(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년08월23일
(11) 등록번호 10-2293299
(24) 등록일자 2021년08월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01D 71/12 (2006.01) *D04H 1/425* (2012.01)
D06M 11/79 (2006.01) *H01M 50/409* (2021.01)
(52) CPC특허분류
B01D 71/12 (2013.01)
D04H 1/425 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0122534
(22) 출원일자 2018년10월15일
심사청구일자 2019년10월01일
(65) 공개번호 10-2020-0042220
(43) 공개일자 2020년04월23일
(56) 선행기술조사문헌
KR101423296 B1*
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자
세종대학교산학협력단
서울특별시 광진구 능동로 209 (군자동, 세종대학교)
(72) 발명자
서영수
서울특별시 동대문구 답십리로 210-30 동답한신아파트 1동 101호
유제승
서울특별시 광진구 군자로15길 32, 101호
김효선
서울특별시 광진구 능동로34길 81, 203호
(74) 대리인
특허법인이상

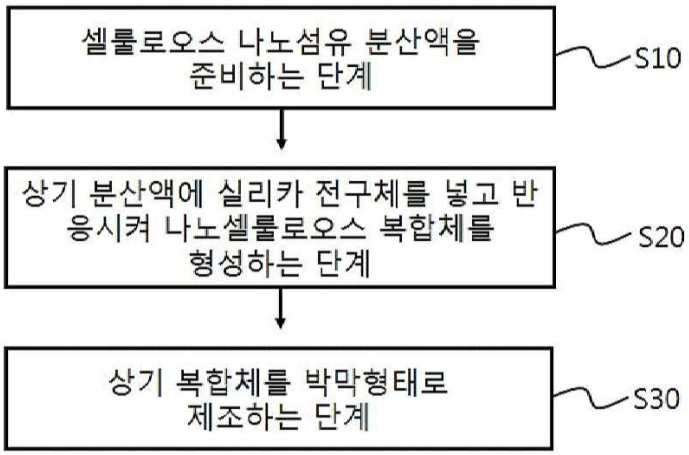
전체 청구항 수 : 총 4 항 심사관 : 김경미

(54) 발명의 명칭 **나노 셀룰로오스 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하여 제조된 이차전지용 분리막**

(57) 요 약

나노 셀룰로오스 복합체, 이의 제조방법 및 이를 포함하여 제조된 이차전지용 분리막을 제공한다. 본 발명의 나노 셀룰로오스 복합체는, 셀룰로오스 나노섬유 및 셀룰로오스 나노섬유 표면 상에 부착된 실리카 입자를 구비하고, 셀룰로오스 나노섬유는 적어도 일부 노출된 표면을 갖는 것인 나노셀룰로오스 복합체를 포함하고, 나노셀룰로오스 복합체는 다수개의 나노셀룰로오스 복합체가 부직웹을 형성하고, 부직웹은 셀룰로오스 나노섬유 사이에 형성된 다수의 기공을 구비하는 것일 수 있다. 본 발명에 따르면, 무기나노입자를 구비하는 나노셀룰로오스 복합체를 제조함으로써, 이를 이용하여 열적안정성, 치수안정성(dimensional stability), 젖음성 및 전기화학적 특성이 우수한 이차전지용 분리막을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
D06M 11/79 (2013.01)
H01M 50/431 (2021.01)

(56) 선행기술조사문헌
KR1020180104708 A*
JP2017036381 A
KR1020120125400 A
JP1999131390 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	10062717
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	나노융합산업핵심기술개발
연구과제명	저비용 공정 기반 셀룰로오스 나노파이버 대량 제조 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	무림피앤피(주)
연구기간	2017.01.01 ~ 2018.03.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

셀룰로오스 나노섬유 분산액을 준비하되, 상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액은, 셀룰로오스 나노섬유가 물에 분산되어 있는 셀룰로오스 나노섬유 슬러리를 원심분리하여 고형분의 셀룰로오스 나노섬유를 얻는 단계; 및 상기 고형분의 셀룰로오스 나노섬유를 유기용매에 균질화기 (homogenizer)로 분산한 후 초음파 처리하는 단계를 포함하여 얻어지는 단계;

상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액에 실리카 전구체인 3 내지 4 개의 메톡시기 또는 에톡시기를 구비하는 실란을 넣고 반응시켜 상기 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 실리카 입자가 고정된 나노셀룰로오스 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 나노셀룰로오스 복합체를 사용하여 부직웹을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 부직웹은 상기 셀룰로오스 나노섬유 사이에 형성된 다수의 기공을 구비하는 것인, 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액의 용매는 유기용매인 것인, 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 3 내지 4개의 메톡시기 또는 에톡시기를 구비하는 실란은 테트라에톡시실레인(Tetraethoxy silane, TEOS), 테트라메톡시실레인(Tetramethoxy silane, TMOS), 트리에톡시에틸실레인(Triethoxyethylsilane, TEES) 또는 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄(1,2-bis(triethoxysilyl)ethane, BTSE)인, 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 나노셀룰로오스 복합체에서 상기 셀룰로오스 나노섬유는 적어도 일부 노출된 표면을 갖는 것인, 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 분리막에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 이차전지용 분리막에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 스마트폰 등의 모바일 기기, 전기자동차 등의 수요가 급증함에 따라 에너지원으로서 이차전지(secondary battery의 수요는 점점 확대되고 있다. 최근들어, 이차전지의 수요는 전자산업, 자동차 산업 및 에너지저장 산업 등 다양한 산업분야로 더욱 확대되고 있는 추세이며, 나아가, 기존의 이차전지보다 고에너지밀도, 고전력밀도 및 우수한 전지의 안정성 등과 같은 높은 성능이 요구되고 있다.

[0003] 분리막(separator)은 이차전지 내의 양극과 음극간의 이온의 이동은 허용하면서 전자전도는 차단함으로써, 단락(short)되는 것을 방지하는 격리막으로 작용한다. 이차전지용 분리막은 물리적인 절연 기능을 가지므로 전지의 안정성에 중요한 기능을 담당하고 있다.

[0004] 일반적으로 사용되고 있는 분리막은 폴리프로필렌(polypropylene) 또는 폴리에틸렌(polyethylene)과 같은 폴리올레핀계 고분자로부터 만들어지고 있다. 그러나, 재료적 특성과 연신(stretching)을 포함하는 제조공정상의 특징으로 인해 100℃ 이상의 온도에서 극심한 열 수축 (thermal shrinkage)을 보이게 되고, 또한 금속 입자와 같은 전지 내부 이물질들에 의해 물리적으로 쉽게 파열되는 약점을 보여, 전지의 내부 단락을 일으키는 궁극적인 원인으로 파악되고 있다.

[0005] 또한, 폴리올레핀 계열 분리막은 소수성(hydrophobicity)을 나타내기 때문에 극성인 전해액과의 친화성이 낮다. 이로 인해 전해액 침투가 어려워 전지 외부로의 누액 우려가 있고, 전해액 함침성이 낮아서 최종 전지 성능에도 좋지 않은 영향을 끼친다. 이러한 현상들은 전지자동차용 전지와 같이 고출력을 요구하는 응용 분야에서 더욱 두드러지게 나타난다.

[0006] 따라서, 기존의 폴리올레핀 계열 분리막의 근본적 단점들인 열적/기계적 안정성, 전해액에 대한 친화성 등을 개선시킨 차세대 분리막 개발이 요구되는 실정이며, 이러한 연구는 고안정성, 고성능 이차전지의 개발을 앞당기는 방안이 될 수 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2018-0108000호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이차전지용 분리막으로 사용될 수 있는 나노셀룰로오스 복합체를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 나노셀룰로오스 복합체를 제공한다. 상기 나노셀룰로오스 복합체는, 셀룰로오스 나노섬유 및 상기 셀룰로오스 나노섬유 표면 상에 부착된 실리카 입자를 구비하고, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 적어도 일부 노출된 표면을 갖는 것인 나노셀룰로오스 복합체를 포함하고, 상기 나노셀룰로오스 복합체는 다수개의 상기 나노셀룰로오스 복합체가 부직웹을 형성하고, 상기 부직웹은 상기 셀룰로오스 나

노섬유 사이에 형성된 다수의 기공을 구비하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 복합체는 박막 형태인 것일 수 있다. 상기 실리카 입자는 상기 셀룰로오스 나노섬유 100 중량 대비 10 내지 20 중량으로 함유될 수 있다.

[0011] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 나노셀룰로오스 복합체 제조방법을 제공한다. 상기 나노셀룰로오스 복합체 제조방법은, 셀룰로오스 나노섬유 분산액을 준비하는 단계 및 상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액에 실리카 전구체를 넣고 반응시켜 상기 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 실리카 입자가 부착된 나노셀룰로오스 복합체를 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0012] 상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액의 용매는 유기용매일 수 있다. 상기 나노셀룰로오스 복합체를 유기용매에 분산시킨 나노셀룰로오스 복합체 용액을 제조하고, 상기 복합체 용액을 코팅하여 박막을 형성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0013] 상기 나노셀룰로오스 복합체 용액 내에서 다수의 나노셀룰로오스 복합체는 서로 엉기어 부직웹을 형성하고, 상기 부직웹은 상기 셀룰로오스 나노섬유 사이에 형성된 다수의 기공을 구비하는 것일 수 있다. 상기 나노셀룰로오스 복합체에서 상기 셀룰로오스 나노섬유는 적어도 일부 노출된 표면을 갖는 것인, 나노 셀룰로오스 복합체 제조방법.

[0014] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 이차전지용 분리막 을 제공한다. 상기 나노셀룰로오스 복합체는, 셀룰로오스 나노섬유 및 상기 셀룰로오스 나노섬유 표면 상에 부착된 실리카 나노입자를 구비하고, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 적어도 일부 노출된 표면을 갖는 것인, 나노셀룰로오스 복합체를 포함하고, 상기 나노셀룰로오스 복합체는 다수개의 상기 나노셀룰로오스 복합체가 부직웹을 형성하고, 상기 부직웹은 상기 셀룰로오스 나노섬유 사이에 형성된 다수의 기공을 구비할 수 있다.

[0015] 상기 복합체는 박막 형태로 제조되는 것일 수 있다. 상기 이차전지는 리튬이온 이차전지, 리튬이온 폴리머 전지, 납축전지, 알칼리 축전지 및 니켈-카드뮴 전지으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.

발명의 효과

[0016] 본 발명에 따르면, 무기나노입자를 구비하는 나노셀룰로오스 복합체를 제조함으로써, 이를 이용하여 열적안정성, 치수안정성(dimensional stability), 젖음성 및 전기화학적 특성이 우수한 이차전지용 분리막을 제공할 수 있다.

[0017] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 제조방법을 순서대로 나타낸 순서도이다.

도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막(박막)의 구조의 모식도이다.

도 2b는 도 2a의 A 구역을 확대하여 나타낸 나노셀룰로오스 복합체의 모식도이다.

도 3은 본 발명의 제조예 1에 따른 나노셀룰로오스 복합체의 주사전자현미경(SEM)(a) 및 투과전자현미경(TEM)(b) 이미지이다.

도 4는 본 발명의 제조예 1에 따른 나노셀룰로오스 복합체의 열적 안정성 평가결과이다.

도 5는 본 발명의 제조예 2에 따른 박막을 관찰한 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 6은 본 발명의 제조예 2에 따른 박막의 전해액 젖음성을 평가한 실험 결과를 나타낸 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.

[0020] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막의 제조방법을 순서대로 나타낸 순서도이다.

[0023] 도 1을 참조하면, 셀룰로오스 나노섬유(Cellulose nanofiber, CNF) 분산액이 준비될 수 있다(S10). 상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액은 셀룰로오스 나노섬유가 유기용매 내에 분산된 것일 수 있다. 상기 유기용매는 알코올(alcohol), 일 예로서, 에탄올일 수 있다.

[0024] 상기 셀룰로오스 나노섬유는 6탄당의 글루코오스가 β-1,4 결합으로 연결된 셀룰로오스 사슬이 다발을 이루며, 사슬간 수소결합을 통해 결합한 섬유 중 평균 직경이 나노미터 사이즈를 갖는 셀룰로오스 섬유일 수 있다. 상기 셀룰로오스 나노섬유는 전체적으로 파이버(fiber)형태를 갖되, 예를 들어, 그 평균 직경은 수 내지 수십 nm, 구체적으로, 1nm 내지 100nm, 더 구체적으로, 5nm 내지 50nm, 보다 구체적으로, 10nm 내지 30nm일 수 있다. 상기 셀룰로오스 나노섬유의 평균 길이는 마이크로 미터 사이즈, 예를 들어, 수 내지 수십㎛, 구체적으로, 1 내지 100㎛, 더 구체적으로, 5 내지 30㎛일 수 있다.

[0025] 상기 셀룰로오스 나노섬유는 목재 펄프나 비목재 식물을 물리적 처리, 화학적 처리 또는 이들의 조합에 의한 방법으로 단리(isolation)시켜 얻을 수 있다. 예를 들어, 상기 화학적 처리는, 일 예로써, N-옥실 화합물, 구체적으로는 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘-N-옥실(2,2,6,6-tetramethylpiperidin-1-yl)oxyl, TEMPO) 등의 산화제를 사용하여 산화처리하는 것일 수 있다.

[0026] 구체적으로, 상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액은, 셀룰로오스 나노섬유 슬러리를 원심분리하여 얻어진 고형분의 셀룰로오스 나노섬유를 상기 유기용매에 분산시킨 것일 수 있다. 상기 셀룰로오스 나노섬유 슬러리의 용매는 수용성 용매, 일 예로서, 물일 수 있다. 예를 들어, 상기 원심분리는 상기 셀룰로오스 나노섬유 슬러리에 상기 수용성 용매를 추가하여 5분 내지 15분, 일 예로, 10분간 수행될 수 있다.

[0027] 다시 말해서, 상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액은, 다량의 친수성 작용기를 구비하는 셀룰로오스 나노섬유가 주로 수용성 용매에 분산되어 있는 셀룰로오스 나노섬유 슬러리에서 고형분의 셀룰로오스 나노섬유만을 취하여 유기용매 내에 재분산시킨 것일 수 있다. 이를 위하여, 상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액은 일 예로서, 균질화기(homogenizer)를 사용하여 물리적 교반을 수행할 수 있다.

[0028] 상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액은 상기 셀룰로오스 나노섬유가 상기 유기용매 100중량 대비 0.1 내지 1 중량, 구체적으로, 0.2 내지 0.7중량, 일 예로, 0.4 내지 0.5중량으로 포함될 수 있다.

[0029] 상기 셀룰로오스 나노섬유 분산액에 실리카 전구체를 넣고 반응시킬 수 있다(S20). 상기 실리카 전구체는 졸-겔(sol-gel) 반응을 통해 상기 셀룰로오스 나노섬유의 표면 상에 다수개의 입자 형태의 실리카를 형성할 수 있다. 상기 실리카 전구체는 예를 들어, 3 내지 4개의 알콕시기를 구비하는 실란, 구체적으로, 테트라에톡시실레인(Tetraethoxy silane, TEOS), 테트라메톡시실레인(Tetramethoxy silane, TMOS), 트리에톡시에틸실레인(Triethoxyethylsilane, TEES) 또는 1,2-비스(트리에톡시실릴)에탄(1,2-bis(triethoxysilyl)ethane, BTSE)일 수 있다. 상기 반응, 즉, 졸-겔 반응은 일 예로서, 상온(25℃)에서 1시간 내지 3시간, 일 예로, 2시간 동안 수행될 수 있다.

[0030] 이로써, 상기 셀룰로오스 나노섬유의 표면 상에 입자 형태의 실리카가 부착된 나노셀룰로오스 복합체를 형성할 수 있다. 구체적으로, 상기 나노셀룰로오스 복합체는 셀룰로오스 나노섬유 및 상기 셀룰로오스 나노섬유 표면 상에 고루 분산되어 부착된 실리카 입자를 구비하고, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 적어도 일부 노출된 표면을 가질 수 있다.

[0031] 상기 복합체에서 상기 실리카 입자는 상기 셀룰로오스 나노섬유 100 중량 대비 10 내지 20중량%, 일 예로, 15중량%로 함유될 수 있다. 상기 실리카 입자의 평균 직경은, 예를 들어, 상기 셀룰로오스 나노섬유의 평균 직경 대비 0.1배 내지 5배, 구체적으로, 0.5배 내지 3배, 더 구체적으로, 0.5배 내지 2배, 보다 구체적으로, 1배 내지 2배의 사이즈를 가질 수 있다. 상기 복합체 구조 및 특성에 대하여는 후술되는 도 2a 및 도 2b를 참조하여 보다 구체적으로 서술될 것이다.

[0032] 상기 나노셀룰로오스 복합체는 박막형태로 제조될 수 있다(S30). 상기 박막을 형성하는 방법으로는, 일 예로서, 상기 나노셀룰로오스 복합체를 용매, 구체적으로, 유기용매, 일 예로, 에탄올에 혼합시킨 나노셀룰로오스 복합체 용액을 제조한 다음, 상기 복합체 용액을 일 예로, 바 코팅(bar-coating) 또는 진공여과(vacuum filtration)하여 필름(film)을 형성하는 것일 수 있다.

[0033] 이에 따라, 다수의 상기 나노셀룰로오스 복합체가 상기 용매 내에서 서로 불규칙적으로 엉기어 나노셀룰로오스 복합체 부직웹(non-woven web)을 형성하고, 이때, 상기 나노셀룰로오스 복합체 부직웹에서 상기 셀룰로오스 나

노섬유들 사이에 다수의 기공, 즉, 미세 다공성 구조가 형성될 수 있다. 이때, 상기 기공은 상기 셀룰로오스 나노섬유 표면 상에 고루 분산되어 고정된 실리카 입자에 의한 것일 수 있다. 이로써, 상기 나노셀룰로오스 복합체 및, 상기 셀룰로오스 나노섬유들 사이에 형성된 미세 다공성 구조를 구비하는 박막을 형성할 수 있다.

[0034] 상기 박막은 이차전지용 분리막(separator)으로 사용될 수 있다. 상기 박막은 전자의 이동이 원활하도록 하여 상기 전지의 충방전 효율을 높일 수 있기 위하여, 그 두께를 수십 마이크로미터 크기, 예를 들어, 10㎛ 내지 80㎛으로 형성될 수 있다.

[0035] 상기 이차전지는 리튬이온 이차전지, 리튬이온 폴리머 전지, 납축전지, 알칼리 축전지, 니켈-카드뮴 전지 등일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 이차전지의 구조는 특별히 한정되지는 않으며, 일 예로서, 각형, 원통형, 파우치형, 코인형 등의 형태일 수 있다.

[0036] 상기 이차전지, 일 예로서, 리튬이온 이차전지는, 활성금속 이온인 리튬 이온을 포함하는 양극활물질을 포함하는 양극, 음극활물질을 포함하는 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 배치된 전해질을 포함할 수 있다.

[0037] 상기 음극활물질은 상기 활성금속 이온을 탈삽입하거나 변환 변환(conversion) 반응을 일으킬 수 있는 리튬 금속, 리튬 합금, 탄소계 물질 등일 수 있다.

[0038] 상기 양극 및 음극 사이에는 상기 리튬이온을 전달하기 위한 매질로써 전해질을 포함할 수 있다. 일 예로서, 상기 전해질은 리튬염과 이를 용해하는 용매를 함유하는 액체 전해질일 수 있다.

[0040] 도 2a는 본 발명의 일 실시예에 따른 분리막(박막)의 구조의 모식도이고, 도 2b는 도 2a의 A 구역을 확대하여 나타낸 나노셀룰로오스 복합체의 모식도이다.

[0041] 도 2a 및 도 2b를 참조하면, 상기 셀룰로오스 나노섬유(100)의 표면 상에 입자 형태의 실리카가 부착된 나노셀룰로오스 복합체(300)를 형성할 수 있다. 구체적으로, 나노셀룰로오스 복합체(300)는 셀룰로오스 나노섬유(100) 및 상기 셀룰로오스 나노섬유(100) 표면 상에 고루 분산되어 부착된 실리카 입자(200)를 구비하고, 상기 셀룰로오스 나노섬유(100)는 적어도 일부 노출된 표면(101)을 가질 수 있다. 상기 복합체(300)에서 상기 실리카 입자(200)는 상기 셀룰로오스 나노섬유(100) 100 중량 대비 10 내지 20중량%, 일 예로, 15중량%로 함유될 수 있다.

[0042] 상기 나노셀룰로오스 복합체(300)는, 다수개의 상기 나노셀룰로오스 복합체(300)가 부직웹(non-woven web)을 형성하고, 다수개의 셀룰로오스 나노섬유(100) 사이에 형성된 다수의 기공, 즉, 미세 다공성 구조(110)를 포함하는 박막(400)을 형성할 수 있다.

[0043] 보다 구체적으로, 상기 실리카 입자(200)는 상기 셀룰로오스 나노섬유(100) 표면에 고루 분산되어 고정될 수 있다. 다시 말해서, 상기 셀룰로오스 나노섬유(100)는 실리카로 표면개질될 수 있다.

[0044] 이에 따라, 상기 실리카 입자(200)는 그 자체가 갖는 부피 특성에 의하여, 상기 셀룰로오스 나노섬유(100)들 사이의 간격을 떨어뜨려 뭉침(응집)현상을 방지하여 분산성을 유지하면서도, 상기 셀룰로오스 나노섬유(100) 표면 상에 상기 실리카 입자(200)가 고루 분산되어 상기 셀룰로오스 나노섬유(100)들 사이에 미세 다공성 구조(110)를 형성할 수 있다. 즉, 본 발명의 나노셀룰로오스 복합체(300)는, 종래에는 실리카 입자와 셀룰로오스 나노섬유가 물리적으로 단순 혼합된 것으로 실리카 입자가 고정되지 못하여, 실리카들 사이 또는 셀룰로오스 나노섬유들 사이의 불균일한 응집이 발생하였던 문제를 개선할 수 있다.

[0045] 상기 나노셀룰로오스 복합체(300)는 무기입자인 실리카 입자(200)를 구비하면서도 상기 셀룰로오스 나노섬유(100)의 노출된 표면(101)을 가짐으로써, 상기 복합체(300)가 친수성을 유지할 수 있다. 이로써, 상기 나노셀룰로오스 복합체(300)를 이차전지용 분리막으로 사용할 경우, 주로 극성인 전해액과의 높은 친화력을 발휘하여 전해액의 침투성 또는 젖음성(함침성)을 더욱 향상시킬 수 있다. 이러한, 전해액의 젖음성 향상은 이차전지의 전기화학적 성능을 향상시키는 효과를 발휘할 수 있다.

[0046] 또한, 상기 나노셀룰로오스 복합체(300)는 상기 셀룰로오스 나노섬유(100)가 무기입자인 상기 실리카 입자(200)로 표면개질됨으로써 내열성이 향상될 수 있다. 즉, 상기 실리카 입자(200)가 상기 셀룰로오스 나노섬유(100) 표면에 고르게 분포함으로써, 분리막을 투과하는 이온 전도성 분포가 비교적 일정할 수 있고, 이에 따라, 발생하는 열이 고르게 분포되도록 할 수 있다. 이는, 이차전지 내에서 국부적인 과열발생 가능성을 현저히 낮춤으로써, 소자의 안정성을 높이는 효과를 발휘할 수 있다.

[0047] 뿐만 아니라, 상기 실리카 입자(200)가 상기 셀룰로오스 나노섬유(100)의 표면에 고정되어 상기 실리카 입자(200)의 이탈을 방지함으로써, 실리카 입자와 셀룰로오스 나노섬유가 물리적으로 혼합된 기존의 복합체에 비하

여 기계적 강도가 향상될 수 있다.

[0048] 이러한 본 발명의 나노셀룰로오스 복합체(300)는 이차전지용 분리막(400)으로 사용함으로써, 박막 내 구조적 특성(다공성 구조)을 향상시키고, 전해액에 대한 젖음성, 내열성 및 기계적 특성(강도) 등을 증대시킴으로써, 전기자동차, 에너지 저장 시스템 등 보다 고출력, 고안정성 등이 요구되는 분야에 적용될 수 있다.

[0050] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.

[0051] <제조예 1: 나노셀룰로오스 복합체(silica-CNF)>

[0052] 2.2 wt%의 셀룰로오스 나노섬유 슬러리를 45.45 g 사용하여 물과 함께 7000 g(RCF, Relative Centrifugal Force)에서 10분간 원심분리하였다. 이후, 고형분의 셀룰로오스 나노섬유를 취하여 240g 에탄올과 함께 균질화기 (homogenizer)로 1분간 분산하고, 1시간 동안 초음파 처리하였다. 이후, 용액을 250rpm의 속도로 교반하면서 테트라에틸 실리케이트 1 mL과 암모니아수(28%) 4mL를 첨가하였다. 상온에서 2시간 동안 졸-겔 반응시킨 후, 에탄올을 사용하여 3회 원심분리 세척하였다.

[0054] <제조예 2: 나노셀룰로오스 복합체 박막(silica-CNF)>

[0055] 제조예 1에 의하여 제조된 나노셀룰로오스 복합체를 이소프로필알콜(IPA)에 넣고, 균질기(homogenizer)로 350rpm으로 10분간 분산하였다. 상기 복합체 용액을 바 코팅(bar coating) 또는 진공여과법 (vacuum filtration)으로 박막(100 중량 대비 실리카는 15wt%)을 제조하였다.

[0057] <비교예 2: 나노셀룰로오스 박막(CNF)>

[0058] 실리카 처리를 하지 않은 것을 제외하고는, 제조예 2와 동일한 방법으로 박막을 제조하였다.

[0060] 도 3은 본 발명의 제조예 1에 따른 나노셀룰로오스 복합체의 주사전자현미경(SEM)(a) 및 투과전자현미경(TEM)(b) 이미지이다.

[0061] 도 3을 참조하면, 셀룰로오스 나노섬유 표면상에 실리카 입자들이 고르게 분포되어 고정되어 있는 것을 확인할 수 있다. 이로써, 상기 실리카 입자들이 셀룰로오스 섬유들 사이에 존재하여 섬유들이 응집되는 것을 막음으로써, 비교예 2인 셀룰로오스 대비 분산성이 향상된 셀룰로오스 복합체를 얻을 수 있었던 것으로 해석된다.

[0063] 도 4는 본 발명의 제조예 1에 따른 나노셀룰로오스 복합체의 열적 안정성 평가결과이다. 평가방법으로는, 열중량분석기(Thermogravimetric analysis, TGA)를 이용하여 상기 복합체의 열분해 온도 (Thermal degredation)를 측정하였다. 비교를 위하여 실리카를 미포함하는 셀룰로오스 나노섬유를 대조군으로 하여 함께 측정하였다.

[0064] 도 4를 참조하면, 제조예 1의 경우, 대조군 셀룰로오스 대비 열분해 특성이 변화한 것을 알 수 있다. 즉, 제조예 1의 경우, 셀룰로오스 나노섬유 표면에 형성된 실리카 입자의 함량을 알 수 있다. 또한, 열분해 온도(Thermal degradation)가 증가된 것으로부터 셀룰로오스의 내열성이 향상되었음을 알 수 있다. 이는 상기 실리카 입자가 상기 셀룰로오스 나노섬유 표면에 고르게 분포하고 있음을 시사하며, 따라서 실리카 입자의 이온 친화 표면 특성을 고려할 때 분리막의 이온 전도성이 개선되고 투과하는 이온의 분포가 비교적 일정할 것으로 예측된다.

[0066] 도 5는 본 발명의 제조예 2에 따른 박막을 관찰한 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

[0067] 도 5를 참조하면, 제조예 2의 박막은 셀룰로오스 나노섬유 표면에 실리카 입자들이 고르게 분포하고 있음을 알 수 있다. 또한, 박막 내 다수의 기공 구조가 형성된 것을 확인할 수 있다. 이는 상기 실리카 입자들이 셀룰로오스 나노섬유들 사이에 존재하여 나노섬유들 사이의 불균일한 응집을 막은 결과로 해석된다. 따라서, 본 발명의 나노셀룰로오스 복합체 박막은 비교예 2인 셀룰로오스 분리막 대비, 다공성이 향상된 것을 보여준다.

[0068]

[0069] 도 6은 본 발명의 제조예 2에 따른 박막의 전해액 젖음성을 평가한 실험 결과를 나타낸 이미지이다. 실험 방법으로는, 제조예 2의 박막에 프로필렌카보네이트 (propylene carbonate) 전해액을 공급하고, 60분이 경과한 시점에서 전해액과의 친화력을 정량적으로 측정하였다. 비교를 위하여 실리카를 미포함하는 셀룰로오스 박막을 대조군으로 하여 함께 측정하였다.

[0070] 도 6을 참조하면, 제조예 2의 박막은 극성인 전해액에 쉽고 빠르게 젖어 들어가는 것을 확인할 수 있다. 반면,

대조군인 셀룰로오스 박막은 상대적으로 전해액과의 친화력이 낮아 전해액에 쉽게 젖지 않는 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명의 제조예 2의 박막은 셀룰로오스 나노섬유 표면에 실리카 입자를 구비하되, 친수성의 노출된 표면을 가짐으로써, 극성인 전해액과의 친화력을 높일 수 있음을 보여준다.

[0072] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

부호의 설명

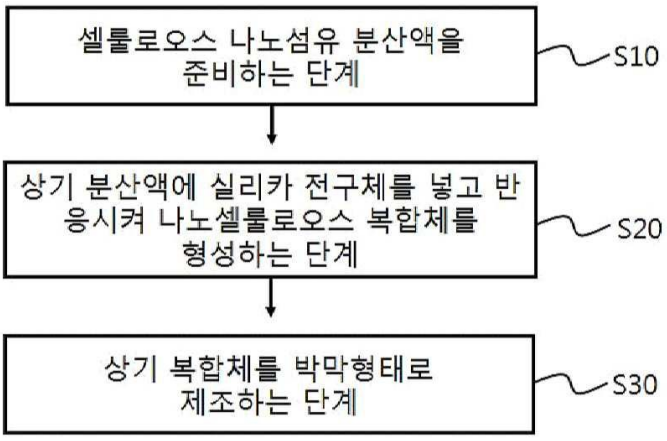
[0073] 100: 셀룰로오스 나노섬유 101: 노출된 표면

110: 다공성 구조 200: 실리카 입자

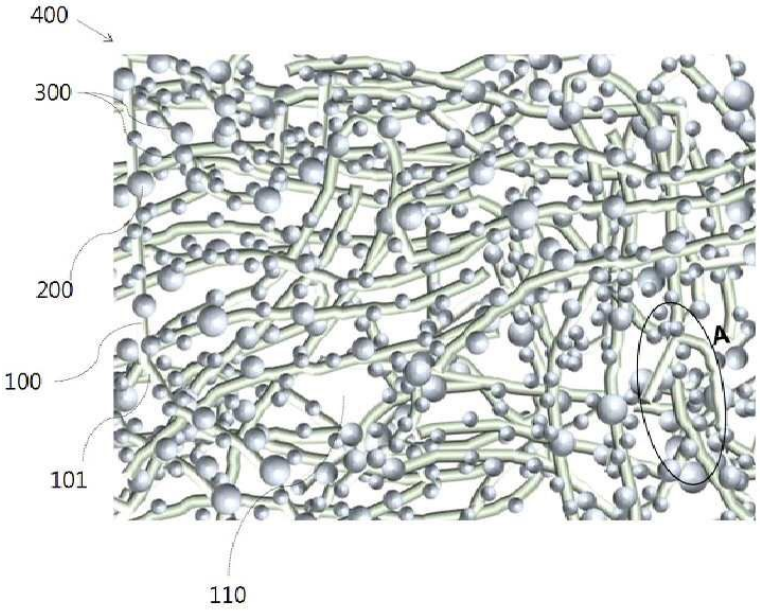
300: 나노셀룰로오스 복합체 400: 박막(분리막)

도면

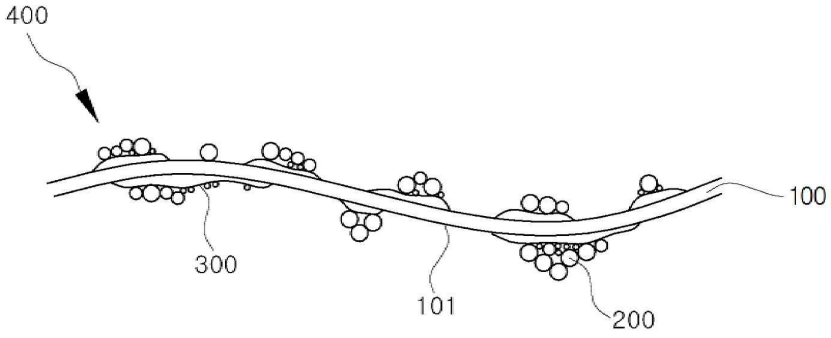
도면1



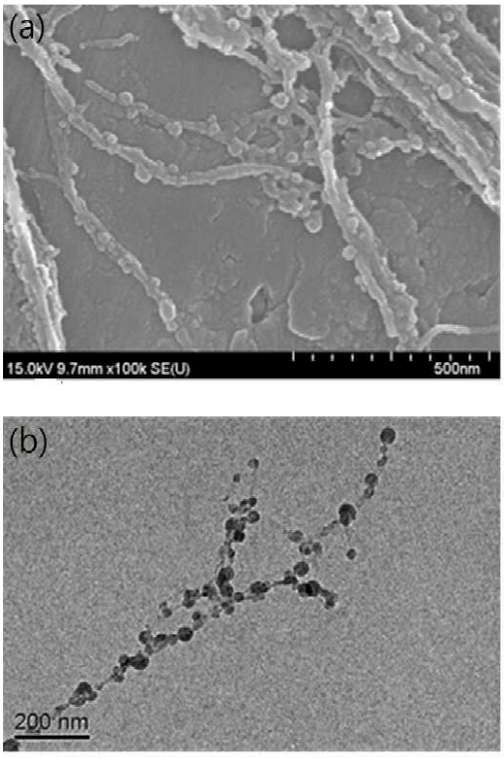
도면2a



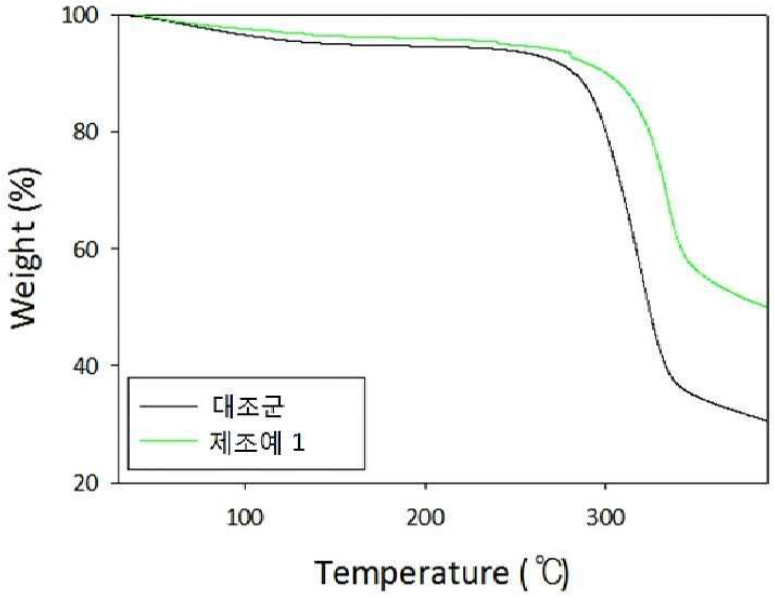
도면2b



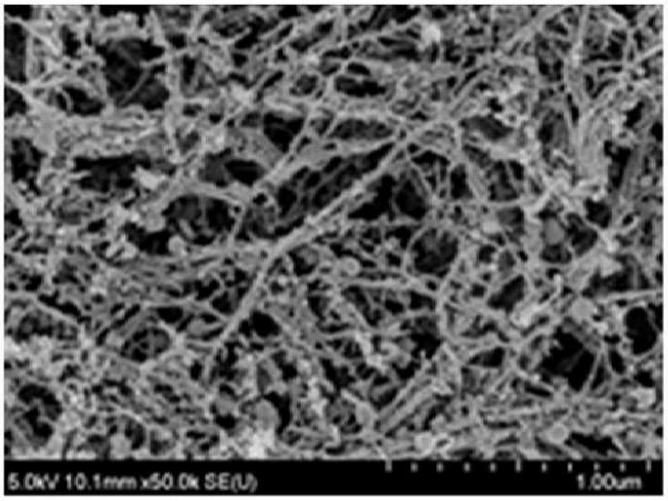
도면3


(a)
15.0kV 9.7mm x100k SE(U)
500nm
(b)
200 nm

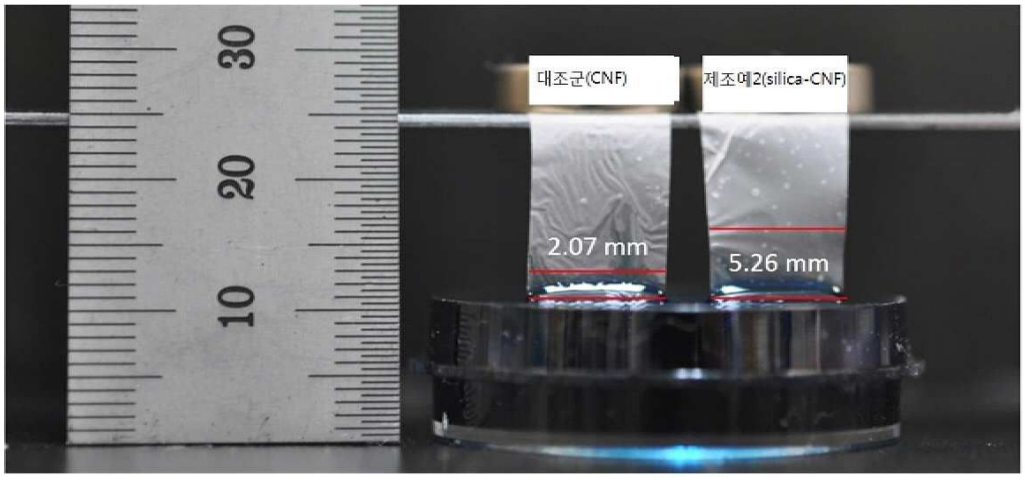
도면4


100
80
60
40
20
Weight (%)
100
200
300
Temperature (℃)
대조군
제조예 1

도면5


5.0kV 10.1mm x50.0k SE(U)
1.00um

도면6


대조군(CNF)
제조예2(silica-CNF)
2.07 mm
5.26 mm
30
20
10