



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월05일
(11) 등록번호 10-1478814
(24) 등록일자 2014년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 4/02 (2006.01) HO1M 4/36 (2006.01)
 HO1M 4/62 (2006.01) HO1M 4/04 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0149092
 (22) 출원일자 2012년12월20일
 심사청구일자 2012년12월20일
 (65) 공개번호 10-2014-0080837
 (43) 공개일자 2014년07월01일
 (56) 선행기술조사문헌
 JP11025955 A*
 KR1020120069314 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 한밭대학교 산학협력단
 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
 (72) 발명자
 이용민
 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
 손봉기
 XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 한상수

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 조수의

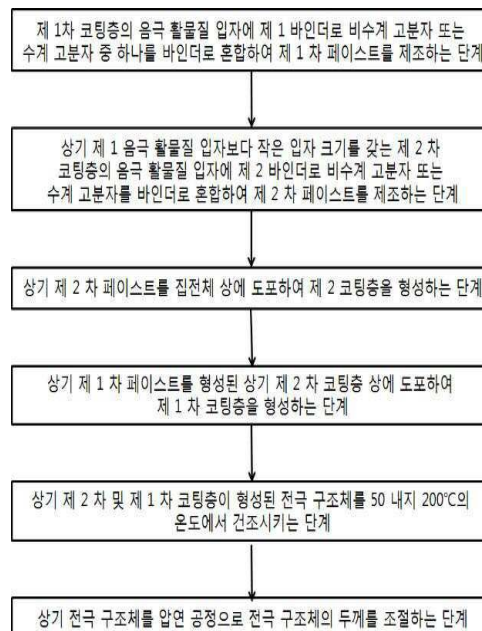
(54) 발명의 명칭 서로 다른 크기의 활물질로 이루어진 복수의 코팅층을 갖는 전극 구조체 및 이를 포함하는 이차전지.

(57) 요약

전극 안쪽의 제 2 코팅층과 전극 바깥쪽의 제 1 코팅층의 음극 활물질 입자 크기를 서로 다르게 한 신규 전극 구조체를 제공한다.

제 2 코팅층의 전극 활물질 입자 크기를 제 1 코팅층의 전극 활물질 입자 크기보다 작게 설계하면, 제 2 코팅층 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



의 느린 전극 반응 속도를 작은 활물질 입자 크기로 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

또한, 제 1 코팅층의 큰 기공 크기와 전해액과 친화력이 좋은 바인더 시스템을 적용함으로써, 본 전극 구조체의 전해액 젖음성을 크게 향상시킬 수 있다.

이차전지용 전극이 활물질 입자 크기가 다른 두 개 이상의 코팅층으로 구성되어 있는 것을 특징으로 한다.

그 결과, 입자 크기가 다른 전극 활물질을 단독 코팅할 경우보다 전극 위치에 따른 입자 크기가 다른 코팅층으로 전극을 제조하였을 경우 출력특성이 향상시킬 수 있었다.

(72) 발명자

고성태

최재철

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

XXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXXX

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-06-대-04-055

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 지역혁신인력양성사업

연구과제명 차세대 리튬이차전지 핵심소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한밭대학교 산학협력단

연구기간 2011.04.01 ~ 2014.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

제 1 음극 활물질 입자와 제 1 바인더를 포함하고,
 제 1 기공률 또는 기공 크기를 갖는 제 1 코팅층;
 상기 제 1 코팅층 하부에 위치하며, 제 2 음극 활물질 입자와 제 2 바인더를 포함하고,
 제 2 기공률 또는 기공 크기를 갖는 제 2 코팅층; 및
 상기 제 2 코팅층 하부에 위치하는 도전성 기관으로 이루어진 집전체;
 를 포함하며,
 상기 제 1 음극 활물질 입자의 크기는 상기 제 2 음극 활물질 입자의 크기 보다 크고,
 상기 제 1 기공률이 상기 제 2 기공률보다 높으며,
 상기 제 1 및 제 2 음극 활물질 입자는 흑연(Graphite), 소프트카본(Soft Carbon), 하드카본 (Hard Carbon), 활성 탄소(Activated Carbon), 탄소나노튜브(Carbon Nanotube), 탄소나노섬유(Carbon Nano Fiber), 활성화탄소나노섬유(Activated Carbon Nano Fiber), 기상성장 탄소섬유(Vapor Grown Carbon Fiber), 실리콘(Si), 주석(Sn), 산화실리콘(SiO_x), 산화주석(SnO_x), 리튬타이타늄옥사이드(Lithium Titanium Oxide), 리튬바나듐옥사이드(Lithium Vanadium Oxide) 그리고 상기 활물질 중 2종 이상을 혼합하여 제조된 복합체 중에 적어도 어느 하나 이상 포함하고,
 상기 제 1 코팅층의 음극 활물질 입자의 기공률(Porosity)은 10 내지 45 % 이며,
 상기 제 1 바인더와 상기 제 2 바인더 중 어느 하나는 수계 고분자이고, 나머지 하나는 비수계 고분자이며,
 상기 제 1 코팅층의 제 1 바인더는 전체 제 1 코팅층 총 중량의 7 내지 15 중량 % 이고,
 상기 제 2 코팅층의 제 2 바인더는 전체 제 2 코팅층 총 중량의 11 내지 30 중량 % 인 것을 특징으로 하는 전극 구조체.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

청구항 1에 있어서,
 상기 수계 고분자는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(Acrylonitrile-Butadiene Rubber: NBR), 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-Butadiene Rubber: SBR), 아크릴계수지, 히드록시에틸셀룰로오즈 (Hydroxy Ethyl Cellulose, HEC), 및 카르복시메틸셀룰로오즈(Carboxy Methyl Cellulose, CMC) 중에 적어도 어느 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 구조체.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 비수계 고분자는 PVdF(Polyvinylidene fluoride) 호모 폴리머, PVdF 블록 공중합체, 및 PVdF 그래프트 공중합체, 폴리이미드, 폴리아미드 이미드, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴 중에 적어도 어느 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 구조체.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

전극 구조체의 제조 방법에 있어서,

(i) 제 1 코팅층의 음극 활물질 입자에 제 1 바인더로 비수계 고분자 또는 수계 고분자 중 적어도 어느 하나를 바인더로 혼합하여 제 1 페이스트를 제조하는 단계;

(ii) 상기 제 1 음극 활물질 입자보다 작은 입자 크기를 갖는 제 2 코팅층의 음극 활물질 입자에 제 2 바인더로 비수계 고분자 또는 수계 고분자 중 적어도 어느 하나를 바인더로 혼합하여 제 2 페이스트를 제조하는 단계;

(iii) 상기 제 2 페이스트를 집전체 상에 도포하여 제 2 코팅층을 형성하는 단계;

(iv) 제 2 코팅층이 형성된 후, 선택적으로 압연 공정을 통하여 제 2 코팅층의 두께를 조절하는 단계;

(v) 상기 제 1 페이스트를 형성된 상기 제 2 코팅층 상에 도포하여 제 1 코팅층을 형성하는 단계; 및

(vi) 상기 제 2 및 제 1 코팅층이 형성된 집전체를 50 내지 200℃의 온도에서 건조시킨 뒤 전극의 두께를 조절하는 단계;

를 포함하여 이루어지고,

상기 (i) 및 (ii) 단계에서,

상기 제 1 및 제 2 음극 활물질 입자는 흑연(Graphite), 소프트카본(Soft Carbon), 하드카본(Hard Carbon), 활성 탄소(Activated Carbon), 탄소나노튜브(Carbon Nanotube), 탄소나노섬유(Carbon Nano Fiber), 활성화탄소나노섬유(Activated Carbon Nano Fiber), 기상성장 탄소섬유(Vapor Grown Carbon Fiber), 실리콘(Si), 주석(Sn), 산화실리콘(SiO_x), 산화주석(SnO_x), 리튬타이타늄옥사이드(Lithium Titanium Oxide), 리튬바나듐옥사이드(Lithium Vanadium Oxide) 그리고 상기 활물질 중 2종 이상을 혼합하여 제조된 복합체 중에 적어도 어느 하나 이상 포함하며,

상기 (i) 단계에서,

상기 제 1 코팅층의 음극 활물질 입자의 기공률(Porosity)은 10 내지 45 % 이고,

상기 (i) 및 (ii) 단계에서,

상기 제 1 바인더와 상기 제 2 바인더 중 어느 하나는 수계성 고분자이고, 나머지 하나는 비수계성 고분자이며,

상기 (i) 단계에서,

상기 제 1 코팅층의 제 1 바인더는 전체 제 1 코팅층 총 중량의 7 내지 15 중량 % 이고,

상기 (ii) 단계에서,

상기 제 2 코팅층의 제 2 바인더는 전체 제 2 코팅층 총 중량의 11 내지 30 중량 % 인 것을 특징으로 하는 전극 구조체 제조 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

청구항 11에 있어서,

상기 (i) 및 (ii) 단계에서,

상기 수계 고분자는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(Acrylonitrile-Butadiene Rubber: NBR), 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-Butadiene Rubber: SBR), 아크릴계수지, 히드록시에틸셀룰로오즈 (Hydroxy Ethyl Cellulose, HEC), 및 카르복시메틸셀룰로오즈(Carboxy Methyl Cellulose, CMC) 중에 적어도 어느 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 구조체 제조 방법.

청구항 15

청구항 11에 있어서,

상기 (i) 및 (ii) 단계에서,

상기 비수계 고분자는 PVdF(Polyvinylidene fluoride) 호모 폴리머, PVdF 블록 공중합체, 및 PVdF 그래프트 공중합체, 폴리이미드, 폴리아미드 이미드, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴 중에 적어도 어느 하나 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 구조체 제조 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

명세서

기술분야

[0001] 복수의 코팅층을 갖는 전극 구조체 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로, 더욱 자세하게는, 전극코팅층의 두께가 두꺼워짐에 따라서 전극 안쪽으로의 전해액의 침투가 잘 되지 않는 문제점으로 인하여, 전극 안쪽에서의 전극 반응 속도가 전극 바깥쪽보다 현저히 떨어져서 출력 특성이 낮아지는 문제점을 해결하고자, 서로 다른 크기의 활물질로 이루어진 복수의 코팅층을 갖는 전극 구조체에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 화석연료의 고갈에 의한 에너지원의 가격이 상승하고, 환경 문제의 관심이 증폭되면서 친환경 대체 에너지원에 대한 요구가 미래생활을 위한 필수 불가결한 요인이 되고 있다.

[0003] 이에 원자력, 태양광, 풍력, 조력 등 다양한 전력 생산 기술들에 대한 연구가 지속되고 있으며, 이렇게 생산된 에너지를 더욱 효율적으로 사용하기 위한 전력 저장 장치 또한 지대한 관심이 이어지고 있다.

- [0004] 이러한 전력 저장 장치로는 이차전지가 주로 사용되고 있고, 이차전지 중에서도 특히 리튬 이차전지의 경우, 휴대용 기기에 주로 사용되기 시작하여 경량, 높은 전압 및 용량으로 인한 수요가 증가하여 현재는 전기자동차 또는 하이브리드 전기자동차용, 그리드(grid)화를 통한 전력 보조전원 등으로 그 사용 영역이 크게 확대되고 있다.
- [0005] 하지만, 대용량 전원으로 리튬 이차전지를 사용하기 위해 해결해야 할 많은 과제들이 남아 있으며, 대면적화로 인한 젖음성의 균일화 및 공정시간의 단축이 해결해야 할 중요한 과제이다. 또한, 에너지 밀도 향상과 안전성의 증대는 해결해야 할 가장 중요한 과제이다.
- [0006] 이에 많은 연구자들이 에너지 밀도를 향상시키면서 저비용을 충족시킬 수 있는 재료의 연구에 박차를 가하고 있으며, 또한 안전성을 향상시키기 위한 재료의 연구에도 노력을 기하고 있다.
- [0007] 또한, 전기자동차나 에너지저장장치용 이차전지의 경우, 고용량 구현을 위해 전극 코팅층의 두께를 기존 소형전지보다 높이려는 시도가 지속적으로 이뤄지고 있다.
- [0008] 그러나, 전극코팅층의 두께가 두꺼워짐에 따라서 전극 안쪽에서의 전해액의 침투가 잘 되지 않는 문제점으로 인해, 전극 안쪽에서의 전극 반응 속도가 전극 바깥쪽보다 현저히 떨어져서 낮은 출력 특성을 보인다.
- [0009] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 종래기술에서는 전해액의 친화력이 높은 바인더를 전극 바깥쪽에 사용하여 이를 해결하고자 시도하였으나, 두께 증가 대비 전해액 침투 특성 향상에는 한계가 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 등록특허 10-0899551호는 고효율 장수명 리튬이차전지용 음극, 전극 제조방법 및 리튬 이차전지에 관한 것으로 더욱 자세하게는, 탄소가 도포된 비탄소계 화합물-흑연 복합체 음극 활물질, 결합제 및 도전재를 포함하여 이루어진 리튬이차전지용 음극으로서, 상기 비탄소계 화합물로는 실리콘 산화물 및 주석 산화물 중 적어도 하나 이상이 선택되며, 상기 탄소가 도포된 비탄소계 화합물-흑연 복합체는 카보네이트계 탄소전구체와 비탄소계 화합물-흑연 복합체를 혼합한 뒤 탄소전구체를 탄화시켜 비탄소계 화합물-흑연 복합체에 탄소가 도포되고, 초기쿨롱효율은 90% 이상인 리튬이차전지용 음극으로서, 초기 쿨롱 효율이 90% 이상인 리튬이차전지용 음극 및 전처리를 통한 고용량 특성을 나타내는 비탄소계를 포함하는 전극의 제조방법을 제공한다. 또한 상기 특징적인 전극을 구비한 고효율, 고에너지 장수명의 리튬이차전지를 제공하는 것을 특징으로 하고 있다. 하지만, 전극코팅층의 두께가 두꺼워짐에 따라서 전극 안쪽에서의 전해액의 침투가 잘 되지 않는 문제점으로 인해, 전극 안쪽에서의 전극 반응 속도가 전극 바깥쪽보다 현저히 떨어져서 낮은 출력 특성을 보이는 문제점은 여전히 존재한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 이에 본 발명에서는 종래기술의 문제점을 해결하기 위하여 신규 전극 구조체 즉, 제 2 코팅층의 느린 전극 반응 속도를 작은 활물질 입자 크기로 향상시킬 수 있으며, 제 1 코팅층의 큰 기공 크기와 전해액과 친화력이 좋은 바인더 시스템을 적용한 전극 구조체를 제공한다.
- [0012] 또한, 제 1 코팅층과 제 2 코팅층의 바인더의 종류, 함량 또는 도전재의 종류, 함량을 조정할 수 있기 때문에 추가적인 전극 성능을 향상시킬 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0013] 제 1 음극 활물질 입자와 제 1 바인더를 포함하고, 제 1 기공률 또는 기공 크기를 갖는 제 1 코팅층과 상기 제 1 코팅층 하부에 위치하며, 제 2 음극 활물질 입자와 제 2 바인더를 포함하고 제 2 기공률 또는 기공 크기를 갖는 제 2 코팅층 및 상기 제 2 코팅층 하부에 위치하는 도전성 기판으로 이루어진 전극을 제공한다.
- [0014] 상기 제 1 음극 활물질 입자의 크기는 상기 제 2 음극 활물질 입자의 크기 보다 크고, 제 1 기공률 또는 기공 크기가 상기 제 2 기공률 또는 기공 크기보다 높거나 크다.

[0015] 이와 같이, 전극 안쪽의 제 2 코팅층과 전극 바깥쪽의 제 1 코팅층의 음극 활물질 입자 크기를 서로 다르게 한 신규 전극 구조체 구조는 제 2 코팅층의 전극 활물질 입자 크기를 제 1 코팅층의 전극 활물질 입자크기보다 작게 설계하므로 제 2 코팅층의 느린 전극 반응 속도를 작은 활물질 입자 크기로 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

발명의 효과

[0016] 전극 안쪽의 제 2 코팅층과 전극 바깥쪽의 제 1 코팅층의 음극 활물질 입자 크기를 서로 다르게 한 신규 전극 구조체는 제 2 코팅층의 작은 활물질 입자 크기로 느린 전극 반응속도를 향상시킨다.

[0017] 또한, 제 2 코팅층의 큰 기공 크기와 전해액과 친화력이 좋은 바인더 시스템을 적용함으로써, 본 전극 구조체의 전해액 젖음성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0018] 그 결과, 입자 크기가 다른 전극 활물질을 단독 코팅할 경우보다 전극 위치에 따른 입자 크기가 다른 코팅층으로 전극을 제조하였을 경우 출력특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본원 발명에 의한 전극 구조체의 제조 방법을 나타낸다.

도 2는 본원 발명에 의해 제조된 전극 구조체의 단면도를 나타낸다.

도 3은 실시예 1과 비교예 1에 의해 제조된 전극 구조체를 코인 하프셀에 적용하여 율별특성을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 도 2는 본원 발명에 의해 제조된 전극 구조체의 단면도를 나타낸 것으로, 제 1 음극 활물질 입자와 제 1 바인더를 포함하고, 제 1 기공률 또는 기공 크기를 갖는 제 1 코팅층과 상기 제 1 코팅층 하부에 위치하며, 제 2 음극 활물질 입자와 제 2 바인더를 포함하고 제 2 기공률 또는 기공 크기를 갖는 제 2 코팅층 및 상기 제 2 코팅층 하부에 위치하는 도전성 기관으로 이루어진 집전체를 포함한다.

[0021] 상기 제 1 음극 활물질 입자의 크기는 상기 제 2 음극 활물질 입자의 크기 보다 크고, 제 1 기공률 또는 기공 크기가 상기 제 2 기공률 또는 기공 크기보다 높거나 크다.

[0022] 또한, 상기 제 1 및 제 2 음극 활물질 입자는 흑연(Graphite), 소프트카본(Soft Carbon), 하드카본(Hard Carbon), 활성 탄소(Activated Carbon), 탄소나노튜브(Carbon Nanotube), 탄소나노섬유(Carbon Nano Fiber), 활성화탄소나노섬유(Activated Carbon Nano Fiber), 기상성장 탄소섬유(Vapor Grown Carbon Fiber), 실리콘(Si), 주석(Sn), 산화실리콘(SiO_x), 산화주석(SnO_x), 리튬타이타늄옥사이드(Lithium Titanium Oxide), 리튬바나듐옥사이드(Lithium Vanadium Oxide) 그리고 상기 활물질 중 2종 이상을 혼합하여 제조된 복합체 중에서 적어도 어느 하나 이상 포함하는 것이 바람직 하지만 이에 한정된 것은 아니다.

[0023] 이와 같이, 전극 안쪽의 제 2 코팅층과 전극 바깥쪽의 제 1 코팅층의 음극 활물질 입자 크기를 서로 다르게 한 신규 전극 구조체 구조는 제 2 코팅층의 전극 활물질 입자 크기를 제 1 코팅층의 전극 활물질 입자크기보다 작게 설계하여, 제 2 코팅층의 느린 전극 반응 속도를 작은 활물질 입자 크기로 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0024] 또한, 제 1 코팅층의 높은 기공률 또는 큰 기공 크기와 전해액과 친화력이 좋은 바인더 시스템을 적용함으로써, 본원 발명의 전극 구조체의 전해액 젖음성을 크게 향상시킬 수 있다.

[0025] 그 결과, 입자 크기가 다른 전극 활물질을 단독 코팅할 경우보다 전극 위치에 따른 입자 크기가 다른 코팅층으로 전극을 제조하였을 경우 출력특성이 향상시킬 수 있다.

[0026] 또한, 상기 제 1 코팅층의 음극 활물질 입자의 기공률(Porosity)은 10 내지 45 % 인 것이 바람직하나, 이 또한 이에 한정된 것은 아니다.

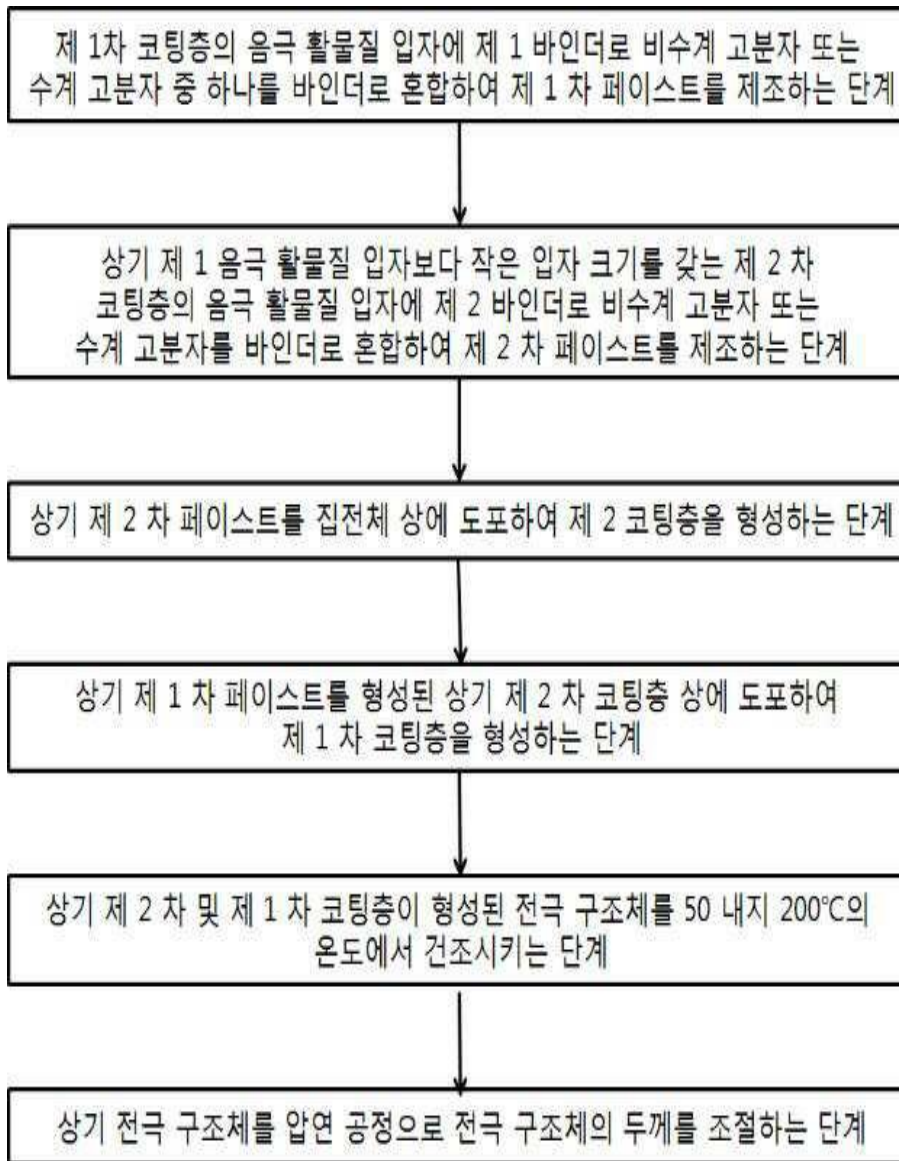
[0027] 전극 바깥쪽에 큰 입자를 사용하여 큰 기공은 전극 안쪽까지 전해질이 잘 침투하여, Li이온(Li+)의 이동을 쉽게 하여 Li이온(Li+)이 전극 바깥쪽에 밀집되는 것을 막는 효과가 있는 것을 확인할 수 있었다.

[0028] 즉, 제 2 코팅층은 활물질 입자 크기가 제 1 코팅층의 활물질 입자 크기보다 작게 선택하여, 전극 안쪽의 부족한 전해액으로 인한 느린 전극 반응을 개선함으로써 전극 전체의 출력 특성을 향상시킨다.

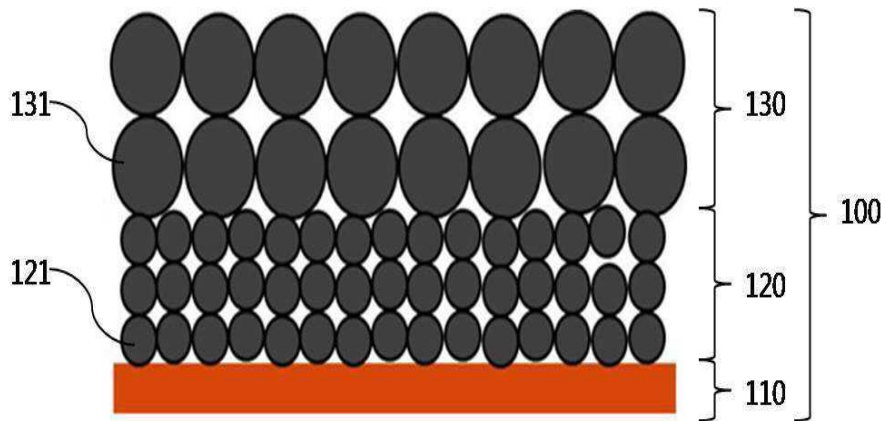
- [0029] 이와 함께, 제 1 코팅층의 큰 기공 크기로 인해 전극 안쪽으로 전해액 침투가 용이하여 출력 특성 향상뿐만 아니라 에이징 시간 감소로 인해 전지 제조 공제 시간을 단축할 수 있다.
- [0030] 또한, 제 1 코팅층과 제 2 코팅층의 바인더의 종류, 함량 또는 도전재의 종류, 함량을 조정할 수 있기 때문에 추가적인 전극 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0031] 제 1 코팅층 제조 공정에서 제 2 코팅층의 변성을 막기 위해서는 제 1 코팅층에서 사용된 용매가 제 2 코팅층의 바인더를 용해시킬 수 없도록 선택하는 것이 바람직하다. 자세히 살펴보면, 제 2 코팅층을 비수계 용매 시스템으로 코팅한 경우, 제 1 코팅층은 수계 용매 시스템으로 코팅할 필요성이 있다.
- [0032] 이와 함께, 제 2 코팅층과 제 1 코팅층에 포함되는 전극 활물질의 종류는 동일할 수도 있고, 서로 다를 수 있다.
- [0033] 즉, 상기 제 1 바인더와 상기 제 2 바인더 중 어느 하나는 수계 고분자이고, 나머지 하나는 비수계 고분자로 선택한다.
- [0034] 상기 수계 고분자는 아크릴로니트릴-부타디엔 고무(Acrylonitrile-Butadiene Rubber: NBR), 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-Butadiene Rubber: SBR), 아크릴계수지, 히드록시에틸셀룰로오스 (Hydroxy Ethyl Cellulose, HEC), 및 카르복시메틸셀룰로오스(Carboxy Methyl Cellulose, CMC) 중에 적어도 어느 하나 이상, 상기 비수계 고분자는 PVdF(Polyvinylidene fluoride) 호모 폴리머, PVdF 블록 공중합체, 및 PVdF 그래프트 공중합체, 폴리이미드, 폴리아미드 이미드, 폴리아미드, 폴리아크릴로니트릴 중에 적어도 어느 하나 이상 포함하는 것이 바람직하다.
- [0035] 또한, 상기 제 1 코팅층의 제 1 바인더는 전체 제 1 코팅층 총 중량의 7 내지 15중량 % 이고, 상기 제 2 코팅층의 제 2 바인더는 전체 제 2 코팅층 총 중량의 11 내지 30중량 % 인 것이 바람직하다. 상기의 수치는 제 1 코팅층의 입자크기와 제 2 코팅층의 입자크기가 상이하기 때문에 각 코팅층 접합면의 이질성으로 박리가 우려되므로 안정적인 접착력을 제공하기 위하여 한정된 것이다.
- [0036] 도 1은 본원 발명에 의한 전극 구조체의 제조 방법을 나타낸 것으로, 제 1 코팅층의 음극 활물질 입자에 제 1 바인더로 비수계 고분자 또는 수계 고분자 중 적어도 어느 하나를 바인더로 혼합하여 제 1 페이스트를 제조하는 단계, 상기 제 1 음극 활물질 입자보다 작은 입자 크기를 갖는 제 2 코팅층의 음극 활물질 입자에 제 2 바인더로 비수계 고분자 또는 수계 고분자 중 적어도 어느 하나를 바인더로 혼합하여 제 2 페이스트를 제조하는 단계, 상기 제 2 페이스트를 집진체 상에 도포하여 제 2 코팅층을 형성하여 선택적으로 50 내지 200℃의 온도에서 1차 건조하는 단계, 상기 제 1 페이스트를 형성된 상기 제 2 코팅층 상에 도포하여 제 1 코팅층을 형성하는 단계 및 상기 제 2 및 제 1 코팅층이 형성된 전극을 50 내지 200℃의 온도에서 건조시키는 단계, 건조된 전극을 설계된 두께 및 밀도로 압연하는 단계를 포함하여 이루어진다. 단, 압연 공정은 제 2 코팅층 형성 및 건조 후에도 선택적으로 적용될 수 있다.
- [0037] 본 발명에서 코팅층 슬러리 제조 시 사용되는 도전재로는 바람직하게 흑연계 물질, 카본계 물질 및 전도성 고분자중에서 선택되는 하나 또는 둘 이상의 혼합물을 포함 할 수 있다. 상기 카본계 물질로는 Super-P, 케첸 블랙(Ketjen Black), 덴카 블랙(Denka Black), 아세틸렌 블랙, 카본 블랙, 그래핀(Graphene) 등에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 사용할 수 있다.
- [0038] 실시예 1. 본 발명에 적합한 음극. 제 1 코팅층의 바인더로는 PVdF계비수계바인더, 제 2 코팅층의 바인더로는 SBR/CMC계 수계 바인더를 사용하여 다층 구조의 음극 제조하였다.
- [0039] [실시예 1] 복수의 코팅층을 갖는 전극 구조체 제조
- [0040] 1-1. 제 1 페이스트 제조
- [0041] 음극 활물질로서 입자 크기 25 μ m 흑연 97 중량%와 도전재로서 Super-P 1 중량%, 바인더로서 SBR/CMC 2 중량%를 혼합하여 수계 전해질 용매인 증류수를 첨가하여 제 1 페이스트를 제조하였다
- [0042] 1-2. 제 2 페이스트 제조
- [0043] 음극 활물질로서 입자 크기 10 μ m인 흑연 95 중량%와 도전재로서 Super-P 1 중량%, 바인더로는 PVdF 4중량%를 혼합하여 비수계 전해질 용매인 NMP (N-methyl-2-pyrrolidon)를 첨가하여 제 2 페이스트를 제조하였다.
- [0044] 1-3. 전극 구조체 제조

도면

도면1



도면2



도면3

