



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0080295
(43) 공개일자 2022년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/70 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/70 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0169253
(22) 출원일자 2020년12월07일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스케이온 주식회사
서울특별시 종로구 종로 51 (종로2가, 종로타워빌딩)

(72) 발명자
이동훈
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
김재연

대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션
임효성
대전광역시 유성구 엑스포로 325 SK이노베이션

(74) 대리인
특허법인 플러스

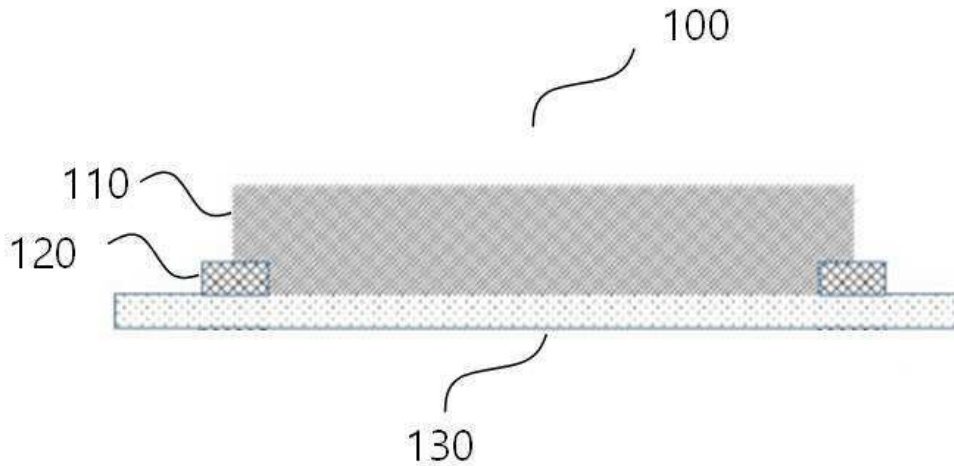
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **고에너지 밀도의 이차전지용 전극 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 이차전지용 전극 및 이차전지용 전극의 제조방법에 관한 것으로, 이차전지용 전극은 집전체; 및 상기 집전체 상에 위치하는 전극 활물질층;을 포함하며, 상기 집전체는 적어도 일면에 전극 활물질층이 형성된 유지부 및 상기 집전체에서 상기 활물질층이 형성되지 않은 무지부를 포함하고, 상기 유지부의 적어도 일부와 상기 무지부의 적어도 일부를 포함하는 경계부 및 상기 경계부 이외 영역의 집전체 두께가 서로 상이한 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0404 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

집전체; 및 상기 집전체 상에 위치하는 전극 활물질층;을 포함하며,

상기 집전체는 적어도 일면에 전극 활물질층이 형성된 유지부 및 상기 집전체에서 상기 활물질층이 형성되지 않은 무지부를 포함하고,

상기 유지부의 적어도 일부와 상기 무지부의 적어도 일부를 포함하는 경계부 및 상기 경계부 이외 영역의 집전체 두께가 서로 상이한 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 경계부의 집전체 두께가 경계부 이외 영역의 집전체 두께보다 두꺼운 것인 이차전지용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 집전체는 하기 관계식 1을 만족하는 것인 이차전지용 전극:

[관계식 1]

$$0.3 \leq a/b \leq 2.0$$

상기 관계식 1에서, a는 상기 유지부와 무지부의 경계부 및 경계부 이외 영역 집전체 두께의 차이이며, b는 상기 경계부 이외 영역의 집전체의 두께이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 집전체는 하기 관계식 2를 만족하는 것인 이차전지용 전극:

[관계식 2]

$$3 \text{ mm} \leq c \leq 30 \text{ mm}$$

상기 관계식 2에서, c는 상기 유지부와 무지부의 경계부에서의 집전체 폭이다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 경계부의 집전체는 금속박 상에 형성된 전도층을 포함하는 것인 이차전지용 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 경계부와 상기 경계부 이외 영역의 집전체 상에 형성된 각 전극 활물질층의 높이 차이가 5% 미만인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 경계부에서의 유지부 및 무지부의 연신율 차이는 3% 이내인 것인 이차전지용 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 전극의 밀도는 3.3 g/cc 이상인 것인 이차전지용 전극.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 전극 활물질의 로딩량은 16 mg/cm² 이상인 것인 이차전지용 전극.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 전극은 양극이며, 상기 이차전지는 리튬 이차전지인 이차전지용 전극.

청구항 11

- a) 유지부의 적어도 일부와 무지부의 적어도 일부를 포함하는 경계부; 및 상기 경계부 이외 영역의 두께가 서로 상이한 집전체를 준비하는 단계;
- b) 상기 집전체의 유지부 상에 전극 활물질을 함유하는 슬러리를 도포 및 건조하여 전극 활물질층을 형성하는 단계; 및
- c) 상기 전극 활물질층이 형성된 집전체를 압연하는 단계;를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 a) 단계는 상기 경계부에 대응하는 금속막 상에 전도층을 형성하는 것인 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 전도층: 금속막의 두께 비는 1: 0.5 내지 1: 3인 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 14

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 전극; 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고에너지 밀도의 이차전지용 전극 및 상기 전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 들어 휴대용 전화기 및 노트북 컴퓨터와 같은 휴대용 전자 기기의 사용이 증가하고 있으며, 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차에 대한 연구 개발이 진행됨에 따라, 더 작고, 더 가볍고, 더 오래가는 이차전지가 요구되고 있다. 특히 소형화 및 경량화 목적을 위해, 고에너지 밀도의 이차전지를 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0003] 고에너지 밀도를 달성하기 위해서는 고밀도 전극의 사용이 필수지만, 상기 고밀도 전극을 압연하는 과정에서 파단되는 현상이 발생하여 생산성 및 수율을 감소시키는 문제점이 있다. 뿐만 아니라, 상기 고밀도 전극을 이용한 이차전지 조립공정의 권취(winding) 과정에서도 전극의 파단문제가 발생하게 된다.

- [0004] 구체적으로, 상술한 파단은 집전체 상에 전극 활물질층이 형성된 유지부 및 전극 활물질층이 형성되지 않은 무지부의 경계에서 주로 발생하게 된다. 상기 문제점은 특히 고밀도 전극의 압연과정 및 상기 고밀도 전극을 이용하여 이차전지를 조립하기 위한 권취과정에서 저밀도 전극 대비 훨씬 심각하게 발생하게 된다.
- [0005] 최근에는 이차전지의 고에너지 밀도를 위해, 전극에 사용되는 집전체의 두께를 얇게 하여 부피당 에너지 밀도를 극대화하는 방향으로 연구가 진행되고 있으나, 이 경우, 상술한 문제점들이 더욱 심각하게 발생하게 된다.
- [0006] 따라서, 고에너지 밀도를 달성할 수 있으면서도, 동시에 이차전지 제조과정 중 파단 등 문제가 발생하지 않는 고에너지 밀도의 이차전지용 전극의 개발이 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 고에너지 밀도를 나타내는 동시에, 전극의 압연 및 권취 과정에서 파단이 발생하지 않는 이차전지용 전극 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 본 발명은
- [0009] 집전체; 및 상기 집전체 상에 위치하는 전극 활물질층;을 포함하며,
- [0010] 상기 집전체는 적어도 일면에 전극 활물질층이 형성된 유지부 및 상기 집전체에서 상기 활물질층이 형성되지 않은 무지부를 포함하고,
- [0011] 상기 유지부의 적어도 일부와 상기 무지부의 적어도 일부를 포함하는 경계부 및 상기 경계부 이외 영역의 집전체 두께가 서로 상이한 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극을 제공한다.
- [0012] 본 발명에 따른 일 구현예에 있어, 상기 경계부의 집전체 두께가 경계부 이외 영역의 집전체 두께보다 두꺼울 수 있다.
- [0013] 본 발명에 따른 일 구현예에 있어, 상기 집전체는 하기 관계식 1을 만족할 수 있다.
- [0014] [관계식 1]
- [0015] $0.3 \leq a/b \leq 2.0$
- [0016] 상기 관계식 1에서, a는 상기 유지부와 무지부의 경계부 및 경계부 이외 영역 집전체 두께의 차이이며, b는 상기 경계부 이외 영역의 집전체의 두께이다.
- [0017] 본 발명에 따른 일 구현예에 있어, 상기 집전체는 하기 관계식 2를 만족할 수 있다.
- [0018] [관계식 2]
- [0019] $3 \text{ mm} \leq c \leq 30 \text{ mm}$
- [0020] 상기 관계식 2에서, c는 상기 유지부와 무지부의 경계부에서의 집전체 폭이다.
- [0021] 본 발명에 따른 일 구현예에 있어, 상기 경계부의 집전체는 금속박 상에 형성된 전도층을 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명에 따른 일 구현예에 있어, 상기 경계부와 상기 경계부 이외 영역의 집전체 상에 형성된 각 전극 활물질층의 높이 차이가 5% 미만인 것을 특징으로 할 수 있다.
- [0023] 본 발명에 따른 일 구현예에 있어, 상기 경계부에서의 유지부 및 무지부의 연신율 차이는 3% 이내일 수 있다.
- [0024] 본 발명에 따른 일 구현예에 있어, 상기 전극의 밀도는 3.3 g/cc 이상일 수 있다.
- [0025] 본 발명에 따른 일 구현예에 있어, 상기 전극 활물질의 로딩량은 16 mg/cm^2 이상일 수 있다.
- [0026] 본 발명에 따른 일 구현예에 있어, 상기 전극은 양극이며, 상기 이차전지는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0027] 본 발명은 또한
- [0028] a) 유지부의 적어도 일부와 무지부의 적어도 일부를 포함하는 경계부; 및 상기 경계부 이외 영역의 두께가 서로

상이한 집전체를 준비하는 단계;

- [0029] b) 상기 집전체의 유지부 상에 전극 활물질을 함유하는 슬러리를 도포 및 건조하여 전극 활물질층을 형성하는 단계; 및
- [0030] c) 상기 전극 활물질층이 형성된 집전체를 압연하는 단계;를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0031] 본 발명에 따른 일 구현예에 있어, 상기 a) 단계는 상기 경계부에 대응하는 금속박 상에 전도층을 형성하는 것일 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 일 구현예에 있어, 상기 전도층: 금속박의 두께 비는 1: 0.5 내지 1: 3일 수 있다.
- [0033] 본 발명은 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 전극; 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명에 따른 이차전지용 전극은 높은 에너지밀도를 나타내는 장점이 있다.
- [0035] 본 발명에 따른 이차전지용 전극은 압연 공정 중 파단에 가장 취약한 부분의 물리적인 강도를 증가시킴으로써 전극 활물질층이 형성된 집전체 유지부와 전극 활물질층이 형성되지 않은 집전체 무지부 사이의 연신율 차이로 인한 상기 유지부 및 무지부 경계에서의 파단 문제를 해결할 수 있는 장점이 있다.
- [0036] 또한, 본 발명에 따른 이차전지용 전극은 압연 및 권취과정에서 발생하는 파단문제를 줄일 수 있어, 생산성 및 수율을 현저히 증가시킬 수 있는 장점이 있다.
- [0037] 또한, 본 발명에 따른 이차전지용 전극은 높은 인장강도를 나타내며, 장시간 충방전 과정에서도 전극의 균열이나 파단이 발생하지 않아, 긴 싸이클 수명을 가지며, 안정적인 방전용량을 나타내는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0038] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 구조를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 집전체 구조를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0039] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 아래 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시를 위한 구체적인 내용을 상세히 설명한다. 도면에 관계없이 동일한 부재번호는 동일한 구성요소를 지칭하며, "및/또는"은 언급된 아이템들의 각각 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.
- [0040] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 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. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0041] 본 명세서에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분 "바로 위에" 있는 경우뿐 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다.
- [0042] 본 명세서에서 연신율은 전극 압연 전과 후의 집전체 유지부 또는 무지부의 길이를 측정하여 계산할 수 있다. 구체적으로, 전극 압연과정 후, 상기 유지부 및 무지부의 경계부에 인접한 유지부 또는 무지부를 폭 10 mm 및 길이 500 mm가 되도록 띠 모양으로 재단한 후 최종 길이를 측정한 다음, 압연 전 대비 증가한 길이를 이용하여 연신율을 측정하였다.
- [0043] 본 발명은 집전체; 및 상기 집전체 상에 위치하는 전극 활물질층;을 포함하며, 상기 집전체는 적어도 일면에 전극 활물질층이 형성된 유지부 및 상기 집전체에서 상기 활물질층이 형성되지 않은 무지부를 포함하고, 상기 유지부의 적어도 일부와 상기 무지부의 적어도 일부를 포함하는 경계부 및 상기 경계부 이외 영역의 집전체 두께

가 서로 상이한 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극을 제공한다.

- [0044] 앞서 서술한 바와 같이, 이차전지 제조공정 중의 전극 압연 및 권취과정 중 상기 집전체 유지부 및 무지부의 경계부에서 파단이 쉽게 발생하는 문제점이 있다. 이러한 문제점은 특히 고에너지 밀도를 위한 고밀도 전극에서 더욱 심각하게 발생하게 되는데, 상술한 공정상의 파단문제로 인해 전극의 밀도가 제한되고 있다.
- [0045] 하지만, 본 발명에 따른 이차전지용 전극은 상기 유지부의 적어도 일부와 상기 무지부의 적어도 일부를 포함하는 경계부 및 상기 경계부 이외 영역의 집전체 두께가 상이한 구조를 가짐으로써, 상기 경계부에서의 유지부 및 무지부의 연신율 차이를 3% 이내로 감소시켜, 상기 유지부 및 무지부 경계에서 발생하는 파단문제를 줄일 수 있다. 특히, 3.3 g/cc 이상의 고밀도 전극, 구체적으로 3.3 g/cc 내지 4.0 g/cc의 고밀도 조건에서도 압연 및 권취에 의한 파단이 발생하지 않으며, 나아가 장시간 충방전 과정에서도 균열 등 문제가 발생하지 않는 장점이 있다.
- [0046] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지용 전극은 상기 경계부의 집전체 두께가 경계부 이외 영역의 집전체 두께보다 두꺼운 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 경계부의 집전체 두께가 경계부 이외 영역의 집전체 두께보다 얇거나 동일한 경우, 상기 경계부에서의 유지부 및 무지부의 연신율 차이로 인해 전극 제조공정 중 쉽게 파단되는 문제가 발생한다. 또한, 상기 경계부의 일부 영역에서의 집전체 두께가 경계부 이외 영역의 집전체 두께보다 두꺼운 경우, 오히려 상기 경계부에서의 유지부 및 무지부의 연신율 차이를 증가시키는 역효과를 나타내, 전극 제조공정 중 파단은 물론, 전극 압연과정에서 압연롤의 마모를 유발할 수 있으며, 심할 경우에는 손상을 일으킬 수 있다.
- [0047] 도 1에 도시된 바와 같이, 상기 이차전지용 전극 (100)의 집전체는 알루미늄박, 니켈박, 구리박 혹은 스테인레스박 등의 금속박 (130) 상에 적층된 전도층 (120)을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 경계부 이외 영역의 집전체는 상기 금속박일 수 있으며, 상기 경계부의 집전체는 상기 금속박 상에 형성된 전도층을 포함할 수 있다.
- [0048] 상기 전도층은 전도성 물질을 포함할 수 있으며, 상기 전도성 물질은 전자 전도성 물질이면 크게 제한하지 않지만, 비한정적인 예로, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질일 수 있다. 상기 금속박과의 계면저항을 감소하기 위해, 상기 전도성 물질은 상기 금속박과 동종 금속계 물질일 수 있으나, 이에 제한하지는 않는다.
- [0049] 본 발명의 일 구현예에 있어, 상기 금속박은 알루미늄박이며, 상기 전도층은 알루미늄 호일 테이프일 수 있다. 구체적으로, 상기 알루미늄 호일 테이프는 상기 유지부 및 무지부의 경계부에 대응하는 영역에만 부착된 것일 수 있으며, 이에 따라 상기 경계부에서의 집전체는 알루미늄박 상에 부착된 알루미늄 호일 테이프이고, 경계부 이외 영역의 집전체는 알루미늄박이 될 수 있다. 상술한 집전체 구조를 가지는 이차전지용 전극인 경우, 상기 전도층 및 금속박의 유사한 연신율로 인해 이차전지 제조공정 및 장시간 충방전 과정에 따른 상기 경계부의 균열 및 파단을 효과적으로 막을 수 있다. 나아가, 상기 경계부 상의 전극 활물질에 의한 용량을 최대한 발현할 수 있어, 용량 감소가 발생하지 않는다.
- [0050] 상기 집전체는 하기 관계식 1을 만족시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 유지부와 무지부의 경계부 및 경계부 이외 영역 집전체 두께의 차이 (a): 경계부 이외 영역의 집전체 두께 (b) 비가 0.3: 1 내지 2: 1, 좋게는 0.5: 1 내지 2: 1, 더 좋게는 0.5: 1 내지 1.8: 1를 만족할 수 있다. 상기 범위에서 집전체의 저항을 현저히 줄일 수 있으면서도 우수한 기계적 및 화학적 안정성을 확보할 수 있다. 상기 a와 b의 비 a/b가 0.3 미만의 경우에는 경계부의 기계적인 강성을 증가시키는 효과가 반감되어 파단 개선에 한계가 있을 수 있으며, 상기 a/b가 2.0을 초과하는 경우에는 부분적으로 두께가 두꺼운 집전체로 인하여 압연롤의 마모를 심각하게 유발할 수 있다. 이때, 상기 경계부 이외 영역의 집전체 두께 (b)는 6 내지 15 μm , 좋게는 8 내지 12 μm 일 수 있다.
- [0051] [관계식 1]
- [0052] $0.3 \leq a/b \leq 2.0$
- [0053] (상기 관계식 1에서, a는 상기 유지부와 무지부의 경계부 및 경계부 이외 영역 집전체 두께의 차이이며, b는 상기 경계부 이외 영역의 집전체의 두께이다.)
- [0054] 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지용 전극은 상기 상기 경계부와 상기 경계부 이외 영역의 집전체 상에 형성된 각 전극 활물질층의 높이 차이가 5% 미만일 수 있다. 구체적으로, 상기 집전체 경계부 상에 형성된 전극 활물질층의 두께는 단면 기준으로 20 내지 150 μm , 좋게는 40 내지 150 μm , 더 좋게는 40 내지 120 μm 일 수

있다. 더욱 구체적으로, 상기 집전체가 상기 관계식 1을 만족함으로써, 상기 경계부와 경계부 이외 영역의 집전체 상에 형성된 전극 활물질층의 두께는 다르더라도, 높이가 유사함에 따라, 제조공정 면에서의 효율성을 증가시킬 수 있으며, 상기 집전체 상에 형성된 전극 활물질을 최대한 활용할 수 있어 고에너지 밀도의 목적을 달성할 수 있다. 이때, 상기 전극 활물질의 로딩량은 16 mg/cm^2 이상, 좋게는 16 내지 30 mg/cm^2 , 더 좋게는 16 내지 25 mg/cm^2 일 수 있다.

[0055] 상기 집전체는 상기 관계식 2를 만족시킬 수 있다. 구체적으로, 상기 유지부와 무지부의 경계부에서의 집전체 폭은 3 내지 30 mm, 좋게는 5 내지 30 mm, 더 좋게는 5 내지 25 mm일 수 있다. 한편, 상기 유지부와 무지부의 경계부에서의 집전체 폭이 3 mm 미만이면 정밀한 위치에 상기의 구조를 연속적으로 구현하는 공정에서 어려움이 있을 수 있으며, 반대로 30 mm를 초과하면 상기 경계부에서의 집전체가 차지하는 폭만큼의 전극 활물질 감소에 의한 용량 저하가 심해져서 에너지 밀도를 크게 감소시키게 된다.

[0056] [관계식 2]

[0057] $3 \text{ mm} \leq c \leq 30 \text{ mm}$

[0058] (상기 관계식 2에서, c는 상기 유지부와 무지부의 경계부에서의 집전체 폭이다.)

[0059] 본 발명의 일 구현예에 있어, 상기 전극은 양극이며, 상기 이차전지는 리튬이차전지일 수 있다. 구체적으로, 리튬이차전지용 양극이 상술한 전극 구조를 가짐으로써, 리튬이차전지 제조공정 중의 양극 압연 및 리튬이차전지 조립을 위한 양극 권취과정에서의 균열 또는 파단문제를 해결할 수 있어, 생산성을 현저히 향상시킬 수 있다.

[0060] 상기 리튬이차전지용 양극은 양극 집전체에 양극 활물질이 코팅된 것으로, 상기 양극 활물질은 리튬이차전지의 양극에 통상적으로 사용되는 활물질이면 사용 가능하다. 예를 들어, 리튬 코발트 산화물(LiCoO₂), 리튬 니켈 산화물(LiNiO₂) 등의 층상 화합물이나 하나 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 동 산화물 (Li₂CuO₂); 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 ~ 0.1 임) 또는 Li₂Mn₃MO₈ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; LiNi_xMn_{2-x}O₄로 표현되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물 (x = 0.01 ~ 0.6 임); 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn₂O₄; 등을 사용할 수 있다.

[0061] 상기 리튬이차전지용 양극은 바인더 및 도전재를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플로라이드 (PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머 (EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무 (styrene-butadiene rubber, SBR), 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0062] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것이라도 사용 가능하다. 도전재의 예로 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0063] 본 발명은 또한, a) 유지부의 적어도 일부와 무지부의 적어도 일부를 포함하는 경계부; 및 상기 경계부 이외 영역의 두께가 서로 상이한 집전체를 준비하는 단계; b) 상기 집전체의 유지부 상에 전극 활물질을 함유하는 슬러리를 도포 및 건조하여 전극 활물질층을 형성하는 단계; 및 c) 상기 전극 활물질층이 형성된 집전체를 압연하는 단계;를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법을 제공한다.

[0064] 상기 a) 단계는 상기 경계부에 대응하는 금속박 상에 전도층을 형성하여 집전체를 준비하는 단계로, 상기 금속박 상에 전극 활물질층을 형성할 영역을 기준으로, 상기 유지부 및 무지부의 경계영역에 대응하는 금속박 상에 전도층을 형성할 수 있다. 이때, 상기 전도층: 금속박의 두께 비는 1: 0.5 내지 1: 3, 좋게는 1: 0.5 내지 1: 2, 더 좋게는 1: 0.6 내지 1: 2일 수 있다.

[0065] 상기 범위에서 상기 경계부에서의 무지부의 강도를 현저히 증가시킬 수 있음과 동시에, 상기 전도층 및 금속박

사이의 계면저항을 최소화하여, 이차전지의 성능 저하없이, 압연 또는 권취과정에 의한 균열 및 파단문제를 해결할 수 있다. 여기서 유지부 및 무지부의 경계영역은 상기 유지부의 적어도 일부와 상기 무지부의 적어도 일부를 포함하는 영역을 지칭한다.

[0066] 구체적으로, 상기 집전체는 상기 금속박 상에 전도성 물질을 직접 코팅하여 형성하거나, 상기 전도성 물질 및 바인더를 혼합한 혼합물을 코팅하여 형성할 수 있다. 이때, 상기 전도성 물질은 전자 전도성 물질이면 크게 제한하지 않지만, 비한정적인 예로, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질일 수 있다. 구체적으로, 상기 금속박과의 계면저항을 감소하기 위해, 상기 전도성 물질은 상기 금속박과 동종 금속계 물질일 수 있으나, 이에 제한하지는 않는다. 또한 상기 바인더는 상기 전도성 물질을 서로 잘 부착시키고, 상기 전도성 물질을 금속박에 잘 부착시키는 물질이라면 크게 제한하지 않고 사용될 수 있다.

[0067] 상기 b) 단계는 상기 집전체의 유지부 상에 전극 활물질층을 형성하는 단계로, 구체적으로 전극 활물질 및 바인더를 포함하고, 선택적으로 도전재를 더 포함하는 슬러리를 집전체 표면에 코팅하여 형성하는 것일 수 있다.

[0068] 상기 바인더는 폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스 (CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머 (EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무 (styrene-butadiene rubber, SBR), 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있으며, 구체적으로 바인더는 CMC (carboxyl methyl cellulose), SBR (styrene-butadiene rubber) 및 이들의 혼합물로 이루어진 바인더를 포함할 수 있다.

[0069] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것이라도 사용 가능하다. 도전재의 예로 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머; 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.

[0070] 상기 c) 단계는 상기 전극 활물질층이 코팅된 집전체를 압연하는 단계로, 구체적으로, 롤러를 통과시킴으로써 전극 밀도를 증가시킬 수 있어, 이에 따른 에너지 밀도를 높일 수 있다. 구체적으로 압연 전 전극의 두께 대비 압연 후 전극의 두께를 압연율로 나타내었을 때, 압연율이 20% 내지 40% 일 수 있으며, 선택적으로 다단 혹은 다 회 압연을 하여 전극 활물질의 패킹이 균일하며, 높은 압연율의 전극을 제조할 수 있다.

[0071] 본 발명은 또한 본 발명의 일 구현예에 따른 전극; 분리막; 및 전해액을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다. 상기 리튬이차전지는 본 발명의 일 구현예에 따른 상기 이차전지용 전극을 양극으로 포함하여 제조할 수 있다.

[0072] 상기 음극은 음극 집전체에 음극 활물질이 코팅된 것으로, 상기 음극 활물질은 리튬이차전지의 음극에 통상적으로 사용되는 활물질이면 크게 제한하지는 않지만 구체적으로 리튬, 이흑연화성 탄소, 난흑연화성 탄소, 천연 흑연, 인조 흑연, 실리콘, Sn 합금, Si 합금, Sn 산화물, Si 산화물, Ti 산화물, Ni 산화물, Fe 산화물 및 리튬-티타늄 산화물등으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 물질을 들 수 있다. 또한 상기 음극 집전체는 구리박, 니켈박, 스테인레스강박, 티타늄박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0073] 상기 양극과 음극 사이에는 분리막이 개재되는데, 상기 분리막은 다공성 고분자 필름, 예를 들면 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독 중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름이 단독으로 또는 2종 이상이 적층된 것일 수 있다. 이 외에 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으며, 이에 한정 되는 것은 아니다.

[0074] 또한 상기 비수계 전해액은 전해질인 리튬염과 유기 용매를 포함하며, 리튬염은 리튬 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이 제한 없이 사용될 수 있으며, Li^+X^- 로 표현할 수 있다. 상기 리튬염의 음이온으로는 특별히 제한되지 않으며, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 중에서 하나 또는 둘 이상 사용될 수 있다. 상기 유기 용매는 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디메틸설포옥사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄,

디에톡시에탄, 설편란, 감마-부티로락톤, 및 테트라하이드로푸란 등으로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0075] 상기 리튬이차전지의 외형은 특별한 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin)형 등에서 선택될 수 있다.

[0076] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0077] **실시예**

[0078] (실시예 1)

[0079] <양극의 제조>

[0080] 평균두께가 12 μm인 알루미늄박 상에 도 2에 도시된 바와 같이, 폭 20 mm (c) 및 평균두께 20 μm (a)인 알루미늄 호일 테이프 (Lamart社)를 300 mm 간격 (d)으로 부착하여 집전체를 제작하였다. 이때, 300 mm는 각 알루미늄 호일 테이프의 중심선을 기준으로 한 간격을 의미하며, 구체적으로 슬러리의 코팅폭과 동일한 수치로 설정하였다.

[0081] 상기 집전체 상에 하기 표 1의 조성을 가지는 슬러리를 이용하여 상기 300 mm와 동일한 폭으로 슬롯다이 코팅한 후, 120℃에서 건조하여 전극 활물질층을 형성하였다. 후면에도 동일한 폭으로 슬롯다이 코팅한 후, 120℃에서 건조하였다. 다음, 롤프레스를 사용하여 상기 전극 활물질층이 형성된 집전체를 최종 두께 110 μm, 전극 밀도 3.63 g/cc인 리튬 이차전지용 양극을 300 m 제조하였다. 이때, 롤프레스의 주행속도는 20m/min이다.

표 1

슬러리 조성물		함량
양극 활물질	Li[Ni _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2}]O ₂	96 wt%
도전재	카본 블랙	2 wt%
바인더	폴리비닐리덴플로라이드 (PVDF)	2 wt%
슬러리 로딩량		18 mg/cm ²

[0083] <음극의 제조>

[0084] 인조흑연: 천연흑연을 5:5 중량비로 혼합한 음극 활물질, CMC 증점제, SBR 바인더를 97:1:2 의 중량비로 물에 첨가하여 점도 5,000 cps의 음극 슬러리를 제조하였다.

[0085] 구리 집전체(8μm 두께의 구리박)의 양면에 제조된 음극 슬러리를 도포하고 최종 두께가 127um가 되도록 압연하여 음극 전극을 제조하였다.

[0087] <이차 전지의 제조>

[0088] 양극 및 음극을 각각 소정의 사이즈로 노칭(Notching)하여 적층하고 상기 양극 및 음극 사이에 세퍼레이터(폴리에틸렌, 두께 13μm)를 개재하여 전극 셀을 형성한 후, 양극 및 음극의 탭부분을 각각 용접하였다. 용접된 양극/세퍼레이터/음극의 조립체를 파우치 안에 넣고 전해액 주액부면을 제외한 3면을 실링 하였다. 이때 전극 탭이 있는 부분은 실링부에 포함시켰다.

[0089] 실링부를 제외한 나머지 면을 통해 전해액을 주액하고 상기 나머지 면을 실링 후, 12시간이상 함침 시켰다.

[0090] 전해액은 EC/EMC/DEC(25/45/30; 부피비)의 혼합 용매에 1M LiPF₆을 용해시킨 후, 비닐렌 카보네이트(VC) 1wt%, 1,3-프로펜설편톤(PRS) 0.5wt% 및 리튬비스(옥살레이토)보레이트(LiBOB) 0.5wt%를 첨가한 것을 사용하였다.

[0091] 이후, 0.25C에 해당하는 전류로 36분 동안 Pre-charging을 실시하였다. 1시간 후에 Degassing을 하고 24시간 이상 에이징한 후, 화성 충방전을 실시하였다 (충전조건 CC-CV 0.2C 4.2V 0.05C CUT-OFF, 방전조건 CC 0.2C 2.5V CUTOFF).

[0093] **평가예 1: 300 m 주행 중 파단 횟수 및 연신율 평가**

[0094] (실시예 2 내지 4)

[0095] 상기 실시예 1에서 알루미늄 호일 테이프의 폭 (c) 및 평균 두께 (a)를 하기 표 2에 도시된 것으로 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0096] (비교예 1 내지 3)

[0097] 상기 실시예 1에서 알루미늄 호일 테이프 대신, 하기 표 2에 도시된 것으로 사용한 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다. 이때 PET tape, PI tape 및 CPP tape는 Tapex社 제품을 사용하였다.

[0098] (비교예 4)

[0099] 상기 실시예 1에서 알루미늄 호일 테이프를 사용하지 않은 것을 제외하고는 동일하게 실시하였다.

[0101] (평가방법)

[0102] 상기 300 m의 양극 제조를 위한 주행과정 중, 전극이 파단되는 횟수를 확인하여 하기 표 2에 기재하였다.

[0103] 또한, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4에 의해 제조된 양극 활물질층이 형성된 집전체 (압연 전)를 500 mm 길이로 재단한 후, 롤 프레스를 사용하여 최종 두께 110 μm가 되도록 압연하여 양극을 제조하였다. 제조된 양극의 유지부 및 무지부의 경계부에 인접하는 무지부를 폭 10 mm가 되도록 띠 모양으로 재단하여 최종 길이를 측정 한 다음, 상기 압연 전 대비 증가한 길이를 이용하여 무지부의 연신율을 측정하였다. 동일한 방법으로 유지부의 연신율을 측정하였으며, 측정된 무지부 및 유지부의 연신율 차이값 (무지부 연신율-유지부 연신율)을 계산하여 하기 표 2에 기재하였다.

표 2

[0104]	유지부와 무지부의 경계부	a (μm)	b (μm)	c (mm)	a/b	무지부와 유지부 연신율 차이	300 m 주행 중 파단 횟수
실시예 1	Al foil 테이프	20	12	20	1.67	0.6%	0회
실시예 2	Al foil 테이프	12	12	20	1.00	0.5%	0회
실시예 3	Al foil 테이프	50	12	20	4.17	0.8%	0회
실시예 4	Al foil 테이프	20	12	50	1.67	0.4%	0회
비교예 1	CPP 테이프	20	12	20	1.67	0.8%	0회
비교예 2	PET 테이프	20	12	20	1.67	0.1%	주행불가
비교예 3	PI 테이프	20	12	20	1.67	0.1%	주행불가
비교예 4	-	0	12	-	-	1.8%	2회

[0105] 상기 표 2에서, a는 상기 유지부와 무지부의 경계부 및 경계부 이외 영역 집전체 두께의 차이이며, b는 상기 경계부 이외 영역의 집전체의 두께이고, c는 상기 유지부와 무지부의 경계부에서의 집전체 폭이다.

[0106] 표 2에서 볼 수 있듯이, 알루미늄 호일 테이프 또는 CPP (casted polypropylene) 테이프를 사용한 실시예 1 내지 4 및 비교예 1은 300 m 주행과정에서 파단 횟수가 0회인 반면, 비교예 4는 파단 횟수가 2회로 나타났다.

[0107] 구체적으로, 실시예 1 내지 4 및 비교예 1인 경우, 유지부 및 무지부 경계부에서의 집전체 두께가 경계부 이외 영역의 집전체 두께보다 두꺼운 구조를 가지므로, 상대적으로 외력에 취약한 상기 경계부에서의 유지부 및 무지부의 연신율 차이를 줄일 수 있어, 주행과정 중 파단이 발생하지 않은 것으로 판단된다. 반면, 비교예 4인 경우, 유지부와 무지부의 경계부 및 경계부 이외 영역 집전체 두께의 차이 (a)가 0인 관계로, 경계부에서의 유지부 및 무지부의 연신율 차이로 인해 파단이 발생한 것으로 판단된다.

[0108] 한편, 비교예 2 및 3은 유지부 및 무지부 경계부에서의 집전체 두께가 경계부 이외 영역의 집전체 두께보다 두꺼운 구조를 가짐에도 불구하고, Tape의 재질 상 압연 중 알루미늄 호일과의 연신율 차이가 심하여 부착면에서 주름이 심하게 발생함에 따라 오히려, 주행이 불가능한 것으로 판단된다.

[0110] **평가예 2: 충전전 성능 평가**

[0111] 실시예 1 내지 4, 비교예 1 및 4에서 제조된 이차전지를 이용하여 충전전 실험을 진행하여 방전용량을 측정하였으며 (충전조건 CC-CV 0.33C 4.2V 0.05C CUT-OFF, 방전조건 CC 0.33C 2.5V CUT-OFF), 비교예의 방전용량에 대한 비율을 방전용량 손실율로 계산하여 하기 표 3에 나타냈다.

표 3

[0112]

	유지부와 무지부의 경계부	a (μm)	b (mm)	c (mm)	a/b	방전용량 손실율
실시예 1	Al foil 테이프	20	12	20	1.67	0.30%
실시예 2	Al foil 테이프	12	12	20	1.00	0.20%
실시예 3	Al foil 테이프	50	12	20	4.17	0.80%
실시예 4	Al foil 테이프	20	12	50	1.67	0.50%
비교예 1	CPP 테이프 (Tapex社)	20	12	20	1.67	3.30%
비교예 4	-	0	12	-	-	0%

[0113] 표 3에서 볼 수 있듯이, 알루미늄 호일 테이프를 사용한 실시예 1 내지 4는 모두 1% 이하의 방전용량 손실율을 나타냈다. 즉, 알루미늄 호일 테이프를 이용한 전도층 형성을 통해, 기존 (비교예 4) 전극 제조과정 중 발생하는 파단 문제를 해결할 수 있으면서도, 방전용량 손실율은 1% 이내로 유지할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0114] 또한, 유지부와 무지부의 경계부가 알루미늄박과 동종 금속계 물질을 포함하는 경우 (실시예 1 내지 4), 금속박과의 계면저항 감소로 인해 방전용량 손실율을 줄일 수 있는 것으로 판단된다.

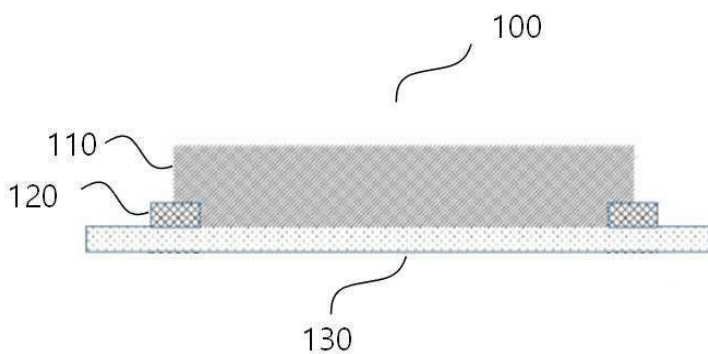
[0115] 한편, 실시예 1 내지 4로부터, 바람직한 a/b 값은 1 내지 1.67임을 알 수 있다.

부호의 설명

- [0117] 100: 이차전지용 전극
 110: 전극 활물질층
 120: 전도층
 130: 금속박

도면

도면1



도면2

