

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2016년 8월 25일 (25.08.2016)



(10) 국제공개번호
WO 2016/133345 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/05 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2016/001563
- (22) 국제출원일: 2016년 2월 16일 (16.02.2016)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2015-0023500 2015년 2월 16일 (16.02.2015) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지화학 (LG CHEM, LTD.)
[KR/KR]; 07336 서울시 영등포구 여의대로 128, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 김효식 (KIM, Hyo-Sik); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 정해란

(JUNG, Hye-Ran); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 오송택 (OH, Song-Taek); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR). 이혁무 (LEE, Hyeok-Moo); 34122 대전시 유성구 문지로 188 LG 화학기술연구원, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 특허법인 필엔온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06670 서울시 서초구 반포대로 63, 8층, Seoul (KR).

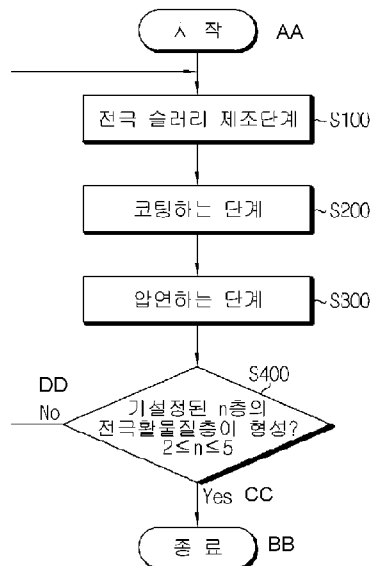
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, 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,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ELECTRODE, SECONDARY BATTERY CONTAINING SAME AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

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

[Fig. 4]



S100 ... Step for manufacturing electrode slurry
S200 ... Step for coating
S300 ... Step for rolling
S400 ... Is electrode active material layer of predetermined n layer formed? $2 \leq n \leq 5$
AA ... Start
BB ... End
CC ... Yes
DD ... No

(57) Abstract: Provided is an electrode which comprises: an electrode collector; and two or more electrode active material layers which are stacked on at least one surface of the electrode collector, wherein the electrode active material layer comprises an electrode active material, a conductive material and a binder, wherein the binder is uniformly distributed in the thickness direction of each electrode active material layer.

(57) 요약서: 전극집전체, 및 상기 전극집전체의 적어도 일 표면에 2 이상의 전극활물질층이 적층되어 있고, 상기 전극활물질층은 전극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하고, 상기 바인더는 각 전극활물질층의 두께 방향으로 균일하게 분포되어 있는 전극을 제공한다.



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))

명세서

발명의 명칭: 전극, 이를 포함하는 이차전지 및 이의 제조방법 기술분야

[1] 본 발명은 전극, 이를 포함하는 이차전지 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 접착력 및 출력이 향상된 전극, 이를 포함하는 이차전지 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[2] 본 출원은 2015년 02월 16일에 출원된 한국특허출원 제10-2015-0023500호에 기초한 우선권을 주장하며, 해당 출원의 명세서 및 도면에 개시된 모든 내용은 본 출원에 원용된다.

배경기술

[3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 pc, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.

[4] 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목을 받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충·방전이 가능한 리튬 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서, 용량 밀도의 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구 개발이 진행되고 있다.

[5] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 상기 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 상기 양극 및 음극에 삽입 및 탈리 될 때의 산화, 환원 반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

[6] 상기 음극과 양극은 각 전극의 집전체 상에 전극 활물질층을 포함하여, 예를 들면, 전극 활물질에 바인더와 용매, 필요에 따라 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포하고 압축한 뒤 건조하여 전극을 제조할 수 있다.

[7] 상기 바인더의 예로는 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF) 등이 있고, 도전재로는 통상 카본블랙(carbon black)을 주로 사용한다.

[8] 기존의 상용화된 전지는 상기 음극과 양극은 각 전극 집전체 상에 상기 전극 슬러리를 1회 코팅하여 각 전극을 구성하게 되는데, 이 경우 전극 단면의 바인더 분포를 측정하면 표면 근처의 바인더 함량은 높고 집전체 방향으로 갈수록 바인더 함량은 줄어들게 된다.

[9] 이러한 전극은 집전체 근처의 바인더 함량 감소로 접착력이 저하되고, 두께 방향으로 위치별로 구성 성분간의 조성비가 달라 최적화된 출력을 내기에는 한계가 있어, 위치에 따라 균일한 조성비를 갖는 전극에 대한 기술 개발이

여전히 요구되고 있는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [10] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 두께 방향의 위치별로 균일한 바인더 조성비를 갖는 전극, 이를 포함하는 이차전지, 이의 제조방법 및 이에 의해 제조된 전극 및 이차전지를 제공한다.
- [11] 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 하기 설명에 의해서 이해될 수 있을 것이다. 또한, 본 발명의 목적 및 장점들은 특허청구범위에 기재된 수단 또는 방법 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

과제 해결 수단

- [12] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명의 일 측면에 따르면, 전극집전체 및 상기 전극집전체의 적어도 일 표면에 2 이상의 전극활물질층이 적층되어 있고, 상기 전극활물질층은 전극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하고, 상기 바인더는 각 전극활물질층의 두께 방향으로 균일하게 분포되어 있는 전극을 제공한다.
- [13] 상기 2 이상의 전극활물질층이 적층된 전체 전극활물질층이 전극집전체에 대향하는 하단면에서 전극활물질층의 표면까지 두께 방향으로 하단층, 중간층 및 상단층으로 구분되는 경우, 상기 하단층의 바인더 함량비는 상단층의 바인더 함량비의 0.4 내지 1.8배 일 수 있다.
- [14] 상기 중간층의 바인더 함량비는 상단층의 바인더 함량비의 0.6 내지 1.8배 일 수 있다.
- [15] 상기 각 전극활물질층의 두께는 5 내지 100 μm 이고, 전체 전극활물질층의 두께는 10 내지 500 μm 일 수 있다.
- [16] 상기 전극은 음극 또는 양극일 수 있다.
- [17] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면, 전술한 전극을 포함하는 이차전지가 제공된다.
- [18] 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면, (a) 전극활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 전극슬러리를 제조하는 단계, (b) 상기 전극슬러리를 전극집전체 표면에 코팅하는 단계, (c) 상기 전극집전체에 코팅된 전극슬러리를 건조하여 용매를 제거하는 단계, (d) 상기 용매가 제거된 전극슬러리를 압연하여 전극활물질층을 제조하는 단계, 및 (e) 상기 (b) 내지 (d) 단계를 순차적으로 n 회 반복하는 단계;를 포함하는 전극 제조방법($1 \leq n \leq 5$)이 제공된다.
- [19] 상기 용매를 제거하는 단계는 10 분 이내로 상기 전극슬러리를 건조하여, 상기 전극집전체 상부에 상기 전극활물질층이 고정되도록 할 수 있다.
- [20] 상기 압연은 최외각 전극활물질층을 제외하고, 각 전극활물질층의 공극률이 25 내지 50% 되도록 가압할 수 있다.
- [21] 이때, 전체 전극활물질층의 공극률은 최외각 전극활물질층을 상기 압연하는 압력에 따라 조절될 수 있다.

- [22] 본 발명의 다른 일 측면에 따르면 전술한 전극 제조방법에 의해 제조된 전극이 제공된다.
- [23] 또한, 본 발명의 또 다른 일 측면에 따르면 전술한 전극을 포함하는 이차전지가 제공된다.

발명의 효과

- [24] 본 발명은 전극집전체 표면에 2 이상의 전극활물질층을 포함함으로써, 균일한 바인더 조성을 가지며, 전극집전체와 전극활물질층 사이의 우수한 접착력 및 이를 포함하는 전지 제조시, 용량 및 출력이 향상되는 이점이 있다.
- [25] 또한, 최적화된 공극률을 갖도록 압연하는 단계를 포함함으로써, 출력 밀도를 극대화시키는 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [26] 본 명세서에 첨부되는 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시한 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 잘 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되는 것은 아니다.
- [27] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 개략적인 모식도이다.
- [28] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 개략적인 모식도이다.
- [29] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 전체 전극활물질층의 확대도이다.
- [30] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 제조방법의 순서도이다.
- [31] 도 5는 실시예 1과 비교예 1의 접착력을 도시한 그래프이다.
- [32] 도 6은 실시예 1과 비교예 1의 전지용량을 도시한 그래프이다.
- [33] 도 7은 실시예 1과 비교예 1의 전지 저항을 도시한 그래프이다.
- [34] 도 8은 실시예 1과 비교예 1의 두께 방향 바인더 분포를 도시한 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [35] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서 본 명세서 및 특허청구범위에 사용된 용어 또는 단어는 통상적이거나, 사전적인 의미로 한정 해석되어서는 안되며, 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 명세서상에 기재된 실시예와 도면에 도시된 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.
- [36] 도 1 및 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극의 개략적인 단면도이며, 도 1 및 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극(100)은 전극집전체(10) 및 상기 전극집전체(10)의 적어도 일 표면에 2 이상의 전극활물질층(20)이 적층되어 있고, 상기 전극활물질층(20)은 전극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하고, 상기

- 바인더는 각 전극활물질층(20)의 두께방향으로 균일하게 분포되어 있을 수 있다.
- [37] 이때, 전극은 음극 또는 양극일 수 있으며, 본 명세서 상에서 별도로 음극과 양극을 구분하는 경우를 제외하고, 이하 설명들은 음극 및 양극에 공통으로 적용될 수 있다.
- [38] 상기 전극집전체는 당해 기술분야에서 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 비제한적인 예로, 구리; 스테인리스스틸; 알루미늄; 니켈; 티탄; 소성탄소; 구리; 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리된 스테인리스스틸; 알루미늄-카드뮴 합금 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [39] 또한, 상기 전극집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 전극활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하며, 3 내지 500 μm 의 두께일 수 있다.
- [40] 상기 전극활물질층은 전극집전체의 적어도 일 표면에 2 이상의 층으로 형성될 수 있으며, 바람직하게는 2 내지 5층일 수 있다.
- [41] 종래 단일층의 전극활물질층을 포함하는 전극은 전극 제조시 전극 슬러리를 코팅하고 압연하는 과정을 한 번만 거치게 되고, 이 경우 한 번에 두꺼운 전극을 코팅하기 때문에 용매의 증발시간이 상대적으로 길어지게 되고, 이에 따라 바인더가 더 낮은 에너지 상태를 갖는 자체 결합(self-aggregation)될 수 있는 시간이 길어진다. 따라서, 단일층의 전극활물질층을 갖는 전극의 바인더 분포를 측정하면 표면 근처의 바인더 함량은 높고, 집전체 방향으로 갈수록 바인더 함량이 줄어들어, 전극 집전체 근처의 바인더 함량의 감소로 접착력이 저하되고, 두께 방향의 위치별로 구성 성분 간의 조성비가 달라 최적화된 출력을 내기에 한계가 있다.
- [42] 하지만, 본 발명은 2회 이상에 걸쳐 전극활물질층을 코팅하고 압연하여 다층의 전극활물질층으로 형성함으로써, 용매의 증발시간을 줄여 바인더가 자체 결합(self-aggregation)되는 정도를 줄여주어 궁극적으로 전극활물질층의 두께 방향에 따른 바인더 분포 변화를 줄일 수 있는 효과가 있다.
- [43] 즉, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극을 형성하는 바인더는 각 전극활물질층의 두께 방향으로 균일하게 분포되어 있을 수 있다.
- [44] 구체적으로, 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전체 전극활물질층의 확대한 그림으로, 도 3을 참고하면, 2층 이상의 전극활물질층이 적층된 전체 전극활물질층이 전극집전체에 대향하는 하단면에서 전극활물질층의 표면까지 두께 방향으로 하단층(21), 중간층(22) 및 상단층(23)으로 구분되는 경우, 바인더(30)와 전극활물질(40)은 각층에 분포되어 있으며, 구체적으로 상기 하단층(21)의 바인더 함량비는 상단층(23)의 바인더 함량비의 0.4 내지 1.8배이고, 바람직하게는 0.5배 내지 1.62배일 수 있다.
- [45] 또한, 상기 중간층(22)의 바인더 함량비는 상단층(23)의 바인더 함량비의 0.6 내지 1.8배이고, 바람직하게는 0.8배 내지 1.7배 일 수 있다.

- [46] 본 발명에 적용할 수 있는 전극활물질층은 전극활물질, 도전제 및 바인더를 포함하고, 상기 전극활물질은 적용되는 전극에 따라 음극활물질이거나 양극활물질일 수 있다.
- [47] 보다 상세하게, 적용되는 전극이 음극인 경우, 음극활물질의 비제한적인 예로는 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($0 \leq x \leq 1$), Li_xWO_2 ($0 \leq x \leq 1$), $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO , SnO_2 , PbO , 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등이 있다.
- [48] 또한, 적용되는 전극이 양극인 경우, 양극활물질의 비제한적인 예로는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiCoPO_4 , LiFePO_4 , LiNiMnCoO_2 및 $\text{LiNi}_{1-x-y-z}\text{Co}_x\text{M1}_y\text{M2}_z\text{O}_2$ (M1 및 M2는 서로 독립적으로 Al, Ni, Co, Fe, Mn, V, Cr, Ti, W, Ta, Mg 및 Mo로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나이고, x, y 및 z는 서로 독립적으로 산화물 조성 원소들의 원자 분율로서 $0 \leq x < 0.5$, $0 \leq y < 0.5$, $0 \leq z < 0.5$, $0 < x+y+z \leq 1$ 임) 등이 있다.
- [49] 본 발명에 적용 가능한 도전제는 당해 기술분야에서 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 비제한적인 예로는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있으며, 바람직하게는 도전제는 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙, 탄소섬유, 금속섬유, 불화 카본, 알루미늄 분말, 니켈 분말, 산화아연, 티탄산칼륨 및 산화티탄으로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나일 수 있으며, 통상적으로 전극활물질층을 구성하는 전제 중량을 기준으로 1 내지 20중량%로 첨가된다.
- [50] 또한, 본 발명에 적용 가능한 바인더는 전극활물질 및 도전제 등의 결합과 전극집전체에 대한 결합에 조력하는 성분은 제한없이 사용할 수 있으며, 바람직하게는 폴리불화 비닐리덴, 불화비닐리덴-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리아크릴로니트릴 및 폴리메틸메타크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나이며, 통상적으로 전극활물질층을 구성하는 전제 중량을 기준으로 1 내지 20중량%로 첨가된다.
- [51] 상기 전극활물질층은 선택적으로 충전제를 더 포함할 수 있으며, 통상적으로

- 전극활물질층을 구성하는 전제 중량을 기준으로 1 내지 20중량%로 첨가된다.
- [52] 상기와 같이 형성된 각 전극활물질층의 두께는 5 내지 100 μm 이고, 바람직하게는 15 내지 80 μm 이며, 100 μm 를 초과하는 경우 각 전극활물질층의 불균일한 바인더의 분포가 전극활물질층을 적층하더라도 남아있어 접착력이 낮아지는 문제가 있다.
- [53] 또한, 각 전극활물질층이 적층된 전체 전극활물질층의 두께는 10 내지 500 μm 이고, 바람직하게는 30 내지 200 μm 이며, 500 μm 를 초과하는 경우 전지를 제조하였을 때, 전체 전극활물질층에 전해액이 충분히 전달되지 않아 전지의 용량 발현 등에 문제가 있다.
- [54] 도 4는 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 전극 제조방법을 나타낸 순서도로, 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 전극 제조방법은 전극슬러리 제조단계(S100), 코팅하는 단계(S200), 압연하는 단계(S300) 및 상기 단계들은 반복하는 단계(S400)를 포함한다.
- [55] 상기 전극슬러리 제조하는 단계는 전극활물질, 도전제, 바인더 및 용매를 혼합하여 전극집전체 표면에 코팅되는 전극슬러리를 제조하는 단계이다.
- [56] 상기 전극슬러리를 제조하는 단계에 적용할 수 있는 전극활물질, 도전제 및 바인더는 전극과 동일한 전극활물질, 도전제 및 바인더를 사용할 수 있다.
- [57] 상기 용매는 당해 기술분야에서 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전극활물질, 도전제 및 바인더가 용해되지 않으며, 이후 용이한 제거를 위해 낮은 끓는점을 갖는 것은 제한없이 사용 가능하며, 비제한적인 예로는 아세톤 (acetone), 테트라하이드로퓨란 (tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드 (methylene chloride), 클로로포름 (chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide) 등이 있다.
- [58] 상기 코팅하는 단계는 상기 전극슬러리를 제조하는 단계에서 제조된 전극슬러리를 전극집전체 표면에 코팅하는 단계로, 당해 기술분야에서 통상적으로 사용되는 코팅방법은 제한없이 사용할 수 있으며, 코팅방법의 비제한적인 예로는 딥(Dip) 코팅, 다이(Die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 혼합 방식 등 다양한 방식을 이용할 수 있다.
- [59] 이때, 코팅되는 전극슬러리의 양은 제조하고자 하는 전극활물질층 전체 두께/전극활물질층 층수에 따라 다르게 조절될 수 있다.
- [60] 상기 용매를 제거하는 단계는 전극슬러리를 소성 또는 경화시키는 단계로, 전극슬러리 중 용매를 제거하여 전극슬러리를 전극집전체 표면에 고정시키는 단계이며, 용매의 끓는점 이상의 온도를 가하여 용매를 건조하는 방식에 의할 수 있다.
- [61] 이때, 코팅된 전극슬러리가 전극집전체 표면에 고정되도록 용매를 제거하는 단계는 10분 이내로 진행되나, 바람직하게는 5분 이내로 진행된다. 용매 제거 시간이 10분을 초과하는 경우, 전극슬러리 내부의 바인더가 자체 결합(self-aggregation)되어 상단층의 바인더 함량이 하단층과 대비하여 증가하게 되므로, 결과적으로 상단층과 하단층의 바인더 함량 차이로 인해 접착력이

감소하는 문제가 발생하기 때문이다.

[62] 또한, 상기 용매를 제거하는 단계에서는 전극슬러리의 유동성을 소멸시킬 수 있을 정도까지 용매가 제거되면 족하며, 완전히 제거되지 않아도 무방하다.

[63] 상기 압연하는 단계는 상기 용매가 제거된 전극슬러리를 압연하여 전극활물질층을 제조하는 단계이다.

[64] 상기 단계들을 반복하는 단계는 단일층의 전극활물질층이 제조된 후, 제조하고자 하는 층수(n)만큼 상기 코팅하는 단계, 용매를 제거하는 단계 및 압연하는 단계를 n회 반복하여 2이상의 전극활물질층을 적층시키는 단계이다.

[65] 이때, 상기 전극활물질층의 층수(n)는 2층 내지 5층이 바람직하며, 5층을 초과하는 경우, 공정 제어가 힘든 문제가 있다.

[66] 상기 반복하는 과정 중 압연하는 단계는 최외각 전극활물질층의 압연단계를 제외하고, 각 전극활물질층의 공극률이 25 내지 50%이거나, 바람직하게는 40%가 되도록 가압하는 것이 바람직하며, 최외각 전극활물질층의 압연단계는 제조하고자 하는 전체 전극활물질의 공극률을 만족하도록 가압되는 것이 바람직하다.

[67] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에 따라 압연단계 이후 전극 내의 용매를 완전히 제거하기 위해 진공 건조과정을 더 포함할 수 있으며, 이때, 진공 건조 시간은 사용하는 용매에 따라 달라질 수 있다.

[68] 본 발명의 일 실시예에 따르면 전술한 발명에 의해 제조된 전극이 제공되며, 상기 전극을 포함하는 이차전지가 제공된다.

[69] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위하여 실시예들 들어 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명에 따른 실시예들은 여러가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가지는 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[70]

[71] [실시예 1]

[72] 용매에 전극활물질층의 구성하는 전극활물질, 도전제, 바인더를 각각 96wt%, 1.5wt%, 2.5wt%가 되도록 만든 전극슬러리를 콤마 코터를 이용해 20 μm 두께의 전극집전체에 코팅하였다. 이 때, 단위 면적당 전극 물질의 양은 최종적으로 얻게 될 전극 물질의 절반이 되도록 하였으며, 용매를 제거하기 위해 130°C로 가열하였다. 1차 코팅에서 만들어진 전극은 압연하여 공극률이 40%가 되도록 하였다.

[73] 이렇게 만들어진 전극 상부에 1차 코팅하여 사용한 것과 동일한 조성의 전극슬러리를 콤마 코터를 이용해 2차 코팅하였다. 2차 코팅시에는 단위면적당 전극 물질의 양을 1차 코팅 때와 동일하게 하여 최종적으로 목표하는 단위 면적당 전극 물질의 양을 1차 코팅 때와 동일하게 하여 최종적으로 목표하는

단위 면적당 전극 물질의 양이 되도록 하였다.

- [74] 그리고 전체 전극활물질층의 공극률이 26%가 되도록 압연하였다. 1차 코팅 후에 전극을 압연하지 않고 2차 코팅을 진행하는 경우, 2차 코팅을 진행하는 전극 슬러리 내부의 전극 슬러리 내부의 용매에 의해 1차 코팅된 전극활물질층이 용해되어 전극 활물질이 전극집전체로부터 탈리되는 현상이 발생하므로 1차 코팅 후의 전극 압연 공정을 필수적이다. 이렇게 만들어진 전극을 이용하여 전극활물질층과 전극집전체 사이의 접착력 및 두께에 따른 바인더의 분포를 측정하였고, 또한 이 전극으로 만들어진 전지의 용량 및 저항을 측정하였다.

[75]

[76] [비교예 1]

- [77] 용매에 전극활물질층을 구성하는 전극활물질, 도전제, 바인더를 각각 96wt%, 1.5wt%, 2.5wt%가 되도록 만든 전극슬러리를 콤마 코터를 이용해 20 μ m 두께의 전극집전체에 코팅하였다. 이 때 단위 면적당 전극 물질의 양은 실시예 1의 전체 전극활물질층과 동일하도록 하였고, 전극활물질의 공극률 또한 동일한 26%가 되도록 압연하였다. 이렇게 만들어진 전극을 이용하여 전극활물질층과 전극집전체 사이의 접착력 및 두께에 따른 바인더의 분포를 측정하였고, 또한 이 전극으로 만들어진 전지의 용량 및 저항을 측정하였다.

[78]

- [79] 도 5는 실시예 1과 비교예 1의 접착력을 도시한 그래프로, 도 5를 참고하면, 실시예 1의 전극이 비교예 1의 전극보다 우수한 접착력을 나타냄을 알 수 있다.

[80]

- [81] 또한, 도 6은 실시예 1과 비교예 1의 전지 용량을 도시한 그래프로, 도 6을 참고하면, 실시예 1의 경우 비교예 1보다 높은 전기 용량을 보였으며, 이는 실시예 1에서 제조한 전극활물질층 내부의 바인더 함량 분포가 균일하여 전해액의 전극활물질층 내부로의 퍼짐성이 향상되었기 때문이다.

[82]

- [83] 아울러, 도 7은 실시예 1과 비교예 1의 전지 저항을 도시한 그래프로, 도 7을 참고하면, 실시예 1에서 제조한 전극이 비교예 1 대비 낮은 저항을 보이는 결과를 나타냈다.

[84]

- [85] 도 8은 실시예 1과 비교예 1의 두께 방향에 대한 바인더의 분포를 측정하여 나타낸 그래프로, 실시예 1에서 제조한 전극이 비교예 1 대비 더 균일한 바인더 분포를 나타냄을 알 수 있다.

[86]

- [87] 이상과 같이, 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 기술 사상과 아래에 기재될 특허청구범위의

균등 범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함을 물론이다.

청구범위

- [청구항 1] 전극집전체; 및
상기 전극집전체의 적어도 일 표면에 2 이상의 전극활물질층이 적층되어 있고,
상기 전극활물질층은 전극활물질, 도전재 및 바인더를 포함하고,
상기 바인더는 각 전극활물질층의 두께 방향으로 균일하게 분포되어 있는 전극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 2 이상의 전극활물질층이 적층된 전체 전극활물질층이 전극집전체에 대향하는 하단면에서 전극활물질층의 표면까지 두께 방향으로 하단층, 중간층 및 상단층으로 구분되는 경우, 상기 하단층의 바인더 함량비는 상단층의 바인더 함량비의 0.4 내지 1.8배인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 중간층의 바인더 함량비는 상단층의 바인더 함량비의 0.6 내지 1.8배인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 각 전극활물질층의 두께는 5 내지 100 μm 이고, 전체 전극활물질층의 두께는 10 내지 500 μm 인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 전극은 음극 또는 양극인 것을 특징으로 하는 전극.
- [청구항 6] 제1항 내지 제5항 중 어느 한 항의 전극을 포함하는 이차전지.
- [청구항 7] (a) 전극활물질, 도전재, 바인더 및 용매를 혼합하여 전극슬러리를 제조하는 단계;
(b) 상기 전극슬러리를 전극집전체 표면에 코팅하는 단계;
(c) 상기 전극집전체에 코팅된 전극슬러리를 건조하여 용매를 제거하는 단계;
(d) 상기 용매가 제거된 전극슬러리를 압연하여 전극활물질층을 제조하는 단계; 및
(e) 상기 (b) 내지 (d) 단계를 순차적으로 n회 반복하는 단계;를 포함하는 전극 제조방법($1 \leq n \leq 5$).
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 용매를 제거하는 단계는 10 분 이내로 상기 전극슬러리를 건조하여, 상기 전극집전체 상부에 상기 전극활물질층이 고정되도록 하는 것을 특징으로 하는 전극 제조방법.
- [청구항 9] 제7항에 있어서,

상기 압연은 최외각 전극활물질층을 제외하고, 각 전극활물질층의 공극률이 25 내지 50% 되도록 가압하는 것을 특징으로 하는 전극 제조방법.

[청구항 10]

제7항에 있어서,

전체 전극활물질층의 공극률은 최외각 전극활물질층을 상기 압연하는 압력에 따라 조절되는 것을 특징으로 하는 전극 제조방법.

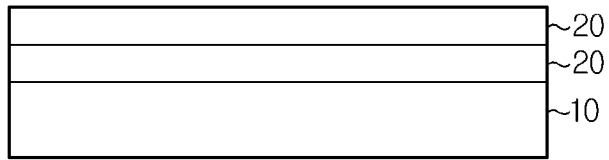
[청구항 11]

제7항 내지 제10항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 전극.

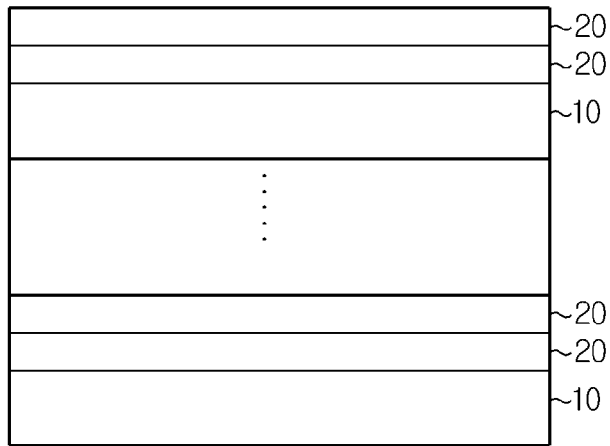
[청구항 12]

제11항의 전극을 포함하는 이차전지.

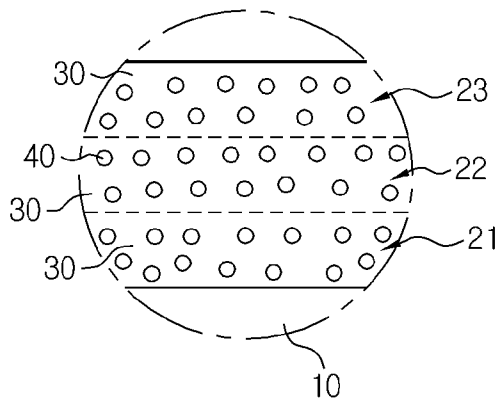
[Fig. 1]



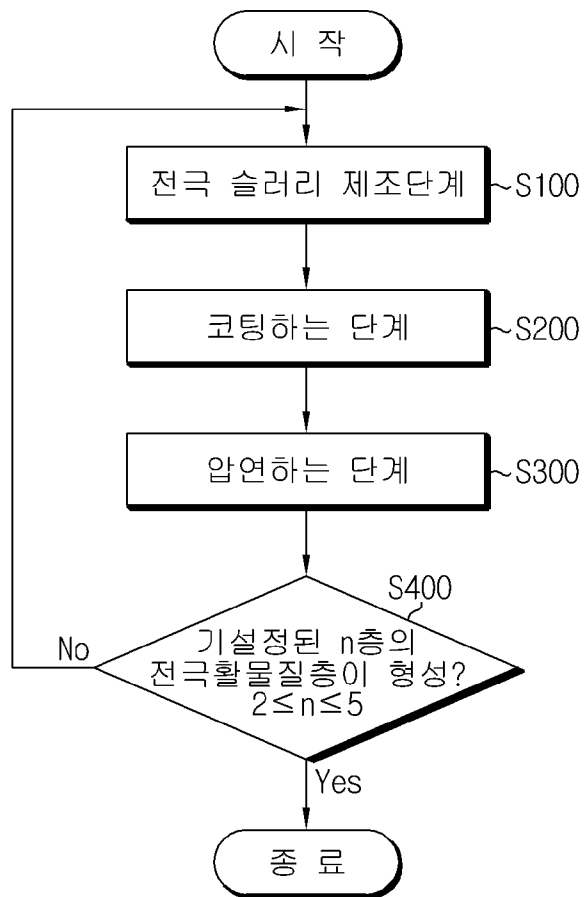
[Fig. 2]



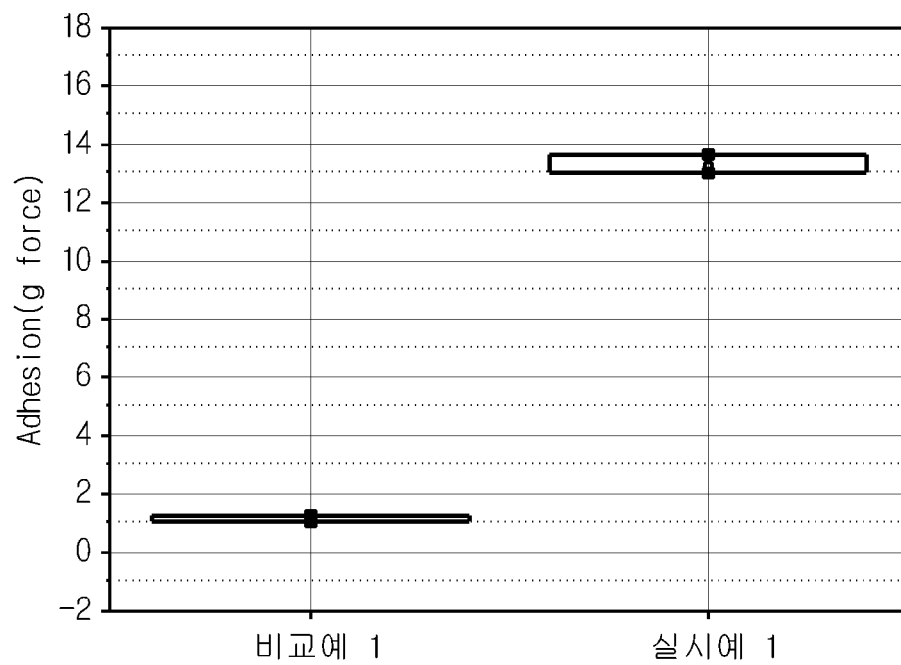
[Fig. 3]



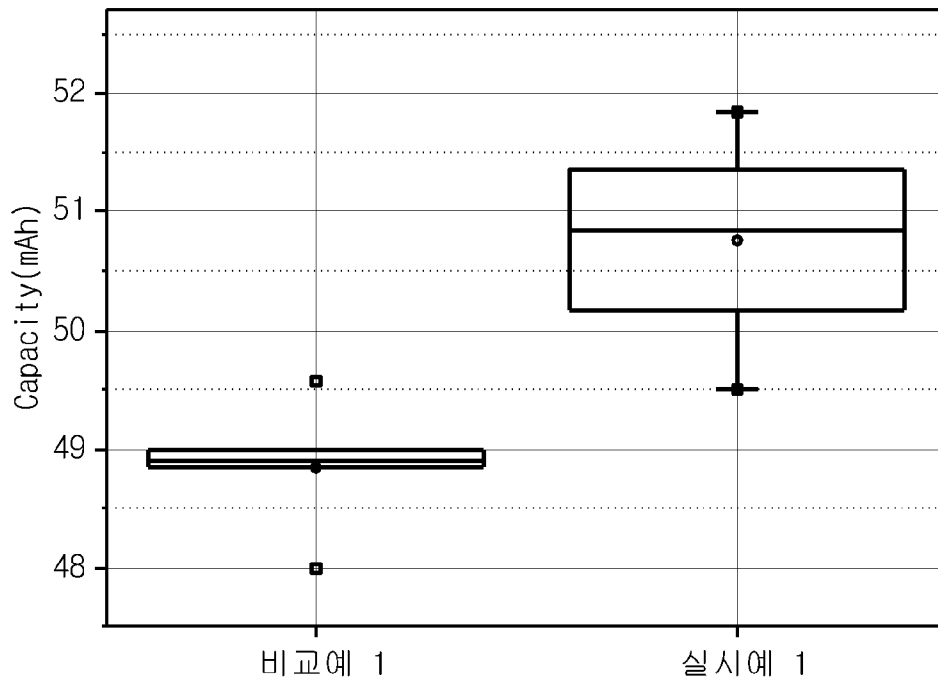
[Fig. 4]



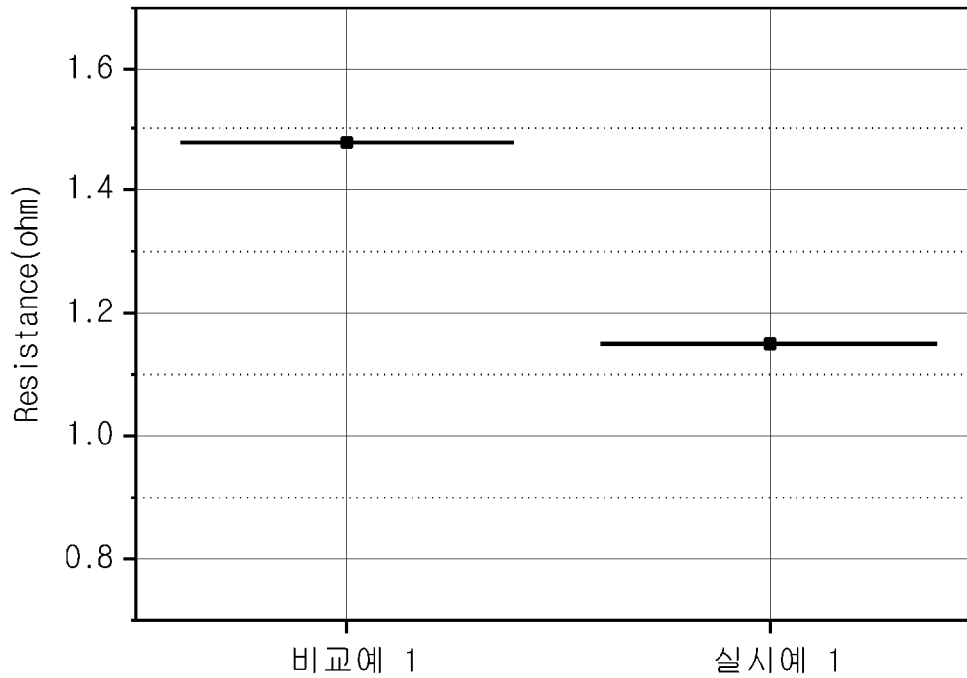
[Fig. 5]



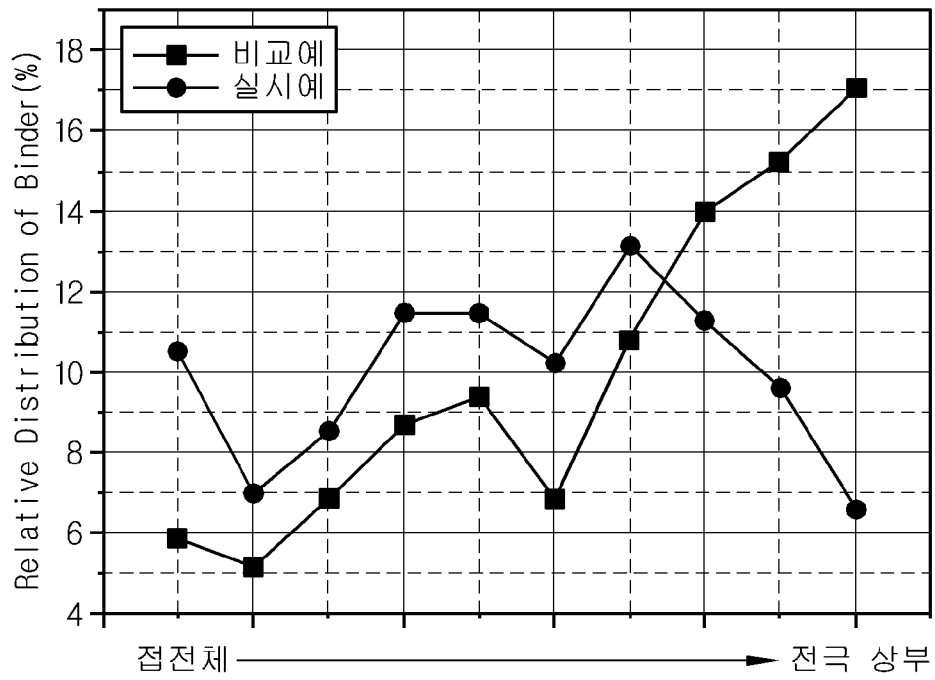
[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2016/001563**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/139(2010.01)i, H01M 10/05(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 4/13; H01M 4/36; H01M 4/139; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/62

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, anode, cathode, active material, binder, uniform

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	KR 10-1407085 B1 (LG CHEM. LTD.) 19 June 2014 See claims 1, 10, 13, 20; paragraph [0040].	1,5-6
Y		2-4,7-12
Y	KR 10-2014-0137660 A (LG CHEM. LTD.) 03 December 2014 See claims 7-9; paragraphs [0007], [0057].	2-4
Y	KR 10-2015-0014800 A (LG CHEM. LTD.) 09 February 2015 See claim 26.	7-12
A	JP 07-006752 A (TORAY IND. INC.) 10 January 1995 See claim 1.	1-12
A	KR 10-1478814 B1 (HANBAT NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 05 January 2015 See claim 1.	1-12



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

20 MAY 2016 (20.05.2016)

Date of mailing of the international search report

23 MAY 2016 (23.05.2016)

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. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2016/001563

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-1407085 B1	19/06/2014	CN 103201882 A US 2013-0224584 A1 WO 2012-150813 A2 WO 2012-150813 A3	10/07/2013 29/08/2013 08/11/2012 17/01/2013
KR 10-2014-0137660 A	03/12/2014	NONE	
KR 10-2015-0014800 A	09/02/2015	NONE	
JP 07-006752 A	10/01/1995	NONE	
KR 10-1478814 B1	05/01/2015	KR 10-2014-0080837 A	07/07/2014

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/36(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 4/139(2010.01)i, H01M 10/05(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/13; H01M 4/36; H01M 4/139; H01M 4/02; H01M 10/052; H01M 4/62

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, 양극, 음극, 활물질, 바인더, 균일

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	KR 10-1407085 B1 (주식회사 엘지화학) 2014.06.19 청구항 1, 10, 13, 20; 단락 [0040] 참조.	1,5-6
Y		2-4,7-12
Y	KR 10-2014-0137660 A (주식회사 엘지화학) 2014.12.03 청구항 7-9; 단락 [0007], [0057] 참조.	2-4
Y	KR 10-2015-0014800 A (주식회사 엘지화학) 2015.02.09 청구항 26 참조.	7-12
A	JP 07-006752 A (TORAY IND. INC.) 1995.01.10 청구항 1 참조.	1-12
A	KR 10-1478814 B1 (한밭대학교 산학협력단) 2015.01.05 청구항 1 참조.	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2016년 05월 20일 (20.05.2016)

국제조사보고서 발송일

2016년 05월 23일 (23.05.2016)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소



대한민국 특허청
(35208) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)

팩스 번호 +82-42-481-8578

심사관

김동석

전화번호 +82-42-481-5405



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-1407085 B1	2014/06/19	CN 103201882 A US 2013-0224584 A1 WO 2012-150813 A2 WO 2012-150813 A3	2013/07/10 2013/08/29 2012/11/08 2013/01/17
KR 10-2014-0137660 A	2014/12/03	없음	
KR 10-2015-0014800 A	2015/02/09	없음	
JP 07-006752 A	1995/01/10	없음	
KR 10-1478814 B1	2015/01/05	KR 10-2014-0080837 A	2014/07/01