



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년01월16일
 (11) 등록번호 10-1939327
 (24) 등록일자 2019년01월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
 H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)

(52) CPC특허분류
 H01M 4/13 (2013.01)
 H01M 4/0404 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0032575
 (22) 출원일자 2017년03월15일
 심사청구일자 2017년05월30일

(65) 공개번호 10-2017-0107921
 (43) 공개일자 2017년09월26일

(30) 우선권주장
 1020160031556 2016년03월16일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌
 KR1020160016040 A
 KR1020150082958 A
 JP2004234878 A*
 KR1020150040429 A
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
 김혁수
 대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
 술연구원)

(74) 대리인
 특허법인필앤은지

전체 청구항 수 : 총 9 항

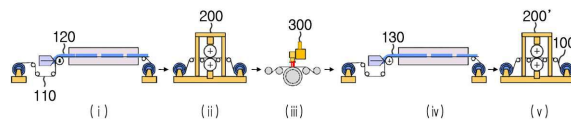
심사관 : 김유희

(54) 발명의 명칭 2층 구조의 전극 및 그의 제조방법

(57) 요약

본 발명에서는 전극 집전체의 일면 또는 양면 각각에 2개의 활물질층이 도포되어 있는 이차전지용 전극으로서, 전극 집전체; 상기 집전체 상에 도포되어 있는 제1 활물질층; 및 상기 제1 활물질층 상에 도포되어 있는 제2 활물질층을 포함하고, 제1 활물질층에 홈이 형성되어 있고, 상기 홈이 제2 활물질층으로 채워져 있는 이차전지용 전극 및 상기 이차전지용 전극을 제조하기 위해 제1 활물질층에 레이저 어블레이션을 실시하는 제조방법이 제공된다. 이로써, 전극의 제조 공정동안에 활물질층, 특히, 제2 활물질층이 탈리되는 문제점이 해소될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/0435 (2013.01)

H01M 4/0471 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 2004/021 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

전극 집전체의 일면 또는 양면 각각에 두 층의 활물질층이 도포되어 있는 이차전지용 전극으로서,
 전극 집전체; 상기 집전체 상에 도포되어 있는 제1 활물질층; 및 상기 제1 활물질층 상에 도포되어 있는 제2 활물질층;을 포함하고,
 상기 제1 활물질층에 복수개의 홈(crater)이 형성되어 있고, 상기 홈이 제2 활물질층으로 채워져 있으며 상기 홈이 2 내지 60 μm 의 깊이를 갖는 이차전지용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,
 상기 홈이 2 내지 60 μm 의 직경을 가지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,
 상기 홈이 반구 형태 또는 복수개의 꽃잎을 갖는 꽃과 유사한(flower) 형태인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,
 상기 홈이 상기 제1 활물질층에서 차지하는 표면적 비율이 1 내지 50%인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극.

청구항 6

집전체의 일면 또는 양면에 두 개의 활물질층이 형성되어 있는 이차전지용 전극의 제조 방법으로서,
 (i) 제1 활물질층 형성을 위한 제1 전극합제 슬러리를 준비하고, 전극 집전체에 상기 제1 전극합제 슬러리를 코팅, 건조하는 단계;
 (ii) 압연하여 제1 활물질층을 형성시키는 단계;
 (iii) 제1 활물질층에 홈을 형성하는 단계;
 (iv) 제2 활물질층 형성을 위한 제2 전극합제 슬러리를 준비하고, 상기 제2 전극합제 슬러리를 제1 활물질층에 코팅, 건조하는 단계; 및
 (v) 압연하는 단계;

를 포함하는 제1항에 기재된 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 제1 활물질층의 홈이 레이저 어블레이션(laser ablation)에 의해 형성되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 레이저가 IR 레이저, 엑시머 레이저, 야그 레이저 또는 CO₂ 레이저인 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 레이저가 0.1 내지 20 W의 출력을 갖는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 레이저 어블레이션이 2,500 mm/s 이하의 속도로 수행되는 것을 특징으로 하는 이차전지용 전극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2층 구조의 전극 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004] 또한, 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로는 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지가 주로 연구, 사용되고 있다.

[0005] 이러한 리튬이차전지는, 최근, 고용량화 및 고밀도화를 위해 면적이 넓고 두꺼워지는 추세이며, 이로 인해 인가되는 전류값도 커지고 있다. 이를 위해, 전극을 2개의 활물질층으로 구성하여, 예컨대, 하나의 활물질층을 리튬 이온의 빠른 이동 속도가 확보되도록 하는 고 출력 층(high power layer)이 되도록 하고 또 다른 활물질층을 높은 에너지 밀도를 확보하도록 하는 고 에너지 층(high energy layer)이 되도록 한 전극이 제시되어 왔으며, 이러한 전극의 일 양태가 도 2a에 도시되어 있다.

[0006] 도 2a를 살펴보면, 전극 집전체(110) 상에 제1 활물질층(120)이 형성되어 있고, 상기 제1 활물질층(120) 상에

제2 활물질층(130)이 형성되어 있다. 이러한 전극을 제조하는 종래 방법에서는 전극 집전체에 제1 전극합제 슬러리를 코팅, 건조한 후에 압연하고, 이어서, 형성된 제1 활물질층 상에 제2 전극합제 슬러리를 코팅, 건조한 후에 압연하는 공정이 실시된다. 이러한 공정동안 활물질층을 포함한 전극 집전체는 공정 라인을 따라 이동하거나, 보관 편의를 위해 권취(winding)되거나, 공정에 투입되기 위해 권취에서 풀리는 해권취(unwinding) 과정을 반복하게 되며, 그 과정에서 전극 집전체에 코팅, 건조되어 있는 제1 활물질층 또는 제1 활물질층에 코팅, 건조되어 있는 제2 활물질층이 탈리되는 문제점이 발생해왔다. 특히, 제2 전극합제 슬러리가 제1 활물질층 상에 코팅된 후에 압연에 이르기 전에 제2 활물질층이 탈리되는 문제가 심각하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0009] 즉, 본 발명의 일 양태에서는 2개의 활물질층이 적층되어 있는 전극에서 제조시 주행동안 활물질층이 탈리되는 문제점이 최소화 또는 방지된 전극을 제공하고자 한다.
- [0010] 또한, 본 발명의 다른 양태에서는 높은 생산성으로 상기 전극을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 양태에 따르면, 전극 집전체의 일면 또는 양면에 두 층의 활물질층이 도포되어 있는 이차전지용 전극으로서, 전극 집전체; 상기 집전체 상에 도포되어 있는 제1 활물질층; 및 상기 제1 활물질층 상에 도포되어 있는 제2 활물질층;을 포함하고, 상기 제1 활물질층에 복수개의 홈이 형성되어 있고, 상기 홈이 제2 활물질층으로 채워져 있는 이차전지용 전극이 제공된다.
- [0013] 상기 홈은 2 내지 60 μm 의 직경을 가질 수 있다.
- [0014] 상기 홈은 2 내지 60 μm 의 깊이를 가질 수 있다.
- [0015] 상기 홈은 반구(semi-spherical) 또는 꽃과 같은(flower-like) 형상일 수 있다.
- [0016] 상기 홈은 상기 제1 활물질층에서 차지하는 표면적 비율이 1 내지 50%일 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 집전체의 일면 또는 양면에 두 개의 활물질층이 형성되어 있는 이차전지용 전극의 제조 방법으로서, (i) 제1 활물질층 형성을 위한 제1 전극합제 슬러리를 준비하고, 전극 집전체에 상기 제1 전극합제 슬러리를 코팅, 건조하는 단계; (ii) 압연하여 제1 활물질층을 형성시키는 단계; (iii) 제1 활물질층에 홈을 형성하는 단계; (iv) 제2 활물질층 형성을 위한 제2 전극합제 슬러리를 준비하고, 상기 제2 전극합제 슬러리를 제1 활물질층에 코팅, 건조하는 단계; 및 (v) 압연하는 단계;를 포함하는 진술한 리튬이차전지용 전극의 제조방법이 제공된다.
- [0018] 상기 제1 활물질층의 홈은 레이저 어블레이션(laser ablation)에 의해 형성될 수 있다.
- [0019] 상기 레이저는 IR 레이저, 엑시머 레이저, 야그 레이저 또는 CO₂ 레이저일 수 있다.
- [0020] 상기 레이저는 0.1 내지 20 W의 출력을 갖는 것일 수 있다.
- [0021] 상기 레이저 어블레이션은 2,500 mm/s 이하의 속도로 수행될 수 있다.
- [0022] 상기 (ii) 및 (v) 단계에서의 압연은 롤 프레스에 의해 이루어질 수 있다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 일 양태에 따라 두 층으로 이루어진 이차전지용 전극은 제1 활물질층과 제2 활물질층의 계면에 있어서 제1 활물질층에 홈이 형성되어 있고, 상기 홈이 제2 활물질층으로 채워져 있는 구조를 갖는다. 이 때, 상기 홈으로 인해 제1 활물질층과 제2 활물질층간에 앵커 효과(anchor effect)가 발생되어 제1 활물질층과 제2 활물질층의 결합이 보다 견고하게 이루어질 수 있으며, 제조 공정동안에 발생하였던 제2 활물질층의 탈리 문제점 역시 해소된다.
- [0025] 또한, 상기 홈으로 인한 물리적 앵커 효과뿐만 아니라, 레이저에 의해 홈을 형성하는 경우에는 레이저가 조사된

활물질 일부분이 용융(melting)되어 표면이 매끄러워지기 때문에 제1 활물질층과 제2 활물질층 바인더와의 접촉 면적이 증가하게 되어 제1 활물질층과 제2 활물질층의 결합이 더욱 견고하게 이루어질 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 양태에서, 상기 전극은 제1 활물질층이 고출력을 가능하게 하는 구성을 갖고, 제2 활물질층이 고 에너지를 가능하게 하는 구성을 갖는 2층 구조의 전극일 수 있다. 이 경우, 레이저 어블레이션에 의해 형성된 홈에 제2 활물질 입자가 유입됨으로 인해 전극의 수직 방향으로의 반응 분포가 보다 균일하게 이루어질 수 있다. 이러한 효과는 laser 출력을 증가시켜 어블레이션 깊이를 최대한 깊게 할 경우에 보다 현저하게 되는데, 제2 활물질층의 고출력 전극층이 전극 집전체 경계면 가까이까지 형성될 때, 출력 특성이 향상되고, 전극의 수직 방향으로의 반응 분포가 보다 균일하게 되며, 수명 성능도 향상되는 효과를 갖게 된다.

[0027] 또한, 제1 전극 활물질층이 형성된 전극 집전체를 이동시키는 동안 레이저 어블레이션이 진행될 수 있다. 이 경우, 전극을 제조하는 전체 공정이 인-라인(in-line)으로 이루어질 수 있으므로, 공정의 생산성이 크게 향상될 수 있다.

[0028] 또한, 제1 활물질층에 도포된 제2 활물질층이 압연되기 전이라도 제1 활물질층 홈에 고정(anchoring)되어 있기 때문에, 제2 활물질층 도포후 제2 활물질층 압연전의 주행동안에 활물질층이 탈리 또는 박리되는 현상이 방지될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 전극의 제조 방법을 개략적으로 나타낸 것이다.
 도 2a는 2개 활물질층으로 이루어진 전극의 일반적인 양태를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
 도 2b는 본 발명의 일 양태에 따라 제조된, 2개 활물질층으로 이루어진 전극의 일반적인 양태를 개략적으로 나타낸 단면도이다.
 도 3a 내지 도 3b는 본 발명의 일 양태에 따라 제조된 전극의 단면을 촬영한 사진이다.
 도 4는 본 발명의 일 양태에 따라 레이저 어블레이션에 의해 형성된 꽃과 같은 형상의 홈(crater)의 상면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 발명의 일 양태에 따르면, 전극 집전체의 일면 또는 양면 각각에 활물질층이 도포되어 있는 이차전지용 전극으로서, 전극 집전체; 상기 집전체 상에 도포되어 있는 제1 활물질층; 및 상기 제1 활물질층 상에 도포되어 있는 제2 활물질층;을 포함하고, 상기 제1 활물질층에 복수개의 홈(crater)이 형성되어 있고, 상기 홈이 제2 활물질층으로 채워져 있는 이차전지용 전극이 제공된다.

[0032] 상기 이차전지용 전극은 전극 집전체 상에 도포되어 형성되어 있는 제1 활물질층, 및 상기 제1 활물질층 상에 형성되어 있으면서 상기 제1 활물질층보다 상대적으로 낮은 압연 밀도 및 상대적으로 큰 평균 입자 크기를 갖는 제2 활물질층으로 구성될 수 있다. 상기 제1 활물질 및 제2 활물질은 각각 구형 또는 유사 구형을 갖는 동일한 물질 또는 동종의 물질일 수 있으나, 다른 형상을 가질 수도 있다.

[0033] 상기 제1 활물질층과 제2 활물질층 각각을 구성하는 활물질의 평균 입경의 비는 1:9 내지 5:5.1 또는 1:1.625 내지 1:4일 수 있다. 비제한적인 예로, 제1 활물질층의 활물질 평균 입경은 약 20 μm 이하, 구체적으로는 예를 들어 10 내지 18 μm 범위일 수 있다. 이러한 활물질 평균 입경은 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정할 수 있으며, 본원 명세서에서 '평균 입경'이라 함은 입경 분포의 50% 기준에서의 입경(D₅₀)으로 이해한다. 제2 활물질층은 제1 활물질층보다 큰 입경을 갖는 활물질로 구성되기 때문에, 제1 활물질층에 형성된 공극은 제2 활물질층 활물질 입경보다 작은 경향이 있다. 이 때문에, 제2 활물질층의 활물질이 제1 활물질층 공극에 침투되어 고정(anchoring)되는 효과가 발생하기 곤란하다.

[0034] 또한, 상기 제1 활물질층: 제2 활물질층의 압연 밀도비는 12 내지 16 MPa 압력하에서 1.1:1 내지 3:1 범위 또는 2:8 내지 5:5.1 범위일 수 있다. 상기 압연 밀도는 활물질의 입자 변형이 되는 정도를 비교한 것으로, 동일 압력으로 압연하였을 때 압연 밀도 값이 낮을수록 압축 강도가 우수하다. 상기 제1 활물질층 및 제2 활물질층의 압연 밀도 측정은 예를 들어, Mitsubishi chemical의 분체저항 측정기 MCP-PD51을 사용하여 측정할 수 있다. 상기 분체저항 측정기의 경우 실린더 타입 로드 셀(load cell)에 일정한 양의 활물질 파우더를 넣고 힘을 지속적으로 가하며, 이 때 입자가 눌리면서 측정되는 밀도를 측정한다. 입자 강도가 클수록 동일 압력에서 덜 눌리

게 되어 압연 밀도가 낮게 나타날 수 있다.

- [0035] 상기 제1 활물질층에 형성된 홈은 제2 활물질층에 사용되는 활물질 입자의 직경에 따라 상이하게 설계될 수 있다. 예컨대, 제2 활물질층에 사용되는 활물질 입자의 입경이 2 내지 30 μm 인 경우, 제1 활물질층에 형성되는 홈의 최장 직경 및 깊이는 각각 독립적으로 2 내지 60 μm 범위로 형성될 수 있다. 또한, 상기 홈은 레이저가 조사되는 부분의 형상에 따라 조정가능하며, 필요에 따라, 반구 또는 도 4에 도시된 바와 같은 복수개의 꽃잎을 갖는 꽃 형상(flower-like) 형상을 가질 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 홈이 복수개의 꽃잎을 갖는 꽃 형상(flower-like) 형상으로 형성되는 경우, 제2 활물질층의 활물질이 제1 활물질층에 수직 방향으로 고정되는 효과뿐만 아니라 수평 방향으로도 고정되는 효과를 가질 수 있다. 이 때, 상기 꽃잎의 개수는 필요에 따라 조정될 수 있으며, 특별히 한정되지 않는다. 제1 활물질층과 계면을 구성하는 제2 활물질층 활물질 입자가 전체적으로 혹은 일부(예컨대, 구형 활물질의 절반)가 제1 활물질층 홈에 개재된다.
- [0036] 제1 활물질층의 표면적 중 상기 홈이 차지하는 표면적 비율은 최대 50% 일 수 있으며, 예컨대, 1 내지 50%일 수 있다. 상기 홈이 차지하는 표면적 비율이 50%에 가까울수록 앵커(anchor) 부분이 늘어나 계면 접촉 효과가 커질 수 있다. 다만, 상기 홈이 차지하는 표면적 비율이 증가하기 위해서는 laser ablation 횟수 증가가 필요하므로, 공정 시간이 증가하게 된다.
- [0037] 또한, 상기 홈들은 활물질층 상에서 임의의 패턴을 이루도록 형성될 수 있다. 즉, 상기 홈의 패턴은 전해액이 전극 내부로의 이동이 가능하도록 하는 것이면 특별한 패턴으로 한정되지 않는다. 예컨대, 스트라이프 패턴일 수 있다.
- [0038] 이러한 이차전지용 전극의 단면이 도 2b에 개략적으로 도시되어 있다. 도 2b를 살펴보면, 전극 집전체(110) 상에 제1 활물질층(120)이 형성되어 있되, 상기 제1 활물질층에는 아래로 오목한 반구(semi-sphere) 형태의 홈이 복수개 형성되어 있다. 또한, 상기 제1 활물질층(120) 상에는 제2 활물질층(130)이 형성되어 있으며, 상기 복수개의 홈을 제2 활물질층의 활물질(130)이 채우고 있다. 이와 같이, 제1 활물질층(120)의 홈과 제2 활물질층(130) 계면이 맞물린 상태로 적층됨에 따라, 본 발명에 따른 이차전지용 전극에서는 제1 전극 활물질층과 제2 활물질층이 우수한 계면 접촉 효과를 가질 수 있다.
- [0039] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 집전체의 일면 또는 양면에 활물질층이 형성되어 있는 이차전지용 전극의 제조 방법으로서, (i) 제1 활물질층 형성을 위한 제1 전극합제 슬러리를 준비하고, 전극 집전체에 상기 제1 전극합제 슬러리를 코팅, 건조하는 단계, (ii) 이어서, 압연하여 제1 활물질층을 형성시키는 단계; (iii) 제1 활물질층에 홈을 형성하는 단계; (iv) 제2 활물질층 형성을 위한 제2 전극합제 슬러리를 준비하고, 상기 제2 전극합제 슬러리를 제1 활물질층에 코팅, 건조하는 단계; 및 (v) 이어서, 압연하는 단계;를 포함하는 리튬이차전지용 전극의 제조방법이 제공된다.
- [0040] 상기 홈의 형성은 레이저 어블레이션(laser ablation)에 의해 이루어질 수 있다.
- [0041] 도 1은 본 발명의 일 양태에 따른 제조 공정을 개략적으로 도시한 것이다.
- [0042] 도 1을 살펴보면, (i) 단계에서, 음극 집전체(110)의 일면에 제1 전극합제 슬러리가 코팅, 건조된다.
- [0043] 이어서, (ii) 단계에서, 롤 프레스(200)로 압연하여 음극 집전체(110) 상에 형성된 제1 활물질층이 수득된다.
- [0044] 이어서, (iii) 단계에서 레이저 어블레이션(300)을 제1 활물질층에 수행한다.
- [0045] 이어서, (iv) 단계에서 제2 전극합제 슬러리(130)가 코팅, 건조되고, (v) 단계에서 롤 프레스(200')로 압연되어 제2 전극 활물질층이 형성된다.
- [0046] 본 발명에서 상기 전극이 양극일 경우, 양극을 구성하는 제1 활물질층 및 제2 활물질층의 양극 활물질은 각각 독립적으로, 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 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8 , LiFe_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 = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $\text{LiMn}_{2-x}\text{MxO}_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1임) 또는 $\text{Li}_2\text{Mn}_3\text{MO}_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ 로 표현

되는 스피넬 구조의 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 LiMn_2O_4 ; 디설파이드 화합물; $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

- [0047] 본 발명에서 상기 전극이 음극일 경우, 음극을 구성하는 제1 활물질층 및 제2 활물질층의 음극 활물질은 각각 독립적으로, 예를 들어, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3(0 \leq x \leq 1)$, $\text{Li}_x\text{WO}_2(0 \leq x \leq 1)$, $\text{Sn}_x\text{Me}_{1-x}\text{Me}'_y\text{O}_2$ (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, SnO₂, PbO, PbO₂, Pb₂O₃, Pb₃O₄, Sb₂O₃, Sb₂O₄, Sb₂O₅, GeO, GeO₂, Bi₂O₃, Bi₂O₄ 및 Bi₂O₅ 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료; 티타늄 산화물; 리튬 티타늄 산화물 등을 사용할 수 있다.
- [0048] 음극 및 양극의 제1 활물질층 및 제2 활물질층은 상기 활물질 이외에, 도전재, 바인더, 충전제를 포함할 수 있고, 필요에 따라, 당업계에서 사용되는 기타 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0049] 도전재는 활물질층을 구성하는 전체 성분 중에서 1 내지 50중량%로 포함될 수 있다.
- [0050] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙, 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 있다.
- [0051] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 활물질층을 구성하는 전체 성분 중에 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0052] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 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.
- [0053] 양극 및 음극에서 제1 활물질층 및 제2 활물질층의 두께는 본 발명의 목적에 부합하는 한 특별히 제한되지 않는다.
- [0054] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 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. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0055] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 ~ 500 μm 의 두께로 만든다. 이러한 음극 집전체는, 당해 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. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0056] 본 발명에 따른 이차전지용 전극의 제조방법을 살펴보면, 먼저, 제1 전극합제 슬러리를 준비한다.
- [0057] 전극합제 슬러리 준비를 위해서는 용매에 제1 활물질, 도전재, 바인더, 충전제, 필요시 기타 첨가제를 첨가한다. 상기 활물질, 도전재, 바인더, 충전제에 대해서는 전술한 내용을 참조한다. 제1 전극합제 슬러리 준비를 위해서는 제1 활물질로 선택한 활물질을 첨가한다. 후술할 제2 전극합제 슬러리 준비를 위해서는 제1 활물질 대신에 제2 활물질이 첨가된다.
- [0058] 전극합제 슬러리를 형성하기 위해 사용되는 용매는 사용하고자 하는 바인더 고분자와 용해도 지수가 유사하며, 끓는점이 낮은 것이 바람직하다. 이는 혼합이 균일하게 이루어질 수 있으며, 이후 용매를 용이하게 제거할 수

있기 때문이다. 상기 용매의 비제한적인 예로는 아세톤(acetone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 메틸렌클로라이드(methylene chloride), 클로로포름(chloroform), 디메틸포름아미드(dimethylformamide), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 및 사이클로헥산(cyclohexane)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

- [0059] 제1 전극합제 슬러리를 당업계에서 사용되는 통상적인 코팅 방법, 예컨대, 딥(dip) 코팅, 다이(die) 코팅, 롤(roll) 코팅, 콤마(comma) 코팅 또는 이들의 조합 방식을 이용하여 전극 집전체의 일면 또는 양면에 코팅한다.
- [0060] 이어서, 상기 제1 전극합제 슬러리를 20 내지 300 °C의 온도에서 건조한다. 필요에 따라서는, Ar 또는 N₂ 등의 불활성 가스 분위기에서 300 내지 800 °C로 소성을 수행할 수 있다.
- [0061] 이어서, 상기로부터 형성된 제1 활물질층을 압연시킨다. 제1 활물질층을 압연시키지 않고 제2 전극합제 슬러리를 도포하는 경우, 제1 활물질층이 공정 라인을 따라 이동하는 과정에서 탈리 또는 박리될 수 있다. 압연은 롤 프레스(roll press)와 같이 당업계에서 통상적으로 사용되는 방법에 의해 수행될 수 있으며, 예컨대, 0.1 MPa 내지 50 MPa 압력 및/또는 10 내지 60 °C 온도에서 수행될 수 있다.
- [0062] 상기로부터 형성된, 제1 활물질층이 형성된 전극은, 필요에 따라, 권취하여 보관할 수 있다.
- [0063] 이어서, 제1 활물질층에 홈을 형성시킨다. 상기 홈은 레이저 어블레이션에 의해 형성될 수 있으며, 제1 활물질층 표면 전반에 걸쳐 균일하게 형성될 수 있다.
- [0064] 레이저 어블레이션은 레이저 방사 영향으로 표면으로부터 재료를 제거한다. 이러한 목적으로, 비제한적인 예로, 고출력 밀도를 갖는 펄스 레이저 방사가 사용될 수 있다. 열 전도는 체적으로는 상당히 느린 전달만을 허용하기 때문에, 방사 에너지가 표면의 아주 얇은 층에 집중된다. 결과적으로, 표면이 어느 정도 상당히 가열되어 재료는 갑자기 증발 또는 용융된다. 레이저 광의 충분한 흡수를 보장하기 위하여, 레이저 방사의 파장은 제거되는 재료의 종속하는 함수(function)로 선택된다. 프로세스 공정 동안, 제거된 재료를 배출하거나 표면에서 원치 않는 화학 반응을 방지하기 위하여 프로세스 가스 또는 주입 가스(blowing gas)가 표면 상으로 안내될 수도 있다. 재료가 증발 또는 용융됨으로써 어떠한 위험 불순물도 생성되지 않는다.
- [0065] 레이저 어블레이션은 인-라인 공정으로 주행동안 수행될 수 있다는 점에서 바람직하다. 다만, 레이저 어블레이션으로 인해 활물질의 열화, 균열, 파괴가 발생하지 않도록 하는 것이 중요하다.
- [0066] 레이저 어블레이션에 사용되는 레이저로는 IR 레이저, 엑시머 레이저, 야그 레이저, CO₂ 레이저 등을 사용할 수 있으나 특별히 이에 한정되는 것은 아니며, 사용되는 구체적인 활물질 종류에 따라 활물질 균열 또는 파괴를 최소화하면서 적절한 홈을 구성할 수 있는 것이면 다양한 레이저를 적절하게 선택할 수 있다.
- [0067] 상기 레이저 어블레이션에서는 가스(gas) 매질 또는 솔리드-스테이트(solid-state) 매질을 사용할 수 있다. 상기 가스 매질로는 He-Ne, CO₂, Ar 및 엑시머 레이저 중에서 선택하여 사용하며, 상기 솔리드-스테이트(solid-state) 매질로는 Nd:YAG, Nd:YVO₄ 및 Ytterbium fiber 중에서 선택하여 사용할 수 있다.
- [0068] 레이저 어블레이션에서 레이저 빔의 형태, 파장이나 출력을 조절하여 홈의 크기, 깊이 및/또는 패턴을 조절할 수 있다.
- [0069] 레이저 빔 파장은 200 내지 2000 nm 일 수 있다. 예컨대, 상기 레이저 빔의 파장은 1.06 μm, 532 nm, 355 nm, 266 nm, 248 nm 등의 파장을 선택하여 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0070] 또한, 레이저 출력은 최대 20 W, 예컨대, 0.1 내지 20 W로 할 수 있다.
- [0071] 또한, 어블레이션 속도는 최대 2,500 mm/s, 예컨대, 90 내지 1,000 mm/s으로 할 수 있다. 상기 속도는 레이저 어블레이션 설비의 이동에 의해 발생할 수도 있으나, 제1 전극 활물질층이 형성된 전극집전체 이동에 의해 형성될 수도 있다. 레이저 어블레이션이 상기 속도로 진행될 때 레이저 어블레이션에 의해 발생하는 활물질 열화, 균열, 파괴가 최소화되면서, 활물질층에 목적하는 홈이 형성될 수 있다.
- [0072] 양극 및 음극 각각의 활물질층에 형성되는 어블레이션 패턴의 크기 및 절단 여부는 레이저 출력 및 속도만을 조정함으로써 제어가능하다. 고 출력으로 짧은 시간에 레이저를 조사하는 것이 공정 측면에서 바람직하다. 예컨대, 20 W 출력에서 90 내지 1,000 mm/s 이하의 속도로 레이저 어블레이션을 진행할 수 있다. 상기 범위 내에서 레이저 어블레이션이 진행되는 경우에, 동일 지점에 대한 레이저 조사량이 적절하게 되고, 전극 절단의 문제가 발생되지 않게 된다.

- [0073] 그 밖에, 레이저 빔의 주파수를 100 내지 1000 kHz로 조절하여 소프트 어블레이션을 수행할 수 있다.
- [0074] 이어서, 제2 전극합체 슬러리를 준비하고, 제1 활물질층에 도포하고, 건조 및 압연하여 제2 활물질층을 형성시킨다. 제2 전극합체 슬러리의 도포, 건조 및 압연 방법에 대해서는 제1 전극합체 슬러리에 관한 내용을 참조하며, 제1 전극합체 슬러리와 동일하거나 상이한 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0075] 본 발명은 또한, 상기 전극을 포함하는 이차전지, 상세하게는 리튬 이차전지를 제공한다.
- [0076] 상기 리튬 이차전지는 상기 양극과 음극 사이에 분리막이 개재되어 있는 전극조립체에 리튬염 함유 전해액이 함침되어 있는 구조로 이루어질 수 있다.
- [0077] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이 사용된다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 이다. 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 수소성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용된다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.
- [0078] 상기 리튬염 함유 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기고체 전해질, 무기고체 전해질 등이 사용되지만 이들만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0079] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소린, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소린, 아세트니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소린 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0080] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술폰아이드, 폴리비닐알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0081] 상기 무기고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0082] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬 등이 사용될 수 있다.
- [0083] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유탕, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄소 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene Carbonate), PRS(Propene sultone) 등을 더 포함시킬 수 있다.
- [0084] 하나의 구체적인 예에서, LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 등의 리튬염을, 고유전성 용매인 EC 또는 PC의 환형 카보네이트와 저점도 용매인 DEC, DMC 또는 EMC의 선형 카보네이트의 혼합 용매에 첨가하여 리튬염 함유 비수계 전해질을 제조할 수 있다.
- [0085] 본 발명은 또한, 상기 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩을 제공하고, 상기 전지팩을 포함하는 디바이스를 제공한다.
- [0086] 특히, 상기 전지팩은 고온 안정성 및 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.
- [0087] 상기 디바이스는, 예를 들어, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차

(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(Escooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0089] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정하는 것으로 해석되어서는 아니된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.

[0091] **실시예**

[0092] **실시예 1**

[0093] 인조 흑연(입경:20 μ m), Super-P, 카복시메틸 셀룰로오즈, SBR을 95.8:1:1.2:2의 중량비로 N-메틸피롤리돈과 혼합하여 제1 음극합제 슬러리를 제조하였다. 다음으로 상기 음극 슬러리를 14 μ m 두께로 구리 호일 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후 135 $^{\circ}$ C에서 3시간 이상 건조시키고, 5 MPa 압력으로 압연하여서 제1 음극 활물질층을 형성시켰다.

[0094] 상기 제1 음극 활물질층 표면에 레이저 어블레이션을 수행하였다. 사용된 레이저는 IR 레이저로, 출력 20 W, 속도 2500 mm/s이었다. 레이저 어블레이션에 의해 직경 60 μ m, 깊이 20 μ m를 갖는 반구 형태의 홈이 형성되었다. 상기 홈은 제1 음극 활물질층 표면적의 50 %에 해당하는 면적으로 형성되었다.

[0095] 이어서, Li_{1.33}Ti_{1.67}O₄(입경:10 μ m), 카본 블랙, PVdF를 92:4:4의 중량비로 N-메틸피롤리돈과 혼합하여 제2 음극합제 슬러리를 제조하였다. 상기 제2 음극합제 슬러리를 제1 음극 활물질층 상에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후 135 $^{\circ}$ C에서 3시간 이상 건조시키고, 5 MPa 압력으로 압연하였다.

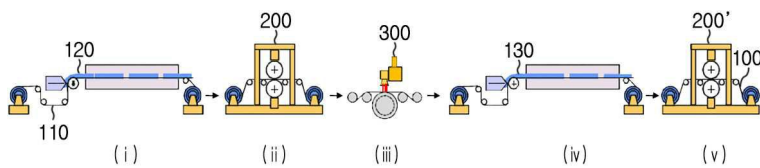
[0096] 상기로부터 취득된 음극 단면의 사진을 도 3a에 도시하였으며, 이로부터 제1 활물질층과 제2 활물질층 사이의 계면을 확인할 수 있다.

[0098] **실시예 2**

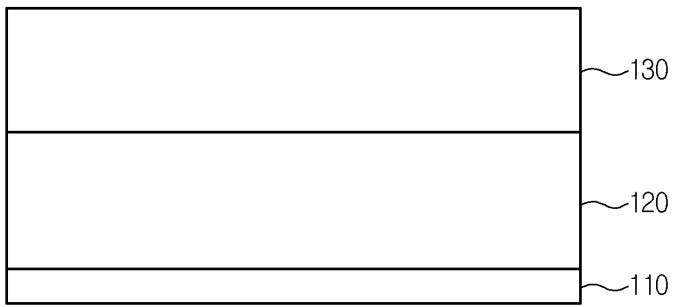
[0099] 레이저 출력을 4 W, 속도를 2500 mm/s로 하는 것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방식으로 음극을 제조하였다. 상기로부터 취득된 음극 단면의 사진을 도 3b에 도시하였으며, 이로부터 제1 활물질층과 제2 활물질층 사이의 계면을 확인할 수 있다.

도면

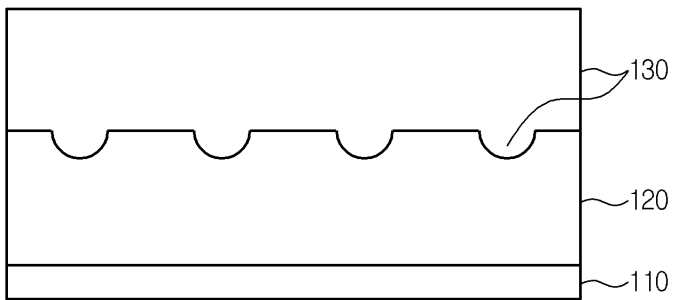
도면1



도면2a



도면2b



도면3a



도면3b



도면4

