

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 9월 21일 (21.09.2023)



(10) 국제공개번호
WO 2023/177204 A1

(51) 국제특허분류:

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

TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/003459

(22) 국제출원일: 2023년 3월 15일 (15.03.2023)

공개:

(25) 출원언어: 한국어

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0033238 2022년 3월 17일 (17.03.2022) KR

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

(72) 발명자: 이견제 (LEE, Keonje); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김기현 (KIM, Kihyun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

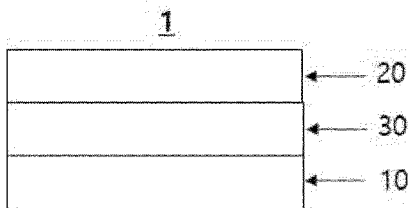
(74) 대리인: 김성호 (KIM, Sung Ho); 06221 서울특별시 강남구 언주로85길 24, 3층(역삼동, PNM타워)(위너비특허법률사무소), Seoul (KR).

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: ANODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to an anode for a lithium secondary battery, and a manufacturing method therefor, and, more specifically, the anode for a lithium secondary battery comprises a protective layer, the protective layer is formed by coating a lithium metal with a solution containing a metal fluoride, a binder and lithium salt, and a layer containing LiF is additionally formed between the lithium metal and the protective layer during driving of the battery so that lifespan characteristics and performance of the battery are enhanced.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 상기 리튬 이차전지용 음극에는 보호층이 포함되며, 상기 보호층은 금속 불화물, 바인더 및 리튬염을 포함하는 용액을 리튬 금속에 용액 코팅하여 형성되며, 전지 구동 시 상기 리튬 금속과 보호층 사이에 LiF를 포함하는 레이어가 추가로 형성되어, 전지의 수명 특성 및 성능이 향상되는 효과가 있다.



WO 2023/177204 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2022년 03월 17일자 한국 특허출원 제2022-0033238호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 전자, 통신, 컴퓨터 산업의 급속한 발전에 따라 캠코더, 휴대폰, 노트북, PC, 나아가 전기 자동차까지 에너지저장 기술의 적용 분야가 확대되고 있다. 이에 따라 가볍고 오래 사용할 수 있으며 신뢰성이 높은 고성능의 이차전지 개발이 진행되고 있으며, 특히, 이러한 요구를 만족하는 전지로서 리튬 이차전지가 각광받고 있다.
- [4] 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극조립체가 적층 또는 권취된 구조를 가지며, 이 전극조립체가 전지 케이스에 내장되고 그 내부에 비수 전해액이 주입됨으로써 구성된다. 상기 리튬 이차전지는 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기 에너지를 생산한다.
- [5] 통상 리튬 이차전지의 음극에는 리튬 금속, 탄소 등이 활물질로 사용되며, 양극에는 리튬 산화물, 전이금속 산화물, 금속 칼코겐 화합물, 전도성 고분자 등이 활물질로 사용된다.
- [6] 고전압 양극재를 사용한 리튬 이차전지의 경우 충전 시 양극 표면에서 전해질이 산화되는 부반응이 일어날 수 있다. 이 경우 전해질의 산화로 인한 전지 성능의 저하를 예방하기 위해 양극 표면을 보호층으로 만들기도 한다. 상기 보호층은 대부분 양극재에 코팅을 한 후 전극을 제조하는 방식 (ALD, Sol-gel, 유기 코팅 등)으로 형성되므로 이로 인하여 가격이 상승될 수 있다.
- [7] 또한, 리튬 금속을 음극으로 사용하는 리튬 이차전지는 구동 시 여러 가지 요인으로 인하여 리튬 금속 표면에 전자 밀도 불균일화가 일어날 수 있다. 이에 전극 표면에 나뭇가지 형태의 리튬 덴드라이트(dendrite)가 생성되고, 전극 표면에 돌기가 형성 또는 성장하여 전극 표면이 매우 거칠어진다. 이러한 리튬 덴드라이트는 전지의 성능저하와 함께 심각한 경우 분리막의 손상 및 전지의 단락(short circuit)을 유발한다. 그 결과, 전지 내 온도가 상승하여 전지의 폭발 및 화재의 위험성이 있다.
- [8] 또한, 전극에 사용하는 리튬, 특히 리튬 전극은 전해액 성분과 반응성이 높아, 전해액 성분과 리튬 금속이 접촉하는 경우 자발적인 반응에 의해 보호막(passivation layer)이라 일컫는 피막이 형성된다. 충방전시 리튬 표면에 형성된 보

호막은 파괴와 형성을 반복하게 되므로 전지의 반복적인 충방전을 수행할 경우 리튬 음극 내에 보호막 성분은 증가하게 되고 전해액이 고갈되는 문제점이 발생한다. 또한, 전해액 중 일부 환원된 물질이 리튬 금속과 부반응을 일으켜 리튬의 소모를 앞당긴다. 그 결과, 전지의 수명이 감소하게 된다.

- [9] 이에 리튬 금속을 안정화하기 위해 다각적인 연구가 진행되었고, 이러한 연구의 일환으로 음극과 접하는 위치에 보호층을 형성하는 방법이 제시되었다.
- [10] 예를 들어, LiF는 높은 화학적 안정성으로 인해 리튬 음극 보호층에 적용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다. 그 중에서도 금속 불화물(Metal Fluoride)과 치환 반응을 통해 LiF를 리튬 음극의 보호층에 적용함으로써 수명 특성을 향상시킨 사례들이 보고되고 있다.
- [11] 중국공개특허 제109671908호는 금속 불화물 파우더를 리튬에 코팅한 후 열처리하거나 핫프레스(hot-press)하여 리튬 음극에 보호층을 형성하는 방법을 제시하고 있으나, 파우더 코팅이 불균일하고, 열처리로 인해 리튬이 산화되는 문제가 있어, LiF를 포함하는 보호층 형성에는 한계가 있다.
- [12] 또한, 한국공개특허 제2018-0041086호는 불화탄소, 금속 불화물 및 바인더를 포함하는 슬러리를 코팅하여 리튬 음극에 보호층을 형성하는 방법을 제시한다. 상기 금속 불화물은 반응성이 낮아, 용매에 용해되지 않고 단순 분산된 상태로 존재하므로, 상기 금속 불화물의 자발적 반응에 의한 LiF 형성이 원활하게 이루어지지 않는 문제가 있다.
- [13] 이에, 리튬 이차전지의 구동 시, 상기 리튬 이차전지의 음극 보호층에 높은 화학적 안정성을 나타내는 물질인 LiF가 원활히 형성되도록 하여, 상기 보호층에 LiF가 포함되도록 할 수 있는 기술 개발이 요구되고 있다.
- [14] [선행기술문헌]
- [15] [특허문헌]
- [16] (특허문헌 1) 중국공개특허 제109671908호
- [17] (특허문헌 2) 한국공개특허 제2018-0041086호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 본 발명자들은 상기 문제점을 해결하기 위해 다각적으로 연구를 수행한 결과, 금속 불화물, 바인더 및 리튬염을 포함하는 용액을 리튬 금속에 용액 코팅하여 보호층을 형성하였으며, 전지의 구동 시 상기 리튬 금속과 보호층 사이에 LiF를 포함하는 레이어가 추가로 형성되어, 전지의 수명 특성이 향상된다는 것을 확인하였다.
- [19] 따라서, 본 발명의 목적은, 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 보호층이 형성된 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [20] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은 리튬 금속층; 및 제1 보호층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극으로서,
- [21] 상기 제1 보호층은 하기 화학식 1로 표시되는 금속 불화물(Metal Fluoride), 바인더 및 리튬염을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극을 제공한다:
- [22] <화학식 1>
- [23] MF_x
- [24] 상기 화학식 1에서 M은 Mg, Zn, Sn, Cu, Al, Ag, Ba, Co, Ca, Ni, Ta, B, Mn, In 또는 Fe이고, 상기 x는 1 내지 7임.
- [25] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 음극은, 상기 리튬 금속층과 제1 보호층 사이에 형성된 제2 보호층을 더 포함하고, 상기 제2 보호층은 LiF를 포함하는 것일 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 제2 보호층은 LiN_xO_y (x는 1 또는 2 이고, y는 2 또는 3임), Li_3N , Li_2O , Li_2CO_3 , Li_2S 및 Li_2S_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것일 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메타크릴산(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴아미드(PAM), 폴리메타크릴아미드(PMAM), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메타크릴로니트릴(PMN) 및 폴리이미드(PI)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [28] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 리튬염은 $(CF_3SO_2)_2NLi$, $(FSO_2)_2NLi$, $LiNO_3$, $LiOH$, $LiCl$, $LiBr$, LiI , $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li , CF_3SO_3Li , $LiSCN$ 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [29] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 제1 보호층은 금속 불화물 1 내지 15 중량%, 바인더 50 내지 70 중량% 및 리튬염 20 내지 40 중량%를 포함하는 것일 수 있다.
- [30]
- [31] 본 발명은 또한, (S1) 금속 불화물 및 리튬염을 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계; (S2) 상기 용액에 바인더를 첨가하여 제1 보호층 형성용 코팅 용액을 제조하는 단계; 및 (S3) 상기 제1 보호층 형성용 코팅 용액을 리튬 금속 상에 도포하고 건조하는 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.
- [32] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 용매는 디메톡시에탄(DME), 테트라히드로푸란(THF), 디메틸 술폭사이드(DMSO), 1-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸 폼라미드(DMF)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [33] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 코팅 방법은 바코팅(bar coating), 롤코팅(roll coating), 스핀코팅(spin coating), 슬릿코팅(slit coating), 다이코팅(die coating),

- 블레이드코팅(blade coating), 콤마코팅(comma coating), 슬롯다이코팅(slot die coating), 립코팅(lip coating) 또는 솔루션캐스팅(solution casting)인 것일 수 있다.
- [34] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 리튬 이차전지용 음극의 형성 후, 상기 리튬 이차전지의 구동 시 상기 리튬 금속층과 상기 제1 보호층 사이에, 제2 보호층이 형성되는 것일 수 있다.
- [35]
- [36] 본 발명은 또한, 양극, 상기 음극, 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [37] 본 발명의 일 실시형태에 있어서, 상기 양극은 황을 포함하는 리튬-황 이차전지인 것일 수 있다.
- [38] 상기 양극은 니켈·코발트·망간 산화물(NCM, $[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}]\text{O}_2$), 니켈·코발트·망간·알루미늄 산화물(NCMA, $[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}]\text{O}_2$) 및 리튬인산철(LFP, LiFePO_4)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 양극 활물질을 포함하는 리튬 금속전지인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [39] 본 발명에 따르면, 상기 리튬 이차전지용 음극에 형성된 보호층으로 인하여 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하여 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [40] 또한, 상기 리튬 이차전지의 구동 중에 상기 음극 보호층과 리튬 금속 사이에는 높은 화학적 안정성을 가지는 LiF를 포함하는 별도의 레이어가 형성되어, 전지의 성능을 향상시키는 효과를 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [41] 도 1a는 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극의 종단면을 나타낸 모식도이고, 도 1b는 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극의 종단면을 나타낸 모식도이다.
- [42] 도 2는 비교예 1 및 실시예 1에서 제조된 리튬-황 이차전지의 음극 보호층에 대한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.
- [43] 도 3은 비교예 1 및 실시예 1에서 제조된 리튬-황 이차전지의 음극 보호층에 대한 수명 특성을 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [44] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [45]
- [46] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 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]
- [48] 리튬 이차전지용 음극

- [49] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극에 관한 것이다.
- [50] 본 발명에 따른 일 구현예에 의하면, 상기 리튬 이차전지용 음극은 리튬 금속층; 및 상기 리튬 금속층 상에 형성된 제1 보호층을 포함한다.
- [51] 본 발명에 따른 다른 일 구현예에 의하면, 상기 리튬 이차전지용 음극은 리튬 금속층; 상기 리튬 금속층 상에 형성된 제2 보호층; 및 상기 제2 보호층 상에 형성된 제1 보호층을 포함한다. 상기 제2 보호층은 전지 구동 시, 상기 제1 보호층에 포함된 불소 소스인 금속 불화물과 리튬 금속층에 포함된 리튬에 의해 형성된 LiF를 포함하는 레이어를 의미한다. 화학적으로 안정한 특성을 나타내는 LiF로 인하여 전지의 수명 특성을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [52]
- [53] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [54] 도 1a는 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극의 종단면을 나타낸 모식도이다.
- [55] 도 1a를 참조하면, 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극(1)은 리튬 금속층(10); 및 리튬 금속층(10) 상에 형성된 제1 보호층(20)을 포함한다.
- [56]
- [57] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 금속층은 리튬 음극에 사용되는 통상적인 리튬 금속을 포함하는 레이어일 수 있으며, 예를 들어, 상기 리튬 금속층은 리튬 호일일 수 있다.
- [58] 상기 리튬 금속층에 포함된 리튬 금속은 제2 보호층의 LiF를 형성하기 위한 리튬(Li) 소스 역할을 할 수 있다.
- [59]
- [60] 본 발명에 있어서, 상기 제1 보호층은 상기 리튬 금속층 상에 형성되어, 전지 구동 시 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하고, 상기 리튬 금속층과 전해질의 부반응을 방지하여, 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [61] 상기 제1 보호층은 하기 화학식 1로 표시되는 금속 불화물(Metal Fluoride), 바인더 및 리튬염을 포함하는 것일 수 있다:
- [62] <화학식 1>
- [63] MF_x
- [64] 상기 화학식 1에서 M은 Mg, Zn, Sn, Cu, Al, Ag, Ba, Co, Ca, Ni, Ta, B, Mn, In 또는 Fe이고, 상기 x는 1 내지 7임.
- [65] 또한, 상기 제1 보호층에서는, 상기 바인더 매트릭스 내부에 금속 불화물과 리튬염이 혼합된 상태로 포함될 수 있다.
- [66] 또한, 상기 제1 보호층의 두께는 0.1 μm 내지 10 μm 일 수 있으며, 구체적으로, 0.1 μm 이상, 1 μm 이상 또는 3 μm 이상일 수 있고, 7 μm 이하, 8 μm 이하 또는 10 μm 이하일 수 있다. 상기 제1 보호층의 두께가 0.1 μm 미만이면 리튬 덴드라이트 성장 억제 효과와 리튬 금속층과 전해질의 부반응 방지 효과가 저하될 수 있고, 10 μm 초과이면 전지 구동 시 저항으로 작용할 수 있다.

[67]

[68] 상기 금속 불화물은 상술한 바와 같이 전지 구동 후 형성되는 제2 보호층의 구성물질인 LiF에 대한 불소(F) 소스 역할을 할 수 있다.

[69]

또한, 상기 금속 불화물은 상기 제1 보호층 전체 중량을 기준으로 1 내지 15 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 금속 불화물의 함량은 1 중량% 이상, 3 중량% 이상 또는 5 중량% 이상일 수 있고, 10 중량% 이하, 13 중량% 이하 또는 15 중량% 이하일 수 있다. 상기 금속 불화물의 함량이 1 중량% 미만이면 LiF를 포함하는 제2 보호층이 형성되기 어렵고, 15 중량% 초과이면 제2 보호층이 너무 두껍게 형성되어 이온전도도가 감소할 수 있다.

[70]

[71] 상기 바인더는 상기 제1 보호층이 레이어 형태로 잘 형성되어 유지되도록 하고, 제2 보호층 형성에 필요한 금속 불화물을 제1 보호층 내에 잘 저장하는 역할을 할 수 있다.

[72]

상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메타크릴산(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴아미드(PAM), 폴리메타크릴아미드(PMAM), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메타크릴로니트릴(PMN) 및 폴리이미드(PI)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 고분자 바인더를 포함하는 것일 수 있다.

[73]

또한, 상기 바인더는 상기 제1 보호층 전체 중량을 기준으로 50 내지 70 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더의 함량은 50 중량% 이상, 55 중량% 이상 또는 60 중량% 이상일 수 있고, 65 중량% 이하, 68 중량% 이하 또는 70 중량% 이하일 수 있다. 상기 바인더의 함량이 50 중량% 미만이면 레이어 형태의 제1 보호층이 형성되기 어려울 수 있고, 70 중량% 초과이면 충분한 두께의 제1 보호층을 형성하기가 어려울 수 있다.

[74]

[75] 상기 리튬염은 공동 용매화 효과로 상기 금속 불화물의 전해질 내 용해도를 증가시켜, 상술한 바와 같이 전지 구동 후 형성되는 제2 보호층의 구성물질인 LiF의 형성을 돕는 역할을 할 수 있다.

[76]

상기 리튬염은 $(CF_3SO_2)_2NLi$ (LiTFSI, Lithium bis(trifluoromethane sulphonyl)imide), $(FSO_2)_2NLi$ (LiFSI, Lithium bis(fluorosulfonyl)imide), $LiNO_3$, $LiOH$, $LiCl$, $LiBr$, LiI , $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li , CF_3SO_3Li , $LiSCN$ 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[77]

또한, 상기 리튬염은 상기 제1 보호층 전체 중량을 기준으로 20 내지 40 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬염의 함량은 20 중량% 이상, 25 중량% 이상 또는 28 중량% 이상일 수 있고, 33 중량% 이하, 35 중량% 이하 또는 40 중

량% 이하일 수 있다. 상기 리튬염의 함량이 20 중량% 미만이면 LiF를 포함하는 제2 보호층이 형성되기가 어려울 수 있고, 40 중량% 초과이면 제2 보호층이 너무 두껍게 형성되어 이온 전도도가 감소할 수 있다.

[78]

[79] 도 1b는 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극의 종단면을 나타낸 모식도이다.

[80]

도 1a를 참조하면, 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 리튬 이차전지용 음극(1)은 리튬 금속층(10); 리튬 금속층(10) 상에 형성된 제2 보호층(30); 및 제2 보호층(30) 상에 형성된 제1 보호층(20)을 포함한다.

[81]

상기 제2 보호층은 리튬 이차전지의 구동 시 형성될 수 있다. 구체적으로는, 상기 리튬 이차전지가 구동하게 되면, 상기 제1 보호층에 포함된 상기 바인더가 전해질에 스웰링(welling)되고, 상기 금속 불화물과 리튬염이 전해질에 해리되며 해리된 이온은 농도구배에 의해 제1 보호층 외부로 방출되기 시작한다. 방출된 불소 이온(F)은 충방전 중 리튬 금속과 자발적 반응을 하게 된다. 이때, 상기 리튬 금속은 리튬 금속층에 포함된 리튬 금속일 수 있다. 이에 따라, 상기 리튬 금속층과 제1 보호층 사이에 LiF를 포함하는 새로운 레이어가 형성되며, 이를 제2 보호층이라 한다.

[82]

상기 제2 보호층은 LiF를 포함하며, LiN_xO_y (x 는 1 또는 2 이고, y 는 2 또는 3임), Li_3N , Li_2O , Li_2CO_3 , Li_2S 및 Li_2S_2 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것일 수 있다.

[83]

[84] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 금속층은 음극 집전체 상에 형성될 수도 있다.

[85]

상기 음극 집전체는 종류는 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지의 재질이 사용 가능하다. 예컨대, 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.

[86]

[87] 리튬 이차전지용 음극의 제조방법

[88]

본 발명은 또한, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법에 관한 것으로, 상기 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은, (S1) 금속 불화물 및 리튬염을 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계; (S2) 상기 용액에 바인더를 첨가하여 제1 보호층 형성용 코팅 용액을 제조하는 단계; 및 (S3) 상기 제1 보호층 형성용 코팅 용액을 리튬 금속 상에 도포하고 건조하는 단계를 포함할 수 있다.

- [89] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은 상술한 바와 같이 간단한 용액 코팅 공정을 이용하여 균일한 제1 보호층을 할 수 있어, 공정 효율을 향상시키고, 공정에 소모되는 비용을 절감할 수 있다.
- [90]
- [91] 이하, 각 단계별로 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [92] 본 발명에 있어서, 상기 (S1) 단계에서는 금속 불화물 및 리튬염을 용매에 용해시켜 용액을 제조할 수 있다. 상기 금속 불화물 및 리튬염의 종류 및 함량은 상술한 바와 같다.
- [93] 상기 용매는 상기 금속 불화물과 리튬염을 용해시킬 수 있고, 비양성자성 (aprotic) 특성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 용매는 디메톡시에탄(DME), 테트라히드로푸란(THF), 디메틸 술폭사이드(DMSO), 1-메틸-2-피롤리돈(NMP) 및 디메틸 포름아미드(DMF)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [94] 상기 용액의 농도는 상기 금속 불화물과 리튬염을 용해시킬 수 있을 정도의 농도라면 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [95]
- [96] 본 발명에 있어서, 상기 (S2) 단계에서는 상기 용액에 바인더를 첨가하여 제1 보호층 형성용 코팅 용액을 제조할 수 있다. 상기 바인더의 종류 및 함량은 상술한 바와 같다.
- [97] 상기 제1 보호층 형성용 코팅 용액의 농도는 코팅 공정을 원활히 수행할 수 있을 정도의 농도라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 제1 보호층 형성용 코팅 용액의 농도는 15 내지 30 중량% 일 수 있다.
- [98]
- [99] 본 발명에 있어서, 상기 (S3) 단계에서는 상기 제1 보호층 형성용 코팅 용액을 리튬 금속 상에 도포하고 건조함으로써, 리튬 금속층 및 제1 보호층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제조할 수 있다.
- [100] 상기 코팅 방법은 당업계에서 통상적으로 사용하는 코팅방법이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 코팅 방법은 바코팅(bar coating), 롤코팅(roll coating), 스펀코팅(spin coating), 슬릿코팅(slit coating), 다이코팅(die coating), 블레이드코팅(blade coating), 콤마코팅(comma coating), 슬롯다이코팅(slot die coating), 립코팅(lip coating) 또는 솔루션캐스팅(solution casting)인 것일 수 있다.
- [101] 상기 건조는 상온에서 이루어질 수 있다. 만약, 상기 (S1) 단계에서 사용하는 용매가 상온에서 휘발이 어려운 용매라면, 80 내지 120°C에서 진공 건조를 할 수도 있다. 상기 용매 중 DME와 THF는 휘발성이 높아 건조가 상온에서 이루어질 수도 있고, 별도의 건조 공정이 필요하지 않을 수도 있으며, 상온에서 휘발이 어려운 용매는 DMSO, NMP 또는 DMF일 수 있다.
- [102]

[103] 상술한 바와 같은 (S1) 내지 (S3) 단계에 의해, 리튬 금속층 상에 제1 보호층이 형성된 리튬 이차전지용 음극을 제조할 수 있다.

[104] 상기 리튬 금속층 상에 제1 보호층이 형성된 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 구동하게 되면, 상기 리튬 금속층과 제1 보호층 사이에 제2 보호층이 형성되게 된다. 구체적으로는, 상기 리튬 이차전지의 충방전이 진행되면, 바인더 매트릭스 내부에 금속 불화물과 리튬염이 단순 혼합된 형태를 가지는 제1 보호층 내부로부터 상기 금속 불화물과 리튬염이 점진적으로 방출되어 리튬 금속층의 리튬과 반응하여, LiF, LiN_xO_y 등의 물질이 형성되고, 이들 물질을 포함하는 레이어가 생성되고, 상기 레이어를 제2 보호층이라고 한다. 이때, 상기 리튬염은 코팅 용액 제조 시 금속 불화물과 공동 용매화 반응을 통해 금속 불화물의 용해도를 높여주어 균일한 코팅 용액 제조를 돕는 역할을 할 수 있다. 또한 제2 보호층 형성 시에는 역시 금속 불화물과 공동 용매화 반응을 통해 금속 불화물의 전해질 내 용해도를 높여주어 불소 이온의 방출을 촉진하고 제2 보호층 형성을 돕는 역할을 할 수 있다.

[105]

[106] 리튬 이차전지

[107] 본 발명은 또한, 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[108] 또한, 상기 리튬 이차전지는 양극 활물질로서 황을 포함하는 리튬-황 이차전지일 수 있다.

[109] 또는, 상기 리튬 이차전지는 양극 활물질로서 니켈·코발트·망간 산화물(NCM, [Ni,Co,Mn]O₂), 니켈·코발트·망간·알루미늄 산화물(NCMA, [Ni,Co,Mn,Al]O₂) 및 리튬인산철(LFP, LiFePO₄)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 리튬 금속전지일 수 있다.

[110]

[111] 음극

[112] 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 상술한 바와 같은 리튬 이차전지용 음극과 동일하다.

[113]

[114] 양극

[115] 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 양극은 양극 집전체; 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함할 수 있다.

[116]

[117] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.

[118] 상기 양극 활물질이 황을 포함할 경우, 상기 양극 활물질은 황 원소(Elemental sulfur, S8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, Li₂Sn(n≥1), 유기황 화합물 또는 황-탄소 복합체((C₂S_x)_n; x=2.5 내지 50, n=2) 또한, 상기 양극 활물질 중 상기 황-탄소 복합체는 황이 전해

질로 유출되는 것을 감소시키고, 황이 포함된 전극의 전기 전도도를 높이기 위해 탄소재와 황을 혼합시킨 것이다.

- [119] 상기 황-탄소 복합체는 황과 탄소재를 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로, 상기 황과 탄소재를 55 ~ 90 : 45 ~ 10의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 황-탄소 복합체에 포함된 황과 탄소재의 중량비를 만족할 경우, 전지의 용량을 향상시키는 동시에 도전성을 유지할 수 있다.
- [120] 또한, 상기 황-탄소 복합체는 상기 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 60 내지 95 중량%로 포함될 수 있고, 구체적으로는, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상 또는 80 중량% 이상으로 포함될 수 있고, 또는 93 중량% 이하, 94 중량% 이하 또는 95 중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 범위 미만이면 전지 성능이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 양극 활물질 이외의 바인더 및/또는 금속산화물계 첨가제의 함량이 상대적으로 감소하여 내구성이 저하되거나, 양극의 용량 또는 전지의 수명 특성 개선 효과가 미미할 수 있다.
- [121] 또한, 상기 황-탄소 복합체에 있어서, 상기 황은 황 원소(elemental sulfur, S8), 황 계열 화합물 및 황-탄소 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, $\text{Li}_2\text{Sn}(n \geq 1)$, 유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머 ($(\text{C}_2\text{S}_x)_n$; $x = 2.5 \sim 50, n \geq 2$) 등일 수 있다.
- [122] 또한, 상기 황-탄소 복합체에 있어서, 상기 탄소재는 다공성 탄소재일 수 있으며, 일반적으로 다양한 탄소 재질의 전구체를 탄화시킴으로써 제조될 수 있다.
- [123] 상기 다공성 탄소재는 내부에 일정하지 않은 기공을 포함하며 상기 기공의 평균 직경은 1 내지 200 nm일 수 있으며, 구체적으로, 1 nm 이상, 5 nm 이상 또는 10 nm 이상일 수 있고, 100 nm 이하, 150 nm 이하 또는 200 nm 이하일 수 있다. 또한, 상기 다공성 탄소재의 기공도 또는 공극률은 다공성 전체 체적의 10% 내지 90%일 수 있으며, 구체적으로 10% 이상, 15% 이상 또는 20% 이상일 수 있고, 70% 이하, 80% 이하 또는 90% 이하일 수 있다. 만일 상기 기공의 평균 직경과 기공도가 상기 범위 미만인 경우 기공 크기가 분자 수준에 불과하여 황의 함침이 불가능하며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 다공성 탄소의 기계적 강도가 약화되어 전극의 제조공정에 적용하기에 바람직하지 않다.
- [124] 상기 다공성 탄소재의 형태는 구형, 봉형, 침상형, 판상형, 튜브형 또는 벌크형으로 리튬 이차전지에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다.
- [125] 상기 다공성 탄소재는 다공성 구조이거나 비표면적이 높은 것으로 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이든 무방하다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소재로는 그래파이트(graphite); 그래핀(graphene); 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 단일 벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 등의 탄소나노튜브(CNT); 그래파이트 나노파이버(GNF), 탄소 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 및 활성탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상

일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는, 상기 다공성 탄소재는 그라 파이트일 수 있다.

[126]

[127] 또한, 상기 바인더는 SBR (Styrene-Butadiene Rubber)/CMC (Carboxymethyl Cellulose), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 폴리아크릴산, 이들의 유도체, 블렌드, 코폴리머 등이 사용될 수 있다.

[128] 또한, 상기 바인더의 함량은 상기 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 1 내지 20중량%, 바람직하게는 3 내지 18 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 15 중량%일 수 있다. 상기 범위 미만이면 양극 활물질간 또는 양극 활물질과 집전체간 결합력이 크게 개선되고, 용량 특성이 저하되는 문제도 방지될 수 있다. 또한 폴리설파이드와 바인더로 사용되는 고분자 사슬의 특정 작용기 간 상호작용에 의한 폴리설파이드 용출 억제 또한 기대할 수 있다. 상기 범위 초과이면 전지 용량이 저하될 수 있다.

[129]

[130] 또한, 상기 도전재는 상기 양극의 리튬 이온 이동경로를 확보하기 위하여 포함될 수 있다.

[131] 상기 도전재는 슈퍼 P, 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙 및 서머 블랙 중 선택되는 카본 블랙; 탄소 나노튜브 및 풀러렌 중 선택되는 탄소 유도체; 탄소 섬유 및 금속 섬유 중 선택되는 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄 및 니켈 분말 중 선택되는 금속 분말; 및 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌 및 폴리페놀 중 선택되는 전도성 고분자;로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

[132] 상기 도전재는 상기 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로 상기 도전재의 함량은 1 중량% 이상, 3 중량% 이상 또는 5 중량% 이상일 수 있고, 15 중량% 이하, 18 중량% 이하 또는 20 중량% 이하일 수 있다. 상기 범위 미만이면 양극 활물질층 전체에 걸쳐 도전 구조와 리튬 이온 이동경로를 형성 및 유지하기가 어려워 전지의 방전용량 증가와 과전압 개선 효과가 미미할 수 있고, 상기 범위 초과이면 오히려 전지의 수명이 저하될 수 있다.

[133]

[134] 상기 양극은 상술한 바와 같이 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 용매에 혼합하여 양극 슬러리를 제조한 다음, 상기 양극 슬러리를 양극 집전체에 코팅 및 건조시켜 제조될 수 있다.

- [135] 상기 양극 슬러리 제조시 사용하는 용매는 물(증류수), 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 아세톤, 디메틸설폭사이드, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 아세트산, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸 및 피로피온산 에틸로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 특히 물(증류수)이나 무수 알코올계 용매를 사용하는 경우, 양극 활물질 손상을 방지할 수 있어 바람직하다.
- [136] 상기 양극 슬러리의 농도는 코팅 공정을 원활하게 수행할 수 있는 정도이면 특별히 제한되는 것은 아니다.
- [137]
- [138] 분리막
- [139] 본 발명에 있어서, 상기 분리막은 다공성 기재로 이루어질 수 있으며, 상기 다공성 기재는, 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 막(membrane) 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.
- [140] 상기 폴리올레핀계 다공성 막의 예로는, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막(membrane)을 들 수 있다.
- [141] 상기 부직포로는 폴리올레핀계 부직포 외에 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르 (polyester), 폴리아세탈 (polyacetal), 폴리아미드 (polyamide), 폴리카보네이트 (polycarbonate), 폴리이미드 (polyimide), 폴리에테르에테르케톤 (polyetheretherketone), 폴리에테르설폰 (polyethersulfone), 폴리페닐렌 옥사이드 (polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌 설파이드 (polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌 나프탈렌 (polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포를 들 수 있다. 부직포의 구조는 장섬유로 구성된 스폰본드 부직포 또는 멜트 블로운 부직포일 수 있다.
- [142] 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 μm 내지 100 μm , 또는 5 μm 내지 50 μm 이다.
- [143] 다공성 기재에 존재하는 기공의 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.001 μm 내지 50 μm 및 10% 내지 95%일 수 있다.

[144]

[145] 전해액

- [146] 본 발명에 있어서, 상기 전해액은 비수 전해액일 수 있으며, 상기 비수 전해액에 포함되는 전해질 염은 리튬염이다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통

상적으로 사용되는 것들 것 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염은 LiFSI, LiPF₆, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiPF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬 및 4-페닐 붕산 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[147] 전술한 비수 전해액에 포함되는 유기용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 슬러리인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.

[148] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리가 있다. 이들의 할로겐화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[149] 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 보다 더 잘 해리시킬 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 보다 높은 전기전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있다.

[150] 또한, 상기 유기 용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[151] 또한, 상기 유기 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[152] 상기 비수 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전기화학소자의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전기화학소자 조립 전 또는 전기화학소자 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[153]

[154] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.

[155] 그리고, 상기 전지케이스의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 원통형, 적층형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등 다양한 형상으로 할 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[156] 또한, 상기 리튬 이차전지는 사용하는 양극/음극 재질에 따라 리튬-황 이차전지, 리튬-공기 전지, 리튬-산화물 전지, 리튬 전고체 전지 등 다양한 전지로 분류가 가능하다.

[157]

[158] 본 발명은 또한, 상기 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공한다.

[159] 상기 전지모듈은 고온 안정성, 긴 사이클 특성 및 높은 용량 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.

[160] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(electric vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[161] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[162]

[163] 실시예 1

[164] (1) 음극 제조

[165] 금속 불화물인 MF_2 및 리튬염인 $LiNO_3$ 를 용매인 THF(Tetrahydrofuran)에 용해시켜 용액을 제조하였다. 상기 용액에 바인더인 PVDF-HFP를 첨가하여 제1 보호층 형성용 코팅 용액을 제조하였다.

[166] 바코터를 이용하여, 상기 제1 보호층 형성용 코팅 용액을 리튬 금속의 표면에 도포한 후, 상온에서 1시간 동안 건조하여, 리튬 금속 상에 제1 보호층을 형성된 음극을 제조하였다. 이때, 상기 제1 보호층 내에 금속 불화물, 바인더 및 리튬염의 함량이 각각 6.25 중량%, 62.5 중량% 및 31.25 중량%가 되도록 하였다.

[167]

[168] (2) 양극 제조

[169] 양극 활물질 90 중량%, 도전재 5 중량% 및 바인더 5 중량%를 혼합한 혼합물을 용매에 혼합하여, 양극 슬러리 조성물을 제조하였다. 상기 양극 활물질로는 황-탄소 복합체(S:C = 7:3(w/w))를 사용하고, 상기 도전재는 덴카블랙을 사용하고, 상기 바인더는 스티렌-부타디엔 고무(SBR)/카르복시메틸셀룰로오스(CMC) (SBR:CMC=7:3(w/w))는 사용하고, 상기 용매는 H₂O를 사용하였다.

[170] 상기 양극 슬러리 조성물을 알루미늄 집전체 상에 도포하고 50°C에서 12시간 동안 건조시킨 후, 롤 프레스 기기로 압착시켜 양극을 제조하였다.

[171]

[172] (3) 전해질

[173] 1,3-디옥솔란(DOL)과 디메틸에테르(DME)를 포함하는 유기 용매 (DOL:DME=1:1(v/v))에 1M 농도의 LiTFSI와 1 중량%의 LiNO₃를 용해시킨 전해질을 제조하였다.

[174]

[175] (4) 분리막

[176] 두께 20 μ m의 폴리에틸렌 다공성 필름(기공도 68%)을 준비하였다

[177]

[178] (5) 리튬-황 이차전지 제조

[179] 상기 제1 보호층이 형성된 음극, 분리막 및 양극을 적층시킨 뒤, 상기 전해질 0.1 ml를 주입하여, 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[180]

[181] 실시예 2

[182] 금속 불화물로서 MF₂ 대신 BaF₂를 사용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[183]

[184] 비교예 1

[185] 음극으로서 보호층이 형성되지 않은 리튬 금속을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[186]

[187] 비교예 2

[188] 바인더와 리튬염을 사용하지 않고, 금속 불화물인 MgF₂를 리튬 금속에 코팅시킨 후, 아르곤 분위기의 글로브 박스에 넣고 180°C에서 3분간 열처리하여, 리튬 금속 상에 보호층을 형성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[189]

[190] 비교예 3

[191] 리튬염을 사용하지 않고, 바인더인 PVDF-HFP를 용매인 NMP에 용해시킨 후, 금속 불화물인 MgF_2 를 첨가하여 제조한 슬러리를 리튬 금속에 코팅한 후, $100^\circ C$ 에서 1시간 동안 진공 건조시켜, 리튬 금속 상에 보호층을 형성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다. 이때, 금속 불화물과 바인더의 중량비는 1:10이 되도록 하였다(MgF_2 :PVDF-HFP=1:1(w/w)).

[192]

[193] **실험예 1: 음극 보호층 표면 분석**

[194] 음극 보호층의 표면 분석을 위하여, 실시예와 비교예에서 제조된 리튬-황 이차전지를 $25^\circ C$ 에서 0.1C의 전류밀도로 방전과 충전을 3회 반복한 후 0.2C의 전류밀도로 방전과 충전을 1회 진행한 후 분해하여 XPS 분석을 실시하였다. 사용 장비는 Nexsa2 ESCA system (Thermo Fisher Scientific社)를 사용하였다.

[195]

[196] 도 2는 비교예 1 및 실시예 1에서 제조된 리튬-황 이차전지의 음극 보호층에 대한 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

[197] 도 2를 참조하면, 실시예 1의 리튬-황 전지의 음극에서는 LiF 을 포함하는 레이어가 확인되었으며, 이로부터, 제2 보호층이 형성되었음을 알 수 있고, 또한, 제2 보호층은 제1 보호층에 포함된 금속 불화물인 MF_2 의 F와 리튬염인 $LiNO_3$ 의 Li로부터 형성된 것임을 알 수 있다.

[198] 반면, 비교예 1에서는 LiF가 확인되지 않았다.

[199]

[200] **실험예 2: 전지의 수명 특성 평가**

[201] 보호층이 형성된 음극을 포함하는 리튬 실시예와 비교예에서 제조된 리튬-황 이차전지를 $25^\circ C$ 에서 0.5C 방전과 0.3C 충전을 진행하면서 방전용량유지율을 측정하여 전지의 수명 특성을 평가하였다.

[202] 하기 표 1은 실시예 1과 비교예 1의 리튬-황 이차전지에 대한 80% 방전용량유지율 도달 시의 사이클 반복 횟수 측정 결과를 나타낸 것이다.

[203]

[204] [표1]

| | 사이클 반복 횟수(회, @ 80% 용량유지율) |
|-------|---------------------------|
| 실시예 1 | 338 |
| 비교예 1 | 128 |
| 비교예 2 | 197 |
| 비교예 3 | 222 |

[205]

[206] 상기 표 1을 참조하면, 실시예 1은 비교예 1 내지 비교예 3에 비해 80% 방전용량을 유지하는 사이클 반복 횟수가 훨씬 많은 것을 알 수 있었다.

[207]

[208] 도 3은 비교예 1 및 실시예 1에서 제조된 리튬-황 이차전지의 음극 보호층에 대한 수명 특성을 평가한 결과를 나타낸 그래프이다.

[209] 도 3을 참조하면, 실시예 1의 수명 특성이 비교예 1에 비해 우수한 것을 알 수 있다.

[210]

[211] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

[212]

[213] [부호의 설명]

[214] 1: 리튬 이차전지용 음극

[215] 10: 리튬 금속층

[216] 20: 제1 보호층

[217] 30: 제2 보호층

청구범위

- [청구항 1] 리튬 금속층; 및 제1 보호층을 포함하는 리튬 이차전지용 음극으로서, 상기 제1 보호층은 하기 화학식 1로 표시되는 금속 불화물(Metal Fluoride), 바인더 및 리튬염을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극:
<화학식 1>
MF_x
상기 화학식 1에서 M은 Mg, Zn, Sn, Cu, Al, Ag, Ba, Co, Ca, Ni, Ta, B, Mn, In 또는 Fe이고, 상기 x는 1 내지 7임.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차전지용 음극은, 상기 리튬 금속층과 제1 보호층 사이에 형성된 제2 보호층을 더 포함하고,
상기 제2 보호층은 LiF를 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 제2 보호층은 LiN_xO_y(x는 1 또는 2 이고, y는 2 또는 3임), Li₃N, Li₂O, Li₂CO₃, Li₂S 및 Li₂S₂로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 더 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드-코-헥사플루오로프로필렌(PVDF-HFP), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올(PVA), 폴리아크릴산(PAA), 폴리메타크릴산(PMA), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리아크릴아미드(PAM), 폴리메타크릴아미드(PMAM), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리메타크릴로니트릴(PMN) 및 폴리이미드(PI)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 리튬염은 (CF₃SO₂)₂NLi, (FSO₂)₂NLi, LiNO₃, LiOH, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, LiSCN 및 LiC(CF₃SO₂)₃으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제1 보호층은 금속 불화물 1 내지 15 중량%, 바인더 50 내지 70 중량% 및 리튬염 20 내지 40 중량%를 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극.
- [청구항 7] (S1) 금속 불화물 및 리튬염을 용매에 용해시켜 용액을 제조하는 단계;
(S2) 상기 용액에 바인더를 첨가하여 제1 보호층 형성용 코팅 용액을 제조하는 단계; 및

(S3) 상기 제1 보호층 형성용 코팅 용액을 리튬 금속 상에 도포하고 건조하는 단계를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

[청구항 8]

제7항에 있어서,

상기 용매는 디메톡시에탄(DME), 테트라히드로푸란(THF), 디메틸 술폰(DMSO), 1-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸 포름아미드(DMF)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

[청구항 9]

제7항에 있어서,

상기 코팅 방법은 바코팅(bar coating), 롤코팅(roll coating), 스핀코팅(spin coating), 슬릿코팅(slit coating), 다이코팅(die coating), 블레이드코팅(blade coating), 콤마코팅(comma coating), 슬롯다이코팅(slot die coating), 립코팅(lip coating) 또는 솔루션캐스팅(solution casting)인 것인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

[청구항 10]

제7항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 음극의 형성 후, 상기 리튬 이차전지의 구동 시 상기 리튬 금속층과 상기 제1 보호층 사이에, 제2 보호층이 형성되는 것인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

[청구항 11]

양극, 제1항의 음극, 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지.

[청구항 12]

제11항에 있어서,

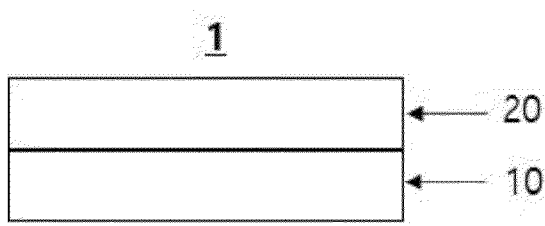
상기 양극은 황을 포함하는 리튬-황 이차전지인, 리튬 이차전지.

[청구항 13]

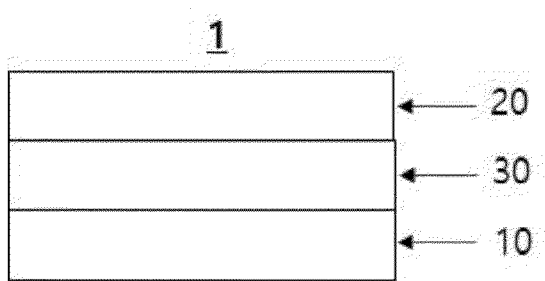
제10항에 있어서,

상기 양극은 니켈·코발트·망간 산화물(NCM, $[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}]\text{O}_2$), 니켈·코발트·망간·알루미늄 산화물(NCMA, $[\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}]\text{O}_2$) 및 리튬인산철(LFP, LiFePO_4)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 양극 활물질을 포함하는 리튬 금속전지인 것인, 리튬 이차전지.

[도 1a]

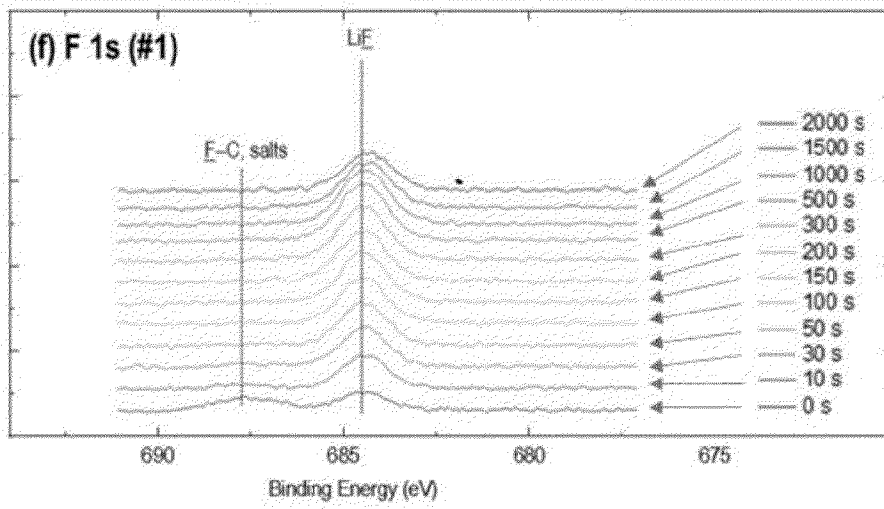


[도 1b]

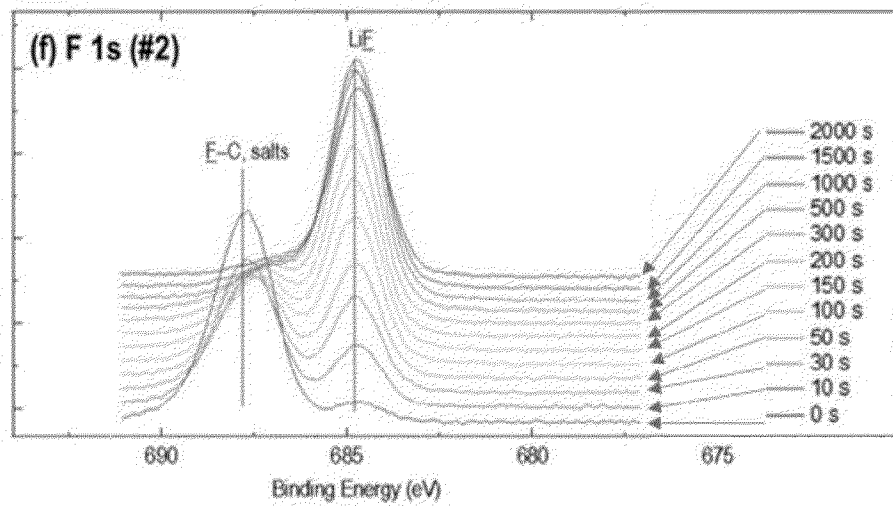


[도 2]

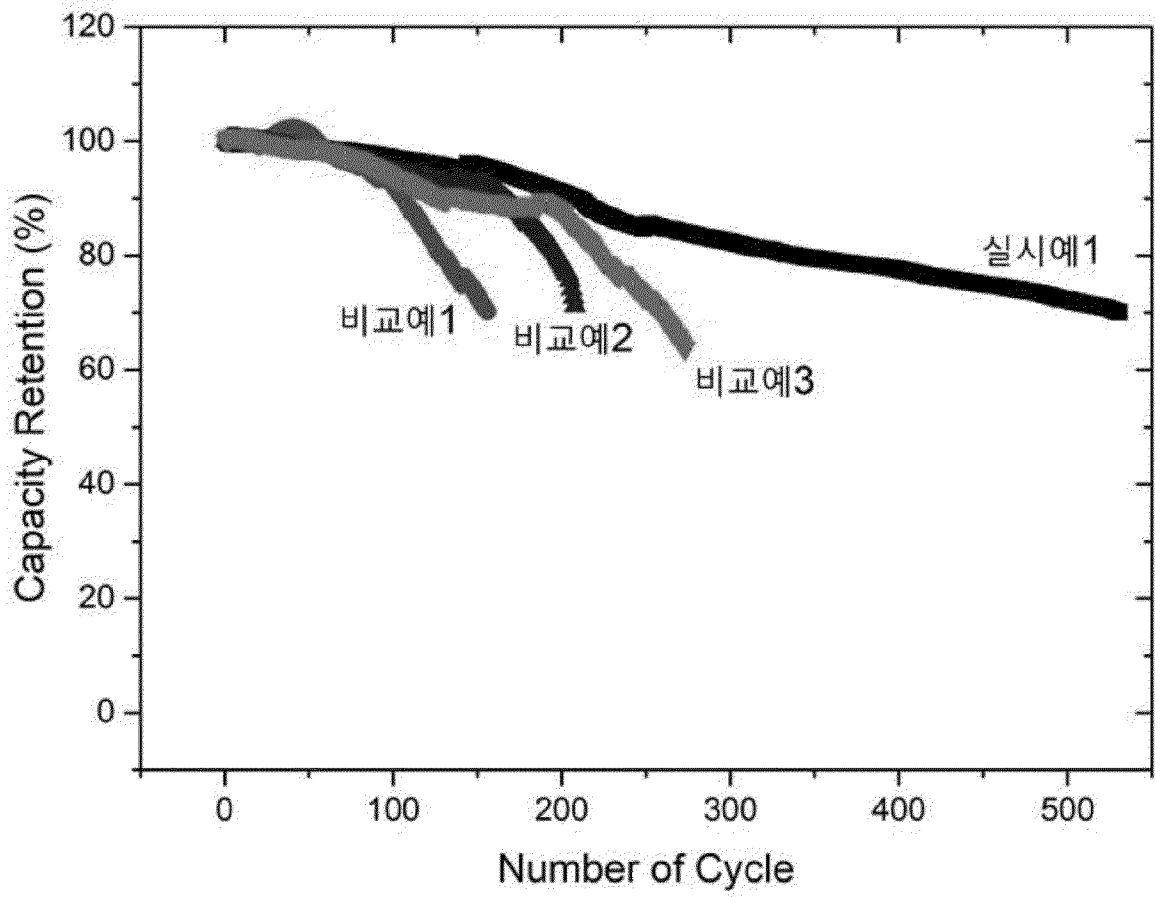
비교예 1



실시에 1



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/003459

| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER | | |
|--|---|---|
| H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)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 4/134(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/139(2010.01); H01M 4/1395(2010.01); H01M 4/40(2006.01); H01M 4/62(2006.01) | | |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above | | |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 음극(anode), 금속불화물(metal fluoride), 코팅(coating), 리튬이차전지(Lithium-battery), 리튬금속(lithium metal) | | |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| X | JP 2021-106147 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 26 July 2021 (2021-07-26) See claims 1-4 and 18, and paragraphs [0017]-[0053]. | 1,4-9,11-13 |
| Y | | 2,3,10 |
| DY | KR 10-2018-0041086 A (LG CHEM, LTD.) 23 April 2018 (2018-04-23) See claims 1, 4, 7, 8 and 10, example 1, and paragraphs [0076]-[0108]. | 2,3,10 |
| A | KR 10-2018-0077083 A (LG CHEM, LTD. et al.) 06 July 2018 (2018-07-06) See claims 5, 8, 13 and 14. | 1-13 |
| A | JP 2002-141058 A (NEC CORP.) 17 May 2002 (2002-05-17) See claims 1-21. | 1-13 |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 20 June 2023 | | Date of mailing of the international search report 21 June 2023 |
| 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

International application No.

PCT/KR2023/003459

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|---|--|-----------------------|
| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | KR 10-2002-0091748 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 06 December 2002 (2002-12-06) See claims 1-20. | 1-13 |
| <hr/> | | |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/003459

| Patent document cited in search report | | | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) | | | Publication date (day/month/year) |
|--|-----------------|---|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----|-----------------------------------|
| JP | 2021-106147 | A | 26 July 2021 | CN | 112993383 | A | 18 June 2021 |
| | | | | CN | 112993383 | B | 11 April 2023 |
| | | | | CN | 113013380 | A | 22 June 2021 |
| | | | | JP | 7190476 | B2 | 15 December 2022 |
| | | | | TW | 202125878 | A | 01 July 2021 |
| | | | | TW | 202125887 | A | 01 July 2021 |
| | | | | TW | 1722747 | B | 21 March 2021 |
| | | | | TW | 1751841 | B | 01 January 2022 |
| | | | | US | 11482725 | B2 | 25 October 2022 |
| | | | | US | 2021-0194049 | A1 | 24 June 2021 |
| | | | | US | 2021-210745 | A1 | 08 July 2021 |
| 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 |
| KR | 10-2018-0077083 | A | 06 July 2018 | KR | 10-2168351 | B1 | 21 October 2020 |
| | | | | US | 2019-0131617 | A1 | 02 May 2019 |
| | | | | WO | 2018-124754 | A1 | 05 July 2018 |
| JP | 2002-141058 | A | 17 May 2002 | JP | 3812324 | B2 | 23 August 2006 |
| | | | | US | 2002-0086213 | A1 | 04 July 2002 |
| | | | | US | 6964829 | B2 | 15 November 2005 |
| KR | 10-2002-0091748 | A | 06 December 2002 | CN | 1179432 | C | 08 December 2004 |
| | | | | CN | 1389940 | A | 08 January 2003 |
| | | | | JP | 2003-036842 | A | 07 February 2003 |
| | | | | JP | 3989303 | B2 | 10 October 2007 |
| | | | | KR | 10-0413796 | B1 | 03 January 2004 |
| | | | | US | 2002-0182488 | A1 | 05 December 2002 |
| | | | | US | 6835492 | B2 | 28 December 2004 |

| A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i | | |
|--|---|-----------------------|
| B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/134(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/139(2010.01); H01M 4/1395(2010.01); H01M 4/40(2006.01); H01M 4/62(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 음극(anode), 금속불화물(metal fluoride), 코팅(coating), 리튬이차전지(Lithium-battery), 리튬금속(lithium metal) | | |
| C. 관련 문헌 | | |
| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
| X Y | JP 2021-106147 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 2021.07.26 청구항 1-4, 18, 단락 [0017]-[0053] | 1,4-9,11-13 2,3,10 |
| DY | KR 10-2018-0041086 A (주식회사 엔지화학) 2018.04.23 청구항 1, 4, 7, 8, 10 실시예 1, 단락 [0076]- [0108] | 2,3,10 |
| A | KR 10-2018-0077083 A (주식회사 엔지화학 등) 2018.07.06 청구항 5, 8, 13, 14 | 1-13 |
| A | JP 2002-141058 A (NEC CORP.) 2002.05.17 청구항 1-21 | 1-13 |
| A | KR 10-2002-0091748 A (삼성에스디아이 주식회사) 2002.12.06 청구항 1-20 | 1-13 |
| <input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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 | 국제조사보고서 발송일 | |
| 2023년06월20일 (20.06.2023) | 2023년06월21일 (21.06.2023) | |
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소 | 심사관 | |
| 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) | 권용경 | |
| 팩스 번호 +82-42-481-8578 | 전화번호 +82-42-481-3371 | |

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|--------------------|------------|
| JP 2021-106147 A | 2021/07/26 | CN 112993383 A | 2021/06/18 |
| | | CN 112993383 B | 2023/04/11 |
| | | CN 113013380 A | 2021/06/22 |
| | | JP 7190476 B2 | 2022/12/15 |
| | | TW 202125878 A | 2021/07/01 |
| | | TW 202125887 A | 2021/07/01 |
| | | TW I722747 B | 2021/03/21 |
| | | TW I751841 B | 2022/01/01 |
| | | US 11482725 B2 | 2022/10/25 |
| | | US 2021-0194049 A1 | 2021/06/24 |
| | | US 2021-210745 A1 | 2021/07/08 |
| 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 |
| KR 10-2018-0077083 A | 2018/07/06 | KR 10-2168351 B1 | 2020/10/21 |
| | | US 2019-0131617 A1 | 2019/05/02 |
| | | WO 2018-124754 A1 | 2018/07/05 |
| JP 2002-141058 A | 2002/05/17 | JP 3812324 B2 | 2006/08/23 |
| | | US 2002-0086213 A1 | 2002/07/04 |
| | | US 6964829 B2 | 2005/11/15 |
| KR 10-2002-0091748 A | 2002/12/06 | CN 1179432 C | 2004/12/08 |
| | | CN 1389940 A | 2003/01/08 |
| | | JP 2003-036842 A | 2003/02/07 |
| | | JP 3989303 B2 | 2007/10/10 |
| | | KR 10-0413796 B1 | 2004/01/03 |
| | | US 2002-0182488 A1 | 2002/12/05 |
| | | US 6835492 B2 | 2004/12/28 |