

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 7월 4일 (04.07.2024)



(10) 국제공개번호
WO 2024/143758 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 10/42 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/013384

(22) 국제출원일: 2023년 9월 7일 (07.09.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0185566 2022년 12월 27일 (27.12.2022) KR

(71) 출원인: 에스케이온 주식회사 (SK ON CO., LTD.) [KR/
KR]; 03161 서울특별시 종로구 종로 51, Seoul (KR).

(72) 발명자: 윤나은 (YOON, Na-Eun); 34124 대전광역시
유성구 엑스포로 325, Daejeon (KR). 송주혜 (SONG, Ju-
Hye); 34124 대전광역시 유성구 엑스포로 325, Daejeon
(KR).

(74) 대리인: 특허법인 씨엔에스 (C&S PATENT AND LAW
OFFICE); 06292 서울특별시 강남구 언주로30길 13,
대림아크로텔 7층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,

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

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

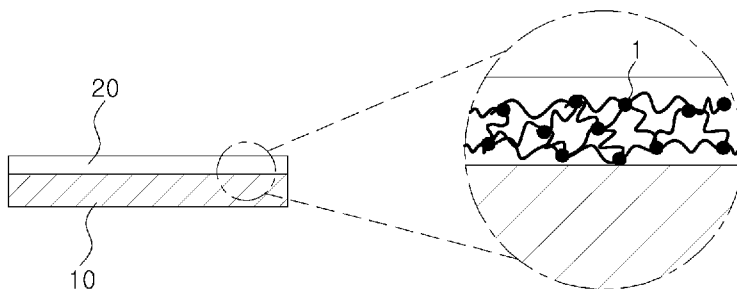
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: LITHIUM METAL ANODE, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LITHIUM METAL BATTERY IN-
CLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 금속 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 금속 전지

100



(57) Abstract: A lithium metal anode according to an embodiment of the present invention comprises: a lithium metal layer; and a protective layer formed on at least one surface of the lithium metal layer, wherein the protective layer contains lithiophilic inorganic particles, and an FT-IR spectrum of the protective layer has at least one peak in the region of 1750-1880 cm^{-1} . The lithium metal anode has excellent ionic conductivity and mechanical strength and includes a protective layer that can induce uniform lithium deposition behavior, thus being able to effectively inhibit the growth of lithium dendrites. Accordingly, a lithium metal battery having excellent cycle life, capacity characteristics, safety, etc. during deposition/dissolution can be provided.

(57) 요약서: 일 구현예에 따른 리튬 금속 음극은 리튬 금속층; 및 상기 리튬 금속층의 적어도 일면 상에 형성된 보호층을 포함하고, 상기 보호층은 리튬 친화성 무기입자를 포함하고, 상기 보호층에 대한 FT-IR 분석 시 1750 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 적어도 1개의 피크가 나타난다. 상기 리튬 금속 음극은 이온 전도성 및 기계적 강도가 우수하고, 균일한 리튬 전착 거동을 유도할 수 있는 보호층을 포함하여 리튬 덴드라이트의 성장을 효과적으로 억제할 수 있어, 전/탈착 사이클 수명, 용량 특성, 안전성 등이 모두 우수한 리튬 금속 전지를 제공할 수 있다.



WO 2024/143758 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 금속 음극, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 금속 전지

기술분야

- [1] 본 개시는 리튬 금속 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 대기오염의 주요 원인 중 하나인 화석연료 기반 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV)에 대한 관심이 지속적으로 증가하고 있으며, 높은 충전 전압 및 출력 안정성을 가져 전기자동차(EV)의 동력원으로 주로 사용되는 리튬 이차전지에 대한 개발이 최근 활발히 진행 중이다.
- [3] 한편, 상대적으로 높은 용량(3860 mAh/g) 및 낮은 산화환원 전위(-3.04 V vs. SHE)를 갖는 리튬 금속은 유망한 음극 소재 중 하나로 최근 주목받고 있으며, 이러한 리튬 금속 음극(Lithium Metal Anode; LMA)을 포함하는 리튬 금속 전지에 대한 연구 또한 진행되고 있다.
- [4] 그러나, 리튬 금속을 음극으로 적용하는 경우, (1) 전해질에 대한 리튬 금속의 높은 반응성에서 비롯된 충/방전 시의 낮은 쿨롱 효율, (2) 리튬의 수지상, 이른바, 덴드라이드(Dendrite) 형성 등의 문제로 전지의 사이클 특성과 안정성을 확보하기가 어려워, 이를 효과적으로 제어하기 위한 기술이 요구되는 상황이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [5] 일 구현예의 목적은, 균일한 리튬 전착을 유도하고 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하여 전지의 전기화학적 성능, 효율성, 안전성 등을 효과적으로 개선할 수 있는 리튬 금속 음극을 제공하는 것이다.
- [6] 다른 일 구현예의 목적은, 전기화학적 성능, 수명 특성, 안전성 등이 우수한 리튬 금속 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [7] 일 구현예에 따른 리튬 금속 음극은 리튬 금속층; 및 상기 리튬 금속층의 적어도 일면 상에 형성된 보호층을 포함하고, 상기 보호층은 리튬 친화성 무기입자를 포함하고, 상기 보호층에 대한 FT-IR 분석 시 1750 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 적어도 1개의 피크가 나타난다.
- [8] 상기 보호층은 유무기 복합 중합체를 포함할 수 있다.
- [9] 상기 유무기 복합 중합체는 리튬 친화성 무기입자들 사이에 화학 결합이 형성되어 서로 3차원적으로 연결된 구조를 가질 수 있다.

- [10] 상기 보호층에 대한 FT-IR 분석 시 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역 및 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 각각 적어도 1개의 피크가 나타날 수 있다.
- [11] 상기 보호층에 대한 FT-IR 분석 시 하기 식 1에 따른 피크 영역 비율 값은 1 초과일 수 있다.
- [12] [식 1]
- [13] $R_p = I/A$
- [14] 상기 식 1에서, R_p 는 피크 영역 비율이고, A 는 1680 내지 1750 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는 피크 영역의 면적이고, I 는 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역 및 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는 각각의 피크 영역의 총 면적이다.
- [15] 상기 보호층은 LiF 및 Li_3N 중 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다.
- [16] 상기 리튬 친화성 무기입자는 금속, 금속 산화물, 금속 질화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [17] 상기 리튬 친화성 무기입자는 Au, Ag, Pt, Al, Mg, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Pb, Ga, Cd, Hg, Pd, Sc, Y, Ca, Sr, Ba, NiO, ZnO, SnO, Cu_xO (x 는 1 또는 2), GeO, Ag_xO (x 는 1 또는 2), Sb_2O_y (y 는 3, 4 또는 5), CuZn 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.
- [18] 상기 리튬 친화성 무기입자의 직경은 500 nm 미만일 수 있다.
- [19] 상기 보호층의 두께는 0.1 내지 20 μm 일 수 있다.
- [20] 일 구현예에 따른 리튬 금속 음극의 제조방법은 표면에 아미노기를 갖도록 리튬 친화성 무기입자를 개질하는 S1 단계; 개질된 리튬 친화성 무기입자 및 디안 하이드라이드를 이미드화 반응시켜 유무기 복합 중합체를 제조하는 S2 단계; 및 상기 유무기 복합 중합체를 포함하는 조성물로 리튬 금속층의 적어도 일면 상에 보호층을 형성하는 S3 단계를 포함한다.
- [21] 상기 S1 단계는 리튬 친화성 무기입자를 유기용액에 분산시키는 과정을 포함할 수 있다.
- [22] 상기 유기용액은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.
- [23] [화학식 1]
- [24] $\text{H}_2\text{N} - \text{R}^1 - \text{SH}$
- [25] 상기 화학식 1에서, R^1 은 치환되어 있을 수 있는 알킬렌기, 아릴렌기, 헤테로고리 및 알킬렌옥사이드기에서 선택된 적어도 1개 이상의 유기기이다.
- [26] 상기 유기용액은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 1 내지 20 mol/L로 포함할 수 있다.
- [27] 상기 디안하이드라이드는 불소 원소를 포함할 수 있다.
- [28] 일 구현예에 따른 리튬 금속 전지는 상술한 구현예들 중 어느 하나에 따른 리튬 금속 음극을 포함한다.

발명의 효과

[29] 일 구현예에 따르면, 이온 전도성 및 기계적 강도가 우수하고, 균일한 리튬 전착 거동을 유도할 수 있는 보호층을 포함하여 리튬 덴드라이트의 성장을 효과적으로 억제할 수 있는 리튬 금속 음극을 제공할 수 있다.

[30] 다른 일 구현예에 따르면, 충/방전 시 사이클 수명, 용량 특성, 안전성 등이 모두 우수한 리튬 금속 전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[31] 도 1a 내지 도 1b는 일 구현예에 따른 유무기 복합 중합체의 형성 방법을 순서에 따라 단계적으로 나타낸 도면이다.

[32] 도 2는 일 구현예에 따른 리튬 금속 음극의 단면을 개념적으로 나타낸 도면이다.

[33] 도 3은 일 구현예에 따른 리튬 금속 음극의 제조방법을 순서에 따라 나타낸 도면이다.

[34] 도 4a 내지 도 4c는 실시예 및 비교예에 따른 리튬 금속 음극에 대한 FT-IR 분석 결과를 나타낸 도면이다.

[35] 도 5는 실시예 및 비교예에 따른 리튬 금속 음극을 포함하는 리튬 금속 전지에 대한 전/탈착 특성 평가 결과를 나타낸 도면이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[36] 이하, 다양한 실시예를 참조하여 바람직한 실시 형태를 설명한다. 그러나, 실시 형태는 이하에서 설명하는 구현예들로 한정되는 것은 아니며, 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있다.

[37] 이하, 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, 층, 막, 박막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 “위에” 또는 “상에” 있다고 할 때, 이는 다른 부분 “바로 위에” 있는 경우 뿐만 아니라, 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함하는 것일 수 있다.

[38] 이하, 본 명세서에서 특별한 정의가 없는 한, “이들의 조합”이란 그 앞에 정의된 구성들의 혼합 또는 공중합을 의미할 수 있다. 또한, “이들의 조합”이란 그 앞에 정의된 구성 중 2개 이상이 함께 사용되거나 제공될 수 있음을 의미할 수 있다.

[39] 본 명세서에서, ‘중합체’란 상대적으로 고분자량의 분자를 의미하며, 상기 ‘중합체’의 구조는 저분자량의 모노머로부터 유도된 단위가 다중 반복된 구조일 수 있다. 상기 ‘중합체’는 유기물로 구성된 유기 중합체, 무기물로 구성된 무기 중합체, 유기물 및 무기물을 포함하는 유무기 복합 중합체를 또는 이들의 조합을 포함하며, 동종의 모노머로 구성된 중합체는 물론 이의 공중합체도 포함할 수 있다. 또한, 상기 공중합체는 교호(Alternating) 공중합체, 블록(Block) 공중합체, 랜덤(Random) 공중합체, 가지(Branched) 공중합체, 가교(Crosslinked) 공중합체 또는 이들의 조합을 모두 포함할 수 있다.

[40] 본 명세서에서, ‘유무기 복합 중합체’는 무기 입자를 포함하는 모노머가 서로 반응하거나, 무기 입자를 포함하는 모노머가 다른 화합물과 반응함으로써, 무기 입자들 사이에 화학 결합이 형성된 중합체를 의미한다. 구체적으로, ‘상기 유무기

복합 중합체'는 상기 무기 입자들이 서로 3차원적으로 연결된 구조를 갖는 중합체로서, 구체적으로, 상기 무기 입자들이 서로 3차원적으로 가교(Cross-linked) 및 연결된 네트워크 구조를 갖는 중합체를 의미할 수 있다.

- [41] 상술한 바와 같이, 상대적으로 높은 용량 및 낮은 산화환원 전위 특성을 갖는 리튬 금속을 음극으로 적용하는 것에 대한 연구가 진행 중이나, 리튬 덴드라이트 형성 등의 문제로 전지의 사이클 특성과 안정성을 확보하기 어려운 실정이다.
- [42] 일 구현예에 따른 리튬 금속 음극은 리튬 금속층의 적어도 일면 상에 균일한 리튬 전착(Electro-deposition) 거동을 유도하여 리튬 덴드라이트의 성장을 효과적으로 억제할 수 있는 보호층을 포함하여 상기 문제점들을 실질적으로 해결할 수 있으며, 이온 전도성, 사이클 수명, 용량 특성, 안전성 등이 모두 우수한 리튬 금속 전지를 제공하는데 기여할 수 있다. 도 1a 내지 도 5를 참고하여, 이하에서 구체적인 내용을 개시한다.
- [43] 도 1a 내지 도 1b는 일 구현예에 따른 유기 무기 복합 중합체의 형성 방법을 순서에 따라 단계적으로 나타낸 도면이다.
- [44] 도 2는 일 구현예에 따른 리튬 금속 음극의 단면을 개념적으로 나타낸 도면이다.
- [45] 도 3은 일 구현예에 따른 리튬 금속 음극의 제조방법을 순서에 따라 나타낸 도면이다.
- [46] 도 4a 내지 도 4c는 실시예 및 비교예에 따른 리튬 금속 음극에 대한 FT-IR 분석 결과를 나타낸 도면이다.
- [47] 도 5는 실시예 및 비교예에 따른 리튬 금속 음극을 포함하는 리튬 금속 전지에 대한 전/탈착 특성 평가 결과를 나타낸 도면이다.
- [48] **리튬 금속 음극**
- [49] 일 구현예에 따른 리튬 금속 음극(100)은 리튬 금속층(10); 및 상기 리튬 금속층의 적어도 일면 상에 형성된 보호층(20)을 포함하고, 상기 보호층은 리튬 친화성 무기입자(1)를 포함하고, 상기 보호층(20)에 대한 FT-IR 분석 시 1750 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 적어도 1개의 피크가 나타난다.
- [50] 상술한 바와 같이, 상기 보호층(20)은 리튬 금속층(10)의 적어도 일면 상에 균일한 리튬 전착(Electrodeposition) 거동을 유도하여 리튬 덴드라이트의 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [51] 상기 보호층(20)은 리튬 친화성 무기입자(1)를 포함한다. 여기에서, 리튬친화성(Lithio-philic)이란 리튬과 친화력이 있음을 의미하며, 리튬과의 친화력이 낮은 물질과 리튬이 함께 존재할 경우 리튬 금속이 선택적으로 먼저 전착된다. 반면, 리튬과의 친화력이 높은 리튬 친화성 물질은 리튬 전착 반응의 초기 핵 생성 저항을 낮춰 리튬 금속의 균일한 전착을 유도하므로, 리튬 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있다. 따라서, 상기 리튬 친화성 무기입자(1)는 리튬 금속의 균일한 전착을 유도할 수 있으며, 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하여 리튬 금속 전지의 안정성과 셀 성능을 개선시킬 수 있다.

- [52] 상기 리튬 친화성 무기입자(1)는 리튬 친화적인(Lithio-philic) 무기 물질을 포함하는 입자를 의미하며, 상기 리튬 친화성 무기입자(1)는 금속, 금속 산화물, 금속 질화물 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예시적으로, 상기 리튬 친화성 무기입자는 Au, Ag, Pt, Al, Mg, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Pb, Ga, Cd, Hg, Pd, Sc, Y, Ca, Sr, Ba, NiO, ZnO, SnO, Cu_xO (x는 1 또는 2), GeO, Ag_xO (x는 1 또는 2), Sb_2O_y (y는 3, 4 또는 5), CuZn 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 또한, 상기 리튬 친화성 무기입자는 실질적으로 상술한 리튬 친화적인 무기 물질만으로 이루어져 있을 수 있다.
- [53] 상술한 바와 같이, 이러한 리튬 친화적인 무기 물질은 리튬과 전기화학적으로 반응하며 리튬 이온의 균일한 전착 거동을 유도할 수 있다. 이에 따라, 상기 리튬 친화성 무기입자(1)를 포함하는 보호층(20)을 상기 리튬 금속층(10)의 적어도 일면 상에 형성할 경우, 전지 충/방전 과정에서 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하여 비가역 용량의 감소, 전지 내부 단락 등의 문제 발생을 효과적으로 방지할 수 있다.
- [54] 일 구현예에서, 상기 리튬 친화성 무기입자(1)는 Ag, Ag_xO (x는 1 또는 2) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬 친화성 무기입자(1)는 은(Ag)을 포함하는 은 나노입자(AgNPs)일 수 있다. 상기 리튬 친화성 무기입자(1)가 은(Ag)을 포함할 경우, 리튬과 합금을 형성하여 초기 리튬 핵을 생성하는데 유리할 수 있으며, 리튬 전착 저항을 더욱 효과적으로 감소시킬 수 있다.
- [55] 상기 리튬 친화성 무기입자(1)의 직경은 500 nm 미만일 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬 친화성 무기입자(1)의 직경은 0.1 nm 이상, 1 nm 이상, 10 nm 이상 또는 20 nm 이상일 수 있고, 400 nm 이하 또는 300 nm 이하일 수 있다. 상기 리튬 친화성 무기입자(1)의 크기가 지나치게 작을 경우, 비표면적이 감소하여 이하에서 서술할 입자 표면 개질 단계에서 무기입자 표면에서 관능기 간의 중합에 어려움이 있을 수 있다. 따라서, 상기 리튬 친화성 무기입자(1)가 상술한 범위 내의 직경을 갖는 나노입자일 경우, 분산성이 우수하여 이하에서 서술할 입자 표면 개질 단계에서 무기입자 표면에 관능기가 적절하게 형성될 수 있으며, 관능기 간의 중합에 따른 이미드화 반응이 용이하게 진행될 수 있다.
- [56] 상기 보호층(20)은 유무기 복합 중합체를 포함할 수 있고, 상기 유무기 복합 중합체는 리튬 친화성 무기입자(1)들 사이에 화학 결합이 형성되어 서로 3차원적으로 연결된 구조를 가질 수 있다. 상기 보호층이 이러한 유무기 복합 중합체를 포함할 경우, 상기 리튬 친화성 무기입자(1)는 유기적인 화학 결합을 통해 입자들이 서로 3차원적 구조로 가교(Cross-linked) 및 연결된 네트워크 구조로 보호층(20) 내에 존재할 수 있다. 상기 유무기 복합 중합체의 구조는 상술한 화학 결합을 갖는 별도의 유기 고분자와 리튬 친화성 무기입자를 물리적으로 혼합한 혼합물의 구조와 구별되며, 구체적으로, 리튬 친화성 무기입자들이 화학 결합을 통하여 서로 3차원적으로 연결되어 있는지 여부에서 구별될 수 있다.
- [57] 상기 리튬 친화성 무기입자(1)들 사이에 형성된 화학 결합은 이미드 결합일 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬 친화성 무기입자(1)는 입자 표면에 형성된 관능기

(Functional Group)인 아미노기(Amino Group)를 통해 입자들 사이에 이미드 결합을 갖는 화합물(PI)을 형성하여 서로 가고 및 연결된 구조로 보호층(20) 내에 존재할 수 있으며(도 1b 및 도 2 참고), 이에 따라, 상기 보호층(20)에 대한 적외선 분석(IR) 시 이미드 결합을 의미하는 피크가 나타날 수 있다.

- [58] 일반적으로, 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광기기를 통한 FT-IR 분석 시 1750 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 적어도 1개의 피크, 구체적으로 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역 및 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 각각 적어도 1개의 피크가 나타날 경우, 특정 소재 내에 이미드 결합이 존재하는 것을 의미한다. 이에 따라, 상기 보호층(20)에 대한 FT-IR 분석 시 1750 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 적어도 1개의 피크가 나타나며, 구체적으로, 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역 및 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 각각 적어도 1개의 피크가 나타날 수 있다. 이 때, 상기 ' $\sim \text{cm}^{-1}$ 의 영역'은 FT-IR 분석 시 파수(Wavenumbers)에 따른 흡광도(Absorbance)로 구분되는 영역을 의미한다.
- [59] 상기 보호층(20)에 대한 FT-IR 분석 시 하기 식 1에 따른 피크 영역 비율 값은 1 초과일 수 있다.
- [60] [식 1]
- [61] $R_p = I/A$
- [62] 상기 식 1에서, R_p 는 피크 영역 비율이고, A는 1680 내지 1750 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는 피크 영역의 면적이고, I는 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역 및 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는 각각의 피크 영역의 총 면적이다.
- [63] 구체적으로, 상기 보호층(20)에 대한 FT-IR 분석 시 상기 식 1에 따른 피크 영역 비율 값은 1.1 이상, 3 이상, 6 이상 또는 8 이상일 수 있고, 30 미만, 20 이하 또는 15 이하일 수 있다.
- [64] 상기 식 1에서, R_p 는 FT-IR 분석 시 나타나는 Acid C=O 피크 영역의 면적(A) 대비 Imide C=O 피크 영역의 면적(I)의 비율을 의미하며, A는 Acid C=O 피크가 나타나는 1680 내지 1750 cm^{-1} 에서 피크 영역의 면적을 의미하며, I는 Imide C=O 피크가 나타나는 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역 및 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 각각의 피크 영역의 총 면적을 의미한다. 이 때, 상기 피크 영역의 면적은 FT-IR 기기에 의하여 피크가 나타나는 파수(Wavenumbers) 영역의 적외선 흡수율을 측정하고, OriginPro 2021b 프로그램을 이용하여 각 피크의 면적을 적분하여 계산될 수 있다. 예시적으로, Acid C=O 피크 영역의 면적(A)은 베이스라인을 2nd derivative method를 이용하여 도출한 뒤, 1680 내지 1750 cm^{-1} 의 파수에 해당하는 피크를 Gaussian 곡선으로 피팅하여 도출된 면적을 적분하여 계산될 수 있다.
- [65] 본 명세서에서, 상기 보호층(20)에 대한 FT-IR 분석 시 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역 및 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 각각 적어도 1개의 피크가 나타나고, 상기 식 1에 따른 피크 영역 비율 특성이 상술한 바와 같을 경우, 상기 보호층이 리튬

친화성 무기입자(1)들 사이에 화학 결합이 형성되어 서로 3차원적으로 연결된 구조를 갖는 유무기 복합 중합체를 포함하는 것으로 판단할 수 있다. 상기 리튬 금속 음극(100)의 보호층(20)에 포함되는 리튬 친화성 무기입자(1)들이 유기적인 결합을 통해 서로 3차원적 구조로 가교(Cross-linked) 및 연결된 상태로 존재함에 따라, 리튬 금속 음극의 기계적/전기화학적 성능, 충/방전 특성 등이 매우 우수할 수 있다.

[66] 일 구현예에 따르면, 상기 보호층(20)에 대한 FT-IR 분석 시 하기 식 2에 따른 이미드 피크 영역 비율 값은 1 초과일 수 있다.

[67] [식 2]

[68] $R_I = I_1/I_2$

[69] 상기 식 2에서, R_I 는 이미드 피크 영역 비율이고, I_1 은 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는 피크 영역의 면적이고, I_2 는 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는 피크 영역의 면적이다.

[70] 구체적으로, 상기 보호층(20)에 대한 FT-IR 분석 시 상기 식 2에 따른 이미드 피크 영역 비율 값은 2 이상 또는 2.5 이상일 수 있고, 10 이하 또는 5 이하일 수 있다.

[71] 상기 보호층(20)에 대한 FT-IR 분석 시 상기 식 2에 따른 이미드 피크 영역 비율 특성이 상술한 바와 같을 경우, 보호층에 포함되는 유무기 복합 중합체의 구조가 더욱 우수하게 형성되어 리튬 금속 음극의 성능을 더욱 향상시킬 수 있다.

[72] 상기 보호층(20)은 LiF 및 Li_3N 중 1종 이상의 물질을 포함할 수 있다. 상기 플루오린화 리튬(LiF) 및 질화 리튬(Li_3N)은 전지 충/방전 과정에서 보호층(20) 내의 불소 원소 및 질소 원소가 리튬 이온과 반응하여 형성될 수 있는 무기 화합물로서 전지 충/방전 시 리튬 금속의 균일한 전착(Electro-deposition) 특성, 기계적 강도 등을 더욱 향상시킬 수 있다. 상기 보호층(20)이 LiF 및 Li_3N 중 1종 이상의 물질을 포함할 경우 리튬 금속 음극(100)의 기계적 강도, 수명 특성, 전기화학적 성능, 이온 전도 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.

[73] 상기 보호층(20)의 두께는 0.1 내지 20 μm 일 수 있다. 구체적으로, 상기 보호층(20)의 두께는 1 μm 이상일 수 있고, 10 μm 이하 또는 2 μm 이하일 수 있다. 상기 보호층(20)의 두께가 상술한 범위 내일 경우, 리튬 금속 음극의 기계적 강도 및 전기화학적 성능을 모두 우수하게 향상시킬 수 있다.

[74] 상기 리튬 금속 음극(100)은 이하에서 서술할 음극 제조방법에 의해 제조될 수 있다.

[75] 음극 제조방법

[76] 일 구현예에 따른 리튬 금속 음극(100)의 제조방법은 표면에 아미노기를 갖도록 리튬 친화성 무기입자(1)를 개질하는 S1 단계; 개질된 리튬 친화성 무기입자 및 디안하이드라이드를 이미드화 반응시켜 유무기 복합 중합체를 제조하는 S2

단계; 및 상기 유무기 복합 중합체를 포함하는 조성물로 리튬 금속층(10)의 적어도 일면 상에 보호층(20)을 형성하는 S3 단계를 포함한다.

[77] 상기 리튬 금속 음극(100)의 제조방법은 리튬 금속층(10)의 적어도 일면 상에 형성된 보호층(20)에 포함되는 리튬 친화성 무기입자(1) 간에 이미드 결합을 형성하여 서로 가교화된 구조로 보호층(20) 내에 존재하도록 하기 위하여, 상기 리튬 친화성 무기입자(1)가 관능기로 1 이상의 아미노기를 표면에 갖도록 개질하는 S1 단계를 포함한다.

[78] 상기 S1 단계는 리튬 친화성 무기입자(1)를 유기용액에 분산시키는 과정을 포함할 수 있고, 상기 유기용액은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[79] [화학식 1]

[80]
$$\text{H}_2\text{N} - \text{R}^1 - \text{SH}$$

[81] 상기 화학식 1에서, R^1 은 치환되어 있을 수 있는 알킬렌기, 아릴렌기, 헤테로고리기 및 알킬렌옥사이드기에서 선택된 적어도 1개 이상의 유기기이다.

[82] 상기 알킬렌기의 탄소수는 특별히 한정되지 않는다. 예시적으로, 상기 알킬렌기는 탄소수 1 내지 20, 탄소수 1 내지 15, 탄소수 1 내지 10, 탄소수 1 내지 6 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기일 수 있으며, 상기 알킬렌기가 탄소수 2의 알킬렌기일 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 2-아미노에탄티올에 해당할 수 있다.

[83] 상기 아릴렌기는 벤젠 고리를 포함하거나 또는 2개 이상의 벤젠 고리가 2개 또는 1개의 탄소 원자를 공유하면서 축합되거나 결합되어 있는 구조를 포함하는 방향족 화합물 또는 그 유도체로부터 유래하는 1가 잔기 또는 2가 잔기를 의미한다. 상기 아릴렌기는 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있으며 그 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 6 내지 30, 탄소수 6 내지 25, 탄소수 6 내지 22, 탄소수 6 내지 18, 탄소수 6 내지 14 또는 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기일 수 있다.

[84] 예시적으로, 상기 아릴렌기는 페닐기, 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트릴기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기 또는 이들의 조합일 수 있으며, 상기 아릴렌기가 탄소수 6의 페닐기일 경우, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 2-아미노벤젠티올 또는 4-아미노벤젠티올일 수 있다.

[85] 상기 헤테로고리기는 탄소가 아닌 이종 원자를 1 이상 포함하는 고리를 의미하며, 상기 이종 원자는 예시적으로, O, N, Se, S 등일 수 있다. 상기 헤테로고리기는 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있으며 그 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 2 내지 60의 헤테로고리기일 수 있다.

[86] 예시적으로, 상기 헤테로고리기는 피리딜기, 피리딘-N-옥시드기, 피리미디닐기, 피리다질기, 푸릴기, 테트라히드로푸릴기, 티에닐기, 테트라히드로티에닐기, 테트라히드로피라닐기, 옥사졸릴기, 이속사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아졸릴

기, 이소티아졸릴기, 티아디아졸릴기, 피롤기, 이미다졸릴기, 트리아졸릴기, 피라졸릴기, 테트라졸릴기 또는 이들의 조합일 수 있다.

[87] 상기 알킬렌옥사이드기는 임의적으로 하나 이상의 치환기에 의해 치환되어 있을 수 있으며 그 탄소수는 특별히 한정되지 않는다. 예시적으로, 상기 알킬렌옥사이드기는 탄소수 2 내지 20의 알킬렌옥사이드기로서 에틸렌 옥사이드, 프로필렌 옥사이드 등일 수 있다.

[88] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 양 말단에 티올기(Thiol Group) 및 아미노기(Amino Group)를 갖는 화합물로서, 구체적으로, 상기 화학식 1에서 R'이 알킬렌기인 화합물일 수 있으며, 더욱 구체적으로, 2-아미노에탄티올일 수 있다. 상술한 화합물을 포함하는 유기용액으로 리튬 친화성 무기입자(1)를 분산시킬 경우, 상기 리튬 친화성 무기입자(1)를 개질하여 입자 표면에는 티올기가 부착되고, 최외각에는 아미노기가 존재하는 구조를 용이하게 형성할 수 있다(도 1a 참고).

[89] 상기 유기용액은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 1 내지 20 mol/L로 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 유기용액은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 5 내지 15 mol/L로 포함할 수 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 농도가 지나치게 낮을 시에는 상기 리튬 친화성 금속입자의 표면에 아미노기를 형성하는데 어려움이 있으며, 농도가 지나치게 높을 시에는 상기 리튬 친화성 금속입자를 용액 내에 균일하게 분산시키는데 어려움이 있을 수 있다. 따라서, 상기 유기용액이 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 상술한 범위 내로 포함할 경우, 용액 내 분산성 등의 문제없이 리튬 친화성 금속입자의 표면에 아미노기를 우수하게 형성할 수 있다.

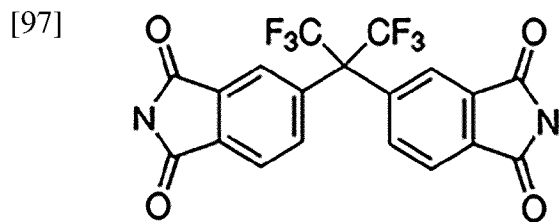
[90] 상기 유기용액은 통상적으로 사용되는 유기용매를 더 포함할 수 있다. 예시적으로, 상기 유기용액은 유기용매로 테트라하이드로퓨란(THF)을 포함할 수 있으나, 그 종류는 특별히 한정되지 않는다. 상기 유기용액은 이러한 유기용매로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 분산시킬 수 있다.

[91] 상기 S1 단계는 상기 리튬 친화성 무기입자(1)가 분산된 유기용액을 교반하는 과정; 교반된 유기용액을 여과하는 과정; 및 여과물을 건조하는 과정을 더 포함할 수 있다. 상기 유기용액을 교반하는 과정은 1 내지 5시간 동안 진행될 수 있으며, 상기 유기용액을 여과하는 과정은 고형물을 테트라하이드로퓨란(THF) 등의 유기용매로 세척하는 과정으로 진행될 수 있으며, 상기 여과물을 건조하는 과정은 상온에서 12 내지 48시간 동안 진행될 수 있다.

[92] 상기 리튬 금속 음극(100)의 제조방법은 상기 S1 단계에서 개질된 리튬 친화성 무기입자를 디안하이드라이드와 이미드화 반응시켜 중합체를 제조하는 S2 단계를 포함한다. 구체적으로, 상기 이미드화 반응은 개질된 리튬 친화성 무기입자의 표면에 형성된 아미노기와 디안하이드라이드를 반응시켜 폴리아믹산(PAA)을 형성하는 단계; 및 상기 폴리아믹산을 열처리하여 이미드 결합을 형성하는 단계로 진행될 수 있다.

- [93] 상기 아믹산을 형성하는 단계는 개질된 리튬 친화성 무기입자를 디에틸포름아미드(DEF) 등의 유기용매에 분산시킨 용액에 디안하이드라이드를 첨가하고, 이를 교반하는 과정을 통해 진행될 수 있다. 이 때, 교반 과정은 상온에서 12 내지 48시간 동안 진행될 수 있다.
- [94] 상기 S2 단계에서, 개질된 리튬 친화성 무기입자 및 디안하이드라이드의 중량비는 1:50 내지 1:200일 수 있다. 개질된 리튬 친화성 무기입자의 함량이 지나치게 클 경우 중합체의 중합도가 낮아질 수 있으며, 디안하이드라이드 함량이 지나치게 클 경우 중합체가 낮은 중합도를 가짐은 물론 미반응물이 존재함에 따른 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 개질된 리튬 친화성 무기입자 및 디안하이드라이드의 중량비를 상술한 범위 내로 적절히 조절할 경우, 실질적으로 미반응물이 남지 않도록 중합체를 형성할 수 있으며, 중합도가 적절 수준 이상으로 높게 조절된 폴리이미드 중합체를 얻을 수 있다.
- [95] 상기 디안하이드라이드는 불소 원소를 포함할 수 있다. 예시적으로, 상기 디안하이드라이드는 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride(6FDA), 2,2'-Bis(trifluoromethyl)benzidine(TFMN) 등일 수 있으며, 이에 한정되지 않는다. 이처럼 불소 원소를 포함하는 디안하이드라이드와 개질된 리튬 친화성 무기입자를 반응시킬 경우, 불소 원소를 포함하는 이미드 결합 화합물(F-PI)이 형성될 수 있다. 예시적으로, 상기 디안하이드라이드가 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride(6FDA)일 경우, 불소 원소를 포함하는 이미드 결합 화합물(F-PI)은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[96] [화학식 2]



- [98] 이처럼 불소 원소를 포함하는 디안하이드라이드를 적용할 시 보호층(20) 내에 불소 원소를 포함하는 이미드 결합 화합물(F-PI)이 형성될 수 있으며, 상기 불소 원소가 리튬 이온과 반응하여 보호층(20) 내에 형성된 LiF로 인해 전지 충/방전 시 리튬 금속의 균일한 전착(Electro-deposition) 특성을 더욱 향상시키고, 리튬 금속 음극(100)의 수명 특성, 전기화학적 성능, 이온 전도 성능 등을 더욱 향상시킬 수 있다.
- [99] 상기 이미드 결합을 형성하는 단계에서 열처리 과정은 진공에서 진행될 수 있으며, 열처리 시간은 0.5 내지 3시간, 열처리 온도는 100 내지 300 °C일 수 있다.
- [100] 상기 리튬 금속 음극(100)의 제조방법은 상기 S2 단계에서 제조된 중합체를 포함하는 조성물로 리튬 금속층(10)의 적어도 일면 상에 보호층(20)을 형성하는 S3 단계를 포함한다. 구체적으로, 상기 S3 단계는 상기 중합체를 테트라하이드로퓨란(THF) 등의 유기용매에 첨가 후 교반하여 조성물을 제조하는 과정; 및 상기 조

성물을 리튬 금속층(10)의 적어도 일면 상에 코팅 후 건조하는 과정으로 진행될 수 있다.

- [101] 상기 조성물을 제조하는 과정에서, 조성물 내 중합체의 함량은 5 내지 20 중량%일 수 있다. 상기 조성물 내 중합체의 함량이 지나치게 클 시 점도가 높아져 적절한 두께의 보호층을 제조하는데 문제가 발생할 수 있으며, 지나치게 작을 경우 농도가 매우 낮아 균일한 보호층을 제조하는데 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 조성물 내 중합체의 함량을 상술한 범위 내로 적절히 조절할 경우, 적절한 범위 내로 두께 제어가 가능한 균일한 보호층을 제조할 수 있다. 또한, 상기 조성물 제조 시 교반 과정은 12 내지 48시간 동안 진행될 수 있다.
- [102] 상기 조성물을 리튬 금속층(10)의 적어도 일면 상에 코팅 후 건조하는 과정에서, 코팅 공정은 바 코팅, 캐스팅 등으로 진행될 수 있으며, 이에 한정되지 않는다. 또한, 건조 공정은 상온에서 진행될 수 있다.
- [103] 리튬 금속 전지
- [104] 일 구현예에 따른 리튬 금속 전지는, 상술한 리튬 금속 음극(100)을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬 금속 전지는 상술한 리튬 금속 음극(100), 양극, 및 상기 음극 및 양극 사이에 위치하는 전해질층을 포함할 수 있다.
- [105] 상기 양극은 특별히 제한되지 않으며, 양극 활물질로 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 망간 산화물(LiMn_2O_4) 또는 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 리튬-전이금속 산화물, 또는 이들 전이금속의 일부가 다른 전이금속으로 치환된 리튬-전이금속 복합 산화물을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 리튬-전이금속 복합 산화물은 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{O}_y$ ($0 < x \leq 1.1$, $2 \leq y \leq 2.02$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $0 < d < 1$, $0 < a + b + c + d \leq 1$)의 화학식으로 표시되는 NCM계 양극 활물질일 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질은 LiFePO_4 의 화학식으로 표시되는 리튬인산철(LFP)계 양극 활물질일 수도 있다. 또한, 상기 양극은 (1) 활물질로 황(S) 원소를 포함하는 리튬 폴리 설파이드 등을 이용하는 리튬-황 전지용 양극 또는 (2) 활물질로 공기 중의 산소(O_2)를 이용하는 리튬-공기 전지용 양극일 수 있다.
- [106] 상기 전해질층이 포함하는 전해질은 특별히 제한되지 않으며, 통상적인 액체 전해질 및 고체전해질 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예시적으로, 상기 액체 전해질은 LiPF_6 , LiTFSI(Lithium-(bis)-trifluoromethanesulfonimide) 등의 리튬 염; 및 에테르계 용매, 카보네이트계 용매 등의 유기 용매를 포함할 수 있다. 또한, 상기 고체전해질은 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) 등의 산화물계 고체전해질; $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$, 등의 황 화물계 고체전해질; 또는 (1) 폴리에테르계 고분자 등의 고분자 수지가 리튬 염에 첨가되어 형성된 고체 고분자 전해질, (2) 유기용매와 리튬 염을 함유한 유기 전해액을 고분자 수지에 함침시킨 고분자 겔 전해질 등의 고분자계 고체전해질일 수 있다.
- [107] 상기 리튬 금속 전지가 상술한 리튬 금속 음극(100)을 포함할 경우, 균일한 리튬 전착 거동을 유도할 수 있는 보호층(20)에 의해 리튬 텐드라이트의 성장을 효과

적으로 억제하여 충/방전 시 사이클 수명, 용량 특성, 안전성 등이 모두 우수할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[108] 실시예

[109] 1. 리튬 금속 음극

[110] 1) 음극 제조

[111] (1) 실시예 1

[112] A) 리튬 친화성 무기입자 개질

[113] 티올기 및 아미노기를 갖는 화합물인 2-아미노에탄티올(2-aminoethanethiol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 10 mol/L로 분산시켜 유기용액을 제조하고, 직경이 150 nm 미만인 리튬 친화성 무기입자인 은 나노입자(AgNPs; Sigma-Aldrich 社) 3g을 상기 유기용액 4.5 mL에 분산시킨 후 2시간 동안 교반하여 고형물을 형성하였다. 이후, 상기 고형물을 테트라하이드로퓨란(THF) 용매로 세척 후 여과하고, 최종 여과물을 상온에서 24시간 동안 건조시켜 표면에 아미노기를 갖는 은 나노입자(Ag-NH₂)를 제조하였다.

[114] B) 조성물 제조

[115] 제조된 은 나노입자 0.04 g을 디에틸포름아미드(Diethylformamide; DEF) 18 g에 첨가한 용액에 불소(F)를 포함하는 디안하이드라이드(6FDA; 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)를 4.44 g로 첨가 후 상온에서 18시간 동안 교반하여, 은 나노입자가 포함된 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 이 때, 상기 용액 내 은 나노입자 및 디안하이드라이드(6FDA)의 중량비는 1 : 100이며, 용액 내 고형분의 함량은 20 중량%로 하였다.

[116] 이후, 이미드화 반응을 위해 상기 용액을 200°C의 온도 및 진공에서 1시간 동안 열처리하여 은 나노입자를 포함하고 이미드 결합을 갖는 중합체(F-Ag-PI)를 제조하고, 상기 중합체의 함량이 조성물의 총 함량을 기준으로 10 중량%가 되도록 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 첨가하고 24시간 동안 교반하여, 은 나노입자를 포함하고 이미드 결합을 갖는 중합체가 포함된 조성물을 제조하였다.

[117] C) 보호층 형성

[118] 두께가 100 μm인 리튬 금속층 표면 상에 상기 조성물을 캐스팅에 의해 코팅 후 상온에서 건조시켜, 리튬 금속층의 일면 상에 보호층이 형성된 실시예 1의 리튬 금속 음극을 제조하였다.

[119] (2) 실시예 2

[120] 이미드화 반응을 위한 열처리 온도를 120°C로 적용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 실시예 2의 리튬 금속 음극을 제조하였다.

[121] (3) 비교예 1 내지 3

[122] A) 비교예 1

- [123] 2-아미노에탄티올(2-aminoethanethiol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 0.01 mol/L로 분산시켜 제조한 유기용액을 적용한 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 비교예 1의 리튬 금속 음극을 제조하였다.
- [124] B) 비교예 2
- [125] 디아민(2,2'-bis(trifluoromethyl)benzidine; TFDB) 3.36 g을 디에틸포름아미드(Diethylformamide; DEF) 31 g에 첨가한 용액에 디안하이드라이드(6FDA; 4,4'-(hexafluoroisopropylidene)diphthalic anhydride)를 4.44 g 투입 후 상온에서 18시간 교반하여, 실시예 1과 달리 은 나노입자를 포함하지 않는 폴리아믹산 용액을 제조하였다. 이 때, 디아민(TFDB)과 디안하이드라이드(6FDA)의 몰비는 1.05 : 1이며, 용액 내 고형분의 함량은 20 중량%로 하였다.
- [126] 이후, 이미드화 반응을 위해 상기 용액을 200°C의 온도 및 진공에서 1시간 동안 열처리하여 이미드 결합을 갖는 중합체(F-PI)를 제조하고, 상기 중합체의 함량이 10 중량%가 되도록 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 첨가하고 24시간 동안 교반하여, 이미드 결합을 가지나 은 나노입자를 포함하지 않는 중합체가 포함된 조성물을 제조하였다. 두께가 100 μm 인 리튬 금속층 표면 상에 상기 조성물을 코팅한 후 상온에서 건조시켜, 리튬 금속층의 일면 상에 보호층이 형성된 비교예 2의 리튬 금속 음극을 제조하였다.
- [127] C) 비교예 3
- [128] 리튬 금속층의 일면 상에 별도의 보호층이 형성되지 않은 비교예 3의 리튬 금속 음극을 제조하였다.
- [129] 2) 음극 소재 분석 (FT-IR)
- [130] 상술한 바에 따라 제조된 실시예 1 내지 2 및 비교예 1의 음극 샘플이 포함하는 보호층에 대하여, 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 분광기기(Thermo Scientific 社; Nicolet 6700)로 Resolution Pro S/W 프로그램을 이용하여 소재 분석을 실시한 후 그 결과를 도 4a 내지 4c에 나타냈다.
- [131] 구체적으로, (1) 측정 모드는 감쇠 전반사(Attenuated Total Reflection; ATR) 모드를 선택하고, (2) 기기 구성(Instrument Configuration) 조건으로 IR Source: [MIR Source], Beam Splitter: [KBr], Beam Path: [Internal], Detector: [DTGS], Aperture/Source: [Open] 등을 설정하고, (3) 방법 설정(Method Settings) 조건으로 Resolution: [8 cm^{-1}], No. of Scan: [16 scans], Scan Range: [4000 ~ 650 cm^{-1}], Speed: [5 kHz], Sampling Interval: [2] 등을 설정하고, (4) 배경 스펙트럼(Background Spectrum)을 측정한 후, (5) ATR crystal 위에 샘플을 로딩>Loading 후 FT-IR 스펙트럼을 측정하였다.
- [132] 또한, 피크 영역의 면적은 FT-IR 기기에 의하여 피크가 나타나는 파수(Wavenumbers) 영역의 적외선 흡수율을 측정하고, 이를 통해 각 피크의 면적을 적분하여 계산하였다. 구체적으로, OriginPro 2021b 프로그램을 이용하여 1500에서 2000 cm^{-1} 영역에 대하여 계산을 수행하였다. 베이스라인은 2nd derivative

method를 이용하여 도출하였으며, 각 피크는 Gaussian 곡선으로 피팅하여 도출된 면적을 적분하여 계산될 수 있다. 상술한 바에 따라 계산된 피크별 면적을 기준으로 하기 식 1 및 식 2에 따라 피크 영역 비율 값 및 이미드 피크 영역 비율 값을 계산하였다.

[133] [식 1]

[134] $R_p = I/A$

[135] 상기 식 1에서, R_p 는 피크 영역 비율이고, A 는 1680 내지 1750 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는 피크 영역의 면적이고, I 는 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역 및 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는 각각의 피크 영역의 총 면적이다.

[136] [식 2]

[137] $R_i = I_1/I_2$

[138] 상기 식 2에서, R_i 는 이미드 피크 영역 비율이고, I_1 은 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는 피크 영역의 면적이고, I_2 는 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는 피크 영역의 면적이다.

[139] **2. 리튬 금속 전지**

[140] 1) 전지 제조

[141] 상술한 바에 따라 제조된 리튬 금속 음극을 포함하는 리튬 금속 전지 샘플을 제조하였다. 이 때, 상기 리튬 금속 전지 샘플은 리튬 금속을 작동 전극 및 상대 전극으로 사용하였고 이 전극들이 양쪽에 배치된 대칭 셀(Symmetric Cell)로서, 양 전극 사이의 전해질로 LiPF_6 을 1M으로 포함하는 에틸렌 카보네이트(EC)/에틸메틸 카보네이트(EMC) (3:7 v/v) 및 2 wt% 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 포함하는 전지 샘플을 제조하였다.

[142] 2) 전지 평가(수명 특성)

[143] 상술한 바에 따라 제조된 샘플 중 실시예 1 및 비교예 1 내지 3의 리튬 금속 대칭 전지에 대하여 리튬 전착/탈착에 따른 과전압 특성을 평가하였다. 구체적으로, 상기 리튬 금속 전지 샘플을 25°C에서 면적당 용량 2 mAh, 면적당 전류밀도 1 mA 조건에서 평가를 진행하여 리튬의 산화/환원시 발생하는 전지의 과전압(Overpotential)을 측정하였다.

[144] 도 4a 내지 도 4c를 참고하면, 2-아미노에탄티올(2-aminoethanethiol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 10 mol/L로 분산시켜 제조된 유기용액을 이용한 실시예 1 및 2의 경우, FT-IR 분석 시 1750 내지 1880 cm^{-1} 의 Imide C=O 피크 영역에서 2개의 피크, 구체적으로, 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역에서 1개의 피크 및 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 1개의 피크를 갖는 것으로 나타났다(도 4a). 또한, 보호층에 대한 FT-IR 분석 상기 식 1에 따른 피크 영역 비율 값은 실시예 1 및 실시예 2 모두 1 초과(실시예 1: 9.44, 실시예 2: 5.97)인 것으로 나타났으며, 실시예 1 및 실시예 2 모두 상기 식 2에 따른 이미드 피크 영역 비율 값 또한 1 초과(실시예 1: 2.57, 실시예 2: 2.60)인 것으로 나타났다(도 4b 및 도 4c).

- [145] 반면, 2-아미노에탄티올(2-aminoethanethiol)을 테트라하이드로퓨란(THF) 용매에 0.01 mol/L로 분산시켜 제조된 유기용액을 이용한 비교예 1의 경우, FT-IR 분석 시 1680 내지 1750 cm^{-1} 의 Acid C=O 피크 영역에서 1개의 피크가 나타나고, 1750 내지 1880 cm^{-1} 의 Imide C=O 피크 영역에서는 피크가 나타나지 않았다(도 4a). 이는, 2-아미노에탄티올을 10 mol/L로 포함하는 유기용액으로 개질된 실시예 1 및 2의 은 나노입자는 그 표면에 아민기가 용이하게 형성되어 입자들이 서로 이미드 결합으로 연결된 반면, 상대적으로 적은 양(0.01 mol/L)의 2-아미노에탄티올을 포함하는 유기용액으로 개질된 비교예 1의 은 나노입자는 그 표면에 아민기가 용이하게 형성되지 않아 입자들이 서로 이미드 결합으로 연결되지 않으며, 첨가된 디안하이드라이드가 이미드화 반응에 사용되지 못한 채 분해되어 산(Acid)이 형성됨에 따른 것으로 판단된다.
- [146] 도 5를 참고하면, 실시예 1과 달리 FT-IR 분석 시 Imide C=O 피크 영역에서 피크를 갖지 않는 보호층을 포함하는 비교예 1, 은 나노입자를 포함하지 않는 비교예 2, 그리고 보호층을 포함하지 않는 비교예 3의 음극을 포함하는 리튬 금속 전지의 경우 일정 횟수의 전/탈착 사이클 이후 특정 지점부터 과전압이 상대적으로 크게 나타나는 것으로 나타났다. 구체적으로, 비교예 1은 71회의 전/탈착 사이클(284시간) 후부터 과전압이 크게 나타났으며, 비교예 2 및 3은 전/탈착 사이클 초기 시점부터 과전압이 나타나기 시작하여 비교예 2는 66회의 전/탈착 사이클(284시간) 이후, 비교예 3은 99회의 전/탈착 사이클(395시간) 이후부터 전압이 수 mV 수준으로 나타났다. 이는 리튬 금속층 상에 (1) 이미드 결합이 적절히 형성되지 않아 부적절하게 형성된 보호층을 포함하거나, (2) 은 나노입자를 포함하지 않아 부적절하게 형성된 보호층을 포함하거나 (3) 보호층을 포함하지 않는 음극을 포함할 경우, 전지 전/탈착 과정에서 텐드라이트의 성장을 효과적으로 억제하지 못하여 전지 내부에 과도한 저항이 발생하고, 장기간의 전/탈착 시에는 텐드라이트가 크게 성장하여 전지 내부의 단락을 발생시킴에 따른 것으로 판단된다.
- [147] 반면, 리튬 금속층 상에 보호층이 적절하게 형성된 음극을 포함하는 실시예 1의 전지는 장기간의 충/방전 사이클을 거치더라도 큰 과전압 발생없이 안정적인 전/탈착 사이클이 진행되는 것으로 나타났다. 이는 실시예 1의 경우 보호층에 포함된 리튬 친화성 무기물질(Ag)이 균일한 리튬 전착 거동을 유도하여 텐드라이트 등의 성장이 억제되고, 보호층 내에 포함된 다량의 LiF 등으로 인해 보호층의 기계적 강도가 우수함에 따른 것으로 판단된다.
- [148] 따라서, 1) 리튬 친화성 무기입자를 포함하고, 2) 이미드 결합 등을 포함하는 보호층을 리튬 금속층의 적어도 일면 상에 적절하게 형성할 경우, 리튬 금속 음극 및 이를 포함하는 리튬 금속 전지의 전기화학적 성능을 개선하여 그 효율성 및 안전성을 효과적으로 향상시킬 수 있을 것으로 판단된다.
- [149] 이상에서 본 개시의 실시 형태에 대하여 상세하게 설명하였으나, 그 범위는 이에 한정되는 것은 아니고, 청구범위에 기재된 본 개시의 기술적 사상을 벗어나지

않는 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능하다는 것은 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에게는 자명할 것이다.

- [150] [부호의 설명]
- [151] 1: 리튬 친화성 무기입자
- [152] 10: 리튬 금속층
- [153] 20: 보호층
- [154] 100: 리튬 금속 음극
- [155] PI: 이미드 결합 화합물
- [156] I: Imide C=O 피크 영역
- [157] A: Acid C=O 피크 영역

산업상 이용가능성

- [158] 상술한 바와 같이, 본 발명의 특징들은 전체 또는 일부로 리튬 금속 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 금속 전지에 적용될 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 리튬 금속층; 및 상기 리튬 금속층의 적어도 일면 상에 형성된 보호층을 포함하고,
상기 보호층은 리튬 친화성 무기입자를 포함하고,
상기 보호층에 대한 FT-IR 분석 시 1750 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 적어도 1개의 피크가 나타나는,
리튬 금속 음극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 보호층은 유무기 복합 중합체를 포함하며,
상기 유무기 복합 중합체는 리튬 친화성 무기입자들 사이에 화학 결합이 형성되어 서로 3차원적으로 연결된 구조를 갖는,
리튬 금속 음극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 보호층에 대한 FT-IR 분석 시 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역 및 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 각각 적어도 1개의 피크가 나타나는,
리튬 금속 음극.
- [청구항 4] 제3항에 있어서,
상기 보호층에 대한 FT-IR 분석 시 하기 식 1에 따른 피크 영역 비율 값은 1 초과인,
리튬 금속 음극;
[식 1]
$$R_p = I/A$$

상기 식 1에서, R_p 는 피크 영역 비율이고, A는 1680 내지 1750 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는 피크 영역의 면적이고, I는 1750 내지 1800 cm^{-1} 의 영역 및 1820 내지 1880 cm^{-1} 의 영역에서 나타나는 각각의 피크 영역의 총 면적이다.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 보호층은 LiF 및 Li_3N 중 1종 이상의 물질을 포함하는,
리튬 금속 음극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 리튬 친화성 무기입자는 금속, 금속 산화물, 금속 질화물 또는 이들의 조합을 포함하는,
리튬 금속 음극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 리튬 친화성 무기입자는 Au, Ag, Pt, Al, Mg, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Pb, Ga, Cd, Hg, Pd, Sc, Y, Ca, Sr, Ba, NiO, ZnO, SnO, Cu_xO (x는 1 또는 2), GeO, Ag

$x\text{O}$ (x 는 1 또는 2), Sb_2O_y (y 는 3, 4 또는 5), CuZn 또는 이들의 조합을 포함하는,

리튬 금속 음극.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 리튬 친화성 무기입자의 직경은 500 nm 미만인,
리튬 금속 음극.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 보호층의 두께는 0.1 내지 20 μm 인,
리튬 금속 음극.

[청구항 10] 표면에 아미노기를 갖도록 리튬 친화성 무기입자를 개질하는 S1 단계;
개질된 리튬 친화성 무기입자 및 디안하이드라이드를 이미드화 반응시켜
유무기 복합 중합체를 제조하는 S2 단계; 및
상기 유무기 복합 중합체를 포함하는 조성물로 리튬 금속층의 적어도 일
면 상에 보호층을 형성하는 S3 단계를 포함하는,
리튬 금속 음극의 제조방법.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 S1 단계는 리튬 친화성 무기입자를 유기용액에 분산시키는 과정을
포함하고,
상기 유기용액은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는,
리튬 금속 음극의 제조방법;
[화학식 1]



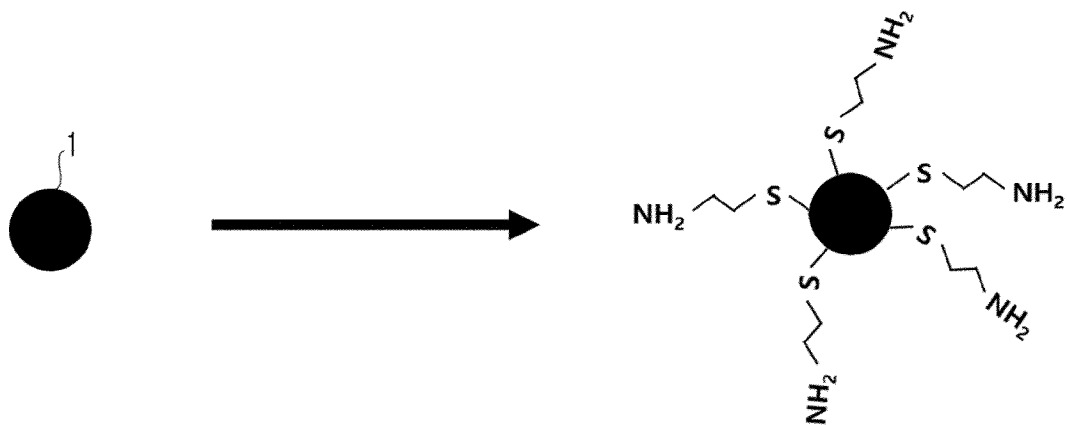
상기 화학식 1에서, R^1 은 치환되어 있을 수 있는 알킬렌기, 아릴렌기, 헤테
로고리기 및 알킬렌옥사이드기에서 선택된 적어도 1개 이상의 유기기이
다.

[청구항 12] 제11항에 있어서,
상기 유기용액은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 1 내지 20 mol/L로
포함하는,
리튬 금속 음극의 제조방법.

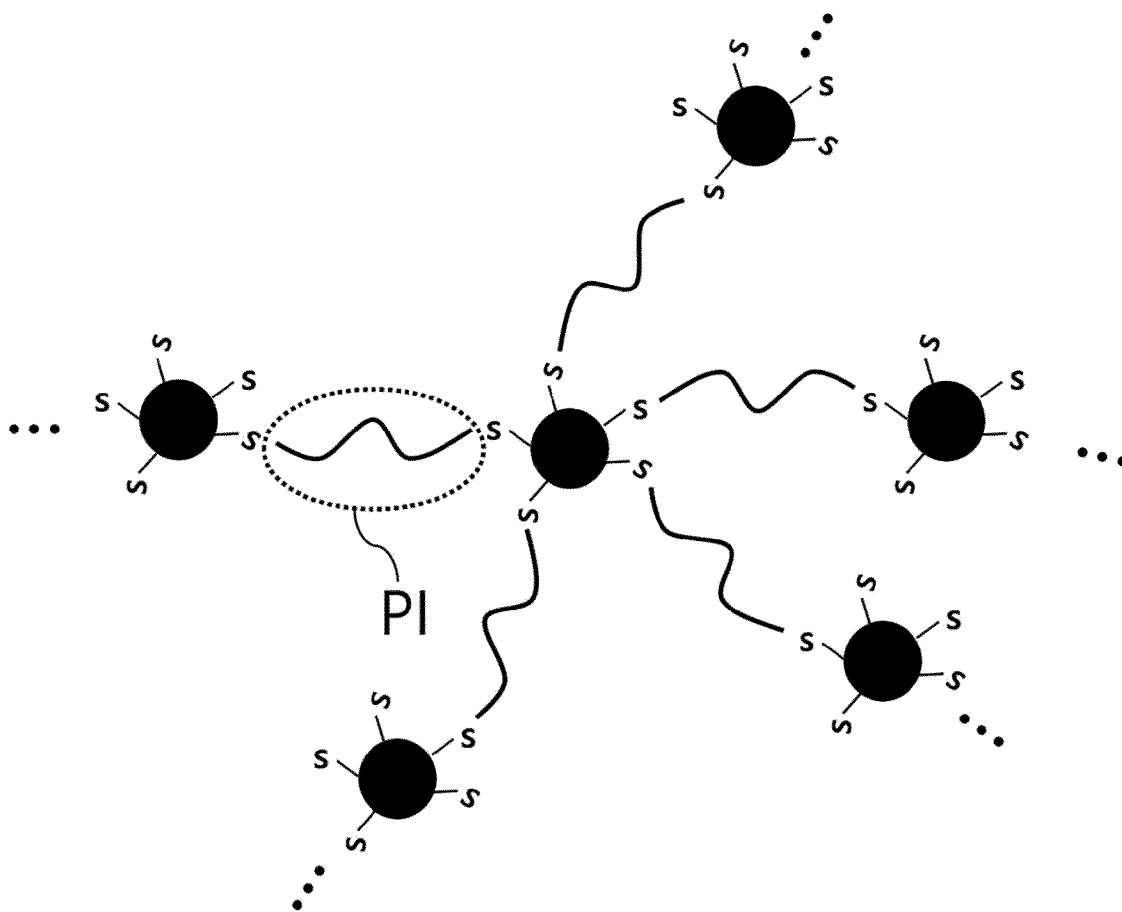
[청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 디안하이드라이드는 불소 원소를 포함하는,
리튬 금속 음극의 제조방법.

[청구항 14] 제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 리튬 금속 음극을 포함하는,
리튬 금속 전지.

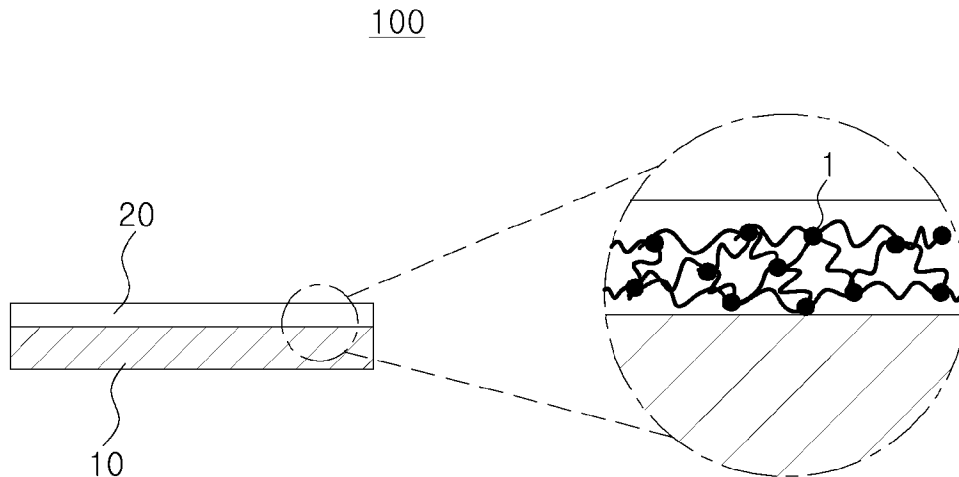
[도 1a]



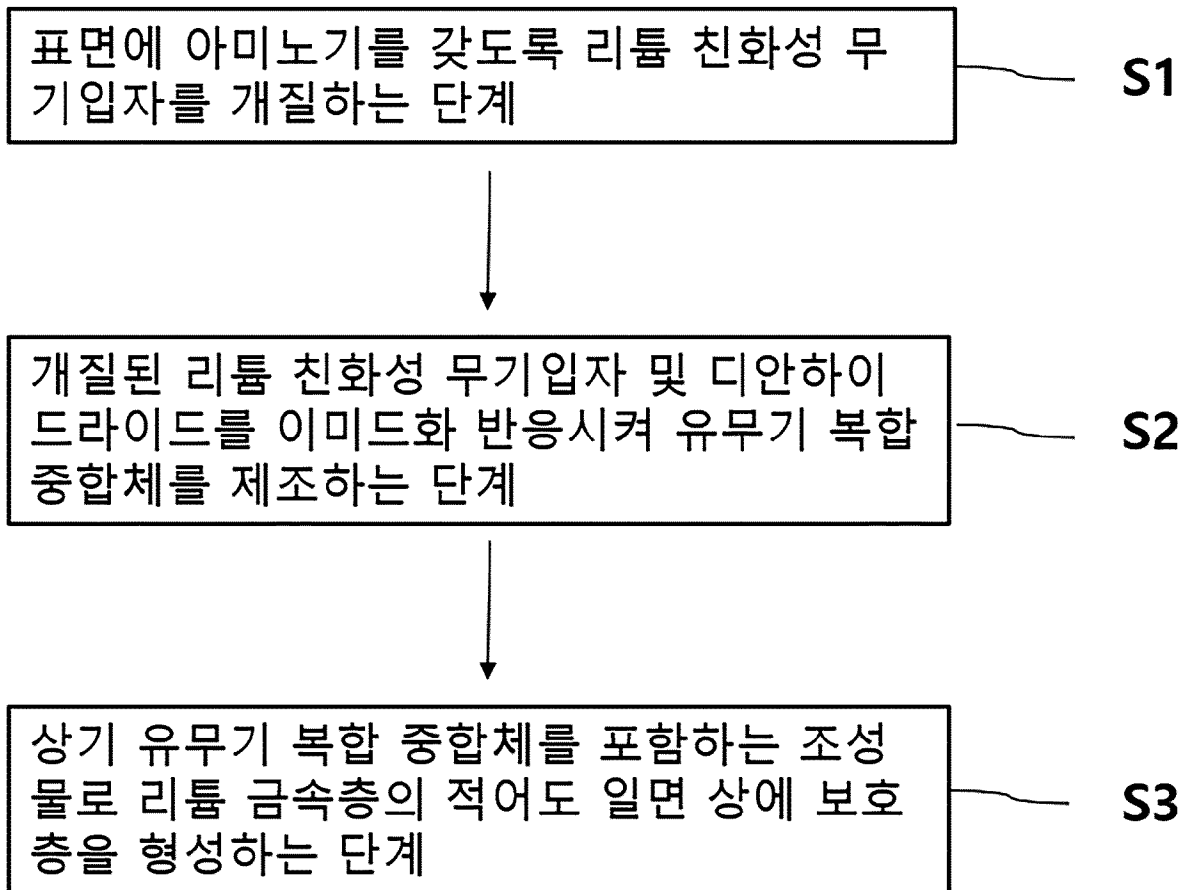
[도 1b]



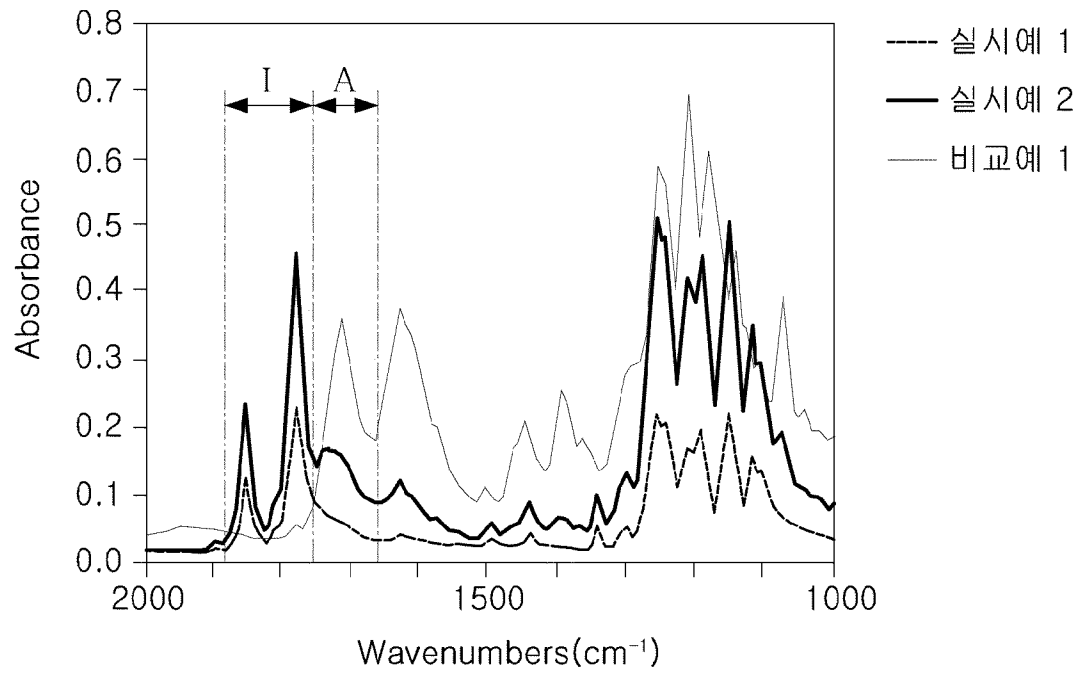
[도2]



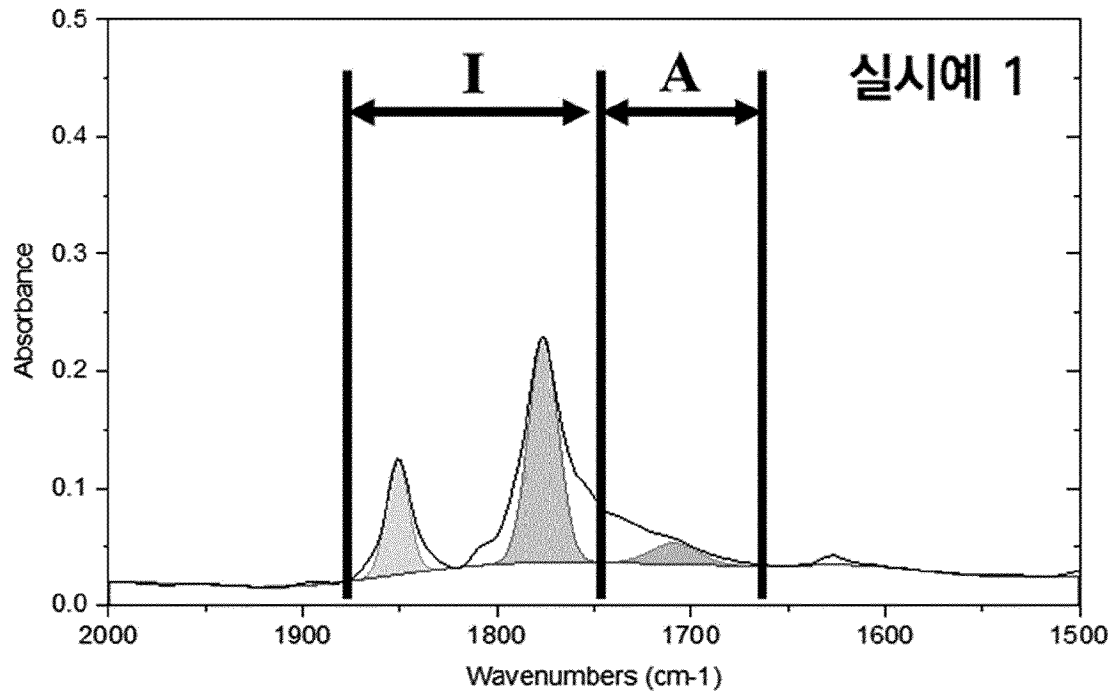
[도3]



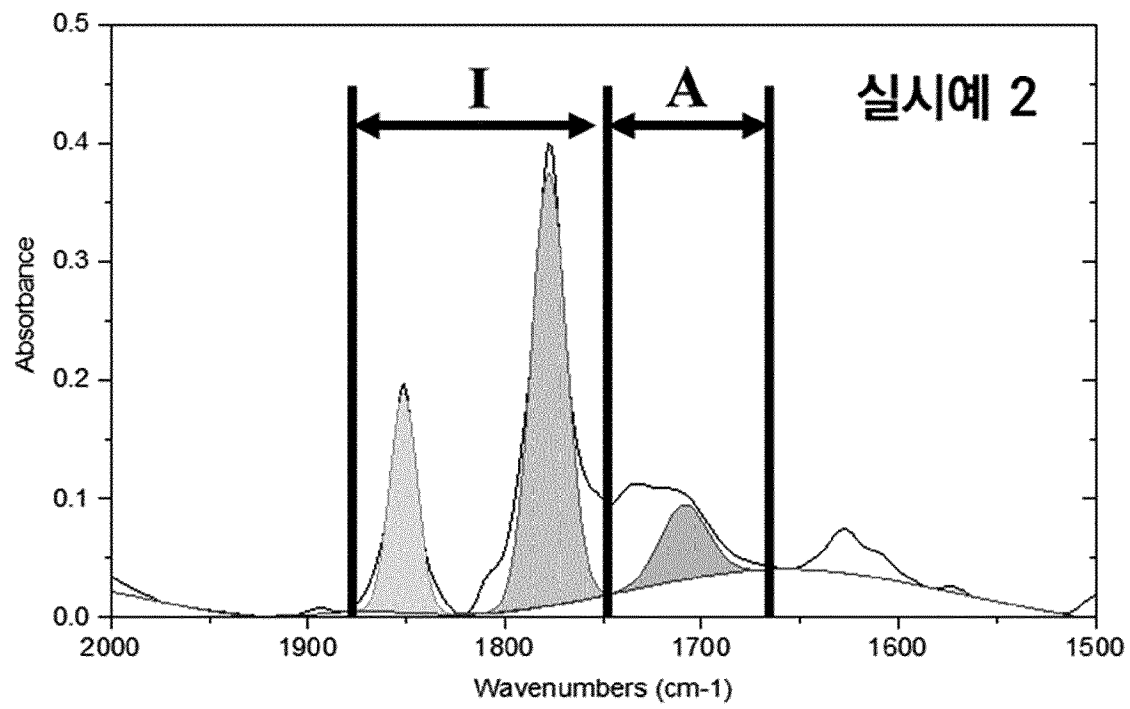
[도4a]



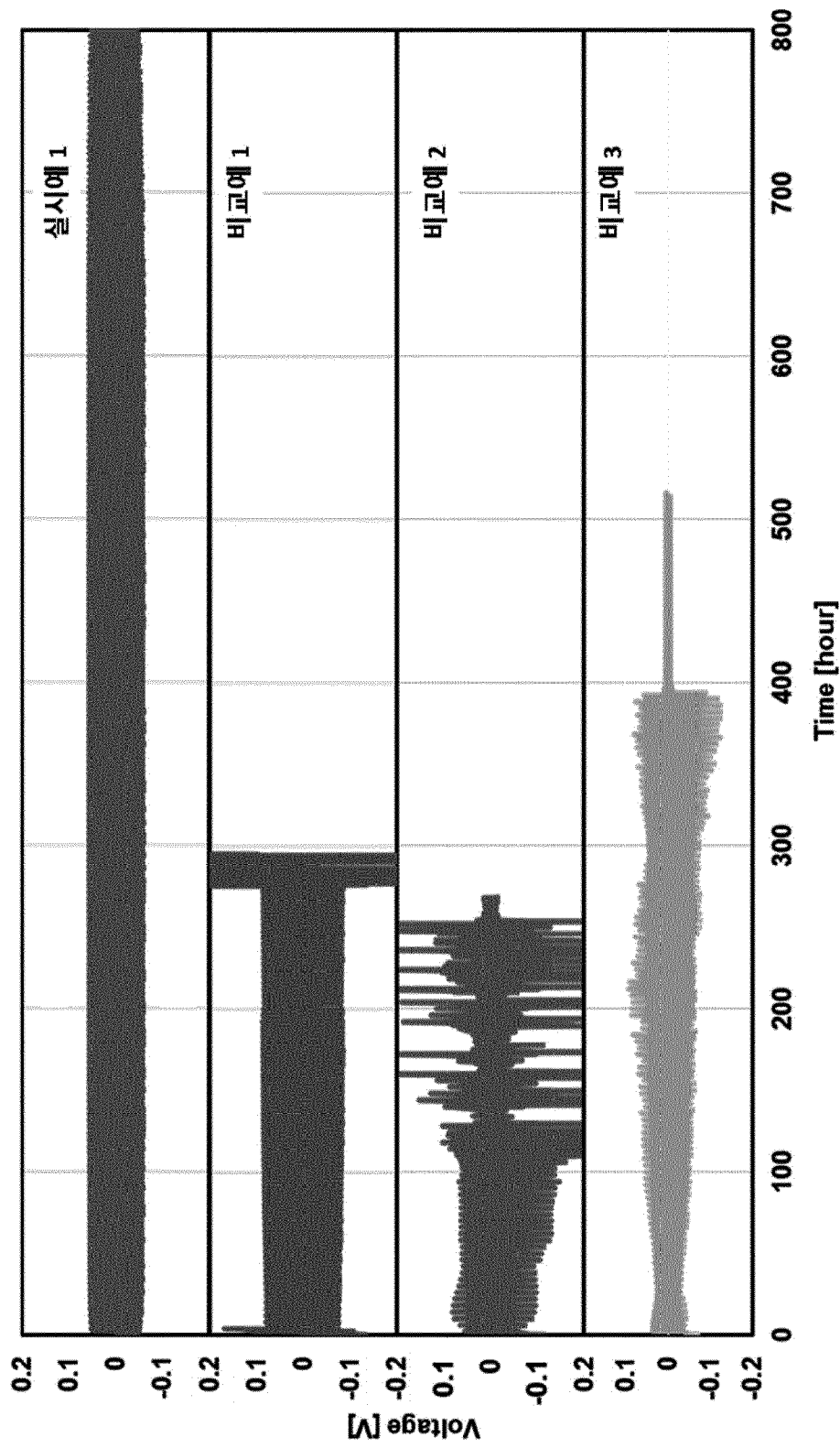
[도4b]



[도4c]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/013384

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/134(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/1395**(2010.01)i; **H01M 10/42**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i;
H01M 4/38(2006.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/134(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/139(2010.01);
H01M 4/60(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: 리튬 금속 (Li metal), 음극 (anode), 가교 결합 (crosslink bonding), 개질 (modification), 무기입자 (inorganic particle), 디안하이드라이드 (dianhydride), 이미드화 (imidization)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2020-0107835 A (LG CHEM, LTD. et al.) 16 September 2020 (2020-09-16) See abstract; and claim 1.	1-14
A	KR 10-2017-0036211 A (LG CHEM, LTD.) 03 April 2017 (2017-04-03) See abstract; paragraph [0034]; and claim 1.	1-14
A	KR 10-2018-0121391 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 07 November 2018 (2018-11-07) See entire document.	1-14
A	KR 10-2015-0145046 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 29 December 2015 (2015-12-29) See entire document.	1-14
A	JP 2012-142297 A (UBE IND., LTD.) 26 July 2012 (2012-07-26) See entire document.	1-14



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

15 December 2023

Date of mailing of the international search report

18 December 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/KR2023/013384

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2020-0107835	A	16 September 2020	CN	112335077	A	05 February 2021
				EP	3809496	A1	21 April 2021
				JP	2021-530855	A	11 November 2021
				JP	7213970	B2	27 January 2023
				KR	10-2488680	B1	17 January 2023
				US	2021-0273217	A1	02 September 2021
				WO	2020-184900	A1	17 September 2020
KR	10-2017-0036211	A	03 April 2017	KR	10-1984718	B1	31 May 2019
KR	10-2018-0121391	A	07 November 2018	CN	108807851	A	13 November 2018
				CN	108807851	B	07 July 2023
				EP	3396736	A1	31 October 2018
				EP	3396736	B1	23 September 2020
				US	10971753	B2	06 April 2021
				US	2018-0316051	A1	01 November 2018
KR	10-2015-0145046	A	29 December 2015	KR	10-1614885	B1	22 April 2016
JP	2012-142297	A	26 July 2012	AT	E310321	T1	15 December 2005
				AU	6242496	A	30 January 1997
				CN	1133221	C	31 December 2003
				CN	1189247	A	29 July 1998
				DE	69635450	T2	03 August 2006
				EP	0836238	A1	15 April 1998
				EP	0836238	B1	16 November 2005
				JP	2008-103344	A	01 May 2008
				JP	2008-103345	A	01 May 2008
				JP	4253853	B2	15 April 2009
				JP	5071055	B2	14 November 2012
				JP	5071056	B2	14 November 2012
				JP	5158273	B2	06 March 2013
				US	2002-0114993	A1	22 August 2002
				US	6365299	B1	02 April 2002
				US	7105251	B2	12 September 2006
				WO	1997-001870	A1	16 January 1997
				WO	97-01870	A1	16 January 1997

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 10/42(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/134(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/139(2010.01); H01M 4/60(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: 리튬 금속 (Li metal), 음극 (anode), 가교 결합 (crosslink bonding), 개질 (modification), 무기입자 (inorganic particle), 디안하이드라이드 (dianhydride), 이미드화 (imidization)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2020-0107835 A (주식회사 엘지화학 등) 2020.09.16 요약; 청구항 1	1-14
A	KR 10-2017-0036211 A (주식회사 엘지화학) 2017.04.03 요약; 단락 [0034]; 청구항 1	1-14
A	KR 10-2018-0121391 A (삼성전자주식회사 등) 2018.11.07 전체 문헌	1-14
A	KR 10-2015-0145046 A (한국과학기술원) 2015.12.29 전체 문헌	1-14
A	JP 2012-142297 A (UBE IND., LTD.) 2012.07.26 전체 문헌	1-14
☐ 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 2023년12월15일(15.12.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년12월18일(18.12.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0107835 A	2020/09/16	CN 112335077 A	2021/02/05
		EP 3809496 A1	2021/04/21
		JP 2021-530855 A	2021/11/11
		JP 7213970 B2	2023/01/27
		KR 10-2488680 B1	2023/01/17
		US 2021-0273217 A1	2021/09/02
		WO 2020-184900 A1	2020/09/17
KR 10-2017-0036211 A	2017/04/03	KR 10-1984718 B1	2019/05/31
KR 10-2018-0121391 A	2018/11/07	CN 108807851 A	2018/11/13
		CN 108807851 B	2023/07/07
		EP 3396736 A1	2018/10/31
		EP 3396736 B1	2020/09/23
		US 10971753 B2	2021/04/06
		US 2018-0316051 A1	2018/11/01
KR 10-2015-0145046 A	2015/12/29	KR 10-1614885 B1	2016/04/22
JP 2012-142297 A	2012/07/26	AT E310321 T1	2005/12/15
		AU 6242496 A	1997/01/30
		CN 1133221 C	2003/12/31
		CN 1189247 A	1998/07/29
		DE 69635450 T2	2006/08/03
		EP 0836238 A1	1998/04/15
		EP 0836238 B1	2005/11/16
		JP 2008-103344 A	2008/05/01
		JP 2008-103345 A	2008/05/01
		JP 4253853 B2	2009/04/15
		JP 5071055 B2	2012/11/14
		JP 5071056 B2	2012/11/14
		JP 5158273 B2	2013/03/06
		US 2002-0114993 A1	2002/08/22
		US 6365299 B1	2002/04/02
		US 7105251 B2	2006/09/12
		WO 1997-001870 A1	1997/01/16
		WO 97-01870 A1	1997/01/16