



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월10일
(11) 등록번호 10-1304544
(24) 등록일자 2013년08월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/05 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)
H01M 10/48 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0019464
(22) 출원일자 2013년02월22일
심사청구일자 2013년02월22일
(56) 선행기술조사문헌
US6632573 B1
KR100570792 B1
KR1020120126304 A
JP2012252951 A

(73) 특허권자
주식회사 비츠로셀
충청남도 예산군 신암면 추사로 235-35
(72) 발명자
김유석
서울특별시 동대문구 회기동 신현대아파트 3-404호
박상선
충청남도 예산군 예산읍 예산리 120번지 청원빌라 B동 401호
김범수
충청남도 천안시 서북구 불당동 호반리젠시빌아파트 106동 1102호
(74) 대리인
특허법인 대아

전체 청구항 수 : 총 7 항

심사관 : 김광철

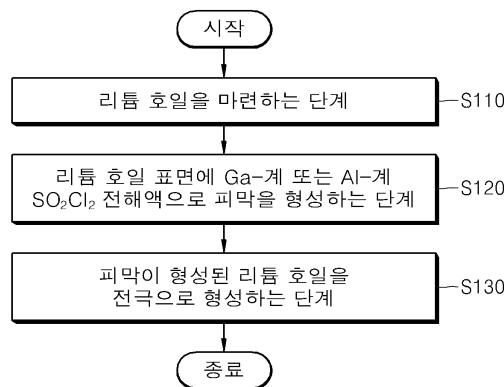
(54) 발명의 명칭 전압성능이 우수한 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법 및 이의 평가방법

(57) 요약

본 발명은 최저 강하전압을 향상시켜 전압성능이 우수한 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법 및 이의 평가방법에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 리튬 전극과 SO₂Cl₂ 전해액을 구비하는 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법에 있어서, 리튬 금속을 마련하는 단계, 상기 SO₂Cl₂ 전해액에 갈륨계 화합물인 GaCl₃를 용해하는 단계, 상기 리튬 금속 표면에 상기 리튬 금속과 GaCl₃를 용해시킨 상기 SO₂Cl₂ 전해액의 반응으로 피막을 형성하는 단계 및 피막이 형성된 상기 리튬 금속을 전극으로 형성하는 단계를 포함하는 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	SA112502
부처명	중소기업청
연구사업명	중소기업기술혁신개발사업
연구과제명	고온, 고출력 웨이퍼형 리튬일차전지
주관기관	(주)비즈로셀
연구기간	2011.06.01 ~ 2013.05.31

특허청구의 범위

청구항 1

리튬 전극과 SO_2Cl_2 전해액을 구비하는 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법에 있어서,

리튬 금속을 마련하는 단계;

상기 SO_2Cl_2 전해액에 갈륨계 화합물인 GaCl_3 를 용해하는 단계;

상기 리튬 금속 표면에 상기 리튬 금속과 GaCl_3 를 용해시킨 상기 SO_2Cl_2 전해액의 반응으로 피막을 형성하는 단계; 및

피막이 형성된 상기 리튬 금속을 전극으로 형성하는 단계;를 포함하는 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 금속은 리튬 호일(Lithium foil)의 형태인 것을 특징으로 하는 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 리튬 금속 표면에 피막을 형성하는 단계에서,

상기 피막은 상기 리튬 금속에 SO_2Cl_2 전해액을 롤 코팅법, 블레이드 코팅법, 스프레이 코팅법, 스핀 코팅법, 및 딥 코팅법 중 적어도 어느 하나의 코팅법에 의해 코팅하여 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 리튬 금속 표면에 피막을 형성하는 단계에서,

상기 리튬 금속을 SO_2Cl_2 전해액으로 표면처리 하여 형성되는 것을 특징으로 하는 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 리튬 금속 표면에 피막을 형성하는 단계에서,

상기 리튬 금속을 SO_2Cl_2 전해액에 24시간 이상 170시간 이하 동안 담지하는 것을 특징으로 하는 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 피막은 LiCl , Li_2O , Li_2S 중 적어도 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법.

청구항 9

리튬 전극과 SO_2Cl_2 전해액을 구비하는 리튬-염화 티오닐 전지의 평가방법에 있어서,

제1항, 제4항 내지 제8항 중 적어도 어느 한 항에 따라서 리튬-염화 티오닐 전지를 마련하는 단계;

제조된 상기 리튬-염화 티오닐 전지를 60°C 에서 저장하는 단계; 및

상기 리튬-염화 티오닐 전지를 평가하는 단계;를 포함하는 리튬-염화 티오닐 전지의 평가방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬-염화 티오닐 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 최저 강하전압을 향상시켜 전압성능이 우수한 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법 및 이의 평가방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬-염화 티오닐 전지는 소형이면서 가볍고, 일반 망간 전지, 알카라인 전지에 비하여 용량이 크고, 고전압을 얻을 수 있어 각종 전자기기의 전원으로 사용이 확대되고 있다. 특히, 리튬-염화 티오닐 전지는 5년 이상 저장 후 전지를 사용시에도 자가방전이 아주 적어 보존 용량이 양호하며, 저온(-20°C ~ -32°C)에서도 우수한 특성을 갖고 있다.

[0003] 그러나, 이러한 장점을 갖는 리튬-염화 티오닐 전지도 장시간 저장 후 사용시에는 리튬 표면에 발생하는 부도체막인 염화리튬(LiCl)이 형성되어 내부저항이 증가되어 초기 전압지연 현상과 작동전압이 감소되는 현상이 발생하는 문제점이 존재하였다.

[0004] 상기와 같은 부도체막의 성장을 억제시킨 상용화된 기술은 첫째로 시아노아크릴레이트(cyanoacrylate) 계열의 고분자를 코팅한 음극처리 기술, 둘째로 전해액 첨가제를 이용한 음극 표면제어 기술, 그리고 셋째로 세퍼레이터 바인더 조성을 활용한 기술이 있다.

[0005] 이들 기술은 초기전압지연시간을 수초 내지 수백초 이내로 단축하였으나 70°C 이상의 고온저장 후 최저 강하전압(TMV: Transient Minimum Voltage)의 저하 현상은 개선하지 못하였다. 요구되는 전압보다 TMV가 낮으면, 장비의 초기구동이 되지 않는 문제를 야기시키게 된다.

[0006] 본 발명에 관련된 배경기술로는 대한민국 특허공개공보 제10-2010- 0116973호(2010.11.02. 공개)에 개시된 리튬 금속산화물이 적용된 리튬이온2차전지를 구비하는 군용 축전지팩이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 리튬-염화 티오닐 전지의 리튬전극 표면에 리튬 금속과 SO_2Cl_2 전해액의 반응으로 형성된 피막

을 형성하여 최저 강하전압(TMV) 특성 및 임피던스 특성을 향상시킬 수 있는 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법 및 이의 평가방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법은, 리튬 전극과 SO₂Cl₂ 전해액을 구비하는 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법에 있어서, 리튬 금속을 마련하는 단계, 상기 SO₂Cl₂ 전해액에 갈륨계 화합물인 GaCl₃를 용해하는 단계, 상기 리튬 금속 표면에 상기 리튬 금속과 GaCl₃를 용해시킨 상기 SO₂Cl₂ 전해액의 반응으로 피막을 형성하는 단계 및 피막이 형성된 상기 리튬 금속을 전극으로 형성하는 단계;를 포함한다.

[0009] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 포함하는 리튬-염화 티오닐 전지의 평가방법은, 리튬 전극과 SO₂Cl₂ 전해액을 구비하는 리튬-염화 티오닐 전지의 평가방법에 있어서, 본 발명의 실시예에 따라서 리튬-염화 티오닐 전지를 마련하는 단계; 제조된 상기 리튬-염화 티오닐 전지를 60℃에서 저장하는 단계; 및 상기 리튬-염화 티오닐 전지를 평가하는 단계;를 포함한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명에 따르면, 리튬-염화 티오닐 전지의 리튬전극 표면에 리튬 금속과 SO₂Cl₂ 전해액의 반응으로 형성된 피막을 형성하여 최저 강하전압(TMV) 특성 및 임피던스 특성을 향상시킬 수 있으며 초기 작동 전압성능이 우수한 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법 및 이의 평가방법을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0011] 도 1a, 도 1b 및 도 1c는 각각 본 발명의 제1 실시예, 제2 실시예 및 비교예에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법을 개략적으로 나타낸 흐름도이다.

도 2a 내지 도 2c는 각각 본 발명의 실시예1, 실시예 2 및 비교예에 따라 제조된 리튬-염화 티오닐 전지의 방전 특성을 측정한 결과이다.

도 3a 내지 도 3c는 각각 본 발명의 실시예1, 실시예 2 및 비교예에 따라 제조된 리튬-염화 티오닐 전지의 임피던스(impedance)를 측정한 결과이다.

도 4a 내지 도 4c는 각각 본 발명의 실시예1, 실시예 2 및 비교예에 따라 제조된 리튬-염화 티오닐 전지 음극인 리튬 호일의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.

[0013] 이하, 도 1a 내지 도 4c를 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법 및 이의 평가방법에 대하여 상세하게 설명한다.

[0014] 도 1a 및 도 1b는 각각 본 발명의 제1 실시예 및 제2 실시예에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법을 개략적으로 나타낸 흐름도이고, 도 1c는 본 발명의 비교예에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법을 개략적으로 나타낸 흐름도이다.

[0015] 도 1a를 참조하면, 본 발명의 제1 실시예에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법(S100)은 리튬 금속을 마련하는 단계(S110), 상기 리튬 금속 표면에 상기 리튬 금속과 SO₂Cl₂ 전해액의 반응으로 형성된 피막을 형성하는

단계(S120) 및 피막이 형성된 상기 리튬 금속을 전극으로 형성하는 단계(S130)를 포함한다.

- [0016] 본 발명의 제1 실시예에 따르면, 상기 SO_2Cl_2 전해액에는 알루미늄계 또는 갈륨계 화합물을 용해된다. 구체적으로, 알루미늄계 화합물은 AlCl_3 일 수도 있고, 갈륨계 화합물은 GaCl_3 일 수 있으나, 알루미늄계 및 갈륨계 화합물이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0017] 여기서, 상기 리튬 금속은 리튬 호일(Lithium foil)의 형태인 것이 일반적이다. 리튬 금속 표면에 피막을 형성하는 단계(S120)에서, 피막은 상기 리튬 금속에 SO_2Cl_2 전해액을 롤 코팅법, 블레이드 코팅법, 스프레이 코팅법, 스핀 코팅법, 및 딥 코팅법 중 적어도 어느 하나의 코팅법에 의해 코팅하여 형성되는 것이 바람직하나, 피막을 형성하는 방법은 이에 한정되지 않는다.
- [0018] 다른 방법으로, 리튬 금속 표면에 피막을 형성하는 단계(S120)에서, 피막은 리튬 금속을 SO_2Cl_2 전해액에 담지하여 형성될 수도 있으나, 피막을 형성하는 방법은 이에 한정되지 않는다. 이 경우, 리튬 금속을 SO_2Cl_2 전해액에 24시간 이상 170시간 이하 동안 담지하여 피막을 형성할 수 있다. 리튬 금속을 SO_2Cl_2 전해액에 24시간 미만의 시간 동안 담지하는 경우에는 형성된 피막의 두께가 얇고 치밀하지 않아 최저 강하전압(TMV)을 향상시키는 효과가 미미하다. SO_2Cl_2 로 형성된 피막의 경우 일정 두께의 피막이 형성되면 피막이 더 이상 자라지 않기 때문에, 리튬 금속을 SO_2Cl_2 전해액에 24 ~ 170시간 정도 표면처리를 수행하면 저장시간에 따라 원하는 두께의 피막을 형성할 수 있으며, 그 이상을 수행하더라도 초기전압지연 현상이 주목할 만큼 개선되지 않기 때문에 더 이상의 표면처리는 큰 의미가 없다.
- [0019] 리튬 금속 표면에 형성되는 피막은 리튬 금속, 즉 리튬 호일과 SO_2Cl_2 전해액의 반응물인 LiCl , Li_2O , Li_2S 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0020] 피막이 형성된 상기 리튬 금속을 전극으로 형성하는 단계(S130)에서, 리튬 금속은 리튬-염화 티오닐 전지의 음극으로 사용될 수 있다.
- [0021] 도 1b를 참조하면, 본 발명의 제2 실시예에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법(S200)은 리튬 금속을 마련하는 단계(S210), 상기 리튬 금속 표면에 상기 리튬 금속과 SO_2Cl_2 전해액의 반응으로 형성된 피막을 형성하는 단계(S220) 및 피막이 형성된 상기 리튬 금속을 전극으로 형성하는 단계(S230)를 포함한다.
- [0022] 본 발명의 제2 실시예에 따르면, 상기 SO_2Cl_2 전해액에는 제2 실시예와는 다르게 알루미늄계 화합물 또는 갈륨계 화합물을 용해하지 않는다.
- [0023] 여기에서도, 상기 리튬 금속은 리튬 호일(Lithium foil)의 형태인 것이 일반적이다. 리튬 금속 표면에 피막을 형성하는 단계(S120)에서, 피막은 상기 리튬 금속에 SO_2Cl_2 전해액을 스프레이 롤 코팅법, 블레이드 코팅법, 스프레이 코팅법, 스핀 코팅법, 및 딥 코팅법 중 적어도 어느 하나의 코팅법에 의해 코팅하여 형성되는 것이 바람직하나, 피막을 형성하는 방법은 이에 한정되지 않는다.
- [0024] 다른 방법으로, 리튬 금속 표면에 피막을 형성하는 단계(S120)에서, 피막은 리튬 금속을 SO_2Cl_2 전해액에 Dip coating을 통해 형성될 수도 있으나, 피막을 형성하는 방법은 이에 한정되지 않는다. 이 경우, 리튬 금속을 SO_2Cl_2 전해액에 24시간 이상 170시간 이하 동안 담지하여 피막을 형성할 수 있다. 리튬 금속 표면에 형성되는 피막은 리튬 금속, 즉 리튬 호일과 SO_2Cl_2 전해액의 반응물인 LiCl , Li_2O , Li_2S 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [0025] 피막이 형성된 상기 리튬 금속을 전극으로 형성하는 단계(S230)에서, 리튬 금속은 리튬-염화 티오닐 전지의 음극으로 사용될 수 있다.
- [0026] 도 1c를 참조하면, 본 발명의 비교예에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법(S300)은 리튬 금속을 마련하는 단계(S310) 및 상기 리튬 금속을 전극으로 형성하는 단계(S330)를 포함한다.
- [0027] 본 발명의 비교예에 따르면, 제1 실시예 및 제2 실시예와는 다르게 리튬 금속의 표면에 피막을 형성하지

않는다.

- [0028] 여기에서도, 상기 리튬 금속은 리튬 호일(Lithium foil)의 형태인 것이 일반적이다. 상기 리튬 금속을 전극으로 형성하는 단계(S330)에서, 리튬 금속은 리튬-염화 티오닐 전지의 음극으로 사용될 수 있다.
- [0029] 다음, 본 발명의 실시예1, 실시예 2 및 비교예에 따라 제조된 리튬-염화 티오닐 전지를 마련하는 단계, 제조된 상기 리튬-염화 티오닐 전지를 72℃에서 저장하는 단계 및 상기 리튬-염화 티오닐 전지를 평가하는 단계를 포함한다. 72℃ 저장을 하는 이유는 최저 강하전압(TMV) 실험 평가를 위해 고온가속 환산을 하기 위해서이다. 72℃에서 9일 동안 저장하는 것은 상온에서 1년 동안 저장하는 것과 동일하다고 계산할 수 있다. 예를 들어, 72℃에서 90일 동안 저장하면 10년 동안 상온에서 보관한 전지와 동일하다고 볼 수 있다. 최저 강하전압(TMV)은 보관 기간이 길수록 낮아(악화)지므로 고온가속 저장 후 평가를 하면 혹독한 조건에서의 최저 강하전압(TMV)을 관찰할 수 있다.
- [0030] 상기 리튬-염화 티오닐 전지를 저장하는 단계에서, 리튬-염화 티오닐 전지는 9일 이상의 기간 동안 저장되는 것이 바람직하다. 리튬-염화 티오닐 전지를 72℃ 9일 미만의 시간 동안 저장하는 경우에는 최저 강하전압(TMV)의 발생이 미미하여 본 발명으로 개선된 최저 강하전압(TMV)을 관찰할 수 없게 되므로 바람직하지 않다.
- [0031] 상기 리튬-염화 티오닐 전지를 평가하는 단계에서는, 리튬-염화 티오닐 전지의 방전 특성을 측정할 수 있다. 또한, 리튬-염화 티오닐 전지의 임피던스(impedance)를 측정할 수 있다.
- [0032] 도 2a 내지 도 2c는 각각 본 발명의 실시예1, 실시예 2 및 비교예에 따라 제조된 리튬-염화 티오닐 전지의 방전 특성을 측정한 결과이다.
- [0033] 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 방전 특성을 측정한 결과, 최저 강하전압(TMV: Transient Minimum Voltage)은 3.3V로 측정되었다. 본 발명의 실시예 2에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 방전 특성을 측정한 결과, 최저 강하전압(TMV)은 3.4V로 측정되었다. 이에 비하여, 본 발명의 비교예에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 방전 특성을 측정한 결과, 최저 강하전압(TMV)은 1.7V로 측정되었다.
- [0034] 상기 결과에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 비교예에 따라 리튬 금속 표면에 SO₂Cl₂ 전해액을 반응시키지 않은 리튬-염화 티오닐 전지(Li/SOCl₂)는 리튬 금속과 SOCl₂의 상호 화학작용에 의해 추후 피막을 형성하여 낮은 전압에서 최저 강하전압이 형성된다. 최저 강하전압이 낮으면 온도 조건에 따라 장비의 초기동작이 되지 않아 불량으로 인식되는 등의 단점을 가진다.
- [0035] 반면, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따라 리튬 금속 표면에 SO₂Cl₂ 전해액을 반응시켜 Li 금속과 SO₂Cl₂의 상호 화학작용에 의해 피막을 형성할 경우에는, SOCl₂ 전지의 낮은 TMV와는 달리 TMV가 3.3V이상으로 높게 형성되며 TMV에 의해 발생하는 부작용은 미미하다.
- [0036] 따라서, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따르면, 리튬 금속과 SO₂Cl₂ 전해액의 단순한 화학 반응을 이용하여 리튬 금속 표면에 LiCl, Li₂O, Li₂S 등의 피막을 형성하며, 형성된 피막이 Li/SOCl₂ 전지의 TMV를 Li/SO₂Cl₂ 수준(3.3V 이상)으로 높일 수 있다.
- [0037] 도 3a 내지 도 3c는 각각 본 발명의 실시예1, 실시예 2 및 비교예에 따라 제조된 리튬-염화 티오닐 전지의 임피던스(impedance)를 측정한 결과이다.
- [0038] 본 발명의 실시예 1에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 임피던스를 측정한 결과, 그 값이 250Ω이하로 측정되었다. 본 발명의 실시예 2에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 임피던스를 측정한 결과, 그 값이 250Ω이하로 측정되었다. 이에 비하여, 본 발명의 비교예에 따른 리튬-염화 티오닐 전지의 임피던스를 측정한 결과, 그 값이 3800Ω이상으로 측정되었다.
- [0039] 상기 결과에서 볼 수 있듯이, 본 발명의 비교예에 따라 리튬 금속 표면에 SO₂Cl₂ 전해액을 반응시키지 않은 리튬-염화 티오닐 전지(Li/SOCl₂)는 리튬 금속과 SOCl₂의 상호 화학작용에 의해 추후 피막을 형성하여 임피던스가 높

게 측정되었다. 이에 따라서, 최저 강하전압(TMV)은 낮게 측정된다.

[0040] 반면, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따라 리튬 금속 표면에 SO₂Cl₂ 전해액을 반응시켜 Li 금속과 SO₂Cl₂의 상호 화학작용에 의해 피막을 형성할 경우에는, SOCl₂ 전지의 높은 임피던스와는 달리 임피던스가 낮게 측정되었다. 이에 따라서, 최저 강하전압은 높게 측정된다.

[0041] 따라서, 본 발명의 실시예 1 및 실시예 2에 따르면, 리튬 금속과 SO₂Cl₂ 전해액의 단순한 화학 반응을 이용하여 리튬 금속 표면에 LiCl, Li₂O, Li₂S 등의 피막을 형성하며, 형성된 피막이 Li/SOCl₂ 전지의 임피던스를 Li/SO₂Cl₂ 수준(250 이하)으로 낮출 수 있다.

표 1

	TMV (V)	Impedance (Ω)	리튬 금속 표면
실시예 1	3.33	3800 이상	SO ₂ Cl ₂ 코팅
실시예 2	3.40	250 이하	SO ₂ Cl ₂ 코팅+리튬염
비교예	1.70	250 이하	코팅 안됨

[0042]

[0043] 도 4a 내지 도 4c는 각각 본 발명의 실시예1, 실시예 2 및 비교예에 따라 제조된 리튬-염화 티오닐 전지 음극인 리튬 호일의 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope) 사진이다.

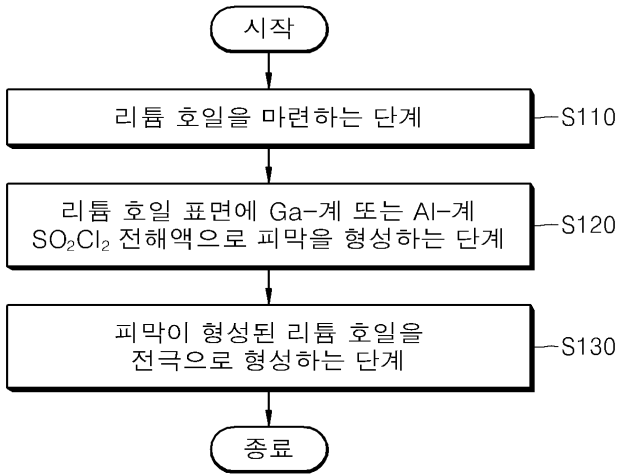
[0044] 실시예 1과 비교예의 리튬 표면에 형성된 피막의 종류 및 두께 등은 주사전자현미경(SEM) 상에서는 구분되지 않으며, 사진과 같이 치밀하게 형성되었다. 리튬염을 첨가한 SO₂Cl₂ 전해액으로 코팅된 실시예 2는 리튬 표면에 염이 석출되어 표면의 형상변화가 생겼으나 최저 강하전압(TMV)의 개선 효과는 실시예 1과 동일하다. 따라서, 본 주사현미경 사진을 통해 최저 강하전압(TMV)의 억제는 리튬 표면의 형상 변화와 관계없이 SO₂Cl₂와 리튬의 화학반응에 의해 형성된 피막에 기여되었다고 판단할 수 있다.

[0045] 본 발명에 따르면, 리튬-염화 티오닐 전지의 리튬전극 표면에 리튬 금속과 SO₂Cl₂ 전해액의 반응으로 형성된 피막을 형성하여 최저 강하전압(TMV) 특성 및 임피던스 특성을 향상시키며 전압성능이 우수한 리튬-염화 티오닐 전지의 제조방법 및 이의 평가방법을 제공할 수 있다.

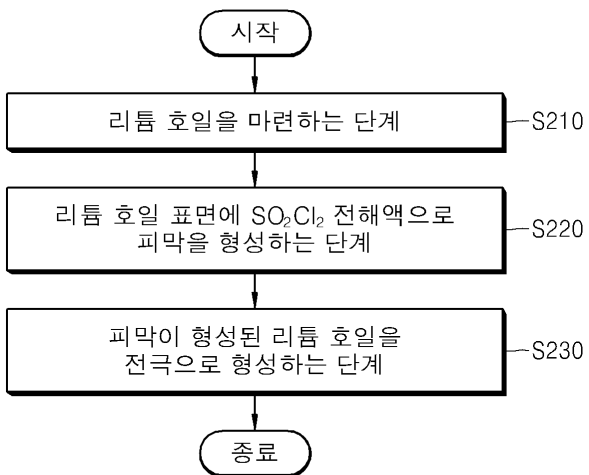
[0046] 이상에서는 본 발명의 실시예를 중심으로 설명하였지만, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 기술자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형은 본 발명이 제공하는 기술 사상의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서, 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

도면

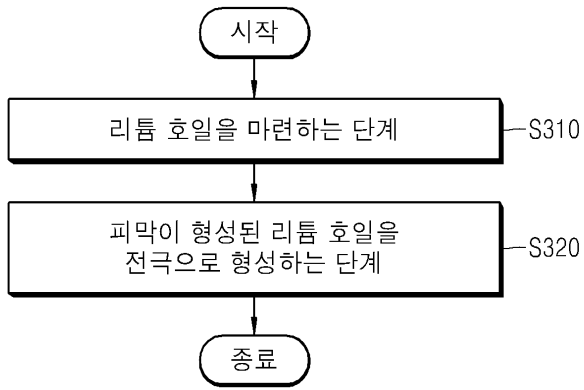
도면1a



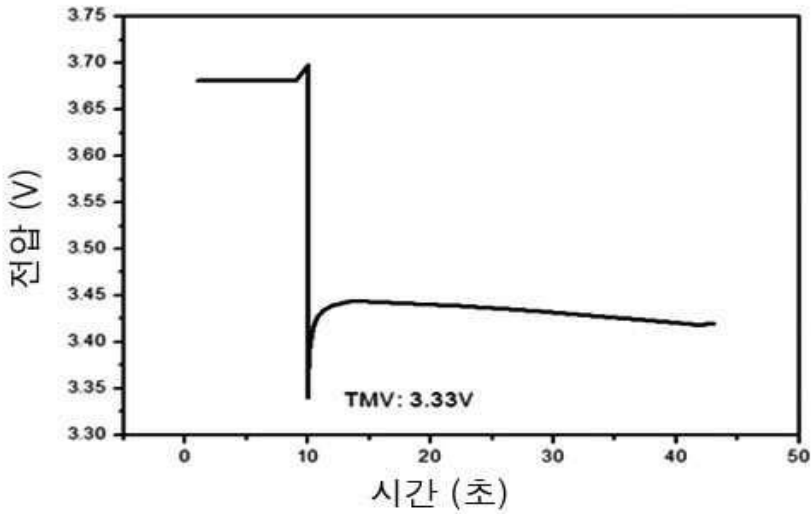
도면1b



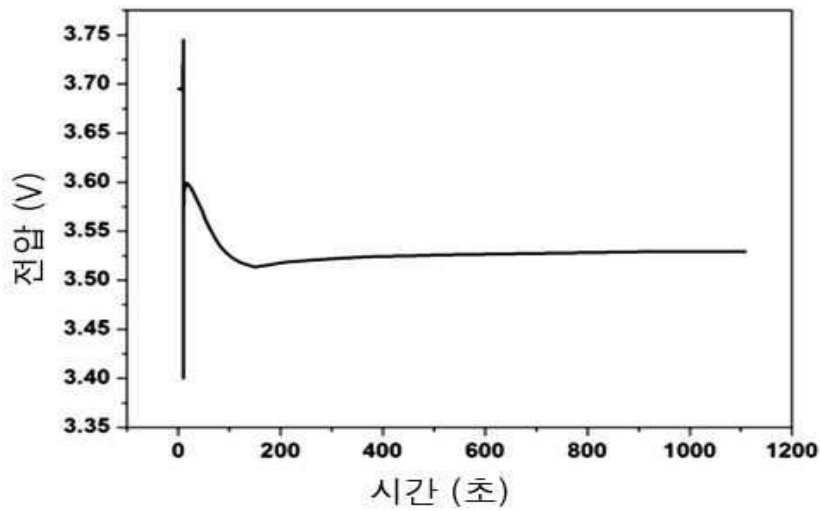
도면1c



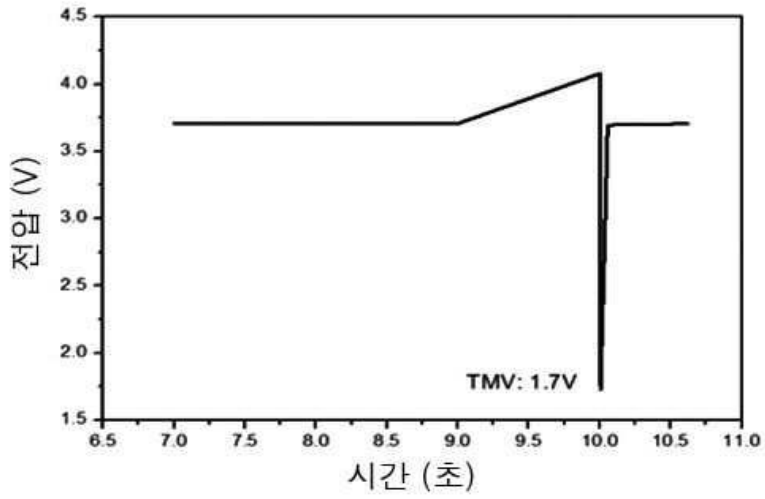
도면2a



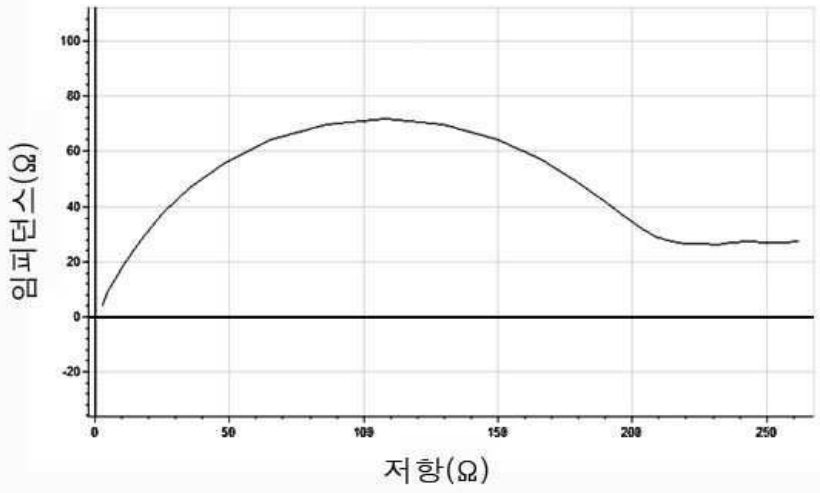
도면2b



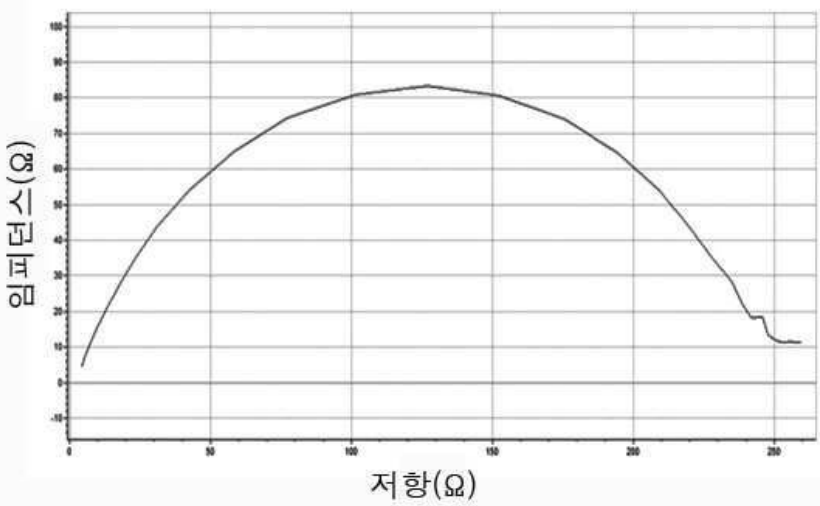
도면2c



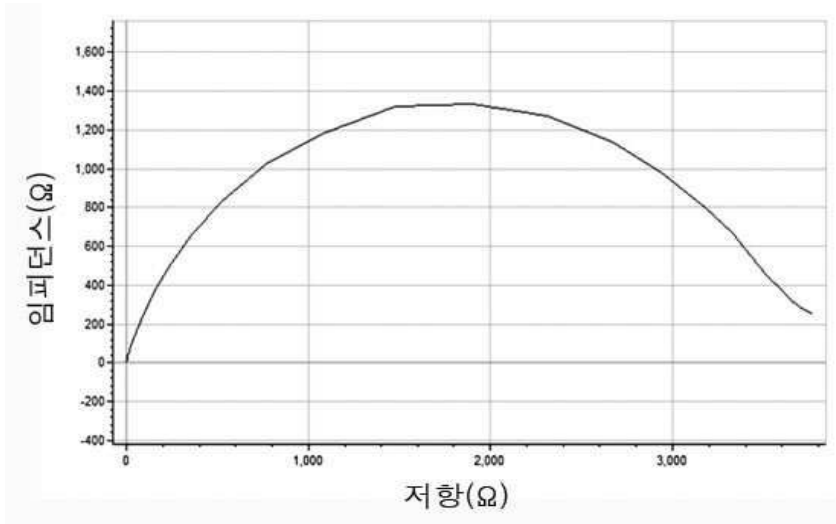
도면3a



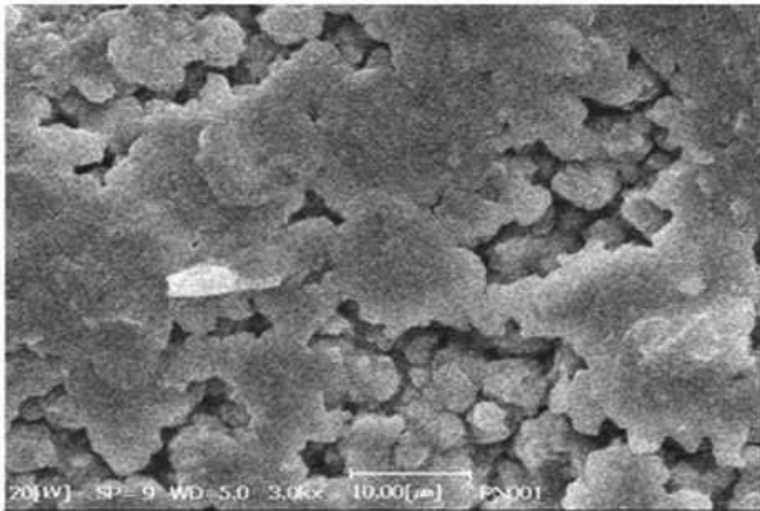
도면3b



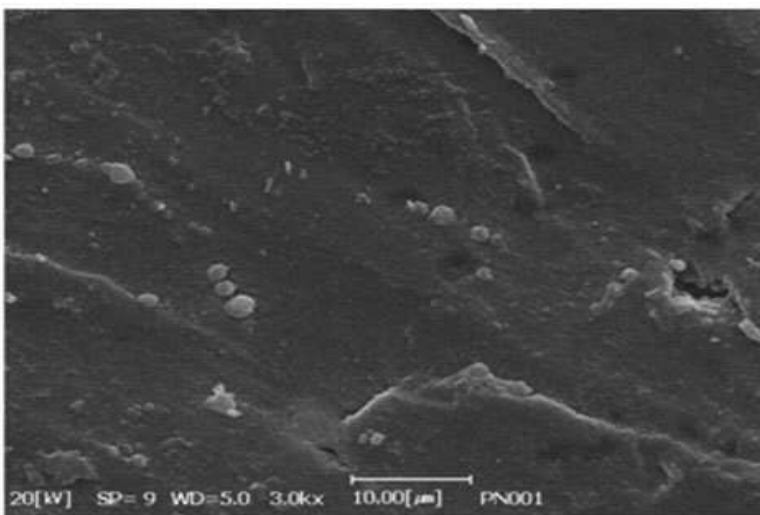
도면3c



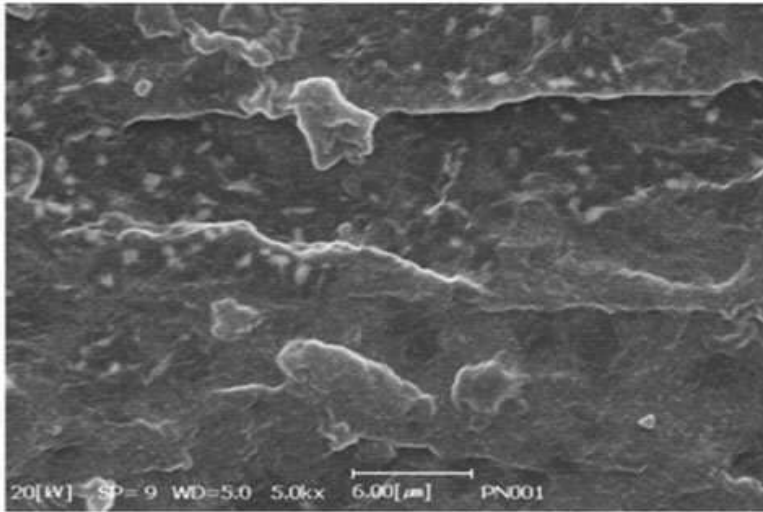
도면4a



도면4b



도면4c



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 9

【변경전】

제1항 내지 제8항

【변경후】

제1항, 제4항 내지 제8항