



등록특허 10-2779343



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월12일

(11) 등록번호 10-2779343

(24) 등록일자 2025년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 50/451 (2021.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 50/403 (2021.01) H01M 50/431 (2021.01)

(52) CPC특허분류

H01M 50/451 (2023.08)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0158173

(22) 출원일자 2023년11월15일

심사청구일자 2023년11월15일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020210050059 A\*

JP2019513287 A\*

KR1020220126066 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

한국중부발전(주)

충청남도 보령시 보령북로 160 (대천동, 한국중부발전(주))

한국기술교육대학교 산학협력단

충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)

(72) 발명자

최광균

충청남도 보령시 대관초등길 100

조항태

충청남도 보령시 주공로 99

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 윤유림

(54) 발명의 명칭 다공성 무기입자층을 포함하는 리튬 금속전지용 분리막 및 이의 제조방법

### (57) 요약

본 발명은 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공성 무기입자층을 포함하고, 상기 다공성 무기입자층은 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유하는 리튬 금속전지용 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제하여 장기 안정성을 향상시키고, 또한, 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**H01M 50/403** (2023.08)

**H01M 50/431** (2023.08)

**Y02E 60/10** (2020.08)

(72) 발명자

**조예령**

충청남도 아산시 음봉면 월암로 233-12

**류산들**

경기도 수원시 장안구 경수대로994번길 46

**임지양**

제주특별자치도 제주시 조천읍 신촌2길 12

**김제연**

충청남도 천안시 동남구 병천면 가전6길 13-1, 신  
안빌 201호

**최시원**

부산광역시 금정구 중앙대로1667번길 8

**정용주**

충청남도 아산시 배방읍 복수로 116, 배방자이 2차  
105동 204호

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공성 무기입자층을 포함하고,  
상기 다공성 무기입자층은 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유하고,  
상기 다공성 무기입자층은 나노다공성 스폰지이며,  
상기 다공성 무기입자층은 바인더를 포함하지 않는 리튬 금속전지용 분리막.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,  
상기 다공성 무기입자층은 전자빔(e-beam) 증착으로 형성되는 것인, 리튬 금속전지용 분리막.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,  
상기 다공성 무기입자층은 금속 산화물 입자를 더 함유하는, 리튬 금속전지용 분리막.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,  
상기 다공성 무기입자층은 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것인, 리튬 금속전지용 분리막.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,  
상기 다공성 무기입자층은 금속으로 티타늄을 포함하는 것인, 리튬 금속전지용 분리막.

#### 청구항 6

제1항에 있어서,  
상기 다공성 무기입자층은 평균 입경이 0.1 내지 10 nm인 기공들을 포함하는, 리튬 금속전지용 분리막.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,  
상기 다공성 무기입자층의 두께는 30 내지 500 nm인, 리튬 금속전지용 분리막.

#### 청구항 8

삭제

#### 청구항 9

삭제

#### 청구항 10

제1항에 있어서,  
상기 다공성 무기입자층은 다공성 무기입자층의 표면으로부터 상기 다공성 기재의 표면 방향으로 금속 함유 입

자의 농도가 증가하는 농도구배를 갖는, 리튬 금속전지용 분리막.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층은 다공성 무기입자층의 표면으로부터 상기 다공성 기재의 표면 방향으로 리튬 함유 입자의 농도가 감소하는 농도구배를 갖는, 리튬 금속전지용 분리막.

#### 청구항 12

제1항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 3가인 금속에 대한 피크 및 산화수가 4가인 금속에 대한 피크가 공존하는, 리튬 금속전지용 분리막.

#### 청구항 13

제12항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 4가인 금속을 85 at% 이하로 포함하는 것인, 리튬 금속전지용 분리막.

#### 청구항 14

제12항에 있어서,

상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 4가인 금속의 피크 강도( $I_4$ )와 산화수가 3가인 금속의 피크 강도( $I_3$ )의 비( $I_4/I_3$ )는 0.5 내지 10인, 리튬 금속전지용 분리막.

#### 청구항 15

(S1) 다공성 기재의 적어도 일면에 금속 산화물을 증착하는 단계; 및

(S2) 상기 금속 산화물을 환원시켜 다공성 무기입자층을 형성하는 단계;를 포함하고,

상기 (S1) 단계는 전자빔(e-beam) 증착법으로 수행되고,

상기 (S2) 단계는 상기 금속 산화물과 리튬 박막을 접촉시켜 금속 산화물과 리튬 박막을 화학 반응시키는 것이며,

상기 화학 반응은 전지 화성 공정 중 에이징(aging) 공정에서 일어나는 것인, 리튬 금속전지용 분리막 제조방법.

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

제15항에 있어서,

상기 (S1) 단계에서, 금속 산화물의 증착 속도는 0.1 내지 200 Å/sec인, 리튬 금속전지용 분리막 제조방법.

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

음극;

상기 음극과 대향하여 이격 배치된 양극; 및

상기 음극과 양극 사이에 개재되며, 제1항 내지 제7항 및 제10항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 리튬 금속 전지용 분리막;을 포함하는 리튬 금속전지.

## 발명의 설명

### 기술 분야

[0001] 본 발명은 다공성 무기입자층을 포함하는 리튬 금속전지용 분리막 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0002] 현재 상용화된 대부분의 리튬 이차전지는 층상계 산화물 양극과 흑연 재질의 음극을 사용한 리튬 이온 전지(Lithium-ion battery, LIB)이다. 이러한 리튬 이온 전지는 그 에너지 밀도가 이론적인 값에 거의 도달하였으나, 보다 높은 에너지 밀도의 배터리 성능에 대한 수요는 계속되고 있다. 이에 따라 리튬 금속을 음극으로 사용한 리튬 금속 전지(Lithium metal battery, LMB)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 리튬 금속은 이론적으로 용량이 가장 크고, 가장 낮은 환원 전위를 가지고 있으며, 원자량이 작아 에너지 밀도 면에서 가장 이상적인 음극 소재로서 주목받고 있다. 그러나, 리튬 금속을 음극으로 사용하는 경우, 충전과정에서 리튬 이온이 음극 표면에 불균일하게 전착되어 덴드라이트(dendrite)의 형성 및 성장을 야기함에 따라, 전지 단락을 유발을 유발하는 문제가 있다. 이러한 단락 현상은 다량의 열과 스파크를 일으켜 가연성 유기물인 전해액의 발화를 일으키는 심각한 안전 문제 및 수명 저하 문제를 가져온다.

[0004] 전지 단락을 유발하는 덴드라이트(dendrite)의 성장을 최소화하기 위한 방안으로서, 분리막에 리튬 친화성 소재를 도입하고자 하였다. 리튬 친화성 소재는 리튬 금속의 안정적인 증착을 돕는 장점이 있지만 전지의 용량에 관여하지 않아 리튬 친화성 소재의 무게 및 부피가 증가할수록 전지의 에너지밀도가 극심하게 저하됨에 따라, 전지의 성능이 저하되는 문제가 있다.

[0005] 이에, 전지의 충방전시 생성되는 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제하여 수명 특성을 향상시킴과 동시에 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시킬 수 있는 리튬 금속전지용 분리막의 개발이 필요할 실정이다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상기 종래 기술의 문제를 해결하기 위한 것으로, 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제하여 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 금속전지용 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시킬 수 있는 리튬 금속전지용 분리막 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 본 발명에 따른 리튬 금속전지용 분리막은 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공성 무기입자층을 포함하고, 상기 다공성 무기입자층은 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유한다.

[0009] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 전자빔(e-beam) 증착으로 형성되는 것일 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 금속 산화물 입자를 더 함유할 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 금속으로 티타늄을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 평균 입경이 0.1 내지 10 nm인 기공들을 포함할 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층의 두께는 30 내지 500 nm일 수 있다.

- [0015] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 나노다공성 스폰지일 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 바인더를 포함하지 않을 수 있다.
- [0017] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 다공성 무기입자층의 표면으로부터 상기 다공성 기재의 표면 방향으로 금속 함유 입자의 농도가 증가하는 농도구배를 가질 수 있다.
- [0018] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 다공성 무기입자층의 표면으로부터 상기 다공성 기재의 표면 방향으로 리튬 함유 입자의 농도가 감소하는 농도구배를 가질 수 있다.
- [0019] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 3가인 금속에 대한 피크 및 산화수가 4가인 금속에 대한 피크가 공존할 수 있다.
- [0020] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 4가인 금속을 85 at% 이하로 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속 원소의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 4가인 금속의 피크 강도( $I_4$ )와 산화수가 3가인 금속의 피크 강도( $I_3$ )의 비( $I_4/I_3$ )는 0.5 내지 10일 수 있다.
- [0022] 본 발명은 상술한 리튬 금속전지용 분리막의 제조방법을 포함한다.
- [0023] 본 발명에 따른 리튬 금속전지용 분리막 제조방법은 (S1) 다공성 기재의 적어도 일면에 금속 산화물을 증착하는 단계; 및 (S2) 상기 금속 산화물을 환원시켜 다공성 무기입자층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 (S1) 단계는 전자빔(e-beam) 증착법으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, 상기 (S1) 단계에서, 금속 산화물의 증착 속도는 0.1 내지 200 Å/sec일 수 있다.
- [0026] 일 실시예에 있어서, 상기 (S2) 단계는 상기 금속 산화물과 리튬 박막을 접촉시키는 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명에 따른 리튬 금속전지는 음극; 상기 음극과 대향하여 이격 배치된 양극; 및 상기 음극과 양극 사이에 개재되며, 상술한 리튬 금속전지용 분리막;을 포함한다.

### 발명의 효과

- [0028] 본 발명의 리튬 금속전지용 분리막은 리튬 덴드라이트(dendrite)의 생성 및 성장을 억제하여 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [0029] 또한, 전지의 에너지밀도 감소를 최소화하여 전지 성능을 향상시킬 수 있는 리튬 금속전지용 분리막 및 이의 제조방법을 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 일 실시예에 따른 리튬 금속전지용 분리막을 도시한 모식도이다.
- 도 2(a) 내지 도 2(c)는 각각 비교예 2, 실시예 1 및 실시예 2에 따른 다공성 무기입자층을 포함하는 리튬 금속전지용 분리막의 표면을 관측한 사진이다.
- 도 3(a) 내지 도 3(c)는 각각 비교예 1, 비교예 4 및 실시예 2에 따른 리튬 금속전지용 분리막에 포함된 다공성 무기입자층의 표면을 관측한 전계방출 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지이다.
- 도 4(a) 및 도 4(b)는 각각 비교예 4 및 실시예 2에 따른 리튬 금속전지용 분리막에 포함된 다공성 무기입자층의 단면을 관측한 집속 이온 빔 주사전자현미경(FIB-SEM) 이미지이다.
- 도 5(a) 및 도 5(b)는 각각 비교예 4 및 실시예 2에 따른 리튬 금속전지용 분리막에 포함된 다공성 무기입자층의 Ti 2p XPS 분석 스펙트럼이다.
- 도 6(a) 및 도 6(b)는 각각 비교예 4 및 실시예 2에 따른 리튬 금속전지용 분리막에 포함된 다공성 무기입자층의 Li 1s XPS 분석 스펙트럼이다.
- 도 7(a) 및 도 7(b)는 각각 비교예 4 및 실시예 2에 따른 리튬 금속전지용 분리막에 포함된 다공성 무기입자층의 O 1s XPS 분석 스펙트럼이다.

도 8은 비교예 1 및 실시예 1에 따른 분리막을 포함하는 Li/Li 대칭셀의 수명 특성을 평가한 그래프이다.

도 9는 비교예 5 및 실시예 3에 따른 분리막을 포함하는 LFP 반쪽전지의 성능을 평가한 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 본 발명의 다공성 무기입자층을 포함하는 리튬 금속전지용 분리막 및 이의 제조방법을 상세히 설명한다. 본 명세서에서 사용되는 용어는 본 발명의 기능을 고려하면서 가능한 현재 널리 사용되는 일반적인 용어들을 선택하였으나, 이는 관련 분야에 종사하는 기술자의 의도 또는 관례, 새로운 기술의 출현 등에 따라 달라질 수 있다. 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가질 수 있다.
- [0032] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 “포함하다” 또는 “가지다” 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 특별히 한정하지 않는 한, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0033] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용하는 단수의 표현은 문맥상 명백하게 단수인 것으로 특정하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 또한, 복수의 표현은 문맥상 명백하게 복수인 것으로 특정하지 않는 한, 단수의 표현을 포함한다.
- [0034] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용된다.
- [0035] 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위내에서의 모든 값, 정의되는 범위의 형태와 폭에서 논리적으로 유도되는 증분, 이중 한정된 모든 값 및 서로 다른 형태로 한정된 수치 범위의 상한 및 하한의 모든 가능한 조합을 포함한다. 본 발명의 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.
- [0036] 본 명세서 및 첨부된 특허청구범위에서 사용되는 정도의 용어 "약" 등은 허용오차가 존재할 때 허용오차를 포괄하는 의미로 사용된 것이다.
- [0037] 리튬 금속은 이론적으로 용량이 가장 크고, 가장 낮은 환원 전위를 가지고 있으며, 원자량이 작아 에너지 밀도 면에서 가장 이상적인 음극 소재로서 주목받고 있다. 그러나, 리튬 금속을 음극으로 사용하는 리튬 금속전지의 경우, 충전과정에서 리튬 이온이 음극 표면에 불균일하게 전착되어 덴드라이트(dendrite)의 형성 및 성장을 야기함에 따라, 전지 단락이 발생하는 문제가 있다. 이러한 단락 현상은 다량의 열과 스파크를 일으켜 가연성 유기물인 전해액의 발화를 일으키는 심각한 안전 문제 및 수명 저하 문제를 가져온다.
- [0038] 전지 단락을 유발하는 덴드라이트(dendrite)의 성장을 최소화하기 위한 방안으로서, 분리막에 기능성 소재를 도입하고자 하였다. 기능성 소재는 리튬 금속의 안정적인 증착을 돕는 장점이 있지만 전지의 용량에 관여하지 않아 기능성 소재의 무게 및 부피가 증가할수록 전지의 에너지 밀도가 극도로 낮아짐에 따라, 전지의 성능이 저하되는 문제가 있다.
- [0039] 이에, 본 출원인은 심도 깊은 연구 끝에 리튬 친화성 소재가 차지하는 부피 및 무게를 최소화하여 전지의 에너지 밀도 저하를 최소화함과 동시에 덴드라이트(dendrite)의 생성을 억제하여 수명특성을 향상시킨 리튬 금속전지용 분리막을 개발하는데 이르렀다.
- [0040] 본 발명에 따른 리튬 금속전지용 분리막은 다공성 기재 및 상기 다공성 기재의 적어도 일면에 위치하는 다공성 무기입자층을 포함하고, 상기 다공성 무기입자층은 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유한다.
- [0041] 분리막이 금속 입자, 환원 금속 산화물 입자 및 리튬 산화물 입자를 함유하는 다공성 무기입자층을 포함함에 따라, 분리막을 통과하는 리튬 이온의 플럭스(flux)를 균일하게 만들어 음극에 리튬 금속이 균일한 두께로 증착되고, 이로 인해 리튬 덴드라이트(dendrite)의 형성 및 성장을 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 다공성 기재의 표면에 단층의 다공성 무기입자층을 형성함으로써 전지의 부피 및 무게 증가를 최소화하여 에너지 밀도 저하를 최소화할 수 있다. 이에, 상술한 분리막을 포함하는 리튬 금속 이차전지는 장기 안전성이 우수할 뿐만 아니라 수명 특성, 쿨롱 효율 및 용량 유지율이 우수한 장점이 있다.
- [0042] 상기 다공성 무기입자층에 포함된 환원 금속 산화물 입자, 리튬산화물 입자 및 금속 입자는 금속 산화물 입자와

리튬 간의 화학반응에 의해 생성된 것일 수 있으며, 상세하게는 금속 산화물 입자가 리튬 금속전지의 전극인 리튬 금속과 화학반응을 하여 생성된 것일 수 있다.

[0043] 보다 구체적으로, 다공성 무기입자층 제조 시 금속 산화물 입자를 부분적으로 환원하여 다공성 무기입자층이 금속 산화물 입자를 더 함유할 수 있다. 다공성 무기입자층이 환원 금속 산화물과 금속 산화물을 함유함에 따라, 표면에 전자가 다량 존재하여 극성이 증가하여 리튬 이온에 대한 인력이 증대되고, 리튬 이온 수송 속도가 빨라져 리튬 이온의 플럭스(flux)를 개선하여 덴드라이트(dendrite) 형성을 예방할 수 있다.

[0044] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 Ti를 함유할 수 있다. 보다 상세하게, 상기 금속을 포함하는 금속 산화물은  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$ , MnO,  $Mn_3O_4$ ,  $Mn_2O_3$ ,  $MnO_2$ , FeO,  $Fe_2O_3$ , Fe-O<sub>4</sub>, CoO,  $Co_2O_3$ ,  $Co_3O_4$ , NiO,  $Ni_2O_3$ ,  $Cu_2O$  및 CuO를 포함하는 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있으며, 바람직하게는  $TiO_2$ 일 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0045] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 전자빔(e-beam) 증착으로 형성되는 것일 수 있다. 종래 금속 산화물과 바인더를 혼합하여 용매에 분산시킨 슬러리를 다공성 기재에 코팅하는 습식 제조공정과 달리 금속 산화물을 다공성 기재 상에 전자빔(e-beam)으로 증착하여 얇은 두께로 고품질의 박막을 제조할 수 있다. 뿐만 아니라 다공성 무기입자층이 전기전도도가 매우 낮은 바인더를 포함하지 않을 수 있어 부피 및 무게당 전지의 에너지 밀도 저하를 최소화할 수 있다.

[0046] 일 실시예에 있어서, 다공성 무기입자층은 보다 조밀하고 미세한 기공들을 포함하는 나노다공성 스폰지 구조를 가질 수 있다. 나노다공성 스폰지 구조의 다공성 무기입자층은 수 나노미터 크기의 미세 기공들을 포함하고, 상기 기공들이 서로 연결되어 리튬 이온이 통과할 수 있는 일종의 기공 채널을 형성할 수 있다. 상기 기공 채널은 리튬 이온이 이동할 수 있는 이동 경로를 제공하므로 리튬 이온의 플럭스(flux)를 균일하게 만들어 덴드라이트의 형성 및 성장을 억제할 수 있다. 또한, 다공성 무기입자층의 비표면적이 향상되어 전해액의 함침량을 증가시킬 수 있어 보다 우수한 성능의 리튬 금속전지를 구현할 수 있다.

[0047] 구체적으로, 나노다공성 스폰지 구조의 다공성 무기입자층은 평균 입경이 0.1 내지 10 nm, 0.5 내지 7 nm 또는 1 내지 5 nm인 기공들을 포함할 수 있다. 상기 입경 범위에서 리튬 이온에 의해 기공이 폐색되지 않을 수 있으며, 비표면적이 증대되어 전해액 함침량이 증가할 수 있다.

[0048] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층에 포함된 입자들의 평균 입경은 1 내지 100 nm인 나노입자일 수 있으며, 구체적으로는 1 내지 50 nm, 보다 구체적으로는 10 내지 50 nm 크기의 나노입자일 수 있다. 다공성 무기입자층에 포함된 입자들이 상술한 입경 범위를 가짐에 따라 각 입자들 간의 빈 공간에 의해 형성되는 기공 크기가 수 나노미터 수준일 수 있다. 또한, 상기 크기 범위에서 리튬 금속과의 반응이 보다 효과적으로 일어나 리튬 이온의 플럭스(flux)가 균일해질 수 있어 덴드라이트의 형성 및 성장을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.

[0049] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층의 두께는 10 내지 1000 nm, 100 내지 800 nm, 200 내지, 700 nm 또는 400 내지 600 nm일 수 있다. 상기 두께범위에서 분리막이 리튬 이온의 플럭스(flux)를 균일하게 할 뿐만 아니라, 다공성 무기입자층에 의해 전지의 저항 증가 및 에너지 밀도 저하를 최소화할 수 있는 부피를 가져 전지 성능 향상에 유리하다.

[0050] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층은 다공성 무기입자층의 표면으로부터 상기 다공성 기재의 표면 방향으로 금속 함유 입자의 농도가 증가하는 농도구배를 가질 수 있다. 또한, 상기 다공성 무기입자층은 다공성 무기입자층의 표면으로부터 상기 다공성 기재의 표면 방향으로 리튬 함유 입자의 농도가 감소하는 농도구배를 가질 수 있다.

[0051] 다공성 무기입자층에 포함된 리튬 함유 입자와 금속 함유 입자가 농도구배를 가지면서 존재하여 분리막을 통과하는 리튬 이온의 플럭스(flux)를 보다 더 균일하게 만들고, 리튬 이온의 이동 속도를 향상시켜 리튬 덴드라이트(dendrite)의 성장을 억제할 수 있다. 반드시 이러한 해석에 제한되는 것은 아니나, 리튬 함유 입자는 다공성 무기입자층의 표면에서 고농도를 가지는 반면, 금속 함유 입자는 다공성 무기입자층의 표면에서 저농도로 존재하므로 리튬 함유 입자를 통해 금속 함유 입자가 다공성 무기입자층의 외부로 이탈되는 것을 방지하여 다공성 무기입자층의 내구성을 향상시킬 수 있으며, 전해질과 접하는 다공성 무기입자층 표면에 리튬이 풍부한 환경을 조성하여 전지 저항을 낮출 수 있다.

[0052] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 3가인 금속에 대

한 피크와 산화수가 4가인 금속에 대한 피크가 공존할 수 있고, 산화수가 4가인 금속의 피크 강도( $I_4$ )와 산화수가 3가인 금속의 피크 강도( $I_3$ )의 비( $I_4/I_3$ )는 0.5 내지 10, 1 내지 7 또는 2 내지 5일 수 있다.

[0053] 보다 구체적이고 비한정적인 일 예로, 상기 금속이 티타늄인 경우, Ti의 2P XPS 스펙트럼에서,  $Ti^{3+}$ 에 대한 피크와  $Ti^{4+}$ 에 대한 피크가 공존할 수 있으며, 상세하게는, 산화수가 4가인 티타늄의 피크 강도( $I_4$ )와 산화수가 3가인 티타늄의 피크 강도( $I_3$ )의 비( $I_4/I_3$ )는 0.5 내지 10, 1 내지 7 또는 2 내지 5일 수 있다.

[0054] 환원되지 않은 금속을 의미하는 산화수가 4가인 금속과 상기 산화수가 4가인 금속이 환원되어 생성되는 산화수가 3가인 금속이 공존하여 리튬 이온의 플럭스(flux)를 향상시킴과 동시에 전지가 높은 쿨롱 효율을 가질 수 있다.

[0055] 또한, 산화수가 3가인 금속의 피크와 산화수가 4가인 금속의 피크의 강도 비가 상기 범위를 가지며 공존함에 따라, 전지 충방전 시 리튬 이온이 전극 표면에 균일한 두께로 증착되어 덴드라이트 형성 및 성장을 억제할 수 있으며, 리튬 이온이 다공성 무기입자층의 기공 채널을 빠른 속도로 통과함에 따라, 리튬 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[0056] 일 실시예에 있어서, 상기 다공성 무기입자층에 포함된 금속의 2P XPS 스펙트럼에서, 산화수가 4가인 금속을 85 at% 이하, 80 at% 이하 또는 75 at% 이하로 포함하는 것일 수 있다. 다공성 무기입자층이 산화수가 4가인 금속 원자를 상기 농도 이하로 포함하여 다공성 무기입자층 내에 환원 금속 산화물이 다량 함유됨에 따라, 리튬 이온 수송 속도가 빨라지고 다공성 무기입자층의 기공을 통과하는 리튬 이온의 플럭스(flux)를 향상시킬 수 있다.

[0057] 일 구체예에 있어서, 상기 다공성 기재는 폴리올레핀계 수지를 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 폴리올레핀계 수지는 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 선형저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0058] 일 구현예에 있어서, 상기 다공성 기재는 상기 폴리올레핀계 수지를 필름, 시트, 부직포 및 직물에서 선택되는 어느 하나 이상의 형태로 사용할 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0059] 상기 다공성 기재의 기공의 평균 직경은 0.01 내지 20  $\mu m$ 일 수 있고, 구체적으로 0.01 내지 5  $\mu m$ , 보다 구체적으로 0.01 내지 1  $\mu m$ , 보다 더 구체적으로 0.01 내지 0.3  $\mu m$ 일 수 있으며, 상기 다공성 기재의 기공도는 5% 내지 95%, 구체적으로 30% 내지 60%일 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0060] 또한, 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 한정되지 않으나, 1  $\mu m$  내지 100  $\mu m$ , 구체적으로는 5  $\mu m$  내지 60  $\mu m$ , 더욱 구체적으로는 5  $\mu m$  내지 20  $\mu m$ 일 수 있다.

[0061] 본 발명은 상술한 리튬 금속전지용 분리막의 제조방법 및 상기 분리막을 포함하는 리튬 금속전지를 포함한다. 이를 상술함에 있어, 다공성 기재 및 다공성 무기입자층 등은 앞서 상술한 리튬 금속전지용 분리막과 동일 내지 유사함에 따라, 본 발명에 따른 리튬 금속전지용 분리막 제조방법 및 리튬 금속전지는 앞서 리튬 금속전지용 분리막에서 상술한 모든 내용을 포함한다.

[0062] 본 발명에 따른 리튬 금속전지용 분리막 제조방법은 (S1) 다공성 기재의 적어도 일면에 금속 산화물을 증착하는 단계; 및 (S2) 상기 금속 산화물을 환원시켜 다공성 무기입자층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[0063] 상기 (S1) 단계는 전자빔(e-beam) 증착법으로 수행될 수 있다. 전술한 바와 같이, 건식법을 사용하여 금속 산화물을 다공성 기재의 표면에 얇고 균일한 두께로 증착할 수 있으며, 후술하는 (S2) 단계에서 금속 산화물을 환원하여 제조되는 다공성 무기입자층이 조밀한 기공들을 포함하는 나노다공성 스폰지 구조를 가질 수 있다.

[0064] 또한, 습식법의 경우, 금속 산화물을 전기전도도가 극도로 낮은 바인더와 혼합하여 다공성 기재의 표면에 도포함에 따라 전지 에너지 밀도가 저하되고 분리막의 두께가 증가하여 전지 성능 저하를 유발할 수 있으며, 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition, ALD)과 같은 코팅법은 다공성 무기입자층이 50 nm 이상, 구체적으로 100 nm 이상의 두께로 형성됨에 따라 나노다공성의 구조가 형성되지 않고 기공이 실질적으로 존재하지 않는 치밀한 구조가 형성될 수 있다. 이에 따라 리튬 이온의 플럭스가 저하될 수 있으며, 출력이 낮고 계면저항이 높아 이차전지의 수명이 떨어질 수 있다.

[0065] 일 실시예에 있어서, 상기 (S1) 단계에서, 금속 산화물 입자의 증착 속도는 0.1 내지 200 Å/sec, 0.1 내지 150 Å/sec 또는 0.1 내지 100 Å/sec 일 수 있다. 상기 속도범위에서 다공성 기재를 손상시키지 않으면서 금속 산화물 입자를 안정적으로 증착하여 두께가 5 내지 200 nm, 20 내지 150 nm 또는 30 내지 100 nm인 고품질의 금속

산화물 박막을 제조할 수 있다.

- [0066] 일 실시예에 있어서, 상기 (S2) 단계는 상기 금속 산화물 입자와 리튬 박막을 접촉시켜 금속 산화물 입자를 환원시키는 것일 수 있다. 백색의 금속 산화물 입자를 리튬 박막과 접촉시키면 금속 산화물 입자가 화학반응을 통해 환원되어 흑색의 환원 금속 산화물 입자를 형성할 수 있다.
- [0067] 보다 상세하게, 상기 리튬 박막은 리튬 금속전지의 전극일 수 있다. 다공성 기재 상에 증착된 금속 산화물 입자와 리튬 금속전지의 전극을 접촉시키면 금속 산화물 입자와 리튬 금속전지의 전극이 화학반응을 하여 환원 금속 산화물 입자, 리튬산화물 입자 및 금속 입자를 생성할 수 있다.
- [0068] 이때, 상기 화학반응은 전지의 제조 공정 중 화성 공정에서 일어날 수 있으며, 구체적으로는 상기 화성 공정 중 전해액 함침을 위해 전지를 일정 온도 및 습도로 유지하는 공정인 에이징(aging) 공정에서 일어날 수 있다. 보다 구체적인 일 예로, 에이징 공정 전에는 상기 다공성 무기입자층은 금속 산화물 입자, 구체적으로 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 입자를 포함하고, 에이징 공정 후에는 상기 금속 산화물 입자가 리튬 금속과 반응하여 환원 금속 산화물 입자, 금속 산화물 입자, 리튬산화물 입자 및 금속 입자를 함유하는 다공성 무기입자층을 제조할 수 있다.
- [0069] 상기 에이징 공정 시, 금속 산화물 입자와 리튬 금속 간의 화학반응은 다공성 무기입자층 전반에 걸쳐 균일하게 발생하여 다공성 무기입자층이 금속 산화물 입자를 포함하지 않을 수 있다. 또는, 바람직한 일 예로, 리튬 박막과 금속 산화물 입자가 접촉하는 표면에서 화학반응이 가장 활발하게 발생함에 따라, 금속 산화물 입자가 부분 환원되어 다공성 무기입자층이 환원 금속 산화물 입자, 리튬산화물 입자, 금속 입자 및 금속 산화물 입자를 포함할 수 있다. 다공성 무기입자층의 표면에서 금속 산화물 입자가 용이하게 환원됨에 따라, 전술한 바와 같이, 다공성 무기입자층 표면에 전자가 다량 존재하여 극성이 증가하므로 리튬 이온에 대한 인력이 증대되고, 리튬 이온 수송 속도가 빨라져 리튬 이온의 플럭스(flux)를 개선하여 덴드라이트(dendrite) 형성을 예방할 수 있다.
- [0070] 구체적이고 비한정적인 일 예로, 에이징(aging) 공정은 0.5 내지 48 시간, 1 내지 24 시간 또는 2 내지 12시간 동안 수행될 수 있다. 에이징(aging) 공정 시간이 증가함에 따라 환원되는 금속산화물 입자의 양이 증가할 수 있으나, 본 발명이 에이징(aging) 시간에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0071] 일 구체예에 있어서, (S1) 단계에서 형성된 금속 산화물 박막이 (S2) 단계에서 환원됨에 따라 박막의 두께가 증가할 수 있다. 보다 상세하게, 상기 (S1) 단계의 금속 산화물 박막의 두께( $L_1$ )와 (S2) 단계의 환원 금속 산화물을 포함하는 다공성 무기입자층의 두께( $L_2$ )의 비( $L_1/L_2$ )는 0.005 내지 1, 0.01 내지 0.6일 수 있으며, 보다 구체적으로 0.05 내지 0.3일 수 있다. 상기 두께비를 갖도록 금속 산화물 박막을 환원시켜 다공성 나노 스폰지 구조를 갖는 다공성 무기입자층을 형성할 수 있다.
- [0072] 본 발명에 따른 리튬 금속전지는 음극; 상기 음극과 대향하여 이격 배치된 양극; 및 상기 음극과 양극 사이에 개재되며, 상술한 리튬 금속전지용 분리막;을 포함한다. 전술한 바와 같이, 상술한 분리막을 포함하는 리튬 금속전지는 반복적인 충방전에도 분리막을 통과하는 리튬 이온의 플럭스(flux)를 균일하게 만들어 덴드라이트의 형성 및 성장을 억제하여 전지의 장기 안정성 및 수명특성 향상에 기여할 수 있다. 동시에, 리튬 금속전지의 무게 및 부피 증가를 최소화함에 따라, 전지의 부피 및 무게당 에너지 밀도 감소를 최소화할 수 있어 전지 성능을 향상시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0073] 일 구현예에 있어서, 상기 리튬 금속을 포함하는 음극은 리튬 금속으로 이루어진 호일 형태이거나 집전체 상에 위치한 리튬 금속을 압연하여 제조된 형태일 수 있으나, 특별히 이에 제한되지 않는다.
- [0074] 본 발명의 양극으로는 이차전지의 양극으로 사용하는 통상의 물질이라면 제한하지 않으며, 당업자에게 공지된 방법에 의해 제조될 수 있고, 예를 들면, 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함한 슬러리를 집전체에 도포하여 제조될 수 있다. 상기 양극 활물질은 리튬 망간 산화물, 리튬 코발트 산화물, 리튬 니켈 산화물, 리튬인산철( $\text{LiFePO}_4$ ), 또는 이들의 조합에 의해서 형성되는 복합 산화물 또는 황-탄소 복합체 등을 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 리튬 금속 이차전지는 전해질을 더 포함할 수 있으며, 상기 전해질은 당업자에게 공지된 것으로 제한없이 사용될 수 있으며, 양이온으로  $\text{Li}^+$ 를 포함하고, 음이온으로는  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AlO}_4^-$ ,  $\text{AlCl}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$ ,  $\text{BCl}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$ ,  $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$ ,  $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$ ,  $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$ ,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$ ,  $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$ ,  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$ ,

$\text{CH}_3\text{CO}_2^-$ ,  $\text{SCN}^-$  및  $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 를 포함하는 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 리튬염을 포함할 수 있다. 이때, 리튬염은 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0076] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0077] (실시예 1)

[0078] 분리막 제조

[0079] 도 1에 도시된 바와 같이, 다공성 기재의 양면에 다공성 무기입자층을 형성하여 분리막을 제조하였다. 다공성 기재로 12  $\mu\text{m}$  두께의 폴리에틸렌계 필름을 준비하였다. 상기 다공성 기재의 양면에 각각 전자빔 증착법을 이용해 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ )을 0.1 내지 100  $\text{\AA}/\text{sec}$ 의 속도로 증착하여, 다공성 기재의 양면에 100 nm 두께의 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 박막이 형성된 리튬 금속전지용 분리막을 제조하였다.

[0080] 대칭형 리튬 금속전지 제조

[0081] 양극 및 음극으로서 리튬 호일을 준비하여 상기 양극과 음극을 대면하도록 이격 배치하고, 상기 제조된 분리막을 양극과 음극 사이에 개재하여 전극 조립체를 제조하였다. 이후, 상기 전극 조립체에 디메톡시에탄(Dimethoxy Ethane, DME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(diethylene glycol dimethyl ether, DGM)을 3 : 1 : 1의 부피비로 혼합한 용매에 1.0 M의 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, LiTFSI)와 0.3 M의 질산리튬( $\text{LiNO}_3$ )을 용해하여 제조된 전해질을 충전하여 대칭형 리튬 금속전지를 제조하였다. 이때, 전해질 충전 후, 상온에서 2시간 동안 에이징(aging) 공정을 통해 리튬 호일 전극과 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 박막을 접촉시켜 이산화티타늄 박막을 환원하여 다공성 무기입자층을 형성하였다.

[0082] (실시예 2)

[0083] 전해질로 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate, DMC)를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막 및 이를 포함하는 리튬 금속전지를 제조하였다.

[0084] (실시예 3)

[0085] 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막 및 이를 포함하는 리튬 금속전지를 제조하되, 양극으로 리튬인산철( $\text{LiFePO}_4$ )를 포함하는 반쪽전지를 제조하였다.

[0086] 구체적으로, 양극으로 리튬인산철( $\text{LiFePO}_4$ )을 사용하고, 다공성 폴리에틸렌 필름의 일면에만 이산화티타늄 박막을 형성하며, 상기 이산화티타늄 박막과 음극이 대면하도록 이격 배치하여 분리막이 음극과 대향하는 면에 다공성 무기입자층을 형성하였다.

[0087] (실시예 4)

[0088] 전지를 12시간 동안 에이징(aging)한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일한 방법으로 분리막 및 이를 포함하는 리튬 금속전지를 제조하였다.

[0089] (실시예 5)

[0090] 분리막 제조 시 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 대신 산화구리( $\text{CuO}$ )를 전자빔 증착법으로 증착한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막 및 이를 포함하는 리튬 금속전지를 제조하였다.

[0091] (실시예 6)

[0092] 분리막 제조 시 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 대신 산화니켈( $\text{NiO}$ )을 전자빔 증착법으로 증착한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 분리막 및 이를 포함하는 리튬 금속전지를 제조하였다.

[0093] (비교예 1)

[0094] 분리막으로 12  $\mu\text{m}$  두께의 상용 폴리에틸렌계 필름(SK 아이이테크놀로지)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 금속전지를 제조하였다.

- [0095] (비교예 2)
- [0096] 리튬 호일 전극과 이산화티타늄 박막을 접촉시켜 이산화티타늄 박막을 환원하지 않는 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 금속전지를 제조하였다.
- [0097] (비교예 3)
- [0098] 리튬 호일 전극과 이산화티타늄 박막을 접촉시켜 이산화티타늄 박막을 환원하지 않는 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 금속전지를 제조하였다.
- [0099] (비교예 4)
- [0100] 전해질로 디메틸 카보네이트(Dimethyl Carbonate, DMC)를 사용한 것을 제외하고, 비교예 2와 동일한 방법으로 리튬 금속전지를 제조하였다.
- [0101] (비교예 5)
- [0102] 분리막으로 12  $\mu\text{m}$  두께의 상용 폴리에틸렌계 필름(SK 아이이테크놀로지)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 3과 동일한 방법으로 리튬 금속전지를 제조하였다.
- [0103] (비교예 6)
- [0104] 다공성 기재의 양면에 이산화티탄( $\text{TiO}_2$ )을 포함하는 슬러리를 도포하고, 건조하여 분리막을 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 금속전지를 제조하였다. 구체적으로, 이산화티탄( $\text{TiO}_2$ )을 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVDF) 바인더와 혼합한 후, NMP(1-Methyl-2-pyrrolidinone) 용매에 분산시켜 얻어진 슬러리를 다공성 기재의 양면에 코팅하고, 70 내지 150  $^{\circ}\text{C}$ 로 건조하여 분리막을 제조하였다.
- [0105] (실험예 1) 분리막의 표면 분석
- [0106] 비교예 2, 실시예 1 및 실시예 2의 방법으로 제조된 리튬 금속전지에 포함된 분리막의 표면을 디지털카메라로 관측하여 도 2에 도시하였다. 상세하게, 도 2(a)는 비교예 2, 도 2(b)는 실시예 1 및 도 2(c)는 실시예 2의 방법으로 제조된 리튬 금속전지용 분리막의 표면을 디지털카메라로 관측한 이미지이다.
- [0107] 도 2(a)를 참조하면, 비교예 2의 다공성 무기입자층은 이산화티타늄을 환원시키지 않아 다공성 무기입자층이 백색으로 관측되었으나, 이산화티타늄 입자를 리튬 호일과 접촉시켜 환원시키는 에이징 공정을 수행한 실시예 1 및 실시예 2의 분리막의 경우, 도 2(b) 및 도 2(c)에 도시된 바와 같이 이산화티타늄 입자가 환원되어 흑색으로 전환되었다. 이를 통해 이산화티타늄 박막이 리튬 금속전지의 전극인 리튬 호일과 접촉하여 화학 반응이 수행되었음을 확인할 수 있다. 보다 구체적으로, 도 2(c)와 같이, 전해액이 리튬염을 포함하지 않는 실시예 2의 리튬 금속전지를 에이징하여도 다공성 무기입자층이 흑색을 나타내는 것으로 보아, 다공성 무기입자층의 이산화티타늄 입자가 전해질이 아닌 전극의 리튬 호일과 반응하여 환원되었음을 알 수 있다.
- [0108] 도 3은 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 4의 방법으로 리튬 금속전지 제조 시, 리튬 금속전지용 분리막의 표면을 관측한 FE-SEM(JSM-7500F, JEOL Ltd.) 이미지이다.
- [0109] 구체적으로, 도 3(a)는 비교예 1, 도 3(b)는 비교예 4 및 도 3(c)는 실시예 2의 분리막 표면을 관측한 FE-SEM 이미지이다. 도 3(a) 내지 도 3(c)를 참조하면, 이산화티타늄과 리튬 전극을 접촉시키지 않은 비교예 4의 경우, 다공성 무기입자층이 다공성 무기입자층을 포함하지 않는 비교예 1의 분리막과 유사한 네트형의 구조를 가지며, 다공성 기재의 기공이 분리막 표면에 노출되었다. 그러나, 실시예 2의 분리막은 이산화티타늄 입자를 리튬 금속과 접촉시켜 에이징 공정을 수행함에 따라, 이산화티타늄 입자가 환원되었다. 이로 인해 다공성 무기입자층이 티타늄 산화물 입자, 환원 티타늄 산화물입자, 리튬 산화물 입자 및 티타늄 입자를 포함하여 분리막 표면에 다공성 기재의 기공이 노출되지 않고, 수 나노미터 크기의 미세 기공들이 다량 형성되어 나노 다공성 스폰지 구조를 나타냄을 알 수 있다.
- [0110] 도 4(a) 및 도 4(b)는 각각 비교예 4 및 실시예 2의 방법으로 제조된 리튬 금속전지에 포함된 분리막의 단면을 관측한 FIB-SEM(Helios G4 PFIB CXe DualBeam, FEI Company) 이미지이다. 도 4(a)를 참조하면, 환원되지 않은 이산화티타늄 박막을 포함하는 비교예 4의 분리막은 다공성 기재의 표면에 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ )이 균일하게 약 100 nm의 두께로 증착된 것을 확인할 수 있다. 그러나 실시예 2의 경우, 도 4(b)에 도시된 바와 같이, 비교예 4 대비 다공성 무기입자층의 두께가 증가하여 이산화티타늄 입자가 환원되어 나노다공성 스폰지 구조를 형성하였

음을 확인할 수 있다.

[0111] (실험예 2) 다공성 무기입자층의 특성 분석

[0112] 실시예 2, 실시예 4 및 비교예 4의 방법으로 제조된 리튬 금속전지의 다공성 무기입자층을 X-선 광전자 분광(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)법을 이용하여 비교 및 분석하였다. X선 광전자 분광 분석은 Thermo Fisher Scientific 사의 K-Alpha+를 사용하여 분석하였으며, 분석 스펙트럼은 도 5 내지 도 8에 도시하였다. 도 5(a) 및 도 5(b)는 각각 비교예 4 및 실시예 2의 분리막에 포함된 다공성 무기입자층의 Ti 2p XPS 분석 스펙트럼이며, 보다 구체적으로 산화수가 상이한 각각의 티타늄의 원자(atomic)% 및 피크 강도 비를 하기 표 1에 정리하였다.

표 1

[0113]

|       | at %             |                  | 피크 강도 비(Intensity)                 |
|-------|------------------|------------------|------------------------------------|
|       | Ti <sup>3+</sup> | Ti <sup>4+</sup> | Ti <sup>4+</sup> /Ti <sup>3+</sup> |
| 비교예 4 | 0                | 100 %            | -                                  |
| 실시예 2 | 25.1 %           | 75.3 %           | 3                                  |
| 실시예 4 | 63.7 %           | 37.1 %           | 0.58                               |

[0114] 도 5 및 표 1에 도시된 바와 같이, 비교예 4의 다공성 무기입자층의 경우, 산화수가 3가인 티타늄에 해당하는 피크는 검출되지 않았고, 산화수가 4가인 티타늄에 대한 피크만 검출되었다. 반면, 실시예 2의 다공성 무기입자층은 산화수가 3가인 Ti<sup>3+</sup>에 대한 피크와 산화수가 4가인 Ti<sup>4+</sup>에 대한 피크가 공존함에 따라, 티타늄 산화물 입자가 환원되었음을 알 수 있다.

[0115] 또한, 실시예 4의 다공성 무기입자층의 경우, 실시예 1 대비 에이징 시간이 증가하여 리튬 전극과 티타늄 산화물 입자가 화학 반응하는 시간이 증가함에 따라 산화수가 3가인 티타늄의 원자 농도가 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0116] 도 6(a) 및 도 6(b)는 각각 비교예 4 및 실시예 2의 분리막에 포함된 다공성 무기입자층의 Li 1s XPS 분석 스펙트럼이다. 비교예 4의 다공성 무기입자층은 피크가 관측되지 않아 리튬에 의해 이산화티타늄이 환원되지 않았으나, 실시예 2의 다공성 무기입자층의 경우, LiOH에 해당하는 피크가 검출되었는데, 이는 이산화티타늄이 환원되어 Li<sub>2</sub>O가 생성되고, 상기 Li<sub>2</sub>O가 공기중의 수분과 반응하여 LiOH로 전환된 것으로 보아, 다공성 무기입자층에 포함된 이산화티타늄이 환원되었음을 알 수 있다.

[0117] 비교예 4 및 실시예 2의 분리막에 포함된 다공성 무기입자층의 O 1s XPS 분석 스펙트럼을 도시한 도 7(a) 및 도 7(b) 또한 마찬가지로, 비교예 4의 경우, 도 7(a)에 도시된 바와 같이, 531.0 eV에서 Ti-O 결합에 해당하는 좁고 강한 피크가 검출되었으나, 도 7(b)를 참조하면, 실시예 2의 다공성 무기입자층은 비교예 3 대비 531.0 eV에서 Ti-O 결합에 대한 피크 강도가 감소하여 이산화티타늄 입자가 환원되었음을 확인하였다.

[0118] (실험예 3) 리튬 금속전지 수명 특성 평가

[0119] 1.5 mA/cm<sup>2</sup>의 전류밀도 및 3 mAh/cm<sup>2</sup>의 용량 조건에서 충방전을 실시하였을 때, 실시예 1, 실시예 5, 실시예 6, 비교예 1, 비교예 2 및 비교예 6의 방법으로 제조된 리튬 금속전지의 수명 특성을 평가하였다.

[0120] 도 8은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 방법으로 제조된 리튬 금속전지의 수명 특성을 평가한 그래프이다. 도 8에 도시된 바와 같이, 비교예 1의 리튬 금속전지는 약 350 시간 전지 구동 시 과전압이 급격하게 증가하며 전지 단락이 발생하였다. 그러나, 분리막이 다공성 무기입자층을 포함하는 실시예 1의 리튬 금속전지는 약 700 시간 가량 동안 낮은 과전압으로 전지가 구동되어 수명 특성이 현저하게 향상되었다.

[0121] 도 8에 도시되지는 않았으나, 비교예 2의 경우, 분리막의 다공성 무기입자층이 환원되지 않은 이산화티타늄 입자를 포함함에 따라, 약 400 시간 이후 전지 단락이 발생하였다. 이산화티타늄 입자와 바인더를 혼합한 슬러리 용액을 다공성 기재에 도포하여 다공성 무기입자층을 형성한 비교예 6의 분리막은 전기전도도가 매우 낮은 바인더를 첨가하여 전지의 부피당 에너지밀도가 매우 낮고, 저항이 증가하여 200 시간 내에 단락이 발생하였다. 반면, 다공성 기재 상에 각각 산화구리 또는 산화니켈을 증착하여 다공성 무기입자층을 형성한 실시예 5 및 실시예 6의 리튬 금속전지는 실시예 1과 유사하게 각각 680 시간 및 693 시간 동안 낮은 과전압으로 전지가 구동되

어 우수한 수명특성을 갖는 것을 확인하였다.

[0122] (실험예 4) 리튬 금속전지 성능 평가

[0123] 충전 용량 및 방전 용량이 각각 1 C인 조건에서 실시예 3, 비교예 3 및 비교예 5의 리튬 금속전지를 구동하여 성능을 평가하였다. 실시예 3 및 비교예 5에 대한 평가 결과는 도 9에 도시하였다.

[0124] 도 9를 참조하면, 비교예 5의 리튬 금속전지는 분리막이 다공성 무기입자층을 포함하지 않음에 따라, 약 70 사이클부터 용량이 저하되기 시작하였고, 200 사이클 이후 용량이 약 100 mAh/g 이하로 감소하였다. 그러나 환원 티타늄 산화물, 리튬 산화물 및 티타늄 입자를 포함하는 다공성 무기입자층을 포함하는 본 발명의 분리막을 포함하는 실시예 3의 리튬 금속전지는 200 사이클 이후에도 약 130 mAh/g의 용량 및 약 98 %의 쿨롱 효율을 나타내어 장시간 충방전을 지속함에도 높은 성능을 가짐을 확인할 수 있다. 또한, 도 9에 도시되지는 않았으나, 다공성 무기입자층이 환원되지 않은 백색의 이산화티타늄 입자를 포함하는 비교예 3의 리튬 금속전지는 약 120 사이클부터 전지 용량이 급격히 저하되기 시작하였고, 200 사이클 이후 용량이 약 114 mAh/g 이하로 감소하여 실시예 3 대비 사이클 성능이 낮게 측정되었다.

[0125] 전술한 바와 같이, 다공성 기재의 표면에 환원된 금속 산화물, 리튬 산화물 및 금속 입자를 함유하는 나노다공성 스폰지 구조의 다공성 무기입자층이 위치하는 리튬 금속전지용 분리막은 조밀한 미세 기공을 다량 포함하고, 다공성 무기입자층 내에서 리튬 및 금속 함유 입자가 일정 원자%로 농도구배를 가지면서 존재함에 따라 분리막을 통과해 전극으로 전착되는 리튬 이온의 플럭스(flux)를 보다 균일하게 하여 덴드라이트(dendrite)의 형성 및 성장을 억제하여 전지 안정성을 증가시킬 수 있다. 동시에, 다공성 무기입자층이 리튬 금속전지의 에너지밀도 저하 및 저항 증가를 최소화할 수 있는 부피 및 무게를 가짐에 따라 충방전을 반복함에도 우수한 쿨롱 효율 및 용량 유지율을 갖는 장점이 있다.

[0126] 이상과 같이 본 발명에서는 특정된 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

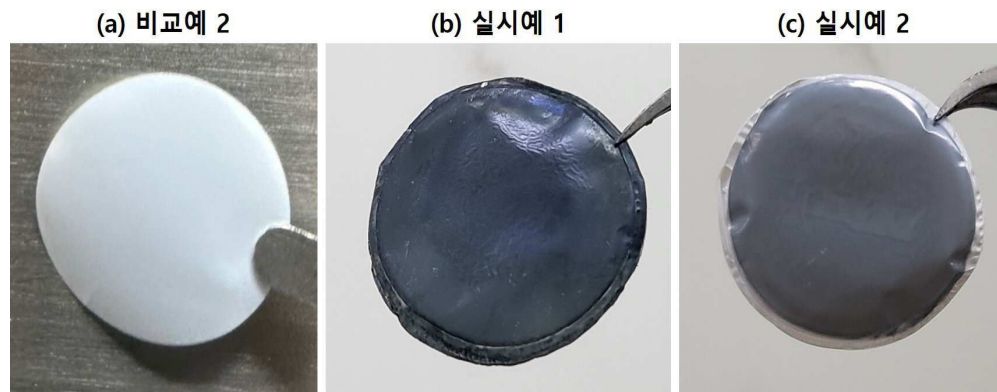
[0127] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위 뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 도면

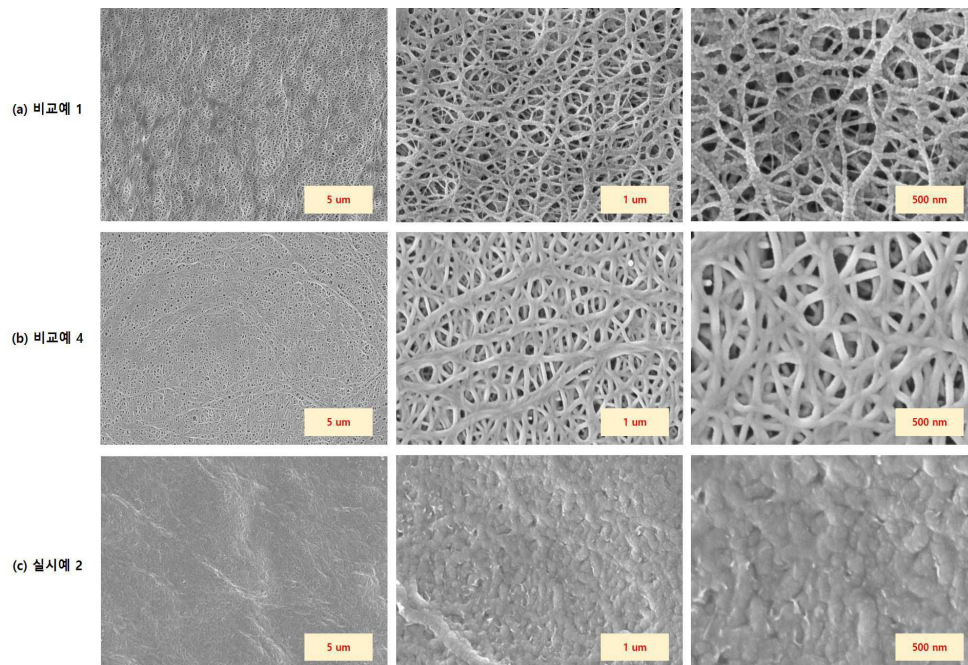
### 도면1



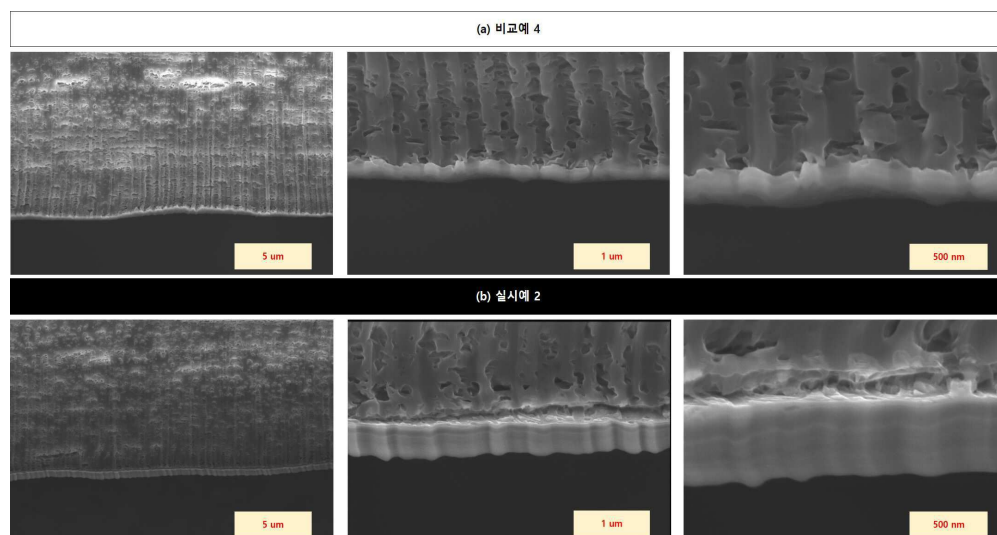
도면2



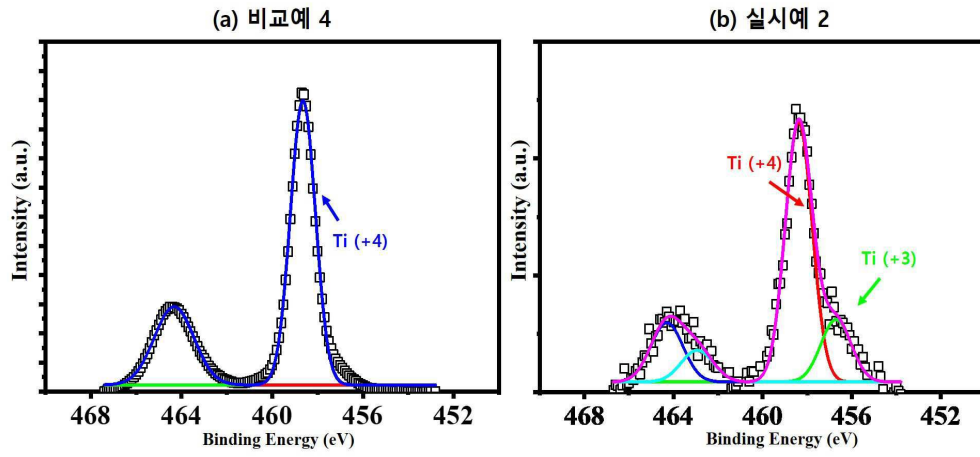
도면3



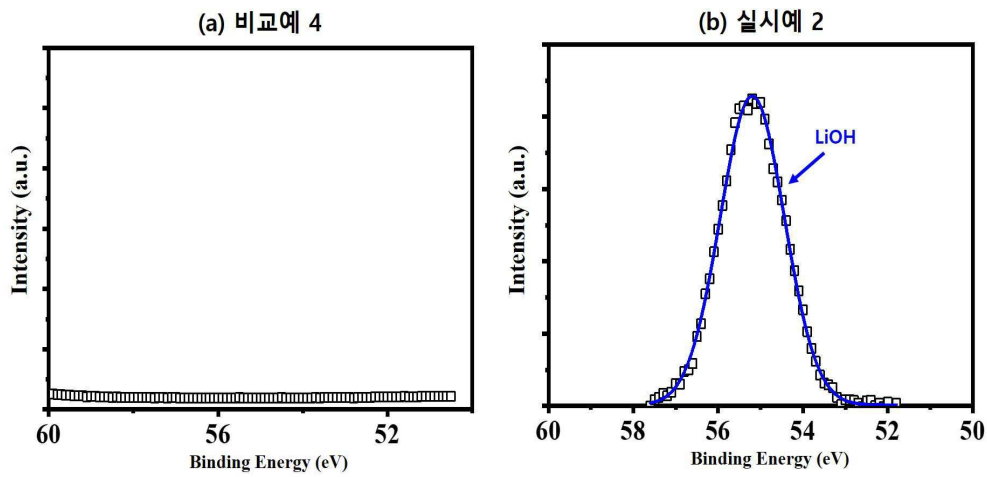
도면4



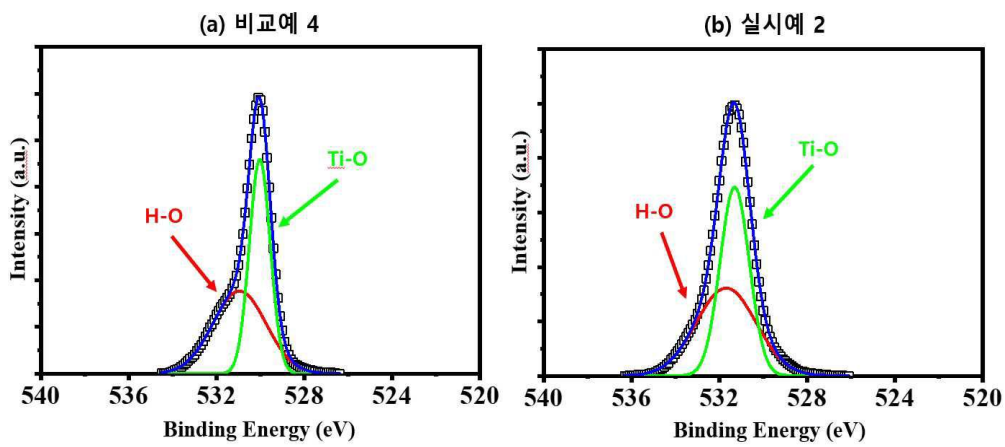
도면5



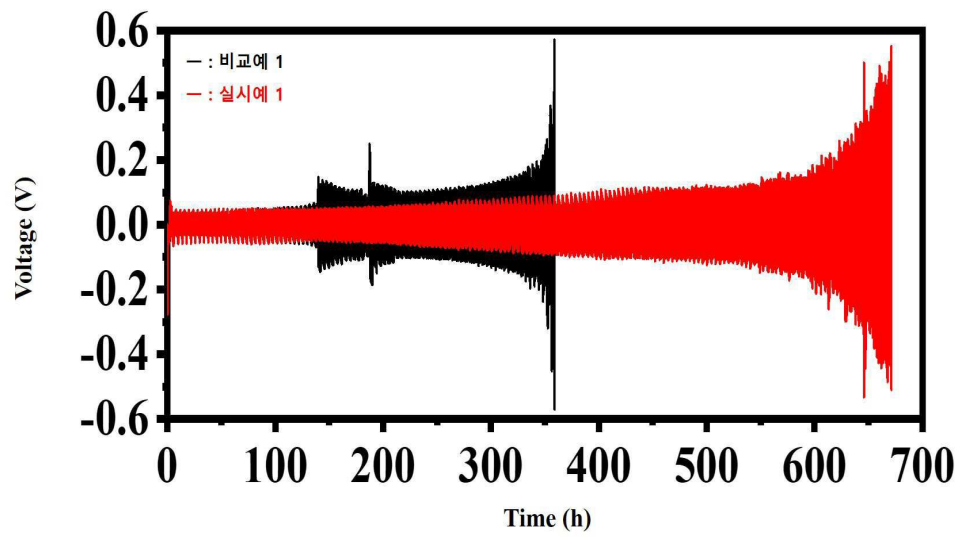
도면6



도면7



도면8



도면9

