

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 12월 12일 (12.12.2024) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호

WO 2024/253461 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 10/44 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 4/583 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/007812

(22) 국제출원일: 2024년 6월 7일 (07.06.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:

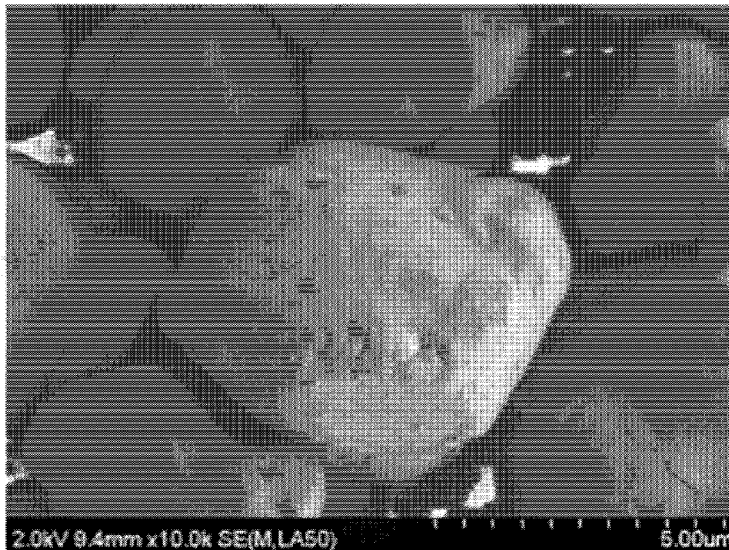
10-2023-0074461 2023년 6월 9일 (09.06.2023) KR
10-2024-0074204 2024년 6월 7일 (07.06.2024) KR

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

(72) 발명자: 이민욱 (LEE, Min Wook); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 성주환 (SUNG, Joo Hwan); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 윤희창 (YOUN, Hee Chang); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 윤주영 (YUN, Ju Young); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 오석진 (OH, Seok Jin); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 박지민 (PARK, Ji Min); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

(54) Title: LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 리튬 이차 전지



(57) Abstract: The present invention relates to a lithium secondary battery having improved safety in the event of thermal runaway, the lithium secondary battery comprising: a positive electrode including a positive electrode active material; a negative electrode including a negative electrode active material; and an electrolyte, wherein the lithium secondary battery has a nominal voltage of at least 3.68 V, and a value of V_p , represented by the following formula (1), of at most $4 \text{ mbar} \cdot \text{Ah}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$. Formula (1): $V_p = \Delta P / (t_{\text{max}} \times C)$ In formula (1), ΔP is the difference between the maximum pressure (P_{max}) in a chamber and the initial pressure (P_0) in the chamber, the maximum pressure (P_{max}) being measured after charging the lithium secondary battery to 4.35 V and

[다음 쪽 계속]

WO 2024/253461 A1

(74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP); 04521
서울특별시 중구 청계천로 30, 5층, Seoul (KR).

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

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

then placing the lithium secondary battery in the chamber under an inert atmosphere and heating and exploding the lithium secondary battery, t_{max} is the time it takes to reach P_{max} , and C is a discharge capacity measured by CC-CV charging and CC discharging the lithium secondary battery in a voltage range of 2.5 V-4.35 V at 0.33C at 25°C.

(57) 요약서: 본 발명은 열 폭주 시 안전성이 향상된 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하고, 공칭 전압이 3.68V 이상이며, 하기 식 (1)로 표시되는 V_p 가 $4 \text{ mbar}\cdot\text{Ah}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$ 이하인 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 식 (1): $V_p = \Delta P / (t_{max} \times C)$ 상기 식 (1)에서, 상기 ΔP 는 상기 리튬 이차 전지를 4.35V 까지 충전한 후 불활성 분위기의 챔버 내에 배치하고, 상기 리튬 이차 전지를 가열하여 폭발시킨 후에 측정된 챔버 내 최대 압력(P_{max})과 챔버의 초기 압력(P_0)의 차이이고, 상기 t_{max} 는 상기 P_{max} 에 도달하는데 걸리는 시간이며, 상기 C는 상기 리튬 이차 전지를 25°C에서 0.33C으로 2.5V ~ 4.35V 전압 범위에서 CC-CV 충전 및 CC 방전시켜 측정된 방전 용량이다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 열 폭주 시 안전성이 향상된 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 전기 자동차, 에너지 저장 장치(Energy Storage System, ESS), 휴대용 전자 장치 등의 기술 발전에 따라 에너지원으로 리튬 이차 전지의 수요가 급격하게 증가하고 있다.
- [3] 전기 자동차나 에너지 저장 장치와 같이 대용량이 요구되는 장치의 경우, 복수개의 이차 전지 셀을 장착한 모듈 및/또는 팩 형태의 배터리가 사용하고 있다. 이러한 배터리 모듈 및/또는 팩에서 하나의 이차전지 셀이 내부적 요인 또는 외부적 요인에 의해 발화되거나 폭발하게 되면 인접한 다른 셀로 열, 화염, 고압 가스 등이 전파되는 열 폭주 전파(Thermal Runway Propagation) 현상이 발생하게 되고, 이로 인해 인접한 셀들이 연쇄적으로 폭발하여 안전성에 큰 문제가 발생하게 된다.
- [4] 한편, 전기 자동차 분야에서 1회 주행 거리 확대를 위해 높은 에너지 밀도를 갖는 셀들이 요구되고 있다. 이에 따라, 최근 전기 자동차용 리튬 이차 전지로 용량 특성이 우수한 니켈 함량이 80몰% 이상인 하이-니켈 NCM 양극 활물질 및/또는 Si계 음극 활물질을 적용한 셀들이 개발되고 있다. 그러나 이러한 셀들의 경우, 열 폭주(Thermal Runaway) 시에 높은 폭발 압력을 가져 열 폭주 전파가 빠르게 일어나 안전성이 떨어진다는 문제점이 있다.
- [5] 종래에는 이웃한 셀로의 열 전이 방지를 위해 모듈 또는 팩 내에 내화 단열재 등을 삽입하는 기술이 적용되었다, 그러나, 모듈 또는 팩 내에 내화 단열재가 삽입될 경우, 에너지 밀도가 감소하고, 이로 인해 차량의 주행 거리가 감소하는 등의 문제가 있다.
- [6] 따라서, 고에너지 밀도를 가지면서도 열 폭주 전파가 억제된 리튬 이차 전지의 개발이 요구되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 열 폭주 시 폭발압이 작아 열 폭주 전파가 억제되고, 고전압에서 안정적으로 구동되어 고에너지 밀도를 구현할 수 있는 리튬 이차 전지를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [8] 일 측면에서, 본 발명은, 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지이며, 상기 리튬 이차 전지는

공칭 전압(Nominal voltage)이 3.68V 이상이고, 하기 식 (1)로 표시되는 V_p 가 4 mbar·Ah⁻¹·sec⁻¹ 이하, 바람직하게는 1 내지 4 mbar·Ah⁻¹·sec⁻¹, 더 바람직하게는 2 내지 4 mbar·Ah⁻¹·sec⁻¹인 리튬 이차 전지를 제공한다.

[9] 식 (1): $V_p = \Delta P / (t_{max} \times C)$

[10] 상기 식 (1)에서, 상기 ΔP 는 상기 리튬 이차 전지를 4.35V까지 충전한 후 불활성 분위기의 챔버 내에 배치하고, 상기 리튬 이차 전지를 가열하여 폭발시킨 후에 측정된 챔버 내 최대 압력(P_{max})과 챔버의 초기 압력(P_0)의 차이이고, 상기 t_{max} 는 상기 P_{max} 에 도달하는데 걸리는 시간이며, 상기 C 는 상기 리튬 이차 전지를 25°C에서 0.33C로 2.5V ~ 4.35V 전압 범위에서 CC-CV 충전 및 CC 방전시켜 측정된 방전 용량이다. 여기서, CC는 정전류를 의미하고, CV는 정전압을 의미한다.

[11] 이때, 상기 챔버는 압력 센서 (Press sensor)를 구비할 수 있으며, 상기 압력 센서를 통해 챔버 내부의 압력 변화를 측정할 수 있다. 또한, 상기 챔버의 부피는 100L 내지 140L일 수 있으며, 상기 불활성 분위기는, 예를 들면, 질소 분위기일 수 있다.

[12] 또한, 상기 리튬 이차 전지의 가열은 PID 제어기(Proportional-Integral-Derivative controller)에 연결된 260mm×90mm 크기의 운모 히터를 리튬 이차 전지에 부착하고, 300W 출력으로 가열하는 방법으로 수행될 수 있다.

[13] 일 구현예에 따르면, 상기 챔버는 압력 센서를 구비한 것일 수 있으며, 상기 압력 센서를 통해 챔버 내부의 압력 변화를 측정할 수 있다. 상기 챔버의 부피는 100L이고, 불활성 가스는 질소이며, 상기 리튬 이차 전지의 가열은 리튬 이차 전지에 PID 제어기(Proportional-Integral-Derivative controller)에 연결된 260mm×90mm 크기의 운모 히터를 부착한 후 300W 출력으로 가열하는 방법으로 수행될 수 있다.

[14] 한편, 상기 리튬 이차 전지는, 예를 들면, 전폭이 50mm 내지 300mm, 전장이 50mm 내지 1,000mm, 두께가 2mm 내지 40mm, 바람직하게는 전폭이 50mm 내지 200mm, 전장이 100mm 내지 800mm, 두께가 2mm 내지 30mm, 더 바람직하게는 전폭이 50mm 내지 200mm, 전장이 200mm 내지 500mm, 두께가 5mm 내지 15mm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차 전지는 전폭이 100mm, 전장이 300mm, 두께가 8.5mm일 수 있다. 상기 V_p 는 리튬 이차전지의 방전용량 1Ah당 폭발압의 변화 속도를 나타내는 것이기 때문에, 리튬 이차 전지의 치수에 따라 V_p 가 달라지는 것은 아니다.

[15] 상기 V_p 는 리튬 이차 전지의 용량, 폭발압 및 폭발 속도와의 관계식이다. 단위 셀을 상기 특정 범위의 V_p 를 만족하도록 설계함으로써, 열 폭주 동안 이웃한 셀로의 화염 및/또는 열의 전파를 최소화할 수 있으며, 이에 따라 열 폭주 전이를 억제할 수 있다.

[16] 이때, 상기 양극 활물질은 리튬을 제외한 전체 금속에 대한 Ni 함유량이 70몰% 이하인 단입자형 리튬 니켈계 산화물을 전체 양극 활물질 중 50중량% 이상, 바람

직하게는 70중량% 이상, 더 바람직하게는 90중량% 내지 100중량%로 포함할 수 있다. 더 바람직하게는 상기 양극 활물질은 리튬을 제외한 전체 금속 중 Ni 함유량이 70몰% 이하인 단일자형 리튬 니켈계 산화물 단독으로 이루어질 수 있다.

[17] 상기 단일자형 리튬 니켈계 산화물은 30개 이하의 노들을 포함하고, 상기 노들의 평균 입경이 0.8 μ m 내지 4.0 μ m일 수 있다.

[18] 상기 단일자형 리튬 니켈계 산화물은 하기 [화학식 1]로 표시되는 것일 수 있다.

[19] [화학식 1]

[20] $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}'_d]\text{O}_2$

[21] 상기 [화학식 1]에서, M'은 Ti, Mg, Al, Zr, Y, Ba, Ca, Sr, W, Ta, Nb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소를 포함하고, $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0 < b < 0.5$, $0 < c < 0.5$, $0 \leq d \leq 0.2$ 이다.

[22] 상기 단일자형 리튬 니켈계 산화물은 그 표면에 Ti, Mg, Al, Zr, Y, Ba, Ca, Sr, W, Ta, Nb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소를 포함하는 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[23] 한편, 상기 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질로 이루어질 수 있다.

[24] 바람직하게는, 상기 음극은 음극 집전체; 상기 음극 집전체 상에 형성되고, 제1음극 활물질을 포함하는 제1음극 활물질층; 및 상기 제1음극 활물질층 상에 형성되고, 제2음극 활물질을 포함하는 제2음극 활물질층을 포함하고, 상기 제1음극 활물질 및 제2음극 활물질은 탄소계 음극 활물질로 이루어진 것일 수 있으며, 상기 제1음극 활물질 및 제2음극 활물질은 천연 흑연, 인조 흑연 또는 이들의 조합일 수 있다. 바람직하게는, 상기 제2음극 활물질층 내 음극 활물질 총 중량에 대한 인조 흑연의 중량 비율이 제1음극 활물질층 내 음극 활물질 총 중량에 대한 인조 흑연의 중량 비율보다 높을 수 있다.

[25] 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있으며, 전체 리튬염 중 이미드계 리튬염의 함량 W_1 이 하기 식 (2)를 만족할 수 있다.

[26] 식 (2):

[27]

$$0 \leq W_1 \leq \frac{40.01}{1 + \exp\left(\frac{a - 69.9999}{1.2}\right)}$$

[28] 상기 식 (2)에서, 상기 a는 양극 활물질의 리튬을 제외한 전체 금속 중 Ni 몰%이다.

[29] 전해질에 포함된 전체 리튬염 중 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 과 같은 이미드계 리튬염의 함량 W_1 이 상기 범위를 만족할 경우, 열 폭주 시 이웃한 셀로 화염 및/또는 열의 전파를 최소화할 수 있다.

[30] 상기 리튬 이차 전지의 단위 용량 당 전해질 중량이 1.0g/Ah 내지 3.0g/Ah일 수 있다.

- [31] 상기 리튬 이차 전지는 충전 컷오프 전압이 충전 컷-오프 전압이 4.35V 이상, 바람직하게는 4.35V 내지 5V, 더 바람직하게는 4.35V 내지 4.5V일 수 있다.

발명의 효과

- [32] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 만충전 상태에서 열 폭주 시 폭발압이 작아 하나의 단위셀에서 폭발이 발생하더라도 이웃한 셀로 화염 및/또는 열의 전파가 적어 열 폭주 안전성이 우수하다.
- [33] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 공칭 전압이 3.68V 이상으로 높아 고에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- [34] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 4.35V 이상의 고전압에서 구동되어 상대적으로 니켈 함량이 적은 양극 활물질을 적용하는 경우에도 고용량을 구현할 수 있다.
- [35] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 열 폭주 안전성이 우수하기 때문에 상기 리튬 이차 전지를 단위셀로 이용하여 모듈 또는 팩을 제조할 경우, 내화 단열재를 많이 사용할 필요가 없어 동일 부피 당 상대적으로 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다.
- [36] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 양극 활물질로 리튬을 제외한 금속의 전체 몰수를 기준으로 니켈 함량이 70몰% 이하, 바람직하게는 50 ~ 70몰%인 단입자형 양극 활물질을 사용하고, 음극 활물질로 탄소계 음극 활물질을 사용하도록 설계될 수 있으며, 이 경우, 열 폭주 시 폭발압이 감소하여 열 폭주 안전성이 우수할 뿐 아니라, 4.35V 이상의 고전압에서 안정적으로 구동될 수 있어 고용량을 구현할 수 있다.
- [37] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 단위 용량 당 전해질 중량이 1.0g/Ah 내지 3.0g/Ah이 되도록 설계될 수 있으며, 상기 전해질 중량을 만족할 때, 열 폭주 시 폭발압이 감소하여 열 폭주 안전성이 더욱 개선된다.
- [38] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 양극 활물질의 Ni 함량에 따라 전해질 내 이미드계 리튬염의 함유량을 조절함으로써, 열 폭주 시 이웃한 셀로 열 전이가 최소화될 수 있도록 하였다.

도면의 간단한 설명

- [39] 도 1은 단입자 양극 활물질의 주사전자현미경 사진이다.
- [40] 도 2는 유사-단입자 양극 활물질의 주사전자현미경 사진이다.
- [41] 도 3은 이차 입자 양극 활물질의 주사전자현미경 사진이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [42] 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다.
- [43] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 안 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 해석되어야 한다.

- [44] 본 발명에서 "단입자형"은 30개 이하의 노듈(nodule)로 이루어진 입자를 의미하는 것으로, 1개의 노듈로 이루어진 단입자 및 2개 ~ 30개의 노듈들의 복합체인 유사-단입자를 포함하는 개념이다. 도 1에는 단입자 형태의 양극 활물질의 주사전자현미경 사진이 도시되어 있으며, 도 2에는 유사-단입자 형태의 양극 활물질의 주사전자현미경 사진이 도시되어 있다.
- [45] 상기 "노듈(nodule)"은 단입자 및 유사-단입자를 구성하는 하부 입자 단위체로, 결정립계(crystalline grain boundary)를 갖지 않는 단결정이거나, 또는 주사전자현미경을 이용하여 5000배 내지 20000배의 시야에서 관찰했을 때 외관상 입계가 존재하지 않는 다결정일 수 있다.
- [46] 본 발명에서, "2차 입자"는 복수개, 예를 들면, 수십개 내지 수백개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 입자를 의미한다. 구체적으로는, 2차 입자는 50개 이상의 1차 입자들의 응집체일 수 있다. 도 3에는 2차 입자 형태의 양극 활물질의 주사전자현미경 사진(SEM)이 도시되어 있다.
- [47] 본 발명에서, "입자"는 단입자, 유사-단입자, 1차 입자, 노듈 및 2차 입자 중 어느 하나 또는 이들 모두를 포함하는 개념이다.
- [48] 본 발명에서 노듈 또는 1차 입자의 평균 입경(D_{mean})은 주사전자현미경 이미지에서 관찰되는 노듈들 또는 1차 입자들의 입경을 측정 후 계산된 이들의 산술 평균 값을 의미한다.
- [49] 본 발명에서 "평균 입경 D_{50} "은 측정 대상 분말의 체적누적 입도분포의 체적 누적량 50%에 해당하는 입자 크기를 의미하는 것으로, 레이저 회절법(laser diffraction method)를 이용하여 측정될 수 있다. 예를 들면, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들면, Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 체적 누적 입도 분포 그래프를 얻은 후, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입자 크기를 구함으로써 측정될 수 있다.
- [50] 본 발명에서 "로딩량(mAh/cm^2)"는 다음과 같이 측정될 수 있다.
- [51] 먼저 측정하고자 하는 전극을 단위 면적 크기로 타발한 후, 그 무게 W_1 을 측정한다. 그런 다음, 상기 타발된 전극에서 전극 집전체의 무게 W_2 를 측정한다. 다음, 하기 수학식 1을 통해 전극 활물질층의 무게 W 를 계산한다.
- [52] 수학식 1: 전극 활물질층의 무게 $W = (\text{전극의 단위 면적당 무게}(W_1) - \text{전극 집전체의 단위 면적당 무게}(W_2))/2$
- [53] 그런 다음, 전극 활물질층 무게 W 에 전극 활물질층 전체 중량에 대한 전극 활물질의 중량 비율을 곱하여 단위 면적당 전극 활물질의 무게 W_a 를 계산하고, 상기 W_a 에 해당 전극 활물질의 비용량(단위: mAh)을 곱하여 로딩량을 계산할 수 있다.
- [54] 본 발명에서 "공극율(%)"은 $1 - (\text{전극 밀도} / \text{전극 진밀도})$ 로 계산될 수 있다.
- [55]

- [56] 본 발명자들은 에너지 밀도가 높고 안전성이 우수한 리튬 이차 전지를 개발하기 위해 연구를 거듭한 결과, 만충전 상태에서 열 폭주 시 리튬 이차 전지 셀의 단위 용량에 대한 폭발압 변화량이 특정 범위를 만족하도록 리튬 이차 전지를 설계할 경우, 모듈 및/또는 팩 상태에서 단위셀에서 열 폭주가 발생하더라도 이웃한 셀로의 열 폭주 전파를 최소화할 수 있고, 고에너지 밀도를 구현할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.
- [57]
- [58] 구체적으로는, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지이며, 상기 리튬 이차 전지는 공칭 전압이 3.68V 이상이며, 하기 식 (1)로 표시되는 V_p 가 4 mbar·Ah⁻¹·sec⁻¹ 이하, 바람직하게는 1 내지 4 mbar·Ah⁻¹·sec⁻¹, 더 바람직하게는 2 내지 4 mbar·Ah⁻¹·sec⁻¹이다.
- [59] 식 (1): $V_p = \Delta P / (t_{max} \times C)$
- [60] 상기 식 (1)에서, 상기 ΔP 는 상기 리튬 이차 전지를 4.35V까지 충전한 후 불활성 분위기의 챔버 내에 배치하고, 상기 리튬 이차 전지를 가열하여 폭발시킨 후에 측정된 챔버 내 최대 압력(P_{max})과 챔버의 초기 압력(P_0)의 차이이고, 상기 t_{max} 는 상기 P_{max} 에 도달하는데 걸리는 시간이며, 상기 C는 상기 리튬 이차 전지를 25°C에서 0.33C으로 2.5V ~ 4.35V 전압 범위에서 CC-CV 충전 및 CC 방전시켜 측정된 방전 용량이다.
- [61] 이때, 상기 챔버의 부피는 100L 내지 140L일 수 있으며, 상기 불활성 분위기는, 예를 들면, 질소 분위기일 수 있다.
- [62] 또한, 상기 리튬 이차 전지의 가열은 PID 제어기(Proportional-Integral-Derivative controller)에 연결된 260mm×90mm 크기의 운모 히터를 리튬 이차 전지에 부착하고, 300W 출력으로 가열하는 방법으로 수행될 수 있다.
- [63] 한편, 상기 리튬 이차 전지는, 예를 들면, 전폭이 50mm 내지 300mm, 전장이 50mm 내지 1,000mm, 두께가 2mm 내지 40mm, 바람직하게는 전폭이 50mm 내지 200mm, 전장이 100mm 내지 800mm, 두께가 2mm 내지 30mm, 더 바람직하게는 전폭이 50mm 내지 200mm, 전장이 200mm 내지 500mm, 두께가 5mm 내지 15mm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차 전지는 전폭이 100mm, 전장이 300mm, 두께가 8.5mm일 수 있다. 상기 V_p 는 리튬 이차전지의 방전용량 1Ah당 폭발압의 변화 속도를 나타내는 것이기 때문에, 리튬 이차 전지의 치수에 따라 V_p 가 달라지는 것은 아니다.
- [64] 상기 ΔP 는 리튬 이차 전지의 폭발 시 발생하는 폭발압의 최대값을 나타내며, 상기 t_{max} 는 리튬 이차 전지 폭발 시 폭발압이 최대가 될 때까지 걸리는 시간을 나타낸다.

- [65] 본 발명자들의 연구에 따르면, 단위셀 중 하나에서 폭발이 발생했을 때, 폭발압이 클수록, 폭발 속도가 빠를 수록, 전지 용량이 클 수록 이웃한 셀로의 열 폭주 전파가 증가한다.
- [66] 따라서, 본 발명에서는 리튬 이차 전지의 용량, 폭발압 및 폭발 속도의 관계식인 V_p 가 특정 범위를 만족하도록 셀을 설계함으로써, 열 폭주 발생 시 이웃한 셀로의 열 및/또는 화염 전파를 최소화하여 연쇄적인 화재 및/또는 폭발이 발생하는 것을 억제할 수 있도록 하였다. 구체적으로는, 상기 V_p 가 $4 \text{ mbar}\cdot\text{Ah}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$ 이하인 경우, 열 폭주 전파가 현저하게 개선되는 효과를 얻을 수 있다.
- [67] 한편, 상기 V_p 는 리튬 이차 전지의 용량, 양극 설계(예를 들면, 양극 활물질의 종류, 양극 조성 및 로딩량 등), 음극 설계(예를 들면, 음극 활물질의 종류, 음극 조성 및 로딩량 등) 및/또는 전해질 설계(예를 들면, 전해질 함량, 리튬염 종류 및 함량, 첨가제 종류 등)의 영향을 받는다. 예를 들면, 양극 내에서 니켈 함량이 높은 양극 활물질의 함량이 증가하거나, 음극에 Si계 음극 활물질이 포함될 경우, V_p 가 증가한다. 또한, 리튬 이차 전지의 전해질 양 및/또는 이미드계 리튬염의 함량이 많아질 경우, V_p 가 증가한다. 따라서, 리튬 이차 전지 설계 시 이들 인자들을 적절하게 조절하여 원하는 V_p 값을 갖는 리튬 이차 전지를 제조할 수 있다.
- [68] 한편, 상기 리튬 이차 전지는 공칭 전압이 3.68V 이상, 바람직하게는 3.68V 내지 3.80V, 더 바람직하게는 3.69V 내지 3.75V일 수 있다. 이때, 상기 공칭 전압은 리튬 이차 전지의 방전 시 전압 평균값을 의미한다. 리튬 이차 전지의 에너지 밀도는 방전 시 평균 전압과 평균 전류의 곱으로 계산되기 때문에, 공칭 전압이 높은 경우 에너지 밀도가 증가한다. 종래의 리튬 니켈코발트망간계 산화물을 양극 활물질로 적용한 리튬 이차 전지는 충전 컷-오프 전압이 4.25V 수준인 것이 일반적이었으며, 이 경우 공칭 전압은 3.6V 수준이었다. 이에 반해, 본 발명에서는 충전 컷-오프 전압을 4.35V 이상으로 높여 공칭 전압을 3.68V 이상이 되도록 함으로써, 고에너지 밀도를 구현할 수 있도록 하였다. 구체적으로는, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 에너지 밀도가 500Wh/L 이상, 바람직하게는 500Wh/L 내지 800 Wh/L 일 수 있다.
- [69]
- [70] 바람직하게는 상기 리튬 이차 전지는 충전 컷-오프 전압(만충전 전압)이 4.35V 이상, 바람직하게는 4.35V 내지 5V, 더 바람직하게는 4.35V 내지 4.5V인 것이 바람직하다. 충전 컷-오프 전압이 상기 범위를 만족할 경우, 양극 활물질의 용량이 증가하고, 공칭 전압이 증가하여 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다. 일반적으로 충전 컷-오프 전압이 높아지면, 양극 활물질의 용량이 증가한다. 다만, 구동 전압이 높아지면 충방전 시 전해액과의 부반응이 증가하고, 양극 활물질의 구조 붕괴가 급격하게 발생하여 수명 특성이 급속도로 퇴화된다는 문제점이 있다. 이와 같은 문제점은 니켈 함량이 높은 하이-니켈계 리튬 니켈코발트망간계 산화물에서 더욱 두드러지게 나타난다. 따라서, 종래에는 양극 활물질로 리튬 니켈코발트

망간계 산화물을 사용할 경우, 충전 컷-오프 전압이 4.25V 정도인 것이 일반적이었다. 그러나 본 발명에서는 양극 활물질로 Ni 함량이 70몰% 이하이고, 단입자 형태를 갖는 리튬 니켈계 산화물을 적용함으로써, 충전 컷-오프 전압이 4.35V 이상인 경우에도 우수한 수명 특성을 유지할 수 있도록 하였다.

[71]

[72] 이하 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 각 구성 요소들에 대해서 보다 자세히 설명한다.

[73]

[74] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하며, 상기 양극 활물질은 리튬을 제외한 전체 금속 중 Ni 함유량이 70 몰% 이상인 단입자형 리튬 니켈계 산화물을 전체 양극 활물질 중 50중량% 이상으로 포함할 수 있다.

[75]

[76] 양극

[77] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극을 포함한다. 구체적으로는, 상기 양극은 양극 집전체, 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 형성되는 양극 활물질층을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함한다. 또한, 상기 양극 활물질층은 양극 활물질 이외에 양극 도전제 및 양극 바인더를 더 포함할 수 있다.

[78]

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

[79]

[80] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 양극 활물질은 Ni 함유량이 70몰% 이하, 바람직하게는 50몰% 내지 70몰%인 단입자형 리튬 니켈계 산화물을 포함할 수 있다.

[81]

상기와 같이 니켈 함량이 상대적으로 낮은 단입자형 리튬 니켈계 산화물을 양극 활물질로 사용할 경우, 고온 및 고전압 조건에서 전해액과의 부반응이 억제되어 가스 발생이 감소하고, 이로 인해 열 폭주 시 폭발압을 감소시킬 수 있다.

[82]

50개 ~ 수백개의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태의 리튬 니켈계 산화물의 경우, 전해액과의 접촉 면적이 넓기 때문에 전해액과의 부반응이 많이 발생하며, 상기 부반응 과정에서 가스가 발생하게 된다. 고온 및/또는 고전압 조건에서는 가스 발생량이 현저하게 증가하게 되며, 리튬 이차 전지 내부에 다량의 가스가 포함되어 있을 경우, 열 폭주 시 폭발압이 증가하게 된다. 이에 비해 단입자형 리

튽 니켈계 산화물은 입자를 구성하는 노들의 개수가 적고 이로 인해 입자 내 계면이 적어 전해액과의 접촉 면적이 작기 때문에 2차 입자에 비해 전해액과의 부반응이 적고, 이에 따라 가스 발생량도 현저하게 적다. 따라서, 단입자형 리튬 니켈계 산화물을 양극 활물질로 적용할 경우 열 폭주 시 폭발압이 감소한다. 다만 단입자형 리튬 니켈계 산화물을 적용하더라도 리튬 니켈계 산화물 내 니켈 함량이 높은 경우에는 가스 발생량 감소가 적고 이에 따라 열 폭주 시 폭발압 감소 효과가 떨어진다.

[83]

[84] 또한, 니켈 함량이 상대적으로 낮은 단입자형 리튬 니켈계 산화물의 경우, 니켈 함량이 높거나 2차 입자 형태를 갖는 리튬 니켈계 산화물에 비해 고전압에서의 구조 안정성이 높기 때문에, 고전압 구동 시 수명 특성 저하를 최소화할 수 있다. 구체적으로는 리튬 니켈계 산화물 내 니켈 함량이 높아질수록 반응성이 높은 Ni^{4+} 가 이온이 많아지고, 이로 인해 충방전 시에 양극 활물질의 구조 안정성이 떨어져 양극 퇴화가 빠르게 발생하게 된다. 이러한 현상은 고전압 구동 시에 더욱 심화된다. 따라서, 본 발명에서는 Ni 함유량이 70몰% 이하로 낮은 리튬 니켈계 산화물을 적용함으로써 고전압 구동 시 활물질 퇴화로 인한 수명 저하를 억제할 수 있도록 하였다. 다만 Ni 함유량이 너무 작으면 용량 특성이 저하되므로, 상기 리튬 니켈계 산화물의 Ni 함유량은 50몰% 내지 70몰% 정도인 것이 바람직하다.

[85]

[86] 구체적으로는, 상기 단입자형 리튬 니켈계 산화물은 니켈, 망간 및 코발트를 포함하는 리튬 전이금속 산화물일 수 있으며, 예를 들면, 하기 [화학식 1]로 표시되는 것일 수 있다.

[87] [화학식 1]

[88] $Li_{1+x}[Ni_aCo_bMn_cM^1_d]O_2$

[89] 상기 [화학식 1]에서, M^1 은 Ti, Mg, Al, Zr, Y, Ba, Ca, Sr, W, Ta, Nb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 원소를 포함할 수 있다. M^1 원소를 포함할 경우, 리튬 니켈계 산화물 입자의 구조 안정성이 향상되어 고전압 구동 시에 보다 우수한 수명 특성을 구현할 수 있다. 바람직하게는 상기 M^1 원소는 Ti, Mg, Al, Zr 및 Y로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 더 바람직하게는, Ti, Mg, Al, Zr 및 Y로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상을 포함할 수 있다.

[90] 상기 $1+x$ 는 리튬 니켈계 산화물 내의 리튬 몰비를 나타내는 것으로, $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0 \leq x \leq 0.1$, 또는 $0 \leq x \leq 0.07$ 일 수 있다. $1+x$ 가 상기 범위를 만족할 때, 안정적인 층상 결정 구조가 형성될 수 있다.

[91] 상기 a 는 리튬 니켈계 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 니켈의 몰비를 나타내는 것으로, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0.55 \leq a \leq 0.7$, 또는 $0.55 \leq a \leq 0.65$ 일 수 있다. a 가 상기 범

위를 만족할 때, 고전압에서 안정적으로 구동되어 고용량을 구현할 수 있고, 열 폭주 시 폭발압이 감소하여 열 폭주 안전성이 우수하게 나타난다.

[92] 상기 b 는 리튬 니켈계 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 코발트의 몰비를 나타내는 것으로, $0 < b < 0.5$, $0.05 \leq b \leq 0.4$ 또는 $0.1 \leq a \leq 0.4$ 일 수 있다.

[93] 상기 c 는 리튬 니켈계 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 망간의 몰비를 나타내는 것으로, $0 < c < 0.5$, $0.05 \leq c \leq 0.4$ 또는 $0.1 \leq c \leq 0.4$ 일 수 있다.

[94] 상기 d 는 리튬 니켈계 산화물 내 리튬을 제외한 전체 금속 중 M' 원소의 몰비를 나타내는 것으로, $0 \leq d \leq 0.2$, $0 \leq d \leq 0.1$ 또는 $0 < d \leq 0.1$ 일 수 있다. M' 원소의 몰비가 상기 범위를 만족할 때 양극 활물질의 구조 안정성 및 용량이 모두 우수하게 나타날 수 있다.

[95]

[96] 한편, 상기 단입자형 리튬 니켈계 산화물은 그 표면에 Ti, Mg, Al, Zr, Y, Ba, Ca, Sr, W, Ta, Nb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소를 포함하는 코팅층을 더 포함할 수 있다.

[97] 리튬 니켈계 산화물 표면에 코팅층이 존재할 경우, 코팅층에 의해 전해질과 리튬 니켈계 산화물의 접촉이 억제되며, 이로 인해 전해질과의 부반응으로 인한 전이금속 용출이나 가스 발생을 감소시키는 효과를 얻을 수 있으며, 이에 따라 열 폭주 시 안정성을 더욱 향상시킬 수 있다. 바람직하게는 상기 코팅층은 Ti, Mg, Al, Zr, Y, Ba, Ca, Sr, W, Ta, Nb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상의 원소를 포함할 수 있으며, 더 바람직하게는, Ti, Mg, Al, Zr, Y 및 W로 이루어진 군으로부터 선택된 2종 이상의 원소를 포함할 수 있다.

[98]

[99] 한편, 상기 단입자형 리튬 니켈계 산화물은 30개 이하, 바람직하게는 1개 ~ 25개, 더 바람직하게는 1개 ~ 15개의 노들을 포함하는 것이 바람직하다. 리튬 니켈계 산화물을 구성하는 노들의 개수가 30개를 초과할 경우, 전극 제조 시에 입자 깨짐이 증가하고, 충방전 시에 노들들의 부피 팽창/수축에 의한 내부 크랙 발생이 증가하여 고온 수명 특성 및 고온 저장 특성 개선 효과가 저하될 수 있기 때문이다.

[100]

[101] 한편, 상기 노들은 평균 입경이 $0.8\mu\text{m}$ 내지 $4.0\mu\text{m}$, 바람직하게는 $0.8\mu\text{m}$ 내지 $3\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 $1.0\mu\text{m}$ 내지 $3.0\mu\text{m}$ 일 수 있다. 노들의 평균 입경이 상기 범위를 만족할 때, 전극 제조 시 입자 깨짐이 최소화되며, 저항 증가를 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 이때, 상기 노들의 평균 입경은 양극 활물질 분말을 주사전자현미경으로 분석하여 얻어진 SEM 이미지에서 관찰되는 노들들의 입경을 각각 측정 후, 측정된 값들의 산술 평균 값을 계산하여 얻어진 값을 의미한다.

[102] 한편, 상기 리튬 니켈계 산화물은 D_{50} 이 $2.0\mu\text{m}$ 내지 $10.0\mu\text{m}$, 바람직하게는 $2.0\mu\text{m}$ 내지 $8.0\mu\text{m}$ 일 수 있다. 더 바람직하게는 $3.0\mu\text{m}$ 내지 $7.0\mu\text{m}$ 정도인 것이 바람직하

다. 리튬 니켈계 산화물의 D_{50} 이 너무 작으면 전극 제조 시 공정성이 떨어지고, 전해액 함침성이 떨어져 전기화학 물성이 증가할 수 있으며, D_{50} 이 너무 크면 저항이 증가하고, 출력 특성이 저하된다는 문제점이 있다

[103] 한편, 상기 니켈 함유량이 70몰% 이하인 단입자형 리튬 니켈계 산화물은 양극 활물질층 내 전체 양극 활물질 중 50중량% 초과, 바람직하게는 55중량% 이상, 더 바람직하게는 60중량% 이상, 보다 더 바람직하게는 70중량% 이상, 더욱 더 바람직하게는 100 중량%로 포함될 수 있다. 양극 활물질 전체 중량 중 니켈 함유량이 70몰% 이하인 단입자형 리튬 니켈계 산화물의 비율이 상기 범위를 만족할 때, 우수한 열 폭주 안전성을 나타낸다.

[104]

[105] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질로 니켈 함유량이 70몰% 이하인 단입자형 리튬 니켈계 산화물 이외의 양극 활물질, 즉, 2차 입자 형태의 리튬 니켈계 산화물 및/또는 니켈 함유량이 70몰%를 초과하는 단입자형 리튬 니켈계 산화물을 일부 포함할 수 있으나, 2차 입자 및/또는 니켈 함유량이 70몰%를 초과하는 리튬 니켈계 산화물의 비율이 전체 양극 활물질 중 50중량% 이상이 되면, 열 폭주 안전성 개선 효과가 미미하여 바람직하지 않다.

[106] 한편, 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 총 중량을 기준으로 80중량% 내지 98중량%, 바람직하게는 90중량% 내지 98중량%, 더 바람직하게는 93중량% 내지 98중량%의 양으로 포함될 수 있다. 양극 활물질의 함량이 상기 범위를 만족할 때, 우수한 에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[107] 다음으로, 상기 양극 도전재는 양극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[108] 상기 양극 도전재는 통상적으로 양극 활물질층 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.5중량% 내지 8중량%, 더 바람직하게는 0.5 내지 5중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[109]

[110] 다음으로, 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스,

폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[111] 상기 양극 바인더는 양극 활물질층 총 중량을 기준으로 1 내지 10중량%, 바람직하게는 1 내지 8중량%, 더 바람직하게는 1 내지 5중량%로 포함될 수 있다.

[112]

[113] 상기 양극은 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극은, 양극 활물질, 양극 바인더 및/또는 양극 도전재를 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하고, 상기 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연하여 제조되거나, 또는 상기 양극 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[114] 한편, 양극 슬러리의 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매들이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone), 물 등을 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[115]

[116] 한편, 본 발명에 따른 상기 양극은 로딩량이 0.5 내지 10mAh/cm², 바람직하게는 2 내지 8mAh/cm², 더 바람직하게는 2.5 내지 6mAh/cm²일 수 있다. 양극 로딩량이 상기 범위를 만족할 때, 열 폭주 안전성 및 용량 특성이 더욱 우수하게 나타난다.

[117] 또한, 상기 양극은 공극율이 10% ~ 50%, 바람직하게는 15% ~ 45%, 더 바람직하게는 15% 내지 30%일 수 있다. 양극 공극율이 상기 범위를 만족할 때, 전해질 함침성이 개선되어 더욱 우수한 용량 특성을 구현할 수 있다.

[118]

[119] **음극**

[120] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 음극 활물질을 포함하는 음극을 포함한다. 구체적으로는, 상기 음극은 음극 집전체, 상기 음극 집전체의 적어도 일면에 형성되는 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다. 또한, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질 이외에 음극 도전재 및 음극 바인더를 더 포함할 수 있다.

[121] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니

켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 집전체 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[122]

[123] 한편, 상기 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질로 이루어질 수 있으며, 상기 탄소계 음극 활물질은 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질 탄소, 연화탄소 (soft carbon), 경화탄소 (hard carbon) 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 탄소계 음극 활물질은 천연 흑연 및 인조 흑연을 포함할 수 있으며, 이 경우, 상기 천연 흑연 : 인조 흑연의 중량비는 1 : 9 내지 9 : 1, 바람직하게는 2 : 8 내지 8 : 2 일 수 있다.

[124] 최근 고용량 구현을 위해 음극 활물질로 이론 용량이 높은 SiO, Si, Si-C 복합체 등과 같은 Si계 음극 활물질을 적용하는 추세이나, 본 발명자들의 연구에 따르면, Si계 음극 활물질이 포함될 경우 열 폭주 시 폭발압이 증가하는 것으로 나타났다. 따라서, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 음극 활물질로 Si계 음극 활물질을 포함하지 않는 것이 바람직하다.

[125] 상기 탄소계 음극 활물질은 평균 입경 D50이 2 μm ~ 30 μm , 바람직하게는 5 μm ~ 30 μm 일 수 있다.

[126] 상기 음극 활물질은 음극 활물질층 총 중량을 기준으로 80중량% 내지 98중량%, 바람직하게는 90중량% 내지 98중량%, 더 바람직하게는 93중량% 내지 98중량%의 양으로 포함될 수 있다. 음극 활물질의 함량이 상기 범위를 만족할 때, 우수한 에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[127]

[128] 다음으로, 상기 음극 도전재는 음극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[129] 상기 음극 도전재는 통상적으로 음극 활물질층 총 중량을 기준으로 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.25중량% 내지 8중량%, 더 바람직하게는 0.25 내지 5중량%의 양으로 포함될 수 있다.

[130]

- [131] 상기 음극 바인더는 음극 활물질 입자들 간의 부착 및 음극 활물질과 음극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머 고무(EPDM rubber), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [132] 상기 음극 바인더는 양극 활물질층 총 중량을 기준으로 1 내지 10중량%, 바람직하게는 1 내지 8중량%, 더 바람직하게는 1 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [133]
- [134] 한편, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지에 있어서, 상기 음극 활물질층은 단일층 구조일 수도 있고, 2층 이상의 다층 구조일 수도 있다. 예를 들면, 상기 음극은 음극 집전체의 적어도 일면 상에 형성되고, 제1음극 활물질을 포함하는 제1음극 활물질층; 및 상기 제1음극 활물질층 상에 형성되고, 제2음극 활물질을 포함하는 제2음극 활물질층을 포함할 수 있다. 이때, 상기 제1음극 활물질 및 제2음극 활물질은 탄소계 음극 활물질로 이루어진 것일 수 있으며, 예를 들면, 천연 흑연, 인조 흑연 또는 이들의 조합일 수 있다.
- [135]
- [136] 한편, 음극 활물질층이 2 이상의 층으로 구성된 다층 구조일 경우, 각 층은 음극 활물질, 바인더 및/또는 도전제의 종류 및/또는 함량이 서로 상이할 수 있다.
- [137] 예를 들면, 제1음극 활물질층(하부층) 내 음극 활물질 총 중량에 대한 천연 흑연의 중량 비율을 제2음극 활물질층(상부층) 내 음극 활물질 총 중량에 대한 천연 흑연의 중량비율보다 높게 형성하고, 제2음극 활물질층 내 음극 활물질 총 중량에 대한 인조 흑연의 중량 비율을 제1음극 활물질층 내 음극 활물질 총 중량에 대한 인조 흑연의 중량 비율보다 높게 형성할 수 있다.
- [138] 또는, 제2음극 활물질층(상부층)의 전체 중량에 대한 도전제 중량 비율을 제1음극 활물질층(상부층)의 전체 중량에 대한 도전제 중량 비율보다 높게 형성할 수 있다.
- [139] 이와 같이 음극 활물질층을 다층 구조로 형성하고, 각 층의 조성을 달리함으로써, 전지의 성능 특성을 개선할 수 있다. 예를 들면, 제1음극 활물질층은 천연 흑연의 비율을 높게 하고, 제2음극 활물질층은 인조 흑연의 비율을 높게 형성할 경우, 열 폭주 시 폭발압 감소 효과가 더욱 개선될 수 있다.
- [140]
- [141] 상기 음극은 통상의 음극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 예를 들면, 상기 음극은, 음극 활물질, 음극 바인더 및/또는 음극 도전제를 용매 중에서 혼합하여 음극 슬러리를 제조하고, 상기 음극 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및

압연하여 제조되거나, 또는 상기 음극 슬러리를 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[142] 한편, 음극 슬러리의 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매들이 사용될 수 있으며, 예를 들면, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone), 물 등을 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 음극 활물질, 도전제 및 바인더를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[143]

[144] 한편, 본 발명에 따른 상기 음극은 로딩량이 0.5 내지 10mAh/cm², 바람직하게는 2 내지 8mAh/cm², 더 바람직하게는 2.5 내지 6.5mAh/cm²일 수 있다. 음극 로딩량이 상기 범위를 만족할 때, 열 폭주 안전성 및 용량 특성이 더욱 우수하게 나타난다.

[145] 또한, 상기 음극은 공극율이 15% ~ 50%, 바람직하게는 20% ~ 40%, 더 바람직하게는 20% 내지 35%일 수 있다. 음극 공극율이 상기 범위를 만족할 때, 더욱 우수한 용량 특성을 구현할 수 있다.

[146]

[147] 전해질

[148] 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

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

유전율을 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.

[150]

[151] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiFSI), LiCl , LiI , 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다. 바람직하게는 상기 리튬염은 LiPF_6 와 같은 인산계 리튬염, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 와 같은 이미드계 리튬염, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[152] 예를 들면, 상기 리튬염은 LiPF_6 와 같은 인산계 리튬염을 단독으로 사용하거나, 상기 인산계 리튬염과 이미드계 리튬염을 혼합하여 사용할 수 있다.

[153] 인산계 리튬염과 이미드계 리튬염을 혼합하여 사용할 경우, 상기 리튬염 전체 중량 중 이미드계 리튬염의 함량은 양극 활물질 내 Ni 함유량에 따라 적절하게 조절될 수 있다. 구체적으로는, 리튬염 전체 중량 중 이미드계 리튬염의 함량 W_1 은 하기 식 (2)을 만족하는 것이 바람직하다.

[154] 식 (2):

[155]

$$0 \leq W_1 \leq \frac{40.01}{1 + \exp\left(\frac{a - 69.9999}{1.2}\right)}$$

[156] 상기 식 (2)에서, 상기 a는 양극 활물질의 리튬을 제외한 전체 금속 중 Ni 몰%로, 상기 a는 70 이하, 바람직하게는 50 ~ 70, 더 바람직하게는 55 ~ 70일 수 있다.

[157] 양극 활물질 내 Ni의 함량 a와 전해질 내 이미드계 리튬염의 함량이 상기 식 (2)의 조건을 만족할 경우, 발화나 열 폭주 발생 시에 이웃한 셀로의 열 폭주 전이가 최소화될 수 있다.

[158] 한편, 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 3.0M, 바람직하게는 0.1 내지 2.0M, 더 바람직하게는 0.5 내지 1.5M 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.

[159] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 첨가제를 추가로 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 첨가제로는 상기 첨가제로는 당해 기술분야에서 사용되는 다양한 첨가제들, 예를 들면, 플루오로 에틸렌 카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 에틸렌 설페이트(ESa), 리튬 다

이플루오로포스페이트 (LiPO_2F_2), 리튬 비스옥살레이토 보레이트 (LiBOB), 리튬 테트라플루오로 보레이트 (LiBF_4), 리튬 다이플루오로옥살레이토 보레이트 (LiDFOB), 리튬 다이플루오로비스옥살레이토포스페이트 (LiDFBP), 리튬 테트라플루오로옥살레이토 포스페이트 (LiTFOP), 리튬메틸설페이트 (LiMS), 리튬에틸설페이트 (LiES) 프로판술통(PS), 프로펜술통(PRS), 숙시노니트릴(SN), 아디포나이트릴 (AND), 1,3,6-헥세인트라이카보나이트릴 (HTCN), 1,4-다이시아노-2-부텐 (DCB), 플로오로벤젠 (FB), 에틸다이(프로-2-이-1-닐) 포스페이트 (EDP), 5-메틸-5프로파질옥실카보닐-1,3-다이옥세인-2-온(MPOD) 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 10중량%, 바람직하게는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[160]

[161] 한편, 상기 전해질은 상기 리튬 이차 전지의 단위 용량 당 1.0g/Ah 내지 3.0g/Ah, 바람직하게는 1.5g/Ah 내지 2.5g/Ah, 더 바람직하게는 1.8g/Ah 내지 2.5g/Ah의 양으로 포함될 수 있다, 단위 용량 당 전해질 양이 너무 많으면 열 폭주 시에 전해질이 연료로 작용하여 폭발압이 증가하고 이로 인해 열 전이가 빠르게 일어날 수 있다. 한편, 단위 용량당 전해질 양이 너무 적으면 활성화 및 전지 구동 과정에서 전해질이 빠르게 소모되어 수명 특성이 저하될 수 있다.

[162]

[163] 세퍼레이터

[164] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 필요에 따라, 상기 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 더 포함할 수 있다. 세퍼레이터는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고풍점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[165]

[166] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하게 적용될 수 있다. 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 고전압에서 구동되어 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있으며, 열 폭주 시 안전성이 우수하기 때문에 전기 자동차 분야에 특히 유용하게 사용될 수 있다.

- [167] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 본 발명에 따른 리튬 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 복수의 전지 모듈들을 포함하는 전지팩이 제공된다.
- [168] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 복수개의 본 발명에 따른 리튬 이차 전지를 단위셀로 포함하는 전지 팩이 제공된다. 상기 전지 팩은 배터리 모듈을 포함하지 않을 수 있다.
- [169] 또한, 본 발명은 팩 셀 어셈블리(pack cell assembly)를 제공한다.
- [170] 일 구현예에 따르면, 상기 전지 모듈은 10개 내지 50개, 바람직하게는 16개 내지 36개의 단위셀을 포함할 수 있다. 상기 전지 팩은 10개 내지 1,000개, 바람직하게는 10개 내지 500개의 단위셀을 포함할 수 있다.
- [171] 상기 전지 모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[172]

발명의 실시를 위한 형태

- [173] 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.

[174]

[175] 실시예 1

[176] <양극 제조>

- [177] 양극 활물질 : 양극 도전재 : PVDF 바인더를 97 : 1 : 2의 중량비로 N-메틸피롤리돈 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 이때, 양극 활물질로 D_{50} 이 $4.0\mu\text{m}$ 인 단입자형 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.56}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.32}]\text{O}_2$ 을 100% 사용하였으며, 양극 도전재로는 탄소 나노튜브를 사용하였다.

- [178] 알루미늄 집전체 시트 상에 상기 양극 슬러리를 도포하고, 건조시킨 후, 압연하여 로딩량이 $4.0\text{mAh}/\text{cm}^2$ 이고, 공극율이 25%인 양극을 제조하였다.

[179]

[180] <음극 제조>

- [181] 음극 활물질 : 음극 도전재 : 스티렌-부타디엔 고무(SBR) : 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 96 : 1 : 2 : 1의 중량비로 물 중에서 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 이때, 상기 음극 활물질로는 흑연을 사용하였으며, 음극 도전재로는 카본 블랙을 사용하였다.

- [182] 구리 집전체 시트 상에 음극 슬러리를 도포하고 건조시킨 후 압연하여 로딩량이 $4.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 이고, 공극율이 30%인 음극을 제조하였다.

[183]

[184] <리튬 이차 전지 제조>

[185] 상기와 같이 제조된 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 전지 케이스에 삽입한 후, 단위 용량당 전해질량이 2.0g/Ah가 되도록 전해질을 주입하여 리튬 이차 전지 셀을 제조하였다. 이때 상기 전해질로는, 에틸렌 카보네이트(EC) : 에틸메틸카보네이트(EMC)를 3 : 7의 부피비로 혼합한 혼합 용매에 리튬염(LiPF₆ 100 중량%)을 1.0M 농도가 되도록 용해시켜 제조된 전해질을 사용하였다. 상기 리튬 이차 전지 셀의 치수는 전폭 100mm, 전장 300mm 및 두께 8.5mm였다.

[186]

[187] 실시예 2

[188] 양극 활물질로 D₅₀이 3.7 μ m인 단입자형 Li[Ni_{0.60}Co_{0.10}Mn_{0.30}]O₂을 100% 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[189]

[190] 실시예 3

[191] 양극 활물질로 D₅₀이 3.6 μ m인 단입자형 Li[Ni_{0.70}Co_{0.10}Mn_{0.20}]O₂을 100% 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[192]

[193] 실시예 4

[194] 리튬 이차 전지 제조 시에 리튬염으로 LiPF₆ : LiFSI을 60 : 40의 중량비로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[195]

[196] 실시예 5

[197] 리튬 이차 전지 제조 시에 리튬염으로 LiPF₆ : LiFSI을 60 : 40의 중량비로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[198]

[199] 실시예 6

[200] 리튬 이차 전지 제조 시에 리튬염으로 LiPF₆ : LiFSI을 80 : 20의 중량비로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[201]

[202] 비교예 1

[203] 양극 활물질로 D₅₀이 3.6 μ m인 단입자형 Li[Ni_{0.70}Co_{0.10}Mn_{0.20}]O₂와 D₅₀이 7.8 μ m인 2차 입자 형태의 Li[Ni_{0.70}Co_{0.10}Mn_{0.20}]O₂을 5 : 5의 중량 비율로 혼합하여 사용한 점

을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[204]

[205] **비교예 2**

[206] 양극 활물질로 D_{50} 이 $3.6\mu\text{m}$ 인 단입자형 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.20}]\text{O}_2$ 와 D_{50} 이 $7.8\mu\text{m}$ 인 2차 입자 형태의 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.20}]\text{O}_2$ 을 25 : 75의 중량 비율로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[207]

[208] **비교예 3**

[209] 양극 활물질로 D_{50} 이 $3.6\mu\text{m}$ 인 단입자형 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.08}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 을 100% 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[210]

[211] **비교예 4**

[212] 양극 활물질로 D_{50} 이 $3.3\mu\text{m}$ 인 단입자형 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.93}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.01}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 을 100% 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[213]

[214] **비교예 5**

[215] 음극 활물질로 흑연 : SiO 를 95 : 5의 중량비율로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[216]

[217] **비교예 6**

[218] 음극 활물질로 흑연 : SiO 를 95 : 5의 중량비율로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는, 실시예 2와 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[219]

[220] **비교예 7**

[221] 음극 활물질로 흑연 : SiO 를 95 : 5의 중량비율로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는, 실시예 3과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[222]

[223] **비교예 8**

[224] 양극 활물질로 D_{50} 이 $3.6\mu\text{m}$ 인 단입자형 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.86}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.08}\text{Al}_{0.01}]\text{O}_2$ 을 100% 사용하고, 음극 활물질로 흑연 : SiO 를 95 : 5의 중량비율로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[225]

[226] **비교예 9**

[227] 양극 활물질로 D_{50} 이 $3.7\mu\text{m}$ 인 단입자형 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.30}]\text{O}_2$ 와 D_{50} 이 $8.6\mu\text{m}$ 인 2차 입자 형태의 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}]\text{O}_2$ 을 5 : 5의 중량비율로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[228]

[229] **비교예 10**

[230] 리튬 이차 전지 제조 시에 리튬염으로 LiPF_6 : LiFSI 을 50 : 50의 중량비로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[231]

[232] **비교예 11**

[233] 리튬 이차 전지 제조 시에 리튬염으로 LiPF_6 : LiFSI 을 70 : 30의 중량비로 혼합하여 사용한 점을 제외하고는 실시예 3과 동일한 방법으로 양극, 음극 및 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[234]

[235] **실험예 1**

[236] 상기 실시예 1 ~ 6 및 비교예 1 ~ 11에서 제조된 각각의 리튬 이차 전지 셀을 0.33C으로 2.5V ~ 4.35V 전압 범위에서 CC-CV 충전한 후 CC 방전한 다음, 방전 용량(C)을 측정하였다.

[237] 그런 다음, 각각의 리튬 이차 전지를 압력 센서가 구비된 질소(N_2) 분위기의 챔버(챔버 부피: 100L)에 배치한 후, 리튬 이차 전지에 PID 제어기(Proportional-Integral-Derivative controller)에 연결된 260mm×90mm 크기의 운모 히터를 부착하고, 300W 출력으로 가열하여 폭발시키면서, 챔버 내 압력을 측정하여 압력 변화량 ΔP 및 P_{max} 에 도달하는데 걸리는 시간 t_{max} 을 측정하였다. 측정 결과는 하기 [표 1] 및 도 1에 나타내었다.

[238] [표 1]

	ΔP (bar)	t_{max} (sec)	C(Ah)	$V_p(\text{mbar}\cdot\text{Ah}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1})$
실시예 1	1.19	10.04	41	2.89
실시예 2	1.17	9.94	41	2.87
실시예 3	1.40	10.10	41	3.37
실시예 4	1.36	8.43	41	3.94
실시예 5	1.33	8.25	41	3.92
실시예 6	1.48	9.09	41	3.97
비교예 1	1.41	8.23	41	4.18

비교예 2	1.44	8.33	41	4.22
비교예 3	1.88	7.68	41	5.97
비교예 4	2.34	4.52	41	12.63
비교예 5	1.40	7.43	41	4.60
비교예 6	1.37	7.30	41	4.59
비교예 7	1.61	7.17	41	5.49
비교예 8	2.19	5.19	41	10.30
비교예 9	1.91	7.55	41	6.17
비교예 10	1.42	8.13	41	4.26
비교예 11	1.54	8.69	41	4.33

[239] 실험예 2상기 실시예 1~6 및 비교예 1~11에서 제조된 각각의 리튬 이차 전지 셀을 16개씩 적층하여 전지 모듈을 제조하였다. 그런 다음, 각각의 전지 모듈의 최외각에 배치된 단위셀을 가열 장치로 가열하여 화염이 발생된 시간부터 전지 모듈이 전소될 때까지의 시간을 측정하였다.

[240] [표2]

	전소 시간(sec)
실시예 1	464
실시예 2	452
실시예 3	416
실시예 4	398
실시예 5	396
실시예 6	387
비교예 1	348
비교예 2	337
비교예 3	268
비교예 4	107
비교예 5	314
비교예 6	312
비교예 7	283
비교예 8	132
비교예 9	240

비교예 10	332
비교예 11	326

- [241] 상기 표 2를 통해, V_p 가 $4 \text{ mbar}\cdot\text{Ah}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$ 이하인 실시예 1 ~ 6의 리튬 이차 전지를 단위셀로 사용한 전지 모듈이 V_p 가 $4 \text{ mbar}\cdot\text{Ah}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$ 을 초과하는 비교예 1 ~ 11의 리튬 이차 전지를 단위셀로 사용한 전지 모듈에 비해 전소까지 소요되는 시간이 길어 열 폭주 안전성이 우수함을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 양극 활물질을 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하는 음극; 및 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지이며,
상기 리튬 이차 전지는 공칭 전압이 3.68V 이상이며,
하기 식 (1)로 표시되는 V_p 가 $4 \text{ mbar}\cdot\text{Ah}^{-1}\cdot\text{sec}^{-1}$ 이하인 리튬 이차 전지.
식 (1): $V_p = \Delta P / (t_{\text{max}} \times C)$
상기 식 (1)에서, 상기 ΔP 는 상기 리튬 이차 전지를 4.35V까지 충전한 후 불활성 분위기의 챔버 내에 배치하고, 상기 리튬 이차 전지를 가열하여 폭발시킨 후에 측정된 챔버 내 최대 압력(P_{max})과 챔버의 초기 압력(P_0)의 차이이고, 상기 t_{max} 는 상기 P_{max} 에 도달하는데 걸리는 시간이며, 상기 C 는 상기 리튬 이차 전지를 25°C에서 0.33C으로 2.5V ~ 4.35V 전압 범위에서 CC-CV 충전 및 CC 방전시켜 측정된 방전 용량임.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 리튬을 제외한 전체 금속 중 Ni 함량이 70몰% 이하인 단입자형 리튬 니켈계 산화물을 전체 양극 활물질 중 50중량% 초과로 포함하는 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 양극 활물질은 리튬을 제외한 전체 금속 중 Ni 함유량이 70몰% 이하인 단입자형 리튬 니켈계 산화물로 이루어진 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 단입자형 리튬 니켈계 산화물은 30개 이하의 노들을 포함하고,
상기 노들의 평균 입경이 $0.8\mu\text{m}$ 내지 $4.0\mu\text{m}$ 인 리튬 이차 전지.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 단입자형 리튬 니켈계 산화물은 하기 [화학식 1]로 표시되는 것인 리튬 이차 전지.
[화학식 1]
 $\text{Li}_{1+x}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{M}^1_d]\text{O}_2$
상기 [화학식 1]에서, M^1 은 Ti, Mg, Al, Zr, Y, Ba, Ca, Sr, W, Ta, Nb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소를 포함하고, $-0.1 \leq x \leq 0.1$, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0 < b < 0.5$, $0 < c < 0.5$, $0 \leq d \leq 0.2$ 임.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
상기 단입자형 리튬 니켈계 산화물은 그 표면에 Ti, Mg, Al, Zr, Y, Ba, Ca, Sr, W, Ta, Nb, 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소를 포함하는 코팅층을 더 포함하는 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 음극 활물질은 탄소계 음극 활물질로 이루어진 것인 리튬 이차 전지.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,

상기 음극은 음극 집전체; 상기 음극 집전체 상에 형성되고, 제1음극 활물질층을 포함하는 제1음극 활물질층; 및 상기 제1음극 활물질층 상에 형성되고, 제2음극 활물질을 포함하는 제2음극 활물질층을 포함하고, 상기 제1음극 활물질 및 제2음극 활물질은 탄소계 음극 활물질로 이루어진 것인 리튬 이차 전지.

[청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 제1음극 활물질 및 제2음극 활물질은 각각 독립적으로 천연 흑연, 인조 흑연 또는 이들의 조합인 리튬 이차 전지.

[청구항 10] 제9항에 있어서,
상기 제2음극 활물질층 내 음극 활물질 총 중량에 대한 인조 흑연의 중량 비율이 제1음극 활물질층 내 음극 활물질 총 중량에 대한 인조 흑연의 중량 비율보다 높은 리튬 이차 전지.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지의 단위 용량 당 전해질 중량이 1.0g/Ah 내지 3.0g/Ah 인 리튬 이차 전지.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함하고,
상기 리튬염 전체 중량 중 이미드계 리튬염의 함량 W_1 가 하기 식 (2)를 만족하는 리튬 이차 전지.
식 (2):

$$0 \leq W_1 \leq \frac{40.01}{1 + \exp\left(\frac{a - 69.9999}{1.2}\right)}$$

상기 식 (2)에서, 상기 a는 양극 활물질의 리튬을 제외한 전체 금속 중 Ni 몰%이다.

[청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지는 충전 컷-오프 전압이 4.35V 이상인 리튬 이차 전지.

[청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 리튬 이차 전지는 충전 컷-오프 전압이 4.35V 내지 4.5V인 리튬 이차 전지.

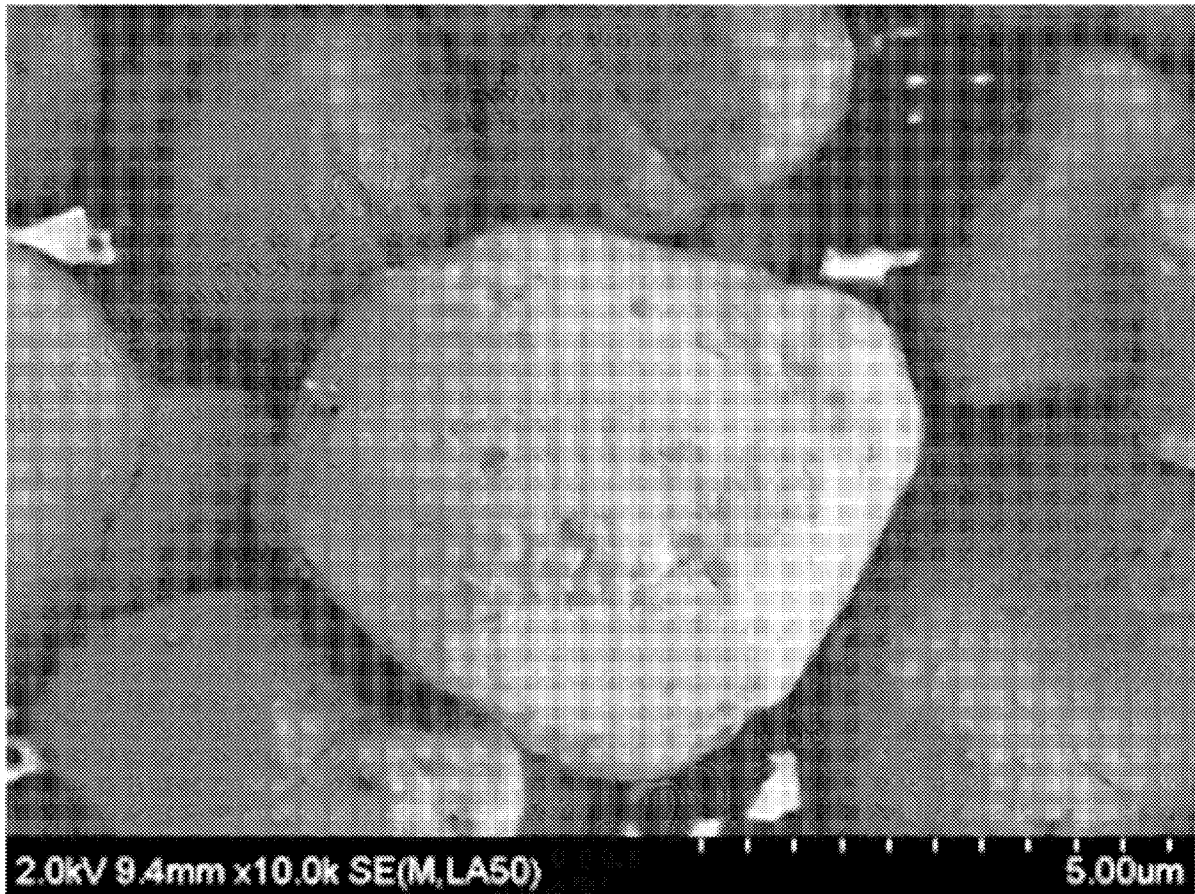
[청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 식 (1)로 표시되는 V_p 가 2 내지 4 mbar·Ah⁻¹·sec⁻¹ 인 리튬 이차 전지.

[청구항 16] 청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지를 단위셀로 포함하는 전지 모듈.

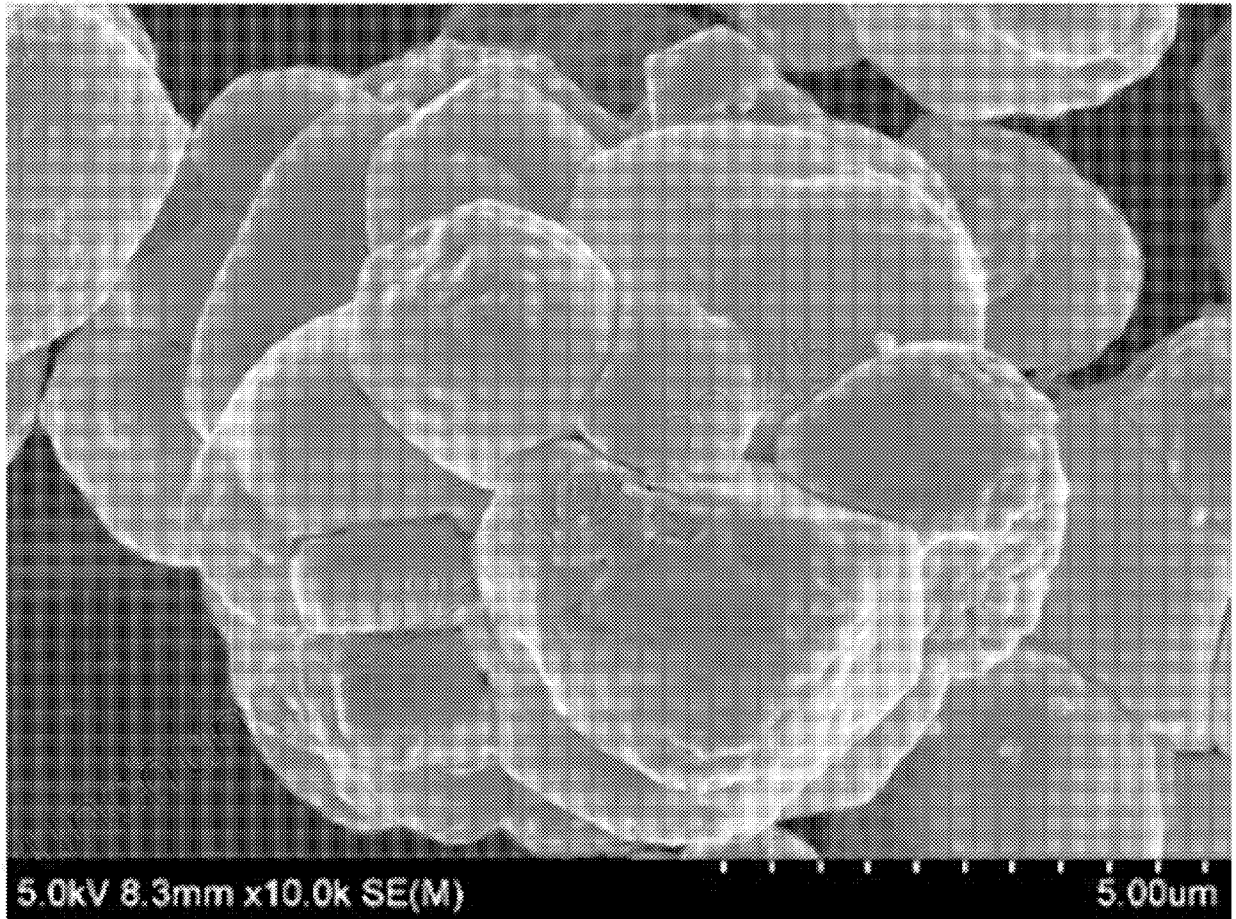
[청구항 17] 제16항에 있어서,
상기 전지 모듈은 10개 내지 50개의 단위셀을 포함하는 것인 전지 모듈.

- [청구항 18] 청구항 1 내지 청구항 15 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 팩.
- [청구항 19] 제18항에 있어서,
상기 전지 팩은 10개 내지 1,000개의 단위 셀을 포함하는 것인 전지 팩.
- [청구항 20] 청구항 16의 이차 전지 모듈을 포함하는 전지 팩.

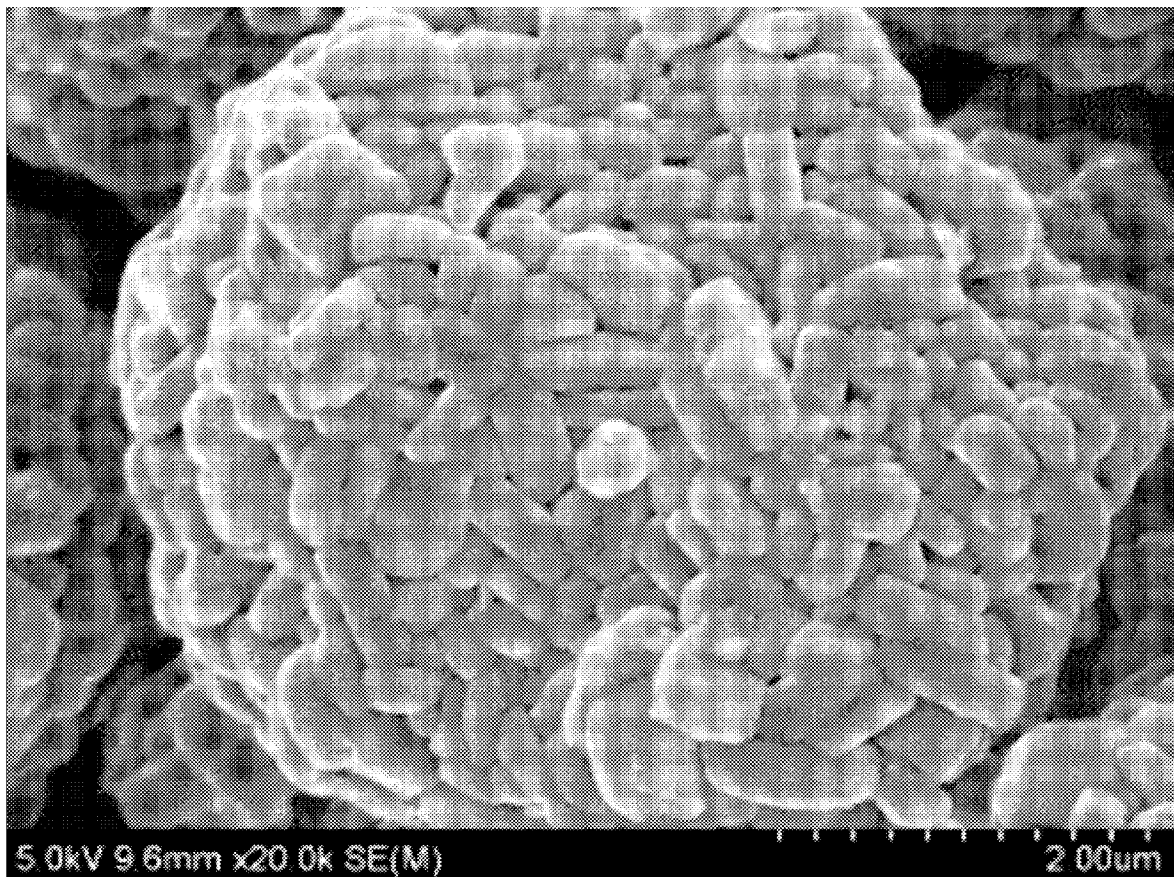
[도 1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2024/007812

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/44(2006.01)i; **H01M 10/058**(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/505**(2010.01)i;
H01M 4/36(2006.01)i; **H01M 4/583**(2010.01)i; **H01M 10/052**(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 10/44(2006.01); C01G 51/00(2006.01); C01G 53/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01);
H01M 10/0566(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 4/525(2010.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 리튬 이차 전지(lithium secondary battery), 양극 활물질(positive electrode active material), 음극 활물질(negative electrode active material), 전해질(electrolyte), 단일자(single particle), 리튬 니켈계 산화물(lithium nickel-based oxide), 탄소계 활물질(carbon-based 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	JP WO2012-176471 A1 (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 23 February 2015 (2015-02-23) See paragraphs [0025], [0030], [0052], [0068], [0099]-[0117] and [0122]; table 1; and figure 8.	1-5,7,11-20
Y		6,8-10
Y	KR 10-2020-0125443 A (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 04 November 2020 (2020-11-04) See paragraph [0176]; and claims 1 and 7.	6
Y	KR 10-2022-0014185 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 04 February 2022 (2022-02-04) See claims 1, 3 and 6.	8-10
A	KR 10-2013-0100595 A (CHEMTECH RESEARCH INCORPORATION) 11 September 2013 (2013-09-11) See entire document.	1-20

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
“D” document cited by the applicant in the international application
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 September 2024

Date of mailing of the international search report

10 September 2024

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/KR2024/007812

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2020-0107856 A (LG CHEM, LTD.) 16 September 2020 (2020-09-16) See entire document.	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2024/007812

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	WO2012-176471	A1	23 February 2015	US	2014-0134491	A1	15 May 2014
				WO	2012-176471	A1	27 December 2012

KR	10-2020-0125443	A	04 November 2020	CN	111864194	A	30 October 2020
				CN	111864194	B	02 February 2024
				CN	111864195	A	30 October 2020
				CN	111864195	B	28 July 2023
				EP	3733609	A1	04 November 2020
				EP	3733610	A1	04 November 2020
				JP	2020-184534	A	12 November 2020
				JP	2020-184535	A	12 November 2020
				JP	7033161	B2	09 March 2022
				JP	7033162	B2	09 March 2022
				KR	10-2019-0046224	A	07 May 2019
				KR	10-2020-0125442	A	04 November 2020
				KR	10-2537227	B1	26 May 2023
				KR	10-2641954	B1	28 February 2024
				KR	10-2641955	B1	28 February 2024
				US	2020-0251719	A1	06 August 2020
				US	2020-0343550	A1	29 October 2020
				US	2020-0343551	A1	29 October 2020
				WO	2019-083179	A1	02 May 2019

KR	10-2022-0014185	A	04 February 2022	CN	114730863	A	08 July 2022
				EP	4037016	A1	03 August 2022
				EP	4037016	A4	02 August 2023
				JP	2023-500289	A	05 January 2023
				JP	7297378	B2	26 June 2023
				KR	10-2673790	B1	07 June 2024
				US	2022-0407068	A1	22 December 2022
				WO	2022-025507	A1	03 February 2022

KR	10-2013-0100595	A	11 September 2013	KR	10-1513086	B1	17 April 2015

KR	10-2020-0107856	A	16 September 2020	CN	113678286	A	19 November 2021
				EP	3876315	A1	08 September 2021
				EP	3876315	A4	01 December 2021
				KR	10-2023-0143982	A	13 October 2023
				US	2022-0029152	A1	27 January 2022
				WO	2020-180160	A1	10 September 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/44(2006.01)i; H01M 10/058(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i																							
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/44(2006.01); C01G 51/00(2006.01); C01G 53/00(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 10/0566(2010.01); H01M 10/42(2006.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 4/525(2010.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 이차 전지(lithium secondary battery), 양극 활물질(positive electrode active material), 음극 활물질(negative electrode active material), 전해질(electrolyte), 단입자(single particle), 리튬 니켈계 산화물(lithium nickel-based oxide), 탄소계 활물질(carbon-based active material)																							
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP WO2012-176471 A1 (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 2015.02.23 단락 [0025], [0030], [0052], [0068], [0099]-[0117], [0122]; 표 1; 및 도면 8 참조.</td> <td>1-5,7,11-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td></td> <td>6,8-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2020-0125443 A (삼성에스디아이 주식회사 등) 2020.11.04 단락 [0176]; 및 청구항 1, 7 참조.</td> <td>6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2022-0014185 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.02.04 청구항 1, 3, 6 참조.</td> <td>8-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2013-0100595 A (주식회사 씨트리) 2013.09.11 전체 문헌 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 10-2020-0107856 A (주식회사 엘지화학) 2020.09.16 전체 문헌 참조.</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	JP WO2012-176471 A1 (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 2015.02.23 단락 [0025], [0030], [0052], [0068], [0099]-[0117], [0122]; 표 1; 및 도면 8 참조.	1-5,7,11-20	Y		6,8-10	Y	KR 10-2020-0125443 A (삼성에스디아이 주식회사 등) 2020.11.04 단락 [0176]; 및 청구항 1, 7 참조.	6	Y	KR 10-2022-0014185 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.02.04 청구항 1, 3, 6 참조.	8-10	A	KR 10-2013-0100595 A (주식회사 씨트리) 2013.09.11 전체 문헌 참조.	1-20	A	KR 10-2020-0107856 A (주식회사 엘지화학) 2020.09.16 전체 문헌 참조.	1-20
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																					
X	JP WO2012-176471 A1 (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 2015.02.23 단락 [0025], [0030], [0052], [0068], [0099]-[0117], [0122]; 표 1; 및 도면 8 참조.	1-5,7,11-20																					
Y		6,8-10																					
Y	KR 10-2020-0125443 A (삼성에스디아이 주식회사 등) 2020.11.04 단락 [0176]; 및 청구항 1, 7 참조.	6																					
Y	KR 10-2022-0014185 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.02.04 청구항 1, 3, 6 참조.	8-10																					
A	KR 10-2013-0100595 A (주식회사 씨트리) 2013.09.11 전체 문헌 참조.	1-20																					
A	KR 10-2020-0107856 A (주식회사 엘지화학) 2020.09.16 전체 문헌 참조.	1-20																					
<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																						
2024년09월10일(10.09.2024)	2024년09월10일(10.09.2024)																						
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관																						
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	이강하																						
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5687																						

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP WO2012-176471 A1	2015/02/23	US 2014-0134491 A1 WO 2012-176471 A1	2014/05/15 2012/12/27
KR 10-2020-0125443 A	2020/11/04	CN 111864194 A CN 111864194 B CN 111864195 A CN 111864195 B EP 3733609 A1 EP 3733610 A1 JP 2020-184534 A JP 2020-184535 A JP 7033161 B2 JP 7033162 B2 KR 10-2019-0046224 A KR 10-2020-0125442 A KR 10-2537227 B1 KR 10-2641954 B1 KR 10-2641955 B1 US 2020-0251719 A1 US 2020-0343550 A1 US 2020-0343551 A1 WO 2019-083179 A1	2020/10/30 2024/02/02 2020/10/30 2023/07/28 2020/11/04 2020/11/04 2020/11/12 2020/11/12 2022/03/09 2022/03/09 2019/05/07 2020/11/04 2023/05/26 2024/02/28 2024/02/28 2020/08/06 2020/10/29 2020/10/29 2019/05/02
KR 10-2022-0014185 A	2022/02/04	CN 114730863 A EP 4037016 A1 EP 4037016 A4 JP 2023-500289 A JP 7297378 B2 KR 10-2673790 B1 US 2022-0407068 A1 WO 2022-025507 A1	2022/07/08 2022/08/03 2023/08/02 2023/01/05 2023/06/26 2024/06/07 2022/12/22 2022/02/03
KR 10-2013-0100595 A	2013/09/11	KR 10-1513086 B1	2015/04/17
KR 10-2020-0107856 A	2020/09/16	CN 113678286 A EP 3876315 A1 EP 3876315 A4 KR 10-2023-0143982 A US 2022-0029152 A1 WO 2020-180160 A1	2021/11/19 2021/09/08 2021/12/01 2023/10/13 2022/01/27 2020/09/10