

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국

(43) 국제공개일  
2021년 6월 24일 (24.06.2021)



(10) 국제공개번호  
**WO 2021/125873 A1**

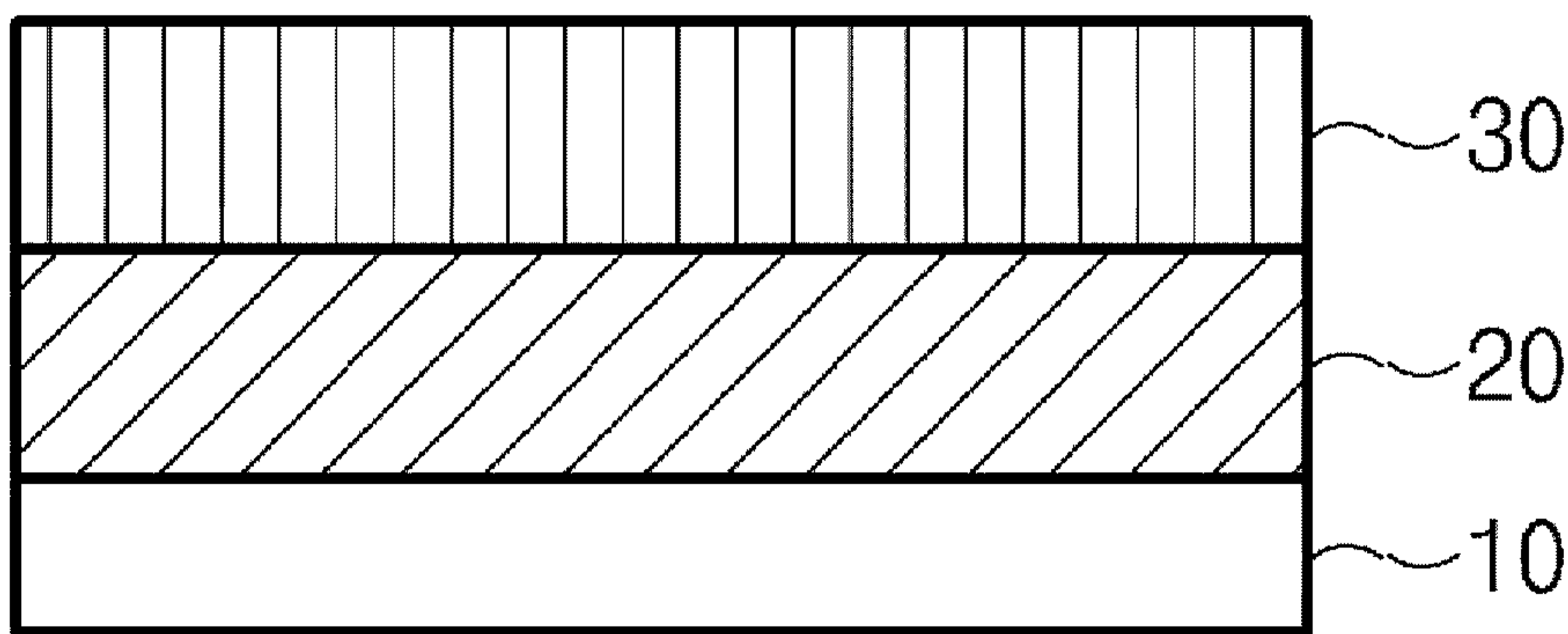
- (51) 국제특허분류:
 

<i>H01M 4/131</i> (2010.01)	<i>H01M 4/58</i> (2010.01)
<i>H01M 4/136</i> (2010.01)	<i>H01M 4/62</i> (2006.01)
<i>H01M 4/505</i> (2010.01)	<i>H01M 10/052</i> (2010.01)
<i>H01M 4/525</i> (2010.01)	<i>H01M 4/02</i> (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/018647
- (22) 국제출원일: 2020년 12월 18일 (18.12.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2019-0172316 2019년 12월 20일 (20.12.2019)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김동휘 (KIM, Dong Hwi); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이대진 (LEE, Dae Jin); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 황진태 (HWANG, Jin Tae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김형일 (KIM, Hyeong Il); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 채슬기 (CHAE, Seul Ki); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 정왕모 (JUNG, Wang Mo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이동훈 (LEE, Dong Hun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지

100



(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode comprising positive electrode active material layer formed on a positive electrode current collector, and a lithium secondary battery comprising the positive electrode, the positive electrode active material layer being formed on the positive electrode current collector and having a two-layer structure comprising: a first positive electrode active material layer comprising a first positive electrode active material represented by chemical formula 1 and second positive electrode active material represented by chemical formula 2; and a second positive electrode active material layer formed on the first positive electrode active material layer and comprising third positive electrode active material represented by chemical formula 1, wherein the third positive electrode active material has an average particle size,

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

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

---

$D_{50}$ , which is the same as or different from the average particle size,  $D_{50}$ , of the first positive electrode active material.

(57) 요약서: 본 발명은 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질 층을 포함하는 양극에 있어서, 상기 양극 활물질 층은 양극 집전체 상에 형성된 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질 및 화학식 2로 표시되는 제2 양극 활물질을 포함하는 제1 양극 활물질 층; 및 상기 제1 양극 활물질 층 상에 형성되고, 화학식 1로 표시되는 제3 양극 활물질을 포함하는 제2 양극 활물질 층;을 포함하는 2층 구조이며, 상기 제3 양극 활물질은 평균 입경  $D_{50}$ 이 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경  $D_{50}$ 과 동일하거나 상이한 것인 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지

#### 기술분야

- [1] 본 출원은 2019년 12월 20일 한국 특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2019-0172316호의 출원일 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

#### 배경기술

- [3] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [4] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 전이금속 복합 산화물이 이용되고 있으며, 이 중에서도 작용전압이 높고 용량 특성이 우수한  $\text{LiCoO}_2$  등의 리튬 코발트 복합금속 산화물이 주로 사용되고 있다. 그러나,  $\text{LiCoO}_2$ 는 탈리튬에 따른 결정 구조의 불안정화로 열적 특성이 매우 열악하고, 고가이기 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 한계가 있다.
- [5] 상기  $\text{LiCoO}_2$ 를 대체하기 위한 재료로서, 리튬 망간계 산화물( $\text{LiMnO}_2$  또는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  등), 리튬 인산철 화합물( $\text{LiFePO}_4$  등) 또는 리튬 니켈 복합금속 산화물( $\text{LiNiO}_2$  등) 등이 개발되고 있다. 이 중, 리튬 망간계 산화물은 고전압에서의 산화 안정성이 열위하기 때문에 안정성이 저하되는 문제점이 있고, 또한 출력 특성이 기존에 사용되는 양극 활물질 대비 열위하다는 문제점이 있었다.
- [6] 따라서, 구조안정성 및 출력 특성을 개선할 수 있는 리튬 망간계 산화물에 대한 개발이 요구되고 있다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 기술적 과제

- [7] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 기술적 과제는 2층 구조의 양극 활물질 층을 포함함으로써 출력 특성 및 안정성이 개선된 양극을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 제2 기술적 과제는 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

##### 과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질 층을 포함하는 양극에 있어서,

상기 양극 활물질 층은 양극 집전체 상에 형성된 하기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2 양극 활물질을 포함하는 제1 양극 활물질 층; 및 상기 제1 양극 활물질 층 상에 형성되고, 하기 화학식 1로 표시되는 제3 양극 활물질을 포함하는 제2 양극 활물질 층;을 포함하는 2층 구조이며,  
 [10] 상기 제3 양극 활물질은 평균 입경  $D_{50}$ 이 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경  $D_{50}$ 과 동일하거나 상이한 것인 양극을 제공한다.

[11] [화학식 1]

[12]  $Li_{1+a}Mn_{2-b}M^1_bO_{4-c}A_c$

[13] 상기 화학식 1에서,  $M^1$ 은 Al, Li, Mg, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이고, A는 F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이며,  $0 \leq a \leq 0.05$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.1$ 이고,

[14] [화학식 2]

[15]  $Li_{1+a1}Mn_zFe_{1-z}PO_{4+y}A^1_y$

[16] 상기 화학식 2에서,  $A^1$ 은 F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이며,  $0 \leq a1 \leq 0.03$ ,  $0 \leq y \leq 0.8$ ,  $0 < z < 1$ 이다.

[17]

[18] 또한, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

### 발명의 효과

[19] 본 발명에 따르면, 2층 구조의 양극 활물질 층을 포함하는 양극을 제조함으로써, 이를 전지에 적용시 출력 특성 및 안정성을 개선할 수 있다.

[20] 또한, 상기 2층 구조의 양극 활물질 층 각각에 포함되는 도전재를 상이하게 함에 따라 출력 특성을 개선하는 효과를 달성할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[21] 도 1은 본 발명에 따른 2층 구조를 가지는 양극의 구조도이다.

[22] 도 2는 종래 단층 구조를 가지는 양극의 구조도이다.

[23] [부호의 설명]

[24] 10: 집전체

[25] 20: 제1 양극 활물질 층

[26] 30: 제2 양극 활물질 층

[27] 20': 양극 활물질 층

[28] 100: 양극

### 발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[30]

[31] 본 발명에 있어서, '결정립(Crystalline)'은 규칙적인 원자 배열을 갖는 단결정 입자 단위를 의미한다. 상기 결정립의 크기는 양극 활물질 분말을 X-선

회절분석하여 얻어진 XRD 데이터를 Rietveld refinement 방법으로 분석하여 측정할 수 있다. 이때, 상기 X선 회절 분석은 LynxEye XE-T-position sensitive detector가 장착된 Bruker D8 Endeavor(Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda=1.54\text{\AA}$ )를 이용하여, 일반 분말용 홀더(holder)의 홈에 시료를 넣고, 슬라이드 글라스(slide glass)를 이용하여 시료 표면을 고르게 하고, 시료 높이가 홀더의 가장자리에 일치하도록 충전한 다음, FDS 0.5°, 2 $\theta=15^\circ \sim 90^\circ$ 영역에 대하여 스텝 사이즈(step size)=0.02°, total scan time=약 20분 조건으로 측정하였다. 결정립의 크기 분석 시에 instrumental broadening은 Bruker TOPAS 프로그램에 내장되어 있는 Fundamental Parameter Approach(FPA)를 이용하여 고려되었고, 피팅(fitting) 시 측정 범위의 전체 피크들을 사용하였다,

- [32] 본 발명에 있어서 “평균 입경  $D_{50}$ ”은, 입경에 따른 면적 누적 분포의 50% 지점에서의 입경을 의미한다. 이는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저 빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절 패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다. 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 면적 누적 분포의 50%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써,  $D_{50}$ 을 측정할 수 있다.

[33]

[34] **양극**

- [35] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지용 양극은, 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질 층을 포함하는 양극에 있어서, 상기 양극 활물질 층은 양극 집전체 상에 형성된 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 포함하는 제1 양극 활물질 층; 및 상기 제1 양극 활물질 층 상에 형성되고, 제3 양극 활물질을 포함하는 제2 양극 활물질 층;을 포함하는 2층 구조인 것이다.

[36]

- [37] 이하, 본 발명에 따른 이차전지용 양극을 보다 상세히 설명한다.

[38]

- [39] 먼저, 본 발명에 따른 상기 양극은 양극 집전체 상에 2층 구조의 양극 활물질 층이 형성된 구조이다.

[40]

상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 $\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[41]

- [42] 본 발명에 따른 상기 양극(100)은 도 1에 나타낸 바와 같이, 양극 집전체(10) 상에 형성된 제1 양극 활물질 층(20) 및 상기 제1 양극 활물질 층(20) 상에 형성된 제2 양극 활물질 층(30)을 포함하는 2층 구조이다.
- [43] 2층 구조의 양극 활물질 층을 사용함으로써 종래 도 2에 도시된 바와 같은 단층 구조의 양극 활물질 층(20')을 적용한 양극 사용시 고전압에서 산화 안정성 저하 등의 문제로 적용하지 못했던 고용량의  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  양극 활물질의 적용이 가능하고, 이에 따라 이차전지의 출력 특성을 개선할 수 있다. 또한, 각 양극 활물질의 종류에 따라 적절한 도전재와 바인더의 혼합 비율이 다르기 때문에, 이를 각각 적용할 경우 겔화(gelation)에 따른 점도 상승으로 인한 코팅안정성 저하 등의 공정상의 문제를 극복할 수 있다.
- [44] 예를 들면, 상술한 제1 및 제2 양극 활물질을 적용하더라도, 이를 2층 구조가 아닌 단층구조에 적용할 경우, 도전재 및 바인더를 양극 활물질 종류에 따라 적용하기 어려우므로, 겔화 등의 문제가 발생할 수 있으며, 이에 따라 출력 특성 또는 안정성이 저하될 수 있다.
- [45]
- [46] 구체적으로, 상기 제1 양극 활물질 층은 하기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2 양극 활물질을 포함하는 것이다.
- [47] [화학식 1]
- [48]  $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{2-b}\text{M}^1_b\text{O}_{4-c}\text{A}_c$
- [49] 상기 화학식 1에서,  $\text{M}^1$ 은 Al, Li, Mg, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이고, A는 F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이며,  $0 \leq a \leq 0.05$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.1$ 임.
- [50]
- [51] [화학식 2]
- [52]  $\text{Li}_{1+a1}\text{Mn}_z\text{Fe}_{1-z}\text{PO}_{4y}\text{A}^1_y$
- [53] 상기 화학식 2에서,  $\text{A}^1$ 은 F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이며,  $0 \leq a1 \leq 0.03$ ,  $0 \leq y \leq 0.8$ ,  $0 < z < 1$ 이다.
- [54]
- [55] 이때, 상기 제1 양극 활물질은 평균입경  $D_{50}$ 이  $3\mu\text{m}$  내지  $10\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $4\mu\text{m}$  내지  $8\mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는  $5\mu\text{m}$  내지  $7\mu\text{m}$ 이고, 결정립의 크기가  $100\text{nm}$  내지  $500\text{nm}$ , 바람직하게는  $200\text{nm}$  내지  $300\text{nm}$ , 더욱 바람직하게는  $220\text{nm}$  내지  $270\text{nm}$ 인 단일입자의 형태일 수 있다.
- [56] 상기 제1 양극 활물질이 상술한 결정립 크기를 가질 경우, 높은 비표면적을 가지면서도 동시에 높은 압연 밀도를 구현할 수 있어, 전극의 부피당 에너지 밀도를 증가시킬 수 있다.
- [57] 한편, 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경  $D_{50}$ 이 상술한 범위를 가질 경우, 상기 범위를 벗어날 경우에 비해 출력 특성 및 고용량 성능이 더욱 개선될 수 있다.

[58]

[59] 상기 제1 양극 활물질의 경우 우수한 용량 특성을 나타내는 반면, 고전압에서 열위한 산화 안정성으로 인하여 이를 적용시 전지의 안정성이 저하되는 문제 및 이로 인해 출력 특성이 열위한 문제가 있었다.

[60] 이에, 상기 제1 양극 활물질 층에 구조적으로 안정한 올리빈 구조의 양극 활물질, 구체적으로는 상기 화학식 2로 표시되는 제2 양극 활물질을 더 포함함으로써 구조 안정성을 개선하는 것일 수 있다. 상기 제2 양극 활물질은 Mn 및 Fe를 모두 포함함으로써, Fe만 포함하는 활물질에 비해 작동 전압이 높고 그에 따른 에너지가 우수하므로 전압 강하에 따른 전압이 개선되어 저항 특성 면에서 유리하다.

[61]

[62] 본 발명에 따르면, 상기 제1 양극 활물질 층에 포함되는 상기 제1 양극 활물질 및 상기 제2 양극 활물질은 5:5 내지 6:4의 중량비로 포함될 수 있다. 상술한 중량범위로 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질이 포함될 경우, 접착력 및 접촉력(contact)이 개선될 수 있다. 예를 들면, 상술한 범위를 벗어나 제2 양극 활물질의 함량이 제1 양극 활물질의 함량보다 많아질 경우, 전극의 접착력이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[63]

[64] 상기 제1 및 제2 양극 활물질은 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 80 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85 내지 98중량%의 함량으로 포함될 수 있다. 상기한 함량범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

[65]

[66] 또한, 상기 제1 양극 활물질 층은 상술한 제1 및 제2 양극 활물질 뿐만 아니라, 도전재 및 필요에 따라 선택적으로 바인더를 더 포함한다.

[67]

구체적으로, 상기 제1 양극 활물질 층에 포함되는 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이 사용 가능하다. 구체적으로, 상기 제1 양극 활물질 층에 포함되는 상기 도전재는 선형 도전재를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들면, 평균길이가 0.1 내지 1 $\mu$ m인 탄소나노튜브를 포함하는 것일 수 있다.

[68]

본 발명과 같이 제1 양극 활물질 층에 선형의 도전재를 포함할 경우, 도전 경로를 개선하는 효과를 달성할 수 있어, 이를 적용시 양극 활물질층 내에 도전재를 상대적으로 소량 포함시키더라도 도전성 개선에 따른 리튬 이온전도도 등이 개선되어, 에너지 밀도 개선 및 이온 전도도 개선 효과등을 달성할 수 있다. 예를 들면, 상기 선형의 도전재는 제1 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 0.1 내지 0.4 중량%로 포함될 수 있다. 상기 선형의 도전재가 상술한 범위로 포함될 경우, 출력특성, 용량특성 및 고온 특성 개선 효과를 더욱 달성하는 것일 수 있다.

[69]

[70] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 바인더는 제1 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 1.0 내지 10.0 중량부, 바람직하게는 1.0 내지 5.0 중량부, 더욱 바람직하게는 1.0 내지 1.8 중량%로 포함될 수 있다.

[71]

[72] 상기 제1 양극 활물질 층의 두께는  $50\mu\text{m}$  내지  $130\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $50\mu\text{m}$  내지  $110\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 제1 양극 활물질 층의 두께가 상기 범위를 초과할 경우, 전극 내 이온의 확산 경로(ion diffusion path)가 길어짐에 따라 이를 포함하는 전지의 출력특성이 저하될 수 있다.

[73]

[74] 한편, 본 발명의 양극은 상술한 제1 양극 활물질 층에 형성되고, 하기 화학식 1로 표시되는 제3 양극 활물질을 포함하는 제2 양극 활물질 층을 포함한다. 상기 제3 양극 활물질은 상기 제1 양극 활물질과 조성은 동일하며 평균 입경  $D_{50}$ 이 동일하거나 상이한 것이다.

[75] [화학식 1]

[76]  $\text{Li}_{1+a}\text{Mn}_{2-b}\text{M}^1_b\text{O}_{4-c}\text{A}_c$ 

[77] 상기 화학식 1에서,  $\text{M}^1$ 은 Al, Li, Mg, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이고, A는 F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이며,  $0 \leq a \leq 0.05$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.1$ 임.

[78]

[79] 상기 제2 양극 활물질 층이 상기 화학식 1로 표시되는 양극 활물질을 포함함으로써 이차전지의 고용량화를 달성할 수 있다.

[80]

본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제3 양극 활물질은 평균입경  $D_{50}$ 이  $3\mu\text{m}$  내지  $20\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $4\mu\text{m}$  내지  $15\mu\text{m}$ , 가장 바람직하게는  $5\mu\text{m}$  내지  $13\mu\text{m}$ 이고, 결정립의 크기가  $100\text{nm}$  내지  $500\text{nm}$ , 바람직하게는  $100\text{nm}$  내지  $300\text{nm}$ 인 단일입자의 형태일 수 있다.

[81]

본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제3 양극 활물질의 평균입경  $D_{50}$ 은 상기

제1 양극 활물질의 평균입경  $D_{50}$ 과 동일할 수 있다. 이 경우, 출력이 개선되는 장점이 있다.

[82] 본 발명의 일 실시상태에 있어서, 상기 제3 양극 활물질의 평균입경  $D_{50}$ 은 상기 제1 양극 활물질의 평균입경  $D_{50}$ 과 상이할 수 있다. 이 경우, 안전성이 개선되는 장점이 있다.

[83]

[84]

[85] 또한, 상기 제2 양극 활물질 층은 상술한 제3 양극 활물질 뿐만 아니라, 도전재 및 필요에 따라 선택적으로 바인더를 더 포함한다.

[86] 구체적으로, 상기 제2 양극 활물질 층에 포함되는 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이 사용 가능하다. 구체적으로, 상기 제2 양극 활물질 층에 포함되는 상기 도전재는 점형 도전재를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들면, 상기 점형 도전재는 평균입경  $D_{50}$ 이 5nm 내지 50nm인 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 및 서멀 블랙으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[87] 본 발명과 같이 제2 양극 활물질 층에 평균입경  $D_{50}$ 이 5nm 내지 50nm인 점형의 도전재를 포함할 경우, 도전 경로를 개선할 뿐만 아니라, 상기 도전재가 양극 활물질 간의 완충효과를 수행하여, 이를 전지에 적용시 압연 시 활물질 입자의 깨짐을 억제하는 효과를 달성할 수 있다. 예를 들면, 상기 점형의 도전재는 제2 양극 활물질 층 총 중량에 대하여 1.0 내지 3.0 중량%로 포함될 수 있다. 상기 점형의 도전재가 상술한 범위로 포함될 경우, 전극 내 입자 깨짐을 억제하는 효과를 더욱 달성하는 것일 수 있다.

[88]

[89] 한편, 상기 제2 양극 활물질 층에 포함되는 바인더는 상술한 제1 양극 활물질 층에 포함되는 것과 동일할 수 있다.

[90]

[91] 상기 제2 양극 활물질 층의 두께는  $50\mu\text{m}$  내지  $130\mu\text{m}$ , 바람직하게는  $50\mu\text{m}$  내지  $110\mu\text{m}$ 일 수 있다. 예를 들어, 상기 제2 양극 활물질 층의 두께가 상술한 범위를 초과할 경우, 전극 내 이온 확산 경로가 길어짐에 따라 이를 포함하는 전지의 출력특성이 저하될 수 있다.

[92]

[93] 본 발명과 같이 고용량 특성을 가지는 이차전지를 제조하기 위하여, 제1 양극 활물질로서 고용량 특성을 가지는 화합물을 사용하되, 이때 전지의 안정성을 개선하기 위하여 높은 안정성을 가지는 제2 양극 활물질을 혼합하여 제1 양극 활물질층을 형성하고, 상기 제1 양극 활물질층의 표면에 고용량 특성을 가지는 제2 양극 활물질층을 더 형성함으로써 이를 전지에 적용시 안정성 및 출력

특성을 모두 개선할 수 있다.

[94]

[95] 바람직하게는 상기 제1 양극 활물질 층 및 제2 양극 활물질 층의 두께비는 3:7 내지 7:3, 더욱 바람직하게는 3:7 내지 5:5, 가장 바람직하게는 3:7 내지 4:6일 수 있다. 특히 상술한 범위로 제1 양극 활물질 층 및 제2 양극 활물질 층을 포함함으로써 안정성 개선 및 출력 특성 개선 효과가 더욱 높게 달성될 수 있다.

[96]

[97] 상기 양극은 2층 구조의 양극 활물질 층을 형성하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 제1 양극 활물질, 제2 양극 활물질, 도전재 및 선택적으로 바인더를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 제1 양극 활물질 층 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연하고, 이어서 상기 제3 양극 활물질을 포함하는 제2 양극 활물질 층 형성용 조성물을 제1 양극 활물질 층이 형성된 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때 상기 제1 양극 활물질, 제2 양극 활물질, 제3 양극 활물질, 바인더 및 도전재의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다.

[98]

[99] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[100]

[101] **리튬 이차전지**

[102] 또한, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 전기화학소자를 제조할 수 있다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지, 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[103] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[104] 또한, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[105]

[106] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질 층을 포함한다.

[107] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로  $3\mu\text{m}$  내지  $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[108]

[109] 상기 음극 활물질 층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다.

[110]

상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물;  $\text{SiO}_\beta$  ( $0 < \beta < 2$ ),  $\text{SnO}_2$ , 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 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 소성탄소가 대표적이다.

[111] 상기 음극활물질은 음극 활물질 층의 총 중량 100 중량부에 대하여 80 중량부 내지 99중량부로 포함될 수 있다.

[112]

[113] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질 층의 총 중량 100 중량부에 대하여 0.1 중량부 내지 10 중량부로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는,

폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한

공중합체 등을 들 수 있다.

[114] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질 층의 총 중량 100 중량부에 대하여 10 중량부 이하, 바람직하게는 5 중량부 이하로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[115]

[116] 예를 들면, 상기 음극 활물질 층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 합재를 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[117]

[118] 상기 음극 활물질 층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 합재를 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 합재를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[119]

[120] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 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 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[121]

[122] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한

유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[123] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[124] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate),  $\gamma$ -부티로락톤( $\gamma$ -butyrolactone),  $\epsilon$ -카프로락톤( $\epsilon$ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 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. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[125]

[126] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiSbF}_6$ ,  $\text{LiAlO}_4$ ,  $\text{LiAlCl}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{LiI}$ , 또는  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[127]

[128] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지

용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 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 중량 100 중량부에 대하여 0.1 내지 5 중량부로 포함될 수 있다.

[129]

[130] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 수명 특성을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[131] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공된다.

[132] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[133] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[134] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[135]

[136] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다.

[137]

## 발명의 실시를 위한 형태

[138] <실시예>

[139] **실시예 1.**

[140] 평균입경(D<sub>50</sub>)이 6 $\mu$ m이며, 결정립의 크기가 220nm 내지 270nm인 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 평균입경(D<sub>50</sub>)이 6 $\mu$ m인 LiMn<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>PO<sub>4</sub>, 탄소나노튜브 도전재, 및 비수계 바인더(폴리비닐리덴플루오라이드, PVdF)를 66.5:28.5:2.5:2.5의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP)용매 중에서 혼합하여 제1 양극 활물질층 형성용 슬러리를 제조하였다.

[141] 이와 별도로, 평균입경이 6 $\mu$ m인 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 평균입경(D<sub>50</sub>)이 30nm인 점형 도전재(super P) 및 PVdF 바인더를 95:2.5:2.5의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP)

용매 중에서 혼합하여 제2 양극 활물질층 형성용 슬러리를 제조하였다.

[142] 두께가 12 $\mu\text{m}$ 인 알루미늄 호일상에, 상기에서 제조한 제1 양극 활물질층 형성용 슬러리를 도포한 후, 120°C에서 건조하고, 공극율이 30%가 되도록 롤 프레스를 실시하여 알루미늄 호일의 표면에 100 $\mu\text{m}$  두께의 제1 양극 활물질 층을 형성하였다.

[143] 이어서, 상기 제1 양극 활물질 층이 형성된 양극 집전체에 제2 양극 활물질층 형성용 슬러리를 도포하고, 120°C에서 건조하고, 공극율이 30%가 되도록 롤 프레스를 실시하여 상기 제1 양극 활물질 층 상에 100 $\mu\text{m}$  두께의 제2 양극 활물질 층이 형성된 2층 구조의 양극 활물질 층을 포함하는 양극을 제조하였다.

[144]

[145] **실시예 2.**

[146] 알루미늄 호일의 표면에 60 $\mu\text{m}$  두께의 제1 양극 활물질 층 및 140 $\mu\text{m}$  두께의 제2 양극 활물질 층을 형성하여, 제1 양극 활물질 층 및 제2 양극 활물질 층의 두께비가 3:7이 되도록 조절하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 2층 구조의 양극 활물질 층을 포함하는 양극을 제조하였다.

[147]

[148] **실시예 3.**

[149] 알루미늄 호일의 표면에 140 $\mu\text{m}$  두께의 제1 양극 활물질 층 및 60 $\mu\text{m}$  두께의 제2 양극 활물질 층을 형성하여, 제1 양극 활물질 층 및 제2 양극 활물질 층의 두께비가 7:3이 되도록 조절하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 2층 구조의 양극 활물질 층을 포함하는 양극을 제조하였다.

[150]

[151] **실시예 4.**

[152] 제2 양극 활물질층 형성용 슬러리에 평균입경이 6 $\mu\text{m}$ 인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  대신 평균입경이 12 $\mu\text{m}$ 인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 2층 구조의 양극 활물질 층을 포함하는 양극을 제조하였다.

[153]

[154] **실시예 5.**

[155] 제1 양극 활물질층 형성용 슬러리와 제2 양극 활물질층 형성용 슬러리 제조시, 도전재로서 평균입경( $D_{50}$ )이 30nm인 점형 도전재(super P)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 2층 구조의 양극 활물질 층을 포함하는 양극을 제조하였다.

[156]

[157] **비교예 1.**

[158] 평균입경이 6 $\mu\text{m}$ 인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 평균입경( $D_{50}$ )이 30nm인 점형 도전재(super P), 및 PVdF 바인더를 95:2.5:2.5의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP)용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였고, 이를 이용하여 두께가 12 $\mu\text{m}$ 인 알루미늄 호일 상에 두께가 200 $\mu\text{m}$ 인 단층 구조의 양극 활물질 층을 형성하였다.

[159]

[160] **비교예 2.**

[161] 평균입경이  $6\mu\text{m}$ 인  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ , 점형 도전재, 및 PVdF 바인더를 95:2.5:2.5의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP)용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였고, 이를 이용하여 두께가  $12\mu\text{m}$ 인 알루미늄 호일 상에 두께가  $200\mu\text{m}$ 인 단층 구조의 양극 활물질 층을 형성하였다.

[162]

[163] **비교예 3**

[164] 평균입경이  $6\mu\text{m}$ 인  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ , 평균입경이  $6\mu\text{m}$ 인  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ , 평균입경( $D_{50}$ )이 30nm인 점형 도전재(super P), 및 PVdF 바인더를 66.5:28.5:2.5:2.5의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP)용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다.

[165] 두께가  $12\mu\text{m}$ 인 알루미늄 호일상에, 상기에서 제조한 양극 활물질 슬러리를 도포한 후,  $120^\circ\text{C}$ 에서 건조하여 알루미늄 호일의 표면에  $200\mu\text{m}$  두께의 단층 구조의 양극 활물질 층을 포함하는 양극을 제조하였다.

[166]

[167] **비교예 4.**

[168] 제1 양극 활물질층 형성용 슬러리 제조 시  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 는 사용하지 않고, 평균입경( $D_{50}$ )이  $6\mu\text{m}$ 인  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ , 탄소나노튜브 도전재, 및 PVdF를 95:2.5:2.5의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP)용매 중에서 혼합하여 제1 양극 활물질층 형성용 슬러리를 제조한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 2층 구조의 양극 활물질 층을 포함하는 양극을 제조하였다.

[169]

[170] **비교예 5.**

[171] 제1 양극 활물질층 형성용 슬러리 제조 시, 평균입경( $D_{50}$ )이  $6\mu\text{m}$ 인  $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$  대신 평균입경( $D_{50}$ )이  $6\mu\text{m}$ 인 평균입경( $D_{50}$ )이  $6\mu\text{m}$ 인  $\text{LiFePO}_4$ 를 사용한 것을 제외하고는, 상기 실시예 5와 동일한 방법으로 2층 구조의 양극 활물질 층을 포함하는 양극을 제조하였다.

[172]

[173] **<실험예>**[174] **실험예 1: 출력 특성 평가**

[175] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 양극을 포함하는 이차전지를 이용하여 각각 상온 및 저온 출력 특성을 측정하였다.

[176] 상술한 특성을 측정하기 위해 먼저 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5에서 각각 제조한 양극을 사용하여 이차전지를 제조하였다. 구체적으로, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 양극을 사용하고, 음극 활물질로서 인조흑연, 도전재로서 퍼네이스 블랙(super C), 및 바인더로서 카르복시메틸셀룰로오즈 및 스티렌 부타디엔 고무를 음극 활물질:도전재:바인더가 96.5:0.5:3.0의 중량비가 되도록 혼합하여 용매인  $\text{H}_2\text{O}$ 에

첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이를 두께가 250 $\mu\text{m}$ 인 구리 호일 상에 도포하고 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.

- [177] 상기에서 제조한 양극과 음극 사이에 폴리프로필렌/폴리에틸렌 원단의 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 상기 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(EC):디메틸카보네이트(DMC):디에틸카보네이트(DEC)를 1:2:1의 부피비로 혼합한 유기 용매에 1.0M의  $\text{LiPF}_6$ 를 용해시킨 전해액 총 중량 100 중량부에 대하여 비닐렌카보네이트(VC)가 2 중량%가 되도록 주입하여, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5에 따른 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [178] 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 리튬 이차전지를 이용하여 상온 및 저온에서의 출력특성을 확인하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다. 구체적으로, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 리튬 이차전지에 각각에 대하여 -10 $^{\circ}\text{C}$ 에서  $\Delta\text{SOC}$  15(SOC 35%에서 SOC 20%)만큼 방전하였고, 1,350초 동안 0.4C IR drop을 통해 전압 값의 변화를 확인하여 본 발명의 저온 출력 특성을 측정하였다.
- [179] 한편, 상온(25 $^{\circ}\text{C}$ )에서  $\Delta\text{SOC}$  15(SOC 35%에서 SOC 20%)만큼 방전하였고, 1,350초 동안 0.4C IR drop을 통해 전압 값의 변화를 확인하여 본 발명의 상온 출력 특성을 측정하였다. 상술한 저온 출력 특성 및 상온 출력 특성의 결과는 하기 표 1에 나타내었다.

- [180] [표1]

	IR drop ( $\Delta\text{V}$ )	
	저온	상온
실시예 1	0.21	0.1
실시예 2	0.28	0.14
실시예 3	0.38	0.21
실시예 4	0.34	0.17
실시예 5	0.33	0.16
비교예 1	0.53	0.30
비교예 2	0.48	0.26
비교예 3	0.50	0.28
비교예 4	0.46	0.26
비교예 5	0.44	0.25

- [181] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5에서 제조한 이차전지는 비교예

1 내지 5의 이차전지에 비해 저온 및 상온 모두에서 전압 강하율이 개선된 것을 확인할 수 있다. 특히, 두 층의 양극을 구성하더라도 제1 양극 활물질 층에 상기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질이 포함되지 않거나(비교예 4), 상기 화학식 2로 표시되는 제2 양극 활물질 대신 망간이 포함되지 않는 활물질을 사용하는 경우(비교예 5), 상온 및 저온 출력 특성이 본 발명에 따르는 실시예에 못미치는 것을 확인할 수 있다.

[182]

[183] **실험예 2: 과충전 시험**

[184] 상기 실험예 1에서 제조한 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 이차전지를 이용하여 과충전 실험을 수행하였다. 구체적으로 0.33C로 만충전압(4.2V)까지 0.05C cut off로 충전을 실시한 후, 2시간 휴지 기간을 주어 전압을 안정화 시켰다. 셀 전압이 안정화 된 후, 1C, 8.5V로 과충전을 실시하였고, 이의 결과를 하기 표 2에 나타내었다.

[185] [표2]

	과충전시 최고 온도(°C)
실시예 1	110
실시예 2	120
실시예 3	145
실시예 4	132
실시예 5	128
비교예 1	-
비교예 2	155
비교예 3	-
비교예 4	153
비교예 5	148

[186] 상기 표 2를 참고하면, 실시예 1 내지 5 및 비교예 2, 4 및 5에서 제조한 이차전지는 과충전 발생시 110°C 이상에서 과충전이 종료되는 것을 확인할 수 있다. 다만, 비교예 2, 4 및 5의 경우 과충전 시 실시예에 비해 높은 온도까지 상승하는 것으로 나타났다. 반면, 비교예 1 및 3의 이차전지는 과충전 발생시 전지의 발화 또는 폭발로 인하여 과충전이 종료되는 온도를 측정하지 못하였다.

[187]

[188] **실험예 3: 못 관통 시험**

[189] 상기 실험예 1에서 제조한 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 이차전지를 이용하여 못 관통 시험을 수행하였다. 구체적으로, 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 이차전지를 상온에서 만충전한 후, GB/T 조건(못 직경 5mm, 관통속도

25mm/sec)으로 못을 관통시킬 때, 발화 여부 및 발화 온도를 측정하여, 이차전지의 안전성 평가 실험을 실시하였다. 관통되는 금속 못에 의하여 리튬 이차전지 내부 단락이 발생되고, 이로부터 전지의 발열이 발생하는데, 발열이 발화로 이어지는 경우, 이차 전지의 안전성이 매우 취약하다고 평가된다. 못 관통 후 12시간 동안 발화가 없으면 "P"로, 발화가 발생하면 "F(fail)"로 표시하였고, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[190] [표3]

	발화여부	발화가 일어난 온도 (°C)
실시예 1	P	-
실시예 2	P	-
실시예 3	P	-
실시예 4	P	-
실시예 5	P	-
비교예 1	F	60
비교예 2	P	-
비교예 3	F	84
비교예 4	F	76
비교예 5	F	88

[191] 상기 표 3에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5에서 제조한 이차전지의 경우 못 관통 시험 후 12시간이 지나도 발화가 일어나지 않은 것을 확인할 수 있다. 반면, 비교예 1 및 3 내지 5에서 제조한 이차전지는 못 관통 시험 후 발화가 일어난 것을 확인할 수 있다. 단층 구조의 양극을 적용한 실험 중 비교예 2에서 발화가 일어나지 않은 것을 통해, LMO에 비해 전기전도도가 낮은 LMFP 양극 활물질을 포함하는 경우 전지의 안전성이 개선되는 것을 확인할 수 있다. 한편, 비교예 4 및 5와, 실시예 1 내지 5의 결과 비교를 통해 2층 구조일 경우 집전체와 가까운 제1 양극 활물질 층에 서로 다른 두 양극 활물질을 함께 사용함으로써 블렌딩(blending) 효과로 인해 안정성이 향상됨을 알 수 있다.

[192]

[193] **실험예 4: 저항 특성**

[194] 상기 실험예 1에서 제조한 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 이차전지를 이용하여 저항 특성을 측정하였다. 구체적으로, 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 이차전지 각각에 대하여 45°C에서 0.5C 정전류로 4.2V까지 0.05C cut off로 충전을 실시하였다. 이어서, 0.5C 정전류로 3.0V가 될 때까지 방전을 실시하였다.

[195] 상기 충전 및 방전 거동을 1 사이클로 하여, 이러한 사이클을 100회 반복 실시한

후, 상기 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5의 이차전지를 저항 특성을 측정하였고, 이를 하기 표 4에 나타내었다.

[196] [표4]

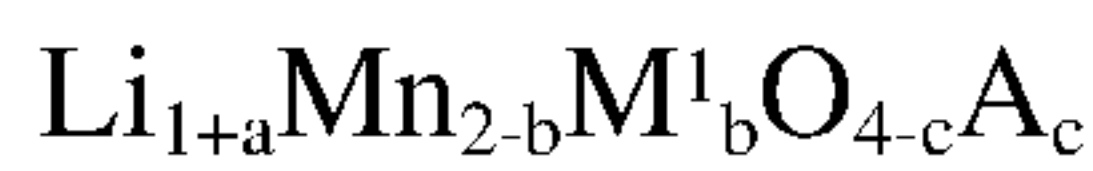
	저항증가율 (%)
실시예 1	115
실시예 2	122
실시예 3	138
실시예 4	133
실시예 5	130
비교예 1	180
비교예 2	156
비교예 3	165
비교예 4	148
비교예 5	145

[197] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 실시예 1 내지 5에서 제조한 이차전지는 비교예 1 내지 5의 이차전지에 비해 저항증가율이 개선된 것을 확인할 수 있다.

## 청구범위

[청구항 1] 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질 층을 포함하는 양극에 있어서, 상기 양극 활물질 층은 양극 집전체 상에 형성된 하기 화학식 1로 표시되는 제1 양극 활물질 및 하기 화학식 2로 표시되는 제2 양극 활물질을 포함하는 제1 양극 활물질 층; 및 상기 제1 양극 활물질 층 상에 형성되고, 하기 화학식 1로 표시되는 제3 양극 활물질을 포함하는 제2 양극 활물질 층;을 포함하는 2층 구조이며, 상기 제3 양극 활물질은 평균 입경  $D_{50}$ 이 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경  $D_{50}$ 과 동일하거나 상이한 것인 양극;

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,  $M^1$ 은 Al, Li, Mg, Zn, B, W, Ni, Co, Fe, Cr, V, Ru, Cu, Cd, Ag, Y, Sc, Ga, In, As, Sb, Pt, Au 및 Si로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이고, A는 F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이며,  $0 \leq a \leq 0.05$ ,  $0 \leq b \leq 0.5$ ,  $0 \leq c \leq 0.1$ 이고,

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,  $A^1$ 은 F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이며,  $0 \leq a1 \leq 0.03$ ,  $0 \leq y \leq 0.8$ ,  $0 < z < 1$ 이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질 층 및 제2 양극 활물질 층의 두께비는 3:7 내지 7:3인 양극.

[청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질 층 및 제2 양극 활물질 층의 두께비는 3:7 내지 5:5인 양극.

[청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질 층에 포함되는 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 5:5 내지 6:4의 중량비로 포함되는 양극.

[청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질은 평균입경  $D_{50}$ 이  $3\mu m$  내지  $10\mu m$ 인 양극.

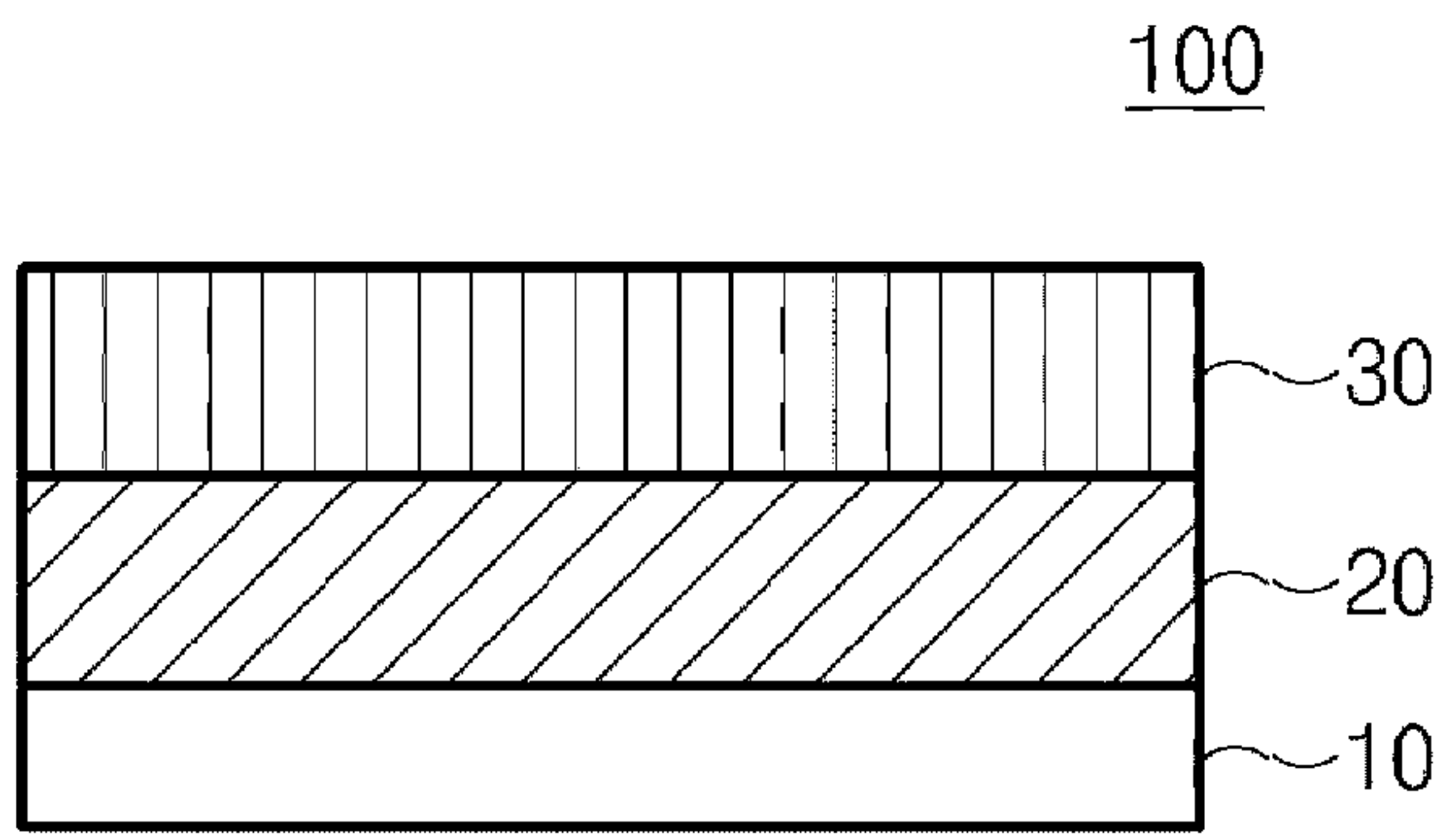
[청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 제3 양극 활물질은 평균입경  $D_{50}$ 이  $3\mu m$  내지  $20\mu m$ 인 양극.

[청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질은 결정립의 크기가 100nm 내지 500nm인 단일입자의 형태인 양극.

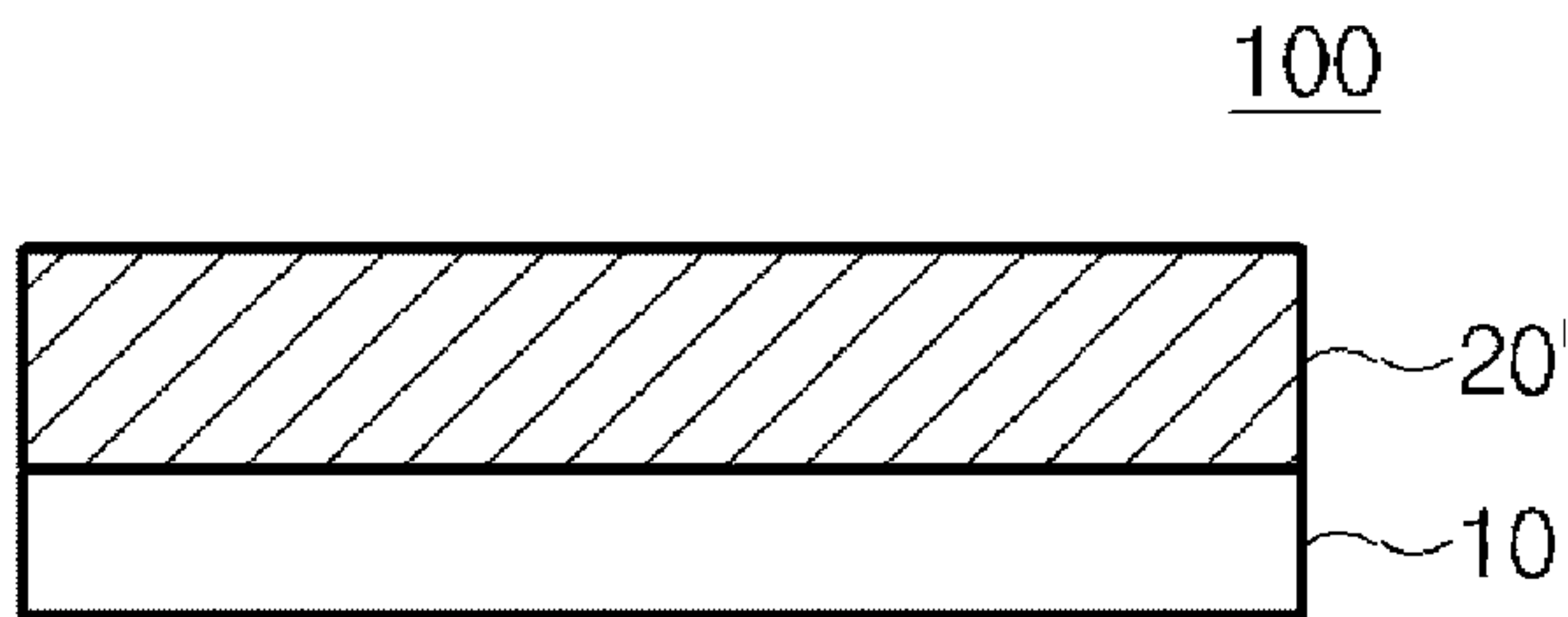
[청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질 층 및 제2 양극 활물질 층은 각각 독립적으로

- 도전재를 더 포함하는 것인 양극.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,  
상기 제1 양극 활물질 층은 선형 도전재를 포함하는 것인 양극.
- [청구항 10] 제8항에 있어서,  
상기 제2 양극 활물질 층은 점형 도전재를 포함하는 것인 양극.
- [청구항 11] 제9항에 있어서,  
상기 선형 도전재는 탄소나노튜브인 것인 양극.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,  
상기 점형 도전재의 평균 입경  $D_{50}$ 은 5nm 내지 50nm인 양극.
- [청구항 13] 제10항에 있어서,  
상기 점형 도전재는 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙 및 서멀 블랙으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인 양극.
- [청구항 14] 제1항에 따른 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

[도1]



[도2]



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2020/018647**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(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>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/131(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 2/02(2006.01); H01M 2/10(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/136(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/583(2010.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 양극 활물질(cathode active material), 층상(layer), 망간(mangan), 철(iron), 도전재 (conductive additive), 입경(particle size)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2014-0138079 A (LG CHEM, LTD.) 03 December 2014 (2014-12-03) See claims 1-3 and 9; and paragraphs [0057] and [0079].	1-14
Y	KR 10-2014-0018543 A (LG CHEM, LTD.) 13 February 2014 (2014-02-13) See paragraph [0105].	1-14
Y	EP 3128595 A1 (SONY CORPORATION) 08 February 2017 (2017-02-08) See claims 1 and 3-5.	1-14
A	JP 2011-228293 A (GS YUASA CORP.) 10 November 2011 (2011-11-10) See entire document.	1-14
A	KR 10-2015-0132463 A (APPLIED MATERIALS, INC.) 25 November 2015 (2015-11-25) See entire document.	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“D” document cited by the applicant in the international application</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>06 April 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>06 April 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/KR <b>Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208</b> Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer  Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.  
**PCT/KR2020/018647**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2011-0127209 A (PANASONIC CORPORATION) 24 November 2011 (2011-11-24) See entire document.	1-14

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/KR2020/018647**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2014-0138079	A	03 December 2014	CN	104321912	A	28 January 2015
				EP	2863457	B1	19 July 2017
				JP	2015-524992	A	27 August 2015
				KR	10-1558774	B1	08 October 2015
				US	2014-0363736	A1	11 December 2014
				US	9318738	B2	19 April 2016
				WO	2014-189329	A1	27 November 2014
KR	10-2014-0018543	A	13 February 2014	CN	104396066	A	04 March 2015
				EP	2806487	B1	25 May 2016
				JP	2015-519005	A	06 July 2015
				KR	10-1560862	B1	15 October 2015
				US	2014-0322605	A1	30 October 2014
				WO	2014-021685	A1	06 February 2014
EP	3128595	A1	08 February 2017	CA	2941316	A1	08 October 2015
				CN	106133980	B	08 March 2019
				EP	3128595	A1	08 February 2017
				EP	3128595	B1	23 October 2019
				JP	06597599	B2	30 October 2019
				US	2017-0110725	A1	20 April 2017
				WO	2015-151376	A1	08 October 2015
JP	2011-228293	A	10 November 2011	JP	5672113	B2	18 February 2015
KR	10-2015-0132463	A	25 November 2015	CN	105074967	A	18 November 2015
				JP	2016-510941	A	11 April 2016
				TW	201442324	A	01 November 2014
				US	2016-0013480	A1	14 January 2016
				WO	2014-149766	A1	25 September 2014
KR	10-2011-0127209	A	24 November 2011	CN	102362375	A	22 February 2012
				JP	2013-114641	A1	27 June 2013
				US	2012-0009475	A1	12 January 2012
				WO	2011-114641	A1	22 September 2011

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(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>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/131(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 2/02(2006.01); H01M 2/10(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/136(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/583(2010.01)		
조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극 활물질(cathode active material), 층상(layer), 망간(mangan), 철(iron), 도전재(conductive additive), 입경(particle size)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2014-0138079 A (주식회사 엘지화학) 2014.12.03 청구항 1-3. 9; 단락 [0057], [0079]	1-14
Y	KR 10-2014-0018543 A (주식회사 엘지화학) 2014.02.13 단락 [0105]	1-14
Y	EP 3128595 A1 (SONY CORPORATION) 2017.02.08 청구항 1, 3-5	1-14
A	JP 2011-228293 A (GS YUASA CORP.) 2011.11.10 전체 문헌	1-14
A	KR 10-2015-0132463 A (어플라이드 머티어리얼스, 인코포레이티드) 2015.11.25 전체 문헌	1-14
<input checked="" type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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	
2021년04월06일(06.04.2021)	2021년04월06일(06.04.2021)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	권용경	
	전화번호 +82-42-481-3371	

C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2011-0127209 A (파나소닉 주식회사) 2011.11.24 전체 문헌	1-14

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2014-0138079 A	2014/12/03	CN 104321912 A	2015/01/28
		EP 2863457 B1	2017/07/19
		JP 2015-524992 A	2015/08/27
		KR 10-1558774 B1	2015/10/08
		US 2014-0363736 A1	2014/12/11
		US 9318738 B2	2016/04/19
		WO 2014-189329 A1	2014/11/27
KR 10-2014-0018543 A	2014/02/13	CN 104396066 A	2015/03/04
		EP 2806487 B1	2016/05/25
		JP 2015-519005 A	2015/07/06
		KR 10-1560862 B1	2015/10/15
		US 2014-0322605 A1	2014/10/30
		WO 2014-021685 A1	2014/02/06
EP 3128595 A1	2017/02/08	CA 2941316 A1	2015/10/08
		CN 106133980 B	2019/03/08
		EP 3128595 A1	2017/02/08
		EP 3128595 B1	2019/10/23
		JP 06597599 B2	2019/10/30
		US 2017-0110725 A1	2017/04/20
		WO 2015-151376 A1	2015/10/08
JP 2011-228293 A	2011/11/10	JP 5672113 B2	2015/02/18
KR 10-2015-0132463 A	2015/11/25	CN 105074967 A	2015/11/18
		JP 2016-510941 A	2016/04/11
		TW 201442324 A	2014/11/01
		US 2016-0013480 A1	2016/01/14
		WO 2014-149766 A1	2014/09/25
KR 10-2011-0127209 A	2011/11/24	CN 102362375 A	2012/02/22
		JP 2013-114641 A1	2013/06/27
		US 2012-0009475 A1	2012/01/12
		WO 2011-114641 A1	2011/09/22