(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0163283
(43) 공개일자 2024년11월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 50/446 (2021.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 50/411 (2021.01) *H01M 50/431* (2021.01)
H01M 50/449 (2021.01)
(52) CPC특허분류
H01M 50/446 (2021.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0060334
(22) 출원일자 2023년05월10일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지에너지솔루션
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동,파크원)
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김성준
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
남관우
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 1001호 (전민동, 엑스포아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 천지

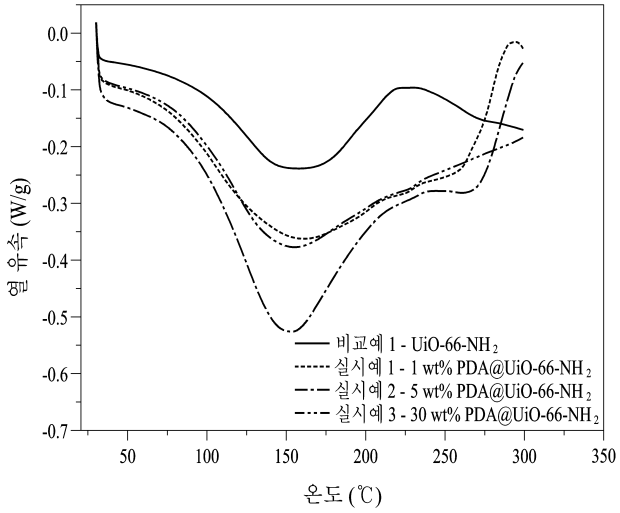
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자**

(57) 요 약

본 발명은 다공성 고분자 기재; 및 고분자 바인더, 및 표면에 카테콜계 중합체 코팅이 형성된 금속-유기 골격체(MOF) 입자를 포함하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하며, 상기 금속-유기 골격체 입자는 지르코늄과 아민기를 포함하며, 상기 아민기 중 적어도 일부가 상기 표면 상에 노출된 것인, 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 50/411 (2023.08)
H01M 50/431 (2023.08)
H01M 50/449 (2023.08)
Y02E 60/10 (2020.08)
(72) 발명자
김은지
서울특별시 광진구 뚝섬로35길 32, 306동 203호 (자양동, 자양우성3차아파트)
최인영
서울특별시 마포구 월드컵로34길 7, 514호 (성산동)
성동욱
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
정소미
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
윤여주
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)
김영하
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)

명 세 서

청구범위

청구항 1

다공성 고분자 기재; 및

고분자 바인더, 및 표면에 카테콜계 중합체 코팅이 형성된 금속-유기 골격체(MOF) 입자를 포함하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하며,

상기 금속-유기 골격체 입자는 지르코늄과 아민기를 포함하며, 상기 아민기 중 적어도 일부가 상기 표면 상에 노출된 것인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체 입자의 평균 입경(D_{50})이 500 nm 이상 5 ㎛ 이하인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 카테콜계 중합체는,

도파민, 4-메틸카테콜, 4-플루오로카테콜, 4-클로로카테콜, 4-브로모카테콜, 1,2-디히드록시나프탈렌, 2,3-디히드록시나프탈렌, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 3-메톡시카테콜, 2,3-디히드록시벤즈알데하이드, 3,4-다이히드록시벤즈알데하이드, 3,4-디히드록시벤조니트릴, 3,4-디히드록시벤질 알코올, 4-니트로카테콜, 피로갈롤, 탄닌산 및 갈산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 포함하는 것인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체 입자의 전체 중량을 기준으로 상기 카테콜계 중합체 코팅의 함량은 1 내지 30 중량%인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체 입자는,

UiO-66-NH_2, UiO-67-NH_2, UiO-68-NH_2, NU-1002-NH_2, MOF-804-NH_2, MOF-805-NH_2, MOF-806-NH_2, MOF-808-NH_2, PCN-56-NH_2, PCN-57-NH_2, PCN-58-NH_2 및 PCN-59-NH_2로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 상기 금속-유기 골격체 입자의 비표면적은 1100 m^2/g 내지 1400 m^2/g인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 고분자 바인더와 상기 금속-유기 골격체 입자는 70:30 내지 55:45의 중량 비율로 포함되는 것인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다공성 코팅층의 두께는 1 ㎛ 내지 10 ㎛인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 9

양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 분리막을 포함하는 전기화학소자로서,

상기 분리막은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 전기화학소자용 분리막인, 전기화학소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기화학소자는 전기화학 반응을 이용하여 화학적 에너지를 전기적 에너지로 전환하는 것으로, 최근에는 에너지 밀도와 전압이 높고, 사이클 수명이 길며 다양한 분야에 사용 가능한 리튬 이차 전지가 널리 사용되고 있다. 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 양극과 음극 사이에 배치되는 분리막으로 제조되는 전극 조립체를 포함할 수 있고, 상기 전극 조립체가 전해액과 함께 케이스에 수납되어 제조될 수 있다.

[0003] 리튬 이차 전지의 보관 또는 작동 과정에서 내부 단락, 과충전, 작동 온도보다 높은 온도에 노출되는 등으로 비정상적인 작동이 이루어지거나, 전극의 퇴화로 인해 리튬 이차 전지 내에 포함된 전해액이 분해되면서 가스가 생성될 수 있다. 전지 내에서 생성된 가스는 전지의 내부 저항 상승을 유발하여 전지의 수명을 단축시킬 수 있다. 가스 생성량이 많은 경우 전지 케이스나 내부 구조의 변형을 유발하여 전지 발화나 폭발의 원인이 될 수 있어, 가스 생성량 또는 가스에 의한 전지 부피 팽창을 저감하기 위한 방법에 대한 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 한편, 리튬 이차 전지는 단위 부피 당 용량이 증가하면서 내부 단락시 발생하는 발열량도 증가하게 되어, 고용량의 이차 전지에서 안전성을 향상시키기 위한 연구가 이루어지고 있다. 기존에는 전지의 부피 팽창과 내열성을 확보하기 위해 분리막에 추가적인 코팅층을 형성하였으나, 이차 전지의 에너지 밀도 향상을 위해서는 분리막의 박막화가 요구되어 기능성 분리막에 대한 수요가 높아지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 전기화학소자 내에서 생성되는 가스를 흡착하고, 내열성이 있는 전기화학소자용 분리막과 이를 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명의 일 측면은 다공성 고분자 기재, 및 고분자 바인더, 및 표면에 카테콜계 중합체 코팅치 형성된 금속-유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF) 입자를 포함하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하며, 상기 금속-유기 골격체 입자는 지르코늄과 아민기를 포함하며, 상기 아민기 중 적어도 일부가 상기 표면 상에 노출된 것인, 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[0007] 상기 금속-유기 골격체 입자의 평균 입경(D_{50})이 500 nm 이상 5 ㎛ 이하일 수 있다.

[0008] 상기 카테콜계 중합체는, 도파민, 4-메틸카테콜, 4-플루오로카테콜, 4-클로로카테콜, 4-브로모카테콜, 1,2-디히드록시나프탈렌, 2,3-디히드록시나프탈렌, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 3-메톡시카테콜, 2,3-디히드록시벤즈알데하이드, 3,4-다이히드록시벤즈알데하이드, 3,4-디히드록시벤조니트릴, 3,4-디히드록시벤질 알코올, 4-니트로카테콜, 피로갈롤, 탄닌산 및 갈산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 포함할 수 있다.

[0009] 상기 금속-유기 골격체 입자의 전체 중량을 기준으로 상기 카테콜계 중합체 코팅의 함량은 1 중량% 내지 30 중량%일 수 있다.

[0010] 상기 금속-유기 골격체 입자는, UiO-66-NH_2, UiO-67-NH_2, UiO-68-NH_2, NU-1002-NH_2, MOF-804-NH_2, MOF-805-NH_2, MOF-806-NH_2, MOF-808-NH_2, PCN-56-NH_2, PCN-57-NH_2, PCN-58-NH_2 및 PCN-59-NH_2로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0011] 상기 고분자 바인더와 상기 금속-유기 골격체 입자는 70:30 내지 55:45의 중량 비율로 포함될 수 있다.

[0012] 상기 상기 금속-유기 골격체 입자의 비표면적은 1100 m^2/g 내지 1400 m^2/g일 수 있다.

[0013] 상기 다공성 코팅층의 두께는 1 ㎛ 내지 10 ㎛일 수 있다.본 발명의 다른 일 측면은 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 배치되는 분리막을 포함하는 전기화학소자로서, 상기 분리막은 상기 일 측면에 다른 전기화학소자용 분리막인, 전기화학소자를 제공한다.

[0014] 상기 전기화학소자는 리튬 이차 전지일 수 있다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따른 전기화학소자용 분리막은 전해액 분해에 따라 발생되는 이산화탄소 등의 가스를 코팅층에서 흡착함으로써, 가스에 의한 전기화학소자의 성능 저하를 방지할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명에 따른 전기화학소자용 분리막은 고온 조건에서 금속-유기 골격체의 열 분해를 방지하여, 상기 금속-유기 골격체의 가스 흡착 효과를 유지하면서 내열성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 금속-유기 골격체의 표면 코팅 여부에 따른 내열성을 DSC로 확인한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 각 구성을 보다 상세히 설명하나, 이는 하나의 예시에 불과할 뿐, 본 발명의 권리범위가 다음 내용에 의해 제한되지 아니한다.

[0019] 본 명세서에 사용된 "포함한다"는 용어는 본 발명에 유용한 재료, 조성물, 장치, 및 방법들을 나열할 때 사용되며 그 나열된 예에 제한되는 것은 아니다.

[0020] 본 명세서에 사용된 "약", "실질적으로"는 고유한 제조 및 물질 허용 오차를 감안하여, 그 수치나 정도의 범주 또는 이에 근접한 의미로 사용되고, 본 발명의 이해를 돕기 위해 제공된 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[0021] 본 명세서에 사용된 "전기화학소자"는 일차 전지, 이차 전지, 슈퍼 캐퍼시터 등을 의미할 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 구체례는 다공성 고분자 기재, 및 고분자 바인더, 및 표면에 카테콜계 중합체 코팅이 형성된 금속-유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF) 입자를 포함하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하며, 상기 금속-유기 골격체 입자는 지르코늄(Zirconium; Zr)과 아민기를 포함하며, 상기 아민기 중 적어도 일부가 상기 표면 상에 노출된 것인, 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[0024] 상기 다공성 고분자 기재는 복수 개의 기공이 형성된 다공질막으로서, 양극과 음극을 전기적으로 절연시켜 단락을 방지하는 것일 수 있다. 예를 들어, 전기화학소자가 리튬 이차 전지인 경우 상기 다공성 고분자 기재는 양극과 음극의 전기적 접촉은 차단하면서, 리튬 이온은 통과시킬 수 있는 이온 전도성 배리어일 수 있다. 상기 기공의 적어도 일부는 상기 다공성 고분자 기재의 표면과 내부를 연통하는 3차원 네트워크를 형성할 수 있으며, 유체가 상기 기공을 통해 상기 다공성 고분자 기재를 통과할 수 있다.

[0025] 상기 다공성 고분자 기재는 유기 용매인 전해액에 대해 물리적 및 화학적으로 안정적인 소재를 사용할 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 폴리부틸렌 등의 폴리올레핀계, 폴리염화비닐, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리시클로올레핀, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리이미드아미드, 나일론, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 이들의 공중합체 또는 혼합물 등의 수지를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 바람직하게는 폴리올레핀계 수지를 사용할 수 있다. 폴리올레핀계 수지는 상대적으로 얇은

두께로 가공이 가능하고 코팅용 슬러리의 도포가 용이하여 보다 높은 에너지 밀도를 갖는 전기화학소자의 제조에 적합하다.

[0026] 상기 다공성 고분자 기재는 단일층 또는 다층 구조를 가질 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재는 융점(Tm)이 서로 다른 둘 이상의 고분자 수지층을 포함하여, 전지의 고온 폭주시 셧다운 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 고분자 기재는 융점이 상대적으로 높은 폴리프로필렌층과 상대적으로 낮은 폴리에틸렌층을 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 다공성 고분자 기재는 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌의 순서로 적층된 3층 구조일 수 있다. 상기 폴리에틸렌층은 전지의 온도가 미리 정해진 온도 이상으로 높아짐에 따라 녹으면서 상기 기공을 셧다운하여 전지의 열폭주를 방지할 수 있다.

[0027] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 1 ㎛ 이상 100 ㎛ 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 10 ㎛ 이상 90 ㎛ 이하, 20 ㎛ 이상 80 ㎛ 이하, 30 ㎛ 이상 70 ㎛ 이하 또는 40 ㎛ 이상 60 ㎛ 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자 기재의 두께는 1 ㎛ 이상 30 ㎛ 이하일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 고분자 기재의 두께는 5 ㎛ 이상 15 ㎛ 이하, 또는 8 ㎛ 이상 13 ㎛ 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 고분자 기재의 두께를 조절함으로써, 양극과 음극을 전기적으로 절연시키면서 전기화학소자의 부피를 최소화하여 전기화학소자에 포함되는 활물질의 양을 증가시킬 수 있다.

[0028] 상기 다공성 고분자 기재는 평균 직경이 0.01 ㎛ 이상 1 ㎛ 이하인 기공을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자 기재에 포함된 기공의 크기는 0.01 ㎛ 이상 0.09 ㎛ 이하, 0.02 ㎛ 이상 0.08 ㎛ 이하, 0.03 ㎛ 이상 0.07 ㎛ 이하 또는 0.04 ㎛ 이상 0.06 ㎛ 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 기공의 크기는 0.02 ㎛ 이상 0.06 ㎛ 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 고분자 기재의 기공 크기를 조절함으로써, 제조되는 분리막 전체의 통기도와 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0029] 상기 다공성 고분자 기재는 10 s/100cc 이상 100 s/100cc 이하의 통기도를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자 기재의 통기도는 10 s/100cc 이상 90 s/100cc 이하, 20 s/100cc 이상 80 s/100cc 이하, 30 s/100cc 이상 70 s/100cc 이하 또는 40 s/100cc 이상 60 s/100 cc이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 다공성 고분자 기재의 통기도는 50 s/100cc 이상 70 s/100cc 이하일 수 있다. 다공성 고분자 기재의 통기도가 상술한 범위일 때, 제조되는 분리막의 통기도가 전기화학소자의 출력 및 사이클 특성 확보에 적합한 범위로 제공될 수 있다.

[0030] 상기 통기도 (s/100cc)는 일정한 압력 하에서 100cc의 공기가 미리 정해진 면적의 다공성 고분자 기재 또는 분리막을 통과하는 데에 걸리는 시간(초)을 의미한다. 상기 통기도는 ASTM D 726-58, ASTM D726-94 또는 JIS-P8117에 따라 투기도 시험기(Gurley densometer)를 사용하여 측정될 수 있다. 예를 들어, Gurley사의 4110N 장비를 사용하여 0.304kPa의 압력의 공기나 1.215 kN/m^2의 물의 압력하에서 공기 100cc가 1 평방 인치(또는 6.54 cm^2)의 시료를 통과하는 시간을 측정할 수 있다. 예를 들어, Asahi seico社 EGO1-55-1MR 장비를 사용하여 상온에서 물 4.8 인치의 일정한 압력 하에, 공기 100cc가 1 평방 인치의 시료를 통과하는 시간을 측정할 수 있다.

[0031] 상기 다공성 고분자 기재는 10 vol% 이상 60 vol% 이하의 기공도(porosity)를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 15 vol% 이상 55 vol% 이하, 20 vol% 이상 50 vol% 이하, 25 vol% 이상 45 vol% 이하 또는 30 vol% 이상 40 vol% 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 다공성 고분자 기재의 기공도는 30 vol% 이상 50 vol% 이하일 수 있다. 다공성 고분자 기재의 기공도가 상술한 범위일 때, 제조되는 분리막의 이온 전도도가 전기화학소자의 출력 및 사이클 특성 확보에 적합한 범위로 제공될 수 있다.

[0032] 상기 기공도는 다공성 고분자 기재의 전체 부피에 대한 기공의 부피 비율을 의미한다. 상기 기공도는 본 기술분야에서 공지된 방법으로 측정될 수 있다. 예를 들어, 질소 가스의 흡착을 이용한 BET(Brunauer Emmett Teller) 측정법, 모세관 유동 기공 측정법(capillary flow porometer), 물 또는 수은 침투법에 의해 측정될 수 있다.

[0033] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면에 형성되는 것으로, 고분자 바인더와, 표면에 카테콜계 중합체 코팅이 형성된 금속-유기 골격체 입자를 포함할 수 있다. 상기 금속-유기 골격체 입자는 단일 종류의 금속-유기 골격체 한 개, 또는 하나 이상이 응집되어 정형 또는 비정형의 입자를 형성한 것을 의미할 수 있다.

[0034] 상기 고분자 바인더는 상기 다공성 코팅층에 포함되는 금속-유기 골격체 입자들을 결착시키고, 상기 다공성 코팅층에 접착력을 부여할 수 있다. 상기 고분자 바인더는 아크릴계 고분자 바인더와 불소계 고분자 바인더 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0035] 상기 아크릴계 고분자 바인더는 (메타)아크릴산, (메타)아크릴레이트, 프로필아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, n-아밀아크릴레이트, 이소아밀아크릴레이트, n-에틸헥실아크릴레이트, 2-에틸헥실아크릴레이트, 2-히드록시에틸아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트, 에틸메타크릴레이트, 프로필메타크릴레이트, 이소프로필메타크릴레이트, n-부틸메타크릴레이트, 이소부틸메타크릴레이트, n-아밀메타크릴레이트, 이소아밀메타크릴레이트, n-헥실메타크릴레이트, n-에틸헥실 메타크릴레이트, 2-에틸헥실 메타크릴레이트, 히드록시에틸 메타크릴레이트, (메타)아크릴로니트릴 부틸(메타)아크릴레이트, 2-에틸헥실(메타)아크릴레이트, 에틸(메타)아크릴레이트, 메틸(메타)아크릴레이트, n-프로필(메타)아크릴레이트, 이소프로필(메타)아크릴레이트, t-부틸(메타)아크릴레이트, 펜틸(메타)아크릴레이트, n-옥실(메타)아크릴레이트, 이소옥틸(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트 및 테트라 데실(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 반복 단위로 포함할 수 있다.

[0036] 예를 들어, 상기 아크릴계 고분자 바인더는 폴리아크릴산, 메틸아크릴레이트, 에틸아크릴레이트, 이소프로필아크릴레이트, n-부틸아크릴레이트, 이소부틸아크릴레이트, 에틸헥실아크릴레이트, 메틸메타크릴레이트로, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무 및 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0037] 상기 불소계 고분자 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드계일 수 있다. 예를 들어, 상기 불소계 고분자 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리헥사플루오로프로필렌(polyhexafluoropropylene), 폴리테트라플루오로에틸렌(polytetrafluoroethylene), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene, PVDF-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoridetrichloroethylene, PVDF-TCE) 및 폴리비닐리덴플루오라이드-클로로트리플루오로에틸렌(polyvinylidene fluoride-chlorotrifluoroethylene, PVDF-CTFE)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 상세하게는 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함하는 공중합체일 수 있다.

[0038] 상기 고분자 바인더는 입자 형상일 수 있다. 예를 들어, 상기 고분자 바인더는 구형 또는 타원형일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 고분자 바인더는 평균 입경(D50)이 100 nm 이상 500 nm 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 고분자 바인더는 평균 입경(D50)이 150 nm 이상 450 nm 이하, 200 nm 이상 400 nm 이하 또는 250 nm 이상 350 nm 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자 바인더는 평균 입경(D50)이 200 nm 이상 400 nm 이하인 구형의 입자일 수 있다. 상술한 범위에서 고분자 바인더 입자의 입경을 조절함으로써, 리튬 이온의 이동 경로와 다공성 기재에 대한 다공성 코팅층의 접착력을 동시에 확보할 수 있다.

[0039] 상기 금속-유기 골격체 입자는 지르코늄을 포함하는 1종 이상의 금속 이온 또는 금속과, 아민기를 갖는 리간드를 포함하는 1종 이상의 유기 리간드를 포함할 수 있다. 상기 유기 리간드 중 적어도 하나는 하나 이상의 아민기를 포함할 수 있으며, 상기 금속 이온 또는 금속에 배위되어 상기 금속-유기 골격체 입자의 표면에 하나 이상의 아민기를 노출시키는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 금속-유기 골격체 입자는 지르코늄에 아민기를 갖는 리간드가 배위하여, 상기 입자의 표면에 하나 이상의 아민기가 노출된 것일 수 있다.

[0040] 금속-유기 골격체의 물성은 도입되는 작용기의 종류에 따라 달라질 수 있는데, 가스 흡착에 관련된 물성은 아민기가 도입된 금속-유기 골격체에서 가장 우수할 수 있다. 예를 들어, 아민기가 도입된 금속-유기 골격체는 카르복시기, 설폰산기 또는 히드록시기가 도입된 금속-유기 골격체 대비 비표면적과 기공의 직경이 커서 이산화탄소의 흡착능이 우수할 수 있다. 또한, 아민기를 갖는 금속-유기 골격체 입자는 상기 아민기가 루이스 염기 중심으로 작용하여 아민기를 갖지 않는 금속-유기 골격체 입자 대비 이산화탄소에 대한 흡착 능력이 우수하다. 아민기를 갖는 금속-유기 골격체는 극성 작용기 또는 소수성 작용기를 갖는 금속-유기 골격체에 비해 물이 있거나 없는 조건 모두에서 안정적인 이산화탄소 흡착능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 아민기가 도입된 금속-유기 골격체는 나프틸기, 니트로기 또는 메톡시기가 도입된 금속-유기 골격체 대비 상기 아민기를 통해 물 또는 이산화탄소와 수소결합을 형성할 수 있어 이산화탄소에 대한 안정적인 흡착능을 제공할 수 있다.

[0041] 상기 금속-유기 골격체 입자는 표면에 카테콜계 중합체 코팅이 형성된 것이다. 상기 금속-유기 골격체 입자는 전술한 유기 리간드에 포함된 아민기가 상기 입자의 표면에 노출된 상태로, 상기 표면에 카테콜계 중합체 코팅이 형성된 것이되, 상기 아민기의 적어도 일부가 상기 표면에 여전히 노출된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 카테콜계 중합체 코팅은 상기 금속-유기 골격체 입자 표면의 일부분에 형성되고, 상기 코팅이 형성되지 않은 상기 표면의 나머지 부분에서 하나 이상의 아민기가 노출될 수 있다.

[0042] 상기 금속-유기 골격체 입자는 특정한 온도 이상에서 열 분해되면서 고유의 기공 구조가 변형되거나 파괴될 수 있다. 이는 상기 금속-유기 골격체 입자와 이를 포함하는 다공성 코팅층의 표면적 감소로 이어지며, 최종적으로

분리막의 성능이 저하될 수 있다. 상기 카테콜계 중합체 코팅은 상기 금속-유기 골격체 입자의 표면을 열이나 공기로부터 보호하여 상기 입자에 흡열 특성을 부여하여, 상기 금속-유기 골격체 입자의 열 분해를 저감 또는 방지하여 고온에서도 상기 금속-유기 골격체 입자의 기공 구조를 유지하여 전기화학소자에서 발생하는 가스 흡착 성능을 유지할 수 있다.

[0043] 상기 카테콜계 중합체는 카테콜기를 포함하는 하나 이상의 단량체가 (공)중합된 것일 수 있다. 또는, 상기 카테콜계 중합체는 카테콜기를 포함하는 하나 이상의 단량체가 카테콜기를 포함하지 않는 다른 단량체와 공중합된 것이되, 중합체는 하나 이상의 카테콜기를 갖는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 카테콜기를 포함하는 단량체는 도파민, 4-메틸카테콜, 4-플루오로카테콜, 4-클로로카테콜, 4-브로모카테콜, 1,2-디히드록시나프탈렌, 2,3-디히드록시나프탈렌, 1,2,4-트리히드록시벤젠, 3-메톡시카테콜, 2,3-디히드록시벤즈알데하이드, 3,4-다이히드록시벤즈알데하이드, 3,4-디히드록시벤조니트릴, 3,4-디히드록시벤질 알코올, 4-니트로카테콜, 피로갈롤, 탄닌산 및 갈산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상일 수 있다. 바람직하게는, 상기 카테콜계 중합체는 폴리도파민일 수 있다.

[0044] 상기 카테콜계 중합체 코팅이 형성된 금속-유기 골격체 입자는 아민기를 포함하는 금속-유기 골격체 입자를 카테콜기를 포함하는 단량체가 포함된 용액에 첨가 및 교반하고, 상기 용액의 pH를 조절하거나 가열하여 수득할 수 있다. 상기 코팅이 형성되지 않은 금속-유기 골격체 입자는 다공성 코팅층을 형성하기 위한 코팅 슬러리 중에서 분산성이 낮아 침전을 형성할 수 있다. 상기 카테콜계 중합체 코팅이 형성된 금속-유기 골격체 입자는 상기 코팅이 형성되지 않은 금속-유기 골격체 입자 대비 코팅 슬러리 중에서 분산성과 안정성이 우수하며, 상기 코팅 슬러리로 제조한 분리막은 균일한 물성을 제공할 수 있다.

[0045] 상기 카테콜계 중합체 코팅이 형성된 금속-유기 골격체 입자는 그 전체 중량을 기준으로, 상기 카테콜계 중합체 코팅의 함량이 1 중량% 이상 30 중량% 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 카테콜계 중합체 코팅의 함량은 1 중량% 이상 25 중량% 이하, 3 중량% 이상 20 중량% 이하, 5 중량% 이상 15 중량% 이하, 5 중량% 이상 10 중량% 이하일 수 있다. 바람직하게는, 상기 카테콜계 중합체 코팅의 함량은 1 중량% 이상 5 중량% 이하일 수 있다. 상기 카테콜계 중합체 코팅의 함량이 1 중량% 미만이면, 상기 금속-유기 골격체의 열 분해 저감 또는 방지 효과를 확보할 수 없다. 상기 카테콜계 중합체 코팅의 함량이 30 중량%를 초과하면, 두꺼운 부동태의 상태(passive state)를 갖는 코팅층이 형성될 수 있으며, 상기 코팅층은 오히려 낮은 흡열 특성을 나타내어 금속-유기 골격체의 열 분해 저감 또는 방지 효과를 나타낼 수 없게 된다. 또한, 상기 카테콜계 중합체 코팅의 함량이 30 중량%를 초과하면 상기 금속-유기 골격체의 기공이 차폐되고, 상기 입자 자체의 흡열 특성이 저하되어 금속-유기 골격체의 열 분해가 촉진된다. 또한, 상기 카테콜계 중합체 코팅의 함량이 30 중량%를 초과하면, 상기 금속-유기 골격체 입자의 표면에 노출된 아민기가 차폐되고, 상기 입자의 비표면적이 급격히 감소하여 전기화학소자 내에서 발생하는 가스에 대한 흡착능이 크게 감소하게 된다.

[0046] 상기 금속-유기 골격체 입자는 입자 크기분포 분석(Particle Size Distribution; PSD)에 따른 평균 입경(D50)이 500 nm 이상 5 ㎛ 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 입자의 평균 입경은 700 nm 이상 3 ㎛ 이하, 1 ㎛ 이상 2.5 ㎛ 이하 또는 1.5 ㎛ 이상 2 ㎛ 이하일 수 있다. 바람직하게는, 금속-유기 골격체 입자의 평균 입경은 700 nm 이상 1.5 ㎛ 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 금속-유기 골격체 입자의 평균 입경을 조절하여, 다공성 코팅층의 비표면적이 극대화되어 가스 흡착능이 우수한 분리막을 제조할 수 있다.

[0047] 상기 입자 크기분포 분석은 분산 매질에 금속-유기 골격체 입자를 분산시킨 뒤, 상기 입자가 침전되는 속도의 분포(separation velocity distribution)로부터 상기 입자의 평균 입경을 얻을 수 있다. 예를 들어, 하나 이상의 입자를 상기 분산 매질에 분산시킨 뒤, 침전되는 입자에 대한 빛 투과도를 일정한 시간 마다 측정하여 투과도 프로파일로부터 얻은 입자의 이동 속도와, 투과도를 흡광도로 변환하여 얻을 수 있는 최대 흡광도에 대한 해당 입자의 흡광도를 이용하여 얻을 수 있다. 구체적으로, 상기 입자 크기분포 분석에 의한 상기 금속-유기 골격체 입자의 평균 입경은 상기 입자가 분산된 코팅 슬러리를 이용하여 측정할 수 있다.

[0048] 상기 금속-유기 골격체 입자는 하나 이상의 기공이 형성된 다공성 구조일 수 있으며, 기공의 평균 직경이 3 nm 초과 20 nm 미만일 수 있다. 구체적으로, 각각의 입자에 형성된 기공의 평균 직경은 4 nm 초과 19 nm 미만, 5 nm 초과 18 nm 미만, 6 nm 초과 17 nm 미만, 7 nm 초과 16 nm 미만, 8 nm 초과 15 nm 미만, 9 nm 초과 14 nm 미만, 10 nm 초과 13 nm 미만 또는 11 nm 초과 12 nm 미만일 수 있다. 바람직하게는, 금속-유기 골격체 입자의 기공 평균 직경은 4 nm 초과 10 nm 미만일 수 있다. 상술한 범위에서 금속-유기 골격체 입자의 기공 직경을 조절하여, 다공성 코팅층의 비표면적이 극대화되어 가스 흡착능이 우수한 분리막을 제조할 수 있다.

[0049] 상기 금속-유기 골격체 입자의 기공 평균 직경은 BET-비표면적 분석기를 이용하여 측정한 흡착 등온선으로부터

Brunauer-Ennett-Teller 모델(BET)을 사용하여 계산될 수 있다.

[0050] 상기 카테콜계 중합체 코팅이 형성된 금속-유기 골격체 입자의 BET 비표면적은 1100 m^2/g 이상 1500 m^2/g 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속-유기 골격체 입자의 비표면적은 1200 m^2/g 이상 1400 m^2/g 이하, 1220 m^2/g 이상 1380 m^2/g 이하, 1240 m^2/g 이상 1360 m^2/g 이하, 1260 m^2/g 이상 1340 m^2/g 이하 또는 1280 m^2/g 이상 1320 m^2/g 이하일 수 있다. 바람직하게는, 상기 금속-유기 골격체 입자의 비표면적은 1200 m^2/g 이상 1450 m^2/g 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 코팅층의 비표면적 또한 극대화되어 가스 흡착능이 우수한 비표면적이 극대화되어 가스 흡착능이 우수한 분리막을 제조할 수 있다.

[0051] 상기 금속-유기 골격체 입자의 단위 질량 당 기공의 부피는 전술한 기공도 측정과 같이 본 기술분야에 공지된 방법으로 측정될 수 있다.

[0052] 지르코늄과 아민기를 포함하는 금속-유기 골격체 입자는 UiO-66-NH_2, UiO-67-NH_2, UiO-68-NH_2, NU-1002-NH_2, MOF-804-NH_2, MOF-805-NH_2, MOF-806-NH_2, MOF-808-NH_2, PCN-56-NH_2, PCN-57-NH_2, PCN-58-NH_2 및 PCN-59-NH_2로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 금속-유기 골격체 입자는 UiO-66-NH_2이며, 상기 입자의 표면에 카테콜계 중합체로 폴리도파민 코팅이 형성된 것일 수 있다. 상기 폴리도파민 코팅이 형성된 후에도 입자의 표면에 하나 이상의 아민기가 노출된 것일 수 있다.

[0053] 상기 다공성 코팅층은 고분자 바인더와 표면에 카테콜계 중합체 코팅이 형성된 금속-유기 골격체 입자를 70:30 내지 55:45의 중량 비율로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 코팅층은 고분자 바인더와 상기 입자를 70:30 65:35, 60:40 또는 55:45의 중량 비율로 포함할 수 있다. 상술한 범위에서 고분자 바인더와 금속-유기 골격체 입자의 함량을 조절함으로써, 다공성 코팅층의 다공성 고분자 기재에 대한 접착과 다공성 고분자 기재의 열 수축을 저감할 수 있다.

[0054] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재의 일면이 상기 고분자 바인더, 상기 금속-유기 골격체 입자 및 분산매를 포함하는 코팅 슬러리로 코팅되어 형성될 수 있다. 상기 금속-유기 골격체 입자는 표면이 카테콜계 중합체로 코팅된 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 분리막은 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면에 상기 코팅 슬러리를 도포한 뒤, 건조하여 상기 분산매를 제거하여 제조될 수 있다. 상기 다공성 코팅층은 상기 금속-유기 골격체 입자들이 상기 고분자 바인더에 의해 연결된 인터스티셜 볼륨을 포함하여 다공성 구조를 가질 수 있다. 상기 다공성 코팅층은 리튬 이온을 통과시키면서, 상기 다공성 고분자 기재에 접착되어 상기 다공성 고분자 기재의 열수축을 방지할 수 있다.

[0055] 상기 코팅 슬러리는 분산매를 포함하여 고분자 바인더 중 적어도 일부를 용해시키거나 분산시키며, 상기 금속-유기 골격체 입자를 분산시킬 수 있다. 상기 코팅 슬러리는 분산매의 종류나 함량을 조절하여 상기 금속-유기 골격체 입자들이 균일하게 분산된 것을 사용할 수 있다. 상기 금속-유기 골격체 입자는 표면에 카테콜계 중합체가 코팅되어 상기 코팅 슬러리 중에서 우수한 분산성을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 상기 분산매는 물, 에탄올, 아세톤, 이소프로필알코올(IPA), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세토니트릴(acetonitrile) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나인 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 분산매는 물일 수 있다. 상술한 종류의 분산매를 사용하여 금속-유기 골격체 입자가 균일하게 분산된 다공성 코팅층을 형성할 수 있다.

[0056] 상기 코팅 슬러리는 분산제, 계면활성제, 소포제, 난연제, 습윤제 등의 첨가제를 더 포함하여, 분산성과 난연성을 향상시키고 형성되는 다공성 코팅층의 균일성을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 상기 분산제는 유용성 폴리아민, 유용성 아민 화합물, 지방산류, 지방 알코올류, 솔비탄 지방산 에스테르, 탄닌산, 파이로갈릭산으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상을 포함할 수 있다. 상술한 종류의 분산제를 사용하여 상기 코팅 슬러리의 안정성을 향상시키고, 상기 코팅 슬러리로 형성되는 다공성 코팅층의 균일성을 확보할 수 있다.

[0057] 상기 코팅 슬러리의 전체 중량을 기준으로 상기 첨가제는 0 중량% 이상 5 중량% 이하로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 첨가제의 함량은 0.01 중량% 이상 4 중량% 이하, 0.1 중량% 이상 3 중량% 이하 또는 1 중량% 이상 2 중량% 이하로 포함될 수 있다. 바람직하게는 상기 첨가제의 함량은 3 중량% 이상 5 중량% 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 첨가제의 함량을 조절함으로써, 상기 코팅 슬러리에 포함된 금속-유기 골격체 입자의 분산 및 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0058] 상기 코팅 슬러리에 포함된 분산매는 상기 다공성 코팅층의 형성 이후에는 건조 또는 가열에 의해 제거되는 것

일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 코팅층은 분산매를 5 ppm 이하로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 다공성 코팅층은 고분자 바인더 및 금속-유기 골격체 입자로 이루어진 것일 수 있다. 상기 분산매가 제거되는 과정에서 상기 다공성 코팅층의 표면과 내부에 복수 개의 기공이 형성될 수 있다. 상기 기공은 금속-유기 골격체 입자들 간에 형성되는 인터스티셜 볼륨을 포함할 수 있으며, 3차원 네트워크를 형성하여 유체가 통과할 수 있는 구조를 가질 수 있다.

[0059] 상기 다공성 코팅층의 두께는 1 ㎛ 이상 10 ㎛ 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 코팅층의 두께는 2 ㎛ 이상 9 ㎛ 이하, 3 ㎛ 이상 8 ㎛ 이하, 4 ㎛ 이상 7 ㎛ 이하 또는 5 ㎛ 이상 6 ㎛ 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 다공성 코팅층의 두께는 1 ㎛ 이상 3 ㎛ 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 코팅층의 두께를 조절함으로써, 다공성 고분자 기재의 수축을 최소화하며 다공성 고분자 기재에 대한 안정적인 접착을 구현할 수 있다.

[0060] 상기 전기화학소자용 분리막은 50 s/100cc 이상 150 s/100cc 이하의 통기도를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 분리막의 통기도는 60 s/100cc 이상 140 s/100cc 이하, 70 s/100cc 이상 130 s/100cc 이하, 80 s/100cc 이상 120 s/100cc 이하 또는 90 s/100cc 이상 110 s/100cc 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 분리막의 통기도는 100 s/100cc 이상 120 s/100cc 이하일 수 있다. 분리막의 통기도가 상술한 범위일 때, 전기화학소자의 출력, 안정성 및 사이클 특성을 확보할 수 있다.

[0062] 본 발명의 다른 일 구체례는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자로서, 상기 분리막은 전술한 구체례의 전기화학소자용 분리막인 것을 제공한다. 상기 전기화학소자는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극 조립체를 케이스나 파우치에 삽입하고 밀봉하여 제조할 수 있다. 상기 케이스나 파우치를 밀봉하기 전 전해액을 주액하여 상기 전극 조립체를 상기 전해액으로 함침시킬 수 있다. 상기 케이스나 파우치의 형상은 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 전기화학소자는 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 리튬 이차 전지일 수 있다.

[0063] 상기 양극 및 상기 음극은 각각의 집전체의 적어도 일면에 전극 활물질이 도포 및 건조되어 코팅된 것일 수 있다. 상기 집전체는 전기화학소자에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 갖는 재료가 사용될 수 있다. 예를 들어, 양극용 집전체는 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 스테인리스 스틸; 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 음극용 집전체는 구리, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 스테인리스 스틸; 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 집전체는 금속 박판, 필름, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 등 다양한 형태일 수 있다.

[0064] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 양극 활물질, 도전재 및 바인더 수지를 포함하는 양극 활물질층을 구비한다. 상기 양극 활물질은 리튬 망간복합 산화물($LiMn_2O_4$, $LiMnO_2$ 등), 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8, LiV_3O_4, V_2O_5, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{1-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0065] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 음극 활물질, 도전재 및 바인더 수지를 포함하는 음극 활물질층을 구비한다. 상기 음극은 음극 활물질로 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $LixFe_2O_3$($0 \le x \le 1$), Li_xWO_2($0 \le x \le 1$), Si, SiO_x($0<x<2$), SiC, Si 합금 등의 실리콘계 재료; $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; $0<x\le1$; $1\le y\le3$; $1\le z\le8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 주석계 합금; SnO, SnO_2, PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, GeO, GeO_2, Bi_2O_3, Bi_2O_4, 및 Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물 중 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0066] 상기 도전재는, 흑연, 카본블랙, 탄소 섬유 또는 금속 섬유, 금속 분말, 도전성 위스커, 도전성 금속 산화물, 탄소나노튜브, 활성 카본(activated carbon) 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다. 상기 탄소나노튜브는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며, sp^2 결합 구조를 갖는 것으로, 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낸다. 탄소나노튜브는 벽을 이루고 있는 결합수에 따라서 단일벽 탄소 나노튜브(SWCNT, single-walled carbon nanotube), 이중벽 탄소 나노튜브(DWCNT, doublewalled carbon nanotube) 및 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT, multi-walled carbon nanotube)로 분류될 수 있으며, 이들 탄소 나노튜브는 분산액의 용도에 따라 적절히 선택될 수 있다. 더욱 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 슈퍼 피(super-p), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 덴카(denka) 블랙, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화 아연, 티탄산 칼륨 및 산화 티탄으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 이들 중 2종 이상의 도전성 재료의 혼합물일 수 있다.

[0067] 상기 바인더 수지로는 전기화학소자의 전극에 통상적으로 사용되는 바인더 수지를 사용할 수 있다. 이러한 바인더 수지의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-cotrichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트 (polyetylexyl acrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴 (polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트 (polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 (cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 (cellulose acetatepropionate), 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 풀루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)등을 들 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0068] 상기 전해액은 A^+B^-와 같은 구조의 염으로서, A^+는 Li^+, Na^+, K^+와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B^-는 PF_6^-, BF_4^-, Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, AsF_6^-, $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_2SO_2)_3^-$와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것일 수 있다.

[0069] 상기 전극 조립체를 포함하는 전기화학소자는 리튬 이차 전지일 수 있다. 상기 전지는 단위셀로 사용될 수 있으며, 상기 단위셀을 포함하는 전지 모듈, 상기 전지 모듈을 포함하는 전지 팩, 상기 전지 팩을 전원으로 포함하는 디바이스로 사용될 수 있다. 상기 디바이스로는 컴퓨터, 휴대폰, 파워 툴(power tool) 등의 소형 디바이스와, 전기적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 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 등의 중대형 디바이스를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0071] 본 발명의 다른 일 구체례는 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 고분자 바인더 및 표면에 카테콜계 중합체 코팅이 형성된 금속-유기 골격체 입자를 포함하는 다공성 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 전기화학소자용 분리막의 제조 방법을 제공한다. 상기 전기화학소자용 분리막에서 설명한 내용과 중복되는 내용은 앞선 구체례의 설명으로 갈음한다.

[0072] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 고분자 바인더, 금속-유기 골격체 입자 및 분산매를 포함하는 코팅 슬러리를 제조하고, 상기 코팅 슬러리를 상기 다공성 고분자 기재에 도포하고 건조하는 것을 포함할 수 있다. 상기 금속-유기 골격체 입자는 지르코늄과 아민기를 포함하고, 표면에 카테콜계 중합체 코팅이 형성되되, 상기 아민기 중 적어도 일부가 상기 표면 상에 노출된 것을 사용할 수 있다.

[0073] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 상기 코팅 슬러리를 다공성 고분자 기재에 도포하기 전에, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면을 코로나 방전 처리하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면을 코로나 방전 처리하는 단계는 고온에서 상기 다공성 고분자 기재의 표면과 상기 코팅층 표면의 결착력 저하를 방지하며, 전해질에 의하여 상기 고분자 기재의 표면과 상기 코팅층 표면의 결착력이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0074] 상기 코로나 방전 처리는 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일 표면을 공기 중에서 0.1 kV 이상 10 kV 이하의 전압으로 처리하는 것일 수 있다. 구체적으로 상기 코로나 방전 처리는 공기 중에서 0.2 kV 이상 9 kV 이하, 0.3 kV 이상 8 kV 이하, 0.4 kV 이상 7 kV 이하, 0.5 kV 이상 6 kV 이하, 0.6 kV 이상 5 kV 이하, 0.7 kV 이상 4 kV 이하, 0.8 kV 이상 3 kV 이하, 0.9 kV 이상 2 kV 이하 또는 1.0 kV 이상 2 kV 이하의 전압으로 처리하는 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 코로나 방전 처리는 공기 중에서 1.8 kV의 전압으로 처리하는 것일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 코로나 방전 처리의 인가 전압을 조절함으로써, 상기 고분자 기재 표면에 적절한 수로 작용기를 형성하며, 상기 고분자 기재의 표면의 파손을 방지할 수 있다.

[0075] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 상기 코팅 슬러리를 다공성 고분자 기재에 도포하여 코팅하는 것을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 코팅은 바 코터, 와이어바 코터, 롤 코터, 스프레이 코터, 스핀 코터, 잉크젯 코터, 스크린 코터, 리버스 코터, 그라비아 코터, 나이프 코터, 슬롯다이 코터, 핫멜트 코터, 콤마 코터, 다이렉트 미터링 코터 등의 방법으로 형성할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 바람직하게는 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 코팅 슬러리를 바 코터 또는 슬롯다이 코터를 이용하여 다공성 고분자 기재의 양면에 동시 코팅하는 것일 수 있다.

[0076] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 상기 코팅 슬러리를 다공성 고분자 기재에 도포한 뒤 상기 코팅층을 건조 또는 가열하여 상기 코팅층 중에 포함된 분산매를 증발시키는 것일 수 있다. 상기 분산매 제거는 상기 코팅층 중에 포함된 고분자 바인더는 변형시키지 않으면서, 상기 코팅층 중에 포함된 분산매만을 증발시킬 수 있는 온도로 수행하는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 분산매 제거는 상기 코팅층을 미리 정해진 온도로 가열하되, 상기 코팅층 표면의 온도는 60℃를 초과하지 않도록 하는 것일 수 있다. 상기 조건으로 코팅층을 가열하는 경우, 열 에너지는 분산매를 가열하여 상변화시키는 데에 먼저 사용되고, 고분자 바인더를 변형시키는 데에는 사용되지 않을 수 있다.

[0078] 이하에서는, 구체적인 실시예 및 실험예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명이 하기 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0079] **실시예 1**

[0080] 코팅 슬러리의 준비

[0081] 금속-유기 골격체 입자로는 UiO-66-NH_2(평균 입경: 300 nm, 평균 기공 직경: 2.08 nm, 기공 체적: 0.2726 cm^3/g)를 사용하였다. 상기 금속-유기 골격체 입자 0.5 g을 도파민 0.005 g과 함께 트리스 버퍼(pH 8.5) 100 mL에 첨가하고, 상온(25℃)에서 2 시간 동안 교반하여 폴리도파민 코팅이 형성된 UiO-66-NH_2 입자(이하, 1 wt% PDA@UiO-66-NH_2)를 제조하였다.

[0082] 상온에서 물 12 mL에 아크릴계 고분자 바인더 0.6 g, 1 wt% PDA@UiO-66-NH_2 5 g, 첨가제로 폴리아크릴산계 분산제 0.7 g, 습윤제 0.05 g을 투입하고 쉐이커로 60 분 동안 교반하여 코팅 슬러리를 제조하였다.

[0083] 다공성 고분자 기재의 준비

[0084] 다공성 고분자 기재로는 (MI: 0.2 g/10min, T_m: 135℃, 기공도: 45%, 평균 기공크기: 45 nm)이며, 크기 20 cm × 30 cm, 두께 9 ㎛ 인 폴리에틸렌 필름을 사용하였다.

[0085] 분리막의 제조

[0086] 폴리에틸렌 필름에 바 코터를 이용하여 상기 코팅 슬러리를 양면 코팅하여, 각 코팅의 두께가 3 ㎛인 코팅층을 형성하였다.

[0087] 코팅층이 형성된 폴리에틸렌 필름에 저온 풍량을 인가하여, 분산매를 제거하는 과정을 5회 반복하여 전체 두께

15㎛ 인 분리막을 제조하였다.

[0088] **실시예 2**

[0089] 코팅 슬러리 제조시, 금속-유기 골격체 입자를 0.5 g, 도파민 0.025 g 첨가하여 폴리도파민 코팅이 형성된 UiO-66-NH_2 입자(이하, 5 wt% PDA@UiO-66-NH_2)를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0090] **실시예 3**

[0091] 코팅 슬러리 제조시, 금속-유기 골격체 입자를 0.5 g, 도파민 0.15 g 첨가하여 폴리도파민 코팅이 형성된 UiO-66-NH_2 입자(이하, 30 wt% PDA@UiO-66-NH_2)를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0092] **비교예 1**

[0093] 코팅 슬러리 제조시, 도파민을 사용하지 않고 UiO-66-NH_2 입자를 그대로 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0094] **비교예 2**

[0095] 코팅 슬러리 제조시, 금속-유기 골격체 입자를 0.5 g, 도파민 0.25 g 첨가하여 폴리도파민 코팅이 형성된 UiO-66-NH_2 입자(이하, 50 wt% PDA@UiO-66-NH_2)를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0097] **실험예 1. 금속-유기 골격체의 물성 확인**

[0098] 실시예 및 비교예의 코팅 슬러리 준비 과정에서 준비한 금속-유기 골격체의 물성을 확인하여 하기 표 1에 나타내었다.

[0099] BET 표면적 측정

[0100] 각 금속-유기 골격체에 BET-비표면적 분석기(BEL, Microtrac 社)를 이용하여, -196℃ 조건에서 흡착 등온곡선(adsorption isotherm)을 1bar까지 측정하였을 때, 측정된 N_2 흡착 등온선으로부터 Brunauer-Ennett-Teller 모델(BET)을 사용하여 BET 표면적을 계산하였다.

[0101] 이산화탄소 흡착능 확인

[0102] 25℃에서 등온 흡착법으로 각 금속-유기 골격체에 순도 99.99%의 이산화탄소 기체를 760 mmHg의 일정한 압력으로 공급하여, 이산화탄소 흡착능을 확인하였다.

[0103] 내열성 확인

[0104] 비교예 1 및 실시예 1 내지 3에서 준비한 금속-유기 골격체의 내열성을 DSC 장치로 측정하여 그 결과를 도 1에 나타내었다.

표 1

[0105]

구분	MOF	MOF의 BET 비표면적 (m^2/g)	MOF의 CO_2 흡착량 (mmol/g)
비교예 1	UiO-66-NH_2	1183	1.79
실시예 1	1wt% PDA@UiO-66-NH_2	1436	2.38
실시예 2	5wt% PDA@UiO-66-NH_2	1228	2.00
실시예 3	30wt% PDA@UiO-66-NH_2	1093	1.92
비교예 2	50wt% PDA@UiO-66-NH_2	797	1.67

[0107] **실험예 2. 분리막의 물성 확인**

[0108] 실시예 및 비교예에서 제조한 분리막의 물성을 확인하여 하기 표 2에 나타내었다.

[0109] 통기도 측정

[0110] 통기도는 Gurley densometer(Gurley사, 4110N)를 이용하여 100 cc의 공기가 직경 28.6 mm, 면적 645 mm^2의 분리막을 투과하는 데에 걸리는 시간을 측정하였다.

표 2

[0111]

구분	분리막의 두께(㎛)	분리막의 통기도 (s/100cc)
비교예 1	14.8	72
실시예 1	15.1	72
실시예 2	15.0	74
실시예 3	15.1	77
비교예 2	15.0	79

도면

도면1

