



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년05월02일
(11) 등록번호 10-1259692
(24) 등록일자 2013년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 10/05 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7022286
(22) 출원일자(국제) 2009년04월06일
심사청구일자 2010년10월06일
(85) 번역문제출일자 2010년10월06일
(65) 공개번호 10-2010-0125389
(43) 공개일자 2010년11월30일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2009/005192
(87) 국제공개번호 WO 2009/125272
국제공개일자 2009년10월15일
(30) 우선권주장
JP-P-2008-099311 2008년04월07일 일본(JP)
(56) 선행기술조사문헌
JP2007273125 A*
KR1020030080067 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
가부시킴가이샤 니혼효덴쇼리겐큐쇼
일본국 가나가와 요코스카시 이케다쵸 4-4-1
도요타지토샤가부시킴가이샤
일본 아이치켄 도요타시 도요타초 1
(72) 발명자
야마무라 히데유키
일본 471-8571 아이찌켄 도요타시 도요타쵸 1반지
도요타지토샤가부시킴가이샤 내
와타나베 미즈히로
일본 239-0806 가나가와켄 요코쓰카시 이케다쵸
4-4-1 간토 가세이 코오교오 가부시킴가이샤 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
양영준, 김명곤

전체 청구항 수 : 총 10 항

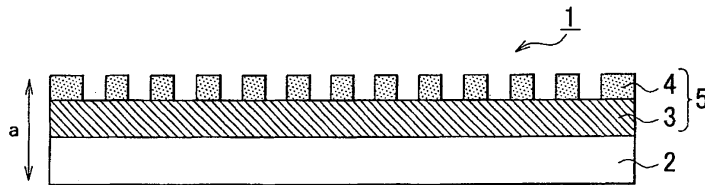
심사관 : 박진

(54) 발명의 명칭 리튬 이온 2차 전지용 음극체, 리튬 이온 2차 전지 및 그 제조 방법

(57) 요약

리튬 이온 2차 전지용 음극체(1)는 음극 집전체(2) 및, 음극 집전체(2)에 형성된 합금 활성 물질층(3)과 합금 활성 물질층(3)의 일부를 음극층(5)의 표면에 노출시키는 개구를 갖도록 합금 활성 물질층(3)의 표면에 형성되는 수지층(4)을 갖는 음극층(5)을 포함한다. 개구에 노출되는 합금 활성 물질층(3)의 표면 및 수지층(4)의 표면은, 수지층(4)의 표면이 합금 활성 물질층(3)의 노출된 표면보다 음극 집전체(2)의 표면으로부터 더 멀도록 단차부를 형성한다.

대표도 - 도1a



(72) 발명자

이시다 다쿠야

일본 239-0806 가나가와켄 요코쓰카시 이케다쵸
4-4-1 간토 가세이 고오교오 가부시끼가이샤 내

혼마 히데오

일본 239-0806 가나가와켄 요코쓰카시 이케다쵸
4-4-1 간토 가세이 고오교오 가부시끼가이샤 내

특허청구의 범위**청구항 1**

리튬 이온 2차 전지용 음극체에 있어서,
 음극 집전체(2)와,
 합금 활성 물질층(3) 및 수지층(4)으로 형성된 음극층(5)을 포함하며,
 상기 합금 활성 물질층(3)은 음극 집전체(2)에 형성되고,
 상기 수지층(4)은 합금 활성 물질층(3)의 일부를 음극층(5)의 표면에 노출시키는 개구를 갖도록 합금 활성 물질층(3)의 표면에 형성되고,
 상기 개구에 노출되는 합금 활성 물질층(3)의 표면 및 수지층(4)의 표면은, 수지층(4)의 표면이 합금 활성 물질층(3)의 노출된 표면보다 음극 집전체(2)의 표면으로부터 더 멀도록 단차부를 형성하고,
 복수의 개구가 수지층(4)의 전체 표면에 걸쳐 형성되는 것을 특징으로 하는, 리튬 이온 2차 전지용 음극체.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수지층(4)이 합금 활성 물질층(3)의 단부를 덮는, 리튬 이온 2차 전지용 음극체.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 단차부의 크기는 0.01 μ m 내지 10 μ m의 범위 내인, 리튬 이온 2차 전지용 음극체.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 단차부의 크기는 1 μ m 내지 3 μ m의 범위 내인, 리튬 이온 2차 전지용 음극체.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 합금 활성 물질층(3)의 전체 표면이 수지층(4)으로 덮이는, 리튬 이온 2차 전지용 음극체.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 전체 수지층(4)의 면적에 대한 개구의 면적 비율이 10% 내지 50%의 범위 내인, 리튬 이온 2차 전지용 음극체.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 전체 수지층(4)의 면적에 대한 개구의 면적 비율이 30% 내지 40%의 범위 내인, 리튬 이온 2차 전지용 음극체.

청구항 9

제1항에 기재된 리튬 이온 2차 전지용 음극체와,
 양극 집전체(6) 및 양극층(7)을 갖는 리튬 이온 2차 전지용 양극체(8)와,
 음극층(5)과 양극층(7) 사이에 형성된 세퍼레이터(9)와,
 리튬 염을 함유한 비수 전해액을 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 이온 2차 전지.

청구항 10

음극 집전체(2)에 합금 활성 물질층(3)을 형성하는 단계와,

합금 활성 물질층(3)의 일부를 음극층(5)의 표면에 노출시키는 개구를 갖도록 합금 활성 물질층(3)의 표면에 수지층(4)을 형성하는 단계와,

복수의 개구가 수지층(4)의 전체 표면에 걸쳐 형성되는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 리튬 이온 2차 전지 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 합금 활성 물질층(3)은 음극 집전체(2)의 표면이 조면화된 이후에 형성되는, 리튬 이온 2차 전지 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 사이클 특성이 우수한 리튬 이온 2차 전지용 음극체, 리튬 이온 2차 전지 및 리튬 이온 2차 전지의 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 개인용 컴퓨터, 비디오카메라, 휴대 전화 등의 소형화로, 정보 관련 장치 및 통신 장치의 분야에서, 리튬 이온 2차 전지는 고에너지 밀도의 관점에서 이러한 장치들에 사용되는 전지로서 실제로 사용되며 널리 이용 가능하다. 한편, 자동차 분야에서도, 전기 차량의 개발은 그 배경으로서 환경 문제 및 자원 문제로 인해 시급한 과제이며, 리튬 이온 2차 전지가 전기 차량용 전원으로 고려된다.

[0003] 일반적으로, 그래파이트와 같은 탄소 물질이 리튬 이온 2차 전지용으로 사용되는 음극 활성 물질로서 널리 사용된다. 그러나, 탄소 물질은 일반적으로 적은 리튬 이온 저장 용량을 구비하므로, 탄소 물질보다 큰 리튬 이온 저장 용량을 갖는, 예를 들어 일본 특허 출원 공개 공보 제2004-139768호(JP-A-2004-139768)에 개시된 주석, 주석 합금 등이 음극 활성 물질로 사용된다.

[0004] 그러나, 이러한 리튬 이온 2차 전지가 충전 및 방전될 때, 예를 들어 도 5a에 도시된 바와 같은 음극 집전체(2) 및 음극층(5)으로 형성된 음극체(1)에서, 음극층(5)의 리튬과 합금화될 수 있는 합금 활성 물질은 리튬이 흡착 및 방출될 때 팽창 및 수축된다. 따라서, 도 5b에 도시된 바와 같이 균열이 음극층(5)에 형성된다. 이러한 상태에서, 충전 및 방전이 추가로 반복될 때, 음극층(5)은 합금 활성 물질(5)의 급격한 팽창 및 수축을 견딜 수 없어 도 5c에 도시된 바와 같이 음극층(5)에 균열이 전파된다. 따라서, 음극층(5)은 박리 또는 슬립된다. 이것은 전도성을 손상시켜 충전 및 방전을 할 수 없고, 그 결과 사이클 특성이 감소한다. 따라서, 상기 문제점을 제거하여 리튬 이온 2차 전지의 사이클 특성을 개선하는 것이 필요하다.

[0005] 상기 문제점과 관련하여, 일본 특허 출원 공개 공보 제2003-142088호(JP-A-2003-142088)는 음극 집전체가 0.5 μ m 미만의 평균 입경을 갖는 실질적으로 연속한 도금 입자를 구비한 주석 또는 주석 합금 도금막으로 도금되고, 얇은 음극층을 갖는 전극 물질이 2차 전지용으로 사용되는 리튬 이온 2차 전지를 개시한다. 음극층의 두께는 충전 및 방전 중 음극층의 체적 변화로 인한 응력을 저하시키도록 감소되어 사이클 특성의 개선을 도모한다. 상기의 경우, 음극층을 형성하는 도금 입자는 소형이며 치밀하기 때문에, 체적 변화로 인한 응력은 감소될 수 있으나, 사이클 특성은 실제 사용상 충분하게 개선되지 않는다.

[0006] 또한, 음극층의 체적 변화로 인한 응력을 더욱 감소시키는 방법으로서, 일본 특허 출원 공개 공보 제2002-083594호(JP-A-2002-083594)는 실리콘계 음극 활성 물질로 구성된 박막 음극층이 두께 방향으로 연장하는 슬릿에 의해 분리되는 리튬 전지용 전극을 개시한다. 슬릿을 음극층에 제공함으로써, 음극층이 충전 및 방전 중 팽창하거나 수축할 때에도, 음극층에 형성된 간극이 응력을 감소시켜 음극층이 슬립되게 하는 응력의 발생을 억제할 수 있다. 그러나, 상술한 음극층의 구조만으로는 음극층의 팽창 및 수축으로 인한 응력의 취급에 제한이 있고, 음극층의 슬립을 억제하는 것은 곤란했다.

[0007] 이후, 도 6a에 도시된 바와 같은 리튬 이온 2차 전지용 음극체가 제안되었다. 음극체에서, 거친 면을 갖는 음극 활성 물질로 구성된 합금 활성 물질층(3)이 음극 집전체(2)에 형성되고, 합금 활성 물질층(3)의 표면은 수지로 코팅된 후 표면의 일부가 에칭으로 제거된다. 따라서, 합금 활성 물질층(3) 및 수지층(4)은 서로 같은 높이

로 된다. 합금 활성 물질층을 수지층(4)으로 코팅함으로써, 합금 활성 물질층이 보유 지지되면서 충전 및 방전 중 합금 활성 물질층의 체적 변화가 억제된다. 따라서, 합금 활성 물질층의 슬립을 억제할 수 있다. 또한, 전해액과 합금 활성 물질층 사이의 반응성이 감소되어 전해액의 열화를 방지할 수 있다는 장점도 갖는다. 그러나, 이 경우에도, 예를 들어 리튬은 도 6b에 도시된 바와 같이 표면에 노출된 합금 활성 물질층(3)의 일부로 삽입된다. 따라서, 노출된 부분이 팽창하여 돌출부(20)를 형성한다. 따라서, 이러한 음극체(1)가 리튬 이온 2차 전지용으로 사용될 때, 인접한 세퍼레이터를 손상시킬 수 있다. 또한, 리튬은 도 6c에 도시된 바와 같이 노출된 부분에서의 팽창된 돌출부(20)의 측면으로부터도 방출된다. 따라서, 좁은 돌출부(20)가 잔류하거나 돌출부(20)의 선단부가 파손될 수 있고 이후 음극층의 일부가 박리될 수 있다고 예측가능하다.

[0008] 일본 특허 출원 공개 공보 제2005-197258호(JP-A-2005-197258), 일본 특허 출원 공개 공보 제2006-139967호(JP-A-2006-139967), 일본 특허 출원 공개 공보 제2006-517719호(JP-A-2006-517719)는 음극층이 수지 이외의 물질로 보호되는 것을 개시하지만, 이러한 기술 모두 음극층의 슬립을 억제하지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 사이클 특성이 우수한 리튬 이온 2차 전지용 음극체, 음극체를 사용하는 리튬 이온 2차 전지 및 리튬 이온 2차 전지의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 양태는 리튬 이온 2차 전지용 음극체를 제공한다. 음극체는 음극 집전체 및, 합금 활성 물질층과 수지층을 갖는 음극층을 포함하고, 합금 활성 물질층은 음극 집전체에 형성되고, 수지층은 합금 활성 물질층의 일부를 음극층의 표면에 노출시키는 개구를 갖도록 합금 활성 물질층의 표면에 형성되고, 개구에 노출된 합금 활성 물질층의 표면 및 수지층의 표면은 수지층의 표면이 합금 활성 물질층의 노출된 표면보다 음극 집전체의 표면으로부터 더 멀도록 단차부를 형성한다.

[0011] 제1 양태에 따르면, 합금 활성 물질층의 전체 표면은 개구를 갖는 수지층으로 덮인다. 따라서, 합금 활성 물질층의 팽창 및 수축을 억제할 수 있다. 그러므로, 체적 변화에 의해 생성된 응력의 합금 활성 물질층에 대한 국부적인 집중을 감소시킬 수 있다. 이것은 합금 활성 물질층의 균열, 슬립 등의 발생을 방지할 수 있다. 또한, 합금 활성 물질층의 전체 표면이 개구를 갖는 수지층으로 덮이기 때문에, 깨짐이나 균열이 합금 활성 물질층에 형성될 때에도, 음극 집전체로부터의 합금 활성 물질층의 슬립 또는 박리를 방지할 수 있다. 또한, 개구에 노출된 합금 활성 물질층의 표면 및 수지층의 표면은, 수지층의 표면이 합금 활성 물질층의 노출된 표면보다 음극 집전체의 표면으로부터 더 멀도록 단차부를 형성한다. 따라서, 리튬이 합금 활성 물질층으로 삽입될 때, 합금 활성 물질층의 팽창된 부분은 수지층의 개구 내부에 형성되는 반면, 리튬이 방출될 때 합금 활성 물질층의 팽창된 부분은 개구 내부에 형성되기 때문에, 리튬은 수지층으로 덮인 합금 활성 물질층의 측면으로부터 방출되지 않고, 리튬은 전해액과 접촉하는 부분으로부터만 선택적으로 방출된다. 따라서, 거의 슬립을 일으키지 않는 합금 활성 물질층의 형상을 형성할 수 있다. 또한, 상기 수지층의 사용으로, 합금 활성 물질층과 전해액 사이의 반응성을 감소시킬 수 있다. 따라서, 전해액의 열화가 방지될 수 있다.

[0012] 제1 양태에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체에서, 복수의 개구가 수지층의 전체 표면을 덮도록 형성될 수 있다.

[0013] 제1 양태에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체에서, 수지층은 합금 활성 물질층의 단부를 덮을 수 있다. 합금 활성 물질층의 단부를 수지층으로 덮음으로써, 리튬이 삽입 또는 방출될 때 적층 방향에서 뿐 아니라, 합금 활성 물질층의 단부에서도 박리 또는 슬립을 억제할 수 있다.

[0014] 제1 양태에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체에서, 단차부의 크기는 0.01 μ m 내지 10 μ m의 범위 내일 수 있다. 단차부의 크기가 상기 범위 내일 때, 합금 활성 물질층의 팽창된 부분은 리튬이 합금 활성 물질층으로 삽입될 때 수지층의 개구 내부에 형성된다. 따라서, 전지에 사용될 때 인접 부재와의 역효과를 감소시킬 수 있다. 또한, 리튬이 방출될 때 합금 활성 물질층의 팽창된 부분이 수지층으로 둘러싸이기 때문에, 리튬은 팽창된 부분의 측면으로부터는 방출되지 않고 전해액과 접촉하는 부분으로부터만 방출된다. 따라서, 합금 활성 물질층의 형상이 슬립을 용이하게 발생시키는 형상으로 변형되는 것을 방지할 수 있다.

[0015] 제1 양태에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체에서, 단차부의 크기는 1 μ m 내지 3 μ m의 범위 내일 수 있다.

- [0016] 제1 양태에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체에서, 합금 활성 물질층의 전체 표면은 수지층으로 덮일 수 있다.
- [0017] 제1 양태에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체에서, 전체 수지층의 면적에 대한 개구의 면적 비율은 10% 내지 50%의 범위 내일 수 있다.
- [0018] 제1 양태에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체에서, 전체 수지층의 면적에 대한 개구의 면적 비율은 30% 내지 40%의 범위 내일 수 있다.
- [0019] 본 발명의 제2 양태는 리튬 이온 2차 전지를 제공한다. 리튬 이온 2차 전지는 상술한 리튬 이온 2차 전지용 음극체와, 양극 집전체 및 양극층을 갖는 리튬 이온 2차 전지용 양극체와, 음극층과 양극층 사이에 배열되는 세퍼레이터와, 리튬 염을 함유한 비수 전해액을 포함한다.
- [0020] 제2 양태에 따르면, 리튬 이온 2차 전지는 상술한 리튬 이온 2차 전지용 음극체를 포함하기 때문에, 합금 활성 물질층의 박리 또는 슬립과 같은 음극층의 열화는 충전 및 방전 중 거의 발생하지 않는다. 따라서, 사이클 특성의 열화가 억제되므로, 장수명 고용량 리튬 이온 2차 전지를 얻을 수 있다.
- [0021] 본 발명의 제3 양태는 리튬 이온 2차 전지의 제조 방법을 제공한다. 이러한 제조 방법은 음극 집전체에 합금 활성 물질층을 형성하는 단계와, 합금 활성 물질층의 일부를 음극층의 표면에 노출시키는 개구를 갖도록 합금 활성 물질층의 표면에 수지층을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0022] 제3 양태에 따르는 리튬 이온 2차 전지의 제조 방법에서, 합금 활성 물질층은 음극 집전체의 표면이 조면화된 이후에 형성될 수 있다.
- [0023] 본 발명의 양태에 따르면, 사이클 특성이 우수한 리튬 이온 2차 전지용 음극체, 음극체를 사용하는 리튬 이온 2차 전지 및 리튬 이온 2차 전지 제조 방법을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0024] 본 발명의 특징, 장점, 및 기술적이고 산업적인 의의는 동일 참조 번호가 동일 요소를 나타내는 첨부 도면을 참조하여 본 발명의 예시적인 실시예의 이후의 상세한 설명에서 설명한다.
 도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체의 예를 도시하는 개략적인 단면도이다.
 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체의 다른 예를 도시하는 개략적인 단면도이다.
 도 3은 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지의 예를 도시하는 개략적인 단면도이다.
 도 4a 내지 도 4d는 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지 제조 방법의 예를 도시하는 공정도이다.
 도 5a 내지 도 5c는 종래 기술에 따르는 음극층에 형성된 균열을 설명하는 도면이다.
 도 6a 내지 도 6c는 종래 기술에 따르는 음극층에 형성된 균열을 설명하는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0025] 본 발명의 실시예는 리튬 이온 2차 전지용 음극체, 음극체를 사용하는 리튬 이온 2차 전지 및 리튬 이온 2차 전지 제조 방법을 제공한다. 이후, 상세히 설명한다.
- [0026] 본 발명의 실시예에 따르면, 리튬 이온 2차 전지용 음극체는 음극 집전체와, 합금 활성 물질층 및 수지층을 갖는 음극층을 포함하고, 합금 활성 물질층은 음극 집전체에 형성되고, 수지층은 합금 활성 물질층의 일부를 음극층의 표면에 노출시키는 개구를 갖도록 합금 활성 물질층의 표면에 형성되고, 개구에 노출된 합금 활성 물질층의 표면 및 수지층의 표면은 수지층의 표면이 합금 활성 물질층의 노출된 표면보다 음극 집전체의 표면으로부터 더 멀도록 단차부를 형성한다.
- [0027] 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체를 첨부된 도면을 참조하여 설명한다. 도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체의 예를 도시하는 개략적인 단면도이다. 도 1a에 도시된 바와 같이, 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체(1)는 음극 집전체(2) 및, 음극 집전체(2)에 형성된 합금 활성 물질층(3)과 수지층(4)을 갖는 음극층(5)을 포함한다. 여기서, 수지층(4)은 합금

활성 물질층(3)의 일부가 음극층(5)의 표면에 노출되도록 수지층(4)의 전체 표면에 걸쳐 합금 활성 물질층(3)의 표면에 균일하게 형성된 복수의 개구를 갖는다. 개구에 노출된 합금 활성 물질층(3)의 표면 및 수지층(4)의 표면은 수지층(4)의 표면이 합금 활성 물질층(3)의 표면보다 음극 집전체(2)의 표면으로부터 더 멀도록 단차부를 형성한다.

[0028] 본 실시예에 따르면, 합금 활성 물질층의 전체 표면은 개구를 갖는 수지층으로 덮인다. 따라서, 합금 활성 물질층의 팽창 및 수축을 억제할 수 있다. 그러므로, 합금 활성 물질층의 체적 변화에 의해 생성된 응력의 합금 활성 물질층에 대한 국부적인 집중을 감소시킬 수 있다. 이것은 합금 활성 물질층의 슬립 등의 발생을 방지할 수 있다. 또한, 합금 활성 물질층의 표면이 수지층으로 덮이기 때문에, 깨짐이나 균열이 합금 활성 물질층에 형성될 때에도, 합금 활성 물질층의 슬립, 음극 집전체로부터의 합금 활성 물질층의 박리 등을 억제할 수 있다. 본 실시예에 따르면, 수지층은 개구를 갖는다. 따라서, 예를 들어 도 1b에 도시된 바와 같이, 리튬이 삽입될 때 합금 활성 물질층(3)이 팽창하는 경우, 팽창된 부분은 개구 내부에 형성된다. 따라서, 수지층(4)은 임의량의 두께를 갖도록 형성되어 합금 활성 물질층(3)의 표면과 수지층(4)의 표면 사이에 단차부를 형성한다. 이로 인해, 음극체(1)가 전지용으로 사용될 때, 예를 들어 인접한 세퍼레이터와 같은 부재가 손상되는 문제를 제거할 수 있다. 또한, 도 1c에 도시된 바와 같이, 리튬이 방출될 때, 합금 활성 물질층(3)의 팽창된 부분이 개구 내부에 형성되기 때문에, 리튬은 수지층(4)으로 덮인 팽창된 부분의 측면으로부터는 방출되지 않고, 리튬은 전해액과 접촉하는 부분에서만 선택적으로 방출된다. 따라서, 팽창된 부분의 잔여부로 인한 합금 활성 물질층의 박리 또는 슬립을 억제할 수 있다. 또한, 수지층의 사용으로, 합금 활성 물질층과 전해액 사이의 반응성을 감소시킬 수 있다. 따라서, 전해액의 열화가 방지될 수 있다는 점에서 장점을 갖는다.

[0029] 각 단차부의 크기는 0.01 μ m 내지 10 μ m의 범위 내이고, 특히 1 μ m 내지 3 μ m의 범위 내가 바람직하다. 이것은 각 단차부의 크기가 상기 범위를 초과하는 경우 단위 체적당 발전 효율이 감소하기 때문이며, 반면에, 각 단차부의 크기가 상기 범위에 도달하지 않는 경우 합금 활성 물질층의 팽창된 부분은 리튬이 삽입될 때 수지층의 표면보다 높아질 수 있어 인접한 부재에의 손상과 같은 역효과를 일으킬 수 있다.

[0030] 이후, 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체의 구성 요소를 설명한다.

[0031] 본 실시예에 사용되는 음극층은 후술하는 음극 집전체에 형성되는 합금 활성 물질층과, 합금 활성 물질층의 일부를 음극층의 표면에 노출시키는 개구를 갖도록 합금 활성 물질층의 표면에 형성되는 수지층을 포함하고, 개구에 노출된 합금 활성 물질층의 표면 및 수지층의 표면은 수지층의 표면이 합금 활성 물질층의 노출된 표면보다 음극 집전체의 표면으로부터 더 멀도록 단차부를 형성한다. 이후, 수지층 및 합금 활성 물질층을 각각 설명한다.

[0032] 우선, 음극층에 사용되는 수지층을 설명한다. 본 실시예에 사용된 수지층은 합금 활성 물질층의 슬립을 억제하도록 형성되며, 개구를 갖는다. 수지층이 개구를 갖기 때문에, 수지층은 리튬이 삽입 또는 방출될 때 합금 활성 물질층의 형상의 변형을 제어할 수 있어, 균열, 박리, 슬립 등의 발생을 방지할 수 있다.

[0033] 수지층의 각 개구의 형상은 수지층의 강도를 유지할 수 있는 한 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 원형, 직사각형, 삼각형, 마름모꼴 등 일 수 있다.

[0034] 또한, 수지층의 개구의 패턴 형상은, 전체 합금 활성 물질층이 수지층으로 덮일 때 전체 합금 활성 물질층의 팽창 및 수축이 억제될 수 있고, 합금 활성 물질층의 팽창 및 수축이 수지층의 개구 내부에서 발생할 때에도 합금 활성 물질층의 형상이 슬립의 발생을 억제하는 한 특별히 제한되지 않는다. 개구의 패턴 형상은 예를 들어, 스트라이프 패턴, 지그재그 패턴 및 격자 패턴과 같이 공지된 패턴 형상일 수 있다.

[0035] 본 실시예에서 사용된 전체 수지층 면적에 대한 개구 면적의 비율은 10% 내지 50%의 범위 내가 바람직하고, 30% 내지 40%의 범위 내가 더 바람직하다. 이것은 면적 비율이 상기 범위에 도달하지 않을 경우 전해액과 합금 활성 물질층 사이의 반응성이 충분한 용량을 얻을 수 없을 정도로 감소되는 반면, 면적 비율이 상기 범위를 초과하는 경우 전체 합금 활성 물질층의 팽창 및 수축이 억제될 수 없는 가능성이 있기 때문이다.

[0036] 또한, 수지층의 두께는, 적층 방향(도 1에서 a로 표시되는 방향)에서 전체 합금 활성 물질층의 팽창 및 수축이 방지될 수 있고, 수지층의 표면과 합금 활성 물질층의 표면 사이에 단차부가 형성되어 리튬이 삽입될 때 합금 활성 물질층의 팽창된 부분이 수지층의 표면으로부터 돌출되지 않는 한 특별히 제한되지 않는다. 수지층의 상기 두께는 0.01 μ m 내지 10 μ m의 범위 내가 바람직하고, 1 μ m 내지 3 μ m의 범위 내가 더 바람직하다. 이것은 두께가 상기 범위에 도달하지 않는 경우 합금 활성 물질층의 팽창 및 수축이 충분히 억제될 수 없고, 따라서 박리 또는 슬립이 합금 활성 물질층에 발생할 수 있기 때문이다. 또한, 이것은 개구에 형성된 합금 활성 물질층의

팽창된 부분이 인접한 부재를 손상시킬 수 있기 때문이다. 또한, 이것은 두께가 상기 범위를 초과하는 경우, 단위 체적당 발전 효율이 감소하기 때문이다.

- [0037] 본 실시예에 사용된 수지층은 합금 활성 물질층의 표면을 덮는 것인 한 특별히 제한되지 않지만, 도 2a에 도시된 바와 같이, 수지층(4)이 합금 활성 물질층(3)의 단부를 덮는 것이 바람직하다. 이것은 이렇게 함으로써 합금 활성 물질층의 단부에서의 팽창 및 수축에 대응할 수 있기 때문이다. 상기의 경우, 합금 활성 물질층의 단부에서의 수지층의 두께는, 합금 활성 물질층의 단부에서의 박리 또는 슬립의 발생을 방지할 수 있도록 합금 활성 물질층의 팽창 및 수축이 억제되고, 단위 체적당 발전 효율이 감소하지 않는 정도인 한 특별히 제한되지 않는다. 여기서, "합금 활성 물질층의 단부에서의 수지층의 두께"는 도 2a에서 두께(t)를 나타낸다. 또한, 본 실시예에서, 도 2b에 도시된 바와 같이, 수지층(4)은 음극 집전체(2)의 단부를 덮는 것이 더 바람직하다. 이것은 음극 집전체가 합금 활성 물질층의 체적 변화에 따라 팽창될 때 음극 집전체에의 손상을 방지할 수 있기 때문이다. 이러한 방식으로, 수지층이 음극 집전체의 단부를 덮을 때, 음극 집전체의 단부에서의 수지층의 두께는 음극 집전체가 합금 활성 물질층의 체적 변화에 따라 팽창될 때 음극 집전체에의 손상을 방지할 수 있고 단위 체적당 발전 효율이 감소하지 않는 정도인 한 특별히 제한되지 않는다. 여기서, "음극 집전체의 단부에서의 수지층의 두께"는 도 2b에서 두께(s)를 나타낸다. 또한, 도 2a 및 도 2b에서 설명되지 않은 참조 번호는 도 1a 내지 도 1c의 것과 마찬가지로, 설명은 생략한다.
- [0038] 수지층은 전체 합금 활성 물질층의 팽창 및 수축을 억제하고, 합금 활성 물질층의 슬립의 발생을 억제하도록 형성된다. 수지층에 사용되는 물질은 전체 합금 활성 물질층의 팽창 및 수축을 억제하고 합금 활성 물질층에서의 균열의 발생을 억제할 수 있는 한 특별히 제한되지 않는다. 본 실시예에서, 합금 활성 물질층의 팽창 및 수축을 억제하기 위해 그리고 합금 활성 물질층의 체적 변화에 의해 생성되는 응력을 감소시키기 위해, 수지층은 합금 활성 물질층의 체적 변화에 따라 변형될 수 있도록 탄성 수지를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체가 리튬 이온 2차 전지에 사용될 때, 수지층은 전해액과 접촉한다. 따라서, 수지층의 구성 성분은 전해액에 용해되지 않는 것이 바람직하다. 또한, 수지층이 리튬 이온 2차 전지에 사용되기 때문에, 수지층은 내전기분해성인 것이 바람직하다.
- [0039] 수지층의 물질은 상술한 특성을 갖는 한 특별히 제한되지 않는다. 이러한 물질은 예를 들어, 열가소성 수지, 열경화성 수지 및 자외선 경화성 수지 등 일 수 있다. 특히, 이러한 물질은 폴리우레탄, 에폭시 수지, 폴리이미드, 아크릴 수지, 올레핀 수지, 비스말레이미드-트리아진, LCP, 시아네이트 수지(시아네이트 에스테르), 폴리페닐렌옥사이드 수지, 폴리에틸렌 나프탈레이트, 폴리우레아 등 일 수 있다. 이러한 수지 중 두 개 이상의 유형이 복합 수지로 사용될 수 있다.
- [0040] 본 실시예에서 사용되는 합금 활성 물질층은 리튬과 합금화될 수 있는 화학 원소로 구성되고, 후술하는 음극 집전체에 형성된다.
- [0041] 화학 원소는 리튬 이온과 합금화될 수 있는 한 특별히 제한되지 않고, 금속 리튬, 실리콘, 주석, 알루미늄 또는 이들의 합금일 수 있다. 본 실시예에서, 특히 주석이 바람직하다.
- [0042] 합금 활성 물질층의 두께는 특별히 제한되지 않고, 리튬 이온 2차 전지의 용도에 따라서 필요에 따라 조절될 수 있다. 두께는 1 μ m 내지 6 μ m의 범위 내가 바람직하고, 특히 1 μ m 내지 3 μ m의 범위 내가 바람직하고, 특히 1 μ m 내지 2 μ m의 범위 내가 더욱 바람직하다. 이것은 두께가 상기 범위에 도달하지 않는 경우 충분한 용량을 얻을 수 없는 가능성이 있는 반면, 두께가 상기 범위를 초과하는 경우 리튬이 삽입 또는 방출될 때 체적 변화가 커져 균열이 용이하게 발생할 수 있기 때문이다.
- [0043] 본 실시예에서 사용되는 합금 활성 물질층에서는, 상술한 수지층에의 접착성을 개선하기 위해, 합금 활성 물질층의 표면이 조면화될 수 있다. 표면 거칠기는 합금 활성 물질층에 사용되는 물질, 수지층에 사용되는 물질 등에 의해 필요에 따라 조절된다.
- [0044] 본 실시예에서 사용되는 음극층은 상술한 수지층 및 합금 활성 물질층을 포함한다. 본 실시예에서 사용되는 음극층의 두께는 10 μ m 이하, 특히 1 μ m 내지 8 μ m의 범위 내가 바람직하다. 또한, 이것은 두께가 상기 범위를 초과하는 경우, 단위 체적당 발전 효율이 감소하기 때문이다. 여기서, "음극층의 두께"는 합금 활성 물질층 및 수지층이 적층되는 부분의 두께를 나타낸다.
- [0045] 본 실시예에서 사용되는 음극층의 크기는 음극층을 사용하는 리튬 이온 2차 전지의 유형에 따라서 필요에 따라 조절된다.
- [0046] 본 발명의 실시예에 따르는 음극층 형성 방법은 리튬 이온 2차 전지의 제조 방법을 설명할 때 설명하므로, 그

설명은 여기서는 생략된다.

- [0047] 본 실시예에서 사용되는 음극 집전체는 음극층으로부터의 전류를 수집하는 기능을 갖는다.
- [0048] 음극 집전체의 재료는 예를 들어, 구리, SUS, 니켈 등 일 수 있고, 구리가 바람직하다. 또한, 음극 집전체의 형상은 예를 들어, 포일 형상, 판 형상, 메쉬 형상 등 일 수 있고, 포일 형상이 바람직하다.
- [0049] 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지용 음극체는 상술한 음극층 및 음극 집전체를 포함하고, 리튬 이온 2차 전지용 양극체, 세퍼레이터, 전해액 및 전지 케이스와 함께 리튬 이온 2차 전지를 형성하도록 사용된다.
- [0050] 또한, 이러한 리튬 이온 2차 전지용 음극체의 용도는 예를 들어, 자동차 등에 사용되는 리튬 이온 2차 전지일 수 있다.
- [0051] 다음으로, 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지를 설명한다. 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지는 상술한 리튬 이온 2차 전지용 음극체와, 양극 집전체 및 양극층을 구비한 리튬 이온 2차 전지용 양극체와, 음극층과 양극층 사이에 형성된 세퍼레이터와, 리튬 염을 함유한 비수 전해액을 포함한다.
- [0052] 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지를 도면을 참조하여 설명한다. 도 3은 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지의 예를 도시하는 개략적인 단면도이다. 도 3에 도시된 리튬 이온 2차 전지(10)는 리튬 이온 2차 전지용 음극체(1), 리튬 이온 2차 전지용 양극체(8), 세퍼레이터(9) 및 비수 전해액(도시 생략)을 포함한다. 음극체(1)는 음극 집전체(2) 및 음극층(5)을 포함한다. 음극층(5)은 합금 활성 물질층(3) 및 수지층(4)을 포함하고, 음극 집전체(2)에 형성된다. 양극체(8)는 양극 집전체(6)와, 양극 집전체(6)에 형성되며 양극 활성 물질을 함유한 양극층(7)을 포함한다. 세퍼레이터(9)는 음극층(5)과 양극층(7) 사이에 배열된다. 비수 전해액은 양극 활성 물질과 음극 활성 물질 사이에서 리튬 이온을 전도시킨다.
- [0053] 본 실시예에 따르면, 리튬 이온 2차 전지가 상술한 음극체를 포함하기 때문에, 합금 활성 물질층의 균열로 인한 박리 및 슬립과 같은 음극층의 열화가 거의 발생하지 않는다. 따라서, 고용량 및 고사이클 특성을 갖는 리튬 이온 2차 전지를 얻을 수 있다. 이후, 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지의 구성 요소를 설명한다.
- [0054] 본 실시예에서 사용된 리튬 이온 2차 전지용 음극체는 상술되었으므로, 그 설명은 여기서 생략한다.
- [0055] 본 실시예에서 사용된 리튬 이온 2차 전지용 양극체는 양극 집전체 및 양극층을 포함한다. 이후, 이러한 구성 요소를 설명한다.
- [0056] 리튬 이온 2차 전지용 양극체에 사용된 양극층은 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 양극 활성 물질을 함유한다.
- [0057] 상기 양극 활성 물질은 예를 들어, 금속 리튬, LiCoO_2 , LiCoO_4 , LiMn_2O_4 , LiNiO_2 , LiFePO_4 등 일 수 있다.
- [0058] 또한, 양극층은 도전제 및 바인더를 더 함유할 수 있다. 바인더는 예를 들어, 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF), 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 등 일 수 있다. 도전제는 예를 들어, 아세틸렌 블랙 및 케첸 블랙과 같은 카본 블랙일 수 있다.
- [0059] 양극 집전체는 양극층으로부터의 전류를 수집한다. 양극 집전체의 재료는 도전성을 갖는 한 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 알루미늄, SUS, 니켈, 철, 티타늄 등 일 수 있고, 알루미늄 또는 SUS가 바람직하다. 또한, 양극 집전체는 치밀한 금속 집전체일 수 있거나 다공성 금속 집전체일 수 있다.
- [0060] 리튬 이온 2차 전지용 양극체의 형성 방법은 특별히 제한되지 않고, 전형적인 양극체 형성 방법과 유사한 방법일 수 있다. 구체적으로, 이러한 방법은 양극 활성 물질, 바인더 및 용매를 함유하는 양극층 형성 페이스트를 준비하는 단계, 양극층 형성 페이스트를 양극 집전체에 도포한 후 도포된 페이스트를 건조하는 단계를 포함할 수 있다. 이 때, 양극층의 전극 밀도를 개선하기 위해, 양극층은 가압될 수 있다.
- [0061] 다음으로, 본 실시예에서 사용되는 세퍼레이터를 설명한다. 본 실시예에서 사용된 세퍼레이터는 상술한 바와 같이 다른 극성을 갖는 전극 사이에 제공되고, 후술하는 전해질을 보유 지지하는 기능을 갖는다. 세퍼레이터의 재료는 다른 극성을 갖는 전극 사이에 제공되고 후술하는 전해질을 보유 지지하는 기능을 가질 수 있는 한 특별히 제한되지 않는다. 이러한 재료는 예를 들어, 폴리에틸렌(PE), 폴리프로필렌(PP), 폴리에스테르, 셀룰로오스 및 폴리아미드와 같은 수지일 수 있고, 폴리프로필렌이 바람직하다. 또한, 세퍼레이터는 단층 구조를 가질 수 있거나 복층 구조를 가질 수 있다. 복층 구조를 갖는 세퍼레이터는 예를 들어, PE/PP의 2층 구조를 갖는 세퍼레이터, PP/PE/PP의 3층 구조를 갖는 세퍼레이터 등 일 수 있다. 또한, 본 실시예에서, 세퍼레이터는 다공질막

또는, 수지 부직포 및 유리 섬유 부직포와 같은 부직포일 수 있다. 이 중에서, 다공질막이 바람직하다.

[0062] 본 실시예에서, 리튬 염을 함유한 비수 전해액은 통상적으로 상술한 전극체의 집전체 및 전극 내에, 그리고 세퍼레이터 내에 함유된다. 비수 전해액은 통상적으로, 리튬 염 및 비수 용매를 포함한다. 리튬 염은 일반적으로 리튬 이온 2차 전지용으로 사용되는 한 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCF_3SO_3 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$, LiClO_4 등 일 수 있다. 한편, 비수 용매는 리튬 염을 용해할 수 있는 한 특별히 제한되지 않고, 예를 들어, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 테트라히드로푸란, 2-메틸 테트라히드로푸란, 디옥산, 1,3-디옥소란, 니트로메탄, N,N-디메틸포름아미드, 디메틸술폰, 셀포란, γ -부티로락톤 등 일 수 있다. 본 실시예에서는, 이러한 비수 용매 중 하나만 사용될 수 있거나, 이러한 비수 용매 중 둘 이상의 혼합물이 사용될 수 있다. 또한, 상온 용융염이 비수 전해액으로 사용될 수 있다.

[0063] 본 실시예에서 사용되는 리튬 이온 2차 전지가 예를 들어, 적층 구조로 형성될 때, 도 3에 도시된 리튬 이온 2차 전지는 통상적으로 전지 케이스 내에 포함되고, 리튬 이온 2차 전지의 주연부는 밀봉된다. 전지 케이스는 일반적으로 금속체이고, 예를 들어 스테인리스 스틸제일 수 있다. 또한, 본 실시예에서 사용된 전지 케이스의 형상은 전지 케이스가 상술한 세퍼레이터, 양극층, 음극층 등을 수용할 수 있는 한 특별히 제한되지 않는다. 구체적으로, 전지 케이스는 예를 들어, 원통형, 사각형, 코인형 또는 적층형일 수 있다.

[0064] 또한, 상기 리튬 이온 2차 전지의 용도는 예를 들어, 차량 등에 사용될 수 있다.

[0065] 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지의 제조 방법은 상술한 리튬 이온 2차 전지 제조 방법이며, 음극 집전체에 합금 활성 물질층을 형성하는 합금 활성 물질층 형성 공정과, 합금 활성 물질층의 일부를 음극층의 표면에 노출시키는 개구를 갖도록 합금 활성 물질층의 표면에 수지층을 형성하는 수지층 형성 공정을 포함한다.

[0066] 도 4a 내지 도 4d는 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지 제조 방법의 예를 도시하는 공정도이다. 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지 제조 방법은 도 4a에 도시된 바와 같이 음극 집전체(2)에 합금 활성 물질층(3)을 형성하는 합금 활성 물질층 형성 공정과, 도 4b 내지 도 4d에 도시된 바와 같이 합금 활성 물질층(3)의 일부를 음극층(5)의 표면에 노출시키는 개구를 갖도록 합금 활성 물질층(3)의 표면에 수지층(4)을 형성하는 수지층 형성 공정을 포함한다. 수지층 형성 공정은, 예를 들어 포토리소그래피를 사용할 때, 음극 집전체(2) 및 합금 활성 물질층(3)을 덮도록 수지막(4')을 형성하고, 수지막(4')을 건조하는 수지막 형성 공정(도 4b)과, 노광 마스크(11)를 사용하여 도포된 수지를 광(12)에 노출시키는 노광 공정(도 4c)과, 노광 후 노광된 수지를 현상하여 수지층(4)을 형성하는 현상 공정 등을 포함한다.

[0067] 본 실시예에 따르면, 리튬 이온 2차 전지용 음극체가 상술한 바와 같이 제조될 때, 음극체는 충전 및 방전 중 균열을 거의 형성하지 않고, 상기 제조 방법에 따라 제조된 리튬 이온 2차 전지는 고용량 및 고사이클 특성을 구비할 수 있다. 이후, 이러한 공정들을 설명한다.

[0068] 합금 활성 물질층 형성 공정은 음극 집전체에 합금 활성 물질층을 형성하는 공정이다.

[0069] 음극 집전체에 음극층을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않고, 예를 들어 스퍼터링, PVD, CVD, 전해 도금, 무전해 도금 등 일 수 있고, 스퍼터링 또는 전해 도금이 바람직하다.

[0070] 합금 활성 물질층 형성 공정에서는, 합금 활성 물질층의 표면을 조면화하기 위해, 예를 들어, 음극 집전체의 표면을 조면화하는 공정이 미리 실행될 수 있다. 이것은 수지층과 합금 활성 물질층 사이의 접착성을 개선할 수 있다.

[0071] 수지층 형성 공정은 합금 활성 물질층의 일부를 음극층의 표면에 노출시키는 개구를 갖도록 합금 활성 물질층의 표면에 수지층을 형성하는 공정이다.

[0072] 수지층 형성 공정에 사용된 수지층 형성 방법은 두 개의 공정, 즉 합금 활성 물질층의 전체 표면에 수지층을 형성하는 공정 및 이후 개구를 형성하기 위해 수지층의 일부를 제거하는 공정을 포함하는 방법이거나, 또는 하나의 공정, 즉 합금 활성 물질층의 전체 표면에 개구를 갖는 수지층을 형성하는 공정을 포함하는 방법일 수 있다.

[0073] 수지층 형성 공정에서, 수지층이 두 개의 공정에 의해 형성될 때, 합금 활성 물질층의 표면에 수지층을 형성하는 방법은 균일한 두께를 갖는 수지층이 형성될 수 있는 한 특별히 제한되지 않는다. 이러한 방법은 예를 들어, 막 적층, 롤 코팅, 스프레이, 커튼 코팅, 전착, 스크린 프린팅, 열압착, 바(bar) 코팅 등 일 수 있다.

- [0074] 또한, 상술한 바와 같이 형성된 수지층의 일부를 제거하는 방법은, 예를 들어, 도 4b 내지 도 4d에 도시된 바와 같은 포토리소그래피, 레이저 조사에 의해 수지층의 일부를 제거하는 방법 등 일 수 있다.
- [0075] 수지층 형성 공정에서, 수지층이 하나의 공정으로 형성될 때, 합금 활성 물질층의 표면에 수지층을 형성하는 방법은 예를 들어, 수지층의 패턴 형상이 형성된 막이 합금 활성 물질층의 표면에 달라붙는 막 적층, 스크린 프린팅과 같은 프린팅, 마스크가 합금 활성 물질층에 배열된 후 수지층이 상기 마스크로부터 형성되는 전착, 진공 증착 등 일 수 있다.
- [0076] 본 발명의 실시예에 따르는 리튬 이온 2차 전지 제조 방법은, 통상적으로 상술한 합금 활성 물질층 형성 공정 및 수지층 형성 공정에 추가하여, 리튬 이온 2차 전지용 양극체를 형성하는 양극체 형성 공정, 구성 요소를 조립하는 조립 공정 등을 포함할 수 있다. 이들 공정은 리튬 이온 2차 전지 제조에 전형적으로 사용되는 공정과 유사하므로, 그 설명은 여기서 생략한다.
- [0077] 본 발명의 양태는 상기 실시예로 제한되지 않음을 알 수 있다. 상기 실시예는 예시이며, 본 발명의 기술 범위는 첨부된 청구범위에 기재된 기술 사상과 실질적으로 유사한 구성을 갖고 유사한 작용 및 장점을 갖는 임의의 실시예도 포함한다.
- [0078] 이후, 본 발명의 실시예는 예를 설명함으로써 구체적으로 설명한다. 예에서 합금 활성 물질층의 형성을 설명한다. 우선, 산성 클리너[DP-320, 오클노 화학 회사(Okuno Chemical Industries Co., Ltd)제]가 100ml 비커에 넣어지고, 30℃로 조절된다. 18-미크론 구리 포일은 구리 포일의 표면을 세척하기 위해 60초 동안 클리너로 처리된다. 이후, 구리 포일은 클리너를 행구기 위해 증류수를 사용하여 30초 동안 세정된다. 세정된 구리 포일은 60초 동안 상온에서 황산에 침지되어, 표면의 불순물을 산으로 세정하고, 이후 표면이 다시 행구진다. 이렇게 처리된 구리 포일은 전기주석 도금욕(주석 도금욕은 황산 제1 주석 30g/L, 황산 100ml/L, 첨가제 30ml/L을 포함함)에 침지되고, 40초 동안 3.5A/dm²에서 전착된다. 따라서, 0.5μm의 두께를 갖는 합금 활성 물질층이 획득된다.
- [0079] 예에서의 막의 측정을 설명한다. 획득된 합금 활성 물질층의 막 상태는 증착 중량 측정법을 통한 증착량의 측정으로 측정된다. 또한, 표면 형상은 주사형 전자 현미경(SEM)에 의해 관측되고, 표면적은 초(ultra)심도 형상 측정 현미경(레이저 현미경)에 의해 측정되고, 두께는 단면이 연마된 후 레이저 현미경에 의해 측정된다.
- [0080] 예에서의 수지층의 형성을 설명한다. 획득된 합금 활성 물질층은 산성 클리너(DP-320, 오클노 화학 회사제)를 이용하여 30℃에서 60초 동안 세정된다. 이후, 합금 활성 물질층은 표면을 세정하기 위해 상온에서 30초 동안 황산에 침지된다. 이어서, 폴리이미드 수지가 30℃ 및 100V에서 5분 동안 합금 활성 물질층에 전기적으로 증착된다. 전기적으로 증착된 폴리이미드 수지는 180℃에서 45분 동안 열처리되어, 수지층을 형성한다. 수지층의 두께는 레이저 현미경으로 측정될 때 10μm이다.
- [0081] 1μm의 홈 폭 및 50μm의 두께를 갖는 금속 마스크가 전극을 닦도록 사용되고, 이후 엑시머 레이저를 사용하여 홈이 형성된다. 이후 마스크부가 제거된다. 따라서, 수지-코팅 주석도금 전극이 획득된다.
- [0082] 예에서의 평가용 전지의 형성을 설명한다. 수지-코팅 주석도금 전극은 φ16mm로 절단되어 음극체를 얻는다. φ19mm 리튬 금속이 반대 전극으로 사용된다. 폴리에틸렌제의 두 개의 20μm 세퍼레이터 및 1M LiPF₆[inEC/DMC(1:1vol.%)]의 전해액이 사용된다. 우선, φ19mm 반대 전극이 하부 커버에 넣어진다. 반대 전극을 고정하기 위해 가스켓이 반대 전극 위로부터 삽입된다. 이후, 두 개의 세퍼레이터가 넣어진다. 이어서, 음극체는, 하부 커버의 반대 전극이 주석도금 면을 향하도록 가스켓의 가이드와 함께 넣어진다. 2cc의 전해액이 주입되고 스페이서가 배치되고, 이후 기포가 제거된다. 과형 와셔가 세팅되고, 상부 커버가 그 위에 배치되고, 이후 코킹기로 코킹된다. 이에 따라, 평가용 전지가 획득된다.
- [0083] 예에서의 평가를 설명한다. 0.645mA 및 25℃에서 0.01V까지 리튬을 삽입한 후 리튬을 1.5V까지 방출하는 실험이 30회 반복되고, 용량 유지율=[(30 사이클 이후 용량)/(초기 용량)×100]이 초기 용량 및 30 사이클 이후 용량으로부터 계산된다. 결과는 표 1에 도시된다.
- [0084] 다음으로, 비교예를 설명한다. 비교예에서, 측정용 전지는 조면을 갖는 구리 포일이 주석 도금되고 수지로 코팅된 후 수지층 및 합금 활성 물질층이 서로 같은 높이가 되도록 표면이 에칭된다는 점을 제외하고는 예와 유사한 방식으로 제조된다. 0.598mA 및 25℃에서 0.01V까지 리튬을 삽입한 후 예와 마찬가지로 리튬을 1.5V까지 방출하는 실험이 30회 반복되고, 용량 유지율이 계산된다. 이후, 계산된 용량 유지율이 평가된다. 결과가 표 1에 도시된다.

표 1

[0085]

	초기 용량(mAh)	30 사이클 이후 용량(mAh)	유지율(%)
예	2.43	1.98	81.5
비교예	2.72	1.85	68.1

[0086]

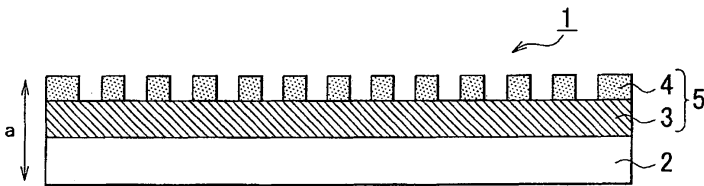
결과로서, 음극체의 표면이 같은 높이인 구조를 갖는 비교예에서 보다 음극체의 표면이 단차 구조를 갖는 예에서 용량 유지율이 높다.

[0087]

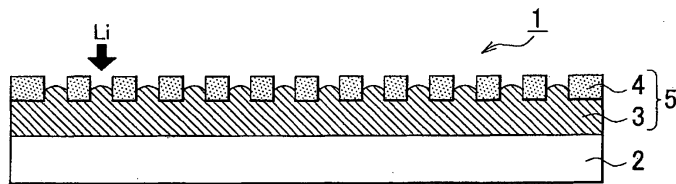
본 발명은 예시적인 실시예를 참조하여 설명되었지만, 본 발명은 예시적인 실시예 또는 구조로 제한되지 않음을 알 수 있다. 이와 반대로, 본 발명은 다양한 변형예 및 등가 구성을 포함하도록 의도된다. 또한, 예시적인 실시예의 다양한 구성 요소는 예의 다양한 조합 및 형상으로 도시되었지만, 단일 요소만 또는 그보다 더 많거나 더 적은 구성 요소를 포함하는 다른 조합 및 형상도 본 발명의 기술 사상 및 범위 내이다.

도면

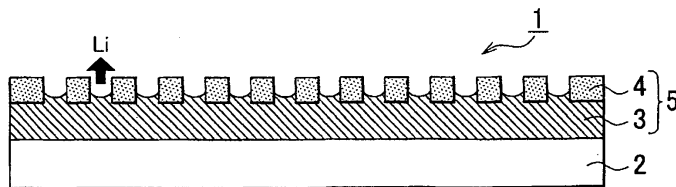
도면1a



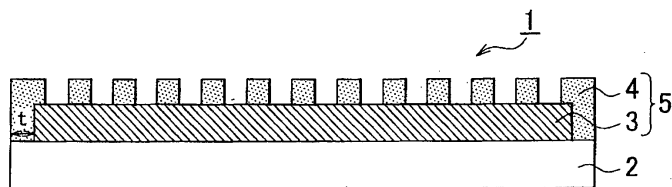
도면1b



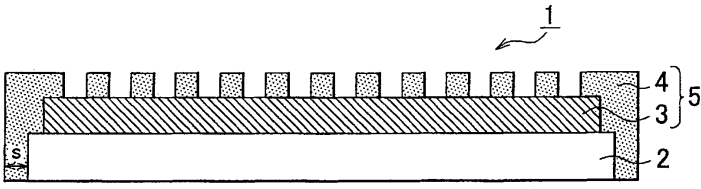
도면1c



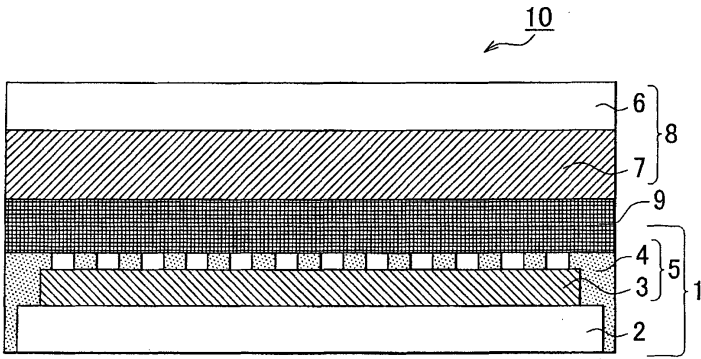
도면2a



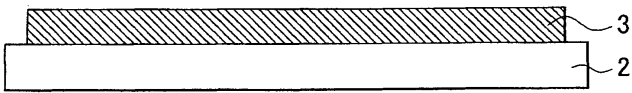
도면2b



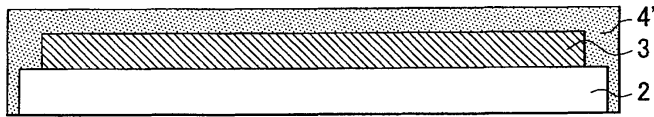
도면3



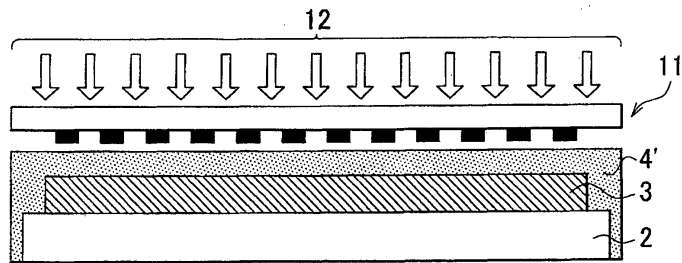
도면4a



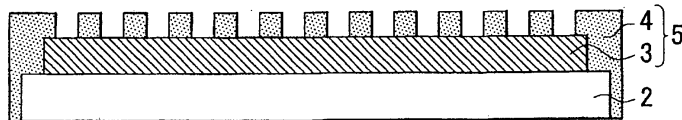
도면4b



도면4c

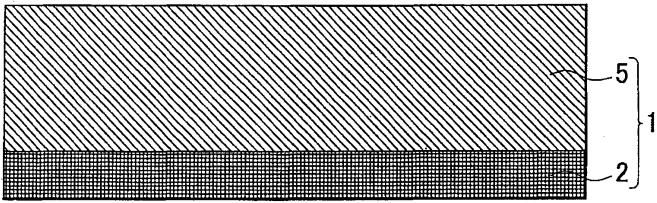


도면4d



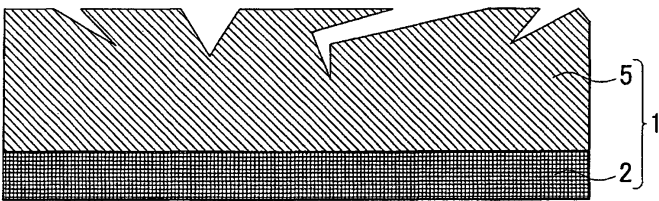
도면5a

종래 기술



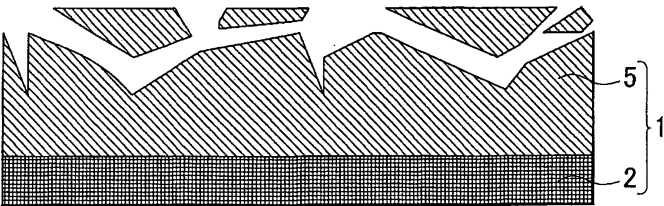
도면5b

종래 기술



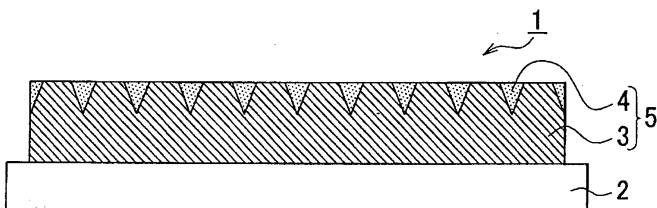
도면5c

종래 기술



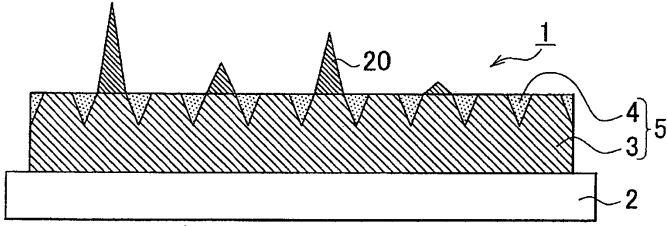
도면6a

종래 기술



도면6b

종래 기술



도면6c

종래 기술

