

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 3월 1일 (01.03.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/038524 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 2/16 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/009197
- (22) 국제출원일: 2017년 8월 23일 (23.08.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0109255 2016년 8월 26일 (26.08.2016) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (**SAMSUNG SDI CO., LTD.**) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 삼성전자주식회사 (**SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.**) [KR/KR]; 16677 경기도 수원시 영통구 삼성로 129, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 조병규 (**CHO, Byeonggyu**); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR). 이은경 (**LEE, Eungyeong**); 16678 경기도 수원시 영통구 삼성로 130, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 팬코리아특허법인 (**PANKOREA PATENT AND LAW FIRM**); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70, 13F, 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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, 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.

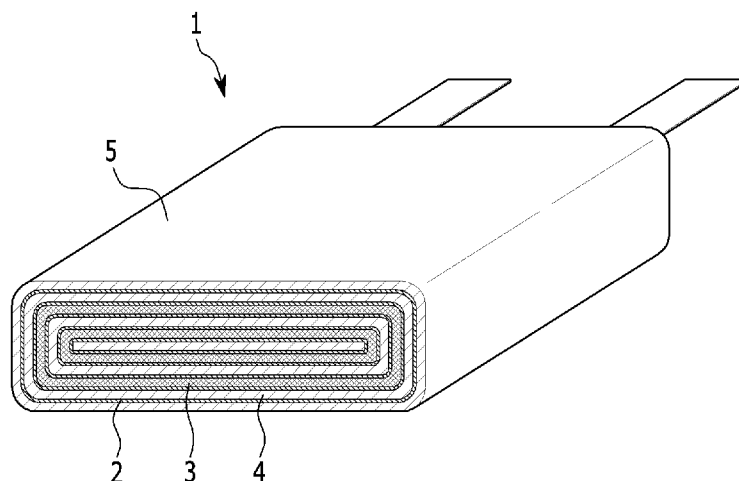
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: SEPARATION FILM FOR LITHIUM METAL BATTERY, LITHIUM METAL BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 금속 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 금속 전지



(57) Abstract: The present invention relates to a separation film for a lithium metal battery and a lithium metal battery comprising the same, the separation film comprising: a porous polyolefin substrate; and a dendrite growth inhibition layer formed on the porous polyolefin substrate, wherein the dendrite growth inhibition layer is formed from a composite containing an ionic polymer, an inorganic filler and lithium salts.

(57) 요약서: 폴리올레핀 다공성 기재, 및 상기 폴리올레핀 다공성 기재 상에 형성된 덴드라이트 성장 억제층을 포함하고, 상기 덴드라이트 성장 억제층은 이온성 폴리머, 무기 필러, 및 리튬염을 포함하는 조성물로 형성되는 것인 리튬 금속 전지용 분리막과 이를 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것이다.



WO 2018/038524 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 금속 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 금속 전지

기술분야

- [1] 리튬 금속 전지용 분리막 및 이를 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 리튬 금속 전지는 음극으로 리튬 금속이나 리튬 합금을 사용하는 전지로, 매우 높은 에너지 용량을 가지고 있어 고에너지 밀도 전지로 이상적인 소재이다. 그러나 리튬 금속 전지는 리튬 음극 표면의 불균일한 전류 분포로 인해 특정 부위에만 리튬이 퇴적되어 수지상 석출물인 리튬 덴드라이트(dendrite)가 형성될 수 있다. 이러한 리튬 덴드라이트는 양극에 도달하여 전지를 단락시키거나 폭발시킬 위험이 있다. 또한 리튬 금속 전지는 리튬 금속의 높은 반응성으로 인해 두꺼운 저항층을 형성할 수 있고 이에 따라 전지의 저항이 높아져 충방전시 용량이 감소할 수 있다.
- [3] 따라서 리튬 금속 전극을 안정화하여 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하고 전지 저항을 낮추는 기술은 차세대 리튬 금속 전지의 개발을 위해 선행되어야 할 중요한 과제이다.

- [4] [선행문헌]
[5] 국내공개특허 제10-2012-0152526호
[6] 국내공개특허 제10-2013-0043741호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 리튬 덴드라이트의 성장이 억제되고 이온전도도가 우수한 분리막 및 이를 포함하여 내부 단락이 방지되고 수명 특성이 향상된 리튬 금속 전지를 제공한다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명의 일 구현예에서는 폴리올레핀 다공성 기재, 및 상기 폴리올레핀 다공성 기재 상에 형성된 덴드라이트 성장 억제층을 포함하고, 상기 덴드라이트 성장 억제층은 이온성 폴리머, 무기 필러, 및 리튬염을 포함하는 조성물로 형성되는 리튬 금속 전지용 분리막을 제공한다.
- [9] 상기 이온성 폴리머는 양이온성 폴리머일 수 있다.
- [10] 상기 이온성 폴리머는 암모늄계 양이온성 폴리머일 수 있다.
- [11] 상기 이온성 폴리머는 암모늄계 양이온성 폴리머 및 설펜계 음이온의 염 형태일 수 있다.
- [12] 상기 이온성 폴리머는 예를 들어 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드, 폴리디알릴디메틸암모늄 비스플루오로설포닐이미드, 폴리디알릴디메틸암모늄 비스트리플루오로메탄설포닐이미드, 폴리비닐벤질트리메틸암모늄

클로라이드, 폴리비닐벤질트리메틸암모늄 비스플루오로설폰아미드, 폴리비닐벤질트리메틸암모늄 비스트리플루오로메탄설폰아미드, 폴리알릴아민 하이드로클로라이드, 폴리에틸렌이민, 폴리피롤, 폴리아크릴아미드, 이들의 공중합체, 또는 이들의 조합일 수 있다.

- [13] 상기 이온성 폴리머는 상기 이온성 폴리머 및 무기 필러의 총 함량에 대하여 1 중량% 내지 50 중량%로 포함될 수 있다.
- [14] 상기 무기 필러는 금속 산화물, 준금속 산화물, 금속 불화물, 금속 수산화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [15] 상기 무기 필러는 구체적으로 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , GaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, $\text{AlO}(\text{OH})$, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [16] 상기 무기 필러는 상기 이온성 폴리머 및 무기 필러의 총 함량에 대하여 50 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [17] 상기 리튬염은 예를 들어 LiFSI (lithium bis(fluorosulfonyl)imide), LiTFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)(x$ 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [18] 상기 리튬염은 상기 이온성 폴리머 및 무기 필러 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부로 포함될 수 있다.
- [19] 상기 이온성 폴리머, 무기 필러, 및 리튬염을 포함하는 조성물은 추가적으로 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐에테르, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리아믹산, 폴리아미드이미드, 아라미드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸플루란, 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 플루란, 카르복시메틸셀룰로오스, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 이들의 공중합체, 또는 이들의 조합을 더 포함할 수 있다.
- [20] 상기 리튬 금속 전지용 분리막의 두께는 $5\ \mu\text{m}$ 내지 $50\ \mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [21] 상기 덴드라이트 성장 억제층의 두께는 $1\ \mu\text{m}$ 내지 $5\ \mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [22] 상기 리튬 금속 전지용 분리막의 단위면적당 무게는 $1\ \text{g/m}^2$ 내지 $30\ \text{g/m}^2$ 일 수 있다.
- [23] 상기 리튬 금속 전지용 분리막의 통기도는 $10\ \text{sec}/100\text{cc}$ 내지 $500\ \text{sec}/100\text{cc}$ 일 수 있다.
- [24] 상기 리튬 금속 전지용 분리막의 저항은 $0.5\ \text{ohm}$ 내지 $3\ \text{ohm}$ 일 수 있다.

- [25] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 상기 분리막을 포함하는 리튬 금속 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [26] 일 구현예에 따른 리튬 금속 전지용 분리막은 덴드라이트의 국부적 성장을 억제하여 내부 단락을 방지할 수 있고 이를 포함하는 리튬 금속 전지는 수명 특성 등이 우수하다.

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 금속 전지의 구조를 보여주는 개략도이다.
[28] 도 2는 실시예 및 비교예의 리튬 금속 전지에 대한 수명 특성 평가 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [29] 이하 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [30] 본 발명의 일 구현예에서는 폴리올레핀 다공성 기재, 및 상기 폴리올레핀 다공성 기재 상에 형성된 덴드라이트 성장 억제층을 포함하고, 상기 덴드라이트 성장 억제층은 이온성 폴리머, 무기 필러, 및 리튬염을 포함하는 조성물로 형성되는 것인 리튬 금속 전지용 분리막을 제공한다.
- [31] 리튬 금속 전지는 충방전 중에 유기 전해액의 음이온의 분해에 의하여 리튬 음극에 리튬 덴드라이트가 국부적으로 성장한다. 이로 인하여 내부 단락이 발생하고 전지의 수명 특성이 저하되는 문제가 있다. 종래에는 리튬 금속에 보호막을 코팅하여 이러한 문제를 해결하고자 하였다. 그러나 리튬 금속에 직접 보호막을 형성시킬 경우, 리튬 금속의 강도가 낮아 코팅 속도를 높이기 어려워 생산성이 떨어지고, 일정 수명 후에는 덴드라이트에 의해 결국 보호막이 물리적으로 분해되는 문제가 있으며, 보호막에 기능성 고분자 등 반응성이 높은 재료를 사용하기가 어렵고, 반응성 때문에 수분이 높은 무기물도 적용하기 어렵다는 단점이 있다.
- [32] 본 발명의 일 구현예에서는 리튬 금속 전지용 분리막에 이온성 폴리머를 포함하는 보호막을 형성시킴으로써, 덴드라이트의 국부적 성장을 효과적으로 억제함과 동시에 기존의 문제점을 해결할 수 있다. 즉, 일 구현예에 따른 리튬 금속 전지용 분리막은 덴드라이트 성장 억제층을 포함함으로써 유기 전해액에서 분해된 음이온을 균일하게 분포시켜 표면 전하를 균등하게 할 수 있고 덴드라이트의 국부적 성장을 막을 수 있다. 또한 일 구현예에 따른 덴드라이트 성장 억제층은 일정 수명 후에도 분해되지 않고 그 형태를 유지할 수 있으며, 계면 저항이 낮고 이온 전도도가 높아 전지의 성능에 유리하게 작용한다.
- [33] 리튬 금속에 직접 보호막을 코팅할 경우에는 이온성 폴리머 등의 재료나 반응성이 높은 무기물을 적용하기 어려우나, 일 구현예에 따른 리튬 금속 전지용

분리막의 텐드라이트 성장 억제층에는 다양한 이온성 폴리머를 적용할 수 있고, 또한 다양한 종류의 무기물을 첨가할 수 있어 물리적인 강도가 높은 보호막을 확보할 수 있다. 또한 일 구현예에 따른 리튬 금속 전지용 분리막은 공정성과 생산성, 수율 등이 우수하다. 이러한 분리막을 적용한 리튬 금속 전지는 우수한 수명 특성을 구현할 수 있다.

- [34] 상기 이온성 폴리머는 양이온성 폴리머일 수 있고, 구체적으로 암모늄계 양이온성 폴리머일 수 있다. 이때 상기 양이온성 폴리머는 음이온과 결합된 염 형태로 존재할 수 있다. 일 예로 상기 이온성 폴리머는 암모늄계 양이온성 폴리머 및 설펜계 음이온의 염 형태일 수 있다.
- [35] 상기 이온성 폴리머는 예를 들어 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드 (polydiallyldimethylammonium chloride), 폴리디알릴디메틸암모늄 비스플루오로설포닐이미드 (polydiallyldimethylammonium bis(fluorosulfonyl)imide), 폴리디알릴디메틸암모늄 비스트리플루오로메탄설포닐이미드 (poly diallyldimethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), 폴리비닐벤질트리메틸암모늄 클로라이드 (poly 4-vinylbenzyltrimethylammonium chloride), 폴리비닐벤질트리메틸암모늄 비스플루오로설포닐이미드 (poly 4-vinylbenzyltrimethylammonium bis(fluorosulfonyl)imide), 폴리비닐벤질트리메틸암모늄 비스트리플루오로메탄설포닐이미드 (poly 4-vinylbenzyltrimethylammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), 폴리알릴아민 하이드로클로라이드 (poly allylamine hydrochloride), 폴리에틸렌이민 (polyethyleneimine), 폴리피롤(polypyrrole), 폴리아크릴아미드(polyacrylamide), 이들의 공중합체, 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [36] 상기 이온성 폴리머는 상기 이온성 폴리머 및 무기 필러의 총 함량에 대하여 1 중량% 내지 50 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로 5 중량% 내지 40 중량%, 10 중량% 내지 30 중량%, 또는 10 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 이 경우 상기 리튬 금속 전지용 분리막은 물성 밸런스를 유지하면서 리튬 텐드라이트의 형성을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [37] 상기 무기 필러는 구체적으로 금속 산화물, 준금속 산화물, 금속 불화물, 금속 수산화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 상기 무기 필러는 예컨대 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , GaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, 및 $\text{AlO}(\text{OH})$ 에서 선택되는 적어도 하나일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [38] 상기 무기 필러는 구형이거나 판상일 수 있다. 또한 상기 무기 필러는 약 1nm 내지 2000nm의 크기를 가질 수 있고, 상기 범위 내에서 100nm 내지 1000nm 또는 100nm 내지 500nm일 수 있다. 여기서 크기는 평균입경 또는 장경일 수 있다.
- [39] 상기 무기 필러는 상기 이온성 폴리머 및 무기 필러의 총 함량에 대하여 50 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로 60 중량% 내지 95 중량%,

70 중량% 내지 90 중량%, 또는 80 중량% 내지 90 중량%로 포함될 수 있다. 이 경우 상기 리튬 금속 전지용 분리막은 물성 밸런스를 유지하면서 리튬 텐드라이트의 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.

- [40] 상기 이온성 폴리머와 상기 무기 필러의 함량 비율은 5:95 내지 50:50일 수 있고, 예를 들어 10:90 내지 40:60 등의 범위일 수 있다. 또한 상기 무기 필러의 함량은 상기 이온성 폴리머 100 중량부에 대하여 100 중량부 내지 2000 중량부일 수 있고, 예를 들어 100 중량부 내지 1000 중량부, 또는 100 중량부 내지 500 중량부일 수 있다. 상기 이온성 폴리머와 상기 무기 필러가 이와 같은 함량 범위로 포함될 경우 상기 리튬 금속 전지용 분리막은 우수한 물성을 유지하면서 리튬 텐드라이트 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [41] 상기 리튬염은 예를 들어 LiFSI (lithium bis(fluorosulfonyl)imide), LiTFSI (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide), LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)(x$ 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 로부터 선택되는 적어도 하나일 수 있다.
- [42] 상기 리튬염은 상기 이온성 폴리머 및 무기 필러 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부로 포함될 수 있고, 구체적으로 1 내지 45 중량부, 1 내지 40 중량부, 1 내지 35 중량부, 또는 1 내지 30 중량부로 포함될 수 있다. 이 경우 상기 리튬 금속 전지용 분리막은 물성 밸런스를 유지하면서 리튬 텐드라이트의 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [43] 상기 이온성 폴리머, 무기 필러, 및 리튬염을 포함하는 조성물은 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(PVdF-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐에테르, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리아믹산, 폴리아미드이미드, 아라미드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸풀루란 (cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 풀루란(pullulan), 카르복시메틸셀룰로오스, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 및 이들의 공중합체에서 선택되는 적어도 하나를 더 포함할 수 있다. 이 경우 상기 폴리올레핀 다공성 기재와 상기 텐드라이트 성장 억제층의 접착력이 향상될 수 있다.
- [44] 상기 폴리비닐리덴플루오라이드 등 추가적으로 첨가 가능한 성분은 상기 이온성 폴리머 및 무기 필러 100중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 20 중량부, 구체적으로 0.1 중량부 내지 15 중량부, 0.1 중량부 내지 10 중량부, 0.1 중량부 내지 5 중량부, 또는 1 중량부 내지 20 중량부로 포함될 수 있다.
- [45] 상기 폴리올레핀 다공성 기재는 다수의 기공을 가지는 것으로 통상

전기화학소자에 사용되는 기재일 수 있다. 상기 폴리올레핀 다공성 기재는 섀도우 기능이 우수하여 전지의 안전성 향상에 기여할 수 있다.

- [46] 상기 폴리올레핀 다공성 기재는 예를 들어 폴리에틸렌 단일막, 폴리프로필렌 단일막, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 이중막, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 삼중막 및 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 삼중막으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 또한 상기 폴리올레핀 다공성 수지는 올레핀 수지 외에 비올레핀 수지를 포함하거나, 올레핀과 비올레핀 모노머의 공중합체를 포함할 수 있다.
- [47] 상기 폴리올레핀 다공성 기재는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 $40\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 예를 들어 $1\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$, 또는 $5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.
- [48] 상기 리튬 금속 전지용 분리막은 예컨대 상기 폴리올레핀 다공성 기재의 일면 또는 양면에 상기 이온성 폴리머, 무기 필러, 및 리튬염을 포함하는 조성물을 도포한 후 건조하여 제조할 수 있다.
- [49] 상기 도포는 예컨대 스핀 코팅, 딥 코팅, 바 코팅, 다이 코팅, 슬릿 코팅, 롤 코팅, 스프레이 코팅, 커튼 코팅, 연속 노즐 코팅, 닥터 블레이드 코팅, 잉크젯 인쇄 등의 방법을 이용한 것일 수 있다.
- [50] 상기 건조는 예컨대 자연 건조, 온풍, 열풍 또는 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, 원적외선, 전자선 등의 조사에 의한 방법으로 수행될 수 있으나, 이에 한정되지 않는다. 상기 건조는 예컨대 25°C 내지 120°C 의 온도에서 수행될 수 있다.
- [51] 상기 리튬 금속 전지용 분리막은 전술한 방법 외에 라미네이션(lamination), 공압출(coextrusion) 등의 방법으로 제조될 수도 있다.
- [52] 일 구현예에 따른 리튬 금속 전지용 분리막의 두께는 $5\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 일 수 있고, 구체적으로 $5\mu\text{m}$ 내지 $45\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ 내지 $40\mu\text{m}$, 또는 $10\mu\text{m}$ 내지 $30\mu\text{m}$ 일 수 있다. 또한, 상기 덴드라이트 성장 억제층의 두께는 $1\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 일 수 있고, 예를 들어 $1\mu\text{m}$ 내지 $3\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 분리막 및 상기 덴드라이트 성장 억제층의 두께가 상기 범위를 만족하는 경우 상기 리튬 금속 전지용 분리막은 우수한 성능을 구현할 수 있다.
- [53] 상기 리튬 금속 전지용 분리막의 단위면적당 무게는 1 g/m^2 내지 30 g/m^2 일 수 있고, 구체적으로 1 g/m^2 내지 25 g/m^2 , 1 g/m^2 내지 20 g/m^2 , 1 g/m^2 내지 15 g/m^2 , 또는 5 g/m^2 내지 30 g/m^2 일 수 있다. 이 경우 상기 리튬 금속 전지용 분리막은 우수한 성능을 구현할 수 있다.
- [54] 상기 리튬 금속 전지용 분리막은 우수한 통기도를 가질 수 있다. 상기 리튬 금속 전지용 분리막의 통기도는 상기 다공성 기재의 종류와 두께 등에 따라 다양한 값을 가질 수 있고, 예를 들어 $10\text{ sec}/100\text{cc}$ 내지 $500\text{ sec}/100\text{cc}$ 일 수 있고, 상기 범위 내에서 $10\text{ sec}/100\text{cc}$ 내지 $400\text{ sec}/100\text{cc}$, $50\text{ sec}/100\text{cc}$ 내지 $300\text{ sec}/100\text{cc}$, 또는 $100\text{ sec}/100\text{cc}$ 내지 $300\text{ sec}/100\text{cc}$ 일 수 있다. 이에 따라 상기 분리막은 리튬 금속 전지에 적용될 경우 우수한 성능을 발현할 수 있다. 즉, 단위 두께당 0.2

sec/100cc·1 μ m 내지 100 sec/100cc·1 μ m일 수 있고, 상기 범위 내에서 0.2 sec/100cc·1 μ m 내지 80 sec/100cc·1 μ m, 1 sec/100cc·1 μ m 내지 60 sec/100cc·1 μ m, 또는 2 sec/100cc·1 μ m 내지 60 sec/100cc·1 μ m 일 수 있다.

- [55] 여기서 통기도는 100 cc의 공기가 분리막을 통과하는 데에 걸리는 시간을 의미하며, 예를 들어 통기도 측정 장치 (Gurley Densometer)를 이용하여 0.5 kg/cm², 실린더 압력 2.5 kg/cm², 설정 시간 10 sec로 설정하여, 100 cc의 공기가 분리막을 통과하는데 걸리는 시간을 측정한 값일 수 있다. 단위 두께당 통기도는 분리막 전체 두께에 대해 통기도를 측정한 후, 분리막의 두께로 나누어 구할 수 있다.
- [56] 상기 리튬 금속 전지용 분리막은 낮은 저항을 가질 수 있다. 구체적으로 상기 리튬 금속 전지용 분리막의 저항은 0.5 ohm 내지 3 ohm일 수 있고, 0.5 ohm 내지 2.5 ohm, 0.5 ohm 내지 2 ohm, 또는 0.5 ohm 내지 1.5 ohm일 수 있다. 이에 따라 상기 분리막은 리튬 금속 전지에 적용될 경우 우수한 성능을 발휘할 수 있다.
- [57] 여기서 상기 분리막의 저항은 분리막과 전해액만으로 코인셀을 제작한 후 약 12시간 동안 상온에서 보관한 후에 전기화학 임피던스 분광 분석 (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS) 장비를 이용하여 측정한 값일 수 있다.
- [58] 본 발명의 다른 일 구현예에서는 전술한 분리막을 포함하는 리튬 금속 전지를 제공한다.
- [59] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 금속 전지의 구조를 보여주는 개략도이다. 도 1을 참고하면, 리튬 금속 전지(1)는 양극(2), 음극(3) 및 상기 양극(2)과 음극(3) 사이에 위치하는 분리막(4)으로 이루어진 전극 조립체와, 상기 전극 조립체를 둘러싸는 케이스(5)를 포함한다. 상기 양극(2)과 상기 음극(3) 사이에는 전해액이 주입된다.
- [60] 일 구현예에 따른 리튬 금속 전지는 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등일 수 있으며, 벌크 타입 또는 박막 타입 등 어떠한 형태도 가능하다.
- [61] 상기 양극(2)은 집전체 및 상기 집전체에 형성되는 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 양극 활물질 층은 양극 활물질, 바인더 및 선택적으로 도전재를 포함한다.
- [62] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물을 사용할 수 있다. 구체적으로 코발트, 망간, 니켈, 알루미늄, 철 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 또는 복합 인산화물 중에서 1종 이상을 사용할 수 있다. 더욱 구체적으로, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 망간 산화물, 리튬 니켈 코발트 알루미늄 산화물, 리튬 철 인산화물 또는 이들의 조합을 사용할 수 있다.
- [63] 상기 양극 활물질은 일 예로 황 원소 및 황 함유 화합물로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 황 함유 화합물은 예를 들어 Li₂Sn(n $\geq$ 1); 2,5-디머캡토-1,3,4-티아디아졸(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole), 1,3,5-트리티오시아누익산(1,3,5-trithiocyanic acid) 등과 같은 디설파이드

화합물; 유기 황 화합물; 및 탄소-황 폴리머($(C_2S_x)_n$, $x=2.5$ 내지 50 , $n \geq 2$)로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다.

[64] 또한 상기 양극을 주위 공기에 노출시켜 리튬 금속 전지를 제작할 수도 있다. 이때 상기 양극 활물질 층은 카본 및 바인더를 포함할 수 있으며, 선택적으로 촉매를 사용할 수도 있다.

[65] 상기 양극에 사용되는 집전체는 예를 들어 알루미늄, 니켈 등일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[66] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 상기 바인더의 구체적인 예로는 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론, 폴리아미드이미드, 폴리아크릴산 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[67] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 상기 도전재의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료 1종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.

[68] 상기 음극(3)은 리튬 금속 및 리튬 합금으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 리튬 합금으로는 리튬과, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속으로 이루어진 합금을 사용할 수 있다.

[69] 상기 전해액은 리튬염 및 비수성 유기용매를 포함할 수 있다.

[70] 상기 리튬염은 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 금속 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 상기 리튬염의 구체적인 예로는 LiFSI, LiTFSI, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₃C₂F₅)₂, LiC₄F₉SO₃, LiClO₄, LiAlO₂, LiAlCl₄, LiN(C_xF_{2x+1}SO₂)(C_yF_{2y+1}SO₂)(x 및 y 는 자연수임), LiCl 및 LiI 등이 있다. 상기 리튬염의 농도는 약 0.1M 내지 약 2.0M 범위 내에서 사용될 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위로 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[71] 상기 유기용매는 에테르기 함유 선형 또는 환형 용매, 불소 함유 용매, 카보네이트계 용매, 에스테르계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매 및 비양성자성 용매로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [72] 상기 에테르기 함유 선형 또는 환형 용매로는 예컨대 디부틸에테르, 테트라에틸렌글리콜 디메틸 에테르(tetraethyleneglycol dimethyl ether, TEGDME), 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르(diethyleneglycol dimethyl ether), 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 트리에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로퓨란 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 예컨대 테트라에틸렌글리콜 디메틸 에테르일 수 있다.
- [73] 상기 에테르기 함유 선형 또는 환형 용매는 상기 유기용매의 총 함량에 대하여 약 50 내지 95 부피%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함됨으로써 리튬염의 해리와 해리된 리튬이온의 원활한 이동을 확보할 수 있다.
- [74] 상기 불소 함유 용매는 예컨대 모노플루오로에틸렌 카보네이트, 디플루오로에틸렌카보네이트, 플루오로프로필렌 카보네이트 또는 이들의 조합일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [75] 상기 불소 함유 용매는 상기 유기용매의 총 함량에 대하여 약 5 내지 50 부피%로 포함될 수 있다. 상기 범위로 포함됨으로써 불소 함유 용매의 환원 분해에 의해 리튬 금속층의 표면에 균일하고 안정한 보호막을 형성할 수도 있다.
- [76] 상기 카보네이트계 용매로는 예컨대 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트(dipropyl carbonate, DPC), 메틸프로필 카보네이트(methylpropyl carbonate, MPC), 에틸프로필 카보네이트(ethylpropyl carbonate, EPC), 메틸에틸 카보네이트(methylethyl carbonate, MEC), 에틸메틸 카보네이트(ethylmethyl carbonate, EMC) 등의 선형 카보네이트 화합물; 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 부틸렌 카보네이트(butylene carbonate, BC) 등의 환형 카보네이트 화합물 등이 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [77] 상기 선형 카보네이트 화합물 및 상기 환형 카보네이트 화합물을 혼합하여 사용하는 경우, 유전율을 높이는 동시에 점성이 작은 용매로 제조될 수 있어서 좋다. 이 경우 환형 카보네이트 화합물 및 선형 카보네이트 화합물은 약 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [78] 상기 에스테르계 용매로는 예컨대 메틸아세테이트, 에틸아세테이트, n-프로필아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 케톤계 용매로는 시클로헥산 등 있고, 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 있다.
- [79] 상기 유기용매는 단독으로 또는 둘 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 둘 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있다.
- [80] 일 구현예에 따른 리튬 금속 전지는 모바일, IT 기기, 자동차 등에 광범위하게

적용 가능하다.

- [81] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예들을 제시한다. 다만, 하기에 기재된 실시예들은 본 발명을 구체적으로 예시하거나 설명하기 위한 것에 불과하며, 이로써 본 발명이 제한되지 않는다.

[82] 실시예 1

- [83] (1) 폴리디알릴디메틸암모늄 비스플루오로설포닐이미드 (polydiallyldimethylammonium bis(fluorosulfonyl)imide; 이하 PIL) 16.7 중량% 및 베마이트 (boehmite, Nabaltec社) 83.8 중량%를 혼합하고 LiFSI (lithium bis(fluorosulfonyl)imide) 5 중량부를 첨가하여 텐드라이트 성장 억제층 용액을 제조하였다. 폴리에틸렌 다공성 기재의 표면에 상기 용액을 도포한 후 건조하여 분리막을 제조하였다.

- [84] (2) 양극 활물질로 LiCoO_2 를 혼합하여 N-메틸-2-피롤리돈에 분산시켜 양극 활물질 층 조성물을 제조한 후 알루미늄 호일에 코팅하여 건조 후 양극을 제조하였다. 음극으로는 $20\mu\text{m}$ 두께의 리튬 금속을 사용하였고, 에터계 전해액을 사용하였다. 상기 양극, 음극, 전해액, 및 분리막을 사용하여 권취 및 압축하여 코인 타입의 리튬 금속 전지를 제조하였다.

[85] 실시예 2 내지 실시예 4

- [86] 분리막의 텐드라이트 성장 억제층의 조성을 아래 표 1에 나타낸 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 금속 전지를 제조하였다.

[87] [Table 1]

		실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4
분리막의 텐드라이트 성장 억제층	이온성 폴리머	PIL(16.7)	PIL(16.7)	PIL(16.7)	PIL(50)
	무기 필러	베마이트(83.3)	실리카(83.3)	알루미나(83.3)	베마이트(50)
	리튬염	LiFSI(5)	LiFSI(5)	LiFSI(5)	LiFSI(15)

[88] 비교예 1

- [89] 분리막에 텐드라이트 성장 억제층을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 금속 전지를 제조하였다.

[90] 비교예 2 및 3

- [91] 분리막에 텐드라이트 성장 억제층을 형성하지 않았고, 음극의 리튬 금속 표면에 표 2에 나타낸 바와 같은 조성의 코팅층을 형성한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 금속 전지를 제조하였다.

[92] 비교예 4 내지 6

- [93] 분리막의 텐드라이트 성장 억제층의 조성을 표 2에 나타낸 바와 같이 변경한

것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 금속 전지를 제조하였다.
비교예 6에서 PVdF는 폴리비닐리덴 플루오라이드 (Polyvinylidene fluoride, Solef 9300)이다.

[94] [Table 2]

		비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4	비교예 5	비교예 6
분리막의 덴드라이 트 성장 억제층	폴리머	-	-	-	PIL(100)	PIL(16.7)	PVdF(20)
	무기 필러	-	-	-	-	알루미 나(83.8)	알루미 나(80)
	리튬염	-	-	-	LiFSI(30)	-	LiFSI(6)
리튬 금속 음극의 코팅층	폴리머	-	PIL(16.7)	PIL(100)	-	-	-
	무기 필러	-	알루미 나(83.3)	-	-	-	-
	리튬염	-	LiFSI(5)	LiFSI(30)	-	-	-

[95] **평가 1: 분리막 물성 평가**

[96] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 분리막의 두께, 단위면적당 무게, 통기도 및 저항을 측정하여 표 3에 나타내었다.

[97] 여기서 분리막의 두께는 마이크로미터(micrometer)를 이용하여 5 x 5 cm²의 분리막 샘플의 두께를 5번 측정하여 평균한 값이다. 상기 단위 면적당 무게는 전자저울을 이용하여 5 x 5 cm²의 분리막 샘플의 무게를 측정한 후 단위 면적으로 환산한 값이다. 상기 통기도는 100 cc의 공기가 분리막을 통과하는 데에 걸리는 시간을 의미하며, 통기도 측정 장치 (Gurley Densometer)를 이용하여 0.5 kg/cm², 실린더 압력 2.5 kg/cm², 설정 시간 10 sec로 설정하여 통기도를 측정하여 평균값을 기록한 것이다. 상기 저항은 분리막과 전해액만으로 코인셀을 제작하여 약 12시간 상온 보관 후 전기화학 임피던스 분광 분석 (Electrochemical Impedance Spectroscopy; EIS) 장비를 이용하여 10,000 Hz 내지 100,000 Hz의 영역에서 스캐닝 하여 x절편 (y=0)의 값을 기록한 것이다.

[98] [Table 3]

	실시예				비교예					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
두께 (μm)	15.2	16.4	14.3	12.7	12.0	-	-	-	14.9	16.6
무게 (g/m^2)	12.8	12.5	10.1	7.3	6.5	-	-	-	11.0	14.8
통기도 ($\text{sec}/100\text{cc}$)	255	206	204	171	149	-	-	-	207	208
분리막 저항 (ohm)	1.44	1.18	1.34	1.08	0.97	-	-	-	1.98	2.32

[99] 표 3에서 비교예 2 및 3은 분리막에 별도의 보호막 등을 처리하지 않은 경우여서 데이터를 표시하지 않았고, 비교예 4의 경우 분리막의 기공이 막혀 측정이 불가하였다.

[100] 상기 표 3을 참고하면, 실시예의 분리막은 적절한 두께와 무게 범위를 가지며, 우수한 통기도와 낮은 저항을 가진다는 것을 확인할 수 있다.

[101] **평가 2: 전지의 수명 특성 평가**

[102] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 6에서 제조한 리튬 금속 전지에 대해 25°C에서 0.1C로 충전 3회 실시 후, 0.7C 충전 및 0.5C 방전 30회 실시하여 사이클에 따른 충전 용량을 측정하였고, 30 사이클에서의 용량 보존률을 계산하여 도 2 및 표 4에 나타내었다. 도 2에서 P1 내지 P4는 각각 실시예 1 내지 4를 의미하고, R1 내지 R6는 각각 비교예 1 내지 6을 의미한다.

[103] [Table 4]

	실시예				비교예					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
용량 보존률 (%)	98.89	96.69	97.79	97.69	94.29	93.59	84.78	-	85.97	75.37
	8.6	6.9	7.8	7.1	3.2	2.6	7.8		9.1	3.1

[104] 표 4에서 비교예 4의 경우 분리막의 기공이 막혀 수명 특성 평가가 불가하였다.

[105] 도 2 및 표 4를 참고하면, 실시예의 경우 비교예에 비하여 수명 특성이 현저히 개선되었음을 확인할 수 있다. 이를 통해, 이온성 폴리머, 무기 필러, 및 리튬염을 포함하는 조성물로 형성되는 덴드라이트 성장 억제층을 가지는 본 발명에 따른 분리막은 충전 중의 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하여 내부 단락을 방지하고 전지의 수명 특성을 개선할 수 있음을 확인할 수 있다.

[106] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인

형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

- [107] [부호의 설명]
- [108] 1: 리튬 금속 전지
- [109] 2: 양극
- [110] 3: 음극
- [111] 4: 분리막
- [112] 5: 케이스

청구범위

- [청구항 1] 폴리올레핀 다공성 기재, 및
상기 폴리올레핀 다공성 기재 상에 형성된 덴드라이트 성장 억제층을 포함하고,
상기 덴드라이트 성장 억제층은 이온성 폴리머, 무기 필러, 및 리튬염을 포함하는 조성물로 형성되는 리튬 금속 전지용 분리막.
- [청구항 2] 제1항에서, 상기 이온성 폴리머는 양이온성 폴리머인 리튬 금속 전지용 분리막.
- [청구항 3] 제2항에서, 상기 이온성 폴리머는 암모늄계 양이온성 폴리머인 리튬 금속 전지용 분리막.
- [청구항 4] 제3항에서, 상기 이온성 폴리머는 암모늄계 양이온성 폴리머 및 설펜계 음이온의 염 형태인 리튬 금속 전지용 분리막.
- [청구항 5] 제1항에서, 상기 이온성 폴리머는 폴리디알릴디메틸암모늄 클로라이드, 폴리디알릴디메틸암모늄 비스플루오로설포닐이미드, 폴리디알릴디메틸암모늄 비스트리플루오로메탄설포닐이미드, 폴리비닐벤질트리메틸암모늄 클로라이드, 폴리비닐벤질트리메틸암모늄 비스플루오로설포닐이미드, 폴리비닐벤질트리메틸암모늄 비스트리플루오로메탄설포닐이미드, 폴리알릴아민 하이드로클로라이드, 폴리에틸렌이민, 폴리피롤, 폴리아크릴아미드, 이들의 공중합체, 또는 이들의 조합인 리튬 금속 전지용 분리막.
- [청구항 6] 제1항에서, 상기 이온성 폴리머는 상기 이온성 폴리머 및 무기 필러의 총 함량에 대하여 1 중량% 내지 50 중량%로 포함되는 리튬 금속 전지용 분리막.
- [청구항 7] 제1항에서, 상기 무기 필러는 금속 산화물, 준금속 산화물, 금속 불화물, 금속 수산화물 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 금속 전지용 분리막.
- [청구항 8] 제1항에서, 상기 무기 필러는 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , GaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , SrTiO_3 , BaTiO_3 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}_3(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}$, $\text{AlO}(\text{OH})$, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 금속 전지용 분리막.
- [청구항 9] 제1항에서, 상기 무기 필러는 상기 이온성 폴리머 및 무기 필러의 총 함량에 대하여 50 중량% 내지 99 중량%로 포함되는 리튬 금속 전지용 분리막.
- [청구항 10] 제1항에서, 상기 리튬염은 LiFSI (리튬

비스(플루오로설포닐)이미드), LiTFSI (리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드), LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (x 및 y 는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬 금속 전지용 분리막.

[청구항 11] 제1항에서, 상기 리튬염은 상기 이온성 폴리머 및 무기 필러 100 중량부에 대하여 1 내지 50 중량부로 포함되는 리튬 금속 전지용 분리막.

[청구항 12] 제1항에서, 상기 이온성 폴리머, 무기 필러, 및 리튬염을 포함하는 조성물은 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌-비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐에테르, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리이미드, 폴리아믹산, 폴리아미드이미드, 아라미드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알코올, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복시메틸셀룰로오스, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 이들의 공중합체, 또는 이들의 조합을 더 포함하는 리튬 금속 전지용 분리막.

[청구항 13] 제1항에서, 상기 리튬 금속 전지용 분리막의 두께는 $5\ \mu\text{m}$ 내지 $50\ \mu\text{m}$ 인 리튬 금속 전지용 분리막.

[청구항 14] 제1항에서, 상기 덴드라이트 성장 억제층의 두께는 $1\ \mu\text{m}$ 내지 $5\ \mu\text{m}$ 인 리튬 금속 전지용 분리막.

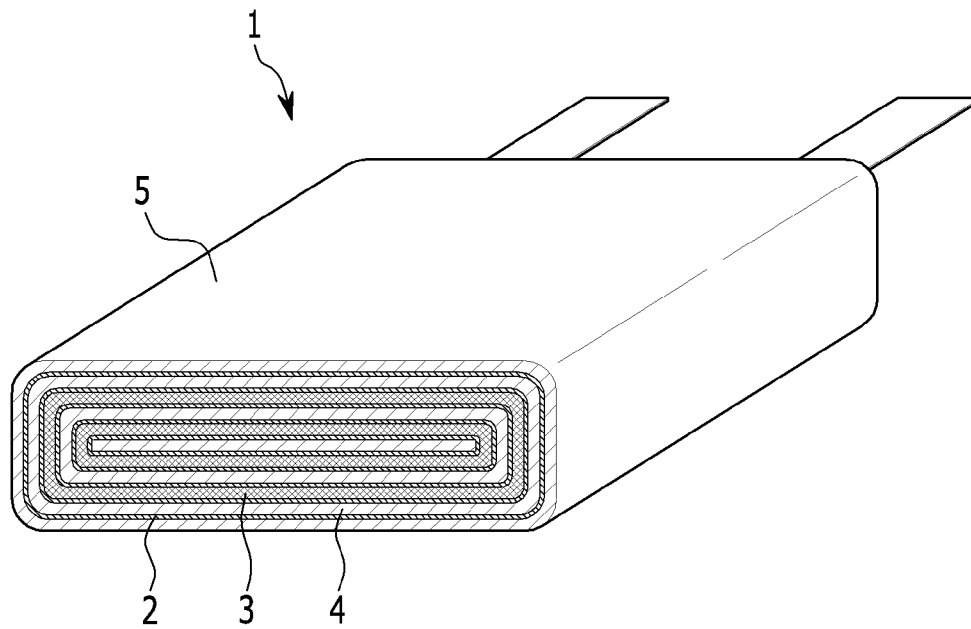
[청구항 15] 제1항에서, 상기 리튬 금속 전지용 분리막의 단위면적당 무게는 $1\ \text{g/m}^2$ 내지 $30\ \text{g/m}^2$ 인 리튬 금속 전지용 분리막.

[청구항 16] 제1항에서, 상기 리튬 금속 전지용 분리막의 통기도는 $10\ \text{sec}/100\text{cc}$ 내지 $500\ \text{sec}/100\text{cc}$ 인 리튬 금속 전지용 분리막.

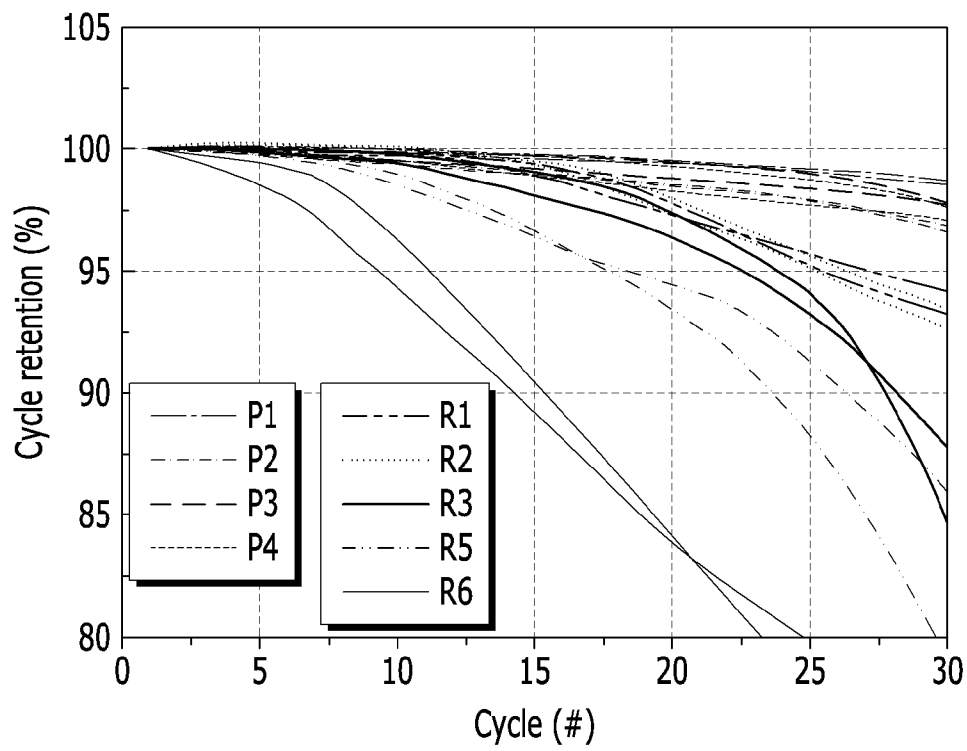
[청구항 17] 제1항에서, 상기 리튬 금속 전지용 분리막의 저항은 $0.5\ \text{ohm}$ 내지 $3\ \text{ohm}$ 인 리튬 금속 전지용 분리막.

[청구항 18] 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 따른 리튬 금속 전지용 분리막을 포함하는 리튬 금속 전지.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/009197

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 2/16; H01M 10/40; H01M 10/16; C08F 2/44; H01M 4/02; H01M 10/44; H01M 10/052

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: separator, separation membrane, lithium-ion battery, dendrite, diallyldimethylammonium, fluorosulfonylimide, inorganic filler, lithium salt

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-027553 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 04 February 2010 See paragraphs [0015], [0021]-[0027], [0038], [0054]; and claims 1-14.	1-18
A	JP 2013-114764 A (SONY CORP.) 10 June 2013 See the entire document.	1-18
A	JP 2002-203604 A (NISSHINBO IND., INC.) 19 July 2002 See the entire document.	1-18
A	JP 2000-149906 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 30 May 2000 See the entire document.	1-18
A	KR 10-1992-0003758 B1 (W. R. GRACE & CO.) 09 May 1992 See the entire document.	1-18



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 NOVEMBER 2017 (24.11.2017)

Date of mailing of the international search report

30 NOVEMBER 2017 (30.11.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

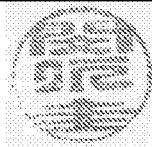
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/009197

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2010-027553 A	04/02/2010	NONE	
JP 2013-114764 A	10/06/2013	JP 5853639 B2	09/02/2016
JP 2002-203604 A	19/07/2002	CA 2350702 A1	16/12/2001
		CN 1337757 A	27/02/2002
		CN 1505849 A	16/06/2004
		EP 1164654 A2	19/12/2001
		EP 1164654 A3	09/06/2004
		EP 1391958 A1	25/02/2004
		KR 10-2001-0113525 A	28/12/2001
		KR 10-2003-0089721 A	22/11/2003
		TW 501306 B	01/09/2002
		TW 543215 B	21/07/2003
		US 2002-0009649 A1	24/01/2002
		US 2004-0076885 A1	22/04/2004
		US 6696204 B2	24/02/2004
		WO 02-087003 A1	31/10/2002
JP 2000-149906 A	30/05/2000	JP 4392881 B2	06/01/2010
KR 10-1992-0003758 B1	09/05/1992	CA 1266504 A	06/03/1990
		EP 0201875 A2	20/11/1986
		EP 0201875 B1	04/09/1991
		JP 04-038101 B2	23/06/1992
		JP 08-287897 A	01/11/1996
		JP 10-050290 A	20/02/1998
		JP 2001-185117 A	06/07/2001
		JP 2004-039649 A	05/02/2004
		JP 2714605 B2	16/02/1998
		JP 3214549 B2	02/10/2001
		JP 3483846 B2	06/01/2004
		JP 3610555 B2	12/01/2005
		JP 62-010857 A	19/01/1987
		US 4650730 A	17/03/1987

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 2/16(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 2/16; H01M 10/40; H01M 10/16; C08F 2/44; H01M 4/02; H01M 10/44; H01M 10/052 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 세퍼레이터, 분리막, 리튬이온 전지, 렌드라이트, 디알릴디메틸암모늄, 플루오로설폰이미드, 무기필러, 리튬염																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2010-027553 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2010.02.04 단락 [0015], [0021]-[0027], [0038], [0054]; 및 청구항 1-14 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013-114764 A (SONY CORP.) 2013.06.10 전체 문헌 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2002-203604 A (NISSHINBO IND., INC.) 2002.07.19 전체 문헌 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2000-149906 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 2000.05.30 전체 문헌 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-1992-0003758 B1 (더블유. 아아르. 그레이스 앤드 컴파니) 1992.05.09 전체 문헌 참조.</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	JP 2010-027553 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2010.02.04 단락 [0015], [0021]-[0027], [0038], [0054]; 및 청구항 1-14 참조.	1-18	A	JP 2013-114764 A (SONY CORP.) 2013.06.10 전체 문헌 참조.	1-18	A	JP 2002-203604 A (NISSHINBO IND., INC.) 2002.07.19 전체 문헌 참조.	1-18	A	JP 2000-149906 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 2000.05.30 전체 문헌 참조.	1-18	A	KR 10-1992-0003758 B1 (더블유. 아아르. 그레이스 앤드 컴파니) 1992.05.09 전체 문헌 참조.	1-18
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
X	JP 2010-027553 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2010.02.04 단락 [0015], [0021]-[0027], [0038], [0054]; 및 청구항 1-14 참조.	1-18																		
A	JP 2013-114764 A (SONY CORP.) 2013.06.10 전체 문헌 참조.	1-18																		
A	JP 2002-203604 A (NISSHINBO IND., INC.) 2002.07.19 전체 문헌 참조.	1-18																		
A	JP 2000-149906 A (MITSUBISHI CHEMICALS CORP.) 2000.05.30 전체 문헌 참조.	1-18																		
A	KR 10-1992-0003758 B1 (더블유. 아아르. 그레이스 앤드 컴파니) 1992.05.09 전체 문헌 참조.	1-18																		
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.																				
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌																				
국제조사의 실제 완료일 2017년 11월 24일 (24.11.2017)		국제조사보고서 발송일 2017년 11월 30일 (30.11.2017)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 민인규 전화번호 +82-42-481-3326 																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2010-027553 A	2010/02/04	없음	
JP 2013-114764 A	2013/06/10	JP 5853639 B2	2016/02/09
JP 2002-203604 A	2002/07/19	CA 2350702 A1	2001/12/16
		CN 1337757 A	2002/02/27
		CN 1505849 A	2004/06/16
		EP 1164654 A2	2001/12/19
		EP 1164654 A3	2004/06/09
		EP 1391958 A1	2004/02/25
		KR 10-2001-0113525 A	2001/12/28
		KR 10-2003-0089721 A	2003/11/22
		TW 501306 B	2002/09/01
		TW 543215 B	2003/07/21
		US 2002-0009649 A1	2002/01/24
		US 2004-0076885 A1	2004/04/22
		US 6696204 B2	2004/02/24
		WO 02-087003 A1	2002/10/31
JP 2000-149906 A	2000/05/30	JP 4392881 B2	2010/01/06
KR 10-1992-0003758 B1	1992/05/09	CA 1266504 A	1990/03/06
		EP 0201875 A2	1986/11/20
		EP 0201875 B1	1991/09/04
		JP 04-038101 B2	1992/06/23
		JP 08-287897 A	1996/11/01
		JP 10-050290 A	1998/02/20
		JP 2001-185117 A	2001/07/06
		JP 2004-039649 A	2004/02/05
		JP 2714605 B2	1998/02/16
		JP 3214549 B2	2001/10/02
		JP 3483846 B2	2004/01/06
		JP 3610555 B2	2005/01/12
		JP 62-010857 A	1987/01/19
		US 4650730 A	1987/03/17