

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 11월 9일 (09.11.2023) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2023/214860 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/1391 (2010.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/006207

(22) 국제출원일: 2023년 5월 8일 (08.05.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0055970 2022년 5월 6일 (06.05.2022) KR

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

(72) 발명자: 채종현 (CHAE, Jonghyun); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 이일하 (LEE, Ilha); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 전서영 (JEON, Seoyoung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 구대령 (KOO, Daeryung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 권요한 (KWON, Yohan); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 김사라 (KIM, Sarah); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 주문규 (JOO, Mun Kyu); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR).

(74) 대리인: 최희경 (CHOI, Hee-Kyeong); 06253 서울특별시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, Seoul (KR).

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

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

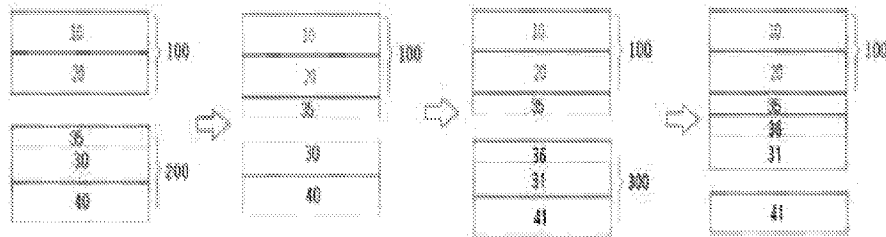
공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: ELECTRODE PRE-LITHIATION METHOD, PRE-LITHIATED ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, AND ELECTRODE PRE-LITHIATION DEVICE

(54) 발명의 명칭: 전극 전리튬화 방법, 전리튬화된 리튬 이차 전지용 전극 및 전극 전리튬화 장치

【도 1】



(57) Abstract: The present application relates to an electrode pre-lithiation method, a pre-lithiated electrode for a lithium secondary battery, and an electrode pre-lithiation device.

(57) 요약서: 본 출원은 전극 전리튬화 방법, 전리튬화된 리튬 이차 전지용 전극 및 전극 전리튬화 장치에 관한 것이다. [대표도] 도 1



WO 2023/214860 A1

명세서

발명의 명칭: 전극 전리튬화 방법, 전리튬화된 리튬 이차 전지용 전극 및 전극 전리튬화 장치

기술분야

- [1] 본 출원은 전극 전리튬화 방법, 전리튬화된 리튬 이차 전지용 전극 및 전극 전리튬화 장치에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2022년 5월 6일 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2022-0055970호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.

배경기술

- [3] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다.
- [4] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차 전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.
- [5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차 전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다. 또, 이 같은 고용량 리튬 이차 전지용 전극으로서, 단위 체적 당 에너지 밀도가 더 높은 고밀도 전극을 제조하기 위한 방법에 대해 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [6] 일반적으로 이차 전지는 양극, 전극, 전해액 및 분리막으로 구성된다. 전극은 양극으로부터 나온 리튬 이온을 삽입하고 탈리시키는 전극 활물질을 포함하며, 상기 전극 활물질로는 방전 용량이 큰 실리콘계 입자가 사용될 수 있다.
- [7] 일반적으로 리튬 이차 전지의 전극은 흑연 등의 탄소재료가 사용되나, 탄소의 이론 용량 밀도는 372mAh/g (833mAh/cm^3)이다. 따라서 전극의 에너지 밀도를 향상시키기 위해 리튬과 합금화하는 규소(Si), 주석(Sn)이나 이들의 산화물 및 합금 등이 전극재료로 검토된다. 그 중에서도 실리콘계 재료는 저렴한 가격 및 높은 용량(4200mAh/g)으로 인하여 주목받아 왔다.
- [8] 그러나, 상기 실리콘은 리튬이온의 삽입/탈리 과정에서 부피 변화(수축 또는 팽창)가 발생되어 기계적 안정성이 떨어지고, 그 결과 사이클 특성이 저해되는 문제점이 있다. 따라서, 구조적인 안정성을 가짐으로 전기화학소자의 활물질로 사용시 안정성이 우수하고, 사이클 특성을 확보할 수 있는 재료의 개발이 필요하다.
- [9] 또한 실리콘계 전극 활물질을 이용하는 경우 초기 비가역 용량이 큰 문제가 발생한다. 리튬 이차 전지의 충방전 반응에 있어서 충전시에는 양극으로부터 방출

된 리튬이 전극에 삽입되고, 방전시에는 전극으로부터 탈리되어 다시 양극으로 돌아가는데, 실리콘계 전극활물질의 경우 부피변화와 표면 부반응이 심하여 초기 충전시 전극에 삽입된 리튬 중 많은 양이 다시 양극으로 돌아가지 못하고, 따라서 초기 비가역 용량이 커지는 문제가 발생한다. 초기 비가역 용량이 커지면 전지 용량과 사이클이 급격히 감소하는 문제가 발생한다.

- [10] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 실리콘계 전극 활물질을 포함하는 실리콘 전극을 전리튬화 하는 방법이 알려져 있다. 전리튬화 방법으로는 전해 도금, 리튬 금속 전사, 리튬 금속 증착 등 물리/화학적 방법에 의해 리튬화 시킨 후 전극을 제조하는 방법 및 전극을 전기화학적으로 전리튬화 시키는 방법 등이 알려져 있다.
- [11] 기존의 물리화학적 방법은 고온에서 실시해야 하는 환경적 요인으로 인하여 화재 및 폭발 등의 위험성을 내포하고 있었고, 기존의 전기화학적 방법은 균일하게 초기 비가역 용량을 제어할 수 없고 생산 비용이 증가하는 문제가 있었다.
- [12] 특히, 리튬 금속 전사 공정에 있어, 리튬 금속을 안전하고 용이하게 전사하기 어렵고, 전사된다고 하더라도 반응성이 좋은 리튬 금속이 전극 활물질과 직접 접촉을 통하여 바로 반응을 시작하여 전극 활물질층 표면에서의 입자 깨짐 현상 등의 문제가 발생하고 있다.
- [13] 따라서, 전극을 전리튬화함에 있어, 보다 안전하고 효율적이며, 리튬을 전극 활물질층 내 균일하게 전리튬화 할 수 있는 공정 및 장치에 대한 연구가 필요하다.
- [14] [선행기술문헌]
- [15] [특허문헌]
- [16] 일본 공개특허공보 제2009-080971호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [17] 본 출원은 전극 전리튬화 방법, 전리튬화된 리튬 이차 전지용 전극 및 전극 전리튬화 장치에 관한 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 본 명세서의 일 실시상태는 전극 집전체층의 적어도 일면에 전극 활물질층이 코팅된 전극을 준비하는 단계; 상기 전극 활물질층 상에 제1 기재층, 제1 이형층 및 중간층이 순차적으로 적층된 중간층 적층체의 상기 중간층이 접하도록 라미네이션하여 중간층을 전사하는 단계; 상기 중간층 전사 후 제1 기재층 및 제1 이형층을 제거하는 단계; 상기 중간층이 전사된 전극 활물질층의 상기 중간층 상에 제2 기재층, 제2 이형층 및 리튬 금속층이 순차적으로 적층된 리튬 금속층 적층체의 상기 리튬 금속층이 접하도록 라미네이션하여 리튬 금속층을 전사하는 단계; 및 상기 리튬 금속층 적층체 전사 후 제2 기재층을 제거하는 단계;를 포함하는 전극 전리튬화 방법을 제공하고자 한다.

- [19] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 본 출원에 따른 전극 전리튬화 방법에 따라 전리튬화 된 리튬 이차 전지용 전극을 제공한다.
- [20] 마지막으로, 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 전극 집전체층의 양면에 전극 활물질층이 코팅된 전극이 추출되는 전극 추출부; 상기 전극의 양면에 구비된 전극 활물질층 상에 제1 기재층, 제1 이형층 및 중간층이 순차적으로 적층된 중간층 적층체를 라미네이션하는 중간층 전사부; 상기 중간층이 전사된 전극 활물질층의 상기 중간층 상에 제2 기재층, 제2 이형층 및 리튬 금속층이 순차적으로 적층된 리튬 금속층 적층체를 라미네이션하는 리튬 금속층 전사부; 및 전극 회수부; 를 포함하는 전극 전리튬화 장치를 제공하고자 한다.

발명의 효과

- [21] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 전리튬화 방법은 2회의 전사 공정에 따라 전리튬화 전극을 제조하는 것이다. 구체적으로, 전리튬화 전극 제조시에, 불균일하게 전리튬화 되는 양상을 최소화하고, 전극 전리튬화 과정에서 부반응으로 인한 리튬 손실을 억제하기 위하여 중간층을 전극 활물질층 상부에 전사하는 공정을 포함하여, 리튬 금속이 직접 전극 활물질층과 접하지 않아 전리튬화 속도를 조절할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [22] 또한, 본 출원에 따른 상기 중간층은 전극 활물질층 상부에 중간층 조성물을 코팅하는 웨트 온 드라이(Wet on dry) 공정이 아닌, 중간층이 형성된 중간층 적층체를 전극 활물질층 상부로 전사하는 드라이 온 드라이(dry on dry) 공정으로 형성된다. 이에 따라, 웨트 온 드라이 형식으로 진행하는 경우의 문제점인 전극 활물질층 pore로 중간층 조성물이 침투되어 전극 pore가 채워지거나 블로킹(blocking)되어 전극 저항이 상승되는 문제를 해결하였다는 것이 본 발명의 주된 특징이다.
- [23] 또한, 중간층을 상기와 같이 드라이 온 드라이(dry on dry) 공정으로 형성함에 따라, 전극 집전체층의 양면에 구비된 전극 활물질층 상부에 동시에 전사할 수 있다. 웨트 온 드라이(Wet on dry) 공정으로 중간층을 형성하는 경우 양면에 동시에 코팅을 진행하기 어려우며, 이에 따라 전극의 휨 또는 뒤틀림 현상이 발생하나, 본 출원에 따른 중간층 형성은 드라이 온 드라이(dry on dry) 공정으로 양면에 동시에 중간층이 형성되는 바, 상기와 같은 문제점을 해결하고 공정 자체의 경제성을 향상시킬 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [24] 즉, 본 발명에 따른 전극 전리튬화 방법은 전리튬화 속도를 조절하기 위한 중간층을 전극 활물질층의 양면에 동시에 드라이 온 드라이 공정을 통하여 형성하여 전극의 뒤틀림 또는 휨 현상을 방지할 수 있으며, 또한 전극 활물질층 pore로 중간층 조성물의 침투를 방지하여, 보다 우수한 전리튬화 된 전극을 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [25] 본 출원에 따른 전극 전리튬화 장치는 상기와 같은 2회의 전사 공정을 적용하기 위하여, 2회의 R2R 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로 전극 추출

부, 중간층 전사부, 리튬 금속층 전사부 및 전극 회수부를 가지며, 중간층 전사부 및 리튬 금속 전사부에서 각각 2회의 R2R 공정이 진행된다.

도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 전극 전리튬화 방법을 나타낸 도이다.
- [27] 도 2는 본 출원의 일 실시상태에 따른 전극 전리튬화 장치에 관한 도이다.
- [28] 도 3은 실시예 1에 따른 전극 형상을 나타낸 도이다. 특히, 도 3 (a)는 전극 위에 실시예 1에 따른 중간층 A가 전사된 전극을 나타낸 도이며, 도 3 (b)는 상기 도 3 (a)에 따른 전극 위에 리튬층이 전사된 전극을 나타낸 도이다.
- [29] 도 4는 실시예 2에 따른 전극 형상을 나타낸 도이다. 특히, 도 4 (a)는 전극 위에 실시예 2에 따른 중간층 B가 전사된 전극을 나타낸 도이며, 도 4 (b)는 상기 도 4 (a)에 따른 전극 위에 리튬층이 전사된 전극을 나타낸 도이다.
- [30] 도 5는 본 발명에 따른 전리튬화 방법에 따라 제조된 하프셀의 사이클 용량을 나타낸 도이다.
- [31] 도 6은 본 발명에 따른 전리튬화 방법에 따라 제조된 하프셀의 사이클 용량 유지율을 나타낸 도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [32] 본 발명을 설명하기에 앞서, 우선 몇몇 용어를 정의한다.
- [33] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [34] 본 명세서에 있어서, 'p 내지 q'는 'p 이상 q 이하'의 범위를 의미한다.
- [35] 본 명세서에 있어서, "비표면적"은 BET법에 의해 측정된 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출된 것이다. 즉 본 출원에 있어서 BET 비표면적은 상기 측정 방법으로 측정된 비표면적을 의미할 수 있다.
- [36] 본 명세서에 있어서, "Dn"은 평균 입경을 의미하며, 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 n% 지점에서의 입경을 의미한다. 즉, D50은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 50% 지점에서의 입경이며, D90은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 90% 지점에서의 입경을, D10은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 10% 지점에서의 입경이다. 한편, 평균 입경은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다.
- [37] 본 명세서에 있어서, 중합체가 어떤 단량체를 단량체 단위로 포함한다는 의미는 그 단량체가 중합 반응에 참여하여 중합체 내에서 반복 단위로서 포함되는 것

을 의미한다. 본 명세서에 있어서, 중합체가 단량체를 포함한다고 할 때, 이는 중합체가 단량체를 단량체 단위로 포함한다는 것과 동일하게 해석되는 것이다.

[38] 본 명세서에 있어서, '중합체'라 함은 '단독 중합체'라고 명시되지 않는 한 공중합체를 포함한 광의의 의미로 사용된 것으로 이해한다.

[39] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 분자량 측정용으로 시판되고 있는 다양한 중합도의 단분산 폴리스티렌 중합체(표준 시료)를 표준물질로 하고, 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography; GPC)에 의해 측정된 폴리스티렌 환산 분자량이다. 본 명세서에 있어서, 분자량이란 특별한 기재가 없는 한 중량 평균 분자량을 의미한다.

[40] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 이하의 설명에 한정되지 않는다.

[41] 본 명세서의 일 실시상태는 전극 집전체층의 양면에 전극 활물질층이 코팅된 전극을 준비하는 단계; 상기 전극의 양면에 구비된 전극 활물질층 상에 제1 기재층, 제1 이형층 및 중간층이 순차적으로 적층된 중간층 적층체의 상기 중간층이 접하도록 라미네이션하여 중간층을 전사하는 단계; 상기 중간층 전사 후 제1 기재층 및 제1 이형층을 제거하는 단계; 상기 중간층이 전사된 활물질층의 상기 중간층 상에 제2 기재층, 제2 이형층 및 리튬 금속층이 순차적으로 적층된 리튬 금속층 적층체의 상기 리튬 금속층이 접하도록 라미네이션 하여 리튬 금속층을 전사하는 단계; 상기 리튬 금속층 적층체 전사 후 제2 기재층을 제거하는 단계; 및 상기 전극 활물질층을 전리튬화 하는 단계;를 포함하는 전극 전리튬화 방법을 제공하고자 한다.

[42] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 전극 전리튬화 방법을 나타낸 도이다. 도 1에서는 전극 활물질층(20)이 전극 집전체층(10)의 일면에 형성된 것을 기재하였으나, 전극 활물질층(20)이 전극 집전체층(10)의 양면에 형성된 것을 일면으로 간략히 표현한 것이다. 즉, 전극 집전체층(10)의 양면에 전극 활물질층(20)이 적용되며, 그 외 전리튬화 방법은 동일할 수 있다.

[43] 본 발명의 일 실시상태에 따른 전극 전리튬화 방법은 2회의 전사 공정에 따라 전리튬화 전극을 제조하는 것이다. 구체적으로, 전리튬화 전극 제조시에, 불균일하게 전리튬화 되는 양상을 최소화하고, 전극 전리튬화 과정에서 부반응으로 인한 리튬 손실을 억제하기 위하여 중간층을 전극 활물질층 상부에 전사하는 공정을 포함하여, 리튬 금속이 직접 전극 활물질층과 접하지 않아 전리튬화 속도를 조절할 수 있는 특징을 갖게 된다.

[44] 따라서, 본 발명의 경우, 전지 성능 향상을 극대화하기 위하여 전극 전리튬화를 적용하는 경우에, 상기과 같은 전리튬화시의 문제점, 즉, 불균일한 전리튬화 및 전리튬화 과정에서의 리튬 손실을 최소화하기 위하여, 중간층을 드라이 온 드라이 형식으로 형성한 것을 본 발명의 주된 특징으로 한다.

- [45] 이하에서는 본원 발명의 전극의 전리튬화 방법에 대한 구체적인 내용을 서술한다.
- [46] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 전극 전리튬화 방법은 전극 집전체층의 적어도 일면에 전극 활물질층이 코팅된 전극을 준비하는 단계를 포함한다.
- [47] 구체적으로 도 1에서 나타내지 않았으나, 전극 집전체층의 적어도 일면에 후술하는 전극 조성물을 포함하는 전극 슬러리를 코팅하여 전극을 준비할 수 있다.
- [48] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 슬러리는 전극 활물질층 조성물; 및 슬러리 용매;를 포함할 수 있다.
- [49] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 슬러리의 고형분 함량은 5% 이상 80% 이하를 만족할 수 있다.
- [50] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 슬러리의 고형분 함량은 5% 이상 80% 이하, 바람직하게는 10% 이상 75%이하, 더욱 바람직하게는 20% 이상 70% 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [51] 상기 전극 슬러리의 고형분 함량이라는 것은 상기 전극 슬러리 내에 포함되는 전극 활물질층 조성물의 함량을 의미할 수 있으며, 전극 슬러리 100 중량부를 기준으로 상기 전극 활물질 조성물의 함량을 의미할 수 있다.
- [52] 상기 전극 슬러리의 고형분 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 전극 활물질층 형성시 점도가 적당하여 전극 활물질층 조성물의 입자 뭉침 현상을 최소화하여 전극 활물질층을 효율적으로 형성할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [53] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 슬러리 용매는 상기 전극 활물질층 조성물을 용해할 수 있으면 이에 제한되지 않으나, 구체적으로 NMP 혹은 증류수를 사용할 수 있다.
- [54] 본 출원의 일 실시상태에 따른 전극은 전극 집전체층 상에 상기 전극 슬러리를 코팅 및 건조하여 형성할 수 있다.
- [55] 상기 건조단계를 통하여 상기 전극 슬러리 내의 슬러리 용매가 건조될 수 있다.
- [56] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 건조단계를 통하여 상기 슬러리 용매가 건조됨으로써 상기 전극 집전체층의 적어도 일면에 전극 활물질층이 코팅될 수 있다.
- [57] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 집전체층은 일반적으로 1 μ m 내지 100 μ m의 두께를 가진다. 이러한 전극 집전체층은, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [58] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 집전체층의 두께는 $1\mu\text{m}$ 이상 $100\mu\text{m}$ 이하이며, 상기 전극 활물질층의 두께는 $20\mu\text{m}$ 이상 $500\mu\text{m}$ 이하일 수 있다.
- [59] 다만, 두께는 사용되는 전극의 종류 및 용도에 따라 다양하게 변형할 수 있으며 이에 한정되지 않는다.
- [60] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 활물질층은 음극 활물질; 전극 도전재; 및 전극 바인더를 포함할 수 있다.
- [61] 상기 전극 활물질층이 음극 활물질; 전극 도전재; 및 전극 바인더를 포함한다는 것은 실리콘계 활물질; 전극 도전재; 및 전극 바인더를 포함하는 전극 활물질층 조성물을 포함한다는 의미일 수 있다.
- [62] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 활물질층은 실리콘계 활물질; 전극 도전재; 및 전극 바인더를 포함하며, 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($x=0$), SiO_x ($0<x<2$), Si/C , 금속 불순물, 및 Si 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 전극 전리튬화 방법을 제공한다.
- [63] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 Si 입자(SiO_x ($x=0$)), SiO_x ($0<x<2$), Si/C , 금속 불순물 및 Si 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [64] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($x=0$) 및 SiO_x ($0<x<2$)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하며, 상기 실리콘계 활물질 100 중량부 기준 상기 SiO_x ($x=0$)를 20 중량부 이상 포함할 수 있다.
- [65] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 금속 불순물을 포함할 수 있으며, 실리콘계 활물질 정제 과정에서 발생할 수 있는 불순물로, 그 함량은 실리콘계 활물질 100 중량부 기준 1 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [66] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 특히 순수 실리콘(Si)을 실리콘계 활물질로서 사용할 수 있다. 순수 실리콘(Si)을 실리콘계 활물질로 사용한다는 것은 상기와 같이 실리콘계 활물질을 전체 100 중량부를 기준으로 하였을 때, 다른 입자 또는 원소와 결합되지 않은 순수의 Si 입자(SiO_x ($x=0$))를 상기 범위로 포함하는 것을 의미할 수 있다.
- [67] 한편, 본원 발명의 상기 활물질의 평균 입경(D_{50})은 100nm 내지 $20\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 구체적으로 500nm 내지 $15\mu\text{m}$ 일 수 있고, 보다 구체적으로 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 평균 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 입자의 비표면적이 적합한 범위로 포함하여, 전극 슬러리의 점도가 적정 범위로 형성된다. 이에 따라, 전극 슬러리를 구성하는 입자들의 분산이 원활하게 된다. 또한, 활물질의 크기가 상기 하한값의 범위 이상의 값을 갖는 것으로, 전극 슬러리 내에서 도전재와 바인더로 이루어진 복합체에 의해 활물질 입자, 도전재들의 접촉 면적이 우수하여, 도전 네트워크가 지속될 가능성이 높아져서 용량 유지율이 증가된다. 한편, 상기 평균 입경이 상기 범위를 만족하는 경우, 지나치게 큰 활물질 입자들이 배제되어 전극

의 표면이 매끄럽게 형성되며, 이에 따라 충방전 시 전류 밀도 불균일 현상을 방지할 수 있다.

- [68] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 활물질은 일반적으로 특징적인 BET 표면적을 갖는다. 상기 활물질의 BET 표면적은 바람직하게는 0.01 내지 150.0 m²/g, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 100.0 m²/g, 특히 바람직하게는 0.2 내지 80.0 m²/g, 가장 바람직하게는 0.2 내지 18.0 m²/g이다. BET 표면적은 (질소를 사용하여) DIN 66131에 따라 측정된다.
- [69] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 활물질은 상기 전극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 60 중량부 이상일 수 있다.
- [70] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 활물질은 상기 전극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 60 중량부 이상, 바람직하게는 65 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 70 중량부 이상을 포함할 수 있으며, 95 중량부 이하, 바람직하게는 90 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 80 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [71] 본 출원에 따른 상기 전극 활물질층 조성물은 용량이 현저히 높은 실리콘계 활물질을 상기 범위로 사용하여도 충방전 과정에서 부피 팽창율을 잡아줄 수 있는 도전제 및 바인더를 사용하여, 상기 범위를 포함하여도 전극의 성능을 저하시키지 않으며 충전 및 방전에서의 출력 특성이 우수한 특징을 갖게 된다.
- [72] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 활물질은 비구형 형태를 가질 수 있고 그 구형화도는 예를 들어 0.9 이하, 예를 들어 0.7 내지 0.9, 예를 들어 0.8 내지 0.9, 예를 들어 0.85 내지 0.9이다.
- [73] 본 출원에 있어서, 상기 구형도(circularity)는 하기 식 1로 결정되며, A는 면적이고, P는 경계선이다.
- [74] [식 1]
- [75] $4\pi A/P^2$
- [76] 종래에는 음극 활물질로서 흑연계 화합물만을 사용하는 것이 일반적이었으나, 최근에는 고용량 전지에 대한 수요가 높아짐에 따라, 용량을 높이기 위하여 실리콘계 화합물을 혼합하여 사용하려는 시도가 늘어나고 있다. 다만, 실리콘계 화합물의 경우, 충/방전 과정에서 부피가 급격하게 팽창하여, 전극 활물질층 내에 형성된 도전 경로를 훼손시켜 전지의 성능을 되려 저하시킨다는 한계가 존재한다.
- [77] 이에 따라 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 도전제는 점형 도전제; 선형 도전제; 및 면형 도전제로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [78] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전제는 전극에 도전성을 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이 좋다. 구체적으로 상기 도전제는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 도전성 섬유, 플루오로카본, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 폴리

페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종일 수 있으며, 바람직하게는 높은 도전성을 구현하며, 분산성이 우수하다는 측면에서 카본 블랙을 포함할 수 있다.

- [79] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재는 BET 비표면적이 $40\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $70\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있으며, 바람직하게는 $45\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $65\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $60\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있다.
- [80] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재의 입경은 10nm 내지 100nm 일 수 있으며, 바람직하게는 20nm 내지 90nm , 더욱 바람직하게는 20nm 내지 60nm 일 수 있다.
- [81] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 도전재는 면형 도전재를 포함할 수 있다.
- [82] 상기 면형 도전재는 전극 내에서 실리콘 입자들 간의 면 접촉을 증가시켜 도전성을 개선하고, 동시에 부피 팽창에 따른 도전성 경로의 단절을 억제하는 역할을 할 수 있는 것으로 판상형 도전재 또는 bulk형 도전재로 표현될 수 있다.
- [83] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 판상형 흑연, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 및 흑연 플레이크로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 판상형 흑연일 수 있다.
- [84] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재의 평균 입경(D50)은 $2\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 구체적으로 $3\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 일 수 있고, 보다 구체적으로 $4\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 충분한 입자 크기에 기하여, 전극 슬러리의 지나친 점도 상승을 야기하지 않으면서도 분산이 용이하다. 따라서, 동일한 장비와 시간을 사용하여 분산시킬 때 분산 효과가 뛰어나다.
- [85] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 D10이 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $1.5\mu\text{m}$ 이하이고, D50이 $2.5\mu\text{m}$ 이상 $3.5\mu\text{m}$ 이하이며, D90이 $7.0\mu\text{m}$ 이상 $15.0\mu\text{m}$ 이하인 것인 전극 조성물을 제공한다.
- [86] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이 높은 고비표면적 면형 도전재; 또는 저비표면적 면형 도전재를 사용할 수 있다.
- [87] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재로 고비표면적 면형 도전재; 또는 저비표면적 면형 도전재를 제한없이 사용할 수 있으나, 특히 본 출원에 따른 면형 도전재는 분산 영향을 전극 성능에서 어느 정도 영향을 받을 수 있어, 분산에 문제가 발생하지 않는 저비표면적 면형 도전재를 사용하는 것이 특히 바람직할 수 있다.
- [88] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.
- [89] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $500\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있으며, 바람직하게는 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $300\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $250\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있다.

- [90] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 고비표면적 면형 도전재이며, BET 비표면적이 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $500\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 바람직하게는 $80\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $300\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $300\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [91] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 저비표면적 면형 도전재이며, BET 비표면적이 $1\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $40\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 바람직하게는 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $30\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $25\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [92] 그 외 도전재로는 탄소나노튜브 등의 선형 도전재가 있을 수 있다. 탄소나노튜브는 번들형 탄소나노튜브일 수 있다. 상기 번들형 탄소나노튜브는 복수의 탄소나노튜브 단위체들을 포함할 수 있다. 구체적으로, 여기서 '번들형(bundle type)'이란, 달리 언급되지 않는 한, 복수 개의 탄소나노튜브 단위체가 탄소나노튜브 단위체 길이 방향의 축이 실질적으로 동일한 배향으로 나란하게 배열되거나 또는 뒤엉켜있는, 다발(bundle) 혹은 로프(rope) 형태의 2차 형상을 지칭한다. 상기 탄소나노튜브 단위체는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며, sp^2 결합 구조를 갖는다. 이때 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낼 수 있다. 상기 번들형 탄소나노튜브는 인탱글형(entangled type) 탄소나노튜브에 비해 전극 제조 시 균일하게 분산될 수 있으며, 전극 내 도전성 네트워크를 원활하게 형성하여, 전극의 도전성이 개선될 수 있다.
- [93] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 도전재는 상기 전극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 10 중량부 이상 40 중량부 이하일 수 있다.
- [94] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 도전재는 상기 전극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 10 중량부 이상 40 중량부 이하, 바람직하게는 10 중량부 이상 30 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량부 이상 20 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [95] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 또한 이들의 다양한 공중합체를 포함할 수 있다.
- [96] 본 출원의 일 실시상태에 따른 전극 바인더는 실리콘계 활물질의 부피 팽창 및 완화에 있어, 전극 구조의 뒤틀림과 구조 변형을 방지하기 위해 활물질 및 도전재를 잡아주는 역할을 하는 것으로, 상기 역할을 만족하면 일반적인 바인더 모두

를 적용할 수 있으며, 구체적으로 수계 바인더를 사용할 수 있고 더욱 구체적으로는 PAM계 바인더를 사용할 수 있다. 상기 바인더와 함께 증점제가 포함될 수 있으며, 증점제는 구체적으로 CMC를 사용할 수 있다.

- [97] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 전극 전리투화 방법은 상기 전극의 적어도 일면에 구비된 전극 활물질층 상에 제1 기재층, 제1 이형층 및 중간층이 순차적으로 적층된 중간층 적층체의 상기 중간층이 접하도록 라미네이션하여 중간층을 전사하는 단계; 및 상기 중간층 전사 후 제1 기재층 및 제1 이형층을 제거하는 단계;를 포함한다.
- [98] 구체적으로 도 1에서 확인할 수 있듯, 전극 활물질층(20) 상부에 제1 기재층(40), 제1 이형층(30) 및 중간층(35)이 순차적으로 적층된 중간층 적층체(200)를 확인할 수 있다. 이 때 중간층(35)과 전극 활물질층(20)이 접하도록 라미네이션하는 공정을 진행함을 확인할 수 있다. 중간층 라미네이션 이 후, 제1 기재층(40)과 제1 이형층(30)은 제거되며, 이를 통하여 전극 활물질층(20)의 상부에 중간층(35)이 형성됨을 확인할 수 있다.
- [99] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층 적층체는 제1 기재층, 제1 이형층 및 중간층이 순차적으로 적층된 구조를 포함할 수 있다.
- [100] 구체적으로 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 기재층은 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리메틸메타크릴산(poly(methylmethacrylate), PMMA), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에틸렌(Polyethylene) 및 폴리카보네이트(Polycarbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [101] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 기재층의 두께는 1 μ m 이상 300 μ m 이하일 수 있고, 5 μ m 이상 200 μ m 이하, 10 μ m 이상 100 μ m 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [102] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 중간층의 박리성을 향상시키고 전극 활물질층 상부로의 전사성을 확보하기 위하여 상기 중간층 적층체의 제1 기재층 및 중간층이 접하는 면에 제1 이형층을 더 포함할 수 있다.
- [103] 즉, 상기 제1 기재층은 적어도 일면에 제1 이형층이 형성된 것일 수 있으며, 양면에 제1 이형층이 형성된 것일 수 있다. 상기 제1 이형층으로 인하여 증착된 중간층을 전극 활물질층 상으로 전사하기 위한 권취 공정 중 중간층이 제1 기재층 상으로 전사되는 역박리 문제를 방지할 수 있고, 또한, 중간층을 전극 활물질층 상에 전사시킨 후 제1 기재층을 용이하게 분리시킬 수 있다.
- [104] 상기 제1 이형층은, 폴리에스터 주사슬에 실리콘 사슬이 그래프트 결합된 실리콘 변성 폴리에스터, Si, 펄라민 및 불소로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [105] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 이형층은 코팅법에 의해 형성될 수 있으며, 예컨대, 상기 코팅법은 딥코팅(dip coating), 분사코팅(spray coating), 스핀코팅(spin coating), 다이코팅(die coating), 그라비어 코팅(Gravure coating), 마이크

로-그라비어 코팅(Micro-Gravure coating), 콤마 코팅(Comma coating) 및 롤코팅(roll coating)으로 이루어진 군에서 선택되는 방법일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 당업계에서 코팅층을 형성하기 위해 사용할 수 있는 코팅법을 다양하게 사용할 수 있다.

- [106] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층은 중간층 조성물을 포함하며, 상기 중간층 조성물은 고분자; 무기물; 활물질; 및 도전재;로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것인 전극 전리튬화 방법을 제공한다.
- [107] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 고분자는 비결정성 열가소성 고분자를 사용할 수 있으며, 폴리메틸 메타크릴레이트 (Poly(methyl methacrylate), PMMA), 폴리스티렌 (Polystyrene, PS), 폴리염화비닐 (Polyvinyl Chloride, PVC), 폴리카보네이트 (Polycarbonate, PC) 및 ABS 수지 (Acrylonitrile Butadiene Styrene) 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 아크릴계 고분자인 폴리메틸 메타크릴레이트 (Poly(methyl methacrylate), PMMA)일 수 있다.
- [108] 본 출원의 일 실시상태에 따른 고분자를 중간층 조성물로 사용할 경우 점착성을 부여하여 리튬 전사 성능을 향상시킬 수 있다. 또한 중간층에 도전재 등이 포함되지 않고 고분자로만 이루어지는 경우, 중간층이 리튬과 전극간 배리어층 (Barrier layer)으로 작용하여 전극 전리튬화는 억제되고, 전지 제조시 전해질 주액 후에 중간층이 전해질에 용해되면서 전극과 리튬이 접촉하여 전리튬화가 일어나는 특징이 있다. 따라서 중간층이 고분자만으로 구성된 경우에는 고분자가 전해질에 용해되는 특성이 있으며, 전지 작동시 부반응 유발도 최소화되는 특성이 있다.
- [109] 본 출원의 일 실시상태에 따른 상기 고분자는 전체 중간층 조성물 100 중량부를 기준으로 80 중량부 이상 100 중량부 이하로 포함될 수 있다.
- [110] 상기 고분자를 전체 중간층 조성물 100 중량부를 기준으로 100 중량부로 구성될 경우 드라이 상태에서는 전리튬화 반응에 대한 배리어층의 특징이 있으며, 도전재 등을 포함할 경우 드라이 상태에서 중간층을 통한 전극 전리튬화가 가능해지며, 도전재 등의 함량이 증가할수록 전리튬화 속도는 증가한다는 특징이 있다.
- [111] 본 출원의 일 실시상태에 따른 중간층 조성물에 무기물을 사용하는 경우, 상기 무기물은 실리카(SiO_2), 알루미나(Al_2O_3), 텅스텐 산화물(WO_3), 바나듐 산화물(V_2O_5) 등일 수 있다.
- [112] 본 출원의 일 실시상태에 따른 중간층 조성물에 활물질을 사용하는 경우, 상기 활물질로는 리튬 금속 산화물인 LiMO_2 (M: Ni, Mn, Co 중에 적어도 1종 포함) 등일 수 있다. 또한 상기 활물질로 흑연, 소프트 카본, 하드 카본 등을 들 수 있다.
- [113] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 활물질 및 도전재에 대한 설명은 전술한 전극 활물질 및 전극 도전재에 대한 설명이 적용될 수 있다.
- [114] 본 출원의 일 실시상태에 따른 중간층 조성물에 도전재를 사용할 경우, 상기 도전재는 점형 도전재 또는 선형 도전재 일 수 있으며, 점형 도전재 및 선형 도전재가 함께 사용될 수도 있다.

- [115] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 도전재는 바람직하게는 카본 블랙, 단일 벽 탄소나노튜브(SWCNT) 및 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [116] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 도전재는 바람직하게는 카본 블랙, 단일 벽 탄소나노튜브(SWCNT) 및 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나를 제1 도전재로 포함할 수 있으며, 다른 하나를 제2 도전재로 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [117] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층 조성물은 고분자 또는 제1 도전재 : 제2 도전재를 100 : 0 내지 60 : 40의 중량비로 포함할 수 있으며, 바람직하게는 100 : 0 내지 80 : 20의 중량비로 포함할 수 있다.
- [118] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 도전재는 전체 중간층 조성물 100중량부를 기준으로 40중량부를 초과할 경우, 중간층 적층제의 제조 난이도와 제조 비용이 상승하는 단점이 있다.
- [119] 상기와 같은 조성을 가지는 중간층이 전극 활물질층 상부에 형성된 것으로, 상기 중간층은 리튬 금속이 전극 활물질층 상부에 직접 접촉을 방지하여 급격한 전리튬화가 이루어지는 것을 방지할 수 있는 버퍼층의 역할을 할 수 있다. 즉, 본 출원에 따른 중간층은 리튬 금속과 전극 활물질층의 직접 접촉을 방지하여 전리튬화의 속도를 조절하여 전극 활물질층 내 전리튬화가 균일하게 진행되도록 하고 급격한 전리튬화 시에 동반되는 부반응을 억제하여 리튬 손실을 줄이는 역할을 할 수 있다.
- [120] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층의 두께는 200 μ m 이하인 것인 전극 전리튬화 방법을 제공한다.
- [121] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층의 두께는 100 μ m 이하, 75 μ m 이하, 바람직하게는 50 μ m 이하의 범위를 만족할 수 있으며, 100nm 이상, 바람직하게는 300nm 이상의 범위를 만족할 수 있다.
- [122] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층의 두께는 10 μ m 이하, 5 μ m 이하, 바람직하게는 1 μ m 이하의 범위를 만족할 수 있으며, 100nm 이상, 바람직하게는 300nm 이상의 범위를 만족할 수 있다.
- [123] 상기와 같이 중간층의 두께를 만족함에 따라, 제1 기재층 및 제1 이형층의 상부에 중간층이 용이하게 형성될 수 있으며, 중간층의 전극으로의 전사가 용이한 특징을 갖게 된다. 또한 중간층은 상기 두께를 만족하여 전리튬화 시 리튬 이온의 적절한 저항 역할을 하여 전리튬화 속도를 알맞게 조절할 수 있고, 셀 조립후 전극 활물질층 상부에 남아도 전극 저항으로서의 역할을 최소화할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [124] 본 출원에 따른 중간층은 중간층 조성물을 제1 이형층 상부에 코팅하여 건조한 후, 이를 다시 전극 활물질층 상부로 전사하는 것을 특징으로 한다.
- [125] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층을 전사하는 단계;는 드라이 온 드라이(dry on dry) 공정을 포함하는 것인 전극 전리튬화 방법을 제공한다.

- [126] 즉, 상기 중간층은 전극 활물질층 상부에 중간층 조성물을 코팅하는 웨트 온 드라이(Wet on dry) 공정이 아닌, 중간층이 형성된 중간층 적층체를 전극 활물질층 상부로 전사하는 드라이 온 드라이(dry on dry) 공정으로 형성된다.
- [127] 상기 웨트 온 드라이(wet on dry) 공정은 건조된 층의 상부에 코팅층 조성물을 도포하여 코팅하는 공정을 의미할 수 있고, 상기 드라이 온 드라이(dry on dry) 공정은 건조된 층의 상부에 건조된 층 자체를 전사하는 공정을 의미할 수 있다.
- [128] 본 출원의 일 실시상태에 따른 중간층은 웨트 온 드라이 형식으로 진행되는 경우의 문제점인 전극 활물질층 pore로 중간층 조성물이 침투되어 전극 pore가 채워지거나 블로킹(blocking)되어 전극 저항이 상승되는 문제를 해결하였다는 것이 본 발명의 주된 특징이다.
- [129] 즉, 중간층 조성물 자체는 유동의 조성물로 공극이 형성되어 있는 전극 활물질층 상부에 도포 및 코팅되는 경우, 중간층 조성물의 유동성 및 모세관 현상에 의해 전극 활물질층의 공극으로 침투되는 현상이 발생하고, 이에 따라 상기의 문제점이 발생하게 된다. 하지만 본 출원에 따른 중간층은 전사 방식으로 전극 활물질층 상부에 형성되어 상기 문제점을 해결할 수 있다.
- [130] 또한, 중간층을 상기와 같이 드라이 온 드라이(dry on dry) 공정으로 형성함에 따라, 전극 집전체층의 양면에 구비된 전극 활물질층 상부에 동시에 전사할 수 있다. 웨트 온 드라이(Wet on dry) 공정으로 중간층을 형성하는 경우 양면에 동시에 코팅을 진행하기 어려우며, 이에 따라 전극의 휨 또는 뒤틀림 현상이 발생하나, 본 출원에 따른 중간층 형성은 드라이 온 드라이(dry on dry) 공정으로 양면에 동시에 중간층이 형성되는 바, 상기와 같은 문제점을 해결하고 공정 자체의 경제성을 향상시킬 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [131] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층과 상기 제1 이형층이 접하는 면의 제1 접착력이 10gf/inch 이상 150gf/inch 이하인 것인 전극 전리튬화 방법을 제공한다.
- [132] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 접착력은 10gf/inch 이상 150gf/inch 이하, 구체적으로 15gf/inch 이상 100gf/inch 이하, 더욱 구체적으로 20gf/inch 이상 100gf/inch 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [133] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 접착력은 Peel tester 장비인 (AR-2000), 제1 이형층(Nitto31B), 고무롤러(2kg)의 장비를 통하여 측정할 수 있다. 구체적으로 제1 이형층을 중간층의 일면에 부착후, 고무롤러를 이용하여 1회 왕복하여 부착하여 제1 이형층 및 중간층이 적층된 구조를 형성하고, 이를 상온에서 24시간 보관한다. 이후 25mm 폭으로 제1 이형층을 박리하며 그 힘을 측정하였으며, 박리 속도는 300mm/min의 속도로 박리 각도는 180°이다.
- [134] 상기와 같이 제1 접착력이 상기 범위를 만족하는 것으로, 중간층이 전극 활물질층 상부로 용이하게 전사될 수 있으며, 또한 중간층 적층체의 제조가 용이하고, 제1 기재층으로의 역전사 또한 방지할 수 있는 특징을 갖게 된다.

- [135] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층의 표면 거칠기(S_a)는 상기 전극 활물질층의 표면 거칠기(S_a) 보다 1/5 이하로 낮은 것인 전극 전리튬화 방법을 제공한다. 상기 중간층의 표면 거칠기(S_a)는 리튬 금속층과 접하는 면의 표면 거칠기를 의미하며, CLSM(Confocal Laser Scanning Microscope : 공초점 레이저 주사 현미경) 기기, 구체적으로는 Olympus 사 OLS 5100으로 50배의 배율, 스캐닝 면적 $260\mu\text{m} \times 260\mu\text{m}$ 으로 하여 시료당 10회 측정 후 평균값을 사용한다.
- [136] 일반적으로, 활물질을 포함하는 전극 활물질층은 표면 거칠기(S_a)가 약 $0.4\mu\text{m}$ 내지 $0.7\mu\text{m}$ 의 범위를 가져, 리튬 금속층의 표면 거칠기인 $0.04\mu\text{m}$ 내지 $0.06\mu\text{m}$ 에 비하여 매우 높게 형성된다.
- [137] 즉, 표면 거칠기가 큰 전극 활물질층 상부에 직접 리튬 금속을 전사하는 경우, 리튬 금속과 전극 활물질층의 contact point가 불균일하여 전리튬화시 부산물 형성이 많아지며, 이를 해결하기 위하여, 상기 표면 거칠기를 갖는 중간층을 포함할 수 있다.
- [138] 이에 따라, 본 출원에 따른 중간층의 표면 거칠기를 상기 전극 활물질층의 표면 거칠기(S_a) 보다 1/5 이하로 설계하여 리튬 금속을 보다 균일하게 전극 활물질층 상부로 전사할 수 있다.
- [139] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층 전사 후 제1 기재층 및 제1 이형층을 제거하는 단계;를 포함할 수 있다. 즉 상기 제1 기재층 및 제1 이형층은 중간층의 전극 활물질층 상으로의 전사를 용이하게 하기 위한 전사 적층체로서의 역할을 하며, 또한 드라이 온 드라이 공정을 진행하기 위한 적층체에 해당한다.
- [140] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층이 전사된 활물질층의 상기 중간층 상에 제2 기재층, 제2 이형층 및 리튬 금속층이 순차적으로 적층된 리튬 금속층 적층체의 상기 리튬 금속층이 접하도록 라미네이션 하여 리튬 금속층을 전사하는 단계; 및 상기 리튬 금속층 적층체 전사 후 제2 기재층을 제거하는 단계;를 제공한다.
- [141] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층이 전사된 전극 활물질층의 상기 중간층 상에 제2 기재층, 제2 이형층 및 리튬 금속층이 순차적으로 적층된 리튬 금속층 적층체의 상기 리튬 금속층이 접하도록 라미네이션하여 리튬 금속층을 전사하는 단계;
- [142] 상기 리튬 금속층 적층체 전사 후 제2 기재층을 제거하는 단계; 또는
- [143] 상기 리튬 금속층을 전사하는 단계 및 제2 기재층을 제거하는 단계의 사이 단계 중 적어도 어느 하나의 단계에 상기 전극 활물질층을 전리튬화 하는 단계를 더 포함할 수 있다. 즉, 상기 전극 활물질층을 전리튬화하는 단계는 상기 중간층이 전사된 전극 활물질층의 상기 중간층 상에 상기 리튬 금속층을 전사한 이후의 어느 단계에서나 이루어질 수 있다.
- [144] 구체적으로 도 1에서 확인할 수 있듯, 전극 활물질층(20)의 상부에 중간층(35)이 형성된 전극의 상부에 제2 기재층(41), 제2 이형층(31) 및 리튬 금속층(36)이

순차적으로 적층된 리튬 금속층 적층체(300)를 라미네이션하는 것을 확인할 수 있다. 이 후 제2 기재층(41)을 제거하여, 전극 집전체층(10), 전극 활물질층(20), 중간층(35), 리튬 금속층(36) 및 제2 이형층(31)이 순차적으로 적층된 구조를 형성함을 확인할 수 있다.

[145] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬 금속층 적층체는 제2 기재층, 제2 이형층 및 리튬 금속층이 순차적으로 적층된 구조를 포함할 수 있다.

[146] 구체적으로 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 기재층은 폴리에틸렌테레프탈레이트(polyethylene terephthalate, PET), 폴리이미드(polyimide, PI), 폴리메틸메타크릴산(poly(methylmethacrylate), PMMA), 폴리프로필렌(Polypropylene), 폴리에틸렌(Polyethylene) 및 폴리카보네이트(Polycarbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

[147] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 기재층은 전술한 제1 기재층의 설명이 동일하게 적용될 수 있다.

[148] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제2 이형층은 전술한 제1 이형층의 설명이 동일하게 적용될 수 있다.

[149] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬 금속층을 상기 제2 이형층이 형성된 제2 기재층에 증착하기 위한 증착 방법으로는 진공 증착법(evaporation deposition), 화학 증착법(chemical vapor deposition) 화학기상증착 (CVD, chemical vapor deposition), 및 물리 증착법(physical vapor depositio) 중에서 선택될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 당업계에서 사용되는 증착법을 다양하게 사용할 수 있다.

[150] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬 금속층 적층체가 적층된 전극을 10kgf 내지 500kgf의 하중을 인가하여 롤프레싱(Roll Pressing)을 통하여 전사 공정을 진행할 수 있다. 이 후 제2 기재층을 제거하는 공정이 포함되며, 제거시 본 출원에 따른 제2 이형층을 포함함에 따라 리튬 금속층과 공기 중의 직접 접촉을 방지할 수 있어 리튬 금속층을 보호할 수 있는 특징을 갖게 된다.

[151] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬 금속층의 두께는 1 μ m 이상 10 μ m 이하일 수 있으며, 바람직하게는 3 μ m 이상 10 μ m 이하를 만족할 수 있다.

[152] 상기 리튬 금속층의 두께가 상기 범위를 만족함에 따라, 리튬 금속층의 전극 활물질층 측으로의 전사가 효율적으로 일어날 수 있으며, 역 전사를 방지할 수 있는 특징을 갖게 된다.

[153] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 리튬 금속층을 상기 중간층 상에 적층하여 전사하는 단계 후에도, 중간층이 전극 활물질층과 직접 접촉을 방지하여, 전리튬화 공정 진행을 지연시킬 수 있다.

[154] 추가로, 본 출원에 따른 중간층을 리튬 금속층 상부에 먼저 전사하고, 이를 전극 활물질층에 라미네이션하는 경우는 본 출원과는 달리 중간층과 리튬 금속층이 동시에 전극 활물질층에 라미네이션됨에 따라 전리튬화가 동시에 진행되어 전극 상부의 균일한 접촉(contact) 조건을 도출하기 어려울 수 있다.

- [155] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 전극 전리튬화 방법은 상기 전극 활물질층을 전리튬화 하는 단계;를 포함한다.
- [156] 상기 단계는 중간층이 형성된 전극 활물질층 상부에 리튬 금속층을 전사하면서부터 전리튬화가 진행될 수 있으며, 전리튬화가 일어나는 시점부터 리튬 금속층이 육안상 모두 없어져 전리튬화 완료되는 단계까지를 의미할 수 있다.
- [157] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극을 전리튬화하는 단계는 60°C 내지 80°C의 온도 조건에서 5kgf/cm² 내지 20kgf/cm²의 가압 조건에서 전리튬화할 수 있다.
- [158] 상기와 같은 조건으로 전리튬화시 전리튬화 완료 시간은 1시간 내지 24시간의 범위를 만족할 수 있다.
- [159] 즉, 본 출원에 따른 전극 활물질층의 상부에 중간층이 형성되어, 급격한 전리튬화를 방지할 수 있으며, 상기와 같은 전리튬화 완료 시간을 만족하여, 보다 균일하게 전리튬화를 진행할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [160] 한편, 중간층의 조성이 고분자로 이루어진 경우, 드라이 상태에서는 전리튬화가 억제되고 전지 조립시 전해질 주액 후에 전리튬화가 일어날 수 있다.
- [161] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 본 출원에 따른 전극 전리튬화 방법에 따라 전리튬화 된 리튬 이차 전지용 전극을 제공한다.
- [162] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 본 출원에 따른 전리튬화 된 전극; 상기 전극 및 대극 사이에 위치하는 분리막; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [163] 본 출원의 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 활물질층은 양극 활물질; 전극 도전재; 및 전극 바인더를 포함할 수 있다.
- [164] 상기 전극 활물질층이 양극 활물질; 전극 도전재; 및 전극 바인더를 포함한다는 것은 양극 활물질; 전극 도전재; 및 전극 바인더를 포함하는 양극 활물질층 조성물을 포함한다는 것일 수 있다.
- [165] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극이 양극인 경우, 양극은 양극 집전체 상에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [166] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [167] 상기 양극 활물질층 조성물은 통상적으로 사용되는 양극 활물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물

(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; LiFe_3O_4 등의 리튬 철 산화물; 화학식 $\text{Li}_{1+c_1}\text{Mn}_{2-c_1}\text{O}_4$ ($0 \leq c_1 \leq 0.33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-c_2}\text{M}_{c_2}\text{O}_2$ (여기서, M은 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 및 Ga으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, $0.01 \leq c_2 \leq 0.3$ 를 만족한다)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-c_3}\text{M}_{c_3}\text{O}_2$ (여기서, M은 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 및 Ta 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, $0.01 \leq c_3 \leq 0.1$ 를 만족한다), 화학식 $\text{LiM}_{1-c_4}\text{M}'_{c_4}\text{PO}_4$ (여기서, M: Transition metal, M'는 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 및 Ta 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, $0.01 \leq c_4 \leq 0.1$ 를 만족한다) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, M은 Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이다.)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 상기 양극은 Li-metal일 수도 있다.

- [168] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전극 활물질층은 양극 활물질; 전극 도전재; 및 전극 바인더를 포함할 수 있다. 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 양극 활물질은 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$); $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ ($a+b+c+d=1$); LiMn_2O_4 ; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$; 및 $\text{LiM}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ (M: Transition metal, $x+y=1$)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 전극 전리튬화 방법을 제공한다.
- [169] 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 양극 도전재 및 양극 바인더를 포함할 수 있다.
- [170] 이때, 상기 양극 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 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.
- [171] 또, 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 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.

- [172] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 분리막으로는 전극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차 전지에서 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 고풍점의 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.
- [173] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 전해액으로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해액, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해액, 고체 무기 전해액, 용융형 무기 전해액 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [174] 구체적으로, 상기 전해액은 비수계 유기용매와 금속염을 포함할 수 있다.
- [175] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [176] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해질을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [177] 상기 금속염은 리튬염을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 상기 비수 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$,

$(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

- [178] 상기 전해액에는 상기 전해액 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, 트리에틸 포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다.
- [179] 본 발명의 일 실시상태는 상기 리튬 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 고용량, 높은 율속 특성 및 사이클 특성을 갖는 상기 이차 전지를 포함하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 중대형 디바이스의 전원으로 이용될 수 있다.
- [180] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 전극 집전체층의 양면에 전극 활물질층이 코팅된 전극이 추출되는 전극 추출부; 상기 전극의 양면에 구비된 전극 활물질층 상에 제1 기재층, 제1 이형층 및 중간층이 순차적으로 적층된 중간층 적층체를 라미네이션하는 중간층 전사부; 상기 중간층이 전사된 전극 활물질층의 상기 중간층 상에 제2 기재층, 제2 이형층 및 리튬 금속층이 순차적으로 적층된 리튬 금속층 적층체를 라미네이션하는 리튬 금속층 전사부; 및 전극 회수부;를 포함하는 전극 전리튬화 장치를 제공한다.
- [181] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 중간층 전사부는 상기 제1 기재층 및 제1 이형층을 회수하는 중간층 적층체 회수부를 포함하고, 상기 리튬 금속층 전사부는 상기 제2 기재층을 회수하는 리튬 금속층 적층체 회수부를 포함하는 것인 전극 전리튬화 장치를 제공한다.
- [182] 본 출원에 따른 전극 전리튬화 장치는 상기와 같은 2회의 전사 공정을 적용하기 위하여, 2회의 R2R 공정을 포함하는 것을 특징으로 한다. 구체적으로 전극 추출부, 중간층 전사부, 리튬 금속층 전사부 및 전극 회수부를 가지며, 중간층 전사부 및 리튬 금속 전사부에서 각각 2회의 R2R 공정이 진행된다.
- [183] 도 2는 본 출원의 일 실시상태에 따른 전극 전리튬화 장치에 관한 도이다. 구체적으로 전극 활물질층이 양면에 코팅된 전극 집전체층을 갖는 전극롤을 포함하는 전극 추출부(1a)를 가지며, 이로부터 전극이 추출된다. 이 후 중간층 전사부(1b)로 전극이 통과하며, 전극 활물질층의 양면에 중간층이 전사될 수 있으며, 구체적으로 중간층 전사부(1b)는 중간층 적층체 라미네이션부(2a) 및 중간층 적층체 제거부(2b)를 포함할 수 있다. 상기 중간층 적층체 라미네이션부에서 R2R 라미네이션이 1회 이루어짐을 확인할 수 있다. 이후 리튬 금속층 전사부(1c)를 통과하며, 중간층의 상부에 리튬 금속층을 전사한다. 이 때 리튬 금속층 전사부(1c)는

리튬 금속층 적층체 라미네이션부(2c) 및 리튬 금속층 적층체 제거부(2d)를 포함한다. 이 때 상기 리튬 금속층 적층체 라미네이션부에서 R2R 라미네이션이 진행됨을 확인할 수 있다. 이 후 전극을 회수하는 전극 회수부(1d)로 구성된다.

- [184] 즉, 본 출원에 따른 전극 전리튬화 장치는 중간층을 드라이 온 드라이(dry on dry) 공정으로 전사하고, 또한 리튬 금속층을 전사하는 2회의 R2R을 진행하는 것을 특징으로 하는 장치에 해당한다.

발명의 실시를 위한 형태

- [185] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 상기 실시예는 본 기재를 예시하는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

- [186] 제조예

- [187] 전극의 제조

- [188] 양극의 양극재(NCMA):도전재(MWCNT):바인더(PVDF-HFP) 고형분 비율을 96wt%:2wt%:2wt%이 되도록 하고 NMP를 용매로 사용하여 양극 전극 슬러리를 제조하였다. 단면 코팅 기준 면적당 용량이 4.2mAh/cm²이 되도록 알루미늄 집전체(두께: 15 μ m) 양면에 상기 전극 슬러리를 코팅하고, 130°C의 진공 오븐에서 12 시간 동안 건조하고, 압연(roll press)하여 전극 활물질층이 양면에 코팅된 전극을 제조하였다.

- [189] 중간층 적층체의 제조

- [190] 하기 표 1에 중간층 적층체의 조성과 두께를 나타내었다. 중간층 적층체는 PET 필름 기재에 점착성 아크릴계 고분자가 코팅된 형태이며, PET 필름과 중간층의 두께를 달리하여 중간층 적층체를 제조하였다.

- [191] [표1]

중간층 적층체	기재 필름 / 두께	중간층 조성 / 두께
A	PET / 75 μ m	점착성 아크릴계 고분자/ 50 μ m
B	PET / 35 μ m	점착성 아크릴계 고분자/ 10 μ m

- [192] 리튬 증착 필름의 제조

- [193] 하기 표 2에 리튬 증착 필름의 조성 and 두께를 나타내었다. 리튬 증착 필름은 25 μ m 두께의 PET 기재 위에 500nm 두께의 아크릴계 고분자로 구성된 이형층이 코팅되어 있으며, 이 이형층 위에 6.2 μ m 두께의 리튬 층이 열증발 (thermal evaporation) 방식으로 증착된 구조이다.

- [194] [표2]

리튬 증착 필름	기재 필름(두께) / 이형층(두께)	리튬층 / 두께
C	PET(25 μ m)/아크릴계고분자(500nm)	리튬 / 6.2 μ m

- [195] 실시예 1

[196] 상기에서 제조된 전극과 중간층 적층체 A를 롤 라미네이션(Roll Lamination) 후 기재 필름(PET) 및 이형층을 제거하여 중간층이 전사된 전극을 제조하였다. 중간층은 이형층과 중간층 계면에서 박리되며 전극에 전사된다. 상기 중간층이 전사된 전극과 리튬 증착 필름(C)을 롤 라미네이션(Roll Lamination)한 후 리튬 증착 필름의 기재층(PET)을 제거하여 리튬층/이형층이 전사된 다중층 (이형층/리튬층/중간층/전극층) 전극을 제조하였다. (dry on dry 방식). (도 3 참조)

[197] 실시예 2

[198] 상기 실시예 1에서, 중간층 A 대신 중간층 B를 사용한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 중간층과 리튬층(이형층 포함)이 순차적으로 전사된 다중층 전극을 제조하였다. (도 4 참조)

[199] 비교예 1

[200] 상기 실시예 1에 있어서, 중간층 (A 혹은 B) 및 리튬 금속층을 전사하지 않은 전극을 Pristine 전극(비교예 1)으로 명명하였다.

[201] 비교예 2

[202] 상기 실시예 1에 있어서, 중간층 (A 혹은 B)을 전극 활물질층 상부에 형성하지 않고, 바로 리튬 금속층을 전극 집전체층 양면에 구비된 전극 활물질층의 상부에 전사한 것을 제외하고 상기 실시예 1과 동일하게 제조하였다.

[203] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 2의 방법으로 제조된 전극으로 코인 하프셀을 제조하여 초기 충방전 용량 및 사이클 성능을 평가하고 그 결과를 하기 표 3 및 도 5에 나타내었다. 코인 하프셀 제조에 사용한 전해질은 1M LiPF₆ in EC/EMC(30:70 vol %)이며 대극으로 150 μ m 두께의 리튬메탈 호일을 사용하였다. 초기 충방전 용량 측정시 C-rate은 0.1C로 하였고, 충전은 상한 전압 4.3V, CCCV 조건 및 cut-off 전류 0.005C로 하고, 방전은 하한 전압 3.0V, CC 조건으로 진행하였다. 사이클 용량 측정은 상하한 전압 4.3V/3.0V, C-rate 0.33C, 충전 CCCV, 방전 CC 조건에서 진행하였다.

[204] [표3]

전극 종류	초기 충전 용량(mAh/cm ²)	초기 방전 용량 (mAh/cm ²)
중간층/리튬층 전사 전극 (실시예 1)	6.52	4.23
Pristine 전극(비교예 1)	4.94	4.23
리튬층 전사 전극 (비교예 2)	5.36	3.55

[205] 상기 표 3 및 도 5에 의하면, 순차적인 전사 공정으로 리튬 금속층을 포함한 전극을 제조하는 상기 실시예 1에 따른 전극은, 상기 비교예 1 및 2에 따라 제조된 전극에 비하여 초기 충전 용량이 월등히 높은 것을 확인할 수 있었다. 구체적으로, 상기 실시예 1에 따른 방법은 고용량의 양극 활물질에 대하여 표면 활물질 균열 문제를 해결하기 위해 중간층을 전극 활물질층 상부에 전사하는 공정을 포함

하므로, 리튬 금속이 전극 활물질층과 직접적으로 접촉하지 않아 활물질의 급격한 전리튬화를 방지할 수 있는 특징을 갖게 됨을 확인할 수 있었다.

- [206] 상기 실시예 1의 경우 중간층을 상기와 같이 드라이 온 드라이(dry on dry) 공정으로 형성함에 따라, Wet on Dry 공정과 달리 전극 집전체층의 양면에 구비된 전극 활물질층 상부에 리튬 금속층을 동시에 전사할 수 있는 특징이 있다.
- [207] 상기 실시예 2의 경우 중간층이 얇은 두께로 형성됨에 따라, 전리튬화 속도를 알맞게 조절할 수 있었고, 셀 조립후 전극 활물질층 상부에 일부 남아도 전극 저항으로서의 역할이 최소화된 특징이 있다.
- [208] 상기 비교예 1의 리튬 금속층을 포함하지 않은 Pristine 전극의 경우 상기 실시예 1에 비해 사이클 성능이 열등한 것으로 나타났다 (도 6 참조).
- [209] 상기 비교예 2의 경우, 중간층이 형성되지 않고, 바로 리튬 금속층을 전극 상부에 전사하는 공정을 갖는 것으로, 상기 비교예 2와 같이 진행하는 경우 급격한 전극 전리튬화로 인한 전극 표면 쪽의 활물질 입자의 균열 현상이 발생하여, 실시예 1에 비하여 사이클 성능이 저하된 것으로 확인되었다 (도 6 참조).
- [210]
- [211] [부호의 설명]
- [212] 10: 전극 집전체층
- [213] 20: 전극 활물질층
- [214] 30: 제1 이형층
- [215] 35: 중간층
- [216] 40: 제1 기재층
- [217] 31: 제2 이형층
- [218] 41: 제2 기재층
- [219] 36: 리튬 금속층
- [220] 100: 전극
- [221] 200: 중간층 적층체
- [222] 300: 리튬 금속층 적층체
- [223] 1a: 전극 추출부
- [224] 1b: 중간층 전사부
- [225] 1c: 리튬 금속층 전사부
- [226] 1d: 전극 회수부
- [227] 2a: 중간층 적층체 라미네이션부
- [228] 2b: 중간층 적층체 제거부
- [229] 2c: 리튬 금속층 적층체 라미네이션부
- [230] 2d: 리튬 금속층 적층체 제거부

청구범위

- [청구항 1] 전극 집전체층의 적어도 일면에 전극 활물질층이 코팅된 전극을 준비하는 단계;
 상기 전극 활물질층 상에 제1 기재층, 제1 이형층 및 중간층이 순차적으로 적층된 중간층 적층체의 상기 중간층이 접하도록 라미네이션하여 중간층을 전사하는 단계;
 상기 중간층 전사 후 제1 기재층 및 제1 이형층을 제거하는 단계;
 상기 중간층이 전사된 전극 활물질층의 상기 중간층 상에 제2 기재층, 제2 이형층 및 리튬 금속층이 순차적으로 적층된 리튬 금속층 적층체의 상기 리튬 금속층이 접하도록 라미네이션하여 리튬 금속층을 전사하는 단계;
 상기 리튬 금속층 적층체 전사 후 제2 기재층을 제거하는 단계;
 를 포함하는 전극 전리튬화 방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 중간층이 전사된 전극 활물질층의 상기 중간층 상에 제2 기재층, 제2 이형층 및 리튬 금속층이 순차적으로 적층된 리튬 금속층 적층체의 상기 리튬 금속층이 접하도록 라미네이션하여 리튬 금속층을 전사하는 단계;
 상기 리튬 금속층 적층체 전사 후 제2 기재층을 제거하는 단계; 또는
 상기 리튬 금속층을 전사하는 단계 및 제2 기재층을 제거하는 단계의 사이 단계 중 적어도 어느 하나의 단계에 상기 전극 활물질층을 전리튬화 하는 단계를 더 포함하는 것인 전극 전리튬화 방법.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 중간층은 중간층 조성물을 포함하며,
 상기 중간층 조성물은 고분자; 무기물; 활물질; 및 도전재;로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것인 전극 전리튬화 방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
 상기 중간층의 두께는 50 μ m 이하인 것인 전극 전리튬화 방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 상기 중간층을 전사하는 단계는 드라이 온 드라이(dry on dry) 공정을 포함하는 것인 전극 전리튬화 방법.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
 상기 중간층과 상기 제1 이형층이 접하는 면의 제1 접착력이 10gf/inch 이상 150gf/inch 이하인 것인 전극 전리튬화 방법.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
 상기 전극 활물질층은 음극 활물질; 전극 도전재; 및 전극 바인더를 포함하며,

상기 음극 활물질은 흑연, 소프트 카본, 하드 카본, SiO_x ($x=0$), SiO_x ($0 < x < 2$), Si/C , 금속 불순물, 및 Si 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 전극 전리튬화 방법.

[청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 전극 활물질층은 양극 활물질; 전극 도전재; 및 전극 바인더를 포함하며, 상기 양극 활물질은 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$); $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{O}_2$ ($a+b+c+d=1$); LiMn_2O_4 ; $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$; 및 $\text{LiM}_x\text{Fe}_y\text{PO}_4$ (M : Transition metal, $x+y=1$)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 전극 전리튬화 방법.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,
상기 중간층의 표면 거칠기(S_a)는 상기 전극 활물질층의 표면 거칠기(S_a)보다 1/5 이하로 낮은 것인 전극 전리튬화 방법.

[청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 기재층 및 상기 제2 기재층은 폴리에틸렌테레프탈레이트 (polyethylene terephthalate, PET), 폴리이미드 (polyimide, PI), 폴리메틸메타크릴산 (poly(methylmethacrylate), PMMA), 폴리프로필렌 (Polypropylene), 폴리에틸렌 (Polyethylene) 및 폴리카보네이트 (Polycarbonate)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 전극 전리튬화 방법.

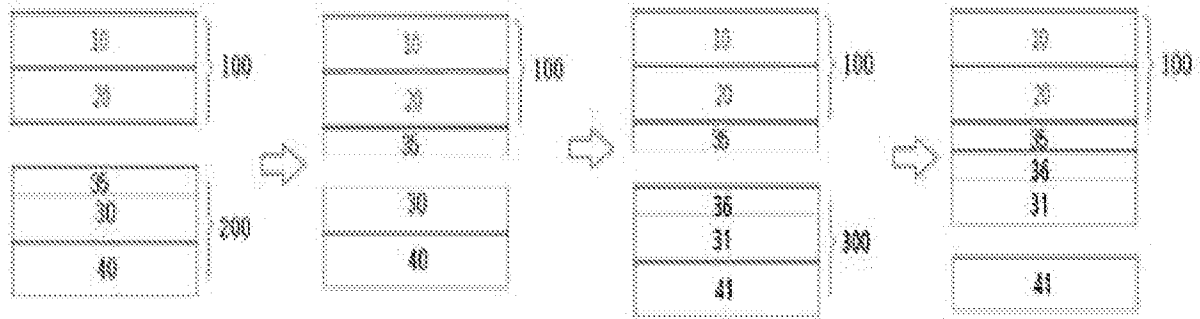
[청구항 11] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬 금속층의 두께는 $1\mu\text{m}$ 이상 $10\mu\text{m}$ 이하인 것인 전극 전리튬화 방법.

[청구항 12] 청구항 1 내지 11 중 어느 한 항의 전극 전리튬화 방법에 따라 전리튬화된 리튬 이차 전지용 전극.

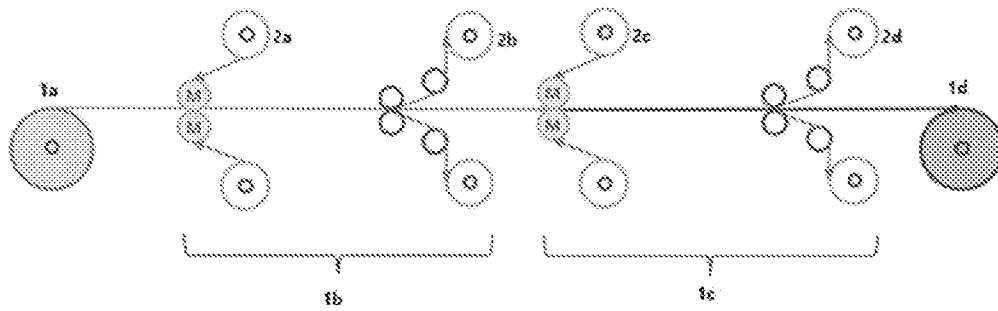
[청구항 13] 전극 집전체층의 양면에 전극 활물질층이 코팅된 전극이 추출되는 전극 추출부;
상기 전극의 양면에 구비된 전극 활물질층 상에 제1 기재층, 제1 이형층 및 중간층이 순차적으로 적층된 중간층 적층체를 라미네이션하는 중간층 전사부;
상기 중간층이 전사된 전극 활물질층의 상기 중간층 상에 제2 기재층, 제2 이형층 및 리튬 금속층이 순차적으로 적층된 리튬 금속층 적층체를 라미네이션하는 리튬 금속층 전사부; 및
전극 회수부;
를 포함하는 전극 전리튬화 장치.

[청구항 14] 청구항 13에 있어서,
상기 중간층 전사부는 상기 제1 기재층 및 제2 이형층을 회수하는 중간층 적층체 회수부를 포함하고,
상기 리튬 금속층 전사부는 상기 제2 기재층을 회수하는 리튬 금속층 적층체 회수부를 포함하는 것인 전극 전리튬화 장치.

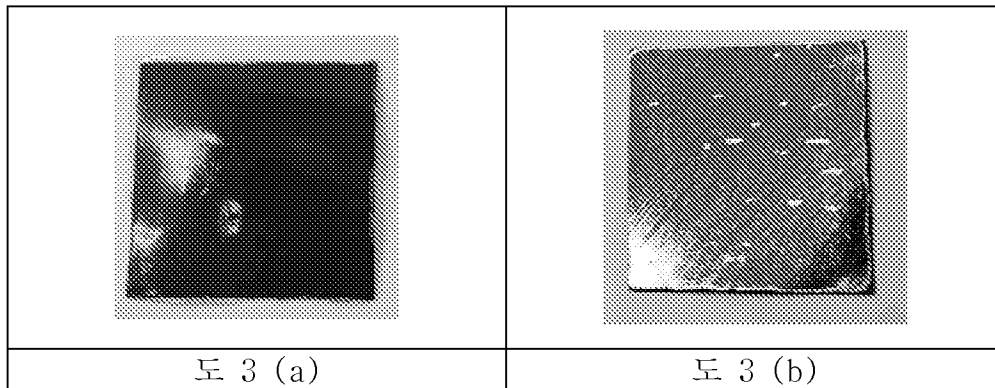
【도 1】



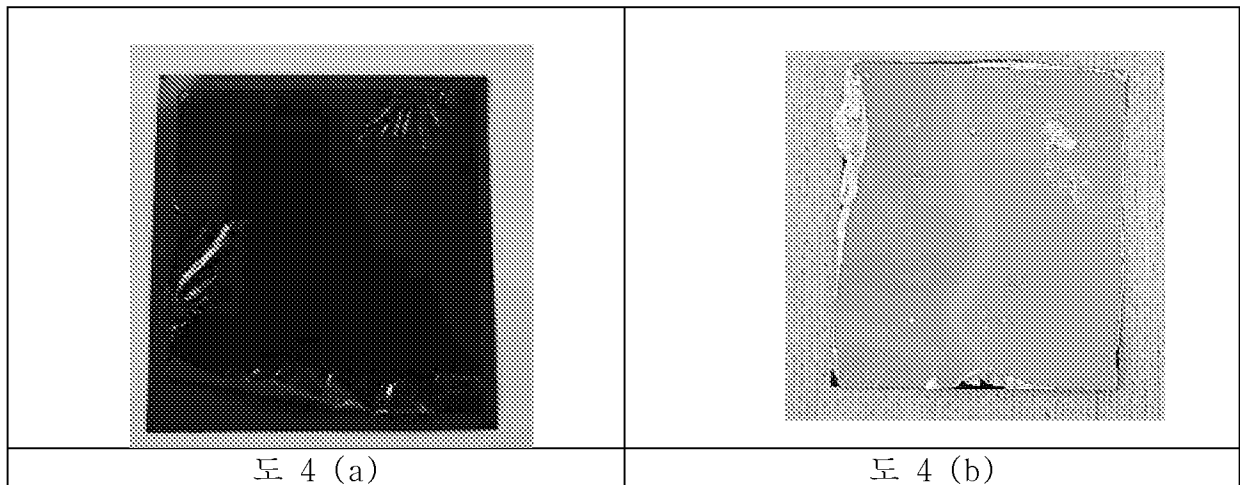
【도 2】



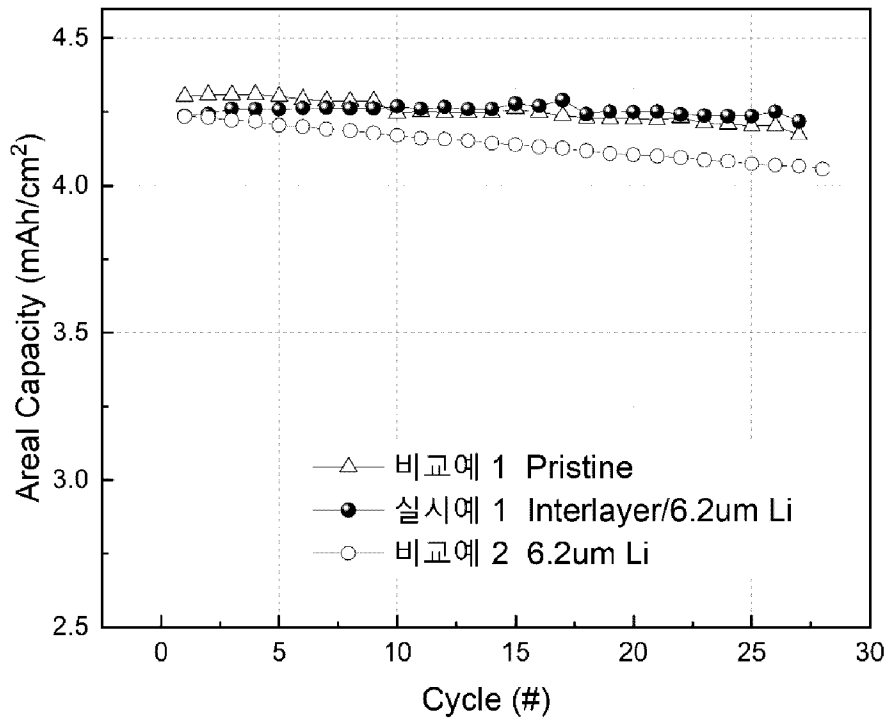
【도 3】



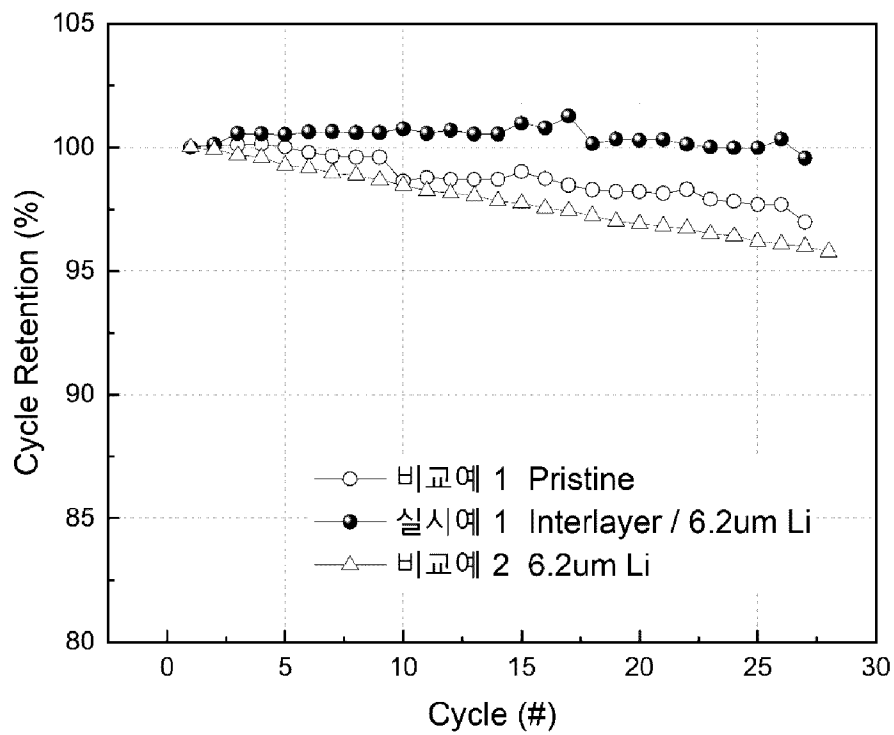
【도 4】



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/006207

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/1391(2010.01)i; **H01M 4/1395**(2010.01)i; **H01M 4/131**(2010.01)i; **H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)i;
H01M 4/48(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/1391(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/131(2010.01);
H01M 4/133(2010.01); H01M 4/139(2010.01); H01M 4/1395(2010.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 전리튬화(pre-lithiation), 기체층(base-layer), 활물질(active material), 리튬금속
(lithium metal), 라미네이션(lamination), 드라이온드라이(dry on dry), 이차전지(secondary battery)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2021-0029459 A (LG CHEM, LTD.) 16 March 2021 (2021-03-16) See claims 1-10, and figure 1.	1-14
A	KR 10-2019-0017417 A (LG CHEM, LTD.) 20 February 2019 (2019-02-20) See claims 1-11, and figure 1.	1-14
A	CN 110828778 A (FUYANG SOLID ENERGY STORAGE TECHNOLOGY (LIYANG) CO., LTD.) 21 February 2020 (2020-02-21) See claim 1, and figure 1.	1-14
A	KR 10-2021-0113264 A (MAXWELL TECHNOLOGIES, INC.) 15 September 2021 (2021-09-15) See claims 1-20.	1-14
A	KR 10-2022-0028422 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 08 March 2022 (2022-03-08) See claims 1-13.	1-14



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

16 August 2023

Date of mailing of the international search report

17 August 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

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

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/006207

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2021-0029459	A	16 March 2021	CN	113826237	A	21 December 2021
				EP	3961764	A1	02 March 2022
				US	2022-0223847	A1	14 July 2022
				WO	2021-045431	A1	11 March 2021
KR	10-2019-0017417	A	20 February 2019	CN	110268557	A	20 September 2019
				CN	110268557	B	13 September 2022
				EP	3570349	A1	20 November 2019
				EP	3570349	B1	13 January 2021
				JP	2020-506522	A	27 February 2020
				JP	7038947	B2	22 March 2022
				KR	10-2264691	B1	15 June 2021
				PL	3570349	T3	17 May 2021
				US	11316156	B2	26 April 2022
				US	2019-0372118	A1	05 December 2019
				WO	2019-031732	A1	14 February 2019
CN	110828778	A	21 February 2020	CN	110828778	B	12 April 2022
KR	10-2021-0113264	A	15 September 2021	CN	113574697	A	29 October 2021
				EP	3912208	A1	24 November 2021
				JP	2022-518395	A	15 March 2022
				US	2020-227723	A1	16 July 2020
KR	10-2022-0028422	A	08 March 2022	WO	2020-150240	A1	23 July 2020
				None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i;
H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/1391(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/131(2010.01);
H01M 4/133(2010.01); H01M 4/139(2010.01); H01M 4/1395(2010.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전리튬화(pre-lithiation), 기재층(base-layer), 활물질(active material), 리튬금속(lithium metal), 라미네이션(lamination), 드라이온드라이(dry on dry), 이차전지(secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2021-0029459 A (주식회사 엘지화학) 2021.03.16 청구항 1-10, 도면 1	1-14
A	KR 10-2019-0017417 A (주식회사 엘지화학) 2019.02.20 청구항 1-11, 도면 1	1-14
A	CN 110828778 A (FUYANG SOLID ENERGY STORAGE TECHNOLOGY (LIYANG) CO., LTD.) 2020.02.21 청구항 1, 도면 1	1-14
A	KR 10-2021-0113264 A (맥스웰 테크놀로지스 인코포레이티드) 2021.09.15 청구항 1-20	1-14
A	KR 10-2022-0028422 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.03.08 청구항 1-13	1-14

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

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

“D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일

2023년08월16일(16.08.2023)

국제조사보고서 발송일

2023년08월17일(17.08.2023)

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 10-2021-0029459 A	2021/03/16	CN 113826237 A	2021/12/21
		EP 3961764 A1	2022/03/02
		US 2022-0223847 A1	2022/07/14
		WO 2021-045431 A1	2021/03/11
KR 10-2019-0017417 A	2019/02/20	CN 110268557 A	2019/09/20
		CN 110268557 B	2022/09/13
		EP 3570349 A1	2019/11/20
		EP 3570349 B1	2021/01/13
		JP 2020-506522 A	2020/02/27
		JP 7038947 B2	2022/03/22
		KR 10-2264691 B1	2021/06/15
		PL 3570349 T3	2021/05/17
		US 11316156 B2	2022/04/26
		US 2019-0372118 A1	2019/12/05
		WO 2019-031732 A1	2019/02/14
CN 110828778 A	2020/02/21	CN 110828778 B	2022/04/12
KR 10-2021-0113264 A	2021/09/15	CN 113574697 A	2021/10/29
		EP 3912208 A1	2021/11/24
		JP 2022-518395 A	2022/03/15
		US 2020-227723 A1	2020/07/16
		WO 2020-150240 A1	2020/07/23
KR 10-2022-0028422 A	2022/03/08	없음	