

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 7월 21일 (21.07.2016)



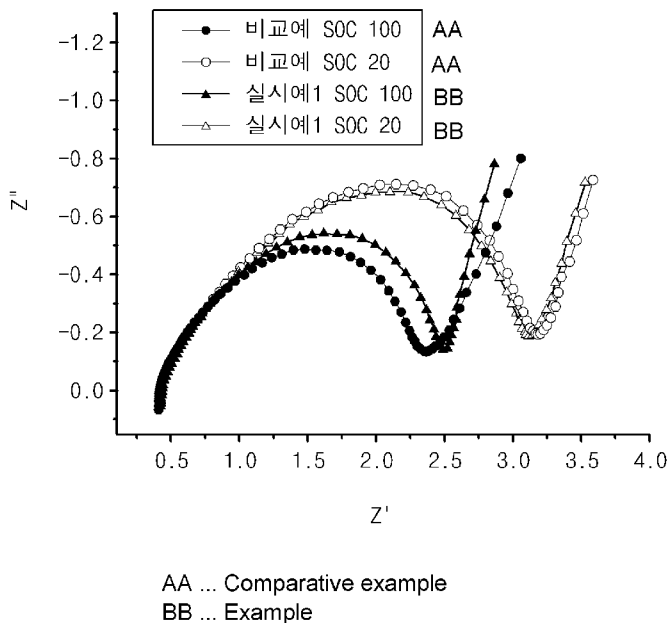
(10) 국제공개번호
WO 2016/114589 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/000359
- (22) 국제출원일: 2016년 1월 13일 (13.01.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0005960 2015년 1월 13일 (13.01.2015) KR
10-2016-0003822 2016년 1월 12일 (12.01.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김지연 (KIM, Ji Yeon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 이택수 (LEE, Taek Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 박준수 (PARK, Jun Soo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR). 최상훈 (CHOY, Sang Hoon); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학 기술연구원 내, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 태평양 (BAE, KIM & LEE IP GROUP); 06626 서울시 서초구 강남대로 343, 11층, 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, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING COMPOSITION FOR FORMING CATHODE OF LITHIUM SECONDARY BATTERY, CATHODE MANUFACTURED BY USING COMPOSITION, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭 : 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법, 및 이를 이용하여 제조한 양극 및 리튬 이차전지



(57) Abstract: The present invention provides a method for manufacturing a composition for forming a cathode of a lithium secondary battery, the cathode manufactured by using the composition, and the lithium secondary battery, the method comprising the steps of: preparing a first dispersion solution by firstly dispersing a conductive material and a dispersant in a solvent; preparing a second dispersion solution, by adding a powered binder to the first dispersion solution and secondly dispersing the same; and adding a cathode active material to the second dispersion solution and mixing same. The dispersibility-improved composition for forming the cathode of a lithium secondary battery can be manufactured by the manufacturing method, and when the cathode is manufactured by using the composition, the internal resistance of the battery is reduced and the output characteristics thereof can be improved.

(57) 요약서: 본 발명에서는 도전재와 분산제를 용매 중에서 1차 분산시켜 제1 분산액을 준비하는 단계, 상기 제1 분산액에 분말상의 바인더를 첨가하고 2차 분산시켜 제2 분산액을 준비하는 단계, 및 상기 제2 분산액에 양극활물질을 첨가하여 혼합하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법, 이를 이용하여 제조한 양극 및 리튬 이차전지를 제공한다. 상기 제조방법에 의해 분산성이 개선된 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물을 제조할 수 있고, 또 이를 이용하여 양극 제조시 전지의 내부저항을 감소시키고, 출력특성

을 향상시킬 수 있다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법, 및 이를 이용하여 제조한 양극 및 리튬 이차전지

기술분야

[1] 관련출원과의 상호인용

[2] 본 출원은 2015년 1월 13일자 한국특허출원 제2015-0005960호 및 2016년 1월 12일 한국특허출원 제2016-0003822호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국특허출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 기술분야

[4] 본 발명은 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법, 및 이를 이용하여 제조한 양극 및 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[6] 리튬 이차전지에 있어서, 양극은 양극활물질, 도전제, 및 바인더 등을 용매 중에서 일괄적으로 혼합하여 제조한 양극 형성용 조성물을 양극집전체에 도포 후 건조하여 제조된다.

[7] 그러나, 통상 양극활물질 및 도전제 등은 분말상으로 사용되기 때문에 용매에 일괄적으로 투입하여 혼합할 경우, 용매와의 혼화성이 낮아 조성물내 불균일하게 분산되게 된다. 그리고 이와 같이 양극활물질 및 도전제 등의 구성성분이 불균일하게 분산된 양극 형성용 조성물을 양극집전체에 도포하여 양극활물질층을 형성할 경우, 양극집전체에 대한 균일 도포가 어렵고, 그 결과로서 두께 균일성이 낮거나 또는 표면 결함을 갖는 양극활물질층이 형성되어 전지 성능 및 수명 특성을 저하시키게 된다.

[8] 또, 양극 형성용 조성물의 제조시 사용되는 도전제의 경우 통상 수십 나노미터(nm) 수준의 미립자이기 때문에, 응집력이 강하여, 용매에 분산시 도전제 미립자 간의 응집이 일어나기 쉽다. 이로 인해 양극 형성용 조성물내 도전제가 불균일하게 분산되기 쉽고, 그 결과로서 양극활물질층내 도전성이 불충분하게 된다.

[9] 또, 양극 형성용 조성물내 바인더의 불균일 분산이 발생할 경우, 양극 제조시 양극활물질층의 양극집전체에 대한 접착 강도에 불균일이 발생하게 되고, 그 결과로 양극활물질층이 양극집전체로부터 분리되어 박리되는 문제가 있다. 이 경우 전지의 성능 자체를 현저하게 저하시킬 뿐만 아니라, 전지의 수명특성을 단축시키는 원인이 된다.

- [10] 이에 따라 전지 성능 및 수명 특성 개선을 위해서는 우수한 특성을 갖는 전지 구성성분의 개발과 더불어 양극 형성용 조성물내 구성성분들의 균일 분산이 중요하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [11] 본 발명이 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는, 양극 형성용 조성물의 분산성 개선을 통해 전지의 내부저항 감소 및 출력특성을 향상시키고, 또 전극 전체에 걸쳐 접착력을 향상시킬 수 있는 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법, 및 이를 이용하여 제조한 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물을 제공하는 것이다.
- [12] 또, 본 발명이 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는, 상기한 제조방법에 의해 제조된 양극 형성용 조성물을 이용하여 제조한 리튬 이차전지용 양극을 제공하는 것이다.
- [13] 또, 본 발명이 해결하고자 하는 제3 기술적 과제는, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지, 전지모듈 및 전지팩을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [14] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따르면 도전재와 분산제를 용매 중에서 1차 분산시켜 제1분산액을 준비하는 단계; 상기 제1분산액에 분말상의 바인더를 첨가하고 2차 분산시켜 제2분산액을 준비하는 단계; 및 상기 제2분산액에 양극활물질을 첨가하여 혼합하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [15] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 양극 형성용 조성물의 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물을 제공한다.
- [16] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 양극 형성용 조성물을 이용하여 제조되며, 양극활물질, 도전재, 분말상 바인더 및 분산제를 포함하고, 상기 분말상 바인더는 양극활물질 및 도전재와 점 접촉하고 있는 것인 리튬 이차전지의 양극을 제공한다.
- [17] 아울러, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지, 전지모듈 및 전지팩을 제공한다.
- [18] 기타 본 발명의 실시예들의 구체적인 사항은 이하의 상세한 설명에 포함되어 있다.

발명의 효과

- [19] 본 발명에 따른 제조방법에 의해 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 비롯한 양극 형성용 조성물 구성 성분들의 분산성이 현저히 개선된 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물을 제조할 수 있고, 또 이를 이용하여 양극 제조시 전지의 내부저항을 감소시키고, 출력특성을 향상시킬 수 있다. 또 바인더의 제어를 통해 양극내 바인더가 균일 분산되도록 함으로써 바인더와 활물질간, 그리고 양극과

양극 집전체 간 접착력을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [20] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.
- [21] 도 1은 바인더와 양극활물질 표면의 수소 결합을 나타낸 모식도이다.
- [22] 도 2a 내지 2c는 비교예에서 제조한 양극에 대해 전계 방사형 전자 현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope, FE-SEM)을 이용하여 다양한 관찰배율로 관찰한 사진이다.
- [23] 도 3a 내지 3c는 실시예 1에서 제조한 양극에 대해 FE-SEM을 이용하여 다양한 관찰배율로 관찰한 사진이다.
- [24] 도 4는 실시예 1 및 비교예에서 제조한 리튬 이차전지에 대해 상온(25°C)에서의 저항 감소 효과를 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [25] 도 5는 실시예 1 및 비교예에서 제조한 리튬 이차전지에 대해 저온(10°C)에서의 저항 감소 효과를 관찰한 결과를 나타낸 그래프이다.
- [26] 도 6은 실시예 1 및 비교예에서 제조한 양극에 대한 접착력 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- [27] 도 7은 실시예 1 및 비교예에서 제조한 양극에 대한 면저항 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- [28] 도 8은 제조예 3-1 내지 3-6의 양극 형성용 조성물을 이용하여 제조한 양극에서의 위치에 따른 바인더와 활물질간의 접착력을 관찰한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [29] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [30] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.
- [31] 통상 양극의 제조시, 양극 형성용 조성물내 바인더의 균일 분산을 위하여 분말상의 양극활물질과 도전제를 용액상의 바인더와 혼합하여 제조한 슬러리 조성물을 사용하였다. 그러나, 이와 같이 바인더가 용매에 용해되어 사용될 경우, 바인더가 양극활물질과 도전제 입자의 외표면을 둘러싸게 된다. 그 결과 제조된 양극을 전해액에 침지시키더라도 양극활물질층내 존재하는 양극활물질 및 도전제가 전해액과 충분히 접촉하지 못하는 문제가 있다. 이를 해결하기 위해 분말상의 바인더를 사용하는 것이 제안되었으나, 분말상 바인더의 경우에는 양극 형성용 조성물내 불균일하게 분산되기 쉽고, 그 결과 양극집전체에 대한

양극활물질층의 접착력 저하 및 분리의 문제가 있다.

[32] 이에 대해 본 발명에서는 양극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 양극 형성용 조성물의 제조시, 분말상의 바인더를 사용하여 바인더가 양극활물질 및 도전재와 점 접촉을 하도록 함으로써, 종래 바인더가 양극활물질 및 도전재를 둘러싸 전해액과의 접촉을 방해하여 전지 특성을 저하시키는 것을 방지하고, 또 분산성이 낮은 도전재를 바인더 없이 분산제를 이용하여 선분산시킨 후, 분말상의 바인더 및 양극활물질을 순차로 투입하여 분산시킴으로써, 양극 형성용 조성물내 구성성분들의 분산성을 높여, 전지의 내부저항을 감소시키고, 출력특성을 향상시키며, 또 전극 전체에 걸쳐 접착력을 향상시킬 수 있다.

[33] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법은, 도전재와 분산제를 용매 중에서 1차 분산시켜 제1분산액을 준비하는 단계(단계 1); 상기 제1분산액에 분말상의 바인더를 첨가하고 2차 분산시켜 제2분산액을 준비하는 단계(단계 2); 및 상기 제2분산액에 양극활물질을 첨가하여 혼합하는 단계(단계 3)를 포함한다. 이하 각 단계별로 상세히 설명한다.

[34] (단계 1)

[35] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법에 있어서, 단계 1은 분산제를 이용하여 도전재를 용매 중에서 선분산시키는 단계이다.

[36] 상기 단계 1에 있어서, 상기 도전재는 양극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 이중에서도 전지 특성 개선 효과를 고려할 때 구체적인 예로 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연 휘스커, 탄산칼슘 휘스커, 이산화티탄 휘스커, 산화규소 휘스커, 탄화규소 휘스커, 붕산 알루미늄 휘스커, 붕산 마그네슘 휘스커, 티탄산 칼륨 휘스커, 질화 규소 휘스커, 실리콘 카바이드 휘스커, 알루미늄 휘스커 등의 침상 또는 가지상의 도전성 휘스커(Whisker); 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[37] 또, 상기 도전재는 평균입경(D_{50})이 10nm 내지 50nm인 것일 수 있다. 도전재의 평균입경(D_{50})이 10nm 이만이면 도전재 입자간 응집으로 인해 분산성이 저하될 우려가 있고, 또 평균입경(D_{50})이 50nm를 초과하면 비표면적의 감소로 도전 경로 형성이 용이하지 않아 양극활물질층내 도전성이 저하될 우려가 있다. 도전재의 입자 크기 제어에 따른 전지 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 도전재의 평균입경(D_{50})은 20 내지 40nm일 수 있다. 본 발명에 있어서, 도전재의 평균입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있다. 또 상기

도전재의 평균 입경(D_{50})은 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있으며, 보다 구체적으로는, 상기 도전재를 용액에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac MT 3000)에 도입하여 약 28 kHz의 초음파를 출력 60 W로 조사한 후, 측정 장치에 있어서의 입경 분포의 50% 기준에서의 평균 입경(D_{50})을 산출할 수 있다.

[38] 또, 상기 도전재는 상기한 평균 입경 범위를 충족하는 조건 하에서 양극활물질의 평균입경(D_{50})에 대해 60% 내지 80%의 입자크기를 갖는 것일 수 있다. 양극 형성용 조성물의 제조시 도전재와 양극활물질의 입자 크기의 차이가 클 경우 양극 형성용 조성물내 도전재와 양극활물질의 균일 분산이 어렵고, 양극활물질층내 도전재의 도전 경로 형성이 용이하지 않다. 이에 상기한 평균입경(D_{50}) 범위 내에서 양극활물질의 평균입경(D_{50}) 대비 60% 내지 80%의 입경을 가질 때 보다 우수한 전도성을 나타낼 수 있다. 도전재와 양극활물질의 입자 크기 차이 제어에 따른 효과의 현저함을 고려할 때 상기 도전재는 상기한 평균입경 범위를 충족하는 조건 하에서 양극활물질의 평균입경(D_{50})에 대해 60% 내지 70%의 입자크기를 갖는 것일 수 있다.

[39] 또, 상기 도전재의 비표면적은 $100\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 도전재의 비표면적이 넓을수록 양극활물질과의 접촉 면적이 증가하고, 그 결과로 양극활물질 입자 사이에 도전 경로의 형성이 용이하다. 그러나, 비표면적이 지나치게 클 경우, 구체적으로 $1000\text{m}^2/\text{g}$ 를 초과할 경우 벌키한 구조적 특징으로 인해 양극의 에너지 밀도가 저하될 우려가 있다. 반면, 도전재의 비표면적이 지나치게 작을 경우, 구체적으로 $100\text{m}^2/\text{g}$ 미만이면 양극활물질과의 접촉 면적 저하 및 도전재간 응집의 우려가 있다. 본 발명에 있어서, 도전재의 비표면적은 질소 흡착법에 의해 측정된 값(BET 비표면적)으로 정의할 수 있다.

[40] 또, 상기 도전재는 1 초과의 종횡비(aspect ratio)를 갖는 것일 수 있다.

[41] 본 발명에서 종횡비는 도전재 입자의 중심을 지나는 장축의 길이와 상기 장축에 수직하며, 입자의 중심을 지나는 단축의 길이, 즉 직경의 비(=장축의 길이/단축의 길이)를 나타내는 것으로, 종횡비가 1인 경우 구형을, 1보다 클 경우 섬유상과 같은 형태를 나타낸다. 본 발명에서 사용되는 도전재는 종횡비 1초과의 특이적 형태를 가짐으로써, 입자 사이의 공간에 탄성을 부여하고, 양극활물질층내 도전 경로를 용이하게 형성할 수 있다. 만약 도전재의 종횡비가 1 이하이면, 도전재의 길이 방향의 전자 도전성이 부족해져, 양극활물질간 전기적 도통을 유지하기 어렵고, 그 결과로 사이클 특성이 저하될 우려가 있다. 또 이와 같은 특이적 형태의 도전재 사용에 따른 효과의 현저함을 고려할 때 상기 도전재는 보다 구체적으로 1.2 내지 200의 종횡비, 보다 구체적으로는 1.2 내지 20의 종횡비를 갖는 것일 수 있다.

[42] 구체적으로 도전재 사용에 따른 개선효과의 현저함 및 양극 제조과정에서의 고온 건조 공정을 고려할 때 본 발명에서 사용가능한 상기 도전재는 탄소계 물질일 수 있으며, 보다 구체적으로는 종횡비 1 초과의 막대 형상의 탄소계

물질일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 중횡비 1 초과, 혹은 1.2 내지 200, 혹은 1.2 내지 20의 카본나노파이버(carbon nanofiber), 카본나노튜브(carbon nanotube) 및 카본나노로드(carbon nanorod)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함하는 것일 수 있다.

[43] 또, 상기 도전재는 양극활물질 100중량부에 대하여 1 내지 20중량부로 사용될 수 있다. 도전재의 함량이 1중량부 미만이면 도전재 사용에 따른 도전성 개선 및 그에 따른 사이클 특성 개선 효과가 미미할 우려가 있고, 20중량부를 초과하면 도전재와 전해액과의 반응이 증가하여 전지의 사이클 특성이 저하될 우려가 있다. 상기와 같은 물성을 갖는 도전재의 함량 제어에 따른 전지 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때 도전재는 보다 구체적으로 양극활물질 100중량부에 대하여 10 내지 20중량부로 사용될 수 있다.

[44] 한편, 상기한 도전재와 선분산되는 분산제는, 양극 형성용 조성물내 구성성분들, 특히 도전재의 분산성을 증가시키는 역할을 한다. 또 상기 분산제는 양극 형성용 조성물의 점도를 적절히 제어하는 증점제의 역할을 할 수도 있다.

[45] 상기 분산제는 통상 양극 형성용 조성물에 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 이 중에서도 전지 특성 개선효과를 고려할 때 구체적으로, 상기 분산제로는 셀룰로오스계 화합물, 폴리알킬렌옥사이드, 폴리비닐알코올, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세탈, 폴리비닐에테르, 폴리비닐설폰산, 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리비닐리덴플루오라이드, 키토산류, 전분, 아밀로즈(amylose), 폴리아크릴아마이드, 폴리-N-이소프로필아크릴아미드, 폴리-N,N-디메틸아크릴아미드, 폴리에틸렌이민, 폴리옥시에틸렌, 폴리(2-메톡시에톡시에틸렌), 폴리(아크릴아마이드-코-디알릴디메틸암모늄 클로라이드), 아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌(ABS) 폴리머, 아크릴로니트릴/스티렌/아크릴에스테르(ASA) 폴리머, 아크릴로니트릴/스티렌/아크릴에스테르(ASA) 폴리머와 프로필렌 카보네이트의 혼합물, 스티렌/아크릴로니트릴(SAN) 코폴리머, 또는 메틸메타크릴레이트/아크릴로니트릴/부타디엔/스티렌(MABS) 폴리머 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[46] 상기 분산제에 있어서, 상기 폴리알킬렌옥사이드는 구체적으로 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로필렌옥사이드, 또는 폴리에틸렌옥사이드-폴리프로필렌옥사이드 공중합체 등일 수 있다.

[47] 또, 상기 셀룰로오스계 화합물은 구체적으로 카르복시메틸 셀룰로오스, 하이드록시메틸 셀룰로오스, 하이드록시에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 셀룰로오스의 알코올 가용화 부틸레이트, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트, 셀룰로오스 부틸레이트, 시아노에틸 셀룰로오스, 메틸 셀룰로오스, 에틸 셀룰로오스, 하이드록시 에틸 셀룰로오스, 에틸 하이드록시 에틸 셀룰로오스, 니트로셀룰로오스, 카르복시 메틸 셀룰로오스, 카르복시 메틸 셀룰로오스 나트륨, 카르복시 메틸 셀룰로오스

암모늄, 하이드록시 에틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스 또는 하이드록시프로필 메틸 셀룰로오스 등일 수 있다.

- [48] 또, 상기 분산제가 셀룰로오스계 화합물일 경우, 상기 셀룰로오스계 화합물의 중량평균 분자량(Mw)은 2,000,000g/mol 내지 3,000,000g/mol일 수 있다. 상기 셀룰로오스계 화합물의 Mw가 2,000,000g/mol 미만이면 분산성 개선 효과가 미미할 수 있고, 3,000,000g/mol을 초과하면 전극 형성용 조성물의 제작시 공정상의 어려움 및 용량 저하의 우려가 있다. 분산제로서 셀룰로오스계 화합물의 중량평균 분자량 제어에 따른 전지 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 셀룰로오스계 화합물은 중량평균 분자량(Mw)은 2,500,000g/mol 내지 3,000,000g/mol인 것일 수 있다. 본 발명에 있어서, 중량평균 분자량(Mw)는 겔 투과 크로마토그래피(GPC)로 측정한 폴리스티렌 환산 중량 평균 분자량이다.
- [49] 보다 더 구체적으로, 상기 분산제는 상기한 중량평균 분자량 조건을 충족하는 카르복시메틸셀룰로오스일 수 있다.
- [50] 또, 상기 분산제는 양극활물질 100중량부에 대하여 0.1 내지 10중량부로 사용될 수 있다. 상기 분산제의 함량이 0.1 미만이면, 분산제 사용에 따른 개선효과가 미미하고, 10중량부를 초과할 경우, 과량의 분산제 사용으로 도전제 및 양극활물질의 함량이 상대적으로 낮아지게 되어 전지 특성이 저하될 우려가 있다. 상기와 같은 분산제의 함량 제어에 따른 전지 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때 분산제는 보다 구체적으로 양극활물질 100중량부에 대하여 5 내지 10중량부로 사용될 수 있다.
- [51] 또, 상기 도전제 및 분산제의 분산을 위한 용매는 통상 양극 형성용 조성물에 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적으로, 상기 용매로는 펜탄, 노말헥산, 옥탄, 사이클로펜탄 또는 사이클로헥산 등의 지방족 탄화수소계 용매; 벤젠, 톨루엔, 또는 크실렌 등의 방향족 탄화수소계 용매; 푸르푸랄(furfural) 등의 알데하이드계 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 사이클로펜타논 또는 사이클로헥사논 등의 케톤계 용매; 아세트산부틸, 아세트산에틸, 아세트산메틸, 부틸 프로피오네이트, 에틸렌글리콜 모노에틸에테르 아세테이트, 프로필렌글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트, 또는 3-메톡시부틸 아세테이트 에틸렌글리콜 디 아세테이트 등의 에스테르계 용매; 테트라하이드로푸란, 디옥산 또는 에틸렌글리콜 디 메틸 에테르 등의 에테르계 용매; 메탄올, 에탄올, 노말프로필알코올, 이소프로필알코올, 부틸 알코올, 옥틸 알코올, 사이클로헥산올, 알릴 알코올, 벤질알코올, 크레졸 또는 푸르푸릴 알코올 등의 알코올계 용매; 글리세롤, 에틸렌글리콜, 또는 디에틸렌글리콜 등의 폴리올계 용매; 에틸렌글리콜 모노메틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노 에틸 에테르, 에틸렌글리콜 모노부틸에테르프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르, 또는 디에틸렌글리콜 모노부틸에테르 등의 알코올 에테르계 용매; N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 또는 디메틸 포름 아마이드 등의 비프로톤성 극성 용매; 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘

이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

- [52] 상기 용매는 도전제 및 분산제의 분산을 위한 분산매로서 뿐만 아니라 이후 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조시 용매로도 사용된다. 이에 따라, 도전제 및 분산제의 분산성, 그리고 양극 형성용 조성물의 도포성 및 공정성을 고려하여 적절한 점도, 구체적으로는 1,000cps 내지 5,000cps의 점도를 갖도록 하는 양으로 포함될 수 있다. 본 발명에 있어서, 점도는 BM형 점도계(VISCOMETER, TOKIMEC 사제)를 사용하고, 25°C에서 측정한 값으로 정의된다.
- [53] 또, 상기 단계 1에서 상기한 도전제와 분산제를 용매 중에서 분산시키는 방법은, 통상의 혼합 또는 분산 방법에 따라 실시될 수 있다.
- [54] 구체적으로는, 호모게나이저, 비즈밀, 볼밀, 바스켓밀, 어트리션밀, 만능 교반기, 클리어 믹서 또는 TK믹서 등과 같은 혼합 또는 분산장치를 이용하여 실시될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 분산은 제트 기류에 의해 실시될 수 있다. 상기와 같은 제트 기류를 이용하여 분산 공정을 실시할 경우, 용매 중 상기한 성분들의 균일 분산을 촉진할 수 있다.
- [55] 구체적으로 상기 1차 분산은 2단계 이상의 다단계 분산공정에 의해 수행될 수 있다. 보다 구체적으로는 상기 1차 분산은 회전속도 1,000 내지 5,000rpm으로 제1분산공정이 수행된 후, 회전속도 10,000 내지 25,000rpm의 제트기류에 의해 제2분산 공정이 수행되는 2단계 분산 공정일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 회전속도 1,000 내지 5,000rpm의 회전속도로 30분 내지 1시간 동안 제1분산공정이 수행된 후, 10,000 내지 25,000rpm의 회전속도의 제트기류에 의해 10분 내지 20분 동안의 제2분산공정이 수행될 수 있다.
- [56] 상기와 같은 단계 1에서의 공정의 결과로 상기한 도전제 및 분산제가 용매 중에 균일 분산된 제1분산액이 제조된다.
- [57] (단계 2)
- [58] 한편 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조한 제1분산액에 분말상 바인더를 첨가하여 분산시키는 단계이다.
- [59] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 하는 것으로, 통상 양극 형성용 조성물에 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하다. 이중에서도 전지 특성 개선 효과를 고려할 때 구체적으로, 상기 바인더로는 불소계 고분자(예를 들면, 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리헥사플루오로프로필렌 등), 폴리알킬렌계 고분자(예를 들면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등) 폴리(메트)아크릴레이트계 고분자(예를 들면, 폴리메타크릴산 메틸, 폴리아크릴레이트 등), 또는 각종 고무(스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 보다 구체적으로 상기 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드,

폴리테트라플루오로에틸렌, 또는 폴리헥사플루오로프로필렌 등과 같은 불소계 고분자의 바인더일 수 있다.

[60] 또, 상기 바인더가 불소계 고분자의 바인더인 경우, 상기 불소계 고분자는 분자 내에 양극활물질 표면의 히드록시기와 수소결합 가능한 관능기, 구체적으로는 카르복시기, 히드록시기, 에스테르기(-COOR, R은 탄소수 1 내지 20의 탄화수소기로서 보다 구체적으로는 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 3 내지 20의 사이클로알킬기 등), 술폰산기 또는 글리시딜기 등의 관능기를 분자 내 1개 이상 포함하는 것일 수 있다.

[61] 바인더에 포함된 상기 관능기들은 집전체 표면이나 양극활물질 표면의 히드록시기와 수소결합을 형성하여 바인더로서 접착성을 향상시키는 동시에, 양극활물질 표면에 리튬이온의 선택적 투과성 피막을 형성하고, 또 첫방전시에 양극활물질 표면에서 전해액과 리튬이온의 반응으로 합성되는 리튬 화합물의 생성을 억제하기 때문에, 전지 내부의 온도가 단락 등으로 상승하여도 열적으로 불안정한 리튬 화합물이 적어 분해 발열이 억제됨과 동시에 활물질 내의 리튬이온과 전해액의 직접 반응을 억제할 수 있다.

[62] 도 1은 바인더와 활물질 간의 결합을 나타낸 모식도이다. 도 1은 본 발명을 설명하기 위한 예일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[63] 도 1에서 (a)는 양극활물질이고, (b)는 불소계 고분자 바인더를 의미한다. 도 1을 참조하면, 통상 불소계 바인더의 경우에도 활물질 표면의 히드록시기와 수소 결합을 형성할 수 있으나, 상기 불소계 바인더가 산 유래 작용기, 구체적으로는 카르복실기를 포함하는 경우 활물질 표면과의 수소결합 형성이 더욱 증가하게 되고, 에스테르기 추가와 같이 관능기의 함량이 증가할수록 활물질 표면과의 수소결합 형성이 더욱 증가하게 된다.

[64] 상기 예시한 수소결합성 관능기 중에서도 관능기 포함에 따른 바인더의 분산성 향상 및 그에 따른 접착력 향상 효과의 현저함을 고려할 때 상기 관능기는 히드록시기, 카르복시기 및 에스테르기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상일 수 있으며, 보다 구체적으로는 이들 중 둘 이상의 관능기를 포함하는 것일 수 있다.

[65] 상기 수소결합성 관능기를 포함하는 불소계 고분자는 불소계 고분자에 대해 공지의 화학반응을 이용하여 수소결합성 관능기를 치환시키거나, 또는 수소결합성 관능기를 포함하는 단량체를 이용한 불소계 고분자를 중합시키는 등의 방법으로 제조할 수도 있고, 또는 상업적으로 입수할 수도 있다.

[66] 구체적으로는 상기 불소계 고분자는 고분자 내에 상기한 관능기를 0.1 내지 1몰%, 불소계 고분자내 관능기 함량 제어에 따른 바인더 분산성 향상 및 그에 따른 접착력 향상 효과의 현저함을 고려할 때 상기 불소계 고분자는 보다 구체적으로는 상기한 관능기를 0.15 내지 0.7몰%, 보다 더 구체적으로는 0.17 내지 0.6몰%로 포함하는 것일 수 있다.

[67] 또, 상기 바인더는 고분자이기 때문에 그의 중량평균 분자량에 따라 접착성 및

분산성이 달라질 수 있다. 바인더 자체의 접착력 및 전극내 바인더의 균일 분산성을 고려할 때, 상기 바인더는 200 내지 1000kg/mol의 중량평균 분자량을 갖는 것일 수 있다. 바인더의 중량평균 분자량이 200kg/mol 미만이면 접착력이 저하될 우려가 있고, 중량평균 분자량이 1000kg/mol이면 바인더의 분산성이 저하될 우려가 있다. 바인더의 중량평균 분자량 제어에 따라 발란스 좋은 접착력 및 분산성을 얻기 위해서는, 상기 바인더의 중량평균 분자량은 600 내지 900kg/mol일 수 있으며, 보다 구체적으로는 630 내지 880kg/mol일 수 있다.

- [68] 본 발명에 있어서, 바인더의 중량평균 분자량은 겔 투과형 크로마토그래피(GPC)로 분석되는 폴리스티렌 환산 분자량이다.
- [69] 보다 구체적으로는 상기 바인더는 분자내 수소결합성 관능기를 0.1 내지 1몰%로 포함하며, 중량평균 분자량이 200 내지 1000kg/mol인 불소계 고분자일 수 있으며, 보다 더 구체적으로는 분자내 수소결합성 관능기를 0.15 내지 0.7몰%, 보다 더 구체적으로는 0.17 내지 0.6몰%로 포함하며, 중량평균 분자량이 600 내지 900kg/mol, 보다 구체적으로는 630 내지 880kg/mol인 불소계 고분자일 수 있다.
- [70] 또, 상기 바인더는 분말상으로, 그 형태는 특별히 한정되지 않으며, 구체적으로는 구형, 섬유형, 판형 또는 다각형 등일 수 있다.
- [71] 또, 상기 바인더는 분말상으로 사용되며, 이때, 바인더의 평균입경(D_{50})은 0.3 μm 내지 0.7 μm 일 수 있다. 평균입경이 0.3 μm 미만이면 바인더 자체로 응집이 일어나 분산성이 저하될 우려가 있고, 또 0.7 μm 를 초과하면 조성물 내 균일 분산이 어려울 수 있다. 바인더의 평균입경 제어에 따른 전지 특성 개선 효과의 현저함을 고려할 때, 상기 바인더의 평균입경은 0.5 μm 내지 0.7 μm 일 수 있다. 또 본 발명에 있어서 상기 바인더의 평균입경(D_{50})은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경으로 정의할 수 있으며, 앞서 도전재의 평균입경 측정시와 동일하게 레이저 회절법을 이용하여 측정할 수 있다.
- [72] 또, 상기 바인더는 양극활물질 100중량부에 대하여 1 내지 30중량부로 포함될 수 있다. 바인더의 함량이 1중량부 미만이면 전극내 필요한 부착력 효과를 나타내기 어렵고, 30중량부를 초과하면 전지의 용량 특성 저하의 우려가 있다. 보다 구체적으로 상기 바인더는 양극활물질 100중량부에 대하여 10 내지 20중량부로 포함될 수 있다.
- [73] 또, 상기 단계 2에 있어서, 상기 제1분산액에 대해 상기한 분말상의 바인더 첨가 후, 2차 분산 공정의 실시 전에 바인더의 분산성을 높이고, 최종 제조되는 양극 형성용 조성물의 점도 조절을 위하여 용매를 선택적으로 더 첨가할 수도 있다. 이때 상기 용매는 단계 1에서 설명한 것과 동일하며, 단계 1에서 사용된 용매의 함량을 고려하여 최종 제조되는 양극 형성용 조성물이 적절한 점도, 구체적으로는 1,000cps 내지 5,000cps의 점도를 갖도록 하는 양으로 첨가될 수 있다.
- [74] 또, 상기 단계 2에 있어서, 상기한 분말상의 바인더, 그리고 선택적인 용매의

추가 첨가 후 분산시키는 방법은, 통상의 혼합 또는 분산 방법에 따라 실시될 수 있다. 구체적으로는, 호모게나이저, 비즈밀, 볼밀, 바스켓밀, 어트리션밀, 만능 교반기, 클리어 믹서 또는 TK믹서 등과 같은 혼합 또는 분산장치를 이용하여 실시될 수 있다. 보다 더 구체적으로 상기 단계 2에서의 2차 분산은 1,000 내지 5,000 rpm의 회전 속도로 30분 내지 1시간 동안 분산시킴으로써 실시될 수 있다.

[75] 상기와 같은 단계 2에서의 공정의 결과로 도전재, 분산제 및 바인더가 용매 중에 균일 분산된 제2분산액이 제조된다.

[76] 종래 전극 형성용 조성물의 제조시와 같이 활물질, 도전재, 바인더를 한번에 투입하여 혼합할 경우 고형분 함량이 높아져 도전재 및 바인더 분산성이 저하되고, 그 결과로 응집이 발생할 수 있다. 그러나 상기한 바와 같이 양극활물질의 혼합에 앞서 도전재 포함 제1분산액에 대해 바인더를 먼저 혼합, 분산시킬 경우, 고형분과 점도가 낮기 때문에 바인더의 분산성을 더 높일 수 있으며, 그 결과로서 전극내 바인더의 균일 분산이 가능하여 활물질 간의 접촉 및 활물질과 전극집전체 간의 접착력이 향상되고, 전지의 수명특성 등 성능이 더욱 개선될 수 있다.

[77] (단계 3)

[78] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 제조한 제2분산액에 양극활물질을 첨가하여 양극형성용 조성물을 제조하는 단계이다.

[79] 상기 단계 3에 있어서, 상기 양극활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이티드 인터칼레이션 화합물)일 수 있으며, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 금속 산화물일 수 있다. 보다 구체적으로 상기 양극활물질은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Ni}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-Y}\text{Co}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-Y}\text{Mn}_Y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < Y < 1$), $\text{LiMn}_{2-Z}\text{Co}_Z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < Z < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_P\text{Co}_Q\text{Mn}_R)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < P < 1, 0 < Q < 1, 0 < R < 1, P+Q+R=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_P\text{Co}_Q\text{Mn}_R)\text{O}_4$ (여기에서, $0 < P < 2, 0 < Q < 2, 0 < R < 2, P+Q+R=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-망간-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_P\text{Co}_Q\text{Mn}_R\text{M}_S)\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, P, Q, R 및 S는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < P < 1, 0 < Q < 1, 0 < R < 1, 0 < S < 1, P+Q+R+S=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[80] 이중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 양극활물질은 보다 구체적으로 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬니켈망간코발트

산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 등), 또는 리튬니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 등) 동일 수 있다.

- [81] 또, 상기 리튬 복합금속 산화물에 있어서 리튬을 제외한 금속원소들 중 적어도 하나는 W, Mo, Zr, Ti, Mg, Ta, Al, Fe, V, Cr, Ba, Ca, 및 Nb로 이루어지는 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 원소에 의해 도핑될 수도 있다. 이와 같이 리튬 결함의 리튬 복합금속 산화물에 상기한 금속원소가 더 도핑될 경우, 양극활물질의 구조안정성이 개선되고, 그 결과 전지의 출력 특성이 향상될 수 있다. 이때, 리튬 복합금속 산화물 내 포함되는 도핑 원소의 함량은 양극활물질의 특성을 저하시키지 않는 범위내에서 적절히 조절될 수 있으며, 구체적으로는 0.02원자% 이하일 수 있다.
- [82] 또, 상기 양극활물질은 $1\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$ 의 평균입경(D_{50})을 갖는 것일 수 있다. 양극활물질의 평균입경이 $1\mu\text{m}$ 미만이면 양극활물질간 응집으로 인해 양극 합제내 분산성 저하의 우려가 있고, $20\mu\text{m}$ 를 초과할 경우 양극활물질의 기계적 강도 저하 및 비표면적 감소의 우려가 있다. 또 양극활물질의 입자 크기 제어에 따른 전지 율 특성 및 초기용량 특성의 개선 효과의 현저함을 고려할 때 1 내지 $15\mu\text{m}$ 의 평균입자 직경(D_{50})을 갖는 것일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 양극활물질의 평균입경(D_{50})은 입자 직경 분포의 50% 기준에서의 입자 직경으로, 앞서 도전제의 평균 입경 측정 방법과 동일한 방법으로 측정할 수 있다.
- [83] 또, 상기 양극활물질은 고형분 함량을 기준으로 양극 형성용 조성물 총 중량에 대하여 70 내지 98중량%로 포함될 수 있다. 양극활물질의 함량이 70중량% 미만이면 용량 저하의 우려가 있고, 98중량%를 초과할 경우 바인더 및 도전제의 상대적인 함량 감소로 양극집전체에 대한 접착력 저하 및 도전성 저하 등의 우려가 있다.
- [84] 상기 양극활물질의 첨가 후 혼합 및 분산공정은 앞서 단계 2에서와 동일한 방법으로 실시할 수 있다. 구체적으로는, 호모게나이저, 비즈밀, 볼밀, 바스켓밀, 어트리션밀, 만능 교반기, 클리어 믹서 또는 TK믹서 등과 같은 혼합 또는 분산장치를 이용하여 실시될 수 있다. 보다 더 구체적으로 상기 분산은 1,000 내지 5,000rpm의 회전 속도로 30분 내지 1시간 동안 분산시킴으로써 실시될 수 있다.
- [85] 또, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1에서의 제1분산액 또는 상기 단계 3의 결과로 수득되는 양극 형성용 조성물에는 본 발명이 우수한 효과를 저해하지 않는 범위에서 통상의 첨가제, 구체적으로는 충전제 또는 계면활성제 등이 더 첨가될 수 있다.
- [86] 상기한 바와 같은 본 발명의 제조방법은 분말상의 바인더를 사용하되, 도전제와 분산제의 선 분산 후, 분말상의 바인더 및 양극활물질을 순차로 혼합함으로써, 조성물내 구성성분들이 더욱 균일하게 분산되어 양극 제조시

전지의 내부저항을 감소시키고, 출력특성을 향상시킬 수 있다.. 또, 상기 양극활물질층 내 균일 분산된 분말상의 바인더는 양극활물질 및 도전재와 점 접촉 함으로써, 종래 용액상의 바인더를 사용하는 경우 바인더가 양극활물질과 도전재를 둘러싸 전해액과의 접촉을 방해함으로써 전지 특성을 저하시키는 문제에 대한 우려가 없다.

- [87] 이에 따라 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기한 제조방법에 의해 제조한 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물을 제공한다.
- [88] 구체적으로, 상기 양극 형성용 조성물은 용매 중에 균일 분산된 양극활물질, 도전재, 분말상의 바인더 및 분산제를 포함한다. 상기 양극활물질, 도전재, 분말상 바인더, 분산제 및 용매의 종류 및 함량은 앞서 설명한 바와 동일하다.
- [89] 또, 상기 양극 형성용 조성물의 점도는 1,000cps 내지 5,000cps일 수 있다. 양극 형성용 조성물의 점도가 1,000cps 미만이거나, 또는 5,000cps를 초과할 경우 도포성이 저하되어 균일 두께의 양극활물질층 형성이 어려울 수 있다.
- [90] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극 형성용 조성물을 이용하여 제조한 리튬 이차전지용 양극을 제공한다.
- [91] 구체적으로, 상기 양극은 양극집전체 및 상기 양극집전체 상에 양극활물질층을 포함하며, 상기 양극활물질층은 상기한 양극 형성용 조성물을 이용하여 제조된 것일 수 있다. 구체적으로는 상기 양극활물질층은 활물질 층내 균일 분산된 상기한 양극활물질, 도전재, 분말상의 바인더 및 분산제를 포함하며, 상기 분말상의 바인더는 양극활물질 및 도전재와 점 접촉하고 있다. 또, 상기 바인더가 표면에 양극활물질 표면의 히드록시기와 수소 결합 가능한 관능기를 더 포함하는 경우, 바인더와 양극활물질 표면은 수소결합된 것일 수 있다.
- [92] 보다 구체적으로, 상기 양극에 있어서, 양극집전체로는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나, 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄 또는 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극집전체는 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있으며, 상기 양극집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [93] 또, 상기 양극에 있어서, 양극활물질층은 상기한 제조방법에 의해 제조된 양극 형성용 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 통상의 양극 제조방법에 따라 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기한 양극 형성용 조성물을 양극집전체 상에 도포한 후, 건조 및 압연함으로써 제조될 수 있다. 이때, 상기 양극 형성용 조성물의 양극집전체에 대한 도포, 건조 및 압연 공정은 통상의 방법에 따라 실시될 수 있다.
- [94] 상기 양극 형성용 조성물의 도포 공정은 구체적으로 바 코팅, 스펀코팅, 롤 코팅, 슬롯다이 코팅, 또는 스프레이 코팅 등의 통상의 슬러리 코팅법을

이용하여 양극집전체의 일면에 도포될 수 있다. 이때 상기 코팅법은 1종 또는 2종 이상의 방법이 혼합 실시될 수도 있다. 또, 상기 양극 형성용 조성물의 도포시, 최종 제조되는 양극활물질층에서의 활물질의 로딩량 및 두께를 고려하여 적절한 두께로 양극 형성용 조성물을 도포하는 것이 바람직할 수 있다.

[95] 이후 양극집전체 상에 형성된 양극 형성용 조성물의 도막에 대해 건조 공정이 실시된다.

[96] 이때 건조공정은 양극 형성용 조성물 중의 용매증발과 함께 양극내 포함된 수분을 최대한 제거하고, 동시에 바인더의 결합력을 높일 수 있는 온도에서의 가열처리, 열풍 주입 등의 방법으로 실시될 수 있다. 구체적으로 상기 건조공정은 용매의 비점 이상 바인더의 용점 이하의 온도에서 실시될 수 있으며, 보다 구체적으로는 100 내지 150°C에서 실시될 수 있다. 보다 더 구체적으로는 100 내지 120°C의 온도 및 10torr 이하의 압력 하에서 1 내지 50시간 동안 실시될 수 있다.

[97] 또, 상기 건조공정 후 압연공정은 통상의 방법에 따라 실시될 수 있다.

[98] 또, 다른 방법으로 상기 양극은 상기한 양극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 도포한 후 건조하여 제조한 양극 형성용 필름을 지지체로부터 박리하여, 양극 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조될 수도 있다.

[99] 상기와 같은 제조방법에 따라 제조된 양극은, 양극 형성용 조성물의 균일 분산으로 인해 전지 적용시 내부저항을 감소시키고, 출력특성을 향상시킬 수 있다. 또, 분말상의 바인더가 양극활물질 및 도전제와 점 접촉함으로써 양극활물질 및 도전제와 전해액의 접촉을 촉진시킬 수 있다.

[100] 이에 따라 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 양극을 포함하는 리튬 이차전지를 제공한다.

[101] 구체적으로, 상기 리튬 이차전지는 상기한 양극, 음극, 상기 음극과 양극 사이에 개재되어 위치하는 세퍼레이터 및 비수전해질을 포함한다.

[102] 상기 리튬 이차전지에 있어서 음극은 음극집전체 및 상기 음극집전체 상에 형성되는 음극활물질층을 포함한다.

[103] 상기 음극에 있어서, 음극집전체로는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한없이 사용될 수 있으며, 구체적으로는, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄 또는 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 음극집전체는 다양한 형태를 가질 수 있으며, 구체적으로는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등의 형태일 수 있다. 또, 상기 음극집전체는 3 내지 500 μm 의 두께를 갖는 것일 수 있으며, 또, 음극활물질의 결합력을 강화시킬 수 있도록, 집전체의 표면에 미세한 요철 또는 패턴이 형성될 수도 있다.

[104] 또, 상기 음극에 있어서, 상기 음극활물질층은 음극활물질과 바인더, 그리고 도전제를 용매 중에 용해 및 분산시켜 제조한 음극 형성용 조성물의 도포 및

건조함으로써 제조될 수 있다.

- [105] 이때, 상기 음극활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물이 사용될 수 있다. 구체적인 예로는 인조흑연, 천연흑연, 흑연화 탄소섬유, 비정질탄소 등의 탄소질 재료; Si, Al, Sn, Pb, Zn, Bi, In, Mg, Ga, Cd, Si합금, Sn합금 또는 Al합금 등 리튬과 합금화가 가능한 금속질 화합물; 또는 금속질 화합물과 탄소질 재료를 포함하는 복합물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상기 음극활물질로서 금속 리튬 박막이 사용될 수도 있다.
- [106] 또, 상기 바인더는 음극활물질 간의 결착, 그리고 음극활물질과 음극집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무(styrene-butadiene rubber, SBR), 불소계 고무 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 개선효과의 현저함을 고려할 때 수계 바인더일 수 있으며, 또 바인더 사용에 따른 접착 효과의 현저함, 바인더 자체의 접착능력 및 음극 제조과정에서의 고온 건조 공정을 고려할 때 상기 바인더는 보다 구체적으로 스티렌-부타디엔 고무일 수 있다. 또, 상기 바인더는 음극활물질층 총 중량에 대하여 10 내지 30중량%로 포함될 수 있다.
- [107] 또, 상기 도전재는 앞서 음극 형성용 조성물에서 설명한 바와 동일하며, 음극활물질층 총 중량에 대해 1중량% 내지 15중량%의 양으로 포함될 수 있다. 상기 도전재의 양이 1중량% 미만인 경우, 도전재의 양이 너무 적어 전극의 내부 저항 증가로 전지의 성능이 저하될 수 있고, 15중량%를 초과하는 경우, 도전재의 양이 많아짐에 따라 바인더의 양도 함께 증가시켜야 하므로 전극 활물질의 감소로 인한 전지 용량의 감소 등의 문제를 초래할 수 있다.
- [108] 또, 상기 용매로는 당해 기술분야에서 일반적으로 사용되는 용매일 수 있으며, 디메틸설폭사이드(dimethyl sulfoxide, DMSO), 이소프로필 알코올(isopropyl alcohol), N-메틸피롤리돈(NMP), 아세톤(acetone) 또는 물 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.
- [109] 또, 상기 음극 형성용 조성물은 상기한 성분들과 함께 증점제를 더 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 증점제는 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC)와 같은 셀룰로오스계 화합물일 수 있다. 상기 증점제는 음극활물질층 총 중량에 대하여 1 내지 10중량%로 포함되도록 하는 양으로 포함될 수 있다.
- [110] 상기와 같은 구성을 갖는 음극 형성용 조성물은 통상의 슬러리 코팅법을 이용하여 음극집전체의 일면에 도포될 수 있다. 상기 슬러리 코팅법의 예로는 바 코팅, 스펀코팅, 롤 코팅, 슬롯다이 코팅, 또는 스프레이 코팅 등을 들 수 있으며,

이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 방법이 혼합 실시될 수 있다. 또, 상기 음극 형성용 조성물의 도포시, 최종 제조되는 음극활물질층에서의 음극활물질의 로딩량 및 두께를 고려하여 적절한 두께로 도포하는 것이 바람직할 수 있다.

[111] 이후 음극집전체 위에 형성된 음극 형성용 조성물의 도막에 대해 건조 공정이 실시될 수 있다. 이때 건조공정은 음극합제 중의 용매증발과 함께 음극내 포함된 수분을 최대한 제거하고, 동시에 바인더의 결합력을 높일 수 있는 온도에서의 가열처리, 열풍 주입 등의 방법으로 실시될 수 있다. 구체적으로, 상기 건조공정은 용매의 비점 이상 바인더의 용점 이하의 온도에서 실시될 수 있으며, 보다 구체적으로는 100 내지 150°C에서 실시될 수 있다. 보다 더 구체적으로는 100 내지 120°C의 온도 및 10torr 이하의 압력 하에서 1 내지 50시간 동안 실시될 수 있다.

[112] 또, 상기 건조공정 후 압연공정은 통상의 방법에 따라 실시될 수 있다.

[113] 또, 다른 방법으로 상기 음극활물질층은 상기한 음극 형성용 조성물을 별도의 지지체 상에 도포한 후 건조하여 필름상으로 제조하고, 형성된 필름을 상기 지지체로부터 박리한 후 음극집전체 상에 라미네이션하고 압연함으로써 제조될 수도 있다. 이때 상기 음극 형성용 조성물, 음극집전체, 도포, 건조 및 압연공정은 앞서 설명한 바와 동일하다.

[114] 한편, 상기 리튬 이차전지에 있어서, 세퍼레이터는 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다.

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

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

[117] 상기 유기용매로는 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 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 이중에서도 상기 유기 유기용매는 카보네이트계 용매일 수 있으며, 보다 구체적으로 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 혼합물일 수 있다.

- [118] 또, 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 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상기 리튬염은 상기 전해질 내에 0.6mol% 내지 2mol%의 농도로 포함될 수 있다.
- [119] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제 및 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다. 이때 상기 첨가제는 전해질 총 중량에 대하여 0.1 내지 5중량%로 포함될 수 있다.
- [120] 상기와 같은 구성을 갖는 리튬 이차전지는, 양극과 음극 사이에 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입함으로써 제조될 수 있다.
- [121] 상기한 바와 같이 본 발명에 따른 양극 형성용 조성물을 이용하여 제조된 양극을 포함하는 리튬 이차전지는, 우수한 방전 용량, 출력 특성 및 용량 유지율을 안정적으로 나타내기 때문에, 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하다.
- [122] 이에 따라, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 이차전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지팩을 제공한다.
- [123] 상기 전지모듈 또는 전지팩은 파워 툴(Power Tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 및 플러그인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV)를 포함하는

전기차; 또는 전력 저장용 시스템 중 어느 하나 이상의 중대형 디바이스
전원으로 이용될 수 있다.

- [124] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게
실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본
발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에
한정되지 않는다.

[125] [제조예 1: 양극 형성용 조성물의 제조]

- [126] 카본나노섬유 도전제(평균입경(D_{50}): 30nm, 비표면적: 300m²/g, 종횡비 1.2)
20중량부와 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 분산제(M_w : 2,500,000g/mol)
10중량부를 N-메틸피롤리돈(NMP) 용매(양극 형성용 조성물 제조시 사용되는
용매량의 90부피%) 중에서 균질분산기(homo disperser, TK 믹서)를 이용하여
2500rpm으로 30분간 혼합, 분산시켰다. 이후 클리어믹서를 이용하여
15,000rpm으로 5분씩 4회 혼합공정을 더 실시하여 제1분산액을 제조하였다.
결과의 제1분산액에, 분자 내 카르복시기를 1몰%로 포함하는 PVdF 바인더
분말(중량평균 분자량(M_w)=880kg/mol, 평균입경(D_{50}) 0.5 μ m) 20중량부를 첨가한
후, 잔부량의 NMP 용매를 추가 첨가하고 균질혼합기를 이용하여 25°C에서
2,500rpm으로 1시간 동안 혼합하여 제2분산액을 제조하였다. 상기 제2분산액에
Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂ 양극활물질(평균입경(D_{50}) 50nm) 100중량부를 투입한 후
균질분산기를 이용하여 2,500rpm으로 1시간 동안 혼합하여 양극 형성용
조성물(점도: 1,500cps)을 제조하였다. 상기 양극 형성용 조성물의 제조에 사용된
각 구성성분의 사용량은 양극활물질의 사용량을 100중량부로 기준하여 나타낸
상대값이다.

[127]

[128] [제조예 2: 양극 형성용 조성물의 제조]

- [129] 바인더로서 분자내 수소결합성 관능기를 포함하지 않는 PVdF 바인더
분말(중량평균 분자량(M_w)=880kg/mol, 평균입경(D_{50}) 0.5 μ m)을 사용하는 것을
제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 수행하여 양극 형성용
조성물을 제조하였다.

[130]

[131] [실시예 1 및 2: 리튬 이차전지의 제조]

- [132] 상기 제조예 1 및 2에서 제조한 양극활물질 형성용 조성물을 각각 이용하여
실시예 1 및 2의 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [133] 상세하게는, 상기 제조예 1 및 2에서 각각 제조한 양극 형성용 조성물을 Cu
포일에 코팅한 후 150°C에서의 열처리로 건조하고, 압연하여 양극을 제조하였다.
- [134] 또, 인조흑연, 카본블랙 도전제, CMC, 및 SBR 바인더를 N-메틸피롤리돈 용매
중에서 중량비로 96:1:2:1의 비율로 혼합하여 음극 형성용 조성물(점도:
5,000mPa·s)을 제조하고, 이를 알루미늄 집전체에 도포한 후, 건조 압연하여
음극을 제조하였다.

- [135] 상기에서 제조한 양극과 음극 사이에 다공성 폴리에틸렌의 분리막을 개재하여 전극 조립체를 제조하고, 상기 전극 조립체를 케이스 내부에 위치시킨 후, 케이스 내부로 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 이때 전해액은 에틸렌카보네이트/디메틸카보네이트/에틸메틸카보네이트(EC/EMC/DEC의 혼합 부피비=3/4/3)로 이루어진 유기 용매에 1.15M 농도의 리튬헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)를 용해시켜 제조하였다.
- [136]
- [137] **[비교예 : 리튬 이차전지의 제조]**
- [138] N-메틸피롤리돈(NMP) 용매 중에 용해시킨 분자내 카르복실기를 포함하는 PVdF 바인더 용액을 바인더 고형분 함량을 기준으로 20중량부, 카본나노섬유 도전재(평균입경(D₅₀): 30nm, 비표면적: 300m²/g, 중형비 1.2) 20중량부 및 CMC 분산제(Mw: 2,500,000g/mol) 10중량부와 균질분산기를 이용하여 2,500rpm으로 30분간 혼합하였다. 이후 클리어믹서를 이용하여 15,000rpm으로 5분씩 4회 혼합공정을 더 실시하여 제1분산액을 제조하였다. 결과의 제1분산액에 Li(Ni_{0.6}Mn_{0.2}Co_{0.2})O₂ 양극 활물질 100중량부를 투입한 후 균질분산기를 이용하여 25°C에서 2500rpm으로 1시간동안 혼합하여 양극 형성용 조성물을 제조하였다.
- [139] 상기에서 제조한 양극 형성용 조성물을 사용하는 것을 제외하고는 상기 실시예에서와 동일한 방법으로 실시하여 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [140]
- [141] **[실험예 1]**
- [142] 상기 실시예 1 및 비교예의 리튬 이차전지의 제조과정에서 제조한 양극에 대하여 이온 밀링(ion milling)을 이용하여 가공한 후, 전계 방사형 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 이용하여 양극활물질층 단면 구조를 관찰하였다. 그 결과를 도 2a~2c 및 3a~3c에 나타내었다.
- [143] 도 2a 내지 2c는 비교예의 양극을 FE-SEM을 이용하여 다양한 관찰 배율로 관찰한 사진이고(도 2a의 관찰배율은 1배, 도 2b는 2배, 그리고 도 2c는 5배임). 또, 도 3a 내지 3c는 실시예 1의 양극에 대한 FE-SEM 관찰사진이다(도 3a의 관찰배율은 1배, 도 3b는 2배 그리고 도 3c는 5배임).
- [144] 도 2a~2c 및 3a~3c에 나타난 바와 같이, 비교예의 경우 활물질층내 구성성분들이 부분적으로 뭉쳐진 부분이 다수 발견되었으나, 실시예 1의 경우가 같은 뭉침이 발견되지 않아, 활물질층 전체에 걸쳐 구성성분들이 균일 분산되었음을 확인할 수 있다.
- [145] 또, 비교예의 경우, 바인더가 양극활물질 또는 도전재 표면을 둘러싸고 있는 반면, 실시예 1의 경우, 입자상의 바인더가 양극활물질 및 도전재와 점 접촉을 형성하고 있음을 확인할 수 있다.
- [146]
- [147] **[실험예 2: 전지 저항 감소 효과 평가]**

- [148] 상기 실시예 1 및 비교예에서 제조한 리튬 이차전지에 대해 상온(25°C) 및 저온(10°C)에서의 저항 감소 효과를 평가하였다.
- [149] 상세하게는, 상기 리튬 이차전지에 대해 상온(25°C)의 온도에서 2.8 내지 4.15V 구동전압 범위 내에서 1C/2C의 조건으로 충/방전을 실시한 후, 상온(25°C)에서 충방전한 전지를 충전 심도(SOC)별로(구체적으로, SOC 100%(solid) 및 SOC 20%(open)) 충전하여 저항을 측정하였다. 또, 동일한 방법으로 저온(10°C)에서 충방전을 실시한 후, 저항을 측정하였다. 그 결과를 도 4 및 5에 나타내었다.
- [150] 도 4는 상온(25°C)에서의 임피던스 측정결과를 나타낸 그래프이고, 도 5는 저온(10°C)에서의 임피던스 측정결과를 나타낸 그래프이다.
- [151] 실험결과, 실시예 1의 전지는 비교예의 전지와 비교하여 상온 및 저온에서의 저항 특성이 모두 개선된 효과를 나타내었으며, 특히 저온에서는 비교예에 비해 현저히 감소된 저항을 나타내었다. 이 같은 결과로부터 실시예 1에서의 양극내 구성성분들의 균일 분산으로 인해 전지의 저항 특성이 개선되었음을 알 수 있다.
- [152]
- [153] **[실험예 3: 접착력 및 면저항 특성 평가]**
- [154] 상기 실시예 1 및 비교예에서 제조한 리튬 이차전지에 대해 접착력 및 면저항을 측정하였다.
- [155] 상기 접착력은 전극타발기(15cm×1cm)를 이용 TOP/BACK, Lane, 동일 Lane내 좌/중/우 포인트별로 상기 실시예 1 및 비교예에서 제조한 양극을 타발하고, 타발된 각각의 양극을 양면 테이프(3M 사제)가 붙어있는 슬라이드 글라스(Slide Glass)에 접착시켜 샘플을 각각 제작하였다. 다음으로 제작한 샘플에 대해 2kg 하중의 롤러(roller)를 이용하여 13~15회 문질러 전극 표면이 양면 테이프에 고르게 접착되도록 하였다. 이후 전극접착력 측정기로서 만능재료시험기(Universal Testing Machine, UTM)(LF Plus, LLOYD사제)의 그립(Grip)에 제작한 샘플을 각각 장착한 후 5N (1 lbf)의 로드 셀(load cell)을 가하여 접착력을 측정하였다. 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [156] 또, 면저항은 상기 실시예 1 및 비교예에서 제조한 양극을 5cm×5cm의 크기로 자른 후, 면저항 측정기(CMT-SR2000N, Advanced Instrument Technology 사제)를 이용하여 측정하였다. 그 결과를 도 7에 나타내었다.
- [157] 실험결과, 분말상의 바인더를 사용한 실시예 1은 비교예와 거의 동등 수준의 접착력 및 면저항을 나타내었다. 상기와 같은 결과로부터, 분말상의 바인더를 사용하여 양극 형성용 조성물의 제조시 구성성분들의 혼합 방법을 최적화함으로써 조성물내 분산성을 높여, 접착력의 저하 없이 전지 저항을 감소시킬 수 있으며, 그 결과로서 출력 특성을 향상시킬 수 있음을 알 수 있다.
- [158]
- [159] **[실험예 4: 바인더에 따른 접착력 평가]**
- [160] 본 발명에 따른 양극 형성용 조성물의 제조시 사용되는 바인더의 분자량 및 관능기의 함량에 따른 접착력 개선 효과를 측정하였다.

- [161] 상세하게는, 하기 표 1에 기재된 바와 같은 중량평균 분자량 및 관능기 함량을 갖는 PvDF 바인더(평균입경(D_{50})=0.5 μ m)를 사용하는 것을 제외하고는 상기 제조예 1에서와 동일한 방법으로 실시하여 양극 형성용 조성물을 각각 제조하였다. 제조한 양극 형성용 조성물을 각각 Cu 포일에 코팅한 후 150°C에서의 열처리로 건조하고, 압연하여 양극을 제조하였다.
- [162] 상기 실험예 3에서와 같이, 슬라이드 글라스에 양면 테이프(3M 사제)를 붙이고, 상기에서 제조한 양극을 전극타발기를 이용하여 1.5cm 폭으로 타발한 후 양극활물질층이 형성된 면을 상기 양면 테이프를 향하도록 붙인 후, 롤러로 10회 왕복하여 밀었다. 이후 180도(°)로 접착력을 측정하였다(cohesion+adhesion에 의한 1차 접착력 측정). 이후 슬라이드 글라스 위 양면 테이프에 남아있는 잔류 전극 위에 다시 3M 스카치테이프를 붙인 후, 롤링(rolling)하고 1차 접착력 측정시와 동일한 방법으로 스카치테이프를 박리하면서 접착력을 측정하였다(cohesion 측정). 또 다시 상기와 동일하게 3M 스카치테이프를 붙인 후 박리하는 방법으로 전극 두께별 cohesion을 측정하였다.
- [163] 본 실험예에서는 cohesion+adhesion에 의한 1차 접착력, 양극집전체측에서의 박리강도(Co-Bottom (foil쪽)) 그리고 양극 두께 40 μ m(=양극집전체로부터 40 μ m 높이)에서의 박리강도(Co-middle (40 μ m))를 각각 측정하였다. 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [164] [표1]

	바인더 중량평균 분자량(kg/mol)	관능기 함량 (몰%)	
		카르복시기	에스테르기(-COO R, R=메틸기)
제조예 3-1	280	-	-
제조예 3-2	280	0.17	-
제조예 3-3	280	0.3	0.3
제조예 3-4	630	-	-
제조예 3-5	880	0.3	0.3
제조예 3-6	1000	-	-

- [165] 실험결과, 제조예 3-1 내지 3-3의 비교시 동일 분자량을 갖더라도 바인더 내 관능기를 포함할 경우, 그리고 그 함량이 증가할수록 접착력이 향상되었다. 또 접착력 개선 정도는 1차 접착력 및 양극집전체에 대한 접착력 대비 양극의 두께 중앙부에서의 접착력 면에서 더욱 현저하였다. 이 같은 결과는, 바인더 내 관능기를 포함하고, 또 그 함량이 증가할수록 바인더 분산성이 향상되어 전극 전체에 걸쳐 균일하게 분산되었기 때문이다.
- [166] 또, 제조예 3-1, 3-4 및 3-6의 비교시, 바인더가 관능기를 포함하지 않을

경우에는 바인더의 분자량이 어느 정도 증가할 때까지는 접착력이 향상되었으나, 일정 수준을 초과할 경우 오히려 접착력이 감소하였으며, 그 감소폭은 양극의 두께 중앙부에서의 접착력 면에서 더욱 현저하였다. 이로부터 바인더의 분자량이 바인더의 분산성에 영향을 미치고, 또 우수한 분산성을 나타내도록 하는 최적 분자량 범위가 존재함을 알 수 있다.

[167] 또, 제조예 3-2와 3-3을 3-4와 비교했을 때, 바인더의 중량평균 분자량이 작더라도 관능기를 포함하는 제조예 3-2 및 3-3이 비교예 3-4에 비해 더 우수한 접착력 특성을 나타내었다.

[168] 또, 제조예 3-3 및 3-5의 비교시 바인더가 관능기를 포함하는 경우에는 바인더의 분자량이 증가할수록 접착력이 향상되었으며, 활물질간 접착력 및 양극 두께 중앙부에서의 접착력 면에서 그 개선 정도가 특히 현저하였다.

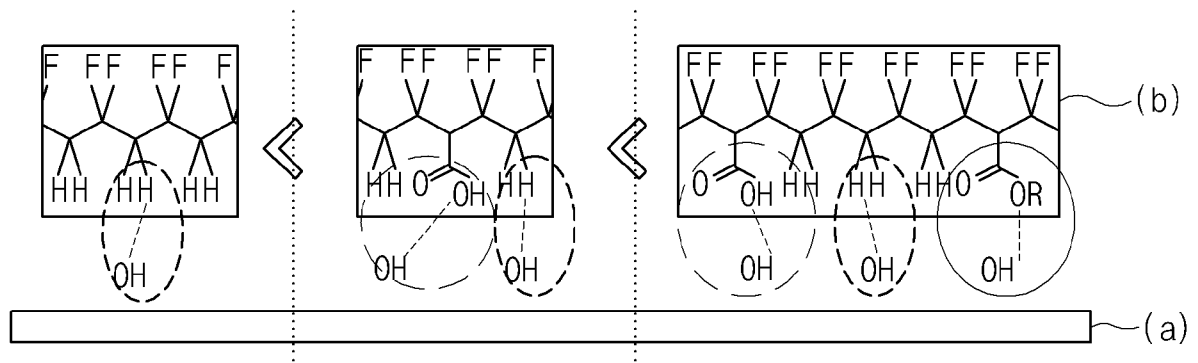
[169] 측정한 양극 중 관능기를 포함하고, 중량평균 분자량이 880kg/mol의 중량평균 분자량을 갖는 바인더를 사용한 제조예 3-5가 가장 우수한 접착력 특성을 나타내었다. 이로부터 관능기를 포함하고, 중량평균 분자량이 630 이상 1000kg/mol 미만일 때, 보다 구체적으로는 600 내지 900kg/mol 수준일 때 보다 더 우수한 접착력 특성을 나타낼 수 있음을 알 수 있다.

청구범위

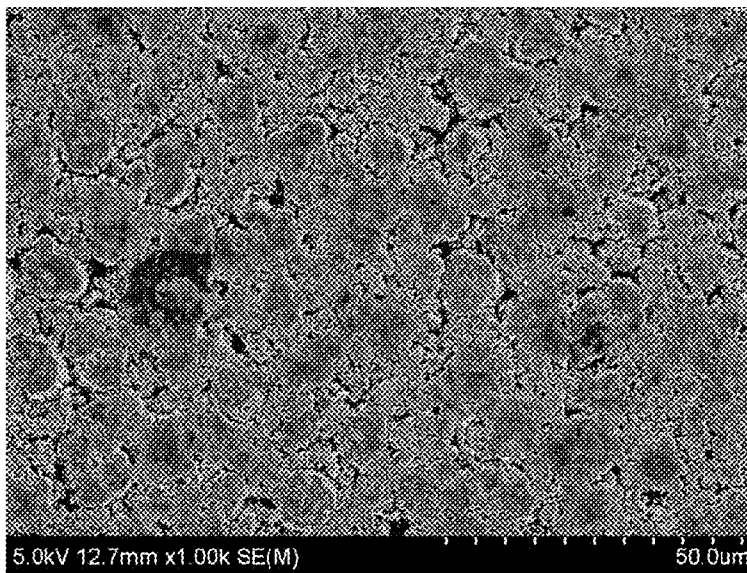
- [청구항 1] 도전재와 분산제를 용매 중에서 1차 분산시켜 제1분산액을 준비하는 단계;
상기 제1분산액에 분말상의 바인더를 첨가하고 2차 분산시켜 제2분산액을 준비하는 단계; 및
상기 제2분산액에 양극활물질을 첨가하여 혼합하는 단계를 포함하는 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 도전재의 평균입경이 양극활물질의 평균입경의 60% 내지 80%인 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 도전재는 1초과의 중형비를 갖는 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 도전재는 양극활물질 100중량부에 대하여 1 내지 20중량부로 사용되는 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 분산제는 셀룰로오스계 화합물인 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 분산제는 중량평균 분자량이 2,000,000g/mol 내지 3,000,000g/mol인 카르복시메틸셀룰로오스를 포함하는 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 분산제는 양극활물질 100중량부에 대하여 0.1 내지 10중량부로 사용되는 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 1차 분산은 회전속도 1,000rpm 내지 5,000rpm으로 제1분산 공정이 수행된 후, 회전속도 10,000rpm 내지 25,000rpm의 제트기류에 의해 제2분산 공정이 수행되는 다단계 분산 공정인 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 바인더는 불소계 고분자를 포함하는 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 바인더는 200kg/mol 내지 1000kg/mol의 중량평균 분자량을 갖는 불소계 고분자를 포함하는 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의

- 제조방법.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 바인더는 분자 내에 카르복시기, 히드록시기, 에스테르기, 술폰산기 및 글리시딜기로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 수소결합성 관능기를 갖는 불소계 고분자를 포함하는 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 바인더는 분자내 수소결합성 관능기를 0.1 내지 1몰%로 포함하는 불소계 고분자를 포함하는 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 바인더의 평균입경이 0.3 내지 0.7 μm 인 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 바인더는 양극활물질 100중량부에 대하여 1 내지 30중량부로 포함되는 것인 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 15] 제1항에 있어서,
상기 분말상의 바인더 첨가 후 2차 분산 전에 용매를 더 첨가하는 공정을 포함하는 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물의 제조방법.
- [청구항 16] 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차전지의 양극 형성용 조성물.
- [청구항 17] 제16항에 따른 양극 형성용 조성물을 이용하여 제조되며,
양극활물질, 도전재, 분말상 바인더 및 분산제를 포함하고, 상기 분말상 바인더는 양극활물질 및 도전재와 점 접촉하고 있는 리튬 이차전지용 양극.
- [청구항 18] 제17항에 따른 양극을 포함하는 것인 리튬 이차전지.
- [청구항 19] 제18항에 따른 리튬 이차전지를 단위셀로 포함하는 전지모듈.
- [청구항 20] 제19항에 따른 전지모듈을 포함하는 전지팩.

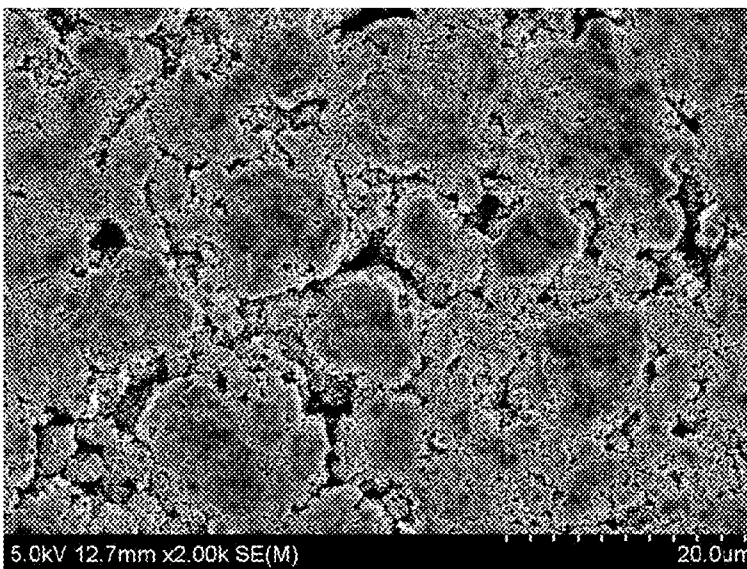
[도1]



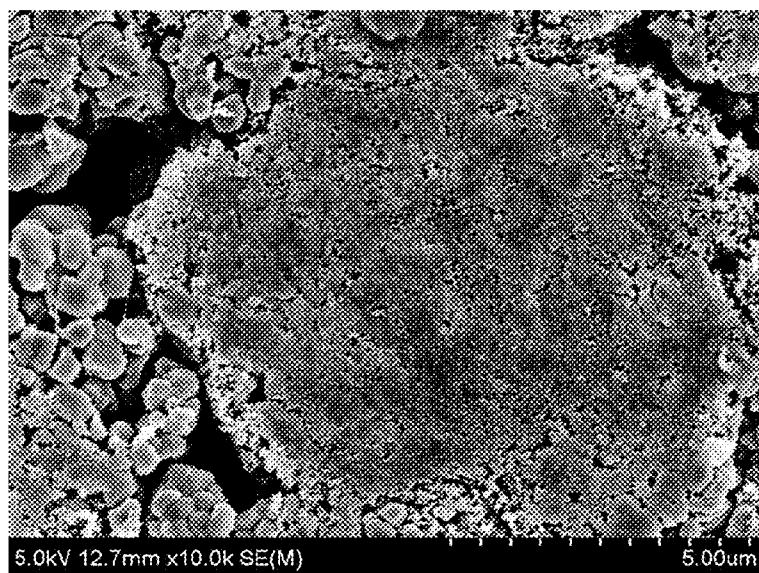
[도2a]



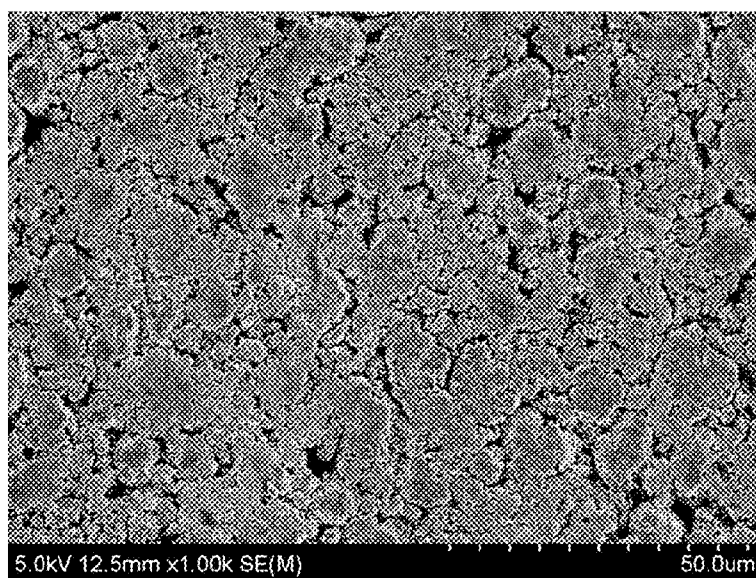
[도2b]



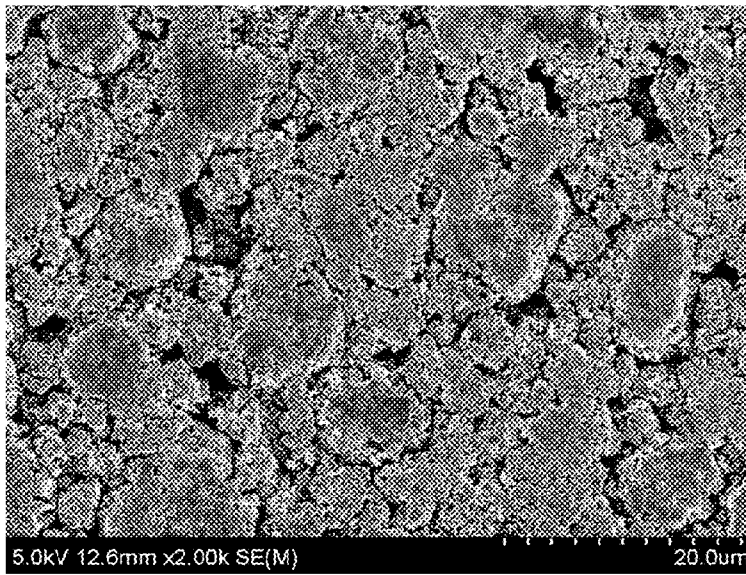
[도2c]



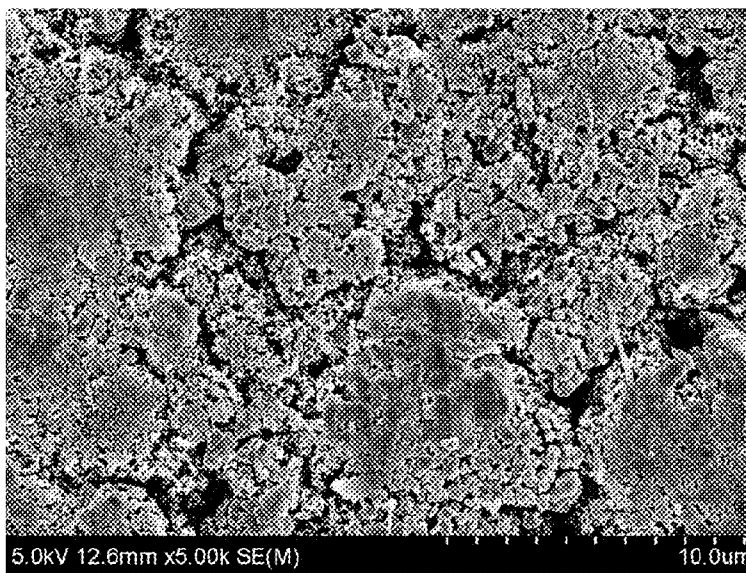
[도3a]



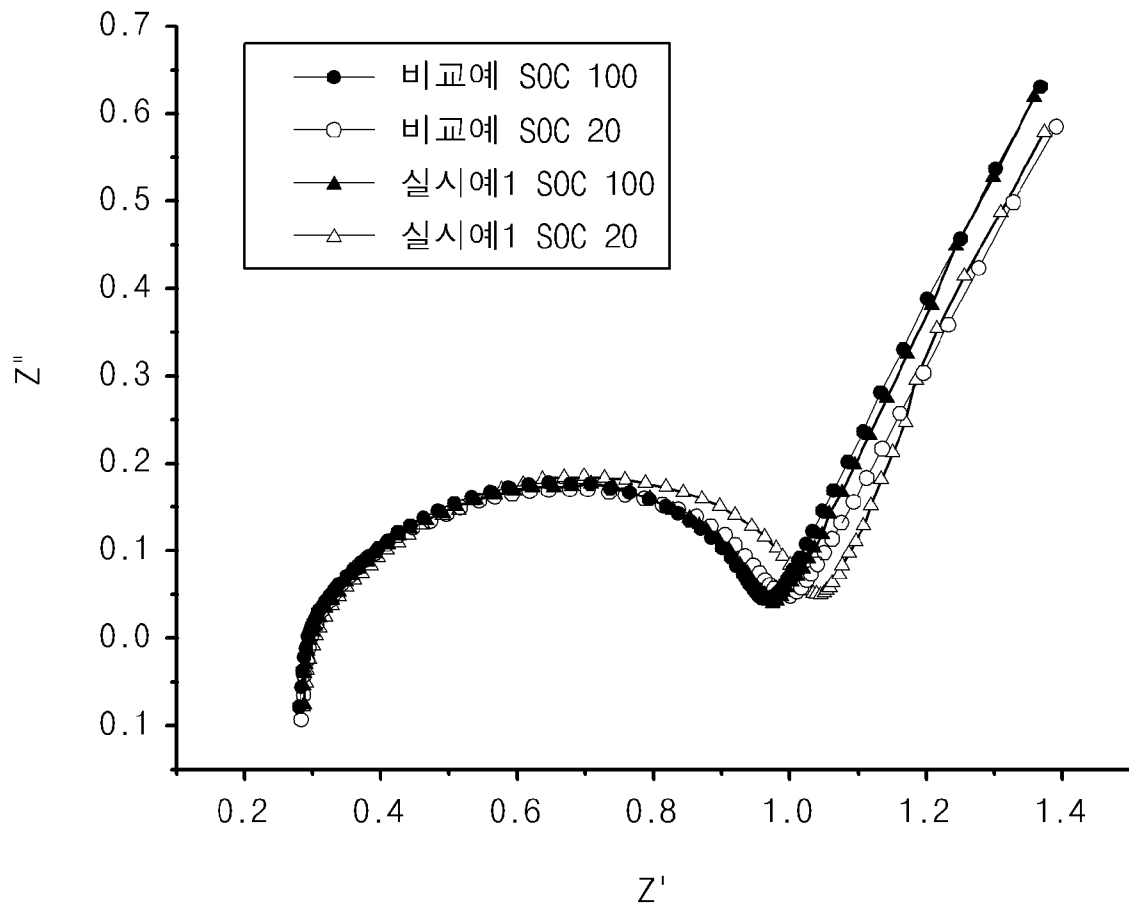
[도3b]



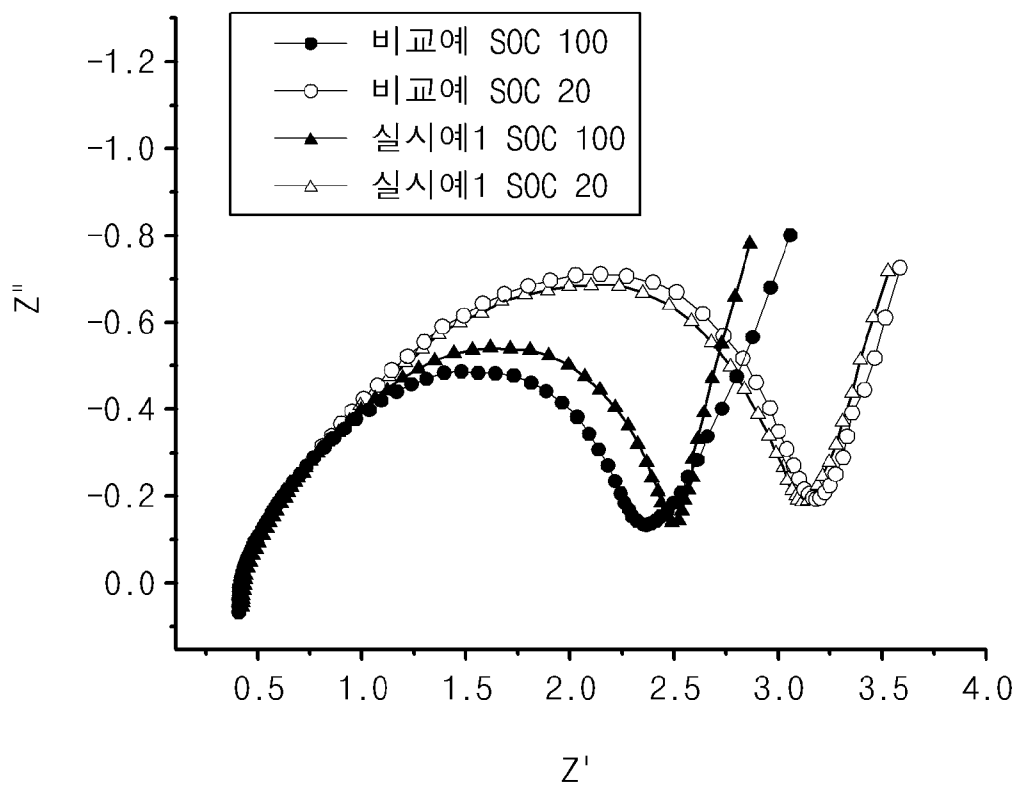
[도3c]



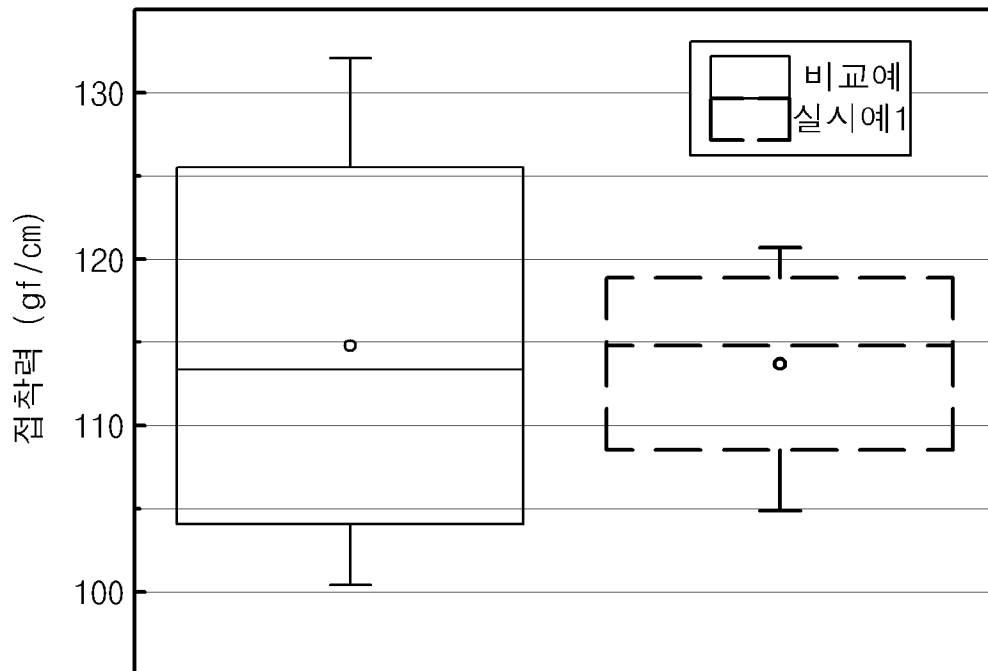
[도4]



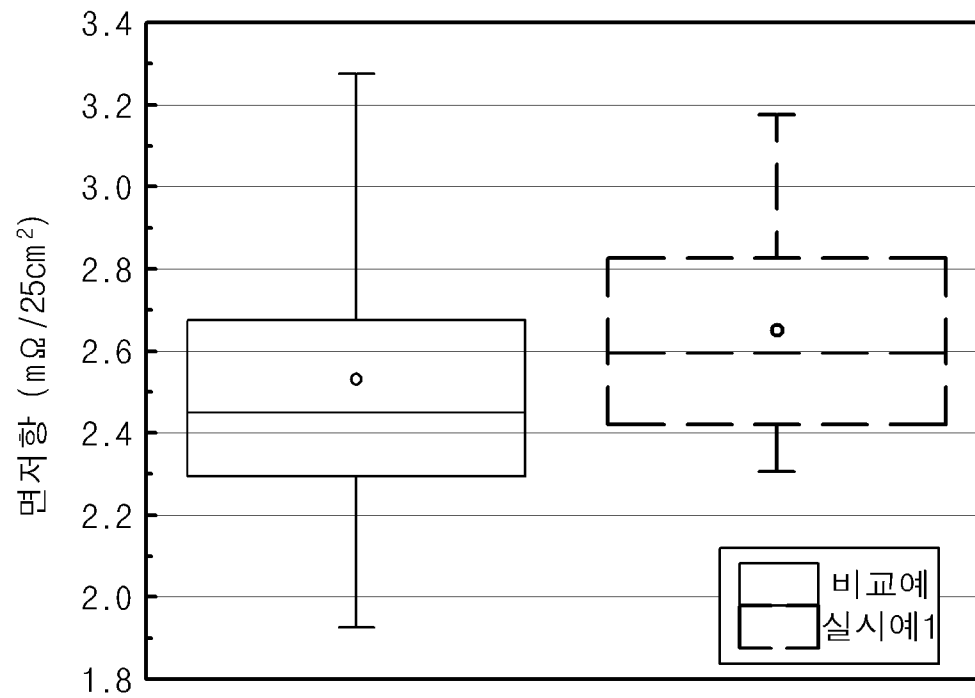
[도5]



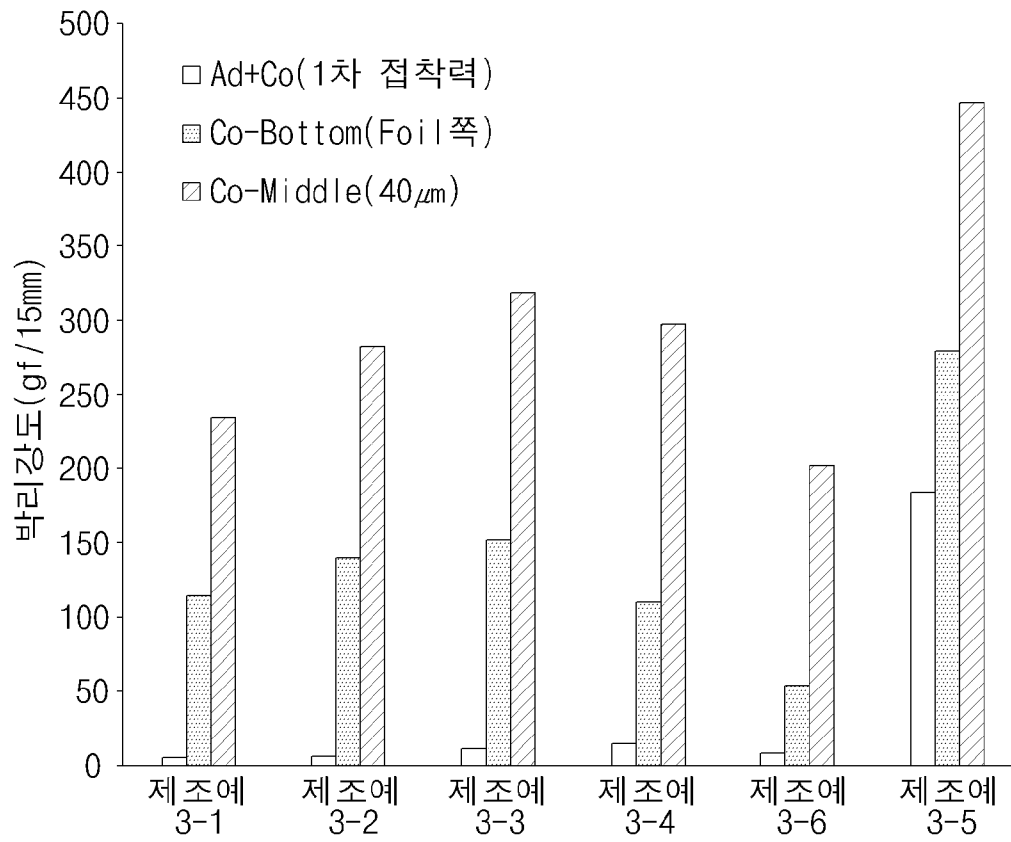
[도6]



[도7]



[도8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/000359**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(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 4/139; H01M 4/48; H01M 4/137; H01G 11/86; H01M 4/62; B82Y 30/00; H01M 10/052

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: anode, dispersant, conductive material, power binder, active material, solvent, stepwise distribution

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2013-089346 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 13 May 2013 See paragraphs [0022]-[0025], [0027] and [0064].	1-20
Y	KR 10-2008-0105133 A (NIPPON ZEON CO., LTD.) 13 May 2013 See paragraphs [0025], [0027], [0043]-[0044] and [0068].	1-20
A	KR 10-2010-0015324 A (MITSUBISHI MATERIALS CORP. et al.) 12 February 2010 See paragraphs [0028]-[0030].	1-20
A	KR 10-0441513 B1 (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 23 July 2004 See claims 43-44.	1-20
A	KR 10-2011-0040766 A (TOYO INK MFG. CO.) 20 April 2011 See claim 16.	1-20



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 APRIL 2016 (21.04.2016)

Date of mailing of the international search report

21 APRIL 2016 (21.04.2016)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/000359

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
JP 2013-089346 A	13/05/2013	NONE	
KR 10-2008-0105133 A	03/12/2008	CN 101410915 A	15/04/2009
		CN 101410915 B	13/04/2011
		JP 2007-273639 A	18/10/2007
		JP 2008-140809 A	19/06/2008
		JP 4929792 B2	09/05/2012
		JP 5141002 B2	13/02/2013
		US 2009-0267028 A1	29/10/2009
		US 7972535 B2	05/07/2011
		WO 2007-116718 A1	18/10/2007
KR 10-2010-0015324 A	12/02/2010	CN 101682025 A	24/03/2010
		EP 2131422 A1	09/12/2009
		JP 2008-270204 A	06/11/2008
		JP 5335264 B2	06/11/2013
		US 2010-0075229 A1	25/03/2010
		US 8574759 B2	05/11/2013
		WO 2008-123444 A1	16/10/2008
KR 10-0441513 B1	23/07/2004	CN 1333475 C	22/08/2007
		CN 1423353 A	11/06/2003
		EP 1291941 A2	12/03/2003
		EP 1291941 A3	28/05/2008
		EP 1291941 B1	19/03/2014
		JP 2003-142097 A	16/05/2003
		JP 3896058 B2	22/03/2007
		US 2003-0049529 A1	13/03/2003
		US 6878487 B2	12/04/2005
KR 10-2011-0040766 A	20/04/2011	CN 102099947 A	15/06/2011
		EP 2296208 A1	16/03/2011
		JP 2009-026744 A	05/02/2009
		JP 4420123 B2	24/02/2010
		US 2011-0159360 A1	30/06/2011
		WO 2009-147765 A1	10/12/2009

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/13(2010.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/139; H01M 4/48; H01M 4/137; H01G 11/86; H01M 4/62; B82Y 30/00; H01M 10/052

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

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

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 양극, 분산제, 도전제, 분말 바인더, 활물질, 용매, 단계적 분산

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2013-089346 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2013.05.13 단락 [0022]-[0025], [0027] 및 [0064] 참조.	1-20
Y	KR 10-2008-0105133 A (니폰 제온 가부시키키가이샤) 2008.12.03 단락 [0025], [0027], [0043]-[0044] 및 [0068] 참조.	1-20
A	KR 10-2010-0015324 A (미쓰비시 마테리얼 가부시키키가이샤 등) 2010.02.12 단락 [0028]-[0030] 참조.	1-20
A	KR 10-0441513 B1 (삼성에스디아이 주식회사) 2004.07.23 청구항 43-44 참조.	1-20
A	KR 10-2011-0040766 A (도요 잉키 세이조 가부시키키가이샤) 2011.04.20 청구항 16 참조.	1-20

☐ 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

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 04월 21일 (21.04.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 04월 21일 (21.04.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2013-089346 A	2013/05/13	없음	
KR 10-2008-0105133 A	2008/12/03	CN 101410915 A CN 101410915 B JP 2007-273639 A JP 2008-140809 A JP 4929792 B2 JP 5141002 B2 US 2009-0267028 A1 US 7972535 B2 WO 2007-116718 A1	2009/04/15 2011/04/13 2007/10/18 2008/06/19 2012/05/09 2013/02/13 2009/10/29 2011/07/05 2007/10/18
KR 10-2010-0015324 A	2010/02/12	CN 101682025 A EP 2131422 A1 JP 2008-270204 A JP 5335264 B2 US 2010-0075229 A1 US 8574759 B2 WO 2008-123444 A1	2010/03/24 2009/12/09 2008/11/06 2013/11/06 2010/03/25 2013/11/05 2008/10/16
KR 10-0441513 B1	2004/07/23	CN 1333475 C CN 1423353 A EP 1291941 A2 EP 1291941 A3 EP 1291941 B1 JP 2003-142097 A JP 3896058 B2 US 2003-0049529 A1 US 6878487 B2	2007/08/22 2003/06/11 2003/03/12 2008/05/28 2014/03/19 2003/05/16 2007/03/22 2003/03/13 2005/04/12
KR 10-2011-0040766 A	2011/04/20	CN 102099947 A EP 2296208 A1 JP 2009-026744 A JP 4420123 B2 US 2011-0159360 A1 WO 2009-147765 A1	2011/06/15 2011/03/16 2009/02/05 2010/02/24 2011/06/30 2009/12/10