

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 5월 12일 (12.05.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/055967 A2

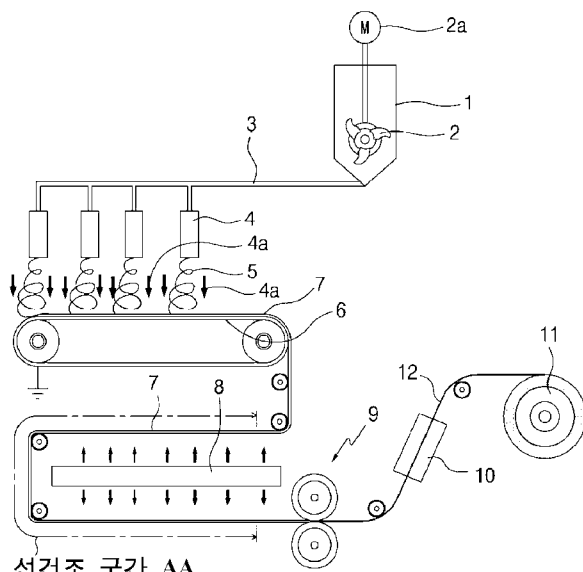
- (51) 국제특허분류: *H01M 2/16* (2006.01) *H01M 10/38* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/007706
- (22) 국제출원일: 2010년 11월 3일 (03.11.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2009-0105679 2009년 11월 3일 (03.11.2009) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 주식회사 아모그린텍 (AMOGREENTECH CO., LTD.) [KR/KR]; 경기도 김포시 통진읍 수참리 185-1, 415-863 Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 서인용 (SEO, In Yong) [KR/KR]; 서울특별시 중랑구 면목동 107-2 현대하이츠빌라 가동 402호, 131-200 Seoul (KR). 조병광 (JO, Byung Gwang) [KR/KR]; 경기도 김포시 월곶면 포내리 79-2번지 탐빌리지 108동 301호, 415-873 Gyeonggi-do (KR). 정용식 (JUNG, Yong Sik) [KR/KR]; 서울특별시 강동구 길동 46-4 뉴현대빌라 나동 101호, 134-010 Seoul (KR). 김윤혜 (KIM, Yun Hye) [KR/KR]; 전라남도 광양시 광양읍 덕례리 오성아파트 103동 301호, 545-802 Jeollanam-do (KR).
- (74) 대리인: 이재화 (LEE, Jae Hwa); 서울시 강남구 역삼1동 718-10 덕천빌딩 4층, 135-081 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: HEAT-RESISTANT AND HIGH-TENACITY ULTRAFINE FIBROUS SEPARATION LAYER, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND SECONDARY CELL USING SAME

(54) 발명의 명칭: 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 분리막 및 그의 제조방법과 이를 이용한 이차 전지

[Fig. 1]



AA ... Pre-drying section

(57) Abstract: The present invention relates to a heat-resistant ultrafine fibrous separation layer and to a method for manufacturing same, which enable the mass production of a heat-resistant and high-tenacity ultrafine fibrous separation layer by using an air-electrospinning (AES) method, and to a secondary cell using same. A method for manufacturing a heat-resistant and high-tenacity ultrafine fibrous porous separation layer according to the present invention comprises the steps of: air-electrospinning a mixed solution of 50 to 70 wt % of a heat-resistant polymer material and 30 to 50 wt % of a swelling polymer material, and forming a porous web of a heat-resistant ultrafine fiber consolidated with a heat-resistant polymer and swelling polymer ultrafine fiber; performing drying to control the moisture and solvent remaining on the surface of the porous web; and performing thermal compression on the dried porous web at a temperature of between 170°C and 210°C so as to obtain a separation layer.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2011/055967 A2

**공개:**

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

본 발명은 에어 전기 방사(AES: Air-electrospinning) 방법을 이용하여 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 분리막을 대량으로 제조할 수 있는 내열성 초극세 섬유상 분리막 및 그의 제조방법과 이를 이용한 이차 전지에 관한 것이다. 본 발명의 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 다공성 분리막의 제조방법은 50~70 중량% 내열성 고분자 물질과 30~50 중량%의 팽윤성 고분자 물질의 혼합용액을 에어 전기 방사(AES: Air-electrospinning)하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자 초극세 섬유상이 혼재된 내열성 초극세 섬유로 이루어진 다공성 웹을 형성하는 단계와, 상기 다공성 웹의 표면에 잔존하는 용매와 수분을 조절하는 건조 단계와, 상기 건조가 이루어진 다공성 웹을 170~210°C 사이의 온도에서 열 압착하여 분리막을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

명세서

발명의 명칭: 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 분리막 및 그의 제조방법과 이를 이용한 이차 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 분리막에 관한 것으로, 특히 에어 전기 방사(AES: Air-electrospinning) 방법을 이용하여 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 분리막을 대량으로 제조할 수 있는 내열성 초극세 섬유상 분리막 및 그의 제조방법과 이를 이용한 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전자제품의 디지털화와 고성능화 등으로 소비자의 요구가 바뀔에 따라 시장요구도 박형, 경량화와 고에너지 밀도에 의한 고용량을 지니는 전지의 개발로 흐름이 바뀌고 있는 상황이다. 또한, 미래의 에너지 및 환경 문제를 대처하기 위하여 하이브리드 전기 자동차나 전기 자동차, 및 연료전지 자동차의 개발이 활발히 진행되고 있는 바, 자동차 전원용으로 전지의 대형화가 요구되고 있다.
- [3] 고에너지 밀도 및 대용량의 리튬이온 이차전지, 리튬이온 고분자전지, 슈퍼 커패시터(전기이중층 커패시터 및 유사 커패시터)를 포함하는 이차전지는 상대적으로 높은 작동온도범위를 지녀야 하며, 지속적으로 고율 충방전 상태로 사용될 때 온도가 상승되므로, 이들 전지에 사용되는 분리막은 보통의 분리막에서 요구되는 것보다도 높은 내열성과 열 안정성이 요구되고 있다. 또한, 급속 충방전 및 저온에 대응할 수 있는 높은 이온전도도 등 우수한 전지특성을 지녀야 한다.
- [4] 분리막은 전지의 양극과 음극 사이에 위치하여 절연을 시키며, 전해액을 유지시켜 이온전도의 통로를 제공하며, 전지의 온도가 지나치게 높아지면 전류를 차단하기 위하여 분리막의 일부가 용융되어 기공을 막는 폐쇄기능을 갖고 있다.
- [5] 온도가 더 올라가 분리막이 용융되면 큰 홀이 생겨 양극과 음극 사이에 단락이 발생된다. 이 온도를 단락온도(SHORT CIRCUIT TEMPERATURE)라 하는데, 일반적으로 분리막은 낮은 폐쇄(SHUTDOWN) 온도와 보다 높은 단락온도를 가져야 한다. 폴리에틸렌 분리막의 경우 전지의 이상 발열시 150°C 이상에서 수축하여 전극 부위가 드러나게 되어 단락이 유발될 가능성이 있다.
- [6] 그러므로, 고에너지 밀도화, 대형화 이차전지를 위하여 폐쇄기능과 내열성을 모두 갖는 것이 매우 중요하다. 즉, 내열성이 우수하여 열 수축이 작고, 높은 이온전도도에 따른 우수한 싸이클 성능을 갖는 분리막이 필요하다.
- [7] 기존의 폴리올레핀 분리막과 액체전해액을 사용하는 리튬이온 이차전지나 겔 고분자전해질막이나 폴리올레핀 분리막에 겔 코팅한 고분자 전해질을 사용하는

기존의 리튬이온 고분자전지는 내열성 측면에서 고에너지 밀도 및 고용량 전지에 이용하기에는 매우 부족하다. 그러므로 자동차용과 같은 고용량, 대면적 전지에서 요구되는 내열성은 안전성 요구를 만족하지 못하고 있다. 특히, 폴리에틸렌(PE) 또는 폴리프로필렌(PP)을 사용하여 얻어지는 분리막은 150°C에서 용융이 발생하므로 내열특성이 나쁘다.

- [8] 이러한 문제를 해결하기 위하여, 일본 공개특허 2005-209570에서는 고에너지 밀도화 및 대형화시 충분한 안전성을 확보하기 위하여, 200°C 이상의 용융점을 지닌 방향족 폴리아마이드, 폴리아미드, 폴리에테르 설펜, 폴리에테르 케톤, 폴리에테르이미드 등의 내열성 수지 용액을 폴리올레핀 분리막의 양면에 도포하고 이를 응고액에 침지, 수세, 건조하여 내열성 수지가 접착된 폴리올레핀 분리막을 제시하였다. 이온전도도의 저하를 줄이기 위하여 다공성 부여를 위한 상분리제가 내열성 수지 용액에 함유되고 내열성 수지층도 0.5-6.0g/m²로 제한하였다.
- [9] 그러나, 내열성 수지에 침지는 폴리올레핀 분리막의 기공을 막아 리튬이온의 이동을 제한하므로 충방전 특성의 저하가 일어나게 되어 내열성을 확보하였다 하더라도 자동차용과 같은 대용량 전지의 요구에는 많이 못 미치고 있다. 또한, 내열성 수지의 침지로 인해 폴리올레핀 다공막의 기공구조가 막히지 않는다 하더라도, 보편적으로 사용되는 폴리올레핀 분리막의 기공도는 40% 정도이고 기공크기 또한 수십 nm 크기이므로 대용량 전지를 위한 이온전도도에 한계가 있다.
- [10] 일본공개특허 2001-222988 및 2006-59717에서는 융점이 150°C 이상인 폴리아라미드, 폴리아미드의 직포, 부직포, 천, 다공성 필름 등에 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리에테르, 폴리비닐리덴 같은 고분자의 겔 전해질에 함침하거나 도포하여 내열성 전해질막을 제조하고 있다. 그러나, 이 경우도 요구되는 내열성은 만족할지 모르지만, 이온전도 측면에서는 지지체나 내열성 방향족 고분자 층에서의 이온이동은 기존의 리튬이온 전지의 분리막이나 겔 전해질의 경우와 비슷하게 여전히 제한을 받고 있다.
- [11] 한편, 국제공개 WO 2001/89022호에는 초극세 섬유상의 다공성 고분자 분리막을 포함하는 리튬이차전지 및 그 제조방법에 관한 것으로서, 다공성 고분자 분리막이 하나 이상의 고분자를 용융시키거나 또는 하나 이상의 고분자를 유기 용매에 용해시켜 용융 고분자 또는 고분자 용액을 얻는 단계, 용융 고분자 또는 고분자 용액을 전하유도 방사장치(electrospinning machine)의 배럴(barrel)에 투입하는 단계, 및 용융 고분자 또는 고분자 용액을 기판 상에 노즐을 통하여 전하유도 방사시켜 다공성 분리막을 형성시키는 단계를 포함하는 방법에 의하여 제조되는 기술이 개시되어 있다.
- [12] 만약, 상기 다공성 고분자 분리막이 셀룰로오스 아세테이트와 같은 내열성 고분자만을 전기 방사(electrospinning)하거나, 또는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 혼합하여 전기 방사하는 경우

내열성 고분자의 특성상 섬유(fiber) 형성시 용매 휘발이 빠르게 진행되어 섬유의 건조가 매우 빠르게 발생하여 1~10홀(hole) 방사팩에서는 섬유 형성이 가능하나, 대량생산을 위해 그 이상의 멀티-홀(multi-hole) 방사팩을 적용하면 섬유가 날려 다니면서 포집이 이루어지지 않게 된다. 그 결과, 멀티-홀(multi-hole) 방사팩을 사용하여 얻어지는 분리막은 너무 벌키(bulky)해짐에 따라 분리막 형성이 어려워지며, 방사의 트러블(trouble)의 원인으로 작용하기도 한다.

- [13] 또한, 상기 국제공개 WO 2001/89022호에 제시된 다공성 고분자 분리막은 하나 이상의 고분자를 유기 용매에 용해시킨 고분자 용액을 전하 방사(electrospinning)에 의해 50 μ m 두께로 제조한 후, 리튬이차전지를 제조하기 위하여 음극과 양극 사이에 다공성 고분자 분리막을 삽입하여 라미네이션으로 일체화시키고 있으나, 내열성 고분자와 팽윤성 고분자의 함량 비율에 대하여는 구체적으로 제시하고 있지 못하고 있다.
- [14] 또한, 한국 공개특허 제2008-13208호에는 내열성 초극세 섬유상 분리막 및 그 제조 방법과, 이를 이용한 이차전지가 개시되어 있으며, 내열성 초극세 섬유상 분리막은 전기방사(ELECTROSPINNING) 방법에 의해 제조되며, 용점이 180 $^{\circ}$ C 이상이거나 용점이 없는 내열성 고분자 수지의 초극세 섬유로 이루어지거나, 혹은 내열성 고분자 수지의 초극세 섬유와 함께 전해액에 팽윤이 가능한 고분자 수지의 초극세 섬유상으로 이루어져 있다.
- [15] 상기 내열성 초극세 섬유상 분리막의 제조 방법은 용점이 180 $^{\circ}$ C 이상이거나 용점이 없는 내열성 고분자 물질과, 전해액에 팽윤이 일어나는 팽윤성 고분자 물질을 혼합한 용액을 전기방사하여, 내열성 고분자 초극세 섬유상과 팽윤성 고분자 초극세 섬유상이 혼재된 초극세 섬유 웹을 형성하고, 초극세 섬유 웹을 110~140 $^{\circ}$ C 범위에서 열 압착(즉, 라미네이팅)하는 것을 특징으로 하고 있다.
- [16] 또한, 상기 공개특허 제2008-13208호에는 내열성 초극세 섬유상 분리막에서 팽윤성 고분자 물질의 섬유상의 함량은 분리막의 고분자 성분내 대하여 0 초과 95 중량% 이하인 것을 특징으로 하고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 그러나, 상기 공개특허 제2008-13208호에서 제안하고 있는 바와 같이 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질을 혼합한 용액을 전기 방사할 때, 예를 들어, 팽윤성 고분자 물질인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)가 50중량% 초과 비율로 함유되는 경우 분리막의 강도 증가를 위한 190 $^{\circ}$ C 캘린더링 공정시에 분리막이 녹는 현상이 발생하여 기공(pore)이 막히는 문제가 발생한다.
- [18] 즉, 라미네이션(Lamination) 온도가 너무 낮으면 웹(web)이 너무 벌키(Bulky)해져서 강성을 갖지 못하고 너무 높으면 웹이 녹아 기공(Pore)이 막히게 된다. 또한, 웹에 잔존해 있는 용매(Solvent)를 완전히 휘발할 수 있는 온도에서 열압착이 이루어져야 하며, 너무 적게 휘발시키게 되면 웹이 녹는

현상이 발생할 수 있게 된다.

- [19] 또한, 내열성 고분자 물질인 PAN(폴리아크릴로니트릴)이 70중량%를 초과하게 되는 경우 분리막의 내열성 고분자의 딱딱한(brittle) 특성상 인장강도(Tensile Strength)가 약해지는 문제가 발생하게 된다.
- [20] 더욱이, 상기 공개특허 제2008-13208호에는 실시예 설명에서 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질을 혼합한 용액을 단순한 전기 방사(electrospinning)로 초극세 섬유 웹을 형성하는 것으로 기재하고 있으나, 이 경우 내열성 고분자의 특성상 섬유(fiber) 형성시 용매 휘발이 빠르게 진행되어 섬유의 건조가 매우 빠르게 발생하여 1~10홀(hole) 방사팩에서는 섬유 형성이 가능하나, 대량생산을 위해 그 이상의 멀티-홀(multi-hole) 방사팩을 적용하면 섬유가 날려 다니면서 포집이 이루어지지 않게 된다. 그 결과, 멀티-홀(multi-hole) 방사팩을 사용하여 얻어지는 분리막은 너무 벌키(bulky)해짐에 따라 분리막 형성이 어려워지며, 방사의 트러블(trouble) 원인으로 작용한다.
- [21] 또한, 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질을 혼합한 용액을 전기 방사하는 경우 방사실 내부의 온도/습도가 고분자 물질에 따라 용매 휘발에 큰 영향을 미치게 되어 섬유 형성이 이루어지지 못하는 문제가 발생할 수 있으나, 이러한 문제와 관련하여서는 상기 공개특허 제2008-13208호에서는 언급이 없다.
- [22] 더욱이, 전기 방사에 의해 얻어지는 초극세 섬유 웹은 라미네이팅이 이루어지기 전에 웹 표면에 잔존해 있는 용매와 수분의 양을 적절하게 조절하는 전처리 공정을 거치지 않는 경우 기공이 증가하는 대신에 웹의 강도가 약해지거나 또는 용매의 휘발이 너무 느리게 이루어지는 경우 웹이 녹는 현상이 발생할 수 있게 된다.
- [23] 따라서, 본 발명은 이러한 종래기술의 문제점을 감안하여 안출된 것으로, 그 목적은 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 방법을 이용하여 열 수축이 작고 내열성을 지니며 기계적 강도가 우수하여 이차전지 구성시 안전성이 높고 사이클 특성이 우수하며 고에너지 밀도와 고용량을 지닌 이차전지용 초극세 섬유상 다공성 분리막 및 이를 이용한 이차 전지를 제공하는 데 있다.
- [24] 본 발명의 다른 목적은 에어 전기방사 방법을 이용하여 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 분리막을 대량으로 제조할 수 있는 초극세 섬유상 다공성 분리막 및 그의 제조방법을 제공하는 데 있다.
- [25] 본 발명의 또 다른 목적은 라미네이팅이 이루어지기 전에 초극세 섬유 다공성 웹 표면에 잔존해 있는 용매와 수분의 양을 적절하게 조절하는 전처리 공정을 거침에 의해 웹의 강도를 증가시키고 분리막의 기공을 조절하는 초극세 섬유상 다공성 분리막을 제공하는 데 있다.

과제 해결 수단

- [26] 상기 목적들을 달성하기 위한 본 발명에 따른 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 다공성 분리막은, 용점이 180°C 이상인 50~70중량%의 내열성 고분자와

전해액에 팽윤이 일어나는 30~50중량%의 팽윤성 고분자의 혼합용액을 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning)하여 얻어진 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [27] 이 경우, 상기 에어 전기방사시에 방사 팩 노즐(spun pack nozzle)에 인가되는 에어압은 0.1~0.6MPa 범위로 설정되는 것이 바람직하다.
- [28] 또한, 상기 분리막의 인장강도는 20 내지 27 Mpa, 탄성계수는 900 내지 960 Mpa, 접착강도는 600 내지 660 cN/25mm인 것이 바람직하다.
- [29] 더욱이, 상기 섬유의 직경은 0.3-1.5 μ m 범위이고, 분리막 두께는 10~50 μ m인 것이 바람직하다.
- [30] 상기 다공성 고분자 웹은 폴리아크릴로니트릴(PAN)과 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)로 이루어진 것이 바람직하다.
- [31] 상기 분리막은 무기 첨가제를 더 포함하며, 상기 무기 첨가제는 SiO, SnO, SnO₂, PbO₂, ZnO, P₂O₅, CuO, MoO, V₂O₅, B₂O₃, Si₃N₄, CeO₂, Mn₃O₄, Sn₂P₂O₇, Sn₂B₂O₅, Sn₂BPO₆, TiO₂, BaTiO₃, Li₂O, LiF, LiOH, Li₃N, BaO, Na₂O, Li₂CO₃, CaCO₃, LiAlO₂, SiO₂, Al₂O₃, PTFE 및 이들의 각 혼합물 중에서 선택된 적어도 1종인 것이 바람직하다.
- [32] 상기한 다공성 분리막을 사용하여 이차전지를 구성할 수 있으며, 이차전지는, 서로 다른 두 전극; 상기 두 전극 사이에 개재되며, 50~70중량% 내열성 고분자 물질과 30~50중량% 팽윤성 고분자 물질의 혼합용액을 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning)하여 얻어진 초극세 섬유상을 포함하는 내열성 초극세 섬유상 다공성 분리막; 및 전해액 또는 전해질을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [33] 이 경우, 상기 분리막은 상기 두 전극 중 적어도 하나의 전극에 일체로 형성될 수 있다.
- [34] 또한, 상기 분리막은 리튬이온 이차전지, 리튬이온 고분자전지, 슈퍼 커패시터 중 하나에 적용 될 수 있다.
- [35] 본 발명의 다른 특징에 따르면, 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 다공성 분리막의 제조방법은, 50~70중량% 내열성 고분자 물질과 30~50중량%의 팽윤성 고분자 물질의 혼합용액을 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning)하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자 초극세 섬유상이 혼재된 내열성 초극세 섬유로 이루어진 다공성 웹을 형성하는 단계; 및 상기 다공성 웹을 열 압착하여 분리막을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [36] 본 발명의 다공성 분리막의 제조방법은, 상기 열 압착 단계 이전에 상기 다공성 웹의 표면에 잔존하는 용매와 수분을 조절하여 분리막의 강도와 다공성을 제어하는 건조 단계를 더 포함할 수 있다.
- [37] 본 발명의 또 다른 특징에 따르면, 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 다공성 분리막의 제조방법은, 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질의 혼합용액을 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning)하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자 초극세 섬유상이 혼재된 내열성 초극세 섬유로 이루어진 다공성 웹을 형성하는

단계; 상기 다공성 웹의 표면에 잔존하는 용매와 수분을 조절하여 분리막의 강도와 다공성을 제어하는 건조 단계; 및 상기 건조된 다공성 웹을 열 압착하여 분리막을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[38] 상기 열 압착 온도는 170~210°C 사이의 온도로 설정되는 것이 바람직하다.

[39] 또한, 상기 에어 전기방사시에 방사 팩 노즐(spin pack nozzle)에 인가되는 에어압은 0.1~0.6MPa 범위로 설정되는 것이 바람직하다.

[40] 더욱이, 상기 에어 전기방사가 이루어지는 방사실의 내부 온도와 습도는 각각 온도 허용범위: 30~40°C, 습도 허용범위: 40~70%로 설정되는 것이 바람직하다.

[41] 또한, 상기 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질이 PAN와 PVdF 조합인 경우 온도 허용범위: 34±3°C, 습도 허용범위: 55±10%로 설정되는 것이 바람직하다.

[42] 상기 에어 전기방사는 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질이 용매와 혼합된 후 방사가 이루어질 때까지 상분리를 방지하도록 믹싱 탱크에서 교반될 수 있다.

[43] 이 경우, 상기 에어 전기방사는 멀티-홀(multi-hole) 방사팩을 사용하여 각 방사노즐마다 독립된 에어 분사가 이루어지는 것이 바람직하다.

[44] 또한, 상기 내열성 고분자 수지는 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리(메타-페닐렌 이소프탈아미이드), 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트를 포함하는 방향족 폴리에스터, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디페녹시포스파젠, 폴리{비스[2-(2-메톡시에톡시)포스파젠]}를 포함하는 폴리포스파젠류, 폴리우레탄 및 폴리에테르우레탄을 포함하는 폴리우레탄공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 폴리에스테르설폰(PES), 폴리에테르 이미드(PEI) 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[45] 또한, 상기 팽윤성 고분자 수지는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌), 퍼플루오로폴리머, 폴리비닐클로라이드 또는 폴리비닐리덴 클로라이드 및 이들의 공중합체, 폴리에틸렌글리콜 디알킬에테르 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에스터를 포함하는 폴리에틸렌글리콜 유도체, 폴리(옥시메틸렌-올리 고-옥시에틸렌), 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리프로필렌옥사이드를 포함하는 폴리옥사이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리(비닐피롤리돈-비닐아세테이트), 폴리스티렌 및 폴리스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴로니트릴 메틸메타크릴레이트 공중합체를 포함하는 폴리아크릴로니트릴 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 공중합체 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.

[46] 상기 분리막은 폴리아크릴로니트릴(PAN)과

폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)로 이루어진 것이 바람직하다.

발명의 효과

- [47] 상기한 바와 같이 본 발명에서는 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 방법을 이용하여 열 수축이 작고 내열성을 지니며 기계적 강도가 우수하여 이차전지 구성시 안전성이 높고 싸이클 특성이 우수하며 고에너지 밀도와 고용량을 갖는다.
- [48] 또한, 본 발명에서는 에어 전기방사 방법을 이용하여 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 분리막을 대량으로 제조할 수 있다.
- [49] 더욱이, 본 발명에서는 라미네이팅이 이루어지기 전에 초극세 섬유 다공성 웹 표면에 잔존해 있는 용매와 수분의 양을 적절하게 조절하는 전처리 공정을 거침에 의해 웹의 강도를 증가시키고 분리막의 기공을 조절할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [50] 도 1은 본 발명이 적용되는 분리막 제조장치를 나타낸 개략 구성도,
 [51] 도 2는 실시예 1에 따라 얻어진 분리막과 비교예 1에 따라 얻어진 분리막의 1000배 확대 사진,
 [52] 도 3 및 도 4는 각각 실시예 1 및 비교예 3에 따라 얻어진 분리막의 전해액 함침 시험 후의 분리막의 1000배 확대 사진,
 [53] 도 5는 실시예 1과 비교예 3에 따른 분리막의 저온 충/방전 특성을 함께 나타낸 그래프,
 [54] 도 6은 실시예 3에 따른 분리막의 확대 사진,
 [55] 도 7 내지 도 9는 각각 실시예 4와 비교예 7 및 비교예 8에 따라 얻어진 분리막의 5000배 확대 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [56] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명에 따른 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 다공성 분리막에 대한 실시예를 설명한다.
- [57] 본 발명에 따른 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 다공성 분리막은 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 방법에 의해 이루어진다.
- [58] 상기 분리막은 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 방법에 의해 제조되며, 용점이 180°C 이상인 내열성 고분자 물질의 전기방사에 의한 초극세 섬유상과 전해액에 팽윤이 일어나는 팽윤성 고분자 물질의 에어 전기방사에 의한 섬유상을 포함하여 이루어진다. 여기서, 내열성 고분자 물질은 분리막의 내열성을 높여주며, 팽윤성 고분자 물질의 섬유상은 초극세 섬유상 분리막과 전극과의 접착력을 증대시키고, 초극세 섬유상 분리막의 전해액 보유능력을 증대시키며, 또한 분리막의 인장강도를 높여주는 역할을 수행한다.
- [59] 본 발명에 따른 초극세 섬유상 웹을 형성하는 방법은 도 1에 나타낸 에어분사 전기방사장치를 사용하여 실현된다.
- [60] 본 발명의 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 방법에서는 충분한 점도를

지닌 고분자 용액이 방사되는 방사 노즐(4)과 콜렉터(6) 사이에 90~120Kv의 고전압 정전기력을 인가함에 의해 콜렉터(6)에 초극세 섬유(5)가 방사되어 초극세 섬유 웹(7)을 형성하며, 이 경우 각 방사 노즐(4)마다 에어를 분사함에 의해 방사된 섬유(5)가 콜렉터(6)에 포집되지 못하고 날리는 것을 잡아주게 된다.

- [61] 본 발명의 에어 분사 전기방사장치는 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질이 용매와 혼합되어 방사가 이루어질 때까지 상분리를 방지하도록 공압을 이용한 믹싱 모터(2a)를 구동원으로 사용하는 교반기(2)를 내장한 믹싱 탱크(Mixing Tank)(1)와, 고전압 발생기가 연결된 다수의 방사노즐(4)을 포함한다. 믹싱 탱크(1)로부터 도시되지 않은 정량 펌프와 이송관(3)을 통하여 연결된 다수의 방사노즐(4)로 토출되는 고분자 용액은 고전압 발생기에 의하여 하전된 방사노즐(4)을 통과하면서 초극세 섬유(5)로 방출되고, 일정 속도로 이동하는 컨베이어 형태의 접지된 콜렉터(6) 위에 초극세 섬유가 축적되어 다공성 웹(7)을 형성한다.
- [62] 이 경우, 내열성 고분자가 포함되거나 또는 내열성 고분자로만 이루어진 방사용액을 방사하는 경우 팽윤성 고분자 물질과 다르게 내열성 고분자의 특성상 섬유(fiber) 형성시 용매 휘발이 빠르게 진행되어 섬유의 건조가 매우 빠르게 발생하게 된다.
- [63] 따라서, 상기 공개특허 제2008-13208호의 실시예에서 언급한 바와 같은 통상적인 전기방사(Electrospinning) 방법을 사용하면, 1~10홀(hole) 방사팩에서는 섬유 형성이 가능하나, 대량생산을 위해 그 이상의 멀티-홀(multi-hole) 방사팩을 적용하면 멀티홀간의 상호 간섭이 발생하여 섬유가 날려 다니면서 포집이 이루어지지 않게 된다. 그 결과, 멀티-홀(multi-hole) 방사팩을 사용하여 얻어지는 분리막은 너무 벌키(bulky)해짐에 따라 분리막 형성이 어려워지며, 방사시 트러블(trouble) 원인으로 작용한다.
- [64] 이를 고려하여 본 발명에서는 도 1에 도시된 바와 같이, 멀티-홀(multi-hole) 방사팩을 사용하여 각 방사노즐(4)마다 에어(4a)의 분사가 이루어지는 에어 전기방사 방법으로 다공성 웹(7)을 제작한다. 또한 도 1에는 다수의 방사노즐(4)이 콜렉터(6)의 진행방향을 따라 배치된 것으로 도시되어 있으나, 멀티-홀(multi-hole) 방사팩에는 다수의 방사노즐(4)이 콜렉터(6)의 진행방향에 직각방향으로 배치되어 있다.
- [65] 즉, 본 발명에서는 에어 전기방사에 의해 전기방사가 이루어질 때 방사노즐의 외주로부터 에어(Air) 분사가 이루어져서 휘발성이 빠른 고분자로 이루어진 섬유를 에어가 포집하고 집적시키는 데 지배적인 역할을 해 줌으로써 보다 강성이 높은 분리막을 생산할 수 있으며, 섬유(fiber)가 날아다니면서 발생할 수 있는 방사 트러블(trouble)을 최소화 할 수 있게 된다.
- [66] 본 발명의 멀티-홀 방사팩 노즐(Spin pack nozzle)은 에어 분사의 에어압을 0.1~0.6MPa 범위로 설정된다. 이 경우 에어압이 0.1MPa 미만인 경우 포집/집적에 기여를 하지 못하며, 0.6MPa를 초과하는 경우 방사노즐의 콘을 굳게 하여 니들을

- 막는 현상이 발생하여 방사 트러블이 발생한다.
- [67] 특히, 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질로서 PAN과 PVdF를 혼합하여 사용하는 경우 에어압은 0.25MPa로 설정하는 것이 바람직하다.
- [68] 상기 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질은 용매와 혼합되어 방사용액을 형성할 때 방사가 시작되어 종료될 때 까지 상분리를 방지하도록 교반해주는 것이 필요하다. 따라서, 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질을 용매와 혼합하는 믹싱 탱크(Mixing Tank)(1)는 예를 들어, MC 나일론, 아세탈과 같은 플라스틱류의 재료를 사용하여 고전압 방사가 이루어질 때 전기 절연이 이루어질 수 있는 절연재를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 방사용액의 교반을 위해 사용되는 교반기(2)는 고전압에 의해 전기 모터는 파괴될 수 있으므로 공압을 이용한 믹싱 모터(2a)를 구동원으로 사용하는 것이 바람직하다. 이 경우, 교반기(2)는 1~500RPM으로 설정될 수 있다.
- [69] 본 발명에서는 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질을 혼합한 용액을 에어 전기방사(AES) 방법을 이용하여 초극세 섬유로 이루어진 다공성 웹을 형성하기 위해 먼저 50~70중량% 내열성 고분자 물질과 30~50중량%의 팽윤성 고분자 물질을 2성분계 용매 또는 1성분계 용매에 첨가하여 혼합방사용액을 제조한다.
- [70] 상기 팽윤성 고분자 물질(예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF))이 50중량% 초과인 비율로 함유되는 경우 분리막의 강도 증가를 위한 190°C 캘린더링 공정시에 분리막이 녹는 현상이 발생하여 기공(pore)이 막히는 문제가 발생한다.
- [71] 또한, 내열성 고분자 물질(예를 들어, PAN)이 70중량%를 초과하게 되는 경우 분리막의 내열성 고분자의 딱딱한(brittle) 특성상 인장강도(Tensile Strength)가 약해지는 문제가 발생하게 된다. 따라서, 본 발명의 팽윤성 고분자 물질은 방사용액에 포함된 고분자 물질 전체에 대하여 30~50중량% 범위로 포함되도록 설정된다.
- [72] 여기서, 내열성 고분자 물질은 융점이 180°C 이상이며 방사 가능한 고분자 물질로 이루어지고 분리막의 내열성을 높여주며, 팽윤성 고분자 물질의 섬유상은 전해액에서 팽윤이 일어나는 고분자 물질로서 초극세 섬유상 분리막과 전극과의 접착력을 증대시키고, 초극세 섬유상 분리막의 전해액 보액능력을 증대시키며, 또한 분리막의 인장강도를 높여주는 역할을 수행한다.
- [73] 본 발명에서 사용 가능한 내열성 고분자 수지는 전기방사를 위해 유기용매에 용해될 수 있고 융점이 180°C 이상인 수지로서, 예를 들어, 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리(메타-페닐렌 이소프탈아미이드), 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트 등과 같은 방향족 폴리에스터, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디페녹시포스파젠, 폴리{비스[2-(2-메톡시에톡시)포스파젠]} 같은

폴리포스파젠류, 폴리우레탄 및 폴리에테르우레탄을 포함하는 폴리우레탄공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 폴리에스테르설포(PES), 폴리에테르 이미드(PEI) 등을 사용할 수 있다.

- [74] 본 발명에 사용 가능한 팽윤성 고분자 수지는 전해액에 팽윤이 일어나는 수지로서 전기 방사법에 의하여 초극세 섬유로 형성 가능한 것으로, 예를 들어, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌), 퍼플루오로폴리머, 폴리비닐클로라이드 또는 폴리비닐리덴 클로라이드 및 이들의 공중합체 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에테르 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에스터를 포함하는 폴리에틸렌글리콜 유도체, 폴리(옥시메틸렌-올리 고-옥시에틸렌), 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리프로필렌옥사이드를 포함하는 폴리옥사이드, 폴리비닐아세테이트, 폴리(비닐피롤리돈-비닐아세테이트), 폴리스티렌 및 폴리스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴로니트릴 메틸메타크릴레이트 공중합체를 포함하는 폴리아크릴로니트릴 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 공중합체 및 이들의 혼합물을 들 수 있다.
- [75] 또한, 혼합방사용액을 준비하기 위하여 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질과 혼합되는 용매는 비등점(BP: boiling point)이 높은 것과 낮은 것을 혼합한 2성분계 용매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [76] 본 발명에 따른 2성분계 혼합용매는 고비등점 용매와 저비등점 용매를 중량비로 7:3 내지 9:1 범위로 혼합하여 사용하는 것이 바람직하다. 고비등점 용매가 7 미만인 경우는 고분자가 완전 용해되지 못하는 문제가 있고, 9를 초과하는 경우 저비등점 용매가 너무 적어 방사된 섬유로부터 용매의 휘발이 잘 이루어지지 못하여 웹(web)의 형성이 원활하지 못하는 문제가 발생한다.
- [77] 만약, 비등점이 높은 용매(solvent)만 사용하는 경우 방사(spinning)가 이루어지지 못하고 분사(Spray)가 되어서 섬유가 아닌 파티클(particle)이 형성되거나 방사가 이루어진다 하더라도 비드(bead)가 많이 형성되며, 용매의 휘발이 잘 이루어지지 않아서 웹의 캘린더링 공정시에 분리막이 녹아서 기공(pore)이 막히는 현상이 발생하게 된다.
- [78] 또한, 비등점이 낮은 용매만 사용시에는 용매의 휘발이 매우 빠르게 일어나기 때문에 방사노즐의 니들(needle)에 잔 섬유(fiber)들이 많이 생성되어 방사 트러블의 원인으로 작용하게 된다.
- [79] 일반적으로 상기 공개특허 제2008-13208호의 실시예 1-1 내지 실시예 1-4와 같이 단일 용매를 사용하는 것은 실험실 수준의 1홀짜리 방사노즐을 사용하는 경우에는 큰 문제가 발생하지는 않으나, 양산형 멀티-홀 노즐팩에서는 방사되는 섬유 사이의 간섭현상이 발생하여 용매의 휘발에 영향을 주게 된다. 그 결과, 멀티-홀 노즐팩을 사용하여 방사가 이루어지면 용매의 휘발이 잘 이루어지지

- 못하기 때문에 섬유로서 방사가 이루어지지 못하고 스프레이 방사가 이루어져서 파티클 상으로 방사가 되는 문제가 발생한다.
- [80] 본 발명에서는 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질이 각각 PES과 PVdF인 경우 2성분계 혼합용매는 예를 들어, 고비등점 용매로서 DMAc(N,N-Dimethylacetoamide: BP-165°C)와 저비등점 용매로서 아세톤(acetone: BP-56°C)을 중량비로 9:1로 혼합하여 사용할 수 있고, 또한 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질이 각각 PEI와 PVdF인 경우 NMP(N-methylpyrrolidone: BP-202~204°C)와 THF(Tetrahydrofuran: BP-67°C)을 중량비로 9:1로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [81] 이 경우, 2성분계 혼합용매와 전체 고분자 물질 사이의 혼합비율은 중량비로 약 8:2로 설정되는 것이 바람직하다.
- [82] 한편, 상기와 같이 방사용액을 준비한 후 멀티-홀 노즐팩을 사용하여 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 방법으로 방사를 진행할 때 방사실 내부의 온도 및 습도는 방사되는 섬유로부터 용매의 휘발에 지대한 영향을 주게 되어 적절한 조건이 설정되지 못하는 경우 섬유 형성 유/무를 결정하게 되며, 또한 섬유의 직경과 비드의 형성 유/무가 결정된다.
- [83] 본 발명에 따른 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질을 혼합하여 방사하는 경우 고분자 물질에 따라 상이하나 온도 허용범위: 30~40°C, 습도 허용범위: 40~70%로 설정된다.
- [84] 이 경우, 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질이 PAN과 PVdF 조합인 경우 온도 허용범위: 34±3°C, 습도 허용범위: 55±10%로 설정되며, PAN과 PVdF인 경우 바람직하게는 온도와 습도는 35°C/60%로 설정된다.
- [85] 상기와 같이, 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질을 혼합한 용액을 에어 전기방사하는 경우 방사실 내부의 온도/습도가 고분자 물질에 따라 용매 휘발에 큰 영향을 미치게 되어 섬유 형성이 이루어지지 못하는 문제가 발생할 수 있으나, 이와 관련하여 상기 공개특허 제2008-13208호에서는 언급이 없다.
- [86] 상기와 같이 방사용액을 준비한 후 멀티-홀 노즐팩을 사용하여 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning) 방법으로 방사를 진행하면 0.3~1.5um 직경의 초극세 섬유의 방사가 이루어지며, 섬유의 생성과 동시에 3차원의 네트워크 구조로 융착되어 적층된 형태의 다공성 웹(7)이 형성된다. 초극세 섬유로 이루어진 다공성 웹(7)은 초박막, 초경량으로서, 부피 대비 표면적 비가 높고, 높은 기공도를 가진다.
- [87] 상기와 같이 얻어진 다공성 웹(7)은 그 후 프리히터(8)에 의한 선 건조구간(Pre-air Dry Zone)을 통과하면서 웹(7)의 표면에 잔존해 있는 용매와 수분의 양을 조절하는 공정을 거친 후 가열 압착롤러(9)를 이용한 캘린더링 공정이 이루어진다.
- [88] 프리히터(8)에 의한 선 건조구간(Pre-Air Dry Zone)은 20~40°C의 에어를 팬(fan)을 이용하여 웹에 인가하여 웹(7)의 표면에 잔존해 있는 용매와 수분의

- 양을 조절함에 의해 웹(7)이 벌키(bulky)해지는 것을 조절하여 분리막의 강도를 증가시켜주는 역할과 동시에 다공성(Porosity)을 조절할 수 있게 된다.
- [89] 이 경우, 용매의 휘발이 지나치게 된 상태에서 캘린더링이 이루어지면 다공성은 증가하나 웹의 강도가 약해지고, 반대로 용매의 휘발이 적게 되면 웹이 녹는 현상이 발생하게 된다.
- [90] 상기한 선 건조 공정에 후속된 다공성 웹의 캘린더링(calendering) 공정에서는 가열 압착롤러(9)를 사용하여 진행되며, 이 경우 캘린더링 온도가 너무 낮으면 웹(web)이 너무 벌키(Bulky)해져서 강성을 갖지 못하고 너무 높으면 웹이 녹아 기공(Pore)이 막히게 된다.
- [91] 또한, 웹에 잔존해 있는 용매를 완전히 휘발할 수 있는 온도에서 열압착이 이루어져야 하며, 너무 적게 휘발시키게 되면 웹이 녹는 현상이 발생하게 된다.
- [92] 일반적으로 이차 전지에서 요구하는 내열온도인 150°C에서 수축이 안정적이기 위해서는 150°C 이상에서 열압착을 실시하여 분리막(12)의 안정성을 확보하는 것이 바람직하다.
- [93] 이를 위해 본 발명에서는 가열 압착롤러(9)를 170~210°C의 온도, 0~40kgf/cm²의 압력(압착롤러의 자중압력 제외)으로 설정하여 다공성 웹(7)의 캘린더링을 진행하여, 1차 선 수축을 실시함으로써 실제 사용시에 분리막의 안정화를 유지할 수 있게 하였다.
- [94] 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질이 각각 PAN과 PVdF 조합인 경우 캘린더링 온도와 압력은 하기와 같다:
- [95] PAN과 PVdF 조합: 170~210°C, 20~30kgf/cm²
- [96] 상기한 웹의 캘린더링 공정이 이루어지면 두께 10~50 μ m의 분리막이 얻어지게 된다.
- [97] 또한, 본 발명에서는 필요에 따라 상기한 캘린더링 공정이 이루어진 후 얻어진 분리막(12)은 온도 100°C, 풍속 20m/sec인 2차 열풍 건조기(10)를 사용하여 잔류 용매나 수분을 제거하는 공정을 거친 후, 분리막 롤로서 와인더(11)에 권선된다.
- [98] 상기한 실시예 설명에서는 분리막이 콜렉터(6)에 방사되어 초극세 섬유 웹(7)을 형성한 후, 콜렉터(6)로부터 분리되어 캘린더링 공정을 거치는 것을 예시하였으나, 이차 전지를 구성하는 양극 또는 음극에 직접 방사되어 캘린더링 공정을 거치는 것도 가능하다.
- [99] 본 발명에 따르면, 내열성 초극세 섬유상 분리막을 구성하는 섬유의 평균 직경은 분리막의 기공도 및 기공크기 분포에 매우 큰 영향을 미친다. 섬유 직경이 작을수록 기공 크기가 작아지며, 기공 크기 분포도 작아진다.
- [100] 또한, 섬유의 직경이 작을수록 섬유의 비표면적이 증대되므로 전해액 보액능력이 커지게 되므로 전해액 누액의 가능성이 줄어들게 된다. 따라서, 본 발명에서 내열성 초극세 섬유상 분리막을 구성하는 섬유 직경은 0.3-1.5 μ m범위이다.
- [101] 분리막 두께는 10~50 μ m이며, 바람직하게는 10-30 μ m이다.

- [102] 또한, 분리막의 기공도는 55~70% 범위를 갖는다.
- [103] 상기 분리막의 인장강도는 20 내지 27 Mpa, 탄성계수는 900 내지 960 Mpa, 접착강도는 600 내지 660 cN/25mm 범위를 나타낸다.
- [104] 본 발명에서는 분리막의 내열특성, 기계적 특성, 이온전도도 및 전기 화학적 특성을 향상시키기 위하여 무기 첨가제를 30 내지 70 중량%, 바람직하게는 30 내지 50 중량% 범위로 함유시킬 수 있다. 30 중량% 미만으로 무기 첨가제를 함유하는 경우 내열특성 및 기계적 특성의 증강 효과가 낮고 70 중량%를 초과하여 무기 첨가제를 함유하는 경우 방사용액의 방사시에 트러블이 발생할 수 있다.
- [105] 사용 가능한 무기 첨가제는 예를 들면, TiO_2 , $BaTiO_3$, Li_2O , LiF , $LiOH$, Li_3N , BaO , Na_2O , Li_2CO_3 , $CaCO_3$, $LiAlO_2$, SiO_2 , Al_2O_3 , PTFE, SiO , SnO , SnO_2 , PbO_2 , ZnO , P_2O_5 , CuO , MoO , V_2O_5 , B_2O_3 , Si_3N_4 , CeO_2 , Mn_3O_4 , $Sn_2P_2O_7$, $Sn_2B_2O_5$, Sn_2BPO_6 및 이들의 각 혼합물 중에서 선택된 적어도 1종을 사용할 수 있다.
- [106] 한편, 본 발명에 따른 이차 전지는 크게 음극, 양극, 분리막 및 전해액을 포함한다.
- [107] 음극은 음극집전체의 일면 또는 양면에 형성된 음극 활물질층을 구비하며, 양극은 양극집전체의 일면 또는 양면에 형성된 양극 활물질층을 구비한다.
- [108] 상기 양극 활물질층은 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 양극 활물질을 포함하며, 이러한 양극 활물질의 대표적인 예로는 $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, 또는 $LiNi_{1-x}Co_xM_yO_2$ ($0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 1$, $0 \leq x+y \leq 1$, M은 Al, Sr, Mg, La 등의 금속)와 같은 리튬-전이금속 산화물을 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명에서는 상기 양극 활물질 이외에도 다른 종류의 양극 활물질을 사용하는 것도 물론 가능하다.
- [109] 상기 음극 활물질층은 리튬 이온을 인터칼레이션 및 디인터칼레이션할 수 있는 음극 활물질을 포함하며, 이러한 음극 활물질로는 결정질 또는 비정질의 탄소, 또는 탄소 복합체의 탄소계 음극 활물질을 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명은 상기 음극 활물질로 종류가 한정되는 것은 아니다.
- [110] 상기 전해액은 비수성 유기용매를 포함하며, 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트, 에스테르, 에테르 또는 케톤을 사용할 수 있다. 상기 카보네이트로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르로는 부티로락톤(BL), 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤(valerolactone), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), n-메틸 아세테이트, n-에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트 등이 사용될 수 있으며, 상기 에테르로는 디부틸 에테르 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤으로는 폴리메틸비닐케톤이 있으나, 본 발명은 비수성 유기용매의 종류에 한정되는

것은 아니다.

- [111] 또한, 본 발명에 따른 전해액은 리튬염을 포함하며, 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하며, 그 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAlO_4 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y 는 자연수임) 및 LiSO_3CF_3 로 이루어진 군에서 선택되는 것을 하나 이상 또는 이들의 혼합물을 포함한다.
- [112] 상기한 바와 같이, 양극, 음극, 분리막을 조합하여 전극 조립체를 형성한 후, 알루미늄 또는 알루미늄 합금 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 캡조립체로 개구부를 마감한 뒤 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조한다.
- [113] 한편, 본 발명의 분리막은 리튬이온 이차전지 뿐 아니라 리튬이온 고분자전지, 슈퍼 커패시터(전기이중층 커패시터(Electric double layer capacitor) 및 슈도 커패시터(Pseudo capacitor))를 포함하는 이차전지에도 적용될 수 있으며, 이차전지는 한쌍의 전극과 분리막 및 전해질을 포함하고 있다.
- [114] 상기 슈퍼 커패시터는 음극, 양극, 전해액 및 분리막을 포함할 수 있다. 상기 음극 및 양극은 각각 전류집전체와 활물질로 이루어진다.
- [115] 전극활물질로는 커패시터 활물질로서 종래에 알려진 어떠한 활물질도 사용할 수 있다. 예를 들면, 전기이중층 커패시터의 경우 상기 전극활물질로 카본블랙(CB), 슈퍼-P(Super-P), 아세틸렌 블랙, 미세 흑연 분말, 탄소나노튜브(CNT), 또는 섬유상의 탄소인 휘스커(whisker)나 섬유(fiber), 증기성장탄소섬유(VGCF, vapor grown carbon fiber), 탄소 나노섬유(carbon nanofiber), 탄소 에어로겔 등의 전도성 나노 탄소 입자 또는 다공성 탄소 소재가 주성분으로 사용될 수 있다.
- [116] 슈퍼 커패시터의 경우에는 루테튬 산화물, 이리듐 산화물, 탄탈륨 산화물, 바나듐 산화물 등의 금속 산화물이 사용될 수 있고, 전도성고분자 커패시터인 경우에는 폴리아닐린, 폴리피롤, 폴리아센 등의 전도성고분자가 사용될 수 있다.
- [117] 상기 전해액에 사용되는 용매는 아세토니트릴, 디메틸케톤, 및 프로필렌카보네이트로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 용매일 수 있다. 상기 전해액에 사용되는 전해질은 상기 용매에 대한 용해도가 0.01mole/L 이상이고, 상기 슈퍼 커패시터의 작동 전압 범위에서 전기적으로 불활성인 알칼리금속염이다. 예를 들어, 리튬퍼클레이트, 리튬테트라플루오로보레이트, 리튬헥사플루오로포스페이트 등이다. 상기 전해액은 슈퍼 커패시터의 물성을 향상시키기 위한 추가적인 첨가제들을 포함할 수 있다. 예를 들어, 안정제, 증점제 등이다.
- [118] 상기 분리막은 슈퍼 커패시터의 내부 공간을 음극 및 양극으로 분리하고, 상기 전극들 사이의 단락을 방지하기 위하여 이들 사이에 배치될 수 있다.
- [119] 이하에서는 본 발명을 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 그러나, 아래의 실시예는 본 발명의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 범위가 이에 한정되는

것은 아니다.

[120] <실시예 1>

[121] - PAN/PVdF(5/5) 20wt% - DMAc Solution

[122] 에어 전기방사(AES: Air-Electrospinning)에 의해서 내열성 나노 섬유로 이루어진 분리막을 제조하기 위하여 폴리아크릴로니트릴(PAN: Polyacrylonitrile) 5.5g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF: Polyvinylidene fluoride) 5.5g을 디메틸아세트 아미드(DMAc) 89g에 첨가하고 80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 방사용액을 제조하였다.

[123] 이 방사용액은 서로 간에 다른 상으로 이루어져 있어서 상 분리가 빠르게 일어날 수 있으므로 공압 모터를 사용하여 교반할 수 있는 믹싱 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 36°C, 습도는 60%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 팩 노즐에 0.25MPa의 에어압력을 부여하여, PAN과 PVdF가 혼합된 초극세 섬유 웹을 제조하였다.

[124] 이렇게 제조된 초극세 섬유 웹의 강도를 증가시키기 위하여 30°C의 공기가 30m/sec의 속도로 순환하고 있는 1차 선 건조 구간을 런닝 타임(RT) 5min/m 으로 통과함으로써 초극세 섬유 웹의 표면에 잔존해 있는 용제와 수분을 조절하였다. 이렇게 조절된 초극세 섬유 웹은 캘린더링 장비로 이동하여 온도 190°C, 압력 20kgf/cm² 조건의 가열/가압 롤을 사용하여 캘린더링한 후 잔존해 있을 가능성이 있는 용제나 수분을 제거하기 위해 온도 100°C, 풍속 20m/sec인 2차 열풍건조기를 통과한 분리막을 와인더에 권선하였다. 얻어진 분리막의 확대 이미지를 SEM으로 촬영하여 도 2에 나타내었다.

[125] 또한, 캘린더링시에 압착온도의 변화에 따른 분리막의 물성의 변화를 알아보기 위해 압착온도를 150°C, 170°C, 210°C, 230°C로 변화시키면서 캘린더링을 실시하고 얻어진 분리막의 인장강도, 탄성계수, 접착강도, 평균기공, 공기투과도 등의 각종 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[126] 이어서, 전해액 함침 성능을 알아보기 위해 제작된 분리막을 EC/DEC 1M LiPF₆ 전해액에 24시간 함침시킨 후 그 결과를 SEM으로 촬영하여 도 3에 나타내었다.

[127] 또한, 그때의 -30°C에서 1C로 충/방전 실험을 실시하여 저온 방전 및 저온 충전 특성 그래프를 도 5에 나타내었다.

[128] <실시예 2>

[129] - PAN/PVdF(7/3) 20wt% - DMAc Solution

[130] 실시예 2는 PAN/PVdF의 혼합비를 7:3의 중량비로 변경하여 방사용액을 준비한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.

[131] 즉, 폴리아크릴로니트릴(PAN) 7.7g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 3.3g을 디메틸아세트 아미드(DMAc) 89g에 첨가하고 80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 방사용액을 제조하였다.

[132] 상기 방사용액을 사용하여 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조한 후, 각종

물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[133] <비교예 1>

[134] - PAN/PVdF(75/25) 20wt% - DMAc Solution

[135] 비교예 1은 PAN/PVdF의 혼합비를 7.5:2.5의 중량비로 변경하여 방사용액을 준비한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.

[136] 즉, 폴리아크릴로니트릴(PAN) 8.25g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 2.75g을 디메틸아세트 아미드(DMAc) 89g에 첨가하고 80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 방사용액을 제조하였다.

[137] 상기 방사용액을 사용하여 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조한 후, 얻어진 분리막에 대한 각종 물성을 측정하여 하기 표 1에 기재하였다.

[138] <비교예 2>

[139] - PAN(100) 20wt% - DMAc Solution

[140] 비교예 2는 내열성 고분자와 팽윤성 고분자를 혼합하지 않고 내열성 고분자 PAN만으로 방사용액을 준비한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하고 얻어진 분리막에 대한 각종 물성을 측정하여 하기 표 1에 나타내었다.

[141] <비교예 3>

[142] - PAN/PVdF(3/7) 20wt% - DMAc Solution

[143] 비교예 3은 PAN/PVdF의 혼합비를 3:7의 중량비로 변경하여 방사용액을 준비한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조하였다.

[144] 즉, 폴리아크릴로니트릴(PAN) 3.3g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 7.7g을 디메틸아세트 아미드(DMAc) 89g에 첨가하고 80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 방사용액을 준비하였다.

[145] 상기 방사용액을 사용하여 실시예 1과 동일하게 분리막을 제조한 후, 얻어진 분리막에 대한 확대 이미지를 SEM으로 촬영하여 도 2에 나타내었고, 전해액 함침 성능을 알아보기 위해 제작된 분리막을 EC/DEC 1M LiPF₆ 전해액에 24시간 함침시킨 후 그 결과를 SEM으로 촬영하여 도 4에 나타내었다.

[146] 또한, 그때의 -30°C에서 1C로 충/방전 실험을 실시하여 저온 방전 및 저온 충전 특성 그래프를 도 5에 나타내었다.

[147] 표 1

[Table 1]

	실시예 1					실시예 2	비교예 1	비교예 2
	PVDF/PAN 50/50중량%					PVDF/PAN 30/70 중량%	PVDF/PAN 25/75 중량%	PAN 100중량%
압착온도	150℃	170℃	190℃	210℃	230℃	190℃	190℃	190℃
인장강도 (Mpa)	23.60	23.90	21.40	26.90	27.70	23.60	17.20	19.20
인장신도 (%)	16.80	9.40	6.00	12.00	6.20	16.80	14.60	13.30
탄성계수 (Mpa)	791.00	900.50	956.30	937.60	1118.70	791.00	538.10	719.90
접착강도 (cN/25mm)	426.30	651.20	648.20	621.60	527.60	426.30	36.20	26.70
무게 (g/m ²)	16.76	16.64	16.44	18.56	18.60	14.01	10.12	9.36
두께 (μ m)	27.00	23.60	24.80	26.00	25.00	26.00	26.20	25.40
평균기공 (μ m)	0.26	0.23	0.22	0.22	0.27	0.22	0.31	0.22
공기투과 도 (cfm)	0.26	0.20	0.19	0.14	0.13	0.25	0.74	0.42

- [148] 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 내열성 고분자와 팽윤성 고분자가 혼합될 때 비교예 1과 같이 내열성 고분자가 70중량%를 초과하게 되면 분리막의 인장강도, 탄성계수 및 접착강도가 실시예 1 및 실시예 2와 비교할 때 현저하게 떨어지는 것을 알 수 있다.
- [149] 또한, 캘린더링 시의 압착온도를 150℃, 170℃, 190℃, 210℃, 230℃로 변화시킨 결과, 얻어진 분리막의 인장강도, 탄성계수, 접착강도가 동시에 적정범위의 값을 나타내는 것은 170℃ 내지 210℃ 범위에서 캘린더링이 이루어지는 것이 가장 바람직한 것으로 나타났다.
- [150] 도 5를 참고하면, 팽윤성 고분자와 내열성 고분자의 중량비가 50:50인 실시예 1은 Celgard, LLC의 Celgard와 유사한 저온 방전 특성 및 저온 충전 특성을 나타내고 있으나, 팽윤성 고분자와 내열성 고분자의 중량비가 70:30인 비교예 3은 전해액에 너무 많은 팽윤이 발생하여 고온 및 저온 충/방전 특성이 나빠지는 것을 알 수 있다.
- [151] 즉, 비교예 3과 같이 팽윤성 고분자가 70중량% 이상(바람직하게는 50중량% 이상) 포함되는 경우 180℃ 이상에서 캘린더링을 실시하면 도 2와 같이 웹이 녹으며, 전해액 함침 시험에서도 도 4와 같이 전해액이 너무 많이 팽윤되어서 전지의 고온 및 저온 충/방전 특성이 나빠지는 것을 알 수 있다(도 5 참조).
- [152] <실시예 3>
- [153] - PES/PVdF(6/4) 20wt% - DMAc/Acetone = 8/2 Solution
- [154] 에어 전기방사(AES)에 의해 내열성 나노 섬유로 이루어진 분리막을 제조하기 위하여 폴리에테르설폰(PES: Polyethersulfone) 12g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 8g을 디메틸아세트 아미드(DMAc) 64g 과 아세톤(Acetone)

16g이 혼합되어 있는 용매 80g에 첨가하고 100°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 방사용액을 제조하였다.

- [155] 이 방사용액은 서로 간에 다른 상으로 이루어져 있어서 상 분리가 빠르게 일어날 수 있으므로 공압 모터를 사용하여 교반할 수 있는 믹싱 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 20ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 33°C, 습도는 65%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 팩 노즐에 0.2MPa의 에어압력을 부여하여, PES과 PVdF가 혼합된 초극세 섬유 웹을 제조하였다.
- [156] 이렇게 제조된 초극세 섬유 웹의 강도를 증가시키기 위하여 30°C의 공기가 30m/sec의 속도로 순환하고 있는 1차 선 건조 구간을 런닝 타임(RT) 4min/m 으로 통과함으로써 초극세 섬유 웹의 표면에 잔존해 있는 용제와 수분을 조절하였다. 이렇게 조절된 초극세 섬유 웹은 캘린더링 장비로 이동하여 온도 190°C, 압력 20kgf/cm² 조건의 가열/가압 롤을 사용하여 캘린더링한 후 잔존해 있을 가능성이 있는 용제나 수분을 제거하기 위해 온도 100°C, 풍속 20m/sec인 2차 열풍건조기를 통과한 분리막을 와인더에 권선하였다. 얻어진 분리막의 확대 이미지를 SEM으로 촬영하여 도 6에 나타내었다.
- [157] <비교예 4>
- [158] - PES/PVdF(6/4) 20wt% - DMAc Solution
- [159] 폴리에테르설폰(PES) 12g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 8g을 디메틸아세트 아미드(DMAc) 80g에 첨가하고 100°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 방사용액을 제조하였다.
- [160] 실시예 3과 동일한 방법으로 나노섬유 웹을 제작하고, 캘린더 롤을 통과하기 전에 스프레이 또는 비드가 섞여 있는 섬유상 캘린더 롤을 통과한 후에 과량의 비드로 인해 나노섬유 웹이 녹는 현상이 발생하였다.
- [161] <비교예 5>
- [162] - PES/PVdF(6/4) 20wt% - DMAc/Acetone =6/4 Solution
- [163] 폴리에테르설폰(PES) 12g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 8g을 디메틸아세트 아미드(DMAc) 24g과 아세톤(Acetone) 56g이 혼합되어 있는 용매 80g에 첨가하고 100°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 방사용액을 제조하였다.
- [164] 상기 방사용액을 사용하여 실시예 3과 동일한 방법으로 에어 전기방사(AES)에 의해 나노섬유 웹을 제작하면, 방사가 매우 불안정하며 섬유가 날리는 현상이 발생하여 장시간 방사가 어려웠다.
- [165] <실시예 4>
- [166] - PAN/PVdF(5/5) 11wt% - DMAc Solution
- [167] 에어 전기방사(AES)에 의해서 내열성 나노 섬유로 이루어진 분리막을 제조하기 위하여 폴리아크릴로니트릴(PAN) 5.5g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 5.5g을 디메틸아세트 아미드(DMAc) 89g에 첨가하고

80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 방사용액을 제조하였다.

- [168] 이 방사용액은 서로 간에 다른 상으로 이루어져 있어서 상 분리가 빠르게 일어날 수 있으므로 공압 모터를 사용하여 교반할 수 있는 믹싱 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 33°C, 습도는 60%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 팩 노즐에 0.25MPa의 에어압력을 부여하여, PAN과 PVDF가 혼합된 초극세 섬유 웹을 제조하였다.
- [169] 이렇게 제조된 초극세 섬유 웹의 강도를 증가시키기 위하여 30°C의 공기가 30m/sec의 속도로 순환하고 있는 1차 선 건조 구간을 런닝 타임(RT) 5min/m 으로 통과함으로써 초극세 섬유 웹의 표면에 잔존해 있는 용제와 수분을 조절하였다. 이렇게 조절된 초극세 섬유 웹은 캘린더링 장비로 이동하여 온도 190°C, 압력 20kgf/cm² 조건의 가열/가압 롤을 사용하여 캘린더링한 후 잔존해 있을 가능성이 있는 용제나 수분을 제거하기 위해 온도 100°C, 풍속 20m/sec인 2차 열풍건조기를 통과한 분리막을 와인더에 권선하였다.
- [170] 본 발명에서는 상기와 같이 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 팩 노즐에 0.25MPa의 에어압력을 부여하여, 방사 구간의 온도는 33°C, 습도는 60%를 유지하면서 PAN과 PVDF가 혼합된 초극세 섬유 웹을 제조할 때 방사 장비에 어떤 방사 트러블도 발생하지 않았다. 얻어진 분리막의 확대 사진을 도 7에 나타냈다.
- [171] <비교예 6>
- [172] - PAN/PVdF(5/5) 11wt% - DMAc Solution
- [173] 상기 실시예 4와 동일한 방법으로 방사용액을 에어 전기방사(AES)에 의해 내열성 나노 섬유로 이루어진 분리막을 제조하되 단지 방사 팩 노즐(spin pack nozzle)에 인가되는 에어압력을 0.05MPa으로 설정하여 나노섬유를 에어 전기방사하였다. 에어압력이 0.05MPa인 경우 거의 에어를 사용하지 않는 경우로서 방사 트러블이 발생하였다.
- [174] 상기와 같이 에어압력이 0.05Mpa인 경우 섬유의 밀집도 또는 집중력의 저하 현상이 발생하며, 이러한 현상은 장시간 방사할 때 섬유가 날려서 니들을 오염시킴에 따라 니들의 막힘 현상이 발생하여 트러블의 원인이 되었다.
- [175] <비교예 7>
- [176] - PAN/PVdF(5/5) 11wt% - DMAc Solution
- [177] 방사 구간의 습도가 35%로 변경된 것을 제외하고 나머지 조건은 실시예 4와 동일한 조건으로 설정하여 에어 전기방사에 의해 분리막을 제조하였다.
- [178] 그 결과 제작된 내열성-팽윤성 나노섬유로 구성된 분리막은 다수의 비드가 발생되며, 섬유 직경이 매우 불안정하였다. 얻어진 분리막의 확대 사진을 도 8에 나타냈다.
- [179] <비교예 8>

- [180] - PAN/PVdF(5/5) 11wt% - DMAc Solution
- [181] 방사 구간의 습도가 75%로 변경된 것을 제외하고 나머지 조건은 실시예 4와 동일한 조건으로 설정하여 에어 전기방사에 의해 분리막을 제조하였다.
- [182] 그 결과 제작된 내열성-팽윤성 나노섬유로 구성된 분리막은 섬유경이 매우 굵어지며, 구불구불해져서 평균 기공도를 낮추기 어려웠다. 이와 같이 평균 기공도가 커지면 전극 활물질에 의한 마이크로 쇼트가 발생할 확률이 높아지게 된다. 얻어진 분리막의 확대 사진을 도 9에 나타냈다.
- [183] <실시예 5> 압착온도에 따른 분리막의 물성변화 시험
- [184] - PAN/PVdF(5/5) 11wt% - DMAc Solution
- [185] 에어 전기방사(AES)에 의해서 내열성 나노 섬유로 이루어진 분리막을 제조하기 위하여 폴리아크릴로니트릴(PAN) 5.5g과 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF) 5.5g을 디메틸아세트 아미드(DMAc) 89g에 첨가하고 80°C에서 교반하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자로 이루어진 방사용액을 제조하였다.
- [186] 이 방사용액은 서로 간에 다른 상으로 이루어져 있어서 상 분리가 빠르게 일어날 수 있으므로 공압 모터를 사용하여 교반할 수 있는 믹싱 탱크에 투입하고, 고분자 용액을 17.5ul/min/hole로 토출하였다. 이때 방사 구간의 온도는 33°C, 습도는 60%를 유지하면서 고전압 발생기를 사용하여 방사 노즐 팩(Spin Nozzle Pack)에 100KV 전압을 부여함과 동시에 방사 팩 노즐에 0.25MPa의 에어압력을 부여하여, PAN과 PVDF가 혼합된 초극세 섬유 웹을 제조하였다.
- [187] 이렇게 제조된 초극세 섬유 웹의 강도를 증가시키기 위하여 30°C의 공기가 30m/sec의 속도로 순환하고 있는 1차 선 건조 구간을 런닝 타임(RT) 3min/m 으로 통과함으로써 초극세 섬유 웹의 표면에 잔존해 있는 용제와 수분을 조절하였다.
- [188] 이렇게 조절된 초극세 섬유 웹은 압착온도에 따른 분리막의 물성변화를 알아보기 위해 캘린더링 장비로 이동하여 압착온도를 실온, 70°C, 90°C, 110°C, 130°C, 150°C, 170°C, 190°C, 210°C, 230°C로 변화시키면서, 압력 20kgf/cm² 조건의 가열/가압 롤을 사용하여 캘린더링한 후 잔존해 있을 가능성이 있는 용제나 수분을 제거하기 위해 온도 100°C, 풍속 20m/sec인 2차 열풍건조기를 통과하였다. 그 후 얻어진 분리막의 인장강도, 탄성계수, 접착강도, 무게, 두께, 평균기공, 공기투과도 등의 각종 물성을 측정하여 하기 표 2에 나타내었다.
- [189] 표 2

[Table 2]

평온성/내열성 50/50 % (PVDF / PAN)										
압축온도 (°C)	실온	70°C	90°C	110°C	130°C	150°C	170°C	190°C	210°C	230°C
인장강도 (Mpa)	4.50	7.50	8.20	12.60	17.90	23.60	23.90	21.40	26.90	27.70
인장신도 (%)	12.10	4.10	21.10	21.20	17.70	16.80	9.40	6.00	12.00	6.20
탄성계수 (Mpa)	160.40	232.80	250.00	259.10	544.60	791.00	900.50	956.30	937.60	1118.70
접착강도(cN/25mm)	9.00	18.30	13.20	42.20	67.30	426.30	651.20	648.20	621.60	527.60
무게 (g/m ²)	6.92	8.64	7.68	11.44	14.44	16.76	16.64	16.44	18.56	18.60
두께(um)	23.00	24.00	28.00	28.00	25.20	27.00	23.60	24.80	26.00	25.00
평균기공(um)	0.42	0.39	0.43	0.27	0.21	0.26	0.23	0.22	0.22	0.27
공기 투과도 (cfm)	1.94	0.95	1.06	0.59	0.37	0.26	0.20	0.19	0.14	0.13

- [190] 상기 표 2를 참고하면, 캘린더링 온도가 170°C 내지 210°C 사이에서 캘린더링이 실시된 분리막은 인장강도, 탄성계수 및 접착강도가 모두 적절한 값을 나타내고 있으나, 이 온도 범위를 벗어나는 조건에서 실시된 분리막은 인장강도, 탄성계수 및 접착강도가 동시에 적절한 값을 갖지 못하는 것으로 나타났다.
- [191] 이러한 결과는 캘린더링 온도가 170°C 미만으로 너무 낮으면 웹(web)이 너무 벌키(Bulky)해져서 강성을 갖지 못하고 캘린더링 온도가 210°C를 초과하여 너무 높으면 웹이 녹아서 포어(Pore)가 막히는 현상에 기인하는 것으로 판단된다.
- [192] 초극세 섬유 웹은 잔존해 있는 용매(Solvent)를 완전히 휘발할 수 있는 온도에서 열압착이 이루어져야 하며, 일반적으로 전지에서 요구하는 내열온도인 150°C에서 수축에 안정적이기 위해서는 150°C 이상에서 열압착을 실시함으로써 분리막의 안정성을 확보하는 것이 필요하고, 1차 선 수축을 실시함으로써 실제 사용시에 안정화를 유지하게 된다.
- [193] 본 발명에 따른 내열성 초극세 섬유상 분리막은 열 수축이 작고 내열성 및 고강도 특성을 지니며, 에어 전기 방사법을 이용하여 초극세 섬유층을 형성함과 동시에 용매 제거 및 기공 형성이 이루어지므로, 종래기술에 비해 매우 단순하고 간편한 공정으로 제조 가능하다.
- [194] 이상에서는 본 발명을 특정의 바람직한 실시예를 예를 들어 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상기한 실시예에 한정되지 아니하며 본 발명의 정신을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변경과 수정이 가능할 것이다.

산업상 이용가능성

- [195] 본 발명은 하이브리드 전기자동차, 전기 자동차 및 연료전지 자동차 등과 같이 높은 내열성과 열 안정성이 요구되는 리튬이온 이차전지, 리튬이온 고분자 전지,

슈퍼 커패시터를 포함하는 이차전지용 내열성 및 고강도 분리막 및 그의 제조에 적용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 용점이 180°C 이상인 50~70중량%의 내열성 고분자와 전해액에 팽윤이 일어나는 30~50중량%의 팽윤성 고분자의 혼합용액을 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning)하여 얻어진 초극세 섬유상으로 이루어진 다공성 고분자 웹을 포함하는 것을 특징으로 하는 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 다공성 분리막.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 에어 전기방사시에 방사 팩 노즐(spin pack nozzle)에 인가되는 에어압은 0.1~0.6MPa 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 분리막의 인장강도는 20 내지 27 Mpa, 탄성계수는 900 내지 960 Mpa, 접착강도는 600 내지 660 cN/25mm인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 섬유의 직경은 0.3-1.5 μ m 범위이고, 분리막 두께는 10~50 μ m인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 내열성 고분자는 폴리아크릴로니트릴(PAN)이고, 상기 팽윤성 고분자는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 분리막은 무기 첨가제를 더 포함하며, 상기 무기 첨가제는 SiO, SnO, SnO₂, PbO₂, ZnO, P₂O₅, CuO, MoO, V₂O₅, B₂O₃, Si₃N₄, CeO₂, Mn₃O₄, Sn₂P₂O₇, Sn₂B₂O₅, Sn₂BPO₆, TiO₂, BaTiO₃, Li₂O, LiF, LiOH, Li₃N, BaO, Na₂O, Li₂CO₃, CaCO₃, LiAlO₂, SiO₂, Al₂O₃, PTFE 및 이들의 혼합물 중에서 선택된 적어도 1종인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막.
- [청구항 7] 서로 다른 두 전극;
상기 두 전극 사이에 개재되며, 50~70중량% 내열성 고분자 물질과 30~50중량% 팽윤성 고분자 물질의 혼합용액을 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning)하여 얻어진 초극세 섬유상을 포함하는 내열성 초극세 섬유상 다공성 분리막; 및 전해액 또는 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차 전지.
- [청구항 8] 제7항에 있어서, 상기 분리막은 상기 두 전극 중 적어도 하나의 전극에 일체로 형성되는 것을 특징으로 하는 이차 전지.
- [청구항 9] 제7항에 있어서, 상기 이차전지는 리튬이온 이차전지, 리튬이온 고분자 이차전지, 슈퍼 커패시터 중 하나인 것을 특징으로 하는 이차 전지.
- [청구항 10] 50~70중량% 내열성 고분자 물질과 30~50중량%의 팽윤성 고분자 물질의 혼합용액을 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning)하여

내열성 고분자와 팽윤성 고분자 초극세 섬유상이 혼재된 내열성 초극세 섬유로 이루어진 다공성 웹을 형성하는 단계; 및 상기 다공성 웹을 열 압착하여 분리막을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 다공성 분리막의 제조방법.

- [청구항 11] 제10항에 있어서, 상기 열 압착 단계 이전에 상기 다공성 웹의 표면에 잔존하는 용매와 수분을 조절하여 분리막의 강도와 다공성을 제어하는 건조 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 12] 제10항에 있어서, 상기 열 압착 온도는 170~210°C 사이의 온도로 설정되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 13] 제10항에 있어서, 상기 에어 전기방사시에 방사 팩 노즐(spin pack nozzle)에 인가되는 에어압은 0.1~0.6MPa 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 14] 제10항에 있어서, 상기 에어 전기방사가 이루어지는 방사실의 내부 온도와 습도는 각각 온도 허용범위: 30~40°C, 습도 허용범위: 40~70%로 설정되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 15] 제14항에 있어서, 상기 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질이 PAN와 PVdF 조합인 경우 온도 허용범위: 34±3°C, 습도 허용범위: 55±10%로 설정되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 16] 제10항에 있어서, 상기 에어 전기방사는 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질이 용매와 혼합된 후 방사가 이루어질 때까지 상분리를 방지하도록 믹싱 탱크에서 교반되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 17] 제10항에 있어서, 상기 에어 전기방사는 멀티-홀(multi-hole) 방사팩을 사용하여 각 방사노즐마다 독립된 에어 분사가 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 18] 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질의 혼합용액을 에어 전기방사(AES: Air-electrospinning)하여 내열성 고분자와 팽윤성 고분자 초극세 섬유상이 혼재된 내열성 초극세 섬유로 이루어진 다공성 웹을 형성하는 단계;
상기 다공성 웹의 표면에 잔존하는 용매와 수분을 조절하여 분리막의 강도와 다공성을 제어하는 건조 단계; 및
상기 건조된 다공성 웹을 열 압착하여 분리막을 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 내열성 및 고강도 초극세 섬유상 다공성 분리막의 제조방법.

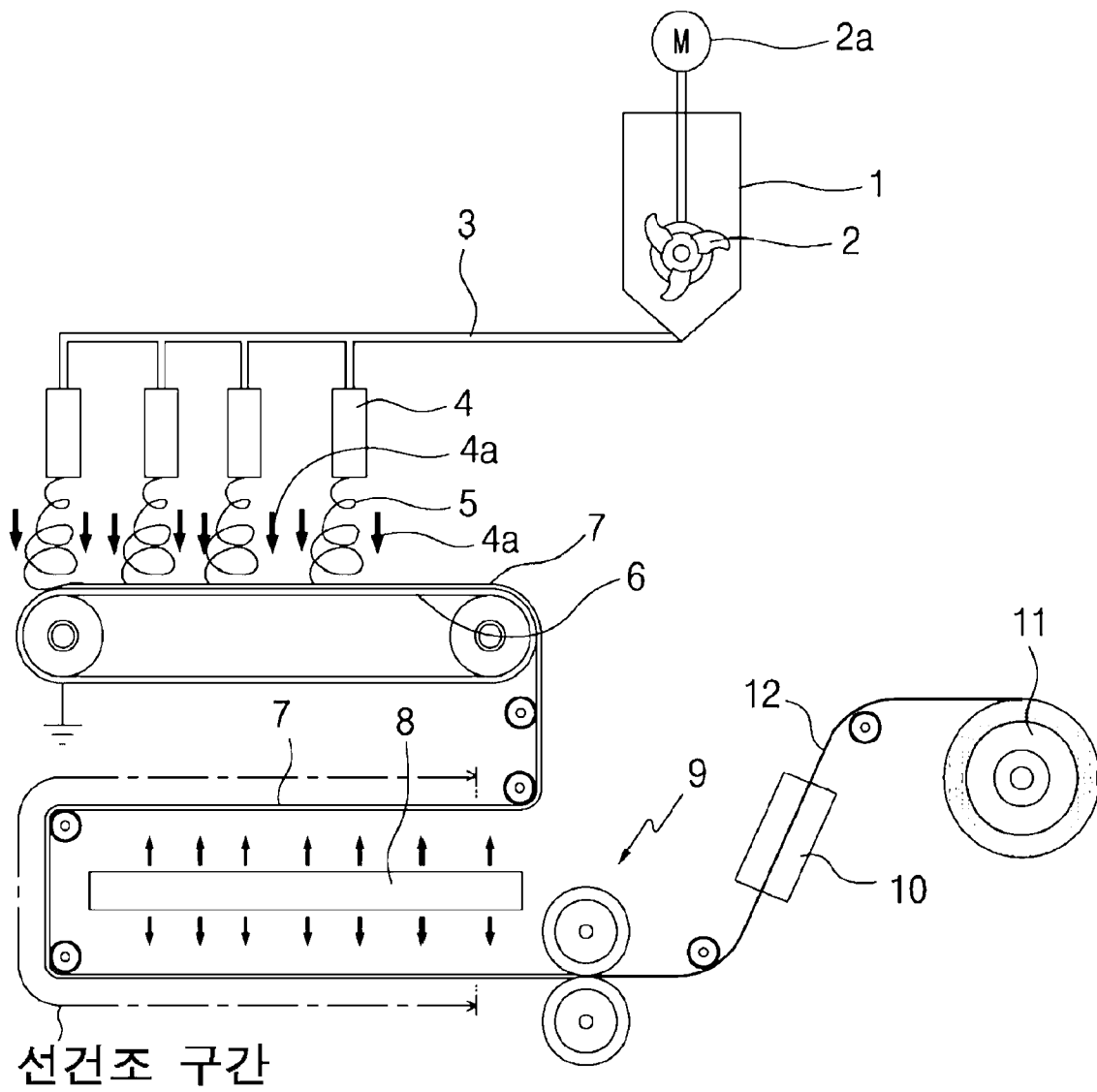
- [청구항 19] 제18항에 있어서, 상기 혼합용액은 50~70중량% 내열성 고분자 물질과 30~50중량%의 팽윤성 고분자 물질을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 20] 제18항에 있어서, 상기 에어 전기방사시에 방사 팩 노즐(spin pack nozzle)에 인가되는 에어압은 0.1~0.6MPa 범위로 설정되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 21] 제18항에 있어서, 상기 에어 전기방사는 내열성 고분자 물질과 팽윤성 고분자 물질이 용매와 혼합된 후 방사가 이루어질 때까지 상분리를 방지하도록 믹싱 탱크에서 교반되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 22] 제18항에 있어서, 상기 에어 전기방사는 멀티-홀(multi-hole) 방사팩을 사용하여 각 방사노즐마다 독립된 에어 분사가 이루어지는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 23] 제18항에 있어서, 상기 열 압착 온도는 170~210°C 사이의 온도로 설정되는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 24] 제18항에 있어서, 상기 내열성 고분자 수지는 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아마이드, 폴리이미드, 폴리아마이드이미드, 폴리(메타-페닐렌 이소프탈아미드), 폴리설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리트리메틸렌테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈레이트를 포함하는 방향족 폴리에스터, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리디페녹시포스파젠, 폴리{비스[2-(2-메톡시에톡시)포스파젠]}를 포함하는 폴리포스파젠류, 폴리우레탄 및 폴리에테르우레탄을 포함하는 폴리우레탄공중합체, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 폴리에스테르설폰(PES), 폴리에테르 이미드(PEI) 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.
- [청구항 25] 제18항에 있어서, 상기 팽윤성 고분자 수지는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌), 퍼플루오로폴리머, 폴리비닐클로라이드 또는 폴리비닐리덴 클로라이드 및 이들의 공중합체, 폴리에틸렌글리콜 디알킬에테르 및 폴리에틸렌글리콜 디알킬에스터를 포함하는 폴리에틸렌글리콜 유도체, 폴리(옥시메틸렌-올리 고-옥시에틸렌), 폴리에틸렌옥사이드 및 폴리프로필렌옥사이드를 포함하는 폴리옥사이드, 폴리비닐아세테이트,

폴리(비닐피롤리돈-비닐아세테이트), 폴리스티렌 및 폴리스티렌 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴로니트릴 메틸메타크릴레이트 공중합체를 포함하는 폴리아크릴로니트릴 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리메틸메타크릴레이트 공중합체 중에서 선택된 어느 하나 또는 이들의 조합인 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

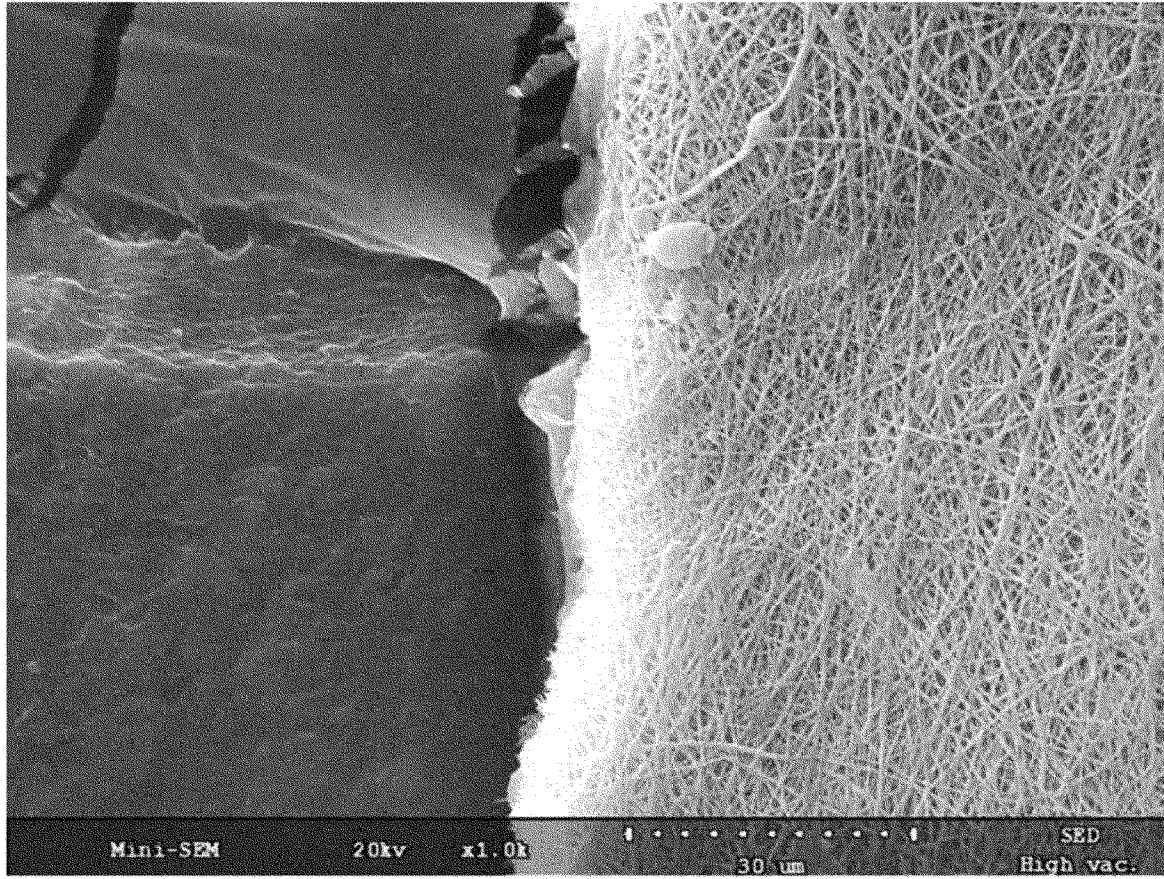
[청구항 26]

제18항에 있어서, 상기 혼합용액은 고비등점 용매와 저비등점 용매를 중량비로 7:3 내지 9:1 범위로 혼합한 2성분계 혼합용매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 분리막의 제조방법.

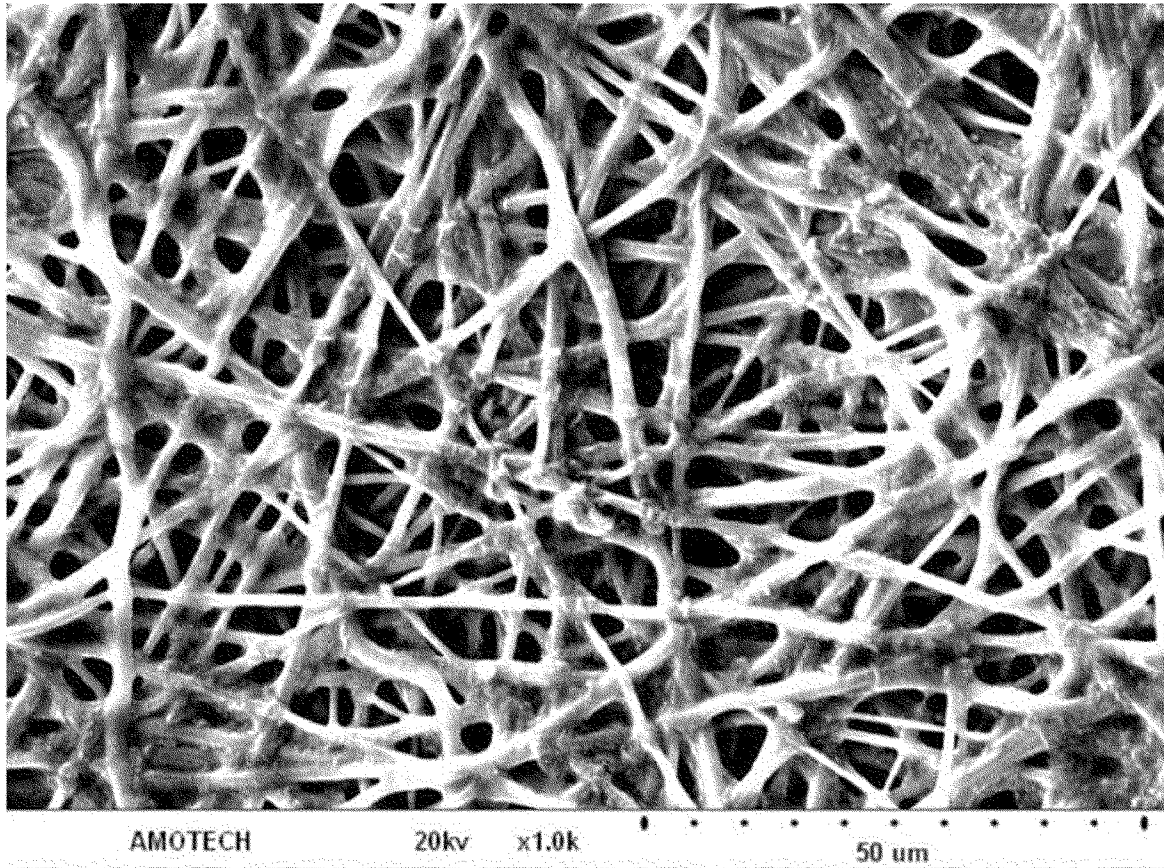
[Fig. 1]



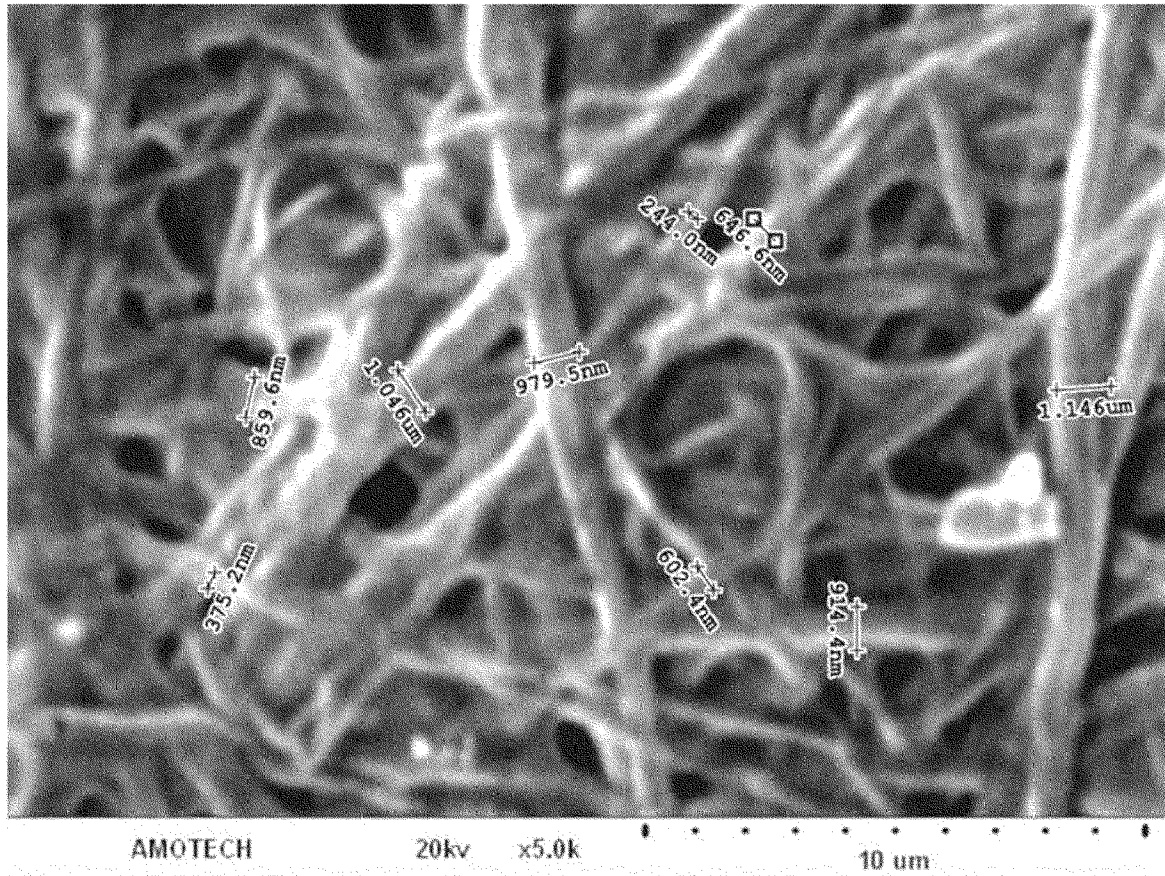
[Fig. 2]



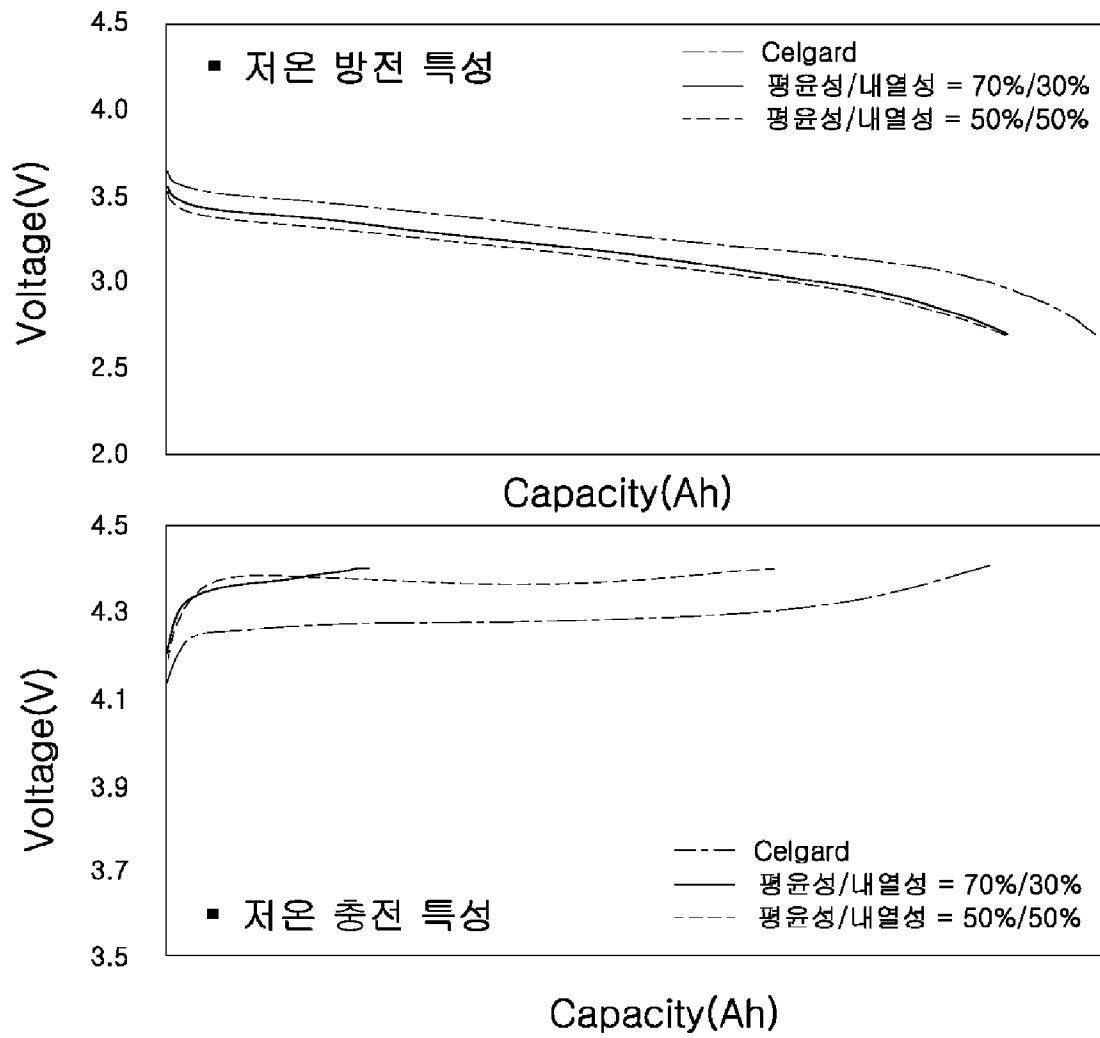
[Fig. 3]



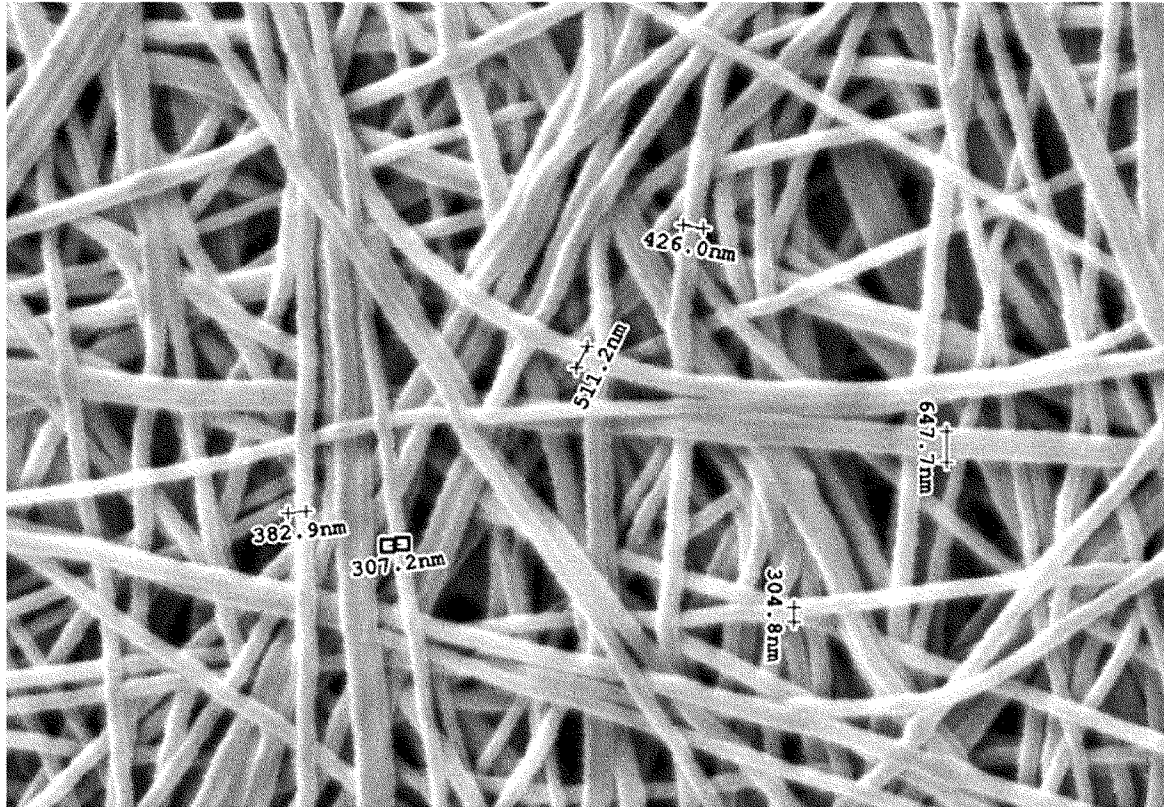
[Fig. 4]



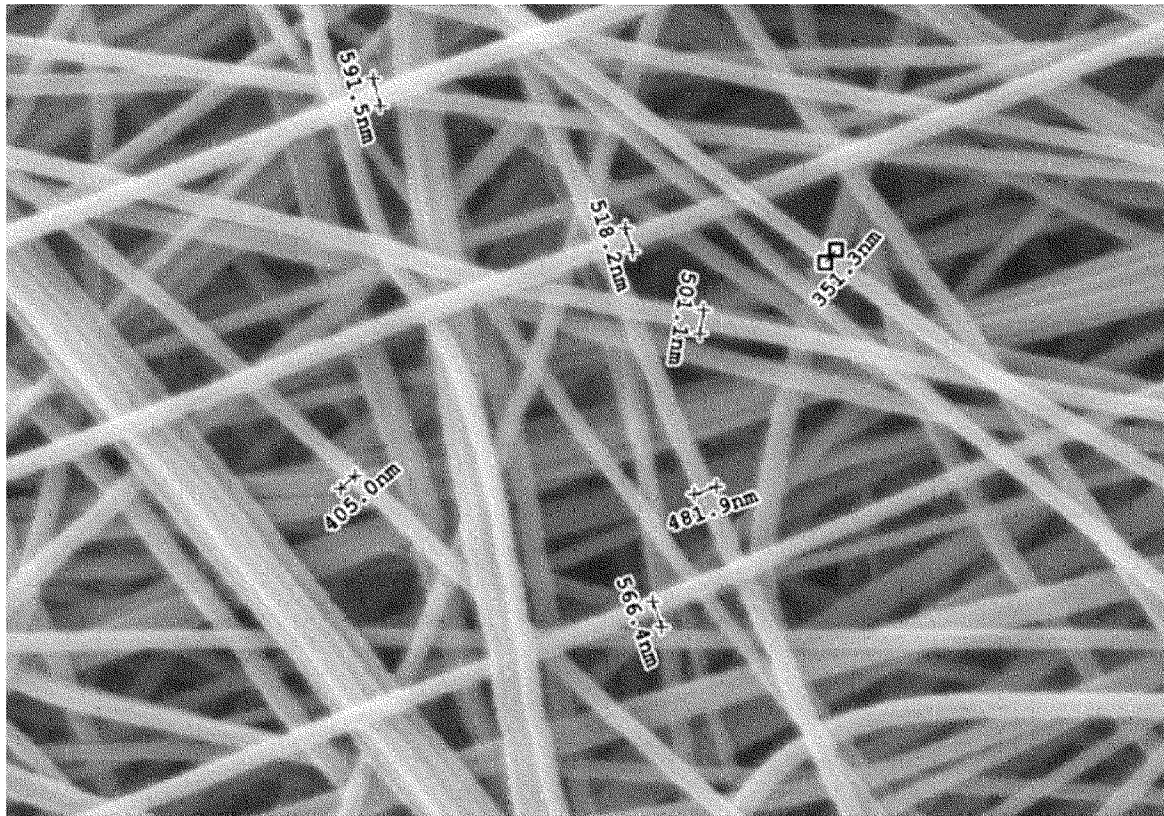
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



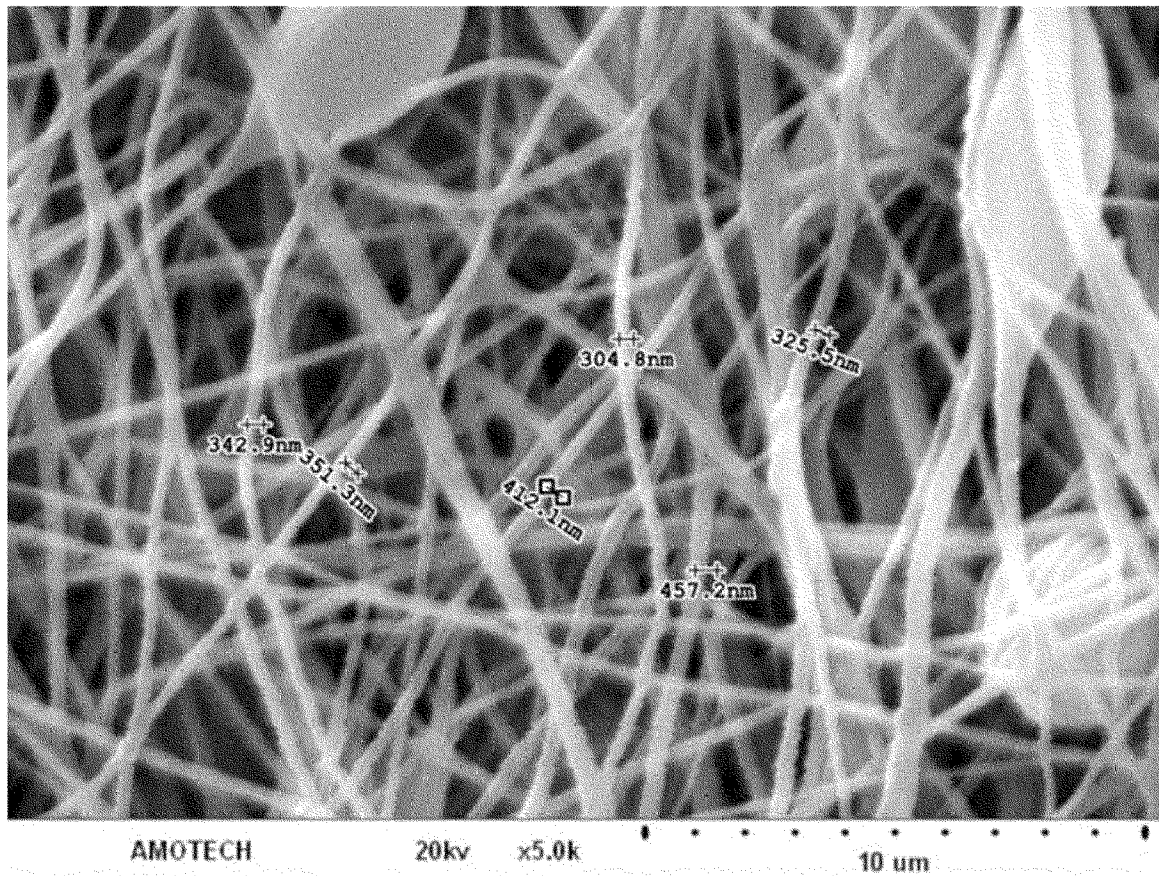
AMOTECH

20kv

x5.0k

10 um

[Fig. 8]



[Fig. 9]

