

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021년 3월 11일 (11.03.2021) **WIPO | PCT**

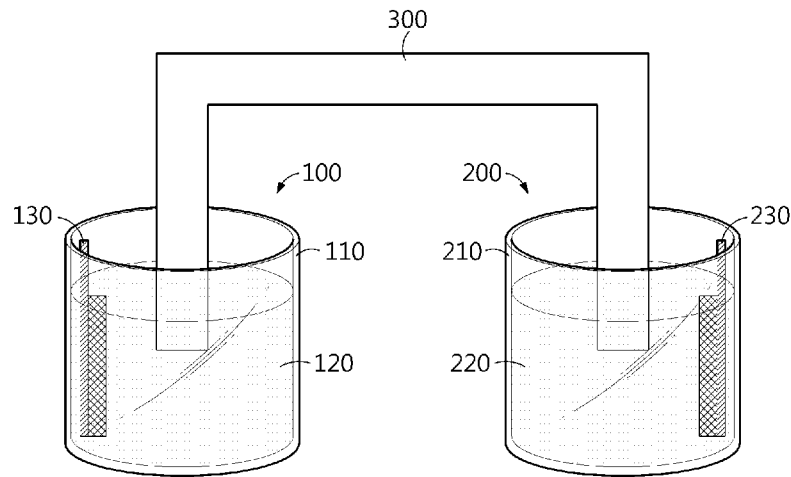


(10) 국제공개번호
WO 2021/045545 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/139* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 채오병 (CHAE, Oh-Byong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/011893 (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).
- (22) 국제출원일: 2020년 9월 3일 (03.09.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0110758 2019년 9월 6일 (06.09.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 황승혜 (HWANG, Seung-Hae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김예리 (KIM, Ye-Ri); 34122 대전시 유성구 문지로 188
- (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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: PRELITHIATION APPARATUS

(54) 발명의 명칭: 전리튬화 장치



(57) Abstract: The present invention provides a prelithiation apparatus for preventing an electrode from being damaged, during a prelithiation process, by by-products generated by contact between a lithium source, such as a lithium metal sheet or a lithium metal powder, and an electrolyte solution used in a lithium process. The prelithiation apparatus has two reaction tanks consisting of a first reaction tank and a second reaction tank, wherein an electrolyte solution of the first reaction tank and an electrolyte solution of the second reaction tank are connected by a salt bridge, at least a portion of a negative electrode to be lithiated is immersed in the electrolyte solution of the first reaction tank, and at least a portion of a lithium source that is to supply lithium ions is immersed in the electrolyte solution of the second reaction tank.

(57) 요약서: 본 발명은, 전리튬화 공정시에 리튬 금속 시트 또는 리튬 금속 분말과 같은 리튬 소스와 리튬 공정에 사용되는 전해액의 접촉에 의해 발생하는 부산물이 전극을 손상시키는 것을 방지하기 위한 전리튬화 장치로서, 제1 반응조 및 제2 반응조로 구성된 2개의 반응조를 구비하되, 상기 제1 반응조의 전해액과 제2 반응조의 전해액은 염다리(salt bridge)에 의해 연결되어 있고, 상기 제1 반응조의 전해액에는 리튬화시킬 음극의 적어도 일부가 침지되어 있고, 상기 제2 반응조의 전해액에는 리튬 이온을 공급할 리튬 소스의 적어도 일부가 침지되어 있는 전리튬화 장치가 제공된다.

[다음 쪽 계속]



WO 2021/045545 A1

SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수
하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 전리튬화 장치

기술분야

- [1] 본 발명은 전리튬화 장치에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2019년 9월 6일자로 출원된 한국 특허출원 번호 제10-2019-0110758호에 대한 우선권 주장 출원으로서, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 인용에 의해 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 리튬이차전지에 있어서 전리튬화 공정은 전극, 구체적으로는 음극을 예정된 수준으로 미리 리튬화하는 공정을 의미한다. 이러한 전리튬화 공정은 리튬 소스(lithium source)로서 리튬 금속 시트 혹은 리튬 금속 분말을 사용하되, 상기 리튬 금속 시트 혹은 리튬 금속 분말이 전해액 중에서 음극과 접촉하는 방식으로 전리튬화가 진행되었다.
- [4]
- [5] 종래의 전리튬화 공정이 수행되는 전리튬화 반응조의 일레가 도 1에 도시되어 있다. 도 1을 살펴보면, 전리튬화 반응조(100)로서, 용기(110)에 리튬 소스를 포함하는 전해액(120)이 담겨 있고, 전리튬화될 음극(130) 및 리튬 소스인 리튬 금속(140)이 접촉된 상태로 전해액(120)에 침지되어 있다.
- [6]
- [7] 본 발명자들은, 전리튬화를 위해 사용되는 전해액에 리튬 금속 시트 혹은 리튬 금속 분말과 같은 리튬 소스의 적어도 일부가 침지되어 직접 접촉되는 경우, 상기 전해액과 리튬 소스가 반응하여 부산물을 발생시키고 상기 부산물이 음극 표면의 SEI 피막을 손상시키는 문제점이 있음에 착안하였다. 더욱이, 상기 부산물은 최종 제작된 리튬이차전지의 충방전시에 부반응을 일으킬 수 있으며, 이 경우, 가용 리튬이 지속적으로 소모되어 리튬이차전지의 사이클 용량 유지율을 저하시키게 된다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 이에, 본 발명에서는 리튬 금속 시트 혹은 리튬 금속 분말과 같은 리튬 소스와, 전리튬화를 위한 전해액간의 직접 접촉에 의해 생성되는 부산물의 영향을 제어할 수 있는 전리튬화 장치를 제공하고자 한다.
- [9]
- [10] 또한, 본 발명에서는 상기 전리튬화 장치를 이용하여 전리튬화된 음극을 사용하여 개선된 성능을 나타내는 리튬이차전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명의 제1 양태에서, 전리튬화 장치로서, 제1

반응조 및 제2 반응조로 구성된 2개의 반응조를 구비하되, 상기 제1 반응조의 전해액과 제2 반응조의 전해액은 염다리(salt bridge)에 의해 연결되어 있고 상기 염다리는 전해질과 유기 용매를 포함하며, 상기 제1 반응조의 전해액에는 리튬화시킬 음극의 적어도 일부가 침지되어 있고, 상기 제2 반응조의 전해액에는 리튬 이온을 공급할 리튬 소스의 적어도 일부가 침지되어 있는 전리튬화 장치가 제공된다.

[12]

[13] 본 발명의 제2 양태에 따르면, 상기 제1 양태에서, 상기 염다리의 전체 이온 농도는 제1 반응조의 전해액 및 제2 반응조의 전해액 각각의 전체 이온 농도보다 높은 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치가 제공된다.

[14]

[15] 본 발명의 제3 양태에 따르면, 상기 제1 양태 또는 제2 양태에서, 상기 염다리의 전해질은 3 내지 50 M 농도인 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치가 제공된다.

[16]

[17] 본 발명의 제4 양태에 따르면, 상기 제1 양태 내지 제3 양태 중 어느 하나의 양태에서, 상기 유기용매가 제1 반응조, 제2 반응조 또는 이들 둘다에 포함된 유기용매와 동일한 조성인 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치가 제공된다.

[18]

[19] 본 발명의 제5 양태에 따르면, 상기 제1 양태 내지 제4 양태 중 어느 하나의 양태에서, 상기 염다리는 유기용매와 전해질이 아가(agar)에 의해 겔화된 형태로 유리관에 채워진 형태인 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치가 제공된다.

[20]

[21] 본 발명의 제6 양태에 따르면, 상기 제1 양태 내지 제5 양태 중 어느 하나의 양태에서, 상기 전해질이 KCl, NaCl, KNO₃, Na₂SO₄ 또는 이들의 2 이상인 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치가 제공된다.

[22]

[23] 본 발명의 제7 양태에 따르면, 상기 제1 양태 내지 제6 양태 중 어느 하나의 양태에서, 상기 염다리는 5 내지 10 mS/cm 범위의 이온전도도를 갖는 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치가 제공된다.

[24]

[25] 본 발명의 제8 양태에 따르면, 상기 제1 양태 내지 제7 양태 중 어느 하나의 양태에서, 상기 리튬 소스는 리튬 금속 시트, 리튬 금속 분말 또는 이들이 혼합된 형태인 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치가 제공된다.

[26]

[27] 본 발명의 제9 양태에 따르면, 상기 제1 양태 내지 제8 양태 중 어느 하나의 양태에서, 상기 제1 반응조의 전해액과 상기 제2 반응조의 전해액 중 적어도 하나는 프로필 프로피오네이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치가 제공된다.

[28]

[29] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 제1 양태의 전리튬화 장치를 이용하여 제작된 리튬이차전지용 음극이 제공된다.

발명의 효과

[30]

본 발명에 따른 전리튬화 장치에 의하면, 전리튬화를 위한 리튬 소스와 전리튬화될 음극이 서로 상이한 반응조에 위치하고, 리튬 소스와 전해액간의 접촉에 의해 발생하는 부산물이 염다리에 의해 음극이 위치한 반응조로 유입되지 않으므로, 상기 부산물이 음극에 유입되거나 음극을 오염시키지 않게 된다.

[31]

[32] 따라서, 상기 부산물로부터 발생하였던 리튬이차전지내 부반응에 의한 용량 유지율 저하 문제점 또한 발생되지 않는다.

도면의 간단한 설명

[33]

도 1은 종래의 일 양태에 따른 전리튬화 장치를 개략적으로 나타낸 것이다.

[34]

[35] 도 2는 본 발명의 일 양태에 따른 전리튬화 장치를 개략적으로 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

[36]

이하, 도 2를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하면 다음과 같다.

[37]

[38] 본 발명의 일 양태에 따르면, 전리튬화 장치로서, 제1 반응조(100) 및 제2 반응조(200)로 구성된 2개의 반응조를 구비하되, 상기 제1 반응조의 전해액(120)과 제2 반응조의 전해액(220)은 염다리(salt bridge)(300)에 의해 연결되어 있고, 상기 제1 반응조의 전해액(120)에는 리튬화시킬 음극(130)의 적어도 일부가 침지되어 있고, 상기 제2 반응조의 전해액(220)에는 리튬 이온을 공급할 리튬 소스(230)의 적어도 일부가 침지되어 있는 전리튬화 장치가 제공된다.

[39]

[40] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 염다리는 유기용매와 전해질이 아가(agar)에 의해 겔화된 형태로 유리관에 채워진 것일 수 있다. 전리튬화가 진행됨에 있어 염다리가 저항요소로 작용하지 않기 위해서는 양전하나 음전하의 이온전달이 빠른 것이 바람직하다. 이를 위한 비제한적인 예로, 이온 전도도가 높은 포타슘 이온(K^+)과 염소 이온(Cl^-)이 결합한 KCl 염이 염다리 전해질로서 사용될 수 있다. 또한, 빠른 이온전달을 위해서 고농도의 염이 겔 형태로 되어있는 것이 적합하고, 이를 위한 비제한적인 예로 상기 고농도의 염은 3 M 이상의 염일 수 있다. 또한 염다리와 전해액 간의 물질 이동은 전하 균형(charge balance)을 맞추기 위해 전하를 띠는 이온이 이동하게 되는 것이 대부분이고, 부반응에 의한 산물은 생기더라도 농도가 낮아 농도차에 의한

확산은 거의 없으므로, 종래 전리튬화시 부반응에 의해 생성되는 부산물에 의해 악영향을 갖지 않게 된다.

[41]

[42] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 염다리에 포함된 유기용매는 제1 반응조 또는 상기 제2 반응조의 유기용매의 성분 및 조성과 동일할 수 있다. 염다리에 포함된 유기용매가 전술한 특징을 갖는 경우에 전해액 내 다른 성분의 유입이 없어 SEI 성분의 변동이 없는 유리한 효과를 갖는다.

[43]

[44] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 전해질의 비제한적인 예는 KCl, NaCl, KNO_3 , Na_2SO_4 또는 이들의 2 이상이고, 이들은 높은 이온전도도를 가져 염다리의 전해질로 사용하기에 바람직하다.

[45]

[46] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 제1 반응조의 전해질 농도가 0.1 내지 2 M 농도이고 상기 제2 반응조의 전해질 농도가 0.1 내지 2 M 농도로 설계되는 반면, 염다리의 전해질 농도는 3 내지 50 M 농도 범위로 설계되어, 염다리의 전해질 농도가 제1 반응조 혹은 제2 반응조 각각의 전해질 농도보다 현저하게 높다. 염다리의 전해질 농도가 전술한 바와 같이 제1 반응조 혹은 제2 반응조 각각의 전해질보다 높아야 이온이 염다리에서 전해질 쪽으로 이동할 수 있다.

[47]

[48] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 염다리는 5 내지 50 mS/cm 범위의 이온전도도 또는 5 내지 10 mS/cm 범위의 이온전도도 또는 10 내지 50 mS/cm 범위 또는 20 내지 30 mS/cm 범위의 이온전도도를 가질 수 있다. 상기 염다리가 상기 하한치보다 낮은 이온전도도를 갖는 경우에는 전리튬화 전해액보다 낮은 이온전도도를 갖게 되어 반응의 속도를 느리게 하는 문제점이 발생하게 된다.

[49]

[50] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 리튬 소스는 리튬 금속 시트, 리튬 금속 분말 또는 이들이 혼합된 형태이다.

[51]

[52] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 제1 반응조의 전해액과 상기 제2 반응조의 전해액은 동일한 조성을 갖는 것일 수 있다. 보다 구체적으로, 제1 반응조와 상기 제2 반응조 각각의 유기용매의 성분 및 조성, 리튬염의 성분 및 조성이 동일할 수 있다. 상기 제1 반응조의 전해액과 상기 제2 반응조의 전해액의 조성이 동일한 경우, 염다리에 제1 반응조의 전해액 및 제2 반응조의 전해액과 동일한 전해액을 쓸 수 있어 전해액의 오염이 없게 되는 유리한 효과가 있다.

[53]

[54] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 제1 반응조, 제2 반응조 및 염다리 각각의 전해액에 사용되는 유기용매의 비제한적인 예는 각각 독립적으로

N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 또는 이들의 2 이상의 혼합물일 수 있다.

[55]

[56] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 제1 반응조, 제2 반응조 및 염다리 각각의 전해액은 첨가제를 더 포함할 수 있다. 상기 첨가제의 비제한적인 예는 프로필 프로피오네이트, 비닐렌 카보네이트(vinylene carbonate), 비닐 에틸렌 카보네이트(vinylethylene carbonate), 플로로에틸 카보네이트(fluoroethyl carbonate), 살리실릭산(salicylic acid), LiBF_4 , LITFSL, LiBOB, LiODFB, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄, 사염화탄소, 삼불화에틸렌, 이산화탄산 가스, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[57]

[58] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 제1 반응조 및 제2 반응조 각각은 독립적으로 리튬염을 포함할 수 있으며, 상기 리튬염은 LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiFSI , LiTFSI , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐붕산 리튬 또는 이들의 2 이상의 혼합물일 수 있다.

[59]

[60] 본 발명의 일 실시양태에서, 상기 음극은 음극 활물질로서, 탄소계 물질, 및/또는 Si를 포함할 수 있다.

[61]

[62] 상기 탄소계 물질은 결정질 인조 흑연, 결정질 천연 흑연, 비정질 하드카본, 저결정질 소프트카본, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 수퍼 P, 그래핀(graphene), 섬유상 탄소 또는 이들의 2 이상일 수 있으며, 바람직하게는 결정질 인조 흑연, 및/또는 결정질 천연 흑연일 수 있다.

[63]

[64] 일반적으로, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물인 전극합제를 도포한 후 건조하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가하기도 한다.

[65]

[66] 상기 음극 활물질은, 상기 물질들 외에, 예를 들어, $\text{Li}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 사용할 수 있고, 상세하게는 탄소계 물질 및/또는 Si를 포함할 수 있다.

[67]

[68] 상기 음극 집전체는 일반적으로 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ 의 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 시트, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[69]

[70] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 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, 퍼네이스 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 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[71]

[72] 한편, 상기 탄성을 갖는 흑연계 물질이 도전재로 사용될 수 있고, 상기 물질들과 함께 사용될 수도 있다.

[73]

[74] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화 비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한

공중합체 등을 들 수 있다.

[75]

[76] 상기 충전제는 양극의 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.

[77]

[78] 본 발명의 일 측면에서는, 상기 음극 전극의 리튬화 방법으로 제조된 것을 특징으로 하는 리튬화된 음극을 제공한다.

[79]

[80] 본 발명의 다른 측면에서는, 또한, 상기 리튬화된 음극, 양극 및 상기 리튬화된 음극과 양극 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극조립체에 전해액이 함침되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공하고, 상기 이차전지는 리튬 이온전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 또는 리튬 폴리머 전지일 수 있다.

[81]

[82] 상기 리튬 이차전지들은 일반적으로 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극에 개재되는 분리막 및 리튬염 함유 비수 전해질로 구성되어 있으며, 리튬 이차전지의 기타 성분들에 대해 이하에서 설명한다.

[83]

[84] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라 상기에서와 같은 도전재, 바인더, 충전제 등이 선택적으로 더 포함될 수 있다.

[85]

[86] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에서 상기 양극은 양극 활물질로서, 하기 화학식 1 또는 2로 표현되는 리튬 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.

[87] $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4+z}\text{A}_z$ (1)

[88] 상기 식에서,

[89] M은 Al, Mg, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ti, Cu, B, Ca, Zn, Zr, Nb, Mo, Sr, Sb, W, Ti 및 Bi로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 원소이며;

[90] A는 -1 또는 -2가의 하나 이상의 음이온이고;

[91] $0.9 \leq x \leq 1.2$, $0 < y < 2$, $0 \leq z < 0.2$ 이다.

[92] $(1-x)\text{LiM}'\text{O}_{2-y}\text{A}_y - x\text{Li}_2\text{MnO}_{3-y}\text{A}_{y'}$ (2)

[93] 상기 식에서,

[94] M'은 Mn_aM_b 이고;

[95] M은 Ni, Ti, Co, Al, Cu, Fe, Mg, B, Cr, Zr, Zn 및 2주기 전이금속들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이며;

[96] A는 PO_4 , BO_3 , CO_3 , F 및 NO_3 의 음이온으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상이고;

[97] $0 < x < 1$, $0 < y \leq 0.02$, $0 < y' \leq 0.02$, $0.5 \leq a \leq 1.0$, $0 \leq b \leq 0.5$, $a + b = 1$ 이다.

[98]

[99] 상기 양극 활물질은, 상기 화학식 1 또는 2로 표현되는 리튬 전이금속 산화물 외에, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 $0 \sim 0.33$ 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 포함할 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[100]

[101] 상기 양극 집전체는 일반적으로 $3 \sim 500 \mu\text{m}$ 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 시트, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[102]

[103] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 $0.01 \sim 10 \mu\text{m}$ 이고, 두께는 일반적으로 $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[104] 상기 리튬염 함유 비수 전해질은, 비수 전해질과 리튬으로 이루어져 있고, 비수 전해질로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[105]

[106] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 포름아미드,

디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 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, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[107]

[108] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[109]

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

[111]

[112] 상기 리튬염은 상기 비수 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiFSI , LiTFSI , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[113]

[114] 또한, 상기 리튬염 함유 비수 전해질에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로젠 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[115]

[116] 본 발명은, 상기 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다.

[117]

[118] 이 때, 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[119]

[120] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예 및 실험예를 들어 더욱 상세하게 설명하나, 본 발명이 이들 실시예 및 실험예에 의해 제한되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[121]

[122] **실시예 1**

[123] <염다리 제조>

[124] 전해질과 유기용매를 포함하는 염다리로서, 전해질로서 3 M KCl을 사용하고, 유기용매로서 3/1/6 체적비의 에틸렌 카보네이트(EC)/프로필렌 카보네이트(PC)/프로필 프로피오네이트(PP)을 사용하되, 상기 전해질과 유기용매가 혼합되어 아가에 의해 겔화된 형태로 유리관에 염다리를 준비하였다.

[125]

[126] <음극의 제조>

[127] 음극 활물질로서 흑연 81 중량%, SiO 9 중량%, 텐카 블랙(도전재) 5 중량%, 스티렌-부타디엔 고무 3.5 중량%, 및 CMC 1.5 중량%를 물에 첨가하여 음극 혼합물 슬러리를 제조하였다. 구리 집전체를 이용하여 위의 음극 혼합물 슬러리를 코팅한 뒤 130 °C에서 진공 건조한 후에 압연하였다.

[128]

[129] <전리튬화 장치 및 전리튬화 공정>

[130] 전리튬화 장치로서, 제1 반응조 및 제2 반응조로 구성된 2개의 반응조를 구비한 전리튬화 장치를 준비하였다. 상기 제1 반응조 및 제2 반응조 각각에, 염다리에 사용된 유기용매와 동일한 조성, 즉, 에틸렌 카보네이트(EC)/프로필렌 카보네이트(PC)/프로필 프로피오네이트(PP)=3/1/6 체적비를 갖는 유기용매에 1 M LiPF₆ 전해질이 용해되어 있는 전해액을 투입하였다. 염다리 한쪽 끝이 제1 반응조에 침지되도록 하고, 염다리 다른쪽 끝이 제2 반응조에 침지되도록 하여, 상기 제1 반응조의 전해액과 제2 반응조의 전해액이 염다리에 의해 연결되도록 하였다.

[131]

[132] 상기에서 제작한 리튬화시킬 음극을 5 x 5 cm² 면적으로 자르고 상기 음극의 적어도 일부가 제1 반응조의 전해액에 침지되도록 하고 24시간동안 충분히 적셔두었다. 또한, 상기 제2 반응조의 전해액에는, 리튬 금속 시트의 적어도 일부가 침지되도록 하고 24시간 동안 충분히 적셔두었다. 이로써, 제1 반응조 및 제2 반응조로 구성된 2개의 반응조를 구비하되, 상기 제1 반응조의 전해액과 제2 반응조의 전해액은 염다리(salt bridge)에 의해 연결되어 있고, 상기 제1 반응조의 전해액에는 리튬화시킬 음극의 적어도 일부가 침지되어 있고, 상기 제2

반응조의 전해액에는 리튬 이온을 공급할 리튬 소스(리튬 금속 시트)의 적어도 일부가 침지되어 있는 전리튬화 셀(전리튬화 장치)이 완성되었다. 이 셀에 1 mA/cm^2 의 전류 밀도를 가하여 전리튬화시킬 음극의 이론 용량 대비 25%까지 리튬을 넣어주었다. 이 때 전압 한계로는 $0.05 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 를 주었고 이 값에 전압이 도달할 경우 고정된 전압, 0.05 V 가 충전 조건이 되도록 설정 하였다. 전압이 상기 수치 이하로 내려가게 되면 전 영역에서의 리튬 플레이팅 발생할 수 있으며, 일정 전압이기 때문에 전류 값이 1 mA/cm^2 이하의 값을 가지며 그에 따라 같은 용량을 넣기 위해서는 더 많은 시간이 소요되게 된다. 전리튬화된 음극 표면의 염을 디메틸 카보네이트 혹은 에틸메틸 카보네이트로 세척 제거하여 전리튬화된 음극을 제작하였다.

[133]

[134] <리튬 이차전지의 제조>

[135] 상기에서 제작한 전리튬화된 음극과, LiCoO_2 양극 활물질을 사용하여 제작한 양극을 대극으로 하여 코인 타입의 리튬이차전지를 제작하였다. 이 리튬이차전지에 사용하는 전해액은 제1 반응조 및 제2 반응조와 동일한 조성을 갖는 것이었다.

[136]

[137] 실시예 2

[138] 상기 실시예 1의 전리튬화 공정에서 2 mA/cm^2 의 전류 밀도를 적용한 것을 제외하고 나머지 과정을 실시예 1과 동일하게 실험하였다.

[139]

[140] 비교예 1

[141] 염다리를 이용하지 않고 하나의 반응조에서 리튬 금속 시트를 대극으로 하여 음극과 리튬 금속 시트를 접촉시켜 배치하였다. 또한, 에틸렌 카보네이트(EC)/프로필렌 카보네이트(PC)/프로필 프로피오네이트(PP)=3/1/6 체적비를 갖는 유기용매에 1 M LiPF_6 을 용해시켜 전해액을 준비하고, 이 전해액을 상기 반응조에 투입하였다. 전리튬화 장치에 1 mA/cm^2 의 전류 밀도를 적용하여 전리튬화를 수행하였다. 이와 같이 전리튬화된 음극을 사용하여, 실시예 1과 동일하게 리튬이차전지를 제작하였다.

[142]

[143] 비교예 2

[144] 상기 비교예 1의 전리튬화 단계에서 전류 밀도 값을 2 mA/cm^2 로 적용한 것을 제외하고 비교예 1과 동일하게 전리튬화된 음극 및 상기 음극을 포함한 리튬이차전지를 제작하였다.

[145]

[146] <평가예: 사이클 충방전 실험>

[147] 실시예 1과 실시예 2 및 비교예 1과 비교예 2에서 제작한 코인 타입의 리튬이차전지를 전기화학 충방전기를 이용하여 사이클 특성을 확인하였다.

3번째 사이클까지 0.1 C의 전류 밀도로 4.45 V(vs. Li/Li+) 충전 3.0 V(vs. Li/Li+) 방전하였다. 4번째 사이클부터 같은 전압 조건에서 0.5 C의 전류 밀도로 충방전을 진행하였다.

[148]

[149] [표1]

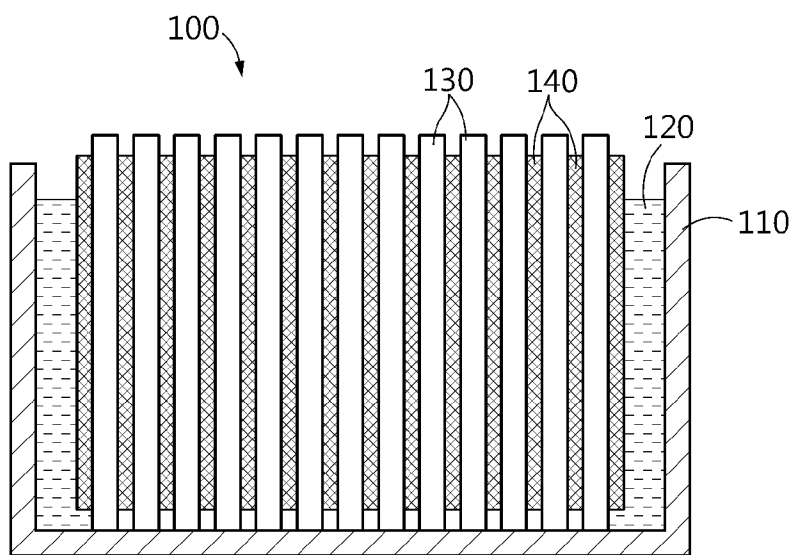
	전리튬화 공정	충전 전류 밀도	초기 쿨롱 효율(%)	100번째 사이클 용량 유지율(%)
실시예 1	염다리 이용	1 mA/cm ²	98	95
실시예 2	염다리 이용	2 mA/cm ²	95	91
비교예 1	하나의 반응조에서 수행	1 mA/cm ²	81	61
비교예 2	하나의 반응조에서 수행	2 mA/cm ²	79	52

[150] 실시예 1 및 실시예 2 각각에서 제조된 리튬이차전지가 비교예 1 및 비교예 2 각각에서 제조된 리튬이차전지에 비해 초기 쿨롱 효율이 높고 100번째 사이클 용량 유지율이 높음을 알 수 있다. 비교예 1 및 2에서는 초기 쿨롱 효율 및 100번째 사이클 용량이 현저하게 낮아진 것으로 확인되었는데, 이는 리튬 금속 시트와 음극이 하나의 반응조에서 접촉함에 따라 전해액 중의 프로필 프로피오네이트(PP)와 리튬이 반응하여 부산물이 발생하고, 이러한 부산물이 리튬이차전지의 충방전시에 부반응을 일으켰기 때문으로 생각된다.

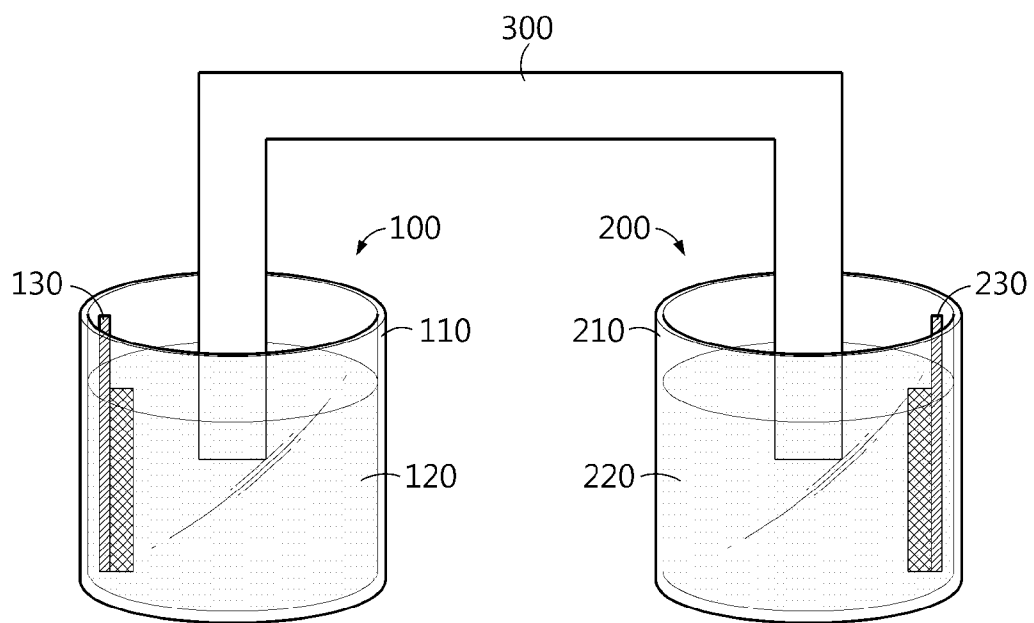
청구범위

- [청구항 1] 전리튬화 장치로서,
제1 반응조 및 제2 반응조로 구성된 2개의 반응조를 구비하되, 상기 제1 반응조의 전해액과 제2 반응조의 전해액은 염다리(salt bridge)에 의해 연결되어 있고 상기 염다리는 전해질과 유기 용매를 포함하며, 상기 제1 반응조의 전해액에는 리튬화시킬 음극의 적어도 일부가 침지되어 있고, 상기 제2 반응조의 전해액에는 리튬 이온을 공급할 리튬 소스의 적어도 일부가 침지되어 있는 전리튬화 장치.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 염다리의 전체 이온 농도는 제1 반응조의 전해액 및 제2 반응조의 전해액 각각의 전체 이온 농도보다 높은 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 염다리의 전해질은 3 내지 50 M 농도인 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 유기용매가 제1 반응조, 제2 반응조 또는 이들 둘다에 포함된 유기용매와 동일한 조성인 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 염다리는 유기용매와 전해질이 아가(agar)에 의해 겔화된 형태로 유리관에 채워진 형태인 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 전해질이 KCl, NaCl, KNO₃, Na₂SO₄ 또는 이들의 2 이상인 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 염다리는 5 내지 10 mS/cm 범위의 이온전도도를 갖는 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 리튬 소스는 리튬 금속 시트, 리튬 금속 분말 또는 이들이 혼합된 형태인 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제1 반응조의 전해액과 상기 제2 반응조의 전해액 중 적어도 하나는 프로필 프로피오네이트를 포함하는 것을 특징으로 하는 전리튬화 장치.
- [청구항 10] 제1항의 전리튬화 장치를 이용하여 제작된 리튬이차전지용 음극.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/011893

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/139**(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)i; **H01M 10/052**(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 4/139(2010.01); H01L 21/00(2006.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 10/0569(2010.01);
H01M 10/40(2006.01); H01M 4/04(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: 전리튬화(prelithiation), 염다리(salt bridge), 음극(anode), 리튬(lithium), 전해액(electrolyte), 유리관(glass pipe)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-526106 A (AMPRIUS INC.) 07 September 2017 (2017-09-07) See claim 16.	1-10
A	KR 10-2019-0017149 A (LG CHEM, LTD.) 20 February 2019 (2019-02-20) See claim 1.	1-10
A	US 8158282 B2 (ZHAMU, A. et al.) 17 April 2012 (2012-04-17) See claim 1.	1-10
A	US 5595837 A (OLSEN, I. I. et al.) 21 January 1997 (1997-01-21) See claim 1.	1-10
A	KR 10-2019-0030345 A (LG CHEM, LTD.) 22 March 2019 (2019-03-22) See claim 1.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 December 2020

Date of mailing of the international search report

24 December 2020

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon, 35208, 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/KR2020/011893

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2017-526106	A	07 September 2017	CN	106797051	A	31 May 2017
				EP	3155687	A1	19 April 2017
				KR	10-2017-0020850	A	24 February 2017
				TW	201611377	A	16 March 2016
				US	2015-0364795	A1	17 December 2015
				WO	2015-192051	A1	17 December 2015
KR	10-2019-0017149	A	20 February 2019	CN	110178252	A	27 August 2019
				EP	3561918	A1	30 October 2019
				JP	2020-506518	A	27 February 2020
				US	2020-0058929	A1	20 February 2020
				WO	2019-031744	A1	14 February 2019
US	8158282	B2	17 April 2012	US	2010-0120179	A1	13 May 2010
US	5595837	A	21 January 1997	US	5753388	A	19 May 1998
				WO	96-32754	A1	17 October 1996
KR	10-2019-0030345	A	22 March 2019	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/139(2010.01); H01L 21/00(2006.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 10/0569(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 4/04(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: 전리튬화(prelithiation), 염다리(salt bridge), 음극(anode), 리튬(lithium), 전해액(electrolyte), 유리관(glass pipe)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	JP 2017-526106 A (AMPRIUS INC.) 2017.09.07 청구항 16	1-10
A	KR 10-2019-0017149 A (주식회사 엔지화학) 2019.02.20 청구항 1	1-10
A	US 8158282 B2 (ZHAMU, A. 등) 2012.04.17 청구항 1	1-10
A	US 5595837 A (OLSEN, I. I. 등) 1997.01.21 청구항 1	1-10
A	KR 10-2019-0030345 A (주식회사 엔지화학) 2019.03.22 청구항 1	1-10
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2020년12월24일(24.12.2020)		국제조사보고서 발송일 2020년12월24일(24.12.2020)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 권용경 전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2017-526106 A	2017/09/07	CN 106797051 A	2017/05/31
		EP 3155687 A1	2017/04/19
		KR 10-2017-0020850 A	2017/02/24
		TW 201611377 A	2016/03/16
		US 2015-0364795 A1	2015/12/17
		WO 2015-192051 A1	2015/12/17
KR 10-2019-0017149 A	2019/02/20	CN 110178252 A	2019/08/27
		EP 3561918 A1	2019/10/30
		JP 2020-506518 A	2020/02/27
		US 2020-0058929 A1	2020/02/20
		WO 2019-031744 A1	2019/02/14
US 8158282 B2	2012/04/17	US 2010-0120179 A1	2010/05/13
US 5595837 A	1997/01/21	US 5753388 A	1998/05/19
		WO 96-32754 A1	1996/10/17
KR 10-2019-0030345 A	2019/03/22	없음	