

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 12월 23일 (23.12.2021) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2021/256829 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)

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 역
내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE,
LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,
ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유
럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/007469

(22) 국제출원일: 2021년 6월 15일 (15.06.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0072106 2020년 6월 15일 (15.06.2020) KR

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY
SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울시 영등포구
여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

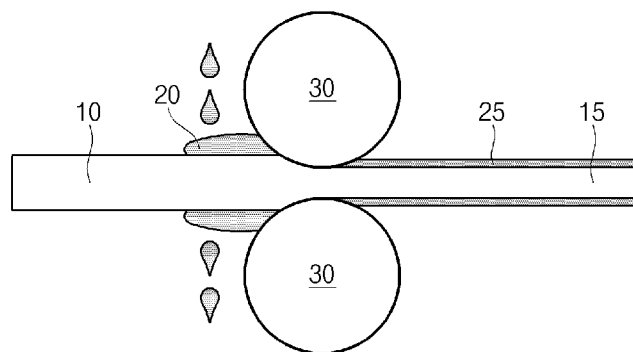
(72) 발명자: 이견제 (LEE, Keon Je); 34122 대전시 유성
구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김
수현 (KIM, Soo Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로
188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기현 (KIM,
Ki Hyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기
술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521
서울시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국
내 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC,
EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU,
ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW,
KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK,
MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM METAL ELECTRODE, AND LITHIUM METAL SECONDARY BAT-
TERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 금속 전극의 제조 방법 및 리튬 금속 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a method for manufacturing a lithium metal electrode, comprising the steps of: providing a lithium metal strip; and providing, onto the lithium metal strip, a lubricant composition that comprises a fluorine-based solvent and a fluorine-based compound, and rolling same.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 금속 전극의 제조 방법에 관한 것으로, 리튬 금속 스트립(strip)을 제공하는 단계; 및 상기 리튬 금속 스트립 상에 불소계 용매 및 불소계 화합물을 포함하는 윤활제 조성물을 제공하고 압연하는 단계를 포함한다.



WO 2021/256829 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 금속 전극의 제조 방법 및 리튬 금속 이차전지 기술분야

- [1] 본 발명은 2020년 6월 15일에 출원된 한국특허출원 제10-2020-0072106호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [2] 본 발명은 리튬 금속 전극의 제조 방법 및 상기 제조 방법에 의해 제조된 전극을 포함하는 리튬 금속 이차 전지에 관한 것이다.

[3]

배경기술

- [4] 리튬 이차전지는 통상적으로 양극, 음극, 이들 사이에 개재되는 분리막 및 전해질로 구성된다. 최근, 고용량 이차 전지에 대한 수요가 증가함에 따라 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있는 음극으로서 리튬 금속 자체를 활물질로 하는 리튬 금속 이차전지에 대한 개발이 이루어지고 있다.
- [5] 리튬 금속 이차전지는 음극으로서 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용한 이차전지로, 예를 들면, 리튬-금속 산화물 전지, 리튬-황 전지, 리튬-공기 전지 등이 있다. 리튬 금속은 밀도가 0.54 g/cm^3 로 낮고 표준 환원전위도 -3.045V(SHE) : 표준 수소 전극을 기준)로 매우 낮아 고에너지 밀도 전지의 전극 재료로서 가장 주목 받고 있다.
- [6] 그러나, 리튬 금속 이차전지는 기존의 리튬 이온 이차전지와 달리 음극의 리튬 금속이 플레이팅(plating)되며 충전되고, 스트리핑(stripping)되며 방전되는데, 충전 시에 리튬 덴드라이트 성장이 발생하며, 그로 인해 전지 내부 단락이 발생할 수 있고, 전극의 표면적이 넓어져 전해액과의 부반응도 많아져 전지의 수명 특성 및 안정성이 급격하게 저하된다는 문제점이 있다. 따라서, 리튬 금속 전극이 상용화되기 위해서는 리튬 금속 전극의 안정화 및 덴드라이트를 억제하는 기술의 개발이 요구되고 있다.
- [7]
- [8] 한편, 리튬 금속 전극은 일반적으로 리튬 금속 스트립을 압연 롤로 압연하여 제조된다. 압연 롤은 강성 및 내구성 확보를 위해 대부분 금속 소재로 제조되는데, 리튬 금속은 대부분의 금속과 단순 접촉만으로도 강하게 접촉되는 성질을 가지고 있다. 따라서, 리튬 금속 전극 제조 시에 압연 롤과 리튬의 접촉을 방지하기 위해 윤활제 사용이 필수적이다.
- [9] 일본공개특허 제1998-058007호(특허문헌 1)에는 탄소수 8 이상의 사슬식 포화 탄화수소를 윤활제로 사용하여 리튬 금속박을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 탄소수 8 이상의 사슬식 포화 탄화 수소 윤활제는 인화성이 높아 취급이 어렵고, 인체 유해성이 매우 높다는 문제가 있다.

- [10] 또한, 한국공개특허 제10-2016-0142350호(특허문헌 2)에는 특정 구조의 중합체를 포함하는 윤활제 조성물을 사용하여 리튬 금속 필름을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 그러나, 상기 윤활제 조성물 역시 인화성 및 인체 유해성이 매우 높은 방향족 또는 탄화수소를 용매로 사용한다는 문제점이 있다. 또한, 특허문헌 2의 윤활제 조성물을 사용할 경우, 리튬 금속 필름 표면에 LiCO_3 , Li_2O , LiOH 를 포함하는 패시베이션 막이 형성되는데, 상기 성분들은 지속적인 충방전 시 리튬의 불균일한 플레이팅/스트리핑과 이로 인한 부피 변화로 인해 파괴되어 지속적으로 전해액과 반응하여 덴드라이트 및 dead Li를 형성한다는 문제점이 있다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 인체 및 환경에 유해성이 없고, 리튬 금속 전극 표면에 안정적인 보호막을 형성함으로써, 전해액과의 반응에 따른 덴드라이트 형성을 효과적으로 억제할 수 있는 리튬 금속 전극의 제조 방법을 제공하고자 한다.
- [13] 또한, 본 발명은 상기와 같은 방법으로 제조된 리튬 금속 전극을 포함하여, 저항 특성 및 수명 특성이 우수한 리튬 금속 이차 전지를 제공하고자 한다.

[14]

과제 해결 수단

- [15] 일 측면에서, 본 발명은 리튬 금속 스트립(strip)을 제공하는 단계; 및 상기 리튬 금속 스트립 상에 불소계 용매 및 불소계 화합물을 포함하는 윤활제 조성물을 제공하고 압연하는 단계;를 포함하는 리튬 금속 전극의 제조 방법을 제공한다.
- [16] 이때, 상기 불소계 용매는 끓는 점이 150°C 이하, 바람직하게는 50°C 내지 130°C , 더 바람직하게는 80°C 내지 120°C 이고, 증기압(vapor pressure)가 0.1kPa 내지 30kPa , 바람직하게는 1kPa 내지 20kPa , 더 바람직하게는 2kPa 내지 10kPa 일 수 있다.
- [17] 구체적으로는, 상기 불소계 용매는 [화학식 1]로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [18] [화학식 1]
- [19] $\text{CF}_3\text{-O-}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{O}]_x\text{-}[\text{CF}_2\text{O}]_y\text{-CF}_3$
- [20] 상기 화학식 1에서 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 20인 정수이다.
- [21]
- [22] 상기 불소계 화합물은 중량평균분자량이 100g/mol 내지 $100,000\text{g/mol}$, 바람직하게는 $2,000\text{g/mol}$ 내지 $20,000\text{g/mol}$ 인 올리고머 또는 중합체일 수 있으며, 구체적으로는, 하기 [화학식 2]로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머 또는 중합체일 수 있다.
- [23] [화학식 2]

- [24] $^{*} \text{--}[\text{CF}_2\text{--O}]_m\text{--}[\text{CF}_2\text{--CF}_2\text{--O}]_n\text{--}^{*}$
- [25] 상기 화학식 2에서 m 내지 n은 각각 독립적으로 1 내지 100인 정수이다.
- [26]
- [27] 상기 윤활제 조성물은, 불소계 용매 90 내지 99중량% 및 불소계 화합물 1 내지 10중량%를 포함할 수 있다.
- [28] 또한, 상기 윤활제 조성물은 점도가 0.5 내지 100cp인 것이 바람직하다.
- [29]
- [30] 다른 측면에서, 본 발명은 상술한 방법에 의해 제조되며, 리튬 금속 박막; 및 상기 리튬 금속 박막 상에 형성된 보호막을 포함하며, 상기 보호막이 LiF를 포함하는 리튬 금속 전극을 제공한다.
- [31] 이때, 상기 LiF는 압연 과정에서 윤활제 조성물 내의 불소 원자와 리튬 금속이 반응하여 형성된 것일 수 있다. 또한, 상기 보호막은 LiF를 0.1 내지 10중량%의 양으로 포함할 수 있으며, 상기 보호막의 두께는 0.1 μm 내지 10 μm 일 수 있다.
- [32]
- [33] 또 다른 측면에서, 본 발명은 양극, 음극 및 전해질을 포함하고, 상기 음극으로, 상술한 본 발명의 리튬 금속 전극을 포함하는 리튬 금속 전지를 제공한다.
- [34]

발명의 효과

- [35] 본 발명의 리튬 금속 전극의 제조 방법에 따르면, 압연 시에 윤활제에 포함된 불소와 리튬이 반응하여 리튬 금속 전극의 표면에 LiF를 포함하는 보호막이 형성된다. 리튬 금속 전극 표면에 LiF를 포함하는 보호막이 형성될 경우, 리튬 금속과 전해액의 부반응으로 인한 저항 증가 및 수명 특성 저하를 효과적으로 억제할 수 있다.
- [36] 또한, 본 발명에서 사용되는 불소계 용매 및 불소계 화합물은 인화성 및 유독성이 낮아 공정 안정성이 우수하다.
- [37] 또한, 본 발명의 리튬 금속 전극의 제조 방법에 따르면, 압연 공정 시에 보호막이 형성되기 때문에 보호막 형성을 위한 별도의 코팅 공정이 요구되지 않아 공정성 및 경제성이 우수하다.
- [38] 또한, 본 발명의 리튬 금속 전극의 제조 방법은 불소계 용매로 끓는 점이 150°C 이하이고, 증기압이 0.1 내지 30kPa인 고휘발성 용매를 사용하여 건조를 위한 별도의 공정이 요구되지 않아 공정성이 우수하다.
- [39] 본 발명의 방법에 따라 제조된 리튬 금속 전극은 그 표면에 LiF를 포함하는 보호막을 포함하며, 상기 LiF는 LiCO_3 , Li_2O , LiOH 등의 성분과 달리 전지 충방전 시에 쉽게 분해되지 않기 때문에 리튬 금속 전극의 안정화 효과가 우수하다. 따라서, 본 발명의 방법에 따라 제조된 리튬 금속 전극을 사용할 경우, 수명 특성이 우수한 리튬 금속 전지를 제조할 수 있다.
- [40]

도면의 간단한 설명

- [41] 도 1은 본 발명에 따른 리튬 금속 전극 제조 방법을 설명하는 도면이다.
- [42] 도 2는 실험예 1에 따른 수명 특성 측정 결과를 보여주는 그래프이다.
- [43] 도 3은 실험예 2에 따른 초기 저항 특성 평가 결과를 보여주는 도면이다.
- [44] 도 4는 실험예 2에 따른 48시간 경과 후의 저항 특성 평가 결과를 보여주는 도면이다.
- [45]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [46] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [47] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [48] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [49]

[50] 리튬 금속 전극의 제조 방법

- [51] 먼저, 본 발명에 따른 리튬 금속 전극의 제조 방법에 대해 설명한다.
- [52]
- [53] 도 1에는 본 발명에 따른 리튬 금속 전극 제조 방법이 도시되어 있다.
- [54] 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 리튬 금속 전극의 제조 방법은, (1) 리튬 금속 스트립(strip)(10)을 제공하는 단계; 및 (2) 상기 리튬 금속 스트립(10) 상에 불소계 용매 및 불소계 화합물을 포함하는 윤활제 조성물(20)을 제공하고 압연하는 단계를 포함한다.
- [55]
- [56] 상기 리튬 금속 스트립(strip)(10)은 리튬 금속 전극을 제조하기 위한 원료로, 리튬 잉곳(ingot) 또는 로드(rod)를 압출시켜 제조되는 긴 띠 형상의 리튬 금속이다. 상기 리튬 금속 스트립(strip)(10)을 압연 롤러(30)를 포함하는 압연기에 제공하고, 압연 롤러(30) 사이를 통과시켜 압연함으로써 리튬 금속 스트립의 두께를 감소시켜 리튬 금속 박막(15)을 형성한다.
- [57]

- [58] 한편, 상기 리튬 금속 스트립(10)이 압연 롤러(30) 사이를 통과하기 전에 리튬 금속 스트립(10) 상에 윤활제 조성물(20)을 제공한다. 이때, 상기 윤활제 조성물(20)은, 도 1에 도시된 바와 같이, 리튬 금속 스트립(10) 상에 직접 도포될 수도 있고, 도시되지는 않았으나, 압연 롤러 표면에 상기 윤활제 조성물을 묻혀 압연 롤러가 리튬 금속 스트립에 접촉될 때 리튬 금속 스트립 상에 윤활제 조성물이 제공되도록 할 수도 있다.
- [59] 리튬 금속 스트립(10) 상에 윤활제 조성물(20)을 직접 도포할 경우, 도포 방식은 특별히 제한되지 않으며, 당해 기술 분야에 알려져 있는 다양한 도포 방법들, 예를 들면, 스프레이, 바 코팅 또는 딥 코팅 등의 방법들이 사용될 수 있다.
- [60]
- [61] 상기와 같이 윤활제 조성물(20)을 제공한 후, 압연을 실시하면 리튬 금속 스트립(10)이 압연되어 리튬 금속 박막(15)이 형성되고, 윤활제 조성물에 포함된 불소계 화합물에 의해 상기 리튬 금속 박막(15)의 표면에 얇은 고분자막이 형성되어 리튬 금속 스트립(10)이 압연 롤러(30)에 부착되는 것이 방지된다. 또한, 압연에 의해 윤활제 조성물 내에 포함된 불소 원자가 리튬 금속과 반응하여 LiF가 형성되게 되며, 그 결과 리튬 금속 박막(15) 및 상기 리튬 금속 박막(15) 표면에 형성되고, LiF를 포함하는 보호막(25)을 갖는 리튬 금속 전극이 제조된다.
- [62]
- [63] 한편, 본 발명에서 사용되는 윤활제 조성물은 불소계 용매 및 불소계 화합물을 포함한다.
- [64] 상기 불소계 용매는 후술할 불소계 화합물과 상용성이 우수하기 때문에 불소계 화합물을 잘 용해시켜 윤활제 조성물이 리튬 금속 스트립 상에 원활하게 도포될 수 있도록 한다.
- [65] 상기 불소계 용매는 끓는 점이 150°C 이하, 바람직하게는 50°C 내지 130°C, 더 바람직하게는 80°C 내지 120°C인 용매인 것이 바람직하다.
- [66] 또한, 상기 불소계 용매는 증기압(vapor pressure)가 0.1 내지 30kPa, 바람직하게는 1 내지 20kPa, 더 바람직하게는 2 내지 10kPa인 용매인 것이 바람직하다.
- [67] 불소계 용매의 끓는 점 및 증기압이 상기 범위를 만족할 경우, 상온에서 쉽게 휘발되기 때문에 용매 제거를 위한 별도의 건조 공정을 거치지 않아도 된다는 장점이 있다. 구체적으로는, 상기 불소계 용매는 [화학식 1]로 표시되는 화합물일 수 있다.
- [68] [화학식 1]
- [69] $\text{CF}_3\text{-O-}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{O}]_x\text{-}[\text{CF}_2\text{O}]_y\text{-CF}_3$
- [70] 상기 화학식 1에서 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 20인 정수이며, 바람직하게는 1 내지 8인 정수, 더 바람직하게는 1 내지 4인 정수일 수 있다.
- [71]

- [72] 다음으로, 상기 불소계 화합물은 리튬 금속 스트립 표면에 얇은 고분자막을 형성하여 압연 롤러와 리튬 금속 스트립이 접촉되는 것을 방지하기 위한 것이다.
- [73] 본 발명에서 상기 불소계 화합물은 불소 원자를 포함하며, 중량평균분자량(Mw)이 100 내지 100,000g/mol, 바람직하게는 2,000 내지 20,000g/mol, 더 바람직하게는 5,000g/mol 내지 10,000g/mol인 올리고머 또는 중합체일 수 있다. 불소계 화합물의 중량평균분자량이 너무 작으면 리튬 금속 스트립 상에 고분자 막이 원활하게 형성되지 않아 윤활 성능이 떨어지고, 중량평균분자량이 너무 크면 윤활제 조성물의 점도가 높아져 리튬 금속 스트립 상에 분사 또는 도포가 원활하게 이루어지지 않을 수 있다.
- [74]
- [75] 더 구체적으로는, 상기 불소계 화합물은 하기 [화학식 2]로 표시되는 단위를 포함하는 올리고머 또는 중합체일 수 있다.
- [76] [화학식 2]
- [77] $^{*}-(CF_2-O)_m-(CF_2-CF_2-O)_n-^{*}$
- [78] 상기 화학식 2에서 m 내지 n은 각각 독립적으로 1 내지 100인 정수, 바람직하게는 20 내지 80인 정수, 더 바람직하게는 40 내지 60인 정수 일 수 있다.
- [79]
- [80] 한편, 상기 윤활제 조성물은, 불소계 용매를 90 내지 99중량%, 바람직하게는 95 내지 99중량%, 더 바람직하게는 96 내지 98중량%의 양으로 포함할 수 있다.
- [81] 또한, 상기 윤활제 조성물은 상기 불소계 화합물 1 내지 10중량%, 바람직하게는 1 내지 5중량%, 더 바람직하게는 2 내지 4중량%의 양으로 포함할 수 있다.
- [82] 윤활제 조성물 내 불소계 화합물의 함량이 너무 낮으면 리튬 금속 스트립 상에 고분자 막이 원활하게 형성되지 않아 윤활 성능이 떨어지고, 함량이 너무 높으면 불소계 용매에 녹지 않거나, 윤활제 조성물의 점도가 높아져 리튬 금속 스트립 상에 분산 또는 도포가 원활하게 이루어지지 않을 수 있다.
- [83]
- [84] 또한, 상기 윤활제 조성물은 20°C에서 측정한 점도가 0.5 내지 100cp, 바람직하게는 1 내지 20cp, 더 바람직하게는 1 내지 5cp일 수 있다. 윤활제 조성물의 점도가 상기 범위를 만족할 경우, 윤활제 조성물의 분사가 원활하고, 윤활 성능이 우수하다.
- [85]
- [86] 상기와 같은 방법을 통해 제조된 본 발명의 리튬 금속 전극은 리튬 금속 박막 및 상기 리튬 금속 박막의 표면에 형성되며, LiF를 포함하는 보호막을 포함한다. 상기 LiF는 $LiCO_3$, Li_2O , $LiOH$ 등의 성분과 달리 전지 충방전 시에 쉽게 분해되지 않기 때문에, 반복적인 충방전 시에도 리튬 금속 전극 표면을 안정적으로 피복하여 리튬 금속 전극과 전해액의 접촉을 효과적으로 방지할 수 있고, 이에 따라 전해액과의 부반응에 의해 리튬 덴드라이트 발생을 효과적으로 억제할 수

있다. 따라서, 본 발명의 방법에 따라 제조된 리튬 금속 전극을 적용하면 리튬 금속 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[87]

[88] 리튬 금속 전지

[89] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 금속 전지에 대해 설명한다.

[90] 본 발명에 따른 리튬 금속 전지는 상기 방법에 따라 제조된 리튬 금속 전극을 포함한다. 구체적으로는, 본 발명에 따른 리튬 금속 전지는 양극, 음극 및 전해질을 포함하며, 상기 음극으로 리튬 금속 박막 및 상기 리튬 금속 박막의 표면에 형성되며, LiF를 포함하는 보호막을 포함하는 것일 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 리튬 금속 전지는, 필요에 따라, 분리막을 더 포함할 수 있다.

[91] 본 발명의 리튬 금속 전지는, 예를 들면, 리튬-황 전지일 수 있다. 바람직하게는 본 발명의 리튬 금속 전지는 고용량 특성을 구현할 수 있는 리튬-황 전지일 수 있다.

[92]

[93] 이하, 본 발명의 리튬 금속 전지의 각 구성에 대하여 보다 자세히 설명한다.

[94]

[95] 음극

[96] 상기 음극은 본 발명의 방법에 따라 제조된 리튬 금속 전극으로, 리튬 금속 박막과, 상기 리튬 금속 박막 표면에 형성된 보호막을 포함한다.

[97]

[98] 상기 보호막은 압연 과정에서 윤활제 조성물 내의 불소 원자와 리튬 금속이 반응하여 형성되는 LiF 성분을 포함한다. LiF를 포함하는 보호막은 반복적인 충방전 시에도 분해되지 않고, 리튬 금속 전극 표면을 안정적으로 피복하여 리튬 금속 전극과 전해액의 접촉을 효과적으로 방지할 수 있도록 한다.

[99]

[100] 한편, 상기 보호막은 LiF를 보호막 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5 내지 5중량%, 더 바람직하게는 1 내지 2중량%의 양으로 포함할 수 있다. 보호막 내의 LiF의 함량이 상기 범위를 만족할 경우, 리튬 이온 전도도를 확보하면서도 전해액과의 부반응을 효과적으로 차단할 수 있다.

[101]

[102] 한편, 상기 보호막은 그 두께가 0.1 μ m 내지 10 μ m, 바람직하게는 0.5 μ m 내지 5 μ m, 더 바람직하게는 1 μ m 내지 3 μ m일 수 있다. 보호막의 두께가 상기 범위를 만족할 때, 리튬 이온 전도도를 확보하면서도 전해액과의 부반응을 효과적으로 차단할 수 있다.

[103]

[104] 양극

[105] 상기 양극은 리튬 금속 전지에 사용되는 다양한 양극들이 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질층이 적층된 형태일 수 있다.

- [106] 상기 양극 활물질로는 리튬 금속 전지에 사용되는 일반적인 양극 활물질들이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 황 함유 화합물이 사용될 수 있다.
- [107] 상기 황 함유 화합물로는, 예를 들면, $\text{Li}_2\text{Sn}(n=1)$; 2,5-디머캅토-1,3,4-티아디아졸(2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole), 1,3,5-트리티오시아누익산(1,3,5-trithiocyanuic acid) 등과 같은 디숄파이드 화합물; 유기 황 화합물; 및 탄소-황 복합체로부터 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있다.
- [108]
- [109] 한편, 상기 양극 활물질층에는, 필요에 따라, 도전재, 바인더 등이 더 포함될 수 있다.
- [110] 도전재는 집전체(Current collector)로부터 전자가 양극 활물질까지 이동하는 경로의 역할을 하여 전자 전도성을 부여할 뿐만 아니라, 전해질과 양극 활물질을 전기적으로 연결시켜 주어 전해질 내에 녹아 있는 리튬 이온(Li^+)이 황까지 이동하여 반응하게 하는 경로의 역할을 동시에 하게 된다.
- [111] 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예컨대, 그라파이트; 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 써멀 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품, 케첸 블랙(Ketjenblack), EC 계열 아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품, 불칸(Vulcan) XC-72 캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품 및 슈퍼-피(Super-P; Timcal 사 제품) 등이 사용될 수 있다.
- [112]
- [113] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 본 발명에 적용 가능한 바인더는 당해 업계에서 공지된 모든 바인더들일 수 있고, 구체적으로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 하이드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리올레핀계 바인더; 폴리이미드계 바인더, 폴리에스테르계 바인더, 실란계 바인더;로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이거나 공중합체일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[114]

[115] 전해질

[116] 상기 전해질로는 이차 전지에 사용되는 액체 전해질, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있으며, 그 종류가 특별히 제한되는 것은 아니다.

[117] 예를 들면, 상기 액체 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[118] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; Ra-CN(Ra는 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[119] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[120] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로에틸렌 카보네이트 등과 같은 할로알킬렌 카보네이트계 화합물; 또는 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 디알킬에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에

대하여 0.1중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[121]

[122] 상기 유기 고체 전해질로는, 예컨대, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(Agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[123]

[124] 상기 무기 고체 전해질로는, 예컨대, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[125]

[126] 분리막

[127] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저 저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다.

[128]

구체적으로는 상기 분리막으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다.

[129]

또한, 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다.

[130]

또한, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[131]

[132] 상기와 같이 리튬 금속 전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하게 적용될 수 있다.

[133]

또한, 본 발명에 따른 리튬 금속 전지는 전지 모듈의 단위셀로 사용될 수 있으며, 상기 전지모듈은 전지팩에 적용될 수 있다. 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[134]

발명의 실시를 위한 형태

[135] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[136]

[137] **실시예 1**

[138] 불소계 용매 $\text{CF}_3\text{-O-}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{O}]_2\text{-CF}_2\text{O-CF}_3$ (끓는점 105°C , 증기압: 2.5kPa)와 불소계 화합물 Fomblin® Z15(제조사: Solvay, 중량평균분자량 $8,000\text{g/mol}$)을 $97.6 : 2.4$ 의 중량비로 혼합하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 제조된 윤활제 조성물의 점도를 Brokfield 社の 점도 측정장치(모델명: DV2TLV)를 이용하여 20°C 에서 측정하였으며, 측정된 점도는 1.2cp 였다.

[139] 두께 $60\mu\text{m}$ 의 리튬 금속 스트립을 압연기에 제공하고, 상기 윤활제 조성물을 리튬 금속 스트립 상에 도포한 후 압연 롤러로 압연하여 두께 $45\mu\text{m}$ 의 리튬 금속 전극을 제조하였다.

[140]

[141] **실시예 2**

[142] 불소계 용매 $\text{CF}_3\text{-O-}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{O}]_2\text{-CF}_2\text{O-CF}_3$ (끓는점 105°C , 증기압: 2.5kPa)와 불소계 화합물 Fomblin® Z15(제조사: Solvay, 중량평균분자량 $8,000\text{g/mol}$)을 $96 : 4$ 의 중량비로 혼합하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 제조된 윤활제 조성물의 점도를 Brokfield 社の 점도 측정장치(모델명: DV2TLV)를 이용하여 20°C 에서 측정하였으며, 측정된 점도는 1.5cp 였다.

[143] 두께 $60\mu\text{m}$ 의 리튬 금속 스트립을 압연기에 제공하고, 상기 윤활제 조성물을 리튬 금속 스트립 상에 도포한 후 압연 롤러로 압연하여 두께 $45\mu\text{m}$ 의 리튬 금속 전극을 제조하였다.

[144]

[145] **실시예 3**

[146] 불소계 용매 $\text{CF}_3\text{-O-}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{O}]_2\text{-CF}_2\text{O-CF}_3$ (끓는점 105°C , 증기압: 2.5kPa)와 불소계 화합물 Fomblin® Z25(제조사: Solvay, 중량평균분자량 $9,500\text{g/mol}$)을 $97.6 : 2.4$ 의 중량비로 혼합하여 윤활제 조성물을 제조하였다. 제조된 윤활제 조성물의 점도를 Brokfield 社の 점도 측정장치(모델명: DV2TLV)를 이용하여 20°C 에서 측정하였으며, 측정된 점도는 1.4cp 였다.

[147] 두께 $60\mu\text{m}$ 의 리튬 금속 스트립을 압연기에 제공하고, 상기 윤활제 조성물을 리튬 금속 스트립 상에 도포한 후 압연 롤러로 압연하여 두께 $45\mu\text{m}$ 의 리튬 금속 전극을 제조하였다.

[148]

[149] **비교예 1**

[150] 실시예 1의 윤활제 조성물 대신 탄소수 8의 사슬식 포화 탄화수소인 옥탄을

윤활제로 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 금속 전극을 제조하였다.

[151]

[152] **실험예 1**

[153] <양극 제조>

[154] 양극 활물질로 황-탄소 복합체(S : C = 7:3 중량비)를 90중량부, 도전제로 덴카블랙 5중량부, 바인더로 스티렌-부타디엔 고무와 카르복시메틸 셀룰로오스를 7:3의 중량비로 혼합한 혼합물 5중량부를 혼합하여 양극 슬러리 조성물을 제조하였다.

[155] 그런 다음, 상기 제조된 양극 슬러리 조성물을 알루미늄 집전체 상에 도포하고, 50°C에서 12시간 건조한 다음, 롤 프레스로 압착하여 양극을 제조하였다. 제조된 양극의 로딩량은 5.4mAh/cm²이고, 기공도는 68%였다.

[156]

[157] 상기와 같이 제조된 양극, 폴리에틸렌 분리막(두께: 20 μ m, 기공도 68%), 실시예 1~3 및 비교예 1에 의해 제조된 각각의 리튬 금속 전극을 순차적으로 적층하고, 전해질 0.1ml를 주입하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

[158] 이때, 전해질로는 1,3-디옥솔란과 디메틸에테르를 1:1의 부피비로 포함하는 혼합 유기 용매에 1M 농도의 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI)와 1중량%의 질산 리튬(LiNO₃)를 용해시킨 혼합액을 사용하였다.

[159]

[160] 상기와 같이 제조된 리튬-황 전지를 25°C에서 0.1C의 전류밀도로 방전과 충전을 3회 반복한 후, 0.2C의 전류밀도로 방전과 충전을 3회 진행한 후, 0.5C 방전과 0.3C를 진행하면서 방전 용량 및 쿨롱 효율을 측정하여 전지의 수명 특성을 평가하였다. 측정 결과는 도 2에 나타내었다.

[161]

[162] 도 2에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 리튬 금속 전극을 포함하는 리튬-황 전지는 80 사이클이 지나면서 방전 용량 및 쿨롱 효율이 급격하게 열화되는 반면, 본 발명의 방법으로 제조된 실시예 1~3의 리튬 금속 전극을 포함하는 리튬-황 전지는 방전 용량 및 쿨롱 효율이 우수하게 유지됨을 확인할 수 있다.

[163]

[164] **실험예 2**

[165] 실시예 1~3 및 비교예 1에 의해 제조된 각각의 리튬 금속 전극을 이용하여 리튬 금속 전극/분리막/리튬 금속 전극 구조의 대칭 전지를 제조하고, 전해질 0.1ml를 주입하였다.

[166] 이때, 전해질로는 1,3-디옥솔란과 디메틸에테르를 1:1의 부피비로 포함하는 혼합 유기 용매에 1M 농도의 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI)와 1중량%의 질산 리튬(LiNO₃)를

용해시킨 혼합액을 사용하였다.

[167] 상기와 같이 제조된 대칭 전지에 대하여 25°C에서 Electrochemical Impedance Spectroscopy(EIS)를 실시하여 전지 제조 직후의 초기 저항 특성과 48시간 경과 후의 저항 특성을 측정하였다. 측정 진폭은 5mV이고, 주파수 범위는 0.1Hz ~ 1MHz 였다. 초기 저항 특성 측정 결과는 도 3에 나타냈으며, 48시간 경과 후의 저항 특성은 도 4에 나타내었다.

[168] 도 3 및 도 4을 통해, 본 발명의 방법으로 제조된 실시예 1 ~ 3의 리튬 금속 전극을 포함하는 경우, 비교예 1의 리튬 금속 전극을 경우에 비해 초기 저항 특성 및 48시간 경과 후 저항 특성이 모두 우수하게 나타남을 확인할 수 있다.

[169]

[170] <부호의 설명>

[171] 10: 리튬 금속 스트립

[172] 15: 리튬 금속 박막

[173] 20: 윤활제 조성물

[174] 25: 보호막

[175] 30: 압연 롤러

청구범위

- [청구항 1] 리튬 금속 스트립(strip)을 제공하는 단계; 및
상기 리튬 금속 스트립 상에 불소계 용매 및 불소계 화합물을 포함하는
윤활제 조성물을 제공하고 압연하는 단계를 포함하는 리튬 금속 전극의
제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 불소계 용매는 끓는 점이 150°C 이하이고, 증기압이 0.1kPa 내지
30kPa 것인 리튬 금속 전극의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 불소계 용매는 끓는 점이 50°C 내지 130°C이고, 증기압이 1kPa 내지
20kPa인 것인 리튬 금속 전극의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 불소계 용매는 끓는 점이 80°C 내지 120°C이고, 증기압이 2kPa 내지
10kPa인 것인 리튬 금속 전극의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 불소계 화합물은 중량평균분자량이 100g/mol 내지 100,000g/mol인
리튬 금속 전극의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 불소계 화합물은 중량평균분자량이 2,000g/mol 내지 20,000g/mol인
리튬 금속 전극의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 윤활제 조성물은, 불소계 용매 90 내지 99중량%, 및 불소계 화합물 1
내지 10중량%를 포함하는 것인 리튬 금속 전극의 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 불소계 용매는 하기 [화학식 1]로 표시되는 화합물인 것인 리튬 금속
전극의 제조 방법.
[화학식 1]
$$\text{CF}_3\text{-O-}[\text{CF}(\text{CF}_3)\text{-CF}_2\text{O}]_x\text{-}[\text{CF}_2\text{O}]_y\text{-CF}_3$$

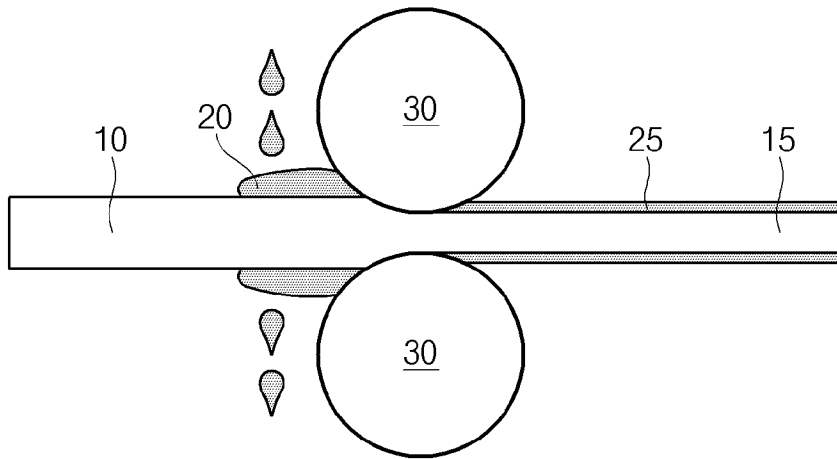
상기 화학식 1에서 x, y는 각각 독립적으로 1 내지 20인 정수임.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 불소계 화합물은 하기 [화학식 2]로 표시되는 단위를 포함하는 것인
리튬 금속 전극의 제조 방법.
[화학식 2]
$$*-\text{[CF}_2\text{-O]}_m\text{-[CF}_2\text{-CF}_2\text{-O]}_n\text{-}^*$$

상기 화학식 2에서 m 내지 n은 각각 독립적으로 1 내지 100인 정수
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 윤활제 조성물은 점도가 0.5 내지 100cp인 리튬 금속 전극의 제조

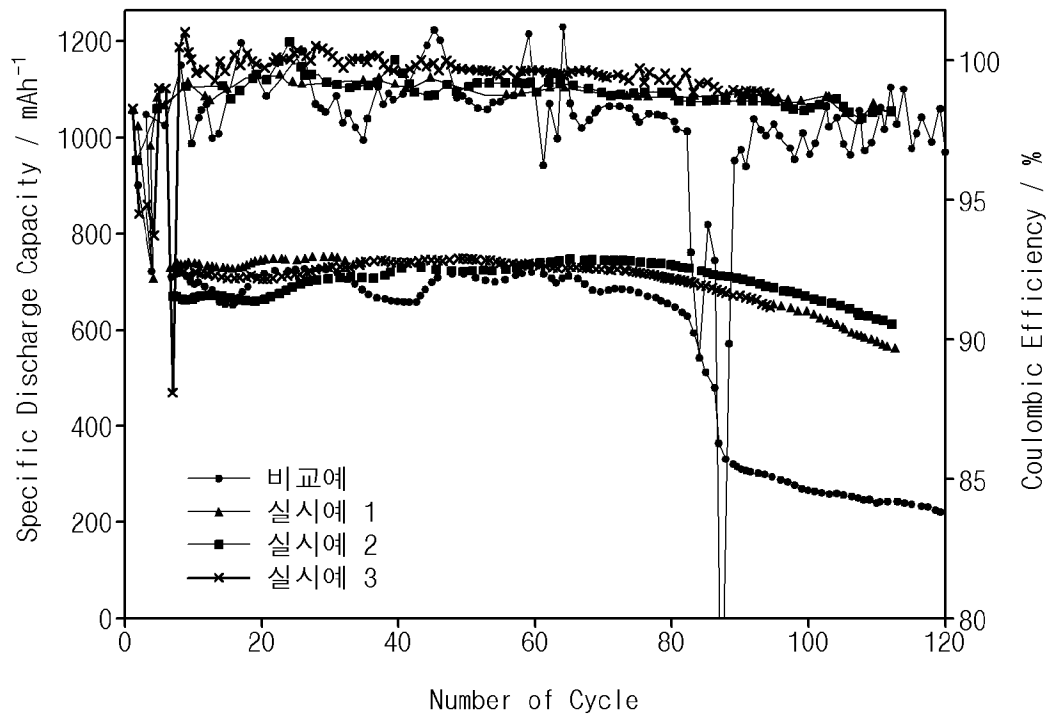
방법.

- [청구항 11] 청구항 1 내지 10 중 어느 한 항의 방법으로 제조되며,
리튬 금속 박막; 및 상기 리튬 금속 박막 상에 형성된 보호막을 포함하며,
상기 보호막은 LiF를 포함하는 것인 리튬 금속 전극.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 LiF는 압연 과정에서 윤활제 조성물 내의 불소 원자와 리튬 금속이
반응하여 형성된 것인 리튬 금속 전극.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
상기 보호막은 LiF를 0.1 내지 10중량%의 양으로 포함하는 것인 리튬
금속 전극.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
상기 보호막은 그 두께가 0.1 μm 내지 10 μm 인 리튬 금속 전극.
- [청구항 15] 양극, 음극 및 전해질을 포함하며,
상기 음극은 청구항 11항의 리튬 금속 전극인 리튬 금속 전지.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 양극은 금속 산화물 및 황 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된
1종 이상을 포함하는 양극 활물질을 포함하는 것인 리튬 금속 전지.
- [청구항 17] 제15항에 있어서,
상기 리튬 금속 전지는 리튬-황 전지인 리튬 금속 전지.

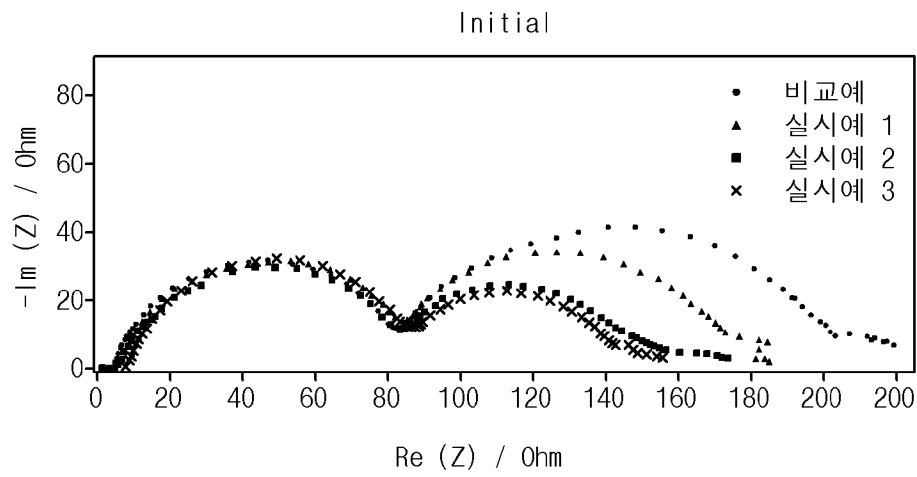
[도1]



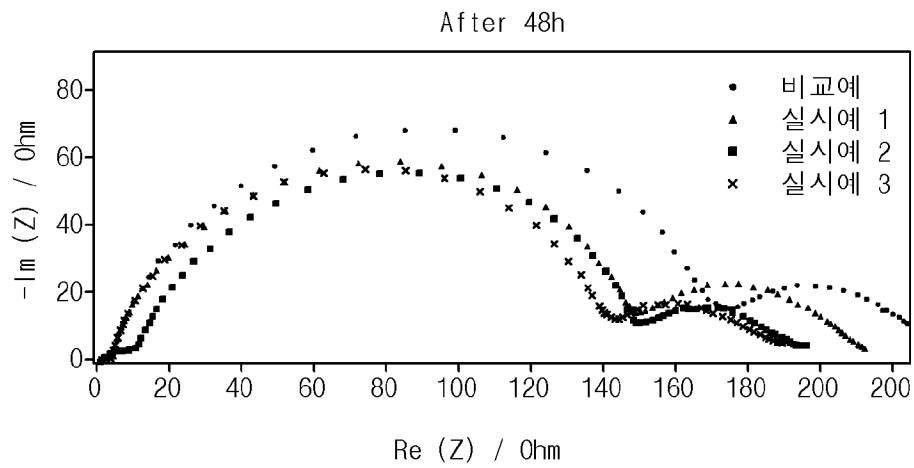
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/007469

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/1395(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i;
H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)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 4/1395(2010.01); B21B 1/40(2006.01); B21B 3/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01);
H01M 10/42(2006.01); H01M 4/08(2006.01); H01M 4/134(2010.01)

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(lithium metal), 압연(pressing), 윤활제
(lubricating agent), 불소계 용매(fluorine-based solvent), 불소계 화합물(fluorine-based compound), 보호막(protective layer),
불화리튬(lithium fluoride)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0033922 A (LG CHEM, LTD.) 01 April 2019 (2019-04-01) See claims 1 and 9; paragraphs [0069] and [0102]; and example 1.	1-17
A	KR 10-2018-0062963 A (LG CHEM, LTD.) 11 June 2018 (2018-06-11) See claims 1, 3, 9 and 10; examples 1-4; and table 1.	1-17
A	KR 10-2018-0041086 A (LG CHEM, LTD.) 23 April 2018 (2018-04-23) See claims 1 and 7-10; and paragraph [0095].	1-17
A	JP 3229910 B2 (HYDRO-QUEBEC) 19 November 2001 (2001-11-19) See entire document.	1-17
A	JP 2997537 B2 (TOSHIBA BATTERY) 11 January 2000 (2000-01-11) See entire document.	1-17



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

24 September 2021

Date of mailing of the international search report

24 September 2021

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/KR2021/007469

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0033922	A	01 April 2019	None			
KR	10-2018-0062963	A	11 June 2018	CN	109155400	A	04 January 2019
				EP	3442055	A1	13 February 2019
				EP	3442055	B1	03 February 2021
				KR	10-2129557	B1	02 July 2020
				US	10756340	B2	25 August 2020
				US	2019-0140266	A1	09 May 2019
				WO	2018-101800	A1	07 June 2018
KR	10-2018-0041086	A	23 April 2018	CN	109155401	A	04 January 2019
				EP	3447828	A1	27 February 2019
				KR	10-2088478	B1	12 March 2020
				US	10727478	B2	28 July 2020
				US	2019-0140257	A1	09 May 2019
				WO	2018-070847	A1	19 April 2018
JP	3229910	B2	19 November 2001	CA	2099524	A1	03 January 1995
				CA	2099524	C	18 May 1999
				CA	2099542	A1	08 January 1994
				DE	4222255	A1	13 January 1994
				DE	69421392	T2	10 February 2000
				EP	0578067	A1	12 January 1994
				EP	0692831	A1	17 January 1996
				EP	0692831	B1	27 October 1999
				JP	06-094720	A	08 April 1994
				JP	07-299504	A	14 November 1995
				US	105528920	A	25 June 1996
JP	2997537	B2	11 January 2000	JP	04-181653	A	29 June 1992

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/1395(2010.01); B21B 1/40(2006.01); B21B 3/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/08(2006.01); H01M 4/134(2010.01) 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(lithium metal), 압연(pressing), 윤활제(lubricating agent), 불소계 용매(fluorine-based solvent), 불소계 화합물(fluorine-based compound), 보호막(protective layer), 불화리튬(lithium fluoride)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2019-0033922 A (주식회사 엔지화학) 2019.04.01 청구항 1, 9; 단락 [0069], [0102]; 실시예 1	1-17
A	KR 10-2018-0062963 A (주식회사 엔지화학) 2018.06.11 청구항 1, 3, 9, 10; 실시예 1-4; 표 1	1-17
A	KR 10-2018-0041086 A (주식회사 엔지화학) 2018.04.23 청구항 1, 7-10; 단락 [0095]	1-17
A	JP 3229910 B2 (HYDRO-QUEBEC) 2001.11.19 전문	1-17
A	JP 2997537 B2 (TOSHIBA BATTERY) 2000.01.11 전문	1-17
☐ 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 2021년09월24일(24.09.2021)		국제조사보고서 발송일 2021년09월24일(24.09.2021)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0033922 A	2019/04/01	없음	
KR 10-2018-0062963 A	2018/06/11	CN 109155400 A	2019/01/04
		EP 3442055 A1	2019/02/13
		EP 3442055 B1	2021/02/03
		KR 10-2129557 B1	2020/07/02
		US 10756340 B2	2020/08/25
		US 2019-0140266 A1	2019/05/09
		WO 2018-101800 A1	2018/06/07
KR 10-2018-0041086 A	2018/04/23	CN 109155401 A	2019/01/04
		EP 3447828 A1	2019/02/27
		KR 10-2088478 B1	2020/03/12
		US 10727478 B2	2020/07/28
		US 2019-0140257 A1	2019/05/09
		WO 2018-070847 A1	2018/04/19
JP 3229910 B2	2001/11/19	CA 2099524 A1	1995/01/03
		CA 2099524 C	1999/05/18
		CA 2099542 A1	1994/01/08
		DE 4222255 A1	1994/01/13
		DE 69421392 T2	2000/02/10
		EP 0578067 A1	1994/01/12
		EP 0692831 A1	1996/01/17
		EP 0692831 B1	1999/10/27
		JP 06-094720 A	1994/04/08
		JP 07-299504 A	1995/11/14
		US 105528920 A	1996/06/25
JP 2997537 B2	2000/01/11	JP 04-181653 A	1992/06/29