(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0086879
(43) 공개일자 2015년07월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*H01M 4/134* (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
*H01M 4/62* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0007036
(22) 출원일자 2014년01월21일
심사청구일자 2014년01월21일

(71) 출원인
**경상대학교산학협력단**
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
**조규봉**
경상남도 진주시 진주대로 805 현대아파트 105동 1702호
**김기원**
경남 진주시 진양호로97번길 19-6 한보타운 101동 1409호
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**정홍식, 이현수, 김태헌**

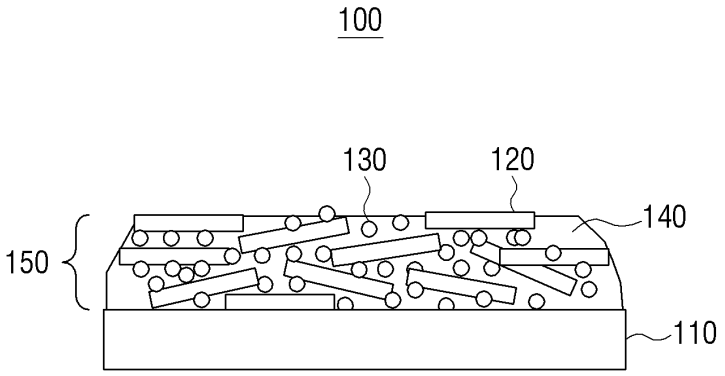
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **전극 및 전극 활물질의 제조방법**

## (57) 요 약

전극이 개시된다. 본 전극은 판상의 입자형태인 활물질, 도전재 및 활물질 및 도전재와 함께 혼합되는 바인더를 포함한다.

*대 표 도* - 도1



(72) 발명자

**남태현**

경남 진주시 신안들말길 47 주공2차아파트 205-1107

**노정필**

경상남도 진주시 초장로14번길 29 초전푸르지오아파트 205동 502호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

| | |
|---|---|
| 과제고유번호 | 2012-0270 |
| 부처명 | 교육과학기술부 |
| 연구관리전문기관 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 미래융합파이오니어사업 |
| 연구과제명 | 인체이식 가능 융합형 나노배터리/생체연료전지 전원시스템 |
| 기 여 율 | 1/2 |
| 주관기관 | 경상대학교 |
| 연구기간 | 2012.03.01 ~ 2013.02.28이 발명을 지원한 국가연구개발사업 |
| 과제고유번호 | 1345174695 |
| 부처명 | 교육과학기술부 |
| 연구관리전문기관 | 한국연구재단 |
| 연구사업명 | 일반연구자지원 |
| 연구과제명 | 이차전지용 고용량 음극소재의 응력 및 부피변화 완화기술 |
| 기 여 율 | 1/2 |
| 주관기관 | 경상대학교 |
| 연구기간 | 2012.09.01 ~ 2013.08.31 |

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

전극에 있어서,

판상의 입자형태인 활물질;

도전재; 및

상기 활물질 및 상기 도전재와 함께 혼합되는 바인더;를 포함하는 전극.

### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 활물질은 Si, Al, Ge, Sn 또는 이들의 합금인 것을 특징으로 하는, 전극.

### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 활물질의 일 면에 적층된, 판상 구조의 금속 입자를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극.

### 청구항 4

제3항에 있어서,

상기 활물질과 상기 판상 구조의 금속 입자는,

복수 개의 활물질과 복수 개의 판상 구조의 금속 입자가 교번적으로 적층된 구조인 것을 특징으로 하는, 전극.

### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 전극은 Mg, Na 또는 Li 전지에 사용 가능한 것을 특징으로 하는, 전극.

### 청구항 6

전극 활물질의 제조방법에 있어서,

기판을 폴리머로 코팅하는 단계;

상기 폴리머 상부에 전극의 활물질로 이용될 박막을 형성하는 단계; 및

상기 기판과 상기 박막 사이에 배치된 상기 폴리머를 제거하는 단계;를 포함하는 전극 활물질의 제조방법.

### 청구항 7

제6항에 있어서,

상기 폴리머를 제거하는 단계 이후, 상기 박막을 판상의 입자형태로 분쇄하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 활물질의 제조방법.

### 청구항 8

제6항에 있어서,

상기 기판은

복수 개의 요철을 포함하며,

상기 폴리머 및 상기 박막에는 상기 요철에 의한 저밀도 영역이 형성되는 것을 특징으로 하는, 전극 활물질의 제조방법.

**청구항 9**

전극 활물질의 제조방법에 있어서,

기판 상부에 전극의 활물질로 이용될 박막을 형성하는 단계;

상기 기판과 상기 박막을 열처리하여 분리하는 단계; 및

상기 분리된 박막을 판상의 입자형태로 분쇄하는 단계;를 포함하며,

상기 기판은 형상기억합금인, 전극 활물질의 제조방법.

**청구항 10**

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막은 Si, Al, Ge, Sn 또는 이들의 합금인 것을 특징으로 하는 전극 활물질의 제조방법.

**청구항 11**

제5항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 박막의 일 면에, 상기 박막과 상이한 금속 박막을 적층하는 단계;를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전극 활물질의 제조방법.

**청구항 12**

제10항에 있어서,

상기 적층하는 단계는,

복수 개의 상기 박막과 복수 개의 상기 금속 박막을 교번적으로 적층하는 것을 특징으로 하는 전극 활물질의 제조방법.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은, 전극 및 전극 활물질의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 전지의 충-방전 동안 전극의 기계적 손실을 최소화할 수 있는 전극 및 전극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

### *배 경 기 술*

[0002] 최근 전자, 정보통신 산업의 발전은 전자기기의 휴대화, 소형화, 경량화, 고성능화를 통하여 급속한 성장을 보이고 있다. 따라서 이들 휴대용 전자기기의 전원으로 고성능의 리튬이차전지로 채용되고 있으며, 수요가 급증하고 있다. 충전과 방전을 거듭하며 사용하는 이차 전지는 정보통신을 위한 휴대용 전자기기나 전기자전거, 전기자동차 등의 전원으로 필수적이다. 특히 이들의 제품성능이 핵심부품인 전지에 의해 좌우되므로 고성능 전지에 대한 요구는 대단히 크다. 전지에 요구되는 특성은 충방전 특성, 수명, 고율 특성과 고온에서의 안정성 등 여러 가지 측면이 있으며 가장 많이 사용되고 있는 것이 리튬 이차 전지이다.

[0003] 이차 전지의 구성은 양극-음극 활물질, 활물질간 전도성을 향상시키기 위한 도전재, 회로구성을 위한 집전체, 전해질로 구성되어 있다.

[0004] 이차 전지는 높은 전압과 높은 에너지 밀도를 가지고 있어 가장 주목받고 있는 전지이며 전해질에 따라서 액체를 쓰는 액체형 전지, 액체와 폴리머를 혼용해서 쓰는 젤형 폴리머 전지와 순수하게 고분자만을 사용하는 고체형 폴리머 전지로 구분하기도 한다.

[0005] 한편, 종래의 리튬 전지의 전극을 구성하는 Si, Sn, Al, Ge, 금속황화물 등의 활물질은 충전-방전 동안 리튬과의 반응으로 전극의 부피 변화를 유발하여 전극 손상이 발생한다는 문제점이 있었다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 상술한 필요성에 따른 것으로, 본 발명의 목적은, 전지의 충-방전 동안 전극의 기계적 손실을 최소화할 수 있는 전극 및 전극 활물질의 제조방법을 제공함에 있다.

### 과제의 해결 수단

[0007] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 판상의 입자형태인 활물질, 도전재 및 상기 활물질 및 상기 도전재와 함께 혼합되는 바인더를 포함한다.

[0008] 이 경우, 상기 활물질은 Si, Al, Ge, Sn 또는 이들의 합금일 수 있다.

[0009] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 상기 활물질의 일 면에 적층된, 판상 구조의 금속 입자를 더 포함할 수 있다.

[0010] 이 경우, 상기 활물질과 상기 판상 구조의 금속 입자는, 복수 개의 활물질과 복수 개의 판상 구조의 금속 입자가 교번적으로 적층된 구조일 수 있다.

[0011] 한편, 상기 전극은 Mg, Na 또는 Li 전지에 사용 가능한 것일 수 있다.

[0012] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극 활물질의 제조방법은, 기판을 폴리머로 코팅하는 단계, 상기 폴리머 상부에 전극의 활물질로 이용될 박막을 형성하는 단계 및 상기 기판과 상기 박막 사이에 배치된 상기 폴리머를 제거하는 단계를 포함한다.

[0013] 이 경우, 상기 폴리머를 제거하는 단계 이후, 상기 박막을 판상의 입자형태로 분쇄하는 단계가 더 포함될 수 있다.

[0014] 한편, 상기 기판은 복수 개의 요철을 포함하며, 상기 폴리머 및 상기 박막에는 상기 요철에 의한 저밀도 영역이 형성되는 것일 수 있다.

[0015] 한편, 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 전극 활물질의 제조방법은, 기판 상부에 전극의 활물질로 이용될 박막을 형성하는 단계, 상기 기판과 상기 박막을 열처리하여 분리하는 단계 및 상기 분리된 박막을 판상의 입자형태로 분쇄하는 단계를 포함하며, 상기 기판은 형상기억합금이다.

[0016] 한편, 상기 박막은 Si, Al, Ge, Sn 또는 이들의 합금일 수 있다.

[0017] 한편, 상기 박막의 일 면에, 상기 박막과 상이한 금속 박막을 적층하는 단계가 더 포함될 수 있다.

[0018] 이 경우, 상기 적층하는 단계는, 복수 개의 상기 박막과 복수 개의 상기 금속 박막을 교번적으로 적층하는 것일 수 있다.

### 발명의 효과

[0019] 상술한 다양한 실시 예에 따른 전극 및 전극 활물질의 제조방법에 의하면, 전극의 충방전 특성 및 싸이클 특성이 향상된 고용량 전극을 얻을 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극 구조를 나타내는 수직 단면도,

도 2 내지 도 4는 본 전극의 일부 구성인 활물질의 다양한 구조를 설명하기 위한 도면,

도 5 내지 도 10은 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 활물질 제조방법을 설명하기 위한 도면, 그리고

도 11은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지의 구조를 나타내는 도면이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 이하에서는 첨부된 도면을 참고하여 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0022] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극 구조를 나타내는 수직 단면도이다.

[0023] 도 1에 따르면 전극(100)은 집전체(110), 활물질(120), 도전재(130), 및 바인더(140)을 포함한다.

[0024] 본 전극(100)는 일차 전지 또는 이차 전지에 이용될 수 있다. 또한, 리튬계 전지, 알칼리계, 산성계 전지의 전극 등으로 이용될 수 있다. 여기서, 알칼리계 전지란, 1족, 2족 등의 알칼리계 금속을 이용하는 전지를 의미한다. 예를 들어, H(수소), Na(나트륨), K(칼륨), Rb(루비듐), Cs(세슘), Fr(프랑슘) 등의 1족 원소, Be(베릴륨), Mg(마그네슘), Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨), Ra(라듐) 등의 2족 원소, Ni(니켈), Pb(납) 등을 이용하는 전지가 될 수 있다. 리튬 또한, 알칼리계 금속이지만, 일반적으로 리튬계 전지로 별도로 분리하여 명칭하므로 본 발명에서도 이를 따르도록 한다. 한편, 산성계 전극이란 납축전지 등이 될 수 있다.

[0025] 이하에서는 설명의 편의를 위하여 본 전지용 전극(100)이 리튬계 전지에 이용되는 경우를 예를 들어 설명하도록 한다. 하지만, 후술하는 내용은 리튬계 전지 외에 상술한 다른 금속들을 이용하는 전지의 경우에도 이용되는 금속 고유의 성질에 의해 달라지는 구성을 제외하고는 동일하게 적용될 수 있다.

[0026] 집전체(110)는 전극활물질과 전지 단자 사이에 전자의 흐름을 만드는 역할을 하는 것으로, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 한정되지 않고 이용될 수 있다.

[0027] 집전체(110)로는 예를 들어, 구리, 니켈, 스테인레스 스틸, 티타늄, 알루미늄, 카본-코팅된 알루미늄, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으며, 경우에 따라 상기물질을 발포형, 메쉬(mesh)형, 전도재코팅형, 천공형 등으로 가공하여 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 또는 상술한 재료 중 적어도 하나의 표면을 다른 재료로 코팅 처리한 재료 등이 사용될 수 있다.

[0028] 활물질(120)은 예를 들어 리튬 이차 전지용 양극 활물질을 사용할 수 있고, 리튬 이온을 가역적으로 삽입/탈리할 수 있는 물질을 포함할 수 있다.

[0029] 본 활물질은(120) 판상의 입자형태이다. 판상의 입자형태란, 얇은 층(layer) 형태이면서 그 크기가 미소한 것을 의미한다. 예를 들어, 활물질(120)의 형태는 높이가 수 나노미터에서 수 마이크로미터이고, 너비가 수십 나노미터에서 수백 마이크로미터인 직육면체 형태일 수 있다. 이와 같은 판상의 입자형태의 활물질(120)은 리튬 이온의 반복적인 삽입/탈리에도 부피 변화가 크지 않으므로, 충전-방전 동안 부피 변화에 의한 전극 손상이 최소화될 수 있다. 다양한 실시 예에 따른 활물질(120)의 구조에 대해선 도 2 내지 도 4를 통해 더 자세히 설명한다.

[0030] 한편, 본 전극(100)이 전지의 음극으로 이용되는 경우, 이와 같은 판상의 입자형태인 활물질(120)로는 리튬의 가역반응을 일으킬 수 있는 물질, 리튬 금속과 가역적으로 화합물을 형성할 수 있는 물질, C, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Ti, Ag, Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb,Ni, Bi 또는 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되거나, 이들의 산화물 또는 질화물을 사용할 수 있다. 또한 상기 물질들과 리튬 합금을 포함하는 음극 활물질로 제조된 것을 사용할 수 있고, 리튬의 탈리(분해)반응이 리튬전극을 기준으로 2.5V($Li/Li^+$) 이하인 물질을 사용할 수도 있다.

[0031] 리튬의 가역 반응을 일으킬 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다.

[0032] 한편, 본 전극(100)이 전지의 양극으로 이용되는 경우, 양극 활물질로는 리튬의 가역반응이 일으킬 수 있는 화합물이면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 일 예로, $Ni_3Si_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiFeO_2$, $V_2O_5$, $LiFePO_4$, 금속황화물, 유황 등이 있으며, 이 중 적어도 하나가 선택되어 사용될 수 있다.

[0033] 한편, 활물질(120)은 전극층 총 중량에 대하여 용량 저하나 상대적인 바인더 양의 감소로 집전체와의 결합력이 저하될 우려되지 않을 정도로 포함될 수 있다.

[0034] 도전재(130)는 전극에 도전성(전기화학 반응이 일어나는데 필요한 전자의 이동을 손쉽게 할 수 있도록 함)을 부여하고, 활물질 입자 사이에서 윤활제 역할을 하여 극판 팽창 및 수명 특성을 개선하는 역할을 한다.

[0035] 예를 들어, 도전재(130)로는 도전성 고분자가 이용될 수 있다. 전기전도성을 가지는 고분자로, 폴리설퍼니트리트(Poly(sulfurnitrile)), 폴리피롤(Polypyrrole), 폴리페닐렌(Poly(p-phenylene)), 폴리페닐렌설파이드(Poly(phenylenesulfide)), 폴리아닐린(Polyaniline), 폴리페닐렌비닐렌(Poly(p-phenylenevinylene) 등으로 구현될 수 있다.

[0036] 바인더(140)는 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다.

[0037] 바인더(140)로는 예를 들어 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로즈, 히드록시프로필셀룰로즈, 디아세틸셀룰로즈, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐디플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이러한 바인더(140)는 접착력 및 용량에 문제가 없을 정도로 전극층 총 중량에 대하여 적당한 용량으로 혼합될 수 있다.

[0038] 한편, 활물질(120)(입자 또는 분말), 도전재(130)(입자 또는 분말) 및 바인더(140)는 슬러리 형태로 혼합되어 전극층(150)을 구성할 수 있다. 경우에 따라서는 바인더를 제외한 활물질(120) 및 도전재(130)만으로 전극층(150)이 구성될 수 있다. 또는 전극층(150)을 구성하는 입자들을 분쇄(grinding)하고 체질(seiving)하여 입도를 조절할 수 있고, 또 다른 실시 예에 따르면 전극층(150)은 기공을 포함할 수 있다.

[0039] 전극층(150) 내 기공은 통상의 기공형성방법에 따라 형성될 수 있다. 기공형성제를 사용하여 기공을 형성하는 경우 이때 사용되는 기공형성제의 크기, 함량 및 그 처리방법에 따라 전극 전극층(150)에 형성되는 기공의 크기, 분포 및 기공도를 조절할 수 있다. 여기서, 기공형성제로는 통상 기공 형성을 위하여 사용된 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용가능하다. 구체적으로는 열처리에 의해 휘발 제거되어 전극층(150)내 기공을 형성할 수 있는 $(NH_4)2CO_3$, $NH_4HCO_3$, $(NH_4)2C_2O_4$ 및 이들의 혼합물, 비수성 유기 용매에 용해되어 용출가능한 폴리(알킬렌카보네이트), 폴리(알킬렌옥사이드), 폴리(디알킬실록산), 아크릴레이트계 고분자 등의 고분자 물질, 또는 산에 용해되어 용출가능한 $Li_2CO_3$, $K_2CO_3$, $Na(CO_3)_2$ 등의 알칼리 금속 함유 탄산염 등을 사용할 수 있다.

[0040] 여기서, 전극층(150)의 기공도는 부피 팽창 억제 및 에너지 밀도에 부정적인 영향을 미치지 않을 정도가 될 수 있다.

[0041] 또는 경우에 따라서는, 전극층(150) 상에는 고강도 바인더층(미도시)이 위치할 수 있다. 여기서, 고강도 바인더층은 고강도 바인더 및 필러를 포함할 수 있다.

[0042] 고강도 바인더로는 저융점을 가져 저온에서도 용이하게 고결정화되어 기계적 강도를 높일 수 있는 고강도 바인더가 사용될 수 있다.

[0043] 고강도 바인더로는 아크릴레이트계 고분자, 비닐계 고분자, 플루오르계 고분자, 이미드계 고분자, 셀룰로오스계 고분자, 아미드 이미드계 고분자, 설폰계 고분자, 알킬렌옥사이드계 고분자, 이들의 공중합체 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다. 구체적으로는 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리비닐리덴 플로우라이드-헥사플로로프로필렌 공중합체, 폴리비닐알코올, 폴리이미드, 카르복시메틸셀룰로오스, 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.

[0044] 또한 고강도 바인더층은 고강도 바인더와 함께 아크릴계 바인더를 더 포함할 수 있다. 바인더는 전해질이 고강도 바인더층 내로 침입시 전해질과의 친화성을 향상시켜 리튬 이온 전도성을 증가시키는 효과를 가질 수 있다.

[0045] 고강도 바인더층은 고강도 바인더 및 필러 이외에 고율에서의 전지 특성 향상을 위한 리튬염을 첨가제로서 더 포함할 수 있다. 리튬염은 전해질막의 이온 전도도, 점도 및 유동성을 고려하여 적절한 양이 혼합될 수 있다.

[0046] 또한, 고강도 바인더층은 전극의 이온 전도도 및 전기 전도도를 고려하여 적절한 두께로 형성될 수 있다. 이러한 고강도 바인더층이 형성되는 경우, 전극층에서의 부피 팽창 및 극판에서의 전해액과의 계면 반응이 억제되어 우수한 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[0047] 이상에선 도 1을 통해 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극(100)에 대해 설명하였고, 이하 도 2 내지 도 4에선 본 전극(100)의 일부 구성인 활물질의 구조와 관련한 다양한 실시 예에 대해 설명한다.

[0048] 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 활물질을 나타낸 도면이다.

[0049] 도 2를 참고하면 활물질(120)의 형태는 얇은 판상의 입자 형태이다. 도 2에선 활물질(120)의 형태가 직육면체 형태인 것으로 도시하였으나, 이에 한정되는 것은 아니고, 활물질(120)은 얇은 원기둥 형태, 얇은 삼각기둥 형태 등 다양한 형태일 수 있다. 이온의 가역적 탈리에 의한 부피 변화를 최소화하기 위해 적합한 얇은 층(layer)형태라면 어떠한 형태라도 본 활물질(120)의 형태가 될 수 있음이다.

[0050] 이와 같은 활물질(120)은 예를 들어 Si, Al, Ge, Sn 또는 이들의 합금으로 구성될 수 있다. 활물질이 실리콘으

로 구성되는 경우, 실리콘은 리튬과 합금반응을 하고 그 이론용량이 약 4200mAh/g에 이를 수 있다. 일반적으로 종래기술에 의한 실리콘 활물질은 충 방전 과정에서 300%가 넘는 부피 변화를 겪으면서 전기적인 접촉을 잃게 되고 그에 따라 전극 저항이 급격하게 증가한다는 문제가 있었으나, 입자형태로 분산배치되는 얇은 판상 형태인 본 활물질(120)에 의하면, 이와 같은 부피 변화를 최소화할 수 있게 된다.

[0051] 본 발명의 일 실시 예에 따른 활물질(120)이 도 2에 도시된 것과 같이 직육면체 형상인 경우, 그 너비는 예를 들어 수십 나노미터에서 수백 마이크로미터이고, 그 높이는 수 나노미터에서 수 마이크로 미터일 수 있다.

[0052] 도 3은 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 활물질의 구조를 나타낸 도면이다.

[0053] 도 3을 참고하면, 활물질(121)의 일 면에는 판상 구조의 금속 입자(122)가 적층될 수 있다. 활물질(121)과 판상 구조의 금속 입자(122)를 적층시킨 구조이므로, 단일의 활물질(121)을 사용한 경우보다 더 좋은 도전성을 얻을 수 있다.

[0054] 이 경우 판상 구조의 금속 입자(122)는 단일 금속 혹은 합금일 수 있으며, 예를 들어 전기 전도성이 우수한 구리(Cu) 또는 V, Cr, Mn, Co, Hf, Zr, Pd, Pt, Nb, Fe, Al, Au, Ag, Zn, 및 이들의 조합일 수 있다.

[0055] 도 4는 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 활물질 구조를 나타낸 도면이다.

[0056] 도 4를 참고하면, 복수 개의 활물질(121, 123..)과 복수 개의 판상 구조의 금속 입자(122, 124..)가 교번적으로 적층된다. 따라서 복수 개의 활물질층을 이용할 수 있다는 효과가 있으며, 복수 개의 금속층에 따른 개선된 전도 특성을 얻을 수 있다.

[0057] 이러한 적층구조의 형성방법은 활물질층의 물성에 악영향을 주지 않는 방법으로 예를 들어 화학기상 증착법, 물리기상 증착법, 스프레이 코팅, 침지법 등을 이용할 수 있으며, 이러한 공정은 당업자 수준에서 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다. 적층된 구조를 형성한 후, 층 간의 결합력 향상을 위해 열처리가 수행될 수 있으며, 열처리는 예를 들어 300℃ 내지 800℃에서 수행될 수 있다.

[0058] 이상에선 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 전극(100)에 대하여 설명하였고, 이하에선, 본 전극(100)의 구성요소인 판상 입자 형태의 활물질을 제조하는 다양한 방법에 대해 도 5 내지 도 10을 통해 설명한다.

[0059] 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따른 활물질을 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0060] 도 5를 참고하면, 먼저 기판을 마련하고, 기판을 폴리머로 코팅한다(S510).구체적으로, 도 6에서와 같이 기판(510)의 일면에 폴리머(520)가 얇게 코팅된다.

[0061] 그 다음 공정으로 코팅된 폴리머 상부에 전극의 활물질로 이용될 박막을 형성한다(S520). 구체적으로, 도 6에서와 같이 폴리머(520) 상부에  전극의 활물질로 이용될 박막(530)이 얇게 형성된다.

[0062] 코팅은 스핀코팅 방식 또는 침지법 등을 이용할 수 있고, 박막을 형성하는 공정은 화학기상 증착법, 물리기상 증착법 등 다양한 방식에 의할 수 있다. 이러한 공정은 당업자 수준에서 자명한 사항이므로 자세한 설명은 생략한다. 전극의 활물질로 이용될 박막(530)을 구성하는 물질은, 리튬의 가역반응을 일으킬 수 있는 물질, 리튬 금속과 가역적으로 화합물을 형성할 수 있는 물질, C, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Ti, Ag, Zn, Cd, Al, Ga, In, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, Ni, Bi 또는 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되거나, 이들의 산화물 또는 질화물일 수 있다.  또한 상기 물질들과 리튬 합금을 포함하는 음극 활물질로 제조된 것을 사용할 수 있고, 리튬의 탈리(분해)반응이 리튬전극을 기준으로 2.5V($Li/Li^+$) 이하인 물질을 사용할 수도 있다.

[0063] 리튬의 가역 반응을 일으킬 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬 이차 전지에서 일반적으로 사용되는 탄소 음극 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다.

[0064] 한편, 본 전극(100)이 전지의 양극으로 이용되는 경우, 양극 활물질로는 리튬의 가역반응이 일으킬 수 있는 화합물이면 제한되지 않고 사용될 수 있다. 일 예로, $Ni_3Si_2$, $LiMn_2O_4$, $LiCoO_2$, $LiNiO_2$, $LiFeO_2$, $V_2O_5$, $LiFePO_4$, 금속황화물, 유황 등이 있으며, 이 중 적어도 하나가 선택되어 사용될 수 있다.

[0065] 그 다음 공정으로 폴리머를 제거(S530)하여 기판(510)으로부터 박막(530)을 분리시킨다. 폴리머(520)를 제거하는 공정은, 폴리머(520)의 종류에 따라 폴리머(520)를 용해시킬 수 있는 적절한 용액을 선택하여 수행될 수 있다. 이 경우 용해액은 박막(530)의 물성에는 영향을 주지 않는 용액이어야 할 것이다.

[0066] 폴리머(520)가 제거되면 박막(530)은 기판(510)으로부터 분리되고, 분리된 박막(510)을 전극의 활물질로 이용할 수 있다.

[0067] 또 다른 실시 예에 따르면, 폴리머를 제거한 후 분리된 박막(510)을 작은 입자로 분쇄하는 단계가 더 수행될 수 있다. 이와 같이 박막을 판상의 입자형태로 더 작게 분쇄하여 전극의 활물질로 이용하면, 이온의 출입에 의한 활물질의 부피 변화에 따른 영향을 더 최소화시킬 수 있게 된다. 이 경우 분쇄는 볼밀을 이용하여 박막을 파쇄시키는 것으로 수행될 수 있거나, 또는 초음파 분쇄, 패터닝 에 의한 에칭 공정 등에 의해 다양하게 수행될 수 있다. 이와 같은 공정은 일반적인 기술이므로 자세한 설명은 생략한다.

[0068] 박막층(530)의 분쇄를 용이하게 하기 위해, 본 발명의 일 실시 예에 따르면 기판을 복수 개의 요철을 포함한 형상의 것으로 선택할 수 있다. 도 7을 참고하면, 복수 개의 요철을 포함한 형상의 기판(610) 그리고 그 위에 기판의 형상에 따라 코팅 및 증착된 폴리머(620) 및 박막층(630)이 형성될 수 있다. 이 경우 요철 영역에 형성된 박막층(630)에는 저밀도 영역, 즉 더 얇은 두께를 가진 영역이 형성될 수 있고, 그 저밀도 영역에서 분쇄가 더 용이하게 일어날 수 있게 된다.

[0069] 폴리머(620)를 제거하게 되면 도 8에 도시된 바와 같이 요철형상을 띈 박막층(630)이 기판으로부터 분리되고, 저밀도 영역에서 분쇄공정 시 갈라짐이 쉽게 발생할 수 있게 된다.

[0070] 따라서 상술하였듯이 요철을 가진 기판(610)을 이용하는 공정에 의하면, 분쇄 공정이 용이할 뿐만 아니라 일정한 크기의 판상의 입자 형태의 활물질을 얻을 수 있다. 또한 복수의 요철 간의 간격은 조절 가능하므로, 그에 따라 활물질의 크기도 조절할 수 있게 된다.

[0071] 박막층을 기판으로부터 분리하는 방식은 상술한 폴리머를 이용하는 경우를 포함하여 다양한 방식이 있을 수 있다. 이하에선 그러한 다양한 실시 예에 대해  설명한다.

[0072] 도 9는 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 활물질의 제조방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0073] 도 9를 참고하면, 먼저 기판 상부에 전극의 활물질로 이용될 박막을 형성한다(S910). 구체적으로 도 10을 참고하면, 전극의 활물질로 이용될 박막(720)이 기판(710) 상부에 직접적으로 얇게 형성된다.

[0074] 여기서 기판은 형상기억합금(shape memory alloy) 계열의 금속이 이용될 수 있으며, 대표적으로 Ti-Ni 2원 합금(예를 들어 니티놀(nitinol))이 이용될 수 있다. 또는, Ti-Ni 2원 합금에 제3원소(예를 들어, V, Cr, Mn, Co, Hf, Zr, Pd, Pt, Nb, Cu, Fe 등)를 첨가하는 3원 합금 이상의 형태의 형상기억합금을 이용할 수도 있다. 경우에 따라서는, 니켈계(Ni), 구리계(Cu), 철계(Fe) 등으로 크게 나뉘며 세부적으로는 아연(Zn), 알루미늄(Al), 금(Au), 은(Ag) 등의 금속을 조합한 Cu-Zn-Ni, Cu-Al-Ni, Ag-Ni, Au-Cd 등 수십 종류의 형상 기억 합금이 이용될 수 있다. 또한, 경우에 따라서는 사용온도에 따라 처음부터 마르텐사이트(Martensite) 또는 2개의 상(오스테나이트, 마르텐사이트)이 공존하는 형태를 첨가물(또는 도전재)로 사용하는 것도 가능하다. 형상기억합금은 용해법(아토마이징법, Arc melting법), 폭발법(건식, 습식), 소결법, 가압통전소결법 등으로 제조할 수 있으며, 이에 대한 내용은 당업자에게 자명하므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.

[0075] 이와 같이 기판 상부에 박막을 형성한 후 그 다음 공정으로, 기판과 박막을 열처리하여 분리한다(S920). 기판과 박막의 분리는 형상기억합금의 성질을 이용할 수 있다. 구체적으로, 형상기억합금이란, 외부의 에너지(열, 자기, 응력)에 의해 물질의 상(phase)의 변화가 발생되는 물질로, 특히, 형상 기억 합금은 오스테나이트(Austenite)와 마르텐사이트(Martensite)의 상변이(phase transformation)에 따라 딱딱한 물성에서 부드러운 물성을 나타낼 수 있다. 또한, 외부 응력이 주어지면, 응력 유기 마르텐사이트가 형성되고, 응력이 제거되면 다시 오스테나이트로 돌아간다. 즉, 이러한 형상기억합금을 기판으로 이용할 경우, 박막은 열처리에 의한 형상기억합금 기판의 수축, 팽창을 이용하여 기판으로부터 용이하게 분리할 수 있다.

[0076] 박막을 기판으로부터 분리시킨 후, 박막을 판상의 입자 형태로 분쇄(S930)함으로써 활물질을 제조할 수 있다. 이 경우 분쇄는 볼밀을 이용하여 박막을 파쇄시키는 것으로 수행될 수 있거나, 또는 초음파 분쇄, 패터닝 에 의한 에칭 공정 등에 의해 다양하게 수행될 수 있다.

[0077] 이상의 다양한 실시 예에 따른, 활물질로 이용될 박막은 Si, Al, Ge, Sn 또는 이들의 합금일 수 있다.

[0078] 또 다른 실시 예에 따른 전극 활물질의 제조방법에 의하면, 활물질로 이용될 박막의 일면에 박막과 상이한 금속 박막을 적층하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이 경우 복수 개의 박막과 복수 개의 금속 박막이 교번적으로 적층될 수 있다.

[0079] 이와 같이 적층된 구조의 경우에는 실리콘 박막과 금속 박막 간의 결합력 향상을 위한 열처리 공정이 더 수반될 수 있다. 형상기억합금을 기판으로 이용하는 실시 예에 따르면, 예를 들어 폴리머를 이용하지 않고도 박막을 용이하게 기판으로부터 분리할 수 있다. 또한 폴리머를 이용하는 경우엔 적층 구조 형성을 위한 열처리는 폴리머 분리 이후에만 수행될 수 있으나, 형상기억합금을 기판으로 이용하는 실시예에 따르면 폴리머를 이용하지 않으므로, 열처리 공정이 박막을 기판에 형성시키는 과정에서 함께 수행될 수 있게 되므로, 공정이 간소화될 수 있다.

[0080] 상술한 다양한 실시 예에 따라 제조된 활물질을 도전재와 혼합하여 본 전극을 구성하는 전극층 조성물을 마련할 수 있다. 또한 바인더를 추가로 혼합하여 전극층 조성물을 마련할 수도 있다. 도전재 및 활물질의 구체적인 예에 대해선 상술하였으므로 반복설명하지 않겠다.

[0081] 이와 같이 마련된 전극층 조성물을 집전체 상에 도포한 후 고정하여 본 전극을 제조할 수 있다. 구체적으로 도포 공정은 전극층 구성 조성물의 점성에 따라 스크린 프린팅법, 스프레이 코팅법, 닥터 블레이드를 이용한 코팅법, 그라비어 코팅법, 딥코팅법, 실크 스크린법, 페인팅법, 슬롯다이(slot die)법, 에어로졸 증착법 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택된 방법으로 실시될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0082] 또한, 고정 공정은 신터링 방식 또는 핫 프레싱 방식을 수행하여 혼합된 물질을 집전체 상에 고정할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 여기서 신터링 방식이란 가압 성형한 것을 가열하면서 서로 단단히 밀착하여 고결하는 방식이며, 핫 프레싱 방식은 가열하면서 가압하는 방식이다.

[0083] 한편, 활물질과 도전재의 열처리공정으로도 활용할 수 있으며, 적층 공정 및 고정 공정은 하나의 공정으로 구현될 수 있다.

[0084] 또한, 건조 공정이 수행될 수도 있다. 여기서 건조 공정은 자연 건조, 열풍 건조 등 통상의 방법으로 실시할 수 있다.

[0085] 또는, 경우에 따라서는 전극층 내 기공을 형성할 수 있다. 기공 형성 공정은 집전체 상에 전극층이 도포된 전극을 열처리함으써 이루어질 수 있다. 즉, 전극을 열처리함으로써, 융점이 낮은 바인더는 기화되어 적절한 기공을 형성할 수 있게 된다. 또는 기공형성제를 이용하여 기공을 형성할 수 있다. 여기서, 기공형성제로는, 전극층 내 열처리에 의해 휘발되는 기공 형성제, 비수성 유기 용매 또는 산에 의해 용출되는 기공 형성제 등이 이용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이 경우, 기공형성제의 종류에 따라 적절한 제거공정으로 실시할 수 있다.

[0086] 도 11은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지의 구조를 나타내는 도면이다.

[0087] 도 11에 따르면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지(800)는 음극(802), 양극(804), 및 음극(802)과 양극(804) 사이에 존재하는 세퍼레이터(803)에 함침된 전해액을 포함하는 전지 용기(805)와, 전지 용기(805)를 봉입하는 봉입 부재(806)를 포함한다. 이 경우, 전지(800)는 예를 들어, 리튬 이차 전지가 될 수 있다. 하지만, 이에 한정되지 않으며, 전지(800)는 1족, 2족 등의 알칼리계 금속을 이용하는 전지가 될 수 있다. 예를 들어, H(수소), Li(리튬), Na(나트륨), K(칼륨), Rb(루비듐), Cs(세슘), Fr(프랑슘) 등의 1족 원소, Be(베릴륨), Mg(마그네슘), Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨), Ra(라듐) 등의 2족 원소, Ni(니켈), Pb(납) 등을 이용하는 전지가 될 수 있다. 다만, 설명의 편의를 위하여 리튬 전지의 경우를 예를 들어 설명하도록 한다.

[0088] 여기서, 음극(802)과 양극(804)에는 상술한 다양한 실시 예에 따른 판상의 입자 형태의 활물질이 포함되어 있을 수 있고, 이러한 활물질의 구조를 통해 충-방전 동안의 전극 손상이 최소화될 수 있다.

[0089] 한편, 도 11에 따른 전지(800)는 세퍼레이터(803)를 포함하는 구성이나, 음극 전극이 고강도 바인더층을 포함하는 경우에는 세퍼레이터(803)를 포함하지 않을 수도 있다.

[0090] 전지(800)는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다.

[0091] 음극(802) 및 양극(804)에 대해서는 상술하였으므로 자세한 설명을 생략하도록 한다.

[0092] 전해질로는 얇은 필름 형태나 벌크 형태의 물질이 사용되는데, 실제 사용되는 장치에는 고체 무기 전해질이나 유기 고분자 전해질이 많이 사용되는 반면, 실험용으로는 액체 전해질이 많이 사용된다.

[0093] 전해질은 리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함할 수 있다. 여기서 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 이차 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬

이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다.

[0094] 리튬염으로는 LiPF6, LiBF4, LiSbF6, LiAsF6, LiClO4, LiCF3SO3, LiC4F9SO3, LiN(CF3SO2)2, LiN(C2F5SO2)2,LiAlO2, LiAlCl4, LiN(CpF2p+1SO2)(CqF2q+1SO2)(여기서, p 및 q는 자연수임), LiSO3CF3, LiCl, LiI, 리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bisoxalate borate) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것인 아니다.

[0095] 비수성 유기용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.

[0096] 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 하나 이상 혼합하여 사용할 수 있으며, 하나 이상 혼합하여 사용하는 경우의 혼합 비율은 목적하는 전지 성능에 따라 적절하게 조절할 수 있고, 이는 당업자의 수준에서 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.

[0097] 리튬 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터(113)가 존재할 수 있다. 세퍼레이터(803)는 음극(802)과 양극(804)을 분리시키고, 리튬 이온의 이동통로를 제공한다. 이러한 세퍼레이터로는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용가능하다. 특히 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 함습 능력이 우수한 것이 바람직하다. 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리에스테르, 폴리프로필렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드 또는 이들의 2층 이상의 다층막이 사용될 수 있으며, 폴리에틸렌/폴리프로필렌 2층 세퍼레이터, 폴리에틸렌/폴리프로필렌/폴리에틸렌 3층 세퍼레이터, 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 3층 세퍼레이터 등과 같은 혼합 다층막이 사용될 수 있음은 물론이다.

[0098] 한편, 도 11에 도시된 이차 전지의 형태는 원통형이나 이는 일 실시 예에 불과하며, 이외에 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 또는 쉬트형 등의 다양한 형상으로 될 수 있다.

[0099] 상술한 바와 같이 양극 극판과 음극 극판 사이에 세퍼레이터를 배치하여 전지 구조체를 형성한다. 이러한 전지 구조체를 와인딩하거나 접어서 원통형 전지 케이스나 또는 사각형 전지 케이스에 넣은 다음, 본 발명의 유기 전해액을 주입하면 리튬 이온 전지가 완성된다. 또한 전지 구조체를 바이셀 구조로 적층한 다음, 이를 유기 전해액에 함침시키고, 얻어진 결과물을 파우치에 넣어 밀봉하면 리튬 이온 폴리머 전지를 완성할 수 있다.

[0100] 이에 따라 리튬과의 비반응 화합물, 또는 반응도가 낮은 화합물을 전극층으로 이용하여 전극의 부피변화로 인한 전극 손상을 최소화할 수 있게 된다. 구체적으로 형상기억합금을 도전재로 이용하여 전극의 부피 변화에 의해 발생하는 응력에 의해 상의 변화를 일으키고 응력을 흡수함으로써 전극의 손상을 최소화할 수 있어 리튬전지용 전극의 손상을 최소화할 수 있어 전극수명을 향상시키게 된다.

[0101] 다만, 상기에서도 언급한 바와 같이 본 발명에 따른 전극을 리튬 전지에 이용하는 것은 일 실시 예에 불과하며, 다른 알칼리계 금속을 이용하는 전지의 전극으로 이용되는 것도 가능하다. 예를 들어, H(수소), Na(나트륨), K(칼륨), Rb(루비듐), Cs(세슘), Fr(프랑슘) 등의 1족 원소, Be(베릴륨), Mg(마그네슘), Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨), Ra(라듐) 등의 2족 원소, Ni(니켈), Pb(납) 등을 이용하는 전지의 전극으로 이용될 수 있다.

[0102] 또한, 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특정의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 이해되어서는 안 될 것이다.

## *부호의 설명*

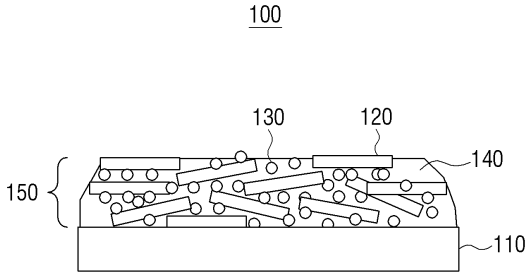
[0103] 100: 전극 110: 집전체

120: 활물질 130: 도전재

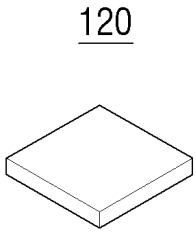
140: 바인더

## 도면

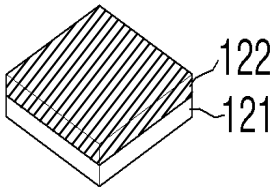
### 도면1



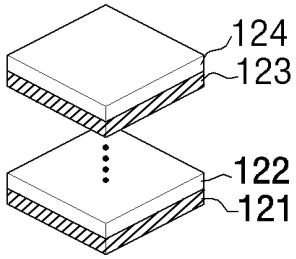

### 도면2



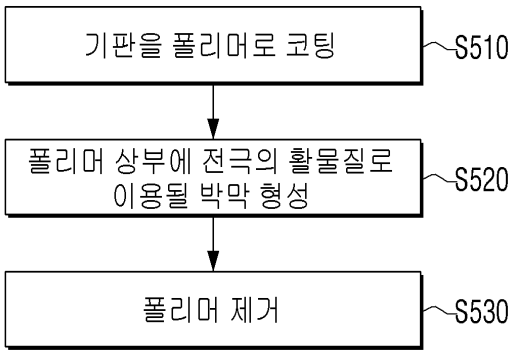

### 도면3



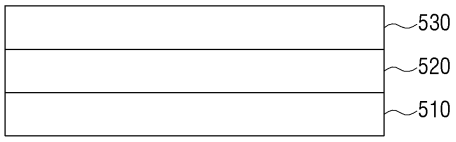

### 도면4



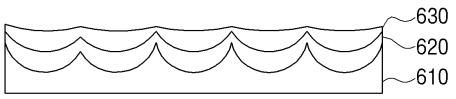
도면5



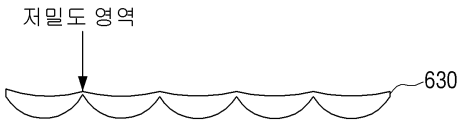

도면6



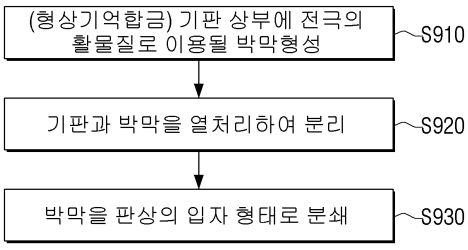

도면7



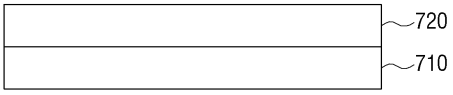

도면8




도면9




도면10



도면11

