

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구  
국제사무국



(10) 국제공개번호

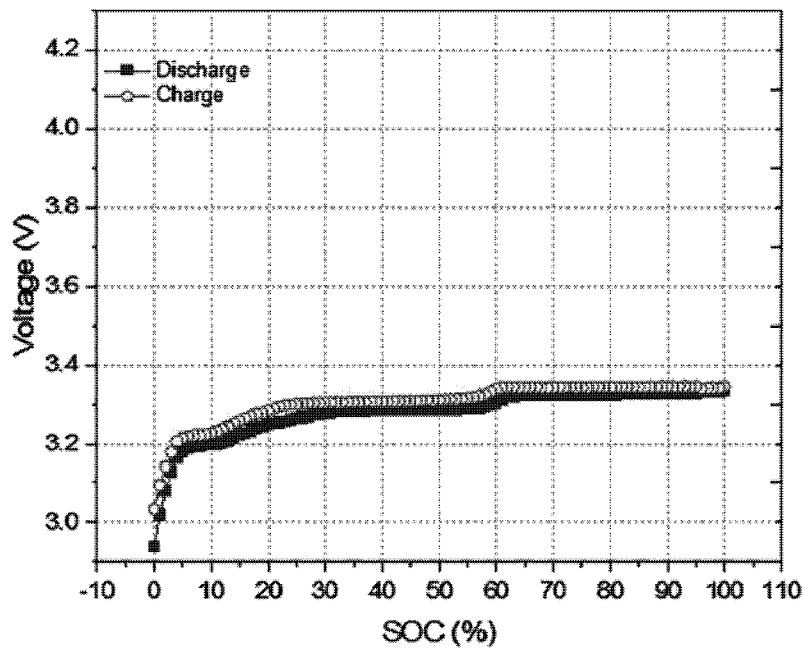
(43) 국제공개일  
2023년 10월 19일 (19.10.2023) WIPO | PCT

WO 2023/200080 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 4/136 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)  
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/654 (2014.01)  
H01M 4/58 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/000432
- (22) 국제출원일: 2023년 1월 10일 (10.01.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2022-0045864 2022년 4월 13일 (13.04.2022) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 고영준 (KO, Young Jun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 성주환 (SUNG, Joo Hwan); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 정경환 (JUNG, Kyung Hwan); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 김홍균 (KIM, Hong Gyun); 05854 서울특별시 송파구 법원로 114 엠스테이트 B동 309호, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ,

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY OF WHICH STATE IS EASILY ESTIMATED

(54) 발명의 명칭: 상태 추정이 용이한 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to a positive electrode for a lithium secondary battery and a lithium secondary battery comprising same. The positive electrode comprises, in a positive electrode mixture layer having a multilayered structure, both a first positive electrode active material including an iron phosphate compound, and a second positive electrode active material including a lithium composite metal oxide, thus realizing a large voltage deviation according to the state of charge (SOC) of a secondary battery, and thus, when applied to a secondary battery, has the advantage of easily estimating and/or measuring the SOC with high reliability. In addition, the positive electrode for a lithium secondary battery contains a small amount of a lithium composite metal oxide in a first positive electrode mixture layer adjacent to a positive electrode current collector, among a plurality of positive electrode mixture layers,



WO 2023/200080 A1

EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

and thus, heat generated due to the lithium composite metal oxide can be easily emitted to the outside, and therefore, there is the effect of further improving the safety of a secondary battery.

(57) 요약서: 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로, 상기 양극은 다층 구조의 양극 합재층에 인산철 화합물을 포함하는 제1 양극활물질과 리튬 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 양극활물질을 함께 함유하여 이차전지의 충전 상태(SOC) 별로 큰 전압 편차를 구현할 수 있으므로 이차전지의 적용 시 충전 상태(SOC)를 높은 신뢰도로 쉽게 추정 및/또는 측정할 수 있는 이점이 있다. 또한, 상기 리튬 이차전지용 양극은 복수의 양극 합재층 중 양극 집전체와 인접한 제1 양극 합재층에 리튬 복합 금속 산화물을 소량 함유함으로써 리튬 복합 금속 산화물로 인해 발생된 열을 외부로 쉽게 방출할 수 있으므로 이차전지의 안전성이 보다 향상되는 효과가 있다.

## 명세서

### 발명의 명칭: 상태 추정이 용이한 리튬 이차전지

#### 기술분야

- [1] 본 발명은 전지의 충전 상태를 쉽게 판단할 수 있는 리튬 이차전지에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2022. 04. 13일자 대한민국 특허 출원 제10-2022-0045864호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개신된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

#### 배경기술

- [4] 최근에는 휴대형 전자기기와 같은 소형 장치뿐 아니라, 하이브리드 자동차나 전기 자동차의 배터리 팩 또는 전력저장장치와 같은 중대형 장치에도 이차전지가 널리 적용되고 있다.
- [5] 이차전지는 양극, 음극, 분리막을 포함하는 전극 조립체와 전해액을 포함하고, 이들을 보호하는 다층 외장재를 몸체로 포함하고, 이러한 이차전지는 복수의 셀을 장착한 전지 모듈 형태로 사용될 수 있다.
- [6] 이러한 이차전지를 중대형 장치에 적용하기 위해서는 높은 에너지 밀도가 요구되므로 Ni 함량이 60% 이상인  $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$  ( $0.6 \leq a \leq 0.9$ ,  $a+b+c=1$ ), 층상 구조의 리튬 니켈 금속 산화물을 양극활물질로서 사용함으로써 고용량을 구현하고 있다.
- [7] 그러나, 리튬 니켈 금속 산화물에서 니켈의 함량 증가에 따른 구조 안정성의 저하에 기인하는 전지 특성의 저하, 특히 고온의 환경에서의 전지 특성 열화와 열 안정성의 감소가 심각하게 발생하는 것이 문제되어 상용화에 걸림돌이 되고 있다.
- [8] 한편, 올리빈(olivine) 구조를 갖는 리튬인산철( $\text{LiFePO}_4$ )은 구조적 안정성이 가장 우수하기 때문에, 수명 특성이 우수하고, 과충전 및 과방전을 비롯한 모든 안전성에서 우수한 장점이 있는 유망한 활물질이다. 특히, 리튬인산철( $\text{LiFePO}_4$ )은  $\text{PO}_4$ 의 강한 결합력으로 인해 고온 안정성이 우수하고, 자원적으로 풍부하고 저가인 철을 포함하기 때문에 상술한  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , 또는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  보다 저가이며, 독성도 낮기 때문에 환경에 부여되는 영향도 적다.
- [9] 그러나, 리튬인산철( $\text{LiFePO}_4$ )은 도 1에 나타낸 바와 같이 충방전 시 전압의 변화가 크지 않고 일정하므로 이차전지의 충전 상태(state of charge, SOC)를 추정하는데 어렵고, 이에 따라 이차전지를 사용하는 장치의 전원 관리가 쉽지 않은 문제가 있다.
- [10] 따라서, 양극활물질로서 리튬인산철( $\text{LiFePO}_4$ )을 포함하여 전지의 안전성이 높을 뿐만 아니라 전지의 충전 상태 추정이 용이한 기술의 개발이 요구되고

있다.

[11]

[12] [선행기술문헌]

[13] [특허문헌]

[14] 대한민국 공개특허 제10-2020-0024980호

[15] 대한민국 공개특허 제10-2014-0017470호

[16]

## 발명의 상세한 설명

### 기술적 과제

[17] 이에, 본 발명의 목적은 양극활물질로서 리튬인산철(LiFePO<sub>4</sub>)을 포함하여 전지의 안전성이 높으면서 전지의 충전 상태 추정이 용이한 리튬 이차전지를 제공하는데 있다.

[18]

### 과제 해결 수단

[19] 상술된 문제를 해결하기 위하여,

[20] 본 발명은 일실시예에서,

[21] 양극 집전체 상에 n개(단, n≥2)의 양극 합재층이 위치하되,

[22] 양극 집전체 표면에 맞닿는 제1 양극 합재층은 하기 화학식 1로 나타내는 인산철 화합물을 포함하는 제1 양극활물질 및 하기 화학식 2로 나타내는 리튬 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 양극활물질을 포함하고,

[23] 상기 제1 양극 합재층 상에 배치되는 n-1개의 양극 합재층은 화학식 1로 나타내는 인산철 화합물을 포함하는 제1 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다:

[24] [화학식 1]

[25]  $\text{LiFe}_a\text{M}^{1}_{1-a}\text{XO}_4$

[26] [화학식 2]

[27]  $\text{Li}_x[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{M}^{2}_v]\text{O}_2$

[28] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,

[29] M<sup>1</sup>은 W, Cu, Fe, V, Cr, CO, Ni, Mn, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,

[30] X는 P, Si, S, As 및 Sb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며,

[31] a 는  $0 \leq a \leq 0.5$ 이고,

[32] M<sup>2</sup>는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이며,

[33] x, y, z, w 및 v는 각각  $1.0 \leq x \leq 1.30$ ,  $0.1 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 1$ ,  $0 \leq v \leq 0.1$ 이 되,

y+z+w+v=1이다.

[34]

- [35] 이때, 상기 제1 양극 합재층은 양극 집전체와 맞닿는 면에서 타면으로 진행됨에 따라 제2 양극활물질의 농도가 감소하는 경향을 가질 수 있다.
- [36] 또한, 상기 제2 양극활물질은 전체 양극 합재층의 중량에 대하여 10 중량% 미만으로 포함될 수 있다.
- [37] 아울러, 상기 양극 합재층의 총 두께는 50 $\mu$ m 내지 300 $\mu$ m일 수 있고, 양극 합재층 중 제1 양극 합재층의 두께는 양극 합재층 총 두께의 10% 내지 60%일 수 있다.
- [38] 나아가, 상기 양극은 이차전지에 적용 시 SOC 30~70% 범위에서 SOC 1%당 5mV 내지 60 mV의 전압 변화량을 가질 수 있으며; 및/또는 SOC 65~95% 범위에서 SOC 1%당 0.1mV 내지 60 mV의 전압 변화량을 가질 수 있다.
- [39]
- [40] 또한, 본 발명은 일실시예에서,
- [41] 상술된 본 발명에 따른 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 리튬 이차전지용 전극 조립체를 제공한다.
- [42] 여기서, 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 합재층을 포함하고, 상기 음극 합재층은 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 하드 카본, 소프트 카본, 탄소섬유, 카본 블랙, 카본나노튜브, 플러렌, 활성탄, 아세틸렌블랙 및 케첸블랙 중 1종 이상의 탄소계 음극활물질을 포함할 수 있다.
- [43]
- [44] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,
- [45] 상술된 본 발명에 따른 전극 조립체;
- [46] 상기 전극 조립체가 삽입되는 전지 케이스; 및
- [47] 전극 조립체와 함께 전지 케이스에 주입되는 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [48] 여기서, 상기 리튬 이차전지는 그 종류가 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 각형 이차전지일 수 있다.
- [49]

### 발명의 효과

- [50] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은 다층 구조의 양극 합재층에 인산철 화합물을 포함하는 제1 양극활물질과 리튬 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 양극활물질을 함께 함유하여 이차전지의 충전 상태(SOC)별로 큰 전압 편차를 구현할 수 있으므로 이차전지의 사용 시 충전 상태(SOC)를 높은 신뢰도로 쉽게 추정 및/또는 측정할 수 있는 이점이 있다.
- [51] 또한, 상기 리튬 이차전지용 양극은 복수의 양극 합재층 중 양극 집전체와 인접한 제1 양극 합재층에 리튬 복합 금속 산화물을 소량 함유함으로써 리튬 복합 금속 산화물로 인해 발생된 열을 외부로 쉽게 방출할 수 있으므로 이차전지의 안전성이 보다 향상되는 효과가 있다.
- [52]

## 도면의 간단한 설명

- [53] 도 1은 리튬인산철(LiFePO<sub>4</sub>)을 양극활물질로 포함하는 리튬 이차전지(음극활물질: 흑연)의 충전 상태(SOC)에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- [54] 도 2는 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극의 구조를 나타낸 단면도이다.
- [55]

## 발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [56] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [57] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [58] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [59] 또한, 본 발명에서, 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 있다고 기재된 경우, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 반대로 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "하에" 있다고 기재된 경우, 이는 다른 부분 "바로 아래에" 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 또한, 본 출원에서 "상에" 배치된다고 하는 것은 상부 뿐만 아니라 하부에 배치되는 경우도 포함하는 것일 수 있다.

[60]

[61] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[62]

### 리튬 이차전지용 양극

[64] 본 발명은 일실시예에서,

[65] 양극 집전체 상에  $n$ 개(단,  $n \geq 2$ )의 양극 합재층이 위치하되,

[66] 양극 집전체 표면에 맞닿는 제1 양극 합재층은 하기 화학식 1로 나타내는 인산철 화합물을 포함하는 제1 양극활물질 및 하기 화학식 2로 나타내는 리튬 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 양극활물질을 포함하고,

[67] 상기 제1 양극 합재층 상에 배치되는  $n-1$ 개의 양극 합재층은 화학식 1로 나타내는 인산철 화합물을 포함하는 제1 양극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 양극을 제공한다:

[68] [화학식 1]

- [69]  $\text{LiFe}_a\text{M}^{1-a}\text{XO}_4$
- [70] [화학식 2]
- [71]  $\text{Li}_x[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{M}^{2v}]\text{O}_2$
- [72] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,
- [73]  $\text{M}^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, CO, Ni, Mn, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [74] X는 P, Si, S, As 및 Sb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며,
- [75] a 는  $0 \leq a \leq 0.5$ 이고,
- [76]  $\text{M}^2$ 는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이며,
- [77] x, y, z, w 및 v는 각각  $1.0 \leq x \leq 1.30$ ,  $0.1 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 1$ ,  $0 \leq v \leq 0.1$ 이 되,  $y+z+w+v=1$ 이다.
- [78]
- [79] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은 양극 집전체와 상기 양극 집전체 상에 2개 이상의 개별 합재층이 적층된 다층 구조의 양극 합재층을 포함한다.
- [80] 구체적으로, 상기 양극 합재층은 n개(단,  $n \geq 2$ )의 개별 양극 합재층이 양극 집전체 상에 적층된 구조를 갖는다. 이때, 양극 집전체에 맞닿는 면에 적층되는 양극 합재층은 제1 양극 합재층이고, 상기 제1 양극 합재층 상에는 제2 양극 합재층 내지 제n 양극 합재층이 순차적으로 적층되어 양극 집전체 상에 n개의 개별 양극 합재층이 위치하게 된다.
- [81] 상기 양극 합재층은 2층 이상의 구조를 갖는다면 층수가 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 2층 내지 10층; 2층 내지 8층; 2층 내지 6층; 또는 2층 4층일 수 있다. 본 발명은 양극 합재층의 적층 수를 상기 범위로 조절함으로써 양극의 제조 효율 저하를 방지하면서 전극의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있으며 동시에 전지의 충방전 시 발생된 열을 효과적으로 외부로 방출할 수 있다.
- [82] 또한, 상기 양극 합재층은 전지의 충방전 시 가역적으로 리튬 이온의 인터칼레이션과 디인터칼레이션이 가능한 양극활물질 함유 슬러리를 도포, 건조 및 가압하여 제조되는데, 상기 양극활물질은 각 층에 상이한 종류 및/또는 함량으로 포함될 수 있다.
- [83] 구체적으로, 본 발명에 따른 양극은 양극 집전체 표면에 맞닿는 제1 양극 합재층은 하기 화학식 1로 나타내는 인산철 화합물을 포함하는 제1 양극활물질 및 하기 화학식 2로 나타내는 리튬 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 양극활물질을 포함하고, 상기 제1 양극 합재층 상에 배치되는 n-1개의 양극 합재층은 화학식 1로 나타내는 인산철 화합물을 포함하는 제1 양극활물질을 포함한다:
- [84] [화학식 1]
- [85]  $\text{LiFe}_a\text{M}^{1-a}\text{XO}_4$
- [86] [화학식 2]

- [87]  $\text{Li}_x[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{M}^2_v]\text{O}_2$
- [88] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,
- [89]  $\text{M}^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, CO, Ni, Mn, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고,
- [90] X는 P, Si, S, As 및 Sb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며,
- [91] a 는  $0 \leq a \leq 0.5$ 이고,
- [92]  $\text{M}^2$ 는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이며,
- [93] x, y, z, w 및 v는 각각  $1.0 \leq x \leq 1.30$ ,  $0.1 \leq y < 1$ ,  $0 \leq z \leq 1$ ,  $0 \leq w \leq 1$ ,  $0 \leq v \leq 0.1$ 이 되,  $y+z+w+v=1$ 이다.
- [94]
- [95] 상기 화학식 1로 나타내는 인산철 화합물은 올리빈(olivine) 구조를 가져 구조적 안정성이 가장 우수하기 때문에, 수명 특성이 우수하고, 과충전 및 과방전을 비롯한 모든 안전성에서 우수한 장점이 있는 유망한 활물질이다. 특히, 상기 인산철 화합물은  $\text{PO}_4$ 의 강한 결합력으로 인해 고온 안정성이 우수하고, 또한 자원적으로 풍부하고 저가인 철을 포함하기 때문에 상술한  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ , 또는  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  보다 저가이며, 독성도 낮기 때문에 환경에 부여되는 영향도 적다. 반면, 인산철 화합물은 충방전 시 전압의 변화가 크지 않고 일정하므로 이차전지의 충전 상태(state of charge, SOC) 추정이 어려워 이차전지를 사용하는 장치의 전원 관리가 쉽지 않은 문제가 있다.
- [96] 이에, 본 발명에 따른 양극은 양극 합재층 전반에 안정성이 우수한 올리빈(Olivine) 결정구조의 화학식 1로 나타내는 인산철 화합물을 제1 양극활물질로서 포함하면서, 양극 집전체와 맞닿는 제1 양극 합재층에 화학식 2로 나타내는 리튬 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 양극활물질을 더 포함하는 구성을 가짐으로써, 리튬 이차전지의 안정성을 높이면서 전지의 충전 상태(SOC)를 높은 신뢰도로 쉽게 측정할 수 있고, 동시에 복수의 양극 합재층 중 양극 집전체와 인접한 제1 양극 합재층에 리튬 복합 금속 산화물을 소량 함유함으로써 리튬 복합 금속 산화물로 인해 발생된 열을 외부로 쉽게 방출할 수 있으므로 이차전지의 안전성이 보다 향상되는 효과가 있다.
- [97] 여기서, 상기 화학식 1로 나타내는 인산철 화합물은 철을 포함하는 리튬 인산화물로서, 경우에 따라서 다른 전이금속( $\text{M}^1$ )이 도핑된 형태를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 인산철 화합물은  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{PO}_4$ ,  $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$  등을 포함할 수 있다.
- [98] 또한, 상기 화학식 2로 나타내는 리튬 복합 금속 산화물은 리튬과 함께 니켈(Ni), 코발트(Co) 및 망간(Mn)을 포함하는 금속 산화물로서, 경우에 따라서는 다른 전이금속( $\text{M}^2$ )이 도핑된 형태를 가질 수 있다. 구체적인 예에서, 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합 금속 산화물은  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.15})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})\text{O}_2$ ,  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_2$ ,

$\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.15}\text{Zr}_{0.05})\text{O}_2$  및  $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.1})\text{O}_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [99] 아울러, 상기 제1 양극활물질은 0.5 내지  $5\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 가질 수 있으며, 구체적으로는 0.5 내지  $1.0\mu\text{m}$ ; 0.8 내지  $1.2\mu\text{m}$ ; 1.0 내지  $2.0\mu\text{m}$ ; 1.5 내지  $3.0\mu\text{m}$ ; 또는 2.0 내지  $3.0\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 가질 수 있다.
- [100] 또한, 상기 제1 양극활물질은 n개의 양극 합재층 전반에 균일하게 분산되며, 양극 집전체와 맞닿는 제1 양극 합재층에서 양극 집전체와 가장 이격된 제n 양극 합재층으로 양극 합재층의 위치가 변화됨에 따라 각 양극 합재층에 함유된 제1 양극활물질의 평균 입도가 감소하는 경향을 가질 수 있다.
- [101] 구체적으로, 제1 양극 합재층에 포함된 제1 양극활물질은 1.2 내지  $1.9\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 가질 수 있으며, 제n 양극 합재층 (단,  $n \geq 2$ )에 포함된 제1 양극활물질은 0.5 내지  $0.9\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 가질 수 있다.
- [102] 하나의 예로서, 제1 양극 합재층에 포함된 제1 양극활물질은 1.2 내지  $1.9\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 가질 수 있으며, 제2 양극 합재층에 포함된 제1 양극활물질은 0.5 내지  $0.9\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 가질 수 있다.
- [103] 다른 하나의 예로서, 제1 양극 합재층에 포함된 제1 양극활물질은 1.5 내지  $1.9\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 가질 수 있고, 제2 양극 합재층에 포함된 제1 양극활물질은 1.1 내지  $1.4\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 가질 수 있으며, 제3 양극 합재층에 포함된 제1 양극활물질은 0.5 내지  $0.9\mu\text{m}$ 의 평균 입도를 가질 수 있다.
- [104] 본 발명은 양극 집전체에서 인접한 위치에서 가장 이격된 위치로 진행됨에 따라 개별 양극 합재층에 함유된 제1 양극활물질의 평균 입도가 감소하도록 조절함으로써 양극의 이온 이동도를 증가시킬 수 있으며, 동시에 양극 집전체와 양극 합재층 간의 접착력을 개선할 수 있다.
- [105] 또한, 상기 화학식 2로 나타내는 리튬 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 양극활물질은 제1 양극 합재층에만 함유되며, 전체 양극 합재층의 중량에 대하여 10 중량% 미만으로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 전체 양극 합재층 중량에 대하여 0.1 내지 9.9 중량%; 0.5 내지 8.0 중량%; 0.5 내지 6.0 중량%; 0.1 내지 5.0 중량%; 0.1 내지 3.0 중량%; 1.0 내지 3.0 중량%; 2.5 내지 5.0 중량%; 4.0 내지 8.0 중량%; 또는 6.0 내지 9.9 중량%로 포함될 수 있다.
- [106] 본 발명은 제1 양극 합재층에 함유되는 제2 양극활물질의 함량을 전체 양극 합재층 중량에 대하여 상기와 같은 범위로 제어함으로써 미미한 함량으로 인해 전지 충전 상태에 따른 양극의 전압 변화가 충분히 구현되지 않아 SOC 추정 신뢰도가 저하되는 것을 방지할 수 있고, 과량의 제2 양극활물질로 인해 충방전 시 양극에서 발열이 심하게 발생하는 것을 예방할 수 있다.
- [107] 또한, 상기 제2 양극활물질은 제1 양극 합재층 내부에 분산된 구조를 갖되, 제1 양극 합재층의 두께 방향으로 제2 양극활물질의 농도가 변화되는 경향을 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 양극 합재층은 양극 집전체와 맞닿는 면에서 제1 양극 합재층에 형성된 제2 양극 합재층과 맞닿는 면으로 진행됨에 따라 제2

양극활물질의 농도가 감소하는 경향을 나타낼 수 있으며, 여기서 '농도가 감소한다'란 제2 양극활물질의 함량 또는 함량 비율이 해당 양극 합제층의 전체 중량을 기준으로 감소함을 의미할 수도 있다.

- [108] 상기 제2 양극활물질은 제1 양극 합제층에서 충전 상태(SOC)에 따른 전압 변화가 작은 제1 양극활물질과 혼합되어 충전 상태(SOC)별 전압 편차를 증가시키는 기능을 수행할 수 있다. 이때, 제2 양극활물질은 제1 양극 합제층 내부에서 양극 집전체와 가까운 위치일수록 그 농도가 높아지는 구성을 가짐으로써 충전 상태(SOC)별 전압편차를 보다 높은 신뢰도로 나타낼 수 있을 뿐만 아니라, 전지의 충방전 시 제2 양극활물질로 인해 발생하는 열을 양극 집전체로 용이하게 전달할 수 있으므로 양극에서의 발열을 쉽게 제어할 수 있는 이점이 있다.
- [109] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은 상술된 구성을 가짐으로써 전지의 안전성이 높을 뿐만 아니라 충전 상태에 따른 큰 전압 변화를 구현할 수 있으므로, 전지의 상태 추정(SOC)이 용이한 이점이 있다.
- [110] 구체적으로, 상기 양극은 이차전지에 적용 시 25°C, SOC 30~70% 범위에서 SOC 1%당 5mV 내지 60 mV의 전압 변화량을 나타낼 수 있으며, 구체적으로는 10mV 내지 50 mV; 20mV 내지 50 mV; 30mV 내지 50 mV; 35mV 내지 45 mV; 40mV 내지 48 mV; 또는 42mV 내지 45 mV의 전압 변화량을 나타낼 수 있다.
- [111] 하나의 예로서, 상기 양극은 음극활물질로서 흑연을 포함하는 이차전지에 적용되는 경우, 25°C, SOC 30~70% 범위에서 SOC 1%당 43.1 mV 내지 44.0 mV의 전압 변화량을 나타낼 수 있다.
- [112] 또한, 상기 양극은 이차전지에 적용 시 25°C, SOC 65~95% 범위에서 SOC 1%당 0.1mV 내지 60 mV의 전압 변화량을 나타낼 수 있으며, 구체적으로는 0.1mV 내지 40 mV; 0.1mV 내지 20 mV; 0.1mV 내지 10 mV; 1mV 내지 10 mV; 2.5mV 내지 10 mV; 또는 3.0mV 내지 7.0 mV의 전압 변화량을 나타낼 수 있다.
- [113] 하나의 예로서, 상기 양극은 음극활물질로서 흑연을 포함하는 이차전지에 적용되는 경우, 25°C, SOC 65~95% 범위에서 SOC 1%당 2.5 mV 내지 9 mV의 전압 변화량을 나타낼 수 있다.
- [114] 본 발명에 따른 양극은 이차전지에 적용 시 충전 상태(SOC)의 구간 별로 상기와 같은 큰 전압 편차를 가짐으로써 전지의 충전 상태를 높은 신뢰도로 용이하게 추정 및/또는 측정할 수 있으므로 이차전지를 사용하는 장치의 전원 관리가 편리한 이점이 있으며, 상기 전압 변화량은 음극활물질의 종류에 따라 그 변화량이 상이할 수 있다.
- [115] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은 필요에 따라서 양극 합제층에 도전제, 바인더, 기타 첨가제 등을 더 포함할 수 있다.
- [116] 이 경우, 각 양극 합제층에 함유된 제1 및 제2 양극활물질은 각 양극 합제층 중량 기준 85 중량부 이상 포함될 수 있으며, 구체적으로는 90 중량부 이상, 93 중량부 이상 또는 95 중량부 이상 포함될 수 있다.

- [117] 또한, 상기 도전재는 양극의 전기적 성능을 향상시키기 위해 사용되는 것으로서, 당업계에서 통상적으로 사용되는 것을 적용할 수 있으나, 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 덴카 블랙, 케첸 블랙, 수퍼-P, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 그래핀 및 탄소나노튜브로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [118] 아울러, 상기 도전재는 각 양극 합재층 중량 기준 0.1~5 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 0.1~4 중량부; 2~4 중량부; 1.5~5 중량부; 1~3 중량부; 0.1~2 중량부; 또는 0.1~1 중량부로 포함할 수 있다.
- [119] 또한, 상기 바인더는 양극활물질, 양극 첨가제 및 도전재가 서로 결합되게 하는 역할을 수행하며, 이러한 기능을 갖는 것이면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVdF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVdF), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate) 및 이들의 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 수지를 포함할 수 있다. 하나의 예로서, 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride)를 포함할 수 있다.
- [120] 이와 더불어, 상기 바인더는 각 양극 합재층 중량 기준 1~10 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 2~8 중량부; 또는 도전재 1~5 중량부로 포함할 수 있다.
- [121] 이와 더불어, 상기 양극 합재층의 총 두께는 특별히 제한되는 것은 아니나, 구체적으로는 50 $\mu\text{m}$  내지 300 $\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 보다 구체적으로는 100 $\mu\text{m}$  내지 200 $\mu\text{m}$ ; 80 $\mu\text{m}$  내지 150 $\mu\text{m}$ ; 120 $\mu\text{m}$  내지 170 $\mu\text{m}$ ; 150 $\mu\text{m}$  내지 300 $\mu\text{m}$ ; 200 $\mu\text{m}$  내지 300 $\mu\text{m}$ ; 또는 150 $\mu\text{m}$  내지 190 $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [122] 또한, 양극 합재층을 구성하는 개별 양극 합재층 중 양극 집전체와 맞닿는 제1 양극 합재층은 그 두께가 일정 범위로 조절될 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 양극 합재층의 두께는 양극 합재층의 총 두께의 10% 내지 60%일 수 있으며, 보다 구체적으로는 양극 합재층 총 두께의 10% 내지 40%; 30% 내지 50%; 10% 내지 20%; 또는 40% 내지 60%일 수 있다.
- [123] 본 발명은 양극 합재층의 총 두께 및 개별 두께를 상기 범위로 조절함으로써 전극의 에너지 밀도가 저감되는 것을 방지할 수 있을 뿐만 아니라, 양극 집전체와 양극 합재층간의 높은 접착력을 구현할 수 있다.
- [124] 나아가, 상기 양극에 구비된 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것을 사용할 수 있다. 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있으며, 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리된 것을 사용할 수도 있다.
- [125] 또한, 상기 집전체의 평균 두께는 제조되는 양극의 도전성과 총 두께를

고려하여 5~500  $\mu\text{m}$ 에서 적절하게 적용될 수 있다.

[126]

[127] 리튬 이차전지용 전극 조립체

[128] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

[129] 상술된 본 발명에 따른 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 리튬 이차전지용 전극 조립체를 제공한다.

[130]

[131] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극 조립체는 상술된 본 발명의 양극을 구비하여 이차전지의 충전 상태(SOC)별로 큰 전압 편차를 구현할 수 있으므로 이차전지의 사용 시 충전 상태(SOC)을 높은 신뢰도로 쉽게 추정 및/또는 측정할 수 있을 뿐만 아니라, 리튬 복합 금속 산화물로 인해 발생된 열을 외부로 쉽게 방출할 수 있으므로 이차전지의 안전성이 보다 향상되는 이점이 있다.

[132] 여기서, 상기 양극은 상술된 본 발명의 리튬 이차전지용 양극과 구성이 동일하므로 세부 구성에 대한 설명은 생략한다.

[133] 또한, 상기 음극은 양극과 동일한 방식으로, 음극 집전체 상에 음극활물질을 도포, 건조 및 프레싱하여 제조되는 음극 합재층을 구비하며, 필요에 따라 도전제, 바인더, 기타 전해액 첨가제 등을 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[134] 이때, 상기 음극활물질은 당업계에서 통상적으로 사용하는 것을 적용할 수 있으나, 구체적으로는 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 하드 카본, 소프트 카본, 탄소섬유, 카본 블랙, 카본나노튜브, 풀러렌, 활성탄, 아세틸렌블랙 및 케첸블랙 중 1종 이상의 탄소계 음극활물질을 포함할 수 있다.

[135] 아울러, 상기 음극 합재층은 음극 집전체와의 접착력을 구현하는 한편, 음극활물질과 도전제, 기타 첨가제 등이 서로 결합될 수 있도록 바인더를 포함할 수 있다. 이러한 바인더로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 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. 상기 바인더는 음극 합재층 중량 기준 1~10 중량부로 포함할 수 있고, 구체적으로는 2~8 중량부; 또는 도전제 1~5 중량부로 포함할 수 있다.

[136] 또한, 상기 음극 합재층은 100 $\mu\text{m}$  내지 200 $\mu\text{m}$ 의 평균 두께를 가질 수 있고, 구체적으로는 100 $\mu\text{m}$  내지 180 $\mu\text{m}$ , 100 $\mu\text{m}$  내지 150 $\mu\text{m}$ , 120 $\mu\text{m}$  내지 200 $\mu\text{m}$ , 140 $\mu\text{m}$  내지 200 $\mu\text{m}$  또는 140 $\mu\text{m}$  내지 160 $\mu\text{m}$ 의 평균 두께를 가질 수 있다.

[137] 이와 더불어, 상기 음극은 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 음극 집전체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 음극

집전체로서 구리, 스테인레스 스틸, 니켈, 티탄, 소성 탄소 등을 사용할 수 있으며, 구리나 스테리인레스 스틸의 경우 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리된 것을 사용할 수도 있다. 또한, 상기 음극 집전체는 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극활물질과의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다. 아울러, 상기 음극 집전체의 평균 두께는 제조되는 음극의 도전성과 총 두께를 고려하여 3~500  $\mu\text{m}$ 에서 적절하게 적용될 수 있다.

[138]

[139] 나아가, 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막은 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 특별히 제한되지 않으나, 구체적으로는, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌; 유리섬유; 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용될 수 있으며, 경우에 따라서는, 상기 시트나 부직포와 같은 다공성 고분자 기재에 무기물 입자/유기물 입자가 유기 바인더 고분자에 의해 코팅된 복합 분리막이 사용될 수도 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다. 아울러, 상기 분리막의 기공 직경은 평균 0.01~10  $\mu\text{m}$ 이고, 두께는 평균 5~300  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[140]

[141] **리튬 이차전지**

[142] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,

[143] 상술된 본 발명에 따른 전극 조립체;

[144] 상기 전극 조립체가 삽입되는 전지 케이스; 및

[145] 전극 조립체와 함께 전지 케이스에 주입되는 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[146]

[147] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 상술된 본 발명의 양극을 포함하는 전극 조립체를 포함하고, 상기 전극 조립체는 전해질 조성물과 함께 전지 케이스에 삽입되는 구조를 가질 수 있다.

[148] 이때, 상기 전극 조립체는 상술된 본 발명의 전극 조립체와 구성이 동일하므로 세부 구성에 대한 설명은 생략한다.

[149] 또한, 상기 전해질 조성물은 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.

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

[151] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 예를 들어, 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; 사이클로헥사논(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 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화 수소기이며, 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 1:1~9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

- [152] 또한, 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF<sub>6</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAlO<sub>4</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiCl, LiI, 또는 LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 등이 사용될 수 있다.
- [153] 아울러, 상기 리튬염의 농도는 0.1M 내지 2.0M 범위 내에서 사용할 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [154] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로에틸렌 카보네이트 등과 같은 할로알킬렌 카보네이트계 화합물; 또는 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이름(glyme), 헥사인산트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [155] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지는 우수한 방전

용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.

[156] 나아가, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 전지의 용도에 따라 외형에 제한이 없으며, 당업계에서 통상적으로 사용되는 케이스에 의해 형태가 채택될 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 이차전지는 캔을 사용한 원통형 또는 각형이나 파우치형 또는 코인형의 전지 케이스를 포함하는 전지일 수 있다.

[157] 하나의 예로서, 상기 리튬 이차전지는 전지 케이스로서 각형 캔을 포함하는 각형 이차전지일 수 있다.

[158]

### 발명의 실시를 위한 형태

[159] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[160] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 한정되는 것은 아니다.

[161]

[162] 실시예 1~6 및 비교예 1~3. 리튬 이차전지용 양극의 제조

[163] 호모 믹서(homo mixer)에 N-메틸피롤리돈 용매를 주입하고, 제1 양극 합재층 내지 제3 양극 합재층을 구성하기 위하여 제1 양극활물질로서  $\text{LiFePO}_4$  (이하, 'LFP'), 제2 양극활물질로서  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  (이하, 'NCM', 평균 입도: 약  $2\mu\text{m}$ ), 도전재로서 카본블랙 및 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 각각 투입하였다. 그런 다음, 3,000rpm에서 60분 동안 혼합하여 제1 양극 합재층 형성용 슬러리, 제2 양극 합재층 형성용 슬러리 및 제3 양극 합재층 형성용 슬러리를 각각 준비하였다.

[164] 이때, 각 양극 합재층을 형성하기 위해 준비된 슬러리는 고형분 기준 양극활물질 48.5 중량부, 도전재 1 중량부 및 바인더 0.5 중량부를 포함하도록 준비되었으며, 각 슬러리에 포함된 제1 양극활물질 및 제2 양극활물질의 함량 비율 (단위: 중량부) 및 제1 양극활물질의 평균 입도(단위:  $\mu\text{m}$ )는 표 1에 나타낸 바와 같이 조절되었다.

[165] 양극 집전체로서 알루미늄 박판(평균 두께:  $12\mu\text{m}$ )을 준비하고, 준비된 알루미늄 박판에 앞서 제조된 제1 내지 제3 양극 합재층 형성용 슬러리를 순차적으로 캐스팅한 후,  $130^\circ\text{C}$  진공오븐에서 건조시킨 후 압연하여 양극을 제조하였다. 이때, 압연된 양극 합재층의 총 두께는  $150\mu\text{m}$ 였으며, 개별 양극 합재층의 두께는 3층 구조의 경우  $50\mu\text{m}$ 이고, 2층 구조의 경우  $75\mu\text{m}$ 이었다.

[166] [표1]

	합재층 구조	제1 양극 합재층			제2 양극 합재층		제3 양극 합재층	
		NCM 함량	LFP 함량	LFP 입도	LFP 함량	LFP 입도	LFP 함량	LFP 입도
실시예 1	2층	5	45	1.5	50	1.2	-	-
실시예 2	3층	1.5	48.5	1.5	50	1.2	50	0.8
실시예 3	3층	7.5	42.5	1.5	50	1.2	50	0.8
실시예 4	3층	13.5	36.5	1.5	50	1.2	50	0.8
실시예 5	3층	22.5	27.5	1.5	50	1.2	50	0.8
실시예 6	3층	7.5	42.5	1.2	50	1.2	50	1.2
비교예 1	1층	100	-	-	-	-	-	-
비교예 2	1층	-	100	1.5	-	-	-	-
비교예 3	1층	5	95	1.5	-	-	-	-

[167]

[168]

[169] 실시예 7~12 및 비교예 4~6. 전극 조립체 및 리튬 이차전지의 제조

[170] 천연 흑연 및 인조 흑연이 1:1의 중량 비율로 혼합된 음극활물질을 준비하고, 음극활물질 97 중량부와 스티렌부타디엔 고무(SBR) 3 중량부를 물과 혼합하여 음극 슬러리를 형성한 다음, 음극 집전체인 구리 박판 상에 캐스팅하였다. 음극 슬러리가 캐스팅된 구리 박판을 130°C 진공오븐에서 건조시키고 압연하여 음극을 제조하였다. 이때, 음극 합재층의 두께는 130 $\mu$ m이었다.

[171] 제조된 음극과 하기 표 2에 나타낸 바와 같이 앞서 실시예 및 비교예에서 각각 준비된 양극을 대향시키고, 이들 사이에 18 $\mu$ m의 폴리프로필렌으로 이루어진 세퍼레이터를 개재시켜 전극 조립체를 제작하였다. 제조된 각 전극 조립체를 각형 전지 케이스에 삽입하고, 전지 케이스에 전해질 조성물을 주입한 후 케이스를 실링하여 각형 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때, 상기 전해질

조성물으로서,  
 에틸렌카보네이트(EC):디메틸카보네이트(DMC):디에틸카보네이트(DEC)=1:1:1  
 (부피비)의 혼합물에, 리튬 헥사플루오로 포스페이트(LiPF<sub>6</sub>, 1.0M) 및  
 비닐카보네이트(VC, 2 중량%)을 혼합한 용액을 사용하였다.

[172] [표2]

	사용된 양극의 종류
실시예 7	실시예 1에서 제조된 양극
실시예 8	실시예 2에서 제조된 양극
실시예 9	실시예 3에서 제조된 양극
실시예 10	실시예 4에서 제조된 양극
실시예 11	실시예 5에서 제조된 양극
실시예 12	실시예 6에서 제조된 양극
비교예 4	비교예 1에서 제조된 양극
비교예 5	비교예 2에서 제조된 양극
비교예 6	비교예 3에서 제조된 양극

[173]

[174]

[175] 실험예.

[176] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극의 효과를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[177]

[178] 가) 양극 집전체와 양극 합재층의 접착력 평가

[179] 실시예 및 비교예에서 제조된 양극의 양극 합재층 표면에 양면 테이프를 이용하여 슬라이드 글라스에 부착하였다. 양극 집전체 표면에도 양면 테이프를 부착하고, 이 중 일부(접착면 끝단에서 10 mm 이하)를 떼어내어 25 mm × 100 mm PET 필름과 길이 방향으로 연결되도록 붙였다. 그런 다음, UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)의 아래쪽 홀더에 슬라이드 글라스를 끼우고 UTM 장비의 위쪽 홀더에는 양극 집전체와 붙어있는 PET 필름 부위를 끼워 25°C에서 300 mm/min으로 180°로 힘을 가해 양극 집전체와 양극 합재층을 박리하는데 필요한 힘(양극 집전체-양극 합재층 접착력)을 측정하였다. 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[180]

[181] 나) SOC 구간별 전압 편차 평가

[182] 실시예 및 비교예에서 각각 제조된 리튬 이차전지들을 대상으로 충방전을 각각 3회 수행하여 SOC에 따른 전압을 측정하여 SOC 1% 변화될 때 발생하는 전압

편차를 구간별로 산출하였다. 이때, 상기 충방전은 컷오프 전위를 2.8V, 최대 충전 전압 3.6V로 하고, 충방전을 0.1C 레이트로 3회 수행하였다. 또한, 상기 전압 편차는 SOC 30~55%을 포함하는 제1 구간; SOC 30~70%을 포함하는 제2 구간; 및 SOC 65~95%를 포함하는 제3 구간에 대하여 산출하였으며, 그 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[183]

[184] 다) 충방전 시 전지 발열 평가

[185] 실시예 및 비교예에서 제작된 이차전지들을 대상으로 과충전을 수행하고, 과충전된 이차전지의 표면 온도와 내부 온도를 측정하였다. 구체적으로, 각 대상 이차전지들의 케이스 내측에 열 센서를 장착하고, 4.2V로 충전한 후 충전된 전지를 1A의 정전류로 10V가 될 때까지 과충전하였다. 그런 다음, 10V의 정전압을 6시간 동안 유지하였다. 6시간이 경과되면, 각 이차전지에 장착된 열 센서로 전지의 내부 온도를 측정하였으며, 각 이차전지들의 표면을 열화상 카메라로 촬영하여 이차전지의 온도를 3회 측정하고 그 평균값을 산출하여 과충전 시 전지의 표면 온도로 측정하였다. 측정된 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

[186] [표3]

	집전체와 합재층간 접착력 [gf/cm]	SOC 1% 변화 시 전압 변화량 [mV]			과충전 시 전지 온도	
		제1 구간	제2 구간	제3 구간	내부	표면
실시예 7	55	12.3	43.5	5.1	45±1°C	36±1°C
실시예 8	49	11.8	43.1	2.9	41±1°C	33±1°C
실시예 9	57	12.4	43.5	5.1	42±1°C	33±1°C
실시예 10	57	13.3	43.9	7.9	45±1°C	36±1°C
실시예 11	55	14.2	44.3	8.5	54±1°C	41±1°C
실시예 12	56	12.3	43.5	5.0	44±1°C	35±1°C
비교예 4	50	28.2	52.1	58.3	63±1°C	54±1°C
비교예 5	22	11.6	43.0	2.3	41±1°C	32±1°C
비교예 6	47	12.2	43.5	5.0	47±1°C	38±1°C

[187]

[188] 표 3에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 양극은 전지 안전성이 우수하고 충전 상태(SOC)를 쉽게 추정 및/또는 측정할 수 있음을 알 수 있다.

[189] 본 발명에 따른 실시예의 양극은 양극 집전체와 양극 합재층의 접착력이 49

gf/mm 이상으로 높고, 과충전 시 전지의 내외부 온도가 각각 55°C 미만 및 41°C 미만으로 낮은 것을 알 수 있다. 이는 상기 양극을 포함하는 이차전지의 안전성이 높음을 의미한다. 또한, 실시예의 양극들은 충전 상태(SOC) 50%를 포함하는 제2 구간에서의 SOC 1%당 전압 변화량이 43.1 mV 이상으로 증가하는 것으로 확인되었다. 특히, 리튬인산철(LiFePO<sub>4</sub>)을 양극활물질로 포함하는 전지의 경우 충전 상태(SOC) 변화에 따른 전압 차이가 미미하게 나타나는 제1 구간과 제3 구간에서의 SOC 1%당 전압 변화량이 각각 11.8 mV 이상 및 2.9 mV 이상으로 큰 전압 편차를 나타내는 것으로 확인되었다. 이는 전지의 충전 상태(SOC)를 높음 신뢰도로 쉽게 추정할 수 있음을 의미한다.

[190]

[191] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 양극은 이차전지의 충전 상태(SOC)별로 큰 전압 편차를 구현할 수 있으므로 이차전지의 적용 시 충전 상태(SOC)을 높음 신뢰도로 쉽게 추정 및/또는 측정할 수 있고, 리튬 복합 금속 산화물로 인해 발생된 열을 외부로 쉽게 방출할 수 있으므로 이차전지의 안전성이 보다 향상됨을 알 수 있다.

[192]

[193] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자 또는 해당 기술 분야에 통상의 지식을 갖는 자라면, 후술될 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 기술 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[194]

따라서, 본 발명의 기술적 범위는 명세서의 상세한 설명에 기재된 내용으로 한정되는 것이 아니라 특허청구범위에 의해 정해져야만 할 것이다.

[195]

[196] [부호의 설명]

[197] 1: 리튬 이차전지용 양극

[198] 10: 양극 집전체

[199] 20: 다층 구조의 양극 합재층

[200] 21: 개별 양극 합재층

[201] 21a: 제1 양극 합재층

[202] 21b: 제n 양극 합재층

## 청구범위

- [청구항 1] 양극 집전체 상에  $n$ 개(단,  $n \geq 2$ )의 양극 합재층이 위치하되,  
 양극 집전체 표면에 맞닿는 제1 양극 합재층은 하기 화학식 1로 나타내는  
 인산철 화합물을 포함하는 제1 양극활물질 및 하기 화학식 2로 나타내는  
 리튬 복합 금속 산화물을 포함하는 제2 양극활물질을 포함하고,  
 상기 제1 양극 합재층 상에 배치되는  $n-1$ 개의 양극 합재층은 화학식 1로  
 나타내는 인산철 화합물을 포함하는 제1 양극활물질을 포함하는 리튬  
 이차전지용 양극:  
 [화학식 1]  
 $\text{LiFe}_a\text{M}^{1-a}\text{XO}_4$   
 [화학식 2]  
 $\text{Li}_x[\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_w\text{M}^2_v]\text{O}_2$   
 상기 화학식 1 및 화학식 2에서,  
 $\text{M}^1$ 은 W, Cu, Fe, V, Cr, CO, Ni, Mn, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc,  
 Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종  
 이상의 원소이고,  
 $\text{X}$ 는 P, Si, S, As 및 Sb로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상이며,  
 $a$ 는  $0 \leq a \leq 0.5$ 이고,  
 $\text{M}^2$ 는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca,  
 Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소며,  
 $x, y, z, w$  및  $v$ 는 각각  $1.0 \leq x \leq 1.30, 0.1 \leq y < 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq w \leq 1, 0 \leq v \leq 0.1$ 이 되,  
 $y+z+w+v=1$ 이다.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,  
 제1 양극 합재층은 양극 집전체와 맞닿는 면에서 타면으로 진행됨에 따라  
 제2 양극활물질의 농도가 감소하는 경향을 갖는 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,  
 제2 양극활물질은 전체 양극 합재층의 중량에 대하여 10 중량% 미만으로  
 포함되는 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,  
 양극 합재층의 총 두께는  $50\mu\text{m}$  내지  $300\mu\text{m}$ 인 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,  
 제1 양극 합재층의 두께는 양극 합재층 총 두께의 10% 내지 60%인 리튬  
 이차전지용 양극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,  
 양극은 이차전지에 적용 시 SOC 30~70% 범위에서 SOC 1%당 5mV 내지  
 60 mV의 전압 변화량을 갖는 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,

양극은 이차전지에 적용 시 SOC 65~95% 범위에서 SOC 1%당 0.1mV 내지 60 mV의 전압 변화량을 갖는 리튬 이차전지용 양극.

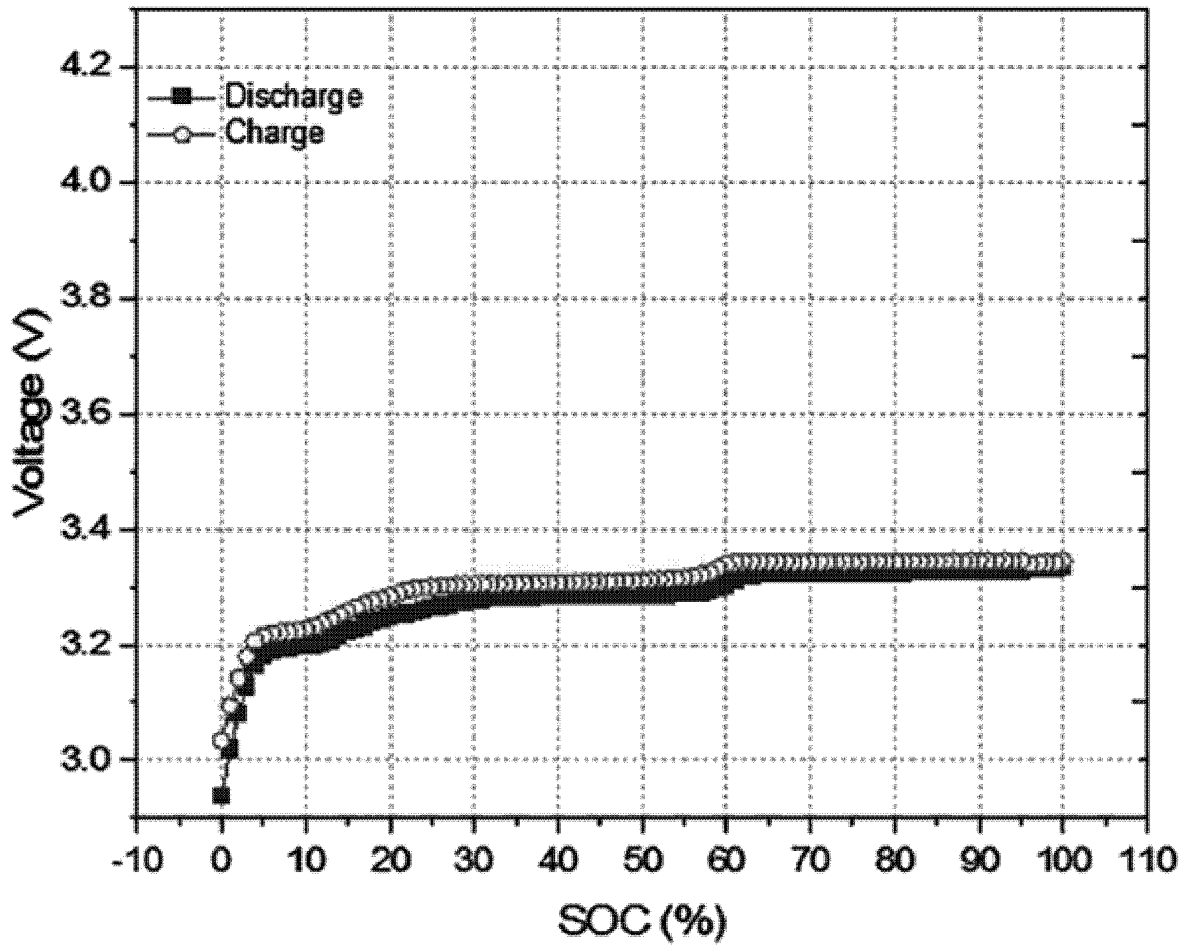
[청구항 8] 제1항에 따른 양극; 음극; 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 리튬 이차전지용 전극 조립체.

[청구항 9] 제9항에 있어서,  
음극은 음극 집전체 상에 음극 합재층을 포함하고,  
상기 음극 합재층은 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 하드 카본, 소프트 카본, 탄소섬유, 카본 블랙, 카본나노튜브, 플러렌, 활성탄, 아세틸렌블랙 및 케첸블랙 중 1종 이상의 탄소계 음극활물질을 포함하는 리튬 이차전지용 전극 조립체.

[청구항 10] 제8항에 따른 전극 조립체;  
상기 전극 조립체가 삽입되는 전지 케이스; 및  
전극 조립체와 함께 전지 케이스에 주입되는 전해질 조성물을 포함하는 리튬 이차전지.

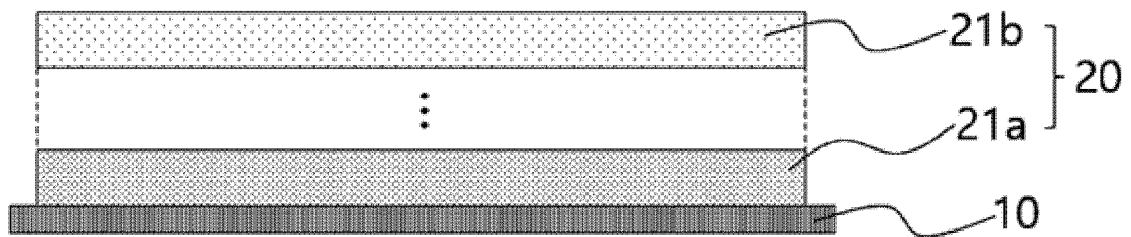
[청구항 11] 제10항에 있어서,  
리튬 이차전지는 각형 이차전지인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

[도1]



[도2]

1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/KR2023/000432**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
<b>H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/654(2014.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i</b>		
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 4/136(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 12/08(2006.01); H01M 4/06(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/62(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 이차전지(secondary battery), 양극 합재층(cathode mixture layer), 리튬 복합 금속 산화물(lithium complex metal oxide), 인산철 화합물(iron phosphate compound)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	KR 10-2021-0058415 A (LG CHEM, LTD.) 24 May 2021 (2021-05-24) See paragraphs [0067], [0069]-[0070] and [0072]; example 1; and claim 1.	1,3-11 2
A	KR 10-2020-0117496 A (LG CHEM, LTD.) 14 October 2020 (2020-10-14) See entire document.	1-11
A	KR 10-2019-0088942 A (INCHEON NATIONAL UNIVERSITY RESEARCH & BUSINESS FOUNDATION) 29 July 2019 (2019-07-29) See entire document.	1-11
A	KR 10-2020-0118767 A (LG CHEM, LTD.) 16 October 2020 (2020-10-16) See entire document.	1-11
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>25 April 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>26 April 2023</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/KR2023/000432**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017-157529 A (SEIKO EPSON CORP.) 07 September 2017 (2017-09-07) See entire document.	1-11
.....		

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

International application No.

**PCT/KR2023/000432**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2021-0058415 A	24 May 2021	CN 113133331 A	16 July 2021
		EP 3849008 A1	14 July 2021
		EP 3849008 A4	29 December 2021
		JP 2022-516395 A	28 February 2022
		JP 7123251 B2	22 August 2022
		US 2022-0310984 A1	29 September 2022
		WO 2021-096025 A1	20 May 2021
KR 10-2020-0117496 A	14 October 2020	CN 112243539 A	19 January 2021
		EP 3806197 A1	14 April 2021
		EP 3806197 A4	03 November 2021
		JP 2022-500838 A	04 January 2022
		JP 2023-001306 A	04 January 2023
		JP 7177277 B2	22 November 2022
		KR 10-2517419 B1	31 March 2023
		US 2021-0296640 A1	23 September 2021
WO 2020-204625 A1	08 October 2020		
KR 10-2019-0088942 A	29 July 2019	KR 10-2019-0086229 A	22 July 2019
		KR 10-2111013 B1	14 May 2020
KR 10-2020-0118767 A	16 October 2020	None	
JP 2017-157529 A	07 September 2017	None	

<b>A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))</b> <b>H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 10/654(2014.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i</b>		
<b>B. 조사된 분야</b> 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/136(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 12/08(2006.01); H01M 4/06(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/62(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이차전지(secondary battery), 양극 합제층(cathode mixture layer), 리튬 복합 금속 산화물(lithium complex metal oxide), 인산철 화합물(iron phosphate compound)		
<b>C. 관련 문헌</b>		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X A	KR 10-2021-0058415 A (주식회사 엔지화학) 2021.05.24 단락 [0067], [0069]-[0070], [0072]; 실시예 1; 청구항 1 참조.	1,3-11 2
A	KR 10-2020-0117496 A (주식회사 엔지화학) 2020.10.14 전체 문헌 참조.	1-11
A	KR 10-2019-0088942 A (인천대학교 산학협력단) 2019.07.29 전체 문헌 참조.	1-11
A	KR 10-2020-0118767 A (주식회사 엔지화학) 2020.10.16 전체 문헌 참조.	1-11
A	JP 2017-157529 A (SEIKO EPSON CORP.) 2017.09.07 전체 문헌 참조.	1-11
<input 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	
2023년04월25일 (25.04.2023)	2023년04월26일 (26.04.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2021-0058415 A	2021/05/24	CN 113133331 A	2021/07/16
		EP 3849008 A1	2021/07/14
		EP 3849008 A4	2021/12/29
		JP 2022-516395 A	2022/02/28
		JP 7123251 B2	2022/08/22
		US 2022-0310984 A1	2022/09/29
		WO 2021-096025 A1	2021/05/20
KR 10-2020-0117496 A	2020/10/14	CN 112243539 A	2021/01/19
		EP 3806197 A1	2021/04/14
		EP 3806197 A4	2021/11/03
		JP 2022-500838 A	2022/01/04
		JP 2023-001306 A	2023/01/04
		JP 7177277 B2	2022/11/22
		KR 10-2517419 B1	2023/03/31
		US 2021-0296640 A1	2021/09/23
WO 2020-204625 A1	2020/10/08		
KR 10-2019-0088942 A	2019/07/29	KR 10-2019-0086229 A	2019/07/22
		KR 10-2111013 B1	2020/05/14
KR 10-2020-0118767 A	2020/10/16	없음	
JP 2017-157529 A	2017/09/07	없음	