

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 8월 20일 (20.08.2020)

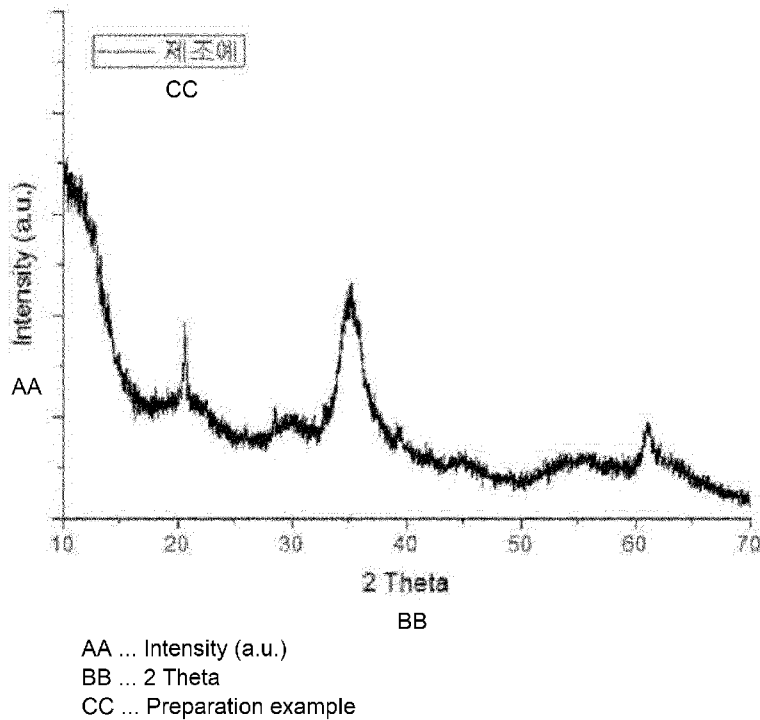


(10) 국제공개번호
WO 2020/166871 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/36* (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/001639
- (22) 국제출원일: 2020년 2월 5일 (05.02.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0016495 2019년 2월 13일 (13.02.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 한승훈 (HAN, Suenghoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김의태 (KIM, Eui Tae); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김성호 (KIM, Sung Ho); 06233 서울시 강남구 테헤란로8길 8, 5층 (역삼동, 흥은빌딩) (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, 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, 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, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI

(54) Title: CATHODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 활물질



(57) Abstract: The present invention relates to a cathode active material for a lithium secondary battery, the cathode active material comprising: a sulfur-carbon composite; and a coating layer placed on the surface of the sulfur-carbon composite and containing carbon nanostructures and an iron oxyhydroxynitrate.

(57) 요약서: 본 발명은 황-탄소 복합체 및 상기 황-탄소 복합체의 표면에 위치하고 탄소나노구조체 및 옥시수산화질산철을 포함하는 코팅층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.

WO 2020/166871 A1

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 활물질

기술분야

- [1] 본 발명은 코팅층을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2019년 2월 13일자 한국 특허 출원 제10-2019-0016495호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용을 본 명세서의 일부로서 포함한다.

배경기술

- [3] 이차전지는 1회 방전만 가능한 일차전지와 달리 지속적인 충전 및 방전이 가능한 전기저장기구로서 1990년대 이후 휴대용 전자기기의 중요 전자부품으로 자리를 잡았다. 특히, 리튬 이온 이차전지는 1992년 일본 소니(Sony)사에 의해 상용화된 이후, 스마트폰, 디지털 카메라, 노트북 컴퓨터 등과 같은 휴대용 전자기기의 핵심부품으로 정보화 시대를 이끌어 왔다.
- [4] 근래에 리튬 이온 이차전지는 그 활용 영역을 더욱 넓혀가면서 청소기, 전동공구의 전원과 전기 자전거, 전기스쿠터와 같은 분야에 사용될 중형전지에서, 전기자동차(electric vehicle, EV), 하이브리드 전기 자동차(hybrid electric vehicle; HEV), 플러그-인 하이브리드 전기 자동차(Plug-in hybrid electric vehicle; PHEV), 각종 로봇 및 대형 전력저장장치(Electric Storage System; ESS)와 같은 분야에 사용되는 대용량 전지에 이르기까지 빠른 속도로 수요를 늘려가고 있다.
- [5] 그러나, 현재까지 나와 있는 이차전지 중 가장 우수한 특성을 가진 리튬 이차전지도 전기 자동차, PHEV와 같은 수송기구에 활발히 사용되기에는 몇 가지 문제점이 있으며, 그 중 가장 큰 문제점은 용량의 한계이다.
- [6] 리튬 이차전지는 기본적으로 양극, 전해질, 음극 등과 같은 소재들로 구성되며, 그 중에서 양극 및 음극 소재가 전지의 용량(capacity)을 결정하기 때문에 리튬 이온 이차전지는 양극과 음극의 물질적인 한계로 인해 용량의 제약을 받는다. 특히, 전기 자동차, PHEV와 같은 용도에 사용될 이차전지는 한 번 충전 후 최대한 오래 사용할 수 있어야 하므로, 이차전지의 방전용량이 매우 중요시된다. 전기 자동차의 판매에 가장 큰 제약점으로 지적되는 것은 1회 충전 후 주행할 수 있는 거리가 일반 가솔린엔진의 자동차보다 매우 짧다는 점이다.
- [7] 이와 같은 리튬 이차전지의 용량 한계는 많은 노력에도 불구하고 리튬 이차전지의 구조 및 재료적인 제약으로 인해 완전한 해결이 어렵다. 따라서, 리튬 이차전지의 용량 문제를 근본적으로 해결하기 위해서는 기존의 이차전지 개념을 뛰어 넘는 신개념의 이차전지 개발이 요구된다.
- [8] 리튬-황 전지는 기존의 리튬 이온 이차전지의 기본원리인 리튬 이온의 층상구조의 금속산화물 및 흑연으로의 삽입/탈리(intercalation) 반응에 의해

결정되는 용량 한계를 뛰어넘고 전이금속 대체 및 비용 절감 등을 가져올 수 있는 새로운 고용량, 저가 전지 시스템이다.

- [9] 리튬-황 전지는 양극에서 리튬 이온과 황의 변환(conversion) 반응($S_8 + 16Li^+ + 16e^- \rightarrow 8Li_2S$)으로부터 나오는 이론 용량이 1,675 mAh/g에 이르고 음극은 리튬 금속(이론용량: 3,860 mAh/g)을 사용하여 전지 시스템의 초고용량화가 가능하다. 또한 방전전압은 약 2.2 V이므로 이론적으로 양극, 음극 활물질의 양을 기준으로 2,600 Wh/kg의 에너지 밀도를 나타낸다. 이는 층상구조의 금속 산화물 및 흑연을 사용하는 상용 리튬 이차전지(LiCoO₂/graphite)의 에너지 이론적 에너지 밀도인 400 Wh/kg보다도 6배 내지 7배가량 높은 수치이다.
- [10] 리튬-황 전지는 2010년경 나노 복합체 형성을 통해 전지성능이 획기적으로 개선될 수 있다는 것이 알려진 이후 새로운 고용량, 친환경성, 저가의 리튬 이차전지로 주목받고 있으며 현재 차세대 전지 시스템으로 세계적으로 집중적인 연구가 이루어지고 있다.
- [11] 현재까지 밝혀진 리튬-황 전지의 주요한 문제점 중에 하나는 황의 전기전도도가 5.0×10^{-14} S/cm 가량으로 부도체에 가까워 전극에서 전기화학 반응이 용이하지 않고, 매우 큰 과전압으로 인해 실제 방전용량 및 전압이 이론에 훨씬 미치지 못한다는 점이다. 초기 연구자들은 황과 카본의 기계적인 불밀링이나 카본을 이용한 표면 코팅과 같은 방법으로 성능을 개선해보고자 하였으나 큰 실효가 없었다.
- [12] 전기전도도에 의해 전기화학 반응이 제한되는 문제를 효과적으로 해결하기 위해서는 다른 양극 활물질 중의 하나인 LiFePO₄의 예와 같이(전기전도도: 10^9 내지 10^{10} S/cm) 입자의 크기를 수십 나노미터 이하의 크기로 줄이고 전도성 물질로 표면처리를 할 필요가 있는데, 이를 위하여 여러 가지 화학적(나노 크기의 다공성 탄소 나노 구조체 혹은 금속산화물 구조체로의 melt impregnation), 물리적 방법(high energy ball milling) 등이 보고되고 있다.
- [13] 다른 한 가지 리튬-황 전지와 관련된 주요 문제점은 방전도중 생성되는 황의 중간생성체인 리튬 폴리설파이드(lithium polysulfide)의 전해질로의 용해이다. 방전이 진행됨에 따라 황(S₈)은 리튬 이온과 연속적으로 반응하여 $S_8 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow (Li_2S_6) \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_2 \rightarrow Li_2S$ 등으로 그 상(phase)이 연속적으로 변하게 되는데 그 중 황이 길게 늘어선 체인형태인 Li₂S₈, Li₂S₄(리튬 폴리설파이드) 등은 리튬 이온전지에서 쓰이는 일반적인 전해질에서 쉽게 용해되는 성질이 있다. 이러한 반응이 발생하면 가역 양극용량이 크게 줄어들 뿐만 아니라 용해된 리튬 폴리설파이드가 음극으로 확산되어 여러 가지 부반응(side reaction)을 일으키게 된다.
- [14] 리튬 폴리설파이드는 특히 충전과정 중 셔틀반응(shuttle reaction)을 일으키는데 이로 인하여 충전용량이 계속 증가하게 되어 충방전 효율이 급격히 저하된다. 최근 이러한 문제를 해결하기 위하여 다양한 방법이 제시되었는데 크게 전해질을 개선하는 방법, 음극의 표면을 개선하는 방법, 양극의 특성을

개선하는 방법 등으로 나눌 수 있다.

- [15] 전해질을 개선하는 방법은 신규 조성의 기능성 액체 전해질, 고분자 전해질, 이온성 액체(ionic liquid) 등 새로운 전해질을 사용하여 폴리설퍼이드의 전해질로의 용해를 억제하거나 점도 등의 조절을 통하여 음극으로의 분산 속도를 제어하여 서틀반응을 최대한 억제하는 방법이다.
- [16] 음극표면에 형성되는 SEI의 특성을 개선하여 서틀반응을 제어하는 연구가 활발히 이루어지고 있는데 대표적으로 LiNO_3 과 같은 전해질 첨가제를 투입하여 리튬 음극의 표면에 Li_xNO_y , Li_xSO_y 등의 산화막을 형성하여 개선하는 방법, 리튬 금속의 표면에 두꺼운 기능형 SEI 층을 형성하는 방법 등이 있다.
- [17] 이와 같은 노력이 진행되고는 있으나, 이러한 방법이 다소 복잡할 뿐만 아니라 활물질인 황을 넣을 수 있는 양이 제한된다는 문제가 있다. 따라서 이러한 문제들을 복합적으로 해결하고 리튬-황 전지의 성능을 개선하기 위한 새로운 기술의 개발이 필요한 실정이다.
- [18] [선행기술문헌]
- [19] [특허문헌]
- [20] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허 제2015-0135961호(2015.12.04), "이중 건식 복합화를 통한 황-탄소 복합체 제조방법"
- [21] (특허문헌 2) 일본 공개특허 제2013-077426호(2013.04.25), "전극 형성제 및 그 용도"

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [22] 이에 본 발명에서는 리튬 이차전지의 양극 측에서 발생하는 리튬 폴리설퍼이드 용출의 문제를 해소하고 전해액과의 부반응을 억제하며 황의 함량을 늘려 전지의 용량을 증가시키기 위해, 양극 활물질의 표면에 탄소나노구조체 및 옥시수산화질산철을 포함하는 코팅층의 새로운 구조를 적용한 결과, 상기 문제를 해결하여 리튬-황 전지의 전지 성능을 향상시킬 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.
- [23] 따라서, 본 발명의 목적은 리튬 폴리설퍼이드에 의한 문제를 해소할 수 있는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공하는데 있다.
- [24] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 양극을 구비하여 전지 성능이 향상된 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

- [25] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은,
- [26] 황-탄소 복합체; 및
- [27] 상기 황-탄소 복합체의 표면에 위치하고 탄소나노구조체 및 하기 화학식 1로 표시되는 옥시수산화질산철을 포함하는 코팅층;
- [28] 을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.

- [29] [화학식 1]
- [30] $\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$ (단, $0 < x < 1$)
- [31] 본 발명의 일 구체예는 상기 탄소나노구조체의 함량이 황-탄소 복합체 100 중량부 대비 1 내지 5 중량부인 것이다.
- [32] 본 발명의 일 구체예는 상기 옥시수산화질산철의 함량이 황-탄소 복합체 100 중량부에 대비 0.1 내지 15 중량부인 것이다.
- [33] 본 발명의 일 구체예는 상기 옥시수산화질산철이 입경 50 내지 200 nm 의 결정성 입자인 것이다.
- [34] 본 발명의 일 구체예는 상기 옥시수산화질산철이 (310) 및 (520) 면의 XRD 피크가 각각 $2\theta = 35.2 \pm 0.2^\circ$ 및 $61.3 \pm 0.2^\circ$ 에 나타나는 것이다.
- [35] 본 발명의 일 구체예는 상기 탄소나노구조체가 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 탄소나노리본, 탄소나노벨트, 및 탄소나노막대, 그래핀, 그래핀옥사이드, 환원된 그래핀옥사이드, 카본블랙, 활성탄 및 메조포러스 카본으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것이다.
- [36] 본 발명의 일 구체예는 상기 코팅층의 두께가 500 nm 내지 2 μm 인 것이다.
- [37] 본 발명의 일 구체예는 상기 황-탄소 복합체가 황-탄소 복합체 100 중량부 대비 70 내지 90 중량부의 황을 포함하는 것이다.
- [38] 본 발명의 일 구체예는 상기 황-탄소 복합체의 그 입자의 크기가 10 내지 50 μm 인 것이다.
- [39] 또한 본 발명은, 상술한 리튬 이차전지용 양극 활물질, 바인더 및 도전제를 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.
- [40] 또한 본 발명은, 상술한 양극, 음극 및 상기의 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 리튬-황 전지를 제공한다.
- [41] 본 발명의 일 구체예는 상기 리튬 이차전지가 리튬-황 전지인 것이다.

발명의 효과

- [42] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질은 양극 활물질 표면에 탄소나노구조체 및 옥시수산화질산철이 포함된 코팅층을 포함하여 리튬 이차전지의 양극에서 발생하는 리튬 폴리설파이드에 의한 문제를 해소하고 전기전도성을 향상시키는 효과가 있다.
- [43] 또한 상기 양극 활물질을 포함하는 양극이 구비된 리튬-황 전지는 황의 용량 저하가 발생하지 않아 고용량 전지 구현이 가능하고 황을 고로딩으로 안정적으로 적용 가능할 뿐만 아니라 전지의 쇼트, 발열 등의 문제가 없어 전지 안정성이 향상된다. 더불어, 이러한 리튬 이차전지는 전지의 충, 방전 효율이 높고 수명 특성이 개선되는 이점을 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [44] 도 1은 본 발명에 따른 양극 활물질의 제조공정 모식도를 나타낸 것이다.
- [45] 도 2는 본 발명의 비교 제조예 1에 따른 양극 활물질의 주사전자현미경(SEM)

이미지를 나타낸 것이다.

[46] 도 3은 본 발명의 비교 제조예 2에 따른 양극 활물질의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

[47] 도 4는 본 발명의 제조예에 따른 양극 활물질의 주사전자현미경(SEM) 이미지를 나타낸 것이다.

[48] 도 5는 본 발명의 준비예에 따른 옥시수산화질산철($\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$)의 X-선 회절분석(XRD)결과를 나타낸 것이다.

[49] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬-황 전지의 방전용량 측정 결과를 나타낸다.

[50] 도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 양극 활물질의 모식도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[51] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 명세서에 한정되지 않는다.

[52] 도면에서는 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였다. 또한, 도면에서 표시된 구성요소의 크기 및 상대적 크기는 실제 측정과는 무관하며, 설명의 명료성을 위해 축소되거나 과장된 것일 수 있다.

[53] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

[54] 본 명세서에서 사용되고 있는 용어 “복합체(composite)”란 두 가지 이상의 재료가 조합되어 물리적, 화학적으로 서로 다른 상(phase)를 형성하면서 보다 유효한 기능을 발현하는 물질을 의미한다.

[55]

[56] 리튬 이차전지용 양극 활물질

[57] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극 활물질은,

[58] 황-탄소 복합체, 상기 황-탄소 복합체의 표면에 위치하고 탄소나노구조체 및 하기 화학식 1로 표시되는 옥시수산화질산철을 포함하는 코팅층을 포함한다.

[59] [화학식 1]

[60] $\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$ (단, $0 < x < 1$)

[61]

[62] 리튬-황 전지는 기존 리튬 이차 전지에 비해 월등히 높은 방전용량 및 이론 에너지 밀도를 가지며, 양극 활물질로 사용되는 황은 매장량이 풍부하여 저가이고, 환경친화적이라는 장점으로 인해 차세대 전지로 각광받고 있다.

- [63] 이러한 장점에도 불구하고 실제 구동에 있어서는 이론 용량 및 에너지 밀도 전부를 구현하지 못하고 있다. 이는 양극 활물질인 황의 낮은 리튬 이온 전도성으로 실제 전기화학적 산화환원 반응에 참여하는 황의 비율이 매우 낮기 때문이다. 리튬-황 전지의 용량과 효율은 양극으로 전달되는 리튬 이온의 양에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 양극의 리튬 이온 전도도를 높이는 것이 리튬-황 전지의 고용량 및 고효율화에 중요하다.
- [64] 또한 황의 이론 용량을 충분히 구현하기 위해 리튬-황 전지 양극에 황의 함량을 증가시킬 경우, 황의 함량이 증가함에 따라 전기화학적 반응성이 감소하여 리튬-황 전지가 제대로 구동되지 않는다는 문제점도 있다.
- [65] 이에 더해, 리튬-황 전지는 충, 방전 반응 시 양극에서 형성된 리튬 폴리설파이드가 양극 반응 영역 밖으로 유실되어 양극과 음극 사이를 이동하는 셔틀 현상이 발생한다. 이때 양극으로부터 용출된 리튬 폴리설파이드와 음극인 리튬 금속과의 부반응에 의해 리튬 금속 표면에 리튬 설파이드가 고착됨에 따라 반응 활성도가 낮아지며, 리튬 이온이 불필요하게 소모되어 전지의 효율과 수명의 저하가 가속화되는 문제가 발생한다.
- [66] 이에 본 발명은 종래 리튬-황 전지용 양극의 단점을 보완하여, 폴리설파이드(polysulfide) 용해 및 셔틀 현상에 의한 전극의 지속적 반응성 저하 문제, 황 함량 증가에 따른 반응성 감소 및 방전 용량 감소 문제 등이 개선된 리튬 이차전지용 양극 활물질을 제공한다.
- [67] 구체적으로, 본 발명에서 제공하는 양극 활물질은 황-탄소 복합체 상에 리튬 폴리설파이드를 흡착할 수 있는 기능을 가진 탄소나노구조체 및 철산화물의 일종인 상기 화학식 1로 표시되는 옥시수산화질산철을 포함하는 코팅층을 형성하여 상기와 같은 문제점을 해결한다.
- [68] 코팅층 내 포함되는 탄소나노구조체 및 옥시수산화질산철에 의해 리튬 이차전지의 구동 과정에서 발생하는 리튬 폴리설파이드를 흡착하고, 용출되는 리튬 폴리설파이드를 재사용 가능하게 하여 전지의 충, 방전 효율을 크게 향상시킬 수 있다. 또한 상기 탄소나노구조체는 황-탄소 복합체의 표면에 위치하여 양극 활물질의 전기전도성을 크게 향상시킬 수 있는 장점도 있다.
- [69] 상기 탄소나노구조체는 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 탄소나노리본, 탄소나노벨트, 및 탄소나노막대, 그래핀, 그래핀옥사이드, 환원된 그래핀옥사이드, 카본블랙, 활성탄 및 메조포러스 카본으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상일 수 있다. 이때 탄소나노튜브는 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 이중벽 탄소나노튜브(DWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT), 다발형 탄소나노튜브(rop carbon nanotube), 또는 이들 조합일 수 있으며, 상기 그래핀, 그래핀옥사이드, 환원된 그래핀옥사이드 등의 그래핀계 탄소재는 쉬트(sheet) 내지 섬유(fiber) 상 일 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 탄소나노튜브는 직경이 5 내지 50 nm이고, 길이가 500 nm 내지 10 μ m 일 수 있다. 상기 탄소나노튜브의 평균직경 및

길이는 당업자에게 널리 공지된 방법으로 측정될 수 있으며, 예를 들어, TEM(Transmission electron microscopy), HR-TEM(high-resolution transmission electron microscope), SEM, 또는 FE-SEM(Field-emission scanning microscope) 사진으로부터 측정하거나 또는/및 동적광산란법(dynamic Light-scattering)을 이용한 측정장치를 이용하여 측정할 수 있다.

- [70] 상기 코팅층에 포함된 탄소나노구조체의 함량은 황-탄소 복합체 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부일 수 있으며, 바람직하게는 황-탄소 복합체 100중량부에 대하여 1 내지 3 중량부일 수 있다. 만일 코팅층에 포함된 탄소나노구조체의 함량이 1 중량부 미만인 경우, 리튬 폴리설파이드의 흡착 효과가 미미할 수 있고, 5 중량부를 초과하는 경우 코팅층이 저항으로 작용하여 전지의 효율이 감소할 수 있으므로, 상기 범위에서 적절히 조절한다.
- [71] 상기 코팅층에 포함된 상기 화학식 1로 표시되는 옥시수산화질산철의 함량은 황-탄소 복합체 100 중량부에 대하여 0.1 내지 15 중량부일 수 있으며, 바람직하게는 1 내지 12 중량부일 수 있다. 만일 0.1 중량부 미만인 경우, 리튬 폴리설파이드의 흡착 효과가 미미할 수 있고, 15 중량부를 초과하는 경우 전극의 용량이 줄어들어, 바람직하지 않다.
- [72] 상기 옥시수산화질산철은 본 발명에서 제시하는 다음과 같은 제조방법에 의해 제조된 옥시수산화질산철을 사용할 수 있다.
- [73] 본 발명에 따른 옥시수산화질산철은 (1) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 수성용매 및 유기용매의 혼합용매에 용해하여 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 용액을 준비하는 단계; 및 (2) 상기 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 용액을 건조하여 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 수득하는 단계; 를 거쳐 제조될 수 있다. 이때, 상기 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 용액은 옥시수산화질산철의 전구체인 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 를 수성용매 및 유기용매의 혼합용매에 용해시켜 사용할 수 있다. 상기 수성용매는 물일 수 있으며, 바람직하게는 2차 증류한 DW(Distilled Water), 3차 증류한 DIW(Deionized Water)일 수 있다. 상기 유기 용매는 메탄올, 에탄올, n-프로판올, 이소프로판올, n-부탄올, sec-부탄올, tert-부탄올 및 이의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 1종 일 수 있으며, 바람직하게는 에탄올을 사용할 수 있다.
- [74] 상기 수성용매와 유기용매는 30:70 내지 70:30의 중량비로 혼합될 수 있고, 구체적으로 40:60 내지 60:40의 중량비, 바람직하게는 50:50의 중량비로 혼합하여 사용할 수 있다. 만일 수성용매의 비율이 상기 범위를 초과하는 경우 상기 화학식 1로 표시되는 옥시수산화질산철이 생성되지 않을 수 있으므로, 상기 수성용매 및 유기용매는 상기 범위에서 적절히 혼합하여 사용하여야 한다.
- [75] 상기 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 용액의 농도는 0.5 내지 2.5 M일 수 있으며, 바람직하게는 1.5 내지 2.0 M 일 수 있다. 만일 0.5 M 미만이면 용액의 증발속도가 느리게 되어 제조되는 옥시수산화질산철의 결정이 커지거나 제조 수율이 낮아질 수 있고, 2.5 M 초과이면 제조되는 옥시수산화질산철이 뭉칠 가능성이 있어 옥시수산화질산철의 물성이 리튬-황 전지의 양극 첨가제로 적용하기에

적합하지 않을 수 있다.

- [76] 다음으로 상기 단계 (1)에서 제조된 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 용액을 건조하여 상기 화학식 1로 표시되는 옥시수산화질산철을 제조할 수 있다. 상기 '건조'는 일정 온도 이상의 조건에서 행해지는 것으로서, '열처리' 등의 의미를 포함할 수 있다.
- [77] 상기 건조는 70 내지 90 °C에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 75 내지 85 °C에서 수행될 수 있다. 또한 상기 건조는 상기의 온도 범위에서 18 내지 36 시간 동안 수행될 수 있으며, 바람직하게는 20 내지 30 시간 동안 수행될 수 있다. 만일 상기 온도 미만이거나 건조 시간이 짧은 경우, 반응물인 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 수분이 과량 잔존할 수 있고, 이후 상기 수분이 건조 과정을 거치며 불균일하게 증발하거나 반응 잔여물이 남게 되어 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 옥시수산화질산철이 합성되지 않을 수 있다.
- [78] 또한 상기 온도를 초과하거나 건조 시간이 길 경우 반응물인 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 의 수분이 모두 증발한 후 건조에 의한 산화반응이 일부 진행될 수 있다. 이 경우 건조 과정을 통해 불균일한 산화반응이 일어날 수 있고, 생성되는 입자의 크기가 커지고 뭉치는 형태로 발현되어 본 발명에서 원하는 물성의 상기 화학식 1에 따른 옥시수산화질산철이 합성되지 않을 수 있다.
- [79] 일례로 옥시수산화질산철의 제조시 상기 범위를 초과하는 수성용매를 사용하고, 상기 범위를 초과하는 온도(예를 들어, 140 내지 160°C)에서 건조하는 경우 상기 화학식 1로 표시되는 옥시수산화질산철 대신 Fe_xO_3 (단, $1.7 < x < 2.0$)가 생성될 수 있다. 또한 상기 범위를 초과하는 유기용매를 사용하고, 상기 범위를 초과하는 온도(예를 들어, 140 내지 160°C)에서 건조하는 경우 상기 화학식 1로 표시되는 옥시수산화질산철 대신 Fe_2O_3 가 일부 생성될 수 있으므로 상기 건조 온도 범위에서 적절히 조절한다.
- [80] 상기 건조 전처리 단계는 충분한 공기가 유입되는 환경에서 컨벡션 오븐을 이용하여 진행할 수 있다.
- [81] 상기 화학식 1에서 x는 건조 시간 및 온도에 따라 다양할 수 있으며, 바람직하게는 x가 $0.5 \leq x < 1$, 더욱 바람직하게는 $0.7 \leq x < 1$ 일 수 있다. 상기 화학식 1에서 x의 값이 줄어들수록 제조되는 옥시수산화질산철의 안정성이 낮아지며, 건조 단계에서 온도가 상승할수록 옥시수산화질산철에 포함된 수산화(OH) 작용기가 열분해되어 물(H_2O)로 전환되어 옥시수산화질산철의 구조가 붕괴될 수 있고, 이를 리튬-황 전지에 적용할 경우 물(H_2O)이 전지의 충방전 과정중에 전기분해되어 수소 기체($\text{H}_2(\text{g})$)가 생성될 수 있기 때문에 바람직하지 않다.
- [82] 상기 제조방법에 의해 제조되는 옥시수산화질산철은 결정성 입자로서 입경은 50 내지 200 nm 일 수 있고, 바람직하게는 100 내지 150 nm 일 수 있다. 상기 범위 내에서 입자의 입경이 감소할수록 리튬 이차전지의 양극재로서 적합하고, 입자의 입경이 상기 범위 초과이면 리튬 이차전지의 양극 첨가제로 적합하지 않을 수 있다.

- [83] 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 옥시수산화질산철은 $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용한 X-선 회절 분석에 의한 (310) 및 (520) 면의 XRD 피크가 각각 $2\theta = 35.2 \pm 0.2^\circ$ 및 $61.3 \pm 0.2^\circ$ 일 수 있다.
- [84] 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 코팅층의 두께는 500 nm 내지 $2 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 코팅층의 두께가 500 nm 미만인 경우, 리튬 폴리설파이드의 흡착 효과와 미미하여 전지의 충방전 효율 및 수명 특성 개선 효과가 적을 수 있고, $2 \mu\text{m}$ 초과하는 경우 이로 인한 저항 증가로 리튬 이차전지의 전기 화학적 특성의 저하를 야기시켜 전지의 효율이 떨어질 수 있으므로 상기 범위에서 적절히 조절한다.
- [85] 본 발명에 따른 일 구현예는 상기 황-탄소 복합체가 황-탄소 복합체 100 중량부 대비 70 내지 90 중량부의 황을 포함하는 것일 수 있고, 바람직하게는 75 내지 90 중량부, 더욱 바람직하게는 80 내지 90 중량부의 황을 포함하는 것일 수 있다. 만약 상기 황의 포함량이 상기 중량비 범위 미만인 경우 다공성 탄소재의 함량이 증가함에 따라 양극 슬러리 제조시에 필요한 바인더 첨가량이 늘어난다. 이러한 바인더 첨가량의 증가는 결국 전극의 면저항을 증가시키게 되고 전자 이동(electron pass)을 막는 절연체 역할을 하게 되어 셀 성능을 저하시킬 수 있다. 반대로 황의 포함량이 상기 중량비 범위를 초과하는 경우 황의 자가 응집 현상이 발생할 수 있으며, 전자를 수용의 문제로 전극 반응에 직접적으로 참여하기 어렵게 될 수 있으므로 상기 범위내에서 적절히 조절한다.
- [86] 본 발명에 따른 황-탄소 복합체의 황은 무기 황(S_8), Li_2S_n ($n \geq 1$), 유기 황 화합물 및 탄소-황 폴리머[(C_2S_x) $_n$, $x=2.5$ 내지 50, $n \geq 2$]로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 무기 황(S_8)을 사용할 수 있다.
- [87] 또한 본 발명에 따른 황-탄소 복합체의 탄소는 다공성 구조이거나 비표면적이 높은 것으로 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이든 무방하다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소재로는 그래파이트(graphite); 그래핀(graphene); 덴카블랙, 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), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 및 활성화탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않으며 그 형태는 구형, 봉형, 침상형, 판상형, 튜브형 또는 벌크형으로 리튬-황 전지에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다.
- [88] 상기 황-탄소 복합체는 그 입자의 크기가 10 내지 $50 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 황-탄소 복합체의 입자의 크기가 $10 \mu\text{m}$ 미만인 경우, 입자간 저항이 늘어나 리튬-황 전지의 전극에 과전압이 발생하는 문제가 있고, $50 \mu\text{m}$ 을 초과하는 경우에는 단위 중량당 표면적이 작아져 전극 내 전해액과의 웨팅(wetting) 면적 및 리튬 이온과의 반응 사이트(site)가 감소하게 되고, 복합체 크기 대비 전자의 전달 양이 적어져서 반응이 늦어지게 되는 결과 전지의 방전 용량이 감소될 수 있으므로

상기 범위 내에서 적절히 선택한다.

[89]

[90] 리튬 이차전지용 양극

[91] 본 발명은 상술한 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다. 구체적으로는 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은 상술한 리튬 이차전지용 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.

[92] 상기 양극은 당 분야에 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질에 용매, 필요에 따라 바인더, 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포(코팅)하고 압축한 뒤 건조하여 양극을 제조할 수 있다.

[93] 구체적으로 상기 제조된 양극 활물질에 추가적인 도전성을 부여하기 위하여, 상기 양극 조성물에는 도전재가 추가될 수 있다. 상기 도전재는 전자가 양극 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 역할을 하는 것으로, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성이 우수하고 넓은 표면적을 제공할 수 있는 것이면 특별한 제한이 없으나, 바람직하게는 탄소계 물질을 사용한다.

[94] 상기 탄소계 물질로는 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 그래핀(Graphene)과 같은 흑연(Graphite)계, 활성탄(Active carbon)계, 채널 블랙(Channel black), 퍼니스 블랙(Furnace black), 썬말 블랙(Thermal black), 콘택트 블랙(Contact black), 램프 블랙(Lamp black), 아세틸렌 블랙(Acetylene black)과 같은 카본 블랙(Carbon black)계; 탄소 섬유(Carbon fiber)계, 탄소나노튜브(Carbon nanotube: CNT), 풀러렌(Fullerene)과 같은 탄소 나노 구조체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 사용할 수 있다.

[95] 상기 탄소계 물질 이외에도, 목적에 따라 금속 메쉬 등의 금속성 섬유; 구리(Cu), 은(Ag), 니켈(Ni), 알루미늄(Al) 등의 금속성 분말; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료도 사용할 수 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.

[96] 또한 상기 양극 활물질에 집전체에 대한 부착력을 제공하기 위하여, 상기 양극 조성물에는 바인더가 추가적으로 포함될 수 있다. 상기 바인더는 용매에 잘 용해되어야 하며, 양극 활물질과 도전재와의 도전 네트워크를 잘 구성해주어야 할 뿐만 아니라 전해액의 함침성도 적당히 가져야 한다.

[97] 본 발명에 적용 가능한 바인더는 당해 업계에서 공지된 모든 바인더들일 수 있고, 구체적으로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계

바인더, 폴리 에스테르계 바인더, 실란계 바인더; 로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이거나 공중합체일 수 있으나, 이에 제한되지 않음은 물론이다.

- [98] 상기 바인더 수지의 함량은 상기 리튬-황 전지용 양극 총중량을 기준으로 0.5 ~ 30 중량%일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 상기 바인더 수지의 함량이 0.5 중량% 미만인 경우에는, 양극의 물리적 성질이 저하되어 양극 활물질과 도전제가 탈락할 수 있고, 30 중량%를 초과하는 경우에는 양극에서 활물질과 도전제의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소될 수 있다.
- [99] 리튬 이차전지용 양극 조성물을 슬러리 상태로 제조하기 위한 용매는 건조가 용이해야 하며 바인더를 잘 용해시킬 수 있되, 양극 활물질 및 도전제는 용해시키지 않고 분산 상태로 유지시킬 수 있는 것이 가장 바람직하다. 용매가 양극 활물질을 용해시킬 경우에는 슬러리에서 황의 비중(D=2.07)이 높기 때문에 황이 슬러리에서 가라앉게 되어 코팅시 집전체에 황이 몰려 도전 네트워크에 문제가 생겨 전지의 작동에 문제가 발생하는 경향이 있다.
- [100] 상기 용매로는 물 또는 유기 용매가 가능하며, 상기 유기 용매는 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜, 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기 용매가 적용 가능하다.
- [101] 상기 양극 조성물의 혼합은 통상의 혼합기, 예컨대 레이트스 믹서, 고속 전단 믹서, 호모 믹서 등을 이용하여 통상의 방법으로 교반할 수 있다.
- [102] 상기 양극 조성물을 집전체에 도포하고, 진공 건조하여 리튬 이차전지용 양극을 형성할 수 있다. 상기 슬러리는 슬러리의 점도 및 형성하고자 하는 양극의 두께에 따라 적절한 두께로 집전체에 코팅할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 300 μm 범위 내에서 적절히 선택할 수 있다.
- [103] 이때 상기 슬러리를 코팅하는 방법으로 그 제한은 없으며, 예컨대, 닥터 블레이드 코팅(Doctor blade coating), 딥 코팅(Dip coating), 그라비어 코팅(Gravure coating), 슬릿 다이 코팅(Slit die coating), 스펀 코팅(Spin coating), 콤마 코팅(Comma coating), 바 코팅(Bar coating), 리버스 롤 코팅(Reverse roll coating), 스크린 코팅(Screen coating), 캡 코팅(Cap coating) 방법 등을 수행하여 제조할 수 있다.
- [104] 상기 양극 집전체로는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만들 수 있고, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특히 제한하지 않는다. 예컨대 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 전도성 금속을 사용할 수 있고, 바람직하게는 알루미늄 집전체를 사용할 수 있다. 이러한 양극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 또는 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[105]

[106] 리튬 이차전지

- [107] 본 발명의 일 실시예로서, 리튬 이차전지는 상술한 리튬 이차전지용 양극; 음극 활물질로서 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 음극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 상기 음극, 양극 및 분리막에 함침되어 있으며, 리튬염과 유기용매를 포함하는 전해질을 포함할 수 있다.
- [108] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지는 양극 활물질로 황을 포함하는 리튬-황 전지일 수 있다.
- [109] 상기 음극은 음극 활물질로서 리튬 이온(Li⁺)을 가역적으로 인터칼레이션(Intercalation) 또는 디인터칼레이션(Deintercalation)할 수 있는 물질, 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 사용할 수 있다. 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션 또는 디인터칼레이션할 수 있는 물질은 예컨대 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 리튬 이온과 반응하여 가역적으로 리튬 함유 화합물을 형성할 수 있는 물질은 예를 들어, 산화주석, 티타늄나이트레이트 또는 실리콘일 수 있다. 상기 리튬 합금은 예를 들어, 리튬과 Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Al 및 Sn으로 이루어지는 군에서 선택되는 금속의 합금일 수 있다.
- [110] 또한, 리튬 이차전지를 충·방전하는 과정에서, 양극 활물질로 사용되는 황이 비활성 물질로 변화되어, 리튬 음극 표면에 부착될 수 있다. 이와 같이 비활성 황(Inactive sulfur)은 황이 여러 가지 전기화학적 또는 화학적 반응을 거쳐 양극의 전기화학 반응에 더 이상 참여할 수 없는 상태의 황을 의미하며, 리튬 음극 표면에 형성된 비활성 황은 리튬 음극의 보호막(Protective layer)으로서 역할을 하는 장점도 있다. 따라서, 리튬 금속과 이 리튬 금속 위에 형성된 비활성 황, 예를 들어 리튬 셀파이드를 음극으로 사용할 수도 있다.
- [111] 본 발명의 음극은 상기 음극 활물질 이외에 리튬 이온 전도성 물질로 이루어진 전처리층 및 상기 전처리층 상에 형성된 리튬 금속 보호층을 추가적으로 더 포함할 수 있다.
- [112] 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키고, 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 하는 것으로 다공성 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있다. 이러한 분리막은 높은 이온 투과도 및 기계적 강도를 가지는 절연체로서 얇은 박막 또는 필름과 같은 독립적인 부재일 수도 있고, 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층일 수도 있다. 또한 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [113] 상기 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이 바람직하며, 이러한 분리막으로는, 유리 전해질(Glass electrolyte), 고분자 전해질 또는 세라믹 전해질 등이 사용될 수 있다. 예컨대 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포, 크라프트지 등이 사용된다. 현재 시판중인

대표적인 예로는 셀가드 계열(Celgard[®] 2400, 2300 Hoechst Celanese Corp. 제품), 폴리프로필렌 분리막(Ube Industries Ltd. 제품 또는 Pall RAI사 제품), 폴리에틸렌 계열(Tonen 또는 Entek) 등이 있다.

- [114] 고체 상태의 전해질 분리막은 약 20 중량% 미만의 비수성 유기 용매를 포함할 수도 있으며, 이 경우에는 유기 용매의 유동성을 줄이기 위하여 적절한 겔 형성 화합물(Gelling agent)을 더 포함할 수도 있다. 이러한 겔 형성 화합물의 대표적인 예로는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴 등을 들 수 있다.
- [115] 상기 음극, 양극 및 분리막에 함침되어 있는 전해질은 리튬염을 함유하는 비수계 전해질로서 리튬염과 전해액으로 구성되어 있으며, 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [116] 본 발명의 리튬염은 비수계 유기용매에 용해되기 좋은 물질로서, 예컨대, LiSCN, LiCl, LiBr, LiI, LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiB₁₀Cl₁₀, LiCH₃SO₃, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiClO₄, LiAlCl₄, Li(Ph)₄, LiC(CF₃SO₂)₃, LiN(FSO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(SFO₂)₂, LiN(CF₃CF₂SO₂)₂, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르보산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 하나 이상이 포함될 수 있다.
- [117] 상기 리튬염의 농도는, 전해질 혼합물의 정확한 조성, 염의 용해도, 용해된 염의 전도성, 전지의 충전 및 방전 조건, 작업 온도 및 리튬 배터리 분야에 공지된 다른 요인과 같은 여러 요인에 따라, 0.2 ~ 2 M, 구체적으로 0.6 ~ 2 M, 더욱 구체적으로 0.7 ~ 1.7 M일 수 있다. 0.2 M 미만으로 사용하면 전해질의 전도도가 낮아져서 전해질 성능이 저하될 수 있고, 2 M을 초과하여 사용하면 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온(Li⁺)의 이동성이 감소될 수 있다.
- [118] 상기 비수계 유기용매는 리튬염을 잘 용해시켜야 하며, 본 발명의 비수계 유기용매로는, 예컨대, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있으며, 상기 유기 용매는 하나 또는 둘 이상의 유기 용매들의 혼합물일 수 있다.
- [119] 상기 유기 고체 전해질로는, 예컨대, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(Agitation lysine), 폴리에스테르 설페이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화

비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

- [120] 상기 무기 고체 전해질로는, 예컨대, 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, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [121] 본 발명의 전해질에는 충·방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예컨대, 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), FPC(Fluoro-propylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [122] 상기 전해질은 액상 전해질로 사용할 수도 있고, 고체 상태의 전해질 세퍼레이터 형태로도 사용할 수 있다. 액상 전해질로 사용할 경우에는 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서 다공성 유리, 플라스틱, 세라믹 또는 고분자 등으로 이루어진 분리막을 더 포함한다.
- [123] 전술한 바의 리튬 이차전지의 형태는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들어 젤리-롤형, 스택형, 스택-폴딩형(스택-Z-폴딩형 포함), 또는 라미네이션-스택형일 수 있으며, 바람직하기로 스택-폴딩형일 수 있다.
- [124] 이러한 상기 양극, 분리막, 및 음극이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 제조한 후, 이를 전지 케이스에 넣은 다음, 케이스의 상부에 전해액을 주입하고 캡 플레이트 및 가스켓으로 밀봉하여 조립하여 리튬 이차전지를 제조한다.
- [125] 상기 리튬 이차전지는 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [126]
- [127] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있음은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.

발명의 실시를 위한 형태

- [128] 준비예. 옥시수산화질산철의 제조

- [129] $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Sigma-Aldrich 社) 75g을 DIW(deionized water) 100g 과 에탄올 100g의 혼합용매에 용해시켜 1.8 M 용액을 제조하였다. 상기 제조된 용액을 glass bath에 담고 컨벡션 오븐에서 공기를 충분히 주입하며 80 °C, 24시간 동안 건조시켜 화학식 $\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x}$ (단, $0.5 \leq x < 1$)의 옥시수산화질산철을 제조하였다.
- [130]
- [131] 제조예. 양극 활물질의 제조
- [132] (1) 먼저, 황 80g과 탄소나노튜브 20g을 혼합하고 155°C에서 1시간 동안 컨벡션 오븐에서 열처리를 하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.
- [133] (2) 상기 제조된 황-탄소 복합체 88g, 탄소나노구조체로 탄소나노튜브 2g과 상기 준비예에서 제조된 옥시수산화질산철 10g을 에탄올 200g에 투입하여 혼합용액을 제조하였다. 상기 혼합용액을 1,500rpm의 속도로 1시간 동안 블레이드 믹싱하여 황-탄소 복합체 표면에 탄소나노튜브와 옥시수산화질산철이 포함된 코팅층을 형성하였다(도 1 참조). 블레이드 믹싱을 진행하는 동안 질소 기체를 지속적으로 투입하여 상기 에탄올 용매를 모두 건조하였다.
- [134] (3) 이후 컨벡션 오븐에서 80 °C, 18 시간 동안 건조하여 황-탄소 복합체의 표면에 코팅층이 형성된 양극 활물질을 제조하였다.
- [135]
- [136] 비교 제조예 1. 양극 활물질의 제조
- [137] 황 80g과 탄소나노튜브 20g을 혼합하고 155°C에서 1시간 동안 열처리를 하여 표면에 코팅층이 형성되지 않은 황-탄소 복합체 양극 활물질을 제조하였다.
- [138]
- [139] 비교 제조예 2. 양극 활물질의 제조
- [140] 제조예의 단계 (2)에 따른 혼합용액을 제조 단계에서 황-탄소 복합체를 98g 투입하고, 준비예에서 제조된 옥시수산화질산철을 투입하지 않은 것을 제외하고는 제조예와 동일하게 하여 양극 활물질을 제조하였다.
- [141]
- [142] 실시예 1. 리튬-황 전지의 제조
- [143] 용매로서 증류수(de-ionized water; DIW)에 상기 제조예에서 제조한 양극 활물질 88 중량부, 도전제로 VGCF(Vapor Grown Carbon Fiber)를 5 중량부, 바인더로 리튬 치환된 폴리아크릴아미드(lithiated polyacrylamide, LiPAA)/폴리비닐알코올(polyvinylalcohol, PVA) (LiPAA/PVA: 6.5:0.5) 7 중량부를 투입하고 믹싱하여 양극 활물질용 슬러리 조성물을 제조하였다.
- [144] 이어서 상기 제조된 슬러리 조성물을 집전체(Al Foil, 20 μm) 상에 코팅하고 50°C에서 12시간 동안 건조하여 리튬-황 전지용 양극을 제조하였다. 이때 로딩량은 3.5mAh/cm²이고, 전극의 공극률(porosity)은 60%로 하였다.
- [145] 이후 상술한 바에 따라 제조된 양극, 음극으로 리튬금속, 분리막 및 전해액을 포함한 리튬-황 전지의 코인셀을 하기와 같이 제조하였다. 상기 전해액으로

2-메틸 테트라하이드로퓨란(THF), 디옥솔란(DOL) 및 디메틸에테르(DME)의 부피비가 1:1:1의 조성을 갖는 비수성 유기 용매에 1.0M의 $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiFSI) 및 LiNO_3 0.1M를 포함하는 혼합 용액을 사용하였다. 구체적으로, 상기 양극은 14 phi 원형 전극으로 타발하여 사용하였으며, 폴리에틸렌(PE) 분리막은 19 phi, 150 μm 리튬 금속은 음극으로서 16 phi로 타발하여 사용하였다.

[146]

[147] 비교예 1. 리튬-황 전지의 제조

[148] 양극 활물질로 상기 비교 제조예 1에서 제조된 코팅층이 형성되지 않은 황-탄소 복합체 88 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

[149]

[150] 비교예 2. 리튬-황 전지의 제조

[151] 양극 활물질로 상기 비교 제조예 2에서 제조된 코팅층에 옥시수산화질산철이 포함되지 않은 황-탄소 복합체 88 중량부를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일하게 하여 리튬-황 전지를 제조하였다.

[152]

[153] 실험예 1. SEM (Scanning Electron Microscope) 분석

[154] 제조예 및 비교 제조예 1 내지 2에 따른 양극 활물질에 대하여 배율을 각각 20k로 하여 SEM 분석(Hitachi社의 S-4800 FE-SEM)을 실시하였다.

[155] 도 2 내지 3은 각각 비교 제조예 1 내지 2에 따른 양극 활물질의 SEM 이미지이고, 도 4는 제조예에 대한 SEM 이미지이다.

[156] 도 2의 경우, 본 발명의 비교 제조예 1에 따른 것으로, 양극 활물질에 코팅층이 형성되지 않아 황-탄소 복합체의 표면이 드러난 것을 확인할 수 있었다.

[157] 도 3의 경우, 본 발명의 비교 제조예 2에 따른 것으로 탄소나노튜브의 코팅층이 형성되어 황-탄소 복합체의 표면이 드러나지는 않았으나, 코팅층에 본 발명에 따른 옥시수산화질산철이 포함되지 않은 것을 알 수 있었다.

[158] 도 4의 경우, 본 발명의 제조예에 따른 것으로, 결정성의 옥시수산화질산철 입자 및 탄소나노튜브가 포함된 코팅층이 양극 활물질 표면에 형성된 것을 알 수 있었다.

[159]

[160] 실험예 2. XRD (X-ray Diffraction) 분석

[161] 준비예에서 제조된 옥시수산화질산철에 대하여 XRD 분석(Bruker社의 D4 Endeavor)을 실시하였다.

[162] 도 5는 준비예에서 제조된 옥시수산화질산철에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 그래프이다.

[163] 도 5를 참조하면, (310) 및 (520) 면의 XRD 피크가 각각 $2\theta = 35.2 \pm 0.2^\circ$ 및 $61.3 \pm 0.2^\circ$ 로 나타나 본 발명에 따른 순수한 상의 옥시수산화질산철이 제조된 것을 확인할 수 있었다.

[164]

[165] 실험예 3. 리튬-황 전지 방전용량 비교실험

[166] 상기 실시예 1, 비교예 1 내지 2에서 제조된 코인셀에 대하여, 충전전류 0.1C, 전압 1.8에서 2.5V까지의 방전용량을 측정하여 도 6에 나타내었다.

[167] 도 6에 나타난 바와 같이, 비교예 2에 따른 리튬-황 전지는 코팅층이 형성되지 않은 양극 활물질을 포함하는 비교예 1에 따른 전지에 비해 방전용량이 향상된 것을 알 수 있었다.

[168] 또한 실시예 1의 경우 비교예 1 내지 2에 비해 양극에 고로딩의 황이 포함(80 중량%)되어 있음에도 불구하고 전지의 반응성이 감소하지 않고 안정적인 구동을 하였으며, 코팅층에 탄소나노튜브와 옥시수산화질산철을 포함하여 총, 방전 과정 중에 반응에 쉽게 참여할 수 있게 되어 비교예 2에 따른 리튬-황 전지에 비해 과전압이 개선되고 방전 용량이 더욱 향상된 것을 알 수 있었다.

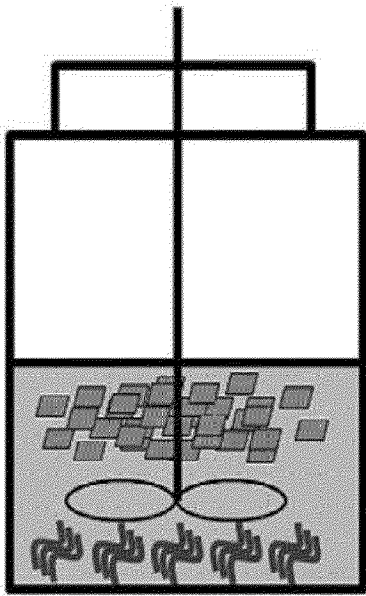
청구범위

- [청구항 1] 황-탄소 복합체; 및
 상기 황-탄소 복합체의 표면에 위치하고 탄소나노구조체 및 하기 화학식 1로 표시되는 옥시수산화질산철을 포함하는 코팅층;
 을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
 [화학식 1]

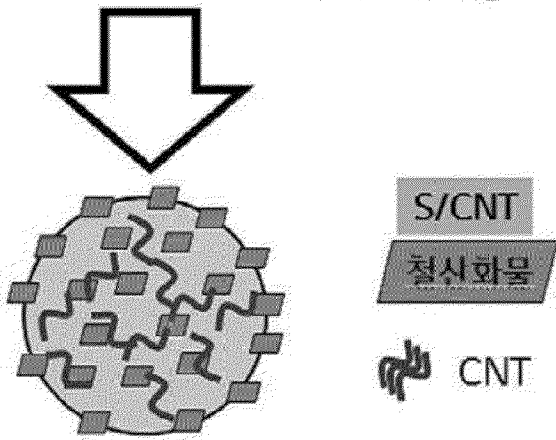
$$\text{FeO}(\text{NO}_3)_x(\text{OH})_{1-x} \text{ (단, } 0 < x < 1)$$
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 탄소나노구조체의 함량은 황-탄소 복합체 100 중량부 대비 1 내지 5 중량부인 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 옥시수산화질산철의 함량은 황-탄소 복합체 100 중량부에 대비 0.1 내지 15 중량부인 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 옥시수산화질산철은 입경 50 내지 200 nm 의 결정성 입자인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 옥시수산화질산철은 (310) 및 (520) 면의 XRD 피크가 각각 $2\theta = 35.2 \pm 0.2^\circ$ 및 $61.3 \pm 0.2^\circ$ 에 나타나는 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 탄소나노구조체는 탄소나노튜브, 탄소나노섬유, 탄소나노리본, 탄소나노벨트, 및 탄소나노막대, 그래핀, 그래핀옥사이드, 환원된 그래핀옥사이드, 카본블랙, 활성탄 및 메조포러스 카본으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 코팅층의 두께는 500 nm 내지 $2 \mu\text{m}$ 인 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 황-탄소 복합체는 황-탄소 복합체 100 중량부 대비 70 내지 90 중량부의 황을 포함하는 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
 상기 황-탄소 복합체는 그 입자의 크기가 10 내지 $50 \mu\text{m}$ 인 리튬 이차전지용 양극 활물질.
- [청구항 10] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함하는 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 11] 제10항에 따른 양극;

음극; 및
상기의 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 리튬 이차전지.
[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 리튬 이차전지는 리튬-황 전지인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

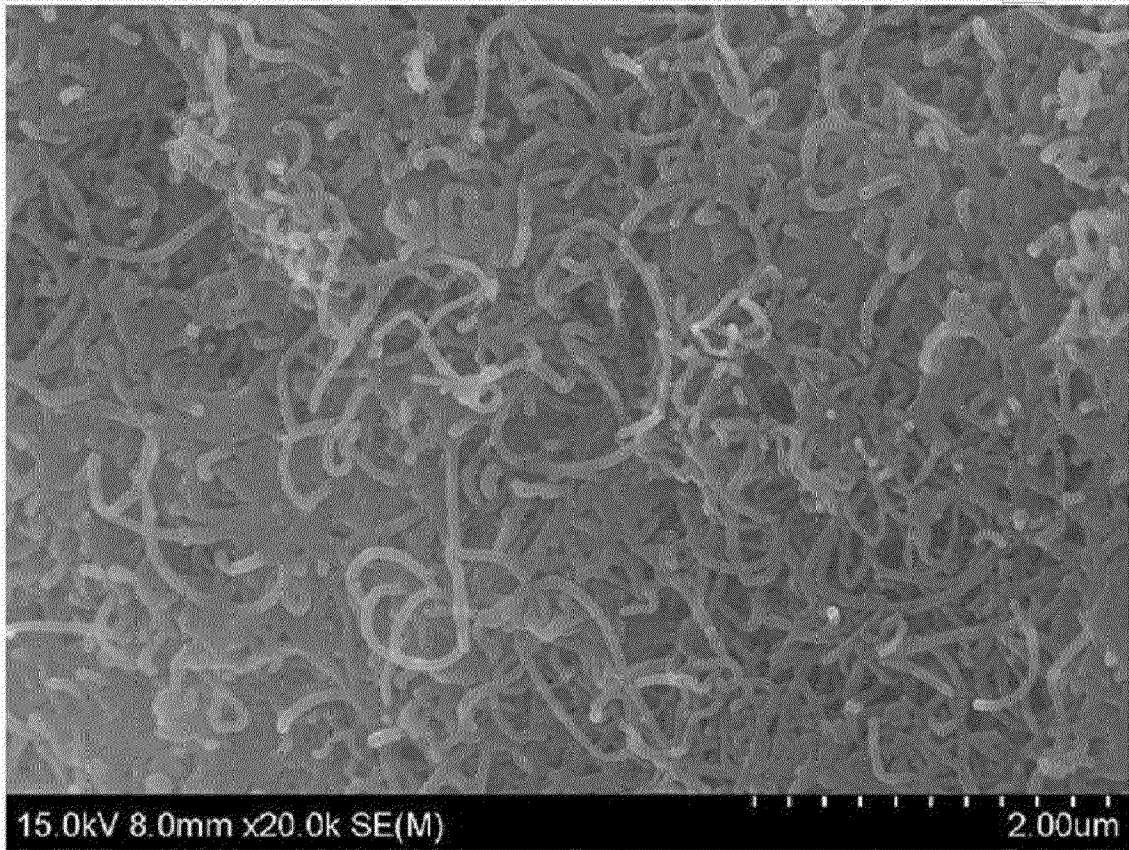
[도 1]



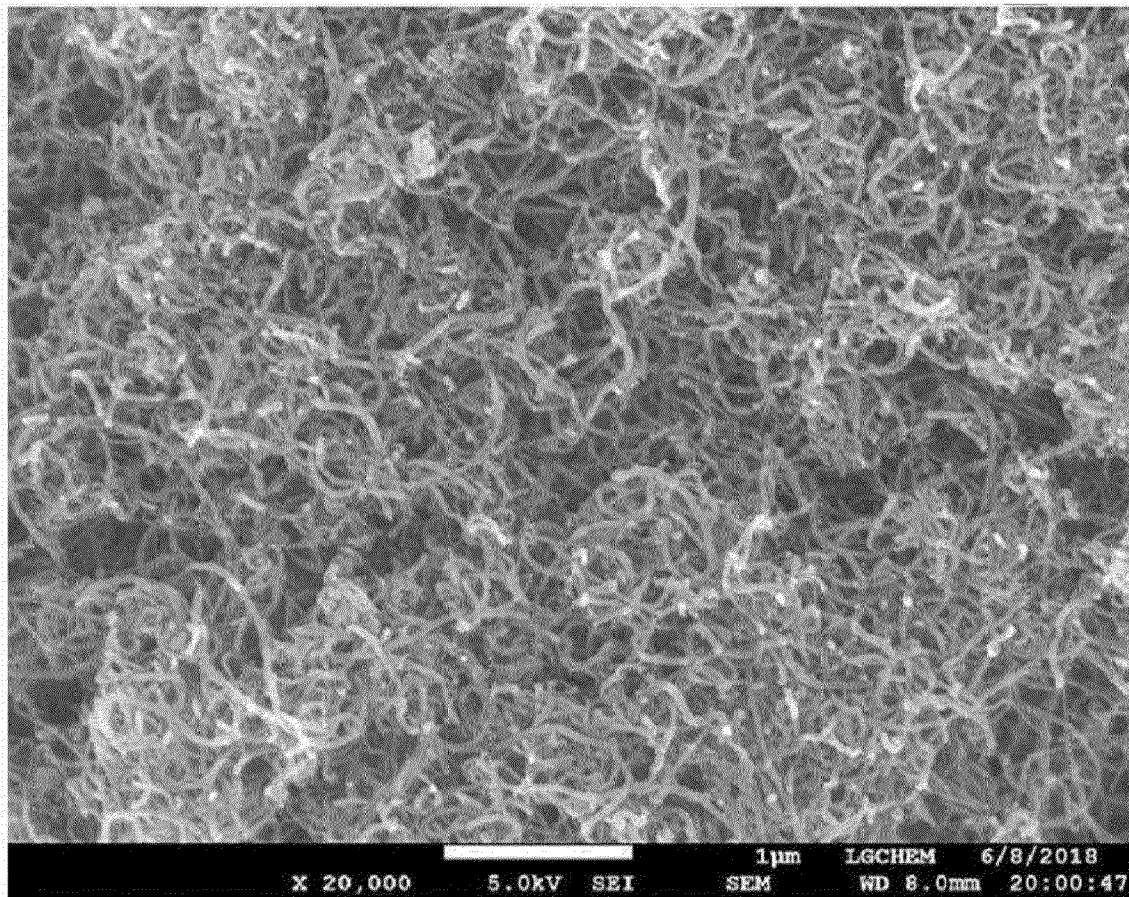
Blade Mixing



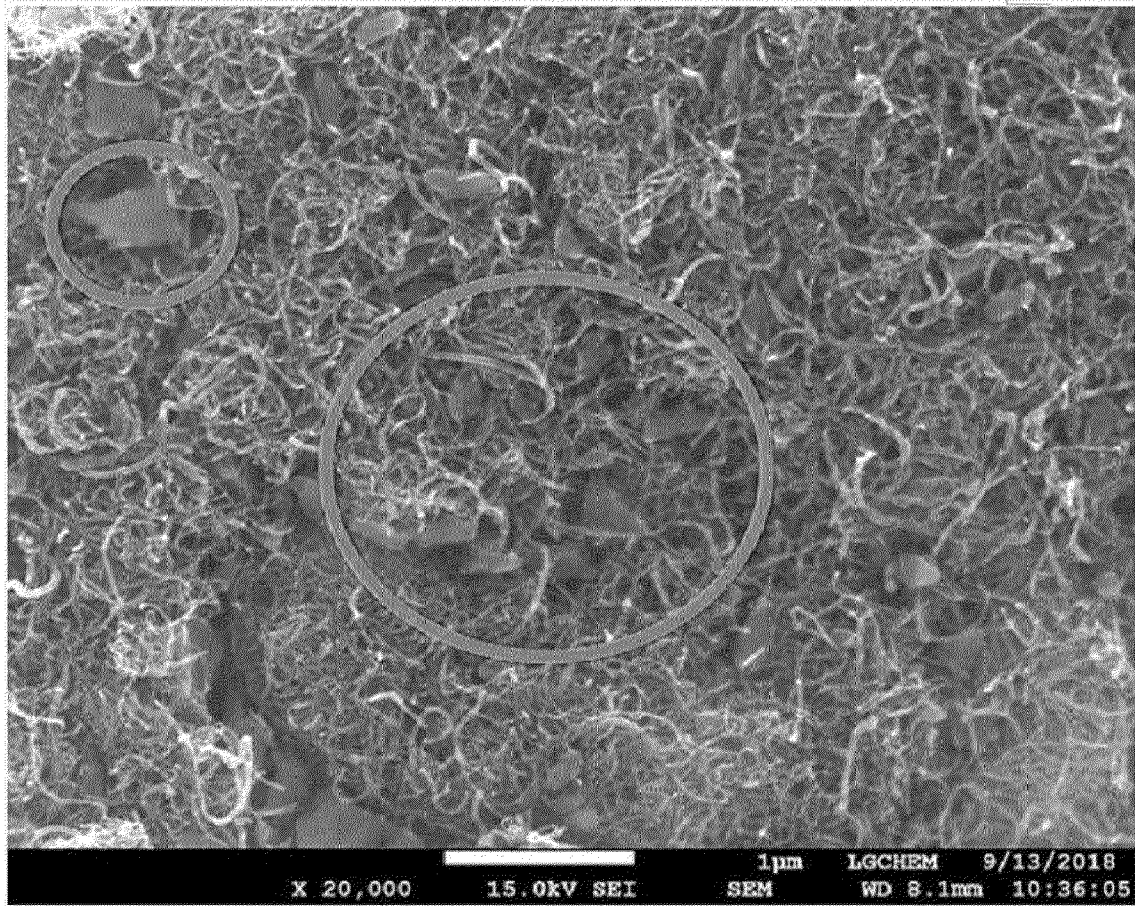
[도2]



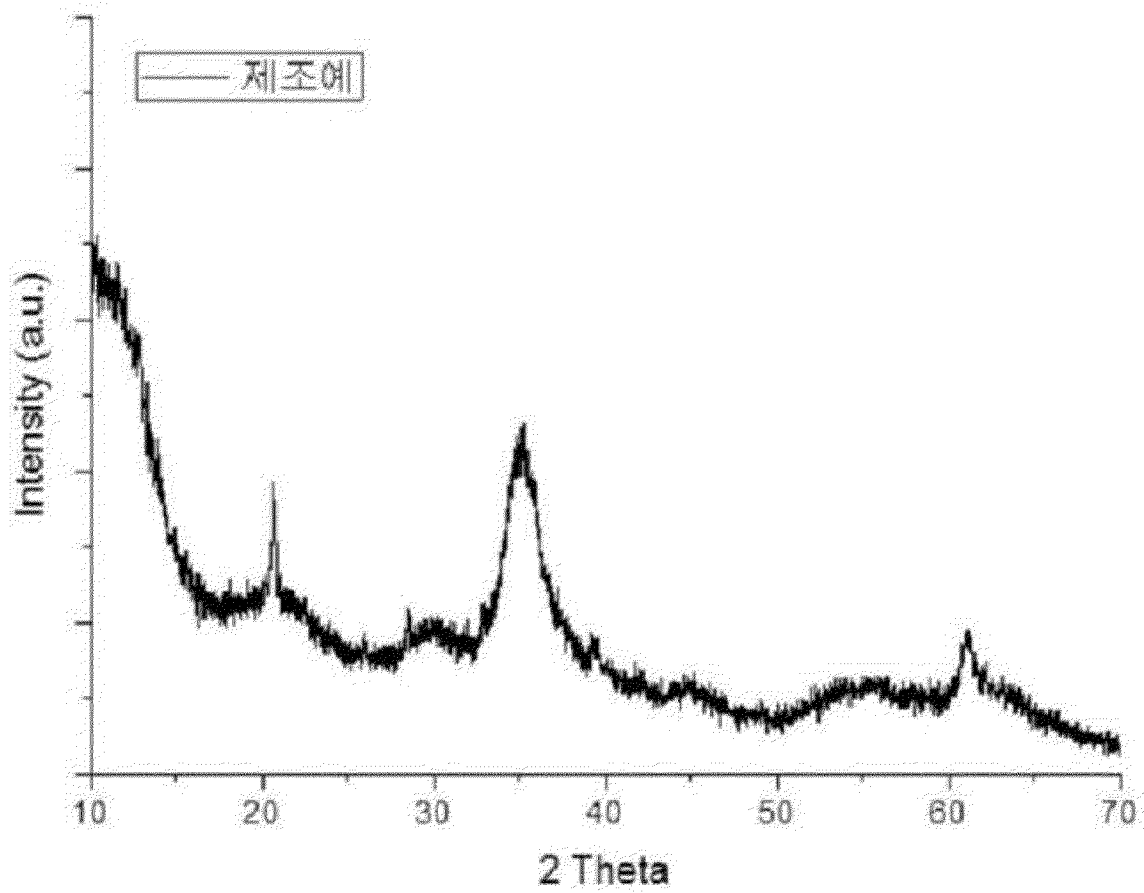
[도3]



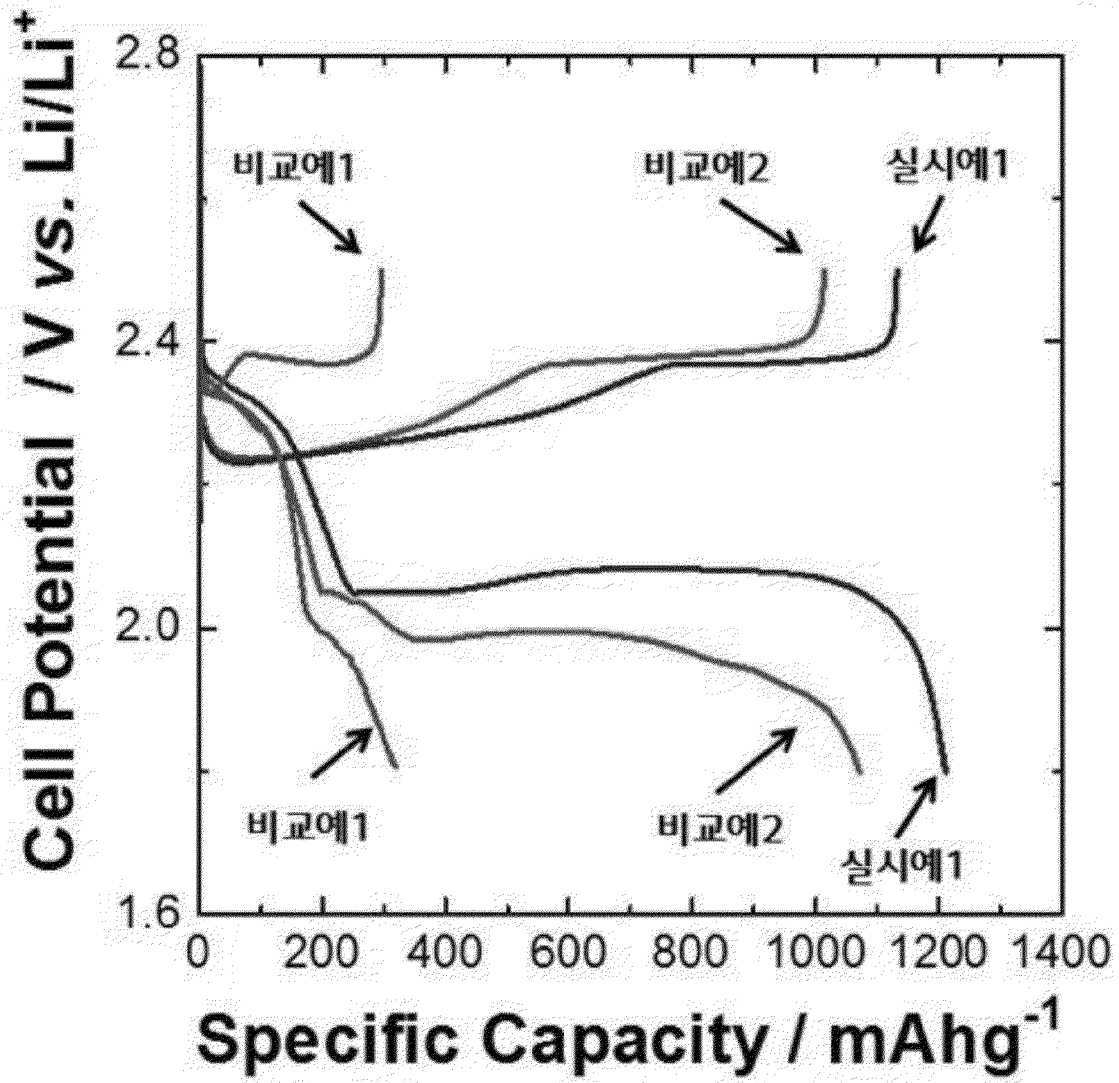
[도4]



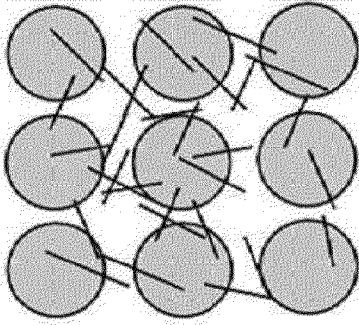
[도5]



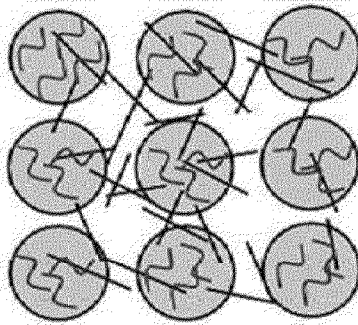
[도6]



[도7]

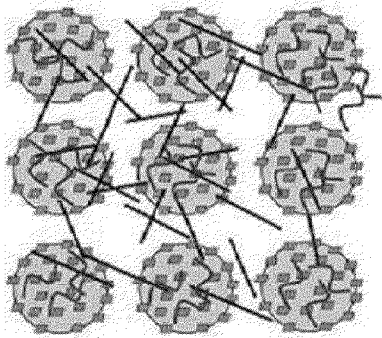


<비교예 1>

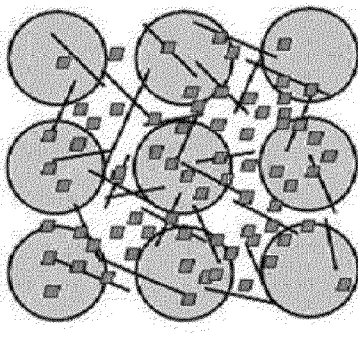


<비교예 2>

S/CNT
철산화물



<실시예 1>



<철산화물 외침>



CNT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/001639

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/62(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 4/36; C01G 49/00; H01M 10/052; H01M 10/42; H01M 4/02; H01M 4/04; H01M 4/13; H01M 4/58; H01M 4/38; H01M 4/62

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

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: sulfur, carbon, composite, iron oxyhydroxynitrate, graphene

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
DA	KR 10-2015-0135961 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 04 December 2015 See abstract; claims 1-5; paragraphs [0038], [0039]; figures 1, 2.	1-12
A	KR 10-1930395 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 18 December 2018 See the entire document.	1-12
A	KR 10-1737217 B1 (LG CHEM, LTD.) 18 May 2017 See the entire document.	1-12
A	WO 2017-127674 A1 (CORNELL UNIVERSITY) 27 July 2017 See the entire document.	1-12
A	KR 10-2018-0102406 A (LG CHEM, LTD. et al.) 17 September 2018 See the entire document.	1-12
PX	KR 10-2020-0006279 A (LG CHEM, LTD.) 20 January 2020 See abstract; claims 1, 7; paragraphs [0001], [0018], [0037], [0089]; figure 3.	1-12
PX	KR 10-2020-0008437 A (LG CHEM, LTD.) 28 January 2020 See abstract; claims 1-9.	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

22 MAY 2020 (22.05.2020)

Date of mailing of the international search report

25 MAY 2020 (25.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, 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/KR2020/001639

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0135961 A	04/12/2015	CN 105304868 A KR 10-1683963 B1 US 2015-0340688 A1	03/02/2016 07/12/2016 26/11/2015
KR 10-1930395 B1	18/12/2018	None	
KR 10-1737217 B1	18/05/2017	KR 10-2016-0037084 A	05/04/2016
WO 2017-127674 A1	27/07/2017	AU 2017-210210 A1 BR 112018014805 A2 CA 3012191 A1 CN 108886136 A EP 3405987 A1 JP 2019-510337 A KR 10-2018-0096820 A US 2019-0027793 A1	27/07/2017 18/12/2018 27/07/2017 23/11/2018 28/11/2018 11/04/2019 29/08/2018 24/01/2019
KR 10-2018-0102406 A	17/09/2018	CN 109565042 A EP 3435452 A1 JP 2019-513673 A US 2019-0123377 A1 WO 2018-164413 A1	02/04/2019 30/01/2019 30/05/2019 25/04/2019 13/09/2018
KR 10-2020-0006279 A	20/01/2020	None	
KR 10-2020-0008437 A	28/01/2020	None	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/36; C01G 49/00; H01M 10/052; H01M 10/42; H01M 4/02; H01M 4/04; H01M 4/13; H01M 4/58; H01M 4/38; H01M 4/62

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 황 (sulfur), 탄소 (carbon), 복합체 (composite), 옥시수산화질산철 (iron oxyhydroxynitrate), 그래핀 (graphene)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
DA	KR 10-2015-0135961 A (현대자동차주식회사) 2015.12.04 요약; 청구항 1-5; 단락 [0038], [0039]; 도면 1, 2	1-12
A	KR 10-1930395 B1 (한국과학기술연구원) 2018.12.18 전체 문헌	1-12
A	KR 10-1737217 B1 (주식회사 엘지화학) 2017.05.18 전체 문헌	1-12
A	WO 2017-127674 A1 (CORNELL UNIVERSITY) 2017.07.27 전체 문헌	1-12
A	KR 10-2018-0102406 A (주식회사 엘지화학 등) 2018.09.17 전체 문헌	1-12
PX	KR 10-2020-0006279 A (주식회사 엘지화학) 2020.01.20 요약; 청구항 1, 7; 단락 [0001], [0018], [0037], [0089]; 도면 3	1-12
PX	KR 10-2020-0008437 A (주식회사 엘지화학) 2020.01.28 요약; 청구항 1-9	1-12

추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:
 “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 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 “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일 2020년 05월 22일 (22.05.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 05월 25일 (25.05.2020)
--	---

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
KR 10-2015-0135961 A	2015/12/04	CN 105304868 A KR 10-1683963 B1 US 2015-0340688 A1	2016/02/03 2016/12/07 2015/11/26
KR 10-1930395 B1	2018/12/18	없음	
KR 10-1737217 B1	2017/05/18	KR 10-2016-0037084 A	2016/04/05
WO 2017-127674 A1	2017/07/27	AU 2017-210210 A1 BR 112018014805 A2 CA 3012191 A1 CN 108886136 A EP 3405987 A1 JP 2019-510337 A KR 10-2018-0096820 A US 2019-0027793 A1	2017/07/27 2018/12/18 2017/07/27 2018/11/23 2018/11/28 2019/04/11 2018/08/29 2019/01/24
KR 10-2018-0102406 A	2018/09/17	CN 109565042 A EP 3435452 A1 JP 2019-513673 A US 2019-0123377 A1 WO 2018-164413 A1	2019/04/02 2019/01/30 2019/05/30 2019/04/25 2018/09/13
KR 10-2020-0006279 A	2020/01/20	없음	
KR 10-2020-0008437 A	2020/01/28	없음	