(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023 년 8 월 10 일 (10.08.2023)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2023/149685 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/42* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/000870

(22) 국제출원일: 2023 년 1 월 18 일 (18.01.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0014470 2022 년 2 월 3 일 (03.02.2022) KR

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

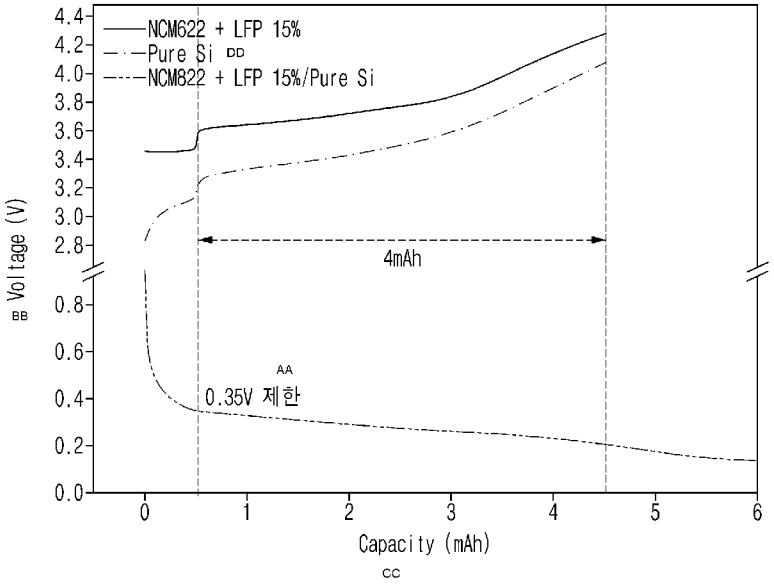
(72) 발명자: 김영덕 (**KIM, Young Deok**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김대수 (**KIM, Dae Soo**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

(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, 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.

(54) **Title:** LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) **발명의 명칭:** 리튬 이차 전지



AA ... 0.35 V restriction
BB ... Voltage (V)
CC ... Capacity (mAh)
DD ... Pure Si
EE ... NCM822+LFP 15%/Pure Si

(57) **Abstract:** A lithium secondary battery according to the present invention comprises: a cathode comprising a cathode active material layer; and an anode comprising an anode active material layer, wherein the anode active material layer contains an anode active material and the anode active material is composed of silicon. On a capacity-voltage graph measured while a half-cell is discharged with a constant current of 0.1 C after the half-cell comprising the cathode and a lithium metal electrode is manufactured, an inflection point is shown in a voltage range of 3.3 V to 3.7 V and the capacity of the cathode at the inflection point is 3% to 25% of the capacity of the cathode at the end-of-charge voltage.

WO 2023/149685 A1

[다음 쪽 계속]

(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, 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))

(57) 요약서: 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 양극 활물질층을 포함하는 양극 및 음극 활물질층을 포함하는 음극을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 실리콘으로 이루어지고, 상기 양극 및 리튬 금속 전극을 포함하는 하프 셀을 제조한 후 상기 하프 셀을 0.1C 정전류로 방전시키면서 측정한 용량-전압 그래프에서, 전압이 3.3 V 내지 3.7 V 인 영역에서 변곡점이 나타나고, 상기 변곡점에서의 양극의 용량이 충전 종지 전압에서의 양극의 용량의 3% 내지 25%이다.

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2022년 2월 3일자 한국 특허 출원 제10-2022-0014470호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술 분야

[4] 본 발명은 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 실리콘으로 이루어진 음극 활물질을 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[5]

배경기술

[6] 전기 자동차, 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS)에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그에 따라 다양한 요구에 부응할 수 있는 전지에 대한 연구가 다양하게 행해지고 있다. 특히, 이러한 장치의 전원으로 높은 에너지 밀도를 가지면서 우수한 수명 및 사이클 특성을 가지는 리튬 이차 전지에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[7] 일반적으로 리튬 이차 전지는 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막, 전해질, 유기 용매 등을 포함한다. 양극 및 음극에는 각각의 집전체 상에 양극 활물질 또는 음극 활물질을 포함하는 활물질층이 형성될 수 있다. 양극 활물질로는 일반적으로 리튬 인산철, 리튬 니켈계 산화물과 같은 리튬 함유 금속 산화물이 사용되며, 음극 활물질로는 리튬을 함유하지 않는 탄소계 활물질, 실리콘계 활물질이 사용된다.

[8] 특히, 음극 활물질 중 실리콘계 활물질은 탄소계 활물질에 비해 약 10배 정도의 높은 용량을 갖기 때문에, 얇은 전극으로도 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 실리콘계 활물질은 전지 충방전 시 리튬의 삽입/탈리에 따른 결정 구조 변화로 인해 급격한 부피 팽창/수축을 수반하고, 이로 인해 입자 간 전기적 접촉이 끊어져 리튬 이차 전지의 수명 특성이 저하되는 문제점이 있다. 특히, 음극 고전위 영역(0.6V 초과 영역)에서는 급격한 전위 변화에 따른 부피 변화로 인해 실리콘 입자의 미분화(pulverization) 현상이 가속화되며, 이는 전지의 수명 퇴화를 일으키는 주요 원인이다.

[9] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해, 리튬 니켈계 산화물을 양극 활물질로 사용하고 실리콘(pure Si 100%)을 음극 활물질로 사용한 리튬 이차 전지에서, 컷오프 전압을 3.3V 이상으로 설정함으로써 실리콘의 급격한 부피 변화가 수반되는 음극의 고전위 영역을 사용하지 않도록 하는 방법이 제안되었다.

그러나, 상기와 같이 컷 오프 전압을 높게 설정할 경우, 셀 에너지 밀도가 낮아져 고용량 전지의 구현이 어렵다는 문제점이 있었다.

[10] 따라서, 셀 에너지 밀도 저하를 최소화하면서 수명 특성이 향상된 리튬 이차 전지의 개발이 요구되는 실정이다.

[11]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[12] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 특정한 방전 거동을 갖는 양극을 사용함으로써, 실리콘 음극 활물질을 적용한 셀의 에너지 밀도 저하를 최소화하면서, 우수한 수명 특성을 구현할 수 있도록 하는 것을 목적으로 한다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 양극 활물질층을 포함하는 양극 및 음극 활물질층을 포함하는 음극을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 실리콘으로 이루어지고, 상기 양극 및 리튬 금속 전극을 포함하는 하프 셀을 제조한 후 상기 하프 셀을 0.1C 정전류로 방전시키면서 측정한 용량-전압 그래프에서, 전압이 3.3 V 내지 3.7 V인 영역에서 변곡점이 나타나고, 상기 변곡점에서의 양극의 용량이 충전 종지 전압에서의 양극의 용량의 3% 내지 25%인 리튬 이차 전지가 제공된다.

[15]

발명의 효과

[16] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 음극 활물질로 실리콘을 사용하고, 방전 거동이 특정 조건을 만족하는 양극을 사용함으로써, 상대적으로 낮은 컷 오프 전압을 적용하는 경우에도 실리콘 부피 변화가 급격하게 발생하는 음극 고전위 영역(0.6V 초과 영역)을 회피할 수 있다. 그 결과, 실리콘의 과도한 부피 변화가 미치는 전지의 수명 특성 열화 문제를 효과적으로 해소할 수 있으며, 상대적으로 낮은 전압까지 방전을 진행할 수 있어 높은 셀 에너지 밀도를 구현할 수 있다.

[17] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 양극 활물질로 이론적 효율이 100%에 가까운 리튬 인산철과 리튬 니켈계 산화물을 사용할 할 경우, 필요에 따라 전지 방전 시 리튬 인산철의 방전 영역을 사용할 수 있어, 셀 에너지 밀도의 손실을 최소화할 수 있다.

[18] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 양극 활물질로서 리튬 니켈계 산화물 100 중량부와 리튬 인산철 5~20 중량부를 포함할 수 있다. 리튬 니켈계 산화물과 리튬 인산철의 중량 비율이 상기 범위를 만족할 경우, 원하는 방전 특성을 갖는 양극을 형성할 수 있으며, 상대적으로 반응 전위가 높은 리튬 니켈계 산화물이 리튬 인산철보다 먼저 방전되어 컷오프 전압 부근에서 리튬 니켈계 산화물이

대부분 방전될 수 있다. 그 결과, 본 발명은 리튬 인산철에 비해 상대적으로 비싼 리튬 니켈계 산화물의 용량을 최대로 활용할 수 있기 때문에 재료 비용 측면에서 이점을 가진다.

[19]

도면의 간단한 설명

[20] 도 1에는 리튬 니켈계 산화물을 양극 활물질로 사용하고 실리콘(pure Si 100%)을 음극 활물질로 사용한 리튬 이차 전지에서, 컷 오프 전압을 변화시키면서 측정한 음극 방전 전위 값, 셀 에너지 밀도 및 전지 수명 특성을 나타낸 그래프와 표가 도시되어 있다.

[21] 도 2는 실시예 1에서 제조된 음극 및 양극 각각을 이용하여 제조한 하프셀의 방전 곡선 그래프이다.

[22] 도 3은 실시예 2에서 제조된 음극 및 양극 각각을 이용하여 제조한 하프셀의 각각의 방전 곡선 그래프이다.

[23] 도 4는 비교예 1에서 제조된 음극 및 양극 각각을 이용하여 제조한 하프셀의 각각의 방전 곡선 그래프이다.

[24] 도 5는 비교예 2에서 제조된 음극 및 양극 각각을 이용하여 제조한 하프셀의 각각의 방전 곡선 그래프이다.

[25]

발명의 실시를 위한 형태

[26] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.

[27] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.

[28] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예들을 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소 외에 하나 이상의 다른 구성요소의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.

[29] 본 명세서에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 포함한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있음을 의미한다.

[30] 본 명세서에서 "A 및/또는 B"의 기재는 A, 또는 B, 또는 A 및 B를 의미한다.

[31] 본 명세서에서, "%"는 명시적인 다른 표시가 없는 한 중량%를 의미한다.

[32] 본 명세서에서, D_{50}은 입자의 입경 분포 곡선에 있어서, 체적 누적량의 50%에 해당하는 입경을 의미하는 것이다. 상기 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.

[33] 본 명세서에서, "비표면적"은 BET법에 의해 측정한 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출될 수 있다.

[34] 본 명세서에서, 리튬 이차 전지의 컷오프 전압(cut-off voltage) 또는 방전 종지 전압(이하 '컷오프 전압')은 리튬 이차 전지의 방전이 종료되는 지점에서의 리튬 이차 전지의 전압을 의미한다.

[35]

[36] 이하, 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[37]

[38] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 양극 활물질층을 포함하는 양극 및 음극 활물질층을 포함하는 음극을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 실리콘으로 이루어지고, 상기 양극 및 리튬 금속 전극을 포함하는 하프 셀을 제조한 후 상기 하프 셀을 0.1C 정전류로 방전시키면서 측정한 용량-전압 그래프에서, 전압이 3.3 V 내지 3.7 V인 영역에서 변곡점이 나타나고, 상기 변곡점에서의 양극의 용량이 충전 종지 전압에서의 양극의 용량의 3% 내지 25%이다.

[39]

[40] 실리콘을 음극 활물질로 사용할 경우, 전지 충방전 시에 리튬의 삽입/탈리에 따른 결정 구조 변화로 급격한 부피 팽창/수축이 수반되고, 이로 인해 입자 간 전기적 접촉이 끊어져 리튬 이차 전지의 수명 특성이 저하되는 문제점이 있다. 특히, 실리콘의 부피 팽창은 충방전 시의 음극의 전위에 따라 큰 영향을 받는다.

[41] 도 1에는 리튬 니켈계 산화물을 양극 활물질로 사용하고 실리콘(pure Si 100%)을 음극 활물질로 사용한 리튬 이차 전지에서, 컷 오프 전압을 변화시키면서 측정한 음극 방전 전위 값, 셀 에너지 밀도 및 전지 수명 특성을 나타낸 그래프와 표가 도시되어 있다. 도 1에 따르면, 실리콘 음극을 적용한 리튬 이차 전지의 경우, 컷 오프 전압에서의 음극 방전 전위가 0.05 V ~ 0.1 V 수준으로 소량 증가할 경우에도 전지 수명 특성이 약 100 사이클 이상 크게 저하됨을 확인할 수 있다. 이는 방전 과정에서 음극의 방전 전위가 높아질 경우, 실리콘

팽창이 급격하게 발생하기 때문이다. 또한, 도 1에 따르면, 실리콘 음극을 적용한 리튬 이차 전지의 컷오프 전압이 높아지면 음극 방전 전위가 낮아지면서, 전지의 수명 특성은 개선되지만 셀 에너지 밀도는 급격하게 감소함을 확인할 수 있다. 이와 같이, 실리콘 음극 활물질을 적용한 리튬 이차 전지에서 셀 에너지 밀도와 수명 특성이 서로 상충(trade-off)되는 관계에 있기 때문에, 셀 에너지 밀도와 수명 특성이 모두 우수하게 구현하는 것은 쉽지 않았다.

[42]

[43] 본 발명자들은 이러한 문제를 해결하기 위해 연구를 거듭한 결과, 실리콘 음극 활물질을 적용한 리튬 이차 전지의 양극으로 특정한 방전 거동을 갖는 양극을 적용할 경우, 상대적으로 낮은 컷 오프 전압을 적용하더라도 실리콘의 급격한 팽창이 발생하는 음극 고전위 영역 사용을 회피할 수 있어 셀 에너지 밀도 저하를 최소화하면서 우수한 수명 특성을 구현할 수 있음을 알아내고 본 발명을 완성하였다.

[44] 구체적으로는 본 발명의 리튬 이차 전지는, 양극 활물질층을 포함하는 양극 및 음극 활물질층을 포함하는 음극을 포함하고, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 실리콘으로 이루어지고, 상기 양극 및 리튬 금속 전극을 포함하는 하프 셀을 제조한 후 상기 하프 셀을 0.1C 정전류로 방전시키면서 측정한 용량-전압 그래프에서, 전압이 3.3 V 내지 3.7 V인 영역에서 변곡점이 나타나고, 상기 변곡점에서의 양극의 용량이 충전 종지 전압에서의 양극의 용량의 3% 내지 25%이다.

[45] 더 구체적으로는 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 음극 활물질이 실리콘으로 이루어진 음극과 상술한 방전 거동을 갖는 양극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막, 및 전해질을 포함한다.

[46]

[47] 이하, 본 발명의 리튬 이차 전지의 각 구성에 대하여 보다 상세히 설명한다.

[48]

[49] **<음극>**

[50] 본 발명의 일 실시예에 따른 음극은 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 음극은 음극 집전체와, 상기 음극 집전체의 적어도 일면에 위치하는 상기 음극 활물질층을 포함할 수 있다.

[51]

[52] 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

[53] 음극 집전체는 통상적으로 3 ㎛ 내지 500 ㎛의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체와 마찬가지로, 상기 양극 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.

[54]

[55] 음극 활물질층은 음극 집전체의 적어도 일면에 위치하고, 음극 활물질을 포함할 수 있다. 추가적으로, 음극 활물질층은 음극 활물질 이외에 필요에 따라 음극 도전재 및 음극 바인더를 더 포함할 수 있다.

[56] 이하, 음극 활물질층에 포함된 각 구성에 대해 구체적으로 설명한다.

[57]

[58] 음극 활물질은 전지 충전 시에 양극으로부터 이동하는 리튬 이온과 결합하여 전기화학적 반응을 일으키기 위한 것이다.

[59] 본 발명에 따른 음극 활물질은 실리콘(Si)으로 이루어질 수 있다. 실리콘은 SiOx 또는 Si-C 등과 같은 다른 실리콘계 입자보다 용량이 우수하므로, 음극 활물질로 실리콘을 단독으로 사용할 경우, 고 에너지 밀도를 갖는 리튬 이차 전지를 구현할 수 있다.

[60] 다만, 전술한 바와 같이 음극 활물질로 실리콘 입자를 사용하는 경우 충방전 시 음극 전위가 0.6V를 초과하는 고전위 영역에서 음극의 급격한 부피 변화가 발생하며, 이로 인해 전지의 수명 특성이 열화되는 문제가 있다. 실리콘 팽창 억제를 위해 컷 오프 전압을 증가시켜 음극의 고전위 영역을 사용하지 않도록 할 수 있으나, 이 경우, 양극 용량을 전부 사용하지 못하게 되기 때문에 셀 에너지 밀도가 작아지게 된다는 문제점이 있다.

[61] 이러한 문제를 해결하기 위해 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 후술하는 바와 같이 특정한 방전 거동을 갖는 양극을 적용함으로써, 상대적으로 낮은 컷 오프 전압을 적용하는 경우에도 실리콘 부피 변화가 급격하게 발생하는 음극 고전위 영역(0.6V 초과 영역)을 회피할 수 있도록 함으로써, 실리콘 부피 변화를 최소화하고, 방전 시의 양극 사용 용량을 증가시킴으로써 셀 에너지 밀도 저하를 최소화할 수 있도록 하였다.

[62]

[63] 실리콘의 평균 입경 D_{50}은 5 ㎛ 내지 20 ㎛, 구체적으로 5 ㎛ 내지 18 ㎛, 보다 구체적으로 5 ㎛ 내지 15 ㎛ 일 수 있다. 상기 실리콘의 평균 입경 D_{50}이 상기 수치 범위를 만족하는 경우, 충방전 시 부피 팽창 제어가 용이하여 전지의 용량 유지율을 확보하는 측면에서 유리하다.

[64] 또한, 실리콘 입자의 평균 입경이 너무 작을 경우, 입자의 비표면적이 지나치게 증가하여, 음극 슬러리의 점도가 지나치게 상승하게 된다. 이에 따라, 음극 슬러리를 구성하는 입자들의 분산이 원활하지 않다. 또한, 실리콘계 활물질의 크기가 지나치게 작은 경우, 음극 슬러리 내에서 도전재와 바인더로 이루어진 복합체에 의해 실리콘 입자, 도전재들의 접촉 면적이 줄어들게 되므로, 도전 네트워크가 단절될 가능성이 높아져서 용량 유지율이 저하된다.

[65] 한편, 실리콘 입자의 평균 입경이 너무 큰 경우에는 음극의 표면이 매끄럽지 못하게 되며, 이에 따라 충방전 시 전류 밀도 불균일이 발생한다. 또한, 지나치게

실리콘 입자가 큰 경우, 음극 슬러리의 상안정성이 불안정해지므로, 공정성이 저하된다. 이에 따라 전지의 용량 유지율이 저하된다.

[66]

[67] 실리콘의 BET 비표면적은 0.1 m^2/g 내지 5 m^2/g, 구체적으로 0.2 m^2/g 내지 4 m^2/g, 보다 구체적으로 0.3 m^2/g 내지 3.5 m^2/g 일 수 있으며, 실리콘의 BET 비표면적이 상기 수치 범위를 만족할 경우 전해질과의 부반응을 방지할 수 있어 전지의 초기 효율 및 수명 특성을 개선시킬 수 있다.

[68]

[69] 상기 실리콘은 결정 또는 비정질 형태로 존재할 수 있으며, 바람직하게는 다공성이 아니다. 상기 순수 실리콘 입자는 구형 또는 파편형 입자일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 섬유 구조를 가지거나, 규소 포함 필름 또는 코팅의 형태로 존재할 수도 있다.

[70]

[71] 상기 실리콘은 음극 활물질층 내에 60 중량% 내지 99 중량%, 구체적으로 65 중량% 내지 98 중량%, 보다 구체적으로 70 중량% 내지 95 중량%로 포함될 수 있다. 음극 활물질의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 음극 도전재와 음극 바인더의 함량을 바람직한 수준으로 유지하면서도, 충분한 음극 에너지 밀도를 확보함으로써 음극의 전지용량을 향상시킬 수 있다.

[72]

[73] 음극 도전재는 전극에 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.

[74]

[75] 음극 도전재는 음극 활물질층 내에 1 중량% 내지 15 중량%, 구체적으로 2 중량% 내지 13 중량%, 보다 구체적으로 5 중량% 내지 12 중량%로 포함될 수 있다. 음극 활물질의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 음극 전도성 네트워크를 확보함으로써 음극의 전기 전도도를 개선할 수 있다.

[76]

[77] 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),

카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 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.

[78]

[79] 음극 바인더는 음극 활물질층 내에 1 중량% 내지 15 중량%, 구체적으로 2 중량% 내지 13 중량%, 보다 구체적으로 5 중량% 내지 12 중량%로 포함될 수 있다. 음극 활물질의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 음극 활물질 입자들이 원활하게 결착되어 음극 활물질의 부피 팽창 문제를 최소화할 수 있고, 음극 활물질이 음극 집전체에 잘 부착될 수 있다.

[80]

[81] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 컷 오프 전압에서의 음극 방전 전위 값은 0.6V 이하, 구체적으로 0.1 V 내지 0.5 V, 보다 구체적으로 0.1 V 내지 0.4 V일 수 있다. 이때, 상기 음극 방전 전위는 리튬 이차 전지의 첫 번째 충방전 사이클에서의 음극 방전 전위이다. 컷 오프 전압에서의 음극 방전 전위 값이 상기 범위를 만족하는 경우, 충방전 시에 실리콘의 부피 변화가 급격하게 발생하는 고전위 영역을 거치지 않아 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다. 이때, 음극 방전 전위 값 또는 음극 방전 곡선 그래프는, 본 발명의 리튬 이차 전지에 적용되는 음극 및 리튬 금속 전극을 이용하여 하프셀을 제조한 뒤 상기 하프셀을 정전류로 방전시키면서 측정할 수 있다.

[82]

[83] **<양극>**

[84] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 양극은, 상기 양극 및 리튬 금속 전극을 포함하는 하프 셀을 제조한 후, 상기 하프 셀을 0.1C 정전류로 방전시키면서 측정한 용량-전압 그래프에서, 전압이 3.3 V 내지 3.7 V, 구체적으로 3.3 V 내지 3.6 V, 보다 구체적으로 3.3 V 내지 3.5 V인 영역에서 변곡점이 나타나고, 상기 변곡점에서의 양극의 용량이 충전 종지 전압에서의 양극의 용량의 3% 내지 25%, 구체적으로 4% 내지 23%, 보다 구체적으로 4% 내지 20% 수준으로 나타나는 방전 거동을 갖는다.

[85] 여기서 변곡점은, 상기 하프 셀의 방전 곡선 그래프에서 용량 값에 대한 전위 값의 이차 도함수가 0인 점을 의미하며, 이와 같은 변곡점이 존재한다는 것은 해당 전압 영역에서 전압 값이 급격하게 변화됨을 나타낸다. 본 발명의 양극은 방전 시에 3.3 V 내지 3.7 V 영역에서 전압이 급격하게 감소하기 때문에, 상대적으로 낮은 컷 오프 전압에서도 실리콘 팽창이 유발되는 고전위 영역 사용을 회피할 수 있으며, 이에 따라 양극의 사용 용량 범위가 증가하여 셀 에너지 밀도의 저하를 최소화할 수 있다.

[86] 한편, 상기 변곡점에서의 상기 양극의 용량이 충전 종지 전압에서의 양극의

용량의 25%를 초과하는 경우, 리튬 이차 전지가 상기 변곡점까지 방전될 시, 사용되지 않는 양극 용량이 많아져 리튬 이차 전지의 셀 에너지 밀도가 낮아지는 문제가 있다. 또한, 상기 변곡점에서의 상기 양극의 용량이 충전 종지 전압에서의 양극의 용량의 3% 미만인 경우, 리튬 이차 전지가 상기 변곡점까지 방전될 시, 실리콘 부피 변화가 급격하게 발생하는 음극 고전위 영역(0.6V 초과 영역)이 사용되어 전지의 수명 특성이 저하되는 문제가 있다.

[87]

[88] 한편, 상기 양극은 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 구체적으로, 본 발명에 따른 양극은 양극 집전체와, 상기 양극 집전체의 적어도 일면에 위치하는 상기 양극 활물질층을 포함할 수 있다.

[89]

[90] 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 되고, 특별히 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 집전체로는 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[91] 양극 집전체는 3 ㎛ 내지 500 ㎛의 두께를 가질 수 있으며, 양극 집전체의 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질층에 대한 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[92]

[93] 양극 활물질층은 양극 집전체의 적어도 일면에 위치하고, 양극 활물질을 포함할 수 있다. 추가적으로, 양극 활물질층은 양극 활물질 이외에 필요에 따라 도전재, 바인더 및 분산제를 더 포함할 수 있다.

[94]

[95] 이하, 양극 활물질층에 포함된 각 구성에 대해 구체적으로 설명한다.

[96]

[97] 본 발명에 따른 양극 활물질층은 반응 전위가 상이한 2종의 양극 활물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, 양극 활물질층은 양극 활물질로서 리튬 인산철 및 리튬 니켈계 산화물을 포함할 수 있다.

[98]

[99] 상기 리튬 니켈계 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다.

[100] [화학식 1]

[101] $Li_x[Ni_yCo_zM^1_wM^2_v]O_{2-p}A_p$

[102] 상기 화학식 1에서, M^1은 Mn, Al 또는 이들의 조합, M^2는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고, A는 F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소일 수 있다.

[103] 또한, 상기 화학식 1에서, $1.0 \le x \le 1.30$, $0.3 \le y < 1$, $0 < z \le 0.6$, $0 < w \le 0.6$, $0 \le v \le 0.2$, $0 \le p \le 0.2$, 구체적으로 $1.0 \le x \le 1.20$, $0.3 \le y < 0.95$, $0 < z \le 0.5$, $0 < w \le 0.5$, $0 \le v \le 0.05$, $0 \le p \le 0.05$일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 니켈계 산화물은 $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$, $Li[Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}]O_2$, $Li[Ni_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}]O_2$ 일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.

[104]

[105] 리튬 니켈계 산화물은 양극 활물질층 내에 82 중량% 내지 94 중량%, 구체적으로 82 중량% 내지 92 중량%, 보다 구체적으로 82 중량% 내지 89 중량%로 포함될 수 있다. 양극 활물질층 내 리튬 니켈계 산화물의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 충분한 양극 에너지 밀도를 확보함으로써 양극의 전지 용량을 확보할 수 있다.

[106]

[107] 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경 D_{50}은 4 ㎛ 내지 20 ㎛, 구체적으로 5 ㎛ 내지 20 ㎛, 보다 구체적으로 5 ㎛ 내지 15 ㎛일 수 있다. 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경 D_{50}이 상기 범위를 만족할 경우, 후술할 리튬 인산철과 혼합되었을 때 높은 압축 밀도를 구현함으로써 셀 에너지 밀도가 개선되는 효과를 얻을 수 있다.

[108]

[109] 리튬 니켈계 산화물의 BET 비표면적은 0.1 m^2/g 내지 2.0 m^2/g, 구체적으로 0.3 m^2/g 내지 1.5 m^2/g, 보다 구체적으로 0.5 m^2/g 내지 1.5 m^2/g일 수 있다. 리튬 니켈계 산화물의 BET 비표면적이 상기 범위를 만족할 시, 전해액과의 부반응이 감소함으로써 전지의 수명 성능 열화 문제를 최소화할 수 있다.

[110]

[111] 한편, 상기 리튬 인산철은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[112] [화학식 2]

[113] $Li_{1+a}Fe_{1-b}M_b(PO_{4-c})X_c$

[114] 상기 화학식 2에서, M은 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하고, X는 F, S 및 N 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함할 수 있다. 상기 화학식 2에서, a, b, c는 각각 $-0.5 \le a \le 0.5$, $0 \le b \le 0.5$, $0 \le c \le 0.1$, 구체적으로 $-0.3 \le a \le 0.3$, $0 \le b \le 0.3$, $0 \le c \le 0.05$일 수 있다. 예를 들어, 상기 리튬 인산철은 올리빈 결정 구조의 $LiFePO_4$일 수 있다.

[115]

[116] 리튬 인산철은 양극 활물질층 내에 4 중량% 내지 16 중량%, 구체적으로 6 중량% 내지 16 중량%, 보다 구체적으로 9 중량% 내지 16 중량%로 포함될 수 있다.

[117] 바람직하게는, 상기 리튬 인산철은 리튬 니켈계 산화물 100 중량부에 대하여 5 중량부 내지 20 중량부, 구체적으로 7 중량부 내지 20 중량부, 보다 구체적으로 10 중량부 내지 20 중량부의 함량으로 포함될 수 있다.

[118] 리튬 인산철과 리튬 니켈계 산화물의 중량 비율이 상기 범위를 만족할 경우,

상술한 방전 거동을 갖는 양극을 제조할 수 있다. 또한, 리튬 인산철의 함량이 너무 적으면 컷 오프 전압에서의 음극 전위가 상승하여 수명 특성이 개선 효과가 떨어지고, 수명 특성 개선을 위해 컷 오프 전압을 상승시킬 경우 양극의 사용 용량이 감소하여 셀 에너지 밀도가 감소하게 된다. 한편, 리튬 인산철 함량이 너무 많으면 양극 활물질량의 증가로 인해 셀 부피가 증가하여 셀 에너지 밀도가 저하된다.

[119]

[120] 리튬 인산철의 평균 입경 D_{50}은 3 ㎛ 내지 10 ㎛, 구체적으로 3 ㎛ 내지 9 ㎛, 보다 구체적으로 4 ㎛ 내지 9 ㎛일 수 있다. 리튬 인산철의 평균 입경 D_{50}이 상기 범위를 만족할 경우, 리튬 인산철 간의 입자 응집이 방지되고, 아울러 리튬 인산철과 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경 크기가 비슷하여 리튬 인산철과 리튬 니켈계 산화물이 균일하게 혼합될 수 있다. 그 결과, 양극 활물질이 균일하게 분포하는 양극을 형성할 수 있다.

[121]

[122] 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경 D_{50}에 대한 리튬 인산철의 평균 입경 D_{50}의 비는 0.5 내지 1.5, 구체적으로 0.5 내지 1.2, 보다 구체적으로 0.5 내지 1.0 일 수 있다. 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경 D_{50}에 대한 리튬 인산철의 평균 입경 D_{50}의 비가 상기 범위를 만족하는 경우, 리튬 인산철과 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경 크기가 비슷하여 리튬 인산철과 리튬 니켈계 산화물이 균일하게 혼합될 수 있으므로, 국부적으로 양극의 에너지 밀도가 불균일해지는 것을 방지할 수 있다.

[123]

[124] 리튬 인산철의 BET 비표면적은 5 m^2/g 내지 20 m^2/g, 구체적으로 7 m^2/g 내지 18 m^2/g, 보다 구체적으로 8 m^2/g 내지 16 m^2/g일 수 있다. 리튬 인산철의 BET 비표면적이 상기 범위를 만족할 시, 양극 분산제 함량이 상대적으로 적은 경우에도 상기 리튬 인산철의 응집이 효과적으로 억제될 수 있다.

[125]

[126] 한편, 양극 활물질로 리튬 니켈계 산화물과 리튬 인산철 조합을 사용할 경우, 방전 시에 리튬 니켈계 산화물이 리튬 인산철보다 먼저 방전되어 컷오프 전압 부근에서 리튬 니켈계 산화물이 대부분 방전될 수 있다. 그 결과, 본 발명은 리튬 인산철에 비해 상대적으로 비싼 리튬 니켈계 산화물의 용량을 최대로 활용할 수 있기 때문에 재료 비용 측면에서 유리하다.

[127] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는 이론적 효율이 100%에 가까운 양극 활물질인 리튬 인산철을 포함하기 때문에, 필요에 따라 전지 방전 시 리튬 인산철의 방전 영역을 활용할 수 있다. 따라서, 리튬 인산철을 리튬 니켈계 산화물에 추가함에 따른 에너지 밀도 손실을 최소화할 수 있다.

[128]

[129] 상기 양극 활물질은 양극 활물질층 내에 85 중량% 내지 99 중량%, 구체적으로 90 중량% 내지 99 중량%, 보다 구체적으로 93 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수

있다. 양극 활물질의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 충분한 양극 에너지 밀도를 확보함으로써 양극의 전지용량을 향상시킬 수 있다.

[130]

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

[132]

[133] 양극 도전재는 양극 활물질층 내에 0.1 중량% 내지 5.0 중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로 0.1 중량% 내지 3.0 중량%, 보다 구체적으로 0.3 중량% 내지 2.0 중량%로 포함될 수 있다. 양극 활물질층 내 양극 도전재의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 양극 전도성 네트워크를 확보함으로써 양극의 전기 전도도를 개선할 수 있다.

[134]

[135] 양극 바인더는 양극 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[136]

[137] 양극 바인더는 양극 활물질층 내에 0.5 중량% 내지 5.0 중량%, 구체적으로 1.0 중량% 내지 4.0 중량%, 보다 구체적으로 1.0 중량% 내지 3.5 중량%로 포함될 수 있다. 양극 바인더의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 양극 바인더와 양극 활물질의 접촉 면적이 넓어져 우수한 양극 접착력을 확보할 수 있다.

[138]

[139] 양극 분산제는 리튬 인산철이 양극 슬러리 조성물 내에 지나치게 응집되는 현상을 억제시키며, 제조된 양극 활물질층에서 리튬 인산철이 효과적으로

분산되어 존재할 수 있게 한다.

[140] 양극 분산제는 수소화 니트릴계 공중합체를 포함할 수 있으며, 구체적으로 상기 양극 분산제는 수소화 니트릴계 공중합체일 수 있다.

[141] 구체적으로, 상기 수소화 니트릴계 공중합체는 α,β-불포화 니트릴 유래 구조 단위, 및 수소화된 공액 디엔 유래 구조 단위를 포함하는 공중합체이거나, α,β-불포화 니트릴 유래 구조 단위, 공액 디엔 유래 구조 단위, 및 수소화된 공액 디엔 유래 구조 단위를 포함하는 공중합체일 수 있다. 상기 α,β-불포화 니트릴 단량체로는, 예를 들면, 아크릴로니트릴 또는 메타크릴로니트릴 등이 사용될 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 공액 디엔계 단량체로는, 예를 들면, 1,3-부타디엔, 이소프렌 또는 2,3-메틸 부타디엔 등의 탄소수 4 ~ 6의 공액 디엔계 단량체들이 사용될 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[142] 보다 구체적으로, 상기 수소화 니트릴계 공중합체는 수소화 니트릴계 부타디엔 고무(H-NBR)일 수 있다.

[143]

[144] 양극 분산제는 양극 활물질층 내에 1.5 중량% 이하, 구체적으로 0.1 중량% 내지 1.0 중량%, 보다 구체적으로 0.2 중량% 내지 0.8 중량%로 포함될 수 있다. 양극 분산제의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 양극 활물질층 내의 양극 도전재의 응집을 억제하여 양극 도전성 네트워크가 개선될 수 있다.

[145]

[146] 한편, 양극은 상기한 양극 활물질을 이용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 양극은, 상기한 양극 활물질, 양극 도전재, 양극 바인더 및/또는 양극 분산제를 포함하는 양극 슬러리 조성물을 제조한 뒤, 상기 양극 슬러리 조성물을 양극 집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다.

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

[148]

[149] **<분리막>**

[150] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 상기 음극과 양극 사이에 분리막을 포함할 수 있다.

[151] 상기 분리막은 통상 리튬 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용 가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 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, 상기 분리막은 0.01㎛ 내지 10㎛의 기공 직경 및 5㎛ 내지 300㎛의 두께를 갖는 다공성 박막일 수 있다.

[152]

[153] **<전해질>**

[154] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 비수 전해질을 포함할 수 있다.

[155] 상기 비수 전해질은 당해 기술 분야에서 통상적으로 사용되는 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있으며, 특별히 제한되는 것은 아니다.

[156] 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 등이 사용될 수 있다.

[157] 이중에서도 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.

[158] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiSbF_6$, $LiAl0_4$, $LiAlCl_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiC_4F_9SO_3$, $LiN(C_2F_5SO_3)_2$, $LiN(C_2F_5SO_2)_2$, $LiN(CF_3SO_2)_2$. LiCl, LiI, 또는 $LiB(C_2O_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염은 상기 전해질 내에 대략 0.6mol% 내지 2mol%의 농도로 포함되는 것이 바람직하다.

[159] 한편, 본 발명에 따른 비수 전해질은, 필수적인 것은 아니나, 이차전지의 물성을 더욱 향상시키기 위하여, 첨가제들을 추가로 포함할 수 있다.

[160] 이러한 첨가제의 예로는 환형 카보네이트계 화합물, 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 설톤계 화합물, 설페이트계 화합물, 포스페이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 벤젠계 화합물, 아민계 화합물,

실란계 화합물 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

[161] 상기 환형 카보네이트계 화합물은, 예를 들면, 비닐렌카보네이트(VC) 또는 비닐에틸렌 카보네이트(VEC) 등일 수 있다.

[162] 상기 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물은, 예를 들면, 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 등일 수 있다.

[163] 상기 니트릴계 화합물은, 예를 들면, 숙시노니트릴, 아디포니트릴, 헥산트리시아나이드, 1,4-디시아노-2-부텐 등일 수 있다.

[164] 상기 설톤계 화합물은, 예를 들면, 1,3-프로판설톤, 1,3-프로펜설톤 등일 수 있다.

[165] 상기 설페이트계 화합물은, 예를 들면, 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylene sulfate; TMS), 또는 메틸트리메틸렌설페이트 (Methyl trimethylene sulfate; MTMS) 등일 수 있다.

[166] 상기 포스페이트계 화합물은, 예를 들면, 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 테트라메틸 트리메틸 실릴 포스페이트, 트리메틸 실릴 포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)포스페이트 및 트리스(트리플루오로에틸) 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[167] 상기 보레이트계 화합물은, 예를 들면, 테트라페닐보레이트, 리튬옥살릴디플루오로보레이트(LiODFB) 등일 수 있다.

[168] 상기 벤젠계 화합물은, 예를 들면, 플루오로벤젠 등일 수 있고, 상기 아민계 화합물은 트리에탄올아민 또는 에틸렌디아민 등일 수 있으며, 상기 실란계 화합물은 테트라비닐실란 등일 수 있다.

[169] 상기 리튬염계 화합물은 상기 비수전해액에 포함되는 리튬염과 상이한 화합물로서, $LiPO_2F_2$, LiODFB, LiBOB(리튬 비스옥살레이토보레이트($LiB(C_2O_4)_2$) 및 $LiBF_4$로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물일 수 있다.

[170] 한편, 상기 첨가제들은 단독으로 사용될 수도 있고, 2종 이상이 혼합되어 사용될 수 있다.

[171] 상기 첨가제의 총량은 전해액 전체 중량을 기준으로 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 15중량%일 수 있다, 첨가제가 상기 범위 내로 포함되는 경우, 전극 상에 안정적으로 피막을 형성하고, 과충전 시 발화 현상을 억제할 수 있으면서도, 이차전지의 초기 활성화 공정 도중 부반응이 발생되거나, 첨가제가 잔류 혹은 석출되는 것을 방지할 수 있다.

[172]

[173] 본 발명의 리튬 이차 전지는 양극과 음극 사이에 분리막을 배치하여 전극 조립체를 형성하고, 상기 전극 조립체는 원통형 전지 케이스 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음 전해질을 주입하여 제조할 수 있다. 또는, 상기 전극 조립체를 적층한 후, 이를 전해질에 함침시키고 얻어진 결과물을 전지 케이스에

넣어 밀봉하여 제조할 수도 있다.

[174]

[175] 상기 전지 케이스는 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것이 채택될 수 있고, 전지의 용도에 따른 외형에 제한이 없으며, 예를 들면, 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등이 될 수 있다.

[176]

[177] 바람직하게는 본 발명에 따른 리튬 이차 전지의 셀 에너지 밀도는 650 Wh/L 이상, 구체적으로 650 Wh/L 내지 800 Wh/L, 보다 구체적으로 670 Wh/L 내지 800 Wh/L일 수 있다. 리튬 이차 전지의 셀 에너지 밀도가 상기 범위를 만족하는 경우 고용량 전지의 구현이 용이할 수 있다.

[178]

[179] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차 전지는 소형 디바이스의 전원으로 사용되는 전지셀에 사용될 수 있을 뿐만 아니라, 다수의 전지셀들을 포함하는 중대형 전지모듈에 단위전지로도 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 전력 저장용 시스템(Energy Storage System, ESS) 등을 들 수 있으며, 특히 고출력이 요구되는 영역인 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 및 신재생 에너지 저장용 배터리 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[180]

[181] 이하, 실시예에 의하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[182]

[183] **실시예 및 비교예**

[184] **실시예 1**

[185] (1) 음극의 제조

[186] 실리콘 입자(평균 입경 D_{50} = 10μm, BET 비표면적 = 3 m^2/g), 카본 블랙, 카르복시메틸 셀룰로오스(Carboxylmethyl cellulose, CMC) 및 스티렌-부타디엔 고무(Styrene -butadiene rubber, SBR)를 80 : 10 : 1 : 9의 중량비로 혼합하고 증류수를 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다. 음극 슬러리의 고형분 함량은 50 중량%이었다.

[187] 20㎛ 두께의 구리(Cu) 금속 박막의 일면에 상기 음극 슬러리를 8.5 mAh/cm^2의 로딩량으로 도포한 후 진공 건조하였다. 그 후, 상기 건조된 음극 슬러리를 압연(roll press)하고 130℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조한 뒤 타발하여 음극을 제조하였다.

[188]

[189] (2) 양극의 제조

[190] 평균 입경 D_{50}이 10μm인 $Li[Ni_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}]O_2$ 100 중량부와, 평균 입경 D_{50}이 7μm인 $LiFePO_4$ 15 중량부를 혼합하여 양극 활물질을 제조하였다.

[191] 상기 제조된 양극 활물질, 탄소나노튜브(CNT) 도전재, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVdF) 바인더, 및 수소화 니트릴계 부타디엔 고무(H-NBR) 분산제를 97.0 : 1.0 : 1.5 : 0.5의 중량비로 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매에 투입하고 교반하여 양극 슬러리를 제조하였다. 상기 양극 슬러리의 고형분 함량은 70 중량%이었다.

[192] 20μm 두께의 알루미늄 박막의 일면에 상기 양극 슬러리를 4.5 mAh/cm^2의 로딩량으로 도포한 후, 130℃에서 10시간 동안 진공 건조하였다. 상기 건조된 양극 슬러리를 압연(roll press)하고 130℃의 진공 오븐에서 12시간 동안 건조한 뒤 타발하여 양극을 제조하였다.

[193]

[194] (3) 리튬 이차 전지의 제조

[195] 상기와 같이 제조된 음극 및 양극과 다공성 폴리에틸렌 분리막을 스태킹(Stacking) 방식으로 조립하여 전극 조립체를 제조하고, 전지 케이스에 상기 전극 조립체를 수납한 후, 전해액 (에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)=1/2 (부피비), 리튬 헥사플로로 포스페이트 ($LiPF_6$ 1몰)을 주입하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[196]

[197] **실시예 2**

[198] 양극 활물질 제조 시 $LiFePO_4$를 5 중량부로 혼합한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[199]

[200] **비교예 1**

[201] 양극 활물질 제조 시 $LiFePO_4$를 사용하지 않은 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[202]

[203] **비교예 2**

[204] 양극 활물질 제조 시 $LiFePO_4$를 30 중량부로 혼합한 점을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[205]

[206] [표1]

	음극 활물질	양극 활물질
실시예 1	Si	NCM 100 중량부 + LFP 15 중량부
실시예 2	Si	NCM 100 중량부 + LFP 5 중량부
비교예 1	Si	NCM 100 중량부
비교예 2	Si	NCM 100 중량부 + LFP 30 중량부

[207]

[208] **실험예 1 - 방전 거동 평가**

[209] 1) 음극 방전 거동 평가

[210] 실시예 1~2, 비교예 1~2에서 제조한 음극과, 원형으로 절단한 리튬(Li) 금속 전극을 사용하고, 상기 리튬 금속 전극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 전지 케이스에 상기 전극 조립체를 수납한 후, 전해액 (에틸렌카보네이트(EC)/에틸메틸카보네이트(EMC)=1/2 (부피비), 리튬 헥사 플로로 포스페이트 ($LiPF_6$ 1몰)을 주입하여 음극-하프셀을 제조하였다.

[211] 상기와 같이 제조된 음극-하프셀을 0.1C의 정전류(CC)로 0.005V까지 충전한 후, 0.1C의 정전류(CC)로 1.0V까지 방전하면서 용량-전압 변화를 측정하여 음극의 방전 곡선 그래프를 얻었다.

[212]

[213] 2) 양극 방전 거동 평가

[214] 실시예 1~2, 비교예 1~2에서 제조한 양극과, 원형으로 절단한 리튬(Li) 금속 전극을 사용한 점을 제외하고는, 상기 음극의 방전 곡선 측정을 위한 하프셀 제조 방법과 동일한 방법으로 양극-하프셀을 제조하였다.

[215] 상기와 같이 제조된 양극-하프셀을 0.1C의 정전류(CC)로 4.3V까지 충전한 후, 0.1C의 정전류(CC)로 2.5V까지 방전하면서 용량-전압 변화를 측정하여 양극의 방전 곡선 그래프를 얻었다.

[216]

[217] 상기와 같이 측정한 양극-하프 셀 및 음극-하프 셀의 방전 곡선 그래프를 도 2 ~ 도 5에 나타내었다. 구체적으로는, 도 2는 실시예 1에서 제조된 음극 및 양극 각각을 이용하여 제조한 하프셀의 방전 곡선 그래프이고, 도 3은 실시예 2에서 제조된 음극 및 양극 각각을 이용하여 제조한 하프셀의 각각의 방전 곡선 그래프, 도 4는 비교예 1에서 제조된 음극 및 양극 각각을 이용하여 제조한 하프셀의 각각의 방전 곡선 그래프, 도 5는 비교예 2에서 제조된 음극 및 양극 각각을 이용하여 제조한 하프셀의 각각의 방전 곡선 그래프이다.

[218]

[219] 도 2, 3 및 5에 도시된 바와 같이, 양극 활물질로서 반응 전위가 서로 다른 리튬

인산철 및 리튬 니켈계 산화물을 함께 사용한 실시예 1 및 2, 비교예 2의 양극 방전 곡선 그래프 상에는 3.3 ~ 3.7V 전압 영역에서 변곡점이 나타난다.

[220] 반면, 도 4에 도시된 바와 같이, 양극 활물질로 리튬 니켈계 산화물을 단독으로 사용한 비교예 1의 양극의 방전 곡선 그래프 상에는 변곡점이 나타나지 않는다.

[221]

[222] 또한, 도 2 및 도 3을 참조하면, 실시예 1의 양극의 경우, 변곡점에서의 양극 용량(0.5 mAh)이 충전 종지 전압에서의 양극 용량(4.5 mAh)의 11% 정도이고, 실시예 2의 양극의 경우, 변곡점에서의 양극 용량(0.2 mAh)이 충전 종지 전압에서의 양극 용량(4.25 mAh)의 4.7% 정도임을 확인할 수 있다.

[223] 이에 비해, 도 5에 따르면, 비교예 2의 양극은 변곡점에서의 양극 용량(1.5 mAh)이 충전 종지 전압에서의 양극 용량(5.5 mAh)의 27% 정도임을 확인할 수 있다.

[224]

[225] 한편, 도 2~5를 통해, 동일한 양극 방전 용량을 구현할 수 있도록 컷 오프 전압을 설정할 경우, 실시예 1 ~ 2의 전지는 음극의 고전위 영역을 사용하지 않으나, 비교예 1의 전지는 음극의 고전위 영역이 사용됨을 알 수 있다. 이를 구체적으로 살펴보면, 실시예 1 및 2의 경우, 양극의 방전 용량이 4mAh가 되도록 설정된 컷 오프 전압에서 음극 전위가 0.4V 이하인데 반해, 비교예 1의 경우, 컷 오프 전압에서 음극 전위가 0.8V 이상으로 높게 나타난다. 비교예 1과 같이 컷 오프 전압에서의 음극 전위가 높게 나타나면, 방전 과정에서 음극 전위가 높아져 실리콘 팽창이 급격하게 일어나고 이로 인해 수명 특성이 현저하게 저하된다. 한편, 비교예 2의 경우, 도 5에 나타난 바와 같이 컷 오프 전압에서의 음극 전위는 0.4V 이하로 낮아서 실리콘 팽창은 억제할 수 있으나, 컷 오프 전압(양극 전위 - 음극 전위)이 3.3V 수준으로 매우 높아 셀 에너지 밀도가 현저하게 감소하게 될 것으로 예상된다.

[226]

[227] **실험예 2 - 리튬 이차 전지의 에너지 밀도 평가**

[228] 실시예 1~2, 비교예 2에서 제조된 각각의 리튬 이차 전지를 만충전시킨 후, 설정된 컷 오프 전압까지 방전시키면서 셀 에너지 밀도를 측정하였다. 이때, 상기 컷 오프 전압은 각각의 전지의 양극 방전 곡선 그래프 상의 변곡점에서의 양극과 음극의 전위차로 설정하였으며, 셀 에너지 밀도는 리튬 이차 전지의 방전 종료 시까지 발생하는 에너지(전압(V) × 용량(Ah))를 리튬 이차 전지의 부피(L) 값로 나누어 계산하였다.

[229]

[230] [표2]

	셀 에너지 밀도 (Wh/L)
실시예 1	698.2
실시예 2	743.4
비교예 2	638.2

[231]

[232] 상기 표 2를 통해, 실시예 1 및 2에 의해 제조된 리튬 이차 전지의 셀 에너지 밀도가 비교예 2에 의해 제조된 리튬 이차 전지보다 현저하게 우수함을 확인할 수 있다.

청구범위

[청구항 1] 양극 활물질층을 포함하는 양극 및 음극 활물질층을 포함하는 음극을 포함하고,
상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 실리콘으로 이루어지고,
상기 양극 및 리튬 금속 전극을 포함하는 하프 셀을 제조한 후 상기 하프 셀을 0.1C 정전류로 방전시키면서 측정한 용량-전압 그래프에서, 전압이 3.3 V 내지 3.7 V인 영역에서 변곡점이 나타나고, 상기 변곡점에서의 양극의 용량이 충전 종지 전압에서의 양극의 용량의 3% 내지 25%인 리튬 이차 전지.

[청구항 2] 청구항 1에 있어서,
상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함하며, 상기 양극 활물질은 리튬 니켈계 산화물 및 리튬 인산철을 포함하고,
상기 리튬 인산철은 상기 리튬 니켈계 산화물 100 중량부에 대하여 5 중량부 내지 20 중량부의 양으로 포함되는 것인 리튬 이차 전지.

[청구항 3] 청구항 1에 있어서,
상기 리튬 이차 전지의 컷오프 전압에서 음극의 방전 전위 값이 0.6V 이하인 리튬 이차 전지.

[청구항 4] 청구항 1에 있어서,
상기 실리콘의 평균 입경 D_{50}은 5 ㎛ 내지 20 ㎛인 리튬 이차 전지.

[청구항 5] 청구항 1에 있어서,
상기 실리콘의 BET 비표면적은 0.1 m^2/g 내지 5 m^2/g인 리튬 이차 전지.

[청구항 6] 청구항 2에 있어서,
상기 리튬 니켈계 산화물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물인 리튬 이차 전지.
[화학식 1]
$Li_x[Ni_yCo_zM^1_wM^2_v]O_{2-p}A_p$
(상기 화학식 1에서, M^1은 Mn, Al 또는 이들의 조합이고, M^2는 W, Cu, Fe, V, Cr, Ti, Zr, Zn, Al, In, Ta, Y, La, Sr, Ga, Sc, Gd, Sm, Ca, Ce, Nb, Mg, B, 및 Mo로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소이고, A는 F, Cl, Br, I, At 및 S로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 원소이며, $1.0\leq x\leq 1.30$, $0.3\leq y<1$, $0<z\leq 0.6$, $0<w\leq 0.6$, $0\leq v\leq 0.2$, $0\leq p\leq 0.2$이다)

[청구항 7] 청구항 2에 있어서,
상기 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경 D_{50}은 4 ㎛ 내지 20 ㎛인 리튬 이차 전지.

[청구항 8] 청구항 2에 있어서,
상기 리튬 인산철은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 리튬 이차 전지.

[화학식 2]

$Li_{1+a}Fe_{1-b}M_b(PO_{4-c})X_c$

(상기 화학식 2에서, M은 Al, Mg, Ni, Co, Mn, Ti, Ga, Cu, V, Nb, Zr, Ce, In, Zn 및 Y 로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하고, X는 F, S 및 N 로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소를 포함하며, a, b, c는 각각 $-0.5\leq a\leq 0.5$, $0\leq b\leq 0.5$, $0\leq c\leq 0.1$이다)

[청구항 9] 청구항 2에 있어서,

상기 리튬 인산철의 평균 입경 D_{50}은 3 ㎛ 내지 10 ㎛인 리튬 이차 전지.

[청구항 10] 청구항 2에 있어서,

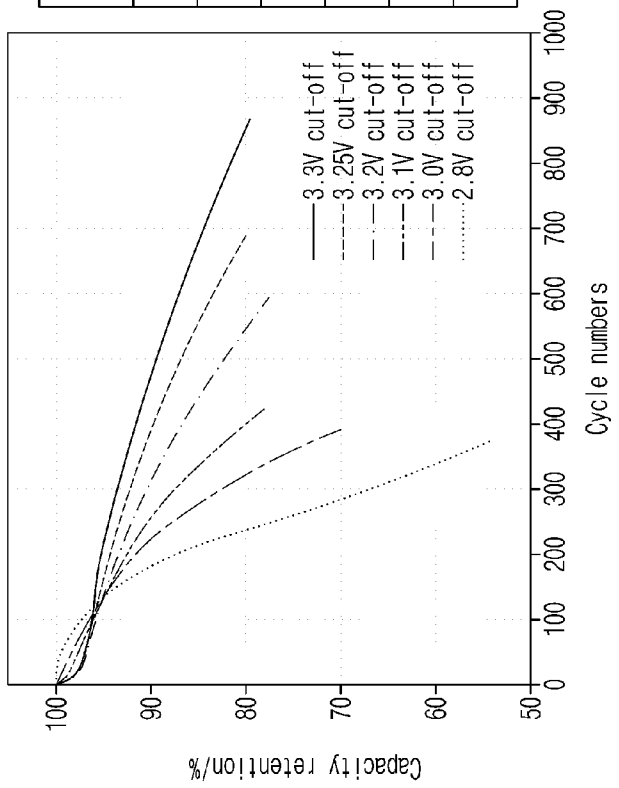
상기 리튬 니켈계 산화물의 평균 입경 D_{50}에 대한 상기 리튬 인산철의 평균 입경 D_{50}의 비는 0.5 내지 1.5인 리튬 이차 전지.

[청구항 11] 청구항 1에 있어서,

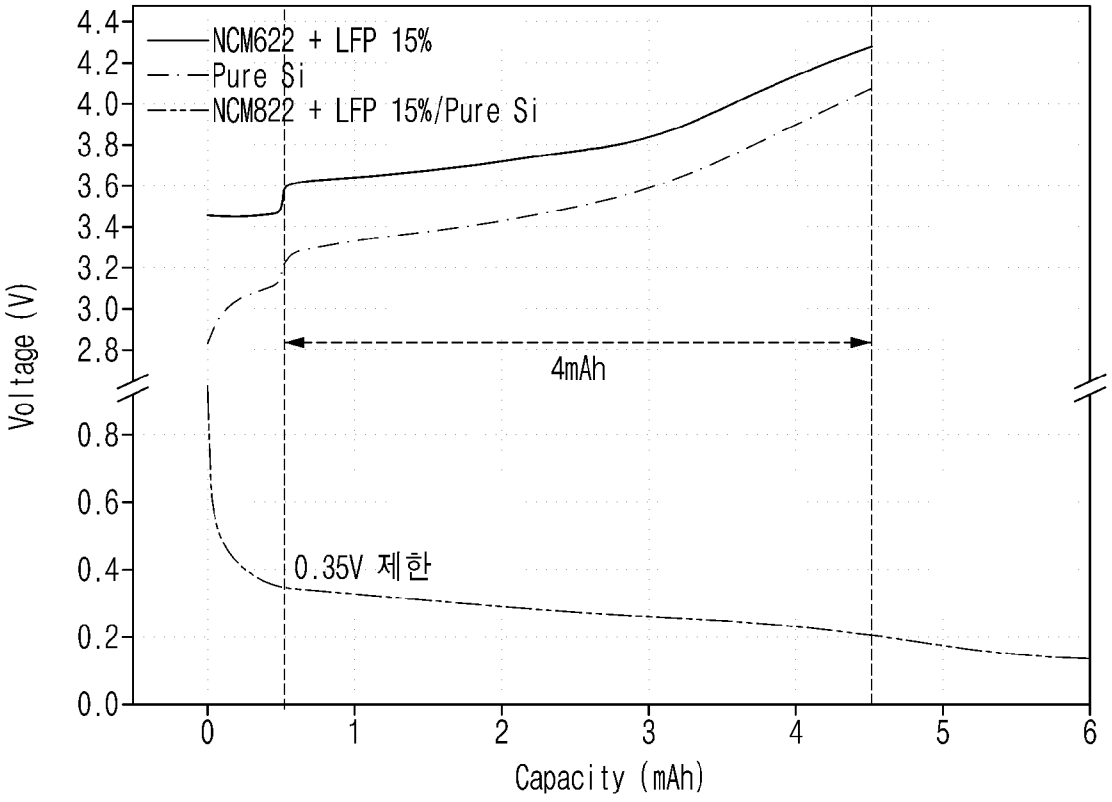
상기 리튬 이차 전지의 에너지 밀도는 650 Wh/L 이상인 리튬 이차 전지.

[도1]

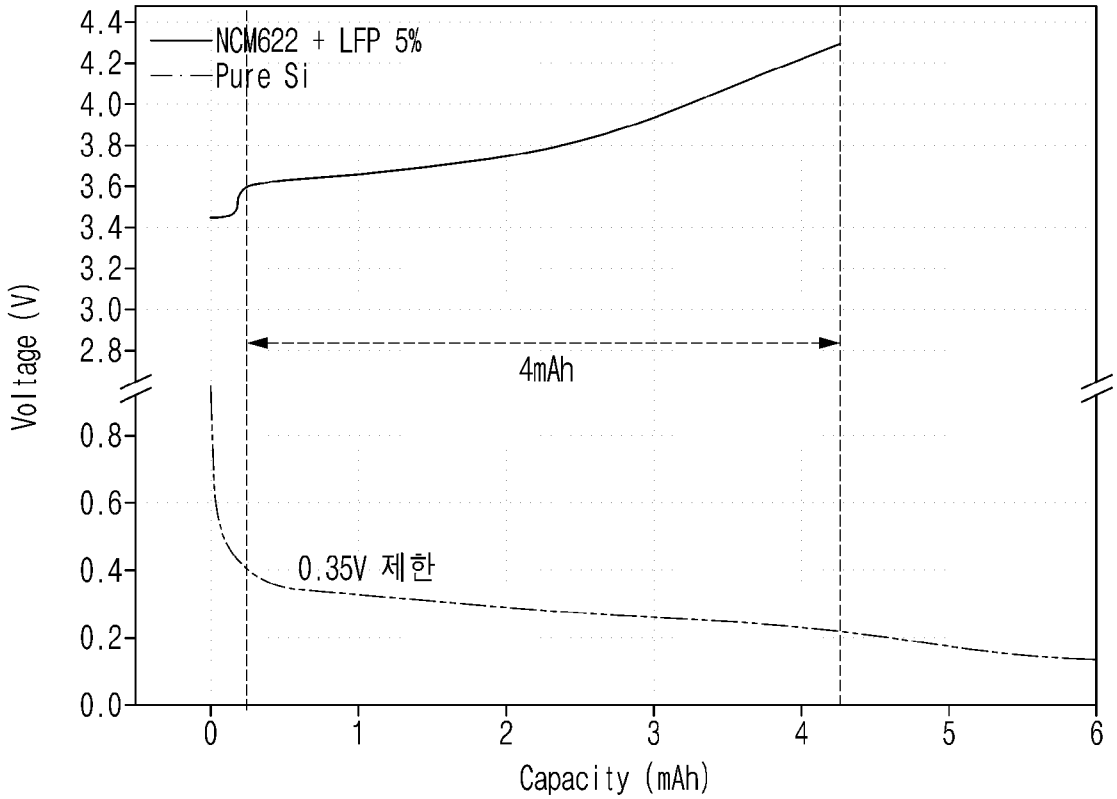
전압 범위 (V)	컷오프 전압에서의 음극 방전 전위 (V)	셀 에너지 밀도 (Wh/L)	Cycle 수 (80% 수명)
4.2 ~ 3.3	0.3	581	857 cycle
4.2 ~ 3.25	0.35	631	690 cycle
4.2 ~ 3.2	0.4	680	548 cycle
4.2 ~ 3.1	0.5	752	400 cycle
4.2 ~ 3.0	0.6	805	320 cycle
4.2 ~ 2.8	0.8	856	238 cycle



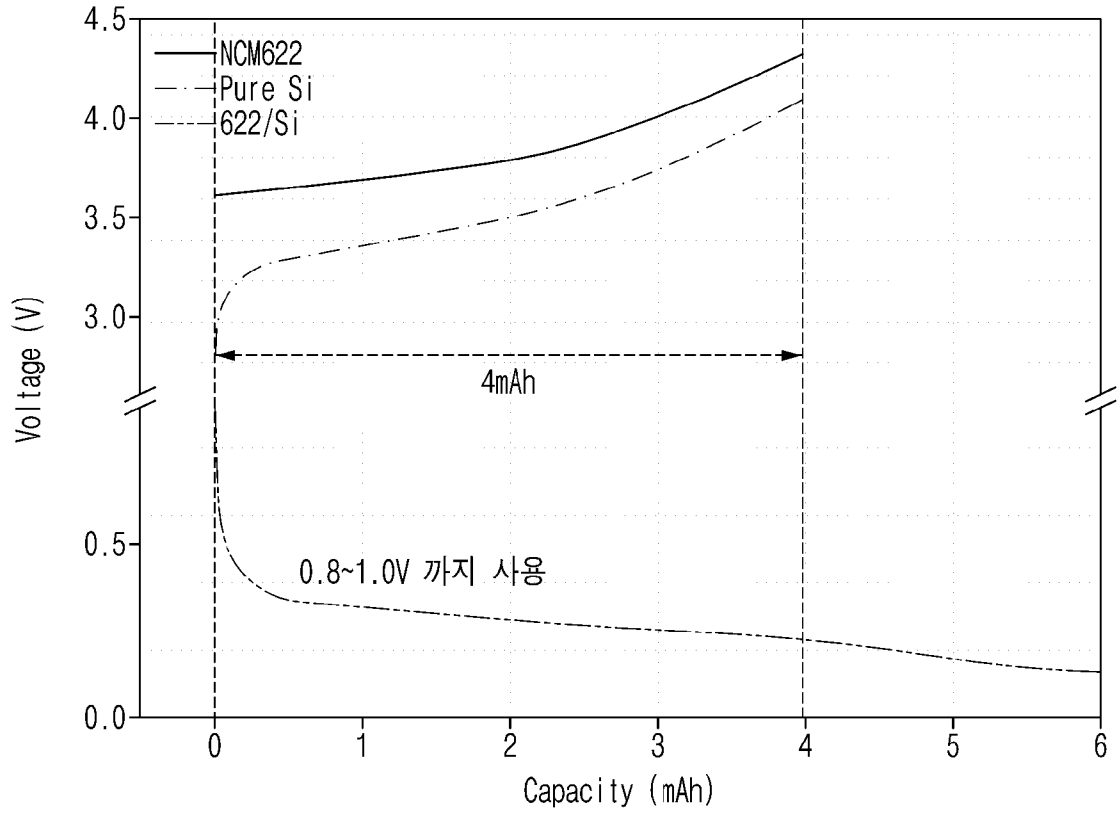
[도2]


NCM622 + LFP 15%
Pure Si
NCM822 + LFP 15%/Pure Si
4mAh
0.35V 제한
Voltage (V)
Capacity (mAh)

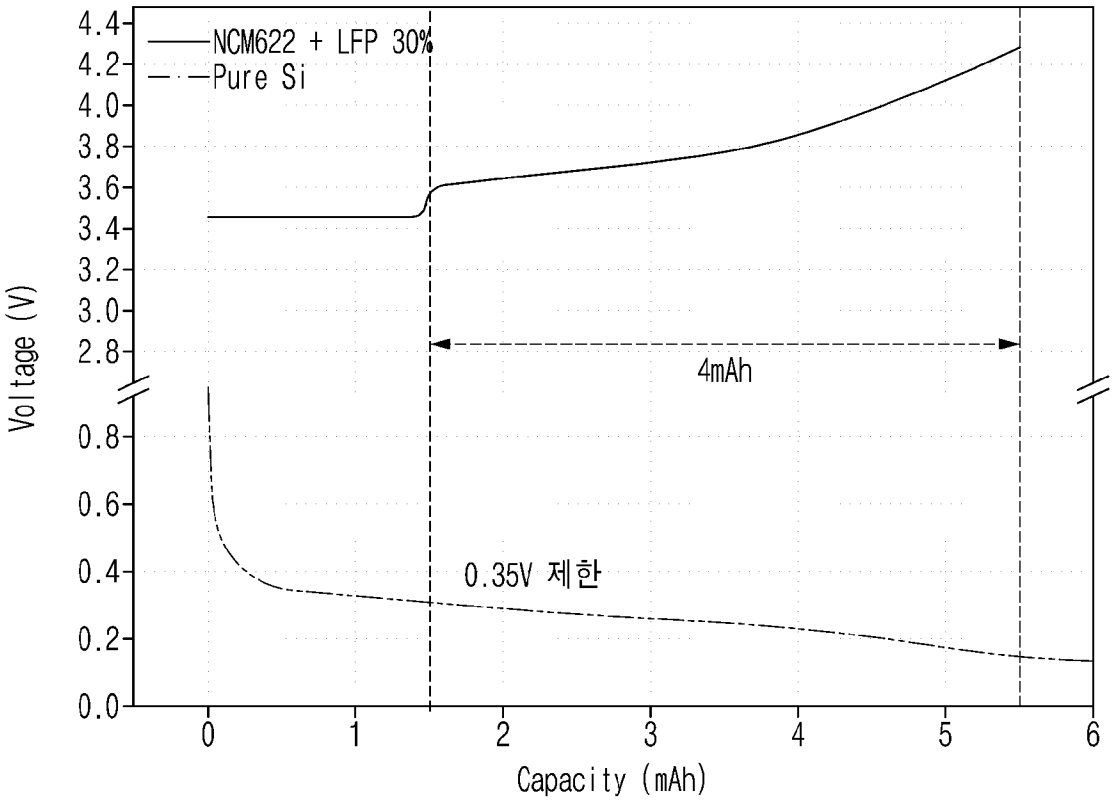
[도3]


NCM622 + LFP 5%
Pure Si
4mAh
0.35V 제한
Voltage (V)
Capacity (mAh)

[도4]


NCM622
Pure Si
622/Si
4mAh
0.8~1.0V 까지 사용
Voltage (V)
Capacity (mAh)
4.5
4.0
3.5
3.0
0.5
0.0
0
1
2
3
4
5
6

[도5]


NCM622 + LFP 30%
Pure Si
4mAh
0.35V 제한
Voltage (V)
Capacity (mAh)
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
0
1
2
3
4
5
6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2023/000870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/052(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/58**(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 10/42**(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 10/052(2010.01); H01M 10/48(2006.01); H01M 2/16(2006.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/62(2006.01)

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

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

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

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 리튬 니켈계 산화물(lithium nickel oxide), 리튬 인산철(lithium iron phosphate), 변곡점(inflection point), 용량-전압 그래프(capacity-voltage graph)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2015-0013101 A (LG CHEM, LTD.) 04 February 2015 (2015-02-04) See claims 1, 4-5 and 8; paragraphs [0011], [0015], [0017], [0029] and [0031]; and figure 1.	1-11
Y	WO 2017-013827 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) 26 January 2017 (2017-01-26) See claim 1; and paragraphs [0048] and [0091].	1-11
A	KR 10-2010-0057605 A (A123 SYSTEMS, INC.) 31 May 2010 (2010-05-31) See claims 1 and 19-20; and paragraphs [0048] and [0112].	1-11
A	JP 6226412 B2 (SEIKO INSTRUMENTS INC.) 08 November 2017 (2017-11-08) See claims 1 and 4.	1-11
A	JP 2013-065453 A (NEC CORP.) 11 April 2013 (2013-04-11) See claims 1-2.	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
"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	Date of mailing of the international search report
17 April 2023	**17 April 2023**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2023/000870

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2015-0013101 A	04 February 2015	CN 104969400 A	07 October 2015
		CN 110010859 A	12 July 2019
		CN 110010859 B	24 May 2022
		EP 3007261 A1	13 April 2016
		EP 3007261 B1	04 September 2019
		JP 2016-505207 A	18 February 2016
		JP 6642870 B2	12 February 2020
		KR 10-1522166 B1	22 May 2015
		KR 10-1589993 B1	01 February 2016
		KR 10-2014-0143118 A	15 December 2014
		US 10044029 B2	07 August 2018
		US 2016-0099462 A1	07 April 2016
		WO 2014-196816 A1	11 December 2014
WO 2017-013827 A1	26 January 2017	None	
KR 10-2010-0057605 A	31 May 2010	CN 102037601 A	27 April 2011
		CN 102037601 B	23 April 2014
		EP 2171791 A2	07 April 2010
		JP 2011-517361 A	02 June 2011
		JP 5558349 B2	23 July 2014
		KR 10-1502440 B1	13 March 2015
		TW 200915640 A	01 April 2009
		TW I449235 B	11 August 2014
		US 2009-0123813 A1	14 May 2009
		US 2012-0231308 A1	13 September 2012
		US 8187735 B2	29 May 2012
		US 9509019 B2	29 November 2016
		WO 2009-009758 A2	15 January 2009
		WO 2009-009758 A3	19 March 2009
JP 6226412 B2	08 November 2017	JP 2013-219013 A	24 October 2013
JP 2013-065453 A	11 April 2013	None	

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2023/000870

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 10/052(2010.01)i; **H01M 4/36**(2006.01)i; **H01M 4/58**(2010.01)i; **H01M 4/525**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 10/42**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 10/052(2010.01); H01M 10/48(2006.01); H01M 2/16(2006.01); H01M 4/36(2006.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/62(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 리튬 이차전지(lithium secondary battery), 리튬 니켈계 산화물(lithium nickel oxide), 리튬 인산철(lithium iron phosphate), 변곡점(inflection point), 용량-전압 그래프(capacity-voltage graph)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2015-0013101 A (주식회사 엘지화학) 2015.02.04 청구항 1, 4-5, 8; 단락 [0011], [0015], [0017], [0029], [0031]; 도면 1	1-11
Y	WO 2017-013827 A1 (KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI) 2017.01.26 청구항 1; 단락 [0048], [0091]	1-11
A	KR 10-2010-0057605 A (에이일이삼 시스템즈 인코포레이티드) 2010.05.31 청구항 1, 19-20; 단락 [0048], [0112]	1-11
A	JP 6226412 B2 (SEIKO INSTRUMENTS INC.) 2017.11.08 청구항 1, 4	1-11
A	JP 2013-065453 A (NEC CORP.) 2013.04.11 청구항 1-2	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 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
2023년04월17일(17.04.2023)	**2023년04월17일(17.04.2023)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2023/000870

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0013101 A	2015/02/04	CN 104969400 A	2015/10/07
		CN 110010859 A	2019/07/12
		CN 110010859 B	2022/05/24
		EP 3007261 A1	2016/04/13
		EP 3007261 B1	2019/09/04
		JP 2016-505207 A	2016/02/18
		JP 6642870 B2	2020/02/12
		KR 10-1522166 B1	2015/05/22
		KR 10-1589993 B1	2016/02/01
		KR 10-2014-0143118 A	2014/12/15
		US 10044029 B2	2018/08/07
		US 2016-0099462 A1	2016/04/07
		WO 2014-196816 A1	2014/12/11
WO 2017-013827 A1	2017/01/26	없음	
KR 10-2010-0057605 A	2010/05/31	CN 102037601 A	2011/04/27
		CN 102037601 B	2014/04/23
		EP 2171791 A2	2010/04/07
		JP 2011-517361 A	2011/06/02
		JP 5558349 B2	2014/07/23
		KR 10-1502440 B1	2015/03/13
		TW 200915640 A	2009/04/01
		TW I449235 B	2014/08/11
		US 2009-0123813 A1	2009/05/14
		US 2012-0231308 A1	2012/09/13
		US 8187735 B2	2012/05/29
		US 9509019 B2	2016/11/29
		WO 2009-009758 A2	2009/01/15
		WO 2009-009758 A3	2009/03/19
JP 6226412 B2	2017/11/08	JP 2013-219013 A	2013/10/24
JP 2013-065453 A	2013/04/11	없음	