



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0000742
(43) 공개일자 2021년01월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) H01M 2/16 (2006.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7037187(분할)
(22) 출원일자(국제) 2017년09월08일
심사청구일자 2020년12월23일
(62) 원출원 특허 10-2019-7009178
원출원일자(국제) 2017년09월08일
심사청구일자 2020년01월20일
(85) 번역문제출일자 2020년12월23일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2017/101087
(87) 국제공개번호 WO 2018/054233
국제공개일자 2018년03월29일
(30) 우선권주장
15/272,494 2016년09월22일 미국(US)

(71) 출원인
취알에스티 인터내셔널 리미티드
중국 홍콩 뉴 테리토리즈 샤틴 홍콩 싸이언스 파크
크 넘버 2 싸이언스 파크 이스트 애비뉴 포토닉스
센터 2층 유닛 212
(72) 발명자
호 캄 쑤
홍콩 뉴 테리토리즈 샤틴 홍콩 싸이언스 파크 넘
버 2 싸이언스 파크 이스트 애비뉴 포토닉스 센터
2층 유닛 212
왕 란시
홍콩 뉴 테리토리즈 샤틴 홍콩 싸이언스 파크 넘
버 2 싸이언스 파크 이스트 애비뉴 포토닉스 센터
2층 유닛 212
셴 페이화
중국 511340 광둥 광저우 쟁창 신탕 피닉스 씨터
펑상위안 넘버 19 스트리트 넘버 1 빌딩
(74) 대리인
유미특허법인

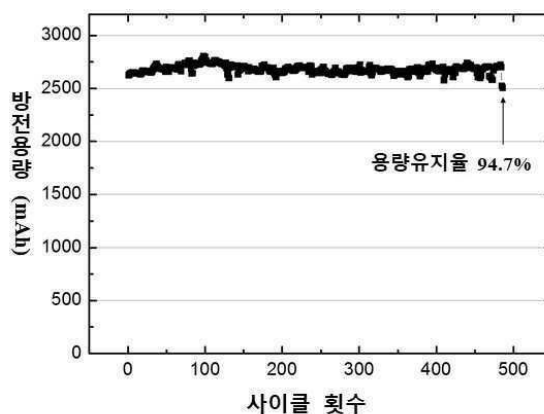
전체 청구항 수 : 총 22 항

(54) 발명의 명칭 전극 조립체

(57) 요약

본 발명은 하나 이상의 캐소드, 하나 이상의 애노드, 하나 이상의 캐소드 및 하나 이상의 애노드와 하나 이상의 캐소드 사이에 삽입된 하나 이상의 세퍼레이터를 포함하는 리튬 이온 전지의 전극 조립체를 구비하고, 상기 전극 조립체 수분 함량은, 상기 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 20 중량ppm 미만이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/058 (2019.01)

H01M 2/162 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/622 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

비수성 전해질 이차 전지용 전극 조립체로서,

하나 이상의 애노드, 하나 이상의 캐소드 및 상기 하나 이상의 애노드와 상기 하나 이상의 캐소드 사이에 삽입된 하나 이상의 세퍼레이터를 포함하며,

상기 하나 이상의 캐소드는 캐소드 집전체, 및 캐소드 물질, 바인더 물질 및 도전제를 포함하는 캐소드 전극층을 포함하며;

상기 하나 이상의 애노드는 애노드 집전체, 및 애노드 물질, 바인더 물질 및 도전제를 포함하는 애노드 전극층을 포함하고;

상기 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각의 공극 부피가, 상기 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각의 총 부피를 기준으로, 독립적으로 15% 이상, 35% 미만이며;

상기 세퍼레이터는, 180℃ 이상의 녹는점을 가지며, 비코팅된 미세다공성막 또는 세라믹 코팅된 미세다공성막이고, 여기서 상기 세퍼레이터의 세라믹 코팅은 세라믹 코팅된 미세다공성막의 외부 표면 상에만 존재하고;

상기 집전체는 호일의 형태이고;

상기 하나 이상의 애노드는, 애노드 전극층 이외의 코팅을 포함하지 않는,

전극 조립체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층의 밀도 및 상기 애노드 전극층의 밀도가, 각각 독립적으로 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ 인, 전극 조립체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층의 밀도 및 상기 애노드 전극층의 밀도가, 각각 독립적으로 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 인, 전극 조립체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층의 두께 및 상기 애노드 전극층의 두께가, 각각 독립적으로 $1.0\mu\text{m}$ 내지 $40\mu\text{m}$ 인, 전극 조립체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층의 두께 및 상기 애노드 전극층의 두께가, 각각 독립적으로 $1.0\mu\text{m}$ 내지 $25\mu\text{m}$ 인, 전극 조립체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 세퍼레이터가, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에스테르, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 폴리머 섬유로부터 만들어지는, 전극 조립체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 세퍼레이터가, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리옥시메틸렌, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈렌, 폴리부틸렌 나프탈레이트 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 폴리머 섬유로부터 만들어지는, 전극 조립체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 세퍼레이터의 두께는 1.0 μ m 내지 40 μ m인, 전극 조립체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 세퍼레이터의 두께는 1.0 μ m 내지 25 μ m인, 전극 조립체.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층 및 상기 애노드 전극층 내 각각의 상기 바인더 물질이, 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴화 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 니트릴 부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴 고무, 부틸 고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리에틸렌 옥사이드, 클로로설폰화 폴리에틸렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에피클로로하이드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 아크릴 수지, 페놀 수지, 카복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸 셀룰로오스, 시아노에틸수크로스, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴산, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 알긴산 염, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)-헥사플루오로프로펜 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되는, 전극 조립체.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층 및 상기 애노드 전극층 내 각각의 상기 바인더 물질이, 플루오린 고무, 라텍스, 에폭시 수지, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리이미드, 폴리카복실레이트, 폴리카복시산, 폴리우레탄, 플루오르화 폴리머, 염소화 폴리머, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되는, 전극 조립체.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층 및 상기 애노드 전극층 내 각각의 상기 바인더 물질은, 상기 캐소드 전극층 또는 상기 애노드 전극층 각각의 총 중량을 기준으로, 독립적으로 2 중량% 내지 10 중량%의 양으로 존재하는, 전극 조립체.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 캐소드 물질이, LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 , LiFePO_4 , 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 독립적으로 선택되며,

상기 x 각각은 독립적으로 0.3 내지 0.8이고; 상기 y 각각은 독립적으로 0.1 내지 0.45이고; 상기 z 각각은 독립적으로 0 내지 0.2인, 전극 조립체.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 내 각각의 상기 도전체가, 카본 블랙, 흑연, 그래핀, 탄소 섬유, 흑연화 탄소 조각(graphitized carbon flake), 탄소 튜브, 활성탄(activated carbon), 메조포러스 탄소(mesoporous carbon) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되는, 전극 조립체.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 내 상기 도전체가, 독립적으로 탄소인, 전극 조립체.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 내 각각의 상기 도전체가, 팽창 흑연, 그래핀 나노플레이트렛(graphene nanoplatelet), 탄소 나노 섬유, 탄소 나노 튜브, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되는, 전극 조립체.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 내 각각의 상기 도전체가, 상기 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각의 층 중량을 기준으로, 2 내지 10 중량%의 양으로 독립적으로 존재하는, 전극 조립체.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 애노드 물질이, 천연 흑연 미립자, 합성 흑연 미립자, Sn 미립자, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 미립자, Si 미립자, Si-C 복합 미립자 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는, 전극 조립체.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 캐소드 및 하나 이상의 애노드의 상기 집전체가, 각각 독립적으로 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리 또는 전기전도성 수지인, 전극 조립체.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 캐소드의 상기 집전체가 알루미늄 박막이고,
상기 하나 이상의 애노드의 상기 집전체가 구리 박막인, 전극 조립체.

청구항 21

제1항에 있어서,

상기 전극 조립체는 유기 용매를 포함하지 않는, 전극 조립체.

청구항 22

제1항의 전극 조립체를 포함하는, 리튬 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전지 분야에 관한 것이다. 특히 본 발명은 리튬 이온 전지의 전극 조립체를 건조하는 방법 및 본 명세서에 개시된 방법에 의해 제조된 전극 조립체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이온전지(LIB)는 지난 20년간 핸드폰 및 랩탑 컴퓨터와 같은 휴대용 전자 장치의 광범위한 응용 분야에서 많은 주목을 받아왔다. 전기자동차(EV) 및 그리드 에너지 저장장치(grid energy storage) 시장의 급속한 발전으로 인해, 고성능, 저비용의 LIB는 현재 대규모 에너지 저장 장치에 대한 유망한 옵션 중 하나이다.

[0003] 현재, 전극은 활성 전지 전극 물질, 도전제, 바인더 물질의 분말을 적절한 용매에 분산시킴으로써 제조된다. 분산액이 구리 또는 알루미늄 금속 호일과 같은 집전체 상에 코팅될 수 있고, 그 후 승온에서 건조시켜 용매를 제거한다. 이어서 캐소드 시트 및 애노드 시트가 캐소드와 애노드를 분리하는 세퍼레이터와 적층되거나 압연(rolled)되어 전지를 형성한다.

[0004] 리튬 이온 전지 제조 공정은 수분에 민감하다. 수분 함량이 높은 전지는 전기화학적 성능의 심각한 감소를 초래하고, 전지의 안정성에 영향을 끼친다. 그러므로, LIB의 생산 공정을 위해 주변 습도를 엄격하게 제어해야 한다. 대부분의 LIB는 습도가 1% 미만인 환경에서 제조된다. 그러나 엄격한 무-수분 공정 때문에 상당한 비용이 발생된다. 전극 조립체의 수분 민감성 문제를 해결하기 위해선, 전해질을 채우기 전에 전극 조립체를 건조하여 전지의 수분 함량을 줄이는 것이 중요하다.

[0005] 중국 특허 제 104142045 B 호에는 LIB의 전극 조립체를 건조하는 방법이 기재되어있다. 이 방법은 진공 하에 30-100℃의 온도에서 전극 조립체를 가열하는 단계; 오븐에 건조 공기 또는 비활성 가스를 충전하는 단계; 이 두 단계를 1-10회 반복하는 단계를 포함한다. 이 방법은 430.5 중량ppm과 488.1 중량ppm 사이의 수분 함량을 갖는 전극 조립체를 제공한다.

[0006] 중국 특허 출원 제 105115250 A 호에는 LIB의 전극 조립체를 건조하는 방법이 기재되어있다. 이 방법은 85±5℃의 온도에서 진공 하에 전극 조립체를 가열하는 단계; 오븐에 고온의 건조한 질소 가스를 충전하는 단계; 이 두 단계를 10-20회 반복하는 단계를 포함한다. 이 방법은 수분 함량이 200 중량ppm 미만인 전극 조립체를 제공한다.

[0007] 중국 특허 제 102735023 B 호에는 LIB의 전극 조립체를 건조하는 방법이 기재되어있다. 이 방법은 진공 하에 20 내지 70℃의 온도에서 전극 조립체를 가열하는 단계; 오븐에 건조 공기 또는 질소 가스를 충전하는 단계; 이 두 단계를 5-50회 반복하는 단계를 포함한다. 이 방법은 110.1 중량ppm과 137.2 중량ppm 사이의 수분 함량을 갖는 전극 조립체를 제공한다.

[0008] 중국 특허 제 103344097 B 호에는 LIB의 전극 조립체를 건조하는 방법이 기재되어있다. 이 방법은 진공 하에 75 내지 85℃의 온도에서 전극 조립체를 가열하는 단계; 오븐에 비산화성 가스를 충전하는 단계; 전극 조립체를 75 내지 85℃로 가열하는 단계; 전극 조립체를 다시 진공 건조하는 단계를 포함한다. 그러나, 이 방법은 건조 공정을 평가하기 위한, 건조된 전극 조립체의 수분 함량을 제공하지 못한다.

[0009] 기존의 방법에 의해 건조된 전극 조립체의 수분 함량은 100 중량ppm 내지 수백 중량ppm 범위이며, 이는 LIB의 사이클 안정성 및 방전 성능(rate capability)에 영향을 미칠 수 있다. 상기 내용의 관점에서, 낮은 수분 함량을 갖는 전극 조립체가 항상 필요하다.

발명의 내용

[0010] 기술한 필요성은 본 명세서에 개시된 다양한 측면 및 실시예에 의해 충족된다.

[0011] 일 측면에서, 본 발명은 하나 이상의 애노드, 하나 이상의 캐소드, 및 하나 이상의 애노드와 하나 이상의 캐소드 사이에 삽입된 하나 이상의 세퍼레이터를 포함하는 비수성 전해질 2차 전지용 전극 조립체를 구비하며, 상기 전극 조립체의 수분 함량은, 상기 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 20 중량ppm 미만이다.

[0012] 특정 실시예에서, 하나 이상의 캐소드는 캐소드 집전체, 및 캐소드 물질, 바인더 물질 및 도전제를 포함하는 캐소드 전극층을 포함하고, 하나 이상의 애노드는 애노드 집전체, 및 애노드 물질, 바인더 물질 및 도전제를 포함

하는 애노드 전극층을 포함한다. 상기 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각은 독립적으로 전극층의 총 부피를 기준으로, 40% 미만, 35% 미만, 33% 미만, 30% 미만, 25% 미만, 20% 미만, 18% 미만, 15% 미만, 13% 미만, 10% 미만 또는 8% 미만의 공극 부피를 가진다.

- [0013] 일부 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각의 밀도는 독립적으로 약 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $6.5\text{g}/\text{cm}^3$ 또는 약 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이다.
- [0014] 특정 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각의 두께는 독립적으로 약 $1.0\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$ 또는 약 $1.0\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$ 이다.
- [0015] 일부 실시예에서, 하나 이상의 세퍼레이터는 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리프로필렌/폴리에틸렌 공중합체, 폴리부틸렌, 폴리펜텐, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르케톤, 폴리설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리플루오르화비닐리덴, 폴리옥시메틸렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈렌, 폴리부틸렌 나프탈레이트 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 폴리머 섬유로부터 만들어진다.
- [0016] 특정 실시예에서, 세퍼레이터의 두께는 약 $1.0\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$ 또는 약 $1.0\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$ 이다.
- [0017] 일부 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층의 각 바인더 물질은 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴화 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 니트릴 부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴 고무, 부틸 고무, 플루오린 고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리에틸렌 옥사이드, 클로로설폰화 폴리에틸렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에피클로로하이드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 라텍스, 아크릴 수지, 페놀수지, 에폭시 수지, 카복시메틸셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로스, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리이미드, 폴리카복실레이트, 폴리카복시산, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴산, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리우레탄, 플루오르화 폴리머, 염소화 폴리머, 알긴산 염, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)-헥사플루오로프로펜 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0018] 특정 실시예에서, 캐소드 전극층의 바인더 물질 및 애노드 전극층의 바인더 물질 각각은 전극층의 총 중량을 기준으로, 2 중량% 내지 10 중량%의 양으로 독립적으로 존재한다.
- [0019] 일부 실시예에서, 캐소드 물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 각 x 는 독립적으로 0.3 내지 0.8, 각 y 는 독립적으로 0.1 내지 0.45, 각 z 는 독립적으로 0 내지 0.2이다.
- [0020] 특정 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 내의 각각의 도전제는 탄소, 카본 블랙, 흑연, 팽창 흑연, 그래핀, 그래핀 나노 플레이트렛(graphene nanoplatelets), 탄소 섬유, 탄소 나노 섬유, 흑연화 탄소 조각(graphitized carbon flake), 탄소 튜브, 탄소 나노 튜브, 활성탄(activated carbon), 메조포러스 탄소(mesoporous carbon) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.
- [0021] 일부 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층의 각각의 도전제는 전극층의 총 중량을 기준으로, 2 중량% 내지 10 중량%의 양으로 독립적으로 존재한다.
- [0022] 특정 실시예에서, 애노드 물질은 천연 흑연 미립자(natural graphite particulate), 합성 흑연 미립자(synthetic graphite particulate), Sn 미립자, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 미립자, Si 미립자, Si-C 복합 미립자 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다.
- [0023] 일부 실시예에서, 하나 이상의 캐소드의 집전체 및 하나 이상의 애노드의 집전체 각각은 독립적으로 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리 또는 전기 전도성 수지이다.
- [0024] 특정 실시예에서, 하나 이상의 캐소드의 집전체는 알루미늄 박막이고, 하나 이상의 애노드의 집전체는 구리 박

막이다.

[0025] 일부 실시예에서, 전극 조립체 내의 하나 이상의 애노드 및 하나 이상의 캐소드는, 하나 이상의 애노드와 하나 이상의 캐소드의 총 중량을 기준으로, 20 중량ppm 미만의 수분 함량을 갖는다.

[0026] 특정 실시예에서, 전극 조립체 내의 하나 이상의 세퍼레이터는 하나 이상의 세퍼레이터의 총 중량을 기준으로, 20 중량ppm 미만의 수분 함량을 갖는다.

[0027] 본 발명의 다른 측면은, 본 명세서에 개시된 방법에 의해 제조된 전극 조립체를 포함하는 리튬 전지를 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도1은 실시예 2에 기술된 방법에 의해 제조된 전극 조립체를 포함하는 전기화학전지의 사이클링 성능을 도시한 것이다.

도2은 실시예 4에 기술된 방법에 의해 제조된 전극 조립체를 포함하는 전기화학전지의 사이클링 성능을 도시한 것이다.

도3은 실시예 6에 기술된 방법에 의해 제조된 전극 조립체를 포함하는 전기화학전지의 사이클링 성능을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 본 발명은 하나 이상의 애노드, 하나 이상의 캐소드 및 하나 이상의 애노드와 하나 이상의 캐소드 사이에 삽입된 하나 이상의 세퍼레이터를 포함하는 비수성 전해질 이차 전지용 전극 조립체를 구비하며, 전극 조립체의 수분 함량은 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 20 중량ppm 미만이다.

[0030] "전극"이라는 용어는 "캐소드" 또는 "애노드"를 의미한다.

[0031] "양극"이라는 용어는 캐소드와 호환하여 사용된다. 마찬가지로, "음극"이라는 용어는 애노드와 호환하여 사용된다.

[0032] "공극 부피"라는 용어는 전극층 내의 고체 물질 사이의 공간의 부피를 의미한다. 공극 부피가 클수록 전극층은 전해질을 많이 보유하게 된다.

[0033] "바인더 물질"이라는 용어는 전극 물질 및 도전체를 제 위치에 고정하는데 사용될 수 있는 화학물질 또는 물질을 의미한다.

[0034] "수계 바인더 물질"이라는 용어는 수성 또는 수화 바인더 물질 폴리머를 의미한다. 수계 바인더 물질의 예로 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴화 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 아크릴 고무, 부틸 고무, 불소 고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피클로로하이드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 에틸렌/프로필렌/다이엔 공중합체, 폴리비닐피리딘, 클로로설포네이트 폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르 수지, 아크릴 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 폴리비닐 알코올, 카복시메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스 및 이들의 조합을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] "유기계 바인더 물질"이라는 용어는 유기 용매, 특히 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 용해되거나 또는 분산되는 바인더 물질을 의미한다. 유기계 바인더 물질의 예로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 퍼플루오로알콕시 폴리머(PFA), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 테트라플루오로에틸렌(TFE) 및 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체, 불소화 에틸렌 프로필렌(FEP)의 공중합체, 테트라플루오로에틸렌, 헥사플루오로프로필렌 및 비닐리덴 플루오라이드의 터폴리머 및 이들의 조합을 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] "집전체"라는 용어는 2차 전지를 방전 또는 충전하는 동안 전극에 전류가 흐르는 것을 유지하기 위해, 전극 물질 및 화학적으로 비활성인 고전자 전도체를 코팅하기 위한 지지체를 의미한다.

[0037] "도전체"라는 용어는 화학적으로 비활성이고, 양호한 전기 전도성을 갖는 물질을 의미한다. 따라서, 도전체는 종종 전극의 전기 전도성을 향상시키기 위해 전극 형성시 전극 활성 물질과 혼합된다. 일부 실시예에서, 도전체는 탄소성 물질이다.

- [0038] "전극 조립체"라는 용어는 하나 이상의 양극, 하나 이상의 음극, 및 양극과 음극 사이에 삽입된 하나 이상의 세퍼레이터를 포함하는 구조를 의미한다.
- [0039] "상온"이라는 용어는 약 18℃ 내지 약 30℃, 예를 들어 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 또는 30℃를 의미한다. 일부 실시예에서, 상온은 약 20℃ \pm 1℃ 또는 \pm 2℃ 또는 \pm 3℃의 온도를 의미한다. 다른 실시예에서, 상온은 약 22℃ 또는 약 25℃의 온도를 의미한다.
- [0040] "대기압"이라는 용어는 대기의 무게가 가하는 압력을 의미하고, 해수면에서 평균 101,325 Pa이다.
- [0041] "방전율(C rate)"이라는 용어는 셀 또는 전지의 총 저장용량을 Ah 또는 mAh로 표현한 셀 또는 전지의 충전 또는 방전율을 의미한다. 예를 들어, 1C는 1 시간 내에 저장된 에너지 모두를 사용하는 것을 의미한다. 0.1C는 1 시간 동안 10 중량%의 에너지를 사용하거나, 또는 10 시간 이내에 모든 에너지를 사용하는 것을 의미한다. 5C는 12 분 안에 모든 에너지를 사용하는 것을 의미한다.
- [0042] "암페어시(Ah)"라는 용어는 전지의 저장 용량을 명시하는데 사용되는 단위를 의미한다. 예를 들어 1Ah 용량의 전지는 1시간 동안 1 암페어의 전류를 공급할 수 있으며 2 시간 동안 0.5A를 공급할 수 있다. 따라서 1Ah는 3,600 쿨롱의 전하와 같다. 유사하게, 용어 "mAh" 또한 전지의 저장 용량의 단위를 말하며 1/1000 암페어시이다.
- [0043] "전지 사이클 수명"이란 용어는 전지의 공칭 용량(nominal capacity)이 초기 정격 용량의 80% 이하로 떨어지기 전에 전지가 수행할 수 있는 완전 충전/방전 사이클의 수를 의미한다.
- [0044] 하기 명세서에서, 본 명세서에 개시된 모든 수는 "약" 또는 "대략"이라는 단어가 해당 수와 함께 사용되는지 여부에 관계 없이 대략적인 값이다. 그 수들은 1%, 2%, 5% 또는 때로는 10-20% 정도 차이가 있을 수 있다. 하한(R^L) 및 상한(R^U)을 갖는 수치 범위가 개시될 때마다, 그 범위 내에 있는 임의의 수가 구체적으로 개시된다. 특히, 범위 내의 다음의 수치가 구체적으로 개시된다: $R = R^L + k * (R^U - R^L)$, 이 때 k는 1% 증가율을 갖는 1% 내지 100% 범위의 변수이며, 즉 k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%이다. 게다가, 상기에서 정의된 두 개의 R 수치에 의해 정의된 임의의 수치 범위가 또한 구체적으로 개시된다.
- [0045] 일반적으로, 리튬 이온 전지 제조 공정은 최적의 제조 조건을 유지하기 위해 환경을 신중하게 관리해야 하는 건조실(dry room)에서 수행된다. 공기의 이슬점은 건조실 품질의 지표이다. 전지 제조를 위한 일반적인 이슬점 값은 -40℃ ~ -65℃의 범위이다. 전지의 효율 및 수명은 셀 제조 단계에서 결정된다.
- [0046] 전극 조립체는 하나 이상의 음극, 하나 이상의 세퍼레이터 및 하나 이상의 양극을 순차적으로 적층함으로써 제작될 수 있다. 전극 조립체를 구성하기 위한 하나 이상의 양극, 하나 이상의 음극 및 하나 이상의 세퍼레이터의 수 및 배치는 특별히 제한되지 않는다. 일부 실시예에서, 전극 조립체는 양극/세퍼레이터/음극 또는 양극/세퍼레이터/음극/세퍼레이터/양극/세퍼레이터/음극의 구조와 같이 2개의 최외곽 전극이 반대 극성(예를 들어, 양극 및 음극)을 가지는 적층 구조를 가진다.
- [0047] 일부 실시예에서, 비수성 전해질 2차 전지에 사용하기 위한 전극 조립체가 개시되어 있다. 특정 실시예에서, 리튬-이온 전지에 사용하기 위한 전극 조립체가 개시되어 있다.
- [0048] 특정 실시예에서, 전극 조립체는 양극/세퍼레이터/음극/세퍼레이터/양극 또는 음극/세퍼레이터/양극/세퍼레이터/음극의 구조와 같이 2개의 최외곽 전극이 같은 극성(예를 들어, 양극 또는 음극)을 가지는 적층 구조를 가진다.
- [0049] 일부 실시예에서, 전극 조립체는 세퍼레이터/양극/세퍼레이터/음극 구조 또는 양극/세퍼레이터/음극/세퍼레이터 구조와 같이 가장 바깥쪽 측면 중 하나에 세퍼레이터가 배치된 구조를 가진다. 다른 실시예에서, 전극 조립체는 세퍼레이터/양극/세퍼레이터/음극/세퍼레이터 구조와 같이 가장 바깥쪽의 양면에 세퍼레이터가 배치된 구조를 갖는다.
- [0050] 특정 실시예에서, 전극 조립체는 공기가 -65℃의 이슬점을 갖는 엄격한 습도 조절 하에 조립된다. 일부 실시예에서, 전극 조립체는 공기가 -50℃, -40℃, -30℃, -20℃, -10℃, 0℃, 5℃ 또는 10℃의 이슬점을 갖는 건조 조건 하에서 조립된다. 특정 실시예에서, 전극 조립체는 습기의 조정없이 개방된 공기 중에서 조립된다.
- [0051] 일부 실시예에서, 전극 조립체의 조립 단계는 건조실에서 수행될 필요가 없다. 일부 실시예에서, 전극 조립체는 약 40% 내지 약 100%, 약 40% 내지 약 90%, 약 40% 내지 약 80%, 약 50% 내지 약 100%, 약 50% 내지 약 90%,

약 50% 내지 약 80%, 약 60% 내지 약 100%, 또는 약 60% 내지 약 90%의 상대 습도 하에서 조립 될 수 있다. 특정 실시예에서, 전극 조립체는 40% 초과, 50% 초과, 60% 초과, 70% 초과 또는 80% 초과와 상대 습도 하에서 조립될 수 있다. 일반적으로 제조된 전극 조립체는 조립 단계 직후에 건조될 것이다. 본 발명의 장점 중 하나는 제조된 전극 조립체의 즉각적인 사용이 필요하지 않다는 것이다. 일부 실시예에서, 전극 조립체는 고온 건조 단계 전에, 대기압 하 상온에서, 개방된 공기중에서 적어도 1시간, 2시간, 3시간, 5시간, 8시간, 12시간, 1일, 2일, 3일, 4일, 5일, 6일 또는 1주 동안 저장될 수 있다. 다른 실시예에서, 전극 조립체는 고온 건조 단계 전에, 대기압 하 승온(예를 들어, 40-60°C)에서, 적어도 1시간, 2시간, 3시간, 5시간, 8시간, 12시간, 1일, 2일, 3일, 4일, 5일, 6일 또는 1주 동안 저장될 수 있다.

[0052] 본 발명의 또 다른 이점은 제조된 전극이, 습도의 제어 없이 비교적 장시간(예를 들어 1-3개월)동안 대기압 하 승온(예를 들어 40-60°C)에서 저장될 수 있다는 것이다. 습도의 제어 없이 비교적 장시간동안 전극을 저장하더라도, 상기 전극 조립체는 여전히, 원하는 낮은 수분 함량(예를 들어 20 중량ppm 이하 또는 그 이하)으로 건조될 수 있다.

[0053] 전극 조립체를 조립하기 전에, 캐소드 및/또는 애노드를 미리 건조하는 단계가 필요하지 않다. 전극 조립체를 조립하기 전에 전극의 수분 함량이 측정된다. 일부 실시예에서, 전극의 수분 함량은 약 100 중량ppm 내지 약 1,000 중량ppm, 약 100 중량ppm 내지 약 800 중량ppm, 약 100 중량ppm 내지 약 600 중량ppm, 약 100 중량ppm 내지 약 400 중량ppm, 약 100 중량ppm 내지 약 200 중량ppm, 또는 약 200 중량ppm 내지 약 600 중량ppm이다. 특정 실시예에서, 전극의 수분 함량은 100 중량ppm 초과, 200 중량ppm 초과, 400 중량ppm 초과, 600 중량ppm 초과, 800 중량ppm 초과, 1,000 중량ppm 초과, 1,500 중량ppm 초과, 2,000 중량ppm 초과, 2,500 중량ppm 초과 또는 3,000 중량ppm을 초과한다.

[0054] 서로 마주하고 있는 활성 애노드 표면과 및 활성 캐소드 표면 사이에 배치된 세퍼레이터는 애노드와 캐소드 사이의 접촉 및 리튬 이온 전지의 단락을 방지할 수 있다. 일부 실시예에서, 세퍼레이터는 직포 또는 부직포 폴리머 섬유, 천연 섬유, 탄소 섬유, 유리 섬유 또는 세라믹 섬유를 포함할 수 있다. 특정 실시예에서, 세퍼레이터는 직포 또는 부직포 폴리머 섬유를 포함한다.

[0055] 일부 실시예에서, 부직포 또는 직포의 섬유는 폴리올레핀, 폴리에틸렌(PE), 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌(PP), 폴리프로필렌/폴리에틸렌 공중합체, 폴리부틸렌, 폴리헥센, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드(PI), 폴리에테르에테르 케톤, 폴리설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리옥시메틸렌, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET), 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈렌, 폴리부틸렌 나프탈레이트, 이들의 유도체 또는 이들의 조합과 같은 유기 폴리머로 제조된다. 특정 실시예에서, 세퍼레이터는 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리프로필렌/폴리에틸렌 공중합체 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택되는 폴리올레핀 섬유로 제조된다. 일부 실시예에서, 세퍼레이터는 폴리에스테르, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르 케톤, 폴리에테르 설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드, 폴리에틸렌 나프탈렌 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 폴리머 섬유로 제조된다. 다른 실시예에서, 폴리머 섬유는 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 선형 저밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 또는 폴리프로필렌/폴리에틸렌 공중합체가 아니다. 또 다른 실시예에서, 폴리머 섬유는 폴리아세탈, 폴리에테르 설폰, 폴리페닐렌 옥사이드, 폴리페닐렌 설파이드 또는 폴리카보네이트가 아니다. 또 다른 실시예에서, 폴리머 섬유는 폴리아미드, 폴리이미드 또는 폴리에테르에테르 케톤이 아니다. 그러나 공지된 다른 폴리머 섬유 또는 많은 천연 섬유가 또한 사용될 수 있다.

[0056] 특정 실시예에서, 본 명세서에 개시된 세퍼레이터는 100°C 이상, 110°C 이상, 120°C 이상, 130°C 이상, 140°C 이상, 150°C 또는 160°C 이상, 170°C 이상, 180°C 이상, 190°C 이상, 200°C 이상, 210°C 이상, 220°C 이상, 230°C 이상, 240°C 이상 또는 250°C 이상의 녹는점을 갖는다. 일부 실시예에서, 세퍼레이터는 약 100°C 내지 약 300°C, 약 120°C 내지 약 300°C, 약 100°C 내지 약 250°C, 약 120°C 내지 약 250°C, 약 140°C 내지 약 250°C, 약 160°C 내지 약 250°C, 약 180°C 내지 약 250°C, 또는 약 200°C 내지 약 250°C의 녹는점을 갖는다. 높은 녹는점을 갖는 세퍼레이터는 열적 안정성이 높기 때문에, 열 수축 없이 높은 온도에서 건조될 수 있다. 이는 또한 건조를 보다 효율적으로 수행되도록 한다. 따라서, 전극 조립체는 비교적 단시간에 건조될 수 있으며, 결과적으로 제조 시간이 짧아진다.

[0057] 세퍼레이터는 코팅 또는 비코팅 형태일 수 있다. 일부 실시예에서, 세퍼레이터는 약 10 μ m 내지 약 200 μ m, 약 30

μm 내지 약 $100\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $75\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 $20\mu\text{m}$, 약 $15\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$, 약 $15\mu\text{m}$ 내지 약 $35\mu\text{m}$, 약 $20\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$, 약 $20\mu\text{m}$ 내지 약 $35\mu\text{m}$, 약 $20\mu\text{m}$ 내지 약 $30\mu\text{m}$, 약 $30\mu\text{m}$ 내지 약 $60\mu\text{m}$, 약 $30\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 또는 약 $30\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$ 의 두께를 가진다.

- [0058] 특정 실시예에서, 세퍼레이터는 약 $15\mu\text{m}$, 약 $20\mu\text{m}$ 또는 약 $25\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 일부 실시예에서, 본 발명의 세퍼레이터는 $40\mu\text{m}$ 미만, $35\mu\text{m}$ 미만, $30\mu\text{m}$ 미만, $25\mu\text{m}$ 미만, 또는 $20\mu\text{m}$ 미만의 두께를 갖는다. 세퍼레이터가 충분히 얇으면 습기가 높은 건조 속도로 증발될 수 있다.
- [0059] 일부 실시예에서, 전극 조립체는 느슨하게 적층된다. 느슨하게 적층된 전극 조립체엔 전극층과 세퍼레이터 층 사이에 빈 공간이 존재하여, 수분이 빠져 나가게 된다. 따라서, 느슨하게 적층된 전극 조립체는 단시간에 효과적으로 건조될 수 있다. 반면에, 건조 전에 전극 조립체에 압력이 가해지면, 밀착된 전극 조립체는 전극층과 세퍼레이터 층 사이에 빈 공간이 거의 없거나 전혀 없기 때문에, 공기 흐름 및 건조 효율이 떨어진다.
- [0060] 특정 실시예에서, 양극, 세퍼레이터 및 음극은 건조 전에 적층되고 나선형으로 감겨 젤리-롤(jelly-roll) 형태가 된다. 롤 전극 조립체(roll electrode assembly)가 단단히 패키징되기 때문에, 전극층과 세퍼레이터 층 사이에 빈 공간이 거의 없거나 전혀 없어, 공기 흐름 및 건조 효율이 떨어진다. 일부 실시예에서, 전극 조립체는 나선형으로 감긴 형태가 아니다.
- [0061] 양극은 캐소드 집전체 상에 지지된 캐소드 전극층을 포함한다. 캐소드 전극층은 하나 이상의 캐소드 물질 및 바인더 물질을 포함한다. 상기 캐소드 전극층은 상기 캐소드 전극층의 전자 전도성을 향상시키기 위해 도전제를 추가로 포함할 수 있다. 음극은 애노드 집전체 상에 지지된 애노드 전극층을 포함한다. 애노드 전극층은 하나 이상의 애노드 물질 및 바인더 물질을 포함한다. 상기 애노드 전극층은 상기 애노드 전극층의 전자 전도성을 향상시키기 위한 도전제를 추가로 포함할 수 있다.
- [0062] 일부 실시예에서, 하나 이상의 캐소드는 캐소드 집전체, 및 캐소드 물질, 바인더 물질 및 도전제를 포함하는 캐소드 전극층을 포함하고, 하나 이상의 애노드는 애노드 집전체, 및 애노드 물질, 바인더 물질 및 도전제를 포함하는 애노드 전극층을 포함한다. 상기 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각은 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 부피를 기준으로, 독립적으로 40% 미만, 37% 미만, 35% 미만, 33% 미만, 30% 미만, 25% 미만, 20% 미만, 18% 미만, 15% 미만, 13% 미만, 10% 미만 또는 8% 미만의 공극 부피를 갖는다. 특정 실시예에서, 전극층의 공극 부피는 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 부피를 기준으로, 8% 내지 40%, 8% 내지 35%, 8% 내지 30%, 10% 내지 30%, 13% 내지 30%, 13% 내지 33%, 15% 내지 30%, 18% 내지 30%, 20% 내지 30% 또는 25% 내지 30%이다.
- [0063] 전극층의 공극 부피가 35%이상인 경우, 전지의 에너지 밀도 및 전력 출력(power output)이 낮아진다. 전극층의 공극 부피가 10% 내지 35%인 경우, 전지의 리튬 이온의 양호한 확산성과 고출력 성능을 발휘한다.
- [0064] 집전체는 활성 전지 전극 물질의 전기화학적 반응에 의해 생성된 전자를 모으거나 전기화학적 반응에 필요한 전자를 공급하는 역할을 한다. 일부 실시예에서, 호일, 시트 또는 필름의 형태일 수 있는 캐소드 집전체 및 애노드 집전체 각각은 독립적으로 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리 또는 전기 전도성 수지이다. 특정 실시예에서, 캐소드 집전체는 알루미늄 박막이다. 일부 실시예에서 애노드 집전체는 구리 박막이다. 특정 실시예에서 집전체는 표면처리되지 않는다.
- [0065] 일부 실시예에서, 집전체는 약 $6\mu\text{m}$ 내지 약 $100\mu\text{m}$ 의 두께를 갖는다. 집전체의 두께는 전지 내의 집전체가 차지하는 부피 및 전극 물질의 양에 영향을 미치고, 따라서 전지의 용량에 영향을 미친다.
- [0066] 특정 실시예에서, 집전체 상의 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각의 두께는 독립적으로 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $300\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $300\mu\text{m}$, 약 $20\mu\text{m}$ 내지 약 $100\mu\text{m}$, 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $100\mu\text{m}$, 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $30\mu\text{m}$, 또는 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $25\mu\text{m}$ 이다. 일부 실시예에서, 집전체 상의 전극층의 두께는 약 $10\mu\text{m}$, 약 $15\mu\text{m}$, 약 $20\mu\text{m}$, 약 $25\mu\text{m}$, 약 $30\mu\text{m}$, 약 $35\mu\text{m}$ 또는 약 $40\mu\text{m}$ 이다.
- [0067] 일부 실시예에서, 집전체 상의 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각의 밀도는 독립적으로 약 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $6.5\text{g}/\text{cm}^3$, 약 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$, 약 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$, 약 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $3.5\text{g}/\text{cm}^3$, 약 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$, 약 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$, 약 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$, 약 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$, 약 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $5.0\text{g}/\text{cm}^3$, 약 $3.0\text{g}/\text{cm}^3$ 내지 약 $6.0\text{g}/\text{cm}^3$ 이다. 유사하게, 전극층 밀도가 증가하면 최종 전극 코팅 및 보다 조밀한 전극에서의 공극 부피가 감소될 것이고, 그로 인해 원하는 전지 용량을 달

성할 수 있다.

[0068] 특정 실시예에서, 캐소드 물질은 $\text{LiCoO}_2(\text{LCO})$, $\text{LiNiO}_2(\text{LNO})$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 (LMO), LiFeO_2 , $\text{LiFePO}_4(\text{LFP})$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 각 x 는 독립적으로 0.3 내지 0.8, 각 y 는 독립적으로 0.1 내지 0.45, 각 z 는 독립적으로 0 내지 0.2이다. 특정 실시예에서, 캐소드 물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 각 x 는 독립적으로 0.4 내지 0.6, 각 y 는 독립적으로 0.2 내지 0.4, 각 z 는 독립적으로 0 내지 0.1이다. 다른 실시예에서, 캐소드 물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 또는 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{1.6}\text{O}_4$ 가 아니다. 또 다른 실시예에서, 캐소드 물질은 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 가 아니고, 각 x 는 독립적으로 0.3 내지 0.8, 각 y 는 독립적으로 0.1 내지 0.45, 각 z 는 독립적으로 0 내지 0.2이다.

[0069] 특정 실시예에서, 캐소드 활성 물질은 니켈 함유 캐소드 활성 물질이다. 일부 실시예에서, 니켈 함유 캐소드 활성 물질은 $\text{Li}_{1+x}\text{NiO}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_c\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_c\text{Al}_{(1-a-c)}\text{O}_2$ 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, x , a , b , c 의 값은 $0 \leq x \leq 0.2$, $0 \leq a \leq 1$, $0 \leq b \leq 1$, $0 \leq c \leq 1$, $a+b+c \leq 1$ 이다. 특정 실시예에서, 니켈 함유 캐소드 활성 물질은 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{O}_2$ 이고, x , a , b , c 의 값은 $0 \leq x \leq 0.2$, $0.3 \leq a \leq 0.8$, $0.1 \leq b \leq 0.3$, $0.1 \leq c \leq 0.3$ 이다. 특정 실시예에서, 니켈 함유 캐소드 활성 물질은 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (NMC333), $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC442), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC532), $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622), $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811), $\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.92}\text{Mn}_{0.04}\text{Co}_{0.04}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$, LiNiO_2 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 니켈 함유 복합 산화물은 수분을 함유하는 환경에서 상대적으로 불안정하다. 따라서, 니켈이 풍부한 캐소드 활성 물질을 포함하는 캐소드의 성능은 전지의 잔류 수분 함량에 크게 영향을 받는다.

[0070] 일부 실시예에서, 애노드 물질은 천연 흑연 미립자, 합성 흑연 미립자, Sn (주석) 미립자, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 미립자, Si (실리콘) 미립자, Si-C 복합 미립자 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 다른 실시예에서, 애노드 물질은 천연 흑연 미립자, 합성 흑연 미립자, Sn (주석) 미립자, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 미립자, Si (실리콘) 미립자 또는 Si-C 복합 미립자가 아니다.

[0071] 특정 실시예에서, 캐소드 물질 및 애노드 물질 각각의 양은 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로, 독립적으로 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 60 중량% 이상, 65 중량% 이상, 70 중량% 이상, 75 중량% 이상, 80 중량% 이상, 85 중량% 이상, 90 중량% 이상 또는 95 중량% 이상의 양으로 존재한다. 일부 실시예에서, 캐소드 물질 및 애노드 물질 각각의 양은 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로, 독립적으로 50 중량% 이하, 55 중량% 이하, 60 중량% 이하, 65 중량% 이하, 70 중량% 이하, 75 중량% 이하, 80 중량% 이하, 85 중량% 이하, 90 중량% 이하 또는 95 중량% 이하의 양으로 존재한다.

[0072] 일부 실시예에서, 도전제는 탄소, 카본 블랙, 흑연, 팽창 흑연, 그래핀, 그래핀 나노플레이트렛(graphene nanoplatelet), 탄소 섬유, 탄소 나노섬유, 흑연화 탄소 조각, 카본 튜브, 탄소 나노튜브, 활성탄, 메조포러스 탄소 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 특정 실시예에서, 도전제는 탄소, 카본 블랙, 흑연, 팽창 흑연, 그래핀, 그래핀 나노플레이트렛, 탄소 섬유, 탄소 나노 섬유, 흑연화 탄소 조각, 카본 튜브, 탄소 나노 튜브, 활성 탄소, 또는 메조포러스 탄소가 아니다.

[0073] 특정 실시예에서, 각각의 캐소드 전극층 및 각각의 애노드 전극층 내 전도제의 양은 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로, 독립적으로 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 4 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 30 중량% 이상, 35 중량% 이상, 40 중량% 이상, 45 중량% 이상 또는 50 중량% 이상이다. 일부 실시예에서, 각각의 캐소드 전극층 및 각각의 애노드 전극층 내 전도제의 양은 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로, 독립적으로 1 중량% 이하, 2 중량% 이하, 3 중량% 이하, 4 중량% 이하, 5 중량% 이하, 10 중량% 이하, 15 중량% 이하, 20 중량% 이하, 25 중량% 이하, 30 중량% 이하, 35 중량% 이하, 40 중량% 이하, 45 중량% 이하 또는 50 중량% 이하이다.

- [0074] 일부 실시예에서, 각각의 캐소드 전극층 및 각각의 애노드 전극층 내 도전제의 양은 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로, 독립적으로 약 0.05 중량% 내지 약 0.5 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.25 중량% 내지 약 2.5 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%, 약 2 중량% 내지 약 5 중량%, 약 3 중량% 내지 약 7 중량% 또는 약 5 중량% 내지 약 10 중량%의 양으로 존재할 수 있다.
- [0075] 전극 활성 물질, 바인더 물질 및 도전제를 용매에 분산시켜 전극 슬러리를 제조한다. 일부 실시예에서, 용매는 수성 용매 또는 유기 용매이다. 특정 실시예에서, 수성 용매는 물이다. 일부 실시예에서 유기용매는 N-메틸-2-피롤리돈(NMP), 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸 설펍사이드 또는 테트라하이드로퓨란이다. 특정 실시예에서, 용매는 N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디메틸 설펍사이드 또는 테트라하이드로퓨란이 아니다. 일부 실시예에서, 용매는 N-메틸-2-피롤리돈 및 물의 혼합물이 아니다.
- [0076] 전극 슬러리를 집전체 상에 코팅하여 집전체 상에 코팅층을 형성한다. 이어서, 상기 코팅된 집전체를 건조시켜 전극을 제조한다. 슬러리가 너무 빨리 건조되어 전극층의 균열을 초래할 수 있기 때문에 이를 방지하기 위해 전극 슬러리를 90℃ 미만의 온도에서 건조시킨다. 일부 실시예에서, 코팅층은 약 40℃ 내지 약 90℃, 약 40℃ 내지 약 80℃, 약 40℃ 내지 약 70℃, 약 40℃ 내지 약 60℃, 약 50℃ 내지 약 90℃, 약 50℃ 내지 약 80℃, 또는 약 50℃ 내지 약 70℃에서 건조된다. 특정 실시예에서, 코팅층은 약 90℃ 미만, 약 80℃ 미만, 약 70℃ 미만, 약 60℃ 미만 또는 약 50℃ 미만의 온도에서 건조된다. 일부 실시예에서, 코팅층은 약 40℃, 약 50℃, 약 60℃, 약 70℃, 약 80℃ 또는 약 90℃에서 건조된다.
- [0077] 전극 조립체를 조립한 후, 전극 조립체를 건조 챔버에 위치시킨다. 일부 실시예에서, 건조 챔버는 진공 펌프에 연결되어 챔버 내의 압력이 감소될 수 있다. 압력은 물의 끓는점을 낮추기 위해 충분히 감소된다. 따라서, 건조 시간은 상당히 감소될 수 있다. 특정 실시예에서, 건조 챔버는 중앙 진공 공급기에 연결됨으로써, 몇몇 진공 건조 오븐을 동시에 작동시킬 수 있다. 일부 실시예에서, 중앙 진공 공급기에 연결된 진공 건조 오븐의 수는 작동되는 펌프의 수에 따라 1 내지 20의 범위이다. 특정 실시예에서, 진공 펌프 또는 중앙 진공 공급기는 가스 배출 밸브가 장착된 석션(suction) 라인에 의해 건조 챔버에 연결된다. 일부 실시예에서, 건조 챔버는 또한 가스 유입 밸브가 구비된 덕트(duct)에 의해, 건조 공기 또는 비활성 가스를 함유하는 가스 저장고에 연결된다. 가스 배출 밸브가 닫히고, 가스 유입 밸브가 열리면 건조 챔버에서 진공이 손실된다. 밸브는 솔레노이드 또는 바늘유형 또는 질량 유량 제어기(MFC)일 수 있다. 적절한 유량 조절이 가능한 어떠한 장치라도 사용될 수 있다.
- [0078] 펌프에 필요한 동력을 감소시키기 위해, 컨덴서가 건조 챔버와 펌프 사이에 구비될 수 있다. 컨덴서는 수증기를 응축시키고, 응축된 수증기는 분리된다.
- [0079] 저온에서 건조하면 전극 조립체로부터 물을 효율적으로 제거할 수 없다. 그러나, 고온에서 건조되면 전극층이 깨지기 쉬워지고, 쉽게 깨질 수 있다. 특정 실시예에서, 전극 조립체는 약 70℃ 내지 약 155℃, 약 80℃ 내지 약 155℃, 약 90℃ 내지 약 155℃, 약 100℃ 내지 약 155℃, 약 100℃ 내지 약 140℃, 약 100℃ 내지 약 130℃, 약 100℃ 내지 약 120℃, 약 100℃ 내지 약 110℃, 또는 약 110℃ 내지 약 130℃의 온도에서 진공 하에서 건조될 수 있다. 특정 실시예에서, 전극 조립체는 약 80℃ 내지 약 155℃의 온도에서 진공 하에서 건조될 수 있다. 일부 실시예에서, 전극 조립체는 약 80℃ 이상, 약 90℃ 이상, 약 100℃ 이상, 약 110℃ 이상, 약 120℃ 이상, 약 130℃ 이상, 약 140℃ 이상 또는 약 150℃ 이상의 온도에서 진공 하에 건조될 수 있다. 특정 실시예에서, 전극 조립체는 155℃ 미만, 150℃ 미만, 145℃ 미만, 140℃ 미만, 135℃ 미만, 130℃ 미만, 125℃ 미만, 120℃ 미만, 115℃ 미만, 110℃ 미만, 105℃ 미만, 100℃ 미만 또는 90℃ 미만의 온도에서 진공 하에 건조될 수 있다.
- [0080] 일부 실시예에서, 진공 하에 전극 조립체를 건조하는 시간 간격은 약 5분 내지 약 12시간, 약 5분 내지 약 4시간, 약 5분 내지 약 2시간, 약 5분 내지 약 1시간, 약 5분 내지 약 30분, 약 5분 내지 약 15분, 약 15분 내지 약 1시간, 약 15분 내지 약 3시간, 약 1시간 내지 약 10시간, 약 1시간 내지 약 8시간, 약 1시간 내지 약 6시간, 약 1시간 내지 약 4시간, 약 1시간 내지 약 2시간, 약 2시간 내지 약 12시간, 약 2시간 내지 약 8시간, 약 2시간 내지 약 5시간, 약 2시간 내지 약 3시간 또는 약 4시간 내지 약 12시간이다. 특정 실시예에서, 진공 하에 전극 조립체를 건조하는 시간 간격은 약 5분 내지 약 2시간, 또는 약 15분 내지 약 30분이다. 일부 실시예에서, 진공 하에 전극 조립체를 건조하는 시간 간격은 15분 이상, 30분 이상, 1시간 이상, 1.5시간 이상, 2시간 이상, 3시간 이상, 4시간 이상 또는 5시간 이상이다. 특정 실시예에서, 진공 하에 전극 조립체를 건조하는 시간 간격은 5시간 미만, 4시간 미만, 3시간 미만, 2시간 미만, 1.5시간 미만, 1시간 미만 또는 30분 미만이다.
- [0081] 건조 챔버의 압력을 감소시킬 수 있는 임의의 진공 펌프가 본 발명에서 사용될 수 있다. 진공 펌프의 예는 건식 진공 펌프, 터보 펌프, 회전 날개 진공 펌프, 극저온 펌프 및 흡착 펌프를 포함하지만, 이에 한정되는 것은 아

니다.

- [0082] 일부 실시예에서, 진공 펌프는 오일 프리 펌프이다. 오일 프리 펌프는 펌핑되는 가스 또는 부분 진공에 노출된 펌프 부품에 오일을 필요로 하지 않고도 작동한다. 따라서, 펌프를 통해 역류하는 어떠한 기체에도 유증(oil vapour)이 없다. 전극 조립체의 표면에 침착된 유증이 점점 증가하면 전지의 전기화학적 성능을 감소시킬 수 있다. 이러한 펌프의 예로 다이어프램(diaphragm) 진공 펌프가 있다.
- [0083] 특정 실시예에서, 2단계 펌핑 시스템을 사용하여 건조 챔버를 배기(evacuate)하여 고진공(high vacuum)을 달성할 수 있다. 펌핑 시스템은 터보-분자 펌프(turbo-molecular pump)와 같은 고진공 펌프와 직렬로 배열된, 회전 펌프 또는 다이어프램 펌프와 같은 1차 진공 펌프를 포함한다.
- [0084] 일부 실시예에서, 전극 조립체는 대기압 하에서 건조된다. 특정 실시예에서, 건조는 진공 상태에서 수행된다. 일부 실시예에서, 진공 상태의 압력은 약 1×10^{-4} Pa 내지 약 5×10^4 Pa, 약 1×10^{-4} Pa 내지 약 2.5×10^4 Pa, 약 1×10^{-4} Pa 내지 약 1×10^4 Pa, 약 1×10^{-4} Pa 내지 약 5×10^3 Pa, 약 1×10^{-4} Pa 내지 약 3×10^3 Pa, 약 1×10^{-4} Pa 내지 약 2×10^3 Pa, 약 1×10^{-4} Pa 내지 약 1×10^3 Pa, 약 1×10^3 Pa 내지 약 5×10^4 Pa, 약 1×10^3 Pa 내지 약 1×10^4 Pa, 약 1×10^3 Pa 내지 약 5×10^3 Pa, 약 1×10^3 Pa 내지 약 3×10^3 Pa, 또는 약 1×10^3 Pa 내지 약 2×10^3 Pa의 범위로 유지된다. 특정 실시예에서, 진공 상태의 압력은 약 5×10^4 Pa 미만, 약 2.5×10^4 Pa 미만, 약 1×10^4 Pa 미만, 약 5×10^3 Pa 미만, 약 3×10^3 Pa 미만, 약 2×10^3 Pa 미만, 또는 약 1×10^3 Pa 미만으로 유지된다. 일부 실시예에서, 진공 상태는 약 5×10^4 Pa, 약 2.5×10^4 Pa, 약 1×10^4 Pa, 약 5×10^3 Pa, 약 3×10^3 Pa, 약 2×10^3 Pa 또는 약 1×10^3 Pa로 유지된다.
- [0085] 예정된 건조 시간 후, 건조 챔버는 건조 공기 또는 비활성 가스를 함유하는 가스 저장소로 가스 유입 밸브를 통해 직접적으로 배기된다. 가스 충전은 건조 챔버의 수증기 제거를 향상시킬 수 있어서, 전극 조립체의 수분 제거 효율을 증가시키고 건조 사이클을 단축시킨다. 일부 실시예에서, 가스 저장소는 질소 가스 실린더이다. 특정 실시예에서, 비활성 가스는 헬륨, 아르곤, 네온, 크립톤, 제논, 질소, 이산화탄소 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 일부 실시예에서, 건조 공기 또는 비활성 가스의 수분 함량은 10 중량ppm 이하, 8 중량ppm 이하, 5 중량ppm 이하, 4 중량ppm 이하, 3 중량ppm 이하, 2 중량ppm 이하, 또는 1 중량ppm 이하로 유지된다.
- [0086] 일부 실시예에서, 건조 공기 또는 비활성 가스는 건조 챔버에 들어가기 전에 예열된다. 특정 실시예에서, 건조 공기 또는 비활성 가스의 온도는 약 70℃ 내지 약 130℃, 약 70℃ 내지 약 110℃, 약 70℃ 내지 약 100℃, 약 70℃ 내지 약 90℃, 약 70℃ 내지 약 80℃, 약 80℃ 내지 약 155℃, 약 80℃ 내지 약 120℃, 약 80℃ 내지 약 100℃, 약 90℃ 내지 약 155℃, 약 90℃ 내지 약 130℃, 약 90℃ 내지 약 100℃, 약 70℃ 내지 약 155℃, 약 100℃ 내지 약 130℃, 또는 약 100℃ 내지 약 120℃이다. 일부 실시예에서, 건조 공기 또는 비활성 가스는 건조 챔버에 들어가기 전에 약 70℃ 내지 약 155℃의 온도로 예열된다. 특정 실시예에서, 건조 공기 또는 비활성 가스는 최소 70℃, 최소 80℃, 최소 90℃, 최소 100℃, 최소 110℃ 또는 최소 120℃로 예열된다.
- [0087] 특정 실시예에서, 건조 공기 또는 비활성 가스는 약 30초 내지 약 2시간, 약 1분 내지 약 1시간, 약 5분 내지 약 30분, 약 5분 내지 약 15분, 약 5분 내지 약 10분, 약 10분 내지 약 30분, 약 10분 내지 약 20분, 약 10분 내지 약 15분, 약 15분 내지 약 1시간, 약 15분 내지 약 30분, 약 15분 내지 약 20분, 또는 약 30분 내지 약 1시간의 시간 간격 동안 건조 챔버에 머무른다. 일부 실시예에서, 건조 공기 또는 비활성 가스는 약 30초 내지 약 2시간, 약 5분 내지 약 2시간, 또는 약 15분 내지 약 30분의 시간 간격 동안 건조 챔버에 머무른다. 특정 실시예에서, 건조 공기 또는 비활성 가스는 최소 30초, 최소 1분, 최소 5분, 최소 10분, 최소 15분, 최소 20분, 최소 25분, 최소 30분 또는 최소 1시간 동안 건조 챔버에 체류한다. 다른 실시예에서, 건조 공기 또는 비활성 가스는 5분 미만, 10분 미만, 15분 미만, 20분 미만, 25분 미만, 30분 미만 또는 1시간 미만 동안 건조 챔버에 체류한다.
- [0088] 일부 실시예에서, 전극 조립체를 건조 가스로 예정된 시간 동안 인큐베이팅한 후에 전극 조립체가 진공 하에 추가되 건조될 수 있다. 이 과정은 전극 조립체의 수분 함량을 적절한 수준으로 줄이기 위해 필요한 만큼 반복될 수 있다. 특정 실시예에서, 이 과정은 전극 조립체 내의 수분 함량이, 건조된 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 50 중량ppm 미만, 40 중량ppm 미만, 30 중량ppm 미만, 20 중량ppm 미만, 19 중량ppm 미만, 18 중량ppm 미만, 17 중량ppm 미만, 16 중량ppm 미만, 15 중량ppm 미만, 14 중량ppm 미만, 13 중량ppm 미만, 12 중량ppm 미

만, 11 중량ppm 미만, 10 중량ppm 미만, 9 중량ppm 미만, 8 중량ppm 미만, 7 중량ppm 미만, 6 중량ppm 미만 또는 5 중량ppm 미만이 될 때까지 약 2 내지 50 회 반복될 수 있다

[0089] 특정 실시예에서, 진공 건조 및 가스 충전 단계는 2회 이상, 3회 이상, 4회 이상, 5회 이상, 6회 이상, 7회 이상, 8회 이상, 9회 이상, 10회 이상, 12회 이상, 14회 이상, 16회 이상, 18회 이상, 20회 이상, 22회 이상, 24회 이상, 26회 이상, 28회 이상, 또는 30회 이상 반복될 수 있다. 일부 실시예에서, 진공 건조 및 가스 충전 단계는 30회 미만, 28회 미만, 26회 미만, 24회 미만, 22회 미만, 20회 미만, 18회 미만, 16회 미만, 14회 미만, 12회 미만, 10회 미만, 8회 미만, 또는 6회 미만으로 반복될 수 있다. 특정 실시예에서 진공 건조 및 가스 충전 단계는 2 내지 50회, 2 내지 40회, 2 내지 30회, 2 내지 20회, 2 내지 10회, 5 내지 30회, 5 내지 20회, 또는 5 내지 10회 반복될 수 있다. 다른 실시예에서, 진공 건조 및 가스 충전의 단계는 2회 이상 반복될 수 있다.

[0090] 일부 실시예에서, 전극 조립체를 건조시키는 공정은 진공 건조에 이은 열풍 건조를 포함한다. 일부 실시예에서, 건조 챔버는 전극 조립체의 상부 및/또는 하부로부터 열풍을 전극 조립체쪽으로 불어준다. 특정 실시예에서, 열풍 건조는 약 1m/s 내지 약 50m/s, 약 1m/s 내지 약 40m/s, 약 1m/s 내지 약 30m/s, 약 1m/s 내지 약 20m/s, 약 1m/s 내지 약 10m/s, 약 10m/s 내지 약 50m/s, 약 10m/s 내지 약 40m/s, 약 10m/s 내지 약 30m/s, 약 10m/s 내지 약 20m/s, 약 20m/s 내지 약 30m/s, 약 30m/s 내지 약 40m/s, 또는 약 40m/s 내지 약 50m/s의 풍속에서 수행된다. 다른 실시예에서, 가열된 공기 대신에 가열된 비활성 가스(예를 들어, 헬륨, 아르곤)가 사용된다.

[0091] 건조 가스는 열 교환 표면을 통해 예열될 수 있다. 일부 실시예에서, 열풍의 온도는 약 50℃ 내지 약 155℃, 약 60℃ 내지 약 150℃, 약 80℃ 내지 약 150℃, 약 100℃ 내지 약 150℃, 약 70℃ 내지 약 150℃, 약 70℃ 내지 약 130℃, 약 70℃ 내지 약 100℃, 약 80℃ 내지 약 150℃, 약 80℃ 내지 약 130℃, 약 80℃ 내지 약 110℃, 약 100℃ 내지 약 140℃, 또는 약 100℃ 내지 약 120℃의 범위이다. 특정 실시예에서, 열풍의 온도는 70℃ 이상, 80℃ 이상, 90℃ 이상, 100℃ 이상, 110℃ 이상 또는 120℃ 이상이다.

[0092] 특정 실시예에서, 열풍 건조 시간은 약 1분 내지 약 2시간, 약 1분 내지 약 1시간, 약 1분 내지 약 30분, 약 1분 내지 약 15분, 약 5분 내지 약 30분, 약 5분 내지 약 20분, 약 5분 내지 약 15분, 약 5분 내지 약 10분, 약 10분 내지 약 1시간, 약 10분 내지 약 30분, 약 10분 내지 약 20분, 약 15분 내지 약 1시간, 또는 약 15분 내지 약 30분 동안 수행될 수 있다.

[0093] 일부 실시예에서, 전극 조립체는 예정된 시간 동안 열풍을 불어 넣은 후에 진공 하에서 추가로 건조될 수 있다. 이 과정은 전극 조립체의 수분 함량을 50 중량ppm, 40 중량ppm, 30 중량ppm, 20 중량ppm, 19 중량ppm, 18 중량ppm, 17 중량ppm, 16 중량ppm, 15 중량ppm, 14 중량ppm, 13 중량ppm, 12 중량ppm, 11 중량ppm, 10 중량ppm, 9 중량ppm, 8 중량ppm, 7 중량ppm, 6 중량ppm 또는 5 중량ppm과 같은 적절한 수준으로 감소시키는 데 필요한 만큼 반복될 수 있다.

[0094] 특정 실시예에서, 단계 3 내지 5의 총 처리 시간은 약 10시간 내지 약 40시간, 약 10시간 내지 약 35시간, 약 10시간 내지 약 30시간, 약 10시간 내지 약 25시간, 약 10시간 내지 약 20시간, 약 10시간 내지 약 15시간, 약 15시간 내지 약 30시간, 약 15시간 내지 약 25시간, 약 15시간 내지 약 20시간, 또는 약 20시간 내지 약 30시간이다. 일부 실시예에서, 단계 3 내지 5의 총 처리 시간은 약 40시간 미만, 약 35시간 미만, 약 30시간 미만, 약 25시간 미만, 약 20시간 미만, 또는 약 15시간 미만이다. 특정 실시예에서, 단계 3 내지 5의 총 처리 시간은 최소 약 10시간, 최소 약 15시간, 최소 약 20시간, 최소 약 25시간, 최소 약 30시간 또는 최소 약 35시간이다.

[0095] 전극 조립체의 수분 함량을 줄이기 위한 다양한 시도가 있어왔다. 예를 들어, 건조되지 않은 전극 조립체를 유기 용매에 침지시켰다. 지정된 침지 시간 후, 전극 조립체를 유기 용매로부터 제거하고 진공 건조 챔버에 넣고 건조시켰다. 건조 챔버를 비활성 가스로 다시 채울 수 있으며 건조 단계가 반복될 수 있다. 유기 용매의 예에 클로로포름, 테트라클로로메탄, 벤젠, 아크릴로니트릴, 에틸 카보네이트, 1,2-디클로로에탄, 아세토니트릴, 디에틸에테르 및 이황화탄소가 포함되지만 이에 한정되는 것은 아니다. 전극 조립체를 유기 용매에 침지하여 트랩된 물이 벌크 용매로 치환되게 할 수 있다. 전극 조립체는 효율적으로 건조될 수 있음을 알 수 있다. 그러나, 전극 조립체를 잠시 침지해두는 단시간(예:수 초) 동안에도 유기 용매 내 고분자 물질이 용해됨으로써, 세퍼레이터의 기공 폐쇄(pore closure)가 또한 관찰된다. 폴리머의 용해 속도는 높은 건조 온도에서 가속된다. 이는 애노드와 캐소드 사이의 이온 흐름을 감소시키거나 심지어 멈추게 할 것이고, 따라서 전지의 성능에 상당한 영향을 미친다. 또한, 세퍼레이터의 기계적 강도 또한 세퍼레이터의 용매 손상으로 인해 영향을 받을 수 있다. 전지 세퍼레이터의 기계적 무결성은 내부 단락(internal short circuit)을 방지하는 데 중요하다. 따라서 전지의 안전 성능도 영향을 받을 수 있다. 또한, 건조된 전극 조립체 내의 유기 용매의 잔류량 또한 세퍼레이터를 손상

시킬 수 있다.

- [0096] 본 발명의 장점 중 하나는 어떠한 유기 용매의 도움없이도 전극 조립체가 약 20 중량ppm 이하의 수분 함량으로 건조될 수 있다는 것이다. 일부 실시예에서, 건조된 전극 조립체는 유기 용매를 포함하지 않는다. 특정 실시예에서, 건조된 전극 조립체는 클로로포름, 테트라클로로메탄, 벤젠, 아크릴로니트릴, 에틸카보네이트, 1,2-디클로로에탄, 아세토니트릴, 디에틸에테르, 이황화탄소 또는 이들의 조합을 포함하지 않는다. 특정 실시예에서, 건조된 전극 조립체는 건조된 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 약 100 중량ppm 미만, 약 50 중량ppm 미만, 약 40 중량ppm 미만, 약 30 중량ppm 미만, 약 20 중량ppm 미만, 약 10 중량ppm 미만, 약 5 중량ppm 미만, 약 4 중량ppm 미만, 약 3 중량ppm 미만, 약 2 중량ppm 미만, 약 1 중량ppm 미만 또는 약 0.5 중량ppm 미만의 양으로 존재할 수 있다.
- [0097] 현재, 수분은 리튬 이온 전지의 유기계 생산 공정에서 엄격하게 관리되어야하는 핵심 요소이다. 수분 함량이 높은 전지는 전기화학적 성능을 심각하게 약화시킬 수 있고 전지의 안정성에 영향을 줄 수 있다.
- [0098] 본 발명의 장점은 대부분의 제조가 건조실(dry room)의 외부에서 일어날 수 있다는 것이다. 일부 실시예에서, 조립 공정은 건조실 또는 글로브 박스(glove box)의 외부에서 일어날 수 있다. 특정 실시예에서, 전해질을 충전하는 단계 또는 전극 조립체를 건조시키는 단계와 전해질을 충전하는 단계만 건조실 또는 글로브 박스(glove box)에서 수행된다. 따라서, 공장의 습도 조절을 피할 수있어 투자 비용을 크게 절감할 수 있다.
- [0099] 수분의 존재는 전지의 작동에 해롭다. 일반적으로, 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 종래의 방법으로 제조된 전극 조립체의 수분 함량은 100 중량ppm을 초과한다. 아무리 전지 초기 성능이 양호하더라도, 전지 성능의 저하 속도가 용인될 수 없을 것이다. 충분히 높은 전지 성능을 달성하기 위해선, 전지가 낮은 수분 함량을 갖는 것이 유리할 것이다.
- [0100] 일부 실시예에서, 전극 조립체의 건조 전 수분 함량은, 건조 전 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 100 중량ppm 초과, 200 중량ppm 초과, 300 중량ppm 초과, 400 중량ppm 초과, 500 중량ppm 초과, 600 중량ppm 초과, 700 중량ppm 초과, 800 중량ppm 초과, 900 중량ppm 초과, 1,000 중량ppm 초과, 1,500 중량ppm 초과, 2,000 중량ppm 초과, 3,000 중량ppm 초과, 4,000 중량ppm 초과, 5,000 중량ppm 초과 또는 10,000 중량ppm을 초과한다.
- [0101] 특정 실시예에서, 건조 방법은 전극 조립체의 수분 함량을 수천 중량ppm에서 20 중량ppm 미만으로 감소시킬 수 있다. 일부 실시예에서, 상기 건조 방법은 전극 조립체의 수분 함량을 수백 중량ppm에서 20 중량ppm 미만으로 감소시킬 수 있다. 본 명세서에 개시된 방법에 의해 제조된 전극 조립체는 특히 낮은 수분 함량을 가지며, 리튬 이온 전지의 신뢰성 있는 성능에 기여한다. 일부 실시예에서, 건조된 전극 조립체의 수분 함량은 건조되지 않은 전극 조립체의 수분 함량보다 적다. 일부 실시예에서, 건조된 전극 조립체 내의 수분 함량은 건조된 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 약 5 중량ppm 내지 약 50 중량ppm, 약 5 중량ppm 내지 약 40 중량ppm, 약 5 중량ppm 내지 약 30 중량ppm, 약 5 중량ppm 내지 약 20 중량ppm, 약 5 중량ppm 내지 약 15 중량ppm, 약 5 중량ppm 내지 약 10 중량ppm, 약 3 중량ppm 내지 약 30 중량ppm, 약 3 중량ppm 내지 약 20 중량ppm, 약 3 중량ppm 내지 약 15 중량ppm, 또는 약 3 중량ppm 내지 약 10 중량ppm이다.
- [0102] 특정 실시예에서, 건조된 전극 조립체 내의 수분 함량은 건조된 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 50 중량ppm 미만, 40 중량ppm 미만, 30 중량ppm 미만, 20 중량ppm 미만, 19 중량ppm 미만, 18 중량ppm 미만, 17 중량ppm 미만, 16 중량ppm 미만, 15 중량ppm 미만, 14 중량ppm 미만, 13 중량ppm 미만, 12 중량ppm 미만, 11 중량ppm 미만, 10 중량ppm 미만, 9 중량ppm 미만, 8 중량ppm 미만, 7 중량ppm 미만, 6 중량ppm 미만, 5 중량ppm 미만, 4 중량ppm 미만, 3 중량ppm 미만, 2 중량ppm 미만 또는 1 중량ppm 미만이다. 일부 실시예에서, 본 명세서에 개시된, 건조된 전극 조립체는 건조된 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 약 5 중량ppm 이하의 수분 함량을 갖는다.
- [0103] 일부 실시예에서, 상기 건조되지 않은 전극 조립체는 하나 이상의 건조되지 않은 애노드 및 하나 이상의 건조되지 않은 캐소드를 포함한다. 특정 실시예에서, 하나 이상의 건조되지 않은 애노드 및 하나 이상의 건조되지 않은 캐소드 각각은 상기 하나 이상의 건조되지 않은 애노드 및 하나 이상의 건조되지 않은 캐소드의 총 중량을 기준으로, 5 중량ppm 초과, 6 중량ppm 초과, 7 중량ppm 초과, 8 중량ppm 초과, 9 중량ppm 초과, 10 중량ppm 초과, 11 중량ppm 초과, 12 중량ppm 초과, 13 중량ppm 초과, 14 중량ppm 초과, 15 중량ppm 초과, 16 중량ppm 초과, 17 중량ppm 초과, 18 중량ppm 초과, 19 중량ppm 초과, 20 중량ppm 초과, 30 중량ppm 초과, 40 중량ppm 초과, 50 중량ppm 초과, 100 중량ppm 초과, 200 중량ppm 초과, 300 중량ppm 초과, 400 중량ppm 초과, 500 중량ppm 초과, 1,000 중량ppm 초과, 2,000 중량ppm 초과, 3,000 중량ppm 초과, 4,000 중량ppm 초과, 5,000 중량ppm

초과 또는 10,000 중량ppm을 초과하는 수분 함량을 갖는다.

- [0104] 일부 실시예에서, 건조된 전극 조립체는 하나 이상의 건조된 애노드 및 하나 이상의 건조된 캐소드를 포함하며, 하나 이상의 건조된 애노드 및 하나 이상의 건조된 캐소드는 상기 하나 이상의 건조된 애노드 및 하나 이상의 건조된 캐소드의 총 중량을 기준으로, 50 중량ppm 미만, 40 중량ppm 미만, 30 중량ppm 미만, 20 중량ppm 미만, 19 중량ppm 미만, 18 중량ppm 미만, 17 중량ppm 미만, 16 중량ppm 미만, 15 중량ppm 미만, 14 중량ppm 미만, 13 중량ppm 미만, 12 중량ppm 미만, 11 중량ppm 미만, 10 중량ppm 미만, 9 중량ppm 미만, 8 중량ppm 미만, 7 중량ppm 미만, 6 중량ppm 미만 또는 5 중량ppm 미만의 수분 함량을 갖는다.
- [0105] 특정 실시예에서, 상기 건조되지 않은 전극 조립체는 하나 이상의 건조되지 않은 세퍼레이터를 포함한다. 일부 실시예에서, 하나 이상의 건조되지 않은 세퍼레이터는 하나 이상의 건조되지 않은 세퍼레이터의 총 중량을 기준으로, 5 중량ppm 초과, 6 중량ppm 초과, 7 중량ppm 초과, 8 중량ppm 초과, 9 중량ppm 초과, 10 중량ppm 초과, 11 중량ppm 초과, 12 중량ppm 초과, 13 중량ppm 초과, 14 중량ppm 초과, 15 중량ppm 초과, 16 중량ppm 초과, 17 중량ppm 초과, 18 중량ppm 초과, 19 중량ppm 초과, 20 중량ppm 초과, 30 중량ppm 초과, 40 중량ppm 초과, 50 중량ppm 초과, 100 중량ppm 초과, 200 중량ppm 초과, 300 중량ppm 초과, 400 중량ppm 초과, 500 중량ppm 초과, 1,000 중량ppm 초과, 2,000 중량ppm 초과, 3,000 중량ppm 초과, 4,000 중량ppm 초과, 5,000 중량ppm 초과 또는 10,000 중량ppm을 초과하는 수분 함량을 갖는다.
- [0106] 일부 실시예에서, 하나 이상의 건조된 세퍼레이터의 수분 함량은 하나 이상의 건조되지 않은 세퍼레이터의 수분 함량보다 적다. 특정 실시예에서, 상기 건조된 전극 조립체는 하나 이상의 건조된 세퍼레이터를 포함하고, 여기서 하나 이상의 건조된 세퍼레이터는, 하나 이상의 건조된 세퍼레이터의 총 중량을 기준으로, 50 중량ppm 미만, 40 중량ppm 미만, 30 중량ppm 미만, 20 중량ppm 미만, 19 중량ppm 미만, 18 중량ppm 미만, 17 중량ppm 미만, 16 중량ppm 미만, 15 중량ppm 미만, 14 중량ppm 미만, 13 중량ppm 미만, 12 중량ppm 미만, 11 중량ppm 미만, 10 중량ppm 미만, 9 중량ppm 미만, 8 중량ppm 미만, 7 중량ppm 미만, 6 중량ppm 미만 또는 5 중량ppm 미만의 수분 함량을 갖는다.
- [0107] 건조 단계 후에, 전극 조립체는 건조 챔버로부터 제거되기 전에 50℃ 이하로 자연스럽게 냉각 될 수 있다. 일부 실시예에서, 전극 조립체는 건조 챔버로부터 제거되기 전에 45℃ 이하, 40℃ 이하, 35℃ 이하, 30℃ 이하 또는 25℃ 이하로 냉각된다. 특정 실시예에서, 상기 전극 조립체는 상온으로 냉각된다. 특정 실시예에서, 목표 온도에 보다 신속하게 도달하기 위해, 전극 조립체에 건조 가스 또는 비활성 가스를 불어 넣어 전극 조립체를 냉각한다.
- [0108] 전극층의 바인더 물질은 전극 물질과 도전제를 집전체 상에 결합시키는 역할을 한다. 특정 실시예에서, 하나 이상의 애노드 및 하나 이상의 캐소드 각각은 독립적으로 유기계 바인더 물질, 수계 바인더 물질 및 수계 및 유기계 바인더 물질의 혼합물로 구성된 군으로부터 선택된 바인더 물질을 포함한다.
- [0109] 일부 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 내의 바인더 물질 각각은 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴화된 스티렌 - 부타디엔 고무, 아크릴로니트릴 공중합체, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 니트릴부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴 고무, 부틸 고무, 플루오린 고무, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌/프로필렌 공중합체, 폴리부타디엔, 폴리에틸렌 옥사이드, 클로로설펜화 폴리에틸렌, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐피리딘, 폴리비닐알코올, 폴리비닐 아세테이트, 폴리에피클로로하이드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 라텍스, 아크릴 수지, 페놀 수지, 에폭시 수지, 카복시메틸 셀룰로오스, 하이드록시프로필 셀룰로오스, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로 피오네이트, 시아노에틸 셀룰로오스, 시아노에틸 수크로오스, 폴리에스테르, 폴리아미드, 폴리에테르, 폴리이미드, 폴리카복실레이트, 폴리카복시산, 폴리아크릴산, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴산, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴아미드, 폴리우레탄, 플루오르화 폴리머, 염소화 폴리머, 알긴산 염, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)-헥사플루오로프로펜 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다. 추가적인 실시예에서, 알긴산 염은 Na, Li, K, Ca, NH₄, Mg, Al 또는 이들의 조합으로부터 선택된 양이온을 포함한다.
- [0110] 특정 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층의 바인더 물질 각각은 스티렌-부타디엔 고무, 카복시메틸 셀룰로오스, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)-헥사플루오로프로펜, 라텍스, 알긴산 염 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

- [0111] 일부 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층의 바인더 물질 각각은 SBR, CMC, PAA, 알긴산 염 또는 이들의 조합으로부터 독립적으로 선택된다. 특정 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 내의 바인더 물질 각각은 독립적으로 아크릴로니트릴 공중합체이다. 일부 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층의 바인더 물질 각각은 독립적으로 폴리아크릴로니트릴이다. 특정 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층의 각각의 바인더 물질은 독립적으로 스티렌-부타디엔 고무, 카복시메틸 셀룰로오스, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)-헥사플루오로프로펜, 라텍스, 또는 알긴산 염을 포함하지 않는다.
- [0112] 특정 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층의 각각에서 바인더 물질의 양은 독립적으로, 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 4 중량% 이상, 5 중량% 이상, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 30 중량% 이상, 35 중량% 이상, 40 중량% 이상, 45 중량% 이상 또는 50 중량% 이상이다. 일부 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층의 각각에서 바인더 물질의 양은 독립적으로, 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로, 1 중량% 이하, 2 중량% 이하, 3 중량% 이하, 4 중량% 이하, 5 중량% 이하, 10 중량% 이하, 15 중량% 이하, 20 중량% 이하, 25 중량% 이하, 30 중량% 이하, 35 중량% 이하, 40 중량% 이하, 45 중량% 이하 또는 50 중량% 이하이다.
- [0113] 일부 실시예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각의 바인더 물질의 양은 독립적으로, 상기 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로, 약 2 중량% 내지 약 10 중량%, 약 3 중량% 내지 약 6 중량%, 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 약 7.5중량% 내지 약 15 중량%, 약 10 중량% 내지 약 20 중량%, 약 15 중량% 내지 약 25 중량%, 약 20 중량% 내지 약 40 중량%, 또는 약 35 중량% 내지 약 50 중량%이다.
- [0114] 전해질 충전 단계는, 밀폐 용기 내에 수분이 존재하지 않도록 하기 위해 건조실에서 수행된다. 건조 후, 전극 조립체를 용기 내에 넣고, 실링 전에 불활성 분위기 하에서, 세퍼레이터 및 전극의 모든 층의 기공(pore)과 전극 조립체의 양극과 음극 및 세퍼레이터 사이의 각각의 틈(gap)을 전해질로 채운다.
- [0115] 본 명세서에 개시된 방법은 에너지 소비를 줄임으로써 리튬 이온 전지의 생산 비용을 감소시키고 건조에 필요한 제조 시간을 단축시킨다. 따라서 이 방법은 저렴한 비용과 용이한 취급성 때문에 산업 공정에 특히 적합하다.
- [0116] 다른 측면에서, 비수성 전해질 2차 전지용으로 본 명세서에 개시된 방법으로 제조된 전극 조립체는 하나 이상의 애노드, 하나 이상의 캐소드 및 하나 이상의 애노드 및 하나 이상의 캐소드 사이에 삽입된 하나 이상의 세퍼레이터를 포함하고, 여기서 전극 조립체의 수분 함량은, 상기 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 20 중량ppm 이하, 19 중량ppm 이하, 18 중량ppm 이하, 17 중량ppm 이하, 16 중량ppm 이하, 15 중량ppm 이하, 14 중량ppm 이하, 13 중량ppm 이하, 12 중량ppm 이하, 11 중량ppm 이하, 10 중량ppm 이하, 9 중량ppm 이하, 8 중량ppm 이하, 7 중량ppm 이하, 6 중량ppm 이하, 또는 5 중량ppm 이하이다.
- [0117] 또한, 본 발명은 본 명세서에 개시된 방법에 의해 제조된 전극 조립체를 포함하는 리튬 전지를 구비한다.
- [0118] 특정 실시예에서, 리튬 전지는 전체 셀(full cell)에서, 상온에서 1C의 속도로 1000사이클 후에 그 초기 저장 용량의 약 80% 이상, 약 85% 이상, 또는 약 90% 이상을 보유할 수 있다. 일부 실시예에서, 리튬 전지는 전체 셀(full cell)에서, 상온에서 1C의 속도로 1500사이클 후에 그 초기 저장 용량의 약 80% 이상, 또는 약 85% 이상을 보유할 수 있다.
- [0119] 하기 구현예는 본 발명의 실시예를 예시하기 위해 제공된다. 모든 수치는 근사값이다. 수치 범위가 주어진 경우, 언급된 범위를 벗어나는 실시예가 여전히 본 발명의 범위 내에 있을 수 있다는 것을 이해해야한다. 각 구현예에 기재된 특정 세부 사항이 본 발명의 필수적인 특징으로 해석되어서는 않된다.
- [0120] **구현예**
- [0121] 전극 조립체 내 수분 함량은 칼-피셔(Karl-fisher) 적정에 의해 측정되었다. 아르곤 가스가 충전된 글로브 박스(glove box)에서 전극 조립체를 1cm×1cm의 작은 조각들로 절단하였다. 1cm×1cm 크기의 절단된 전극 조립체를 시료 바이알(vial)로 측정하였다. 이어서, 칼 피셔(Karl Fischer) 전량분석 수분 측정기(831 KF 전량기, 메트럼, 스위스)를 사용하는 칼 피셔 적정을 위한 적정 용기에, 측정된 전극 조립체를 넣었다. 측정을 3회 반복하여 평균값을 구하였다.
- [0122] 전극 또는 세퍼레이터 내 수분 함량은 칼-피셔(Karl-fisher) 적정에 의해 측정되었다. 아르곤 가스가 충전된 글로브 박스(glove box)에서 1cm×1cm의 작은 조각으로 전극 조립체를 절단하였다. 전극 조립체는 애노드, 캐소드 및 세퍼레이터 층으로 분리되었다. 분리된 전극층 및 세퍼레이터 층의 수분 함량을 칼-피셔 적정법으로 개별적

으로 분석하였다. 측정을 3회 반복하여 평균값을 구하였다.

[0123] 구현예 1

[0124] A) 양극 슬러리 제조

[0125] 94 중량%의 캐소드 물질(LNMC TLM 310, 중국 Xinxiang Tianli Energy Co. Ltd.), 도전제로서 3 중량%의 카본 블랙(SuperP; 스위스 Bodio, Timcal Ltd.) 및 바인더 물질로서 0.8 중량%의 폴리아크릴산(PAA, #181285, 미국 Sigma-Aldrich), 1.5 중량%의 스티렌 부타디엔 고무(SBR, AL-2001, 일본 NIPPON A&L INC.) 및 0.7 중량%의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF; Solef® 5130, 벨기에 Solvay S.A.)를, 50 중량%의 고형분(solid content)을 갖는 슬러리가 형성되도록 탈이온수에 분산시켜 혼합함으로써 양극 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 유성식 교반 혼합기(planetary stirring mixer)로 균질화하였다.

[0126] B) 양극의 제조

[0127] 면적 밀도가 약 $26\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 트랜스퍼 코터(ZY-TSF6-6518, 중국 Jin Fan Zhanyu New Energy Technology Co. Ltd.)를 이용하여, 약 $20\mu\text{m}$ 의 두께의 알루미늄 호일의 양면상에 균질화된 슬러리를 코팅하였다. 약 8미터/분의 컨베이어 속도로 작동되는 트랜스퍼 코터의 서브 모듈로서, 24미터 길이의 컨베이어 온풍 건조 오븐으로 알루미늄 호일상의 코팅 필름을 3분 동안 건조시켜, 양극을 얻었다. 온도 프로그래밍 오븐을 통해 온도가 서서히 60°C 의 입구 온도에서 75°C 의 출구 온도까지 점차 상승하는 제어 가능한 온도 변화가 가능했다. 이어서, 전극을 가압하여 코팅의 밀도를 증가시켰고, 그 밀도는 $3.36\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다. 전극층의 공극 부피는 16%이었다.

[0128] C) 음극의 제조

[0129] 90 중량%의 하드 카본(HC; 99.5% 순도, 중국 Ruifute Technology Ltd., Shenzhen, Guangdong), 5 중량%의 카본 블랙 및 5 중량%의 폴리 아크릴로니트릴을 고형분이 50 중량%인 슬러리가 형성되도록 탈이온수 내에서 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를, 면적 밀도가 약 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 트랜스퍼 코터를 이용하여 두께 $9\mu\text{m}$ 의 구리 호일의 양면상에 코팅하였다. 약 10 미터/분의 컨베이어 속도로 작동되는 24미터 길이의 컨베이어 열풍 건조기로 구리 호일상의 코팅 필름을 약 50°C 에서 2.4분 동안 건조시켜 음극을 얻었다. 이어서, 전극을 가압하여 코팅의 밀도를 증가시켰고 밀도는 $1.78\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다. 전극층의 공극 부피는 19%이었다.

[0130] 구현예 2

[0131] 전극 조립체의 조립

[0132] 구현예 1에서 얻은 캐소드 필름 및 애노드 필름은, 각각의 전극 판으로 절단하여 캐소드 및 애노드를 각각 따로 제조하기 위해 사용되었다. 개방된 공기 중에서 습기 조절 없이 애노드, 캐소드 및 양극과 음극 사이에 삽입된 세퍼레이터를 적층하여 전극 조립체를 제조하였다. 세퍼레이터는 두께 $30\mu\text{m}$ 의 PET 부직포로 만들어진 미세다공성막(일본, MITSUBISHI PAPER MILLS LTD)이다. 전극 조립체를 글로브 박스 내 진공 오븐에서 $5 \times 10^3\text{Pa}$ 의 압력과 100°C 의 온도로 2시간 동안 건조시켰다. 이어서, 건조 챔버를 5 중량ppm의 수분 함량 및 90°C 의 온도의, 고온의 건조 공기로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조 공기가 건조 챔버에서 15분 동안 유지되었다. 이러한 사이클이 10번 반복되었다.

[0133] 전극 조립체, 전극 및 세퍼레이터의 수분 함량

[0134] 건조되지 않은 전극 조립체의 수분 함량의 평균값은 948 중량ppm이었다. 건조된 전극 조립체, 전극 및 세퍼레이터의 수분 함량의 평균값은 각각 19 중량ppm, 9 중량ppm 및 15 중량ppm이었다.

[0135] 파우치 타입 전지의 조립

[0136] 알루미늄-플라스틱 라미네이트 필름으로 만들어진 케이스에 건조된 전극 조립체를 패키징하여 파우치 셀을 조립하였다. 캐소드 및 애노드 전극판은 세퍼레이터에 의해 이격되어 유지되고 케이스는 미리 형성되었다. 수분 및 산소 함량이 <1 중량ppm 인 고순도 아르곤 분위기에서, 패키징된 전극이 들어있는 케이스에 전해질을 채웠다. 전해질은 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 1 : 1 : 1의 부피비로 혼합물 중 LiPF₆(1M) 용액이었다. 전해질 충전 후, 파우치 셀을 진공 밀봉한 후 정사각형 형태의 펀치 툴링(punch tooling)을 사용하여 기계적으로 가압하였다.

- [0137] 구현예 2의 전기화학적 측정
- [0138] I) 공칭 용량(Nominal capacity)
- [0139] 셀은 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터(BTS-5V20A, 중국 Neware Electronics Co. Ltd)상에서 25 °C에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 2.6 Ah이었다.
- [0140] II) 사이클 성능(Cyclability performance)
- [0141] 파우치 셀의 사이클 성능은 3.0V ~ 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 테스트되었다. 사이클 성능의 테스트 결과는 도 1에 도시되어있다. 486사이클 후의 용량 유지율은 초기 값의 약 94.7%였다. 전기화학적 테스트는 넓은 범위의 잠재력뿐만 아니라 뛰어난 사이클 성능에서 전지의 우수한 전기화학적 안정성을 보여준다.
- [0142] 구현예 2의 파우치 셀의 조성(formulation)을 하기 표 1에 나타내었다. 구현예 2의 전극 조립체의 건조 조건을 표 2에 나타내었다. 구현예 2의 전지의 전극 조립체, 전극 및 세퍼레이터의 수분 함량 및 용량 유지율을 표 3에 나타내었다.
- [0143] 구현예 3
- [0144] A) 양극 슬러리 제조
- [0145] 92 중량%의 캐소드 물질(LiMn_2O_4 , 중국 HuaGuan HengYuan LiTech Co. Ltd., Qingdao), 도전제로서 4 중량%의 카본 블랙(SuperP; 스위스 Bodio, Timcal Ltd) 및 바인더 물질로서 4 중량%의 폴리비닐리덴 플루오라이드 (PVDF; Solef® 5130, 벨기에 Solvay S.A.)를 50 중량%의 고형분(solid content)을 갖는 슬러리가 형성되도록 N-메틸-2-피롤리돈(NMP; 99%의 순도, Sigma-Aldrich, 미국)에 분산시켜 혼합함으로써 양극 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 유성식 교반 혼합기로 균질화 하였다.
- [0146] B) 양극의 제조
- [0147] 면적 밀도가 약 $40\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 트랜스퍼 코터를 이용하여, 약 $20\mu\text{m}$ 의 두께의 알루미늄 호일의 양면상에 균질화된 슬러리를 코팅하였다. 약 4미터/분의 컨베이어 속도로 작동되는 트랜스퍼 코터의 서브 모듈로서, 24미터 길이의 컨베이어 오픈 건조 오븐으로 알루미늄 호일상의 코팅 필름을 6분 동안 건조시켜, 양극을 얻었다. 온도 프로그래밍 오븐을 통해 온도가 서서히 65°C 의 입구 온도에서 80°C 의 출구 온도까지 점차 상승하는 제어 가능한 온도 변화가 가능했다. 이어서, 전극을 가압하여 코팅의 밀도를 증가시켰고, 그 밀도는 $3.01\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다. 전극층의 공극 부피는 25%이었다.
- [0148] C) 음극의 제조
- [0149] 90 중량%의 하드 카본(HC; 99.5% 순도, 중국 Ruifute Technology Ltd., Shenzhen, Guangdong), 바인더 물질로서 1.5 중량%의 카복시메틸 셀룰로오스(CMC, BSH-12, DKS Co. Ltd., 일본) 및 3.5 중량%의 SBR(AL-2001, NIPPON A&L INC., 일본), 도전제로서 5 중량%의 카본 블랙을, 고형분이 50 중량%인 슬러리가 형성되도록 탈이온수 내에서 분산시켜 혼합함으로써 음극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를, 면적 밀도가 약 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 트랜스퍼 코터를 이용하여 두께 $9\mu\text{m}$ 의 구리 호일의 양면상에 코팅하였다. 약 10 미터/분의 컨베이어 속도로 작동되는 24미터 길이의 컨베이어 열풍 건조기로, 구리 호일상의 코팅 필름을 약 50°C 에서 2.4분 동안 건조시켜 음극을 얻었다. 이어서, 전극을 가압하여 코팅의 밀도를 증가시켰고 밀도는 $1.78\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다. 전극층의 공극 부피는 19%이었다.
- [0150] 구현예 4
- [0151] 전극 조립체의 조립
- [0152] 구현예 3에서 얻은 캐소드 필름 및 애노드 필름은, 각각의 전극 판으로 절단하여 캐소드 및 애노드를 각각 따로 제조하기 위해 사용되었다. 개방된 공기 중에서 습기 조절 없이 애노드, 캐소드 및 양극과 음극 사이에 삽입된 세퍼레이터를 적층하여 전극 조립체를 제조하였다. 세퍼레이터는 두께 $35\mu\text{m}$ 의 PET 부직포로 만들어진 세라믹 코팅된 미세다공성막(SEPARION, Evonik Industries, 독일)이다. 전극 조립체를 글로브 박스 내 진공 오븐에서 $1 \times 10^4\text{Pa}$ 의 압력과 102°C 의 온도로 3시간 동안 건조시켰다. 이어서, 건조 챔버를, 5 중량ppm의 수분 함량 및 80°C

의 온도의, 고온의 건조한 질소로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조한 질소가 건조 챔버에서 5분 동안 유지되었다. 이러한 사이클이 10번 반복되었다.

[0153] 구현예 4의 전기화학적 측정

[0154] I) 공칭 용량

[0155] 구현예 4에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터 상에서 25℃에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 9.3 Ah이었다.

[0156] II) 사이클 성능

[0157] 파우치 셀의 사이클 성능은 3.0V ~ 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 테스트되었다. 사이클 성능의 테스트 결과는 도 2에 도시되어있다.

[0158] 구현예 5

[0159] A) 양극 슬러리 제조

[0160] 94 중량%의 캐소드 물질 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ (중국, Shenzhen Tianjiao Technology Co. Ltd.), 도전제로서 3 중량%의 카본 블랙(SuperP; 스위스 Bodio, Timcal Ltd), 및 바인더 물질로서 1.5 중량%의 폴리아크릴산 (PAA, #181285, 미국, Sigma-Aldrich) 및 1.5 중량%의 폴리아크릴로니트릴(LA 132, 중국 Chengdu Indigo Power Sources Co., Ltd.)을, 50 중량%의 고형분(solid content)을 갖는 슬러리가 형성되도록 탈이온수에 분산시켜 혼합함으로써 양극 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 유성식 교반 혼합기로 균질화 하였다.

[0161] B) 양극의 제조

[0162] 면적 밀도가 약 $32\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 트랜스퍼 코터를 이용하여, 약 $20\mu\text{m}$ 의 두께의 알루미늄 호일의 양면상에 균질화된 슬러리를 코팅하였다. 약 6미터/분의 컨베이어 속도로 작동되는 트랜스퍼 코터의 서브 모듈로서, 24미터 길이의 컨베이어 온풍 건조 오븐으로 알루미늄 호일상의 코팅 필름을 4분 동안 건조시켜, 양극을 얻었다. 온도 프로그래밍 오븐을 통해 온도가 서서히 60℃의 입구 온도에서 75℃의 출구 온도까지 점차 상승하는 제어 가능한 온도 변화가 가능했다. 이어서, 전극을 가압하여 코팅의 밀도를 증가시켰고, 그 밀도는 $2.65\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다. 전극층의 공극 부피는 34%이었다.

[0163] C) 음극의 제조

[0164] 90 중량%의 하드 카본, 5 중량%의 카본 블랙, 5 중량%의 폴리아크릴로니트릴을 고형분이 50 중량%인 슬러리가 형성되도록 탈이온수 내에서 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를, 면적 밀도가 약 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 트랜스퍼 코터를 이용하여 두께 $9\mu\text{m}$ 의 구리 호일의 양면상에 코팅하였다. 약 10 미터/분의 컨베이어 속도로 작동되는 24미터 길이의 컨베이어 열풍 건조기로 구리 호일상의 코팅 필름을 약 50℃에서 2.4분 동안 건조시켜 음극을 얻었다. 이어서, 전극을 가압하여 코팅의 밀도를 증가시켰고 밀도는 $1.78\text{g}/\text{cm}^3$ 이었다. 전극층의 공극 부피는 19%이었다.

[0165] 구현예 6

[0166] 전극 조립체의 조립

[0167] 구현예 5에서 얻은 캐소드 필름 및 애노드 필름은, 각각의 전극 판으로 절단하여 캐소드 및 애노드를 각각 따로 제조하기 위해 사용되었다. 개방된 공기 중에서 습기 조절 없이 애노드, 캐소드 및 양극과 음극 사이에 삽입된 세퍼레이터를 적층하여 전극 조립체를 제조하였다. 세퍼레이터는 두께 $20\mu\text{m}$ 의 폴리이미드로 만들어진 미세다공성막(중국, Jiangxi Advanced Nanofiber Technology Co., Ltd.)이다. 전극 조립체를 글로브 박스 내 진공 오븐에서 $1 \times 10^3\text{Pa}$ 의 압력과 110℃의 온도로 2시간 동안 건조시켰다. 이어서, 건조 챔버를, 5 중량ppm의 수분 함량 및 100℃의 온도의, 고온의 건조 공기로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조 공기가 건조 챔버에서 10분 동안 유지되었다. 이러한 사이클이 10번 반복되었다.

[0168] 구현예 6의 전기화학적 측정

- [0169] I) 공칭 용량
- [0170] 구현예 6에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터 상에서 25℃에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 8.5 Ah이었다.
- [0171] II) 사이클 성능
- [0172] 파우치 셀의 사이클 성능은 3.0V ~ 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 테스트되었다. 사이클 성능의 테스트 결과는 도 3에 도시되어있다.
- [0173] 구현예 7
- [0174] A) 양극 슬러리 제조
- [0175] 91 중량%의 캐소드 물질 LiFePO_4 (중국, Xiamen Tungsten Co. Ltd.), 도전체로서 5 중량%의 카본 블랙(SuperP; 스위스 Bodo, Timcal Ltd), 및 바인더 물질로서 4 중량%의 폴리아크릴로니트릴(LA 132, 중국 Chengdu Indigo Power Sources Co., Ltd.)을, 50 중량%의 고형분(solid content)을 갖는 슬러리가 형성되도록 탈이온수에 분산시켜 혼합함으로써 양극 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 유성식 교반 혼합기로 균질화 하였다.
- [0176] B) 양극의 제조
- [0177] 면적 밀도가 약 $56\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 트랜스퍼 코터를 이용하여, 약 $30\mu\text{m}$ 의 두께의 알루미늄 호일의 양면상에 균질화된 슬러리를 코팅하였다. 약 4미터/분의 컨베이어 속도로 작동되는 트랜스퍼 코터의 서브 모듈로서, 24미터 길이의 컨베이어 오픈 건조 오븐으로 알루미늄 호일상의 코팅 필름을 6분 동안 건조시켜, 양극을 얻었다. 온도 프로그래밍 오븐을 통해 온도가 서서히 75℃의 입구 온도에서 90℃의 출구 온도까지 점차 상승하는 제어 가능한 온도 변화가 가능했다.
- [0178] C) 음극의 제조
- [0179] 90 중량%의 하드 카본(HC; 99.5중량%의 순도, 중국 Ruifute Technology Ltd.), 바인더 물질로서 1.5 중량%의 CMC(BSH-12, 일본 DKS Co.Ltd.) 및 3.5 중량%의 SBR(AL-2001, 일본 NIPPON A&L INC.), 도전체로서 5 중량%의 카본 블랙을, 고형분이 50 중량%인 슬러리가 형성되도록 탈이온수 내에서 분산시켜 혼합함으로써 음극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를, 면적 밀도가 약 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 트랜스퍼 코터를 이용하여 두께 $9\mu\text{m}$ 의 구리 호일의 양면상에 코팅하였다. 약 10 미터/분의 컨베이어 속도로 작동되는 24미터 길이의 컨베이어 열풍 건조기로, 구리 호일상의 코팅 필름을 약 50℃에서 2.4분 동안 건조시켜 음극을 얻었다.
- [0180] 구현예 8
- [0181] 전극 조립체의 조립
- [0182] 건조 후에, 구현예 7에서 얻은 캐소드 필름 및 애노드 필름은, 각각의 전극 판으로 절단하여 캐소드 및 애노드를 각각 따로 제조하기 위해 사용되었다. 개방된 공기 중에서, 습기 조절 없이 애노드, 캐소드 및 양극과 음극 사이에 삽입된 세퍼레이터를 적층하여 전극 조립체를 제조하였다. 세퍼레이터는 두께 $35\mu\text{m}$ 의 PET 부직포(SEPARION, 독일 Evonik Industries)로 만들어지는 세라믹 코팅된 미세다공성막이다. 전극 조립체를 글로브 박스 내 건조 오븐에서 $1 \times 10^3\text{Pa}$ 의 압력과 120℃의 온도로 4시간 동안 건조시켰다. 이어서, 건조 챔버를, 5 중량 ppm의 수분 함량 및 110℃의 온도의, 고온의 건조 공기로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조 공기가 건조 챔버에서 5분 동안 유지되었다. 이러한 사이클이 7번 반복되었다.
- [0183] 구현예 8의 전기화학적 측정
- [0184] I) 공칭 용량
- [0185] 구현예 8에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 2.5V ~ 3.6V 사이의 전지 테스터 상에서 25℃에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 4.6 Ah이었다.
- [0186] II) 사이클 성능
- [0187] 파우치 셀의 사이클 성능은 2.5V ~ 3.6V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써

테스트되었다.

[0188] 구현예 9

[0189] A) 양극 슬러리 제조

[0190] 92 중량%의 캐소드 물질 LiCoO_2 (중국, Xiamen Tungsten Co. Ltd.), 도전제로서 3 중량%의 카본 블랙(SuperP; 스위스 Bodio, Timcal Ltd), 및 바인더 물질로서 1 중량%의 CMC(BSH-12, 일본 DKS Co. Ltd.), 2 중량%의 SBR(AL-2001, 일본, NIPPON A&L INC.) 및 2 중량%의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF; Solef® 5130, 벨기에 Solvay S.A.)를, 50 중량%의 고형분(solid content)을 갖는 슬러리가 형성되도록 탈이온수에 분산시켜 혼합함으로써 양극 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 유성식 교반 혼합기로 균질화 하였다.

[0191] B) 양극의 제조

[0192] 면적 밀도가 약 $32\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 트랜스퍼 코터를 이용하여, 약 $20\mu\text{m}$ 의 두께의 알루미늄 호일의 양면상에 균질화된 슬러리를 코팅하였다. 약 6미터/분의 컨베이어 속도로 작동되는 트랜스퍼 코터의 서브 모듈로서, 24미터 길이의 컨베이어 온풍 건조 오븐으로 알루미늄 호일상의 코팅 필름을 4분 동안 건조시켜, 양극을 얻었다. 온도 프로그래밍 오븐을 통해 온도가 서서히 60°C 의 입구 온도에서 75°C 의 출구 온도까지 점차 상승하는 제어 가능한 온도 변화가 가능했다.

[0193] C) 음극의 제조

[0194] 90 중량%의 하드 카본, 5 중량%의 카본 블랙, 5 중량%의 폴리아크릴로니트릴을 고형분이 50 중량%인 슬러리가 형성되도록 탈이온수 내에서 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를, 면적 밀도가 약 $15\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 트랜스퍼 코터를 이용하여 두께 $9\mu\text{m}$ 의 구리 호일의 양면상에 코팅하였다. 약 10 미터/분의 컨베이어 속도로 작동되는 24미터 길이의 컨베이어 열풍 건조기로 구리 호일상의 코팅 필름을 약 50°C 에서 2.4분 동안 건조시켜 음극을 얻었다.

[0195] 구현예 10

[0196] 전극 조립체의 조립

[0197] 건조 후에, 구현예 9에서 얻은 캐소드 필름 및 애노드 필름은, 각각의 전극 판으로 절단하여 캐소드 및 애노드를 각각 따로 제조하기 위해 사용되었다. 개방된 공기 중에서, 습기 조절 없이 애노드, 캐소드 및 양극과 음극 사이에 삽입된 세퍼레이터를 적층하여 전극 조립체를 제조하였다. 전극 조립체를 글로브 박스 내 진공 오븐에서 $5 \times 10^{-4}\text{Pa}$ 의 압력과 95°C 의 온도로 1.5시간 동안 건조시켰다. 세퍼레이터는 두께 $30\mu\text{m}$ 의 PVDF 및 PET(미국, Symmetrix, NEPTCO Corporation)로 만들어지는 세라믹 코팅된 미세다공성막이다. 이어서, 건조 챔버를, 5 중량 ppm의 수분 함량 및 90°C 의 온도의, 고온의 건조 공기로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조 공기가 건조 챔버에서 30분 동안 유지되었다. 이러한 사이클이 10번 반복되었다.

[0198] 구현예 10의 전기화학적 측정

[0199] I) 공칭 용량

[0200] 구현예 10에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터 상에서 25°C 에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 10 Ah이었다.

[0201] II) 사이클 성능

[0202] 파우치 셀의 사이클 성능은 3.0V ~ 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 테스트되었다.

[0203] 구현예 11

[0204] 전극 조립체의 조립

[0205] 구현예 9에 기술된 방법으로 양극 및 음극을 제조하였다. 개방된 공기 중에서, 습기 조절 없이 애노드, 캐소드 및 양극과 음극 사이에 삽입된 세퍼레이터를 적층하여 전극 조립체를 제조하였다. 세퍼레이터는 두께 $30\mu\text{m}$ 의 PVDF 및 PET(미국, Symmetrix, NEPTCO Corporation)로 만들어지는 미세다공성막이다. 전극 조립체를 글로브 박

스 내 진공 오븐에서 $3 \times 10^3 \text{Pa}$ 의 압력과 105°C 의 온도로 1.5시간 동안 건조시켰다. 이어서, 건조 챔버를, 5 중량ppm의 수분 함량 및 100°C 의 온도의, 고온의 건조 공기로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조 공기가 건조 챔버에서 10분 동안 유지되었다. 이러한 사이클이 10번 반복되었다.

[0206] 구현예 11의 전기화학적 측정

[0207] I) 공칭 용량

[0208] 구현예 11에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터 상에서 25°C 에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 10 Ah이었다.

[0209] II) 사이클 성능

[0210] 파우치 셀의 사이클 성능은 3.0V ~ 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 테스트되었다.

[0211] 구현예 12

[0212] 전극 조립체의 조립

[0213] 구현예 5에 기술된 방법으로 양극 및 음극을 제조하였다. 애노드, 캐소드 및 양극과 음극 사이에 삽입된 세퍼레이터를, 개방된 공기 중에서 습기 조절 없이 적층하여 전극 조립체를 제조하였다. 전극 조립체를 $2 \times 10^3 \text{Pa}$ 의 압력으로 125°C 에서 1시간 동안 글로브 박스 내 진공 오븐에서 건조시켰다. 세퍼레이터는 두께 $20\mu\text{m}$ 의 폴리이미드 (중국, Jiangxi Advanced Nanofiber Technology Co., Ltd.)로 만들어지는 미세다공성막이다. 이어서, 건조 챔버를 5 중량ppm의 수분 함량 및 120°C 의 온도의, 고온의 건조 공기로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조 공기가 건조 챔버에서 15분 동안 유지되었다. 이러한 사이클이 10번 반복되었다.

[0214] 구현예 12의 전기화학적 측정

[0215] I) 공칭 용량

[0216] 구현예 12에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터 상에서 25°C 에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 10 Ah이었다.

[0217] II) 사이클 성능

[0218] 파우치 셀의 사이클 성능은 3.0V ~ 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 테스트되었다.

[0219] 구현예 13

[0220] 전극 조립체의 조립

[0221] 구현예 7에 기술된 방법으로 양극 및 음극을 제조하였다. 애노드, 캐소드 및 양극과 음극 사이에 삽입된 세퍼레이터를, 개방된 공기 중에서 습기 조절 없이 적층하여 전극 조립체를 제조하였다. 세퍼레이터는 두께 $35\mu\text{m}$ 의 PET 부직포(독일, SEPARION, Evonik Industries)로 만들어지는 세라믹 코팅된 미세다공성막이다. 전극 조립체를 $1 \times 10^4 \text{Pa}$ 의 압력으로 135°C 에서 2시간 동안 글로브 박스 내 진공 오븐에서 건조시켰다. 이어서, 건조 챔버를 5 중량ppm의 수분 함량 및 120°C 의 온도의, 고온의 건조 공기로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조 공기가 건조 챔버에서 5분 동안 유지되었다. 이러한 사이클이 5번 반복되었다.

[0222] 구현예 13의 전기화학적 측정

[0223] I) 공칭 용량

[0224] 구현예 13에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 2.5V ~ 3.6V 사이의 전지 테스터 상에서 25°C 에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 4.6 Ah이었다.

[0225] II) 사이클 성능

- [0226] 파우치 셀의 사이클 성능은 2.5V ~ 3.6V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 테스트되었다.
- [0227] 구현예 14
- [0228] 전극 조립체의 조립
- [0229] 구현예 5에 기술된 방법으로 양극 및 음극을 제조하였다. 개방된 공기 중에서, 습기 조절 없이 애노드, 캐소드 및 양극과 음극 사이에 삽입된 세퍼레이터를 적층하고, 젤리-롤 형태로 나선형으로 감아서 전극 조립체를 제조하였다. 세퍼레이터는 두께 30 μ m의 PET 부직포(일본, MITSUBISHI PAPER MILLS LTD)로 만들어지는 미세다공성막이다. 660Pa의 압력, 110℃의 온도에서 2시간 동안 전극 조립체를 글로브 박스 내 진공 오븐에서 건조시켰다. 이어서, 건조 챔버를, 5 중량ppm의 수분 함량 및 90℃의 온도의, 고온의 건조 공기로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조 공기가 건조 챔버에서 10분 동안 유지되었다. 이러한 사이클이 10번 반복되었다.
- [0230] 구현예 14의 전기화학적 측정
- [0231] I) 공칭 용량
- [0232] 구현예 14에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터 상에서 25℃에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 10Ah이었다.
- [0233] II) 사이클 성능
- [0234] 파우치 셀의 사이클 성능은 3.0V ~ 4.2V 사이에서 1C의 일정 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 테스트되었다.
- [0235] 비교예 1
- [0236] 전극 조립체의 조립
- [0237] 구현예 5에 기재된 방법으로 양극 및 음극을 제조하였다. 전극 조립체를 진공 오븐 내에서 110℃ 대신에 160℃의 온도로 건조시킨 것을 제외하고는 구현예 6에 기재된 방법으로 전극 조립체를 조립하고 건조시켰다.
- [0238] 비교예 1의 전기화학적 측정
- [0239] I) 공칭 용량
- [0240] 비교예 1에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터 상에서 25℃에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 10Ah이었다.
- [0241] II) 사이클 성능
- [0242] 파우치 셀의 사이클 성능은 3.0V ~ 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 시험되었다.
- [0243] 비교예 2
- [0244] 전극 조립체의 조립
- [0245] 구현예 5에 기재된 방법으로 양극 및 음극을 제조하였다. 전극 조립체를 진공 오븐 내에서 110℃ 대신에 75℃의 온도로 건조시킨 것을 제외하고는 구현예 6에 기재된 방법으로 전극 조립체를 조립하고 건조시켰다.
- [0246] 비교예 2의 전기화학적 측정
- [0247] I) 공칭 용량
- [0248] 비교예 2에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터 상에서 25℃에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 10Ah이었다.
- [0249] II) 사이클 성능
- [0250] 파우치 셀의 사이클 성능은 3.0V ~ 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 시험되었다.
- [0251] 비교예 3

- [0252] 전극 조립체의 조립
- [0253] 구현예 5에 기재된 방법으로 양극 및 음극을 제조하였다. 충전 및 진공 배기를 반복하지 않고 진공 오븐에서 전극 조립체를 24시간 동안 연속적으로 건조시킨 것을 제외하고는 구현예 12에 기재된 방법으로 전극 조립체를 조립하고 건조시켰다.
- [0254] 비교예 3의 전기화학적 측정
- [0255] I) 공칭 용량
- [0256] 비교예 3에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터 상에서 25℃에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 10 Ah이었다.
- [0257] II) 사이클 성능
- [0258] 파우치 셀의 사이클 성능은 3.0V ~ 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 시험되었다.
- [0259] 비교예 4
- [0260] 전극 조립체의 조립
- [0261] 구현예 1에 기술된 방법으로 양극 및 음극을 제조하였다. 진공 건조 및 가스 충전 사이클의 횟수를 10회가 아닌 3회로 하는 것을 제외하고는 구현예 2에 기재된 방법으로 전극 조립체를 조립 및 건조시켰다.
- [0262] 비교예 4의 전기화학적 측정
- [0263] I) 공칭 용량
- [0264] 비교예 4에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터 상에서 25℃에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 10 Ah이었다.
- [0265] II) 사이클 성능
- [0266] 파우치 셀의 사이클 성능은 3.0V ~ 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 시험되었다.
- [0267] 비교예 5
- [0268] 전극 조립체의 조립
- [0269] 양극 및 음극을 구현예 5에 기술된 방법으로 제조하였다. 개방된 공기 중에서, 습기 조절 없이 애노드, 캐소드 및 양극과 음극 사이에 삽입된 세퍼레이터를 적층하고, 젤리-롤 형태로 나선형으로 감아서 전극 조립체를 제조하였다. 세퍼레이터는 두께 30 μ m의 PET 부직포(일본, MITSUBISHI PAPER MILLS LTD)로 만들어지는 미세다공성막이다. 650Pa의 압력, 80℃의 온도에서 1시간 동안 전극 조립체를 글로브 박스 내 진공 오븐에서 건조시켰다. 이어서, 건조 챔버를, 5 중량ppm의 수분 함량 및 90℃의 온도의, 고온의 건조 공기로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조 공기가 건조 챔버에서 5분 동안 유지되었다. 이러한 사이클이 5번 반복되었다.
- [0270] 비교예 5의 전기화학적 측정
- [0271] I) 공칭 용량
- [0272] 비교예 5에 기술된 방법에 의해 제조된, 건조된 전극 조립체를 포함하는 파우치 셀을, 구현예 2에 기술된 방법에 따라 조립하였다. 셀은 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터 상에서 25℃에서 C/2의 전류 밀도의 정전류 방식으로 테스트되었다. 공칭 용량은 약 10Ah이었다.
- [0273] II) 사이클 성능
- [0274] 파우치 셀의 사이클 성능은 3.0V ~ 4.2V 사이에서 1C의 일정한 전류 속도로 충전 및 방전함으로써 시험되었다.
- [0275] 이들 구현예 및 비교예 각각의 파우치 셀의 조성을 하기 표 1에 요약하였다. 이들 구현예 및 비교예 각각의 전극 조립체의 건조 조건을 하기 표 2에 나타내었다. 이들 구현예 및 비교예 각각의, 전극 조립체, 전극 및 세퍼레이터의 수분 함량 및 전지의 용량 유지율을 표 3에 나타내었다. 이 구현예들의 전기화학적 테스트는 넓은 범위의 잠재성 면에서 전지의 뛰어난 사이클 성능 뿐만 아니라 양호한 전기화학적 안정성을 나타낸다.

표 1

[0276]

	캐소드 물질	캐소드 바인더 물질	용매		세퍼레이터
			캐소드	애노드	
구현예 1	NMC333	PAA+SBR+PVDF	H ₂ O	H ₂ O	PET
구현예 3	LMO	PVDF	NMP	H ₂ O	세라믹 코팅된 PET
구현예 5	NMC333	PAA+LA132	H ₂ O	H ₂ O	PI
구현예 7	LFP	LA132	H ₂ O	H ₂ O	세라믹 코팅된 PET
구현예 9	LCO	CMC+SBR+PVDF	H ₂ O	H ₂ O	PVDF 및 PET
구현예 11	LCO	CMC+SBR+PVDF	H ₂ O	H ₂ O	PVDF 및 PET
구현예 12	NMC333	PAA+LA132	H ₂ O	H ₂ O	PI
구현예 13	LFP	LA132	H ₂ O	H ₂ O	세라믹 코팅된 PET
구현예 14 ¹	NMC333	PAA+LA132	H ₂ O	H ₂ O	PET
비교예 1	NMC333	PAA+LA132	H ₂ O	H ₂ O	PI
비교예 2	NMC333	PAA+LA132	H ₂ O	H ₂ O	PI
비교예 3	NMC333	PAA+LA132	H ₂ O	H ₂ O	PI
비교예 4	NMC333	PAA+SBR+PVDF	H ₂ O	H ₂ O	PET
비교예 5 ¹	NMC333	PAA+LA132	H ₂ O	H ₂ O	PET

[0277]

주: ¹과우치 셀의 전극 조립체가 건조 전에 젤리 롤 형태로 나선형으로 감아졌다.

표 2

[0278]

	전극 조립체 건조						
	진공 건조			가스 충전			총시간(시간)
	압력 (Pa)	온도 (°C)	시간 (시간)	가스 온도 (°C)	시간 (분)	사이클 횟수	
구현예 2	5,000	100	2	90	15	10	22.5
구현예 4	10,000	102	3	85	5	10	30.8
구현예 6	1,000	110	2	100	10	10	21.7
구현예 8	1,000	120	4	110	5	7	28.6
구현예 10	50,000	95	1.5	90	30	10	20
구현예 11	3,000	105	1.5	100	10	10	16.7
구현예 12	2,000	125	1	120	15	10	12.5
구현예 13	10,000	135	2	120	5	5	10.4
구현예 14	660	110	2	90	10	10	21.7
비교예 1	1,000	160	2	100	10	10	21.7
비교예 2	1,000	75	2	100	10	10	21.7
비교예 3	2,000	125	24	/	/	/	24
비교예 4	5,000	100	2	90	15	3	6.75
비교예 5	650	80	1	90	5	5	5.42

표 3

[0279]

	수분 함량 (중량ppm)				사이클 성능	
	전극들	세퍼레이터	전극 조립체		사이클 횟수	용량 유지율(중량%)
			건조 전	건조 후		
구현예 2	9	5	948	19	486	94.7
구현예 4	12	26	854	33	448	95.1
구현예 6	6	10	1,058	16	598	93.8
구현예 8	6	11	647	4	1,850	82.6
구현예 10	5	21	871	7	1,000	89.2

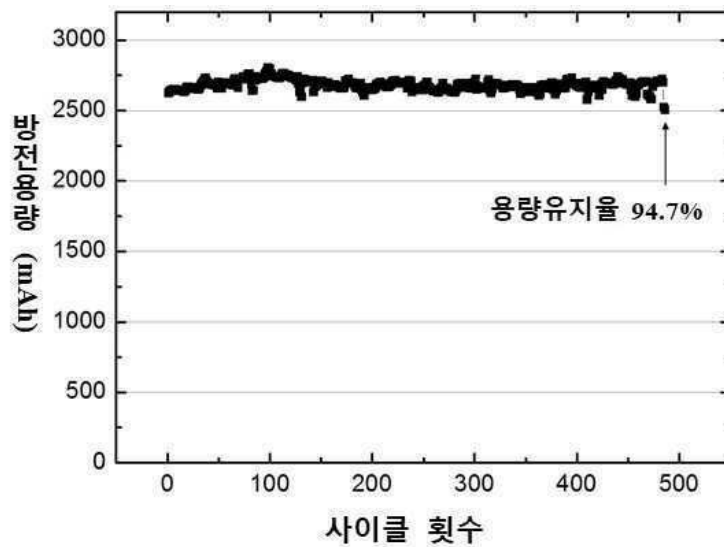
구현예 11	7	13	950	6	1,000	91.9
구현예 12	5	14	1,192	5	950	89.4
구현예 13	4	10	545	3	1,650	88.3
구현예 14	10	23	897	18	1,380	88.6
비교예 1	6	9	1,039	18	960	67.9
비교예 2	33	52	934	101	1,067	75.2
비교예 3	78	132	792	164	1,210	70.2
비교예 4	11	19	864	50	1,719	63.5
비교예 5	92	154	990	203	1,160	74.2

[0280]

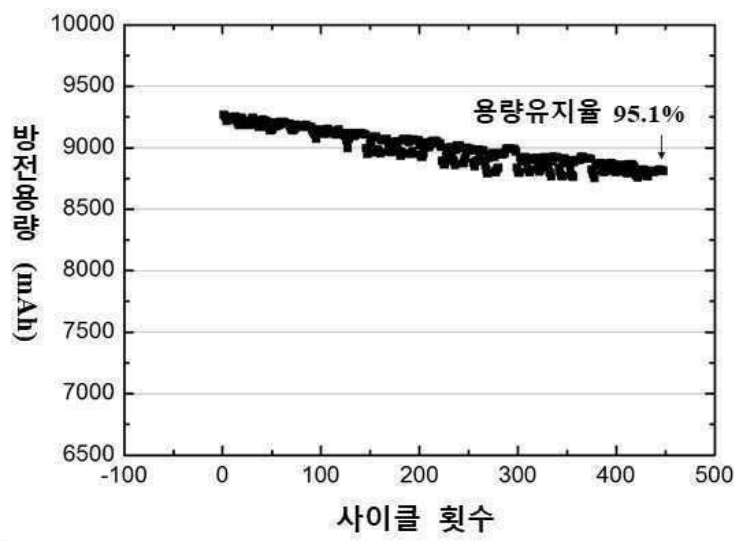
본 발명은 제한된 수의 실시예와 관련하여 기재되었지만, 일 실시예의 특정한 특징은 본 발명의 다른 실시예에 기인해서는 안된다. 기재된 실시예들로부터 변형 및 수정이 존재한다. 청구된 청구범위는 본 발명의 범위 내에 있는 모든 변형 및 변경을 포함하고자 한다.

도면

도면1



도면2



도면3

