



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년02월07일  
(11) 등록번호 10-2496666  
(24) 등록일자 2023년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)  
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)  
H01M 4/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
H01M 4/1395 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0082479

(22) 출원일자 2022년07월05일  
심사청구일자 2022년07월05일

(56) 선행기술조사문헌

JP11199901 A\*  
JP2019053936 A\*  
KR101920851 B1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
국방과학연구소  
대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160 (수남동)

(72) 발명자  
최유송  
대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160(수남동)

이영석  
대전광역시 유성구 대학로 99(궁동)  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 14 항

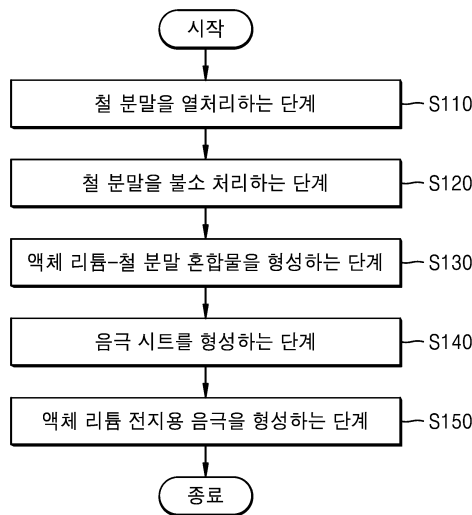
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 리튬 전지용 음극 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 전지

(57) 요약

본 발명은 반응기 내에 철 분말을 안착시키고, 철 분말을 열처리하는 단계, 상기 반응기 내에 불소 가스를 주입하여, 열처리 된 철 분말을 불소 처리하는 단계, 불소 처리된 철 분말을 액체 리튬과 혼합하여 액체 리튬-철 분말 혼합물을 형성하는 단계, 상기 액체 리튬-철 분말 혼합물을 압연하여 음극 시트를 형성하는 단계 및 상기 음극 시트를 성형하여 리튬 전지용 음극을 형성하는 단계를 포함하는, 리튬 전지용 음극의 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/043* (2013.01)

*H01M 4/134* (2013.01)

*H01M 4/38* (2013.01)

*H01M 4/382* (2013.01)

*H01M 4/405* (2013.01)

*H01M 2004/027* (2013.01)

(72) 발명자

**유혜련**

대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160(수남동)

**안태영**

대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160(수남동)

**이은혜**

대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160(수남동)

**조장현**

대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160(수남동)

**하성민**

대전광역시 유성구 대학로 99(궁동)

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

반응기 내에 철 분말을 안착시키고, 철 분말을 열처리하는 단계;  
 상기 반응기 내에 불소 가스를 주입하여, 열처리 된 철 분말을 불소 처리하는 단계;  
 불소 처리된 철 분말을 액체 리튬과 혼합하여 액체 리튬-철 분말 혼합물을 형성하는 단계;  
 상기 액체 리튬-철 분말 혼합물을 압연하여 음극 시트를 형성하는 단계; 및  
 상기 음극 시트를 성형하여 리튬 전지용 음극을 형성하는 단계;를 포함하고,  
 상기 액체 리튬-철 분말 혼합물을 형성하는 단계에서, 상기 불소 처리된 철 분말의 표면에 도입된 불소 관능기의 적어도 일부는 상기 액체 리튬과 반응하여 플루오린화 리튬을 생성하는, 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서,  
 상기 철 분말을 열처리 하는 단계 이전에,  
 상기 반응기 내에 불활성 가스를 주입하는 단계; 및  
 상기 반응기로부터 상기 불활성 가스를 배출하는 단계;를 더 포함하는, 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 3**

제2항에 있어서,  
 상기 불활성 가스를 주입하는 단계 및 상기 불활성 가스를 배출하는 단계에서,  
 상기 반응기의 압력 변화 속도는 0.01 내지 0.2 bar/min인, 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 4**

제2항에 있어서,  
 상기 불활성 가스를 배출하는 단계는,  
 상기 반응기의 압력이 대기압보다 작도록 상기 불활성 가스를 배출하는, 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,  
 상기 철 분말을 열처리하는 단계에서 상기 반응기 내의 온도는 20 ℃ 내지 50 ℃인, 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 6**

제1항에 있어서,  
 상기 열처리 된 철 분말을 불소 처리하는 단계에서,  
 상기 반응기의 압력 변화 속도는 0.01 내지 0.2 bar/min인, 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 열처리 된 철 분말을 불소 처리하는 단계에서,  
 상기 반응기 내의 불소 가스의 압력은 0.1 bar 내지 3.0 bar인, 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 8**

제1항에 있어서,  
 상기 불소 가스는 불소(F<sub>2</sub>), 삼불화질소(NF<sub>3</sub>), 사불화탄소(CF<sub>4</sub>), 삼불화탄소(CHF<sub>3</sub>), 팔불화탄소(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>), 팔불화사탄소(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) 및 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함하는 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,  
 상기 열처리 된 철 분말을 불소 처리하는 단계에서,  
 상기 불소 가스는 불활성 기체와 혼합되어 주입되고,  
 이 때, 상기 반응기 내의 불소 가스의 부분압력은 0.1 bar 내지 3.0 bar인, 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 10**

제1항에 있어서,  
 상기 열처리 된 철 분말을 불소 처리하는 단계에서,  
 상기 반응기 내의 온도는 20 °C 내지 100 °C인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 11**

제1항에 있어서,  
 상기 열처리 된 철 분말을 불소 처리하는 단계에서,  
 불소 처리는 24 시간 내지 48 시간 동안 수행되는 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 12**

제1항에 있어서,  
 상기 액체 리튬-철 분말 혼합물을 형성하는 단계에서,  
 상기 불소 처리된 철 분말의 질량은 상기 액체 리튬의 질량의 10% 내지 25%인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 13**

제1항에 있어서,  
 상기 액체 리튬-철 분말 혼합물을 형성하는 단계에서,  
 혼합 용기 내의 온도는 200 °C 내지 400 °C인 리튬 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 14**

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따라 제조된 리튬 전지용 음극을 포함하는 리튬 전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

본 발명은 리튬 전지용 음극 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것으로서, 더 상세하게는 철 분말이 고르게 분산된 리튬 전지용 음극 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0001]

[0002] 일반적으로 리튬 전지용 음극은 용융된 리튬에 용융 리튬과 반응성이 없는 철, 티타늄, 니켈 또는 이들의 합금 등을 포함하는 금속 분말을 혼합하여 제조된다. 이러한 금속 분말은 양의 깁스 자유 에너지(Gibbs free energy)를 가져, 용융 리튬과 혼합하기 위하여 수 시간의 강한 전단응력(shear force)를 인가하여야 한다. 리튬 전지용 음극 내에 금속 분말이 고르게 분산되지 않고 응집되는 경우, 리튬 전지의 성능이 저하될 뿐만 아니라, 단락으로 인한 화재 및/또는 폭발이 발생할 가능성이 있다.

[0003] 따라서, 금속 분말이 고르게 분산된 리튬 전지용 음극을 제조하기 위하여, 재료 표면의 젖음성(wettability)를 개선할 필요가 있다. 젖음성은 표면 자유 에너지(surface free energy)에 의하여 결정된다. 표면 자유 에너지는 내부의 구성 물질을 표면으로 끌어 당기는데 필요한 단위 면적당 응집력(cohesive force)로 정의되며, 일반적으로 금속은 내부의 금속 결합으로 인하여 높은 표면 자유 에너지를 갖는다. 따라서, 금속 결합을 약화하여 표면의 젖음성을 개선할 수 있다.

[0004] 일반적으로 용융 리튬의 젖음성을 개선하기 위하여, 용융 리튬의 온도를 높일 수 있다. 이러한 경우, 표면장력과 온도의 관계는 아래의 수학적 식 1로 나타낼 수 있다.

[0005] [수학적 식 1]

[0006] 
$$\gamma_T = \gamma_m + \frac{dr}{dT} (T - T_m)$$

[0007] 여기서,  $\gamma_m$  은 용융온도에서 용융 리튬의 표면장력이고,  $T_m$  은 리튬의 용융점이고, T는 용융 리튬의 온도이고,  $\gamma_T$  는 온도 T에서의 표면장력이며,  $\frac{dr}{dT} < 0$  이다.

[0008] 용융 리튬의 젖음성을 개선하기 위하여, 이종원자(hetero-atom)를 도핑할 수도 있다. 이종원자와 리튬 사이의 결합력이 리튬과 리튬 사이의 금속 결합의 결합력보다 작으므로, 미량의 원소 첨가물을 금속 내에 도핑하여 용융 리튬의 표면 자유 에너지를 감소할 수 있다. 이 때, 리튬과 이종원자의 결합 반응을 지배하는 깁스 자유 에너지(Gibbs free energy)와 용융 리튬의 젖음성은 아래의 수학적 식 2와 같은 관계를 가질 수 있다.

[0009] [수학적 식 2]

[0010] 
$$\cos\theta^1 = \cos\theta^0 - \frac{\Delta\gamma_{sl}}{\gamma_{gl}} - \frac{\Delta G}{\gamma_{gl}}$$

[0011] 여기서,  $\gamma_{gl}$  은 가스-액체 표면 에너지이고,  $\gamma_{sl}$  은 고체-액체 표면 에너지이고,  $\theta^0$  는 반응이 없을 때의 접촉각이고,  $\theta^1$  은 반응 후의 접촉각이고,  $\Delta G$  는 반응에 대한 깁스 자유 에너지이다.

[0012] 위 수학적 식 2에 따르면, 가스-액체 표면 에너지( $\gamma_{gl}$ )가 감소( $\gamma_{gl} < 0$ )하고, 깁스 자유 에너지( $\Delta G$ )가 음의 값을 가질 경우,  $\theta^1$  이 감소하여 용융 리튬의 젖음성이 향상된다.

[0013] 최근, 최 등은 순수 니켈 또는 니켈 합금의 공기 중 500℃ 내지 900℃의 온도 범위에서 고온산화법을 이용하여 친리튬성(lithiphilic) 니켈 산화물(NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 등을 생성하여 용융 리튬의 함침 및 혼합성이 개선됨을 확인하였다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0014] (특허문헌 0001) 1. 한국 등록특허공보 등록번호 제10-1920851호(2018.11.15)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0015] 그러나 이러한 종래의 그러나, 이러한 산화 반응으로 인하여, 소립성(lithiphobic)을 갖는 철 산화물( $Fe_3O_4$ ) 또는 알루미늄( $Al_2O_3$ ) 등의 산화물이 생성되어 용융 리튬의 젖음성이 오히려 악화될 수 있다.
- [0016] 또한, 용융 리튬과 우수한 젖음성을 갖는 금속들은 용융 리튬과 합금화가 되어, 금속 입자, 판재, 다공체 등이 분리되지 않아 전극 물질로 사용되는데 어려움이 있다. 따라서 금속 분말과 용융 리튬이 물리적으로 균질한 혼합물을 형성하도록 혼합물의 젖음성만을 향상할 수 있는 리튬 전지용 음극의 제조방법에 요구된다.
- [0017] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 포함하여 여러 문제점들을 해결하기 위한 것으로서, 철 분말이 고르게 분산된 리튬 전지용 음극 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 그러나 이러한 과제는 예시적인 것으로, 이에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

**과제의 해결 수단**

- [0018] 본 발명의 일 관점에 따르면, 반응기 내에 철 분말을 안착시키고, 철 분말을 열처리하는 단계, 상기 반응기 내에 불소 가스를 주입하여, 열처리 된 철 분말을 불소 처리하는 단계, 불소 처리된 철 분말을 액체 리튬과 혼합하여 액체 리튬-철 분말 혼합물을 형성하는 단계, 상기 액체 리튬-철 분말 혼합물을 압연하여 음극 시트를 형성하는 단계 및 상기 음극 시트를 성형하여 리튬 전지용 음극을 형성하는 단계를 포함하는, 리튬 전지용 음극의 제조방법이 제공된다.
- [0019] 일 실시예에서, 리튬 전지용 음극의 제조방법은 상기 철 분말을 열처리 하는 단계 이전에, 상기 반응기 내에 불활성 가스를 주입하는 단계 및 상기 반응기로부터 상기 불활성 가스를 배출하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0020] 일 실시예에서, 상기 불활성 가스를 주입하는 단계 및 상기 불활성 가스를 배출하는 단계에서, 상기 반응기의 압력 변화 속도는 0.01 내지 0.2 bar/min일 수 있다.
- [0021] 일 실시예에서, 상기 불활성 가스를 배출하는 단계는, 상기 반응기의 압력이 대기압보다 작도록 상기 불활성 가스를 배출할 수 있다.
- [0022] 일 실시예에서, 상기 철 분말을 열처리하는 단계에서 상기 반응기 내의 온도는 20 °C 내지 50 °C일 수 있다.
- [0023] 일 실시예에서, 상기 열처리 된 철 분말을 불소 처리하는 단계에서, 상기 반응기의 압력 변화 속도는 0.01 내지 0.2 bar/min일 수 있다.
- [0024] 일 실시예에서, 상기 열처리 된 철 분말을 불소 처리하는 단계에서, 상기 반응기 내의 불소 가스의 압력은 0.1 bar 내지 3.0 bar일 수 있다.
- [0025] 일 실시예에서, 상기 불소 가스는 불소( $F_2$ ), 삼불화질소( $NF_3$ ), 사불화탄소( $CF_4$ ), 삼불화탄소( $CHF_3$ ), 팔불화탄소( $C_3F_8$ ), 팔불화사탄소( $C_4F_8$ ) 및 이들의 혼합물 중 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0026] 일 실시예에서, 상기 열처리 된 철 분말을 불소 처리하는 단계에서, 상기 불소 가스는 불활성 기체와 혼합되어 주입되고, 이 때, 상기 반응기 내의 불소 가스의 부분압력은 0.1 bar 내지 3.0 bar일 수 있다.
- [0027] 일 실시예에서, 상기 열처리 된 철 분말을 불소 처리하는 단계에서, 상기 반응기 내의 온도는 20 °C 내지 100 °C일 수 있다.
- [0028] 일 실시예에서, 상기 열처리된 철 분말을 불소 처리하는 단계에서, 불소 처리는 24 시간 내지 48 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0029] 일 실시예에서, 상기 액체 리튬-철 분말 혼합물을 형성하는 단계에서, 상기 불소 처리된 철 분말의 질량은 상기 액체 리튬의 질량의 10% 내지 25%일 수 있다.
- [0030] 일 실시예에서, 상기 액체 리튬-철 분말 혼합물을 형성하는 단계에서, 혼합 용기 내의 온도는 200 °C 내지 400 °C일 수 있다.
- [0031] 본 발명의 다른 일 관점에 따르면, 상술한 리튬 전지용 음극 제조방법들 중 어느 한 방법에 따라 제조된 리튬 전지용 음극을 포함하는 액체 리튬 전지가 제공된다.
- [0032] 전술한 것 외의 다른 측면, 특징, 이점이 이하의 도면, 특허청구범위 및 발명의 상세한 설명으로부터 명확해질 것이다.

[0033] 이러한 일반적이고 구체적인 측면이 시스템, 방법, 컴퓨터 프로그램, 또는 어떠한 시스템, 방법, 컴퓨터 프로그램의 조합을 사용하여 실시될 수 있다.

**발명의 효과**

[0034] 상기한 바와 같이 이루어진 본 발명의 일 실시예에 따르면, 철 분말이 고르게 분산된 리튬 전지용 음극 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 전지를 구현할 수 있다. 물론 이러한 효과에 의해 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

**도면의 간단한 설명**

- [0035] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전지용 음극 제조방법을 개략적으로 도시하는 순서도이다.
- 도 2a는 비교예에 따라 제조된 액체 리튬-철 분말 혼합물의 사진이고, 도 2b는 실험예에 따라 제조된 액체 리튬-철 분말 혼합물의 사진이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬 전지를 개략적으로 도시하는 도면이다.
- 도 4 내지 도 6은 실험예 및 비교예에 따른 대칭 셀(symmetry cell)형 리튬 전지의 충방전 전류 밀도에 따른 Li 산화환원 전압 대비(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )를 도시하는 그래프들이다.
- 도 7은 실험예 및 비교예에 따른 리튬 전지의 충방전 전류 밀도가  $0.2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 일 때 Li 산화환원 전압 대비(vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ )를 도시하는 그래프이다.
- 도 8은 실험예 및 비교예에 따른 리튬 전지의 충방전 전류 밀도에 따른 핵 생성 에너지 장벽(nucleation barrier)를 도시하는 그래프이다.
- 도 9는 비교예에 따른 대칭 셀형 리튬 전지의 충방전 실험 후의 음극 표면의 주사전자현미경(scanning electron microscope) 사진이다.
- 도 10은 실험예에 따른 대칭 셀형 리튬 전지의 충방전 실험 후의 음극 표면의 주사전자현미경 사진이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0036] 본 발명은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 본 발명의 효과 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 다양한 형태로 구현될 수 있다.
- [0037] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명하기로 하며, 도면을 참조하여 설명할 때 동일하거나 대응하는 구성 요소는 동일한 도면부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다.
- [0038] 본 명세서에서 제1, 제2 등의 용어는 한정적인 의미가 아니라 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하는 목적으로 사용되었다.
- [0039] 본 명세서에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0040] 본 명세서에서 포함하다 또는 가지다 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 또는 구성요소가 존재함을 의미하는 것이고, 하나 이상의 다른 특징들 또는 구성요소가 부가될 가능성을 미리 배제하는 것은 아니다.
- [0041] 본 명세서에서 어떤 실시예가 달리 구현 가능한 경우에 특정한 공정 순서는 설명되는 순서와 다르게 수행될 수도 있다. 예를 들어, 연속하여 설명되는 두 공정이 실질적으로 동시에 수행될 수도 있고, 설명되는 순서와 반대의 순서로 진행될 수 있다.
- [0042] 도면에서는 설명의 편의를 위하여 구성 요소들이 그 크기가 과장 또는 축소될 수 있다. 예컨대, 도면에서 나타난 각 구성의 크기 및 두께는 설명의 편의를 위해 임의로 나타내었으므로, 본 발명이 반드시 도시된 바에 한정되지 않는다.
- [0043] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전지용 음극 제조방법을 개략적으로 도시하는 순서도이다.
- [0044] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 전지용 음극 제조방법은 철 분말을 열처리하는 단계(S110),

철 분말을 불소 처리하는 단계(S120), 액체 리튬-철 분말 혼합물을 형성하는 단계(S130), 음극 시트를 형성하는 단계(S140) 및 리튬 전지용 음극을 형성하는 단계(2150)를 포함한다.

- [0045] 철 분말을 열처리하는 단계(S110)에서, 철 분말은 반응기 내에 안착되고 열처리 될 수 있다. 상기 철 분말은 후레이크(flake)형, 판재(sheet)형, 섬유(fiber)형, 직조물(fabric)형, 다공체형 및 이들의 혼합물 중 어느 하나일 수 있다.
- [0046] 철 분말을 열처리하는 단계에서, 반응기 내의 온도는 상온 내지 약 50 °C일 수 있다. 본 명세서에서 상온은 약 20 °C일 수 있다. 상온 미만의 온도에서 철 분말을 열처리하는 경우, 철 분말이 포함하는 수분이 충분히 제거되지 않을 수 있다. 열처리 온도가 높을수록 철 분말에 포함된 수분의 제거가 용이하나, 50 °C를 초과하는 온도에서 열처리 된 철 분말이 포함하는 수분의 양은 50 °C에서 열처리된 철 분말이 포함하는 수분의 양과 유의미한 차이를 보이지 않는다.
- [0047] 상기 철 분말을 열처리하는 단계(S110) 이전에 반응기 내에 불활성 가스를 주입하는 단계 및 상기 반응기로부터 불활성 가스를 배출하는 단계가 더 포함될 수 있다.
- [0048] 불활성 가스는 질소(N<sub>2</sub>), 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar) 또는 이들의 혼합 가스 등 철 분말과 화학적 반응을 하지 않는 안정한 물질일 수 있다. 불활성 가스를 주입하는 단계 및 불활성 가스를 배출하는 단계에서 상기 반응기의 압력 변화 속도는 0.01 내지 0.2 bar/min일 수 있다. 반응기 내의 압력 변화 속도가 0.2 bar/min을 초과할 경우, 철 분말이 흩날려 철 분말의 수거가 어려울 수 있다. 압력 변화 속도가 0.01 bar/min 미만일 경우, 공정 소요 시간이 필요 이상으로 증가될 수 있다.
- [0049] 이 때, 불활성 가스가 배출되고 난 뒤 반응기의 압력은 대기압보다 낮을 수 있다. 반응기 내의 압력이 대기압보다 낮도록 불활성 가스를 배출함으로써, 반응기 내의 수분 및 불순물을 충분히 배출하여 의도하지 않은 부반응을 최소화할 수 있다. 불활성 가스를 주입하는 단계 및 불활성 가스를 배출하는 단계는 복수 번 반복하여 수행될 수도 있다.
- [0050] 철 분말을 불소 처리하는 단계(S120)에서, 열처리된 철 분말을 담지하는 반응기 내에 불소 가스가 주입될 수 있다. 불소 가스는 불소(F<sub>2</sub>), 삼불화질소(NF<sub>3</sub>), 사불화탄소(CF<sub>4</sub>), 삼불화탄소(CHF<sub>3</sub>), 팔불화탄소(C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>), 팔불화사탄소(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>) 및 이들의 혼합물 중 어느 하나일 수 있다.
- [0051] 반응기 내에 주입되는 불소 가스의 압력은 약 0.1 bar 내지 약 3.0 bar일 수 있다. 불소 가스의 압력이 약 0.1 bar 미만일 경우, 흡착점이 증가하며 충분한 양의 불소 관능기가 철 분말에 도입되지 않을 수 있다. 불소 가스의 압력이 3.0 bar를 초과하는 경우 불소 처리된 철 분말의 불소 관능기의 도입량은 불소 가스의 압력이 3.0 bar인 경우 불소 처리된 철 분말의 불소 관능기의 도입량과 유의미한 차이를 보이지 않는다.
- [0052] 일 실시예에서, 불소 가스는 불활성 gas와 혼합되어 반응기 내에 주입될 수 있다. 불활성 가스는 질소(N<sub>2</sub>), 헬륨(He), 네온(Ne), 아르곤(Ar) 또는 이들의 혼합 가스 등 철 분말과 화학적 반응을 하지 않는 안정한 물질일 수 있다. 불소 gas와 불활성 gas가 혼합되어 반응기 내에 주입되는 경우, 반응기 내에 주입되는 불소 gas의 부분 압력은 약 0.1 bar 내지 약 3.0 bar일 수 있다.
- [0053] 불소 gas 또는 불소 gas와 불활성 gas의 혼합 gas가 반응기 내로 주입될 때, 반응기 내의 압력 변화 속도는 약 0.01 bar/min 내지 약 0.2 bar/min일 수 있다. 반응기 내의 압력 변화 속도가 0.2 bar/min을 초과할 경우, 철 분말이 흩날려 철 분말의 수거가 어려울 수 있다. 압력 변화 속도가 0.01 bar/min 미만일 경우, 공정 소요 시간이 필요 이상으로 증가될 수 있다.
- [0054] 철 분말을 불소 처리하는 단계(S120)에서, 반응기의 온도는 상온 내지 약 100 °C의 온도로 유지될 수 있다. 반응기의 온도가 상온 이하일 경우, 흡착점이 증가하며 충분한 양의 불소 관능기가 철 분말에 도입되지 않을 수 있다. 반응기의 온도가 100 °C를 초과하는 경우 불소 처리된 철 분말의 특성은 반응기의 온도가 100 °C인 경우 불소 처리된 철 분말의 특성과 유의미한 차이를 보이지 않는다.
- [0055] 철 분말의 불소 처리는 약 24 시간 내지 약 48 시간동안 수행될 수 있다. 철 분말의 불소 처리 시간이 24 시간 미만인 경우, 충분한 양의 불소 관능기가 철 분말에 도입되지 않을 수 있다. 철 분말의 불소 처리 시간이 48 시간을 초과하는 경우, 의도하지 않은 부반응이 발생할 수 있다.
- [0056] 액체 리튬-철 분말 혼합물을 형성하는 단계(S130)에서, 용융된 액체 리튬에 불소 처리된 철 분말을 혼합할 수



있다. 일 실시예에서, 액체 리튬과 불소 처리된 철 분말은 교반기 내에서 혼합될 수 있다.

- [0057] 이 때, 불소 처리된 철 분말의 질량은 액체 리튬의 질량의 약 10 % 내지 약 25 %일 수 있다. 불소 처리된 철 분말의 질량이 액체 리튬의 질량의 10 % 미만일 경우, 애그리게이션(aggregation)된 철 분말이 액체 리튬을 지지하는 지지층으로 기능할 수 없다. 불소 처리된 철 분말의 질량이 액체 리튬의 질량의 25 %를 초과하는 경우, 철 분말이 리튬의 이동을 방해하여 리튬 전지의 성능이 저하될 수 있다.
- [0058] 액체 리튬과 불소 처리된 철 분말이 혼합되는 온도는 약 200 °C 내지 약 400 °C일 수 있다. 200 °C 미만의 온도에서 혼합되는 경우, 리튬이 충분히 용융되지 않아 리튬의 흐름성이 낮아 혼합이 어려울 수 있다. 400 °C를 초과하는 온도에서 혼합되는 경우, 불소 처리된 철 분말에서 불소의 탈리가 일어날 수 있다.
- [0059] 음극 시트를 형성하는 단계(S140)에서, 액체 리튬-철 분말 혼합물을 히팅 플레이트 상에서 압연하여 음극 시트를 형성할 수 있다.
- [0060] 일 실시예에서, 액체 리튬-철 분말 혼합물을 압연하기 위한 몰드는 흑연, 산화 마그네슘, 이트륨 옥사이드 및 질화 붕소 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 몰드는 액체 리튬-철 분말 혼합물이 냉각되고 질화되는 것을 방지하기 위하여, 가열될 수 있다.
- [0061] 이후, 리튬 전지용 음극을 형성하는 단계(S150)에서, 음극 시트를 성형하여 리튬 전지용 음극을 형성할 수 있다.
- [0062] 도 2a는 비교예에 따라 제조된 액체 리튬-철 분말 혼합물의 사진이고, 도 2b는 실험예에 따라 제조된 액체 리튬-철 분말 혼합물의 사진이다.
- [0063] 실험예로서, 먼저, 반응기에 질소 가스를 주입 및 배기하는 과정을 3회 수행하였다. 질소 가스의 주입 및 배기 시 반응기의 압력 변화 속도는 0.2 bar/min이며, 질소 가스의 배기 후 반응기의 압력은 0.5 bar가 되었다. 이후, 철 분말이 안착된 반응기의 온도를 50 °C로 승온한 뒤, 1시간 동안 열처리를 수행하였다. 열처리된 철 분말에 불소 가스를 주입하여 상온에서 불소 처리하였다. 이 때, 반응기 내의 불소 가스의 압력은 1.2 bar로 유지하였다. 불소 처리된 철 분말과 용융된 액체 리튬을 불활성 분위기의 글로브 박스 내에서 혼합하였다. 이 때, 온도는 300 °C로 유지되었으며, 불소 처리된 철 분말의 질량은 액체 리튬의 질량의 12 %가 되도록 혼합하였다.
- [0064] 비교예로서, 실험예에 사용된 철 분말과 동일한 철 분말에 불소 처리를 하지 않고, 액체 리튬-철 분말 혼합물을 제조하였다. 철 분말과 용융된 액체 리튬을 불활성 분위기의 글로브 박스 내에서 혼합하였. 이 때, 온도는 300 °C로 유지되었으며, 철 분말의 질량은 액체 리튬의 질량의 12 %가 되도록 혼합하였다.
- [0065] 지금까지는 리튬 전지용 음극 제조방법에 대해서만 주로 설명하였으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다. 예컨대 이러한 리튬 전지용 음극 제조방법을 이용하여 제조된 리튬 전지용 음극 및 이를 포함하는 리튬 전지 역시 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.
- [0066] 도 2a를 참조하면, 비교예에 따른 액체 리튬-철 분말 혼합물을 냉각하여 잉곳(ingot)을 형성하였을 때, A 영역에는 리튬만 존재하고, B 영역에 철 분말이 액체 리튬으로부터 분리되어 애그리게이션 된 것을 확인할 수 있다. 순수한 철 분말의 깁스 자유 에너지는 양의 값을 가지므로, 액체 리튬과 혼합하는 것이 매우 어렵다
- [0067] 반면, 도 2b를 참조하면, 실험예에 따른 액체 리튬-철 분말 혼합물을 냉각하여 잉곳을 형성하였을 때, 불소 처리된 철 분말이 액체 리튬에 고르게 분산된 것을 확인할 수 있다. 이는 철 분말의 표면에 도입된 불소 관능기로 인하여 철 분말의 깁스 자유 에너지가 음의 값을 가지므로, 철 분말이 액체 리튬과 자발적으로 혼합될 수 있다. 불소 처리된 철 분말과 액체 리튬은 수초 이내에 혼합되어 종래 3 시간 이상을 필요로 하던 혼합 공정 시간을 수 분 이내로 감소시킬 수 있다. 또한, 액체 리튬과 불소 처리된 철 분말의 우수한 젖음성으로 인하여, 도 2b에 도시된 바와 같이액체 리튬 내에 철 분말이 균질하게 분산될 수 있다.
- [0068] 아래의 표 1은 액체 리튬과 금속 분말의 표면 관능기에 따른 깁스 자유 에너지( $\Delta G$ )를 표시하고 있다.

[0069] [표 1]

반응	$\Delta G$ (eV)
$2\text{Li} + \text{F}_2 \rightarrow 2\text{LiF}$	-11.74
$2\text{Li} + \text{NiO} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Ni}$	-6.51
$\text{Li} + 3.75\text{Au} \rightarrow 0.25\text{Li}_{15}\text{Au}_4$	-1.67
$5\text{Li} + \text{ZnO} \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{Li}_3\text{Zn}$	-3.03

[0070]

[0071] 표 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 불소 관능기를 갖는 철 분말은 액체 리튬과 반응 시 -11.74 eV의 음의 깃스 자유 에너지를 갖는다. 이는 종래 액체 리튬과 혼합 시 우수한 젖음성을 갖는 것으로 알려진 NiO 관능기의 깃스 자유 에너지(-6.51 eV)의 두 배에 가까운 값으로, 액체 리튬-철 분말 혼합물의 균질도를 획기적으로 향상시킬 수 있다.

[0072] 또한, 철 분말 표면에 도입된 불소 관능기는 초기 혼합 과정 이후 액체 리튬과 반응하여 플루오린화 리튬(LiF)을 생성하고, 이중원소인 불소가 첨가된 액체 리튬의 표면 장력은 더욱 낮아질 수 있다. 따라서, 표면 장력이 낮아진 액체 리튬에 불소 처리된 철 분말이 보다 고르게 분산될 수 있다.

[0073] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬 전지를 개략적으로 도시하는 도면이다. 도 3은 리튬 전지의 동작을 개략적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명에 따른 리튬 전지의 구조가 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명에 따른 리튬 전지는 1차 전지, 2차 전지 및 열전지 일 수 있으며, 공지된 다양한 구조를 가질 수 있다.

[0074] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 리튬 전지용 음극을 포함하는 리튬 전지는 음극(10), 전해질(20) 및 양극(30)을 포함할 수 있다.

[0075] 음극(10)은 상술한 리튬 전지용 음극의 제조방법에 따라 제조된 것일 수 있다.

[0076] 전해질(20)은 리튬 염을 포함할 수 있다. 여기서 리튬 염은 LiCl, LiBr, LiI, LiClO<sub>4</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>Li, LiSCN, LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, (CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, (FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>NLi, 클로로보란 리튬, 저급지방족 카르복산 리튬, 4-페닐 붕산 리튬 및 이들의 조합 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 일 실시예에서, 전해질(20)은 열에 의하여 용해되는 고체 전해질일 수도 있다. 다른 일 실시예에서, 전해질(20)은 상술한 리튬 염을 용해하기 위한 유기 용매를 포함하는 액체 전해질일 수 있다. 또 다른 일 실시예에서, 전해질(20)은 겔(gel)형 전해질일 수도 있다. 전해질(20)은 리튬 전지의 수명 및 안정성을 향상시키기 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0077] 양극(30)은 리튬 전지용 양극 물질로 공지된 물질을 한정 없이 포함할 수 있다. 예컨대, 양극(30)은 리튬-인산-철계 화합물, 리튬 코발트계 산화물, 리튬 망간계 산화물, 리튬 구리 산화물, 리튬 니켈계 산화물, 리튬 망간 복합 산화물 및 리튬-니켈, 망간-코발트계 산화물 중 적어도 어느 하나 이상을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법에 의하여 제조된 리튬 전지용 음극(10)은 액체 리튬과 불소 처리된 철 분말이 혼합되는 과정에서, 액체 리튬의 일부가 불소로 도핑되어 표면에 미량의 플루오린화 리튬(LiF)을 포함할 수 있다. 따라서, 음극(10)의 방전 시 플루오린화 리튬에서 리튬 이온이 산화되어, 음극(10)과 전해질(20)의 계면에서 불소가 이온화 될 수 있다. 이온화된 불소는 전해질(20)과 반응하여 신속하게 고체 전해질 계면(SEI, solid electrolyte interphase)를 형성할 수 있다. 음극(10) 표면의 플루오린화 리튬 고체 전해질 계면은 리튬 전지의 충방전 시 리튬 덴드라이트(lithium dendrite)와 데드 리튬(dead lithium)의 발생을 억제시켜 방전 효율(coulumic efficiency)와 사이클 특성을 향상할 수 있다. 따라서, 리튬 전지의 수명이 증가할 수 있다.

[0079] 도 4 내지 도 6은 실험예 및 비교예에 따른 대칭 셀(symmetry cell)형 리튬 전지의 충방전 전류 밀도에 따른 Li 산화환원 전압 대비(vs. Li/Li<sup>+</sup>)를 도시하는 그래프들이다.

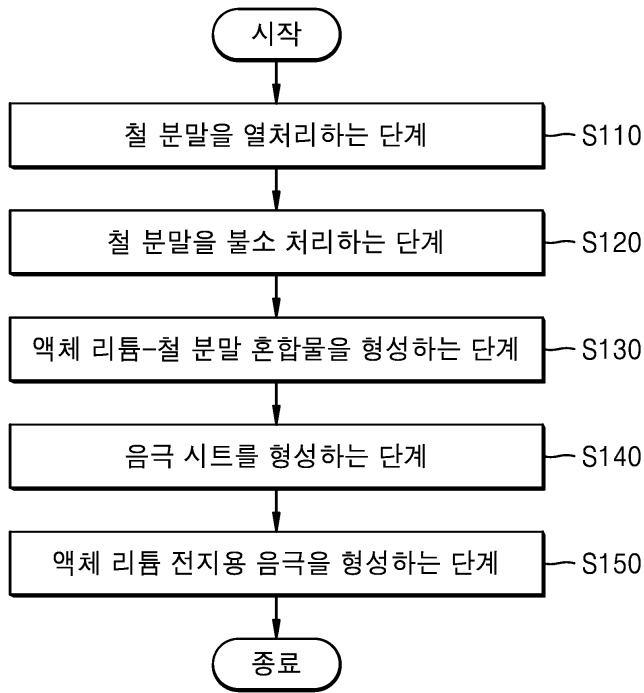
- [0080] 실험예로서, 도 2b에 도시된 액체 리튬-철 분말 혼합물을 이용하여 리튬 전지용 음극을 형성하였으며, 이를 포함하는 대칭 셀형 리튬 전지를 제조하였다. 비교예로서, 순수한 리튬을 이용하여 리튬 전지용 음극을 형성하였으며, 이를 포함하는 대칭 셀형 리튬 전지를 제조하였다. 각각의 리튬 전지에 대해 충방전 전류 밀도를  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  및  $1.0 \text{ mA/cm}^2$ 으로 변경하며, 충방전 시험을 수행하였다.
- [0081] 도 4 내지 도 6을 참조하면,  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ 의 충방전 전류 밀도에서는 실험예에 따른 리튬 전지가 먼저 단락되었으나,  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  및  $1.0 \text{ mA/cm}^2$ 의 충방전 전류 밀도에서는 실험예에 따른 리튬 전지가 비교예에 따른 리튬 전지보다 안정적인 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실험예에 따른 리튬 전지의 충방전 시간 또한 비교예에 따른 리튬 전지의 충방전 시간에 비하여 증가한 것을 확인하였다.
- [0082] 모든 충방전 전류 밀도 조건에서, 실험예에 따른 리튬 전지용 음극의 분극 특성이 비교예에 따른 리튬 전지용 음극보다 높은 것을 확인하였다. 따라서, 본 발명의 실시예들에 따라 제조된 리튬 전지용 음극을 포함하는 리튬 전지는 충방전 성능이 향상되며, 낮은 저항을 가져 출력 밀도 및 전지 효율의 향상을 기대할 수 있다.
- [0083] 도 7은 실험예 및 비교예에 따른 리튬 전지의 충방전 전류 밀도가  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ 일 때 Li 산화환원 전압 대비(vs.  $\text{Li/Li}^+$ )를 도시하는 그래프이다. 도 7은 도 4의 충방전 시험 결과를 바탕으로 핵 생성 에너지 장벽(nucleation barrier)를 산출한 결과를 도시하고 있다.
- [0084] 도 7을 참조하면,  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ 의 충방전 전류 밀도에서 비교예에 따른 리튬 전지의 핵 생성 에너지 장벽은  $37.3 \text{ mV}$ 이고, 실험예에 따른 리튬 전지의 핵 생성 에너지 장벽은  $33.1 \text{ mV}$ 이다. 실험예에 따른 리튬 전지의 핵 생성 에너지 장벽은 비교예에 비하여  $4.2 \text{ mV}$ 가 감소한 것을 확인하였다.
- [0085] 따라서, 본 발명의 실시예들에 따라 제조된 리튬 전지용 음극을 포함하는 리튬 전지는 충방전 중 리튬 덴드라이트가 생성될 가능성이 감소하여, 전지의 수명이 향상될 수 있다.
- [0086] 도 8은 실험예 및 비교예에 따른 리튬 전지의 충방전 전류 밀도에 따른 핵 생성 에너지 장벽(nucleation barrier)를 도시하는 그래프이다. 도 8은 충방전 전류 밀도가  $0.2 \text{ mA/cm}^2$ ,  $0.5 \text{ mA/cm}^2$  및  $1.0 \text{ mA/cm}^2$ 일 때, 실험예 및 비교예에 따른 리튬 전지의 핵 생성 에너지 장벽을 산출하였다.
- [0087] 도 8을 참조하면, 모든 충방전 전류 밀도에서 실험예에 따른 리튬 전지가 비교예에 따른 리튬 전지에 비하여 핵 생성 에너지 장벽이 낮은 것을 확인하였다. 또한, 충방전 전류 밀도가 높아질수록 실험예에 따른 리튬 전지와 비교예에 따른 리튬 전지의 핵 생성 에너지 장벽의 차이가 증가하는 것을 확인하였다.
- [0088] 따라서, 높은 충방전 전류 밀도 환경에서 리튬 전지의 충방전을 수행하는 환경에서, 본 발명의 실시예들에 따라 제조된 리튬 전지용 음극을 포함하는 리튬 전지가 보다 긴 수명 및 높은 충방전 효율을 가질 수 있다.
- [0089] 도 9는 비교예에 따른 대칭 셀형 리튬 전지의 충방전 실험 후의 음극 표면의 주사전자현미경(scanning electron microscope) 사진이고, 도 10은 실험예에 따른 대칭 셀형 리튬 전지의 충방전 실험 후의 음극 표면의 주사전자현미경 사진이다.
- [0090] 도 9를 참조하면, 비교예에 따른 리튬 전지의 음극 표면에는 리튬 덴드라이트가 형성된 것을 확인하였다. 이러한 덴드라이트는 리튬 핵을 중심으로 성장하여, 양극과 음극을 분리하는 분리막을 손상시킬 수 있다. 분리막이 손상되는 경우 리튬 전지는 단락이 일어날 수 있다. 또는 덴드라이트로 인하여 전지 내부의 전류가 급격하게 증가하여 리튬 전지에 화재가 발생하거나 폭발이 발생할 수도 있다.
- [0091] 도 10을 참조하면, 실험예에 따른 리튬 전지의 음극 표면에는 리튬 덴드라이트가 형성되지 않은 것을 확인할 수 있다. 상술한 바와 같이, 불소 처리된 철 분말과 액체 리튬의 혼합 과정에서 리튬의 일부가 불소로 도핑되고, 실험예에 따른 리튬 전지용 음극의 표면에 미량의 플루오린화 리튬이 존재한다. 리튬 전지의 충방전 시 리튬 전지용 음극과 전해질의 계면에서 이온화된 불소가 플루오린화 리튬 고체 전해질 계면(LiF SEI)을 형성하고, 이는 리튬 덴드라이트의 발생을 억제할 수 있다.
- [0092] 본 발명은 도면에 도시된 실시예를 참고로 설명되었으나 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 다른 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 진정한 기술적 보호 범위는 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의하여 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

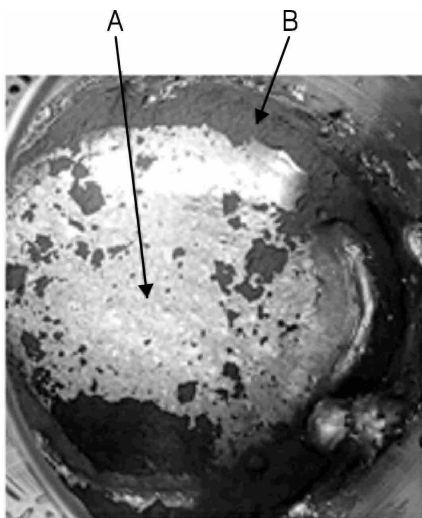
- [0093] 10: 리튬 전지용 음극
- 20 : 양극
- 30 : 전해질

도면

도면1



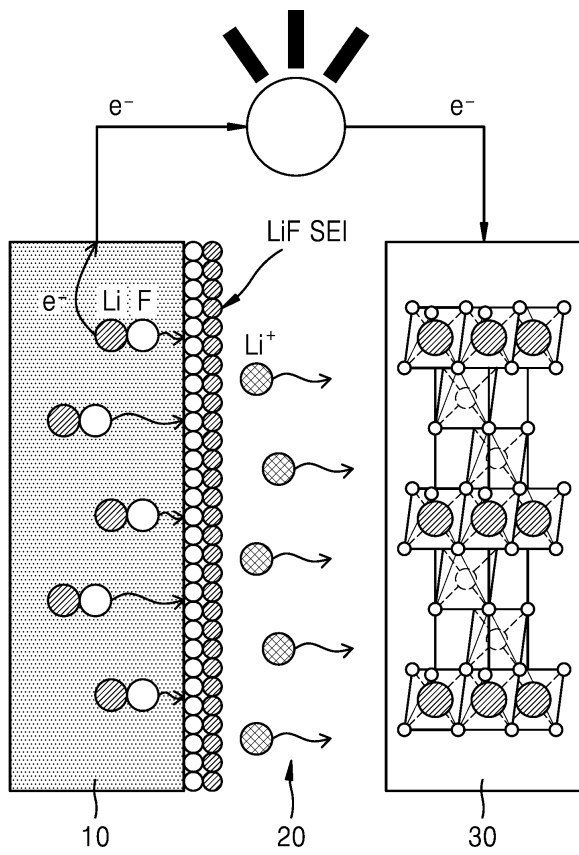
도면2a



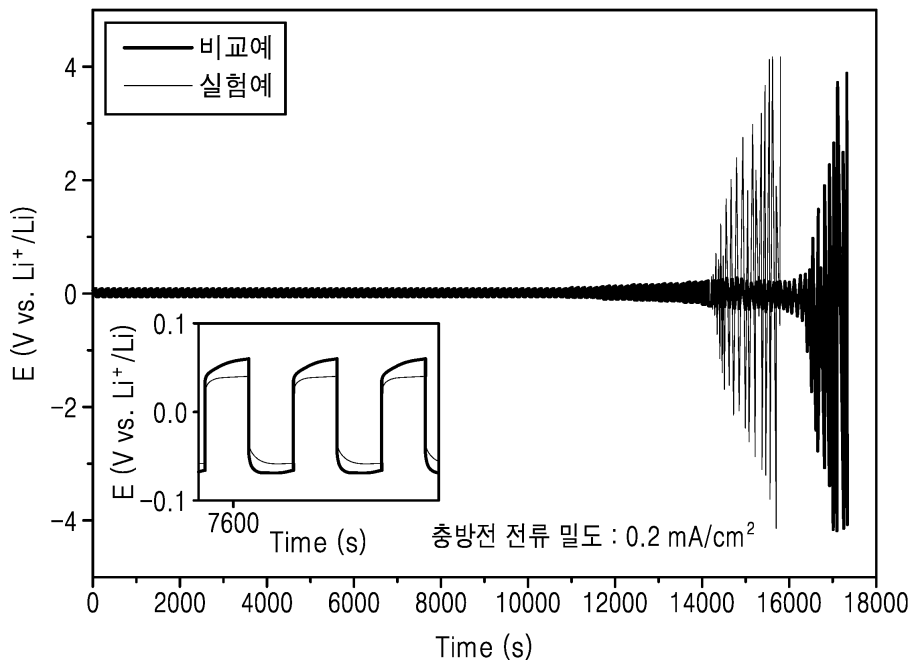
도면2b



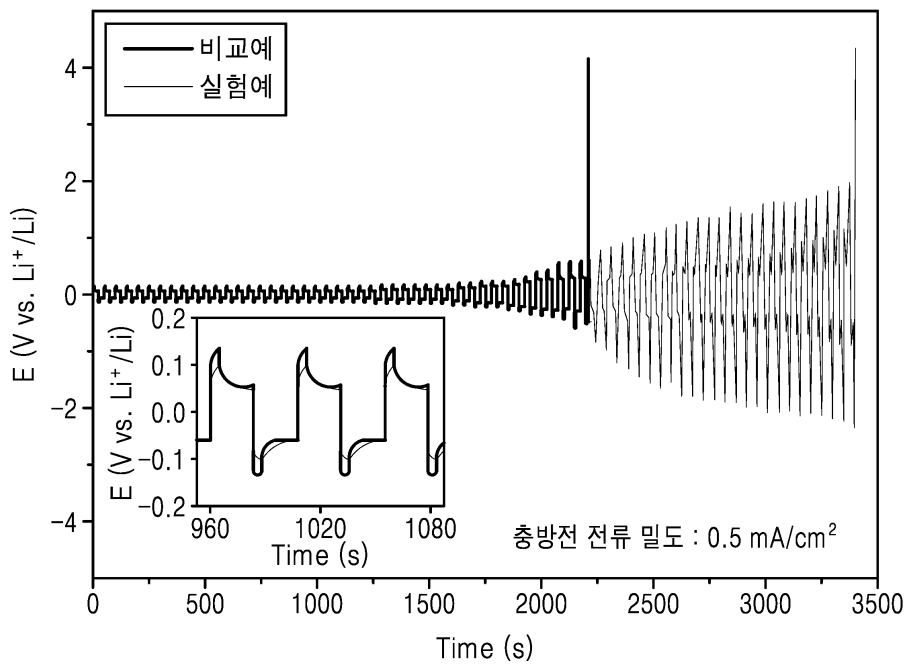
도면3



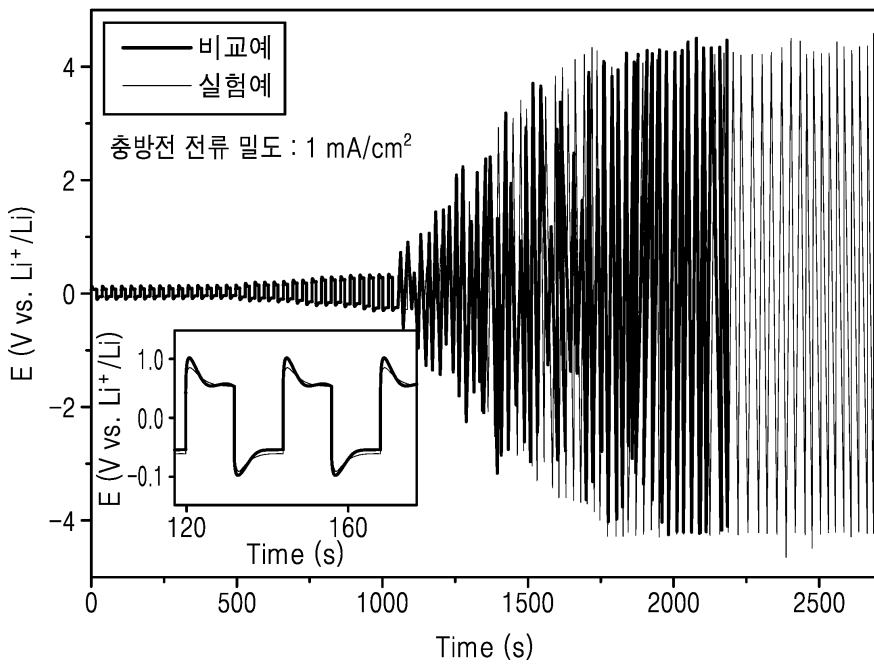
도면4



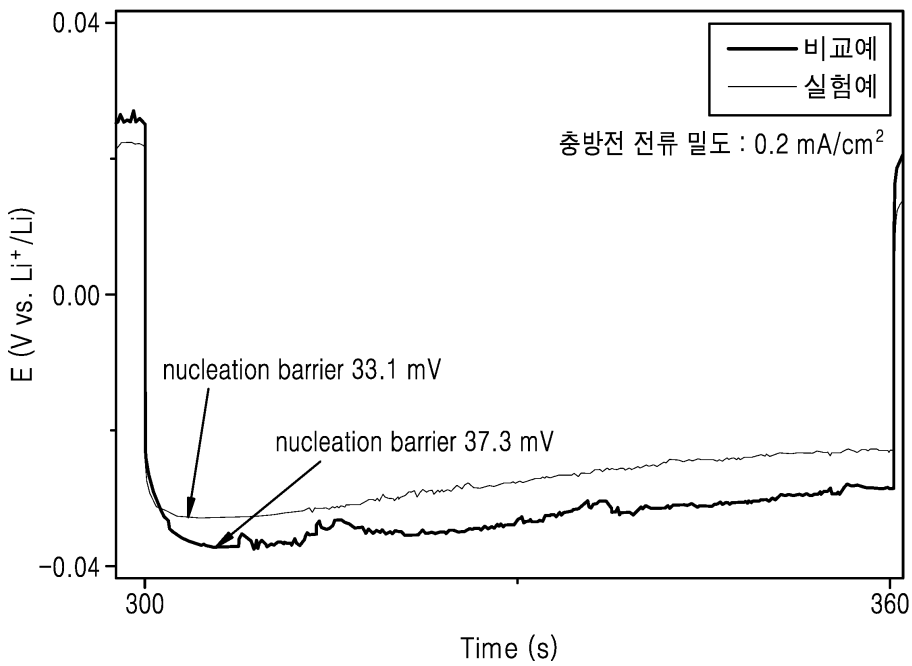
도면5



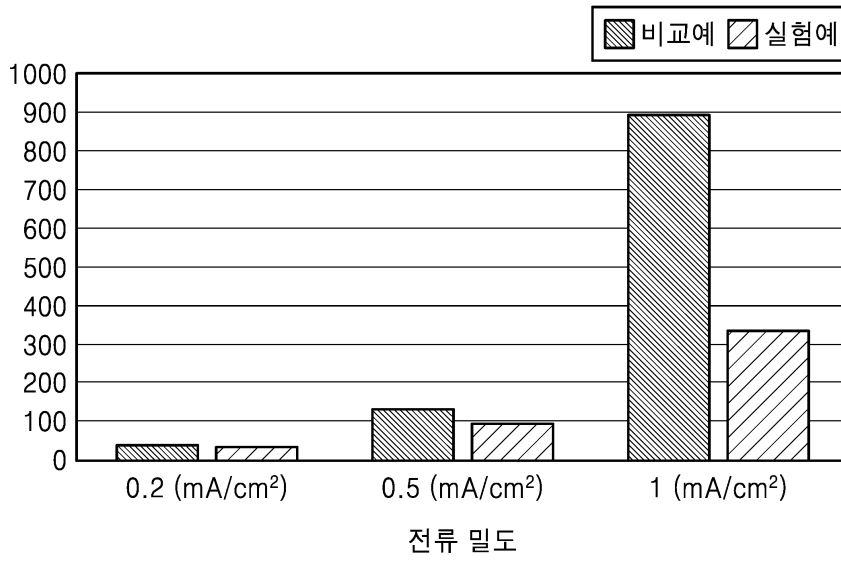
도면6



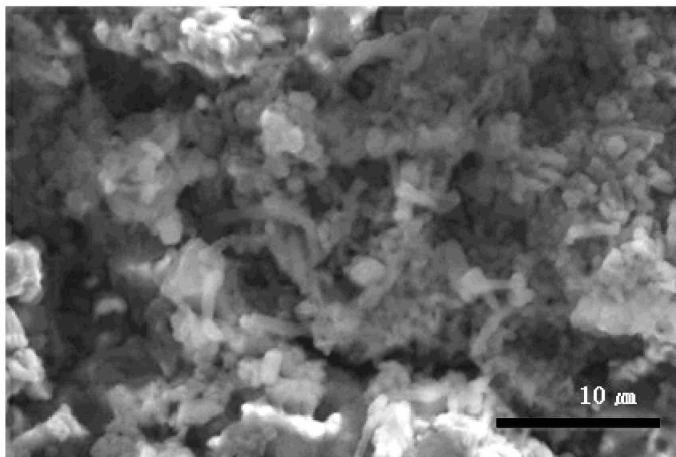
도면7



도면8



도면9



도면10

