



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0020366
(43) 공개일자 2025년02월11일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/0419 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2024-0104173
- (22) 출원일자 2024년08월05일
심사청구일자 없음
- (30) 우선권주장
1020230101859 2023년08월03일 대한민국(KR)
1020230101860 2023년08월03일 대한민국(KR)

- (71) 출원인
주식회사 엘지에너지솔루션
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)
- (72) 발명자
강현정
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG에너지솔루션 기술연구원)
- 전경민
대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG에너지솔루션 기술연구원)
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인필앤은지

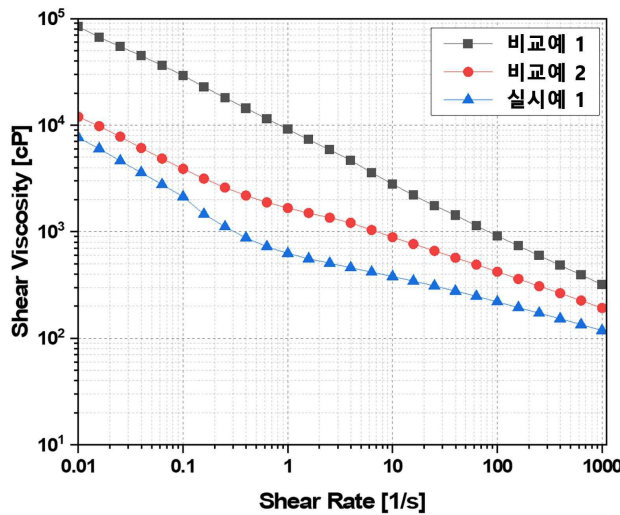
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 건식 전극용 그래놀의 제조 방법, 건식 전극용 그래놀 및 이를 포함하는 전기화학소자 및 상기 그래놀을 제조하기 위한 분무 용액

(57) 요약

본 발명에 따른 건식 전극용 그래놀은 CMC와 같은 분산제/증점제의 함량을 특정 범위로 제어하여 전극 재료들의 분산성을 개선함과 동시에 전극활물질의 함량을 높여 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 상기 분무 용액을 이용하여 제조된 그래놀은 소정 입경으로 제어되어 바인더 마이그레이션이 억제되어 그래놀의 중심부와 셀부의 바인더 함량 차이가 크지 않고, 그래놀 내에서 바인더가 비교적 고르게 분포될 수 있다. 이에 의해서 전극의 접착력 및 저항특성이 개선된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0435 (2013.01)

H01M 4/1393 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

H01M 4/621 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

(72) 발명자

김학운

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG에너지솔
루션 기술연구원)

박문수

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG에너지솔
루션 기술연구원)

최승연

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG에너지솔
루션 기술연구원)

류호현

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG에너지솔
루션 기술연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

전극활물질, 전극바인더 및 분산제를 포함하는 건식전극용 그래놀이며,

상기 그래놀은 분산제의 함량이 0.70wt% 이하이며,

상기 그래놀의 D50은 54 μ m 이하이며, 상기 그래놀 내에서 상기 전극바인더에 의해서 상기 전극활물질이 결합되어 있는 것인 건식전극용 그래놀.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 분산제는 카르복시메틸셀룰로오스를 포함하며, 중량 평균 분자량이 60만 내지 300만인 것인 건식전극용 그래놀.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 분산제는 카르복시메틸셀룰로오스이며, 치환도가 0.5 내지 1.7인 것인 건식전극용 그래놀.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 분산제는 카복시메틸셀룰로오스(carboxy methyl cellulose, CMC), 메틸 셀룰로오스(methyl cellulose, MC), 하이드록시프로필 셀룰로오스(hydroxypropyl cellulose, HPC), 메틸 하이드록시프로필 셀룰로오스(methyl hydroxypropyl cellulose, MHPC), 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오스(ethyl hydroxyethyl cellulose, EHEC), 메틸 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오스(methyl ethyl hydroxyethyl cellulose, MEHEC) 및 셀룰로오스 검(cellulose gum) 중 선택된 1종 이상을 포함하는 것인 건식전극용 그래놀.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 건식 전극용 그래놀은 분산제의 함량이 0.45wt% 내지 0.70wt%인 것인 건식 전극용 그래놀.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 그래놀은 D90이 80 μ m 이하 및/또는 D10이 30 μ m 이하인 것인 건식 전극용 그래놀.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 그래놀은 중심으로부터 최외측까지의 반경의 50%를 기준으로

중심에서 상기 반경 80% 까지의 범위인 중심부에서의 바인더 비율(Bi)과 상기 반경 80%에서 최외측까지의 범위인 외부에서의 바인더 비율(Bo)의 차이가 10% 이하이며,

상기 바인더 비율 Bi는 중심부의 전극활물질 및 전극바인더의 총 중량 대비 중심부의 전극바인더의 중량의 비율(wt%)을 의미하고,

상기 바인더 비율 Bo는 외부의 전극활물질 및 전극바인더의 총 중량 대비 외부의 전극바인더의 중량의 비율(wt%)을 의미하는 것인 건식 전극용 그래놀.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 그래놀은 도전제를 더 포함하는 것인 건식전극용 그래놀.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 바인더는 SBR(styrene-butadiene rubber)을 포함하며, 상기 전극 활물질은 음극 활물질이며, 상기 음극 활물질은 탄소 재료를 포함하는 것인 건식전극용 그래놀.

청구항 10

제1항에 따른 건식전극용 그래놀을 제조하기 위한 분무 용액에 대한 것으로서,

상기 분무 용액은 전극활물질, 전극바인더, 분산제 및 수계 용매를 포함하며,

상기 분무 용액은 점도가 100cp 내지 2,000cp인 것인 분무 용액

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 분무 용액 중 분산제의 함량은 용매를 제외한 고형분 100wt% 중 0.45 내지 0.70wt%인 것인 분무 용액.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 분무 용액은 용매를 제외한 고형분의 함량이 10wt% 내지 70wt% 인 것인 분무 용액.

청구항 13

건식 전극용 그래놀을 제조하는 방법이며,

상기 제조 방법은 분무 건조 방법이 적용되고,

제10항에 따른 분무 용액이 사용되며,

상기 방법은 아토마이저의 압력을 조절하여 그래놀의 입경을 제어하는 것인 건식 전극용 그래놀 제조 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

분무 건조용 분무 용액을 제조하는 단계; 및

상기 분무 용액을 스프레이 건조하여 전극 활물질층 형성용 그래놀을 수득하는 단계;를 포함하고,

상기 분무시 아토마이저의 압력이 1.5bar 초과 3.0bar 이하로 제어되는 것인 건식 전극용 그래놀 제조 방법.

청구항 15

집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 배치된 전극 활물질층을 포함하며, 상기 전극 활물질층은 그래놀 이 가압에 의해서 압착되어 형성된 것이며, 상기 그래놀은 제1항에 따른 것인 건식 전극.

청구항 16

제15항의 건식 전극을 포함하는 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전극 활물질 및 바인더를 포함하는 복합 입자인 건식 전극용 그래놀의 제조 방법, 건식 전극용 그래놀 및 이를 포함하는 건식 전극 및 전기화학소자에 대한 것이다. 또한 상기 그래놀을 제조하기 위한 분무 용액에 대한 것이다.

[0002]

배경 기술

[0003] 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. 현재 이러한 전기 화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다. 이러한 이차전지 중 대표적인 리튬 이차전지는 모바일 기기의 에너지원뿐 아니라, 최근에는, 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 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.

[0004] 이러한 이차 전지는 전극 제조 공정, 전극 조립체 제조 공정, 화성 공정을 거쳐 제조된다. 통상적으로 상기 전극 제조 공정은 전극 슬러리 제조 공정한 후 이를 전극 집전체에 코팅하고 건조하는 방식이 적용된다. 또한, 건조 이후 압연 공정, 슬리팅 공정, 권취 공정 등의 후속 공정이 뒤따른다. 이 중, 전극 슬러리 제조 공정은, 전극에서 실제 전기화학 반응이 일어나는 전극 활물질층 형성을 위한 성분들을 배합하는 공정으로서, 상세하게는 전극의 필수 요소인 전극 활물질과 기타 첨가제인 도전재와 충전재, 분체간 결합과 집전체에 대한 접착을 위한 바인더, 및 점도 부여와 분체 분산을 위한 용매 등을 혼합하여 유동성을 가지는 슬러리의 형태로 제조하는 것이다.

[0005] 이와 같이 종래 전극 활물질층 형성을 위해 슬러리 코팅 방식이 적용된 전극에서는 전극 내 바인더 재료가 전극 두께 방향을 고르게 분포하지 못하고 전극 활물질층 표면에 더 많은 양이 집중적으로 분포하여 전극 활물질층과 집전체 사이의 결합력이 충분히 확보되지 못하는 문제가 있다. 이는 슬러리 건조시 용매의 증발에 따라서 바인더 재료가 표층으로 이동하는 마이그레이션에 의해서 기인되는 현상이다.

- [0006] 이러한 문제 해결을 위해, 전극 활물질층 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. 따라서, 최근에는 용매를 사용하지 않는 건식 전극을 제조하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [0007] 상기 건식 전극은 집전체 상에 활물질 및 바인더 수지를 포함하는 복합 입자(그레놀)를 산포하고 산포된 그레놀을 압착하는 방식으로 제조될 수 있다. 상기 그레놀은 분무 건조의 방법으로 제조될 수 있으며 분무 용액 중 전극 성분(전극 활물질, 도전제 및 바인더 등)을 균일하게 분산시키고 전극 활물질 표면이 바인더에 의해서 균일하게 피복될 수 있도록 하기 위해서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)와 같은 분산제의 사용이 요구된다. 다만, 분무 용액을 분사할 때 균일하고 미세한 분사 액적을 얻기 위해 분무 용액의 점도가 적절하게 제어될 필요가 있다.
- [0008] 또한 액상 슬러리를 집전체에 도포/건조하는 습식 제조 방법에 따라 전극을 제조하는 경우에는 도포된 슬러리가 건조시까지 형태가 붕괴되지 않고 일정 두께를 유지할 필요가 있어 CMC의 함량이 일정량 이상 투입될 필요가 있다. 그러나, 건식 전극에서 CMC 함량이 증가하는 경우에는 전극의 저항이 증가하고 접착력이 저하되는 등 전기화학적 성능이 오히려 저하된다.
- [0009] 한편, 분무 건조에 의해서 건식 전극용 그레놀 제조시, 그레놀의 크기가 커지는 경우 그레놀 내부의 바인더 마이그레이션이 과도하게 일어나 그레놀의 중심과 표면에서 바인더 수지의 함량의 차이가 커질 수 있으며(표면의 바인더 수지 함량이 더 과도하게 높음) 이에 의해서 전극 활물질 입자간 접촉이 원활하지 않아 전기화학적 활성이 저하되는 문제가 있다.
- [0010] 이에, 이러한 문제 해결을 위해서 CMC와 같은 분산제의 함량 및 입경 크기가 제어된 그레놀 제조 방법, 건식 전극용 그레놀 및 이를 포함하는 이차 전지의 개발 필요성이 높아지고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 종래기술의 문제점을 해소하기 위한 것으로서 건식 전극용 그레놀에서 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxymethylcellulose, CMC)와 같은 셀룰로오스계 분산제/증점제의 함량에 대한 적절한 범위를 제안하는 것을 목적으로 한다. 또한, 그레놀의 입경에 대해서 적절한 범위를 제안하는 것을 목적으로 한다. 또한, CMC와 같은 분산제/증점제가 적절한 범위로 포함된 분무 용액을 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 그레놀 내 바인더 마이그레이션을 제어하기 위한 제조 방법 및 바인더 마이그레이션이 제어된 그레놀을 제공하는 것을 목적으로 한다. 마지막으로 이로부터 제조되며 저항 특성 및 접착력 특성이 우수한 건식 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본원 발명의 일 측면은 건식전극용 그레놀에 대한 것으로서, 상기 그레놀은 전극활물질, 전극바인더 및 분산제를 포함하며, 상기 그레놀은 분산제의 함량이 0.70wt% 이하이며, 상기 그레놀의 D50은 54 μ m 이하이며, 상기 그레놀 내에서 상기 전극바인더에 의해서 상기 전극활물질이 결합되어 있는 것이다.
- [0015] 전술한 측면들 중 어느 하나에 있어서, 상기 분산제는 카르복시메틸셀룰로오스를 포함하며, 중량 평균 분자량이 60만 내지 300만일 수 있다.
- [0016] 전술한 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 분산제는 카르복시메틸셀룰로오스이며, 치환도가 0.5 내지 1.7일 수 있다.
- [0017] 전술한 측면들 중 어느 하나에 있어서, 상기 분산제는 카복시메틸셀룰로오스(carboxy methyl cellulose, CMC), 메틸 셀룰로오스(methyl cellulose, MC), 하이드록시프로필 셀룰로오스(hydroxypropyl cellulose, HPC), 메틸 하이드록시프로필 셀룰로오스(methyl hydroxypropyl cellulose, MHPC), 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오스(ethyl hydroxyethyl cellulose, EHEC), 메틸 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오스(methyl ethyl hydroxyethyl cellulose,

MEHEC) 및 셀룰로오스 검(cellulose gum) 중 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

- [0018] 전술한 측면들 중 어느 하나에 있어서, 상기 건식 전극용 그래놀은 분산제의 함량이 0.45wt% 내지 0.70wt%일 수 있다.
- [0019] 전술한 측면들 중 어느 하나에 있어서, 상기 그래놀은 D90이 80 μ m 이하 및/또는 D10이 30 μ m 이하일 수 있다.
- [0020] 전술한 측면들 중 어느 하나에 있어서, 상기 그래놀은 중심으로부터 최외측까지의 반경의 50%를 기준으로 중심에서 상기 반경 80% 까지의 범위인 중심부에서의 바인더 비율(Bi)과 상기 반경 80%에서 최외측까지의 범위인 외부에서의 바인더 비율(Bo)의 차이가 10% 이하이며, 상기 바인더 비율 Bi는 중심부의 전극활물질 및 전극바인더의 총 중량 대비 중심부의 전극바인더의 중량의 비율(wt%)을 의미하고,
- [0021] 상기 바인더 비율 Bo는 외부의 전극활물질 및 전극바인더의 총 중량 대비 외부의 전극바인더의 중량의 비율(wt%)을 의미할 수 있다.
- [0022] 전술한 측면들 중 어느 하나에 있어서, 상기 그래놀은 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [0023] 전술한 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 바인더는 SBR(styrene-butadiene rubber)을 포함할 수 있으며, 상기 전극 활물질은 음극 활물질이며, 상기 음극 활물질은 탄소 재료를 포함할 수 있다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 측면은 건식전극용 그래놀을 제조하기 위한 분무 용액에 대한 것으로서, 상기 분무 용액은 전극활물질, 전극바인더, 분산제 및 수계 용매를 포함하며, 상기 분무 용액은 점도가 100cp 내지 2,000cp인 것이다.
- [0025] 전술한 측면들 중 어느 하나에 있어서, 상기 분무 용액 중 분산제의 함량은 용매를 제외한 고형분 100wt% 중 0.45 내지 0.70wt%일 수 있다.
- [0026] 전술한 측면들 중 어느 하나에 있어서, 상기 분무 용액은 용매를 제외한 고형분의 함량이 10wt% 내지 70wt% 인 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 측면은 건식 전극용 그래놀을 제조하는 방법에 대한 것으로서,
- [0028] 상기 제조 방법은 분무 건조 방법이 적용되고, 전술한 측면들 중 어느 하나에 따른 분무 용액이 사용되며, 상기 방법은 아토마이저의 압력을 조절하여 그래놀의 입경을 제어하는 것이다.
- [0029] 전술한 측면들 중 어느 하나에 있어서, 분무 건조용 분무 용액을 제조하는 단계; 및
- [0030] 상기 분무 용액을 스프레이 건조하여 전극 활물질층 형성용 그래놀을 수득하는 단계;를 포함하고, 상기 분무시 아토마이저의 압력이 1.5bar 초과 3.0bar 이하로 제어될 수 있다.
- [0031] 본 발명의 또 다른 측면은 건식 전극에 대한 것으로서, 상기 건식 전극은 집전체 및 상기 집전체의 적어도 일측 표면에 배치된 전극 활물질층을 포함하며, 상기 전극 활물질층은 그래놀이 가압에 의해서 압착되어 형성된 것이며, 상기 그래놀은 전술한 측면들 중 어느 하나에 대한 것이다.
- [0032] 또한, 본 발명은 상기 전극을 포함하는 이차 전지를 제공할 수 있다.

발명의 효과

- [0034] 1) 본 발명에 따른 그래놀은 그래놀 내부에 전극 재료들이 균일하게 분포되어 있으며 특히 전극 활물질이 바인더에 의해서 균일하게 피복되어 있어 전지에 적용되었을 때, 전해액과의 부반응이 방지되는 효과가 있다.
- [0035] 2) 본 발명에 따른 그래놀은 분산제의 함량이 소정 범위로 제어되어 전극 활물질의 함량이 높아 전지의 에너지 밀도가 높다.
- [0036] 3) 본 발명에 따른 그래놀은 입경이 소정 범위로 제어되어 바인더 마이그레이션이 제어되고, 전극 및 전지의 저항 특성이 개선된다.
- [0037] 4) 본 발명에 따른 그래놀 제조용 분무 용액은 CMC와 같은 분산제/증점제가 적절한 범위로 포함되어 있어 전극 재료들이 균일하게 분산되어 있으며 노즐을 통한 분사가 용이하다.
- [0038] 5) 그래놀 제조시 아토마이저의 압력을 조절하여 그래놀의 입경이 D50이 54 μ m 이하로 제어되며, 이에 따라서 그

래놀 내 바인더 분포가 균일하고 그래놀을 가압하여 전극을 제조하는 경우 전극활물질간 접촉점이 많아져 저항 특성이 개선될 수 있다.

[0039] 6) 이러한 그래놀로부터 제조되는 건식 전극(음극) 및 전지는 저항 특성 및 접착력 특성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0041] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

도 1은 실시예 1 및 비교예 1, 2의 분무 용액에 대해서 23℃ 점단 점성률(shear viscosity)을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 1의 분무 용액의 24hr 방치 전후 23℃ 점단 점성률(shear viscosity)을 측정된 결과를 나타낸 그래프이다.

도 3은 각 실시예 및 비교예의 접착력 실험 결과를 비교하여 나타낸 것이다.

도 4는 각 실시예 및 비교예의 전극 저항을 측정하여 비교한 그래프이다.

도 5는 각 실시예 및 비교예의 계면 전극 저항을 측정하여 비교한 그래프이다.

도 6은 각 실시예 및 비교예에 따른 전지의 충전 프로파일을 나타낸 것이다.

도 7 내지 도 12는 각 실시예 및 비교예에 따른 전지의 Li Plating 임계 SOC를 나타낸 그래프이다.

도 13a는 본원 발명에 따른 전극의 구조를 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이며, 도 13b는 전극활물질층의 제1 QBR 값을 계산하는 개략도이다.

도 14는 본원 발명의 실시예 1 및 비교예 3 내지 비교예 5에서 취득된 그래놀의 D50 입경에 따른 전극 접착력 및 전극에 적용된 경우 전극의 저항을 비교하여 나타낸 표이다.

도 15a는 본원 발명의 실시예 1 및 비교예 3 내지 비교예 5에서 취득된 그래놀의 물성을 비교하여 나타낸 표이다.

도 15b는 본원 발명의 실시예 2 및 비교예 6에서 취득된 그래놀의 물성을 비교하여 나타낸 표이다.

도 16은 본원 발명의 실시예 1 및 비교예 3 내지 비교예 5에서 취득된 그래놀이 적용된 전극에서의 접착력을 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 17은 본원 발명의 실시예 1 및 비교예 3 내지 비교예 5에서 취득된 그래놀이 적용된 전지에서의 SOC(%)별 방전 저항을 비교하여 나타낸 것이다.

도 18은 본원 발명의 실시예 1 및 비교예 3 내지 비교예 5에서 취득된 그래놀이 적용된 전지의 사이클 수에 따른 용량 유지율(%) 및 저항 상승율(%)를 각각 비교하여 나타낸 것이다.

도 19는 본원 발명의 실시예 1 및 비교예 3 내지 비교예 5에서 취득된 그래놀이 적용된 전지의 저항 특성을 비교하여 나타낸 그래프이다.

도 20a 내지 20c는 본원 발명의 각각 비교예 5, 비교예 4 및 실시예 1에서 취득된 그래놀이 적용된 전극의 접착력 측정 확인 전후의 전극의 표면을 나타낸 SEM 이미지이다.

도 21은 실시예 2 및 비교예 6의 저항 특성을 확인한 것이다.

도 22는 실시예 2와 비교예 6의 전지에 대해서 전압 강하 기울기를 확인한 것이다.

도 23은 실시예 2 및 비교예 6의 전지에 대해서 C-rate 별 charging depth를 확인한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명은 하기 내용에 의해서만 한정되는 것은 아니며, 필요에 따라 각 구성요소가 다양하게 변형되거나 선택적으로 혼용될 수 있다. 따라서, 본 발명의 사상 및 기술범

위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0043] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 「포함한다」고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0045] 또한, 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 「약」, 「실질적으로」 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0047] 본원 명세서 전체에서, 「A 및/또는 B」의 기재는 「A 또는 B 또는 이들 모두」를 의미한다.
- [0048] 본원 명세서에서 사용된 특정한 용어는 편의를 위한 것이지 제한적인 것은 아니다. 「상」, 「하」, 「좌」, 「우」, 「전」, 「후」, 「내」 및 「외」와 같은 용어는 절대적인 위치가 아니라 구성 요소 상호간 상대적인 위치나 방향을 설명하기 위해서 사용되거나 참조가 이루어진 도면들에서의 위치나 방향을 나타낼 수 있다. 상기 용어들은 이들 자체 외에도 이들을 포함하는 단어들, 그 파생어 및 유사한 의미의 단어들도 포함한다.
- [0049] 본 명세서에 사용된 "유리전이온도(Tg)"는 당업계에 알려진 통상의 방법에 의해 측정된 것이며, 예를 들어 시차 주사열량분석법(differential scanning calorimetry, DSC)에 의해 측정된 것일 수 있다.
- [0050] 본 명세서에 있어서, 상기 용어 "기공도(porosity)"는 어느 구조체에서 전체 부피에 대해 기공이 차지하는 부피의 비율을 의미하고, 그의 단위 vol%를 사용하며, 공극율, 다공도 등의 용어와 상호 교환하여 사용할 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 기공도의 측정은 특별히 한정되지 않으며, 본 발명의 일 실시예에 따라 예를 들어 질소 기체를 사용한 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법 또는 수은 침투법 (Hg porosimeter) 및 ASTM D-2873에 따라 측정될 수 있다. 또는 피측정체의 밀도(겉보기 밀도)와 피측정체에 포함된 재료들의 조성비와 각 성분들의 밀도로부터 진밀도를 계산하고 겉보기 밀도(apparent density)와 진밀도(net density)의 차이로부터 기공도를 계산할 수 있다.
- [0051] 본 명세서에 사용된 입경 D_{10} , D_{50} 및 D_{90} 은 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 각각 10%, 50% 및 90% 지점에서의 입경을 의미한다. 상기 입경은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정된 것일 수 있다. 구체적으로, 측정 대상 분말을 분산매 중에 분산시킨 후, 시판되는 레이저 회절 입도 측정 장치(예를 들어 Microtrac S3500)에 도입하여 입자들이 레이저빔을 통과할 때 입자 크기에 따른 회절패턴 차이를 측정하여 입도 분포를 산출한다. 측정 장치에 있어서의 입경에 따른 입자 개수 누적 분포의 10%, 50% 및 90%가 되는 지점에서의 입자 직경을 산출함으로써, D_{10} , D_{50} 및 D_{90} 입경을 측정할 수 있다.
- [0052] 본 명세서에 전극에 포함되는 각 층(layer)의 "두께"는 두께를 측정하는 공지의 방법에 의해 측정된 값을 나타낼 수 있다. 두께의 측정 방법은 이에 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 두께측정기 (Mitutoyo社, VL-50S-B)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0053] 본 명세서에 사용된 "비표면적"은 비표면적을 측정하는 공지의 방법에 의해 측정된 값을 나타낼 수 있다. 비표면적의 측정 방법은 이에 제한되는 것은 아니지만, 예를 들어 유동식 또는 고정식 방법에 의해 측정할 수 있다.
- [0055] 본 발명은 건식 전극용 그래놀, 상기 그래놀을 제조하기 위한 분무 용액, 그래놀의 제조 방법에 대한 것이다. 또한, 상기 그래놀을 포함하는 건식 전극 및 상기 건식 전극을 포함하는 이차 전지에 대한 것이다.
- [0057] <건식전극용 그래놀>
- [0058] 본원 발명은 건식전극용 그래놀에 대한 것이다. 본원 명세서에서 용어 그래놀은 전극활물질, 전극바인더 및 분삭제 등 전극 재료를 포함하는 복합 입자를 의미하며 전극바인더에 의해서 전극활물질 등 그래놀의 성분들이 결합되어 일단으로 고정된 형태를 갖는 것이다. 본원 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 그래놀은 필요에 따라서 도전제 및 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 그래놀은 후술하는 바와 같이 분무 건조의 방법으로

제조될 수 있다.

[0060] <그래놀 성분 함량>

[0061] 상기 그래놀은 전극활물질, 전극바인더 및 분산제를 포함할 수 있다. 그리고 도전제 등 필요에 따라 첨가되는 임의 성분을 포함할 수 있다. 상기 그래놀은 이러한 전극 재료를 포함하는 복합 입자의 형태를 가질 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 그래놀은 둘 이상의 전극활물질 입자들이 상기 전극바인더에 의해 결합되고 조립(造粒)되어 2차 입자화된 것일 수 있다. 본 발명에 있어서, 상기 전극활물질은 입자의 집합물을 의미할 수 있으며, 여기에서 상기 전극 활물질의 각 입자의 직경은 0.05 μ m 내지 2 μ m일 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 그래놀 중 분산제의 함량은 0.70wt% 이하일 수 있으며, 예를 들어서 약 0.45 내지 0.70wt% 일 수 있다. 분산제의 함량이 상기와 같이 제어되는 경우 그래놀에서 전극 재료가 균일하게 분산될 수 있다. 또한, 그래놀 중 전극활물질의 함량이 높아질 수 있으며 이에 따라 전지의 에너지 밀도가 개선될 수 있다. 상기 그래놀 중 분산제의 함량은 분무 용액의 고형분 중 분산제의 함량에 따를 수 있다. 상기 그래놀 중 분산제의 함량은 그래놀 입자 및/또는 수득된 그래놀 집합체에 대해서 적용될 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 그래놀 총 중량 중 전극활물질은 80wt% 이상 또는 90wt% 이상 또는 95wt% 이상일 수 있으며, 상기 전극 바인더는 20wt% 이하 또는 10wt% 이하 또는 5wt% 이하로 포함될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 그래놀은 임의 성분으로 필요에 따라서 전극도전제를 더 포함할 수 있다. 상기 전극도전제는 그래놀 100wt% 대비 0.1wt% 내지 20wt%, 바람직하게는 0.1wt% 내지 10wt%의 범위로 포함될 수 있다. 예를 들어 상기 그래놀 중 도전제는 약 0.1 내지 5wt%의 범위로 포함될 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 그래놀 중 전극활물질의 함량은 85wt% 내지 98wt%일 수 있고 분산제의 함량은 0.45wt% 내지 0.70wt% 일 수 있다. 상기 범위 내에서, 상기 전극바인더의 함량은 0.5 내지 10wt% 일 수 있으며, 상기 전극도전제의 함량은 0.5wt% 내지 5wt%일 수 있다. 또 다른 구현예에 따르면, 상기 전극활물질의 함량은 90wt% 내지 98wt%이고, 분산제의 함량은 0.45wt% 내지 0.70wt% 일 수 있으며, 상기 전극바인더의 함량은 0.5wt% 내지 5wt% 이고, 상기 전극도전제의 함량은 0.5wt% 내지 5wt%일 수 있다.

[0067] <그래놀 입경>

[0068] 본원 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 그래놀은 D₅₀이 54 μ m 이하일 수 있다. 일 실시양태에 있어서 상기 그래놀의 D₅₀은 40 μ m 내지 54 μ m 일 수 있다. 한편, 본원 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 그래놀은 D₉₀이 80 μ m 이하일 수 있으며, 이와 함께 또는 이와는 독립적으로 상기 그래놀은 D₁₀이 30 μ m 이하일 수 있다.

[0070] 본원 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 그래놀 중 전극바인더는 균일하게 분포할 수 있다. 또는 그래놀의 중심에서 표면에 이르기까지 바인더 함량이 증가하나 전극 바인더의 함량 구배가 급격하지 않고 완만하다. 본원 발명의 일 실시양태에 있어서, 중심부의 바인더 함량(비율)과 표면의 바인더 함량(비율)의 차이가 크지 않은 것이다. 상기 전극 바인더의 함량은 중량 또는 부피를 의미할 수 있다.

[0071] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 그래놀은 중심으로부터 최외측까지의 반경의 50%를 기준으로 중심으로부터 상기 반경 50%까지의 범위인 중심부에서의 바인더 비율(Bi)과 상기 반경 50%에서 최외측까지의 범위인 셸부에서의 바인더 비율(Bo)의 차이가 20% 이하 또는 10% 이하일 수 있다.

[0072] 더욱 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 그래놀은 중심으로부터 최외측까지의 반경의 50%를 기준으로 중심으로부터 상기 반경 20% 까지의 범위인 중심부에서의 바인더 비율(Bi)과 상기 반경 80%에서 최외측까지의 범위인 셸부에서의 바인더 비율(Bo)의 차이가 20% 이하 또는 10% 이하일 수 있다.

[0074] 여기에서, 상기 바인더 비율 Bi는 중심부의 전극활물질 및 전극바인더의 총 중량 대비 중심부의 전극바인더의 중량의 비율을 의미하고, 상기 바인더 비율 Bo는 외부의 전극활물질 및 전극바인더의 총 중량 대비 외부의 전극

바인더의 비율을 의미한다. 여기에서 상기 비율은 중량비(wt%) 또는 부피비(vol%)인 것이다.

[0075]

[0076]

본원 발명에 있어서, 그래놀의 입경 범위는 전술한 바와 같이 분무 용액의 점도 및/또는 분산제의 함량 등을 제어함으로써 달성될 수 있다. 또한, 이와 함께 또는 이와는 독립적으로 분무 건조시 아토마이저의 압력을 제어함으로써 달성될 수 있다. 예를 들어 상기 압력을 높임으로써 소정 입경 범위를 달성할 수 있다.

[0078]

분무 건조에 의한 그래놀 제조시 분무 용액을 스프레이 하여 형성되는 액적의 입경을 작게 제어하여 액적 중 용매가 액적 외부로 이동하는 경로를 단축한다. 바인더의 마이그레이션은 바인더가 용매를 따라 이동함으로써 발생되는데 액적의 크기를 작게 하여 용매의 이동 경로를 단축함으로써 바인더 이동이 억제될 수 있으며 바인더 마이그레이션이 덜 일어날 수 있다.

[0080]

도 1은 그래놀 입경 크기(D₅₀)에 따른 특성을 확인한 것이다. 실시예 1과 같이 D₅₀이 50 μm 인 경우 접착력이 동등하나 저항이 개선되었으며, 반면에 비교예에서 확인된 바와 같이 그래놀의 D₅₀이 72 μm, 57 μm, 55 μm 인 경우 접착력 동등 수준에서 저항이 저하된 것이 확인되었다. 상기 입경은 분무 건조시 아토마이저의 압력을 제어하여 조절할 수 있다. 일 실시양태에 있어서 아토마이저의 압력이 높아질수록 그래놀의 입도가 감소될 수 있다.

[0081]

그래놀의 입경 D₅₀이 54 μm 이하로 제어되더라도 그래놀 자체의 특성은 이보다 큰 입경의 그래놀과 유의차가 적으며 전극으로 제조되는 경우 전극 접착력은 전지 제조에 적합한 수준으로 확보될 수 있다. 한편, 그래놀의 입경이 상기 범위로 제어되는 경우 그래놀 내 바인더 마이그레이션이 감소하고 그래놀 내 바인더 수지의 분포가 큰 입경 그래놀에 비해서 상대적으로 균일하며, 이에 전극 제조시 전극의 저항 특성이 개선되는 효과가 발휘되는데 유리하다.

[0083]

<그래놀 종횡비>

[0084]

한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 그래놀은 0.5 내지 1.0, 바람직하게는 0.75 내지 1.0의 종횡비를 가질 수 있다. 상기 종횡비는 그래놀의 단축 길이 대비 장축 길이의 비를 의미할 수 있다. 본 발명의 또 다른 일 실시양태에 있어서, 상기 그래놀들의 평균 종횡비는 0.5 내지 1.0, 바람직하게는 0.75 내지 1.0의 값을 가질 수 있으며, 이 경우에 상기 평균 종횡비는 그래놀 입자들의 평균 단축길이 대비 평균 장축 길이의 비를 의미할 수 있다. 이때 평균 단축 길이는 그래놀의 가장 짧은 길이를 갖는 축 방향에서의 길이의 평균값을 나타내고, 평균 장축 길이는 그래놀의 가장 긴 길이를 갖는 축 방향에서의 길이의 평균값을 나타낼 수 있다. 상기 그래놀의 종횡비가 이러한 범위의 만족하는 경우 공정에 알맞은 충분한 유동성을 가지는 측면에서 유리하다.

[0086]

<분무 용액>

[0087]

또한, 본 발명은 상기 건식전극의 그래놀을 제조하기 위한 분무 용액을 제공한다.

[0088]

상기 분무 용액은 전극활물질, 전극바인더, 분산제 및 수계 용매를 포함할 수 있다. 또한, 상기 분무 용액은 분무 공정의 측면에서 점도가 100cp 내지 2000cp인 것이 바람직하다. 분무 공정시 상기 분무 용액의 점도가 높을 경우 분무 장치로 분무 용액을 제공하는 펌프(pump)가 분무 용액을 빨아들이기 힘들기 때문에 용액이 분무되지 않거나 분무량이 현저히 감소하는 등 공정 진행이 어렵다. 분무 용액의 점도는 분무가능여부, 분무 용액의 피딩(feeding) 상태 및 피딩량에 관련성이 높다. 이에 분무 용액의 점도를 제어하여 펌프의 펌핑(pumping) 속도를 조절하는 것이 바람직하다. 후술하는 바와 같이 상기 분무 용액의 점도는 상기 분산제의 함량을 조절하여 달성할 수 있다.

[0089]

또한, 상기 분무 용액은 용매를 제외한 고형분의 함량이 10wt% 내지 70wt%일 수 있으며 이 중 적절하게 제어될 수 있다. 예를 들어 상기 고형분의 함량은 30wt% 이상, 40wt% 이상 또는 50wt% 이상일 수 있다. 다만 상기 분무 용액 중 고형분의 함량은 분무 용액의 점도 100cp 내지 2000cp를 만족하도록 제어되는 것이 바람직하다.

[0090]

본원 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분무 용액은 도전성 개선을 위해서 전극도전제를 더 포함할 수 있다.

또한, 상기 분무 용액은 그레놀 및 전극의 성능 개선을 위한 첨가제를 더 포함할 수 있다.

- [0091] 한편, 상기 분산제는 분무 용액 중 재료들의 분산성을 개선하고 분무 용액의 점도를 제어하는 역할을 할 수 있다. 상기 분산제는 1종 이상의 셀룰로오스계 고분자를 포함할 수 있다. 상기 셀룰로오스계 고분자는 특별히 한정되는 것은 아니나 카르복시메틸셀룰로오스(carboxy methyl cellulose, CMC), 메틸 셀룰로오스(methyl cellulose, MC), 하이드록시프로필 셀룰로오스(hydroxypropyl cellulose, HPC), 메틸 하이드록시프로필 셀룰로오스(methyl hydroxypropyl cellulose, MHPC), 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오스(ethyl hydroxyethyl cellulose, EHEC), 메틸 에틸 하이드록시에틸 셀룰로오스(methyl ethyl hydroxyethyl cellulose, MEHEC) 또는 셀룰로오스 검(cellulose gum)을 예로 들 수 있으며, 이 중 선택된 1종 또는 2종 이상을 포함할 수 있다. 본 발명의 실시양태에 있어서, 상기 셀룰로오스계 고분자는 카르복시메틸 셀룰로오스를 포함할 수 있으며, 상기 카르복시메틸셀룰로오스는 금속염의 형태를 포함할 수 있다. 상기 금속은 특별히 한정되는 것은 아니나 나트륨, 알루미늄, 칼슘 또는 리튬일 수 있다.
- [0092] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분산제는 분무 용액 중 용매를 제외한 고형분 100wt% 중 0.70wt% 이하의 함량으로 포함될 수 있으며, 상기 범위 내에서 적절하게 조절될 수 있다. 예를 들어서 상기 분산제는 분무 용액 중 용매를 제외한 고형분 100wt% 중 0.45 내지 0.70wt%의 함량으로 포함될 수 있다. 분무 용액의 고형분 중 상기 분산제의 함량이 0.70wt%를 초과하는 경우, 상기 분무 용액의 점도가 크게 상승하여 분무 장치로 분무 용액을 제공하는 펌프(pump)가 분무 용액을 빨아들이기 힘들기 때문에 용액이 분무되지 않거나 분무량이 현저히 감소하는 등 공정 진행이 어렵다. 또한 분산제의 함량이 증가하는 경우 전극 활물질의 함량이 감소되므로 전지의 에너지 밀도가 감소될 수 있다. 한편, 상기 분산제의 함량이 0.45 wt% 미만인 경우에는 분산성 개선의 효과가 낮고 재료의 응집이 발생할 수 있다. 한편, 분무 용액의 공급 속도나 분사 속도의 제어에 불리할 수 있다.
- [0094] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분산제는 중량 평균 분자량이 60만 내지 300일 수 있다. 본 명세서에서의 분산제의 분자량은 중량 평균 분자량(Mw)을 의미하는 것으로서, GPC(Gel Permeation Chromatography) - RI(Refractive Index, 시차 굴절률 검출기)에 의해 측정된 값을 가리킨다.
- [0095] 상기 분자량이 60만 미만인 경우, 분산제에 의한 네트워크 형성시 네트워크를 형성하는 각 고분자간 인력의 저하로 전극활물질을 고르게 분산시킬 수 없으며 전극활물질의 접착력이 저하되어 수명 특성에 악영향을 미칠 수 있다. 반면, 300만 초과인 경우, 동일 농도에서의 점도가 너무 높아 분무 용액의 분사가 어려울 수 있다.
- [0096] 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 분산제는 카복시메틸셀룰로오스(CMC)일 수 있으며 이의 치환도(Degree of Substitution, DS)는 0.5 내지 1.7의 범위를 가질 수 있다. 상기 치환도는 '에테르화도'라고도 하며, 셀룰로오스를 구성하는 글루코스 환상에 있는 3개의 수산기(OH기) 중, 카복시메틸기로 치환된 수산기의 수(평균치)를 의미하며, 그 값은 이론적으로 0 내지 3의 사이의 값을 가질 수 있다. 상기 치환도가 높을수록 친수성이 되어 용해하기 쉬운 특성을 갖는다. 치환도가 0.7 미만인 경우, 수용해도가 낮아, 증류수에 용해 시 전부 용해되지 않고 마이크로겔이라 불리는 미용해물이 많이 남으며 이는 분무 용액 제조시 응집을 초래할 수 있고 분무 용액이 고르게 분사되지 않아 수득되는 그레놀 입경 분포가 불균일할 수 있다. 한편, 치환도가 1.3 초과인 경우, 친수성이 높아지면서 용해도는 좋아지나 전극활물질과의 친화성이 저하되어 분산성이 감소될 수 있다.
- [0098] <전극활물질>
- [0099] 상기 전극 활물질은 양극활물질 또는 음극 활물질일 수 있으며, 제조 대상 전극의 극성에 따라서 적절한 전극 활물질이 적용될 수 있다.
- [0100] 상기 양극활물질은, 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, LiV₃O₄, 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

알루미늄 이온으로 치환된 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d)_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0 \sim 0.03$, $a = 0.3 \sim 0.95$, $b = 0.01 \sim 0.35$, $c = 0.01 \sim 0.5$, $d = 0.001 \sim 0.03$, $a+b+c+d=1$); 리튬 금속 인산화물 LiM_pO_4 (여기서, M은 $M = \text{Fe}$, Co , Ni , 또는 Mn 임), 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0102] 상기 음극 활물질은, 예를 들어 난흑연화 탄소, 천연 흑연이나 인조 흑연 등 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_2$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소; 규소계 합금; 주석; 주석계 합금; SiO , SiO/C , SiO_2 등의 실리콘계 산화물; SnO , SnO_2 등 주석계 산화물; PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , 및 Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 사용할 수 있으나, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0104] <전극바인더>

[0105] 본 발명에 있어서, 상기 전극바인더는 전기화학소자용 바인더 재료로 사용되는 것이면 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 다이엔계 중합체, 아크릴레이트계 중합체, 불소계 중합체, 스티렌계 중합체 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0106] 상기 다이엔계 중합체의 예로는, 뷰타다이엔, 아이소프렌 등의 공액 다이엔 유래의 단량체 단위를 포함하는 중합체 및 그의 수소 첨가물이 있을 수 있다. 상기 다이엔계 중합체의 공액 다이엔 유래의 단량체 단위의 비율은 보통 40wt% 이상, 바람직하게는 50wt% 이상, 더욱 바람직하게는 60wt% 이상일 수 있다.

[0107] 구체적으로는, 폴리뷰타다이엔이나 폴리아이소프렌 등의 공액 다이엔 단독중합체; 카르복시 변성되어 있어도 좋은 스타이렌-뷰타다이엔 공중합체(SBR) 등의 방향족 바이닐-공액 다이엔 공중합체; 아크릴로나이트릴-뷰타다이엔 공중합체(NBR) 등의 사이안화 바이닐-공액 다이엔 공중합체; 수소화 SBR, 수소화 NBR 등을 들 수 있다.

[0108] 상기 스티렌계 중합체는 스티렌 단량체 유래 반복단위를 갖는 중합체로서, 스티렌 단독중합체(폴리스티렌), 스티렌 공중합체 등이 있을 수 있다. 상기 스티렌 공중합체의 예로는 변성 스티렌 부타디엔 공중합체, 스티렌-에틸렌-부타디엔 공중합체, 스티렌-부타디엔-프로필렌 공중합체, 스티렌-이소프렌 공중합체, 스티렌-아크릴산 n -부틸-이타콘산-메타크릴산메틸-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-아크릴산 n -부틸-이타콘산-메타크릴산메틸-아크릴로니트릴 공중합체, 스티렌-부타디엔 블록 공중합체, 스티렌-부타디엔-스티렌·블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-부틸렌-스티렌·블록 공중합체, 스티렌-이소프렌·블록 공중합체, 스티렌-에틸렌-프로필렌-스티렌·블록 공중합체 등의 블록 공중합체 등이 있을 수 있다.

[0109] 상기 아크릴레이트계 중합체의 예로는, 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르 유래의 단량체 단위를 포함하는 중합체가 있을 수 있다. 아크릴레이트계 중합체 중의 아크릴산 에스테르 및/또는 메타크릴산 에스테르 유래의 단량체 단위의 비율은 보통 40wt% 이상, 바람직하게는 50wt% 이상, 더욱 바람직하게는 60wt% 이상일 수 있다. 아크릴레이트계 중합체의 구체예로는, 아크릴산 2-에틸헥실-메타크릴산-아크릴로나이트릴-에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트 공중합체, 아크릴산 2-에틸헥실-메타크릴산-메타크릴로나이트릴-다이에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트 공중합체, 아크릴산 2-에틸헥실-스타이렌-메타크릴산-에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트 공중합체, 아크릴산부틸-아크릴로나이트릴-다이에틸렌글라이콜다이메타크릴레이트 공중합체 및 아크릴산부틸-아크릴산-트라이메틸올프로페인트라이메타크릴레이트 공중합체 등의 가교형 아크릴레이트계 중합체; 에틸렌-아크릴산메틸 공중합체, 에틸렌-메타크릴산메틸 공중합체, 에틸렌-아크릴산에틸 공중합체 및 에틸렌-메타크릴산에틸 공중합체 등의 에틸렌과 (메트)아크릴산 에스테르의 공중합체; 상기 에틸렌과 (메트)아크릴산 에스테르의 공중합체에 라디칼 중합성 단량체를 그래프트시킨 그래프트 중합체; 등을 들 수 있다. 한편, 상기 그래프트 중합체에 사용되는 라디칼 중합성 단량체로는, 예컨대, 메타크릴산메틸, 아크릴로나이트릴, 메타크릴산 등을 들 수 있다. 그 밖에, 에틸렌-아크릴산 공중합체, 에틸렌-메타크릴산 공중합체 등의 에틸렌과 (메트)아크릴산의 공중합체 등을 분산형 결착제로서 사용할 수 있다.

[0110] 상기 불소계 중합체는, 폴리불화비닐리덴(PVdF), 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE) 및 PVDF-HFP 등의 폴리불화비닐리덴계 공중합체를 포함할 수 있고, 상세하게는, 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함할 수 있으며, 더욱 상세하게는, 폴리테트라플루오로에틸렌

(Polytetrafluoroethylene, PTFE)일 수 있다.

- [0112] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전극이 양극인 경우 상기 양극바인더는 불소계 공중합체를 포함할 수 있다. 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 양극은 불소계 공중합체 중 PTFE를 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는 PTFE가 전체 바인더 중량을 기준으로 60 wt% 이상으로 포함될 수 있다. 한편, 양극 바인더에는 PTFE 이외의 불소계 공중합체, 스티렌계 공중합체, 폴리올레핀계 공중합체, PEO(polyethylene oxide), 아크릴레이트계 공중합체 등이 더 포함될 수 있음은 물론이다.
- [0114] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전극이 음극인 경우 상기 음극바인더는 다이엔계 중합체 및 스티렌계 중합체 중 하나 이상을 포함할 수 있으며 이것이 전체 바인더 중량을 기준으로 60wt% 이상 포함될 수 있다. 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 음극은 스티렌-부타디엔 블록 공중합체(스티렌-부타디엔 고무(SBR) 등)가 전체 바인더 중량을 기준으로 60 wt% 이상 포함될 수 있다. 한편, 상기 음극바인더에는 그 외에도 불소계 공중합체, 폴리올레핀계 공중합체, PEO(polyethylene oxide), 아크릴레이트계 공중합체 등이 더 포함될 수 있음은 물론이다.
- [0115] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 건식 전극용 그래놀 입자는 하나의 입자 내에 둘 이상의 서로 다른 전극바인더를 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 그래놀은 전극바인더로 스티렌-부타디엔 고무(SBR)와 아크릴레이트계 중합체가 소정 비율로 혼합되어 있을 수 있다.
- [0117] 한편, 상기 분산 용액은 전극도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 전극도전재는 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, 피네이스 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, 상기 전극도전재의 균일한 혼합과, 전도성의 향상을 위해, 활성카본, 흑연, 카본블랙, 및 카본나노튜브로 이루어진 군에서 선택되는 1종 또는 이 중 2종 이상의 혼합물을 포함할 수 있고, 더욱 상세하게는, 활성카본을 포함할 수 있다.
- [0119] <그래놀 제조 방법>
- [0120] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 활물질층에 포함되는 그래놀은 전극활물질, 전극바인더 및 분산제 등 전극 재료를 분산매와 혼합하여 분무 용액을 제조하는 단계; 및 상기 분무 용액을 분무 건조하는 단계;를 포함하는 방법에 의하여 제조될 수 있다. 전술한 바와 같이 상기 분무 용액은 도전재 또는 기타 첨가제가 더 포함될 수 있다.
- [0121] 우선, 상기 전극활물질, 전극바인더 및 분산제, 선택적으로 추가 도전재나 첨가제를 분산매(음극 바인더에 대해서는 용매)에 분산 또는 용해하여, 전극활물질, 전극바인더 및 분산제와 함께 전극 도전재 및/또는 기타 첨가제가 분산 또는 용해되어 이루어지는 분무 용액을 수득한다.
- [0122] 상기 분무 용액을 수득하기 위하여 이용하는 분산매로는, 가장 적합하게는 물이 사용될 수 있다. 다른 실시양태에 있어서, 상기 분산매로 유기 용매가 더 포함될 수 있으며, 상기 유기 용매로는, 예컨대 메틸알콜, 에틸알콜, 프로필알콜 등의 알킬알콜류; 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 알킬케톤류; 테트라하이드로푸란, 다이옥세인, 다이글라임 등의 에테르류; 다이에틸포아마이드, 다이메틸아세토아마이드, N-메틸-2-피롤리돈(이하, NMP라고 하기도 함), 다이메틸이미다졸리디논 등의 아마이드류; 다이메틸설폭사이드, 설포레인 등의 황계 용제; 등을 들 수 있다. 이 중 알코올류가 바람직하다. 물보다도 비점이 낮은 유기 용매를 병용하면, 유동 조립시에 건조 속도를 빠르게 할 수 있다. 또한, 음극바인더의 분산성 또는 용해성이 변할 수 있기 때문에, 분산 용액의 점도나 유동성을 분산매의 양 또는 종류에 따라 조정할 수 있어서, 생산 효율을 향상시킬 수 있다. 상기 분무 용액 중 고형분의 함량은 전술한 바에 따른다.
- [0123] 상기 전극활물질, 전극바인더 및 분산제 등 전극 재료를 분산매에 분산 또는 용해하는 방법 또는 순서는 특별히

한정되지 않고, 예컨대, 분산매에 전극활물질 및 전극바인더를 첨가하여 혼합하는 방법, 분산매에 전극바인더를 용해 또는 분산시킨 다음, 최후에 전극활물질을 첨가하여 혼합하는 방법 등을 들 수 있다. 상기 슬러리 중 도전제 및/또는 첨가제가 포함되는 경우에는 전극활물질의 투입시에 이들 성분이 투입될 수 있다. 혼합 수단으로는, 예컨대, 볼밀, 샌드밀, 비드밀, 안료 분산기, 스톤밀, 초음파 분산기, 균질화기, 플래니터리 믹서 등의 혼합 기기를 들 수 있다. 혼합은, 예를 들어 실온 내지 80℃의 범위에서 10분 내지 수 시간 수행될 수 있다.

[0124] 다음으로, 상기 슬러리를 분무 건조한다. 분무 건조법은, 열풍 중에 슬러리를 분무하여 건조하는 방법이다. 분무 건조법에 이용하는 장치의 분무 방식으로 회전 원반 방식이나 노즐 가압 방식이 등이 있으며, 앞서 설명한 바와 같이 그레놀의 입경을 제어할 수 있다면 특정한 방식으로 한정되는 것은 아니다.

[0125] 본원 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 회전 원반 방식이 적용될 수 있다. 상기 회전 원반 방식은 고속 회전하는 원반의 거의 중앙에 슬러리를 도입하고, 원반의 원심력에 의하여 슬러리가 원반의 밖에 놓이고, 그때 안개상으로 하여 건조된다. 본원 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 원반의 회전 속도는 5,000rpm 내지 35000rpm, 바람직하게는 15,000rpm 내지 30,000rpm로 조절될 수 있다. 이와 함께 또는 이와는 독립적으로 회전 속도에 따른 압력은 0.3 bar 내지 2.0 bar 내에서 조절될 수 있으며, 수득되는 입경의 크기를 고려하여 적절한 범위로 제어될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서 아토마이저의 압력이 높을수록 그레놀의 입도가 작아질 수 있다. 상기 아토마이저의 압력은 그레놀의 D50이 54um 이하가 되도록 조절되는 것이 바람직하다. 상기 아토마이저의 압력은 1.5 bar 초과 3.0bar 이하일 수 있으며, 여기에서 입경 크기를 고려하여 적절하게 조절될 수 있다. 바람직하게는 상기 압력은 1.5 bar 초과, 1.55 이상, 1.6 bar 이상, 1.7bar 이상, 1.8bar 이상일 수 있다.

[0127] 한편, 노즐 가압 방식은, 슬러리를 얇은 노즐에 통과시키면서 이와 함께 공기나 다른 액체와 같은 고압의 유체를 함께 분사하여 안개상으로 분무하여 건조하는 방식이다.

[0128] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 열풍의 온도는 표면에 전극바인더의 함량이 높은 그레놀 구조를 형성하는 측면에서는 반응기 입구 온도 기준(투입시) 150℃ 내지 300℃로 제어될 수 있다. 본 발명에 있어서 전극바인더의 분포 및 종횡비를 고려하여 바람직하게는 175℃ 내지 280℃, 더욱 바람직하게는 200℃ 내지 280℃로 제어될 수 있다. 분무 건조법에 있어서, 열풍의 흡입 방법은 특별히 제한되지 않고, 예컨대, 열풍과 분무 방향이 가로방향으로 병류하는 방식, 건조탑 꼭대기 부분에서 분무되어 열풍과 함께 하강하는 방식, 분무된 방울과 열풍이 향류 접촉하는 방식, 분무된 방울이 최초 열풍과 병류한 다음 중력 낙하하여 향류 접촉하는 방식 등을 들 수 있다. 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서 상기 분무 건조시 반응기의 출구 온도(반응기에서 배출되는 열풍 온도)는 90℃ 내지 130℃로 제어될 수 있다.

[0129] 출구 온도 및/또는 입구 온도와 출구 온도의 차이인 ΔT 가 낮은 경우 건조가 제대로 되지 않아 잔류 용매가 많은 입자가 형성되어, 균일한 형태의 구형입자가 만들어지지 않으며 그레놀이 뭉치거나 비정형의 상태로 만들어질 수 있다. 한편, 입구 온도가 너무 높고 ΔT 가 크면 과건조로 조립되지 않고 D_{50} 이 굉장히 작고 종횡비가 낮은 형태의 입자가 생성될 수 있다. 따라서 종횡비가 높고 바인더의 뭉침이 적으며 적절한 수준으로 입자 크기를 제어하기 위해서는 입구 온도 및 출구 온도를 적절한 범위로 제어할 필요가 있다.

[0131] 또한, 선택적으로 분무 건조하여 얻은 결과물, 즉 그레놀의 표면을 경화시키기 위하여 가열 처리할 수 있고, 이때, 열처리 온도는, 보통 80℃ 내지 300℃일 수 있다.

[0133] <건식 전극>

[0134] 본 발명의 또 다른 측면은 전기화학소자용 전극에 대한 것이다. 상기 전극은 상기 그레놀(들)이 가압에 의해서 층상구조로 집적되어 형성된 것일 수 있다. 본 발명의 전기화학소자는 전기 화학 반응을 하는 모든 소자를 포함하며, 구체적인 예를 들면, 모든 종류의 일차 전지, 이차 전지, 연료 전지, 태양 전지 또는 슈퍼 캐패시터 소자와 같은 캐퍼시터(capacitor) 등이 있다. 본 발명에 있어서, 바람직하게는 상기 전기화학소자는 이차 전지일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 리튬이온 이차전지일 수 있다.

[0136] 상기 전극은 집전체; 및 상기 집전체 상에 위치하는 전극활물질층;을 포함하는 전기화학소자용 전극인 것이다.

상기 전극활물질층은 전극활물질 및 전극바인더를 함유하며, 전술한 구성적 특징을 갖는 그래놀들이 가압에 의해서 층상 구조로 집적되어 형성된 것이다.

[0138] <전극 활물질층>

[0139] 상기 전극 활물질층은 본원 발명에 따른 그래놀을 포함하는 것으로서, 전극활물질, 전극바인더 및 분산제 등 전극 재료를 포함한다. 본 발명에 있어서, 상기 전극활물질층은 상기 그래놀들이 가압되어 층상구조로 집적된 형태를 가질 수 있다. 상기 그래놀들은 전극에 도입된 경우 아래 설명하는 캘린더링 공정 등에 의해서 종횡비나 입경 범위가 최초 상태로 유지하지 않을 수 있다. 상기 전극 활물질층은 전극 활물질층 100 wt% 대비 상기 그래놀을 80wt% 이상, 90wt% 이상, 95wt% 이상 또는 99wt% 이상 포함할 수 있다. 한편, 일 실시양태에 있어서, 상기 전극 활물질층은 조립화되어 그래놀에 포함되지 않고 유리된 상태로 존재하는 전극활물질, 전극바인더, 분산제, 전극 도전제 등 전극 재료들이 포함되어 있을 수 있다. 또는 종횡비 및/또는 입경 범위가 전술한 범위에 해당되지 않는 그래놀 입자들이 더 포함되어 있을 수 있다.

[0141] 상기 전극활물질층은 상기 그래놀 사이의 공간인 인터스티셜 볼륨에 의한 제공되는 기공을 가지며, 이러한 구조에서 유래된 다공성 특성을 나타낸다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전극활물질층은 전해액 함침성, 형태 안정성 및 이온 전도도 등의 측면을 고려했을 때 20vol% 내지 40vol%의 기공도를 갖는 것이 바람직하다.

[0143] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 전극활물질층의 두께는 예를 들어 30 μ m 내지 300 μ m일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0144] 본 발명의 또 다른 일 실시양태에 따르면, 상기 전극활물질층은 1개의 단위 활물질층을 포함하는 단일층으로 구성되는 것일 수 있다.

[0145] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 상기 전극활물질층은 2개 이상의 단위 활물질층이 적층된 다중층 구조를 가질 수 있다. 이때, 각각의 단위 활물질층에 포함되는 전극 재료, 예를 들어, 전극활물질 및 전극바인더는 각 층마다 동일하거나 서로 상이할 수 있으며, 이에 제한되지 않는다. 또한, 필요한 경우 각 층은 전극도전제를 포함할 수 있으며, 이때 각 층의 전극도전제도 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

[0147] <QBR>

[0148] 또한, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전극활물질층은 두께 방향을 기준으로 전극바인더의 분포가 균일하다. 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 전극활물질층은 전극활물질층의 두께에서 집전체로부터 50% 되는 지점을 기준으로 상부와 하부에서 상부 100wt% 중 바인더의 함량(wt%)과 및 하부 100wt% 중 바인더의 함량(wt%)의 차이가 10wt% 이하의 값을 나타낼 수 있다. 또한, 전극활물질층의 두께를 기준으로 집전체로부터 전극표층부 방향으로 두께 15%까지의 영역과 전극활물질층 표층부로부터 집전체 방향으로 15%까지의 영역에서의 바인더의 함량의 차이가 10wt% 이하의 값을 나타낼 수 있다.

[0150] 이러한 바인더의 분포는 본 발명에 따른 전극활물질층이 상기 그래놀의 압착에 의해서 제조되는 것에서 기인할 수 있다. 후술하는 바와 같이 본 발명의 전극 제조 방법은 전극 재료를 포함하는 그래놀 입자를 제조한 후, 그래놀 입자들을 집전체 등에 산포하고 가압함으로써 그래놀들이 층상 구조로 집적되도록 한 것을 특징으로 한다. 슬러리 제조를 수반하는 전극 제조 방법의 경우에는 슬러리 건조시 용매의 증발에 의해서 바인더의 마이그레이션이 유도되어 바인더가 전극의 표면부에 집중적으로 분포하게 된다. 그러나, 본 발명에서는 용매를 사용하지 않고 건조 상태의 그래놀 입자들을 압착하여 집적시키는 방법이 적용되므로 바인더의 마이그레이션이 방지될 수 있다. 이에 따라 각 단위층에서 두께 방향으로 바인더가 균일한 분포를 나타낸다.

[0152] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전극바인더가 이중결합을 갖는 전극 바인더를 포함하는 경우, 예를 들어 상기 전극이 음극인 경우, 음극활물질층은 2.0 이하의 제1 QBR(Quantified Binder Ratio)을 가질 수

있다.

[0154] 상기 제1 QBR은 하기 수학적식으로 정의된다.

[0156] 제1 QBR = AB_s/AB_f

[0158] 상기 수학적식에서, AB_s 는 상기 음극활물질층의 최외곽 표면에서부터 상기 음극활물질층 전체 두께의 15% 이내까지의 음극 활물질층 표면 영역에서의 이중 결합 함량의 평균값을 나타내고, AB_f 는 상기 집전체와 대면하는 상기 음극활물질층 계면에서부터 상기 음극활물질층 전체 두께의 15% 이내까지의 음극활물질층 바닥 영역에서의 이중 결합의 함량의 평균값을 나타낸다.

[0160] 도 13a는 본 발명의 일 구현예에 따른 전극의 개략도이다. 도 13을 참조하면, 전극(10)은 전극집전체(12); 및 상기 전극집전체(12) 상에 위치하고, 전극활물질 및 불소 함유 전극바인더를 포함하는 전극활물질층(11);을 구비한다.

[0161] 상기 전극활물질층(11)은 전체 두께(d)를 기준으로, 전극활물질층의 최외곽 표면에서부터 상기 전극활물질층 전체 두께(d)의 15% 이내까지의 전극활물질층 표면 영역(11s)와, 상기 전극집전체와 대면하는 상기 전극활물질층 계면에서부터 상기 전극활물질층 전체 두께(d)의 15% 이내까지의 전극활물질층 바닥 영역(11f)를 가진다.

[0163] 상기 수학적식 제1 QBR에서 AB_s 는 전극활물질층 표면 영역(11s)에서의 바인더가 가진 이중 결합의 함량의 평균값을 의미하고, AB_f 는 전극활물질층 바닥 영역(11f)에서의 바인더가 가진 이중 결합 함량의 평균값을 의미한다.

[0165] 이때, 제1 QBR은 하기의 방법으로 계산할 수 있다.

[0167] 먼저, 제1 QBR을 확인하고자 하는 전극을 선정하고, 아르곤 이온 밀링(Ar ion milling)을 이용하여 선정된 음극의 단면을 제작한다. 이후, 주사전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope) 장비의 에너지 분산 X 선 분석(EDS, Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 검출기(detector)를 이용하여 제작된 전극 단면의 음극활물질층 내 구성 성분을 EDS 맵핑(mapping)한다.

[0168] EDS 맵핑 결과에서 음극 활물질층 두께 방향으로 라인 프로파일(line profile)을 추출하고, 추출한 라인 프로파일 결과 중 전극층 표면 영역의 바인더의 이중 결합 함량의 평균값(B_s) 및 전극층 바닥 영역의 바인더의 이중 결합 함량의 평균값(B_f)을 추출하고, 하기 식을 이용하여 제1 QBR 수치를 계산한다.

[0170] 제1 QBR = AB_s/AB_f

[0172] 이때, 상기 전극활물질층 표면 영역은 전극활물질층의 두께 방향으로 최외곽 표면에서부터 상기 전극활물질층 전체 두께의 15% 이내까지의 영역이고, 상기 전극활물질층 바닥 영역은 집전체와 대면하는 전극활물질층 계면에서부터 상기 전극활물질층 전체 두께의 15% 이내까지의 영역이다.

[0173] 도 13b는 전극활물질층의 제1 QBR 값을 계산하는 개략도이다. 도 13b를 참조하면, X 축은 전극활물질층의 두께, 즉 표면에서 집전체 방향으로의 거리를 나타내고, Y 축은 불소 성분 세기를 나타낸다. A 라인은 전극 단면의 전극활물질층 내 이중 결합 성분을 EDS 맵핑하여 추출된 이중결합을 갖는 바인더의 이중 결합성분의 세기를 나타내고, B 라인은 A 라인의 경향을 나타내는 추세선으로 LOWESS 평활방식, 즉 로컬 가중 산점도 평활기(Locally-Weighted Scatterplot Smoother) 방식으로 평활(smoothing)하여 나타낸 선이다. 도 7에서 B_s 는 전극 표면 부분의 바인더 세기이며, B_f 는 전극 하부(집전체 대면부)의 바인더의 세기를 나타낸 것이다.

- [0175] 상기 제1 QBR 값은 전극활물질층의 바닥 영역에 함유된 전극바인더의 함량 대비하여 표면 영역에 함유된 전극바인더의 함량의 비율을 통하여, 전극바인더가 전극활물질층 내에 두께방향으로 분포하고 있는 균일도를 나타내는 수치이다. 이때, 전극바인더의 함량은 사용된 전극바인더가 함유하는 이중결합 성분을 통하여 유추할 수 있게 된다.
- [0176] 상기 제1 QBR 값은 2.0 이하, 또는 0.6 내지 2.0, 또는 0.9 내지 2.0, 또는 0.6 내지 1.4, 또는 0.6 내지 1.4, 또는 0.9 내지 1.4, 또는 0.9 내지 1.1일 수 있다.
- [0177] 상기 제1 QBR이 이러한 범위를 만족하는 경우에 바인더가 전극 표면으로 마이그레이션하여 전극활물질층의 바닥 영역에 함유된 전극 바인더의 함량 대비하여 표면 영역에 함유된 전극 바인더의 함량이 많지 않고, 전극활물질층 두께 방향으로의 바인더의 분포가 균일하며, 그 결과, 집전체와 전극활물질층 간의 접착력이 개선되고, 전극활물질층 표면에서의 도전성 및 이에 따른 충방전 속도도 증가될 수 있어 유리하다.
- [0178] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 음극은 바인더 재료로 이중결합을 갖는 음극바인더, 예를 들어 스티렌-부타디엔 공중합체를 포함할 수 있으며, 이때 제2 QBR값은 2.0 이하일 수 있다.
- [0180] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전극이 바인더 재료로 불소계 바인더를 포함하는 경우, 예를 들어 상기 전극이 양극인 경우, 상기 양극활물질층은 1.1 이하의 제2 QBR(Quantified Binder Ratio)을 가지고, 상기 제2 QBR은 하기 수학적식으로 정의될 수 있다:
- [0182] 제2 QBR = CBs/CBf
- [0184] 상기 수학적식에서, CBs는 상기 전극활물질층의 최외곽 표면에서부터 상기 전극층 전체 두께의 15% 이내까지의 전극층 표면 영역에서의 전극바인더가 가진 불소 함량의 평균값을 나타내고, CBf는 상기 전극집전체와 대면하는 상기 전극활물질층 계면에서부터 상기 전극활물질층 전체 두께의 15% 이내까지의 전극활물질층 바닥 영역에서의 전극바인더가 가진 불소 함량의 평균값을 나타낸다.
- [0185] 상기 제2 QBR 값은 1.1 이하이고, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제1 QBR 값은 0.95 이상, 0.97 이상, 1.03 이하, 1.05 이하일 수 있고, 또한 0.95 내지 1.05일 수 있다.
- [0186] 상기 제2 QBR 값이 1.1 이하의 범위를 만족하는 경우에 불소 함유 전극 바인더가 전극 표면으로 마이그레이션하여 전극활물질층의 바닥 영역에 함유된 불소 함유 전극 바인더의 함량 대비하여 표면 영역에 함유된 불소 함유 전극 바인더의 함량이 많지 않고, 전극활물질층 두께 방향으로의 바인더의 분포가 균일하며, 그 결과, 집전체와 전극활물질층 간의 접착력이 개선되고, 전극활물질층 표면에서의 도전성 및 이에 따른 충방전 속도도 증가될 수 있어 유리하다.
- [0187] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 양극은 불소계 바인더 수지를 포함할 수 있으며, 이때 제2 QBR값은 1.1 이하일 수 있다.
- [0188] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 전극바인더로는, 집전체와의 결합성이나 표면 평활성이 우수한 활물질층을 수득할 수 있고, 또한 정전 용량이 높고 내부 저항이 낮은 전기화학 소자용 전극을 제조할 수 있다는 관점에서, 다이엔계 중합체 및 가교형 아크릴레이트계 중합체를 포함할 수 있다.
- [0190] 상기 전극바인더는, 그 형상에 대해 특별히 제한은 없지만, 결합성이 좋고, 또한 작성된 전극의 정전 용량의 저하나 충방전 반복에 의한 열화를 억제할 수 있기 때문에, 입자상인 것이 바람직하다. 입자상의 전극바인더로는, 예컨대 라텍스처럼 분산형 결합체 입자가 물에 분산된 상태의 것이나, 이러한 분산액을 건조하여 수득되는 분말상의 것을 들 수 있다. 이러한 입자상 바인더는 바람직하게는 음극에 포함될 수 있다.
- [0191] 한편, 경우에 따라서는, 상기 전극활물질층은 전극활물질층의 팽창을 억제하는 성분인 충전제가 추가로 투입될 수 있으며, 상기 충전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것

은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

- [0193] 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 전극활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0195] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 집전체 상에는 전도성 프라이머가 전체적 또는 부분적으로 코팅되어 있을 수 있다.
- [0196] 프라이머층은 프라이머층용 바인더(이하, 제2 바인더) 및 프라이머층용 도전재(이하, 제2 도전재)를 포함하고, 상기 프라이머층 내 상기 제2 바인더 및 제2 도전재의 함량의 합이 90 wt% 이상일 수 있다.
- [0197] 본 발명의 일 구현예에 따른 전극은 그래놀을 포함하는 전극활물질층을 포함하는데, 이때 제2 바인더 및 제2 도전재를 포함하는 프라이머층으로서 제2 바인더 및 제2 도전재의 함량의 합이 90 wt% 이상인 것을 포함함으로써 프라이머층의 경시 안정성을 확보하고, 이에 따라 접착력, 수명 특성 등의 물성이 우수한 특성을 나타낼 수 있으나, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0198] 본 발명의 일 실시양태에 따르면, 상기 프라이머층은 제2 바인더 및 제2 도전재를 포함하고, 분산제를 더 포함할 수 있다.
- [0199] 본 발명의 다른 실시양태에 따르면, 상기 프라이머층은 제2 바인더 및 제2 도전재를 포함하되, 분산제를 실질적으로 포함하지 않을 수 있다.
- [0200] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제2 바인더는 프라이머층에 사용되는 공지의 바인더라면 특별히 제한되지 않고 사용될 수 있다.
- [0201] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 제2 바인더는 프라이머층의 경시 안정성을 확보할 수 있는 고분자를 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 구체적으로, 상기 제2 바인더는 45°C 이하의 유리전이온도(Tg)를 갖는 것일 수 있다.
- [0202] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 제2 바인더는 예를 들어 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 부타디엔 고무(BR), 니트릴 부타디엔 고무(NBR), 스티렌 부타디엔 스티렌 블록 중합체(SBS), 스티렌 에틸렌 부타디엔 블록 중합체(SEB), 스티렌-(스티렌 부타디엔)-스티렌 블록 중합체, 천연 고무(NR), 이소프렌 고무(IR), 에틸렌-프로필렌-디엔 삼원 공중합체(EPDM), 폴리(에틸렌-코-프로필렌-코-5-메틸렌-2-노르보넨)(Poly(ethylene-co-propylene-co-5-methylene-2-norbornene)) 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리비닐 클로라이드(polyvinyl chloride), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloroethylene), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트(polyethylhexylacrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체(polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리프로필렌옥사이드(polypropylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 시아노에틸풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol) 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 니트릴 부타디엔 고무(NBR), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리에틸헥실아크릴레이트(polyethylhexylacrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate) 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0203] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 제2 바인더는 상술한 유리전이온도 값을 가지면서, 상술한 종류 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [0204] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 제2바인더는 -40℃ 내지 45℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 스티렌 부타디엔 고무(SBR), -40℃ 내지 45℃의 유리전이온도(Tg)를 갖는 니트릴 부타디엔 고무(NBR) 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0205] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 제2 도전재는 비표면적이 또는 30 m²/g 내지 1,400 m²/g이고, 구형의 형상을 갖는 것일 수 있다. 이때, 구형의 형상을 갖는 도전재의 일차 입자의 크기는 예를 들어 10 nm 내지 100 nm, 구체적으로 15 nm 내지 70 nm 일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0206] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 제2 도전재는 비표면적이 10 m²/g 내지 400 m²/g의 관형(tube type)의 형상을 갖는 것일 수 있다. 이때, 관형의 형상을 갖는 도전재는 길이 방향에 직교하는 방향의 단면의 직경이 0.1 내지 3 nm, 구체적으로 0.3 내지 1.5 nm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0207] 상기 제2 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 카본블랙계 탄소 화합물; 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, 카본나노튜브 또는 이들 중 2 이상의 혼합물을 포함할 수 있고, 더욱 상세하게는, 활성카본을 포함할 수 있다.
- [0208] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 프라이머층은 상술한 조성을 포함하며, 그 두께가 300 nm 내지 1.5 μm, 구체적으로 700 nm 내지 1.3 μm일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0210] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 전극의 제조 방법은 다음 내용을 참조할 수 있다.
- [0211] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전극의 제조 방법은 복수의 그래놀을 집전체 상에 산포하는 단계; 및 상기 산포된 그래놀들을 가압하여 전극 활물질층을 형성하는 단계;를 포함한다.
- [0212] 전술한 방법으로 제조된 그래놀들을 집전체 상에 산포한다. 이때, 상기 집전체의 적어도 일면의 전부 또는 일부에는 앞서 설명한 바와 같이 제2 도전재와 제2 바인더를 포함하는 프라이머층이 구비될 수 있다.
- [0213] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 준비된 그래놀들 스크류 피더 등의 공급 장치로 롤식 가압 성형 장치에 공급하여 활물질층을 성형할 수 있고, 이때, 집전체를 그래놀들의 공급과 동시에 가압 성형 장치의 롤로 보냄으로써 집전체 상에 직접 활물질층을 적층할 수 있다. 또는 상기 그래놀들을 집전체 상에 산포(散布)하고 블레이드 등으로 두께를 고르게 조정된 다음, 가압 장치로 성형하여 전극 활물질층을 형성할 수 있다.
- [0214] 이들 방법에서 롤 가압 성형시의 온도는, 보통 0℃ 내지 200℃로서, 전극바인더의 용점 또는 유리전이온도보다 높은 것이 바람직하고, 용점 또는 유리전이온도보다 20℃ 이상 높은 것이 보다 바람직할 수 있다. 롤 가압 성형에서의 성형 속도는 보통 0.1 내지 20m/분, 또는 1 내지 10m/분일 수 있다. 또한, 롤 사이의 프레스압은 보통 0.2 내지 30kN/cm, 또는 0.5 내지 10kN/cm일 수 있다.
- [0215] 성형한 전극의 두께의 격차를 없애고, 전극활물질층의 밀도를 높여 고용량화를 피하기 위하여, 필요에 따라 가압이 추가적으로 더 수행될 수 있다. 후가압 방법은, 롤에 의한 프레스 공정이 일반적이다. 롤 프레스 공정에서는, 2개의 원주상 롤을 좁은 간격으로 평행하게 상하로 늘어 세우고, 각각을 반대 방향으로 회전시켜서, 그 사이에 전극을 맞물려 넣고 가압한다. 롤은 가열 또는 냉각 등의 온도 조절을 할 수도 있다.
- [0217] 본 발명의 또 하나의 일 구현예에 따르면, 상기 건식 전극을 포함하는 전극조립체가 전지케이스(원통형 케이스, 각형 케이스, 파우치 등)에 내장되어 있는 이차전지, 및 이를 단위전지로서 포함하는 에너지 저장장치를 제공한다. 이때, 상기 건식 전극은 양극 또는 음극 또는 이 둘 모두 일 수 있다. 한편, 상기 전지는 리튬 함유 비수계 전해질을 더 포함할 수 있다. 상기 전극 조립체에서 음극과 양극은 분리막 또는 고체전해질막과 같은 절연막으로 절연될 수 있다.
- [0219] 상기 분리막은 종래 분리막으로 사용되는 통상적인 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필

렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있다. 또한, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용될 수 있다. 상기 분리막은 분리막 표면에 세라믹 물질이 얇게 코팅된 안정성 강화 분리막(SRS, safety reinforced separator)을 포함할 수 있다. 이외에도 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고용점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0220] 또는 상기 절연막이 고체 전해질막인 경우 상기 고체 전해질막은 고체 전해질 재료를 포함할 수 있으며, 상기 고체 전해질 재료는 산화물계 고체 전해질, 황화물계 고체 전해질 및 고분자계 고체 전해질 중 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 리튬이온 이차전지가 전고체 전지인 경우 본 발명의 건식 전극은 전술한 고체 전해질 재료를 더 포함할 수 있다.

[0221] 상기 전해액은 전해질로서 리튬염 및 이를 용해시키기 위한 유기용매를 포함한다.

[0222] 상기 리튬염은 이차전지용 전해액에 통상적으로 사용되는 것들이면 제한 없이 사용될 수 있으며, 예를 들어, 상기 리튬염의 음이온으로는 F^- , Cl^- , I^- , NO_3^- , $N(CN)_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(CF_3)_2PF_4^-$, $(CF_3)_3PF_3^-$, $(CF_3)_4PF_2^-$, $(CF_3)_5PF^-$, $(CF_3)_6P^-$, $CF_3SO_3^-$, $CF_3CF_2SO_3^-$, $(CF_3SO_2)_2N^-$, $(FSO_2)_2N^-$, $CF_3CF_2(CF_3)_2CO^-$, $(CF_3SO_2)_2CH^-$, $(SF_5)_3C^-$, $(CF_3SO_2)_3C^-$, $CF_3(CF_2)_7SO_3^-$, $CF_3CO_2^-$, $CH_3CO_2^-$, SCN^- 및 $(CF_3CF_2SO_2)_2N^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종을 사용할 수 있다.

[0223] 상기 전해액에 포함되는 유기 용매로는 통상적으로 사용되는 것들이면 제한 없이 사용될 수 있으며, 대표적으로 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸카보네이트, 디메틸카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 메틸프로필카보네이트, 디프로필카보네이트, 디메틸술폰사이드, 아세토니트릴, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 비닐렌카보네이트, 술폴란, 감마-부티로락톤, 프로필렌설파이트 및 테트라하이드로퓨란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용할 수 있다.

[0224] 특히, 상기 카보네이트계 유기 용매 중 고리형 카보네이트인 에틸렌카보네이트 및 프로필렌카보네이트는 고점도의 유기 용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 고리형 카보네이트에 디메틸카보네이트 및 디에틸카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트를 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 전해액을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.

[0225] 선택적으로, 본 발명에 따라 저장되는 전해액은 통상의 전해액에 포함되는 과충전 방지제 등과 같은 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0227] 본 발명의 일 구현예에 따른 리튬 이차전지는 양극과 음극 사이에 절연막을 배치하여 전극 조립체를 형성하고, 상기 전극 조립체를 예를 들어, 파우치, 원통형 전지 케이스 또는 각형 전지 케이스에 장입하여 이차전지가 완성될 수 있다.

[0228] 상기 전지는 고체 전해질 또는 액체 전해질을 더 포함할 수 있다. 상기 전해액이 액체 전해질인 경우 전해액을 상기 케이스에 주액하거나 상기 전극 조립체를 적층한 다음 이를 전해액에 함침시키고, 얻어진 결과물을 전지 케이스에 넣어 밀봉하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[0230] 이때, 상기 이차전지 및 에너지 저장장치의 구체적인 구조 등은 종래에 알려진 바와 같으므로, 본 명세서에는 설명을 생략한다.

[0231] 한편, 본원 명세서에서 각 실시양태는 독립적으로 구현될 수 있다. 또 다르게는 각 실시양태가 둘 이상 조합되어 구현될 수 있음은 물론이다.

[0232] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전

하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0234] [실시예]

[0235] [그래놀의 제조, 실시예 1, 실시예 2, 비교예 1 및 비교예 2]

[0236] 음극활물질(천연흑연(LSN-1) D50 약 16 μ m, 인조 흑연(QCG-N2) D50 약 16 μ m, 1:1 중량비로 혼합), 전극바인더(변성 스티렌 부타디엔 공중합체), 전극 도전재(카본블랙, C65) 및 분산제(CMC, Daicel2200, 분자량 180만, 치환도 1.06)를 아래 표 1의 중량비로 혼합하고 분산매인 물과 함께 혼합하여 분무 용액을 제조하였다. 이때, 분무 용액 중 고형분의 함량은 50wt%이 되도록 하였다. 상기 중량비 중 분산제는 수용액 형태로 준비되었으며 이 중 고형분 기준으로 계산한 것이다. 균질기를 통해 각 실시예 및 비교예의 점도를 확인하였다.

[0237] 제조된 슬러리를 열풍과 함께 분무건조기 내부로 -40mmH₂O의 압력 범위 조건으로 투입하고 건조하였다. 이때, 분무건조기의 조건은 입구 온도를 250 $^{\circ}$ C, 출구 온도를 100 $^{\circ}$ C, 회전속도 18,000rpm, 회전 압력을 1.7bar로 제어하였다. 상기 얻어진 그래놀을 공업용 체를 이용하여 150 μ m 이상의 거분을 제거하였고, 다시 40 μ m 미만의 미분을 분리하였다. 분리한 미분을 거분만 제거한 그래놀과 혼합하여 미분이 종전의 그래놀 보다 다량 포함된 음극용 그래놀을 최종적으로 수득하였다.

표 1

[0239]

	전극 활물질 (LSN-1:QCG-N2) (1:1 비율)	도전재 (C65)	전극 바인더 (AX-B119)	분산제 (CMC) Daicel 2200	점도 cP (상온)
실시예 1	96.07wt%	1.0wt%	2.3wt%	0.63wt%	537
실시예 2	96.15wt%	1.0wt%	2.3wt%	0.55wt%	530
비교예 1	95.65wt%	1.0wt%	2.3wt%	1.05wt%	3,296
비교예 2	95.86wt%	1.0wt%	2.3wt%	0.84wt%	545
비교예 6	95.70wt%	1.0wt%	2.3wt%	1.0wt%	3,277

[0240] [비교예 3]

[0241] 아토마이저의 회전 압력을 1.5 bar로 제어하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래놀을 수득하였다.

[0243] [비교예 4]

[0244] 아토마이저의 회전 압력을 1.0 bar로 제어하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래놀을 수득하였다.

[0245] [비교예 5]

[0246] 아토마이저의 회전 압력을 0.5 bar로 제어하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래놀을 수득하였다.

[0248] [비교예 6]

[0249] 아토마이저의 회전 압력을 1.0bar로 제어하며, 표 1의 함량 범위 분무 용액을 준비하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 그래놀을 수득하였다.

[0251] [음극의 제조]

[0252] 음극은 아래의 방법으로 제조하였다. 제2 도전재로서 카본블랙(비표면적: 30 m²/g, 입자크기: (70nm)), 30 중

량부, 제2 바인더로서 스티렌-부타디엔 고무(SBR)(Tg: -15℃) 69중량부, 분산제로서 카르복시메틸셀룰로오스(CMC) 1중량부를 분산매로 물에 혼합하여 프라이머층용 슬러리를 준비하였다. 이때, 슬러리중 도전제, 바인더, 및 분산제의 함량비는 이후 형성되는 프라이머층 내의 도전제, 바인더, 및 분산제의 함량비와 동일하였다. 프라이머층용 슬러리의 고형분 비율은 7wt%이었다. 준비된 프라이머층용 슬러리를 구리 집전체(두께: 10μm)의 일면에 도포하고, 130℃조건으로 건조하여 프라이머층을 상기 구리 집전체의 전면에 형성하였다.

[0254] 상기 프라이머층을 구비하는 집전체의 일면에 두께 조절 bar를 이용해서 집전체 25cm² 당 400 mg의 양으로 앞서 준비한 실시예 1 및 비교예 1 내지 5의 각 그래놀을 각각 고르게 도포하고, 시팅 장치(Sheeting machine)인 롤 투롤 열간압연 성형 장치로 cm 당 0.7 ton의 압력, 60℃의 조건으로 분당 2m의 속도로 가압하여 음극 활물질층을 형성하여, 각 실시예 및 비교예에 따른 음극을 제조하였다.

[0256] [전지의 제조]

[0257] NCM811 소재의 양극을 제조하고(양극 활물질로서 LiNi0.8Co0.1Mn0.102, 도전제로 카본블랙 및 바인더로 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 96:2:2의 중량비), 상기에서 제조된 음극과 대면하여 전지를 제조하였다. 상기 양극과 음극 사이에 분리막(폴리에틸렌, 두께 9um)을 개재하였다. 전해액으로는 농도 1.0 mol/L의 LiPF₆ 용액을 이용하였으며, 용매로서는 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디에틸카보네이트(DEC)의 혼합 용매 (EC/DEC=1/2; 체적비)를 이용하였다.

[0259] [성능 평가]

[0260] [분무 용액의 물성 평가]

[0261] 상기 실시예 1 및 비교예 1, 2의 분무 용액에 대해서 23℃ 점단 점성률(shear viscosity)을 측정하였다. TA instrument社 Rheometer(DHR2)을 이용하여 전단 점성률을 측정하였으며, 측정 방법은 DHR2 장비 콘센트릭 실린더(Concentric cylinder)형의 액세서리를 이용하고, 상기 각 실시예 및 비교예의 분무 용액을 10ml을 투입 후 2.51 shear rate에서 전단 점성률을 측정하였다. 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다. 도 1에서 CMC 100%는 비교예 1, CMC 80%는 비교예 2를 나타낸 것이며, CMC 60%는 실시예 1을 나타내었다. 상기 실험 데이터를 참조하면 각 실시예 및 비교예는 shear thinning 현상을 보여주는 의가소성(pseudoplastic) 유체의 특성을 나타내는 것을 확인하였다. 해당 shear rate에서 분산제 함량이 적은 분무 용액인 실시예 1이 비교예들에 비해서 점도가 가장 낮을 뿐 아니라 전반적으로 저점도를 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이는 분무시에 고형분의 함량을 높여서 분무할 수 있음을 뜻하여 분무 고형분 향상은 그래놀 시간당 생산량을 향상시키는 데 유리하다.

[0262] 한편, 실시예 1의 분무 용액을 24hr 방치하였으며, 방치 후 확인시 침강이 없이 발생하지 않은 것을 확인하였다. 이후 상기와 동일한 방법으로 23℃ 점단 점성률을 측정하였으며, 이를 도 2에 나타내었다. 이를 참조하면 최초 제조된 분무 용액 및 24hr 방치 후 분무 용액은 유사한 수준의 23℃ 점단 점성률을 갖는 것을 확인하였다.

표 2

[0264]

	점도(cp, 2.51 shear rate)
실시예 1	506cP
실시예 1(24hr 방치 후)	555cP
비교예 1	1352cP

[0266] [접착력 측정]

[0267] 상기 각 실시예 1 및 비교예 1 및 2를 통하여 수득한 그래놀을 이용하여 전극을 제조한 후 70mm(길이)x

25mm(폭)으로 절단하여 시편을 제작하였다.

[0268] 준비된 시편을 양면 테이프를 이용하여 전극 활물질층과 유리판이 대면하도록 유리판에 부착하여 고정하였다. 전극을 25℃에서 25mm/min 속도로 90°의 각도로 박리하고 이 때의 강도를 측정하였다.

[0269] 도 3은 각 실시예 1 및 비교예 1 및 2의 접착력 실험 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 이를 참조하면 비교예 1(CMC100%)는 실시예 1(CMC60%)에 비해서 낮은 접착력을 나타내었다.

[0271] [전극 저항 및 계면 저항 측정]

[0272] 실시예 1 및 비교예 1 및 2에서 수득된 각 음극을 Hioki사의 미세저항측정장치의 로딩부에 배치하고 팁(tip)을 내려 누른 상태에서 저항을 측정하였다. 한편, 전극저항 측정 전 입력값으로 전극활물질층의 두께, 집전체의 두께, 집전체의 저항 값을 입력하였다. 전극활물질층과 집전체의 두께는 두께 gauge을 이용하여 측정하였으며, 집전체의 저항은 2.82E-06ohm으로 설정하였다. 전극 저항 및 계면 저항 측정은 상온에서 측정하였으며, 같은 방식으로 5회 측정하여 평균 값으로 계산하였다. 확인된 전극 저항은 도 4에 비교하여 나타내었으며 계면저항은 도 5에 비교하여 나타내었다.

표 3

	비교예 1 (CMC100%) 전극 기공도 25 vol%)	비교예 2(CMC80%) (전극 기공도 25 vol%)	실시예 1(CMC60%) (전극 기공도 25vol%)
전극 접착력(gf/20mm, 90°)	40.72	55.02	53.05
전극층 저항(moh/cm)	43.8	40.6	32.7
계면 저항(moh/cm ²)	28.9	24.0	23.0

[0276] 분산제가 가장 적게 첨가된 실시예 1의 경우 전극 저항 및 계면 저항이 우위에 있었으며, 전극 접착력은 비교예 1에 비해서 높았고, 비교예 2와는 유사한 수준이었다. 또한, Li plating SOC가 가장 높았다. 한편, 비교예 1의 경우 전극 저항 및 계면 저항이 가장 낮았으며, 전극 접착력이 가장 열위였다. 또한, Li plating SOC도 가장 낮았다. 비교예 2의 경우 전극 저항 및 계면 저항은 낮았으며, 전극 접착력은 실시예 1과 유사한 수준이었다. 한편, Li plating SOC도 실시예 1 대비 낮았다.

[0278] [CHC 평가시 급속 충전 SOC 개선 평가]

[0279] 상기 실시예 1 및 비교예 1 내지 2에서 제조된 전지를 이용하여 초회 충전 효율 및 용량을 확인하였다. 각 전지에 대해 0.1C로 4.0V까지 정전류로 충전, 2.1V까지 정전류로 방전하였다. 도 6 및 표 4를 참조하면 각 실시예 및 비교예의 전지는 0.1C 충전시 유사한 용량 특성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다.

[0280] 또한, 각 전지에 대해서 1.5C로 4.0V까지 정전류로 충전, 2.1V까지 정전류로 방전하면서 급속 충전시 리튬 plating 특성을 평가하였다. 아래 표 4 및 도 7 내지 도 12를 참조하면 비교예 1 및 비교예 2의 전지 대비 실시예 1의 전지에서 리튬 플레이팅의 임계점(SOC 구간)이 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 이는 실시예 1의 전지에서 리튬 플레이팅이 더 높은 SOC에서 시작되고 따라서 비교예 1 및 2의 전지 대비 더 안전하게 높은 충전 수준까지 사용될 수 있음이 확인되었다.

표 4

[0282]

		비교예 1 (CMC100%) (전극 기공도 25vol%)	비교예 2(CMC80%) (전극 기공도 25vol%)	실시예 1(CMC60%) (전극 기공도25vol%)
1st cycle(0.1C)	1st 충전 용량 (mAh/g)	389.7	391.3	389.2
	1st 방전 용량 (mAh/g)	356	356.6	355.8
	1st 효율 (%)	91.4	91.1	91.4
용량 (mAh/g)		356.6	357.2	356.2
1.5 Li Plating SOC		36	37	41

[0284]

살펴본 바와 같이 분산제의 함량이 작은 실시예 1의 경우 전극 저항 및 계면 저항이 우위에 있었으며, 전극 접착력은 비교예 1에 비해서 높았고, 비교예 2와는 유사한 수준이었다. 또한, Li plating 임계 SOC 가 가장 높았다. 한편, 비교예 1의 경우 전극 저항 및 계면 저항이 가장 낮았으며, 전극 접착력이 가장 열위였다. 또한, Li plating 임계 SOC 도 가장 낮았다. 비교예 2의 경우 전극 저항 및 계면 저항은 낮았으며, 전극 접착력은 실시예 1과 유사한 수준이었다. 한편, Li plating 임계 SOC 도 실시예 1 대비 낮은 것으로 확인되었다.

[0286]

한편, 수득된 그래놀의 입경을 아래 표 5에 정리하여 나타내었다. 아래 표 5에서 확인되는 바와 같이 아토마이저의 압력이 높을 수록 입경이 작았으며, 실시예 1 및 실시예 2의 입경 D₅₀이 54 μ m 이하로 나타났다.

표 5

[0288]

	비교예 6	비교예 5	비교예 4	비교예 3	실시예 1	실시예 2
Inlet 온도	250℃	250℃	250℃	250℃	250℃	250℃
아토마이저의 압력	1.0 bar	0.5bar	1.0 bar	1.5 bar	1.7bar	1.7bar
D ₁₀ (μ m)	40.89	39.44	31.96	33.2	28.93	31.24
D ₅₀ (μ m)	68.85	71.85	57.33	54.74	49.91	49.94
D ₉₀ (μ m)	98.70	110.9	89.5	86.08	77.94	76.07

표 6

[0290]

	비교예 6	비교예 5	비교예 4	비교예 3	실시예 1	실시예 2
안식각(°)	33.01	32.05	31.50	32.85	35.52	36.01
붕괴각(°)	19.59	18.11	17.63	18.56	20.97	20.89
차각(°)	13.42	13.94	13.87	14.29	14.55	15.12
Bulk density(g/cm ³)	0.59	0.606	0.602	0.604	0.600	0.59
Tab density (g/cm ³)	0.72	0.771	0.777	0.772	0.790	0.73
압축율(%)	18.19	21.40	22.52	21.76	24.04	19.4

[0292]

또한, 실시예 1 및 비교예 3 내지 5에서 수득된 그래놀의 그래놀 volume Transformation를 비교하여 도 15a에

도시하였다. 또한, 실시예 2 및 비교예 6에 대해서는 도 15b에 나타내었다. 실험과 같이 Spray Dryer Atomizer Press. (Disc 회전 속도) 분무 건조시 아토마이저의 압력이 높아질수록 그래놀의 입도가 줄어들었다. 그러나, 상기 표 5, 표 6 및 도 15에서 확인되는 바와 같이 입경이 작아지더라도 입도에 따른 그래놀 자체의 특성과 관련하여 유의차는 없는 것으로 확인되었다.

[0294] [실시예 2 및 비교예 6의 저항 특성 및 급속 충전 시간 개선 확인]

[0295] 실시예 2 및 비교예 6의 전지에 대해서 아래와 같이 급속 충전 시간 개선을 확인하였다. 음극의 로딩량은 각각 400mg/25cm²로 하였다. 0.33C 내지 2C의 율속으로 SOC 8% 내지 SOC 80% 구간에서 급속 충전 시간을 확인한 결과 실시예 2의 전지가 비교예 6의 전지 대비 약 6%의 개선이 확인되었다(표 7 참조).

표 7

[0297]

400mg/25cm ²	QC Time (SOC 8~80, 2C~33C)
비교예 6	31.4min
실시예 2	29.6 min

[0299] 도 21은 실시예 2 및 비교예 6의 전지에 약 0.33C로 충전하면서 각 SOC 별 저항 특성(Rct 성분)을 확인하였다. 이를 참조하면, SOC 전 구간에 대해서 실시예 2의 전지가 비교예 6의 전지에 비해서 저항 특성이 우수한 것으로 확인되었다. 또한, 도 22에 따르면 실시예 2의 전지는 1초 내지 10초 구간에서 전압 강하 기울기가 개선되는 것으로 확인되었다. 한편, 도 23은 실시예 2 및 비교예 6의 전지에 대해서 C-rate 별 charging depth를 확인한 것이다. 이를 참조하면 0.25 C-rate 내지 2.0 C-rate에 대해서 비교예 6의 전지에 비해서 실시예 2의 전지의 charging depth가 전반적으로 모두 개선된 것을 확인할 수 있었다. 상기 저항 특성은 Solaton의 1470E cell test system 및 Frequency response analyzer 1255B를 이용하여, 25℃에서 scan range 100000 Hz 내지 10000Hz 조건, 10mV의 조건으로 전기화학적 임피던스 분광 분석 결과를 통해 저항을 측정하였

[0301] [그래놀 중 바인더 분포 확인]

[0302] EPMA(JXA-8350F, -15kV, 20nA stage mapping 조건)를 이용하여 그래놀 단면에 대해서 radial profile로 분석하여 그래놀 내 바인더 분포를 확인하였다. 우선 각 실시예 및 비교예에서 수득된 그래놀을 OsO₄를 이용하여 각 granule 내 바인더를 염색하였다. 상기 염색은 그래놀을 OsO₄ 결정 또는 수용액을 이용해서 유리 초자 안에 담은 후 시약을 증발시켜 반응시켰다. 이후 에폭시 수지와 혼합하여 실리콘 몰드에 고정하여 경화시켜 그래놀 매트릭스(granule matrix)를 수득하였다. 다음으로 상기 그래놀 매트릭스를 ion milling 장비 (Hitachi IM5000 가속전압: 6kV)를 사용하여 단면 샘플을 제작하였다. 단면 제작 조건은 가속전압 6 kV, 방출전류 400μA이며 milling 시간은 mask가 다 파이지 않도록 적절하게 조절하였다. 제작한 단면 샘플을 EPMA 장치에 고정하여 그래놀을 디스플레이 중앙에 위치시키고 stage mapping 방법으로 단면 스캔을 진행하였다. 스캔이 완료되면 원자번호효과, 흡수효과, 형광여기 효과를 고려하여 질량맵의 형태로 이미지를 제작하였다. 얻어진 질량맵으로부터 0~4wt%의 원소를 0~255 5 contrast 로 지정하고 Os 맵을 추출하였다. EPMA 분석 과정에서 얻어진 종래의 후방산란전자 이미지와 Os 맵을 한 개의 레이어로 포토샵을 이용해서 합친 후 여기서 얻어진 그래놀의 경계로부터 30픽셀 단위로 폐곡선을 그려 각 폐곡선에 위치한 Os의 함량을 분석하였다. 상기 Os 함량은 각 위치별 상대적인 양이 비교될 수 있도록 해당 위치의 폐곡선의 표면적을 도입하여 보완하였다. 상기 평가 결과 그래놀의 입도가 작을수록 전극 바인더의 마이그레이션 현상이 개선된 것을 확인하였다. 이에 전극 내부 활물질 간의 접촉이 개선될 수 있다.

[0304] 또한, 실시예 1 및 비교예 3 내지 의 5의 각 그래놀이 적용된 각 전극 표면에 대한 Avg. Os/C를 확인하였다. 이

는 전극 표면에서 전극바인더만을 선택적으로 Os 코팅을 하여 C(탄소)인 활물질과의 비율을 수치화한 값이다. 접착력 측정 전, Avg. Os/C 값이 클수록 활물질 대비 전극바인더의 양이 많은 것으로 볼 수 있으며, 이는 그레놀 중 바인더가 그레놀의 표면으로 마이그레이션이 많이 발생한 것으로 유추할 수 있다. 반면, 접착력 측정 전/후 Avg. Os/C 값의 차이가 적은 것은 접착력 측정 과정에서 전극을 뜯어 낸 후 중심부의 전극바인더 분포의 변화가 적고 이는 그레놀 내부의 바인더 마이그레이션이 적게 발생한 것으로 볼 수 있다. 아래 도 14를 참조하면 실시예 1의 경우 비교예에 비해서 전/후 Avg. Os/C 값의 차이가 적은 것으로 확인되었다. 또한, 도 20a 내지 도 20c를 참조하면 실시예 1(1.7 bar)의 경우 접착력 측정 전후 표면 상태가 비교예의 접착력 측정 전후 대비 유사한 것으로 확인된다.

[0306] [성능 평가]

[0307] [접착력 측정]

[0308] 상기 실시예 1 및 비교예 3 내지 비교예 5를 통하여 수득한 전극을 70mm(길이)x 25mm(폭)으로 절단하여 시편을 제작하였다. 각 전극은 진술한 방법과 동일한 방법으로 제조하였다. 준비된 시편을 양면 테이프를 이용하여 전극 활물질층과 유리판이 대면하도록 유리판에 부착하여 고정하였다. 전극을 25℃에서 25mm/min 속도로 180°의 각도로 박리하고 이 때의 강도를 측정하였다. 도 16을 참조하면 실시예 1의 그레놀이 적용된 전극의 접착력은 전지 구동에 적합한 수준인 것으로 확인되었다.

[0310] [Hybrid Pulse Power Characterization]

[0311] 각 실시예 1 및 비교예 3 내지 5의 전지에 대해서 10% 단위로 SOC 별 HPPC(Hybrid Pulse Power Characterization test) 기반 내부 저항 (방전 저항) 측정 후 비교 분석하였으며 이를 도 17에 나타내었다. 이를 참조하면 그레놀의 사이즈가 작은 실시예 1의 전지가 비교예 3 내지 비교예 5의 전지에 비해서 저항 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다.

[0313] [사이클별 용량 유지율 및 저항 증가율 측정]

[0314] 상기 실시예 1 및 비교예 3 내지 5에서 제조된 전지를 이용하여 용량 유지율 및 저항 증가율을 측정하였다. 각 전지에 대해 1st 사이클로 0.1C로 4.0V까지 정전류로 충전, 2.1V까지 정전류로 방전하고 이 후 수명 특성 및 용량 유지율을 측정하기 위하여 2nd 사이클 내지 100th 사이클은 0.5C로 4.0V까지 정전류 충전, 2.1V까지 정전류 방전을 수행하였다. 본 발명에 있어서, 용량 유지율은 하기 수학적 식 1로 정의된다. 상기 충방전은 상온 조건에서 수행되었다.

[0316] <수학적 식 1>

[0317] 용량 유지율(%)=[100th 사이클 방전용량/2nd 사이클 방전용량] X 100

[0319] [임피던스 측정]

[0320] 상기에서 제조된 각 전지에 대해서 0.001 Hz~1000000 Hz의 교류 임피던스를 측정해, 그 측정치에서 저항 R를 계산하였으며 그 결과를 아래 도 19에 나타내었다. 도면에서 fresh는 초회 충방전에 따른 EIS 결과에 대한 것이다.

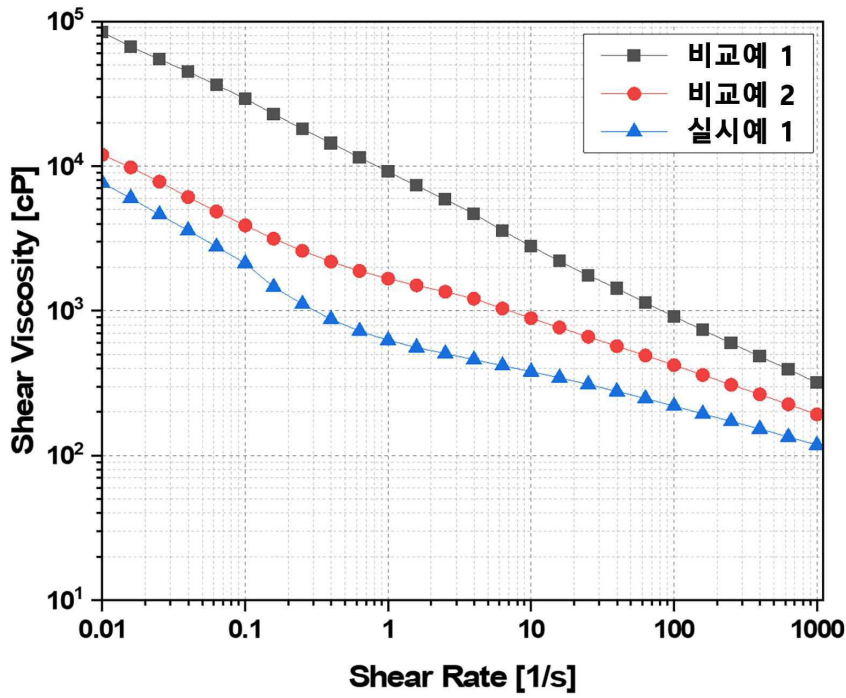
[0322] 실시예 1과 같이 D50이 50 μm 인 경우 비교예 3 내지 비교예 5와 비교하여 접착력은 유사 수준이나 저항특성이 개선된 것이 확인되었다. 반면에 비교예 3 내지 비교예 5에서 확인된 바와 같이 그레놀의 D50이 72 μm, 57 μm, 55 μm 인 경우 접착력 동등 수준에서 저항이 저하되었다 (도 16 등).

[0323] 도 17을 참조하면 임경이 작을수록 각 SOC 별 방전 저항이 낮게 유지되었다. 이러한 경향은 용량 유지율 및 저항 증가율에서도 확인되었다. 도 18을 참조하면, 임경이 작을수록 충방전 사이클에 따른 용량 저하 및 저항 증

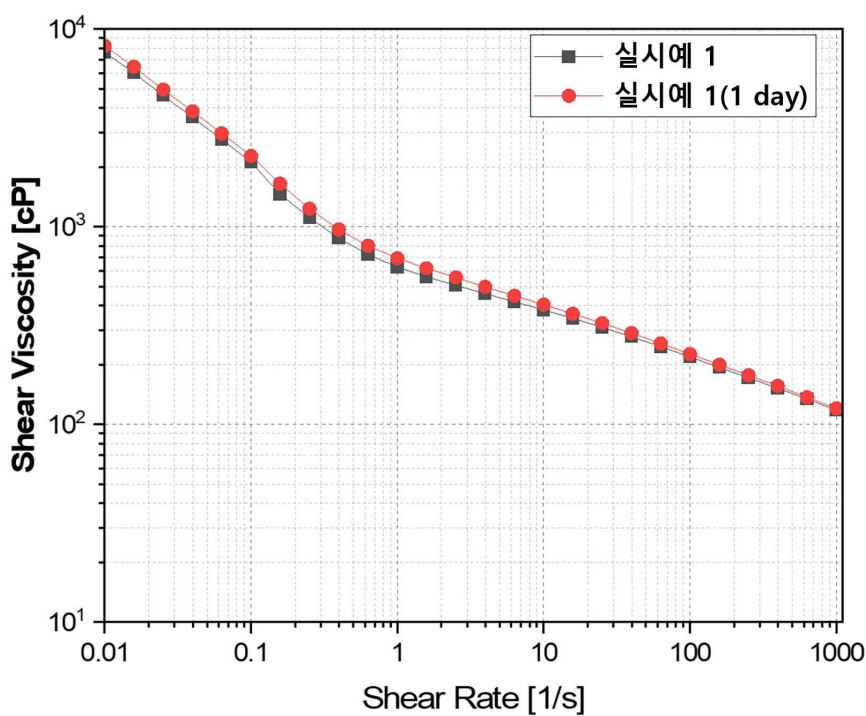
가가 낮은 것을 확인할 수 있었다. 도 19를 참조하면 초회 충전전(fresh) 상태와 150 사이클에서 SOC 50%의 저항도 실시예가 비교예에 비해서 작은 것이 확인되었다.

도면

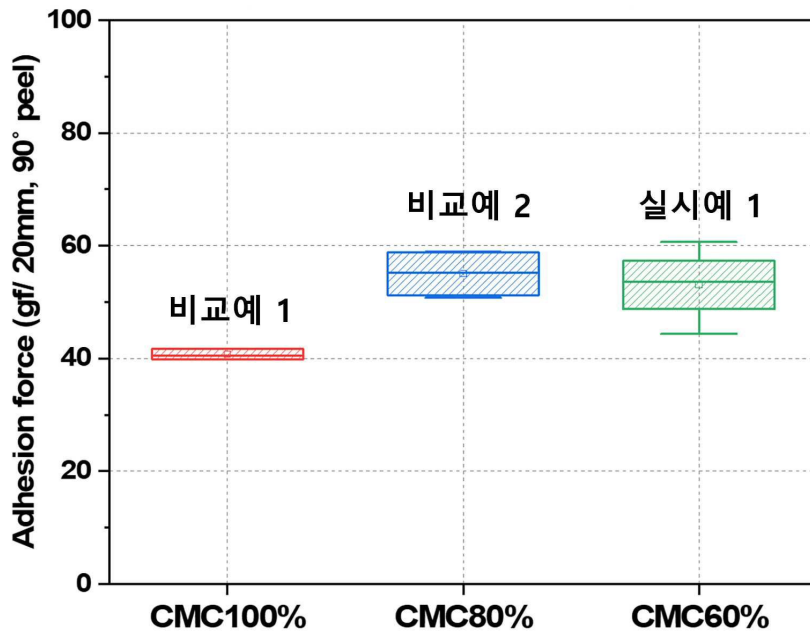
도면1



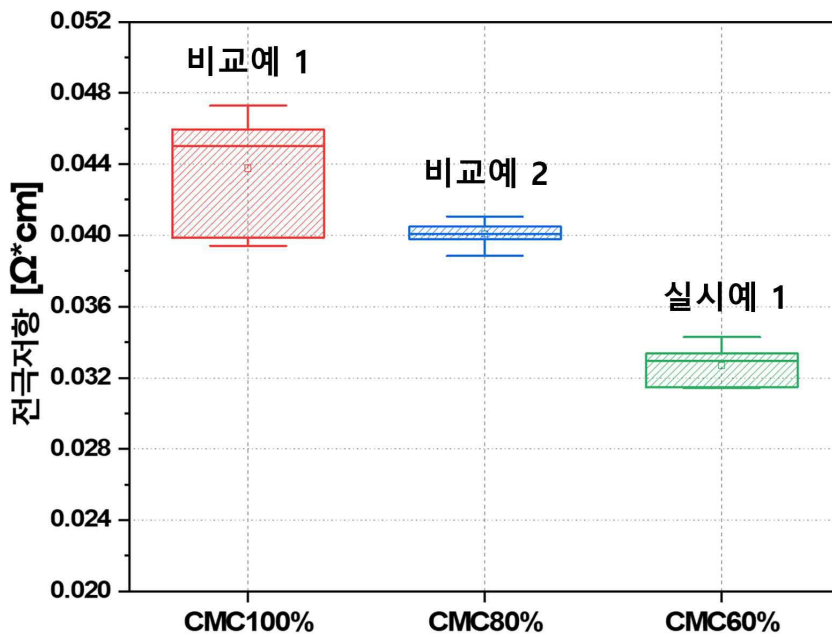
도면2



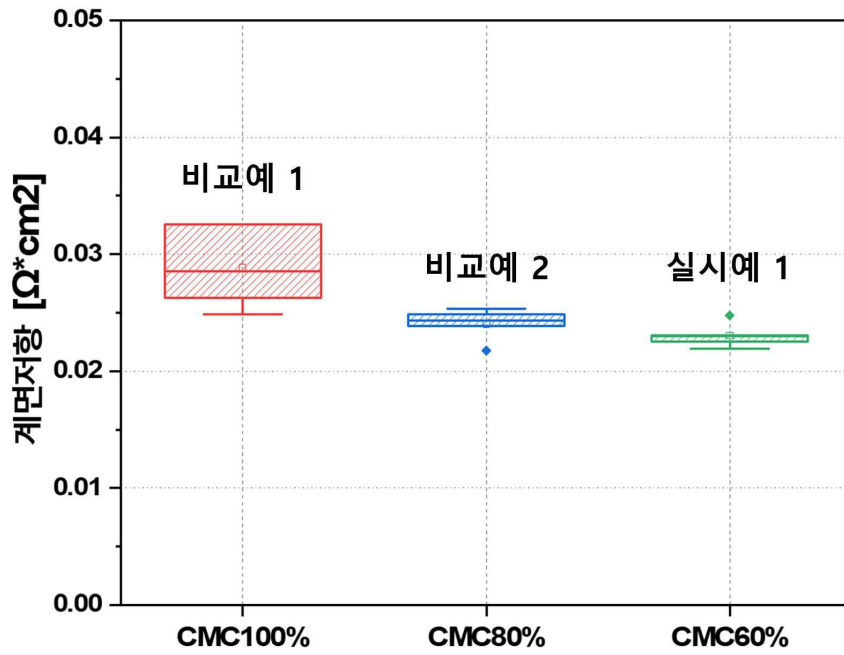
도면3



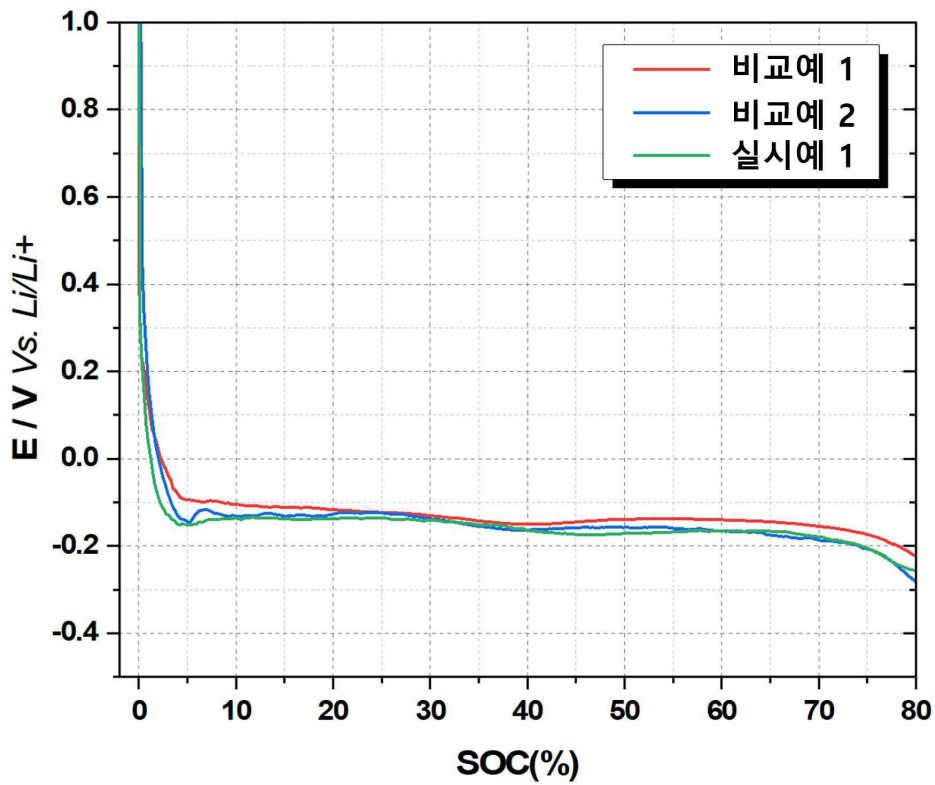
도면4



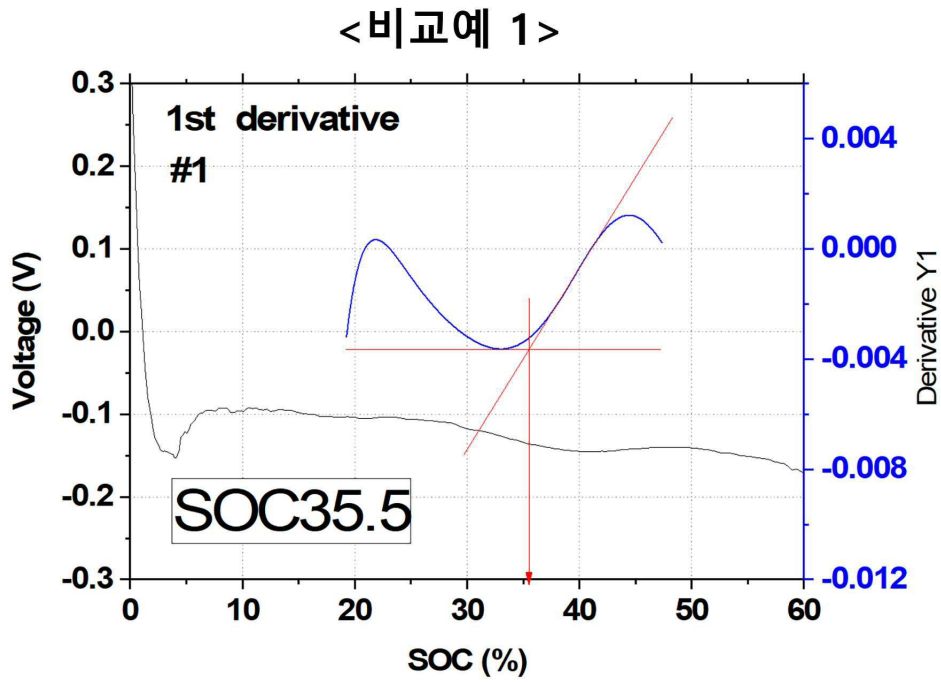
도면5



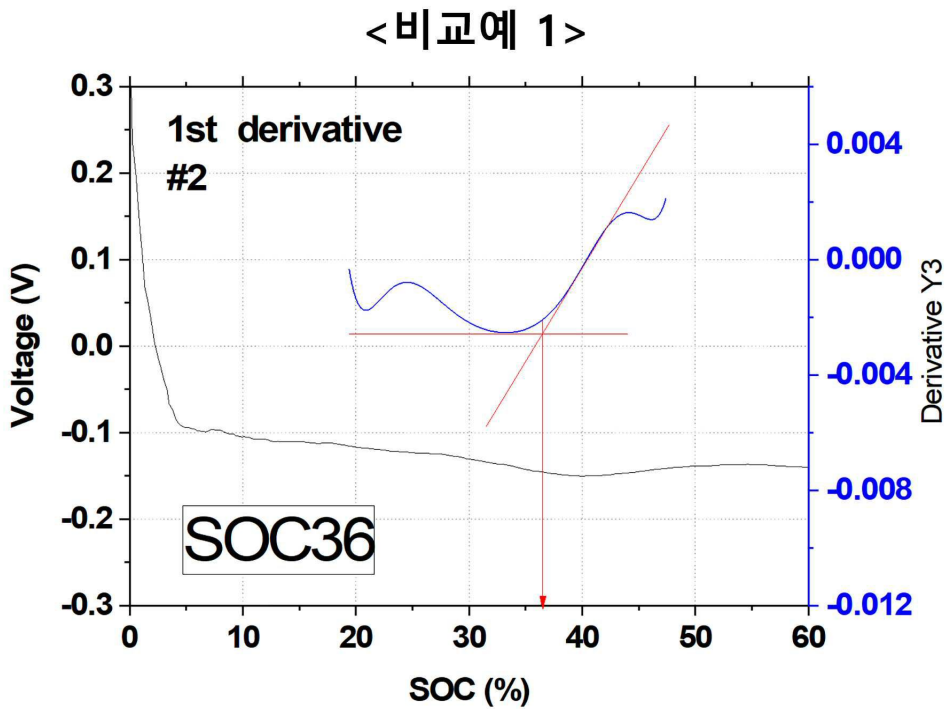
도면6



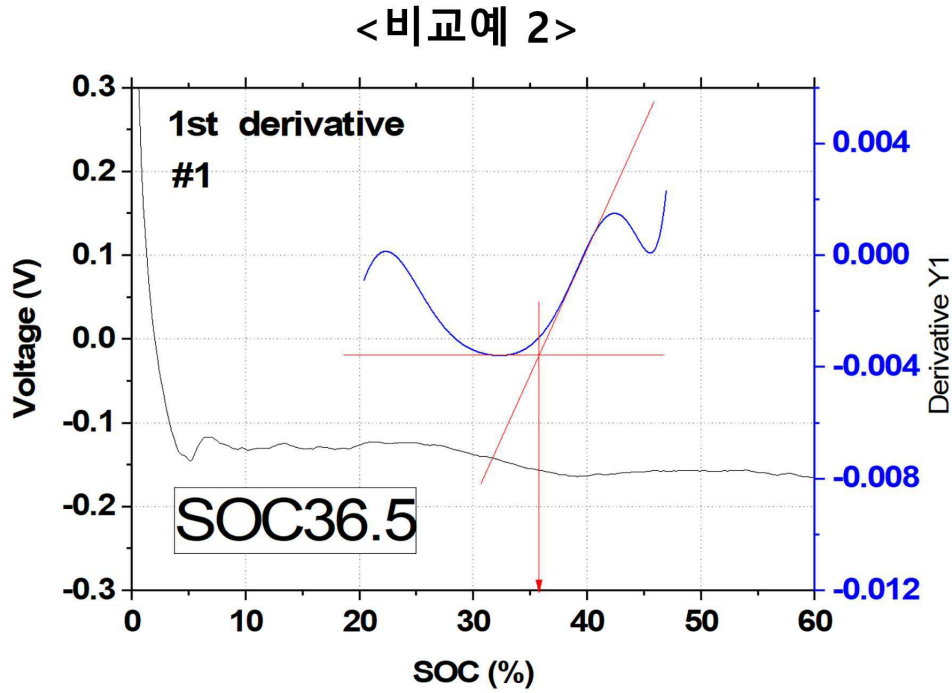
도면7



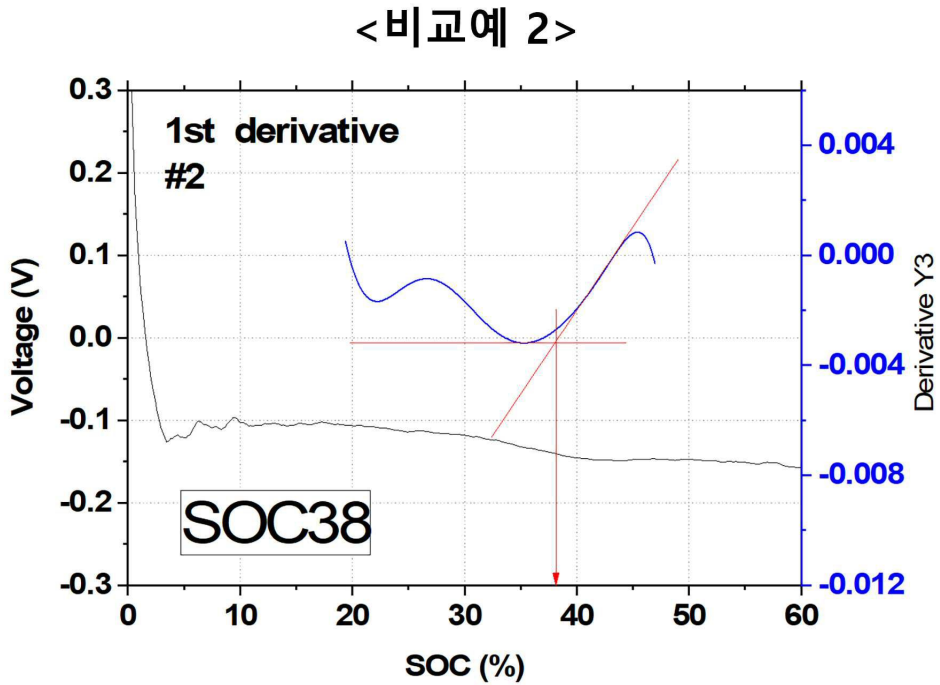
도면8



도면9

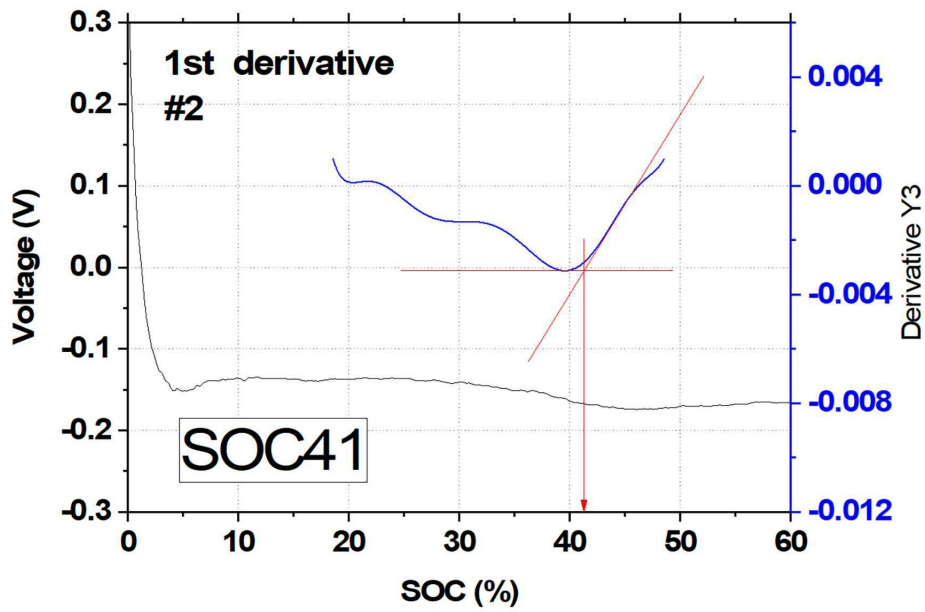


도면10



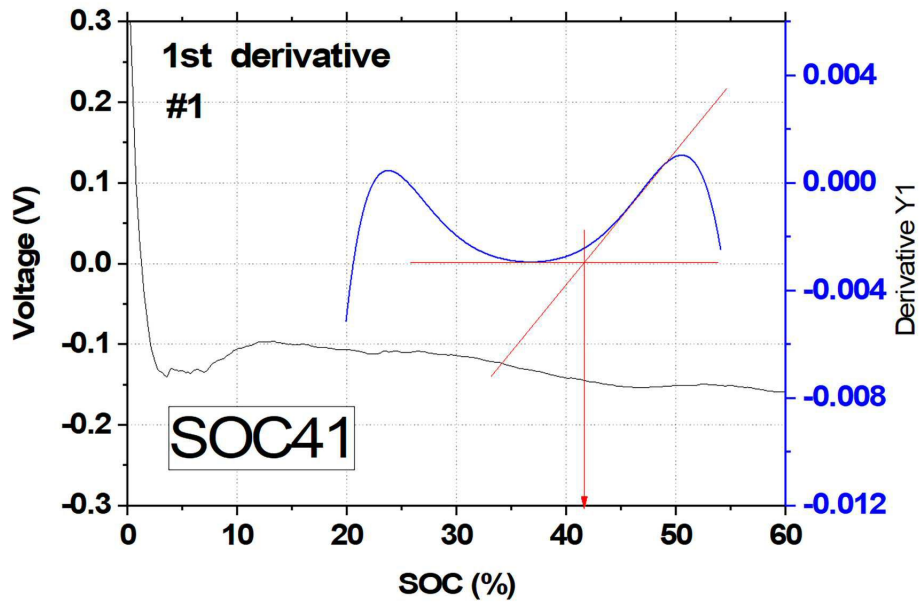
도면11

<실시예 1>

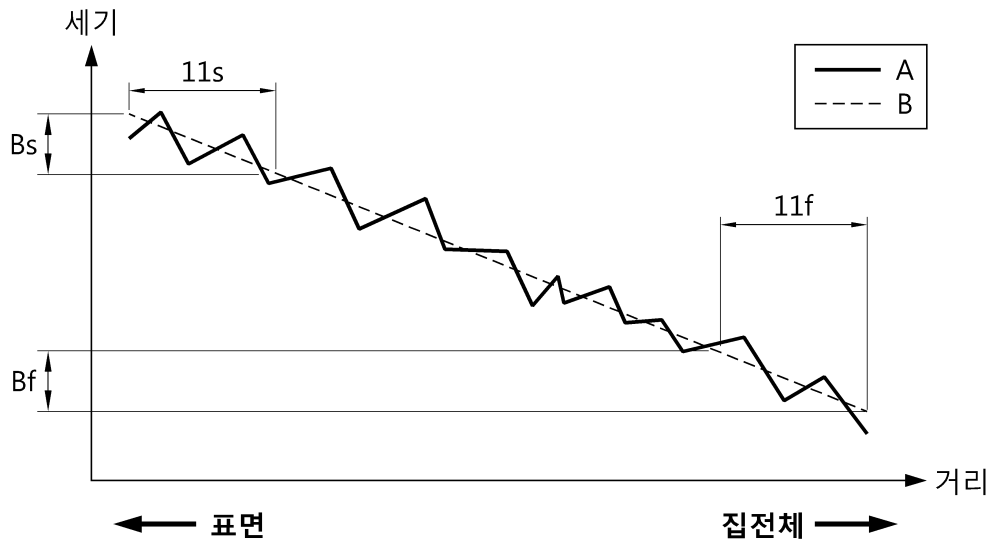


도면12

<실시예 1>

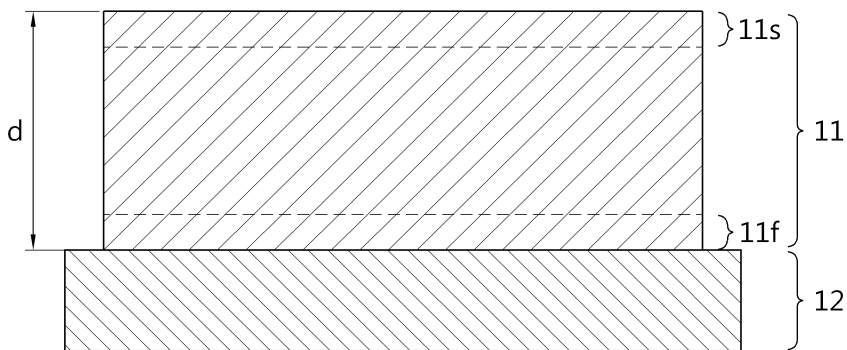


도면13a



도면13b

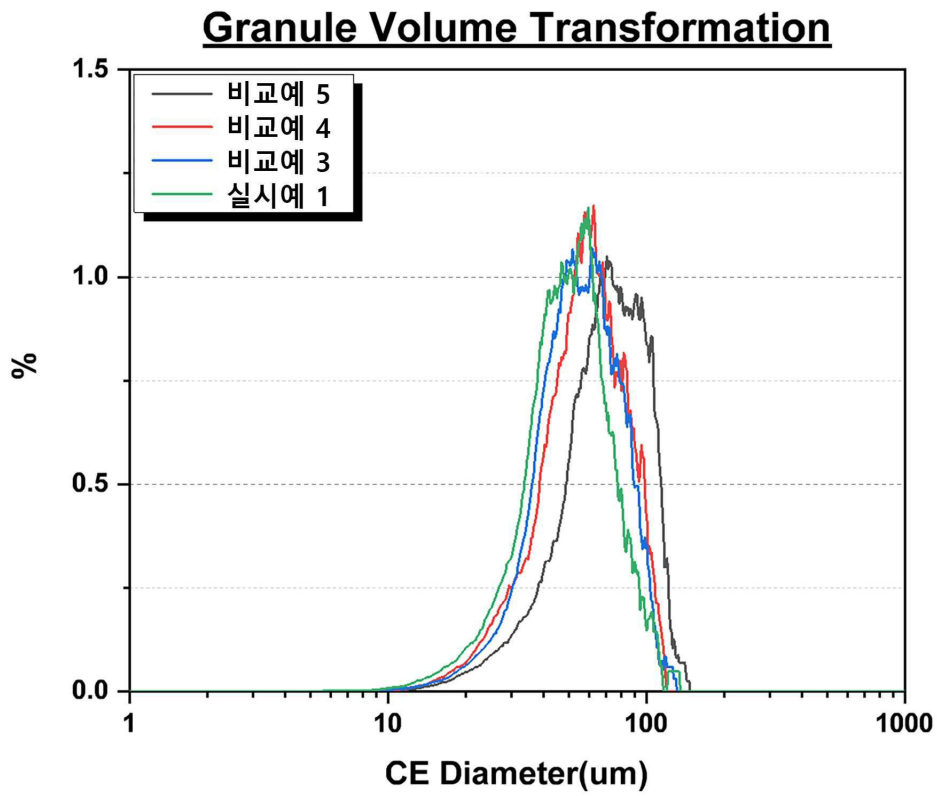
10



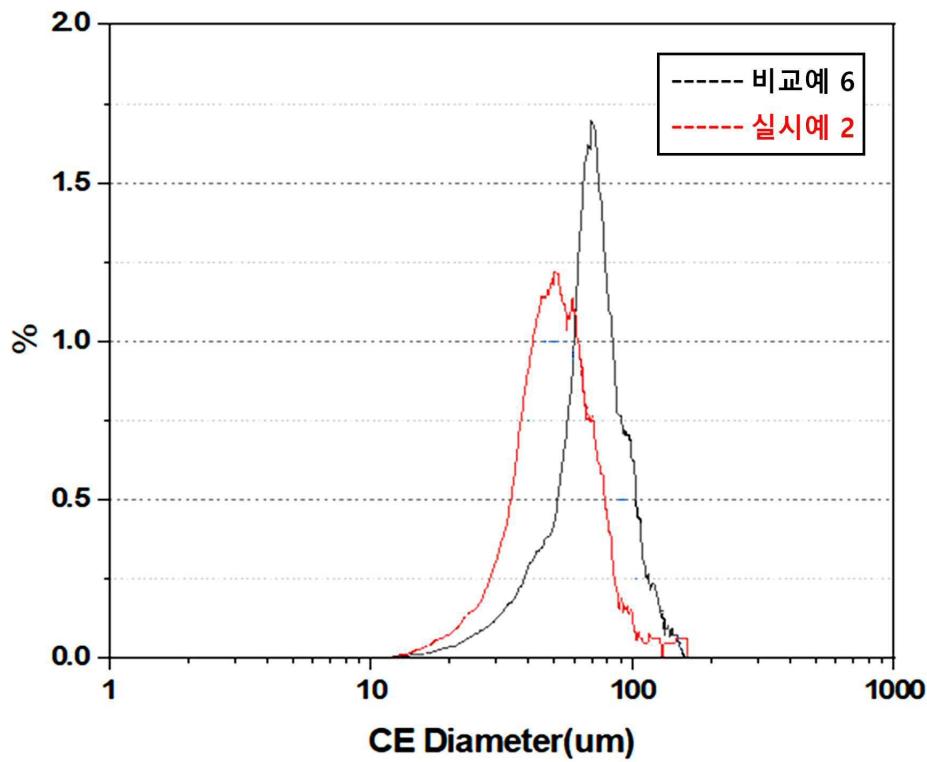
도면14

	비교예 5	비교예 4	비교예 3	실시에 1
Atomizer Press (bar)	0.5	1	1.5	1.7
전극 접착력 (gf/20mm, 90° 박리)	52.88	52.98	45.12	48.17
0.1초 저항 (SOC 50%, ohm)	0.92	0.87	0.87	0.78
Avg. Os/C (접착력 측정 전)	40.985E-3	33.509E-3	-	30.710E-3
Avg. Os/C (접착력 측정 후)	34.952E-3	29.834E-3	-	30.903E-3

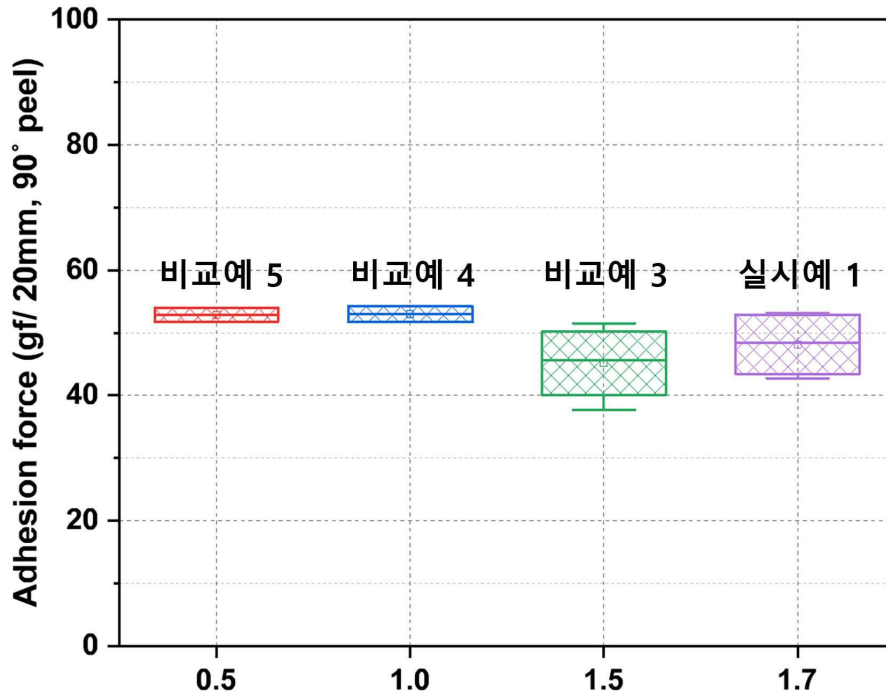
도면15a



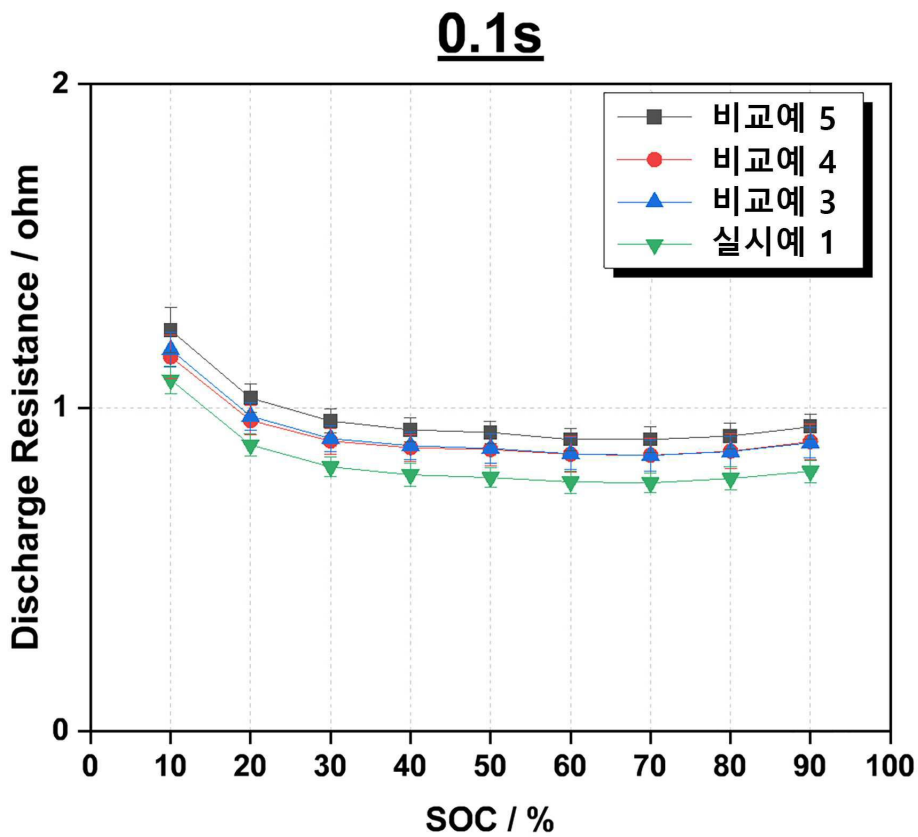
도면15b



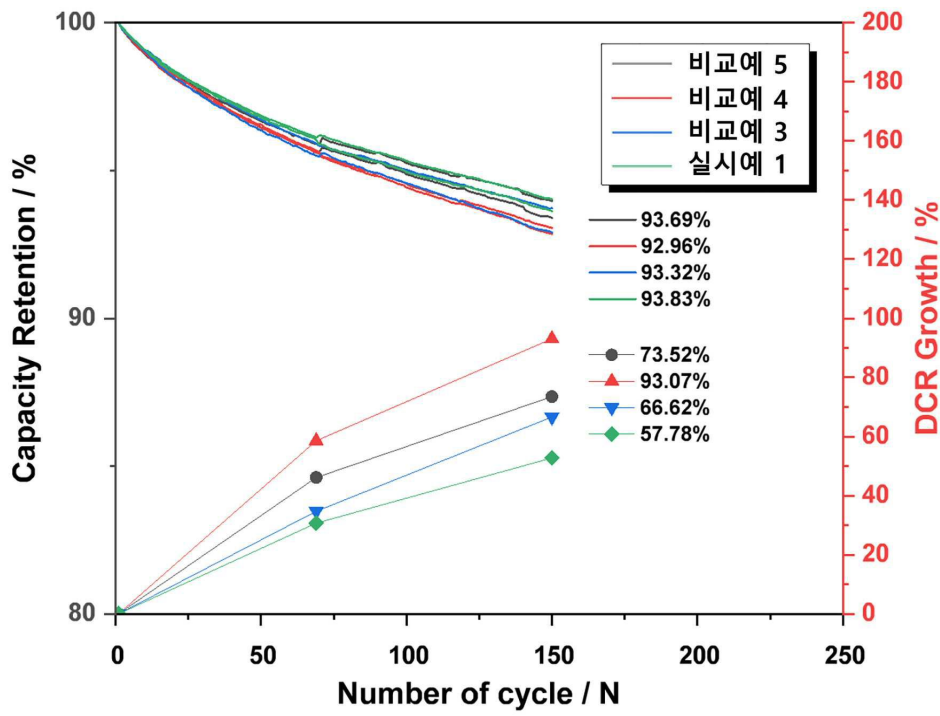
도면16



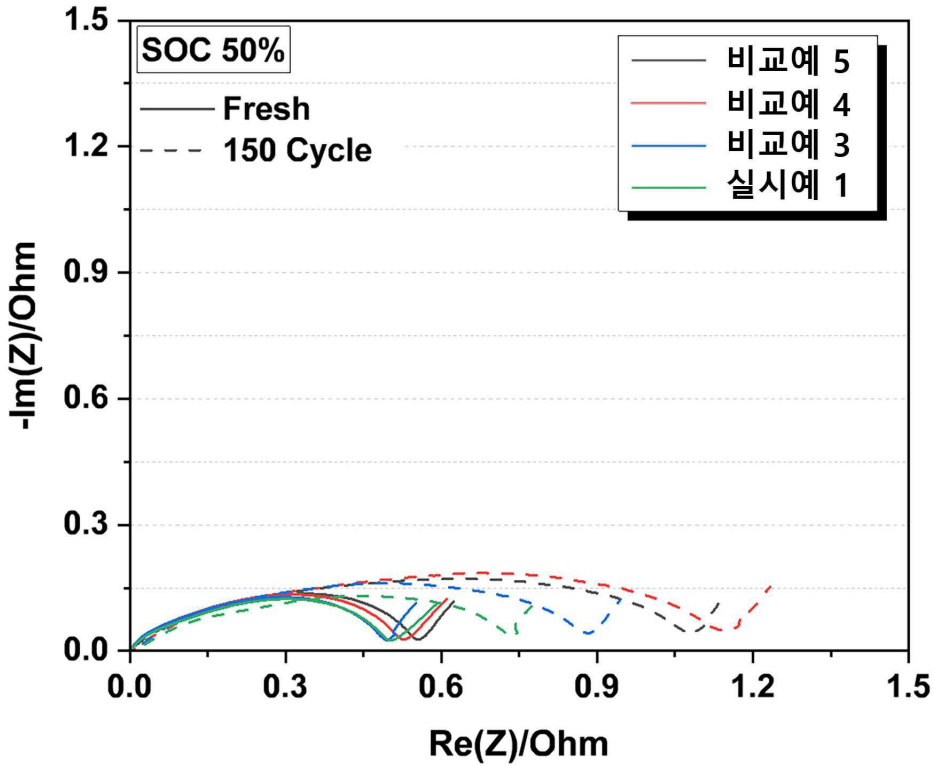
도면17



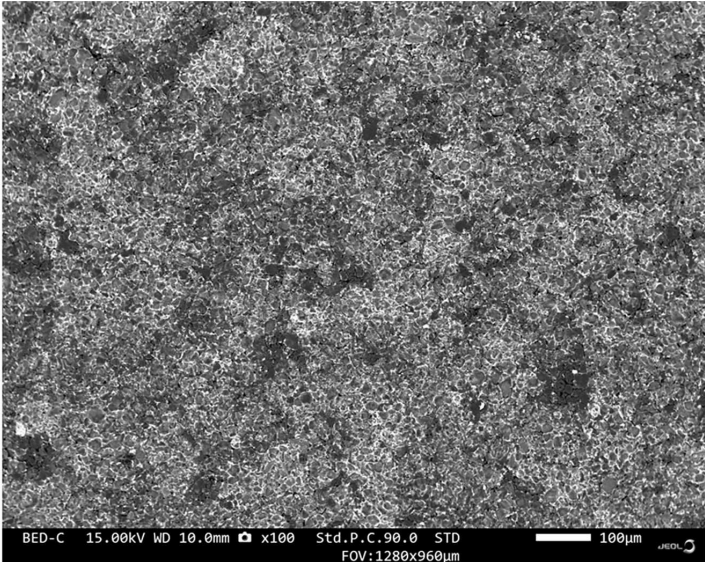
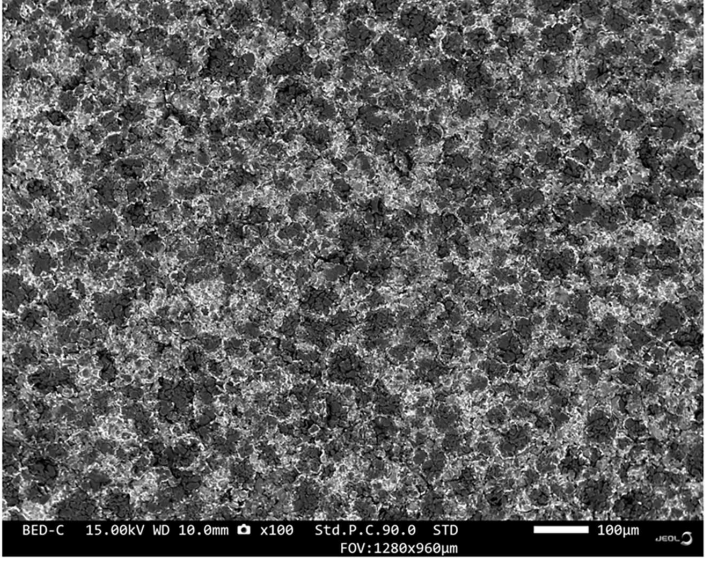
도면18



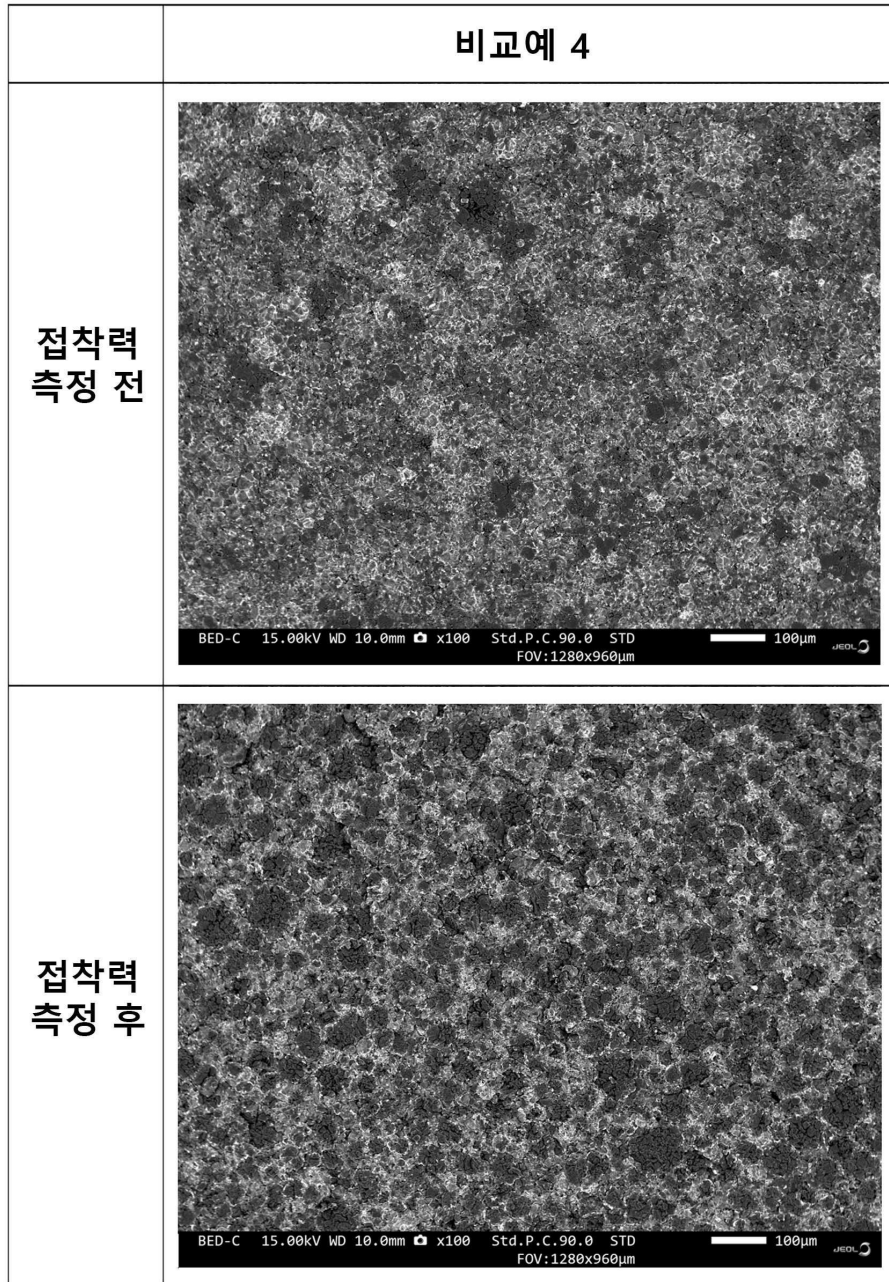
도면19



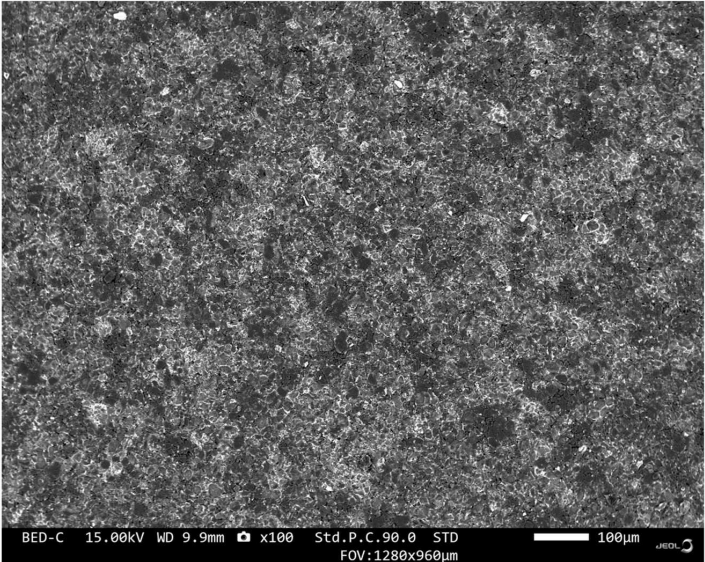
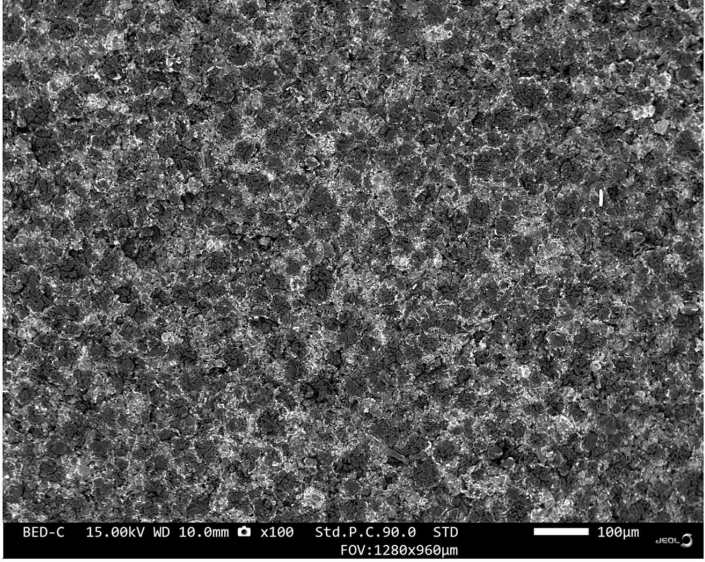
도면20a

비교예 5	
접착력 측정 전	 <p>BED-C 15.00kV WD 10.0mm x100 Std.P.C.90.0 STD FOV:1280x960µm</p> <p>100µm</p>
접착력 측정 후	 <p>BED-C 15.00kV WD 10.0mm x100 Std.P.C.90.0 STD FOV:1280x960µm</p> <p>100µm</p>

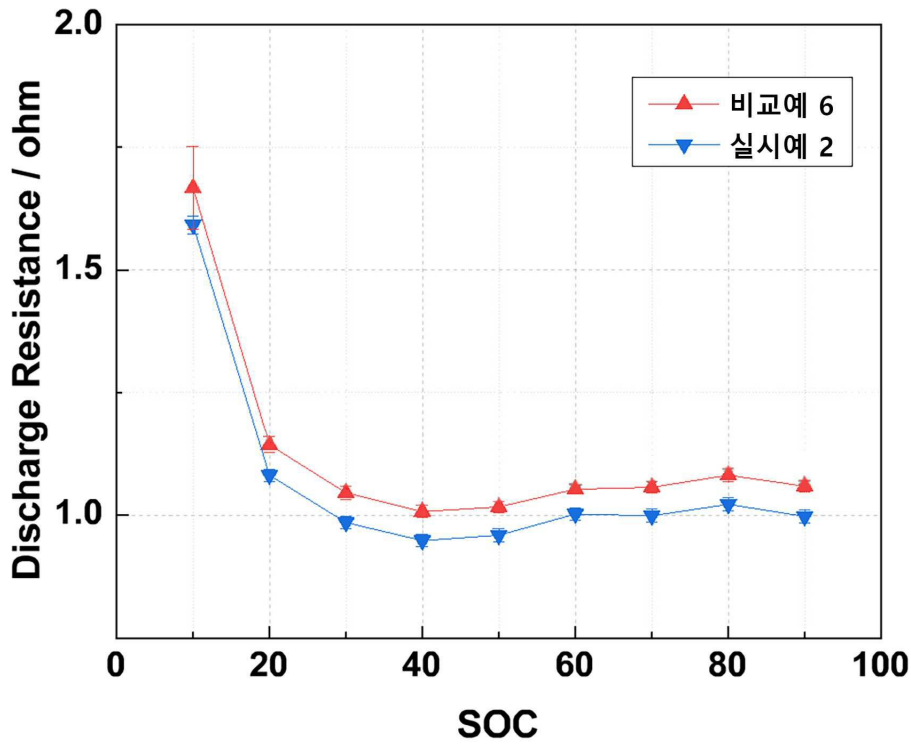
도면20b



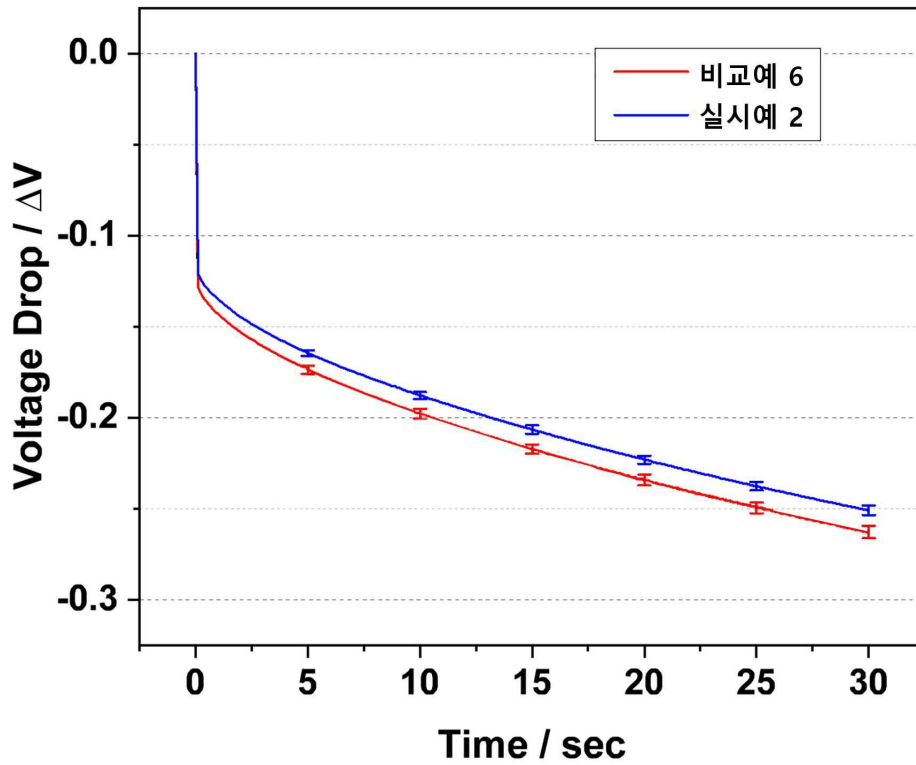
도면20c

실시예 1	
접착력 측정 전	
접착력 측정 후	

도면21



도면22



도면23

