(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 5 월 25 일 (25.05.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/090805 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/134 (2010.01) ***H01M 4/04*** (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) ***H01M 10/052*** (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) ***H01M 4/38*** (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01) ***H01M 4/02*** (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/017954

(22) 국제출원일: 2022 년 11 월 15 일 (15.11.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0160928 2021 년 11 월 22 일 (22.11.2021) KR

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

(72) 발명자: 김명성 (**KIM, Myeongseong**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김기현 (**KIM, Kihyun**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188, LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

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

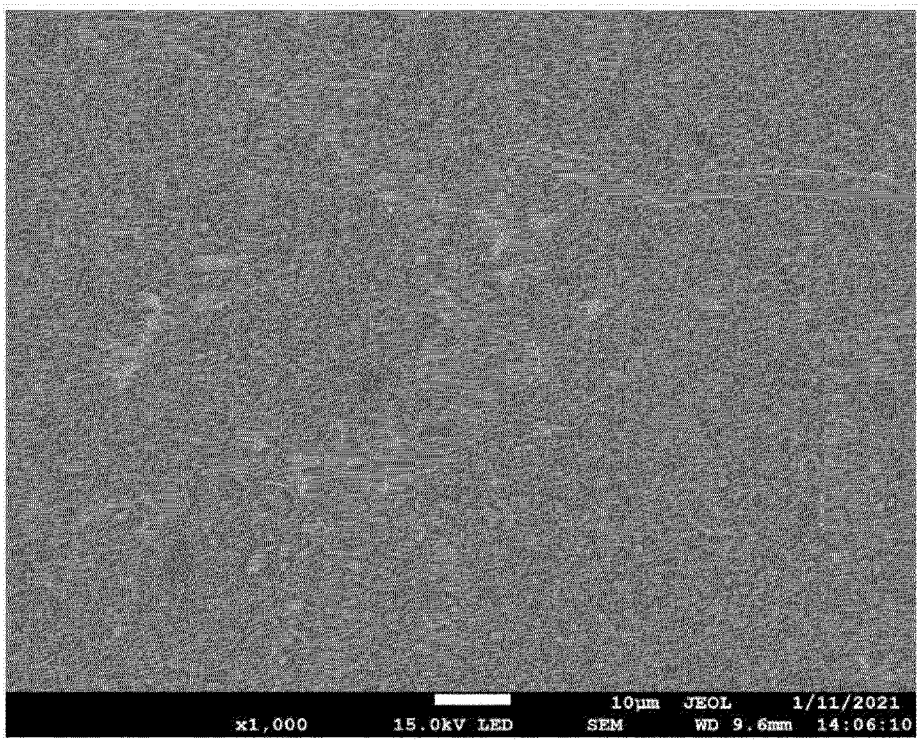
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM,

WO 2023/090805 A1

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

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



(57) **Abstract:** The present invention relates to a negative electrode for a lithium secondary battery and to a lithium secondary battery comprising same. More specifically, a lithium foil included in the negative electrode contains $LiNO_3$, wherein $LiNO_3$ is uniformly contained in the inside and surface of the lithium foil, so that the lifespan of the lithium secondary battery can be improved.

(57) **요약서:** 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 상기 음극에 포함된 리튬 포일은 $LiNO_3$를 포함하되, 상기 $LiNO_3$은 상기 리튬 포일의 내부와 표면에 균일하게 포함되어, 리튬 이차전지의 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[다음 쪽 계속]

KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 출원은 2021년 11월 22일자 한국 특허출원 제2021-0160928호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함한다.

[2] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[3] 리튬 금속(Li-metal)을 음극 활물질로 사용하는 리튬 이차전지는 높은 이론 용량(3860 mAh/g) 및 낮은 표준 환원 전위(-3.040 V vs. SHE)를 발현할 수 있어, 흑연 등 탄소계 음극 활물질을 사용하는 리튬 이온전지를 대체하는 차세대 전지로 각광받고 있다.

[4] 다만, 리튬 금속의 높은 반응성으로 인해, 리튬 이온전지에 대비하여 쿨롱 효율이 낮고, 수명이 짧고, 안전성이 낮다는 점은, 리튬 금속 전지의 상용화를 지연시키는 요인이 된다.

[5] 구체적으로, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 리튬 이차전지의 구동 중, 리튬 금속 음극 표면에서 수지상의 리튬 덴드라이트(lithium dendrite)와 불활성 리튬(dead lithium)이 생성될 수 있다. 이 물질들은 리튬 금속 음극 표면에 부동태층(solid electrolyte interphase, SEI)을 형성할 수 있고, 쉽게 깨지고 형성되는 과정이 반복될 수 있다.

[6] 이에 따라, 전기화학적 반응에 참여할 수 있는 음극 활물질이 점차 소실되고, 이로 인해 쿨롱 효율이 저하되며, 리튬 금속 전지의 수명이 단축될 수 있다.

[7] 더욱이, 리튬 금속 음극 표면으로부터 성장한 리튬 덴드라이트는, 분리막을 뚫고 양극에 다다라, 리튬 금속 전지의 내부 단락을 유발할 수 있고, 이는 화재, 폭발 등의 안전성 문제와 직결된다.

[8] 이에, 리튬 금속 음극 표면에서 덴드라이트가 성장하는 것을 억제하여 전지의 수명 및 안전성을 확보하기 위하여, 표면에 보호층이 형성된 리튬 음극에 대한 다양한 기술이 개발된 바 있다.

[9] 한국공개특허 제2020-0132491호는 질산리튬($LiNO_3$)으로 처리된 리튬 금속 음극을 개시하며, 상기 리튬 금속 음극은 리튬 금속막의 표면과 질산리튬의 화학반응에 의해 리튬 금속막의 표면 상에 산화리튬의 양이 증가된 표면 보호층을 포함한다. 그러나, 전해질 내에 질산리튬이 포함되는 경우, 전지의 충방전 과정에서 리튬 금속 음극의 표면에서 상기 질산리튬이 급격히 분해되어 SEI(Solid Electrolyte Interphase)를 형성하게 되며, 이와 같은 현상이 지속되면

결국 전해질 내의 질산리튬 함량이 일정 수준으로 저하되어 전지 수명이 급격히 퇴화하는 문제가 발생할 수 있다.

[10] 따라서, 전지의 충방전이 반복되어도 전해질 내의 질산리튬의 함량이 급격히 저하되는 현상을 방지하여 리튬 이차전지의 수명 성능을 향상시킬 수 있는 기술 개발이 요구되고 있다.

[11] [선행기술문헌]

[12] [특허문헌]

[13] (특허문헌 1) 한국공개특허 제2020-0132491호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[14] 본 발명자들은 리튬 이차전지용 음극으로 사용되는 리튬 포일에 $LiNO_3$를 첨가하되, 상기 $LiNO_3$가 상기 리튬 포일의 내부와 표면에 균일하게 포함되도록 하여, 리튬 이차전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다는 것을 확인하였다.

[15] 따라서, 본 발명의 목적은 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지용 음극 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

[16] 본 발명의 다른 목적은 방전 용량 및 수명 특성이 우수한 리튬 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

과제 해결 수단

[17] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은, 리튬 기재 및 상기 리튬 기재의 표면과 내부에 형성된 리튬 화합물을 포함하는, 리튬 이차전지용 음극 제공한다.

[18] 상기 리튬 화합물은 $LiNO_3$, LiF, LiCl, Li_2S, Li_2CO_3 및 Li_2O로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[19] 상기 리튬 화합물은 리튬 기재 전체 중량 대비 0 중량% 초과, 30 중량% 이하로 포함되는 것일 수 있다.

[20] 상기 리튬 기재는 리튬 포일(foil)인 것일 수 있다.

[21] 상기 리튬 기재의 두께는 5 내지 500 ㎛ 인 것일 수 있다.

[22] 본 발명은 또한, (S1) 용융된 리튬에 리튬 화합물을 첨가하여 리튬 잉곳을 제조하는 단계; 및 (S2) 상기 리튬 잉곳을 압연하여 표면과 내부에 리튬 화합물이 형성된 리튬 기재를 제조하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 제공한다.

[23] 상기 리튬 화합물은 리튬 화합물 분말인 것일 수 있다.

[24] 본 발명은 또한, 양극, 상기 리튬 이차전지용 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[25] 상기 양극은 황을 포함하는 것일 수 있다.

[26] 상기 리튬 이차전지는 리튬-황 이차전지인 것일 수 있다.

발명의 효과

[27] 본 발명에 따르면, 리튬 이차전지의 음극으로서 리튬 화합물을 내부와 표면에

포함하는 리튬 기재를 사용함으로써, 리튬 이차전지의 수명특성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[28] 도 1은 실시예 1에서 제조된 $LiNO_3$를 포함하는 리튬 포일의 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope) 사진이다.

[29] 도 2는 실시예 1에서 제조된 $LiNO_3$를 포함하는 리튬 포일의 에너지 분산형 분광분석(EDS, Energy dispersive X-ray Spectroscopy) 결과를 나타낸 것이다.

[30] 도 3은 실시예 1과 비교예 1의 리튬 포일을 이용하여 각각 제조한 리튬-리튬 전지의 수명 성능을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[31] 도 4는 실시예 1과 비교예 1 및 비교예 2의 리튬 포일을 이용하여 각각 제조한 리튬-황 이차전지의 수명 성능을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

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

[33] 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.

[34]

[35] **리튬 이차전지용 음극**

[36] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극에 관한 것이다. 상기 리튬 이차전지용 음극은 리튬 기재 및 상기 리튬 기재의 표면과 내부에 형성된 리튬 화합물을 포함한다.

[37] 본 발명의 일 구현예에 의하여, 상기 리튬 이차전지용 음극은 질산리튬($LiNO_3$)을 표면과 내부에 포함하는 리튬 포일(foil)인 것일 수 있다.

[38]

[39] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 화합물은 상기 리튬 기재의 표면과 내부에 균일하게 존재하므로, 전지의 충방전이 반복됨에 따라 상기 리튬 화합물이 급격히 분해되지 않고 서서히 용출되어 수명 특성이 향상될 수 있다.

[40] 또한, 상기 리튬 화합물은 상기 리튬 기재와 반응하여 SEI(Solid Electrolyte Interphase) 형성 시 균일한 리튬 성장에 도움이 될 수 있는 물질일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 화합물은 $LiNO_3$, LiF, LiCl, Li_2S, Li_2CO_3 및 Li_2O로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있으며, 전지의 수명 특성 향상 효과를 고려하여 상기 리튬 화합물은 $LiNO_3$일 수 있다.

[41]

[42] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 화합물은 상기 리튬 기재 전체 중량 대비 0 중량% 초과, 30 중량% 이하로 포함되는 것일 수 있으며, 구체적으로, 상기 리튬 화합물의 함량은 0 중량% 초과, 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상 또는 1.5 중량%

이상일 수 있고, 5 중량% 이하, 10 중량% 이하, 20 중량% 이하 또는 30 중량% 이하일 수 있다. 상기 리튬 화합물의 함량이 0 중량% 이면 리튬 이차전지의 수명 특성 향상 효과가 미미할 수 있고, 30 중량% 초과이면 전지 저항이 증가되어 과전압이 발생할 수 있고 이로 인하여 전지의 수명 특성이 저하될 수 있다.

[43]

[44] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 화합물은 상기 리튬 기재의 내부 및 표면에 균일하게 포함된 형태일 수 있다.

[45] 상기 리튬 화합물은 분말의 형태로 리튬 기재의 내부 및 표면에 포함될 수 있다. 또한, 상기 리튬 이차전지용 음극의 제조 공정에서, 리튬을 용융시킨 후 리튬 화합물을 첨가하여 분산시키는 공정으로 인하여 리튬 화합물이 상기 리튬 기재의 내부 및 표면에 균일하게 형성되어 포함될 수 있다.

[46] 상기 리튬 화합물이 상기 리튬 포일의 표면에만 형성되어 있을 경우에는 전지 구동 시 전해질에 의해 쉽게 분해되어 전지의 수명 특성이 저하될 수 있다.

[47] 또는, 상기 리튬 화합물이 상기 리튬 포일의 내부에만 포함되어 있을 경우에는 과전압이 증대되어 초기 열화가 가속되고 결국 전지의 수명 특성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.

[48]

[49] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 기재의 두께는 5 내지 500 ㎛일 수 있으며, 구체적으로, 상기 리튬 기재의 두께는 5 ㎛ 이상, 10 ㎛ 이상, 30 ㎛ 이상 또는 50 ㎛ 이상일 수 있고, 100 ㎛ 이하, 300 ㎛ 이하 또는 500 ㎛ 이하일 수 있다. 상기 리튬 기재가 과도하게 얇으며 전지의 성능과 수명 특성이 저하될 수 있고, 과도하게 두꺼우면 제품이 두꺼워지는 문제가 있을 수 있다.

[50]

[51] 본 발명에 있어서, 상기 리튬 기재는 음극 집전체 상에 적층시켜 사용될 수도 있다.

[52] 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 구리, 스테인리스 스틸, 니켈, 티타늄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.

[53]

[54] **리튬 이차전지용 음극의 제조방법**

[55] 본 발명은 또한, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다. 상기 리튬 이차전지용 음극의 제조방법은, (S1) 용융된 리튬에 리튬 화합물을 첨가하여 리튬 잉곳을 제조하는 단계; 및 (S2) 상기 리튬 잉곳을 압연하여 표면과 내부에 리튬 화합물이 형성된 리튬 기재를 제조하는 단계;를 포함한다.

[56]

[57] 이하, 각 단계별로 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 음극의 제조방법을 보다 상세히 설명한다.

[58]

[59] 본 발명에 있어서, 상기 (S1) 단계에서는, 용융된 리튬에 리튬 화합물을 첨가하여 리튬 잉곳(ingot)을 제조할 수 있다.

[60] 상기 용융된 리튬은 리튬을 300℃ 내지 600℃로 가열하여 제조될 수 있다. 구체적으로 상기 가열 온도는 300℃ 이상, 350℃ 이상 또는 400℃ 이상일 수 있고, 500℃ 이하, 550℃ 이하 또는 600℃ 이하일 수 있다. 상기 가열 온도가 300℃ 미만이면 리튬이 충분히 용융되지 않을 수 있고, 600℃ 초과이면 리튬이 변성될 수 있다.

[61]

[62] 상기 리튬 화합물은 리튬 화합물 분말의 형태일 수 있다. 상기 리튬 화합물 분말은 상기 용융된 리튬에 첨가 시 균일한 분산성을 고려하여 크기가 500 nm 내지 10 ㎛ 인 것일 수 있다. 이때, 상기 크기는 상기 분말의 최장축의 길이일 수 있다.

[63]

[64] 본 발명에 있어서, 상기 (S2) 단계에서는, 상기 리튬 잉곳을 압연하여 리튬 화합물을 포함하는 리튬 포일을 제조할 수 있다.

[65] 상기 압연 시의 압력은 포일과 같은 기재 형태를 형성할 수 있는 정도면 특별히 제한되지 않고, 상기 압연 공정은 공지의 압출 및/또는 압연 공정이 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기 압연 공정은 회전 롤 또는 평판 프레스기를 이용하여 수행될 수 있다.

[66]

[67] 본 발명에 있어서, 음극 집전체를 사용할 경우, 상기 (S2) 단계 이 후에, 상기 리튬 포일을 음극 집전체 상에 적층시키는 단계를 더 포함할 수도 있다.

[68] 또한, 상기 음극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 구리, 스테인리스 스틸, 니켈, 티타늄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철이 형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.

[69]

[70] **리튬 이차전지**

[71] 본 발명은 또한, 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[72]

[73] 음극

[74] 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 상술한 바와 같은 리튬

이차전지용 음극과 동일하다.

[75]

[76] 양극

[77] 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 있어서, 상기 양극은 양극 집전체; 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층을 포함할 수 있다.

[78]

[79] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.

[80] 상기 양극 활물질은 황 원소(Elemental sulfur, S8), 황 계열 화합물 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있으며, 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, Li2Sn(n=1), 유기황 화합물 또는 황-탄소 복합체((C2Sx)n: x=2.5 내지 50, n=2) 또한, 상기 양극 활물질 중 상기 황-탄소 복합체는 황이 전해질로 유출되는 것을 감소시키고, 황이 포함된 전극의 전기 전도도를 높이기 위해 탄소재와 황을 혼합시킨 것이다.

[81] 상기 황-탄소 복합체는 황과 탄소재를 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로, 상기 황과 탄소재를 55 ~ 90 : 45 ~10 의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 황-탄소 복합체에 포함된 황과 탄소재의 중량비를 만족할 경우, 전지의 용량을 향상시키는 동시에 도전성을 유지할 수 있다.

[82] 또한, 상기 황-탄소 복합체는 상기 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 60 내지 95 중량% 로 포함될 수 있고, 구체적으로는, 60 중량% 이상, 70 중량% 이상 또는 80 중량% 이상으로 포함될 수 있고, 또는 93 중량% 이하, 94 중량% 이하 또는 95 중량% 이하로 포함될 수 있다. 상기 범위 미만이면 전지 성능이 저하될 수 있고, 상기 범위 초과이면 양극 활물질 이외의 바인더 및/또는 금속산화물계 첨가제의 함량이 상대적으로 감소하여 내구성이 저하되거나, 양극의 용량 또는 전지의 수명 특성 개선 효과가 미미할 수 있다.

[83] 또한, 상기 황-탄소 복합체에 있어서, 상기 황은 황 원소(elemental sulfur, S8), 황 계열 화합물 및 황-탄소 복합체로 이루어진 군에서 선택되는 것일 수 있다. 상기 황 계열 화합물은 구체적으로, Li_2Sn(n=1), 유기황 화합물 또는 탄소-황 폴리머($(C_2S_x)_n$: x=2.5 내지 50, n=2) 등일 수 있다.

[84] 또한, 상기 황-탄소 복합체에 있어서, 상기 탄소재는 다공성 탄소재일 수 있으며, 일반적으로 다양한 탄소 재질의 전구체를 탄화시킴으로써 제조될 수 있다.

[85] 상기 다공성 탄소재는 내부에 일정하지 않은 기공을 포함하며 상기 기공의 평균 직경은 1 내지 200 ㎚일 수 있으며, 구체적으로, 1 ㎚ 이상, 5 ㎚ 이상 또는 10 ㎚ 이상일 수 있고, 100 nm 이하, 150 ㎚ 이하 또는 200 ㎚ 이하일 수 있다. 또한, 상기 다공성 탄소재의 기공도 또는 공극률은 다공성 전체 체적의 10% 내지 90% 일 수 있으며, 구체적으로 10% 이상, 15% 이상 또는 20% 이상일 수 있고, 70% 이하, 80% 이하 또는 90% 이하일 수 있다. 만일 상기 기공의 평균 직경과 기공도가 상기 범위 미만인 경우 기공 크기가 분자 수준에 불과하여 황의 함침이 불가능하며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 다공성 탄소의 기계적

강도가 약화되어 전극의 제조공정에 적용하기에 바람직하지 않다.

[86] 상기 다공성 탄소재의 형태는 구형, 봉형, 침상형, 판상형, 튜브형 또는 벌크형으로 리튬 이차전지에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다.

[87] 상기 다공성 탄소재는 다공성 구조이거나 비표면적이 높은 것으로 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이든 무방하다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소재로는 그라파이트(graphite); 그라핀(graphene); 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 등의 탄소나노튜브(CNT); 그라파이트 나노파이버(GNF), 탄소 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 및 활성탄소로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않는다. 바람직하게는, 상기 다공성 탄소재는 그라파이트일 수 있다.

[88]

[89] 또한, 상기 바인더는 SBR (Styrene-Butadiene Rubber)/CMC (Carboxymethyl Cellulose), 폴리(비닐 아세테이트), 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 알킬레이티드 폴리에틸렌옥사이드, 가교결합된 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐에테르, 폴리(메틸메타크릴레이트), 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리헥사플루오로프로필렌과 폴리비닐리덴플루오라이드의 코폴리머(상품명: Kynar), 폴리(에틸아크릴레이트), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐클로라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피리딘, 폴리스티렌, 폴리아크릴산, 이들의 유도체, 블랜드, 코폴리머 등이 사용될 수 있다.

[90] 또한, 상기 바인더의 함량은 상기 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 1 내지 20중량%, 바람직하게는 3 내지 18 중량%, 보다 바람직하게는 5 내지 15 중량%일 수 있다. 상기 범위 미만이면 양극 활물질간 또는 양극 활물질과 집전체간 결착력이 크게 개선되고, 용량 특성이 저하되는 문제도 방지될 수 있다. 또한 폴리설파이드와 바인더로 사용되는 고분자 사슬의 특정 작용기 간 상호작용에 의한 폴리설파이드 용출 억제 또한 기대할 수 있다. 상기 범위 초과이면 전지 용량이 저하될 수 있다.

[91]

[92] 또한, 상기 도전재는 상기 양극의 리튬 이온 이동경로를 확보하기 위하여 포함될 수 있다.

[93] 상기 도전재는 슈퍼 P, 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙 및 서머 블랙 중 선택되는 카본 블랙; 탄소 나노튜브 및 플러렌 중 선택되는 탄소 유도체; 탄소 섬유 및 금속 섬유 중 선택되는 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄 및 니켈 분말 중 선택되는 금속 분말; 및 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아세틸렌 및 폴리페놀 중 선택되는 전도성 고분자;로 이루어진

군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

[94] 상기 도전재는 상기 양극 활물질층 전체 중량을 기준으로 1 내지 20 중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로 상기 도전재의 함량은 1 중량% 이상, 3 중량% 이상 또는 5 중량% 이상일 수 있고, 15 중량% 이하, 18 중량% 이하 또는 20 중량% 이하일 수 있다. 상기 범위 미만이면 양극 활물질층 전체에 걸쳐 도전 구조와 리튬 이온 이동경로를 형성 및 유지하기가 어려워 전지의 방전용량 증가와 과전압 개선 효과가 미미할 수 있고, 상기 범위 초과이면 오히려 전지의 수명이 저하될 수 있다.

[95]

[96] 상기 양극은 상술한 바와 같이 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 용매에 혼합하여 양극 슬러리를 제조한 다음, 상기 양극 슬러리를 양극 집전체에 코팅 및 건조시켜 제조될 수 있다.

[97] 상기 양극 슬러리 제조시 사용하는 용매는 물(증류수), 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 아세톤, 디메틸설폭사이드, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 아세트산, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸 및 프로피온산 에틸로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 특히 물(증류수)이나 무수 알코올계 용매를 사용하는 경우, 양극 활물질 손상을 방지할 수 있어 바람직하다 |

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

[99]

[100] 분리막

[101] 본 발명에 있어서, 상기 분리막은 다공성 기재로 이루어질 수 있으며, 상기 다공성 기재는, 통상적으로 전기화학소자에 사용되는 다공성 기재라면 모두 사용이 가능하고, 예를 들면 폴리올레핀계 다공성 막(membrane) 또는 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 특별히 한정되는 것은 아니다.

[102] 상기 폴리올레핀계 다공성 막의 예로는, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌과 같은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리펜텐 등의 올레핀계 고분자를 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 막(membrane)을 들 수 있다.

[103] 상기 부직포로는 폴리올레핀계 부직포 외에 예를 들어, 폴리에틸렌 테레프탈레이트 (polyethyleneterephthalate), 폴리부틸렌 테레프탈레이트 (polybutyleneterephthalate), 폴리에스테르 (polyester), 폴리아세탈 (polyacetal), 폴리아미드 (polyamide), 폴리카보네이트 (polycarbonate), 폴리이미드 (polyimide), 폴리에테르에테르케톤 (polyetheretherketone), 폴리에테르설폰 (polyethersulfone),

폴리페닐렌 옥사이드 (polyphenyleneoxide), 폴리페닐렌 설파이드 (polyphenylenesulfide) 및 폴리에틸렌 나프탈렌 (polyethylenenaphthalene) 등을 각각 단독으로 또는 이들을 혼합한 고분자로 형성한 부직포를 들 수 있다. 부직포의 구조는 장섬유로 구성된 스폰본드 부직포 또는 멜트 블로운 부직포일 수 있다.

[104] 상기 다공성 기재의 두께는 특별히 제한되지 않으나, 1 ㎛ 내지 100 ㎛, 또는 5 ㎛ 내지 50 ㎛이다.

[105] 다공성 기재에 존재하는 기공의 크기 및 기공도 역시 특별히 제한되지 않으나 각각 0.001㎛ 내지 50㎛ 및 10% 내지 95%일 수 있다.

[106]

[107] 전해액

[108] 본 발명에 있어서, 상기 전해액은 비수 전해액일 수 있으며, 상기 비수 전해액에 포함되는 전해질 염은 리튬염이다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들 것 제한 없이 사용될 수 있다. 예를 들어 상기 리튬염은 LiFSI, $LiPF_6$, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiPF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬 및 4-페닐 붕산 리튬으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[109] 전술한 비수 전해액에 포함되는 유기용매로는 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들을 제한 없이 사용할 수 있으며, 예를 들면 에테르, 에스테르, 아미드, 선형 카보네이트, 환형 카보네이트 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다. 그 중에서 대표적으로는 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 또는 이들의 슬러리인 카보네이트 화합물을 포함할 수 있다.

[110] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리가 있다. 이들의 할로겐화물로는 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(fluoroethylene carbonate, FEC) 등이 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[111] 또한 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 특히, 상기 카보네이트계 유기용매 중 환형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을

보다 더 잘 해리시킬 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 보다 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있다.

[112] 또한, 상기 유기 용매 중 에테르로는 디메틸 에테르, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[113] 또한, 상기 유기 용매 중 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, γ-부티로락톤, γ-발레로락톤, γ-카프로락톤, σ-발레로락톤 및 ε-카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 슬러리를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[114] 상기 비수 전해액의 주입은 최종 제품의 제조 공정 및 요구 물성에 따라, 전기화학소자의 제조 공정 중 적절한 단계에서 행해질 수 있다. 즉, 전기화학소자 조립 전 또는 전기화학소자 조립 최종 단계 등에서 적용될 수 있다.

[115]

[116] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 일반적인 공정인 권취(winding) 이외에도 세퍼레이터와 전극의 적층(lamination, stack) 및 접음(folding) 공정이 가능하다.

[117] 그리고, 상기 전지케이스의 형상은 특별히 제한되지 않으며, 원통형, 적층형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등 다양한 형상으로 할 수 있다. 이들 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[118] 또한, 상기 리튬 이차전지는 사용하는 양극/음극 재질에 따라 리튬-황 이차전지, 리튬-공기 전지, 리튬-산화물 전지, 리튬 전고체 전지 등 다양한 전지로 분류가 가능하다.

[119]

[120] 본 발명은 또한, 상기 리튬 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공한다.

[121] 상기 전지모듈은 고온 안정성, 긴 사이클 특성 및 높은 용량 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.

[122] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(electric vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(plug-in hybrid electric vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는

것은 아니다.

발명의 실시를 위한 형태

[123] 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.

[124]

[125] **실시예 1: 리튬-황 이차전지용 음극 및 리튬-황 이차전지 제조**

[126] **(1)음극 제조**

[127] 리튬을 500℃로 가열하여 용융된 리튬을 제조하였다. 상기 용융된 리튬에 $LiNO_3$ 분말을 첨가한 후, 500℃를 유지하면서 교반 하였다. 이 후, 교반된 용융액을 냉각하여, $LiNO_3$를 포함하는 리튬 잉곳을 제조하였다.

[128] 상기 $LiNO_3$를 포함하는 리튬 잉곳을 압출 및 압연하여 리튬 포일 형태의 음극을 제조하였다. 제조된 음극에서 리튬 포일은 98 중량%이고, $LiNO_3$는 2 중량%가 되도록 하였다.

[129]

[130] **(2)리튬-황 이차전지 제조**

[131] (2-1) 양극

[132] 황과 탄소재인 탄소나노튜브를 70 : 30 의 중량비로 혼합한 후, 155℃에서 30분 동안 열처리를 하여 황-탄소 복합체를 제조하였다.

[133] 상기 황-탄소 복합체 90 중량%, 도전재로서 덴카 블랙 5 중량% 및 바인더로서 스티렌-부타디엔고무/카르복시메틸 셀룰로오스(SBR:CMC=7:3(w/w)) 5 중량%를 혼합하고, 물에 용해시켜 농도 (고형분 함량을 기준으로 한 농도 20%)인 양극 슬러리를 제조하였다.

[134] 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체 상에 도포하고, 50℃에서 12시간 건조한 후 롤 프레스(roll press) 기기로 압착하여, 양극 활물질층을 형성함으로써 양극을 제조하였다. 제조된 양극의 로딩은 5.4 mAh/㎠ 이고, 기공도는 68% 이다.

[135]

[136] (2-2) 전해액

[137] 1,3-디옥솔란과 디메틸에테르(DOL:DME=1:1(부피비))로 이루어진 유기 용매에 1M 농도의 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI)와 1 중량%의 질산리튬($LiNO_3$)을 용해시킨 혼합용액을 전해액으로 사용하였다.

[138]

[139] (2-3) 리튬-황 이차전지 제조

[140] 상기 음극, 분리막 및 양극을 적층한 후, 전해액 0.1 ml를 주입하여 리튬-황 이차전지를 제조하였다. 분리막은 폴리에틸렌 다공성 필름(두께: 20㎛, 기공도 68%)을 사용하였다.

[141]

[142] **비교예 1**

[143] 음극으로서 $LiNO_3$를 포함하지 않는 리튬 포일을 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[144]

[145] **비교예 2**

[146] 리튬 포일 표면 상에 $LiNO_3$를 도포하여 코팅층을 형성한 음극을 제조한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬-황 이차전지를 제조하였다.

[147]

[148] **실험예 1: 리튬 포일 형상 및 성분분석**

[149] 실시예 1의 $LiNO_3$를 포함하는 리튬 포일과 비교예 1의 리튬 포일의 형상을 관찰하고, 구성 성분을 분석하였다.

[150]

[151] 도 1은 실시예 1에서 제조된 $LiNO_3$를 포함하는 리튬 포일의 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope) 사진이다. 상기 SEM 사진은 SEM 장비(JEOL, JSM-7610F)를 이용하여 촬영한 것이다.

[152] 도 1을 참조하면, 상기 $LiNO_3$를 포함하는 리튬 포일은, $LiNO_3$를 포함하지 않는 일반적인 리튬 포일과 유사한 표면 형상을 나타내는 것을 알 수 있다.

[153]

[154] 도 2는 실시예 1에서 제조된 $LiNO_3$를 포함하는 리튬 포일의 에너지 분산형 분광분석(EDS, Energy dispersive X-ray Spectroscopy) 결과를 나타낸 것이다. 상기 EDS 장비는 SEM에 부착되어 있으며, SEM의 옵션 기능인 성분분석이 가능한 장비로서 역시 SEM 장비(JEOL, JSM-7610F)를 이용하였다.

[155] 도 2를 참조하면, 실시예 1의 $LiNO_3$를 포함하는 리튬 포일에 대한 EDS 결과, N이 검출된 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1에서 제조된 음극의 표면에는 탄소(C), 산소(O) 및 규소(Si)가 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 다만, 탄소(C), 산소(O) 및 규소(Si)는 기존 리튬 표면에서도 관찰되는 성분이다.

[156] 이에 따라, 실시예 1과 같이 제조된 음극의 표면에는 $LiNO_3$이 분포되어 있어, 질소(N)가 리튬의 표면에 $LiNO_3$의 형태로 분포된 것을 알 수 있다.

[157]

[158] 하기 표 1은 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 리튬 포일에 대한 유도결합 플라즈마(Inductively Coupled Plasma, ICP) 분석결과를 나타낸 것이다. ICP 분석장비(Perkin Elmer, OPTIMA 7300DV)를 이용하여 분석한 것이다.

[159]

[160] [표1]

단위: ppm	Al	Ca	Fe	K	Na	Si	N
비교예 1	15	32	5	6	66	5	17
실시예 1	3	36	5	8	61	4	3.846

[161]

[162] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 $LiNO_3$를 포함하는 리튬 포일에서는 N이 다량 검출된 것을 알 수 있다.

[163]

[164] **실험예 2: 수명 성능 평가**

[165] **2-1. 리튬-리튬 전지에서의 수명 성능 평가**

[166] 실시예 1의 $LiNO_3$를 포함하는 리튬 포일을 음극과 양극으로 배치한 리튬-리튬 전지를 제조하였다. 전해액과 분리막의 실시예 1과 동일하게 하였다.

[167]

[168] 비교예 1의 리튬 포일에 대해서도 동일한 방식으로 리튬-리튬 전지를 제조하였다.

[169] 상기 실시예 1과 비교예 1의 리튬 포일을 이용하여 제조된 리튬-리튬 전지에 대해서 충전 및 방전 rate를 각각 1 mA/㎠ 로 설정한 후 사이클을 진행하였다.

[170]

[171] 도 3은 실시예 1과 비교예 1의 리튬 포일을 이용하여 각각 제조한 리튬-리튬 전지의 수명 성능을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[172] 하기 표 2는 하기 상기 리튬-리튬 전지의 수명 성능 측정 결과를 이용하여, 하기 수식 1로 계산한 리튬 효율(η)을 나타낸 것이다:

[173]

[174] <수식 1>

[175] $$\eta(\%)=[1-\frac{Q_1-Q_S}{n\times Q_S}]\times 100$$

[176] 상기 수식 1에서, Q_1은 리튬 포일의 총 용량 (mAh)이고, Q_S는 충방전 시 사용된 용량(mAh)이고, n은 사이클 횟수이다.

[177]

[178] [표2]

	Li 효율
비교예 1	97.82 %
실시예 1	99.56 %

[179]

[180] 도 3 및 표 2에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 $LiNO_3$를 포함하는 리튬 포일을 포함하는 리튬-리튬 전지가 비교예 1에 비해 과전압이 작고, 안정적인 수명 성능을 나타내며, 리튬 효율이 좋은 것을 확인하였다.

[181]

[182] **2-2. 리튬-황 이차전지에서의 수명 성능 평가**

[183] 실시예 1 및 비교예 1에서 각각 제조된 리튬-황 이차전지에 대하여 상기 충전 및 방전 rate를 각각 0.24 A/g 및 0.36 A/g 로 설정한 후 120 사이클을 진행하였다.

[184]

[185] 도 4는 실시예 1과 비교예 1 및 비교예 2의 리튬 포일을 이용하여 각각 제조한 리튬-황 이차전지의 수명 성능을 측정한 결과를 나타낸 그래프이다.

[186] 하기 표 3은 상기 리튬-황 전지의 수명 성능 측정 실험 결과, 120 사이클에서의 용량 유지율(Capacity retention @ 120)을 나타낸 것이다.

[187]

[188] [표3]

	Capacity retention @ 120
비교예 1	28.9 %
비교예 2	61 %
실시예 1	84 %

[189]

[190] 도 4 및 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1의 $LiNO_3$를 포함하는 리튬 포일을 포함하는 리튬-황 이차전지가 비교예 1 및 비교예 2에 비해 수명 성능이 좋은 것을 확인하였다.

[191]

[192] 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] 리튬 기재 및 상기 리튬 기재의 표면과 내부에 형성된 리튬 화합물을 포함하는, 리튬 이차전지용 음극.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 리튬 화합물은 $LiNO_3$, LiF, LiCl, Li_2S, Li_2CO_3 및 Li_2O로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 리튬 이차전지용 음극.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 리튬 화합물은 리튬 기재 전체 중량 대비 0 중량% 초과, 30 중량% 이하로 포함되는 것인, 리튬 이차전지용 음극.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 리튬 기재는 리튬 포일(foil)인 것인, 리튬 이차전지용 음극.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 리튬 기재의 두께는 5 내지 500 ㎛ 인 것인, 리튬 이차전지용 음극.

[청구항 6] (S1) 용융된 리튬에 리튬 화합물을 첨가하여 리튬 잉곳을 제조하는 단계; 및
(S2) 상기 리튬 잉곳을 압연하여 표면과 내부에 리튬 화합물이 형성된 리튬 기재를 제조하는 단계;
를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

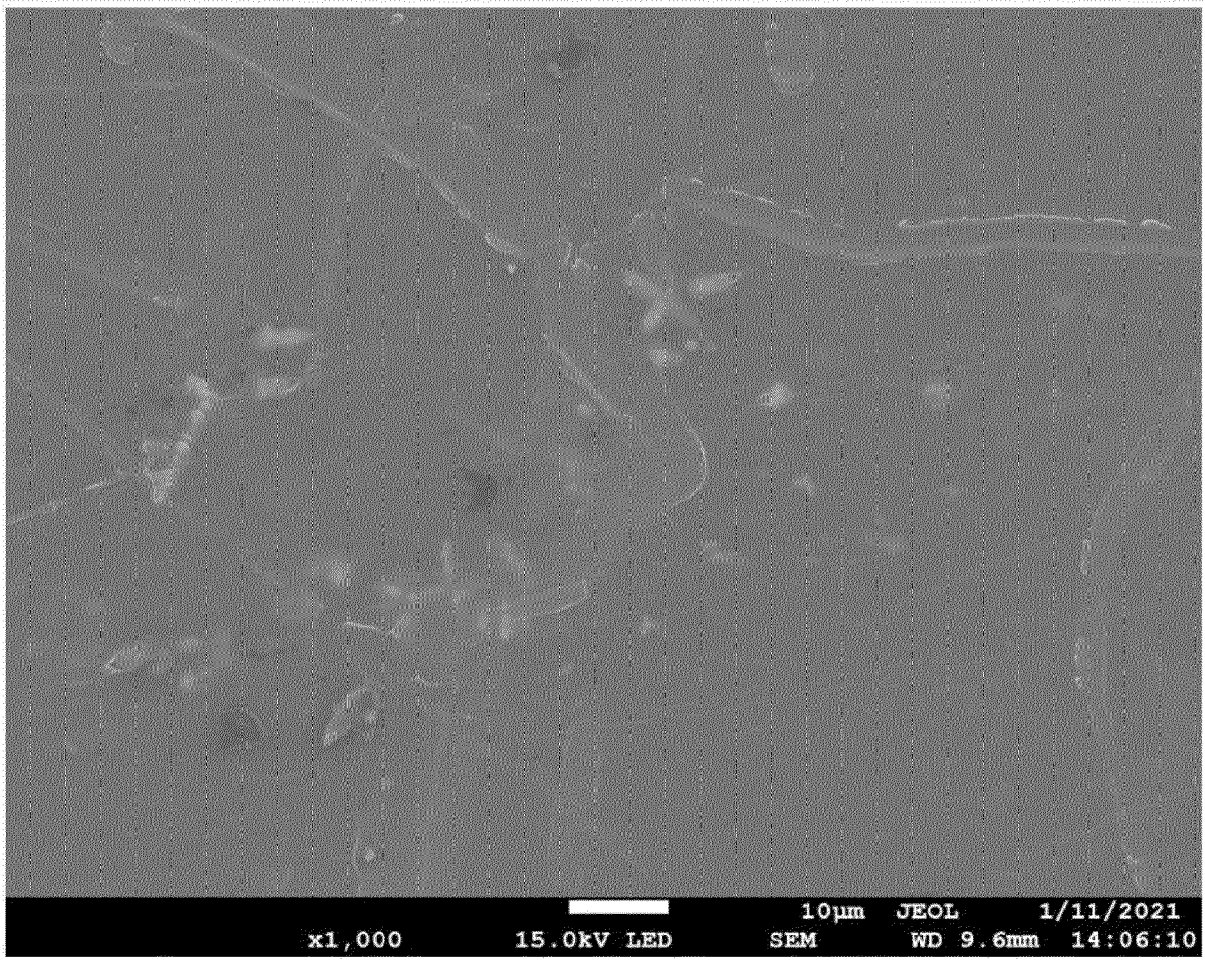
[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 리튬 화합물은 리튬 화합물 분말인 것인, 리튬 이차전지용 음극의 제조방법.

[청구항 8] 양극, 음극, 분리막 및 전해액을 포함하되,
상기 음극은 제1항의 음극인, 리튬 이차전지.

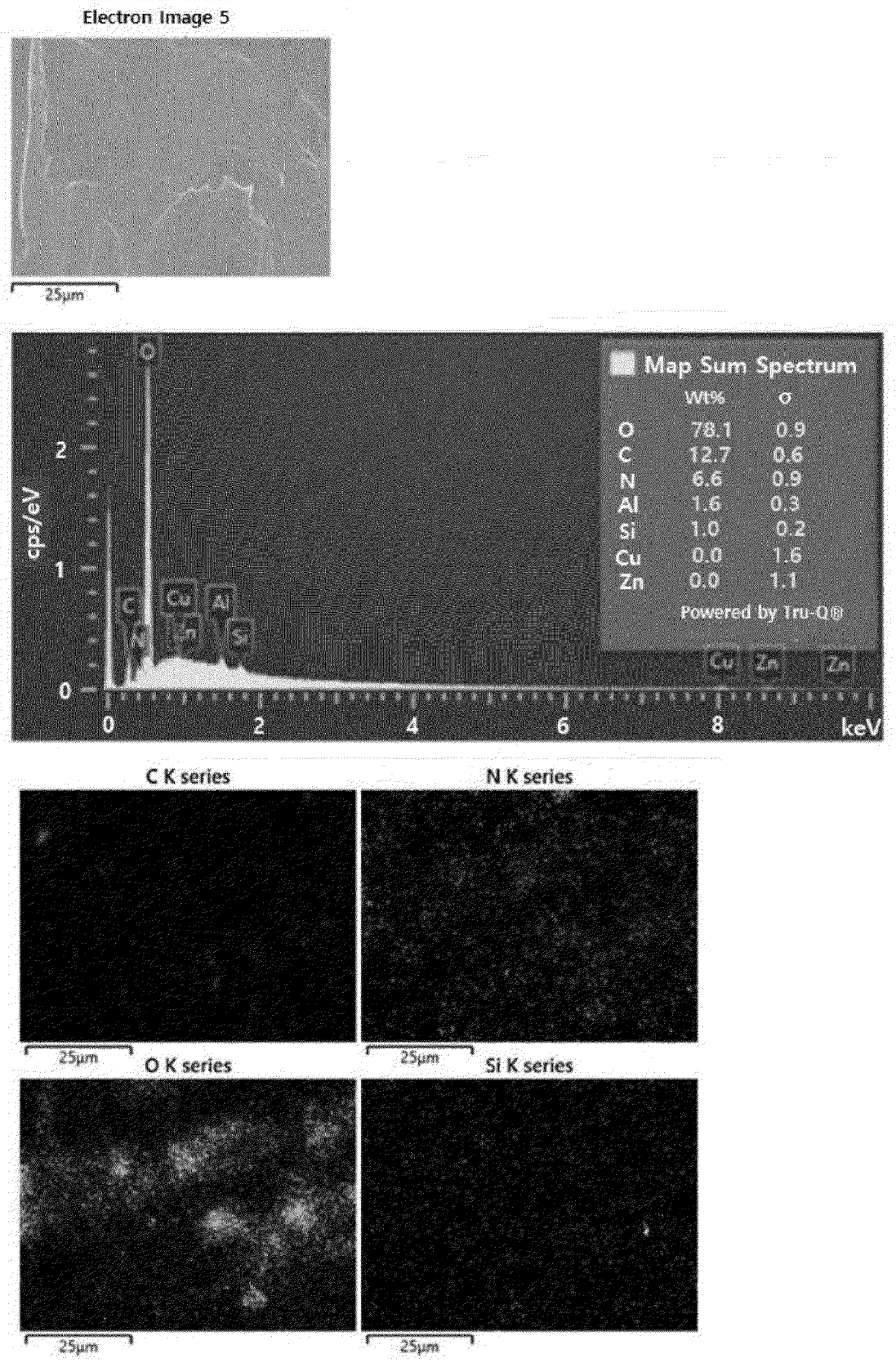
[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 양극은 황을 포함하는 것인, 리튬 이차전지.

[청구항 10] 제8항에 있어서,
상기 리튬 이차전지는 리튬-황 이차전지인, 리튬 이차전지.

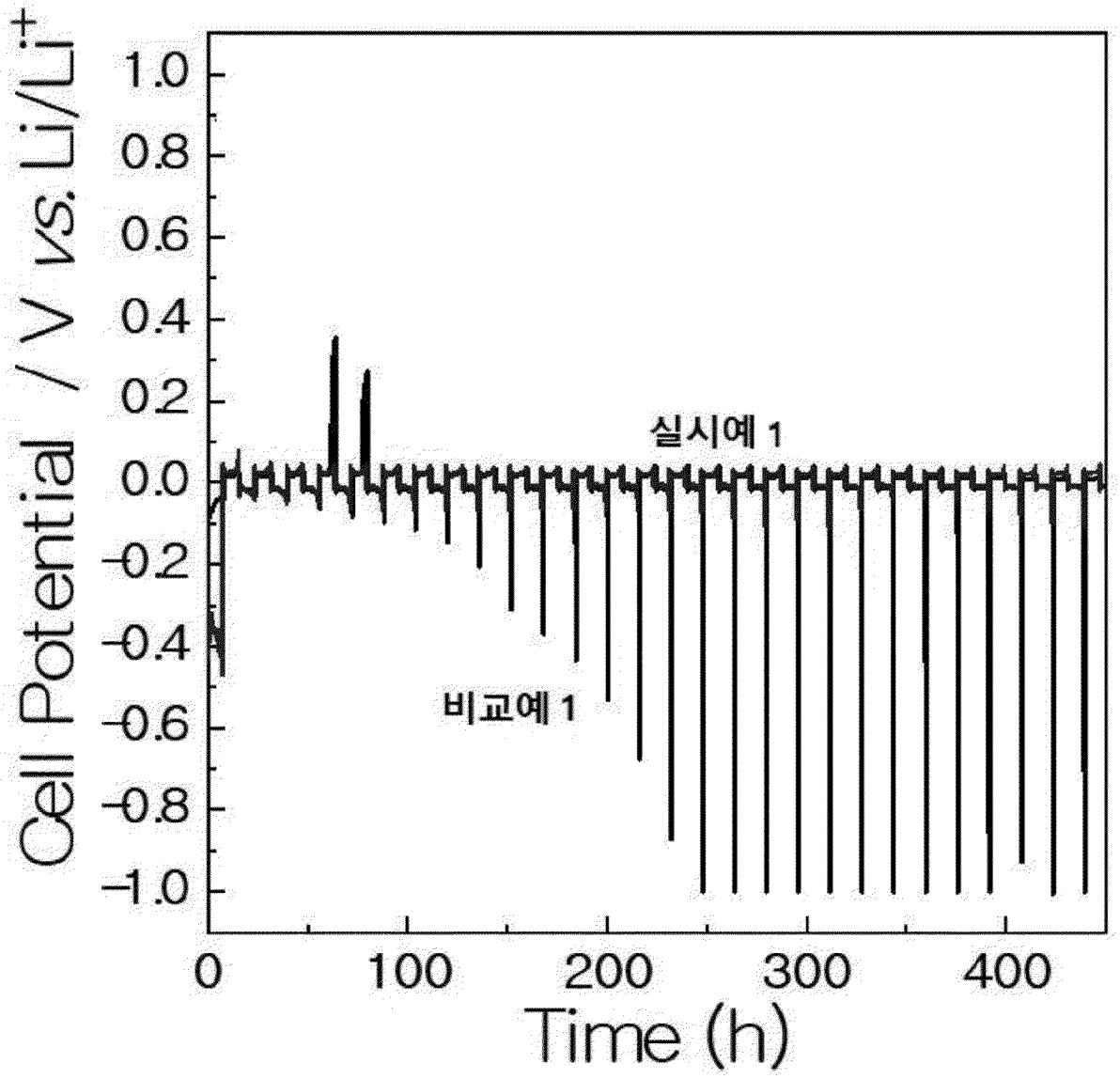
[도1]



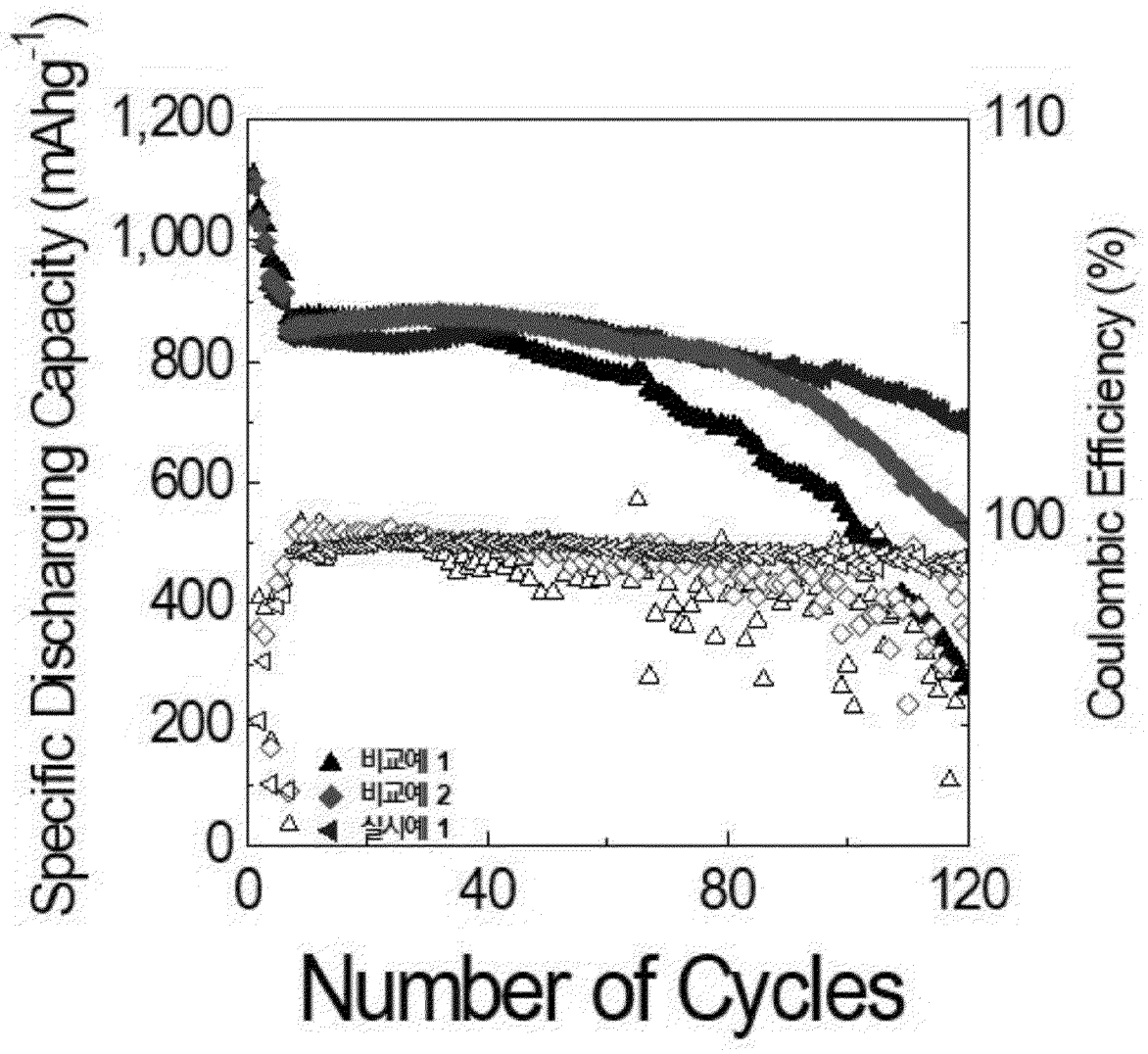
[도2]


Electron Image 5
25μm
Map Sum Spectrum
Wt% σ
O 78.1 0.9
C 12.7 0.6
N 6.6 0.9
Al 1.6 0.3
Si 1.0 0.2
Cu 0.0 1.6
Zn 0.0 1.1
Powered by Tru-Q®
cps/eV
keV
C K series
N K series
O K series
Si K series

[도3]


Cell Potential / V vs. Li/Li+
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
−0.2
−0.4
−0.6
−0.8
−1.0
0
100
200
300
400
Time (h)
실시예 1
비교예 1

[도4]


Specific Discharging Capacity (mAhg-1)
Coulombic Efficiency (%)
Number of Cycles
1,200
1,000
800
600
400
200
0
110
100
0
40
80
120
비교예 1
비교예 2
실시예 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/017954

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/134(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i; **H01M 4/1395**(2010.01)i; **H01M 4/04**(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 10/0525(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/139(2010.01); H01M 4/38(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: 음극(anode), 리튬 화합물(lithium compound), 리튬 금속(lithium metal), 용융(melt), 잉곳(ingot)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2017-0011357 A (LG CHEM, LTD.) 02 February 2017 (2017-02-02) See claims 1, 8, 10 and 13; paragraphs [0006], [0033] and [0048]; and figure 2.	1-5,8
Y		6-7,9-10
Y	KR 10-2019-0017651 A (LG CHEM, LTD.) 20 February 2019 (2019-02-20) See claims 1, 3 and 9-10; and paragraph [0109].	6-7
Y	KR 10-2020-0081305 A (IUCF-HYU (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY)) 07 July 2020 (2020-07-07) See claims 1-7 and 11.	9-10
A	JP 06-084512 A (NIPPONDENSO CO., LTD.) 25 March 1994 (1994-03-25) See claims 1-2.	1-10

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
21 February 2023	**22 February 2023**

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

International application No.
PCT/KR2022/017954

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2021-172879 A1 (LG ENERGY SOLUTION, LTD. et al.) 02 September 2021 (2021-09-02) See entire document.	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/017954

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2017-0011357 A	02 February 2017	KR 10-2069826 B1	23 January 2020
KR 10-2019-0017651 A	20 February 2019	CN 110574191 A	13 December 2019
		CN 110574191 B	13 May 2022
		EP 3605670 A2	05 February 2020
		EP 3605670 B1	06 January 2021
		JP 2020-518105 A	18 June 2020
		JP 7045575 B2	01 April 2022
		KR 10-2327179 B1	16 November 2021
		PL 3605670 T3	31 May 2021
		US 11316145 B2	26 April 2022
		US 2020-0136128 A1	30 April 2020
KR 10-2020-0081305 A	07 July 2020	None	
JP 06-084512 A	25 March 1994	JP 3259850 B2	25 February 2002
WO 2021-172879 A1	02 September 2021	CN 114097110 A	25 February 2022
		EP 3996170 A1	11 May 2022
		JP 2022-540695 A	16 September 2022
		US 2022-0416221 A1	29 December 2022

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/017954

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/134(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i; **H01M 4/1395**(2010.01)i; **H01M 4/04**(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 10/0525(2010.01); H01M 10/40(2006.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/139(2010.01); H01M 4/38(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: 음극(anode), 리튬 화합물(lithium compound), 리튬 금속(lithium metal), 용융(melt), 잉곳(ingot)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X Y	KR 10-2017-0011357 A (주식회사 엘지화학) 2017.02.02 청구항 1, 8, 10, 13; 단락 [0006], [0033], [0048]; 도면 2	1-5,8 6-7,9-10
Y	KR 10-2019-0017651 A (주식회사 엘지화학) 2019.02.20 청구항 1, 3, 9-10; 단락 [0109]	6-7
Y	KR 10-2020-0081305 A (한양대학교 산학협력단) 2020.07.07 청구항 1-7, 11	9-10
A	JP 06-084512 A (NIPPONDENSO CO., LTD.) 1994.03.25 청구항 1-2	1-10
A	WO 2021-172879 A1 (LG ENERGY SOLUTION, LTD. 등) 2021.09.02 문서 전체	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2023년02월21일(21.02.2023)	**2023년02월22일(22.02.2023)**

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

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/017954

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0011357 A	2017/02/02	KR 10-2069826 B1	2020/01/23
KR 10-2019-0017651 A	2019/02/20	CN 110574191 A	2019/12/13
		CN 110574191 B	2022/05/13
		EP 3605670 A2	2020/02/05
		EP 3605670 B1	2021/01/06
		JP 2020-518105 A	2020/06/18
		JP 7045575 B2	2022/04/01
		KR 10-2327179 B1	2021/11/16
		PL 3605670 T3	2021/05/31
		US 11316145 B2	2022/04/26
		US 2020-0136128 A1	2020/04/30
KR 10-2020-0081305 A	2020/07/07	없음	
JP 06-084512 A	1994/03/25	JP 3259850 B2	2002/02/25
WO 2021-172879 A1	2021/09/02	CN 114097110 A	2022/02/25
		EP 3996170 A1	2022/05/11
		JP 2022-540695 A	2022/09/16
		US 2022-0416221 A1	2022/12/29