

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 7월 7일 (07.07.2022)



(10) 국제공개번호
WO 2022/145993 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/13 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 4/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/020085

(22) 국제출원일: 2021년 12월 28일 (28.12.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0185309 2020년 12월 28일 (28.12.2020) KR

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

(72) 발명자: 이택수 (**LEE, Taek-Soo**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 전신욱 (**JEON, Shin-Wook**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 최상훈 (**CHOY, Sang-Hoon**); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (**PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM**); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 3층, 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))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

(54) Title: ANODE AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 음극 및 이의 제조방법

(57) Abstract: Disclosed is an anode, a manufacturing method therefor, and a lithium secondary battery comprising same, the anode comprising: an anode current collector; and an active material layer disposed on at least one surface of the anode current collector, the active material layer including a bottom layer region containing a first active material and a first binder and a top layer region disposed on the bottom layer region and containing a second active material and a second binder, wherein the weight% of a binder polymer in the bottom layer portion is more than the weight% of a binder polymer in the top layer portion; the thickness ratio of the bottom layer region and the top layer region is 1:1.04 to 1:9; and the weight ratio of the bottom layer region and the top layer region is 1:1.04 to 1:9.

(57) 요약서: 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체의 적어도 일면 상에 위치하고, 제1 활물질 및 제1 바인더를 포함하는 하층 영역; 및 상기 하층 영역 상에 위치하고 제2 활물질 및 제2 바인더를 포함하는 상층 영역을 구비하는 활물질층; 을 포함하고, 상기 하층 영역에서 바인더 고분자의 중량%가 상기 상층 영역에서 바인더 고분자의 중량% 보다 크고, 상기 하층 영역 및 상층 영역의 두께비가 1:1.04 내지 1:9 이고, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비가 1:1.04 내지 1:9 인 것을 특징으로 하는 음극, 및 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지를 제시한다.



WO 2022/145993 A1

명세서

발명의 명칭: 음극 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 접착력이 개선되는 음극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2020년 12월 28일에 출원된 한국출원 제10-2020-0185309호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 재충전이 가능하고 소형화 및 대용량화가 가능한 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 또한, 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지는 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.
- [4] 리튬 이차전지는 전극 집전체 상에 각각 활물질이 도포되어 있는 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막이 개재된 전극조립체에 리튬염을 포함하는 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다. 상기 전극은 활물질, 바인더 및 도전재가 용매에 분산되어 있는 슬러리를 집전체에 도포하고 건조 및 압연(pressing)하여 제조된다.
- [5] 기존의 상용화된 전지는 상기 음극과 양극은 각 전극 집전체 상에 상기 전극 슬러리를 1회 코팅하여 각 전극을 구성하게 되는데, 이 경우 전극 단면의 바인더 분포를 측정하면 표면 근처의 바인더 함량은 높고 집전체 방향으로 갈수록 바인더 함량은 줄어들게 된다.
- [6] 이러한 전극은 집전체 근처의 바인더 함량 감소로 결합력이 저하되므로, 접착력 저하 문제를 개선하기 위하여 바인더 함량을 증가시키기 위해서는 저항이 증가하여 용량이 감소하는 문제가 발생하였다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 접착력이 개선되는 음극 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예의 음극의 제조방법이 제공된다.
- [10] 제1 구현예에 따르면,
- [11] 음극 집전체; 및
- [12] 상기 음극 집전체의 적어도 일면 상에 위치하고, 제1 활물질 및 제1 바인더를

- 포함하는 하층 영역, 및 상기 하층 영역 상에 위치하고 제2 활물질 및 제2 바인더를 포함하는 상층 영역을 구비하는 활물질층;을 포함하고,
- [13] 상기 하층 영역에서 바인더 고분자의 중량%가 상기 상층 영역에서 바인더 고분자의 중량% 보다 크고,
- [14] 상기 하층 영역 및 상층 영역의 두께비가 1:1.04 내지 1:9이고, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비가 1:1.04 내지 1:9인 것을 특징으로 하는 음극이 제공된다.
- [15] 제2 구현예에 따르면, 제1 구현예에 있어서,
- [16] 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 두께비가 1:1.65 내지 1:8.96일 수 있다.
- [17] 제3 구현예에 따르면, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서,
- [18] 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비가 1:1.65 내지 1:9일 수 있다.
- [19] 제4 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [20] 상기 상층 영역에서 제2 바인더의 중량%에 대한 상기 하층 영역에서 제1 바인더의 중량%의 비율이 1.1 내지 20일 수 있다.
- [21] 제5 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [22] 상기 제1 활물질 및 제2 활물질이 각각 독립적으로 인조흑연, 천연흑연, 하드 카본, 소프트 카본, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 석유코크스, 수지소성체, 탄소섬유, 열분해 탄소, Si, SiO_x(0<x≤2)로 표시되는 규소산화물, 리튬티타늄산화물(LTO), 리튬 금속, 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있다.
- [23] 제6 구현예에 따르면,
- [24] 제1 활물질, 제1 바인더, 및 제1 분산매를 포함하는 하층용 슬러리와, 제2 활물질, 제2 바인더, 및 제2 분산매를 포함하는 상층용 슬러리를 준비하는 단계;
- [25] 음극 집전체의 일면에 상기 하층용 슬러리를 코팅하고, 동시에 또는 소정의 시간차를 두고 상기 코팅된 하층용 슬러리 위에 상기 상층용 슬러리를 코팅하는 단계; 및
- [26] 상기 코팅된 하층용 슬러리 및 상층용 슬러리를 동시에 건조하여 활물질층을 형성하는 단계;를 포함하고,
- [27] 상기 하층용 슬러리의 고형분에서 제1 바인더 고분자의 중량%가 상기 상층용 슬러리의 고형분에서 제2 바인더 고분자의 중량% 보다 크고,
- [28] 상기 코팅된 하층용 슬러리 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 두께비가 1:1.04 내지 1:9이고, 상기 코팅된 하층용 슬러리의 고형분 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 고형분의 중량비가 1:1.04 내지 1:9인 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법이 제공된다.
- [29] 제7 구현예에 따르면, 제6 구현예에 있어서,
- [30] 상기 코팅된 하층용 슬러리 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 두께비가 1:1.65 내지 1:8.96일 수 있다.
- [31] 제8 구현예에 따르면, 제6 구현예 또는 제7 구현예에 있어서,

- [32] 상기 코팅된 하층용 슬러리의 고형분 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 고형분의 중량비가 1:1.65 내지 1:9일 수 있다.
- [33] 제9 구현예에 따르면, 제6 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [34] 상기 코팅된 상층용 슬러리의 고형분 중 제2 바인더의 중량%에 대한 상기 코팅된 하층용 슬러리의 고형분 중 제1 바인더의 중량%의 비율이 1.1 내지 20일 수 있다.
- [35] 제10 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예의 음극을 포함하는 리튬 이차전지가 제공된다.

발명의 효과

- [36] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 바인더 함량을 많이 증가시키지 않으면서 활물질층과 집전체간의 결합력을 높일 수 있고, 활물질의 탈리 현상이 방지되고, 저항 특성이 개선되는 음극을 제공할 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [37] 이하, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [38] 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [39] 음극 집전체; 및
- [40] 상기 음극 집전체의 적어도 일면 상에 위치하고, 제1 활물질 및 제1 바인더를 포함하는 하층 영역, 및 상기 하층 영역 상에 위치하고 제2 활물질 및 제2 바인더를 포함하는 상층 영역을 구비하는 활물질층;을 포함하고,
- [41] 상기 하층 영역에서 바인더 고분자의 중량%가 상기 상층 영역에서 바인더 고분자의 중량% 보다 크고,
- [42] 상기 하층 영역 및 상층 영역의 두께비가 1:1.04 내지 1:9이고, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비가 1:1.04 내지 1:9인 것을 특징으로 하는 음극이 제공된다.
- [43] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 활물질층의 활물질, 즉 제1 활물질 및 제2 활물질은 통상적으로 사용되는 음극활물질이라면 모두 적용 가능하고, 예를 들어, 각각 독립적으로 탄소계 활물질, 규소계 활물질 등이 있으며, 구체적으로 인조흑연, 천연흑연, 하드 카본, 소프트 카본, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 석유코크스, 수지소성체, 탄소섬유, 열분해 탄소, Si, SiO_x (0<x≤2)로 표시되는 규소산화물, 리튬티타늄산화물(LTO), 리튬 금속, 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있으나, 여기에 제한되지 않는다.
- [44] 상기 인조 흑연은 일반적으로 콜타르, 콜타르 피치(coal tar pitch) 및 석유계 중질류 등의 원료를 2,500°C 이상으로 탄화시켜 제조되며, 이러한 흑연화 이후에

분쇄 및 2차 입자 형성과 같은 입자도 조정을 거쳐 음극 활물질로서 사용된다. 인조 흑연의 경우 결정이 입자 내에서 랜덤하게 분포되어 있으며, 천연 흑연에 비해 평균 입경이 낮고 다소 뾰족한 형상을 갖는다.

- [45] 본 발명의 일 구현예에서 사용되는 인조 흑연은 상업적으로 많이 사용되고 있는 MCMB(mesophase carbon microbeads), MPCF(mesophase pitch-based carbon fiber), 블록 형태로 흑연화된 인조 흑연, 분체 형태로 흑연화된 인조 흑연 등이 있으며, 구형화도가 0.91 이하, 바람직하게는 0.6 내지 0.91, 더욱 바람직하게는 0.7 내지 0.9인 인조 흑연이 바람직하다.
- [46] 본 발명에서 구형화도는 상기 흑연계 활물질을 투영하였을 때, 투영된 이미지와 동일 면적인 원의 원주를 투영된 이미지의 둘레길이로 나눈 값일 수 있으며, 구체적으로 하기 수학식 1로 나타낼 수 있다. 상기 구형화도는 입형분석기, 예컨대 Malvern사제 sysmex FPIA3000 등의 입형분석기를 이용하여 측정할 수 있다.
- [47] [수학식 1]
- [48] 구형화도 = 활물질을 투영한 이미지와 동일 면적인 원의 원주/투영된 이미지의 둘레길이
- [49] 또한, 상기 인조 흑연은 5 내지 30 μ m, 바람직하게는 10 내지 25 μ m의 평균 입경을 가질 수 있다.
- [50] 상기 천연 흑연은 일반적으로 가공되기 이전에는 판상의 응집체로 되어 있으며, 판상의 입자는 전극 제조를 위한 활물질로 사용되기 위해서 입자 분쇄 및 재조립 과정 등의 후처리 가공을 통해 매끈한 표면을 갖는 구형 형태로 제조된다.
- [51] 본 발명의 일 구현예에서 사용되는 천연 흑연은 구형화도가 0.91 초과 및 0.97 이하, 바람직하게는 0.93 내지 0.97, 더욱 바람직하게는 0.94 내지 0.96인 것이 바람직하다.
- [52] 상기 천연 흑연은 5 내지 30 μ m, 또는 10 내지 25 μ m의 평균 입경을 가질 수 있다.
- [53] 상기 활물질층이 2종 이상의 활물질을 포함할 수 있고, 이 경우에, 활물질층의 집전체 부근에서 표면 방향으로 서로 다른 재료의 활물질이 분포할 수 있고, 또는 동종의 재료인 활물질이라도 그 평균 입경이나 형태가 상이한 2종 이상의 활물질이 포함될 수 있다. 물론, 상기 활물질층에는 재료 종류도 상이하고 그 형태나 평균 입경이 상이한 2종 이상의 활물질이 포함될 수도 있다.
- [54] 예를 들어, 상기 활물질층은 집전체 부근의 하층 영역에서는 천연 흑연 단독 또는 천연 흑연과 인조 흑연의 혼합물을 포함할 수 있고, 표면 부근의 상층 영역에서는 인조 흑연 단독 또는 천연 흑연과 인조 흑연의 혼합물, 또는 하층 영역과 상이한 재료의 종류나 조합의 활물질을 포함할 수 있다. 또한, 상기 활물질층은 동종의 재료의 활물질 (예를 들어 천연 흑연과 인조 흑연의 혼합물)인 경우에도 하층 영역에는 평균 입경이 작은 활물질이 포함되고, 상층 영역에는 평균 입경이 큰 활물질이 포함될 수도 있다.

- [55] 이렇게 활물질층의 하층 영역과 상층 영역에 포함되는 활물질의 재료 종류가 서로 상이하거나, 평균 입경 또는 형태가 서로 상이한 경우에는 이러한 하층 영역과 상층 영역이 맞닿는 부분에 이들 상이한 종류의 활물질들이 서로 혼재하는 혼합 영역(인터믹싱, intermixing)이 존재할 수 있다.
- [56] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 활물질층의 상층 영역이 인조 흑연 및 천연 흑연의 혼합물인 경우에, 상기 인조 흑연 및 천연 흑연의 중량비가 9.99 : 0.01 내지 0.01 : 9.99, 상세하게는 9.7 : 0.3 내지 7:3일 수 있다. 이러한 중량비 범위를 만족하는 경우에 보다 우수한 출력을 나타낼 수 있다.
- [57] 또한, 상기 활물질층의 하층 영역이 인조 흑연 및 천연 흑연의 혼합물인 경우에, 상기 인조 흑연 및 천연 흑연의 중량비가 9.99 : 0.01 내지 0.01 : 9.99 상세하게는 9.5 : 0.5 내지 내지 6 : 4일 수 있다. 이러한 중량비 범위를 만족하는 경우에 동일 도전함량으로 보다 우수한 출력을 나타낼 수 있다.
- [58] 본 발명에서, 상기 하층용 슬러리로부터 유래된 하층 영역 및 상기 상층용 슬러리로부터 유래된 상층 영역의 두께비는 1:1.04 내지 1:9이고, 본 발명의 일 구현예에서는 1:1.65 내지 1:8.96, 또는 1:1.653 내지 1:8.95, 또는 1:3.738 내지 1:8.95일 수 있고, 또는 1:1.04 이상, 1:1.65 이상, 1:1.653 이상, 1:3.738 이상, 1:8.95 이상, 1:8.96 이상, 1:9 이하, 1:8.96 이하, 1:8.95 이하, 1:3.738 이하, 1:1.653 이하일 수 있다.
- [59] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 음극 활물질층의 상기 상층 영역과 하층 영역의 두께의 비는 상기 음극 활물질층의 제조방법에 따라서 상이할 수 있다. 예를 들어, 음극 활물질층의 제조방법이 웨트-온-드라이(wet-on-dry) 제조 방법과 웨트-온-웨트(wet-on-wet) 제조방법이 있을 수 있다. 상기 웨트-온-드라이(wet-on-dry) 제조 방법은 집전체 상에 음극 활물질층의 하층용 슬러리를 코팅 및 건조하여 활물질층 하층을 형성하고, 이후 상기 활물질층 하층 상에 상층용 슬러리를 코팅 및 건조하여 활물질층 상층을 형성하는 방법이다. 상기 웨트-온-웨트(wet-on-wet) 제조 방법은 집전체 상에 음극 활물질층의 하층용 슬러리를 코팅하고, 동시에 소정의 시간차를 두고 상기 하층용 슬러리 상에 상층용 슬러리를 코팅하여 동시에 건조하여 활물질층 하층 및 상층을 형성하는 방법이다.
- [60] 이때, 상기 웨트-온-드라이(wet-on-dry) 제조 방법에 의해 얻어진 음극 활물질층의 상층 영역과 하층 영역의 두께의 비는 먼저 형성된 활물질층 하층의 두께를 측정하여 이를 하층 영역 두께로 정하고, 이후 최종 얻어진 음극 활물질층의 두께로부터 하층의 두께를 제외하여 상층 영역의 두께로 정함으로써 얻어질 수 있다.
- [61] 또한, 상기 웨트-온-웨트(wet-on-wet) 제조 방법에 의해 얻어진 음극 활물질층의 상층 영역과 하층 영역의 두께의 비는 이 제조 방법에서 사용된 하층용 슬러리를 별도의 집전체 상에 코팅 및 건조하여 활물질층을 형성하고 이때의 활물질층의 두께를 측정하여 이를 하층 영역의 두께로 정하고, 상기 웨트-온-웨트 제조

방법에 의해 얻어진 음극 활물질층의 전체 두께로부터 상기 정해진 하층 영역의 두께를 제외하여 상층 영역의 두께를 정함으로써 얻어질 수 있다.

[62] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 음극 활물질층의 전체 두께는 특별히 한정되지 않는다. 예컨대 40 내지 300 μm 일 수 있다. 또한, 상기 활물질층에서 상기 하층 영역의 두께는 4 내지 147.06 μm , 또는 20 내지 75 μm 일 수 있고, 상기 상층 영역의 두께는 20.39 내지 270 μm , 또는 124 내지 179 μm 일 수 있다.

[63] 이때, 상기 상층 영역과 하층 영역의 두께의 비가 이러한 범위를 만족하는 경우에 활물질층의 전체 바인더 함량을 증가시키지 않으면서 활물질층과 집전체간의 결합력을 높일 수 있고, 활물질의 탈리 현상이 방지되고, 저항 특성이 개선되는 음극을 제공할 수 있다.

[64] 본 발명의 음극의 활물질층에서, 상기 상층 영역과 상기 하층 영역의 중량비(단위면적당 중량비, 로딩양비)는 1:1.04 내지 1:9이고, 본 발명의 일 구현예에서는 1:1.65 내지 1:9, 또는 1:1.67 내지 1:9, 또는 1:3 내지 1:9, 또는 1:3.71 내지 1:9, 또는 1:7 내지 1:9일 수 있고, 또는 1:1.04 이상, 1:1.65 이상, 1:1.67 이상, 1:3 이상, 1:3.71 이상, 1:7 이상, 1:9 이하, 1:7 이하, 1:3.71 이하, 1:3 이하, 1:1.67 이하일 수 있다.

[65] 이때, 상기 상층 영역과 하층 영역의 중량비가 이러한 범위를 만족하는 경우에 활물질층의 전체 바인더 함량을 증가시키지 않으면서 활물질층과 집전체간의 결합력을 높일 수 있고, 활물질의 탈리 현상이 방지되고, 저항 특성이 개선되는 음극을 제공할 수 있다.

[66] 상기 상층 영역에서 제2 바인더의 중량%에 대한 상기 하층 영역에서 제1 바인더의 중량%의 비율, 즉 (하층 영역에서 제1 바인더의 중량%)/(상층 영역에서 제2 바인더의 중량%)은 1.1 내지 20, 또는 1.2 내지 15, 또는 1.5 내지 10, 또는 1.5 내지 2.2일 수 있다.

[67] 이때, 상기 상층 영역에서 제2 바인더의 중량%에 대한 상기 하층 영역에서 제1 바인더의 중량%의 비율이 이러한 범위를 만족하는 경우에 활물질층의 전체 바인더 함량을 증가시키지 않으면서 활물질층과 집전체간의 결합력을 높일 수 있고, 활물질의 탈리 현상이 방지되고, 저항 특성이 개선되는 음극을 제공할 수 있다.

[68] 본 발명의 일 구현예에서, 활물질층을 형성하는 기재로 사용되는 음극용 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

[69] 상기 집전체의 두께는 특별히 제한되지는 않으나, 통상적으로 적용되는 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있다.

[70] 상기 제1 바인더 및 제2 바인더로는 각각 독립적으로 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HEP),

폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenefluoride),
 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),
 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리메타크릴산(polymethacrylic acid), 폴리비닐알코올,
 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌,
 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 스티렌 부티렌 고무(SBR), 불소 고무, 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 1종 또는 2종 이상으로 사용될 수 있다. 있고, 이때, 상기 제1 바인더 및 제2 바인더는 1종 또는 2종 이상의 고분자를 사용할 수 있다.

- [71] 본 발명의 일 구현예에서는 상기 제1 바인더 및 제2 바인더로는 각각 스티렌 부티렌 고무(SBR)와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 함께 사용할 수 있다.
- [72] 상기 제1 바인더 및 제2 바인더 중에서 슬러리의 점도를 증가시켜서 슬러리의 분산 안정화에 기여하는 역할을 하는 고분자는 증점제로 불릴 수 있다.
- [73] 상기 제1 바인더 및 제2 바인더 중에서 이러한 증점제 역할을 하는 고분자로는 카르복시메틸셀룰로오스, 전분, 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리비닐알코올 등이 있다.
- [74] 이러한 증점제 중에서는 다른 바인더 없이 단독으로 사용되어 활물질층 내에서의 결착제 역할 및 슬러리의 분산 안정화를 위한 증점제 역할을 동시에 하는 예(폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 폴리비닐알코올 등)들도 있고, 다른 바인더와 함께 사용되어 슬러리의 분산 안정성 측면에서 더 기여하는 예(카르복시메틸셀룰로오스, 전분 등)들도 있을 수 있다.
- [75] 상기 바인더 중에서 슬러리 분산 안정화에 기여하는 증점제를 구별하는 방법으로는, 복수의 바인더들을 동일한 함량으로 용매에 각각 용해하여 용액을 제조했을 때, 상대적으로 점도가 높은 용액에 사용된 바인더를 점도가 낮은 용액에 사용된 바인더와 대비하여 증점제 역할도 하는 것으로 구별할 수 있다.
- [76] 또는 슬러리에 사용되는 분산매와 바인더의 용액을 슬러리와 동일한 농도로 제조하였을 때, 그 용액의 점도가 소정 값 이상으로 증가되었을 때, 이때 바인더는 증점제 역할도 하는 것으로 구별할 수 있다.
- [77] 상기 활물질층은 선택적으로 도전제를 더 포함할 수 있다. 상기 도전제로는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [78] 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [79] 제1 활물질, 제1 바인더, 및 제1 분산매를 포함하는 하층용 슬러리와, 제2

- 활물질, 제2 바인더, 및 제2 분산매를 포함하는 상층용 슬러리를 준비하는 단계;
- [80] 음극 집전체의 일면에 상기 하층용 슬러리를 코팅하고, 동시에 또는 소정의 시간차를 두고 상기 코팅된 하층용 슬러리 위에 상기 상층용 슬러리를 코팅하는 단계; 및
- [81] 상기 코팅된 하층용 슬러리 및 상층용 슬러리를 동시에 건조하여 활물질층을 형성하는 단계;를 포함하고,
- [82] 상기 하층용 슬러리의 고형분에서 제1 바인더 고분자의 중량%가 상기 상층용 슬러리의 고형분에서 제2 바인더 고분자의 중량% 보다 크고,
- [83] 상기 코팅된 하층용 슬러리 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 두께비가 1:1.04 내지 1:9이고, 상기 코팅된 하층용 슬러리의 고형분 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 고형분의 중량비가 1:1.04 내지 1:9인 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법이 제공된다.
- [84] 상기 하층용 슬러리와 상층용 슬러리에 포함되는 활물질(제1 활물질, 제2 활물질), 바인더(제1 바인더, 제2 바인더)는 전술한 바와 같다.
- [85] 상기 분산매인 제1 분산매 및 제2 분산매는 각각 독립적으로 N-메틸피롤리돈, 아세톤, 물 등을 사용할 수 있다.
- [86] 이때, 본 발명의 음극의 활물질층의 하층 영역은 상기 코팅된 하층용 슬러리로부터 유래되어 형성되고, 본 발명의 음극의 활물질층의 상층 영역은 상기 상층용 슬러리로부터 유래되어 형성된다.
- [87] 상기 하층용 슬러리를 코팅하고, 동시에 또는 소정의 시간차를 두고 상기 하층용 슬러리 위에 상기 상층용 슬러리를 코팅하고, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 소정의 시간차는 0.6초 이하, 또는 0.02초 내지 0.6초, 또는 0.02초 내지 0.06초, 또는 0.02초 내지 0.03초의 시간차일 수 있다. 이와 같이 상기 하층용 슬러리와 상층용 슬러리의 코팅시에 시간차가 발생하는 것은 코팅 장비에 기인하는 것이므로, 상기 하층용 슬러리와 상층용 슬러리를 동시에 코팅하는 것이 더 바람직할 수 있다. 상기 하층용 슬러리 상에 상층용 슬러리를 코팅하는 방법은 이중 슬롯 다이(double slot die), 등의 장치를 이용할 수 있다.
- [88] 상기 활물질층을 형성하는 단계에서, 건조 단계 이후 활물질층을 압연시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 이때, 압연은 롤 프레싱(roll pressing)와 같이 당업 분야에서 통상적으로 사용되는 방법에 의해 수행될 수 있으며, 예컨대, 1 내지 20 MPa의 압력 및 15 내지 30°C의 온도에서 수행될 수 있다.
- [89] 본 발명에서, 상기 코팅된 하층용 슬러리 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 두께비는 1:1.04 내지 1:9이고, 본 발명의 일 구현예에서는 1:1.65 내지 1:8.96, 또는 1:1.653 내지 1:8.95, 또는 1:3.672 내지 1:8.96, 일 수 있고, 1:1.65 이상, 1:2.99 이상, 1:3.67 이상, 1:6.97 이상, 1:8.96 이하, 1:6.97 이하, 1:3.67 이하, 1:2.99 이하일 수 있다.
- [90] 이때, 상기 코팅된 하층용 슬러리 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 두께는 슬롯 다이의 유량 펌프의 rpm, 코팅롤의 속도, 코팅갭 (각각 다이 끝단과 기재간의

사이)를 통하여 제어될 수 있다. 두께의 비는 유량 펌프의 rpm과 코팅 갭을 통하여 제어될 수 있다.

[91] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 코팅된 하층용 슬러리의 두께는 4 내지 $147.1\mu\text{m}$, 또는 20 내지 $75\mu\text{m}$ 일 수 있고, 상기 코팅된 상층용 슬러리의 두께는 20.4 내지 $270\mu\text{m}$, 또는 124 내지 $179\mu\text{m}$ 일 수 있다.

[92] 이때, 상기 코팅된 하층용 슬러리와 코팅된 상층용 슬러리의 두께의 비가 이러한 범위를 만족하는 경우에 활물질층의 전체 바인더 함량을 증가시키지 않으면서 활물질층과 집전체간의 결합력을 높일 수 있고, 활물질의 탈리 현상이 방지되고, 저항 특성이 개선되는 음극을 제공할 수 있다.

[93] 본 발명에서, 상기 코팅된 하층용 슬러리의 고형분 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 고형분의 중량비는 1:1.04 내지 1:9이고, 본 발명의 일 구현예에서는 1:1.65 내지 1:9, 또는 1:1.666 내지 1:9, 또는 1:3 내지 1:9, 또는 1:3.705 내지 1:9일 수 있다.

[94] 이때, 상기 코팅된 하층용 슬러리의 고형분 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 고형분의 중량비가 이러한 범위를 만족하는 경우에 활물질층의 전체 바인더 함량을 증가시키지 않으면서 활물질층과 집전체간의 결합력을 높일 수 있고, 활물질의 탈리 현상이 방지되고, 저항 특성이 개선되는 음극을 제공할 수 있다.

[95] 상기 코팅된 상층용 슬러리의 고형분 중 제2 바인더의 중량%에 대한 상기 코팅된 하층용 슬러리의 고형분 중 제1 바인더의 중량%의 비율 ((하층용 슬러리의 고형분 중 제1 바인더의 중량%)/(상층용 슬러리의 고형분 중 제1 바인더의 중량%))은 1.1 내지 20, 또는 1.2 내지 15, 또는 1.2 내지 10, 또는 1.5 내지 2.2일 수 있다.

[96] 이때, 상기 상층용 슬러리의 고형분 중 제2 바인더의 중량%에 대한 상기 하층용 슬러리의 고형분 중 제1 바인더의 중량%의 비율이 이러한 범위를 만족하는 경우에 활물질층의 전체 바인더 함량을 증가시키지 않으면서 활물질층과 집전체간의 결합력을 높일 수 있고, 활물질의 탈리 현상이 방지되고, 저항 특성이 개선되는 음극을 제공할 수 있다.

[97] 본 발명의 또 다른 일 구현예는 상기와 같이 제조된 음극을 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다. 구체적으로, 상기 리튬 이차전지는 양극, 상술한 바와 같은 음극, 및 그 사이에 개재된 세퍼레이터를 포함하는 전극조립체에 리튬염 함유 전해질을 주입하여 제조될 수 있다.

[98] 상기 양극은 양극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 집전체에 직접 코팅하거나, 별도의 지지체 상에 캐스팅하고 이 지지체로부터 박리시킨 양극 활물질 필름을 금속 집전체에 라미네이션하여 양극을 제조할 수 있다.

[99] 양극에 사용되는 활물질로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 및 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ (M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로

독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $0 < x+y+z \leq 1$ 임)로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 활물질 입자 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

- [100] 한편, 도전제, 바인더 및 용매는 상기 음극 제조시에 사용된 것과 동일하게 사용될 수 있다.
- [101] 상기 세퍼레이터는 종래 세퍼레이터로 사용되는 통상적인 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 필름을 단독 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있다. 또한, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다. 상기 세퍼레이터는 세퍼레이터 표면에 세라믹 물질이 얇게 코팅된 안정성 강화 세퍼레이터(SRS, safety reinforced separator)을 포함할 수 있다. 이외에도 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [102] 상기 전해액은 전해질로서 리튬염 및 이를 용해시키기 위한 유기용매를 포함한다.
- [103] 상기 리튬염은 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다.
- [104] 상기 전해액에 포함되는 유기 용매로는 통상적으로 사용되는 것들이면 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디메틸술폭사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌카보네이트, 술포란, 감마-부티로락톤, 프로필렌설파이트 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [105] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [106] 선택적으로, 본 발명에 따라 저장되는 전해액은 통상의 전해액에 포함되는 과충전 방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

- [107] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 세퍼레이터를 배치하여 전극 조립체를 형성하고, 상기 전극 조립체를 예를 들어, 파우치, 원통형 전지 케이스 또는 각형 전지 케이스에 넣은 다음, 전해질을 주입하면 이차전지가 완성될 수 있다. 또는 상기 전극 조립체를 적층한 다음, 이를 전해액에 함침시키고, 얻어진 결과물을 전지 케이스에 넣어 밀봉하면 리튬 이차전지가 완성될 수 있다.
- [108] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지는 스택형, 권취형, 스택 앤 폴딩형 또는 케이בל형일 수 있다.
- [109] 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. 상기 중대형 디바이스의 바람직한 예로는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 전력 저장용 시스템 등을 들 수 있으며, 특히 고출력이 요구되는 영역인 하이브리드 전기자동차 및 신재생 에너지 저장용 배터리 등에 유용하게 사용될 수 있다.
- [110] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [111] 실시예 1: 음극 및 리튬 이차전지의 제조
- [112] <음극의 제조>
- [113] 제1 음극 활물질로 평균 구형화도가 0.95인 천연 흑연 9.45 중량부와 평균 구형화도가 0.9인 인조 흑연 85.05 중량부, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 1.0 중량부, 제1 바인더로 스티렌부타디엔 러버(SBR) 3 중량부와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부, 제1 분산매로 물을 혼합하여 46.0%의 고형분율을 갖는 하층용 슬러리를 준비하였다.
- [114] 제2 음극 활물질로 평균 구형화도가 0.95인 천연 흑연 9.60 중량부와 평균 구형화도가 0.9인 인조 흑연 86.40 중량부, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 1.0 중량부, 제2 바인더로 스티렌부타디엔 러버(SBR) 1.5 중량부와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부, 제2 분산매로 물을 혼합하여 46.0%의 고형분율을 갖는 상층용 슬러리를 준비하였다.
- [115] 이중 슬롯 다이를 이용하여, 두께가 10 μ m의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막의 일면에 상기 하층용 슬러리를 코팅하고, 동시에 상기 하층용 슬러리 위에 상기 상층용 슬러리를 코팅하였다.
- [116] 이후, 열풍 오븐이 구비된 건조 장치를 이용하고, 상기 코팅된 하층용 슬러리 및 상층용 슬러리를 동시에 건조하여 상기 음극 집전체의 일면 상에 위치하는 하층 영역 및 상기 하층 영역 상에 위치하는 상층 영역을 구비하는 활물질층을

형성하였다. 이때, 상기 건조 장치의 건조실은 슬러리 코팅된 집전체가 처음 진입하게 되는 제1 건조 구역부터 제10 건조 구역까지 10개의 건조 구간을 가졌다. 이렇게 형성된 상부 및 하부 활물질층을 동시에 롤 프레싱(roll pressing) 방식으로 압연하여, 상층/하층의 이중층 구조의 활물질층을 구비한 음극을 제조하였다.

[117] 상기 건조 장치의 제1 내지 제10 건조 구역의 열풍 온도 조건은 하기 표 1에 기재하였다.

[118] [표1]

열풍온도(°C)									
제1 건조구 역	제2 건조구 역	제3 건조구 역	제4 건조구 역	제5 건조구 역	제6 건조구 역	제7 건조구 역	제8 건조구 역	제9 건조구 역	제10 건조구 역
130	110	70	70	70	70	70	70	60	50

[119] 이때, 음극활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비(로딩양비)는 하기 표 2에 각각 기재하였다.<양극의 제조>

[120] 양극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$ (NCM-622), 도전재로 카본블랙(carbon black) 및 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 96:2:2의 중량비로 용매인 N-메틸피롤리돈(NMP)에 첨가하여, 양극활물질 슬러리를 준비하였다. 상기 슬러리를 두께 15 μm 의 알루미늄 집전체의 일면에 코팅하고, 상기 음극과 동일한 조건으로 건조 및 압연을 수행하여 양극을 제조하였다. 이때, 양극활물질층의 건조 중량기준으로 로딩양은 28.1 mg/cm²이었다.

[121] <리튬 이차전지의 제조>

[122] 에틸렌 카보네이트(EC), 디메틸카보네이트(DMC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)를 1:2:1(부피비)의 조성으로 혼합한 유기 용매에 LiPF_6 를 1.0M의 농도가 되도록 용해시켜 비수성 전해액을 제조하였다.

[123] 상기에서 제조된 양극과 음극 사이에 폴리올레핀 세퍼레이터를 개재시키고, 이를 파우치 셀에 내장 한 후 상기 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[124] 실시예 2: 음극 및 리튬 이차전지의 제조

[125] 음극활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비(로딩양비)를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[126] 실시예 3: 음극 및 리튬 이차전지의 제조

[127] 음극활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비(로딩양비)를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을

제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[128] 실시예 4: 음극 및 리튬 이차전지의 제조

[129] 음극활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비(로딩양비)를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[130] 실시예 5: 음극 및 리튬 이차전지의 제조

[131] 제1 음극 활물질로 평균 구형화도가 0.95인 천연 흑연 9.35 중량부와 평균 구형화도가 0.9인 인조 흑연 84.15 중량부, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 1.0 중량부, 제1 바인더로 스티렌부타디엔 러버(SBR) 4 중량부와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부, 제1 분산매로 물을 혼합하여 46.0%의 고형분율을 갖는 하층용 슬러리를 준비하였다.

[132] 제2 음극 활물질로 평균 구형화도가 0.95인 천연 흑연 9.65 중량부와 평균 구형화도가 0.9인 인조 흑연 86.85 중량부, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 1.0 중량부, 제2 바인더로 스티렌부타디엔 러버(SBR) 1.0 중량부와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부, 제2 분산매로 물을 혼합하여 46.0%의 고형분율을 갖는 상층용 슬러리를 준비하였다.

[133] 상기 준비된 하층용 슬러리와 상층용 슬러리를 사용하고, 음극활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비(로딩양비)를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[134]

[135] 실시예 6: 음극 및 리튬 이차전지의 제조

[136] 제1 음극 활물질로 평균 구형화도가 0.95인 천연 흑연 9.35 중량부와 평균 구형화도가 0.9인 인조 흑연 84.15 중량부, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 1.0 중량부, 제1 바인더로 스티렌부타디엔 러버(SBR) 4 중량부와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부, 제1 분산매로 물을 혼합하여 46.0%의 고형분율을 갖는 하층용 슬러리를 준비하였다.

[137] 제2 음극 활물질로 평균 구형화도가 0.95인 천연 흑연 9.72 중량부와 평균 구형화도가 0.9인 인조 흑연 87.48 중량부, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 1.0 중량부, 제2 바인더로 스티렌부타디엔 러버(SBR) 0.3 중량부와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부, 제2 분산매로 물을 혼합하여 46.0%의 고형분율을 갖는 상층용 슬러리를 준비하였다.

[138] 상기 준비된 하층용 슬러리와 상층용 슬러리를 사용하고, 음극활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비(로딩양비)를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[139]

[140] 실시예 7: 음극 및 리튬 이차전지의 제조

- [141] 제1 음극 활물질로 평균 구형화도가 0.95인 천연 흑연 9.35 중량부와 평균 구형화도가 0.9인 인조 흑연 84.15 중량부, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 1.0 중량부, 제1 바인더로 스티렌부타디엔 러버(SBR) 4 중량부와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부, 제1 분산매로 물을 혼합하여 46.0%의 고형분율을 갖는 하층용 슬러리를 준비하였다.
- [142] 제2 음극 활물질로 평균 구형화도가 0.95인 천연 흑연 9.729 중량부와 평균 구형화도가 0.9인 인조 흑연 87.561 중량부, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 1.0 중량부, 제2 바인더로 스티렌부타디엔 러버(SBR) 0.21 중량부와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부, 제2 분산매로 물을 혼합하여 46.0%의 고형분율을 갖는 상층용 슬러리를 준비하였다.
- [143] 상기 준비된 하층용 슬러리와 상층용 슬러리를 사용하고, 음극활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비(로딩양비)를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [144]
- [145] 비교예 1: 음극 및 리튬 이차전지의 제조
- [146] 음극활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비(로딩양비)를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [147] 비교예 2: 음극 및 리튬 이차전지의 제조
- [148] 음극활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비(로딩양비)를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [149] 비교예 3: 음극 및 리튬 이차전지의 제조
- [150] 음극활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비(로딩양비)를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [151] 비교예 4: 음극 및 리튬 이차전지의 제조
- [152] 음극활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비(로딩양비)를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [153] 비교예 5: 음극 및 리튬 이차전지의 제조
- [154] 제1 음극 활물질로 평균 구형화도가 0.95인 천연 흑연 9.35 중량부와 평균 구형화도가 0.9인 인조 흑연 84.15 중량부, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 1.0 중량부, 제1 바인더로 스티렌부타디엔 러버(SBR) 4 중량부와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부, 제1 분산매로 물을 혼합하여 46.0%의 고형분율을 갖는 하층용 슬러리를 준비하였다.
- [155] 제2 음극 활물질로 평균 구형화도가 0.95인 천연 흑연 9.731 중량부와 평균

구형화도가 0.9인 인조 흑연 87.579 중량부, 도전재로 카본 블랙(carbon black) 1.0 중량부, 제2 바인더로 스티렌부타디엔 러버(SBR) 0.19 중량부와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1.5 중량부, 제2 분산매로 물을 혼합하여 46.0%의 고형분율을 갖는 상층용 슬러리를 준비하였다.

- [156] 상기 준비된 하층용 슬러리와 상층용 슬러리를 사용하고, 음극활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비(로딩양비)를 하기 표 2에 기재된 바와 같이 변경한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[157]

[158] 음극 / 이차전지의 특성 평가

[159] (1) 음극의 접착력 평가

- [160] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 음극의 접착력을 측정하고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

- [161] 음극의 접착력의 측정방법은 다음과 같다.

- [162] 제조된 음극을 20mm X 200mm(폭X길이)의 크기로 재단하여 음극 샘플을 준비하였다. 유리판 위에 양면 접착 테이프를 붙이고 준비된 음극 샘플의 활물질층 표면이 접착테이프와 접착되도록 붙이고, 2kg의 롤러로 유리판 상에 접착된 음극 샘플 위를 10회 왕복하면서 눌러주어 음극 샘플이 유리판에 견고하게 고정되도록 하였다. 이 후, 접착된 음극 샘플의 말단부를 UTM 장비(LLOYD Instrument LF Plus)에 장착 후 측정 속도 300mm/min으로 90도로 힘을 가해 활물질층과 집전체가 박리되는데 필요한 힘을 측정하였다. 이때, 측정거리는 5cm였고, 5cm 측정 길이 중에 최초 측정시부터 1cm까지의 접착력 측정값 데이터는 제외하고, 1cm부터 5cm까지의 측정 길이 동안 측정된 접착력의 평균을 계산하여 해당 음극의 접착력으로 정의하였다.

[163] 이차전지의 저항 측정

- [164] 실시예 1 내지 7 및 비교예 1 내지 5에서 제조된 이차전지 (가로X세로 = 4X4 cm로 제작)를, 섭씨 25도의 상온에서 4.25V의 1C CC/CV 모드로 충전하여 SOC 50에서 30초간 2.5C에 해당하는 전류로 인가후의 전압으로부터 방전저항을 계산하여 하기 표 2에 나타내었다.

[165] [표2]

		단위면적 당 중량 (로딩양) (g/cm ²)		중량비	활물질 층 두께 (건조후) (μ m)	두께비	코팅된 슬러리 두께 (μ m)	슬러리 두께비	접착력 (gf/20m m)	저항 (moh m)
		전체	상층/ 하층							
비 교 예 1	상 층	400	200	1:1	100	1:1	130.61	1:1	22.10	1.56
	하 층		200		100		131.22			
실 시 예 1	상 층	400	250	1:1.67	124	1:1.65	163.27	1:1.66	22.20	1.52
	하 층		150		75		98.42			
실 시 예 2	상 층	400	300	1:3	149	1:2.98	195.92	1:2.99	21.78	1.491
	하 층		100		50		65.61			
실 시 예 3	상 층	400	350	1:7	174	1:6.96	228.57	1:6.97	22.00	1.475
	하 층		50		25		32.81			
실 시 예 4	상 층	400	360	1:9	179	1:8.95	235.11	1:8.96	22.30	1.47
	하 층		40		20		26.24			
비 교 예 2	상 층	400	362	1:9.53	180	1:9.47	236.41	1:9.48	21.67	1.47
	하 층		38		19		24.93			

비 교 예 3	상 층	400	190	1:0.90	95	1:0.913	124.08	1:0.90	22.30	1.572
	하 층		210		104		137.78			
실 시 예 5	상 층	400	315	1:3.71	157	1:3.78	205.40	1:3.67	31.30	1.465
	하 층		85		42		55.94			
비 교 예 4	상 층	400	190	1:0.90	95	1:0.913	123.89	1:0.90	31.10	1.62
	하 층		210		104		138.21			
실 시 예 6	상 층	400	250	1:1.67	125.0	1:1.68	166.45	1:1.68	28.4	1.517
	하 층		150		74.2		98.8			
실 시 예 7	상 층	400	250	1:1.67	124.8	1:1.68	166.14	1:1.68	28.1	1.505
	하 층		150		74.2		98.8			
비 교 예 5	상 층	400	250	1:1.67	124.9	1:1.68	166.34	1:1.68	27.2	1.633
	하 층		150		74.2		98.8			

- [166] 상기 표 2를 참조하면, 음극 활물질층의 하층 영역 및 상층 영역의 두께비가 1:1.04 내지 1:9이고, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비가 1:1.04 내지 1:9를 만족하는 실시예 1 내지 7의 음극과 이러한 음극을 채용한 이차전지가 비교예 1 내지 5와 비교하여 이차전지의 저항이 크게 감소하여 저항 특성이 개선되면서 동시에 음극의 활물질층과 집전체 간의 접착력이 향상된 것을 확인할 수 있었다. 특히, 비교예 5의 음극의 경우에 상층 영역의 바인더 고분자의 함량이 작음에 따라, 상층 영역 중 일부 구간에서의 제2 활물질 간의 접착력이 저하되고, 그 결과 비교예 5의 음극을 채용한 이차전지의 초기 충방전 시에 낮은 접착력을 갖는 제2 활물질 간에 접촉 손실(contact loss)가 발생하여 저항이 증가한 것으로 파악된다.

청구범위

- [청구항 1] 음극 집전체; 및
 상기 음극 집전체의 적어도 일면 상에 위치하고, 제1 활물질 및 제1 바인더를 포함하는 하층 영역, 및 상기 하층 영역 상에 위치하고 제2 활물질 및 제2 바인더를 포함하는 상층 영역을 구비하는 활물질층;을 포함하고,
 상기 하층 영역에서 바인더 고분자의 중량%가 상기 상층 영역에서 바인더 고분자의 중량% 보다 크고,
 상기 하층 영역 및 상층 영역의 두께비가 1:1.04 내지 1:9이고, 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비가 1:1.04 내지 1:9인 것을 특징으로 하는 음극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 두께비가 1:1.65 내지 1:8.96인 것을 특징으로 하는 음극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 하층 영역 및 상기 상층 영역의 중량비가 1:1.65 내지 1:9인 것을 특징으로 하는 음극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 상층 영역에서 제2 바인더의 중량%에 대한 상기 하층 영역에서 제1 바인더의 중량%의 비율이 1.1 내지 20인 것을 특징으로 하는 음극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 제1 활물질 및 제2 활물질이 각각 독립적으로 인조흑연, 천연흑연, 하드 카본, 소프트 카본, 흑연화탄소 섬유, 흑연화 메조카본마이크로비드, 석유코크스, 수지소성체, 탄소섬유, 열분해 탄소, Si, SiO_x(0<x≤2)로 표시되는 규소산화물, 리튬타타늄산화물(LTO), 리튬 금속, 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극.
- [청구항 6] 제1 활물질, 제1 바인더, 및 제1 분산매를 포함하는 하층용 슬러리와, 제2 활물질, 제2 바인더, 및 제2 분산매를 포함하는 상층용 슬러리를 준비하는 단계;
 음극 집전체의 일면에 상기 하층용 슬러리를 코팅하고, 동시에 또는 소정의 시간차를 두고 상기 코팅된 하층용 슬러리 위에 상기 상층용 슬러리를 코팅하는 단계; 및
 상기 코팅된 하층용 슬러리 및 상층용 슬러리를 동시에 건조하여 활물질층을 형성하는 단계;를 포함하고,
 상기 하층용 슬러리의 고형분에서 제1 바인더 고분자의 중량%가 상기 상층용 슬러리의 고형분에서 제2 바인더 고분자의 중량% 보다 크고,
 상기 코팅된 하층용 슬러리 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 두께비가

1:1.04 내지 1:9이고, 상기 코팅된 하층용 슬러리의 고형분 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 고형분의 중량비가 1:1.04 내지 1:9인 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

[청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 코팅된 하층용 슬러리 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 두께비가 1:1.65 내지 1:8.96인 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

[청구항 8] 제6항에 있어서,
상기 코팅된 하층용 슬러리의 고형분 및 상기 코팅된 상층용 슬러리의 고형분의 중량비가 1:1.65 내지 1:9인 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

[청구항 9] 제6항에 있어서,
상기 코팅된 상층용 슬러리의 고형분 중 제2 바인더의 중량%에 대한 상기 코팅된 하층용 슬러리의 고형분 중 제1 바인더의 중량%의 비율이 1.1 내지 20인 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

[청구항 10] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 음극을 포함하는 리튬 이차전지.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/020085

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/139**(2010.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)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 4/13(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/139(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: 음극(negative electrode), 바인더 함량(binder amount), 다층(multi-layer), 접착력 (adhesion), 두께(thickness), 고형분(solid content), 로딩양(loading amount)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2019-0134021 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 04 December 2019 (2019-12-04) See claims 1, 6, 8 and 14; and example 1.	1-5,10
Y		6-9
Y	KR 10-2053063 B1 (LG CHEM, LTD.) 06 December 2019 (2019-12-06) See paragraphs [0034] and [0035]; and example 5.	6-9
X	KR 10-2017-0111743 A (LG CHEM, LTD.) 12 October 2017 (2017-10-12) See claims 1, 11 and 12; paragraph [0127]; example 1; and table 1.	1-5,10
X	KR 10-2013-0116028 A (LG CHEM, LTD.) 22 October 2013 (2013-10-22) See claims 1-4, 6-8, 11, 18 and 19; paragraph [0021]; and example 1.	1-5,10
X	KR 10-2014-0137660 A (LG CHEM, LTD.) 03 December 2014 (2014-12-03) See claims 1, 2, 7-12 and 14-17; paragraphs [0037] and [0038]; and example 1.	1-5,10



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

22 April 2022

Date of mailing of the international search report

22 April 2022

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
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2021/020085

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0134021	A	04 December 2019	KR	10-2264699	B1	11 June 2021
KR	10-2053063	B1	06 December 2019	CN	108701810	A	23 October 2018
				CN	108701810	B	16 July 2021
				EP	3399576	A1	07 November 2018
				EP	3399576	B1	04 November 2020
				KR	10-2018-0040268	A	20 April 2018
				PL	3399576	T3	19 April 2021
				US	10910639	B2	02 February 2021
				US	2019-0027740	A1	24 January 2019
				WO	2018-070703	A1	19 April 2018
KR	10-2017-0111743	A	12 October 2017	KR	10-2111480	B1	15 May 2020
KR	10-2013-0116028	A	22 October 2013	KR	10-1527748	B1	12 June 2015
KR	10-2014-0137660	A	03 December 2014	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i																				
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/13(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/139(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: 음극(negative electrode), 바인더 함량(binder amount), 다층(multi-layer), 접착력(adhesion), 두께(thickness), 고형분(solid content), 로딩양(loading amount)																				
C. 관련 문헌 <table border="1"> <thead> <tr> <th>카테고리*</th> <th>인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재</th> <th>관련 청구항</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2019-0134021 A (삼성에스디아이 주식회사) 2019.12.04 청구항 1, 6, 8, 14; 실시예 1</td> <td>1-5,10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>KR 10-2053063 B1 (주식회사 엘지화학) 2019.12.06 단락 [0034], [0035]; 실시예 5</td> <td>6-9</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2017-0111743 A (주식회사 엘지화학) 2017.10.12 청구항 1, 11, 12; 단락 [0127]; 실시예 1; 표 1</td> <td>1-5,10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2013-0116028 A (주식회사 엘지화학) 2013.10.22 청구항 1-4, 6-8, 11, 18, 19; 단락 [0021]; 실시예 1</td> <td>1-5,10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 10-2014-0137660 A (주식회사 엘지화학) 2014.12.03 청구항 1, 2, 7-12, 14-17; 단락 [0037], [0037]; 실시예 1</td> <td>1-5,10</td> </tr> </tbody> </table>			카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항	X	KR 10-2019-0134021 A (삼성에스디아이 주식회사) 2019.12.04 청구항 1, 6, 8, 14; 실시예 1	1-5,10	Y	KR 10-2053063 B1 (주식회사 엘지화학) 2019.12.06 단락 [0034], [0035]; 실시예 5	6-9	X	KR 10-2017-0111743 A (주식회사 엘지화학) 2017.10.12 청구항 1, 11, 12; 단락 [0127]; 실시예 1; 표 1	1-5,10	X	KR 10-2013-0116028 A (주식회사 엘지화학) 2013.10.22 청구항 1-4, 6-8, 11, 18, 19; 단락 [0021]; 실시예 1	1-5,10	X	KR 10-2014-0137660 A (주식회사 엘지화학) 2014.12.03 청구항 1, 2, 7-12, 14-17; 단락 [0037], [0037]; 실시예 1	1-5,10
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항																		
X	KR 10-2019-0134021 A (삼성에스디아이 주식회사) 2019.12.04 청구항 1, 6, 8, 14; 실시예 1	1-5,10																		
Y	KR 10-2053063 B1 (주식회사 엘지화학) 2019.12.06 단락 [0034], [0035]; 실시예 5	6-9																		
X	KR 10-2017-0111743 A (주식회사 엘지화학) 2017.10.12 청구항 1, 11, 12; 단락 [0127]; 실시예 1; 표 1	1-5,10																		
X	KR 10-2013-0116028 A (주식회사 엘지화학) 2013.10.22 청구항 1-4, 6-8, 11, 18, 19; 단락 [0021]; 실시예 1	1-5,10																		
X	KR 10-2014-0137660 A (주식회사 엘지화학) 2014.12.03 청구항 1, 2, 7-12, 14-17; 단락 [0037], [0037]; 실시예 1	1-5,10																		
☐ 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 2022년04월22일(22.04.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년04월22일(22.04.2022)																		
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373																		

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0134021 A	2019/12/04	KR 10-2264699 B1	2021/06/11
KR 10-2053063 B1	2019/12/06	CN 108701810 A	2018/10/23
		CN 108701810 B	2021/07/16
		EP 3399576 A1	2018/11/07
		EP 3399576 B1	2020/11/04
		KR 10-2018-0040268 A	2018/04/20
		PL 3399576 T3	2021/04/19
		US 10910639 B2	2021/02/02
		US 2019-0027740 A1	2019/01/24
		WO 2018-070703 A1	2018/04/19
KR 10-2017-0111743 A	2017/10/12	KR 10-2111480 B1	2020/05/15
KR 10-2013-0116028 A	2013/10/22	KR 10-1527748 B1	2015/06/12
KR 10-2014-0137660 A	2014/12/03	없음	