

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2025 년 4 월 10 일 (10.04.2025)



(10) 국제공개번호

WO 2025/075320 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 50/446 (2021.01) H01M 50/449 (2021.01)

H01M 50/431 (2021.01) H01M 50/426 (2021.01)

H01M 50/414 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)

ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC,
ME, 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).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/013864

(22) 국제출원일: 2024 년 9 월 12 일 (12.09.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

10-2023-0133725 2023 년 10 월 6 일 (06.10.2023) KR

(71) 출원인: 롯데케미칼 주식회사 (LOTTE CHEMICAL CORPORATION) [KR/KR]; 05551 서울특별시 송파구 올림픽로 300 (KR).

(72) 발명자: 백영민 (BAEK, Young Min); 07594 서울특별시 강서구 마곡중앙로 201, 롯데중앙연구소 (KR). 박상선 (PARK, Sang Sun); 07594 서울특별시 강서구 마곡중앙로 201, 롯데중앙연구소 (KR). 정현진 (JUNG, Hyun Jin); 07594 서울특별시 강서구 마곡중앙로 201, 롯데중앙연구소 (KR). 김재겸 (KIM, Jae Gyeom); 07594 서울특별시 강서구 마곡중앙로 201, 롯데중앙연구소 (KR). 박재연 (PARK, Jae Yun); 07594 서울특별시 강서구 마곡중앙로 201, 롯데중앙연구소 (KR).

(74) 대리인: 특허법인 티엔아이 (TNI IP LAW FIRM); 05854 서울특별시 송파구 법원로 114 엠스테이트 A동 1201호 (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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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,

(54) Title: LITHIUM METAL BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 금속 전지

(57) Abstract: The present invention provides a lithium metal battery comprising: a positive electrode; a lithium metal negative electrode; and a separator provided between the positive electrode and the lithium metal negative electrode, wherein the separator has a coating layer provided on at least one surface thereof, the coating layer including: a binder containing PAN and a fluorinated polymer; and inorganic particles.

(57) 요약서: 본 발명은, 양극; 리튬 금속 음극; 및 상기 양극 및 상기 리튬 금속 음극 사이에 구비된 분리막을 포함하고, 상기 분리막의 적어도 일면 상에, PAN 및 불소화 고분자를 포함하는 바인더, 및 무기 입자를 포함하는 코팅층이 구비된, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.



WO 2025/075320 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 금속 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적인 형태의 리튬 이차 전지는 탄소계 음극을 사용하고, 리튬염을 유기 용매에 용해시킨 액체 전해질을 매개로 리튬 이온을 이동시킴으로써 전지를 작동시킨다. 이에 반하여, 리튬 금속 전지는 음극 집전체 단독, 또는 리튬 금속층을 음극 집전체 상에 도포한 음극을 사용하여, 충전 시 리튬 이온이 음극에서 리튬 금속으로 환원 석출되고, 방전 시 리튬 금속이 리튬 이온으로 산화되는 방식으로 작동된다.
- [3] 리튬 금속 전지에서 사용되는 리튬 금속은 단위 질량당 전기용량이 커서 고용량 전지를 구현할 수 있는 소재로 부각되고 있다. 그러나, 리튬 금속은 리튬 이온을 탈착/부착하는 과정에서 덴드라이트(dendrite)를 형성하게 되는데, 이는 분리막을 손상시켜 양극과 음극 사이의 전기적 단락을 유발시킬 수 있는 문제점이 존재한다.
- [4] 그러므로, 고용량의 리튬 금속 전지를 효과적으로 구동하기 위하여 리튬 금속 전지에서의 덴드라이트에 의한 부작용을 효과적으로 방지할 수 있는 기술이 필요한 실정이다.
- [5] [선행기술문헌]
- [6] [특허문헌]
- [7] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허공보 제 10-2021-0009188 호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 본 발명은 리튬 금속 전지에 있어서 덴드라이트의 발생에 따른 전지의 성능 저하의 문제를 효과적으로 억제할 수 있는 리튬 금속 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 실시상태는, 양극; 리튬 금속 음극; 및 상기 양극 및 상기 리튬 금속 음극 사이에 구비된 분리막을 포함하고, 상기 분리막의 적어도 일면 상에, PAN 및 불소화 고분자를 포함하는 바인더, 및 무기 입자를 포함하는 코팅층이 구비된, 리튬 금속 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [10] 본 발명에 따른 리튬 금속 전지는 분리막의 적어도 일면 상에 덴드라이트에 따른 부작용을 효과적으로 방지할 수 있는 코팅층을 구비하여, 높은 안정성을 구현할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 리튬 금속 전지의 분리막은 우수한 이온 전도

도, 높은 기계적 강도 및 열안정성을 가지므로, 리튬 금속 전지의 향상된 수명을 구현할 수 있다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [11] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [12] 본 명세서에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [13] 본 명세서에서, 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.
- [14] 본 발명에 따른 리튬 금속 전지는 리튬 이온 전지와 구별된다. 구체적으로, 리튬 금속 전지는 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 것이고, 리튬 이온 전지는 비리튬 물질(예를 들어, 그래파이트)을 음극 활물질로 사용하는 매우 큰 차이점이 존재한다. 나아가, 리튬 금속 전지에 적합한 전해질은 리튬 금속과의 반응성이 낮고, 리튬 금속을 부식시키지 않는 것이다. 반면에, 리튬 이온 전지에 적합한 전해질은 비리튬 음극 활물질과 반응하여 SEI(solid-electrolyte interphase) 층을 형성할 수 있는 것이다. 상기 SEI층은 리튬 이온 전지에서 일어나는 열역학적 화학 반응을 제어하는 긍정적인 역할을 수행할 수 있다. 전술한 바와 같이, 리튬 금속 전지와 리튬 이온 전지는 음극 활물질의 차이로 인한 작동 특성이 크게 다르고 이에 따라 해결이 필요한 문제가 다를 수밖에 없다. 그러므로, 리튬 금속 전지와 리튬 이온 전지는 각각에 요구되는 분리막 특성 및 전해질 특성이 다를 수밖에 없고, 리튬 이온 전지에서 사용된 구성 요소를 리튬 금속 전지에 적용하는 경우 동일한 효과를 기대할 수 없는 경우가 대부분이므로, 리튬 금속 전지와 리튬 이온 전지는 기술분야가 전혀 상이하다고 할 수 있다.
- [15] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.
- [16] 본 발명의 일 실시상태는, 양극; 리튬 금속 음극; 및 상기 양극 및 상기 리튬 금속 음극 사이에 구비된 분리막을 포함하고, 상기 분리막의 적어도 일면 상에, PAN 및 불소화 고분자를 포함하는 바인더, 및 무기 입자를 포함하는 코팅층이 구비된, 리튬 금속 전지를 제공한다.
- [17] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 양극은 리튬코발트산화물, 리튬니켈코발트망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄 산화물, 리튬철인산화물, 및 리튬망간산화물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함하는 양극활물질을 포함할 수 있다. 상기 양극은 바인더, 상기 양극활물질, 도전재를 포함할 수 있다. 다만 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 양극의 구성 및 제조방법은 당업계에 널리 알려진 기술 내용을 적용할 수 있다.

- [18] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 금속 음극은 리튬 금속 박막일 수 있으며, 음극 집전체 상에 리튬 금속층이 구비된 형태로 제공될 수도 있다.
- [19] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막의 코팅층은 PAN 및 불소화 고분자를 함께 바인더 물질로 이용하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로, PAN(polyacrylonitrile)은 우수한 산화 안정성과 함께 높은 이온전도도를 가지는 특성을 가지지만, 상용 고분자 분리막과의 부착력이 낮은 문제가 있었다. 이에 PAN과 함께 바인더 물질로서 상용 고분자 분리막과의 부착력이 높은 불소화 고분자를 함께 적용함으로써 코팅층과 분리막의 부착력을 확보하며, 코팅층의 바인더 물질로 인한 산화안정성 및 이온전도도의 향상을 가능하게 할 수 있다. 이와 같은 효과를 보다 현저하게 구현하기 위하여, 상기 코팅층의 PAN 및 PVDF의 중량비는 3.5:6.5 내지 6.5:3.5일 수 있다. 구체적으로, 상기 코팅층의 PAN 및 PVDF의 중량비는 1:1 내지 6.5:3.5일 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 불소화 고분자는 PVF(poly(vinyl fluoride)), PVDF(poly(vinylidene fluoride)) 및 ETFE(poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene))로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 불소화 고분자는 PVDF일 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 코팅층은 무기 입자를 포함하며, 상기 무기 입자는 상기 분리막의 열안정성 및 기계적 강도를 부여할 수 있다. 또한, 상기 무기 입자는 상기 리튬 금속 전지의 충방전에 따른 리튬 이온의 이동에 있어서, 음이온의 음극으로의 이동을 방해하여, 리튬 이온이 리튬 금속 음극에 고르게 증착될 수 있게 하여 덴드라이트의 형성을 억제하는 역할을 할 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무기 입자의 함량은 전체 바인더 100 중량부에 대하여 150 중량부 내지 400 중량부일 수 있다. 구체적으로, 상기 무기 입자의 함량은 전체 바인더 100 중량부에 대하여 200 중량부 내지 400 중량부, 또는 250 중량부 내지 350 중량부일 수 있다. 상기 함량 범위 내에서, 무기입자는 상기 분리막의 열적 안정성 및 기계적 강도를 충분히 향상시키며, 나아가 덴드라이트 형성을 효과적으로 억제할 수 있다. 상기 무기 입자의 함량이 상기 범위를 초과하는 경우, 바인더로부터 탈락되어 코팅층의 형상이 유지되지 않을 수 있으며, 또한 분리막의 이온전도도를 저하시키는 원인이 될 수도 있다. 또한, 상기 무기 입자의 함량이 상기 범위 미만인 경우, 효과적으로 덴드라이트 억제 및/또는 덴드라이트로부터 분리막을 보호하지 못할 수 있으며, 또한 기계적 강도의 향상이 미미하게 나타날 수 있다.
- [23] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무기 입자는 α - Al_2O_3 및 γ - Al_2O_3 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 무기 입자는 γ - Al_2O_3 를 포함할 수 있다. γ - Al_2O_3 는 α - Al_2O_3 대비 제조 온도가 낮아 상대적으로 표면적이 넓어, 보다 유리할 수 있다.

- [24] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무기 입자는 α - Al_2O_3 및 γ - Al_2O_3 중 적어도 하나를 포함하고, 함유율이 3 중량% 미만일 수 있다. 구체적으로, 상기 무기 입자는 열처리를 통하여 표면의 수산기를 제거함으로써 상기와 같은 매우 낮은 함유율을 가질 수 있다. γ - Al_2O_3 의 경우 α - Al_2O_3 대비 표면에 수산기가 다량 존재하여, 코팅층을 제조하기 위한 코팅액에서 균일한 분산이 어려울 수 있고, 코팅층으로부터 탈락의 가능성이 존재할 수 있으므로, 열처리를 통하여 표면의 수산기를 제거하는 것이 유리할 수 있다. 예를 들어, 열처리 전의 상기 γ - Al_2O_3 는 10 중량% 가량의 함유율을 가지고 있으나, 열처리를 통한 수산기 제거를 통하여 3 중량% 미만의 낮은 함유율을 가질 수 있다. 구체적으로, γ - Al_2O_3 를 열처리하면 표면의 수산기는 제거되지만 표면적이 증가하고, α - Al_2O_3 대비 상대적으로 낮은 결정질을 가지므로, 이를 이용하여 코팅층을 형성하면 코팅층으로의 전해액의 침투를 향상시킬 수 있으며, 코팅층에 맞는 리튬 음극 전극과의 계면 저항이 낮아져서 보다 우수한 전지 수명을 나타낼 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 무기 입자의 입경은 10 nm 내지 100 nm, 또는 20 nm 내지 50 nm 일 수 있다. 상기 무기 입자의 입경은 D_{50} 입경일 수 있으며, 이의 측정 방법은 당업계에 널리 알려진 방법 및 기기를 이용하여 측정될 수 있다. 상기 무기 입자의 입경 범위 내인 경우, 전지의 충전 시 상기 코팅층을 통하여 리튬 금속 음극으로의 균일한 리튬 이온의 이동 및 리튬 이온의 이동을 향상시켜 보다 우수한 전지 수명을 향상시킬 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 코팅층은 상기 리튬 금속 음극을 향하는 분리막의 일면 상에 구비될 수 있다. 상기 코팅층은 상기 분리막의 리튬 금속 음극을 향하는 면 상에 구비되어, 리튬 금속 음극에서 형성되는 덴드라이트에 의한 분리막의 손상을 효과적으로 방지할 수 있으며, 이를 통하여 상기 리튬 금속 전지의 안정성 및 수명을 향상시킬 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 코팅층은 리튬염을 더 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 LiFSI (Lithium bis(fluorosulfonyl) imide), LiTFSI(lithium bis(trifluoromethane sulfonyl) imide), LiPF_6 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiClO_4 , LiCsPF_6 , LiNO_3 , LiPO_2F_2 , LiBr , LiBOB (lithium bis(oxalato) borate), LiDFOB (lithium difluoro(oxalate) borate), LiCF_3SO_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiAlCl_4 및 LiTfI (lithium trifluoromethanesulfonate)로부터 선택될 수 있다. 상기 리튬염은 코팅층 내에서의 리튬 이온의 이동을 원활하게 하는 역할을 할 수 있다. 상기 리튬염은 전체 바인더 100 중량부에 대하여 5 중량부 내지 50 중량부, 또는 10 중량부 내지 30 중량부일 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 코팅층의 두께는 1 μm 내지 20 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 코팅층의 두께는 1 μm 내지 15 μm , 또는 2 μm 내지 10 μm 일 수 있다. 상기 두께 범위 내에서 전술한 코팅층의 효과가 최적화되어 구현될 수 있다.

- [29] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막은 펠트, 종이 또는 미세다공성 플라스틱 필름과 같은 고 다공성/투과성 재료를 이용하여 제조된 다공성 분리막일 수 있다. 상기 다공성 분리막은 전지 전위 하에서 전해액 및 기타 전지 성분에 의한 공격에 내성이 있어야 한다. 일 예로, 상기 다공성 분리막은 유리, 플라스틱, 또는 세라믹 재질의 다공성 막일 수 있다. 또한, 상기 다공성 분리막은 비수 전해액을 가두기 위하여, 다공성 또는 미세다공성 망 구조를 갖는 고분자 분리막일 수 있다. 다만, 이에 한정되는 것은 아니며, 당 업계에서 일반적으로 사용되는 것이라면 적용될 수 있다.
- [30] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 금속 전지는 상기 양극 및 리튬 금속 음극 사이에 구비된 리튬염 및 전해질을 더 포함할 수 있다. 상기 전해질에 포함되는 리튬염은 전술한 바와 동일할 수 있다.
- [31] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전해질은 비수성 유기용매를 포함할 수 있다. 상기 비수성 유기용매는 글라임계 용매 및 에테르계 용매로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 글라임계 용매는 1,2-디메톡시에탄, 디에틸렌글리콜 디메틸에테르, 디에틸렌글리콜 디에틸에테르, 디메틸렌글리콜 디메틸에테르, 트리메틸렌글리콜 디메틸에테르, 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르, 폴리에틸렌글리콜 디메틸에테르, 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르 및 트리에틸렌글리콜 디에틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 또한, 상기 에테르계 용매는 1,1,2,2-테트라플루오로에틸-2,2,3,3-테트라플루오로프로필 에테르(TTE), 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 디메틸에테르 및 디부틸에테르로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.
- [32] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 전해질은 유기 고체 전해질 및/또는 무기 고체 전해질을 포함할 수 있다. 상기 유기 고체 전해질은 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올 및 폴리 불화 비닐리덴으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 또한, 상기 무기 고체 전해질은 Li_4SiO_4 , Li_3N , LiI , Li_5Ni_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiILiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 다만, 상기 유기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질은 이에 한정되는 것은 아니며, 당업계에서 적용되는 다양한 물질 또는 신규 개발된 물질을 제한없이 적용할 수 있다.
- [33] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 금속 전지는 코인형, 각형, 파우치형 또는 박막형 전지일 수 있다.
- [34] 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 기술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [35] [실시예 1]

- [36] 1.0 g의 PAN(Polyacrylonitrile, Mw 150,000)을 12.0 g의 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)에 투입하고, 약 70 °C의 온도에서 4시간 동안 교반하며 용해시켰다. PAN을 완전히 용해시킨 후, 0.24 g의 (Lithium bis(trifluoromethanesulphonyl)imide)를 투입하고 완전히 용해시켜 PAN 용액을 제조하였다.
- [37] 그리고, 1.0 g의 PVDF(Polyvinylidene fluoride, Mw 545,000)를 12.0 g의 NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone)에 투입하고, 약 70 °C의 온도에서 4시간 동안 교반하며 용해시켰다. PAN을 완전히 용해시킨 후, 약 0.16 g의 (Lithium bis(trifluoromethanesulphonyl)imide)를 투입하고 완전히 용해시켜 PVDF 용액을 제조하였다.
- [38] 그리고 나서, 제조된 PAN 용액 및 PVDF 용액을 약 70 °C의 온도에서 약 1시간 동안 교반하며 충분히 혼합하여 PAN/PVDF 용액을 제조하였다.
- [39] 제조된 PAN/PVDF 용액에 6.0 g의 α -Al₂O₃(Aluminium oxide, 50 nm)를 투입하고, 약 2,000 rpm의 교반속도로 20분 동안 교반하여 α -Al₂O₃가 분산된 PAN/PVDF 코팅 용액을 제조하였다. 이 때, 바인더 성분인 PAN과 PVDF의 중량비는 1:1이었고, 리튬염 LiTFSi는 전체 바인더 기준으로 1.0 M로 투입되었으며, α -Al₂O₃의 함량은 전체 바인더 중량에 대하여 300 % 였다.
- [40] 제조된 PAN/PVDF 코팅 용액을 상용 분리막인 celgard 3501(25 μ m)의 일면 상에 닥터 블레이드를 이용하여 28 μ m 두께로 casting 한 후, 진공 오븐에서 약 70 °C의 온도로 2시간 동안 건조하여 최종 두께가 30 μ m인 코팅 분리막을 제조하였다.
- [41] [실시에 2]
- [42] 바인더 성분인 PAN과 PVDF의 중량비를 6.5:3.5로 조절한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅 분리막을 제조하였다.
- [43] [실시에 3]
- [44] 바인더 성분인 PAN과 PVDF의 중량비를 3.5:6.5로 조절한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅 분리막을 제조하였다.
- [45] [실시에 4]
- [46] 무기입자로서 α -Al₂O₃ 대신, 500 °C에서 1시간 열처리하여 표면의 수산기를 제거한 γ -Al₂O₃(함수율 약 2 중량%)를 적용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅 분리막을 제조하였다.
- [47] [실시에 5]
- [48] 무기입자로서 α -Al₂O₃ 대신, 500 °C에서 1시간 열처리하여 표면의 수산기를 제거한 γ -Al₂O₃(함수율 약 2 중량%)를 적용한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 코팅 분리막을 제조하였다.
- [49] [실시에 6]
- [50] 무기입자인 α -Al₂O₃를 전체 바인더 중량에 대하여 150 %로 조절한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅 분리막을 제조하였다.
- [51] [비교예 1]

[52] 바인더 물질로서 PAN만을 적용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅 분리막을 제조하였다.

[53] [비교예 2]

[54] 무기입자인 α - Al_2O_3 를 적용하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅 분리막을 제조하였다.

[55] [비교예 3]

[56] 코팅층 없이 상용분리막인 Cegard 3501만 사용하였다.

[57] 상기 실시예 및 비교예에서의 코팅층의 성분 및 함량을 하기 표 1과 같이 정리하였다.

[58] [표1]

구분	투입량 [g]								
	실시예1	실시예2	실시예3	실시예4	실시예5	실시예6	비교예1	비교예2	비교예3
PAN	1.00	1.30	0.70	1.00	1.30	1.00	0.4	1.6	-
PVDF	1.00	0.70	1.30	1.00	0.70	1.00	1.6	0.4	-
LiTFSi	0.40	0.43	0.38	0.40	0.43	0.40	0.36	0.45	-
Al_2O_3	6.00(α)	6.00(α)	6.00(α)	6.00(γ)	6.00(γ)	3.00(α)	6.00(α)	6.00(α)	-

[59] 나아가, 실시예 및 비교예에서의 코팅 분리막의 물성을 하기 표 2와 같이 측정하였으며, 이의 결과는 하기 표 2와 같았다.

[60] [인장강도]

[61] 인장강도 측정기(UTM)를 통해 물성 평가를 진행하였다. 평가 시편은 ASTM D882 에 따라 10x50mm로 재단하여 두께를 측정한 후, 50mm/hr 조건으로 측정하였다. 시편의 인장강도는 stress-strain curve에서 tensile strength at break (MPa) 값으로 표시하였다.

[62] [열안정성: 수축률]

[63] 분리막의 MD 방향 기준으로 고온 조건(140 °C, 20분)에 따른 수축 전-후의 길이 변화를 통하여 측정하였다.

[64] [코인셀 제조]

[65] CR2032(직경 20mm, 두께 32mm) 사이즈의 코인셀을 만들어 전기화학적인 평가를 진행하였다. 양극으로 NCM622, 음극으로 Li metal foil을 이용하였으며, 실시예 및 비교예에 따른 코팅 분리막을 적용하고, 이들 각각의 크기는 14Φ, 16Φ, 19Φ이었으며, 1M LiPF_6 전해액을 각 전극에 30 μl 씩 주입하여 제조하였다.

[66] [Impedance]

[67] 제조된 코인셀에 교류 전압을 인가하여 저항을 측정하는 방법을 이용하였으며, Nyquist plot으로 해석하는 Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)를 측정하

였다. 주파수는 1MHz 부터 1Hz까지 설정하였고, 이때 전압 범위는 -5V 내지 5V 이었고, 진폭(amplitude)은 10mV이었다. 측정된 R_s 는 전해질의 저항으로서 전해질의 이온 전도도 특성을 나타내며, R_{ct} 는 전하 전달 저항으로서 전극 계면에서 전하 이동 특성을 나타낸다.

[68] [충방전 평가]

[69] 제조된 코인셀을 사용하여 CC(Constant Current) mode인 전류를 일정하게 올리는 방법으로 전지의 충방전 평가를 진행하였다. 충전 C-rate은 0.5C, 방전 C-rate은 1.0C로 평가하였으며, 300 cycle 동안의 방전보존율의 감소 정도를 통하여 코팅 분리막에 따른 리튬 금속 전지의 수명 평가를 진행하였다.

[70] [표2]

구분		투입량 [g]								
		실시 예1	실시 예2	실시 예3	실시 예4	실시 예5	실시 예6	비교 예1	비교 예2	비교 예3
기계적 물성	인장 강도 [Mpa]	136	133	132	131	132	121	128	138	104
열안 정성	수축 률[%]	10	11	9	11	12	25	9	13	48
Imp eda nce	R_s [Ω]	5.1	4.2	5.7	3.5	2.9	6.8	10.5	3.8	3.3
	R_{ct} [Ω]	17	16	20	15	13	26	32	14	43
전지 수명 (at 3 00 c ycle)	방전 보존율 [%]	93	95	93	97	98	88	dead	dead	80

[71] 실시예 1 내지 6의 경우, 코팅 분리막을 적용하지 않은 비교예 3에 비하여 인장 강도, 열안정성이 크게 향상된 것을 확인할 수 있었으며, 전하 전달 저항 (R_{ct})이 크게 낮아져 전지 효율이 크게 향상된 것을 확인할 수 있었다. 특히, 무기 입자를 바인더 중량 대비 300 %로 적용된 실시예 1 내지 5의 경우 10 % 내외의 수축율을 나타내며 매우 높은 열안정성을 나타내는 것을 확인할 수 있었고, 90 % 이상의 방전 보존율을 나타내어 리튬 금속 전지의 수명을 크게 늘린 것을 확인할 수 있었다. 이는 분리막의 코팅층이 효과적으로 덴드라이트 형성을 억제하고, 형성된 덴드라이트로부터 분리막을 보호한 것을 의미할 수 있다. 또한, 코팅층의 PVDF 함량이 지나치게 높은 비교예 1은 높은 계면 저항으로 인하여 100 cycle 부근에서

전지의 작동이 멈추었으며, 코팅층의 PAN 함량이 지나치게 높은 비교예 2는 분리막과 코팅층의 탈리 현상에 의하여 50 cycle 부근에서 전지의 작동이 멈추는 결과를 나타내었다.

청구범위

- [청구항 1] 양극; 리튬 금속 음극; 및 상기 양극 및 상기 리튬 금속 음극 사이에 구비된 분리막을 포함하고,
상기 분리막의 적어도 일면 상에, PAN(polyacrylonitrile) 및 불소화 고분자를 포함하는 바인더, 및 무기 입자를 포함하는 코팅층이 구비된, 리튬 금속 전지.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 코팅층의 PAN 및 불소화 고분자의 중량비는 3.5:6.5 내지 6.5:3.5인 것인, 리튬 금속 전지.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 불소화 고분자는 PVF(poly(vinyl fluoride)), PVDF(poly(vinylidene fluoride)) 및 ETFE(poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene))로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 코팅층은 상기 리튬 금속 음극을 향하는 분리막의 일면 상에 구비된 것인, 리튬 금속 전지.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 무기 입자의 함량은 전체 바인더 100 중량부에 대하여 150 중량부 내지 400 중량부인 것인, 리튬 금속 전지.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 무기 입자는 α -Al₂O₃ 및 γ -Al₂O₃ 중 적어도 하나를 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서,
상기 무기 입자는 함수율이 3 중량% 미만인 것인, 리튬 금속 전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/013864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/446(2021.01)i; **H01M 50/431**(2021.01)i; **H01M 50/414**(2021.01)i; **H01M 50/449**(2021.01)i;
H01M 50/426(2021.01)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 50/446(2021.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/056(2010.01); H01M 10/058(2010.01);
H01M 50/403(2021.01); H01M 50/449(2021.01); H01M 50/451(2021.01)

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: 분리막(separator), PAN(polyacrylonitrile), 불소화 고분자(fluorinated polymer), 무기 입자(inorganic particle), 코팅층(coating layer)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2015-0108040 A (KOKAM CO., LTD.) 24 September 2015 (2015-09-24) See paragraph [0019] and claims 1-14.	1,3,5,6
Y		2,4,7
Y	KR 10-2014-0026009 A (LG CHEM, LTD.) 05 March 2014 (2014-03-05) See claims 1-22 and figures 1-2.	2,4
Y	KR 10-2023-0041174 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 24 March 2023 (2023-03-24) See paragraphs [0090]-[0095] and claim 8.	7
A	JP 2021-166178 A (BENQ MATERIALS CORP.) 14 October 2021 (2021-10-14) See paragraphs [0038]-[0050] and claims 1-8.	1-7
A	KR 10-2015-0063339 A (LG CHEM, LTD.) 09 June 2015 (2015-06-09) See paragraph [0045] and claims 14-18.	1-7



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
“D” document cited by the applicant in the international application
“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

20 December 2024

Date of mailing of the international search report

20 December 2024

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/013864

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)	
KR	10-2015-0108040	A	24 September 2015	KR	10-2015-0091897	A	12 August 2015
				WO	2015-119306	A1	13 August 2015
KR	10-2014-0026009	A	05 March 2014	KR	10-1689752	B1	02 January 2017
KR	10-2023-0041174	A	24 March 2023	CN	116636074	A	22 August 2023
				EP	4224614	A1	09 August 2023
				JP	2023-545254	A	27 October 2023
				US	2023-0387547	A1	30 November 2023
				WO	2023-043233	A1	23 March 2023
JP	2021-166178	A	14 October 2021	EP	3883032	A1	22 September 2021
				TW	202137606	A	01 October 2021
				TW	1764214	B	11 May 2022
				US	11575180	B2	07 February 2023
				US	11616273	B2	28 March 2023
				US	2021-0296734	A1	23 September 2021
				US	2022-0216571	A1	07 July 2022
KR	10-2015-0063339	A	09 June 2015	CN	104466191	A	25 March 2015
				CN	104466191	B	23 January 2018
				CN	204441379	U	01 July 2015
				EP	2830126	A1	28 January 2015
				EP	2830126	B1	03 July 2019
				JP	2015-519711	A	09 July 2015
				JP	2017-188467	A	12 October 2017
				JP	6240176	B2	29 November 2017
				JP	6576975	B2	18 September 2019
				KR	10-1470555	B1	10 December 2014
				KR	10-1567968	B1	10 November 2015
				KR	10-2014-0132291	A	17 November 2014
				KR	10-2014-0132307	A	17 November 2014
				US	2014-0370349	A1	18 December 2014
				US	2014-0370350	A1	18 December 2014
				US	9203104	B2	01 December 2015
				US	9972861	B2	15 May 2018
				WO	2014-182060	A1	13 November 2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/431(2021.01)i; H01M 50/414(2021.01)i; H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/426(2021.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야		
조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 50/446(2021.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/056(2010.01); H01M 10/058(2010.01); H01M 50/403(2021.01); H01M 50/449(2021.01); H01M 50/451(2021.01)		
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: 분리막(seperator), PAN(polyacrylonitrile), 불소화 고분자(fluorinated polymer), 무기 입자(inorganic particle), 코팅층(coating layer)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2015-0108040 A (주식회사 코캄) 2015.09.24 단락 [19] 및 청구항 1-14	1,3,5,6
Y		2,4,7
Y	KR 10-2014-0026009 A (주식회사 엔지화학) 2014.03.05 청구항 1-22 및 도면 1-2	2,4
Y	KR 10-2023-0041174 A (주식회사 엔지에너지솔루션) 2023.03.24 단락 [90]-[95] 및 청구항 8	7
A	JP 2021-166178 A (BENQ MATERIALS CORP.) 2021.10.14 단락 [38]-[50] 및 청구항 1-8	1-7
A	KR 10-2015-0063339 A (주식회사 엔지화학) 2015.06.09 단락 [45] 및 청구항 14-18	1-7
☐ 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 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 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 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2024년12월20일 (20.12.2024)		국제조사보고서 발송일 2024년12월20일 (20.12.2024)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이강하 전화번호 +82-42-481-5687

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0108040 A	2015/09/24	KR 10-2015-0091897 A	2015/08/12
		WO 2015-119306 A1	2015/08/13
KR 10-2014-0026009 A	2014/03/05	KR 10-1689752 B1	2017/01/02
KR 10-2023-0041174 A	2023/03/24	CN 116636074 A	2023/08/22
		EP 4224614 A1	2023/08/09
		JP 2023-545254 A	2023/10/27
		US 2023-0387547 A1	2023/11/30
		WO 2023-043233 A1	2023/03/23
JP 2021-166178 A	2021/10/14	EP 3883032 A1	2021/09/22
		TW 202137606 A	2021/10/01
		TW I764214 B	2022/05/11
		US 11575180 B2	2023/02/07
		US 11616273 B2	2023/03/28
		US 2021-0296734 A1	2021/09/23
		US 2022-0216571 A1	2022/07/07
KR 10-2015-0063339 A	2015/06/09	CN 104466191 A	2015/03/25
		CN 104466191 B	2018/01/23
		CN 204441379 U	2015/07/01
		EP 2830126 A1	2015/01/28
		EP 2830126 B1	2019/07/03
		JP 2015-519711 A	2015/07/09
		JP 2017-188467 A	2017/10/12
		JP 6240176 B2	2017/11/29
		JP 6576975 B2	2019/09/18
		KR 10-1470555 B1	2014/12/10
		KR 10-1567968 B1	2015/11/10
		KR 10-2014-0132291 A	2014/11/17
		KR 10-2014-0132307 A	2014/11/17
		US 2014-0370349 A1	2014/12/18
		US 2014-0370350 A1	2014/12/18
		US 9203104 B2	2015/12/01
		US 9972861 B2	2018/05/15
		WO 2014-182060 A1	2014/11/13