

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2013년 2월 28일 (28.02.2013)

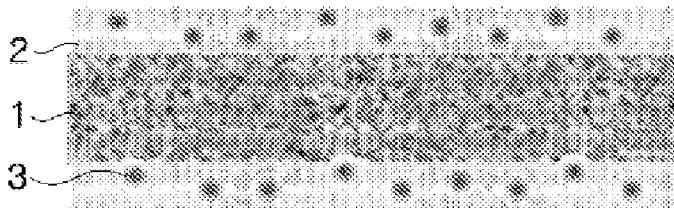


(10) 국제공개번호  
WO 2013/028046 A2

- (51) 국제특허분류: H01M 2/16 (2006.01)
  - (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/006841
  - (22) 국제출원일: 2012년 8월 27일 (27.08.2012)
  - (25) 출원언어: 한국어
  - (26) 공개언어: 한국어
  - (30) 우선권정보: 10-2011-0085079 2011년 8월 25일 (25.08.2011) KR  
10-2012-0093715 2012년 8월 27일 (27.08.2012) KR
  - (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)** [KR/KR]; 150-721 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
  - (72) 발명자: **김**
  - (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **유형균 (YU, Hyung-Kyun)** [KR/KR]; 302-736 대전시 서구 청사로 253, 204 동 906 호, Daejeon (KR). **김종훈 (KIM, Jong-Hun)** [KR/KR]; 302-120 대전시 서구 청사로 281, 218 동 1002 호, Daejeon (KR). **홍장혁 (HONG, Jang-Hyuk)** [KR/KR]; 302-782 대전시 서구 둔산로 201, 204 동 503 호, Daejeon (KR). **김인철 (KIM, In-Chul)** [KR/KR]; 302-726 대전시 서구 가장로 106, 112 동 1503 호, Daejeon (KR). **이주성 (LEE, Joo-Sung)** [KR/KR]; 305-770 대전시 유성구 노은서로 210 번길 32, 405 동 1304 호, Daejeon (KR).
  - (74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 137-872 서울시 서초구 반포대로 63, 8 층, Seoul (KR).
  - (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
  - (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- 공개:**  
— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

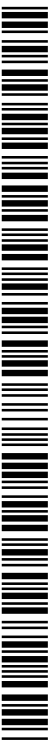
(54) Title: SEPARATOR HAVING A MICROCAPSULE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭 : 미소 캡슐을 구비한 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자



(57) Abstract: The present invention relates to a separator and an electrochemical device, the separator comprising: a porous substrate having a plurality of pores; a porous coating layer formed on at least one side of the porous substrate and in at least one region of the pores of the porous substrate, the porous coating layer including a plurality of inorganic particles and a binder polymer positioned partially or entirely on the surfaces of the inorganic particles to bind and fix the inorganic particles; and microcapsules in which an additive for improving the performance of the electrochemical device is supported, the microcapsules being dispersed in at least one region of the pores of the porous substrate and empty spaces between the inorganic particles formed in the porous coating layer.

(57) 요약서: 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 다공성 기재의 기공 중 1 종 이상의 영역에 형성되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층; 및 상기 다공성 기재의 기공 및 상기 다공성 코팅층 내에 형성된 무기물 입자간의 빈 공간 중 1 종 이상의 영역에 분산되어 있고, 전기화학소자 성능 개선 첨가제가 담지된 미소 캡슐을 포함하는 세퍼레이터 및 이를 포함하는 전기화학소자가 제시된다.



WO 2013/028046 A2

## 명세서

### 발명의 명칭: 미소 캡슐을 구비한 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 제어 방출 특성이 있는 미소 캡슐을 포함하는 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2011년 8월 25일에 출원된 한국특허출원 제10-2011-0085079호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.
- [3] 또한, 본 출원은 2012년 8월 27일에 출원된 한국특허출원 제10-2012-0093715호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

#### 배경기술

- [4] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목 받고 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.
- [5] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 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.
- [6] 또한, 리튬 이차전지는 발전요소로서의 캐소드, 애노드, 세퍼레이터 및 전해질에 일반적으로 다양한 첨가제를 포함하고 있다. 이러한 첨가제들은 크게 전지의 작동 과정에서 필수적으로 요구되는 첨가제와, 전지의 성능 내지 안정성 확보를 위해 부가적으로 요구되는 첨가제로 분류될 수 있다. 일반적으로, 전지의 필수 첨가제는 전지의 구성요소들을 준비(제작)하는 과정에서 첨가되고, 후자의 부수적 첨가제는 전지의 구성요소들의 준비 과정 또는 전지의 조립 과정에서

첨가된다.

- [7] 그러한 첨가제 중, 안정성 확보 등을 목적으로 하는 첨가제들이 특정한 시기, 예를 들어, 전지의 비정상적인 작동으로 인한 과전류 또는 고온 발생시에 요구됨에 반하여, 일부 첨가제들은 전지의 사용 과정에서 일정한 수준으로 계속적으로 필요한 경우가 존재한다.
- [8] 특히 일부 첨가제들은 이차 전지의 사이클 도중 반응하여 용량 감소(capacity fading)의 요소를 제거하고, 보다 안정적인 사이클을 구현하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 첨가제는 다른 부반응의 원인이 되기 때문에 필요할 때 적재적소에 위치하는 것이 중요하다.
- [9] 한편, 종래에 이러한 전지의 사이클 성능 개선을 위한 첨가제가 대부분 전해액, 캐소드, 및 애노드에 집중되고 있으므로, 첨가제의 부반응을 고려하여 보다 효율적인 위치에 고정하는 방법에 대한 연구가 시급한 실정이다.

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

- [10] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 전기화학소자 성능 개선 첨가제를 제어 방출할 수 있는 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자를 제공하는 것이다.

### 과제 해결 수단

- [11] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [12] 다수의 기공을 갖는 다공성 기재;
- [13] 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 다공성 기재의 기공 중 1종 이상의 영역에 형성되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층; 및
- [14] 상기 다공성 기재의 기공 및 상기 다공성 코팅층 내에 형성된 무기물 입자간의 빈 공간으로 이루어진 기공 중 1종 이상의 영역에 분산되어 있고, 전기화학소자 성능 개선 첨가제가 담지된 미소 캡슐을 포함하는 세퍼레이터가 제공된다.
- [15] 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제는 고체 전해질 계면 형성용 첨가제, 전지 부반응 억제 첨가제, 열안정성 개선 첨가제, 및 과충전 억제 첨가제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [16] 상기 고체 전해질 계면 형성용 첨가제는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통, 비환형 설통, 이들의 유도체 및 할로젠 치환체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [17] 상기 전지 부반응 억제 첨가제는 에틸렌디아민테트라아세트산, 테트라메틸에틸렌디아민, 피리딘, 디피리딜, 에틸비스(디페닐포스핀),

- 부티로니트릴, 숙시노니트릴, 아이오딘(iodine), 할로젠화 암모늄, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [18] 상기 열안정성 개선 첨가제는 헥사메틸디실록산, 헥사메톡시시클로트리포스파젠, 헥사메틸포스포르아미드, 시클로헥실벤젠, 비페닐, 디메틸피롤, 트리메틸포스페이트, 트리페닐포스페이트 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [19] 상기 과충전 억제 첨가제가 n-부틸페로센, 할로젠 치환 벤젠 유도체, 시클로헥실벤젠, 및 비페닐로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [20] 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제의 함량은 무기물 입자 및 바인더 고분자의 총합 100 중량부에 대하여 5 내지 20 중량부일 수 있다.
- [21] 상기 미소 캡슐은 구형 고분자 입자, 코어-셸형 고분자 입자, 또는 블렌드형 고분자 입자일 수 있다.
- [22] 상기 미소 캡슐은 무기물 입자로 형성된 코팅층을 더 가질 수 있다.
- [23] 상기 미소 캡슐은 가교된 고분자로 이루어진 표면을 가질 수 있다.
- [24] 상기 미소 캡슐의 평균 직경은 100nm 내지 10 $\mu$ m일 수 있다.
- [25] 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제가 담지된 미소 캡슐의 함량은 무기물 입자 및 바인더 고분자의 총합 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부일 수 있다.
- [26] 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제 및 이를 담지하는 미소 캡슐의 중량비는 1:1.5 내지 1:25일 수 있다.
- [27] 상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 다공성 막 또는 부직포일 수 있다.
- [28] 상기 다공성 기재는 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르설폰(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro) 및 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로 형성될 수 있다.
- [29] 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [30] 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자는 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT, 0<x<1), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub>(PLZT, 0<x<1, 0<y<1), (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3</sub>-xPbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT, 0<x<1), 하프니아(HfO<sub>2</sub>), SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO

$2$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiC}$  및  $\text{TiO}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [31] 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자는 리튬포스페이트( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), 리튬티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬알루미늄티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 3$ ),  $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$  계열 글래스( $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 13$ ), 리튬란탄티타네이트( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬게르마늄티오포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ), 리튬나이트라이드( $\text{Li}_x\text{N}_y$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ),  $\text{SiS}_2$  ( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ) 계열 글래스 및  $\text{P}_2\text{S}_5$  ( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 3$ ,  $0 < z < 7$ ) 계열 글래스로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [32] 상기 바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 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)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [33] 상기 무기물입자와 바인더 고분자의 중량비는 50:50 내지 99:1일 수 있다.

- [34] 본 발명의 다른 측면에 따르면,

- [35] 캐소드, 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 세퍼레이터가 전술한 세퍼레이터인 것을 특징으로 하는 전기화학소자가 제공된다.

- [36] 상기 전기화학소자는 리튬 이차전지일 수 있다.

### 발명의 효과

- [37] 고체 전해질 계면 형성용 첨가제, 전지 부반응 억제 첨가제, 열안정성 개선 첨가제 등과 같은 전기화학소자 성능 개선 첨가제를 담지하고, 이들 첨가제를 소망하는 일정 수준으로 방출하는 제어 방출성 미소 캡슐이 도입된 세퍼레이터 및 이를 구비한 전기화학소자를 제공함으로써, 첨가제 고유의 효과를 제공하고,

동시에 과잉의 첨가제에 의한 부반응을 최소화하여 전기화학소자의 성능을 최적의 상태로 유지시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [38] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터를 도시한 개략도이다.
- [39] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터를 도시한 개략도이다.
- [40] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터를 도시한 개략도이다.
- [41] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 세퍼레이터를 도시한 개략도이다.
- [42] [부호의 설명]
- [43] 1, 11: 폴리올레핀계 다공성 막, 2, 12, 32, 42: 다공성 코팅층
- [44] 3, 13, 33, 43: 미소 캡슐, 31, 41: 폴리올레핀계 부직포

### 발명의 실시를 위한 형태

- [45] 이하, 본 발명을 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다. 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.
- [46] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는, 다수의 기공을 갖는 다공성 기재; 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 다공성 기재의 기공 중 1종 이상의 영역에 형성되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 코팅층; 및 상기 다공성 기재의 기공 및 상기 코팅층 내에 형성된 무기물 입자간의 빈 공간으로 이루어진 기공 중 1종 이상의 영역에 분산되어 있고, 전기화학소자 성능 개선 첨가제가 담지된 미소 캡슐을 포함한다.
- [47] 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제로는 전기화학소자의 작동이나 성능 향상에 필수적으로 또는 부가적으로 요구되는 물질로서, 작동 과정에 소모됨으로 인해 지속적인 보충을 요하는 물질이라면 특별히 제한을 두지 않고 적용될 수 있다.
- [48] 이러한 전기화학소자 성능 개선 첨가제의 비제한적인 예로는, 고체 전해질 계면 형성용 첨가제, 전지 부반응 억제 첨가제, 열안정성 개선 첨가제, 과충전 억제 첨가제 등 중 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [49] 상기 고체 전해질 계면 형성용 첨가제로는 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 플루오로에틸렌 카보네이트, 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통, 비환형 설통, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 여기에 한정되지는 않는다.
- [50] 상기 환형 설파이트로는 에틸렌 설파이트, 메틸 에틸렌 설파이트, 에틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디메틸 에틸렌 설파이트, 4,5-디에틸 에틸렌 설파이트, 프로필렌 설파이트, 4,5-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,5-디에틸 프로필렌 설파이트,

- 4,6-디메틸 프로필렌 설파이트, 4,6-디에틸 프로필렌 설파이트, 1,3-부틸렌 글리콜 설파이트 등을 들 수 있으며, 포화 설통으로는 1,3-프로판 설통, 1,4-부탄 설통 등을 들 수 있으며, 불포화 설통으로는 에텐 설통, 1,3-프로펜 설통, 1,4-부텐 설통, 1-메틸-1,3-프로펜 설통 등을 들 수 있으며, 비환형 설통으로는 디비닐 설통, 디메틸 설통, 디에틸 설통, 메틸에틸 설통, 메틸비닐 설통 등을 들 수 있다.
- [51] 상기 전지 부반응 억제 첨가제로는 에틸렌디아민테트라아세트산, 테트라메틸에틸렌디아민, 피리딘, 디피리딜, 에틸비스(디페닐포스핀), 부티로니트릴, 숙시노니트릴, 아이오딘(iodine), 할로젠화 암모늄, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으나, 여기에 한정되지 않는다.
- [52] 상기 열안정성 개선 첨가제로는 헥사메틸디실록산, 헥사메톡시시클로트리포스파젠, 헥사메틸포스포르아미드, 시클로헥실벤젠, 비페닐, 디메틸피롤, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 여기에 한정되지 않는다.
- [53] 상기 과충전 억제 첨가제로는 n-부틸페로센, 할로젠 치환 벤젠 유도체, 시클로헥실벤젠, 및 비페닐로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있으나, 여기에 한정되지 않는다.
- [54] 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제의 예로서 각 화합물들의 유도체로는 각 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자 중 적어도 1개가 할로젠으로 치환된 화합물을 포함한다.
- [55] 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제의 함량은 무기물 입자 및 바인더 고분자의 총합 100 중량부에 대하여 2 내지 20 중량부, 또는 4 내지 18 중량부, 또는 6 내지 15 중량부일 수 있다.
- [56] 상기 첨가제의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 첨가의 효과를 충분히 발현하고, 과잉의 첨가제가 방출되어 부반응이 일어나는 문제가 방지되며, 전지의 사이클이 일찍 퇴화되는 현상을 방지할 수 있다.
- [57] 상기 미소 캡슐에는 한 종류의 첨가제가 담지될 수 있고, 또는 2종 이상의 첨가제가 함께 담지될 수도 있다. 또한, 1종 이상의 첨가제가 각각 담지되어 있는 2종 이상의 종류의 미소 캡슐들이 함께 사용될 수도 있다.
- [58] 상기 미소 캡슐은 전기화학소자 성능 개선 첨가제를 담지할 수 있는 형상이라면 한정되지 않으며, 예를 들어, 구형 고분자 입자, 또는 먼저 구형 고분자 입자 형성 후에 이를 다시 동일하거나 상이한 고분자로 피복하는 코어-셸형 고분자 입자일 수 있다.
- [59] 이때 코어-셸형 고분자 입자의 경우에는 분자 투과성(molecular permeability)를 고려하여 코어용 고분자와 셸용 고분자의 종류를 선택하게 되면, 미소 캡슐의 제어 방출성을 더 효과적으로 제어할 수 있게 된다.
- [60] 상기 미소 캡슐은 세퍼레이터 내에 도입된 후 전해액과 접촉하게 되므로, 이러한 전해액에 대한 화학적 안정성이 있는 물질로 이루어져야 한다. 예를

들어, 미소 캡슐은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리스티렌, 나일론, 폴리카프로락톤, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리우레탄, 젤라틴, 키토산, 셀룰로오스, 폴리메틸메타크릴레이트, 이들의 유도체 등으로 이루어질 수 있으나, 여기에 한정되는 것은 아니다. 경우에 따라서는, 이들 물질들의 둘 또는 그 이상의 조합이 함께 사용되어 미소 캡슐을 형성할 수 있다. 또한, 상기 미소 캡슐은 폴리스티렌, 폴리메타크릴레이트, 폴리에틸렌 등과 같은 호모폴리머와 폴리스티렌-폴리메틸메타크릴레이트, 폴리에틸렌옥사이드-폴리메틸메타아크릴레이트와 같은 블록코폴리머가 서로 섞여 있는 블렌드형 고분자 입자일 수 있다. 이러한 블렌드형 고분자 입자는 사용되는 고분자의 종류를 적절히 조절함에 따라 코어부와 2종 이상의 셀부를 갖는 다층 캡슐 입자로 형성될 수 있다.

- [61] 상기 미소 캡슐은 담지하고 있는 첨가제가 미소 캡슐의 외면으로 방출될 수 있는 미세 기공 또는 균열을 가진 다공질 표면을 가질 것이 필요하다.
- [62] 이때 상기 첨가제의 방출 수준은 첨가제의 크기, 전해질에의 용해도, 미소 캡슐 표면의 미세 기공 크기 등 다양한 요소에 의해 결정될 수 있다. 이때 방출 속도는  $1\mu\text{g/day}$  내지  $1\text{g/day}$ 일 수 있다.
- [63] 상기 미소 캡슐은 첨가제의 제어 방출 특성을 더 증진하기 위하여 무기물 입자로 형성된 코팅층을 더 가지거나, 가교된 고분자로 이루어진 표면을 가질 수 있다.
- [64] 즉, 전기화학소자의 구동시 내부 온도가 상승하거나 pH의 변화에 따라 미소 캡슐의 표면이 팽윤하거나 산화되어 균열이 생기는 조건하에서 내부에 담지된 첨가제가 방출하게 된다. 이때, 미소 캡슐의 표면을 개질하여  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ 와 같은 무기물 입자로 이루어진 코팅층을 표면 위에 더 가지게 되는 경우, 방출되는 첨가제가 무기물 입자로 이루어진 코팅층의 다공성 영역을 통과하기 때문에 일순간에 첨가제가 방출되지 않고, 소정의 용량으로 제어 방출될 수 있다.
- [65] 또한, 상기 미소 캡슐은 가교된 고분자로 이루어진 표면을 가질 수 있는데, 이는 전술한 원료 물질로 미소 캡슐을 형성한 이후에 추가적으로 가교제(예를 들면, 글루타르알데하이드, 메틸렌비스아크릴아미드)를 첨가하여 가교 구조를 도입할 수도 있고, 애초에 가교된 고분자를 이용하여 미소 캡슐을 제조할 수도 있다는 것을 의미한다. 이렇게 미소 캡슐이 가교된 표면을 가지게 되면, 전기화학소자에 도입된 이후에 주변의 온도나 pH의 변화에 대하여 표면의 내구성이 증대되어 전해액 내에서 팽윤을 최소화할 수 있고, 일순간에 내부에 담지된 첨가제가 방출되는 문제가 방지되어 제어 방출 특성이 더 개선될 수 있다.
- [66] 상기 미소 캡슐의 평균 직경은  $100\text{nm}$  내지  $10\mu\text{m}$ , 또는  $500\text{nm}$  내지  $5\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [67] 상기 평균 직경이 이러한 범위를 만족하는 경우, 미소 캡슐이 세퍼레이터의 기공을 막는 문제를 방지할 수 있고, 미소 캡슐 자체의 응집 현상이 적어 분산성이 개선되고, 제조가 용이하며, 세퍼레이터 내의 실장 밀도(packing

- density)를 높일 수 있다.
- [68] 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제가 담지된 미소 캡슐의 함량은 무기물 입자 및 바인더 고분자의 총합 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부, 또는 10 내지 30 중량부, 또는 15 내지 20 중량부일 수 있다.
- [69] 상기 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 미소 캡슐의 분산성이 개선되고, 첨가제의 제어 방출 효과가 충분히 발현되고, 전지 사이클의 성능을 개선할 수 있다.
- [70] 또한, 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제 및 이를 담지하는 미소 캡슐의 중량비는, 예를 들면, 1:1.5 내지 1:25, 또는 1:1.7 내지 1:15, 또는 1:2 내지 1:10 일 수 있다. 상기 중량비가 이러한 범위를 만족하는 경우, 미소 캡슐이 전기화학소자 성능 개선 첨가제를 담지하는 안정성이 개선되어, 미소 캡슐을 포함하는 세퍼레이터 및 이를 이용한 전기화학소자의 제조시에 미소 캡슐이 파손되어 전기화학소자 성능 개선 첨가제가 누출되는 문제가 방지될 수 있고, 또한 추후 전기화학소자의 가동 중에 첨가제의 방출을 효과적으로 제어할 수 있다.
- [71] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터에 있어서, 사용되는 무기물 입자는 전기화학적으로 안정하기만 하면 특별히 제한되지 않는다. 즉, 상기 무기물 입자는 적용되는 전기화학소자의 작동 전압 범위(예컨대, Li/Li<sup>+</sup> 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.
- [72] 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.
- [73] 전술한 이유들로 인해, 상기 무기물 입자는 유전율 상수가 5 이상, 또는 10 이상인 고유전율 무기물 입자, 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [74] 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자의 비제한적인 예로는 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT, 여기서 0 < x < 1), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (PLZT, 여기서, 0 < x < 1, 0 < y < 1임), (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3-x</sub>PbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT, 여기서 0 < x < 1), 하프니아(HfO<sub>2</sub>), SrTiO<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, MgO, NiO, CaO, ZnO, ZrO<sub>2</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiC, TiO<sub>2</sub> 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [75] 특히, 전술한 BaTiO<sub>3</sub>, Pb(Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (PZT, 여기서 0 < x < 1), Pb<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>Zr<sub>1-y</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>3</sub> (PLZT, 여기서, 0 < x < 1, 0 < y < 1임), (1-x)Pb(Mg<sub>1/3</sub>Nb<sub>2/3</sub>)O<sub>3-x</sub>PbTiO<sub>3</sub> (PMN-PT, 여기서 0 < x < 1), 하프니아(HfO<sub>2</sub>)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.

- [76] 상기 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( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ), 리튬티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ti}_y(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬알루미늄티타늄포스페이트( $\text{Li}_x\text{Al}_y\text{Ti}_z(\text{PO}_4)_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 3$ ),  $14\text{Li}_2\text{O}-9\text{Al}_2\text{O}_3-38\text{TiO}_2-39\text{P}_2\text{O}_5$  등과 같은  $(\text{LiAlTiP})_x\text{O}_y$  계열 glass ( $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 13$ ), 리튬란탄티타네이트( $\text{Li}_x\text{La}_y\text{TiO}_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ),  $\text{Li}_{3.25}\text{Ge}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{S}_4$  등과 같은 리튬게르마늄티오포스페이트( $\text{Li}_x\text{Ge}_y\text{P}_z\text{S}_w$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ),  $\text{Li}_3\text{N}$  등과 같은 리튬나이트라이드( $\text{Li}_x\text{N}_y$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ),  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ - $\text{Li}_2\text{S}$ - $\text{SiS}_2$  등과 같은  $\text{SiS}_2$  계열 글래스( $\text{Li}_x\text{Si}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ),  $\text{LiI-Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$  등과 같은  $\text{P}_2\text{S}_5$  계열 글래스( $\text{Li}_x\text{P}_y\text{S}_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 3$ ,  $0 < z < 7$ ) 또는 이들의 혼합물 등이 있다.

- [77] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터에 있어서, 다공성 코팅층 형성에 사용되는 바인더 고분자로는 당 업계에서 다공성 코팅층 형성에 통상적으로 사용되는 고분자를 사용할 수 있다. 특히, 유리 전이 온도(glass transition temperature,  $T_g$ )가  $-200$  내지  $200^\circ\text{C}$ 인 고분자를 사용할 수 있는데, 이는 최종적으로 형성되는 다공성 코팅층의 유연성 및 탄성 등과 같은 기계적 물성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 이러한 바인더 고분자는 무기물 입자들 사이를 연결 및 안정하게 고정시켜주는 바인더 역할을 충실히 수행함으로써, 다공성 코팅층이 도입된 세퍼레이터의 기계적 물성 저하 방지에 기여한다.

- [78] 또한, 바인더 고분자는 이온 전도 능력을 반드시 가질 필요는 없으나, 이온 전도 능력을 갖는 고분자를 사용할 경우 전기화학소자의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다. 따라서, 바인더 고분자는 가능한 유전율 상수가 높은 것을 사용할 수 있다. 실제로 전해액에서 염의 해리도는 전해액 용매의 유전율 상수에 의존하기 때문에, 상기 고분자의 유전율 상수가 높을수록 전해질에서의 염 해리도를 향상시킬 수 있다. 이러한 바인더 고분자의 유전율 상수는 1.0 내지 100 (즉정 주파수 = 1 kHz) 범위가 사용 가능하며, 특히 10 이상일 수 있다.

- [79] 전술한 기능 이외에, 바인더 고분자는 액체 전해액 함침시 젤화됨으로써 높은 전해액 팽윤도(degree of swelling)를 나타낼 수 있는 특징을 가질 수 있다. 이에 따라, 바인더 고분자의 용해도 지수는 15 내지  $45 \text{ MPa}^{1/2}$  또는 15 내지  $25 \text{ MPa}^{1/2}$  및 30 내지  $45 \text{ MPa}^{1/2}$  범위이다. 따라서, 폴리올레핀류와 같은 소수성 고분자들보다는 극성기를 많이 갖는 친수성 고분자들이 더 사용될 수 있다.

- 용해도 지수가  $15 \text{ MPa}^{1/2}$  미만 및  $45 \text{ MPa}^{1/2}$ 를 초과할 경우, 통상적인 전지용 액체 전해액에 의해 팽윤(swelling)되기 어려울 수 있기 때문이다.
- [80] 이러한 바인더 고분자의 비제한적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트 (polymethylmethacrylate), 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 있다.
- [81] 상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비는 50:50 내지 99:1, 또는 60:40 내지 90:10, 또는 70:30 내지 80:20일 수 있다.
- [82] 또한, 무기물 입자와 바인더로 구성되는 다공성 코팅층의 두께는 특별한 제한이 없으나, 0.01 내지  $20 \mu\text{m}$  범위일 수 있다. 또한, 기공 크기 및 기공도 역시 특별한 제한이 없으나, 기공 크기는 0.01 내지  $10 \mu\text{m}$  범위일 수 있고, 기공도는 5 내지 90% 범위일 수 있다.
- [83] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 다공성 코팅층 성분으로 전술한 무기물 입자 및 고분자 이외에, 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [84] 또한, 본 발명의 세퍼레이터에 있어서, 다공성 코팅층이 형성되는 다공성 기재로는 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 막(membrane) 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [85] 상기 폴리올레핀계 다공성 막의 예로는, 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)을 들 수 있다.
- [86] 상기 부직포로는 폴리올레핀계 부직포 외에 예를 들어, 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트(polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone),

폴리에테르설향(polyethersulfone), 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro), 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포를 들 수 있다. 부직포의 구조는 장섬유로 구성된 스폰본드 부직포 또는 멜트 블로운 부직포일 수 있다.

- [87] 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 5 내지 50 $\mu\text{m}$ 일 수 있고, 다공성 기재에 존재하는 기공 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.01 내지 50 $\mu\text{m}$  및 10 내지 95%일 수 있다.
- [88] 상기 다공성 코팅층에서는 바인더 고분자가 무기물 입자들이 서로 결합된 상태를 유지할 수 있도록 이들을 서로 부착(즉, 바인더 고분자가 무기물 입자 사이를 연결 및 고정)시키고 있으며, 또한 다공성 코팅층은 바인더 고분자에 의해 다공성 기재와 결합된 상태를 유지한다. 다공성 코팅층의 무기물 입자들은 실질적으로 서로 접촉한 상태로 최밀 충전된 구조로 존재하며, 무기물 입자들이 접촉된 상태에서 생기는 틈새 공간(interstitial volume)이 다공성 코팅층의 기공이 된다.
- [89] 도 1 및 2를 참조하면, 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 다공성 기재로서 폴리올레핀계 다공성 막(1, 11)을 사용하고, 그 일면 또는 양면에 무기물 입자와 바인더 고분자로 이루어진 다공성 코팅층(2, 12)가 형성될 수 있다. 이때 다공성 코팅층 내에 형성된 무기물 입자간의 빈 공간에 전기화학소자 성능 개선 첨가제가 담지된 미소 캡슐(3, 13)이 분산되어 있다.
- [90] 또한, 도 3 및 4를 참조하면, 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 다공성 기재로서 폴리올레핀계 부직포(31, 41)를 사용하는 경우, 무기물 입자와 바인더 고분자로 이루어진 다공성 코팅층은 다공성 기재 내부 기공부에 함침되어 형성되거나(도 3의 32), 다공성 기재의 양면(도 4의 42) 또는 일면에 형성될 수 있다.
- [91] 이때 다공성 기재로 사용된 폴리올레핀계 부직포는 대략 100nm 이하의 기공을 갖는 폴리올레핀계 다공성 막에 비하여 훨씬 큰 500nm 내지 10 $\mu\text{m}$ 의 기공을 가지기 때문에, 도 3 및 4에 도시된 바와 같이 미소 캡슐(33, 43)은 다공성 코팅층 내에 보다는 다공성 기재(31, 41)인 부직포 내의 기공 영역에 분산되어 있다.
- [92] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터의 제조방법을 아래에 예시하나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [93] 먼저, 전기화학소자 성능 개선 첨가제가 담지된 미소 캡슐을 준비한다
- [94] 상기 미소 캡슐은 용매 증발법(solvent evaporation), 상분리법(coacervation), 계면 축중합법(interfacial polycondensation), 인-시튜 중합법(in-situ polymerization), 압전 프로세스(piezoelectric process), 분무 건조법 등으로 제조될 수 있다.
- [95] 이중에서, 용매 증발법의 경우 고분자 입자를 포함하는 에멀전을 제조하고, 이후 고분자 입자를 용해하고 있는 유기 용매를 증발시킴으로써 최종적으로

- 미소 캡슐을 얻을 수 있게 된다.
- [96] 에멀전은 예를 들어 유기용매에 고분자를 용해시켜 준비한 오일계상과, 물에 계면활성제를 용해시킨 수계상을 준비하고, 오일계상을 수계상에 첨가하여 오일/물(O/W) 에멀전으로 제조될 수 있고, 그 밖에, 물/오일(W/O) 에멀전, 물/오일/물(W/O/W) 에멀전, 또는 오일/물/오일(O/W/O) 에멀전 등으로도 다양하게 제조될 수 있다.
- [97] 계면활성제를 물에 용해하여 오일/물(O/W) 에멀전을 만든 경우에는 친수성의 미소 캡슐을 제조할 수 있고, 또한 계면활성제를 유기용매에 용해하여 물/오일(W/O) 에멀전을 만든 경우에는 친유성의 미소 캡슐을 제조할 수 있게 된다. 이때, 미소 캡슐에 담지될 전기화학소자 성능 개선 첨가제는 친수성의 미소 캡슐 제조시에는 오일계상에 첨가할 수 있고, 친유성의 미소 캡슐 제조시에는 수계상에 첨가할 수 있다.
- [98] 한편, 친수성의 미소 캡슐을 제조한 경우에는 친수성 바인더를 이용하여 세퍼레이터에 도입하거나, 표면을 다시 친유성 실란 커플링제 등으로 개질하고 이후 친유성 바인더를 이용하여 세퍼레이터에 도입할 수도 있다.
- [99] 이때 사용될 수 있는 오일계 상의 유기 용매로는 메틸렌 클로라이드, 톨루엔, 헥산 등이 있고, 계면활성제로는 젤라틴, Pluronic F127(BASF)이나 Pluronic P123(BASF)과 같은 폴리에틸렌옥사이드계 또는 폴리에틸렌글리콜계의 호모폴리머 또는 블록코폴리머 등이 있다.
- [100] 이렇게 준비된 하나 이상의 오일계상과 수계상을 혼합하면 일단 서로 층 분리가 일어나고, 이를 균일 분쇄기(homogenizer) 등을 이용하여 예를 들어 2,000 내지 15,000rpm 정도의 높은 회전 속도를 가하게 되면 균일한 에멀전을 얻을 수 있게 된다.
- [101] 그 외, 제어 방출 특성을 갖는 다공성의 미세 캡슐을 제조하는 방법들은 타 분야에서 공지되어 있으므로, 본 명세서에서 그에 대한 자세한 설명은 생략한다.
- [102] 다음으로, 전술한 바인더 고분자를 용매에 용해시켜 바인더 고분자 용액을 제조한다.
- [103] 용매로는 사용하고자 하는 바인더 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점(boiling point)이 낮은 것이 사용될 수 있다. 이는 혼합이 균일하게 이루어질 수 있으며, 이후 용매를 용이하게 제거할 수 있기 때문이다. 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.
- [104] 이어서, 준비한 바인더 고분자 용액에 무기물 입자 및 미소 캡슐을 차례로 첨가하여 무기물 입자 및 미소 캡슐이 분산된 코팅액을 제조한다.
- [105] 이때, 바인더 고분자 용액에 무기물 입자를 첨가한 후, 무기물 입자의 파쇄를

실시할 수 있다. 이때 파쇄 시간은 1 내지 20 시간이 적절하며, 파쇄된 무기물 입자의 입도는 상기에 언급된 바와 같이 0.01 내지 10 $\mu$ m일 수 있다. 파쇄 방법으로는 통상적인 방법을 사용할 수 있으며, 특히 볼밀(ball mill)법이 사용될 수 있다. 또한, 상기 미소 캡슐은 이러한 무기 입자의 파쇄 공정을 거친 후에 마지막으로 투입된다.

- [106] 한편, 무기 입자가 바인더 고분자 용액 내에 분산이 잘 되도록 커플링제를 이용하여 코팅된 경우에는 미소 캡슐과 무기 입자를 바인더 고분자 용액 내에서 단순히 혼합하는 공정에 의해서 코팅액이 제조될 수 있다.
- [107] 그런 다음, 무기물 입자 및 미소 캡슐이 분산된 코팅액을 다공성 기재의 적어도 일면에 적용하여 코팅층을 형성한다.
- [108] 코팅액을 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 코팅층은 다공성 기재의 양면 모두 또는 일면에만 선택적으로 형성할 수 있다.
- [109] 코팅액에 용매가 첨가된 경우 추가적으로 코팅층의 건조과정이 필요함은 물론이다. 건조 조건은 사용된 용매의 증기압을 고려한 온도 범위에서 오븐 또는 가열식 챔버를 사용하여 배치식 또는 연속식으로 가능하다.
- [110] 이와 같이 제조된 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터는 전기화학소자의 세퍼레이터, 즉, 캐소드와 애노드 사이에 개재시킨 세퍼레이터로서 유용하게 사용될 수 있다.
- [111] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 1차, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 캐패시터 소자와 같은 캐패시터(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 포함될 수 있다.
- [112] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터와 함께 적용될 전극으로는 특별히 제한되지 않으며, 당업계에 알려진 통상적인 방법에 따라 전극활물질을 전극 전류집전체에 결합된 형태로 제조할 수 있다. 상기 전극활물질 중 캐소드활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 캐소드에 사용될 수 있는 통상적인 캐소드활물질이 사용 가능하며, 특히 리튬망간산화물, 리튬코발트산화물, 리튬니켈산화물, 리튬철산화물 또는 이들을 조합한 리튬복합산화물을 사용할 수 있다. 애노드활물질의 비제한적인 예로는 종래 전기화학소자의 애노드에 사용될 수 있는 통상적인 애노드활물질이 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 사용 가능하다. 캐소드 전류집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있으며, 애노드

전류집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있다.

[113] 본 발명의 일 측면에 따른 전기화학소자에서 사용될 수 있는 전해액은 A+B와 같은 구조의 염으로서, A<sup>+</sup>는 Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고 B<sup>-</sup>는 PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, C(CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>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 (g-부티로락톤) 또는 이들의 혼합물로 이루어진 유기 용매에 용해 또는 해리된 것이 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다.

[114] 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.

[115] 본 발명의 일 측면에 따른 세퍼레이터를 전지로 적용하는 공정으로는 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.

[116]

[117] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[118]

[119] 실시예

[120] 실시예 1-1. 세퍼레이터의 제조

[121] (1) 미소 캡슐의 제조

[122] 폴리스티렌(polystyrene: PS) 10 중량부를 디클로메탄 90 중량부에 용해시켜 20 중량부의 분산용액(a)을 준비하였다. 또한, 열안정성 개선 첨가제인 트리메틸포스페이트 5 중량부, 계면활성제인 젤라틴 0.5 중량부, 및 증류수 94.5 중량부를 혼합하여 80 중량부의 수용액(b)을 준비하였다. 분산용액(a)을 수용액(b)에 첨가하여 오일/물(oil/water) 에멀전을 형성하였다. 그런 다음, 디클로메탄을 증발시켜 제거함으로써, 트리메틸포스페이트가 포함된 폴리스티렌 미소 캡슐을 얻었다. 이를 증류수에 여러 차례 세척한 후에 젤라틴 표면을 가교시키고 투과성을 최대한 감소시키기 위해서 글루타알데하이드를 이용하여 코팅한 후 다시 세척하여 건조한 후에 최종적으로 미소 캡슐을

제조하였다. 이때 제조된 미소 캡슐의 평균 직경은  $1\mu\text{m}$ 이었다.

[123]

[124] (2) 세퍼레이터의 제조

[125] PVdF-CTFE (폴리비닐리덴플로라이드-클로로트리플로로에틸렌 공중합체) 5 중량부를 아세톤 95 중량부에 첨가하여  $50^{\circ}\text{C}$ 에서 약 12시간 이상 용해시켜 바인더 고분자 용액 5 중량부를 준비하였다. 제조된 바인더 고분자 용액에  $\text{Al}_2\text{O}_3$  분말과  $\text{BaTiO}_3$  분말을 9:1의 중량비로 고분자/무기물 분말 = 20/80의 중량비가 되도록 첨가하고, 12시간 이상 볼 밀법을 이용하여 무기물 분말을 300nm의 크기로 파쇄 및 분산하여 예비 슬러리를 제조하였다. 여기에 앞서 얻어진 고분자/무기물 분말의 총합 100 중량부에 대해 미소 캡슐 20 중량부를 넣고 다시 분산시켜서 최종 슬러리를 제조하였다.

[126] 이와 같이 제조된 슬러리를 딥(dip) 코팅법으로, 두께  $20\mu\text{m}$ 인 폴리에틸렌 다공성 막(기공도 40%)에 코팅하였다. 코팅 두께는 약  $10\mu\text{m}$  정도로 조절하였다.

[127]

[128] 실시에 1-2. 세퍼레이터의 제조

[129] (1) 미소 캡슐의 제조

[130] 트리메틸포스페이트 대신에 트리페닐포스페이트를 사용한 점을 제외하고는 실시예 1-1의 (1)과 동일한 방법으로 미소 캡슐을 제조하였다.

[131]

[132] (2) 세퍼레이터의 제조

[133] 실시예 1-2의 (1)에서 제조된 미소 캡슐을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1-1의 (2)와 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[134]

[135] 실시에 1-3. 세퍼레이터의 제조

[136] (1) 미소 캡슐의 제조

[137] 폴리스티렌(polystyrene: PS) 10 중량부를 디클로메탄 90 중량부에 용해시켜 20 중량부의 분산용액(a)을 준비하였다. 또한, 전기화학소자 성능 개선 첨가제인 비닐렌 카보네이트 5 중량부, 계면활성제인 젤라틴 0.5 중량부, 및 증류수 94.5 중량부를 혼합하여 80 중량부의 수용액(b)을 준비하였다. 분산용액(a)을 수용액(b)에 첨가하여 오일/물(oil/water) 에멀전을 형성하였다. 그런 다음, 디클로메탄을 증발시켜 제거함으로써, 비닐렌 카보네이트가 포함된 폴리스티렌 미소 캡슐을 얻었다. 이를 증류수에 여러 차례 세척하여 최종적인 미소 캡슐을 제조하였다. 이때 제조된 미소 캡슐의 평균 직경은  $1\mu\text{m}$ 이었다.

[138]

[139] (2) 세퍼레이터의 제조

[140] 실시예 1-3의 (1)에서 제조된 미소 캡슐을 사용한 점을 제외하고는 실시예 1-1의 (2)와 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[141]

[142] 실시에 2-1. 전기화학소자(리튬 이차전지)의 제조

[143] (1) 캐소드의 제조

[144] 캐소드 활물질 입자로 리튬 코발트 복합산화물 90 중량부, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 5 중량부, 결합제로 PVDF 5 중량부를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP) 40 중량부에 첨가하여 캐소드 활물질 슬러리를 준비하였다. 상기 캐소드 활물질 슬러리를 두께가 100  $\mu\text{m}$ 인 캐소드 집전체의 알루미늄(Al) 박막에 도포, 건조하여 캐소드를 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

[145]

[146] (2) 애노드의 제조

[147] 애노드 활물질로 탄소 분말, 결합제로 폴리비닐리덴플로라이드(PVdF), 도전제로 카본 블랙(carbon black)을 각각 95 중량부, 2 중량부, 3 중량부로 하여, 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP) 100 중량부에 첨가하여 애노드 활물질 슬러리를 준비하였다. 상기 애노드 활물질 슬러리를 두께가 90  $\mu\text{m}$ 인 애노드 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포, 건조를 통하여 애노드를 제조한 후 롤 프레스(roll press)를 실시하였다.

[148]

[149] (3) 리튬 이차전지의 제조

[150] 전술한 방법으로 제조한 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터를 스택킹 방식을 이용하여 단위 셀들을 조립하였다. 그런 다음, 전해액(에틸렌카보네이트(EC)/프로필렌카보네이트(PC)/디에틸카보네이트(DEC) = 3/2/5 (부피비), 리튬헥사플로로포스페이트(LiPF<sub>6</sub>) 1몰)을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[151]

[152] 실시에 2-2. 전기화학소자(리튬 이차전지)의 제조

[153] 실시예 1-2에서 제조된 세퍼레이터를 사용한 점을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[154]

[155] 실시에 2-3. 전기화학소자(리튬 이차전지)의 제조

[156] 실시예 1-3에서 제조된 세퍼레이터를 사용한 점을 제외하고는, 실시예 2-1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[157]

[158] 비교예 1. 세퍼레이터의 제조

[159] 미소 캡슐을 사용하지 않은 점을 제외하고는 실시예 1-1과 동일한 방법으로 세퍼레이터를 제조하였다.

[160]

[161] 비교예 2. 전기화학소자(리튬 이차전지)의 제조

[162] 비교예 1에서 제조된 세퍼레이터를 사용한 점을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[163]

[164] 비교예 3. 전기화학소자(리튬 이차전지)의 제조

[165] 비교예 1에서 제조된 세퍼레이터를 사용하고, 전해액 100 중량부 기준으로 트리페닐포스페이트 20 중량부를 더 포함한 점을 제외하고는 실시예 2-1과 동일한 방법으로 리튬 이차전지를 제조하였다.

[166]

[167] 평가에 1. 세퍼레이터의 물성 평가

[168] 실시예 1-1, 실시예 1-2 및 비교예 1에서 제조된 세퍼레이터를 TPD-MASS를 이용하여 온도를 승온하면서, GC로 측정된 결과, 실시예 1-1 및 1-2의 세퍼레이터는 100 내지 200°C 에서 트리메틸포스페이트 및 트리페닐포스페이트가 각각 방출됨을 관찰하였다. 이는 이러한 세퍼레이터가 구비된 전지에서 내부 온도가 고온으로 상승하였을 때, 트리메틸포스페이트 및 트리페닐포스페이트와 같은 열안정성 개선 첨가제가 효과적으로 방출함을 의미한다.

[169] 따라서, 실시예 1-1 및 1-2의 세퍼레이터가 장착된 리튬 이차전지가 내부의 과충전 등의 영향으로 이차 전지의 내부 온도가 200°C에 도달하게 되면, 세퍼레이터 내의 미소 캡슐에 담지된 트리메틸포스페이트 및 트리페닐포스페이트가 기체 상태로 방출되어 고온에서 발생하는 수소 및 산소 기체를 트랩하여 이차 전지의 열안정성을 도모할 수 있게 된다.

[170] 한편, 비교예 1의 세퍼레이터의 경우는 트리메틸포스페이트가 담지된 미소 캡슐을 구비하지 않음으로써, 열안정성 또는 난연성이 부여되지 않게 되고, 그 결과, 이러한 비교예 1의 세퍼레이터가 장착된 리튬 이차전지의 경우는 200°C 이상의 고온에서 수소나 산소 기체가 제거되지 않아, 이차전지가 점점 팽창하게 되는 문제점이 발생하게 될 것이다.

[171]

[172] 평가에 2. 전해액에서의 트리메틸포스페이트(TMP) 및 트리페닐포스페이트의 평가

[173] 트리메틸포스페이트를 포함하고 있는 실시예 1-1 및 트리페닐포스페이트를 포함하고 있는 실시예 1-2의 세퍼레이터를 각각 전해액 (에틸렌카보네이트(EC)/프로필렌카보네이트(PC)/디에틸카보네이트(DEC) = 3/2/5 (부피비), 리튬헥사플로로포스페이트 (LiPF<sub>6</sub>) 1몰)상에 25°C의 온도 조건에서 1,440 분 동안 함침시킨 후 NMR을 이용해서 전해액 상에 존재하는 성분을 조사하였고, 그 결과 트리메틸포스페이트 및 트리페닐포스페이트는 검출되지 않았다.

[174] 이로부터 글루타알데하이드에 의해 가교된 미소 캡슐 각각이 트리메틸포스페이트 및 트리페닐포스페이트를 효과적으로 담지하고 있음을 확인할 수 있었다.

[175] 평가에 3. 이차전지의 성능 평가

- [176] 실시예 2-2의 리튬 이차전지(실시예 1-2의 세퍼레이터가 장착됨), 및 비교예 3의 리튬 이차전지(미소캡슐이 포함되지 않은 세퍼레이터가 장착되고, 전해액에 트리페닐포스페이트가 첨가됨)의 전지 성능 평가를 1C/1C의 충방전 조건으로 비교 실시하였다.
- [177] 비교 평가 결과, 초기 사이클에서 실시예 2-2의 리튬 이차전지의 경우 방전 용량이 감소하는 정도가 크지 않았으나, 비교예 3의 리튬 이차전지의 경우 방전 용량이 많이 감소하였다.
- [178] 이로부터, 리튬 이차전지의 상온에서의 사이클 단계에서 트리페닐포스페이트와 같은 열안정성 개선 첨가제가 전해액 상에 바로 노출되는 비교예 3의 경우는, 충방전 사이클에서 전해액에서의 부반응 등을 제공하여 방전 용량의 감소에 원인을 제공하게 되나, 실시예 2-2의 리튬 이차전지의 경우는 상온 단계에서는 트리페닐포스페이트가 미소 캡슐에 담지되어 전해액과 직접 접촉하지 않게 되고, 이후 이차전지의 비정상적인 작동으로 인한 과전류 또는 고온 발생시에 미소 캡슐의 외부로 배출되어 이차전지의 열안정성을 개선시키는 역할을 하게 됨을 알 수 있다.

## 청구범위

- [청구항 1] 다수의 기공을 갖는 다공성 기재;  
 상기 다공성 기재의 적어도 일면 및 상기 다공성 기재의 기공 중 1종 이상의 영역에 형성되어 있으며, 다수의 무기물 입자 및 상기 무기물 입자의 표면의 일부 또는 전부에 위치하여 상기 무기물 입자 사이를 연결 및 고정시키는 바인더 고분자를 포함하는 다공성 코팅층; 및  
 상기 다공성 기재의 기공 및 상기 다공성 코팅층 내에 형성된 무기물 입자간의 빈 공간으로 이루어진 기공 중 1종 이상의 영역에 분산되어 있고, 전기화학소자 성능 개선 첨가제가 담지된 미소 캡슐을 포함하는 세퍼레이터.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
 상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제가 고체 전해질 계면 형성용 첨가제, 전지 부반응 억제 첨가제, 열안정성 개선 첨가제, 및 과충전 억제 첨가제로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,  
 상기 고체 전해질 계면 형성용 첨가제가 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트, 환형 설파이트, 포화 설통, 불포화 설통, 비환형 설통, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,  
 상기 전지 부반응 억제 첨가제가 에틸렌디아민테트라아세트산, 테트라메틸에틸렌디아민, 피리딘, 디피리딜, 에틸비스(디페닐포스핀), 부티로니트릴, 숙시노니트릴, 아이오딘(iodine), 할로젠화 암모늄, 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,  
 상기 열안정성 개선 첨가제가 헥사메틸디실록산, 헥사메톡시시클로트리포스파젠, 헥사메틸포스포르아미드, 시클로헥실벤젠, 비페닐, 디메틸피롤, 트리메틸포스페이트 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,

- 상기 과충전 억제 첨가제가 n-부틸페로센, 할로젠 치환 벤젠 유도체, 시클로헥실벤젠, 및 비페닐로 이루어진 군에서 선택된 하나 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,  
상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제의 함량이 무기물 입자 및 바인더 고분자의 총합 100 중량부에 대하여 2 내지 20 중량부인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,  
상기 미소 캡슐이 구형 고분자 입자, 코어-셸형 고분자 입자, 또는 블렌드형 고분자 입자인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,  
상기 미소 캡슐이 무기물 입자로 형성된 코팅층을 더 가지는 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,  
상기 미소 캡슐이 가교된 고분자로 이루어진 표면을 가지는 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,  
상기 미소 캡슐의 평균 직경은 100nm 내지 10 $\mu$ m인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,  
상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제가 담지된 미소 캡슐의 함량이 무기물 입자 및 바인더 고분자의 총합 100 중량부에 대하여 5 내지 50 중량부인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,  
상기 전기화학소자 성능 개선 첨가제 및 이를 담지하는 미소 캡슐의 중량비가 1:1.5 내지 1:25인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,  
상기 다공성 기재가 폴리올레핀계 다공성 막 또는 부직포인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,  
상기 다공성 기재가 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌테레프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르(polyester), 폴리아세탈(polyacetal), 폴리아미드(polyamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리이미드(polyimide),

폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone),  
 폴리에테르설향(polyethersulfone),  
 폴리페닐렌옥사이드(polyphenyleneoxide),  
 폴리페닐렌설파이드로(polyphenylenesulfidro) 및  
 폴리에틸렌나프탈렌(polyethylenenaphthalene)으로 이루어진  
 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물로  
 형성된 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

[청구항 16]

제1항에 있어서,  
 상기 무기물 입자가 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자, 리튬  
 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자 및 이들의 혼합물로 이루어진  
 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

[청구항 17]

제16항에 있어서,  
 상기 유전율 상수가 5 이상인 무기물 입자가  $BaTiO_3$ ,  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$   
 (PZT,  $0 < x < 1$ ),  $Pb_{1-x}La_xZr_{1-y}Ti_yO_3$ (PLZT,  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ),  $(1-x)Pb(Mg_{1/3}$   
 $Nb_{2/3})O_3-xPbTiO_3$ (PMN-PT,  $0 < x < 1$ ), 하프니아( $HfO_2$ ),  $SrTiO_3$ ,  $SnO_2$ ,  
 $CeO_2$ ,  $MgO$ ,  $NiO$ ,  $CaO$ ,  $ZnO$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , SiC 및  $TiO_2$ 로  
 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의  
 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

[청구항 18]

제16항에 있어서,  
 상기 리튬 이온 전달 능력을 갖는 무기물 입자가  
 리튬포스페이트( $Li_3PO_4$ ), 리튬티타늄포스페이트( $Li_xTi_y(PO_4)_3$ ,  $0 < x$   
 $< 2$ ,  $0 < y < 3$ ), 리튬알루미늄티타늄포스페이트( $Li_xAl_yTi_z(PO_4)_3$ ,  $0 <$   
 $x < 2$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < z < 3$ ),  $(LiAlTiP)_xO_y$  계열 글래스( $0 < x < 4$ ,  $0 < y$   
 $< 13$ ), 리튬란탄티타네이트( $Li_xLa_yTiO_3$ ,  $0 < x < 2$ ,  $0 < y < 3$ ),  
 리튬게르마늄티오포스페이트( $Li_xGe_yP_zS_w$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0$   
 $< z < 1$ ,  $0 < w < 5$ ), 리튬나이트라이드( $Li_xN_y$ ,  $0 < x < 4$ ,  $0 < y < 2$ ),  
 $SiS_2$  ( $Li_xSi_yS_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 2$ ,  $0 < z < 4$ ) 계열 글래스 및  $P_2S_5$  ( $Li_x$   
 $P_yS_z$ ,  $0 < x < 3$ ,  $0 < y < 3$ ,  $0 < z < 7$ ) 계열 글래스로 이루어진  
 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인  
 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

[청구항 19]

제1항에 있어서,  
 상기 바인더 고분자가 폴리비닐리덴  
 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 (polyvinylidene  
 fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴  
 플루오라이드-트리클로로에틸렌 (polyvinylidene  
 fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트  
 (polymethylmethacrylate), 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), 시아노에틸플루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜 (cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스 (cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스 (cyanoethylsucrose), 플루란 (pullulan) 및 카르복실 메틸 셀룰로오스 (carboxyl methyl cellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

[청구항 20]

제1항에 있어서,  
상기 무기물 입자와 바인더 고분자의 중량비가 50:50 내지 99:1인 것을 특징으로 하는 세퍼레이터.

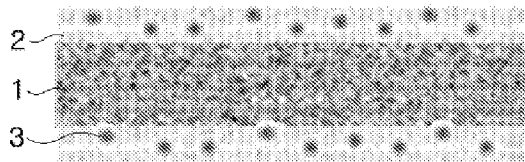
[청구항 21]

캐소드, 애노드, 상기 캐소드 및 애노드 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전기화학소자에 있어서, 상기 세퍼레이터가 제1항 내지 제20항 중 어느 한 항의 세퍼레이터인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

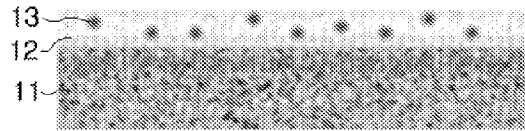
[청구항 22]

제21항에 있어서,  
상기 전기화학소자가 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



[Fig. 3]



[Fig. 4]

