

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022년 4월 28일 (28.04.2022) WIPO | PCT



(10) 국제공개번호
WO 2022/086247 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2021/014864

(22) 국제출원일: 2021년 10월 21일 (21.10.2021)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2020-0136913 2020년 10월 21일 (21.10.2020) KR

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

(72) 발명자: 이남정 (LEE, Nam-Jeong); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 박상민 (KWAK, Sang-Min); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이기석 (LEE,

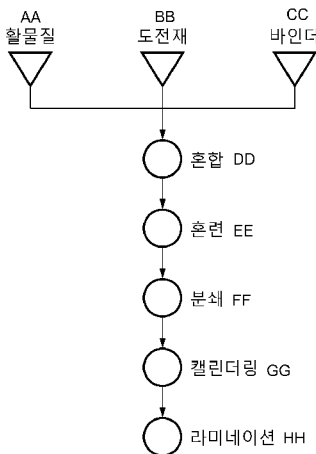
Ki-Seok); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 정구승 (CHUNG, Koo-Seung); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 신동오 (SHIN, Dong-Oh); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 유광호 (YOO, Kwang-Ho); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,

(54) Title: ELECTRODE POWDER FOR MANUFACTURING DRY ELECTRODE FOR SECONDARY BATTERY, PREPARATION METHOD THEREFOR, METHOD FOR MANUFACTURING DRY ELECTRODE USING SAME, DRY ELECTRODE, SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME, ENERGY STORAGE APPARATUS, AND APPARATUS FOR MANUFACTURING DRY ELECTRODE

(54) 발명의 명칭: 이차전지용 건식 전극을 제조하기 위한 전극용 분체, 이의 제조방법, 이를 사용한 건식 전극의 제조방법, 건식 전극, 이를 포함하는 이차전지, 에너지 저장장치, 및 건식 전극 제조장치



(57) Abstract: An embodiment of the present invention provides: an electrode powder for manufacturing a dry electrode for a secondary battery, wherein the electrode powder contains an active material, a conductor, and a binder and has a specific resistance of $700 \Omega \cdot \text{cm}$ or less when pressed at a pressure of 50 MPa; a preparation method therefor; a method for manufacturing a dry electrode using same; a dry electrode; a secondary battery comprising same; an energy storage apparatus; and an apparatus for manufacturing a dry electrode.

(57) 요약서: 본 발명의 일 실시예에 따르면 이차전지용 건식 전극을 제조하기 위한 전극용 분체로서, 상기 분체는 활물질, 도전재, 및 바인더를 포함하며, 50 MPa의 압력으로 가압했을 때의 비저항이 $700 \Omega \cdot \text{cm}$ 이하인 전극용 분체, 이의 제조방법, 이를 사용한 건식 전극의 제조방법, 건식 전극, 이를 포함하는 이차전지, 에너지 저장장치, 및 건식 전극 제조장치를 제공한다.

AA ... Active material
BB ... Conductor
CC ... Binder
DD ... Mixing
EE ... Kneading
FF ... Pulverizing
GG ... Calendaring
HH ... Lamination



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

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 이차전지용 건식 전극을 제조하기 위한 전극용 분체, 이의 제조방법, 이를 사용한 건식 전극의 제조방법, 건식 전극, 이를 포함하는 이차전지, 에너지 저장장치, 및 건식 전극 제조장치

기술분야

- [1] 본 발명은 이차전지용 건식 전극을 제조하기 위한 전극용 분체, 이의 제조방법, 이를 사용한 건식 전극의 제조방법, 건식 전극, 이를 포함하는 이차전지, 에너지 저장장치, 및 건식 전극 제조장치에 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2020년 10월 21일에 출원된 한국출원 제10-2020-0136913호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 화석 연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지, 청정 에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학을 이용한 발전, 축전 분야이다.
- [4] 현재 이러한 전기 화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다.
- [5] 이러한 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 모바일 기기의 에너지원뿐 아니라, 최근에는, 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차의 동력원으로서의 사용이 실현화되고 있으며, 그리드(Grid)화를 통한 전력 보조전원 등의 용도로도 사용영역이 확대되고 있다.
- [6] 이러한 리튬 이차전지의 제조 공정은 크게 전극 공정, 조립 공정,化成 공정, 3단계로 구분된다. 상기 전극 공정은 다시 활물질 혼합 공정, 전극코팅 공정, 건조 공정, 압연 공정, 슬리팅 공정, 권취 공정 등으로 구분된다.
- [7] 이 중, 활물질 혼합 공정은, 전극에서 실제 전기화학 반응이 일어나는 전극 활성층 형성을 위한 코팅 물질을 배합하는 공정으로서, 상세하게는 전극의 필수 요소인 전극 활물질과 기타 첨가제인 도전재와 충진재, 분체간 결합과 집전체에 대한 접착을 위한 바인더, 및 점도 부여와 분체 분산을 위한 용매 등을 혼합하여 유동성을 가지는 슬러리의 형태로 제조하는 것이다.
- [8] 이와 같이 전극 활성층을 형성을 위해 혼합된 조성물을 넓은 의미에서 전극 합제(electrode mixture)라고 지칭하기도 한다.
- [9] 이후, 전극 합제를 전기 전도성이 있는 집전체 상에 도포하는 전극코팅 공정과, 전극 합제에 함유되어 있던 용매를 제거하기 위한 건조 공정이 수행되고, 추가적으로 전극이 압연되어 소정의 두께로 제조된다.
- [10] 한편, 상기 건조 과정에서 전극 합제에 함유되어 있던 용매가 증발함에 따라 기

형성된 전극 활성층에 핀홀이나 크랙과 같은 결함이 유발될 수 있다. 또한, 활성층의 내, 외부가 균일하게 건조되는 것은 아니어서, 용매 증발 속도 차이에 의한 분체 부유 현상, 즉, 먼저 건조되는 부위의 분체들이 떠오르면서 상대적으로 나중에 건조되는 부위와 간극을 형성하여 전극 품질이 저하될 수도 있다.

- [11] 이에, 이상의 문제 해결을 위해, 활성층의 내, 외부가 균일하게 건조되도록 하면서도, 용매의 증발 속도를 조절할 수 있는 건조 장치 등이 고려되고 있으나, 이러한 건조 장치들은 매우 고가이고 운용에도 상당한 비용과 시간이 소요되는 바, 제조 공정성 측면에서 불리한 점이 있다.
- [12] 따라서, 최근에는 용매를 사용하지 않는 건식 전극을 제조하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [13] 상기 건식 전극은 일반적으로 집전체 상에, 활물질, 바인더, 도전제 등을 포함하고 필름 형태로 제조된 프리 스탠딩 필름을 라미네이션함으로써 제조된다.
- [14] 이때, 상기 종래 건식 전극을 제조하는 단계를 도 1에 모식적으로 도시하였다.
- [15] 도 1을 참조하면, 먼저, 활물질, 도전제로서 카본재료, 및 섬유화 가능한 바인더를 함께 블렌더 등으로 혼합하고, 젯-밀링(Jet-milling)과 같은 고전단 믹싱(High Shear Mixing) 공정을 통해 바인더를 섬유화한 뒤, 이러한 혼합물을 필름형태로 캘린더화하여 프리 스탠딩 필름을 제조하는 과정을 포함한다. 이후, 캘린더 이후에 제조된 프리 스탠딩 필름을 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조된다.
- [16] 그러나, 부서지기 쉬운 활물질에 상기와 같은 고전단 믹싱 공정을 적용하는 경우, 분체 크기가 작은 미분이 많이 생성되어 기계적 성능이나 전기화학적 성능이 저하되기 쉽고, 고전단 믹싱이 과한 경우에는 생성된 바인더 섬유를 절단시켜 프리 스탠딩 필름의 유연성을 저하시킬 수 있다. 또한, 젯-밀링 공정시 설비 내부에 구성성분이 들러붙어 고압 공기의 흐름을 방해하는 등으로 유로가 막히는 문제가 발생하는 바, 대량 생산에도 용이하지 않다.
- [17] 따라서, 이러한 문제를 해결할 수 있는 건식 전극 제조 기술의 개발이 절실한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [18] 본 발명은 상기한 문제를 해결하기 위한 것으로, 활물질 미분화를 최소화하고, 바인더 섬유화는 극대화한 건식 전극용 분체 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [19] 또한, 본 발명은, 이를 포함함으로써 전극의 기계적 성능을 개선함과 동시에 대량 생산이 용이한 건식 전극의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [20] 본 발명은 더 나아가, 상기 제조방법으로 제조된 건식 전극, 이를 포함하는

이차전지, 및 상기 건식 전극의 제조장치를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [21] 본 발명의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면 하기 구현예의 전극용 분체가 제공된다.
- [22] 제1 구현예에 따르면,
- [23] 이차전지용 건식 전극을 제조하기 위해 필름화가 가능한 전극용 분체로서,
- [24] 상기 분체는 활물질, 도전재, 및 바인더를 포함하며,
- [25] 50 MPa의 압력으로 가압했을 때의 비저항이 $700\ \Omega\cdot\text{cm}$ 이하인 전극용 분체가 제공된다.
- [26] 제2 구현예에 따르면, 제1 구현예에 따른 전극용 분체의 제조방법으로서, (a) 활물질, 도전재, 및 바인더를 포함하는 혼합물을 제조하는 단계; (b) 상기 바인더를 섬유화시키기 위해, 상기 혼합물을 70°C 내지 200°C 의 범위, 상압 이상의 압력 하에서 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조하는 단계; (c) 상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 분체를 얻는 단계;를 포함하는 전극용 분체의 제조방법이 제공된다.
- [27] 제3 구현예에 따르면, 제2 구현예에 있어서,
- [28] 상기 도전재는 활성카본, 흑연, 카본블랙, 및 카본나노튜브로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있다.
- [29] 제4 구현예에 따르면, 제2 구현예 또는 제3 구현예에 있어서,
- [30] 상기 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리올레핀, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다.
- [31] 제5 구현예에 따르면, 제2 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [32] 상기 단계(b)의 혼련은 10rpm 내지 100rpm의 속도로 1분 내지 30분동안 수행될 수 있다.
- [33] 제6 구현예에 따르면, 제2 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [34] 상기 단계(b)의 혼련은 전단율이 10/s 내지 500/s의 범위에서 1분 내지 30분동안 수행될 수 있다.
- [35] 제7 구현예에 따르면, 제2 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [36] 상기 단계(b)의 혼련은 90°C 내지 180°C 에서 수행될 수 있다.
- [37] 제8 구현예에 따르면, 제2 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [38] 상기 단계(b)의 혼련은 1atm 내지 60atm의 압력 하에서 수행될 수 있다.
- [39] 제9 구현예에 따르면, 제2 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [40] 상기 단계(c)의 분쇄는 500rpm 내지 20000rpm의 속도로 30초 내지 10분간 수행될 수 있다.
- [41] 제10 구현예에 따르면, 제2 구현예 내지 제9 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [42] 상기 (c) 상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 분체를 얻는 단계 이후에, 상기 분쇄된 전극용 분체를 분급하는 단계를 더 포함할 수 있다.

- [39] 본 발명의 일 측면에 따르면 하기 구현예의 건식 전극의 제조방법 이 제공된다.
- [40] 제11 구현예에 따르면,
- [41] 건식 전극의 제조방법으로서, (d) 제2 구현예 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예의 전극용 분체를 캘린더링(calendering)하여 합제 필름을 제조하는 단계; 및 (e) 상기 합제 필름을 집전체의 적어도 일면에 위치시키고 라미네이션하는 단계를 포함하는 건식 전극의 제조방법이 제공된다.
- [42] 제12 구현예에 따르면, 제11 구현예에 있어서,
- [43] 상기 합제 필름은 공극률이 20 내지 35%일 수 있다.
- [44] 제13 구현예에 따르면, 제11 구현예 또는 제12 구현예에 있어서,
- [45] 상기 건식 전극의 내굴곡성은 10 mm파이(Φ) 미만일 수 있다.
- [46] 제14 구현예에 따르면, 제11 구현예 내지 제13 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [47] 상기 합제 필름의 활물질 로딩량은 3mAh/cm² 내지 15mAh/cm²일 수 있다.
- [48] 제15 구현예에 따르면, 제11 구현예 내지 제14 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서, 상기 합제 필름과 집전체 간의 계면저항은 5 Ω ·cm² 이하일 수 있다.
- [49] 제16 구현예에 따르면, 제11 구현예 내지 제15 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [50] 상기 집전체 상에는 전도성 프라이머가 전체적, 또는 부분적으로 코팅되어 있을 수 있다.
- [51] 본 발명의 다른 측면에 따르면 하기 구현예의 건식 전극이 제공된다.
- [52] 제17 구현예에 따르면,
- [53] 제11 구현예 내지 제16 구현예 중 어느 한 구현예의 제조방법으로 제조된 건식 전극이 제공된다.
- [54] 제18 구현예에 따르면,
- [55] 전극 집전체; 및 상기 전극 집전체 상에 위치하고, 활물질, 도전재, 및 바인더를 포함하는 합제 필름;을 구비하고,
- [56] 10mm 파이(Φ) 미만의 내굴곡성을 갖는 건식 전극이 제공된다.
- [57] 제19 구현예에 따르면, 제18 구현예에 있어서,
- [58] 상기 건식 전극이 2 내지 8 mm 파이(Φ)의 내굴곡성을 가질 수 있다.
- [59] 제20 구현예에 따르면, 제18 구현예 또는 제19 구현예에 있어서,
- [60] 상기 건식 전극의 내굴곡성이 측정 표준 JIS K5600-5-1 방법에 따라 평가될 수 있다.
- [61] 제21 구현예에 따르면, 제18 구현예 내지 제20 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [62] 상기 건식 전극의 내굴곡성이,
- [63] 100mm × 50mm의 직사각형의 전극 샘플을 제조하는 단계;
- [64] 2,3,4,5,6,8,10,12,16,20,25,32mm의 직경을 각각 갖는 측정봉을 준비하고 이들 중 직경이 가장 큰 측정봉을 이용하여 상기 전극 샘플을 측정봉에 접촉시킨 뒤 상기

전극 샘플의 양쪽 끝을 들어올릴 때 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하는지 여부를 판단하는 단계; 및

- [65] 상기 전 단계에서 크랙이 발생하지 않으면 다음으로 직경이 큰 측정봉을 이용하여 전단계와 동일하게 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하는지 여부를 판단하는 단계를 반복하여 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하지 않는 측정봉의 최소 직경 값을 내굴곡성으로 결정하는 단계;를 거쳐서 평가될 수 있다.
- [66] 제22 구현예에 따르면, 제18 구현예 내지 제21 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [67] 상기 합제 필름의 공극률이 20 내지 35%일 수 있다.
- [68] 제23 구현예에 따르면, 제18 구현예 내지 제22 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [69] 상기 합제 필름의 활물질 로딩량은 3mAh/cm^2 내지 15mAh/cm^2 일 수 있다.
- [70] 제24 구현예에 따르면, 제18 구현예 내지 제23 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [71] 상기 합제 필름과 집전체 간의 계면저항은 $5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하일 수 있다.
- [72] 제25 구현예에 따르면, 제18 구현예 내지 제24 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [73] 상기 집전체 상에는 전도성 프라이머가 전체적, 또는 부분적으로 코팅되어 있을 수 있다.
- [74] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예의 이차전지가 제공된다.
- [75] 제26 구현예에 따르면,
- [76] 제17 구현예 내지 제25 구현예 중 어느 한 구현예에 따른 건식 전극을 포함하는 이차전지로서, 상기 건식 전극은 양극이며, 상기 양극, 음극, 및 분리막을 포함하는 전극조립체가 리튬 함유 비수계 전해질과 함께 전지케이스에 내장되어 있는 이차전지가 제공된다.
- [77] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예의 에너지 저장장치가 제공된다.
- [78] 제27 구현예에 따르면,
- [79] 제26 구현예의 이차전지를 단위전지로서 포함하는 에너지 저장장치가 제공된다.
- [80] 본 발명의 일 측면에 따르면, 하기 구현예의 건식 전극의 제조장치가 제공된다.
- [81] 제28 구현예에 따르면,
- [82] 건식 전극의 제조장치로서, 활물질, 도전제, 및 바인더를 포함하는 합제 원료 물질들을 혼합하는 블렌더; 상기 바인더를 섬유화시키기 위해, 상기 혼합물을 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조하는 니더; 상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 분체를 형성하는 분쇄기; 상기 전극용 분체를 합제 필름으로 형성하는 캘린더(calender); 및 상기 합제 필름을 집전체의 적어도 일면에 위치시키고 라미네이션하는 라미네이션 롤을 포함하는 건식 전극 제조장치가 제공된다.

- [83] 제28 구현에 따르면, 제28 구현에 있어서, 상기 니더는 70°C 내지 200°C의 범위, 상압 이상의 압력 조건으로 설정될 수 있다.

발명의 효과

- [84] 본 발명에 따르면, 고전단 믹싱 공정 대신, 고온 저전단 혼련 공정 후 분쇄하는 공정을 도입함으로써, 활물질의 미분화를 최소화하고, 바인더 섬유화를 최대화하고, 섬유화된 바인더의 절단을 최소화할 수 있다.
- [85] 또한, 이러한 전극용 분체를 사용하여 건식 전극을 제조함으로써, 건식 전극의 유연성을 확보할 수 있다.
- [86] 더 나아가, 고전단의 젯-밀링 공정을 통하지 않고, 혼련기를 통한 혼련, 및 분쇄단계를 거침으로 구성성분들의 뭉침으로 유로가 막히는 문제가 없어 대량 생산에도 유리하다.

도면의 간단한 설명

- [87] 도 1은 종래 이차전지용 건식 전극 제조방법의 순서도이다.
- [88] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 건식 전극 제조방법의 순서도이다.
- [89] 도 3은 본 발명의 실험예 1에 따른 실시예 1의 전극용 분체의 SEM 사진이다.
- [90] 도 4는 본 발명의 실험예 1에 따른 비교예 1의 전극용 분체의 SEM 사진이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [91] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [92] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [93] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [94] 또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [95]
- [96] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 이차전지용 건식 전극을 제조하기 위해 필름화가 가능한 전극용 분체로서,
- [97] 상기 분체는 활물질, 도전재, 및 바인더를 포함하며,
- [98] 50 MPa의 압력으로 가압했을 때의 비저항이 700 Ω·cm 이하인 전극용 분체가 제공된다.
- [99] 상기와 같은 특성을 가지기 위해서는, 전극용 분체 내에 활물질, 도전재, 및

바인더의 분산을 극대화해야 하고, 미분의 발생을 최소화해야 한다.

- [100] 본 발명에 따른 전극용 분체는, 이후 설명할 새로운 제조방법으로 제조되어, 미분의 발생을 최소화할 수 있으므로, 상기와 같이 비저항이 낮은 값을 가질 수 있고, 건식 전극의 제조를 위한 필름화가 용이하다.
- [101] 상기 범위를 벗어나, 높은 비저항을 가지면 이후 제조되는 합제 필름 및 건식 전극의 저항이 높아져 전지 성능을 저하시킬 수 있으므로, 바람직하지 않다.
- [102] 상기 비저항은, 바닥에 4 점 탐침이 내장되어 있는 지름 22mm의 세라믹 용기에 전극용 분체 2g을 넣고 2000kgf의 힘, 즉 대략 50MPa이 압력으로 가압한 후의 저항을 측정하고 가압된 전극용 분체의 두께를 곱하여 계산할 수 있다.
- [103] 한편, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 전극용 분체의 제조방법으로서, (a) 활물질, 도전제, 및 바인더를 포함하는 혼합물을 제조하는 과정; (b) 상기 바인더를 섬유화시키기 위해, 상기 혼합물을 70°C 내지 200°C의 범위, 상압 이상의 압력 하에서 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조하는 과정; 및 (c) 상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 분체를 얻는 과정;을 포함하는 전극용 분체의 제조방법이 제공된다.
- [104] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따르면, 상기 전극용 분체를 사용한 건식 전극의 제조방법으로서, (d) 상기 전극용 분체를 캘린더링(calendering)하여 합제 필름을 제조하는 과정; 및 (e) 상기 합제 필름을 집전체의 적어도 일면에 위치시키고 라미네이션하여 건식 전극을 제조하는 과정;을 포함하는 건식 전극의 제조방법이 제공된다.
- [105] 도 2에는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극용 분체의 제조방법을 포함하는 건식 전극 제조방법의 순서도가 모식적으로 도시되어 있다.
- [106] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따르면, 먼저 활물질, 도전제, 및 바인더를 포함하는 혼합물을 제조한다.
- [107] 이때, 상기 혼합물을 제조하기 위한 혼합은 상기 활물질, 도전제, 및 바인더가 균일하게 분포할 후 있도록 수행되는 것이며, 파우더 형태로 혼합되므로, 이들의 단순한 혼합을 가능하게 하는 것이라면 한정되지 아니하고, 다양한 방법에 의해 혼합될 수 있다. 다만, 본원이 용매를 사용하지 않는 건식 전극으로 제조되므로, 상기 혼합은 건식 혼합으로 수행될 수 있고, 블렌더 또는 수퍼믹서와 같은 기기에 상기 물질들을 투입하여 수행될 수 있다.
- [108] 또한, 상기 혼합은, 균일성을 확보하기 위해 혼합기에서 5000rpm 내지 20000rpm으로 30초 내지 20분, 상세하게는 10000rpm 내지 15000rpm으로 30초 내지 5분 동안 혼합하여 제조될 수 있다.
- [109] 이때, 상기 건식 전극은 양극일 수 있고, 활물질은, 양극 활물질일 수 있다.
- [110] 상기 양극 활물질은, 리튬 전이금속 산화물 또는 리튬 금속 철인산화물, 금속 산화물 형태라면 한정되지 아니하고, 예를 들어, 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 Li_{1+x}Mn_{2-x}O₄ (여기서, x는 0 ~ 0.33 임), LiMnO₃, LiMn₂O₃,

LiMnO₂ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li₂CuO₂); LiV₃O₈, LiFe₃O₄, V₂O₅, Cu₂V₂O₇ 등의 바나듐 산화물; 화학식 LiNi_{1-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 LiMn_{2-x}M_xO₂ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1임) 또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄; 리튬 금속 인산화물 LiMPO₄ (여기서, M은 M = Fe, CO, Ni, 또는 Mn임), 디설파이드 화합물; Fe₂(MoO₄)₃ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[111] 또는, 상기 건식 전극은 음극일 수 있고, 활물질은, 음극 활물질일 수 있다.

[112] 상기 음극 활물질은, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; Li_xFe₂O₃(0≤x≤1), Li_xWO₂(0≤x≤1), Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; 0<x≤1; 1≤y≤3; 1≤z≤8) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SiO, SiO/C, SiO₂ 등의 실리콘계 산화물; SnO, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄, 및 Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있다.

[113] 다만, 상기 건식 전극은, 상세하게는 양극일 수 있고, 따라서, 활물질은 상세하게는, 양극 활물질일 수 있으며, 더욱 상세하게는, 리튬 전이금속 산화물, 리튬 니켈-망간-코발트 산화물, 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 일부가 다른 전이금속으로 치환된 산화물, 리튬 철인산화물 등일 수 있다.

[114] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 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 분체 등의 금속 분체; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있으나, 상세하게는, 도전재의 균일한 혼합과, 전도성의 향상을 위해, 활성카본, 흑연, 카본블랙, 및 카본나노튜브로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 더욱 상세하게는, 활성카본을 포함할 수 있다.

[115] 상기 바인더는, 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리올레핀, 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있고, 상세하게는, 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함할 수 있으며, 더욱 상세하게는, 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)일 수 있다.

[116] 구체적으로, 상기 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)은, 전체 바인더 중량을 기준으로 60 중량% 이상으로 포함될 수 있다.

- [117] 한편, 이때, 상기 바인더에는 PEO(polyethylene oxide), PVdF(polyvinylidene fluoride) 및 PVdF-HFP(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) 등이 추가로 포함될 수 있음은 물론이다.
- [118] 상기 활물질, 도전제, 및 바인더의 혼합비는, 활물질 : 도전제 : 바인더가 중량비로 80 내지 98중량% : 0.5 내지 10 중량% : 0.5 내지 10중량%로 포함될 수 있고, 상세하게는, 85 내지 98중량% : 0.5 내지 5 중량% : 0.5 내지 10중량%로 포함될 수 있다.
- [119] 상기 범위를 벗어나, 바인더의 함량이 너무 많은 경우에는 바인더가 이후 혼련 공정에서 과도하게 섬유화되면서, 공정에 영향이 갈 수 있으며, 너무 적은 경우에는 충분한 섬유화가 이루어지지 못해, 혼합물 덩어리를 형성할 정도로 응집되지 못하거나 합제 필름이 제조되기 어렵거나 합제 필름의 물성이 저하되는 문제가 있을 수 있다.
- [120] 또한, 상기 범위를 벗어나, 도전제의 함량이 너무 많은 경우, 상대적으로 활물질의 함량이 감소해 용량 감소 문제가 발생하거나, 합제 필름의 물성이 저하될 수 있으며, 너무 적은 경우에는 충분한 전도성을 확보할 수 없는 바, 바람직하지 않다.
- [121] 한편, 경우에 따라서는, 상기 혼합물에 전극의 팽창을 억제하는 성분인 충전제가 추가로 투입될 수 있으며, 상기 충전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [122] 이와 같이 혼합물을 제조한 후에는, 이러한 혼합물에서 바인더를 섬유화시키기 위한 공정이 행해질 수 있다.
- [123] 이때, 종래에는 상기 바인더를 섬유화시키기 위해 젯-밀에서와 같은 고전단 믹싱이 수행되었는데, 상기 믹싱에 의해 활물질이 미분화되고, 형성된 섬유가 절단될 수 있는 문제 등이 발생하는 바, 본 출원에서는 고전단 믹싱이 아닌 저전단 혼련의 방법으로 상기 문제를 해소하였다.
- [124] 이때, 상기 혼련은 한정되지 아니하나, 예를 들어, 니더와 같은 반죽기를 통해 수행될 수 있다.
- [125] 이러한 혼련은 상기 바인더가 섬유화되면서 상기 활물질 및 도전제 분체들을 결합 또는 연결함으로써, 고품분 100%의 혼합물 덩어리를 형성하는 단계다.
- [126] 구체적으로, 상기 단계(b)의 혼련은 10rpm 내지 100rpm의 속도로 1분 내지 30분 동안 수행될 수 있고 상세하게는 25rpm 내지 50rpm의 속도로 3분 내지 7분 동안 수행될 수 있고, 이때, 전단율이 10/s 내지 500/s의 범위에서 1분 내지 30분동안 수행될 수 있다. 전단율은 더욱 상세하게는, 30/s 내지 100/s의 범위에서 수행될 수 있다.
- [127] 또한, 이러한 혼련 단계는, 고온 및 상압 이상의 압력 조건에서 수행될 수 있고, 더욱 상세하게는, 상압보다 높은 압력 조건에서 수행될 수 있다.

- [128] 더욱 구체적으로, 상기 혼련은 상기 혼합물을 70°C 내지 200°C 의 범위, 상세하게는, 90°C 내지 180°C, 또는 90°C 내지 150°C에서 수행될 수 있다.
- [129] 상기 범위를 벗어나, 낮은 온도에서 수행하는 경우, 혼련 시 바인더의 섬유화 및 혼련에 의한 덩어리화가 잘 이루어지지 않아, 캘린더링 시 필름화가 용이하게 이루어지지 않고, 너무 높은 온도에서 수행하는 경우에는, 바인더의 섬유화가 급격히 일어나고 이후 과한 전단력에 의해 이미 형성된 섬유가 절단될 수 있는 문제가 있는 바, 바람직하지 않다.
- [130] 또한, 상압 이상, 상세하게는 1atm 내지 60atm의 압력 하, 또는 1atm 내지 30atm의 압력 하, 또는 1atm 내지 10atm의 압력 하, 또는 1atm 내지 3atm의 압력 하, 또는 1.1atm 내지 3atm의 압력 하에서 수행될 수 있다.
- [131] 상기 범위를 벗어나, 너무 높은 압력에서 수행하는 경우에는 과한 전단력과 압력이 가해져 형성된 섬유가 절단되거나 혼합물 덩어리의 밀도가 너무 높아질 수 있는 문제가 있을 수 있으므로 바람직하지 않다.
- [132] 즉, 본원에 따르면, 고전단 믹싱 대신 고온 및 상압 이상의 압력 조건에서의 저전단 믹싱 공정을 수행할 때, 본 발명이 의도한 효과를 달성할 수 있다.
- [133] 이후, 본 발명에 따르면, 상기 혼련의 단계를 통해 제조된 혼합물 덩어리를 다시 분쇄하여 전극용 분체를 얻는 단계가 수행된다.
- [134] 구체적으로, 상기 혼련을 통해 제조된 혼합물 덩어리를 바로 캘린더화할 수도 있으나, 이 경우, 강한 압력과 고온에서 혼합물 덩어리를 눌러 얇은 필름 형태로 제조해야 할 수 있고, 이에 따라, 필름의 밀도가 너무 높아지거나 균일한 필름을 얻을 수 없는 문제가 발생할 수 있는 바, 본 발명에 따르면, 상기 제조된 혼합물 덩어리는 상기 분쇄 단계를 거친다.
- [135] 이때, 상기 분쇄는 한정되지 아니하나 블렌더로 수행되거나, 또는 커터밀이나 파인 임팩트밀과 같은 그라인더 등과 같은 기기로 수행될 수 있고, 상기 분쇄는 구체적으로, 500rpm 내지 20000rpm의 속도로 30초 내지 10분, 상세하게는 1000rpm 내지 10000rpm의 속도로 30초 내지 1분 동안 수행될 수 있다.
- [136] 상기 범위를 벗어나, 너무 낮은 rpm으로 수행되거나 짧게 수행되는 경우에는 충분한 분쇄가 이루어지지 않아 필름화하기에 부적절한 크기의 분체가 생길 수 있는 문제가 있고, 너무 높은 rpm으로 수행되거나 길게 수행하면, 혼합물 덩어리에서 미분이 많이 발생할 수 있는 바, 바람직하지 않다.
- [137] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (c) 상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 분체를 얻는 단계 이후에, 상기 분쇄된 전극용 분체를 분급하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 분급하는 단계에서는 상기 분쇄된 전극용 분체를 일정 크기 이하의 공극을 갖는 메쉬(mesh)를 이용하여 일정 크기 이상의 전극용 분체를 걸러서 수득할 수 있다.
- [138] 이와 같은 방법으로, 전극용 분체를 제조한다. 이후에는, 이러한 전극용 분체를 사용하여, 건식 전극을 제조한다.
- [139] 구체적으로, 상기와 같이 분쇄 단계까지 완료하여 제조된 전극용 분체를

캘린더링하여 합제 필름을 제조하는 단계를 거친다.

- [140] 이러한 캘린더링은, 상기 전극용 분체를 필름 형태로 가공하는 것으로, 예를 들어, 50 μm 내지 300 μm 의 평균 두께를 가지도록 필름 형태로 압연을 통해 제조하는 단계일 수 있다.
- [141] 이때, 상기 캘린더링은, 예를 들어, 대면하여 존재하는 롤에 의해 수행될 수 있고, 이때, 롤 온도는 50°C 내지 200°C일 수 있고, 롤의 회전 속도는 10rpm 내지 50rpm으로 수행될 수 있다.
- [142] 이와 같은 캘린더링 단계까지 진행하면 전극 합제의 역할을 수행하는 합제 필름이 제조될 수 있다. 이러한 합제 필름은 종래에서는 프리 스탠딩 필름이라 명명하기도 한다.
- [143] 이와 같이 제조되는, 합제 필름은 용매를 포함하지 않는 바, 유동성이 거의 없어 취급이 용이하고 소망하는 형태로 가공하여 다양한 형태의 전극 제조에 이용될 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 전극 합제를 전극 제조에 이용한다면, 용매 제거를 위한 건조 공정이 생략될 수 있으므로, 전극의 제조 공정성을 크게 개선할 수 있을 뿐 아니라, 기존의 건식 전극의 제조에 문제가 되었던 활물질의 미분이나 섬유화된 바인더의 끊김 등의 문제를 해소할 수 있다.
- [144] 또한, 본 발명에 따르면, 캘린더링 이후, 상기 합제 필름을 집전체의 적어도 일면에 형성시키는 라미네이션 단계가 수행된다.
- [145] 상기 라미네이션은, 상기 합제 필름을 집전체 상에 소정의 두께로 압연, 부착시키는 단계일 수 있다.
- [146] 상기 라미네이션 역시 라미네이션 롤에 의해 수행될 수 있고, 이때, 라미네이션 롤은 상온(25°C) 내지 200°C의 온도로 유지될 수 있다.
- [147] 이와 같이 라미네이션까지 수행된 건식 전극에서의 합제 필름의 공극률은 20 내지 35%, 또는 22 내지 30%, 또는 20 내지 28%, 또는 20 내지 26%, 또는 23.1 내지 27.4%, 또는 23.1 내지 24.8%, 또는 24.8 내지 27.4% 일 수 있다. 이러한 공극률은 어떠한 효과에 중점을 두는지 등에 따라 조금씩 변화될 수 있다.
- [148] 다만, 상기 범위내일 경우, 다양한 효과 측면에서 바람직하다. 상기 범위를 벗어나, 공극률이 너무 작은 경우에는, 전해액 함침이 어려워 수명 특성, 출력 특성 등에서 바람직하지 않고, 너무 큰 경우에는 동일 용량을 발현시키기 위한 부피가 증가하는 바, 부피 대비 에너지 밀도 측면에서 바람직하지 않다.
- [149] 상기 공극률은 전극의 부피와 무게에서 집전체의 부피와 무게를 제하여 합제 필름만의 겉보기 밀도를 측정하고, 각 구성성분의 실제 밀도와 조성을 기준으로 계산한 실제 밀도를 이용하여 하기와 같은 관계식에 의해 구할 수 있다.
- [150]
$$\text{공극률}(\%) = \{1 - (\text{겉보기 밀도} / \text{실제 밀도})\} \times 100$$
- [151] 또한, 상기와 같이 제조된 건식 전극의 내굴곡성은 10mm파이(Φ) 미만, 또는 8mm파이(Φ) 이하, 또는 5mm파이(Φ) 이하, 또는 2 내지 8mm파이(Φ), 또는 2 내지 5mm파이(Φ), 또는 2 내지 3mm파이(Φ)일 수 있다.
- [152] 즉, 상기에서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따라 제조된 건식 전극은, 섬유화된

바인더의 굽김이 덜하므로, 유연성을 향상시킬 수 있다.

- [153] 상기 내굴곡성은, 측정 표준 JIS K5600-5-1의 방법에 따라 평가될 수 있고, 구체적으로, 상기 제조된 건식 전극을 다양한 직경의 측정봉에 접촉시킨 뒤 양쪽 끝을 들어올림으로써 크랙의 발생 여부와 크랙이 발생하지 않는 최소 직경을 측정하여 얻을 수 있다.
- [154] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 건식 전극의 내굴곡성이,
- [155] 100mm × 50mm의 직사각형의 전극 샘플을 제조하는 단계;
- [156] 2,3,4,5,6,8,10,12,16,20,25,32mm의 직경을 각각 갖는 측정봉을 준비하고 이들 중 직경이 가장 큰 측정봉을 이용하여 상기 전극 샘플을 측정봉에 접촉시킨 뒤 상기 전극 샘플의 양쪽 끝을 들어올릴 때 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하는지 여부를 판단하는 단계; 및
- [157] 상기 전 단계에서 크랙이 발생하지 않으면 다음으로 직경이 큰 측정봉을 이용하여 전단계와 동일하게 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하는지 여부를 판단하는 단계를 반복하여 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하지 않는 측정봉의 최소 직경 값을 내굴곡성으로 결정하는 단계;를 거쳐서 평가될 수 있다.
- [158] 또한, 상기 합제 필름의 활물질 로딩량은 3mAh/cm² 내지 15mAh/cm²일 수 있고, 상세하게는 4mAh/cm² 내지 10mAh/cm², 또는 4mAh/cm² 내지 6mAh/cm², 또는 4mAh/cm² 내지 5mAh/cm² 또는 4.8mAh/cm² 내지 4.9mAh/cm² 일 수 있다.
- [159] 여기서, 상기 활물질의 로딩량은, 하기와 같은 방법으로 계산한 값이다.
- [160] 로딩량(mAh/cm²) = 활물질의 용량(mAh/g) × 합제 필름 내 활물질의 무게 함량비(wt%) × 합제 필름의 단위 면적당 무게(g/cm²)
- [161] 또한, 상기 합제 필름과 집전체 간의 계면저항은 5Ω·cm² 이하, 또는 4.3 Ω·cm² 이하, 또는 4Ω·cm² 이하, 또는 3Ω·cm² 이하, 또는 1.3 내지 4.3 Ω·cm², 또는 1.3 내지 1.8 Ω·cm², 또는 1.8 내지 4.3 Ω·cm² 일 수 있다.
- [162] 여기서, 상기 계면저항은 MP(Multi Probe) 저항 측정방법을 이용하여 전극에 100 μA의 전류를 인가하고 46개의 탐침 사이에서 측정되는 전위차로 합제 필름과 집전체 층 간의 저항 값을 계산하였다.
- [163] 상기 범위를 벗어나, 계면저항이 높은 경우에는 이후 제조되는 이차전지의 전지 성능을 저하시킬 수 있는 바, 바람직하지 않다.
- [164] 한편, 상기 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 또한 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [165] 더 나아가, 상기 집전체는 표면에서 저항을 낮추고 접착력을 향상시키기 위한

- 전도성 프라이머를 전체적으로 또는 부분적으로 코팅한 것이 사용될 수 있다.
- [166] 여기서, 상기 전도성 프라이머는 전도성 물질과 바인더를 포함할 수 있고, 상기 전도성 물질은 전도성을 띄는 물질이라면 한정되지 아니하나, 예를 들어, 탄소계 물질일 수 있다.
- [167] 상기 바인더는, 용제에 녹을 수 있는 불소계(PVDF 및 PVDF 공중합체 포함), 아크릴계 바인더 및 수계 바인더 등을 포함할 수 있다.
- [168] 본 발명의 또 하나의 일 실시예에 따르면, 상기 건식 전극의 제조방법으로 제조된 건식 전극이 제공된다.
- [169] 본 발명의 일 측면에 따르면, 전극 집전체; 및 상기 전극 집전체 상에 위치하고, 활물질, 도전제, 및 바인더를 포함하는 합제 필름;을 구비하고, 10mm 파이(Φ) 미만의 내굴곡성을 갖는 건식 전극이 제공된다.
- [170] 이때, 합제 필름과 집전체는 전술한 바와 같다.
- [171] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 건식 전극의 내굴곡성은 10mm파이(Φ) 미만, 또는 8mm파이(Φ) 이하, 또는 5mm파이(Φ) 이하, 또는 2 내지 8mm파이(Φ), 또는 2 내지 5mm파이(Φ), 또는 2 내지 3mm파이(Φ)일 수 있다.
- [172] 이때, 상기 건식 전극의 내굴곡성은 전술한 바와 같이 측정 표준 JIS K5600-5-1 방법에 따라 평가될 수 있다.
- [173] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 건식 전극의 내굴곡성은 100mm × 50mm의 직사각형의 전극 샘플을 제조하는 단계; 2,3,4,5,6,8,10,12,16,20,25,32mm의 직경을 각각 갖는 측정봉을 준비하고 이들 중 직경이 가장 큰 측정봉을 이용하여 상기 전극 샘플을 측정봉에 접촉시킨 뒤 상기 전극 샘플의 양쪽 끝을 들어올릴 때 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하는지 여부를 판단하는 단계; 및 상기 전 단계에서 크랙이 발생하지 않으면 다음으로 직경이 큰 측정봉을 이용하여 전단계와 동일하게 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하는지 여부를 판단하는 단계를 반복하여 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하지 않는 측정봉의 최소 직경 값을 내굴곡성으로 결정하는 단계;를 거쳐서 평가될 수 있다.
- [174] 예를 들어, 건식 전극의 샘플이 32mm의 직경을 갖는 측정봉부터 3 mm의 직경을 갖는 측정봉 까지를 이용해서 전극 샘플을 측정봉에 접촉시킨 뒤 상기 전극 샘플의 양쪽 끝을 들어올릴 때 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하지 않았으나, 2 mm의 직경을 갖는 측정봉으로 전극 샘플을 측정봉에 접촉시킨 뒤 상기 전극 샘플의 양쪽 끝을 들어올릴 때 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생한 경우에는 이때 이 건식 전극의 내굴곡성을 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하지 않는 측정봉의 최소 직경 값인 3 mm 파이(Φ) 결정한다.
- [175] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 합제 필름의 공극률이 20 내지 35%, 또는 22 내지 30%, 또는 20 내지 28%, 또는 20 내지 26%, 또는 23.1 내지 27.4%, 또는 23.1 내지 24.8%, 또는 24.8 내지 27.4% 일 수 있다. 상기 공극률의 평가 방법은

전술한 바와 같다.

- [176] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 합제 필름의 활물질 로딩량은 3mAh/cm^2 내지 15mAh/cm^2 일 수 있고, 상세하게는 4mAh/cm^2 내지 10mAh/cm^2 , 또는 4mAh/cm^2 내지 6mAh/cm^2 , 또는 4mAh/cm^2 내지 5mAh/cm^2 또는 4.8mAh/cm^2 내지 4.9mAh/cm^2 일 수 있다. 상기 활물질 로딩량의 평가 방법은 전술한 바와 같다.
- [177] 상기 합제 필름과 집전체 간의 계면저항은 $5\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하, 또는 $4.3\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하, 또는 $4\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하, 또는 $3\Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하, 또는 1.3 내지 $4.3\Omega\cdot\text{cm}^2$, 또는 1.3 내지 $1.8\Omega\cdot\text{cm}^2$, 또는 1.8 내지 $4.3\Omega\cdot\text{cm}^2$ 일 수 있다. 상기 계면저항의 평가 방법은 전술한 바와 같다.
- [178] 또한, 상기 건식 전극을 포함하는 이차전지로서, 상기 건식 전극은 양극이며, 상기 양극, 음극, 및 분리막을 포함하는 전극조립체가 리튬 함유 비수계 전해질과 함께 전지케이스에 내장되어 있는 이차전지, 및 이를 단위전지로서 포함하는 에너지 저장장치를 제공한다.
- [179] 이때, 상기 이차전지 및 에너지 저장장치의 구체적인 구조 등은 종래에 알려진 바와 같으므로, 본 명세서에는 설명을 생략한다.
- [180]
- [181] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 건식 전극의 제조장치로서, 활물질, 도전제, 및 바인더를 포함하는 합제 원료 물질들을 혼합하는 블렌더; 상기 혼합물을 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조하는 니더; 상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 분체를 형성하는 분쇄기; 상기 전극용 분체를 합제 필름으로 형성하는 캘린더(calender); 및 상기 합제 필름을 집전체의 적어도 일면에 위치시키고 라미네이션하는 라미네이션 롤을 포함하는 건식 전극 제조장치가 제공된다.
- [182] 상기 블렌더는 원료 물질들을 혼합하는 혼합기로서, 상기에서 설명한 바와 같이 5000rpm 내지 20000rpm 의 속도로 합제 원료 물질들을 혼합할 수 있다.
- [183] 상기 니더는, 본 발명에서 젯-밀링 대신 사용되는 바인더 섬유화 장치로서, 니더에서의 혼련을 통해 혼합물이 혼합물 덩어리로 수득될 수 있다.
- [184] 이때, 본 발명에 따른 결과를 수득하기 위한 니더는 70°C 내지 200°C 의 범위, 상압 이상의 압력 조건으로 설정될 수 있다. 상세하게는 90°C 내지 180°C , 또는 90°C 내지 150°C , 1atm 내지 60atm 의 압력 조건, 또는 1atm 내지 30atm 의 압력 조건, 또는 1atm 내지 10atm 의 압력 조건, 또는 1atm 내지 3atm 의 압력 조건, 또는 1.1atm 내지 3atm 의 압력 조건으로 설정될 수 있다.
- [185] 상기 분쇄기는, 이러한 혼합물 덩어리를 분쇄시켜, 전극용 분체를 형성하는 장치로서, 이 역시 블렌더를 사용할 수 있으며, 또는 커터밀이나 파인 임팩트밀과 같은 그라인더 등을 사용할 수 있다.
- [186] 상기 캘린더는, 상기 전극용 분체를 필름 형태로 성형하는 장치로서, 예를 들어, 대면하는 한 쌍의 롤러일 수 있고, 이들의 간격으로부터 필름의 두께를 조절할 수 있다.

- [187] 상기 라미네이션 롤은, 상기 캘린더에 의해 성형되는 합제 필름을 집전체의 적어도 일면에 부착, 압연시키는 역할을 수행한다.
- [188] 즉, 본 발명에 따른 건식 전극의 제조장치는, 젯-밀링 기기를 포함하지 않고, 니더와 분쇄기를 포함하는 데에 특징이 있다.
- [189] 상기 블렌더, 니더, 캘린더, 라미네이션 롤의 구체적인 구조 등은 종래 알려져 있는 바, 본 명세서에서는 구체적인 설명을 생략한다.
- [190]
- [191] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 이해하기 위해 본 발명에 따른 실시예, 비교예, 및 실험예를 바탕으로 상세히 설명한다.
- [192]
- [193] <실시예 1>
- [194] 양극 활물질로 LiMnO_2 94g, 도전제로 활성카본 0.5g, 및 카본블랙 3g, 바인더로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 2.5g을 블렌더에 투입하고 15000rpm에서 1분동안 믹싱하여 혼합물을 제조하였다. 니더의 온도를 90°C로 안정화시키고, 상기 혼합물을 니더에 넣은 다음 압력 1.1atm 하에서 50rpm의 속도로 5분동안 작동하여 혼합물 덩어리를 수득하였다.
- [195] 상기 혼합물 덩어리를 블렌더에 투입하고 10000rpm에서 1분동안 분쇄하여 전극용 분체를 수득하였다.
- [196]
- [197] <비교예 1>
- [198] 상기 실시예 1에서 니더를 통한 혼련, 및 분쇄 단계를 거치지 않고, 혼합물을 바로 젯-밀링 공정(피딩 압력 50psi, 그라인딩 압력 45psi)을 통하여 전극용 분체를 수득하였다.
- [199]
- [200] <실험예 1>
- [201] 상기 실시예 1에서 제조된 전극용 분체와 비교예 1에서 제조된 전극용 분체의 SEM 사진을 하기 도 3 내지 4에 도시하였다.
- [202] 도 3 및 4를 참조하면, 활물질이 미분화 된 정도를 확인할 수 있다.
- [203] 비교예 1의 건식 전극에서 훨씬 많은 미분화가 이루어짐을 확인할 수 있다.
- [204]
- [205] <실시예 2>
- [206] 상기 실시예 1에서 니더의 온도를 150°C로 한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 전극용 분체를 수득하였다.
- [207]
- [208] <실시예 3>
- [209] 상기 실시예 1에서 도전재로서 카본블랙만 3.5g 사용하고, 니더의 온도를 150°C로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 전극용 분체를 수득하였다.

[210]

[211] <비교예 2>

[212] 상기 실시예 1에서 니더의 온도를 25°C로 한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 전극용 분체를 수득하였다.

[213]

[214] <비교예 3>

[215] 상기 실시예 1에서 니더의 온도를 60°C로 한 것을 제외하고는 동일한 방법으로 전극용 분체를 수득하였다.

[216]

[217] <실험예 2>

[218] 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 3에서 제조된 전극용 분체를 바탕으로, 가압 비저항을 하기와 같은 방법으로, 측정하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[219] -전극용 분체의 가압 비저항: 바닥에 4 점 탐침이 내장되어 있는 지름 22mm의 세라믹 용기에 전극용 분체 2g을 넣고 2,000kgf의 힘, 즉 대략 50MPa의 압력을 가한 후의 저항을 측정하고 가압된 전극용 분체의 두께를 곱하여 분체 비저항을 계산하였다.

[220] 이후, 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 3에서 제조된 전극용 분체를, 하기와 같은 활물질 로딩량 조건으로 랩 캘린더(롤직경: 88mm, 롤 온도: 85°C, 20rpm)에 투입하여 합제 필름을 제조하였다. 상기 합제 필름을 전도성 프라이머 층으로서 카본블랙 : 아크릴계 바인더가 중량비로 5 : 6으로 혼합된 프라이머층이 코팅된 알루미늄 호일(19 μ m)의 한 면에 위치시키고 120°C로 유지되는 라미네이션 롤을 통해 라미네이션하여 전극을 제조하였다.

[221] 이때, 목표 공극률은 23 내지 30%로 하여 상기 범위 내로 들어오도록 합제 필름의 초기 밀도와 두께를 바탕으로 라미네이션 롤의 갭을 조절하였다.

[222] 상기 제조된 전극들을 바탕으로 하기와 같은 파라미터들을 측정하였다. 한편, 비교예 2 및 3은 캘린더를 통한 합제 필름의 제조 가능성을 평가하였다. 그 측정방법을 하기에 설명하였고, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[223] -공극률: 전극의 부피와 무게에서 집전체의 부피와 무게를 제하여 합제 필름만의 겉보기 밀도를 측정하고, 각 구성성분의 실제 밀도와 조성을 기준으로 계산한 실제 밀도를 이용하여 하기와 같은 관계식에 의해 각 전극의 실제 공극률을 구하였다.

[224] $\text{공극률}(\%) = \{1 - (\text{겉보기 밀도} / \text{실제 밀도})\} \times 100$

[225] -내굴곡성: 측정 표준 JIS K5600-5-1 방법에 따라, 각 전극을 다양한 직경의 측정봉에 접촉시킨 뒤 양쪽 끝을 들어올림으로써 크랙의 발생 여부와 크랙이 발생하지 않는 최소 직경을 측정하였다.

[226] 구체적으로, 내굴곡성의 평가는, 100mm × 50mm의 직사각형의 전극 샘플을 제조하고; 2,3,4,5,6,8,10,12,16,20,25,32mm의 직경을 각각 갖는 측정봉을

준비하고 이들 중 직경이 가장 큰 측정봉을 이용하여 상기 전극 샘플을 측정봉에 접촉시킨 뒤 상기 전극 샘플의 양쪽 끝을 들어올릴 때 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하는지 여부를 판단하고; 이때, 상기 전 단계에서 크랙이 발생하지 않으면 다음으로 직경이 큰 측정봉을 이용하여 전단계와 동일하게 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하는지 여부를 판단하는 단계를 반복하여 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하지 않는 측정봉의 최소 직경 값을 내굴곡성으로 결정하는 단계;를 거쳐서 실시되었다.

[227] 예를 들어, 건식 전극의 샘플이 32mm의 직경을 갖는 측정봉부터 3 mm의 직경을 갖는 측정봉 까지를 이용해서 전극 샘플을 측정봉에 접촉시킨 뒤 상기 전극 샘플의 양쪽 끝을 들어올릴 때 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하지 않았으나, 2 mm의 직경을 갖는 측정봉으로 전극 샘플을 측정봉에 접촉시킨 뒤 상기 전극 샘플의 양쪽 끝을 들어올릴 때 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생한 경우에는 이때 이 건식 전극의 내굴곡성을 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하지 않는 측정봉의 최소 직경 값인 3 mm 파이(Φ)로 결정하였다.

[228] -합제 필름과 집전체 간의 계면저항: MP(Multi Probe) 저항 측정방법을 이용하여 전극에 100 μ A의 전류를 인가하고 46개의 탐침 사이에서 측정되는 전위차로 합제 필름과 집전체 층 간의 저항 값을 계산하였다.

[229] [표1]

	카본재료 (활성카본: 카본블랙)	니더 온도 (°C)	분체 비저항 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	필름 화 여부	로딩량 (mAh/c m^2)	공극률 (%)	전극 계면 저항 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	내굴곡성 (Φ)
실시예 1	0.5:3(중량)	90	334	O	4.8	24.8	1.3	2
실시예 2	0.5:3(중량)	150	662	O	4.9	27.4	4.3	2
실시예 3	0:3.5(중량)	150	459	O	4.8	23.1	1.8	3
비교예 1	0.5:3(중량)	-	780	O	4.8	24.7	5.6	10
비교예 2	0.5:3(중량)	25	250	X	-	-	-	-
비교예 3	0.5:3(중량)	60	345	X	-	-	-	-

- [230] 상기 표 1을 참조하면, 본 발명에 따라 제조된 건식 전극은 내굴곡성이 3mm Φ 이하인 것을 확인할 수 있다. 그러나, 종래 방법을 제조된 건식 전극은 10mm Φ 이며, 니더 온도가 낮은 경우, 상기 캘린더링 조건에서 필름화가 용이하게 이루어지지 않아 전극 제조 공정에 적합하지 않은 것을 확인할 수 있다.<실험예 3>
- [231] 구리 호일 상에 70 μm 의 두께로 리튬 금속을 증착하여 음극을 제조하였다.
- [232] 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1에서 제조된 건식 전극과 상기 음극 사이에 폴리 에틸렌막(Celgard, 두께: 20 μm)을 사용하여 전극 조립체를 제조하였다.
- [233] 상기 전극 조립체를 전지 케이스에 내장한 후, 에틸렌 카보네이트, 디메틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트가 1: 2: 1(부피비)로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1M로 녹아 있는 액체 전해액을 사용하여, 주액, 밀봉함으로써 이차전지를 제조하였다.
- [234] 상기 이차전지를 0.1C로 4.3V까지 CC-CV 충전 후 0.1C로 3.0 V까지 방전하여, 이들의 용량과 효율을 계산하였고, 그 결과를 하기 표 2에 나타내었다.
- [235] [표2]

	충전용량(mAh/g)	방전용량(mAh/g)	효율(%)
실시예 1	103.2	104.8	98.50
실시예 2	103.6	105.1	98.53
실시예 3	105.0	106.4	98.65
비교예 1	103.8	105.4	98.47

- [236] 상기 표 2를 참조하면, 본 발명에 따른 방법으로 제조하여도, 기존의 방법으로 제조한 경우와 유사, 또는 더 나은 충방전 효율을 가짐을 확인할 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 이차전지용 건식 전극을 제조하기 위해 필름화가 가능한 전극용 분체로서,
상기 분체는 활물질, 도전재, 및 바인더를 포함하며,
50 MPa의 압력으로 가압했을 때의 비저항이 $700\ \Omega\cdot\text{cm}$ 이하인 전극용 분체.
- [청구항 2] 제1항에 따른 전극용 분체의 제조방법으로서,
(a) 활물질, 도전재, 및 바인더를 포함하는 혼합물을 제조하는 과정;
(b) 상기 바인더를 섬유화시키기 위해, 상기 혼합물을 70°C 내지 200°C 의 범위, 상압 이상의 압력 하에서 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조하는 과정;
및
(c) 상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 분체를 얻는 과정;
을 포함하는 전극용 분체의 제조방법.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 도전재는 활성카본, 흑연, 카본블랙, 및 카본나노튜브로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극용 분체의 제조방법.
- [청구항 4] 제2항에 있어서,
상기 바인더는 폴리테트라 플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE), 폴리올레핀, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극용 분체의 제조방법.
- [청구항 5] 제2항에 있어서,
상기 과정(b)의 혼련은 10rpm 내지 100rpm의 속도로 1분 내지 30분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 전극용 분체의 제조방법.
- [청구항 6] 제2항에 있어서,
상기 과정(b)의 혼련은 전단율이 10/s 내지 500/s의 범위에서 1분 내지 30분동안 수행되는 것을 특징으로 하는 전극용 분체의 제조방법.
- [청구항 7] 제2항에 있어서,
상기 과정(b)의 혼련은 90°C 내지 180°C 에서 수행되는 것을 특징으로 하는 전극용 분체의 제조방법.
- [청구항 8] 제2항에 있어서,
상기 과정(b)의 혼련은 1atm 내지 60atm의 압력 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 전극용 분체의 제조방법.
- [청구항 9] 제2항에 있어서,
상기 과정(c)의 분쇄는 500rpm 내지 20000rpm의 속도로 30초 내지 10분간 수행되는 것을 특징으로 하는 전극용 분체의 제조방법.
- [청구항 10] 제2항에 있어서,

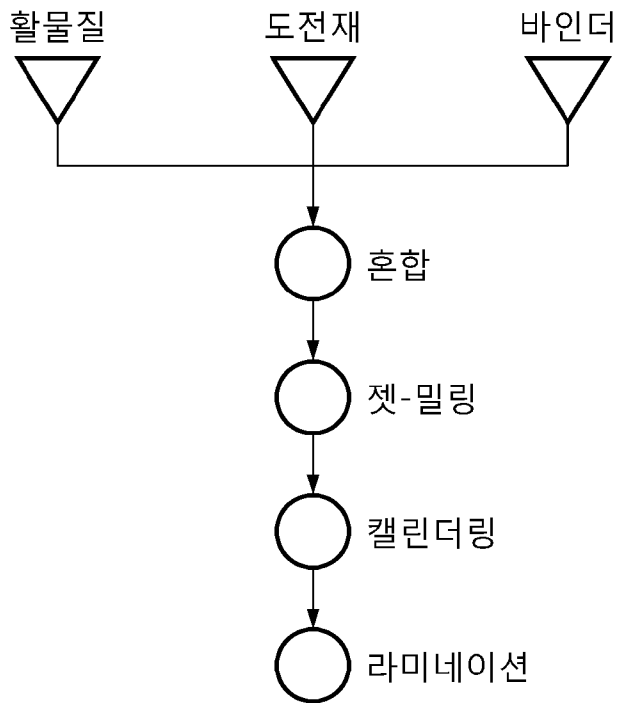
상기 (c) 상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 분체를 얻는 단계 이후에, 상기 분쇄된 전극용 분체를 분급하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극용 분체의 제조방법.

- [청구항 11] 건식 전극의 제조방법으로서,
 (d) 제2항에 따른 전극용 분체를 캘린더링(calendering)하여 합제 필름을 제조하는 과정; 및
 (e) 상기 합제 필름을 집전체의 적어도 일면에 위치시키고 라미네이션하여 건식 전극을 제조하는 과정;
 을 포함하는 건식 전극의 제조방법.
- [청구항 12] 제11항에 있어서,
 상기 합제 필름은 공극률이 20 내지 35%인 것을 특징으로 하는 건식 전극의 제조방법.
- [청구항 13] 제11항에 있어서,
 상기 건식 전극의 내굴곡성은 10mm파이(Φ) 미만인 것을 특징으로 하는 건식 전극의 제조방법.
- [청구항 14] 제11항에 있어서,
 상기 합제 필름의 활물질 로딩량은 3mAh/cm² 내지 15mAh/cm²인 것을 특징으로 하는 건식 전극의 제조방법.
- [청구항 15] 제11항에 있어서,
 상기 합제 필름과 집전체 간의 계면저항은 5 Ω ·cm² 이하인 것을 특징으로 하는 건식 전극의 제조방법.
- [청구항 16] 제11항에 있어서,
 상기 집전체 상에는 전도성 프라이머가 전체적 또는 부분적으로 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 건식 전극의 제조방법.
- [청구항 17] 제11항에 따른 제조방법으로 제조된 건식 전극.
- [청구항 18] 전극 집전체; 및 상기 전극 집전체 상에 위치하고, 활물질, 도전제, 및 바인더를 포함하는 합제 필름;을 구비하고,
 10mm 파이(Φ) 미만의 내굴곡성을 갖는 건식 전극.
- [청구항 19] 제18항에 있어서,
 상기 건식 전극이 2 내지 8 mm 파이(Φ)의 내굴곡성을 갖는 것을 특징으로 하는 건식 전극.
- [청구항 20] 제18항에 있어서,
 상기 건식 전극의 내굴곡성이 측정 표준 JIS K5600-5-1 방법에 따라 평가되는 것을 특징으로 하는 건식 전극.
- [청구항 21] 제20항에 있어서,
 상기 건식 전극의 내굴곡성이,
 100mm × 50mm의 직사각형의 전극 샘플을 제조하는 단계;
 2,3,4,5,6,8,10,12,16,20,25,32mm의 직경을 각각 갖는 측정봉을 준비하고

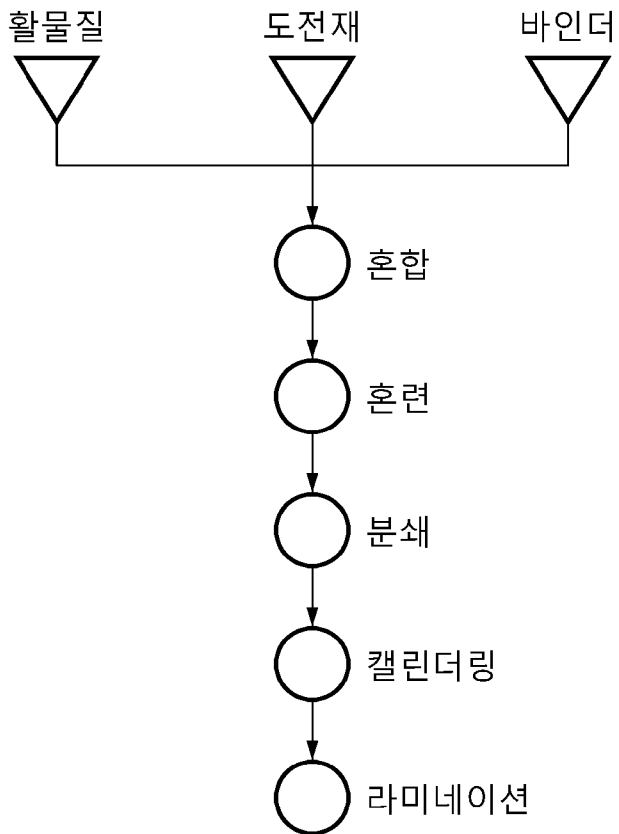
이들 중 직경이 가장 큰 측정봉을 이용하여 상기 전극 샘플을 측정봉에 접촉시킨 뒤 상기 전극 샘플의 양쪽 끝을 들어올릴 때 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하는지 여부를 판단하는 단계; 및
상기 전 단계에서 크랙이 발생하지 않으면 다음으로 직경이 큰 측정봉을 이용하여 전단계와 동일하게 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하는지 여부를 판단하는 단계를 반복하여 상기 전극 샘플의 합제 필름의 크랙이 발생하지 않는 측정봉의 최소 직경 값을 내굴곡성으로 결정하는 단계;를 거쳐서 평가되는 것을 특징으로 하는 건식 전극.

- [청구항 22] 제18항에 있어서,
상기 합제 필름의 공극률이 20 내지 35%인 것을 특징으로 하는 건식 전극.
- [청구항 23] 제18항에 있어서,
상기 합제 필름의 활물질 로딩량이 3 내지 15 mAh/cm²인 것을 특징으로 하는 건식 전극.
- [청구항 24] 제18항에 있어서,
상기 합제 필름과 집전체 간의 계면저항이 5 Ω·cm² 이하인 것을 특징으로 하는 건식 전극.
- [청구항 25] 제18항에 있어서,
상기 집전체 상에는 전도성 프라이머가 전체적 또는 부분적으로 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 건식 전극.
- [청구항 26] 제17항 내지 제25항 중 어느 한 항에 따른 건식 전극을 포함하는 이차전지로서,
상기 건식 전극은 양극이며, 상기 양극, 음극, 및 분리막을 포함하는 전극조립체가 리튬 함유 비수계 전해질과 함께 전지케이스에 내장되어 있는 이차전지.
- [청구항 27] 제26항에 따른 이차전지를 단위전지로서 포함하는 에너지 저장장치.
- [청구항 28] 건식 전극의 제조장치로서,
활물질, 도전제, 및 바인더를 포함하는 합제 원료 물질들을 혼합하는 블렌더;
상기 바인더를 섬유화시키기 위해, 상기 혼합물을 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조하는 니더;
상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 분체를 형성하는 분쇄기;
상기 전극용 분체를 합제필름으로 형성하는 캘린더(calender); 및
상기 합제필름을 집전체의 적어도 일면에 위치시키고 라미네이션하는 라미네이션 롤;
을 포함하는 건식 전극 제조장치.
- [청구항 29] 제28항에 있어서,
상기 니더는 70°C 내지 200°C의 범위, 상압 이상의 압력 조건으로 설정되는 것을 특징으로 하는 건식 전극 제조장치.

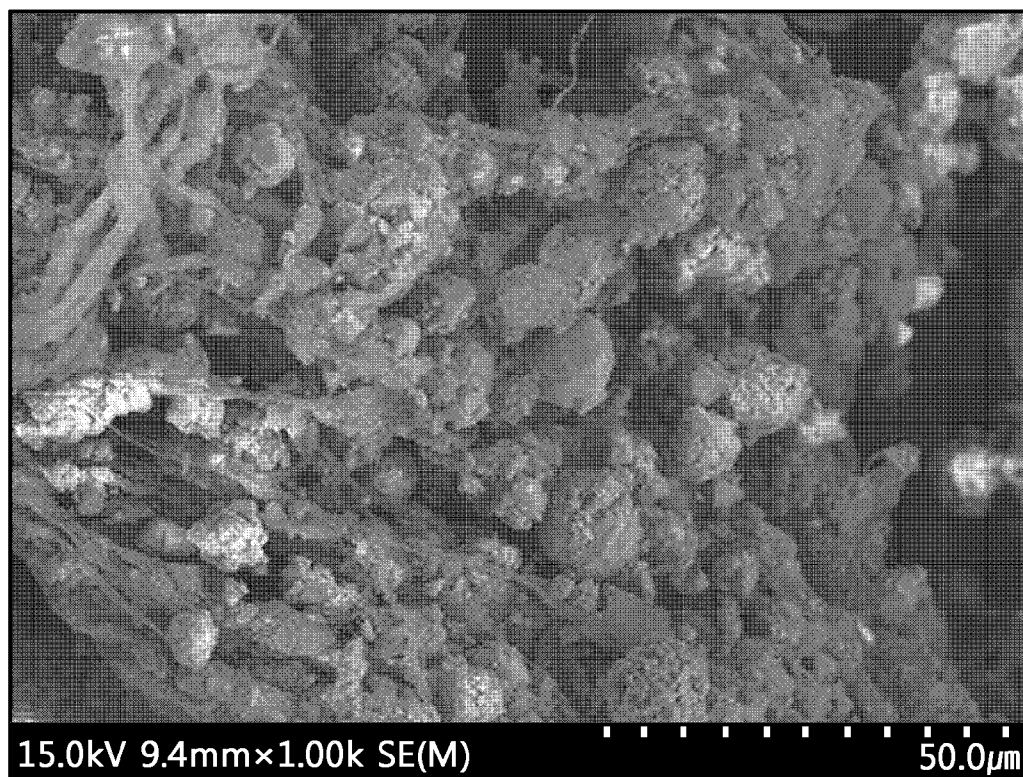
[도1]



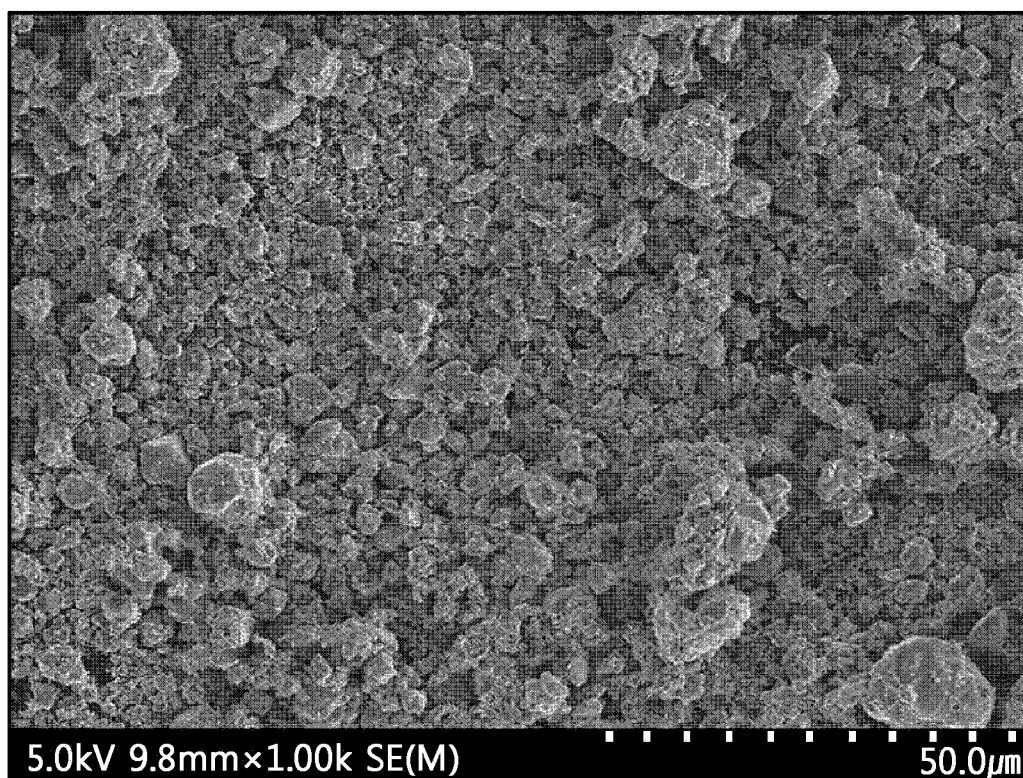
[도2]



[도3]



[도4]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2021/014864

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/04(2006.01)i; **H01M 4/62**(2006.01)i; **H01M 4/66**(2006.01)i; **H01M 4/139**(2010.01)i; **H01M 4/13**(2010.01)i;
H01M 10/052(2010.01)i; **H01M 4/02**(2006.01)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 4/04(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/139(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: 이차전지(secondary battery), 건식 전극(dry electrode), 활물질(active material), 도전재(conductive material), 바인더(binder), 분체(powder), 니더(kneader), 캘린더(calender)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2019-0035579 A (LG CHEM, LTD.) 03 April 2019 (2019-04-03) See claims 1-13; and paragraphs [0002]-[0108].	1-29
Y	JP 2007-026984 A (DAIDO METAL CO., LTD.) 01 February 2007 (2007-02-01) See paragraphs [0013]-[0021].	1-29
A	KR 10-2004-0007445 A (3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY) 24 January 2004 (2004-01-24) See entire document.	1-29
A	KR 10-2019-0038163 A (LG CHEM, LTD.) 08 April 2019 (2019-04-08) See entire document.	1-29
A	KR 10-2019-0124038 A (LG CHEM, LTD.) 04 November 2019 (2019-11-04) See entire document.	1-29



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

03 February 2022

Date of mailing of the international search report

03 February 2022

Name and mailing address of the ISA/KR

**Korean Intellectual Property Office
 Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, 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/KR2021/014864

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
KR	10-2019-0035579	A	03 April 2019	CN	110476282	A	19 November 2019
				EP	3595052	A2	15 January 2020
				EP	3595052	A4	24 June 2020
				EP	3595052	B1	21 July 2021
				US	2020-0321599	A1	08 October 2020
				WO	2019-059724	A2	28 March 2019
				WO	2019-059724	A3	09 May 2019
JP	2007-026984	A	01 February 2007	JP	4931383	B2	16 May 2012
				US	2007-0020514	A1	25 January 2007
KR	10-2004-0007445	A	24 January 2004	EP	1360732	A1	12 November 2003
				EP	1360732	B1	22 August 2007
				JP	2004-521453	A	15 July 2004
				JP	4855638	B2	18 January 2012
				KR	10-0763062	B1	04 October 2007
				US	2002-0136948	A1	26 September 2002
				US	6589299	B2	08 July 2003
				WO	02-065563	A1	22 August 2002
				WO	02-065563	A8	06 November 2003
KR	10-2019-0038163	A	08 April 2019	CN	110692150	A	14 January 2020
				EP	3598537	A2	22 January 2020
				EP	3598537	A4	10 June 2020
				KR	10-2261501	B1	07 June 2021
				US	2020-0168895	A1	28 May 2020
				WO	2019-066497	A2	04 April 2019
				WO	2019-066497	A3	23 May 2019
KR	10-2019-0124038	A	04 November 2019	None			

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/04(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/66(2006.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 4/02(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/04(2006.01); H01M 10/052(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/13(2010.01); H01M 4/139(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: 이차전지(secondary battery), 건식 전극(dry electrode), 활물질(active material), 도전재(conductive material), 바인더(binder), 분체(powder), 니더(kneader), 캘린더(calender)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2019-0035579 A (주식회사 엔지화학) 2019.04.03 청구항 1-13; 단락 [0002]-[0108]	1-29
Y	JP 2007-026984 A (DAIDO METAL CO., LTD.) 2007.02.01 단락 [0013]-[0021]	1-29
A	KR 10-2004-0007445 A (쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니) 2004.01.24 전문	1-29
A	KR 10-2019-0038163 A (주식회사 엔지화학) 2019.04.08 전문	1-29
A	KR 10-2019-0124038 A (주식회사 엔지화학) 2019.11.04 전문	1-29
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 “T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 “X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. “Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. “&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2022년02월03일(03.02.2022)		국제조사보고서 발송일 2022년02월03일(03.02.2022)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 허주형 전화번호 +82-42-481-5373

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0035579 A	2019/04/03	CN 110476282 A	2019/11/19
		EP 3595052 A2	2020/01/15
		EP 3595052 A4	2020/06/24
		EP 3595052 B1	2021/07/21
		US 2020-0321599 A1	2020/10/08
		WO 2019-059724 A2	2019/03/28
		WO 2019-059724 A3	2019/05/09
JP 2007-026984 A	2007/02/01	JP 4931383 B2	2012/05/16
		US 2007-0020514 A1	2007/01/25
KR 10-2004-0007445 A	2004/01/24	EP 1360732 A1	2003/11/12
		EP 1360732 B1	2007/08/22
		JP 2004-521453 A	2004/07/15
		JP 4855638 B2	2012/01/18
		KR 10-0763062 B1	2007/10/04
		US 2002-0136948 A1	2002/09/26
		US 6589299 B2	2003/07/08
		WO 02-065563 A1	2002/08/22
		WO 02-065563 A8	2003/11/06
KR 10-2019-0038163 A	2019/04/08	CN 110692150 A	2020/01/14
		EP 3598537 A2	2020/01/22
		EP 3598537 A4	2020/06/10
		KR 10-2261501 B1	2021/06/07
		US 2020-0168895 A1	2020/05/28
		WO 2019-066497 A2	2019/04/04
		WO 2019-066497 A3	2019/05/23
KR 10-2019-0124038 A	2019/11/04	없음	