(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020 년 3 월 12 일 (12.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2020/050694 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/44* (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2019/011573

(22) 국제출원일: 2019 년 9 월 6 일 (06.09.2019)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

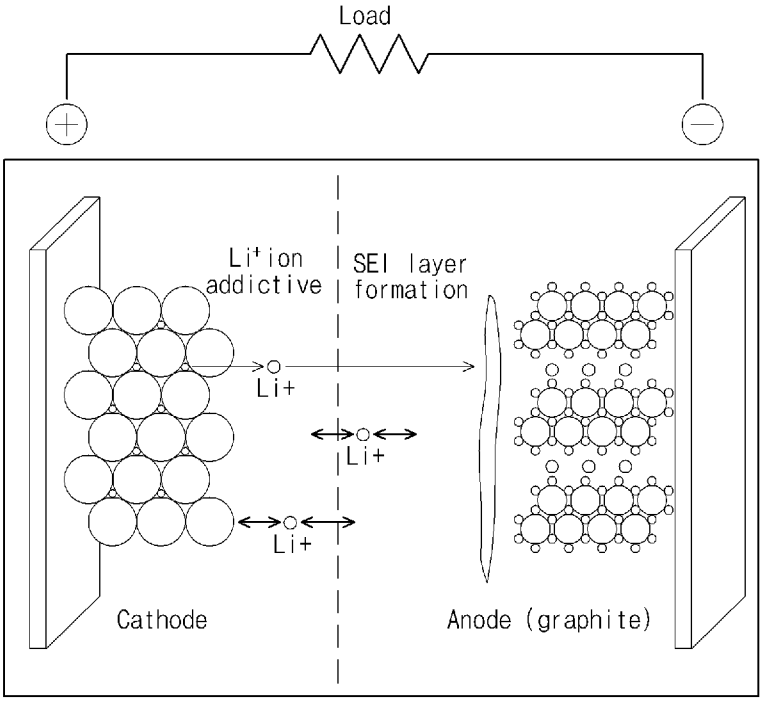
(30) 우선권정보:
10-2018-0107294 2018 년 9 월 7 일 (07.09.2018) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (**LG CHEM, LTD.**) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR). 울산과학기술원 (**UNIST(ULSAN NATIONAL INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY)**) [KR/KR]; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(72) 발명자: **김주리 (KIM, Ju Ri)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김석구 (KIM, Seok Koo)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김선규 (KIM, Sun Kyu)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김영식 (KIM, Young Sik)**; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). **송주용 (SONG, Jooyong)**; 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). **김현우 (KIM, Hyun Woo)**; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). **임영준 (LIM, Young Jun)**; 44919 울산시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR).

(54) **Title:** CATHODE FOR SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME

(54) **발명의 명칭:** 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) **Abstract:** The present invention provides a cathode for a secondary battery including a cathode active material and a lithium-based alloy. In addition, the present invention provides a method for manufacturing a cathode for a secondary battery, the method comprising: a step for forming a cathode mixture layer including a cathode active material, and forming, on the cathode mixture layer, a coating layer including a lithium-based alloy; or a step for forming a cathode mixture layer by applying, on a cathode current collector, slurry for forming a cathode including a cathode active material and a lithium-based alloy, and then pressing the slurry.

(57) **요약서:** 본 발명은 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 이차전지용 양극을 제공한다. 또한, 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극 합제층을 형성하고, 상기 양극 합제층 상에 리튬계 합금(Alloy)를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계; 또는 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 양극 형성용 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 압연하여 양극 합제층을 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극의 제조방법을 제공한다.

WO 2020/050694 A1

[다음 쪽 계속]

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, 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))

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2018년 9월 7일자 한국 특허 출원 제10-2018-0107294호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3]

[4] 기술분야

[5] 본 발명은 이차전지용 양극, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[6]

배경기술

[7] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.

[8] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 양극 활물질을 포함하고 있는 양극과, 리튬 이온의 삽입/탈리가 가능한 음극 활물질을 포함하고 있는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 미세 다공성 분리막이 개재된 전극 조립체에 리튬 이온을 함유한 전해질이 포함되어 있는 전지를 의미한다.

[9] 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 전이금속 산화물이 사용되고, 음극 활물질로는 리튬 금속, 리튬 합금, Si, Sn 등의 준금속, 결정질 또는 비정질 탄소 또는 탄소 복합체 등이 사용되고 있다. 상기 활물질을 적당한 두께와 길이로 전극 집전체에 도포하거나 또는 활물질 자체를 필름 형상으로 도포하여 절연체인 분리막과 함께 감거나 적층하여 전극군을 만든 다음, 캔 또는 이와 유사한 용기에 넣은 후, 전해액을 주입하여 이차전지를 제조한다.

[10] 리튬 이차전지의 양극에서 제공하는 리튬 이온의 일부는 음극 표면에서 전해질과 반응하여 SEI(Solid Electrolyte Interphase)막이라는 패시베이션(passivation)층을 형성하는데에 소비된다. 즉, SEI 막 형성 과정에서 리튬 이온을 소비하고 가역 용량을 감소시키는 문제점이 발생한다. 따라서, 양극 활물질을 최대한 활용하기 위해서는 음극의 SEI(Solid electrolyte interface)막 형성에 소비되는 리튬 이온을 보완해주는 것이 필요하다. 이에, 고용량 리튬 이차전지를 개발하기 위해서 SEI 막 형성으로 인한 용량 한계를 보완해 줄 수

있는 비가역 첨가제의 개발이 많이 연구되었다. 그러나, 기존의 비가역 첨가제는 대부분 작동 전압 대에서 가역적인 충전 및 방전이 발생하여 리튬 이차전지의 성능에 부정적인 영향을 미쳤다. 따라서, 작동 전압 대에서 가역적인 충/방전에 기여하지 않는 비가역 첨가제로서의 리튬 이온 공급 물질의 개발이 여전히 필요한 실정이다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 초기 충전과정에서 리튬 이온을 제공하고, 그 이후 충/방전에는 기여하지 않는 새로운 비가역 첨가제를 포함하는 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제공하고자 하는 것이다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 본 발명은 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 이차전지용 양극을 제공한다.

[15]

[16] 또한, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하며, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[17]

[18] 또한, 본 발명은 양극 활물질을 포함하는 양극 합제층을 형성하고, 상기 양극 합제층 상에 리튬계 합금(Alloy)를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계; 또는 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 양극 형성용 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 압연하여 양극 합제층을 형성하는 단계;를 포함하는 이차전지용 양극의 제조방법을 제공한다.

[19]

발명의 효과

[20] 본 발명에 따르면, 초기 충전과정에서 리튬 이온을 제공하고, 그 이후 충/방전에는 기여하지 않는 새로운 비가역 첨가제를 포함하는 이차전지용 양극을 제공함으로써, SEI 막 형성으로 인한 용량 한계를 효과적으로 보완하고, 고용량의 리튬 이차전지를 구현할 수 있다.

[21]

도면의 간단한 설명

[22] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이온 첨가제를 사용한 리튬 이차전지의 모식도이다.

[23] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬계 합금 코팅층을 형성하는 제조방법을 대략적으로 나타낸 도면이다.

[24] 도 3은 실시예 1 및 비교예 1에 따른 양극을 사용한 리튬 이차전지 셀의 용량을

나타낸 그래프이다.

[25] 도 4는 실시예 2 및 비교예 1에 따른 양극을 사용한 리튬 이차전지 셀의 용량을 나타낸 그래프이다.

[26] 도 5는 실시예 3 및 비교예 1에 따른 양극을 사용한 리튬 이차전지 셀의 용량을 나타낸 그래프이다.

[27]

발명의 실시를 위한 형태

[28] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 이때, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[29]

[30] <u><이차전지용 양극></u>

[31] 본 발명의 이차전지용 양극은 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)을 포함한다.

[32] 상기 양극 활물질은 통상적으로 양극 활물질로서 사용되는 리튬 전이금속 산화물을 제한 없이 적용할 수 있으며, 보다 바람직하게는 코발트(Co),니켈(Ni) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상의 전이금속 양이온을 포함하는 리튬 전이금속 산화물을 사용할 수 있다. 예를 들어, 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나, 화학식 $Li_{1+n}Mn_{2-n}O_4$ (여기서, n은 0 ~ 0.33), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물, 화학식 $LiNi_{1-m}M^a_mO_2$ (여기서, M^a= Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, m= 0.01 ~ 0.3)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물, 화학식 $LiMn_{2-z}M^b_zO_2$ (여기서, M^b = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, z= 0.01 ~ 0.1) 또는 $Li_2Mn_3M^cO_8$ (여기서, M^c = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물, $LiNi_rMn_{2-r}O_4$(여기서, r= 0.01 ~ 1)로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물, 리튬 인산철 화합물($LiFePO_4$) 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 또는, 상기 양극 활물질로서 하기 화학식 1로 표시되는 리튬 복합 전이금속 산화물을 포함할 수 있다.

[33] [화학식 1]

[34] $Li_aNi_{1-b-c-d}Co_bMn_cQ_dO_{2+\delta}$

[35] 상기 식에서, Q은 Al, Zr, Ti, Mg, Ta, Nb, Mo 및 Cr로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 원소이고, $0.9\leq a\leq 1.5$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 0.5$, $0\leq d\leq 0.1$, $-0.1\leq\delta\leq 1.0$이다.

[36]

[37] 상기 리튬계 합금(Alloy)은 리튬 금속과, 적어도 1종 이상의 또 다른 금속으로

이루어진 합금을 의미하며, 리튬 이온 첨가제, 즉, 비가역 첨가제로서 포함한다.

[38] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이온 첨가제를 사용한 리튬 이차전지의 모식도이다. 도 2를 참조하면, 양극에 포함된 리튬 이온 첨가제로부터 공급되는 리튬 이온이 음극 표면에 SEI(Solid electrolyte interface)막을 형성하는데에 소비되고, 양극 활물질로부터 공급되는 리튬 이온이 충방전에 기여한다.

[39] 본 발명은 상기 리튬계 합금(Alloy)을 리튬 이온 첨가제로서 첨가함으로써 음극의 SEI 막을 형성하는데 소비되는 리튬 이온을 추가로 공급하여, SEI 막 형성에 양극 활물질의 리튬 이온이 소비되는 것을 방지하고 양극 활물질을 최대로 활용하여 가역 용량을 증가시킬 수 있다.

[40] 또한, 본 발명의 리튬계 합금(Alloy)은 물질 자체의 고용량 특성으로 인해 소량 첨가만으로도 용량 증가가 가능할 수 있다. 또한, 본 발명의 상기 리튬계 합금(Alloy)은 초기 충전 과정에서 리튬 이온을 제공하고, 이후에는 리튬 이차전지의 작동 전압 대에서 가역적인 충/방전에 기여하지 않아 리튬 이차전지의 성능에 부정적인 영향을 미치지 않을 수 있다.

[41] 상기 리튬계 합금(Alloy)은 비가역 용량을 보완할 수 있는 리튬계 합금(Alloy)이라면 제한 없이 적용할 수 있으나, 보다 바람직하게는 Li-Al계 합금, Li-Si계 합금, Li-Sn계 합금, Li-Bi계 합금 및 Li-Sb계 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상일 수 있다. 예를 들어, Li-Al계 합금으로서 Li_9Al_4, Li_3Al_2 일 수 있고, Li-Si계 합금으로서 $Li_{21}Si_5$일 수 있고, Li-Sn계 합금으로서 $Li_{17}Sn_{14}$일 수 있고, Li-Bi계 합금으로서 Li_3Bi일 수 있다. 더욱 바람직하게는 리튬계 합금(Alloy)로서 Li-Al계 합금을 사용할 수 있다. 상기 Li-Al계 합금을 사용하는 경우, 리튬(Li)을 80at%까지 혼합 가능하여 고용량 특성을 지니기 때문에 소량의 첨가만으로도 고용량 달성이 가능한 장점이 있으며, 알루미늄(Al)은 상대적으로 가볍고 가격이 저렴하므로 에너지 밀도 증가 및 비용 절감이 가능할 수 있다. 상기 Li-Al계 합금은 리튬(Li) 30 내지 80at% 및 알루미늄(Al) 20 내지 70at%를 함유할 수 있으며, 보다 바람직하게는 리튬(Li) 50 내지 70at% 및 알루미늄(Al) 30 내지 50at%를 함유할 수 있고, 더욱 바람직하게는 리튬(Li) 50 내지 60at% 및 알루미늄(Al) 40 내지 50at%를 함유할 수 있다.

[42]

[43] 상기 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)은 99:1 내지 1:99의 중량비로 포함할 수 있다. 보다 바람직하게는 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)을 95:5 내지 50:50의 중량비, 더욱 바람직하게는 90:10 내지 80:20의 중량비로 포함할 수 있다. 상기 중량비 범위 내로 리튬계 합금(Alloy)을 포함함으로써 리튬 이온 첨가제로부터 SEI 막 형성에 소비되는 만큼의 적정량의 리튬 이온을 추가로 공급할 수 있기 때문에 가역 용량을 증가시킬 수 있으면서도 전지 성능 저하를 막을 수 있다.

[44]

[45] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 양극은 상기 양극 활물질을 포함하는

양극 합제층; 및 상기 양극 합제층 표면에 형성되며, 상기 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 코팅층;을 포함할 수 있다. 즉, 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질과 비가역 첨가제인 리튬계 합금(Alloy)이 상이한 층에 포함될 수 있다. 이와 같이 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질을 양극 합제층에 포함하고, 상기 양극 합제층 상에 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 코팅층을 별도로 형성하는 경우, 리튬계 합금(Alloy)이 양극 형성 과정에서 용매, 바인더 등과 반응하여 용량이 감소되는 것을 방지할 수 있어 고용량 구현에 더욱 효과적일 수 있다.

[46] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 이차전지용 양극은 상기 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)이 혼합된 양극 합제층을 포함할 수 있다. 즉, 리튬 전이금속 산화물의 양극 활물질과 비가역 첨가제인 리튬계 합금(Alloy)가 동일한 층에 함께 포함될 수 있다.

[47]

[48] 상기 양극 합제층은 양극 집전체 상에 형성될 수 있으며, 상기 양극 합제층은 상기 양극 활물질과 함께 도전재 및 바인더를 더 포함할 수 있다.

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

[50] 상기 양극 활물질은 양극 합제층 전체 중량에 대하여 80 내지 98중량%로 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 85 내지 98중량%, 가장 바람직하게는 90 내지 95중량%로 포함할 수 있다.

[51] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학 변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 도전재는 양극 합제층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[52] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는
폴리비닐리덴플로라이드(PVDF),
비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP),

폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 합제층 총 중량에 대하여 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다.

[53]

[54] <이차전지용 양극의 제조방법>

[55] 본 발명의 상기한 리튬 이차전지용 양극의 제조방법을 설명한다.

[56] 본 발명의 이차전지용 양극의 제조방법은 양극 활물질을 포함하는 양극 합제층을 형성하고, 상기 양극 합제층 상에 리튬계 합금(Alloy)를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계; 또는 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 양극 형성용 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 압연하여 양극 합제층을 형성하는 단계;를 포함한다.

[57]

[58] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬계 합금 코팅층을 형성하는 제조방법을 대략적으로 나타낸 도면이다.

[59] 도 2와 같이 본 발명의 일 실시예로서 양극 활물질을 포함하는 양극 합제층을 형성하고, 상기 양극 합제층 상에 리튬계 합금(Alloy)를 포함하는 코팅층을 형성하는 제조방법은 구체적으로, 양극 활물질을 포함하는 양극 합제층 상에 리튬계 합금(Alloy) 파우더를 도포하고, 상기 리튬계 합금(Alloy) 파우더가 도포된 양극 합제층을 압연하여 코팅층을 형성할 수 있다. 이와 같이 기존의 양극 제조 공정을 적용하여 양극 합제층 상에 리튬계 합금(Alloy) 코팅층을 형성할 수 있다.

[60] 이때, 상기 양극 합제층을 형성하는 단계는, 먼저 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 더 포함하는 양극 형성용 슬러리를 제조할 수 있다. 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 종류 및 함량은 앞서 이차전지용 양극에서 설명한 바와 같다. 상기 양극 형성용 슬러리를 형성하는 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸셀폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 라디칼 폴리머가 코팅된 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다. 다음으로, 상기 양극 형성용 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 양극 합제층을 제조할 수 있다. 이때, 양극 합제층 형성시 1차로 압연하고, 리튬계

합금(Alloy) 파우더를 도포한 후 2차로 압연하여 양극을 제조할 수도 있고, 양극 합제층 형성시 1차 압연 공정을 생략하고, 리튬계 합금(Alloy) 파우더를 양극 합제층 상에 도포한 후 함께 압연하여 양극을 제조할 수도 있다.

[61] 한편, 다른 방법으로, 상기 양극 형성용 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 양극 합제층을 제조할 수도 있다.

[62]

[63] 본 발명의 다른 실시예로서 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 양극 형성용 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 압연하여 양극 합제층을 형성하는 제조방법은 구체적으로, 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)을 포함하고, 도전재, 바인더를 더 포함하는 양극 형성용 슬러리를 제조할 수 있다. 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 같다. 이때, 상기 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 양극 형성용 슬러리는 유기 용매를 포함하지 않을 수 있다. 일반적으로 양극 형성용 슬러리 제조시 사용되는 유기 용매를 사용할 경우 리튬계 합금(Alloy)과 유기 용매가 반응하여 초기 용량이 미발현되는 문제가 발생할 수 있다. 따라서, 보다 바람직하게는 상기 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 양극 형성용 슬러리는 유기 용매를 포함하지 않을 수 있으며, 드라이 믹싱(dry mixing) 공정으로 진행할 수 있다. 다음으로, 상기 양극 형성용 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 양극 합제층을 제조할 수 있다. 한편, 다른 방법으로, 상기 양극 형성용 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 양극 합제층을 제조할 수도 있다.

[64]

[65] 이외에 상기 리튬계 합금(Alloy)의 종류 및 함량비는 앞서 이차전지용 양극에서 설명한 바와 같다.

[66]

[67] <u><리튬 이차전지></u>

[68] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 전기화학소자가 제공된다. 상기 전기화학소자는 구체적으로 전지 또는 커패시터 등일 수 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 이차전지일 수 있다.

[69]

[70] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 세퍼레이터 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 같다. 또, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 세퍼레이터의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[71]

[72] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체

상에 위치하는 음극 합제층을 포함한다.

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

[74]

[75] 상기 음극 합제층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함한다. 상기 음극 합제층은 일례로서 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 음극 형성용 조성물을 도포하고 건조하거나, 또는 상기 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[76]

[77] 상기 음극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; SiO_α($0 < \alpha < 2$), SnO_2, 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물과 같이 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 금속산화물; 또는 Si-C 복합체 또는 Sn-C 복합체과 같이 상기 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다. 또, 탄소재료는 저결정 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소 (soft carbon) 및 경화탄소 (hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 무정형, 판상, 인편상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연, 키시흑연 (Kish graphite), 열분해 탄소 (pyrolytic carbon), 액정피치계 탄소섬유 (mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체 (meso-carbon microbeads), 액정피치 (Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스 (petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.

[78] 또, 상기 바인더 및 도전재는 앞서 양극에서 설명한 바와 동일한 것일 수 있다.

[79]

[80] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히

전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[81]

[82] 또, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 리튬 이차전지 제조시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[83]

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

[85] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트(ethyl acetate), γ-부티로락톤(γ-butyrolactone), ε-카프로락톤(ε-caprolactone) 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르(dibutyl ether) 또는 테트라히드로퓨란(tetrahydrofuran) 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논(cyclohexanone) 등의 케톤계 용매; 벤젠(benzene), 플루오로벤젠(fluorobenzene) 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(dimethylcarbonate, DMC), 디에틸카보네이트(diethylcarbonate, DEC), 메틸에틸카보네이트(methylethylcarbonate, MEC), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와

사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[86]

[87] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. LiCl, LiI, 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[88]

[89] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[90]

[91] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 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.

[92]

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

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

[95]

[96] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[97]

[98] **실시예 1**

[99] $LiCoO_2$, 카본 블랙, PVDF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에 중량비로 95:2.5:2.5의 비율로 혼합하여 양극 형성용 슬러리를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130℃에서 건조 후 압연하여 양극 합제층을 형성하였다.

[100] 상기 양극 합제층 상에 Li-Al 합금(Li 50at%, Al 50at%) 파우더를 양극 활물질:Li-Al 합금이 95:5 중량비가 되도록 도포한 후 압연하여, 코팅층이 형성된 양극을 제조하였다.

[101]

[102] **실시예 2**

[103] 양극 활물질:Li-Al 합금이 90:10 중량비가 되도록 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 양극을 제조하였다.

[104]

[105] **실시예 3**

[106] $LiCoO_2$, 카본 블랙, PTFE 바인더를 반응기에 투입하고, Li-Al 합금(Li 50at%, Al 50at%) 파우더를 양극 활물질:Li-Al 합금이 98:2 중량비가 되도록 반응기에 투입하여 용매 없이 드라이 믹싱(dry mixing)하여 양극 형성용 슬러리를 제조하였다. 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포하고, 압연하여 양극 합제층을 형성하였다.

[107]

[108] **비교예 1**

[109] $LiCoO_2$, 카본 블랙, PVDF 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매 중에 중량비로 95:2.5:2.5의 비율로 혼합하여 양극 형성용 슬러리를 제조하고, 이를 알루미늄 집전체의 일면에 도포한 후, 130℃에서 건조 후 압연하여 양극 합제층을 형성하였다.

[110]

[111] **[실험예: 전지 용량 평가]**

[112] 실시예 1~3 및 비교예 1에서 제조된 양극을 각각 사용하였다.

[113] 또, 음극으로서 리튬 메탈을 사용하였다.

[114] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 세퍼레이터를 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다. 이때 전해액은
에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/DMC/EMC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.0M 농도의
리튬헥사플루오로포스페이트($LiPF_6$)를 용해시켜 제조하였다.

[115] 상기와 같이 제조된 각 리튬 이차 전지 하프 코인 셀(half coin cell)에 대해

25℃에서 CCCV 모드로 0.1C, 4.2V가 될 때까지 충전하고, 0.1C의 정전류로 2.5V가 될 때까지 방전하여 초기 충방전 실험을 진행하였다. 그 결과를 하기 표 1 및 도 3~5에 나타내었다.

[116] [표1]

	초기 충전용량(mAh/g)	초기 방전용량(mAh/g)	초기 효율(%)
실시예1	190	140	73.7
실시예2	230	135	58.7
실시예3	155	140	90.3
비교예1	148	140	94.6

[117] 상기 표 1 및 도 3~5를 참조하면, 비가역 첨가제로서 리튬계 합금(Alloy)인 Li-Al계 합금을 사용한 실시예 1~3의 경우 리튬계 합금(Alloy)을 첨가하지 않은 비교예 1에 비하여 초기 충전 용량이 현저히 증가하고 초기 효율이 감소한 것을 확인할 수 있다. 이를 통해, 실시예 1~3의 경우 리튬계 합금(Alloy)이 비가역 첨가제로서 효과적으로 구현된 것을 알 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 이차전지용 양극.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질을 포함하는 양극 합제층; 및
상기 양극 합제층 표면에 형성되며, 상기 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 코팅층;을 포함하는 이차전지용 양극.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질 및 리튬 합금(Alloy)이 혼합된 양극 합제층을 포함하는 이차전지용 양극.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 리튬계 합금(Alloy)은 Li-Al계 합금, Li-Si계 합금, Li-Sn계 합금, Li-Bi계 합금 및 Li-Sb계 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상인 이차전지용 양극.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 리튬계 합금(Alloy)은 Li-Al계 합금인 이차전지용 양극.

[청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 Li-Al계 합금은 리튬 30 내지 80at% 및 알루미늄 20 내지 70at%를 함유하는 이차전지용 양극.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)은 99:1 내지 1:99 중량비로 포함하는 이차전지용 양극.

[청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 전이금속 양이온을 포함하는 리튬 전이금속 산화물인 이차전지용 양극.

[청구항 9] 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하며, 상기 양극은 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 이차전지용 양극인 리튬 이차전지.

[청구항 10] 양극 활물질을 포함하는 양극 합제층을 형성하고, 상기 양극 합제층 상에 리튬계 합금(Alloy)를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계; 또는
양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 양극 형성용 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 압연하여 양극 합제층을 형성하는 단계;
를 포함하는 이차전지용 양극의 제조방법.

[청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 양극 활물질을 포함하는 양극 합제층을 형성하고, 상기 양극 합제층 상에 리튬계 합금(Alloy)를 포함하는 코팅층을 형성하는 단계는,
상기 양극 합제층 상에 리튬계 합금(Alloy) 파우더를 도포하고, 상기

리튬계 합금(Alloy) 파우더가 도포된 양극 합제층을 압연하여 코팅층을 형성하는 이차전지용 양극의 제조방법.

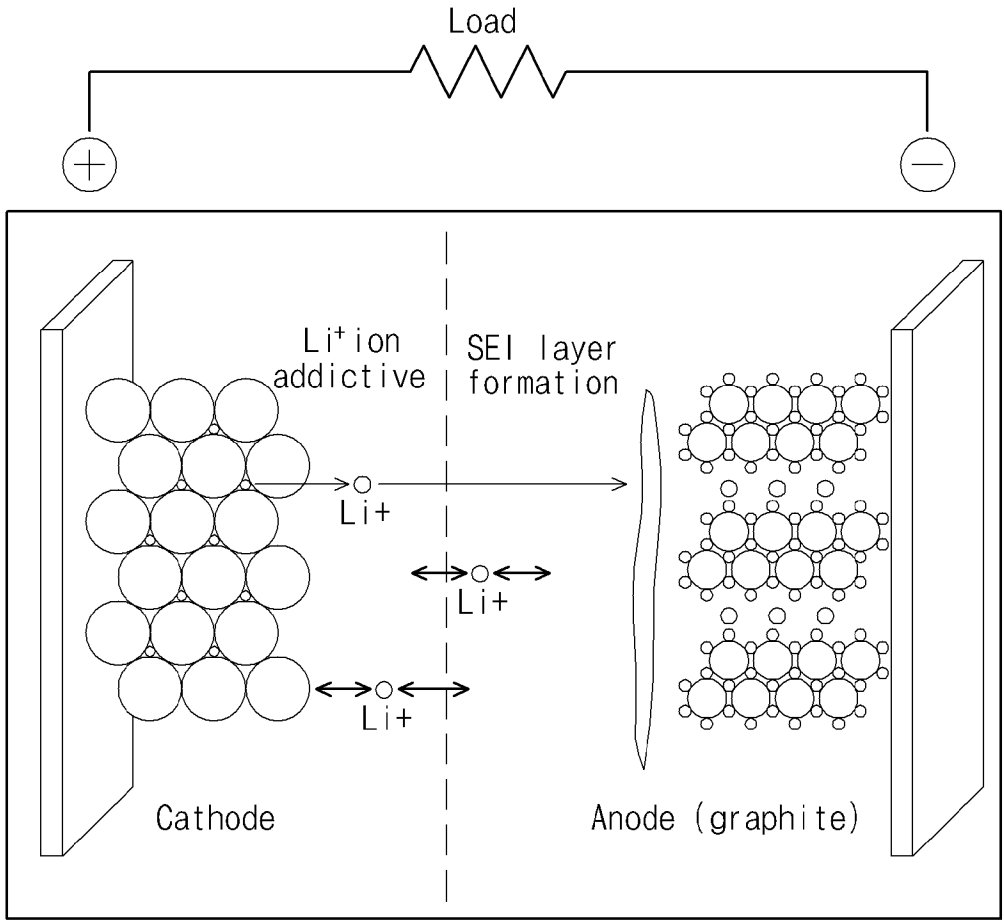
[청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)을 포함하는 양극 형성용 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 압연하여 양극 합제층을 형성하는 단계는,
상기 양극 형성용 슬러리가 유기 용매를 포함하지 않는 이차전지용 양극의 제조방법.

[청구항 13] 제10항에 있어서,
상기 리튬계 합금(Alloy)은 Li-Al계 합금, Li-Si계 합금, Li-Sn계 합금, Li-Bi계 합금 및 Li-Sb계 합금으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상인 이차전지용 양극의 제조방법.

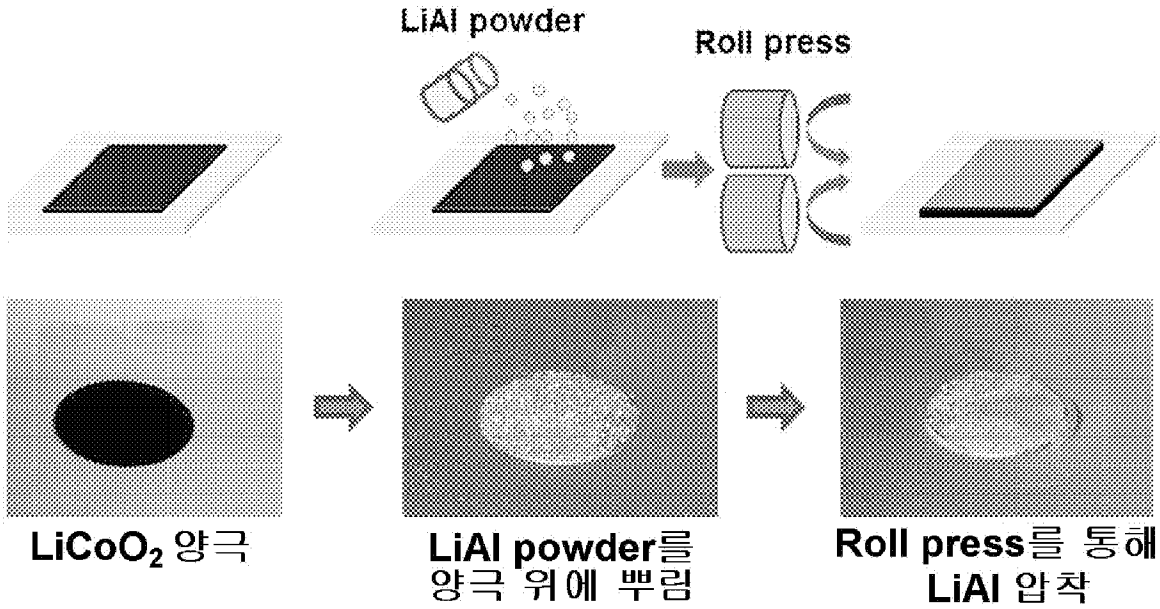
[청구항 14] 제10항에 있어서,
상기 양극 활물질 및 리튬계 합금(Alloy)은 99:1 내지 1:99중량비로 포함하는 이차전지용 양극의 제조방법.

[청구항 15] 제10항에 있어서,
상기 양극 활물질은 코발트(Co), 니켈(Ni) 및 망간(Mn)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 전이금속 양이온을 포함하는 리튬 전이금속 산화물인 이차전지용 양극의 제조방법.

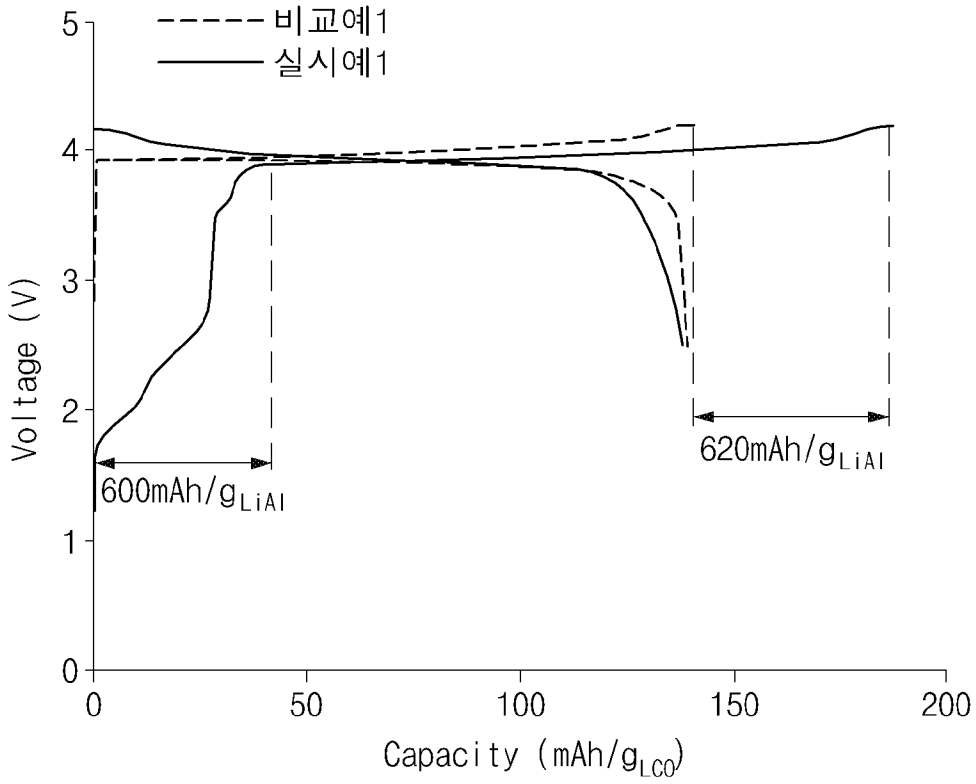
[도1]


Load
+
−
Li+ ion addictive
SEI layer formation
Li+
Li+
Li+
Cathode
Anode (graphite)

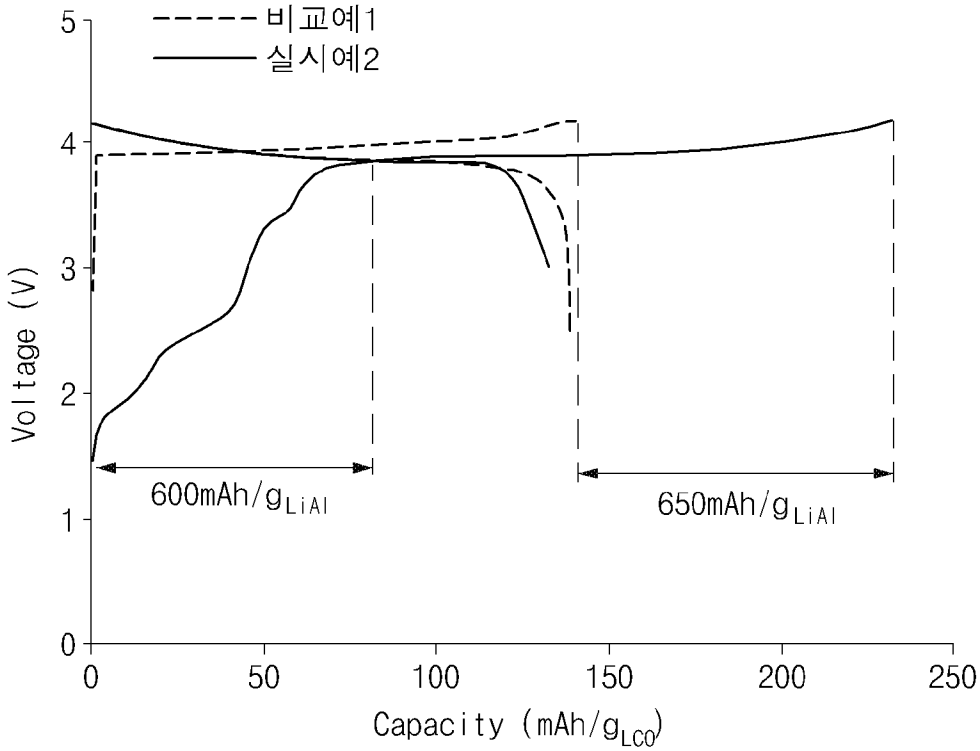
[도2]


LiAl powder
Roll press
LiCoO2 양극
LiAl powder를 양극 위에 뿌림
Roll press를 통해 LiAl 압착

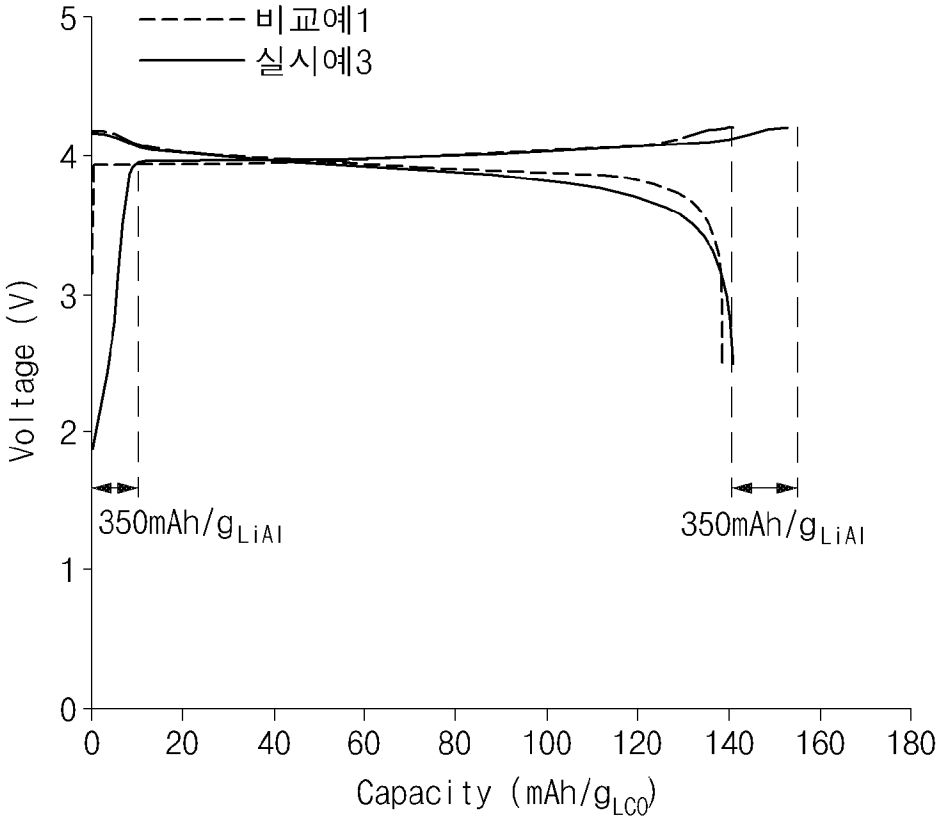
[도3]


비교예1
실시예1
Voltage (V)
Capacity (mAh/g$_{LCO}$)
600mAh/g$_{LiAl}$
620mAh/g$_{LiAl}$

[도4]


비교예1
실시예2
Voltage (V)
Capacity (mAh/g$_{LCO}$)
600mAh/g$_{LiAl}$
650mAh/g$_{LiAl}$

[도5]


비교예1
실시예3
Voltage (V)
Capacity (mAh/g$_{LCO}$)
350mAh/g$_{LiAl}$
350mAh/g$_{LiAl}$
0
1
2
3
4
5
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2019/011573

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/44(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 4/62; H01M 10/02; H01M 4/02; H01M 4/36; H01M 4/40; H01M 4/46; H01M 4/54; H01M 4/58; H01M 4/66; H01M 4/13; H01M 4/131; H01M 4/139; H01M 4/04; H01M 10/052; H01M 10/44

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: cathode, alloy, Li-Al, Li-Si, Li-Sn, Li-Bi, Li-Sb, secondary battery

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2007-0018293 A (LG CHEM, LTD.) 14 February 2007 See paragraphs [0045]-[0048] and claims 1, 4-5, 8, 10-11.	1-4,7-15
A		5-6
Y	JP 2001-236955 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 31 August 2001 See claim 1.	1-4,7-15
Y	US 2010-0003601 A1 (NIESSEN, Rogier Adrianus Henrica et al.) 07 January 2010 See claims 1, 6-7.	1-4,7-15
A	JP 2017-195028 A (HITACHI MAXELL LTD.) 26 October 2017 See claim 1.	1-15
A	KR 10-2008-0024597 A (LG CHEM, LTD.) 19 March 2008 See claim 1.	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	Date of mailing of the international search report
20 DECEMBER 2019 (20.12.2019)	**20 DECEMBER 2019 (20.12.2019)**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon, 35208, Republic of Korea Facsimile No. +82-42-481-8578	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2019/011573

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2007-0018293 A	14/02/2007	KR 10-0795305 B1	15/01/2008
JP 2001-236955 A	31/08/2001	JP 3706521 B2	12/10/2005
		US 2003-0054252 A1	20/03/2003
		US 6613477 B2	02/09/2003
US 2010-0003601 A1	07/01/2010	CN 101542818 A	23/09/2009
		EP 2084775 A1	05/08/2009
		JP 2010-509725 A	25/03/2010
		WO 2008-059413 A1	22/05/2008
JP 2017-195028 A	26/10/2017	None	
KR 10-2008-0024597 A	19/03/2008	KR 10-1175375 B1	20/08/2012
		KR 10-2012-0083251 A	25/07/2012

국제조사보고서

국제출원번호
PCT/KR2019/011573

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 10/44(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
H01M 4/62; H01M 10/02; H01M 4/02; H01M 4/36; H01M 4/40; H01M 4/46; H01M 4/54; H01M 4/58; H01M 4/66; H01M 4/13; H01M 4/131; H01M 4/139; H01M 4/04; H01M 10/052; H01M 10/44

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌
한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극(cathode), 합금(alloy), Li-Al, Li-Si, Li-Sn, Li-Bi, Li-Sb, 이차전지(secondary battery)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2007-0018293 A (주식회사 엘지화학) 2007.02.14 단락 [0045]-[0048] 및 청구항 1, 4-5, 8, 10-11 참조.	1-4,7-15
A		5-6
Y	JP 2001-236955 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 2001.08.31 청구항 1 참조.	1-4,7-15
Y	US 2010-0003601 A1 (ROGIER ADRIANUS HENRICA NIESSEN 등) 2010.01.07 청구항 1, 6-7 참조.	1-4,7-15
A	JP 2017-195028 A (HITACHI MAXELL LTD.) 2017.10.26 청구항 1 참조.	1-15
A	KR 10-2008-0024597 A (주식회사 엘지화학) 2008.03.19 청구항 1 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

"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
2019년 12월 20일 (20.12.2019)	2019년 12월 20일 (20.12.2019)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소
대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관
권용경
전화번호 +82-42-481-3371

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2019/011573

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2007-0018293 A	2007/02/14	KR 10-0795305 B1	2008/01/15
JP 2001-236955 A	2001/08/31	JP 3706521 B2	2005/10/12
		US 2003-0054252 A1	2003/03/20
		US 6613477 B2	2003/09/02
US 2010-0003601 A1	2010/01/07	CN 101542818 A	2009/09/23
		EP 2084775 A1	2009/08/05
		JP 2010-509725 A	2010/03/25
		WO 2008-059413 A1	2008/05/22
JP 2017-195028 A	2017/10/26	없음	
KR 10-2008-0024597 A	2008/03/19	KR 10-1175375 B1	2012/08/20
		KR 10-2012-0083251 A	2012/07/25