



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0109830
(43) 공개일자 2022년08월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/0404 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0013321

(22) 출원일자 2021년01월29일

심사청구일자 2022년08월01일

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자

이일하

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

박진우

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

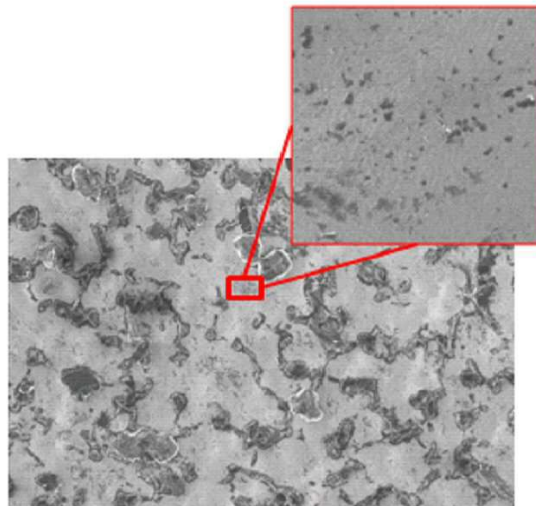
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 전극

(57) 요약

본 출원은, 집전체와 활물질층을 포함하는 전극에 대한 것이고, 상기 활물질층 내의 바인더 함량 대비 높은 수준의 입자간 접착력과 활물질층과 집전체간의 접착력을 확보할 수 있는 전극을 제공할 수 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

H01M 4/663 (2013.01)

H01M 4/669 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

(72) 발명자

송인택

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

이근성

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

김기환

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

집전체; 및 상기 집전체의 일면에 존재하고, 전극 활물질 및 입자상 바인더를 포함하는 활물질층을 포함하며, 하기 표준 박리 시험에서 상기 집전체 표면 상에 네트워크 영역과 블랭크 영역이 확인되고,

상기 네트워크 영역은 상기 입자상 바인더를 포함하고, 높이가 상기 입자상 바인더의 평균 입경의 3배 이상인 영역이며,

상기 블랭크 영역은, 상기 입자상 바인더를 포함하고, 높이가 상기 입자상 바인더의 평균 입경의 1.5배 이하인 영역 또는 상기 입자상 바인더를 포함하지 않는 영역이며,

상기 블랭크 영역 상의 상기 입자상 바인더 점유 면적의 비율은 20% 이하인 전극;

표준 박리 시험: 상기 활물질층상에 스카치 매직 테이프 Cat. 810R을 부착 후 떼어내는 것을 상기 스카치 매직 테이프 Cat. 810R 상에 상기 활물질층의 성분이 확인되지 않을 때까지 반복.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 블랭크 영역의 집전체 표면에서의 점유 면적의 비율이 50% 이상인 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 집전체 표면의 질소 대비 산소 함량의 비(O/N)는 60 이하인 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 집전체 표면의 수점촉각이 15도 이하인 전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 집전체가 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소, 구리, 카본, 니켈, 티탄, 은으로 표면 처리된 스테인리스 스틸 및 알루미늄-카드뮴 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 필름, 시트 또는 호일인 전극.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 입자상 바인더는, PVDF(Poly(vinylidene fluoride)), PVA(poly(vinyl alcohol)), 폴리비닐 피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, SBR(Styrene-Butadiene rubber) 및 불소 고무로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 전극.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 네트워크 영역의 높이가 1.4 μm 이상인 전극.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 네트워크 영역의 점유 면적이 하기 식 1을 만족하는 전극:

[식 1]

$$A/W \leq 30$$

식 1에서 A는 집전체 표면 전체 면적 대비 네트워크 영역의 점유 면적의 비율(단위: %)이고, W는 활물질층 내의 바인더의 함량(중량%)이다.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 활물질층 내에 바인더의 비율이 0.5 내지 10 중량%의 범위 내인 전극.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 전극 활물질은, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 , LiNiMnCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x-yz}\text{Co}_x\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_2$ (M_1 및 M_2 는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x , y 및 z 는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $0 < x+y+z \leq 1$ 을 만족), 천연 흑연, 인조 흑연, 탄소질 재료, 리튬 함유 티타늄 복합 산화물, Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물(MeO_x); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 포함하는 전극.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 전극 활물질은, 평균 입경이 1 내지 $100\ \mu\text{m}$ 의 범위 내인 입자상인 전극.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 전극 활물질의 평균 입경(D_1)과 입자상 바인더의 평균 입경(D_2)의 비율(D_1/D_2)이 10 내지 1,000의 범위 내에 있는 전극.

청구항 13

제 1 항에 있어서, 전극 활물질은 바인더 100 중량부 대비 1000 내지 10000 중량부로 포함되는 전극.

청구항 14

제 1 항에 있어서, 활물질층은 두께가 10 내지 $500\ \mu\text{m}$ 의 범위 내인 전극.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 활물질층은, 공극률이 35% 이하인 전극.

청구항 16

제 1 항의 전극을 음극 또는 양극으로 포함하는 전기 화학 소자.

청구항 17

제 1 항의 전극을 음극 또는 양극으로 포함하는 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은, 전극에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 에너지 저장 기술은, 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC이나, 전기 자동차 등까지 적용 영역이 확대되고 있다.

[0003] 에너지 저장 기술의 연구 분야 중 하나는 충방전이 가능한 이차 전지이고, 이러한 이차 전지의 용량 밀도 및 비 에너지를 향상시키기 위한 연구 개발이 진행되고 있다.

[0004] 이차 전지에 적용되는 전극(양극 또는 음극)은, 통상 집전체상에 전극 활물질과 바인더를 포함하는 활물질층을 형성하여 제조한다.

[0005] 이차 전지의 전극에서 활물질간의 전자의 이동 및 집전체와 활물질층간의 전자 이동을 원활하게 유도하기 위해서는, 활물질 입자간의 접촉력과 활물질층과 집전체간의 접촉력이 확보되어야 한다.

- [0006] 활물질층 내에서 입자들간의 접촉력이 부족하면, 전극으로부터 입자가 탈락하는 현상이 일어날 수 있고, 이러한 현상은 전지의 안정성과 성능을 떨어뜨리게 된다. 예를 들어, 음극과 양극의 표면에서 입자간의 불충분한 접촉력으로 인해 탈락된 입자는 전지 내부에서 마이크로쇼트(microshort) 등을 발생시켜 성능의 저하 및 단락으로 인한 화재의 원인이 될 수 있다.
- [0007] 활물질층과 집전체의 접촉력이 떨어지게 되면, 활물질층과 집전체간의 전자의 이동 속도가 감소하고, 이는 속도 특성과 사이클 특성의 저하의 원인이 되기도 한다.
- [0008] 따라서 활물질층에서 입자간의 접촉력이나 활물질층과 집전체간의 접촉력을 높이기 위해 활물질층에 더 많은 바인더를 도입하려는 시도가 있어왔다.
- [0009] 그렇지만, 이러한 경우에 바인더의 비율이 늘어난 만큼 활물질의 비율이 감소하게 되므로 전극 저항의 증가, 전도도의 감소 등에 의한 전지의 성능 저하 및 용량 저하 등의 문제가 발생하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 출원은 전극에 대한 것이다. 본 출원은, 집전체와 활물질층을 포함하는 전극으로서, 상기 활물질층 내의 바인더 함량 대비 높은 수준의 입자간 접촉력과 활물질층과 집전체간의 접촉력을 확보할 수 있는 전극을 제공하는 것을 하나의 목적으로 한다. 본 출원은 고용량이며 성능 등이 우수한 이차전지를 제공하는 것을 또 하나의 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 명세서에서 언급하는 물성 중에서 측정 온도가 결과에 영향을 미치는 물성은, 특별히 달리 언급하지 않는 한, 상온에서 측정한 결과이다.
- [0012] 용어 상온은 가온되거나, 감온되지 않은 자연 그대로의 온도이고, 예를 들어, 10℃내지 30℃의 범위 내의 어느 한 온도, 약 23℃또는 약 25℃정도의 온도를 의미한다. 또한, 본 명세서에서 온도의 단위는 특별히 달리 규정하지 않는 한 섭씨(℃)이다.
- [0013] 본 명세서에서 언급하는 물성 중에서 측정 압력이 결과에 영향을 미치는 물성은, 특별히 달리 언급하지 않는 한, 상압에서 측정한 결과이다.
- [0014] 용어 상압은 가압 또는 감압되지 않은 자연 그대로의 압력이고, 통상 대기압 수준의 약 1기압 정도를 의미한다.
- [0015] 본 명세서에서 측정 습도가 결과에 영향을 미치는 물성의 경우, 해당 물성은 상기 상온 및/또는 상압 상태에서 특별히 조절되지 않은 자연 그대로의 습도에서 측정한 물성이다.
- [0016] 본 출원의 전극은, 집전체; 및 상기 집전체의 일면에 존재하는 활물질층을 포함한다. 도 1은, 이러한 전극의 단면도이고, 집전체(100)와 활물질층(200)을 포함하는 구조를 나타낸다. 상기 전극 구조에서 활물질층은 집전체의 표면과 접하여 형성되어 있을 수도 있고, 집전체와 활물질층 사이에 다른 층이 존재할 수도 있다.
- [0017] 본 출원의 전극은 활물질층 내의 바인더의 분포, 특히 집전체에 인접하는 활물질층 내의 바인더의 분포의 제어를 통해서, 활물질층 내의 바인더 함량 대비 상기 활물질층 내의 입자간의 높은 접촉력을 확보하고, 동시에 활물질층과 집전체간의 높은 접촉력을 확보할 수 있다.
- [0018] 활물질층은, 전극 활물질과 바인더를 포함하는데, 접촉력은 바인더에 의해서 발현된다. 따라서, 접촉력의 확보를 위한 종래 기술의 접근은 접촉력의 발현이 필요한 위치에 가급적 많은 바인더를 위치시키기 위한 것이었다. 예를 들어, 바인더와 집전체의 친화성(affinity)을 증가시켜서 바인더의 집전체로의 젖음성(wetting)을 향상시키는 기술이 대표적이다. 그렇지만, 이러한 접근 방식은 집전체 표면의 전 영역 상에 바인더가 골고루 분포하도록 한다는 점에서, 실제 접촉력의 향상에 기여할 수 있는 바인더의 비율이 떨어진다는 문제가 있다.
- [0019] 도 2에 개념적으로 나타낸 바와 같이, 통상 활물질층에 존재하는 전극 활물질(1001)은 입자상 바인더(2001) 대비 큰 입경을 가진다. 이러한 상태에서 예를 들어, 상기 바인더와 집전체의 친화성을 증가시키는 방식 등에 의해 입자상 바인더(2001)가 집전체(100)에 고르게 분포하게 되면, 집전체(100) 상의 입자상 바인더(2001)와 전극 활물질(1001)이 접촉될 확률이 떨어질 수 있다. 즉, 집전체상에 분포한 입자상 바인더 중에서 접촉력의 향상에 기여하지 못하는 바인더의 비율이 늘어나게 된다. 이렇게 접촉력 향상에 기여하지 못하는 바인더의 비율이 클수

록, 목적하는 접착력의 구현을 위해 도입해야 하는 바인더의 양이 늘어나게 되며, 이에 따라 활물질층 내 도입될 수 있는 전극 활물질의 양은 줄어들게 된다. 이는 전극 저항의 상승, 전기 전도도의 하락, 전지의 성능 저하 및 용량 저하 등을 초래할 수 있다.

- [0020] 본 출원에서는, 집전체의 표면에 바인더가 상대적으로 집중되어 있지 않은 부분에 대해 바인더 면적 비율을 제어함으로써, 바인더 함량 대비 활물질층 내의 입자 간 접착력과 활물질층과 집전체의 접착력을 크게 개선할 수 있다는 것을 확인하였다. 상기에서 바인더가 상대적으로 집중되어 있지 않은 부분은, 본 명세서에서 블랭크 영역으로 호칭될 수 있고, 바인더가 상대적으로 집중되어 있는 부분은, 네트워크 영역으로 호칭될 수 있다.
- [0021] 본 출원에서 용어 네트워크 영역은, 표준 박리 시험 후에 집전체의 표면에서 확인되는 영역으로서, 적어도 바인더를 포함하고, 높이가 일정 수준 이상인 영역을 의미할 수 있다. 상기 네트워크 영역은, 바인더를 적어도 포함하고, 기타 추가 성분(예를 들어, 슬러리 내에 포함되는 증점제 등)을 포함할 수도 있다.
- [0022] 예를 들어, 상기 네트워크 영역은, 상기 바인더의 평균 입경 대비 3배 이상의 높이를 가지는 영역일 수 있다. 즉, 상기 바인더의 평균 입경을 D라고 하면, 상기 네트워크 영역은 3D 이상의 높이를 가질 수 있다. 상기 네트워크 영역의 높이는 다른 예시에서 상기 바인더의 평균 입경 대비 4배 이상, 5배 이상, 6배 이상, 7배 이상, 8배 이상, 9배 이상, 10배 이상, 11배 이상, 12배 이상, 13배 이상 또는 14배 이상의 범위 내 및/또는 50배 이하, 45배 이하, 40배 이하, 35배 이하, 30배 이하, 25배 이하, 20배 이하 또는 15배 이하의 범위 내에서 추가로 조절 및 정의될 수 있다.
- [0023] 상기 네트워크 영역의 높이는 예를 들어, 1.4 μm 이상일 수 있다. 상기 네트워크 영역의 높이는 다른 예시에서, 1.5 μm 이상, 1.6 μm 이상, 1.7 μm 이상, 1.8 μm 이상, 1.9 μm 이상, 2 μm 이상 또는 2.1 μm 이상의 범위내이거나, 10 μm 이하, 9 μm 이하, 8 μm 이하, 7 μm 이하, 6 μm 이하, 5 μm 이하, 4 μm 이하, 3 μm 이하, 2.5 μm 이하, 2 μm 이하 또는 1.8 μm 이하 정도일 수도 있다.
- [0024] 상기에서 네트워크 영역의 높이는, Confocal laser spectro microscope를 사용하여 실시예에 기술한 방법으로 확인한 높이이다. 또한, 상기 네트워크 영역의 높이는 집전체상에 존재하는 복수의 네트워크 영역의 산술 평균 높이이다.
- [0025] 상기에서 입자상 바인더의 평균 입경은, 레이저 회절법에 의해 구해지는 소위 D50 입경 또는 메디안 입경(median diameter)을 의미할 수 있다. 일 예시에서 활물질층 내에 평균 입경이 서로 다른 2종의 입자상 바인더가 존재하는 경우에, 상기 입자상 바인더의 평균 입경은 2종의 입자상 바인더 중 평균 입경이 큰 입자상 바인더에 대해 측정된 D50 입경 또는 메디안 입경을 의미하거나, 2종의 입자상 바인더 중 평균 입경이 작은 입자상 바인더에 대해 측정된 D50 입경 또는 메디안 입경을 의미하거나, 2종의 입자상 바인더의 중량분율을 감안해 산출한 값을 의미하거나 또는 서로 다른 2종의 입자상 바인더가 존재하는 혼합물 전체에 대해 측정된 D50 입경 또는 메디안 입경을 의미할 수 있다. 상기에서 2종의 입자상 바인더의 중량분율을 감안해 산출한 값은, 예를 들어, 평균 입경이 D1인 입자상 바인더가 W1의 중량으로 존재하고, 평균 입경이 D2인 입자상 바인더가 W2의 중량으로 존재하는 경우에 $D=(D1 \times W1 + D2 \times W2)/(W1 + W2)$ 로 산출한 값을 의미할 수 있다. 상기 확인 시에 입경 D1 및 D2와 중량 W1 및 W2는 각각 서로 동일 단위의 값이다.
- [0026] 한편, 본 명세서에서 용어 블랭크 영역은, 상기 입자상 바인더를 포함하지 않는 영역이거나, 혹은 포함하더라도 그 높이가 상기 입자상 바인더의 평균 입경의 1.5배 이하인 영역을 의미한다. 상기 높이의 측정 방법은 네트워크 영역의 측정 방법과 같다. 또한, 블랭크 영역에서 상기 높이는 예를 들어, 상기 입자상 바인더의 평균 입경의 1.5배 이하일 수 있고, 다른 예시에서, 1.3배 이하, 1.1배 이하, 0.9배 이하, 0.7배 이하, 0.5배 이하, 0.3배 이하 또는 0.1배 이하 정도일 수도 있다.
- [0027] 상기 네트워크 영역 및 블랭크 영역은, 후술하는 표준 박리 시험 후에 집전체 표면에 대하여 촬영한 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscope) 이미지를 통해서 확인할 수 있고, 구체적인 확인 방법은 실시예에 기재되어 있다.
- [0028] 상기 네트워크 영역 및 블랭크 영역은, 표준 박리 시험 후에 집전체의 표면에서 확인할 수 있다. 표준 박리 시험은, 전극에서 활물질층을 박리하는 시험이고, 하기 기재된 방식에 따라 수행되는 시험이다.
- [0029] 상기 표준 박리 시험은, 3M사의 스카치 매직 테이프 Cat. 810R을 사용하여 수행한다. 표준 박리 시험을 수행하기 위해서 우선 전극을 가로가 20 mm 정도이고, 세로가 100 mm 정도인 크기로 재단한다. 상기 스카치 매직 테이프 Cat. 810R도 가로 길이가 10 mm이고, 세로 길이가 60 mm 가 되도록 재단한다. 그 후 도 4에 나타난 바와 같이 전극의 활물질층(200)상에 상기 스카치 매직 테이프 Cat. 810R(300)을 크로스 상태로 부착한다. 상

기 부착은 표준 박리 시험을 상기 매직 테이프 Cat. 810R(300)이 일정 부분 돌출되도록 수행할 수 있다. 그 후 상기 돌출 부위를 잡고 상기 매직 테이프 Cat. 810R(300)을 박리한다. 이 때 박리 속도 및 박리 각도는 특별히 제한되는 것은 아니지만, 박리 속도는 약 20mm/sec 정도로 하고, 박리 각도는 약 30도 정도로 할 수 있다. 또한, 상기 스카치 매직 테이프 Cat. 810R(300)의 부착은, 테이프 부착 후 테이프의 표면을 무게가 1kg 정도이고, 반경 및 폭이 각각 50mm 및 40 mm의 롤러로 1회 왕복하여 밀어줌으로써 부착한다.

- [0030] 상기 과정을 통해서 스카치 매직 테이프 Cat. 810R(300)을 박리하면, 활물질층(200)의 성분이 상기 스카치 매직 테이프 Cat. 810R(300)와 함께 박리된다. 이어서 새로운 스카치 매직 테이프 Cat. 810R(300)를 사용하여 상기 과정을 반복한다.
- [0031] 이 과정을 상기 스카치 매직 테이프 Cat. 810R(300)상에 활물질층(200)의 성분이 묻어나오지 않아서 관찰되지 않을 때까지 수행하여 상기 표준 박리 시험을 진행할 수 있다.
- [0032] 스카치 매직 테이프 Cat. 810R(300)상에 활물질층(200)의 성분이 묻어나오지 않은 것은 활물질층으로부터 박리된 스카치 매직 테이프의 표면과 미사용 스카치 매직 테이프의 표면을 비교하여, 양자의 명암이 실질적으로 동일한 경우에 활물질층의 성분이 묻어나오지 않는 것으로 판정할 수 있다(육안 관찰).
- [0033] 표준 박리 시험을 진행하는 구체적인 방식은 실시예에 기재되어 있다.
- [0034] 본 출원에서 상기 블랭크 영역 상의 바인더 점유 면적 비율은 예를 들어, 20% 이하일 수 있다. 상기 점유 면적 비율은 다른 예시에서, 19.5% 이하, 19% 이하, 18.5% 이하, 18% 이하, 17.5% 이하, 17% 이하, 16.5% 이하, 16% 이하, 15.5% 이하, 15% 이하, 14.5% 이하, 14% 이하, 13.5% 이하, 13% 이하, 12.5% 이하, 12% 이하, 11.5% 이하, 11% 이하, 10.5% 이하, 10% 이하, 9.5% 이하, 9% 이하 또는 8.5% 이하일 수 있다. 상기 블랭크 영역 상의 바인더 점유 면적의 비율을 최소화함으로써 바인더 함량 대비 집전체와 활물질층 및/또는 활물질층 내의 입자간의 접촉 면적을 향상시킬 수 있으므로, 상기 면적 비율의 하한은 특별히 제한되지 않으나 0% 이하, 0.5% 이상, 1% 이상, 1.5% 이상, 2% 이상, 2.5% 이상, 3% 이상, 3.5% 이상, 4% 이상, 4.5% 이상, 5% 이상, 5.5% 이상, 6% 이상, 6.5% 이상, 7% 이상, 7.5% 이상, 8% 이상, 8.5% 이상, 9% 이상, 9.5% 이상, 10% 이상, 10.5% 이상 또는 11% 이상일 수 있다.
- [0035] 상기 블랭크 영역 상의 바인더 점유 면적 비율은 예를 들어, 상기 표준 박리 시험 후의 집전체의 표면에 대해 전술한 기준에 따라 네트워크 영역과 블랭크 영역을 구분하고, 상기 블랭크 영역 중 입자의 블랭크 영역에 대해 상기 입자상 바인더가 존재하는 면적의 비율을 의미할 수 있다. 다시 말해서, 상기 블랭크 영역 중 입자상 바인더를 포함하지 않는 영역의 면적(A1)과 상기 입자상 바인더를 포함하되 그 높이가 상기 입자상 바인더의 평균 입경의 1.5배 이하 이하인 영역의 면적(A2)의 합(A1+A2)에 대해 상기 입자상 바인더를 포함하지 않는 영역의 면적(A1)의 비율($(A1/(A1+A2)) \times 100$)을 의미할 수 있다. 상기 블랭크 영역 상의 바인더 점유 면적의 비율은 하기 실시예에 기술한 방식으로 측정할 수 있다.
- [0036] 위와 같이 블랭크 영역 내 바인더의 점유 면적의 비율을 제어하는 것은, 바인더의 집전체로의 젖음성(wetting)을 향상시킴으로써 접촉력을 확보하고자 하는 종래 기술의 개념과는 다르다. 본 출원에서는 블랭크 영역 상의 바인더 면적 비율을 위와 같이 제어함으로써, 전극 제조 과정에서 활물질층을 형성하는 전극 활물질 입자 등의 성분과 바인더의 접촉 확률을 높이고, 바인더의 이행(migration)을 제어하며, 압연 과정에서의 적합한 네트워크 영역의 퍼짐을 달성할 수 있다.
- [0037] 상기와 같은 효과는 상기 블랭크 영역과 상기 네트워크 영역을 적정 비율로 형성시키는 것에 의해 보다 더 효과적으로 달성할 수 있다.
- [0038] 본 출원은 예를 들어, 블랭크 영역의 집전체 표면에서의 점유 면적의 비율이 50% 이상인 전극에 관한 것일 수 있다. 상기 블랭크 영역의 면적 비율은 예를 들어, 집전체 표면의 전체 면적을 기준으로 상기 블랭크 영역의 점유 면적의 비율을 측정한 것일 수 있다. 상기 비율은 다른 예시에서 52% 이상, 54% 이상, 56% 이상, 58% 이상, 60% 이상, 62% 이상 또는 64% 이상이거나, 80% 이하, 78% 이하, 76% 이하, 74% 이하, 72% 이하, 70% 이하, 68% 이하, 66% 이하, 64% 이하, 62% 이하, 60% 이하, 58% 이하, 56% 이하 또는 54% 이하일 수 있다.
- [0039] 예를 들어, 도 3에 개념적으로 나타낸 바와 같이, 블랭크 영역을 일정 비율 이상 형성시키는 것에 의해서 집전체(100) 상의 네트워크 영역의 높이를 상대적으로 더 높게 할 수 있으며, 이에 의해서 집전체(100)로부터 상대적으로 떨어져 위치한 전극 활물질(1001) 등의 입자가 바인더와 접촉할 확률을 높일 수 있다. 또한, 블랭크 영역을 형성하는 것에 의해 입자상 바인더(2001)가 상부로 적정 수준으로 이행(migration)할 확률도 높일 수 있기 때문에, 활물질층 내의 입자간의 계면에도 많은 입자상 바인더(2001)를 위치시킬 수 있다. 또한, 네트워크 영역

과 블랭크 영역을 적정 비율로 형성시키는 것에 의해서 압연 과정에서 네트워크 영역의 퍼짐을 적절하게 제어할 수 있으며, 이에 의해 한층 향상된 접착력을 확보할 수 있다.

[0040] 이에 따라서 본 출원에서는 바인더 함량 대비 활물질층 내의 전극 활물질의 함량을 높게 유지하면서도 활물질층 내의 입자간 및/또는 활물질층과 집전체 간 접착력이 우수한 전극을 제공할 수 있다.

[0041] 본 출원의 네트워크 영역의 점유 면적은 예를 들어, 하기 식 1을 만족할 수 있다.

[0042] [식 1]

[0043] $A/W \leq 30$

[0044] 식 1에서 A는 집전체 표면 전체 면적 대비 네트워크 영역의 점유 면적의 비율이고, W는 활물질층 내의 바인더의 함량이다.

[0045] 식 1에서 A의 단위는 %이고, W의 단위는 중량%이다. 따라서, 식 1의 A/W의 단위는 중량⁻¹이다.

[0046] 상기 바인더의 함량은, 전극 제조 과정에서의 슬러리의 조성을 아는 경우에 해당 슬러리의 고형분(용매를 제외한 부분) 내에서의 바인더의 함량 비율과 실질적으로 같다. 또한, 전극 제조 과정에서의 슬러리의 조성을 모르는 경우에 상기 바인더의 함량은 활물질에 대한 TGA (Thermogravimetric analysis) 분석을 통해 확인할 수 있다. 예를 들어, 바인더로서 SBR(Styrene-Butadiene Rubber) 바인더를 적용하는 경우에 상기 활물질층에 대한 TGA 분석을 수행하여, 분당 10℃의 속도로 승온하여 얻어지는 온도-질량 곡선의 370℃ 내지 440℃ 감소분에서 얻어지는 SBR 바인더의 함량을 통해서 상기 바인더의 함량을 확인할 수 있다.

[0047] 식 1에서 A/W는 다른 예시에서 28 이하, 26 이하, 24 이하, 22 이하, 20 이하 또는 18 이하의 범위 내에 있을 수 있으며, 및/또는 5 이상, 7 이상, 9 이상, 11 이상, 13 이상, 15 이상, 17 이상, 19 이상, 21 이상 또는 23 이상의 범위 내에 있을 수 있다.

[0048] 본 출원에서 적용되는 집전체의 종류는 특별히 제한되지 않고, 공지된 집전체를 사용할 수 있다. 전술한 블랭크 영역 상의 바인더 면적 비율 및/또는 블랭크 영역의 면적 비율 등의 구현을 위해서 후술하는 바와 같이 집전체의 표면 특성(수접촉각 및/또는 O/N 비율 등)이 제어될 수 있다. 상기 집전체로는, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성탄소, 구리, 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리된 스테인리스스틸, 알루미늄-카드뮴 합금 등으로 되는 필름, 시트 또는 호일(foil)을 사용할 수 있다. 목적하는 블랭크 영역 상의 바인더 면적 비율 및/또는 블랭크 영역의 면적 비율의 구현을 위해서 상기 집전체 중에서 후술하는 표면 특성을 가지는 것이 선택되거나, 혹은 추가 처리에 의해서 상기 표면 특성이 조절될 수 있다.

[0049] 집전체의 두께 및 형태 등도 특별히 제한되지 않으며, 공지의 범위 내에서 적정 종류가 선택된다.

[0050] 집전체상에 형성되는 활물질층은, 기본적으로 전극 활물질과 바인더를 포함한다.

[0051] 상기 바인더로는 공지의 물질을 사용할 수 있고, 활물질층 내에서 활물질 등의 성분들의 결합 및 활물질층과 집전체의 결합에 기여하는 것으로 알려진 성분들을 사용할 수 있다. 적용될 수 있는 바인더로는, PVDF(Poly(vinylidene fluoride)), PVA(poly(vinyl alcohol)), 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리 에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 숄론화 EPDM, SBR(Styrene-Butadiene rubber), 불소 고무 및 기타 공지된 바인더 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 조합이 사용될 수 있다.

[0052] 적합한 네트워크 및 블랭크 영역의 형성을 위해서 바인더로는 입자상 바인더를 사용하는 것이 적절하며, 예를 들어, 평균 입경이 50 내지 500nm 정도인 입자상 바인더를 사용하는 것이 적절하다. 이 때 상기 평균 입경의 의미는 상기 기술한 바와 같다. 상기 입자상 바인더의 평균 입경은 다른 예시에서 70 nm 이상, 90 nm 이상, 110 nm 이상, 130 nm 이상 또는 140 nm 이상이거나, 450 nm 이하, 400 nm 이하, 350 nm 이하, 300 nm 이하, 250 nm 이하 또는 200 nm 이하 정도일 수도 있다.

[0053] 또한, 적합한 네트워크 영역의 형성을 위해서 상기 바인더로는 후술하는 범위의 용해도 파라미터(solubility parameter)를 가지는 바인더의 사용이 유리할 수 있다.

[0054] 본 출원에서는 활물질층 내에 바인더의 비율을 상대적으로 적게 가져가면서도 높은 수준의 접착력을 확보할 수 있다. 예를 들어, 활물질층 내의 상기 바인더의 비율은 약 0.5 내지 10 중량% 정도일 수 있다. 상기 비율은 다른 예시에서 1 중량% 이상, 1.5 중량% 이상, 1.6 중량% 이상, 1.7 중량% 이상, 1.8 중량% 이상 또는 1.9 중량% 이상이거나 9.5 중량% 이하, 9 중량% 이하, 8.5 중량% 이하, 8 중량% 이하, 7.5 중량% 이하, 7 중량% 이하,

6.5 중량% 이하, 6 중량% 이하, 5.5 중량% 이하, 5 중량% 이하, 4.5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 3.5 중량% 이하, 3 중량% 이하 또는 2 중량% 이하 정도의 범위 내에서 추가로 제어될 수도 있다. 활물질층 내의 바인더의 비율(함량)을 확인하는 방식은 상기와 같다.

[0055] 활물질층에 포함되는 상기 전극 활물질은 양극 활물질 또는 음극 활물질일 수 있으며, 구체적인 종류는 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 양극 활물질로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 , LiNiMnCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{Mn}_y\text{M}_2\text{O}_2$ (M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $0 < x+y+z \leq 1$ 을 만족) 등을 포함하는 활물질을 사용할 수 있고, 음극 활물질로는 천연흑연, 인조흑연, 탄소질 재료; 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), Si, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe인 금속류(Me); 상기 금속류(Me)로 구성된 합금류; 상기 금속류(Me)의 산화물(MeO_x); 및 상기 금속류(Me)와 탄소와의 복합체 등을 포함하는 활물질을 사용할 수 있다.

[0056] 적절한 네트워크 영역 및 블랭크 영역의 형성을 위해서 전극 활물질로 입자상 활물질을 사용하는 것이 적절하며, 예를 들어, 평균 입경이 1 내지 $100\mu\text{m}$ 정도인 것을 사용하는 것이 적절하다. 이 때 상기 평균 입경의 의미는 상기 기술한 바와 같다. 상기 입자상 활물질의 평균 입경은 다른 예시에서 $5\mu\text{m}$ 이상, $10\mu\text{m}$ 이상 또는 $15\mu\text{m}$ 이상이거나, $90\mu\text{m}$ 이하, $80\mu\text{m}$ 이하, $70\mu\text{m}$ 이하, $60\mu\text{m}$ 이하, $50\mu\text{m}$ 이하, $40\mu\text{m}$ 이하, $30\mu\text{m}$ 이하, $25\mu\text{m}$ 이하 또는 $20\mu\text{m}$ 이하 정도일 수도 있다.

[0057] 일 예시에서 활물질층 내에 평균 입경이 서로 다른 2종의 입자상 활물질이 존재하는 경우에, 상기 2종의 입자상 활물질의 중량 분율을 감안한 평균 입경을 본 명세서에서 입자상 활물질의 평균 입경으로 규정할 수 있다. 예를 들어, 평균 입경이 D1인 입자상 활물질이 W1의 중량으로 존재하고, 평균 입경이 D2인 입자상 활물질이 W2의 중량으로 존재하는 경우에 평균 입경 D는 $D=(D1 \times W1 + D2 \times W2)/(W1+W2)$ 로 규정될 수 있다. 상기 확인 시에 입경 D1 및 D2와 중량 W1 및 W2는 각각 서로 동일 단위의 값이다.

[0058] 적절한 네트워크 영역과 블랭크 영역의 형성을 위해서 입자상 바인더 및 활물질의 입경 관계가 조절될 수 있다. 예를 들어, 상기 입자상 전극 활물질의 평균 입경(D1, 단위 nm)과 입자상 바인더의 평균 입경(D2, 단위 nm)의 비율(D1/D2)이 10 내지 1,000의 범위 내에 있을 수 있다. 상기 비율(D1/D2)은 다른 예시에서 20 이상, 30 이상, 40 이상, 50 이상, 60 이상, 70 이상, 80 이상, 90 이상, 100 이상, 110 이상, 120 이상 또는 130 이상이거나, 900 이하, 800 이하, 700 이하, 600 이하, 500 이하, 400 이하, 300 이하, 200 이하 또는 150 이하 정도일 수 있다.

[0059] 한편, 압연된 활물질층에 대해서 본 명세서에서 언급하는 입자상 바인더 및 활물질의 평균 입경은, 특별히 달리 규정되지 않는 한, 압연된 전극 활물질층인 경우에는, 압연 전 상태에서의 평균 입경을 의미한다.

[0060] 본 출원에서는 활물질층 내에 상기 활물질의 비율을 상대적으로 높게 유지하면서도 우수한 접착력의 확보가 가능하다.

[0061] 예를 들어, 상기 활물질층 내에 상기 활물질은, 상기 바인더 100 중량부 대비 1000 내지 10000 중량부의 범위 내일 수 있다. 상기 비율은 다른 예시에서 1500 중량부 이상, 2000 중량부 이상, 2500 중량부 이상, 3000 중량부 이상, 3500 중량부 이상, 4000 중량부 이상 또는 4500 중량부 이상이거나, 9500 중량부 이하, 9000 중량부 이하, 8500 중량부 이하, 8000 중량부 이하, 7500 중량부 이하, 7000 중량부 이하, 6500 중량부 이하, 6000 중량부 이하 또는 5500 중량부 이하 정도일 수도 있다.

[0062] 활물질층은 상기 성분 외에도 필요한 다른 성분을 추가로 포함할 수도 있다. 예를 들어, 활물질층은, 도전재를 추가로 포함할 수 있다. 도전재로는, 예를 들어, 집전체 및 전극 활물질의 화학적 변화를 유발하지 않으며서 도전성을 나타내는 것이라면 특별한 제한 없이 공지의 성분을 사용할 수 있다. 예를 들어, 도전재로는, 천연 흑연이나, 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연; 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물 폴리페닐렌 유도체 등에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합 등을 사용할 수 있다.

[0063] 도전재의 함량은 필요에 따라 제어되는 것으로 특별히 제한되는 것은 아니지만, 통상 활물질 100 중량부 대비 0.1 내지 20 중량부 또는 0.3 내지 12 중량부의 범위 내에서 적정 비율로 포함될 수 있다. 도전재의 함량을 전지의 사이클 수명(cycle life) 등을 고려하여 적정 수준으로 결정하는 방식은 공지이다.

- [0064] 활물질층은 상기 성분에 추가로 필요한 다른 공지의 성분(예를 들어, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC, carboxymethyl cellulose), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈 또는 재생 셀룰로오즈 등의 증점제 등)을 포함할 수도 있다.
- [0065] 활물질층의 두께에는 특별한 제한은 없으며, 목적하는 성능을 고려하여 적정 수준의 두께를 가지도록 제어될 수 있다. 상기 활물질층의 두께는 예를 들어, 후술하는 압연을 수행한 이후의 활물질층의 두께를 의미할 수 있다. 활물질층의 두께는 예를 들어, 약 10 내지 500 μm 의 범위 내에 있을 수 있다. 상기 두께는 다른 예시에서 약 30 μm 이상, 50 μm 이상, 70 μm 이상, 90 μm 이상 또는 100 μm 이상 정도이거나, 약 450 μm 이하, 400 μm 이하, 350 μm 이하, 300 μm 이하, 250 μm 이하, 200 μm 이하 또는 150 μm 이하 정도일 수도 있다.
- [0066] 활물질층은, 일정 수준의 공극률을 가지도록 형성될 수 있다. 공극률은 통상 전극의 제조 과정에서 압연에 의해 제어된다. 활물질층은 공극률이 약 35% 이하 정도일 수 있다. 상기 공극률은 33% 이하, 31% 이하, 29% 이하 또는 27% 이하의 범위 내 및/또는 5% 이상, 7% 이상, 9% 이상, 11% 이상, 13% 이상, 15% 이상, 17% 이상, 19% 이상, 21% 이상, 23% 이상 또는 25% 이상의 범위 내에서 추가로 조절될 수도 있다. 상기 공극률을 가지도록 제어되는 압연 공정은 후술하는 바와 같이 본 출원에서 목적으로 하는 네트워크 영역 및 블랭크 영역의 형성에 기여할 수 있다. 상기에서 공극률을 구하는 방식은 공지이다. 예를 들어, 압연된 활물질층의 공극률은 활물질층의 실제 밀도와 압연 후 밀도의 차이의 비율을 비교하는 방식으로 계산할 수 있다.
- [0067] 본 출원의 전극은 이하에서 기술하는 제조 방법에 의해 제조될 수 있다. 통상 전극은, 슬러리를 집전체에 코팅하고, 건조 후 압연 공정을 거쳐 제조한다. 본 출원에서는 상기 과정에서 슬러리의 조성, 상기 슬러리가 코팅되는 집전체의 표면 특성, 건조 조건 및/또는 압연 조건을 제어함으로써, 목적하는 네트워크 영역 및 블랭크 영역 등을 형성할 수 있다.
- [0068] 예를 들어, 본 출원의 제조 과정에서는 슬러리로서, 상대적으로 극성인 용매 내에 상대적으로 소수성인 바인더(적절하게는 상대적으로 소수성이면서 특정 평균 입경을 가지는 입자상 바인더)를 일정 함량으로 분산시킨 것을 적용할 수 있다. 이러한 슬러리는, 후술하는 바와 같이 표면 특성이 제어된 집전체상에 코팅된다. 이유가 명확한 것은 아니지만, 위와 같은 슬러리가 집전체에 코팅되면, 슬러리 내의 바인더의 분산 상태, 슬러리의 용매와 집전체 표면의 친화성(affinity) 및/또는 집전체 표면과 슬러리의 바인더의 친화성(affinity) 등이 서로 상호 조합되어 목적하는 형태의 블랭크 영역 및 네트워크 영역을 형성하는 것으로 예상된다.
- [0069] 예를 들어, 용매와 집전체 표면의 친화성(affinity)은, 상기 집전체 표면상에서의 용매의 접촉각에 영향을 주고, 상기 접촉각은 용매의 증발 시에 모세관 현상(Capillary action) 등에 의해 슬러리 내에 일정 방향의 힘을 형성할 수 있다. 바인더와 용매의 친화성(affinity)과 바인더의 양(또한 입자상 바인더의 경우 그 입경)은 슬러리 내에서의 바인더의 분산 상태에 영향을 주고, 바인더와 집전체 표면의 친화성(affinity)은 슬러리 내에서의 바인더의 분산 상태나 집전체 표면으로의 바인더 분포 형태 등에 영향을 주게 된다.
- [0070] 본 출원에서는 후술하는 조성의 슬러리가 후술하는 표면 특성의 집전체상에 형성되었을 때의 바인더의 분산 상태와 용매의 증발 양태, 그에 의해 발생하는 슬러리 내에서의 전단력 등을 통해 목적하는 수준의 네트워크 영역 및 블랭크 영역이 형성되는 것을 확인하였다.
- [0071] 본 출원의 전극의 제조 방법은 예를 들어, 집전체상에 슬러리의 층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 슬러리는 용매, 바인더 및/또는 전극 활물질을 포함할 수 있다.
- [0072] 목적하는 네트워크 영역 및 블랭크 영역 등을 형성하기 위해, 예를 들어, 상기 슬러리의 층이 형성되는 집전체의 표면 특성이 제어될 수 있다..
- [0073] 상기 슬러리의 층이 형성되는 집전체의 표면은 예를 들어, 수접촉각이 15도 이하일 수 있다. 상기 수접촉각은 다른 예시에서 14도 이하, 13도 이하, 12도 이하, 11도 이하, 10도 이하, 9도 이하, 8도 이하, 7도 이하 또는 6도 이하 정도의 범위 내 및/또는 1도 이상, 2도 이상, 3도 이상, 4도 이상, 5도 이상, 6도 이상, 7도 이상, 8도 이상, 9도 이상 또는 10도 이상 정도의 범위 내에서 추가로 제어될 수 있다.
- [0074] 상기 슬러리의 층이 형성되는 집전체의 표면은 예를 들어, 질소 대비 산소 함량의 비(O/N)가 60 이하일 수 있다. 상기 함량은 예를 들어, 하기 실시예에 따라 광전자 분광기인 ESCA 기기를 이용해 얻은 원소 백분율(atomic%)을 의미할 수 있다. 즉, 상기 질소 대비 산소 함량의 비(O/N)는 예를 들어, 질소의 원소 백분율 대비 산소의 원소 백분율의 비를 의미할 수 있다. 상기 O/N은 다른 예시에서, 58 이하, 56 이하, 54 이하, 52 이하, 50 이하, 48 이하, 46 이하, 44 이하, 42 이하, 40 이하, 38 이하 또는 36 이하이거나 5 이상, 10 이상, 15 이

상, 20 이상, 25 이상, 30 이상, 35 이상 또는 40 이상일 수 있다.

- [0075] 상기 기술한 집전체 중에서 상기 수접촉각 및/또는 질소 대비 산소 함량의 비(O/N)를 나타내는 집전체가 선택될 수 있고, 필요한 경우에 집전체의 수접촉각 및/또는 질소 대비 산소 함량의 비(O/N) 등을 제어하기 위한 추가적인 처리가 수행될 수도 있다.
- [0076] 이 때 적용되는 처리의 종류는 특별히 제한되지 않는다. 업계에서는 집전체 표면의 수접촉각 및/또는 질소 대비 산소 함량의 비(O/N)를 조절할 수 있는 다양한 처리 방식이 공지되어 있다.
- [0077] 적합한 처리 방식으로는 소위 상압 플라즈마 방식이 예시될 수 있다. 공지된 바와 같이 플라즈마는 기체에 에너지를 가하여 형성하는 전자와 이온이 존재하는 상태이고, 이 플라즈마에 노출됨으로써 집전체의 표면의 수접촉각 및/또는 질소 대비 산소 함량의 비(O/N) 등이 제어될 수 있다.
- [0078] 상기 플라즈마 처리는 예를 들어, 처리 공간 내에 에어(air) 또는 산소를 불활성 가스와 함께 주입하면서 전압을 인가하여 발생시킨 플라즈마에 상기 집전체를 노출시켜서 수행할 수 있다. 이 때 적용될 수 있는 불활성 가스의 종류는 특별히 제한되지 않지만, 예를 들어, 질소 가스, 아르곤 가스 및/또는 헬륨 가스 등이 예시될 수 있다.
- [0079] 상기 에어(air) 또는 산소는, 예를 들어, 약 0.01 내지 2 LPM의 유량으로 주입될 수 있다. 상기 주입 유량은 0.05 LPM 이상, 0.1 LPM 이상, 0.15 LPM 이상, 0.2 LPM 이상, 0.25 LPM 이상, 0.3 LPM 이상, 0.35 LPM 이상, 0.4 LPM 이상, 0.45 LPM 이상, 0.5 LPM 이상 또는 0.55 LPM 이상의 범위 내 및/또는 1.5LPM 이하, 1LPM 이하, 0.9LPM 이하, 0.8LPM 이하, 0.7LPM 이하 또는 0.65 LPM 이하의 범위 내에서 조절될 수도 있다.
- [0080] 또한, 상기 불활성 가스는, 예를 들어, 약 200 내지 600 LPM의 유량으로 주입될 수 있다. 상기 주입 유량은 220 LPM 이상, 240 LPM 이상, 260 LPM 이상, 280 LPM 이상 또는 290 LPM 이상의 범위 내 및/또는 550 LPM 이하, 500 LPM 이하, 450 LPM 이하, 400 LPM 이하, 380 LPM 이하, 360 LPM 이하, 340 LPM 이하, 320 LPM 이하 또는 310 LPM 이하의 범위 내에서 조절될 수도 있다.
- [0081] 또한, 상기 처리 시에 상기 불활성 가스의 주입 유량(I)과 산소 또는 에어의 주입 유량(O)의 비(I/O)는, 예를 들어, 약 100 내지 2000의 범위 내로 제어될 수 있다. 상기 비율(I/O)은 다른 예시에서, 150 이상, 200 이상, 250 이상, 300 이상, 350 이상, 400 이상 또는 450 이상이거나 1800 이하, 1600 이하, 1400 이하, 1200 이하, 1000 이하, 800 이하 또는 600 이하의 범위 내에서 조절될 수 있다.
- [0082] 에어(air)(또는 산소) 및 불활성 가스의 주입 유량은 처리 공간 내의 각 가스의 분압에 영향을 주고, 따라서 생성된 플라즈마의 상태를 좌우한다. 본 출원에서는 상기와 같은 수준으로 주입 유량을 제어함으로써 목적하는 수접촉각 및/또는 질소 대비 산소 함량의 비(O/N)를 확보할 수 있는 플라즈마를 효율적으로 생성할 수 있다.
- [0083] 적절한 예시에서 상기 플라즈마 처리 시에 처리 공간에는 상기 에어(air)(및/또는 산소) 및 불활성 가스만이 주입될 수 있다.
- [0084] 상기 상압 플라즈마 처리는 예를 들어, 하기 식 2를 만족하도록 수행될 수 있다.
- [0085] [식 2]
- [0086] $1 < T \times P < 50$
- [0087] 식 2에서 T는 플라즈마의 처리 시간(단위: 초)일 수 있고, P는 플라즈마 생성을 위해 사용하는 전극의 면적을 기준으로 한 단위 면적당 전력(단위: W/cm^2)일 수 있다.
- [0088] 적절한 예시에서 상기 플라즈마는 약 5 내지 20kV의 전압을 인가하여 생성할 수 있다. 인가되는 전압은 이온화 정도의 제어를 통해 플라즈마의 상태를 결정하고, 상기 범위의 전압의 인가를 통해 목적하는 수준의 플라즈마를 효율적으로 생성할 수 있다. 상기 플라즈마의 생성을 위한 인가 전압은 다른 예시에서 5.5 kV 이상, 6 kV 이상, 6.5 kV 이상, 7 kV 이상 또는 7.5 kV 이상 정도의 범위 내 및/또는 19 kV 이하, 18 kV 이하, 17 kV 이하, 16 kV 이하, 15 kV 이하, 14 kV 이하, 13 kV 이하, 12 kV 이하, 11 kV 이하, 10 kV 이하 또는 9 kV 이하의 범위 내에서 추가로 제어될 수도 있다.
- [0089] 상기 인가되는 전압은 예를 들어, 플라즈마 생성을 위한 전극의 면적을 기준으로 하여 단위 면적당 전력(단위: W/cm^2)(P)이 약 0.5 내지 20이 되도록 조절될 수 있다. 상기 단위 면적당 전력은 약 1 이상, 1.5 이상, 2 이상, 2.5 이상, 3 이상, 3.5 이상 또는 4 이상이거나, 18 이하, 16 이하, 14 이하, 12 이하, 10 이하, 8 이하

또는 6 이하 정도일 수도 있다.

- [0090] 또한, 상기 플라즈마 처리 시에 집전체의 상기 플라즈마로의 노출 시간(T)은 약 0.1초 내지 20초 정도로 제어될 수 있다. 상기 플라즈마 처리 시간(T)은 다른 예시에서, 0.2초 이상, 0.3초 이상, 0.4초 이상, 0.5초 이상, 0.6초 이상, 0.7초 이상, 0.8초 이상, 0.9초 이상, 1.0초 이상 또는 1.1초 이상이거나 18초 이하, 16초 이하, 14초 이하, 12초 이하, 10초 이하 또는 8초 이하일 수 있다.
- [0091] 상기 식 2가 만족되도록 인가 전압, 플라즈마의 처리 시간(T) 및/또는 플라즈마 생성을 위해 사용하는 전극의 면적을 기준으로 한 단위 면적당 전력(P) 등을 제어함으로써, 플라즈마 처리에 따른 집전체 표면의 물성이 목적하는 수준으로 제어할 수 있다. 상기 식 2에 따른 $T \times P$ 의 값은 다른 예시에서, 1.5 이상, 2 이상, 2.5 이상, 3 이상, 3.5 이상, 4 이상, 4.5 이상, 5 이상, 10 이상, 15 이상, 20 이상 또는 25 이상이거나 45 이하, 40 이하, 35 이하, 30 이하, 28 이하, 26 이하, 24 이하, 22 이하, 20 이하, 18 이하, 16 이하, 14 이하, 12 이하, 10 이하, 8 이하 또는 6 이하일 수 있으나 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0092] 상기 플라즈마 처리가 예를 들어, 롤투롤(roll-to-roll) 공정 등의 연속 공정으로 수행되는 경우에 집전체의 이동 속도를 조절함으로써 상기 노출 시간을 제어할 수 있다. 예를 들어, 상기 플라즈마 처리가 집전체를 처리 공간 내로 일정 속도로 이동시키면서 수행하는 경우, 상기 집전체의 이동 속도는 예를 들어, 약 1 내지 100 mm/sec의 범위 내에서 제어될 수 있다. 상기 이동 속도는 다른 예시에서 약 3 mm/sec 이상, 약 5 mm/sec 이상, 약 7 mm/sec 이상, 9 mm/sec 이상, 15 mm/sec 이상, 20 mm/sec 이상, 25 mm/sec 이상, 30 mm/sec 이상, 35 mm/sec 이상, 40 mm/sec 이상 또는 45 mm/sec 이상의 범위 내 및/또는 95 mm/sec 이하, 90 mm/sec 이하, 85 mm/sec 이하, 80 mm/sec 이하, 75 mm/sec 이하, 70 mm/sec 이하, 65 mm/sec 이하, 60 mm/sec 이하, 55 mm/sec 이하, 50 mm/sec 이하, 45 mm/sec 이하, 40 mm/sec 이하, 35 mm/sec 이하, 30 mm/sec 이하, 25 mm/sec 이하, 20 mm/sec 이하, 15 mm/sec 이하 또는 13 mm/sec 이하의 범위 내에서 추가로 조절될 수 있다.
- [0093] 집전체의 이동 속도를 상기 범위로 제어함에 의해서 목적하는 노출 시간을 달성할 수 있다.
- [0094] 본 출원의 전극의 제조 방법은 또한, 상기 슬러리의 조성 등을 제어함으로써 목적하는 네트워크 영역 및 블랭크 영역을 보다 효과적으로 형성할 수 있다.
- [0095] 상기 슬러리는 내에 포함되는 바인더로는 상기 기술한 종류의 바인더 중 적절한 것이 선택되어 사용될 수 있다. 후술하는 용매 내에서 목적하는 분산 상태를 달성하기 위해서, 상기 바인더로는, 용해도 파라미터(solubility parameter)가 약 10 내지 30 MPa^{1/2} 정도인 바인더를 사용하는 것이 필요할 수 있다. 상기 용해도 파라미터는 다른 예시에서 11 MPa^{1/2} 이상, 12 MPa^{1/2} 이상, 13 MPa^{1/2} 이상, 14 MPa^{1/2} 이상, 15 MPa^{1/2} 이상 또는 16 MPa^{1/2} 이상이거나, 28 MPa^{1/2} 이하, 26 MPa^{1/2} 이하, 24 MPa^{1/2} 이하, 22 MPa^{1/2} 이하, 20 MPa^{1/2} 이하 또는 18 MPa^{1/2} 이하일 수 있다. 이러한 바인더의 용해도 파라미터는 문헌(예를 들어, Yanlong Luo et al., 2017 등)을 통해 확인할 수 있다. 예를 들어, 상기 언급한 종류의 바인더에서 위와 같은 용해도 파라미터를 가지는 종류가 선택될 수 있다.
- [0096] 예를 들어, 상기 제조 공정에 적용되는 슬러리는 용매를 포함할 수 있다. 상기 용매로는, 통상 전극 활물질 등의 슬러리 성분을 적절하게 분산시킬 수 있는 것이 적용되고, 그 예에는 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필 알코올, 아세톤, 디메틸설폭사이드, 포름아미드 및/또는 디메틸포름아미드 등이 예시된다.
- [0097] 본 출원에서는 상기와 같은 용매 중에 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 대략 1.3D 이상인 용매를 사용하는 것이 필요할 수 있다. 상기 용매의 쌍극자 모멘트는 다른 예시에서 약 1.35D 이상, 1.4 D 이상, 1.45 D 이상, 1.5 D 이상, 1.55 D 이상, 1.6 D 이상, 1.65 D 이상, 1.7 D 이상, 1.75 D 이상 또는 1.8 D 이상 정도의 범위 내 및/또는 5 D 이하, 4.5 D 이하, 4 D 이하, 3.5 D 이하, 3 D 이하, 2.5 D 이하, 2 D 이하 또는 1.9 D 이하 정도의 범위 내에서 추가로 제어될 수 있다. 용매의 쌍극자 모멘트는 용매별로 공지되어 있다.
- [0098] 상기 바인더로는 입자상 바인더를 사용할 수 있으며, 예를 들어, 상기 기술한 평균 입경을 가지는 입자상 바인더를 사용하는 것이 목적하는 분산 상태의 달성에 유리할 수 있다.
- [0099] 바인더의 슬러리 내에서의 함량은 목적하는 분산 상태를 고려하여 제어될 수 있다. 예를 들어, 상기 바인더는 용매 대비 농도(=100×B/(B+S), B는 슬러리 내에서의 바인더의 중량(g)이고, S는 슬러리 내에서의 용매의 중량(g)이다.)가 0.1 내지 10 중량% 정도가 되도록 슬러리에 포함될 수 있다. 상기 농도는 다른 예시에서 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 1.5 중량% 이상 또는 2 중량% 이상이거나, 9 중량% 이하, 8 중량% 이하, 7 중량%

이하, 6 중량 % 이하, 5 중량 % 이하, 4 중량 % 이하, 3 중량 % 이하 또는 2.5 중량 % 이하 정도일 수도 있다.

- [0100] 슬러리는 상기 성분 외에도 상기 전극 활물질을 포함할 수 있다. 전극 활물질로는 상기 기술한 종류 중에서 적정 종류가 선택될 수 있으며, 목적하는 분산 상태로의 기여를 고려하여 상기 기술한 평균 입경(D50 입경)을 가지는 입자 형태의 전극 활물질을 사용할 수 있다.
- [0101] 슬러리 내에서의 전극 활물질의 비율은 상기 활물질층 내에서의 전극 활물질의 비율이 달성될 수 있도록 조절될 수 있다.
- [0102] 슬러리는 상기 성분 외에도 목적에 따라서 상기 기술한 도전제, 증점제 등을 포함하는 기타 성분을 포함할 수도 있다.
- [0103] 위와 같은 슬러리는 집전체의 표면에 도포될 수 있다. 이 과정에서 도포 방식은 특별히 제한되지 않으며, 공지된 도포 방식, 예를 들어, 스핀 코팅, 콤마 코팅, 바 코팅 등의 방식을 적용할 수 있다.
- [0104] 상기 플라즈마 처리 등을 통해 수접촉각 및/또는 N/O의 비가 조절된 집전체 표면에 슬러리를 도포한 후에 슬러리의 건조 공정이 수행될 수 있다. 건조 공정이 수행되는 조건은 특별히 제한되는 것은 아니지만, 목적하는 네트워크 영역 및 블랭크 영역의 형성을 고려할 때에 건조 온도를 약 30℃ 내지 150℃의 범위 내로 조절하는 것이 적절할 수 있다. 상기 건조 온도는 다른 예시에서 약 35℃ 이상, 40℃ 이상, 45℃ 이상, 50℃ 이상, 55℃ 이상, 60℃ 이상, 65℃ 이상 또는 70℃ 이상 정도이거나, 145℃ 이하, 140℃ 이하, 135℃ 이하, 130℃ 이하, 125℃ 이하, 120℃ 이하, 115℃ 이하, 110℃ 이하, 105℃ 이하, 100℃ 이하, 95℃ 이하, 90℃ 이하, 85℃ 이하 또는 80℃ 이하 정도일 수도 있다.
- [0105] 건조 시간도 목적하는 네트워크 영역 및 블랭크 영역의 형성을 고려한 분산 상태를 고려하여 제어될 수 있으며, 예를 들어, 약 1분 내지 30분의 범위 내에서 조절될 수 있다. 상기 시간은 다른 예시에서 2분 이상, 3분 이상, 4분 이상, 5분 이상, 6분 이상, 7분 이상, 8분 이상 또는 9분 이상이거나 25분 이하, 20분 이하, 15분 이하, 14분 이하, 13분 이하, 12분 이하 또는 11분 이하의 범위 내에서 추가로 제어될 수도 있다.
- [0106] 건조 공정에 이어서 압연 공정이 수행될 수 있다. 이러한 경우 압연 조건(예를 들어, 압연 시의 압력 등)에 의해서도 네트워크 영역 및 블랭크 영역의 형성 상태가 조절될 수 있다.
- [0107] 예를 들어, 상기 압연은 압연된 슬러리(활물질층)의 공극률이 약 35% 이하 정도가 되도록 수행될 수 있다. 이와 같은 공극률을 가지도록 수행되는 압연 시에 가해지는 압력 등에 의해서 목적하는 네트워크 영역 및 블랭크 영역을 효과적으로 형성할 수 있다. 상기 공극률은, 다른 예시에서 33% 이하, 31% 이하, 29% 이하 또는 27% 이하의 범위 내 및/또는 5% 이상, 7% 이상, 9% 이상, 11% 이상, 13% 이상, 15% 이상, 17% 이상, 19% 이상, 21% 이상, 23% 이상 또는 25% 이상의 범위 내에서 추가로 조절될 수도 있다.
- [0108] 상기 압연된 슬러리(즉, 활물질층)의 두께는 대략 전술한 활물질층의 두께 범위 내이다.
- [0109] 본 출원의 전극의 제조 공정 중에는 상기 슬러리 코팅, 건조 및 압연 외에도 필요한 추가 공정(예를 들어, 재단 공정 등)이 수행될 수도 있다.
- [0110] 본 출원은 또한 상기와 같은 전극을 포함하는 전기 화학 소자, 예를 들어, 이차 전지에 대한 것이다.
- [0111] 상기 전지 화학 소자는 상기 전극을 양극 및/또는 음극으로 포함할 수 있다. 본 출원의 전극이 음극 및/또는 양극으로 사용되는 한 상기 전기 화학 소자의 다른 구성이나 제조 방법은 특별히 제한되지 않고, 공지된 방식이 적용될 수 있다.

발명의 효과

- [0113] 본 출원은, 집전체와 활물질층을 포함하는 전극에 관한 것으로서, 상기 활물질층 내의 바인더 함량 대비 높은 수준의 입자간 접촉력과 활물질층과 집전체간의 접촉력을 확보할 수 있는 전극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0115] 도 1은 본 출원의 예시적인 전극의 단면도이다.

도 2는, 종래 기술에서의 활물질층의 형성 상태의 개념도이다.

도 3은 본 출원에서의 활물질층의 형성 상태의 개념도이다.

도 4는 표준 박리 시험이 수행되는 상태에 대한 개념도이다.

도 5는, 실시예 1의 전극에 대해 표준 박리 시험을 수행한 후 집전체 표면을 FE-SEM 기기로 500배의 배율로 촬영하여 얻은 이미지이다.

도 6은, 실시예 1의 전극에 대해 표준 박리 시험을 수행한 후 집전체 표면을 FE-SEM 기기로 5000배의 배율로 촬영하여 얻은 이미지이다.

도 7은, 실시예 2의 전극에 대해 표준 박리 시험을 수행한 후 집전체 표면을 FE-SEM 기기로 500배의 배율로 촬영하여 얻은 이미지이다.

도 8은, 실시예 2의 전극에 대해 표준 박리 시험을 수행한 후 집전체 표면을 FE-SEM 기기로 5000배의 배율로 촬영하여 얻은 이미지이다.

도 9는, 비교예 1의 전극에 대해 표준 박리 시험을 수행한 후 집전체 표면을 FE-SEM 기기로 500배의 배율로 촬영하여 얻은 이미지이다.

도 10은, 비교예 1의 전극에 대해 표준 박리 시험을 수행한 후 집전체 표면을 FE-SEM 기기로 5000배의 배율로 촬영하여 얻은 이미지이다.

도 11은, 실시예 1의 집전체 표면의 Confocal laser spectro microscope 이미지이다.

도 12는, 실시예 2의 집전체 표면의 Confocal laser spectro microscope 이미지이다.

도 13은, 비교예 1의 집전체 표면의 Confocal laser spectro microscope 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 실시예 및 비교예를 통해서 본 출원을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 출원의 범위가 하기 실시예로 제한되는 것은 아니다.

1. 수접촉각의 측정

수접촉각은 KRUSS社의 Drop shape analyzer기기(제조사: KRUSS, 상품명: DSA100)를 사용하여 3 μ l의 방울을 3 μ l/s의 속도로 떨어뜨려 Tangent angle 방식으로 측정하였다. 물과 DM(Diiodomethane)을 같은 방식으로 떨어뜨려 OWRK(Owens-Wendt-Rabel-Kaelble) 방식으로 표면 에너지를 계산하였다

2. 집전체 표면의 O/N 비율의 측정

집전체 표면의 O/N 비율은, 광전자 분광기인 ESCA 기기(제조사: K-Alpha, 상품명: ThermoFisherScientificInc.)를 사용하여 하기 조건 하에 측정하였다.

-조건-

X-ray source : monochromatic Al K α

X-ray spot size : 400 μ m

Survey scan : pass energy 200 eV, energy step 1eV, dwell time 10 ms

Narrow scan : scanned mode, pass energy 50 eV, energy step 0.1 eV, dwell time 50 ms

Operation mode : CAE (Constant Analyzer Energy) mode

Peak background : Smart 방식 사용

[0131] **3. 표준 박리 시험**

[0132] 표준 박리 시험은, 3M사의 스카치 매직 테이프 Cat. 810R을 사용하여 수행하였다. 실시예 또는 비교예에서 제조된 전극을 가로가 20mm 정도이고, 세로가 100mm 인 정도인 크기로 재단하여 샘플을 얻었다. 얻어진 샘플의 활물질층상에 상기 스카치 매직 테이프 Cat. 810R을 무게 1kg, 반경 50mm, 폭 40mm의 롤러를 이용하여 1회 왕복하여 밀어줌으로써 부착하였다. 이 때 상기 스카치 매직 테이프는 가로가 10mm 정도이고, 세로가 60mm 정도가 되도록 재단하여 사용하였으며, 도 4에 나타난 바와 같이 약 20mm 정도의 길이로 스카치 매직 테이프 및 전극 활물질층을 크로스되도록 부착하고, 돌출된 부위를 잡고 박리하였다. 이 때 박리 속도 및 박리 각도는 약 20mm/sec 정도의 속도 및 약 30도 정도의 각도로 하였다. 박리 시마다 새로운 스카치 테이프로 교체하여 사용하였다. 상기 과정을 스카치 매직 테이프의 표면에 활물질층의 성분이 묻어나오지 않을때까지 반복하였다. 활물질층의 성분이 묻어나오는지 여부는 육안으로 관찰하여 미사용 테이프 대비 명암이 실질적으로 변하지 않은 경우에 활물질층의 성분이 묻어나오지 않는 것으로 판정하였다.

[0134] **4. 네트워크 영역과 블랭크 영역의 확인**

[0135] 표준 박리 시험 후에 집전체 표면에 네트워크 영역과 블랭크 영역을 확인하였다. 표준 박리 시험 후에 집전체의 표면을 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) 기기(제조사: HITACHI, 상품명: S4800)로 500배의 배율로 촬영하여 이미지를 얻었다. Image J software(제조사: Image J)의 Trainable Weka Segmentation Plug-in을 사용하여 네트워크 영역이 형성된 영역과 그렇지 않은 부분(블랭크 영역)을 구분하고, 네트워크 영역을 분리하고, 해당 면적을 측정하였다. 상기 과정에서 네트워크 영역과 블랭크 영역의 구분은, Brightness를 기준으로 하여 Brightness가 80 이하인 부분과 해당 부분으로 이루어진 폐곡선 내에 높이로 인해 밝기가 160 이상으로 나타는 부분을 충족하는 경우를 네트워크 영역으로 하고, 그렇지 않은 영역을 블랭크 영역으로 하였다.

[0137] **5. 블랭크 영역 상의 입자상 바인더 점유 면적 비율 측정**

[0138] 표준 박리 시험 후에 집전체 표면의 블랭크 영역을 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) 기기(제조사: HITACHI, 상품명: S4800)로 5000배의 배율로 촬영하여 이미지를 얻었다. Image J software(제조사: Image J)의 Color Threshold 기능을 사용하여 블랭크 영역 상에 바인더가 존재하는 영역과 바인더가 존재하지 않는 영역을 분리하고, 상기 바인더가 존재하는 영역의 면적을 측정하였다. 상기 과정에서 블랭크 영역 상에 바인더가 존재하는 영역과 바인더가 존재하지 않는 영역의 구분은, Brightness를 기준으로 하여 Brightness가 96 이하인 경우를 바인더가 존재하는 영역으로 규정하여 블랭크 영역 상 바인더 점유 면적을 측정하였다. 이후 (블랭크 영역 상 바인더 점유 면적/블랭크 영역의 점유 면적)×100 의 계산을 통해 블랭크 영역의 바인더 면적 비율을 도출하였다.

[0140] **6. 네트워크 영역의 높이 측정**

[0141] 표준 박리 시험 후에 집전체의 표면을 Confocal laser spectro microscope(제조사: Keyence, 제품명: VK-X200)으로 관찰하여, 3000배의 배율로 5개 이상의 이미지를 얻고, 각 이미지당 3군데 이상, 총 20군데 이상의 네트워크 영역의 높이를 측정하여 그 산술 평균을 네트워크 영역의 높이로 지정하였다.

[0143] **7. 입자상 바인더 및 전극 활물질의 평균 입경(D50 입경)의 확인**

[0144] 입자상 바인더 및 전극 활물질의 평균 입경(D50 입경)은 ISO-13320 규격에 준거하여 Marvern사의 MASTERSIZER3000 장비로 측정하였다. 측정 시 용매로는 물을 사용하였다. 상기 용매 내에 입자상 바인더 등을 분산시키고 레이저를 조사하면, 용매 내에 분산된 바인더 등에 의해 레이저가 산란되게 되고, 상기 산란되는 레이저의 강도와 방향성값은 입자의 크기에 따라서 달라지기 때문에, 이를 Mie 이론으로 분석하여 평균 직경을 구할 수 있다. 상기 분석을 통해 분산된 바인더 등과 동일한 부피를 가진 구의 직경으로의 환산을 통해 입도 분포의 체적 기준 누적 그래프를 구하고, 상기 그래프의 누적 50%에서의 입자 지름(메디안 직경)을 상기 평균 입경(D50 입경)으로 지정하였다.

[0146] **8. 접착력의 측정**

[0147] 압연 후 전극을 폭이 20mm 정도가 되도록 재단하고, 공지의 활물질층 접착력 측정 방법에 따라 접착력을 측정하였다. 접착력 측정 시에 박리 각도는 90도로 하고, 박리 속도는 5 mm/sec 정도로 하였다. 측정 후에 peak이 안정화된 부분을 평균 내어 접착력으로 정의하였다.

[0149] **실시예 1.**

[0150] 집전체로는 두께 8 μ m인 구리 호일(Cu foil)을 사용하였으며, 하기와 같이 상압 플라즈마 처리하여 그 표면의 수접촉각 및 O/N 비율을 조절한 후에 전극의 제조에 적용하였다.

[0151] 상압 플라즈마 처리는, 챔버 내에 질소(N₂)를 300 LPM의 유량으로 주입하고, 에어(air)를 0.6 LPM의 유량으로 주입하면서, 8 kV의 전압(전력 밀도: 4.17 W/cm²)을 인가하여 발생시킨 플라즈마에 대해 상기 구리 호일을 약 50mm/sec의 속도로 이송하면서 1.2초 동안 노출시켜서 수행하였다.

[0152] 상기 수행 후에 집전체 표면의 수접촉각을 상기 기술한 방식으로 측정하였다. 확인 결과 집전체의 중앙에서의 수접촉각은 약 10.20도였고, 우측 테두리 부위에서의 수접촉각은 약 10.60도였으며, 좌측 테두리 부위에서의 수접촉각은 약 10.15도였다. 상기 세 영역의 수접촉각의 산술 평균치인 약 10.32도를 상기 집전체의 수접촉각으로 하였다.

[0153] 한편, 상기 상압 플라즈마 처리 후의 집전체 표면의 O/N 비율은 약 40.8 이었다.

[0154] 슬러리로는 물, SBR(Styrene-Butadiene rubber) 바인더, 증점제(CMC, carboxymethyl cellulose) 및 전극 활물질(1)(인조 흑연(GT), 평균 입경(D50 입경): 20 μ m), 전극 활물질(2)(천연 흑연(PAS), 평균 입경(D50 입경): 15 μ m)을 48.5 : 1 : 0.5 : 45 : 5의 중량 비율(물 : SBR : CMC : 활물질(1) : 활물질(2))로 포함하는 슬러리를 사용하였다.

[0155] 상기에서 물은 쌍극자 모멘트(dipole moment)가 약 1.84 D 정도인 용매이고, SBR 바인더는, 용해도 파라미터가 약 16.9 MPa^{1/2} 정도인 바인더이다. 상기 SBR 바인더의 용해도 파라미터는 Yanlong Luo et al, 2017에 기재된 값이다. 또한, 상기 SBR 바인더는 입자상 바인더로서, 평균 입경(D50 입경, 메디안 입경)은, 약 150 nm 정도였다.

[0156] 상기 슬러리를 갭 코팅의 방식으로 상기 수접촉각이 약 10.32도인 집전체의 표면에 280 μ m 정도의 두께로 도포하고, 약 75℃의 온도에서 약 10분 동안 열처리하였다. 열처리 후 180 μ m 정도 두께의 전극을 얻고, 통상적인 전극용 압연기로 상기 건조된 슬러리층을 최종 두께가 약 110 μ m 정도이고, 공극률이 약 26% 정도가 되도록 압연하여 활물질층을 형성하였다.

[0157] 상기 활물질층의 공극률은 실제 밀도와 압연 후 밀도의 차이의 비율을 비교하는 방식으로 계산한 값이다. 또한 슬러리의 조성을 고려할 때에 상기 전극의 활물질층 내의 SBR 바인더의 함량은 약 1.94 중량% 정도이고, 전극 활물질의 함량은 약 97 중량% 정도이다.

[0159] **실시예 2.**

[0160] 상압 플라즈마 처리 시에, 챔버 내에 질소(N₂)를 300 LPM의 유량으로 주입하고, 에어(air)를 0.6 LPM의 유량으로 주입하면서, 8 kV의 전압(전력 밀도: 4.17 W/cm²)을 인가하여 발생시킨 플라즈마에 대해 상기 구리 호일을 약 10mm/sec의 속도로 이송하면서 6초 동안 노출시켜서 수행한 것을 제외하면 실시예 1과 동일하게 전극을 제조하였다.

[0161] 상기 플라즈마 처리 후에 집전체 표면의 수접촉각을 상기 평가예 1의 방식으로 측정한 결과, 집전체의 중앙에서의 수접촉각은 약 5.10 도였고, 우측 테두리 부위에서의 수접촉각은 약 6.16 도였으며, 좌측 테두리 부위에서의 수접촉각은 약 4.25 도였다. 상기 세 영역의 수접촉각의 산술 평균치인 약 5.17 도를 상기 집전체의 수접촉각으로 하였다.

[0162] 한편, 상기 상압 플라즈마 처리 후의 집전체 표면의 O/N 비율은 약 35.4였다.

[0163] 전극 제조에 사용된 슬러리의 조성, 코팅 방법, 건조 조건 및 압연 방식 등은 실시예 1과 같다.

[0165] **비교예 1.**

[0166] 플라즈마 처리를 하지 않은 구리 호일을 사용한 것을 제외하면 실시예 1과 동일하게 전극을 제조하였다.

[0167] 상기 구리 호일의 수접촉각을 상기 평가에 1의 방식으로 측정한 결과, 집전체의 중앙에서의 수접촉각은 약 15.14도였고, 우측 테두리 부위에서의 수접촉각은 약 16.62도였으며, 좌측 테두리 부위에서의 수접촉각은 약 15.74도였다. 상기 세 영역의 수접촉각의 산술 평균치인 약 15.83도를 상기 집전체의 수접촉각으로 하였다.

[0168] 한편, 상기 구리 호일 표면의 O/N 비율은 약 56 내지 63.7 정도였다.

[0169] 전극 제조에 사용된 슬러리의 조성, 코팅 방법, 건조 조건 및 압연 방식 등은 실시예 1과 같다.

[0171] **시험예 1. 네트워크 영역과 블랭크 영역**

[0172] 실시예 1과 2 및 비교예 1의 전극에 대해서 상기 방식으로 표준 박리 시험을 수행하고, 집전체 표면에 형성된 네트워크 영역과 블랭크 영역을 확인하였다.

[0173] 도 5, 도 7 및 도 9는 각각 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 전극에 대해 표준 박리 시험을 수행한 후 집전체 표면을 FE-SEM 기기로 500배의 배율로 촬영하여 얻은 이미지이다.

[0174] 확인 결과, 실시예 1의 블랭크 영역의 집전체 표면에서의 점유 면적의 비율은 약 52.3%였고, 실시예 2의 블랭크 영역의 집전체 표면에서의 점유 면적의 비율은 약 65.8%였으며, 비교예 1의 블랭크 영역의 집전체 표면에서의 점유 면적의 비율은 약 46.5% 정도였다.

[0176] **시험예 2. 네트워크 영역의 높이 확인**

[0177] 표준 박리 시험 후에 집전체의 표면에서 네트워크 영역의 높이를 측정하였다. 도 11 내지 13은 각각 실시예 1 및 2, 그리고 비교예 1의 Confocal laser spectro microscope 이미지이다.

[0178] 각각의 경우의 네트워크 영역의 높이는, 순서대로 2.16 μm , 1.6 μm , 1.21 μm 였다.

[0180] **시험예 3. 블랭크 영역 상의 입자상 바인더 점유 면적 비율 확인**

[0181] 실시예 1과 2 및 비교예 1의 전극에 대해서 상기 방식으로 표준 박리 시험을 수행하고, 블랭크 영역 상의 입자상 바인더 점유 면적의 비율을 확인하였다.

[0182] 도 6, 도 8 및 도 10은 각각 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 전극에 대해 표준 박리 시험을 수행한 후 집전체 표면을 FE-SEM 기기로 5000배의 배율로 촬영하여 얻은 이미지이다.

[0183] 확인 결과, 실시예 1의 블랭크 영역 상의 입자상 바인더 점유 면적의 비율은 11.3%였고, 실시예 2의 블랭크 영역 상의 입자상 바인더 점유 면적의 비율은 8.2%였으며, 비교예 1의 블랭크 영역 상의 입자상 바인더 점유 면적의 비율은 33%였다.

[0185] 실시예 1, 2 및 비교예 1의 전극에 대해 상기 기술한 방식으로 측정한 접착력을 하기 표 1에 정리하여 기재하였다.

[0186] [표 1]

구분	실시예1	실시예2	비교예1
접착력(gf/20mm)	30.7	26.9	27.9

[0187]

[0188] 표 1로부터 표준 박리 시험 후 블랭크 영역의 집전체 표면에서 점유 면적이 일정 수준이면서 네트워크 영역의 높이가 높고, 블랭크 영역 상의 입자상 바인더 점유 면적의 비율이 작을수록 더 높은 접착력이 확보되는 것을 확인할 수 있다.

부호의 설명

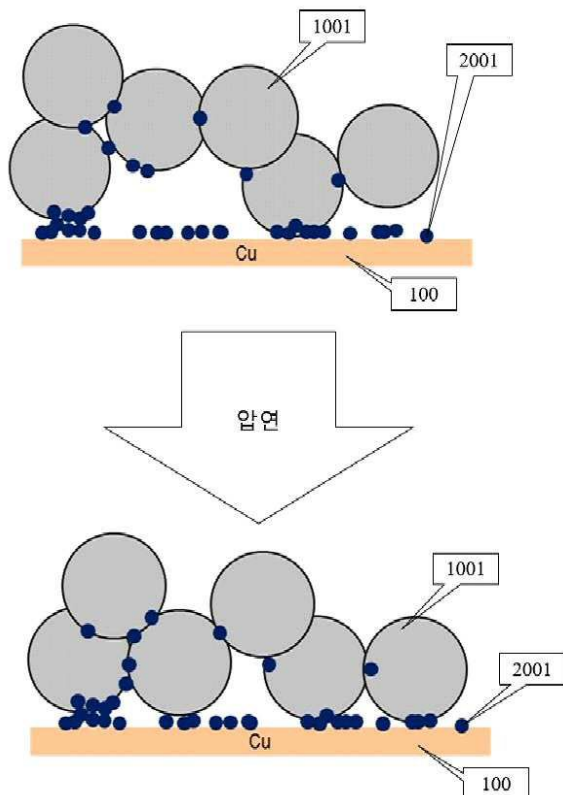
[0191] 100: 집전체
200: 활물질층
300: 스카치 매직 테이프
1001: 전극 활물질
2001: 바인더

도면

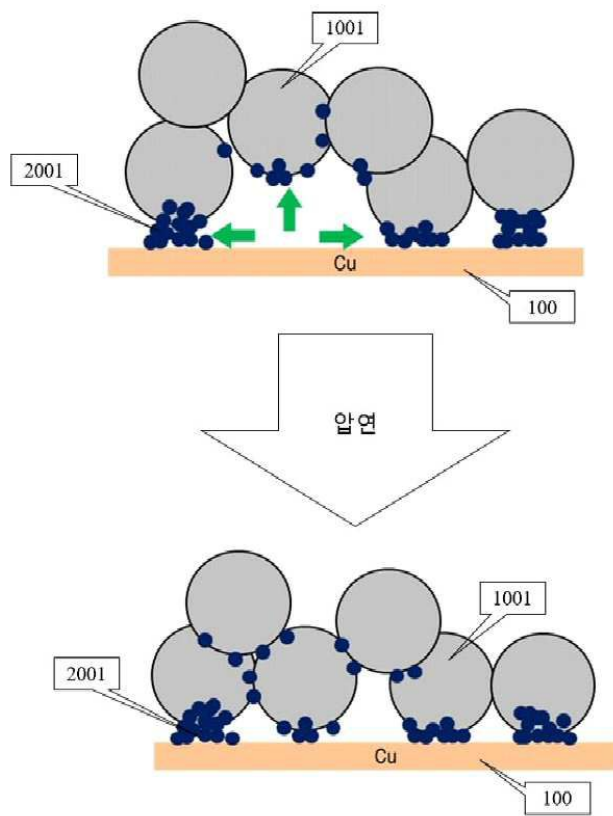
도면1

200
100

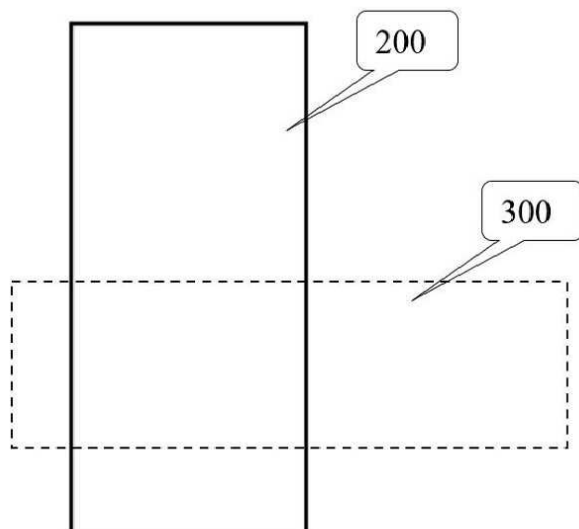
도면2



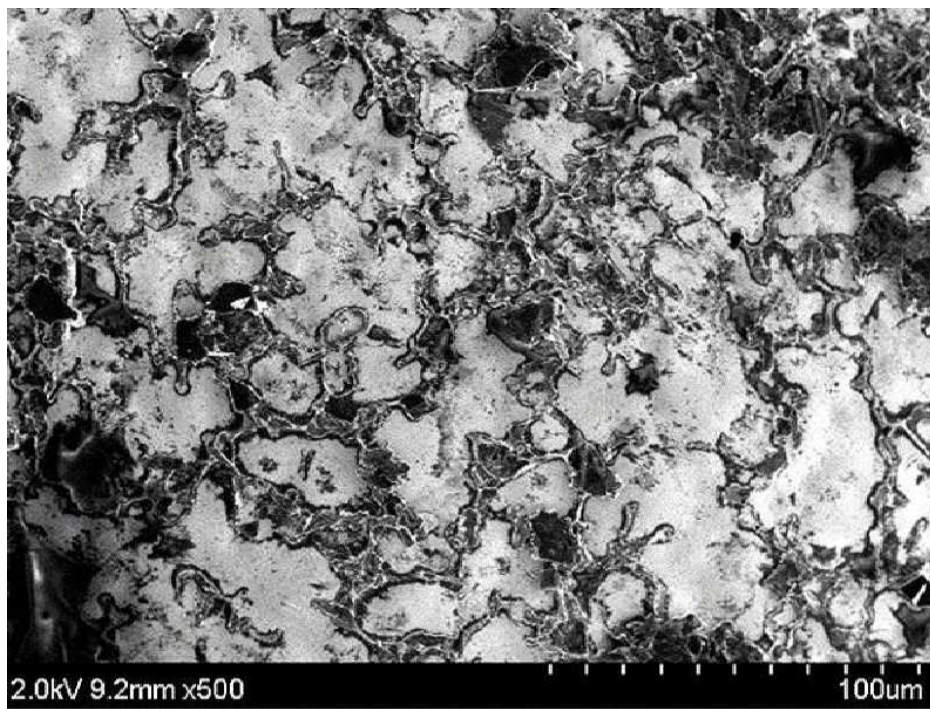
도면3



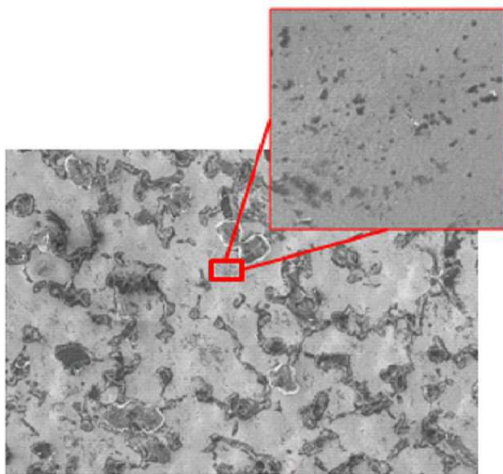
도면4



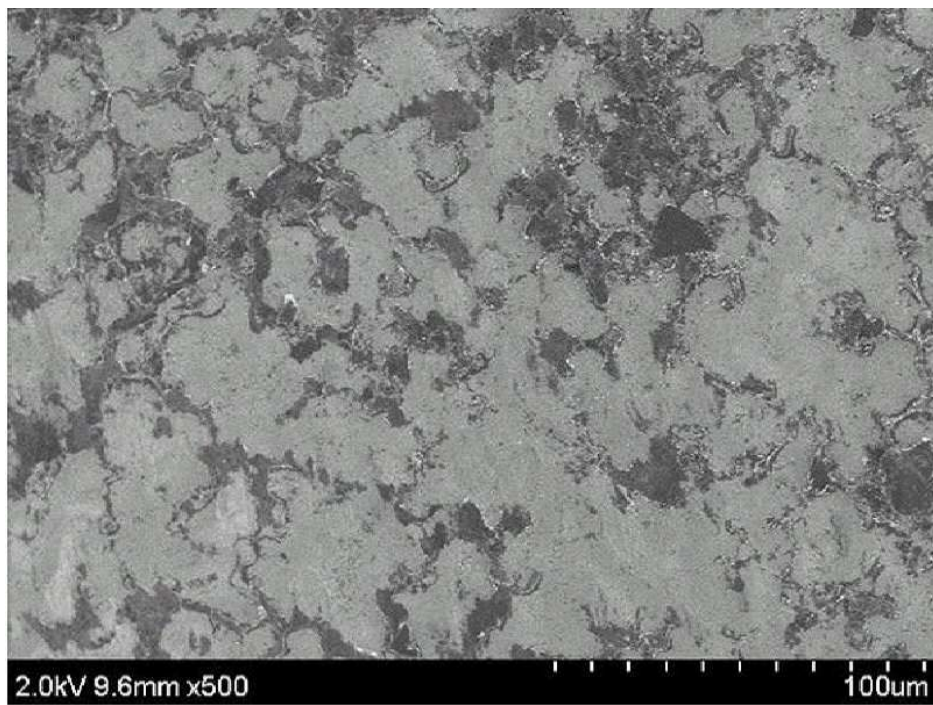
도면5



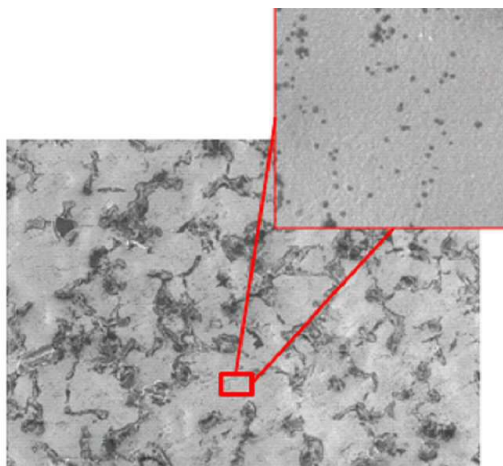
도면6



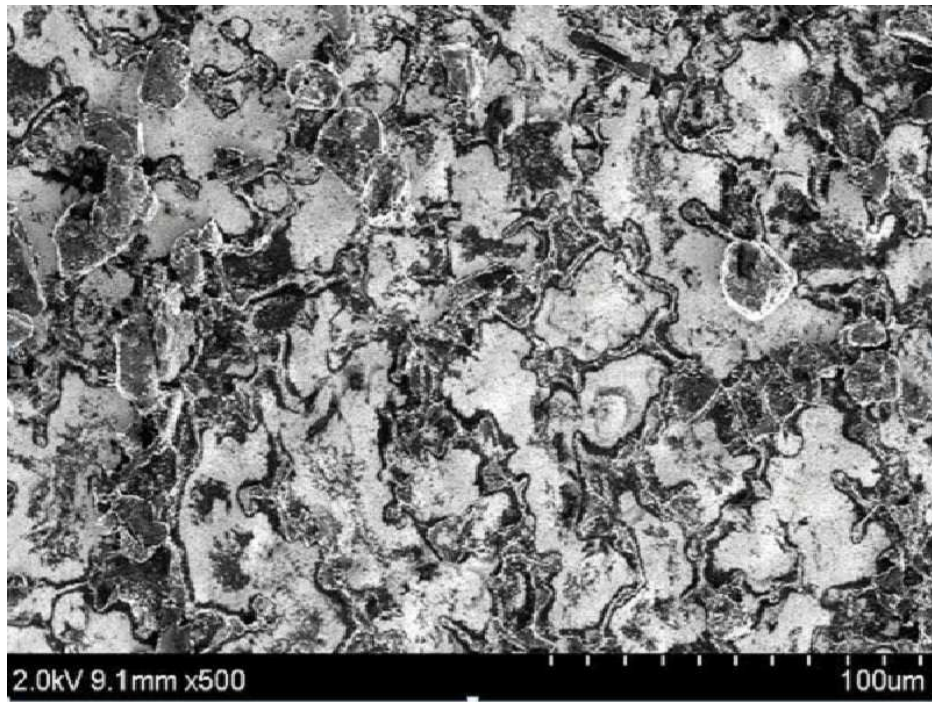
도면7



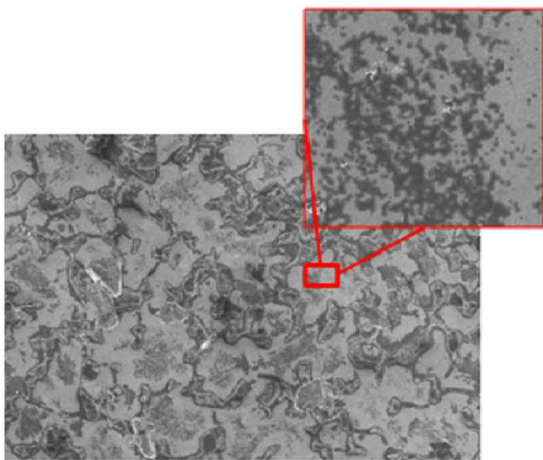
도면8



도면9



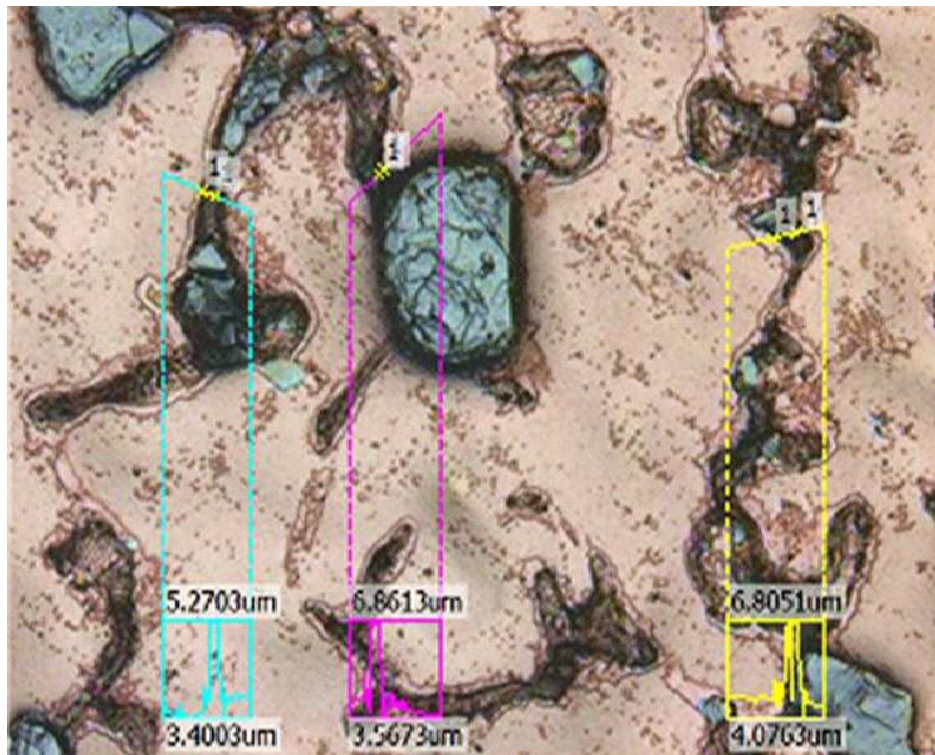
도면10



도면11



도면12



도면13

