

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(10) 국제공개번호

WO 2025/075484 A1

2025 년 4 월 10 일 (10.04.2025) WIPO | PCT

(51) 국제특허분류:

H01M 50/446 (2021.01) H01M 50/449 (2021.01)
H01M 50/431 (2021.01) H01M 50/46 (2021.01)
H01M 50/429 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 50/414 (2021.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/096154

(22) 국제출원일: 2024 년 9 월 19 일 (19.09.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0133727 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: 정현진 (JUNG, Hyun Jin); 07594 서울특별시 강서구 마곡중앙로 201 (KR). 박상선 (PARK, Sang

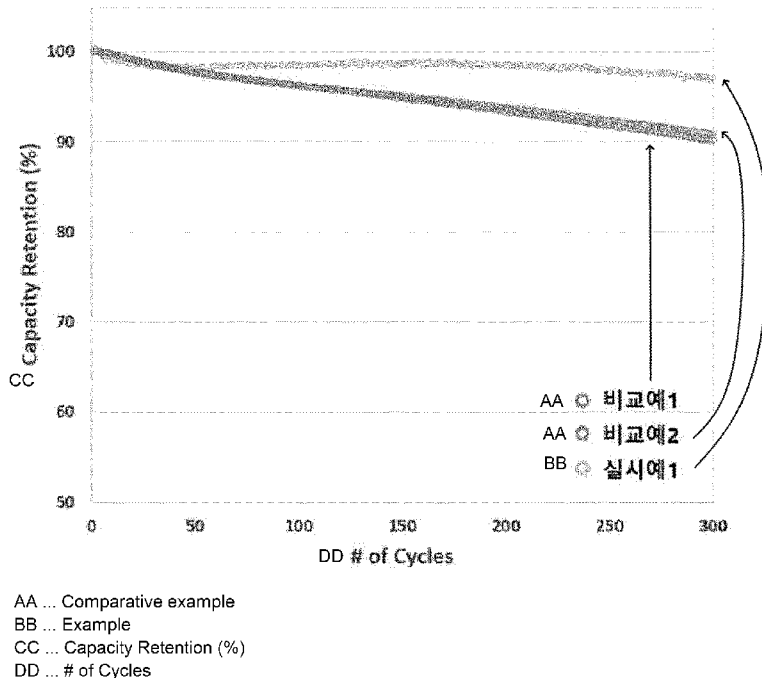
Sun); 07594 서울특별시 강서구 마곡중앙로 201 (KR). 박세호 (PARK, Se Ho); 07594 서울특별시 강서구 마곡중앙로 201 (KR). 백영민 (BAEK, Young Min); 07594 서울특별시 강서구 마곡중앙로 201 (KR). 김재겸 (KIM, Jae Gyeom); 07594 서울특별시 강서구 마곡중앙로 201 (KR). 박재연 (PARK, Jae Yun); 07594 서울특별시 강서구 마곡중앙로 201 (KR).

(74) 대리인: 특허법인 티앤아이 (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,

(54) Title: LITHIUM METAL BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 금속 전지



(57) Abstract: The present invention relates to 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 a coating layer comprising a polymer binder, a lithium salt, and a silica-cellulose nanofiber composite is provided on at least one surface of the separator.

(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, 고분자 바인더, 리튬염, 및 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체를 포함하는 코팅층이 구비된, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2025/075484 A1

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,
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).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

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, 고분자 바인더, 리튬염, 및 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체를 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 안정성 및 향상된 수명을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [11] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 코팅층이 구비된 분리막에 따른 리튬 금속 음극에서의 덴드라이트 형성 억제에 대한 모식도를 나타낸 것이다.
- [12] 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 코팅층이 구비된 분리막에 따른 리튬 금속 음극에서의 덴드라이트 형성 억제에 대한 모식도를 나타낸 것이다.
- [13] 도 3은 비교예 1에 따른 분리막 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [14] 도 4는 실시예 1에 따른 코팅 분리막의 코팅층 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [15] 도 5는 실시예 1에 따른 코팅 분리막의 코팅층 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.
- [16] 도 6은 비교예 및 실시예에 따른 분리막의 수분에 대한 젖음성을 확인하기 위한 실험 결과이다.
- [17] 도 7은 비교예 및 실시예에 따른 분리막의 전해액에 대한 젖음성을 확인하기 위한 실험 결과이다.
- [18] 도 8은 실시예 및 비교예에 따른 코팅 분리막이 적용된 코인셀의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [19] 도 9는 비교예 1에 따른 분리막을 적용한 리튬 금속 전지의 300 사이클 충방전 이후의 리튬 금속 음극을 촬영한 이미지이다.
- [20] 도 10은 실시예 1에 따른 코팅 분리막을 적용한 리튬 금속 전지의 300 사이클 충방전 이후의 리튬 금속 음극을 촬영한 이미지이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [21] 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.
- [22] 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.
- [23] 본 명세서에서, 함유량을 나타내는 "%" 및 "부"는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.
- [24] 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 이

에 따라 해결이 필요한 문제가 다를 수 밖에 없다. 그러므로, 리튬 금속 전지와 리튬 이온 전지는 각각에 요구되는 분리막 특성 및 전해질 특성이 다를 수 밖에 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.

[25] 이하, 본 발명에 대해 상세히 설명한다.

[26] 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, 고분자 바인더, 리튬염, 및 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체를 포함하는 코팅층이 구비된, 리튬 금속 전지를 제공한다.

[27] 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, 도전제를 포함할 수 있다. 다만 이에 한정되는 것은 아니며, 상기 양극의 구성 및 제조방법은 당업계에 널리 알려진 기술 내용을 적용할 수 있다.

[28] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 금속 음극은 리튬 금속 박막일 수 있으며, 음극 집전체 상에 리튬 금속층이 구비된 형태로 제공될 수도 있다.

[29] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 분리막의 코팅층은 고분자 바인더로 구성된 고분자 매트릭스 내에 리튬염 및 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체가 분산된 것일 수 있다.

[30] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체는 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 실리카 입자가 부착된 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 6탄당의 글루코오스가 β -1,4 결합으로 연결된 셀룰로오스 사슬이 다발을 이루며, 사슬간 수소결합을 통해 결합한 섬유 중 평균 직경이 나노미터 사이즈를 갖는 셀룰로오스 섬유일 수 있다. 상기 셀룰로오스 나노섬유는 전체적으로 섬유 형상이며 이의 평균 직경은 수 내지 수십 nm, 구체적으로, 1 nm 내지 100 nm, 구체적으로, 5 nm 내지 50 nm, 보다 구체적으로, 10 nm 내지 30 nm일 수 있다. 또한, 상기 셀룰로오스 나노섬유의 평균 길이는 수 내지 수십 μ m, 구체적으로, 1 μ m 내지 100 μ m, 보다 구체적으로, 5 μ m 내지 30 μ m일 수 있다. 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 실리카 입자의 함량은 상기 셀룰로오스 나노섬유 100 중량부에 대하여 10 중량부 이상 20 중량부 이하일 수 있다. 상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체의 보다 상세한 내용 및 제조 방법 등은 대한민국 공개특허공보 제 10-2020-0042220 호에 개시된 내용을 모두 포함할 수 있다.

[31] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체의 함량은 상기 고분자 바인더 100 중량부에 대하여 10 중량부 이상 300 중량부 이하일 수 있다. 구체적으로, 상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체의 함량은

상기 고분자 바인더 100 중량부에 대하여 10 중량부 이상 200 중량부 이하, 10 중량부 이상 100 중량부 이하, 10 중량부 이상 50 중량부 이하, 20 중량부 이상 50 중량부 이하, 또는 20 중량부 이상 40 중량부 이하일 수 있다. 상기 함량 범위 내에서, 상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체는 코팅층 내부에서 고르게 분산되어 나노섬유의 네트워크를 형성하여 상기 코팅층의 습윤성을 적절하게 부여하고 전해액의 불균일한 분포에 따른 부작용을 최소화할 수 있다. 또한, 상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체는 코팅층 내의 리튬염의 양이온인 Li^+ 은 리튬 이온의 이동을 원활하게 하는 반면, 음이온의 이동을 제한시켜 전지의 충방전에 따른 리튬 이온이 리튬 금속 음극에 고르게 증착될 수 있게 하여 덴드라이트의 형성을 효과적으로 억제할 수 있다.

[32] 도 1은 본 발명의 일 실시상태에 따른 코팅층이 구비된 분리막에 따른 리튬 금속 음극에서의 덴드라이트 형성 억제에 대한 모식도를 나타낸 것이다. 도 1의 왼쪽 도면은 분리막에 본 발명에 따른 코팅층이 구비되어 있지 않은 리튬 금속 전지에서의 덴드라이트 형성 과정을 도시한 것이며, 오른쪽 도면은 분리막에 본 발명에 따른 코팅층이 구비된 리튬 금속 전지에서의 덴드라이트 형성 억제 과정을 도시한 것이다. 구체적으로, 본 발명에 따른 코팅층 내의 상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체는 리튬 금속 전지의 충방전에 따른 리튬염의 음이온을 잡아두어 리튬 금속 음극에 리튬 이온이 고르게 증착되도록 하여 리튬 덴드라이트의 형성을 억제할 수 있다.

[33] 도 2는 본 발명의 일 실시상태에 따른 코팅층이 구비된 분리막에 따른 리튬 금속 음극에서의 덴드라이트 형성 억제에 대한 모식도를 나타낸 것이다. 도 2의 왼쪽 도면은 분리막에 본 발명에 따른 코팅층이 구비되어 있지 않은 리튬 금속 전지에서의 리튬 이온의 이동을 나타낸 것이고, 오른쪽 도면은 분리막에 본 발명에 따른 코팅층이 구비된 리튬 금속 전지에서의 리튬 이온의 이동을 나타낸 것이다. 구체적으로, 본 발명에 따른 코팅층 내의 상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체는 코팅층에 전해액에 대한 습윤성을 효과적으로 향상시켜, 리튬 금속 전지의 충방전에 따른 전해액 내의 리튬 이온이 리튬 금속 음극에 고르게 증착될 수 있도록 할 수 있다. 즉, 전술한 바와 같이, 상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체는 리튬염의 음이온의 리튬 금속 음극으로의 이동을 효과적으로 억제하고, 나아가 분리막에 전해액에 대한 습윤성을 부여하여 리튬염의 리튬 이온의 리튬 금속 음극으로의 고른 이동을 유도하여 리튬 덴드라이트의 형성을 억제할 수 있다.

[34] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 바인더는 poly(ethylene oxide) (PEO), poly(acrylonitrile)(PAN), poly(methyl metacrylate)(PMMA), poly(ethylene carbonate)(PEC), poly(propylene carbonate)(PPC) 및 PAN-PMMA 공중합체(PAN-co-PMMA)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 비불소계 고분자 바인더를 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 코팅층의 고분자 바인더는 비불소계 고분자 바인더일 수 있다. 상기 코팅층은 전지의 작동

에 따라 분해되어 불산을 생성하여 전지의 성능을 저하시킬 수 있는 불소계 고분자 바인더를 사용하지 않고 비불소계 고분자 바인더를 이용함으로써 불소계 고분자 바인더에 따른 문제점을 방지할 수 있다. 나아가, 상기 코팅층은 비불소계 고분자 바인더를 포함함으로써, 분리막과 리튬 금속 음극과의 접합력을 높이고, 상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체와 함께 전해액에 대한 높은 습윤성을 구현하여, 리튬 금속 전지의 충방전에 따른 리튬 이온의 리튬 금속 음극으로의 고른 증착을 유도할 수 있다. 또한, 전술한 바와 같이 상기 고분자 바인더는 고분자 매트릭스를 형성하여 상기 리튬염 및 상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체를 코팅층 내에 분산되어 고정되도록 할 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 바인더는 PAN 및 PAN-PMMA 공중합체의 혼합물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 고분자 바인더는 3:1 내지 5:1의 중량비로 PAN과 PAN-PMMA 공중합체(PAN-co-PMMA)를 포함할 수 있다.

[35] 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.

[36] 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), LiPF₆, LiBF₄, LiAsF₆, LiClO₄, LiCsPF₆, LiNO₃, LiPO₂F₂, LiBr, LiBOB(lithium bis(oxalato) borate), LiDFOB (lithium difluoro(oxalate) borate), LiCF₃SO₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiC(SO₂CF₃)₃, LiN(SO₃CF₃)₂, LiC₄F₉SO₃, LiAlCl₄ 및 LiTfI(lithium trifluoromethanesulfonate)로부터 선택될 수 있다. 상기 리튬염은 코팅층 내에서의 리튬 이온의 이동을 원활하게 하는 역할을 할 수 있다. 나아가, 상기 코팅층 내의 리튬염의 양이온인 Li⁺은 리튬 이온의 이동을 원활하게 하는 반면, 음이온은 상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체에 의해 움직임이 제한되어 전지의 충방전에 따른 리튬 이온이 리튬 금속 음극에 고르게 증착될 수 있게 하여 덴드라이트의 형성을 억제할 수 있다. 이를 위하여, 상기 리튬염은 상기 고분자 바인더 100 중량부에 대하여 50 중량부 내지 150 중량부, 또는 70 중량부 내지 120 중량부일 수 있다.

[37] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 코팅층은 가소제를 더 포함할 수 있다. 상기 가소제는 상기 코팅층 내의 이온의 이동이 보다 원활하게 이루어질 수 있도록 할 수 있다. 상기 가소제는 gamma-Butyrolactone (GBL) 및 succinonitrile (SN)으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종을 포함할 수 있다.

[38] 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.

- [39] 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.
- [40] 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.
- [41] 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.
- [42] 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, 당 업계에서 적용되는 다양한 물질 또는 신규 개발된 물질을 제한없이 적용할 수 있다.
- [43] 본 발명의 일 실시상태에 따르면, 상기 리튬 금속 전지는 코인형, 각형, 파우치형 또는 박막형 전지일 수 있다.
- [44] 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 해석되

지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[45] [실시예 1]

[46] 0.8 g의 PAN (Polyacrylonitrile, Mw 150,000) 및 0.2의 PAN-co-PMMA (PAN-PMMA copolymer, Mw 100,000 미만)을 11g의 EC (Ethylene carbonate)에 투입하고, 가소제로서 succinonitrile (SN) 2g을 추가로 투입한 후, 약 60 °C의 온도에서 4 시간 동안 교반하며 용해시켰다. PAN 및 PAN-co-PMMA를 완전히 용해시킨 후, 1g의 LiPF₆를 투입하고 완전히 용해시켜 고분자 용액을 제조하였다.

[47] 그리고, 대한민국 공개특허공보 제 10-2020-0042220 호의 식별번호 [0052]를 기초하여 제조된 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체 0.5g을 제조된 고분자 용액에 투입하고, 볼밀을 이용하여 약 3분 동안 분산시켜, 코팅 용액을 제조하였다.

[48] 상기 코팅 용액 내의 조성비는 하기 표 1과 같았다.

[49] [표1]

	고분자	Ethylene carbonate (solvent)	LiPF ₆ (리튬염)	SN (가소제)	실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체
중량%	6.5	71	3	13	6.5

[50] 제조된 코팅 용액을 상용 분리막인 celgard 2320의 일면 상에 닥터 블레이드를 이용하여 10 μ m 두께로 casting 한 후, 진공 오븐에서 약 60 °C의 온도로 1시간 동안 건조하여 코팅 분리막을 제조하였다.

[51] [비교예 1]

[52] 코팅층 없이 상용분리막인 Celgard 2320만 사용하였다.

[53] [비교예 2]

[54] 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체 대신 알루미나 입자(Al₂O₃, 50 nm)를 적용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 코팅 분리막을 제조하였다.

[55] 도 3은 비교예 1에 따른 분리막 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

[56] 도 4 및 도 5는 실시예 1에 따른 코팅 분리막의 코팅층 표면의 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 구체적으로, 도 5는 도 4의 결과를 확대하여 관찰한 것이다. 도 4 및 5에 따르면, 실시예 1에 따른 코팅 분리막의 코팅층은 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체가 분산되어 있는 것을 확인할 수 있다.

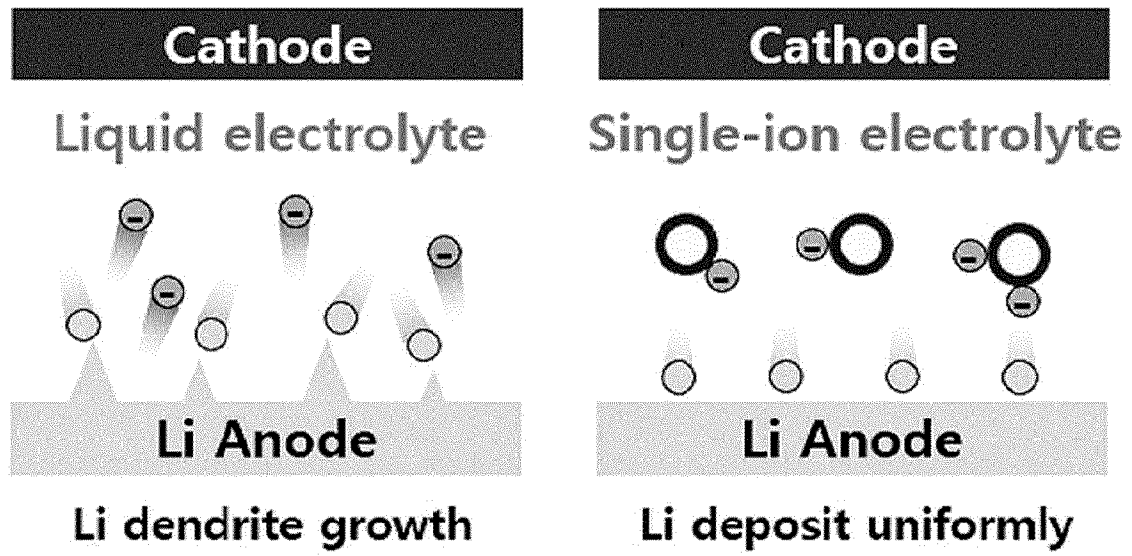
[57] 도 6은 비교예 및 실시예에 따른 분리막의 수분에 대한 젖음성을 확인하기 위한 실험 결과이다. 도 6에 따르면, 별도의 코팅층이 없는 비교예 1은 표면 젖음성이 낮은 것을 확인할 수 있으며, 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체를 적용한 실시예 1의 코팅 분리막은 알루미나 입자를 적용한 비교예 2의 코팅 분리막에 비하여 높은 수분에 대한 젖음성을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

- [58] 도 7은 비교예 및 실시예에 따른 분리막의 전해액에 대한 젖음성을 확인하기 위한 실험 결과이다. 도 7에 따르면, 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체를 적용한 실시예 1의 코팅 분리막은 비교예 1 및 2에 비하여 높은 전해액에 대한 젖음성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 실시예 1의 코팅 분리막은 전해액을 떨어뜨리자마자 흡수되는 가장 우수한 효과를 나타내었다.
- [59] [실험예]
- [60] 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 LiPF₆(EC/DEC with 10% FEC) 전해액을 각 전극에 30μl씩 주입하여 제조하였다. 그리고, 제조된 코인셀을 1 C 충·방전의 율속으로 수명 특성을 평가하였다.
- [61] 도 8은 실시예 및 비교예에 따른 코팅 분리막이 적용된 코인셀의 수명 특성을 나타낸 그래프이다. 도 8의 결과에 따르면, 실시예 1에 따른 코팅 분리막을 적용한 리튬 금속 전지는 300 사이클에 도달하더라도 초기 성능과 유사한 용량을 유지하는 것을 확인할 수 있었다. 이에 반하여, 비교예 1 및 2에 따른 분리막을 적용한 리튬 금속 전지는 300 사이클에서 초기 용량의 약 10 % 가량이 손실되는 결과를 나타내었고, 실시예 1에 비하여 용량 감소가 급격하게 감소되는 경향을 나타내었다.
- [62] 도 9는 비교예 1에 따른 분리막을 적용한 리튬 금속 전지의 300 사이클 충방전 이후의 리튬 금속 음극을 촬영한 이미지이다. 또한, 도 10은 실시예 1에 따른 코팅 분리막을 적용한 리튬 금속 전지의 300 사이클 충방전 이후의 리튬 금속 음극을 촬영한 이미지이다. 도 9 및 도 10을 참고하면, 실시예 1에 따른 코팅 분리막을 적용한 리튬 금속 전지의 충방전 이후의 리튬 금속 음극은 리튬의 증착이 고르게 이루어져 리튬 덴드라이트의 형성이 상당히 억제된 것을 확인할 수 있었다. 이에 반하여 비교예 1에 따른 분리막을 적용한 리튬 금속 전지의 충방전 이후의 리튬 금속 음극은 리튬의 증착이 불균일하게 이루어져 부분적으로 높은 리튬 덴드라이트의 형성이 이루어진 것을 예상할 수 있었다.
- [63] 도 8 및 도 10의 결과와 같이, 실시예 1에 따른 코팅 분리막을 적용한 리튬 금속 전지는 반복적인 충전 및 방전에 의한 리튬 금속 음극 표면에서의 리튬 금속의 증착을 분산시켜 리튬 덴드라이트의 형성을 효과적으로 억제함으로써, 리튬 금속 전지의 수명 향상에 기여할 수 있음을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 양극; 리튬 금속 음극; 및 상기 양극 및 상기 리튬 금속 음극 사이에 구비된 분리막을 포함하고,
상기 분리막의 적어도 일면 상에, 고분자 바인더, 리튬염, 및 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체를 포함하는 코팅층이 구비된, 리튬 금속 전지.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체는 셀룰로오스 나노섬유의 표면에 실리카 입자가 부착된 것인, 리튬 금속 전지.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서,
상기 실리카 입자의 함량은 상기 셀룰로오스 나노섬유 100 중량부에 대하여 10 중량부 이상 20 중량부 이하인 것인, 리튬 금속 전지.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 실리카-셀룰로오스 나노섬유 복합체의 함량은 상기 고분자 바인더 100 중량부에 대하여 10 중량부 이상 300 중량부 이하인 것인, 리튬 금속 전지.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 고분자 바인더는 poly(ethylene oxide)(PEO), poly(acrylonitrile)(PAN), poly(methyl metacrylate)(PMMA), poly(ethylene carbonate)(PEC), poly(propylene carbonate)(PPC) 및 PAN-PMMA 공중합체(PAN-co-PMMA)로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종의 비불소계 고분자 바인더를 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
상기 고분자 바인더는 PAN 및 PAN-PMMA 공중합체의 혼합물을 포함하는 것인, 리튬 금속 전지.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 코팅층은 상기 리튬 금속 음극을 향하는 분리막의 일면 상에 구비된 것인, 리튬 금속 전지.

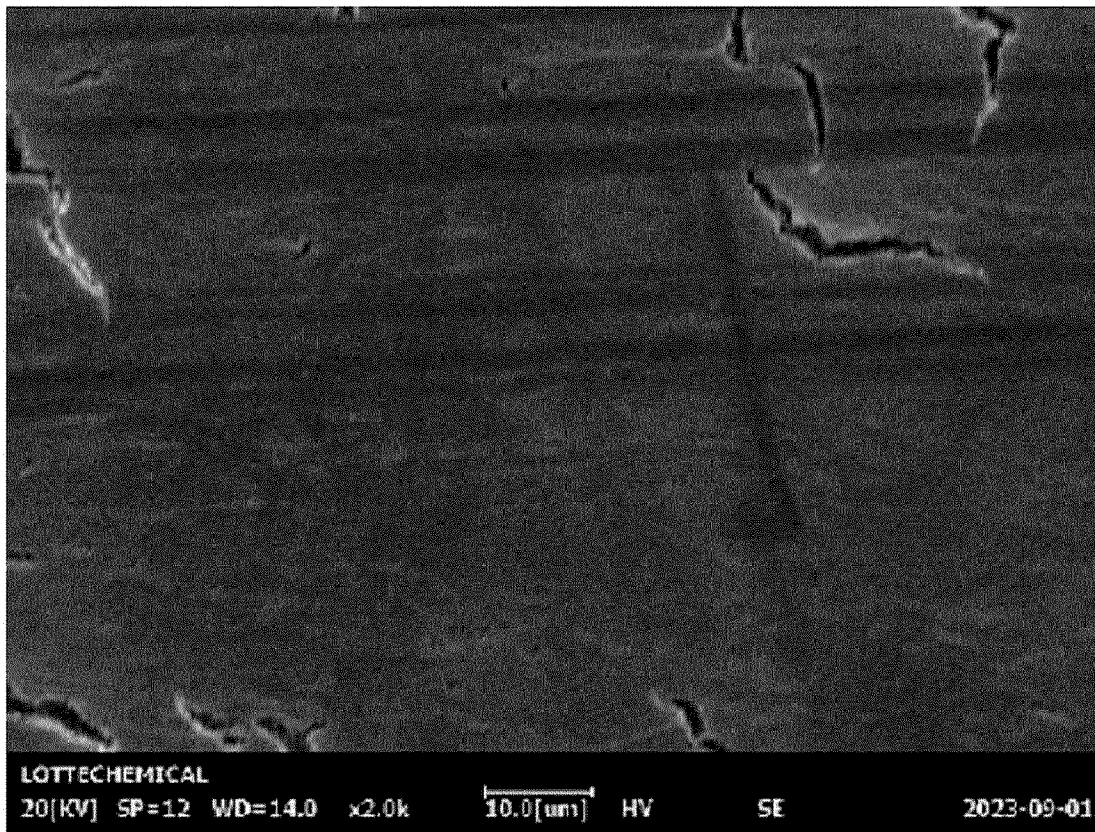
[도1]



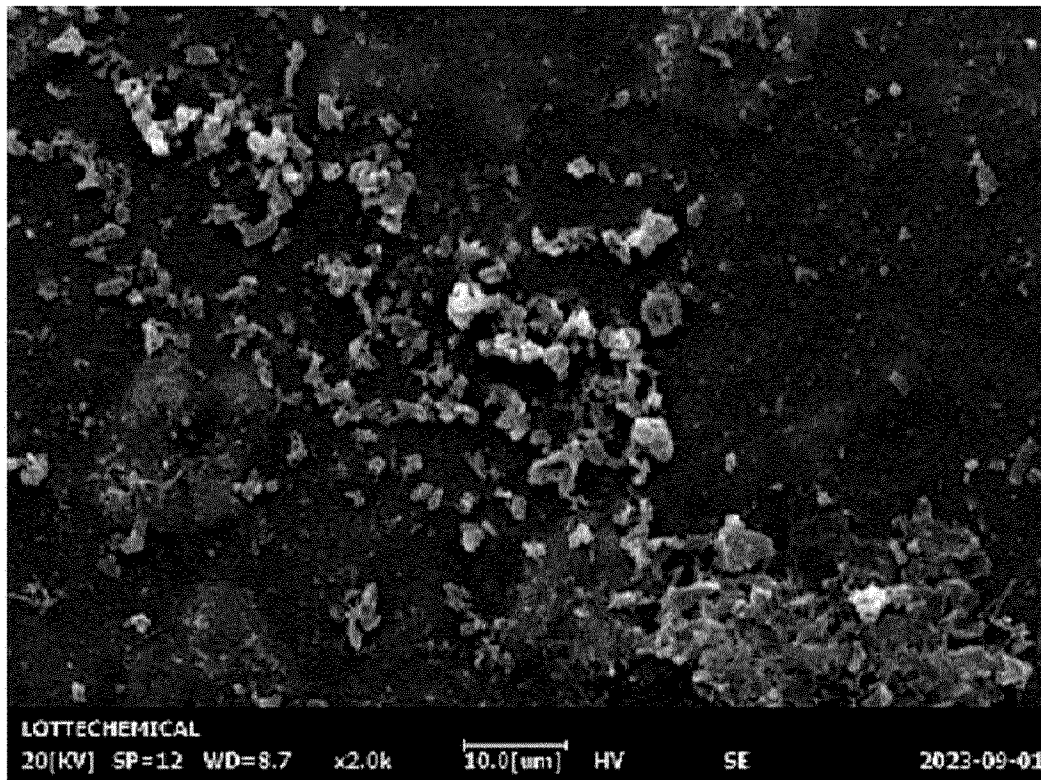
[도2]



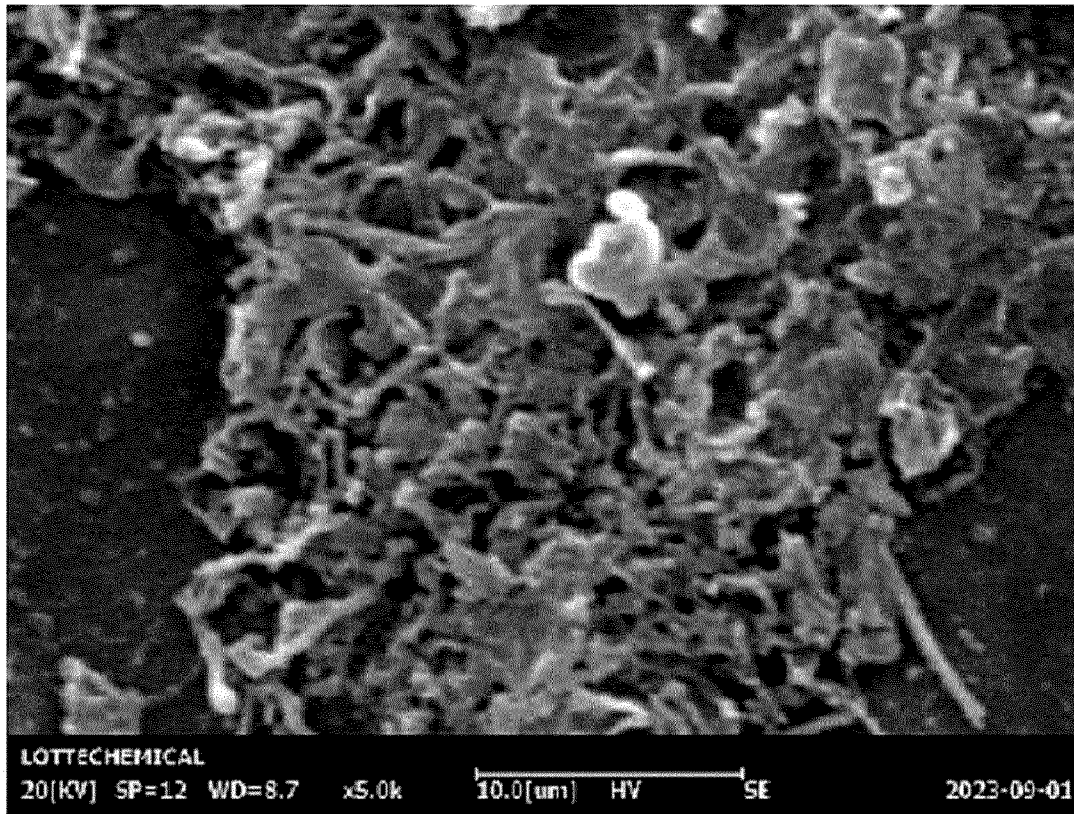
[도3]



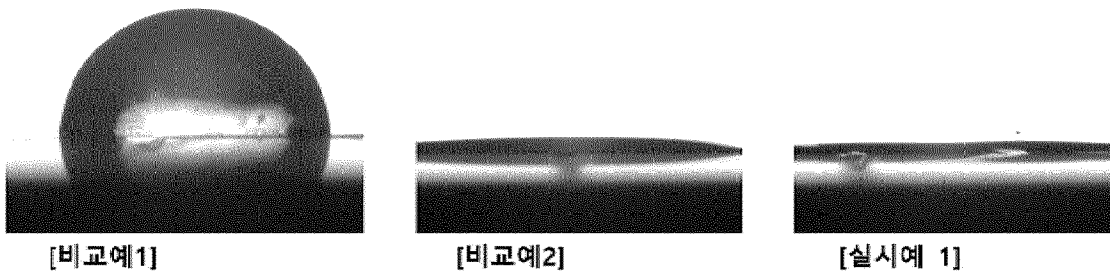
[도4]



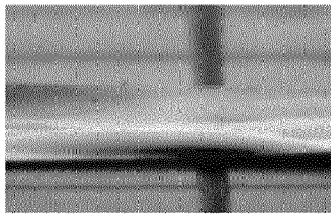
[도5]



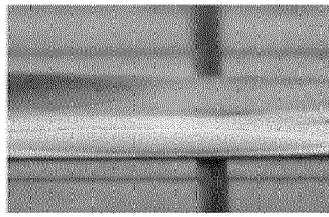
[도6]



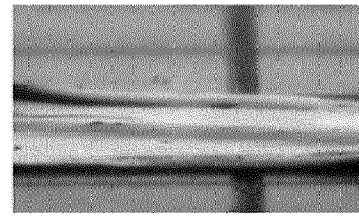
[도7]



[비교예 1]

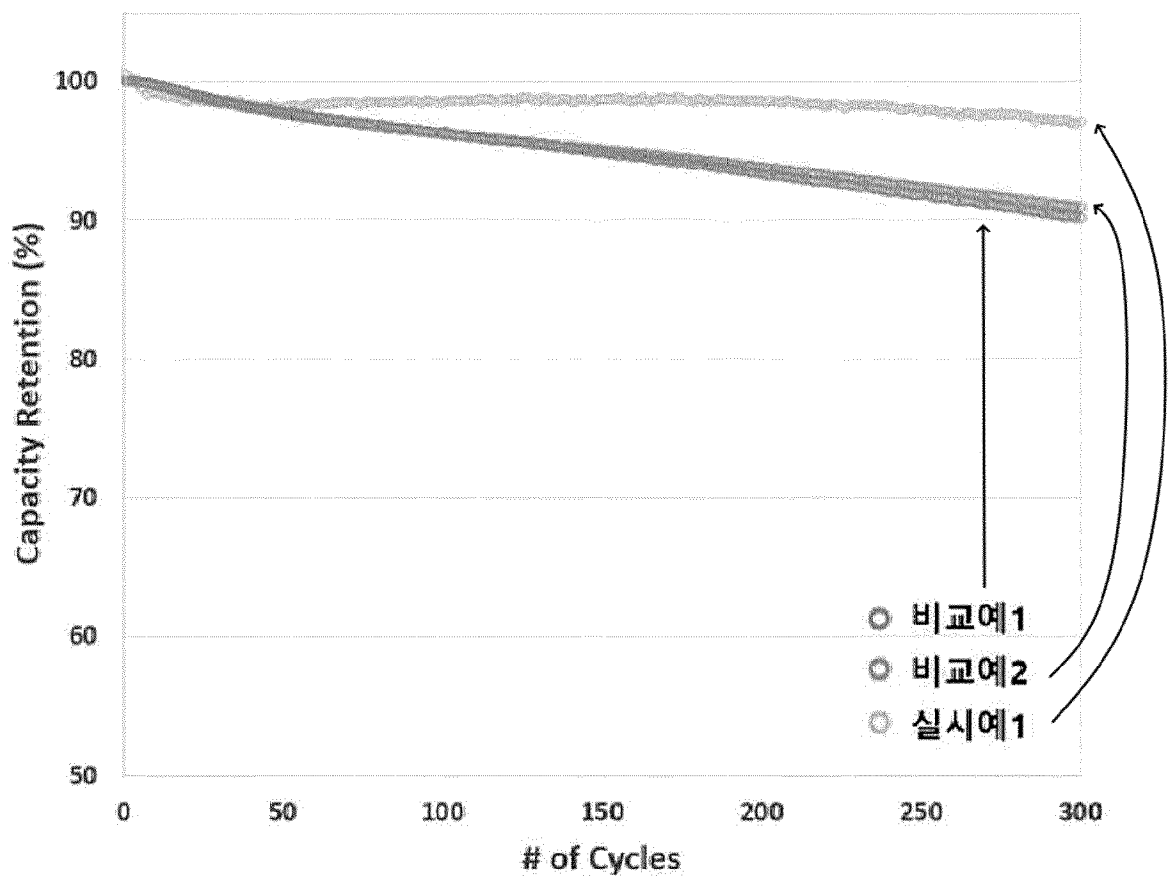


[비교예 2]

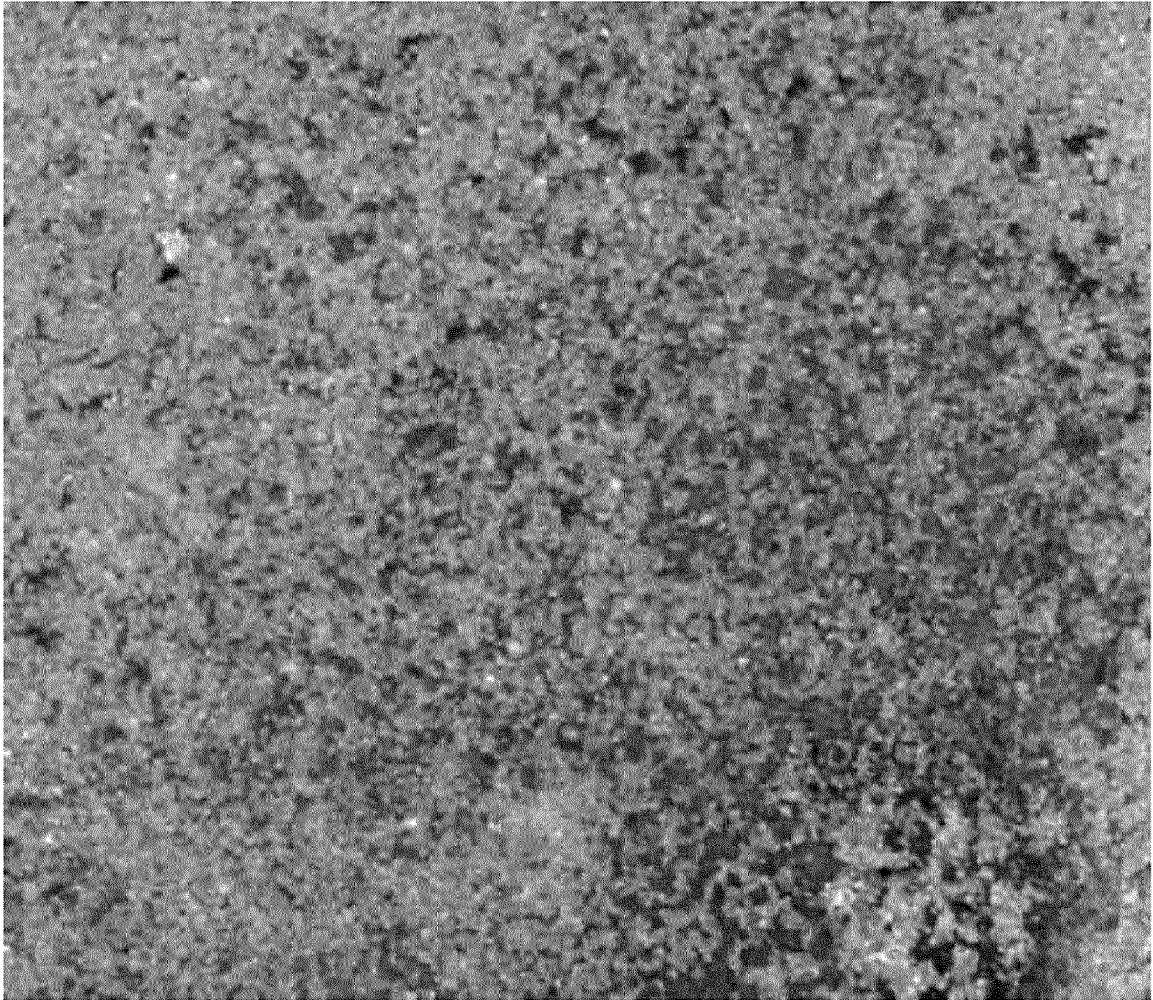


[실시예 1]

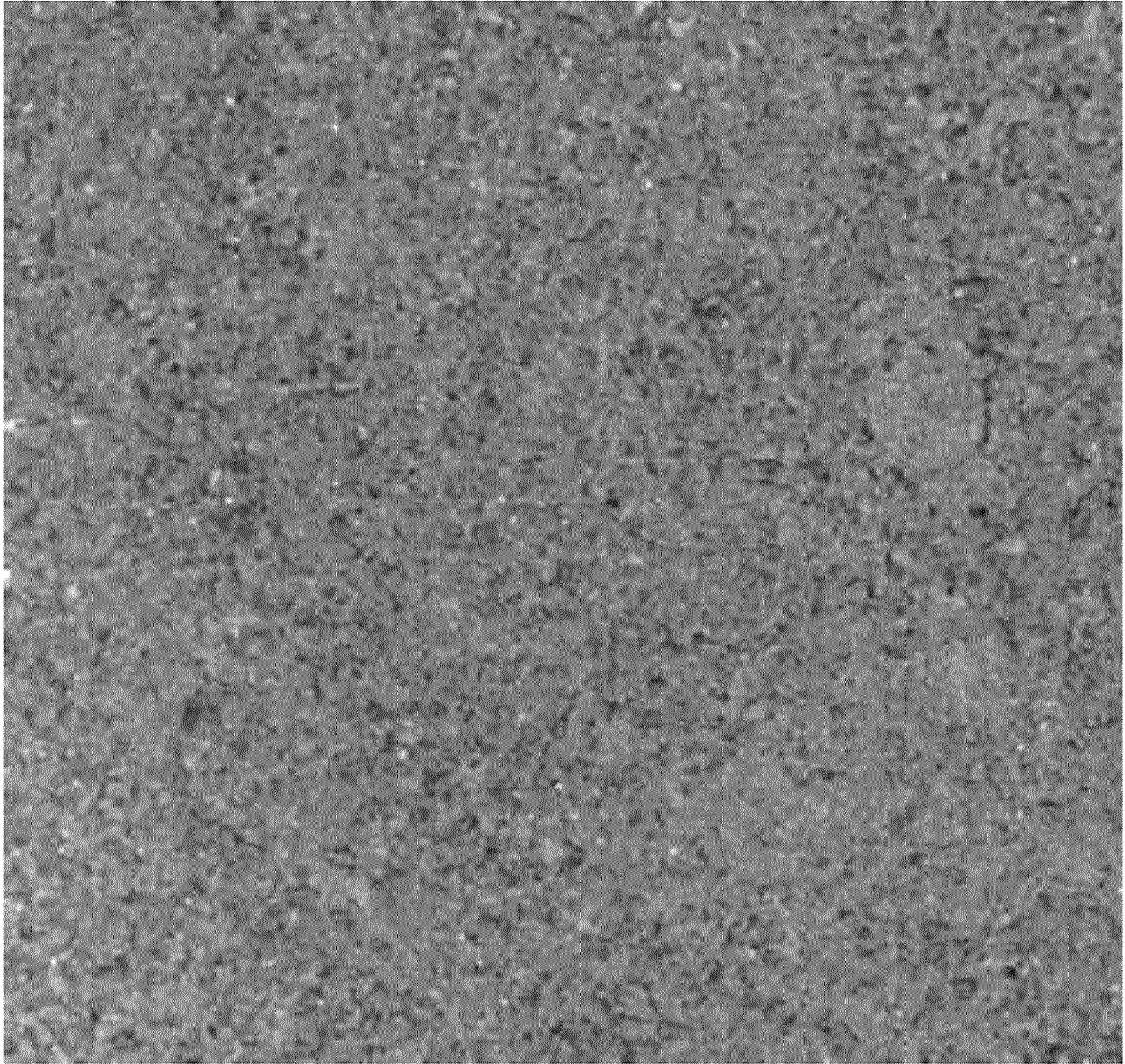
[도8]



[도9]



[도10]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/096154

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/446(2021.01)i; **H01M 50/431**(2021.01)i; **H01M 50/429**(2021.01)i; **H01M 50/414**(2021.01)i;
H01M 50/449(2021.01)i; **H01M 50/46**(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 10/05(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 50/40(2021.01);
H01M 50/409(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), 고분자 바인더(polymer binder), 리튬염(lithium salt), 실리카-셀룰로오스(silica-cellulose), 코팅(coating)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
DY	KR 10-2020-0042220 A (INDUSTRY ACADEMY COOPERATION FOUNDATION OF SEJONG UNIVERSITY) 23 April 2020 (2020-04-23) See paragraphs [0028]-[0038] and claims 3-10.	1-7
Y	KR 10-2021-0119200 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 05 October 2021 (2021-10-05) See paragraph [0041] and claims 1-3.	1-7
A	KR 10-2016-0134046 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 23 November 2016 (2016-11-23) See claims 1-19.	1-7
A	KR 10-2023-0135952 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 26 September 2023 (2023-09-26) See claims 1-8.	1-7
A	KR 10-2011-0016416 A (LG CHEM, LTD.) 17 February 2011 (2011-02-17) See claims 1-16.	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/KR2024/096154

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0042220	A	23 April 2020	KR	10-2293299	B1	23 August 2021
KR	10-2021-0119200	A	05 October 2021	KR	10-2572651	B1	31 August 2023
				US	11862812	B2	02 January 2024
				US	2021-0305658	A1	30 September 2021
				US	2024-0136660	A1	25 April 2024
				US	2024-0234951	A9	11 July 2024
KR	10-2016-0134046	A	23 November 2016	CN	106159159	A	23 November 2016
				CN	106159159	B	05 April 2022
				KR	10-2376175	B1	18 March 2022
KR	10-2023-0135952	A	26 September 2023	US	2023-0299273	A1	21 September 2023
KR	10-2011-0016416	A	17 February 2011	CN	102272999	A	07 December 2011
				CN	106848377	A	13 June 2017
				CN	106848377	B	08 November 2019
				EP	2466678	A2	20 June 2012
				EP	2466678	B1	22 November 2017
				JP	2012-510704	A	10 May 2012
				JP	2015-092487	A	14 May 2015
				JP	5719306	B2	13 May 2015
				KR	10-1060400	B1	29 August 2011
				US	10439188	B2	08 October 2019
				US	2011-0064988	A1	17 March 2011
				US	2015-0255771	A1	10 September 2015
				US	9070948	B2	30 June 2015
				WO	2011-019187	A2	17 February 2011
				WO	2011-019187	A3	30 June 2011

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 50/446(2021.01)i; H01M 50/431(2021.01)i; H01M 50/429(2021.01)i; H01M 50/414(2021.01)i;
H01M 50/449(2021.01)i; H01M 50/46(2021.01)i; H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 50/446(2021.01); H01M 10/05(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 50/40(2021.01);
H01M 50/409(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(separator), 고분자 바인더(polymer binder), 리튬염(lithium salt),
실리카-셀룰로오스(silica-cellulose), 코팅(coating)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
DY	KR 10-2020-0042220 A (세종대학교산학협력단) 2020.04.23 단락 [0028]-[0038] 및 청구항 3-10	1-7
Y	KR 10-2021-0119200 A (삼성에스디아이 주식회사) 2021.10.05 단락 [0041] 및 청구항 1-3	1-7
A	KR 10-2016-0134046 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2016.11.23 청구항 1-19	1-7
A	KR 10-2023-0135952 A (삼성에스디아이 주식회사) 2023.09.26 청구항 1-8	1-7
A	KR 10-2011-0016416 A (주식회사 엘지화학) 2011.02.17 청구항 1-16	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
문헌과 조합하는 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 10-2020-0042220 A	2020/04/23	KR 10-2293299 B1	2021/08/23
KR 10-2021-0119200 A	2021/10/05	KR 10-2572651 B1	2023/08/31
		US 11862812 B2	2024/01/02
		US 2021-0305658 A1	2021/09/30
		US 2024-0136660 A1	2024/04/25
		US 2024-0234951 A9	2024/07/11
KR 10-2016-0134046 A	2016/11/23	CN 106159159 A	2016/11/23
		CN 106159159 B	2022/04/05
		KR 10-2376175 B1	2022/03/18
KR 10-2023-0135952 A	2023/09/26	US 2023-0299273 A1	2023/09/21
KR 10-2011-0016416 A	2011/02/17	CN 102272999 A	2011/12/07
		CN 106848377 A	2017/06/13
		CN 106848377 B	2019/11/08
		EP 2466678 A2	2012/06/20
		EP 2466678 B1	2017/11/22
		JP 2012-510704 A	2012/05/10
		JP 2015-092487 A	2015/05/14
		JP 5719306 B2	2015/05/13
		KR 10-1060400 B1	2011/08/29
		US 10439188 B2	2019/10/08
		US 2011-0064988 A1	2011/03/17
		US 2015-0255771 A1	2015/09/10
		US 9070948 B2	2015/06/30
		WO 2011-019187 A2	2011/02/17
		WO 2011-019187 A3	2011/06/30