

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2020년 9월 17일 (17.09.2020)



(10) 국제공개번호

WO 2020/185013 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/42 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)

(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(21) 국제출원번호: PCT/KR2020/003471

(22) 국제출원일: 2020년 3월 12일 (12.03.2020)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2019-0028272 2019년 3월 12일 (12.03.2019) KR

(71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).

(72) 발명자: 김영재 (KIM, Young Jae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 유정우 (YOO, Jung Woo); 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, 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



WO 2020/185013 A1

(54) Title: SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 이차전지

(57) Abstract: The present invention provides a secondary battery comprising: a negative electrode comprising a negative electrode active material layer comprising a negative electrode active material; a positive electrode facing the negative electrode and comprising a positive electrode active material layer comprising a positive electrode active material; a separator interposed between the negative electrode and the positive electrode; and an electrolyte, wherein the negative electrode active material includes a silicon-based active material, and the N/P ratio calculated by a specific mathematical formula is 1.92 to 2.60.

(57) 요약서: 본 발명은 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 음극; 상기 음극에 대향하며, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극; 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하며, 특정 수학적식으로 계산되는 N/P ratio가 1.92 내지 2.60인 이차전지를 제공한다.

명세서

발명의 명칭: 이차전지

기술분야

- [1] 관련출원과의 상호인용
- [2] 본 출원은 2019년 3월 12일 자 한국 특허 출원 제10-2019-0028272호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

- [5] 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 성능 향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.
- [6] 일반적으로 리튬 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막, 전해질, 유기 용매 등을 포함한다. 또한, 양극 및 음극은 집전체 상에 양극 활물질 또는 음극 활물질을 포함하는 활물질층이 형성될 수 있다. 상기 양극에는 일반적으로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 등의 리튬 함유 금속 산화물이 양극 활물질로 사용되며, 이에 따라 음극에는 리튬을 함유하지 않는 탄소계 활물질, 실리콘계 활물질이 음극 활물질로 사용되고 있다.
- [7] 특히, 음극 활물질 중 실리콘계 활물질은 탄소계 활물질에 비해 약 10배 정도의 높은 용량을 갖는 점에서 주목되고 있으며, 높은 용량으로 인해 얇은 전극으로도 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 실리콘계 활물질은 충방전에 따른 부피 팽창, 이에 의한 수명 특성 저하의 문제로 인해 범용적으로 사용되지는 못하고 있다.
- [8] 따라서, 실리콘계 활물질의 높은 용량, 에너지 밀도를 구현하면서도, 수명 특성을 향상시킬 수 있는 이차전지의 개발이 요구되는 실정이다.
- [9] 한국공개특허 제10-2017-0074030호는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이며, 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 음극 활물질을 개시하지만, 전술한 문제점을 해결하기에는 한계가 있다.
- [10] [선행기술문헌]
- [11] [특허문헌]
- [12] 한국공개특허 제10-2017-0074030호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명의 일 과제는 향상된 용량, 에너지 밀도, 수명 특성을 나타내는 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [14] 본 발명은 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 음극; 상기 음극에 대항하며, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극; 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하며, 하기 수학적 식 1로 계산되는 N/P ratio가 1.92 내지 2.60인 이차전지를 제공한다.

- [15] [수학적 식 1]

- [16] $N/P \text{ ratio} = \text{음극의 단위 면적당 방전 용량} / \text{양극의 단위 면적당 방전 용량}$.

발명의 효과

- [17] 본 발명의 이차전지는 양극과 음극의 방전 용량의 비율인 N/P ratio를 특정 범위로 조절함으로써, 실리콘계 활물질을 사용하는 음극의 부피 팽창 문제가 이차전지에 미치는 영향을 최소화하여 수명 특성을 향상시킬 수 있으며, 실리콘계 활물질을 사용함에 의한 높은 용량, 율 특성 및 에너지 밀도의 구현이 가능하다.

발명의 실시를 위한 형태

- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 본 명세서에서 평균 입경(D_{50})은 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경으로 정의할 수 있다. 상기 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.
- [22] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.

[23]

[24] <이차전지>

[25] 본 발명은 이차전지, 구체적으로는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[26] 본 발명의 이차전지는 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 음극; 상기 음극에 대향하며, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극; 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질;을 포함하고, 상기 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하며, 하기 수학식 1로 계산되는 N/P ratio가 1.92 내지 2.60이다.

[27] [수학식 1]

[28] $N/P \text{ ratio} = \text{음극의 단위 면적당 방전 용량} / \text{양극의 단위 면적당 방전 용량}$.

[29] 본 발명에 있어서, 상기 이차전지는 상기 수학식 1로 계산되는 N/P ratio가 1.92 내지 2.60이다.

[30] 본 발명에 있어서, 상기 “단위 면적당 방전 용량”은 음극 또는 양극의 첫 번째 사이클에서의 단위 면적당 방전 용량을 의미한다.

[31] 상기 음극의 단위 면적당 방전 용량은 다음과 같은 방법에 의해 얻어질 수 있다. 구체적으로, 음극 활물질을 포함하는 음극 샘플과 상기 음극 샘플에 대향하는 대극(예를 들면 리튬 금속 전극)으로 하프-셀(half-cell)을 제조한다. 상기 하프-셀을 충전 및 방전하여 측정된 방전 용량을 음극 활물질의 무게로 나누어 “음극 활물질의 단위 무게당 음극 샘플의 방전 용량”을 구한다. 상기 하프-셀에서 사용된 음극 활물질과 동일한 음극 활물질을 포함하는 음극과 양극 활물질을 포함하는 양극으로 이차전지를 제조한다. 상기 “음극 활물질의 단위 무게당 음극 샘플의 방전 용량”에 상기 이차전지에 포함된 음극 활물질의 무게를 곱하고, 이를 상기 이차전지에 포함된 음극의 면적으로 나누어 상기 음극의 단위 면적당 방전 용량을 얻을 수 있다.

[32] 상기 양극의 단위 면적당 방전 용량은 다음과 같은 방법에 의해 얻어질 수 있다. 구체적으로, 양극 활물질을 포함하는 양극 샘플과 상기 음극 샘플에 대향하는 대극(예를 들면 리튬 금속 전극)으로 하프-셀(half-cell)을 제조한다. 상기 하프-셀을 충전 및 방전하여 측정된 방전 용량을 양극 활물질의 무게로 나누어 “양극 활물질의 단위 무게당 양극 샘플의 방전 용량”을 구한다. 상기 하프-셀에서 사용된 양극 활물질과 동일한 양극 활물질을 포함하는 양극과 음극 활물질을 포함하는 음극으로 이차전지를 제조한다. 상기 “양극 활물질의 단위 무게당 양극 샘플의 방전 용량”에 상기 이차전지에 포함된 양극 활물질의 무게를 곱하고, 이를 상기 이차전지에 포함된 양극의 면적으로 나누어 상기 양극의 단위 면적당 방전 용량을 얻을 수 있다.

[33] 종래 이차전지는 양극과 음극의 용량 균형을 고려하여 N/P ratio가 설계되며, 예를 들면 N/P ratio가 약 1.1~1.3이 되도록 설계될 수 있다. 그러나, 이러한 종래 이차전지용 음극에 실리콘계 활물질을 적용할 경우, 이론상 양극으로부터의 리튬이 음극에 존재하는 모든 실리콘계 활물질에 온전히 삽입될 것이므로, 이에

따른 실리콘계 활물질의 부피 팽창 문제가 심화될 수 있다.

- [34] 그러나, 본 발명의 이차전지는 실리콘계 활물질을 포함하는 음극 활물질을 포함하는 음극을 사용하며, 양극과 음극의 방전 용량의 비율(N/P ratio)이 1.92 내지 2.60으로 조절된다. 본 발명의 이차전지의 경우, 음극의 방전 용량이 양극의 방전 용량보다 특정 수준으로 더 크게 설계되며, 양극으로부터 리튬이 음극으로 주입될 때, 상기 리튬이 음극 내의 전체 실리콘계 활물질에 차지하는 비율을 감소시킬 수 있다. 따라서, 본 발명의 이차전지는 음극 내에서의 실리콘계 활물질의 사용 비율을 특정 수준으로 감소시키고, 이에 따라 전체 전지 수준에서 음극에서의 부피 팽창에 의한 수명 특성 열화를 최소화할 수 있다.
- [35] 또한, 본 발명의 이차전지는 N/P ratio를 특정 수준으로 조절함에 따라, 상술한 부피 팽창에 의한 전지의 수명 특성 열화를 최소화함과 동시에, 실리콘계 활물질에 의한 높은 에너지 밀도, 율 특성 및 용량 특성을 가지는 이차전지의 구현이 가능하다.
- [36] N/P ratio가 1.92 미만일 경우, 음극 내로 리튬이 삽입될 때 실리콘계 활물질의 사용 비율이 높아지고, 상기 실리콘계 활물질의 충전에 의한 부피 팽창 및 방전에 의한 수축이 이차전지에 미치는 영향이 과도하게 되며, 활물질의 팽창/수축에 따라 활물질 간의 접촉 정도가 감소하면서 전기적인 단락, 도전 네트워크 단절에 의한 저항 증가, 이에 따른 리튬 석출 문제가 발생하여 전지의 수명 특성 및 율 특성에서 성능 저하의 우려가 있다. N/P ratio가 2.60 초과인 경우, 음극 로딩량의 증가에 따라, 음극의 두께가 양극과 대비하여 과도하게 두꺼워지게 되며, 이는 음극 활물질층과 집전체 사이의 거리가 멀어져 전기 전도성이 감소되고 전지의 수명 특성이 열화될 수 있고, 음극의 로딩, 두께가 과도하게 커짐에 따라 에너지 밀도가 저하될 수 있어 바람직하지 않다.
- [37] 상기 N/P ratio는 바람직하게 1.98 내지 2.45, 보다 바람직하게는 1.98 내지 2.16일 수 있으며, 상기 범위일 때 실리콘계 활물질의 부피 팽창/수축이 전지에 미치는 영향을 최소화하면서, 음극과 양극의 용량 밸런스가 최적으로 조절될 수 있고, 음극 활물질층의 두께를 적정 수준으로 조절하여 전지의 수명 특성, 에너지 밀도를 요구되는 수준으로 향상시킬 수 있어 바람직하다.
- [38]
- [39] 상기 음극은 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함한다. 또한, 상기 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함한다.
- [40] 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($0 < x < 2$)로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다. SiO_2 의 경우 리튬 이온과 반응하지 않아 리튬을 저장할 수 없으므로, x는 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- [41] 구체적으로는, 상기 실리콘계 활물질은 Si를 포함할 수 있다. 종래, Si는 실리콘 산화물(예를 들어 SiO_x ($0 < x < 2$))에 비해 용량이 약 2.5~3배 높다는 측면에서 유리하지만, Si의 충방전에 따른 부피 팽창/수축 정도가 실리콘 산화물의 경우보다 매우 크므로 더욱 상용화가 쉽지 않다. 그러나, 본 발명의 경우 N/P

ratio를 상술한 수준으로 조절함에 따라 전체 이차전지에서 실리콘계 활물질의 부피 팽창이 미치는 수명 특성 열화 문제를 효과적으로 해소할 수 있으며, 실리콘계 활물질이 갖는 높은 용량, 에너지 밀도, 율 특성의 장점을 보다 바람직하게 구현할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 실리콘계 활물질은 대부분이 Si로 이루어질 수 있거나, Si로 이루어질 수 있다.

- [42] 상기 실리콘계 활물질의 평균 입경(D_{50})은 충방전 시의 활물질의 구조적 안정을 기하고, 전기 전도성을 유지하기 위한 전도성 네트워크를 보다 원활하게 형성할 수 있거나, 활물질 및 집전체를 결합시키기 위한 바인더와의 접근성을 보다 용이하도록 하는 측면에서 측면에서 $1\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$, 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [43] 상기 음극 활물질은 실리콘계 활물질의 부피 팽창/수축이 전지에 미치는 영향을 최소화하면서, 실리콘계 활물질이 갖는 높은 용량을 이차전지에 충분히 구현하기 위한 측면에서 상기 음극 활물질층 내에 50중량% 내지 80중량%, 바람직하게는 65중량% 내지 75중량%로 포함될 수 있다.
- [44] 상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질과 함께 음극 도전재 및/또는 음극 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [45] 상기 음극 바인더는 상기 음극 활물질층과 후술할 음극 집전체와의 접착력을 향상시키거나, 실리콘계 활물질 간의 결합력을 향상시키기 위해 사용될 수 있다.
- [46] 구체적으로, 상기 음극 바인더는 전극 접착력을 더욱 향상시키고 실리콘계 활물질의 부피 팽창/수축에 충분한 저항력을 부여할 수 있다는 측면에서, 스티렌부타디엔 고무(SBR: styrene butadiene rubber), 아크릴로니트릴부타디엔 고무(acrylonitrile butadiene rubber), 아크릴 고무(acrylic rubber), 부틸 고무(butyl rubber), 플루오르 고무(fluoro rubber), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐알코올(PVA: polyvinyl alcohol), 폴리아크릴산(PAA: polyacrylic acid), 폴리에틸렌 글리콜(PEG: polyethylene glycol), 폴리아크릴로니트릴(PAN: polyacrylonitrile) 및 폴리아크릴 아미드(PAM: polyacryl amide)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다.
- [47] 바람직하게, 상기 음극 바인더는 높은 강도를 가지며, 실리콘계 활물질의 부피 팽창/수축에 대한 우수한 저항성을 가지고, 우수한 유연성을 음극 바인더에 부여하여 전극의 뒤틀림, 휘어짐 등을 방지할 수 있다는 측면에서 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리아크릴 아미드로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 폴리비닐알코올 및 폴리아크릴산을 포함할 수 있다. 상기 음극 바인더가 폴리비닐알코올 및 폴리아크릴산을 포함할 경우, 폴리비닐알코올 및 폴리아크릴산은 전술한 효과를 더욱 향상시키는 측면에서 50:50 내지 90:10의 중량비, 바람직하게는 55:45 내지 80:20의 중량비로 상기 음극 바인더에 포함될 수 있다.
- [48] 상기 음극 바인더는 음극 활물질층 형성을 위한 슬러리 제조 시에 물 등 수계

용매에 더욱 잘 분산되도록 하고, 활물질을 보다 원활하게 피복하여 결합력을 향상시키기 위한 측면에서, 음극 바인더 내의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 것을 포함할 수 있다.

- [49] 상기 음극 바인더는 상기 음극 활물질층 내에 10중량% 내지 30중량%, 바람직하게는 15중량% 내지 25중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위에 있을 때 실리콘계 활물질을 보다 잘 결합시켜 활물질의 부피 팽창 문제를 최소화할 수 있음과 동시에 음극 활물질층 형성을 위한 슬러리 제조 시에 음극 바인더의 분산이 용이하도록 하고 코팅성 및 슬러리의 상 안정성을 향상시킬 수 있다.
- [50] 상기 음극 도전재는 이차전지에 도전성을 보조 및 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로 상기 음극 도전재는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 높은 도전성을 구현하기 위한 측면에서 카본 블랙을 포함할 수 있다.
- [51] 상기 음극 도전재는 음극 활물질층 형성을 위한 슬러리 제조 시에 음극 도전재의 분산을 용이하게 하고, 전기 전도도를 더욱 향상시키는 측면에서, 음극 도전재의 비표면적이 $80\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $200\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 $100\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $150\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.
- [52] 상기 음극 도전재는 상기 음극 활물질층 내에 5중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 7중량% 내지 15중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위일 때 음극 바인더로 인한 저항 증가를 완화시키면서도 우수한 도전성 네트워크를 형성할 수 있다는 측면에서 바람직하다.
- [53] 상기 음극 활물질층의 두께는 상술한 N/P ratio의 조절을 고려하여, $35\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$, 바람직하게는 $36\mu\text{m}$ 내지 $40\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [54]
- [55] 상기 음극은 음극 집전체를 더 포함할 수 있다. 상기 음극 집전체는 상기 음극 활물질층 상에 형성될 수 있다.
- [56] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 상기 음극 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [57] 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.
- [58] 상기 음극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을

강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 음극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[59]

[60] 상기 음극은 상기 음극 집전체 상에 음극 활물질 및 선택적으로 음극 바인더, 음극 도전제 및 음극 슬러리 형성용 용매를 포함하는 음극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.

[61] 상기 음극 슬러리 형성용 용매는 예를 들어 음극 활물질, 음극 바인더 및/또는 음극 도전제의 분산을 용이하게 하는 측면에서, 증류수, 에탄올, 메탄올 및 이소프로필 알코올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 증류수를 포함할 수 있다.

[62] 상기 음극 슬러리 형성용 용매는 음극 슬러리의 점도, 코팅성, 분산성 등을 고려하여, 음극 활물질, 및 선택적으로 음극 바인더 및 음극 도전제를 포함하는 고형분의 농도가 15중량% 내지 45 중량%, 바람직하게 20중량% 내지 30중량%, 보다 바람직하게는 24중량% 내지 27중량%가 되도록 상기 음극 슬러리에 포함될 수 있다.

[63]

[64] 상기 음극의 에너지 밀도는 493Wh/L 이상, 바람직하게는 500Wh/L 내지 577Wh/L일 수 있다. 본 발명의 이차전지는 전술한 범위의 N/P ratio 조절을 통해, 실리콘계 활물질이 갖는 부피 팽창/수축 문제를 해결하면서, 실리콘계 활물질이 갖는 높은 에너지 밀도 특성을 구현할 수 있다.

[65] 상기 음극의 공극률은 30% 내지 50%일 수 있다.

[66] 상기 음극의 공극률은 바람직하게 37% 내지 45%, 보다 바람직하게 38% 내지 41%일 수 있으며, 상기 범위에 있을 때 실리콘계 활물질의 부피 팽창/수축을 적절히 수용할 수 있고, 음극 내에 공극을 적절히 확보하여 전해질의 출입 또는 이동이 용이할 수 있으며, 활물질 간의 접촉 정도를 적정 수준으로 유지하여 활물질들 간의 도전성 네트워크를 확보할 수 있으므로, 수명 특성 및 급속 충전 시의 수명 특성 향상 효과에 더욱 유리할 수 있다. 특히, 상기 공극률 범위를 갖는 음극은 음극 내 공극이 충분히 확보되고 활물질들간의 도전성 네트워크를 확보할 수 있으므로, 상대적으로 높은 정도의 N/P ratio를 갖는 이차전지에 적용될 때 우수한 출력 특성을 구현할 수 있고, 이에 따라 높은 수명 특성, 특히 급속 충전 시의 수명 특성 향상이 가능하다.

[67] 본 명세서에서 음극의 공극률은 하기 수학식 2에 의해 계산될 수 있다.

[68] [수학식 2]

[69] 음극의 공극률(%) = { 1-(음극의 진밀도/음극의 전극 밀도) } × 100

[70] 상기 수학식 2에서, 음극의 진밀도(true density)는 음극을 일정 크기로 채취하여 프레스 장비로 음극의 두께가 변화하지 않을 때까지 눌렀을 때 측정된 음극 활물질층의 밀도이고, 상기 음극의 전극 밀도는 음극을 일정 크기로 채취하여 측정된 음극 활물질층의 밀도이다.

[71]

[72] 상기 양극은 상기 음극에 대항하며, 양극 활물질층을 포함한다.

[73] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함할 수 있다.

[74] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 니켈, 코발트, 망간 및 알루미늄으로 이루어진 적어도 1종의 전이금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물, 바람직하게는 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 전이금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함할 수 있다.

[75] 보다 구체적으로, 상기 리튬 전이금속 복합 산화물로는 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y1}\text{Co}_{Y1}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y1 < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y2}\text{Mn}_{Y2}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z1}\text{Co}_{Z1}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z1 < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p+q+r=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, $p2$, $q2$, $r3$ 및 $s2$ 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, $p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 전이금속 복합 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈-망간-코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 전이금속 복합 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 전이금속 복합 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[76] 상기 양극 활물질은 양극 활물질의 충분한 용량 발휘 등을 고려하여 양극 활물질층 내에 80중량% 내지 99중량%, 바람직하게는 92중량% 내지 98.5중량%로 포함될 수 있다.

[77]

[78] 상기 양극 활물질층은 전술한 양극 활물질과 함께 양극 바인더 및/또는 양극 도전제를 더 포함할 수 있다.

[79] 상기 양극 바인더는 활물질과 도전제 등의 결착과 집전체에 대한 결착에

조력하는 성분이며, 구체적으로 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무 및 불소 고무로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함할 수 있다.

- [80] 상기 양극 바인더는 양극 활물질 등 성분 간 결합력을 충분히 확보하는 측면에서 양극 활물질층 내에 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1.2중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [81] 상기 양극 도전재는 이차전지에 도전성을 보조 및 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로 상기 양극 도전재는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 도전성 향상 측면에서 카본 블랙을 포함할 수 있다.
- [82] 상기 양극 도전재는 양극 활물질층 형성을 위한 슬러리 제조 시에 양극 도전재의 분산을 용이하게 하고, 전기 전도도를 더욱 향상시키는 측면에서, 양극 도전재의 비표면적이 $80\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $200\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 $100\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $150\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.
- [83] 상기 양극 도전재는 전기 전도성을 충분히 확보하는 측면에서 양극 활물질층 내에 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1.2중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [84] 상기 양극 활물질층의 두께는 상술한 N/P ratio 조절 등을 고려하여 $30\mu\text{m}$ 내지 $400\mu\text{m}$, 바람직하게는 $50\mu\text{m}$ 내지 $110\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [85]
- [86] 상기 양극은 양극 집전체를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 양극 집전체는 상기 양극 활물질층 상에 형성될 수 있다.
- [87] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 상기 양극 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [88] 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 $500\mu\text{m}$ 의 두께를 가질 수 있다.
- [89] 상기 양극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 양극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트,

다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[90]

[91] 상기 양극은 상기 양극 집전체 상에 양극 활물질 및 선택적으로 바인더, 도전제 및 양극 슬러리 형성용 용매를 포함하는 양극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.

[92]

상기 양극 슬러리 형성용 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기 용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극 슬러리 형성용 용매는 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전제를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 상기 양극 슬러리에 포함될 수 있다.

[93]

상기 양극의 공극률은 20% 내지 35%일 수 있다. 상기 양극의 공극률은 전술한 수학적 식 2의 음극의 공극률 측정 방법을 이용하여 측정될 수 있다.

[94]

[95]

본 발명에 있어서, 상기 양극 활물질층의 두께 d_2 에 대한 상기 음극 활물질층의 두께 d_1 의 비율 d_1/d_2 은 0.4 내지 0.7, 바람직하게는 0.47 내지 0.65, 보다 바람직하게는 0.48 내지 0.53일 수 있다. 전술한 d_1/d_2 범위를 갖는 이차전지는 전술한 N/P ratio의 달성이 용이할 수 있고, 이에 따라 양극으로부터의 리튬이 삽입된 실리콘계 활물질이 전체 활물질에 차지하는 비율을 낮춤으로써, 전체 이차전지 수준에서 실리콘계 활물질의 부피 팽창이 미치는 수명 특성 열화를 방지할 수 있어 바람직하다.

[96]

[97]

상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 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 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.

[98]

또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 이차전지 제조 시 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.

- [99] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [100] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 감마-부티로락톤, ϵ -카프로락톤 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르 또는 테트라히드로퓨란 등의 에테르계 용매; 시클로헥사논 등의 케톤계 용매; 벤젠, 플루오로벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 메틸에틸카보네이트(MEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(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 설펜(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이 중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [101] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF₆, LiClO₄, LiAsF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAlO₄, LiAlCl₄, LiCF₃SO₃, LiC₄F₉SO₃, LiN(C₂F₅SO₃)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiN(CF₃SO₂)₂, LiCl, LiI, 또는 LiB(C₂O₄)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.
- [102]
- [103] 상기 이차전지는 통상의 이차전지의 제조방법에 따라, 상술한 음극과 양극 사이에 분리막을 개재시킨 후, 전해액을 주입하여 제조될 수 있다.
- [104] 본 발명에 따른 이차전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기자동차 분야 등에 유용하며, 특히 중대형 전지모듈의 구성 전지로서 바람직하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 상기와 같은 이차전지를 단위 전지로 포함하는 중대형 전지모듈을 제공한다.
- [105] 이러한 중대형 전지모듈은 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 전력저장장치 등과 같이 고출력, 대용량이 요구되는 동력원에 바람직하게 적용될 수 있다.
- [106]

[107] 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.

[108]

[109] 실시예

[110] 실시예 1: 이차전지의 제조

[111] <음극의 제조>

[112] 음극 활물질로서 실리콘계 활물질 Si(평균 입경(D₅₀): 3.5 μ m), 음극 도전체로서 카본블랙(제품명: Super C65, 제조사: Timcal), 음극 바인더로서 폴리비닐알코올 및 폴리아크릴산을 중량비 66:34로 혼합한 혼합물(중량평균분자량: 약 360,000g/mol)을 70:10:20의 중량비로 음극 슬러리 형성용 용매로서 증류수에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다(고형분 농도 25중량%).

[113] 음극 집전체로서 구리 집전체(두께: 15 μ m)의 일면에 상기 음극 슬러리를 4.28mg/cm²(10.1mAh/cm²)의 로딩량으로 코팅하고, 롤 프레스를 이용하여 2회의 압연을 수행하고(1차 압연 gap 0.97 μ m, 2차 압연 gap 1.19 μ m), 130°C의 진공 오븐에서 10시간 동안 건조하여 음극 활물질층(두께: 36.1 μ m)을 형성하고, 이를 실시예 1에 따른 음극으로 하였다(음극의 두께: 51.1 μ m, 음극의 공극률 40.9%).

[114] <양극의 제조>

[115] 양극 활물질로서 LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O₂(평균 입경(D₅₀): 11.5 μ m), 양극 도전체로서 카본블랙(제품명: Super C65, 제조사: Timcal), 양극 바인더로서 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF)를 97:1.5:1.5의 중량비로 양극 슬러리 형성용 용매로서 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 슬러리를 제조하였다(고형분 농도 78중량%).

[116] 양극 집전체로서 알루미늄 집전체(두께: 12 μ m)의 일면에 상기 양극 슬러리를 24.71mg/cm²(5.0mAh/cm²)의 로딩량으로 코팅하고, 압연(roll press)하고, 130°C의 진공 오븐에서 10시간 동안 건조하여 양극 활물질층(두께: 74 μ m)을 형성하고, 이를 실시예 1에 따른 양극으로 하였다(양극의 두께: 86 μ m, 공극률 23.8%).

[117] <이차전지의 제조>

[118] 상기에서 제조된 음극 및 양극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재하고, 전해질을 주입하여 실시예 1의 이차전지를 제조하였다. 전해질은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC), 디에틸 카보네이트(DMC)를 30:70의 부피비로 혼합한 유기 용매에 비닐렌 카보네이트를 전해질 전체 중량을 기준으로 3중량%로 첨가하고, 리튬염으로서 LiPF₆을 1M 농도로 첨가한 것을 사용하였다.

[119] <N/P ratio의 측정>

[120] 상기에서 제조된 음극을 일정 크기로 절단하여 음극 샘플을 제조하였다. 상기 음극 샘플과 동일한 크기의 리튬 금속 전극을 준비하고, 이를 상기 음극 샘플에

대향시켰다. 상기 음극 샘플 및 상기 리튬 금속 전극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재한 후, 전해액을 주입하여 코인형 하프-셀을 제조하였다. 상기 전해액으로는 에틸렌 카보네이트 및 에틸메틸카보네이트를 50:50의 부피비로 혼합한 유기 용매에 리튬염으로서 LiPF_6 을 1M 농도로 첨가한 것을 사용하였다. 상기 코인형 하프-셀을 0.1C로 충/방전하여 얻은 방전 용량을 음극 샘플에 포함된 음극 활물질의 무게로 나누어, 음극 활물질의 단위 무게당 음극 샘플의 방전 용량을 구하였다.

[121] 또한, 상기에서 제조된 양극을 일정 크기로 절단하여 양극 샘플을 제조하였다. 상기 양극 샘플과 동일한 크기의 리튬 금속 전극을 준비하고, 이를 상기 양극 샘플에 대향시켰다. 상기 양극 샘플 및 상기 리튬 금속 전극 사이에 폴리에틸렌 분리막을 개재한 후, 전해액을 주입하여 코인형 하프-셀을 제조하였다. 상기 전해액으로는 에틸렌 카보네이트 및 에틸메틸카보네이트를 50:50의 부피비로 혼합한 유기 용매에 리튬염으로서 LiPF_6 을 1M 농도로 첨가한 것을 사용하였다. 상기 코인형 하프-셀을 0.1C로 충/방전하여 얻은 방전 용량을 양극 샘플에 포함된 양극 활물질의 무게로 나누어, 양극 활물질의 단위 무게당 양극 샘플의 방전 용량을 구하였다.

[122] 상기에서 측정된, 음극 활물질의 단위 무게당 음극 샘플의 방전 용량에 실시예 1에서 제조된 이차전지의 음극 활물질의 무게를 곱하고, 음극의 면적으로 나누어 실시예 1의 음극의 단위 면적당 방전 용량을 구하였다. 또한, 양극 활물질의 단위 무게당 양극 샘플의 방전 용량에 실시예 1에서 제조된 이차전지의 양극 활물질의 무게를 곱하고, 양극의 면적으로 나누어 실시예 1의 양극의 단위 면적당 방전 용량을 구하였다.

[123] 상기 음극의 단위 면적당 방전 용량을 상기 양극의 단위 면적당 방전 용량으로 나누어 2.01의 N/P ratio를 구하였다.

[124]

[125] 실시예 2~3, 비교예 1~4

[126] 실시예 1에서 제조된 음극 슬러리 및 양극 슬러리의 로딩량을 하기 표 1과 같이 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2~3, 비교예 1~4의 이차전지를 제조하였다.

[127] 실시예 2~3, 비교예 1~4의 이차전지의 N/P ratio, 로딩량, 공극률, 두께 등을 하기 표 1에 나타내었다.

[128]

[129] 실시예 4

[130] 음극의 제조에 있어서 1차 압연 시의 롤 프레스의 gap을 $0.79\mu\text{m}$, 2차 압연 시의 롤 프레스의 gap을 $1.11\mu\text{m}$ 로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 4의 이차전지를 제조하였다.

[131] 실시예 4의 이차전지에 있어서, 음극 활물질층의 두께는 $32.5\mu\text{m}$ 이고, 음극의 두께는 $47.5\mu\text{m}$ 이며, 음극의 공극률은 34.3% 였다.

[132]

[133] 실시예 5

[134] 음극의 제조에 있어서 1차 압연 시의 롤 프레스의 gap을 $1.01\mu\text{m}$, 2차 압연 시의 롤 프레스의 gap을 $1.76\mu\text{m}$ 로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 5의 이차전지를 제조하였다.

[135] 실시예 5의 이차전지에 있어서, 음극 활물질층의 두께는 $41\mu\text{m}$ 이고, 음극의 두께는 $56\mu\text{m}$ 이며, 음극의 공극률은 48.0% 였다.

[136]

[137] 비교예 5

[138] 음극 활물질로서 탄소계 활물질 인조흑연(평균 입경(D_{50}): $15\mu\text{m}$, 음극 도전체로서 카본블랙(제품명: Super C65, 제조사: Timcal), 음극 바인더로서 카르복시메틸셀룰로오스 및 스티렌부타디엔 고무를 30:70의 중량비로 혼합한 것을 94:2:4의 중량비로 음극 슬러리 형성용 용매로서 증류수에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다(고형분 농도 48중량%).

[139] 음극 집전체로서 구리 집전체(두께: $8\mu\text{m}$)의 일면에 상기 음극 슬러리를 $29.81\text{mg}/\text{cm}^2$ ($10.18\text{mAh}/\text{cm}^2$)의 로딩량으로 코팅하고, 압연(roll press)하고, 130°C 의 진공 오븐에서 10시간 동안 건조하여 음극 활물질층(두께: $192.0\mu\text{m}$)을 형성하고, 이를 비교예 5에 따른 음극으로 하였다(음극의 두께: $200\mu\text{m}$, 공극률 28.8%).

[140] 비교예 5에 따른 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 5의 이차전지를 제조하였다.

[141] 비교예 5의 이차전지의 N/P ratio, 로딩량, 공극률, 두께 등을 하기 표 1에 나타내었다.

[142]

[143] [표1]

| 구분 | 음극 활물질 | N/P ratio | 로딩량 | | 공극률 (%) | 음극 활물질층의 두께 (d_1 , μm) | 양극 활물질층의 두께 (d_2 , μm) | d_1/d_2 |
|-------|--------|-----------|-------------------------|--------------------------|---------|---------------------------------------|---------------------------------------|-----------|
| | | | mg/cm^2 | mAh/cm^2 | | | | |
| 실시예 1 | Si | 2.01 | 4.28 | 10.1 | 40.9 | 36.1 | 74.0 | 0.49 |
| 실시예 2 | Si | 2.33 | 4.94 | 11.6 | 40.1 | 41.0 | 74.0 | 0.55 |
| 실시예 3 | Si | 2.58 | 5.47 | 12.9 | 40.1 | 45.4 | 74.0 | 0.61 |
| 실시예 4 | Si | 2.01 | 4.28 | 10.1 | 34.3 | 32.5 | 74.0 | 0.44 |
| 실시예 5 | Si | 2.01 | 4.28 | 10.1 | 48.0 | 41.0 | 74.0 | 0.55 |
| 비교예 1 | Si | 1.67 | 3.54 | 8.34 | 40.1 | 29.4 | 74.0 | 0.40 |
| 비교예 2 | Si | 1.89 | 4.01 | 9.44 | 40.3 | 33.4 | 74.0 | 0.45 |
| 비교예 3 | Si | 2.87 | 6.10 | 14.34 | 40.9 | 51.3 | 74.0 | 0.69 |
| 비교예 4 | Si | 3.10 | 6.59 | 15.51 | 40.8 | 55.5 | 74.0 | 0.75 |
| 비교예 5 | 인조흑연 | 2.01 | 29.81 | 10.18 | 28.8 | 192.0 | 74.0 | 2.59 |

[144]

[145] 실험예[146] **실험예 1: 용량 유지율 평가**

[147] 실시예 1~5 및 비교예 1~5에서 제조한 이차전지에 대해 전기화학 충방전기를 이용하여 용량 유지율을 평가하였다.

[148] 이차전지를 1) 충전(0.1C CC/CV 충전 4.2V 0.05C cut) 및 방전(0.1C CC 방전 3.0V cut)하여, 이를 첫 번째 사이클로 하고, 2) 충전(0.5C CC/CV 충전 4.2V 0.05C cut) 및 방전(0.5C CC 방전 3.0V cut)조건으로 두 번째 사이클부터 100번째 사이클까지 충방전을 수행하였다.

[149] 하기 수학적 식 3에 의해 용량 유지율을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 2에 나타낸다.

[150] [수학적 식 3]

[151] 용량 유지율(%) = {(100번째 사이클에서의 방전 용량)/(첫 번째 사이클에서의 방전 용량)} × 100

[152]

[153] [표2]

| | 용량 유지율 (%) @ 100cycle |
|-------|-----------------------|
| 실시예 1 | 92.2 |
| 실시예 2 | 91.1 |
| 실시예 3 | 90.9 |
| 실시예 4 | 91.2 |
| 실시예 5 | 90.1 |
| 비교예 1 | 84.7 |
| 비교예 2 | 88.9 |
| 비교예 3 | 68.6 |
| 비교예 4 | 66.7 |
| 비교예 5 | 77.1 |

[154]

[155] 실시예들의 이차전지는 1.92 내지 2.60의 N/P ratio를 가짐으로써, 실리콘계 활물질의 충방전에 따른 부피 팽창/수축이 전지에 미치는 영향을 최소화하므로 용량 유지율이 비교예들에 비해 매우 높은 것을 알 수 있다.

[156]

[157] **실험예 2: 고속 충전 수명 평가**

[158] 실시예 1~5 및 비교예 1~5에서 제조한 이차전지에 대해 전기화학 충방전기를 이용하여 고속 충전 시의 용량 유지율을 평가하였다. 이차전지를 1) 충전(0.1C CC/CV 충전 4.2V 0.05C cut) 및 방전(0.1C CC 방전 3.0V cut)하여, 이를 첫 번째 사이클로 하고, 2) 충전(2.0C CC/CV 충전 4.2V 0.05C cut) 및 방전(0.5C CC 방전 3.0V cut)조건으로 두 번째 사이클부터 100번째 사이클까지 충방전을 수행하였다.

[159] 하기 수학적 식 4에 의해 용량 유지율을 평가하였다. 그 결과를 하기 표 3에 나타낸다.

[160] [수학적 식 4]

[161] 용량 유지율(%) = {(100번째 사이클에서의 방전 용량)/(첫 번째 사이클에서의 방전 용량)} × 100

[162]

[163] [표3]

| | 용량 유지율 (%) @ 100cycle |
|-------|-----------------------|
| 실시예 1 | 89.8 |
| 실시예 2 | 80.4 |
| 실시예 3 | 72.1 |
| 실시예 4 | 78.5 |
| 실시예 5 | 82.4 |
| 비교예 1 | 43.2 |
| 비교예 2 | 73.8 |
| 비교예 3 | 67.6 |
| 비교예 4 | 57.3 |
| 비교예 5 | 5.7 |

[164]

[165] 실시예들의 이차전지는 1.92 내지 2.60의 N/P ratio를 가짐으로써, 실리콘계 활물질의 충방전에 따른 부피 팽창/수축이 전지에 미치는 영향을 최소화하므로 고속 충전에서도 용량 유지율이 비교예들에 비해 매우 높은 것을 알 수 있다.

[166]

[167] **실험예 3: 에너지 밀도 평가**

[168] 실시예 1~5 및 비교예 1~5에서 제조한 이차전지에 아래 조건으로 충전 및 방전을 1회 수행하고, 이차전지의 방전 용량(단위: Wh)을 구하였다.

[169] 이때, 충전이 완료된 후 이차전지의 두께를 측정하고, 상기에서 얻어진 이차전지의 두께에 이차전지의 면적을 곱하여 이차전지의 부피(단위: L(liter))를 구하였다.

[170] 상기에서 구하여진 이차전지의 방전 용량을 이차전지의 부피로 나누어 에너지 밀도(단위: Wh/L)를 계산하였다. 그 결과를 하기 표 4에 나타낸다.

[171]

[172] <충전 및 방전 조건>

[173] 충전: CC/CV 충전, 0.33C, 4.2V, 5% cut-off

[174] 방전: CC 방전, 0.33C, 3.2V

[175]

[176] [표4]

| | 에너지 밀도 (Wh/L) |
|-------|---------------|
| 실시예 1 | 568 |
| 실시예 2 | 534 |
| 실시예 3 | 507 |
| 실시예 4 | 580 |
| 실시예 5 | 537 |
| 비교예 1 | 630 |
| 비교예 2 | 587 |
| 비교예 3 | 475 |
| 비교예 4 | 452 |
| 비교예 5 | 398 |

[177]

[178]

표 4를 참조하면, 실시예들의 이차전지는 바람직한 수준의 에너지 밀도를 보이고 있음을 확인할 수 있다. 비교예 1, 2의 이차전지는 실시예들에 비해 동등 이상의 에너지 밀도를 보이지만, 앞서 설명한 바와 같이 사이클 용량 유지율 및 급속 충전 시의 사이클 용량 유지율이 현저히 떨어지는 것을 알 수 있으며, 비교예 3 내지 5의 경우 수명 특성은 물론 에너지 밀도 측면에서도 바람직하지 않은 것임을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층을 포함하는 음극;
 상기 음극에 대향하며, 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함하는 양극;
 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재되는 분리막; 및
 전해질;을 포함하고,
 상기 음극 활물질은 실리콘계 활물질을 포함하며,
 하기 수학적 식 1로 계산되는 N/P ratio가 1.92 내지 2.60인 이차전지:
 [수학적 식 1]

$$\text{N/P ratio} = \text{음극의 단위 면적당 방전 용량} / \text{양극의 단위 면적당 방전 용량}.$$
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($0 \leq x < 2$)로 표시되는 화합물을 포함하는 이차전지.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 실리콘계 활물질은 Si을 포함하는 이차전지.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
 상기 N/P ratio가 1.98 내지 2.45인 이차전지.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 상기 음극 활물질층의 두께는 $35\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 인 이차전지.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
 상기 음극 활물질층은 음극 도전재 및 음극 바인더를 더 포함하며,
 상기 음극 활물질은 상기 음극 활물질층 내에 50중량% 내지 80중량%로 포함되고,
 상기 음극 도전재는 상기 음극 활물질층 내에 5중량% 내지 20중량%로 포함되고,
 상기 음극 바인더는 상기 음극 활물질층 내에 10중량% 내지 30중량%로 포함되는 이차전지.
- [청구항 7] 청구항 6에 있어서,
 상기 음극 바인더는 스티렌부타디엔 고무, 아크릴로니트릴부타디엔 고무, 아크릴 고무, 부틸 고무, 플루오르 고무, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 폴리에틸렌 글리콜, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리아크릴 아미드로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함하는 이차전지.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함하며,
 상기 양극 활물질은 리튬 전이금속 복합 산화물을 포함하고,

상기 리튬 전이금속 복합 산화물은 니켈, 코발트, 망간 및 알루미늄으로 이루어진 적어도 1종의 전이금속과 리튬을 포함하는 이차전지.

[청구항 9] 청구항 1에 있어서,

상기 음극의 공극률은 30% 내지 50%인 이차전지.

[청구항 10] 청구항 1에 있어서,

상기 음극의 공극률은 37% 내지 45%인 이차전지.

[청구항 11] 청구항 1에 있어서,

상기 양극 활물질층의 두께 d_2 에 대한 상기 음극 활물질층의 두께 d_1 의 비율 d_1/d_2 은 0.4 내지 0.7인 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2020/003471

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/42(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/525(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 10/42; H01M 10/05; H01M 10/0525; H01M 10/40; H01M 4/02; H01M 4/131; H01M 4/134; H01M 4/505; H01M 6/16; H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/525

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: secondary battery, silicon, discharge capacity, active material

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | KR 10-2005-0048509 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 24 May 2005 See claim 1; page 3, lines 28, 29; page 4, lines 15-20. | 1-5,8,11 |
| Y | | 6,7,9,10 |
| Y | KR 10-2018-0113376 A (LG CHEM, LTD.) 16 October 2018 See claims 1, 8; paragraph [0101]. | 6,7,9,10 |
| A | JP 2015-149267 A (TOSHIBA CORP.) 20 August 2015 See the entire document. | 1-11 |
| A | JP 2007-157332 A (SONY CORP.) 21 June 2007 See the entire document. | 1-11 |
| A | JP 2005-317309 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 10 November 2005 See the entire document. | 1-11 |



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

17 JUNE 2020 (17.06.2020)

Date of mailing of the international search report

17 JUNE 2020 (17.06.2020)

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/KR2020/003471

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member | Publication date |
|--|------------------|----------------------|------------------|
| KR 10-2005-0048509 A | 24/05/2005 | CN 100468855 C | 11/03/2009 |
| | | CN 1619875 A | 25/05/2005 |
| | | JP 2005-150038 A | 09/06/2005 |
| | | JP 4212458 B2 | 21/01/2009 |
| | | KR 10-1071485 B1 | 10/10/2011 |
| | | US 2005-0106464 A1 | 19/05/2005 |
| KR 10-2018-0113376 A | 16/10/2018 | CN 110506350 A | 26/11/2019 |
| | | EP 3557663 A1 | 23/10/2019 |
| | | US 2019-0372095 A1 | 05/12/2019 |
| | | WO 2018-186559 A1 | 11/10/2018 |
| JP 2015-149267 A | 20/08/2015 | CN 104051722 A | 17/09/2014 |
| | | CN 104051722 B | 15/08/2017 |
| | | EP 2779283 A1 | 17/09/2014 |
| | | JP 6305112 B2 | 04/04/2018 |
| | | US 2014-0272551 A1 | 18/09/2014 |
| JP 2007-157332 A | 21/06/2007 | JP 4962755 B2 | 27/06/2012 |
| | | US 2007-0218357 A1 | 20/09/2007 |
| | | US 7682743 B2 | 23/03/2010 |
| JP 2005-317309 A | 10/11/2005 | None | |

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))
H01M 10/42(2006.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/48(2010.01)i, H01M 4/134(2010.01)i, H01M 4/131(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i, H01M 4/525(2010.01)i, H01M 4/02(2006.01)i

B. 조사된 분야
 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)
 H01M 10/42; H01M 10/05; H01M 10/0525; H01M 10/40; H01M 4/02; H01M 4/131; H01M 4/134; H01M 4/505; H01M 6/16; H01M 4/38; H01M 4/48; H01M 4/525

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

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))
 eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이차전지(secondary battery), 실리콘(silicon), 방전 용량(discharge capacity), 활물질(active material)

C. 관련 문헌

| 카테고리* | 인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재 | 관련 청구항 |
|-------|--|-------------|
| X | KR 10-2005-0048509 A (산요덴키가부시키키가이샤) 2005.05.24 청구항 1; 페이지 3, 라인 28, 29; 페이지 4, 라인 15-20 | 1-5, 8, 11 |
| Y | | 6, 7, 9, 10 |
| Y | KR 10-2018-0113376 A (주식회사 엘지화학) 2018.10.16 청구항 1, 8; 단락 [0101] | 6, 7, 9, 10 |
| A | JP 2015-149267 A (TOSHIBA CORP.) 2015.08.20 문서 전체 | 1-11 |
| A | JP 2007-157332 A (SONY CORP.) 2007.06.21 문서 전체 | 1-11 |
| A | JP 2005-317309 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD) 2005.11.10 문서 전체 | 1-11 |

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 06월 17일 (17.06.2020) | 국제조사보고서 발송일 2020년 06월 17일 (17.06.2020) |
|--|---|

| | |
|---|------------------------------------|
| ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578 | 심사관 김연경 전화번호 +82-42-481-3325 |
|---|------------------------------------|

| 국제조사보고서에서 인용된 특허문헌 | 공개일 | 대응특허문헌 | 공개일 |
|-----------------------|------------|---|--|
| KR 10-2005-0048509 A | 2005/05/24 | CN 100468855 C CN 1619875 A JP 2005-150038 A JP 4212458 B2 KR 10-1071485 B1 US 2005-0106464 A1 | 2009/03/11 2005/05/25 2005/06/09 2009/01/21 2011/10/10 2005/05/19 |
| KR 10-2018-0113376 A | 2018/10/16 | CN 110506350 A EP 3557663 A1 US 2019-0372095 A1 WO 2018-186559 A1 | 2019/11/26 2019/10/23 2019/12/05 2018/10/11 |
| JP 2015-149267 A | 2015/08/20 | CN 104051722 A CN 104051722 B EP 2779283 A1 JP 6305112 B2 US 2014-0272551 A1 | 2014/09/17 2017/08/15 2014/09/17 2018/04/04 2014/09/18 |
| JP 2007-157332 A | 2007/06/21 | JP 4962755 B2 US 2007-0218357 A1 US 7682743 B2 | 2012/06/27 2007/09/20 2010/03/23 |
| JP 2005-317309 A | 2005/11/10 | 없음 | |