

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2017년 10월 5일 (05.10.2017)



(10) 국제공개번호
WO 2017/171294 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2017/003027
- (22) 국제출원일: 2017년 3월 21일 (21.03.2017)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2016-0036912 2016년 3월 28일 (28.03.2016) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김영재 (KIM, Young-Jae); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 김계영 (KIM, Je-Young); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울시 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

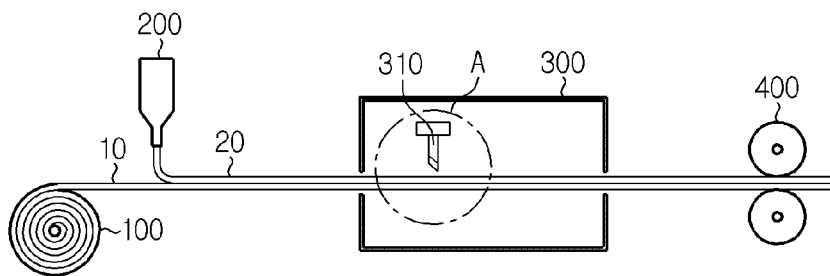
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING ELECTRODE

(54) 발명의 명칭 : 전극의 제조방법



(57) Abstract: The purpose of the present invention is to reduce the resistance of a high loading electrode and improve the rate characteristics of a battery by enhancing electrolyte impregnability. The present invention relates to a method for manufacturing an electrode comprising: an applying step of applying, on at least one side of an electrode current collector, an electrode active material slurry including an electrode active material, a binder and a solvent; a drying step of drying the applied electrode active material slurry by consecutively introducing, into a drying apparatus, the electrode current collector on which the electrode active material slurry is applied; and a rolling step of rolling the dried electrode active material slurry, wherein the applying step applies the electrode active material slurry at a loading amount of between 500 mg/25cm² and 1500 mg/25cm² and is performed concurrently with the drying step, and the method further comprises a pattern forming step of forming a plurality of longitudinal patterns on a surface of the applied electrode active material slurry.

(57) 요약서: 본 발명은 고로딩 전극의 저항을 감소시킬 수 있으며, 전해액 함침성을 향상시킴으로써, 전지의 레이트 특성을 개선하기 위한 것으로, 전극 활물질, 바인더 및 용매를 포함하는 전극 활물질 슬러리를 전극 집전체의 적어도 일면에 도포하는 도포단계; 상기 전극 활물질 슬러리가 도포된 전극 집전체가 연속적으로 건조장치로 인입되어, 도포된 전극 활물질 슬러리를 건조하는 건조단계; 및 상기 건조된 전극 활물질 슬러리를 압연하는 압연단계;를 포함하는 전극의 제조방법에 있어서, 상기 도포단계는 전극 활물질 슬러리를 500 mg/25cm² 내지 1500 mg/25cm²의 로딩량으로 도포하고, 상기 건조단계와 동시에 수행되며, 상기 도포된 전극 활물질 슬러리의 표면에 길이방향의 복수의 패턴을 형성하는 패턴형성단계를 더 포함하는 전극의 제조방법을 제공한다.

WO 2017/171294 A1

명세서

발명의 명칭: 전극의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 전극의 제조방법 관한 것이다.
- [2] 본 출원은 2016년 3월 28일에 출원된 한국특허출원 제10-2016-0036912호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 인용된다.

배경기술

- [3] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있다. 이러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 전압을 갖고 사이클 수명이 길며, 방전율이 낮은 리튬 이차 전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다. 리튬 이차전지는 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막을 구비하여, 양극이나 음극과 같은 전극은 전극 활물질, 바인더 및 용매를 포함하는 전극 슬러리를 전극 집전체에 도포, 건조 및 압연함으로써 제조된다.
- [4] 최근 환경 문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기 오염의 주요 원인 중 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석 연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기 자동차, 하이브리드 전기 자동차 등 고용량 배터리 채용 장치 시장의 성장에 따른 고용량 배터리 수요기반이 확대되면서 이들 장치의 동력원으로 높은 에너지 밀도, 고출력 및 높은 방전 전압을 갖는 리튬 이차전지의 제조를 위한 전극의 고용량화 설계가 요구되고 있는 실정이다.
- [5] 시장에서는 양극 기준으로 950 mg/25cm² 이상의 로딩량, 음극 기준으로 500 mg/25cm² 이상의 로딩량을 고로딩 전극으로 평가하고 있으며, 고로딩 전극의 설계를 위해 전극 활물질의 양을 증가시켜, 전극 활물질층의 두께가 두꺼운 고로딩 전극이 시도되고 있다. 그러나, 이러한 전극은 전극 활물질층의 두께가 두꺼워짐에 따라, 전극의 제조과정 중 건조 온도를 상대적으로 높여야 하며, 건조 온도가 상승됨에 따라, 전극 활물질층의 표면으로 바인더가 이동하는 현상이 발생하여 전극의 저항이 증가하는 문제가 있었다.
- [6] 또한, 전극 활물질층의 두께가 두꺼워짐에 따라, 전해액의 함침성이 저하되어, 전지의 레이트(rate) 특성이 저하되는 문제가 있었다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 고로딩 전극에 있어서, 전극의 저항을 감소시키고, 전해액 함침성을 개선할 수 있는 전극의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [8] 상기 과제를 달성하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따라, 전극 활물질, 바인더 및 용매를 포함하는 전극 활물질 슬러리를 전극 집전체의 적어도 일면에 도포하는 도포단계; 상기 전극 활물질 슬러리가 도포된 전극 집전체가 연속적으로 건조장치로 인입되어, 도포된 전극 활물질 슬러리를 건조하는 건조단계; 및 상기 건조된 전극 활물질 슬러리를 압연하는 압연단계;를 포함하는 전극의 제조방법에 있어서, 상기 도포단계는 전극 활물질 슬러리를 500 mg/25cm² 내지 1500 mg/25cm²의 로딩량으로 도포하고, 상기 건조단계와 동시에 수행되며, 상기 도포된 전극 활물질 슬러리의 표면에 길이방향의 복수의 패턴을 형성하는 패턴형성단계를 더 포함하는 전극의 제조방법이 제공된다.
- [9] 바람직하게는, 상기 패턴형성단계는 건조장치에 구비되는 패턴 형성부가 도포된 전극 활물질 슬러리의 표면을 눌러 복수의 패턴을 형성할 수 있다.
- [10] 바람직하게는, 상기 패턴은 0.2 mm 내지 0.4 mm의 폭을 가지며, 패턴간의 간격은 1 mm 내지 3 mm일 수 있다.
- [11] 바람직하게는, 상기 전극은 양극 또는 음극일 수 있다.
- [12] 바람직하게는, 상기 전극이 양극인 경우 950 mg/25cm² 내지 1500 mg/25cm²의 로딩량, 상기 전극이 음극인 경우 500 mg/25cm² 내지 750 mg/25cm²의 로딩량으로 전극 활물질 슬러리를 도포할 수 있다.
- [13] 바람직하게는, 상기 전극이 양극인 경우 상기 건조단계는 80°C 내지 100°C에서 수행되며, 상기 전극이 음극인 경우 상기 건조단계는 50°C 내지 65°C에서 수행될 수 있다.

발명의 효과

- [14] 본 발명의 제조방법에 따르면, 고로딩 전극의 저항을 감소시킬 수 있으며, 전해액 함침성을 향상시킴으로써, 전지의 레이트 특성을 개선할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [15] 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.
- [16] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 전극의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [17] 도 2는 도 1의 A부분의 공정을 개략적으로 나타낸 도면이다.
- [18] 도 3 및 4는 본 발명의 일 측면에 따라 제조된 전극의 표면을 나타낸 SEM 사진이다.
- [19] 도 5는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 모노셀의 방전용량을 나타낸 그래프이다.
- [20] 도 6은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 모노셀의 충전용량을 나타낸 그래프이다.

[21] 도 7 내지 9는 본 발명의 실시예 및 비교예에 따라 제조된 모노셀의 저항을 나타낸 그래프이다.

[22] [부호의 설명]

[23] 10: 전극 집전체

[24] 20: 전극 활물질 슬러리

[25] 100: 전극 집전체를

[26] 200: 도포장치

[27] 300: 건조장치

[28] 310: 패턴형성부

[29] 400: 압연롤러

발명의 실시를 위한 형태

[30] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[31]

[32] 종래의 전극은 전극 활물질, 바인더 및 용매를 포함하는 전극 슬러리를 전극 집전체에 도포, 건조 및 압연함으로써 제조되나, 양극 기준으로 $950 \text{ mg}/25\text{cm}^2$ 이상의 로딩량, 음극 기준으로 $500 \text{ mg}/25\text{cm}^2$ 이상의 로딩량을 갖는 고로딩 전극을 제조함에 있어서, 전극 활물질층의 두께가 두꺼워짐에 따라, 전극의 제조과정 중 건조 온도를 상대적으로 높여야 하며, 건조 온도가 상승됨에 따라, 전극 활물질층의 표면으로 바인더가 이동하는 현상이 발생하여 전극의 저항이 증가하는 문제가 있었다. 또한, 전극 활물질층의 두께가 두꺼워짐에 따라, 전해액의 함침성이 저하되어, 전지의 레이트 특성이 저하되는 문제가 있었다.

[33]

[34] 본 발명은 전극 활물질 슬러리를 건조하는 단계에서, 전극 활물질 슬러리가 도포된 표면에 길이방향의 복수의 패턴을 형성함으로써, 표면으로 바인더가 이동하는 현상을 방지하여, 전극의 저항을 감소시킬 수 있으며, 전해액 함침성을 향상시킴으로써, 전지의 레이트 특성을 개선할 수 있다.

[35]

본 발명에 따른 전극의 제조방법은 통상의 전극의 제조방법과 마찬가지로, 전극 활물질, 바인더 및 용매를 포함하는 전극 활물질 슬러리를 전극 집전체의 적어도 일면에 도포하는 도포단계; 상기 전극 활물질 슬러리가 도포된 전극

집전체가 연속적으로 건조장치로 인입되어, 도포된 전극 활물질 슬러리를 건조하는 건조단계; 및 상기 건조된 전극 활물질 슬러리를 압연하는 압연단계;를 포함한다.

- [36] 상기 전극 활물질은 양극 활물질 또는 음극 활물질일 수 있다.
- [37] 상기 양극 활물질은 리튬 함유 산화물일 수 있으며, 리튬 함유 전이금속 산화물이 바람직하게 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 리튬 함유 전이금속 산화물은, Li_xCoO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xNiO_2 ($0.5 < x < 1.3$), Li_xMnO_2 ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 1$, $0 < b < 1$, $0 < c < 1$, $a+b+c=1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < y < 1$), $\text{Li}_x\text{Co}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x\text{Ni}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 \leq y < 1$), $\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < a < 2$, $0 < b < 2$, $0 < c < 2$, $a+b+c=2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), $\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0.5 < x < 1.3$, $0 < z < 2$), Li_xCoPO_4 ($0.5 < x < 1.3$) 및 Li_xFePO_4 ($0.5 < x < 1.3$)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있으며, 상기 리튬 함유 전이금속 산화물은 알루미늄(Al) 등의 금속이나 금속산화물로 코팅될 수도 있다. 또한, 상기 리튬 함유 전이금속 산화물 외에 황화물(sulfide), 셀렌화물(selenide) 및 할로젠화물(halide) 등도 사용될 수 있다.
- [38] 상기 음극 활물질은 통상적으로 리튬 이온이 흡장 및 방출될 수 있는 리튬 금속, 탄소재, 금속 화합물 및 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [39] 구체적으로는 상기 탄소재로는 저결정성 탄소 및 고결정성 탄소 등이 모두 사용될 수 있다. 저결정성 탄소로는 연화탄소(soft carbon) 및 경화탄소(hard carbon)가 대표적이며, 고결정성 탄소로는 천연 흑연, 키시흑연(Kish graphite), 열분해 탄소(pyrolytic carbon), 액정 피치계 탄소섬유(mesophase pitch based carbon fiber), 탄소 미소구체(meso-carbon microbeads), 액정피치(Mesophase pitches) 및 석유와 석탄계 코크스(petroleum or coal tar pitch derived cokes) 등의 고온 소성탄소가 대표적이다.
- [40] 여기서 상기 금속 화합물로는 Si, Ge, Sn, Pb, P, Sb, Bi, Al, Ga, In, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ag, Mg, Sr, 및 Ba 등의 금속 원소를 1종 이상 함유하는 화합물을 들 수 있다. 이들 금속 화합물은 단체, 합금, 산화물(TiO_2 , SnO_2 등), 질화물, 황화물, 붕화물, 리튬과의 합금 등, 어떤 형태로도 사용할 수 있지만, 단체, 합금, 산화물, 리튬과의 합금은 고용량화될 수 있다. 그 중에서도, Si, Ge 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 함유할 수 있고, Si 및 Sn으로부터 선택되는 1종 이상의 원소를 포함하는 것이 전지를 더 고용량화 할 수 있다.
- [41] 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF), 헥사플루오로프로필렌(hexafluoro propylene, HFP), 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로 프로필렌(polyvinylidene fluoride-co-hexafluoro propylene), 폴리비닐리덴 플루오라이드-트리클로로 에틸렌(polyvinylidene fluoride-co-trichloro ethylene), 폴리메틸 메타크릴레이트(polymethyl methacrylate), 폴리부틸아크릴레이트(polybutylacrylate), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile),

폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone), 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate), 에틸렌 비닐 아세테이트 공중합체 (polyethylene-co-vinyl acetate), 폴리에틸렌 옥사이드(polyethylene oxide), 폴리아릴레이트(polyarylate), 셀룰로오스 아세테이트(celluloseacetate), 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트(cellulose acetate butyrate), 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트(cellulose acetate propionate), 시아노에틸 풀루란(cyanoethylpullulan), 시아노에틸폴리비닐알콜(cyanoethylpolyvinylalcohol), 시아노에틸 셀룰로오스(cyanoethylcellulose), 시아노에틸 수크로오스(cyanoethylsucrose), 풀루란(pullulan), 카르복실 메틸 셀룰로오스(carboxyl methyl cellulose), 아크리로나 트릴-스티렌-부타디엔 공중합체(acrylonitrile-styrene-butadiene copolymer) 및 폴리이미드(polyimide)로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[42] 상기 용매는 아세톤(acetone), 테트라 하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌 클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름 아미드(dimethylform amide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP), 시클로헥산(cyclohexane) 및 물로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[43] 상기 전극 집전체는 양극 집전체 또는 음극 집전체일 수 있다.

[44] 상기 양극 집전체는, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[45] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

[46]

[47] 도 1은 본 발명의 일 측면에 따른 전극의 제조방법을 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 1을 참조하면, 전극 집전체(10)가 와인딩된 전극 집전체를(100)를 연와인딩하여 공급된다. 전극 집전체(10)의 일면에 전극 활물질 슬러리(20)가 도포장치(200)에 의해 도포된다. 전극 활물질 슬러리(20)가 도포된 전극 집전체(10)가 연속적으로 건조장치(300)으로 인입되어 건조공정이 수행된다. 건조 단계에서, 건조장치(300)에 구비되는 패턴형성부(310)가 전극 활물질 슬러리(20)의 표면에 길이방향의 복수의 패턴을 형성한다. 이어서, 압연롤러(400)에 의해 전극 활물질 슬러리(20)가 압연된다.

[48] 상기 전극 집전체의 적어도 일면에 도포되는 전극 활물질 슬러리는 고로딩 전극을 달성하기 위해, 상기 전극이 양극인 경우 950 mg/25cm² 내지 1500 mg/25cm²의 로딩량, 상기 전극이 음극인 경우 500 mg/25cm² 내지 750 mg/25cm²의

로당량으로 도포될 수 있다.

[49]

[50] 상기 건조단계는 전극 활물질 슬러리에 포함된 용매를 휘발시키는 단계이다. 상기 전극이 양극인 경우 상기 건조단계는 80°C 내지 100°C에서 수행되며, 상기 전극이 음극인 경우 상기 건조단계는 50°C 내지 65°C에서 수행될 수 있다. 종래의 전극의 경우 양극인 경우 120°C 내지 130°C에서 수행되며, 음극인 경우 70°C 내지 80°C에서 수행되나, 본 발명에 따른 전극의 제조방법은 전극 활물질 슬러리의 표면에 복수의 패턴을 형성함으로써, 상대적으로 낮은 온도에서 건조 공정을 수행할 수 있다.

[51]

상기 패턴형성단계는 건조단계와 동시에 수행되며, 전극 활물질 슬러리의 표면에 길이방향의 복수의 패턴을 형성하는 단계이다. 패턴형성단계가 건조단계 이전에 수행되는 경우, 전극 활물질 슬러리가 건조되지 못하여, 점성이 낮아 패턴이 제대로 형성되지 못하는 문제가 있으며, 건조단계 이후에 수행되는 경우, 전극 활물질 슬러리에 포함되는 용매가 휘발됨에 따라, 전극 활물질 슬러리가 도포된 부분에 크랙이 발생하거나 분진이 발생하는 문제가 있다. 따라서, 패턴형성단계는 건조단계와 동시에 수행되는 것이 바람직하다.

[52]

도 2는 도 1의 A부분의 공정을 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 2를 참조하면, 전극 활물질 슬러리(20)가 도포된 전극 집전체(10)가 연속적으로 건조장치로 인입되며, 건조장치에 구비되는 패턴형성부(310)이 하방으로 이동하여, 전극 활물질 슬러리(20)의 표면을 누르게 되며, 진행방향에 따라 전극 활물질 슬러리의 표면에 길이방향의 복수의 패턴이 형성된다.

[53]

상기 패턴은 0.2 mm 내지 0.4 mm의 폭으로 형성될 수 있으며, 패턴간의 간격은 1 mm 내지 3 mm로 형성될 수 있다.

[54]

[55]

상기 압연단계는 건조 및 패턴이 형성된 전극 활물질 슬러리를 압연하는 단계로, 패턴형성과정에서 전극 활물질이나 바인더가 일어나는 버(Burr) 현상을 방지할 수 있다.

[56]

[57]

도 3 및 4는 본 발명의 일 측면에 따라 제조된 전극의 표면을 나타낸 SEM 사진이다. 도 3은 압연 이전의 전극 표면의 SEM사진과, 도 4는 압연 이후의 전극 표면의 SEM 사진으로, (a), (b), (c)는 각각 배율에 따라 나타낸 SEM사진이다. 도 3을 참조하면, 패턴이 형성되어 전극 집전체가 노출되는 부분이 있으며, 도 4를 참조하면, 압연에 의해 전극 활물질과 바인더가 패턴이 형성된 부분에 일부 매꾸짐에 따라, 다수의 기공을 갖는 것을 알 수 있다. 따라서, 전해액에 대한 함침성이 향상됨을 알 수 있다.

[58]

또한, 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 전술한 제조방법에 따라 제조된 전극이 제공된다.

[59]

- [60] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 명확하고 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.
- [61]
- [62] **실시예**
- [63] 양극 활물질로서 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$ 97.9 중량%, 카본블랙(도전재) 0.5 중량% 및 PVdF(바인더) 1.6 중량%를 포함하는 혼합물을 NMP 용매에 혼합하여 양극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때 NMP의 함량은 상기 양극 활물질 슬러리 중, 77.9 중량%가 되도록 조절하였다. 이러한 양극 활물질 슬러리를 956 mg/25cm²의 로딩량으로 알루미늄 호일에 도포한 후, 120°C의 진공오븐에서 10 시간 이상 건조하면서, 폭 0.3mm를 갖고, 각 패턴간의 간격이 1 mm인 복수의 패턴을 형성하였으며, 롤 형태의 프레스를 이용하여 135 μm 의 두께를 갖는 양극을 제조하였다.
- [64] 또한, 음극 활물질로서 인조 흑연 95.6 중량%, 카본블랙 1 중량%, SBR 바인더 2.3 중량%, CMC 1.1 중량%를 포함하는 혼합물을 NMP 용매에 혼합하여 음극 활물질 슬러리를 제조하였다. 이때 NMP의 함량은 상기 음극 활물질 슬러리 중, 51 중량%가 되도록 조절하였다. 후, 이러한 음극 합제 슬러리를 539 mg/25cm²의 로딩량으로 구리 호일에 도포한 후, 100°C의 진공오븐에서 10 시간 이상 건조하면서, 폭 0.3mm를 갖고, 각 패턴간의 간격이 1 mm인 복수의 패턴을 형성하였으며, 롤 형태의 프레스를 이용하여 167 μm 의 두께를 갖는 음극을 제조하였다.
- [65] 상기에서 제조된 음극과 양극을 사용하고 상기 음극과 양극 사이에 폴리올레핀 분리막을 개재시킨 후 1M의 LiPF_6 이 용해된 부피비 2:1:7의 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC)와 첨가제 VC 1.5중량%, PS 0.5 중량%가 혼합된 전해액을 주입하여 양극 기준 12.6 cm², 음극 기준 13.33 cm² 크기의 모노셀을 제조하였다.
- [66]
- [67] **비교예**
- [68] 상기 양극과 음극에 패턴을 형성하지 않은 것을 제외하고는 실시예와 동일한 모노셀을 제조하였다.
- [69]
- [70] **방전 레이트 특성**
- [71] 상기 실시예와 비교예에 따라 제조된 모노셀을, 0.1C기준으로 방전 레이트별 특성을 확인하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[72] 도 5를 참조하면, 0.5C 레이트까지는 동일한 특성을 보이지만, 0.5C 레이트 이후부터는 실시예의 모노셀이 우수한 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[73]

[74] 충전 레이트 특성

[75] 상기 실시예와 비교예에 따라 제조된 모노셀을, CC 충전 레이트별 특성을 확인하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[76] 도 6을 참조하면, 방전 레이트 특성과 동일하게, 0.5C 레이트까지는 동일한 특성을 보이지만, 0.5C 레이트 이후부터는 실시예의 모노셀이 우수한 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

[77]

[78] 저항 평가

[79] 상기 실시예와 비교예에 따라 제조된 모노셀을 정해진 셀 충전 정도에서 높은 전류를 30초간 부여하고 전압을 확인하여 $V=IR$ 이라는 식을 통해서 저항을 계산하였다. 계산된 저항값은 도 7에 나타내었으며, IR drop에 의한 전압 강하 값을 나타내는 보통 Charge Transfer 저항값은 도 8에 나타내었고, Diffusion 저항은 도 9에 나타내었다.

[80] 도 7 내지 9를 참조하면, 실시예의 모노셀이 전해액의 함침성이 향상되어 늘어난 반응 표면적과, 전극에 전해액이 고르게 분포됨에 따라 더 낮은 저항값을 나타내는 것을 알 수 있다.

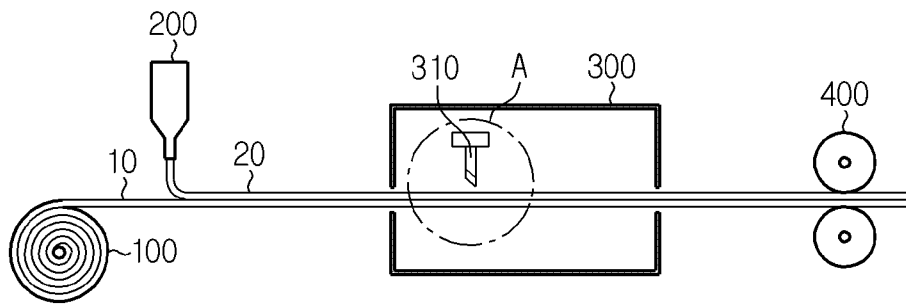
[81]

[82] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

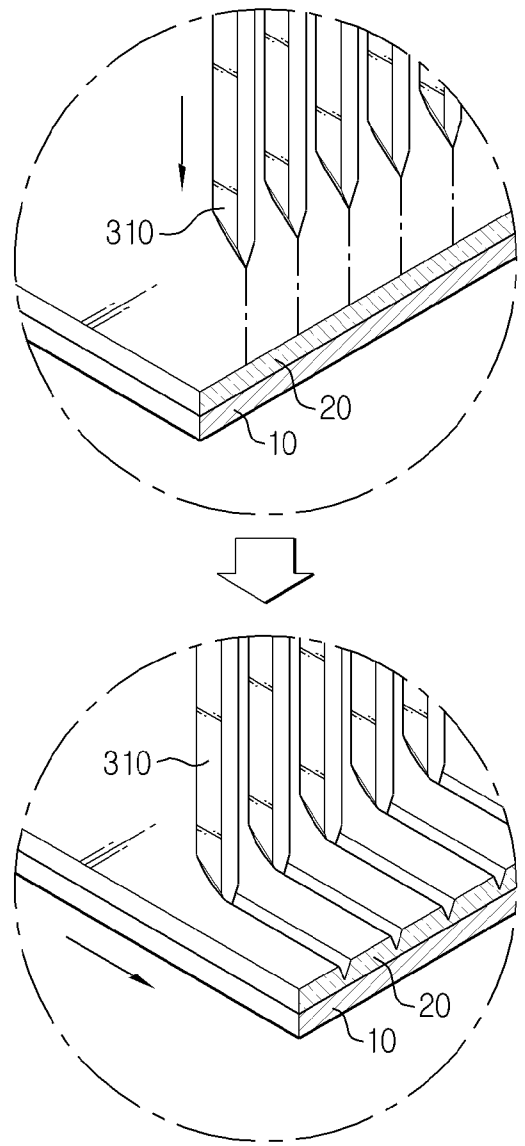
청구범위

- [청구항 1] 전극 활물질, 바인더 및 용매를 포함하는 전극 활물질 슬러리를 전극 집전체의 적어도 일면에 도포하는 도포단계; 상기 전극 활물질 슬러리가 도포된 전극 집전체가 연속적으로 건조장치로 인입되어, 도포된 전극 활물질 슬러리를 건조하는 건조단계; 및 상기 건조된 전극 활물질 슬러리를 압연하는 압연단계를 포함하는 전극의 제조방법에 있어서, 상기 도포단계는 전극 활물질 슬러리를 500 mg/25cm² 내지 1500 mg/25cm²의 로딩량으로 도포하고, 상기 건조단계와 동시에 수행되며, 상기 도포된 전극 활물질 슬러리의 표면에 길이방향의 복수의 패턴을 형성하는 패턴형성단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 패턴형성단계는 건조장치에 구비되는 패턴 형성부가 도포된 전극 활물질 슬러리의 표면을 눌러 복수의 패턴을 형성하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 패턴은 0.2 mm 내지 0.4 mm의 폭을 가지며, 패턴간의 간격은 1 mm 내지 3 mm인 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 전극은 양극 또는 음극인 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 전극이 양극인 경우 950 mg/25cm² 내지 1500 mg/25cm²의 로딩량, 상기 전극이 음극인 경우 500 mg/25cm² 내지 750 mg/25cm²의 로딩량으로 전극 활물질 슬러리를 도포하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.
- [청구항 6] 제4항에 있어서, 상기 전극이 양극인 경우 상기 건조단계는 80°C 내지 100°C에서 수행되며, 상기 전극이 음극인 경우 상기 건조단계는 50°C 내지 65°C에서 수행되는 것을 특징으로 하는 전극의 제조방법.

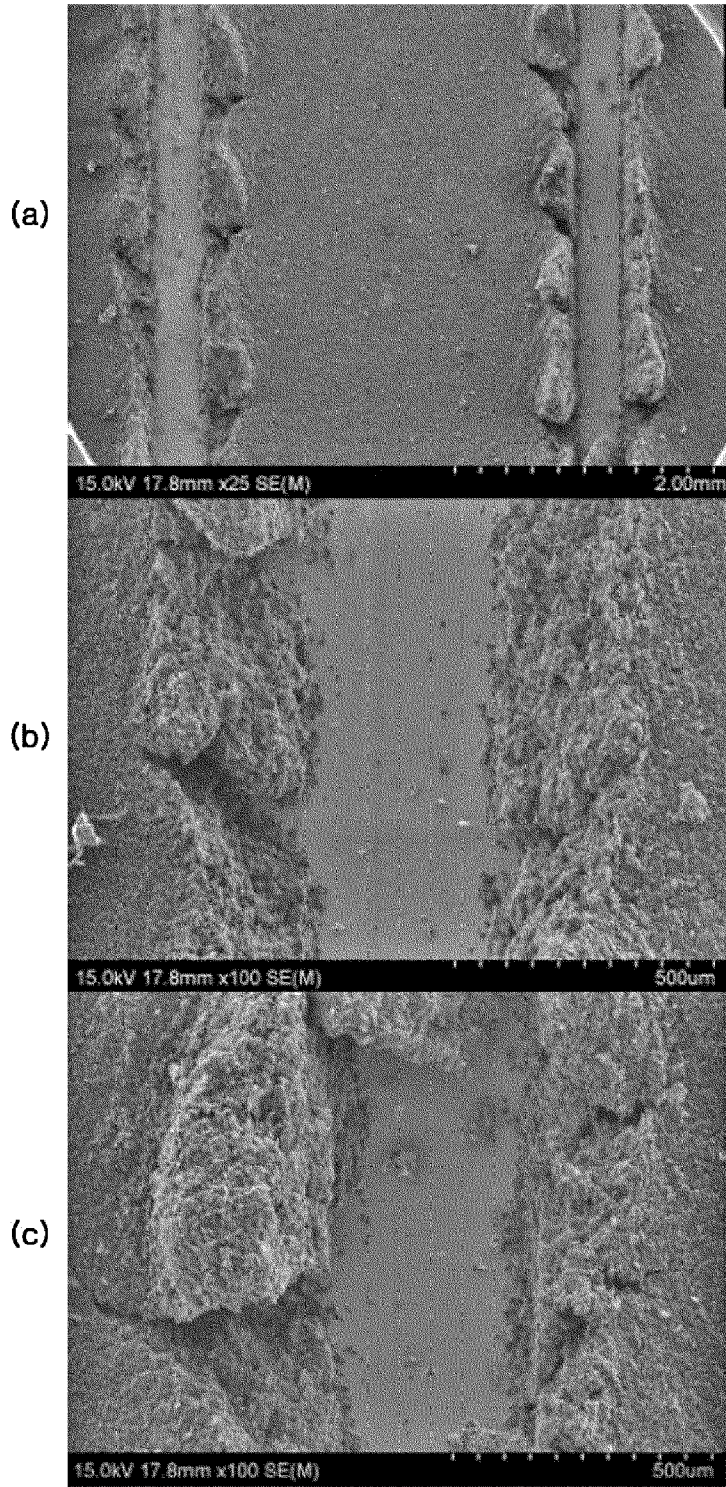
[도1]



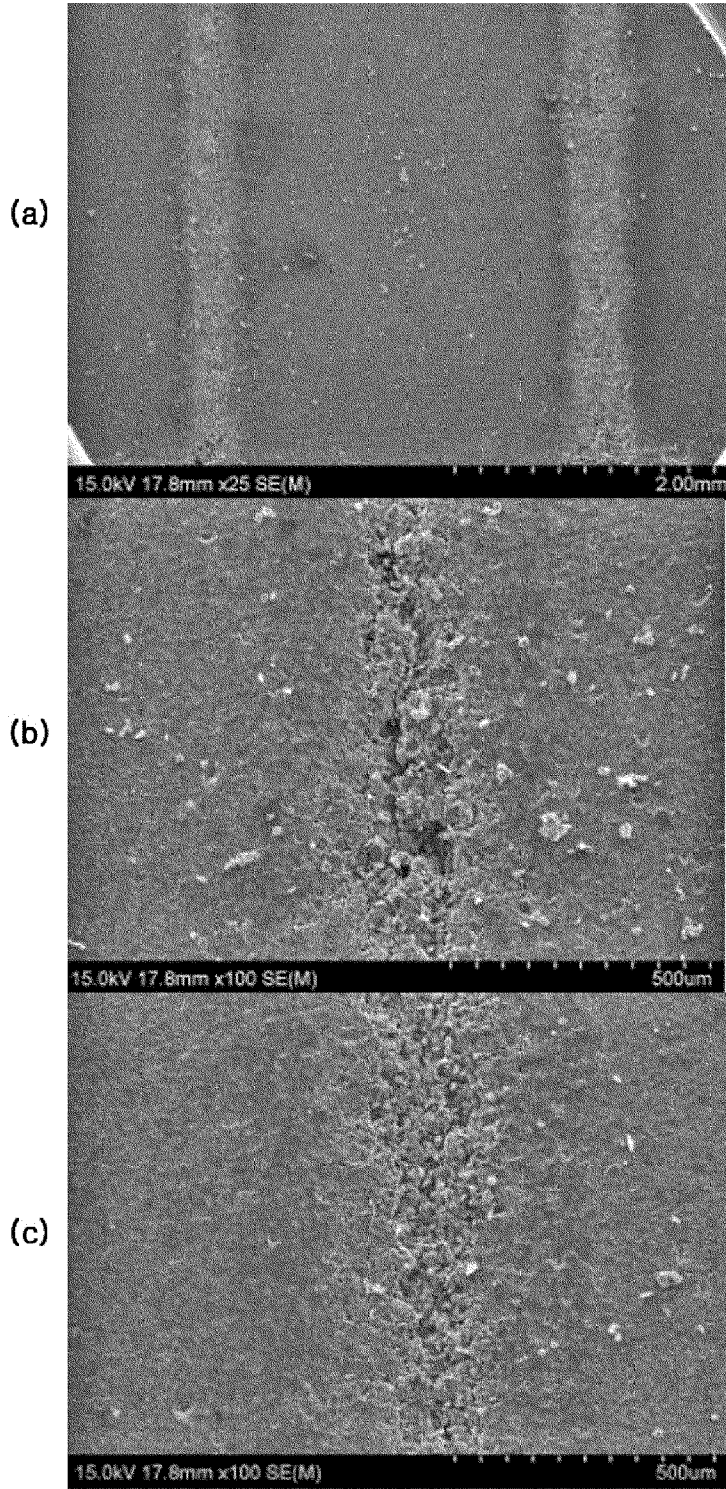
[도2]



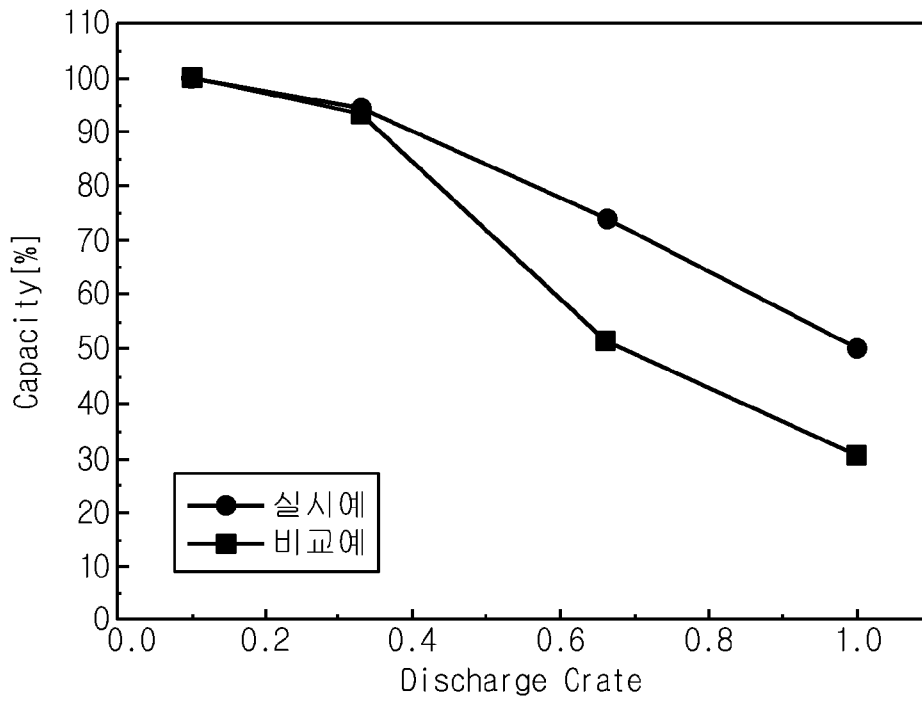
[도3]



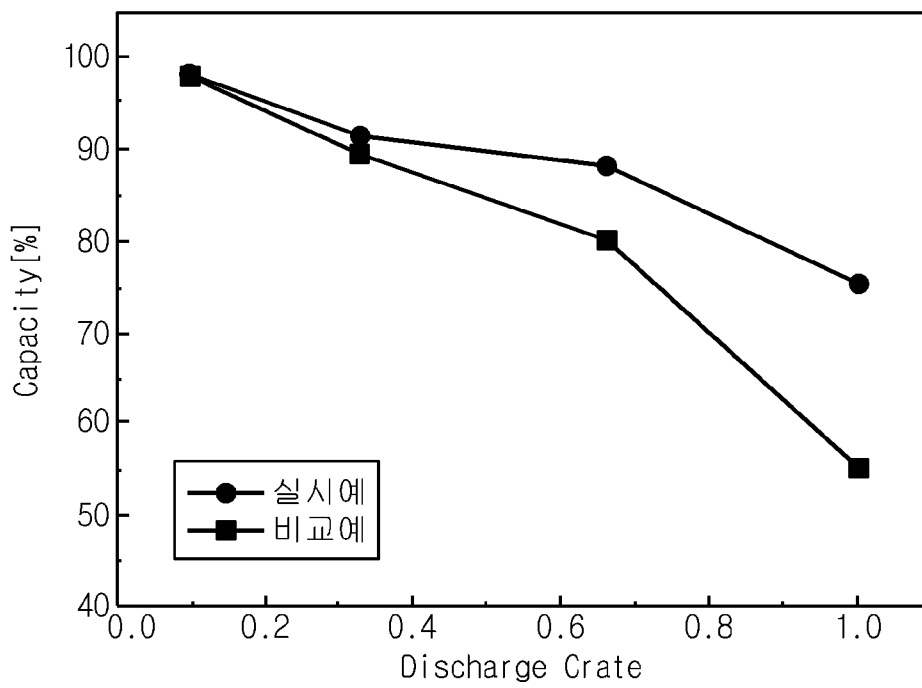
[도4]



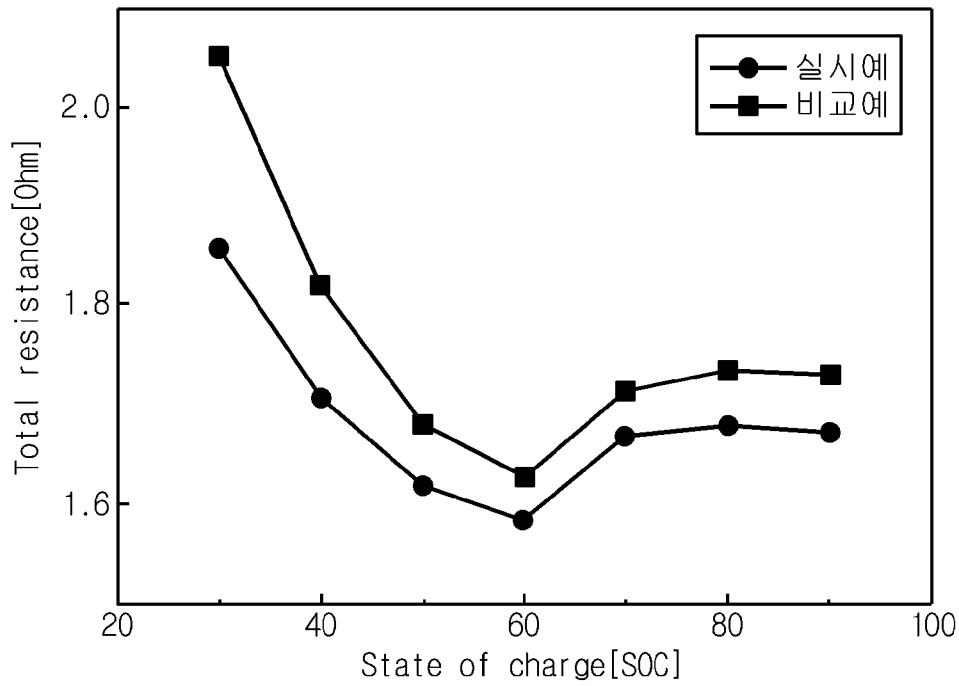
[도5]



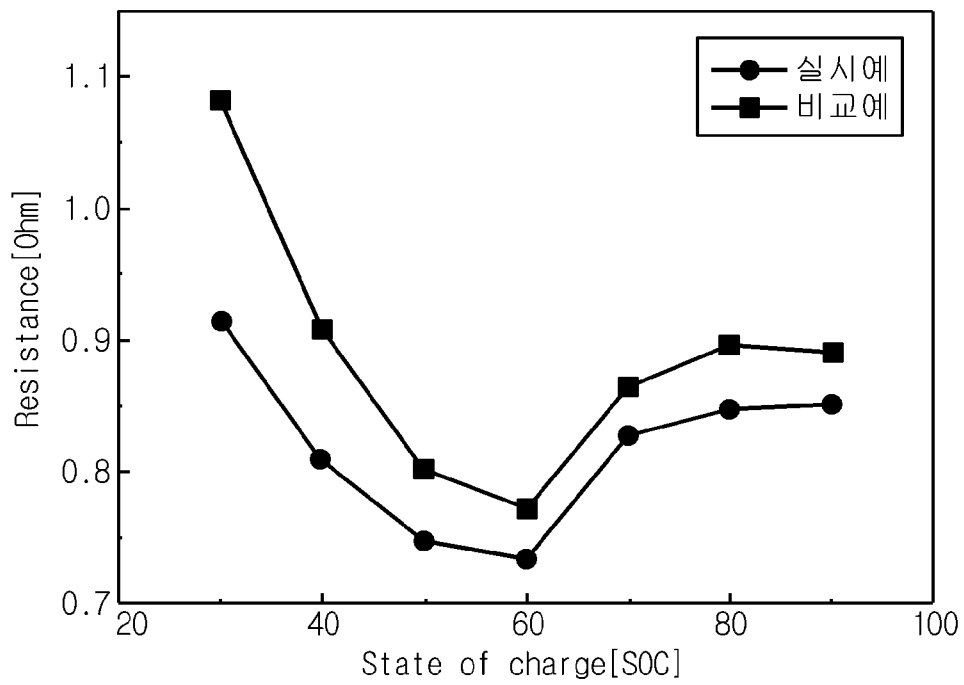
[도6]



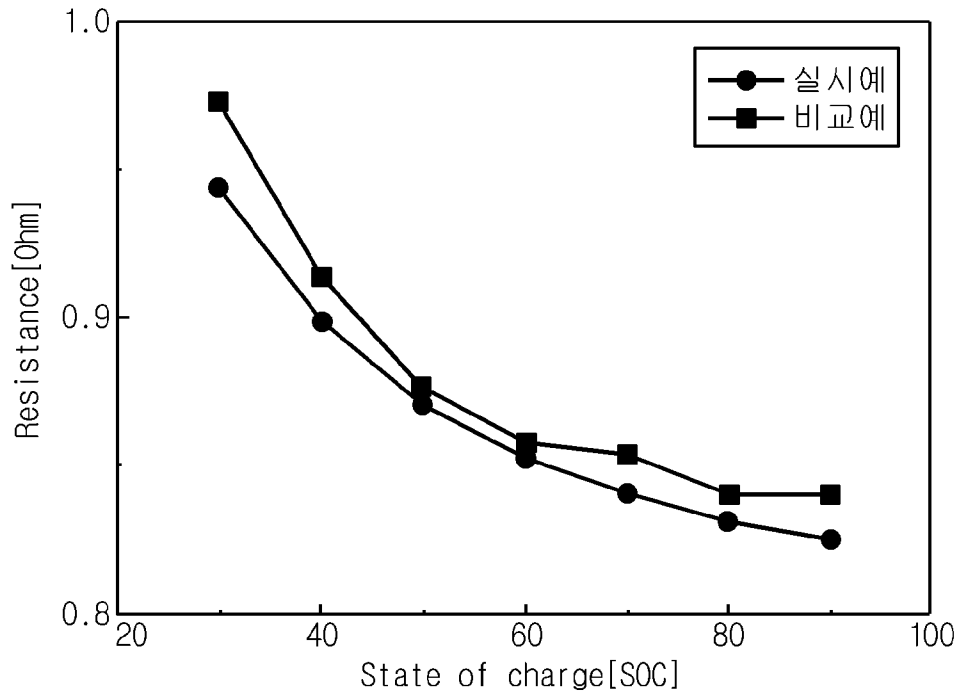
[도7]



[도8]



[도9]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/003027

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)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 4/139; H01M 10/05; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 10/0585; H01M 4/485; H01M 4/04

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: electrode, electrode active material, slurry, electrode current collector, application, dry, rolling, pattern formation, load

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2012-0124077 A (LG CHEM. LTD.) 12 November 2012 See paragraphs [0052]-[0056], [0067], [0073]; and claims 14-17, 20.	1-6
Y	KR 10-2014-0073719 A (KOREA ELECTROTECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 17 June 2014 See paragraphs [0014], [0015], [0018], [0022], [0027]; claim 4; and figures 2-4.	1-6
Y	KR 10-2013-0116829 A (LG CHEM. LTD.) 24 October 2013 See paragraph [0072].	6
A	KR 10-2014-0070198 A (LG CHEM. LTD.) 10 June 2014 See paragraphs [0028], [0033], [0035], [0045], [0046]; claims 11, 13, 14; and figures 1, 5, 6.	1-6
A	KR 10-2015-0082958 A (LG CHEM. LTD.) 16 July 2015 See claims 1, 3, 4, 9; and figures 2, 6.	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

"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

30 JUNE 2017 (30.06.2017)

Date of mailing of the international search report

30 JUNE 2017 (30.06.2017)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/003027

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2012-0124077 A	12/11/2012	CN 103201882 A KR 10-1407085 B1 US 2013-0224584 A1 US 9543568 B2 WO 2012-150813 A2 WO 2012-150813 A3	10/07/2013 19/06/2014 29/08/2013 10/01/2017 08/11/2012 17/01/2013
KR 10-2014-0073719 A	17/06/2014	NONE	
KR 10-2013-0116829 A	24/10/2013	KR 10-1511022 B1 US 2013-0295440 A1	10/04/2015 07/11/2013
KR 10-2014-0070198 A	10/06/2014	NONE	
KR 10-2015-0082958 A	16/07/2015	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/139(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/139; H01M 10/05; H01M 4/13; H01M 10/052; H01M 10/0585; H01M 4/485; H01M 4/04 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: 전극, 전극활물질, 슬러리, 전극집전체, 도포, 건조, 압연, 패턴형성, 로딩량		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2012-0124077 A (주식회사 엘지화학) 2012.11.12 단락 [0052]-[0056], [0067], [0073]; 및 청구항 14-17, 20 참조.	1-6
Y	KR 10-2014-0073719 A (한국전기연구원) 2014.06.17 단락 [0014], [0015], [0018], [0022], [0027]; 청구항 4; 및 도면 2-4 참조.	1-6
Y	KR 10-2013-0116829 A (주식회사 엘지화학) 2013.10.24 단락 [0072] 참조.	6
A	KR 10-2014-0070198 A (주식회사 엘지화학) 2014.06.10 단락 [0028], [0033], [0035], [0045], [0046]; 청구항 11, 13, 14; 및 도면 1, 5, 6 참조.	1-6
A	KR 10-2015-0082958 A (주식회사 엘지화학) 2015.07.16 청구항 1, 3, 4, 9; 및 도면 2, 6 참조.	1-6
<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 “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 2017년 06월 30일 (30.06.2017)	국제조사보고서 발송일 2017년 06월 30일 (30.06.2017)	
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578	심사관 조기윤 전화번호 +82-42-481-5655	

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2012-0124077 A	2012/11/12	CN 103201882 A KR 10-1407085 B1 US 2013-0224584 A1 US 9543568 B2 WO 2012-150813 A2 WO 2012-150813 A3	2013/07/10 2014/06/19 2013/08/29 2017/01/10 2012/11/08 2013/01/17
KR 10-2014-0073719 A	2014/06/17	없음	
KR 10-2013-0116829 A	2013/10/24	KR 10-1511022 B1 US 2013-0295440 A1	2015/04/10 2013/11/07
KR 10-2014-0070198 A	2014/06/10	없음	
KR 10-2015-0082958 A	2015/07/16	없음	