

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 5월 25일 (25.05.2023)



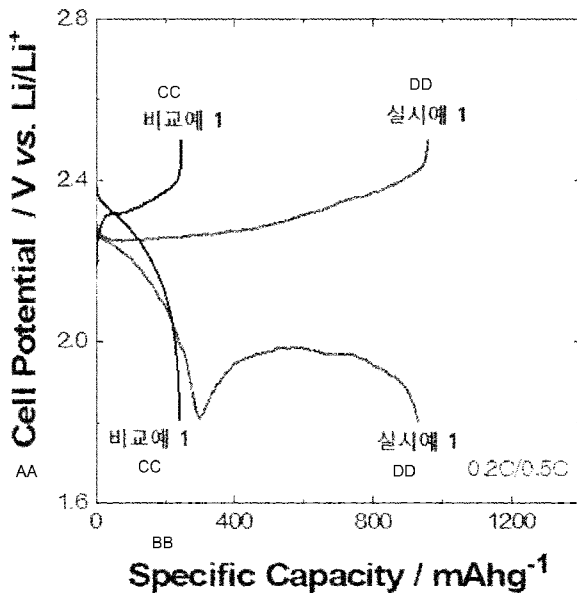
(10) 국제공개번호
WO 2023/090682 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/016525
- (22) 국제출원일: 2022년 10월 27일 (27.10.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2021-0159053 2021년 11월 18일 (18.11.2021)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 조현아 (CHO, Hyunah); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 안지현 (AHN, Jeehyun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이창훈 (LEE, Changhoon); 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, 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 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, 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, 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).

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode for a lithium secondary battery and to a lithium secondary battery comprising same. More specifically, by adding a predetermined amount of a metal oxide-based additive to the positive electrode, it is possible to improve discharge capacity and lifespan characteristics of the lithium secondary battery.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 상기 양극에 금속산화물계 첨가제를 일정량 첨가함으로써 상기 리튬 이차전지의 방전 용량 및 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

AA ... Cell Potential / V vs. Li/Li⁺
 BB ... Specific Capacity / mAhg⁻¹
 CC ... Comparative example 1
 DD ... Example 1

WO 2023/090682 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2021년 11월 18일자 한국 특허출원 제2021-0159053호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.
- [2] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 최근 전자 기기 분야와 전기 자동차 분야의 급속한 발전에 따라 이차전지의 수요가 증가하고 있다. 특히, 휴대용 전자 기기의 소형화 및 경량화 추세에 따라, 그에 부응할 수 있는 고에너지 밀도를 갖는 이차전지에 대한 요구가 커지고 있다.
- [4] 이차전지 중 리튬-황 이차전지는 황-황 결합을 갖는 황계 화합물을 양극 활물질로 사용하고, 리튬과 같은 알칼리 금속 또는 리튬 이온과 같은 금속 이온의 삽입 및 탈삽입이 일어나는 탄소계 물질 또는 리튬과 합금을 형성하는 실리콘이나 주석 등을 음극 활물질로 사용하는 이차전지다. 구체적으로, 환원 반응인 방전시 황-황 결합이 끊어지면서 황의 산화수가 감소하고, 산화 반응인 충전시 황의 산화수가 증가하면서 황-황 결합이 다시 형성되는 산화-환원 반응을 이용하여 전기적 에너지를 저장하고 생성한다.
- [5] 특히, 리튬-황 이차전지의 양극 활물질로 사용되는 황은 이론 에너지 밀도가 1675 mAh/g으로, 기존의 리튬 이차전지에 사용되는 양극 활물질에 비해 5배 정도 높은 이론 에너지 밀도를 가지고 있어 고출력 및 고에너지 밀도의 발현이 가능한 전지이다. 이에 더해 황은 값이 저렴하고 매장량이 풍부해 공급이 용이하며 환경친화적이라는 이점 때문에 휴대용 전자 기기 뿐만 아니라 전기 자동차와 같은 중대형 장치의 에너지원으로 주목받고 있다.
- [6] 그러나, 상기 리튬-황 이차전지는 구동 중 양극에서 폴리설파이드가 형성되어 용출되고, 셔틀링 현상이 나타날 수 있어, 이로 인하여 양극 활물질이 비가역적으로 손실되고 전지의 수명 특성이 저하되는 문제가 있다.
- [7] 이러한 리튬-황 이차전지의 수명 특성 저하 문제를 해결하기 위하여, 폴리설파이드 흡착 물질 또는 산화환원 매개체(redox mediator)를 양극에 첨가하거나, 분리막 표면을 폴리설파이드 흡착 또는 반발 물질로 코팅하는 등의 연구가 진행되고 있다.
- [8] 예를 들어, 일본공개특허 제2004-179160호 및 한국공개특허 제2015-046861호는 무기 첨가제를 포함하는 리튬-황 이차전지용 양극을

- 개시하나, 전지의 수명 특성 향상에는 다소 한계가 있다.
- [9] 따라서, 리튬-황 이차전지의 수명 특성 향상에 현저한 효과를 나타낼 수 있는 물질 개발에 대한 요구가 지속되고 있다.
- [10] [선행기술문헌]
- [11] [특허문헌]
- [12] (특허문헌 1) 일본공개특허 제2004-179160호
- [13] (특허문헌 2) 한국공개특허 제2015-0046861호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명자들은 금속산화물계 첨가제인 산화 니오븀 텅스텐(niobium tungsten oxide)를 리튬-황 이차전지의 양극에 첨가할 경우, 양극의 방전 용량과 전지의 수명 특성이 개선되는 것을 확인하였다.
- [15] 따라서, 본 발명의 목적은 방전 용량 및 수명 특성이 향상된 리튬 이차전지용 양극을 제공하는데 있다.
- [16] 본 발명의 다른 목적은 방전 용량 및 수명 특성이 우수한 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [17] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 양극 활물질층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 있어서, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질인 황-탄소 복합체, 바인더 및 금속산화물계 첨가제를 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.
- [18] 본 발명은 또한, 상기 양극, 음극 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따르면, 리튬 이차전지의 양극에 금속산화물계 첨가제를 첨가함으로써, 양극의 용량을 향상시키고 전지의 방전 용량 및 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 도 1은 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 리튬-황 이차전지에 대한 방전 용량을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [21] 도 2는 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 리튬-황 이차전지의 수명 특성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [22] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [23] 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.

[24]

[25] 리튬 이차전지용 양극

[26] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극에 관한 것으로, 상기 양극은 양극 활물질층을 포함하고, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질인 황-탄소 복합체, 바인더 및 금속산화물계 첨가제를 포함한다.

[27] 구체적으로, 본 발명의 리튬 이차전지용 양극은 양극 집전체; 및 상기 집전체의 적어도 일면에 형성된 양극 활물질층;을 포함할 수 있다.

[28]

[29] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극에 있어서, 상기 금속산화물계 첨가제는 양극 활물질층에 포함되어 양극의 용량을 향상시키고, 전지의 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[30] 상기 금속산화물계 첨가제는 폴리설파이드의 흡·탈착과, 장쇄(long chain)를 가지는 폴리설파이드에서 단쇄(short)를 가지는 폴리설파이드로의 반응을 촉진하여 폴리설파이드의 셔틀링(shuttling) 현상을 억제할 수 있다.

[31] 상기 금속산화물계 첨가제는 산화 니오븀 텅스텐(niobium tungsten oxide), 산화철, 수산화철, 산화티타늄, 산화아연, 산화망간, 산화니켈 및 산화규소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[32] 예를 들어, 상기 리튬 이차전지가 리튬-황 이차전지일 경우, 양극 활물질에 포함된 황 성분으로 인하여, 양극에서 음극으로 폴리설파이드가 확산되는 셔틀링 현상이 일어난다. 상기 폴리설파이드의 확산이 지속되면 양극의 용량이 감소되고, 전지의 수명이 저하되게 된다. 특히 장쇄를 가지는 폴리설파이드는 유기 전해액에 대한 용해도가 높기 때문에 유기 전해액을 통해 양극에서 음극 쪽으로 일어나는 폴리설파이드의 셔틀링 현상을 억제할 필요가 있다. 상기 금속산화물계 첨가제를 포함하는 양극에서는, 폴리설파이드의 흡·탈착과 장쇄를 가지는 폴리설파이드에서 단쇄를 가지는 폴리설파이드(Li_2S_2 , Li_2S)로의 반응이 촉진되어, 폴리설파이드의 셔틀링 현상이 억제될 수 있다. 이에 따라, 양극의 용량 저하 현상이 최소화되어 전지의 수명 특성이 개선될 수 있다.

[33]

[34] 또한, 상기 금속산화물계 첨가제는 상기 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 구체적으로, 상기 금속산화물계 첨가제의 함량은 1 중량% 이상, 2 중량% 이상 또는 3 중량% 이상일 수 있고, 8 중량% 이하, 9 중량% 이하 또는 10 중량% 이하일 수 있다. 상기 금속산화물계 첨가제의 함량이 1 중량% 이하이면 양극의 용량과 전지 수명 개선 효과가 미미할 수 있고, 10 중량% 초과이면 전극 내 활물질의 양이 감소되어 용량이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[35]

- [36] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극에 있어서, 상기 황-탄소 복합체는 양극 활물질로 사용된 것일 수 있다. 상기 황-탄소 복합체는 황이 전해질로 유출되는 것을 감소시키고, 황이 포함된 전극의 전기 전도도를 높이기 위해 탄소재와 황을 혼합시킨 것이다.
- [37] 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.
- [38] 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.
- [39] 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.
- [40] 또한, 상기 황-탄소 복합체에 있어서, 상기 탄소재는 다공성 탄소재일 수 있으며, 일반적으로 다양한 탄소 재질의 전구체를 탄화시킴으로써 제조될 수 있다.
- [41] 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.
- [42] 상기 다공성 탄소재의 형태는 구형, 봉형, 침상형, 판상형, 튜브형 또는 벌크형으로 리튬 이차전지에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다.
- [43] 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;

단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 등의 탄소나노튜브(CNT); 그라파이트 나노파이버(GNF), 탄소 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 및 활성탄소로 이루어진 균으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는, 상기 다공성 탄소재는 그라파이트일 수 있다.

[44]

[45] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극에 있어서, 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.

[46]

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.

[47]

[48] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극에 있어서, 상기 양극의 리튬 이온 이동경로를 확보할 수 있도록 도전재를 추가로 포함할 수 있다.

[49]

상기 도전재는 양극에서 리튬 이온 이동경로(path)를 확보할 수 있도록 하는 도전 구조와 기공 분포를 형성 및 유지시켜줄 수 있다.

[50]

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 균에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

[51]

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.

[52]

[53] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극에 있어서, 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 이때, 상기 양극 집전체는 양극 활물질과의 접착력을 높일 수도 있도록, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태를 사용할 수 있다.

[54]

[55] 리튬 이차전지용 양극의 제조방법

[56] 본 발명은 또한, 리튬 이차전지용 양극의 제조방법에 관한 것이다.

[57] 상기 리튬 이차전지용 양극의 제조방법은, (S1) 황-탄소 복합체, 바인더 및 고기공도 도전제를 이용하여 양극 슬러리를 제조하는 단계; 및 (S2) 상기 양극 슬러리를 양극 집전체에 코팅 및 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[58]

[59] 상기 (S1) 단계에서, 황-탄소 복합체, 바인더 및 고기공도 도전제를 이용하여 양극 슬러리를 제조할 수 있다.

[60] 상기 황-탄소 복합체를 제조하기 위해, 탄소재와 황을 규정된 중량비로 혼합한 후 120 내지 180 °C에서 10 분 내지 1시간 동안 열처리를 하여 황-탄소 복합체를 제조할 수 있다. 이때, 사용된 점형 탄소재와 황의 구체적인 종류 및 중량비는 앞서 설명한 바와 동일하다.

[61] 그 후, 상기 황-탄소 복합체, 바인더 및 금속산화물계 첨가제를 용매에 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 제조하기 위하여 사용된 바인더 및 금속산화물계 첨가제의 종류 및 사용량은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[62] 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, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리딘, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸 및 프로피온산 에틸로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 특히 물(증류수)이나 무수 알코올계 용매를 사용하는 경우, 양극 활물질 손상을 방지할 수 있어 바람직하다 |

[63] 상기 양극 슬러리의 농도는 코팅 공정을 원활하게 수행할 수 있는 정도이면 특별히 제한되는 것은 아니다.

[64]

[65] 상기 (S2) 단계에서는, 상기 양극 슬러리를 양극 집전체에 코팅 및 건조시켜, 양극 활물질층을 형성하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[66]

[67] 리튬 이차전지

[68] 본 발명은 또한, 전술한 바와 같은 양극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[69] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 양극, 음극, 이들 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함할 수 있다.

[70]

[71] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 이차전지의 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질을 갖는 음극 활물질층을 포함할 수 있다.

[72] 상기 음극 활물질로는 통상적으로 리튬금속, 리튬이온이 흡장 및 방출될 수 있는 탄소재, 규소 또는 주석 등을 사용할 수 있다. 상기 탄소재로는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다. 이때 음극은 결합제를 포함할 수 있으며, 결합제로는 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 등, 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.

[73] 또한, 상기 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.

[74] 이때, 상기 음극 활물질층은 바인더, 도전제, 충전제 및 기타 첨가제 등을 추가로 포함할 수 있다.

[75] 상기 바인더는 전극 활물질과 도전제의 결합과 집전체에 대한 결합을 위해 사용한다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분,

하이드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

- [76] 상기 도전재는 전극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위해 사용한다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등이 사용될 수 있다.
- [77] 상기 충전제는 전극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [78] 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.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 μm 내지 100 μm , 또는 5 μm 내지 50 μm 이다.
- [82] 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.

[83]

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

[85]

[86] 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.

[87]

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 할로젠화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리가 있다. 이들의 할로젠화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[88]

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 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있다.

[89]

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.

[90]

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.

- [91] 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.
- [92] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.
- [93] 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.
- [94] 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.
- [95]
- [96] 본 발명은 또한, 상기 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공한다.
- [97] 상기 전지모듈은 고온 안정성, 긴 사이클 특성 및 높은 용량 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.
- [98] 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; 전기자전거(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

- [99] 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.
- [100]
- [101] 실시예 1: 리튬-황 이차전지용 양극 및 리튬-황 이차전지 제조
- [102] (1)양극 제조

- [103] 황과 탄소제인 탄소나노튜브를 75 : 25의 중량비로 혼합한 후, 155°C에서 30분 동안 열처리를 하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.
- [104] 상기 황-탄소 복합체 90 중량%, 바인더로서 스티렌-부타디엔고무/카르복시메틸 셀룰로오스(SBR:CMC=7:3(w/w)) 5 중량% 및 금속산화물계 첨가제로서 산화 니오븀 텅스텐(niobium tungsten oxide) 5 중량%를 혼합하고, 물에 용해시켜 농도 (고형분 함량을 기준으로 한 농도 20%)인 양극 슬러리를 제조하였다.
- [105] 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체 상에 코팅하여 양극 활물질층을 형성하고, 건조 및 압연하여 양극을 제조하였다.
- [106]
- [107] (2) 리튬-황 이차전지 제조
- [108] 양극은 상기 제조된 양극을 사용하고, 음극으로서 리튬 금속을 사용하며, 전해액은 용매로서 2-MF/DME(33:77, v/v)의 혼합용매를 사용하고, 3 중량%의 LiNO₃를 포함하는 (2-MF: 2-메틸푸란, DME: 디메톡시에탄) 조성으로 하여 제조된 전해액 및 다공성 폴리올틸렌 분리막을 사용하여 파우치셀 형태의 리튬-황 이차전지를 제조하였다.
- [109]
- [110] 실시예 2
- [111] 금속산화물계 첨가제인 산화 니오븀 텅스텐의 함량을 3 중량%로 한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 리튬-황 이차전지를 제조하였다.
- [112]
- [113] 실시예 3
- [114] 금속산화물계 첨가제인 산화 니오븀 텅스텐의 함량을 1 중량%로 한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 리튬-황 이차전지를 제조하였다.
- [115]
- [116] 비교예 1
- [117] 양극 제조시 산화 니오븀 텅스텐(niobium tungsten oxide)을 사용하지 않은 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 및 리튬-황 이차전지를 제조하였다
- [118]
- [119] 실험예 1: 리튬-황 이차전지의 성능 개선 효과 분석
- [120] 실시예 및 비교예에서 제조된 리튬-황 이차전지에 대해서 성능에 대한 실험을 실시하여, 그 결과를 하기 표 1에 기재하였다.
- [121]
- [122] (1)방전 용량 평가
- [123] 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 리튬-황 이차전지에 대하여, 25°C에서 CC(Constant Current) 모드로 0.1C, 1.8V가 될 때까지 방전시키고, 0.1C의 정전류로 2.5V까지 충전하여 방전 용량을 측정하고 비교하였다.
- [124]

[125] (2)수명성능 평가

[126] 상기 방전 용량 평가 실험을 수행한 전지에 대하여, 25°C에서 CC(Constant Current) 모드로 0.5C, 1.8V가 될 때까지 방전시키고, 0.2C 정전류로 2.5V 까지 충전하여 수명 성능을 평가하였다.

[127]

[128] [표1]

	금속산화물계 첨가제의 함량에 따른 물성 실험 결과			
	금속산화물계 첨가제	함량	방전용량 (0.1C, mAh/g)	수명 (@0.5C, 80% retention)
실시에 1	niobium tungsten oxid	5 중량%	1077	394 cycle
실시에 2	niobium tungsten oxid	3 중량%	1080	270 cycle
실시에 3	niobium tungsten oxid	1 중량%	1080	구동 불가
비교예 1	-	-	1080	구동 불가

[129]

[130] 그 결과, 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 실시에 1과 실시에 2는 방전용량과 수명 특성이 모두 우수한 것으로 나타났다.

[131] 실시에 3은 금속산화물계 첨가제의 함량을 실시에 1 및 실시에 2에 비해 더 감소시킨 것으로 방전용량은 유사하나, 수명 특성을 측정하기까지 구동하기는 불가능한 것으로 나타났다.

[132] 비교예 1은 금속산화물계 첨가제를 포함하지 않는 경우로서, 실시에 3과 유사한 결과를 나타냈다.

[133]

[134] 도 1은 실시에 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 양극을 포함하는 리튬-황 이차전지에 대한 방전 용량을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[135] 도 1에 나타난 바와 같이, 발현 가능한 0.5C 방전 용량을 비교하면, 실시에 1은 930 mAh/g이고, 비교예 1은 255 mAh/g 인 것을 알 수 있다.

[136]

[137] 도 2는 실시에 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 양극을 포함하는 리튬-황 이차전지의 수명 특성을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[138] 도 2에 나타난 바와 같이, 실시에 1은 300 사이클(cycle) 이상 구동이 가능하였지만, 비교예 1은 구동 불가능한 것으로 나타났다.

[139]

[140] 이와 같은 결과로부터, 리튬-황 이차전지의 양극에 금속산화물계 첨가제를 일정 함량을 첨가할 경우, 전지의 방전 용량과 수명 특성을 개선시킬 수 있다는 것을 확인할 수 있었다.

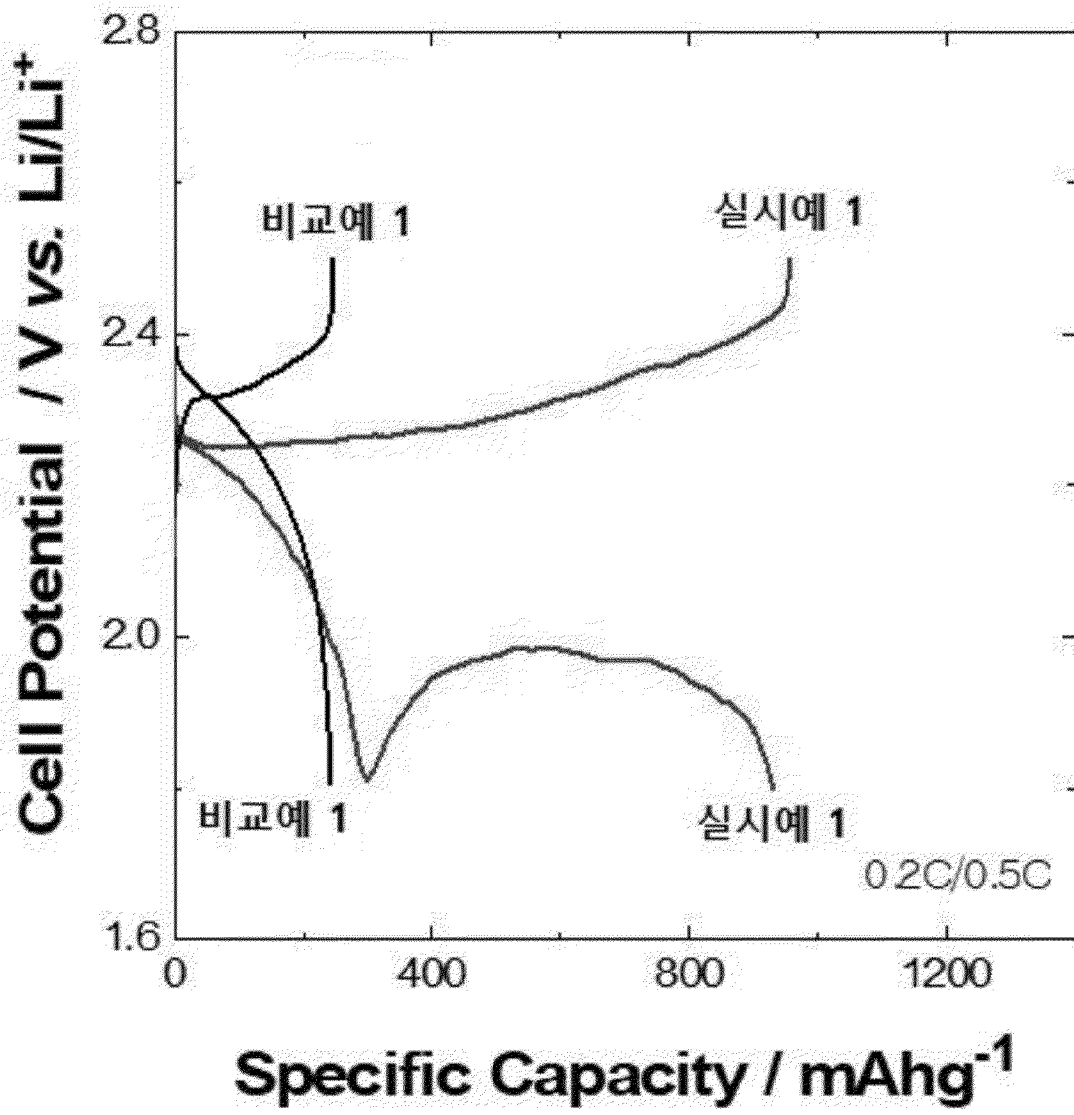
[141]

[142] 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.

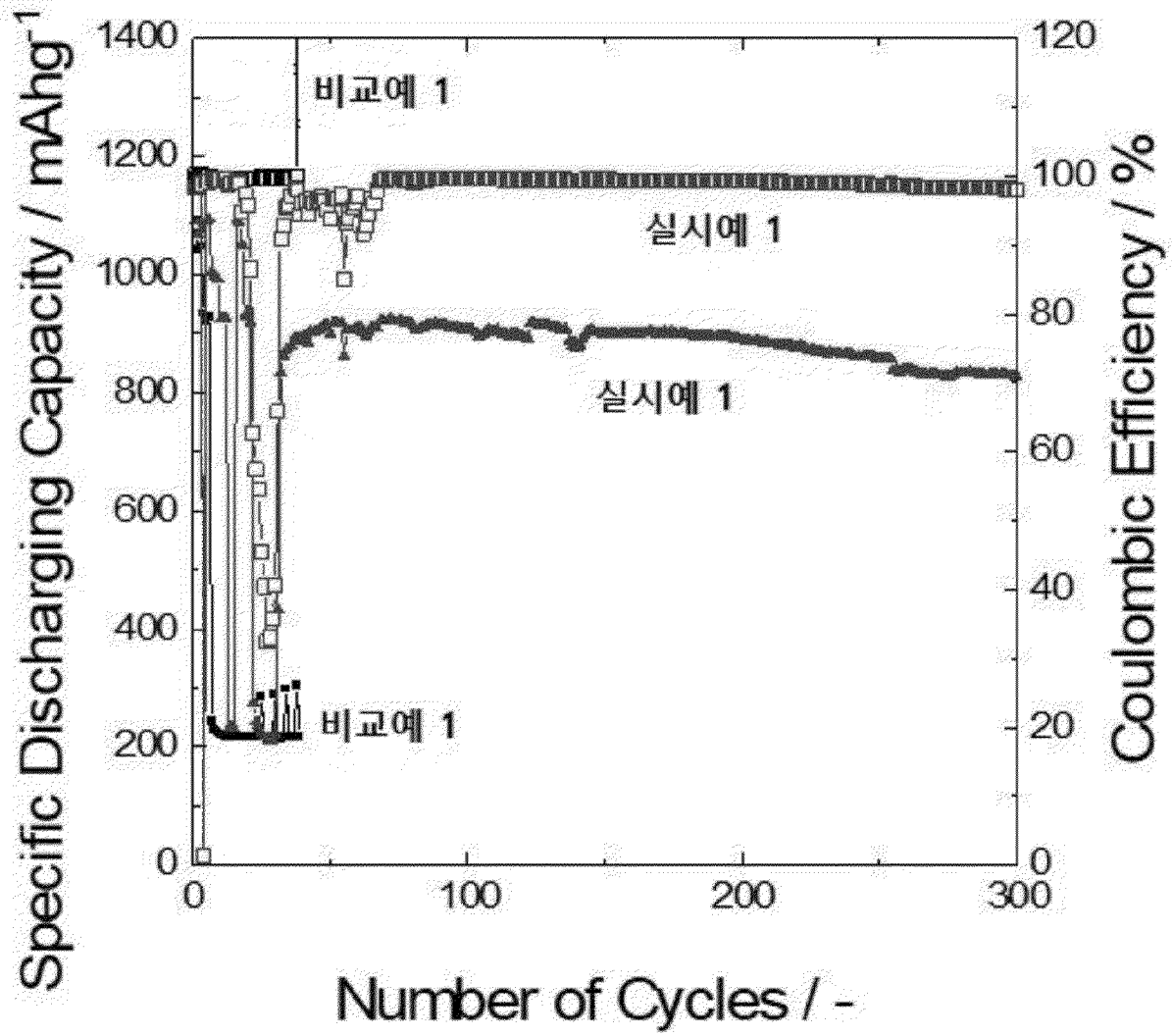
청구범위

- [청구항 1] 양극 활물질층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극에 있어서, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질인 황-탄소 복합체, 바인더 및 금속산화물계 첨가제를 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 금속산화물계 첨가제는 산화 니오븀 텅스텐(niobium tungsten oxide), 산화철, 수산화철, 산화티타늄, 산화아연, 산화망간, 산화니켈 및 산화규소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 금속산화물계 첨가제는 상기 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 1 내지 10 중량%로 포함된 것인, 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 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, 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 폴리아크릴산, 이들의 유도체, 블렌드 및 코폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 양극 활물질층은 양극 집전체의 적어도 일 면에 형성된 것인, 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 양극 집전체는 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄 또는 소성 탄소를 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 음극은 리튬 금속을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 8] 제1항의 양극, 음극 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 리튬 이차전지는 리튬-황 이차전지인, 리튬 이차전지.
- [청구항 10] 제8항에 있어서, 상기 리튬 이차전지는 파우치형 리튬 이차전지인, 리튬 이차전지.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/016525

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/36(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 4/13(2010.01); H01M 10/05(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/44(2006.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/48(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) & keywords: 리튬 황 전지 (lithium sulfur battery), 금속 산화물 (metal oxide), 산화 니오븀 텅 스텐 (niobium tungsten oxide), 바인더 (binder), 황-탄소 복합체 (sulfur-carbon complex)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0138133 A (LG CHEM, LTD.) 28 December 2018 (2018-12-28) See abstract; and paragraphs [0001], [0054]-[0055], [0104], [0136] and [0155]-[0158].	1-10
X	KIM, Y. et al. High rate lithium ion battery with niobium tungsten oxide anode. Journal of The Electrochemical Society. 2021 [publication date 15 January 2021], vol. 168, thesis no. 010525, pp. 1-8. See abstract; and page 1, right column and page 8, conclusions.	1-8
A	WO 2021-074406 A1 (NYOBOLT LIMITED) 22 April 2021 (2021-04-22) See entire document.	1-10
A	KR 10-2011-0027644 A (EAGLEPICHER TECHNOLOGIES, LLC) 16 March 2011 (2011-03-16) See entire document.	1-10
A	KR 10-2019-0063699 A (LG CHEM, LTD.) 10 June 2019 (2019-06-10) See entire document.	1-10
<input 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 06 February 2023		Date of mailing of the international search report 07 February 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/016525

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2018-0138133 A	28 December 2018	CN 109792039 A	21 May 2019
		CN 109792039 B	19 July 2022
		EP 3490038 A1	29 May 2019
		JP 2019-531243 A	31 October 2019
		JP 6758679 B2	23 September 2020
		KR 10-2020-0133317 A	27 November 2020
		KR 10-2229454 B1	18 March 2021
		KR 10-2268185 B1	22 June 2021
		US 11038174 B2	15 June 2021
		US 2019-0181449 A1	13 June 2019
		WO 2018-236060 A1	27 December 2018
WO 2021-074406 A1	22 April 2021	CN 114730861 A	08 July 2022
		EP 4046216 A1	24 August 2022
		GB 2592341 A	01 September 2021
		JP 2022-552717 A	19 December 2022
		KR 10-2022-0083753 A	20 June 2022
KR 10-2011-0027644 A	16 March 2011	CA 2717767 A1	26 November 2009
		CA 2717767 C	30 August 2016
		EP 2250688 A2	17 November 2010
		EP 2250688 B1	25 November 2015
		EP 2597702 A2	29 May 2013
		EP 2597702 A3	19 June 2013
		EP 2597702 B1	27 April 2016
		JP 2011-514638 A	06 May 2011
		JP 5425107 B2	26 February 2014
		KR 10-1595971 B1	22 February 2016
		MX 2010009700 A	24 February 2011
		US 2009-0226809 A1	10 September 2009
		US 8252461 B2	28 August 2012
WO 2009-142794 A2	26 November 2009		
WO 2009-142794 A3	14 May 2010		
KR 10-2019-0063699 A	10 June 2019	KR 10-2268182 B1	22 June 2021
		WO 2019-107752 A1	06 June 2019

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/36(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 4/13(2010.01); H01M 10/05(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/44(2006.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/48(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) & 키워드: 리튬 황 전지(lithium sulfur battery), 금속 산화물 (metal oxide), 산화 니오븀 텅스텐(niobium tungsten oxide), 바인더 (binder), 황-탄소 복합체 (sulfur-carbon complex)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2018-0138133 A (주식회사 엘지화학) 2018.12.28 요약; 단락 [0001], [0054]-[0055], [0104], [0136], [0155]-[0158]	1-10
X	KIM, Y. 등, 'High rate lithium ion battery with niobium tungsten oxide anode', Journal of The Electrochemical Society, 2021[공개일 2021.01.15], 168권, 논문번호 010525, 페이지 1-8 초록; 페이지 1, 오른쪽 칼럼; 페이지 8, 결론	1-8
A	WO 2021-074406 A1 (NYOBOLT LIMITED) 2021.04.22 전체 문헌	1-10
A	KR 10-2011-0027644 A (이글피쳐 테크놀로지스, 엘엔시) 2011.03.16 전체 문헌	1-10
A	KR 10-2019-0063699 A (주식회사 엘지화학) 2019.06.10 전체 문헌	1-10
<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	
2023년02월06일(06.02.2023)	2023년02월07일(07.02.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0138133 A	2018/12/28	CN 109792039 A	2019/05/21
		CN 109792039 B	2022/07/19
		EP 3490038 A1	2019/05/29
		JP 2019-531243 A	2019/10/31
		JP 6758679 B2	2020/09/23
		KR 10-2020-0133317 A	2020/11/27
		KR 10-2229454 B1	2021/03/18
		KR 10-2268185 B1	2021/06/22
		US 11038174 B2	2021/06/15
		US 2019-0181449 A1	2019/06/13
		WO 2018-236060 A1	2018/12/27
		WO 2021-074406 A1	2021/04/22
EP 4046216 A1	2022/08/24		
GB 2592341 A	2021/09/01		
JP 2022-552717 A	2022/12/19		
KR 10-2022-0083753 A	2022/06/20		
KR 10-2011-0027644 A	2011/03/16	CA 2717767 A1	2009/11/26
		CA 2717767 C	2016/08/30
		EP 2250688 A2	2010/11/17
		EP 2250688 B1	2015/11/25
		EP 2597702 A2	2013/05/29
		EP 2597702 A3	2013/06/19
		EP 2597702 B1	2016/04/27
		JP 2011-514638 A	2011/05/06
		JP 5425107 B2	2014/02/26
		KR 10-1595971 B1	2016/02/22
		MX 2010009700 A	2011/02/24
		US 2009-0226809 A1	2009/09/10
		US 8252461 B2	2012/08/28
		WO 2009-142794 A2	2009/11/26
WO 2009-142794 A3	2010/05/14		
KR 10-2019-0063699 A	2019/06/10	KR 10-2268182 B1	2021/06/22
		WO 2019-107752 A1	2019/06/06