



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0094041

(43) 공개일자 2015년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 2/16 (2006.01) D04H 1/43 (2012.01)

H01M 10/02 (2006.01) H01M 2/18 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0014821

(22) 출원일자 2014년02월10일

심사청구일자 2014년02월10일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

박원호

대전광역시 서구 둔산로 201, 국화라이프아파트
502-503

이종화

대전광역시 유성구 문화원로19번길 26-15, 103호

(74) 대리인

김홍균

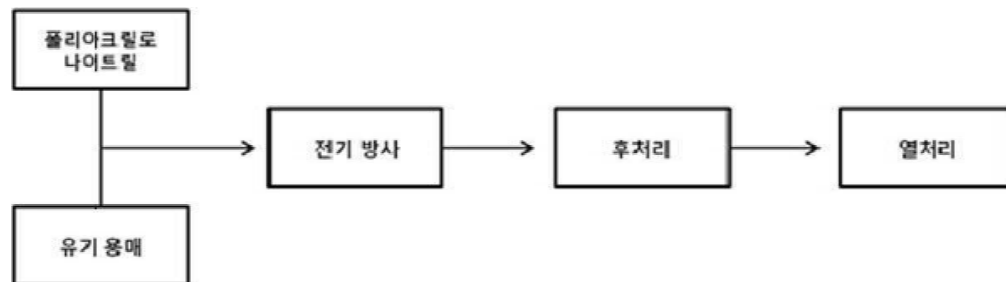
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 내열성이 향상된 이차전지용 옥시펜 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 내열성이 향상된 이차전지 분리막의 제조방법 및 이에 따라 제조된 분리막에 관한 것으로, 폴리아크릴로니트릴을 유기용매에 용해시켜 방사용액을 제조한 후, 방사용액을 전기방사하여 폴리아크릴로니트릴 나노섬유를 제조하고, 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노섬유를 열처리를 통해 산화시켜 옥시펜 나노섬유로 제조하는 것이다. 제조된 옥시펜 나노섬유는 기존의 폴리올레핀계 분리막보다 열안정성이 높고 기공도가 우수하며, 또한 전해액에 대한 젖음성이 우수하여 이온전도도가 높다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

폴리아크릴로니트릴을 유기용매에 용해시켜 방사용액을 제조하는 단계;

상기 방사용액을 전기방사로 방사하여 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트를 제조하는 단계; 및

열처리를 통해 상기 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트를 산화시켜 내열성 고분자 나노섬유 시트로 형성하는 단계를 포함하는 이차전지 분리막의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 내열성 고분자 나노섬유 시트는 옥시팬 나노섬유인 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 열처리 온도는 150 내지 300℃ 인 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막의 제조방법.

청구항 4

제 1항의 제조 방법으로 제조된 내열성 옥시팬 분리막을 포함하여 이루어지는 이차전지 분리막.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 옥시팬 분리막은 접촉각이 10 내지 30° 인 것을 특징으로 하는 이차전지 분리막.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 탄소섬유 전구체중 하나인 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 전기방사하여 충분한 기공도와 기공크기를 갖는 폴리아크릴로니트릴(PAN)을 나노섬유 시트 상으로 제조하고, 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트를 열처리하여 산화시킴으로써 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 웹을 옥시팬(Oxy-PAN)으로 형성하여, 기공 특성이 우수하고 나노웹 형태를 잃지 않는 열적 안정성이 높은 내열성 분리막을 제조하는 기술이다.

배경 기술

[0002]

휴대전화, 노트북 등에 주로 사용되는 IT용 소형 전지를 차세대 자동차 및 전력저장 시스템 등과 같은 대용량 고출력 분야에 적용하기 위해서는 전지의 높은 안정성과 내구성이 요구된다.

[0003]

고에너지 밀도 및 대용량의 리튬이온 이차전지, 리튬이온 고분자전지, 슈퍼 커패시터(전기이중층 커패시터 및

유사 커패시터) 등을 포함하는 이차전지는 상대적으로 높은 작동온도 범위를 지녀야 하며, 지속적으로 고열 충방전 상태로 사용될 때 온도가 상승되므로, 이들 전지에 사용되는 분리막은 보통의 분리막에서 요구되는 것보다도 높은 내열성과 열안정성이 요구되고 있다. 또한, 급속 충방전 및 저온에 대응할 수 있는 높은 이온전도도 등 우수한 전기특성을 지녀야 한다.

[0004] 분리막은 전지의 양극과 음극 사이에 위치하여 전지를 절연시키며, 전해액을 유지시켜 이온전도의 통로를 제공하며, 전지의 온도가 지나치게 높아지면 전류를 차단하기 위하여 분리막의 일부가 용융되어 기공을 막는 폐쇄기능도 갖고 있다.

[0005] 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℃ 이상에서 수축하여 전극 부위가 드러나게 되어 단락이 유발될 가능성이 있다. 그러므로, 고에너지 밀도화 및 대형화된 이차전지에 폴리에틸렌 분리막을 적용하기 위해서는 폐쇄기능과 내열성을 모두 갖는 것이 매우 중요하다.

[0006] 즉, 내열성이 우수하여 열 수축이 작고, 높은 이온전도도에 따른 우수한 사이클 성능을 갖는 분리막이 필요하다.

[0007] 이러한 이유로 인해, 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 부적합하다.

[0008] 이에 비해, 다공성 나노섬유는 표면적이 넓고 다공성이 우수하기 때문에 다양한 용도로 이용할 수 있는데, 예를 들면, 정수용 필터, 공기 정화용 필터, 복합재료, 및 전지용 분리막 등에 이용할 수 있다. 특히, 이러한 다공성 나노섬유는 자동차용 연료전지의 분리막에도 유용하게 적용될 수 있다.

[0009] 따라서 상기 폴리올레핀 분리막의 문제를 해결하기 위하여, 미국공개특허 2006/0019154 A1에서는 폴리올레핀계 분리막을 용점이 180℃ 이상인 폴리아마이드, 폴리아미드, 폴리아마이드이미드 용액에 함침시킨 후, 응고액에 침지하여 용매를 추출하여 다공성 내열성 수지 박층을 접착시킨 내열성 폴리올레핀 분리막을 제시하였으며, 이러한 분리막은 열 수축이 작고 우수한 내열성과 우수한 사이클 성능이 있다고 제시되어 있다. 또한, 용매추출을 통해 내열성 박층에 다공성이 부여된 폴리올레핀 분리막은 통기도(AIR PERMEABILITY)가 200초/분 이하인 것을 사용하도록 제한하고 있다.

[0010] 일본 공개특허 2005-209570호에서도 전지의 고에너지 밀도화 및 대형화시 충분한 안전성을 확보하기 위하여, 200℃ 이상의 용융점을 지닌 방향족 폴리아마이드, 폴리아미드, 폴리에테르설폰, 폴리에테르케톤, 폴리에테르이미드 등의 내열성 수지 용액을 폴리올레핀 분리막의 양면에 도포하고 이를 응고액에 침지, 수세 및 건조하여 제조된 내열성 수지가 접착된 폴리올레핀 분리막을 제시하였다. 여기에서는 이온전도도의 저하를 줄이고 다공성 부여를 위해 상분리제를 내열성 수지 용액에 첨가하며, 동시에 내열성 수지층도 0.5-6.0 g/m²으로 제한하였다.

[0011] 그러나, 내열성 수지의 침지는 폴리올레핀 분리막의 기공을 막아 리튬이온의 이동을 제한하므로 충방전 특성의 저하가 일어나게 되어 내열성을 확보하였다 하더라도 자동차용과 같은 대용량 전지에서 요구되는 용량에는 못미치고 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 이온전도도에는 한계가 있다.

[0012] 미국특허 6,447,958B1호에서는 세라믹 분말과 내열성 질소함유 방향족 고분자를 유기용매에 용해 및 분산시킨 슬러리를 지지체인 폴리올레핀, 레이온, 비닐론, 폴리에스터, 아크릴, 폴리스틸렌, 나일론 등의 다공성 직포, 부직포, 종이, 다공성 필름 등에 코팅한 후 용매를 제거하여 내열성 분리막을 제조하는 것을 제시하고 있으나, 내열성 고분자 층을 도입하는 공정에 있어, 내열성 수지의 도포 및 응고액에 침지, 수세 및 건조하는 공정을 포함하는 다공질 내열성 수지층의 제조공정이 매우 복잡하고 소요비용이 크다는 문제가 있다.

[0013] 일본공개특허 2001-222988 및 2006-59717호에서는 용점이 150℃ 이상인 폴리아라미드, 폴리아미드의 직포, 부직포, 천, 다공성 필름 등을 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리에테르, 폴리비닐리덴 등과 같은 고분자의 겔 전해질에 함침하거나 도포하여 제조된 내열성 전해질막을 제시하고 있다. 그러나 이러한 전해질막은 내열성은 만족할 수 있으나, 이온전도 측면에서는 기존의 리튬이온 전지의 분리막이나 겔 전해질의 경우와 유사하다.

[0014] 따라서, 상기 종래의 특허기술에서 제시된 전해질막은 여전히 내열성과 이온전도성을 동시에 충족하지는 못하며, 분리막의 폐쇄기능(SHUTDOWN FUNCTION)에 관하여는 언급이 없고, 내열성과 급속 충전전과 같은 가혹조건 하에서 우수한 성능이 요구되는 자동차용과 같은 고에너지 밀도 및 대용량 전지에는 아직 만족스럽지 못하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 폴리아크릴로니트릴 나노섬유를 제조하고, 제조된 나노섬유를 열처리하여 산화시켜 옥시펜을 제조함으로써 열적 안정성을 향상시키고 다공성이 우수한 분리막의 제조방법과 이에 따라 제조된 분리막을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명은 폴리아크릴로니트릴을 유기용매에 용해시켜 방사용액을 제조하고 제조된 방사용액을 전기방사하여 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트를 제조한 후, 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트를 열처리를 통해 산화시켜 내열성 고분자 나노섬유 시트를 제조하는 단계를 포함하는 이차전지 분리막의 제조방법에 관한 것으로, 이러한 제조방법으로 형성된 내열성 고분자 나노섬유 시트는 옥시펜 분리막이다.

[0017] 상기 열처리시 온도는 150 내지 300℃이며, 제조된 옥시펜 분리막은 접촉각이 10 내지 30인 이차전지 분리막을 제조하는 것이다.

발명의 효과

[0018] 본 발명의 내열성이 향상된 이차전지용 분리막은, 전지의 차단기능을 갖추어 단락현상을 방지하고 열 폭주시에도 전지의 안전성이 우수하며, 젖음성이 향상되어 이온전도도가 우수하다. 이와 같은 우수한 물성을 갖는 폴리아크릴로니트릴을 이용한 옥시펜 다공성 나노섬유는 경량과, 고효율 및 고안정성이 요구되는 연료전지용 전해질막 또는 이차전지용 분리막 등에 사용이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 옥시펜 분리막을 제조과정을 도시한 것이다.

도 2는 전기방사된 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트이다.

도 3은 내열성 고분자 나노섬유 시트, 즉 옥시펜 분리막이다.

도 4는 열안정성 평가 후의 폴리올레핀 분리막이다.

도 5는 열안정성 평가 후의 내열성 고분자 나노섬유 시트, 즉 옥시펜 분리막이다.

도 6은 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트의 전자주사현미경 사진이다.

도 7은 내열성 고분자 나노섬유 시트, 즉 옥시펜 분리막의 전자주사현미경 사진이다.

도 8은 폴리올레핀 분리막의 접촉각 측정사진이다.

도 9은 내열성고분자 나노섬유 시트, 즉 옥시펜 분리막의 접촉각 측정사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

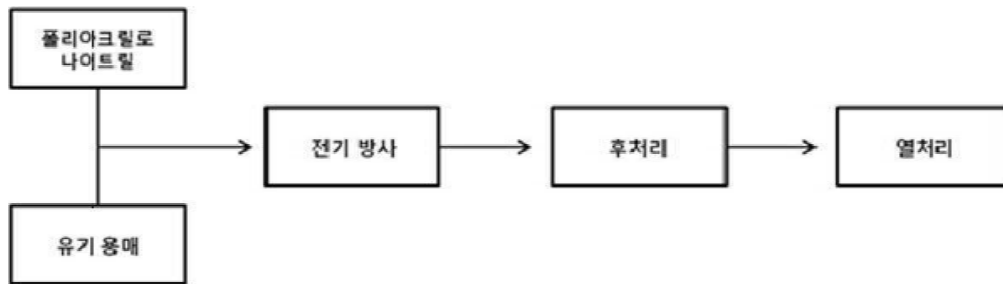
[0020] 본 발명의 전기방사를 사용하여 폴리아크릴로니트릴 나노섬유를 제조하고 제조된 아크릴로나이트릴 나노섬유를 열처리하여 산화시켜 옥시펜 다공성 분리막을 제조하는 방법을 살펴본다.

- [0021] 연료전지용 분리막은 이온들을 원활하게 이동시키기 위해 이온 전도체를 포함해야 한다. 이러한 이온들이 분리막을 원활하게 이동하기 위해서는 이온 전도체가 나노섬유 전체에 고르게 채워져야 한다. 그러나, 만일 공극이 너무 작거나 너무 큰 경우 이온 전도체가 편중되어 채워지기 때문에 이온 전도도가 떨어지는 문제가 발생한다. 즉, 나노섬유는 특정 공경을 갖는 공극이 많아야만 이온 전도체가 원활하게 함침될 수 있다. 다시 말하면, 공경이 너무 작은 경우 이온 전도체가 원활하게 함침되지 않을 수 있고, 반면 공경이 너무 클 경우 이온 전도체가 과도하게 함침될 수 있다.
- [0022] 본 발명에서는 폴리아크릴로니트릴 수지를 용매에 용해시켜 방사용액을 제조한다.
- [0023] 폴리아크릴로니트릴 수지는 대부분을 구성하는 아크릴로니트릴과 단량체의 혼합물로부터 만들어지는 공중합체이다. 주로 공중합되는 다른 단량체는 부타디엔스티렌염화비닐리텐, 또는 다른 비닐 화합물 등이다. 물론 같은 아크릴 섬유는 최소한 85%의 아크릴로니트릴을, 모드아크릴은 35~85%의 아크릴로니트릴을 포함하고 있다. 다른 단량체가 포함되면 섬유는 염료에 대한 친화력이 증가하는 특성이 있다. 자세하게는 아크릴로니트릴계 공중합체 및 방사용액을 제조하는 데에 있어서, 아크릴로니트릴계 공중합체를 사용하여 제조하는 경우, 전기방사법으로 극세섬유를 제조하는 과정에서 노즐오염이 적고 전기방사성이 우수하여 용매에 대한 용해도를 증가시킴과 동시에 보다 좋은 기계적 물성을 부여할 수 있다.
- [0024] 폴리아크릴로니트릴의 중합도는 1,000 내지 1,000,000이며, 바람직하게는 2,000 내지 100,000인 것을 특징으로 한다. 중합도가 너무 낮으면 카보네이트 전해액에 용해되거나 팽윤되어 사이클이 진행될수록 집전체로부터 전극의 탈리를 유발시켜 전지의 효율이 낮아지는 경향이 있으며, 중합도가 너무 높으면 음극내의 전기저항이 높아지며, 전극 혼합물의 점도를 상승시켜 다루기 어려운 단점이 있다.
- [0025] 아크릴로니트릴 단량체와 공중합에 사용하는 소수성 단량체는 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 부틸메타크릴레이트, 비닐아세테이트, 비닐피롤리돈, 비닐리텐클로라이드, 비닐클로라이드 등의 에틸렌계 화합물 및 그의 유도체에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0026] 아크릴로니트릴 단량체와 공중합에 사용하는 친수성 단량체는 아크릴산, 메타아크릴산, 알릴알콜, 메타알릴알콜, 하이드록시 에틸 아크릴레이트, 하이드록시 에틸메타크릴레이트, 하이드록시프로필 아크릴레이트, 부탄디올모노아크릴레이트, 디메틸아미노에틸아크릴레이트, 부텐트리카르복실산, 비닐술포산, 알릴술포산, 메탈릴술포산, 파라스티렌술포산 등의 에틸렌계 화합물 및 다가산 또는 그들의 유도체에서 선택되는 어느 하나 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0027] 아크릴로니트릴계 고분자를 제조하기 위하여 사용하는 개시제로는 아조계 화합물 또는 설페이트 화합물을 사용해도 큰 지장은 없으나 일반적으로 산화환원 반응에 이용되는 라디칼 개시제를 사용하는 것이 좋다.
- [0028] 본 발명은 상기 제조된 아크릴로니트릴 방사용액을 전기방사하여 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트를 제조한다. 상기 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트는 충분한 기공도와 기공크기를 갖는 특징을 가지게 된다.
- [0029] 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트는 150 내지 300℃에서 열처리하여 산화시킴으로써 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트는 옥시펜(Oxy-PAN)이라고 불리는 탄소섬유의 중간체와 같은 구조를 형성한다. 옥시펜은 나노섬유 형태를 잃지 않아 기공의 특성이 우수한 분리막으로 사용될 수 있으며, 열처리로 인해 향상된 열안정성을 가지고 있고 아울러 전해액의 접촉각이 10 내지 30°로 젖음성이 우수하여 이온전도도가 높아 분리막으로 적합하다.
- [0030] 이하, 본 발명을 구체적인 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예들은 여러가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어져서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [0031] [실시예 1]
- [0032] 폴리아크릴로니트릴 3.4 g을 20 ml의 다이메틸포름아마이드에 첨가하고 상온에서 교반하여 폴리아크릴로니트릴 방사용액을 제조한다. 제조된 폴리아크릴로니트릴 방사용액은 전기방사장치의 정량펌프에 의해 1 ml/h의 속도로 토출되면서 방사된다. 이때 전기방사는 방사노즐에 13 kV의 하전을 부여하여 집적판위에 나노섬유가 적층되도록 한다. 방사는 8시간 동안 전기방사하여 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트를 제조한다.

- [0033] 제조된 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트의 두께에 균일성을 부여하기 위하여 150에서 라미네이션하여 20 μ m 두께의 나노섬유 시트를 제조한 후, 제조된 일정한 두께의 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트를 전기로를 이용하여 250℃에서 1시간 동안 열처리하여 내열성 고분자 나노섬유 시트인 옥시펜 분리막을 생성한다.
- [0034] 도 2, 3은 전기방사된 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트와 250℃에서 1시간동안 열처리하여 제조된 내열성 고분자 나노섬유 시트인 옥시펜 분리막을 나타낸다.
- [0035] [비교예 1]
- [0036] 본 발명에서 대조군으로서는 범용적으로 사용되는 폴리올레핀 분리막(Celguard)를 사용하였다.
- [0037] [실험예 1]
- [0038] -열안정성 평가-
- [0039] 5X5 크기의 샘플을 전기로에서 승온속도 10℃/min로 180℃까지 온도를 올린 후 1시간 동안 유지하여 열안정성을 평가하였다.
- [0040] 열안정성 평가 결과 비교예 1의 폴리올레핀 분리막은 180℃에서 1시간 유지시 심한 수축으로 인해 원래의 형태를 유지하지 못하였으며, 색상이 흰색에서 투명하게 변화된 것을 도 4에서 확인할 수 있다.
- [0041] 실시예 1은 180℃에서 1시간 유지시 크기변화와 색변화가 없는 것을 도 5에서 확인할 수 있다.
- [0042] [실험예 2]
- [0043] - 기공 유무 확인-
- [0044] 나노섬유의 열처리 전과 후의 기공의 변화를 확인하기 위하여 전자주사현미경(SEM)을 사용하였다.
- [0045] 실시예 1에서 제조방법 중 전기방사에서 얻어진 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트와 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트를 열처리하여 얻어진 내열성 나노섬유 분리막인 옥시펜 분리막의 기공의 변화를 확인한 결과는 도 6, 7에서 볼 수 있다. 폴리아크릴로니트릴 나노섬유 시트는 좁은 섬유 직경 분포를 가지며 나노섬유가 균일하게 적층되어 있으며, 내열성 나노섬유 분리막은 근접한 나노섬유간 접합되어 있고 나노섬유의 형태를 유지하고 있다.
- [0046] 본 실험예 2를 통하여 근접 섬유간의 접합으로 인장강도는 향상되었으며 이차전지에 필요한 충분한 기공과 분포를 가졌음을 확인할 수 있다.
- [0047] [실험예 3]
- [0048] - 젖음성 -
- [0049] 일정한 크기로 자른 샘플을 리튬헥사플로소페이트 1몰농도가 들어있는 에틸렌카보네이트 와 디메틸카보네이트가 1:1의 부피비로 혼합된 전해액을 상기 샘플 위에 5 μ m 떨어트린후 1초 후 접촉각을 측정한다.
- [0050] 실시예 1의 내열성 나노섬유 분리막인 옥시펜 분리막의 접촉각은 20.8° 임을 도 9에서 확인할 수 있다.
- [0051] 또한, 비교예 1의 폴리올레핀 분리막의 접촉각은 61.7° 임을 도 8에서 확인할 수 있다.
- [0052] 따라서, 본 실험예 3을 통하여 실시예 1이 비교예 1보다 전해액 젖음성이 우수함을 알 수 있고, 이로 인해 이온전도도가 높아 이차전지의 분리막으로 적용될 수 있음을 알 수 있다.

도면

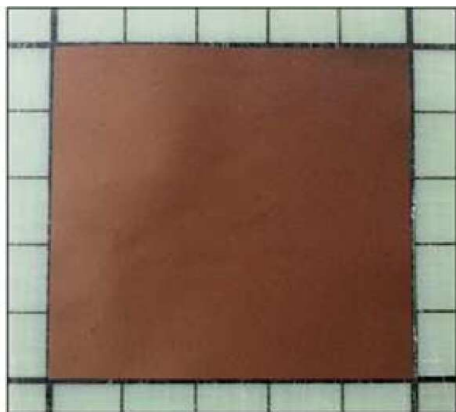
도면1



도면2



도면3



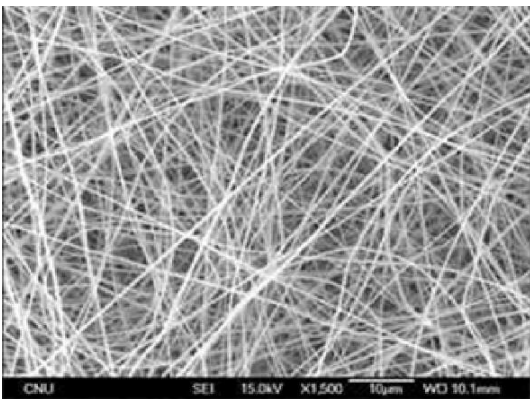
도면4



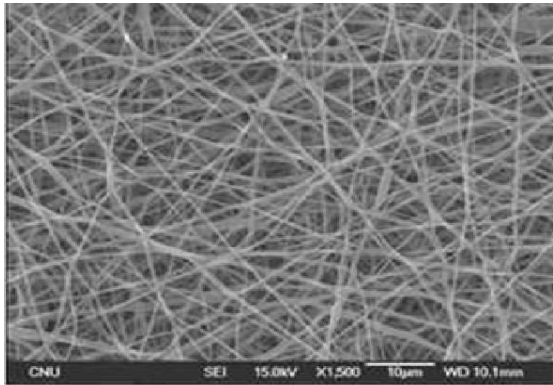
도면5



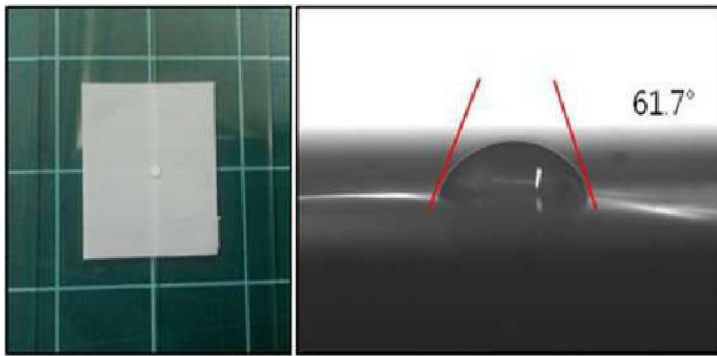
도면6



도면7



도면8



도면9

