



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년12월21일
(11) 등록번호 10-1097244
(24) 등록일자 2011년12월15일

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)

H01M 10/05 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2009-0082567

(22) 출원일자 2009년09월02일

심사청구일자 2009년09월02일

(65) 공개번호 10-2011-0024533

(43) 공개일자 2011년03월09일

(56) 선행기술조사문헌

JP2004178970 A*

JP2006216518 A

JP2006260886 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

삼성에스디아이 주식회사

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(72) 발명자

김범권

경기도 수원시 영통구 매탄동 573-7

주규남

경기도 수원시 영통구 매탄동 573-7

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

전체 청구항 수 : 총 16 항

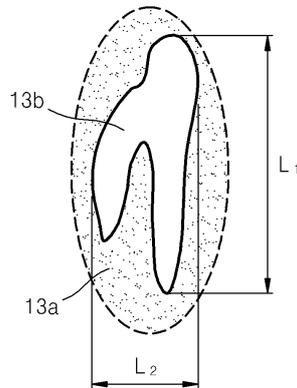
심사관 : 박진

(54) 리튬 전지용 음극 및 이를 구비한 리튬 전지

(57) 요약

리튬 전지용 음극 및 이를 채용한 리튬 전지가 제공된다.

대표도 - 도2d



(72) 발명자

김재명

경기도 수원시 영통구 매탄동 573-7

이소라

경기도 수원시 영통구 매탄동 573-7

이중희

경기도 수원시 영통구 매탄동 573-7

김영수

경기도 수원시 영통구 매탄동 573-7

김덕현

경기도 수원시 영통구 매탄동 573-7

정구현

경기도 수원시 영통구 매탄동 573-7

특허청구의 범위

청구항 1

집전체 및 활물질층을 포함한 리튬 전지용 음극으로서,

상기 활물질층의 제1면은 상기 집전체의 제1면과 서로 접촉하고;

상기 활물질층은 다수의 결정립을 포함하고;

상기 다수의 결정립은, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질을 포함한 매트릭스 및 다수의 기공을 포함한 제1 결정립을 포함하고;

상기 다수의 기공은, 상기 집전체의 제1면에 대하여 수직인 길이들 중 최대인 제1길이 및 상기 제1길이에 대하여 수직인 길이들 중 최대인 제2길이를 가지며 상기 제1길이가 상기 제2길이보다 긴 제1기공을 포함한, 리튬 전지용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1길이:제2길이가 2:1 내지 2000:1인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1길이가 1 μ m 내지 10 μ m인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 음극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2길이가 50nm 내지 500nm인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 음극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 활물질층의 기공율이 10% 내지 30%인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 음극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 제1결정립의 지름이 1.5 μ m 내지 10 μ m인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 음극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질이 Sn 금속 또는 Sn계 합금인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 음극.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 Sn계 합금이 Sn과 Fe, Co, Ni, Zn, Mn 및 Bi으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속과의 합금인 것을 특징으로 하는 리튬 전지용 음극.

청구항 9

음극; 양극 및 전해질을 포함한 리튬 전지로서,

상기 음극은 집전체 및 활물질층을 포함하고;

상기 활물질층의 제1면과 상기 집전체의 제1면은 서로 접촉하고;

상기 활물질층은 다수의 결정립을 포함하고;

상기 다수의 결정립은, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질을 포함한 매트릭스 및 다수의 기공을 포함한 제1 결정립을 포함하고;

상기 다수의 기공은, 상기 집전체의 제1면에 대하여 수직인 길이들 중 최대인 제1길이 및 상기 제1길이에 대하여 수직인 길이들 중 최대인 제2길이를 가지며 상기 제1길이가 상기 제2길이보다 긴 제1기공을 포함한, 리튬 전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 제1길이:제2길이가 2:1 내지 2000:1인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 제1길이가 1 μ m 내지 10 μ m인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 제2길이가 50nm 내지 500nm인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 활물질층의 기공율이 10% 내지 30%인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 제1결정립의 지름이 1.5 μ m 내지 10 μ m인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질이 Sn 금속 또는 Sn계 합금인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 Sn계 합금이 Sn과 Fe, Co, Ni, Zn, Mn 및 Bi으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속과의 합금인 것을 특징으로 하는 리튬 전지.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

음극 및 이를 구비한 리튬 전지가 제공된다. 상기 리튬 전지는 개선된 용량 특성 및 사이클 수명 특성을 나타낸다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 최근 휴대용 소형 전자기기의 전원으로서 각광받고 있는 리튬 이차 전지는 유기 전해액을 사용함에 따라, 기존의 알칼리 수용액을 사용한 전지보다 2배 이상의 높은 방전 전압을 나타내며, 그 결과 높은 에너지 밀도를 나타낼 수 있다.
- [0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 예를 들면, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ ($0 < x < 1$) 등과 같이 리튬 이온의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이 금속으로 이루어진 산화물을 사용할 수 있다.
- [0004] 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 인조, 천연 흑연, 하드 카본을 포함한 다양한 형태의 탄소계 재료가 적용되어 왔으나, 안정성 및 용량증가 문제로 최근에 Si와 같은 비탄소계 물질에 대한 연구가 이루어지고 있다. 이러한 비탄소계 물질은 흑연 대비 용량 밀도가 10배 이상으로, 매우 고용량을 나타낼 수 있으나, 리튬 충전시 부피 팽창 수축으로 인해, 사이클 수명 특성이 저하될 수 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- [0005] 본 발명의 일 구현예는 개선된 용량 특성 및 사이클 수명 특성을 나타내는 리튬 전지용 음극을 제공하는 것이다.
- [0006] 본 발명의 다른 구현예는 상기 음극을 채용한 리튬 전지를 제공하는 것이다.
- [0007] 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제 해결수단

- [0008] 본 발명의 제1구현예는,
- [0009] 집전체 및 활물질층을 포함한 리튬 전지용 음극으로서,
- [0010] 상기 활물질층의 제1면은 상기 집전체의 제1면에 접촉하고;
- [0011] 상기 활물질층은 다수의 결정립을 포함하고;
- [0012] 상기 다수의 결정립은, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질을 포함한 매트릭스 및 다수의 기공을 포함한 제1 결정립을 포함하고;
- [0013] 상기 다수의 기공은, 상기 집전체의 제1면에 대하여 수직인 길이들 중 최대인 제1길이 및 상기 제1길이에 대하여 수직인 길이들 중 최대인 제2길이를 가지며 상기 제1길이가 상기 제2길이보다 긴 제1기공을 포함한, 리튬 전지용 음극을 제공한다.
- [0014] 본 발명의 제2구현예는,
- [0015] 상기 음극, 양극 및 전해질을 포함한 리튬 전지를 제공한다.

효과

- [0016] 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 전지용 음극을 채용한 리튬 전지는 개선된 용량 특성 및 사이클 수명 특성을 가질 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명의 구현예들을 상세히 설명하기로 한다. 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0018] 도 1은 본 발명의 일 구현예를 따르는 음극(10)의 개략적인 단면도이다. 상기 음극(10)은 집전체(11) 및 활물질층(15)을 포함한다. 상기 활물질층(15)의 제1면은 상기 집전체(11) 제1면과 접촉한다. 본 명세서 중 "집전체의 제1면"이란 집전체의 양 표면들 중 활물질층과 접촉한 면을 지칭하는 것이다.

- [0019] 상기 집전체(11)로는, 예를 들면 구리 호일(foil), 니켈 호일, 스테인레스강 호일, 티타늄 호일, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체 또는 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 또한 집전체로 상기 물질들을 혼합하여 제조된 형태를 사용할 수도 있고, 상기 물질들로 이루어진 기재들을 적층하여 사용할 수도 있는 등 다양한 변형예가 가능하다.
- [0020] 도 2a는 상기 활물질층(15)의 표면 일부를 개략적으로 도시한 도면이다. 상기 활물질층(15)은 도 2a에 도시된 바와 같이, 다수의 결정립을 포함한다. 상기 결정립들은 무정형이며, 이들은 불규칙적으로 배열되어 있다.
- [0021] 도 2b는 도 2a 중 점선으로 표시된 원 안에 포함된 제1결정립(13) 표면을 확대하여 개략적으로 도시한 도면이다. 상기 제1결정립(13)은 상기 활물질층(15) 표면에 존재하는 다수의 결정립들 중 하나의 결정립이다. 상기 제1결정립(13)은 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질을 포함한 매트릭스(13a) 및 다수의 기공(13b)를 포함한다.
- [0022] 본 명세서 중 "제1결정립"이란 용어는, 상기 활물질층(15)에 포함된 다수의 결정립 중, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질을 포함한 매트릭스(13a) 및 다수의 기공(13b)를 포함한 결정립들을 지칭하는 용어이다. 예를 들어, 상기 활물질층(15)은 상기 제1결정립(13) 외에, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질을 포함한 매트릭스(13a)만을 포함한 결정립 등을, 더 포함할 수 있는 등, 다양한 변형예가 가능하다.
- [0023] 본 명세서에 있어서, 상기 "리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질을 포함한 매트릭스" 또는 "상기 매트릭스"란 용어는 상기 제1결정립 중 다수의 기공을 제외한 물질부를 가리키는 용어이다.
- [0024] 예를 들어, 상기 매트릭스(13a)는 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질만을 포함할 수 있다. 상기 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질은 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 공지된 재료 중에서 임의로 선택될 수 있다. 예를 들면, 상기 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질은 Sn 금속 또는 Sn계 합금일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 Sn계 합금은, 예를 들면, Sn과 Fe, Co, Ni, Zn, Mn 및 Bi으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0025] 도 2c는 도 2b에 도시된 제1결정립(13)을 I-I' 방향으로 절단한 단면을 개략적으로 도시한 것이다.
- [0026] 제1결정립(13) 중 다수의 기공(13b)은 도 2c에 도시된 바와 같이, 제1결정립(13) 표면에 대하여 개방되어 있는 개방형 기공(open pore)(13b') 및 제1결정립(13) 표면 하부에 매립되어 있는 밀폐형 기공(closed pore)(13b'')으로 분류될 수 있다.
- [0027] 상기 매트릭스(13a)의 부피는 리튬의 흡장 및 방출을 반복하면서 팽창과 수축을 반복할 수 있다. 그러나, 상기 다수의 기공(13b)에 의하여 상기 활물질층(15)의 부피 팽창이 실질적으로 방지될 수 있다. 또한, 활물질층(15)의 두께를 증가시켜도 제1결정립(13) 내의 다수의 기공(13b)에 의하여 응력 완화 효과를 얻을 수 있다. 따라서, 상술한 바와 같은 활물질층(15)을 구비한 음극은 개선된 용량 및 수명 특성을 가질 수 있다.
- [0028] 도 2d는 상기 다수의 기공(13b) 중 제1기공(13b₁)을 확대하여 개략적으로 도시한 것이다. 도 2d의 제1기공(13b₁)은, 상기 집전체(11)의 제1면(즉, 활물질층(13)과 접촉하는 면)에 대하여 수직인 길이들(즉, 도 2c 중 "A" 방향과 평행한 길이들) 중 최대인 제1길이(L₁) 및 상기 제1길이에 대하여 수직인 길이들(즉, 도 2c 중 "B" 방향과 평행한 길이들) 중 최대인 제2길이(L₂)를 갖되, 여기서 상기 제1길이(L₁)가 상기 제2길이(L₂)보다 길다.
- [0029] 본 명세서 중 "제1길이"는 상기 다수의 기공(13b)에 대하여 집전체(11)의 제1면에 대하여 수직인 길이들 중에서 최대인 길이를 지칭하는 것이다(예를 들어, 도 2d의 "L₁" 참조). 또한, 본 명세서 중 "제2길이"는 상기 다수의 기공(13b)에 대하여 상기 제1길이에 대하여 수직인 길이들 중에서 최대인 길이를 지칭하는 것이다(예를 들어, 도 2d의 "L₂" 참조). 상기 다수의 기공(13b) 중 밀폐형 기공(13b'')의 제1길이 및 제2길이는 도 2d를 참조하여 용이하게 이해할 수 있다. 한편, 다수의 기공(13b) 중 개방형 기공(13b')의 제1길이 및 제2길이는 개방형 기공(13')의 기공 단면의 양 내벽 중 최상부를 연결하여 가상의 밀폐형 기공을 설정한 후, 상기 가상의 밀폐형 기공의 제1길이 및 제2길이를 같음할 수 있다.
- [0030] 본 명세서 중 "제1기공"이란, 다수의 기공(13b) 각각에 대하여, 상술한 바와 같은 방법으로 얻은 제1길이 및 제2길이를 비교한 결과, 상기 제1길이가 상기 제2길이보다 큰 기공을 따로 지칭하는 용어이다. 즉, 상기 다수의 기공(13b)은 상술한 바와 같이 정의되는 제1기공을 포함하면서, 상기 제1기공 외의 기공, 예를 들면 상기 제1길이와 상기 제2길이가 동일한 기공, 상기 제1길이가 상기 제2길이보다 작은 기공 등도, 선택적으로, 더 포함

할 수 있다.

- [0031] 상기 활물질층(15)에 리튬이 인터칼레이션을 할 경우, 활물질층(15)의 활물질은 방사형으로 팽창될 수 있다. 따라서, 상기 제1기공 중 제1길이(L₁)를 상기 제2길이(L₂)보다 길게 하면, 결정립 내 수평 방향의 변형율을 효과적으로 제어할 수 있다. 또한, 상기 제2길이(L₂)보다 긴 제1길이(L₁)를 갖는 제1기공 내부의 매트릭스(즉, 빈 공간)에 의하여 활물질의 수직방향의 부피팽창에 대한 공간도 효과적으로 확보할 수 있게 된다. 따라서, 리튬의 인터칼레이션에 의한 활물질 변형에 따른 활물질층의 탈리 및 파괴가 최소화될 수 있다. 만약, 본 발명의 일 구현예와는 반대로, 상기 제2길이(L₂)가 상기 제1기공 중 제1길이(L₁)보다 길다면(활물질층의 두께는 본 발명의 일 구현예와 동일하다고 가정함), 활물질층(15) 표면에서의 부피 팽창으로 인한 전단 응력이 집전체(11) 및 집전체(11) 하부의 금속층에 전달되어, 활물질의 응력 파괴에 의한 활물질층의 탈리 및 집전체의 변형이 발생하게 되는 바, 전지의 사이클 수명 특성이 저하될 수 있다.
- [0032] 상기 제1결정립(13) 중 상기 제1기공(13b₁)들이 차지하는 부피는 상기 다수의 기공(13b)이 차지하는 총 부피에 대하여 50% 이상, 예를 들면, 70% 이상, 또 다른 예에서는 90% 이상일 수 있다. 또는, 상기 제1결정립(13) 중 상기 제1기공(13b₁)들이 차지하는 부피는 상기 다수의 기공(13b)이 차지하는 총 부피에 대하여 100%일 수 있다.
- [0033] 상기 제1기공 중 상기 제1길이(L₁):제2길이(L₂)는 2:1 내지 2000:1, 예를 들면, 10:1 내지 50:1일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 상기 제1길이(L₁)는 1 μ m 내지 10 μ m, 예를 들면, 2 μ m 내지 5 μ m일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 제2길이(L₂)는 50nm 내지 500nm, 예를 들면, 100nm 내지 200nm일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 제1길이(L₁) 및 제2길이(L₂)의 수치는 예를 들면 제1길이(L₁)가 제2길이(L₂)보다 긴 관계를 만족하면서 상술한 바와 같은 범위 내에서 선택될 수 있다.
- [0035] 한편, 상기 제1기공(13b₁)은 상술한 바와 같이 상기 제1결정립(13b₁)에 포함되어 있으나, 이와는 별개로, 다수의 결정립 중 서로 이웃하는 결정립들 사이의 경계면에도 존재할 수 있다.
- [0036] 상기 활물질층(15)의 기공율은 5% 내지 30%, 예를 들면, 10% 내지 15%일 수 있다. 상기 기공율은 활물질층의 총 부피를 기준으로, 활물질층에 존재하는 모든 기공이 차지하는 부피의 백분율로 정의될 수 있다. 특정 이론에 의하여 한정되려는 것은 아니나, 상술한 바와 같은 기공율은 상기 제1기공(13b₁)의 존재에 의하여 달성될 수 있는 것으로서, 상술한 바와 같은 기공율 범위를 갖는 활물질층(15)은 리튬 전지의 충방전시 수반되는 활물질층의 부피 팽창을 실질적으로 감소시킬 수 있다.
- [0037] 상기 활물질층(15)에 포함된 결정립들의 입경은 1.5 μ m 내지 10 μ m, 예를 들면 1.5 μ m 내지 6 μ m일 수 있다. 상기 결정립의 입경은 해당 결정립의 표면에서 관찰되는 모든 모서리가 접하는 가상의 구를 설정하였을 때, 상기 가상의 구의 입경으로 정의될 수 있다.
- [0038] 상기 활물질층(15)의 두께는 1 μ m 내지 20 μ m, 예를 들면, 3 μ m 내지 6 μ m일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 활물질층(15)은 상술한 바와 같은 두께 범위에서 선택되더라도, 상기 제1기공(13b₁)을 포함하기 때문에, 제1기공(13b₁)에 의한 응력 완화 효과를 기대할 수 있어 용량 및 사이클 수명 특성이 향상될 수 있다.
- [0039] 상기 활물질층(15)의 제조 방법의 일예로서 도금법을 이용할 수 있다. 이에 따르면, 상기 활물질층(15)의 제조 방법은, 집전체 및 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질의 전구체를 함유한 도금액을 준비하는 단계 및 상기 집전체를 상기 도금액에 침지시켜 상기 집전체 상부에 상술한 바와 같은 활물질층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0040] 상기 집전체에 대한 상세한 설명은 상술한 바를 참조한다.
- [0041] 상기 도금액은 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질의 전구체를 포함한다. 예를 들어, 상기 활물질이 Sn 금속인 경우, 상기 활물질의 전구체로는 Sn의 황산염, 탄산염, 질산염 등을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 한편, 상기 전구체는 활물질을 이루는 물질의 종류에 따라 2종 이상의 물질의 혼합물일 수 있다. 예를 들어, 상기 활물질이 Sn계 금속인 경우, 상기 활물질의 전구체로는 Sn의 황산염, 탄산염, 또는 질산염 외에, Sn계 금속과 합금화되는 금속의 황산염, 탄산염 또는 질산염을 더 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은

아니다. 예를 들어, 상기 활물질이 Sn과 Cu의 합금일 경우, 상기 도금액은 SnSO₄ 및 CuSO₄를 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 이 밖에 상기 전해액은 황산(Sulfuric acid), 각종 유리 산(free acid)을 더 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0042] 상기 전구체의 종류, 농도, 2종 이상의 전구체를 사용할 경우, 이들 간의 혼합비 등은, 형성하고자 하는 활물질층의 두께, 구조 등을 고려하여 형성될 수 있다. 예를 들어, 상기 활물질이 Sn과 Cu의 합금일 경우, 상기 Sn을 포함한 전구체의 농도 및 Cu를 포함한 전구체의 농도는 Sn:Cu의 중량비가 99.5:0.5 내지 98:2, 예를 들면, 99:1 내지 98:2가 되도록 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 0.2M의 SnSO₄ 및 0.003M CuSO₄를 사용하여 Sn과 Cu의 합금인 활물질을 형성할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0043] 상술한 바와 같이 준비된 도금액에 상기 집전체를 침지시켜 상기 집전체 상부에 상술한 바와 같은 활물질층을 형성할 수 있다. 이 때, 도금액에 침지된 상기 집전체는 지표면에 대하여 평행하게 배치할 수 있다. 도금 시, 상기 집전체의 일측은 도금 전극과 연결되고, 상기 집전체의 다른 일측은 피도금 전극과 연결되는데, 상기 도금 전극과 상기 피도금 전극을 통하여 인가되는 전류는 도금액 중 상기 전구체의 농도에 따라 상이할 것이나, 1A/dm² 내지 10A/dm², 예를 들면 2A/dm² 내지 6A/dm²일 수 있다. 한편, 도금 시, 도금액의 온도는 도금액 중 상기 전구체의 농도에 따라 상이할 것이나, 예를 들면 20℃ 내지 40℃일 수 있으며, 도금 시간 역시 도금액 중 상기 전구체의 농도에 따라 상이할 것이나, 0.5분 내지 7분, 예를 들면, 4분 내지 7분일 수 있다. 한편, 상기 도금 전극과 상기 피도금 전극 간의 간격은 도금액 중 전구체의 농도에 따라 상이할 것이나, 예를 들면 1cm 내지 10cm, 예를 들면 2cm 내지 5cm의 범위에서 선택될 수 있다.

[0044] 예를 들어, 상술한 바와 같은 제1기공(13b₁)은, 상술한 바와 같이 도금 전류, 도금 온도, 도금 시간, 도금 전극과 피도금 전극 간의 거리를 조절함으로써 얻을 수 있다. 이와는 별개로, 상기 제1기공(13b₁)은, 도금시, 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 매트릭스(13a)가 형성되면서 발생하는 수소 등과 같은 가스에 의하여도 형성될 수 있다. 즉, 상기 가스를 인위적으로 제거하지 않고 방치하면, 중력에 의하여 상기 수소 가스가 상승하면서 제1기공(13b₁)의 주형이 될 수 있는 바, 기공 형성을 위한 화학 성분(예를 들면, 계면 활성제)의 첨가 공정 및 상기 첨가된 화학 성분의 제거를 위한 추가 열처리 공정 등과 같은 복잡한 공정없이도, 상기 제1기공(13b₁)을 용이하게 형성할 수 있다.

[0045] 상술한 바와 같은 음극은 리튬 전지에 사용될 수 있다. 예를 들어, 상술한 바와 같은 음극, 양극 및 전해질을 포함한 리튬 전지가 제공될 수 있다.

[0046] 상기 양극은 집전체 및 이 집전체상에 형성되는 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질층을 형성하기 위한 양극 활물질로는 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물(리티에이트드 인터칼레이션 화합물)을 사용할 수 있다. 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 금속과 리튬과의 복합 산화물중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 구체적인 예로는 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 들 수 있다.

[0047] Li_aA_{1-b}X_bD₂(상기 식에서, 0.95 ≤ a ≤ 1.1, 및 0 ≤ b ≤ 0.5이다); Li_aE_{1-b}X_bO_{2-c}D_c(상기 식에서, 0.95 ≤ a ≤ 1.1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05이다); LiE_{2-b}X_bO_{4-c}D_c(상기 식에서, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bBcD_a(상기 식에서, 0.95 ≤ a ≤ 1.1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a ≤ 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}M_a(상기 식에서, 0.95 ≤ a ≤ 1.1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Co_bX_cO_{2-a}M₂(상기 식에서, 0.95 ≤ a ≤ 1.1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cD_a(상기 식에서, 0.95 ≤ a ≤ 1.1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a ≤ 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}M_a(상기 식에서, 0.95 ≤ a ≤ 1.1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a < 2이다); Li_aNi_{1-b-c}Mn_bX_cO_{2-a}M₂(상기 식에서, 0.95 ≤ a ≤ 1.1, 0 ≤ b ≤ 0.5, 0 ≤ c ≤ 0.05, 0 < a < 2이다); Li_aNi_bE_cG_dO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.1, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0.001 ≤ d ≤ 0.1이다.); Li_aNi_bCo_cMn_dG_eO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.1, 0 ≤ b ≤ 0.9, 0 ≤ c ≤ 0.5, 0 ≤ d ≤ 0.5, 0.001 ≤ e ≤ 0.1이다.); Li_aNiG_bO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.1, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); Li_aCoG_bO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.1, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); Li_aMnG_bO₂(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤ 1.1, 0.001 ≤ b ≤ 0.1이다.); Li_aMn₂G_bO₄(상기 식에서, 0.90 ≤ a ≤

1.1, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiZO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $Li_{(3-f)}Fe_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $LiFePO_4$

- [0048] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; M은 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0049] 물론 이 화합물 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 코팅 원소의 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트 및 코팅 원소의 하이드록시카보네이트로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [0050] 상기 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법, 예를 들어 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 용이하게 인식될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0051] 상기 양극 활물질층은 또한 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 바인더는 양극 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 양극 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 하며, 그 대표적인 예로는 폴리비닐알콜, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐플루오라이드, 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.
- [0053] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 예로 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유 등의 탄소계 물질; 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말 또는 금속 섬유 등의 금속계 물질; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 폴리머, 또는 이들의 혼합물을 포함하는 도전성 재료를 사용할 수 있다.
- [0054] 상기 집전체로는 Al을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 상기 양극은 양극 활물질, 도전재 및 바인더를 용매 중에서 혼합하여 활물질 조성물을 제조하고, 이 조성물을 집전체에 도포하여 제조할 수 있다. 이와 같은 양극 제조 방법은 당해 분야에 널리 알려진 내용이므로 본 명세서에서 상세한 설명은 생략하기로 한다. 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈 등을 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0056] 상기 전해질은 비수계 유기 용매와 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0057] 상기 비수계 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 할 수 있다.
- [0058] 이와 같은 비수계 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계, 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 상기 카보네이트계 용매로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸프로필 카보네이트(MPC), 에틸프로필 카보네이트(EPC), 메틸에틸 카보네이트(MEC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 등이 사용될 수 있으며, 상기 에스테르계 용매로는 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 에틸프로피오네이트, γ -부티로락톤, 데카놀라이드(decanolide), 발레로락톤, 메발로노락톤(mevalonolactone), 카프로락톤(caprolactone), 등이 사용될 수 있다. 상기 에테르계 용매로는 디부틸

에테르, 테트라글라이미, 디글라이미, 디메톡시에탄, 2-메틸테트라히드로퓨란, 테트라히드로퓨란 등이 사용될 수 있으며, 상기 케톤계 용매로는 시클로헥사논 등이 사용될 수 있다. 또한 상기 알코올계 용매로는 에틸알코올, 이소프로필 알코올 등이 사용될 수 있으며, 상기 비양성자성 용매로는 R-CN(R은 탄소수 2 내지 20의 직쇄상, 분지상, 또는 환 구조의 탄화수소기이며, 이중결합 방향 환 또는 에테르 결합을 포함할 수 있음) 등의 니트릴류, 디메틸포름아미드 등의 아미드류, 1,3-디옥솔란 등의 디옥솔란류 설폴란(sulfolane)류 등이 사용될 수 있다.

[0059] 상기 비수계 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 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.

[0060] 상기 리튬염은 유기 용매에 용해되어, 전지 내에서 리튬 이온의 공급원으로 작용하여 기본적인 리튬 전지의 작동을 가능하게 하고, 양극과 음극 사이의 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 하는 물질이다. 이러한 리튬염의 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{Li}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, LiClO_4 , LiAlO_2 , LiAlCl_4 , $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$ (여기서, x 및 y는 자연수임), LiCl , LiI 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB)로 이루어진 군에서 선택되는 하나 또는 둘 이상을 지지(supporting) 전해염으로 포함할 수 있다. 리튬염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용할 수 있다. 리튬염의 농도가 상기 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로, 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.

[0061] 리튬 전지의 종류에 따라 양극과 음극 사이에 세퍼레이터가 존재할 수도 있다. 이러한 세퍼레이터로는 폴리에틸렌, 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.

[0062] 리튬 전지는 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. 아울러 상기 리튬 전지는 일차 전지 또는 이차 전지 모두에 사용 가능하다. 이들 전지의 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0063] 도 3은 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 이차 전지의 구조를 개략적으로 나타낸 도면이다. 도 3에 도시된 바와 같이 상기 리튬 이차 전지(100)는 양극(114), 음극(112) 및 상기 양극(114)과 음극(112) 사이에 배치된 세퍼레이터(113), 상기 양극(114), 음극(112) 및 세퍼레이터(113)에 함침된 전해질(미도시), 전지 용기(120), 및 상기 전지 용기(120)를 봉입하는 봉입 부재(140)를 포함한다. 상기 도 3에 도시된 리튬 이차 전지(100)는, 양극(114), 음극(112) 및 세퍼레이터(113)를 차례로 적층한 다음 스퍼터링 상으로 권취된 상태로 전지 용기(140)에 수납하여 구성된 것이다.

[0064] 이하 본 발명의 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예에는 본 발명의 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0065] [실시예]

[0066] **실시예 1**

[0067] 0.25dm² 사이즈의 Cu 포일을 준비하여 5부피%의 H₂SO₄ 수용액에서 표면산화막을 제거한 후, 알칼리 수용액 및 순수 세정하여 Cu 집전체를 준비하였다. 한편, 0.2M의 SnSO₄ 및 0.003M CuSO₄를 포함한 전해조를 준비하였다. 도금 전극으로서 Sn 전극, 피도금 전극으로 Cu 호일(foil)을 준비한 다음, 전해액의 온도를 약 40℃로 조절한 후, 5A/dm²의 전류로 4분 동안, 상기 전해액을 50rpm으로 교반하면서 전해 도금을 수행하였다. 그 결과, 상기 Cu 집전체 상부에 20μm 두께의 Sn:Cu 합금 활물질층을 형성하여 음극을 완성하였다.

[0068] 상기 Sn:Cu 합금 활물질층 표면을 전자현미경으로 관찰한 결과는 도 4a를 참조한다.

[0069] **실시예 2**

[0070] 도금시 전해액 교반을 생략하여, 도금시 발생한 수소를 제거하지 않았다는 점을 제외하고는 상기 실시예 1과 동

일한 방법으로 음극을 완성하였다.

[0071] 상기 Sn:Cu 합금 활물질층 표면을 전자현미경으로, 상기 Sn:Cu 합금 활물질층 단면을 집속 이온빔 현미경으로 관찰한 결과는 각각 도 4b 및 4c를 참조한다. 상기 도 4c는 도 4b의 일부의 확대도로서, 도 4c에 따르면, 상기 Sn:Cu 합금 활물질층 표면은 다수의 결정립을 포함하며, 특히, 도 4c 중 점선으로 표시된 원 내의 결정립(제1결정립)은 다수의 기공을 포함함을 확인할 수 있다.

[0072] 도 4d는 도 4c 중 점선으로 표시된 원 내의 제1결정립을 I-I' 방향으로 절단한 단면을 관찰한 도면이다. 도 4d의 단면은 집전체 표면에 대하여 수직이다. 도 4d에 따르면, 상기 제1결정립은 개방형 기공 또는 밀폐형 기공인 다수의 기공을 가지며, 상기 다수의 기공은 활물질층 표면에 대하여 수직인 길이들 중 최대인 제1길이가 상기 제1길이에 대하여 수직인 길이들 중 최대인 제2길이보다 긴 제1기공을 하나 이상 포함함을 확인할 수 있다.

[0073] **비교예 1**

[0074] 천연 흑연 및 폴리비닐리덴 플루오라이드 바인더를 96:4의 중량비로 N-메틸피롤리돈 용매에서 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 상기 음극 슬러리를 14 μ m의 두께로 구리박(Cu-foil) 위에 코팅하여 얇은 극판의 형태로 만든 후, 135 $^{\circ}$ C에서 3시간 이상 건조시킨 다음, 압연(pressing)하여 합제밀도 1.8g/cc의 음극을 제조하였다.

[0075] **비교예 2**

[0076] 음극 활물질로서 실시예 1과 동일한 방법으로 0.25 dm²크기를 갖는 Cu foil의 표면산화막을 제거하여 Cu 집전체를 준비하였다. 한편, 0.2M의 SnSO₄ 및 0.003M CuSO₄를 포함한 전해조를 준비하였다. 도금 전극으로서 Sn, 피 도금 전극으로서 준비된 Cu foil을 전해조에 침적한 후, 전해액의 온도를 약 50 $^{\circ}$ C로 조절한 후, 12A/dm²의 전류로 0.45분 동안, 상기 전해액을 50rpm으로 교반하면서 전해 도금을 수행하였다. 그 결과, 상기 Cu 집전체 상부에 20 μ m 두께의 Sn:Cu 합금 활물질층을 형성하여 음극을 완성하였다. 상기 Sn:Cu 합금 활물질층을 관찰한 결과는 도 5를 참조한다. 도 5에 따르면, 상기 활물질층 중 기공은 관찰되지 않았다.

[0077] **평가예**

[0078] 1) 전지 제조

[0079] 상기 비교예 1 및 2와 실시예 1 및 2에 따라 제조된 음극에 대하여 전기화학적 특성 평가를 위하여 하기와 같은 방법으로 전지를 제조하였다.

[0080] 음극으로는 앞서 실시예 1 및 2와 비교예 1 및 2에서 제조된 음극을 각각 사용하였고, 양극으로는 리튬 전극을 사용하였다. 상기 전극들을 두께 20 μ m의 폴리에틸렌 재질의 세퍼레이터를 사용하여 권취, 압축한 다음, 전해액을 주입하여 코인셀 전지를 제조하였다. 이때 전해액으로서 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸메틸 카보네이트(EMC) 및 디에틸 카보네이트(DEC)의 혼합 용매(EC:EMC:DEC=3:5:2의 부피비)에 LiPF₆가 1.15M의 농도가 되도록 용해시킨 것을 사용하였다.

[0081] 2) 밀도 및 초기 용량 평가

[0082] 비교예 1 및 2와 실시예 1 및 2의 음극을 각각 채용한 전지의 밀도 및 초기 용량을 평가하여 하기 표 1 및 도 6에 나타내었다. 초기 용량은 0.2C의 충방전속도로 0.01V CC(Constant Current)/CV(Constant Voltage) 0.01C 컷-오프(cut-off) 충전한 후, 0.2C의 충방전속도로 1.1V 컷-오프 방전하는 사이클 1회 수행 후 용량을 측정함으로써 평가하였다:

표 1

	비교예 1의 음극을 채용한 전지	비교예 2의 음극을 채용한 전지	실시예 1의 음극을 채용한 전지	실시예 2의 음극을 채용한 전지
밀도(g/cc)	1.8	6.1	6.9	6.8
초기 용량 (mAh/g)	332	549	534	558

[0084] 3) 사이클 수명 특성 평가

[0085] 비교예 2와 실시예 1 및 2 각각을 음극으로 채용한 전지에 대하여 상술한 바와 같은 사이클을 50회 수행하면서 용량을 평가하여 도 7에 나타내었다. 또한, 각 전지에 대한 (50사이클 수행 후 용량/초기 용량)x100 (%)를 평가하여 사이클 수명 특성을 평가하였다:

표 2

	비교예 2의 음극을 채용한 전지	실시예 1의 음극을 채용한 전지	실시예 2의 음극을 채용한 전지
밀도(g/cc)	6.1	6.9	6.8
50사이클 후 용량 (mAh/g)	251	558	462
용량유지율(%)	51	104	83

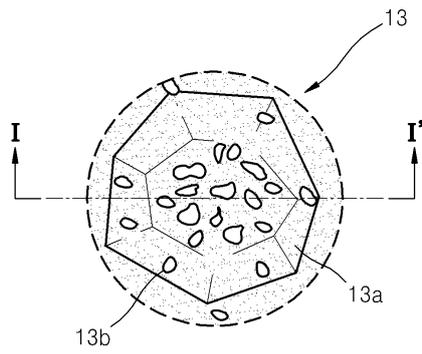
[0087] 상기 표 2 및 도 7로부터 실시예 1 및 2의 음극을 채용한 전지는 비교예 2의 음극을 채용한 전지에 비하여 우수한 사이클 수명 특성을 가짐을 확인할 수 있다.

[0088] 이상을 통해 본 발명의 실시예에 대하여 설명하였지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고 특허청구범위와 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 본 발명의 범위에 속하는 것은 당연하다.

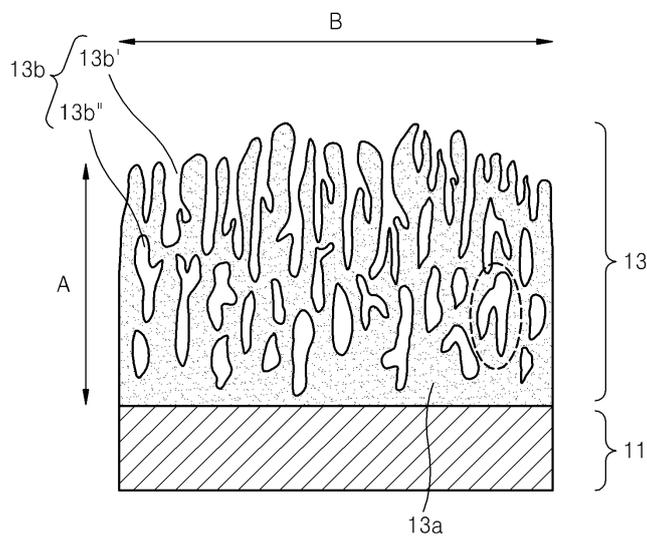
도면의 간단한 설명

- [0089] 도 1은 본 발명의 일 구현예를 따르는 음극의 개략적인 단면도이다.
- [0090] 도 2a는 본 발명의 일 구현예를 따르는 음극의 활물질층 표면 일부를 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0091] 도 2b는 도 2a 중 점선으로 표시된 원 내의 제1결정립 표면을 개략적으로 도시한 단면이다.
- [0092] 도 2c는 도 2b의 제1결정립의 단면을 개략적으로 도시한 단면이다.
- [0093] 도 2d 중 점선으로 표시된 원 내의 제1기공을 개략적으로 도시한 도면이다.
- [0094] 도 3은 본 발명의 일 구현예를 따르는 리튬 전지의 분해 사시도이다.
- [0095] 도 4a는 실시예 1의 음극 중 활물질층 표면을 관찰한 SEM 사진이다.
- [0096] 도 4b 및 4c 각각은 실시예 2의 음극 중 활물질층 표면을 해상도를 달리하여 관찰한 SEM 사진이다.
- [0097] 도 4d는 실시예 2의 음극의 단면을 관찰한 FIB 사진이다.
- [0098] 도 5는 비교예 2의 음극을 관찰한 SEM 사진이다.
- [0099] 도 6은 비교예 1 및 2와 실시예 1 및 2의 음극을 채용한 전지 각각의 초기 용량을 나타낸 그래프이다.
- [0100] 도 7은 비교예 1 및 2와 및 실시예 1 및 2의 음극을 채용한 전지 각각의 사이클 수명을 나타낸 그래프이다.
- [0101] <도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명>
- [0102] 10: 음극
- [0103] 15: 활물질층
- [0104] 11: 집전체
- [0105] 13: 제1결정립
- [0106] 13a: 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 활물질을 포함한 매트릭스

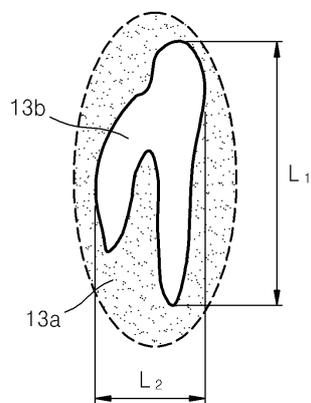
도면2b



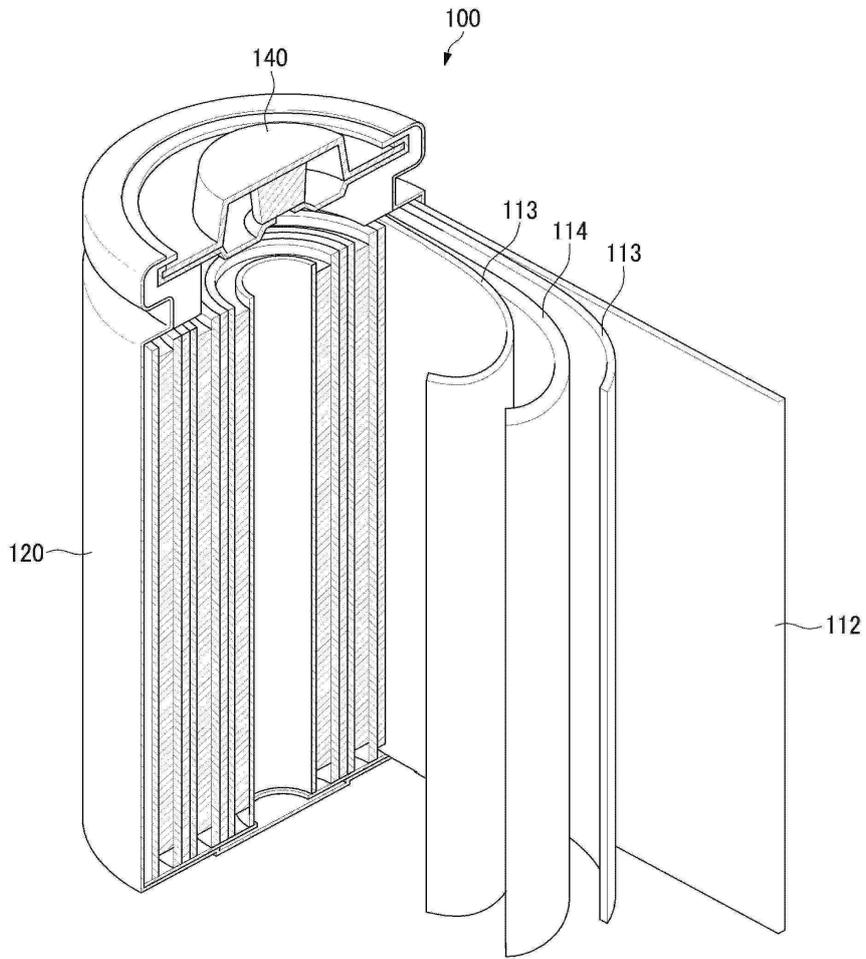
도면2c



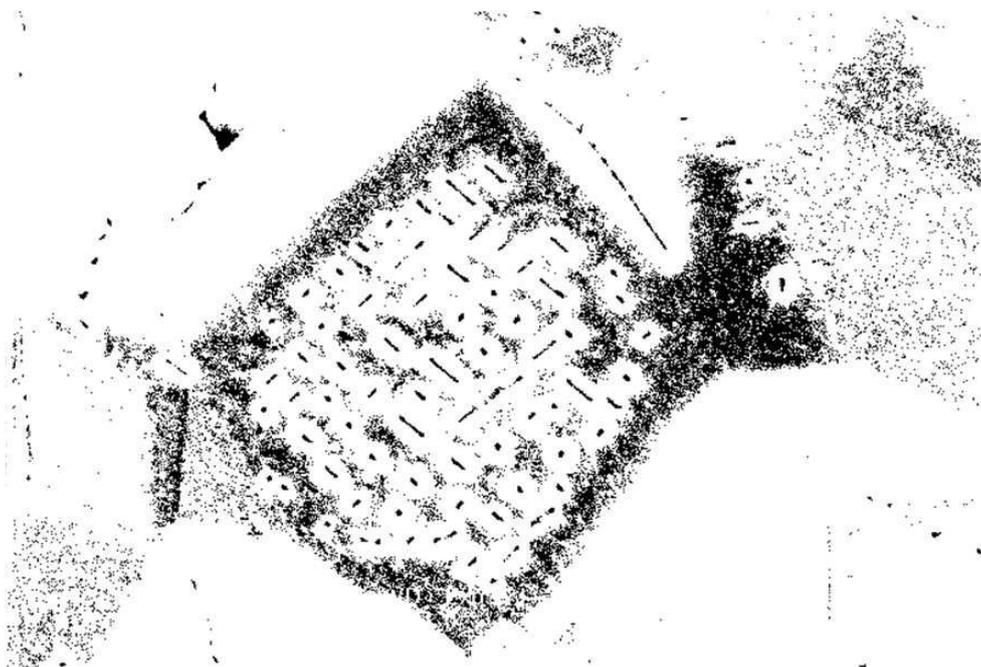
도면2d



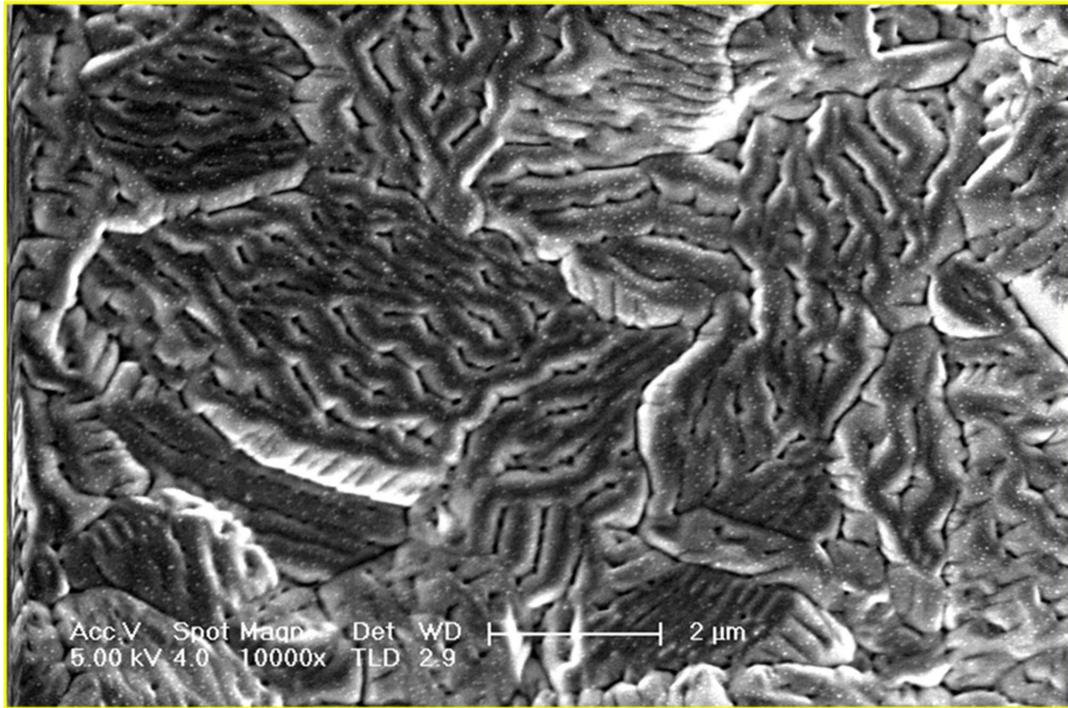
도면3



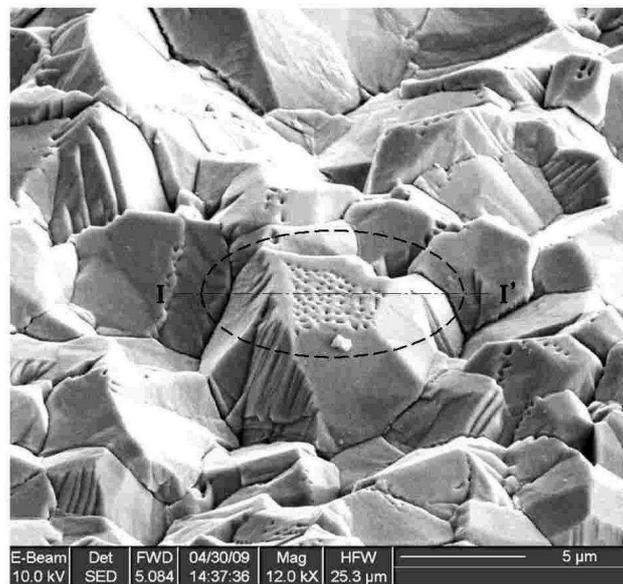
도면4a



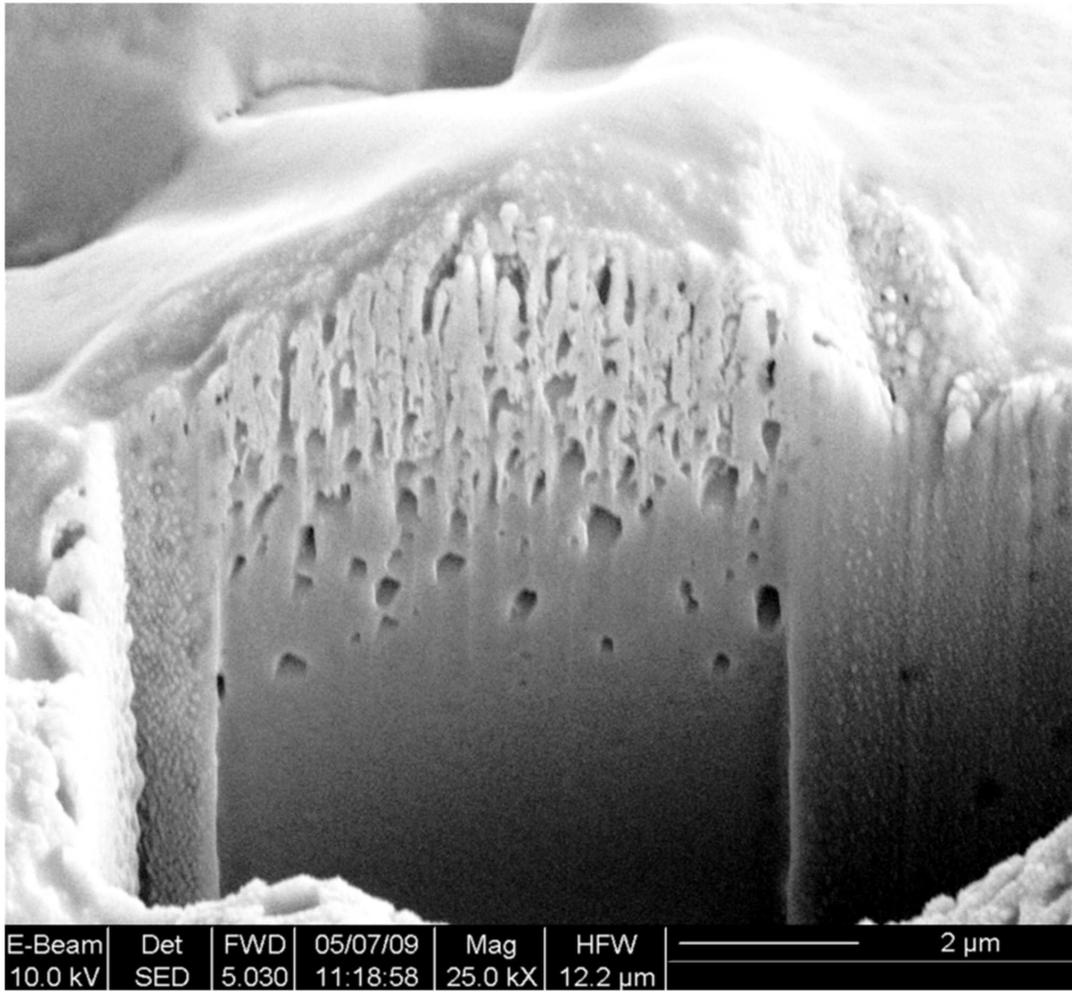
도면4b



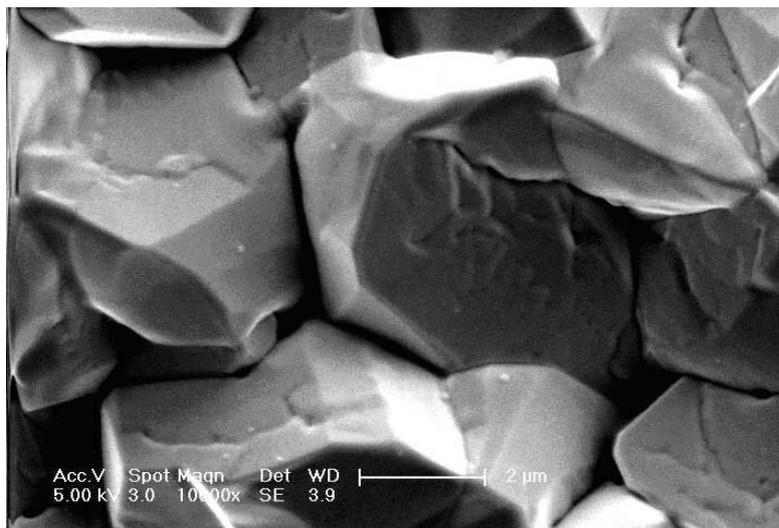
도면4c



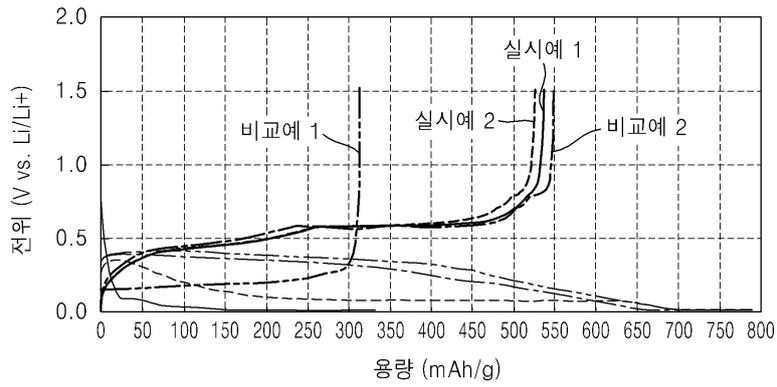
도면4d



도면5



도면6



도면7

