

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2025년 6월 12일 (12.06.2025) WIPO | PCT

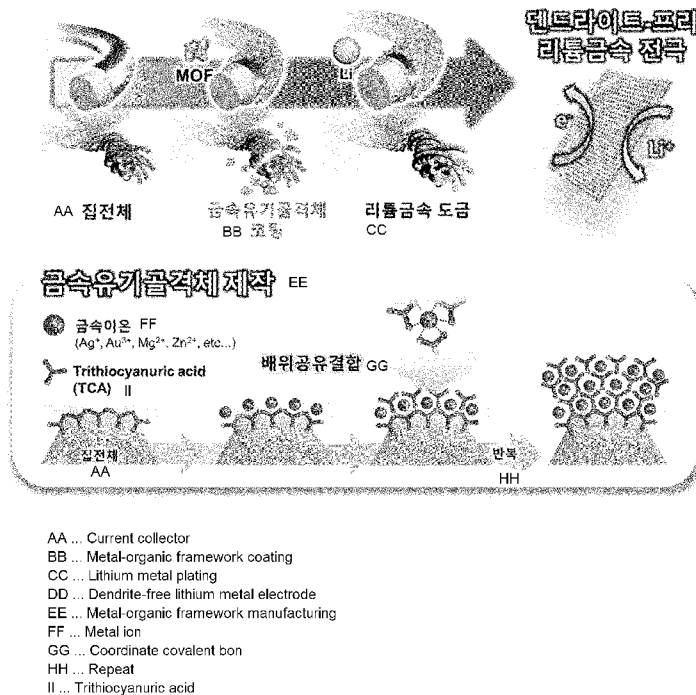


(10) 국제공개번호
WO 2025/121964 A1

- (51) 국제특허분류: **H01M 4/134** (2010.01) **H01M 10/052** (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2024/020012
- (22) 국제출원일: 2024년 12월 6일 (06.12.2024)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2023-0175523 2023년 12월 6일 (06.12.2023) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION)
[KR/KR]: 02841 서울특별시 성북구 안암로 145 (KR).
- (72) 발명자: 조진한 (CHO, Jinhan); 06509 서울특별시 서초구 신반포로23길 41, 108동 1001호 (KR). 남동현 (NAM, Dong Hyeon); 02857 서울특별시 성북구 안암로 9가길 72, 604호 (KR).
- (74) 대리인: 파도특허법인유한회사 (PADO IP LAW PLLC); 06194 서울특별시 강남구 테헤란로78길 16, 9층 (대치동, 노벨빌딩) (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.

(54) Title: LITHIUM METAL ELECTRODE IN WHICH DENDRITE FORMATION IS SUPPRESSED, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a lithium metal electrode in which dendrite formation is suppressed, a method for manufacturing same, and a secondary battery comprising same, the lithium metal electrode comprising: a current collector; a metal-organic framework coated on the current collector, the metal-organic framework comprising a lithium-affinity metal ion and an organic linker; and lithium metal plated on the metal-organic framework.

(57) 요약서: 본 발명은 집전체; 상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체; 및 상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

[다음 쪽 계속]

WO 2025/121964 A1

(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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를
접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

발명의 설명

발명의 명칭: 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지

기술분야

- [1] 본 발명은 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 휴대용 전자기기, 대용량 저장장치, 전기자동차 등에 대한 수요가 증가함에 따라 고용량 이차전지 개발에 대한 필요성이 증대되고 있는 추세이다.
- [3] 최근, 이론적 용량이 3840 mAh/g이며 낮은 환원전위를 가지는 리튬금속 전극이 기존의 그래파이트(372 mAh/g)를 대체할 수 있는 고용량 이차전지 음극재로서, 리튬-황 이차전지나 리튬-에어 이차전지와 함께 차세대 이차전지 음극재로 각광받고 있다.
- [4] 그러나, 리튬금속 전극은 텐드라이트 형성, 불안정하고 두꺼운 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층 형성 및 전극 내부 부피 팽창 등으로 인해 수명이 짧고 폭발과 같은 안정성 문제가 있어 이러한 이슈들에 대한 해결이 선행되어야 하는 한계가 있다.
- [5] 특히, 텐드라이트 형성을 억제하기 위해 전극 및 집전체 디자인 최적화에 연구가 활발히 진행되고 있으며, 높은 표면적을 지니는 집전체 활용, 전극의 리튬 친화도 개선 및 리튬이온 플럭스 균일화와 같은 전략이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

기술적 과제

- [6] 본 발명은 텐드라이트 형성을 억제하면서, 리튬 친화도가 높은 리튬 합금층 및 리튬 이온전도도가 높은 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 동시에 생성하고자, 집전체; 상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체; 및 상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극 등을 제공하고자 한다.
- [7] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [8] 본 발명은 집전체; 상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체; 및 상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 제공한다.

- [9] 상기 리튬친화성 금속 이온은 은, 금, 마그네슘, 아연 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 이온일 수 있다.
- [10] 상기 유기물 링커는 하나 이상의 티올기 함유 화합물을 포함할 수 있다.
- [11] 상기 하나 이상의 티올기 함유 화합물은 트리티오시아누르산(Trithiocyanuric acid; TCA)일 수 있다.
- [12] 상기 금속유기골격체 내에서 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커는 배위공유 결합을 통해 반복 적층될 수 있다.
- [13] 상기 금속유기골격체의 두께는 1 nm 내지 100 nm일 수 있다.
- [14] 상기 금속유기골격체는 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSi)와 1,3-디옥살란(DOL) 및 디메틸 에터(DME) 혼합용매를 포함하는 전해질에 대한 접촉각이 30° 이하일 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 구현예로, (a) 집전체 상에 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체를 코팅하는 단계; 및 (b) 상기 코팅된 금속유기골격체 상에 리튬금속을 도금시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극의 제조방법을 제공한다.
- [16] 본 발명의 다른 구현예로, 상기 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.
- [17] 상기 이차전지의 구동시, 상기 리튬금속 전극은 Li_2S 또는 Li_3N 을 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 형성할 수 있다.

발명의 효과

- [18] 본 발명에 따른 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극은 집전체; 상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체; 및 상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이에 따라, 본 발명에 따른 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 적용한 이차전지를 구동하는 경우, 덴드라이트 형성을 억제하면서, 리튬 친화도가 높은 리튬 합금층 및 리튬 이온전도도가 높은 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 동시에 생성할 수 있는 이점이 있다.
- [19] 따라서, 본 발명은 우수한 구동 안정성 및 파워 밀도가 요구되는 다양한 고용량 이차전지에 활용가능하다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 덴드라이트-프리 리튬금속 전극을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.
- [21] 도 2는 평판 형태의 석영 유리 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 UV-vis 분광기(UV-vis spectroscopy)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [22] 도 3은 평판 형태의 Si 웨이퍼 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

- [23] 도 4는 평판 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 리튬 친화도(lithiophilic)를 평가한 결과를 나타낸 것이다.
- [24] 도 5는 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체에 있어서, 리튬 금속 도금 전후를 대상으로 SEM(Scanning Electron Microscopy) 및 XRD(X-ray Diffraction Analysis)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [25] 도 6은 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 리튬 친화도(lithiophilic)를 평가한 결과를 나타낸 것이다.
- [26] 도 7은 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극을 적용한 이차전지(Half-Cell) 구동시, 형성된 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층의 성분을 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [27] 도 8은 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극을 적용한 이차전지(Half-Cell)의 성능을 1 mA cm^{-2} , 1 mA h cm^{-2} 조건에서 평가한 결과를 나타낸 것이다.
- [28] 도 9는 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극을 적용한 이차전지(Symmetric Full-Cell)의 성능을 3 mA cm^{-2} , 1 mA h cm^{-2} 조건에서 평가한 결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 이에, 본 발명자들은 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 제조하기 위해 노력하던 중, 집전체 상에 리튬친화성 금속 이온(예: Ag^+ , Au^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} 등) 및 유기물 링커(예: 트리티오시아누르산(Trithiocyanuric acid; TCA))를 포함하는 금속유기골격체를 코팅한 다음, 리튬금속을 도금하여 리튬금속 전극을 제조하였다. 제조된 리튬금속 전극이 덴드라이트 형성을 억제하면서, 리튬 친화도가 높은 리튬 합금층 및 리튬 이온전도도가 높은 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 동시에 생성함을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [30]
- [31] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [32]
- [33] 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극
- [34]
- [35] 본 발명은 집전체; 상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체; 및 상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 제공한다.
- [36]
- [37] 본 명세서 내 "덴드라이트(dendrite)"라 함은 리튬금속의 충방전 과정 중 음극 표면에 리튬 결정이 맺히고 이것이 핵이 되어 점점 쌓이게 되는 바늘 또는 나뭇가지 구조의 침전물을 의미한다.
- [38]

- [39] 먼저, 본 발명에 따른 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극은 집전체를 포함한다.
- [40] 상기 집전체는 전도성 집전체 또는 지지체를 의미하는 것으로, 공지의 다양한 전도성 집전체 또는 지지체일 수 있다. 예컨대, 평판 형태의 전도성 집전체 또는 지지체일 수도 있고, 직물 형태의 전도성 집전체 또는 지지체일 수도 있다. 따라서, 상기 집전체 내 전도성 금속원자가 존재할 수 있다. 예컨대, 상기 집전체는 평판 형태의 석영 유리(quartz glass), Si 웨이퍼, 또는 Ni 집전체(Ni 99.9% foil)이거나, 직물 상에 Ni이 전기도금된 집전체일 수 있다.
- [41]
- [42] 다음으로, 본 발명에 따른 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극은 상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체를 포함한다.
- [43] 상기 리튬친화성 금속 이온은 상기 유기물 링커와 배위공유결합을 이루면서, 리튬 친화도가 높은 것을 특징으로 한다.
- [44] 구체적으로, 상기 리튬친화성 금속 이온은 은(Ag^+), 금(Au^{3+} , Au^+), 마그네슘(Mg^{2+}), 아연(Zn^{2+}) 및 구리(Cu^{2+})로 이루어진 군으로부터 선택된 이온일 수 있고, 은 이온인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [45] 상기 유기물 링커 중에서 최내각에 위치한 유기물 링커는 상기 집전체 내 전도성 금속원자와 배위공유결합을 이룰 수 있고, 또한, 상기 유기물 링커는 상기 리튬친화성 금속 이온과 배위공유결합을 이룰 수 있으며, 상기 유기물 링커 중에서 최외각에 위치한 유기물 링커는 후술하는 리튬금속과 결합할 수 있다.
- [46] 구체적으로, 상기 유기물 링커는 하나 이상(바람직하게 둘 이상, 보다 바람직하게 셋 이상)의 티올기 함유 화합물을 포함할 수 있고, 이러한 티올기 함유 화합물은 트리티오시아누르산(Trithiocyanuric acid; TCA)인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [47] 상기 코팅된 금속유기골격체 내에서 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커는 배위공유결합을 통해 반복 적층될 수 있는데, 상기 리튬친화성 금속 이온의 층수를 반복 횟수로 볼 수 있고, 상기 반복 횟수는 상기 코팅된 금속유기골격체의 두께를 조절하기 위한 것으로, 1회 내지 20회일 수 있고, 3회 내지 10회인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [48] 이러한 반복 횟수에 따라, 상기 코팅된 금속유기골격체의 두께는 1 nm 내지 100 nm일 수 있고, 10 nm 내지 100 nm인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [49] 상기 코팅된 금속유기골격체는 리튬 친화도에 효과적인 것으로, 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드(LiTFSi)와 1,3-디옥살란(DOL) 및 디메틸 에터(DME) 혼합용매를 포함하는 전해질에 대한 접촉각이 30° 이하일 수 있고, 10° 이하인 것이 바람직하고, 0° 인 것이 보다 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [50]

- [51] 다음으로, 본 발명에 따른 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극은 상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함한다.
- [52] 상기 도금된 리튬금속은 리튬 전구체를 사용하되, 전기도금 용액을 이용한 도금을 통해 형성될 수 있다.
- [53] 상기 전기도금의 조건에 따라, 상기 도금된 리튬금속의 두께는 1 μm 내지 10 μm 일 수 있고, 덴드라이트 형성을 억제하면서도 두께를 다양하게 조절가능하다.
- [54]
- [55] 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극의 제조방법
- [56]
- [57] 본 발명은 (a) 집전체 상에 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체를 코팅하는 단계; 및 (b) 상기 코팅된 금속유기골격체 상에 리튬금속을 도금시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극의 제조방법을 제공한다.
- [58]
- [59] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 덴드라이트-프리 리튬금속 전극을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 모식도로서, 집전체 상에 리튬친화성 금속 이온(예: Ag^+ , Au^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} 등) 및 유기물 링커(예: 트리티오시아누르산 (Trithiocyanuric acid; TCA))를 포함하는 금속유기골격체를 코팅한 다음, 리튬금속을 도금하여 덴드라이트-프리 리튬금속 전극을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸다.
- [60]
- [61] 먼저, 본 발명에 따른 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극의 제조방법은 집전체 상에 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체를 코팅하는 단계[(a) 단계]를 포함한다.
- [62] 상기 집전체, 상기 리튬친화성 금속 이온, 상기 유기물 링커 및 상기 코팅된 금속유기골격체에 대해서는 전술한바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.
- [63] 상기 코팅은 용액공정 기반의 층상자기조립법을 통해 수행되는 것으로, 상기 집전체 상에서 상기 유기물 링커가 상기 집전체 내 전도성 금속원자와 배위공유 결합을 통해 1차 적층된 다음, 상기 유기물 링커 및 상기 리튬친화성 금속 이온이 서로 배위공유결합을 통해 반복 적층됨으로써 수행될 수 있다. 한편, 상기 유기물 링커 중에서 최외각에 위치한 유기물 링커의 티올기는 후술하는 리튬금속과 결합하여 리튬 친화도가 높은 계면을 형성할 수 있다. 상기 리튬친화성 금속 이온의 층수를 반복 횟수로 볼 수 있고, 상기 반복 횟수는 상기 코팅된 금속유기골격체의 두께를 조절하기 위한 것으로, 1회 내지 20회일 수 있고, 3회 내지 10회인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [64]

- [65] 다음으로, 본 발명에 따른 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극의 제조방법은 상기 코팅된 금속유기골격체 상에 리튬금속을 도금시키는 단계[(b) 단계]를 포함한다.
- [66] 상기 도금된 리튬금속에 대해서는 전술한바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.
- [67] 상기 전기도금은 리튬 전구체를 사용하되, 전기도금 용액을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 전기도금의 조건은 상기 도금된 리튬금속의 두께를 조절하기 위한 것으로, 약 100 mA cm^{-2} 내지 약 500 mA cm^{-2} 의 전류밀도 조건에서 약 1분 내지 약 60분 동안 수행될 수 있고, 약 200 mA cm^{-2} 내지 약 300 mA cm^{-2} 의 전류밀도 조건에서 약 10분 내지 약 30분 동안 수행되는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [68]
- [69] 이차전지
- [70]
- [71] 본 발명은 상기 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.
- [72] 구체적으로, 본 발명에 따른 이차전지는 분리막과 상기 분리막을 사이에 두고 배치된 양극 및 음극과, 상기 양극 및 상기 음극에 접하는 전해질을 포함하여 구성되는데, 상기 음극에 상기 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 적용할 수 있다.
- [73]
- [74] 상기 이차전지는 상기 음극에 이론적 용량이 3840 mAh/g 이며 낮은 환원전위를 가지는 리튬금속 전극을 적용함에 따라, 이론적 저장 용량을 크게 높일 수 있다.
- [75] 특히, 상기 이차전지의 구동시, 상기 리튬금속 전극은 Li_2S 또는 Li_3N 을 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 형성할 수 있고, 이들은 높은 리튬 이온전도도를 가지는 물질에 해당한다. 이로써, 본 발명에 따른 이차전지는 텐드라이트 형성을 억제하면서, 리튬 친화도가 높은 리튬 합금층 및 리튬 이온전도도가 높은 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 동시에 생성할 수 있는 이점을 가진다.
- [76] 따라서, 본 발명은 휴대용 전자기기, 대용량 저장장치, 전기자동차 등 우수한 구동 안정성 및 파워 밀도가 요구되는 다양한 고용량 이차전지에 활용가능하다.
- [77]
- [78] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.
- [79]
- [80] [실시예]
- [81] 실시예 1: 평판 형태의 집전체 상에 금속유기골격체의 코팅

- [82] 평판 형태의 석영 유리(quartz glass), Si 웨이퍼, 또는 Ni 집전체(Ni 99.9% foil) 상을 리튬친화성 금속 이온(Ag^+ , Au^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} 또는 Cu^{2+}) 함유 화합물로서, 수용액 상태의 은 아세테이트(silver acetate) 30 mM, 금 클로라이드 트리하이드레이트(gold chloride trihydrate) 30 mM, 마그네슘 아세테이트(magnesium acetate) 30 mM, 아연 아세테이트(zinc acetate) 30 mM, 또는 구리 아세테이트(copper acetate) 30 mM 및 유기물 링커로서, 에탄올 용액 기반의 트리티오시아누르산(Trithiocyanuric acid; TCA) 10 mM을 10 분씩 담지 과정을 통해 반복($n=1$ 내지 10) 적층하여 금속유기골격체를 코팅하였다. 이때, 코팅된 금속유기골격체 내에서 리튬친화성 금속 이온 및 TCA는 배위공유결합을 이루고 있다.
- [83]
- [84] 도 2는 평판 형태의 석영 유리 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 UV-vis 분광기(UV-vis spectroscopy)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [85] 도 2에 나타난 바와 같이, UV-vis 분광기 분석 결과에 따르면, 반복 횟수가 1회에서 10회로 증가함에 따라 다양한 리튬친화성 금속 이온(Ag^+ , Au^+ 또는 Cu^{2+}) 및 TCA는 정성적으로 일정하게 적층되는 것으로 확인된다.
- [86]
- [87] 또한, 도 3은 평판 형태의 Si 웨이퍼 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [88] 도 3에 나타난 바와 같이, SEM 분석 결과에 따르면, 리튬친화성 금속 이온(Ag^+) 및 TCA가 서로 결합된 나노입자(nanoparticle) 형태의 금속유기골격체를 형성하는 것으로 확인되고, 반복 횟수가 증가함($n=1, 3, 5$ 및 10)에 따라 금속유기골격체의 두께가 일정하게 증가하는 것으로 확인된다.
- [89]
- [90] 또한, 도 4는 평판 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 리튬 친화도(lithiophilic)를 평가한 결과를 나타낸 것이다.
- [91] 구체적으로, 평판 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체 표면에 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSi) 1M을 포함하는 1,3-디옥살란(DOL) 및 디메틸 에터(DME) 1:1 혼합용매 전해질(LiTFSi in DOL/DME(1:1) 전해질)을 적하하여 그 접촉각을 측정하였다.
- [92] 도 4에 나타난 바와 같이, 접촉각 측정 결과에 따르면, 평판 형태의 Ni 집전체(bare) 표면은 LiTFSi in DOL/DME(1:1) 전해질에 대한 접촉각이 약 45.2° 인 반면, 평판 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체 표면은 LiTFSi in DOL/DME(1:1) 전해질에 대한 접촉각이 약 0° 인 것으로 확인된다. 즉, 금속유기골격체 코팅이 리튬 친화도에 효과적인 것으로 볼 수 있다.
- [93]
- [94] **실시예 2: 리튬금속 전극(직물 형태)의 제조**

- [95] 평판 형태의 Ni 집전체 대신 직물 형태의 Ni 집전체(Ni-electroplated textile)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬금속 전극을 제조하였다.
- [96]
- [97] 도 5는 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체에 있어서, 리튬금속 도금 전후를 대상으로 SEM(Scanning Electron Microscopy) 및 XRD(X-ray Diffraction Analysis)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [98] 도 5에 나타난 바와 같이, SEM 분석 결과에 따르면, 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체는 평판 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체와 마찬가지로, 리튬친화성 금속 이온(Ag^+) 및 TCA가 서로 결합된 나노입자(nanoparticle) 형태인 것으로 확인되고, 이후 리튬금속 도금 역시 덴드라이트(dendrite) 형성 없이 고르게 이루어지는 것으로 확인된다.
- [99] 또한, XRD 분석 결과에 따르면, 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체는 특정 결정구조를 가지도록 잘 형성된 것으로 확인된다.
- [100]
- [101] 또한, 도 6은 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 리튬 친화도(lithiophilic)를 평가한 결과를 나타낸 것이다.
- [102] 구체적으로, 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 정전류 시험법(Galvanstatic charge/discharge)으로 핵생성 과전압(Nucleation overpotential)을 측정하였다.
- [103] 도 6에 나타난 바와 같이, 핵생성 과전압 측정 결과에 따르면, 직물 형태의 Ni 집전체(bare)와 비교하여, 반복 횟수가 증가함($n=1, 3$ 및 5)에 따라 핵생성 과전압이 일정하게 증가하는 것으로 확인된다. 즉, 금속유기골격체 코팅이 리튬 친화도에 효과적이고, 반복 횟수에 따라 리튬 친화도를 조절할 수 있음을 시사한다.
- [104]
- [105] **실시예 3: 리튬금속 전극(직물 형태)이 적용된 이차전지(Half-Cell 및 Symmetric Full-Cell)의 제조**
- [106] 실시예 2에서 제조된 Ni 집전체 및 리튬금속 전극($n=1, 3$ 또는 5)을 적용하여 이차전지(Half-Cell 및 Symmetric Full-Cell)를 각각 제조하였다.
- [107]
- [108] 도 7은 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극을 적용한 이차전지(Half-Cell) 구동시, 형성된 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층의 성분을 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [109] 도 7에 나타난 바와 같이, 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극($n=5$)을 적용한 이차전지(half-Cell)을 1 mA/cm^2 , 6 mAh/cm^2 조건에서 구동시켰을 때, 형성된 SEI층의 성분으로 Li_2S 및 Li_3N 등이 확인된다. 이들은 각각 상온에서 $\sim 10^{-3} \text{ S/cm}$ 및 $\sim 10^{-5} \text{ S/cm}$ 의 높은 리튬 이온전도도를 가지는 물질에 해당한다.

[110]

[111] 또한, 도 8은 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극을 적용한 이차전지 (Half-Cell)의 성능을 1 mA cm^{-2} , 1 mA h cm^{-2} 조건에서 평가한 결과를 나타낸 것이다.

[112] 도 8에 나타난 바와 같이, 직물 형태의 Ni 집전체(bare) 기반 리튬금속 전극을 적용한 경우에는 불안정한 사이클 안정성을 보이는데 반해, 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극($n=1, 3$ 또는 5)을 적용한 경우에는 금속유기골격체 코팅으로 인해 400 사이클 후에도 약 99% 이상 높은 안정성을 보이는 것으로 확인된다.

[113]

[114] 또한, 도 9는 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극을 적용한 이차전지 (Symmetric Full-Cell)의 성능을 3 mA cm^{-2} , 1 mA h cm^{-2} 조건에서 평가한 결과를 나타낸 것이다.

[115] 도 9에 나타난 바와 같이, 직물 형태의 Ni 집전체(bare) 기반 리튬금속 전극을 적용한 경우에는 불안정한 사이클 안정성을 보이는데 반해, 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극($n=1, 3$ 또는 5)을 적용한 경우에는 금속유기골격체 코팅으로 인해 높은 안정성을 보이는 것으로 확인된다. 특히, 반복 횟수가 증가함($n=1, 3$ 및 5)에 따라 안정성이 더욱 향상되는 추세를 보이는 것으로 확인된다.

[116]

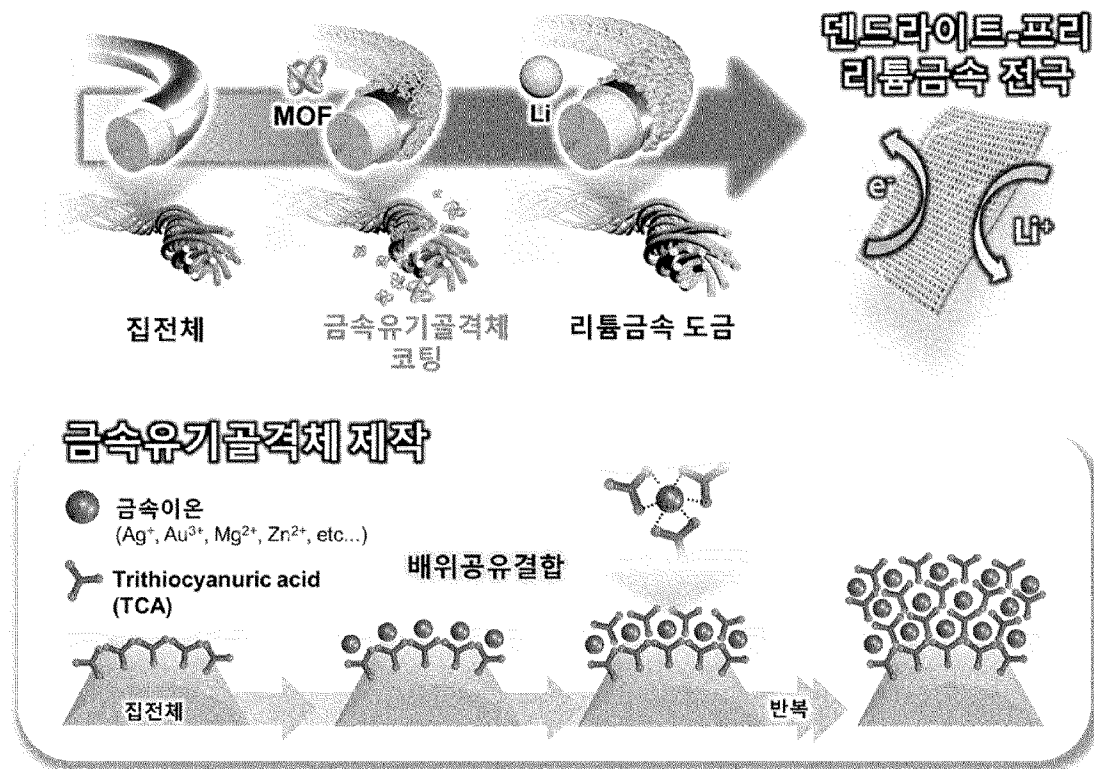
[117] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

청구범위

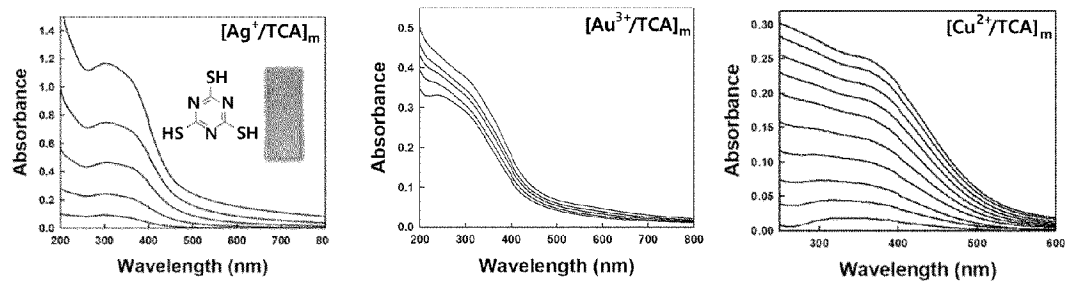
- [청구항 1] 집전체;
상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체; 및
상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 리튬친화성 금속 이온은 은, 금, 마그네슘, 아연 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 이온인 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 유기물 링커는 하나 이상의 티올기 함유 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 하나 이상의 티올기 함유 화합물은 트리티오시아누르산 (Trithiocyanuric acid; TCA)인 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 금속유기골격체 내에서 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커는 배위공유결합을 통해 반복 적층된 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 금속유기골격체의 두께는 1 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 금속유기골격체는 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드 (LiTFSi)와 1,3-디옥살란(DOL) 및 디메틸 에터(DME) 혼합용매를 포함하는 전해질에 대한 접촉각이 30° 이하인 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.
- [청구항 8] (a) 집전체 상에 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체를 코팅하는 단계; 및
(b) 상기 코팅된 금속유기골격체 상에 리튬금속을 도금시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 따른 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 10] 제9항에 있어서,

상기 이차전지의 구동시, 상기 리튬금속 전극은 Li_2S 또는 Li_3N 을 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 형성하는 것을 특징으로 하는, 이차전지.

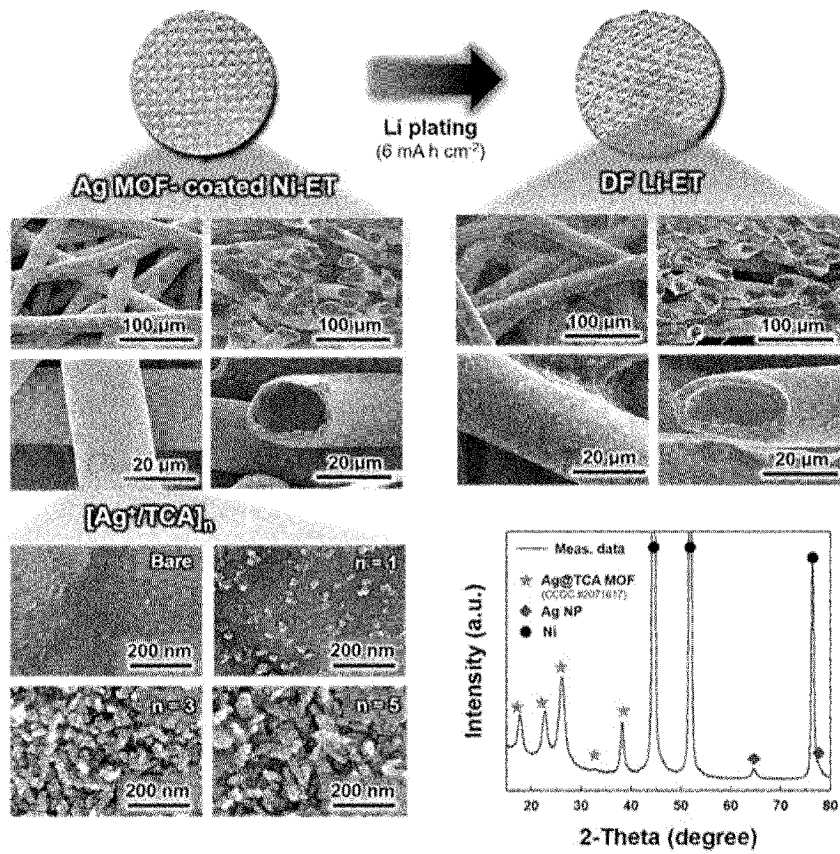
[도1]



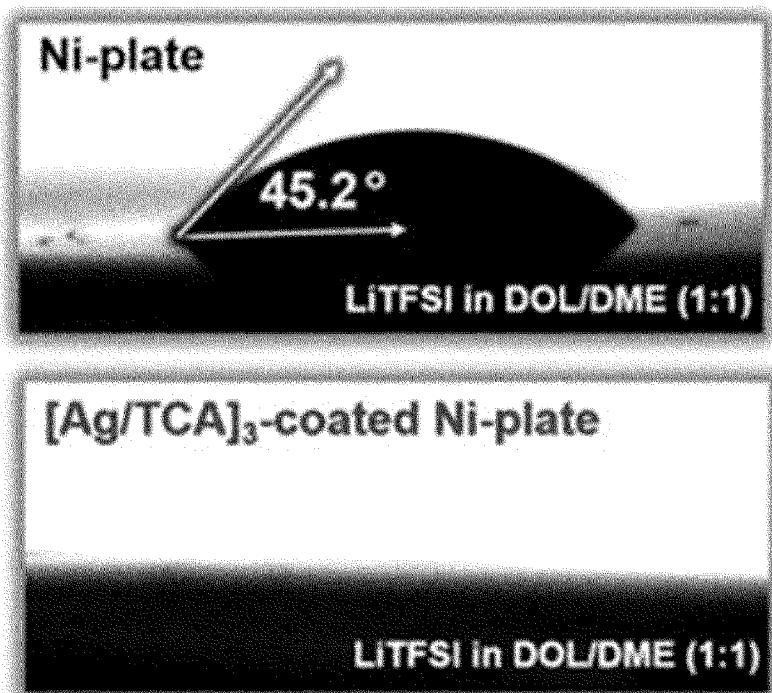
[도2]



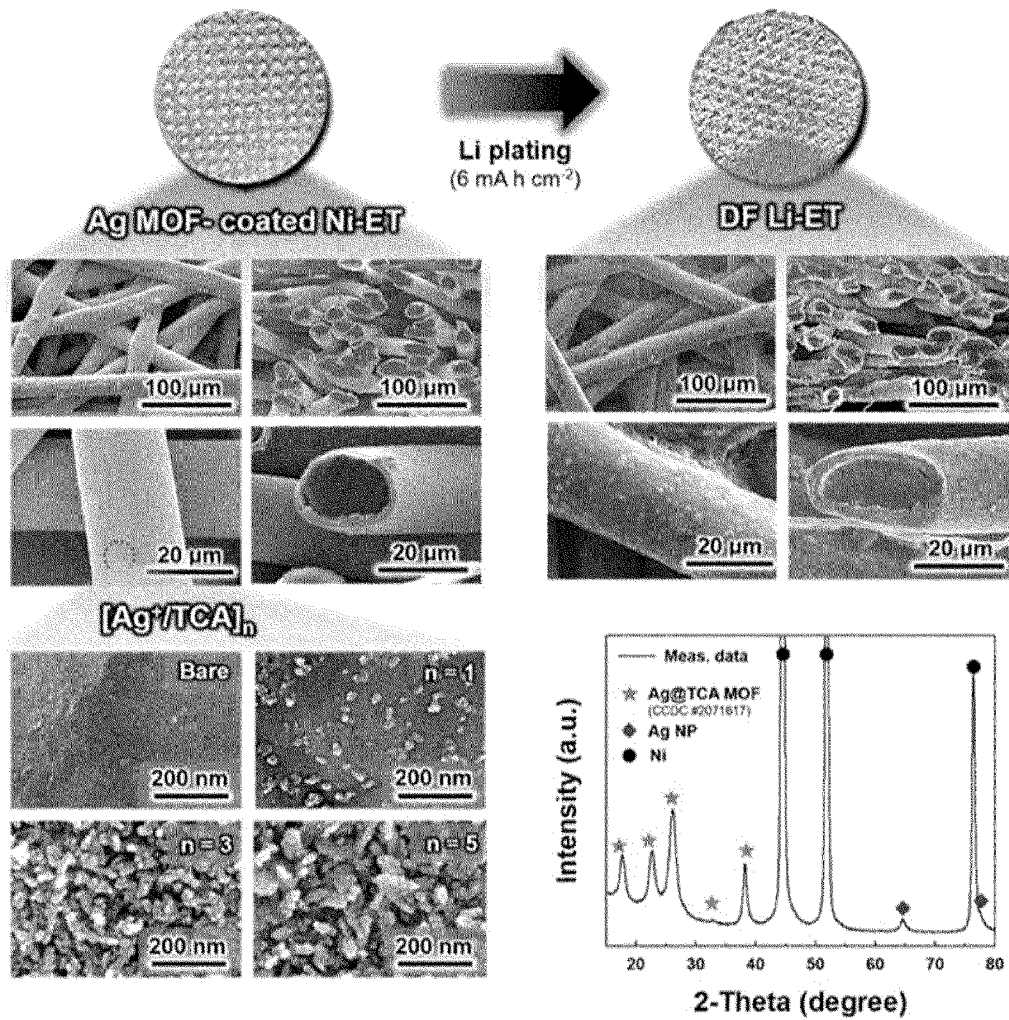
[도3]



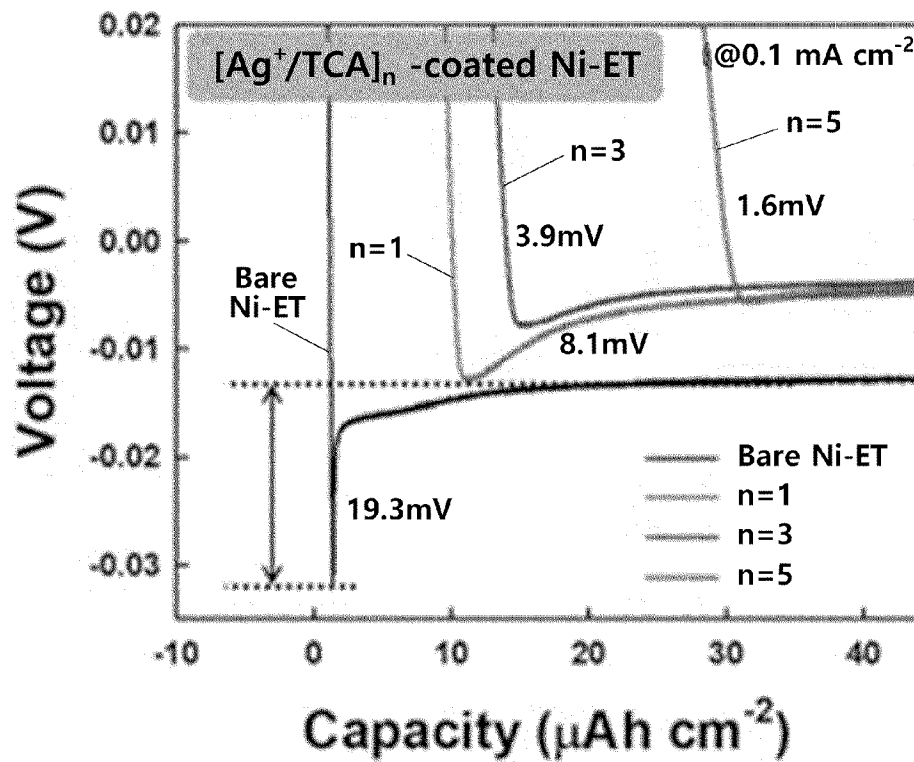
[도4]



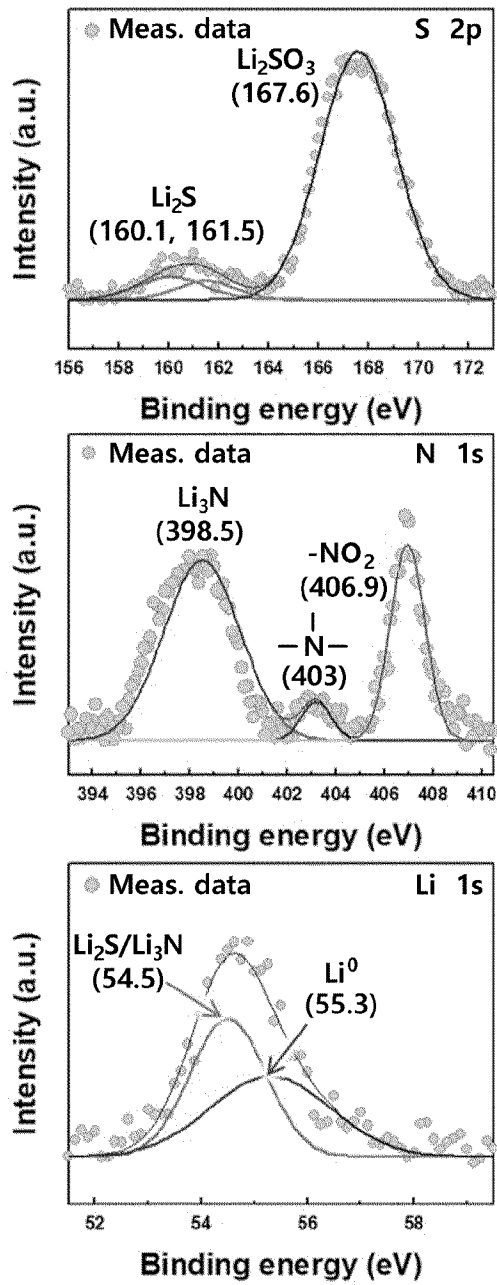
[도5]



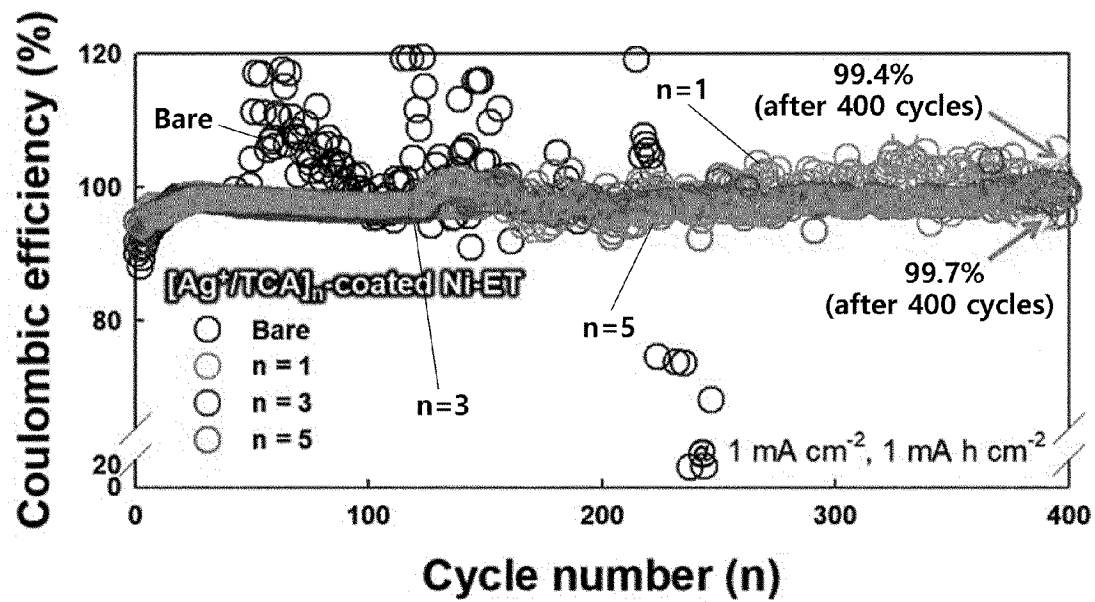
[도6]



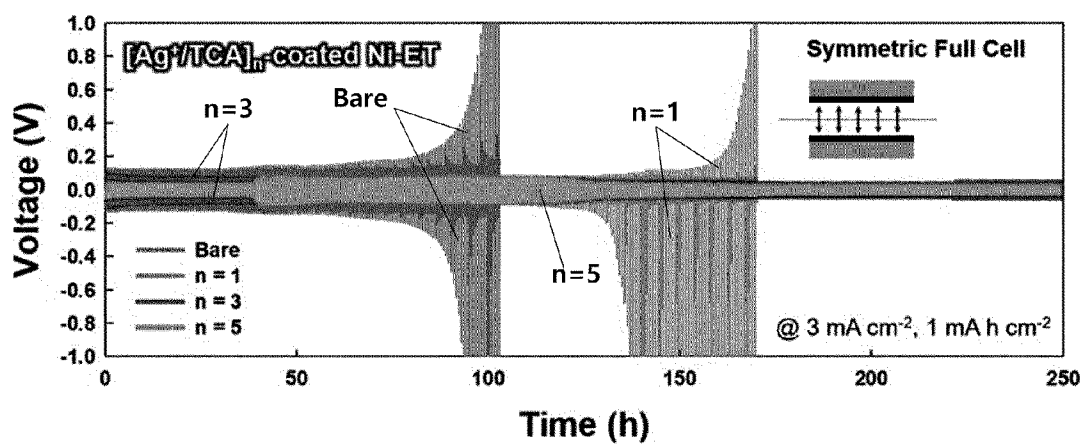
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/020012

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)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 4/134(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 12/08(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 4/66(2006.01) 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), STN (Registry, Caplus) & keywords: 리튬 금속 전극(lithium metal electrode), 금속유기골격체(metal organic frameworks; MOFs), 리튬친화성 금속 이온(lithiophilic metal ion), 덴드라이트(dendrite), 트리티오시아누르산(trithiocyanuric acid)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2022-0048562 A (RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION SUNGKYUNKWAN UNIVERSITY) 20 April 2022 (2022-04-20) See claims 1, 8 and 11; paragraph [0068]; example 1; and manufacturing examples 2 and 3.	1-3,5-10
Y		4
Y	FAN, Y. et al. Surface-dipole-directed formation of stable solid electrolyte interphase. Cell Reports Physical Science. 2023 (publication date: 06 March 2023), vol. 4, document no. 101324, inner pp. 1-15. See Formation and properties of the iSEI section and Structural design and computational simulations section.	4
X	KR 10-2022-0012726 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD. et al.) 04 February 2022 (2022-02-04) See claims 1-15; paragraphs [0047], [0055], [0058] and [0063]; and examples 1 and 2.	1,2,5-10
☒ 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 31 March 2025		Date of mailing of the international search report 31 March 2025
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.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 115842133 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 March 2023 (2023-03-24) See claims 1 and 2; and paragraphs [0012], [0059], [0123] and [0130].	1,2,5-7,9,10
A	KR 10-2023-0056938 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 28 April 2023 (2023-04-28) See claims 1-7.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/020012

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2022-0048562	A	20 April 2022	KR	10-2525354	B1	24 April 2023
				WO	2022-080767	A1	21 April 2022
KR	10-2022-0012726	A	04 February 2022	CN	115485876	A	16 December 2022
				EP	4106047	A1	21 December 2022
				KR	10-2022-0045699	A	13 April 2022
				US	2023-0145094	A1	11 May 2023
				WO	2022-019622	A1	27 January 2022
CN	115842133	A	24 March 2023	WO	2023-125023	A1	06 July 2023
KR	10-2023-0056938	A	28 April 2023	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/134(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 12/08(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 4/66(2006.01) 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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 리튬 금속 전극(lithium metal electrode), 금속유기골격체(metal organic frameworks; MOFs), 리튬친화성 금속 이온(lithiophilic metal ion), 덴드라이트(dendrite), 트리티오시아누르산(trithiocyanuric acid)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	KR 10-2022-0048562 A (성균관대학교산학협력단) 2022.04.20 청구항 1, 8, 11; 단락 [0068]; 실시예 1; 제조예 2, 3	1-3,5-10 4
Y	FAN, Y. 등, "Surface-dipole-directed formation of stable solid electrolyte interphase", Cell Reports Physical Science, 2023(공개일자: 2023.03.06), 제4권, 문서 번호 101324, 내부 페이지 1-15 Formation and properties of the iSEI 섹션; Structural design and computational simulations 섹션	4
X	KR 10-2022-0012726 A (주식회사 엘지에너지솔루션 등) 2022.02.04 청구항 1-15; 단락 [0047], [0055], [0058], [0063]; 실시예 1, 2	1,2,5-10
X	CN 115842133 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 2023.03.24 청구항 1, 2; 단락 [0012], [0059], [0123], [0130]	1,2,5-7,9,10
☒ 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 2025년03월31일(31.03.2025)		국제조사보고서 발송일 2025년03월31일(31.03.2025)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0048562 A	2022/04/20	KR 10-2525354 B1	2023/04/24
		WO 2022-080767 A1	2022/04/21
KR 10-2022-0012726 A	2022/02/04	CN 115485876 A	2022/12/16
		EP 4106047 A1	2022/12/21
		KR 10-2022-0045699 A	2022/04/13
		US 2023-0145094 A1	2023/05/11
		WO 2022-019622 A1	2022/01/27
CN 115842133 A	2023/03/24	WO 2023-125023 A1	2023/07/06
KR 10-2023-0056938 A	2023/04/28	없음	