(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0102159
(43) 공개일자 2025년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0192269
(22) 출원일자 2023년12월27일
심사청구일자 2023년12월27일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
오은석
울산광역시 남구 대학로 164, 101동 601호 (무거동, 웰츠타워)
김민재
울산광역시 울주군 온산읍 신온7길 13, 209동 204호 (엘에스엠앤엠 사택)
(74) 대리인
특허법인태백

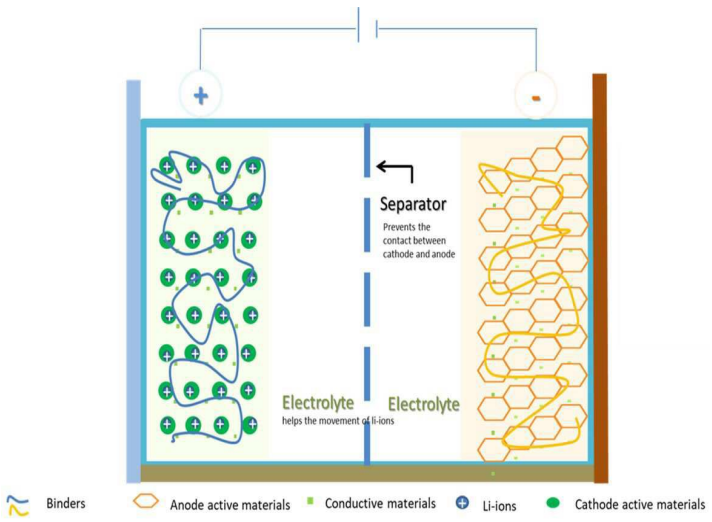
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **이차전지용 전극, 이의 제조방법 및 이를 구비하는 이차전지**

(57) 요 약

이차전지용 전극이 개시된다. 이차전지용 전극은 약 65 내지 75 wt.%의 전극 활물질; 약 15 내지 25 wt.%의 도전재; 및 약 5 내지 15 wt.%의 바인더;를 포함하고, 이 경우, 상기 도전재는 종횡비가 0.7 내지 1.3인 제1 탄소 소재 및 종횡비가 10 내지 200인 제2 탄소 소재를 포함하며, 상기 바인더는 PTFE 및 PVDF를 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/0435 (2013.01)
H01M 4/1391 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/525 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/623 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 2004/028 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415189102
과제번호 P0023727
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술진흥원
연구사업명 중견기업-지역혁신얼라이언스 지원사업
연구과제명 지역 이차전지 중견기업 맞춤형 고급연구인력 양성 플랫폼 구축
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산대학교 산학협력단
연구기간 2023.04.01 ~ 2023.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415186271
과제번호 20009866
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술기획평가원
연구사업명 전략핵심소재자립화기술개발
연구과제명 급속충전(10분이내) 이차전지용 10N/m 이상의 접착력을 갖는 코어-쉘 아크릴계 바인더 소재 상업화 기술개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산대학교 산학협력단
연구기간 2020.04.01 ~ 2023.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

65 내지 75 wt.%의 전극 활물질;

15 내지 25 wt.%의 도전재; 및

5 내지 15 wt.%의 바인더;를 포함하고,

상기 도전재는 종횡비가 0.7 내지 1.3인 제1 탄소 소재 및 종횡비가 10 내지 200인 제2 탄소 소재를 포함하며,

상기 바인더는 PTFE 및 PVDF를 포함하는, 이차전지용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 바인더는 상기 PTFE 및 상기 PVDF를 1 내지 3:1의 중량비율로 포함하는, 이차전지용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 도전재는 상기 제1 탄소 소재 및 상기 제2 탄소 소재를 2.5 내지 3.5:1의 중량비율로 포함하는, 이차전지용 전극.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 제1 탄소 소재는 슈퍼 P, 카본 블랙 또는 캐친 블랙의 분말을 포함하고,

상기 제2 탄소 소재는 탄소나노튜브(CNT) 또는 탄소나노섬유(CNF)를 포함하는, 이차전지용 전극.

청구항 5

양극 활물질과 도전재를 건식 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 제1 단계;

상기 제1 혼합물에 바인더를 첨가하고 건식 혼합하여 제2 혼합물을 제조하는 제2 단계;

상기 제2 혼합물을 피브릴화하여 제3 혼합물을 제조하는 제3 단계;

상기 제3 혼합물을 롤밀하여 자립 전극 필름을 제조하는 제4 단계; 및

상기 자립 전극 필름 복수개를 적층하여 전극을 이차전지용 양극 전극을 제조하는 제5 단계;를 포함하는, 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 바인더는 상기 PTFE 및 상기 PVDF를 1 내지 3:1의 중량비율로 포함하는, 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 도전재는 종횡비가 0.7 내지 1.3인 제1 탄소 소재 및 종횡비가 10 내지 200인 제2 탄소 소재를 2.5 내지 3.5:1의 중량비율로 포함하는, 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 제1 단계는 12000 내지 16000 RPM으로 2 내지 10분간 수행되는, 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 제3 단계는 100 내지 120℃의 온도 조건 및 10 내지 20 RPM 조건에서 수행되는, 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 제4 단계의 롤밀 공정은 90 내지 110℃에서 수행되는, 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 제5 단계는 70 내지 100℃의 온도에서 상기 복수개의 자립 전극 필름을 적층한 후 롤프레스를 공정을 수행하는 단계를 포함하는, 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 12

양극 전극;

상기 양극 전극과 대향하는 음극 전극;

상기 양극 전극과 상기 음극 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하고,

상기 양극 전극은, 65 내지 75 wt.%의 양극 활물질; 15 내지 25 wt.%의 도전재; 및 5 내지 15 wt.%의 바인더;를 포함하는 양극 활물질층을 포함하고,

상기 도전재는 종횡비가 0.7 내지 1.3인 제1 탄소 소재 및 종횡비가 10 내지 200인 제2 탄소 소재를 포함하며,

상기 바인더는 PTFE 및 PVDF를 포함하는, 이차전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 양극 활물질은 NCM계 활물질을 포함하고,

상기 바인더는 상기 PTFE 및 상기 PVDF를 1 내지 3:1의 중량비율로 포함하며,

상기 도전재는 상기 제1 탄소 소재 및 상기 제2 탄소 소재를 2.5 내지 3.5:1의 중량비율로 포함하는, 이차전지.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 제1 탄소 소재는 슈퍼 P, 카본 블랙 또는 캐친 블랙의 분말을 포함하고,

상기 제2 탄소 소재는 탄소나노튜브(CNT) 또는 탄소나노섬유(CNF)를 포함하는, 이차전지.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 양극전극은 상기 양극 활물질층과 접촉하여 전기적으로 연결된 전기 전도성 양극 집전체를 더 포함하는, 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 외부의 전기에너지를 화학에너지로 변환하여 저장할 수 있고, 필요할 때 전기를 생성할 수 있는 이차전지의 전극, 이의 제조방법 및 이를 구비하는 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이차전지는 에너지 밀도가 높고, 충분히 방전되지 않은 상태에서 충전해도 전지 용량이 줄어들지 않으며, 사용하지 않을 때도 자가방전이 일어나는 정도가 작기 때문에, 휴대용 전자기기의 전력 공급원으로 리튬 이차전지가 널리 사용되고 있다.

[0003] 최근, 리튬 이차전지는 전기 자동차의 전력 공급원으로도 사용되고 있는데, 이를 위해서는 에너지 밀도가 높은 고용량의 이차전지 개발이 요구된다.

[0004] 또한, 현재 이차전지 전극은 주로 습식 공정을 통해 제조되고 있는데, 환경적인 측면이나 제조공정의 간소화 측면에서 건식 공정을 이용한 전극의 제조기술이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제10-2023-0167399호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 목적은 이차전지의 용량 안정성을 향상시킬 수 있고, 활물질층의 계면 저항, 부피 저항 등을 감소시켜 전지 성능을 향상시킬 수 있는 이차전지용 전극을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 이차전지용 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 이차전지용 전극을 구비하는 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 실시예에 따른 이차전지용 전극은, 65 내지 75 wt.%의 전극 활물질; 15 내지 25 wt.%의 도전재; 및 5 내지 15 wt.%의 바인더;를 포함하고, 상기 도전재는 종횡비가 0.7 내지 1.3인 제1 탄소 소재 및 종횡비가 10 내지 200인 제2 탄소 소재를 포함하며, 상기 바인더는 PTFE 및 PVDF를 포함할 수 있다.

[0010] 일 실시예에 있어서, 상기 바인더는 상기 PTFE 및 상기 PVDF를 1 내지 3:1의 중량비율로 포함할 수 있다.

[0011] 일 실시예에 있어서, 상기 도전재는 상기 제1 탄소 소재 및 상기 제2 탄소 소재를 2.5 내지 3.5:1의 중량비율로 포함할 수 있다.

[0012] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 탄소 소재는 슈퍼 P, 카본 블랙 또는 캐친 블랙의 분말을 포함하고, 상기 제2 탄소 소재는 탄소나노튜브(CNT) 또는 탄소나노섬유(CNF)를 포함할 수 있다.

[0013] 본 발명의 실시예에 따른 이차전지용 전극의 제조방법은, 양극 활물질과 도전재를 건식 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 제1 단계; 상기 제1 혼합물에 바인더를 첨가하고 건식 혼합하여 제2 혼합물을 제조하는 제2 단계; 상기 제2 혼합물을 피브릴화하여 제3 혼합물을 제조하는 제3 단계; 상기 제3 혼합물을 롤밀하여 자립 전극 필름을 제조하는 제4 단계; 및 상기 자립 전극 필름 복수개를 적층하여 전극을 이차전지용 양극 전극을 제조하는 제5 단계;를 포함할 수 있다.

[0014] 일 실시예에 있어서, 상기 바인더는 상기 PTFE 및 상기 PVDF를 1 내지 3:1의 중량비율로 포함할 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 도전재는 종횡비가 0.7 내지 1.3인 제1 탄소 소재 및 종횡비가 10 내지 200인 제2 탄

소 소재를 2.5 내지 3.5:1의 중량비율로 포함할 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 단계는 12000 내지 16000 RPM으로 2 내지 10분간 수행될 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 제3 단계는 100 내지 120℃의 온도 조건 및 10 내지 20 RPM 조건에서 수행될 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 제4 단계의 롤밀 공정은 90 내지 110℃에서 수행될 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 제5 단계는 70 내지 100℃의 온도에서 상기 복수개의 자립 전극 필름을 적층한 후 롤 프레스를 공정을 수행하는 단계를 포함할 수 있다.

[0020] 본 발명의 실시예에 따른 이차전지는, 양극 전극; 상기 양극 전극과 대향하는 음극 전극; 상기 양극 전극과 상기 음극 전극 사이에 위치하는 전해질을 포함하고, 상기 양극 전극은, 65 내지 75 wt.%의 양극 활물질; 15 내지 25 wt.%의 도전재; 및 5 내지 15 wt.%의 바인더;를 포함하는 양극 활물질층을 포함하고, 상기 도전재는 종횡비가 0.7 내지 1.3인 제1 탄소 소재 및 종횡비가 10 내지 200인 제2 탄소 소재를 포함하며, 상기 바인더는 PTFE 및 PVDF를 포함할 수 있다.

[0021] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질은 NCM계 활물질을 포함하고, 상기 바인더는 상기 PTFE 및 상기 PVDF를 1 내지 3:1의 중량비율로 포함하며, 상기 도전재는 상기 제1 탄소 소재 및 상기 제2 탄소 소재를 2.5 내지 3.5:1의 중량비율로 포함할 수 있다.

[0022] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 탄소 소재는 슈퍼 P, 카본 블랙 또는 케친 블랙의 분말을 포함하고, 상기 제2 탄소 소재는 탄소나노튜브(CNT) 또는 탄소나노섬유(CNF)를 포함할 수 있다.

[0023] 일 실시예에 있어서, 상기 양극전극은 상기 양극 활물질층과 접촉하여 전기적으로 연결된 전기 전도성 양극 집전체를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명의 양극 전극 및 이를 포함하는 이차전지에 따르면, 도전재로 종횡비가 약 0.7 내지 1.3인 제1 탄소 소재 및 종횡비가 약 10 내지 200인 제2 탄소 소재를 포함하므로, 이차전지의 용량 안정성을 향상시킬 수 있다. 그리고 바인더로 PTFE 및 상기 PVDF를 1 내지 3:1의 중량비율로 포함하므로, 집전체와의 접착 특성을 유지하면서도 활물질층의 계면 저항, 부피 저항 등을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 이차전지를 설명하기 위한 도면이다.

도 2는 본 발명의 실시예에 따른 이차전지용 전극의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

도 3은 양극활물질과 도전재의 혼합 비율이 다르게 제조된 셀에 대해 측정된 측정 사이클에 따른 용량(Capacity, mAh/g) 변화를 나타내는 그래프들이다.

도 4는 바인더(10 wt%)로 적용한 PTFE 및 PVDF의 혼합 비율에 따른 양극 활물질층의 계면 저항 및 부피 저항을 측정한 결과를 나타내는 그래프들이다.

도 5는 바인더(10 wt%)로 적용한 PTFE 및 PVDF를 100:0, 75:25 및 50:50의 중량비율로 혼합하여 적용된 셀들에 대한 peel test 결과를 나타내는 그래프들이다.

도 6은 바인더(10 wt%)로 적용한 PTFE 및 PVDF를 100:0, 75:25 및 50:50의 중량비율로 혼합하여 적용된 셀들에 대한 용량에 따른 전압 변화, 측정 사이클에 따른 용량 변화를 나타내는 그래프들이다.

도 7은 PTFE 및 PVDF를 100:0, 75:25 및 50:50의 중량비율로 혼합하여 바인더로 적용한 셀들에 대해 측정된 전압-전류 그래프들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함

되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다. 첨부된 도면에 있어서, 구조물들의 치수는 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대하여 도시한 것이다.

[0027] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.

[0028] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0029] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0031] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 이차전지를 설명하기 위한 도면이다.

[0032] 도 1을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 이차전지는 양극 전극, 음극 전극 및 전해질을 포함할 수 있다.

[0033] 상기 양극 전극은 양극 집전체 및 양극 활물질층을 포함할 수 있다.

[0034] 상기 양극 집전체는 전기 전도성 금속 소재를 형성될 수 있고, 플레이트 구조를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 양극 집전체는 알루미늄(Al), 니켈(Ni) 또는 구리(Cu)로 형성될 수 있다.

[0035] 상기 양극 활물질층은 상기 양극 집전체의 일면 상에 배치될 수 있고, 양극 활물질, 제1 도전재 및 제1 바인더를 포함하는 복합체로 형성될 수 있다.

[0036] 일 실시예에 있어서, 상기 양극 활물질층은 약 65 내지 75 wt.%의 양극 활물질, 약 15 내지 25 wt.%의 도전재 및 약 5 내지 15 wt.%의 제1 바인더를 포함할 수 있다.

[0037] 상기 양극 활물질로는 리튬 이차전지에 적용되는 양극 활물질 재료가 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극 활물질은 니켈, 코발트, 망간 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬의 복합 산화물, 예를 들면, NCM계 양극활물질을 포함할 수 있다.

[0038] 상기 제1 도전재는 종횡비가 약 0.7 내지 1.3이고, 전기 전도성을 갖는 제1 탄소 소재 및 종횡비가 약 10 내지 200이고 전기 전도성을 갖는 인 제2 탄소 소재를 포함할 수 있다. 일 실시예로, 상기 제1 탄소 소재는 슈퍼 P, 카본 블랙, 캐친 블랙 등으로부터 선택된 하나 이상의 분말을 포함할 수 있고, 상기 제2 탄소 소재는 탄소나노튜브(CNT) 또는 탄소나노섬유(CNF)를 포함할 수 있다.

[0039] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 도전재는 상기 제1 탄소 소재와 상기 제2 탄소 소재를 약 2.5 내지 3.5:1의 중량비율로 포함할 수 있다. 상기 제1 도전재가 상기 탄소 소재와 상기 제2 탄소 소재를 약 1: 2.5 내지 3.5의 중량비율로 포함하는 경우, 장시간 동안 용량성을 유지할 수 있다.

[0040] 상기 제1 바인더는 상기 양극 활물질 및 상기 도전제를 서로 결착시킬 수 있는 고분자 물질을 포함할 수 있다.

[0041] 일 실시예에 있어서, 상기 제1 바인더는 PTFE 및 PVDF를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 제1 바인더는 PTFE 및 PVDF를 약 1 내지 3:1의 중량비율로 포함할 수 있다. 상기 제1 바인더가 PTFE 및 PVDF를 약 1 내지 3:1의 중량비율로 포함하는 경우, 상기 양극 집전체와의 접착 특성을 유지하면서, 계면 저항, 부피 저항 등을 현저하게 향상시킬 수 있다.

[0042] 상기 음극 전극은 음극 집전체 및 음극 활물질층을 포함할 수 있다.

[0043] 상기 음극 집전체는 상기 양극 집전체와 대향하도록 배치되고, 전기 전도성 금속 소재를 형성될 수 있으며, 플

레이트 구조를 가질 수 있다. 예를 들면, 상기 음극 집전체는 알루미늄(Al), 니켈(Ni) 또는 구리(Cu)로 형성될 수 있다.

[0044] 상기 음극 활물질층은 상기 양극 집전체의 일면 상에 배치될 수 있고, 음극 활물질, 제2 도전재 및 제2 바인더를 포함하는 복합체로 형성될 수 있다.

[0045] 상기 음극 활물질로는 공지의 리튬 이차전지용 음극 활물질 재료가 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들면, 상기 음극 활물질은 탄소 소재, 실리콘 소재, 리튬 금속 또는 합금, 전이금속 산화물, 이들 각각의 복합체 등으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0046] 상기 제2 도전재로는 공지의 리튬 이차전지용 음극 도전재 재료가 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들면, 상기 제2 도전재는 카본블랙, 캐친블랙, 슈퍼 P, 탄소나노튜브 등으로부터 선택된 전기 전도성 탄소 재료를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 제2 바인더로는 공지의 리튬 이차전지용 음극 바인더 재료가 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들면, 상기 제2 바인더는 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 에틸 렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루 오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아미드이미드, 폴리이미드 또는 이들의 조합을 포함하거나, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 폴리비닐알콜, 폴리아크 릴산 나트륨, 프로필렌과 탄소수가 2 내지 8의 올레핀 공중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다.

[0048] 상기 전해질로는 리튬 이차전지용 전해질 재료가 제한 없이 적용될 수 있다. 일 실시예로, 상기 전해질은 비수성 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.

[0049] 상기 비수용성 유기 용매는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 포함할 수 있다. 예를 들면, 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메 틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC) 등이 사용될 수 있고; 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세 테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 데카놀라이드(decanolide), 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤 (caprolactone) 등이 사용될 수 있고; 상기 상기 에테르계 용매로는 디부틸 에테르, 테트라글라임, 디글라임, 디메 톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있고; 상기 케톤계 용매로는 시클 로헥사논 등이 사용될 수 있고; 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며; 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류, 설포란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0050] 상기 리튬염은 상기 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하고, 양극 전극과 음극 전극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진할 수 있다. 상기 리튬염으로는 공지의 리튬 이차전지용 리튬염이 제한 없이 적용될 수 있다. 예를 들면, 상기 리튬염은 LiPF6, LiBF4, LiSbF6, LiAsF6, LiN(SO2C2F5)2, Li(CF3SO2)2N, LiN(SO3C2F5)2, LiC4F9SO3, LiClO4, LiAlO2, LiAlCl4, LiN(CxF2x+1SO2)(CyF2y+1SO2)(여기서, x 및 y는 자연수이며, 예를 들면 1 내지 20의 정수 임), LiCl, LiI 및 LiB(C2O4)2(리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate: LiBOB) 등으로부터 선택된 하나 이상을 포함할 수 있다. 상기 리튬염은 약 0.1 내지2.5 M의 농도로 상기 유기 용매에 용해될 수 있다.

[0051] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 이차전지는 상기 전해질 내에서 상기 양극 전극과 상기 음극 전극 사이에 배치된 분리막을 더 포함할 수 있다.

[0052] 상기 분리막으로는 공지된 리튬 이차전지용 분리막이 제한 없이 적용될 수 있으므로, 이에 대한 상세한 설명은 생략한다.

[0053] 본 발명의 양극 전극 및 이를 포함하는 이차전지에 따르면, 도전재로 종횡비가 약 0.7 내지 1.3인 제1 탄소 소재 및 종횡비가 약 10 내지 200인 제2 탄소 소재를 포함하므로, 이차전지의 용량 안정성을 향상시킬 수 있다. 그리고 바인더로 PTFE 및 상기 PVDF를 1 내지 3:1의 중량비율로 포함하므로, 집전체와의 접착 특성을 유지하면서도 활물질층의 계면 저항, 부피 저항 등의 특성을 향상시킬 수 있다.

[0055] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 이차전지용 전극의 제조방법을 설명하기 위한 순서도이다.

[0056] 도 1과 함께 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 이차전지용 전극의 제조방법은, 양극 활물질과 도전재를 건식 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 제1 단계(S110); 상기 제1 혼합물에 바인더를 첨가하고 건식 혼합하여 제2 혼합물을 제조하는 제2 단계(S120); 상기 제2 혼합물을 피브릴화하여 제3 혼합물을 제조하는 제3 단계(S130); 상기 제3 혼합물을 롤밀하여 자립 전극 필름을 제조하는 제4 단계(S140); 및 상기 자립 전극 필름 복수개를 적층하여 전극을 이차전지용 양극 전극을 제조하는 제5 단계(S150);를 포함할 수 있다.

[0057] 상기 제1 및 제2 단계(S110, S120)에 있어서, 상기 양극 활물질과 상기 도전재를 믹서를 이용한 건식 혼합의 방법으로 먼저 혼합한 후 상기 바인더를 첨가하고 추가 혼합할 수 있다. 상기 믹서를 이용한 건식 혼합은 약 2 내지 10분 동안 약 12000 내지 16000 RPM으로 회전시키면서 수행될 수 있다. 일 실시예로, 상기 믹서를 이용한 약 2 내지 10분의 건식 혼합 공정은 복수회, 예를 들면, 2 내지 5회 수행될 수 있다.

[0058] 상기 제3 단계(S130)에 있어서, 상기 양극 활물질, 상기 도전재 및 상기 바인더의 혼합물을 피브릴화(fibrillization)할 수 있다. 이러한 피브릴화 공정은 100 내지 120℃의 온도 조건 및 10 내지 20 RPM 조건에서 약 1 내지 4분 동안 수행될 수 있다. 한편, 상기 약 1 내지 4분 동안의 피브릴화 공정은 복수회, 예를 들면, 약 2 내지 5회 수행될 수 있다.

[0059] 상기 제4 단계(S140)에 있어서, 상기 피브릴화된 상기 양극 활물질, 상기 도전재 및 상기 바인더의 혼합물을 롤밀(roll-mill) 장치를 이용하여 가공함으로써 자립 전극 필름을 제조할 수 있다. 상기 롤밀 공정은 약 90 내지 110℃에서 수행될 수 있고, 상기 자립 전극 필름은 약 150 내지 190의 ㎛ 두께로 형성될 수 있다.

[0060] 상기 제5 단계(S150)에 있어서, 약 70 내지 100℃의 온도에서 상기 자립 전극 필름 복수개를 적층한 후 롤프레스 장치를 이용하여 가압함으로써, 고밀도의 전극을 제조할 수 있다.

[0061] 본 발명의 이차전지용 전극의 제조방법에 따르면, 전극 제조 공정을 간소화할 수 있고, NMP 등의 유기 용매를 사용하지 않으므로 친환경적이고, 상대적으로 두꺼운 두께의 전극을 제조할 수 있어서 고용량 및 고출력의 이차전지를 구현할 수 있다.

[0063] 이하에서는 본 발명의 구체적인 실시예 및 실험예에 대해 상술한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 일부 실시형태에 불과한 것으로서, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0065] [실시예]

[0066] 건식 공정을 이용하여, 하기 표 1 및 표 2에 기재된 성분 비율로 양극 활물질 전극을 형성한 후 이를 집전체 상에 부착하여 양극 전극을 제조하였다.

표 1

[0067]

성분		비율 (wt.%)	Loading (mg/cm2)
활물질 (NCM 622)		70	19
도전재	슈퍼 P	15	
	MWCNT	5	
바인더		10	

표 2

[0068]

	비율(wt.%)	
	PTFE	PVDF
실시예 1 (100:0)	100	0
실시예 2 (75:25)	75	25

실시예 3 (50:50)	50	50

[0069] 이어서, 상기 양극 전극 및 전해질(1.15M LiPF6 in EC:FEC:PC:DEC:EMC(=20:10:5:40:25)+FEC(10wt.%))을 이용하여 반전지셀을 제조하였다.

[0070] [실험예]

[0071] 도 3은 양극활물질과 도전재의 혼합 비율이 다르게 제조된 셀에 대해 측정된 측정 사이클에 따른 용량(Capacity, mAh/g) 변화를 나타내는 그래프들이다.

[0072] 도 3의 a를 참조하면, 도전재로 MWCNT를 단독으로 적용하는 경우, MWCNT의 함량이 1 wt%, 5 wt%인 경우와 비교하여, MWCNT의 함량이 10 wt%인 경우에 가장 높은 용량을 갖는 것으로 나타났고, 가장 용량 저하가 늦은 것으로 나타났다.

[0073] 도 3의 b를 참조하면, 도전재로 슈퍼 P를 단독으로 적용하는 경우, 슈퍼 P의 함량이 변화하더라도 전지의 용량 변화가 MWCNT보다는 작은 것으로 나타났다. 구체적으로, 슈퍼 P의 함량이 20 wt%인 셀과 슈퍼 P의 함량이 30wt%인 셀의 용량이 유사한 것으로 나타났다.

[0074] 도 3의 c를 참조하면, 도전재로 슈퍼 P와 MWCNT의 혼합물을 사용하는 경우, 15: 5의 중량비율로 슈퍼 P와 MWCNT를 혼합하여 사용하는 경우에 15:2의 중량비율로 슈퍼 P와 MWCNT를 혼합하여 사용하는 경우보다 더 높은 전지 용량을 갖는 것으로 나타났다.

[0076] 도 4는 바인더(10 wt%)로 적용한 PTFE 및 PVDF의 혼합 비율에 따른 양극 활물질층의 계면 저항 및 부피 저항을 측정한 결과를 나타내는 그래프들이다.

[0077] 도 4의 a, b를 참조하면, 바인더로 PTFE를 단독으로 적용한 셀(100:0)에 비해, 바인더로 PTFE 및 PVDF를 75:25 및 50:50의 중량비율로 혼합하여 적용한 셀이 더 낮은 계면 저항 및 부피 저항을 갖는 것으로 나타났다.

[0079] 도 5는 바인더(10 wt%)로 적용한 PTFE 및 PVDF를 100:0, 75:25 및 50:50의 중량비율로 혼합하여 적용된 셀들에 대한 peel test 결과를 나타내는 그래프들이다.

[0080] 도 5의 a, b, c, c를 참조하면, 바인더로 PTFE 및 PVDF를 75:25 및 50:50의 중량비율로 혼합하여 적용한 셀들의 수직 및 수평 박리 힘은 바인더로 PTFE 단독(100:0)으로 적용한 셀의 수직 및 수평 박리 힘과 큰 차이를 나타내지 않는 것으로 측정되었다.

[0082] 도 6은 바인더(10 wt%)로 적용한 PTFE 및 PVDF를 100:0, 75:25 및 50:50의 중량비율로 혼합하여 적용된 셀들에 대한 용량에 따른 전압 변화, 측정 사이클에 따른 용량 변화를 나타내는 그래프들이다.

[0083] 도 6을 참조하면, PTFE 및 PVDF를 75:25 및 50:50의 중량비율로 혼합하여 바인더로 적용된 셀들이 PTFE 단독으로 바인더로 적용된 셀보다 측정 사이클이 증가하더라도 용량 감소가 현저하게 적은 것으로 나타났다.

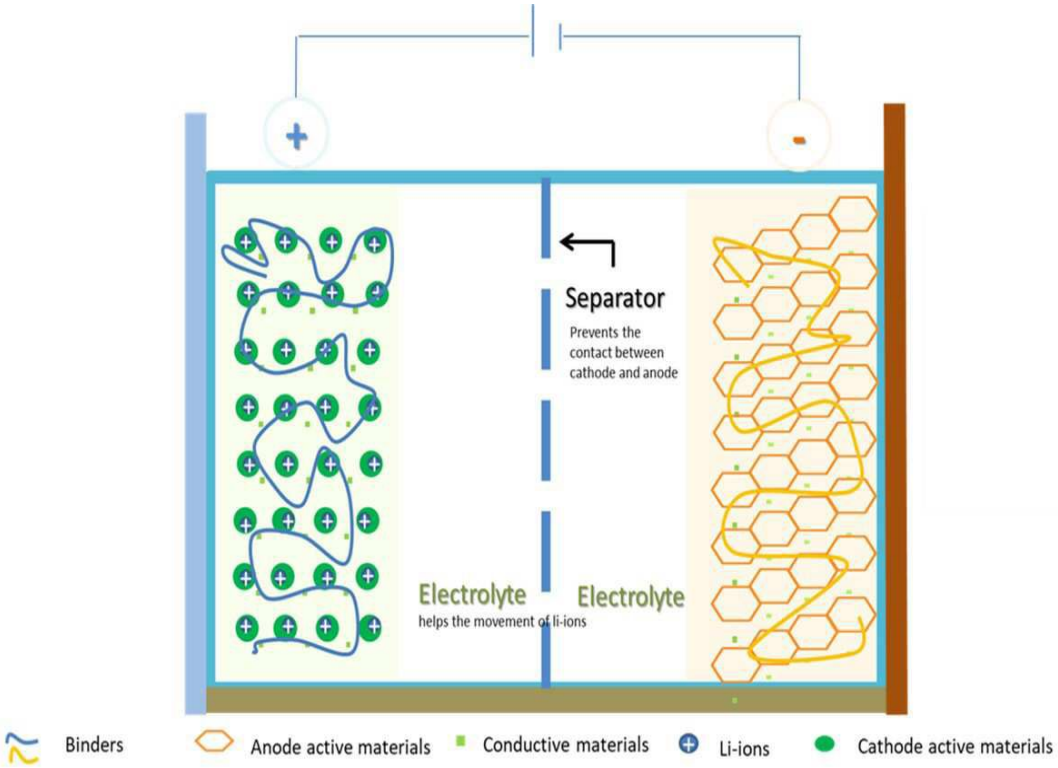
[0085] 도 7은 PTFE 및 PVDF를 100:0, 75:25 및 50:50의 중량비율로 혼합하여 바인더로 적용한 셀들에 대해 측정된 전압-전류 그래프들이다.

[0086] 도 7을 참조하면, PTFE와 비교하여, PVDF 함유량이 증가할수록 낮은 저항값으로 인해 산화 환원 피크의 전위차 값이 작아지는 것으로 나타났다. 전위차 값(ΔV)은 전극물질의 분극(polarization)의 지표로 흔히 적용됨에 비추어, 상기의 측정결과로부터 PVDF 함량이 증가할수록 상대적으로 분극이 덜 일어났다는 것을 확인하였다.

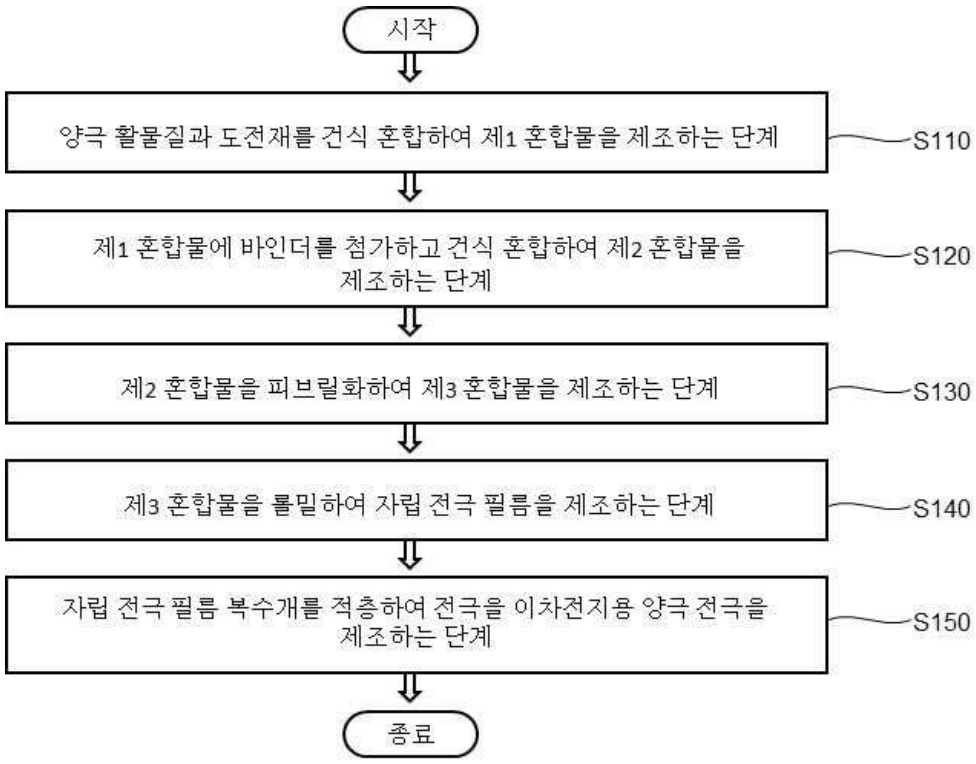
[0088] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면

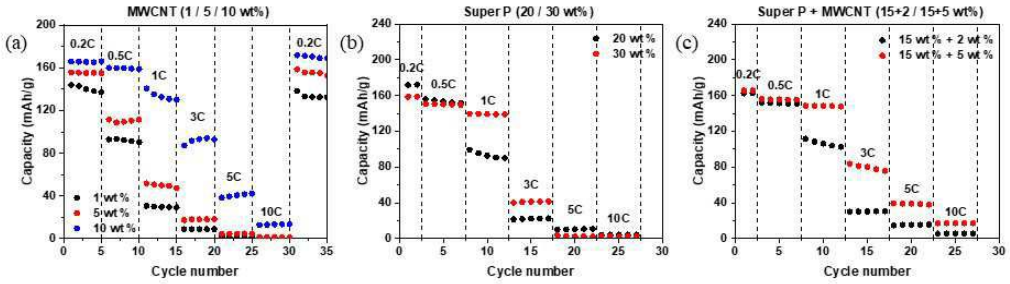
도면1


+
-
Separator
Prevents the contact between cathode and anode
Electrolyte
helps the movement of li-ions
Electrolyte
Binders
Anode active materials
Conductive materials
Li-ions
Cathode active materials

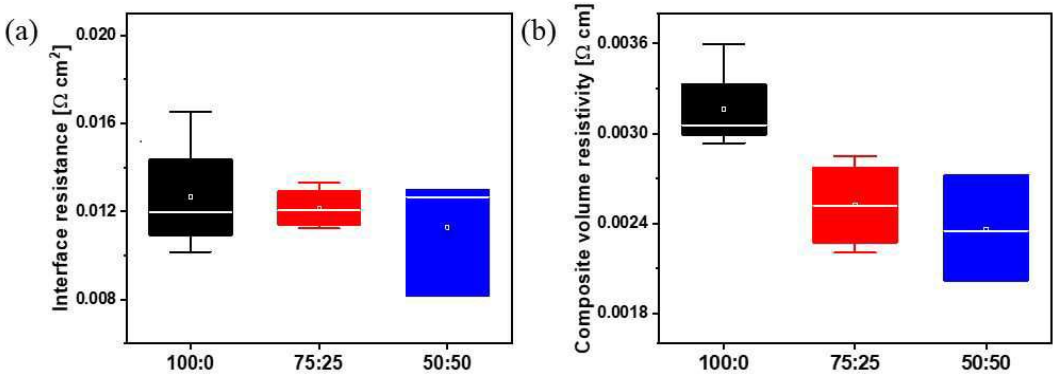
도면2


시작
양극 활물질과 도전재를 건식 혼합하여 제1 혼합물을 제조하는 단계
S110
제1 혼합물에 바인더를 첨가하고 건식 혼합하여 제2 혼합물을 제조하는 단계
S120
제2 혼합물을 피브릴화하여 제3 혼합물을 제조하는 단계
S130
제3 혼합물을 롤밀하여 자립 전극 필름을 제조하는 단계
S140
자립 전극 필름 복수개를 적층하여 전극을 이차전지용 양극 전극을 제조하는 단계
S150
종료

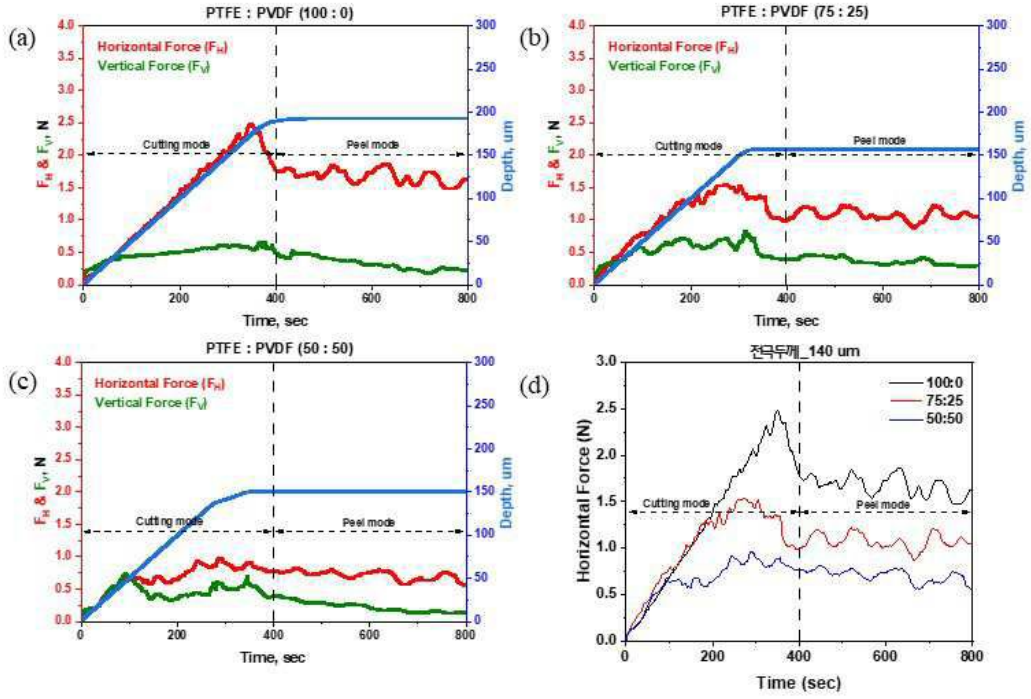
도면3


MWCNT (1 / 5 / 10 wt%)
Super P (20 / 30 wt%)
Super P + MWCNT (15+2 / 15+5 wt%)
Capacity (mAh/g)
Cycle number
0.2C
0.5C
1C
3C
5C
10C
1 wt %
5 wt %
10 wt %
20 wt %
30 wt %
15 wt % + 2 wt %
15 wt % + 5 wt %

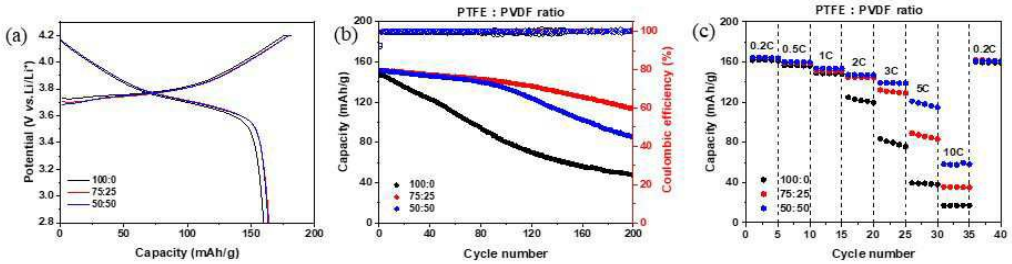
도면4


Interface resistance [Ω cm²]
Composite volume resistivity [Ω cm]
100:0
75:25
50:50

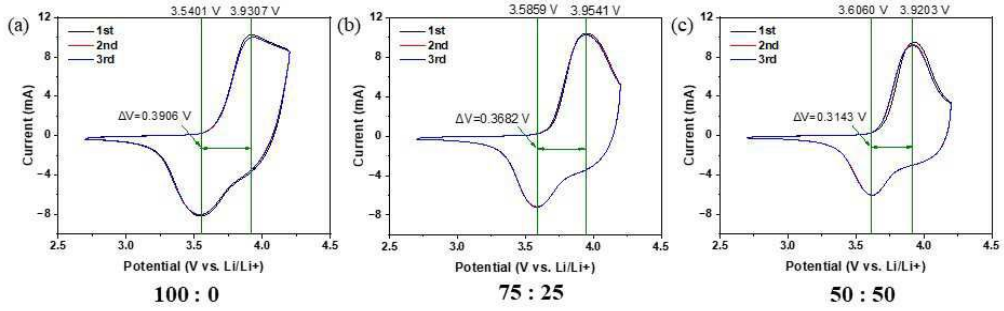
도면5


PTFE : PVDF (100 : 0)
PTFE : PVDF (75 : 25)
PTFE : PVDF (50 : 50)
Horizontal Force (FH)
Vertical Force (FV)
Cutting mode
Peel mode
Time, sec
Depth, um
전극두께_140 um
Horizontal Force (N)
Time (sec)

도면6


(a)
Potential (V vs.Li/Li+)
Capacity (mAh/g)
100:0
75:25
50:50
(b)
PTFE : PVDF ratio
Capacity (mAh/g)
Coulombic efficiency (%)
Cycle number
(c)
PTFE : PVDF ratio
0.2C
0.5C
1C
2C
3C
5C
10C
0.2C
Capacity (mAh/g)
Cycle number

도면7


(a)
3.5401 V
3.9307 V
1st
2nd
3rd
ΔV=0.3906 V
Current (mA)
Potential (V vs. Li/Li+)
100 : 0
(b)
3.5859 V
3.9541 V
ΔV=0.3682 V
75 : 25
(c)
3.6060 V
3.9203 V
ΔV=0.3143 V
50 : 50