(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 5 월 2 일 (02.05.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/091015 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/136 (2010.01) ***H01M 10/052*** (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) ***H01M 4/02*** (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/016734

(22) 국제출원일: 2023 년 10 월 26 일 (26.10.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0139726 2022 년 10 월 26 일 (26.10.2022) KR
10-2023-0143944 2023 년 10 월 25 일 (25.10.2023) KR

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

(72) 발명자: **김동현 (KIM, Dong Hyun)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **유홍식 (YOO, Houng Sik)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **이종원 (LEE, Jong Won)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **윤지희 (YOON, Ji Hee)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **양귀음 (YANG, Gui Eum)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **최상훈 (CHOY, Sang Hoon)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **최현 (CHOI, Hyeon)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **권오정 (KWON, O Jong)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). **강용희 (KANG, Yong Hee)**; 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: **김홍균 (KIM, Hong Gyun)**; 05854 서울특별시 송파구 법원로 114 엠스테이트 B동 309호, 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:** CATHODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY MANUFACTURED USING SAME

(54) **발명의 명칭:** 양극 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지

(57) **Abstract:** According to the present invention, a cathode is provided comprising: a current collector; a first cathode active material layer formed on the current collector; and a second cathode active material layer formed on the first cathode active material layer, wherein the first cathode active material layer and the second cathode active material layer each contain lithium iron phosphate, a fluorine-based binder, a first hydrogenated nitrile butadiene rubber with a weight average molecular weight (Mw) of 10,000 g/mol to 100,000 g/mol, a second hydrogenated nitrile butadiene rubber with a weight average molecular weight (Mw) of 130,000 g/mol or more, and a conductive material, and the ratio (P2/P1) of the weight P2 of fluorine contained in the second cathode active material layer to the weight P1 of fluorine contained in the first cathode active material layer is 1 or less.

(57) **요약서:** 본 발명에 따르면, 집전체; 집전체 상에 형성된 제1 양극 활물질층; 및 상기 제1 양극 활물질층 상에 형성된 제2 양극 활물질층을 포함하는 양극으로서, 상기 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층은 각각, 리튬 인산철, 불소계 바인더, 중량평균분자량(Mw)이 10,000 g/mol 내지 100,000 g/mol 인 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무와, 중량평균분자량(Mw)이 130,000 g/mol 이상인 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무 및 도전재를 포함하며, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)은 1 이하인 양극이 제공된다.

WO 2024/091015 A1

명세서

발명의 명칭: 양극 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지

기술분야

[1] 본 출원은 2022.10.26. 출원한 한국 특허 출원 제10-2022-0139726호 및 2023.10.25. 출원한 한국 특허 출원 제10-2023-0143944호에 기초한 우선권의 이익을 주장한다.

[2] 본 발명은 양극 및 이를 이용하여 제조된 리튬 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는, 우수한 유연성 및 접착력을 가진 고로딩 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[3]

배경기술

[4] 전기 자동차, 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS)에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 전지에 대한 연구가 다양하게 행해지고 있다. 특히, 이러한 장치의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가지면서 우수한 수명 및 사이클 특성을 가지는 리튬 이차전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[5] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 코발트계 산화물(LCO), 리튬 니켈코발트망간계 산화물(LNCMO), 리튬 인산철(LFP) 등이 사용되고 있다.

[6] 리튬 인산철은 자원적으로 풍부하고 저가의 재료인 철을 포함하기 때문에 저가이다. 또한, 리튬 인산철의 독성이 낮기 때문에, 리튬 인산철을 사용할 시 환경 오염을 줄일 수 있다. 더불어, 리튬 인산철은 올리빈 구조를 가지기 때문에, 층상 구조의 리튬 전이금속 산화물에 비해 고온에서 활물질 구조가 안정적으로 유지될 수 있다. 이에 따라, 전지의 고온 안정성 및 고온 수명 특성이 우수하다는 장점이 있다.

[7] 하지만, 리튬 인산철은 리튬 니켈코발트망간 산화물과 같은 리튬 전이금속 산화물과 비교하여, 리튬 이동성이 떨어지고 전기 전도도가 낮다는 문제점이 있다. 이에 따라, 이에 따라, 종래에는 리튬 이동 경로를 짧게 형성하기 위해 평균 입경이 작은 리튬 인산철을 사용하고, 전기 전도도 개선을 위해 리튬 인산철의 표면을 탄소로 코팅하며, 도전재를 과량으로 사용하였다.

[8] 그러나, 리튬 인산철 입자의 크기가 감소함에 따라 비표면적이 증가하고, 표면이 탄소 코팅된 리튬 인산철은 용매에 의한 젖음성(wetting)이 저하된다. 그 결과 리튬 인산철의 입자 응집이 심하게 발생하여, 양극 슬러리의 안정성과 코팅 공정성이 저하되고, 리튬 인산철과 바인더가 효과적으로 혼합되지 못하므로, 제조된 양극에서 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력(이하, 양극 접착력)이 감소하게 된다. 그리고 이러한 현상은 고로딩 양극에서 심화될 수 있다.

[9] 양극 접착력이 저하되면 전극 제조 시 또는 충방전 시에 양극 활물질층의 탈리가 발생하여 전지 저항이 증가하고, 이차전지의 용량이 감소하는 문제점이 있다.

[10] 대한민국 공개특허 제10-2020-0008066호는, 도전재를 양호하게 분산시키기 위하여, 알킬렌 구조 단위 및 니트릴기 함유 단량체 단위를 포함하고, 또한, 소정의 무니 점도를 갖는 공중합체를 포함하는 이차전지 전극용 바인더 조성물을 개시하고 있으나, 양극 활물질로서 리튬 인산철을 사용하는 양극에 이를 그대로 적용할 경우 접착력 및 유연성 향상 측면에서 만족스럽지 않았다.

[11] 따라서, 리튬 인산철을 포함하는 고로딩 양극에서 양극 접착력과 유연성을 개선하기 위한 기술이 요구되고 있다.

[12]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[13] 본 발명은 양극 활물질로서 리튬 인산철을 포함하는 양극에 있어서, 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력을 개선하고, 양극의 유연성을 개선함으로써 전극 탈리가 방지되고 전지 저항이 감소되며 전지 용량이 향상된 양극 및 리튬 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

[14] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 양극이 제공된다. 상기 양극은 집전체; 집전체 상에 형성된 제1 양극 활물질층; 및 상기 제1 양극 활물질층 상에 형성된 제2 양극 활물질층을 포함하는 양극으로서, 상기 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층은 각각, 리튬 인산철, 불소계 바인더, 고무계 바인더 및 도전재를 포함하고, 상기 고무계 바인더는, 중량평균분자량(Mw)이 10,000 g/mol 내지 100,000 g/mol인 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무와, 중량평균분자량(Mw)이 130,000 g/mol 이상인 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 포함하며, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)은 1 이하이다.

[15] 일 실시예에서, 상기 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)은 0.5 내지 1이다.

[16] 일 실시예에서, 상기 제1 양극 활물질층은, 제1 양극 활물질층의 중량을 기준으로 상기 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 0.9 중량% 이하로 포함한다.

[17] 일 실시예에서, 상기 제1 양극 활물질층 내에 포함된 상기 불소계 바인더와 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량비는, 90:10 내지 75:25이며,

[18] 상기 제2 양극 활물질층 내에 포함된 상기 불소계 바인더와 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량비는, 80:20 내지 60:40이다.

[19] 일 실시예에서, 상기 제1 양극 활물질층은, 제1 양극 활물질층의 중량을 기준으로,

[20] 상기 리튬 인산철을 93.5 내지 97.99 중량%;

[21] 상기 불소계 바인더을 1.5 내지 3.0 중량%;

[22] 상기 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 0.01 내지 0.7 중량%;

[23] 상기 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 0.2 내지 0.8 중량%;

[24] 상기 도전재를 0.3 내지 2.0 중량%로 포함한다.

[25] 일 실시예에서, 상기 제2 양극 활물질층은, 제2 양극 활물질층의 중량을 기준으로,

[26] 상기 리튬 인산철을 94.2 내지 98.49 중량%;

[27] 상기 불소계 바인더를 0.9 내지 2.2 중량%;

[28] 상기 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 0.01 내지 0.7 중량%;

[29] 상기 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 0.3 내지 0.9 중량%;

[30] 상기 도전재를 0.3 내지 2.0 중량%로 포함한다.

[31] 일 실시예에서, 상기 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량평균분자량(Mw)은 150,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 이다.

[32] 일 실시예에서, 상기 제1 양극 활물질층에 포함되는 불소계 바인더와, 제2 양극 활물질층 포함되는 불소계 바인더는, 동일한 화합물이다.

[33] 일 실시예에서, 제1항에 있어서, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량%(H1)에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량%(H2) 비율(=H2/H1)은 1 내지 3이다.

[34] 일 실시예에서, 상기 리튬 인산철은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다.

[35] [화학식 1]

[36] $Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_{4-b})X_b$

[37] (상기 화학식 1에서, M은 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하고, X는 F, S 및 N 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하며, 그리고, a, b, x는 각각 $-0.5\leq a\leq 0.5$, $0\leq b\leq 0.1$, $0\leq x\leq 0.5$이다)

[38] 일 실시예에서, 상기 도전재는, 탄소나노튜브이다.

[39] 일 실시예에서, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 도전재의 중량% C1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 도전재의 중량% C2의 비율(C2/C1)은 0.5 내지 2이다.

[40] 일 실시예에서, 상기 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층의 로딩량의 합계는 400 mg/25㎠ 내지 700 mg/25㎠ 범위이다.

[41] 일 실시예에 따른 양극은, 알루미늄 박막으로부터 상기 제1 양극 활물질층을 90°로 박리하는 접착력 테스트에서 측정되는 양극 접착력이 22 gf/20mm 이상이다.

[42] 일 실시예에 따른 양극은, 양극 활물질층 상에 파이별 측정봉을 접촉시킨 후, 양극의 단면을 들어올리는 유연성 테스트 시, 5파이(ø) 이하의 측정봉에서 크랙이 발생한다.

[43] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지가 제공된다.

[44]

발명의 효과

[45] 본 발명에 따른 양극은, 양극을 복수의 층으로 구성하고, 각각의 층에 바인더로써 불소계 바인더와, 상이한 범위의 중량평균분자량을 가지는 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무와 및 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 포함하며, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)은 1 이하로 제어함으로써, 종래의 단일층 양극과 비교해, 적은 바인더 함량으로도 우수한 양극 접착력 및 유연성을 가질 수 있다.

[46]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[47] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[48] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[49] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[50] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 포함한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[51] 본 명세서에서 "A 및/또는 B"의 기재는 A, 또는 B, 또는 A 및 B를 의미한다.

[52] 본 명세서에서, "%"는 명시적인 다른 표시가 없는 한 중량%를 의미한다.

[53] 본 명세서에서, D_{50}은 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경을 의미하는 것이다. 상기 D_{50}은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.

[54] 본 명세서에서, "비표면적"은 BET법에 의해 측정한 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출될 수 있다.

[55] 본 명세서에서 "중량평균분자량(Mw)"은 겔투과크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography: GPC)로 측정된 표준 폴리스티렌에 대한 환산 수치를 의미한다. 구체적으로는, 상기 중량평균분자량은 GPC를 이용하여 하기 조건으로 측정된 값을 환산한 값이며, 검량선 제작에는 Agilent system의 표준 폴리스티렌을 사용하였다.

[56] <측정 조건>

[57] 측정기: Agilent GPC(Agulent 1200 series, 미국)

[58] 컬럼: PL Mixed B 2개 연결

[59] 컬럼 온도: 40 ℃

[60] 용리액: 테트로하이드로퓨란

[61] 유속: 1.0mL/min

[62] 농도: ~ 1mg/mL(100μL injection)

[63] 본 명세서에서 양극 접착력은 다음과 같은 방법으로 측정될 수 있다. 길이 150 mm, 폭 20 mm로 재단된 양극을 준비하고, 양극 활물질층을 길이 75 mm, 폭 25 mm인 슬라이드 글라스에 대면하도록 하여, 상기 양극을 상기 슬라이드 글라스에 길이 방향으로 양면 테이프를 이용하여 부착한다. 즉, 양극의 길이 방향의 절반에 해당하는 영역에 슬라이드 글라스가 부착되도록 한다. 이후, 양면 테이프가 균일하게 부착되도록 롤러를 10회 문질러 평가 시료를 제조한다. 다음으로, 평가 시료의 슬라이드 글라스 부위를 만능재료시험기(Universal Testing Machine, UTM)(LS5, AMETEK)의 샘플 스테이지에 고정하고, 슬라이드 글라스가 부착되지 않은 양극 절반부를 UTM 장비의 로드셀에 연결한다. 로드셀을 100 mm/min의 속도로, 90°로 힘을 가해, 50 mm까지 이동시키며 로드셀에 인가되는 하중을 측정한다. 이때 주행 구간 중 20 mm 내지 40 mm 구간에서 측정된 하중의 평균값을 구한다. 이를 총 5회 반복하여 그 평균값을 각 시료의 양극 접착력(gf/20mm)으로 평가한다.

[64] 본 명세서에서 양극 유연성은 다음과 같은 방법으로 측정될 수 있다. 파이 (ø) 별로 측정봉을 제작하고, 600mg/25㎠의 로딩량을 가진 양극을, 가로 10cm 세로 30cm로 컷팅한다. 컷팅된 양극을 반으로 구부려 측정봉을 접촉시킨 후 분당 10mm의 속도로 양극 양쪽 끝을 들어올린다. 이때 UTM(Universal Testing Machine)에 측정되는 힘이 5N이 될 때까지 들어올린다. 파이별로 측정하여 전극에 크랙이 생기는지 광학현미경을 통해 관찰하고 크랙이 없을 경우 더 작은 파이로 테스트를 진행한다.

[65] 이하 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

[66]

[67] 양극

[68] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극에 대해 설명한다.

[69] 본 발명의 실시예에 따른 양극은, 집전체; 집전체 상에 형성된 제1 양극 활물질층; 및 상기 제1 양극 활물질층 상에 형성된 제2 양극 활물질층을 포함하는 양극으로서, 상기 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층은 각각, 리튬 인산철, 불소계 바인더, 고무계 바인더 및 도전재를 포함하고, 상기 고무계 바인더는, 중량평균분자량(Mw)이 10,000 g/mol 내지 100,000 g/mol 인 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무와, 중량평균분자량(Mw)이 130,000 g/mol 이상인 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 포함하며, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)은 1 이하인 것을 특징으로 한다.

[70] 리튬 인산철은 리튬 니켈코발트망간 산화물과 같은 리튬 전이금속 산화물과 비교하여 리튬 이동성이 떨어지고 전기 전도도가 낮기 때문에, 양극 활물질로서 평균 입경이 작은 리튬 인산철이 주로 사용된다. 다만, 리튬 인산철 입자의 크기가 작을 경우 비표면적이 증가하고, 이로 인해 입자 응집이 심하게 발생하여 리튬 인산철과 바인더가 효과적으로 혼합되지 못하므로, 양극 접착력이 감소하게 된다. 이에 따라 전극 제조 시 또는 충방전 시에 양극 활물질층의 탈리가 발생하여 전지 저항이 증가하고, 이차전지의 용량이 감소하는 문제점이 있다.

[71] 본 발명자들은 이러한 문제를 해결하기 위해 연구를 거듭한 결과, 양극 활물질층을 두 개의 층으로 구성하고, 각 층에 포함되는 바인더가, 불소계 바인더, 상기 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무 및 상기 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 모두 포함하되, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)이, 1 이하인 경우에, 집전체와 제1 양극 활물질층 간의 계면 접착력이 비약적으로 상승하고, 전체 양극 활물질층의 유연성이 개선되며, 양극의 저항을 감소시키는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[72] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은, 상기 양극 활물질층이 양극 집전체와 직접 접촉하는 구조로, 양극 활물질층과 양극 집전체 간의 우수한 계면 접착력으로 인해, 양극 활물질층과 양극 집전체와의 사이에 접착력 향상을 위한 별도의 층을 포함하지 않을 수 있다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은, 양극 집전체와 양극 활물질층의 사이에, 접착력 향상을 위해 개재될 수 있는 결착층 또는 접착층 또는 결합층 또는 프라이머 코팅층 등의 별도의 층의 포함하지 않아도 우수한 계면 접착력을 나타낼 수 있다.

[73] 본 발명의 양극에 관하여 구체적으로 설명한다.

[74]

[75] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 양극은, 양극 집전체와, 상기 집전체 상에 형성된 제1 양극 활물질층; 및 상기 제1 양극 활물질층 상에 형성된 제2 양극 활물질층을 포함할 수

있다. 이 때, 상기 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층은, 상기 집전체의 일면 또는 양면에 형성될 수 있다.

[76]

[77] 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 되고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 집전체로는 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[78] 양극 집전체는 3 ㎛ 내지 500 ㎛의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체의 표면상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질층에 대한 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[79]

[80] 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층은 각 양극 활물질을 포함할 수 있다. 추가적으로, 제1,2 양극 활물질층은 양극 활물질 이외에 필요에 따라 도전재, 바인더 및 분산제를 더 포함할 수 있다.

[81] 이하, 양극 활물질층에 포함된 각 구성에 대해 구체적으로 설명한다.

[82]

[83] **(1) 양극 활물질**

[84] 본 발명은 양극 활물질로서 리튬 인산철을 포함한다. 구체적으로 상기 제1 양극 활물질층과 제2 양극 활물질층은 각각 양극 활물질로서 리튬 인산철을 포함한다. 리튬 인산철은 올리빈 구조를 가지기 때문에, 층상 구조의 리튬 전이금속 산화물에 비해 고온에서 활물질 구조가 안정적으로 유지된다. 그 결과, 리튬 인산철을 양극 활물질로 사용할 경우, 양극의 고온 안정성 및 고온 수명 특성이 현저히 개선됨으로써, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지의 발화 위험 등이 감소할 수 있다.

[85] 상기 리튬 인산철은 하기 화학식 1의 화합물일 수 있다.

[86] [화학식 1]

[87] $Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_{4-b})X_b$

[88] (상기 화학식 1에서, M은 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하고, X는 F, S 및 N 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하며, 그리고, a, b, x는 각각 $-0.5\leq a\leq 0.5$, $0\leq b\leq 0.1$, $0\leq x\leq 0.5$이다)

[89] 예를 들어, 상기 리튬 인산철은 $LiFePO_4$일 수 있다.

[90] 상기 리튬 인산철은, 1차 입자들이 서로 응집된 2차 입자일 수 있고, 바람직하게는 1차 입자로 이루어진 단일체 구조를 가질 수 있다.

[91] 본 발명에 있어서, '단일체(Monolith) 구조'란, 몰포로지(Morphology) 상으로 입자들이 상호 응집되지 않은 독립된 상(phase)으로 존재하는 구조를 의미한다. 이러한 단일체 구조와 대비되는 입자 구조로는, 작은 크기의 입자('1차 입자')들이

물리적 및/또는 화학적으로 응집되어 상대적으로 큰 크기의 입자 형태('2차 입자')를 이루는 구조를 들 수 있다.

[92] 리튬 인산철이 1차 입자로 이루어진 단일체 구조를 가지는 경우, 2차 입자인 경우와 비교해 압연 과정에서 리튬 인산철 입자의 깨짐 현상의 발생 가능성이, 작으므로 깨진 입자의 탈리로 인한 용량 감소가 적어 바람직하다. 또한, 리튬 인산철이 단일체 구조의 1차 입자인 경우, 양극 슬러리의 건조 과정에서, 바인더의 들뜸 현상(migration)을 완화할 수 있어, 양극 집전체와 양극 활물질층 사이의 계면 접착력 측면에서도 바람직할 수 있다.

[93]

[94] 리튬 인산철은 표면에 탄소 코팅층을 포함할 수 있다. 리튬 인산철 표면에 탄소 코팅층이 형성될 경우, 전기 전도성이 향상되어 양극의 저항 특성을 개선할 수 있다.

[95] 탄소 코팅층은 글루코오스, 수크로오스, 락토오스, 녹말, 올리고당, 폴리올리고당, 프럭토오스, 셀룰로오스, 푸르푸릴알코올의 중합체, 에틸렌과 에틸렌옥사이드의 블록 공중합체, 비닐계 수지, 셀룰로오스계 수지, 페놀계 수지, 피치계 수지 및 타르계 수지로 이루어지는 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 원료 물질을 사용하여 형성될 수 있다. 구체적으로 상기 탄소 코팅층은 상기 원료 물질들을 상기 리튬 인산철과 혼합한 후 열처리하는 과정을 통해 형성될 수 있다.

[96] 리튬 인산철의 평균 입경 D_{50}은 0.8 ㎛ 내지 20.0 ㎛, 구체적으로 0.9 ㎛ 내지 10.0 ㎛, 보다 구체적으로 0.9 ㎛ 내지 3.0 ㎛일 수 있다. 양극 활물질의 평균 입경 D_{50}이 상기 범위를 만족할 경우, 리튬 인산철 내에서 리튬의 이동성이 개선되어 전지의 충방전 특성이 개선될 수 있다.

[97] 리튬 인산철의 BET 비표면적은 5 m^2/g 내지 20 m^2/g일 수 있으며, 구체적으로 7 m^2/g 내지 18 m^2/g, 보다 구체적으로 9 m^2/g 내지 16 m^2/g일 수 있다. 상기 범위는 통상적인 리튬 인산철에 비해 낮은 수치에 해당한다. 상기 범위를 만족할 시, 분산제 함량이 상대적으로 적은 양극 슬러리 조성물 내에서도 상기 리튬 인산철의 응집이 효과적으로 억제될 수 있다.

[98] 일 실시예에서, 상기 제1 양극 활물질층은, 제1 양극 활물질층의 중량을 기준으로, 상기 리튬 인산철을 93.5 내지 97.99 중량%, 상세하게는 94 내지 97.5 중량%, 더욱 상세하게는 94.4 내지 97 중량%로 포함할 수 있다.

[99] 일 실시예에서, 상기 제2 양극 활물질층은, 제2 양극 활물질층의 중량을 기준으로, 상기 리튬 인산철을 94.2 내지 98.49 중량%, 상세하게는 94.5 내지 98 중량%, 더욱 상세하게는 95 내지 97.5 중량%로 포함할 수 있다.

[100] 상기 리튬 인산철의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 충분한 양극 에너지 밀도를 확보함으로써 양극의 전지용량을 향상시킬 수 있다.

[101]

[102] **(2) 바인더**

[103] 본 발명의 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층은 각각, 바인더로서, 불소계 바인더와 고무계 바인더를 모두 포함하고, 상기 고무계 바인더는, 중량평균분자량(Mw)이 10,000 g/mol 내지 100,000 g/mol 인 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무와, 중량평균분자량(Mw)이 130,000 g/mol 이상인 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 포함한다.

[104] 이때, 하층의 제1 양극 활물질층에 포함되는, 불소계 바인더의 함량(중량%)은, 상층의 제2 양극 활물질층에 포함되는 불소계 바인더의 함량(중량%)과 동일하거나 커서, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)은 1 이하이고, 바람직하게는 0.5 내지 1일 수 있고, 더욱 바람직하게는 0.52 내지 0.95 일 수 있다. 상기 P1에 대한 P2의 비율(P2/P1)이 1을 초과하는 경우에는, 접착력 측면에서 바람직하지 않다.

[105] 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1과 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2가 상기 비율 범위를 만족하는 것은, 제1,2 양극 활물질층에 각 포함된 불소계 바인더의 함량 차이에 따른 것이다.

[106] 즉, 불소계 바인더는 불소 원소를 포함하고 있는데, 본 발명의 양극을 구성하는 리튬 인산철, 제1,2 수소화 니트릴 부타디엔 고무 및 도전재는 불소 성분을 포함하고 있지 아니하므로, 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층에 각 포함된 불소의 중량은, 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층에 각 포함된 불소계 바인더의 함량(중량)에 비례하게 된다.

[107]

[108] 제1 양극 활물질층에 포함되는 불소계 바인더와 제2 양극 활물질층에 포함되는 불소계 바인더는 중량평균분자량, 화학식이 동일한 동일 화합물일 수 있다.

[109] 상기 불소계 바인더는, 단량체로서 비닐리덴플루오라이드(VDF)를 포함하는 PVDF 계 고분자를 포함한다. 상기 PVDF 계 고분자의 구체적인 예로는 PVDF 단일 고분자, PVDF-HFP(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene)), PVDF-CTFE(Poly(vinylidene fluoride-co-chlorotrifluoroethylene)), PVDF-TFE(Poly(vinylidene tetrafluoroethylene)), PVDF-TrFE (Poly(vinylidene trifluoroethylene))등을 들 수 있다.

[110] 하나의 구체적 예에서, 상기 제1 양극 활물질층 내에, 상기 불소계 바인더는, 제1 양극 활물질층의 중량을 기준으로, 1.5 중량% 내지 3.0 중량%, 바람직하게는 1.6 중량% 내지 2.7 중량%, 더욱 바람직하게는 1.7 중량% 내지 2.5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 제2 양극 활물질층 내에, 상기 불소계 바인더는, 제1 양극 활물질층의 중량을 기준으로, 0.9 중량% 내지 2.2 중량%, 바람직하게는 1.0 중량% 내지 2.1 중량%, 더욱 바람직하게는 1.2 중량% 내지 2.0 중량%로 포함될 수 있다.

[111] 또한, 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층을 포함하는 전체 양극 활물질층 내에서, 상기 불소계 바인더는 1.2 중량% 내지 2.6 중량%, 바람직하게는 1.4 중량% 내지 2.4 중량%, 더욱 바람직하게는 1.6 중량% 내지 2.2 중량% 로 포함될 수 있다.

[112] 불소계 바인더의 함량이 상기 범위일 때에, 양극용 슬러리의 점도와 코팅 안정성이 우수하면서도, 양극의 접착력 및 유연성이 향상 효과가 배가될 수 있다.

[113] 상기 불소계 바인더의 중량평균분자량(Mw)는 300,000 내지 2,000,000 일 수 있고, 바람직하게는 400,000 내지 1,500,000 일 수 있으며, 가장 바람직하게는 500,000 내지 1,300,000 일 수 있다. 불소계 바인더의 중량평균분자량이 상기 수치 범위를 만족하는 경우, 양극 슬러리의 점도가 바람직한 범위가 되기에 용이하고, 적은 함량 범위로 양극 접착력을 극대화할 수 있다.

[114]

[115] 불소계 바인더는 접착력 및 전해액에 대해 화학적 안정성이 우수하여, 전극용 바인더로써 일반적으로 사용되고 있으나, 그 결정 구조로 인해 불소계 바인더를 필요 이상으로 포함하는 경우 양극의 유연성에 부정적 영향을 미칠 수 있다. 한편 바인더의 함량이 높을수록 양극의 접착력이 높아지므로, 양극의 접착력 향상과 유연성 향상은, 바인더 함량의 단순 조절만으로는 달성되기 어려운 과제였다. 그리고 양극 활물질층의 로딩량이 600mg/25㎠ 이상인 고로딩 양극은, 바인더 함량이 동일하되 로딩량이 작은 저로딩 양극과 비교해, 유연성이 열위한 경향을 가지므로, 고로딩 양극에서 접착력과 함께 유연성을 향상시키는 것은 더욱 어려운 기술적 과제였다.

[116] 이에 본 발명에 따른 양극은, 상기 불소계 바인더에 추가로, 고무계 바인더를 포함하고, 상기 고무계 바인더는 중량평균분자량(Mw)은 10,000 g/mol 내지 100,000 인 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무 및 중량평균분자량(Mw)이 130,000 g/mol 이상인 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 포함한다.

[117] 상기 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무는, 양극의 접착력 및 유연성을 향상시킬 뿐만 아니라, 양극 슬러리의 분산성을 개선해 도전재와 양극 활물질의 응집을 억제하는 역할을 한다. 본 발명의 발명자들은, 양극이 고무계 바인더로써 상기 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무 만을 포함하는 경우에, 일정 함량 이상에서는 양극의 접착력과 유연성을 더 이상 향상시키지 못하지만, 양극이 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무와 함께 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 포함하는 경우에는 양극의 유연성과 접착력이 획기적으로 증가됨을 알아내고 본 발명에 이르게 되었다. 이에 따라 본 발명에 따른 양극은 유연성 및 접착력이 모두 우수하고, 양극의 로딩량이 증가되는 경우 개선된 유연성으로 인해, 압연 성능이 우수하다. 또한 양극 외부의 물리적 충격 시 향상된 유연성은 양극 활물질층의 탈리 방지에 기여한다.

[118] 상기 제1,2 수소화 니트릴 부타디엔 고무(HNBR)는 각, 니트릴 부타디엔 고무(NBR)를 수소 첨가 반응시켜 원래 니트릴 부타디엔 고무(NBR)에 포함되어 있던 이중 결합이 단일 결합이 된 것을 의미한다.

[119] 상기 수소화 니트릴 부타디엔 고무는, 전체 중량에 대하여 아크릴로니트릴(Acrylonitrile, AN) 유래의 반복 단위 함유량이 20 중량% 내지 50 중량%일 수 있

으며, 보다 바람직하게는 25 중량% 내지 45 중량%, 가장 바람직하게는 30 중량% 내지 40 중량%일 수 있다.

[120] 본 발명의 고무계 바인더는 중량평균분자량 범위가 상이한 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무와 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 포함한다.

[121] 상기 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무는, 중량평균분자량(Mw)이 10,000 g/mol 내지 100,000 g/mol, 바람직하게는 10,000 g/mol 내지 80,000g/mol, 더욱 바람직하게는 10,000 g/mol 내지 50,000g/mol 일 수 있으며, 리튬 인산철 입자의 용매 젖음성(wetting)과 분산성을 개선하여, 리튬 인산철의 입자 응집을 억제한다.

[122] 또한 상기 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무는, 도전재의 응집을 억제하여, 양극 도전성 네트워크를 개선하며, 도전재가 응집되더라도 선형이 아닌 구형으로 응집시킴에 따라, 도전재가 선형으로 응집된 경우와 비교하여, 응집된 도전재의 비표면적을 최소화한다. 그 결과, 상기 응집된 도전재와 인접하여 리튬 삽입/탈리 반응에 참여하지 못하는 양극 활물질의 표면적이 최소화되므로, 리튬 이차전지의 방전 저항을 낮출 수 있다.

[123] 상기 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량평균분자량(Mw)은 130,000 g/mol 이상, 바람직하게는 150,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol, 더욱 바람직하게는 200,000 g/mol 내지 500,000 g/mol이다. 상기 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량평균분자량(Mw)은 130,000 g/mol 이상일 경우, 양극 활물질층의 접착력과 유연성을 향상시켜, 양극의 압연 밀도를 높일 수 있고, 압연 밀도가 높아짐에 따라 양극 저항이 낮아지는 효과를 가질 수 있다.

[124] 하나의 구체적 예에서, 상기 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무는, 상기 제1 양극 활물질층 내에, 0.01 중량% 내지 0.7 중량%, 바람직하게는 0.05 중량% 내지 0.6 중량%, 더욱 바람직하게는 0.1 중량% 내지 0.5 중량%로 포함될 수 있다. 그리고, 상기 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무는, 상기 제2 양극 활물질층 내에서도, 상기 수치 범위로 포함될 수 있다.

[125] 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 함량이 상기 범위 내일 때, 양극 슬러리는 코팅하기에 적절한 점도를 가질 수 있고, 양극 슬러리 내에서 리튬 인산철, 도전재 및 바인더의 분산성이 우수하다.

[126]

[127] 하나의 구체적 예에서, 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무는, 제1 양극 활물질층 내에 제1 양극 활물질층의 중량을 기준으로 0.9 중량% 이하, 바람직하게는 0.2 내지 0.8 중량%, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 0.6 중량%로 포함된다. 또한, 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무는, 제2 양극 활물질층 내에서, 제2 양극 활물질층의 중량을 기준으로 0.9 중량% 이하, 바람직하게는 0.3 내지 0.9 중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 0.8 중량%로 포함된다.

[128] 또한, 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층을 포함한 전체 양극 활물질층 내에서, 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 총 중량%는 0.9 중량% 이하, 바람직하

게는 0.25 중량% 내지 0.85 중량%, 더욱 바람직하게는 0.35 중량% 내지 0.75 중량%, 가장 바람직하게는 0.4 중량% 내지 0.65 중량% 일 수 있다.

[129] 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무가 상기 범위를 벗어나 과도하게 많이 포함되는 경우, 상기 불소계 바인더와 시너지 효과를 발휘하여 양극 슬러리의 점도를 비약적으로 증가시켜 코팅성을 불량하게 한다. 그 결과 양극의 제조가 불가능할 수 있다. 또한 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무가 상기 범위를 벗어나 너무 적게 포함되는 경우에는 양극의 유연성 및 접착력의 향상 효과가 작을 수 있다. 따라서, 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무는 상기 범위로 포함되는 것이 바람직하다.

[130] 하나의 구체적 예에서, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량%(H1)에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량%(H2)의 비율(=H2/H1)은, 1 내지 3, 바람직하게는 1 내지 2.9, 더욱 바람직하게는 1.1 내지 2.8 일 수 있다. 여기서 중량%란, 제1 양극 활물질층 100중량부를 기준으로 한, 제1 양극 활물질층 내 포함되는 제2 수소화 니트릴계 부타디엔 고부의 중량 비율, 제2 양극 활물질층 100 중량부를 기준으로, 제2 양극 활물질층 내 포함된 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량 비율일 수 있다.

[131] 제1 양극 활물질층 내에 포함된 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량%(H1)에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량%(H2)의 비율(=H2/H1)이 3을 초과하는 경우에는, 제2 양극 활물질층 내에, 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무가 과도하게 많이 포함되는 결과, 제2 양극 활물질층용 슬러리의 점도 상승으로 코팅 성능이 저하될 수 있어 바람직하지 않으며, 반대로 1 미안인 경우에는, 제2 양극 활물질층 내에 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무가 너무 적게 포함되는 결과, 양극 전체의 유연성이 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

[132] 제1 양극 활물질층에 포함되는 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무와, 제2 양극 활물질층에 포함되는 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무는 동일 화합물로서, 이들의 중량평균분자량, 화학식이 동일할 수 있다.

[133] 또한, 제1 양극 활물질층에 포함되는 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무와, 제2 양극 활물질층에 포함되는 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무는 동일 화합물로서, 이들의 중량평균분자량, 화학식이 동일할 수 있다.

[134]

[135] 하나의 구체적 예에서, 상기 제1 양극 활물질층 내에 포함된 상기 불소계 바인더와 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량비는, 90:10 내지 75:25일 수 있고, 바람직하게는 8:1 내지 4:1 일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 7:1 내지 4:1 일 수 있다. 상기 제1 양극 활물질층 내에 포함된 상기 불소계 바인더와 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량비가 상기 수치 범위를 만족하는 경우, 슬러리의 코팅 안정성이 우수하면서도, 집전체와 제1 양극 활물질층 간의 계면 접착력이 우수할 수 있다.

[136] 상기 제2 양극 활물질층 내에 포함된 상기 불소계 바인더와 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량비는, 80:20 내지 60:40일 수 있고, 바람직하게는 75:25 내지 60:40 일 수 있다. 상기 제2 양극 활물질층 내에 포함된 상기 불소계 바인더와 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량비가 상기 수치 범위를 만족하는 경우, 슬러리의 코팅 안정성이 우수하면서도, 양극의 유연성이 우수할 수 있다.

[137]

[138] 또한, 상기 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층에 포함된 불소계 바인더, 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무 및 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 총합은, 양극 활물질층 전체를 기준으로, 1.8 중량% 내지 3.3 중량% 일 수 있다.

[139]

[140] **(3) 도전재**

[141] 본 발명의 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층 각각은, 도전재를 포함한다.

[142] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 그라파이트; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 쉐브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등), 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 수퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다. 바람직하게는, 상기 도전재는 탄소나노튜브일 수 있다. 탄소나노튜브의 도전 네트워크는, 양극 슬러리의 건조 과정에서, 바인더의 들뜸 현상을 완화할 수 있어 본 발명의 양극에 포함되는 도전재로서 바람직하다.

[143] 하나의 구체적 예에서, 제1 양극 활물질층은 제1 양극 활물질층의 중량을 기준으로, 상기 도전재를 0.3 내지 2.0 중량%, 구체적으로 0.6 중량% 내지 1.5 중량%, 보다 구체적으로 0.8 중량% 내지 1.3 중량%로 포함할 수 있다. 또한 제2 양극 활물질층은 제2 양극 활물질층의 중량을 기준으로, 상기 도전재를 0.3 내지 2.0 중량%, 구체적으로 0.6 중량% 내지 1.5 중량%, 보다 구체적으로 0.8 중량% 내지 1.3 중량%로 포함할 수 있다. 제1,2양극 활물질층 내 도전재의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 양극 전도성 네트워크를 확보함으로써 양극의 전기 전도도를 개선할 수 있다.

[144] 또한, 본 발명의 바람직한 일 실시예에서, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 도전재의 중량% C1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 도전재의 중량% C2의 비율(C2/C1)은 0.1 내지 3일 수 있고, 바람직하게는 0.5 내지 2 일수 있으며, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 1 일 수 있다. 집전체와 접하는 제1 양극 활물질층 내에 포함

되는 도전재의 중량%가, 제2 양극 활물질층 내에 포함되는 도전재의 중량%와 동일하거나 많은 경우에는, 제1 양극 활물질층에서 도전재의 들뜸 현상을 완화함에 따라, 제1 양극 활물질층과 집전체 간의 계면 접착력을 더욱 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[145]

[146] 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 양극은, 상기한 양극 활물질, 도전재, 바인더 포함하는 제1 양극 활물질층용 양극용 슬러리와 제2 양극 활물질층용 양극용 슬러리를 제조한 뒤, 상기 양극 집전체 상에 듀얼 슬롯 다이를 이용해 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다.

[147] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 슬러리 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[148]

[149] 본 발명의 일 실시예에 따른 제1 양극 활물질층용 양극용 슬러리 및 제2 양극 활물질층용 양극용 슬러리는 각각 25℃, 2.5/s 의 전단 속도로 측정한 점도가, 5,000 cps 내지 25,000 cps, 구체적으로 6,000 cps 내지 24,000 cps, 보다 구체적으로 6,500 cps 내지 23,000 cps일 수 있다. 상기 범위 내의 점도 값을 갖는 양극용 슬러리는 우수한 저장 안정성과 코팅 공정성을 가질 수 있다.

[150] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은 고로딩 양극으로서, 상기 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층의 로딩량의 합계가 400 mg/25㎠ 내지 700 mg/25㎠, 상세하게는 500 mg/25㎠ 내지 650 mg/25㎠, 더욱 상세하게는 550 mg/25㎠ 내지 650 mg/25㎠의 범위이다. 여기서 상기 로딩량은 집전체의 일면에 적층된 제1,2 양극 활물질층을 기준으로 측정한 로딩량이며, 집전체의 양면에 양극 활물질층이 형성된 경우에는 상기 범위가 두 배가 된다.

[151] 본 발명의 일 실시예에 따른 양극은, 종래의 단일층 양극과 비교해, 적은 바인더 함량으로도 우수한 양극 접착력 및 유연성을 가질 수 있다. 그 결과, 고로딩 양극의 제조가 가능하고, 양극의 탈리가 방지됨으로써 이차전지의 셀 저항이 감소하며, 전지의 용량 및 출력 특성이 향상되고, 제조 공정에서 발생하는 불량을 줄일 수 있다.

[152] 본 발명의 양극은, 90도 박리 테스트(90° peel test)를 통해 측정한 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 22 gf/20mm 이상, 구체적으로 23gf/20mm 내지 80gf/20mm, 더욱 구체적으로는 35 내지 65 gf/20mm 범위이다.

[153] 또한, 본 발명의 양극은, 양극 활물질층 상에 파이별 측정봉을 접촉시킨 후, 양극의 단면을 들어올리는 유연성 테스트 시, 5파이(ø) 이하, 구체적으로 4파이(ø) 이하, 더욱 구체적으로 1.5파이(ø) 내지 3.5파이(ø)의 측정봉에서 크랙이 발생하는 유연성을 갖는다.

[154]

[155] 리튬 이차전지

[156] 다음으로, 본 발명에 따른 리튬 이차전지에 대해 설명한다.

[157]

[158] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는 양극, 음극, 음극 사이에 개재된 분리막, 및 전해질을 포함할 수 있다.

[159]

[160] 상기 리튬 이차전지에 있어서 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 예컨대 양극은, 집전체; 집전체 상에 형성된 제1 양극 활물질층; 및 상기 제1 양극 활물질층 상에 형성된 제2 양극 활물질층을 포함하는 양극으로서, 상기 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층은 각각, 리튬 인산철, 불소계 바인더, 고무계 바인더 및 도전재를 포함하고, 상기 고무계 바인더는, 중량평균분자량(Mw)이 10,000 g/mol 내지 100,000 g/mol 인 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무와, 중량평균분자량(Mw)이 130,000 g/mol 이상인 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 포함하며, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)은 1 이하, 바람직하게는 0.5 내지 1일 수 있다.

[161] 상기 양극에 대해서는 앞에서 상세히 설명하였으므로, 중복된 설명은 생략하기로 한다.

[162] 상기 음극은, 예를 들어 음극 집전체 상에, 음극 활물질, 음극 바인더, 음극 도전재를 포함하는 음극 형성용 조성물을 제조한 후 이를 음극 집전체 위에 도포하여 제조될 수 있다.

[163] 상기 음극 활물질로는 특별히 제한되지 않으며, 통상 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소, 고결정성 탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; 또는 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있다. 또, 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)를 들 수 있으며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정치피계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소를 들 수 있다. 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있으며, 또, 상기 음극 활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다.

[164] 상기 음극 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 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 음극 도전재는 통상적으로 음극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 구체적으로 1 내지 20중량%, 보다 구체적으로 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[165] 상기 음극 바인더는 음극 활물질 입자들 간의 부착 및 음극 활물질과 음극 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, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 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 음극 바인더는 음극 활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%, 구체적으로 1 내지 20중량%, 보다 구체적으로 1 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[166] 한편, 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.

[167] 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 ㎛ 내지 500 ㎛의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 음극 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.

[168]

[169] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 분리막은 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용 가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 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, 상기 분리막은 0.01㎛ 내지 10㎛의 기공직경 및 5㎛ 내지 300㎛의 두께를 갖는 다공성 박막일 수 있다.

[170]

[171] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 전해질은 전해질에 통상적으로 사용되는 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[172] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 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 등이 사용될 수 있다.

[173] 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다.

[174] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. LiCl, LiI, 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염은 상기 전해질 내에 대략 0.6mol% 내지 2mol%의 농도로 포함되는 것이 바람직하다.

[175] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명 특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 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. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[176]

[177] 본 발명의 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막을 배치하여 전극 조립체를 형성하고, 상기 전극 조립체는 원통형 전지 케이스 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음 전해질을 주입하여 제조할 수 있다. 또는, 상기 전극 조립체를 적층한 후, 이를 전해질에 함침시키고 얻어진 결과물을 전지 케이스에 넣어 밀봉하여 제조할 수도 있다.

[178] 본 발명의 리튬 이차전지를 제조 시에는 전극 조립체를 건조시켜 양극 제조 시 사용된 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 아세톤, 에탄올, 프로필렌 카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 에틸렌카보네이트, 다이메틸카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유기 용매를 제거할 수 있다. 만약, 전해질로서 양극 제조시 사용한 유기 용매와 동일한 성분의 전해질을 사용하는 경우에는 상기 전극 조립체를 건조하는 공정을 생략할 수 있다.

[179]

[180] 이상 상술한 리튬 이차전지와 달리, 본 발명의 다른 실시예에 따른 리튬 이차전지는 전고체 전지일 수 있다.

[181]

[182] 상기 전지 케이스는 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[183]

[184] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS) 및 하이브리드 전기 자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[185]

[186] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[187]

[188] **실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 5**

[189] (1) 제1 양극 활물질층용 양극 슬러리의 제조

[190] 도전재로서 탄소나노튜브(CNT)와 고무계 바인더로서 중량평균분자량(Mw)이 30,000 g/mol인 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무(제1 HNBR)가 포함된 분산액을 준비하였다.

[191] 리튬 인산철로서 평균 입경 D_{50}이 1.0μm, 단일체 구조의 1차 입자인 $LiFePO_4$, 도전재로 탄소나노튜브(CNT), 불소계 바인더로 중량평균분자량(Mw)이 630,000 g/mol 인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF), 고무계 바인더로서 중량평균분자량(Mw)이 310,000 g/mol인 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무(제2 HNBR) 및 상기 분산액을 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 투입한 후, Homo-disperse를 사용하여 2500 rpm에서 90분 동안 혼합하여 제1 양극 활물질층용 양극 슬러리를 제조하였다.

[192] 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 5의 각 제1 양극 활물질층용 양극 슬러리 내에서, 리튬 인산철, 도전재, 불소계 바인더, 제1 수소화 니트릴 부타

디엔 고무 및 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량비는 표 1과 같이 조절하여, 각 제1 양극 활물질층용 양극 슬러리를 제조하였다.

[193]

[194] (2) 제2 양극 활물질층용 양극 슬러리의 제조

[195] 양극 슬러리 내에서, 리튬 인산철, 도전재, 불소계 바인더, 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무 및 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량비를 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는, 제1 양극 활물질층용 양극 슬러리의 제조 방법과 동일한 방법으로, 실시예 1 내지 실시예 6 및 비교예 1 내지 비교예 5의 각 2 양극 활물질층용 양극 슬러리를 제조하였다.

[196]

[197] (3) 양극의 제조

[198] 듀얼 슬롯 다이 코터를 이용해, 알루미늄 호일 상에, 제1 양극 활물질층용 양극 슬러리를 300mg/25㎠, 제2 양극 활물질층용 양극 슬러리를 300mg/25㎠의 로딩량으로 코팅하되, 제2 양극 활물질층용 양극 슬러리가 제1 양극 활물질층용 양극 슬러리 상에 적층되도록 코팅하였다.

[199] 이후, 상기 양극 슬러리의 고형분 함량이 99.0 중량% 이상이 되도록 130℃에서 5분 동안 열풍 건조하였다. 이후, 양극 활물질층의 공극률(porosity)이 29%가 되도록 상기 건조된 양극 슬러리를 압연하여 양극을 제조하였다.

[200] [표1]

		양극 활물질	도전재	바인더			PVDF 중량: 제2 HNBR의 중량	제2 양극 활물질층 내 PVDF 중량/제1 양극 활물질층 내 PVDF 중량	제2 양극 활물질층 내 제2 HNBR 중량%/제1 양극 활물질층 내 제2 HNBR 중량%
		리튬 인산철 (중량부)	탄소나노튜브 (중량부)	PVdF (중량부)	제1 HNBR (중량부)	제2 HNBR (중량부)			
실시예 1	제2 양극 활물질층	96.44	1.2	1.4	0.36	0.6	7:3	0.64	1.2
	제1 양극 활물질층	96.26	0.8	2.2	0.24	0.5	81.5:18.5		

실시예 2	제2 양극 활물질층	95.99	1.2	1.8	0.36	0.65	73.5:26.5	0.82	1.3
	제1 양극 활물질층	95.74	1.2	2.2	0.36	0.5	81.5:18.5		
실시예 3	제2 양극 활물질층	96.4	1.0	1.5	0.3	0.8	65.2:34.8	0.68	2.67
	제1 양극 활물질층	96.72	0.6	2.2	0.18	0.3	88:12		
실시예 4	제2 양극 활물질층	96.3	1.0	1.8	0.3	0.6	75:25	0.82	2.0
	제1 양극 활물질층	96.72	0.6	2.2	0.18	0.3	88:12		
실시예 5	제2 양극 활물질층	96.3	1.0	1.8	0.3	0.6	75:25	1.0	1.2
	제1 양극 활물질층	96.92	0.6	1.8	0.18	0.5	78.3:21.7		
실시예 6	제2 양극 활물질층	97.32	0.6	1.4	0.18	0.5	73.7: 26.3	0.54	1.0
	제1 양극 활물질층	95.6	1.0	2.6	0.3	0.5	83.9:16.1		
비교예 1	제2 양극 활물질층	96.26	0.8	2.2	0.24	0.5	81.5:18.5	1.57	0.83

	제1 양극 활물질층	96.44	1.2	1.4	0.36	0.6	7:3		
비교예 2	제2 양극 활물질층	96.44	1.2	2.0	0.36	0	-	0.74	-
	제1 양극 활물질층	96.26	0.8	2.7	0.24	0	-		
비교예 3	제2 양극 활물질층	96.8	1.2	1.4	0	0.6	7:3	0.64	1.2
	제1 양극 활물질층	96.5	0.8	2.2	0	0.5	81.5:18.5		
비교예 4	제2 양극 활물질층	95.94	1.2	1.4	0.36	1.1	56:44	0.64	11
	제1 양극 활물질층	96.66	0.8	2.2	0.24	0.1	96:4		
비교예 5	제2 양극 활물질층	96.55	1.2	1.8	0.36	0.09	95:5	0.82	0.10
	제1 양극 활물질층	95.33	1.2	2.2	0.36	0.91	71:29		

[201] **상기 HNBR은 수소화 니트릴 부타디엔 고무임.

[202]

[203] **실험예 1: 불소 중량의 측정**

[204] 실시예 및 비교예에 따른 제1 양극 활물질층과 제2 양극 활물질층을 각각 긁어내어 100mg의 시료를 각 채취한 후, 연소 반응기법을 이용해, 각 시료에 포함된 불소의 중량을 측정하고, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)을 계산해 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[205] 각 시료에 포함된 불소의 중량을 측정하기 위해, 제1 양극 활물질층의 시료와 제2 양극 활물질층의 시료를 고압의 산소 조건(40 atm)에서 완전 연소시키면서 발생한 가스를 흡수액 용액에 포집하였다. 가스 포집용 흡수액은, 2.52 g $NaHCO_3$와 2.52 g Na_2CO_3가 포함된 1 L 용액이고, 상기 가스 포집용 흡수액에 불소 이온이 흡수 또는 용해되면, 이온 크로마토그래피를 이용하여 각 시료의 불소 중량을 측정하였다. 이온 크로마토그래피 컬럼 및 분석 조건은 다음과 같다.

[206] 이온 크로마토그래피: ICS-3000

[207] 컬럼(column): IonPac AS18(4 × 250mm)

[208] 검출기: suppressed conductivity detector

[209] SRS current: 76Ma

[210] Injection volume: 20uL

[211] 동일한 시험을 3회 반복하여 평균치를 나타내었다.

[212] 이온 크로마토그래피 분석 결과를 바탕으로, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)을 표 2에 나타내었다.

[213]

[214] **실험예 2: 양극의 접착력 테스트**

[215] 실시예 및 비교예에서 각 제조한 양극을, 130℃의 온도에서 2시간 진공 건조한 후, 각각의 양극 활물질층과 양극 집전체 사이의 접착력을 측정하여 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[216] 구체적으로, 상기 실시예 및 비교예에서 제조한 양극을 150 mm, 폭 20 mm로 재단하고, 양극 표면을 길이 75 mm, 폭 25 mm인 슬라이드 글라스에 길이 방향으로 양면 테이프를 이용하여 부착하였다. 즉, 양극의 길이 방향의 절반에 해당하는 영역에 슬라이드 글라스가 부착되도록 하였다. 그리고, 양면 테이프가 균일하게 부착되도록 롤러를 10회 문질러 평가 시료를 제조하였다.

[217] 다음으로, 평가 시료의 슬라이드 글라스 부위를 만능재료시험기(Universal Testing Machine, UTM)(제품명: LS5, 제조사: LLOYD)의 샘플 스테이지에 고정하고, 슬라이드 글라스가 부착되지 않은 양극 절반부를 UTM 장비의 로드셀에 연결하였다. 로드셀을 100 mm/min의 속도로, 90°로 힘을 가해, 50 mm까지 이동시키며 로드셀에 인가되는 하중을 측정하였다. 이때 주행 구간 중 20 mm 내지 40 mm 구간에서 측정된 하중의 평균값을 구한다. 이를 총 5회 반복하여 그 평균값을 각 시료의 양극 접착력(gf/20mm)으로 평가하였다.

[218]

[219] **실험예 3: 양극의 유연성 테스트**

[220] 상기 실시예 및 비교예에서 각 제조한 양극을, 130℃의 온도에서 2시간 진공 건조한 후, 각 제조한 양극의 유연성을 측정하여, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[221] 구체적으로, 상기 실시예 1~6, 비교예 1~5에서 각 제조한 양극을 가로 10cm 세로 30cm로 컷팅하고, 2.5 ø, 3 ø, 4 ø, 5 ø, 6 ø, 7 ø, 8 ø, 9 ø, 10 ø 의 직경을 가지는 측

정봉을 준비한 후, 컷팅된 각각의 양극의 양극 집전체 면이 상기 측정봉에 대면하도록 한 상태에서, 컷팅된 각각의 양극을 반으로 구부려, 분당 10mm의 속도로 양극 양쪽 끝을 들어올린다. 이때 UTM 에 측정되는 힘이 5N이 될 때까지 들어올린다. 파이별로 측정하여 전극에 크랙이 생기는지 광학현미경을 통해 관찰하고 크랙이 없을 경우 더 작은 파이로 테스트를 진행한다. 이에 따라 크랙이 발생하는 측정봉의 직경(ø)을 표 2에 나타내었다.

[222]

[223] **실험예 4: 제1,2 양극 활물질층용 양극 슬러리의 점도**

[224] 상기 실시예 및 비교예에서 각 제조한 제1 양극 활물질층용 양극 슬러리의 점도 및 제2 양극 활물질층용 양극 슬러리의 점도를 측정하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[225] 구체적으로, 제1 양극 활물질층용 양극 슬러리 및 제2 양극 활물질층용 양극 슬러리 각각을 상온, 상대습도 1%의 조건에서 1시간동안 쿨링(cooling)한 뒤, 점도계(Brookfield)를 이용하여 25℃에서 2.5/s 의 전단 속도(shear rate)로 양극 슬러리의 점도를 측정하였다. 점도 측정은 제1 양극 활물질층용 양극 슬러리 및 제2 양극 활물질층용 양극 슬러리의 제조 후 쿨링 시간을 포함하여 2시간 이내에 실시하였다.

[226] [표2]

	양극 슬러리의 점도 (cps)		**P2/P1**	**접착력 (gf/20mm)**	**유연성 (ø)**
실시예 1	제2 양극 슬러리	14700	0.64	39	2.5
	제1 양극 슬러리	11900			
실시예 2	제2 양극 슬러리	14300	0.82	56	2.5
	제1 양극 슬러리	14500			
실시예 3	제2 양극 슬러리	12200	0.68	38	2.5
	제1 양극 슬러리	11100			
실시예 4	제2 양극 슬러리	9700	0.82	41	3
	제1 양극 슬러리	11100			
실시예 5	제2 양극 슬러리	9700	1	24	3
	제1 양극 슬러리	14800			
실시예 6	제2 양극 슬러리	12300	0.54	65	2.5
	제1 양극 슬러리	12900			
비교예 1	제2 양극 슬러리	11900	1.57	12.6	3
	제1 양극 슬러리	14700			

비교예 2	제2 양극 슬러리	9100	0.74	44	10 초과
	제1 양극 슬러리	10700			
비교예 3	제2 양극 슬러리	-	-	-	-
	제1 양극 슬러리	-			
비교예 4	제2 양극 슬러리	52200	-	-	-
	제1 양극 슬러리	13100			
비교예 5	제2 양극 슬러리	8400	-	-	-
	제1 양극 슬러리	38300			

[227] 상기 표 2를 참조하면, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)이 1을 초과하는 비교예 1에 따른 양극은, 실시예에 따른 양극과 비교하여 접착력이 열위이다.

[228] 비교예 2에 따른 양극은, 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 포함하지 않음에 따라, 실시예에 따른 양극과 비교하여 양극의 유연성이 열위이다.

[229] 비교예 3에 따른 양극은, 제1,2 양극 활물질층용 양극 슬러리 중에, 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 포함하지 않음에 따라, 슬러리 중에 포함된 리튬 인산철 및 도전재의 응집이 심하여, 듀얼 슬롯 다이 코터를 이용해 양극의 제조가 불가능하였다.

[230] 비교예 4에 따른 양극은, 제2 양극 활물질층용 양극 슬러리의 점도가 너무 높아서, 코팅 성능이 저하되어 듀얼 슬롯 다이 코터를 이용해 양극의 제조가 불가능하였고, 비교예 5에 따른 양극은, 제1 양극 활물질층용 양극 슬러리의 점도가 너무 높아, 양극의 제조가 불가능하였다.

[231]

[232] 위와 같이 본 발명에 따른 양극은, 제1,2 양극 활물질층을 포함하고, 제1,2 양극 활물질층은 각각 불소계 바인더, 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무, 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무 및 도전재를 소정의 중량비율로 포함함에 따라, 550 mg/25㎠ 내지 750 mg/25㎠ 수준의 로딩량을 확보하면서도, 우수한 양극 접착력 및 유연성을 가질 수 있다. 그 결과, 고로딩 양극의 제조가 가능하고, 양극의 탈리가 방지됨으로써 이차전지의 셀 저항이 감소하며, 전지의 용량 및 출력 특성이 향상되고, 제조 공정에서 발생하는 불량을 줄일 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 집전체; 집전체 상에 형성된 제1 양극 활물질층; 및 상기 제1 양극 활물질층 상에 형성된 제2 양극 활물질층을 포함하는 양극으로서,
상기 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층은 각각, 리튬 인산철, 불소계 바인더, 고무계 바인더 및 도전재를 포함하고,
상기 고무계 바인더는, 중량평균분자량(Mw)이 10,000 g/mol 내지 100,000 g/mol 인 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무와, 중량평균분자량(Mw)이 130,000 g/mol 이상인 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 포함하며,
제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)은 1 이하인 양극.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 불소의 중량 P2의 비율(P2/P1)은 0.5 내지 1 인 양극.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질층은, 제1 양극 활물질층의 중량을 기준으로 상기 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 0.9 중량% 이하로 포함하는 양극.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질층 내에 포함된 상기 불소계 바인더와 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량비는, 90:10 내지 75:25이며,
상기 제2 양극 활물질층 내에 포함된 상기 불소계 바인더와 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량비는, 80:20 내지 60:40인 양극.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질층은, 제1 양극 활물질층의 중량을 기준으로,
상기 리튬 인산철을 93.5 내지 97.99 중량%;
상기 불소계 바인더을 1.5 내지 3.0 중량%;
상기 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 0.01 내지 0.7 중량%;
상기 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 0.2 내지 0.8 중량%;
상기 도전재를 0.3 내지 2.0 중량%로 포함하는 양극.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제2 양극 활물질층은, 제2 양극 활물질층의 중량을 기준으로,
상기 리튬 인산철을 94.2 내지 98.49 중량%;
상기 불소계 바인더를 0.9 내지 2.2 중량%;
상기 제1 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 0.01 내지 0.7 중량%;
상기 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무를 0.3 내지 0.9 중량%;
상기 도전재를 0.3 내지 2.0 중량%로 포함하는 양극.

[청구항 7] 제1항에 있어서,

상기 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량평균분자량(Mw)은 150,000 g/mol 내지 1,000,000 g/mol 인 양극.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질층에 포함되는 불소계 바인더와, 제2 양극 활물질층 포함되는 불소계 바인더는, 동일한 화합물인 양극.

[청구항 9] 제1항에 있어서, 제1 양극 활물질층 내에 포함된 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량%(H1)에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 제2 수소화 니트릴 부타디엔 고무의 중량%(H2) 비율(=H2/H1)은 1 내지 3 인 양극.

[청구항 10] 제1항에 있어서, 상기 리튬 인산철은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 양극.

[화학식 1]

$Li_{1+a}Fe_{1-x}M_x(PO_{4-b})X_b$

(상기 화학식 1에서, M은 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하고, X는 F, S 및 N 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하며, 그리고, a, b, x는 각각 $-0.5\leq a\leq 0.5$, $0\leq b\leq 0.1$, $0\leq x\leq 0.5$이다)

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 도전재는, 탄소나노튜브인 리튬 이차전지용 양극.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
제1 양극 활물질층 내에 포함된 도전재의 중량% C1에 대한 제2 양극 활물질층 내에 포함된 도전재의 중량% C2의 비율(C2/C1)은 0.5 내지 2인 양극.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 제1 양극 활물질층 및 제2 양극 활물질층의 로딩량의 합계는 400 mg/25㎠ 내지 700 mg/25㎠ 범위인 양극.

[청구항 14] 제1항에 있어서,
알루미늄 박막으로부터 상기 제1 양극 활물질층을 90°로 박리하는 접착력 테스트에서 측정되는 양극 접착력이 22 gf/20mm 이상인 양극.

[청구항 15] 제1항에 있어서,
양극 활물질층 상에 파이별 측정봉을 접촉시킨 후, 양극의 단면을 들어올리는 유연성 테스트 시, 5파이(ø) 이하의 측정봉에서 크랙이 발생하는 양극.

[청구항 16] 제1항 내지 제15항 중 어느 하나의 항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/016734

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/136(2010.01)i; **H01M 4/58**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)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 4/136(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 6/18(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 이차전지(lithium secondary battery), 양극 활물질(cathode active material), 바인더(binder), 불소(fluorine), 수소화 니트릴 부타디엔 고무(hydrogenated nitrile butadiene rubber, HNBR), 리튬 인산철(lithium iron phosphate, LFP), 접착력(adhesive strength), 중량 평균 분자량(weight-average molecular weight, Mw)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2022-0128304 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 20 September 2022 (2022-09-20) See claims 1 and 3; and paragraphs [0085], [0099] and [0145]-[0147].	1-16
A	KR 10-2016-0146580 A (LG CHEM, LTD.) 21 December 2016 (2016-12-21) See entire document.	1-16
A	KR 10-2018-0107759 A (LG CHEM, LTD.) 02 October 2018 (2018-10-02) See entire document.	1-16
A	KR 10-2020-0142340 A (SK INNOVATION CO., LTD.) 22 December 2020 (2020-12-22) See entire document.	1-16
A	JP 2017-069195 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CORP.) 06 April 2017 (2017-04-06) See entire document.	1-16

☐ 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
24 January 2024	**25 January 2024**

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/KR2023/016734

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2022-0128304 A	20 September 2022	CN 115516661 A	23 December 2022
		EP 4181229 A1	17 May 2023
		JP 2023-541161 A	28 September 2023
		WO 2022-191645 A1	15 September 2022
KR 10-2016-0146580 A	21 December 2016	CN 107580732 A	12 January 2018
		CN 107580732 B	27 October 2020
		EP 3309879 A1	18 April 2018
		EP 3309879 A4	02 May 2018
		EP 3309879 B1	03 October 2018
		JP 2018-523281 A	16 August 2018
		JP 6732294 B2	29 July 2020
		KR 10-1937897 B1	14 January 2019
		US 10476081 B2	12 November 2019
		US 2018-0159131 A1	07 June 2018
		WO 2016-200223 A1	15 December 2016
KR 10-2018-0107759 A	02 October 2018	CN 109845005 A	04 June 2019
		CN 109845005 B	08 April 2022
		EP 3525270 A1	14 August 2019
		EP 3525270 B1	15 December 2021
		JP 2020-515014 A	21 May 2020
		JP 7041814 B2	25 March 2022
		KR 10-2178878 B1	16 November 2020
		PL 3525270 T3	02 May 2022
		US 11038175 B2	15 June 2021
		US 2020-0028174 A1	23 January 2020
		WO 2018-174616 A1	27 September 2018
KR 10-2020-0142340 A	22 December 2020	CN 112086676 A	15 December 2020
		EP 3751644 A1	16 December 2020
		US 2020-0395603 A1	17 December 2020
JP 2017-069195 A	06 April 2017	CN 106560946 A	12 April 2017
		CN 106560946 B	20 April 2021
		JP 6876951 B2	26 May 2021
		US 10103407 B2	16 October 2018
		US 10707534 B2	07 July 2020
		US 10985405 B2	20 April 2021
		US 2017-0098862 A1	06 April 2017
		US 2019-0006716 A1	03 January 2019
		US 2020-0295405 A1	17 September 2020

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/016734

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/136(2010.01)i; **H01M 4/58**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/136(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 6/18(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 이차전지(lithium secondary battery), 양극 활물질(cathode active material), 바인더(binder), 불소(fluorine), 수소화 니트릴 부타디엔 고무(hydrogenated nitrile butadiene rubber, HNBR), 리튬 인산철(lithium iron phosphate, LFP), 접착력(adhesive strength), 중량 평균 분자량(weight-average molecular weight, Mw)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2022-0128304 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.09.20 청구항 1, 3; 단락 [0085], [0099], [0145]-[0147]	1-16
A	KR 10-2016-0146580 A (주식회사 엘지화학) 2016.12.21 전체 문헌	1-16
A	KR 10-2018-0107759 A (주식회사 엘지화학) 2018.10.02 전체 문헌	1-16
A	KR 10-2020-0142340 A (에스케이이노베이션 주식회사) 2020.12.22 전체 문헌	1-16
A	JP 2017-069195 A (PANASONIC IP MANAGEMENT CORP.) 2017.04.06 전체 문헌	1-16

☐ 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 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년01월24일(24.01.2024)	**2024년01월25일(25.01.2024)**

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**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/016734

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2022-0128304 A	2022/09/20	CN 115516661 A	2022/12/23
		EP 4181229 A1	2023/05/17
		JP 2023-541161 A	2023/09/28
		WO 2022-191645 A1	2022/09/15
KR 10-2016-0146580 A	2016/12/21	CN 107580732 A	2018/01/12
		CN 107580732 B	2020/10/27
		EP 3309879 A1	2018/04/18
		EP 3309879 A4	2018/05/02
		EP 3309879 B1	2018/10/03
		JP 2018-523281 A	2018/08/16
		JP 6732294 B2	2020/07/29
		KR 10-1937897 B1	2019/01/14
		US 10476081 B2	2019/11/12
		US 2018-0159131 A1	2018/06/07
		WO 2016-200223 A1	2016/12/15
KR 10-2018-0107759 A	2018/10/02	CN 109845005 A	2019/06/04
		CN 109845005 B	2022/04/08
		EP 3525270 A1	2019/08/14
		EP 3525270 B1	2021/12/15
		JP 2020-515014 A	2020/05/21
		JP 7041814 B2	2022/03/25
		KR 10-2178878 B1	2020/11/16
		PL 3525270 T3	2022/05/02
		US 11038175 B2	2021/06/15
		US 2020-0028174 A1	2020/01/23
		WO 2018-174616 A1	2018/09/27
KR 10-2020-0142340 A	2020/12/22	CN 112086676 A	2020/12/15
		EP 3751644 A1	2020/12/16
		US 2020-0395603 A1	2020/12/17
JP 2017-069195 A	2017/04/06	CN 106560946 A	2017/04/12
		CN 106560946 B	2021/04/20
		JP 6876951 B2	2021/05/26
		US 10103407 B2	2018/10/16
		US 10707534 B2	2020/07/07
		US 10985405 B2	2021/04/20
		US 2017-0098862 A1	2017/04/06
		US 2019-0006716 A1	2019/01/03
		US 2020-0295405 A1	2020/09/17