



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0111288
(43) 공개일자 2017년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/133 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 2/10 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/1393 (2010.01) H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0036356
(22) 출원일자 2016년03월25일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

(72) 발명자
양진호
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

오승택
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

최영근
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원 내

(74) 대리인
특허법인태평양

전체 청구항 수 : 총 16 항

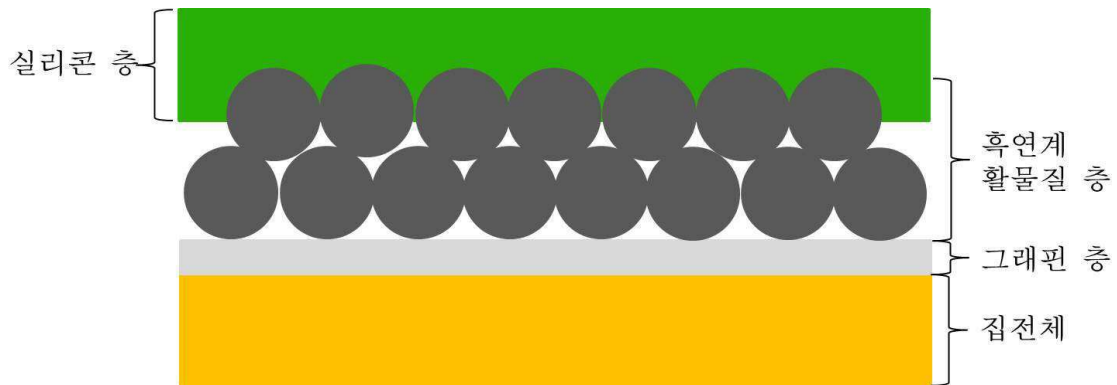
(54) 발명의 명칭 **음극 및 이를 포함하는 이차 전지**

(57) 요약

본 발명은 음극 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것으로, 상세하게는 집전체, 상기 집전체 상에 형성된 그래핀 층, 상기 그래핀 층 상에 형성된 흑연계 활물질 층, 및 상기 흑연계 활물질 층 상에 형성된 실리콘 층을 포함하는 음극을 제공한다.

본 발명에 따른 음극은, 집전체 상에 그래핀 층을 포함하여, 그래핀 층 상의 흑연계 활물질 층과 집전체 사이의 접착력 및 전기 전도도를 향상시킬 수 있다. 나아가, 상기 흑연계 활물질 층의 표면에 실리콘 층이 형성되어 있어 전지 용량이 향상될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2/1016 (2013.01)
H01M 4/0426 (2013.01)
H01M 4/1393 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 2220/10 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)
H01M 2220/30 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

집전체,
상기 집전체 상에 형성된 그래핀 층,
상기 그래핀 층 상에 형성된 흑연계 활물질 층, 및
상기 흑연계 활물질 층 상에 형성된 실리콘 층을 포함하는 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 집전체는 구리인 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 그래핀 층의 두께는 1 nm 내지 5 nm인 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 흑연계 활물질 층은, 흑연계 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 흑연계 활물질 층의 흑연계 활물질은, 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 및 하드카본으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 흑연계 활물질 층의 두께는 40 μ m 내지 100 μ m인 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 흑연계 활물질 층과 상기 실리콘 층은 중첩된 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 실리콘 층의 두께는 1 μm 내지 20 μm 인 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 9

구리 집전체 상에 LPCVD 방법으로 그래핀 층을 증착하는 단계(단계 1);

상기 그래핀 층 상에 흑연계 활물질을 포함하는 슬러리를 코팅하여, 흑연계 활물질 층을 형성하는 단계(단계 2);

상기 흑연계 활물질 층 상에 실리콘을 스퍼터링 방식으로 증착하고, 압연하는 단계(단계 3); 및

상기 압연된 실리콘 상에 실리콘을 스퍼터링 방식으로 재증착하여 실리콘 층을 형성하는 단계(단계 4);를 포함하는 음극 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 단계 1의 LPCVD 방법은 1/7 내지 1/15의 유량비의 H₂/CH₄ 하에서, 700℃ 내지 1000℃의 집전체 온도, 0.5 시간 내지 2시간의 성장 시간, 500mTorr의 압력의 조건으로 수행되는 것을 특징으로 하는 음극 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 단계 2의 슬러리는 흑연계 활물질 외에 도전재 및 바인더를 포함하며, 상기 흑연계 활물질, 도전재 및 바인더의 중량비는 93 내지 97 : 1 내지 3 : 2 내지 4인 것을 특징으로 하는 음극 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 단계 3의 압연은 0.1 MPa 내지 100 MPa의 압력으로 진행되는 것을 특징으로 하는 음극 제조방법.

청구항 13

제1항의 음극, 양극 및 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 전해액을 포함하는 이차 전지.

청구항 14

제1항의 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈.

청구항 15

제14항의 전지 모듈을 포함하며, 디바이스의 전원으로 사용되는 것을 특징으로 하는 전지 팩.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 디바이스는 모바일 전자기기, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력저장장치인 것을 특징으로 하는 전지 팩.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 음극 및 이를 포함하는 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화석연료 사용의 급격한 증가로 인하여 대체 에너지나 청정에너지의 사용에 대한 요구가 증가하고 있으며, 그 일환으로 가장 활발하게 연구되고 있는 분야가 전기화학 반응을 이용한 발전, 축전 분야이다.

[0003] 현재 이러한 전기화학적 에너지를 이용하는 전기화학 소자의 대표적인 예로 이차 전지를 들 수 있으며, 점점 더 그 사용 영역이 확대되고 있는 추세이다. 최근에는 휴대용 컴퓨터, 휴대용 전화기, 카메라 등의 휴대용 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서 이차전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차 전지 중 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고 사이클 수명이 길며 자기 방전율이 낮은 리튬 이차전지에 대해 많은 연구가 행해져 왔고, 또한 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0004] 일반적으로 이차 전지는 양극, 음극, 전해질로 구성되며, 첫 번째 충전에 의해 양극 활물질로부터 나온 리튬 이온이 카본 입자와 같은 음극 활물질 내에 삽입되고 방전시 다시 탈리되는 등의 양 전극을 왕복하면서 에너지를 전달하는 역할을 하기 때문에 충방전이 가능하게 된다.

[0005] 예를 들어, 리튬 이차전지는 전극 활물질로서 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극과, 카본계 활물질을 포함하는 음극 및 다공성 분리막으로 이루어진 전극 조립체에 리튬 전해질이 함침되어 있는 구조로 이루어져 있다. 양극은 리튬 전이금속 산화물을 포함하는 양극 합제를 알루미늄 호일에 코팅하여 제조되며, 음극은 카본계 활물질을 포함하는 음극 합제를 구리 호일에 코팅하여 제조된다.

[0006] 한편, 실리콘을 기반으로 한 음극 활물질은 3570 mAh/g의 높은 용량을 가져, 매우 우수한 저장 특성을 보이지만, 계속되는 충방전 과정에서 물질의 팽창 수축이 반복됨으로써 배터리 성능의 저하가 나타나는 문제점이 있다.

[0007] 이에, 우수한 안전성 및 저장 용량을 가진 음극의 개발이 요구된다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-0994181호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 해결하고자 하는 제1 기술적 과제는, 집전체와 활물질 층 간의 접착력이 우수하고, 저장 용량과 저장 효율 특성이 우수한 음극을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 해결하고자 하는 제2 기술적 과제는 상기 음극의 제조방법 및 상기 음극을 포함하는 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 집전체 및 상기 집전체 상에 형성된 그래핀 층, 상기 그래핀 층 상에

형성된 흑연계 활물질 층, 및 상기 흑연계 활물질 층 상에 형성된 실리콘 층을 포함하는 음극을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 구리 집전체 상에 LPCVD 방법으로 그래핀 층을 증착하는 단계(단계 1); 상기 그래핀 층 상에 흑연계 활물질을 포함하는 슬러리를 코팅하여, 흑연계 활물질 층을 형성하는 단계(단계 2); 상기 흑연계 활물질 층 상에 실리콘을 스퍼터링 방식으로 증착하고, 압연하는 단계(단계 3); 및 상기 압연된 실리콘 상에 실리콘을 스퍼터링 방식으로 재증착하여 실리콘 층을 형성하는 단계(단계 4);를 포함하는 음극 제조방법을 제공한다.

[0013] 나아가, 본 발명은 상기 음극, 양극 및 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 전해액을 포함하는 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따른 음극은, 집전체 상에 그래핀 층을 포함하여, 그래핀 층 상의 흑연계 활물질 층과 집전체 사이의 접착력 및 전기 전도도를 향상시킬 수 있다. 나아가, 상기 흑연계 활물질 층의 표면에 실리콘 층이 형성되어 있으므로, 전극과 분리막의 계면에서의 활발한 패러데이 반응(Faradaic reaction)을 통해 리튬 석출이 효과적으로 방지되어 충방전 효율이 개선되고, 전지 용량이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극의 단면을 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 이하, 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0017] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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.

[0018] 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.

[0019] 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.

[0021] 본 발명에 따른 음극은, 집전체, 상기 집전체 상에 형성된 그래핀 층, 상기 그래핀 층 상에 형성된 흑연계 활물질 층, 및 상기 흑연계 활물질 층 상에 형성된 실리콘 층을 포함하는 음극을 제공한다.

[0022] 상기 음극은, 집전체 상에 그래핀 층을 포함하여, 그래핀 층 상의 흑연계 활물질 층과 집전체 사이의 접착력 및 전기 전도도를 향상시킬 수 있다. 나아가, 상기 흑연계 활물질 층의 표면에는 실리콘 층이 형성되어 있어, 전지 용량이 향상될 수 있다.

[0023] 도 1에 본 발명에 따른 음극의 일 실시예를 나타내었으며, 이하, 도 1을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0024] 상기 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

[0025] 구체적으로는, 구리, 니켈과 같은 탄소를 잘 흡착하는 전이 금속을 집전체로 사용할 수 있다. 상기 금속을 집전체로 사용하는 경우, 집전체 자체를 그래핀 제조를 위한 촉매층으로 활용할 수 있어서, 제조된 그래핀을 다시 집전체에 전사하는 과정이 불필요하기 때문에, 공정 상으로 비용 및 시간을 절약할 수 있고 보다 고품질의 그래핀 층을 얻을 수 있는 장점이 있다.

[0026] 상기 집전체의 두께는 6 μm 내지 20 μm인 것을 사용할 수 있으나, 상기 집전체의 두께가 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0028] 상기 그래핀 층은, 집전체와 흑연계 활물질 층 사이에 위치하며, 집전체와 흑연계 활물질 층 사이의 접착력을 향상시켜줄 수 있고, 전기 전도도를 향상시켜 주는 역할을 할 수 있다.
- [0029] 상기 그래핀 층은 그래핀을 포함할 수 있다. 상기 그래핀은 시트의 형태일 수 있고, 상기 시트는 탄소 원자 1개의 두께로 이루어진 얇은 막으로서, 상기 시트 1개의 두께는 약 0.35 nm일 수 있다. 상기 그래핀 층은 상기 시트 형태의 그래핀 수 개가 겹쳐진 형태로 쌓아져 있는 것일 수 있고, 이때, 상기 시트의 면은 집전체의 면과 평행하게 배열된 것일 수 있다. 상기 시트 형태의 그래핀과 가장 인접한 또 다른 시트 형태의 그래핀 사이의 간격은 0.3 nm 내지 0.4 nm일 수 있다.
- [0030] 상기 그래핀 층의 그래핀은, 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물 또는 이들의 혼합물로 구성된 것일 수 있다. 그래핀, 그래핀 산화물, 환원된 그래핀 산화물 또는 이들의 혼합물은 표면 에너지가 높기 때문에, 그 상부에 코팅되는 흑연계 활물질 층과의 결합력을 크게 증대시키는 특성을 제공한다. 따라서, 집전체와 흑연계 활물질 층 간의 접착 강도가 강하므로, 흑연계 활물질 입자의 탈리를 줄일 수 있다.
- [0031] 상기 그래핀 층의 두께는 1 nm 내지 5 nm일 수 있다. 만약, 상기 그래핀 층의 두께가 1 nm 미만인 경우에는 접착력 강화 개선의 효과가 미미한 문제점이 발생할 수 있고, 5 nm 초과인 경우에는 전기전도도가 충분하지 못한 문제점이 발생할 수 있다.
- [0033] 상기 흑연계 활물질 층은, 리튬 이온의 삽입, 탈리의 역할을 수행하는 흑연계 활물질을 포함하여, 음극의 역할을 수행하도록 할 수 있다.
- [0034] 이때, 상기 흑연계 활물질 층은 흑연계 활물질, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 흑연계 활물질 층은, 상기 흑연계 활물질 입자, 도전재 및 바인더를 포함하는 음극 합제를 유기 용매 또는 증류수에 혼합하여 만들어진 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0035] 상기 흑연계 활물질로는 천연흑연, 인조흑연, 소프트카본, 및 하드카본으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 사용할 수 있으나, 구체적으로 천연흑연 또는 인조흑연을 사용하는 경우 전지 효율을 높일 수 있다. 천연흑연은 다른 종류의 흑연에 비해 저가이며 비표면적이 상대적으로 크기 때문에, 천연흑연을 사용할 시, 전지의 출력특성이 우수할 수 있다. 인조흑연은 천연흑연에 비해 고체확산이 우수하므로, 인조흑연 사용 시 전지효율이 우수할 수 있다. 또한, 인조흑연과 함께 상기 그래핀 층을 활용할 경우, 인조흑연과 집전체의 접착력을 개선하여 전극의 기계적, 화학적 물성이 향상될 수 있다.
- [0037] 상기 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 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; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0038] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [0039] 상기 흑연계 활물질 층의 두께는 40 μm 내지 100 μm 일 수 있다. 만약, 상기 흑연계 활물질 층의 두께가 40 μm 미만인 경우에는 전지의 용량 확보가 충분하지 못한 문제점이 발생할 수 있고, 100 μm 초과인 경우에는 전지의 두께가 너무 두꺼워지는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0041] 상기 실리콘 층은, 고용량의 음극재로써 흑연계 활물질 층과 함께 사용되어 음극의 용량을 높이는 역할을 할 수 있고, 음극의 가장 표면에 위치함으로써 리튬이 석출되는 것을 방지할 수 있다. 또한, 이차 전지의 사이클이 반

복되어 그 역할을 다하는 경우에는 리튬-실리콘 합금 상태로 존재하고, 상기 실리콘 층의 하단에 존재하는 흑연계 활물질 층이 음극의 역할을 할 수 있게 된다.

- [0042] 상기 실리콘 층은, 스퍼터링 방법으로 형성된 것일 수 있고, 이에 따라 상기 실리콘 층 내의 실리콘은 비정질의 구조를 띌 수 있다. 상기 비정질의 실리콘은 결정질 실리콘보다 탄력이 높기 때문에 실리콘의 부피팽창에 의한 손실이 저하될 수 있다.
- [0043] 한편, 상기 실리콘 층의 제조 공정의 일례로, 1차 스퍼터링을 하여 일부 실리콘 층을 제조한 후 압연이 가해질 수 있고, 이에 따라 실리콘 층의 일부 실리콘이 흑연계 활물질 층의 상단으로 침투할 수 있다. 따라서, 흑연계 활물질 층과 상기 실리콘 층은 중첩된 상태로 존재할 수 있다.
- [0044] 이렇게, 흑연계 활물질 층의 상단으로 실리콘이 침투함으로써, 흑연계 활물질 층의 흑연계 활물질의 일부를 실리콘이 감싸는 형태로 존재할 수 있고, 이에 따라, 흑연계 활물질과 실리콘이 접촉하는 부분이 더욱 넓어짐으로써 전자의 이동이 더욱 용이하여 출력 특성과 용량 특성이 우수하게 나타나는 효과가 있다.
- [0046] 상기 실리콘 층의 두께는 1 μm 내지 20 μm 일 수 있다. 만약, 상기 실리콘 층의 두께가 1 μm 미만인 경우에는 음극의 표면에 리튬이 석출되는 문제점이 발생할 수 있고, 20 μm 초과인 경우에는 충방전에 따른 부피팽창에 의한 과도한 용량 손실이 발생할 수 있다.
- [0047] -
- [0048] 본 발명에 따른 음극 제조방법은, 구리 집전체 상에 LPCVD(Low-Pressure Chemical Vapor Deposition) 방법으로 그래핀 층을 증착하는 단계(단계 1); 상기 그래핀 층 상에 흑연계 활물질을 포함하는 슬러리를 코팅하여, 흑연계 활물질 층을 형성하는 단계(단계 2); 상기 흑연계 활물질 층 상에 실리콘을 스퍼터링 방식으로 증착하고, 압연하는 단계(단계 3); 및
- [0049] 상기 압연된 실리콘 상에 실리콘을 스퍼터링 방식으로 재증착하여 실리콘 층을 형성하는 단계(단계 4);를 포함한다.
- [0050] 이하, 본 발명에 따른 음극 제조방법을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0051] 본 발명에 따른 음극 제조방법에 있어서 단계 1은 구리 집전체 상에 LPCVD 방법으로 그래핀 층을 증착하는 단계이다. 상기 단계를 통해, 집전체 상에 그래핀 층을 형성시킬 수 있으며, 후속 공정에서 형성될 그래핀 층 상의 흑연계 활물질 층과 집전체 사이의 접착력 및 전기 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0052] 상기 구리 금속은 탄소를 잘 흡착하는 전이 금속으로써 그래핀 제조를 위한 촉매층으로 활용할 수 있어서, 제조된 그래핀을 다시 집전체에 전사하는 과정이 불필요하기 때문에, 공정 상으로 비용 및 시간을 절약할 수 있고 보다 고품질의 그래핀 층을 얻을 수 있는 장점이 있다.
- [0053] 구체적으로, 상기 단계 1의 LPCVD 증착 조건은 다음과 같을 수 있다. 즉, 상기 LPCVD는 상기 집전체 상에 수소와 메탄의 혼합 가스를 이용하되, H₂/CH₄는 1/7 내지 1/15의 유량비를 만족하며, 700°C 내지 1000°C의 집전체 온도, 0.5시간 내지 2시간의 성장 시간, 500mTorr의 압력의 조건으로 수행될 수 있다.
- [0054] 일반적으로 플라즈마를 사용하는 CVD법은, LPCVD법에 비하여 낮은 온도와 높은 압력에서 진행되므로, 형성된 그래핀 층의 결정성, 효율 등의 질이 양호하지 않다. 본 발명은 PECVD법이 아닌 LPCVD를 사용하여 향상된 그래핀 층을 제공할 수 있다.
- [0055] 본 발명에 따른 음극 제조방법에 있어서 단계 2는 상기 그래핀 층 상에 흑연계 활물질을 포함하는 슬러리를 코팅하여, 흑연계 활물질 층을 형성하는 단계이다. 상기 단계를 통해, 리튬 이온의 삽입, 탈리의 역할을 수행하는 흑연계 활물질 층을 형성시킴으로써, 음극의 역할을 수행하도록 할 수 있다.
- [0056] 이때, 상기 단계 2의 슬러리는 흑연계 활물질 외에 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 흑연계 활물질 층은, 상기 흑연계 활물질 입자, 도전재 및 바인더를 포함하는 음극 합체를 유기 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 음극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기 슬러리에서 흑연계 활물질, 도전재 및 바인더의 중량비는 93 내지 97 : 1 내지 3 : 2 내지 4일 수 있다.
- [0058] 본 발명에 따른 음극 제조방법에 있어서 단계 3은 상기 슬러리 코팅층 상에 실리콘을 스퍼터링 방식으로 증착하

고, 압연하는 단계이다. 상기 단계를 통해, 흑연계 활물질 층 상에 고용량의 음극 특성을 나타낼 수 있는 실리콘 층을 형성시킬 수 있고, 아울러 압연을 수행함으로써 실리콘 층의 일부 실리콘이 흑연계 활물질 층의 상단으로 침투하여 흑연계 활물질 층의 흑연계 활물질과 실리콘이 접촉하는 부분이 더욱 넓어짐으로써 리튬 이온 및 전자의 전달이 더욱 용이하여 출력 특성과 용량 특성이 우수하게 나타나는 효과가 있다.

- [0059] 구체적으로, 상기 단계 3의 스퍼터링 조건은 다음과 같을 수 있다. 즉 스퍼터링은 아르곤 가스 분위기, 200W 전력에서 50℃ 내지 100℃의 기판(단계2 까지 수행된 집전체) 온도, 5mTorr의 압력 조건으로 수행될 수 있다.
- [0060] 상기 단계 3의 압연은 0.1 MPa 내지 100 MPa의 압력으로 진행되는 것일 수 있고, 상기 압연에 의해 일부 실리콘이 흑연계 활물질 층의 상단으로 침투할 수 있다. 이에 따라 흑연계 활물질과 실리콘이 접촉하는 부분이 더욱 넓어짐으로써 리튬 이온 및 전자의 전달이 더욱 용이하여 출력 특성과 용량 특성이 우수하게 나타날 수 있다.
- [0061] 만약, 상기 단계 3의 압연이 0.1 MPa 미만의 압력으로 수행되는 경우에는 실리콘과 흑연계 활물질의 접촉 면적이 충분이 확보되지 못하는 문제점이 있을 수 있고, 100 MPa 초과 압력으로 수행되는 경우에는 흑연계 활물질이 파괴되는 문제점이 발생할 수 있다.
- [0063] 본 발명에 따른 음극 제조방법에 있어서 단계 4는 상기 압연된 실리콘 상에 실리콘을 스퍼터링 방식으로 재증착하여 실리콘 층을 형성하는 단계이다. 상기 단계에서는, 압연된 실리콘 상에 실리콘을 재증착하여, 상기 단계 3에서 압연된 실리콘과, 단계 4에서 증착된 실리콘을 포함하는 실리콘 층을 제조하는 단계이다.
- [0064] 상기 단계를 통해, 흑연계 활물질 층 상에 고용량의 음극 특성을 나타낼 수 있는 실리콘 층을 형성시킬 수 있고, 이때, 상기 단계 4의 스퍼터링은 아르곤 가스 분위기, 200W 전력에서 50℃ 내지 100℃의 기판(단계3 까지 수행된 집전체) 온도, 5mTorr의 압력 조건에서 수행될 수 있다.
- [0065] 상기 단계 3 및 4에 따른 실리콘 층은 상기 공정을 1회에 걸쳐 수행하여 형성될 수 있으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 특정 두께 및 실리콘 층과 흑연계 활물질 층 간의 중첩을 달성하기 위하여 수 회 반복되는 것일 수도 있다.
- [0067] 본 발명은 상기 음극, 양극 및 상기 음극 및 양극 사이에 개재된 분리막, 및 전해액을 포함하는 이차 전지를 제공한다. 상기 음극은, 집전체 상에 그래핀 층을 포함하여, 그래핀 층 상의 흑연계 활물질 층과 집전체 사이의 접착력 및 전기 전도도가 우수하고, 실리콘 층을 포함하여 고용량이므로, 상기 음극을 포함하는 이차 전지는 고용량, 고출력이며 안전성이 높다.
- [0068] 한편, 상기 양극은 양극 활물질 입자, 도전제 및 바인더를 포함하는 양극 합제를 유기 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0069] 상기 양극 활물질은 특별히 한정되지 않지만, 구체적으로 리튬 전이금속 산화물을 사용할 수 있다. 상기 리튬 전이금속 산화물로는, 예를 들면, LiCoO₂ 등의 Li·Co계 복합 산화물, LiNi_xCo_yMn_zO₂ 등의 Li·Ni·Co·Mn계 복합 산화물, LiNiO₂ 등의 Li·Ni계 복합 산화물, LiMn₂O₄ 등의 Li·Mn계 복합 산화물 등을 들 수 있고, 이들을 단독 또는 복수 개 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0070] 상기 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [0071] 상기 바인더로는 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(PVDF-co-HFP), 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidene fluoride), 폴리아크릴로니트릴(polyacrylonitrile), 폴리메틸메타크릴레이트(polymethylmethacrylate), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오스, 재생 셀룰로오스, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리아크릴산, 에틸렌-프로필렌-디엔 모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 부타디엔 고무(SBR), 불소 고무, 폴리 아크릴산 (poly acrylic acid) 및 이들의 수소를 Li, Na 또는 Ca 등으로 치환된 고분자, 또는 다양한 공중합체 등의 다양한 종류의 바인더 고분자가 사용될 수 있다.
- [0072] 상기 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아

니며, 예를 들어, 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; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0073] 상기 분리막으로는 종래에 분리막으로 사용된 통상적인 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 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0074] 상기 전해액은 비수계 유기용매와 금속염을 포함할 수 있다.

[0075] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 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, 설펜, 메틸 설펜, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[0076] 상기 금속염은 리튬염을 사용할 수 있고, 상기 리튬염은 상기 비수 전해액에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, LiClO₄, LiBF₄, LiB₁₀Cl₁₀, LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiCF₃CO₂, LiAsF₆, LiSbF₆, LiAlCl₄, CH₃SO₃Li, CF₃SO₃Li, (CF₃SO₂)₂NLi, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[0077] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 이차 전지를 단위 셀로 포함하는 전지 모듈 및 이를 포함하는 전지 팩을 제공한다. 상기 전지 모듈 및 전지 팩은 우수한 용량 특성 및 안정성을 갖는 상기 이차 전지를 포함하므로, 모바일 전자기기, 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 또는 전력저장장치와 같은 디바이스의 전원으로 이용될 수 있다.

도면

도면1

