

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2020년 7월 30일 (30.07.2020)



(10) 국제공개번호
WO 2020/153822 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2020/001232
- (22) 국제출원일: 2020년 1월 23일 (23.01.2020)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2019-0009467 2019년 1월 24일 (24.01.2019) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 정도화 (JUNG, Do Hwa); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 노태균 (NOH, Tae Gyun); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김기웅 (KIM,

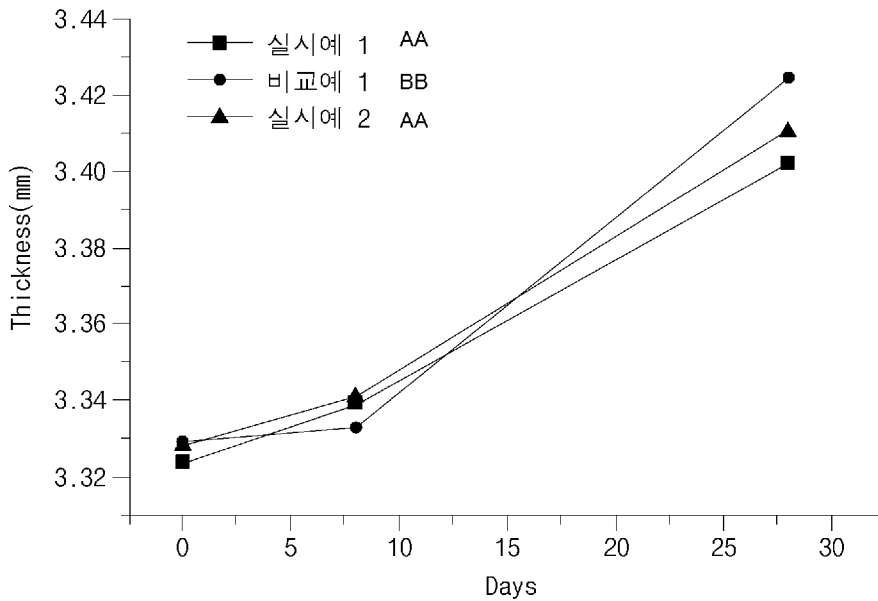
Ki Woong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이우철 (LEE, Woo Sirl); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이윤재 (LEE, Yoon Jae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 송정환 (SONG, Jung Whan); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).

(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,

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지



AA ... Example
BB ... Comparative example

(57) Abstract: The present invention provides a lithium secondary battery comprising: a positive electrode comprising aluminum-doped bimodal lithium cobalt oxide which comprises a first lithium cobalt oxide and a second lithium cobalt oxide having different average particle sizes (D_{50}) from each other; a negative electrode comprising a bimodal graphite which comprises a first graphite and a second graphite having different average particle sizes (D_{50}) from each other; and a first additive which is a nitrile-based compound, wherein the first lithium cobalt oxide and the second lithium cobalt oxide each independently comprise aluminum with a concentration of 2500 to 4000 ppm.



WO 2020/153822 A1

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).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(57) 요약서: 본 발명은 평균 입경(D₅₀)이 서로 다른 제1리튬 코발트 산화물 및 제2리튬 코발트 산화물을 포함하고, 알루미늄이 도핑된 바이모달 리튬 코발트 산화물을 포함하는 양극; 평균 입경(D₅₀)이 서로 다른 제1흑연 및 제2흑연을 포함하는 바이모달 흑연을 포함하는 음극; 및 니트릴계 화합물인 제1첨가제를 포함하고, 상기 제1리튬 코발트 산화물 및 제2리튬 코발트 산화물은 각각 독립적으로 알루미늄을 2500 ppm 내지 4000 ppm의 농도로 포함하는 것인 리튬 이차 전지를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 관련 출원(들)과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2019년 01월 24일자 한국 특허 출원 제2019-0009467호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3]
- [4] 기술분야
- [5] 본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 저항특성이 개선된 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [6] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 예를 들어, 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차까지 에너지 저장 기술의 적용분야가 확대되면서 에너지 저장 기술의 연구 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 에너지 저장 기술 분야에서 가장 주목받는 분야이며, 전기화학소자 중에서도 충방전이 가능한 이차 전지에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다.
- [7] 이러한 이차 전지 중 리튬 이차 전지는 수용액(전해액)을 사용하는 재래식 전지에 비해 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점을 가지므로, 에너지 저장 기술이 필요한 다양한 분야에서 널리 사용되고 있다.
- [8] 최근에는 특히, 휴대폰과 같이 포터블 기기 사용량이 많아지면서 소형 리튬 이차 전지에 대한 수요가 급증하고 있으며, 소형 리튬 이차 전지의 고전압화, 고용량화에 대한 연구 또한 집중되고 있다.
- [9] 일반적으로, 소형 리튬 이차 전지의 고전압화, 고용량화를 위해서는 전극의 압연율을 높이거나, 전해질에 염을 더 추가하는 방법 등을 사용하는데, 소형 리튬 이차 전지의 경우, 상기와 같은 조치에 의하여 전지 내부 저항의 증가로 인해 사용 도중 갑자기 전원이 꺼지는 등의 문제점이 종종 발생한다.
- [10] 따라서, 리튬 이차 전지의 경우, 높은 전압에서 구동되는 경우에도, 갑작스런 전원 꺼짐 현상 등을 억제할 수 있도록, 내부 저항이 감소된 리튬 이차 전지에 대한 연구가 필요한 실정이다.
- [11] 선행기술문헌
- [12] 한국 특허공개공보 제10-2013-0125236호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 고온 조건이나 고전압

조건 하에서도 전지 내부 저항이 증가하는 것을 억제시킬 수 있는 리튬 이차 전지를 제공하기 위한 것이다.

과제 해결 수단

- [14] 일 구현예에 따르면, 본 발명은 평균 입경(D_{50})이 서로 다른 제1리튬 코발트 산화물 및 제2리튬 코발트 산화물을 포함하는 양극; 평균 입경(D_{50})이 서로 다른 제1흑연 및 제2흑연을 포함하는 음극; 및 니트릴계 화합물인 제1첨가제를 포함하는 전해질을 포함하고, 상기 제1리튬 코발트 산화물 및 제2리튬 코발트 산화물은 각각 독립적으로 알루미늄을 2500 ppm 내지 4000 ppm의 농도로 포함할 수 있다.
- [15] 한편, 상기 제1리튬 코발트 산화물의 평균 입경(D_{50})은 1 μm 내지 4 μm 이고, 상기 제2 리튬 코발트 산화물의 평균 입경(D_{50})은 5 μm 내지 15 μm 일 수 있다.
- [16] 또한, 상기 제1흑연의 평균 입경(D_{50})은 5 μm 내지 14 μm 이고, 상기 제2흑연의 평균 입경(D_{50})은 15 μm 내지 25 μm 일 수 있다.
- [17] 또한, 상기 제1흑연 및 제2흑연은 인조 흑연일 수 있다.
- [18] 상기 전해질은 1.0M 내지 1.5M 농도의 리튬염을 포함할 수 있다.
- [19] 상기 제1첨가제는 상기 전해질 100 중량부에 대하여 2 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [20] 상기 제1첨가제는 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 부티로니트릴, 피멜로니트릴 및 헥산트리카보니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 1종 이상의 니트릴계 화합물을 포함할 수 있다.
- [21] 상기 전해질은 제2첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [22] 상기 제2첨가제는 환형 설통계 화합물 및 불소가 치환 또는 비치환된 환형 카보네이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [23] 상기 제2첨가제는 상기 전해질 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 15 중량부로 포함될 수 있다.
- [24] 한편, 본 발명에 따른 상기 리튬 이차 전지의 구동 전압은 4.2 V 내지 4.5V 일 수 있다.

발명의 효과

- [25] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지를 사용하는 경우, 고온 조건은 물론, 고전압 조건 하에서도 전지 내부 저항이 증가하는 것을 억제할 수 있어, 전지가 구동하는 도중 갑자기 전원이 꺼지는 현상을 미연에 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [26] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니다.
- [27] 도 1은 실험예 1에 따른 연속충전 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

[28] 도 2는 실험예 2에 따른 저항 평가 결과를 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[29] 이하, 본 발명에 대해 보다 자세히 설명한다.

[30] 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 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[31] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[32] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[33] 본 명세서에서, "입경 D_n "은, 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 $n\%$ 지점에서의 입경을 의미한다. 즉, D_{50} 은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 50% 지점에서의 입경이며, D_{90} 은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 90% 지점에서의 입경을, D_{10} 은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 10% 지점에서의 입경이다.

[34] 상기 D_n 은 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. 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 10%, 50% 및 90%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써, D_{10} , D_{50} 및 D_{90} 을 측정할 수 있다.

[35]

[36] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 평균 입경(D_{50})이 서로 다른 제1리튬 코발트 산화물 및 제2리튬 코발트 산화물을 포함하는 양극, 평균 입경(D_{50})이 서로 다른 제1흑연 및 제2흑연을 포함하는 음극 및 니트릴계 화합물인 제1첨가제를 포함하는 전해질을 포함한다. 이때, 상기 제1 리튬 코발트 산화물 및 제2리튬 코발트 산화물은 알루미늄을 각각 독립적으로 2500 ppm 내지 4000 ppm의 농도로 포함한다. 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 분리막을 더 포함할 수 있다.

[37] 이하, 본 발명의 리튬 이차 전지의 각 구성 성분에 대하여 설명한다.

[38]

[39] (1) 양극

- [40] 먼저, 본 발명에 따른 양극에 대하여 설명한다.
- [41] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질, 전극용 바인더, 전극용 도전재 및 용매 등을 포함하는 양극 활물질 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.
- [42] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 이때, 양극 집전체는, 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [43] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 코발트와 같은 금속 및 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 사용한다.
- [44] 본 발명의 경우, 상기 리튬 복합금속 산화물로서, 평균 입경(D_{50})이 서로 다른 제1리튬 코발트 산화물(LiCoO_2) 및 제2리튬 코발트 산화물(LiCoO_2)을 포함하고, 상기 제1 및 제2 리튬 코발트 산화물은 각각 독립적으로 알루미늄을 2500 ppm 내지 4000 ppm의 농도로 포함한다.
- [45] 평균 입경(D_{50})이 서로 다른 제1 및 제2 리튬 코발트 산화물을 사용하는 경우, 활물질 성분 간의 공극률을 줄일 수 있어 에너지 밀도를 증가시킬 수 있다.
- [46] 이때, 제1리튬 코발트 산화물의 평균 입경(D_{50})은 $1\ \mu\text{m}$ 내지 $4\ \mu\text{m}$ 이고, 상기 제2 리튬 코발트 산화물의 평균 입경(D_{50})은 $5\ \mu\text{m}$ 내지 $15\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 바람직하게 제1리튬 코발트 산화물의 평균 입경(D_{50})은 $1\ \mu\text{m}$ 내지 $3\ \mu\text{m}$ 이고, 상기 제2 리튬 코발트 산화물의 평균 입경(D_{50})은 $8\ \mu\text{m}$ 내지 $12\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 보다 바람직하게, 제1리튬 코발트 산화물의 평균 입경(D_{50})은 $2\ \mu\text{m}$ 내지 $3\ \mu\text{m}$ 이고, 상기 제2 리튬 코발트 산화물의 평균 입경(D_{50})은 $10\ \mu\text{m}$ 내지 $12\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기와 같이 각각의 평균 입경(D_{50})을 가지는 리튬 코발트 산화물을 혼합하여 사용하는 경우, 보다 효과적으로 활물질 성분 간의 공극률을 최소화 할 수 있어, 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.
- [47] 이때, 제1 및 제2 리튬 코발트 산화물은 알루미늄가 도핑되어 있는데, 알루미늄가 도핑되는 경우, 구조적으로 더 안정하여 Spinel-like한 구조로 변이되는 것을 막아주어 하여 고전압 조건 하에서도 저항이 상승하는 것을 억제할 수 있다.
- [48] 구체적으로, 상기 제1리튬 코발트 산화물 및 제2리튬 코발트 산화물은 각각 상기 알루미늄가 2500 ppm 내지 4000 ppm, 바람직하게는 2600 ppm 내지 4000 ppm, 보다 바람직하게는 2700 ppm 내지 4000 ppm 의 농도로 도핑될 수 있다. 상기 제1리튬 코발트 산화물 및 제2리튬 코발트 산화물에 상기 알루미늄이 상기 범위로 도핑되는 경우, 보다 안정적인 layered structure를 유지할 수 있다.
- [49] 상기 전극용 바인더는 양극 활물질과 전극 도전재 등의 결합과 양극 집전체에

대한 결합에 조력하는 성분이다. 구체적으로, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔테르 폴리머, 술폰화 에틸렌-프로필렌-디엔테르 폴리머, 스티렌-부타디엔 고무, 스티렌-부타디엔 고무-카르복시메틸셀룰로오즈(SBR-CMC), 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

- [50] 상기 전극용 도전재는 양극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분이다. 상기 전극용 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다. 시판되고 있는 도전재의 구체적인 예로는 아세틸렌 블랙 계열인 셰브론 케미칼 컴퍼니(Chevron Chemical Company)나 덴카 블랙(Denka Singapore Private Limited), 걸프 오일 컴퍼니(Gulf Oil Company) 제품 등, 케트젠블랙(Ketjenblack), EC 계열(아르막 컴퍼니(Armak Company) 제품), 불칸(Vulcan) XC-72(캐보트 컴퍼니(Cabot Company) 제품) 및 슈퍼(Super) P(Timcal 사 제품) 등이 있다.

- [51] 상기 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 슬러리 중의 고형분 농도가 10 중량% 내지 60 중량%, 바람직하게 20 중량% 내지 50 중량%가 되도록 포함될 수 있다.

[52]

[53] **(2) 음극**

[54] 다음으로, 본 발명에 따른 음극에 대하여 설명한다.

[55] 상기 음극은, 예를 들어, 음극 집전체 상에 음극 활물질, 전극용 바인더, 전극용 도전재 및 용매 등을 포함하는 음극 활물질 슬러리를 코팅하여 제조할 수 있다.

[56] 상기 음극 집전체는, 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, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트,

다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[57] 상기 음극 활물질로서, 평균 입경(D_{50})이 서로 다른 제1흑연 및 제2흑연을 사용한다. 평균 입경(D_{50})이 서로 다른 2종 이상의 흑연을 사용하는 경우, 활물질 성분들 간의 공극률을 줄일 수 있어 에너지 밀도를 증가시킬 수 있다.

[58] 이때, 제1흑연의 평균 입경(D_{50})은 $5\ \mu\text{m}$ 내지 $14\ \mu\text{m}$ 이고, 상기 제2흑연의 평균 입경(D_{50})은 $15\ \mu\text{m}$ 내지 $25\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 바람직하게, 상기 제1흑연의 평균 입경(D_{50})은 $7\ \mu\text{m}$ 내지 $12\ \mu\text{m}$ 이고, 상기 제2흑연의 평균 입경(D_{50})은 $17\ \mu\text{m}$ 내지 $22\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 제1흑연의 평균 입경(D_{50})은 $10\ \mu\text{m}$ 내지 $12\ \mu\text{m}$ 이고, 상기 제2흑연의 평균 입경(D_{50})은 $19\ \mu\text{m}$ 내지 $22\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기와 같이 각각의 평균 입경(D_{50})을 가지는 흑연을 혼합하여 사용하는 경우, 효과적으로 활물질 성분들 간의 공극률을 최소화하여 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다.

[59] 한편, 상기 제1 및 제2 흑연은 인조 흑연을 사용할 수 있다. 일반적으로 흑연의 경우 천연 흑연 또는 인조 흑연이 있다. 다만, 천연 흑연의 경우 판상형 모양인 반면, 인조 흑연은 등근 모양으로 천연 흑연이 가장자리(에지, egde)가 더 많은 구조인 바, 등근 모양의 인조 흑연 보다 더 많은 부반응을 일으킬 가능성이 높다. 따라서, 본 발명에 따른 제1 및 제2 흑연으로서 인조 흑연을 사용하는 것이 바람직하다.

[60] 상기 전극용 바인더, 전극 도전제 및 용매에 대한 내용은 상술한 내용과 동일하므로, 구체적인 설명을 생략한다.

[61]

[62] (3) 전해질

[63] 다음으로, 본 발명에 따른 전해질에 대하여 설명한다.

[64] 본 발명에 따른 전해질의 경우, 리튬염, 유기용매, 니트릴계 화합물인 제1첨가제를 포함할 수 있다. 또한 본 발명의 전해질은 추가적으로 제2첨가제를 더 포함할 수도 있다.

[65] 이때, 상기 제2첨가제는 환형 설튼계 화합물 및 불소가 치환 또는 비치환된 환형 카보네이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것일 수 있다.

[66]

[67] (i) 리튬염

[68] 먼저, 상기 리튬염에 대하여 설명한다.

[69] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지 내에서 이온을 전달하기 위한 매개체로서 사용되는 것이다. 통상적으로, 리튬염은 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , LiClO_4 , $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiC_4BO_8 , LiTFSI , LiFSI 및 LiClO_4 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 포함할 수 있다.

[70] 상기 리튬염은 상기 전해질 내에 1.0M 내지 1.5M 농도, 바람직하게는 1.05 M

내지 1.45M 농도, 보다 바람직하게는, 1.1 M 내지 1.4M 농도로 포함되는 것이 바람직하다. 상기 리튬염이 상기 범위로 포함되어 있는 경우, 전해질 내에 용해되어 발생하는 부산물을 최소화하면서도, 고전압 하에서 전지를 구동하는 경우 전극 계면 상에 형성된 SEI(Solid Electrolyte Interphase, SEI) 막이 분해되는 것을 방지하여 전지 내 저항이 상승하는 것을 방지할 수 있다.

[71]

[72] (ii) 유기용매

[73] 다음으로, 상기 유기용매에 대하여 설명한다.

[74] 본 발명에서, 유기용매는 리튬 이차 전지에 통상적으로 사용되는 용매로서, 예를 들면 에테르 화합물, 에스테르(Acetate류, Propionate류) 화합물, 아미드 화합물, 선형 카보네이트 또는 환형 카보네이트 화합물, 니트릴 화합물 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[75] 그 중에서 대표적으로 환형 카보네이트, 선형 카보네이트 또는 이들의 혼합물인 카보네이트 화합물을 사용할 수 있다.

[76] 상기 환형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 및 이들의 할로겐화물로 이루어진 군에서 선택되는 단일 화합물 또는 적어도 2종 이상의 혼합물이 있다. 또한, 상기 선형 카보네이트 화합물의 구체적인 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트(MPC) 및 에틸프로필 카보네이트(EPC)로 이루어진 군에서 선택된 화합물 또는 적어도 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[77] 특히, 상기 카보네이트계 화합물 중 환형 카보네이트인 프로필렌 카보네이트 및 에틸렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해액 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트에 에틸메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트 또는 디메틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 가지는 전해액을 만들 수 있어서 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[78] 또한, 상기 에스테르로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, α -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진 군에서 선택되는 단일 화합물 또는 적어도 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[79]

[80] (iii) 제1 첨가제

[81] 다음으로, 니트릴계 화합물인 제1첨가제에 대하여 설명한다.

- [82] 상기 제1첨가제의 경우, 고전압/고온 조건 하에서, 일반적인 첨가제(예: 비닐렌 카보네이트(VC) 등)들과 반응하여 내부저항 상승을 억제하고, 가역용량이 감소하는 것을 방지하며, 가스 생성량을 감소시킬 수 있다.
- [83] 상기 제1첨가제는 상기 전해질 100 중량부에 대하여 2 중량부 내지 10 중량부, 바람직하게는 2 중량부 내지 9 중량부, 보다 바람직하게는, 2 중량부 내지 8 중량부로 포함될 수 있다. 상기 제1첨가제가 상기 범위 내로 포함되는 경우, 고전압 조건 하에서도 가역용량이 감소하는 것을 최소화할 수 있다.
- [84] 구체적으로, 상기 제1첨가제는 숙시노니트릴(Succinonitrile), 아디포니트릴(Adiponitrile), 부티로니트릴(Butyronitrile), 피멜로니트릴(Pimelonitrile), 부티로니트릴(Butyronitrile) 및 헥산트리카보니트릴(Hexanetricarbonitrile)로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 니트릴계 화합물을 포함할 수 있다.
- [85]
- [86] **(iv) 제2 첨가제**
- [87] 한편, 본 발명에 따른 전해질은 추가적으로, 제2첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [88] 상기 제2첨가제는 환형 설톤계 화합물 및 불소가 치환 또는 비치환된 환형 카보네이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [89] 상기 제2첨가제는 음극 상에 SEI 막이 견고하게 형성될 수 있도록 하는 화합물이라면 제한없이 사용될 수 있다.
- [90] 구체적으로 상기 환형 설톤계 화합물은 1,3-프로판설톤(PS) 또는 1,3-프로펜 설톤(PRS)을 사용할 수 있다. 또한, 상기 불소가 치환 또는 비치환된 환형 카보네이트계 화합물은 플루오로에틸렌카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC) 또는 비닐에틸렌 카보네이트(VEC) 등을 사용할 수 있다.
- [91] 이때, 상기 제2첨가제는 상기 전해질 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 15 중량부, 바람직하게는 10 중량부 내지 14 중량부, 보다 바람직하게는 10 중량부 내지 13 중량부로 포함될 수 있다. 상기 제2첨가제를 상기 범위 내로 사용하는 경우, 전지 내 저항이 상승하는 것을 최소화하면서도 음극 상에 안정적으로 SEI 막을 형성할 수 있다.
- [92]
- [93] **(V) 부가적 첨가제**
- [94] 또한, 본 발명의 전해질은 고출력의 환경에서 분해되어 음극 붕괴가 유발되는 것을 방지하거나, 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온 부풀음 개선 효과 등을 더욱 향상시키기 위하여, 필요에 따라 부가적 첨가제들을 추가 포함할 수 있다.
- [95] 이러한 부가적 첨가제로 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylene sulfate; TMS), (에틸렌글리콜비스(2-시아노에틸)에테르(EGPN), 리튬다이플루오로(옥살라토)보레이트(LIDFOB), 리튬 디플루오로포스페이트,

리튬 옥살릴디플루오로보레이트 및 LiBF_4 로 이루어진 균에서 선택되는 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

[96]

[97] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 구동 전압은 4.2 V 내지 4.5 V, 바람직하게는 4.3 V 내지 4.5 V, 보다 바람직하게는 4.4 V 내지 4.5 V인 것일 수 있다. 이때, 상기 리튬 이차 전지의 구동 전압이 상기 범위인 경우에도, 상기와 같은 전지 내 구성에 의하여 급격한 저항 상승이 일어나지 않아 전지의 전원이 구동 도중 꺼지지 않고 정상적으로 작동할 수 있다.

[98]

[99] **(4) 분리막**

[100] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 분리막을 포함할 수 있으며, 상기 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 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 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 무기물 입자(예: Al_2O_3)가 도포된 폴리올레핀계 다공성 고분자 필름 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[101]

[102] 이하, 구체적인 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시일 뿐, 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다. 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.

[103]

[104] **[실시예]**

[105] **1. 실시예 1: 리튬 이차 전지 제조**

[106] 평균 입경(D_{50})이 $2.5 \mu\text{m}$ 인 제1리튬 코발트 산화물 및 평균 입경(D_{50})이 $11 \mu\text{m}$ 인 제2 리튬 코발트 산화물이 혼합된 양극 활물질을 준비한다. 이때, 상기 제1리튬 코발트 산화물 및 제2 리튬 코발트 산화물은 각각 알루미늄이 3100ppm 농도로 포함된 것을 이용한다.

[107] 그런 다음, 상기 양극 활물질, 도전제로 카본 블랙(carbon black), 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)를 97.59:1.1:1.31 중량비로 혼합한 후 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 활물질 슬러리(고형분 함량: 50 중량%)를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 $12 \mu\text{m}$ 의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

- [108] 음극 활물질로서 평균 입경(D₅₀)이 11 μm 인 인조흑연(제1흑연) 및 평균 입경(D₅₀)이 21 μm 인 인조흑연(제2흑연)이 혼합된 음극활물질을 준비한다.
- [109] 이어서, 상기 음극 활물질, 도전제로 카본 블랙(carbon black), 바인더로 스티렌-부타디엔 고무-카르복시메틸셀룰로오즈(SBR-CMC)를 96.65:0.5:2.85 중량비로 혼합한 후, 용매인 물에 첨가하여 음극 활물질 슬러리(고형분 함량: 60 중량%)를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 6 μm 의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [110] 다음으로, 에틸렌 카보네이트(EC):프로필렌 카보네이트(PC):폴리프로필렌 = 2:1:7 부피비의 조성을 갖는 유기용매에 LiPF₆가 1.2M 몰농도가 되도록 용해하여 비수성 유기용매를 제조하였다. 이어서, 비수성 유기용매 82.3g에 제1첨가제로서 숙시노니트릴(SN)을 2g, 헥산트리카보니트릴(HTCN)을 1g, 제2첨가제로서, 1,3-프로판 설통(PS) 4g, 플루오로에틸렌카보네이트(FEC)를 5g, 비닐 에틸렌 카보네이트(VEC)를 0.2g, 추가적으로, (에틸렌글리콜비스(2-시아노에틸)에테르(EGPN) 5g, 리튬다이플루오로(옥살라토)보레이트(LIDFOB) 0.5g을 첨가하여 전해질을 제조하였다.
- [111] 그런 다음, 상기 양극, 폴리올레핀계 다공성 분리막 및 음극을 순차적으로 적층하여 전극조립체를 제조하였다. 이후, 코인형 전지 케이스 내 상기 전극조립체를 수납하고, 상기 리튬 이차 전지용 전해질을 주액하여 코인형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[112]

[113] **2. 실시예 2**

- [114] 알루미늄이 각각 3900ppm 농도로 포함된 제2리튬 코발트 산화물 및 제2리튬 코발트 산화물이 혼합된 양극 활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[115]

[116] **[비교예]**[117] **1. 비교예 1**

- [118] 알루미늄이 각각 960ppm 농도로 포함된 제2리튬 코발트 산화물 및 제2리튬 코발트 산화물이 혼합된 양극 활물질을 사용하는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[119]

[120] **2. 비교예 2**

- [121] 상기 양극 활물질로서, 평균 입경(D₅₀)이 16.5 μm 이고, 알루미늄을 367 ppm 농도로 포함하는 1종의 리튬 코발트 산화물 만을 준비한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[122]

[123] [실험예]

[124] **1. 실험예 1: 연속 충전 평가**

[125] 상기 실시예 1, 2 및 비교예 1에서 제조된 각각의 코인형 리튬 이차 전지를 0.7C CC로 활성화하였다. 이후, 25°C에서 정전류-정전압(CC-CV) 충전 조건으로 4.45V까지 0.7C CC/CV로 충전한 다음 0.05C current cut을 진행하였고, CC 조건으로 3.0V까지 0.2C로 방전하였다.

[126] 다음으로, 고온(45°C)에서 각각 정전류-정전압(CC-CV) 충전조건으로 4.45V까지 0.5C CC/CV으로 28일 동안 연속으로 충전하며 5일 간격으로 전지의 두께를 300gf 평판측정기를 이용하여 측정하였고, 이에 따른 결과를 도 1에 나타내었다.

[127] 도 1을 참조하면, 연속적으로 충전되는 경우, 실시예 1 및 2의 이차전지보다 비교예 1의 이차전지가 더 많이 부풀어 두께 증가율이 큰 것을 확인할 수 있다.

[128]

[129] **2. 실험예 2: 고온(45 °c) 및 고전압(4.45V)에서의 저항 평가**

[130] 상기 실시예 1 및 2와 비교예 1 및 2에서 제조된 각각의 코인형 리튬 이차 전지를 0.7C CC로 활성화하였다. 이후, 25°C에서 정전류-정전압(CC-CV) 충전 조건으로 4.45V까지 0.7C CC/CV로 충전한 다음 0.05C current cut을 진행하였고, CC 조건으로 3.0V까지 0.2C로 방전하였다.

[131] 이후 고온(45°C)에서 각각 정전류-정전압(CC-CV) 충전 조건으로 4.45V까지 0.5C CC/CV으로 1/40C cut한 후 방전을 진행한다. 방전은 SOC(State Of Charge, SOC) 20%가 될 때까지 0.2C로 방전을 진행하며 SOC 20% 에서 10초간 1C 방전 후, 다시 3.0V가 될 때까지 0.2C로 방전을 진행한다. 이후 전류차와 전압차를 이용하여 저항값(PNE solution 장치로 측정)을 구하였으며, 그에 따른 결과를 도 2에 나타내었다.

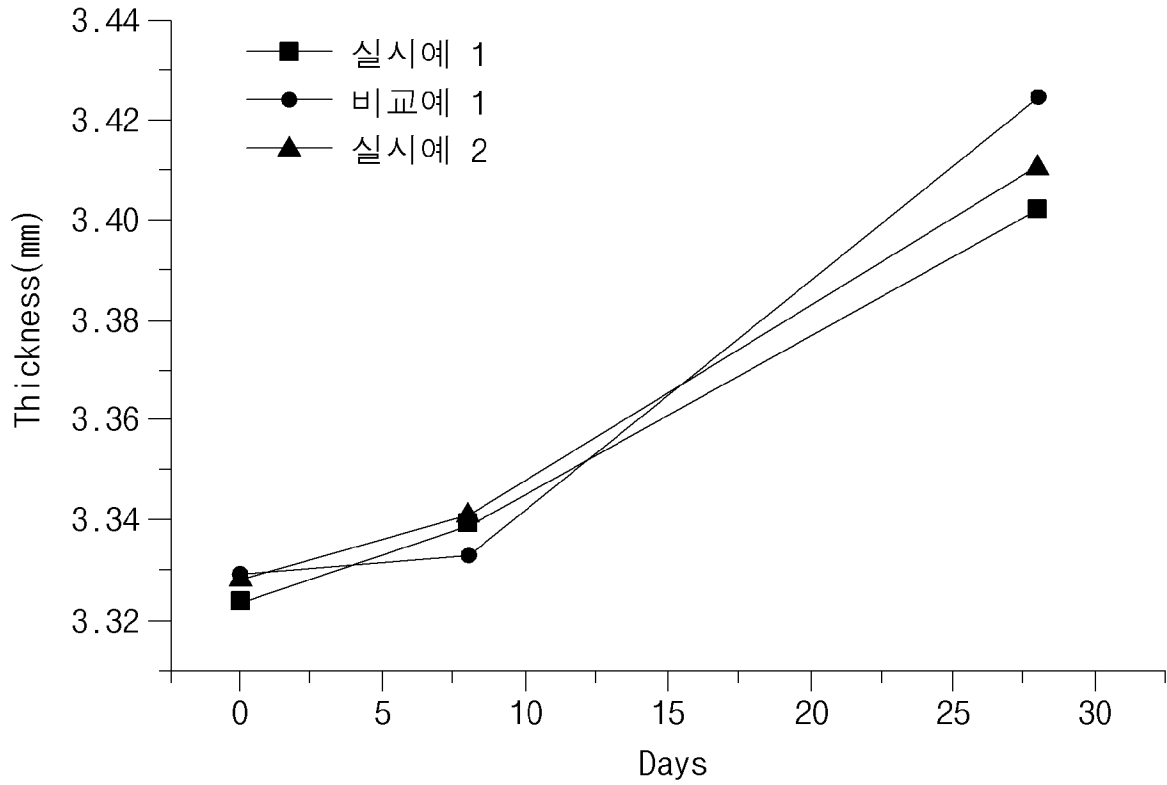
[132] 도 2에 따르면, 실시예 1 및 2의 리튬 이차 전지가 고온, 고전압에서 구동되는 경우에도 저항이 증가하는 폭이 비교예 1 및 2의 이차전지에 비하여 더 낮은 것을 확인할 수 있다.

청구범위

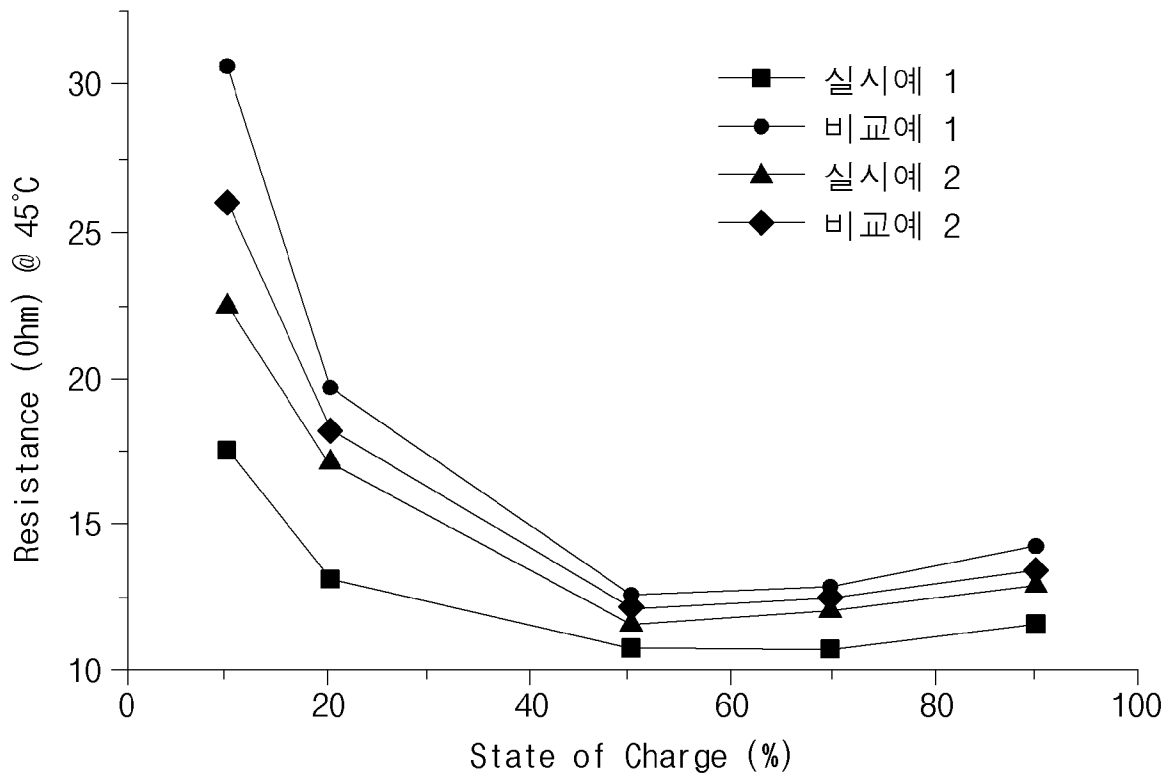
- [청구항 1] 평균 입경(D₅₀)이 서로 다른 제1리튬 코발트 산화물 및 제2리튬 코발트 산화물을 포함하는 양극;
 평균 입경(D₅₀)이 서로 다른 제1흑연 및 제2흑연을 포함하는 음극; 및
 니트릴계 화합물인 제1첨가제를 포함하는 전해질을 포함하고,
 상기 제1리튬 코발트 산화물 및 제2리튬 코발트 산화물은 각각
 독립적으로 알루미늄을 2500 ppm 내지 4000 ppm의 농도로 포함하는 것인
 리튬 이차 전지.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 제1리튬 코발트 산화물의 평균 입경(D₅₀)은 1 μm 내지 4 μm 이고,
 상기 제2 리튬 코발트 산화물의 평균 입경(D₅₀)은 5 μm 내지 15 μm 인 리튬
 이차 전지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 제1흑연의 평균 입경(D₅₀)은 5 μm 내지 14 μm 이고,
 상기 제2흑연의 평균 입경(D₅₀)은 15 μm 내지 25 μm 인 리튬 이차 전지.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 제1흑연 및 제2흑연은 인조 흑연인 리튬 이차 전지.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 전해질은 1.0M 내지 1.5M 농도의 리튬염을 포함하는 것인 리튬 이차
 전지.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 제1첨가제는 상기 전해질 100 중량부에 대하여 2 중량부 내지 10
 중량부로 포함되는 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 제1첨가제는 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 부티로니트릴,
 피멜로니트릴 및 헥산트리카보니트릴로 이루어진 군에서 선택되는
 적어도 1종 이상의 니트릴계 화합물을 포함하는 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
 상기 전해질은 제2첨가제를 더 포함하고,
 상기 제2첨가제는 환형 설튼계 화합물 및 불소가 치환 또는 비치환된
 환형 카보네이트계 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인 것인
 리튬 이차 전지.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
 상기 제2첨가제는 상기 전해질 100 중량부에 대하여 10 중량부 내지 15
 중량부로 포함되는 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
 상기 리튬 이차 전지의 구동 전압은 4.2 V 내지 4.5V 인 것인 리튬 이차

전지.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/001232

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0525(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 4/36; C01G 5/1/00; H01M 10/052; H01M 10/0567; H01M 10/0568; H01M 4/525; H01M 4/587; H01M 10/0525

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: cobalt, aluminum, doping, graphite, electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-1937899 B1 (LG CHEM, LTD.) 14 January 2019 See claims 1, 8-10; paragraphs [0035], [0036], [0050], [0063], [0170]-[0172].	1-10
Y	JP 2017-091886 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 25 May 2017 See abstract; paragraph [0017].	1-10
Y	KR 10-1457320 B1 (MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION) 04 November 2014 See abstract; claims 1, 5, 6; paragraph [0240].	1-10
A	KR 10-2015-0080149 A (ECOPRO CO., LTD.) 09 July 2015 See the entire document.	1-10
A	JP 6321801 B2 (LG CHEM, LTD.) 09 May 2018 See the entire document.	1-10



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

12 MAY 2020 (12.05.2020)

Date of mailing of the international search report

12 MAY 2020 (12.05.2020)

Name and mailing address of the ISA/KR


 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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2020/001232

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1937899 B1	14/01/2019	CN 107251286 A	13/10/2017
		JP 2018-508116 A	22/03/2018
		JP 6633659 B2	22/01/2020
		KR 10-2017-0075654 A	03/07/2017
		US 2018-0019504 A1	18/01/2018
JP 2017-091886 A	25/05/2017	None	
KR 10-1457320 B1	04/11/2014	CN 103380530 A	30/10/2013
		CN 103380530 B	30/03/2016
		CN 103762381 A	30/04/2014
		CN 105576244 A	11/05/2016
		CN 105576282 A	11/05/2016
		CN 105576282 B	06/11/2018
		CN 110010968 A	12/07/2019
		EP 2685540 A1	15/01/2014
		KR 10-1702191 B1	03/02/2017
		KR 10-2014-0036156 A	25/03/2014
		KR 10-2014-0040285 A	02/04/2014
		KR 10-2014-0093976 A	29/07/2014
		US 10476106 B2	12/11/2019
		US 2013-0330609 A1	12/12/2013
		US 2016-0164143 A1	09/06/2016
		US 2020-0036042 A1	30/01/2020
US 9923238 B2	20/03/2018		
WO 2012-108270 A1	16/08/2012		
KR 10-2015-0080149 A	09/07/2015	KR 10-1991254 B1	21/06/2019
JP 6321801 B2	09/05/2018	CN 105431970 A	23/03/2016
		CN 105431970 B	02/08/2019
		EP 3016185 A1	04/05/2016
		EP 3016185 B1	03/04/2019
		JP 2016-525778 A	25/08/2016
		KR 10-1587055 B1	20/01/2016
		KR 10-2015-0021008 A	27/02/2015
		TW 201523990 A	16/06/2015
		TW 1521781 B	11/02/2016
		US 10505190 B2	10/12/2019
		US 2016-0181609 A1	23/06/2016
US 2019-0148727 A1	16/05/2019		
WO 2015-026121 A1	26/02/2015		

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/587(2010.01)i, H01M 10/0567(2010.01)i, H01M 10/0525(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 H01M 4/36; C01G 51/00; H01M 10/052; H01M 10/0567; H01M 10/0568; H01M 4/525; H01M 4/587; H01M 10/0525

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: 코발트 (cobalt), 알루미늄 (aluminum), 도핑 (doping), 흑연 (graphite), 전해질 (electrolyte)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-1937899 B1 (주식회사 엘지화학) 2019.01.14 청구항 1, 8-10; 단락 [0035], [0036], [0050], [0063], [0170]-[0172]	1-10
Y	JP 2017-091886 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2017.05.25 요약; 단락 [0017]	1-10
Y	KR 10-1457320 B1 (미쓰비시 가가꾸 가부시킴이샤) 2014.11.04 요약; 청구항 1, 5, 6; 단락 [0240]	1-10
A	KR 10-2015-0080149 A (주식회사 에코프로) 2015.07.09 전체 문헌	1-10
A	JP 6321801 B2 (LG CHEM, LTD.) 2018.05.09 전체 문헌	1-10

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 이후 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
 “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
 “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 2020년 05월 12일 (12.05.2020)	국제조사보고서 발송일 2020년 05월 12일 (12.05.2020)
--	---

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
---	------------------------------------

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1937899 B1	2019/01/14	CN 107251286 A JP 2018-508116 A JP 6633659 B2 KR 10-2017-0075654 A US 2018-0019504 A1	2017/10/13 2018/03/22 2020/01/22 2017/07/03 2018/01/18
JP 2017-091886 A	2017/05/25	없음	
KR 10-1457320 B1	2014/11/04	CN 103380530 A CN 103380530 B CN 103762381 A CN 105576244 A CN 105576282 A CN 105576282 B CN 110010968 A EP 2685540 A1 KR 10-1702191 B1 KR 10-2014-0036156 A KR 10-2014-0040285 A KR 10-2014-0093976 A US 10476106 B2 US 2013-0330609 A1 US 2016-0164143 A1 US 2020-0036042 A1 US 9923238 B2 WO 2012-108270 A1	2013/10/30 2016/03/30 2014/04/30 2016/05/11 2016/05/11 2018/11/06 2019/07/12 2014/01/15 2017/02/03 2014/03/25 2014/04/02 2014/07/29 2019/11/12 2013/12/12 2016/06/09 2020/01/30 2018/03/20 2012/08/16
KR 10-2015-0080149 A	2015/07/09	KR 10-1991254 B1	2019/06/21
JP 6321801 B2	2018/05/09	CN 105431970 A CN 105431970 B EP 3016185 A1 EP 3016185 B1 JP 2016-525778 A KR 10-1587055 B1 KR 10-2015-0021008 A TW 201523990 A TW I521781 B US 10505190 B2 US 2016-0181609 A1 US 2019-0148727 A1 WO 2015-026121 A1	2016/03/23 2019/08/02 2016/05/04 2019/04/03 2016/08/25 2016/01/20 2015/02/27 2015/06/16 2016/02/11 2019/12/10 2016/06/23 2019/05/16 2015/02/26