

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2023년 9월 28일 (28.09.2023)



(10) 국제공개번호
WO 2023/182701 A1

(51) 국제특허분류: *H01M 4/1395* (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01) 공개:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01) — 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
H01M 4/583 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2023/003086

(22) 국제출원일: 2023년 3월 7일 (07.03.2023)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2022-0037218 2022년 3월 25일 (25.03.2022) KR

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

(72) 발명자: 김영재 (KIM, Young Jae); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR). 이재욱 (LEE, Jacwook); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 (LG에너지솔루션 기술연구원), Daejeon (KR).

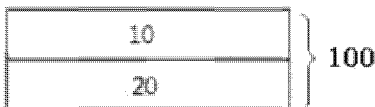
(74) 대리인: 최희경 (CHOI, Hee-Kyeong); 06253 서울특별시 강남구 강남대로 318, 타워837 빌딩, 6층, Seoul (KR).

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

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

(54) Title: ANODE SLURRY, PREPARATION METHOD FOR ANODE SLURRY, ANODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY INCLUDING ANODE SLURRY, AND METHOD FOR MANUFACTURING ANODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY

(54) 발명의 명칭: 음극 슬러리, 음극 슬러리의 제조 방법, 음극 슬러리를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 및 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법



(57) Abstract: The present application relates to an anode slurry, a preparation method for the anode slurry, an anode for a lithium secondary battery, including the anode slurry, and a method for manufacturing the anode for a lithium secondary battery.

(57) 요약서: 본 출원은 음극 슬러리, 음극 슬러리의 제조 방법, 음극 슬러리를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 및 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법에 관한 것이다.



WO 2023/182701 A1

명세서

발명의 명칭: 음극 슬러리, 음극 슬러리의 제조 방법, 음극 슬러리를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 및 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법

기술분야

- [1] 본 출원은 2022년 03월 25일에 한국특허청에 제출된 한국 특허 출원 제 10-2022-0037218호의 출원일의 이익을 주장하며, 그 내용 전부는 본 명세서에 포함된다.
- [2] 본 출원은 음극 슬러리, 음극 슬러리의 제조 방법, 음극 슬러리를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 및 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [3] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다.
- [4] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차 전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.
- [5] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 가지며, 사이클 수명이 길고, 자기방전율이 낮은 리튬 이차 전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다. 또, 이 같은 고용량 리튬 이차 전지용 전극으로서, 단위 체적 당 에너지 밀도가 더 높은 고밀도 전극을 제조하기 위한 방법에 대해 연구가 활발히 진행되고 있다.
- [6] 일반적으로 이차 전지는 양극, 음극, 전해질 및 분리막으로 구성된다. 음극은 양극으로부터 나온 리튬 이온을 삽입하고 탈리시키는 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질로는 방전 용량이 큰 실리콘계 입자가 사용될 수 있다.
- [7] 특히 최근 고 밀도 에너지 전지에 대한 수요에 따라, 음극 활물질로서, 흑연계 소재 대비 용량이 10배 이상 큰 Si/C나 SiO_x와 같은 실리콘계 화합물을 함께 사용하여 용량을 늘리는 방법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있지만, 고용량 소재인 실리콘계 화합물의 경우, 기존에 사용되는 흑연과 비교할 때, 용량이 크지만, 충전 과정에서 급격하게 부피가 팽창하여 도전 경로를 단절시켜 전지 특성을 저하시키는 문제점이 있다.
- [8] 또한, 급속 충전의 요건을 만족시키기 위하여, 용량이 큰 실리콘계 음극의 경우 탄소계 음극에 비하여 음극 활물질층의 코팅 두께가 매우 얇게 형성될 수 있으며, 이 때 연질인 탄소계 물질에 비하여 실리콘계 물질은 딱딱한 성질을 갖는 바, 실리콘계 활물질을 포함하는 음극을 제조하는 경우 전극의 제조 공정에서 코

팅이 되지 않거나, 코팅이 되더라도 불량 상태의 음극이 제조된다는 문제점이 있다.

- [9] 이에, 용량 특성 강화를 위해 실리콘계 음극을 사용하면서, 급속 충전의 요건을 만족시키기 위해 음극 활물질층의 두께가 얇은 음극을 제조하고자 하나, 상기와 같은 문제점에 의하여 여전히 용량 특성 및 급속 충전이 가능한 음극을 제작하는 것은 현재상태에서 쉽지 않다.
- [10] 즉, 연질의 탄소계 물질을 사용하는 경우 급속 충전을 위하여 음극 활물질층의 두께를 얇게 형성할 수 있으나, 전극이 얇아지는 만큼 실리콘계 소재 대비 용량이 10배 이상 적은 탄소계 물질이 포함되어 용량 특성이 발휘되지 않으며, 실리콘계 음극의 경우, 용량 특성은 확보할 수 있으나 전극을 얇게 형성하는 것이 공정상 어려워 급속 충전의 문제가 발생하고 있다.
- [11] 따라서, 용량 특성 극대화를 위한 실리콘계 음극을 제작함에 있어, 음극에 포함되는 조성 및 함량의 변화는 최소화하며, 실리콘계 음극의 두께를 최소화하여 급속 충전의 효과 또한 가질 수 있는 방법에 대한 연구가 필요하다.

[12] <선행기술문헌>

[13] (특허문헌 1) 일본 공개특허공보 제2009-080971호

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 실리콘계 음극은 충전 및 방전에 따른 부피 팽창을 잡아주며 용량 특성 극대화를 위하여, 음극 활물질층 조성물의 조성 및 함량에 큰 변화를 주기 어렵다. 특히, 실리콘계 음극의 경우 고용량의 소재를 사용한다는 특징을 갖게 되나, 소재적 특성에 따라 전극을 얇게 형성하는 경우 전지 형성 과정에서 불량이 발생하고 있다. 급속 충전을 위하여 실리콘계 음극의 두께를 얇게 형성하기 위한 연구 결과, 음극 활물질층의 조성을 거의 변경하지 않으면서도 음극의 제조 공정에서 사용되는 음극 슬러리의 입도 분포를 제어함에 따라 상기와 같은 문제를 해결할 수 있음을 발견하였다.
- [15] 이에 본 출원은 음극 슬러리, 음극 슬러리의 제조 방법, 음극 슬러리를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 및 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법에 관한 것이다.

과제 해결 수단

- [16] 본 명세서의 일 실시상태는 음극 활물질층 조성물; 및 용매;를 포함하는 음극 슬러리로, 상기 음극 활물질층 조성물은 실리콘계 활물질; 음극 도전제; 및 음극 바인더;를 포함하고, 상기 음극 슬러리의 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge) D_{min} 이 $8\mu\text{m}$ 이하이고, D_{max} 가 $7\mu\text{m}$ 이상 $30\mu\text{m}$ 이하인 것인 음극 슬러리를 제공한다.
- [17] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 음극 도전제; 및 음극 바인더를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물에 용매를 추가하여 제1 믹싱(mixing)하는 단계; 및 상기 믹싱된 혼합물에 실리콘계 활물질을 첨가하여 제2 믹싱(mixing)하는 단

계;를 포함하는 음극 슬러리의 제조 방법으로, 상기 제1 믹싱 및 제2 믹싱하는 단계는 2,000rpm 내지 3,000rpm으로 10분 내지 60 분간 믹싱하는 단계를 포함하고, 상기 음극 슬러리의 Dmin이 8 μm 이하이고, Dmax가 7 μm 이상 30 μm 이하인 것인 음극 슬러리의 제조 방법을 제공한다.

- [18] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 음극 집전체층; 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 구비된 음극 활물질층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극으로, 상기 음극 활물질층은 본 출원에 따른 음극 슬러리 또는 이의 건조물을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.
- [19] 마지막으로, 음극 집전체층을 준비하는 단계; 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 본 출원에 따른 음극 슬러리를 코팅하여 음극 코팅층을 형성하는 단계; 상기 음극 코팅층을 건조하는 단계; 및 상기 음극 코팅층을 압연하여 음극 활물질층을 형성하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [20] 본 출원에 따른 음극 슬러리의 경우 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)의 Dmin이 8 μm 이하이고, Dmax가 7 μm 이상 30 μm 이하를 만족한다. 실리콘계 음극의 경우, 용량 특성은 우수하나 급속 충전을 위하여 전극을 얇게 형성하는 것이 중요하며, 본 출원에 따른 음극 슬러리의 입도 값이 상기 범위를 만족하는 경우 음극 슬러리의 코팅 두께를 얇게 형성하여 이에 따라 용량 특성이 우수함과 동시에 급속 충전 또한 가능한 리튬 이차 전지용 음극을 확보할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [21] 본 출원에 따른 음극 슬러리의 경우 입자의 뭉침 등을 방지하기 위하여 슬러리의 점도를 조절하기보다, 음극 슬러리 입도 자체를 조절하여 상기와 같은 문제를 해결하였다는 것을 주된 목적으로 한다. 즉, 음극 슬러리에 포함되는 음극 활물질, 음극 바인더 및 음극 도전재의 종류 및 함량을 조절하기 보다, 음극 슬러리에 포함되는 입도를 조절하여 용량 특성 및 급속 충전의 특징을 강화하였다.
- [22] 즉, 본 출원에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 경우, 실리콘계 활물질을 사용함에 따른 문제점인 충전 및 방전에 따른 부피 팽창 및 수축을 강성이 높은 수계 바인더를 통하여 잡아줄 수 있으며, 더욱이 음극 슬러리 입도가 상기의 범위를 만족하여 전극 두께를 얇게 제어할 수 있다. 이에 따라, 실리콘계 음극의 장점인 고용량, 고출력의 특징을 가져갈 수 있음과 동시에 급속 충전할 수 있는 특징을 갖게 된다.

도면의 간단한 설명

- [23] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 적층 구조를 나타낸 도이다.
- [24] 도 2는 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 이차 전지의 적층 구조를 나타낸 도이다.

- [25] <부호의 설명>
 [26] 10: 음극 집전체층
 [27] 20: 음극 활물질층
 [28] 30: 분리막
 [29] 40: 양극 활물질층
 [30] 50: 양극 집전체층
 [31] 100: 리튬 이차 전지용 음극
 [32] 200: 리튬 이차 전지용 양극

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [33] 본 발명을 설명하기에 앞서, 우선 몇몇 용어를 정의한다.
- [34] 본 명세서에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.
- [35] 본 명세서에 있어서, 'p 내지 q'는 'p 이상 q 이하'의 범위를 의미한다.
- [36] 본 명세서에 있어서, "비표면적"은 BET법에 의해 측정된 것으로서, 구체적으로는 BEL Japan사의 BELSORP-mino II를 이용하여 액체 질소 온도 하(77K)에서의 질소가스 흡착량으로부터 산출된 것이다. 즉 본 출원에 있어서 BET 비표면적은 상기 측정 방법으로 측정된 비표면적을 의미할 수 있다.
- [37] 본 명세서에 있어서, "Dn"은 입도 분포를 의미하며, 입도에 따른 입자 개수 누적 분포의 n% 지점에서의 입도를 의미한다. 즉, D50은 입도에 따른 입자 개수 누적 분포의 50% 지점에서의 입도(중심 입도)이며, D90은 입도에 따른 입자 개수 누적 분포의 90% 지점에서의 입도를, D10은 입도에 따른 입자 개수 누적 분포의 10% 지점에서의 입도이다. 한편, 중심 입도는 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다.
- [38] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 입도 또는 입경은 입자를 이루는 알갱이 하나 하나의 평균 지름이나 대표 지름을 의미할 수 있다.
- [39] 본 명세서에 있어서, 중합체가 어떤 단량체를 단량체 단위로 포함한다는 의미는 그 단량체가 중합 반응에 참여하여 중합체 내에서 반복 단위로 포함되는 것을 의미한다. 본 명세서에 있어서, 중합체가 단량체를 포함한다고 할 때, 이는 중합체가 단량체를 단량체 단위로 포함한다는 것과 동일하게 해석되는 것이다.
- [40] 본 명세서에 있어서, '중합체'라 함은 '단독 중합체'라고 명시되지 않는 한 공중합체를 포함한 광의의 의미로 사용된 것으로 이해한다.
- [41] 본 명세서에 있어서, 중량 평균 분자량(Mw) 및 수평균 분자량(Mn)은 분자량 측정용으로 시판되고 있는 다양한 중합도의 단분산 폴리스티렌 중합체(표준 시

료)를 표준물질로 하고, 겔 투과 크로마토그래피(Gel Permeation Chromatography; GPC)에 의해 측정된 폴리스티렌 환산 분자량이다. 본 명세서에 있어서, 분자량이란 특별한 기재가 없는 한 중량 평균 분자량을 의미한다.

- [42] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 이하의 설명에 한정되지 않는다.
- [43] 본 명세서의 일 실시상태는 음극 활물질층 조성물; 및 용매;를 포함하는 음극 슬러리로, 상기 음극 활물질층 조성물은 실리콘계 활물질; 음극 도전재; 및 음극 바인더;를 포함하고, 상기 음극 슬러리의 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge) D_{min} 이 $8\ \mu\text{m}$ 이하이고, D_{max} 가 $7\ \mu\text{m}$ 이상 $30\ \mu\text{m}$ 이하인 것인 음극 슬러리를 제공한다.
- [44] 본 출원에 따른 음극 슬러리의 경우 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)의 D_{min} 이 $8\ \mu\text{m}$ 이하이고, D_{max} 가 $7\ \mu\text{m}$ 이상 $30\ \mu\text{m}$ 이하를 만족한다. 실리콘계 음극의 경우, 용량 특성은 우수하나 급속 충전을 위하여 전극을 얇게 형성하는 것이 중요하며, 본 출원에 따른 음극 슬러리의 입도 값이 상기 범위를 만족하는 경우 음극 슬러리의 코팅 두께를 얇게 형성하여 이에 따라 용량 특성이 우수함과 동시에 급속 충전 또한 가능한 리튬 이차 전지용 음극을 확보할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [45] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)는 음극 슬러리에 포함되는 1차 입자가 뭉쳐져 형성된 2차 입자의 입도를 의미할 수 있으며, 구체적으로 음극 슬러리에 포함되는 음극 활물질, 음극 도전재 및 음극 바인더로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상의 입자가 뭉쳐져 형성된 2차 입자의 입도를 의미할 수 있다.
- [46] 이 때, 음극 슬러리의 입도는 입도를 측정할 수 있는 값이 적혀있고 크기에 따라서 미세하게 홈이 있는 측정 장비를 통하여 측정할 수 있으며, 구체적으로 $0\ \mu\text{m}$ 의 기준점에서 준비된 음극 슬러리를 5ml 부어준 후 파여진 홈을 기준으로 부측정 장비인 스틸바를 sliding 시켜주면서 슬러리 입자의 크기에 따라 가장 작은 값(D_{min})을 시작으로 가장 큰 값(D_{max})을 마지막으로 측정되며, 이 값을 D_{min} 및 D_{max} 값으로 설정하여 슬러리의 입도를 측정할 수 있다.
- [47] 이 때 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)의 D_{min} 은 음극 슬러리에 있어서 가장 작은 입자의 입도를 의미할 수 있고, 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)의 D_{max} 는 음극 슬러리에 있어서 가장 큰 입자의 입도를 의미할 수 있으나, 일부의 오차를 포함할 수 있다.
- [48] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)의 D_{min} 이 $8\ \mu\text{m}$ 이하이고, D_{max} 가 $7\ \mu\text{m}$ 이상 $30\ \mu\text{m}$ 이하일 수 있다.
- [49] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)의 D_{min} 이 $8\ \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $7.5\ \mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $7\ \mu\text{m}$ 이하, 가장 바람직

- 하계는 $6\ \mu\text{m}$ 이하의 범위를 만족할 수 있으며, 그 하한의 범위는 특별히 제한되지 않으나, $0.1\ \mu\text{m}$ 이상, 바람직하게는 $1\ \mu\text{m}$ 이상의 범위를 만족할 수 있다.
- [50] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)의 D_{max} 가 $7\ \mu\text{m}$ 이상 $30\ \mu\text{m}$ 이하, 바람직하게는 $7\ \mu\text{m}$ 이상 $25\ \mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $7\ \mu\text{m}$ 이상 $20\ \mu\text{m}$ 이하, 가장 바람직하게는 $7\ \mu\text{m}$ 이상 $15\ \mu\text{m}$ 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [51] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리의 평균 입도(D_{50}) 값이 $5\ \mu\text{m}$ 이상 $20\ \mu\text{m}$ 이하인 것인 음극 슬러리를 제공한다.
- [52] 상기와 같이 음극 슬러리 입도가 상기 범위를 만족하는 것으로 강성이 강한 실리콘계 활물질을 포함하여도 상기 음극 슬러리의 입도 범위를 조절하여 얇은 두께의 음극 활물질층을 형성할 수 있어 급속 충전의 효과를 가질 수 있으며, 이에 따라 양질의 전극을 수득할 수 있고 전극 라인(Line) 발생 등의 문제가 없는 음극을 획득할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [53] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리는 음극 활물질층 조성물; 및 용매;를 포함할 수 있다.
- [54] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리의 고형분 함량은 5% 이상 40% 이하를 만족할 수 있다.
- [55] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리의 고형분 함량은 5% 이상 40% 이하, 바람직하게는 7% 이상 35%이하, 더욱 바람직하게는 10% 이상 30% 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [56] 상기 음극 슬러리의 고형분 함량이라는 것은 상기 음극 슬러리 내에 포함되는 음극 활물질층 조성물의 함량을 의미할 수 있으며, 음극 슬러리 100 중량부를 기준으로 상기 음극 활물질층 조성물의 함량을 의미할 수 있다.
- [57] 상기 음극 슬러리의 고형분 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 음극 활물질층 형성시 점도가 적당하여 음극 활물질층 조성물의 입자 뭉침 현상을 최소화하여 음극 활물질층을 효율적으로 형성할 수 있는 특징을 갖게 된다.
- [58] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 용매는 음극 활물질층 조성물을 용해할 수 있으면, 제한없이 사용할 수 있으며, 구체적으로 물, 아세톤 또는 NMP를 사용할 수 있다.
- [59] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리의 무게 로딩양은 $80\ \text{mg}/25\text{cm}^2$ 이상 $160\ \text{mg}/25\text{cm}^2$ 이하인 것인 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.
- [60] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리의 무게 로딩양(B1)은 $80\ \text{mg}/25\text{cm}^2$ 이상 $160\ \text{mg}/25\text{cm}^2$ 이하, 바람직하게는 $85\ \text{mg}/25\text{cm}^2$ 이상 $140\ \text{mg}/25\text{cm}^2$ 이하, 더욱 바람직하게는 $85\ \text{mg}/25\text{cm}^2$ 이상 $130\ \text{mg}/25\text{cm}^2$ 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [61] 상기 음극 슬러리의 무게 로딩양이라는 것은 음극 집전체층에 도포되는 음극 슬러리의 양을 의미할 수 있다. 이 때 음극 슬러리의 무게 로딩양이 상기 범위를

만족하는 것으로 이에 따라 음극의 성능 특성(용량, 출력)을 극대화할 수 있는 특징을 갖게 되며, 또한 상기 음극 슬러리 입도 범위를 만족하여 용량 특성을 가짐과 동시에 전극을 얇게 형성할 수 있어 급속 충전의 장점 또한 가져갈 수 있다.

- [62] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리의 점도는 1,000cP 이상 10,000cP 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [63] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리의 점도가 3,000cP 이상 10,000cP이하, 바람직하게는 3,000cP 이상 7,000cP이하일 수 있다.
- [64] 상기와 같이 음극 슬러리의 입도 분포가 상기 범위를 만족하며, 또한 후술하는 분산 공정에 의하여 점도를 조절하는 것으로, 상기 점도 범위를 만족함에 따라 추후 혼합이 우수할 수 있으며, 이에 따라 이차 전지의 출력이 향상되는 특징을 갖게 된다.
- [65] 이하에서는 음극 슬러리에 포함되는 음극 활물질층 조성물에 포함되는 실리콘계 활물질, 음극 도전제 및 바인더에 대하여 설명한다.
- [66] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 음극 슬러리는 음극 활물질층 조성물; 및 용매;를 포함하며, 상기 음극 활물질층 조성물은 실리콘계 활물질; 음극 도전제; 및 음극 바인더;를 포함할 수 있다.
- [67] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($x=0$), SiO_x ($0 < x < 2$), SiC , 및 Si 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것인 음극 슬러리를 제공한다.
- [68] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($x=0$), SiO_x ($0 < x < 2$)를 포함하며, 상기 실리콘계 활물질 100 중량부 기준 상기 SiO_x ($x=0$)를 70 중량부 이상 포함할 수 있다.
- [69] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질 100 중량부 기준 상기 SiO_x ($x=0$)를 70 중량부 이상, 바람직하게는 80 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 90 중량부 이상을 포함할 수 있으며, 100 중량부 이하, 바람직하게는 99 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 95 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [70] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 특히 순수 실리콘(Si)을 실리콘계 활물질로서 사용할 수 있다. 순수 실리콘(Si)을 실리콘계 활물질로 사용한다는 것은 상기와 같이 실리콘계 활물질을 전체 100 중량부를 기준으로 하였을 때, 다른 입자 또는 원소와 결합되지 않은 순수의 $\text{Si}(\text{SiO}_x$ ($x=0$))를 상기 범위로 포함하는 것을 의미할 수 있다.
- [71] 한편, 본원 발명의 상기 실리콘계 활물질의 평균 입경(D50)은 $5\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 구체적으로 $5.5\mu\text{m}$ 내지 $8\mu\text{m}$ 일 수 있고, 보다 구체적으로 $6\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 평균 입경이 상기 범위에 포함되는 경우, 입자의 비표면적이 적합한 범위로 포함하여, 음극 슬러리의 점도가 적정 범위로 형성 된다. 이에 따라, 음극 슬러리를 구성하는 입자들의 분산이 원활하게 된다. 또한, 실리콘계 활물질의 크기가 상기 하한값의 범위 이상의 값을 갖는 것으로, 음극 슬러리 내에서 도전제와 바인더로 이루어진 복합체에 의해 실리콘 입자, 도전제들의 접촉 면적이

우수하여, 도전 네트워크가 지속될 가능성이 높아져서 용량 유지율이 증가된다. 한편, 상기 평균 입경이 상기 범위를 만족하는 경우, 지나치게 큰 실리콘 입자들이 배제되어 음극의 표면이 매끄럽게 형성되며, 이에 따라 충방전 시 전류 밀도 불균일 현상을 방지할 수 있다.

- [72] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 일반적으로 특징적인 BET 비표면적을 갖는다. 실리콘계 활물질의 BET 비표면적은 바람직하게는 0.01 내지 150.0 m²/g, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 100.0 m²/g, 특히 바람직하게는 0.2 내지 80.0 m²/g, 가장 바람직하게는 0.2 내지 18.0 m²/g이다. BET 비표면적은 (질소를 사용하여) DIN 66131에 따라 측정된다.
- [73] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 실리콘계 활물질은 예컨대 결정 또는 비정질 형태로 존재할 수 있으며, 바람직하게는 다공성이 아니다. 규소 입자는 바람직하게는 구형 또는 과편형 입자이다. 대안으로서 그러나 덜 바람직하게는, 규소 입자는 또한 섬유 구조를 가지거나 또는 규소 포함 필름 또는 코팅의 형태로 존재할 수 있다.
- [74] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 60 중량부 이상인 것인 음극 슬러리를 제공한다.
- [75] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 60 중량부 이상, 바람직하게는 65 중량부 이상, 더욱 바람직하게는 70 중량부 이상을 포함할 수 있으며, 95 중량부 이하, 바람직하게는 90 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 85 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [76] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 비구형 형태를 가질 수 있고 그 구형화도는 예를 들어 0.9 이하, 예를 들어 0.7 내지 0.9, 예를 들어 0.8 내지 0.9, 예를 들어 0.85 내지 0.9이다.
- [77] 본 출원에 있어서, 상기 구형도(circularity)는 하기 식 1로 결정되며, A는 면적이고, P는 경계선이다.
- [78] [식 1]
- [79] $4\pi A/P^2$
- [80] 종래에는 음극 활물질로서 흑연계 화합물만을 사용하는 것이 일반적이었으나, 최근에는 고용량 전지에 대한 수요가 높아짐에 따라, 용량을 높이기 위하여 실리콘계 활물질을 혼합하여 사용하려는 시도가 늘어나고 있다. 다만, 실리콘계 활물질의 경우, 상기와 같이 실리콘계 활물질 자체의 특성을 일부 조절한다고 하더라도, 충/방전 과정에서 부피가 급격하게 팽창하여, 음극 활물질 층 내에 형성된 도전 경로를 훼손시키는 문제가 일부 발생될 수 있다.
- [81] 따라서, 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 점형 도전재, 면형 도전재 및 선형 도전재로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함할 수 있다.
- [82] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재는 음극에 도전성을 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가지는

것으로 구형 또는 점형태의 도전재를 의미한다. 구체적으로 상기 점형 도전재는 천연 흑연, 인조 흑연, 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙, 도전성 섬유, 플루오로카본, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화아연, 티탄산 칼륨, 산화 티탄 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종일 수 있으며, 바람직하게는 높은 도전성을 구현하며, 분산성이 우수하다는 측면에서 카본 블랙을 포함할 수 있다.

- [83] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재는 BET 비표면적이 $40\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $70\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있으며, 바람직하게는 $45\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $65\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $60\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있다.
- [84] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재는 작용기 함량(Volatile matter)이 0.01% 이상 1% 이하, 바람직하게는 0.01% 이상 0.3% 이하, 더욱 바람직하게는 0.01% 이상 0.1% 이하를 만족할 수 있다.
- [85] 특히 점형 도전재의 작용기 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 상기 점형 도전재의 표면에 존재하는 관능기가 존재하여, 물을 용매로 하는 경우에 있어서 상기 용매 내에 점형 도전재가 원활하게 분산될 수 있다.
- [86] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 실리콘계 활물질과 함께, 상기 범위의 작용기 함량을 가지는 점형 도전재를 포함하는 것을 특징으로 하는 것으로, 상기 작용기 함량의 조절은 점형 도전재를 열처리의 정도에 따라 조절할 수 있다.
- [87] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 점형 도전재의 입경은 10nm 내지 100nm일 수 있으며, 바람직하게는 20nm 내지 90nm, 더욱 바람직하게는 20nm 내지 60nm일 수 있다.
- [88] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 도전재는 면형 도전재를 포함할 수 있다.
- [89] 상기 면형 도전재는 음극 내에서 실리콘 입자들 간의 면 접촉을 증가시켜 도전성을 개선하고, 동시에 부피 팽창에 따른 도전성 경로의 단절을 억제하는 역할을 할 수 있는 것으로 판상형 도전재 또는 벌크(bulk)형 도전재로 표현될 수 있다.
- [90] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 판상형 흑연, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 및 흑연 플레이크로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 판상형 흑연일 수 있다.
- [91] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재의 평균 입경(D50)은 $2\mu\text{m}$ 내지 $7\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 구체적으로 $3\mu\text{m}$ 내지 $6\mu\text{m}$ 일 수 있고, 보다 구체적으로 $4\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 범위를 만족하는 경우, 충분한 입자 크기에 기하여, 음극 슬러리의 지나친 점도 상승을 야기하지 않으면서도 분산이 용이하다. 따라서, 동일한 장비와 시간을 사용하여 분산시킬 때 분산 효과가 뛰어나다.
- [92] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 D10이 $0.5\mu\text{m}$ 이상 $1.5\mu\text{m}$ 이하이고, D50이 $2.5\mu\text{m}$ 이상 $3.5\mu\text{m}$ 이하이며, D90이 $7.0\mu\text{m}$ 이상 $15.0\mu\text{m}$ 이하인 것인 음극 활물질층 조성물을 제공한다.

- [93] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이 높은 고비표면적 면형 도전재; 또는 저비표면적 면형 도전재를 사용할 수 있다.
- [94] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재로 고비표면적 면형 도전재; 또는 저비표면적 면형 도전재를 제한없이 사용할 수 있으나, 특히 본 출원에 따른 면형 도전재는 분산 영향을 전극 성능에서 어느 정도 영향을 받을 수 있어, 분산에 문제가 발생하지 않는 저비표면적 면형 도전재를 사용하는 것이 특히 바람직할 수 있다.
- [95] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.
- [96] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 BET 비표면적이 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $500\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있으며, 바람직하게는 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $300\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $250\text{m}^2/\text{g}$ 이하일 수 있다.
- [97] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 고비표면적 면형 도전재이며, BET 비표면적이 $50\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $500\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 바람직하게는 $80\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $300\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $100\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $300\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [98] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 저비표면적 면형 도전재이며, BET 비표면적이 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $40\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 바람직하게는 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $30\text{m}^2/\text{g}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $25\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [99] 그 외 도전재로는 탄소나노튜브 등의 선형 도전재가 있을 수 있다. 탄소나노튜브는 번들형 탄소나노튜브일 수 있다. 상기 번들형 탄소나노튜브는 복수의 탄소나노튜브 단위체들을 포함할 수 있다. 구체적으로, 여기서 '번들형(bundle type)'이란, 달리 언급되지 않는 한, 복수 개의 탄소나노튜브 단위체가 탄소나노튜브 단위체 길이 방향의 축이 실질적으로 동일한 배향으로 나란하게 배열되거나 또는 뒤엉켜있는, 다발(bundle) 혹은 로프(rope) 형태의 2차 형상을 지칭한다. 상기 탄소나노튜브 단위체는 흑연면(graphite sheet)이 나노 크기 직경의 실린더 형태를 가지며, sp^2 결합 구조를 갖는다. 이때 상기 흑연면이 말리는 각도 및 구조에 따라서 도체 또는 반도체의 특성을 나타낼 수 있다. 상기 번들형 탄소나노튜브는 인탱글형(entangled type) 탄소나노튜브에 비해 음극 제조 시 균일하게 분산될 수 있으며, 음극 내 도전성 네트워크를 원활하게 형성하여, 음극의 도전성이 개선될 수 있다.
- [100] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 선형 도전재는 SWCNT; 또는 MWCNT를 포함할 수 있다.
- [101] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 5 중량부 이상 40 중량부 이하일 수 있다.
- [102] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 5 중량부 이상 40 중량부 이하, 바람직하게는 10 중량부 이상 30

- 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량부 이상 25 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [103] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 면형 도전재; 및 선형 도전재를 포함하는 것인 음극 슬러리를 제공한다.
- [104] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재는 면형 도전재; 및 선형 도전재를 포함하며, 상기 음극 도전재 100 중량부 기준 상기 선형 도전재 0.01 중량부 이상 10 중량부 이하; 및 상기 면형 도전재 90 중량부 이상 및 99.99 중량부 이하를 포함할 수 있다.
- [105] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 선형 도전재는 상기 음극 도전재 100 중량부 기준 0.01 중량부 이상 10 중량부 이하, 바람직하게는 0.05 중량부 이상 5 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 0.1 중량부 이상 3 중량부 이하일 수 있다.
- [106] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 면형 도전재는 상기 음극 도전재 100 중량부 기준 90 중량부 이상 99.99 중량부 이하, 바람직하게는 95 중량부 이상 99.95 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 97 중량부 이상 99.9 중량부 이하를 일 수 있다.
- [107] 특히, 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 도전재가 면형 도전재 및 선형 도전재를 포함하며 각각 상기 조성 및 비율을 만족함에 따라, 기존 리튬 이차전지의 수명 특성에는 큰 영향을 미치지 않으며, 충전 및 방전이 가능한 포인트가 많아져 높은 C-rate에서 출력 특성이 우수한 특징을 갖게 된다.
- [108] 본 출원에 따른 음극 도전재의 경우 양극에 적용되는 양극 도전재와는 전혀 별개의 구성을 갖는다. 즉 본 출원에 따른 음극 도전재의 경우 충전 및 방전에 의해서 전극의 부피 팽창이 매우 큰 실리콘계 활물질들 사이의 접점을 잡아주는 역할을 하는 것으로, 양극 도전재는 압연될 때 완충 역할의 버퍼 역할을 하면서 일부 도전성을 부여하는 역할로, 본원 발명의 음극 도전재와는 그 구성 및 역할이 전혀 상이하다.
- [109] 또한, 본 출원에 따른 음극 도전재는 실리콘계 활물질에 적용되는 것으로, 흑연계 활물질에 적용되는 도전재와는 전혀 상이한 구성을 갖는다. 즉 흑연계 활물질을 갖는 전극에 사용되는 도전재는 단순히 활물질 대비 작은 입자를 갖기 때문에 출력 특성 향상과 일부의 도전성을 부여하는 특성을 갖는 것으로, 본원 발명과 같이 실리콘계 활물질과 함께 적용되는 음극 도전재와는 구성 및 역할이 전혀 상이하다.
- [110] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 전술한 음극 도전재로 사용되는 면형 도전재는 일반적으로 기존 음극 활물질로 사용되는 탄소계 활물질과 상이한 구조 및 역할을 갖는다. 구체적으로, 음극 활물질로 사용되는 탄소계 활물질은 인조 흑연 또는 천연 흑연일 수 있으며, 리튬 이온의 저장 및 방출을 용이하게 하기 위하여 구형 또는 점형의 형태로 가공하여 사용하는 물질을 의미한다.
- [111] 반면, 음극 도전재로 사용되는 면형 도전재는 면 또는 판상의 형태를 갖는 물질로, 판상형 흑연으로 표현될 수 있다. 즉, 음극 활물질층 내에서 도전성 경로를 유

지하기 위하여 포함되는 물질로 리튬의 저장 및 방출의 역할이 아닌 음극 활물질층 내부에서 면형태로 도전성 경로를 확보하기 위한 물질을 의미한다.

- [112] 즉, 본 출원에 있어서, 판상형 흑연이 도전재로 사용되었다는 것은 면형 또는 판상형으로 가공되어 리튬을 저장 또는 방출의 역할이 아닌 도전성 경로를 확보하는 물질로 사용되었다는 것을 의미한다. 이 때, 함께 포함되는 음극 활물질은 리튬 저장 및 방출에 대한 용량 특성이 높으며, 양극으로부터 전달되는 모든 리튬 이온을 저장 및 방출할 수 있는 역할을 하게 된다.
- [113] 반면, 본 출원에 있어서, 탄소계 활물질이 활물질로 사용되었다는 것은 점형 또는 구형으로 가공되어 리튬을 저장 또는 방출의 역할을 하는 물질로 사용되었다는 것을 의미한다.
- [114] 즉, 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 탄소계 활물질인 인조 흑연 또는 천연 흑연은 점형 형태로, BET 비표면적이 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 이상 $4.5\text{m}^2/\text{g}$ 이하의 범위를 만족할 수 있다. 또한 면형 도전재인 판상형 흑연은 면형태로 BET 비표면적이 $5\text{m}^2/\text{g}$ 이상일 수 있다.
- [115] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 바인더는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 물질로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 또한 이들의 다양한 공중합체를 포함할 수 있다.
- [116] 본 출원의 일 실시상태에 따른 음극 바인더는 실리콘계 활물질의 부피 팽창 및 완화에 있어, 음극 구조의 뒤틀림, 구조 변형을 방지하기 위해 활물질 및 도전재를 잡아주는 역할을 하는 것으로, 상기 역할을 만족하면 일반적인 바인더 모두를 적용할 수 있으며, 구체적으로 수계 바인더를 사용할 수 있고 더욱 구체적으로는 PAM계 바인더를 사용할 수 있다.
- [117] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 바인더는 수계 바인더를 포함하고, 상기 음극 바인더는 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 5 중량부 이상 15 중량부 이하인 것인 음극 슬러리를 제공한다.
- [118] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 바인더는 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 5 중량부 이상 15 중량부 이하, 바람직하게는 7 중량부 이상 13 중량부 이하, 더욱 바람직하게는 10 중량부 이상 12 중량부 이하일 수 있다.
- [119] 본 출원에 따른 음극 슬러리의 경우 용량 특성 극대화를 위하여 실리콘계 활물질을 사용하는 것으로, 기존의 탄소계 활물질을 사용하는 경우에 비하여 충방전

시 부피 팽창이 크게된다. 기존 탄소계 활물질은 부피 팽창이 적어 강성이 작은 고무계 바인더를 주로 사용하였으며, 또한 바인더의 함량이 낮아 실리콘계 음극에서의 바인더는 중요하지 않았다.

- [120] 하지만, 실리콘계 활물질의 부피 팽창을 잡아주기 위하여 강성이 큰 상기와 같은 수계 바인더를 적용하고 있으며, 이에 따라 상기의 범위를 가져 실리콘계 활물질의 충방전에 따른 부피의 팽창을 효과적으로 막아줄 수 있으며, 도전재의 분산 또한 용이하게 형성할 수 있는 특징을 갖는다.
- [121] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 음극 도전재; 및 음극 바인더를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물에 용매를 추가하여 제1 믹싱(mixing)하는 단계; 및 상기 믹싱된 혼합물에 실리콘계 활물질을 첨가하여 제2 믹싱(mixing)하는 단계;를 포함하는 음극 슬러리의 제조 방법으로, 상기 제1 믹싱 및 제2 믹싱하는 단계는 2,000rpm 내지 3,000rpm으로 10분 내지 60 분간 믹싱하는 단계를 포함하고, 상기 음극 슬러리의 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge) D_{min} 이 $8\mu m$ 이하이고, D_{max} 가 $7\mu m$ 이상 $30\mu m$ 이하인 것인 음극 슬러리의 제조 방법을 제공한다.
- [122] 상기 음극 슬러리의 제조 방법에 있어, 각 설명은 전술한 음극 슬러리의 설명이 적용될 수 있다.
- [123] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 제1 믹싱 및 제2 믹싱하는 단계에서의 믹싱 온도는 $50^{\circ}C$ 이하인 것인 음극 슬러리의 제조 방법을 제공한다. 이 때 믹싱 공정에서 온도는 음극 슬러리 자체의 온도를 의미하며, 믹싱 온도는 $50^{\circ}C$ 이하, 바람직하게는 믹싱 온도는 $40^{\circ}C$ 이하, 더욱 바람직하게는 믹싱 온도는 $30^{\circ}C$ 이하일 수 있으며 $20^{\circ}C$ 이상일 수 있다.
- [124] 또한 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 슬러리의 제조 공정에서 점도는 공정이 가능한 수준이면 제한되지 않으나 구체적으로 1000cP 내지 15000cP의 범위를 만족할 수 있으며, 구체적으로 4000cP 내지 8000cP의 범위를 만족할 수 있다. 이 때 점도는 음극 슬러리의 제조 공정에서 음극 슬러리 자체의 점도를 의미할 수 있다.
- [125] 즉, 상기와 같이 음극 슬러리의 제조 공정에서, 믹싱 공정의 조건, 음극 슬러리의 온도 조건 및 음극 슬러리의 점도 조건을 특정 범위로 조절함에 따라 본 출원에 따른 음극 슬러리의 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge) 범위를 특정 범위로 조절할 수 있다.
- [126] 결국 본 발명에 따른 음극 슬러리의 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge) 범위는 단순히 하나의 인자만을 조절하여 변경하는 것이 아닌, 음극 슬러리에 포함되는 음극 조성물의 조성 및 함량(소재 특성), 음극 슬러리의 공정상의 조건(온도, 믹싱 조건, 점도)에 따른 복합적 인자로, 본 출원은 최적의 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge) 범위를 확인하였다는 것이 주된 발명의 목적에 해당한다.
- [127] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 음극 집전체층; 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 구비된 음극 활물질층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극으로,

상기 음극 활물질층은 본 출원의 음극 슬러리 또는 이의 건조물을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.

- [128] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질층은 본 출원의 음극 슬러리 또는 이의 건조물을 포함하는 것으로, 음극 슬러리의 건조물을 포함한다는 것은 용매가 증발되어 음극 슬러리 100 중량부 기준 용매의 함량이 0.1 중량부 이하의 경우를 만족함을 의미할 수 있다.
- [129] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 집전체는 일반적으로 $1\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [130] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 집전체층의 두께는 $1\mu\text{m}$ 이상 $100\mu\text{m}$ 이하이며, 상기 음극 활물질층의 두께는 $1\mu\text{m}$ 이상 $50\mu\text{m}$ 이하이고, 상기 리튬 이차 전지용 음극의 두께는 $2\mu\text{m}$ 이상 $100\mu\text{m}$ 이하인 것인 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.
- [131] 즉, 본 출원에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 경우, 실리콘계 활물질을 음극 활물질층에 포함하는 것으로, 전술한 특정 조건의 음극 슬러리를 코팅하여 음극 활물질층을 형성함에 따라 기존 실리콘계 음극과 같이 용량 특성이 우수하고, 또한 두께 범위도 상기 범위와 같이 얇게 형성되어 급속 충전의 효과를 가질 수 있는 특징을 갖는다.
- [132] 다만, 상기 음극 집전체층의 두께는 사용되는 음극의 종류 및 용도에 따라 다양하게 변형할 수 있으며 이에 한정되지 않는다.
- [133] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 적층 구조를 나타낸 도이다. 구체적으로, 음극 집전체층(10)의 일면에 음극 활물질층(20)을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극(100)을 확인할 수 있으며, 도 1은 음극 활물질층이 일면에 형성된 것을 나타내나, 음극 집전체층의 양면에 포함할 수 있다.
- [134] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질층의 공극률은 10% 이상 60% 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [135] 또 다른 일 실시상태에 있어서, 상기 음극 활물질층의 공극률은 10% 이상 60% 이하, 바람직하게는 20% 이상 50% 이하, 더욱 바람직하게는 30% 이상 45% 이하의 범위를 만족할 수 있다.
- [136] 상기 공극률은 음극 활물질층에 포함되는 실리콘계 활물질; 도전제; 및 바인더의 조성 및 함량에 따라 변동되는 것으로, 특히 본 출원에 따른 실리콘계 활물질; 및 음극 도전제를 특정 조성 및 함량부 포함함에 따라 상기 범위를 만족하는 것

으로, 이에 따라 전극에 있어 전기 전도도 및 저항이 적절한 범위를 갖는 것을 특징으로 한다.

- [137] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 음극 집전체층을 준비하는 단계; 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 본 출원에 따른 음극 슬러리를 코팅하여 음극 코팅층을 형성하는 단계; 상기 음극 코팅층을 건조하는 단계; 및 상기 음극 코팅층을 압연하여 음극 활물질층을 형성하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법을 제공한다.
- [138] 이 때 상기 음극 코팅층의 두께는 20 μm 이상 50 μm 이하인 것인 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법을 제공한다.
- [139] 즉, 본 출원에 따른 리튬 이차 전지용 음극의 제조에 있어, 기존의 문제점인 실리콘계 음극의 활물질층의 두께를 제어하기 어려운 부분을 본 출원에 따른 특정 조건으로 입도가 제어된 음극 슬러리를 도포하여 코팅층을 형성함에 따라 상기 와 같은 두께 범위를 구현할 수 있는 특징을 갖는다.
- [140] 본 출원의 일 실시상태에 있어서, 양극; 본 출원에 따른 리튬 이차 전지용 음극; 상기 양극과 상기 음극 사이에 구비된 분리막; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [141] 도 2는 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬 이차 전지의 적층 구조를 나타낸 도이다. 구체적으로, 음극 집전체층(10)의 일면에 음극 활물질층(20)을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극(100)을 확인할 수 있으며, 양극 집전체층(50)의 일면에 양극 활물질층(40)을 포함하는 리튬 이차 전지용 양극(200)을 확인할 수 있으며, 상기 리튬 이차 전지용 음극(100)과 리튬 이차 전지용 양극(200)이 분리막(30)을 사이에 두고 적층되는 구조로 형성됨을 나타낸다.
- [142] 본 명세서의 일 실시상태에 따른 이차 전지는 특히 상술한 리튬 이차 전지용 음극을 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 이차 전지는 음극, 양극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재된 분리막 및 전해질을 포함할 수 있으며, 상기 음극은 상술한 음극과 동일하다. 상기 음극에 대해서는 상술하였으므로, 구체적인 설명은 생략한다.
- [143] 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체 상에 형성되며, 상기 양극 활물질을 포함하는 양극 활물질층을 포함할 수 있다.
- [144] 상기 양극에 있어서, 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 또, 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있으며, 상기 집전체 표면 상에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있다. 예를 들어 펄름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

- [145] 상기 양극 활물질은 통상적으로 사용되는 양극 활물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; LiFe_3O_4 등의 리튬 철 산화물; 화학식 $\text{Li}_{1+c_1}\text{Mn}_{2-c_1}\text{O}_4$ ($0 \leq c_1 \leq 0.33$), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-c_2}\text{M}_{c_2}\text{O}_2$ (여기서, M은 Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 및 Ga 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, $0.01 \leq c_2 \leq 0.3$ 를 만족한다) 으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-c_3}\text{M}_{c_3}\text{O}_2$ (여기서, M은 Co, Ni, Fe, Cr, Zn 및 Ta 으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이고, $0.01 \leq c_3 \leq 0.1$ 를 만족한다) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, M은 Fe, Co, Ni, Cu 및 Zn으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나이다.)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 상기 양극은 Li-metal일 수도 있다.
- [146] 상기 양극 활물질층은 앞서 설명한 양극 활물질과 함께, 양극 도전재 및 양극 바인더를 포함할 수 있다.
- [147] 이때, 상기 양극 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성을 갖는 것이면 특별한 제한없이 사용가능하다. 구체적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 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.
- [148] 또, 상기 양극 바인더는 양극 활물질 입자들 간의 부착 및 양극 활물질과 양극 집전체와의 접착력을 향상시키는 역할을 한다. 구체적인 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 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.
- [149] 상기 분리막으로는 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 이차 전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해질 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중

합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고융점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 분리막이 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.

- [150] 상기 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.
- [151] 구체적으로, 상기 전해질은 비수계 유기용매와 금속염을 포함할 수 있다.
- [152] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로푸란, 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [153] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌 카보네이트 및 프로필렌 카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전을 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해질을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [154] 상기 금속염은 리튬염을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 상기 비수 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 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 1종 이상을 사용할 수 있다.
- [155] 상기 전해질에는 상기 전해질 구성 성분들 외에도 전지의 수명특성 향상, 전지 용량 감소 억제, 전지의 방전 용량 향상 등을 목적으로 예를 들어, 디플루오로 에틸렌카보네이트 등과 같은 할로알킬렌카보네이트계 화합물, 피리딘, 트리에틸 포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이머(glyme), 헥사인산 트리아미드, 니트로벤젠 유도체, 유허, 퀴논 이민 염료, N-치환옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-

메톡시 에탄올 또는 삼염화 알루미늄 등의 첨가제가 1종 이상 더 포함될 수도 있다.

- [156] 본 발명의 일 실시상태는 상기 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 고용량, 높은 율속 특성 및 사이클 특성을 갖는 상기 이차 전지를 포함하므로, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장용 시스템으로 이루어진 군에서 선택되는 중대형 디바이스의 전원으로 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

- [157] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 상기 실시예는 본 기재의 범주를 벗어나는 것일 뿐 본 기재의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것은 당연한 것이다.

- [158] <제조예>

- [159] <음극의 제조>

- [160] 실리콘계 활물질로서 Si(평균 입경(D50): 3.5 μ m), 제1 도전재, 제2 도전재, 및 바인더로서 폴리아크릴아마이드(PAM)로 이루어진 음극 활물질층 조성물을 하기 표 1의 중량비로 음극 슬러리 형성용 용매로서 증류수에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다(고형분 농도 25중량%).

- [161] [표1]

	실리콘계 활물질	제1 도전재	제2 도전재	바인더
실시예 1	75	14.625	0.375	10
실시예 2	80	10	0.4	9.6
실시예 3	75	14.625	0.375	10
실시예 4	75	14.625	0.375	10
실시예 5	75	14.625	0.375	10
실시예 6	75	14.625	0.375	10
비교예 1	70	20	0.210	9.79
비교예 2	70	20	0.35	9.65
비교예 3	70	10	0.315	9.685
비교예 4	75	14.625	0.375	10
비교예 5	75	14.625	0.375	10

- [162] 상기 제1 도전재는 판상의 흑연(비표면적: 17m²/g, 평균 입경(D50): 3.5 μ m)이며, 상기 제2 도전재는 SWCNT이었다. 상기 표 1에 있어서, 실리콘계 활물질, 제1 도

전재, 제2 도전재, 및 바인더로서 폴리아크릴아마이드(PAM)로 이루어진 음극 활물질층 조성물 전체 100 중량부를 기준으로 각각의 중량부를 나타내었다.

[163] 구체적 믹싱 방법으로는 상기 제1 도전재와 제2 도전재, 바인더와 물을 homo믹서를 이용하여 하기 표 2의 조건으로 제1 믹싱하여 분산시켜 준 후, 상기 실리콘계 활물질을 첨가한 후 하기 표 2의 조건으로 제2 믹싱하여 분산시켜 음극 슬러리를 제작하였다.

[164] 이 때, 음극 슬러리 입도의 Dmin 및 Dmax 값은 각각 하기 표 3의 범위를 만족하였다.

[165] 음극 집전체층으로서 두께가 8 μ m를 만족하는 구리 집전체의 일면에 상기 음극 슬러리를 하기 표 3의 무게 로딩량으로 코팅하고, 압연(roll press)하고, 130°C의 진공 오븐에서 10시간 동안 건조하여 음극 활물질층을 형성하였으며, 압연 전극의 두께 및 음극 활물질층의 두께는 하기 표 3과 같았다(음극의 공극률 40.0%).

[166] [표2]

	제1 믹싱			제2 믹싱		
	RPM	시간(hr)	슬러리 온도(°C)	RPM	시간(min)	슬러리 온도(°C)
실시예 1	2500	20	20.6	2500	50	24.0
실시예 2	2500	20	21.4	2500	50	22.5
실시예 3	2500	20	21.5	2500	50	23.7
실시예 4	2500	20	19.1	2500	60	27.9
실시예 5	2500	20	19.8	2500	50	22.7
실시예 6	2500	20	20	2500	50	24
비교예 1	2500	20	19.5	2500	100	32.9
비교예 2	2500	20	19.7	2500	100	30.0
비교예 3	2500	30	21.5	2500	50	23.1
비교예 4	2500	30	22.8	2500	30	22.2
비교예 5	2500	30	21.7	2500	50	23.5

[167] [표3]

	Dmin (μ m)	Dmax(μ m)	무게 로딩량(mg/25cm ²)	압연 전극 두께(μ m)	단면 활물질층 두께(μ m)	전극 불량 여부
실시예 1	6	9	71	48.6	20.3	X
실시예 2	5	7	73.2	52	22	X

실시예 3	6	15	120.2	89	37	X
실시예 4	2	15	145.9	91	38	X
실시예 5	6	7	110.9	85	35	X
실시예 6	2	7	97.4	66	29	X
비교예 1	5	60	이송 시 막힘 발생=> 음극 활물질 층 코팅 불가			O
비교예 2	7	38	이송 시 막힘 발생=> 음극 활물질 층 코팅 불가			O
비교예 3	10	30	87.3	65.6	28.8	△
비교예 4	11	40	이송 시 막힘 발생=> 음극 활물질 층 코팅 불가			O
비교예 5	2	5	119.9	85.6	35.3	△

- [168] 상기 표 3에서 전극 불량 여부는 전극 제조 공정에서 문제 없이 전극이 생산되는 경우 X로, 전극의 제조 공정 자체에 문제가 발생하여 전극 제조가 되지 않는 경우는 O로, 전극 자체는 제조되나 제조된 전극에서 입자 발생 등의 문제가 발생하는 경우로 표시하였다.
- [169] 상기 표 1 내지 표 3의 결과에서 확인할 수 있듯, 본 출원에 따른 음극 슬러리의 경우 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)의 Dmin이 8 μ m 이하이고, Dmax가 7 μ m 이상 30 μ m 이하를 만족한다. 실리콘계 음극의 경우, 용량 특성은 우수하나 급속 충전을 위하여 전극을 얇게 형성하는 것이 중요하며, 본 출원에 따른 음극 슬러리의 입도 값이 상기 범위를 만족하는 경우 음극 슬러리의 코팅 두께를 얇게 형성하여 이에 따라 용량 특성이 우수함과 동시에 급속 충전 또한 가능한 리튬 이차 전지용 음극을 확보할 수 있는 특징을 갖게 됨을 확인할 수 있었다.
- [170] 비교예 1 및 비교예 2는 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)의 Dmin이 8 μ m 이하의 범위를 만족하나 Dmax가 본 출원에 따른 범위를 초과하는 경우에 해당한다. 이는 음극 조성물에 포함되는 소재의 조성, 함량 및 공정 조건에 복합적인 요인이나 표 2에서 알 수 있듯, 주된 원인은 믹싱 시간을 오래 했으나, 슬러리의 온도가 올라가며 다량의 바인더가 포함된 슬러리의 상이 불안정해 짐에 따른 결과이다. 이 경우 슬러리의 이송 과정에서 막힘이 발생하여 공정 자체가 진행되지 않고 이에 따라 음극 활물질층 코팅이 불가함을 확인할 수 있었다.
- [171] 비교예 3은 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)의 Dmax가 본 출원의 범위를 만족하나 Dmin가 본 출원에 따른 범위를 초과하는 경우에 해당한다. 음극 조성물에 포함되는 소재의 조성, 함량 및 공정 조건에 복합적인 요인에 따라 상기와 같은 결과를 나타내나, 이는 음극 조성물에 포함되는 소재 문제 및 믹싱 방식에 따른 차이가 주된 요인에 해당한다. 이 경우에는 비교예 1 및 비교예 2와는 달리 이

송 과정에서 막힘 현상은 발생되지 않았으나, 음극 활물질층 형성 후 입자가 발생하여 제조 후 문제가 발생함을 확인할 수 있었다.

[172] 비교예 4는 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)의 D_{max} 및 D_{min} 이 본 출원에 따른 범위를 모두 초과하는 경우에 해당한다. 전술한 바와 같이 복합적 요소가 합쳐진 결과이나, 이는 표 2에서 알 수 있듯, 작업 시간에 따른 문제가 주된 원인에 해당한다. 이 경우도 비교예 1 및 비교예 2와 마찬가지로 슬러리의 이송 과정에서 막힘이 발생하여 공정 자체가 진행되지 않고 이에 따라 음극 활물질층 코팅이 불가함을 확인할 수 있었다.

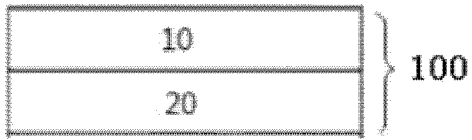
[173] 마지막으로 비교예 5는 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge)의 D_{max} 가 본 범위 미만인 경우에 해당한다. 이 경우도 비교예 3과 마찬가지로의 요인에 해당하며, 이 경우 이송 과정에서 막힘 현상은 발생되지 않았으나, 음극 활물질층 형성 후 입자가 발생하여 제조 후 문제가 발생함을 확인할 수 있었다.

청구범위

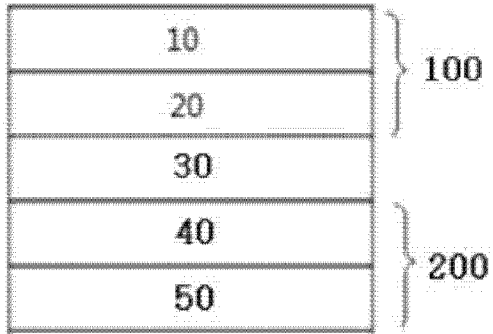
- [청구항 1] 음극 활물질층 조성물; 및 용매;를 포함하는 음극 슬러리로, 상기 음극 활물질층 조성물은 실리콘계 활물질; 음극 도전재; 및 음극 바인더;를 포함하고, 상기 음극 슬러리의 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge) D_{min} 이 $8\ \mu\text{m}$ 이하이고, D_{max} 가 $7\ \mu\text{m}$ 이상 $30\ \mu\text{m}$ 이하인 것인 음극 슬러리.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 음극 슬러리의 평균 입도(D_{50}) 값이 $5\ \mu\text{m}$ 이상 $20\ \mu\text{m}$ 이하인 것인 음극 슬러리.
- [청구항 3] 청구항 1에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($x=0$), SiO_x ($0 < x < 2$), SiC , 및 Si 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하는 것인 음극 슬러리.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 SiO_x ($x=0$) 및 SiO_x ($0 < x < 2$)로 이루어진 군에서 선택되는 1 이상을 포함하며, 상기 실리콘계 활물질 100 중량부 기준 상기 SiO_x ($x=0$)를 70 중량부 이상 포함하는 것인 음극 슬러리.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 실리콘계 활물질은 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 60 중량부 이상인 것인 음극 슬러리.
- [청구항 6] 청구항 1에 있어서, 상기 음극 도전재는 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 5 중량부 이상 40 중량부 이하인 것인 음극 슬러리.
- [청구항 7] 청구항 1에 있어서, 상기 음극 도전재는 면형 도전재; 및 선형 도전재를 포함하는 것인 음극 슬러리.
- [청구항 8] 청구항 1에 있어서, 상기 음극 바인더는 수계 바인더를 포함하고, 상기 음극 바인더는 상기 음극 활물질층 조성물 100 중량부 기준 5 중량부 이상 15 중량부 이하인 것인 음극 슬러리.
- [청구항 9] 음극 도전재; 및 음극 바인더를 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 상기 혼합물에 용매를 추가하여 제1 믹싱(mixing)하는 단계; 및 상기 믹싱된 혼합물에 실리콘계 활물질을 첨가하여 제2 믹싱(mixing)하는 단계;를 포함하는 음극 슬러리의 제조 방법으로, 상기 제1 믹싱 및 제2 믹싱하는 단계는 2,000rpm 내지 3,000rpm으로 10분 내지 60 분간 믹싱하는 단계를 포함하고, 상기 음극 슬러리의 음극 슬러리 입도(Grinding Gauge) D_{min} 이 $8\ \mu\text{m}$ 이하이고, D_{max} 가 $7\ \mu\text{m}$ 이상 $30\ \mu\text{m}$ 이하인 것인 음극 슬러리의 제조 방법.

- [청구항 10] 청구항 1에 있어서,
상기 제1 믹싱 및 제2 믹싱하는 단계에서의 믹싱 온도는 50°C 이하인 것인
음극 슬러리의 제조 방법.
- [청구항 11] 음극 집전체층; 및 상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 구비된 음극
활물질층;을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극으로,
상기 음극 활물질층은 청구항 1 내지 8 중 어느 한 항의 음극 슬러리 또는
이의 건조물을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극.
- [청구항 12] 청구항 11 있어서,
상기 음극 집전체층의 두께는 1 μ m 이상 100 μ m 이하이며,
상기 음극 활물질층의 두께는 1 μ m 이상 50 μ m 이하이고,
상기 리튬 이차 전지용 음극의 두께는 2 μ m 이상 100 μ m 이하인 것인 리튬
이차 전지용 음극.
- [청구항 13] 음극 집전체층을 준비하는 단계;
상기 음극 집전체층의 일면 또는 양면에 청구항 1 내지 청구항 8 중 어느
한 항에 따른 음극 슬러리를 코팅하여 음극 코팅층을 형성하는 단계;
상기 음극 코팅층을 건조하는 단계; 및
상기 음극 코팅층을 압연하여 음극 활물질층을 형성하는 단계;
를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조 방법.
- [청구항 14] 청구항 13에 있어서,
상기 음극 코팅층의 두께는 20 μ m 이상 50 μ m 이하인 것인 리튬 이차 전지
용 음극의 제조 방법.

[도1]



[도2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/003086**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/1395**(2010.01)i; **H01M 4/38**(2006.01)i; **H01M 4/583**(2010.01)i; **H01M 4/134**(2010.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/04**(2006.01)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 4/1395(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 4/134(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: 슬러리(slurry), 실리콘(silicon), 믹싱(mixing), 입도(particle size), 음극(anode), 이차전지(secondary battery)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0061013 A (GRST INTERNATIONAL LIMITED) 04 June 2019 (2019-06-04) See claims 1-19.	1-14
A	KR 10-2020-0109141 A (LG CHEM, LTD.) 22 September 2020 (2020-09-22) See claims 1-12.	1-14
A	KR 10-2021-0042659 A (LG CHEM, LTD.) 20 April 2021 (2021-04-20) See claims 1-10.	1-14
A	KR 10-2021-0060191 A (LG CHEM, LTD.) 26 May 2021 (2021-05-26) See claims 1-13.	1-14
A	KR 10-2021-0101540 A (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) 19 August 2021 (2021-08-19) See claims 1-12.	1-14

 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 June 2023

Date of mailing of the international search report

22 June 2023

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsang-ro, 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/KR2023/003086

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR 10-2019-0061013	A	04 June 2019	CN	109923697	A	21 June 2019	
			CN	109923697	B	18 November 2022	
			EP	3526845	A1	21 August 2019	
			JP	2019-535110	A	05 December 2019	
			KR	10-2319176	B1	29 October 2021	
			SG	11202000093	A	27 February 2020	
			TW	201824622	A	01 July 2018	
			US	10727489	B2	28 July 2020	
			US	2019-0229338	A1	25 July 2019	
			WO	2018-068663	A1	19 April 2018	
KR 10-2020-0109141	A	22 September 2020	CN	113632260	A	09 November 2021	
			EP	3863084	A1	11 August 2021	
			US	2022-0013784	A1	13 January 2022	
			WO	2020-185014	A1	17 September 2020	
KR 10-2021-0042659	A	20 April 2021	None				
KR 10-2021-0060191	A	26 May 2021	CN	114556611	A	27 May 2022	
			EP	4044274	A1	17 August 2022	
			US	2022-0384781	A1	01 December 2022	
			WO	2021-101188	A1	27 May 2021	
KR 10-2021-0101540	A	19 August 2021	None				

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/1395(2010.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/133(2010.01); H01M 4/134(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: 슬러리(slurry), 실리콘(silicon), 믹싱(mixing), 입도(particle size), 음극(anode), 이차전지(secondary battery)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2019-0061013 A (귀알에스티 인터내셔널 리미티드) 2019.06.04 청구항 1-19	1-14
A	KR 10-2020-0109141 A (주식회사 엔지화학) 2020.09.22 청구항 1-12	1-14
A	KR 10-2021-0042659 A (주식회사 엔지화학) 2021.04.20 청구항 1-10	1-14
A	KR 10-2021-0060191 A (주식회사 엔지화학) 2021.05.26 청구항 1-13	1-14
A	KR 10-2021-0101540 A (주식회사 엔지에너지솔루션) 2021.08.19 청구항 1-12	1-14
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 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	
2023년06월22일 (22.06.2023)	2023년06월22일 (22.06.2023)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	권용경	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-3371	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0061013 A	2019/06/04	CN 109923697 A	2019/06/21
		CN 109923697 B	2022/11/18
		EP 3526845 A1	2019/08/21
		JP 2019-535110 A	2019/12/05
		KR 10-2319176 B1	2021/10/29
		SG 11202000093 A	2020/02/27
		TW 201824622 A	2018/07/01
		US 10727489 B2	2020/07/28
		US 2019-0229338 A1	2019/07/25
		WO 2018-068663 A1	2018/04/19
KR 10-2020-0109141 A	2020/09/22	CN 113632260 A	2021/11/09
		EP 3863084 A1	2021/08/11
		US 2022-0013784 A1	2022/01/13
		WO 2020-185014 A1	2020/09/17
KR 10-2021-0042659 A	2021/04/20	없음	
KR 10-2021-0060191 A	2021/05/26	CN 114556611 A	2022/05/27
		EP 4044274 A1	2022/08/17
		US 2022-0384781 A1	2022/12/01
		WO 2021-101188 A1	2021/05/27
KR 10-2021-0101540 A	2021/08/19	없음	