

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 8월 3일 (03.08.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/131464 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 6/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 6/18 (2006.01) H01M 4/58 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/000953
- (22) 국제출원일: 2017년 1월 26일 (26.01.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0010882 2016년 1월 28일 (28.01.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 제이이노텍 (J-INNOTECH CO., LTD) [KR/KR]; 31415 충청남도 아산시 음봉면 연암산로 88, Chungcheongnam-do (KR).
- (72) 발명자: 정용주 (JUNG, Yong Ju); 34032 대전시 유성구 배울 1로 119 대덕테크노밸리 12단지 1205동 1101호, Daejeon (KR). 양혜정 (YANG, Hye Jeong); 31994 충청남도 서산시 한마음 15로 22-4, Chungcheongnam-do (KR). 양태현 (YANG, Tae Hyeon); 35014 대전시 중구 보문산로 141번길 11, 공원아파트 102동 302호, Daejeon (KR). 강지훈 (KANG, Ji Hun); 63039 제주도 제주시 애월읍 봉성로 3길 5, Jeju-do (KR). 강진경 (KANG, Jin Kyeong); 28566 충청북도 청주시 서원구 천석로 14번길 3 중앙아파트 가동 501호, Chungcheongbuk-do

(KR). 박종원 (PARK, Jong Won); 12771 경기도 광주시 오포읍 상대길 68번길 17 현대맨션 102동 301호, Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 특허법인 티앤아이 (TNI IP LAW FIRM); 05854 서울시 송파구 법원로 114 엠스테이트 A동 1201호, Seoul (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, 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, 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, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

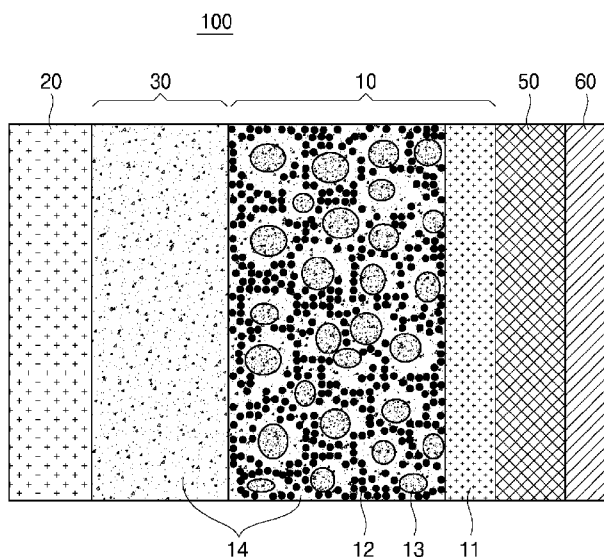
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: LITHIUM-SULFUR THERMAL BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬-설퍼 열전지

[도1]



(57) Abstract: The present invention provides a lithium-sulfur thermal battery comprising: a cathode comprising sulfur (S_8) or a sulfur compound, and a solid electrolyte including a lithium salt and a polymer having a lower melting point than the melting point of an anode; a lithium metal anode or a lithium alloy; a solid electrolyte film arranged between the cathode and the anode, and including a lithium salt and a polymer having a lower melting point than the melting point of the lithium metal anode or the lithium alloy; and a heating means for providing heat such that the polymer is melted.

(57) 요약서: 본 발명은 황(S_8) 또는 황 화합물, 및 음극의 용점보다 낮은 용점을 갖는 고분자와 리튬염을 포함하는 고체 전해질을 포함하는 양극; 리튬금속 음극 또는 리튬합금; 상기 양극 및 음극 사이에 배치되며, 상기 리튬금속 음극 또는 리튬합금의 용점보다 낮은 용점을 갖는 고분자 및 리튬염을 포함하는 고체 전해질 막; 및 상기 고분자가 용융되도록 열을 제공하는 가열 수단을 포함하는 리튬-설퍼 열전지를 제공한다.



OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬-설퍼 열전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬-설퍼 열전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 종래 열전지의 작동 온도보다 낮은 중저온에서 동작이 가능하며, 고출력 및 고에너지 밀도를 갖는 리튬-설퍼 열전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 열전지(thermal battery)란, 음극과 양극 사이에 상온에서 이온 전도성이 없는 고체 상태의 무기염 전해질을 가지며, 발열 물질의 열에 의해 전해액을 액화시킴으로써 활성을 갖도록 하는 열화성 1차 비축전지(thermally-activated primary reserve battery)이다. 공지의 열전지는 상온에서 전지의 활성이 없는 상태로 저장되어 있다가 300°C ~ 400°C의 고온의 열을 받으면 활성화되면서 전원을 공급하는 기능을 수행한다.
- [3] 열전지는 10년 이상 장기 보관하여도 자가 방전이 없어 장기 보관 특성이 우수하고, 진동 및 충격에 의한 영향을 거의 받지 않는 등 전지의 신뢰성이 탁월하고 유지 보수 활동이 불필요한 장점이 있다. 열전지는 이러한 열전지의 특성을 효과적으로 이용할 수 있는 군사적 응용분야, 예컨대 유도탄이나 로켓 등의 기폭 장치의 전원 공급 장치로 주로 사용되고 있다.
- [4] 일반적으로 열전지는 양극과 음극, 고체 전해질, 발열제로 이루어진 단위셀을 다수 적층한 후 외부와의 열차단을 위하여 단열재로 패키징하고 케이스에 삽입하여 밀봉된 구조를 갖고 있으며, 상기 단위셀의 발열재를 점화시키는 점화기 및 외부 장치와의 연결을 위한 커넥터가 구비되어 있다. 여기서, 상기 단위셀을 구성하는 양극과 음극, 고체 전해질, 발열제 각각은 원판 형상의 펠릿 형태로 이루어질 수 있으며, 이러한 펠릿 형태의 구성요소들이 순차적으로 적층되어 단위셀을 구성할 수 있다. 열전지가 가동될 필요가 있는 경우 점화기를 통하여 발열재를 활성화, 즉 연소시키면 열이 발생하게 되고, 이 열에 의해 고체 전해질이 액화됨에 따라 기전력이 발생하여 전지로 동작하게 된다.
- [5] 그런데, 열전지는 작동 온도가 매우 고온이고, 작동 온도가 낮아지면 용융된 고체 전해질이 다시 고체로 변화되어 전지의 기능을 수행할 수 없으므로 단점이 있다.
- [6] 공지의 열전지는 고체 전해질로 LiCl-KCl, LiBr-KBr-LiF, LiCl-LiBr-LiF, LiCl-LiBr-KBr 등과 같은 리튬 공용염을 사용하고 있다. 그런데 이러한 리튬 공용염은 융점이 300°C 이상이므로 종래의 열전지는 작동을 위해 300°C 이상(융점 이상)의 고온의 작동 온도를 필요로 하고, 전지의 기능이 유지되도록 융점 이상의 상태가 유지될 수 있는 고효율의 고가의 단열 구조를 필요로 한다. 이는 열전지의 제조단가를 상승시키는 요인이 되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 고분자 및 리튬염을 포함하는 고분자 전해질 막을 가지며, 중저온 온도에서 작동할 수 있는 리튬-설퍼 열전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [8] 또한 본 발명은 열전지 작동 온도의 설계가 용이한 리튬-설퍼 열전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지는, 황(S_8) 또는 황 화합물, 및 리튬금속 음극의 용점보다 낮은 용점을 갖는 고분자와 리튬염을 포함하는 고체 전해질을 포함하는 양극; 리튬금속 음극 또는 리튬합금 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 배치되며, 상기 리튬금속 음극 또는 리튬합금 음극의 용점보다 낮은 용점을 갖는 고분자 및 리튬염을 포함하는 고체 전해질 막; 및 상기 고분자가 용융되도록 열을 제공하는 가열 수단을 포함한다.
- [10] 본 발명의 다른 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지는 황(S_8) 또는 황 화합물, 및 음극의 용점보다 낮은 용점을 갖는 고분자와 리튬염을 포함하는 고체 전해질을 포함하는 양극; 리튬금속 음극 또는 리튬합금 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 배치되며, 황 또는 황 화합물과, 상기 음극의 용점보다 낮은 용점을 갖는 고분자 및 리튬염을 포함하는 고체 전해질 막; 및 상기 고분자 용융되도록 열을 제공하는 가열 수단을 포함한다.
- [11] 본 발명의 구현예에 따르면, 상기 양극은 탄소계 물질을 포함하는 도전재를 포함한다.
- [12] 본 발명의 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지에 의하면, 상기 고분자는 용점이 90°C 내지 180°C인 고분자이다.
- [13] 본 발명의 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지에 의하면, 상기 고분자는 바람직하게는 에테르(ether)계 고분자, 에스테르(ester)계 고분자, 아마이드(amide)계 고분자, 카보네이트(carbonate)계 고분자, 이미드(imide)계 고분자, 비닐알코올(vinyl alcohol)계 고분자, 스티렌(styrene)계 고분자, 비닐리덴 플루오라이드(vinylidene fluoride)계 고분자, 아크릴레이트(acrylate)계 고분자, 이들의 공중합체 또는 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함한다.
- [14] 본 발명의 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지에 의하면, 바람직하게는, 상기 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리프로필렌 옥사이드(polypropylene oxide), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리디옥사논(polydioxanone), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르케톤케톤(polyetherketoneketone), 폴리옥시메틸렌(polyoxymethylene), 폴리페닐에테르(polyphenylether), 폴리테트라하이드로퓨란(polytetrahydrofuran),

폴리락트산(polylactic acid), 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리히드록시부티레이트(polyhydroxybutyrate), 폴리부티렌수시네이트(polybutylene succinate), 폴리파라페닐렌 테레프탈아미드(polyparaphenylene terephthalamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌(PVdF-HEP; polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene) 및 폴리프로필렌(polypropylene), 이들의 공중합체 또는 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함한다.

- [15] 본 발명의 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지에 의하면, 상기 고분자는 더욱 더 바람직하게는, 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리프로필렌 옥사이드(polypropylene oxide), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 및 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌(PVdF-HEP; polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene), 이들의 공중합체 또는 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함한다.

- [16] 본 발명의 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지에 의하면, 상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃ 및 LiN(SO₂CF₃)₂로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함한다.

- [17] 본 발명의 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지에 의하면, 상기 황 화합물은 리튬 설퍼아이드, 리튬 폴리설퍼아이드 및 탄소-황 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함한다.

- [18] 본 발명의 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지에 의하면, 상기 가열 수단은, 음극 또는 양극의 바깥쪽에 적층되는 발열층을 포함하며, 상기 발열층은 철(Fe) 및 과염소산 칼륨(KClO₄)을 포함할 수 있다.

- [19] 본 발명의 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지에 의하면, 상기 발열층의 바깥쪽에는 점화하는 점화층을 더 포함하며, 상기 점화층은 지르코늄(Zr) 및 크롬산 바륨(BaCrO₄)을 포함할 수 있다.

- [20] 본 발명의 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지에 의하면, 상기 리튬합금 음극은 리튬과 알루미늄, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 안티몬, 비스무트 및 마그네슘에서 선택되는 적어도 어느 하나의 금속의 합금일 수 있다.

발명의 효과

- [21] 본 발명의 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지는 종래의 열전지의 작동온도인 300°C 이상의 고온보다 낮은 중저온, 예컨대, 90°C 내지 180°C에서 작동할 수 있다. 이에 따라 종래의 열전지에 비해 단열 성능 조건이 낮아지므로 단열 구조에 관련된 비용을 절감시키는 것이 가능하여 제조단가를 낮출 수 있다. 이러한 열전지의 제조 단가의 절감은 열전지의 종래의 사용 용도인 군사적

응용분야 외에 비상 전원 등의 민간 응용 분야에서도 가격 경쟁력을 제공할 수 있으므로, 열전지의 활용 분야를 증대시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [22] 도 1는 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지의 모식도이다.
- [23] 도 2는 본 발명의 다른 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지의 모식도이다.
- [24] 도 3은 상온에서 실시예 1 및 비교예 1의 전지 특성을 측정한 그래프이다.
- [25] 도 4는 110°C에서 실시예 1 및 비교예 2의 전지 특성을 측정한 그래프이다.
- [26] 도 5는 110°C에서 실시예 2의 전지 특성을 측정한 그래프이다.
- [27] 도 6은 130°C에서 실시예 3의 전지 특성을 측정한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [28] 이하에서는, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 이해할 수 있도록 본 발명의 기술적인 특징에 대해 상술한다.
- [29] 이하에서 설명되는 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념으로 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 바람직한 실시예에 불과할 뿐이고, 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.
- [30] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지의 모식도이다.
- [31] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지(100)는 양극(10), 음극(20), 고체 전해질 막(30)을 포함한다. 또한 발열층(50) 및 점화층(60)을 포함할 수 있다.
- [32] 상기 양극(10)은 도전재(12)와, 활물질로서 황(13) 또는 황 화합물을 포함하며, 또한 고분자와 리튬염을 포함하는 고체 전해질(14)을 포함한다.
- [33] 상기 도전재(12)는 탄소계 소재를 사용할 수 있다. 예를 들어, 카본 블랙, 탄소나노튜브(CNT), 탄소 섬유 및 흑연으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 사용할 수 있으나, 반드시 이에 제한되지 않는다.
- [34] 상기 황(13)은 자연에서 가장 안정한 형태인 사이클로옥타설퍼(cyclooctasulfur, S₈)일 수 있다. 리튬-설퍼 열전지(100)의 방전 과정에서 사이클로옥타설퍼의 S-S 공유 결합이 깨어지면서 체인 구조의 폴리설퍼이드 음이온(Sn²⁻, n=2,3,4,6,8)이 만들어지고 최종적으로 리튬 설퍼이드(Li₂S)로 환원된다. 전체 반응은 다음과 같다:
- [35]
$$S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$$
- [36] 또한, 상기 황 화합물은 리튬 설퍼이드, 리튬 폴리설퍼이드 및 탄소-황

복합체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있다.

- [37] 상기 고체 전해질(14)은 고분자 및 리튬염을 포함하며, 고분자는 도전재(12), 황(13) 또는 황 화합물을 양극집전체(11)에 부착시키는 바인더로서의 기능을 하는 고분자일 수 있다.
- [38] 상기 고분자는 예를 들어, 에테르(ether)계 고분자, 에스테르(ester)계 고분자, 아마이드(amide)계 고분자, 카보네이트(carbonate)계 고분자, 이미드(imide)계 고분자, 비닐알코올(vinyl alcohol)계 고분자, 스티렌(styrene)계 고분자, 비닐리덴 플루오라이드(vinylidene fluoride)계 고분자, 아크릴레이트(acrylate)계 고분자, 알킬렌(alkylene)계 고분자, 이들의 공중합체 또는 혼합물중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [39] 바람직하게는, 상기 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리프로필렌 옥사이드(polypropylene oxide), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리디옥사논(polydioxanone), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르케톤케톤(polyetherketoneketone), 폴리옥시메틸렌(polyoxymethylene), 폴리페닐에테르(polyphenylether), 폴리테트라하이드로퓨란(polytetrahydrofuran), 폴리락트산(polylactic acid), 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리히드록시부티레이트(polyhydroxybutyrate), 폴리부티렌수시네이트(polybutylene succinate), 폴리파라페닐렌 테레프탈아미드(polyparaphenylene terephthalamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌(PVdF-HEP; polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene) 및 폴리프로필렌(polypropylene) 및 이들의 공중합체 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [40] 또한, 더욱더 바람직하게는, 상기 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리프로필렌 옥사이드(polypropylene oxide), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 및 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌(PVdF-HEP; polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene), 이들의 공중합체 및 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [41] 상기 양극(10)에 포함되는 고분자는 고체 전해질 막(30)에 사용되는 고분자와 이종의 물질이 사용될 수 있으나, 바람직하게는 동일한 물질일 수 있다. 본 발명에 따르면 상기 양극에 포함되는 고분자는 리튬금속 음극(20)보다 낮은 용점을 갖는 고분자가 사용되며, 90°C 내지 180°C의 용점을 가지는 것이 바람직하다.
- [42] 상기 양극(10)에 포함되는 고체 전해질(14)을 구성하는 리튬염은 LiCl, LiBr,

LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃ 및 LiN(SO₂CF₃)₂로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으나, 반드시 이에 제한되지는 않는다. 리튬염은 고체 전해질 막(30)을 이루는 리튬염과 이종의 물질이 사용될 수 있으나, 바람직하게는 동일한 물질 일 수 있다.

[43] 상기 양극 집전체(11)는 구리, 알루미늄 또는 스테인리스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것일 수 있으나, 반드시 이에 제한되는 것은 아니다.

[44] 상기 음극은 리튬 금속 또는 리튬 합금이 사용될 수 있으며, 제조 단가 절감 측면에서 리튬 금속이 더 바람직할 수 있다.

[45] 리튬금속이 음극(20)으로 사용되는 경우, 충방전이 진행됨에 따라 리튬금속 표면에서 덴드라이트가 석출되어 전지 수명이 열화되는 문제를 해결하기 위하여 리튬 이온은 통과시키면서 고체 전해질 막(30)과 리튬금속의 접촉을 막는 보호막을 음극(20) 표면에 형성할 수 있다.

[46] 또한, 리튬합금이 음극으로 사용될 수 있으며, 이때 상기 리튬합금은 리튬합금 음극은 리튬과 알루미늄, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 안티몬, 비스무트 등의 금속을 합금하여 형성할 수 있다.

[47] 본 발명에 따르면 값싸고 안전한 황(13) 또는 황 화합물 및 리튬금속을 각각 양극(10) 및 음극(20)에 사용함으로써 리튬-설퍼 열전지(100)는 높은 이론 용량(high theoretical capacity) 및 높은 에너지 밀도(high energy density)를 가질 수 있다.

[48] 상기 양극(10) 및 음극(20) 사이에 배치되는 고체 전해질 막(30)은 상기 음극(20)의 용점보다 낮은 용점을 갖는 고분자 및 리튬염을 포함한다. 바람직하게는 상기 고분자가 90°C 내지 180°C의 용점을 가질 수 있다.

[49] 열전지는 상온 등의 보관 온도에서 전지로서 작동하지 않아야 하며 고체 전해질 막(30)은 작동 온도 이하에서 비활성 상태를 유지해야 한다. 본 발명에 따르면 고체 전해질 막(30)을 이루는 고분자는 90°C 이상의 용점을 갖는 고분자가 선택되므로 상온에서 고체 전해질 막(30)이 고체 상태로 유지되도록 하여 비활성 상태를 유지할 수 있다.

[50] 본 발명에 따르면 고분자는 작동 온도 이상에서 용융되어 리튬염을 용해하여 열전지가 전지로서 기능을 하도록 하는 데, 고체 전해질 막(30)이 고분자 및 리튬염을 포함하므로 작동온도에 맞는 용점을 갖는 고분자를 사용하는 것으로 열전지의 작동 온도를 설계할 수 있다. 따라서 고분자의 선택에 따라 열전지는 90°C 이하에서 작동하도록 설계될 수 있으나, 보관 장소의 온도적 가변성 등을 고려하여 안정성을 유지하기 위해서는 90°C 이상의 용점을 갖는 고분자를 사용하는 것이 바람직하다.

[51] 또한, 고분자의 선택에 의해 180°C 이상에서 작동하도록 설계할 수 있으나, 단열 비용의 증가 등을 고려할 때 180°C 이하에서 용점을 갖는 고분자를 사용하는 것이 바람직하다. 그러나 반드시 이에 제한될 필요는 없다.

- [52] 본 발명은 이와 같이 리튬금속 또는 리튬 합금의 용점 보다 낮은 고분자 및 리튬염을 포함하는 고체 전해질 막(30)을 사용함으로써 인해 종래의 열전지의 작동 온도인 300°C의 고온이 아닌 중저온(90°C ~180°C)의 작동 온도를 갖는 열전지를 제공하는 것을 가능하게 한다.
- [53] 고체 전해질 막(30)에 포함되는 고분자는 바람직하게는, 에테르(ether)계 고분자, 에스테르(ester)계 고분자, 아마이드(amide)계 고분자, 카보네이트(carbonate)계 고분자, 이미드(imide)계 고분자, 비닐알코올(vinyl alcohol)계 고분자, 스티렌(styrene)계 고분자, 비닐리덴 플루오라이드(vinylidene fluoride)계 고분자, 아크릴레이트(acrylate)계 고분자, 알킬렌(alkylene)계 고분자, 이들의 공중합체 또는 혼합물 중 적어도 어느 하나일 수 있으며, 더 바람직하게는, 상기 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리프로필렌 옥사이드(polypropylene oxide), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리디옥사논(polydioxanone), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르케톤케톤(polyetherketoneketone), 폴리옥시메틸렌(polyoxymethylene), 폴리페닐에테르(polyphenylether), 폴리테트라하이드로퓨란(polytetrahydrofuran), 폴리락트산(polylactic acid), 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리히드록시부티레이트(polyhydroxybutyrate), 폴리부티렌수시네이트(polybutylene succinate), 폴리파라페닐렌 테레프탈아미드(polyparaphenylene terephthalamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌(PVdF-HEP; polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene) 및 폴리프로필렌(polypropylene) 및 이들의 공중합체 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나일 수 있다.
- [54] 또한, 더욱더 바람직하게는, 상기 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리프로필렌 옥사이드(polypropylene oxide), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 및 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오르프로필렌(PVdF-HEP; polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene), 이들의 공중합체 및 혼합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 고분자들은 동일 분자량에서 다른 고분자들보다 상대적으로 용점이 낮아 열전지를 중저온에서 작동하도록 설계하는 데보다 유리하다.
- [55] 상기 고체 전해질 막(30)에 포함되는 리튬염은 선택된 고분자가 용융되어 액화되었을 때 용해되는 물질이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 LiCl, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃ 및 LiN(SO₂CF₃)₂로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.

- [56] 상기 발열층(50)은 상기 양극(10) 및 상기 고체 전해질 막(30)에 열을 제공하는 가열 수단으로서, 고분자 용융되도록 열을 제공하는 기능을 한다. 발열층(50)은 양극(10) 또는 음극(20) 중 어느 일측의 바깥쪽에 배치될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 열전지는 발열층(50)이 구현예와 같이 단위 전지 내부에 적층된 것에 한정되지 않으며 외부에서 열을 제공하는 형태로 구성될 수 있다.
- [57] 상기 발열층(50)은 철(Fe) 및 과염소산 칼륨(KClO₄)을 소정의 비율로 혼합하고 용융하여 미세 분말화한 후 이것을 얇은 두께의 박판으로 성형한 것일 수 있다. 양극(10), 음극(20), 고체 전해질 막(30), 및 발열층(50) 등의 각 요소들을 프레스 등에 의해 디스크 형태로 성형한 후, 직렬 또는 병렬로 적층하여 단위 셀을 구성할 수 있다.
- [58] 상기 발열층(50)의 바깥쪽에는 상기 발열층(50)을 점화하는 점화층(60)이 구비될 수 있다. 상기 점화층(60)은 히트페이퍼(heat paper)라고도 하며 지르코늄(Zr) 및 크롬산 바륨(BaCrO₄)을 소정의 비율로 혼합하고 용융하여 미세 분말화한 후 이것을 박판 형태로 성형한 것이 사용될 수 있다. 너관에서 발생한 약한 스파크에 의해 점화층이 점화되고, 이어서 도화선 등의 수단을 통해 발열층을 점화시킬 수 있다.
- [59] 단열재는 열전지의 구성 요소들을 감싸 열전지 내부의 온도를 일정하게 유지하기 위해 사용된다. 예를 들어, 열전지의 각 구성 요소들의 외부 면을 따라 단열재를 감아 열전지를 패키징함으로써 열전지의 외부로 열이 유출되거나 열전지 외부로부터 열이 유입되는 것을 막을 수 있다. 그러나, 단열재의 패키징 방식은 반드시 이에 한정되지 않는다. 상기 단열재는 열전지 내부의 온도를 열전지 작동 온도 즉, 고분자의 융점 이상의 온도로 유지할 수 있도록 하는데, 종래 열전지와 같이 300 이상의 고온을 유지할 필요가 없기 때문에 본 발명에 따른 열전지는 종래의 열전지보다 단순화되고 저가의 재료를 사용할 수 있다.
- [60] 도 2는 본 발명의 다른 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지의 모식도이다.
- [61] 도 2를 참조하면, 본 발명의 다른 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지(200)는, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지(100)와 대비하여, 고체 전해질 막(40)에 황(13) 또는 황 화합물을 포함한다.
- [62] 본 발명자의 연구에 의하면, 양극과 전기적으로 분리된 황과 리튬 설퍼이드 입자도 반응에 참여할 수 있다. 즉, 리튬-설퍼 전지에서 전하 전달은 고체-고체 계면이 아닌 고체-액체 계면에서 일어난다. 종래 황 또는 황 화합물을 양극에만 포함하는 리튬-설퍼 열전지는 양극의 면적에 의하여 담지할 수 있는 황의 양이 제한되었다. 그러나 본 발명의 다른 구현예에 따라 고체 전해질 막(40)에 황(13) 또는 황 화합물을 추가함으로써, 리튬-설퍼 열전지(200) 내의 황(13) 또는 황 화합물의 양을 증가시킬 수 있으며, 이에 따라 열전지의 용량 특성을 개선할 수 있는 효과가 있다.
- [63] 도 2를 참조하여 설명된 본 발명의 다른 구현예에 따른 리튬-설퍼 열전지(200)는, 고체 전해질 막(30)에 황 또는 황 화합물을 포함하는 것을

제외하고, 양극(10), 음극(20), 발열층(50), 및 점화층(60) 등은 도 1을 참조하여 설명된 리튬-설퍼 열전지(100)와 동일하다.

- [64] 이하에서는, 본 발명의 구현예들에 따른 리튬-설퍼 열전지에 대한 제조에 및 실험예에 기초하여 본 발명에 대해 더욱 구체적으로 설명한다. 다만, 이러한 제조에 및 실험예는 본 발명을 설명할 목적으로 제공되며, 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 이해되어서는 아니된다.

[65] [실시예 1]

[66] (고체 전해질 막 제조)

- [67] 폴리에틸렌옥사이드(알드리치사사, Mw 100,000) 10.0g과 LiPF_6 1.5 g을 혼합한 후, 적당량의 아세토니트릴(CH_3CN) 용매에 녹여 고점도 용액을 제조하였다. 이 용액을 유리판 위에 닥터블레이드를 이용하여 $50\mu\text{m}$ 두께로 코팅한 후, 60°C 오븐에서 건조하여 고체 전해질 막을 제조하였다. 폴리에틸렌옥사이드는 용점이 대략 98°C 인 것이 사용되었다.

[68] (양극 제조)

- [69] 양극 활물질로 황 분말(S_8) 58 중량%, 바인더로 폴리에틸렌옥사이드 19 중량%, 도전제로 케첸블랙(KB600, Akzo Nobel, Japan EC 600 JD) 19 중량%, 그리고 LiPF_6 4 중량%로 혼합한 후, 아세토니트릴 용매에서 12 시간 이상 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 슬러리를 탄소 코팅된 알루미늄 호일에 도포 및 건조하고, 이를 압연하여 양극을 제조하였다. 양극 내 황의 로딩 양은 단위면적(cm^2) 당 약 3.4 mg이었다. 폴리에틸렌옥사이드는 고체 전해질 막을 구성하는 폴리에틸렌옥사이드와 동일한 것이 사용되었다.

[70] (고체 전해질 막을 포함한 전지 제조)

- [71] 상기 고체 전해질 막, 양극, 리튬금속 음극으로 구성된 전지를 아르곤으로 채워진 글러브 박스 내에서 조립하였다.

[72] [실시예 2]

[73] (고체 전해질 막 제조)

- [74] 폴리에틸렌옥사이드(알드리치사사, Mw 100,000) 3.0 g과 LiPF_6 1.0 g을 혼합하고 적당량의 아세토니트릴 용매에 녹인 후, 황 7.0 g을 추가하여 황을 고르게 분산시키고, 이 혼합 용액을 유리판 위에 닥터블레이드를 이용하여 코팅한 후, 40°C 오븐에서 건조하여 고체 전해질 막(두께= $80\mu\text{m}$)을 제조하였다. 상기 고체 전해질 막에 존재하는 황의 로딩 양은 단위 면적(cm^2) 당 약 4.5 mg이었다.

[75] (양극 제조)

- [76] 양극 활물질로 황 분말(S_8) 58 중량%, 바인더로 폴리에틸렌옥사이드 19 중량%, 도전제로 케첸블랙(KB600, Akzo Nobel, Japan EC 600 JD) 19 중량%, 그리고 LiPF_6 4 중량%로 혼합한 후, 아세토니트릴 용매에서 12 시간 이상 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 슬러리를 탄소 코팅된 알루미늄 호일에 도포 및 건조하고, 이를 압연하여 양극을 제조하였다. 양극 내 황의 로딩 양은

단위면적(cm^2) 당 약 3.4 mg이었다.

[77] (고체 전해질 막을 포함한 전지 제조)

[78] 상기 고체 전해질 막, 양극, 리튬금속 음극으로 구성된 전지를 아르곤으로 채워진 글러브 박스 내에서 조립하였다. 결과적으로, 상기 전지의 황의 로딩량은 단위 면적(cm^2) 당 약 7.9 mg이었다.

[79] [실시예 3]

[80] (고체 전해질 막 제조)

[81] 폴리에틸렌옥사이드(알드리치사사, Mw 100,000) 3.0 g과 LiPF_6 1.0 g과 황 7.0 g을 고체상태에서 볼밀링 방법을 통해 균일하게 분산시킨 후, 디스크 모양의 펠릿(두께=80 μm)을 제조하였다. 상기 고체 전해질 막에 존재하는 황의 로딩량은 단위 면적(cm^2) 당 약 4.5 mg이었다.

[82] (양극 제조)

[83] 양극 활물질로 황 분말(S_8) 58 중량%, 바인더로 폴리에틸렌옥사이드 19 중량%, 도전제로 케첸블랙(KB600, Akzo Nobel, Japan EC 600 JD) 19 중량%, 그리고 LiPF_6 4 중량%로 혼합한 후, 아세토니트릴 용매에서 12 시간 이상 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 제조된 슬러리를 탄소 코팅된 알루미늄 호일에 도포 및 건조하고, 이를 압연하여 양극을 제조하였다. 양극 내 황의 로딩량은 단위면적(cm^2) 당 약 3.4 mg이었다.

[84] (고체 전해질 막을 포함한 전지 제조)

[85] 상기 고체 전해질 막, 양극, 리튬금속 음극으로 구성된 전지를 아르곤으로 채워진 글러브 박스 내에서 조립하였다. 결과적으로, 상기 전지의 황의 로딩량은 단위 면적(cm^2) 당 약 7.9 mg이었다.

[86] [비교예 1]

[87] 실시예 1의 고체 전해질 막 대신에, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 가 1몰 농도로 용해된 디메톡시에탄/디글라임(diglyme)/1,3-디옥솔란(1,3-dioxolane) (부피비, 6/2/2) 혼합 용액 및 리튬염을 포함하는 액체 전해질과 분리막을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 전지를 제조하였다.

[88] [비교예 2]

[89] 실시예 1의 고체 전해질 막 대신에, 고압 프레스(press)로 제조되었으며 LiCl-KCl 공융염(50 중량%)과 MgO (50중량%)로 구성된 고체 전해질 막을 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일하게 전지를 제조하였다.

[90] [평가예 1]

[91] 실시예 1 및 비교예 1을 상온에서 정전류(0.1C rate)로 1.8 V까지 방전시켰다. 상기 측정 결과를 각각 도 3에 비교하여 나타내었다. 도 3에 나타난 바와 같이 실시예 1은 상온에서 작동하지 않았다. 반면, 액체 전해질을 사용한 비교예 1은 정상적으로 작동하였다.

[92] [평가예 2]

[93] 110°C 오븐에서 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2의 전지 특성을 평가함으로써,

가열 수단을 구비한 열전지에서 발열에 의하여 열전지가 작동하는 것을 모사하였다. 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2를 정전류(0.1C rate)로 1.0 V까지 방전시켰다. 실시예 1 및 비교예 2의 측정 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4를 참조하면, 비교예 2는 110°C에서 전혀 작동하지 않았으나, 실시예 1의 전지는 작동하였다. 실시예 2의 측정 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5를 참조하면, 황이 담지된 고체 전해질 막을 사용한 실시예 2의 전지에서 용량이 크게 향상되었다.

- [94] 상기 평가에 1 및 2를 통하여, 본 발명의 일 구현예에 의한 리튬-설퍼 열전지(100, 200)는 상온에서 전지로서 작동하지 않으나, 110°C의 중온에서 작동하는 것을 알 수 있으며, 특히, 고체 전해질 막에 황을 담지한 경우 그 용량이 크게 향상될 수 있는 것을 알 수 있다.

- [95] [평가예 3]

- [96] 130°C 오븐에서 실시예 3의 전지 특성을 평가함으로써, 가열 수단을 구비한 열전지에서 발열에 의하여 열전지가 작동하는 것을 모사하였다. 실시예 3를 정전류(0.5 mA/cm²)로 1.0 V까지 방전시켰다. 실시예 3의 측정 결과를 도 6에 나타내었다. 도 5와 6를 참조하면, 더 높은 온도인 130°C에서 전지용량이 크게 향상된 것을 알 수 있다.

- [97] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서, 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당해 기술 분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 황(S₈) 또는 황 화합물, 및 음극의 용점보다 낮은 용점을 갖는 고분자와 리튬염을 포함하는 고체 전해질을 포함하는 양극;
리튬금속 음극 또는 리튬합금 음극;
상기 양극 및 음극 사이에 배치되며, 상기 리튬금속 음극 또는 리튬합금 음극의 용점보다 낮은 용점을 갖는 고분자 및 리튬염을 포함하는 고체 전해질 막; 및
상기 고분자가 용융되도록 열을 제공하는 가열 수단;을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.
- [청구항 2] 황(S₈) 또는 황 화합물, 및 음극의 용점보다 낮은 용점을 갖는 고분자와 리튬염을 포함하는 고체 전해질을 포함하는 양극;
리튬금속 음극 또는 리튬합금 음극;
상기 양극 및 음극 사이에 배치되며, 황 또는 황 화합물과, 상기 음극의 용점보다 낮은 용점을 갖는 고분자 및 리튬염을 포함하는 고체 전해질 막; 및
상기 고분자가 용융되도록 열을 제공하는 가열 수단을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.
- [청구항 3] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 양극은 탄소계 물질을 포함하는 도전재를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.
- [청구항 4] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 고분자의 용점은 90°C 내지 180°C 인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
상기 고분자는 에테르(ether)계 고분자, 에스테르(ester)계 고분자, 아미드(amide)계 고분자, 카보네이트(carbonate)계 고분자, 이미드(imide)계 고분자, 비닐알코올(vinyl alcohol)계 고분자, 스티렌(styrene)계 고분자, 비닐리덴 플루오라이드(vinylidene fluoride)계 고분자, 아크릴레이트(acrylate)계 고분자, 이들의 공중합체 또는 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.
- [청구항 6] 제4항에 있어서,
상기 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리프로필렌 옥사이드(polypropylene oxide), 폴리아릴에테르케톤(polyaryletherketone), 폴리디옥사논(polydioxanone), 폴리에테르에테르케톤(polyetheretherketone), 폴리에테르케톤케톤(polyetherketoneketone),

폴리옥시메틸렌(polyoxymethylene), 폴리페닐에테르(polyphenylether), 폴리테트라하이드로퓨란(polytetrahydrofuran), 폴리락트산(polylactic acid), 폴리카프로락톤(polycaprolactone), 폴리히드록시부티레이트(polyhydroxybutyrate), 폴리부티렌수시네이트(polybutylene succinate), 폴리파라페닐렌 테레프탈아미드(polyparaphenylene terephthalamide), 폴리카보네이트(polycarbonate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol), 폴리스티렌(polystyrene), 폴리에틸렌(polyethylene), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌(PVdF-HEP; polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene) 및 폴리프로필렌(polypropylene), 이들의 공중합체 또는 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.

[청구항 7]

제 5 항에 있어서,
상기 고분자는 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리프로필렌 옥사이드(polypropylene oxide), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 및 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오르프로필렌(PVdF-HEP; polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene), 이들의 공중합체 또는 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.

[청구항 8]

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 리튬염은 LiCl, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃ 및 LiN(SO₂CF₃)₂로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.

[청구항 9]

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 황 화합물은 리튬 설��파이드, 리튬 폴리설��파이드 및 탄소-황 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.

[청구항 10]

제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 가열 수단은, 음극 또는 양극의 바깥쪽에 적층되는 발열층을 포함하며, 상기 발열층은 철(Fe) 및 과염소산 칼륨(KClO₄)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.

[청구항 11]

제10항에 있어서,
상기 발열층을 점화하는 점화층을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.

[청구항 12]

제11항에 있어서,

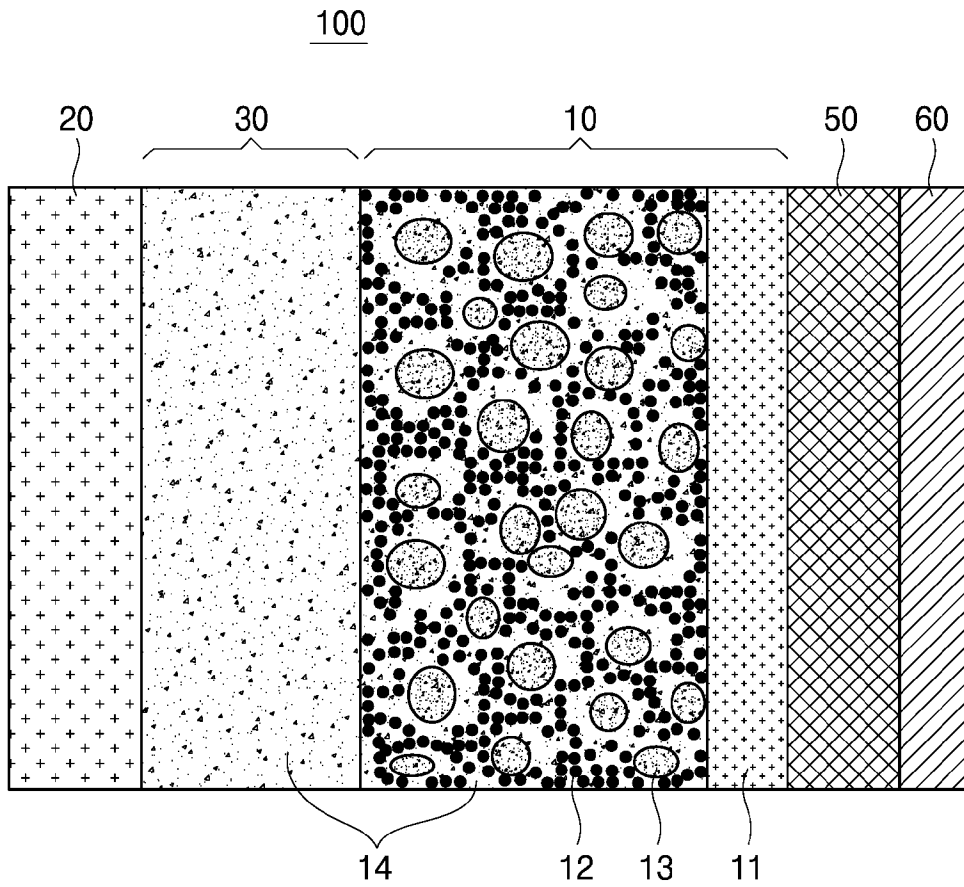
상기 점화층은 지르코늄(Zr) 및 크롬산 바륨(BaCrO_4)을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.

[청구항 13] 제1항 또는 제2항에 있어서,
상기 양극에 포함되는 고분자와 상기 고체 전해질 막에 포함되는 고분자는 동일 물질인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.

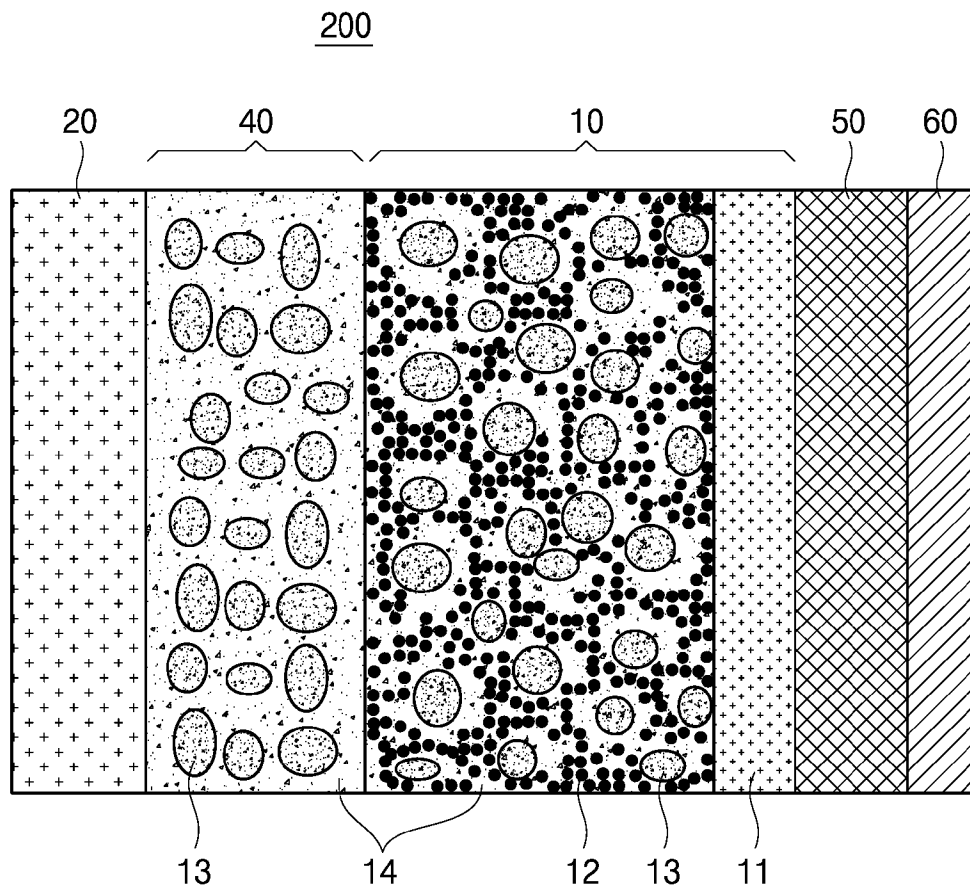
[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 양극에 포함되는 리튬염과 상기 고체 전해질 막에 포함되는 리튬염은 동일 물질인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.

[청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 리튬합금 음극은 리튬과 알루미늄, 규소, 게르마늄, 주석, 납, 안티몬, 비스무트 및 마그네슘에서 선택되는 적어도 어느 하나의 금속의 합금인 것을 특징으로 하는 리튬-설퍼 열전지.

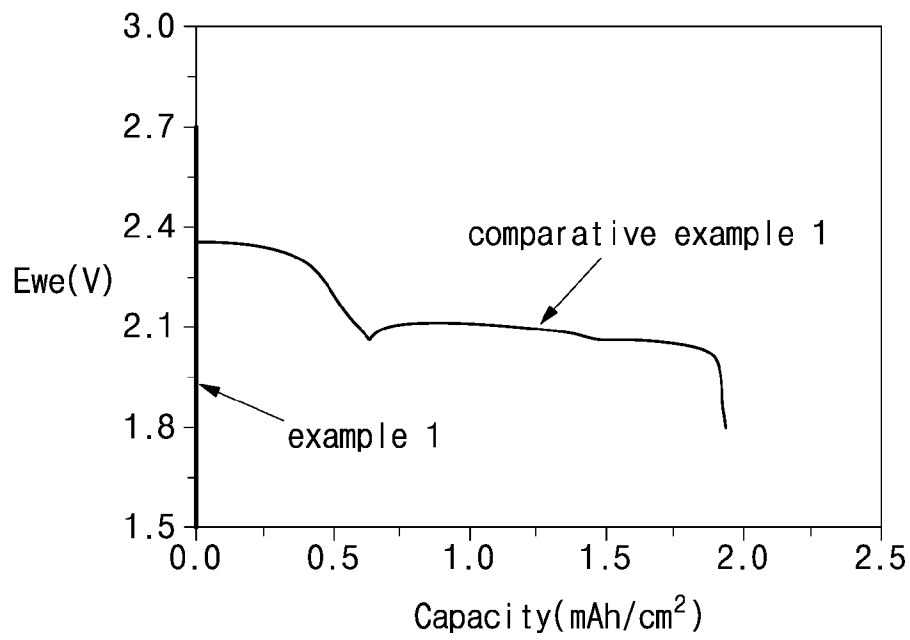
[도1]



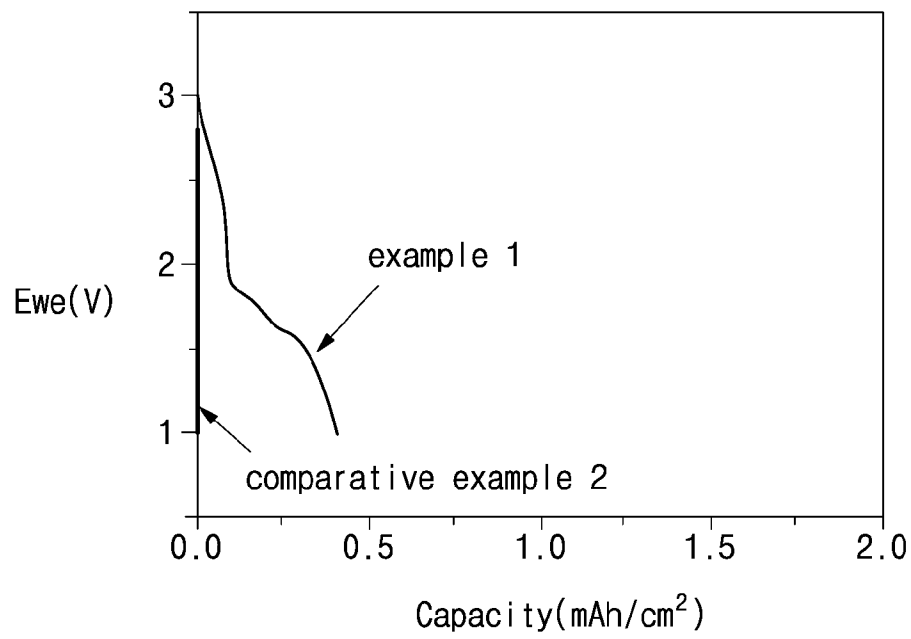
[도2]



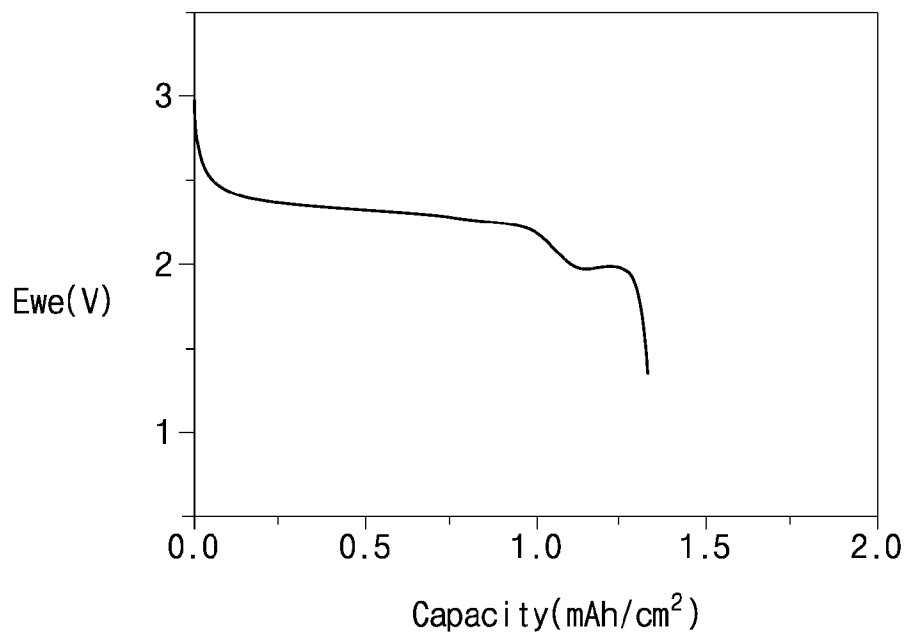
[도3]



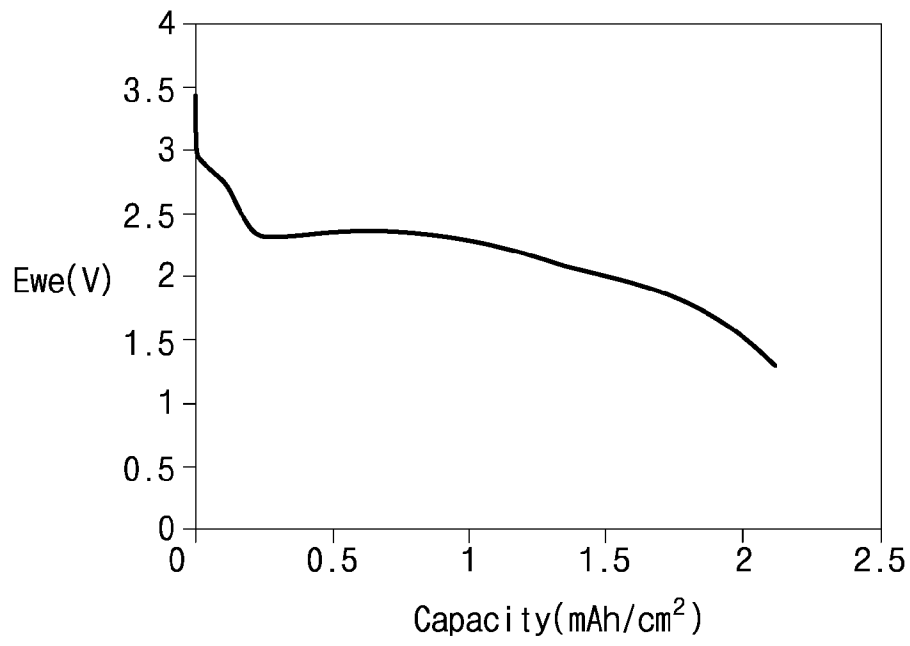
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/000953

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 6/36(2006.01)i, H01M 6/18(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/58(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 6/36; H01M 4/60; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 10/0566; H01M 10/052; B82Y 30/00; H01M 4/58; H01M 6/18; H01M 4/587; H01M 4/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: sulfur, sulfur compound, anode, melting point, polymer, lithium salt, cathode, solid electrolyte, lithium metal, lithium alloy, solid electrolyte membrane, melting, heating means, lithium-sulfur thermal battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2014-0007128 A (PUSAN NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 17 January 2014 See claims 5, 7, 10, 15-16.	1-15
A	KR 10-2005-0038254 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 27 April 2005 See the entire document.	1-15
A	KR 10-2004-0013416 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 14 February 2004 See the entire document.	1-15
A	US 4968568 A (HIGLEY, L. R.) 06 November 1990 See the entire document.	1-15
A	KR 10-1998-0025988 A (DAEWOO ELECTRONICS CO., LTD.) 15 July 1998 See the entire document.	1-15
PX	KR 10-1671664 B1 (KOREA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY AND EDUCATION INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION) 02 November 2016 See paragraph [0006]; and claims 1-14.	1-15



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

“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

28 APRIL 2017 (28.04.2017)

Date of mailing of the international search report

28 APRIL 2017 (28.04.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/000953

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2014-0007128 A	17/01/2014	KR 10-1475763 B1	23/12/2014
KR 10-2005-0038254 A	27/04/2005	KR 10-0551005 B1	13/02/2006
KR 10-2004-0013416 A	14/02/2004	KR 10-0485092 B1	22/04/2005
US 4968568 A	06/11/1990	EP 0421159 A1	10/04/1991
		JP 03-179677 A	05/08/1991
		KR 10-1991-0008833 A	31/05/1991
		KR 10-1993-0001528 B1	02/03/1993
		US 04977044 A	11/12/1990
KR 10-1998-0025988 A	15/07/1998	KR 10-0216169 B1	16/08/1999
KR 10-1671664 B1	02/11/2016	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 6/36(2006.01)i, H01M 6/18(2006.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/58(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 6/36; H01M 4/60; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 10/0566; H01M 10/052; B82Y 30/00; H01M 4/58; H01M 6/18; H01M 4/587; H01M 4/38

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 황, 황 화합물, 음극, 음점, 고분자, 리튬염, 양극, 고체 전해질, 리튬금속, 리튬합금, 고체 전해질 막, 용융, 가열 수단, 리튬-설퍼 열전지

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2014-0007128 A (부산대학교 산학협력단) 2014.01.17 청구항 5, 7, 10, 15-16 참조.	1-15
A	KR 10-2005-0038254 A (삼성에스디아이 주식회사) 2005.04.27 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-2004-0013416 A (삼성에스디아이 주식회사) 2004.02.14 전체 문헌 참조.	1-15
A	US 4968568 A (HIGLEY, L. R.) 1990.11.06 전체 문헌 참조.	1-15
A	KR 10-1998-0025988 A (대우전자 주식회사) 1998.07.15 전체 문헌 참조.	1-15
PX	KR 10-1671664 B1 (한국기술교육대학교 산학협력단) 2016.11.02 단락 [0006]; 및 청구항 1-14 참조.	1-15

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2017년 04월 28일 (28.04.2017)

국제조사보고서 발송일

2017년 04월 28일 (28.04.2017)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

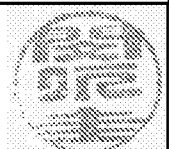
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

민인규

전화번호 +82-42-481-3326



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0007128 A	2014/01/17	KR 10-1475763 B1	2014/12/23
KR 10-2005-0038254 A	2005/04/27	KR 10-0551005 B1	2006/02/13
KR 10-2004-0013416 A	2004/02/14	KR 10-0485092 B1	2005/04/22
US 4968568 A	1990/11/06	EP 0421159 A1	1991/04/10
		JP 03-179677 A	1991/08/05
		KR 10-1991-0008833 A	1991/05/31
		KR 10-1993-0001528 B1	1993/03/02
		US 04977044 A	1990/12/11
KR 10-1998-0025988 A	1998/07/15	KR 10-0216169 B1	1999/08/16
KR 10-1671664 B1	2016/11/02	없음	