(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 4 월 28 일 (28.04.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/086102 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 4/131* (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/014534

(22) 국제출원일: 2021 년 10 월 19 일 (19.10.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0137054 2020 년 10 월 21 일 (21.10.2020) KR
10-2021-0137263 2021 년 10 월 15 일 (15.10.2021) KR

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

(72) 발명자: 김명수 (**KIM, Myeongsoo**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김정길 (**KIM, Jeonggil**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 김태곤 (**KIM, Taegon**); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

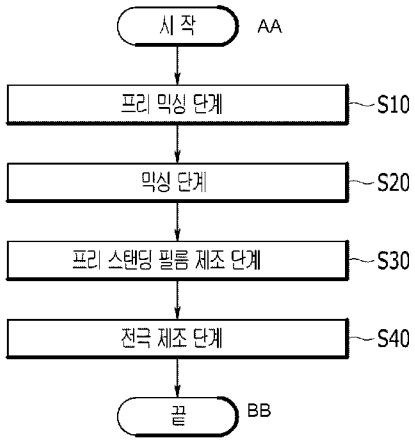
(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW FIRM**); 06134 서울시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(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).

(54) **Title:** ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, SECONDARY BATTERY INCLUDING SAME, AND METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE

(54) **발명의 명칭:** 이차 전지용 전극, 이를 포함하는 이차 전지 및 전극 제조 방법



S10 ... Free mixing step
S20 ... Mixing step
S30 ... Free-standing film manufacturing step
S40 ... Electrode manufacturing step
AA ... Start
BB ... End

(57) **Abstract:** An electrode for a secondary battery according to an embodiment of the present invention includes an electrode current collector and an electrode layer positioned on the electrode current collector, wherein the electrode layer includes an electrode composition in which an active material, a conductive material, a first binder, and a second binder are dry mixed, the molecular weight of the first binder being greater than the molecular weight of the second binder.

(57) **요약서:** 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극은, 전극 집전체; 및 상기 전극 집전체 상에 위치하는 전극층을 포함하고, 상기 전극층은 활물질, 도전재, 제1 바인더, 및 제2 바인더가 건식으로 혼합되어 있는 전극 조성물을 포함하며, 상기 제1 바인더의 분자량이 상기 제2 바인더의 분자량보다 크다.

WO 2022/086102 A1

[다음 쪽 계속]

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 이차 전지용 전극, 이를 포함하는 이차 전지 및 전극 제조 방법

기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2020년 10월 21일자 한국 특허 출원 제10-2020-0137054호 및 2021년 10월 15일자 한국 특허 출원 제10-2021-0137263호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 본 발명은 이차 전지용 전극, 이를 포함하는 이차 전지, 및 전극 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 강도 및 저항 감소 효과가 향상된 이차 전지용 전극, 이를 포함하는 이차 전지, 및 전극 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[4] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지고, 사이클 수명이 길며, 자기방전률이 낮은 리튬 이차 전지가 사용화되어 널리 사용되고 있다.

[5] 특히, 이차 전지는 휴대폰, 디지털 카메라, 노트북, 웨어러블 디바이스 등의 모바일 기기뿐만 아니라, 전기 자전거, 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 등의 동력 장치에 대한 에너지원으로도 많은 관심을 가지고 있다.

[6] 또한, 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라, 대기 오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차, 하이브리드 전기자동차 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소금속 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도와 방전 전압의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 단계에 있다.

[7] 기존의 이차 전지용 전극은 일반적으로 습식 방법으로 제조되었다. 그러나, 습식 방법으로 전극을 제조하는 경우, 고온에서의 열처리 과정이 필수적으로 요구되어, 금속 산화물이 손상될 우려가 있었다. 이에 따라, 건식 방법으로 제조된 전극 개발에 대한 필요성이 높아지고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[8] 본 발명의 해결하고자 하는 과제는, 인장 강도 및 저항 감소 효과가 향상된 이차 전지용 전극, 이를 포함하는 이차 전지, 및 전극 제조 방법을 제공하는 것이다.

[9] 본 발명이 해결하고자 하는 과제가 상술한 과제로 제한되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 과제들은 본 명세서 및 첨부된 도면으로부터 본 발명이 속하는

기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

[10] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극은, 전극 집전체; 및 상기 전극 집전체 상에 위치하는 전극층을 포함하고, 상기 전극층은 활물질, 도전재, 제1 바인더, 및 제2 바인더가 건식으로 혼합되어 있는 전극 조성물을 포함하며, 상기 제1 바인더의 분자량이 상기 제2 바인더의 분자량보다 크다.

[11] 상기 제1 바인더의 SSG값은 2.0 이상 2.169 이하이고, 상기 제2 바인더의 SSG값은 2.171 이상 2.2이하이고, 상기 SSG값은 하기 수학식으로부터 계산될 수 있다.

[12] $$SSG(Specific Standard Gravity)=2.612-0.58\times\log(M_x),(M_x=x\text{의 분자량}) \quad (1)$$

[13] 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 함량의 합은 상기 전극 조성물의 전체 중량을 기준으로 1.01중량% 이상 11.99중량% 이하일 수 있다.

[14] 상기 제1 바인더와 상기 제2 바인더의 함량비는 1:10 내지 10:1의 비율을 가질 수 있다.

[15] 상기 이차 전지용 전극은 접촉각(Contact angle)의 편차가 0.01도 이상 5.0도 이하일 수 있다.

[16] 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더는 각각 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, Polytetrafluoroethylene)를 포함할 수 있다.

[17] 상기 활물질은 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$), 리튬 망간 산화물, 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2), 바나듐 산화물, Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 복합 산화물, 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물, 화학식 Li 일부가 알칼리 토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$, 디설파이드 화합물, $Fe_2(MoO_4)_3$, 리튬 망간 산화물(LMO, Lithium Manganese Oxide) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[18] 상기 전극 조성물은 프리스탠딩 필름으로 제조되고, 상기 프리스탠딩 필름이 상기 전극 집전체 상에 부착될 수 있다.

[19] 상기 프리스탠딩 필름은 8kgf/cm^2 이상 40kgf/cm^{2}이하의 인장 강도를 가질 수 있다.

[20] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 이차전지용 전극 제조 방법은, 활물질, 도전재, 및 제1 바인더, 제2 바인더를 건식으로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물에 전단력을 가하여 전극 조성물이 제조되는 단계; 상기 전극 조성물로 프리스탠딩 필름을 제조하는 단계; 및 상기 프리스탠딩 필름을 전극 집전체 상에 부착하여 전극을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 제1 바인더의 분자량은 상기 제2 바인더의 분자량보다 크다.

[21] 상기 제1 바인더의 SSG값은 2.0 이상 2.169 이하이고, 상기 제2 바인더의 SSG값은 2.171 이상 2.2이하이고, 상기 SSG값은 하기 수학식으로부터 계산될 수 있다.

[22] $SSG(SpecificStandardGravity)=2.612-0.58\times\log(M_x)$, ($M_x$=x의 분자량) (1)

[23] 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 함량의 합은 상기 전극 조성물의 전체 중량을 기준으로 1.01중량% 이상 11.99중량% 이하일 수 있다.

[24] 상기 제1 바인더와 상기 제2 바인더의 함량비는 1:10 내지 10:1의 비율을 가질 수 있다.

[25] 상기 이차 전지용 전극은 접촉각(Contact angle)의 편차가 0.01도 이상 5.0도 이하일 수 있다.

[26] 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더는 각각 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, Polytetrafluoroethylene)를 포함할 수 있다.

[27] 상기 활물질은 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$), 리튬 망간 산화물, 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2), 바나듐 산화물, Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 복합 산화물, 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물, 화학식 Li 일부가 알칼리 토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$, 디설파이드 화합물, $Fe_2(MoO_4)_3$, 리튬 망간 산화물(LMO, Lithium Manganese Oxide) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[28] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 이차전지는 상술한 이차 전지용 전극을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[29] 본 발명의 실시예에 따르면, 서로 다른 분자량을 갖는 바인더를 포함하는 전극 조성물을 사용하여 이차 전지용 전극 및 이를 포함하는 이차 전지를 제조함으로써, 전극의 강도가 향상되고, 상기 전극을 포함하는 이차 전지의 저항 감소 효과가 향상될 수 있다.

[30] 본 발명의 효과가 상술한 효과들로 제한되는 것은 아니며, 언급되지 아니한 효과들은 본 명세서 및 첨부된 도면으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[31] 도 1는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 전극 제조 방법에 관한 순서도이다.

[32] 도 2은 본 발명의 실시예 및 비교예에서, 이차 전지용 전극의 바인더의 분자량에 따라 인장 강도, 접촉각 편차, 및 초기 방전 용량을 각각 비교한 그래프이다.

[33] 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에서, 이차 전지용 전극의 바인더의 함량에 따라 인장 강도, 접촉각 편차, 및 초기 방전 용량을 각각 비교한 그래프이다.

[34] 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에서, 이차 전지용 전극의 제1 바인더 및 제2 바인더의 함량비에 따라 인장 강도, 접촉각 편차, 및 초기 방전 용량을 각각 비교한 그래프이다.

[35] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에서, 이차 전지용 전극의 제2 바인더의

분자량에 따라 인장 강도, 접촉각 편차, 및 초기 방전 용량을 각각 비교한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[36] 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.

[37]

[38] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극에 대해 설명한다.

[39] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극은, 전극 집전체; 및 상기 전극 집전체 상에 프리스탠딩 필름(free standing film)으로 형성된 전극층을 포함한다. 상기 전극층은 활물질, 도전재, 제1 바인더, 및 제2 바인더가 건식으로 혼합되어 있는 전극 조성물을 포함한다.

[40] 상기 전극층은 프리스탠딩 필름이 먼저 제조되고, 상기 프리스탠딩 필름이 상기 전극 집전체 상에 부착된 후 라미네이션 공정에 의해 형성될 수 있다. 여기서, 상기 프리스탠딩 필름은 8kgf/cm^2 이상 40kgf/cm^{2}이하의 인장 강도를 가질 수 있다.

[41] 이에 따라, 상기 프리스탠딩 필름은 상기 전극 조성물에 포함되는 활물질, 도전재, 제1 바인더, 및 제2 바인더가 서로 높은 결착력으로 혼합된 상태일 수 있고, 상기 프리스탠딩 필름은 롤(roll) 형태로 용이하게 보관될 수 있다. 이에 따라, 생산성이 향상되고, 전극의 유연성 개선에 효과적일 수 있다. 그러나, 상기 프리스탠딩 필름의 인장 강도가 8kgf/cm^2 미만인 경우, 충방전 시 전극 내 전극 활물질 사이에 균열이 발생되어, 수명 특성 또한 저하되는 문제가 있다.

[42] 또한, 상기 이차 전지용 전극은 접촉각(Contact angle)의 편차가 0.01도 이상 5.0도 이하일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 이차 전지용 전극은 접촉각(Contact angle)의 편차가 0.05도 이상 4.0도 이하일 수 있다. 일 예로, 상기 이차 전지용 전극은 접촉각(Contact angle)의 편차가 0.1도 이상 3.0도 이하일 수 있다. 여기서, 접촉각은 전극 표면의 각 모서리 및 정중앙 부분에 대한 접촉각의 평균 및 표준 편차를 의미할 수 있다.

[43] 이에 따라, 상기 이차전지용 전극은 접촉각의 편차가 작아, 상기 전극 조성물에 포함되는 바인더의 분산성이 향상되어 있을 수 있다. 또한, 이에 따른 바인더의 브릿징 효과가 우수하여, 상기 전극 조성물을 포함하는 전극의 저항 감소 효과가 우수할 수 있다.

[44] 그러나, 상기 이차전지용 전극의 접촉각이 5.0도 초과인 경우, 접촉각의 편차가 커져, 상기 전극 조성물에 포함된 바인더의 분산성이 저하될 수 있다. 또한, 이에 따른 바인더의 브릿징 효과도 저하되어, 상기 전극 조성물을 포함하는 전극의 저항이 높고, 전지셀의 방전 용량 또한 저하될 수 있다.

[45]

[46] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 전극에 포함되는 각 구성 요소에 대해 상세히 설명하고자 한다.

[47] 본 실시 예에 따른 이차 전지용 전극은 바인더로 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더는 각각 활물질 입자들 간의 부착 및 활물질과 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴플로라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 또는 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[48] 일 예로, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더는 각각 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 포함할 수 있다. 여기서, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)은 전단력이 가해짐에 따라 입자에서 섬유가 뽑아져 나오는 특징을 가진다. 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 전극은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)을 제1 바인더 및 제2 바인더로 각각 포함하는 전극 조성물에 강한 전단력이 가해져, 상기 전극 조성물은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)의 섬유화에 따른 물리적 혼합 방식에 의해 혼합될 수 있다.

[49] 이에 따라, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 전극은 상기 전극 조성물이 별도의 용매 또는 첨가제 없이 건식으로 혼합될 수 있어, 활물질 입자 사이의 브릿징 또는 활물질 입자와 집전체 사이의 브릿징에 매우 효과적이면서도, 기존의 혼합 방식에 따른 고온에서의 열처리 과정에서 발생되는 활물질의 손상이 방지될 수 있다.

[50] 여기서, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)에 포함된 CF_2-CF_2 사슬이 길게 늘어짐에 따라 섬유를 형성하고, 이러한 특징은 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)의 분자량에 가장 큰 영향을 받을 수 있다. 다만, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)은 화학적으로 매우 안정하여 종래에 알려진 방법으로는 분자량 측정이 어려우며, 하기 수학식 1과 같은 SSG(Specific Standard Gavity) 값으로 계산하여 분자량이 측정될 수 있다.

[51] $$SSG(Specific\,Standard\,Gravity) = 2.612 - 0.58 \times \log(M_x), (M_x = x\text{의 분자량}) \quad (1)$$

[52] 여기서, SSG값은 ASTM D-1457, ASTM D-4895 등으로 측정될 수 있다. 다만,

이에 한정되는 것은 아니며, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)의 SSG값을 측정할 수 있는 측정 방법이라면 본 실시예에 포함될 수 있다.

[53] 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 전극은 상기 제1 바인더의 분자량이 상기 제2 바인더의 분자량보다 크다. 다르게 말하면, 상기 제1 바인더의 분자량은 종래의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)의 분자량과 유사하거나 이보다 크고, 상기 제2 바인더의 분자량은 종래의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)의 분자량과 유사하거나 이보다 작을 수 있다.

[54] 상기 수학식 1에 따른 SSG값을 기준으로, 종래의 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)의 분자량은, SSG값이 2.160 이상 2.180 이하의 범위에 해당된다. 또한, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)은 SSG값이 2.210보다 큰 경우, 즉 지나치게 저분자량인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)은 일반적으로 섬유화되기 어려울 수 있다.

[55] 여기서, 상기 제1 바인더의 SSG값은 2.0 이상 2.169 이하이고, 상기 제2 바인더의 SSG값은 2.171 이상 2.2이하일 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 제1 바인더의 SSG값은 2.05 이상 2.165 이하이고, 상기 제2 바인더의 SSG값은 2.175 이상 2.2이하일 수 있다. 일 예로, 상기 제1 바인더의 SSG값은 2.1 이상 2.16 이하이고, 상기 제2 바인더의 SSG값은 2.180 이상 2.2이하일 수 있다.

[56] 이에 따라, 본 실시예에 따른 이차 전지용 전극은, 상기 바인더가 비교적 분자량이 높은 상기 제1 바인더를 포함하여 상기 바인더의 섬유화를 극대화할 수 있고, 전극 조성물 내부의 입자간 브릿징 효과가 우수하여 인장 강도가 우수할 수 있다. 이와 더불어, 상기 바인더가 비교적 분자량이 낮은 상기 제2 바인더를 포함하여, 상기 바인더의 뭉침 현상을 방지하고, 분산성을 향상시킬 수 있어, 상기 전극 조성물을 포함하는 전극의 저항 감소 효과가 우수할 수 있다. 즉, 본 실시 예에 따른 이차 전지용 전극은 강도가 향상되면서도 전극의 저항 감소 효과 또한 우수할 수 있다.

[57] 이와 달리, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 SSG값이 상술한 범위를 벗어나서, 각각의 SSG값이 2.160 이상 2.180 이하의 범위에 해당되는 경우, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더 중 적어도 일부는 서로 섬유화되어 뭉침 현상이 발생되는 문제가 있다. 이러한 뭉침 현상은 전극 슬러리 내부의 입자간 분산성을 저하시키고, 상기 전극 조성물을 포함하는 전극의 저항 감소 효과가 저하될 수 있다.

[58] 또한, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 SSG값이 상술한 범위를 벗어나서 지나치게 작은 SSG값을 가지는 경우에는, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 뭉침 현상이 과도하게 발생될 수 있어, 활물질 입자와 바인더 사이의 브릿징 효과가 저하될 수 있다. 또한, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 SSG값이 상술한 범위를 벗어나서 지나치게 큰 SSG값을 가지는 경우에는, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 섬유화가 충분히 발생되지 않아 인장 강도가 감소될 수 있다.

[59] 또한, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 함량의 합은 상기 전극 조성물의 전체 중량을 기준으로 1.01중량% 이상 11.99중량% 이하 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 함량의 합은 상기 전극 조성물의 전체 중량을 기준으로 1.5중량% 이상 11중량% 이하일 수 있다. 일 예로, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 함량의 합은 상기 전극 조성물의 전체 중량을 기준으로 2중량% 이상 10중량% 이하일 수 있다.

[60] 이에 따라, 본 실시예에 따른 이차 전지용 전극은 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더가 상술한 범위의 비율로 포함되어, 바인더의 섬유화가 극대화될 수 있고, 전극 조성물 내부의 입자간 브릿징 효과가 우수하여 인장 강도가 우수할 수 있다. 이와 더불어, 상기 바인더의 뭉침 현상을 방지하고, 분산성을 향상시킬 수 있어, 상기 전극 조성물을 포함하는 전극의 저항 감소 효과가 우수할 수 있다.

[61] 이와 달리, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 총 함량이 1.01중량% 미만인 경우에는, 상기 전극 조성물 내부의 입자간 브릿징 효과가 저하되어, 인장 강도또한 크게 감소할 수 있다. 또한, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 총 함량이 11.99중량% 초과인 경우에는, 상기 전극 조성물을 포함하는 전극에서 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더가 저항으로 작용되어, 높은 출력을 기대하기 어렵다는 문제가 있다.

[62] 또한, 상기 제1 바인더와 상기 제2 바인더의 함량비는 0.1:10 내지 10:0.1의 비율을 가질 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 제1 바인더와 상기 제2 바인더의 함량비는 0.5:10 내지 10:0.5의 비율을 가질 수 있다. 일 예로, 상기 제1 바인더와 상기 제2 바인더의 함량비는 1:10 내지 10:1의 비율을 가질 수 있다.

[63] 이에 따라, 본 실시 예에 따른 이차 전지용 전극은 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더가 상술한 범위의 비율로 포함되어, 바인더의 섬유화가 극대화될 수 있고, 상기 전극 조성물 내부의 입자간 브릿징 효과가 우수하여 인장 강도가 우수할 수 있다. 이와 더불어, 상기 바인더의 뭉침 현상을 방지하고, 분산성을 향상시킬 수 있어, 상기 전극 조성물을 포함하는 전극의 저항 감소 효과가 우수할 수 있다.

[64] 이와 달리, 상기 제1 바인더와 상기 제2 바인더의 함량비가 0.1미만:10초과인 경우, 상기 바인더의 섬유화 정도가 줄어들어, 인장 강도가 크게 감소할 수 있다. 또한, 상기 제1 바인더와 상기 제2 바인더의 함량비가 10초과:0.1미만인 경우, 상기 바인더의 뭉침 현상이 잘 발생되어, 상기 전극 조성물 내부의 입자간 분산성을 저하시키고, 상기 전극 조성물을 포함하는 전극의 저항 감소 효과가 저하될 수 있다.

[65] 상기 활물질은 양극 활물질일 수 있다. 상기 양극 활물질은, 일 예로, 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$); 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); 바나듐 산화물; Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 리튬 망간 복합 산화물; 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식 Li 일부가 알칼리 토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 포함할 수 있다.

[66] 일 예로, 상기 활물질은 리튬 망간 산화물(LMO, Lithium Manganese Oxide)을

포함할 수 있다. 여기서, 상기 활물질은 전극 조성물의 전체 중량을 기준으로 85중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다. 보다 바람직하게는, 상기 활물질은 전극 조성물의 전체 중량을 기준으로 87중량% 내지 98중량%로 포함될 수 있다. 일 예로, 상기 활물질은 전극 조성물의 전체 중량을 기준으로 89중량% 내지 97중량%로 포함될 수 있다.

[67] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용 가능하다. 구체적인 예로는 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소 그래핀, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 여기서, 상기 도전재는 전극 총 중량에 대하여 1중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[68]

[69] 상술한 이차 전지용 전극은 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 이차 전지에서 양극으로 포함될 수 있다. 보다 구체적으로는, 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 이차 전지는 상기 양극, 음극, 및 상기 양극과 상기 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하는 전극 조립체와 전해질을 포함할 수 있다.

[70] 상기 음극은 상기 이차전지용 전극과 같이, 음극 활물질, 고분자 물질, 도전재 등이 포함된 음극 슬러리가 음극 집전체에 도포되어 제조될 수 있다.

[71] 상기 음극 또한, 음극 활물질을 포함하는 음극 슬러리가 음극 집전체 상에 부착 또는 도포되는 형태로 제조될 수 있고, 상기 음극 슬러리는 역시 음극 활물질과 함께, 상기에서 설명한 바와 같은 도전재 및 고분자 물질을 더 포함할 수 있다.

[72] 상기 음극 활물질은 당 업계에서 통상적인 리튬 이차 전지용 음극 활물질을 사용할 수 있으며, 일 예로, 리튬 금속, 리튬 합금, 석유 코크, 활성화 탄소(activated carbon), 그래파이트(graphite), 규소, 주석, 금속 산화물 또는 기타 탄소류 등과 같은 물질이 사용될 수 있다.

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

[74] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 세퍼레이터로 사용되는 것이라면 특별한 제한없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다.

[75] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해액으로는 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.

[76] 구체적으로, 상기 전해액은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다. 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다.

[77] 상기 전해액에는 상기 구성 성분들 외에도 전지의 수명 특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 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 전해액 총 중량에 대하여 0.1중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[78] 도 1는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 전극 제조 방법에 관한 순서도이다. 도 1을 참조하면, 본 실시예에 따른 전극 제조 방법은, 활물질, 도전재, 및 바인더를 혼합하는 프리 믹싱 단계(S10), 고전단력을 가하여 전극 조성물을 제조하는 믹싱 단계(S20), 상기 전극 조성물을 사용하여 프리스탠딩 필름을 제조하는 단계(S30), 및 상기 프리스탠딩 필름을 전극 집전체 상에 부착한 후 라미네이션 공정을 통해 전극을 제조하는 단계(S40)를 포함한다.

[79] 프리 믹싱 단계(S10)는 활물질, 도전재, 및 바인더를 건식으로 혼합할 수 있다. 상기 제1 바인더의 분자량이 상기 제2 바인더의 분자량보다 크다.

[80]

[81] 이하에서는, 보다 구체적인 실시예를 통해 본 발명의 내용을 설명하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시적으로 설명하기 위한 것이며, 본 발명의 권리 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[82]

[83] <실시예 1>

[84] 활물질, 도전재, 및 제1 바인더, 제2 바인더를 Waring사의 블렌더(blender) 장비를 사용하여 건식으로 혼합한 혼합물을 제조하는 프리 믹싱 단계를 수행한다. 여기서, 상기 활물질은 90 중량%의 리튬 망간 산화물(LMO, Lithium Manganese Oxide)이고, 상기 도전재는 2중량%의 Super C65이다. 또한, 상기 제1 바인더는 SSG값이 2.156인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 4중량%로 포함되고, 상기 제2 바인더는 SSG값이 2.186인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 4중량%로 포함된다. 이 때, 상기 프리믹싱

단계(S10)는 5000rpm으로 1분동안 수행되었다. 이후, Irie Shokai 사의 PBV-0.1L 장비를 사용하여, 상기 프리 믹싱 단계(S10)에서 제조된 혼합물에 전단력을 가하여 전극 조성물을 제조하는 믹싱 단계(S20)를 30rpm으로 5분 동안 수행하였다.

[85]

[86] <실시예 2>

[87] 상기 실시예 1에서, 상기 활물질은 96 중량%의 리튬 망간 산화물(LMO, Lithium Manganese Oxide)이고, 상기 제1 바인더는 SSG값이 2.156인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 1중량%로 포함되고, 상기 제2 바인더는 SSG값이 2.186인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 1중량%로 포함된다. 이 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극 조성물을 제조하였다.

[88]

[89] <실시예 3>

[90] 상기 실시예 1에서, 상기 제1 바인더는 SSG값이 2.156인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 7중량%로 포함되고, 상기 제2 바인더는 SSG값이 2.186인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 1중량%로 포함된다. 이 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극 조성물을 제조하였다.

[91]

[92] <실시예 4>

[93] 상기 실시예 1에서, 상기 제1 바인더는 SSG값이 2.156인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 1중량%로 포함되고, 상기 제2 바인더는 SSG값이 2.186인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 7중량%로 포함된다. 이 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극 조성물을 제조하였다.

[94]

[95] <비교예 1>

[96] 상기 실시예 1에서, 상기 제1 바인더는 SSG값이 2.156인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 0중량%로 포함되고, 상기 제2 바인더는 SSG값이 2.186인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 8중량%로 포함된다. 이 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극 조성물을 제조하였다.

[97]

[98] <비교예 2>

[99] 상기 실시예 1에서, 상기 제1 바인더는 SSG값이 2.156인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 8중량%로 포함되고, 상기 제2 바인더는 SSG값이 2.186인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 0중량%로 포함된다. 이 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극 조성물을 제조하였다.

[100]

[101] <비교예 3>

[102] 상기 실시예 1에서, 상기 제1 바인더는 SSG값이 2.156인

폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 4중량%로 포함되고, 상기 제2 바인더는 SSG값이 2.17인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 4중량%로 포함된다. 이 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극 조성물을 제조하였다.

[103]

[104] <비교예 4>

[105] 상기 실시예 1에서, 상기 제1 바인더는 SSG값이 2.17인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 4중량%로 포함되고, 상기 제2 바인더는 SSG값이 2.186인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 4중량%로 포함된다. 이 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극 조성물을 제조하였다.

[106]

[107] <비교예 5>

[108] 상기 실시예 1에서, 상기 활물질은 97 중량%의 리튬 망간 산화물(LMO, Lithium Manganese Oxide)이고, 상기 제1 바인더는 SSG값이 2.156인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 0.5중량%로 포함되고, 상기 제2 바인더는 SSG값이 2.186인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 0.5중량%로 포함된다. 이 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극 조성물을 제조하였다.

[109]

[110] <비교예 6>

[111] 상기 실시예 1에서, 상기 활물질은 86 중량%의 리튬 망간 산화물(LMO, Lithium Manganese Oxide)이고, 상기 제1 바인더는 SSG값이 2.156인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 6중량%로 포함되고, 상기 제2 바인더는 SSG값이 2.186인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 6중량%로 포함된다. 이 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극 조성물을 제조하였다.

[112]

[113] <비교예 7>

[114] 상기 실시예 1에서, 상기 제2 바인더는 SSG값이 2.237인 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE)이 포함된다. 이 점을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극 조성물을 제조하였다.

[115]

[116] <u><실험예 1(인장 강도 측정)></u>

[117] 실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 6에서 각각 제조된 상기 전극 조성물은 이노우에제작소 사의 롤밀(Roll Mill) 장비를 사용하여, 20mm의 길이 및 20mm의 폭의 크기를 가지는 프리스탠딩 필름을 제조하는 프리스탠딩 필름 제조 단계(S30)가 수행되었다. 제조된 각각의 프리스탠딩 필름에 대해 양쪽 끝을 지그로 고정한 후, Instron 사의 UTM 장비를 사용하여 프리스탠딩 필름의 인장 강도를 50mm/min의 속도로 각각 측정하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[118] [표1]

	조성						최대인장강도 (kgf/cm²)
	양극 활물질	도전재 (%)	제1 바인더		제2 바인더		
	(%)		SSG	함량	SSG	함량	
실시예 1	90	2	2.156	4	2.186	4	26
실시예 2	96	2	2.156	1	2.186	1	10
실시예 3	90	2	2.156	7	2.186	1	37
실시예 4	90	2	2.156	1	2.186	7	13
비교예 1	90	2	2.156	0	2.186	8	2
비교예 2	90	2	2.156	8	2.186	0	35
비교예 3	90	2	2.156	4	2.17	4	27
비교예 4	90	2	2.17	4	2.186	4	7
비교예 5	97	2	2.156	0.5	2.186	0.5	1
비교예 6	86	2	2.156	6	2.186	6	41
비교예 7	90	2	2.156	4	2.237	4	19

[119] <실험예 2(접촉각 측정)>

[120] 실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 6에 대해, 실험예 1에서 각각 제조된 프리스탠딩 필름을 알루미늄 호일인 집전체 상에 롤 프레스한 후, 로딩값을 5mAh/cm²으로 하고, 공극률(porosity)은 30%의 조건으로 양극을 제조하는 전극 제조 단계(S40)가 수행되었다. 이후 제조된 전극 각각에 대해, 임의로 5cm*5cm의 크기로 샘플링하여 각 모서리 및 정중앙 부분에 해당되는 총 5곳에 증류수 200ul를 떨어뜨려 접촉각을 측정하여, 평균 및 표준 편차를 계산하였다. 그 결과는 표 2에 나타내었다.

[121] [표2]

	조성						접촉각(°)
	양극 활물질 (%)	도전재 (%)	제1 바인더		제2 바인더		
			SSG	함량	SSG	함량	
실시예 1	90	2	2.156	4	2.186	4	129.1±0.8
실시예 2	96	2	2.156	1	2.186	1	119.3±0.4
실시예 3	90	2	2.156	7	2.186	1	128.4±2.7
실시예 4	90	2	2.156	1	2.186	7	129.6±0.5
비교예 1	90	2	2.156	0	2.186	8	129.1±0.3
비교예 2	90	2	2.156	8	2.186	0	121.8±8.5
비교예 3	90	2	2.156	4	2.17	4	123.4±7.2
비교예 4	90	2	2.17	4	2.186	4	127.7±1.5
비교예 5	97	2	2.156	0.5	2.186	0.5	107.0±17.9
비교예 6	86	2	2.156	6	2.186	6	129.1±0.3
비교예 7	90	2	2.156	4	2.237	4	121±10.2

[122] <실험예 3(방전 용량 측정)>

[123] 실시예 1 내지 4, 비교예 1 내지 6에 대해, 실험예 2에서 각각 제조된 양극과 함께, 200um의 두께를 가지는 리튬 금속을 음극으로 하여, 코인 하프 셀을 제조하였다. 이후, 제조된 각각의 코인 하프 셀에 대해 3.0~4.3V 전압 범위에서 0.1C/0.1C 조건으로 충방전 후 첫번째 cycle의 방전 용량 값 계산하였고, 그 결과를 표 3에 나타내었다.

[124] [표3]

	조성						초기 방전 용량 (mAh)
	양극 활물질 (%)	도전재 (%)	제1 바인더		제2 바인더		
			SSG	함량	SSG	함량	
실시예 1	90	2	2.156	4	2.186	4	105.4
실시예 2	96	2	2.156	1	2.186	1	106.5
실시예 3	90	2	2.156	7	2.186	1	105.2
실시예 4	90	2	2.156	1	2.186	7	105.4
비교예 1	90	2	2.156	0	2.186	8	106.2
비교예 2	90	2	2.156	8	2.186	0	102.6
비교예 3	90	2	2.156	4	2.17	4	103.2
비교예 4	90	2	2.17	4	2.186	4	106
비교예 5	97	2	2.156	0.5	2.186	0.5	106.9
비교예 6	86	2	2.156	6	2.186	6	100.3
비교예 7	90	2	2.156	4	2.237	4	99.5

[125] <실험 결과 분석>

[126] 도 2은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 이차 전지용 전극의 바인더의 분자량에 따라 인장 강도, 접촉각 편차, 및 초기 방전 용량을 각각 비교한 그래프이다. 특히, 도 2는 표 1 내지 표 3에서 나타난 결과 중에서, 실시예 1, 비교예 3, 비교예 4의 인장 강도, 접촉각 편차, 및 초기 방전 용량을 각각 비교한 그래프이다. 이 때, 실시예 1, 비교예 3, 비교예 4는 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 함량 및 함량비가 동일하되, 상기 제1 바인더의 SSG값 및 상기 제2 바인더의 SSG값이 상이하다.

[127] 비교예 3의 경우 상기 제2 바인더의 SSG값이 2.156로 실시예에 비해 작은 SSG값을 가지며, 비교예 4의 경우 상기 제1 바인더의 SSG값이 2.156로 실시예에 비해 큰 SSG값을 가진다.

[128] 도 2를 참조하면, 비교예 3는 인장 강도는 우수하나, 실시예 1과 비교예 4와 달리 접촉각의 편차가 크고 초기 방전 용량이 낮은 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예에 비해 SSG값이 작은 제2 바인더를 포함하는 경우, 실시예 1에 비해 제1 바인더 및 제2 바인더 자체의 뭉침 현상이 증대되고, 초기 방전 용량 및 분산성이 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[129] 또한, 비교예 4는 초기 방전 용량은 우수하나, 실시예 1과 비교예 4와 달리 인장 강도가 낮은 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예에 비해 SSG값이 큰 제1 바인더를

포함하는 경우, 실시예 1에 비해 제1 바인더의 분자량이 작아져 섬유화가 충분히 수행되지 않고, 인장 강도 또한 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[130] 이에 따라, 실시예 1과 같은 SSG값을 가지는 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더를 포함하는 경우, 인장 강도가 우수하고, 접촉각 편차에 따른 분산성 및 초기 방전 용량이 전반적으로 모두 우수하여 저항 감소 효과 또한 우수한 것을 확인할 수 있다.

[131]

[132] 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 이차 전지용 전극의 바인더의 함량에 따라 인장 강도, 접촉각 편차, 및 초기 방전 용량을 각각 비교한 그래프이다. 특히, 도 3은 표 1 내지 표 3에서 나타난 결과 중에서, 실시예 1, 실시예 2, 비교예 5, 및 비교예 6의 인장 강도, 접촉각 편차, 및 초기 방전 용량을 각각 비교한 그래프이다. 이 때, 실시예 1, 실시예 2, 비교예 5, 및 비교예 6은 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 함량비는 동일하되, 총 함량이 상이하다.

[133] 비교예 5, 실시예 2, 실시예 1, 및 비교예 6 순으로, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 총 함량은 1중량%, 2 중량%, 10 중량%, 12 중량%로 증가한다.

[134] 도 3을 참조하면, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 총 함량이 점차적으로 증가할수록 인장 강도는 우수하고, 접촉각의 편차는 점차적으로 줄어드는 것을 기초로 분산성이 향상되었다. 그러나, 초기 방전 용량은 점차적으로 낮아지는 것을 확인할 수 있다. 즉, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 총 함량이 지나치게 작은 경우 인장 강도 및 분산성이 저하되는 문제가 있다. 또한, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 총 함량이 지나치게 큰 경우, 바인더 함량 증가에 따라 바인더의 저항도 커져, 초기 방전 용량이 저하되는 문제가 있다.

[135] 이에 따라, 실시예 1 및 2과 같이, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 총 함량을 가지는 경우, 인장 강도가 우수하고, 접촉각 편차에 따른 분산성 및 초기 방전 용량이 전반적으로 모두 우수하여 저항 감소 효과 또한 우수한 것을 확인할 수 있다.

[136]

[137] 도 4는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 이차 전지용 전극의 제1 바인더및 제2 바인더의 함량비에 따라 인장 강도, 접촉각 편차, 및 초기 방전 용량을 각각 비교한 그래프이다. 특히, 도 4는 표 1 내지 표 3에서 나타난 결과 중에서, 실시예 3, 실시예 4, 비교예 1, 및 비교예 2의 인장 강도, 접촉각 편차, 및 초기 방전 용량을 각각 비교한 그래프이다. 이 때, 실시예 3, 실시예 4, 비교예 1, 및 비교예 2는 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 함량은 8중량%로 동일하되, 함량비가 서로 상이하다.

[138] 비교예 2의 경우 8중량%의 제1 바인더 및 0중량%의 제2 바인더를 포함하고, 실시예 3의 경우 7중량%의 제1 바인더 및 1중량%의 제2 바인더를 포함하고, 실시예 4의 경우 1중량%의 제1 바인더 및 7중량%의 제2 바인더를 포함하고, 비교예 1의 경우 0중량%의 제1 바인더 및 8중량%의 제2 바인더를 포함한다.

[139] 도 4를 참조하면, 비교예 2는 인장 강도는 우수하나, 접촉각의 편차가 크고 초기 방전 용량이 낮은 것을 확인할 수 있다. 또한, 비교예 1은 초기 방전 용량은 우수하고 접촉각의 편차가 작으나, 인장 강도가 낮은 것을 확인할 수 있다. 즉, 분자량이 상대적으로 큰 제1 바인더의 함량이 클수록 초기 방전 용량 및 분산성은 저하되는 것을 확인할 수 있다. 이와 반대로, 분자량이 상대적으로 작은 제2 바인더의 함량이 클수록 인장 강도는 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[140] 이에 따라, 실시예 3 및 4와 같이, 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 함량비를 포함하는 경우, 인장 강도가 우수하고, 접촉각 편차에 따른 분산성 및 초기 방전 용량이 전반적으로 모두 우수하여 저항 감소 효과 또한 우수한 것을 확인할 수 있다.

[141]

[142] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에서, 이차 전지용 전극의 제2 바인더의 분자량에 따라 인장 강도, 접촉각 편차, 및 초기 방전 용량을 각각 비교한 그래프이다. 특히, 도 5는 표 1 내지 표 3에서 나타난 결과 중에서, 실시예 1, 비교예 3, 및 비교예 7의 인장 강도, 접촉각 편차, 및 초기 방전 용량을 각각 비교한 그래프이다. 이 때, 실시예 1, 비교예 3, 및 비교예 7은 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 함량이 각각 4중량 %로 동일하되, 제2 바인더의 SSG 값이 서로 상이하다.

[143] 비교예 3의 경우 상기 제2 바인더의 SSG값이 2.156로 실시예에 비해 작은 SSG값을 가지며, 비교예 7의 경우 상기 제2 바인더의 SSG값이 2.237로 실시예에 비해 큰 SSG값을 가진다.

[144] 도 5를 참조하면, 비교예 3는 인장 강도는 우수하나, 실시예 1과 달리 접촉각의 편차가 크고 초기 방전 용량이 낮은 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예에 비해 SSG값이 작은 제2 바인더를 포함하는 경우, 상기 제2 바인더의 섬유화도 지나치게 이루어져, 실시예 1에 비해 상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더 자체의 뭉침 현상이 증대되고, 초기 방전 용량 및 분산성이 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[145] 또한, 비교예 7은 실시예 1과 달리 인장 강도 및 초기 방전 용량이 낮고, 접촉각 편차 또한 큰 것을 확인할 수 있다. 즉, 실시예에 비해 SSG값이 큰 제2 바인더를 포함하는 경우, 상기 제2 바인더의 섬유화가 잘 이루어지지 않아, 비교예 2와 같이 제1 바인더만 포함된 경우와 유사한 결과를 보이는 것을 확인할 수 있다. 즉, 비교예 7의 경우, 실시예 1에 비해 인장 강도, 초기 방전 용량, 및 분산성이 모두 저하되는 것을 확인할 수 있다.

[146] 이에 따라, 실시예 1과 같은 SSG값을 가지는 상기 제2 바인더를 포함하는 경우, 인장 강도가 우수하고, 접촉각 편차에 따른 분산성 및 초기 방전 용량이 전반적으로 모두 우수하여 저항 감소 효과 또한 우수한 것을 확인할 수 있다.

[147]

[148] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였으나, 본

발명의 권리 범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리 범위에 속하는 것이다.

청구범위

[청구항 1] 전극 집전체; 및
상기 전극 집전체 상에 위치하는 전극층을 포함하고,
상기 전극층은 활물질, 도전재, 제1 바인더, 및 제2 바인더가 건식으로 혼합된 전극 조성물을 포함하며,
상기 제1 바인더의 분자량이 상기 제2 바인더의 분자량보다 큰 이차 전지용 전극.

[청구항 2] 제1항에서,
상기 제1 바인더의 SSG값은 2.0 이상 2.169 이하이고, 상기 제2 바인더의 SSG값은 2.171 이상 2.2이하이고,
상기 SSG값은 하기 수학식으로부터 계산되는 이차 전지용 전극.

$$SSG(SpecificStandardGravity)=2.612-0.58\times\log(M_x),(M_x=x\text{의분자량}) \quad (1)$$

[청구항 3] 제1항에서,
상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 함량의 합은 상기 전극 조성물의 전체 중량을 기준으로 1.01중량% 이상 11.99중량% 이하인 이차 전지용 전극.

[청구항 4] 제1항에서,
상기 제1 바인더와 상기 제2 바인더의 함량비는 1:10 내지 10:1의 비율을 가지는 이차 전지용 전극.

[청구항 5] 제1항에서,
상기 이차 전지용 전극은 접촉각(Contact angle)의 편차가 0.01도 이상 5.0도 이하인 이차 전지용 전극.

[청구항 6] 제1항에서,
상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더는 각각
폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, Polytetrafluoroethylene)를 포함하는 이차 전지용 전극.

[청구항 7] 제1항에서,
상기 활물질은 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$), 리튬 망간 산화물, 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2), 바나듐 산화물, Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 복합 산화물, 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물, 화학식 Li 일부가 알칼리 토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$, 디설파이드 화합물, $Fe_2(MoO_4)_{3,,}$리튬 망간 산화물(LMO, Lithium Manganese Oxide) 중 적어도 하나를 포함하는 이차 전지용 전극.

[청구항 8] 제1항에서,
상기 전극 조성물은 프리스탠딩 필름으로 제조되고,
상기 프리스탠딩 필름이 상기 전극 집전체 상에 부착되는 이차 전지용

전극.

[청구항 9] 제8항에서,
상기 프리스탠딩 필름은 8kgf/cm^2 이상 40kgf/cm^{2}이하의 인장 강도를 가지는 이차 전지용 전극.

[청구항 10] 활물질, 도전재, 및 제1 바인더, 제2 바인더를 건식으로 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;
상기 혼합물에 전단력을 가하여 전극 조성물이 제조되는 단계;
상기 전극 조성물로 프리스탠딩 필름을 제조하는 단계; 및
상기 프리스탠딩 필름을 전극 집전체 상에 부착하여 이차 전지용 전극을 형성하는 단계를 포함하고,
상기 제1 바인더의 분자량은 상기 제2 바인더의 분자량보다 큰 이차 전지용 전극 제조 방법.

[청구항 11] 제10항에서,
상기 제1 바인더의 SSG값은 2.0 이상 2.169 이하이고, 상기 제2 바인더의 SSG값은 2.171 이상 2.2이하이고,
상기 SSG값은 하기 수학식으로부터 계산되는, 이차 전지용 전극 제조 방법.

$$SSG(SpecificStandardGravity)=2.612-0.58\times\log(M_x),(M_x=x\text{의분자량})$$ (1)

[청구항 12] 제10항에서,
상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더의 함량의 합은 상기 전극 조성물의 전체 중량을 기준으로 1.01중량% 이상 11.99중량% 이하인 이차 전지용 전극 제조 방법.

[청구항 13] 제10항에서,
상기 제1 바인더와 상기 제2 바인더의 함량비는 0.1:10 내지 10:0.1의 비율을 가지는, 이차 전지용 전극 제조 방법.

[청구항 14] 제10항에서,
상기 이차 전지용 전극은 접촉각(Contact angle)의 편차가 0.01 이상 5.0 이하인 이차 전지용 전극 제조 방법.

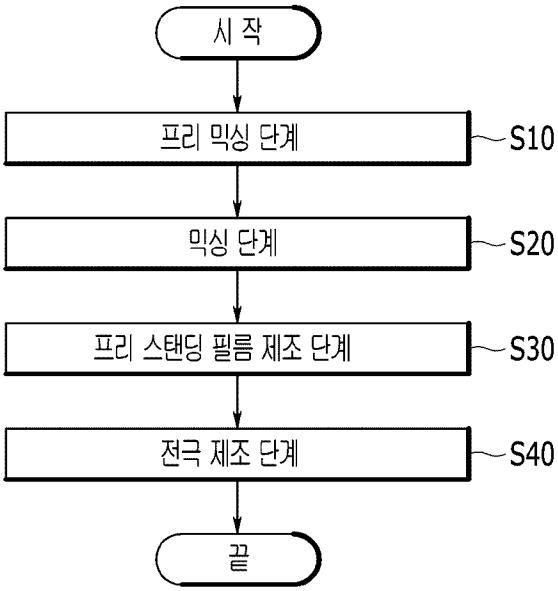
[청구항 15] 제10항에서,
상기 제1 바인더 및 상기 제2 바인더는 각각
폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, Polytetrafluoroethylene)를 포함하는 이차 전지용 전극 제조 방법.

[청구항 16] 제10항에서,
상기 활물질은 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$), 리튬 망간 산화물, 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2), 바나듐 산화물, Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물, 리튬 망간 복합 산화물, 스피넬 구조의 리튬 망간 복합

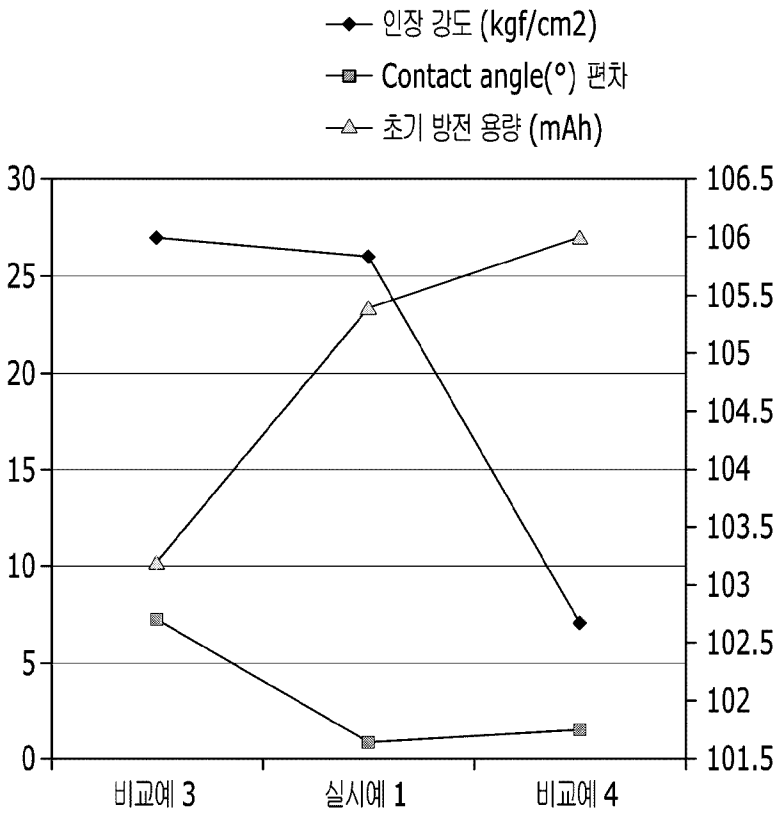
산화물, 화학식 Li 일부가 알칼리 토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$, 디설파이드 화합물, $Fe_2(MoO_4)_{3,}$ 리튬 망간 산화물(LMO, Lithium Manganese Oxide) 중 적어도 하나를 포함하는 이차 전지용 전극 제조 방법.

[청구항 17] 제1항의 이차 전지용 전극을 포함하는 이차 전지.

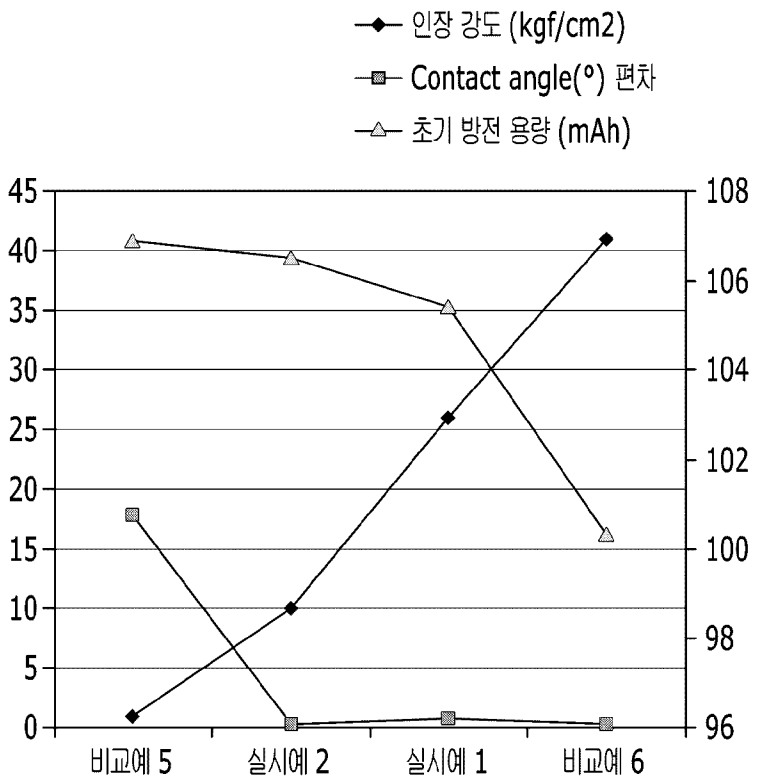
[도1]


시 작
프리 믹싱 단계
S10
믹싱 단계
S20
프리 스탠딩 필름 제조 단계
S30
전극 제조 단계
S40
끝

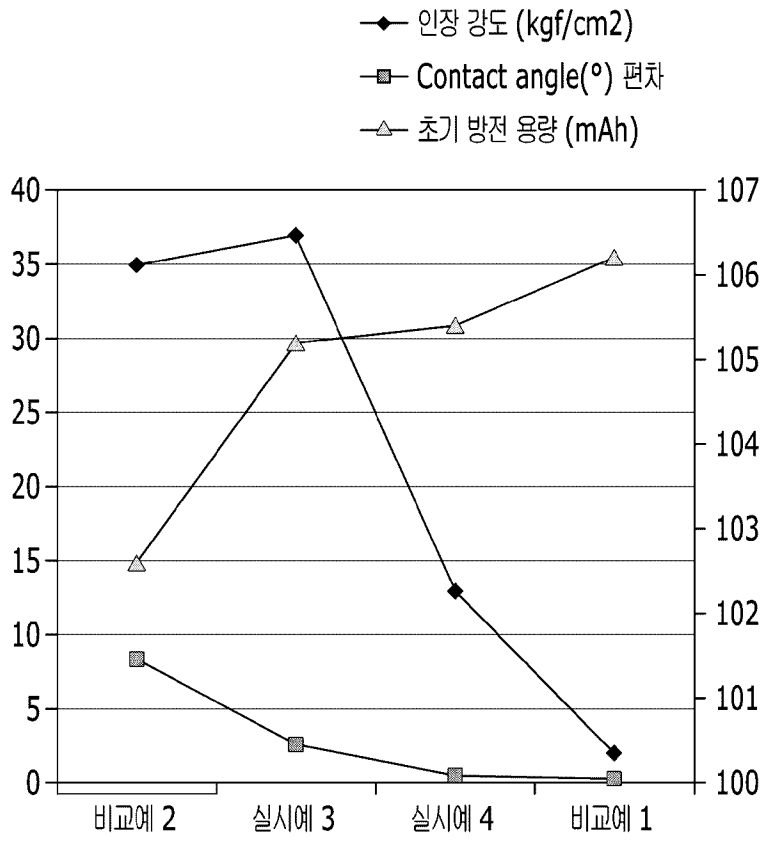
[도2]


인장 강도 (kgf/cm2)
Contact angle(°) 편차
초기 방전 용량 (mAh)
30
25
20
15
10
5
0
106.5
106
105.5
105
104.5
104
103.5
103
102.5
102
101.5
비교예 3
실시예 1
비교예 4

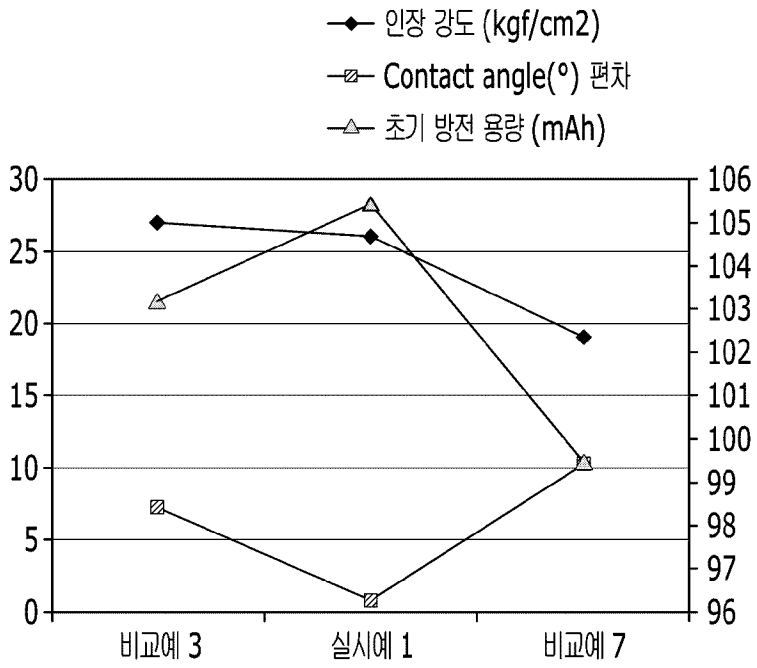
[도3]


인장 강도 (kgf/cm2)
Contact angle(°) 편차
초기 방전 용량 (mAh)
45
40
35
30
25
20
15
10
5
0
108
106
104
102
100
98
96
비교예 5
실시예 2
실시예 1
비교예 6

[도4]


인장 강도 (kgf/cm2)
Contact angle(°) 편차
초기 방전 용량 (mAh)
40
35
30
25
20
15
10
5
0
107
106
105
104
103
102
101
100
비교예 2
실시예 3
실시예 4
비교예 1

[도5]


인장 강도 (kgf/cm2)
Contact angle(°) 편차
초기 방전 용량 (mAh)
30
25
20
15
10
5
0
106
105
104
103
102
101
100
99
98
97
96
비교예 3
실시예 1
비교예 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2021/014534

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 4/131**(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 4/13(2010.01); C08F 14/26(2006.01); C08L 101/00(2006.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 4/66(2006.01); H01M 50/20(2021.01)

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: 전극(electrode), 건식 혼합(dry mixing), 제1 바인더(first binder), 제2 바인더(second binder), 분자량(molecular weight), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene), 프리스탠딩 필름(freestanding film)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-2018-0121411 A (LG CHEM, LTD.) 07 November 2018 (2018-11-07) See paragraphs [0037], [0076] and [0113].	1,3-5,7,17
Y		2,6,8-16
Y	KR 10-0270136 B1 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) 16 October 2000 (2000-10-16) See claim 1; and page 4, lines 15-17.	2,11
Y	KR 10-2014-0099715 A (LG CHEM, LTD.) 13 August 2014 (2014-08-13) See paragraphs [0021], [0024] and [0025].	6,15
Y	KR 10-2016-0145043 A (MAXWELL TECHNOLOGIES, INC.) 19 December 2016 (2016-12-19) See claims 26-30; and paragraph [0045].	8-16

☑ 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
26 January 2022	**26 January 2022**

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

International application No.
PCT/KR2021/014534

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 6311670 B2 (TOYOTA MOTOR CORP.) 18 April 2018 (2018-04-18) See entire document.	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2021/014534

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2018-0121411 A	07 November 2018	CN 110546787 A	06 December 2019
		EP 3609000 A1	12 February 2020
		KR 10-2268081 B1	23 June 2021
		US 2020-0044257 A1	06 February 2020
		WO 2018-199702 A1	01 November 2018
KR 10-0270136 B1	16 October 2000	CN 1137910 C	11 February 2004
		CN 1202179 A	16 December 1998
		DE 69612210 T2	08 November 2001
		EP 0861856 A1	02 September 1998
		EP 0861856 B1	21 March 2001
		JP 3985271 B2	03 October 2007
		KR 10-1999-0067072 A	16 August 1999
		US 6503988 B1	07 January 2003
		WO 97-17382 A1	15 May 1997
KR 10-2014-0099715 A	13 August 2014	None	
KR 10-2016-0145043 A	19 December 2016	CN 106463267 A	22 February 2017
		CN 113223860 A	06 August 2021
		EP 3132481 A1	22 February 2017
		EP 3132481 B1	20 October 2021
		JP 2017-517862 A	29 June 2017
		JP 2019-216101 A	19 December 2019
		JP 6885864 B2	16 June 2021
		JP 6917418 B2	11 August 2021
		KR 10-2021-0156340 A	24 December 2021
		KR 10-2342275 B1	22 December 2021
		MX 2016013413 A	06 April 2017
		US 10741843 B2	11 August 2020
		US 2015-0303481 A1	22 October 2015
		US 2020-0358100 A1	12 November 2020
		WO 2015-161289 A1	22 October 2015
JP 6311670 B2	18 April 2018	CN 106356535 A	25 January 2017
		CN 106356535 B	19 April 2019
		JP 2017-022020 A	26 January 2017
		KR 10-1773050 B1	30 August 2017
		KR 10-2017-0008178 A	23 January 2017
		US 1011750 B2	18 May 2021
		US 2017-0018770 A1	19 January 2017

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2021/014534

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 4/131**(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/13(2010.01); C08F 14/26(2006.01); C08L 101/00(2006.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/505(2010.01); H01M 4/525(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 4/66(2006.01); H01M 50/20(2021.01)

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: 전극(electrode), 건식 혼합(dry mixing), 제1 바인더(first binder), 제2 바인더(second binder), 분자량(molecular weight), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE, polytetrafluoroethylene), 프리스탠딩 필름(freestanding film)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-2018-0121411 A (주식회사 엘지화학) 2018.11.07 단락 [0037], [0076], [0113]	1,3-5,7,17
Y		2,6,8-16
Y	KR 10-0270136 B1 (다이킨 고교 가부시키가이샤) 2000.10.16 청구항 1; 페이지 4, 라인 15-17	2,11
Y	KR 10-2014-0099715 A (주식회사 엘지화학) 2014.08.13 단락 [0021], [0024], [0025]	6,15
Y	KR 10-2016-0145043 A (맥스웰 테크놀러지스 인코포레이티드) 2016.12.19 청구항 26-30; 단락 [0045]	8-16
A	JP 6311670 B2 (TOYOTA MOTOR CORP.) 2018.04.18 전문	1-17

☐ 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
2022년01월26일(26.01.2022)	**2022년01월26일(26.01.2022)**

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**

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2021/014534

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2018-0121411 A	2018/11/07	CN 110546787 A	2019/12/06
		EP 3609000 A1	2020/02/12
		KR 10-2268081 B1	2021/06/23
		US 2020-0044257 A1	2020/02/06
		WO 2018-199702 A1	2018/11/01
KR 10-0270136 B1	2000/10/16	CN 1137910 C	2004/02/11
		CN 1202179 A	1998/12/16
		DE 69612210 T2	2001/11/08
		EP 0861856 A1	1998/09/02
		EP 0861856 B1	2001/03/21
		JP 3985271 B2	2007/10/03
		KR 10-1999-0067072 A	1999/08/16
		US 6503988 B1	2003/01/07
		WO 97-17382 A1	1997/05/15
KR 10-2014-0099715 A	2014/08/13	없음	
KR 10-2016-0145043 A	2016/12/19	CN 106463267 A	2017/02/22
		CN 113223860 A	2021/08/06
		EP 3132481 A1	2017/02/22
		EP 3132481 B1	2021/10/20
		JP 2017-517862 A	2017/06/29
		JP 2019-216101 A	2019/12/19
		JP 6885864 B2	2021/06/16
		JP 6917418 B2	2021/08/11
		KR 10-2021-0156340 A	2021/12/24
		KR 10-2342275 B1	2021/12/22
		MX 2016013413 A	2017/04/06
		US 10741843 B2	2020/08/11
		US 2015-0303481 A1	2015/10/22
		US 2020-0358100 A1	2020/11/12
		WO 2015-161289 A1	2015/10/22
JP 6311670 B2	2018/04/18	CN 106356535 A	2017/01/25
		CN 106356535 B	2019/04/19
		JP 2017-022020 A	2017/01/26
		KR 10-1773050 B1	2017/08/30
		KR 10-2017-0008178 A	2017/01/23
		US 1011750 B2	2021/05/18
		US 2017-0018770 A1	2017/01/19