(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2021 년 8 월 5 일 (05.08.2021)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2021/153966 A1

(51) 국제특허분류:
H01M 50/403 (2021.01) *H01M 10/42* (2006.01)
H01M 50/46 (2021.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 50/446 (2021.01) *H01M 10/058* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/001005

(22) 국제출원일: 2021 년 1 월 26 일 (26.01.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0011990 2020 년 1 월 31 일 (31.01.2020) KR
10-2021-0005334 2021 년 1 월 14 일 (14.01.2021) KR

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

(72) 발명자: 김경호 (**KIM, Kyoung Ho**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 정범영 (**JUNG, Bum Young**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김정길 (**KIM, Jeong Gil**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 한정구 (**HAN, Jung Gu**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인명륜 (**MYUNGRYUN IP & LAW FIRM**); 06242 서울시 강남구 역삼로113, 5층9호, Seoul (KR).

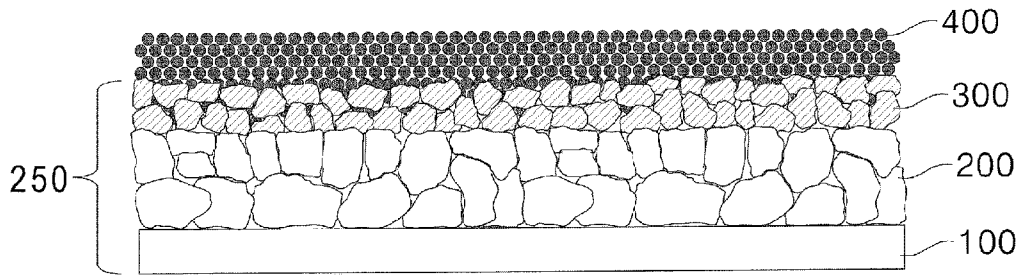
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK,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

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

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) **Title:** METHOD FOR MANUFACTURING SEPARATOR-INTEGRATED ELECTRODE COMPRISING INORGANIC LAYERS WITH MULTILAYER STRUCTURE, AND SEPARATOR-INTEGRATED ELECTRODE MANUFACTURED THEREBY

(54) **발명의 명칭:** 다층 구조의 무기물층을 포함하는 분리막합체전극 제조방법 및 그에 따른 분리막합체전극



(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for manufacturing a separator-integrated electrode having inorganic layers with a multilayer structure, and a separator-integrated electrode manufactured thereby, and provides a method for manufacturing a separator-integrated electrode, and a separator-integrated electrode manufactured thereby, the method forming multiple inorganic layers, which serve as an insulation layer, so that no separator substrates are used, and thus safety is improved, and providing a battery capacity which is not lower than that of a conventional battery.

(57) **요약서:** 본원발명은 다층 구조의 무기물층을 갖는 분리막합체전극 제조방법 및 그에 따른 분리막합체전극에 관한 것으로서, 절연층 역할을 수행하는 무기물층을 다층으로 형성하여 분리막 기재가 없어 안전성이 향상되고, 전지의 용량이 기존 전지 대비 감소하지 않는 분리막합체전극 제조방법 및 그에 따른 분리막합체전극을 제공한다. 대표도 : 도 2

WO 2021/153966 A1

명세서

발명의 명칭: 다층 구조의 무기물층을 포함하는 분리막합체전극 제조방법 및 그에 따른 분리막합체전극

기술분야

[1] 본원발명은 2020년 01월 31일자 대한민국 특허 출원 제2020-0011990호, 2021년 01월 14일자 대한민국 특허 출원 제2021-0005334호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 대한민국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[2] 본원발명은 다층 구조의 무기물층을 포함하는 분리막합체전극 제조방법 및 그에 따른 분리막합체전극에 관한 것이다. 구체적으로 단위전극 전극활물질층의 기공 크기보다 직경이 큰 제1무기물 입자를 포함하는 제1무기물층과 상기 제1무기물 입자의 직경보다 직경이 작은 제2무기물 입자를 포함하는 제2무기물층을 포함하는 분리막합체전극 제조방법 및 그에 따른 분리막합체전극에 관한 것이다.

배경기술

[3] 이차전지의 구성요소 중 분리막은 양극과 음극을 격리하여 두 전극 사이의 전기적 단락을 방지하면서 전해질과 이온을 통과시키는 역할을 한다. 분리막은 그 자체로 이차전지의 전기화학적 반응에 참여하지 않지만, 전해액에 대한 젖음성, 다공성의 정도, 열 수축율과 같은 물리적 성질에 의해 이차전지의 성능 및 안전성에 큰 영향을 미친다.

[4] 이차전지의 분리막으로 폴리올레핀 계열의 다공성 기재를 많이 사용한다. 상기의 다공성 기재는 고온에서 열수축하기 때문에 양극과 음극을 격리하는 역할을 제대로 수행하지 못한다. 이로 인해 이차전지가 단락되거나 전지가 발화 또는 폭발하는 등의 안전성 문제가 계속 제기되어 왔다.

[5] 다공성 기재의 단점을 보완하기 위해 다공성 기재의 일면 또는 양면에 코팅층을 추가하고, 상기 코팅층에 다공성 기재의 단점을 보완할 수 있는 다양한 물질을 부가하거나 코팅층의 물성을 바꾸는 방법이 사용된다. 코팅층에 알루미나(Al_2O_3)와 같은 금속산화물 또는 수산화알루미늄($Al(OH)_3$)과 같은 금속수산화물을 무기물로 첨가하여 분리막의 열수축을 억제하거나 내열성을 향상시키고 있다.

[6] 무기물을 포함하는 코팅층은 전극과의 접착성이 약한 단점이 있다. 또한, 다공성 기재의 일면 또는 양면에 코팅층이 부가되기 때문에, 이차전지 중 화학반응에 참여하지 않는 부분이 늘어난다는 단점도 있다.

[7] 이러한 분리막의 단점을 개선하기 위하여 전극활물질층에 무기물 코팅층을 형성하여 종래의 분리막 역할을 하도록 하는 분리막합체전극이 제시되었다. 분리막합체전극을 이용한 전극조립체는 별도의 다공성 기재가 없어 열수축 및

이에 따른 단락의 우려가 없고, 이차전지 중 화학반응에 참여하지 않는 부분을 최소화하는 장점도 있다.

[8] 도 1은 종래의 분리막합체전극의 모식도이다. 종래의 분리막합체전극은 전극활물질층(20) 상에 무기물을 직접 도포 또는 코팅하거나 전극활물질층(20) 상에 미리 형성된 무기물층(30)을 접합하는 방식으로 형성된다. 집전체(10)의 일면에 전극활물질층(20)이 도포되어 있고, 최상층에 무기물층(30)이 도포되어 있다.

[9] 도 1과 같은 종래의 분리막합체전극의 무기물층(30) 입자의 직경이 전극에 형성된 전극활물질층(20)의 기공보다 작은 경우가 많다. 분리막 역할을 위해서 크기가 작은 무기물 입자를 사용하였으나, 오히려 무기물층(30)의 입자들이 전극활물질층(20)의 기공을 막아 전지의 저항을 증가시킬 수 있다. 또한 무기물층을 접착하는 바인더가 전극에 형성된 전극활물질층(20)의 기공을 막기도 한다. 상기와 같이 전지의 저항이 증가하는 경우, 오히려 전지 용량이 감소되고 전지의 수명이 줄어드는 문제점이 발생한다.

[10] 특허문헌 1은 여러 층으로 구성된 무기물 입자층을 두고 있으나, 이는 무기물 코팅층의 역할에 따른 다층구조로, 전극의 기공을 막지 않기 위한 구조에 대해서는 인식하지 못하고 있다.

[11] 특허문헌 2 또한 집전체, 활물질층, 무기물층을 구비한 전극에 관한 것이다. 특허문헌 2는 2종 이상의 입자의 직경을 갖는 무기물층을 마련하여 세라믹 분리막 자체의 이온전도도를 높이기 위해 다양한 크기 및 형태의 세라믹 필러를 사용하고 있으나, 이는 분리막 자체의 성능을 향상시키기 위한 것으로 전지의 기공을 막거나 이로 인한 전지의 성능저하를 인식하지 못하고 있다.

[12] 일상생활에서 밀접하게 사용하고 있는 이차전지의 안전성을 향상시키고, 고용량 고밀도의 요청에 부응할 수 있는 이차전지의 개발을 위해, 전극의 기공을 막지 않는 분리막합체전극 및 이를 이용한 이차전지를 제공할 필요가 있다.

[13] 대한민국 공개특허공보 제2016-0112266호 (2016.09.28) ('특허문헌 1')

[14] 대한민국 공개특허공보 제2008-0082289호 (2008.09.11) ('특허문헌 2')

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[15] 본원발명은 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로서, 별도의 분리막 없이 분리막 역할을 하는 다층 구조의 무기물층이 전극의 일면에 부착된 분리막합체전극에 있어서, 전극활물질층의 기공을 막지 않아 전지의 성능 저하가 없을 뿐만 아니라 저항이 낮은 분리막합체전극을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 아울러 본원발명은 별도의 분리막이 없고, 상기 분리막 역할을 하는 다층 구조의 무기물층 또한 고분자 기재를 포함하지 않는 바, 고온에서도 뛰어난 안전성을 갖는 분리막합체전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

기술적 해결방법

[16] 이러한 목적을 달성하기 위하여 본원발명에서 제공하는 분리막합체전극 제조방법은, S1) 제1무기물 입자와 제1바인더를 포함하고, 점도가 5000cP 내지 20000cP인 제1무기물층 슬러리를 제조하는 단계, S2) 제2무기물 입자, 제2바인더를 포함하는 제2무기물층 슬러리를 제조하는 단계, S3) 전극집전체의 적어도 일면에 전극활물질층이 형성된 단위전극을 준비하는 단계 및 S4) 상기 S3) 단계의 단위전극 전극활물질층의 적어도 일면에 상기 제1무기물 슬러리로 구성된 제1무기물층, 및 상기 제1무기물층 상에 상기 제2무기물 슬러리로 구성된 제2무기물층을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 제1무기물 입자의 직경은 상기 단위전극 전극활물질층의 기공 크기보다 크고, 상기 제2무기물 입자의 직경은 상기 제1무기물 입자의 직경보다 작으며, 상기 S1) 단계 내지 S3) 단계는 순서에 상관없이 진행되거나, 2개 이상이 동시에 진행될 수 있다.

[17] 상기 S1) 단계는, 상기 제1무기물 입자와 제1용매를 혼합하여 제1무기물 용액을 제조하는 단계; 상기 제1바인더 고분자와 상기 제1용매를 혼합한 제1바인더 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제1무기물 용액과 상기 제1바인더 용액을 혼합하여 제1무기물층 슬러리를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[18] 상기 S2) 단계는, 상기 제2무기물 입자와 제2용매를 혼합하여 제2무기물 용액을 제조하는 단계; 상기 제2바인더 고분자와 상기 제2용매를 혼합한 제2바인더 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제2무기물 용액과 상기 제2바인더 용액을 혼합하여 제2무기물층 슬러리를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[19] 상기 제1무기물 입자의 직경은 500㎚ 내지 3㎛이고, 상기 제2무기물 입자의 직경은 20㎚ 내지 300㎚일 수 있다.

[20] 상기 S1) 단계의 제1무기물층 슬러리 및/또는 상기 S2) 단계의 제2무기물층 슬러리에 분산제를 더 포함할 수 있다.

[21] 상기 분산제는 일반적으로 전지에 사용할 수 있는 물질이면 그 종류가 한정되지 않는다. 그 일례로, 상기 분산제는 아크릴계 공중합체로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 혼합물일 수 있다. 또한 상기 분산제는 산으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 혼합물일 수 있다.

[22] 상기 제2무기물 입자는 직경이 서로 다른 입자들이 혼합되어 있을 수 있다.

[23] 상기 제2무기물 입자는 상기 S2) 단계에서 직경이 작은 순으로 순차적으로 혼합하는 단계가 부가되어 제조될 수 있다.

[24] 상기 제2무기물 입자를 혼합시, 입경이 작은 입자를 혼합하는 단계와 입경이 큰 입자를 혼합하는 단계 사이에 분산제를 혼합하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[25] 상기 제1무기물층 슬러리는 상기 제2무기물층 슬러리보다 점도가 더 높을 수 있다.

[26] 상기 제2무기물층 슬러리의 점도는 300cP 내지 3000cP일 수 있다.

[27] 상기 S4) 단계에서, 상기 제1무기물층 슬러리와 상기 제2무기물층 슬러리는

단위전극 전극활물질층의 적어도 일면에 동시에 코팅될 수 있다.

[28] 상기 S4) 단계에서, 상기 단위전극 전극활물질층의 적어도 일면에 상기 제1무기물층 슬러리를 도포하여 상기 제1무기물층을 형성하고, 상기 제1무기물층 상에 상기 제2무기물층 슬러리를 도포하여 제2무기물층을 형성할 수 있다.

[29] 상기 제1무기물층 및/또는 상기 제2무기물층은 형성 후 각 라미네이션하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[30] 상기 라미네이션은 50℃ 내지 200℃에서 수행될 수 있다.

[31] 상기 제1무기물 입자 및/또는 상기 제2무기물 입자는 AlOOH, $Al(OH)_3$, Al_2O_3 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[32] 상기 제2무기물 입자는 표면개질된 것일 수 있다.

[33] 상기 제1바인더 고분자와 상기 제2바인더 고분자는 동일한 물질로서 분자량 또는 공중합체의 조성비에만 차이가 있을 수 있다.

[34] 상기 제2바인더 고분자는 상기 제1바인더 고분자와 화학적 성분이 다를 수 있다.

[35] 상기 제2바인더 고분자의 분자 구조가 가지상일 수 있다.

[36] 상기 제1무기물층 및/또는 상기 제2무기물층의 두께는 각각 3㎛이상 20㎛ 미만일 수 있다. 바람직하게는, 상기 제1무기물층 및/또는 상기 제2무기물층의 두께는 3㎛ 이상 10㎛이하일 수 있다.

[37] 상기 제1무기물층의 두께와 상기 제2무기물층의 두께를 합한 전체 무기물층의 두께는 30㎛미만일 수 있다. 바람직하게는, 전체 무기물층의 두께는 20㎛이하 일 수 있다.

[38] 상기 제1무기물층과 상기 제2무기물층의 두께는 동일한 두께일 수 있다.

[39] 본원발명은 상기에서 언급한 제조방법 중 어느 하나에 따라 제조된 분리막합체전극일 수 있다.

[40] 본원발명은 또한 상기 분리막합체전극을 포함하는 전극조립체를 제공한다.

[41] 본원발명 또한 상기 분리막합체전극을 적어도 1층 이상 적층하고, 이를 라미네이션하여 단위셀을 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[42] 상기 단위셀은 20회 이상 충방전하여 사용할 수 있는 것일 수 있다.

[43] 본원발명은 상기와 같은 구성들 중 상충되지 않는 구성을 하나 또는 둘 이상 택하여 조합할 수 있다.

발명의 효과

[44] 본원발명에 따른 분리막합체전극 제조방법은 무기물 입자의 직경, 성질 및 무기물층을 형성하는 슬러리의 성질에 차이가 있는 제1무기물층과 제2무기물층을 형성하고, 제1무기물층에 의해서 기존 전극의 기공을 유지하며, 제2무기물층에서 의해서 전극의 기공이 균일하게 형성되도록 하고, 전기적 단락을 방지하는 역할을 수행하도록 한다.

[45] 본원발명에 따른 분리막합체전극은 다공성 고분자 기재가 없고, 흡열반응을 하는 무기물을 사용하기 때문에 고온에서도 뛰어난 안전성을 가진다. 또한, 제1무기물층에 의해서 단위전극 전극활물질층이 기존 기공을 유지할 수 있으므로, 종래의 분리막합체전극보다 저항이 낮은 전극조립체를 제공할 수 있다. 전극조립체의 저항이 줄어듦에 따라 전지의 용량 및 수명이 향상된다.

[46] 본원발명은 또한 제2무기물층의 기공 크기를 조절함으로써 종래의 분리막합체전극에 대비하여 전기적 단락을 방지하는 효과가 뛰어나다. 이론적으로는 제2무기물층의 기공이 종래의 고분자 다공성 기재의 기공 크기에 접근할 정도로 줄어들 경우 종래의 고분자 다공성 기재와 유사한 정도로 전기적 단락이 방지되고, 제2무기물층 및 분리막합체전극의 내구성이 향상되는 효과를 가질 수 있다.

[47] 또한 분리막 기재가 없으므로, 분리막 기재가 있는 종래의 전극조립체 제조방법에 비해 제조방법이 단순하므로, 전극조립체 제조방법 및 라미네이션 공정이 간단해질 수 있다.

도면의 간단한 설명

[48] 도 1은 종래의 분리막합체전극의 모식도이다.

[49] 도 2는 본원발명의 제1실시예에 따른 분리막합체전극의 모식도이다.

[50] 도 3은 본원발명의 제2실시예에 따른 분리막합체전극의 모식도이다.

[51] 도 4는 본원발명의 제1실시예에 따른 분리막합체전극을 적층한 전극조립체의 모식도이다.

[52] 도 5는 본원발명의 제3실시예에 따른 분리막합체전극을 적층한 전극조립체의 모식도이다.

[53] 도 6은 본원발명의 제4실시예에 따른 분리막합체전극을 적층한 전극조립체의 모식도이다.

[54] 도 7은 본원발명의 비교예들과 실시예들의 45회 충방전 이후 용량유지율에 관한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[55] 이하 본원발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본원발명을 쉽게 실시할 수 있는 실시예를 상세히 설명한다. 다만, 본원발명의 바람직한 실시예에 대한 동작 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본원발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[56] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 연결되어 있다고 할 때, 이는 직접적으로 연결되어 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고, 간접적으로 연결되어 있는 경우도 포함한다. 또한, 어떤 구성요소를 포함한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라, 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[57] 이하에서는, 본원발명의 실시예를 참조하여 설명하지만, 이는 본원발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본원발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[58] 이하 본원발명을 보다 자세히 설명한다.

[59] 본원발명에 따른 분리막합체전극 제조방법은, S1) 제1무기물 입자와 제1바인더를 포함하고, 점도가 5000cP 내지 20000cP인 제1무기물층 슬러리를 제조하는 단계, S2) 제2무기물 입자, 제2바인더를 포함하는 제2무기물층 슬러리를 제조하는 단계;,S3) 전극집전체의 적어도 일면에 전극활물질층이 형성된 단위전극을 준비하는 단계 및 S4) 상기 S3) 단계의 단위전극 전극활물질층의 적어도 일면에 상기 제1무기물 슬러리로 구성된 제1무기물층, 및 상기 제1무기물층 상에 상기 제2무기물 슬러리로 구성된 제2무기물층을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 제1무기물 입자의 직경은 상기 단위전극 전극활물질층의 기공 크기보다 크고, 상기 제2무기물 입자의 직경은 상기 제1무기물 입자의 직경보다 작으며, 상기 S1) 단계 내지 S3) 단계는 순서에 상관없이 진행되거나, 2개 이상이 동시에 진행될 수 있는 것을 특징으로 한다.

[60] 상기 S1) 단계에서 상기 제1무기물층 슬러리는 상기 제1무기물 입자와 상기 제1바인더를 제1용매에 한 번에 혼합하는 방법을 사용할 수 있다. 또한, 상기 제1무기물 입자와 제1용매를 혼합하여 제1무기물 용액을 제조하는 단계; 상기 제1바인더 고분자와 상기 제1용매를 혼합한 제1바인더 용액을 제조하는 단계; 및 상기 제1무기물 용액과 상기 제1바인더 용액을 혼합하여 제1무기물층 슬러리를 제조하는 단계를 포함하는 방법으로 상기 제1무기물층 슬러리를 제조할 수 있다.

[61] 상기와 같이 제1무기물 용액을 제조한 후, 이를 별도로 제조한 제1바인더 용액을 제조하는 단계를 거칠 경우, 제1무기물층 슬러리의 점도를 조절하기 더 쉬운 장점이 있다.

[62] 상기와 같은 방법은 상기 제1무기물층 슬러리를 형성하는 경우에도 적용될 수 있다.

[63] 본원발명에 따른 제조방법으로 제조된 분리막합체전극의 제1실시예의 모식도를 도 2에서 나타내고 있다.

[64] 도 2와 같이 본원발명의 제1실시예에 따른 분리막합체전극은, 전극활물질층(200)이 일면에 형성된 전극집전체(100)를 포함하는 단위전극(250), 상기 단위전극(250)의 일면에 형성되고, 직경이 상기 단위전극(250) 전극활물질층(200)의 기공 크기보다 큰 제1무기물 입자와 제1바인더 고분자를 포함하는 제1무기물층(300) 및 상기 제1무기물층(300)에 도포되고, 직경이 상기 제1무기물 입자보다 작은 제2무기물 입자와 제2바인더 고분자를 포함하는 제2무기물층(400)을 포함할 수 있다.

[65] 상기 단위전극(250)은 전극집전체(100) 및 이의 적어도 일면에 형성된 전극활물질층(200)으로 구성된다. 도 2는 하나의 예시로서 일면에만 형성된

전극활물질층(200)을 구비하고 있으나, 상기 전극활물질층(200)은 양면에도 형성이 가능하다.

[66] 따라서 본원발명의 가능한 실시예로는 전극집전체의 일면이나 양면에 형성된 전극활물층의 2가지 조합에 따른 단위전극, 상기 단위전극 전극활물질층 일면이나 양면에 형성된 무기물층의 2가지 조합이 가능하므로 총 5가지 조합이 구성될 수 있다. 구체적으로 전극집전체의 일면에 각각에 형성된 본원발명에 따른 층 2가지 조합, 전극집전체의 양면에 형성된 전극활물질층과 각 일면에 형성된 무기물층 2가지 조합, 양면 모두에 형성된 무기물층 1가지 조합으로 총 5가지 조합이 가능하다.

[67] 상기 전극집전체(100)는 일반적으로 3㎛ 내지 500㎛의 두께를 가질 수 있다. 상기 전극집전체(100)는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 물리적 형태로 사용될 수 있다. 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 상기 전극집전체로 사용하는 물질은 특별히 제한되지 않는다. 양극집전체와 음극집전체 모두 본원발명의 전극집전체로 사용할 수 있다.

[68] 상기 양극집전체는 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티타늄, 및 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티타늄 또는 은으로 표면처리 한 것 중에서 선택되는 하나를 사용할 수 있고, 바람직하게는 알루미늄이 사용될 수 있다. 상기 음극집전체는 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

[69] 상기 전극활물질층(200)은 전극집전체(100)의 일면 또는 양면에 형성되어 있을 수 있다. 상기 전극활물질층(200)의 두께는 전지의 용량 및 활물질의 종류에 따라 달라질 수 있다. 일반적으로 전극집전체(100)의 일면에 형성된 전극활물질층(200)은 3㎛ 내지 500㎛의 두께 일 수 있다.

[70] 상기 전극활물질층(200)에서 양극집전체를 사용하는 경우, 사용할 수 있는 양극활물질은 예를 들면, 리튬 니켈 산화물(LiNiO2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (여기서, x 는 0 내지 0.33 임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8, LiV_3O_4, V_2O_5, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 내지 0.3 임)로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.0 내지 0.1 임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등으로 구성될 수 있으며, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[71] 음극집전체를 사용하는 경우, 사용할 수 있는 음극활물질은 예를 들면, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $Li_xFe_2O_3$(0≤x≤1), Li_xWO_2(0≤x≤1), $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; 0<x≤1; 1≤y≤3; 1≤z≤8) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO_2, PbO, PbO_2, Pb_2O_3, Pb_3O_4, Sb_2O_3, Sb_2O_4, Sb_2O_5, GeO, GeO_2, Bi_2O_3, Bi_2O_4, 및 Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등으로 구성될 수 있다.

[72] 상기 전극활물질층(200)에는 도전재, 바인더를 더 포함할 수 있다.

[73] 상기 도전재는 통상적으로 전극활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%로 첨가될 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; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 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; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[74] 상기 바인더는 전극활물질과 도전재 등의 결합과 전극집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 전극활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-비공액형 디엔(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 1수 있다.

[75] 상기 전극활물질은 그 입자의 직경 및 모양이 균일할 수도 있지만 서로 다른 크기와 모양을 가지는 다양한 입자들을 사용할 수도 있다. 상기 전극활물질의 입자의 직경은 800㎚ 내지 20㎛ 일 수 있다. 또한 상기 입자들은 구형, 막대형 등 다양한 모양을 가질 수도 있다.

[76] 상기 전극집전체(10, 100), 전극활물질층(20, 200)은 이하에서 설명하는 전극집전체, 전극활물질층에 동일하게 적용된다.

[77] 상기 단위전극(250) 전극활물질층(200) 적어도 일면에는 제1무기물층(300)이 위치하고, 상기 제1무기물층의 상면에는 항상 제2무기물층(400)이 위치한다.

[78] 상기 제1무기물층(300)은 상기 단위전극(250) 전극활물질층(200) 기공 크기보다 직경이 큰 제1무기물 입자와, 이를 고정하기 위한 제1바인더 고분자를 포함할 수 있다.

[79] 또한 상기 제2무기물층(400)은 상기 제1무기물 입자의 직경보다 직경이 작은 제2무기물 입자와, 이를 고정하기 위한 제2바인더 고분자를 포함할 수 있다.

[80] 다양한 가능한 구성으로 상기 제1무기물층(300)과 상기 제2무기물층(400)은

별도의 층으로 존재할 수 있고, 한층으로 형성될 수도 있다. 상기 제1무기물층(300)과 상기 제2무기물층(400)이 한 층으로 존재하는 경우, 도 3과 같이 상기 제1무기물 입자(310)의 공극에 상기 제2무기물 입자(410)가 팩킹되는 형태로 구성될 수 있다. 이 때, 상기 제1무기물 입자(310)의 중량은 전체 무기물 입자 중량을 기준으로 50% 내지 90%이고, 상기 제2무기물 입자(410)의 중량은 전체 무기물 입자의 중량을 기준으로 10% 내지 50%가 포함될 수 있다. 상기 제2무기물 입자(410)의 조성비가 커질 경우 입자 직경이 작은 상기 제2무기물 입자(410)가 전극활물질층의 기공으로 들어가 오히려 저항을 높일 수 있기 때문이다. 도 3과 같이 무기물 입자가 팩킹되는 형태를 가질 경우, 상기 제1무기물 입자(310)가 포함된 상기 제1무기물 슬러리와 상기 제2무기물 입자(410)가 포함된 상기 제2무기물 슬러리는 유사한 점도를 가진다. 이는 전극활물질의 기공으로 상기 제2무기물 입자 및 상기 제2바인더 고분자가 침투하지 않도록하기 위함이다.

[81] 상기 제1무기물층(300)과 상기 제2무기물층(400)이 별도의 층으로 존재하는 경우, 상기 제1무기물층(300)은 상기 단위전극(250)과 상기 제2무기물층(400) 사이에 위치할 수 있다. 이 때, 상기 제1무기물층(300)의 두께는 3㎛ 이상 20㎛ 미만일 수 있다. 상기 제1무기물층(300)이 20㎛ 이상인 경우 저항을 증가시켜 전지의 용량이 감소하는 문제점이 발생하고, 상기 제1무기물층(300)이 3㎛ 미만일 경우, 본원발명이 의도하고 있는 무기물이 전극의 기공내에 침투하지 않도록 하는 효과가 발휘되지 않는다. 또한, 전기 절연의 효과가 발생하지 않게 되어 단락이 발생하게 된다. 상기 제2무기물층(400)의 두께는 3㎛ 이상 20㎛ 미만일 수 있다. 이는 상기 제1무기물층(300)과 동일하게 20㎛ 이상인 경우 저항을 증가시켜 전지의 용량이 감소하는 문제점이 발생할 수 있고, 지나치게 얇은 경우, 무기물층 전체의 기공크기를 줄이지 못하여 절연층의 역할을 수행하지 못하고, 전지의 단락을 발생시킬 수 있는 문제점이 있다.

[82] 상기 제1무기물층(300)은 상기 제2무기물층(400)의 두께보다 얇게 형성될 수 있다. 상기 제1무기물층(300)은 상기 제2무기물층(400)을 구성하는 상기 제2무기물 입자가 전극의 기공에 침투하지 않을 정도로 형성되어 단위전극과 무기물층 사이의 경계 역할을 수행할 수 있다. 상기 제1무기물층(300)과 상기 제2무기물층(400)의 두께가 지나치게 크게 차이가 나는 경우 상기 제2무기물층의 상기 제2무기물 입자가 상기 단위전극(250)의 기공에 침투할 수 있으므로, 제1무기물층(300)이 제2무기물층(400)과 유사한 두께, 즉 제1무기물층(300)은 제2무기물층(400)의 0.6배 내지 1배의 두께인 것이 바람직하다.

[83] 분리막에 해당하는 제1무기물층(300)과 제2무기물층(400)의 두께가 두꺼워질 경우 충방전 사이클에 따른 용량 유지율이 급격하게 떨어질 수 있다. 바람직한 제1무기물층(300) 및 제2무기물층(400) 두께는 6㎛ 이상 40㎛ 이하이다. 상기 제1무기물층(300)과 제2무기물층(400)의 두께는 본원발명의 모든 실시예에

동일하게 적용된다.

[84] 전지 내부에 무기물이 침투하지 않는 분리막합체전극을 얻기 위해서는 한 층에 두 종류의 무기물을 사용하거나 다수의 층에 크기, 분포, 모양 등이 다른 무기물을 두어 혼합할 수 있다. 다만, 무기물층이 지나치게 두꺼울 경우 저항이 증가하므로, 단위전극에 무기물 입자가 침투하지 않도록 하면서 기존 분리막 기재와 동일한 기공 크기를 가지는 층의 개수를 조절할 필요가 있다. 다만 5개 이하의 층으로 배치하는 것이 적절하다.

[85] 상기와 같이 다층인 경우, 전체 무기물층의 기공의 평균 크기는 0.01㎛ 내지 10㎛일 수 있고, 평균 기공도는 10% 내지 95%일 수 있다. 다층 구조의 무기물층의 두께의 합은 6㎛ 이상 40㎛ 미만이어야 한다. 이는 전극 절연효과를 발휘하면서 전지의 저항을 최소화할 수 있는 범위이다.

[86] 상기 제1무기물 입자의 직경은 상기 단위전극(250)의 기공 크기보다 클 수 있다.

[87] 상기 제1무기물층(300)은 상기 단위전극(250)의 기공에 무기물이 침투하지 못하도록 하는 역할을 수행할 수 있다. 상기 제1무기물층(300)의 입자의 직경은 크기는 500㎚ 내지 3㎛일 수 있다. 다만, 상기 제1무기물층(300)의 입자의 직경은 사용하는 전극의 종류 및 대면하는 물질에 따라 차이가 있을 수 있다. 음극활물질과 음극집전체를 포함하는 전극은 기공이 평균적으로 0.5㎛~1㎛ 이내이므로, 상기 제1무기물층은 0.5㎛ 내지 8㎛의 직경을 가질 수 있다. 또한, 양극활물질과 양극집전체를 포함하는 양극의 경우, 이보다 기공이 조금 더 크기 때문에 제1무기물층(300)의 직경은 1㎛ 내지 8㎛일 수 있다. 이러한 직경의 크기는 SEM 또는 Particle Size Analyzer (제품명: MASTERSIZER 3000; 제조사: Malvern)를 이용하여 측정할 수 있다.

[88] 상기 제1무기물층(300)은 경계를 형성하기 위해 직경이 다른 무기물들을 사용하여 형성될 수 있다. 직경이 같은 무기물들도 경계를 형성하여 제2무기물(400)이 전극의 기공에 침투하지 않도록 할 수 있으면, 사용이 가능하다.

[89] 상기 제2무기물 입자는 직경이 상기 단위전극(250) 전극활물질층(200)의 기공 크기보다 작을 수 있다. 상기 제2무기물 입자는 분리막합체전극에서 무기물층이 종래의 분리막과 같은 기공크기와 기공도를 갖도록 하여 전지의 단락을 방지하고 이온전도도를 유지하도록 하는 역할을 수행한다. 상기 제2무기물 입자의 직경은 사용하는 활물질의 크기에 따라 달라질 수 있으나, 20㎚ 내지 300㎚ 일 수 있다. 더 바람직하게는 절연을 위해 20㎚ 내지 150㎚일 수 있다.

[90] 또한 상기 제2무기물 입자는 절연을 위하여 크기가 다른 두 종류의 무기물 입자를 사용할 수 있다. 크기가 다른 두 종류의 무기물 입자는 가장 큰 무기물 입자의 직경(D50)이 60㎚ 내지 300㎚일 수 있고, 가장 작은 무기물 입자의 직경(D50)은 20㎚ 내지 80㎚일 수 있다.

[91] 상기와 같이 크기가 다른 무기물 입자를 사용하는 경우, 입자의 직경이 작은

무기물 입자를 먼저 혼합한 후, 입자의 직경이 큰 순으로 혼합하여 무기물층 슬러리를 형성하는 것이 바람직하다. 이 때, 크기가 작은 무기물 입자를 혼합한 후 분산제를 혼합하여 크기가 작은 무기물 입자가 뭉치지 않도록 한 후, 크기가 큰 무기물 입자를 혼합하는 것이 전극의 저항을 낮추는 데에 더 효율적이다. 입자의 직경이 다른 무기물은 무기물의 종류 및 용도, 성분 등에 따라 달라질 수 있으나, 직경이 큰 무기물의 입자가 직경이 작은 무기물의 입자와 유사한 범위, 즉 같거나 직경이 작은 무기물의 입자의 0.5배 내지 4배 정도 포함되어 있는 것이 바람직하다.

[92] 상기 제1무기물 입자는 구형, 타원형, 아령형태, 테라포트형태, 무정형 등 다양한 형태일 수 있다. 이 때, 단위전극 상에 경계를 형성하기 용이하게 층 형성시 그물구조 등 제2무기물 입자가 제1무기물층(300)을 통과하지 못하도록 할 수 있는 형태를 형성할 수 있는 모양이 바람직하다. 또한 추가의 물질을 도입하여 단층의 그물구조층을 추가로 포함할 수 있다.

[93] 제2무기물 입자는 다양한 형태가 가능하나, 무기물층의 기공 크기 및 기공도를 조절할 수 있으므로 구형이 바람직하다.

[94] 상기 제1무기물층(300)과 제2무기물층(400)은 절연층의 역할을 수행할 수 있다. 상기 절연층에 사용하는 제1무기물 입자와 제2무기물 입자는 이차전지의 작동 전압 범위에서 산화 및/또는 환원 반응이 일어나지 않는 것이라면 상기 무기물의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 이온 전달 능력이 있는 무기물 입자를 사용하는 경우 전기화학소자 내의 이온 전도도를 높여 전지의 성능 향상을 도모할 수 있다. 무기물 입자로서 유전율이 높은 무기물 입자를 사용하는 경우, 액체 전해질 내 전해질 염, 예컨대 리튬염의 해리도 증가에 기여하여 전해액의 이온 전도도를 향상시킬 수 있다.

[95] 상기 제1무기물 입자와 제2무기물 입자는 화학적으로 다른 물질일 수 있다. 제1무기물 입자와 제2무기물 입자의 소재는 일반적으로 분리막에 사용하는 무기물 입자를 사용할 수 있다. 또한 본원발명에 따른 제1무기물 입자와 제2무기물 입자는 상기와 같이 화학적으로 다른 물질을 사용할 수도 있으나, 동일한 물질을 사용하는 것도 가능하다.

[96] 상기 제1무기물 입자와 제2무기물 입자의 예로는 $BaTiO_3$, SnO_2, CeO_2, MgO, $Mg(OH)_2$, NiO, $CaCO_3$, CaO, ZnO, ZrO_2, Y_2O_3, SiO_2, $Al(OH)_3$, AlOOH, Al_2O_3, TiO_2 또는 이들의 혼합체를 들 수 있다. 이 중 고온에서 흡열 특성으로 인해 안전성이 뛰어난 $Al(OH)_3$, AlOOH를 사용하는 것이 바람직하다.

[97] 상기 제2무기물 입자는 표면개질된 입자일 수 있다. 이러한 표면개질은 친수성 성질을 갖도록 표면처리하는 것일 수 있다. 상기 표면처리는 산성용액으로 상기 무기물 입자를 처리하는 것 일 수 있다. 상기 산성용액은 무기물의 절연성은 유지하면서 친수성 성질만을 부여할 수 있는 물질이면 무관하다. 상기 표면처리는 플라즈마 표면처리를 사용할 수 있다.

[98] 상기 제1무기물 입자 또는 제2무기물 입자의 상기 제1무기물층 또는

제2무기물층 내의 함량은 각 제1무기물층 또는 제2무기물층의 고형분 전체 100중량부 기준으로 50중량부 내지 95중량부일 수 있고, 바람직하게는 60중량부 내지 95중량부로 포함될 수 있다. 제1무기물 입자 또는 제2무기물 입자의 함량이 제1무기물층 또는 제2무기물층 고형분 전체 100중량부 기준으로 50중량부 미만인 경우에는 바인더의 함량이 지나치게 많아 무기물 입자들 사이에 형성되는 빈 공간이 감소된다. 이 때문에 무기물층의 기공 크기 및 기공도가 줄어들어 전지의 성능이 저하될 수 있다. 또한 무기물의 함량이 무기물층 고형분 전체 100중량부 기준으로 95중량부를 초과하는 경우에는 바인더의 함량이 너무 적어 무기물 사이의 접착력이 약화되고, 전기적 단락이 발생할 수 있다.

[99] 제1무기물층(300)에서 사용되는 제1바인더 고분자는 제1무기물 입자가 서로 결합할 수 있도록 하면서 제2무기물 입자가 제1무기물층을 통과하여 단위전극에 침투하지 않도록 하는 역할을 한다. 상기 제1바인더 고분자는 전지에 영향을 미치지 않으면서 결합력을 제공할 수 있으면 그 물질의 종류는 무관하다. 상기 바인더로 사용할 수 있는 물질은, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinylacetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸플루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 플루란(pullulan) 및 카르복실메틸셀룰로오스(carboxylmethylcellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 예로 들 수 있다.

[100] 제2바인더 고분자는 제2무기물 입자가 서로 결합할 수 있도록 하는 역할을 한다. 상기 제2바인더 고분자는 전지에 영향을 미치지 않으면서 결합력을 제공하기만 하면 그 물질의 종류는 무관하다. 그 예로, 상기 제2바인더 고분자는 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),

폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 폴리에틸렌 비닐아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinylacetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethyleneoxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(cellulose acetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸플루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸수크로오스(cyanoethylsucrose), 플루란(pullulan) 및 카르복실메틸셀룰로오스(carboxylmethylcellulose)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있다.

[101] 제1무기물층 슬러리는 제2무기물층 슬러리보다 점도가 높을 수 있다. 상기 제1무기물층 슬러리가 제2무기물층 슬러리보다 점도가 높아 제1무기물층의 바인더가 단위전극으로 침투하지 못하도록 하는 역할과 제2무기물층(400)의 제2무기물 입자가 단위전극으로 침투하지 못하도록 하는 역할을 할 수 있다. 예로 들면, 상기 제1무기물층 슬러리가 포함된 제1무기물층 형성 슬러리는 5,000cP 내지 20,000cP의 점도를 가질 수 있고, 제2바인더 고분자가 포함된 제2무기물층 슬러리는 300cP 내지 3000cP의 점도를 가질 수 있다.

[102] 상기 무기물층 슬러리의 점도는 상기 무기물층에 각 포함되어 있는 바인더 고분자에 따라 달라질 수 있다.

[103] 상기 제1바인더 고분자는 제2바인더 고분자와 동일한 물질로서 분자량 또는 공중합체의 조성비에만 차이가 있을 수 있다. 상기 제1바인더 고분자의 중량평균 분자량은 60만 내지 130만일 수 있고, 제2바인더 고분자의 중량 평균 분자량은 20만 내지 120만일 수 있다. 제1바인더 고분자는 제1무기물층(300) 고형분 전체 100 중량부 기준으로 5 중량부 내지 45 중량부일 수 있다. 또한 제2바인더 고분자는 제2무기물층(400) 고형분 전체 100 중량부 기준으로 5 내지 30 중량부일 수 있다.

[104] 상기 제1바인더 고분자는 제2바인더 고분자와 화학적으로 다른 물질일 수도 있다. 이 때, 제1바인더 고분자가 제2바인더 고분자보다 점도가 높으면 그 물질에는 제한이 없다.

[105] 상기 제2바인더 고분자의 분자구조는 가지상(branched)일 수 있다. 이 때, 상기 제1바인더 고분자는 제2바인더 고분자보다 점도가 높은 구조인 선형 분자구조를 가질 수 있다. 하지만 상기 분자구조는 예시로 적시한 것이고, 제1바인더 고분자의 점도가 제2바인더 고분자의 점도보다 높으면, 그 구조는 다양하게 선택될 수 있다.

[106] 상기 제1바인더 고분자 및 제2바인더 고분자는 상기 언급한 분자량, 조성비, 분자구조, 화학적 성분 중 어느 하나 이상을 달리하여 선택될 수 있다.

[107] 또한 상기 무기물층 슬러리의 점도는 상기 무기물층 슬러리에 포함되어 있는

무기물 입자, 바인더 고분자, 분산제 등의 물질의 중량비에 따라 달라지거나, 무기물층 슬러리 내에 포함되어 있는 고형분과 용매의 비율에 따라 달라질 수 있다.

[108] 상기 전극집전체는 양극집전체, 음극집전체를 모두 사용할 수 있다. 상기 전극활물질은 바인더 등과 함께 혼합되어 슬러리 형태로 전극집전체 상에 도포될 수 있다. 상기 전극활물질이 포함된 슬러리(이하 '전극 슬러리')를 집전체 상에 코팅하는 방법은, 전극 슬러리를 집전체 위에 분배시킨 후 닥터 블레이드(Doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시키는 방법, 다이 캐스팅(Die casting), 콤마 코팅(Comma coating), 스크린 프린팅(Screen printing), 그라비아 코팅(Gravure coating) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 별도의 기재(Substrate) 위에 전극 슬러리를 성형한 후 프레싱(Pressing) 또는 라미네이션(Lamination) 방법에 의해 집전체와 접합시키는 방법도 고려할 수 있다. 코팅 갭(Coating Gap), 전극 슬러리 용액의 농도, 또는 코팅 횟수 등을 조절하여 최종적으로 코팅되는 코팅 두께를 조절할 수 있다.

[109] 상기 전극 슬러리를 형성한 후, 이를 건조하는 과정을 거칠 수 있다. 건조 공정은, 전극집전체에 코팅된 전극 슬러리 내의 용매 및 수분을 제거하는 과정으로, 사용하는 용매에 따라 공정 과정 및 시간 등 구체적인 조건이 달라질 수 있다. 일례로, 상기 건조과정은 50℃ 내지 200℃의 진공 오븐에서 수행될 수 있다. 건조 방법으로는, 예를 들어 온풍, 열풍, 저습풍에 의한 건조, 진공 건조, (원)적외선이나 전자선 등의 조사에 의한 건조법을 들 수 있다. 건조 시간에 대해서는 특별히 한정되지 않지만, 통상적으로 30초 내지 24시간의 범위에서 행해진다.

[110] 상기 건조 공정 이후에는, 냉각 과정을 더 포함할 수 있고, 상기 냉각 과정은 바인더의 재결정 조직이 잘 형성되도록 실온까지 서냉(Slow cooling)하는 것일 수 있다.

[111] 또한, 필요한 경우 건조 공정 이후 전극의 용량 밀도를 높이고 전극집전체와 전극활물질들 간의 접착성을 증가시키기 위해서, 고온 가열된 2개의 롤 사이로 상기 단위전극을 통과시켜 원하는 두께로 압축하는 라미네이션 공정을 수행할 수 있다. 상기 라미네이션 공정은 본 발명에서 특별히 한정하지 않으며, 공지의 라미네이션 공정(Pressing)이 가능하다. 일례로, 회전 롤 사이에 통과시키거나 평판 프레스기를 이용하여 수행한다.

[112] 상기 건조 과정, 냉각과정, 라미네이션공정은 각 S1), S2), S3)단계 이후에 수행될 수도 있고, S3)단계 이후에만 수행될 수도 있다.

[113] 상기 단위전극의 적어도 일면에 제1무기물 입자와 제1바인더 고분자를 포함한 제1슬러리를 도포하여 제1무기물층을 형성할 수 있다. 상기 제1무기물 입자와 제1바인더 고분자는 각각 용매에 용해시켜 이를 혼합한 제1무기물층 슬러리를 형성할 수 있다. 상기 제2무기물 입자와 제2바인더 고분자를 포함한 제2슬러리층 슬러리 또한 제1무기물층 슬러리와 유사한 방법으로 형성할 수

있다. 이 때, 분산제를 사용하여 제1무기물 입자 및/또는 제2무기물 입자가 고르게 분산되도록 할 수 있다.

[114] 상기 용매는 전지에 영향이 없고, 바인더 고분자를 용해시킬 수 있는 물질이면 제한되지 않는다. 상기 용매의 예로는, 아세톤(acetone), 폴리카보네이트(Polycarbonate), 메틸에틸케톤(Methylethylketone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌 클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드 (dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈 (N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산 (cyclohexane), 물 또는 이들의 혼합체 중 어느 하나를 들 수 있다. 상기 제1슬러리에서 사용하는 용매와 제2슬러리에서 사용하는 용매는 서로 같을 수도 있고 다를 수도 있다. 상기 용매는 제1슬러리에서는 제1슬러리 고형분 100 중량부를 기준으로 100 내지 500 중량부가 사용될 수 있고, 제2슬러리에서는 제1슬러리 고형분 100 중량부를 기준으로 200 내지 1000 중량부가 사용될 수 있다.

[115] 상기 제1슬러리 또는 상기 제1슬러리를 도포하는 방법은, 집전체 위에 분배시킨 후 닥터 블레이드(Doctor blade) 등을 사용하여 균일하게 분산시키는 방법, 다이 캐스팅(Die casting), 콤마 코팅(Comma coating), 스크린 프린팅(Screen printing), 그라비아 코팅(Gravure coating) 등을 예로 들 수 있다. 또한, 별도의 기재(Substrate) 위에 전극 슬러리를 성형한 후 프레싱(Pressing) 또는 라미네이션(Lamination) 방법에 의해 집전체와 접합시키는 방법도 고려할 수 있다. 코팅 갭(Coating gap), 전극 슬러리 용액의 농도, 또는 코팅 횟수 등을 조절하여 최종적으로 코팅되는 코팅 두께를 조절할 수 있다.

[116] 상기 S4)단계에서 상기 제1슬러리의 제1무기물 입자가 그물구조를 형성하도록 도포할 수 있다. 상기 제1슬러리의 제1무기물 입자가 그물구조를 형성할 경우, 상기 구조를 통해 제2무기물 입자가 단위전극의 기공을 막지 않도록 할 수 있다.

[117] 상기 S4)단계에서, 상기 제1무기물층 슬러리와 상기 제2무기물층 슬러리는 단위전극의 적어도 일면에 동시에 코팅될 수 있다.

[118] 상기 제1무기물층 슬러리와 상기 제2무기물층 슬러리가 동시에 코팅되는 경우는, 상기 제1슬러리를 도포하면서 바로 제2슬러리를 도포하는 경우를 포함한다.

[119] 상기 S4) 단계에서 상기 단위전극의 적어도 일면에 상기 제1무기물층 슬러리를 코팅, 건조한 후, 상기 제1무기물층 상에 상기 제2무기물층 슬러리를 코팅, 건조할 수도 있다. 이 때, 각 상기 제1무기물층 슬러리를 코팅, 건조하는 단계 및 상기 제2무기물층 슬러리를 코팅, 건조하는 단계 이후에 라미네이션(Press)하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[120] 상기 라미네이션(Press)은 20℃ 내지 200℃로 상기 분리막합체전극을 롤 또는 평판 프레스 하는 방법일 수 있다. 상기 라미네이션(Press)을 통해 상기 분리막합체전극의 두께를 감소시켜 에너지 밀도를 상승시킬 수 있다.

[121] 상기 라미네이션(Press)은 전극층을 형성한 이후에만 이루어지거나

제2무기물층을 형상한 이후에만 이루어지는 것이 바람직하다.

[122] 본원발명은 상기에 따른 분리막합체전극 제조방법에 따라 제조된 분리막합체전극일 수 있다.

[123] 또한 본원발명은 상기에 언급한 분리막합체전극을 적어도 둘 이상 적층하고 이를 라미네이션하여 단위셀을 제조하는 단계를 포함하는 단위셀 제조방법일 수 있다.

[124] 상기 실시예에서 언급된 소재 및 제조방법은 본원발명의 아래 실시예 또는 비교예에서도 동일하게 적용될 수 있다.

[125] 상기 전극조립체는 도 4와 같이 일면에 제1무기물층(300)과 제2무기물층(400)이 포함된 분리막합체전극을 적층하여 형성될 수 있다. 이 때, 상기 제1무기물층(300)과 제2무기물층(400)이 존재하는 면의 방향은 한 방향을 바라보도록 형성될 수 있다. 도 4에서는 음극집전체(110)와 양극집전체(120)의 일면에만 활물질층(210, 220)이 존재하는 것으로 표현하였으나, 도면과 같이 일면에 활물질층이 존재할 수 있고, 양면에 존재할 수도 있다.

[126] 상기 전극조립체는 도 4와 같이 제1무기물층(300)과 제2무기물층(400)이 단면에 존재하는 분리막합체전극을 전극집전체와 활물질층만이 존재하는 전극 사이에 배치하여 적층하여 형성할 수 있다.

[127] 또한 도 5와 같이 제1무기물층(300)과 제2무기물층(400)이 양면에 존재하는 분리막합체전극만을 적층하여 전극조립체를 형성할 수도 있다.

[128] 본원발명은 상기 기재에 따른 분리막합체전극을 포함하는 전극조립체일 수 있다. 상기 전극조립체는 분리막 기재를 포함하지 않는다.

[129] 본원발명에서 단위전극(250)은 양극의 단위전극, 음극의 단위전극 모두를 포함하는 것이며, 전극활물질층(20, 200), 무기물층(30), 제1무기물층(300), 제1무기물 입자(310), 제2무기물층(400), 제2무기물 입자(410) 또한 양극과 음극을 모두를 포함하는 것이다.

[130] 이하에서는, 본원발명의 실시예를 참조하여 설명하지만, 이는 본원발명의 더욱 용이한 이해를 위한 것으로, 본원발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[131] <실시예 1-1>

[132] S1) 직경이 500㎚ 내지 3㎛인 보헤마이트(제1무기물 입자)와 NMP용매(제1용매)와 분산제를 투입하여 교반한 제1무기물 혼합액을 제조한 후, PVdF 바인더(제1바인더 고분자)와 NMP용매(제1용매)를 혼합한 제1바인더 용액을 상기 제1무기물 혼합액과 혼합하여 슬러리 입자의 직경이 D50기준으로 500㎚ 내지 3㎛이며, 점도가 10000cP(고형분 함량 약 29중량%)인 제1무기물층 슬러리를 제조한다.

[133] S2) 직경이 20㎚ 내지 80㎚이고 산처리로 표면개질한 보헤마이트(제2무기물입자 일부), 분산제, 직경이 60㎚ 내지 300㎚인 보헤마이트(제2무기물 입자 일부)를 순서대로 NMP용매(제2용매)에 투입하여

교반한 제2무기물 혼합액과 PVdF 바인더(제2바인더)를 NMP용매(제2용매)에 혼합한 제2바인더 용액을 혼합하여 슬러리 입자의 직경이 D50기준으로 150㎚ 내지 1㎛이며, 점도가 2000cP(고형분 함량 약20중량%)인 제2무기물층 슬러리를 제조한다.

[134] S3) 구리 전극집전체의 일면에 그래파이트를 포함하는 음극활물질층이 형성된 음극 단위전극을 준비한다.

[135] S4) 상기 S3) 단계의 단위전극의 일면에 형성된 상기 음극활물질층 상에 상기 제1무기물층 슬러리를 도포한 후 건조하여 5㎛ 두께의 제1무기물층을 형성하고, 상기 제1무기물층 상에 5㎛ 두께의 상기 제2무기물층 슬러리를 도포한 후 건조하여 제2무기물층을 형성한다.

[136] S5) 상기 S4) 단계의 제2무기물층 상에 알루미늄 전극집전체의 일면에 NCM을 포함하는 양극활물질층이 형성된 단위 전극을 적층하여 단위셀을 형성한다.

[137] <실시예 1-2>

[138] 실시예 1-2는 실시예 1-1의 경우와 동일하게 형성하되, 제1무기물층의 두께가 10㎛, 제2무기물층의 두께가 10㎛가 되도록 단위셀을 형성한다.

[139] <비교예 1>

[140] 비교예 1은 상기 실시예 1-1의 S1) 단계를 거치지 않고, 상기 S4) 단계에서 상기 단위 전극의 상기 음극활물질층 상에 제2무기물층 슬러리를 도포한 후 건조하여 두께가 20㎛인 제2무기물층만을 형성하는 점을 제외하고, 동일한 단계를 거쳐 비교예 1의 단위셀을 형성한다.

[141] <비교예 2>

[142] 비교예 2는 상기 실시예 1-2에서 S1) 단계의 제1무기물층 슬러리의 점도가 2000cP(고형분 함량 약 20중량%)인 점을 제외하고 동일한 단계를 거쳐 비교예 2의 단위셀을 형성한다.

[143] <실험 1> - 용량측정실험

[144] 상기 실시예 및 비교예에 따른 단위셀을 0.3C로 충전하고 0.3C로 방전하여 초기 용량을 측정한 후 하기 표 1에 나타냈다.

[145] <실험 2> - 저항측정

[146] 상기 실시예 및 비교예에 따른 단위셀을 0.3C로 충전, 방전하여 1사이클 수행한 후, 0.3C로 충전하여 4.2V까지 완충시킨 후(SOC 100) 1번째 사이클의 방전 용량의 50%만 0.3C로 방전하여 DOD50(= SOC 50)을 유지하였다. DOD 50(= SOC 50%) 상태에서 3C로 10초간 방전하여 단위셀의 저항을 측정했다. 하기 표1은 DOD50(=SOC 50)일 때의 저항을 나타낸다.

[147] <실험 3> - 용량유지율 실험

[148] 상기 실시예 및 비교예에 따른 단위셀을 45℃ 조건에서 충방전을 50사이클 수행하여 첫 번째 방전용량 대비 50 사이클 후 방전 용량을 계산하였다. 이 때, 충전은 0.3C로 4.2V가 될 때까지 충전하고, 방전은 1C의 정전류로 2.5V가 될 때까지 방전하였다. 이를 하기 표 1 및 도 7에 나타냈다. 도 7에서 그래프는

위에서 아래쪽으로 각각 실시예 1-1, 실시예 1-2, 비교예 1, 비교예 2이다.

[149] [표1]

	실시예 1-1	실시예 1-2	비교예 1	비교예 2
셀 용량(mAh)	69.1	67.0	65.5	66.1
저항(Ω)	2.07	2.18	2.51	2.46
용량유지율(%)	94.6	92.1	82.3	84.7

[150] 상기 표 1 및 도7에서 볼 수 있듯, 본원발명에 따른 실시예 1-1(Ex.1) 및 실시예 1-2(Ex.2)는 셀 용량이 비교예 1(Comp. Ex.1) 및 비교예 2(Comp. Ex.2)보다 높고, 저항 또한 낮다는 사실을 알 수 있다. 상기와 같이 셀 용량이 크고, 저항이 낮기 때문에 실시예 1-1과 실시예 1-2는 비교예 1 및 비교예 2와 비교하였을 때, 50사이클 이후의 용량유지율 또한 비교예 1 및 비교예 2보다 높다는 사실을 알 수 있다.

[151] 상기와 같은 실험결과를 통해, 본원발명과 같이 무기물 입자의 직경을 다르게 한 둘 이상의 무기물층을 형성하고, 최하층을 형성하는 슬러리의 점도가 큰 경우, 제2무기물 입자 및 바인더가 전극층으로 침투하는 것이 억제되어, 초기 셀 용량, 저항, 용량유지율이 향상되는 것을 알 수 있다.

[152] 본원발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본원발명의 범주내에서 다양한 응용 및 변형을 수행하는 것이 가능할 것이다.

[153] (부호의 설명)

[154] 10, 100: 전극집전체

[155] 110 : 음극집전체

[156] 120 : 양극집전체

[157] 20, 200 : 전극활물질층

[158] 210 : 음극활물질층

[159] 220 : 양극활물질층

[160] 250 : 단위전극

[161] 30 : 무기물층

[162] 300 : 제1무기물층

[163] 310 : 제1무기물 입자

[164] 400 : 제2무기물층

[165] 410 : 제2무기물 입자

산업상 이용가능성

[166] 본원발명은 단위전극 전극활물질층의 기공 크기보다 직경이 큰 제1무기물 입자를 포함하는 제1무기물층과 상기 제1무기물 입자의 직경보다 직경이 작은 제2무기물 입자를 포함하는 제2무기물층을 포함하는 분리막합체전극 제조방법 및 그에 따른 분리막합체전극에 관한 것이므로 산업상 이용 가능하다.

청구범위

[청구항 1] S1) 제1무기물 입자와 제1바인더를 포함하고, 점도가 5000cP 내지 20000cP인 제1무기물층 슬러리를 제조하는 단계;
S2) 제2무기물 입자, 제2바인더를 포함하는 제2무기물층 슬러리를 제조하는 단계;
S3) 전극집전체의 적어도 일면에 전극활물질층이 형성된 단위전극을 준비하는 단계; 및
S4) 상기 S3) 단계의 단위전극 전극활물질층의 적어도 일면에 상기 제1무기물 슬러리로 구성된 제1무기물층, 및 상기 제1무기물층 상에 상기 제2무기물 슬러리로 구성된 제2무기물층을 형성하는 단계;
를 포함하며,
상기 제1무기물 입자의 D50 직경은 상기 단위전극 전극활물질층의 기공 크기보다 크고, 상기 제2무기물 입자의 직경은 상기 제1무기물 입자의 D50 직경보다 작으며,
상기 S1) 단계 내지 S3) 단계는 순서에 상관없이 진행되거나, 2개 이상이 동시에 진행될 수 있는 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 S1) 단계는,
상기 제1무기물 입자와 제1용매를 혼합하여 제1무기물 용액을 제조하는 단계;
상기 제1바인더 고분자와 상기 제1용매를 혼합한 제1바인더 용액을 제조하는 단계; 및
상기 제1무기물 용액과 상기 제1바인더 용액을 혼합하여 제1무기물층 슬러리를 제조하는 단계;를 포함하는 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 S2) 단계는,
상기 제2무기물 입자와 제2용매를 혼합하여 제2무기물 용액을 제조하는 단계;
상기 제2바인더 고분자와 상기 제2용매를 혼합한 제2바인더 용액을 제조하는 단계; 및
상기 제2무기물 용액과 상기 제2바인더 용액을 혼합하여 제2무기물층 슬러리를 제조하는 단계;를 포함하는 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 제1무기물 입자의 직경은 500㎚ 내지 3㎛이고,
상기 제2무기물 입자의 직경은 20㎚ 내지 300㎚인 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,

상기 S1) 단계의 제1무기물층 슬러리 및/또는 상기 S2) 단계의 제2무기물층 슬러리에 분산제를 더 포함하는 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 제2무기물 입자는 직경이 서로 다른 입자들이 혼합되어 있는 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 제2무기물 입자는 상기 S2) 단계에서 입자의 직경이 작은 순으로 순차적으로 혼합하는 단계가 부가되어 제조되는 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 제2무기물 입자를 혼합시, 입경이 작은 입자를 혼합하는 단계와 입경이 큰 입자를 혼합하는 단계 사이에 분산제를 혼합하는 단계를 더 포함하는 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 제1무기물층 슬러리는 상기 제2무기물층 슬러리보다 점도가 더 높은 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 제2무기물층 슬러리의 점도는 300cP 내지 3000cP인 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 S4) 단계에서, 상기 제1무기물층 슬러리와 상기 제2무기물층 슬러리는 상기 단위전극 전극활물질층의 적어도 일면에 동시에 코팅되는 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 S4) 단계에서, 상기 단위전극 전극활물질층의 적어도 일면에 상기 제1무기물층 슬러리를 도포 후 건조하여 상기 제1무기물층을 형성하고, 상기 제1무기물층 상에 상기 제2무기물층 슬러리를 도포 후 건조하여 제2무기물층을 형성하는 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 13] 제12항에 있어서,
상기 제1무기물층 및/또는 상기 제2무기물층은 형성 후 각각 라미네이션하는 단계를 더 포함하는 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 14] 제13항에 있어서,
상기 라미네이션은 20℃ 내지 200℃에서 수행되는 것을 포함하는 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 제1무기물 입자 및/또는 상기 제2무기물 입자는 AlOOH, $Al(OH)_3$, Al_2O_3 중 적어도 하나 이상을 포함하는 것인 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 16] 제1항에 있어서,

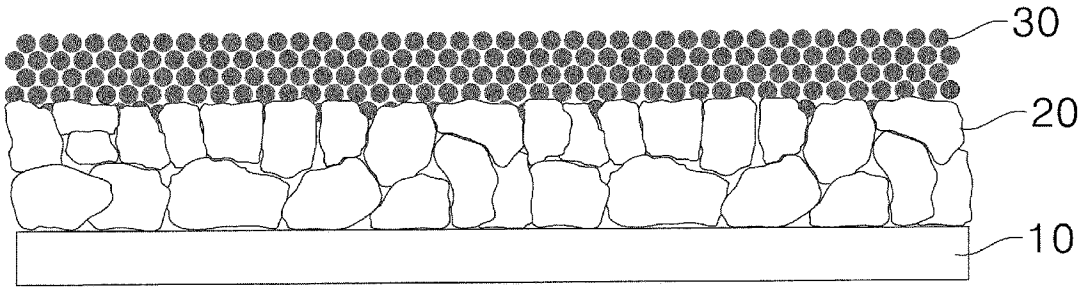
상기 제2무기물 입자는 표면개질된 것을 포함하는 분리막합체전극 제조방법.

[청구항 17] 제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 따른 분리막합체전극 제조방법에 따라 제조된 분리막합체전극.

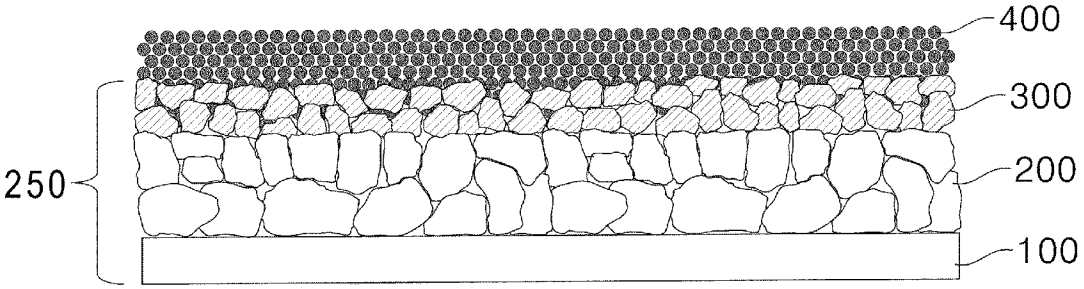
[청구항 18] 제17항에 따른 분리막합체전극을 적어도 1층 이상 적층하고, 이를 라미네이션하여 단위셀을 제조하는 단계를 포함하는 전극조립체 제조방법.

[청구항 19] 제17항에 따른 분리막합체전극을 포함하는 전극조립체.

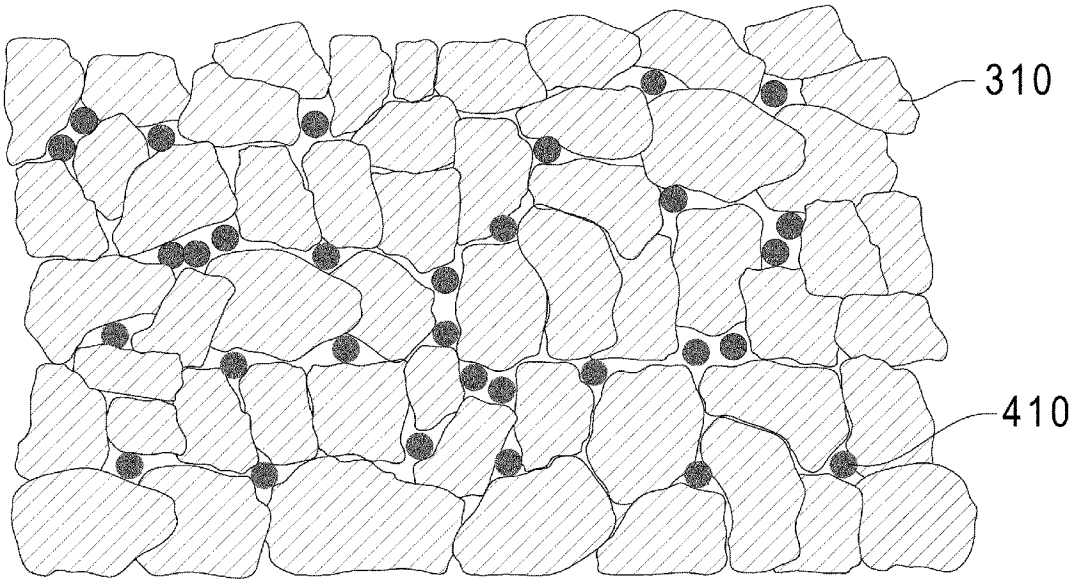
[도1]



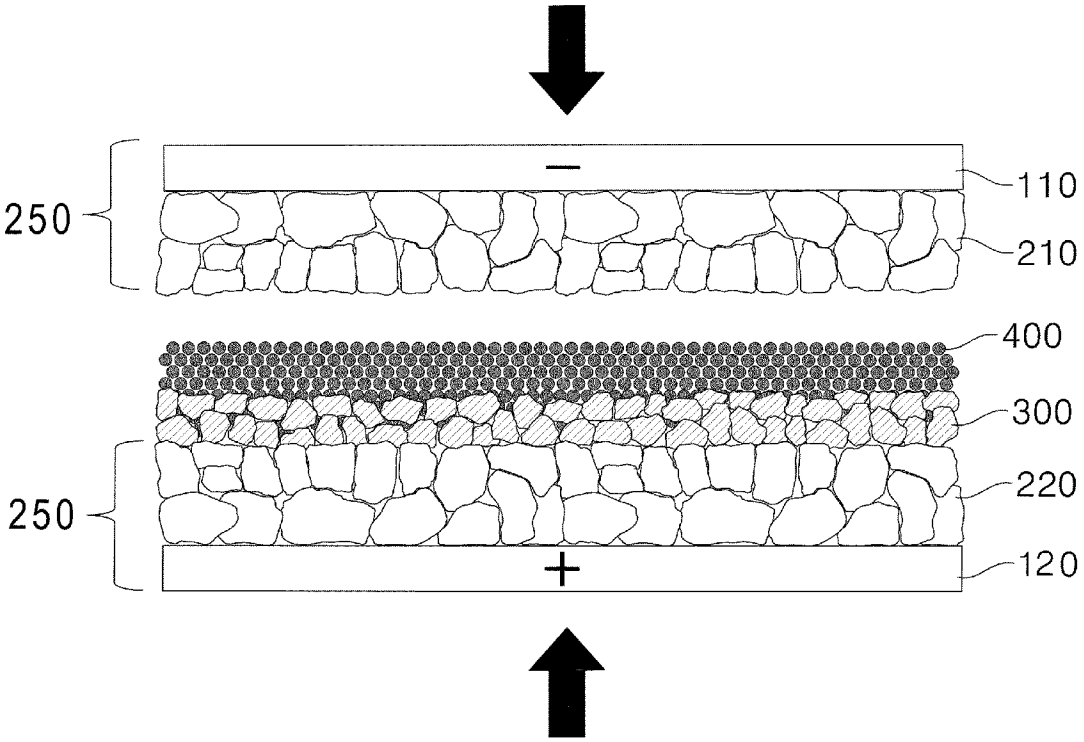
[도2]



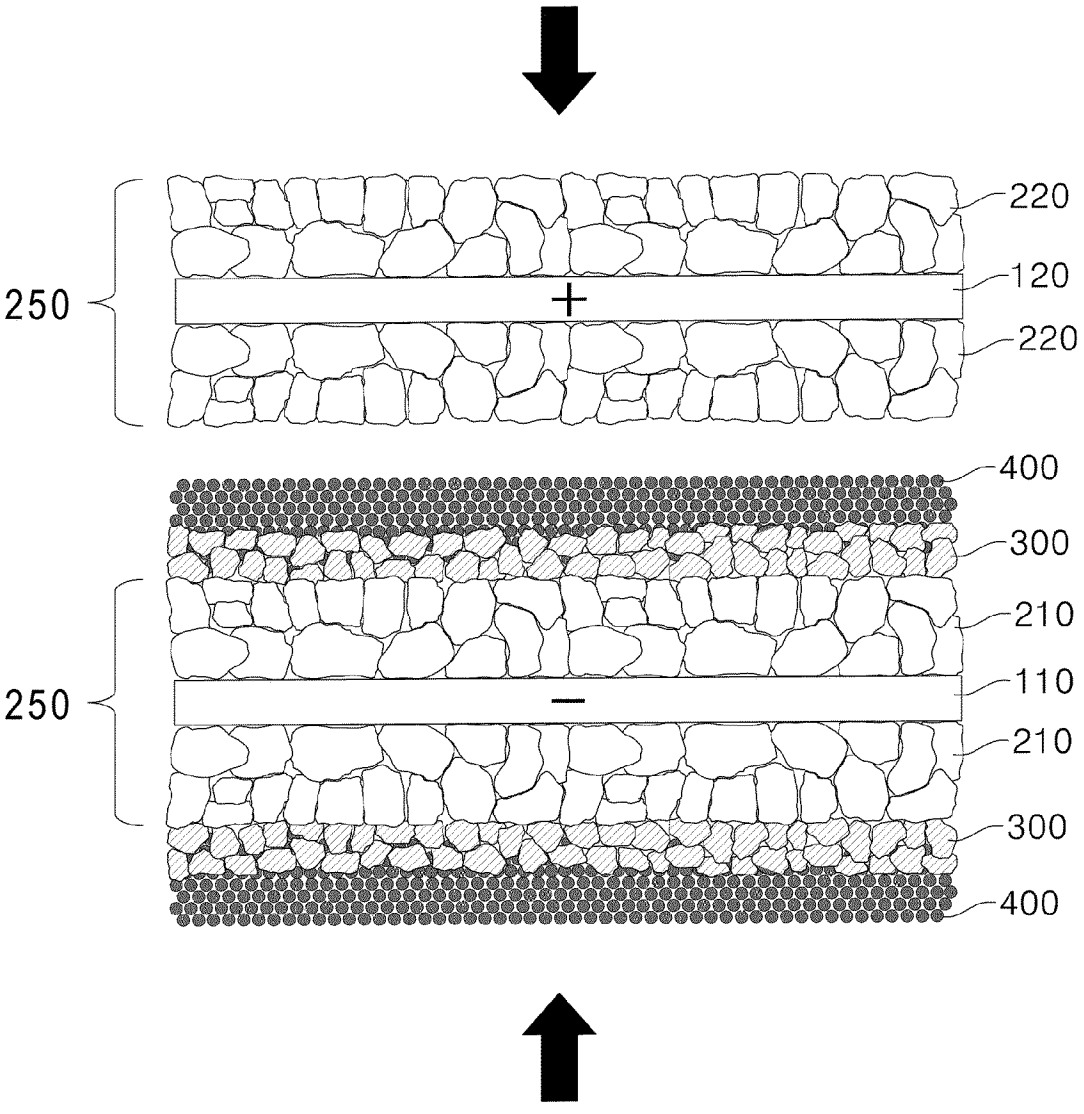
[도3]



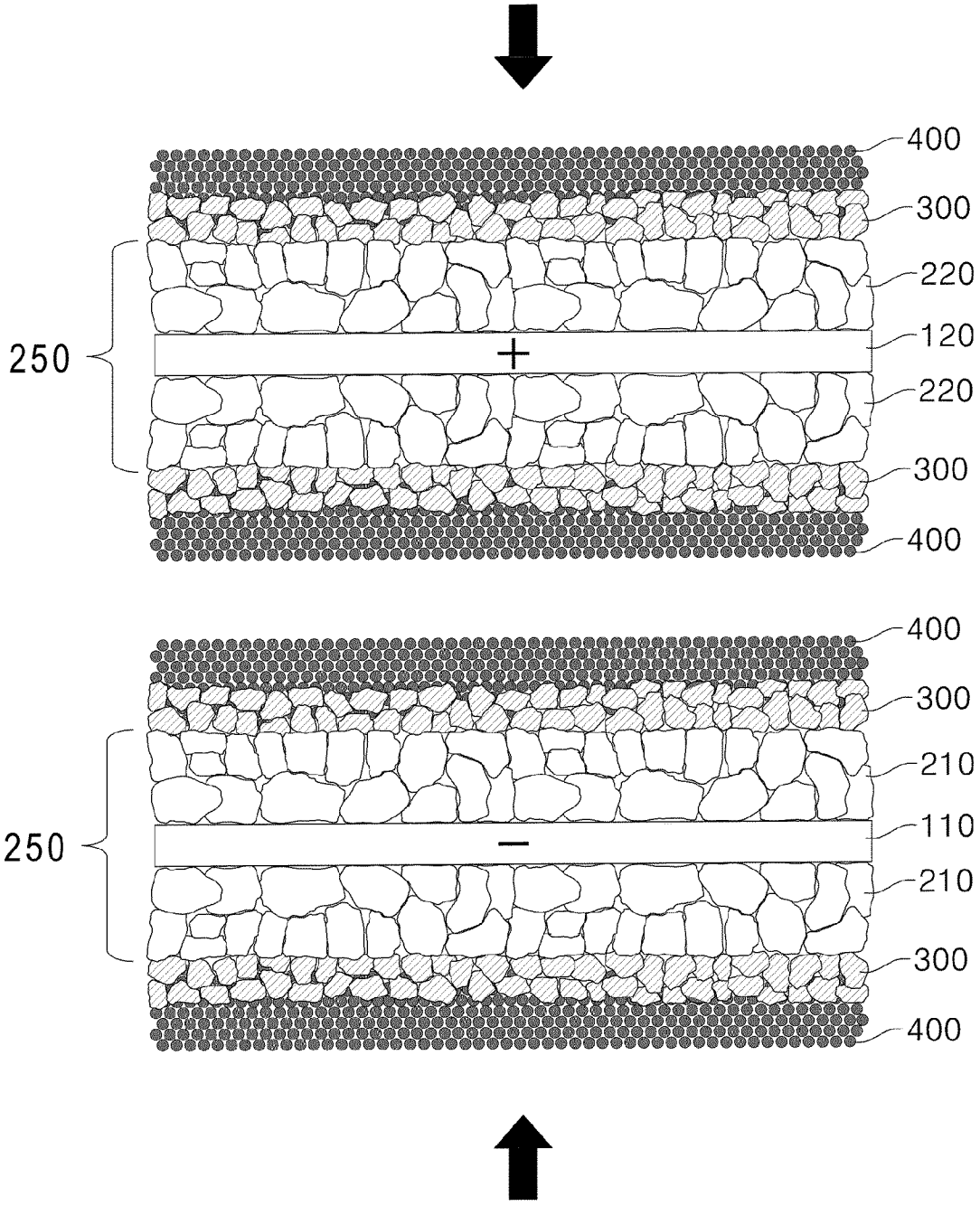
[도4]


250
110
210
400
300
250
220
120

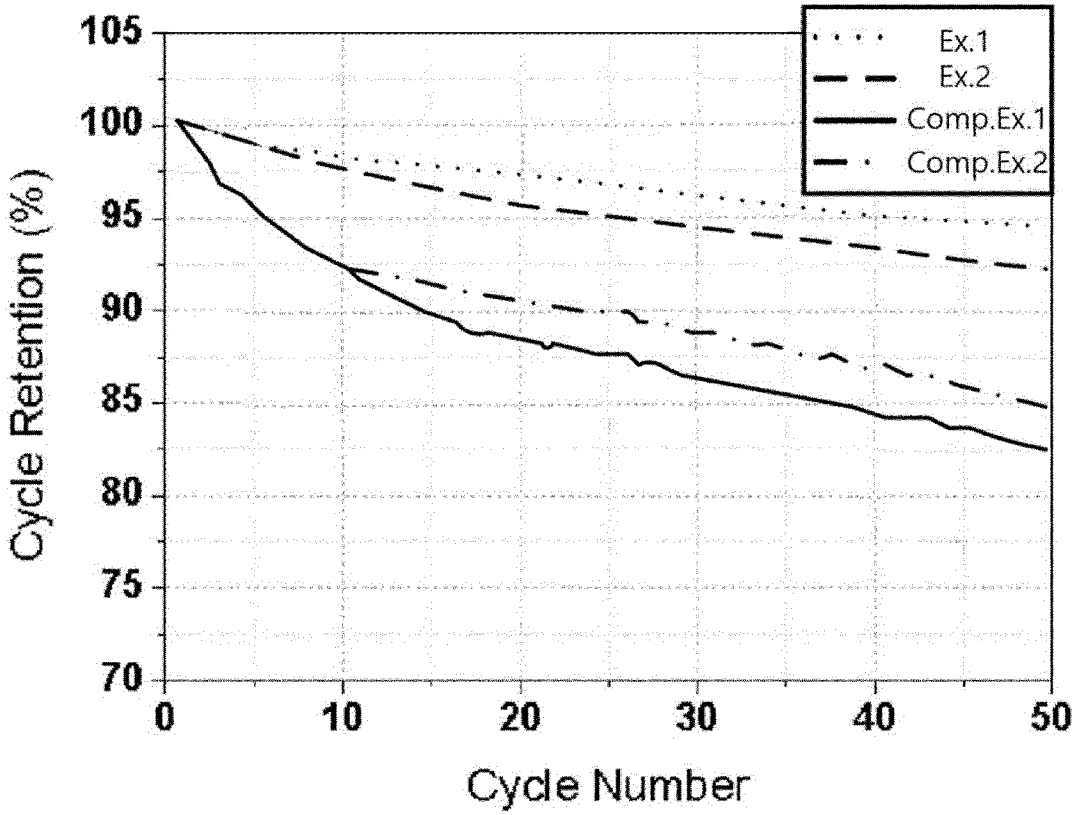
[도5]


220
250
120
220
400
300
210
250
110
210
300
400

[도6]



[도7]


Ex.1
Ex.2
Comp.Ex.1
Comp.Ex.2
Cycle Retention (%)
105
100
95
90
85
80
75
70
0
10
20
30
40
50
Cycle Number

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/001005

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 50/403(2021.01)i; **H01M 50/46**(2021.01)i; **H01M 50/446**(2021.01)i; **H01M 10/42**(2006.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 10/058**(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 50/403(2021.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/13(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: 합체전극(integrated electrode), 바인더(binder), 무기물(inorganic), 입자(particle)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2016-0112266 A (LG CHEM, LTD.) 28 September 2016 (2016-09-28) See paragraphs [0017] and [0052]-[0071] and figure 1.	1-19
A	KR 10-2015-0020022 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 25 February 2015 (2015-02-25) See paragraphs [0041]-[0054] and figures 3-4.	1-19
A	KR 10-2015-0045786 A (LG CHEM, LTD.) 29 April 2015 (2015-04-29) See paragraphs [0024]-[0033] and figure 1.	1-19
A	KR 10-2016-0051660 A (LG CHEM, LTD.) 11 May 2016 (2016-05-11) See paragraphs [0064]-[0085] and figures 1-4.	1-19
A	KR 10-2016-0076363 A (LG CHEM, LTD.) 30 June 2016 (2016-06-30) See paragraphs [0037]-[0059] and figure 1.	1-19

☐ 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
29 April 2021	**29 April 2021**

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/KR2021/001005

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2016-0112266 A	28 September 2016	CN 107431165 A	01 December 2017
		CN 107431165 B	08 September 2020
		EP 3217462 A1	13 September 2017
		EP 3217462 B1	20 November 2019
		JP 2018-508926 A	29 March 2018
		JP 2019-165013 A	26 September 2019
		JP 6533295 B2	19 June 2019
		KR 10-1957406 B1	19 June 2019
		US 10763492 B2	01 September 2020
		US 2018-0166682 A1	14 June 2018
		WO 2016-148408 A1	22 September 2016
KR 10-2015-0020022 A	25 February 2015	CN 104377342 A	25 February 2015
		CN 104377342 B	19 November 2019
		EP 2838142 A1	18 February 2015
		EP 2838142 B1	24 April 2019
		JP 2015-037077 A	23 February 2015
		JP 6388432 B2	12 September 2018
		US 10381690 B2	13 August 2019
		US 2015-0050533 A1	19 February 2015
		US 2019-0341656 A1	07 November 2019
KR 10-2015-0045786 A	29 April 2015	None	
KR 10-2016-0051660 A	11 May 2016	CN 106471646 A	01 March 2017
		CN 106471646 B	19 April 2019
		EP 3139426 A2	08 March 2017
		EP 3139426 B1	24 April 2019
		JP 2017-537429 A	14 December 2017
		JP 6560345 B2	14 August 2019
		KR 10-1766871 B1	10 August 2017
		US 10826129 B2	03 November 2020
		US 2017-0222278 A1	03 August 2017
		WO 2016-068651 A2	06 May 2016
		WO 2016-068651 A3	21 July 2016
KR 10-2016-0076363 A	30 June 2016	KR 10-1900990 B1	20 September 2018

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/001005

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 50/403(2021.01)i; **H01M 50/46**(2021.01)i; **H01M 50/446**(2021.01)i; **H01M 10/42**(2006.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i; **H01M 10/058**(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 50/403(2021.01); H01M 10/04(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/13(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: 합체전극(integrated electrode), 바인더(binder), 무기물(inorganic), 입자(particle)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2016-0112266 A (주식회사 엘지화학) 2016.09.28 단락 [0017], [0052]-[0071] 및 도면 1	1-19
A	KR 10-2015-0020022 A (삼성에스디아이 주식회사) 2015.02.25 단락 [0041]-[0054] 및 도면 3-4	1-19
A	KR 10-2015-0045786 A (주식회사 엘지화학) 2015.04.29 단락 [0024]-[0033] 및 도면 1	1-19
A	KR 10-2016-0051660 A (주식회사 엘지화학) 2016.05.11 단락 [0064]-[0085] 및 도면 1-4	1-19
A	KR 10-2016-0076363 A (주식회사 엘지화학) 2016.06.30 단락 [0037]-[0059] 및 도면 1	1-19

☐ 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
2021년04월29일(29.04.2021)	**2021년04월29일(29.04.2021)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**박혜련**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-3463**

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/001005

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2016-0112266 A	2016/09/28	CN 107431165 A	2017/12/01
		CN 107431165 B	2020/09/08
		EP 3217462 A1	2017/09/13
		EP 3217462 B1	2019/11/20
		JP 2018-508926 A	2018/03/29
		JP 2019-165013 A	2019/09/26
		JP 6533295 B2	2019/06/19
		KR 10-1957406 B1	2019/06/19
		US 10763492 B2	2020/09/01
		US 2018-0166682 A1	2018/06/14
		WO 2016-148408 A1	2016/09/22
KR 10-2015-0020022 A	2015/02/25	CN 104377342 A	2015/02/25
		CN 104377342 B	2019/11/19
		EP 2838142 A1	2015/02/18
		EP 2838142 B1	2019/04/24
		JP 2015-037077 A	2015/02/23
		JP 6388432 B2	2018/09/12
		US 10381690 B2	2019/08/13
		US 2015-0050533 A1	2015/02/19
		US 2019-0341656 A1	2019/11/07
KR 10-2015-0045786 A	2015/04/29	없음	
KR 10-2016-0051660 A	2016/05/11	CN 106471646 A	2017/03/01
		CN 106471646 B	2019/04/19
		EP 3139426 A2	2017/03/08
		EP 3139426 B1	2019/04/24
		JP 2017-537429 A	2017/12/14
		JP 6560345 B2	2019/08/14
		KR 10-1766871 B1	2017/08/10
		US 10826129 B2	2020/11/03
		US 2017-0222278 A1	2017/08/03
		WO 2016-068651 A2	2016/05/06
		WO 2016-068651 A3	2016/07/21
KR 10-2016-0076363 A	2016/06/30	KR 10-1900990 B1	2018/09/20