

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 6월 9일 (09.06.2022)

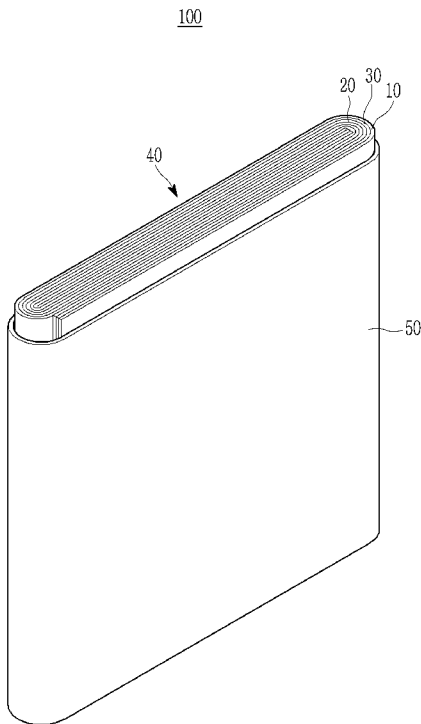


(10) 국제공개번호
WO 2022/119210 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 10/0567* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2021/017224
- (22) 국제출원일: 2021년 11월 23일 (23.11.2021)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2020-0168920 2020년 12월 4일 (04.12.2020) KR
- (71) 출원인: 삼성에스디아이 주식회사 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) [KR/KR]; 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자: 강윤석 (KANG, Yoon-Sok); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 김영수 (KIM, Youngsoo); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 박진환 (PARK, Jinhwan); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 홍석기 (HONG, Suk-Gi); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR). 황태현 (HWANG, Taehyun); 17084 경기도 용인시 기흥구 공세로 150-20, Gyeonggi-do (KR).
- (74) 대리인: 팬코리아특허법인 (PANKOREA PATENT AND LAW FIRM); 06234 서울시 강남구 논현로85길 70, 13층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 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).

(54) Title: RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지



(57) Abstract: The present invention relates to a rechargeable lithium battery, the battery comprising: a positive electrode; a negative electrode; and an electrolyte comprising a smoothing additive having a reduction potential of at least -0.5V but less than 0.9V.

(57) 요약서: 리튬 이차 전지에 관한 것으로서, 상기 전지는 양극, 음극 및 환원 전위가 -0.5V 이상, 0.9V 미만인 평탄화 첨가제를 포함하는 전해질을 포함한다.



WO 2022/119210 A1

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량이면서도 상대적으로 고용량인 이차 전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차 전지는 경량이고 에너지 밀도가 높기 때문에 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차 전지의 성능 향상을 위한 연구개발이 활발하게 진행되고 있다.
- [3] 최근 보다 높은 에너지 밀도를 갖는 리튬 이차 전지가 요구되고 있고, 이에, 이러한 음극의 음극 활물질로 비용량이 높고(약 3860mAh/g), 전압이 낮은(약 -3.04V vs. SHE)인 리튬이 기대되고 있다. 그러나 리튬 금속을 음극에 적용하는 경우, 리튬 금속이 반응성이 커서, 물과 폭발적으로 반응하고, 대기 중의 산소와도 반응하여 일반적인 환경에서 제조 및 이용이 어려운 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 일 구현예는 사이클 수명 특성이 우수한 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [5] 일 구현예는 양극 음극 및 환원 전위가 -0.5V 이상, 0.9V 미만인 평탄화 첨가제를 포함하는 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [6] 상기 평탄화 첨가제는 부틴디올(butyndiol), 티오우레아(thiourea), 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [7] 상기 평탄화 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 100 중량%에 대하여 5 중량% 이하일 수 있고, 0.01 중량% 내지 5 중량%일 수도 있다.
- [8] 상기 전해질은 리튬염 및 비수성 유기 용매를 더욱 포함할 수 있다.
- [9] 상기 음극은 전류 집전체를 포함할 수 있다.
- [10] 상기 음극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체 상에 위치하는 고분자를 포함하는 코팅층을 포함할 수도 있다. 상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자일 수 있으며, 그 예로 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [11] 상기 코팅층은 LiF를 더욱 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [12] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 우수한 사이클 수명 특성을 나타낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [13] 도 1은 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지를 개략적으로 나타낸 도면.
발명의 실시를 위한 최선의 형태
- [14] 이하, 본 발명의 구현예를 상세하게 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로서, 이에 의해 본발명이 제한되지 않으며, 본 발명은 후술한 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [15] 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 전해질을 포함하며, 이때, 상기 전해질은 환원 전위, 즉 리튬 이온에 대한 환원 전위(vs. Li/Li⁺)가 -0.5 V 이상, 0.9 미만인 평탄화 첨가제를 포함한다.
- [16] 상기 평탄화 첨가제로는 부틴디올, 티오우레아, 또는 이들의 조합일 수 있다. 이러한 평탄화 첨가제는 리튬 이차 전지의 작동 전압 범위 내에서 분해가 발생하지 않고, 또한 충방전시 음극 표면에 흡착 및 탈착이 반복적으로 일어날 수 있는 화합물이다.
- [17] 일반적으로 리튬 이차 전지를 충방전시 양극에서 발생하는 리튬 이온이 전해질을 통하여 음극쪽으로 이동하여, 음극 표면에 증착될 때, 음극 표면에 균일하게 흡착되는 것이 아니고, 돌출 부위를 형성하면서, 상부가 뾰족한 산 형태로 흡착될 수 있다. 이 경우, 이러한 돌출 부위로 전류가 집중됨에 따라, 이 돌출 부위로 리튬 이온의 증착이 보다 가속화되어, 산 꼭대기가 점점 증가하게 되고, 이에 안전성이 저하되고, 비가역 용량, 즉 용량 손실이 발생하므로, 사이클 수명 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [18] 이에 대하여, 일 구현예에 따른 전지는 음극 표면이 불균일하여 전류가 불룩한 부분에 집중되더라도, 전해질에 포함된 평탄화 첨가제가 리튬 이온보다 먼저 불룩한 부분에 흡착될 수 있고, 이에 리튬 이온은 음극 표면의 불룩한 부분이 아닌 부분에 흡착되게 된다. 이는 평탄화 첨가제로 환원 전위가 -0.5V 이상, 0.9V 미만으로, 리튬 이온에 비하여 환원 전위가 낮은 화합물을 사용하므로, 충방전시 전류 집전체가 리튬 이온에 의해 환원되는 것을 늦춰줄 수 있기 때문이다.
- [19] 따라서, 만약 평탄화 첨가제로 환원 전위가 상기 범위를 벗어나는 물질을 사용하는 경우에는 일 구현예에 따른 효과를 얻을 수 없다.
- [20] 이와 같이, 평탄화 첨가제가 음극 표면의 불룩한 부분에, 리튬 이온은 그 외의 부분에 흡착되면서, 실질적으로 요철이 없는 평탄한 음극 표면이 형성될 수 있다. 이에 충방전에 따른 음극 열화를 방지할 수 있어, 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다.
- [21] 상기 음극으로 음극 활물질을 포함하지 않는 통상 무음극(anodeless, anode-free) 전지용 음극인 전류 집전체만을 사용할 수도 있고, 전류 집전체 및 상기 전류 집전체 상에 위치하는 고분자를 포함하는 코팅층을 사용할 수도 있다. 상기 평탄화 첨가제를 사용함에 따른 효과는 무음극 전지용 음극에서 보다 크게 나타날 수 있다. 이는 무음극 전지는 음극 활물질을 포함하지 않기 때문에, 충전 초기부터 리튬 이온의 흡착에 따른 산 형태의 요철이 생성될 가능성이 더욱 크기

때문이다.

- [22] 상기 전해질에서 평탄화 첨가제의 함량은 전해질 전체 100 중량%에 대하여 5 중량% 이하일 수 있고, 0.01 중량% 내지 5 중량%일 수 있으며, 0.1 중량% 내지 5 중량%일 수도 있고, 0.1 중량% 내지 0.5 중량%일 수도 있다. 평탄화 첨가제의 함량이 상기 범위에 포함되는 경우, 평탄화 첨가제를 사용함에 따른 사이클 수명 특성 향상 효과를 보다 효과적으로 얻을 수 있다.
- [23] 상기 무음극 전지용 음극에서, 상기 코팅층에 포함되는 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자일 수 있다. 상기 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP) 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [24] 이러한 무음극 전지는 음극 활물질을 사용하지 않기에 경제적이며, 에너지 밀도면에서도 장점이 있는 전지이다. 또한, 리튬 이차 전지를 충방전시 양극 활물질로부터 방출된 리튬 이온이 음극 전류 집전체에 증착이 되어, 음극 전류 집전체에 증착된 리튬을 음극 활물질로 사용하는 것이다. 즉, 충방전시 양극 활물질로부터 방출되는 리튬이 세퍼레이터 및 코팅층을 통과하여, 전류 집전체에 쌓이면서, 전류 집전체와 코팅층 사이에 위치하게 된다. 따라서, 리튬을 활물질로 사용하여 고용량, 낮은 전압 특성을 가지면서도 전지 조립시 리튬 금속을 사용하는 것이 아니기에, 전지 조립시 안전성을 확보할 수 있다.
- [25] 일 구현예에 따른 코팅층은 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자를 포함하며, 또한 LiF를 더욱 포함할 수도 있다. 이와 같이, 상기 코팅층이 LiF를 더욱 포함하는 경우, 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자만을 포함하는 층에 비하여, 유전 상수가 높고, 계면 저항이 낮으며, 국부적인 전류 밀도(local current density)를 보다 감소시킬 수 있다. 이에, 충방전시 양극 활물질로부터 방출되어 음극으로 이동하는 리튬 이온이 코팅층을 잘 통과할 수 있고, 이에 리튬이 음극의 전류 집전체에 매우 균일하게 쌓일 수 있으며, 리튬 덴드라이트 성장을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [26] 만약, 리튬이 전류 집전체에 쌓일 때, 리튬 덴드라이트가 형성되는 경우, 방전시 전도성 연결이 끊어지면, 충방전 반응에 참여하지 않는 데드 리튬(dead Li)이 되고, 결과적으로 용량 및 사이클 수명이 열화될 수 있다. 또한 리튬 덴드라이트가 계속 성장하는 경우, 세퍼레이터를 통과하여 양극과 직접 접촉할 수도 있어, 단락과 열폭주가 발생하여 안전성 측면에서 적절하지 않다.
- [27] 이에 대하여, 일 구현예에 따른 코팅층을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극은 리튬 덴드라이트 성장을 효과적으로 억제할 수 있기에, 리튬 덴드라이트 형성에 따른 문제점을 효과적으로 방지할 수 있다. 또한, 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있기에 평탄화 첨가제와 함께 사용할 경우 더욱 개선된 성능을 볼 수 있다.
- [28] 이러한 음극을 포함하는 리튬 이차 전지를 방전하는 경우, 전류 집전체와 코팅층 사이에 위치하는 리튬 이온이 양극쪽으로 이동하게 되고, 이에 코팅층은 전류 집전체와 접촉하게 된다. 일 구현예에 따른 코팅층은 기계적 강도가

우수함에 따라 충방전이 반복되어도 구조를 잘 유지할 수 있어, 안정적인 충방전이 가능하며, 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

- [29] 상기 코팅층의 두께는 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있으며, $1\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$ 일 수 있으며, $1\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 일 수도 있다. 코팅층의 두께가 이 범위에 포함되는 경우, 양극 활물질로부터 이동한 리튬을 전류 집전체에 균일하게 증착시킬 수 있고, 사이클 수명 특성 향상 효과 등을 얻을 수 있다.
- [30] 상기 전류 집전체로는 구리 박(foil), 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [31] 일 구현예에서, 음극으로, 전류 집전체에 코팅층이 형성된 것을 사용하는 경우, 이 음극은 전류 집전체에 코팅층 조성물을 코팅하여 제조될 수 있다. 상기 코팅층 조성물은 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 및 LiF를 용매 중에서 혼합하여 제조할 수 있다. 이 용매로는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자 및 LiF를 잘 용해시킬 수 있는 것을 사용할 수 있으며, 그 예로 2-하이드록시프로필 메타크릴아미드(HPMA), 2,4,6-트리메틸페놀(TMP), N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸아세트아미드(DMAc), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO) 또는 이들의 조합을 들 수 있다.
- [32] 상기 혼합 공정은 불밀 공정으로 실시할 수 있다. 또한, 상기 혼합 공정에서, 폴리비닐리덴 플루오라이드와 LiF의 혼합비는 적절하게 조절할 수 있으며, 용매에 포함되는 고형분 함량도 적절하게 조절할 수 있다.
- [33] 상기 코팅 공정은 닥터 블레이드 등의 통상적인 코팅 공정으로 실시할 수 있다.
- [34] 상기 코팅 공정을 실시한 후, 건조 공정을 실시할 수 있다. 이 건조 공정은 25°C 내지 80°C 에서 실시할 수 있다. 건조 공정을 이 온도 범위에서 실시하는 경우, 코팅층 구성 변성을 주지 않으면서, 용매를 실질적으로 완전하게 건조시킬 수 있어 적절하다. 상기 건조 공정에 대한 시간은 특별하게 한정할 필요는 없으나, 예를 들어 2시간 내지 12시간 동안 실시할 수 있다.
- [35] 상기 리튬 이차 전지를 화성 충방전(formation charge and discharge)을 실시하면, 리튬 이온이 양극에서 방출되어 음극으로 이동하게 되고, 음극의 전류 집전체에 쌓이게 되어, 전류 집전체 상에 리튬 금속 함유층이 형성될 수 있다. 만약, 음극으로 전류 집전체와 이 전류 집전체에 코팅층이 형성된 것을 사용하는 경우, 리튬 금속 함유층은 전류 집전체와 코팅층 사이에 형성될 수 있다.
- [36] 이에, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지에서, 음극은 전류 집전체 및 리튬 금속 함유층을 포함할 수 있고, 또는 전류 집전체, 리튬 금속 함유층 및 코팅층을 포함할 수도 있다. 상기 화성 충방전은 0.05C 내지 1C 로 1회 내지 3회 실시할 수 있다.
- [37] 상기 음극에서, 리튬 금속 함유층의 두께는 대극, 예를 들어 양극에 포함되어 있는 리튬의 함량에 따라 적절하게 조절될 수 있으며, 예를 들면, $0\mu\text{m}$ 초과, $100\mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 또한, 이러한 리튬 금속 함유층의 두께는 충방전 정도에 따라

상기 두께 범위 내에서 조정될 수 있다.

[38] 상기 양극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체에 형성되는 양극 활물질층을 포함한다.

[39] 상기 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 보다 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다. $Li_aA_{1-b}X_bD_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5$); $Li_aA_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c$ ($0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c$ ($0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cD_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < \alpha \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-\alpha}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < \alpha \leq 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_\alpha$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-\alpha}T_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.5, 0 < \alpha < 2$); $Li_aNi_bE_cG_dO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1$); $Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1$); $Li_aNiG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aCoG_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-b}G_bO_2$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_2G_bO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1$); $Li_aMn_{1-g}G_gPO_4$ ($0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq g \leq 0.5$); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$ $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); Li_aFePO_4 ($0.90 \leq a \leq 1.8$)

[40] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된다.

[41] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에

이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

- [42] 상기 양극에서, 상기 양극 활물질의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 85 중량% 내지 99 중량%일 수 있다.
- [43] 일 구현예에 있어서, 상기 양극 활물질층은 바인더 및 도전제를 더욱 포함할 수 있다. 이때, 상기 바인더의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 0.3 중량% 내지 5 중량%일 수 있고, 상기 도전제의 함량은 양극 활물질층 전체 중량에 대하여 0.5 중량% 내지 10 중량%일 수 있다.
- [44] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 전류 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다. 바인더의 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [45] 상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하다. 도전제의 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 들 수 있다.
- [46] 상기 전류 집전체로는 AI을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [47] 상기 전해질은 비수성 유기 용매 및 리튬염을 더욱 포함할 수 있다.
- [48] 상기 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다.
- [49] 상기 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양자성 용매를 사용할 수 있다.
- [50] 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 비닐에틸렌 카보네이트 등이 사용될 수 있다. 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, t-부틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone),

카프로락톤(caprolactone) 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디에틸 에테르, 디부틸 에테르, 테트라글라이ม์, 디글라이ม์, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 2,5-디메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있다. 또한, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다)로 표현되는 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란, 1,4-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설폴란(sulfolane)류, 설픽사이드류 등이 사용될 수 있다.

[51] 또한, 상기 비수성 유기 용매로 트리메틸 포스페이트, 트리에틸 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스파이트 또는 이들의 조합의 인계 용매를 포함할 수 있으며, 디메틸설포, 에틸메틸설포 또는 이들의 조합의 설포류 용매를 포함할 수도 있다.

[52] 상기 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

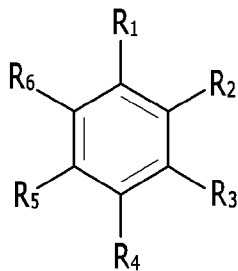
[53] 또한, 상기 카보네이트계 용매의 경우, 환형(cyclic)카보네이트와 사슬형(chain) 카보네이트를 혼합하여 사용하는 것이 좋다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 1:1 내지 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.

[54] 상기 유기용매는 상기 카보네이트계 용매에 방향족 탄화수소계 유기용매를 더 포함할 수도 있다. 이때 상기 카보네이트계 용매와 방향족 탄화수소계 유기용매는 1:1 내지 30:1의 부피비로 혼합될 수 있다.

[55] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매로는 하기 화학식 1의 방향족 탄화수소계 화합물이 사용될 수 있다.

[56] [화학식 1]

[57]



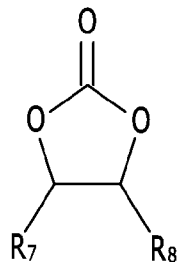
[58] (상기 화학식 1에서, R₁ 내지 R₆는 서로 동일하거나 상이하며 수소, 할로젠, 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 할로알킬기 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서

선택되는 것이다.)

- [59] 상기 방향족 탄화수소계 유기용매의 구체적인 예로는 벤젠, 플루오로벤젠, 1,2-디플루오로벤젠, 1,3-디플루오로벤젠, 1,4-디플루오로벤젠, 1,2,3-트리플루오로벤젠, 1,2,4-트리플루오로벤젠, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠, 1,3-디클로로벤젠, 1,4-디클로로벤젠, 1,2,3-트리클로로벤젠, 1,2,4-트리클로로벤젠, 아이오도벤젠, 1,2-디아이오도벤젠, 1,3-디아이오도벤젠, 1,4-디아이오도벤젠, 1,2,3-트리아이오도벤젠, 1,2,4-트리아이오도벤젠, 톨루엔, 플루오로톨루엔, 2,3-디플루오로톨루엔, 2,4-디플루오로톨루엔, 2,5-디플루오로톨루엔, 2,3,4-트리플루오로톨루엔, 2,3,5-트리플루오로톨루엔, 클로로톨루엔, 2,3-디클로로톨루엔, 2,4-디클로로톨루엔, 2,5-디클로로톨루엔, 2,3,4-트리클로로톨루엔, 2,3,5-트리클로로톨루엔, 아이오도톨루엔, 2,3-디아이오도톨루엔, 2,4-디아이오도톨루엔, 2,5-디아이오도톨루엔, 2,3,4-트리아이오도톨루엔, 2,3,5-트리아이오도톨루엔, 자일렌, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것이다.
- [60] 상기 전해질은 전지 수명을 향상시키기 위하여 비닐렌 카보네이트 또는 하기 화학식 2의 에틸렌 카보네이트계 화합물을 수명 향상 첨가제로 더욱 포함할 수도 있다.

[61] [화학식 2]

[62]



- [63] (상기 화학식 2에서, R₇ 및 R₈은 서로 동일하거나 상이하며, 수소, 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되며, 상기 R₇과 R₈ 중 적어도 하나는 할로젠기, 시아노기(CN), 니트로기(NO₂) 및 불소화된 탄소수 1 내지 5의 알킬기로 이루어진 군에서 선택되나, 단 R₇ 및 R₈가 모두 수소는 아니다.)
- [64] 상기 에틸렌 카보네이트계 화합물의 대표적인 예로는 디플루오로 에틸렌카보네이트, 클로로에틸렌 카보네이트, 디클로로에틸렌 카보네이트, 브로모에틸렌 카보네이트, 디브로모에틸렌 카보네이트, 니트로에틸렌 카보네이트, 시아노에틸렌 카보네이트 또는 플루오로에틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 이러한 수명 향상 첨가제를 더욱 사용하는 경우 그 사용량은 적절하게 조절할 수 있다.
- [65] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의

리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ (리튬 비스플루오로설포닐이미드(lithiumbis(fluorosulfonyl)imide: LiFSI), 튜 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: LiTFSI), $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , LiPO_2F_2 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수임), 리튬 디플루오로(비스옥살라토 포스페이트(lithium difluoro(bisoxalato) phosphate), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithiumbis(oxalato) borate: LiBOB) 및 리튬 디플루오로(옥살라토 보레이트(lithium difluoro(oxalato) borate, LiDFOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬염의 농도는 0.1M 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.

- [66] 상기 전해질은 LiNO_3 를 첨가제로 더욱 포함할 수 있으며, 이러한 첨가제의 함량은 전해질 전체 100 중량%에 대하여 0 중량% 초과, 2 중량% 이하일 수 있으며, 0.1 중량% 내지 0.5 중량%일 수도 있다. 전해질이 LiNO_3 를 더욱 포함하는 경우, 충전시 음극 전류 집전체에 리튬이 증착될 때, 더욱 안정적인 리튬층을 형성하는 장점이 있다.
- [67] 리튬 이차 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.
- [68] 도 1에 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지의 분해 사시도를 나타내었다. 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 각형인 것을 예로 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니며, 원통형, 파우치형 등 다양한 형태의 전지에 적용될 수 있다.
- [69] 도 1을 참고하면, 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지(100)는 양극(10)과 음극(20) 사이에 세퍼레이터(30)를 개재하여 권취된 전극 조립체(40)와, 상기 전극 조립체(40)가 내장되는 케이스(50)를 포함할 수 있다. 상기 양극(10), 상기 음극(20) 및 상기 세퍼레이터(30)는 전해액(미도시)에 함침되어 있을 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [70] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러한 하기한 실시예는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

- [71] (실시예 1)
- [72] 0.6M 리튬 디플루오로(옥살라토) 보레이트(LiDFOB)와 0.6M LiBF₄가 용해된 플루오로에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트(DEC) 혼합용매 (1:2 부피비)에, 부틴디올(환원 전위(vs. Li/Li⁺): 0.2V) 평탄화 첨가제를 첨가하여 전해질을 제조하였다. 상기 부틴디올 평탄화 첨가제 함량은 전해액 전체 100 중량%에 대하여 0.1 중량%로 하였다.
- [73] 음극으로는 구리 박(foil) 전류 집전체를 사용하였다
- [74] LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ 양극 활물질, 케첸 블랙 도전제 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 N-메틸 피롤리돈 용매 중에서 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 Al 포일에 도포, 건조 및압연하는 통상의 방법으로 5mAh/cm²의 용량을 갖는 양극을 제조하였다.
- [75] 상기 전해질과 상기 음극 및 상기 양극을 이용하여 통상의 방법으로 반쪽 전지를 제조하였다.
- [76] (실시예 2)
- [77] 평탄화 첨가제로 부틴디올 0.1 중량% 대신에, 티오우레아(환원 전위(vs. Li/Li⁺): 0.1V) 0.1 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 전해질을 제조하였다.
- [78] 상기 전해질과 상기 실시예 1에서 제조된 음극 및 양극을 이용하여 통상의 방법으로 반쪽 전지를 제조하였다.
- [79] (비교예 1)
- [80] 평탄화 첨가제를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 전해질을 제조하였다.
- [81] 상기 전해질과 상기 실시예 1에서 제조된 음극 및 양극을 이용하여 통상의 방법으로 반쪽 전지를 제조하였다.
- [82] (비교예 2)
- [83] 평탄화 첨가제로 부틴디올 0.1 중량% 대신에, 벤조트리아졸(환원 전위(vs. Li/Li⁺): 0.9V) 0.1 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 전해질을 제조하였다.
- [84] 상기 전해질과 상기 실시예 1에서 제조된 음극 및 양극을 이용하여 통상의 방법으로 반쪽 전지를 제조하였다.
- [85] (비교예 3)
- [86] 평탄화 첨가제로 부틴디올 0.1 중량% 대신에, 사카린(환원 전위(vs. Li/Li⁺): 1.4V) 0.1 중량%를 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 전해질을 제조하였다.
- [87] 상기 전해질과 상기 실시예 1에서 제조된 음극 및 양극을 이용하여 통상의 방법으로 반쪽 전지를 제조하였다.
- [88] (비교예 4)
- [89] 평탄화 첨가제로 부틴디올 0.1 중량% 대신에, 큐마린(환원 전위(vs. Li/Li⁺):

1.3V) 0.1 중량%를사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 실시하여, 전해질을 제조하였다.

[90] 상기 전해질과 상기 실시예 1에서 제조된 음극 및 양극을 이용하여 통상의 방법으로 반쪽 전지를 제조하였다.

[91] 실험예 1: 용량 유지율 평가

[92] 상기 실시예 1 내지 2, 및 상기 비교예 1 내지 4에 따라 제조된 반쪽 전지를 0.1C로 1회 화성 충방전을 실시하였다. 화성 충방전을 실시한 전지를 0.2C 충전/0.5C 방전의 충방전을 100회 실시하였다. 1회 방전 용량에 대한 100회 방전 용량비를 구하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[93] [표1]

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3	비교예 4
용량유지율(%)	85.8	85.2	84.6	82.1	80.1	82.2

[94]

[95] 상기 표 1에 나타낸 것과 같이, 평탄화 첨가제로 환원 전위가 0.9V 미만인 부탄디올 또는 티오우레아를 사용한 실시예 1 및 2의 용량 유지율이, 평탄화 첨가제를 사용하지 않은 비교예 1 및 환원 전위가 0.9V 이상인 평탄화 첨가제를 사용한, 비교예 2 내지 4보다 매우 우수한 결과가 얻어졌음을 알 수 있다.

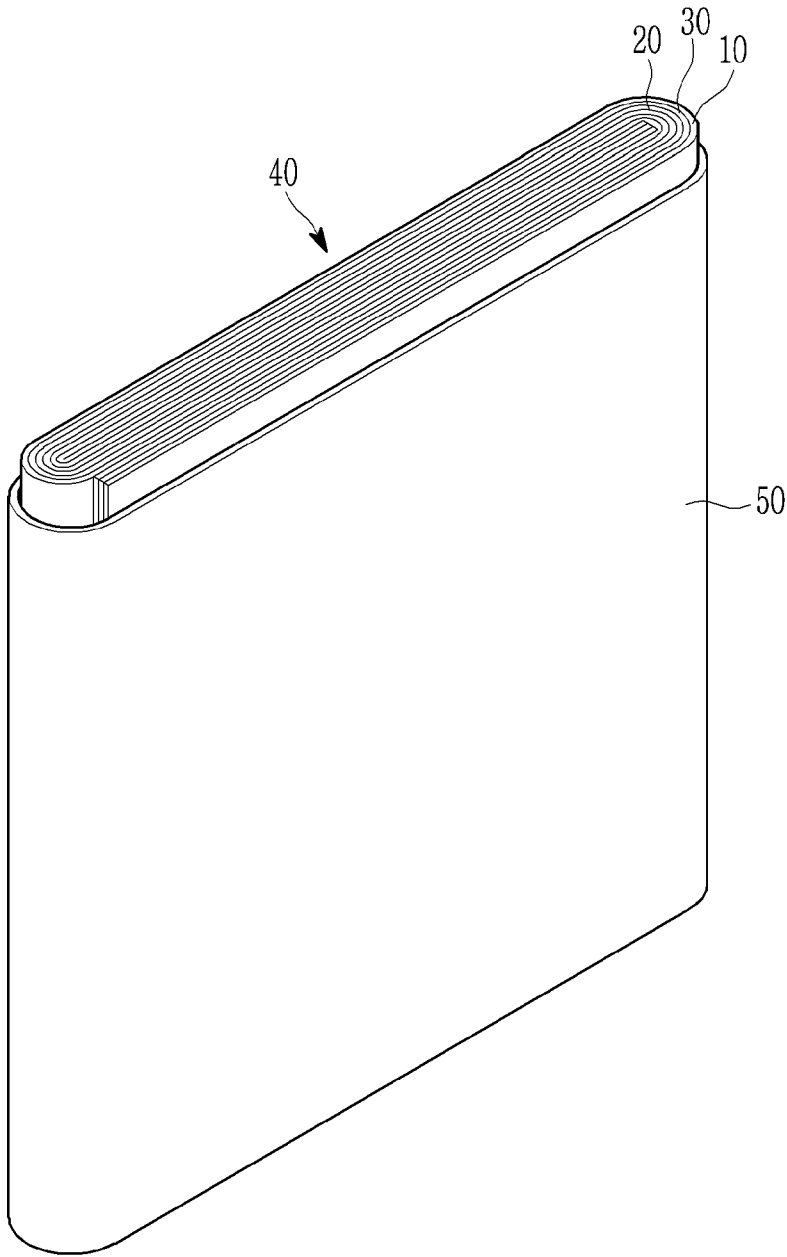
[96] 이상을 통해 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

청구범위

- [청구항 1] 양극;
음극; 및
환원 전위가 $-0.5V$ 이상, $0.9V$ 미만인 평탄화 첨가제를 포함하는 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 평탄화 첨가제는 부틴디올, 티오우레아, 또는 이들의 조합인 리튬 이차 전지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 평탄화 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 100 중량%에 대하여 5 중량% 이하인 리튬 이차 전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 평탄화 첨가제의 함량은 상기 전해질 전체 100 중량%에 대하여 0.01 중량% 내지 5 중량%인 리튬 이차 전지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전해질은 리튬염 및 비수성 유기 용매를 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 음극은 전류 집전체를 포함하는 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 음극은 전류 집전체 및 이 전류 집전체 상에 위치하는 고분자를 포함하는 코팅층을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드계 고분자인 리튬 이차 전지.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,
상기 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드 및 헥사플루오로프로필렌 공중합체(PVdF-HFP) 또는 이들의 조합인 리튬 이차 전지.
- [청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 코팅층은 LiF를 더욱 포함하는 것인 리튬 이차 전지.

[도 1]

100



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/017224

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/05(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0565(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/86(2006.01); H01M 4/96(2006.01); H01M 8/02(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), STN (Registry, Caplus) & keywords: 평탄화 첨가제(surface-smoothing additive), 전해질(electrolyte), 코팅층(coating layer), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 불화리튬(LiF)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-0413734 B1 (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 January 2004 (2004-01-13) See claims 1 and 9; paragraphs [0019]-[0021], [0031] and [0052]; and example 5.	1-6
Y		7-10
Y	KR 10-2009-0091659 A (LG CHEM, LTD.) 28 August 2009 (2009-08-28) See claim 1; and paragraphs [0017]-[0019].	7-10
X	KR 10-0263849 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 16 August 2000 (2000-08-16) See claim 1; paragraphs [0010] and [0012]; example 2; and table 1.	1-6
Y	KR 10-2020-0052707 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 15 May 2020 (2020-05-15) See claims 6 and 12.	7-9
<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 02 March 2022		Date of mailing of the international search report 02 March 2022
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

International application No.

PCT/KR2021/017224

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2012-212541 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 01 November 2012 (2012-11-01) See entire document.	1-10
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/017224

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
KR	10-0413734	B1	13 January 2004	KR 10-2003-0075101	A	22 September 2003
KR	10-2009-0091659	A	28 August 2009	CN 101960651	A	26 January 2011
				CN 101960651	B	08 January 2014
				JP 2011-513912	A	28 April 2011
				JP 5687496	B2	18 March 2015
				KR 10-1196798	B1	05 November 2012
				KR 10-1258155	B1	25 April 2013
				KR 10-2012-0068790	A	27 June 2012
				US 2011-0177388	A1	21 July 2011
				US 8609273	B2	17 December 2013
				WO 2009-107964	A2	03 September 2009
				WO 2009-107964	A3	03 December 2009
KR	10-0263849	B1	16 August 2000	DE 19839244	A1	18 March 1999
				GB 2328786	A	03 March 1999
				JP 11-126633	A	11 May 1999
				KR 10-0277786	B1	01 February 2001
				KR 10-0530776	B1	17 February 2006
				KR 10-1999-0020922	A	25 March 1999
				KR 10-1999-0085712	A	15 December 1999
				KR 10-1999-0085715	A	15 December 1999
KR	10-2020-0052707	A	15 May 2020	CN 111162276	A	15 May 2020
				US 2020-0144599	A1	07 May 2020
JP	2012-212541	A	01 November 2012	None		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/0567(2010.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/0567(2010.01); H01M 10/05(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0565(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/86(2006.01); H01M 4/96(2006.01); H01M 8/02(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), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 평탄화 첨가제(surface-smoothing additive), 전해질(electrolyte), 코팅층(coating layer), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 불화리튬(LiF)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-0413734 B1 (한국과학기술연구원) 2004.01.13 청구항 1, 9; 단락 [0019]-[0021], [0031], [0052]; 실시예 5	1-6
Y		7-10
Y	KR 10-2009-0091659 A (주식회사 엘지화학) 2009.08.28 청구항 1; 단락 [0017]-[0019]	7-10
X	KR 10-0263849 B1 (삼성에스디아이주식회사) 2000.08.16 청구항 1; 단락 [0010], [0012]; 실시예 2; 표 1	1-6
Y	KR 10-2020-0052707 A (삼성전자주식회사 등) 2020.05.15 청구항 6, 12	7-9
A	JP 2012-212541 A (HONDA MOTOR CO., LTD.) 2012.11.01 전체 문헌	1-10
<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	
2022년03월02일(02.03.2022)	2022년03월02일(02.03.2022)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대 전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-0413734 B1	2004/01/13	KR 10-2003-0075101 A	2003/09/22
KR 10-2009-0091659 A	2009/08/28	CN 101960651 A	2011/01/26
		CN 101960651 B	2014/01/08
		JP 2011-513912 A	2011/04/28
		JP 5687496 B2	2015/03/18
		KR 10-1196798 B1	2012/11/05
		KR 10-1258155 B1	2013/04/25
		KR 10-2012-0068790 A	2012/06/27
		US 2011-0177388 A1	2011/07/21
		US 8609273 B2	2013/12/17
		WO 2009-107964 A2	2009/09/03
		WO 2009-107964 A3	2009/12/03
KR 10-0263849 B1	2000/08/16	DE 19839244 A1	1999/03/18
		GB 2328786 A	1999/03/03
		JP 11-126633 A	1999/05/11
		KR 10-0277786 B1	2001/02/01
		KR 10-0530776 B1	2006/02/17
		KR 10-1999-0020922 A	1999/03/25
		KR 10-1999-0085712 A	1999/12/15
		KR 10-1999-0085715 A	1999/12/15
KR 10-2020-0052707 A	2020/05/15	CN 111162276 A	2020/05/15
		US 2020-0144599 A1	2020/05/07
JP 2012-212541 A	2012/11/01	없음	