

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2024년 7월 4일 (04.07.2024)



(10) 국제공개번호

WO 2024/144364 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 10/52 (2010.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2023/022030

(22) 국제출원일:

2023년 12월 29일 (29.12.2023)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2022-0188383 2022년 12월 29일 (29.12.2022) KR

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

(72) 발명자: 광상민 (KWAK, Sang-Min); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이호찬 (LEE, Ho-Chan); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 강성욱 (KANG, Seong-Wook); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 권순형 (KWON, Soon-Hyung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 윤경환 (YOON, Kyung-Hwan); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 이기석 (LEE, Ki-Seok); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

이남정 (LEE, Nam-Jeong); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 한재성 (HAN, Jae-Sung); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR). 박문수 (PARK, Moon-Soo); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG에너지솔루션 기술연구원, Daejeon (KR).

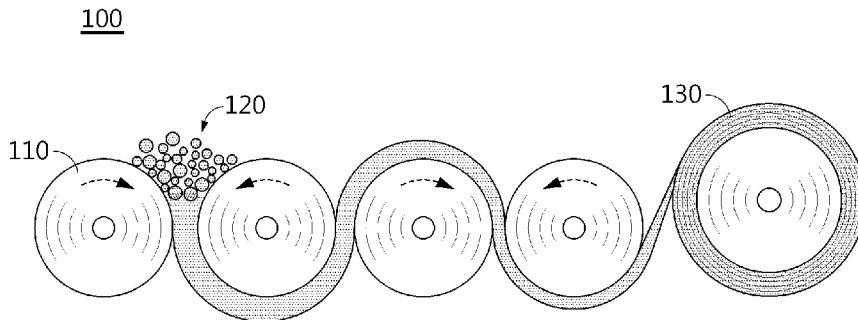
(74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM,

(54) Title: ELECTRODE, SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME, AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 전극, 이를 포함하는 이차전지, 및 이의 제조 방법



(57) Abstract: Disclosed are an electrode, a secondary battery comprising same, and an energy storage device, the electrode comprising: an electrode current collector; and an electrode layer which is positioned on the electrode current collector and which includes an active material, a conductive material and a binder, wherein the binder comprises a fluorine-based polymer and modified polyolefin, the fluorine-based binder is polytetrafluoroethylene (PTFE), the modified polyolefin comprises a carboxylic acid anhydride-derived functional group, and the amount of modified polyolefin is 2-40 parts by weight on the basis of 100 parts by weight of the binder.

(57) 요약서: 전극 집전체; 및 상기 전극 집전체 상에 위치하고, 활물질, 도전재, 바인더를 포함하는 전극층; 을 구비하고, 상기 바인더가 불소계 고분자 및 변성 폴리올레핀을 포함하고, 상기 불소계 바인더가 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)이고, 상기 변성 폴리올레핀이 카르복실산 무수물 유래 작용기를 포함하며, 상기 바인더 100 중량부 기준으로 상기 변성 폴리올레핀의 함량이 2 내지 40 중량부인 것을 특징으로 하는 전극, 이를 포함하는 이차전지, 및 에너지 저장 장치가 제시된다.

TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 전극, 이를 포함하는 이차전지, 및 이의 제조 방법 기술분야

- [1] 본 발명은 전극, 이를 포함하는 이차전지, 및 이의 제조 방법에 대한 것이고, 구체적으로, 가요성이 개선된 전극, 이를 포함하는 이차전지, 및 이의 제조 방법에 대한 것이다.
- [2] 본 출원은 2022년 12월 29일에 출원된 한국출원 제10-2022-0188383호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

- [3] 화석 연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지, 청정 에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학을 이용한 발전, 축전 분야이다. 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.
- [4] 이러한 리튬 이차전지의 제조 공정은 크게 전극 제조 공정, 전극 조립체 제조 공정,化成 공정의 3단계로 구분된다. 상기 전극 제조 공정은 다시 전극 합제 혼합 공정, 전극 코팅 공정, 건조 공정, 압연 공정, 슬리팅 공정, 권취 공정 등으로 구분된다.
- [5] 이 중, 전극 합제 혼합 공정은, 전극에서 실제 전기화학 반응이 일어나는 전극 활성층 형성을 위한 성분들을 배합하는 공정으로서, 상세하게는 전극의 필수 요소인 전극 활물질과 기타 첨가제인 도전재와 충진제, 분체간 결합과 집전체에 대한 접착을 위한 바인더, 및 점도 부여와 분체 분산을 위한 용매 등을 혼합하여 유동성을 가지는 슬러리의 형태로 제조하는 것이다.
- [6] 이러한 슬러리를 전기 전도성이 있는 집전체 상에 도포하는 전극코팅 공정과, 전극 합제 슬러리에 함유되어 있던 용매를 제거하기 위한 건조 공정이 수행되고, 추가적으로 전극이 압연되어 소정의 두께로 전극이 제조된다.
- [7] 한편, 상기 건조 과정에서 전극 합제에 함유되어 있던 용매가 증발함에 따라 기 형성된 전극 활성층에 핀홀이나 크랙과 같은 결함이 유발될 수 있다. 또한, 활성층의 내, 외부가 균일하게 건조되는 것은 아니어서, 용매 증발 속도 차이에 의한 분체 부유 현상, 즉, 먼저 건조되는 부위의 분체들이 떠오르면서 상대적으로 나중에 건조되는 부위와 간극을 형성하여 전극 품질이 저하될 수도 있다.

- [8] 이에, 이상의 문제 해결을 위해, 활성층의 내, 외부가 균일하게 건조되도록 하면서도, 용매의 증발 속도를 조절할 수 있는 건조 장치 등이 고려되고 있으나, 이러한 건조 장치들은 매우 고가이고 운용에도 상당한 비용과 시간이 소요되는 바, 제조 공정성 측면에서 불리한 점이 있다.
- [9] 따라서, 최근에는 용매를 사용하지 않는 건식 전극을 제조하는 연구가 활발히 이루어지고 있다.
- [10] 상기 건식 전극은 일반적으로 집전체 상에, 활물질, 바인더, 도전제 등을 포함하고 필름 형태로 제조된 프리 스탠딩 필름을 라미네이션함으로써 제조된다.
- [11] 상기 종래 건식 전극에서는 활물질, 도전제로서 카본재료, 및 섬유화 가능한 바인더를 함께 블렌더 등으로 혼합하고, 젯-밀링(Jet-milling)과 같은 고전단 믹싱(High Shear Mixing) 공정을 통해 바인더를 섬유화한 뒤, 이러한 혼합물을 필름 형태로 캘린더화하여 프리 스탠딩 필름을 제조하는 과정을 포함한다. 이후, 캘린더 이후에 제조된 프리 스탠딩 필름을 집전체 상에 라미네이션함으로써 제조된다.
- [12] 한편, 종래의 건식 전극 제조 공정에서는 건식 필름과 집전체를 합지하는 과정에서 접착력 확보를 위하여 프라이머 코팅된 집전체를 사용하고 있으나, 이로 인한 추가 비용 발생하는 문제가 있었다.
- [13] 따라서, 이러한 문제를 해결할 수 있는 건식 전극 제조 기술의 개발이 절실한 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [14] 본 발명은 상기한 문제를 해결하기 위한 것으로, 전극 접착력이 개선된 전극, 이를 포함하는 이차전지, 및 이의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [15] 본 발명의 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면 하기 구현예의 전극이 제공된다.
- [16] 제1 구현예에 따르면,
- [17] 전극 집전체; 및
- [18] 상기 전극 집전체 상에 위치하고, 활물질, 도전제, 바인더를 포함하는 전극층;을 구비하고,
- [19] 상기 바인더가 불소계 고분자 및 변성 폴리올레핀을 포함하고,
- [20] 상기 불소계 바인더가 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)이고,
- [21] 상기 변성 폴리올레핀이 카르복실산 무수물 유래 작용기를 포함하며,
- [22] 상기 바인더 100 중량부 기준으로 상기 변성 폴리올레핀의 함량이 2 내지 40 중량부인 것을 특징으로 하는 전극이 제공된다.
- [23] 제2 구현예에 따르면, 제1 구현예에 있어서,

- [24] 상기 바인더 100 중량부 기준으로 상기 변성 폴리올레핀의 함량이 3 내지 40 중량부일 수 있다.
- [25] 제3 구현예에 따르면, 제1 구현예 또는 제2 구현예에 있어서,
- [26] 상기 변성 폴리올레핀의 멜트 지수(Melt Index, MI)가 50g/10min 이하일 수 있다.
- [27] 제4 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제3 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [28] 상기 변성 폴리올레핀의 용융점이 175°C 이하일 수 있다.
- [29] 제5 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제4 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [30] 상기 변성 폴리올레핀이 변성 폴리에틸렌 및 변성 폴리프로필렌 중 1 종 이상을 포함할 수 있다.
- [31] 제6 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제5 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [32] 상기 올레핀이 에틸렌 및 프로필렌 중 1 종 이상을 포함하고,
- [33] 상기 카르복실산 무수물 유래 작용기가 말레산 무수물, 글루타르산 무수물, 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 모노무수물, 피로멜리트산 디무수물, 1,8-나프탈렌디카르복실산 무수물, 2,3-나프탈렌디카르복실산 무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 모노무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 디무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 모노무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 디무수물 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 카르복실산 무수물로부터 유래될 수 있다.
- [34] 제7 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제6 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [35] 상기 변성 폴리올레핀이 변성 폴리에틸렌일 수 있다.
- [36] 제8 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제7 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [37] 상기 변성 폴리올레핀이 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리에틸렌 및 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리프로필렌인 중 1 종 이상일 수 있다.
- [38] 제9 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제8 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [39] 상기 변성 폴리올레핀 중 카르복실산 무수물 유래 작용기의 함량이 0.5 내지 20 몰%일 수 있다.
- [40] 제10 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제9 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [41] 상기 바인더가 섬유화되어 상기 활물질, 도전재, 및 변성 폴리올레핀을 결합할 수 있다.
- [42] 제11 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제10 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [43] 상기 활물질은 양극활물질 또는 음극활물질일 수 있다.
- [44] 제12 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제11 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,

- [45] 상기 활물질의 함량이 80 내지 98 중량부이고, 상기 도전재의 함량이 0.5 내지 10 중량부이고, 상기 불소계 고분자의 함량이 0.5 내지 5 중량부이고, 상기 변성 폴리올레핀의 함량이 0.02 내지 3.3 중량부일 수 있다.
- [46] 제13 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제12 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [47] 상기 전극 집전체가 적어도 일면에 도전성 프라이머층을 포함하지 않을 수 있다.
- [48] 제14 구현예에 따르면, 제1 구현예 내지 제13 구현예 중 어느 한 구현예에 있어서,
- [49] 상기 전극층이 건식 전극용 필름으로부터 유래될 수 있다.
- [50] 제15 구현예에 따르면, 활물질, 도전재, 및 바인더를 포함하는 혼합물을 제조하고, 상기 바인더가 불소계 고분자 및 변성 폴리올레핀을 포함하고, 상기 불소계 바인더가 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)인 단계;
- [51] 상기 혼합물을 70°C 내지 200°C의 범위, 상압 이상의 압력 하에서 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조하는 단계;
- [52] 상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 혼합 분체를 얻는 단계;
- [53] 상기 전극용 혼합 분체를 복수의 롤 사이에 투입해 캘린더링 가공하여, 전극용 필름을 형성하는 단계; 및
- [54] 상기 전극용 필름을 금속 집전체 상에 라미네이션하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1 구현예 내지 제14 구현예 중 어느 한 구현예의 전극의 제조방법이 제공된다.
- [55] 제16 구현예에 따르면, 제15 구현예에 있어서,
- [56] 상기 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조하는 단계가 상압 이상의 압력하의 니더에서 수행될 수 있다.
- [57] 제17 구현예에 따르면, 제15 구현예 또는 제16 구현예에 있어서,
- [58] 상기 전극용 필름의 압연율이 20% 이하일 수 있다.
- [59] 제18 구현예에 따르면,
- [60] 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하고, 상기 양극 및 음극 중 적어도 1종 이상이 제1 구현예 내지 제14 구현예 중 어느 한 구현예의 전극인 것을 특징으로 하는 이차전지가 제공된다.
- [61] 제19 구현예에 따르면,
- [62] 제18 구현예에 따른 이차전지를 단위전지로서 포함하는 에너지 저장장치가 제공된다.

발명의 효과

- [63] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 건식 전극용 필름에 기존 바인더 외에 올레핀 유래 반복단위와 카르복실산 또는 카르복실산 무수물 유래 반복단위를 포함하는 공중합체인 변성 폴리올레핀을 소정 함량 범위로 더 포함함으로써, 프라이머 코

팅 되지 않은 집전체와의 접착력을 확보할 수 있고, 이로 인하여, 제조 공정이 간단하고 전해액 침지 전후에도 집전체와 접착력이 우수하고, 전해액 침지 전후에도 계면 저항의 상승이 크지 않는 건식 전극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [64] 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.
- [65] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일 구현예에 따른 전극조립체에 적용되는 전극의 전극용 필름의 제조 공정의 모식도이다.
- [66] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따른 전극 라미네이션 공정의 모식도이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [67] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.
- [68] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.
- [69] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시 예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [70] 또한, 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함" 한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [71]
- [72] 본 발명의 일 측면에 따르면,
- [73] 전극 집전체; 및
- [74] 상기 전극 집전체 상에 위치하고, 활물질, 도전제, 바인더를 포함하는 전극층; 을 구비하고,
- [75] 상기 바인더가 불소계 고분자 및 변성 폴리올레핀을 포함하고,
- [76] 상기 불소계 바인더가 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)이고,
- [77] 상기 변성 폴리올레핀이 카르복실산 무수물 유래 작용기를 포함하며,
- [78] 상기 바인더 100 중량부 기준으로 상기 변성 폴리올레핀의 함량이 2 내지 40 중량부인 것을 특징으로 하는 전극이 제공된다.
- [79] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전극은 양극 또는 음극일 수 있고, 상기 활물질은 양극활물질 또는 음극활물질일 수 있다.

- [80] 상기 양극활물질로는, 예를 들어 리튬 전이금속 산화물; 리튬 금속 철인산화물; 리튬 니켈-망간-코발트 산화물; 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 일부가 다른 전이금속으로 치환된 산화물; 또는 이들 중 2 이상을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 양극 활물질은 예를 들어 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), LiMnO_3 , LiMn_2O_3 , LiMnO_2 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 구리 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiV_3O_4 , V_2O_5 , $\text{Cu}_2\text{V}_2\text{O}_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 또는 Ga 이고, $x = 0.01 \sim 0.3$ 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_2$ (여기서, $M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Zn}$ 또는 Ta 이고, $x = 0.01 \sim 0.1$ 임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}$ 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 리튬 금속 인산화물 LiMPO_4 (여기서, M 은 $M = \text{Fe}, \text{CO}, \text{Ni}$, 또는 Mn 임); 리튬 니켈-망간-코발트 산화물 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0 \sim 0.03$, $a = 0.3 \sim 0.95$, $b = 0.01 \sim 0.35$, $c = 0.01 \sim 0.5$, $a+b+c=1$); 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 일부가 알루미늄으로 치환된 산화물(리튬 니켈-망간-코발트-알루미늄 산화물) $\text{Li}_a[\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Al}_e]_{1-f}\text{M}'_f\text{O}_2$ (상기 M' 은 $\text{Zr}, \text{B}, \text{W}, \text{Mg}, \text{Ce}, \text{Hf}, \text{Ta}, \text{La}, \text{Ti}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{F}, \text{P}$ 및 S 로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b \leq 0.99$, $0 < c < 0.5$, $0 < d < 0.5$, $0.01 \leq e \leq 0.1$, $0 \leq f \leq 0.1$ 임), 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다. 구체적으로, 상기 리튬 니켈-망간-코발트-알루미늄 산화물은 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.04}]\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$) 등일 수 있다.
- [81] 또한, 상기 음극활물질로는, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ ($\text{Me}: \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Pb}, \text{Ge}; \text{Me}': \text{Al}, \text{B}, \text{P}, \text{Si}$, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 \leq x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SiO , SiO/C , SiO_2 등의 실리콘계 산화물; SnO , SnO_2 , 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 있다.
- [82] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전극은 양극일 수 있고, 따라서, 활물질은 상세하게는, 양극활물질일 수 있으며, 더욱 상세하게는, 리튬 전이금속 산화물, 리튬 니켈-망간-코발트 산화물, 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 일부가 Al 또는 다른 전이금속 등으로 치환된 산화물, 리튬 철인산화물 등일 수 있다.
- [83] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유; 산화아연 휘스커, 탄산칼슘 휘스커, 이산화티탄 휘스커, 산화

규소 휘스커, 탄화규소 휘스커, 붕산 알루미늄 휘스커, 붕산 마그네슘 휘스커, 티탄산 칼륨 휘스커, 질화 규소 휘스커, 실리콘 카바이드 휘스커, 알루미늄 휘스커 등의 침상 또는 가지상의 도전성 휘스커(Whisker); 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 전도성 고분자 등을 들 수 있으며, 이들 중 1종 단독 또는 2종 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 상세하게는, 도전재의 균일한 혼합과, 전도성의 향상을 위해, 활성카본, 흑연, 카본블랙, 및 카본나노튜브로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상을 포함할 수 있고, 더욱 상세하게는, 활성카본을 포함할 수 있다.

- [84] 상기 바인더는 불소계 고분자 및 변성 폴리올레핀을 포함하고, 상기 불소계 바인더는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)이다.
- [85]
- [86] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 바인더로 불소계 고분자 및 변성 폴리올레핀 외에 비불소계 고분자를 더 포함할 수 있다. 상기 비불소계 고분자로는 폴리올레핀, 폴리에틸렌옥사이드(PEO, polyethylene oxide) 등을 포함할 수 있다.
- [87] 상기 변성 폴리올레핀은 카르복실산 무수물 유래 작용기를 포함한다.
- [88] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 카르복실산 무수물 유래 작용기를 포함하는 변성 폴리올레핀은 올레핀 유래 반복단위와 카르복실산 무수물 유래 반복단위를 포함하는 공중합체일 수 있고, 카르복실산 무수물 유래 작용기를 반복단위가 아닌 측쇄 작용기로 포함하는 변성 폴리올레핀일 수 있고, 올레핀 유래 반복단위와 카르복실산 무수물 유래 반복단위를 포함하는 공중합체이면서 카르복실산 무수물 유래 작용기를 측쇄 작용기로도 포함하는 변성 폴리올레핀일 수 있고, 또는 이들 중 2종 이상을 포함할 수도 있다.
- [89] 상기 카르복실산 무수물 유래 작용기를 포함하는 변성 폴리올레핀이 올레핀 유래 반복단위와 카르복실산 무수물 유래 반복단위를 포함하는 공중합체인 경우, 이때 상기 공중합체는 올레핀 유래 반복단위와 카르복실산 또는 카르복실산 무수물 유래 반복단위가 모두 주쇄에서 연결되는 블록 공중합체, 랜덤 공중합체, 또는 교대 공중합체일 수 있다. 또한, 상기 카르복실산 무수물 유래 작용기를 포함하는 변성 폴리올레핀은 폴리올레핀의 측쇄에 카르복실산 무수물 유래 반복단위를 포함하는 그래프트 공중합체일 수 있다.
- [90] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 카르복실산 무수물 유래 작용기를 포함하는 변성 폴리올레핀이 카르복실산 무수물 유래 작용기를 반복단위가 아닌 측쇄 작용기로 포함하는 변성 폴리올레핀인 경우, 상기 변성 폴리올레핀은 폴리올레핀의 적어도 1개 이상의 수소가 카르복실산 무수물 유래 작용기로 치환된 화합물일 수 있다.
- [91] 상기 변성 폴리올레핀은 변성 폴리에틸렌 및 변성 폴리프로필렌 중 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 변성 폴리올레핀은 변성 폴리에틸렌일 수 있다.

- [92] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 변성 폴리올레핀은 상기 올레핀 유래 반복 단위를 포함하는 폴리머이고, 이때 상기 올레핀 유래 반복단위는 에틸렌 및 프로필렌 중 1종 이상을 포함하는 올레핀으로부터 유래될 수 있다.
- [93] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 변성 폴리올레핀은 올레핀 엘라스토머 유래 반복단위, 스티렌계 유래 반복단위, 불포화 탄화수소 유래 반복단위, 또는 이들 중 2 이상을 더 포함할 수 있다.
- [94] 상기 올레핀 엘라스토머 유래 반복단위로는 1-부텐, 1-옥텐 등에서 유래된 반복 단위일 수 있다.
- [95] 상기 스티렌계 유래 반복단위는 스티렌, 치환된 스티렌 등에서 유래된 반복 단위일 수 있다. 상기 불포화 탄화수소 유래 반복단위는 1,2-부타디엔, 1,3-부타디엔 등에서 유래된 반복단위일 수 있다.
- [96] 구체적으로, 상기 변성 폴리올레핀은 카르복실산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리(에틸렌)-(1-부텐) 공중합체, 폴리(에틸렌)-(1-옥텐) 공중합체, 폴리(에틸렌)-(1-프로필렌) 공중합체, 폴리(에틸렌)-(스티렌)-(부타디엔) 공중합체 등일 수 있다.
- [97] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 카르복실산 무수물 유래 작용기를 포함하는 변성 폴리올레핀이 올레핀 유래 반복단위와 카르복실산 무수물 유래 반복 단위를 포함하는 공중합체인 경우, 상기 카르복실산 무수물 유래 작용기는 말레산 무수물(말레익안하이드라이드), 글루타르산 무수물, 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 모노무수물, 피로멜리트산 디무수물, 1,8-나프탈렌디카르복실산 무수물, 2,3-나프탈렌디카르복실산 무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 모노무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 디무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 모노무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 디무수물 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 카르복실산 무수물로부터 유래될 수 있다.
- [98] 상기 변성 폴리올레핀은 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리에틸렌 및 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리프로필렌인 중 1 종 이상일 수 있다.
- [99] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 변성 폴리올레핀 중 카르복실산 무수물 유래 작용기의 함량이 0.5 내지 20 몰%, 또는 0.5 내지 15몰%일 수 있다. 상기 변성 폴리올레핀 중 카르복실산 무수물 유래 반복단위의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우에 카르복실산 무수물의 우수한 반응성을 구비할 수 있어, 변성 폴리올레핀의 친수성이 확보되어 이러한 변성 폴리올레핀을 포함하는 전극층은 집전체(예를 들어 금속 집전체)와의 접촉면에서 접촉 강도가 크게 개선될 수 있다.
- [100] 이때, 상기 변성 폴리올레핀 중 카르복실산 무수물 유래 작용기의 함량인 몰%는, 변성 폴리올레핀에 포함된 모든 반복단위와 작용기(예를 들어 올레핀 유래 반복단위, 카르복실산 무수물 유래 작용기(카르복실산 무수물 유래 반복단위, (공중합체의 반복단위가 아닌 단순 측쇄에 결합된) 카르복실 무수물 유래 작용기 등 모두 포함))의 총 몰수 대비 (반복단위 및 단순 측쇄 작용기인 경우를 모두 포함한) 카르복실산 무수물 유래 작용기의 몰수의 백분율로 정의될 수 있다.

- [101] 본 발명에 따른 전극은, 전극층에 활물질, 도전재, 및 불소계 고분자 바인더 외에 집전체와 높은 접착 특성을 가지고 있는 바인더로서 변성 폴리올레핀을 추가함으로써, 집전체에 프라이머층을 구비하는 공정이 필요 없이 일절 프라이머층이 없는 비코팅 집전체와 전극층 간의 접착력이 향상될 수 있다.
- [102] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전극층은 활물질과 도전재를 결합하는 수단으로서 섬유화된 바인더를 포함할 수 있고, 이러한 섬유화된 바인더는 끊김 현상이 종래의 비섬유화된 바인더에 비하여 덜하고, 길이 방향으로 연신성이 우수하여, 전극층 및 이를 포함하는 전극 자체의 유연성을 향상시킬 수 있다. 즉, 상기 바인더는 섬유화되어 상기 활물질 및 도전재를 결합할 수 있다. 구체적으로, 상기 바인더 중 불소계 고분자가 섬유화되어 변성 폴리올레핀과 함께 상기 활물질 및 도전재를 결합할 수 있고, 그 결과 집전체와 접착 강도를 향상시켜 주는 역할을 할 수 있다. 상기 바인더의 섬유화 공정에 대해서는 후술하는 전극의 제조방법에서 구체적으로 살펴보겠다.
- [103] 또한, 상기 변성 폴리올레핀의 함량은 상기 바인더 100 중량부 기준으로 2 내지 40 중량부이다.
- [104] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 바인더 100 중량부 기준으로 상기 변성 폴리올레핀의 함량이 3 내지 40 중량부, 3.5 내지 40 중량부, 또는 4 내지 40 중량부, 또는 4.2 내지 38.5 중량부, 4.2 내지 8.3 중량부, 또는 4.2 내지 16.7, 또는 8.3 내지 16.7 중량부일 수 있다.
- [105] 상기 변성 폴리올레핀의 함량이 상기 바인더 100 중량부 기준으로 2 중량부 미만인 경우에는 전극층과 집전체 간의 접착력 개선 효과가 없고, 40 중량부 초과인 경우에는 전체 바인더 함량 중 불소계 고분자의 비율이 감소하여 전극층을 형성하는 전극용 필름의 기계적 물성이 취약해져 필름 형성 자체가 어려운 문제가 있어 바람직하지 않다.
- [106] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 변성 폴리올레핀의 멜트 지수(Melt Index, MI)는 50g/10min 이하, 또는 0.5 내지 50g/10min, 또는 1 내지 30g/10min, 또는 1 내지 10g/10min, 또는 3 내지 50g/10min, 또는 3 내지 30g/10min, 또는 3 내지 10g/10min, 또는 0.5 내지 3g/10min, 또는 2 내지 50g/10min, 또는 2 내지 30g/10min, 또는 2 내지 10g/10min, 또는 0.5 내지 2g/10min, 또는 2 내지 3 g/10min 일 수 있다.
- [107] 상기 변성 폴리올레핀의 멜트 지수(Melt Index, MI)는 50g/10min 이하를 만족하는 경우에 변성 폴리올레핀의 적절한 분자량이 확보되어 전극층과 집전체간의 접착력이 더욱 개선될 수 있다.
- [108] 이때, 멜트 지수는 용융지수 또는 용융흐름지수라고도 칭할 수 있고, 고분자의 유변 특성을 나타내는 특성치 중 하나이다. 예를 들어, 멜트 지수의 측정값은 10 분 동안 흘러나온 고분자 시료의 무게로 계산될 수 있으며, 단위는 g/10min일 수 있다.

- [109] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 멜트 지수, 또는 용융지수(Melt Index, MI)는 ASTM D-1238(조건 E, 190°C, 2.16 Kg 하중)로 측정할 수 있고, 또는 230°C, 2.16 Kg 하중 조건에서 측정할 수 있다. 구체적으로, 상기 측정 조건 중 전자 조건(190°C, 2.16 Kg 하중)은 변성 폴리에틸렌계의 멜트 지수 측정에 적용될 수 있고, 후자 조건(230°C, 2.16 Kg 하중)은 변성 폴리프로필렌계의 멜트 지수 측정에 적용될 수 있다.
- [110] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 변성 폴리올레핀의 용융점은 175°C 이하, 또는 110°C 내지 175°C, 또는 110°C 내지 128°C, 또는 128°C 내지 175°C, 또는 110°C 내지 122°C, 또는 122°C 내지 175°C, 또는 122°C 내지 128°C, 또는 110°C 내지 165°C, 또는 165°C 내지 175°C, 또는 122°C 내지 165°C, 또는 128°C 내지 165°C 일 수 있다. 상기 변성 폴리올레핀의 용융점이 175°C 이하를 만족하는 경우에 후술하는 전극용 필름 제조시 니딩 단계에서 활물질, 도전제, 및 바인더와 더욱 균일하게 혼합될 수 있다.
- [111] 이때 용융점은 시차주사열량계(Differential Scanning Calorimeter, DSC, 장치명: DSC 2920, 제조사: TA instrument)를 이용하여 변성 폴리올레핀의 용융점을 측정할 수 있다. 구체적으로, 중합체를 220°C까지 가열한 후 5분 동안 그 온도를 유지하고, 다시 20°C까지 냉각한 후 다시 온도를 증가시키고, 이때 온도의 상승 속도와 하강 속도는 각각 10°C/min으로 조절할 수 있다.
- [112] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 활물질의 함량이 80 내지 98 중량부이고, 상기 도전제의 함량이 0.5 내지 10 중량부이고, 상기 불소계 고분자의 함량이 0.5 내지 5 중량부이고, 상기 변성 폴리올레핀의 함량이 0.02 내지 3.3 중량부일 수 있다.
- [113] 또한, 상기 활물질의 함량은 90 내지 98 중량부, 또는 90 내지 96 중량부, 또는 90 내지 96.6 중량부이고, 상기 도전제의 함량은 0.5 내지 7 중량부, 또는 0.5 내지 1 중량부, 또는 1 내지 7 중량부이고, 상기 불소계 고분자의 함량은 0.5 내지 4.5 중량부, 또는 0.5 내지 2 중량부, 또는 2 내지 4.5 중량부, 또는 0.5 내지 2.3 중량부, 또는 2 내지 2.3 중량부, 또는 2.3 내지 4.5 중량부, 또는 0.5 내지 2.2 중량부, 또는 2 내지 2.2 중량부, 또는 2.2 내지 4.5 중량부, 또는 2.2 내지 2.3 중량부, 또는 0.5 내지 1.6 중량부, 또는 1.6 내지 2.2 중량부, 또는 1.6 내지 4.5 중량부, 또는 1.6 내지 2.3 중량부이고, 상기 변성 폴리올레핀의 함량은 0.02 내지 3 중량부, 또는 0.02 내지 2.5 중량부, 0.02 내지 1 중량부, 또는 0.03 내지 2 중량부, 또는 0.1 내지 3 중량부, 또는 0.2 내지 3 중량부, 또는 0.4 내지 3 중량부, 또는 1 내지 3 중량부일 수 있다.
- [114] 상기 활물질, 도전제, 바인더, 및 변성 폴리올레핀의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우에, 바인더가 이후 혼련 공정에서 충분한 섬유화가 이루어져서 혼합물 덩어리를 형성할 수 있고, 분쇄공정을 통해 형성된 혼합 분체 성형을 통해 전극용 필름이 용이하게 제조될 수 있고, 전극용 필름의 물성을 확보할 수 있으며, 활

물질의 함량이 확보되어 용량 감소 문제가 방지되며, 충분한 전도성을 확보할 수 있다.

- [115] 한편, 경우에 따라서는, 상기 전극층에 전극의 팽창을 억제하는 성분인 충전제가 추가로 투입될 수 있으며, 상기 충전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올레핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [116] 상기 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 또한 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [117] 전술한 바와 같이, 본 발명의 전극의 전극층에는 올레핀 유래 반복단위와 카르복실산 또는 카르복실산 무수물 유래 반복단위를 포함하는 공중합체인 변성 폴리올레핀을 포함하고 있고, 이러한 변성 폴리올레핀의 카르복실산 무수물 유래 반복단위가 우수한 반응성을 가지기 때문에, 상기 변성 폴리올레핀을 포함하는 전극층은 집전체와의 접착력이 크게 개선된다. 따라서, 본 발명의 일 구현예의 전극에 사용되는 집전체는 별도의 프라이머층을 구비할 필요가 없이도 우수한 전극층과 집전체간의 접착력과 계면 저항 특성을 확보할 수 있다.
- [118] 상기 전극의 전극층의 공극률은 20 내지 50%, 또는 20 내지 45%, 또는 20 내지 40%, 또는 20 내지 35%, 또는 22 내지 30%, 또는 20 내지 28%, 또는 20 내지 26%, 또는 23.1 내지 27.4%, 또는 23.1 내지 24.8%, 23 내지 26%, 또는 24.8 내지 27.4% 일 수 있다. 이러한 공극률은 어떠한 효과에 중점을 두는지 등에 따라 조금씩 변화될 수 있다.
- [119] 다만, 상기 전극층의 공극률이 이러한 범위내일 경우, 전해액 함침성이 개선되어 수명 특성 및 출력 특성 등에서 탁월하고, 동일 용량을 발현시키기 위해 부피가 증가할 필요가 없어 부피 대비 에너지 밀도 측면에서 유리하다.
- [120] 상기 전극층의 공극률은 전극의 부피와 무게에서 집전체의 부피와 무게를 제외하여 합제 필름만의 겉보기 밀도를 측정하고, 각 구성성분의 실제 밀도와 조성을 기준으로 계산한 실제 밀도를 이용하여 하기와 같은 관계식에 의해 구할 수 있다.
- [121]
$$\text{공극률(\%)} = \{1 - (\text{겉보기 밀도}/\text{실제 밀도})\} \times 100$$
- [122] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 전극층 중 바인더의 결정화도는 10% 이하일 수 있다.
- [123] 본 발명에 있어서, 상기 결정화도(X_c)는 시차주사열량계(differential scanning calorimetry, DSC)를 통해 측정할 수 있으며, 결정화시 가장 높은 엔탈피를 보이는 시점에서의 온도 (peak 온도)를 기준으로 한다. 구체적으로 상기 결정화도는

DSC에서 실측된 용융 엔탈피(ΔH_m) 값을 이론상 완전 결정(결정화도 100%)의 용융 엔탈피(ΔH_m^0)(평균 용해열)의 값으로 나누어 %로 표시하는 것으로서 아래 관계식 1에 의해서 계산될 수 있다. 여기에서 이론적인 완전 결정의 용융 엔탈피 값은 알려진 고분자에 있어서는 폴리머 핸드북(polymer handbook)에서 찾아 사용할 수 있으며, 알려지지 않은 물질이나 새로 합성된 물질은 2점 이상의 결정화도를 연장시켜서 구하는 외삽법에 의해 계산할 수 있다.

[124]

[125] [관계식 1]

[126] $X_c(\%) = (\Delta H_m / \Delta H_m^0) \times 100$

[127] 상기 전극층은 건식 전극용 필름으로부터 유래될 수 있다. 상기 건식 전극용 필름이라 함은 종래 전극 제조시에 활물질, 도전재, 바인더를 물 또는 유기용매와 같은 분산매에 용해 및/또는 분산하여 얻어진 슬러리를 집전체 상에 도포 후 건조하는 방식으로 제조되는 습식 전극 제조 방식과 달리, 분산매를 사용하지 않는 건식 제조방법으로 제조되는 것을 말한다. 이렇게 제조된 전극용 필름은 이후 집전체 상에 라미네이션 되어 최종적으로 전극으로 제조된다. 상기 전극용 필름 및 전극의 구체적인 제조 방법은 이하 후술한다.

[128] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[129] 활물질, 도전재, 바인더, 및 변성 폴리올레핀을 포함하는 혼합물을 제조하는 단계;

[130] 상기 혼합물을 70°C 내지 200°C의 범위, 상압 이상의 압력 하에서 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조하는 단계;

[131] 상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 혼합 분체를 얻는 단계;

[132] 상기 전극용 혼합 분체를 복수의 롤 사이에 투입해 캘린더링 가공하여, 전극용 필름을 형성하는 단계; 및

[133] 상기 전극용 필름을 금속 집전체 상에 라미네이션하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 본 발명의 일 구현에 따른 전극의 제조방법이 제공된다.

[134]

[135] 이하 본 발명의 일 구현예에 따른 전극의 제조 방법을 더욱 상세하게 설명한다.

[136] 먼저 활물질, 도전재, 바인더, 및 변성 폴리올레핀을 포함하는 혼합물을 제조한다.

[137] 이때, 상기 혼합물을 제조하기 위한 혼합은 상기 활물질, 도전재, 바인더, 및 변성 폴리올레핀이 균일하게 분포할 수 있도록 수행되는 것이며, 파우더 형태로 혼합되므로, 이들의 단순한 혼합을 가능하게 하는 것이라면 한정되지 아니하고, 다양한 방법에 의해 혼합될 수 있다. 다만, 본 발명의 전극은 분산매를 사용하지 않는 건식 제조방법으로 제조되므로, 상기 혼합은 건식 혼합으로 수행될 수 있고, 블렌더와 같은 기기에 상기 물질들을 투입하여 수행될 수 있다.

- [138] 또한, 상기 혼합은, 균일성을 확보하기 위해 혼합기에서 5,000rpm 내지 20,000rpm으로 30초 내지 2분, 상세하게는 10,000rpm 내지 15,000rpm으로 30초 내지 1분동안 혼합하여 제조될 수 있다.
- [139] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 혼합물을 제조하는 혼합단계에서 슈퍼믹서 등을 사용할 수 있고, 구체적으로 1,000 내지 2,000rpm으로 2 내지 10분 동안 슈퍼믹서에서 혼합하는 방식이 적용될 수 있다.
- [140] 상기 바인더는 상기 혼합 분체를 제조하는 단계에 의해서 미세섬유화가 가능하다. 상기 미세섬유화는 고분자 중합체를 세화 분할하는 처리를 말하며, 예를 들어 기계적인 전단력 등을 사용하여 수행될 수 있다. 이러한 바인더의 구체적인 예로는 전술한 바와 같다.
- [141] 다음으로, 상기 혼합물을 70°C 내지 200°C의 범위, 상압 이상의 압력 하에서 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조한다.
- [142] 종래에 알려진 기술에서는 바인더를 섬유화시키기 위해 젯-밀에서와 같은 고전단 믹싱이 수행되었는데, 상기 믹싱에 의해 활물질이 미분화되고, 형성된 섬유가 절단될 수 있는 문제 등이 발생하는 바, 본 발명에서는 고전단 믹싱이 아닌 저전단 혼련의 방법으로 상기 문제를 해소하였다.
- [143] 상기 혼련은 특정한 방법으로 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 혼련은 예를 들어, 니더(kneader)와 같은 반죽기를 통해 수행될 수 있다.
- [144] 이러한 혼련은 상기 바인더가 섬유화되면서 상기 활물질, 도전제, 및 변성 폴리올레핀 등을 결합 또는 연결함으로써, 고흡분 100%의 혼합물 덩어리를 형성하는 단계이다. 또한, 이러한 혼련 단계에서 변성 폴리올레핀의 용점 이상으로 온도를 올려주어야, 변성 올레핀이 용융하여 혼련 대상물의 분산성이 개선될 수 있다.
- [145] 구체적으로, 상기 혼련은 10rpm 내지 100rpm의 속도로 제어될 수 있다. 예를 들어 상기 혼련은 상기 범위 내에서 20rpm 이상 또는 70rpm이하의 속도로 제어될 수 있다. 상기 혼련은 1분 내지 30분 동안 수행될 수 있다.
- [146] 예를 들어 상기 범위 내에서 20rpm 내지 50rpm의 속도로 3분 내지 30분동안 수행될 수 있다. 한편, 상기 혼련은 전단율이 10/s 내지 500/s의 범위로 제어될 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서 상기 혼련은 1분 내지 30분동안 수행될 수 있으며 전단율은 30/s 내지 100/s의 범위로 제어될 수 있다.
- [147] 또한, 이러한 혼련 단계는, 고온 및 상압 이상의 압력 조건에서 수행될 수 있고, 더욱 상세하게는, 상압보다 높은 압력 조건에서 수행될 수 있다.
- [148] 더욱 구체적으로, 상기 혼련은 상기 혼합물을 70°C 내지 200°C의 범위, 상세하게는, 90°C 내지 180°C에서 수행될 수 있다.
- [149] 상기 온도 범위를 벗어나, 낮은 온도에서 수행하는 경우, 혼련 시 바인더의 섬유화 및 혼련에 의한 덩어리화가 잘 이루어지지 않아, 캘린더링 시 필름화가 용이하게 이루어지지 않고, 너무 높은 온도에서 수행하는 경우에는, 바인더의 섬유화

가 급격히 일어나고 이후 과한 전단력에 의해 이미 형성된 섬유가 절단될 수 있는 문제가 있는 바, 바람직하지 않다.

[150] 또한, 상압 이상, 또는 1 atm(기압) 내지 60 atm의 압력 하, 또는 1 atm 내지 30 atm의 압력 하, 또는 1 atm 내지 10 atm의 압력 하, 또는 1 atm 내지 8 atm의 압력 하, 또는 1.1 atm 내지 7 atm의 압력 하, 또는 1.1 atm 내지 6 atm의 압력 하에서 수행될 수 있다.

[151] 상기 압력 범위를 만족하는 경우에, 과한 전단력과 압력이 가해져 형성된 섬유가 절단되거나 혼합물 덩어리의 밀도가 너무 높아질 수 있는 문제가 방지될 수 있다. 즉, 본 발명에 따르면, 고전단 믹싱 대신 고온 및 상압 이상의 압력 조건에서의 저전단 믹싱 공정을 수행할 때, 본 발명이 의도한 효과를 달성할 수 있다.

[152] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 변성 폴리올레핀의 분산성 향상을 위하여 활물질 일부 또는 도전재 일부와 변성 폴리올레핀을 미리 혼합 및 혼련하고, 이렇게 미리 혼합 및 혼련된 결과물을 다시 나머지 전극 재료들과 혼합하고, 혼련하는 방식을 진행할 수도 있다.

[153] 다음으로, 상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 혼합 분체를 얻는다.

[154] 구체적으로, 상기 혼련을 통해 제조된 혼합물 덩어리를 바로 캘린더화할 수도 있으나, 이 경우, 혼합물 덩어리를 눌러 얇은 필름 형태로 제조해야 할 수 있고, 이에 따라, 균일한 필름을 얻을 수 없는 문제가 발생할 수 있는 바, 본 발명에 따르면, 상기 제조된 혼합물 덩어리는 상기 분쇄 단계를 거친다. 즉, 분쇄하여 얻게 되는 전극용 혼합 분체가 너무 크거나 뭉쳐있을 경우 캘린더링 공정에서 브릿지가 형성되어 핀홀과 같이 필름 외관 불량 발생하거나, 불균일한 표면 특성을 가지는 필름이 발생할 수 있으므로, 분쇄하여 균일한 크기를 가지는 전극용 혼합 분체를 수득하여 캘린더링을 진행하게 된다.

[155] 이때, 상기 분쇄 단계는 한정되지 아니하나 블렌더 또는 그라인더 등과 같은 기기로 수행될 수 있고, 상기 분쇄 단계는 구체적으로, 5,000rpm 내지 20,000rpm의 속도로 30 초 내지 10분, 상세하게는 10,000rpm 내지 18,000rpm의 속도로 30초 내지 2분 동안 수행될 수 있다.

[156] 상기 분쇄 속도 및 시간을 만족하는 경우에, 충분한 분쇄가 이루어져 필름화하기에 적절한 크기의 분체를 형성할 수 있고, 혼합물 덩어리에서 미분이 많이 발생하는 문제를 방지할 수 있다. 필요한 경우 일정 크기보다 초과되는 경우나 일정 크기 미만의 분체를 거르기 위한 분급 공정을 거칠 수 있다.

[157] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 분쇄 단계에서는 커터 밀, 파인 밀 등을 사용할 수 있다. 이때, 커터 밀은 400 내지 500 rpm 조건으로 수 초 동안 진행하여, 혼련하여 제조된 혼합물 덩어리를 수 mm 수준으로 조분쇄를 위하여 사용할 수 있다. 또한, 파인 밀은 조분쇄된 파우더를 일정한 수준 이하의 크기로 균일하게 분쇄하기 위하여 사용될 수 있으며, 3,000 내지 8,000 rpm 조건에서 사용될 수 있다.

- [158] 다음으로, 상기 전극용 혼합 분체를 복수의 롤 사이에 투입해 캘린더링 가공하여, 전극용 필름을 형성한다.
- [159] 도 1a 및 도 1b를 참조하면, 전극용 필름을 형성하는 공정(100)은 복수의 롤(110)들이 이격되어 배치되어 있고, 이웃한 롤(100) 사이에 앞선 단계에서 수득된 전극용 혼합 분체(120)를 투입하고 롤(100)들을 마주 보는 방향으로 회전시킴으로써 혼합 분체(120)들이 압연되어 분체 쉬팅 단계를 거쳐 쉬트 내지 필름 형태로 성형되며, 이후 복수회의 캘린더링을 통해 최종적으로 목표로 하는 두께를 가지는 전극용 필름으로 얻어질 수 있다.
- [160] 본 발명의 일 구현예에 따르면 전극용 필름을 형성하는 공정에서 복수의 롤들의 간격은 제조하는 전극용 필름의 규격이나 물성등을 고려하여 적절하게 제어될 수 있다. 예를 들어, 도 1a와 비교하여 도 1b에서는 두번째와 세번째 롤 사이의 간격과 네번째와 다섯번째 롤 사이의 간격이 더 크게 제어될 수 있다.
- [161] 구체적으로, 이러한 캘린더링은, 상기 전극용 혼합 분체를 필름 형태로 가공하는 것으로, 예를 들어, 50 μm 내지 300 μm 의 평균 두께를 가지도록 필름 형태로 제조하는 단계일 수 있다.
- [162] 이때, 상기 캘린더링은, 예를 들어, 대면하여 존재하는 롤에 의해 수행될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 캘린더링은 1회 이상 반복적으로 수행될 수 있고, 예를 들어 1회 내지 5회, 또는 3회 내지 4회, 또는 4회 반복하여 수행될 수 있다.
- [163] 이때, 롤 온도는 50°C 내지 200°C일 수 있다.
- [164] 상기 롤의 회전 속도비는 롤의 크기, 캘린더링 횟수, 전극용 필름의 두께에 따라 적절하게 제어될 수 있으며, 예를 들어 1 내지 10배, 또는 1 내지 8배, 또는 1 내지 7배, 또는 1.2 내지 5배의 범위로 제어될 수 있다.
- [165] 또한, 대면하는 롤의 간격은 얻고자 하는 필름의 두께 및 밀도에 따라 가변적으로 조절할 수 있다.
- [166] 이와 같은 캘린더링 단계까지 진행하면 전극 합제의 역할을 수행하는 건식 전극용 필름이 제조될 수 있다. 이러한 건식 전극용 필름은 종래에서는 프리 스탠딩(free standing) 필름이라 명명하기도 한다.
- [167] 이와 같이 제조되는, 전극용 필름은 용매를 포함하지 않는 바, 유동성이 거의 없어 취급이 용이하고 소망하는 형태로 가공하여 다양한 형태의 전극 제조에 이용될 수 있다. 뿐만 아니라, 본 발명의 전극용 필름을 전극 제조에 이용한다면, 용매 제거를 위한 건조 공정이 생략될 수 있으므로, 전극의 제조 공정성을 크게 개선할 수 있을 뿐 아니라, 기존의 건식 전극의 제조에 문제가 되었던 활물질의 깨짐 현상이나 섬유화된 함유 바인더의 끊김 등의 문제를 해소할 수 있다.
- [168] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 전극용 필름은 공극율이 20% 내지 50%일 수 있으며 상기 범위 내에서 바람직하게는 상기 범위 내에서 40% 이하 또는 30% 이하의 값으로 제어될 수 있다. 상기 공극율이 이러한 범위를 만족하는 경우, 전해액 함침이 용이해 수명 특성, 출력 특성이 개선될 수 있고, 동일 용량을 발현시키기 위

한 부피가 증가하지 않아도 되어 부피 대비 에너지 밀도가 개선될 수 있다. 본 발명의 일 구현예에 있어서, 상기 공극율은 건식 전극용 필름의 겉보기 밀도를 측정하고, 각 구성 성분의 실제 밀도와 조성을 기준으로 계산한 실제 밀도를 이용하여 하기 식에 의해 구할 수 있다.

[169]
$$\text{공극율}(\%) = \{1 - (\text{겉보기 밀도}/\text{실제 밀도})\} \times 100$$

[170]

[171] 다음으로 상기 전극용 필름을 금속 집전체 상에 라미네이션한다.

[172] 상기 라미네이션 단계는, 앞선 단계에서 얻어진 전극용 필름을 집전체 상에 소정의 두께로 압연 및 부착시키는 단계일 수 있다. 상기 라미네이션 역시 라미네이션 롤에 의해 수행될 수 있고, 이때, 라미네이션 롤은 25 내지 250°C의 온도로 유지될 수 있다.

[173] 전술한 바와 같이, 본 발명의 전극의 전극층에는 올레핀 유래 반복단위와 카르복실산 또는 카르복실산 무수물 유래 반복단위를 포함하는 공중합체인 변성 폴리올레핀을 포함하고 있고, 이러한 변성 폴리올레핀의 카르복실산 무수물 유래 반복단위가 우수한 반응성을 가지기 때문에, 상기 변성 폴리올레핀을 포함하는 전극층은 집전체와의 접착력이 크게 개선될 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 구현예의 전극에 사용되는 집전체는 별도의 프라이머층을 구비할 필요가 없이 적용될 수 있다.

[174]

[175] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전극용 필름의 압축비는 30 내지 50%, 또는 35 내지 50%, 또는 40 내지 50%일 수 있다.

[176] 상기 전극용 필름의 압축비는 라미네이션 순간에 전극용 필름이 압축되는 두께의 비율로 정의될 수 있고, 하기 식 1로 나타낼 수 있다.

[177] [식 1]

[178]
$$\text{압축비}(\%) = T_p/T_1 \times 100$$

[179] 식 1에서,

[180] T_p 는 라미네이션 단계에서, 전극용 필름의 가압 두께를 의미하며,

[181] T_1 는 라미네이션 단계 전의 전극용 필름의 두께를 의미한다.

[182] 본 발명에서는 라미네이션 단계에서 압축비를 특정 범위를 만족하도록 조절함으로써, 전극용 필름의 적절한 밀도 및 공극율과 전극용 필름과 집전체 간의 우수한 접착력을 제공할 수 있다.

[183] 상기 전극용 필름의 압축비가 30 내지 50%의 범위를 만족하는 경우, 전극용 필름에 인가되는 압력이 충분하여 전극용 필름과 집전체 간의 접착력이 개선되고, 라미네이션 공정 이후 상기 전극용 필름이 집전체로부터 박리되는 문제가 방지될 수 있고, 전극용 필름의 밀도가 필요 이상으로 증가하여 목표로 하는 공극률 대비 낮은 공극률을 보이거나 집전체가 손상되는 문제가 해소될 수 있다.

[184] 본 발명의 일 구현예에서, 상기 집전체의 양면에 전극용 필름을 라미네이션하는 경우, 상기 식 1의 압축비(%)는 하기 식 2를 의미할 수 있다.

[185] [식 2]

$$[186] \quad 30 \leq (T_1 + 0.5T_c - 0.5T_{\text{gap}})/T_1 \times 100 \leq 50$$

[187] 식 2에서, T_1 은 라미네이션 단계 전, 전극용 필름의 두께를 의미하며, T_c 은 집전체의 두께를 의미하고, T_{gap} 은 제1 및 제2 압연롤의 간격을 의미한다.

[188]

[189] 또한, 라미네이션 단계를 수행한 전극용 필름의 압연율은 20% 이하, 또는 18% 이하, 또는 15% 이하, 또는 5% 내지 15%, 또는 6% 내지 15%, 또는 7% 내지 15%, 또는 9% 내지 13% 범위일 수 있다.

[190] 여기서, 압연율은 라미네이션 단계 전의 전극용 필름의 두께 대비 라미네이션 단계 후의 전극용 필름의 두께 비율로 정의될 수 있으며, 하기 식 3으로 나타낼 수 있다.

[191] [식 3]

$$[192] \quad \text{압연율}(\%) = (T_1 - T_2)/T_1 \times 100$$

[193] 상기 식 3에서,

[194] T_1 은 라미네이션 단계 전의 전극용 필름의 두께를 의미하고,

[195] T_2 는 라미네이션 단계 후의 전극용 필름의 두께를 나타낸다.

[196] 상기 압연율이 상술한 범위를 만족하는 경우, 전극용 필름의 적절한 밀도 및 공극율과 전극용 필름과 집전체 간의 접착력을 구현할 수 있다.

[197]

[198] 상기 전극용 필름의 집전체와의 라미네이션 전후의 겉보기 밀도 증가율은 하기 식 4로 나타낼 수 있다:

[199] [식 4]

$$[200] \quad \text{겉보기 밀도 증가율}(\%) = (D_2 - D_1)/D_1 \times 100$$

[201] D_1 은 라미네이션 단계 전의 전극용 필름의 겉보기 밀도(g/cm^3)를 나타내며,

[202] D_2 는 라미네이션 단계 후의 전극용 필름의 겉보기 밀도(g/cm^3)를 나타낸다.

[203] 상기 전극용 필름의 집전체와의 라미네이션 전후의 겉보기 밀도 증가율은 5 내지 30%, 또는 7 내지 25%, 또는 10 내지 20%일 수 있다.

[204] 상기 전극용 필름의 겉보기 밀도를 나타내는 D_1 및 D_2 는 활물질의 종류에 따라 다양하게 변경될 수 있고, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 활물질이 리튬 니켈-망간-코발트 산화물 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)_{1-x}\text{O}_2$ ($x = 0 \sim 0.03$, $a = 0.3 \sim 0.95$, $b = 0.01 \sim 0.35$, $c = 0.01 \sim 0.5$, $a+b+c=1$); 또는 리튬 니켈-망간-코발트 산화물에 일부가 알루미늄으로 치환된 산화물(리튬 니켈-망간-코발트-알루미늄 산화물) $\text{Li}_a[\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{Al}_e]_{1-f}\text{M}'_f\text{O}_2$ (상기 M' 은 Zr, B, W, Mg, Ce, Hf, Ta, La, Ti, Sr, Ba, F, P 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, $0.8 \leq a \leq 1.2$, $0.5 \leq b \leq 0.99$, $0 < c < 0.5$, $0 < d < 0.5$, $0.01 \leq e \leq 0.1$, $0 \leq f \leq 0.1$ 임) 등 인 경우에, 상기 D_1 및 D_2 는 2.75 g/cm^3 내지 3.75 g/cm^3 범위일 수 있다.

- [205] 한편, 전극용 필름의 겉보기 밀도 증가율이 상기 범위를 만족하는 경우, 전극용 필름과 집전체 간의 접착력이 개선될 수 있으며, 공극률이 목표 범위를 벗어나거나 양극활물질 또는 집전체가 손상되는 문제가 방지될 수 있다.
- [206] 전극용 필름의 집전체와의 라미네이션 전후의 겉보기 밀도는 라미네이션 전의 전극용 필름의 무게와 두께를 측정하고 라미네이션 후의 전극의 무게와 두께를 측정하고 집전체의 무게와 두께를 제한 필름의 무게와 두께를 구하여 계산할 수 있다.
- [207] 또한, 상기 건식 전극용 필름의 활물질 로딩량은 3mAh/cm^2 내지 15mAh/cm^2 일 수 있고, 상세하게는 4mAh/cm^2 내지 10mAh/cm^2 일 수 있다.
- [208] 여기서, 상기 활물질의 로딩량은, 하기 식 5로 계산한 값이다.
- [209] [식 5]
- [210] 활물질의 로딩량(mAh/cm^2) = 활물질의 용량(mAh/g) x 건식 전극용 필름 내 활물질의 무게 함량비($\text{wt}\%$) x 건식 전극용 필름의 단위 면적당 무게(g/cm^2)
- [211]
- [212] 또한, 상기 전극용 필름과 집전체 간의 계면저항(전해액 침지 전 저항, 초기 저항)은 $1\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하, 또는 $0.8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하, 또는 $0.7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하, 또는 $0.5\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하, 또는 $0.29\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하, 또는 0.20 내지 $1\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 또는 0.20 내지 $0.29\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 일 수 있다.
- [213] 여기서, 상기 계면저항은 MP(Multi Probe) 저항 측정방법을 이용하여 전극에 $100\ \mu\text{A}$ 의 전류를 인가하고 복수개의 탐침 사이에서 측정되는 전위차로 건식 전극용 필름과 집전체 층 간의 저항 값을 측정하여 계산될 수 있다. 상기 계면저항의 범위를 만족하는 경우, 이후 제조되는 이차전지의 전지 성능을 개선시킬 수 있다.
- [214] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전극의 전해액 침지 후 전극용 필름과 집전체 간의 계면저항은 $1.0\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하, 또는 $0.8\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하, 또는 $0.7\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 이하, 또는 0.3 내지 $1.0\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 또는 0.32 내지 $1.0\ \Omega\cdot\text{cm}^2$, 또는 0.32 내지 $0.69\ \Omega\cdot\text{cm}^2$ 일 수 있다.
- [215] 이때 전해액 침지 후 전극용 필름과 집전체 간의 계면저항은 에틸렌 카보네이트, 디메틸렌카보네이트, 및 디에틸 카보네이트가 1:2:1(부피비)로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1M로 녹아 있는 액체 전해액을 준비하고, 전극을 1주일 동안 침지시킨 후 꺼내서, MP(Multi Probe) 저항 측정방법을 이용하여 $100\ \mu\text{A}$ 의 전류를 인가하고 복수개의 탐침 사이에서 측정되는 전위차로 건식 전극용 필름과 집전체 층 간의 저항 값을 측정하여 계산할 수 있다.
- [216] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전극의 접착력(초기 접착력, 전해액 침지 전 접착력)은 $38\ \text{gf/2cm}$ 이상, 또는 $50\ \text{gf/2cm}$ 이상, 또는 $50\ \text{gf/2cm}$ 내지 $500\ \text{gf/2cm}$, 또는 $150\ \text{gf/2cm}$ 내지 $250\ \text{gf/2cm}$, 또는 $162\ \text{gf/2cm}$ 내지 $212\ \text{gf/2cm}$ 일 수 있다.

- [217] 이때, 상기 전극의 접착력은 슬라이드 글라스에 양면 테이프를 붙이고 그 위에 전극을 소정 크기(예를 들어 20 mm X 100 mm)로 타발한 전극 샘플을 올려 2kg 롤러로 10회 왕복하여 접착시킨 후, 간격(gap) 5mm, 속도 5mpm의 라미네이트기를 이용하여 기포제거 후, UTM(TA社) 기기를 이용하여 100 mm/min으로 당겨 슬라이드 글라스로부터 박리되는 힘으로 접착력을 측정할 수 있다. 이때, 슬라이드 글라스와 전극의 측정각도는 90°일 수 있다.
- [218] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 전극의 전해액 침지 후 접착력은 38 gf/2cm 이상, 또는 50 gf/2cm 이상, 또는 150 gf/2cm 이상, 또는 50 gf/2cm 내지 500 gf/2cm, 또는 150 gf/2cm 내지 300 gf/2cm, 또는 170 gf/2cm 내지 250 gf/2cm, 또는 174 gf/2cm 내지 233 gf/2cm일 수 있다.
- [219] 이때, 상기 전극의 전해액 침지 후 접착력은 에틸렌 카보네이트, 디메틸렌카보네이트, 및 디에틸 카보네이트가 1:2:1(부피비)로 혼합된 용매에 LiPF₆가 1M로 녹아 있는 액체 전해액을 준비하고, 전극을 1주일 동안 침지시킨 후 꺼내서 DMC 용액으로 세척 후 건조하여, 소정 크기(예를 들어 20 mm X 100) mm로 타발한 양극 샘플을 올려 2 kg 롤러로 10회 왕복하여 접착시킨 후, 간격(gap) 5mm, 속도 5mpm의 라미네이트기를 이용하여 기포제거 후, UTM(TA社) 기기를 이용하여 100mm/min으로 당겨 슬라이드 글라스로부터 박리되는 힘으로 접착력을 측정할 수 있다. 이때, 슬라이드 글라스와 전극의 측정각도는 90°일 수 있다.
- [220] 상기 전극의 전해액 침지 후 접착력이 이러한 범위를 만족하는 경우에, 전극이 전해액에 침지된 이후에도 전극층의 외관에 들뜸이 발생하지 않아서 전극층의 탈리 현상이나 기포 발생이 없어서, 전해액 침지 이후에도 접착력이 유지될 수 있다.
- [221] 도 2는 본 발명의 일 구현예에 따라서 집전체의 양면에 전극용 필름을 라미네이션하는 단계의 모식도이다. 즉, 상기 라미네이션 단계(200)는, 앞선 단계에서 얻어진 전극용 필름(230)을 한 쌍의 라미네이션 롤(210)을 이용하여 집전체(220) 상에 소정의 두께로 압연, 부착시켜서, 최종적으로 전극(240)을 얻을 수 있다.
- [222] 본 발명의 또 하나의 일 구현예에 따르면, 상기 전극의 제조방법으로 제조된 전극이 제공된다. 또한, 상기 전극을 포함하는 이차전지로서, 상기 전극은 양극이며, 상기 양극, 음극, 및 분리막을 포함하는 전극조립체가 리튬 함유 비수계 전해질과 함께 전지케이스(원통형 케이스, 각형 케이스, 파우치 등)에 내장되어 있는 이차전지, 및 이를 단위전지로서 포함하는 에너지 저장장치를 제공한다.
- [223]
- [224] 이때, 상기 이차전지 및 에너지 저장장치의 구체적인 구조 등은 종래에 알려진 바와 같으므로, 본 명세서에는 설명을 생략한다.
- [225] 한편, 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전극의 제조장치로서, 활물질, 도전제, 바인더, 및 변성 폴리올레핀을 포함하는 합제 원료 물질들을 혼합하는 블렌더; 상기 혼합물을 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조하는 니더(kneader); 상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 혼합 분체를 형성하는 분쇄기; 상기 전극용 혼합 분체

를 건식 전극용 필름으로 형성하는 캘린더(calender); 및 상기 건식 전극용 필름을 집전체의 적어도 일면에 위치시키고 라미네이션하는 라미네이션 롤을 포함하는 건식 전극 제조장치가 제공된다.

- [226] 상기 블렌더는 원료 물질들을 혼합하는 혼합기로서, 상기에서 설명한 바와 같이 5000rpm 내지 20000rpm의 속도로 합제 원료 물질들을 혼합할 수 있다. 상기 혼합기로는 슈퍼믹서 등을 사용할 수 있다.
- [227] 상기 니더는 본 발명에서 바인더의 섬유화 및 합제 원료 물질들의 분산 장치로서, 니더에서의 혼련을 통해 혼합물이 혼합물 덩어리로 수득될 수 있다. 이때, 본 발명에 따른 결과를 수득하기 위한 니더는 70°C 내지 200°C, 또는 90°C 내지 180°C의 온도 범위와, 상압 이상, 또는 1 atm(기압) 내지 60 atm의 압력 하, 또는 1 atm 내지 30 atm의 압력 하, 또는 1 atm 내지 10 atm의 압력 하, 또는 1 atm 내지 8 atm의 압력 하, 또는 1.1 atm 내지 7 atm의 압력 하, 또는 1.1 atm 내지 6 atm의 압력 하에서 수행될 수 있다.
- [228] 상기 분쇄기는, 이러한 혼합물 덩어리를 분쇄시켜, 전극용 혼합 분체를 형성하는 장치로서, 이 역시 블렌더를 사용할 수 있으며, 또는 그라인더 등을 사용할 수 있고, 상기 그라인더로는 커터 밀, 파인 밀 등이 있다.
- [229] 상기 캘린더는, 상기 전극용 혼합 분체를 필름 형태로 성형하는 장치로서, 예를 들어, 대면하는 한 쌍의 롤러일 수 있고, 이들의 간격으로부터 필름의 두께를 조절할 수 있다.
- [230] 상기 라미네이션 롤은, 상기 캘린더에 의해 성형되는 건식 전극용 필름을 집전체의 적어도 일면에 부착, 압연시키는 역할을 수행한다.
- [231] 이러한 캘린더와 라미네이션 롤에 의해 본 발명에 따른 건식 전극용 필름의 공극율이 결정될 수 있다.
- [232] 즉, 본 발명에 따른 건식 전극의 제조장치는, 니더와 분쇄기를 포함하는 데에 특징이 있다.
- [233] 상기 블렌더, 니더, 캘린더, 라미네이션 롤의 구체적인 구조 등은 종래 알려져 있는 바, 본 명세서에서는 구체적인 설명을 생략한다.
- [234]
- [235] 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 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [236]
- [237] 실시예 1
- [238] 양극활물질로 리튬 니켈코발트망간알루미늄 옥사이드(NCMA, $\text{Li}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.04}]\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$) 96.6g, 도전제로 카본블랙 1g, 바인더로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 2g, 변성 폴리올레핀으로 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리

에틸렌계 공중합체 (우성 케미칼, SP1750) (Tm 128°C, Melt Index 3g/10min(190°C, 2.16kg 조건에서 측정)) 0.4g을 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 1분 동안 믹싱하여 혼합물을 제조하고, 그 결과물을 니더에 투입하였다.

[239] 니더의 온도를 150°C로 안정화시키고, 상기 혼합물을 가압식 니더에 넣어 약 1.1 기압(atm) 하에서 40rpm의 속도로 5분 동안 작동하여 혼합물 덩어리를 수득하였다. 상기 혼합물 덩어리를 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 30초 동안 분쇄하고 1mm 크기의 기공을 가진 시브로 분급하여 전극용 혼합 분체를 수득하였다. 이후, 제조된 전극용 혼합 분체를 랩 캘린더(롤직경: 160mm, 롤 온도: 100°C)에 투입하여 필름을 제조하고, 이후 2회 반복하여 캘린더링 함으로써 최종적으로 전극용 필름을 제조하였다. 이렇게 제조된 전극용 필름 2장을 프라이머층이 코팅되어 있지 않은 알루미늄 호일(두께 19 μ m)의 양면에 각각 위치시키고 150°C로 유지되는 압축롤을 통해 라미네이션하여 전극(양극)을 제조하였다.

[240] 최종 제조된 전극의 전체 두께는 169 μ m이었고, 상기 집전체의 양면에 구비된 활물질층 중 일면에 형성된 활물질층의 두께는 75 μ m이었다.

[241]

[242] 실시예 2

[243] 양극활물질로 리튬 니켈코발트망간알루미늄 옥사이드(NCMA, Li[Ni_{0.88}Co_{0.07}Mn_{0.04}]Al_{0.01}O₂) 96.6g, 도전제로 카본블랙 1g, 바인더로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 2.3g, 변성 폴리올레핀으로 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리에틸렌계 공중합체 (우성 케미칼, SP1300) (Tm 122°C, Melt Index 2g/10min(190°C, 2.16kg 조건에서 측정)) 0.1g을 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 1분 동안 믹싱하여 혼합물을 제조하고, 그 결과물을 니더에 투입한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극용 필름 및 전극(양극)을 제조하였다.

[244] 최종 제조된 전극의 전체 두께는 171 μ m이었고, 상기 집전체의 양면에 구비된 활물질층 중 일면에 형성된 활물질층의 두께는 76 μ m이었다.

[245]

[246] 실시예 3

[247] 양극활물질로 리튬 니켈코발트망간알루미늄 옥사이드(NCMA, Li[Ni_{0.88}Co_{0.07}Mn_{0.04}]Al_{0.01}O₂) 96.6g, 도전제로 카본블랙 1g, 바인더로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 2.2g, 변성 폴리올레핀으로 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리프로필렌계 공중합체 (우성 케미칼, SP3789) (Tm 165°C, Melt Index (3g/10min(230°C, 2.16kg 조건에서 측정)) 0.2g을 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 1분 동안 믹싱하여 혼합물을 제조하고, 그 결과물을 170°C 니더에 투입 및 압연 롤 170°C로 유지한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극용 필름 및 전극(양극)을 제조하였다.

[248]

- [249] 최종 제조된 전극의 전체 두께는 $173\mu\text{m}$ 이었고, 상기 집전체의 양면에 구비된 활물질층 중 일면에 형성된 활물질층의 두께는 $77\mu\text{m}$ 이었다.
- [250]
- [251] 실시예 4
- [252] 양극활물질로 리튬 니켈코발트망간알루미늄 옥사이드(NCMA , $\text{Li}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.04}]\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$) 96.0g, 도전제로 카본블랙 1g, 바인더로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 1.6g, 변성 폴리올레핀으로 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리에틸렌계 공중합체 (우성 케미칼, SP1300) (T_m 122°C, Melt Index 2g/10min(190°C, 2.16kg 조건에서 측정)) 1.0g을 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 1분 동안 믹싱하여 혼합물을 제조하고, 그 결과물을 니더에 투입한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극용 필름 및 전극(양극)을 제조하였다.
- [253] 최종 제조된 전극의 전체 두께는 $179\mu\text{m}$ 이었고, 상기 집전체의 양면에 구비된 활물질층 중 일면에 형성된 활물질층의 두께는 $80\mu\text{m}$ 이었다.
- [254]
- [255] 비교예 1
- [256] 양극활물질로 리튬 니켈코발트망간알루미늄 옥사이드(NCMA , $\text{Li}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.04}]\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$) 96.6g, 도전제로 카본블랙 1g, 바인더로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 2.4g을 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 1분 동안 믹싱하여 혼합물을 제조하고, 그 결과물을 니더에 투입한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극용 필름 및 전극(양극)을 제조하였다.
- [257] 최종 제조된 전극의 전체 두께는 $171\mu\text{m}$ 이었고, 상기 집전체의 양면에 구비된 활물질층 중 일면에 형성된 활물질층의 두께는 $76\mu\text{m}$ 이었다.
- [258]
- [259] 비교예 2
- [260] 양극활물질로 리튬 니켈코발트망간알루미늄 옥사이드(NCMA , $\text{Li}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.04}]\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$) 96.6g, 도전제로 카본블랙 1g, 바인더로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 2g, 폴리에틸렌 0.4g을 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 1분 동안 믹싱하여 혼합물을 제조하고, 그 결과물을 니더에 투입한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극용 필름 및 전극(양극)을 제조하였다.
- [261] 최종 제조된 전극의 전체 두께는 $169\mu\text{m}$ 이었고, 상기 집전체의 양면에 구비된 활물질층 중 일면에 형성된 활물질층의 두께는 $75\mu\text{m}$ 이었다.
- [262]
- [263] 비교예 3
- [264] 양극활물질로 리튬 니켈코발트망간알루미늄 옥사이드(NCMA , $\text{Li}[\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.04}]\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$) 96.6g, 도전제로 카본블랙 1g, 바인더로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 2.36g, 변성 폴리올레핀으로 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리에틸렌계 공중합체 (우성 케미칼, SP1300) (T_m 122°C, Melt Index

2g/10min(190°C, 2.16kg 조건에서 측정)) 0.04g을 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 1분 동안 믹싱하여 혼합물을 제조, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극 제조하였다.

[265] 최종 제조된 전극의 전체 두께는 173 μ m이었고, 상기 집전체의 양면에 구비된 활물질층 중 일면에 형성된 활물질층의 두께는 77 μ m이었다.

[266]

[267] 비교예 4

[268] 양극활물질로 리튬 니켈코발트망간알루미늄 옥사이드(NCMA, Li[Ni_{0.88}Co_{0.07}Mn_{0.04}]Al_{0.01}O₂) 96.0g, 도전제로 카본블랙 1g, 바인더로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 1.5g, 변성 폴리올레핀으로 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리에틸렌계 공중합체 (우성 케미칼, SP1300) (Tm 122°C, Melt Index 2g/10min(190°C, 2.16kg 조건에서 측정)) 1.5g을 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 1분 동안 믹싱하여 혼합물을 제조하고, 그 결과물을 니더에 투입한 점을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전극용 필름을 제조하려고 시도했으나, 전극용 필름이 쉽게 부서져 온전한 필름을 취할 수 없었다.

[269]

[270] 비교예 5

[271] 양극활물질로 리튬 니켈코발트망간알루미늄 옥사이드(NCMA, Li[Ni_{0.88}Co_{0.07}Mn_{0.04}]Al_{0.01}O₂) 96.0g, 도전제로 카본블랙 1g, 바인더로 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 1.0g, 변성 폴리올레핀으로 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리에틸렌계 공중합체 (우성 케미칼, SP1300) (Tm 122°C, Melt Index 2g/10min(190°C, 2.16kg 조건에서 측정)) 2.0g을 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 1분 동안 믹싱하여 혼합물을 제조하고, 니더의 온도를 150°C로 안정화시키고, 상기 혼합물을 가압식 니더에 넣어 약 1.1 기압(atm) 하에서 40rpm의 속도로 5분 동안 작동하여 혼합물 덩어리를 수득하였다. 상기 혼합물 덩어리를 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 30초 동안 분쇄하고 1mm 크기의 기공을 가진 시브로 분급하여 전극용 혼합 분체를 수득하였다. 이후, 제조된 전극용 혼합 분체를 랩 캘린더(롤직경: 160mm, 롤 온도: 100°C)에 투입하여 필름을 제조하려고 시도했으나, 필름이 부서져 온전한 필름을 수득할 수 없었다.

[272]

[273] 비교예 6

[274] 양극활물질로 리튬 니켈코발트망간알루미늄 옥사이드(NCMA, Li[Ni_{0.88}Co_{0.07}Mn_{0.04}]Al_{0.01}O₂) 96.6g, 도전제로 카본블랙 1g, 바인더로 PVDF 2g, 변성 폴리올레핀으로 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리에틸렌계 공중합체 (우성 케미칼, SP1300) (Tm 122°C, Melt Index 2g/10min(190°C, 2.16kg 조건에서 측정)) 0.4g을 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 1분 동안 믹싱하여 혼합물을 제조하고, 니더의 온도를 150°C로 안정화시키고, 상기 혼합물을 가압식 니더에 넣어 약 1.1 기

압(atm) 하에서 40rpm의 속도로 5분 동안 작동하여 혼합물 덩어리를 수득하였다. 상기 혼합물 덩어리를 블렌더에 투입하고 10,000rpm에서 30초 동안 분쇄하고 1mm 크기의 기공을 가진 시브로 분급하여 전극용 혼합 분체를 수득하였다. 이후, 제조된 전극용 혼합 분체를 랩 캘린더(롤직경: 160mm, 롤 온도: 100°C)에 투입하여 필름을 제조하려고 시도하였으나, 필름이 부서져 온전한 필름을 수득할 수 없었다.

[275]

[276] 성능 평가

[277] 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 전극(양극)에 대해서 하기 평가를 진행하고, 그 결과를 표 1에 나타내었다. 비교예 4 내지 6의 경우에 전술한 바와 같이 전극용 필름 자체를 제조할 수 없었다.

[278]

[279] 접착력(초기 접착력, 전해액 침지 전 접착력) 평가

[280] 슬라이드 글라스에 양면 테이프를 붙이고 그 위에 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 전극을 20 mm X 100 mm로 타발한 전극 샘플을 올려 2kg 롤러로 10회 왕복하여 접착시킨 후, 간격(gap) 5mm, 속도 5mpm의 라미네이팅기를 이용하여 기포제거 후, UTM(TA 社) 기기를 이용하여 100 mm/min으로 당겨 슬라이드 글라스로부터 박리되는 힘으로 접착력을 측정하였다. 이때, 슬라이드 글라스와 전극의 측정각도는 90°였다.

[281]

[282] 전해액 침지 후 접착력

[283] 에틸렌 카보네이트, 디메틸렌카보네이트, 및 디에틸 카보네이트가 1:2:1(부피비)로 혼합된 용매에 LiPF₆가 1M로 녹아 있는 액체 전해액을 준비하고, 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 전극을 1주일 동안 침지시켰다. 이렇게 전해액에 침지시킨 후 꺼낸 전극을 DMC 용액으로 세척 후 건조하여, 20 mm X 100 mm로 타발한 전극 샘플을 올려 2 kg 롤러로 10회 왕복하여 접착시킨 후, 간격(gap) 5mm, 속도 5mpm의 라미네이팅기를 이용하여 기포제거 후, UTM(TA 社) 기기를 이용하여 100mm/min으로 당겨 슬라이드 글라스로부터 박리되는 힘으로 전해액 침지 후 접착력을 측정하였다. 이때, 슬라이드 글라스와 전극의 측정각도는 90°였다.

[284]

[285] 계면 저항(초기 계면 저항, 전해액 침지 전 저항)

[286] 계면저항은 MP(Multi Probe) 저항 측정방법을 이용하여 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 전극에 100 μ A의 전류를 인가하고 복수개의 탐침 사이에서 측정되는 전위차로 건식 전극용 필름과 접전체 층 간의 저항 값을 측정하여 계산하였다.

[287]

[288] 전해액 침지 후 계면 저항

[289] 에틸렌 카보네이트, 디메틸렌카보네이트, 및 디에틸 카보네이트가 1:2:1(부피 비)로 혼합된 용매에 LiPF_6 가 1M로 녹아 있는 액체 전해액을 준비하고, 실시예 1 내지 4, 및 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 전극을 1주일 동안 침지시켰다. 이렇게 전해액에 침지시킨 후 꺼낸 전극에 계면저항은 MP(Multi Probe) 저항 측정방법을 이용하여 $100 \mu\text{A}$ 의 전류를 인가하고 복수개의 탐침 사이에서 측정되는 전위차로 건식 전극용 필름과 접전체 층 간의 저항 값을 측정하여 계산하였다.

[290]

[291] [표1]

	접착력 (gf/2cm)	전해액 침지 후 접착력 (gf/2cm)	계면 저항 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	전해액 침지 후 계면 저항 ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
실시예 1	212	233	0.22	0.37
실시예 2	196	214	0.25	0.68
실시예 3	190	221	0.29	0.69
실시예 4	182	194	0.20	0.31
비교예 1	64	NG, 전극층과 집전체 간의 들뜸 현상 발생	0.27	2.81
비교예 2	58	NG, 전극층과 집전체 간의 들뜸 현상 발생	0.30	2.03
비교예 3	83	NG, 전극층과 집전체 간의 들뜸 현상 발생	0.25	2.69

[292] 표 1을 참조하면, 변성 폴리에틸렌을 포함한 실시예 1 내지 4에서 제조된 전극이 변성 폴리에틸렌을 포함하지 않거나 또는 일반 폴리에틸렌을 포함하거나, 또는 변성폴리올레핀 함량(바인더 100 중량부 기준)이 2 내지 40 중량부의 범위를 벗어나는 비교예 1 내지 3의 전극과 비교하여 접착력, 전해액 침지 후 접착력이 탁월하게 증가하였고, 계면 저항 및 전해액 침지 후 계면 저항도 매우 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

청구범위

- [청구항 1] 전극 집전체; 및
 상기 전극 집전체 상에 위치하고, 활물질, 도전재, 바인더를 포함하는 전극층;을 구비하고,
 상기 바인더가 불소계 고분자 및 변성 폴리올레핀을 포함하고,
 상기 불소계 바인더가 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)이고,
 상기 변성 폴리올레핀이 카르복실산 무수물 유래 작용기를 포함하며,
 상기 바인더 100 중량부 기준으로 상기 변성 폴리올레핀의 함량이 2 내지 40 중량부인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 바인더 100 중량부 기준으로 상기 변성 폴리올레핀의 함량이 3 내지 40 중량부인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 변성 폴리올레핀의 멜트 지수(Melt Index, MI)가 50g/10min 이하인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 변성 폴리올레핀의 용융점이 175°C 이하인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 변성 폴리올레핀이 변성 폴리에틸렌 및 변성 폴리프로필렌 중 1 종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 전극.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 올레핀이 에틸렌 및 프로필렌 중 1 종 이상을 포함하고,
 상기 카르복실산 무수물 유래 작용기가 말레산 무수물, 글루타르산 무수물, 프탈산 무수물, 트리멜리트산 무수물, 피로멜리트산 모노무수물, 피로멜리트산 디무수물, 1,8-나프탈렌디카르복실산 무수물, 2,3-나프탈렌디카르복실산 무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 모노무수물, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카르복실산 디무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 모노무수물, 2,3,6,7-나프탈렌테트라카르복실산 디무수물 또는 이들 중 2 이상을 포함하는 카르복실산 무수물로부터 유래되는 것을 특징으로 하는 전극 전극.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 변성 폴리올레핀이 변성 폴리에틸렌인 것을 특징으로 하는 전극 전극.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,

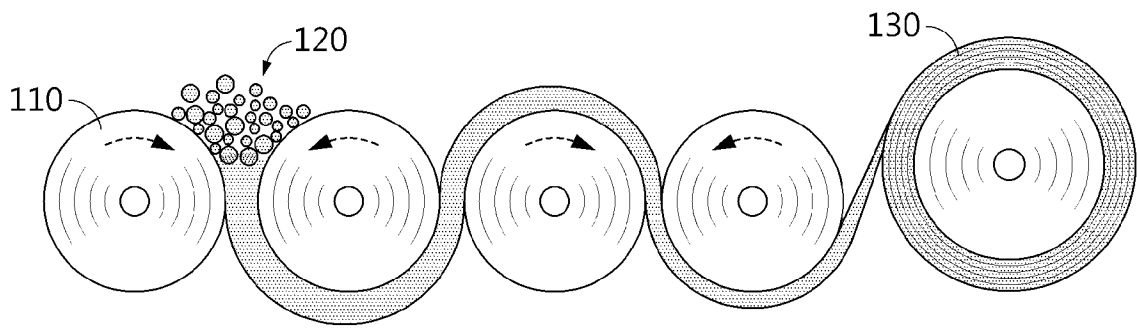
상기 변성 폴리올레핀이 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리에틸렌 및 말레산 무수물 유래 작용기를 포함하는 폴리프로필렌인 중 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 전극.

- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 변성 폴리올레핀 중 카르복실산 무수물 유래 작용기의 함량이 0.5 내지 20 몰%인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 10] 제1항에 있어서,
상기 바인더가 섬유화되어 상기 활물질 및 도전재를 결합하고 있는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 11] 제1항에 있어서,
상기 활물질은 양극활물질 또는 음극활물질인 것을 특징으로 전극.
- [청구항 12] 제1항에 있어서,
상기 활물질의 함량이 80 내지 98 중량부이고, 상기 도전제의 함량이 0.5 내지 10 중량부이고, 상기 불소계 고분자의 함량이 0.5 내지 5 중량부이고, 상기 변성 폴리올레핀의 함량이 0.02 내지 3.3 중량부인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 13] 제1항에 있어서,
상기 전극 집전체가 적어도 일면에 도전성 프라이머층을 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 14] 제1항에 있어서,
상기 전극층이 건식 전극용 필름으로부터 유래되는 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 15] 활물질, 도전제, 및 바인더를 포함하는 혼합물을 제조하고, 상기 바인더가 불소계 고분자 및 변성 폴리올레핀을 포함하고, 상기 불소계 바인더가 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)인 단계;
상기 혼합물을 70°C 내지 200°C의 범위, 상압 이상의 압력 하에서 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조하는 단계;
상기 혼합물 덩어리를 분쇄하여 전극용 혼합 분체를 얻는 단계;
상기 전극용 혼합 분체를 복수의 롤 사이에 투입해 캘린더링 가공하여, 전극용 필름을 형성하는 단계; 및
상기 전극용 필름을 금속 집전체 상에 라미네이션하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 전극의 제조방법.
- [청구항 16] 제15항에 있어서,
상기 혼련하여 혼합물 덩어리를 제조하는 단계가 상압 이상의 압력하의 니더에서 수행되는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.
- [청구항 17] 제15항에 있어서,
상기 전극용 필름의 압연율이 20% 이하인 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

- [청구항 18] 양극, 음극, 및 상기 양극과 음극 사이에 개재된 분리막을 포함하고, 상기 양극 및 음극 중 적어도 1종 이상이 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 전극인 것을 특징으로 하는 이차전지.
- [청구항 19] 제18항에 따른 이차전지를 단위전지로서 포함하는 에너지 저장장치.

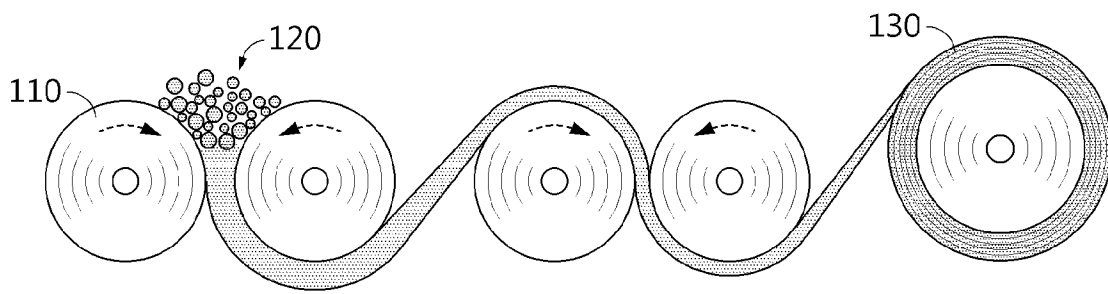
[도 1a]

100



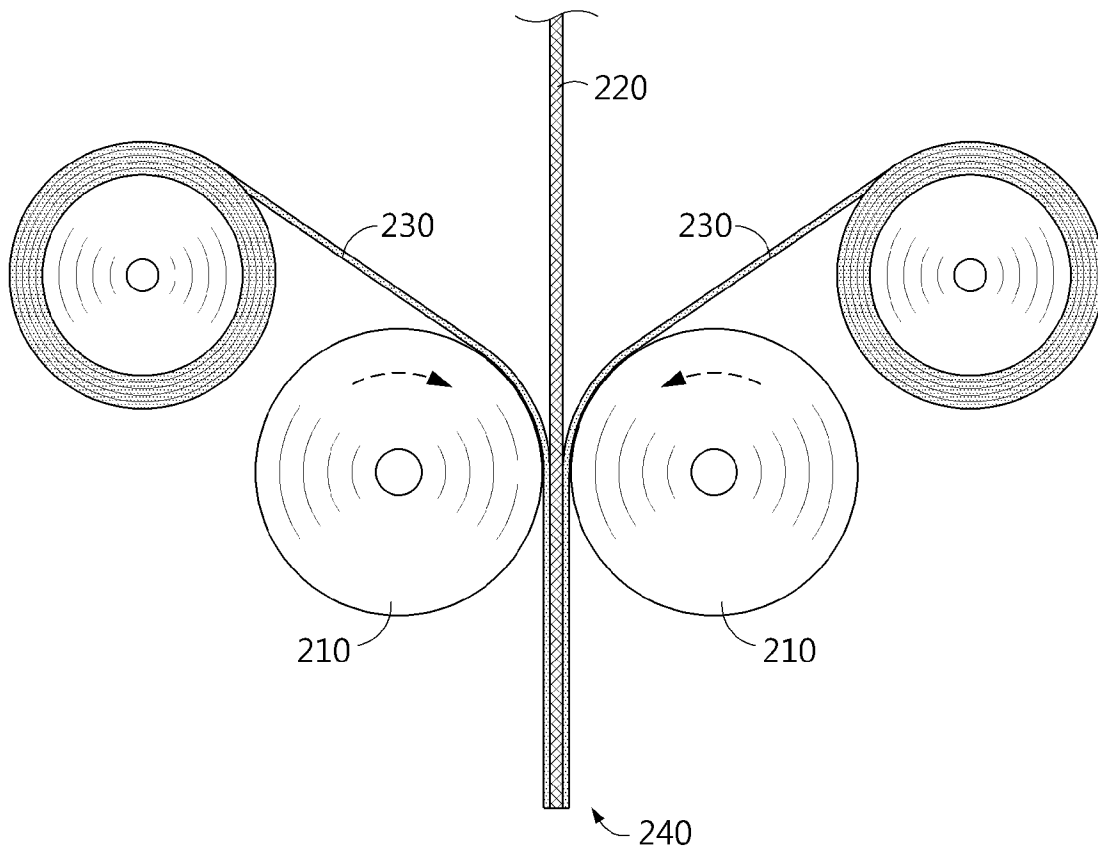
[도 1b]

100



[도 2]

200



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2023/022030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 4/62(2006.01); C08L 79/08(2006.01); H01G 11/28(2013.01); H01G 11/68(2013.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/38(2006.01)		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 이차전지(secondary battery), 전극(electrode), 불소계 고분자(fluorine-based polymer), 변성 폴리올레핀(modified polyolefin)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2007-026984 A (DAIDO METAL CO., LTD.) 01 February 2007 (2007-02-01) See abstract; paragraphs [0014] and [0018]-[0021]; and claims 1 and 4.	1-19
Y	JP 2012-204203 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 22 October 2012 (2012-10-22) See paragraphs [0027]-[0029], [0033]-[0039], [0048], [0075] and [0093]-[0094]; and claims 1, 4-5, 7 and 9.	1-19
A	JP 5358754 B1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 04 December 2013 (2013-12-04) See entire document.	1-19
A	KR 10-2022-0158240 A (GRST INTERNATIONAL LIMITED) 30 November 2022 (2022-11-30) See entire document.	1-19
A	KR 10-2015-0036659 A (FURUKAWA ELECTRIC CO., LTD. et al.) 07 April 2015 (2015-04-07) See entire document.	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 12 April 2024		Date of mailing of the international search report 15 April 2024
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2023/022030

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2007-026984	A	01 February 2007	JP	4931383	B2	16 May 2012
				US	2007-0020514	A1	25 January 2007
JP	2012-204203	A	22 October 2012	JP	2014-204203	A5	24 April 2014
				JP	5684620	B2	18 March 2015
JP	5358754	B1	04 December 2013	JP	2015-132864	A1	30 July 2015
				TW	43840	A	01 November 2013
				WO	2013-132864	A1	12 September 2013
KR	10-2022-0158240	A	30 November 2022	CA	3183234	A1	23 September 2021
				CN	114424365	A	29 April 2022
				EP	4088331	A1	16 November 2022
				JP	2023-517376	A	25 April 2023
				TW	202143536	A	16 November 2021
				US	2023-0073006	A1	09 March 2023
KR	10-2015-0036659	A	07 April 2015	CN	104428928	A	18 March 2015
				CN	104428928	B	13 April 2018
				EP	2874215	A1	20 May 2015
				EP	2874215	A4	24 June 2015
				JP	2016-010708	A1	23 June 2016
				JP	6220784	B2	25 October 2017
				TW	201415699	A	16 April 2014
				US	2015-0221452	A1	06 August 2015
				US	9741498	B2	22 August 2017
				WO	2014-010708	A1	16 January 2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/139(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/62(2006.01); C08L 79/08(2006.01); H01G 11/28(2013.01); H01G 11/68(2013.01); H01M 10/0525(2010.01); H01M 4/02(2006.01); H01M 4/04(2006.01); H01M 4/131(2010.01); H01M 4/38(2006.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이차전지(secondary battery), 전극(electrode), 불소계 고분자(fluorine-based polymer), 변성 폴리올레핀(modified polyolefin)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2007-026984 A (DAIDO METAL CO., LTD.) 2007.02.01 요약, 단락 [0014], [0018]-[0021]; 청구항 1, 4	1-19
Y	JP 2012-204203 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 2012.10.22 단락 [0027]-[0029], [0033]-[0039], [0048], [0075], [0093]-[0094]; 청구항 1, 4-5, 7, 9	1-19
A	JP 5358754 B1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 2013.12.04 전체 문헌	1-19
A	KR 10-2022-0158240 A (취알에스티 인터내셔널 리미티드) 2022.11.30 전체 문헌	1-19
A	KR 10-2015-0036659 A (후루카와 덴키 교교 가부시카이가이샤 등) 2015.04.07 전체 문헌	1-19
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일	
2024년04월12일(12.04.2024)	2024년04월15일(15.04.2024)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관	
대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)	허주형	
팩스 번호 +82-42-481-8578	전화번호 +82-42-481-5373	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2007-026984 A	2007/02/01	JP 4931383 B2	2012/05/16
		US 2007-0020514 A1	2007/01/25
-----		-----	
JP 2012-204203 A	2012/10/22	JP 2014-204203 A5	2014/04/24
		JP 5684620 B2	2015/03/18
-----		-----	
JP 5358754 B1	2013/12/04	JP 2015-132864 A1	2015/07/30
		TW 43840 A	2013/11/01
		WO 2013-132864 A1	2013/09/12
-----		-----	
KR 10-2022-0158240 A	2022/11/30	CA 3183234 A1	2021/09/23
		CN 114424365 A	2022/04/29
		EP 4088331 A1	2022/11/16
		JP 2023-517376 A	2023/04/25
		TW 202143536 A	2021/11/16
		US 2023-0073006 A1	2023/03/09
-----		-----	
KR 10-2015-0036659 A	2015/04/07	CN 104428928 A	2015/03/18
		CN 104428928 B	2018/04/13
		EP 2874215 A1	2015/05/20
		EP 2874215 A4	2015/06/24
		JP 2016-010708 A1	2016/06/23
		JP 6220784 B2	2017/10/25
		TW 201415699 A	2014/04/16
		US 2015-0221452 A1	2015/08/06
		US 9741498 B2	2017/08/22
		WO 2014-010708 A1	2014/01/16
-----		-----	