

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024년 6월 20일 (20.06.2024)

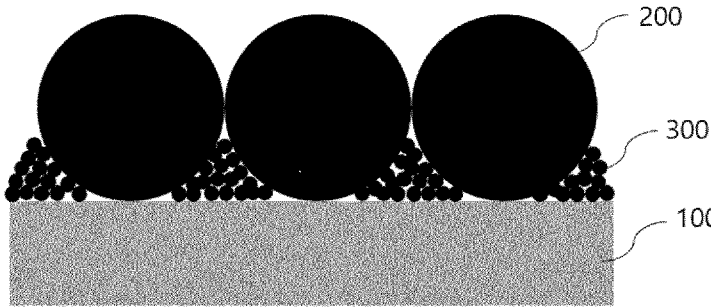


(10) 국제공개번호
WO 2024/128742 A1

- (51) 국제특허분류: *H01M 4/136* (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2023/020383
- (22) 국제출원일: 2023년 12월 12일 (12.12.2023)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2022-0173839 2022년 12월 13일 (13.12.2022)KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.) [KR/KR]; 07336 서울특별시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 전인국 (JUN, In Kook); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 김현우 (KIM, Hyeon Woo); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 서동화 (SEO, Dong Hwa); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 박유종 (PARK, Yoo Jong); 44919 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50, Ulsan (KR). 이용주 (LEE, Eung Ju); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR). 이강현 (LEE, Kang Hyeon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원, Daejeon (KR).
- (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,

(54) Title: CATHODE AND LITHIUM SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 발명의 명칭: 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention relates to: a cathode for a lithium secondary battery, having improved energy density and adhesiveness between a current collector and a cathode active material layer; and a lithium secondary battery. Specifically, the present invention relates to a cathode and a lithium secondary battery comprising the cathode, the cathode comprising: a cathode current collector; and a cathode active material layer formed on the cathode current collector, wherein the cathode active material layer comprises a first lithium iron phosphate-based cathode active material having an average diameter (D_{50}) of 4-20 μm , and a second lithium iron phosphate-based cathode active material having an average diameter (D_{50}) of 100 nm to 2 μm , the weight ratio of the first lithium iron phosphate-based cathode active material and the second lithium iron phosphate-based cathode active material is 90:10 to 50:50, and the adhesiveness between the cathode current collector and the cathode active material layer is 6.00 N/cm or more.

(57) 요약서: 본 발명은 에너지 밀도뿐만 아니라 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 개선된 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다. 구체적으로, 양극 집전체; 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층; 을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 평균 입경(D_{50})이 4 μm 내지 20 μm 인 제1 리튬인산철계 양극 활물질 및 평균 입경(D_{50})이 100nm 내지 2 μm 인 제2 리튬인산철계 양극 활물질을 포함하고, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 중량비는 90:10 내지 50:50이며, 상기 양극 집전체와 상기 양극 활물질층 간의 접착력이 6.00N/cm 이상인 양극 및 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

기술분야

- [1] 관련 출원과의 상호 인용
- [2] 본 출원은 2022년 12월 13일자 한국특허출원 제10-2022-0173839호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원이 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [3] 기술분야
- [4] 본 발명은 리튬 이차전지용 양극 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.
- [5]

배경기술

- [6] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [7] 현재 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 주로 니켈, 코발트, 망간 및/또는 알루미늄을 함유하는 NCM계 양극 활물질 또는 LFP(리튬인산철)계 양극 활물질이 사용되고 있다. 상기 LFP계 양극 활물질은 에너지 밀도가 다소 낮는데, 이를 증가시키기 위해 철과 망간을 동시에 함유하는 LMFP(리튬인산망간철)계 양극 활물질에 대한 연구도 활발히 진행되고 있다.
- [8] 상기 LFP계 양극 활물질과 LMFP계 양극 활물질은 전도도가 낮아서, 전도도를 높이기 위해 크기가 작은 단입자 형태로 전극에 적용해야 하는데, 단입자 형태의 양극 활물질을 적용한 전극은 마이크로 크기의 2차 입자 형태의 양극 활물질을 적용한 전극에 비해 에너지 밀도가 매우 낮은 문제가 있다. 한편, 마이크로 크기의 2차 입자 형태의 양극 활물질을 적용한 전극의 경우에는 전극 제조를 위한 압연 공정 진행 후에 집전체와 양극 활물질층 사이에서 박리 현상이 일어나는 문제가 있다.
- [9] 따라서, 부피당 에너지 밀도뿐만 아니라 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력도 개선된 양극의 개발이 요구되고 있다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 에너지 밀도뿐만 아니라 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 개선된 리튬 이차전지용 양극 및 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

[12]

과제 해결 수단

[13] 본 발명은 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다.

[14]

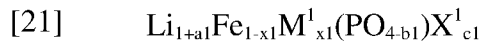
[15] (1) 본 발명은 양극 집전체; 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층;을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 평균 입경(D_{50})이 $4\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 제1 리튬인산철계 양극 활물질 및 평균 입경(D_{50})이 100nm 내지 $2\mu\text{m}$ 인 제2 리튬인산철계 양극 활물질을 포함하고, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 중량비는 90:10 내지 50:50이며, 상기 양극 집전체와 상기 양극 활물질층 간의 접착력이 6.00N/cm 이상인 양극을 제공한다.[16] (2) 본 발명은 상기 (1)에 있어서, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50}) 비는 2:1 내지 200:1인 양극을 제공한다.

[17] (3) 본 발명은 상기 (1) 또는 (2)에 있어서, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질은 2차 입자 형태인 양극을 제공한다.

[18] (4) 본 발명은 상기 (1) 내지 (3) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질은 2차 입자 형태 및 단입자 형태 중에서 선택되는 1종 이상인 양극을 제공한다.

[19] (5) 본 발명은 상기 (1) 내지 (4) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 가지는 것인 양극을 제공한다.

[20] [화학식 1]

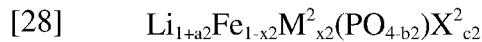


[22] 상기 화학식 1에서,

[23] M^1 은 Mn, Ni 및 Co 중에서 선택되는 1종 이상이며,[24] X^1 은 F, Cl 및 S 중에서 선택되는 1종 이상이고,[25] $-0.1 \leq a1 \leq 0.1$, $0 \leq x1 < 1$, $0 \leq b1 \leq 1$, $0 \leq c1 \leq 0.1$ 이다.

[26] (6) 본 발명은 상기 (1) 내지 (5) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질은 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 가지는 것인 양극을 제공한다.

[27] [화학식 2]



[29] 상기 화학식 2에서,

[30] M^2 는 Mn, Ni 및 Co 중에서 선택되는 1종 이상이며,[31] X^2 는 F, Cl 및 S 중에서 선택되는 1종 이상이고,[32] $-0.1 \leq a2 \leq 0.1$, $0 \leq x2 < 1$, $0 \leq b2 \leq 1$, $0 \leq c2 \leq 0.1$ 이다.

[33] (7) 본 발명은 상기 (1) 내지 (6) 중 어느 하나에 있어서, 상기 양극 활물질층의 기공도는 40% 미만인 양극을 제공한다.

[34] (8) 본 발명은 상기 (1) 내지 (7) 중 어느 하나에 있어서, 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 함량은 상기 양극 집전체와 가까운 상기 양극 활물질층의 일면에서 상기 양극 집전체와 먼 상기 양극 활물질층의 타면으로 갈수록 감소하는 것인 양극을 제공한다.

[35] (9) 본 발명은 상기 (1) 내지 (8) 중 어느 하나에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[36]

발명의 효과

[37] 본 발명에 따른 양극은 평균 입경(D_{50})이 $4\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 제1 리튬인산철계 양극 활물질 및 평균 입경(D_{50})이 100nm 내지 $2\mu\text{m}$ 인 제2 리튬인산철계 양극 활물질을 90:10 내지 50:50의 중량비로 포함함으로써, 상기 양극 집전체와 상기 양극 활물질층 간의 접착력이 개선되는 효과가 있으며, 우수한 율 특성을 확보할 수 있다.

[38] 이에 따라, 본 발명에 따른 양극은 높은 에너지 밀도, 높은 안정성 및 장수명 특성이 요구되는 리튬 이차전지에 유용하게 사용될 수 있다.

[39]

도면의 간단한 설명

[40] 도 1은 본 발명의 일 실시예를 나타낸 도면이다.

[41]

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[42] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[43]

[44] 본 명세서에 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.

[45]

[46] 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 있으며, 보다 구체적으로는 리튬 복합 전이금속 산화물을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어, Microtrac Mt 3000)에 도입하여 약 28kHz의 초음파를 출력 60W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50%에 해당하는 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.

[47] 본 명세서에서, 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력은 양극 활물질층의 기공도(porosity)가 40% 미만, 구체적으로 30% 내지 35%, 더욱 구체적으로 30% 내지 32%가 되도록 양극을 압연한 후 측정된 값이다.

- [48] 본 명세서에서, 단입자 형태의 양극 활물질은 수십~수백 개의 1차 입자들이 응집되어 형성되는 구형의 2차 입자 형태의 양극 활물질과 대비되는 개념으로, 10 개 이하의 1차 입자로 이루어진 양극 활물질을 의미한다. 구체적으로는 본 명세서에서, 단입자 형태의 양극 활물질은 1개의 1차 입자로 이루어진 단일 입자일 수도 있고, 수개의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태일 수도 있다. 이 때, '1차 입자'는 주사전자현미경을 통해 양극 활물질을 관측하였을 때 인식되는 입자의 최소 단위를 의미하며, '2차 입자'는 복수 개의 1차 입자들이 응집되어 형성된 2차 구조체를 의미한다.
- [49]
- [50] 본 발명자들은 양극이 양극 집전체; 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층;을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 평균 입경(D_{50})이 $4\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 제1 리튬인산철계 양극 활물질 및 평균 입경(D_{50})이 100nm 내지 $2\mu\text{m}$ 인 제2 리튬인산철계 양극 활물질을 90:10 내지 50:50의 중량비로 포함하는 경우, 에너지 밀도가 개선될 뿐만 아니라, 상기 양극 집전체와 상기 양극 활물질층 간의 접착력이 6.00N/cm 이상으로 증가하여, 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 개선되는 것을 알아내고 본 발명을 완성하였다.
- [51]
- [52] 양극
- [53] 본 발명은 양극 집전체; 및 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층;을 포함하며, 상기 양극 활물질층은 평균 입경(D_{50})이 $4\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 제1 리튬인산철계 양극 활물질 및 평균 입경(D_{50})이 100nm 내지 $2\mu\text{m}$ 인 제2 리튬인산철계 양극 활물질을 포함하고, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 중량비는 90:10 내지 50:50이며, 상기 양극 집전체와 상기 양극 활물질층 간의 접착력이 6.00N/cm 이상인 양극을 제공한다.
- [54]
- [55] LFP계 양극 활물질과 LMFP계 양극 활물질은 전도도가 낮아서, 전도도를 높이기 위해 크기가 작은 단입자 형태로 전극에 적용해야 하는데, 단입자 형태의 양극 활물질을 적용한 전극은 에너지 밀도가 매우 낮은 문제가 있었다. 한편, 에너지 밀도를 높이기 위해, 마이크로 크기의 2차 입자 형태의 양극 활물질을 적용한 전극의 경우에는 전극 제조를 위한 압연 공정 진행 후에 집전체와 양극 활물질층 사이에서 박리 현상이 일어나는 문제가 있었다.
- [56] 그러나, 본 발명에 따른 양극은 상기 양극 활물질층이 평균 입경(D_{50})이 $4\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 인 제1 리튬인산철계 양극 활물질 및 평균 입경(D_{50})이 100nm 내지 $2\mu\text{m}$ 인 제2 리튬인산철계 양극 활물질을 포함하여, 부피당 에너지 밀도가 개선될 뿐만 아니라, 상기 양극 집전체와 상기 양극 활물질층 간의 접착력이 6.00N/cm 이상으로 증가하여, 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 개선되는 이점이 있다.

[57] 한편, 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 6.00N/cm 미만인 경우에는 전극 박리 등의 문제가 발생하는 등 전극 공정성이 떨어질 수 있다.

[58]

[59] 본 발명에 따르면, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 중량비는 90:10 내지 50:50이다. 구체적으로, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 중량비는 90:10 내지 50:50, 또는 80:20 내지 50:50일 수 있다. 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질이 상기 중량비 범위 내로 포함되는 경우, 양극의 에너지 밀도를 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질 사이의 빈 공간에 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질이 적절하게 위치하여 입자들의 충전 밀도가 높아지고, 집전체와 접촉하는 바인더의 양이 증가하여 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 향상될 수 있으며, 우수한 율 특성을 확보할 수 있다. 한편, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 총 중량에 대하여, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질이 90중량%를 초과하는 경우에는 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질 사이의 빈 공간에 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질이 충분히 충전되지 못해 전극 접착력이 낮은 문제가 있으며, 50중량% 미만인 경우에는 크기가 작은 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 비율이 높아져서 전극의 전자 전도도가 낮아지고 율 특성이 떨어지는 문제가 있다.

[60]

[61] 상기 양극 집전체는 전도성이 높은 금속을 포함할 수 있으며, 양극 활물질층이 용이하게 접착되, 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 상기 양극 집전체는 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 μ m 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.

[62]

[63] 본 발명에 따른 양극 활물질층은 평균 입경(D_{50})이 4 μ m 내지 20 μ m인 제1 리튬인산철계 양극 활물질 및 평균 입경(D_{50})이 100nm 내지 2 μ m인 제2 리튬인산철계 양극 활물질을 포함한다. 상기 양극 활물질층이 평균 입경(D_{50})이 큰 제1 리튬인산철계 양극 활물질(대입자 양극 활물질)과 평균 입경(D_{50})이 작은 제2 리튬인산철계 양극 활물질(소입자 양극 활물질)을 포함하여, 본 발명에 따른 양극은 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 6.00N/cm 이상으로 큰 것이다.

[64]

- [65] 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 $4\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 이다. 구체적으로, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 $4\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$ 이상, $10\mu\text{m}$, $15\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})이 상기 범위 내인 경우, 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질과의 효율적인 혼합이 가능하여 양극의 부피당 에너지 밀도가 증가할 뿐만 아니라, 양극 집전체와 양극 활물질 간의 접착력이 증가한다.
- [66] 한편, 제1 리튬인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})이 $4\mu\text{m}$ 미만인 경우에는 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질과의 효율적인 혼합이 어려운 문제가 있으며, $20\mu\text{m}$ 초과인 경우에는 전기 화학적 성능이 저하되는 문제가 있다.
- [67]
- [68] 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질은 평균 입경(D_{50})이 100nm 내지 $2\mu\text{m}$ 이다. 구체적으로, 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})은 100nm , 200nm , 500nm 이상, $1\mu\text{m}$, $2\mu\text{m}$ 이하일 수 있다. 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})이 상기 범위 내인 경우, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질 입자 사이의 공간을 효율적으로 차지할 수 있으며, 이에 따라 전극의 부피당 에너지 밀도가 개선되고, 집전체와 접촉하는 바인더 양이 증가하여 전극 접착력이 증가하는 이점이 있다.
- [69] 한편, 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})이 100nm 미만인 경우에는 전극의 부피당 에너지 밀도가 낮아질 수 있으며, 양극 활물질의 비표면적이 증가하여 전해액과의 부반응이 증가하여 전기 화학적 성능이 저하되는 문제가 있다. 그리고, 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50})이 $2\mu\text{m}$ 초과인 경우에는 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질 입자 사이의 공간에 효율적으로 충전되지 못하여, 접착력이 낮아지는 문제가 있다.
- [70]
- [71] 본 발명에 따르면, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50}) 비는 2:1 내지 200:1일 수 있다. 구체적으로, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50}) 비는 2:1, 5:1 이상, 10:1, 50:1, 100:1, 200:1 이하일 수 있다. 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D_{50}) 비가 상기 범위 내인 경우, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질 사이의 빈 공간에 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질이 적절하게 위치하여 입자들의 충전 밀도가 높아지고, 집전체와 접촉하는 바인더의 양이 증가하여 집전체와 양극 활물질층 사이의 접착력이 향상될 수 있다.
- [72]
- [73] 본 발명에 따르면, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질은 2차 입자 형태일 수 있다. 일반적으로, 리튬인산철계 양극 활물질은 전기 전도도와 이온 전도도가 낮은

데, 작은 1차 입자로 구성된 2차 입자는 이러한 단점을 극복하고 입자 크기를 증가시켜 양극의 부피당 에너지 밀도를 증가시킬 수 있다.

[74]

[75] 본 발명에 따르면, 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질은 2차 입자 형태 및 단입자 형태 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질은 단입자 형태일 수 있다. 상기 단입자 형태의 양극 활물질은 1개의 1차 입자로 이루어진 단일 입자일 수도 있고, 수개의 1차 입자들이 응집된 2차 입자 형태일 수도 있다.

[76]

[77] 본 발명에 따르면, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 가지는 것일 수 있다.

[78] [화학식 1]

[79] $Li_{1+a1}Fe_{1-x1}M^1_{x1}(PO_{4+b1})X^1_{c1}$

[80] 상기 화학식 1에서,

[81] M^1 은 Mn, Ni 및 Co 중에서 선택되는 1종 이상이며,

[82] X^1 은 F, Cl 및 S 중에서 선택되는 1종 이상이고,

[83] $-0.1 \leq a1 \leq 0.1, 0 \leq x1 < 1, 0 \leq b1 \leq 1, 0 \leq c1 \leq 0.1$ 이다.

[84]

[85] 본 발명에 따르면, 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질은 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 가지는 것일 수 있다.

[86] [화학식 2]

[87] $Li_{1+a2}Fe_{1-x2}M^2_{x2}(PO_{4+b2})X^2_{c2}$

[88] 상기 화학식 2에서,

[89] M^2 는 Mn, Ni 및 Co 중에서 선택되는 1종 이상이며,

[90] X^2 는 F, Cl 및 S 중에서 선택되는 1종 이상이고,

[91] $-0.1 \leq a2 \leq 0.1, 0 \leq x2 < 1, 0 \leq b2 \leq 1, 0 \leq c2 \leq 0.1$ 이다.

[92]

[93] 본 발명에 따르면, 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 함량은 상기 양극 집전체와 가까운 상기 양극 활물질층의 일면에서 상기 양극 집전체와 먼 상기 양극 활물질층의 타면으로 갈수록 감소하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질(300)의 함량은 본 발명의 일 실시예를 나타낸 도면인 도 1에 나타낸 바와 같이, 집전체(100)와 가까운 상기 양극 활물질층의 일면에서 상기 양극 집전체와 먼 상기 양극 활물질층의 타면으로 갈수록 점진적으로 감소하는 것일 수 있다. 이 경우, 구형인 제1 리튬인산철계 양극 활물질(200)과 집전체(100) 사이의 빈 공간에 제2 리튬인산철계 양극 활물질(300)이 채워지면서 집전체에 접촉하는 바인더의 양이 증가하여, 빈 공간의 존재로 인해 발생할 수 있는

접착력 감소를 보완할 수 있기 때문에, 집전체와 양극 활물질층 사이의 접착력이 보다 향상될 수 있다.

[94]

[95] 상기 양극 활물질층은 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질 및 제2 리튬인산철계 양극 활물질과 함께, 필요에 따라 선택적으로 도전제, 바인더, 분산제 등을 더 포함할 수 있다.

[96]

이때, 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질의 함량과 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 함량의 총 합은, 양극 활물질층 총 중량에 대하여 80중량% 내지 99중량%, 보다 구체적으로는 85중량% 내지 95중량%일 수 있다. 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질 및 제2 리튬인산철계 양극 활물질이 양극 활물질층에 상기 함량 범위로 포함될 때 우수한 용량 특성을 나타낼 수 있다.

[97]

상기 도전제는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한 없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 탄소나노튜브 등의 도전성 튜브; 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. 상기 도전제는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 15중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[98]

상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올(polyvinylalcohol), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethymethaxrylate), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리아크릴산(poly acrylic acid), 및 이들의 수소를 Li, Na, 또는 Ca로 치환된 고분자, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 바인더는 양극 활물질층 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 15중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[99]

상기 분산제는 수계 분산제 또는 N-메틸-2-피롤리돈 등의 유기 분산제를 포함할 수 있다.

[100]

[101]

본 발명에 따르면, 상기 양극 활물질층의 기공도는 40% 미만일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질층의 기공도는 20%, 30% 이상 32%, 35% 이하, 40% 미만

일 수 있다. 이 경우, 압연 압력에 의해 양극 활물질 입자가 깨지지 않으면서, 전극의 부피당 에너지 밀도가 개선될 수 있다.

[102]

[103] 상기 양극은 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 활물질들 및 필요에 따라 선택적으로 바인더, 도전제, 분산제 등을 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 양극 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조할 수 있다.

[104] 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드(dimethyl formamide, DMF), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 용매의 사용량은 슬러리의 도포 두께, 제조 수율을 고려하여 상기 양극 활물질, 도전제, 바인더, 및 분산제를 용해 또는 분산시키고, 이후 양극 제조를 위한 도포 시 우수한 두께 균일도를 나타낼 수 있는 점도를 갖도록 하는 정도면 충분하다.

[105] 또한, 다른 방법으로, 상기 양극은 상기 양극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[106]

[107] 이차전지

[108] 또한, 본 발명은 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[109] 상기 리튬 이차전지는 구체적으로, 양극, 상기 양극과 대향하여 위치하는 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막 및 전해질을 포함하고, 상기 양극은 앞서 설명한 바와 동일하므로, 구체적인 설명을 생략하고, 이하 나머지 구성에 대해서만 구체적으로 설명한다.

[110] 한편, 상기 리튬 이차전지는 상기 양극, 음극, 분리막의 전극 조립체를 수납하는 전지용기, 및 상기 전지용기를 밀봉하는 밀봉 부재를 선택적으로 더 포함할 수 있다.

[111]

[112] 상기 리튬 이차전지에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체 상에 위치하는 음극 활물질층을 포함한다.

[113] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 μ m 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 음극 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.

[114]

[115] 상기 음극 활물질층은 음극 활물질과 함께 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.

[116]

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

[117]

상기 음극활물질은 음극 활물질층 총 중량에 대하여 80중량% 내지 99중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[118]

상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 활물질층의 전체 중량을 기준으로 0.1중량% 내지 10중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 니트릴-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[119]

상기 도전재는 음극활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 활물질층 총 중량에 대하여 10중량% 이하, 구체적으로는 5중량% 이하의 함량으로 포함될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 휘스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[120]

[121] 상기 음극 활물질층은 음극 집전체 상에 음극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 용매 중에 용해 또는 분산시켜 제조한 음극 활물질층 형성용 조성물을 도포하고 건조함으로써 제조되거나, 또는 상기 음극 활물질층 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 이 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 음극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수 있다.

[122]

[123] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 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 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

[124]

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

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

[127] 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(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), 에틸메틸카보네이트(ethylmethylcarbonate, EMC), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등

의 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.

- [128] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상일 수 있고, 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAlO_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiCl$, LiI , 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [129] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [130]
- [131] 상기와 같이 본 발명에 따른 양극 활물질을 포함하는 리튬 이차전지는 높은 에너지 밀도, 높은 안정성을 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [132] 이에 따라, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩이 제공될 수 있다.
- [133] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차, 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in

Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는 전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스 전원으로 이용될 수 있다.

[134] 본 발명의 리튬 이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[135] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다.

[136] 상기 중대형 디바이스의 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이들로 한정되는 것은 아니다.

[137]

발명의 실시를 위한 형태

[138] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[139]

[140] 실시예 및 비교예

[141] 실시예 1

[142] 평균 입경(D_{50})이 $6\mu\text{m}$ 인 2차 입자 형태의 제1 리튬인산철계 양극 활물질(조성: LiFePO_4)과 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 인 단입자 형태의 제2 리튬인산철계 양극 활물질(조성: LiFePO_4)을 50:50의 중량비로 혼합하여 양극재를 준비하였다.

[143] 상기 양극재와, PVDF 바인더 및 카본 블랙 도전재를 90:5:5의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체(두께: $20\mu\text{m}$)의 일면에 건조 후 두께가 $40\mu\text{m}$ 가 되도록 도포(로딩량: $10.3\sim 11.4\text{mg}/\text{cm}^2$)하고 건조(80°C 오븐에서 NMP를 제거하고, 110°C 진공 오븐에서 수분을 제거)한 후, 양극 활물질층의 기공도가 30~32%가 되도록 압연하여 양극을 제조하였다.

[144] 이 때, 제조된 양극은 양극 집전체와 가까운 양극 활물질층의 일면에서 집전체와 먼 양극 활물질층의 타면으로 갈수록 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 함량이 점진적으로 감소하였다.

[145]

[146] 실시예 2

[147] 평균 입경(D_{50})이 $6\mu\text{m}$ 인 2차 입자 형태의 제1 리튬인산철계 양극 활물질(조성: LiFePO_4)과 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 인 단입자 형태의 제2 리튬인산철계 양극 활물

질(조성: LiFePO_4)을 60:40의 중량비로 혼합한 양극재를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[148]

[149] **실시예 3**

[150] 평균 입경(D_{50})이 $6\mu\text{m}$ 인 2차 입자 형태의 제1 리튬인산철계 양극 활물질(조성: LiFePO_4)과 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 인 단입자 형태의 제2 리튬인산철계 양극 활물질(조성: LiFePO_4)을 70:30의 중량비로 혼합한 양극재를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[151]

[152] **실시예 4**

[153] 평균 입경(D_{50})이 $6\mu\text{m}$ 인 2차 입자 형태의 제1 리튬인산철계 양극 활물질(조성: LiFePO_4)과 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 인 단입자 형태의 제2 리튬인산철계 양극 활물질(조성: LiFePO_4)을 80:20의 중량비로 혼합한 양극재를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[154]

[155] **비교예 1**

[156] 평균 입경(D_{50})이 $6\mu\text{m}$ 인 2차 입자 형태의 제1 리튬인산철계 양극 활물질(조성: LiFePO_4), PVDF 바인더 및 카본 블랙 도전재를 90:5:5의 중량비로 N-메틸-2-피롤리돈(NMP) 용매 중에서 혼합하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리를 알루미늄 집전체(두께: $20\mu\text{m}$)의 일면에 건조 후 두께가 $40\mu\text{m}$ 가 되도록 도포(도량: $10.3\sim 11.4\text{mg}/\text{cm}^2$)하고 건조(80°C 오븐에서 NMP를 제거하고, 110°C 진공 오븐에서 수분을 제거)한 후, 양극 활물질층의 기공도가 30~32%가 되도록 압연하여 양극을 제조하였다.

[157]

[158] **비교예 2**

[159] 평균 입경(D_{50})이 $6\mu\text{m}$ 인 2차 입자 형태의 제1 리튬인산철계 양극 활물질(조성: LiFePO_4)과 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 인 단입자 형태의 제2 리튬인산철계 양극 활물질(조성: LiFePO_4)을 95:5의 중량비로 혼합한 양극재를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[160]

[161] **비교예 3**

[162] 평균 입경(D_{50})이 $6\mu\text{m}$ 인 2차 입자 형태의 제1 리튬인산철계 양극 활물질(조성: LiFePO_4)과 평균 입경(D_{50})이 $1\mu\text{m}$ 인 단입자 형태의 제2 리튬인산철계 양극 활물질(조성: LiFePO_4)을 40:60의 중량비로 혼합한 양극재를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 양극을 제조하였다.

[163]

[164] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1에서 사용한 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 혼합 중량비를 하기 표 1에 나타내었다.

[165]

[166] [표1]

구분	혼합 중량비	
	제1 리튬인산철계 양극 활물질	제2 리튬인산철계 양극 활물질
실시예 1	50	50
실시예 2	60	40
실시예 3	70	30
실시예 4	80	20
비교예 1	100	0
비교예 2	95	5
비교예 3	40	60

[167] 실험예

[168] 실험예 1: 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력 평가

[169] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 양극을 각각 길이 10cm, 폭 3cm 크기로 잘라 접착력 샘플을 준비하였다.

[170] 상기 접착력 샘플에 길이 8cm, 폭 1.6cm 크기의 테이프(롯데社 청테이프)를 붙여 측정 샘플을 준비하였다.

[171] 상기 측정 샘플을 인장시험기(Imada社, MX2-110 Test Stand, DS2-50N Digital Force Gauge)에 고정시킨 후, 구체적으로, 인장시험기의 한 쪽 그립(grip)에는 양극을 고정시키고, 다른 쪽 그립에는 테이프를 고정시킨 후, 양극이 고정되어 있는 그립을 위로 움직이며 양극 집전체와 양극 활물질층 사이의 접착력을 측정하고, 이를 하기 표 2에 나타내었다.

[172]

[173] [표2]

구분	접착력 (N/cm)
실시예 1	8.31
실시예 2	7.79
실시예 3	7.69
실시예 4	6.03
비교예 1	5.57
비교예 2	5.71

비교예 3	8.76
-------	------

- [174] 상기 표 2를 참조하면, 실시예 1 내지 4의 양극에서 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 6.00N/cm 이상으로 큰 것을 확인할 수 있다.
- [175] 이에 비하여, 2차 입자로만 이루어진 비교예 1의 양극은 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 작은 것을 확인할 수 있다. 그리고, 제1 리튬인산철계 양극 활물질이 90중량% 초과인 비교예 2의 양극 또한 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접착력이 작은 것을 확인할 수 있다.
- [176]
- [177] **실험예 2: 전지의 충방전 용량 평가**
- [178] 상기 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 3에서 제조한 각각의 양극과 리튬 메탈 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조한 다음, 전지 케이스 내부에 위치시킨 후, 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때, 전해액으로는, 에틸렌 카보네이트:디메틸카보네이트를 1:1의 부피비로 혼합한 유기 용매에 1M의 LiPF₆를 용해시킨 전해액을 사용하였다.
- [179] 그런 다음, 상기 리튬 이차전지를 상온에서 0.1C 정전류로 3.65V까지 충전을 실시하고, 0.1C 정전류로 2.5V까지 방전을 실시하면서, 초기 충전 용량 및 초기 방전 용량을 측정하여 이를 하기 표 3에 나타내었다.

[180]

[181] [표3]

구분	초기 충전 용량(mAh/g)	초기 방전 용량(mAh/g)	초기 효율(%)	2C 방전 용량(mAh/g)	전극 전자 전도도 (S/cm)
실시예 1	157	155	98.73	115	0.12
실시예 2	158	158	100	116	0.12
실시예 3	158	158	100	117	0.13
실시예 4	160	158	98.75	117	0.13
비교예 1	163	157	96.32	120	0.16
비교예 2	162	157	96.91	120	0.16
비교예 3	157	155	98.73	114	0.11

- [182] 상기 표 3을 참조하면, 실시예 1 내지 4의 양극을 포함하는 전지는 충방전 용량 및 초기 효율이 우수할 뿐만 아니라, 2C 방전 용량이 115mAh/g 이상인 것과 전자 전도도가 0.12S/cm 이상인 것으로부터 율 특성 및 전자 전도도 또한 우수한 것을 확인할 수 있다.
- [183] 이에 비하여, 제1 리튬인산철계 양극 활물질이 50중량% 미만인 비교예 3의 양극을 포함하는 전지는 전극의 전자 전도도가 낮아지고 율 특성이 떨어지는 문제가 있다는 것을 확인할 수 있다.

[184]

[185] 결론적으로, 본 발명에 따른 양극은 양극 활물질층이 평균 입경(D_{50})이 큰 제1 리튬인산철계 양극 활물질(대입자 양극 활물질)과 평균 입경(D_{50})이 작은 제2 리튬인산철계 양극 활물질(소입자 양극 활물질)을 특정 중량비로 포함하여, 대입자 양극 활물질 사이의 공간(pore)에 소입자 양극 활물질이 위치함으로써, 양극의 부피당 에너지 밀도가 높을 뿐만 아니라, 양극 집전체와 양극 활물질층 간의 접촉력이 6.00N/cm 이상으로 커서, 전극의 공정성을 개선할 수 있을 뿐만 아니라, 이를 적용한 전지의 다양한 성능을 개선시킬 수 있다는 것을 알 수 있다.

[186]

[187] [부호의 설명]

[188] 100: 양극 집전체

[189] 200: 제1 리튬인산철계 양극 활물질

[190] 300: 제2 리튬인산철계 양극 활물질

청구범위

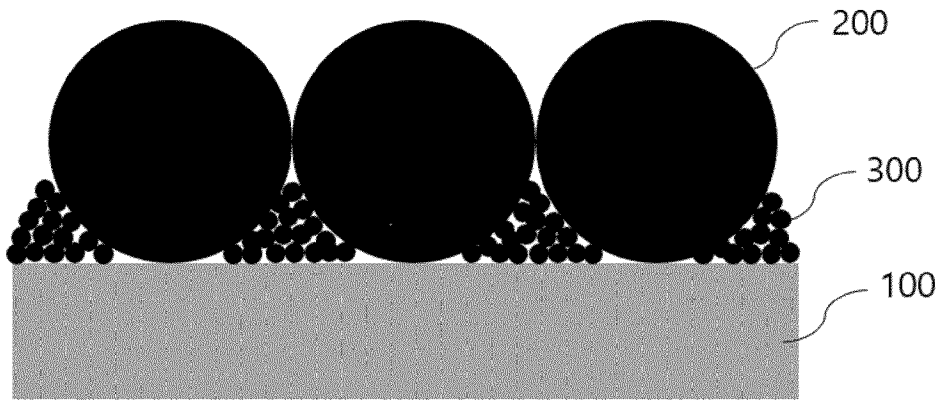
- [청구항 1] 양극 집전체; 및
 상기 양극 집전체 상에 형성된 양극 활물질층;을 포함하며,
 상기 양극 활물질층은 평균 입경(D₅₀)이 4 μ m 내지 20 μ m인 제1 리튬인산철계 양극 활물질 및 평균 입경(D₅₀)이 100nm 내지 2 μ m인 제2 리튬인산철계 양극 활물질을 포함하고,
 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 중량비는 90:10 내지 50:50이며,
 상기 양극 집전체와 상기 양극 활물질층 간의 접착력이 6.00N/cm 이상인 양극.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질과 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 평균 입경(D₅₀) 비는 2:1 내지 200:1인 양극.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질은 2차 입자 형태인 양극.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서,
 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질은 2차 입자 형태 및 단입자 형태 중에서 선택되는 1종 이상인 양극.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서,
 상기 제1 리튬인산철계 양극 활물질은 하기 화학식 1로 표시되는 조성을 가지는 것인 양극:
 [화학식 1]

$$\text{Li}_{1+a1}\text{Fe}_{1-x1}\text{M}^1_{x1}(\text{PO}_{4-b1})\text{X}^1_{c1}$$
 상기 화학식 1에서,
 M¹은 Mn, Ni 및 Co 중에서 선택되는 1종 이상이며,
 X¹은 F, Cl 및 S 중에서 선택되는 1종 이상이고,
 -0.1≤a1≤0.1, 0≤x1<1, 0≤b1≤1, 0≤c1≤0.1이다.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서,
 상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질은 하기 화학식 2로 표시되는 조성을 가지는 것인 양극:
 [화학식 2]

$$\text{Li}_{1+a2}\text{Fe}_{1-x2}\text{M}^2_{x2}(\text{PO}_{4-b2})\text{X}^2_{c2}$$
 상기 화학식 2에서,
 M²는 Mn, Ni 및 Co 중에서 선택되는 1종 이상이며,
 X²는 F, Cl 및 S 중에서 선택되는 1종 이상이고,
 -0.1≤a2≤0.1, 0≤x2<1, 0≤b2≤1, 0≤c2≤0.1이다.

- [청구항 7] 청구항 1에 있어서,
상기 양극 활물질층의 기공도는 40% 미만인 양극.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서,
상기 제2 리튬인산철계 양극 활물질의 함량은 상기 양극 집전체와 가까운
상기 양극 활물질층의 일면에서 상기 양극 집전체와 먼 상기 양극 활물질
층의 타면으로 갈수록 감소하는 것인 양극.
- [청구항 9] 청구항 1에 따른 양극을 포함하는 리튬 이차전지.

[도 1]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/020383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/58(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 4/136(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/485(2010.01);
H01M 4/58(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: 양극(cathode), 리튬인산철(lithium iron phosphate), 평균입경(average particle size), 중량(weight), 접착력(adhesion), 기공도(porosity)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2022-047705 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 10 March 2022 (2022-03-10) See abstract; claims 1, 3, 6-8 and 11; and paragraphs [0019], [0030] and [0084].	1-6,8-9
Y		7
Y	KR 10-2022-0023075 A (KOREA POLYTECHNIC UNIVERSITY INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 02 March 2022 (2022-03-02) See claims 1-2, 6 and 8.	7
A	KR 10-2015-0026863 A (LG CHEM, LTD.) 11 March 2015 (2015-03-11) See entire document.	1-9
A	KR 10-2022-0128304 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 20 September 2022 (2022-09-20) See entire document.	1-9

 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

21 March 2024

Date of mailing of the international search report

22 March 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/KR2023/020383

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111384372 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 July 2020 (2020-07-07) See entire document.	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/020383

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2022-047705	A1	10 March 2022	CN	116097468	A	09 May 2023
				EP	4170755	A1	26 April 2023
				US	2023-0108289	A1	06 April 2023

KR	10-2022-0023075	A	02 March 2022	KR	10-2518386	B1	05 April 2023

KR	10-2015-0026863	A	11 March 2015	CN	104584283	A	29 April 2015
				CN	104584283	B	29 March 2017
				EP	2882015	A1	10 June 2015
				EP	2882015	B1	03 October 2018
				JP	2015-536026	A	17 December 2015
				JP	6078650	B2	08 February 2017
				KR	10-1668156	B1	20 October 2016
				TW	201527207	A	16 July 2015
				TW	1535652	B	01 June 2016
				US	10714742	B2	14 July 2020
				US	2015-0064557	A1	05 March 2015
				US	2018-0097226	A1	05 April 2018
				US	9871246	B2	16 January 2018
				WO	2015-030401	A1	05 March 2015

KR	10-2022-0128304	A	20 September 2022	CN	115516661	A	23 December 2022
				EP	4181229	A1	17 May 2023
				JP	2023-541161	A	28 September 2023
				KR	10-2625654	B1	16 January 2024
				US	2024-0021830	A1	18 January 2024
				WO	2022-191645	A1	15 September 2022

CN	111384372	A	07 July 2020	CN	111384372	B	23 March 2021
				EP	3800710	A1	07 April 2021
				EP	3800710	B1	15 February 2023
				US	11177468	B2	16 November 2021
				US	2021-0126242	A1	29 April 2021
				WO	2020-134781	A1	02 July 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/136(2010.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/136(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/485(2010.01); H01M 4/58(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: 양극(cathode), 리튬인산철(lithium iron phosphate), 평균입경(average particle size), 중량(weight), 접착력(adhesion), 기공도(porosity)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	WO 2022-047705 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) 2022.03.10 요약; 청구항 1, 3, 6-8, 11; 단락 [0019], [0030], [0084]	1-6,8-9
Y		7
Y	KR 10-2022-0023075 A (한국산업기술대학교산학협력단) 2022.03.02 청구항 1-2, 6, 8	7
A	KR 10-2015-0026863 A (주식회사 엘지화학) 2015.03.11 문서 전체	1-9
A	KR 10-2022-0128304 A (주식회사 엘지에너지솔루션) 2022.09.20 문서 전체	1-9
A	CN 111384372 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 2020.07.07 문서 전체	1-9
<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	
2024년03월21일 (21.03.2024)	2024년03월22일 (22.03.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	허주형 전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
WO 2022-047705 A1	2022/03/10	CN 116097468 A	2023/05/09
		EP 4170755 A1	2023/04/26
		US 2023-0108289 A1	2023/04/06
-----	-----	-----	-----
KR 10-2022-0023075 A	2022/03/02	KR 10-2518386 B1	2023/04/05
KR 10-2015-0026863 A	2015/03/11	CN 104584283 A	2015/04/29
		CN 104584283 B	2017/03/29
		EP 2882015 A1	2015/06/10
		EP 2882015 B1	2018/10/03
		JP 2015-536026 A	2015/12/17
		JP 6078650 B2	2017/02/08
		KR 10-1668156 B1	2016/10/20
		TW 201527207 A	2015/07/16
		TW I535652 B	2016/06/01
		US 10714742 B2	2020/07/14
		US 2015-0064557 A1	2015/03/05
		US 2018-0097226 A1	2018/04/05
		US 9871246 B2	2018/01/16
		WO 2015-030401 A1	2015/03/05
-----	-----	-----	-----
KR 10-2022-0128304 A	2022/09/20	CN 115516661 A	2022/12/23
		EP 4181229 A1	2023/05/17
		JP 2023-541161 A	2023/09/28
		KR 10-2625654 B1	2024/01/16
		US 2024-0021830 A1	2024/01/18
		WO 2022-191645 A1	2022/09/15
-----	-----	-----	-----
CN 111384372 A	2020/07/07	CN 111384372 B	2021/03/23
		EP 3800710 A1	2021/04/07
		EP 3800710 B1	2023/02/15
		US 11177468 B2	2021/11/16
		US 2021-0126242 A1	2021/04/29
		WO 2020-134781 A1	2020/07/02
-----	-----	-----	-----