



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0152670
(43) 공개일자 2024년10월22일

(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 10-2023-0048993

(22) 출원일자 2023년04월13일

심사청구일자 2024년07월03일

(71) 출원인

주식회사 엘지에너지솔루션

서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

윤여주

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)

남관우

대전광역시 유성구 엑스포로 448, 1001호 (전민동, 엑스포아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 천지

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 전기화학소자용 분리막 및 이를 포함하는 전기화학소자

(57) 요약

본 발명은 다공성 고분자 기재; 및 폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체(MOF) 입자, 제2 금속-유기 골격체 입자 및 고분자 바인더를 포함하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하며, 상기 제1 및 제2 금속-유기 골격체 입자는 중 적어도 하나는 지르코늄을 포함하고, 아민기가 도입된 것인 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

(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 독성로35길 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)

김성준

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)

김영하

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 고분자 기재; 및

폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체(MOF) 입자, 제2 금속-유기 골격체 입자 및 고분자 바인더를 포함하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하며,

상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는 중 적어도 하나는 지르코늄을 포함하고, 아민기가 도입된 것인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는,

각각 입자 크기분포 분석(PSD)에 따른 평균 입경(D_{50})이 300 nm 이상 10 μm 이하인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는,

각각 기공의 평균 직경이 5 nm 초과 200 nm 미만인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는,

각각 단위 질량 당 기공의 부피가 0.2 cm^3/g 이상 1.0 cm^3/g 이하인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 제2 금속-유기 골격체 입자는 서로 독립적으로, UiO-66-NH₂, UiO-67-NH₂, NU-1002-NH₂ 및 MOF-808-NH₂로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1 금속-유기 골격체 입자와 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는 35:65 내지 45:55의 중량 비율로 포함되는 것인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 골격체 입자와 상기 고분자 바인더는 80:20 내지 95:5의 중량 비율로 포함되는 것인, 전기화학소자용 분리막.

청구항 8

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

상기 분리막은 제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 따른 전기화학소자용 분리막인, 전기화학소자.

발명의 설명

기술 분야

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

배경 기술

[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 이루어지면 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.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은 전기화학소자 내에서 생성되는 가스를 흡착할 수 있는 전기화학소자용 분리막과 이를 포함하는 전기화학소자를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 측면은 다공성 고분자 기재, 및 폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF) 입자, 제2 금속-유기 골격체 입자 및 고분자 바인더를 포함하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하며, 상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는 중 적어도 하나는 지르코늄(Zr)을 포함하고, 아민기가 도입된 것인, 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[0006] 상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는, 각각 입자 크기분포 분석(Particle Size Distribution; PSD)에 따른 평균 입경(D_{50})이 300 nm 이상 10 μ m 이하일 수 있다.

[0007] 상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는, 각각 기공의 평균 직경이 5 nm 초과 200 nm 미만일 수 있다.

[0008] 상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는, 각각 단위 질량 당 기공의 부피가 0.2 cm^3/g 이상 1.0 cm^3/g 이하일 수 있다.

[0009] 상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 제2 금속-유기 골격체 입자는 서로 독립적으로, UiO-66-NH₂, UiO-67-NH₂, NU-1002-NH₂ 및 MOF-808-NH₂로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0010] 상기 제1 금속-유기 골격체 입자와 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는 35:65 내지 45:55의 중량 비율로 포함될 수 있다.

[0011] 상기 금속-유기 골격체 입자와 상기 고분자 바인더는 80:20 내지 95:5의 중량 비율로 포함될 수 있다.

[0012] 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.

[0013] 상기 전기화학소자는 리튬 이차 전지일 수 있다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 전기화학소자용 분리막은 전해액 분해에 따라 발생하는 이산화탄소 등의 가스를 코팅층에서 흡착함으로써, 가스에 의한 전기화학소자의 성능 저하를 방지할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 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.

[0016] 본 명세서에 사용된 "포함한다"는 용어는 본 발명에 유용한 재료, 조성물, 장치, 및 방법들을 나열할 때 사용되며 그 나열된 예에 제한되는 것은 아니다.

[0017] 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.

[0018] 본 명세서에 사용된 "전기화학소자"는 일차 전지, 이차 전지, 슈퍼 캐퍼시터 등을 의미할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 구체례는 다공성 고분자 기재, 및 폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF) 입자, 제2 금속-유기 골격체 입자 및 고분자 바인더를 포함하고, 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 형성된 다공성 코팅층을 포함하며, 상기 제1 및 제2 금속-유기 골격체 입자는 중 적어도 하나는 지르코늄(Zirconium; Zr)을 포함하고, 아민기가 도입된 것인 전기화학소자용 분리막을 제공한다.

[0021] 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.

[0022] 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 폴리에틸렌계, 폴리염화비닐, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리시클로올레핀, 폴리에테르술폰, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리이미드아미드, 나일론, 폴리테트라플루오로에틸렌 및 이들의 공중합체 또는 혼합물 등의 수지를 포함할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 바람직하게는 폴리에틸렌계 수지를 사용할 수 있다. 폴리에틸렌계 수지는 상대적으로 얇은 두께로 가공이 가능하고 코팅용 슬러리의 도포가 용이하여 보다 높은 에너지 밀도를 갖는 전기화학소자의 제조에 적합하다.

[0023] 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 섀다운 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 섀다운하여 전지의 열폭주를 방지할 수 있다.

[0024] 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 1 μm 이상 100 μm 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자 기재의 두께는 10 μm 이상 90 μm 이하, 20 μm 이상 80 μm 이하, 30 μm 이상 70 μm 이하 또는 40 μm 이상 60 μm 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 고분자 기재의 두께는 1 μm 이상 30 μm 이하일 수 있다. 보다 바람직하게는 상기 고분자 기재의 두께는 5 μm 이상 15 μm 이하, 또는 8 μm 이상 13 μm 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 고분자 기재의 두께를 조절함으로써, 양극과 음극을 전기적으로 절연시키면서 전기화학소자의 부피를 최소화하여 전기화학소자에 포함되는 활물질의 양을 증가시킬 수 있다.

[0025] 상기 다공성 고분자 기재는 평균 직경이 0.01 μm 이상 1 μm 이하인 기공을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 고분자 기재에 포함된 기공의 크기는 0.01 μm 이상 0.09 μm 이하, 0.02 μm 이상 0.08 μm 이하, 0.03 μm

이상 0.07 μm 이하 또는 0.04 μm 이상 0.06 μm 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 기공의 크기는 0.02 μm 이상 0.06 μm 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 고분자 기재의 기공 크기를 조절함으로써, 제조되는 분리막 전체의 통기도와 이온 전도도를 조절할 수 있다.

[0026] 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 cc 이하일 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.

[0027] 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/m²의 물의 압력하에서 공기 100cc가 1 평방 인치(또는 6.54 cm²)의 시료를 통과하는 시간을 측정할 수 있다. 예를 들어, Asahi seico社 EG01-55-1MR 장비를 사용하여 상온에서 물 4.8 인치의 일정한 압력 하에, 공기 100cc가 1 평방 인치의 시료를 통과하는 시간을 측정할 수 있다.

[0028] 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.

[0029] 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.

[0030] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재의 적어도 어느 일면에 형성되는 것으로, 금속-유기 골격체 입자와 고분자 바인더를 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.

[0031] 상기 금속-유기 골격체 입자는 서로 동일하되, 표면의 적어도 일부가 폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체 입자와 표면 개질되지 않은 제2 금속-유기 골격체 입자를 포함할 수 있다. 또는, 상기 금속-유기 골격체 입자는 서로 상이한 2종 이상의 금속-유기 골격체 입자를 포함할 수 있으며, 이 중 어느 하나 입자 표면이 폴리이미드로 개질될 수 있고 상기 입자를 제1 금속-유기 골격체 입자로 지칭할 수 있다.

[0032] 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. 예를 들어, 상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 상기 제2 금속-유기 골격체 입자 중 적어도 하나는 지르코늄을 포함하고, 아민기가 도입된 것일 수 있다. 바람직하게는 상기 제1 금속-유기 골격체 입자와 상기 제2 금속-유기 골격체 입자 모두 지르코늄을 포함하고, 아민기를 포함하는 유기 리간드가 상기 지르코늄에 배위된 것일 수 있다.

[0033] 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 카복시기, 설펡산기 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.

- [0034] 상기 제1 금속-유기 골격체 입자는 폴리이미드로 표면이 개질된 것이다. 상기 제1 금속-유기 골격체 입자는 아민기를 금속-유기 골격체 입자일 수 있으며, 바람직하게는 입자의 표면에 하나 이상의 아민기가 노출된 것일 수 있다. 상기 폴리이미드 개질된 제1 금속-유기 골격체 입자는 상기 아민기 중 적어도 일부가 이미드화 반응에 사용되어 형성된 폴리이미드가 형성된 것이거나, 상기 금속-유기 골격체에서 아민기가 아닌 다른 부분을 통해 폴리이미드가 도입된 것을 포함할 수 있다. 상기 폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체는 표면에 하나 이상의 아민기가 노출된 것일 수 있다. 폴리이미드 개질된 제1 금속-유기 골격체 입자는 개질되지 않은 입자 대비 다공성 코팅층을 형성하기 위한 코팅 슬러리 중에서 분산성과 안정성이 우수하다. 상기 폴리이미드 개질된 제1 금속-유기 골격체 입자를 포함하는 코팅 슬러리는 침전물 생성과 침강 속도가 느려질 수 있다. 상기 코팅 슬러리로 제조한 다공성 코팅층은 단위 두께당 더 높은 패킹 밀도를 가지게 되며, 이는 전기화학소자 내에서 생성되는 가스에 대해 향상된 흡착능을 제공할 수 있다.
- [0035] 상기 제1 금속-유기 골격체 입자와 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는 입자 크기분포 분석(Particle Size Distribution; PSD)에 따른 평균 입경(D50)이 각각 300 nm 이상 10 μ m 이하일 수 있다. 구체적으로, 각각의 입자의 평균 입경은 300 nm 이상 5000 nm 이하, 400 nm 이상 2000 nm 이하 또는 500 nm 이상 1000 nm 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 금속-유기 골격체 입자의 평균 입경을 조절하여, 다공성 코팅층의 비표면적이 극대화되어 가스 흡착능이 우수한 분리막을 제조할 수 있다. 폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체 입자의 평균 입경은 제2 금속-유기 골격체 입자의 평균 입경보다 더 클 수 있다. 구체적으로, 제2 금속-유기 골격체 입자의 평균 입경은 300 nm 이상 1000 nm 이하일 수 있고, 제1 금속-유기 골격체 입자의 평균 입경은 300 nm 이상 10 μ m 이하의 범위 내에서 상기 제2 금속-유기 골격체 입자의 평균 입경보다 큰 것일 수 있다.
- [0036] 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.
- [0037] 상기 제1 금속-유기 골격체 입자와 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는 각각 기공의 평균 직경이 5 nm 초과 200 nm 미만일 수 있다. 구체적으로, 각각의 입자에 형성된 기공의 평균 직경은 5 nm 초과 190 nm 미만, 30 nm 초과 180 nm 미만, 50 nm 초과 170 nm 미만, 60 nm 초과 160 nm 미만, 70 nm 초과 150 nm 미만, 80 nm 초과 140 nm 미만, 90 nm 초과 130 nm 미만 또는 100 nm 초과 120 nm 미만일 수 있다. 상술한 범위에서 금속-유기 골격체 입자의 기공 직경을 조절하여, 다공성 코팅층의 비표면적이 극대화되어 가스 흡착능이 우수한 분리막을 제조할 수 있다. 폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체 입자의 기공 평균 직경은 제2 금속-유기 골격체의 기공 평균 직경보다 작을 수 있다. 구체적으로, 제2 금속-유기 골격체 입자의 기공 평균 직경은 35 nm 이상 200 nm 미만일 수 있고, 제1 금속-유기 골격체 입자의 기공 평균 직경은 5 nm 이상 200 nm 미만의 범위 내에서 상기 제2 금속-유기 골격체 입자의 기공 평균 직경보다 작을 수 있다. 상기 제1 금속-유기 골격체 입자의 기공 평균 직경은 5 nm 이상 50 nm 미만일 수 있고, 바람직하게는 7 nm 이상 30 nm 미만일 수 있다.
- [0038] 상기 금속-유기 골격체 입자의 기공 평균 직경은 BET-비표면적 분석기로 BET 모델을 계산하는 과정에서 측정되는 값일 수 있다. 상기 제1 금속-유기 골격체 입자와 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는 각각 단위 질량 당 기공의 부피가 0.2 cm^3/g 이상 1.0 cm^3/g 이하일 수 있다. 구체적으로, 각각의 입자는 0.3 cm^3/g 이상 0.9 cm^3/g 이하, 또는 0.5 cm^3/g 이상 0.8 cm^3/g 이하의 기공을 포함할 수 있다. 상술한 범위에서 금속-유기 골격체 입자의 기공 체적을 조절하여, 다공성 코팅층의 비표면적이 극대화되어 가스 흡착능이 우수한 분리막을 제조할 수 있다. 폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체 입자는 단위 질량 당 기공의 부피가 제2 금속-유기 골격체 입자보다 작을 수 있다. 구체적으로, 제2 금속-유기 골격체 입자에서 기공 체적은 0.8 cm^3/g 이상 1.0 cm^3/g 이하일 수 있고, 제1 금속-유기 골격체 입자의 기공 체적은 0.2 cm^3/g 이상 1.0 cm^3/g 이하의 범위 내에서 상기 제2 금속-유기 골격체 입자의 기공 체적보다 작을 수 있다. 상기 제1 금속-유기 골격체 입자의 기공 평균 직경은 0.2 cm^3/g 이상 0.5 cm^3/g 이하일 수 있다.
- [0039] 상기 금속-유기 골격체 입자의 단위 질량 당 기공의 부피는 전술한 기공도 측정과 같이 본 기술분야에 공지된 방법으로 측정될 수 있다.
- [0040] 상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는 각각 서로 독립적으로, UiO-66, UiO-67,

NU-1002, MOF-808로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 금속-유기 골격체 입자 및 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는 각각 서로 독립적으로, UiO-66-NH₂, UiO-67-NH₂, NU-1002-NH₂ 및 MOF-808-NH₂로 이루어진 군으로부터 선택되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 금속-유기 골격체 입자는 UiO-66-NH₂이 폴리이미드로 개질된 것으로, 개질된 이후에도 표면에 하나 이상의 아민기가 노출된 것일 수 있으며, 상기 제2 금속-유기 골격체 입자는 UiO-66-NH₂일 수 있다.

[0041] 상기 다공성 코팅층은 폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체 입자와 폴리이미드로 개질되지 않은 제2 금속-유기 골격체 입자를 35:65 내지 45:55의 중량 비율로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 다공성 코팅층은 제1 금속-유기 골격체 입자와 제2 금속-유기 골격체 입자를 35:65 내지 40:60의 중량 비율로 포함할 수 있다. 상기 제1 금속-유기 골격체는 코팅 슬러리의 분산성을 향상시켜 다공성 코팅층의 패킹 밀도를 향상시키며, 상기 제2 금속-유기 골격체는 다공성 코팅층의 비표면적을 향상시킬 수 있다. 상술한 중량 비율로 제1 금속-유기 골격체 입자와 제2 금속-유기 골격체 입자를 모두 포함하였을 때, 패킹 밀도와 비표면적이 동시에 높은 다공성 코팅층이 형성된 분리막을 얻을 수 있다. 상기 제1 금속-유기 골격체 입자를 상술한 비율보다 과량으로 포함하는 경우, 다공성 코팅층의 비표면적이 오히려 감소하게 되어 분리막의 가스 흡착량이 감소하게 된다.

[0042] 상기 고분자 바인더는 상기 다공성 코팅층에 포함되는 제1 금속-유기 골격체 입자들, 제2 금속-유기 골격체 입자들 또는 제1 금속-유기 골격체 입자와 제2 금속-유기 골격체 입자를 결합시키고, 상기 다공성 코팅층에 접착력을 부여할 수 있다.

[0043] 상기 고분자 바인더는 아크릴계 고분자 바인더와 불소계 고분자 바인더 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0044] 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, 이소옥실(메타)아크릴레이트, 이소노닐(메타)아크릴레이트, 라우릴(메타)아크릴레이트 및 테트라 데실(메타)아크릴레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 단량체를 반복 단위로 포함할 수 있다.

[0045] 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.

[0046] 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.

[0047] 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.

[0048] 상기 금속-유기 골격체 입자와 상기 고분자 바인더는 80:20 내지 95:5의 중량 비율로 포함될 수 있다. 상기 금속-유기 골격체 입자는 제1 및 제2 금속-유기 골격체 입자를 모두 포함하는 것이며, 상기 금속-유기 골격체 입

자와 상기 고분자 바인더의 중량비는 85:15, 90:10 또는 95:5일 수 있다. 상술한 범위에서 금속-유기 골격체 입자와 고분자 바인더의 함량을 조절함으로써, 다공성 코팅층의 다공성 고분자 기재에 대한 접착과 다공성 고분자 기재의 열 수축을 저감할 수 있다.

[0049] 상기 다공성 코팅층의 패킹 밀도는 1 g/cm^3 이상 1.04 g/cm^3 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 상기 다공성 코팅층의 패킹 밀도를 조절하여, 통기도와 저항 측면에서 안정적인 사이클 특성을 나타내는 분리막을 획득할 수 있다.

[0050] 상기 다공성 코팅층은 상기 다공성 고분자 기재의 일면이 상기 제1 금속-유기 골격체 입자, 상기 제2 금속-유기 골격체 입자, 고분자 바인더 및 분산매를 포함하는 코팅 슬러리로 코팅되어 형성될 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 제1 금속-유기 골격체 입자들, 제2 금속-유기 골격체 입자들 또는 제1 금속-유기 골격체 입자와 제2 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.

[0051] 상기 코팅 슬러리는 분산매를 포함하여 고분자 바인더 중 적어도 일부를 용해시키거나 분산시키며, 상기 제1 금속-유기 골격체 입자와 상기 제2 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 제1 금속-유기 골격체 입자는 폴리이미드 개질을 통해 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. 상술한 종류의 분산매를 사용하여 제1 금속-유기 골격체 입자와 제2 금속-유기 골격체 입자가 균일하게 분산된 다공성 코팅층을 형성할 수 있다.

[0052] 상기 코팅 슬러리는 20 cps 이상 100 cps 미만의 점도를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 코팅 슬러리의 점도는 30 cps 이상 90 cps 이하, 또는 40 cps 이상 80 cps 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 코팅 슬러리의 점도는 25 cps 이상 40 cps 이하일 수 있다. 코팅 슬러리의 점도가 100 cps 이상이면, 다공성 고분자 기재에 대한 연속적인 도포를 통한 분리막의 제조가 어려워져 생산성을 확보할 수 없게 된다.

[0053] 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, 술폰 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.

[0054] 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 제1 금속-유기 골격체 입자와 제2 금속-유기 골격체 입자의 균일한 분산 및 안정성을 달성할 수 있다.

[0055] 상기 코팅 슬러리에 포함된 분산매는 상기 다공성 코팅층의 형성 이후에는 건조 또는 가열에 의해 제거되는 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 다공성 코팅층은 분산매를 5 ppm 이하로 포함할 수 있다. 바람직하게는, 상기 다공성 코팅층은 제1 금속-유기 골격체 입자, 제2 금속-유기 골격체 입자 및 고분자 바인더로 이루어진 것일 수 있다. 상기 분산매가 제거되는 과정에서 상기 다공성 코팅층의 표면과 내부에 복수 개의 기공이 형성될 수 있다. 상기 기공은 제1 금속-유기 골격체 입자들, 제2 금속-유기 골격체 입자들, 또는 제1 및 제2 금속-유기 골격체 입자들 간에 형성되는 인터스티셜 볼륨을 포함할 수 있으며, 3차원 네트워크를 형성하여 유체가 통과할 수 있는 구조를 가질 수 있다.

[0056] 상기 다공성 코팅층의 두께는 $1 \mu\text{m}$ 이상 $15 \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 다공성 코팅층의 두께는 $2 \mu\text{m}$ 이상 $14 \mu\text{m}$ 이하, $3 \mu\text{m}$ 이상 $13 \mu\text{m}$ 이하, $4 \mu\text{m}$ 이상 $12 \mu\text{m}$ 이하, $5 \mu\text{m}$ 이상 $11 \mu\text{m}$ 이하, $6 \mu\text{m}$ 이상 $10 \mu\text{m}$ 이하 또는 $7 \mu\text{m}$ 이상 $9 \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 바람직하게는 상기 다공성 코팅층의 두께는 $1 \mu\text{m}$ 이상 $5 \mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 상술한 범위에서 다공성 코팅층의 두께를 조절함으로써, 다공성 고분자 기재의 수축을 최소화하며 다공성 고분자 기재에 대한 안정적인 접착을 구현할 수 있다.

- [0057] 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 50 s/100cc 이상 80 s/100cc 이하일 수 있다. 분리막의 통기도가 상술한 범위일 때, 전기화학소자의 출력, 안정성 및 사이클 특성을 확보할 수 있다.
- [0059] 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 주입하여 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.
- [0060] 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.
- [0061] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 양극 활물질, 도전제 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 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (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 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 중 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일면에 음극 활물질, 도전제 및 바인더 수지를 포함하는 음극 활물질층을 구비한다. 상기 음극은 음극 활물질로 리튬 금속산화물, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), Si , SiO_x ($0 < x < 2$), SiC , Si 합금 등의 실리콘계 재료; $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me}: \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Ge}; \text{Me}': \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}$, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1; 1 \leq y \leq 3; 1 \leq z \leq 8$) 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.
- [0063] 상기 도전제는, 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 도

전성 재료의 혼합물일 수 있다.

[0064] 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 (polyethylhexyl 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 acetate propionate), 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.

[0065] 상기 전해액은 AB^+ 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^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_3SO_2)_3^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 디에틸카보네이트(DEC), 디메틸카보네이트(DMC), 디프로필카보네이트(DPC), 디메틸설폭사이드, 아세트니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 에틸메틸카보네이트(EMC), 감마 부티로락톤 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것일 수 있다.

[0066] 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.

[0068] 본 발명의 다른 일 구체례는 다공성 고분자 기재의 적어도 일면에 폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체 입자, 제2 금속-유기 골격체 입자 및 고분자 바인더를 포함하는 다공성 코팅층을 형성하는 단계를 포함하는 전기화학소자용 분리막의 제조 방법을 제공한다. 상기 전기화학소자용 분리막에서 설명한 내용과 중복되는 내용은 앞선 구체례의 설명으로 갈음한다.

[0069] 상기 다공성 코팅층을 형성하는 단계는 제1 금속-유기 골격체 입자, 제2 금속-유기 골격체 입자, 고분자 바인더 및 분산매를 포함하는 코팅 슬러리를 제조하고, 상기 코팅 슬러리를 상기 다공성 고분자 기재에 도포하고 건조하는 것을 포함할 수 있다.

[0070] 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 결합력 저하를 방지하며, 전해질에 의하여 상기 고분자 기재의 표면과 상기 코팅층 표면의 결합력이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0071] 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 작

용기를 형성하며, 상기 고분자 기재의 표면의 파손을 방지할 수 있다.

[0072] 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.

[0073] 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.

[0075] 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.

[0076] 실시예 1

[0077] 코팅 슬러리의 준비

[0078] 금속-유기 골격체 입자로는 UiO-66-NH₂(평균 입경(D50): 1 μm, 평균 기공 직경: 7 nm, 기공 체적: 0.8 cm³/g)를 사용하였다. 금속-유기 골격체 표면의 아민기와 폴리이미드의 무수물을 반응시켜 폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체 입자를 준비하였다.

[0079] 상온(25℃)에서 증류수 100 mL에 아크릴계 고분자 바인더(Toyo ink社, CSB130, 고형분 40%, 평균 입경(D50) 177 nm): 카르복실메틸셀룰로오스(지엘캡社, SG-L02):습윤제(wetting agent)를 8:5:1의 중량 비율로 투입하고, 폴리이미드로 개질된 제1 금속-유기 골격체 입자 12 g, 폴리이미드로 개질되지 않은 제2 금속-유기 골격체 입자 18g을 투입하였다((제1 금속-유기 골격체+제2 금속-유기 골격체):고분자 바인더의 중량 비율 95:5). 상기 혼합물을 셰이커로 60 분 동안 교반하여 코팅 슬러리를 제조하였다.

[0080] 다공성 고분자 기재의 준비

[0081] 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 μm 인 폴리에틸렌 필름을 사용하였다.

[0082] 분리막의 제조

[0083] 폴리에틸렌 필름에 바 코터를 이용하여 상기 코팅 슬러리를 양면 코팅하여, 각 코팅의 두께가 3 μm인 코팅층을 형성하였다.

[0084] 코팅층이 형성된 폴리에틸렌 필름에 저온 풍량을 인가하여, 분산매를 제거하는 과정을 5회 반복하여 전체 두께 15μm 인 분리막을 제조하였다.

[0085] 실시예 2

[0086] 코팅 슬러리 제조시, 제1 금속-유기 골격체 입자를 10.5 g, 제2 금속-유기 골격체 입자를 19.5 g 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0087] 비교예 1

[0088] 코팅 슬러리 제조시, 제1 금속-유기 골격체 입자를 18 g, 제2 금속-유기 골격체 입자를 12 g 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.

[0089] 비교예 2

- [0090] 코팅 슬러리 제조시, 제1 금속-유기 골격체 입자를 9 g, 제2 금속-유기 골격체 입자를 21 g 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [0091] **비교예 3**
- [0092] 코팅 슬러리 제조시, 제1 금속-유기 골격체 입자를 6 g, 제2 금속-유기 골격체 입자를 24 g 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [0093] **비교예 4**
- [0094] 코팅 슬러리 제조시, 제1 금속-유기 골격체 입자를 사용하지 않고, 제2 금속-유기 골격체 입자만 30 g 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [0095] **비교예 5**
- [0096] 코팅 슬러리 제조시, 제1 금속-유기 골격체 입자 및 제2 금속-유기 골격체 입자를 사용하지 않고, 알루미늄 (Sumitomo, AES11, 평균 입경(D50) 500 nm, 밀도 4 g/cm³) 입자 30 g 첨가한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막을 제조하였다.
- [0098] **실험예. 분리막의 물성 확인**
- [0099] 실시예 및 비교예에서 제조한 분리막의 물성을 확인하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [0100] 코팅 슬러리에서 침전물의 침강 속도 측정
- [0101] 실시예 및 비교예의 분리막 제조 과정에서 제조된 코팅 슬러리에서 침전물의 침강 속도를 확인하였다. 상기 코팅 슬러리에 포함된 금속-유기 골격체 입자의 분산성이 우수할수록, 상기 침전물의 침강 속도가 느리게 나타난다.
- [0102] LUMiSizer Dispersion & Particle Size Analyzer(LUM GmbH) 장비를 이용하여 상기 코팅 슬러리에서 침전물의 침강 속도를 확인하였다. 코팅 슬러리를 상기 장비의 튜브에 분주하고 최대 2,300 G의 원심력을 인가하여 상기 튜브 내 물질의 침강(sedimentation) 또는 크리밍(creaming) 현상을 가속화시켰다. 상기 튜브의 전체에 걸쳐 근적외선을 연속적으로 투과시키면서 투과도 프로파일(transmission profile)을 얻은 뒤, 상기 프로파일로부터 침전물의 침강 속도를 계산하여 하기 표 1에 나타내었다.
- [0103] BET 표면적 측정
- [0104] 각 분리막의 코팅층에 BET-비표면적 분석기(BEL, Microtrac 社)를 이용하여, -196℃ 조건에서 흡착 등온곡선(adsorption isotherm)을 1bar까지 측정하였을 때, 측정된 N₂ 흡착 등온선으로부터 Brunauer-Ennett-Teller 모델(BET)을 사용하여 BET 표면적을 계산하였다.
- [0105] 무기물 입자의 CO₂ 흡착량 측정
- [0106] 25℃에서 상기 BET-비표면적 분석기를 이용하여 각 분리막의 코팅 슬러리 제조 전 무기물 입자에 순도 99.99%의 이산화탄소를 투과시켜 흡착 등온곡선을 측정하여, 무기물 입자의 중량에 대한 이산화탄소의 흡착량을 측정하였다.
- [0107] CO₂ 가스량 데이터 취득 방법
- [0108] 리튬 망간계 복합 산화물 : 도전재(Denka black) : 바인더(PVdF)의 양이 95:2.5:2.5의 중량비가 되도록 계량한 후 N-메틸피롤리돈(NMP)에 넣고 믹싱(mixing)하여 양극 활물질 슬러리를 제조하고, 20 μm 두께의 알루미늄 호일에 상기 양극 활물질 슬러리를 200 μm 두께로 코팅한 후 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.
- [0109] 음극으로는 두께 200 μm의 Li 금속판을 사용하고, 실시예 또는 비교예의 분리막을 사이에 두고 양극과 음극을 적층한 뒤 알루미늄 파우치에 삽입하였다.
- [0110] 상기 알루미늄 파우치에 에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)가 3/7의 중량 비율로 혼합된 용매에, 첨가제로서 비닐렌카보네이트(VC) 3 mol, 프로판설통(PS) 1.5 mol, 에틸렌설페이트(ESa) 1 mol 및 리튬염 LiPF₆

1mol을 포함하는 전해액을 1 g 주입하고 파우치를 실링하여 셀을 제조하였다.

[0111] 제조된 셀을 25℃ 챔버에서, 3.0 V 에서 4.4 V 전압 영역에서 0.1 C으로 1회 충방전하고, 1.0 C 충전과 1.0 C 방전을 300 회 반복하였다.

[0112] 상기 300회 사이클 반복을 거친 셀을 피어싱(piercing)하여 셀 내부의 가스를 포집한 뒤, 불꽃 이온화 검출기(FID)와 열전도 검출기(TCD)를 사용하여 상기 가스 중에 포함된 이산화탄소의 양을 정량하였다.

표 1

[0113]

구분	코팅 슬러리 에서 침전물 의 침강속도 ($\mu\text{m/s}$)	분리막의 두께 (μm)	분리막의 무게 (g/m^2)	코팅층의 패킹 밀도 (g/cm^3)	분리막 코팅층의 BET (m^2/g)	무기물 입자 의 CO ₂ 흡착량 (mmol/g)	셀 내 CO ₂ 가스량 (μl)
비교예 1	1.614	14.9	6.2	1.05	182	3.9	115
실시예 1	2.056	14.8	5.9	1.02	335	4.6	93
실시예 2	4.264	14.7	5.7	1.04	382	4.3	96
비교예 2	10.35	14.7	5.5	0.96	421	3.0	103
비교예 3	15.32	14.8	4.3	0.74	460	3.1	118
비교예 4	23.62	14.9	4.1	0.69	1072	3.2	124
비교예 5	3.2	14.7	5.3	0.92	6.2	0.2	239