



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월03일
(11) 등록번호 10-0754746
(24) 등록일자 2007년08월27일

(51) Int. Cl.

HO1M 4/14 (2006.01) HO1M 10/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0022320

(22) 출원일자 2007년03월07일

심사청구일자 2007년03월07일

(56) 선행기술조사문헌

한국공개특허공보 특2001-0082058호

한국공개특허공보 특2001-0082059호

(73) 특허권자

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의도동 20

(72) 발명자

박종혁

대전 유성구 노은동 열매마을 8단지 816-503

이상영

대전 유성구 전민동 엑스포아파트 103동 904호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이광복, 조진수

전체 청구항 수 : 총 19 항

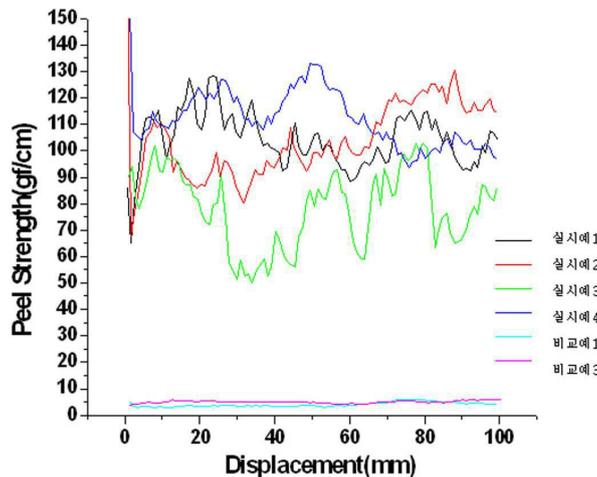
심사관 : 손종태

(54) 다공성 활성층이 코팅된 유기/무기 복합 분리막 및 이를구비한 전기화학소자

(57) 요약

본 발명의 유기/무기 복합 분리막은 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 활성층을 포함하는 유기/무기 복합 분리막으로서, 상기 바인더 고분자가 (a) 물방울 접촉각이 0° 내지 49° 인 제1 단량체 유니트 및 (b) 물방울 접촉각이 50° 내지 130° 인 제2 단량체 유니트를 포함하는 공중합체인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 유기/무기 복합 분리막은 열적 안정성이 우수하여 전기화학소자가 과열되는 경우에도 양극과 음극 사이의 단락을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 전기화학소자의 조립 과정에서 다공성 기재에 코팅된 다공성 활성층 내의 무기물 입자가 탈리되는 문제점을 개선하여 전기화학소자의 안정성을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도5



(72) 발명자

홍장혁

대전 서구 삼천동 991번지 국화아파트 105/606

남문자

대전 서구 둔산동 아너스빌 729호

류정아

대전 유성구 노은동 열매마을8단지 816동 503호

김상섭

서울 마포구 대흥동 태영아파트 107동 2301호

한창훈

대전 유성구 신성동152-1 대림두레@102-302

특허청구의 범위

청구항 1

다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 활성층을 포함하는 유기/무기 복합 분리막으로서,

상기 바인더 고분자는 (a) 물방울 접촉각이 0° 내지 49° 인 제1 단량체 유닛 및 (b) 물방울 접촉각이 50° 내지 130° 인 제2 단량체 유닛을 포함하는 공중합체인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제1 단량체 유닛의 물방울 접촉각이 5° 내지 30° 이고, 상기 제2 단량체 유닛의 물방울 접촉각이 70° 내지 120° 인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 제1 단량체 유닛의 몰비는 공중합체 전체를 기준으로 1 내지 20몰%인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 공중합체의 물방울 접촉각은 30° 내지 80° 인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제1 단량체 유닛은 OH, COOH, MAH 및 SO₃H로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 관능기를 갖는 단량체 유닛이고, 상기 제2 단량체 유닛은 F, Cl, CN, 아크릴레이트, 아세테이트 및 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 관능기를 갖는 단량체 유닛인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 공중합체는 아크릴로니트릴-말레산무수물 공중합체, 아크릴로니트릴-비닐알코올 공중합체, 시아노에틸렌-비닐알코올 공중합체, 시아노에틸렌-셀룰로오스 공중합체, 시아노에틸렌-수크로오스 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체, 아크릴로니트릴-무수말레인산 공중합체, 아크릴레이트-아크릴산 공중합체 및 아크릴레이트-무수말레인산 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 공중합체인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 다공성 활성층의 박리력(Peeling Force)은 5 gf/cm 이상인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 무기물 입자의 크기는 0.001 내지 10 μm인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택된 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT), PB(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT), 하프니아(HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, SiO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, SiC 및 TiO₂로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물 입자인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃ (PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃ (PLZT), PB(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃ (PMN-PT) 및 하프니아(HfO₂)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 압전성 무기물 입자인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬포스페이트(Li₃PO₄), 리튬티타늄포스페이트(Li_kTi_y(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(Li_kAl_yTi_z(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), (LiAlTiP)_xO_y 계열 glass(0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란탄티타네이트(Li_kLa_yTiO₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬게르마늄티오포스페이트(LixGeyPzSw, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), 리튬나이트라이드(LixNy, 0 < x < 4, 0 < y < 2), SiS₂ (LixSiySz, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4) 계열 glass 및 P₂S₅ (LixPySz, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7) 계열 glass로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 무기물 입자인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비가 50:50 내지 99:1 인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 14

제 1항에 있어서,

상기 다공성 활성층의 두께는 0.01 내지 20 μm이고, 기공 크기 및 기공도는 각각 0.001 내지 10 μm 및 10 내지 90%인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 15

제 1항에 있어서,

상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 기재인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 16

제 1항에 있어서,

상기 폴리올레핀계 다공성 기재는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌 및 폴리펜텐으로 이루어진 군으로부터

선택된 어느 하나의 고분자로 형성된 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 17

제 1항에 있어서,

상기 다공성 기재의 두께는 5 내지 50 μm 이고, 기공 크기 및 기공도는 각각 0.01 내지 50 μm 및 10 내지 95%인 것을 특징으로 하는 유기/무기 복합 분리막.

청구항 18

양극, 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전기화학소자에 있어서,

상기 분리막이 제 1항 내지 제 17항 중 어느 한 항의 유기/무기 복합 분리막인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

청구항 19

제 18항에 있어서,

상기 전기화학소자는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <7> 본 발명은 리튬 이차전지와 같은 전기화학소자의 분리막 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 다공성 기재 표면에 무기물 입자와 바인더 고분자의 혼합물로 다공성 활성층이 코팅된 유기/무기 복합 분리막 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것이다.
- <8> 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구개발로 진행되고 있다.
- <9> 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990 년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다. 그러나 이러한 리튬 이온 전지는 유기 전해액을 사용하는 데 따르는 발화 및 폭발 등의 안전 문제가 존재하고, 제조가 까다로운 단점이 있다. 최근의 리튬 이온 고분자 전지는 이러한 리튬 이온 전지의 약점을 개선하여 차세대 전지의 하나로 꼽히고 있으나 아직까지 전지의 용량이 리튬 이온 전지와 비교하여 상대적으로 낮고, 특히 저온에서의 방전 용량이 불충분하여 이에 대한 개선이 시급히 요구되고 있다.
- <10> 상기와 같은 전기화학소자는 많은 회사에서 생산되고 있으나 그들의 안전성 특성은 각각 다른 양상을 보인다. 이러한 전기화학소자의 안전성 평가 및 안전성 확보는 매우 중요하다. 가장 중요한 고려사항은 전기화학소자가 오작동시 사용자에게 상해를 입혀서는 안된다는 것이며, 이러한 목적으로 안전규격은 전기화학소자 내의 발화 및 발연 등을 엄격히 규제하고 있다. 전기화학소자의 안전성 특성에 있어서, 전기화학소자가 과열되어 열폭주가 일어나거나 분리막이 관통될 경우에는 폭발을 일으키게 될 우려가 크다. 특히, 전기화학소자의 분리막으로서 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 기재는 재료적 특성과 연신을 포함하는 제조공정 상의 특성으로 인하여 100도 이상의 온도에서 극심한 열 수축 거동을 보임으로서, 양극과 음극 사이의 단락을 일으키는 문제점이 있다.
- <11> 이와 같은 전기화학소자의 안전성 문제를 해결하기 위하여, 대한민국 특허공개공보 제10-2006-72065호, 제10-2007-231호 등에는 다수의 기공을 갖는 다공성 기재(1)의 적어도 일면에, 무기물 입자(3)와 바인더 고분자(5)의 혼합물을 코팅하여 다공성 활성층을 형성한 유기/무기 복합 분리막(10)이 제안되었다(도 1 참조). 유기/무기 복

합 분리막에 있어서, 다공성 기재(1)에 코팅된 다공성 활성층 내의 무기물 입자들(3)은 다공성 활성층의 물리적 형태를 유지할 수 있는 일종의 스페이서(spacer) 역할을 함으로서 전기화학소자 과열시 다공성 기재가 열 수축되는 것을 억제하게 된다. 또한, 무기물 입자들 사이에는 빈 공간(interstitial volume)이 존재하여 미세 기공을 형성한다.

<12> 이와 같이, 유기/무기 복합 분리막에 코팅된 다공성 활성층이 다공성 기재의 열 수축을 억제하기 위해서는 무기물 입자들이 소정 함량 이상으로 충분히 함유되어야 한다. 그러나, 무기물 입자들의 함량이 높아짐에 따라 바인더 고분자의 함량은 상대적으로 작아지게 되므로, 이에 따라 권취 등 전기화학소자의 조립과정에서 발생하는 응력에 의하여 다공성 활성층의 무기물 입자들이 탈리될 수 있다. 탈리된 무기물 입자들은 전기화학소자의 국부적인 결점으로 작용하여 전기화학소자의 안전성에 악영향을 미치게 된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<13> 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 전술한 문제점을 해결하여, 열적 안전성이 우수하여 전기화학소자가 과열되는 경우에도 양극과 음극 사이의 단락을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 전기화학소자의 조립 과정에서 다공성 기재에 코팅된 다공성 활성층 내의 무기물 입자가 탈리되는 문제점을 개선하여 전기화학소자의 안정성을 향상시킬 수 있는 유기/무기 복합 분리막 이를 구비한 전기화학소자를 제공하는데 있다.

발명의 구성 및 작용

<14> 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 유기/무기 복합 분리막은 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 활성층을 포함하는 유기/무기 복합 분리막으로서, 상기 바인더 고분자가 (a) 물방울 접촉각이 0° 내지 49° 인 제1 단량체 유니트 및 (b) 물방울 접촉각이 50° 내지 130° 인 제2 단량체 유니트를 포함하는 공중합체인 것을 특징으로 한다.

<15> 본 발명의 유기/무기 복합 분리막은 다공성 활성층의 내필링성이 우수하여 전기화학소자의 조립 과정에서 다공성 활성층 내의 무기물 입자가 탈리되는 문제점이 개선될 뿐만 아니라, 전기화학소자가 과열되는 경우에도 열 수축이 억제되어 양극과 음극 사이의 단락을 억제할 수 있다. 이에 따라, 전기화학소자의 안전성이 크게 향상된다.

<16> 본 발명의 유기/무기 복합 분리막에 있어서, 제1 단량체 유니트로는 OH, COOH, MAH 및 SO₃H로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 관능기를 갖는 단량체 유니트인 것이 바람직하고, 제2 단량체 유니트로는 F, Cl, CN, 아크릴레이트, 아세테이트 및 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 관능기를 갖는 단량체 유니트인 것이 바람직하다.

<17> 전술한 제1 단량체 유니트 및 제2 단량체 유니트를 포함하는 공중합체로는 아크릴로니트릴-말레산무수물 공중합체, 아크릴로니트릴-비닐알코올 공중합체, 시아노에틸렌-비닐알코올 공중합체, 시아노에틸렌-셀룰로오스 공중합체, 시아노에틸렌-수크로오스 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체, 아크릴로니트릴-무수말레인산 공중합체, 아크릴레이트-아크릴산 공중합체, 아크릴레이트-무수말레인산 공중합체 등을 각각 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

<18> 이와 같은 본 발명의 유기/무기 복합 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되어 리튬 이차전지나 슈퍼 캐패시터 소자와 같은 전기화학소자에 이용될 수 있다.

<19> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원 시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

<20> 본 발명의 유기/무기 복합 분리막은 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 코팅되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 바인더 고분자의 혼합물로 형성된 다공성 활성층을 포함하는 유기/무기 복합 분리막으로서, 상기 바인더 고분자가 (a) 물방울 접촉각이 0° 내지 49° 인 제1 단량체 유니트 및 (b) 물방울 접촉각이 50° 내지 130° 인 제2 단량체 유니트를 포함하는 공중합체이다. 이와 같은 공중합체는 (제1 단

량체 유니트)_m-(제2 단량체 유니트)_n (0<m<1, 0<n<1)로 표시될 수 있는데, 제1 단량체 유니트와 제2 단량체 유니트를 포함하는 공중합체라면, 랜덤 공중합체, 블록 공중합체 등 모든 공중합체의 형태가 포함된다. 제1 단량체 유니트의 몰비는 공중합체 전체를 기준으로 1 내지 20mol%인 것이 바람직하며, 전체 공중합체의 몰방울 접촉각은 30° 내지 80° 인 것이 바람직하다. 전술한 공중합체는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서 다른 단량체 유니트를 더 포함할 수 있고, 바인더 고분자로는 본 발명의 목적을 저해하지 않는 한도 내에서 전술한 공중합체 외에 다른 바인더 고분자를 혼용하여 사용할 수 있음은 당업자에게 자명하다 할 것이다.

- <21> 본 발명에 있어서, 몰방울 접촉각은 해당되는 단량체의 단독 중합체로 샘플 필름을 제조한 후, 그 위에 증류수 몰방울을 떨어뜨려 형성된 접촉각을 23도, 50%의 RH 조건 하에서 접촉각 측정계 모델 CA-DT-A(mfd. Kyowa Kaimen Kagaku KK 제조)에 의해 측정하였다. 3개 샘플 필름 각각의 두점(왼쪽점 및 오른쪽 점)에서 접촉각을 측정하고, 6회 측정된 평균 값을 접촉각으로 나타내었다. 증류수 몰방울의 직경은 2mm였고, 측정계에 나타난 접촉각 수치는 증류수 몰방울을 떨어뜨린 다음 1분 후에 측정된 값이다.
- <22> 공중합체를 이루는 단량체 유니트들 중, 몰방울 접촉각이 0° 내지 49° , 바람직하게는 5° 내지 30° 인 제1 단량체 유니트는 제2 단량체 유니트에 비해 상대적으로 친수성 특성이 커서 무기물 입자들 사이의 접촉특성 향상에 기여한다. 또한, 몰방울 접촉각이 50° 내지 130° , 바람직하게는 70° 내지 120° 인 제2 단량체 유니트는 제1 단량체 유니트에 비해 상대적으로 소수성 특성이 크므로 무기물 입자와 다공성 기재와의 접촉특성 향상에 기여한다. 따라서, 전술한 공중합체를 다공성 활성층의 바인더 고분자로서 사용시, 종래의 바인더 고분자를 사용하는 것에 비해 다공성 활성층의 내필링성이 증대시킬 수 있다. 이에 따라, 다공성 활성층의 바인더 고분자의 함량비를 낮추고 무기물 입자의 함량비를 높일 수 있게 되므로, 유기/무기 복합 분리막의 열 수축을 더욱 억제할 수 있으며, 다공성 활성층의 기공도도 증가하게 되어 전기화학소자의 성능 향상에도 기여한다. 또한, 다공성 활성층과 다공성 기재 사이의 접촉력이 강하므로, 전기화학소자가 과열되는 경우에도 다공성 기재가 열수축되는 것을 억제하는 다공성 활성층의 기능이 충분히 발휘된다. 이에 따라, 전기화학소자의 안전성이 크게 향상된다.
- <23> 본 발명의 유기/무기 복합 분리막에 있어서, 다공성 활성층의 박리력(Peeling Force)은 5 gf/cm 이상인 것이 전기화학소자의 조립 과정에서 다공성 활성층 내의 무기물 입자가 탈리되는 문제점이 개선한다는 측면에서 바람직하다.
- <24> 본 발명의 유기/무기 복합 분리막에 있어서, 제1 단량체 유니트로는 OH, COOH, MAH(maleic anhydride) 및 SO₃H 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 관능기를 갖는 단량체 유니트인 것이 바람직하고, 제2 단량체 유니트로는 F, Cl, CN, 아크릴레이트, 아세테이트 및 에스테르로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 관능기를 갖는 단량체 유니트인 것이 바람직하다.
- <25> 전술한 제1 단량체 유니트 및 제2 단량체 유니트를 포함하는 공중합체로는 아크릴로니트릴-말레산무수물 공중합체, 아크릴로니트릴-비닐알코올 공중합체, 시아노에틸렌-비닐알코올 공중합체, 시아노에틸렌-셀룰로오스 공중합체, 시아노에틸렌-수크로오스 공중합체, 아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체, 아크릴로니트릴-무수말레인산 공중합체, 아크릴레이트-아크릴산 공중합체, 아크릴레이트-무수말레인산 공중합체 등을 각각 단독으로 또는 이들을 2종 이상 혼용하여 사용할 수 있다.
- <26> 본 발명의 유기/무기 복합 분리막에 있어서, 다공성 활성층 형성에 사용되는 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 본 발명에서 사용할 수 있는 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li⁺ 기준으로 0~5V)에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이면 특별히 제한되지 않는다. 특히, 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자를 사용하는 경우 전기화학소자 내의 이온 전도도를 높여 성능 향상을 도모할 수 있다.
- <27> 또한, 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.
- <28> 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 바람직하게는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합체를 포함하는 것이 바람직하다. 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT), PB(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT), 하프니아(HfO₂), SrTiO₃, SnO₂, CeO₂, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO₂, Y₂O₃, Al₂O₃, TiO₂, SiC 또는 이들의 혼합체 등이 있다.

- <29> 특히, 전술한 BaTiO₃, Pb(Zr,Ti)O₃(PZT), Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO₃(PLZT), PB(Mg₃Nb_{2/3})O₃-PbTiO₃(PMN-PT) 및 하프니아(HfO₂)와 같은 무기물 입자들은 유전율 상수 100 이상인 고유전율 특성을 나타낼 뿐만 아니라, 일정 압력을 인가하여 인장 또는 압축되는 경우 전하가 발생하여 양쪽 면 간에 전위차가 발생하는 압전성(piezoelectricity)을 가짐으로써, 외부 충격에 의한 양(兩) 전극의 내부 단락 발생을 방지하여 전기화학소자의 안전성 향상을 도모할 수 있다. 또한, 전술한 고유전율 무기물 입자와 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자들을 혼용할 경우 이들의 상승 효과는 배가될 수 있다.
- <30> 본 발명에서 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬 원소를 함유하되 리튬을 저장하지 아니하고 리튬 이온을 이동시키는 기능을 갖는 무기물 입자를 지칭하는 것으로서, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 입자 구조 내부에 존재하는 일종의 결함(defect)으로 인해 리튬 이온을 전달 및 이동시킬 수 있기 때문에, 전지 내 리튬 이온 전도도가 향상되고, 이로 인해 전지 성능 향상을 도모할 수 있다. 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자의 비제한적인 예로는 리튬포스페이트(Li₃PO₄), 리튬티타늄포스페이트(Li_kTi_y(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), 리튬알루미늄티타늄포스페이트(LiAl_yTi_z(PO₄)₃, 0 < x < 2, 0 < y < 1, 0 < z < 3), 14Li₂O-9Al₂O₃-38TiO₂-39P₂O₅ 등과 같은 (LiAlTiP)_xO_y 계열 glass (0 < x < 4, 0 < y < 13), 리튬란타넘티타네이트(Li_kLa_yTiO₃, 0 < x < 2, 0 < y < 3), Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S₄ 등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트(LiGe_yP_zS_w, 0 < x < 4, 0 < y < 1, 0 < z < 1, 0 < w < 5), Li₃N 등과 같은 리튬나이트라이드(Li_kN_y, 0 < x < 4, 0 < y < 2), Li₃PO₄-Li₂S-SiS₂ 등과 같은 SiS₂ 계열 glass(Li_xSi_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 2, 0 < z < 4), LiI-Li₂S-P₂S₅ 등과 같은 P₂S₅ 계열 glass(Li_xP_yS_z, 0 < x < 3, 0 < y < 3, 0 < z < 7) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- <31> 본 발명의 유기/무기 복합 분리막에 있어서, 다공성 활성층의 무기물 입자 크기는 제한이 없으나, 균일한 두께의 코팅층 형성 및 적절한 공극률을 위하여, 가능한 한 0.001 내지 10 μ m 범위인 것이 바람직하다. 0.001 μ m 미만인 경우 분산성이 저하되어 유기/무기 복합 분리막의 물성을 조절하기가 용이하지 않고, 10 μ m를 초과하는 경우 다공성 활성층의 두께가 증가하여 기계적 물성이 저하될 수 있으며, 또한 지나치게 큰 기공 크기로 인해 전지 충방전시 내부 단락이 일어날 확률이 높아진다.
- <32> 본 발명에 따라 유기/무기 복합 분리막에 코팅된 다공성 활성층의 무기물 입자와 바인더 고분자의 조성비는 예를 들어 50:50 내지 99:1 범위가 바람직하며, 더욱 바람직하게는 70:30 내지 95:5이다. 바인더 고분자에 대한 무기물 입자의 함량비가 50:50 미만일 경우 고분자의 함량이 많아지게 되어 유기/무기 복합 분리막의 열적 안정성 개선이 저하될 수 있다. 또한, 무기물 입자들 사이에 형성되는 빈 공간의 감소로 인한 기공 크기 및 기공도가 감소되어 최종 전지 성능 저하가 야기될 수 있다. 무기물 입자의 함량이 99 중량부를 초과할 경우 바인더 고분자 함량이 너무 적기 때문에 다공성 활성층의 내필링성이 약화될 수 있다. 상기 무기물 입자와 바인더 고분자로 구성되는 다공성 활성층의 두께는 특별한 제한이 없으나, 0.01 내지 20 μ m 범위가 바람직하다. 또한, 기공 크기 및 기공도 역시 특별한 제한이 없으나, 기공 크기는 0.001 내지 10 μ m 범위가 바람직하며, 기공도는 10 내지 90% 범위가 바람직하다. 기공 크기 및 기공도는 주로 무기물 입자의 크기에 의존하는데, 예컨대 입경이 1 μ m 이하인 무기물 입자를 사용하는 경우 형성되는 기공 역시 대략 1 μ m 이하를 나타내게 된다. 이와 같은 기공 구조는 추후 주액되는 전해액으로 채워지게 되고, 이와 같이 채워진 전해액은 이온 전달 역할을 하게 된다. 기공 크기 및 기공도가 각각 0.001 μ m 및 10% 미만일 경우 저항층으로 작용할 수 있으며, 기공 크기 및 기공도가 10 μ m 및 90%를 각각 초과할 경우에는 기계적 물성이 저하될 수 있다.
- <33> 본 발명의 유기/무기 복합 분리막은 활성층 성분으로 전술한 무기물 입자 및 고분자 이외에, 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- <34> 또한, 본 발명의 유기/무기 복합 분리막에 있어서, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재로는 폴리올레핀계 다공성 기재와 같이 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하다. 폴리올레핀계 다공성 기재는 전기화학소자 특히, 리튬 이차전지의 분리막으로 통상적으로 사용되는 폴리올레핀계 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하다. 예를 들어, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 폴리올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막(membrane)이나 부직포를 들 수 있다. 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 5 내지 50 μ m가 바람직하고, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01 내지 50 μ m 및 10 내지 95%인 것이 바람직하다.
- <35> 본 발명에 따라 다공성 활성층이 코팅된 유기/무기 복합 분리막의 바람직한 제조방법을 아래에 예시하나, 이에

한정되는 것은 아니다.

- <36> 먼저, 전술한 물방울 접촉각을 갖는 제1 단량체 유닛 및 제2 단량체 유닛을 포함하는 공중합체를 용매에 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조한다.
- <37> 이어서, 바인더 고분자의 용액에 무기물 입자를 첨가하여 분산시킨다. 용매로는 사용하고자 하는 바인더 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 바람직하다. 이는 균일한 혼합과 이후 용매 제거를 용이하게 하기 위해서이다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는 아세톤 (acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane), 물 또는 이들의 혼합체 등이 있다. 바인더 고분자 용액에 무기물 입자를 첨가한 후, 무기물 입자의 파쇄를 실시하는 것이 바람직하다. 이때 파쇄 시간은 1 내지 20 시간이 적절하며, 파쇄된 무기물 입자의 입도는 상기에 언급된 바와 같이 0.001 내지 10 μ m가 바람직하다. 파쇄 방법으로는 통상적인 방법을 사용할 수 있으며, 특히 볼밀(ball mill)법이 바람직하다.
- <38> 그런 다음, 무기물 입자가 분산된 바인더 고분자의 용액을 10 내지 80%의 습도 조건 하에서 폴리올레핀계 다공성 기재에 코팅하고 건조시킨다.
- <39> 무기물 입자가 분산된 바인더 고분자의 용액을 다공성 기재상에 코팅하는 방법은 당 업계에 알려진 통상적인 코팅 방법을 사용할 수 있으며, 예를 들면 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다. 또한, 다공성 활성층은 다공성 기재의 양면 모두 또는 일면에만 선택적으로 형성할 수 있다.
- <40> 이와 같이 제조된 본 발명의 유기/무기 복합 분리막은 전기화학소자의 분리막(separator)으로 사용될 수 있다. 즉, 양극과 음극 사이에 개재시킨 분리막으로서 본 발명의 유기/무기 복합 분리막이 유용하게 사용될 수 있다. 이때, 바인더 고분자 성분으로 액체 전해액 함침시 겔화 가능한 고분자를 사용하는 경우, 상기 분리막을 이용하여 전지를 조립한 후 주입된 전해액과 고분자가 반응하여 겔화됨으로써, 겔형 유기/무기 복합 전해질을 형성할 수 있다.
- <41> 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 수퍼 캐패시터 소자와 같은 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 특히, 상기 2차 전지 중 리튬 금속 이차 전지, 리튬 이온 이차 전지, 리튬 폴리머 이차 전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차 전지 등을 포함하는 리튬 이차전지가 바람직하다.
- <42> 전기화학소자는 당 기술 분야에 알려진 통상적인 방법에 따라 제조될 수 있으며, 이의 일 실시예를 들면 양극과 음극 사이에 전술한 유기/무기 복합 분리막을 개재(介在)시켜 조립한 후 전해액을 주입함으로써 제조될 수 있다.
- <43> 본 발명의 유기/무기 복합 분리막과 함께 적용될 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극활물질 중 양극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 양극에 사용될 수 있는 통상적인 양극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용하는 것이 바람직하다. 음극활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 음극에 사용될 수 있는 통상적인 음극활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬 금속 또는 리튬 합금, 탄소, 석유코크(petroleum coke), 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite) 또는 기타 탄소류 등과 같은 리튬 흡착물질 등이 바람직하다. 양극 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 음극 전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.
- <44> 본 발명에서 사용될 수 있는 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 (γ -부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

<45> 상기 전해액 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전지 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전지 조립 전 또는 전지 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

<46> 본 발명의 유기/무기 복합 분리막을 전지로 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 분리막과 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다. 본 발명의 유기/무기 복합 분리막은 내필링성이 우수하므로, 전술한 전지 조립 공정에서 무기물 입자들이 잘 탈리되지 않는다.

<47> 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어져서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

<48> **실시예 1**

<49> 아크릴산 유니트가 5몰% 포함된 부틸아크릴레이트-아크릴산 공중합체(부틸아크릴레이트 유니트의 몰방울 접촉각 : 80° , 아크릴산 유니트의 몰방울 접촉각 : 10°)를 5 중량비로 아세톤에 첨가하여 50°C 에서 약 12시간 이상 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조하였다. 제조한 바인더 고분자 용액에 BaTiO_3 분말을 바인더 고분자/ BaTiO_3 = 10/90 중량비가 되도록 첨가하여 12시간 이상 볼밀법(ball mill)을 이용하여 BaTiO_3 분말을 파쇄 및 분산하여 슬러리를 제조하였다. 이와 같이 제조된 슬러리의 BaTiO_3 입경은 ball mill에 사용되는 비드의 사이즈(입도) 및 ball mill 시간에 따라 제어할 수 있으나, 본 실시예 1에서는 약 400nm로 분쇄하여 슬러리를 제조하였다. 이와 같이 제조된 슬러리를 딥(dip) 코팅법으로 두께 $12\mu\text{m}$ 의 폴리에틸렌 다공성 막(기공도 45%)에 코팅하였으며, 코팅 두께는 약 $8\mu\text{m}$ 정도로 조절하였다. 폴리에틸렌 다공성 막에 코팅된 다공성 활성층 내의 기공 크기는 $0.4\mu\text{m}$ 수준이었으며, 기공도는 57% 수준이었다.

<50> **실시예 2**

<51> 부틸아크릴레이트-아크릴산 공중합체 대신 아크릴산 유니트가 5몰% 포함된 아크릴로니트릴-아크릴산 공중합체(아크릴로니트릴 유니트의 몰방울 접촉각 : 85°)를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<52> **실시예 3**

<53> BaTiO_3 분말 대신 Al_2O_3 분말을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<54> **실시예 4**

<55> 바인더 고분자/ BaTiO_3 의 함량비를 5/95로 변화시킨 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<56> **비교예 1**

<57> 부틸아크릴레이트-아크릴산 공중합체 대신 부틸아크릴레이트 단독 중합체를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<58> **비교예 2**

<59> 부틸아크릴레이트-아크릴산 공중합체 대신 아크릴산 단독 중합체를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다. 그러나, 아크릴산 단독 중합체는 용매인 아세톤에 녹지 않았기 때문에 다공성 코팅층 형성을 위한 슬러리를 제조할 수 없었다.

<60> **비교예 3**

<61> 부틸아크릴레이트-아크릴산 공중합체 대신 아크릴로니트릴 단독 중합체를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

<62> 음극의 제조

<63> 음극 활물질로 탄소 분말, 결합재로 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 도전재로 카본 블랙(carbon black)을 각각

96 중량%, 3 중량%, 1 중량%로 하여, 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 혼합물 슬러리를 두께가 10 μm인 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포, 건조를 통하여 음극을 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

<64> 양극의 제조

<65> 양극 활물질로 리튬 코발트 복합산화물 92 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 4 중량%, 결합제로 PVDF 4 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 20 μm인 양극 집전체의 알루미늄(Al) 박막에 도포, 건조를 통하여 양극을 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

<66> 전지의 제조

<67> 이상 제조된 전극 및 유/무기 복합 분리막을 이용하여 전지를 제조한 후, 성능 및 안전성 test를 실시하였다.

<68> 전지 제조는 음극, 양극 및 다공성 유/무기 복합 분리막을 stacking(스태킹)방식을 이용하여 조립하였으며, 조립된 전지에 전해액(에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)= 1 / 2 (부피비), 리튬헥사플로로포스페이트(LiPF6) 1몰)을 주입하였다.

<69> 유기/무기 복합 분리막의 표면 분석

<70> 도 2는 실시예 1에 따라 제조한 유기/무기 복합 분리막의 다공성 활성층 표면과 폴리에틸렌 다공성 막의 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 사진이다. 도 2를 참조하면, 다공성 활성층 및 폴리에틸렌 다공성 막 모두 약 1μm 이하의 균일한 기공 크기를 나타내고 있다.

<71> 유기/무기 복합 분리막의 열수축율 평가

<72> 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 및 3에서 제조된 전극 활물질이 코팅된 유/무기 복합 다공성 필름을 150도에서 1시간 보관한 후의 열수축율을 평가하여 하기 표 1에 나타냈다.

<73> 실험 결과, 실시예 1 내지 4의 경우 열수축이 거의 10% 미만을 보인 반면, 비교예 1 및 3의 경우 열수축이 60% 이상임을 보였다. 한편, 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조한 유기/무기 복합 분리막을 150℃의 오븐에서 1시간 방치한 후에 촬영한 사진이다.

【표 1】

조건	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 3
열수축율	<10%	<10%	<10%	<5%	60%	60%

<75> 유기/무기 복합 분리막의 내필링성 평가

<76> 실시예 및 비교예에 따른 유기/무기 복합 분리막에 코팅된 다공성 활성층의 내필링성을 평가하기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 본 명세서에 기재된 '다공성 활성층의 박리력(Peeling Force)'이란 용어는 하기 테스트에 따라 측정된 박리력을 의미한다.

<77> 양면 테이프를 이용하여 실시예 1 내지 4와 비교예 1 및 3의 유기/무기 복합 분리막을 각각 유리판 위에 고정시킨 후, 노출된 다공성 활성층에 테이프(3M 투명 테이프)를 견고히 부착시켰다.

<78> 이어서, 도 4에 나타난 바와 같이 인장강도 측정장비를 이용하여 테이프를 떼어내는데 필요한 힘을 측정하여 다공성 활성층의 박리력을 평가하였고, 이에 따라 얻어진 그래프를 도 5에 나타냈다.

<79> 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4의 다공성 활성층은 비교예의 다공성 활성층에 비하여 내필링성이 크게 향상되었음을 알 수 있다.

<80> 전지 성능 실험

<81> 양극 및 음극 용량이 30mAh인 각 전지들을 0.5C 충전 후 1.0C 방전 용량을 기재하였다. 실시예 1 내지 4의 셀들이 비교예 1 및 3의 셀과 대비할 때 성능이 크게 향상됨을 보였다.

【표 2】

<82>

조건	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	비교예 1	비교예 3
용량	30.14	30.12	30.18	30.21	28.43	28.50

발명의 효과

<83>

본 발명에 따라 다공성 활성층이 코팅된 유기/무기 복합 분리막은 열적 안전성이 우수하여 전기화학소자가 과열되는 경우에도 양극과 음극 사이의 단락을 억제할 수 있다. 또한 전기화학소자의 조립 과정에서 다공성 기체에 코팅된 다공성 활성층 내의 무기물 입자가 탈리되는 문제점이 개선된다. 또한, 다공성 활성층과 다공성 기재 사이의 접착력이 강하므로, 전기화학소자가 과열되는 경우에도 다공성 기체가 열수축되는 것을 억제하는 다공성 활성층의 기능이 충분히 발휘된다. 이에 따라, 전기화학소자의 안전성이 크게 향상되며, 전지의 성능 향상을 도모할 수 있다.

도면의 간단한 설명

<1>

명세서 내에 포함되어 있고 명세서의 일부를 구성하는 첨부도면은 발명의 현재의 바람직한 실시예를 예시하며, 다음의 바람직한 실시예의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리를 설명하는 역할을 할 것이다.

<2>

도 1은 유기/무기 복합 분리막을 개략적으로 도시한 단면도이고,

<3>

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 유기/무기 복합 분리막의 다공성 활성층 표면과 폴리에틸렌 다공성 막의 표면을 주사 전자 현미경으로 촬영한 사진이고,

<4>

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 유기/무기 복합 분리막을 150℃의 오븐에서 1시간 방치한 후에 촬영한 사진이고,

<5>

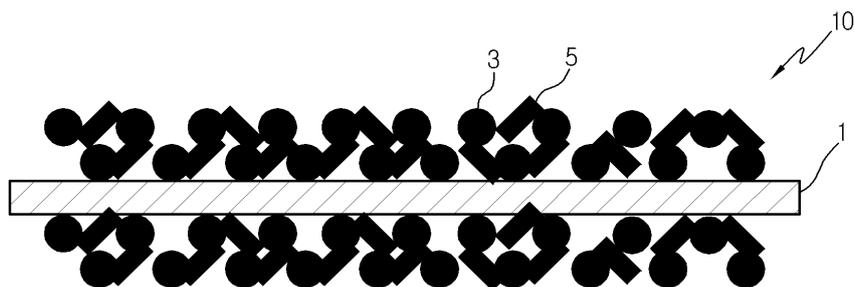
도 4는 유기/무기 복합 분리막에 코팅된 다공성 활성층의 박리력을 측정할 테스트 장비를 촬영한 사진이고,

<6>

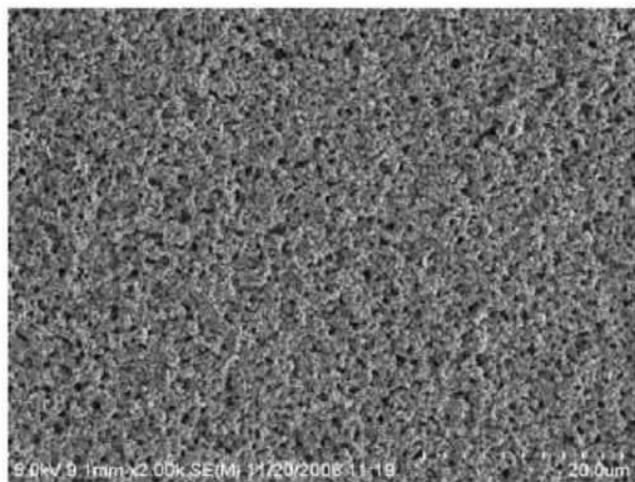
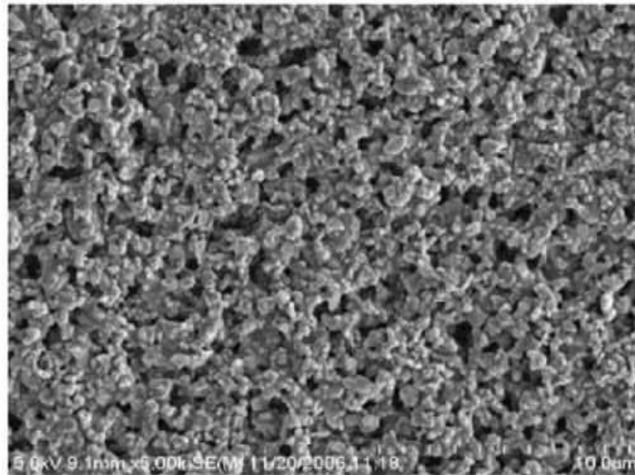
도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 유기/무기 복합 분리막에 코팅된 다공성 활성층의 박리력을 측정할 그래프이다.

도면

도면1



도면2



도면3



도면4



도면5

