

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 8월 2일 (02.08.2018)



(10) 국제공개번호
WO 2018/139868 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/0567* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2018/001111

(22) 국제출원일: 2018년 1월 25일 (25.01.2018)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2017-0011985 2017년 1월 25일 (25.01.2017) KR

(71) 출원인: 한양대학교 산학협력단 (INDUSTRY-UNIVERSITY COOPERATION FOUNDATION HANYANG UNIVERSITY) [KR/KR]; 04763 서울시 성동구 왕십리로 222, Seoul (KR).

(72) 발명자: 신동욱 (SHIN, Dong Wook); 13559 경기도 성남시 분당구 성남대로 275, C동 301호, Gyeonggi-do (KR). 박찬휘 (PARK, Chan Hwi); 06997 서울시 동작구 동작대로29라길 11, Seoul (KR). 최선희 (CHOI, Sun Ho);

21319 인천시 부평구 부평북로 431, 103동 603호, Incheon (KR). 이세욱 (LEE, Se Wook); 11918 경기도 구리시 건원대로99번길 112, 101동 102호, Gyeonggi-do (KR). 박상호 (PARK, Sang Ho); 11522 경기도 양주시 장흥면 호국로785번길 18, Gyeonggi-do (KR). 손진오 (SON, Jin Oh); 10906 경기도 파주시 와석순환로 87, 606동 1403호, Gyeonggi-do (KR).

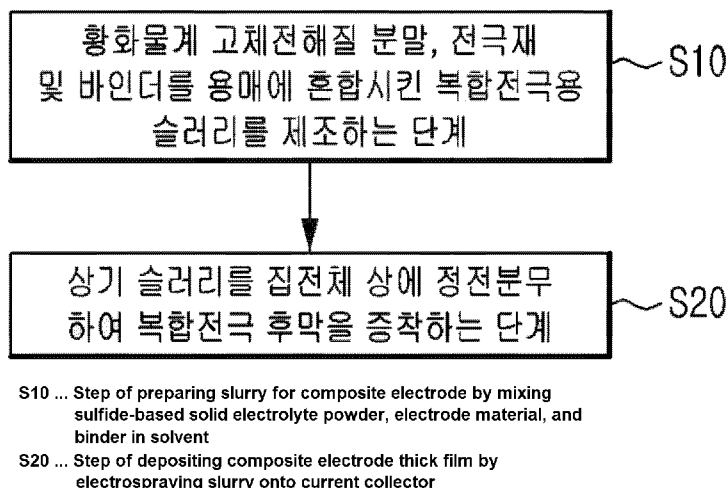
(74) 대리인: 특허법인 이상 (E-SANG PATENT & TRADE-MARK LAW FIRM); 06747 서울시 서초구 바우피로 188, 3층, Seoul (KR).

(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, 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,

(54) Title: SLURRY COMPOSITION FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPOSITE ELECTRODE, METHOD FOR MANUFACTURING COMPOSITE ELECTRODE USING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차전지 복합전극용 슬러리 조성물, 이를 이용한 복합전극 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지 제조방법

[노1]



(57) Abstract: A slurry composition for a lithium secondary battery composite electrode, a method for manufacturing a composite electrode using the same, and a method for manufacturing a lithium secondary battery including the same are provided. In the slurry composition for a composite electrode according to the present invention, a sulfide-based solid electrolyte powder, an electrode active material, and a binder are mixed in a solvent, wherein the solvent is a nonpolar solvent and may have a hydrogen bonding parameter (δ_h) of the Hansen solubility parameters of 4 to 7. According to the present invention, by providing a slurry composition for a composite electrode for electrostatic spray deposition and a method for manufacturing a composite electrode for a lithium secondary battery including the same, it is possible to control the thickness of the composite electrode to be formed and to enlarge the surface area thereof, and to improve bonding properties with a substrate.

[다음 쪽 계속]



WO 2018/139868 A1

SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(57) 요약서: 리튬 이차전지 복합전극용 슬러리 조성물, 이를 이용한 복합전극 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지 제조방법을 제공한다. 본 발명에 따른 복합전극용 슬러리 조성물은, 황화물계 고체 전해질 분말, 전극 활물질 및 바인더가 용매에 혼합되며, 상기 용매는 무극성 용매이면서 한센 용해도 파라미터 중 수소결합 파라미터(δ_h)가 4 내지 7인 것일 수 있다. 본 발명에 따르면, 정전 분무 증착을 위한 복합전극용 슬러리 조성물 및 이를 포함하는 리튬 이차전지용 복합전극 제조방법을 제공함으로써, 형성되는 복합 전극의 두께 제어 및 대면적화가 가능하고, 기관과의 접합성 등을 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지 복합전극용 슬러리 조성물, 이를 이용한 복합전극 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 전극용 슬러리 조성물에 관한 것으로, 더욱 자세하게는 복합전극용 슬러리 조성물에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 소형 전자기기 및 전기 자동차가 널리 보급됨에 따라 높은 에너지 밀도를 가진 이차전지에 대한 수요가 증가하고 있다. 최근에는 이차전지로서 리튬 이온을 이용한 리튬 이차전지가 많이 사용되며, 이에 대한 연구 또한 활발히 진행되고 있다.
- [3] 종래의 리튬 이차전지는 가연성이 있는 액체 전해질을 사용하기 때문에 엄격한 패키징이 요구되고, 그에 따라 일정 수준 이상으로 에너지 밀도를 높이기 어려운 문제가 있었다. 또한, 액체 전해질을 사용한 리튬 이차전지는, 가연성 액체를 사용하는 문제로 인하여 발화 및 폭발의 위험성이 매우 높다.
- [4] 이를 극복하기 위해, 가연성의 액체 전해질을 보다 안전한 무기 세라믹 소재로 대체한 전고체(all-solid-state) 이차전지에 대한 연구가 시도되고 있다. 전고체 이차전지는 높은 에너지 밀도 및 안전성을 가지고 있어 차세대 이차전지로 주목받고 있다.
- [5] 전고체 리튬 이차전지를 소형화하기 위해서는 고체전해질을 형성하는 기술이 중요하다. 고체전해질은 박막 공정, 후막 공정 등으로 제조될 수 있다. 박막 공정으로서 반도체 공정에 주로 사용되는 기상증착법의 경우, 박막을 통해 전해질 두께를 제어할 수 있고, 이를 통해 전해질의 저항을 낮출 수 있는 장점이 있으나, 제조 공정 동안 높은 진공도를 유지해야하는 단점이 있다. 이에 따라, 공정의 수행 단가가 높으며, 박막을 연속적으로 형성하기 어렵다.
- [6] 전고체 이차전지를 후막 공정으로 제조하는 방법으로는 대부분 가압성형법 또는 캐스팅(casting)법을 시도하고 있다. 그러나, 가압성형법은, 에너지 밀도를 높이기 어렵고 이차전지를 대면적으로 형성하기 곤란하며, 제조 후 두께가 매우 두껍다는 단점을 가진다. 또한, 캐스팅법은 비교적 넓은 면적의 후막의 제조가 가능하며 고체전해질이 균일한 조성 분포를 갖는 장점이 있지만, 가압성형법 대비 성능이 열화되기 쉽고 형성되는 후막의 두께를 제어하기 어려우며, 공정에 들어가는 소재 간의 적합성 문제가 지속되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 집전체와의 접합특성이 우수하면서도 원하는 두께 및 대면적을 갖는 전극층을 제조하기 위하여, 리튬 이차전지용 복합전극 제조방법과 이를 위한 복합전극용 슬러리 조성물을 제공함에 있다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은 리튬 이차전지 복합전극용 슬러리 조성물을 제공한다. 상기 복합전극용 슬러리 조성물은, 황화물계 고체전해질 분말, 전극 활물질 및 바인더가 용매에 혼합되되, 상기 용매는 무극성 용매이면서 한센 용해도 파라미터 중 수소결합 파라미터(δ_h)가 4 내지 7인 것일 수 있다.
- [9] 상기 용매는 1,2-디클로로벤젠, 1,2-디클로로에탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 것일 수 있다. 상기 바인더는 상기 용매에 대한 RED 값이 0 내지 1을 나타내는 것일 수 있다. 상기 바인더는 상기 슬러리 내의 제타 포텐셜 값을 10mV 내지 30mV으로 만족시키는 것일 수 있다. 상기 바인더는 폴리스티렌(PS), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 것일 수 있다.
- [10] 상기 황화물계 고체전해질은 리튬, 인, 붕소, 규소 및 알루미늄 중에서 선택된 2 이상의 성분과 황의 화합물을 포함하는 것일 수 있다. 상기 슬러리는 정전 분무 증착용 조성물인 것일 수 있다.
- [11] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 다른 측면은 리튬 이차전지 복합전극 제조방법을 제공한다. 상기 복합전극 제조방법은, 황화물계 고체전해질 분말, 전극 활물질 및 바인더가 용매에 혼합되되, 상기 용매는 무극성 용매이면서 한센 용해도 파라미터 중 수소결합 파라미터(δ_h)가 4 내지 7인 것인, 복합전극용 슬러리 조성물을 준비하는 단계 및 상기 슬러리를 집전체 상에 질소 분위기에서 쿨-젯 모드로 정전분무하여 복합전극 후막을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [12] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 또 다른 측면은 리튬 이차전지 제조방법을 제공한다. 상기 리튬 이차전지 제조방법은, 황화물계 고체전해질 분말, 제1 전극 활물질 및 바인더가 용매에 혼합되되, 상기 용매는 무극성 용매이면서 한센 용해도 파라미터 중 수소결합 파라미터(δ_h)가 4 내지 7인 것인, 제1 복합전극 슬러리를 집전체 상에 정전분무하여 제1 리튬 이차전지 복합전극 후막을 증착하는 단계, 상기 제1 리튬 이차전지 복합전극 후막 상에 황화물계 고체전해질의 분말을 포함하는 고체전해질 슬러리를 정전분무하여 리튬 이차전지 고체전해질 후막을 증착하는 단계 및 상기 고체전해질 후막 상에, 황화물계 고체전해질 분말, 제2 전극 활물질 및 바인더가 용매에 혼합되되, 상기 용매는 무극성 용매이면서 한센 용해도 파라미터 중 수소결합 파라미터(δ_h)가 4 내지 7인 것인, 제2 복합전극 슬러리를 상기 제1 복합전극 후막 상에 정전분무하여 제2 리튬 이차전지 복합전극 후막을 증착하는 단계를 포함하고, 상기 제1 전극활물질 및 제2 전극활물질 중 어느 하나는 양극 활물질이고, 다른

하나는 음극 활물질일 수 있다.

- [13] 상기 제1 복합전극 슬러리, 고체전해질 슬러리 및 제2 복합전극 슬러리는,
 [14] 1,2-디클로로벤젠, 1,2-디클로로에탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 용매를 포함하는 것일 수 있다. 상기 제1 복합전극 슬러리, 고체전해질 슬러리 및 제2 복합전극 슬러리는, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 바인더를 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [15] 본 발명에 따르면, 정전분무 증착을 위한 복합전극용 슬러리 조성물 및 이를 이용한 리튬 이차전지용 복합전극 제조방법을 제공함으로써, 형성되는 복합전극의 두께 제어 및 대면적화가 가능하고, 기관과의 접합성 등을 향상시킬 수 있다.
- [16]
- [17] 본 발명의 기술적 효과들은 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 효과들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [18] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합전극 제조방법을 나타낸 순서도이다.
- [19] 도 2는 한센 용해도 파라미터 구체(Hansen solubility parameter sphere)를 나타낸 것이다.
- [20] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지를 나타낸 것이다.
- [21] 도 4는 본 발명의 실험예 3에 따른 바인더들의 한센 용해도 파라미터 구체(Hansen solubility parameter sphere)를 나타낸 것이다.
- [22] 도 5는 본 발명의 실험예 3에 따른 슬러리의 투명도를 육안으로 관찰한 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [23] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [24] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.
- [25] 층, 영역 또는 기관과 같은 요소가 다른 구성요소 "상(on)"에 존재하는 것으로 언급될 때, 이것은 직접적으로 다른 요소 상에 존재하거나 또는 그 사이에 중간 요소가 존재할 수도 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다.
- [26] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는

지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다.

[27]

[28] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 복합전극 제조방법을 나타낸 순서도이고, 도 2는 한센 용해도 구체를 도시한 것이다.

[29] 도 1을 참조하면, 황화물계 고체전해질 분말, 전극 활물질, 도전제 및 바인더를 용매에 혼합시킨 복합전극용 슬러리를 제조할 수 있다(S10). 구체적으로, 상기 슬러리는 정전분무 증착을 위한 복합전극용 슬러리일 수 있다.

[30] 상기 황화물계 고체전해질의 분말은 이온 전도체로서, 리튬(Li), 인(P), 붕소(B), 규소(Si) 및 알루미늄(Al) 중에서 선택되는 2 이상의 성분과 황을 포함한 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 고체전해질 분말은 P_2S_5 , P_2S_3 , SiS_2 , Al_2S_3 , B_2S_3 , Na_4SiO_4 , Na_2S , GeS_2 , $NaBO_2$, $NaAlO_3$, Li_4SiO_4 , Li_2S , Li_3PO_4 , Li_4SO_4 , Li_3AlO_3 , $LiBO_2$ 및 $LiBF_4$ 등에서 Li, P, B, Si 및 Al 중의 2 이상의 성분과 S가 포함되도록 선택된 화합물들을 포함할 수 있다.

[31] 상기 고체전해질 분말은 상기 용매 대비 1:5 내지 1:100, 구체적으로, 1:10 내지 1:20의 중량비율로 혼합될 수 있다. 상기 중량 범위는 슬러리 내 조성물 간의 응집, 뭉침, 침전 등의 우려를 방지하면서도, 정전분무 공정에서 노즐 막힘 현상을 방지할 수 있는 범위일 수 있다.

[32] 상기 전극 활물질은 양극 활물질 또는 음극 활물질일 수 있다. 상기 양극 활물질은 $LiCoO_2$, $LiMnO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNiO_2$, $Li(Ni_aCo_bMn_c)O_2$ ($0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $LiNi_{1-x}Co_xO_2$ ($0 \leq x < 1$), $LiCo_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 \leq x < 1$), $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 \leq x < 1$), $LiCoPO_4$ 및 $LiFePO_4$ 등에서 선택된 화합물을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질은 예컨대, 흑연, 탄소 섬유, 폴리아세, 기상 성장 탄소 섬유, 코크스, 메조 카본 마이크로 비즈 등의 탄소 재질, 또는 Li, In, Al, Si 등의 금속이나 이들의 합금을 포함할 수 있다.

[33] 상기 도전제는 탄소를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 도전제는 아세틸렌 블랙, 서멀 블랙, 채널 블랙 등의 카본 블랙, 흑연, 탄소 섬유 등을 포함할 수 있다.

[34] 상기 전극 활물질 및 도전제는 상기 고체전해질과 같이 분말 형태일 수 있으며, 상기 분말들은 상기 슬러리 내에서 상기 용매 대비 1:5 내지 1:100, 구체적으로, 1:10 내지 1:20의 중량비율을 가질 수 있다. 또한, 상기 분말들은, 슬러리 내에서의 분산 안정성을 높일 수 있고 정전분무 시에 사용되는 노즐의 막힘을 발생시키지 않는 입자 크기를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 분말들은 1 nm 내지 3 μm 의 입자 크기를 가질 수 있다. 이러한 입자 크기는 분말들을 유전형 불밀, 진동 불밀, 수평식 불밀 등의 불밀 장치에 의해 분쇄함으로써 얻어질 수 있다.

[35] 상기 분말들의 중량비율 및 입자 크기는 상기 슬러리 내 분말 입자들의 분산도를 향상시키며, 정전분무 증착, 구체적으로, 콘-젯 모드에 의한 슬러리의 증착이 보다 균일하게 이루어질 수 있는 효과를 발휘할 수 있다.

- [36] 상기 용매는 정전분무 증착에 사용될 수 있는 용매, 예를 들어, 무극성 용매일 수 있다. 구체적으로 상기 용매는 상기 고체전해질 및 전극 활물질과의 반응성이 작은 것일 수 있다.
- [37] 상기 용매를 고체전해질 및 도전제와의 반응성의 특성으로 선별하기 위하여, 본 실시예에서는 보다 객관적인 지표, 구체적으로, 한센 용해도 파라미터(Hansen solubility parameters)를 사용할 수 있다. 이때, 한센(Hansen) 이론에서 제시하는 용해도 파라미터(solubility parameter)는, 분산 파라미터(Atomic dispersion forces: δ_d (dispersion force)), 극성 파라미터(Dipole-dipole forces : δ_p (polar) 및 수소결합 파라미터 (Hydrogen bonding : δ_h (electron exchange))의 세가지 인자를 포함한다.
- [38] 예를 들어, 상기 용매는 상기 δ_h 값이 3.6 내지 8, 구체적으로, 4 내지 7인 것을 사용할 수 있다. 이 경우, 상기 용매는 고체 전해질 및 도전제와 반응성이 적으면서도 전계분무 특성이 양호, 즉, 콘-젯 분무가 가능한 것일 수 있다. 예컨대, 상기 용매는 헵테인(Heptane), 도데칸(Dodecane), 톨루엔(Toluene), 클로로벤젠(Chlorobenzene), 1,2-디클로로벤젠(1,2-Dichlorobenzene), 1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane) 또는 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나일 수 있다.
- [39] 상기 바인더는, 상기 슬러리가 정전분무될 때에 슬러리 내 입자들의 집전체에 대한 결합력 및/또는 슬러리 입자들 간의 결합력을 증가시키는 것이되, 구체적으로 상기 바인더는 상기 용매에 대한 용해도가 높은 것이면서도, 상기 슬러리의 분산도, 더 구체적으로, 상기 슬러리 내 고체전해질의 분산도를 높일 수 있는 것일 수 있다.
- [40] <식 1>
- [41] $R_a^2 = 4(\delta_{d2}-\delta_{d1})^2 + (\delta_{p2}-\delta_{p1})^2 + (\delta_{h2}-\delta_{h1})^2$
- [42] 용매 : (δ_{d1} , δ_{p1} , δ_{h1})
- [43] 바인더 : (δ_{d2} , δ_{p2} , δ_{h2})
- [44] R_o : 폴리머의 상호 작용 반경(interaction radius)
- [45]
- [46] <식 2>
- [47] RED(Relative energy difference) = R_a / R_o
- [48] 이를 위해, 상기 바인더는 상기 식 1 및 식 2로 표시되는 RED값이 0 내지 1인 값을 가지는 것일 수 있다. 이때, 상기 바인더가 용해될 수 있는 용매는, 전술된 바와 같이 1,2-디클로로벤젠(1,2-Dichlorobenzene) 및 1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane)일 수 있다. 예컨대, 상기 바인더는 폴리비닐부티랄(Poly(vinyl butyral)), 폴리비닐클로라이드(Poly(vinyl chloride)), 폴리비닐아세테이트(Poly(vinyl acetate)), 폴리스티렌(Polystyrene), 폴리메틸메타아크릴레이트(Poly(methyl methacrylate)), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone) 및 폴리이소부틸렌(Poly(isobutylene))으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느

하나의 것일 수 있다.

- [49] 예를 들어, 상기 바인더를 포함하는 슬러리 내 제타 포텐셜 값은 10mV 이상을 나타낼 수 있다. 이 경우, 상기 슬러리 내 입자, 구체적으로 고체전해질의 양호한 분산성을 얻을 수 있다.
- [50] 즉, 상기 바인더는 전술된 상기 RED 값이 0 내지 1인 것 중에서도 상기 제타 포텐셜 값이 예를 들어, 10mV 내지 30mV인 것일 수 있다. 다시 말해서, 상기 바인더는 정전분무 증착용 복합전극 슬러리의 바인더로써, 용매에 대한 용해도가 높은 것을 선택하면서도 슬러리의 분산도를 높일 수 있는 것을 사용할 수 있다. 일 예로, 상기 바인더는 폴리스티렌(Polystyrene) 및 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone)일 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [51] 상기 바인더는 상기 용매 대비 0.1 wt% 내지 3 wt%로 함유될 수 있다. 기존의 캐스팅법에 의해 리튬 이차전지 고체전해질 후막을 제조하는 경우에는, 형성된 고체전해질 후막의 물리적 강도 및 결합력을 증가시키기 위해, 바인더가 10 wt% 이상을 포함한다. 그러나, 본 발명에 따르면, 슬러리의 정전분무 조건 및/또는 분무되는 동안의 기판 가열로 인해 고체전해질 후막의 결합력을 위해 슬러리 제조에 첨가되는 바인더의 양이 3 wt% 이하의 소량으로 크게 감소될 수 있다. 이와 같이, 본 발명에 따르면 슬러리 조성물에 첨가되는 바인더의 양이 감소됨으로써, 고체전해질 후막에서 저항 성분으로 작용하는 유기물을 감소시킬 수 있고, 증착된 황화물계 고체전해질 후막의 이온 전도도를 더욱 향상시킬 수 있다.
- [52]
- [53] 다시 도 1을 참조하면, 상기 슬러리를 집전체 상에 정전분무하여 복합전극, 구체적으로 복합전극 후막(thick film)을 증착할 수 있다(S20). 상기 집전체는 Al, Ti, Cu, Au, Pt 및 Ni 등의 금속일 수 있다. 상기 정전분무를 위한 정전분무 장치(미도시)는, 상기 슬러리를 포함하는 시린지, 상기 시린지로부터 슬러리가 분무되는 노즐 및 상기 집전체가 배치되는 스테이지를 구비할 수 있으며, 상기 노즐과 집전체 사이에는 소정의 전계가 형성될 수 있다.
- [54] 이때, 상기 노즐과 상기 집전체 사이의 거리, 상기 노즐과 상기 집전체 사이에 인가되는 전계의 크기, 상기 노즐로부터 분출되는 슬러리의 유속 등에 따라, 상기 집전체 상에 증착되는 후막의 두께, 균일도, 표면 특성 등이 달라질 수 있다. 구체적으로, 상기 슬러리는 상기 정전분무 장치에 의해 콘-젯(cone-jet) 모드로 분무될 수 있으며, 상기 슬러리가 콘-젯 분무될 경우에 상기 집전체 상에 증착되는 후막이 균일한 두께로 형성되면서 원하는 두께로 대면적으로 용이하게 형성될 수 있다.
- [55] 상기 슬러리는 불활성 기체 분위기, 구체적으로는, 질소(N₂) 기체 분위기에서 정전분무할 수 있다. 상기 질소 분위기는 정전분무시 인가 전압이 10 kV 내지 16 kV, 구체적으로는 12 kV 내지 15 kV의 인가전압에서의 콘-젯 모드가 형성될 수 있고, 그에 따라 리튬 이차전지 후막을 원하는 두께로 균일하게 형성할 수 있다.

- [56] 예컨대, 상기 복합전극 후막의 두께는 $5\mu\text{m}$ 내지 $500\mu\text{m}$ 의 범위까지 형성될 수 있다.
- [57] 상기 슬러리가 정전분무되는 동안 상기 집전체는 소정의 열원에 의해 가열될 수 있다. 상기 열원은 열선 또는 광원(할로겐 램프, UV 램프 등)을 포함할 수 있다. 이처럼 슬러리가 정전분무되는 동안 집전체에 증착되는 후막이 열원에 의해 건조됨에 따라, 후막의 기계적 강도 및 집전체와의 결합도가 증가하며, 접착성이 개선될 수 있다. 또한, 후속되는 건조 공정이 불필요하여, 후막 형성에 소요되는 공정시간을 단축시킬 수 있다.
- [58]
- [59] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지를 나타낸 것이다.
- [60] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는, 전술된 황화물계 고체전해질(20), 전극 활물질, 도전제(미도시), 바인더(30) 및 용매(미도시)를 함유하는 슬러리 조성물에서, 상기 전극 활물질이 제1 전극 활물질(10)일 경우 상기 슬러리 조성물은 제1 복합전극 슬러리일 수 있으며, 형성된 복합전극 후막은 상기 제1 복합전극 슬러리를 집전체 상에 정전분무하여 형성된 제1 복합전극층(100)일 수 있다.
- [61] 이때, 상기 제1 복합전극층(100) 상에는 연속 공정으로 고체전해질 후막(200)이 더 증착될 수 있다. 상기 고체전해질 슬러리는 상기 제1 복합전극 슬러리에서 상기 전극 활물질 및 도전제만을 제외하여 제조된 것일 수 있으며, 상기 고체전해질 슬러리는 상기 제1 복합전극층 상에 상기 제1 복합전극층 형성 시의 정전분무 조건과 동일 또는 유사하게 유지하여 증착할 수 있다. 한편, 상기 고체전해질 후막 상에는 상기 제1 복합전극층과 동일한 슬러리 조성을 가지되, 상기 제1 전극 활물질(10) 대신 제2 전극 활물질(10')을 함유하여, 동일한 정전분무 조건으로 제2 복합전극층(300)을 형성할 수 있다.
- [62] 상기 제1 복합전극층(100) 및 제2 복합전극층(300) 중 어느 하나는 양극층이고, 다른 하나는 음극층일 수 있다.
- [63]
- [64] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실험예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명은 여기서 설명되어지는 실시예에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있다.
- [65] <제조예 1: 정전분무 증착을 위한 복합양극 슬러리 조성물 제조>
- [66] 1,2-디클로로에탄(1,2-Dichloroethane) 20mL에 고체 전해질 분말($70\text{Li}_2\text{S}-27\text{P}_2\text{S}_5-3\text{P}_2\text{O}_5$) 0.525g, 양극활물질인 LiCoO_2 분말 0.975g, 도전제인 카본블랙(super-p) 0.03g 및 폴리비닐피롤리돈 0.03g(2wt%)를 혼합하여 복합양극 슬러리를 제조하였다.
- [67]
- [68] <제조예 2: 정전분무 증착을 이용한 복합양극 제조>
- [69] 전술된 제조예 1에 의하여 제조된 슬러리를 Al 호일 위에 정전분무 증착하여

복합양극을 제조하였다. 이때, 슬러리의 유속은 5 mL/hr이고, 노즐로부터의 증착 거리는 12 cm였으며, 질소 분위기에서 인가전압은 15 kV 내지 16 kV의 범위를 유지하여 콘-젯 모드로 분무하였다. 30분 동안 증착한 결과, 48 μ m 두께의 복합양극 후막이 형성되었다.

[70]

[71] <실험예 1: 슬러리 내 용매의 반응성 측정>

[72] 전술된 제조예 1과 동일한 방법으로 제조된 슬러리를 준비하되, 실험군으로 용매를 헵테인(Heptane), 도데칸(Dodecane), 톨루엔(Toluene), 클로로벤젠(Chlorobenzene), 1,2-디클로로벤젠(1,2-Dichlorobenzene), 아세톤(acetone) 및 에탄올(ethanol)로 각각 달리하였으며, 상기 실험군 슬러리들 내에서 고체전해질 및 양극활물질과의 반응성을 확인하였으며, 상기 용매의 한센 용해도 파라미터 값을 측정하였다.

[73]

[74] <실험예 2: 복합양극 슬러리 내 용매의 전계분무 특성 비교>

[75] 전술된 실험예 1의 실험군 슬러리들을 상기 제조예 2에 따라 정전분무 증착하여 전계분무 특성을 확인하였다. 콘-젯 모드 3시간 이상 유지 여부로 용매에 따른 정전분무 안정성을 판단하였고, 콘-젯 모드 유지를 위한 인가전압의 범위를 측정하였다.

[76]

[77] <실험예 3: 용매 및 바인더 간의 용해도 특성 비교>

[78] 실험군으로 바인더를 폴리비닐부티랄(Poly(vinyl butyral)), 폴리비닐클로라이드(Poly(vinyl chloride)), 폴리비닐아세테이트(Poly(vinyl acetate)), 폴리스틸렌(Polystyrene), 폴리메틸메타아크릴레이트(Poly(methyl methacrylate)), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐리덴플루오라이드(Poly(vinylidene fluoride)), 폴리이소부틸렌(Poly(isobutylene)), 폴리테트라플루오르에틸렌(Polytetrafluoroethylene) 및 폴리에틸렌(Polyethylene)을 각각 준비한 후, 상기 실험군 바인더들을 1,2-디클로로에탄에 각각 용해시켜 육안으로 용해도를 관찰하였고, 상기 실험군 바인더들과 용매인 1,2-디클로로에탄 간의 용해도를 한센 용해도 파라미터 값으로 측정하였다.

[79]

[80] <실험예 4: 바인더에 따른 슬러리 내 분산도 비교>

[81] 전술된 제조예 1과 동일한 방법으로 제조된 슬러리를 준비하되, 실험군으로 바인더를 폴리비닐부티랄(Poly(vinyl butyral)), 폴리비닐클로라이드(Poly(vinyl chloride)), 폴리비닐아세테이트(Poly(vinyl acetate)), 폴리스틸렌(Polystyrene), 폴리메틸메타아크릴레이트(Poly(methyl methacrylate)), 폴리비닐피롤리돈(Polyvinylpyrrolidone),

폴리비닐리덴플루오라이드(Poly(vinylidene fluoride)),
 폴리이소부틸렌(Poly(isobutylene)),
 폴리테트라플루오르에틸렌(Polytetrafluoroethylene) 및
 폴리에틸렌(Polyethylene)으로 각각 달리하였으며, 상기 실험군 슬러리들의
 분산도 측정을 위하여 제타 포텐셜 값을 측정하였다.

[82]

[83] 하기의 표 1 및 표 2는 각각 본 발명의 실험예 1 및 실험예 2에 따른 결과를
 나타낸 것이다. 표 1 및 표 2에서 용매와, 고체전해질 또는 양극재와의 반응성을
 수치화하여 0 내지 5 (반응성이 없음을 0, 반응성이 매우 높음을 5)로 나타내었고,
 표 2에서 용매의 전계분무의 특성은 O, X (원활: O, 원활하지 않음: X) 로
 나타내었다.

[84] [표1]

용매	고체전해질과의 반응성	양극재와의 반응성	콘-젯 모드
헵탄	0	0	X
도데칸	0	0	X
톨루엔	0	0	X
클로로벤젠	0	0	X
1,2-디클로로벤젠	1	0	10-15 kV
1,2-디클로로에탄	1	0	10-15 kV
아세톤	4	1	9-10 kV
에탄올	5	5	9-10 kV

[85]

[86] [표2]

	δ /MPa ^{1/2}			고체전해질과 의 반응성	양극재와 의 반응성	전계분무
용매	δ_d	δ_p	δ_h			
헵탄	15.3	15.3	0	0	0	X
도데칸	16	16	0	0	0	X
톨루엔	18.2	18	1.4	0	0	X
클로로벤젠	19.6	19	3.4	0	0	X
1,2-디클로로 벤젠	20.5	19.2	6.3	1	0	O
1,2-디클로로 에탄	18	7.4	4.1	1	0	O
아세톤	20	15.5	10.4	4	4	O
에탄올	26.5	15.8	8.8	5	5	O

[87]

[88] 표 1을 참조하면, 아세톤 및 에탄올은 고체전해질 또는 양극재와의 반응성이 매우 커 적절하지 못한 용매로 확인되었다. 표 2를 참조하면, 헵탄, 도데칸, 톨루엔 및 클로로벤젠은 고체전해질 또는 양극재와의 반응성은 없으나, 전계분무가 원활히 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 즉, 표 1 및 표 2를 참조하면, 고체전해질 또는 양극재와의 반응성이 낮으면서도 전계분무 특성이 우수한 용매로, 1,2-디클로로벤젠 및 1,2-디클로로에탄이 선별될 수 있음을 보여준다.

[89]

[90] 하기의 표 3 및 표 4는 각각 본 발명의 실험예 3 및 실험예 4에 대한 결과를 나타낸 것이다. 표 3에서는 각 실험군 바인더들과 용매와의 한센 용해도 파라미터 값과 상기 값들로 도 1 및 도 2에서 전술된 RED 값을 구한 수치를 기재하였다.

[91] [표3]

	δ /MPa ^{1/2}					
바인더	δ_d	δ_p	δ_h	R0	Ra	RED
폴리비닐부티랄	17.4	4.3	8.4	7.4	5.435071	0.734469
폴리비닐클로라이드	17.6	7.8	3.4	8.2	1.135782	0.13851
폴리비닐아세테이트	20.9	11.3	9.6	13.7	8.893918	0.649184
폴리스티렌	18.5	4.5	2.9	5.3	3.293934	0.621497
폴리메틸메타아크릴레이트	18.1	10.5	7.5	8.6	4.605432	0.535515
폴리비닐피롤리돈	18	12	8.1	12	6.0959	0.507992
폴리비닐리덴플로라이드	19.4	15.9	11.3	9.6	11.48608	1.196467
폴리이소부틸렌	14.5	2.5	4.7	12.7	8.565629	0.674459
폴리테트라플루오르에틸렌	16.2	1.8	3.4	3.9	6.694027	1.716417
폴리에틸렌	16	0.8	2.8	3.2	7.826238	2.445699

[92]

[93] [표4]

바인더	제타 포텐셜(mV)
폴리비닐아세테이트	17.4
폴리비닐클로라이드	17.2
폴리스티렌	24.2
폴리비닐피롤리돈	24.8
폴리비닐부티랄	3.55

[94]

[95] 표 3을 참조하면, 1,2-디클로로에탄에는 폴리비닐리덴플로라이드(Poly(vinylidene fluoride)), 폴리테트라플루오르에틸렌(Polytetrafluoroethylene) 및 폴리에틸렌(Polyethylene)은 바인더로써 용해되지 않기 때문에 슬러리 제조시 제한될 수 있음을 증명하였다.

[96] 표 4를 참조하면, 전술된 표 3에 의하여 제한된 바인더, 즉, 폴리비닐리덴플로라이드(Poly(vinylidene fluoride)),

폴리테트라플루오르에틸렌(Polytetrafluoroethylene) 및 폴리에틸렌(Polyethylene)을 제외한 나머지 바인더들 중에서, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈 및 폴리비닐부티랄의 제타 포텐셜 값을 비교하면, 폴리비닐부티랄의 경우 슬러리 내 고체전해질의 분산성에 있어 적합하지 못한 바인더로 증명되었고, 폴리비닐아세테이트, 폴리비닐클로라이드, 폴리스티렌 및 폴리비닐피롤리돈의 경우, 제타 포텐셜이 10mV 이상의 값을 나타내어 슬러리 내 분산성을 향상시키는 우수한 바인더임을 확인할 수 있으며, 특히, 폴리스티렌 및 폴리비닐피롤리돈은 제타 포텐셜 값이 20mV 이상으로 더욱 우수한 분산성의 효과를 발휘함을 알 수 있다.

[97]

[98] 도 4는 본 발명의 실험예 2에 따른 바인더들의 한센 용해도 파라미터 구체(Hansen solubility parameter sphere)를 나타낸 것이다.

[99] 도 4를 참조하면, 한센 용해도 구체를 이용하여, 용매 및 바인더의 용해도를 측정할 수 있음을 보여준다.

[100]

[101] 도 5는 본 발명의 실험예 3에 따른 슬러리의 투명도를 육안으로 관찰한 사진이다.

[102] 도 5를 참조하면, 슬러리 내 용매에 대한 바인더의 용해도를 육안으로 확인할 수 있다.

[103]

[104] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시 예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시 예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

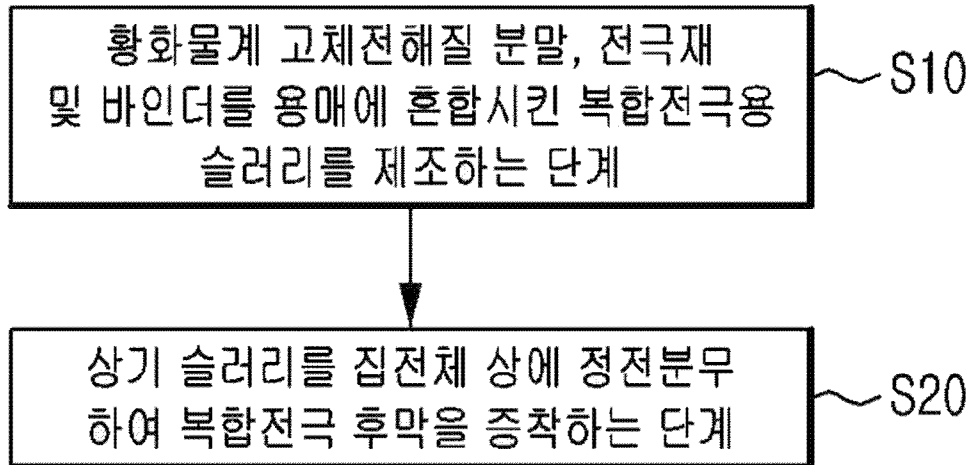
청구범위

- [청구항 1] 황화물계 고체 전해질 분말, 전극 활물질 및 바인더가 용매에 혼합되되, 상기 용매는 무극성 용매이면서 한센 용해도 파라미터 중 수소결합 파라미터(δ_h)가 4 내지 7인 것인, 복합전극용 슬러리 조성물.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 용매는 1,2-디클로로벤젠, 1,2-디클로로에탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 것인, 복합전극용 슬러리 조성물.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 바인더는 상기 용매에 대한 RED 값이 0 내지 1을 나타내는 것인, 복합전극용 슬러리 조성물.
- [청구항 4] 제3항에 있어서, 상기 바인더는 상기 슬러리 내의 제타 포텐셜 값을 10mV 내지 30mV으로 만족시키는 것인 복합전극용 슬러리 조성물.
- [청구항 5] 제1항 또는 제4항에 있어서, 상기 바인더는 폴리스티렌(PS), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 것인, 복합전극용 슬러리 조성물.
- [청구항 6] 제1항에 있어서, 상기 황화물계 고체 전해질은 리튬, 인, 붕소, 규소 및 알루미늄 중에서 선택된 2 이상의 성분과 황의 화합물을 포함하는 것인, 복합전극용 슬러리 조성물.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 슬러리는 정전 분무 증착용 조성물인 것인 복합전극용 슬러리 조성물.
- [청구항 8] 황화물계 고체 전해질 분말, 전극 활물질 및 바인더가 용매에 혼합되되, 상기 용매는 무극성 용매이면서 한센 용해도 파라미터 중 수소결합 파라미터(δ_h)가 4 내지 7인 것인, 복합전극용 슬러리 조성물을 준비하는 단계; 및 상기 슬러리를 집전체 상에 질소 분위기에서 콘-젯 모드로 정전분무하여 복합전극 후막을 형성하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지용 복합전극 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서, 상기 용매는 1,2-디클로로벤젠, 1,2-디클로로에탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 것인, 리튬 이차전지용 복합전극 제조방법.
- [청구항 10] 제9항에 있어서, 상기 바인더는 상기 용매에 대한 RED 값이 0 내지 1을 나타내는 것인,

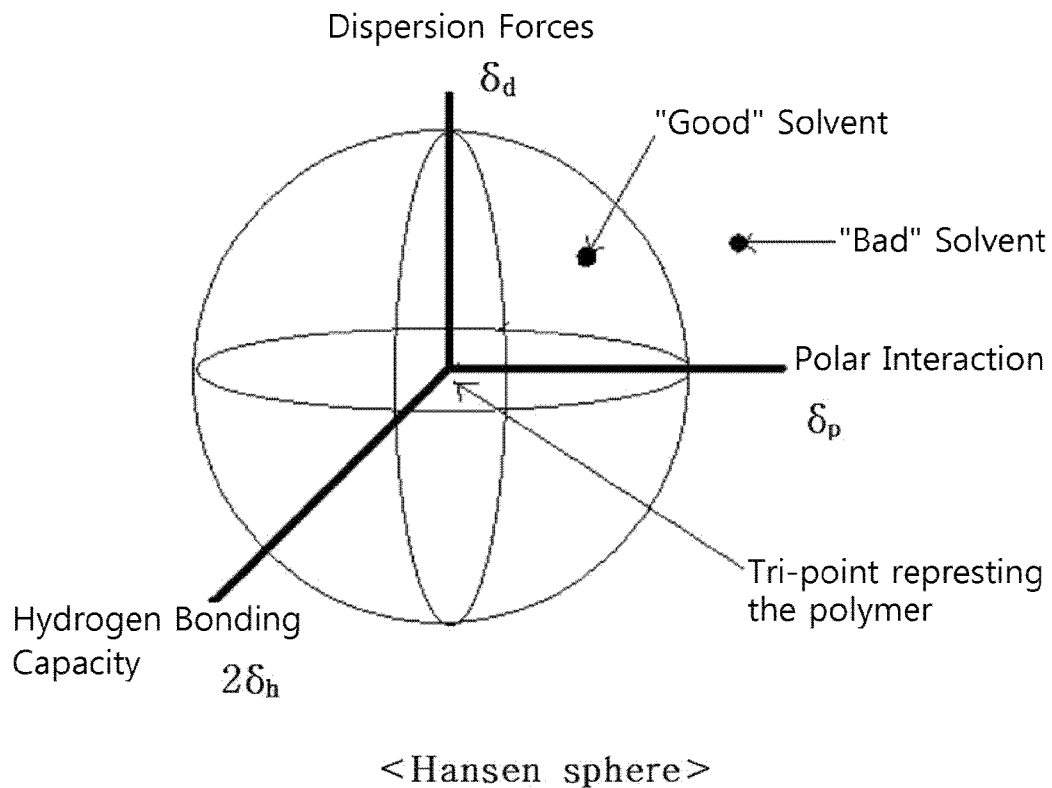
리튬 이차전지용 복합전극 제조방법.

- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 바인더는 상기 슬러리 내의 제타 포텐셜 값을 10mV 내지 30mV으로 만족시키는 것인, 리튬 이차전지용 복합전극 제조방법.
- [청구항 12] 제8항 또는 제11항에 있어서,
상기 바인더는 폴리스티렌(PS), 폴리비닐피롤리돈(PVP) 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나의 것인, 리튬 이차전지용 복합전극 제조방법.
- [청구항 13] 황화물계 고체전해질 분말, 제1 전극 활물질 및 바인더가 용매에 혼합되되, 상기 용매는 무극성 용매이면서 한센 용해도 파라미터 중 수소결합 파라미터(δ_h)가 4 내지 7인 것인, 제1 복합전극 슬러리를 집전체 상에 정전분무하여 제1 리튬 이차전지 복합전극 후막을 증착하는 단계;
상기 제1 리튬 이차전지 복합전극 후막 상에 황화물계 고체전해질의 분말을 포함하는 고체전해질 슬러리를 정전분무하여 리튬 이차전지 고체전해질 후막을 증착하는 단계; 및
상기 고체전해질 후막 상에, 황화물계 고체전해질 분말, 제2 전극 활물질 및 바인더가 용매에 혼합되되, 상기 용매는 무극성 용매이면서 한센 용해도 파라미터 중 수소결합 파라미터(δ_h)가 4 내지 7인 것인, 제2 복합전극 슬러리를 상기 제1 복합전극 후막 상에 정전분무하여 제2 리튬 이차전지 복합전극 후막을 증착하는 단계를 포함하고,
상기 제1 전극활물질 및 제2 전극활물질 중 어느 하나는 양극 활물질이고, 다른 하나는 음극 활물질인 리튬 이차전지 제조방법.
- [청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 제1 복합전극 슬러리, 고체전해질 슬러리 및 제2 복합전극 슬러리는, 1,2-디클로로벤젠, 1,2-디클로로에탄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 용매를 포함하는 것인, 리튬 이차전지 제조방법.
- [청구항 15] 제13항에 있어서,
상기 제1 복합전극 슬러리, 고체전해질 슬러리 및 제2 복합전극 슬러리는, 폴리스티렌, 폴리비닐피롤리돈 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나인 바인더를 포함하는 것인, 리튬 이차전지 제조방법.

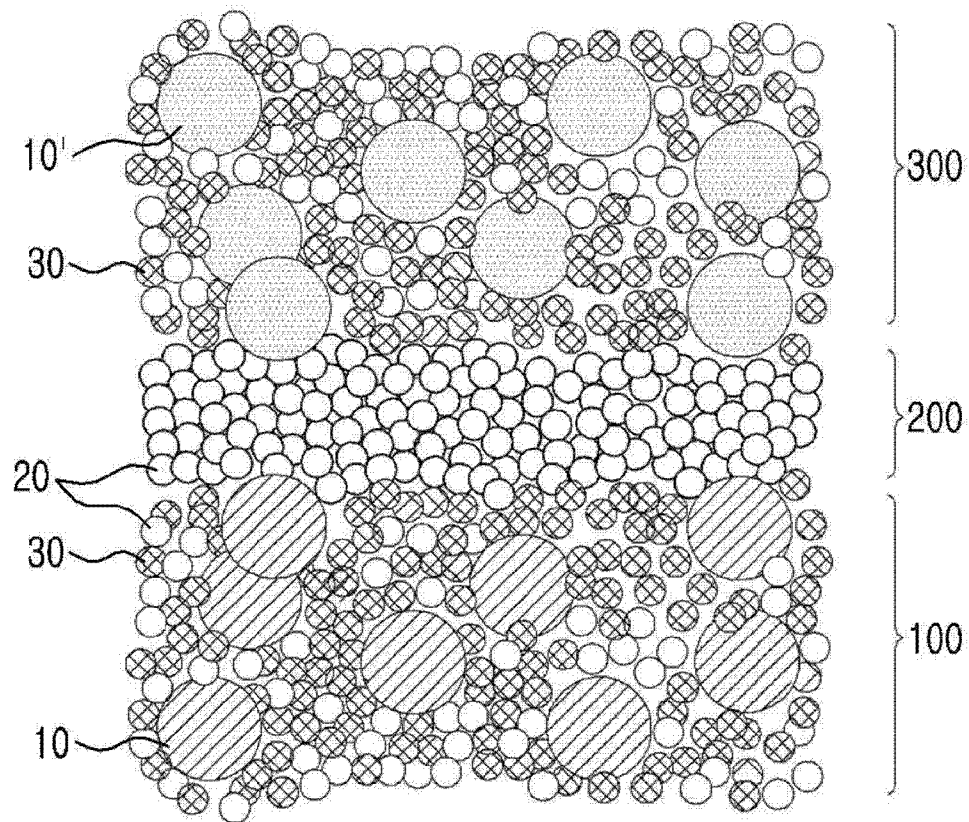
[도1]



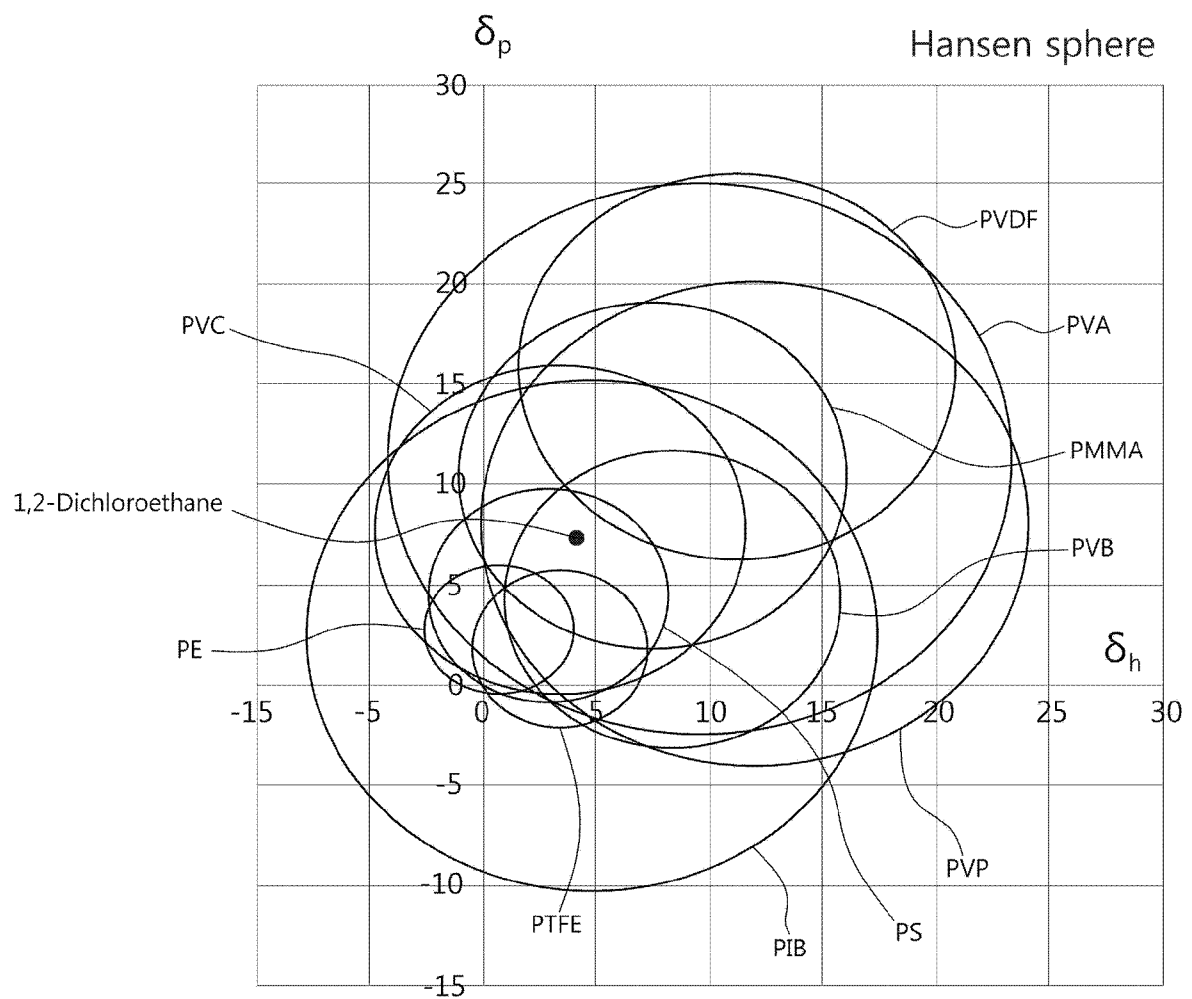
[도2]



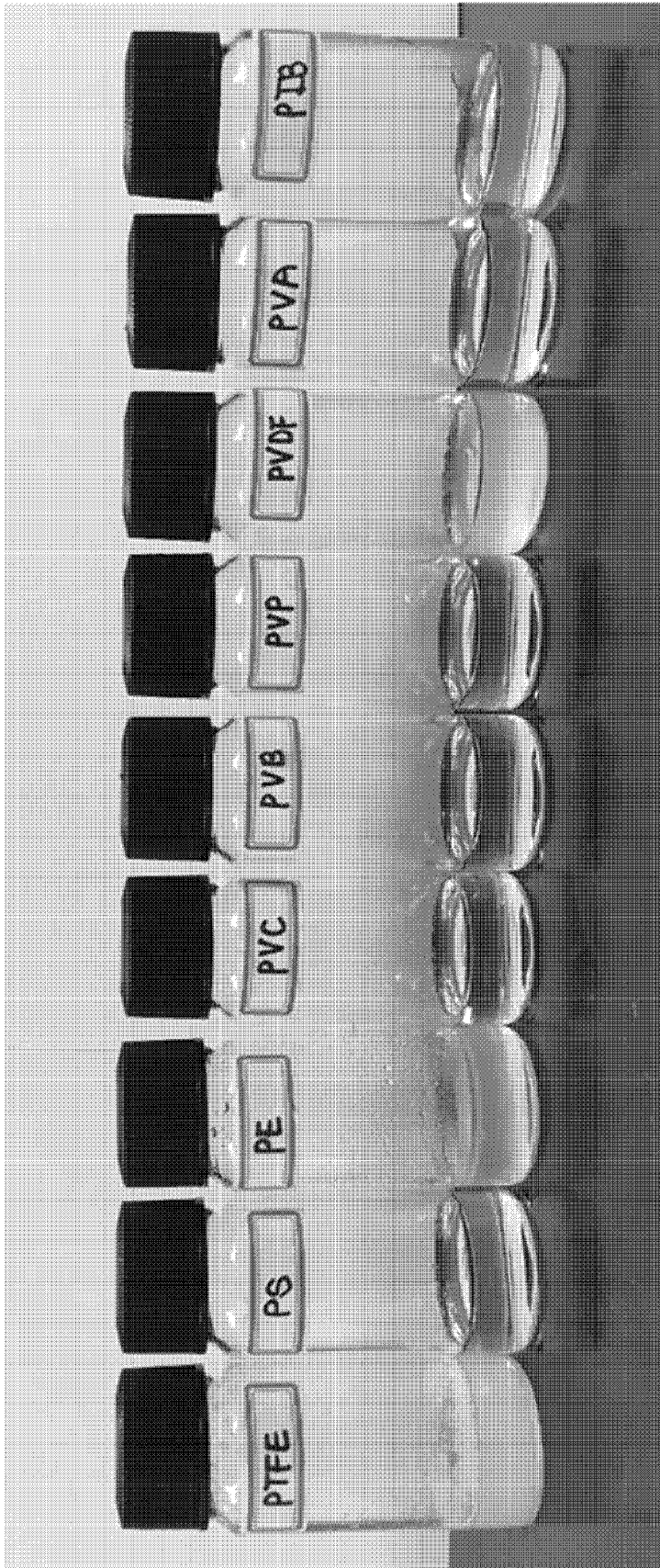
[도3]



[도4]



[도5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/001111

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/0567(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 10/0562; H01B 1/06; H01M 10/0525; H01M 4/62; B05B 5/08; H01M 10/052; H01B 13/00; B05B 5/025; H01M 4/485; H01M 4/58; H01M 10/0567

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: composite electrode, slurry, sulfide based, active material, binder, Hansen solubility, hydrogen bond, cone-jet mode, electrospray

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2016-139511 A (FUJIFILM CORP.) 04 August 2016 See abstract; and paragraphs [0008], [0017]-[0020], [0031], [0085], [0097]-[0098], [0146], [0178]-[0179].	1-6
Y		7-15
Y	JP 2016-091717 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 23 May 2016 See paragraphs [0043]-[0046].	7-15
Y	Retrieved from the internet, 06 December 2013., Internet address < http://cafe.naver.com/kguss/48 > See the entire document.	8-12
Y	KR 10-2013-0006785 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 18 January 2013 See abstract; paragraphs [0001]-[0004]; and claim 10.	8-12
A	JP 2016-134316 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 25 July 2016 See the entire document.	1-15
A	JP 2014-096311 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY et al.) 22 May 2014 See the entire document.	1-15



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

“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

21 MAY 2018 (21.05.2018)

Date of mailing of the international search report

23 MAY 2018 (23.05.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Sconsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/001111

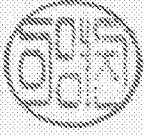
C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2012-0017991 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 29 February 2012 See the entire document.	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/001111

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2016-139511 A	04/08/2016	NONE	
JP 2016-091717 A	23/05/2016	NONE	
KR 10-2013-0006785 A	18/01/2013	KR 10-1260414 B1	07/05/2013
JP 2016-134316 A	25/07/2016	NONE	
JP 2014-096311 A	22/05/2014	JP 6206900 B2	04/10/2017
KR 10-2012-0017991 A	29/02/2012	CN 102376945 A	14/03/2012
		EP 2420475 A1	22/02/2012
		JP 2012-043765 A	01/03/2012
		US 2012-0045693 A1	23/02/2012

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0562(2010.01)i, H01M 4/58(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i																										
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0562; H01B 1/06; H01M 10/0525; H01M 4/62; B05B 5/08; H01M 10/052; H01B 13/00; B05B 5/025; H01M 4/485; H01M 4/58; H01M 10/0567 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:복합전극, 슬러리, 황화물계, 활물질, 바인더, 한센 용해도, 수소결합, 콘-젯 모드, 정전분무																										
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2016-139511 A (FUJIFILM CORP.) 2016.08.04 요약; 및 단락 [0008], [0017]-[0020], [0031], [0085], [0097]-[0098], [0146], [0178]-[0179] 참조.</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>7-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2016-091717 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2016.05.23 단락 [0043]-[0046] 참조.</td> <td>7-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>인터넷 자료, 2013.12.06., 인터넷 주소 <http://cafe.naver.com/kguss/48> 전체 문헌 참조.</td> <td>8-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2013-0006785 A (한국과학기술원) 2013.01.18 요약; 단락 [0001]-[0004]; 및 청구항 10 참조.</td> <td>8-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016-134316 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2016.07.25 전체 문헌 참조.</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2014-096311 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY 등) 2014.05.22 전체 문헌 참조.</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	JP 2016-139511 A (FUJIFILM CORP.) 2016.08.04 요약; 및 단락 [0008], [0017]-[0020], [0031], [0085], [0097]-[0098], [0146], [0178]-[0179] 참조.	1-6	Y		7-15	Y	JP 2016-091717 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2016.05.23 단락 [0043]-[0046] 참조.	7-15	Y	인터넷 자료, 2013.12.06., 인터넷 주소 <http://cafe.naver.com/kguss/48> 전체 문헌 참조.	8-12	Y	KR 10-2013-0006785 A (한국과학기술원) 2013.01.18 요약; 단락 [0001]-[0004]; 및 청구항 10 참조.	8-12	A	JP 2016-134316 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2016.07.25 전체 문헌 참조.	1-15	A	JP 2014-096311 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY 등) 2014.05.22 전체 문헌 참조.	1-15
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																								
X	JP 2016-139511 A (FUJIFILM CORP.) 2016.08.04 요약; 및 단락 [0008], [0017]-[0020], [0031], [0085], [0097]-[0098], [0146], [0178]-[0179] 참조.	1-6																								
Y		7-15																								
Y	JP 2016-091717 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2016.05.23 단락 [0043]-[0046] 참조.	7-15																								
Y	인터넷 자료, 2013.12.06., 인터넷 주소 <http://cafe.naver.com/kguss/48> 전체 문헌 참조.	8-12																								
Y	KR 10-2013-0006785 A (한국과학기술원) 2013.01.18 요약; 단락 [0001]-[0004]; 및 청구항 10 참조.	8-12																								
A	JP 2016-134316 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2016.07.25 전체 문헌 참조.	1-15																								
A	JP 2014-096311 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL & TECHNOLOGY 등) 2014.05.22 전체 문헌 참조.	1-15																								
☒ 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 “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 신구성 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 2018년 05월 21일 (21.05.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 05월 23일 (23.05.2018)																								
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 이명진 전화번호 +82-42-481-8474 																								

국제조사보고서

국제출원번호

PCT/KR2018/001111

C (계속). 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2012-0017991 A (삼성에스디아이 주식회사) 2012.02.29 전체 문헌 참조.	1-15

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2018/001111

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2016-139511 A	2016/08/04	없음	
JP 2016-091717 A	2016/05/23	없음	
KR 10-2013-0006785 A	2013/01/18	KR 10-1260414 B1	2013/05/07
JP 2016-134316 A	2016/07/25	없음	
JP 2014-096311 A	2014/05/22	JP 6206900 B2	2017/10/04
KR 10-2012-0017991 A	2012/02/29	CN 102376945 A	2012/03/14
		EP 2420475 A1	2012/02/22
		JP 2012-043765 A	2012/03/01
		US 2012-0045693 A1	2012/02/23