



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0101540
(43) 공개일자 2021년08월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) C23C 16/26 (2006.01)
C23C 16/44 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/48 (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
C23C 16/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0015628
(22) 출원일자 2020년02월10일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지에너지솔루션
서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1 (여의도동, 파크원)

(72) 발명자
김예린
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
유정우
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인태평양

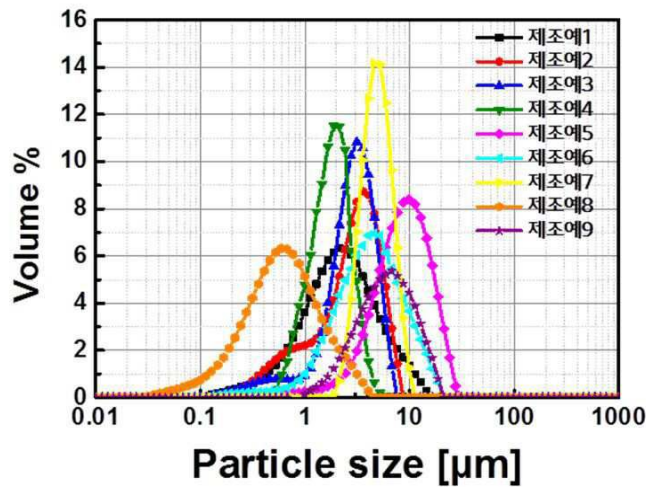
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 음극, 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 형성되며, 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층;을 포함하고, 상기 음극 활물질은 실리콘 및 실리콘계 산화물 중에서 선택된 적어도 1종을 포함하고, 특정 수화식을 만족하며, D₉₀이 3 μ m 내지 10 μ m인 음극을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 16/4417 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/366 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/483 (2013.01)

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/625 (2013.01)

(72) 발명자

김영재

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

전찬수

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

명세서

청구범위

청구항 1

음극 집전체; 및

상기 음극 집전체 상에 형성되며, 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층;을 포함하고,

상기 음극 활물질은 실리콘 및 실리콘계 산화물 중에서 선택된 적어도 1종을 포함하고, 하기 수학적 1을 만족하며, D_{90} 이 $3\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 음극:

[수학적 1]

$$1.0 \leq (D_{90}-D_{10})/D_{50} \leq 2.5.$$

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 음극 활물질은 실리콘을 포함하는 음극.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 실리콘은 다결정 실리콘인 음극.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 음극 활물질의 D_{99} 는 $20\mu\text{m}$ 이하인 음극.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 음극 활물질의 D_{50} 은 $1\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$ 인 음극.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 음극 활물질의 D_{10} 은 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $1.5\mu\text{m}$ 인 음극.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 음극 활물질의 BET 비표면적은 $1\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $5\text{m}^2/\text{g}$ 인 음극.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 음극 활물질은 상기 실리콘 및 실리콘계 산화물 중에서 선택된 적어도 1종 상에 형성된 탄소 코팅층을 더 포함하는 음극.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 탄소 코팅층은 상기 음극 활물질 내에 0.1중량% 내지 10중량%로 포함되는 음극.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 음극 활물질층은 상기 음극 활물질을 60중량% 이상 포함하는 음극.

청구항 11

청구항 1에 있어서,

상기 음극 활물질층의 두께는 $10\mu\text{m}$ 내지 $100\mu\text{m}$ 인 음극.

청구항 12

청구항 1에 따른 음극;

상기 음극에 대향하는 양극;

상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재되는 분리막; 및

전해질;을 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음극, 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 전기 자동차 등 전지를 사용하는 전자기구의 급속한 보급에 수반하여 소형 경량 이면서도 상대적으로 고용량인 이차전지의 수요가 급속히 증대되고 있다. 특히, 리튬 이차전지는 경량이고 고에너지 밀도를 가지고 있어 휴대 기기의 구동 전원으로서 각광을 받고 있다. 이에 따라, 리튬 이차전지의 성능 향상을 위한 연구개발 노력이 활발하게 진행되고 있다.

[0003] 일반적으로 리튬 이차전지는 양극, 음극, 상기 양극 및 음극 사이에 개재되는 분리막, 전해질, 유기 용매 등을 포함한다. 또한, 양극 및 음극은 집전체 상에 양극 활물질 또는 음극 활물질을 포함하는 활물질층이 형성될 수 있다. 상기 양극에는 일반적으로 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 등의 리튬 함유 금속 산화물이 양극 활물질로 사용되며, 이에

따라 음극에는 리튬을 함유하지 않는 탄소계 활물질, 실리콘계 활물질이 음극 활물질로 사용되고 있다.

[0004] 특히, 음극 활물질 중 실리콘계 활물질은 탄소계 활물질에 비해 약 10배 정도의 높은 용량을 갖는 점에서 주목되고 있으며, 높은 용량으로 인해 얇은 전극으로도 높은 에너지 밀도를 구현할 수 있다는 장점이 있다. 그러나, 실리콘계 활물질은 리튬의 삽입/탈리에 따른 부피 팽창으로 입자가 깨지기 쉽고, 이러한 부피 팽창/수축에 따라 입자 간 전기적 접촉이 끊어짐에 따라 수명 특성이 저하되는 문제가 있어 범용적으로 사용되지는 못하고 있다.

[0005] 따라서, 실리콘계 활물질의 높은 용량, 에너지 밀도를 구현하면서도, 수명 특성을 향상시킬 수 있는 이차전지의 개발이 요구되는 실정이다.

[0006] 한국공개특허 제10-2017-0074030호는 리튬 이차 전지용 음극 활물질, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이며, 다공성 실리콘-탄소 복합체를 포함하는 음극 활물질을 개시하지만, 전술한 문제점을 해결하기에는 한계가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2017-0074030호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 일 과제는 실리콘계 물질을 포함하는 음극에 있어서, 수명 특성을 향상시키고, 전극 두께 증가를 방지하는 음극 활물질을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 형성되며, 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층;을 포함하고, 상기 음극 활물질은 실리콘 및 실리콘계 산화물 중에서 선택된 적어도 1종을 포함하고, 하기 수학적 1을 만족하며, D_{90} 이 $3\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 인 음극을 제공한다.

[0010] [수학적 1]

[0011] $1.0 \leq (D_{90}-D_{10})/D_{50} \leq 2.5$

[0012] 또한, 본 발명은 전술한 음극; 상기 음극에 대향하는 양극; 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질;을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0013] 본 발명의 음극은 음극 활물질을 포함하며, 상기 음극 활물질은 실리콘계 물질(실리콘 및/또는 실리콘계 산화물)을 포함하며, 입경 분포에 관한 특정 수학적식을 만족하고, D_{90} 이 특정 범위인 것을 특징으로 한다. 상기 음극 활물질의 입경 및 입경 분포가 조절됨으로써, 본 발명의 음극은 전해질과의 부반응을 최소화하고, 활물질의 팩킹 정도를 적절한 수준으로 조절하여 전극의 공극 구조를 개선함으로써 저항을 낮출 수 있으며, 음극 활물질의 부피 팽창/수축에 따른 음극의 뒤튤림 현상을 방지하여 사이클 수명 특성을 향상시킬 수 있고, 충방전에 따른 전극 두께 변화를 최소화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 제조예 1 내지 제조예 9에 따른 음극 활물질의 입경 분포를 나타낸 그래프이다.

도 2는 실시예 및 비교예들의 충전 SOC에 따른 음극의 두께 변화율을 나타낸 그래프이다.

도 3은 실시예 및 비교예들의 사이클 용량 유지율을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 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.
- [0016] 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.
- [0017] 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 숫자, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0018] 본 명세서에서, D_{10} , D_{50} , D_{90} , 및 D_{99} 는 입자의 입경 분포 곡선에 있어서 각각 체적 누적량의 10%, 50%, 90%, 및 99%에 해당하는 입경으로 정의된다. 상기 D_{10} , D_{50} , D_{90} , 및 D_{99} 는 예를 들어, 레이저 회절법(laser diffraction method)을 이용하여 측정될 수 있다. 상기 레이저 회절법은 일반적으로 서브미크론(submicron) 영역에서부터 수 mm 정도의 입경의 측정이 가능하며, 고 재현성 및 고 분해성의 결과를 얻을 수 있다.
- [0020] 이하, 본 발명에 대해 구체적으로 설명한다.
- [0022] <음극>
- [0023] 본 발명은 음극에 관한 것으로, 구체적으로는 리튬 이차전지용 음극에 관한 것이다.
- [0024] 구체적으로, 본 발명의 음극은 음극 집전체; 및 상기 음극 집전체 상에 형성되며, 음극 활물질을 포함하는 음극 활물질층;을 포함하고, 상기 음극 활물질은 실리콘 및 실리콘계 산화물 중에서 선택된 적어도 1종을 포함하고, 하기 수학적 1을 만족하며, D_{90} 이 $3\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이다.
- [0025] [수학적 1]
- [0026] $1.0 \leq (D_{90}-D_{10})/D_{50} \leq 2.5$.
- [0028] 일반적으로 실리콘계 활물질(예를 들면, 실리콘 또는 실리콘계 산화물)은 탄소계 활물질에 비해 약 10배 정도의 높은 용량을 갖는 것으로 알려져 있고, 이에 따라 실리콘계 활물질을 음극에 적용할 경우 얇은 두께로도 높은 수준의 에너지 밀도를 갖는 박막 전극 구현이 가능할 것으로 기대되고 있다. 그러나, 실리콘계 활물질은 충방전에 따른 리튬의 삽입/탈리에 따라 부피 팽창/수축 정도가 크고, 이에 따른 활물질 간 전기적 단락이 문제되어 수명 특성이 저하되는 문제가 있다.
- [0029] 또한, 종래 실리콘계 활물질의 과도한 부피 팽창/수축을 방지하기 위해, 활물질의 사이즈를 나노미터(nm) 수준으로 조절하는 방법이 연구되고 있지만, 활물질의 크기를 지나치게 줄일 경우 비표면적이 과도하게 커져 전해질과의 부반응이 심화되고 수명 특성이 빠르게 퇴화하는 문제가 있고, 전극 내의 공극 확보가 어려워 전하 이동 저항(charge transfer resistance)이 커지는 문제가 있다. 또한, 실리콘계 활물질의 사이즈를 나노미터(nm) 수준으로 조절하는 경우에는 음극 슬러리 제조 시에 음극 활물질의 분산성이 좋지 못하고, 이에 따라 음극 활물질층의 균일한 형성이 어려운 문제가 있으므로, 음극의 양산 및 실제 산업 분야에의 적용이 쉽지 않다.
- [0030] 이러한 문제를 해결하기 위해, 본 발명의 음극에 포함되는 음극 활물질은 실리콘 및 실리콘계 산화물 중에서 선택된 적어도 1종을 포함하며, 수학적 1을 만족하며, D_{90} 을 특정 범위로 조절된 것을 특징으로 한다. 이에 따라, 본 발명에 따른 음극은 전해질과의 부반응을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 입자들의 팩킹 정도를 적절한 수준으로 조절함으로써 전극에 공극 구조를 개선하여 전하 이동 저항을 낮출 수 있으며, 실리콘 및/또는 실리콘계 산화물의 충방전에 따른 부피 팽창/수축에 의해 음극이 뒤틀리는 현상을 방지할 수 있다. 특히, 본 발명의 음극은 이에 포함되는 음극 활물질의 사이즈가 마이크로 미터(μm) 수준이므로 슬러리의 제조, 분산이 용이하고, 음극 활물질층의 균일한 형성이 가능하여, 음극의 대량 생산에 바람직하다. 따라서, 본 발명의 음극 및 이를 포함하는 이차전지는 전극의 공극 구조가 개선됨으로써 전하 이동 저항을 낮추고, 충방전에 따른 전극 두께 변화를 최소화하며, 수명 특성이 현저한 수준으로 향상될 수 있다.

- [0032] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 상기 음극 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [0033] 상기 음극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있다.
- [0034] 상기 음극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 음극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [0035] 상기 음극은 상기 음극 집전체 상에 형성된 음극 활물질층을 포함하며, 상기 음극 활물질층은 음극 활물질을 포함한다.
- [0036] 상기 음극 활물질은 실리콘(Si) 및 실리콘계 산화물 중에서 선택된 적어도 1종을 포함한다.
- [0037] 상기 실리콘계 산화물은 $SiO_x(0 < x < 2)$ 로 표시되는 화합물일 수 있다. SiO_2 의 경우 리튬 이온과 반응하지 않아 리튬을 저장할 수 없으므로, x는 상기 범위 내인 것이 바람직하다.
- [0038] 구체적으로, 상기 음극 활물질은 실리콘을 포함할 수 있다. 종래, Si는 실리콘 산화물(예를 들어 $SiO_x(0 < x < 2)$)에 비해 용량이 약 2.5~3배 높다는 측면에서 유리하지만, Si의 충방전에 따른 부피 팽창/수축 정도가 실리콘계 산화물의 경우보다 매우 크므로 더욱 상용화가 쉽지 않다. 그러나, 본 발명의 경우 실리콘을 포함하는 음극 활물질의 입경을 특정 범위로 조절함에 따라, 실리콘의 부피 팽창이 미치는 수명 특성 열화 문제를 효과적으로 해소할 수 있으며, 실리콘이 갖는 높은 용량, 에너지 밀도의 장점을 보다 바람직하게 구현할 수 있다.
- [0039] 상기 실리콘은 다결정 실리콘(polycrystalline silicon, poly-Si)일 수 있다. 상기 다결정 실리콘이란 단결정 실리콘(monocrystalline silicon)의 집합체로 정의될 수 있다. 실리콘으로서 상기 다결정 실리콘을 사용할 경우, 높은 용량, 고에너지 밀도를 달성할 수 있어 바람직하며, 비용이 저렴하다는 측면에서 바람직하다.
- [0040] 상기 다결정 실리콘의 순도는 99.0% 이상, 바람직하게는 99.5% 이상인 것이 바람직하며, 상기 범위일 때 다결정 실리콘의 높은 용량 및 고에너지 밀도의 구현이 가능하다는 측면에서 바람직하다.
- [0041] 상기 음극 활물질은 상기 실리콘 및/또는 실리콘계 산화물 상에 형성된 탄소 코팅층을 더 포함할 수 있다. 상기 탄소 코팅층은 실리콘 및/또는 실리콘계 산화물의 부피 팽창을 억제하고, 전해액과의 부반응을 방지하는 보호층으로 기능할 수 있다.
- [0042] 상기 탄소 코팅층은 상기 음극 활물질 내에 0.1중량% 내지 10중량%, 바람직하게는 1중량% 내지 6중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위일 때 상기 탄소 코팅층이 실리콘 및/또는 실리콘계 산화물의 부피 팽창을 우수한 수준으로 제어하면서, 전해액과의 부반응을 방지할 수 있다는 측면에서 바람직하다.
- [0043] 상기 탄소 코팅층의 중량은 열중량분석법(Thermogravimetric Analysis, TGA)에 의해 측정될 수 있다.
- [0044] 상기 탄소 코팅층은 비정질 탄소 코팅층일 수 있다. 구체적으로 상기 탄소 코팅층은 메탄, 에탄 및 아세틸렌으로 이루어진 균에서 선택된 적어도 1종의 탄화 수소 가스를 사용하는 화학기상증착법(CVD)에 의해 형성될 수 있다.
- [0045] 상기 음극 활물질은 하기 수학적 식 1을 만족한다.
- [0046] [수학적 식 1]
- [0047] $1.0 \leq (D_{90}-D_{10})/D_{50} \leq 2.5$
- [0048] 상기 음극 활물질의 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 이 2.5를 초과하는 경우 입경 분포가 지나치게 넓은 것으로 이해될 수 있으며, 이 경우 실리콘 및/또는 실리콘계 산화물, 구체적으로 실리콘을 포함하는 음극에서 충방전에 따른 활물질층의 불균일과 두께 증가가 심화되고, 활물질의 부피 변화에 따라 활물질 간 전기적 접촉이 끊어져 수명 특성이 급격하게 퇴화하는 문제가 있다. 상기 음극 활물질의 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 이 1.0 미만인 경우 입도 분포는 좁고 균일하지만, 활물질 간의 팩킹 밀도가 낮아 음극의 두께 변화가 크며, 이에 따라 활물질 간의 접촉성이 떨어져 충방전에 따른 수명 특성 퇴화가 심화될 수 있다.

- [0049] 상기 $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$ 는 1.0 내지 2.5, 바람직하게는 1.3 내지 2.4, 더 바람직하게는 1.6 내지 2.0일 수 있으며, 상기 범위일 때 입경 분포가 바람직한 수준으로 조절되어 활물질의 팩킹 정도를 바람직한 수준으로 조절할 수 있고 전극 두께 변화를 최소화할 수 있으며, 활물질 간의 전기적 접촉성을 향상시킬 수 있어, 수명 특성 향상에 더욱 유리하다.
- [0050] 상기 음극 활물질의 D_{90} 은 $3\mu\text{m}$ 내지 $10\mu\text{m}$ 이다. 본 발명에 따른 음극 활물질은 상기 수학적 식 1을 만족함과 동시에 D_{90} 을 특정 범위로 조절함으로써, 음극 활물질의 비표면적을 바람직한 수준으로 조절하고 전해질과의 부반응을 최소화할 수 있을 뿐만 아니라, 입자들의 팩킹 정도를 적절한 수준으로 조절함으로써 실리콘계 활물질의 충방전에 따른 부피 팽창/수축, 이에 따른 입자들의 전기적 접촉 저하를 방지할 수 있다.
- [0051] 상기 음극 활물질의 D_{90} 이 $3\mu\text{m}$ 미만일 경우, 활물질들의 입자 크기가 지나치게 작으므로, 활물질의 비표면적이 커져 전해질과의 부반응이 심화될 수 있고, 전극 공극이 작아 전하 이동 저항이 커지며 수명 성능이 저하될 우려가 있으며, 음극 제조 시에 음극 활물질의 균일한 분산이 어렵고, 음극 활물질층의 불균일한 형성이 초래되며, 음극의 양산이 어려울 수 있다. 또한, 상기 음극 활물질의 D_{90} 이 $10\mu\text{m}$ 초과일 경우, 활물질의 충방전에 따라 활물질 간의 입자 간 간격이 멀어져 전기적 접촉성이 매우 저하되므로, 음극의 수명 성능이 퇴화될 수 있다.
- [0052] 상기 음극 활물질의 D_{90} 은 바람직하게 $3.5\mu\text{m}$ 내지 $9.0\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 4.0 내지 $7.5\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 $5.5\mu\text{m}$ 내지 $6.2\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 상기 범위일 때 활물질 간의 전기적 접촉성을 향상시킬 수 있으며, 전극 두께 변화를 최소화할 수 있어 수명 특성 향상에 더욱 유리하며, 입도 조절 과정에서 과도한 미분의 발생을 최소화할 수 있어 분산성이 우수하며 전해액과의 부반응으로 인한 가스 발생을 감소시킬 수 있다.
- [0053] 상기 음극 활물질의 D_{99} 는 $20\mu\text{m}$ 이하, 바람직하게 $7\mu\text{m}$ 내지 $17\mu\text{m}$, 더 바람직하게는 $9\mu\text{m}$ 내지 $12\mu\text{m}$ 일 수 있으며, 상기 범위일 때 음극 활물질층의 균일한 형성, 충방전 시 실리콘계 활물질의 전기적 접촉성 향상 측면에서 바람직하다.
- [0054] 상기 음극 활물질의 D_{50} 은 $1\mu\text{m}$ 내지 $5\mu\text{m}$, 바람직하게는 $2\mu\text{m}$ 내지 $4\mu\text{m}$ 일 수 있고, 상기 실리콘계 활물질의 D_{10} 은 $0.1\mu\text{m}$ 내지 $1.5\mu\text{m}$, 바람직하게는 $0.3\mu\text{m}$ 내지 $1.0\mu\text{m}$ 일 수 있다. 상기 범위일 때, 입경이 과도하게 작아짐에 따른 전해액 부반응 문제를 방지하고, 음극의 균일한 코팅이 가능하며, 공극 구조를 적절히 확보하여 전하 이동 저항을 낮출 수 있으며, 입경이 과도하게 커짐에 따른 실리콘계 활물질의 부피 팽창 정도 심화, 전극 두께 변화 증가 등의 문제가 방지될 수 있다. 또한 상기 수학적 식 1 및 D_{90} 범위를 만족하면서 상기 D_{50} 및/또는 D_{10} 범위를 만족할 경우, 활물질의 팩킹 정도를 바람직한 수준으로 조절할 수 있고 전극 두께 변화를 최소화할 수 있으며, 활물질 간의 전기적 접촉성을 향상시킬 수 있어, 수명 특성 향상에 더욱 바람직하다.
- [0055] 상기 음극 활물질의 D_{10} , D_{50} , D_{90} , D_{99} 는 실리콘 및 실리콘계 산화물 중에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 음극 활물질에 적절한 수준으로 체질(sieving), 밀링(milling), 분급(classification) 등을 수행하는 방법에 의해 구현될 수 있다.
- [0056] 상기 음극 활물질의 BET 비표면적은 $1\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $5\text{m}^2/\text{g}$, 바람직하게는 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 내지 $3.5\text{m}^2/\text{g}$ 일 수 있으며, 상기 범위일 때 전해질과의 부반응을 방지할 수 있다는 측면에서 바람직하다. 상기 음극 활물질의 BET 비표면적은 예를 들어 질소 등의 흡착 기체를 이용하여 BEL JAPAN사의 BELSORP (BET 장비)를 이용하는 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법에 의해 측정될 수 있다.
- [0057] 상기 음극 활물질은 상기 음극 활물질층 내에 60중량% 이상, 바람직하게는 60중량% 내지 90중량%, 더 바람직하게는 65중량% 내지 80중량%로 포함될 수 있다.
- [0058] 상기 음극 활물질층은 바인더를 더 포함할 수 있다.
- [0059] 상기 바인더는 전극 접착력을 더욱 향상시키고 활물질의 부피 팽창/수축에 충분한 저항력을 부여할 수 있다는 측면에서, 스티렌부타디엔 고무(SBR: styrene butadiene rubber), 아크릴로니트릴부타디엔 고무(acrylonitrile butadiene rubber), 아크릴 고무(acrylic rubber), 부틸 고무(butyl rubber), 플루오르 고무(fluoro rubber), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐알코올(PVA: polyvinyl alcohol), 폴리아크릴산(PAA: polyacrylic acid), 폴리에틸렌 글리콜(PEG: polyethylene

glycol), 폴리아크릴로니트릴(PAN: polyacrylonitrile) 및 폴리아크릴 아미드(PAM: polyacryl amide)로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종 또는 이들의 공중합체를 포함할 수 있다.

[0060] 구체적으로, 상기 바인더는 폴리비닐알코올, 폴리아크릴산, 폴리아크릴아미드 및 폴리아크릴로니트릴로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 바인더는 높은 강도를 가지며, 실리콘계 음극 활물질의 부피 팽창/수축에 대한 우수한 저항성을 가지고, 우수한 유연성을 바인더에 부여하여 전극의 뒤틀림, 휘어짐 등을 방지할 수 있다는 측면에서 폴리비닐알코올 및 폴리아크릴산 중에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있고, 보다 더 구체적으로 폴리비닐알코올 및 폴리아크릴산의 공중합체를 포함할 수 있다. 상기 폴리비닐알코올 및 폴리아크릴산의 공중합체는 비닐 알코올 단량체 및 아크릴산 단량체의 공중합체일 수 있다.

[0061] 상기 바인더는 음극 활물질층 내에 5중량% 내지 30중량%, 바람직하게는 15중량% 내지 25중량%로 포함될 수 있으며, 상기 범위에 있을 때 활물질의 부피 팽창을 보다 효과적으로 제어할 수 있다는 측면에서 바람직하다.

[0062] 상기 음극 활물질층은 도전재를 더 포함할 수 있다. 상기 도전재는 음극에 도전성을 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이 바람직하다.

[0063] 상기 도전재는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본 블랙; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재; 탄소 섬유, 탄소 나노 파이버(CNF), 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 (CNT) 등의 도전성 튜브; 및 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종일 수 있고, 바람직하게는 카본 블랙일 수 있다.

[0064] 상기 도전재는 상기 음극 활물질층 내에 5중량% 내지 20중량%, 보다 바람직하게는 7중량% 내지 15중량%로 포함될 수 있다.

[0065] 상기 음극 활물질층의 두께는 10 μ m 내지 100 μ m, 바람직하게는 20 μ m 내지 60 μ m일 수 있다.

[0067] 상기 음극은 상기 음극 집전체 상에 상기 음극 활물질, 바인더 및 도전재를 음극 슬러리 형성용 용매에 분산시켜 음극 슬러리를 제조하고, 상기 음극 슬러리를 상기 음극 집전체 상에 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.

[0068] 상기 음극 슬러리 형성용 용매는 성분들의 분산을 용이하게 하는 측면에서, 증류수, 에탄올, 메탄올 및 이소프로필 알코올로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 증류수를 포함할 수 있다.

[0070] <이차전지>

[0071] 본 발명은 전술한 음극을 포함하는 이차전지, 구체적으로는 리튬 이차전지를 제공한다.

[0072] 구체적으로, 본 발명에 따른 이차전지는 전술한 음극; 상기 음극에 대향하는 양극; 상기 음극 및 상기 양극 사이에 개재되는 분리막; 및 전해질;을 포함한다.

[0073] 상기 양극은 양극 집전체; 상기 양극 집전체 상에 형성되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다.

[0074] 상기 양극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로 상기 음극 집전체는 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인레스 스틸의 표면에 탄소, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.

[0075] 상기 양극 집전체는 통상적으로 3 내지 500 μ m의 두께를 가질 수 있다.

[0076] 상기 양극 집전체는 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있다. 예를 들어, 상기 음극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.

[0077] 상기 양극 활물질층은 양극 활물질을 포함할 수 있다.

[0078] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 니켈, 코발트, 망간 및 알루미늄으로 이루어진 적어도 1종의 전이금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화물, 바람직하게는 니켈, 코발트 및 망간을 포함하는 전이금속과 리튬을 포함하는 리튬 전이금속 복합 산화

물을 포함할 수 있다.

[0079] 보다 구체적으로, 상기 리튬 전이금속 복합 산화물로는 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_{r1})\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r1 < 1$, $p+q+r1=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p1}\text{Co}_{q1}\text{Mn}_{r2})\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p1 < 2$, $0 < q1 < 2$, $0 < r2 < 2$, $p1+q1+r2=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p2}\text{Co}_{q2}\text{Mn}_{r3}\text{M}_{s2})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, $p2$, $q2$, $r3$ 및 $s2$ 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p2 < 1$, $0 < q2 < 1$, $0 < r3 < 1$, $0 < s2 < 1$, $p2+q2+r3+s2=1$ 이다) 등) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다. 이 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 전이금속 복합 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬-니켈-망간-코발트 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬-니켈-코발트-알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 등) 등일 수 있으며, 리튬 전이금속 복합 산화물을 형성하는 구성원소의 종류 및 함량비 제어에 따른 개선 효과의 현저함을 고려할 때 상기 리튬 전이금속 복합 산화물은 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등일 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다.

[0080] 상기 양극 활물질은 양극 활물질의 충분한 용량 발휘 등을 고려하여 양극 활물질층 내에 80중량% 내지 99중량%, 바람직하게는 92중량% 내지 98.5중량%로 포함될 수 있다.

[0082] 상기 양극 활물질층은 전술한 양극 활물질과 함께 바인더 및/또는 도전제를 더 포함할 수 있다.

[0083] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분이며, 구체적으로 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무 및 불소 고무로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종, 바람직하게는 폴리비닐리덴플루오라이드를 포함할 수 있다.

[0084] 상기 바인더는 양극 활물질 등 성분 간 결합력을 충분히 확보하는 측면에서 양극 활물질층 내에 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1.2중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[0085] 상기 도전제는 이차전지에 도전성을 보조 및 향상시키기 위해 사용될 수 있고, 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니다. 구체적으로 상기 도전제는 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 파네스 블랙, 램프 블랙, 서멀 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 탄소 나노 튜브 등의 도전성 튜브; 플루오로카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 및 폴리페닐렌 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 1종을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 도전성 향상 측면에서 카본 블랙을 포함할 수 있다.

[0086] 상기 도전제는 전기 전도성을 충분히 확보하는 측면에서 양극 활물질층 내에 1중량% 내지 20중량%, 바람직하게는 1.2중량% 내지 10중량%로 포함될 수 있다.

[0087] 상기 양극 활물질층의 두께는 30 μm 내지 400 μm , 바람직하게는 50 μm 내지 110 μm 일 수 있다.

[0089] 상기 양극은 상기 양극 집전체 상에 양극 활물질 및 선택적으로 바인더, 도전제 및 양극 슬러리 형성용 용매를 포함하는 양극 슬러리를 코팅한 다음, 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.

- [0090] 상기 양극 슬러리 형성용 용매는 NMP(N-methyl-2-pyrrolidone) 등의 유기 용매를 포함할 수 있으며, 상기 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재 등을 포함할 때 바람직한 점도가 되는 양으로 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 양극 슬러리 형성용 용매는 양극 활물질, 및 선택적으로 바인더 및 도전재를 포함하는 고형분의 농도가 50 중량% 내지 95 중량%, 바람직하게 70 중량% 내지 90 중량%가 되도록 상기 양극 슬러리에 포함될 수 있다.
- [0092] 상기 분리막은 음극과 양극을 분리하고 리튬 이온의 이동 통로를 제공하는 것으로, 통상 리튬 이차전지에서 분리막으로 사용되는 것이라면 특별한 제한 없이 사용 가능하며, 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 구체적으로는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름 또는 이들의 2층 이상의 적층 구조체가 사용될 수 있다. 또 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포가 사용될 수도 있다. 또, 내열성 또는 기계적 강도 확보를 위해 세라믹 성분 또는 고분자 물질이 포함된 코팅된 세퍼레이터가 사용될 수도 있으며, 선택적으로 단층 또는 다층 구조로 사용될 수 있다.
- [0093] 또한, 본 발명에서 사용되는 전해질로는 이차전지 제조 시 사용 가능한 유기계 액체 전해질, 무기계 액체 전해질, 고체 고분자 전해질, 겔형 고분자 전해질, 고체 무기 전해질, 용융형 무기 전해질 등을 들 수 있으며, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0094] 구체적으로, 상기 전해질은 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0095] 상기 유기 용매로는 전지의 전기 화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있는 것이라면 특별한 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 유기 용매로는, 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 감마-부티로락톤, ε-카프로락톤 등의 에스테르계 용매; 디부틸 에테르 또는 테트라히드로푸란 등의 에테르계 용매; 시클로헥산 등의 케톤계 용매; 벤젠, 플루오로벤젠 등의 방향족 탄화수소계 용매; 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 에틸메틸카보네이트(EMC), 에틸렌카보네이트(EC), 프로필렌카보네이트(PC) 등의 카보네이트계 용매; 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등의 알코올계 용매; R-CN(R은 C2 내지 C20의 직쇄상, 분지상 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있다) 등의 니트릴류; 디메틸포름아미드 등의 아미드류; 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류; 또는 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다. 이중에서도 카보네이트계 용매가 바람직하고, 전지의 충방전 성능을 높일 수 있는 높은 이온전도도 및 고유전율을 갖는 환형 카보네이트(예를 들면, 에틸렌카보네이트 또는 프로필렌카보네이트 등)와, 저점도의 선형 카보네이트계 화합물(예를 들면, 에틸메틸카보네이트, 디메틸카보네이트 또는 디에틸카보네이트 등)의 혼합물이 보다 바람직하다. 이 경우 환형 카보네이트와 사슬형 카보네이트는 약 1:1 내지 약 1:9의 부피비로 혼합하여 사용하는 것이 전해액의 성능이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0096] 상기 리튬염은 리튬 이차전지에서 사용되는 리튬 이온을 제공할 수 있는 화합물이라면 특별한 제한없이 사용될 수 있다. 구체적으로 상기 리튬염은, LiPF_6 , LiClO_4 , LiAsF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAlO_4 , LiAlCl_4 , LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCl , LiI , 또는 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 등이 사용될 수 있다. 상기 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0098] 상기 이차전지는 통상의 이차전지의 제조방법에 따라, 상술한 음극과 양극 사이에 분리막을 개재시킨 후, 전해액을 주입하여 제조될 수 있다.
- [0099] 본 발명에 따른 이차전지는 휴대전화, 노트북 컴퓨터, 디지털 카메라 등의 휴대용 기기, 및 하이브리드 전기자동차(hybrid electric vehicle, HEV) 등의 전기 자동차 분야 등에 유용하며, 특히 중대형 전지모듈의 구성 전지로서 바람직하게 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 상기와 같은 이차전지를 단위 전지로 포함하는 중대형 전지모듈을 제공한다.
- [0100] 이러한 중대형 전지모듈은 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 전력저장장치 등과 같이 고출력, 대용량이 요구되는 동력원에 바람직하게 적용될 수 있다.

[0102] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0104] **제조예**

[0105] **제조예 1: 음극 활물질의 제조**

[0106] 다결정 실리콘인 Si(순도 99.5% 이상) 상에 탄화 수소 가스로서 메탄을 950℃에서 화학기상증착(CVD)하여 탄소 코팅층을 형성하였다. 다음, 상기 탄소 코팅층이 형성된 Si를 체질, 밀링 및 분급하여 D₁₀, D₅₀, D₉₀, D₉₉를 각각 0.7 μ m, 2.5 μ m, 6.5 μ m, 15 μ m로 조절하여 제조예 1의 음극 활물질을 제조하였다(비표면적 1.7m²/g). 도 1 및 표 1에 제조예 1의 입경 분포를 나타내었다.

[0107] 상기 탄소 코팅층은 상기 제조예 1의 음극 활물질 내에 3중량%로 포함되었다. 상기 탄소 코팅층의 중량은 열중량분석법(TGA)에 의해 측정되었다.

[0109] **제조예 2~9: 음극 활물질의 제조**

[0110] 입경 분포를 하기 표 1 및 도 1로 조절한 것을 제외하고는 제조예 1과 동일한 방법으로 제조예 2~9의 음극 활물질을 제조하였다.

[0111] 또한, 하기 표 1에 제조예 1 내지 9의 BET 비표면적을 나타내었다. 하기 표 1에서 음극 활물질의 BET 비표면적은 음극 활물질을 130℃로 전처리하고, 질소 기체를 이용하여 BEL JAPAN사의 BELSORP (BET 장비)를 이용하는 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 측정법에 의해 측정되었다.

표 1

[0113]

	탄소 코팅층 함량(음극 활물질 전체 중량 기준, 중량%)	D ₁₀ (μ m)	D ₅₀ (μ m)	D ₉₀ (μ m)	D ₉₉ (μ m)	(D ₉₀ -D ₁₀)/D ₅₀	BET 비표면적 (m ² /g)
제조예 1	3	0.7	2.5	6.5	15	2.32	1.7
제조예 2	3	0.5	3.0	5.8	9.5	1.77	2.2
제조예 3	3	0.7	3.0	5.2	8.5	1.50	2.5
제조예 4	3	0.7	2.4	3.7	6.9	1.25	2.9
제조예 5	3	1.0	4.5	17.5	29.9	3.67	1.0
제조예 6	3	0.5	4.0	10.8	13	2.58	1.9
제조예 7	3	2.0	5.0	6.8	10	0.96	1.4
제조예 8	3	0.03	1.3	2.3	4.8	1.74	6.4
제조예 9	3	1.0	7.2	12.7	18.9	1.78	1.3

[0114] **실시예**

[0115] **실시예 1: 음극의 제조**

[0116] 음극 활물질로서 제조예 1에서 제조한 음극 활물질, 상기 바인더로서 폴리비닐알코올 및 폴리아크릴산의 공중합체(제품명: Aquacharge, 제조사: Sumitomo) 및 도전재로서 카본블랙(Super C65)을 70:20:10의 중량비로 혼합하고, 이를 음극 슬러리 형성용 용매로서 증류수에 첨가하여 음극 슬러리를 제조하였다.

[0117] 음극 집전체로서 구리 집전체(두께: 15 μ m)의 일면에 상기 음극 슬러리를 10mAh/cm²의 로딩량으로 코팅하고, 압연(roll press)하고, 130℃의 진공 오븐에서 10시간 동안 건조하여 음극 활물질층(두께: 29 μ m)을 형성하여, 이

를 실시예 1에 따른 음극으로 하였다(음극의 두께: 44 μ m).

[0119] **실시예 2: 음극의 제조**

[0120] 제조예 1의 음극 활물질 대신 제조예 2의 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 2의 음극을 제조하였다.

[0122] **실시예 3: 음극의 제조**

[0123] 제조예 1의 음극 활물질 대신 제조예 3의 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 3의 음극을 제조하였다.

[0125] **실시예 4: 음극의 제조**

[0126] 제조예 1의 음극 활물질 대신 제조예 4의 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실시예 4의 음극을 제조하였다.

[0128] **비교예 1: 음극의 제조**

[0129] 제조예 1의 음극 활물질 대신 제조예 5의 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 1의 음극을 제조하였다.

[0131] **비교예 2: 음극의 제조**

[0132] 제조예 1의 음극 활물질 대신 제조예 6의 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 2의 음극을 제조하였다.

[0134] **비교예 3: 음극의 제조**

[0135] 제조예 1의 음극 활물질 대신 제조예 7의 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 3의 음극을 제조하였다.

[0137] **비교예 4: 음극의 제조**

[0138] 제조예 1의 음극 활물질 대신 제조예 8의 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 4의 음극을 제조하였다.

[0140] **비교예 5: 음극의 제조**

[0141] 제조예 1의 음극 활물질 대신 제조예 9의 음극 활물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 비교예 5의 음극을 제조하였다.

[0143] **실험예**

[0144] **실험예 1: 충전 SOC에 따른 전극 두께 변화 측정**

[0145] **<이차전지의 제조>**

[0146] 양극으로서 리튬 금속 대극을 준비하였다.

[0147] 실시예 1~4, 비교예 1~5에 따른 각각의 음극, 상기에서 제조한 양극 사이에 폴리프로필렌 분리막을 개재하고, 전해질을 주입하여 코인형의 하프-셀(half-cell) 실시예 1~4, 비교예 1~5의 이차전지를 각각 제조하였다. 전해질은 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC)를 30:70의 부피비로 혼합한 유기 용매에 리튬염으로서 LiPF₆을 1M 농도로 첨가하고, 첨가제로서 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)를 전리튬화 용액 전체 중량에 대하여 2중량%로 첨가한 것을 사용하였다.

[0149] <충전 SOC에 따른 전극 두께 변화 평가>

[0150] 상기에서 제조된 실시예 1~4, 비교예 1~5의 이차전지의 SOC에 따른 전극 두께 변화율을 측정하였다.

[0151] 구체적으로, 실시예 1~4, 비교예 1~5의 이차전지를 0.1C에서 충전 및 방전하여 실시예 1~4, 비교예 1~5의 음극 각각의 방전 용량을 측정하였다.

[0152] 실시예 1~4, 비교예 1~5의 이차전지를 각각 4개씩 준비한 후, 상기 4개의 이차전지의 방전 용량을 기준으로 각각 SOC(State of Charge) 10%, 30%, 50%, 80%로 충전하고, 이차전지를 분해하여 음극을 회수하고 세척 및 건조하였다.

[0153] 상기에서 회수된 음극의 충전 전 음극 두께 대비 음극 두께 변화율(%)을 하기 식에 의해 측정하여 표 2 및 도 2에 나타내었다.

표 2

[0155]

	충전 SOC에 따른 음극 두께 변화율(%)			
	SOC 10%	SOC 30%	SOC 50%	SOC 80%
실시예 1	85	132	158	203
실시예 2	78	126	143	186
실시예 3	66	118	136	164
실시예 4	60	113	130	148
비교예 1	148	218	277	357
비교예 2	110	170	216	282
비교예 3	127	179	233	307
비교예 4	64	116	133	146
비교예 5	88	152	202	286

[0156] 표 2 및 도 2를 참조하면, 실시예들의 음극 활물질을 포함하는 음극의 경우 활물질의 입경 분포 및 패키징 정도를 적절한 수준으로 조절함으로써, 비교예 1~3, 5에 비해 충방전에 따른 음극 두께 변화가 적은 것을 확인할 수 있다.

[0157] 비교예 4는 입도가 작아 실시예들과 유사한 수준의 음극 두께 변화율을 보이지만, 후술하는 바와 같이 충방전에 따른 전해액 부반응이 극심하여 사이클 용량 유지율에서 매우 좋지 않은 성능을 보이는 것이다.

[0159] 실험예 2: 사이클에 따른 용량 유지율 평가

[0160] 상기에서 제조된 실시예 1~4, 비교예 1~5의 이차전지에 대해 전기화학 충방전기를 이용하여 방전 용량 평가 및 용량 유지율 평가를 수행하였다. 충전시 4.2V의 전압까지 0.5C-rate의 전류밀도로 전류를 가하여 충전해 주었고, 방전시 같은 전류밀도로 2.5 V의 전압까지 방전을 실시해 주었다.

[0161] 용량 유지율은 실시예 및 비교예들의 리튬 이차전지의 사이클에 따른 방전 용량을 측정하고, 하기 식에 의해 용량 유지율을 평가하였다. 사이클에 따른 용량 유지율 변화를 도 3에 나타내고, 30 사이클에서의 용량 유지율을 하기 표 3에 나타낸다.

[0162] 용량 유지율(%) = (N번째 사이클에서의 방전 용량)/(첫번째 사이클에서의 방전 용량) × 100

[0163] (상기 식에서, N은 1 내지 30의 정수임)

표 3

[0165]

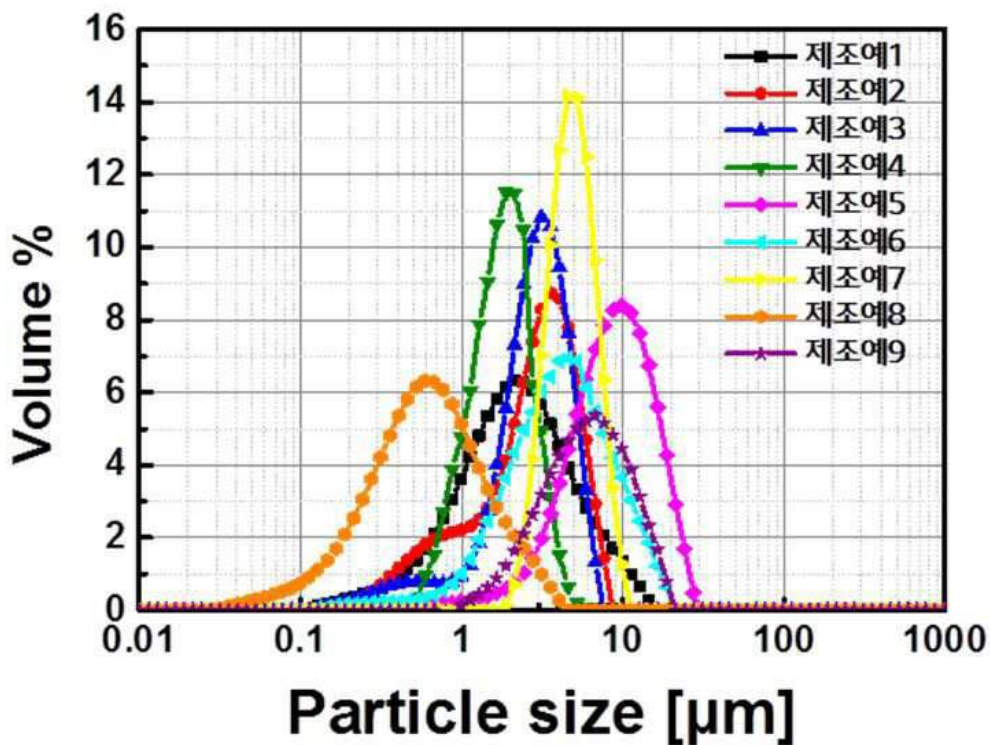
	용량 유지율(%) @ 30cycle
실시예 1	60.3
실시예 2	64.3
실시예 3	59.4
실시예 4	56.7
비교예 1	37.9
비교예 2	39.2
비교예 3	39.2
비교예 4	31.3
비교예 5	38.5

[0166]

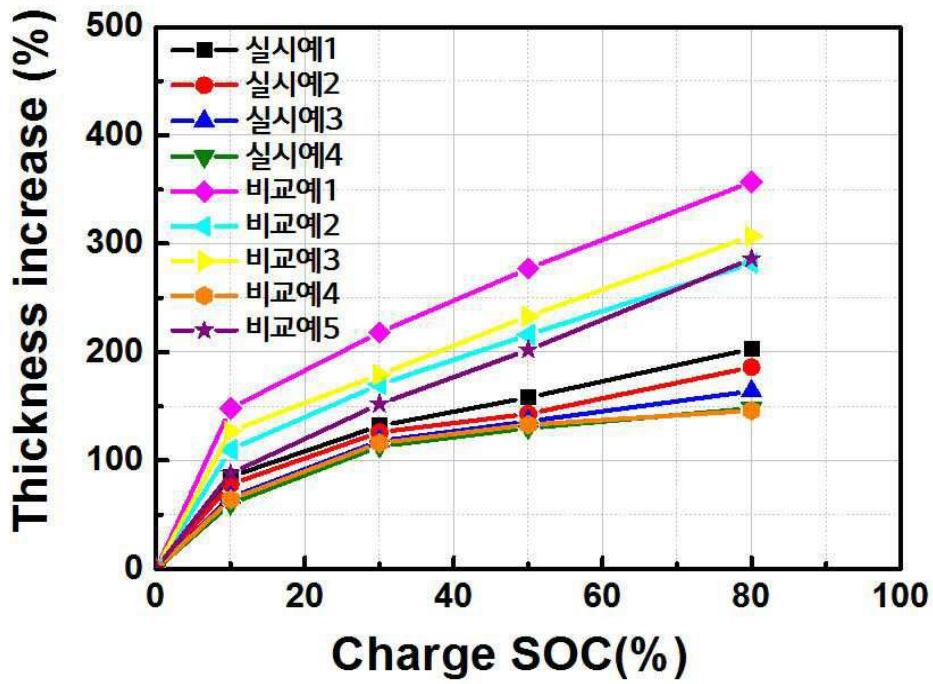
표 3 및 도 3을 참조하면, 실시예들의 음극 활물질을 포함하는 이차전지는 전해질과의 부반응을 최소화하고 활물질의 팩킹 정도를 적절한 수준으로 조절하여 실리콘계 활물질의 부피 팽창/수축에 따른 활물질 간의 전기적 단락 문제를 방지할 수 있다. 따라서, 실시예들의 이차전지는 비교예들의 경우에 비해 우수한 수준의 용량 유지율을 보이는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

