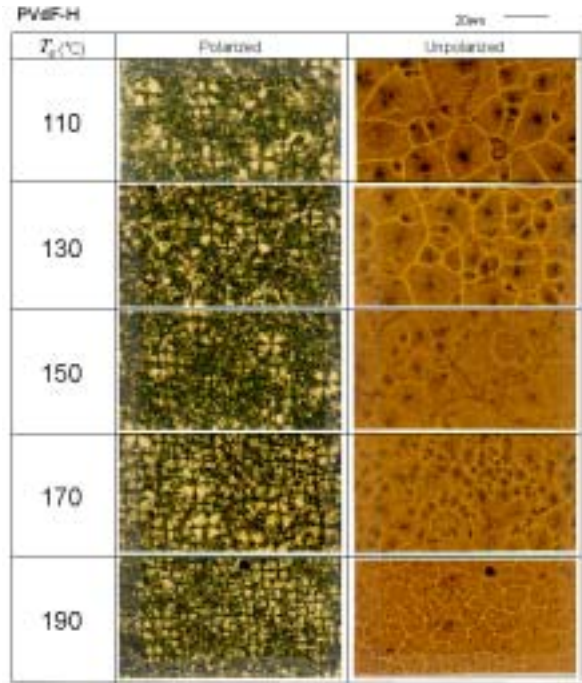
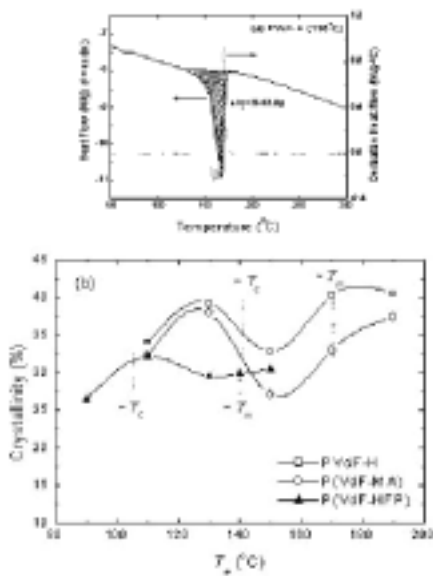


Fig.1. PVdF-H/NMP로부터 휘발온도를 변화시켜 얻은 고분자 필름의 편광 및 미편광 사진

Fig.2. DSC 곡선과 결정화도



110°C에서 휘발시켜 얻은 PVdF-H 필름의 DSC 곡선과 그 미분곡선을 Fig.2(a)에 나타내었다. 미분곡선은 T_m 부근에서 순간미분 값이 0이 될 때의 온도를 baseline 온도로 잡기 위해 사용되었으며, 이 baseline과 용융곡선으로 이루어지는 면적 (빛금 부분)을 계산하여 용융열 (heat of fusion)을 계산하였으며, 이로부터 순전한 α형 결정의 용융열 (= 104.7 J/g) [2]을 기준으로 결정화도 (%)를 계산한 결과를 Fig.2(b)에 나타내었다.

휘발온도의 증가에 따라 모든 PVdF 시료들은 유사한 결정성 경향을 보인다: 즉 증가, 감소, 다시 증가 혹은 포화된다. 특히 중요한 점은 휘발온도가 T_c 와 T_m 사이일 때, 결정화도가 최소 혹은 극소점을 가진다는 사실이다. 이것은 모폴로지 분석시, 이 휘발온도 범위에서 가장 작은 구정이 나타나며 또한 가장 낮은 용융열, 따라서 가장 낮은 결정화도에까지 연관된다는 사실에 기인한다. T_m 이상에서 휘발시켜 얻는 결정은 결정의 용융을 경유하는 재결

정화를 겪고 형성되는 큰 구정이며, T_c 이하에서 휘발시켜 얻는 결정은 결정의 변화에 관련된 특정 온도를 거치지 않고 단순한 결정화에 의해 생성되는 큰 결정들이다. 따라서 부분적으로 용융되었거나 용융되지 않은 결정들의 재결정화가 T_c 와 T_m 사이에서 휘발시킨 경우에 나타나는 작은 구정들로 구현된다.

Fig.3은 PVdF 시료 필름의 X선 회절 패턴을 각각 T_c 이하, T_c 와 T_m 사이, T_m 이상의 휘발온도 범위로 나누어 나타낸 것이다. 각 피크에 대해 Gaussian line shape fitting [3]을 행하고 Marand 등 [4]의 해석을 참조한 결과, 휘발온도가 T_m 까지 상승함에 따라 PVdF-H와 P(VdF-MA) 필름의 경우 (021)_h의 세기가 감소하다가 증가하는 반면에 P(VdF-HFP) 필름은 거의 변화를 보이지 않는다. P(VdF-HFP)의 경우 유연한 HFP 단위의 존재로 인한 비교적 낮은 결정화도 때문에 예상되는 결과라 생각된다. 오히려 휘발온도가 T_c 와 T_m 사이일 때의 피크 세기 비 $I(110)_{h+v}/I(100)_{h+v}$ 가 더욱 중요하다. Marand 등 [4]에 의하면 $I(021)_{h+v}$ 의 감소와 $I(110)_{h+v}/I(100)_{h+v}$ 의 증가는 V형 결정의 분포, 자세히는 초기에 형성된 대형 α 상 구정과 그 이후에 기핵으로 성장한 V형 결정의 분포를 의미한다고 한다.

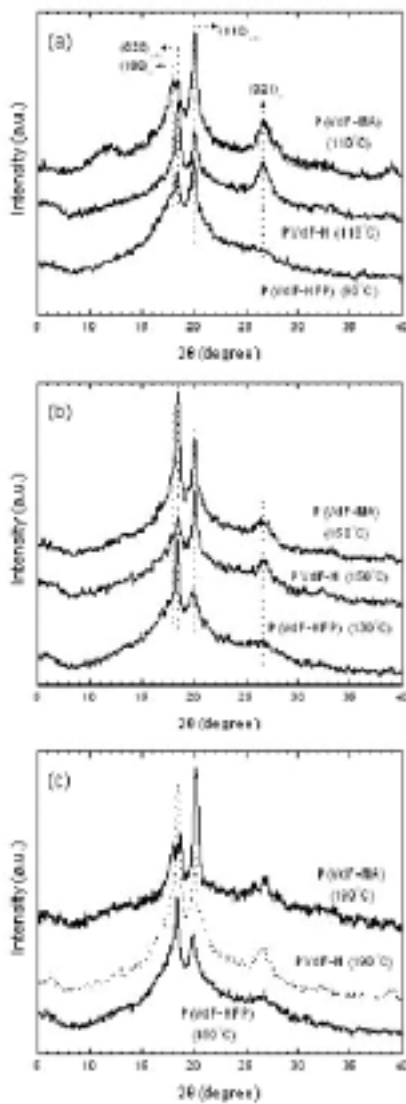


Fig.3. XRD 결과

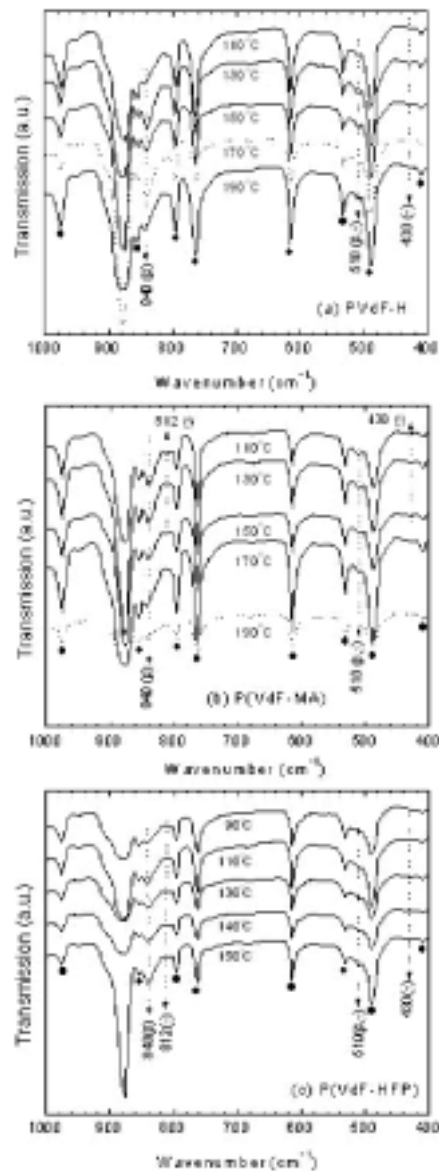


Fig.4. FT-IR 결과

Fig.4의 FT-IR 분광측정 결과로는, 우선 검은 원으로 표시한 지배적 α 형 결정은 논의에서 제외하더라도 β 형과 γ 형 결정의 분포를 알 수 있다. 그리고 840과 510 cm^{-1} 위치의 밴드에서 볼 수 있듯이 β 형 결정의 효과는 모든 필름에 있어서 일정한데, 이것은 아마 일정한 외력이 동일하게 필름에 적용, 즉 필름 취급시 가해진 신장력에 의한 것이라 생각된다. 이것은 PVdF의 결정생성 및 변환체계 [5]에서 알 수 있듯이 β 형 결정은 PVdF/NMP 체계로부터 외부 신장력이나 전기적인 작용의 경우에 생성될 수 있다는 사실과 일치한다. 따라서 β 형 결정에 대한 논의도 제외하면 나머지 γ 형 결정의 분포를 확인할 수 있다. Fig.4에서와 같이 γ 형 결정은 812와 430 cm^{-1} 의 위치에서 PVdF-H 보다 공중합체의 경우에 더욱 확실하게 나타난다. 이에 대한 세밀한 구별은 힘들지만 휘발온도가 T_c 와 T_m 사이일 때 γ 형 결정을 더욱 확실하게 확인할 수 있다.

결론

서론에서 언급한 바와 같이 γ 형 결정의 강조는 리튬 2차전지 전극제조시 PVdF계 고분자 결합재의 결합성 강화를 위한 것이다. 전극 내에 존재하는 매우 작은 γ 형 결정은 대형 α 형 구정의 주변부에 위치하거나 생성되며, 결정과 무정 영역을 연계시켜 주는 중간영역의 역할을 한다. 전극의 특성에 미치는 효과는 결합성 뿐만 아니라 전해액에 의한 팽윤성도 연관을 갖는데, γ 형 결정의 포함으로 이 특성들이 강화될 수 있다고 생각된다. 이러한 γ 형 결정의 존재를 위한 공정조건 중의 하나로, 휘발온도를 T_c 와 T_m 사이에서 조절하는 방법이 선택될 수 있다.

참고문헌

1. 김광만, *고분자 과학과 기술* 9, 117 (1998).
2. Y. Rosenberg, A. Sigmann, M. Narkis, S. Shkolnik, *J. Appl. Polym. Sci.* **43**, 535 (1991).
3. A.M. Voice, G.R. Davis, I.M. Ward, *Polym. Gels Networks* **5**, 123 (1997).
4. H.L. Marand, R.S. Stein, G.M. Stack, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* **26**, 1361 (1988).
5. A.J. Lovinger, in *Developments in Crystalline Polymers* (D.C. Bassett Ed.), Vol.1 (1981) Chap.5.