(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 9 월 1 일 (01.09.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/182117 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/0569 (2010.01) ***H01M 4/38*** (2006.01)
H01M 10/0567 (2010.01) ***H01M 10/052*** (2010.01)
H01M 4/40 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/002634

(22) 국제출원일: 2022 년 2 월 23 일 (23.02.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0026115 2021 년 2 월 26 일 (26.02.2021) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (**LG ENERGY SOLUTION, LTD.**) [KR/KR]; 07335 서울시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).

(72) 발명자: 이도중 (**LEE, Dojoong**); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김명성 (**KIM, Myeongseong**); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김윤정 (**KIM, Yunjung**); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김기현 (**KIM, Kihyun**); 34122 대전시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

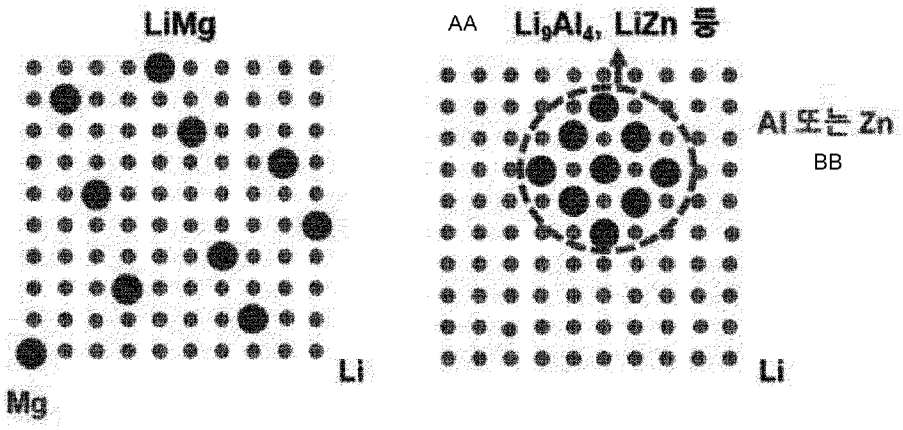
(74) 대리인: 김성호 (**KIM, Sung Ho**); 06221 서울시 강남구 언주로85길 24, 3층(역삼동, PNM 타워)(워너비특허법률사무소), Seoul (KR).

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

(54) **Title:** LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) **발명의 명칭:** 리튬 이차전지



(57) **Abstract:** The present invention relates to a lithium secondary battery. More specifically, the lithium secondary battery may, due to an interaction between a Li-Mg alloy included in an anode and a furan-based solvent included in an electrolyte, inhibit growth of lithium dendrites, and may inhibit a side reaction between lithium sulfide eluted from a cathode and a lithium anode, thereby improving lifespan characteristics of the battery.

(57) **요약서:** 본 발명은 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 상기 리튬 이차전지는 음극에 포함된 Li-Mg 합금 및 전해질에 포함된 퓨란계 용매의 상호작용으로 인해서, 리튬 수지상의 성장을 억제하고, 양극으로부터 용출된 폴리설파이드와 리튬 음극의 부반응을 억제하여, 전지의 수명 특성을 개선할 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2022/182117 A1

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 출원은 2021년 2월 26일자 한국 특허출원 제2021-0026115호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[2] 본 발명은 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[3] 리튬-황 이차전지는 이론 용량이 큰 리튬 금속을 음극 활물질로 포함하고, 황을 양극 활물질로 포함하는 이차전지로서, 기존 리튬 이차전지에 비해 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

[4] 그러나, 리튬-황 이차전지의 상용화를 위해서는 몇 가지 해결해야 할 문제점이 있다. 첫째, 충전 중 리튬이 음극에 증착되는 과정에서 수지상(dendrite)을 형성하여 음극과 양극 간의 단락(short)이 발생할 수 있다. 둘째, 양극 활물질이 전해질에 폴리설파이드(lithium sulfide, LiPS) 형태로 용해되어 음극으로 이동(shuttling)한 후 리튬-황 화합물을 형성하므로, 양극 활물질의 손실 및 음극의 부동화가 일어날 수 있다.

[5] 이와 같은 문제점을 해결하기 위해서는, 리튬 수지상을 제어하는 동시에 리튬과 황의 부반응을 방지할 수 있는 음극 보호층을 도입하거나, 또는 리튬 표면에서의 확산도 향상을 통해 균일한 리튬 증착을 가능하게 하는 신규 리튬 복합 소재의 개발이 필요하다.

[6] 한국공개특허 제10-2020-0007081호는 전기화학 셀의 애노드(anode, 음극)에 적용되는 신규 리튬 복합 소재로서, 리튬 및 하나 이상의 비-리튬 금속의 고용체를 개시한다. 상기 비-리튬 금속은 리튬과 고용체를 형성하여 집전체로서의 기능을 수행하나, 여전히 리튬-황 이차전지의 문제점인 리튬 수지상 형성 억제 및 폴리설파이드 용출 억제에는 한계를 나타낸다.

[7] 따라서, 리튬 이차전지에서 리튬 수지상의 형성을 억제하고, 리튬과 황의 부반응을 억제할 수 있는 신규 리튬 복합 소재 개발이 여전히 필요하다.

[8] [선행기술문헌]

[9] [특허문헌]

[10] 한국공개특허 제10-2020-0007081호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 이에, 본 발명자들은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여, 리튬 음극 활물질로서 리튬 합금을 적용하고, 전해질 용매로서 퓨란계 용매를 적용할 경우, 리튬 음극에서 리튬 수지상의 성장을 억제할 수 있고, 양극 활물질에 황을

포함하더라도 리튬과 황의 부반응을 억제하여 전지의 수명 특성을 개선할 수 있다는 것을 확인하였다.

[12] 따라서, 본 발명의 목적은 음극에서 리튬 수지상의 형성을 억제하고, 양극에서 리튬과 황의 부반응을 억제하여 전지의 수명 특성을 개선할 수 있는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

기술적 해결방법

[13] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 LiMg를 포함하고, 상기 전해질은 퓨란계 용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 것인, 리튬 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[14] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 음극에 포함된 Li-Mg 합금과 전해질에 포함된 퓨란계 용매에 의해 리튬 수지상의 성장을 억제하고, 리튬과 전해질의 부반응을 억제하여, 전지의 수명특성을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[15] 도 1은 Li-Mg 합금 및 Li-Al 합금(또는 Li-Zn 합금)의 결정구조를 나타낸 모식도이다.

[16] 도 2a 및 도 2b는 실시예 1 및 비교예 1 내지 5의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

[17] 도 3은 실시예 1 및 비교예 4의 음극 표면에 대한 광학 사진 및 3D 입체 사진이다.

[18] 도 4a 및 도 4b는 각각 실시예 1 및 비교예 4의 음극에 대한 단면 SEM(scanning electron microscope) 사진 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[19] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[20] 본 명세서 및 청구범위에서 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[21]

[22] **리튬 이차전지**

[23] 본 발명은 양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 상기 음극은 Li-Mg 합금을 포함하고, 상기 전해질은 퓨란계 용매, 리튬염 및 첨가제를 포함한다.

[24] 상기 Li-Mg 합금은 상기 음극 표면에서의 리튬 이온 확산도를 증가시켜 리튬

수지상의 성장을 억제할 수 있다. 또한, 상기 Li-Mg 합금은 양극에서 용출되는 폴리설파이드를 흡착하여 리튬과 전해질의 부반응을 제어할 수 있다.

[25] 상기 퓨란계 용매는 퓨란 성분의 링(ring)이 분해되면서, 상기 Li-Mg 합금을 포함하는 음극 표면에 보호층을 형성하여 부반응을 감소시키므로 리튬 이차전지의 수명을 향상시킬 수 있다.

[26]

[27] 본 발명에 있어서, 상기 Li-Mg 합금은 리튬과 마그네슘의 고용체(solid solution)로서, 고용체란 완전하게 균일한 상을 이루는 고체의 혼합물을 의미한다.

[28] Mg는 Li와 고용체를 형성할 수 있는 합금 원소로서, Li-Mg 합금은 특히 리튬 이차전지의 음극 활물질로 적용되어 리튬 수지상의 성장을 억제하고, 폴리설파이드를 흡착하여 리튬과 전해질의 부반응을 억제할 수 있다.

[29]

[30] 도 1은 Li-Mg 합금 및 Li-Al 합금(또는 Li-Zn 합금)의 결정구조를 나타낸 모식도이다.

[31] 도 1에 나타난 바와 같이, Li-Mg 합금은 결정구조 내에서 Li 원자 내에 Mg 원자가 균일하게 분포되어 있다. Mg는 Li에 높은 고용률(solid solubility)을 나타낸다. 따라서, Mg는 Li 결정구조 내에서 별도의 이종 금속 화합물(intermetallic compound)과 같은 새로운 상(phase)을 형성하지 않고, 기존의 Li 위치에 Mg가 치환(substitution)되어 고용체를 형성할 수 있다.

[32] 반면, 합금 중 Li-Al 합금 또는 Li-Zn 합금은 결정구조 내에서 Li 원자 내에 Al 원자 또는 Zn 원자가 새로운 이종 금속 화합물을 형성한다. 상기 이종 금속 화합물은 입자 형태인 Li의 결정 경계(grain boundary)와 같은 국소적인 특정 위치에 분리(segregation)된 형태로 존재하여, 리튬과 섞이지 않고 새로운 상을 형성하므로, 합금에 의한 효과가 없을 수 있다. 이때, 새로운 이종 금속 화합물은 원소 간의 비율에 따라 여러 가지 형태로 형성될 수 있다. 예컨대, 상기 Li-Al 합금은 Li_9Al_4, Li_3Al_2 등 일 수 있고, Li-Zn 합금은 LiZn, Li_2Zn_3 등 일 수 있다.

[33]

[34] 또한, 상기 Li-Mg 합금에서 Mg의 고용률(solid solubility)은 0 중량% 초과, 90 중량% 이하 (0 at% 초과, 70 at% 이하)일 수 있다. 이때, 고용률이란 고용체 형태의 Li-Mg 합금에 포함된 Mg의 중량을 의미한다. 상기 Mg의 고용률이 0 중량% 이면, 리튬 수지상 성장 억제 효과 및 리튬과 황의 부반응 억제 효과가 미미할 수 있고, 90 중량% 초과이면 리튬의 결정구조를 유지하지 못하여 더 이상 음극 활물질이 리튬이 아닌 다른 결정구조의 Mg 금속이 되며, 음극 활물질인 리튬 용량 감소에 의해 전지의 용량이 저하될 수 있다. 상기 다른 결정구조의 Mg 금속이란, 예를 들어 α-Mg 일 수 있다.

[35]

[36] 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 Li-Mg 합금을 음극

활물질로 포함할 수 있다. 상기 Li-Mg 합금은 상술한 바와 같이 기본적인 음극 활물질 본연의 기능 뿐만 아니라 리튬 수지상의 성장을 억제하고, 리튬과 황의 부반응을 방지할 수 있다. 상기 Li-Mg 합금은 개별 입자들로 이루어진 호일(foil) 형태일 수 있다.

[37] 또한, 상기 음극 활물질층은 그 자체로도 음극 집전체로 작용할 수 있지만, 전지의 저항 감소를 위해 별도의 음극 집전체 상에 형성될 수도 있다. 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3㎛ 내지 500㎛의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[38] 또한, 상기 음극의 두께는 0 ㎛ 초과, 200 ㎛ 이하 일 수 있으며, 구체적으로는, 0 ㎛ 초과, 50 ㎛ 이상 또는 80 ㎛ 이상일 수 있고, 120 ㎛ 이하, 150 ㎛ 이하 또는 200 ㎛ 이하일 수 있다. 이때, 상기 음극의 두께는 Li-Mg 합금의 두께일 수 있으며, 상기와 같이 규정된 두께 범위에 해당될 경우 리튬 수지상 성장 억제하고, 양극로부터의 폴리설파이드 용출을 방지하여

[39]

[40] 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 양극은 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.

[41] 상기 양극 활물질은 무기 황, $Li_2Sn(n\geq1)$, 디설파이드 화합물, 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다. 상기 양극 활물질은 상기 양극 활물질층 총 중량에 대하여 70 내지 95 중량%로 포함될 수 있다. 또한, 상기 양극 활물질 이외에 추가 양극 활물질을 더 포함할 수도 있다. 상기 추가 양극 활물질은 리튬 이차전지의 일반적인 양극 활물질로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 상기 추가 양극 활물질은 상기 추가 양극 활물질로는, 예를 들어, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_2$, $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ ($0<a<1$, $0<b<1$, $0<c<1$, $a+b+c=1$), $LiNi_{1-d}Co_dO_2$, $LiCo_{1-d}Mn_dO_2$, $LiNi_{1-d}Mn_dO_2$($0\leq d<1$), $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_4$ ($0<a<2$, $0<b<2$, $0<c<2$, $a+b+c=2$), $LiMn_{2-e}Ni_eO_4$, $LiMn_{2-e}Co_eO_4$ ($0<e<2$), $LiCoPO_4$, 또는 $LiFePO_4$ 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[42] 또한, 상기 도전재는 양극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의

탄소계 물질; 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 상기 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[43] 또한, 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 상기 양극 활물질층 총 중량에 대하여 1 중량% 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[44]

[45] 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[46]

[47] 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 전해질은 상기 전해질은 퓨란계 용매, 리튬염 및 첨가제를 포함할 수 있다.

[48] 상기 퓨란계 용매는 하나 이상의 이중결합을 포함하는 헤테로 고리 화합물로, 구체적으로, 예를 들어, 퓨란(furan), 2-메틸퓨란(2-methylfuran), 3-메틸퓨란(3-methylfuran), 2-에틸퓨란(2-ethylfuran), 2-프로필퓨란(2-propylfuran),

2-뷰틸퓨란(2-butylfuran), 2,3-디메틸퓨란(2,3-dimethylfuran), 2,4-디메틸퓨란(2,4-dimethylfuran), 2,5-디메틸퓨란(2,5-dimethylfuran), 피란(pyran), 2-메틸피란(2-methylpyran), 3-메틸피란(3-methylpyran), 4-메틸피란(4-methylpyran), 벤조퓨란(benzofuran), 2-(2-니트로비닐)퓨란(2-(2-Nitrovinyl)furan, thiophene), 싸이오펜(thiophene), 2-메틸싸이오펜(2-methylthiophene), 2-에틸싸이오펜(2-ethylthiphene), 2-프로필싸이오펜(2-propylthiophene), 2-뷰틸싸이오펜(2-butylthiophene), 2,3-디메틸싸이오펜(2,3-dimethylthiophene), 2,4-디메틸싸이오펜(2,4-dimethylthiophene) 및 2,5-디메틸싸이오펜(2,5-dimethylthiophene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 2-메틸퓨란 및 2-메틸싸이오펜으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

[49] 또한, 상기 퓨란계 용매는 추가 유기 용매를 포함할 수 있으며, 상기 추가 유기 용매는 디메톡시에탄(DME, dimethoxyethan); 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ-부티로락톤(γ-butyrolactone), ε-카프로락톤(ε-caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란(DOL, 1,3-Dioxolane) 등의 디옥솔란류; 또는 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 바람직하게는, 상기 퓨란계 용매는 2-메틸퓨란(2ME-F)와 디메톡시에탄(DME, dimethoxyethan)의 혼합용매를 포함하는 것일 수 있다.

[50] 또한, 상기 리튬염은 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiFSI(lithium bis(fluorosulfonyl)imide), LiTFSI(lithium bis(trifluoromethanesulfonyyl)imide), $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. LiCl, LiI, 또는 $LiB(C_2O4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수

있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[51] 또한, 상기 첨가제는 질산계 화합물을 포함할 수 있고, 상기 질산계 화합물은 질산리튬($Li(NO_3)$, lithium nitrate) 질산칼륨(KNO_3), 질산세슘($CsNO_3$), 질산마그네슘($MgNO_3$), 질산바륨($BaNO_3$), 아질산칼륨(KNO_2) 및 아질산세슘($CsNO_2$) 중 선택되는 것일 수 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다.

[52] 또한, 상기 첨가제는 상기 질산계 화합물 이 외에 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다.

[53] 상기와 같이 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[54]

[55] **리튬-황 이차전지**

[56] 본 발명은 또한, 리튬-황 이차전지에 관한 것이다.

[57]

[58] 상기 리튬-황 이차전지의 양극은 황 함유 물질을 포함하고, 음극은 Li-Mg 합금을 포함하며, 전해질의 용매로는 2-메틸퓨란(2ME-F)를 포함할 수 있고, 리튬염으로는 LiFSI를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 용매는 2-메틸퓨란(2ME-F)과 디메톡시에탄(DME, dimethoxyethan)의 혼합 용매이다.

[59] 상기 음극의 Li-Mg 합금과 상기 전해질의 2-메틸퓨란(2ME-F)을 함께 포함함으로써, 리튬 수지상의 성장을 효율적으로 억제하고, 리튬과 황의 부반응을 억제하여, 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[60] 이하 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[61]

[62] **실시예 1**

[63] **1-1.음극 제조**

[64] 100 ㎛ 두께의 Li-Mg 합금을 음극으로 준비하였다. 이때, 상기 Li-Mg 합금은 Mg가 1 중량% 로 합금화된 것이다. Mg의 함량이 1 중량% 만큼 되도록 리튬 인곳(ingot)과 함께 가열하여 용융 혼합 후 상온으로 식혀 롤 프레스 기기로 압연하여 100 ㎛ 두께의 Li-Mg 합금 호일을 제작하여 음극으로 준비하였다. 별도의 집전체는 사용하지 않았다.

[65]

[66] **1-2.양극 제조**

[67] 황과 CNT(carbon nanotube)가 75:25의 중량비로 혼합된 황-탄소 복합체를 준비하였다. 황과 CNT를 섞은 후 가열하여 멜트 디퓨전(melt diffusion) 방식으로 황을 탄소 복합체에 담지 하였다.

[68] 양극 활물질, 도전재 및 바인더로서 각각 상기 황-탄소 복합체, 카본블랙 및 PVDF(Polyvinylidene fluoride)를 증류수 용매 중에서 87.5:5:7.5의 중량비로 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 Al 호일 집전체의 일면에 도포하고, 80℃에서 건조한 후, 롤 프레스 기기로 압연하여 양극을 제조하였다. 양극의 로딩은 3 mg/㎠이 되도록 하였다.

[69]

[70] **1-3.전해질 제조**

[71] 2-메틸퓨란(2ME-F, 2-methylfuran) 및 디메톡시에탄(DME, dimethoxyethan)을 1:4의 부피비로 혼합한 혼합 용매(2ME-F:DME=1:4(v/v))에 리튬염인 0.75M의 LiFSI 및 첨가제인 $LiNO_3$ 5 중량%를 첨가하여 전해질을 제조하였다.

[72]

[73] **1-4.리튬-황 이차전지 제조**

[74] 상기 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌 분리막을 삽입하고 스택킹(stacking)하여 파우치셀을 조립한 후, 전해질을 주입하고 봉합(sealing)하여 파우치셀형 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[75]

[76] **비교예 1**

[77] 음극 및 전해질의 용매로서 Li-Mg 합금 및 2ME-F/DME (2:8 (v/v)) 대신 bare Li 및 DOL/DME (5:5 (v/v))을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다 (DOL: 1,3-Dioxolane).

[78]

[79] **비교예 2**

[80] 음극 및 전해질의 용매로서 2Me-F/DME (2:8 (v/v)) 대신 DOL/DME (5:5 (v/v))을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다 (DOL: 1,3-Dioxolane).

[81]

[82] **비교예 3**

[83] 음극으로서 Li-Mg 합금 대신 Li을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한

방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[84]

[85] **비교예 4**

[86]

[87] 음극으로서 Li-Mg 합금 대신 Li-Al 합금(Al 1 중량%)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[88]

[89] **비교예 5**

[90] 음극으로서 Li-Mg 합금 대신 Li-Zn 합금(Zn 5 중량%)을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[91]

[92] **실험예 1**

[93] 실시예 1 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 파우치셀 형태의 리튬-황 이차전지에 대해서, 25℃에서 0.2C 충전/0.3C 방전 사이클을 CC(constant current)모드로 구동한 후, 방전 용량을 비롯한 물성을 측정하였으며, 그 결과는 하기 표 1 및 도 2a 및 도 2b에 나타난 바와 같다.

[94]

[95] [표1]

	음극				전해질	수명(cycle 수) (방전 용량 유지율 80% 기준)
	음극 활물질	합금 원소	함량		용매	
			wt%	at%		
비교예 1	Li	-	-	-	DOL/DME (5:5 (v/v))	31
비교예 2	Li-Mg	Mg	1	0.3	DOL/DME (5:5 (v/v))	39
비교예 3	Li	-	-	-	2Me-F/DME (2:8 (v/v))	168
비교예 4	Li-Al	Al	1	0.26	2Me-F/DME (2:8 (v/v))	167
비교예 5	Li-Zn	Zn	5	0.56	2Me-F/DME (2:8 (v/v))	158
실시예 1	Li-Mg	Mg	1	0.3	2Me-F/DME (2:8 (v/v))	203

[96]

[97] 상기 표 1, 도 2a 및 도 2b에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 수명 특성이 비교예 1 내지 비교예 5에 비해 현저히 우수한 것으로 나타났다.

[98] 비교예 3, 비교예 4 및 비교예 5는 실시예 1의 전해질 용매와 동일한 2Me-F/DME 용매를 포함하나, 음극으로서 각각 bare Li, Li-Al 합금 및 Li-Zn 합금을 포함하여 수명 특성이 실시예 1에 비해 좋지 않은 것으로 나타났다.

[99] 이와 같은 결과는, 실시예 1은 Li과 Mg가 고용체(solid solution)를 형성함에

따라, 상기 리튬 음극 내에서 Mg가 별도의 이종 금속 화합물을 형성하지 않고 원자 수준에서 균일하게 분포하고, 이와 같은 Mg의 균일한 분포에 따라 리튬 수지상의 형성을 더욱 효과적으로 억제하며, 리튬의 성장 및 탈리(plating/stripping)가 균일하게 이루어지는 것에 기인한 것이다. 반면, 비교예 4 및 비교예 5의 Li-Al 합금 및 Li-Zn 합금은 Li_9Al_4, LiZn과 같은 이종 금속 화합물(intermetallic compound)를 형성하므로, 합금 원소가 불균일한 입자(particle) 형태로 리튬의 결정경계(grain boundary) 등 국부적인 영역에만 존재(segregation) 되므로, 리튬 수지상 억제 및 리튬의 균일한 성장 및 탈리에 효과적이지 않다.

[100] 이로부터, 음극에 LiMg를 포함하고, 전해질의 용매로서 퓨란계 용매인 2-메틸퓨란(2-Methylfuran, 2ME-F)을 포함하는 혼합 용매를 포함하는 리튬-황 이차전지의 수명 특성이 좋은 것을 확인하였다.

[101]

[102] 하기 표 2는 실시예 1 및 비교예 4에서 제조된 파우치셀 형태의 리튬-황 이차전지에 대하여, 25℃에서 0.2C 충전/0.3C 방전 사이클을 CC모드로 구동하였다. 120 사이클을 수행한 후 SOC(State of charge) 100, 방전 용량 유지율 등의 물성을 아래와 같은 방법으로 측정하여, 그 결과를 나타낸 것이다.

[103]

[104] (1) 방전 용량 유지율

[105] 초기 용량 대비 120 사이클 수행 후 용량을 백분율로 계산하였다.

[106]

[107] (2) 음극 두께

[108] 두께 측정기(TESA, μ-hite)를 이용하여 음극 두께를 측정하였다.

[109]

[110] (3) 음극 다공화율

[111] 음극 다공화율은 하기 수학식 1에 의해 계산하였다.

[112] <수학식 1>

[113] 음극 다공화율 (%) = 100 x [1-(구동 후 음극 밀도)/구동 전 음극 밀도)]

[114] 상기 수학식 1에서, 상기 음극 밀도는 음극의 단위 면적당 무게를 두께로 나누어 계산하였다.

[115]

[116] (4) 평균 거칠기 및 최대 단차

[117] 레이저 현미경(KEYENCE VK-X100 Series)를 이용하여 평균 거칠기 및 최대 단차를 측정하였다.

[118]

[119] [표2]

	음극 활물질	방전 용량 유지율(%)	음극 두께			음극 다공화율(%)	평균 거칠기(㎛)	최대 단차(㎛)
			구동 전 두께(㎛)	구동 후 두께(㎛)	두께 증가율(%)			
실시예 1	Li-Mg 합금	91	100	180	80	29	4	28
비교예 4	Li-Al 합금	82	100	219	119	38	19	81

[120] 상기 표 2에 나타난 바와 같이, 리튬-황 이차전지의 음극에 LiMg를 음극에 포함하는 실시예 1은, 120 사이클 구동 후에도 높은 방전 용량 유지율을 나타내며, 낮은 두께 증가율, 낮은 음극 다공화율 및 낮은 평균 거칠기를 나타내는 것을 확인하였다. 이와 같은 낮은 음극 다공화율과 균일한 표면 유지가 전지 수명 향상의 원인인 것을 알 수 있다.

[121] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1의 음극 표면에 대한 광학 사진 및 3D 입체 사진이다. 상기 실시예 1 및 비교예 1의 음극은 상기 120 사이클 수행 후 SOC 100 상태인 것이다. 상기 광학 사진 및 3D 입체 사진은 레이저 현미경(KEYENCE VK-X100 Series)를 이용하여 촬영한 것이다.

[122] 도 3에 나타난 바와 같이, 비교예 4의 Li-Al 합금을 포함하는 음극은 대부분의 영역이 퇴화되고 단차가 매우 큰 것으로 나타났다. 반면 실시예 1의 Li-Mg 합금을 포함하는 음극은 전체 면적 대비 80% 이상이 면적인 리튬 금속을 유지하고 있으며 단차 또한 낮아, 음극의 물리적인 구조가 안정적인 상태를 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

[123]

[124] 도 4a 및 도 4b는 각각 은 실시예 1 및 비교예 1의 음극에 대한 단면 SEM(scanning electron microscope) 사진 및 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석 결과를 나타낸 것이다. 상기 실시예 1 및 비교예 1의 음극은 120 사이클 수행 후 SOC 100 상태이다. SEM-EDS(JEOL FESEM, JSM-7610F)를 이용하여 SEM 사진 측정 및 EDS 분석을 실시하였다. 구동 전에는 실시예 1 및 비교예 4에서 모두 황이 검출되지 않았다.

[125] 도 4a 및 도 4b에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 Li-Mg 합금 음극은 120 사이클 구동 후에도 여전히 리튬 금속 음극 내에 Mg가 균일하게 분포된 것으로 나타난 반면, 비교예 4의 Li-Al 합금 음극에서는 리튬과 양극 활물질인 황의 부반응에 의해 황(surfur)이 다량 포함된 부산물이 형성된 것으로 나타났다.

[126] 이로부터, 실시예 1의 Li-Mg 합금 음극에서는 Mg가 Li와 함께 고용체를 형성하여 고르게 분포하며, 리튬과 황의 부반응을 억제할 수 있다는 것을

확인하였다.

[127]

[128] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

청구범위

[청구항 1] 양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함하는 리튬 이차전지에 있어서,
상기 음극은 Li-Mg 합금을 포함하고,
상기 전해질은 퓨란계 용매, 리튬염 및 첨가제를 포함하는 것인, 리튬 이차전지.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 Li-Mg 합금은, Mg가 0 중량% 초과 및 90 중량% 이하로 포함된 고용체(solid solution)인, 리튬 이차전지.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 Li-Mg 합금은 호일(foil) 형태인 것인, 리튬 이차전지.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 음극의 두께는 0 ㎛ 초과, 200 ㎛ 이하인, 리튬 이차전지.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 퓨란계 유기용매는 퓨란(furan), 2-메틸퓨란(2-methylfuran),
3-메틸퓨란(3-methylfuran), 2-에틸퓨란(2-ethylfuran),
2-프로필퓨란(2-propylfuran), 2-뷰틸퓨란(2-butylfuran),
2,3-디메틸퓨란(2,3-dimethylfuran), 2,4-디메틸퓨란(2,4-dimethylfuran),
2,5-디메틸퓨란(2,5-dimethylfuran), 피란(pyran),
2-메틸피란(2-methylpyran), 3-메틸피란(3-methylpyran),
4-메틸피란(4-methylpyran), 벤조퓨란(benzofuran),
2-(2-니트로비닐)퓨란(2-(2-Nitrovinyl)furan, thiophene),
싸이오펜(thiophene), 2-메틸싸이오펜(2-methylthiophene),
2-에틸싸이오펜(2-ethylthiphene), 2-프로필싸이오펜(2-propylthiophene),
2-뷰틸싸이오펜(2-butylthiophene),
2,3-디메틸싸이오펜(2,3-dimethylthiophene),
2,4-디메틸싸이오펜(2,4-dimethylthiophene) 및
2,5-디메틸싸이오펜(2,5-dimethylthiophene)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차전지.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 리튬염은 LiFSI(lithium bis(fluorosulfonyl)imide), LiTFSI(lithium bis(trifluoromethanesulfonyyl)imide), LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, LiSCN, $LiC(CF_3SO_2)_3$, $(CF_3SO_2)_2NLi$, $(FSO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬 및 리튬이미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차전지.

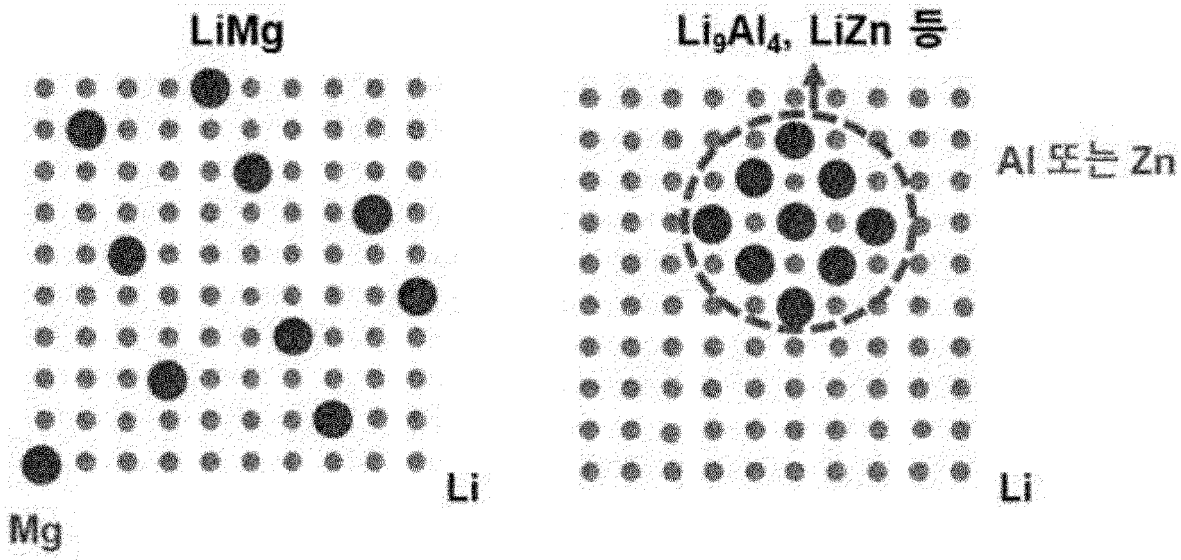
[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 첨가제는 질산리튬($Li(NO_3)$, lithium nitrate) 질산칼륨(KNO_3),

질산세슘($CsNO_3$), 질산마그네슘($MgNO_3$), 질산바륨($BaNO_3$), 아질산칼륨(KNO_2) 및 아질산세슘($CsNO_2$)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인, 리튬 이차전지.

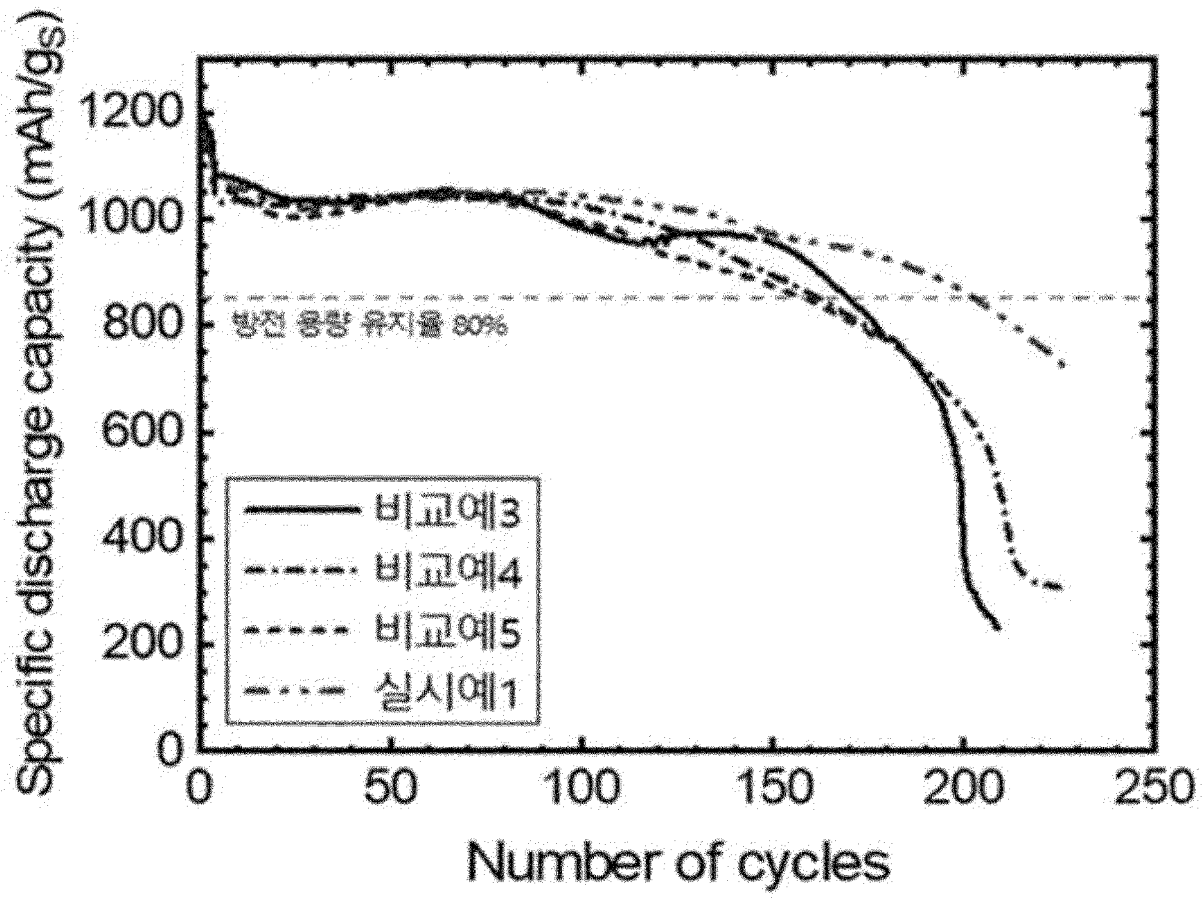
[청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 양극은 양극 활물질로서 무기 황, $Li_2Sn(n\geq1)$, 디설파이드 화합물, 유기황 화합물 및 탄소-황 폴리머로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차전지.

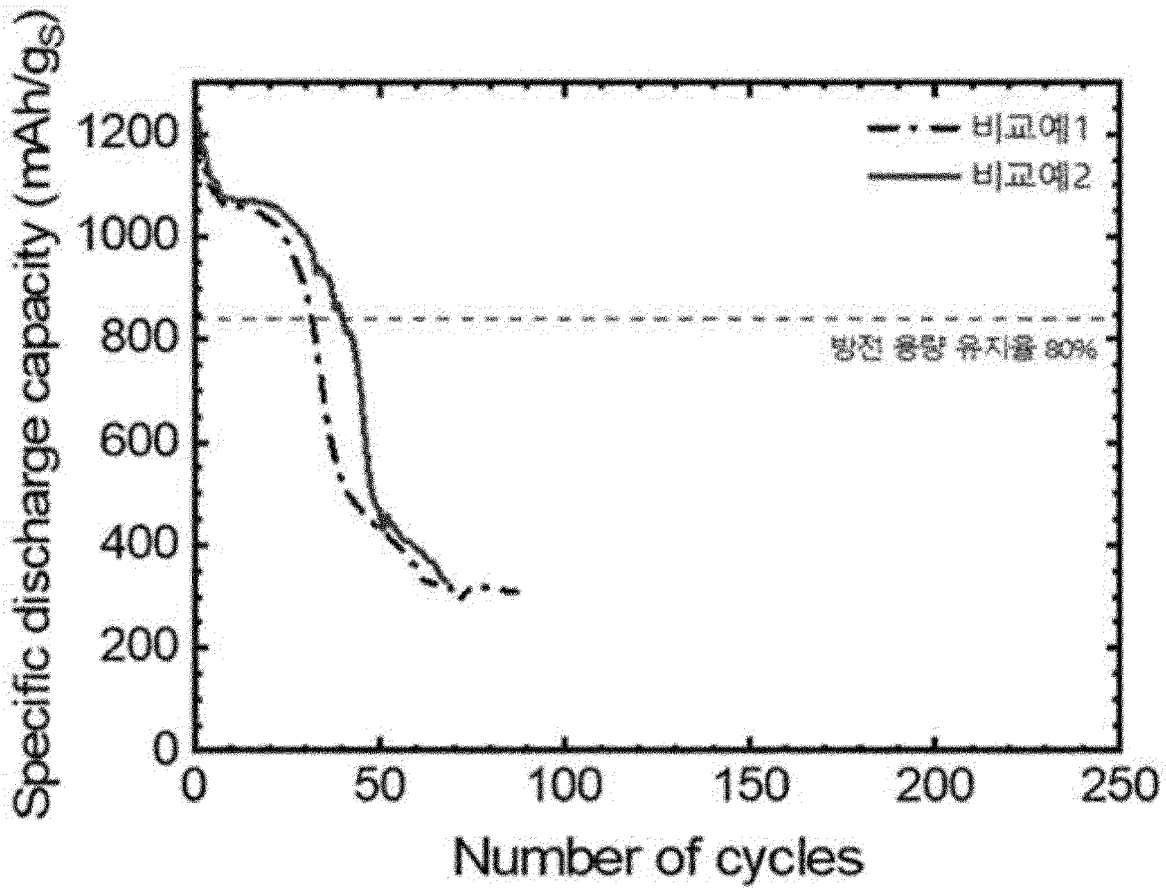
[도1]


LiMg
Li
Mg
Li9Al4, LiZn 등
Al 또는 Zn
Li

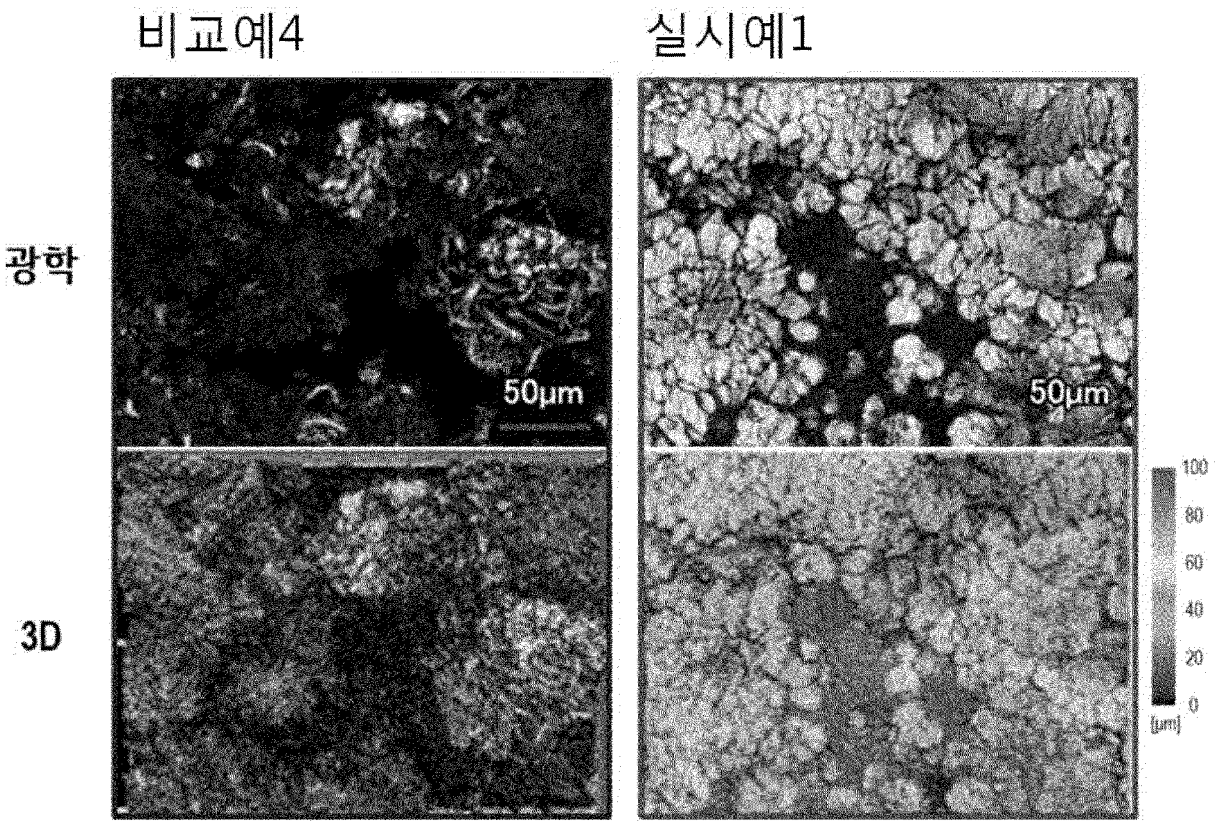
[도2a]


Specific discharge capacity (mAh/gS)
1200
1000
800
600
400
200
0
방전 용량 유지율 80%
비교예3
비교예4
비교예5
실시예1
0
50
100
150
200
250
Number of cycles

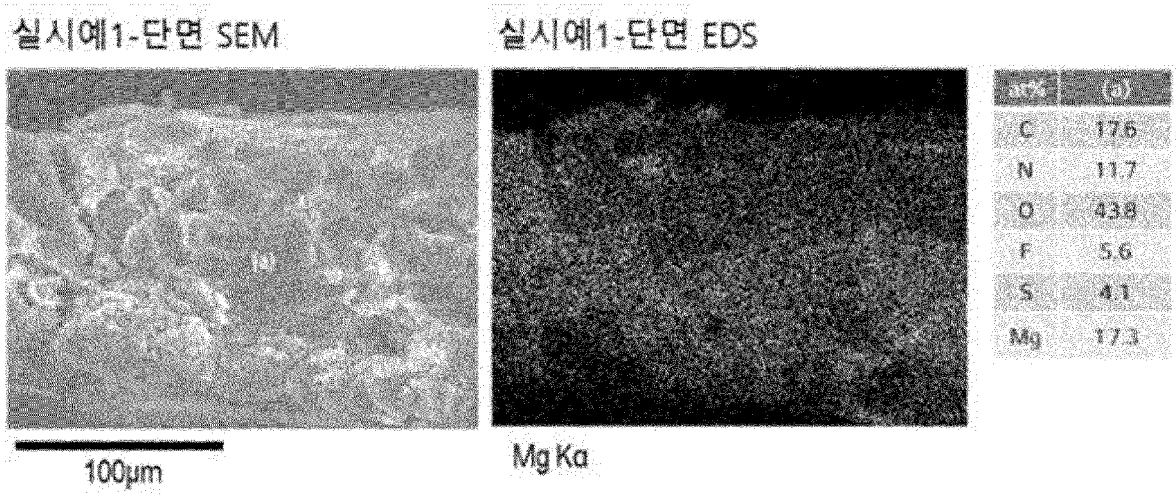
[도2b]


Specific discharge capacity (mAh/gS)
1200
1000
800
600
400
200
0
0
50
100
150
200
250
Number of cycles
비교예1
비교예2
방전 용량 유지율 80%

[도3]

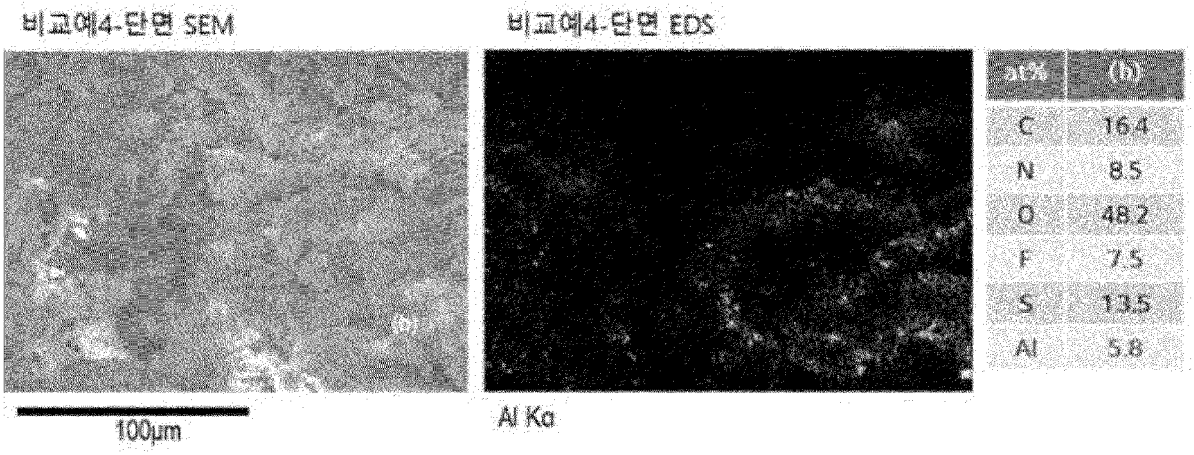

비교예4
실시예1
광학
3D
50μm
50μm
100
80
60
40
20
0
[μm]

[도4a]



at%	(a)
C	17.6
N	11.7
O	43.8
F	5.6
S	4.1
Mg	17.3

[도4b]



at%	(b)
C	16.4
N	8.5
O	48.2
F	7.5
S	13.5
Al	5.8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/002634

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0569(2010.01)i; **H01M 10/0567**(2010.01)i; **H01M 4/40**(2006.01)i; **H01M 4/38**(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 10/0569(2010.01); H01M 10/05(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 10/058(2010.01); H01M 4/58(2010.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 리튬황 전지(lithium-sulfur battery), 마그네슘(magnesium), 합금(alloy), 전해질(electrolyte), 퓨란(furan)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2020-0061293 A (LG CHEM, LTD.) 02 June 2020 (2020-06-02) See claims 1, 5 and 11; paragraphs [0041], [0050], [0053], [0064], [0068], [0081], [0097] and [0098]; and table 1.	1-8
A	KR 10-2019-0125740 A (LG CHEM, LTD. et al.) 07 November 2019 (2019-11-07) See claims 1-7.	1-8
A	KR 10-0570604 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 12 April 2006 (2006-04-12) See entire document.	1-8
A	KR 10-2002-0011563 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 09 February 2002 (2002-02-09) See entire document.	1-8
A	KR 10-2007-0027512 A (SION POWER CORPORATION) 09 March 2007 (2007-03-09) See entire document.	1-8

☐ 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	Date of mailing of the international search report
02 June 2022	**02 June 2022**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/002634

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2020-0061293 A	02 June 2020	CN 112313827 A	02 February 2021
		EP 3780233 A1	17 February 2021
		JP 2021-524989 A	16 September 2021
		KR 10-2126252 B1	24 June 2020
		US 2021-0242502 A1	05 August 2021
		WO 2020-105981 A1	28 May 2020
KR 10-2019-0125740 A	07 November 2019	CN 111587507 A	25 August 2020
		EP 3706231 A1	09 September 2020
		EP 3706231 A4	03 March 2021
		JP 2021-508148 A	25 February 2021
		US 2021-0226254 A1	22 July 2021
		WO 2019-212153 A1	07 November 2019
KR 10-0570604 B1	12 April 2006	KR 10-2005-0038897 A	29 April 2005
KR 10-2002-0011563 A	09 February 2002	CN 1305163 C	14 March 2007
		CN 1336696 A	20 February 2002
		EP 1178555 A2	06 February 2002
		EP 1178555 A3	13 May 2009
		JP 2002-075446 A	15 March 2002
		KR 10-0358808 B1	25 October 2002
		KR 10-2002-0011562 A	09 February 2002
		US 2002-0045102 A1	18 April 2002
KR 10-2007-0027512 A	09 March 2007	AT 467245 T	15 May 2010
		CA 2555956 A1	25 August 2005
		CN 100499243 C	10 June 2009
		CN 1998109 A	11 July 2007
		EP 1714348 A1	25 October 2006
		EP 1714348 B1	05 May 2010
		JP 2007-522638 A	09 August 2007
		JP 4864726 B2	01 February 2012
		US 2005-0175904 A1	11 August 2005
		US 7316868 B2	08 January 2008
		WO 2005-078851 A1	25 August 2005

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/002634

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/0569(2010.01)i; **H01M 10/0567**(2010.01)i; **H01M 4/40**(2006.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/0569(2010.01); H01M 10/05(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/0568(2010.01); H01M 10/058(2010.01); H01M 4/58(2010.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬황 전지(lithium-sulfur battery), 마그네슘(magnesium), 합금(alloy), 전해질(electrolyte), 퓨란(furan)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2020-0061293 A (주식회사 엘지화학) 2020.06.02 청구항 1, 5, 11; 단락 [0041], [0050], [0053], [0064], [0068], [0081], [0097], [0098]; 표 1	1-8
A	KR 10-2019-0125740 A (주식회사 엘지화학 등) 2019.11.07 청구항 1-7	1-8
A	KR 10-0570604 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2006.04.12 전체 문헌	1-8
A	KR 10-2002-0011563 A (삼성에스디아이 주식회사) 2002.02.09 전체 문헌	1-8
A	KR 10-2007-0027512 A (싸이언 파워 코포레이션) 2007.03.09 전체 문헌	1-8

☐ 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	국제조사보고서 발송일
2022년06월02일(02.06.2022)	**2022년06월02일(02.06.2022)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/002634

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2020-0061293 A	2020/06/02	CN 112313827 A	2021/02/02
		EP 3780233 A1	2021/02/17
		JP 2021-524989 A	2021/09/16
		KR 10-2126252 B1	2020/06/24
		US 2021-0242502 A1	2021/08/05
		WO 2020-105981 A1	2020/05/28
KR 10-2019-0125740 A	2019/11/07	CN 111587507 A	2020/08/25
		EP 3706231 A1	2020/09/09
		EP 3706231 A4	2021/03/03
		JP 2021-508148 A	2021/02/25
		US 2021-0226254 A1	2021/07/22
		WO 2019-212153 A1	2019/11/07
KR 10-0570604 B1	2006/04/12	KR 10-2005-0038897 A	2005/04/29
KR 10-2002-0011563 A	2002/02/09	CN 1305163 C	2007/03/14
		CN 1336696 A	2002/02/20
		EP 1178555 A2	2002/02/06
		EP 1178555 A3	2009/05/13
		JP 2002-075446 A	2002/03/15
		KR 10-0358808 B1	2002/10/25
		KR 10-2002-0011562 A	2002/02/09
		US 2002-0045102 A1	2002/04/18
KR 10-2007-0027512 A	2007/03/09	AT 467245 T	2010/05/15
		CA 2555956 A1	2005/08/25
		CN 100499243 C	2009/06/10
		CN 1998109 A	2007/07/11
		EP 1714348 A1	2006/10/25
		EP 1714348 B1	2010/05/05
		JP 2007-522638 A	2007/08/09
		JP 4864726 B2	2012/02/01
		US 2005-0175904 A1	2005/08/11
		US 7316868 B2	2008/01/08
		WO 2005-078851 A1	2005/08/25