



등록특허 10-2829151



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년07월02일

(11) 등록번호 10-2829151

(24) 등록일자 2025년06월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/411 (2021.01) B05D 1/20 (2006.01)
B05D 7/04 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 50/403 (2021.01)
H01M 50/449 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/411 (2023.08)
B05D 1/202 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0011577

(22) 출원일자 2021년01월27일

심사청구일자 2022년09월20일

(65) 공개번호 10-2022-0108505

(43) 공개일자 2022년08월03일

(56) 선행기술조사문헌

“Amorphous Al₂O₃ with N-Doped Porous Carbon as Efficient Polysulfide Barrier in Li-S Batteries”, ACS Applied Energy Materials vol2. issue 2. Article 2019.01.22. 1부.*

KR1020180127759 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 엘지에너지솔루션

서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

김일토

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
손권남

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성호, 이명구

전체 청구항 수 : 총 9 항

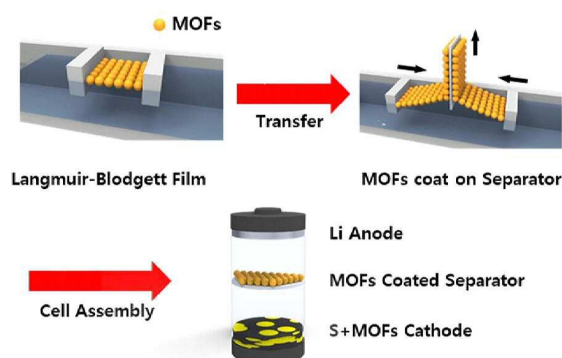
심사관 : 김선아

(54) 발명의 명칭 리튬 이차전지용 분리막 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차전지용 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 상기 분리막은 랑뮤어-블로젯 방법에 의해 형성된 MOF 층을 포함하여, 황 함유 물질을 포함하는 양극에서 용출되는 폴리설파이드에 의한 셔틀 현상을 방지하여 리튬 이차전지의 사이클 안정성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

B05D 7/04 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 50/403 (2023.08)
H01M 50/449 (2023.08)

(72) 발명자

이창훈

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

김지원

서울특별시 종로구 평창30길 71-11 (평창동)

김건호

전라북도 전주시 덕진구 진버들6길 7-5 (우아동2가)

김동준

인천광역시 연수구 송도과학로51번길 136, 201동 502호 (송도동, 송도 캐슬&해모로)

박지현

인천광역시 연수구 원인재로 81, 101동 601호 (동춘동, 삼성력키아파트)

오서예

경기도 부천시 신흥로86번길 13, 102동 B02호 (십곡동, 정화빌라)

윤서영

충청남도 천안시 서북구 불당17길 14, 112동 1501호 (불당동, 불당아이파크)

이지연

충청북도 청주시 청원구 오창읍 구룡3길 13, 401호 (다홍빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711113305
과제번호	2019R1A2C4069922
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	독립적인 다중 자극 반응성 나노복합소재의 개발 및 응용
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 일면에 형성된 MOF(metal organic frameworks) 층을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막으로서,

상기 MOF층은 1층 이상의 MOF 분자막을 포함하며, 비정질 구조이고,

상기 MOF층의 Rq(평균제곱 표면거칠기)는 0.1 nm 내지 1.0 nm 이고, Ra(산술 표면거칠기)는 0.2 nm 내지 1.0 nm 이고,

상기 MOF층의 두께는 0.5 nm 내지 20 nm인, 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 MOF는 N, S 및 O 중 선택되는 1종 이상의 이종 원소로 도핑된 것인, 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리올레핀(polyolefin), 폴리에스테르(polyester), 폴리아미드(polyamide), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalate), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 셀룰로오스(cellulose), 나일론(nylon), 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸(poly(p-phenylene benzobisoxazole) 및 폴리아릴레이트(polyarylate)으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 분리막.

청구항 5

(S1) 아연 전구체 함유 수용액과 유기 리간드 전구체 함유 유기 용액을 혼합하여 MOF 분자막을 형성하는 단계; 및

(S2) 다공성 기재의 표면에 상기 MOF 분자막을 증착시키는 단계를 포함하되,

상기 증착은 랑뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett) 방법에 의해 수행되는 것인, 제1항의 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 아연 전구체는 아세트산 아연 및 질산 아연으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 유기 리간드 전구체는 테레프탈산(terephthalic acid), 2-아미노테레프탈산(2-aminoterephthalic acid), 2-하이드록시테레프탈산(2-Hydroxyterephthalic acid) 및 2,5-디머캅토테레프탈산(2,5-mercaptoterephthalic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 혼합은 상기 유기 리간드 전구체를 유기 용매에 용해시킨 용액을 상기 아연 전구체의 수용액에 적하하여 수행되는 것인, 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법.

청구항 9

양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 제1항의 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 리튬 이차전지는 리튬-황 이차전지인 것인 리튬 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 분리막 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 저장체인 리튬-황(Li-S) 이차전지는, 이론 에너지 밀도가 2600 Wh/kg 이고, 이론용량은 1672 mAh/g으로 기존 리튬 전지의 3~5배 정도 높은 에너지 밀도를 나타내어 차세대 에너지 저장체로서 주목을 받고 있다. 하지만 상용화하여 사용하기에는 사이클 특성이 좋지 않은 문제가 있다.

[0003] 리튬-황 이차전지의 사이클 특성이 좋지 않은 것은, 양극에서 용출되는 폴리설파이드에 의한 셔틀 현상에 기인한 것이다. 리튬-황 이차전지에서 발생하는 셔틀 현상을 효과적으로 억제하기 위해서는, 반응 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide)가 음극으로 유출되는 것을 방지해야 한다.

[0004] 일반적으로 전지 내에서 양극과 음극 사이의 물질의 전달, 교환 등은 분리막을 통해 이루어지므로, 상기 분리막에 의해 리튬-황 이차전지의 사이클 특성을 제어할 수도 있다.

[0006] 중국공개특허 제110729439호는 폴리올레핀 분리막의 표면에 MOFs 가 코팅된 리튬 이온전지용 분리막에 관한 것으로, 상기와 같이 MOFs로 코팅된 폴리올레핀 분리막으로 인하여 전지의 안정성을 향상시키는 효과를 나타낼 수 있다.

[0007] 한국공개특허 제2016-0126503호는 리튬 이차전지용 복합 분리막에 관한 것으로, 다공성 고분자 기재의 표면에 원자층 증착(ALD)에 의해 다층의 금속 화합물층이 형성된 리튬 이차전지용 복합 분리막에 관한 것이다.

[0008] 이와 같이, 기존에는 분리막 제조 시, 랑뮤어 블로젯을 이용한 코팅이 아닌 이미 성장된 결정을 이용하여 코팅을 진행하는 방식을 채택하였다. 이미 성장된 결정을 이용하여 코팅을 하는 경우, 코팅이 얼마나 균일하게 형성되는지는 결정 사이의 간격(수백 나노 ~ 수 마이크로미터)에 의해서 결정되나, 이는 코팅을 형성하는 결정의 기공 크기(수 옴스트롬)의 영향을 보기 어렵다는 단점이 있다. 또한, 기존의 코팅 방식은 분리막 형성 시 불균일한 코팅이 형성될 수 있고 두께가 두꺼워져 전지 구동 시 저항으로 작용하는 문제가 있을 수 있다.

[0009] 이와 같이 기존의 분리막 제조방법에 따르면, 균일하고 얇은 코팅층을 형성하는데 한계가 있고, 이에 따라 분리막에 균일하고 얇은 코팅층을 형성하여 전지의 저항을 최소화하고 셔틀 현상을 방지할 수 있는 분리막 제조 기술 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 중국공개특허 제110729439호
(특허문헌 0002) 한국공개특허 제2016-0126503호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 따라서, 본 발명은 리튬-황 이차전지의 양극에서 용출되는 폴리설파이드에 의해 생성되는 중간 생성물인 리튬 폴리설파이드로 인한 셔틀 현상을 방지할 수 있는 분리막을 제공하고자 한다.
- [0012] 이에, 본 발명의 목적은 리튬 이온에 대한 투과도는 높고, 리튬 폴리설파이드의 투과를 효과적으로 억제할 수 있는 리튬 이차전지용 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 일면에 형성된 MOF(metal organic frameworks) 층을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막으로서, 상기 MOF층은 1층 이상의 MOF 분자막을 포함하며, 비정질 구조인, 리튬 이차전지용 분리막을 제공한다.
- [0014] 본 발명은 또한, (S1) 아연 전구체 함유 수용액과 유기 리간드 전구체 함유 유기 용액을 혼합하여 MOF 분자막을 형성하는 단계; (S2) 다공성 기재의 표면에 상기 MOF 분자막을 증착시키는 단계를 포함하되, 상기 증착은 랑뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett) 방법에 의해 수행되는 것인, 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 분리막은 황 함유 물질을 양극 활물질로 포함하는 전지에서 발생할 수 있는 폴리설파이드에 의한 셔틀 현상을 방지하여, 전지의 사이클 성능을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지의 제조과정에 대한 모식도이다.
- 도 2는 랑뮤어 블로젯 방법에 의해 일부 표면이 코팅된 SiO_2 기재의 사진 및 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 나타낸 것이다.
- 도 3은 랑뮤어 블로젯 방법으로 분리막의 다공성 기재에 증착된 MOF층에 대한 XRD 분석 결과로서, 증착 횟수가 각각 1회(1 Layer), 5회(5 Layer) 및 20회(20 Layer)으로 형성된 MOF층의 XRD 분석 결과에 대한 그래프(2-theta-scale)이다.
- 도 4는 실시예 1에서 유기 리간드 전구체로 사용된 테레프탈산(Terephthalic Acid)과 MOF층(Langmuir Layer)에 대한 FT-IR 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 상온에서 MOF-5 분자막 형성 시 분자 간격과 표면장력 사이의 상관관계를 나타낸 그래프이다.
- 도 6a는 실시예 1의 분리막에 형성된 MOF층의 종단면 사진과 두께를 나타낸 그래프이고, 도 6b는 랑뮤어 블로젯 방법으로 형성된 MOF층에서 증착 공정의 횟수에 따른 표면 특성을 나타낸 AFM 사진이다.
- 도 7은 MOF 소재에 따른 폴리설파이드 거름 효과에 대한 실험 결과를 나타낸 사진이다.
- 도 8은 실시예 1, 2 및 비교예 1의 리튬-황 이차전지의 장기 사이클 성능 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [0019] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다

는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

- [0020] 본 명세서에서 사용된 용어 “랑뮤어 블로젯(Langmuir-Blodgett, LB)”이란, 지지체가 단분자막으로 이루어진 박막층을 수직 통과하는 동안, 상기 박막층이 지지체로 전달되어, 상기 지지체상에 박막층이 형성되도록 하는 기법이다. 상기 랑뮤어-블로젯 방법에 따르면, 지지체 상에 고밀도로 정렬된 박막층을 증착시킬 수 있다.
- [0022] **리튬 이차전지용 분리막**
- [0023] 본 발명은 리튬 이차전지용 분리막에 관한 것으로, 상기 분리막은 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 일면에 형성된 MOF(metal organic frameworks) 층을 포함하는 리튬 이차전지용 분리막으로서, 상기 MOF층은 1층 이상의 MOF 분자막을 포함하며, 비정질 구조인 것일 수 있다. 상기 MOF 층은 균일한 MOF 분자막 다수 개가 적층된 형태의 분자막이다.
- [0025] 일반적으로, 황 함유 물질을 양극 활물질로 포함하는 리튬 이차전지에서는 충방전시 양극에서 폴리설퍼이드가 용출되고, 상기 용출된 폴리설퍼이드의 부반응으로 인해 리튬 폴리설퍼이드(LiPS)가 생성되며, 상기 LiPS에 의해 셔틀 현상이 발생하여 전지의 사이클 안정성이 낮아지는 문제가 있다.
- [0026] 이와 같은 셔틀 현상을 억제하기 위해서는, 분리막이 상기 LiPS의 투과를 억제하여 LiPS의 용출을 억제할 수 있는 물성을 가지는 것이 유리하다.
- [0028] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 분리막에 포함된 다공성 기재는 음극과 양극을 서로 분리 또는 절연시키면서 상기 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 한다. 따라서, 본 발명의 분리막은 다공성이고, 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있다.
- [0029] 구체적으로, 상기 다공성 기재는 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 예를 들어, 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포 또는 폴리에틸렌계 다공성 막을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 상기 다공성 기재의 재질로는 본 발명에서 특별히 한정하지 않고, 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하다. 예를 들어, 상기 다공성 기재는 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리프로필렌(polypropylene) 등의 폴리오레핀(polyolefin), 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate) 등의 폴리에스테르(polyester), 폴리아미드(polyamide), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드(polyphenylenesulfide), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalate), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리염화비닐(polyvinyl chloride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 셀룰로오스(cellulose), 나일론(nylon), 폴리파라페닐렌벤조비스옥사졸(poly(p-phenylene benzobisoxazole) 및 폴리아릴레이트(polyarylate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 재질을 포함할 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 μm 내지 100 μm 일 수 있고, 구체적으로는 1 μm 이상, 5 μm 이상 또는 10 μm 이상일 수 있고, 50 μm 이하, 60 μm 이하, 70 μm 이하, 80 μm 이하, 또는 100 μm 이하일 수 있다. 상기 다공성 기재의 두께 범위가 전술한 범위로 한정되는 것은 아니지만, 두께가 전술한 하한보다 지나치게 얇을 경우에는 기계적 물성이 저하되어 전지 사용 중 분리막이 쉽게 손상될 수 있다.
- [0033] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 분리막에 포함된 MOF층은 LiPS의 용출을 기공 사이즈의 조절을 통해 물리적으로 억제할 수 있다. 또한, 상기 MOF에 이원자가 도핑되어 있을 경우, LiPS를 흡착하거나 분리막과 LiPS 사이의 전기적 반발을 통해 LiPS 용출을 전기적으로도 억제할 수 있다.
- [0034] 상기 MOF가 이원자로 도핑된 경우, 상기 이원자는 N, S 및 O 중 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 N, S 또는 O는 LiPS의 흡착 효율이 높을 수 있다.
- [0035] 또한, 상기 MOF층은 1층 이상의 MOF 분자막을 포함하며, 구체적으로, 상기 1층 이상의 MOF 분자막이 적층된 것일 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 MOF층의 두께는 0.5 nm 내지 20 nm 일 수 있으며, 구체적으로는, 0.5 nm 이상, 0.8 nm 이상 또는 1 nm 이상일 수 있고, 10 nm 이하, 15 nm 이하 또는 20 nm 이하일 수 있다. 상기 MOF층의 두께가 0.5 nm 미만인 경우는 MOF층 자체를 형성하기가 어려울 수 있고, 20 nm 초과이면 전지의 저항이 증가하고, MOF 합성에 많은 시

간이 소요되며, MOF층의 균일도가 저하될 수 있다.

- [0038] 또한, 상기 MOF층은 비정질(amorphous) 구조일 수 있다. 상기 비정질 구조의 MOF층은 결정성 구조의 MOF층에 비해 물리적 변형에 더 잘 버틸 수 있는 장점이 있다.
- [0040] 또한, 상기 MOF 층은 균일한 표면을 가지는 것일 수 있다. 구체적으로 표면 거칠기 중 R_q 는 0 nm 내지 1.0 nm 일 수 있고, R_q 는 0 nm 내지 1.0 nm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 R_q 는 0 nm 이상, 0.1 nm 이상 또는 0.3 nm 이상일 수 있고, 0.4 nm 이하, 0.7 nm 이하 또는 1.0 nm 이하 일 수 있고, 상기 R_a 는 0 nm 이상, 0.2 nm 이상 또는 0.3 nm 이상일 수 있고, 0.6 nm 이하, 0.8 nm 이하 또는 1.0 nm 이하 일 수 있다. 상기 R_q 또는 R_a 가 상기 범위를 벗어나면 MOF 층의 표면 특성이 좋지 않아 전지 수명에 좋지 않은 영향을 줄 수 있다. 상기 R_a 와 R_q 의 경우 수치가 낮을수록 균일도가 높다는 것을 의미한다.
- [0041] 상기 R_q 는 평균제곱표면거칠기이고, R_a 는 산술표면거칠기를 의미하며, 상기 MOF층의 시편을 이용하여 AFM(Atomic Force Microscope)으로 측정될 수 있다.
- [0043] **리튬 이차전지용 분리막의 제조방법**
- [0044] 본 발명은 또한, 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법에 관한 것으로, (S1) 아연 전구체 함유 수용액과 유기 리간드 전구체 함유 유기 용액을 혼합하여 MOF 분자막을 형성하는 단계; 및 (S2) 다공성 기재의 표면에 상기 MOF 분자막을 증착시키는 단계를 포함하되, 상기 증착은 랑뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett, LB) 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0046] 이하, 각 단계별로 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 분리막의 제조방법에 대하여 보다 상세히 설명한다.
- [0048] 상기 (S1) 단계에서는 아연 전구체 함유 수용액과 유기 리간드 전구체 함유 유기 용액을 혼합하여 MOF 분자막을 형성할 수 있다.
- [0049] 상기 혼합 시, 상기 유기 리간드 전구체 함유 유기 용액을 아연 전구체 함유 수용액에 적하(drop)하는 방식으로 혼합할 경우 MOF 분자막 형성에 더 유리할 수 있다. 적하 방식이 아닌 단순 혼합을 하게 되면, 상기 수용액 표면에 2차원의 분자막이 형성되는 것이 아닌 3차원 결정의 MOF가 형성될 수 있어, 랑뮤어-블로젯(LB)를 통한 코팅이 어려울 수 있다.
- [0050] 상기 아연 전구체 함유 수용액에 휘발성 유기용매에 녹인 유기 리간드를 떨어뜨리게 되면, 유기용매가 휘발하며 리간드가 수용액 표면에서만 합성하게 하되고, 반응을 2차원 상으로만 제한시켜 분자막을 형성시키는 것일 수 있다.
- [0051] 상기 아연 전구체는 아세트산 아연 및 질산 아연으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, MOF 분자막의 형성 효율의 측면에서 상기 아연 전구체는 아세트산 아연일 수 있다. 또한, 상기 질산 아연을 사용할 경우 질산 아연과 트리메틸아민을 포함하는 수용액 상태로 사용할 수도 있다.
- [0052] 또한, 상기 아연 전구체 수용액의 농도는 0.002M 내지 0.01M 일 수 있으며, 구체적으로, 0.002M 이상 또는 0.003M 이상일 수 있고, 0.006M 이하, 0.008M 이하 또는 0.01M 이하일 수 있다. 상기 아연 전구체 수용액의 농도가 0.002M 미만이면 MOF 층이 충분히 형성되지 않고 0.01M 초과이면 표면 거칠기 특성이 저하될 수 있다.
- [0054] 또한, 상기 유기 리간드 전구체는 테레프탈산(terephthalic acid), 2-아미노테레프탈산(2-aminoterephthalic acid), 2-하이드록시테레프탈산(2-Hydroxyterephthalic acid) 및 2,5-디머캅토테레프탈산(2,5-mercaptopterephthalic acid)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, MOF 분자막의 형성 효율의 측면에서 상기 유기 리간드 전구체는 테레프탈산 또는 2-아미노테레프탈산일 수 있다.
- [0055] 상기 유기 리간드 전구체 함유 유기 용액은 상기 유기 리간드 전구체를 유기 용매에 용해시켜 제조될 수 있다.
- [0056] 상기 유기 용매는 클로로포름, 시클로헥산, n-헥세인 및 톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 무극성 용매일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며 상기 아연 전구체 수용액 표면에서 2차원의 MOF 분자막이 합성될 수 있도록 하는 무극성 용매를 광범위하게 사용할 수 있다.
- [0057] 상기 유기 리간드 전구체 함유 유기 용액의 경우, 리간드가 상기 유기 용매에 거의 용해되지 않는 특성을 나타내므로, 포화용액을 사용하는 것이 바람직하다. 포화 용액보다 농도가 낮으면 MOF층 형성에 어려움이 있을 수 있고, 포화 용액보다 높은 농도는 물리적 한계로 인해 달성이 불가능할 수 있다.
- [0059] 상기 (S2) 단계에서는, 랑뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett) 방법을 이용하여, 다공성 기재의 표면에 상기 MOF 분

자막을 증착시킬 수 있다. 이때, 상기 다공성 기재의 종류와 물성은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[0060] 상기 (S1) 단계에서 형성된 MOF 분자막은 용액 표면에 부유하고 있는 상태이며, 부유하는 MOF 분자막을 다공성 기재 표면에 증착시킬 수 있다.

[0061] 상기 랑뮤어-블로젯 방법에 의하면, 금속 이온이 포함된 수용액, 및 상기 수용액과 섞이지 않는 휘발성 유기 용매를 이용해 수용액 상의 금속 이온과 유기 용매가 휘발한 후 석출되는 유기 리간드가 즉시 결합하여 수용액 표면에 MOF층이 형성되는 것일 수 있다. 이때, 상기 유기 리간드는 반응성이 좋은 것이어야 하며, 이와 같은 점을 고려하여, 상술한 바와 같이 유기 용매와 리간드 종류가 특정되는 것일 수 있다.

[0063] 상기 (S1) 단계에 형성된 MOF 분자막에 수직 방향으로 다공성 기재를 통과시키면, 상기 다공성 기재로 MOF 분자막이 이동하여, 상기 다공성 기재의 단면에 MOF층이 형성될 수 있다.

[0065] 리튬 이차전지

[0066] 본 발명은 또한, 상술한 분리막을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[0067] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해액을 포함할 수 있다.

[0068] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 이차전지의 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성되며, 양극 활물질을 갖는 양극 합제층을 포함할 수 있다.

[0069] 상기 양극 활물질로는 리튬함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있으며, 예를 들면 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 \leq y < 1$), $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$, $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$), LiCoPO_4 및 LiFePO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 또한, 이러한 산화물(oxide) 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로겐화물(halide) 등도 사용될 수 있다.

[0070] 또한, 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 이때, 상기 양극 집전체는 양극 활물질과의 접착력을 높일 수도 있도록, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.

[0071] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 이차전지의 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질을 갖는 음극 합제층을 포함할 수 있다.

[0072] 상기 음극 활물질로는 통상적으로 리튬이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 리튬금속, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 바람직하게는 탄소재를 사용할 수 있는데, 탄소재로는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다. 이때 음극은 결합체를 포함할 수 있으며, 결합체로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[0073] 또한, 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.

[0074] 이때, 상기 양극 합제층 또는 음극 합제층은 바인더 수지, 도전제, 충전제 및 기타 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있다.

[0075] 상기 바인더 수지는 전극 활물질과 도전제의 결합과 집전체에 대한 결합을 위해 사용한다. 이러한 바인더 수지

의 예로는, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 하이드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0076] 상기 도전재는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위해 사용한다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등이 사용될 수 있다.

[0077] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

[0078] 본 발명에 있어서, 상기 전해액은 비수 전해액일 수 있으며, 상기 비수 전해액에 포함되는 전해질 염은 리튬염이다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들 것 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염은 LiFSI, LiPF₆, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiPF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬 및 4-페닐 붕산 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0079] 전술한 비수 전해액에 포함되는 유기용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 슬러리인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.

[0080] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리가 있다. 이들의 할로겐화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0081] 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 보다 더 잘 해리시킬 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 보다 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있다.

[0082] 또한, 상기 유기 용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0083] 또한, 상기 유기 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0084] 상기 비수 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전기화학소자의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전기화학소자 조립 전 또는 전기화학소자 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[0085] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.

- [0086] 그리고, 상기 전지케이스의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 원통형, 적층형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등 다양한 형상으로 할 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0087] 또한, 상기 리튬 이차전지는 사용하는 양극/음극 재질에 따라 리튬-황 이차전지, 리튬-공기 전지, 리튬-산화물 전지, 리튬 전고체 전지 등 다양한 전지로 분류가 가능하다.
- [0089] 본 발명은 또한, 상기 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공한다.
- [0090] 상기 전지모듈은 고온 안정성, 긴 사이클 특성 및 높은 용량 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.
- [0091] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(electric vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0093] **리튬-황 이차전지**
- [0094] 본 발명은 다른 분리막은 리튬 이차전지 중에서도, 리튬-황 이차전지의 분리막으로 적용할 수 있다. 예컨대, 상기 다공성 탄소 구조체 내부에 양극 활물질이 담지되는 형태로 리튬-황 이차전지의 양극에 적용될 수 있다.
- [0095] 이때, 상기 리튬-황 이차전지는 양극 활물질로서 황을 포함하는 전지일 수 있다. 구체적으로, 양극 활물질로서 황 원소(elemental sulfur, S₈), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, Li₂Sn($n \geq 1$), 유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머((C₂S_x)_n; $x=2.5 \sim 50$, $n \geq 2$) 등일 수 있다.
- [0096] 이들 황 물질의 경우, 단독으로는 전기 전도성이 없기 때문에 탄소재와 복합화하여 황-탄소 복합체의 형태로 리튬-황 이차전지의 양극에서 사용될 수도 있다.
- [0097] 도 1은 본 발명에 따른 리튬-황 이차전지의 제조과정에 대한 모식도이다.
- [0098] 도 1을 참조하면, MOF 분자막(Langmuir-Blodgett Film)을 형성한 후, 다공성 기재의 양면에 MOF층을 형성하여, 셀을 조립하여 리튬-황 이차전지를 제조할 수 있다.
- [0100] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0102] **예비 실험예 1: 랑뮤어 블로젯 방법에 의한 코팅층 형성 유무 확인**
- [0103] 랑뮤어 블로젯 방법을 이용하여 기재 상에 코팅층을 형성할 수 있는지 여부를 확인하기 위한 실험을 실시하였다.
- [0104] 유기 리간드 전구체인 테레프탈산을 클로로포름 용매에 용해시켜 유기 리간드 전구체 포화용액을 제조하였다.
- [0105] 아연 전구체인 아세트산 아연을 물에 용해시켜 0.002 M 농도의 아연 전구체 수용액을 제조하였다.
- [0106] 상기 아연 전구체 수용액에 유기 리간드 전구체 용액을 적하하여, MOF-5 분자막을 형성하였다.
- [0108] 랑뮤어 블로젯 기기(KSV NIMA, KN2002)를 이용하여, SiO₂ 기재의 일부 표면에 상기 MOF-5 물질을 코팅하였다.
- [0110] 도 2는 랑뮤어 블로젯 방법에 의해 일부 표면이 코팅된 SiO₂ 기재의 사진 및 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진을 나타낸 것으로, 랑뮤어 블로젯 방법에 의해 코팅층이 형성될 수 있음을 알 수 있다. 이때, 상기 SEM 사진은 주사전자현미경(JEOL Ltd., JSM-7100F)를 이용하여 촬영한 것이다.
- [0112] 상기 예비 실험예 1의 결과로부터 랑뮤어 블로젯을 이용하여 다공성 기재 상에 코팅층을 형성할 수 있음을 확인하였다. 이에, 하기 실시예 및 비교예에서는 아래 표 1에 나타난 바와 같은 조성에 따라 랑뮤어 블로젯을 이용하여 다양한 형태의 분리막을 제조하였다.

표 1

	분리막		MOF층 원료물질		MOF층 형성방법
	다공성 기재	MOF층	유기 리간드 전구체	아연 전구체	
실시예 1	PP	MOF-5	테레프탈산	아세트산 아연	랑뮤어 블로젯
실시예 2	PP	IRMOF-3	2-아미노테레프탈산	아세트산 아연	랑뮤어 블로젯
비교예 1	PP	-	테레프탈산	아세트산 아연	-
비교예 2	PP	MOF-5	테레프탈산	아세트산 아연	닥터 블레이드 코팅

실시예 1

(1) 분리막 제조

(1-1) MOF 분자막 형성

유기 리간드 전구체인 테레프탈산을 클로로포름 용매에 용해시켜 유기 리간드 전구체 포화용액을 제조하였다.

아연 전구체인 아세트산 아연을 물에 용해시켜 0.002 M 농도의 아연 전구체 수용액을 제조하였다.

상기 아연 전구체 수용액에 유기 리간드 전구체 용액을 적하하여, MOF-5 분자막을 형성하였다.

(1-2) 다공성 기재 상에 MOF층 증착

다공성 기재로서 기공도가 50%인 폴리프로필렌(PP) 다공성 기재를 분리막으로 준비하였다.

랑뮤어 블로젯 기기(KSV NIMA, KN2002)를 이용하여, 상기 MOF-5 분자막에 수직 방향으로 상기 PP 분리막을 통과시켜, MOF-분자막을 증착시켰다.

이러한 증착 공정을 5회 실시하여, 상기 PP 분리막의 양면에 MOF-5 분자막이 형성된 분리막을 제조하였다.

(2) 리튬-황 이차전지 제조

양극과 음극 사이에 분리막을 넣어 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 CR-2032 코인 셀 형태의 리튬-황 이차전지를 제조하였다. 이때, 상기 양극은 Al 호일 상에 양극 활물질, 도전재(Super P) 및 바인더(스티렌-부타디엔 고무, SBR)를 80:10:10 의 중량비로 혼합한 양극 슬러리를 도포, 건조 및 압연하여 제조한 것이며, 상기 양극 활물질은 황(Sigma-Aldrich 제품)을 탄화된 MOF-5와 함께 볼 밀을 사용하여 혼합한 후 155℃에서 열처리하여 얻은 S/MOF-5 복합체이다. 상기 음극은 리튬 호일을 사용하였고, 상기 전해액은 DOL과 DME의 혼합 용매(DOL:DME=1:1(v/v))에 0.3M LiNO₃와 1M LiTFSi를 용해시켜 얻은 것이다 (DOL: Dioxolane, DME: Dimethoxyethane).

실시예 2

유기 리간드 전구체로서 테레프탈산 대신 2-아미노테레프탈산을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로, 분리막 및 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

비교예 1

분리막으로 MOF층이 형성되지 않은 PP 분리막을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막 및 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

비교예 2

랑뮤어 블로젯 대신 MOF와 PVDF 바인더 및 NMP를 혼합한 용액을 닥터블레이드를 이용하여 코팅하는 방법에 의해, 다공성 기재에 MOF층을 형성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막 및 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

실험예 1: MOF층의 구조 분석

분리막의 다공성 기재 상에 형성된 MOF층의 결정구조를 확인하기 위하여, XRD(X-ray Diffraction) 분석 및 FT-

IR(Fourier-transform infrared spectroscopy) 분석을 실시하였다.

[0143]

1-1. XRD(X-ray Diffraction) 분석

[0144]

실시에 1과 동일하게 랑뮤어 블로젯 방법으로 다공성 기재 상에 MOF 분자막을 증착시켜 분리막을 제조하되, 증착 횟수를 각각 1회, 5회 및 20회로 하여 분리막 및 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[0145]

도 3은 랑뮤어 블로젯 방법으로 분리막의 다공성 기재에 증착된 MOF층에 대한 XRD 분석 결과로서, 증착 횟수가 각각 1회(1 Layer), 5회(5 Layer) 및 20회(20 Layer)으로 형성된 MOF층의 XRD 분석 결과에 대한 그래프(2-theta-scale)이다.

[0146]

도 3에 나타난 바와 같이, 랑뮤어 블로젯 방법으로 다공성 기재에 증착된 MOF층에서는 결정성이 관찰되지 않았으며, 이로부터 상기 MOF층이 비정질 형태임을 알 수 있다.

[0147]

[0148]

1-2. FT-IR 분석

[0149]

도 4는 실시예 1에서 유기 리간드 전구체로 사용된 테레프탈산(Terephthalic Acid)과 MOF층(Langmuir Layer)에 대한 FT-IR 분석 결과를 나타낸 그래프이다. 700 내지 3600 nm 파장대에서 측정된 결과이다.

[0150]

도 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 유기 리간드 전구체로 사용된 테레프탈산(Terephthalic Acid)의 카복시산 스펙트럼($3300\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$: O-H stretch, $1760\text{--}1960\text{ cm}^{-1}$: C=O stretch,)은 유지되며, 피크의 형태가 다르므로, 반응 전과는 다른 새로운 분자가 합성되었음을 알 수 있다.

[0151]

이와 같은 결과로부터, 상기 MOF층은 일반적인 MOF와 비교하여 분자구조는 유사하지만, XRD의 peak가 나타나지 않는 점에서 결정성이 없는 이차원 구조를 가지는 것임을 알 수 있다.

[0153]

실험예 2: MOF 층 형성 조건 분석

[0154]

MOF 층이 균일하게 형성될 수 있는 표면장력 조건을 확인하기 위하여, 상온에서 MOF-5에 대한 등온선(isotherm) 분석을 실시하였다.

[0155]

도 5는 상온에서 MOF-5 분자막 형성 시 분자 간격과 표면장력 사이의 상관관계를 나타낸 그래프이다.

[0156]

도 5에 나타난 바와 같이, MOF-5 분자막 형성 시, 분자들 사이의 간격이 좁아짐에 따라 표면장력(surface tension)이 증가하였다. 표면장력이 33 mN/m 정도에서 분자들이 겹쳐지기 시작하면서, 더 이상 표면장력이 증가하지 않은 경향을 나타내었다. 상기 그래프에서, Mma(mean molecular area)는 하나의 분자가 차지하는 평균 넓이를 의미하며, Mma가 작아질수록 차지하는 넓이가 감소하여 분자간 간격이 감소하는 것을 의미한다.

[0157]

이와 같은 결과로부터, 균일한 MOF-5 분자막이 형성되기 위해서는 분자들이 겹쳐지기 전의 표면장력인 30 mN/m의 표면장력 하에서 MOF 층을 형성하는 것이 적절할 것임을 알 수 있다.

[0158]

랑뮤어 블로젯의 trough 사이의 간격이 좁아지면서, 수용액 표면의 단분자 들의 거리가 좁아지며 단분자막이 형성된다. 단분자 사이의 거리가 좁아지면 Isotherm 그래프의 표면장력이 증가하다가, 단분자막이 너무 가까워져 겹쳐지기 시작하면 표면장력이 증가하지 않으므로, 포화되기 직전의 표면장력 조건에서 코팅을 진행하는 것일 수 있다.

[0160]

실험예 3: MOF층의 표면 특성 분석

[0161]

MOF층의 표면 특성을 분석하기 위하여, AFM(Atomic Force Microscope, Bruker사, Multimode IVa) 사진을 이용하여 표면 거칠기를 분석하였다. 이때,

[0162]

도 6a는 실시예 1의 분리막에 형성된 MOF층의 중단면 사진과 두께를 나타낸 그래프이다.

[0163]

도 6a를 참조하면, 랑뮤어 블로젯 방법으로 5회 증착 공정을 실시하여 형성된 MOF 층은 최대 4.76 nm의 두께를 가지는 것을 알 수 있다.

[0164]

도 6b는 랑뮤어 블로젯 방법으로 형성된 MOF층에서 증착 공정의 횟수에 따른 표면 특성을 나타낸 AFM 사진이며, (i)은 육안으로 유기 용매가 증발한 게 확인되면(제1 조건), 랑뮤어 블로젯 방법으로 5회 증착 공정을 실시하여 형성된 MOF 층의 표면 거칠기를 나타낸 것이고, (ii)는 충분한 반응을 위해 30분의 반응 시간 동안(제2 조건) 랑뮤어 블로젯 방법으로 1회, 3회 및 5회 증착 공정을 실시하여 형성된 MOF 층의 표면 거칠기를 나타낸 것이다

(Ra: 산술표면거칠기, Rq: 평균제곱표면거칠기).

[0165] 도 6b의 (i) 및 (ii)와 하기 표 2를 참조하면, 제1 조건으로 5회 증착 공정을 실시한 경우에 비해, 제2 조건으로 1회, 3회 또는 5회 증착을 실시하여 랑뮤어 블로젯으로 형성된 MOF층의 표면 거칠기 특징이 현저하게 개선된 것을 알 수 있다.

표 2

증착 조건		제1 조건	제2 조건		
증착 횟수		5회 (5 Layer)	1회 (1 Layer)	3회 (3 Layer)	5회 (5 Layer)
표면 거칠기	Rq (nm)	3.424	0.530	0.523	0.539
	Ra (nm)	1.972	0.336	0.328	0.327

[0169] 실험예 4: Filtration test

[0170] MOF 소재의 폴리설파이드 거름 효과를 확인하고자 filtration test를 진행하였다.

[0171] Doctor blade 코팅을 통해 MOF-5와 IRMOF-3가 각각 20 μm 와 40 μm 두께로 균일하게 코팅된 분리막을 제조하였다.

[0172] 도 7은 MOF 소재에 따른 폴리설파이드 거름 효과에 대한 실험 결과를 나타낸 사진이다.

[0173] 도 7과 같이, MOF 소재가 코팅되지 않은 분리막(Ref, PP 분리막), doctor blade 코팅을 통해 제조된 MOF(MOF-5, IRMOF-3) 코팅된 분리막 그리고 랑뮤어 블로젯 방법을 통해 제조된 MOF(MOF-5, IRMOF-3) 코팅된 분리막의 filtration test 결과를 나타낸 그림이다. Filtration test는 24시간까지 실험을 진행하였다.

[0174] 시간의 흐름에 따라 doctor blade 코팅을 통해 제조된 MOF가코팅된 분리막에서 폴리설파이드 거름 효과가 있는 것을 확인하였다. 랑뮤어 블로젯 방법을 통해 제조된 MOF 층이 코팅된 분리막에서도 12시간까지 폴리설파이드에 의한 색 변화 관찰이 어려웠으며, 24시간 후에도 기존 분리막 대비 거름 효과가 있는 것을 확인하였다.

[0176] 실험예 5: 리튬-황 이차전지의 장기 사이클 성능 비교

[0177] 실시예 1, 2 및 비교예 1의 리튬-황 이차전지의 장기 사이클 성능 비교하기 위하여, 1C 조건에서 20 사이클 동안 충방전을 실시하였다.

[0179] 도 8은 실시예 1,2 및 비교예 1의 리튬-황 이차전지의 장기 사이클 성능 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

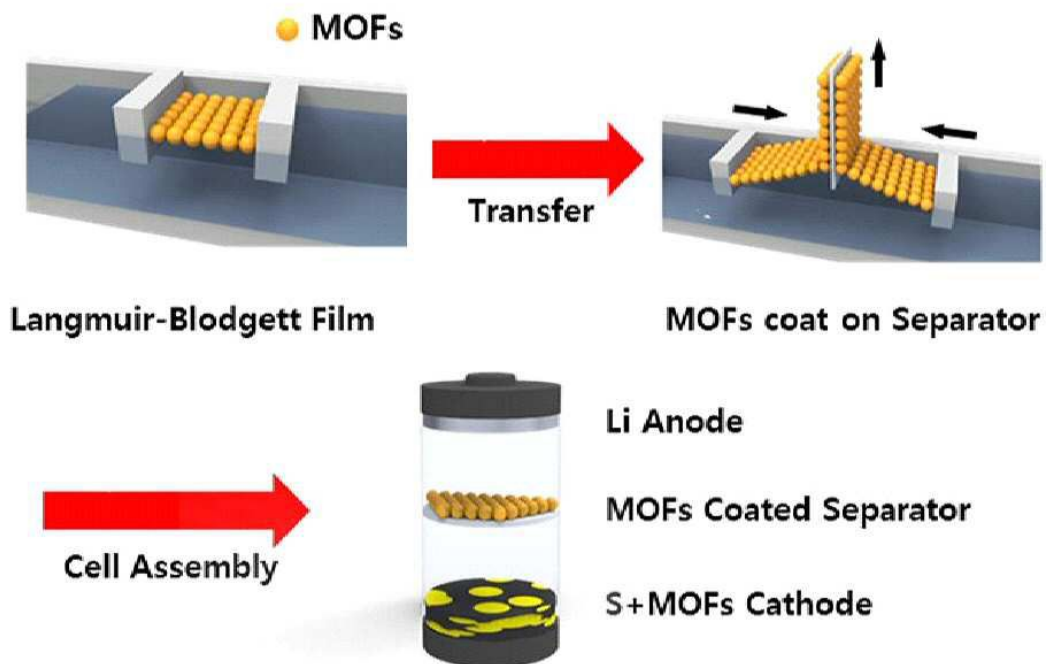
[0180] 도 8에 나타난 바와 같이, 20 사이클 진행 후 비교예 1, 실시예 1과 2의 방전용량은 각각 6.9%, 15.08% 및 27.47%로서, 분리막에 MOF층이 형성된 실시예 1과 2는 전지의 장기 사이클 성능도 좋은 것을 확인하였다.

[0181] 실시예 1은 분리막에 MOF-5 층이 형성되어 분자의 크기가 큰 폴리설파이드가 양극에서 음극으로 이동하지 못하도록 걸러주고, 실시예 2는 분리막에 IRMOF-3 층이 형성되어 질소가 전기적으로 폴리설파이드를 잘 흡착하여 사이클 성능이 향상된 것임을 알 수 있다.

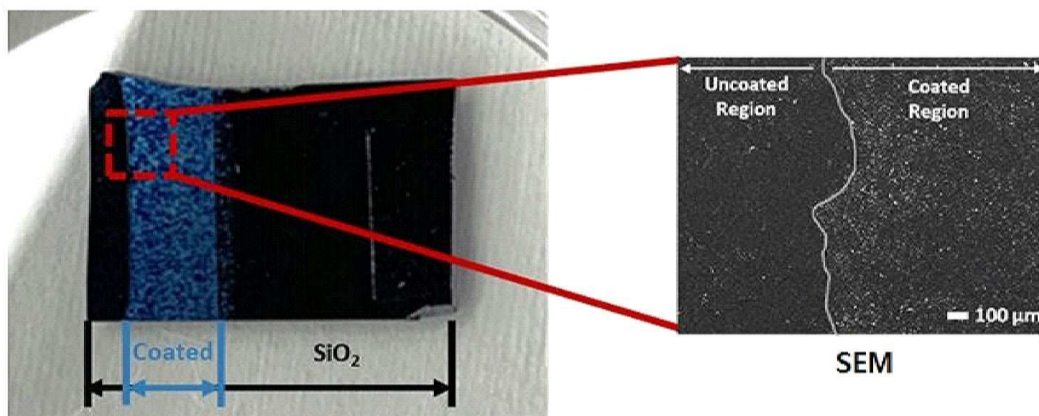
[0183] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

도면

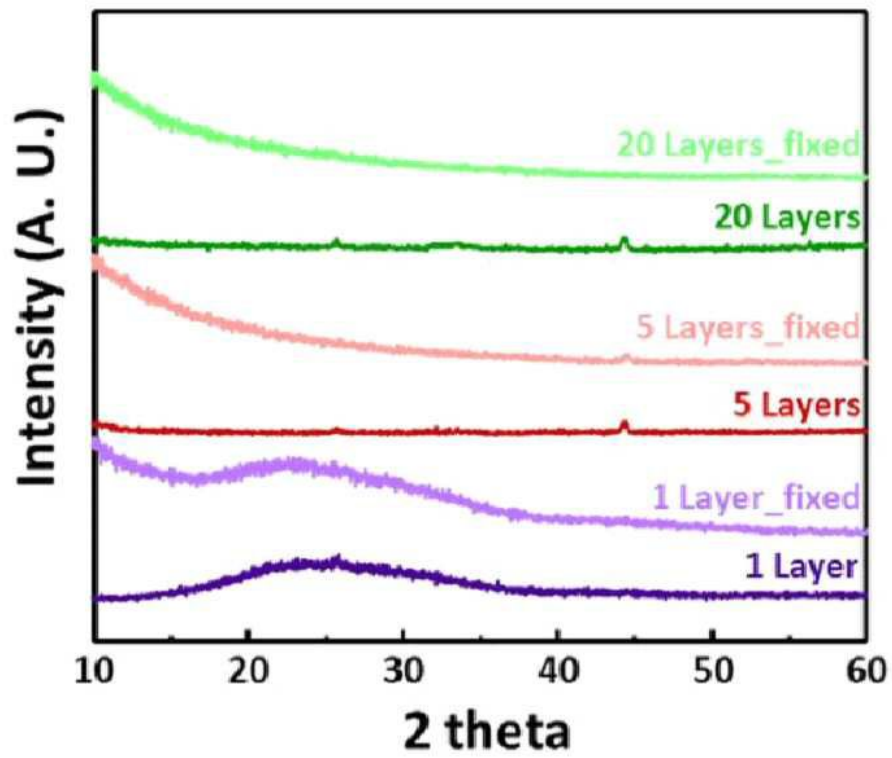
도면1



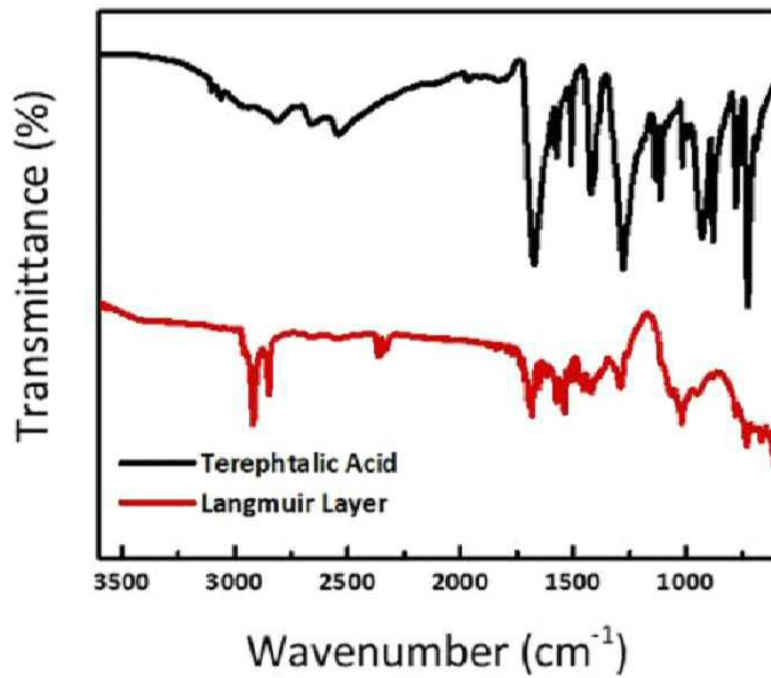
도면2



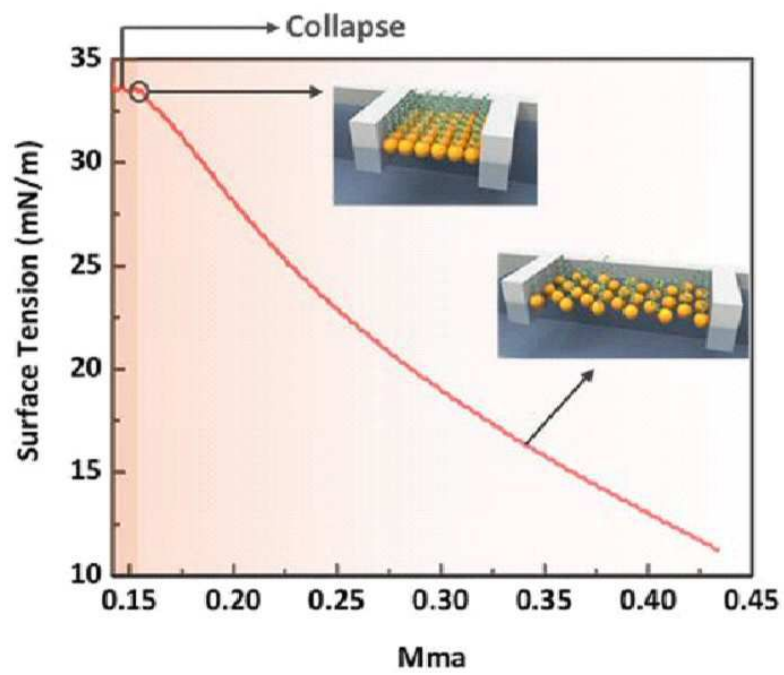
도면3



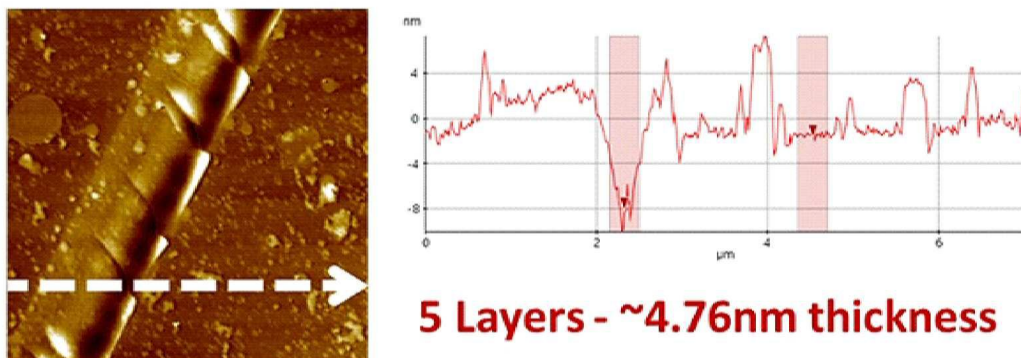
도면4



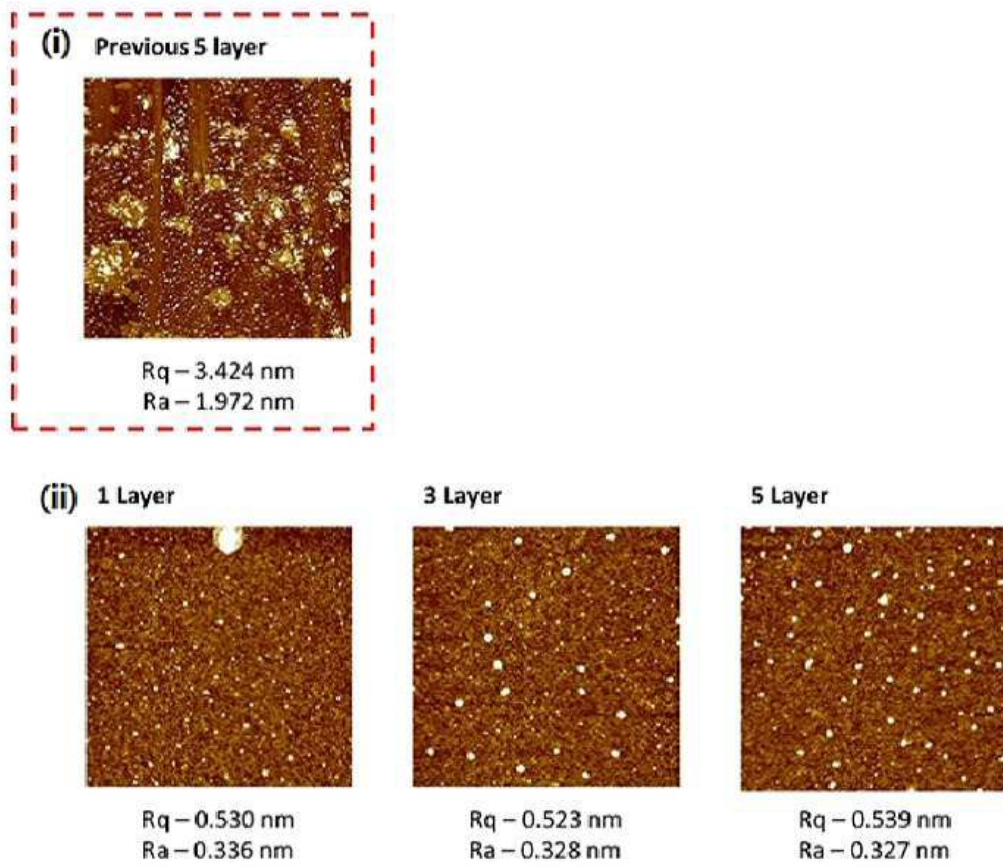
도면5



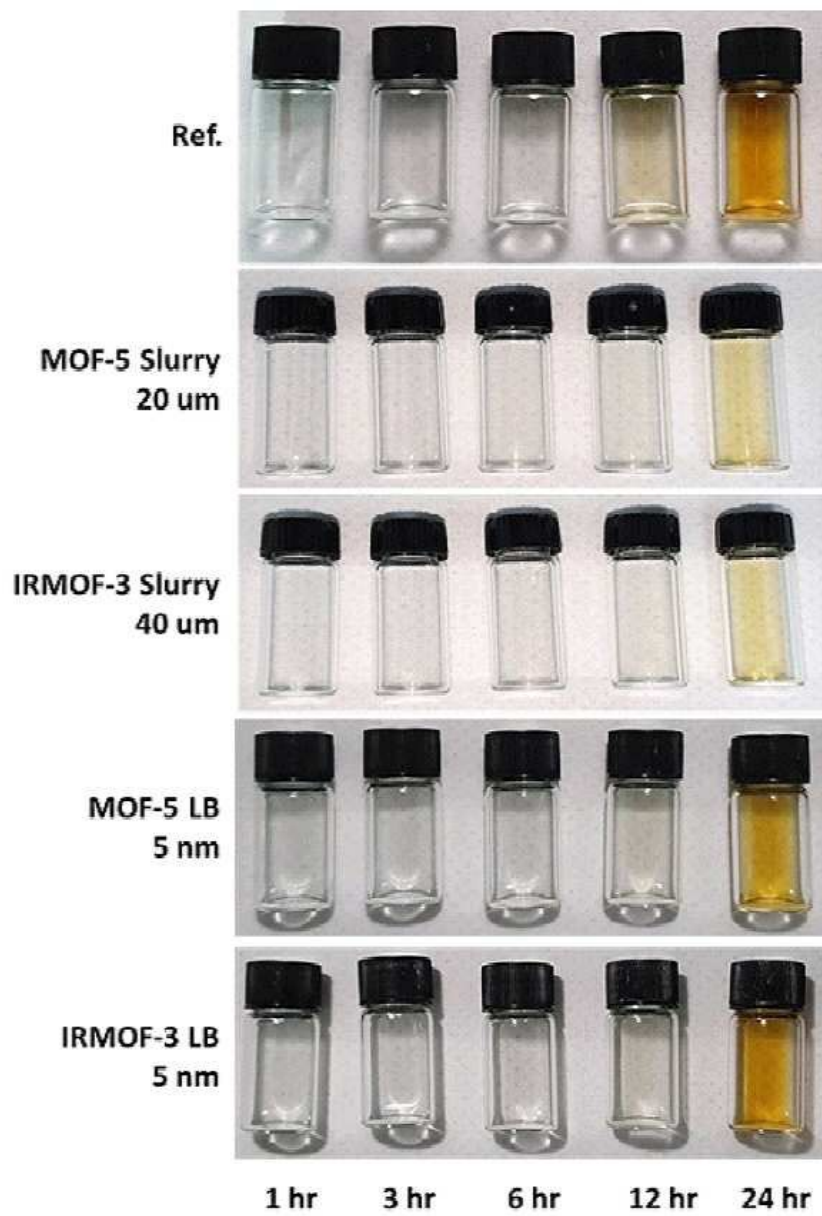
도면6a



도면6b



도면7



도면8

