

## 출원번호통지서

출원일자 2024.01.10  
특기사항 심사청구(유) 공개신청(무) 참조번호(DP20240028)  
출원번호 10-2024-0004014 (접수번호 1-1-2024-0034285-57)  
(DAS접근코드69D4)  
출원인명칭 연세대학교 산학협력단(2-2005-009509-9)  
대리인성명 특허법인 플러스(9-2015-100001-7)  
발명자성명 이상영 오경석 김상우  
발명의명칭 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬 전지

## 특허청장

<< 안내 >>

- 귀하의 출원은 위와 같이 정상적으로 접수되었으며, 이후의 심사 진행상황은 출원번호를 이용하여 특허로 홈페이지([www.patent.go.kr](http://www.patent.go.kr))에서 확인하실 수 있습니다.
- 출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하여 가까운 은행 또는 우체국에 납부하여야 합니다.  
※ 납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호
- 귀하의 주소, 연락처 등의 변경사항이 있을 경우, 즉시 [특허고객번호 정보변경(경정), 정정신고서]를 제출하여야 출원 이후의 각종 통지서를 정상적으로 받을 수 있습니다.
- 기타 심사 절차(제도)에 관한 사항은 특허청 홈페이지를 참고하시거나 특허고객상담센터(☎ 1544-8080)에 문의하여 주시기 바랍니다.  
※ 심사제도 안내 : <https://www.kipo.go.kr>-지식재산제도

제출결과안내



서식작성기로 작성된 특허관련 서류를 온라인으로 제출할 수 있습니다.

온라인 제출 결과 아래와 같이 접수되었습니다.

**제출결과조회**를 통해 접수하신 서류에 대한 접수결과 및 방식심사 진행상태를 조회하실 수 있습니다.

수수료는 서식작성기에서 입력한 수수료 금액이며, 제출결과조회 화면에서 특허청 전산시스템에서 계산한 수수료를 조회할 수 있습니다.

특정 시점에 접수건이 많을 경우 간혹 은행, 지로사이트 등에서 납부대상건이 조회가 안되는 경우가 발생할 수 있습니다.

이런 경우 특허로사이트에서 직접 납부하시거나 잠시 후(최대 1시간 이내) 다시 조회를 하면 정상적으로 조회가 됩니다.

DAS 접근코드는 이 특허출원을 기초로 외국에 특허출원을 할 경우 파리조약 제4조D(1)에 따른 우선권주장 증명서류를 세계지식재

산기구의 전자적 접근 서비스(DAS, Digital Access Service)를 통해 전자적 송달을 신청할 때 필요합니다.

※ DAS 접근코드 : WIPO 등록여부 확인은 특허로(www.patent.go.kr) 신청/제출 > WIPO접근코드 > 접근코드신청이력 메뉴에서 확인할 수 있습니다.

접수일시 : 2024년 01월 10일 13시 14분

접수번호(납부자번호)	사건번호/권리	서류명	명칭	수수료 (원)	접수결과
1-1-2024-0034285-57 참조번호 : DP20240028	10-2024-0004014 특허출 원 ( DAS 접근코드 : 69D4 )	[특허출원]특허출원서	셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트 층을 포함하는 음극 및 이를 포함하 는 리튬 전지	506,500	접수완료

제출결과조회

특허보관함

납부이용안내

납부 서비스	신용카드 등 온라인 납부		인터넷 지로
납부 방법	* 특허청 사이트에서 직접 납부 ( 계좌이체의 경우 공인인증서 필요 )		* 인터넷 지로 사이트 회원 가입후 납부 ( 공인인증서 필요 ) * 회원가입 시에는 특허청에 신고된 주민등록번호(법인은 법인번호)로 회원 가입을 하셔야 합니다.
납부 수단	증명서류(개인/법인) 특허수수료(개인)	특허수수료(법인)	계좌이체(모든 수수료)
	신용카드/휴대폰 /계좌이체	계좌이체 (단, 중소기업은 신용카드 가 능)	
이용 수수료	무	유(납부자 부담, 단, 중소기업이 신용카드로 납 부 할 경우 신용카드 결제수수 료는 없음)	무
도움말	<a href="#">상세보기</a>	<a href="#">상세보기</a>	<a href="#">상세보기</a>
특징	다건 일괄 납부 가능		건별 납부
바로가기	온라인납부 <a href="#">바로가기</a>		인터넷지로 <a href="#">바로가기</a>

이용방법안내

제출하신 출원서류는 압축파일(ZIP)의 손상, 전자서명 오류, 바이러스 감염 등 “물리적 오류”와 “명백한 반려사유”에 해당할 경우 접수가 반려  
될 수 있습니다.

출원에 따른 수수료는 접수일로부터 다음날까지 동봉된 납입영수증에 성명, 납부자번호 등을 기재하시어 가까운 우체국 또는 은행에 납부하여  
야 합니다.

※납부자번호 : 0131(기관코드) + 접수번호

**등록료는 납부서를 제출한 날의 다음 날까지 반드시 납부하여야 합니다.**

「특허로」 고객센터에서 알림서비스를 신청하시면 담당 심사관 지정 알림, 마감기한 알림 등 각종 민원처리 사항을 이메일과 휴대폰(SMS)로  
받아 보실 수 있습니다.

기타 문의사항이 있으시면 특허고객상담센터(1544-8080)에 문의하시거나 특허청 홈페이지(www.kipo.go.kr)를 참고하시기 바랍니다.

**【서지사항】****【서류명】** 특허출원서**【참조번호】** DP20240028**【출원구분】** 특허출원**【출원인】****【명칭】** 연세대학교 산학협력단**【특허고객번호】** 2-2005-009509-9**【대리인】****【명칭】** 특허법인 플러스**【대리인번호】** 9-2015-100001-7**【지정된변리사】** 양경식, 권오식, 박창희**【포괄위임등록번호】** 2015-045527-5**【발명의 국문명칭】** 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬 전지**【발명의 영문명칭】** ANODE COMPRISING A CELLULOSE NANOFIBER POROUS SHEET LAYER AND LITHIUM BATTERY COMPRISING THE SAME**【발명자】****【성명】** 이상영**【성명의 영문표기】** LEE, Sang-young**【주민등록번호】** 681215-1XXXXXX**【우편번호】** 03722**【주소】** 서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 207호**【발명자】**

【성명】 오경석

【성명의 영문표기】 OH, Kyeong-seok

【주민등록번호】 941202-1XXXXXX

【우편번호】 03722

【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 406호

【발명자】

【성명】 김상우

【성명의 영문표기】 KIM, Sang-Woo

【주민등록번호】 900409-1XXXXXX

【우편번호】 03722

【주소】 서울특별시 서대문구 연세로 50, GS칼텍스산학협력관 414호

【출원언어】 국어

【우선권 주장】

【출원국명】 KR

【출원번호】 10-2023-0137433

【출원일자】 2023. 10. 16

【증명서류】 첨부

【심사청구】 청구

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1711191401

【과제번호】 2021R1A2B5B03001615

【부처명】 과학기술정보통신부

【과제관리(전문)기관명】 한국연구재단

【연구사업명】 개인기초연구(과기정통부)

【연구과제명】 단이온전도체 기반 다차원 자유형상 전원 시스템

【과제수행기관명】 연세대학교

【연구기간】 2023.03.01 ~ 2024.02.29

【이 발명을 지원한 국가연구개발사업】

【과제고유번호】 1415184799

【과제번호】 20012216

【부처명】 산업통상자원부

【과제관리(전문)기관명】 한국산업기술평가관리원

【연구사업명】 리튬기반 차세대이차전지 성능 고도화 및 제조기술개발

【연구과제명】 [RCMS](재)포항산업과학연구원/고에너지밀도형 극박 음극전극 제조기술 개발(1/2, 2/2단계)

【과제수행기관명】 (재)포항산업과학연구원

【연구기간】 2023.01.01 ~ 2023.12.31

【취지】 위와 같이 특허청장에게 제출합니다.

대리인 특허법인 플러스

(서명 또는 인)

【수수료】

【출원료】 0 면 46,000 원

【가산출원료】 32 면 0 원

【우선권주장료】 1 건 18,000 원

【심사청구료】	15    항	931,000    원
【합계】		995,000원
【감면사유】	전담조직(50%감면)[1]	
【감면후 수수료】		506,500    원

## 【발명의 설명】

### 【발명의 명칭】

셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬 전지 {ANODE COMPRISING A CELLULOSE NANOFIBER POROUS SHEET LAYER AND LITHIUM BATTERY COMPRISING THE SAME}

### 【기술분야】

【0001】 본 발명은 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 포함하는 음극 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것이다.

### 【발명의 배경이 되는 기술】

【0003】 최근에는 에너지 밀도와 안전성이 모두 향상된 리튬 전지의 개발이 요구되면서, 액체 전해질 대신에 고체 전해질을 이용하는 전고체전지가 차세대 전지로 각광받고 있다.

【0004】 고체 전해질은 그 소재에 따라 고분자 유기 고체 전해질 또는 무기 고체 전해질로 분류될 수 있으며, 특히, 무기 고체 전해질은 높은 양이온 수송 계수 및 이온전도도를 확보할 수 있다는 장점이 있다.

【0005】 특히 무기 고체 전해질 중 하나인 황화물계 고체 전해질은  $10^{-2}$  내지  $10^{-4}$  S/cm 정도의 매우 높은 이온전도도와 우수한 전기화학적 안정성을 나타내고 있지만, 고체 전해질 특유의 강직함과 취성(Brittle)때문에 얇은 박막으로 제조하기

매우 어려우며 또한 유연성이 매우 미흡하여 상업화에 어려움이 있다.

【0006】 또한, 황화물계 고체전해질은 대기 노출시 수분 반응성이 높아  $H_2S$ 를 형성시켜 공기 중 안정성이 취약하며, 전해질이 고체이기 때문에 전극과 전극과의 높은 계면 저항을 가진다. 뿐만 아니라 전해질 입자들 간의 경계면 결함(Grain boundary defect)으로 인해 빈 공간(Void)을 통해 덴드라이트가 성장하거나, 특히, 음극으로 리튬 금속을 사용하는 경우 황화물계 고체전해질과 리튬 금속간의 높은 반응성으로 인해 안정성 저하의 문제점이 존재한다.

【0007】 따라서, 상기의 문제를 해결하기 위해, 상기 황화물계 고체 전해질의 안정성을 향상시킬 수 있는 전고체전지에 대한 연구가 절실히 필요한 실정이다.

## 【발명의 내용】

### 【해결하고자 하는 과제】

【0009】 상술한 문제점을 해결하기 위해 본 발명은 이온전도도가 우수하고, 황화물계 고체전해질이나 리튬 금속과 화학적 안정성이 뛰어난 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 포함하는 음극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

【0010】 또한, 본 발명의 또다른 목적은 상술한 음극 및 고체전해질을 포함하는 리튬 전지를 제공하는 것이다.

### 【과제의 해결 수단】

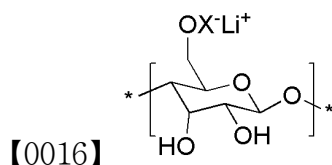


【0012】 상술한 과제를 달성하기 위하여, 본 발명자들은 황화물계 고체 전해질의 안정성 문제를 해결한 전고체전지를 제조하고자 끊임없이 연구한 결과, 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 리튬 음극과 고체 전해질층 사이에 포함하는 경우, 이온전도도가 우수하고, 황화물계 고체 전해질이나 리튬 금속과 화학적 안정성이 뛰어난을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

【0013】 본 발명은 리튬 금속층 및 상기 금속층 상의 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 포함하는 음극을 제공한다.

【0014】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 하기 화학식 1의 반복단위를 함유하는 셀룰로오스 나노섬유를 포함할 수 있다.

【0015】 [화학식 1]



【0017】 상기 화학식 1에서, X는 술폰산기( $\text{SO}_3^-$ ), 카르복실기( $\text{COO}^-$ ) 또는 인산기( $\text{PO}_4^-$ )에서 선택되는 어느 하나이다.

【0018】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 탄소(C), 산소(O) 및 황(S)의 총 중량에 대하여 황(S)은 5 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

【0019】본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 두께가  $1\ \mu\text{m}$  이하일 수 있다.

【0020】본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 평균 기공 크기가  $5\ \mu\text{m}$  이하일 수 있다.

【0021】본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 기공도가 5 내지 50%일 수 있다.

【0022】본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 이온성 용매를 더 포함할 수 있다.

【0023】본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 이온성 용매는 글라임계 용매를 포함할 수 있다.

【0024】본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 이온성 용매는 리튬 이온 함유 글라임계 용매를 포함할 수 있다.

【0025】본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 이온 전도도가  $1.0 \times 10^{-5}\text{S/cm}$  이상일 수 있다.

【0026】본 발명은 상술한 음극 및 고체전해질을 포함하는 리튬 전지를 제공할 수 있다.

【0027】본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체전해질은 황화물계 고체전해질일 수 있다.

【0028】 본 발명은 (a) 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 제조하는 단계; 및 (b) 리튬 금속층 상에 상기 다공성 시트층을 배치하는 단계를 포함하는 음극의 제조방법을 제공할 수 있다.

【0029】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a)단계는 (a-1)셀룰로오스 나노섬유의 하이드록시기를 술폰산기( $\text{SO}_3^-$ ), 카르복실기( $\text{COO}^-$ ) 또는 인산기( $\text{PO}_4^-$ )에서 선택되는 어느 하나의 음이온으로 치환하여 음이온 치환된 셀룰로오스 나노섬유를 제조하는 단계; 및 (a-2) 상기 음이온 치환된 셀룰로오스 나노섬유에 리튬 양이온을 도입하는 단계를 포함할 수 있다.

【0030】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b)단계 이전에 상기 다공성 시트층에 이온성 용매를 코팅하는 단계를 더 수행할 수 있다.

### 【발명의 효과】

【0032】 본 발명의 일 양태에 따른 음극은 이온화된 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 리튬 음극과 고체전해질층 사이에 포함하는 구조로, 우수한 이온전도도 및 황화물계 고체전해질이 리튬 금속과의 뛰어난 화학적 안정성을 나타낼 수 있어 종래 황화물계 고체전해질을 포함하는 리튬 전지의 안정성 문제를 효과적으로 해결할 수 있다.

### 【도면의 간단한 설명】

【0034】 도 1은 일 실시예에 따른 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 포함하는 음극의 모식도이다.

도 2는 제조예 1에서 원료 CNF와 제조된 리튬 이온을 함유한 셀룰로오스 나노섬유의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 3는 제조예 1에 따른 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층의 원소 분석(EA) 결과이다.

도 4는 제조예 1에 따른 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층의 TEM 이미지이다.

도 5는 제조예 1에 따른 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층의 기공도를 평가한 그래프이다.

도 6는 실시예 1에 따른 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층이 도입된 리튬 메탈의 단면 SEM 이미지이다.

도 7은 일 실시예에 따른 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층과 황화물계 고체 전해질과의 반응성을 평가하기 위해 분석한 XRD 스펙트럼이다.

도 8는 실시예 2 및 비교예 1에 따른 리튬 전지와 전해질과의 안정성을 평가하기 위해 시간에 따른 전/탈착 거동을 나타낸 그래프이다.

#### 【발명을 실시하기 위한 구체적인 내용】

【0035】 본 명세서에서 달리 정의되지 않는 한, 모든 기술적 용어 및 과학적 용어는 본 발명이 속하는 당업자에 의해 일반적으로 이해되는 의미와 동일한 의미

를 갖는다. 본 명세서에서 설명에 사용되는 용어는 단지 특정 구체예를 효과적으로 기술하기 위함이고 본 발명을 제한하는 것으로 의도되지 않는다.

【0036】 본 명세서에서 사용되는 단수 형태는 문맥에서 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것으로 의도할 수 있다.

【0037】 또한, 본 명세서에서 사용되는 수치 범위는 하한치와 상한치와 그 범위 내에서의 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 명세서에서 특별한 정의가 없는 한 실험 오차 또는 값의 반올림으로 인해 발생할 가능성이 있는 수치범위 외의 값 역시 정의된 수치범위에 포함된다.

【0038】 본 명세서의 용어, “포함한다”는 “구비한다”, “함유한다”, “가진다” 또는 “특징으로 한다” 등의 표현과 등가의 의미를 가지는 개방형 기재이며, 추가로 열거되어 있지 않은 요소, 재료 또는 공정을 배제하지 않는다.

【0039】 또한, 본 발명에서 어떤 층이 다른 층 "상"에 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 층이 다른 층에 접해있는 경우뿐 아니라 두 층 사이에 하나 이상의 다른 층이 존재하는 경우도 포함한다.

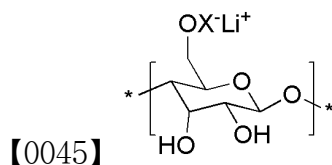
【0040】 이하, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노 섬유 다공성 시트층을 포함하는 음극에 대하여 보다 자세히 설명한다.

【0041】 본 발명은 종래 리튬 금속과 황화물계 전해질간의 높은 반응성 및 고체 전해질의 입자 사이 공극으로 인해 야기되는 안정성 저하의 문제를 해결하고자 고안된 것으로, 리튬 음극과 고체전해질층 사이에 이온화된 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 포함하는 구조의 경우, 우수한 이온전도도를 나타냄은 물론 황화물계 고체전해질이나 리튬 금속과의 뛰어난 화학적 안정성을 나타낼 수 있어 종래의 문제를 효과적으로 해결할 수 있다.

【0042】 본 발명은 리튬 금속층 및 상기 금속층 상의 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 포함하는 음극을 제공한다. 상기 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 리튬 이온 함유한 셀룰로오스 나노섬유가 엉켜 다수의 기공을 가지는 시트이며, 리튬 금속층과 고체전해질 층 사이에 위치하여 반응성을 차단해주는 보호막의 역할을 수행한다.

【0043】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 리튬 이온을 함유한 셀룰로오스 나노섬유를 포함하며, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 적어도 하나 이상의 말단의 하이드록시기가 음이온으로 치환된 반복단위를 포함할 수 있고, 상기 음이온은 리튬 이온과 결합한 형태를 나타낼 수 있다. 구체적으로 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 하기 화학식 1의 반복단위를 함유하는 셀룰로오스 나노섬유를 포함할 수 있다.

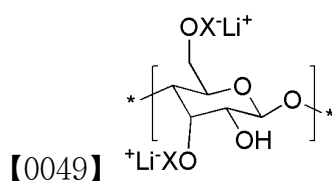
【0044】 [화학식 1]



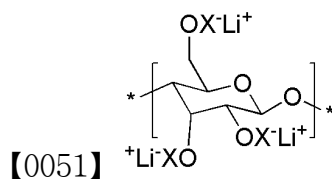
【0046】 상기 화학식 1에서, X<sup>-</sup>는 술폰산기(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 카르복실기(COO<sup>-</sup>) 또는 인산기(PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) 등에서 선택되는 어느 하나이고, 구체적으로 술폰산기(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)일 수 있다.

【0047】 또다른 일 실시예로, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 하기 화학식 2와 같이 말단의 하이드록시기 중 2개가 이온화된 반복단위를 포함할 수 있고, 또는 하기 화학식 3과 같이 말단의 하이드록시기 모두가 이온화된 반복단위를 포함할 수 있다.

【0048】 [화학식 2]



【0050】 [화학식 3]



【0052】 상기 화학식 2 및 3에서, X<sup>-</sup>는 화학식 1의 정의와 동일하다.

【0053】 또다른 일 실시예로, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 상기 화학식 1의 반복단위 및 화학식 2의 반복단위를 포함할 수 있고, 또는 상기 화학식 1의 반복단

위 및 화학식 3의 반복단위를 포함할 수 있고, 또는 상기 화학식 2의 반복단위 및 화학식 3의 반복단위를 포함할 수 있고, 또는 상기 화학식 1의 반복단위, 화학식 2의 반복단위 및 화학식 3의 반복단위를 포함할 수 있다.

【0054】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 적어도 하나 이상의 말단의 하이드록시기가 술폰산기( $\text{SO}_3^-$ ), 카르복실기( $\text{COO}^-$ ) 또는 인산기( $\text{PO}_4^-$ ) 등에서 선택되는 어느 하나의 음이온으로 치환된 반복단위를 포함할 수 있고, 이때 상기 음이온에 대한 치환도(DS)는 0.2 내지 3.0, 구체적으로는 1.0 내지 2.8, 더욱 구체적으로는 1.5 내지 2.7 또는 2.0 내지 2.5 일 수 있다.

【0055】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 탄소(C), 산소(O) 및 황(S)의 총 중량에 대하여 황(S)은 1 내지 50 중량%, 5 내지 30 중량%, 5 내지 20 중량%, 10 내지 20 중량% 또는 10 내지 15 중량%로 포함될 수 있다. 이때 원소의 정성분석 및 정량분석은 EDS(에너지 분산형 X-선 분광) 및 EA(원소 분석)를 통해 수행하였다.

【0056】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 평균직경이 5 내지 300 nm, 구체적으로 10 내지 200 nm, 또는 20 내지 100 nm, 20 내지 100 nm 또는 20 내지 60 nm일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 셀룰로오스 나노섬유는 평균 길이가 수십  $\mu\text{m}$  이상, 수백  $\mu\text{m}$  이상, 구체적으로 100  $\mu\text{m}$  이상, 300  $\mu\text{m}$  이상, 또는 500  $\mu\text{m}$  이상일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.



【0057】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 두께가  $2\mu\text{m}$  이하,  $1\mu\text{m}$  이하, 10 내지 800nm, 50 내지 500nm, 50 내지 200 nm 또는 80 내지 150nm일 수 있다.

【0058】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 평균 기공 크기가  $10\mu\text{m}$  이하, 0.1 내지  $10\mu\text{m}$ , 0.5 내지  $7\mu\text{m}$ , 또는  $5\mu\text{m}$  이하, 1 내지  $5\mu\text{m}$ , 1 내지  $3\mu\text{m}$ , 1.5 내지  $2.5\mu\text{m}$ 일 수 있다.

【0059】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 기공도가 5 내지 60%, 5 내지 50%, 10 내지 50%, 20 내지 50%, 30 내지 45% 또는 40 내지 45%일 수 있다.

【0060】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 이온성 용매를 더 포함할 수 있다. 상기 이온성 용매는 글라임계 용매, 구체적으로 리튬 이온 함유 글라임계 용매를 포함할 수 있다. 상기 리튬 이온 함유 글라임계 용매는 글라임계 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

【0061】 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층에서 상술한 리튬 이온 함유 글라임계 용매가 포함될 경우, 상기 이온성 액체의 산소에 리튬이온이 배위되고, 리튬염의 음이온이 주변에 존재하는 솔베이트 이온성 액체 (solvated ionic liquid)를 형성할 수 있다. 상기 솔베이트 이온성 액체는 시트층의 이온전도도를 보다 향상시켜, 후술하는 고체전해질과 리튬 금속 음극 사이의 원활한 리튬 이동이 가능하게 해준다.

【0062】비제한적인 예로 상기 클라임계 용매는 2-디메톡시메탄(1,2-Dimethoxymethane), 1,2-디메톡시에탄(1,2-Dimethoxyethane, DME), 디에틸렌 글리콜 디메틸 에터(Diethyleneglycol dimethyl ether, diglyme), 디에틸렌 글리콜 디에틸 에터(Diethylene glycol diethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에터(Triethylene glycol dimethyl ether), 트리에틸렌 글리콜 디에틸 에터(Triethylene glycol diethyl ether), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에터(Tetraethylene glycol dimethyl ether, TEGDME, Tetraglyme), 테트라 하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF), 2-메틸 테트라하이드로퓨란(2-methyl tetrahydrofuran), 디메틸에터(Dimethyl ether) 및 디부틸에터(Dibutyl ether) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있다.

【0063】비제한적인 예로 상기 리튬염은 리튬 금속;과 비스(플루오로설포닐)이미드(bis(fluorosulfonyl)imide, FSI), 비스(트리플루오르메틸설포닐)이미드(bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, TFSI), 비스(펜타플로로설포닐)이미드(bis(pentafluoroethylsulfonyl) imide, PFSI) 및 헥사플로로포스포니움(hexafluorophosphate, PF<sub>6</sub>) 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 음이온;의 조합일 수 있다. 일 예로 상기 리튬염은 LiFSI, LiTFSI 또는 LiPFSI일 수 있다.

【0064】본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이온성 액체 대 리튬염은 0.1 내지 5 :1의 몰비, 또는 0.5 내지 1.5 :1의 몰비, 또는 0.8 내지 1.2 :1의 몰비를 만족할 수 있다.

【0065】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 이온 전도도가  $1.0 \times 10^{-6} \text{S/cm}$  이상,  $1.0 \times 10^{-5}$  이상, 또는  $1.0 \times 10^{-6}$  내지  $1.0 \times 10^{-4} \text{S/cm}$  일 수 있다.

【0066】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 리튬 금속층은 두께가 1 내지  $200 \mu\text{m}$ , 5 내지  $100 \mu\text{m}$ , 또는 20 내지  $80 \mu\text{m}$  일 수 있다.

【0067】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 음극은 음극 집전체를 더 포함할 수 있고, 상기 음극은 음극 집전체 상에 리튬 금속층 및 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층이 적층된 구조일 수 있다.

【0068】 상기 음극 집전체의 비제한적인 예로는 구리, 금, 니켈 또는 구리 합금 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등에서 선택될 수 있다. 상기 음극 활물질층은 소프트 카본, 하드 카본, 인조 흑연, 천연 흑연, 팽창 흑연, 탄소섬유, 난흑 연화성탄소, 카본블랙, 카본나노튜브, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 그래핀, 플러렌, 활성탄 및 메조 카본 마이크로비드 중에서 선택된 어느 하나의 카본; 실리콘, 주석, 리튬, 알루미늄, 은, 비스무트, 인듐, 게르마늄, 납, 백금, 티탄, 아연, 망간, 카드뮴, 셀륨, 구리, 코발트, 니켈 및 철 중에서 선택된 어느 하나의 금속; 상기 금속 중 2종 이상을 포함하는 합금; 및 상기 금속 중 1종 이상의 산화물;로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 또는 둘 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

【0069】 본 발명은 (a) 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 제조하는 단계; 및 (b) 리튬 금속층 상에 상기 다공성 시트층을 배치하는 단계를 포함하는 음극의 제조방법을 제공할 수 있다.

【0070】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a)단계는 통상적으로 사용되는 셀룰로오스 나노섬유를 반응시켜 적어도 하나 이상의 말단의 하이드록시기가 음이온으로 치환된 반복단위를 포함하는 셀룰로오스 나노섬유를 제조하고, 상기 음이온을 리튬 이온과 결합시켜 상술한 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노섬유를 제조하는 것일 수 있다.

【0071】 구체적으로 상기 (a)단계는 (a-1)셀룰로오스 나노섬유의 하이드록시기를 술폰산기( $\text{SO}_3^-$ ), 카르복실기( $\text{COO}^-$ ) 또는 인산기( $\text{PO}_4^-$ ) 등에서 선택되는 어느 하나의 음이온으로 치환하여 음이온 치환된 셀룰로오스 나노섬유를 제조하는 단계; 및 (a-2) 상기 음이온 치환된 셀룰로오스 나노섬유에 리튬 양이온을 도입하는 단계를 포함할 수 있다.

【0072】 나아가 제조된 상기 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노섬유를 동결 건조한 뒤, 압착하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 압착하는 방법은 통상적으로 사용하거나 공지된 방법을 사용할 수 있고, 일 예로 상온 또는  $60^\circ\text{C}$ , 또는  $80^\circ\text{C}$  이상의 온도에서 일정 시간, 1분 내지 30분, 또는 1분 내지 10분 동안 1 MPa 이상, 종계는 3 내지 10 MPa 또는 3 내지 500MPa의 압력을 가하거나 통상의 롤 프레스, 또는 유압프레스를 이용하여 수행될 수 있다.

【0073】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b)단계 이전에 상기 다공성

시트층에 이온성 용매를 코팅하는 단계를 더 수행할 수 있다. 상기 이온성 용매는 상술한 바와 동일하므로 생략한다.

【0074】 상기 코팅 방법은 통상적으로 사용하거나 공지된 도포 또는 코팅 방법을 사용할 수 있고, 일 예로, 함침, 나이프 캐스팅, 테이프 캐스팅, 닥터 블레이드 코팅, 바 코팅, 스핀 코팅, 슬롯다이 코팅, 딥 코팅 및 스프레이 코팅 등에서 선택되는 코팅 방법; 또는 잉크젯 프린팅, 그라비아 프린팅, 그라비아 오프셋, 에어로졸 프린팅, 스텐실 프린팅 및 스크린 프린팅 등에서 선택되는 프린팅 방법 등을 사용할 수 있지만 이에 제한되지 않는다.

【0075】 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (b)단계는 리튬 금속층 상에 상기 다공성 시트층을 적층하는 것으로, 최종적으로 일 실시예에 따른 음극을 제조할 수 있다.

【0077】 본 발명은 상술한 음극 및 고체전해질을 포함하는 전고체 전지, 또는 리튬 전지를 제공할 수 있다. 상기 리튬 전지는 리튬 금속 전지일 수 있고, 양극층 및 음극층을 포함하며, 상기 양극층과 음극층 사이에 고체전해질층을 포함하는 것일 수 있다.

【0078】 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 양극층은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함하는 것일 수 있다.

【0079】 상기 양극 집전체의 비제한적인 예로는 알루미늄, 니켈 또는 이들의 조합에 의하여 제조되는 호일 등이 있을 수 있고, 상기 양극 활물질층 제조를 위한 양극재 슬러리 조성물은 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산제 등을 포함할 수 있다. 양극 집전체의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 일 수 있다. 또한, 상기 양극재 슬러리 조성물 내의 조성물 함량은 통상적으로 알려진 함량을 적절히 조절하여 사용할 수 있다.

【0080】 상기 양극 활물질은 리튬 이온의 가역적인 삽입 및 탈리가 가능한 물질이라면, 이 기술분야에서 사용되는 통상의 양극 활물질을 제한없이 사용할 수 있으며, 비한정적인 일 예로, 코발트산 리튬복합산화물( $\text{LiCoO}_2$ ), 스피넬 결정형 망간산 리튬복합산화물( $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ), 망간산 리튬복합산화물( $\text{LiMnO}_2$ ), 니켈 산 리튬복합산화물( $\text{LiNiO}_2$ ), 인산철 리튬(lithium iron phosphate;  $\text{LiFePO}_4$ ), 리튬 인산망간( $\text{LiMnPO}_4$ ), 리튬 인산코발트( $\text{LiCoPO}_4$ ), 리튬 피로인산철(iron pyrophosphate;  $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ), 니오브산 리튬 복합산화물( $\text{LiNbO}_2$ ), 철산 리튬 복합산화물( $\text{LiFeO}_2$ ), 마그네슘산 리튬복합산화물( $\text{LiMgO}_2$ ), 구리산 리튬복합산화물( $\text{LiCuO}_2$ ), 아연산 리튬복합산화물( $\text{LiZnO}_2$ ), 몰리브덴산 리튬복합산화물( $\text{LiMoO}_2$ ), 탄탈륨산 리튬복합산화물( $\text{LiTaO}_2$ ), 텅스텐산 리튬복합산화물( $\text{LiWO}_2$ ), 과리튬 과망간 니켈 코발트 복합산화물 ( $x\text{Li}_2\text{MnO}_3(1-x)\text{LiMn}_{1-y-z}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ), 리튬 니켈 코발트 알루미늄 복합산화물 ( $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ), 리튬 니켈 코발트망간 복합산화물( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15}\text{O}_2$ ,  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ), 산화 망간 니켈( $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ) 등을 들 수 있지만, 이에 제한되

는 것은 아니다.

【0081】상기 도전재로는 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있으나 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다.

【0082】상기 바인더 고분자로는 니트릴부타디엔러버, 폴리에틸렌글리콜, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐클로라이드, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리프로필렌옥사이드, 폴리디메틸실록산, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴카보네이트 및 폴리비닐피롤리디논으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 포함할 수 있고, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴카보네이트 및 폴리에틸렌글리콜로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

【0083】본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고체전해질은 고분자 전해질, 무기전해질 또는 고분자와 무기물을 포함하는 하이브리드 전해질 일 수 있고, 구체적으로 무기전해질일 수 있다. 상기 고체전해질은 황화물계 고체전해질일 수 있다. 상기 황화물계 고체전해질은 해당 기술분야에서 사용되는 통상적인 황화물계 고체전해질을 사용할 수 있으며, 구체적으로  $M_aPN_bScX_d$ 로 표시될 수 있다. 여기서 M은 Li, Na 또는 이들의 조합이고, N은 B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ti,

V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, X: F, Cl, Br, I, 또는 이들의 조합이고, X은 O, Se, Te 또는 이들의 조합이고,  $0 \leq a \leq 6$ ,  $0 \leq b \leq 6$ ,  $0 \leq c \leq 6$ ,  $0 \leq d \leq 6$ 일 수 있다. 구체적으로 상기 황화물계 고체전해질은  $\text{Li}_2\text{S}-\text{P}_2\text{S}_5-\text{MY}_f$ 로 표시될 수 있다. 여기서, 상기 Y는 O, S, Se, Te, 또는 이들의 조합이고,  $0.50 \leq f \leq 4$ 일 수 있다. 또는 상기 황화물계 고체전해질은  $\text{MaPS}_c\text{X}_d$ 로 표시될 수 있다. 여기서 M은 Li, Na 또는 이들의 조합이고, N은 B, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Bi, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ru, Rh, Pd, Ag, Hf, Ta, W, 또는 이들의 조합이고, X는 F, Cl, Br 또는 I이고,  $0 \leq a \leq 6$ ,  $0 \leq b \leq 6$ ,  $0 \leq c \leq 6$ ,  $0 \leq d \leq 6$ 일 수 있다. 구체적으로 상기 황화물계 고체전해질은 LPSCl를 사용할 수 있다. 상기 황화물계 고체전해질은 비정질 또는 결정질일 수 있고, 평균 입자 크기가 50nm 내지  $50\mu\text{m}$ , 또는 100nm 내지  $10\mu\text{m}$ 일 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

【0084】 또한, 상기 고체전해질층의 두께는 0.1 내지  $100\mu\text{m}$ , 1 내지  $100\mu\text{m}$ , 또는 5 내지  $40\mu\text{m}$  일 수 있다.

【0085】 상기 리튬 전지는 해당 분야에서 통상적으로 사용되는 모양으로 제작될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들어 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

【0086】 본 명세서에서, 일 양태에 따른 리튬 전지에 대해 설명하나, 일 양태에 따른 음극을 포함하는 것을 제외하고는 당 기술분야에서 통상의 제조방법 및 재료를 사용하여 당 기술 분야에 알려져 있는 구조로 제조될 수 있다.



【0087】 본 발명은 (a) 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 제조하는 단계; (b) 리튬 금속층 상에 상기 다공성 시트층을 배치하는 단계; 및 (c) 상기 다공성 시트층 상에 고체 전해질을 배치하는 단계를 포함하는 리튬 전지의 제조방법을 제공할 수 있다. 이에 대한 구체적인 설명은 상술한 바와 동일하므로 생략한다. 또한, 고체 전해질은 통상적으로 제조하는 방법에 따라 제조할 수 있고, 일 예로, 상술한 압착의 방법을 통해 제조할 수 있다.

【0088】 이하에서는 본 발명의 실시예에 대하여 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 이는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 제공되는 것으로서, 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 발명의 사상이 반드시 실시예에 한정되는 것은 아니다.

#### 【0089】 [물성평가방법]

【0090】 1) 치환도 (DS) : 셀룰로오스 기본단위인 글루코스 당 치환된 수산기(-OH)의 평균 수로 셀룰로오스 나노섬유의 Elemental analysis (EA) 분석을 통해 평가하였다. 구체적으로 치환도는 EA 분석을 통해 탄소(C)와 황(S)의 중량%를 구하고 하기 식 1에 따라 계산하였다.

#### 【0091】 [식 1]

【0092】 
$$DS = \frac{S\% \cdot 72.066}{C\% \cdot 32.06}$$

【0093】 2) 셀룰로오스 나노섬유 평균직경: TEM(투과전자현미경, transmission electron microscope) 이미지에서 무작위로 선택한 셀룰로오스 나노섬유 4개의 직경 평균값을 계산하여 평균직경을 계산하였다.

【0094】 3) 이온전도도( $\sigma_{Li}$ ) [S/cm]

【0095】 Li/고체전해질층/Li symmetric cell을 제조하고 이온전도도를 측정하였다. EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)분석을 기반으로 하여, 상온에서 0.1 mHz 내지 5 MHz 주파수 범위와 10 mV의 교류진폭을 인가하여 임피던스를 측정하고 이온전도도를 하기 식 2에 따라 계산하였다.

【0096】 [식 2]

【0097】 
$$\sigma_{Li} = \frac{l}{RS}$$

【0098】 (상기 식 2에서, l은 셀의 두께, R은 EIS 분석을 통해 측정된 저항, S는 전극의 작동 면적이다.)

【0100】 [제조예 1]

【0101】 바이알에 DMAc 80ml(0.86mol)와 메인대학(University of Maine)으로부터 구매한 셀룰로오스 나노섬유(CNF, 평균 직경: 40.75 nm, 평균 길이 수백  $\mu$ m) 0.2g(0.0012mol)를 투입하고 120℃에서 1시간 동안 현탁(suspension)시킨 뒤, 현탁액을 105℃로 냉각시키고 무수 LiCl 4.0g(0.095mol)을 투입하고 40분간 교반하며 LiCl을 완전히 용해시켜 주었다. 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 12시간 동안 교반

한 후 투명한 용액을 얻었다.

【0102】 이어서 셀룰로오스의 황산화 반응을 진행하였다. 먼저 황산화 시약인 피리딘 삼산화황 복합체(SO<sub>3</sub>/Py, Sigma-Aldrich) 2.35g(12mol/mol AGU)을 상기 제조된 투명 용액에 시약에 첨가한 후 80℃에서 12시간 동안 황산화 반응을 수행하였다.

【0103】 반응물을 아세톤에 투입하여 반응물을 침전시키고, 유리 필터에서 아세톤으로 여러 번 세척한 뒤, 40 mL 2M LiOH에 투입하고 24시간 동안 교반하고, 이후에 완전히 중화시켰다. 이어서 제조된 용액을 증류수에 대해 MWCO 12400 막을 사용하여 투석하고 동결 건조시켰으며, 이를 압연하여 최종적으로 대략 120nm 두께의 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트를 제조하였다.

【0104】 상기 다공성 시트의 모식도를 도 1에, FT-IR 스펙트럼을 도 2에 도시하였으며, SEM(주사전자현미경) & EDS(에너지 분산 X선 분광법) 분석을 통해 탄소(C), 산소(O), 황(S)의 원소 함량을 분석한 결과, 도 3에서 보는 바와 같이, C: 12.5 wt.%, O: 56.2 wt.%, S: 13.6 wt.%로 측정되었다. 이를 바탕으로 셀룰로오스의 술폰산기에 대한 치환도를 계산하였으며, 치환도(DS)는  $(13.6 \times 72.066) / (12.5 \times 32.06) = 2.45$ 로 측정되었다.

【0105】 또한, 상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트의 기공도 및 평균 기공크기를 평가한 그래프를 도 5에 도시하였으며, 그 결과 실시예 1의 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트의 평균 기공도는 42.8%이고, 평균 기공 크기는 2.09 $\mu$ m로 측정되었다.

## 【0107】 [실시예 1]

【0108】 상기 제조예 1의 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층에 이온성 용매 (1,2-디메톡시에탄)를  $1\text{g}/\text{cm}^3$ 로 함침하여 다공성 시트층을 준비하였다. 또한, 황화 물계 고체전해질(평균입경이  $3\mu\text{m}$ 인 LPSCl(Lithium phosphorus sulfur chloride))을  $370\text{MPa}$ 의 압력으로 프레스하여, 두께가  $35\mu\text{m}$ 인 고체전해질층을 제조하였다.

【0109】  $50\mu\text{m}$  두께의 리튬 금속이  $9\mu\text{m}$  두께의 구리 호일 집전체에 압연된 음극층 상에 상기 다공성 시트층, 고체전해질층을 순서대로 적층하여 음극을 제조하였다.

【0110】 또한, 제조된 음극의 SEM 단면 이미지를 도 6에 도시하였고, 물성 측정을 위해서 음극층/다공성 시트층/고체전해질층/다공성 시트층/음극층으로 적층하여 대칭셀을 제조하였으며, 측정된 이온전도도는  $1.4 \times 10^{-6} \text{ S}/\text{cm}$ 였다.

## 【0112】 [실시예 2]

【0113】 이온성 용매(1,2-디메톡시에탄)와 리튬염(LiFSI)을 1:1의 몰비로 혼합한 용매(1)를 상기 제조예 1의 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층에  $1\text{g}/\text{cm}^3$ 로 함침하여 다공성 시트층을 준비하였다는 점을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 또한, 측정된 이온전도도는  $1.3 \times 10^{-4} \text{ S}/\text{cm}$ 였다.

## 【0114】 [비교예 1]

【0115】 다공성 시트층을 제외하였다는 점을 제외하고 실시예 1과 동일하게 수행하였다. 또한, 이온전도도 측정을 위해서 음극층/고체전해질층/음극층으로 적층하여 대칭셀을 제조하였으며, 측정된 이온전도도는  $1.8 \times 10^{-5}$  S/cm였다.

#### 【0117】 [평가예 1] 황화물계 고체전해질과의 반응성 평가

【0118】 상기 실시예 1 및 2에 따른 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트에 대하여 황화물계 고체전해질과의 반응성을 평가하기 위해, (a) 황화물계 고체전해질 (LPSC1), (b) 황화물계 고체전해질 (LPSC1)과 이온성 용매(1,2-디메톡시에탄)[0.1/1(w/w)] 및 (c) 황화물계 고체전해질 (LPSC1)과 실시예 2의 용매(1)[0.1/1(w/w)] 샘플을 제조하여 7일간 상온에 방치한 뒤, 외관을 관찰하였으며, 도 7에서 보는 바와 같이, XRD 분석을 통해 (b)와 (c)에서 LPSC1 이외의 피크가 발견되지 않음을 확인함으로써, 일 실시예에 따른 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트와 황화물계 고체전해질은 서로 반응성 없음을 확인하였다.

#### 【0120】 [평가예 2] 수명 성능 평가

【0121】 상기 실시예 2 및 비교예 1의 대칭셀의 안정성을 평가하기 위해, 리튬 금속의 전/탈착 거동을 확인하였다. 구체적으로 대칭셀을 전류밀도  $0.05 \text{ mA/cm}^2$ 에서 2시간 동안 전류를 인가해줘  $0.5 \text{ mAh/cm}^2$ 의 면적당 용량을 충/방전하며, 150시간 동안 총 75회의 전/탈착을 진행하며 전압변화를 관찰하였고 그 결과를 도 8에

도시하였다. 도 8을 보면, 실시예 2는 150회 이후에도 정상적인 전지 구동이 가능하였지만, 비교예 1은 90회 이후에 덴드라이트의 형성 때문에 전지 구동이 불가능을 확인하였다. 이를 통해, 일 실시예에 따른 다공성 시트를 포함하는 음극을 이용할 경우, 황화물계 고체 전해질과 리튬 금속 음극간의 반응성을 탁월히 저하시켜 리튬금속과 덴드라이트의 형성을 효과적으로 제어하여 안정성이 뛰어난 전지를 제조할 수 있음을 확인하였다.

【0122】 이상과 같이 본 발명에서는 한정된 실시예에 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.

【0123】 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

## 【청구범위】

### 【청구항 1】

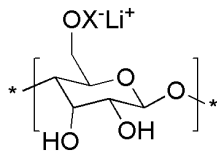
리튬 금속층 및 상기 금속층 상의 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 포함하는 음극.

### 【청구항 2】

제 1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 하기 화학식 1의 반복단위를 함유하는 셀룰로오스 나노섬유를 포함하는 것인 음극.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

X는 술폰산기( $\text{SO}_3^-$ ), 카르복실기( $\text{COO}^-$ ) 또는 인산기( $\text{PO}_4^-$ )에서 선택되는 어느 하나이다.

### 【청구항 3】

제 2항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노섬유는 탄소(C), 산소(O) 및 황(S)의 총 중량에 대하여 황(S)은 5 내지 20 중량%로 포함되는 것인 음극.

**【청구항 4】**

제 1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 두께가  $1\mu\text{m}$  이하인 음극.

**【청구항 5】**

제 1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 평균 기공 크기가  $5\mu\text{m}$  이하인 음극.

**【청구항 6】**

제 1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 기공도가 5 내지 50%인 음극.

**【청구항 7】**

제 1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 이온성 용매를 더 포함하는 음극.

**【청구항 8】**

제 7항에 있어서,

상기 이온성 용매는 글라임계 용매를 포함하는 음극.



**【청구항 9】**

제 7항에 있어서,

상기 이온성 용매는 리튬 이온 함유 글라임계 용매를 포함하는 음극.

**【청구항 10】**

제 1항에 있어서,

상기 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층은 이온 전도도가  $1.0 \times 10^{-5} \text{S/cm}$  이상인 음극.

**【청구항 11】**

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 음극 및 고체전해질을 포함하는 리튬 전지.

**【청구항 12】**

제 10항에 있어서,

상기 고체전해질은 황화물계 고체전해질인 리튬 전지.

**【청구항 13】**

(a) 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 제조하는 단계;  
및 (b) 리튬 금속층 상에 상기 다공성 시트층을 배치하는 단계를 포함하는 음극의 제조방법.

**【청구항 14】**

제 13항에 있어서,

상기 (a)단계는 (a-1)셀룰로오스 나노섬유의 하이드록시기를 술폰산기( $\text{SO}_3^-$ ), 카르복실기( $\text{COO}^-$ ) 또는 인산기( $\text{PO}_4^-$ )에서 선택되는 어느 하나의 음이온으로 치환하여 음이온 치환된 셀룰로오스 나노섬유를 제조하는 단계; 및 (a-2) 상기 음이온 치환된 셀룰로오스 나노섬유에 리튬 양이온을 도입하는 단계를 포함하는 음극의 제조방법.

**【청구항 15】**

제 13항에 있어서,

상기 (b)단계 이전에 상기 다공성 시트층에 이온성 용매를 코팅하는 단계를 더 수행하는 것인 음극의 제조방법.

**【요약서】****【요약】**

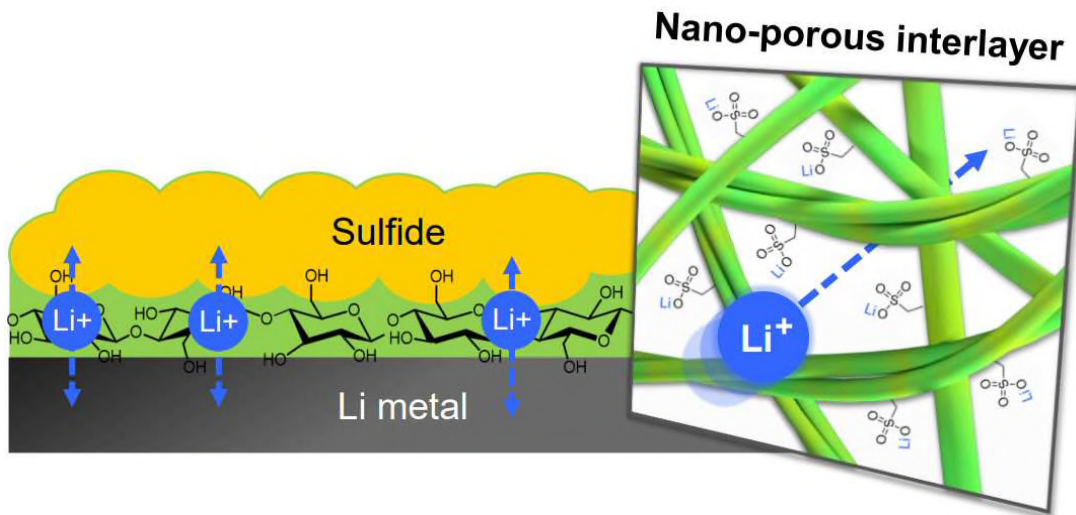
본 발명은 리튬 이온 함유 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 포함하는 음극 및 이의 제조방법에 대한 것으로, 상기 음극은 이온화된 셀룰로오스 나노섬유 다공성 시트층을 리튬 금속 음극과 고체전해질층 사이에 포함하는 구조로, 우수한 이온전도도 및 황화물계 고체전해질이 리튬 금속과의 뛰어난 화학적 안정성을 나타낼 수 있어 종래 황화물계 고체전해질을 포함하는 리튬 전지의 안정성 문제를 효과적으로 해결할 수 있다.

**【대표도】**

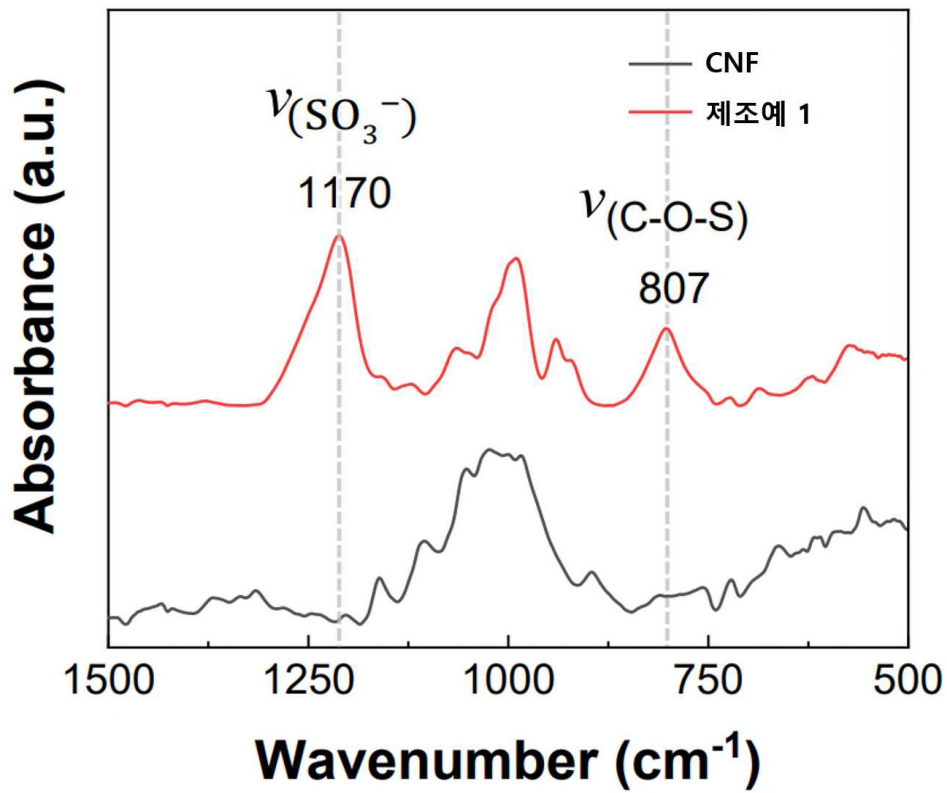
도 1

## 【도면】

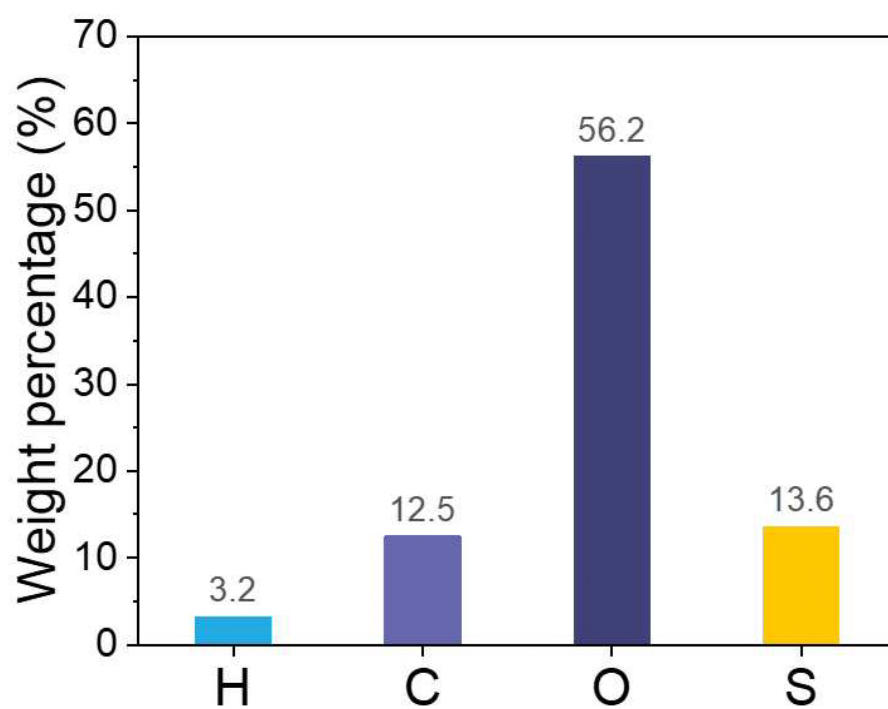
【도 1】



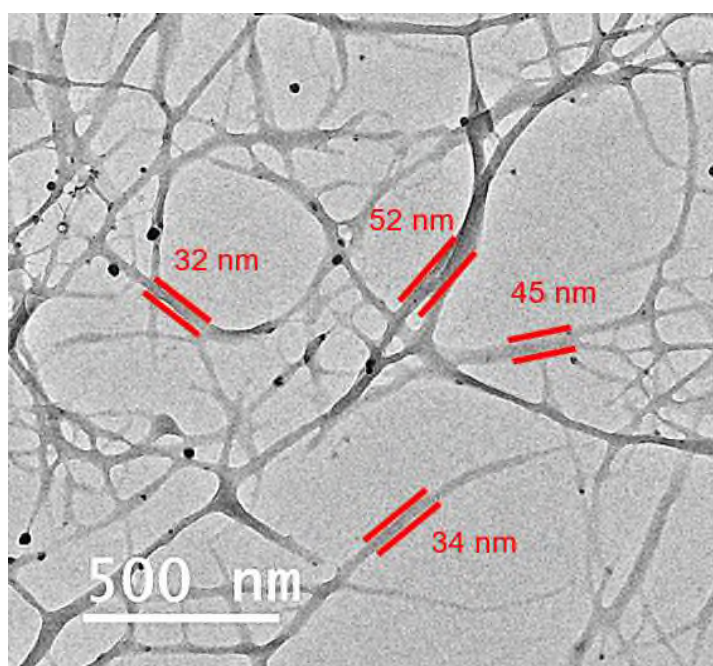
【도 2】



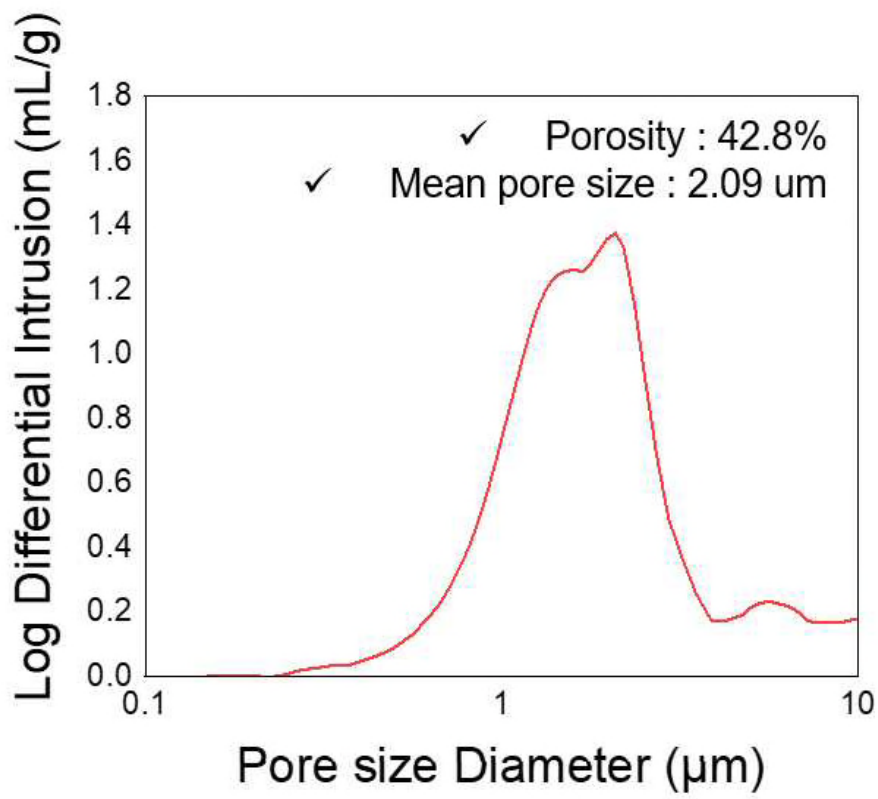
【도 3】



【도 4】



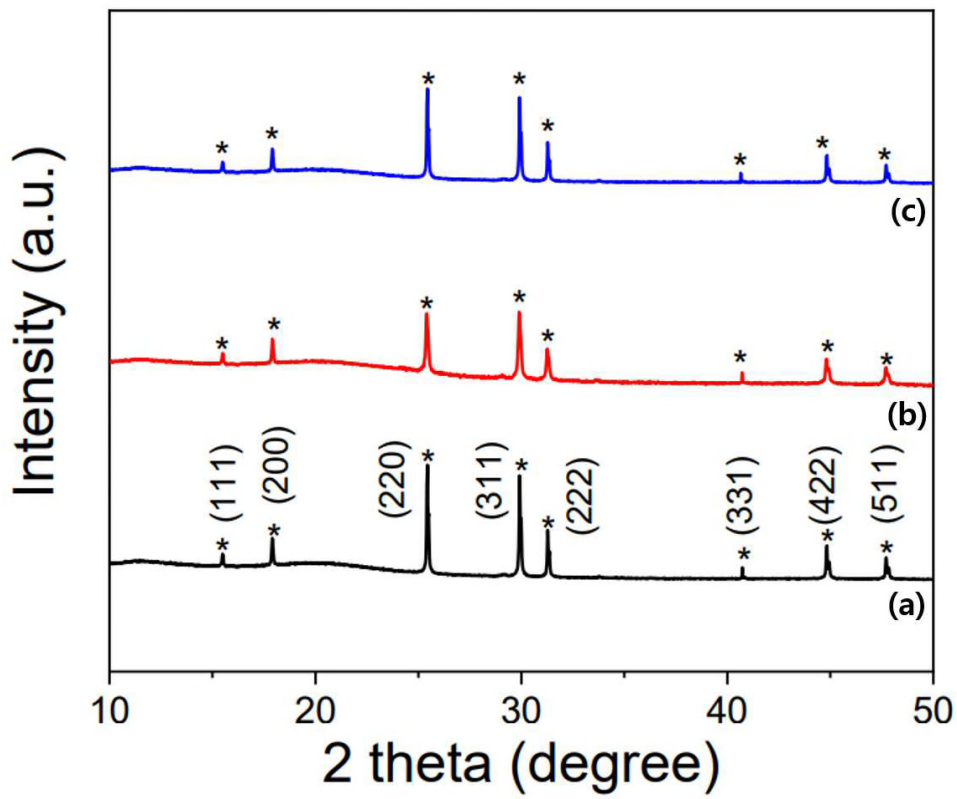
【图 5】



【图 6】



【도 7】



【도 8】

