

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2021년 2월 18일 (18.02.2021)



(10) 국제공개번호

WO 2021/029652 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2020/010632

(22) 국제출원일:

2020년 8월 11일 (11.08.2020)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2019-0098426 2019년 8월 12일 (12.08.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 진주홍 (JIN, Joo Hong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 유민규 (YOU, Min Kyu); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 신선식 (SHIN, Sun Sik); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이경록 (LEE, Kyung Lok); 34122

대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 신지아 (SHIN, Ji A); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

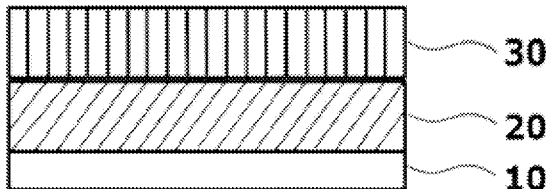
(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521 서울시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, 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 국내 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), 유

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

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



(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode and a lithium secondary battery comprising same, which comprise: a positive electrode active material layer which is formed on the surface of a positive electrode current collector and comprises a binder, a conductive material, and different positive electrode active materials with different average particle sizes (D_{50}); and a carbon nanotube coating layer which is formed on the surface of the positive electrode active material layer and comprises carbon nanotubes and the binder, wherein the different positive electrode active materials with the different average particle sizes comprise a first positive electrode active material particle with an average particle size (D_{50}) of 8 μm to 20 μm and a second positive electrode active material particle in the form of a single particle with a smaller average particle size (D_{50}) than the average particle size (D_{50}) of the first positive electrode active material particle, and the positive electrode active material layer and the carbon nanotube coating layer have a thickness ratio of 90:10 to 99:1.

(57) 요약서: 본 발명은 양극 집전체의 표면에 형성되며, 평균 입경(D_{50})이 상이한 이종의 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 양극 활물질층; 및 상기 양극 활물질층의 표면에 형성되고, 탄소나노튜브 및 바인더를 포함하는 탄소나노튜브 코팅층;을 포함하고, 상기 평균 입경이 상이한 이종의 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 8 μm 내지 20 μm 인 제1 양극 활물질 입자와, 상기 제1 양극 활물질 입자의 평균 입경(D_{50})보다 작은 평균 입경(D_{50})을 가지며 단일입자 형태를 가지는 제2 양극 활물질 입자를 포함하는 것이고, 상기 양극 활물질층과 상기 탄소나노튜브 코팅층은 90:10 내지 99:1의 두께비를 갖는 것인 양극 및 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

럼 (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))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 관련 출원과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2019년 8월 12일자 한국특허출원 제10-2019-0098426호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 상기 리튬 이차전지용 양극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.
- [5]

배경기술

- [6] 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.
- [7] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 전이금속 복합 산화물이 이용되고 있으며, 이 중에서도 작용 전압이 높고 용량 특성이 우수한 LiCoO_2 등의 리튬 코발트 복합금속 산화물이 주로 사용되고 있다. 그러나, LiCoO_2 는 탈리튬에 따른 결정 구조의 불안정화로 열적 특성이 매우 열악하고, 고가이기 때문에 전기 자동차 등과 같은 분야의 동력원으로 대량 사용하기에는 한계가 있다.
- [8] 상기 LiCoO_2 를 대체하기 위한 재료로서, 리튬 망간 복합금속 산화물(LiMnO_2 또는 LiMn_2O_4 등), 리튬 인산철 화합물(LiFePO_4 등) 또는 리튬 니켈 복합금속 산화물(LiNiO_2 등) 등이 개발되었다. 이 중에서도 약 200 mAh/g의 높은 가역용량을 가져 대용량의 전지 구현이 용이한 리튬 니켈 복합금속 산화물에 대한 연구 개발이 보다 활발히 연구되고 있다. 그러나, 상기 LiNiO_2 는 LiCoO_2 와 비교하여 열안정성이 열위하고, 충전 상태에서 외부로부터의 압력 등에 의해 내부 단락이 생기면 양극 활물질 그 자체가 분해되어 전지의 과열 및 발화를 초래하는 문제가 있었다. 이에 따라 상기 LiNiO_2 의 우수한 가역용량은 유지하면서도 낮은 열안정성을 개선하기 위한 방법으로서, Ni의 일부를 Co와 금속원소 M(이때, 상기 M은 Mn 또는 Al중 적어도 어느 하나임)으로 치환한 리튬 니켈코발트금속 산화물이 개발되었다.
- [9] 그러나, 상기 리튬 니켈코발트금속 산화물의 경우, 입자의 압연 밀도가 낮으며, 특히 용량 특성을 높이기 위해 Ni의 함량을 높일 경우, 입자의 압연 밀도는 더욱 낮아진다. 압연 밀도를 높이기 위해 전극을 강하게 압연할 경우, 집전체의 파단

및 양극재의 깨짐(crack) 현상이 발생한다는 문제점이 있었다.

[10] 특히, 상기 리튬 니켈코발트금속 산화물은 일반적인 방법으로 제조 시 1차 입자가 수십개 이상 응집되어 형성된 구형의 2차 입자 형태를 나타내며, 이러한 2차 입자 형태의 양극 활물질은 상술한 깨짐 현상 및 이로 인하여 발생하는 수명 열화 및 가스 발생 등의 문제점이 있었다.

[11] 상술한 문제를 개선하기 위하여, 2차 입자에 비해 높은 입자 강도를 갖는 단일입자 형태를 가지는 양극 활물질을 적용하는 방법이 연구되었다. 그러나, 단일입자 형태를 가지는 양극 활물질을 적용하여 이차전지를 제조할 경우, 전지의 출력 특성이 저하되는 문제가 있었다.

[12] 따라서, 양극 활물질의 깨짐 현상을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 전지 적용 시 성능 열화를 방지하고 출력 특성을 개선할 수 있는 이차전지의 개발이 요구되고 있다.

[13]

[14] [선행기술문헌]

[15] [특허문헌]

[16] (특허문헌 1) 대한민국 공개특허 제10-2015-0093539호

[17]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[18] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 제1 기술적 과제는 양극재의 깨짐 현상을 억제할 수 있을 뿐만 아니라, 전지에 적용 시 출력 특성을 개선할 수 있는 리튬 이차전지용 양극을 제공하는 것이다.

[19] 본 발명의 제2 기술적 과제는 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

[20]

과제 해결 수단

[21] 본 발명은 양극 집전체의 표면에 형성되며, 평균 입경(D_{50})이 상이한 이종의 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 활물질층; 및 상기 양극 활물질층의 표면에 형성되고, 탄소나노튜브 및 바인더를 포함하는 탄소나노튜브 코팅층;을 포함하고, 상기 평균 입경이 상이한 이종의 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $8\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 제1 양극 활물질 입자와, 상기 제1 양극 활물질 입자의 평균 입경(D_{50})보다 작은 평균 입경(D_{50})을 가지며 단일입자 형태를 가지는 제2 양극 활물질 입자를 포함하는 것이고, 상기 양극 활물질층과 상기 탄소나노튜브 코팅층은 90:10 내지 99:1의 두께비를 갖는 것인 양극을 제공한다.

[22] 또한, 본 발명에 따른 양극을 포함하는, 리튬 이차전지를 제공한다.

[23]

발명의 효과

- [24] 본 발명에 따르면, 평균 입경이 상이한 이종의 양극활물질을 혼합하여 사용함으로써 상대적으로 평균 입경이 큰 대입경의 양극 활물질 입자들 사이에 상대적으로 평균 입경이 작은 소입경의 양극 활물질 입자들이 채워지게 되고, 상기 소입경의 양극 활물질 입자들이 완충작용을 하여, 대입경의 양극 활물질 입자들의 깨짐(crack) 현상을 방지할 수 있다. 또한, 양극 활물질 입자들 사이의 빈 공간을 최소화 하게 되어 에너지 밀도를 개선하여 고용량을 나타내는 이차전지를 제공할 수 있다. 또한, 상대적으로 소입경을 가지는 양극 활물질이 단입자 형태를 가짐으로써 양극 활물질의 깨짐(crack) 현상을 더욱 효과적으로 방지할 수 있다.
- [25] 더불어, 양극 활물질층의 표면에 탄소나노튜브 코팅층을 형성함으로써 이차전지 제조 시 또는 이차전지의 제조 후 충방전 시 발생할 수 있는 양극 활물질의 깨짐(crack) 현상을 더욱 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 양극의 전도도가 개선되어 이를 전지에 적용 시 출력 특성이 개선된 이차전지를 제공할 수 있다.

[26]

도면의 간단한 설명

- [27] 도 1은 본 발명에 따른 양극을 나타낸 모식도이다.
- [28] 도 2a 및 도 2b는 실시예 1에서 제조한 양극의 단면 SEM 사진이다.
- [29] 도 3은 실시예 2에서 제조한 양극의 단면 SEM 사진이다.
- [30] 도 4는 비교예 1에서 제조한 양극의 단면 SEM 사진이다.
- [31] 도 5a는 실시예 1에서 제조한 양극의 표면 SEM 사진이고, 도 5b는 비교예 2에서 제조한 양극의 표면 SEM 사진이다.
- [32] 도 6은 비교예 3에서 제조한 양극의 단면 SEM 사진이다.
- [33] 도 7은 비교예 4에서 제조한 양극의 단면 SEM 사진이다.
- [34] 도 8은 비교예 5에서 제조한 양극의 단면 SEM 사진이다.

[35]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [36] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [37] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [38]
- [39] 본 명세서에서, '단입자 형태를 가지는 양극 활물질 입자'는 종래의 방법으로 제조된 수십 ~ 수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성되는 구형의 2차 입자 형태의 양극 활물질 입자와 대비되는 개념으로, 10개 이하의 1차 입자로

이루어진 양극 활물질 입자를 의미한다. 구체적으로는 본 발명에서 단입자 형태의 양극 활물질 입자는 1개의 1차 입자로 이루어진 단일 입자일 수도 있고, 수개의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태일 수도 있다.

[40] 본 명세서에서, '1차 입자'는 주사전자현미경을 통해 양극 활물질 입자를 관측하였을 때 인식되는 입자의 최소 단위를 의미하며, '2차 입자'는 복수 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 구조체를 의미한다.

[41] 본 명세서에서 양극 활물질 입자의 평균 입경(D_{50})은 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경(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.

[42] 본 발명에 있어서, 1차 입자의 평균 입경은 양극 활물질 단면 SEM 데이터에서 1차 입자 각각의 입경을 실측한 후 평균낸 값이다.

[43] 본 발명에 있어서, '결정립'은 규칙적인 원자 배열을 갖는 단결정 입자 단위를 의미한다. 본 발명에서, 상기 결정립의 크기는 XRD 데이터를 얻은 후, 이를 리트벨트 리파인먼트(Rietveld refinement)하여 얻은 값이다.

[44]

[45] **양극**

[46] 종래 리튬 이차전지용 양극재로서 사용되는 리튬 니켈코발트금속 산화물의 경우, 입자의 압연 밀도가 낮다는 문제점이 있었다. 압연 밀도를 높이기 위해 전극을 강하게 압연할 경우, 집전체의 파단 현상 및 양극재의 깨짐 현상이 발생한다는 문제점이 있었다.

[47] 이에, 본 발명자들은 압연 밀도가 우수한 양극재를 개발하기 위해 부단한 연구를 수행한 결과, 평균 입경이 상이한 2종의 양극 활물질을 포함하되, 이 중 상대적으로 소입경을 가지는 양극 활물질이 단입자 형태를 가짐에 따라 압연 시 양극재이 깨짐 현상을 효과적으로 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 상술한 양극재를 포함하는 양극 활물질층의 표면에 탄소나노튜브 코팅층을 형성함으로써 상기 탄소나노튜브 코팅층이 완충층으로 작용하여 양극재의 깨짐을 더욱 억제하며, 출력 특성을 효과적으로 개선할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[48]

[49] 이를 보다 자세하게 설명하면, 본 발명에 따른 양극은 양극 집전체의 표면에 형성되며, 평균 입경이 상이한 이종의 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 양극 활물질층; 및 상기 양극 활물질층의 표면에 형성된 탄소나노튜브 코팅층;을 포함하고,

[50] 상기 평균 입경이 상이한 이종의 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $8\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 제1 양극 활물질 입자와, 상기 제1 양극 활물질 입자의 평균 입경(D_{50})보다 작은 평균 입경(D_{50})을 가지며 단입자 형태를 가지는 제2 양극 활물질

입자를 포함하는 것이고,

[51] 상기 양극 활물질층과 상기 탄소나노튜브 코팅층은 90:10 내지 99:1의 두께비를 갖는 것이다.

[52]

[53] 이하, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극을 보다 상세히 설명한다.

[54]

[55] 먼저, 본 발명에 따른 양극은 도 1에 나타난 바와 같이 양극 집전체(10) 상에 형성된 양극 활물질층(20) 및 상기 양극 활물질층(20) 상에 형성된 탄소나노튜브 코팅층(30)을 포함한다.

[56]

[57] 상기 양극 집전체(10)는 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 $3\mu\text{m}$ 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.

[58]

[59] 또한, 상기 양극 집전체(10) 상에 형성된 상기 양극 활물질층(20)은, 평균 입경이 상이한 이종의 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함한다.

[60] 상기 평균 입경(D_{50})이 상이한 이종의 양극 활물질은 각각 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

[61] [화학식 1]

[62] $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$

[63] 상기 화학식 1에서, $0 \leq a \leq 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, M은 Mn 또는 Al 중 적어도 어느 하나, 바람직하게는 $0 \leq a \leq 0.2$, $0.5 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.5$, $0 \leq z \leq 0.5$ 이고, M은 Mn일 수 있다.

[64]

[65] 본 발명에 따른 상기 평균 입경(D_{50})이 상이한 이종의 양극 활물질은, 평균 입경(D_{50})이 $8\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 제1 양극 활물질 입자와, 상기 제1 양극 활물질 입자의 평균 입경(D_{50})보다 작은 평균 입경(D_{50})을 가지며 단입자 형태를 가지는 제2 양극 활물질 입자를 포함하여, 바이모달(bimodal) 입경 분포를 갖는 것일 수 있다.

[66]

[67] 예를 들면, 상기 1 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $8\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, 바람직하게는 $10\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 이고, 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 이상 $8\mu\text{m}$ 미만, 바람직하게는 $3\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 인 바이모달 입경 분포를 갖는 것일 수 있다.

- [68] 상기 제1 양극 활물질의 평균 입경이 상술한 범위를 벗어날 경우, 완충 효과가 감소하여 압연시 제1 양극 활물질에 깨짐(crack) 현상이 발생하는 문제가 생길 수 있다. 또한, 상기 제2 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})이 상술한 범위를 벗어나는 경우, 바이모달 효과가 감소하여 원하는 압연밀도를 달성할 수 없다는 문제가 발생할 수 있다.
- [69]
- [70] 예를 들면, 상기 양극재는 상대적으로 평균 입경(D_{50})이 큰 대입경의 제1 양극 활물질 입자들 사이의 빈 공간에, 상대적으로 평균 입경(D_{50})이 작은 소입경의 제2 양극 활물질 입자들이 채워진 형태일 수 있다. 상기 제1 양극 활물질 입자들 사이의 빈 공간을 상기 제2 양극 활물질의 입자들이 채워줌으로써, 상기 제2 양극 활물질 입자들이 완충작용을 수행하게 되어, 이후 압연 공정 시 제1 양극 활물질 입자들이 부서지기 전에 제2 양극 활물질 입자들이 먼저 부서져 제1 양극 활물질 입자의 깨짐을 최소화하는 것일 수 있다. 특히, 상기 제1 양극 활물질 입자의 깨짐이 최소화될 경우, 고온 저장 시 가스 발생을 억제하는 효과를 달성할 수 있다.
- [71] 또한, 상기 제1 양극 활물질 입자들 사이의 빈 공간을 상기 제2 양극 활물질의 입자들이 채워줌으로써, 양극 활물질층의 빈 공간을 최소화함에 따라 에너지 밀도를 개선할 수 있어 고용량 특성 및 출력 특성을 개선할 수 있다.
- [72] 그러나, 양극활물질층에 포함되는 양극재로서 평균 입경이 상이한 이중의 양극활물질을 혼합한 혼합 양극재를 사용하더라도, 양극 제조 시 압연 공정에 의해 특히 양극 활물질층의 상부에 존재하는 양극재의 깨짐 현상이 발생할 수 있다.
- [73]
- [74] 본 발명에 따르면, 상대적으로 평균 입경(D_{50})이 큰 대입경의 제1 양극 활물질은 1차 입자가 수십개 이상 응집되어 이루어진 2차 입자 형태이다. 상기 제1 양극 활물질이 1차 입자가 응집된 2차 입자 형태로 형성됨으로써, 상기 제1 양극 활물질과 전해액의 접촉 면적이 넓고, 제1 양극 활물질 내 리튬 이온의 이동 거리가 짧아, 고용량 및 고출력 특성을 용이하게 나타낼 수 있다.
- [75] 상기 제1 양극 활물질은 100nm 내지 200nm, 바람직하게는 100nm 내지 150nm의 결정립을 가지는 1차 입자가 응집되어 이루어진 2차 입자 형태일 수 있다. 제1 양극 활물질의 결정립 크기가 상기 범위 내인 경우, 제1 양극 활물질을 포함하는 전지의 저항, 용량 및 수명이 개선될 수 있다.
- [76] 상기 제1 양극 활물질의 1차 입자는 평균 입경이 0.5 μm 내지 4.0 μm , 바람직하게는 1.0 μm 내지 3.0 μm , 더 바람직하게는 1.3 μm 내지 2.5 μm 일 수 있다. 제1 양극 활물질의 1차 입자의 평균 입경이 상기 범위 내인 경우, 제1 양극 활물질을 포함하는 전지의 저항, 용량 및 수명이 개선될 수 있다.
- [77]
- [78] 또한, 상대적으로 평균 입경(D_{50})이 작은 소입경의 제2 양극 활물질은 단입자

형태이다. 상기 제2 양극 활물질이 단입자로 형성됨으로써 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 이상 $8\mu\text{m}$ 미만의 상대적으로 소입경을 가지더라도, 입자 강도가 우수할 수 있다. 이에 따라, 상기 제2 양극 활물질을 $1,600\text{kgf/cm}^2$ 내지 $2,000\text{kgf/cm}^2$ 의 높은 힘으로 압연하더라도, 입자의 깨짐에 의한 전극 내 미립자 증가 현상이 완화되며, 이에 의해 전지의 수명 특성이 개선된다.

[79] 상기 제2 양극 활물질은 단입자 형태로 제조되기 때문에, 상기 제2 양극 활물질 내에서 리튬 이온의 이동 거리가 길어지고, 이에 따라 제2 양극 활물질 내 리튬 이온의 이동도가 감소함에 따라 이를 전지에 적용 시 출력 특성이 저하될 수 있다.

[80] 상기 제2 양극 활물질은 100nm 내지 250nm , 바람직하게는 150nm 내지 200nm 의 결정립을 가지는 1차 입자로 이루어진 것일 수 있다. 제2 양극 활물질의 결정립 크기가 상기 범위 내인 경우, 상기 결정립을 가지는 1차 입자의 크기가 상대적으로 클 수 있고, 입자 강도가 우수한 1차 입자를 구현할 수 있다.

[81] 한편, 상기 제2 양극 활물질은 상기 제1 양극 활물질에 비해 상대적으로 큰 1차 입자로 이루어진다. 구체적으로는, 상기 제2 양극 활물질의 1차 입자는 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 이상 $8\mu\text{m}$ 미만, 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 $1\mu\text{m}$ 내지 $4\mu\text{m}$ 일 수 있다. 제2 양극 활물질은 상기와 같이 입경이 큰 수 개의 1차 입자로 이루어지기 때문에, 제1 양극 활물질보다 우수한 입자 강도를 갖는다.

[82]

[83] 한편, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 9:1 내지 6:4의 중량비, 바람직하게는 8:2 내지 7:3의 중량비로 포함함으로써, 에너지 밀도 개선 효과를 달성할 수 있고, 입자의 깨짐을 최소화하면서도 전지의 출력 특성을 개선할 수 있다.

[84]

[85] 상기 평균 입경이 상이한 이종의 양극 활물질은, 양극 활물질층 총 중량 100 중량부에 대하여 85 내지 99 중량부, 바람직하게는 93 내지 98 중량부로 포함될 수 있다. 양극 활물질층에 포함되는 양극재의 함량이 상술한 범위를 만족할 때, 전지의 에너지 밀도를 극대화하는 효과를 달성할 수 있다. 반면, 양극 활물질층에 포함되는 양극재의 함량이 상술한 범위를 벗어나 상기 범위 미만일 경우, 에너지 밀도 저하에 따른 용량 저하가 일어날 수 있고, 또는 상기 양극재가 상술한 범위를 초과하는 함량으로 양극 활물질층에 포함될 경우 목표 에너지밀도를 달성할 수 없어, 에너지 밀도 저하에 따른 용량 저하가 일어나게 된다.

[86]

[87] 또한, 상기 양극 활물질층(20)은 상기 평균 입경이 상이한 이종의 양극 활물질과 더불어, 도전제 및 바인더를 더 포함한다.

[88]

[89] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는

전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소나노튜브, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극 활물질층 총 중량 100 중량부에 대하여 1 내지 15 중량부, 바람직하게는 2 내지 8 중량부로 포함될 수 있다. 특히, 상기 도전재로서 탄소나노튜브를 사용할 경우, 상기 탄소나노튜브는 비표면적이 높기 때문에, 다른 도전재를 사용하는 것에 비해 그 함량을 저감할 수 있다. 예를 들면, 상기 도전재로서 탄소나노튜브를 사용할 경우, 상기 탄소나노튜브 도전재는 양극 활물질층 총 중량 100 중량부에 대하여 1 내지 5 중량부, 바람직하게는 1 내지 3 중량부로 포함될 수 있다.

[90]

[91] 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), 카르복시메틸셀룰로우스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우스, 재생 셀룰로우스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량 100 중량부에 대하여 1 내지 10 중량부, 바람직하게는 2 내지 8 중량부로 포함될 수 있다.

[92]

[93] 또한, 본 발명에 따른 양극은, 상기 양극 활물질층(20)의 표면에 형성된 탄소나노튜브 코팅층(30)을 포함하는 것이고, 상기 탄소나노튜브 코팅층은 탄소나노튜브 및 바인더를 포함한다.

[94] 앞서 기술한 바와 같이, 양극 활물질층의 깨짐 특성을 억제하기 위하여 단입자 형태를 가지는 양극 활물질(본 발명에 따르면 제2 양극 활물질)을 포함할 경우, 단입자 형태를 가지는 양극 활물질의 적용에 따라 출력 특성이 저하되는 문제점이 있었다.

[95] 이에, 상기 양극 활물질층의 표면에 도전성이 우수한 탄소나노튜브 코팅층을 형성함으로써 전도도 개선에 따라 전지에 적용시 출력 특성을 개선할 수 있는 양극을 제공할 수 있다.

[96] 예를 들면, 양극 활물질층의 표면에 도전층을 형성한 형태가 아닌, 바이모달 입경 분포를 갖는 제1 양극 활물질 입자의 표면 및 제2 양극 활물질 입자의 표면에 각각 탄소나노튜브 코팅층을 형성할 경우, 별도의 완충층 역할을 수행하는 코팅층이 존재하지 않기 때문에 양극의 압연시 제1 양극 활물질 입자의 깨짐 현상을 완전히 억제하는 것은 어려워진다. 또한, 양극 활물질층 내 탄소나노튜브의 함량 증가에 따라 에너지 밀도가 저하되고, 이에 따라 출력 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.

[97]

[98] 상기 탄소나노튜브는 6각형으로 배열된 탄소원자들이 튜브 형태를 이루고 있는 고결정질 탄소계 물질로, 전기 전도성 및 리튬 이온의 전도성이 매우 우수하여, 전극 내의 리튬 이온과 반응할 수 있는 경로(path)를 제공하는 역할을 할 수 있다. 따라서, 충방전 사이클 동안 전극 내의 전류 및 전압 분포를 균일하게 유지시켜 사이클 특성을 크게 향상시킬 수 있고, 전도도 개선에 따른 전지의 출력 특성 또한 크게 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 탄소나노튜브는 탄소 원자들이 강력한 공유결합으로 연결되어 있어 강철보다 대략 100배 이상의 우수한 인장강도를 가지고, 특유의 나선성(chirality)에 따라 부도체, 전도체 또는 반도체 성질을 나타내며, 파괴에 대한 높은 저항성을 가지는 바, 충방전의 반복이나 외력에 의한 집전체의 변형을 방지할 수 있고, 고온, 과충전 등의 비정상적인 전지 환경에서의 집전체 표면의 산화를 방지할 수 있으므로 전지 안전성을 크게 향상시킬 수 있다.

[99]

[100] 본 발명에 따르면, 상기 양극 활물질층과 상기 탄소나노튜브 코팅층은 90:10 내지 99:1의 두께비, 바람직하게는 95:5 내지 98:2의 두께비를 가지는 것일 수 있다.

[101] 상술한 범위의 두께비로 양극 활물질층 및 탄소나노튜브 코팅층이 형성될 경우, 전기 전도성이 개선됨에 따라 저항 특성이 개선되어 이를 전지에 적용시 출력이 극대화될 뿐만 아니라, 양극 활물질의 깨짐 현상을 방지하는 효과를 달성할 수 있다. 예를 들면, 상술한 두께 범위를 벗어나 탄소나노튜브 코팅층의 두께비율이 높아질 경우, 전지 내 양극 활물질의 비율 감소로 인한 에너지 밀도 감소가 발생할 수 있다.

[102]

[103] 또한, 상기 탄소나노튜브 코팅층은 바인더를 더 포함한다.

[104] 상기 바인더는 탄소나노튜브 코팅층에 포함되는 탄소나노튜브 간의 부착 및 탄소나노튜브 코팅층과 양극 활물질층 간의 접착력을 향상시키는 역할을 수행한다. 예를 들면, 상기 탄소나노튜브 코팅층이 바인더를 포함하지 않을 경우, 양극 제조 시 압연 공정 중 또는 상기 양극을 포함하는 이차전지의 충방전 시 외부에서 가해지는 힘에 의해 상기 탄소나노튜브 코팅층이 양극 활물질층의 표면에서 박리되는 것일 수 있다. 이 경우, 탄소나노튜브 코팅층 형성에 따른

전지의 출력 특성 개선 효과를 달성할 수 없으며, 오히려 탄소계 코팅층이 저항층으로 작동하여 이차전지의 효율을 저하시킬 수 있다. 상기 바인더의 종류는 상술한 양극 활물질층에서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 내용은 생략한다.

[105]

[106] 상기 탄소나노튜브 코팅층은 탄소나노튜브 및 바인더를 80:20 내지 95:5, 바람직하게는 90:10 내지 95:5의 중량비로 포함하는 것일 수 있다. 상술한 범위로 탄소나노튜브 및 바인더를 포함함으로써 양극 제조시 압연 공정 중 또는 상기 양극을 포함하는 이차전지의 충방전 시 탄소나노튜브 코팅층의 박리가 일어나지 않는 것일 수 있다.

[107]

[108] 양극의 제조 방법

[109] 상기 양극은 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다.

[110] 구체적으로, 평균 입경(D_{50})이 상이한 이종의 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 활물질층 형성용 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조하여 양극 활물질층을 형성하고, 이어서 상기 양극 활물질층 상에 도전제 및 바인더를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 코팅층 형성용 조성물을 상기 양극 활물질층 상에 도포한 후 열처리함으로써 양극 집전체 상에 양극 활물질 층 및 탄소나노튜브 코팅층으로 구성된 양극을 제조할 수 있다.

[111]

[112] 한편, 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, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극제조를 위한 도포 시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[113]

[114] 리튬 이차전지

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

[116]

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.

[117] 또한, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는

전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[118]

[119] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.

[120] 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.

[121]

[122] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다.

[123] 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; SiO_β ($0 < \beta < 2$), 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 저결정 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.

[124] 상기 음극활물질은 음극 활물질층의 총 중량 100 중량부에 대하여 80 중량부 내지 99중량부로 포함될 수 있다.

[125]

[126] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 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, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

- [127] 상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층의 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 위스키; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[128]

- [129] 예를 들면, 상기 음극 활물질층은 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.

[130]

- [131] 상기 음극 활물질층은 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.

[132]

- [133] 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 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또,

내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[134]

[135] 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.

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

[137] 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), γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), ϵ -카프로락톤(ϵ -caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 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. 이 중에서도 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.

[138]

[139] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , 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.

[140]

[141] 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-글라이머(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.

[142]

[143] 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.

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

[145] 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.

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

[147] 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.

[148]

발명의 실시를 위한 형태

[149] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[150]

[151] 실시예

[152] 실시예 1

[153] 제1 양극 활물질로서 평균 입경(D_{50})이 $15\mu\text{m}$ 이고, 120nm 내지 150nm의 결정립을 가지는 1차 입자(평균 입경: $1.5\mu\text{m}$)가 응집되어 이루어진 2차 입자 형태를 가지는 $\text{Li}_{1.02}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 와, 제2 양극 활물질로서 평균 입경(D_{50})이 $6\mu\text{m}$ 이고, 150nm 내지 200nm의 결정립을 가지는 10개 이하의 1차 입자로 이루어진 단입자 형태를 가지는 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 를 80:20의 중량비로 혼합하였고, 이를 양극재로서 사용하였다.

[154] 한편, 상기에서 준비한 혼합 양극재, 탄소나노튜브 도전재 및 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF, KF1100) 바인더를 97.5:1:1.5의 중량비로 혼합하고, 이를 N-메틸피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 양극 형성용 조성물을 두께가 $20\mu\text{m}$ 인 알루미늄 호일에 코팅 장치(blade coater)를 이용하여 도포한 후, 건조하여 양극 집전체(Al 호일)의 표면에 두께가 $90\mu\text{m}$ 이 되도록 양극 활물질층을 형성하였다.

[155] 한편, N-메틸피롤리돈 용매 중에 탄소나노튜브를 분산시킨 탄소나노튜브 분산액에 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 바인더를 탄소나노튜브 및 PVdF 바인더의 중량비가 95:5이 되도록 투입하여 코팅층 형성용 조성물을 제조하였다. 상기 코팅층 형성용 조성물을 상기 양극 활물질층의 표면에 도포한 후, air 분위기 하 130°C 에서 열처리를 수행함으로써 양극 활물질층의 표면에 $3\mu\text{m}$ 두께의 탄소나노튜브 코팅층을 포함하는 양극을 제조하였다.

[156]

[157] 실시예 2

[158] 코팅 장치와 집전체의 간격을 조정하여, 양극 활물질층의 표면에 $10\mu\text{m}$ 두께의 탄소나노튜브 코팅층을 형성하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[159]

[160] 비교예 1

[161] 양극 활물질층의 표면에 탄소나노튜브 코팅층을 형성하지 않는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[162]

[163] 비교예 2

[164] NMP 용매 중에 탄소나노튜브만을 분산시킨 것을 코팅층 형성용 조성물로 사용하는 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[165]

[166] 비교예 3

[167] 실시예 1에서 제조한 양극재, 카본블랙 도전재 및 PVdF 바인더를 96.5:1.5:2의 중량비로 혼합하고, 이를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 양극

형성용 조성물을 제조하였고, 이를 이용하여 실시예 1과 동일한 방법으로 양극 활물질층을 형성하였다.

- [168] 더불어, 실시예 1의 탄소나노튜브 코팅층 대신 카본블랙을 이용하여 양극 상기에서 형성한 활물질층의 표면에 코팅층을 형성한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[169]

[170] **비교예 4**

- [171] 용매 중에 탄소나노튜브를 분산시킨 탄소나노튜브 분산액을 제조하였다.

- [172] 제1 양극 활물질 100 중량부에 대하여 탄소나노튜브 분산액을 1.5 중량부 혼합하여, 표면에 탄소나노튜브를 코팅한 제1 양극 활물질을 제조하였다.

- [173] 이와 별도로 제2 양극 활물질 100 중량부에 탄소나노튜브 분산액을 1.5 중량부 혼합하여, 표면에 탄소나노튜브를 코팅한 제2 양극 활물질을 제조하였다.

- [174] 상기에서 제조한 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질을 80:20의 중량비로 혼합하여 양극 활물질층을 형성하되, 양극 활물질층의 표면에 탄소나노튜브 코팅층은 형성하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[175]

[176] **비교예 5**

- [177] 제2 양극 활물질로서 평균 입경(D_{50})이 $6\mu\text{m}$ 이고, 2차 입자 형태를 가지는 $\text{Li}_{1.04}\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}\text{O}_2$ 를 이용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[178]

[179] **실험예 1: 압연 시 CRACK 발생 확인**

- [180] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1 내지 5에서 제조한 양극을 $1,600\text{kgf/cm}^2$ 의 압연 밀도로 압연한 후, 주사전자현미경을 이용하여 그 특성을 확인하였다.

- [181] 도 2a 및 도 2b는 실시예 1에서 제조한 양극을 상술한 압연 밀도로 압연한 후, 입자의 단면을 관찰한 SEM 사진이고, 도 3, 도 4 및 도 6 내지 도 8은 각각 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 3 내지 5에서 제조한 양극을 상술한 압연 밀도로 압연한 후, 입자의 단면을 관찰한 SEM 사진이다. 그리고, 도 5a 및 도 5b는 각각 실시예 1에서 제조한 양극의 표면 SEM 사진 및 비교예 2에서 제조한 양극의 표면 SEM 사진이다.

- [182] 먼저, 도 2a, 도 2b 및 도 3을 참고하면, 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 양극은 $1,600\text{kgf/cm}^2$ 의 압연 밀도로 압연하더라도 바이모달 형태의 입경 분포를 가지는 양극 활물질의 깨짐 현상이 발생하지 않은 것을 확인할 수 있었다. 도 4 및 도 7을 참고하면, 비교예 1 및 4에서 제조한 양극은 압연시 상대적으로 대입경을 가지는 양극 활물질의 깨짐 현상이 발생하는 것을 확인할 수 있었다. 도 8을 참고하면, 비교예 5에서 제조한 양극은 소입경을 가지는 양극 활물질이 단입자 형태가 아닌 2차 입자 형태여서 소입경을 가지는 양극 활물질의 깨짐 현상이 발생하는

것을 확인할 수 있었다.

[183] 도 6을 참고하면, 표면에 탄소계 코팅층을 형성하는 경우에도 양극 활물질의 깨짐 현상을 억제하는 것을 확인할 수 있었다.

[184] 도 5b를 참고하면, 비교예 2에서 제조한 양극은 1,600kgf/cm²의 압연 밀도로 압연 후, 양극 활물질이 관찰되는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 비교예 2에서 제조한 양극은 압연 후 탄소나노튜브 코팅층이 양극 활물질층의 표면에서 벗겨지기 때문에 표면 SEM 사진에서 양극 활물질이 관찰되었다. 반면, 도 5a와 같이 실시예 1에서 제조한 양극은 동일한 압연 밀도로 압연하더라도 탄소나노튜브 코팅층이 벗겨지지 않아, 표면 SEM 사진으로는 양극 활물질을 관찰할 수 없었다.

[185]

[186] **실험예 2: 출력 특성 확인**

[187] 실시예 1~2 및 비교예 1~4에서 각각 제조한 양극을 이용하여 리튬 이차전지를 제조하였고, 이의 출력 특성을 확인하였다. 이때, 상기 리튬 이차전지는 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~4에서 각각 제조한 양극을 사용하는 것을 제외하고는 하기와 동일한 방법을 이용하여 제조하였다.

[188] 구체적으로, 흑연계 음극 활물질, 카본블랙(super C-65) 도전재, 및 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC, Daicel 2200) 바인더를 96.5:1.5:2의 중량비로 혼합하여 용매인 물에 첨가하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이를 두께가 10 μ m인 구리 호일 상에 도포하고 건조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다. 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~4에서 각각 제조한 양극과, 상기에서 제조한 음극을 세라믹이 코팅된 폴리에틸렌 분리막과 함께 적층하여 통상적인 방법으로 전지를 제조한 다음, 이를 전지 케이스에 넣고 에틸렌 카보네이트:에틸메틸카보네이트(EC:EMC)를 3:7의 비율로 혼합한 혼합 용매에 0.7M의 LiPF₆와 0.3M의 LiFSI를 용해시킨 전해액을 주입하여, 상기 실시예 1~2 및 비교예 1~4에 따른 리튬 이차전지를 제조하였다.

[189] 상기에서 제조한 실시예 1~2 및 비교예 1~4의 리튬 이차전지 각각을, 25°C에서 0.2C 정전류로 4.2V가 될 때까지 충전시킨 후, 2.5V가 될 때까지 0.2C 정전류로 방전시켜 전지의 용량을 측정하였다. 이후, 다시 4.2V까지 0.2C 정전류로 충전후, 이전 방전용량의 50%가 될 때까지 0.2C 정전류로 방전시킨 후, 2.5C로 30초 동안 전류를 가하였다. 이때, 전류를 가하기 전과 후의 값은 전류 값으로 나누어 초기 저항을 측정하였다. 또한, 45°C에서 1C 정전류로 4.2V까지 0.005C cut off로 충전을 실시한 후 1C 정전류로 2.5V가 될 때까지 방전을 실시하여, 이러한 사이클을 400회 반복 실시하였다. 이때, 저항 증가율은 첫 번째 사이클 대비 저항 증가량을 백분율로 계산하였고, 이를 하기 표 1에 나타내었다.

[190] [표1]

	초기 저항 ($m\Omega$)	400번째 사이클에서 저항 증가율(%)
실시예 1	1.42	234
실시예 2	1.40	225
비교예 1	1.58	254
비교예 2	1.56	246
비교예 3	1.45	232
비교예 4	1.54	250

[191] 상기 표 1에 나타난 바와 같이, 실시예 1~2의 이차전지의 경우 초기 저항 및 저항증가율 모두 비교예 1~2, 4의 이차전지에 비해 개선된 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 비교예 1~2, 4의 이차전지는 실시예 1~2의 이차전지에 비해 출력특성이 열위할 것으로 예측되었다.

[192] 한편, 비교예 3의 이차전지는 본 발명과 유사 범위의 저항증가율을 나타내었으나, 초기 저항이 본 발명의 실시예 1~2의 이차전지에 비해 높았기 때문에, 400 이후 저항($m\Omega$) 또한 실시예 1~2의 이차전지에 비해 높을 것으로 예측되며, 상기 비교예 3은 양극에 포함되는 도전재(카본블랙)의 전체 함량이 실시예 1~2의 양극에 포함되는 탄소나노튜브의 전체 함량보다 약 1.5배 더 많았음에도 불구하고 실시예 1~2 보다 저항 특성이 열위한 것을 확인할 수 있었다.

[193]

[194] [부호의 설명]

[195] 10: 양극 집전체

[196] 20: 양극 활물질층

[197] 30: 탄소계 코팅층

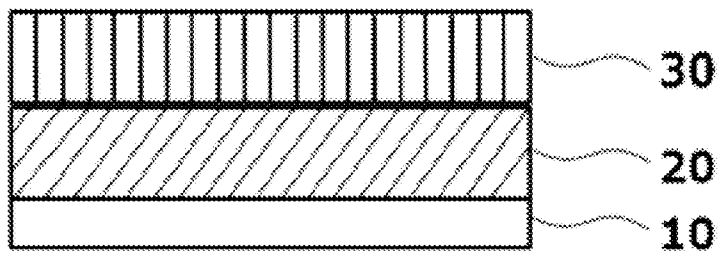
청구범위

- [청구항 1] 양극 집전체의 표면에 형성되며, 평균 입경(D_{50})이 상이한 이중의 양극 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 양극 활물질층; 및 상기 양극 활물질층의 표면에 형성되고, 탄소나노튜브 및 바인더를 포함하는 탄소나노튜브 코팅층;을 포함하고, 상기 평균 입경이 상이한 이중의 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $8\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 제1 양극 활물질 입자와, 상기 제1 양극 활물질 입자의 평균 입경(D_{50})보다 작은 평균 입경(D_{50})을 가지며 단일 입자 형태를 가지는 제2 양극 활물질 입자를 포함하는 것이고, 상기 양극 활물질층과 상기 탄소나노튜브 코팅층은 90:10 내지 99:1의 두께비를 갖는 것인 양극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 탄소나노튜브 코팅층은 탄소나노튜브 및 바인더를 80:20 내지 95:5의 중량비로 포함하는 것인 양극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 각각 독립적으로 하기 화학식 1로 표시되는 것인 양극.
[화학식 1]
 $\text{Li}_{1+a}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$
상기 화학식 1에서, $0 \leq a \leq 0.5$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, M은 Mn 또는 Al 중 적어도 어느 하나임
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $8\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 이고, 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 이상 $8\mu\text{m}$ 미만인 바이모달(bimodal) 입경 분포를 갖는 것인 양극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질은 100nm 내지 200nm의 결정립을 갖는 것인 양극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질은 평균 입경이 $0.5\mu\text{m}$ 내지 $4\mu\text{m}$ 인 1차 입자를 포함하는 것인 양극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 제2 양극 활물질은 100nm 내지 250nm의 결정립을 갖는 것인 양극.
- [청구항 8] 제1항에 있어서, 상기 제2 양극 활물질은 평균 입경이 $1\mu\text{m}$ 이상 $8\mu\text{m}$ 미만인 1차 입자를 포함하는 것인 양극.
- [청구항 9] 제1항에 있어서, 상기 제1 양극 활물질 및 제2 양극 활물질은 9:1 내지 6:4의 중량비로

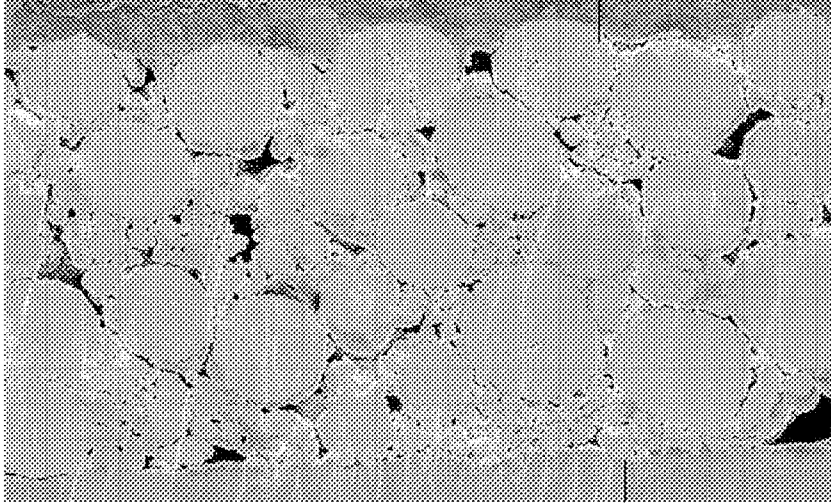
포함되는 양극.

[청구항 10] 제1항에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

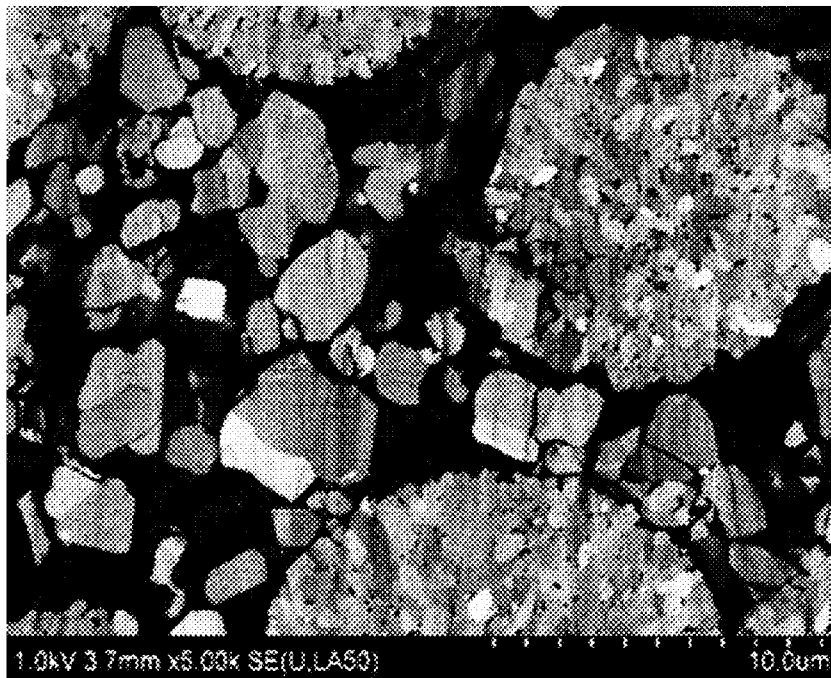
[도1]



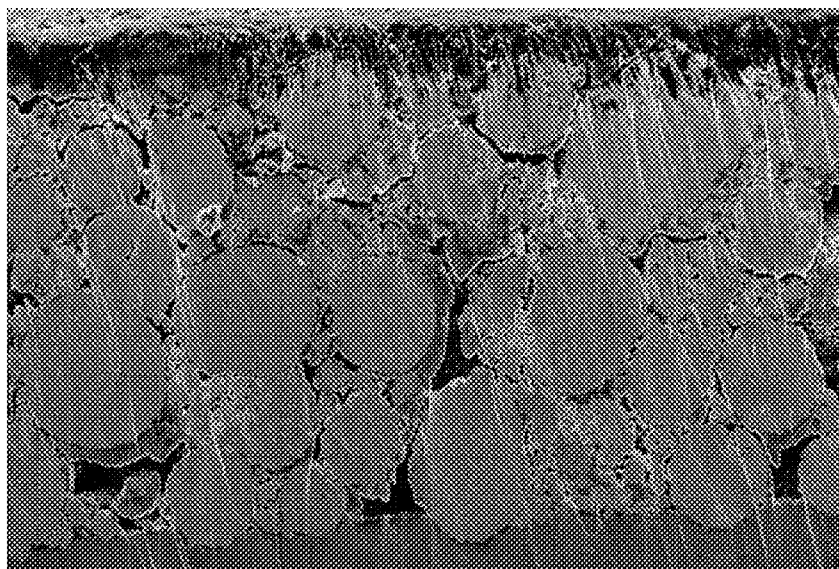
[도2a]



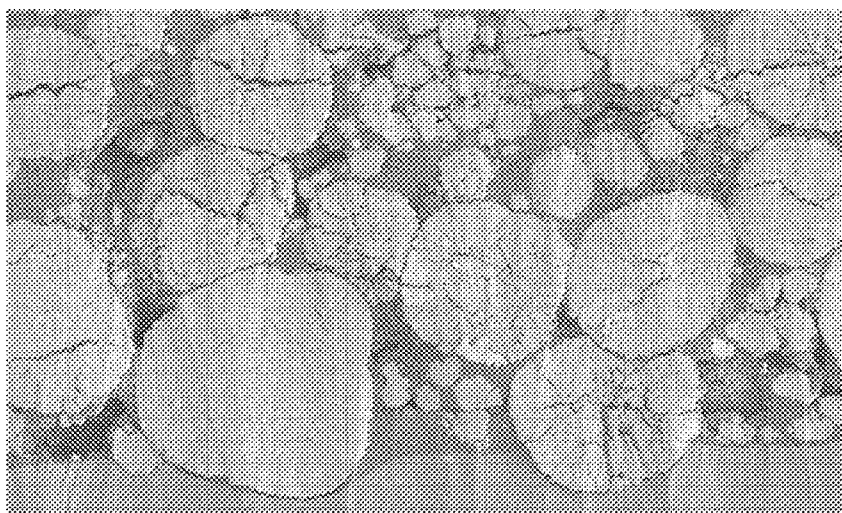
[도2b]



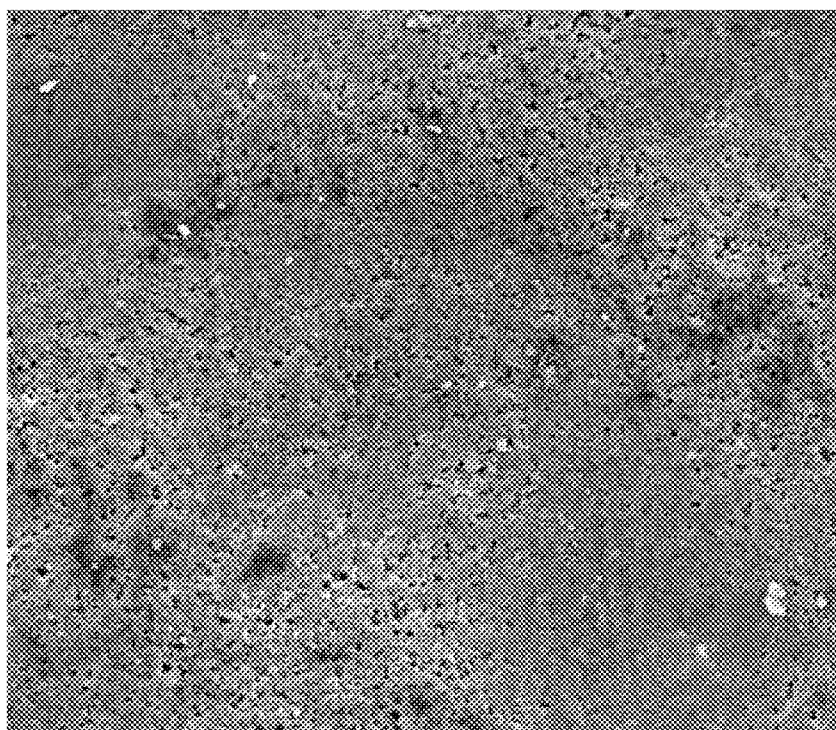
[도3]



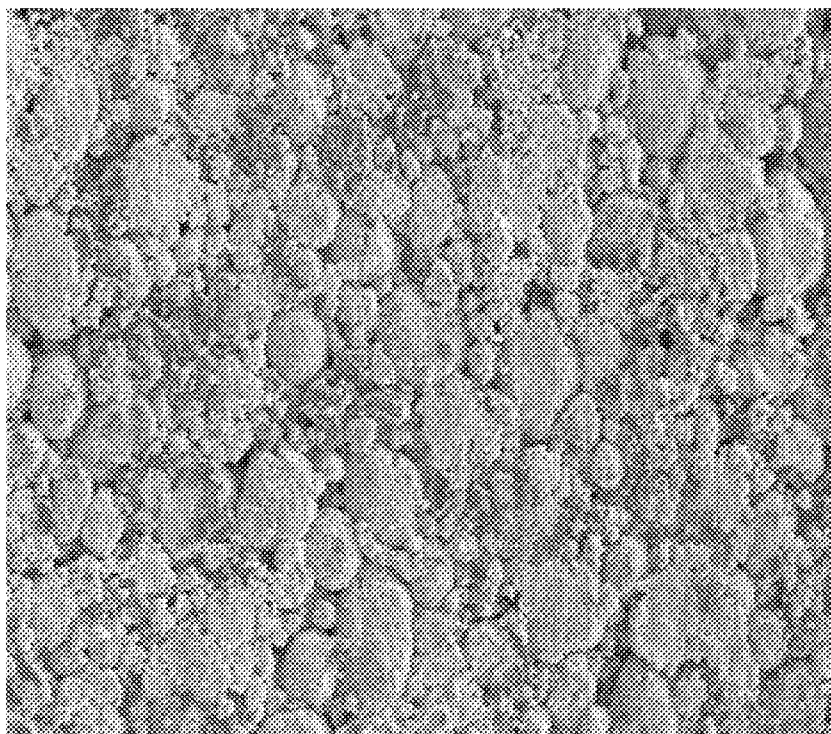
[도4]



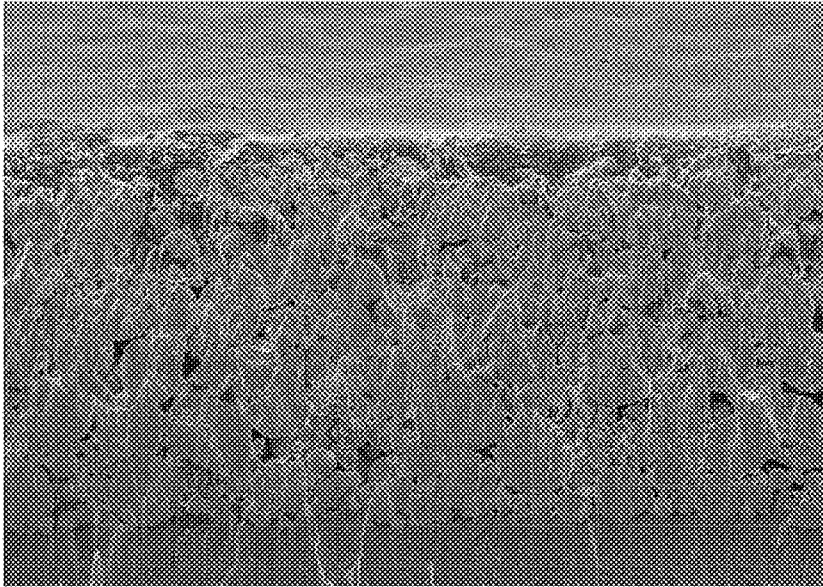
[도5a]



[도5b]



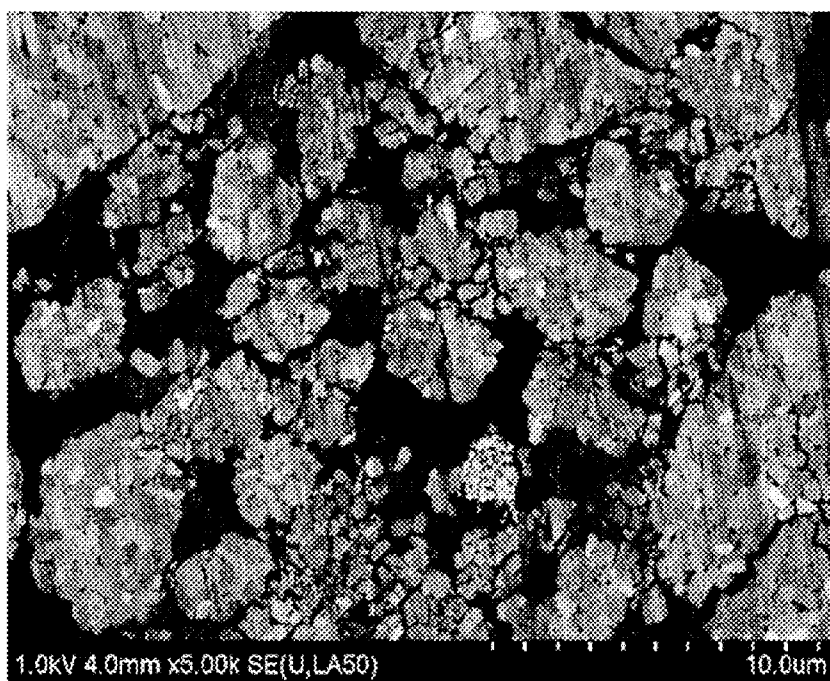
[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/010632

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/131(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i;
H01M 10/052(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/131; H01M 4/13; H01M 4/136; H01M 4/139; H01M 4/1397; H01M 4/58; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 4/525;
H01M 4/505; H01M 10/052

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), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 코팅층(coating layer), 바이모달(bimodal)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2017-0133188 A (L & F CO., LTD.) 05 December 2017. See claims 14 and 15; and paragraph [0156].	1-10
Y	KR 10-2013-0073810 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 03 July 2013. See claims 1, 4 and 5.	1-10
A	KR 10-2014-0098347 A (LG CHEM, LTD.) 08 August 2014. See claims 1-20.	1-10
A	KR 10-2014-0012008 A (K2 ENERGY SOLUTIONS, INC.) 29 January 2014. See claims 1-16.	1-10
A	KR 10-2013-0124610 A (ILJIN-LED CO., LTD.) 15 November 2013. See claims 1-18.	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2020

Date of mailing of the international search report

17 November 2020

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon, Republic of Korea
35208**

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/010632

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2017-0133188	A	05 December 2017	WO	2017-204428	A1	30 November 2017
				KR	10-1925105	B1	04 December 2018
KR	10-2013-0073810	A	03 July 2013	CN	103178265	A	26 June 2013
				EP	2608295	A1	26 June 2013
				JP	2013-134990	A	08 July 2013
				US	2013-0164622	A1	27 June 2013
KR	10-2014-0098347	A	08 August 2014	KR	10-1548248	B1	28 August 2015
KR	10-2014-0012008	A	29 January 2014	CN	103038921	A	10 April 2013
				EP	2586084	A2	01 May 2013
				JP	2013-531871	A	08 August 2013
				US	2012-0202113	A1	09 August 2012
				WO	2012-047332	A2	12 April 2012
				WO	2012-047332	A3	31 May 2012
KR	10-2013-0124610	A	15 November 2013	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/505(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/131; H01M 4/13; H01M 4/136; H01M 4/139; H01M 4/1397; H01M 4/58; H01M 4/36; H01M 4/62; H01M 4/525; H01M 4/505; H01M 10/052

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), 탄소나노튜브(carbon nanotube, CNT), 코팅층(coating layer), 바이모달(bimodal)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2017-0133188 A (주식회사 엘 앤 에프) 2017.12.05 청구항 14, 15; 단락 [0156]	1-10
Y	KR 10-2013-0073810 A (삼성에스디아이 주식회사) 2013.07.03 청구항 1, 4, 5	1-10
A	KR 10-2014-0098347 A (주식회사 엘지화학) 2014.08.08 청구항 1-20	1-10
A	KR 10-2014-0012008 A (케이2 에너지 솔루션스, 인코포레이티드) 2014.01.29 청구항 1-16	1-10
A	KR 10-2013-0124610 A (일진엘이디(주)) 2013.11.15 청구항 1-18	1-10

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후 “X”에 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

2020년 11월 17일 (17.11.2020)

국제조사보고서 발송일

2020년 11월 17일 (17.11.2020)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



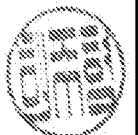
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

허주형

전화번호 +82-42-481-5373



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2017-0133188 A	2017/12/05	KR 10-1925105 B1 WO 2017-204428 A1	2018/12/04 2017/11/30
KR 10-2013-0073810 A	2013/07/03	CN 103178265 A EP 2608295 A1 JP 2013-134990 A US 2013-0164622 A1	2013/06/26 2013/06/26 2013/07/08 2013/06/27
KR 10-2014-0098347 A	2014/08/08	KR 10-1548248 B1	2015/08/28
KR 10-2014-0012008 A	2014/01/29	CN 103038921 A EP 2586084 A2 JP 2013-531871 A US 2012-0202113 A1 WO 2012-047332 A2 WO 2012-047332 A3	2013/04/10 2013/05/01 2013/08/08 2012/08/09 2012/04/12 2012/05/31
KR 10-2013-0124610 A	2013/11/15	없음	