



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0103155
(43) 공개일자 2025년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1391 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/131 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0195557
(22) 출원일자 2023년12월28일
심사청구일자 2023년12월28일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
탁용석
서울특별시 서초구 잠원로14길 32 (잠원동, 래미안 신반포 리오센트) 106동 1903호
조형규
인천광역시 연수구 먼우금로 19(동춘동, 동남아파트) 동남아파트 104동 411호
(74) 대리인
특허법인 공간

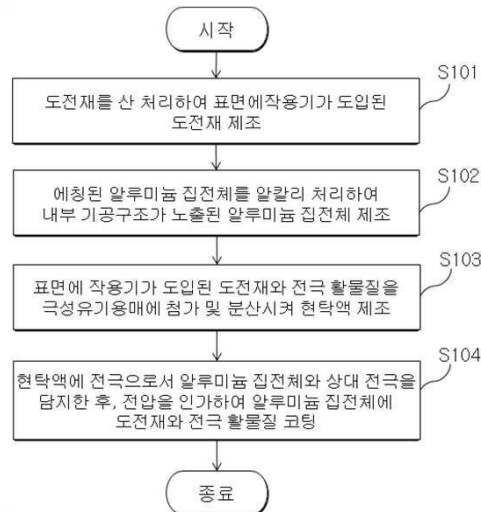
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법, 및 이에 의해 제조되는 전극 및 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 발명은 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법, 및 이에 의해 제조되는 전극 및 리튬 이차 전지에 관한 것으로, a) 도전재를 산 처리하여 표면에 작용기가 도입된 도전재를 제조하는, 도전재 전처리 단계; b) 에칭된 알루미늄 집전체를 알칼리 처리하여 내부 기공구조가 노출된 알루미늄 집전체를 제조하는, 집전체 전처리 단계; c) 상기 a) 단계에서 제조된 도전재와 전극 활물질을 극성유기용매에 첨가 및 분산시켜 현탁액을 제조하는, 현탁액 제조단계; 및 d) 상기 c) 단계에서 제조된 현탁액에 전극으로서 상기 b) 단계에서 제조된 알루미늄 집전체와 상대 전극을 담지한 후, 전압을 인가하여 상기 알루미늄 집전체에 도전재와 전극 활물질을 코팅하여 전극을 제조하는, 집전체 코팅단계;를 포함하는 바인더 프리 전극 제조방법, 및 이에 의해 제조되는 전극 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/0457 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/505 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

명세서

청구범위

청구항 1

전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법에 있어서,

- a) 도전재를 산 처리하여 표면에 작용기가 도입된 도전재를 제조하는, 도전재 전처리 단계;
- b) 에칭된 알루미늄 집전체를 알칼리 처리하여 내부 기공구조가 노출된 알루미늄 집전체를 제조하는, 집전체 전처리 단계;
- c) 상기 a) 단계에서 제조된 도전재와 전극 활물질을 극성유기용매에 첨가 및 분산시켜 현탁액을 제조하는, 현탁액 제조단계; 및
- d) 상기 c) 단계에서 제조된 현탁액에 전극으로서 상기 b) 단계에서 제조된 알루미늄 집전체와 상대 전극을 담지한 후, 전압을 인가하여 상기 알루미늄 집전체에 도전재와 전극 활물질을 코팅하여 전극을 제조하는, 집전체 코팅단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 a) 단계는,

산성 혼합 용액에 도전재 첨가 후 열처리 하는 산 처리 단계; 및

상기 산 처리된 도전재를 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 도전재는,

카본 블랙, 탄소나노튜브 및 그래핀 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 산성 혼합 용액은,

90 내지 99 %의 황산과 50 내지 70 %의 질산을 2:1 내지 4:1 부피비로 혼합한 것을 특징으로 하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 열처리는,

45 내지 150 ℃에서 1 내지 12 시간 동안 100 내지 600 rpm 교반 속도로 수행하는 것을 특징으로 하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 세척은,

상기 열처리 후 도전재가 첨가된 산성 혼합 용액을 pH 6에 도달할 때까지 증류수로 희석 후 원심분리를 수행하며,

상기 원심분리는 2500 내지 4000 rpm으로 진행하는 것을 특징으로 하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 7

제2항에 있어서,

상기 건조는,

진공 오븐에서 진행하며, 80 내지 120 ℃ 온도에서 12 내지 24 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 c) 단계는,

상기 현탁액에 첨가 및 분산된 도전재와 전극 활물질 총 중량에 대하여 상기 도전재는 2 내지 5 wt%를 포함하고, 상기 전극 활물질은 95 내지 98 wt%를 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 c) 단계에서,

상기 극성유기용매는 DMF(dimethylformamide), NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMSO(dimethyl sulfoxide), DMAc(N,N-dimethylacetamide), 아세토나이트릴(acetonitrile), 메탄올(methanol), 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol), 또는 이들의 조합으로 이루어진 혼합 용매인 것을 특징으로 하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 c) 단계에서,

상기 전극 활물질은 리튬-니켈-코발트-망간계 산화물(NCM), 리튬-니켈-코발트-망간-알루미늄계 산화물(NCMA), 리튬-니켈-코발트-알루미늄계 산화물(NCA), 리튬-인산-철계 산화물(LFP), 리튬-코발트계 산화물(LCO), 리튬-니켈계 산화물(LNO), 리튬-망간계 산화물(LMO) 및 리튬-망간 복합 산화물 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로

하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 d) 단계에서,

상기 상대 전극은 스테인리스 스틸, 티탄, 몰리브덴, 백금, 금, 은 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 d) 단계는,

전압 인가 시, 10 내지 200 V의 전압을 1 내지 10 분 동안 인가하는 것을 특징으로 하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 d) 단계를 수행한 후, 현탁액 내 도전재 및 전극 활물질을 재분산시키고 상기 d) 단계를 재수행하는 방법을 통해 상기 d) 단계를 적어도 2번 이상 수행하는 것을 특징으로 하는, 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는, 바인더 프리 전극.

청구항 15

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 따라 제조되는 바인더 프리 전극을 양극으로서 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법, 및 이에 의해 제조되는 전극 및 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 도전재 및 전극 활물질이 분산된 현탁액에 집전체와 상대 전극을 담지한 후 전압을 인가시켜 전기영동을 통해 집전체에 고르게 분산된 도전재 및 전극 활물질을 코팅하여 바인더 프리 전극을 제조하는 데 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

최근 환경오염이 대두됨에 따라서 친환경 에너지에 대한 관심이 크게 증가하고 있다. 특히 전기자동차(Electric Vehicle, EV) 및 대용량 에너지 저장 시스템(Energy Storage System, ESS)의 효율 향상을 위한 리튬 이온 이차 전지의 연구가 활발하다. 리튬 이온 이차전지는 높은 안정성, 고에너지 및 고출력 밀도(W/kg)를 가지는 저장 장

치로서 리튬 이온 이차전지의 중요성이 높아짐에 따라 리튬 이온 이차전지의 핵심 요소인 양극, 음극, 분리막 및 전해질의 연구 개발이 활발하게 이어지고 있다.

[0004] 이 중 전극인 양극과 음극은 집전체 표면에 활물질을 포함하는 합제가 도포되어, 전극 사이에서의 전해액을 통한 리튬 이온의 이동 및 도선을 통한 전자의 이동을 통해 전기 에너지가 저장 및 소비된다.

[0005] 종래의 전극은 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하여 합제를 구성한다. 이중 상기 바인더의 경우, 활물질과 도전재 사이, 그리고 합제와 집전체 사이의 결합력을 유지시키기 위해 사용되지만, 전도성이 없는 고분자 물질인 바인더는 전극 내부 저항 증가를 야기할 수 있으며, 전해액 흡수로 인한 스웰링(swelling) 현상으로 전극 반응에 참여하지 않는 물질이기 때문에 전극 무게 당 용량을 낮춘다. 또한 배터리 리사이클링 공정 과정에서 바인더를 제거하기 위한 추가적인 전처리공정이 필요하다는 단점을 갖고 있다.

[0006] 상기와 같은 실정에 따라 본 발명은 바인더를 포함하지 않고 전극을 제조할 수 있는 새로운 전극 제조방법을 제시하고자 한다.

[0007] 본 발명이 속하는 기술분야의 선행기술로서, 한국등록특허공보 KR 10-2038542는 바인더 프리 리튬 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 압연을 통한 전사 공정을 거쳐 바인더 프리 리튬 전극을 제조하는 기술이 개시되어 있고, 한국공개특허공보 KR 10-2011-0003613는 전극기관의 제조방법에 관한 것으로, 전극기관의 탄소나노튜브층 상에 별도의 바인더 및 분산제를 함유하지 않게 전극기관을 제조하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 한국등록특허공보 KR 10-1693930는 전기화학 소자용 전극의 제조방법, 전기화학 소자용 전극 슬러리, 및 전기화학 소자용 전극에 관한 것으로, 고분자 바인더를 사용하지 않으면서도 활물질을 사이에 결합력, 또는 활물질과 기관(집전체)와의 결합력을 향상시킬 수 있는 방법이 개시되어 있다.

[0008] 상기 선행기술문헌을 포함하는 종래기술에서는 바인더를 포함하지 않는 전극을 제조하는 다양한 기술이 개시되어 있으나, 본 발명과 같이 전기영동을 통하여 현탁액 내에 고분산된 도전재와 활물질을 집전체에 고르게 코팅하는 기술은 제시된 바가 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 한국등록특허공보 KR 10-2038542 (2019.10.24. 등록일)
(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 KR 10-2011-0003613 (2011.01.13. 공개일)
(특허문헌 0003) 한국등록특허공보 KR 10-1693930 (2017.01.02. 등록일)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 바인더를 포함하는 전극의 한계를 해결하기 위해 창작된 것으로, 도전재 및 전극 활물질이 분산된 현탁액에 집전체와 상대 전극을 담지한 후 전압을 인가시켜 전기영동을 통해 집전체에 고르게 분산된 도전재 및 전극 활물질을 코팅하여 바인더 프리 전극을 제조하는 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법을 제공하고자 하는 데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법은, a) 도전재를 산 처리하여 표면에 작용기가 도입된 도전재를 제조하는, 도전재 전처리 단계; b) 에칭된 알루미늄 집전체를 알칼리 처리하여 내부 기공구조가 노출된 알루미늄 집전체를 제조하는, 집전체 전처리 단계; c) 상기 a) 단계에서 제조된 도전재와 전극 활물질을 극성유기용매에 첨가 및 분산시켜 현탁액을 제조하는, 현탁액 제조단계; 및 d) 상기 c) 단계에서 제조된 현탁액에 전극으로서 상기 b) 단계에서 제조된 알루미늄 집전체와 상대 전극을 담지한 후, 전압을 인가하

여 상기 알루미늄 집전체에 도전재와 전극 활물질을 코팅하여 전극을 제조하는, 집전체 코팅단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [0014] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 a)단계는, 산성 혼합 용액에 도전재 첨가 후 열처리 하는 산 처리 단계; 및 상기 산 처리된 도전재를 세척 및 건조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 도전재는, 카본 블랙, 탄소나노튜브 및 그래핀 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 산성 혼합 용액은, 90 내지 99 %의 황산과 50 내지 70 %의 질산을 2:1 내지 4:1 부피비로 혼합한 것을 특징으로 한다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 열처리는, 45 내지 150 °C에서 1 내지 12 시간 동안 100 내지 600 rpm 교반 속도로 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0018] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 세척은, 상기 열처리 후 도전재가 첨가된 산성 혼합 용액을 pH 6에 도달할 때까지 증류수로 희석 후 원심분리를 수행하며, 상기 원심분리는 2500 내지 4000 rpm으로 진행하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 건조는, 진공 오븐에서 진행하며, 80 내지 120 °C 온도에서 12 내지 24 시간 동안 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 c) 단계는, 상기 현탁액에 첨가 및 분산된 도전재와 전극 활물질 총 중량에 대하여 상기 도전재는 2 내지 5 wt%를 포함하고, 상기 전극 활물질은 95 내지 98 wt%를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 c) 단계에서, 상기 극성유기용매는 DMF(dimethylformamide), NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMSO(dimethyl sulfoxide), DMAc(N,N-dimethylacetamide), 아세토나이트릴(acetonitrile), 메탄올(methanol), 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol), 또는 이들의 조합으로 이루어진 혼합 용매인 것을 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 c) 단계에서, 상기 전극 활물질은 리튬-니켈-코발트-망간계 산화물(NCM), 리튬-니켈-코발트-망간-알루미늄계 산화물(NCMA), 리튬-니켈-코발트-알루미늄계 산화물(NCA), 리튬-인산-철계 산화물(LFP), 리튬-코발트계 산화물(LCO), 리튬-니켈계 산화물(LNO), 리튬-망간계 산화물(LMO) 및 리튬-망간 복합 산화물 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 d) 단계에서, 상기 상대 전극은 스테인리스 스틸, 티탄, 몰리브덴, 백금, 금, 은 중 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 d) 단계는, 전압 인가 시, 10 내지 200 V의 전압을 1 내지 10 분 동안 인가하는 것을 특징으로 한다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예로서, 상기 d) 단계를 수행한 후, 현탁액 내 도전재 및 전극 활물질을 재분산시키고 상기 d) 단계를 재수행하는 방법을 통해 상기 d) 단계를 적어도 2번 이상 수행하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극은 상기한 바인더 프리 전극의 제조방법에 의해 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0027] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 상기한 바인더 프리 전극의 제조방법에 의해 제조되는 바인더 프리 전극을 양극으로서 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법은, 전기영동법을 통해 바인더를 사용하지 않고 전극을 제조함으로써, 이와 같이 제조된 전극은 종래 바인더를 사용한 전극보다 낮은 저항을 갖는 전극을 제조할 수 있다.
- [0030] 또한, 본 발명에 따라 제조된 바인더 프리 전극은 바인더를 포함하지 않음에 따라 전극 내 활물질 중량비 증가로 인하여 전극의 용량이 증가되는 효과가 있다.

[0031] 또한, 본 발명에 따라 제조된 바인더 프리 전극은 종래 바인더를 사용한 전극에 비해 사이클 특성이 개선되어 전극 수명이 향상되는 효과가 있다.

[0032] 또한, 본 발명은 상기와 같이 제조된 바인더 프리 전극을 포함하여 리튬 이차 전지를 제조함으로써, 전도성 및 무게 당 용량이 개선된 리튬 이온 전지를 제공할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법에 대해 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2는 전기화학적으로 에칭된 알루미늄 집전체 표면의 SEM 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법에 따른 표면처리 후의 알루미늄 집전체 표면의 SEM 사진이다.

도 4는 본 발명의 실시예에 따른 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법을 통해 제조된 전극의 표면의 SEM 사진이고, 도 5는 비교예에 따른 전극의 SEM 사진이다.

도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전지의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전지의 저항을 나타낸 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)이다.

도 8은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 전극의 박리시험(peel test)결과를 나타낸 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상적인 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있는 바람직한 실시예를 포함한 발명의 구성을 상세하게 설명한다. 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 원리를 상세하게 설명함에 있어 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0036] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 잘 알려져 있고, 통상적으로 사용되는 것이다.

[0037] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함” 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0038] 또한, 본원 명세서 전체에서 특정한 단계 “이후에” 또는 “다음에” 수행하는 것은 시계열적으로 임의의 후순위로서 수행됨을 의미하며, 이는 “직후에”와 같은 특별한 기재가 없는 한 상기 특정한 단계에 이어서 또는 연속적으로 즉시 수행되는 것으로 한정되는 것은 아니다. 일 예시로서 (a) 단계 “이후에” 또는 “다음에” (b) 단계를 수행한다는 것은 (a) 단계 수행에 이어서 바로 (b) 단계가 수행되거나 (a) 단계에 이어 임의의 (c) 단계가 수행된 후 (b) 단계가 수행되는 것일 수도 있다.

[0039] 이하, 도면을 참조하여 본 발명에 따른 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법, 및 이에 의해 제조되는 전극 및 리튬이차전지를 상세하게 설명하기로 한다.

[0040] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법에 대해 설명하기 위한 흐름도이다.

[0041] 이에 도시되어 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법은, a) 도전재 전처리 단계, b) 집전체 전처리 단계, c) 현탁액 제조단계 및 d) 집전체 코팅단계를 포함하며, 더욱 상세하게는, a) 도전재를 산 처리하여 표면에 작용기가 도입된 도전재를 제조하는, 도전재 전처리 단계; b) 에칭된 알루미늄 집전체를 알칼리 처리하여 내부 기공구조가 노출된 알루미늄 집전체를 제조하는, 집전체 전처리 단계; c) 상기 a) 단계에서 제조된 도전재와 전극 활물질을 용매에 첨가 및 분산시켜 현탁액을 제조하는, 현탁액 제조단계; d) 상기 c) 단계에서 제조된 현탁액에 전극으로서 상기 b) 단계에서 제조된 알루미늄 집전체와 상대 전극을 담지한 후, 전압을 인가하여 상기 알루미늄 집전체에 도전재와 전극 활물질을 코팅하여 전극을 제조하는, 집전체 코팅

단계;를 포함한다.

- [0042] 이와 같이, 본 발명은 표면개질된 도전재와 활물질이 분산된 현탁액에 표면개질된 집전체와 상대 전극을 담지하고 전기영동을 통해 바인더 없이 집전체에 분산된 도전재와 활물질을 코팅시켜 전극을 제조할 수 있다.
- [0043] 각 단계에 대하여 더욱 상세하게 설명하면,
- [0044] 상기 a) 단계는, 도전재를 산 처리하여 표면에 작용기가 도입된 도전재를 제조하는 단계로서, 도전재의 표면에 작용기를 도입하여 상기 c) 단계에서 현탁액 제조 시 용매 내 도전재의 분산성을 향상시키기 위한 것이다.
- [0045] 더욱 상세하게는, 상기 a) 단계는 도전재를 산 처리한 후, 세척 및 건조 과정을 포함한다.
- [0046] 상기 산 처리는 산성 혼합 용액에 도전재 첨가 후 열처리를 통해 수행한다.
- [0047] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 갖고 극성유기용매에 분산이 가능한 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 일례로 Super-P, 퍼니스 블랙, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙, 램프 블랙 등의 카본 블랙, 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, Muti-walled carbon nanotube), 소수벽 탄소나노튜브(TWCNT, thin-walled carbon nanotube), 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT, single-walled carbon nanotube) 등의 탄소나노섬유 및 그래핀 등이 사용 될 수 있다.
- [0048] 또한, 상기 산성 혼합 용액은 90 내지 99 %의 황산과 50 내지 70 %의 질산을 2:1 내지 4:1 부피비로 혼합한 것이 바람직하며, 98 %의 황산과 60 %의 질산을 3:1 부피비로 혼합한 것이 더욱 바람직하다.
- [0049] 또한, 열처리 전 용액과 탄소나노튜브의 균일한 반응을 위해 교반 및 초음파 분산을 통해 균일한 산성 혼합 용액을 제조한다. 10 내지 30 분 동안 100 내지 300 rpm의 속도로 교반 후 10 내지 30 분 동안 베스 소니케이터(bath sonicator)를 통해 분산시킨다.
- [0050] 상기 열처리는 탄소나노튜브의 기계적 성질을 유지하는 범위에서 진행하며, 45 내지 150 ℃에서 1시간 내지 12 시간 동안 100 내지 600 rpm 교반 속도로 진행하는 것이 바람직하다. 120 ℃ 이상에서 진행 시 환류기를 통해 용매의 증발을 방지한다.
- [0051] 상기 세척 과정은 상기 열처리 후 용액을 증류수로 희석 후 원심분리를 통해 세척한다. 이때 원심분리는 2500 내지 4000 rpm으로 진행하며, 감압 여과를 통한 추가적인 세척이 가능하다. 세척은 pH 6에 도달할 때 까지 진행한다.
- [0052] 세척 후 상기 건조 과정은 진공 오븐에서 진행하며, 80 내지 120 ℃ 온도에서 12 내지 24시간 동안 진행한다.
- [0053] 또한, 상기 b) 단계는, 에칭된 알루미늄 집전체를 알칼리 처리하여 내부 기공구조가 노출된 알루미늄 집전체를 제조하는 단계로서, 전극 제조시 전기화학적으로 에칭된 알루미늄 집전체와 활물질 및 도전재와 사이의 접착력을 개선하기 위해 알루미늄 집전체의 내부 기공 구조를 드러내기 위한 것이다.
- [0054] 알루미늄 집전체는 전기화학적으로 에칭된 집전체를 사용하며, 에칭된 알루미늄의 내부 기공구조를 드러내기 위하여 알칼리성 수용액을 통해 표면처리를 진행한다.
- [0055] 상기 알칼리성 수용액을 제조하기 위한 염으로는 증류수에 녹아 수산화 이온을 제공하는 것이 적합하며, 일례로 LiOH, KOH, NaOH 등이 있다.
- [0056] 또한, 알칼리성 수용액의 농도 및 온도, 표면처리 시간은 알루미늄 집전체의 두께에 따라 조절하여 완전히 녹아 없어지지 않도록 하며, 표면의 기공구조가 유지될 정도로 조절한다.
- [0057] 일례로, 100 μm 두께의 알루미늄 집전체의 경우 1 M의 NaOH 수용액으로 30 ℃에서 3분 미만 시간 동안 표면처리 하는 것이 바람직하다.
- [0058] 또한, 상기 c) 단계는 상기 a) 단계에서 제조된 도전재와 전극 활물질을 용매에 첨가 및 분산시켜 현탁액을 제조하는 단계로서, 상기 d) 단계에서 전기영동을 통해 집전체에 코팅될 도전재와 활물질이 분산된 현탁액을 제조하는 것이다.
- [0059] 용매 내 도전재와 전극 활물질을 분산하는 것은 자석교반기(magnetic stirrer), 베스 소니케이터(bath sonicator), 프로브 소니케이터(probe sonicator) 등을 이용하여 수행한다.
- [0060] 현탁액 제조시 도전재와 전극 활물질 총 중량에 대하여 상기 도전재는 2 내지 5 wt%를 포함하고, 상기 전극 활물질은 95 내지 98 wt%를 포함한다.

- [0061] 또한, 상기 현탁액은 용매 100 ml 당 도전재와 전극 활물질의 총 중량은 200 내지 700 mg이 바람직하다.
- [0062] 상기 전극 활물질은 리튬-니켈-코발트-망간계 산화물(NCM), 리튬-니켈-코발트-망간-알루미늄계 산화물(NCMA), 리튬-니켈-코발트-알루미늄계 산화물(NCA), 리튬-인산-철계 산화물(LFP), 리튬-코발트계 산화물(LCO), 리튬-니켈계 산화물(LNO), 리튬-망간계 산화물(LMO) 및 리튬-망간 복합 산화물 등이 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0063] 상기 현탁액 제조 시 사용되는 용매는 극성유기용매가 바람직하며, 일례로 DMF(dimethylformamide), NMP(N-methyl-2-pyrrolidone), DMSO(dimethyl sulfoxide), DMAc(N,N-dimethylacetamide), 아세토나이트릴(acetonitrile), 메탄올(methanol), 아세톤(acetone), 에탄올(ethanol), 또는 이들의 조합으로 이루어진 혼합 용매일 수 있다.
- [0064] 또한, 상기 d) 단계는 상기 c) 단계에서 제조된 현탁액에 상기 b) 단계에서 제조된 알루미늄 집전체와 상대 전극을 담지한 후, 전압을 인가하여 상기 알루미늄 집전체에 도전재와 전극 활물질을 코팅하여 전극을 제조하는 단계로서, 전기영동을 통해 알루미늄 집전체에 도전재와 전극 활물질을 코팅하는 것이다.
- [0065] 상기 상대 전극은 전압 인가시 현탁액 내 화학적 변화를 유발하지 않는 금속이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 일례로 스테인리스 스틸, 티탄, 몰리브덴, 백금, 금, 은 등이 사용될 수 있다.
- [0066] 상기 d) 단계에서의 전압 인가 형태는 직류 전압으로 하며, 코팅 두께가 두꺼워질수록 증가하는 저항에 따라 전압을 증가시킬 수 있다.
- [0067] 이때, 전압 범위는 10 내지 200 V가 바람직하며, 1 내지 10 분 동안 인가한다.
- [0068] 전압 인가 시 용매와의 상호작용으로 표면 전하가 형성된 활물질 및 도전재가 전압 인가에 따른 형성된 전기장을 따라 전극으로 이동하며, 전극 표면에 코팅된다.
- [0069] 현탁액 내 분말의 분산 상태에 따라 활물질과 도전재가 균일하게 분포된 전극을 형성 할 수 있다.
- [0070] 충분한 분산을 거치지 않은 현탁액의 경우, 전극 내 도전재 또는 활물질만 존재하는 부분이 형성되며, 이는 충방전 과정에서 용량 발현이 어려워 전극 성능을 악화시키는 원인이 된다.
- [0071] 상기 코팅은 전극 두께가 10 내지 100 μm 가 되도록 하는 것이 바람직하다.
- [0072] 또한, 상기 d) 단계는 전기영동을 수행한 후, 교반을 통해 현탁액 내 도전재 및 전극 활물질을 재분산 후 다시 전기영동을 수행하는 방식을 사용하여, 2번 이상의 전기영동을 통해 집전체에 도전재와 전극 활물질을 코팅할 수도 있다.
- [0073] 또한, 초음파 또는 교반을 통한 현탁액 재분산 후 2번 이상의 전기영동이 가능하다.
- [0074] 또한, 상기와 같이 전기영동을 수행한 후, 건조 및 압연 공정을 진행할 수 있다. 상기 건조 및 압연 공정은 1차 건조, 압연, 2차 건조 순서로 진행한다.
- [0075] 상기 1차 건조는 진공오븐에서 70 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 1 내지 3 시간 동안 진행한다. 상기 압연은 롤 프레스를 이용하여 압연하며, 전극 두께의 80% 두께로 압연한다. 압연 후 2차 건조는 진공오븐에서 70 내지 120 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 3 내지 12 시간 동안 진행한다.
- [0076] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는, a) 내지 d) 단계에 따라 제조되는 전극을 양극으로 하고, 이에 음극, 분리막, 전해질을 포함하여 구성된다.
- [0077] 상기 음극은 집전체, 음극 활물질, 도전재, 바인더를 포함하며, 리튬 금속 자체를 음극으로 이용할 경우 바인더 및 집전체를 사용하지 않고 음극을 구성 할 수 있다.
- [0078] 상기 음극 활물질로 인조흑연, 천연흑연, 비정질 탄소 등의 탄소계 물질, Al, Sn, Si, Si 합금, Zn, Bi, In, Ga, Pb, Sr 등의 리튬과 합금이 가능한 물질, 티탄 산화물, 텅스텐 산화물, 실리콘 산화물, 바나듐 산화물 등 전이금속 산화물 일 수 있다.
- [0079] 상기 음극에 사용되는 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐알코올, 카르복시 메틸셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌 부타디엔 고무이 사용될 수 있다.
- [0080] 상기 음극에 사용되는 도전재는 Super-P, 퍼니스 블랙, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙, 램프 블랙 등의 카본 블랙, Muti-walled carbon nanotube(MWCNT), thin-walled carbon nanotube(TWCNT), single-walled

carbon nanotube(SWCNT) 등의 탄소나노섬유 및 그래핀 등이 사용 될 수 있다.

[0081] 상기 전해질은 비수계 유기 용매와 리튬염으로 이루어져 있다.

[0082] 상기 비수계 유기 용매는 카보네이트계 용매, 케톤계 용매, 알코올계 용매, 에스테르계 용매, 에테르계 용매 등을 사용할 수 있으며, 구체적으로 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트 중 하나 이상을 포함 할 수 있다.

[0083] 상기 리튬 염은 LiPF_6 , LiBF_6 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , LiCl 중 하나 이상을 포함 할 수 있다.

[0085] 이하, 본 발명에 따른 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법을 실시예를 통해 상세히 설명한다. 본 발명은 이하에 설명되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 더 다양한 방법 및 형태로 구현될 수 있으며, 본 실시예는 본 발명이 실질적으로 적용 가능함을 보이기 위한 수단으로 제공되는 것이다.

[0087] <실시예 1>

[0088] 하기 a) 내지 d) 단계를 통해 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극을 제조하였다.

[0089] a) 도전재 전처리 단계

[0090] 도전재로서 탄소나노튜브를 사용하였으며, 분산성 향상을 위해 산처리 후 세척 및 건조하여 탄소나노튜브 표면 에 작용기를 도입하였다.

[0091] 상기 산처리는 직경 10 nm 및 길이 100 μm 내지 200 μm 의 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT, multi-walled carbon nanotube) 300 mg 을 98 %의 황산 60 ml와 60 %의 질산 20 ml이 혼합된 용액에 첨가한 후, 배스 소니케이터(bath sonicator)를 이용하여 30분 간 초음파 분산을 통한 분산 후 55 $^{\circ}\text{C}$ 에서 3시간 동안 500 rpm의 속도로 교반하여 산처리를 진행하였다.

[0092] 이후 세척은 원심 분리와 감압여과를 통해 증류수로 수행하였다. 이때 원심분리는 4000 rpm으로 30분을 1회로 4 회 진행하였으며, 세척 후 pH가 6으로 나타났다. 추가로 감압 여과를 통해 파우더 형태의 산처리 된 다중벽 탄소나노튜브를 수득 하였으며, 진공 오븐에서 80 $^{\circ}\text{C}$ 로 12시간 동안 건조를 수행하여, 표면에 작용기가 도입된 탄소나노튜브를 제조하였다.

[0094] b) 집전체 전처리 단계

[0095] 전기화학적으로 에칭된 알루미늄 호일과 활물질 및 도전재 사이의 접착력을 개선하기 위해 내부 기공 구조를 드러낼 필요가 있으며, 이를 위해 에칭된 알루미늄 집전체를 1M의 수산화 나트륨 수용액으로 30 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2분 동안 표면처리 하였다.

[0096] 도 2는 전기화학적으로 에칭된 알루미늄 호일 표면의 SEM 사진이고, 도 3은 표면 처리 후 알루미늄 호일 표면의 SEM 사진이다.

[0097] 도 2의 경우 표면에 드러난 기공구조의 크기가 충분히 크지 않아, 활물질과 알루미늄 집전체 사이의 접착력 개선을 기대 할 수 없으나, 도 2의 경우, 수산화 나트륨을 통해 내부 기공구조를 드러냄으로써, 활물질과 알루미늄 집전체 사이 접착력을 향상시킬 수 있다.

[0099] c) 현탁액 제조 단계

[0100] DMF(dimethylformamide) 700 ml에 상기 도전재 전처리 단계에서 제조된 표면에 작용기가 도입된 탄소나노튜브 150 mg과 활물질인 LiFePO_4 2850 mg을 넣어 준 후 1시간 동안 교반 및 프로브 소니케이터(probe sonicator)를 이용하여 1시간 동안 초음파 분산을 통해 분산시켜 현탁액을 제조하였다.

- [0102] d) 집전체 코팅 단계
- [0103] 상기 c) 현탁액 제조 단계에서 제조된 현탁액에 상기 b) 집전체 전처리 단계에서 표면처리 된 알루미늄 집전체와 티타늄 플레이트를 담지하고, 알루미늄 집전체를 +극에 연결하고, 티타늄 플레이트를 -극에 연결한 후, 150 V 전압을 70초 동안 인가하여 전기영동법을 통해 알루미늄 집전체 표면에 탄소나노튜브와 LiFePO_4 를 코팅하였다. 이후 진공오븐을 이용하여 70 °C에서 1시간 동안 1차 건조 후 롤 프레스를 통해 전극 두께의 80% 두께로 압연 및 진공오븐을 이용하여 120 °C에서 12시간 동안 2차 건조를 수행하였다.
- [0104] 압연 전 전극 두께는 75 μm 로 60 μm 로 압연하였으며, 코팅층의 두께는 10 μm 이다.
- [0105] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전기영동을 이용한 바인더 프리 전극 제조방법을 통해 제조된 전극의 표면의 SEM 사진이다.
- [0106] 이에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 전극의 경우 전극 표면에 도전제인 탄소나노튜브가 충분히 균일하게 분산되어 전자의 이동 통로가 형성된 것으로 나타났다.
- [0108] 또한, 상기 a) 내지 d) 단계를 통해 제조된 전극을 양극으로 하여 아래와 같이 리튬 이차 전지를 제조하였다.
- [0109] 리튬 이차 전지의 제조
- [0110] 리튬 금속을 음극으로 하고, 상기 실시예 1에 따른 전극을 양극으로 사용하였다. 분리막은 다공성 분리막이며, EC(Ethylene carbonate):DEC(Diethyl carbonate)를 1:1 부피비로 혼합한 유기 용매에 1M의 LiPF_6 가 용해된 전해액을 사용하였다.
- [0112] **<비교예 1>**
- [0113] 종래의 전극 제조 방법에 따라 바인더를 포함하여 전극을 제조하였다.
- [0114] 활물질(LiFePO_4):바인더(PVDF):도전제(탄소나노튜브)를 90:5:5의 무게비로 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone)와 1500 RPM으로 15분동안 믹싱하여 합제를 제조하였다.
- [0115] 15 μm 두께의 알루미늄 호일위에 상기 합제를 코팅 후 상기 실시예 1과 동일 조건으로 압연 및 건조하여 전극을 제조 하였다.
- [0116] 또한, 실시예 1과 동일한 조건으로 비교예 1에 따라 제조된 전극을 양극으로 사용하여 전지를 구성하여 특성을 확인하였다.
- [0117] 도 5는 비교예 1에 따른 전극 표면의 SEM 사진으로서, 탄소나노튜브의 균일한 분산으로 충분한 전자 이동 통로가 형성되었음을 확인하였다.
- [0119] **<비교예 2>**
- [0120] 상기 실시예 1의 제조방법으로 전극을 제조하되, 집전체 전처리 단계를 수행하지 않는 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 방법으로 전극을 제조하였다.
- [0122] **<실험예 1>**
- [0123] 전기화학적 분석
- [0124] 도 6은 상기 실시예 1와 비교예 1에 따라 제조된 전지의 수명 특성 그래프이다.
- [0125] 충방전 전 25 °C에서 12시간동안 에이징 하였으며, 0.1 C의 일정한 전류밀도로 3번의 활성화 사이클 후, 1 C의 일정한 전류밀도로 수명 특성을 확인하였다.
- [0126] 도 6에 나타난 바와 같이, 실시예 1과 비교예 1에 따른 전지는 초기 용량은 동일하였지만, 200 사이클 후 비교

예 1에 따른 전지의 경우 초기 용량에 비해 용량이 12 % 감소한 136 mAh g^{-1} 를 보이는 반면, 실시예 1에 따른 전지의 경우 용량이 155 mAh g^{-1} 으로 초기 용량과 동일한 용량을 유지하고 있음을 확인하였다.

[0127] 또한, 실시예 1과 비교예 1에 따른 전지의 전극 저항을 활성화 사이클 후 나이퀴스트 선도(Nyquist plot)를 통해 확인하였고, 도 7은 이에 대한 결과이다.

[0128] 도 7에 나타난 바와 같이, 실시예 1에 따른 전지의 경우 저항이 11 Ω 으로 비교예 1에 따른 전지의 저항(70 Ω)보다 현저히 낮음을 확인하였다.

[0130] <실험예 2>

[0131] 도 8은 상기 실시예 1과 비교예 1에 따라 제조된 전극의 박리시험(peel test)결과를 나타낸 것이다.

[0132] 실시예 1 및 비교예 2에서는 활물질 및 도전제가 표면처리 된 집전체의 기공 구조 내부로 채워져 집전체 위에 코팅되며, 스카치 테이프를 이용한 박리시험(peel test) 통해 알루미늄 집전체의 기공구조에 따른 활물질 및 도전제의 접촉력을 확인하여 이를 도 8에 나타내었다.

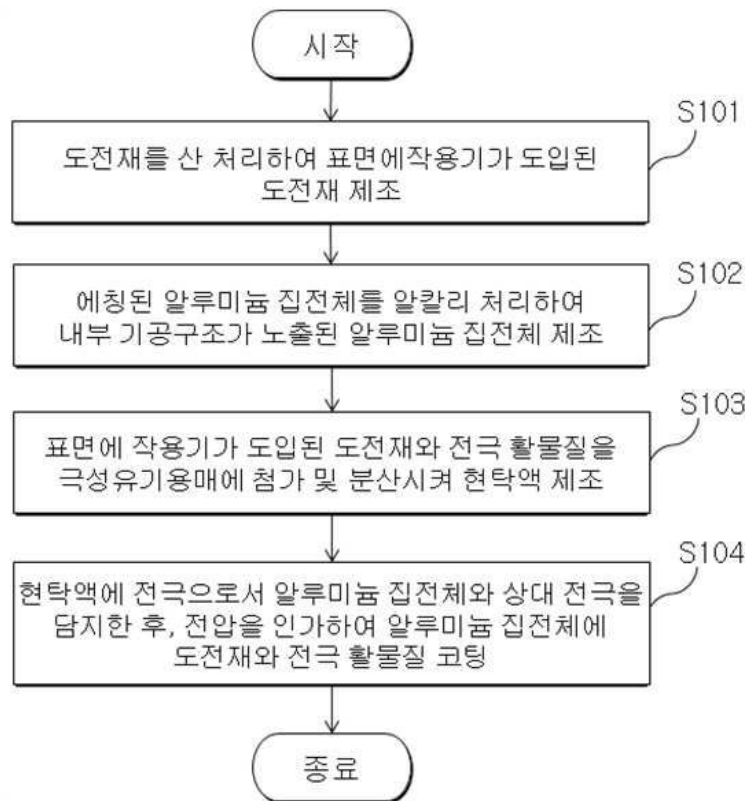
[0133] 도 8의 (a)는 비교예 2에 따른 전극의 박리시험 전 표면 이미지이고, (b)는 비교예 2에 따른 전극의 박리시험 후 표면 이미지고, (c)는 실시예 1에 따른 전극의 박리시험 전 표면 이미지이고, (d)는 실시예 1에 따른 전극의 박리시험 후 표면 이미지이다.

[0134] 이에 나타난 바와 같이, 표면처리를 수행하지 않은 집전체를 사용한 비교예 2의 경우 코팅층이 떨어져 나간 것으로 나타난 반면, 표면처리를 수행한 집전체를 사용한 실시예 1의 경우 코팅층이 유지 되고 있음을 확인 할 수 있다.

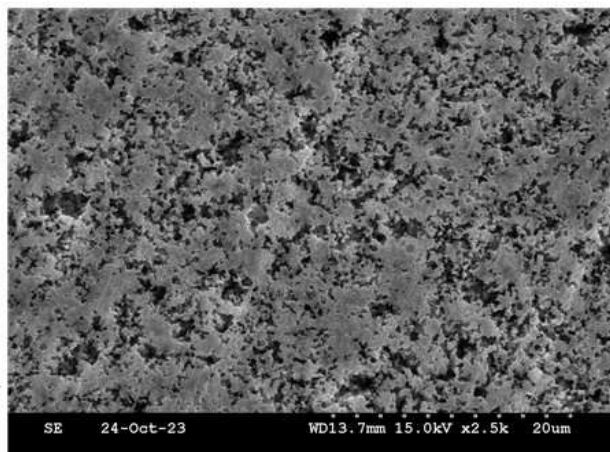
[0136] 이상으로 본 발명은 첨부된 도면에 도시된 실시예를 참조하여 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술에 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 것을 이해할 것이다. 따라서 본 발명의 기술적 보호범위는 아래의 특허청구범위에 의해서 정하여져야 할 것이다.

도면

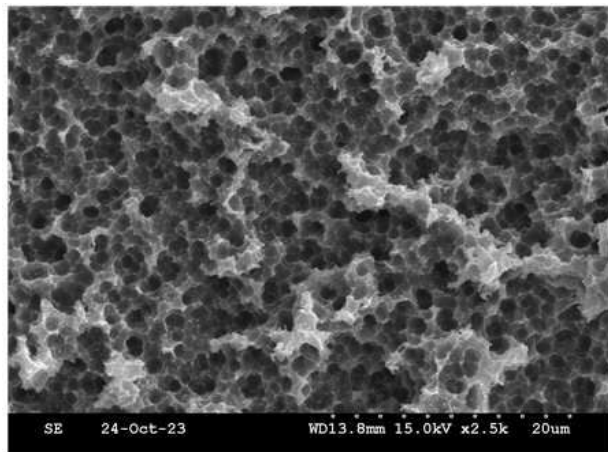
도면1



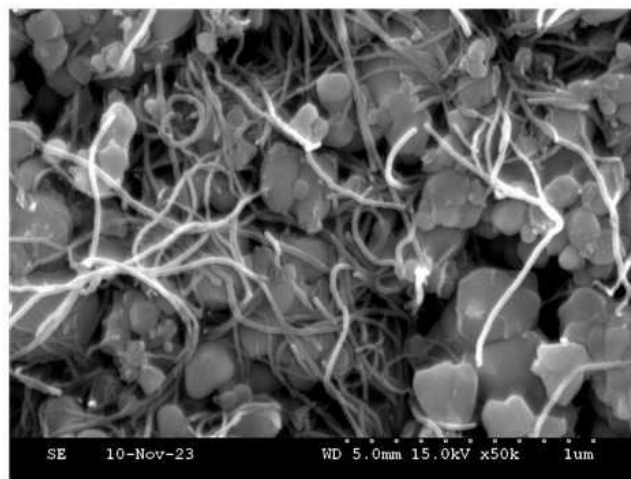
도면2



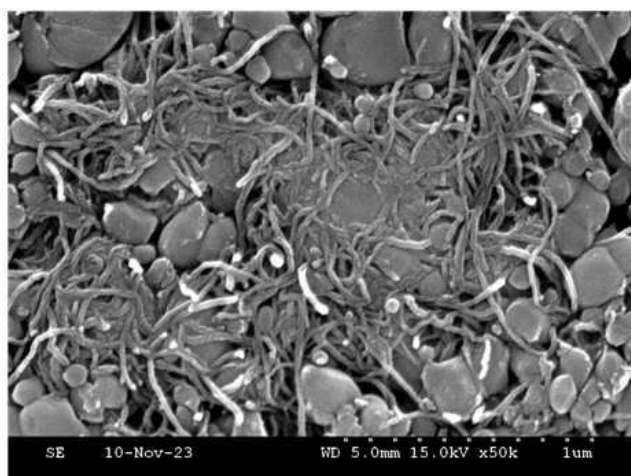
도면3



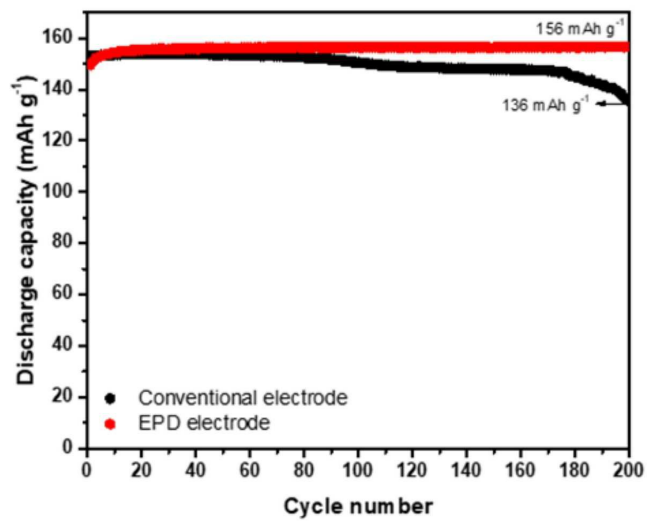
도면4



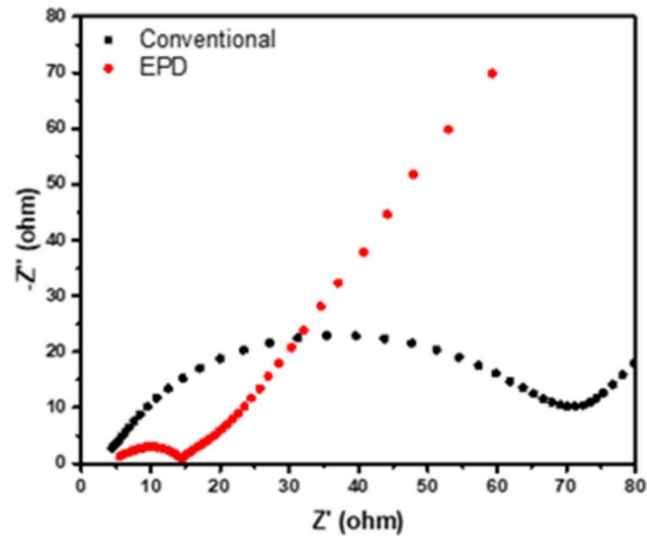
도면5



도면6



도면7



도면8

