

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2021-0128186
(43) 공개일자 2021년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/409 (2021.01) D04H 1/4334 (2012.01)

D04H 1/728 (2012.01) H01L 41/193 (2006.01)

H01L 41/331 (2013.01) H01M 10/054 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/411 (2021.01)

D04H 1/4334 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0046073

(22) 출원일자 2020년04월16일

심사청구일자 2020년04월16일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

강석주

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

디엔 카 투 응우옌

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

박재현

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원

(74) 대리인

오위환, 나성곤, 정기택

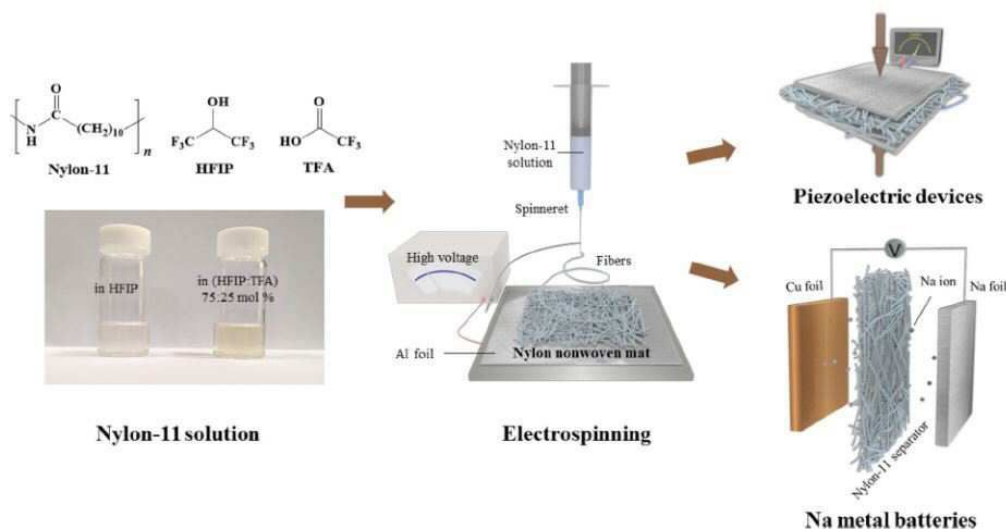
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 γ -결정상 나일론-11 섬유막

(57) 요약

본 발명은 γ -결정상 나일론-11 섬유막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 γ 단일 결정상으로 구성되어 우수한 열 안정성, 전해질 흡수성 및 이온 전도성을 나타내는 나일론-11 섬유 및 섬유막에 관한 것이다. 본 발명에 따른 γ -결정상 나일론-11 섬유막은 나트륨 금속 배터리를 분리막 또는 압전 소자로서 적용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

D04H 1/728 (2013.01)
H01L 41/193 (2013.01)
H01L 41/331 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711091722
과제번호	2019R1A2C2007311
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	뒤틀린 나노카본 기반 도전체가 없는 고 에너지,고출력밀도 음극 연구
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415167877
과제번호	20194010201890
부처명	지식경제부
과제관리(전문)기관명	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지인력양성(R&D)
연구과제명	도시광산의 희소금속 재자원화 기술 고급트랙
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(HFIP) 및 트리플루오로아세트산(TFA)을 포함하는 혼합 공용매에 나일론-11을 용해시킨 용액을 전기방사하여 제조되는 것을 특징으로 하는, γ -결정상 나일론-11 섬유막.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 혼합 공용매의 비율 및 전기방사의 분사 속도를 조절하여 α 결정상의 형성을 억제하고, γ 결정상만을 형성하는 것을 특징으로 하는, γ -결정상 나일론-11 섬유막.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 혼합 공용매의 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(HFIP) 및 트리플루오로아세트산(TFA)은 75 내지 98 : 2 내지 25 mol%의 비로 혼합되는 것을 특징으로 하는, γ -결정상 나일론-11 섬유막.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 혼합 공용매의 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(HFIP) 및 트리플루오로아세트산(TFA)은 75 : 25 mol%의 비로 혼합되는 것을 특징으로 하는, γ -결정상 나일론-11 섬유막.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 전기방사의 분사 속도는 0.5 내지 0.1 mL/h인 것을 특징으로 하는, γ -결정상 나일론-11 섬유막.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 용액의 최적 농도는 7 내지 8 wt%인 것을 특징으로 하는, γ -결정상 나일론-11 섬유막.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 나일론-11 섬유막을 분리막으로 적용한 나트륨 금속 배터리.

청구항 8

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 나일론-11 섬유막을 적용한 압전 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 γ -결정상 나일론-11 섬유막에 관한 것으로, 보다 상세하게는 γ 단일 결정상으로 구성되어 우수한 열 안정성, 전해질 흡수성 및 이온 전도성을 나타내는 나일론-11 섬유 및 섬유막에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 아마이드 관능기(NH-CO)로 연결된 탄소수 지방족 단위를 반복해서 만들어진 반 결정질 폴리머인 홀수 나일론(Odd-numbered nylon)은 압전 및 강유전성 특성으로 인해 많은 주목을 받고 있다. 특히, 나일론 사슬의 아마이드 그룹은 3.7D의 쌍극자 모멘트를 가지며, 이는 폴리(비닐리덴플루오라이드)(PVDF) 및 폴리(비닐리덴플루오라이드-코-트리플루오로에틸렌)(PVDF-TrFE)과 같은 전형적인 불소계 강유전성 중합체보다 훨씬 높다(μ (VDF)=2.1 D, μ (TrFE)=1.72 D).

[0003] 홀수 나일론 중에서도, 나일론-11은 미래 전자 장치 또는 에너지 저장 시스템에 유망한 기능성 재료로서 가장 많이 연구되고 있다. α , α' , γ , δ 및 δ' 과 같은 여러 결정상이 나일론-11에서 발견되며 다른 결정화 조

전에 의해 유도된다. 예를 들어, 가장 안정적인 트리클리닉 α -상은 담금질(quench)된 중합체의 어닐링으로부터 수득된다. 반면, 준안정성 Pseudo-hexagonal δ' -상은 용융 담금질에 의해 수득된다. 극성 결정 구조는 모든 유형의 나일론-11 상(phase)에 존재하지만, 단단한 결정질 패킹 및 강하게 결합된 H-결합 시트가 쌍극자 회전을 방지하기 때문에 각각의 상에서의 전기 편극은 다를 수 있다. 예를 들어, 압전 특성은 γ 및 δ' 상의 극성 결정 구조에 나타나는 반면, 강유전성은 δ' 상에서만 전달되고, 무질서하고 약한 수소 결합 및 결정에서의 증가된 사슬간 거리는 사슬 뼈대(chain backbone)를 적용된 전기장을 따라 회전할 수 있도록 한다. 따라서, 기능성 압전 또는 강유전체 디바이스를 개발하기 위해서는 γ 및 δ' 의 극성 결정상의 진화가 필요하다.

[0004] 한편, Na 금속 전지(Sodium Metal Batteries, SMBs)에서 주로 사용되는 분리막은 폴리올레핀, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌으로부터 제조된다. 그러나, 이들의 부족한 열적 특성, 전해질 함침성 및 낮은 다공성 등으로 인해 충분한 효과를 나타내기 어려운 문제가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-0871440호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명에 따른 γ -결정상 나일론-11 섬유막은 상기한 문제점을 해결하고자 하는 것으로, 나일론-11을 혼합 용매에 용해시키고 전기방사 공정을 이용하여 α 상이 제거된 준안정성 Pseudo-hexagonal γ 상 나일론-11 섬유 및 섬유질 막을 제공하기 위한 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 한편으로, 본 발명은

[0008] 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(HFIP) 및 트리플루오로아세트산(TFA)을 포함하는 혼합 공용매에 나일론-11을 용해시킨 용액을 전기방사하여 제조되는 것을 특징으로 하는, γ -결정상 나일론-11 섬유막을 제공한다.

[0009] 다른 한편으로, 본 발명은

[0010] 상기 나일론-11 섬유막을 분리막으로 적용한 나트륨 금속 배터리를 제공한다.

[0011] 다른 한편으로, 본 발명은

[0012] 상기 나일론-11 섬유막을 적용한 압전 분리막을 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따른 γ 상 나일론-11 섬유는 α 상 및 γ 상 결정이 혼합된 섬유 대비 높은 전해질 흡수성 및 이온 전도성을 나타낼 수 있으므로 나트륨(Na) 금속 배터리(SMB)에서 분리막으로서 적용 가능하다. 또한, 본 발명에 따른 γ 상 나일론-11 섬유는 압전 소자로서 에너지 생산 재료로 활용 및 적용 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 부직포 매트형 나일론-11 분리막의 제조 공정 및 이를 적용한 압전 장치 및 전기화학 셀의 개략도를 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 나일론-11 섬유가 HFIP 단일 용액을 이용하여 전기방사되어 나타나는 특성을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 나일론-11 섬유가 HFIP 및 TFA(75:25 mol%) 혼합 용액을 이용하여 전기방사되어 나타나는 특성을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 HFIP 및 TFA(75:25 mol%) 혼합 용액을 이용하여 전기방사된 γ 상 나일론-

11 섬유질막의 110 kPa 압력 조건 하에서의 압전 특성을 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 나일론-11 분리막의 열 수축 및 전해질 흡윤 거동 평가 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 나일론-11 섬유가 적용된 Na 금속 배터리 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0017] 본 발명의 일 실시형태에 따른 γ -결정상 나일론-11 섬유막은,
- [0018] 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(HFIP) 및 트리플루오로아세트산(TFA)을 포함하는 혼합 공용매에 나일론-11을 용해시킨 용액을 전기방사하여 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명에 따르면, 상기 혼합 공용매(Co-solvent)의 비율 및 전기방사의 분사 속도를 조절하여 α 결정상의 형성을 억제하고, γ 결정상만을 형성할 수 있다. 상기 α 결정상의 나일론-11 섬유 또는 α 및 γ 결정상이 혼합된 나일론-11 섬유는 γ 결정상만이 존재하는 나일론-11 섬유에 비해 압전 특성 저하되거나 전기화학적 성능이 저하되는 문제점이 있다. 따라서, 본 발명에서는 상기 혼합 공용매의 사용 및 전기방사 분사 속도를 조절하여 γ 결정상만이 존재하는 나일론-11 섬유를 제조함으로써 배터리 등에 적용 가능하다.
- [0022] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 혼합 공용매의 1,1,1,3,3,3-헥사플루오로-2-프로판올(HFIP) 및 트리플루오로아세트산(TFA)은 75 내지 98 : 2 내지 25 mol%의 비로 혼합되는 것이 바람직하고, 75 : 25 mol%로 혼합되는 것이 보다 바람직하다.
- [0023] 부식성 산성 특성을 가지는 TFA 용매를 25 mol% 이상 사용하는 경우, 금속 노즐의 부식에 의해 나일론-11 섬유 품질이 크게 저하될 수 있으므로, 공용매에서 상기 TFA 용매는 25 mol% 이상 사용하지 않는 것이 바람직하다.
- [0025] 본 발명에 따른 γ -결정상 나일론-11 섬유 또는 섬유막은 상기 HFIP 및 TFA의 혼합 공용매를 이용하여 제조됨으로써, 내열성 및 전해질 흡수성 등이 향상될 수 있어 종래 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등으로부터 제조되는 고분자 분리막을 대체할 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 혼합 공용매에 나일론-11을 용해시킨 용액을 전기방사할 때의 분사 속도는 0.5 내지 0.1 mL/h인 것이 바람직하고, 0.3 mL/h인 것이 보다 바람직하다.
- [0028] 상기 분사 속도가 낮아질 수록 나일론-11 섬유의 직경은 작아질 수 있으나, 분사 속도가 약 0.1 mL/h 정도로 매우 느려지는 경우 상기 용액이 분사구 또는 토출구에서 응고되기 시작하여 전기방사 공정을 방해하게 된다. 또한, 상기 분사 속도가 0.5 mL/h 초과 또는 약 1.0 mL/h 정도로 빨라지는 경우 나일론 섬유의 직경이 매우 커져 나일론-11 분리막에 유해한 공극을 형성하여 압전 성능을 저하시키므로 분리막으로서의 기능이 저하될 뿐만 아니라 강유전성이 낮은 α 결정상의 나일론 섬유를 형성하게 되므로, 상기 분사 속도는 0.3 mL/h인 것이 보다 바람직하다.
- [0030] 본 발명의 일 실시형태에서, 상기 용액의 최적 농도는 7 내지 8 wt%인 것이 바람직하다. 상기 범위를 만족하는 경우, 연속적이고 균질한 나일론-11 섬유를 수득할 수 있다.
- [0032] 도 1을 참조로, 본 발명에 따른 γ -결정상 나일론-11 섬유는 전압 존재 하에 알루미늄(Al) 호일 상에 상기 혼합 공용매에 나일론-11을 용해시킨 용액을 전기방사하여 제조되며, 이때 상기 용액이 바늘 방적돌기(needle spinneret)를 통하여 섬유 형태로 분사되고, 상기 섬유가 상기 알루미늄 호일 상에 적층되어 부직포 매트 형태

의 나일론-11 섬유막이 형성된다.

- [0034] 본 발명의 일 실시형태에 따른 γ -결정상 나일론-11 섬유는 한 방향으로 나란히 형성된 극성 (Polarization)에 의하여 Na 금속 배터리(SMBs)에서의 Na 이온 전달을 용이하게 할 수 있다.
- [0036] 따라서, 본 발명에 따른 나일론-11 섬유는 나트륨 금속 배터리를 분리막 또는 압전 소자로서 에너지 생산 재료로 활용 및 적용 가능하다.
- [0038] 이하, 실시예에 의해 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오직 본 발명을 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 국한되지 않는다는 것은 당업자에게 있어서 자명하다.
- [0040] **제조예 1: 나일론-11 섬유의 제조**
- [0041] 나일론-11 펠릿(중량-평균 분자량, M_w : 201.31 g/mol), TFA(99 %), HFIP(99 %) 및 1,2- 디메톡시에탄 무수(DME, 99.5 %)는 Sigma-Aldrich에서 구입하였다. 나트륨 헥사플루오로포스페이트(NaPF_6 , 99 %)는 Alfa Aesar로부터 확보하였고, Na 금속 배터리를 시험을 위해 DME 중의 전해질 1 M NaPF_6 을 제조하였다. 전해질 제조는 아르곤 충전된 글로브 박스(<0.1 ppm O_2 및 H_2O)에서 수행되었다.
- [0043] 나일론-11 펠릿을 각각 HFIP, 또는 HFIP 및 TFA(98:2, 85:15 및 75:25 mol %)의 혼합물에 용해시켜 제조된 나일론-11 용액을 실온에서 격렬하게 자기 교반시켜 제조하였고, 각각 Nylon-H100, Nylon-H98:T2, Nylon-H85:T15 및 Nylon-H75:T25로 명명하였다. 최적 용액 농도는 Nylon-H100의 경우 10 wt%이고 다른 용액의 경우 7.75 wt%이었다. 나일론 용액을 12시간 동안 교반하고 6시간 동안 안정화시켜 전기 방사 공정을 수행하기 전에 임의의 기포를 제거하였다.
- [0044] 실험실 전기 방사기(ESR200R2, NanoNC)를 사용하여 전기 방사 나일론 섬유를 제조하였다. 셋업에는 고전압 공급 장치(0-30kV), 주사기 펌프 및 집지 수집기가 밀폐된 챔버 내부에 포함되었다. 나일론 용액을 니들 게이지(25G, NanoNC)를 갖는 10mL 플라스틱 주사기에 넣고, 이를 주사기 펌프에 장착하였다. 전기 방사는 0.1 mL h^{-1} 내지 1 mL h^{-1} 범위, 전압 8-9 kV 및 알루미늄(Al) 수집기-노즐 팁 거리 12 cm의 다양한 주입 속도로 수행되었다. 그런 다음, 전기 방사 나일론 섬유를 진공, 실온에서 1일 동안 건조시켜 모든 용매를 완전히 제거하였다.
- [0045] Na 금속 배터리(SMB) 시험의 경우, 초기 배터리 고장을 야기하는 자유 부피(free volume)를 감소시키기 위하여 두께 200 μm 의 부직포 매트 Nylon-H75:T25를 수압 공정(10분 내에 1800 kg cm^{-2} , 등방성 성형, ILSHIN 오토클레이브, ISA-WIP-45-75-150-AL)를 사용하였고, 이때 최종 수압된 나일론-11 필름의 두께는 65 μm 이었다.
- [0047] 전기 방사 및 수압 나일론 섬유의 형태는 가속 전압이 8kV 인 주사 전자 현미경(SEM)(S-4800, 일본 히타치 하이테크놀로지스)을 사용하여 확인하였다. 시편 충전(charging)을 피하기 위해 샘플 표면을 얇은 백금(Pt) 층(E-1045 Sputter, Hitachi)으로 스퍼터링하였다. 450 내지 4000 cm^{-1} 의 파수를 갖는 감쇠된 총 반사율-푸리에 변환 적외선 분광법(ATR-FTIR, Varian 670-IR)을 통해 제조된 부직포 매트를 분석하였다. 나일론 섬유의 상세한 결정 구조 분석은 포항 가속기 연구소(포항공과대학교)의 6D UNIST-PAL 라인에서 광각 X-선 산란(WAXS)를 통하여 수행하였다. 독립형(free-standing) 나일론 섬유질 필름을 x축 및 y축 고니오미터에 놓고 고정된 입사각 0.12° 의 단색화 x-선($\lambda=0.10722 \text{ nm}$)으로 조사하였다. 압전 특성을 특성화하기 위해, 수압식 γ -상 나일론-H75:T25 섬유막에 기초한 간단한 압전 소자를 Pt로 막의 양면을 스퍼터-코팅하고 이를 상단 및 하단 전극으로서 2 개의 Ni/Cu 전도성 테이프 사이에 끼워 넣어 제조하였다. 110 kPa의 주기적인 수직 압력을 다양한 주파수(0.25, 0.5 및 4Hz)에서 장치(1cm x 1cm)에 적용하였다. 유도된 출력 전류는 소스 미터(source meter)(2450-SCPI, Keithley, USA)에 의해 측정되었다. Celgard 및 수압식 Nylon-H75:T25 분리기(2cm x 2cm)의 열 수축은 2시간

동안 150 °C에 노출된 후 치수 변화를 측정함으로써 결정되었다. 분리막의 전해질 습윤성은 DME 전해질에서 1M NaPF₆에 10초 침지한 후 분리막의 전해질 침지 높이를 측정함으로써 정량적으로 평가되었다. 전기화학 임피던스 분광법(EIS)을 사용하여 분리막의 이온 전도성을 확인하였다. EIS는 200kHz ~ 2Hz의 주파수 범위와 40mV의 전압 진폭을 갖는 다중 채널 전위차계(BioLogic VSP-300)를 사용하여 수행하였다. 비교를 위해, 단일층 폴리프로필렌 (PP) 분리막(Celgard 2400)을 기준으로 사용하였다.

[0048] Na 금속 배터리 시험의 경우, 구리호일 집전 장치, Na호일 카운터 전극, 수압식 나일론-H75:T25 분리막 및 DME 전해질의 1M NaPF₆를 사용하여 2032형 코인 셀(Wellcos Co., Korea)을 제조하였다. 조립된 2032형 코인 셀을 다양한 전류 밀도에서 정전류식으로 순환시켰다. 전기화학 실험은 WBCS3000 배터리 테스터(Wonatech, Korea)를 사용하여 수행하였다.

[0050] 실험예 1: HFIP에 용해된 전기방사 나일론-11 섬유의 구조적 특성 평가

[0051] 도 1은 본 발명에 따른 부직포 매트형 나일론-11 분리막의 제조 공정 및 이를 적용한 압전 장치 및 전기화학 셀의 개략도를 나타낸 것이다.

[0052] 도 1을 참조로, HFIP 또는 HFIP:TFA 혼합용매에 필요한 농도의 나일론-11 펠릿을 용해시킴으로써 나일론-11 용액을 제조하였다. 그런 다음, 나일론-11 용액을 전기방사 장치로 옮기고 초미세화된 나일론-11 섬유를 제조하였다. 전기방사 공정 동안, 나일론-11 용액은 고전압 전원을 사용하여 충전되었다. 반발력이 나일론-11 용액의 표면 장력을 넘는 임계값에 전기장이 도달하면, 니들 팁으로부터 AI 수집기로 방출되었다. 수집기로 이동하는 동안, 나일론-11 제트(jet)는 HFIP 및 TFA 용매의 빠른 증발로 인해 응고되고, 부직포 매트 나일론-11을 생성하기 위해 수집기에 침착되었다. 얻어진 나일론-11 섬유막은 압전 소자 또는 Na 금속 전지의 막으로서 사용하였다.

[0053] 연속적이고 균질한 나일론-11 섬유는 나일론-H100의 경우 10 wt%, 나일론-H90:T10, H85:T15 및 H75:T25의 경우 7.75 wt%의 최적 농도로 수득하였다. 평균 섬유 직경은 전기방사 공정 동안 분사 속도에 따라 변화하였다.

[0054] 도 2는 본 발명에 따른 나일론-11 섬유의 전기방사 특성을 나타낸 것이다. 도 2 (a)-(d)는 0.1 ~ 1.0 mL/h의 분사속도 범위에서 10 wt% 나일론-H100 용액으로부터 얻어진 나일론-H100 섬유의 SEM(주사형 전자현미경)의 이미지를 도시한 것이다. 예를 들면, 가장 빠른 1.0 mL/h 분사속도에서의 나일론 섬유의 직경은 약 1.68 μm 정도이며, 0.5 mL/h, 0.3 mL/h 및 0.1 mL/h의 더 낮은 분사속도에서는 서브미크론(1 마이크로 이하의) 크기의 섬유를 생성하였다. SEM 이미지 상에서 나일론-H100 섬유의 평균 직경은, 0.5 mL/h, 0.3 mL/h 및 0.1 mL/h의 분사속도에서 각각 약 813 nm, 615 nm, 526 nm 정도로 나타났다(도 2의 (e) 참조). 0.1 mL/h의 분사속도는 가장 작은 직경을 가진 나일론-11 섬유를 만들지만, 나일론 용액은 바늘 끝에서 빠르게 응고되기 시작하여 팁(tip)에 큰 소구(globule)가 생겨, 결과적으로 전기방사 공정을 방해하는 요소가 되었다. 따라서, 0.3 mL/h의 분사속도가 균일하고 연속적인 서브미크론 나일론-11 섬유를 형성하기에 적합하다는 것을 알 수 있었다.

[0055] 아울러, FT-IR을 통해 전기방사시킨 나일론-11 섬유의 결정상을 확인하였다. 도 2의 (f)는 다양한 분사속도에서 전기방사된 나일론-H100의 FT-IR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 1.0 mL/h 분사속도에서, 나일론-H100은 587 cm⁻¹ 및 685 cm⁻¹에서 두 개의 뚜렷한 피크를 나타냈으며, 이는 강유전성이 우세하지 않은 결정상을 나타내고, 나일론-11의 α-상에 해당하였다. γ-상은 분사속도가 감소함에 따라 형성되었다. 685 cm⁻¹에서 sharp한 아마이드-V(비평면 N-H 결합) 피크는 0.5 mL/h 분사속도에서는 685 cm⁻¹ 및 698 cm⁻¹에서의 두개의 작은 피크를 갖는 넓은 밴드 형태로 변화했고, 0.3 mL/h 및 0.1 mL/h 분사속도에서는 696 cm⁻¹에서 넓은 피크로 변화하였다. 이를 통해, 나일론-H100 섬유는 분사속도가 감소함에 따라 준안정된 상태인 γ-상으로의 결정화된다는 것을 의미하였다. 0.3 mL/h의 낮은 분사속도에서 γ-상으로의 변화는 WAXS(Wide-Angle X-ray Scattering)에 의해 더욱 확실히 알 수 있었다. 도 2의 (g)를 참조로, 나일론-H100 섬유는 q=4.86 nm⁻¹에서 강한 회절이 나타났고, 주어진 식 $d=2\pi/q$ 로부터, 1.293 nm라는 d₀₀₁-spacing 값을 확인하였다. 상기 1.293 nm라는 d-spacing 값은 α-상과 γ-상의 혼합물이며, 이 값은 α-상(1.13~1.19 nm)과 γ-상(1.44~1.49 nm)에서 이론적인 값의 사잇값으로 확인되었다. q=15.15 nm⁻¹에서의 강하고 넓은 회절 피크는, α-상과 γ-상에 해당되는 (100) 및 (010) 평면에 대해 0.415 nm의 d-spacing 값으로 확인되었다. 따라서, 이러한 결과들은 분사속도가 나일론-11의 직경을 조절할 뿐 아니라, γ-상으로의 변화에 대해 주요한 역할을 한다는 것을 나타내었다. 그러나, 관찰된 결정상은 α-상과 γ-상이 혼

합된 결정상이었다. α -상의 나일론-11 형성을 방지하고 완전한 γ -상의 나일론-11 섬유를 만들기 위해서는, HFIP 및 TFA의 불균일한 기화(HFIP : 58.2 °C, TFA : 72.4 °C)가 나일론-11 사슬을 따라 무질서하고 임의 배열된(배향된) 수소결합의 형성을 촉진할 수 있기 때문에, HFIP:TFA 혼합 용매가 공용매(Co-solvent)로 사용되어야 한다.

[0057] **실험예 2: HFIP:TFA 혼합 용매를 이용한 전기방사 나일론-11 섬유의 구조적 특성 평가**

[0058] 최적의 혼합 용매 비율을 확인하기 위하여, TFA의 함량을 2, 15 및 25 mol%의 세 경우로 다르게 하였다.

[0059] 2 mol%의 TFA를 사용한 나일론-H98:T2 섬유의 경우, 581 cm^{-1} 및 625 cm^{-1} 에서 두개의 작은 피크가 선명하게 관찰되었고, 각각 α -상 및 γ -상의 아마이드 VI(비평면 C=O 결합) 피크에 해당하며, 이를 통해 α -상 및 γ -상이 함께 존재함을 알 수 있었다. 반면, 나일론-H85:T15의 FT-IR 스펙트럼에서는, 581 cm^{-1} 에서의 아마이드 VI 밴드가 사라졌으며, 아마이드 V 밴드는 709 cm^{-1} 로 이동하였다. 이는, α -상에서 γ -상으로 변화된 나일론 섬유임을 나타낸다. IR 흡수 밴드의 변화에 대한 이유 중 하나는, Pseudo-Hexagonal γ -상이 나일론-11 α -상의 C(=O)-NH 아마이드 결합과 d-spacing 모두를 변화시킨다는 것이다. 따라서, α -상에서 γ -상으로의 결정상 전이는 아마이드 V 및 VI에 대한 IR 흡수 밴드 특성을 변화시킨다는 것을 알 수 있었다. 또한, 나일론-H75:T25의 경우, 581 cm^{-1} 에서의 아마이드 VI 밴드가 625 cm^{-1} 로 완전히 이동하였고, 아마이드 V 밴드는 709 cm^{-1} 에서 하나의 sharp한 피크로 나타났다. 이는 완전히 γ -상 나일론 섬유로 변화했다는 것을 나타낸다. 따라서, 75:25 mol%의 HFIP:TFA 구성비가 준안정한 Pseudo-Hexagonal γ -상 나일론-11 섬유를 만드는 최적의 비임을 확인하였다.

[0060] 전기방사시킨 γ -상 나일론-11 섬유의 그래프를 도 3의 (a)에 나타내었다. 도 3의 (b)의 SEM을 참조로, 나일론-H75:T25 섬유는 약 650 nm의 평균 직경을 가지는 균일한 원기둥 형태를 가지는 것을 확인하였다. 또한, 나일론-H75:T25의 FT-IR 스펙트럼은 500~800 cm^{-1} 의 범위에서 대표적인 γ -상 피크가 나타났다. 1500~1700 cm^{-1} 및 3200~3600 cm^{-1} 의 범위에서는 각각 1552 cm^{-1} 및 3300 cm^{-1} 의 피크로 이동하였으며, 이는 γ -상으로의 변화를 의미하였다. 나일론-H75:T25 섬유의 결정 구조를 더욱 살펴보기 위하여, WAXS 측정을 실시하였다. 도 3의 (d)를 참조로, 나일론-H75:T25는 4.75 nm^{-1} 에서 회절 피크가 관찰되었으며, 1.323 nm d_{001} -spacing 값을 가졌다. 특히, 나일론-H75:T25 섬유는 나일론 시트 내에서 큰 사슬 간 거리를 가지며, $q = 15.29 \text{ nm}^{-1}$ 에서의 나일론 시트 간 거리는 (100) 및 (010) 평면에서의 0.411 nm d-spacing 값에 상응하는 값이며, γ -상에서의 d-spacing 값과 유사한 값을 가졌다. 이를 통해, 나일론-H75:T25 섬유는 전기방사 공정을 통하여 준안정한 γ -상으로 완전히 결정화되었음을 알 수 있었다.

[0062] **실험예 3: 전기방사시킨 γ -상 나일론-H75:T25 섬유질 분리막의 압전 특성 평가**

[0063] γ -상 나일론-H75:T25 섬유 필름에서, 금속/ γ -상 나일론-11 섬유/금속 커패시터 구성에 주기적인 외부 기계적 압력을 가하여 전하를 생성함으로써, 준안정한 γ -상 나일론-11의 전형적인 특성인 압전성을 확인하였다. 압전 특성을 가진 물질들은 탄성 유전 물질에 속하며, 이의 정전용량은 주어진 방정식 $C_p = e_{ij}^2 / b / t$ 로부터 측정되었다(여기서 e_{ij}^2 , l , b 및 t 는 각각, 유전율, 길이, 폭 그리고 두께를 나타낸다). 압전성 측정 동안 나일론-H75:T25 섬유의 공극을 줄이기 위해서, 등방성 냉압(Isostatic Cold Pressing)을 시키고, 필름의 양 쪽에 백금(Pt) 전극을 기화시켰다. 도 4의 (a)를 참조로, 나일론 필름에 0.5 Hz의 주파수에서 110 kPa의 수직 압축력을 가했을 때, -223 pA/ cm^2 의 음전류 밀도가 나타났고, 이후 압력을 해제시켰을 때, 나일론 필름의 변형이 회복되었으며, 양의 전류밀도가 기록되었다. 또한, 도 4의 (b)를 참조로, 압전성 γ -상 나일론-11의 극성 전환이 관찰되었으며, 이는 나일론-H75:T25 섬유의 압전 특성을 나타내었다. 이러한 압전 효과는, 적용된 외부 응력에 따라 나일론-11 필름이 변형됨을 의미하며, 방정식 $P = d\delta$ 에 따라 가해지는 응력과 분극의 비례관계를 가지게 되어, 이는 궁극적으로 전하를 생성시키도록 하는 분극을 향상시키게 된다(여기에서 P , d , δ 는 각각 분극도, 압전상수, 응력을 나타낸다). 도 4의 (c)를 참조로, 출력 전류밀도에 대한 압력 주파수의 영향도 연구되었다. 압력을 가하는 단계(0.25 Hz에서 -205 pA/ cm^2 및 0.5 Hz에서 -223 pA/ cm^2 그리고 4.0 Hz에서 -260 pA/ cm^2)에서 형성되는

신호의 비교를 통해, 압력 주파수가 증가함에 따라 출력 전류밀도가 커짐을 확인하였다. 이는 $I=dEA\varepsilon'$ 의 관계에서, 출력 전류밀도가 한 방향으로의 변형정도에 비례한다고 볼 수 있다(여기서 I, E, A 및 ε' 는 각각, 출력 밀도, 압전 물질의 탄성계수, 면적 그리고 변형률을 의미한다). 또한, γ -상 나일론-11 섬유 직경의 함수를 통해 전류밀도를 확인하였다. 직경이 클수록 나일론-11 분리막에 유해한 공극을 형성하여 압전 성능을 저하시킨다. 또한, α -상 및 γ -상이 혼합된 상의 필름의 압전 특성을 확인을 통해, α -상 및 γ -상이 혼합된 상에서도 압전 특성이 나타나지만, γ -상 필름의 압전 특성이 혼합상 필름의 압전 특성에 비해 약 1.5배 크다는 것을 확인하였다

[0065] **실험예 4: γ -상 나일론-H75:T25 섬유질막에 대한 분리막으로의 물리적·전기화학적 특성 평가**

[0066] 본 발명에 따른 압전 특성을 가지는 γ -상 나일론-11 섬유는 금속 전지에서의 부직포 섬유 분리막으로 사용 가능하다.

[0067] 도 5를 참조로, SMBs(Sodium Metal Batteries, Na 금속 전지)에서 부직포 섬유 분리막으로의 γ -상 나일론-H75:T25 응용을 확인하기 위하여, 나일론-H75:T25 분리막의 열 수축 및 전해질 습윤 거동을 평가하였다. 이때, 비교예로 기존의 고분자 분리막 Celgard(2400)를 참조로 사용하였다. 도 5의 (a)는 기존의 분리막 사진과 150 °C 핫플레이트에 2 시간 노출시킨 이후의 분리막 사진이 도시되어있다. Celgard 분리막에 대해서는 폴리프로필렌의 낮은 녹는점(~160 °C)으로 인하여 약 35 %의 열 수축을 관찰할 수 있었다. 반면, 나일론-H75:T25 분리막에 대해서는 치수 변화가 크지 않았다. 이러한 결과는 SEM 이미지와 TGA 분석을 통하여 재확인하였다(도 5의 (b) 내지 (e) 참조). 150 °C에 노출시킨 이후, 나일론-H75:T25 섬유의 직경은 거의 변화하지 않은 반면, Celgard 분리막의 기공들은 폴리프로필렌의 열적 불안정으로 인해 상당히 가려져있었다.

[0068] 또한, 분리막의 전해질 침지 높이를 비교함으로써 전해질 함침성을 정량적으로 평가하였다. 도 5의 (f)를 참조로, DME(1,2-dimethoxyethane anhydrous)의 1 M NaPF₆(Sodium hexa-fluorophosphate)에 약 10초 간 담근 후에 비교한 결과, 나일론-H75:T25 분리막은 전해질 침지가 우수했으며, Celgard 분리막에 비해 약 2배 이상 우수하였다. 또한, 나일론-H75:T25 분리막은 Celgard 분리막과 비교하여 이온전도도 특성도 더욱 우수하였다. 결과적으로, 높은 다공성 구조를 가진 준안정화 γ -상 나일론-H75:T25 분리막은 SMBs에서의 성능 개선에 있어 유리하도록 이온 전달경로를 효과적으로 형성시켜 Na 이온 전달을 향상시킬 수 있었다.

[0069] γ -상 나일론-H75:T25 섬유질막에 대해 분리막으로서의 성능을 확인하기 위하여 Na 금속 전지에 적용시켜 보았다. 나일론-H75:T25 분리막에 초기 등방성 냉압 시스템을 적용하여, 단락(short circuiting)을 방지하기 위한 더욱 조밀한 섬유질 막을 제조하였다. 수압(냉압)시킨 섬유질들의 크기와 모양은, 방사시킨 나일론-H75:T25 섬유와 유사하였다(도 3의 (b) 참조). 상기 수압(냉압)시킨 나일론-H75:T25 분리막은 Na||Cu 셀의 안정성을 상당히 향상시켰다.

[0070] 도 6의 (a)를 참조로, 0.5 mA/cm⁻² 전류밀도에서 정전류 박리/도금 순환 작업(galvanostatic stripping/plating cycling)은 15 mV의 매우 낮은 과전위 및 99.5 %의 높은 평균 CE 값을 가지며, 450 시간 이상 안정적으로 유지되었다. CE 값은 식 $CE=(Q_s/Q_p) \times 100$ 로부터 계산하였다(여기서 Q_s 및 Q_p는 Na 금속의 박리(Stripping) 및 도금(Plating) 시 용량을 의미한다). 또한, 도 6 (b) 내지 (d)를 참조로, 약 16, 34 및 40 mV의 상당히 낮은 과전위에서 100회 이상의 안정적인 반복 순환이 2 mA·h/cm⁻²의 높은 면적 용량 및 2, 4 및 8 mA/cm⁻²의 높은 전류속도에서 각각 이루어졌다. 전류속도에 따라 셀들은, (2 mA/cm⁻²에서) 80회 이상 순환 시 약 99.3 %의 평균 CE값을 가졌고, (4 mA/cm⁻²에서) 170회 이상 순환 시 약 99.4 %의 평균 CE값을 가졌으며, (8 mA/cm⁻²에서) 350회 이상 순환 시 약 98.2%의 평균 CE값을 가졌다. 8 mA/cm⁻²에서 순환 90회 이후에 CE 값의 변동이 관찰되었지만, 나일론-11 분리막의 안정성은 기존 Celgard 분리막의 안정성보다 상당히 높았다. 이는, 효과적인 고체 전해질 계면 층 형성으로 인한 것으로 추측되었다. 또한, 도금/박리 공정 이후에도 나일론-11 분리막은 모양과 균일한 원기둥 형태를 유지했다.

[0071] 따라서, 이러한 전기화학적 특성을 통해 γ -상 나일론-11 섬유질막 형태의 분리막이 전지 등 실제 응용에 적합하다는 것을 확인하였다. 특히, 높은 전류속도에서의 α -상 및 γ -상 혼합물 분리막 대비 γ -상 나일론-11의 전기화학적 성능이 더욱 뛰어나다는 것을 확인하였다. 또한, γ -상 나일론-11 섬유의 주요한 압전 특성, 높은 이

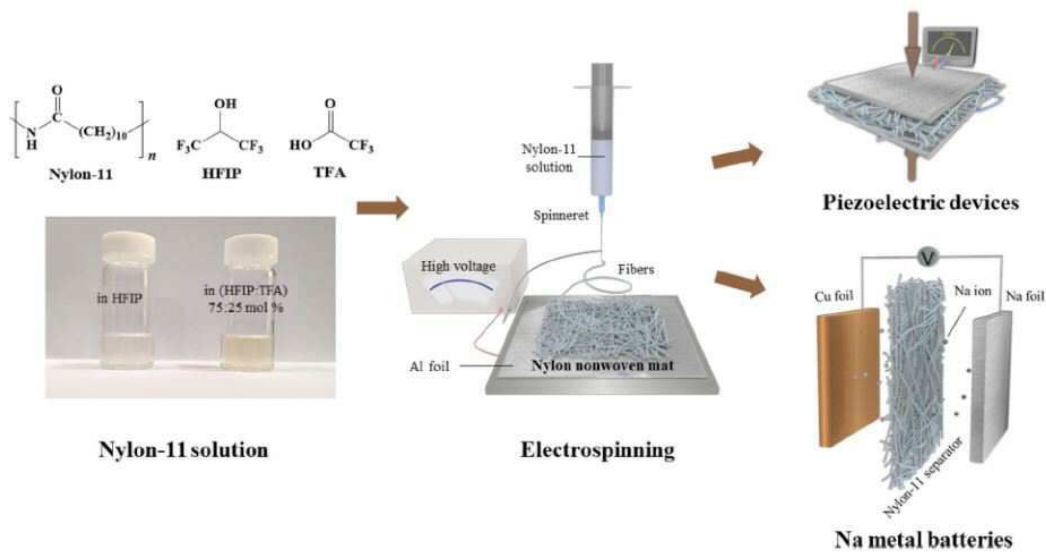
온 전도성, 우수한 전해질 흡수성 등을 통하여 압전 소자로서 유용하게 활용될 수 있는 가능성을 확인하였다.

[0073] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는 바, 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아님은 명백하다. 본 발명이 속한 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

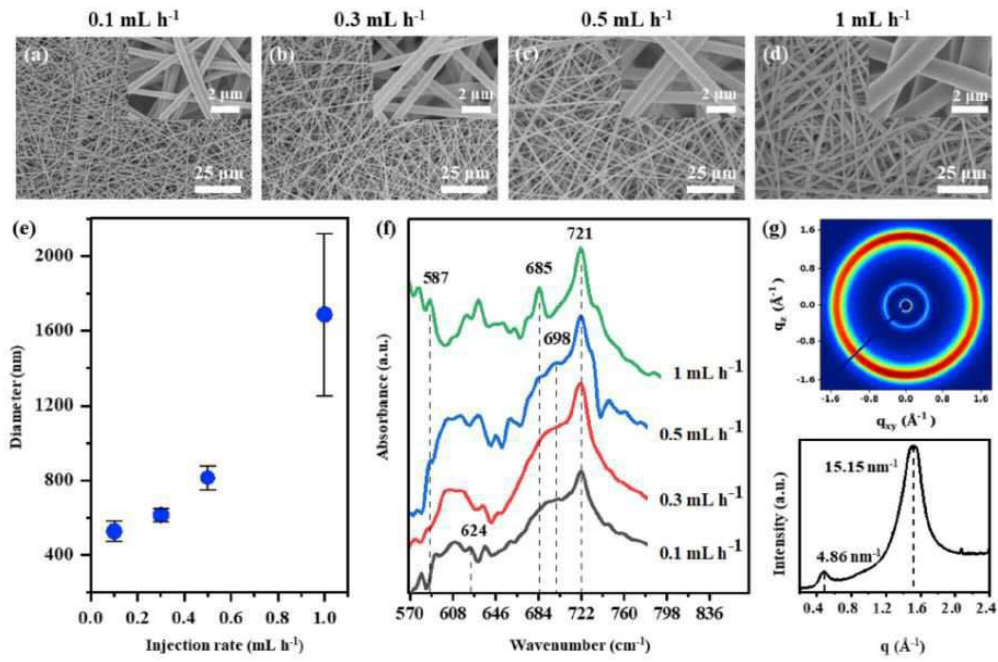
[0074] 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 특허청구범위와 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

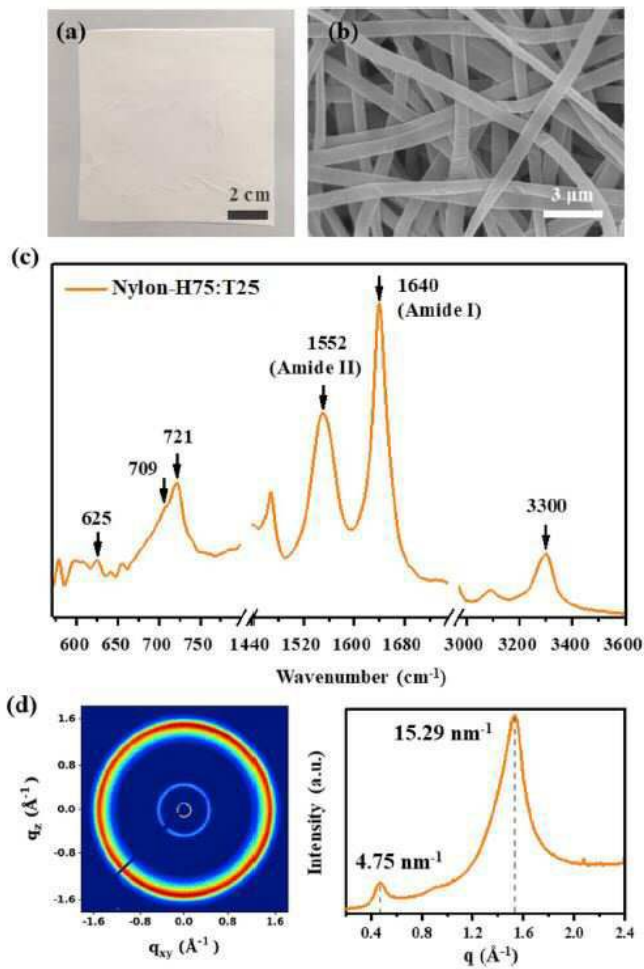
도면1



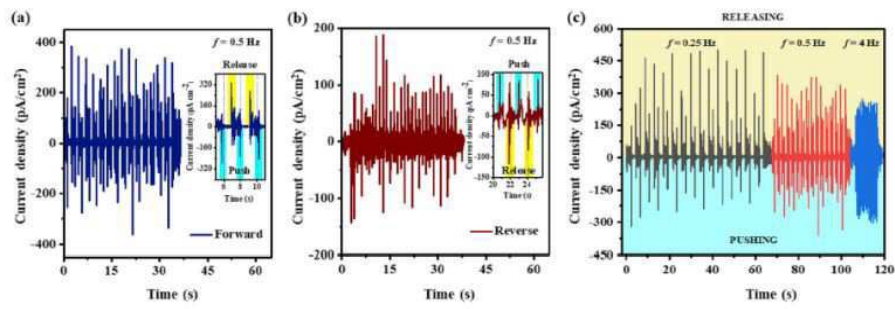
도면2



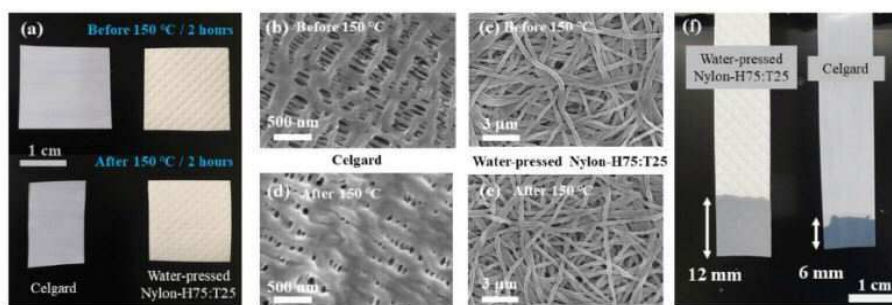
도면3



도면4



도면5



도면6

