



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0052652
(43) 공개일자 2019년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/13 (2010.01) H01G 11/26 (2013.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01)
H01M 12/06 (2006.01) H01M 12/08 (2015.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/80 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)
H01G 11/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0136943

(22) 출원일자 2018년11월08일

심사청구일자 없음

(30) 우선권주장

1020170148354 2017년11월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인

주식회사 엘지화학

서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

엄인성

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기
술연구원)

이상영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인필엔은지

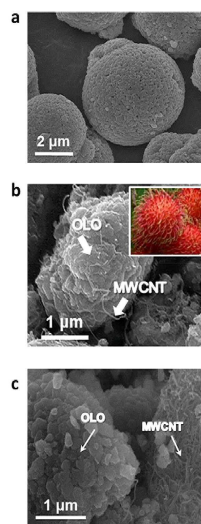
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 삼차원구조 전극, 및 이를 포함하는 전기 화학 소자

(57) 요약

복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포; 상기 복수의 고분자 섬유 사이에 위치하고, 활물질 입자와 제1 전도성 물질을 구비하는 활물질 복합체; 및 상기 활물질 복합체의 외면에 위치하는 제2 전도성 물질;을 포함하고, 상기 복수의 고분자 섬유에 의해 상호 연결된 기공 구조가 형성되고, 상기 상호 연결된 기공 구조 내 상기 활물질 복합체 및 상기 제2 전도성 물질이 균일하게 충전되어, 3차원 충전 구조를 이룬 삼차원 구조 전극, 및 상기 삼차원 구조 전극을 포함하는 전기 화학 소자를 제시된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 12/06 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 4/362 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)
H01M 4/806 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)

(72) 발명자

강성중

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

김정아

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

김제영

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

김주명

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이용희

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

이재현

대전광역시 유성구 문지로 188(문지동, LG화학기술
연구원)

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포;

상기 복수의 고분자 섬유 사이에 위치하고, 활물질 입자와 제1 전도성 물질을 구비하는 활물질 복합체; 및

상기 활물질 복합체의 외면에 위치하는 제2 전도성 물질;을 포함하고,

상기 복수의 고분자 섬유에 의해 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)가 형성되고, 상기 상호 연결된 기공 구조 내 상기 활물질 복합체 및 상기 제2 전도성 물질이 균일하게 충전되어, 3차원 충전 구조를 이룬 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 부직포는 상기 복수의 고분자 섬유가 3차원적으로 불규칙하고 연속적으로 연결된 집합체인 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 삼차원 구조 전극의 기공도는 5 내지 95 부피%인 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 삼차원 구조 전극은 활물질 입자 100 중량부 기준으로 5 내지 50 중량부의 다공성 부직포, 1 내지 50 중량부의 제1 전도성 물질, 및 0.1 내지 20 중량부의 제2 전도성 물질을 포함하는 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 복수의 고분자 섬유의 평균 직경은 0.001 내지 1000 μm 인 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 활물질 입자의 평균 직경은 0.001 내지 30 μm 인 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 삼차원 구조 전극의 두께는 1 내지 1000 μm 인 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 삼차원 구조 전극에서 상기 활물질 복합체 및 제2 전도성 물질을 포함하는 전극물질의 면적 당 중량은 0.001 mg/cm^2 내지 1 g/cm^2 인 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 삼차원 구조 전극은 복수개의 전극이 적층된 다층 구조인 삼차원 구조 전극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 삼차원 구조 전극에서 상기 활물질 복합체 및 제2 전도성 물질을 포함하는 전극물질의 면적 당 중량은 0.002 g/cm^2 내지 10 g/cm^2 인 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 복수의 고분자 섬유를 이루는 고분자는 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리아미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 아가로스, 알지네이트, 폴리비닐리덴 헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 활물질 입자는 탄소계 물질, 리튬메탈계 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나이고,

상기 리튬메탈계 산화물이 철계 산화물, 코발트계 산화물, 주석계 산화물, 타이타늄계 산화물, 니켈계 산화물, 징크계 산화물, 망간계 산화물, 실리콘계 산화물, 바나듐계 산화물, 구리계 산화물, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 제1 전도성 물질 및 제2 전도성 물질은 각각 독립적으로 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 은 나노와이어, 니켈 나노와이어, 금 나노와이어, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 삼차원 구조 전극은 양극 또는 음극인 것인 삼차원 구조 전극.

청구항 15

양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 상기 양극, 음극 및 분리막에 함침된 전해질;을 포함하고,

상기 양극 또는 상기 음극 중 적어도 하나는, 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 따른 삼차원 구조 전극인 것인 전기 화학 소자.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 전기 화학 소자는 리튬이차전지, 슈퍼커패시터(Super Capacitor), 리튬-황 전지, 나트륨 이온 전지, 리튬-공기전지, 징크-공기전지, 알루미늄-공기전지, 및 마그네슘 이온 전지를 포함하는 군에서 선택된 어느 하나인

것인 전기 화학 소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 삼차원구조 전극, 및 이를 포함하는 전기 화학 소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 스마트 폰, 태블릿 PC, 고성능 노트북 PC 등의 IT 전자 기기에 대한 시장 수요의 증가하고 있다. 이와 더불어, 지구 온난화 및 자원 고갈에 대한 대책의 일환으로, 전기 자동차, 스마트 그리드(Smart Grid)와 같은 대용량 전력 저장 장치에 대한 요구가 크게 늘어나면서, 이차 전지를 비롯한 전기 화학 소자에 대한 수요는 급격히 증가하고 있다.

[0003] 특히, 리튬 이차 전지는 우수한 사이클 수명 및 높은 에너지 밀도로 인하여, 가장 주목 받는 전기화학 소자에 해당된다. 하지만, 고출력 및 고용량에 대한 요구에 부합하기 위해서는, 이를 만족하는 전기 화학 소자에 대한 개선책 마련이 필요한 실정이다.

[0004] 이와 관련하여, 전기 화학 소자의 용량에 기여하는 전극은, 금속 집전체 및 그 위에 도포된 활물질, 도전재, 및 바인더의 혼합물로 이루어지지만, 이러한 전극의 구성 물질 중 실질적으로 전기 화학 소자의 용량 및 에너지 밀도에 기여하는 것은 활물질 뿐이다. 이에 따라, 활물질의 다양한 구조 및 성분 에 대한 연구가 진행되어 왔다.

[0005] 하지만, 높은 이론용량을 가지는 활물질이라도 고유의 전자 및 이온 전도도가 낮아 불충분한 가역용량을 보이는 실정이다. 또한, 이러한 단점의 보완을 위해 전극 설계 시 과량의 전도성 물질을 포함하게 되고 이는 전지의 에너지 밀도를 높이는 데에 큰 문제가 되고 있다.

[0006] 따라서, 도전재 및 바인더 등의 첨가 물질을 최소화할 때, 전극의 중량 당 또는 체적 당 용량이 증가하게 되고, 궁극적으로는 전기 화학 소자의 에너지 밀도를 높일 수가 있다.

[0007] 이와 더불어, 금속 집전체 대신 가벼운 소재의 집전체를 사용하는 것이 좋다. 금속 집전체의 경우, 전극 내에서 차지하는 무게 및 부피가 크기 때문에, 전극의 중량 당, 체적 당 용량을 감소시키는 원인 중 하나가 되기 때문이다.

[0008] 또한, 도전재 역할을 하는 전도성 물질을 사용하면, 전극이 균일한 전자전도 네트워크를 가질 수 있다. 전극 내 활물질 사이에 균일한 전자전도 네트워크를 형성함으로써 전자 전도성을 향상시키고, 그 결과 전기 화학 소자의 출력 특성을 개선하는 데 도움을 줄 수 있기 때문이다.

[0009] 이처럼, 도전재 및 바인더 등의 첨가 물질을 최소화하고, 금속 집전체 대신 가벼운 소재의 집전체를 사용하며, 우수한 전자전도 네트워크를 형성한 전극을 전기 화학 소자에 적용할 때, 고용량, 고출력, 및 고에너지 밀도 등의 우수한 특성을 달성할 수 있으나, 아직까지 이러한 세 가지 측면을 모두 고려한 전극의 연구는 부족한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 앞서 지적된 문제점을 해결하기 위하여, 본 발명의 해결하고자 하는 과제는, 전극층 내의 첨가 물질의 최소화, 가벼운 소재의 집전체, 및 우수한 전자전도 네트워크의 세 가지 측면을 모두 충족하는 삼차원 구조의 전극을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 해결하고자 하는 다른 과제는, 상기 삼차원 구조 전극을 포함하는 전기 화학 소자를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0013] 복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포;

- [0014] 상기 복수의 고분자 섬유 사이에 위치하고, 활물질 입자와 제1 전도성 물질을 구비하는 활물질 복합체; 및
- [0015] 상기 활물질 복합체의 외면에 위치하는 제2 전도성 물질;을 포함하고,
- [0016] 상기 복수의 고분자 섬유에 의해 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)가 형성되고,
- [0017] 상기 상호 연결된 기공 구조 내 상기 활물질 복합체 및 상기 제2 전도성 물질이 균일하게 충전되어, 3차원 충전 구조를 이룬 것인 삼차원 구조 전극이 제공된다.
- [0018] 상기 다공성 부직포는 상기 복수의 고분자 섬유가 3차원적으로 불규칙하고 연속적으로 연결된 집합체일 수 있다.
- [0019] 한편, 상기 삼차원 구조 전극의 기공도는, 5 내지 95 부피%인 것일 수 있다.
- [0020] 상기 삼차원 구조 전극은 활물질 입자 100 중량부 기준으로 5 내지 50 중량부의 다공성 부직포, 1 내지 50 중량부의 제1 전도성 물질, 및 0.1 내지 20 중량부의 제2 전도성 물질을 포함할 수 있다.
- [0021] 상기 복수의 고분자 섬유의 평균 직경은, 0.001 내지 1000 μm 인 것일 수 있다.
- [0022] 상기 활물질 입자의 평균 직경은, 0.001 내지 30 μm 인 것일 수 있다.
- [0023] 상기 삼차원 구조 전극의 두께는, 1 내지 1000 μm 인 것일 수 있다.
- [0024] 상기 삼차원 구조 전극의 면적 당 중량은, 0.001 mg/cm^2 내지 1 g/cm^2 인 것일 수 있다.
- [0025] 상기 삼차원 구조 전극은, 복수개의 전극이 적층된 다층 구조일 수 있다.
- [0026] 이러한 다층 구조인 삼차원 구조 전극의 면적 당 중량은 0.002 g/cm^2 내지 10 g/cm^2 일 수 있다.
- [0027] 상기 복수의 고분자 섬유를 이루는 고분자는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 아가로스, 알지네이트, 폴리비닐리덴헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다공성 부직포에 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 및 카본 나노 섬유(carbon nanotube)를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.
- [0029] 상기 활물질 입자는 탄소계 물질, 리튬메탈계 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나이고, 상기 산화물이 철계 산화물, 코발트계 산화물, 주석계 산화물, 타이타늄계 산화물, 니켈계 산화물, 징크계 산화물, 망간계 산화물, 실리콘계 산화물, 바나듐계 산화물, 구리계 산화물, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0030] 상기 제1 전도성 물질 및 제2 전도성 물질은 각각 독립적으로 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 은 나노와이어, 니켈 나노와이어, 금 나노와이어, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0031] 상기 삼차원 구조 전극은, 극성일 수 있다.
- [0032] 상기 삼차원 구조 전극은, 양극 또는 음극 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 다른 측면에 따르면,
- [0034] 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막; 및 상기 양극, 음극 및 분리막에 함침된 전해질;을 포함하고,
- [0035] 상기 양극 또는 상기 음극 중 적어도 하나는, 전술한 삼차원 구조 전극인 것인 전기 화학 소자가 제공된다.
- [0036] 상기 전기 화학 소자는, 리튬이차전지, 슈퍼커패시터(Super Capacitor), 리튬-황 전지, 나트륨 이온 전지, 리튬-공기전지, 징크-공기전지, 알루미늄-공기전지, 및 마그네슘 이온 전지를 포함하는 군에서 선택된 어느 하나인

것일 수 있다.

- [0037] 본 발명의 다른 측면에 따르면,
- [0038] 활물질과 제1 전도성 물질을 복합화하여 활물질 복합체를 제조하는 단계;
- [0039] 고분자를 용매에 용해시켜, 고분자 용액을 제조하는 단계;
- [0040] 상기 활물질 복합체 및 제2 전도성 물질을 분산매에 분산시켜, 콜로이드 용액을 제조하는 단계;
- [0041] 상기 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액을 동시에 방사하여, 삼차원 구조 섬유를 제조하는 단계; 및
- [0042] 상기 삼차원 구조 섬유를 압착하는 단계를 포함하는 삼차원 구조 전극의 제조방법이 제공된다.
- [0043] 상기 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액을 동시에 방사하여, 삼차원 구조 섬유를 제조하는 단계;는, 복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포를 형성시키고, 상기 다공성 부직포에 포함된 복수의 고분자 섬유 사이에, 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질이 균일하게 충전시키고, 기공을 형성시키는 공정을 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 활물질 입자와 제1 전도성 물질의 복합화는 분쇄 장비를 이용하여 활물질 입자와 제1 전도성 물질을 혼합함으로써 수행될 수 있다.
- [0045] 상기 활물질 입자와 제1 전도성 물질을 복합화 할 때 균일한 복합체 생성을 위한 분산제가 첨가 될 수 있다.
- [0046] 상기 분산제는 폴리비닐 피롤리돈(polyvinylpyrrolidone) 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜: 폴리스타이렌술포네이트(poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate) 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0047] 구체적으로, 상기 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액을 동시에 방사하여, 삼차원 구조 섬유를 제조하는 단계에서 이중 전기 방사, 이중 전기 분무(electrospray), 이중 스프레이(spray), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 어느 하나의 방법인 것일 수 있다.
- [0048] 상기 고분자 용액의 방사 속도는 2 내지 15 $\mu\text{l}/\text{min}$ 이고, 상기 콜로이드 용액의 방사 속도는 30 내지 150 $\mu\text{l}/\text{min}$ 인 것일 수 있다.
- [0049] 상기 고분자 용액 내 고분자의 함량은, 상기 고분자 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 5 내지 30 %인 것일 수 있다.
- [0050] 상기 용매는, 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈 (N-Methylpyrrolidone) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0051] 상기 콜로이드 용액 내 활물질 입자의 함량은, 상기 콜로이드 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 1 내지 50 %인 것일 수 있다.
- [0052] 상기 콜로이드 용액은 분산제를 더 포함할 수 있고, 상기 콜로이드 용액 내 분산제의 함량은, 상기 콜로이드 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 0.001 내지 10 %인 것일 수 있다.
- [0053] 구체적으로, 상기 분산제는, 폴리비닐피롤리돈, 폴리3,4-에틸렌디옥시티오펜, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0054] 상기 분산매는, 탈이온수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthanol), 에탄올(ethanol), 헥산올(hexanol), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0055] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전술한 활물질/전도성 물질 복합체의 3차원 밀집 충전 구조에 의하여, 첨가 물질을 최소화하고 가벼운 소재의 집전체를 사용함으로써 전극의 무게 및 체적 당 용량을 향상시키면서, 균일한 전자전도 네트워크를 형성함으로써 전기 화학 소자의 고출력 특성에 기여하는, 삼차원 구조 전극을 제공할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 전극의 무게 및 체적 당 용량이 우수하고, 고에너지 밀도 및 고출력 특성

을 지닌 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0057] 도 1은, 실시예 1에서 제조된 활물질/제1 전도성 물질의 활물질 복합체 관찰한 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SEM) 사진이다.
- 도 2는, 본 발명의 일 구현예에 따른 삼차원 구조 전극과 함께, 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 삼차원 구조 전극의 제조방법을 대략적으로 도시한 것이다.
- 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원 섬유 구조 전극을 포함하는 리튬 이차 전지 모듈의 개략도이다.
- 도 4는, 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 전극 단면의 고배율 및 저배율을 각각 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 결과이다.
- 도 5는, 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 전극의 외관 사진이다.
- 도 6은, 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 삼차원 구조 전극, 및 비교예 1, 비교예 2, 및 비교예 3에 의해 제조된 전극의 각 전자전도도를 측정하여 비교한 결과이다.
- 도 7은, 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 삼차원 구조 전극 및 비교예 1에 의해 제조된 전극을 반복 굽힘하여 각 저항변화를 측정하여 비교한 결과이다.
- 도 8은, 본 발명의 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2, 및 비교예 3에 의해 제조된 리튬 이차 전지에 대해, 방전율을 변경해가며 활물질 입자의 중량 당 방전용량을 관찰한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0058] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0059] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.
- [0060] 도 2는, 본 발명의 일 구현예에 따른 삼차원 구조 전극과 함께, 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 삼차원 구조 전극의 제조방법을 대략적으로 도시한 것이다. 이하의 설명에서는, 도 2를 참고하여 설명한다. 이와 관련하여, 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0061] 본 발명의 일 측면에 따르면, 복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포;
- [0062] 상기 복수의 고분자 섬유 사이에 위치하고, 활물질 입자와 제1 전도성 물질을 구비하는 활물질 복합체; 및 상기 활물질 복합체의 외면에 위치하는 제2 전도성 물질;을 포함하고, 상기 복수의 고분자 섬유에 의해 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)가 형성되고, 상기 상호 연결된 기공 구조 내 상기 활물질 복합체 및 상기 제2 전도성 물질이 균일하게 충전되어, 3차원 충전 구조를 이룬 것인 삼차원 구조 전극이 제공된다.
- [0063] 도 2를 참고하면, 상기 삼차원 구조 전극은 3차원 충전 구조(super lattice)로서, 상기 다공성 부직포에 포함된 복수의 고분자 섬유(110)가 지지체 역할을 하며, 상기 복수의 고분자 섬유(110) 사이에는 상기 활물질 입자(120)/제1 전도성물질(130)의 활물질 복합체 및 상기 제2 전도성 물질(140)이 균일하게 충전되고, 상기 복수의 고분자 섬유(110)에 의해 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)가 형성된 형태일 수 있다.
- [0064] 이는, 첨가 물질의 최소화, 가벼운 소재의 집전체, 및 우수한 전자전도 네트워크의 세 가지 측면이 모두 고려된 형태의 전극이다.
- [0065] 구체적으로, 별도의 바인더를 포함하지 않음으로써 첨가 물질을 최소화하고, 금속 집전체를 대신하여 가벼운 소재인 상기 다공성 부직포를 사용함으로써, 전극의 무게 및 체적 당 용량을 향상시킬 수 있다.
- [0066] 이와 더불어, 상기 3차원 충전 구조 내 활물질 입자/제1 전도성 물질의 활물질 복합체가 상기 제2 전도성 물질에 둘러싸인 형태를 이루므로써, 전자전도 네트워크를 균일화하여 전기 화학 소자의 고출력 특성에 기여할 수

있고, 이는 일반적인 전극과 대비하여 율별 방전 특성이 향상된 것일 수 있다. 특히, 전자 전도성이 좋지 않은 활물질 입자를 적용할 경우에도 출력 특성이 극대화될 수 있다.

- [0067] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공하는 삼차원 구조 전극에 대하여, 보다 자세히 설명한다.
- [0068] 전술한 바와 같이, 상기 삼차원 구조 전극은 상기 다공성 부직포에 포함된 복수의 고분자 섬유(110)가 3차원적으로 불규칙하고 연속적으로 연결된 집합체를 형성함에 따라, 불균일한 다수의 공간을 형성하게 된다.
- [0069] 이처럼 형성된 공간 사이에, 상기 활물질 입자(120)/제1 전도성 물질(130)을 포함하는 활물질 복합체 및 상기 제2 전도성 물질(140)이 균일하게 충전되고, 상기 복수의 고분자 섬유(110)에 의해 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)가 형성된다.
- [0070] 이때, 제1 전도성 물질과 활물질 입자의 복합체를 형성함에 따라 단순 활물질 나노 입자가 아닌 준2차입자(Quasi-secondary particle)가 형성되기 때문에, 콜로이드 용액 등을 통하여 활물질 입자와 전도성 물질을 단순히 혼합하여 얻어진 혼합물과는 그 구조 및 성능이 상이하다.
- [0071] 상기 활물질 복합체는 제1 전도성 물질과 활물질 입자로 구성된 2차입자이고, 상기 2차입자의 내부 및 표면에 제1 전도성 물질이 위치할 수 있다. 따라서, 상기 2차 입자의 내부에 있는 제1 전도성 물질은 상기 활물질 입자들을 연결 및 고정시키는 결합제 역할을 하고, 동시에, 상기 2차 입자의 표면에 위치한 제1 전도성 물질은 이웃한 활물질 복합체의 표면에 위치한 다른 제1 전도성 물질, 및 제2 전도성 물질과 연결하는 역할을 할 수 있다.
- [0072] 그 결과, 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원 구조 전극은 활물질 복합체 내의 제1 전도성 물질에 의해 활물질 복합체를 구성하는 활물질 입자간의 전자전도 네트워크가 형성되고, 나아가, 활물질 복합체 외면에 형성된 제2 전도성 물질에 의해 활물질 복합체간에도 균일한 전자전도 네트워크를 형성할 수 있다.
- [0073] 구체적으로, 상기 삼차원 구조 전극의 기공도는, 5 내지 95 부피%일 수 있다. 상기 기공도가 이러한 범위 내인 경우, 전해질을 용이하게 흡수할 수 있는 동시에 이온의 이동도를 적절하게 조절할 수 있어, 전기화학소자의 성능 개선에 기여할 수 있다.
- [0074] 또한, 상기 기공도가 상기 범위를 만족하는 경우, 전극의 로딩값이 체적에 비해 너무 작아지는 문제가 발생하지 않고, 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질 간의 거리가 적절히 제어되어 전자전도 네트워크가 잘 형성되며, 삼차원 구조 전극의 이온 전도성이 원활히 유지될 수 있다.
- [0075] 더욱 구체적으로, 상기 삼차원 구조 전극의 기공도는 30 내지 90 부피 %일 수 있고, 이 경우 상기 삼차원 구조 전극의 이온 전도성이 더욱 높아지며, 기계적 강도가 향상될 수 있다.
- [0076] 아울러, 상기 삼차원 구조 전극의 기공도는, 상기 활물질 입자의 직경 또는 함량에 의해 제어될 수 있는 것이며, 이에 대해서는 후술하기로 한다.
- [0077] 한편, 상기 삼차원 구조 전극에 포함된 각 물질의 함량에 대해, 다음과 같이 설명한다.
- [0078] 상기 삼차원 구조 전극 내 다공성 부직포의 함량은, 상기 삼차원 구조 전극 내 활물질 입자 100 중량부 기준으로 5 내지 50 중량부, 상세하게는 10 내지 40 중량부, 더 상세하게는 15 내지 30 중량부일 수 있다. 금속 집전체 대신 상기 범위의 다공성 부직포를 함유함으로써, 전극의 중량 당 용량 및 체적 당 용량을 증대시킬 수 있다.
- [0079] 상기 다공성 부직포의 함량이 상기 범위를 만족하는 경우, 다공성 부직포가 지지체의 역할을 충분히 수행하여, 이로 인해 삼차원 구조 전극의 구조를 유지할 수 있고, 활물질 입자 및 상기 전도성 물질의 함량이 적절하게 포함되어 전극의 전자 전도성이 저하되는 문제가 방지될 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 다공성 부직포의 함량이 활물질 입자의 함량 대비하여 상기 범위를 만족하는 경우 전기 화학 소자의 용량 및 에너지 밀도를 향상시킬 수 있고, 상기 범위의 삼차원 구조 전극의 기공도를 형성하는 데 기여할 수 있다. 이는, 상기 활물질 입자가 상기 삼차원 구조 전극을 구성하는 물질 중 전기 화학 소자의 용량 및 에너지 밀도 발현에 실질적으로 기여하는 요인이며, 상기 삼차원 구조 전극 내 활물질 입자의 함량이 상기 삼차원 구조 전극의 기공도를 결정하는 요인 중 하나가 되기 때문이다.
- [0081] 활물질 입자와 함께 활물질 복합체를 구성하는 상기 제1 전도성 물질은 활물질 입자 100 중량부 기준으로 1 내지 50 중량부, 상세하게는 5 내지 40 중량부, 더 상세하게는 10 내지 30 중량부일 수 있다.
- [0082] 상기 제1 전도성 물질의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 상기 활물질 입자 및 상기 제1 전도성 물질 간의

전자전도 네트워크가 용이하게 형성되고, 이로 인해 전극의 수명 특성 및 출력 특성이 개선되며, 활물질의 부피 팽창이 발생 하더라도 전자전도 네트워크를 유지 할 수 있다.

- [0083] 상기 제2 전도성 물질은 활물질 입자 100 중량부 기준으로 0.1 내지 20 중량부, 상세하게는 1 내지 15 중량부, 더 상세하게는 5 내지 10 중량부일 수 있다. 상기 제2 전도성 물질의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 전극 제조시 방사 용액의 분산 상태가 안정하게 유지될 수 있으며, 전극의 물리적 변형이 일어나더라도 전자전도 네트워크를 유지 할 수 있다. 이러한 관점에서, 상기 제 2 전도성 물질은 제 1 전도성 물질에 비해 중형비가 클 수록 전극의 물성을 향상 시키기 용이하다.
- [0084] 제2 전도성 물질이 없이, 활물질 입자와 제1 전도성 물질을 구비하는 활물질 복합체 만으로 다공성 부직포와 전극을 구성하는 경우에는, 활물질 복합체 내에 갇혀져 있는 제1 전도성 물질 만으로는 활물질 복합체 간의 전도성을 부여할 수 없다. 제2 전도성 물질이 활물질 복합체들간에 위치하여 이들 활물질 복합체들의 외면에서 서로 접하면서 연결되어 위치함으로써, 활물질 복합체간에 전도성을 부여할 수 있는 균일한 전자전도 네트워크를 형성할 수 있게 된다.
- [0085] 제2 전도성 물질의 함량이 제1 전도성 입자 100 중량부 기준으로 0.2 내지 2,000, 상세하게는 2.5 내지 300, 더 상세하게는 10 내지 100일 수 있다. 상기 중량비를 만족하는 경우, 균일한 전자전도 네트워크의 연결로 전자이동을 극대화 할 수 있다.
- [0086] 상기 복수의 고분자 섬유의 평균 직경은, 0.001 내지 1000 μm , 상세하게는 0.005 내지 50, 더 상세하게는 0.01 내지 5일 수 있다. 상기 범위의 평균 직경을 갖는 복수의 고분자 섬유가 3차원적으로 집합체를 형성함에 따라, 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질이 충전되기에 용이한 공간을 확보할 수 있고, 균일한 기공 구조를 가질 수 있어 전극 내 전해질의 흡수 및 이온의 이동이 원활할 수 있다.
- [0087] 또한, 상기 평균 직경 범위를 만족하는 경우, 상기 복수의 고분자 섬유에 의해 형성되는 지지체의 두께가 적절히 제어되어 상기 활물질 복합체와 제2 전도성 물질이 채워질 기공이 확보될 수 있고, 상기 지지체의 역할을 하기에 충분한 물성을 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 복수의 고분자 섬유의 평균 직경은 약 0.01 내지 1 μm 일 수 있으며, 이 경우 상기의 효과가 극대화될 수 있다.
- [0088] 상기 활물질 입자의 평균 직경은, 0.001 내지 30 μm , 상세하게는 0.001 내지 10 μm 인 것일 수 있다. 이러한 범위의 평균 직경을 갖는 활물질 입자는, 상기 삼차원 구조 전극의 기공도를 전술한 범위로 제어하는 데 기여한다. 또한, 후술할 삼차원 전극의 제조방법에 있어서, 상기 활물질 입자를 포함하는 콜로이드 용액 내 분산성을 향상시키고, 이중 전기 방사 방법에서의 문제 발생을 최소화함으로써 최종적으로 수득된 삼차원 구조 전극의 기공을 균일하게 할 수 있다.
- [0089] 또한, 상기 활물질 입자의 평균 직경이 이러한 범위를 만족하는 경우, 전극 제조를 위한 방사 용액의 분산 상태가 유지되고, 공정시 입자의 취급이 용이할 수 있다.
- [0090] 상기 삼차원 구조 전극의 면적 당 중량은, 0.001mg/cm² 내지 1g/cm², 상세하게는 0.01 mg/cm² 내지 0.1 g/cm², 더 상세하게는 0.5 mg/cm² 내지 20 mg/cm² 일 수 있다. 상기 삼차원 구조 전극 내 첨가 물질을 최소화하고, 상기 다공성 부직포를 사용함에 따라, 금속 집전체를 제거함으로써 이와 같이 전극의 면적 당 중량이 개선된 것이며, 그 결과, 전극의 에너지 밀도와, 전기 화학 소자의 용량이 증가될 수 있다.
- [0091] 한편, 상기 삼차원 구조 전극이 하나의 층으로 형성된 경우, 그 면적 당 중량이 1g/cm²를 초과할 수 없다.
- [0092] 이와 관련하여, 상기 삼차원 구조 전극은, 복수개의 전극이 다층 구조를 형성한 것일 수 있다. 이로써, 상기 삼차원 구조 전극 내 활물질 복합체 및 제2 전도성 물질을 포함하는 전극물질의 로딩 값이 극대화 될 수 있고, 그 결과 전기 화학 소자의 용량 및 에너지 밀도를 개선할 수 있다.
- [0093] 구체적으로, 상기 다층 구조인 삼차원 구조 전극에서 면적 당 전극물질의 중량(로딩)은 0.002 g/cm² 내지 10 g/cm², 또는 0.005 g/cm² 내지 10 g/cm², 또는 0.007 g/cm² 내지 10 g/cm² 인 것일 수 있다.
- [0094] 이와 독립적으로, 상기 삼차원 구조 전극의 두께는, 1 내지 1000 μm 인 것일 수 있다. 상기 범위 내에서, 두께가 두꺼워질 수록 전극의 에너지 밀도가 우수해질 수 있다.
- [0095] 일반적으로, 전극의 두께가 두꺼워질수록 두께 방향의 전자 전도성이 저하되어 전지의 출력 특성이 감소되는 문제가 있다. 하지만, 상기 삼차원 구조 전극의 경우, 상기 두께 범위에서, 두께 방향으로도 원활한 전자전도 네

트위크가 유지되는 이점이 있다.

- [0096] 다른 한편, 상기 삼차원 구조 전극에 포함된 각 물질에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.
- [0097] 상기 복수의 고분자 섬유는 불균일하게 집합되어 상기 다공성 부직포를 형성할 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않으나, 상기 상기 복수의 고분자 섬유를 이루는 고분자가 내열성 고분자일 경우 전극의 열 안정성 확보에 유리하다.
- [0098] 구체적으로, 상기 복수의 고분자 섬유를 이루는 고분자는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴 헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0099] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다공성 부직포에 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 및 카본 나노 섬유(carbon nanotube)를 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 상기 다공성 부직포의 강도 및 전자 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0100] 상기 활물질 입자는, 앞서 언급한 리튬메탈계 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다. 구체적으로, 리튬메탈계 산화물과 그 유도체는 양극 활물질로 알려져 있으며, 이를 적용한 전은 양극이 될 수 있다. 한편, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 및 이들의 유도체는, 음극 활물질로 알려져 있으며, 이를 적용한 전은 음극이 될 수 있다.
- [0101] 또한, 상기 활물질 입자는, 그 표면이 카본(Carbon)계 화합물로 코팅된 것일 수 있다. 이에 대해서는 일반적으로 널리 알려진 바와 같기에, 자세한 설명을 생략한다.
- [0102] 상기 활물질 입자 중 리튬메탈계 산화물은, 리튬니켈계 산화물, 리튬코발트계 산화물, 리튬망간계 산화물, 리튬타이타늄계 산화물, 리튬니켈망간계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물, 리튬인산철계 산화물, 리튬인산바나듐계 산화물, 리튬인산망간계, 리튬망간실리케이트계 산화물, 리튬철실리케이트계 산화물, 및 이들의 조합을 포함하는 군 중에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0103] 즉, 코발트, 망간, 니켈 또는 이들의 조합의 금속과 리튬과의 복합 산화물 중 1종 이상의 것을 사용할 수 있다. 그 구체적인 예로는, 하기 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다.
- [0104] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_1\text{-bR}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, 및 $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{R}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{R}_c\text{O}_{2-a}\text{Z}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 및 $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$ 및 $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Mn}_2\text{G}_b\text{O}_4$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; LiQS_2 ; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; LiTO_2 ; LiNiVO_4 ; $\text{Li}_{(3-f)}\text{J}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); $\text{Li}_{(3-f)}\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$); 및 LiFePO_4 , LiMnPO_4 , LiCoPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LiMnSiO_4 , LiFeSiO_4 .
- [0105] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co, Mn 또는 이들의 조합이고; R은 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn 또는 이들의 조합이고; Z는

F, S, P 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn 또는 이들의 조합이고; T는 Cr, V, Fe, Sc, Y 또는 이들의 조합이고; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu 또는 이들의 조합이다.

- [0106] 아울러, 상기 활물질 입자 중 산화물은, 철계 산화물, 코발트계 산화물, 주석계 산화물, 타이타늄계 산화물, 니켈계 산화물, 징크계 산화물, 망간계 산화물, 실리콘계 산화물, 바나듐계 산화물, 구리계 산화물, 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다.
- [0107] 즉, Fe_xO_y , Co_xO_y , SnO_y , TiO_y , NiO , Mn_xO_y , Si_xO_y , V_xO_y , Cu_xO_y 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나일 수 있다(상기 식에서, $0.90 \leq x \leq 2.2$ 및 $0.9 \leq y \leq 6$ 이다).
- [0108] 구체적으로, 후술할 실시예에서는 상기 활물질 입자로 Over-lithiated oxide ($0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$, OLO)을 선택하였다.
- [0109] 한편, 상기 제1 전도성 물질 및 제2 전도성 물질은, 전자전도 네트워크를 형성할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않으며, 일차원(1D) 혹은 이차원(2D) 형태의 카본, 금속 혹은 전도성 고분자 화합물이 사용될 수 있다.
- [0110] 예를 들면, 상기 제1 전도성 물질 및 제2 전도성 물질은 각각 독립적으로 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 은 나노와이어, 니켈 나노와이어, 금 나노와이어, 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0111] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 전도성 물질 및 제2 전도성 물질은 각각 독립적으로 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제1 전도성 물질 및 제2 전도성 물질은 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물 외에, 은 나노와이어, 니켈 나노와이어, 금 나노와이어, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체, 또는 이들의 혼합물을 더 포함할 수 있다.
- [0112] 상기 카본나노튜브로는 다중벽 카본나노튜브(multi-wall carbonnanotube, MWCNT) 등이 사용될 수 있다.
- [0113] 상기 삼차원 구조 전극에 대한 설명은 다음과 같다.
- [0114] 상기 삼차원 구조 전극은, 극성일 수 있다. 이 경우, 전해질에 대해 우수한 젖음성(wettability)을 구현할 수 있다.
- [0115] 상기 삼차원 구조 전극은, 양극 또는 음극 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0116] 상기 삼차원 구조 전극은, 활물질과 제1 전도성 물질을 복합화하여 활물질 복합체를 제조하는 단계; 고분자를 용매에 용해시켜, 고분자 용액을 제조하는 단계; 상기 활물질 복합체 및 제2 전도성 물질을 분산매에 분산시켜, 콜로이드 용액을 제조하는 단계; 상기 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액을 동시에 방사하여, 삼차원 구조 섬유를 제조하는 단계; 및 상기 삼차원 구조 섬유를 압착하는 단계;를 포함하는 제조방법에 의해 제조될 수 있다.
- [0117] 이때, 상기 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액을 동시에 방사하여, 삼차원 구조 섬유를 제조하는 단계;는, 복수의 고분자 섬유를 포함하는 다공성 부직포를 형성시키고, 상기 다공성 부직포에 포함된 복수의 고분자 섬유 사이에, 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질이 균일하게 충전시키고, 기공을 형성시키는 일련의 공정을 통해 제조될 수 있다.
- [0118] 이는, 상기 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액의 두 가지 용액을 동시에 분사함으로써, 전술한 바와 같이 우수한 특성의 삼차원 구조 전극을 제조하는 방법이다.
- [0119] 상기 일련의 공정에서, 상기 활물질 입자로는, 리튬메탈계 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나가 사용될 수 있다.
- [0120] 구체적으로, 상기 활물질 복합체 및 제2 전도성 물질을 포함하는 콜로이드 용액을 상기 고분자 용액과 동시에 방사함으로써, 지지체의 역할을 하는 복수의 고분자 섬유에 의해 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)를 형성하고, 상기 활물질 입자와 제1 전도성 물질의 활물질 복합체 및 상기 제2 전도성 물질에 의한 3차원 밀집 충전 구조를 형성하여, 삼차원 구조 전극을 제조하는 방법인 것이다.

- [0121] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공하는 삼차원 구조 전극의 제조방법에 대해 자세히 설명하며, 전술한 것과 중복되는 설명은 생략한다.
- [0122] 먼저, 고분자 용액과 콜로이드 용액을 동시에 방사하여, 삼차원 구조 섬유를 제조하는 단계이다.
- [0123] 상기 고분자 용액은 고분자를 용매에 용해시켜 제조되고, 상기 고분자 용액 내 고분자의 함량은, 고분자 종류에 따라 적절한 점도를 얻을 수 있도록 조절될 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 고분자 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 5 내지 30 %, 5 내지 25%, 더 상세하게는 10 내지 20%일 수 있다. 이러한 범위를 만족할 경우 상기 고분자 용액의 분사에 의해 복수의 고분자 섬유가 형성되고, 이를 통해 상기 다공성 부직포가 형성될 수 있다.
- [0124] 또한, 고분자 용액 내 고분자의 함량이 이러한 범위를 만족하는 경우, 상기 고분자 용액이 방사되는 노즐의 끝에서 굳어지는 문제가 억제되어 상기 고분자 용액의 방사가 원활해지고, 상기 고분자 용액이 고르게 방사되어 비드(Bead)가 형성되는 문제가 발생하지 않을 수 있다.
- [0125] 상기 용매는, 상기 고분자를 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸 아세트아미드(N,N-dimethylacetamide), 메틸피롤리돈(N-Methylpyrrolidone), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0126] 상기 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액을 동시에 방사할 수 있는 방법이라면 특별히 한정되지 않으나, 이중 전기 방사, 이중 전기 분무(electrospray), 이중 스프레이(spray), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 어느 하나의 방법인 것일 수 있다.
- [0127] 구체적으로는, 이중 전기 방사의 방법을 사용할 수 있으며, 상기 3차원 밀집 충전 구조 및 균일한 기공을 형성하기에 유리하다.
- [0128] 또한, 50 분 내지 24 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 이러한 수행 시간의 범위 내에서 상기 삼차원 구조 전극이 형성될 수 있으며, 특히 수행 시간이 늘어남에 따라 상기 삼차원 구조 전극 내 활물질 입자의 로딩 값을 향상시킬 수 있다.
- [0129] 상기 고분자 용액의 방사 속도는 2 내지 15 $\mu\text{l}/\text{min}$ 이고, 상기 콜로이드 용액의 방사 속도는 30 내지 150 $\mu\text{l}/\text{min}$ 인 것일 수 있다. 이러한 각 용액의 방사 속도 범위를 모두 만족할 때, 상기 삼차원 구조 전극이 형성될 수 있다. 특히, 상기 콜로이드 용액의 방사 속도를 상기 범위 내에서 증가시킬 경우, 상기 삼차원 구조 전극 내 활물질 입자의 로딩 값을 향상시킬 수 있다.
- [0130] 다만, 상기 고분자 용액 방사 속도의 범위를 만족하지 않는 경우 상기 고분자 용액이 고르게 방사되지 못하여 비드(bead)가 형성되는 문제가 발생할 수 있다. 또한, 상기 콜로이드 용액 방사 속도의 범위를 만족하지 않는 경우 상기 콜로이드 용액이 균일하게 방사되지 못하고 커다란 방울 상태로 떨어지는 문제가 발생할 수 있다. 이로 인해, 각 용액의 방사 속도를 상기와 같이 각각 한정하는 바이다.
- [0131] 또한, 상기 활물질 입자와 제1 전도성 물질의 복합화하여 활물질 복합체를 제조하는 경우, 분쇄 장비를 이용하여 활물질 입자와 제1 전도성 물질을 혼합 함으로써 수행될 수 있다. 상기 분쇄 장비로는 볼밀 등이 사용될 수 있다.
- [0132] 상기 활물질 입자와 제1 전도성 물질을 복합화 할 때 균일한 복합체 생성을 위한 분쇄용매 및 분산제가 첨가 될 수 있다.
- [0133] 상기 분산제는 폴리비닐 피롤리돈(polyvinylpyrrolidone) 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜: 폴리스타이렌술포네이트(poly(3,4-ethylenedioxythiophene): polystyrene sulfonate) 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0134] 상기 분쇄용매의 종류로는 물(탈이온수 등), 알코올류 등이 사용될 수 있다.
- [0135] 이때, 상기 분산제의 함량은 활물질 입자 100 중량부 기준으로 0.01 내지 20 중량부, 상세하게는 0.1 내지 10 중량부, 더 상세하게는 0.25 내지 5 중량부일 수 있다.
- [0136] 또한, 활물질 복합체 및 제2 전도성 물질을 분산매에 분산시켜, 콜로이드 용액을 제조하는 단계;에 대해, 다음과 같이 설명한다.
- [0137] 상기 활물질 입자와 제1 전도성 물질을 분쇄시켜서 활물질 입자와 제1 전도성 물질을 함께 분쇄시키는 과정에서

활물질 복합체가 형성된다. 즉 분쇄 과정에서 활물질 입자와 제1 전도성 물질을 서로 응집시켜 최종적으로 활물질 복합체를 형성하는 단계; 및 상기 형성된 활물질 복합체 및 상기 제2 전도성 물질을 상기 분산매에 분산시켜, 상기 콜로이드 용액을 제조하는 단계;를 거치게 된다.

- [0138] 이는, 상기 콜로이드 용액 내 상기 활물질 복합체의 균일한 분산을 위한 것으로, 상기 상기 활물질 복합체 입자의 평균 직경을 한정된 것과 관련된 것이다. 구체적으로, 상기 콜로이드 제조 전 μm 단위의 평균 직경을 가지는 활물질 복합체 입자에 대해, nm 단위의 평균 직경을 가지도록 분쇄할 경우, 상기 콜로이드 용액 내 균일하게 분산되기 유리하다.
- [0139] 상기 콜로이드 용액 내 활물질 복합체 및 제2 전도성 물질의 중량 비율은, 100:50, 상세하게는 100:30, 더 상세하게는 100:15 일 수 있다.
- [0141] 상기 범위의 제2 전도성 물질을 함유함으로써, 전극 내 전자전도 네트워크를 제공하여 전기 화학 소자의 출력을 향상시키는 데 기여할 수 있으며, 상기 상한 및 하한의 한정 이유는 전술한 바와 같다.
- [0142] 상기 콜로이드 용액은 분산제를 더 포함할 수 있고, 상기 콜로이드 용액 내 분산제의 함량은, 상기 콜로이드 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 0.001 내지 10 %인 것일 수 있다.
- [0143] 상기 분산제는 상기 범위로 포함될 때, 상기 콜로이드 용액 내 활물질 입자 및 전도성 물질의 분산을 도울 수 있고, 분산제의 양이 너무 많아 상기 콜로이드 용액의 점도를 지나치게 높이는 문제나 분산제의 양이 너무 적어 분산제로서의 역할을 하지 못하는 문제가 방지될 수 있다.
- [0144] 구체적으로, 상기 분산제는, 폴리비닐피롤리돈, 폴리3,4-에틸렌디옥시티오펜, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0145] 또한, 상기 분산매는 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질을 분산시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 탈이온수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthanol), 에탄올(ethanol), 헥산올(hexanol), 아세톤(Acetone), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.
- [0146] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 양극; 음극; 상기 양극 및 음극 사이에 위치하는 분리막; 상기 양극, 음극 및 분리막에 함침된 전해질;을 포함하고, 상기 양극 또는 상기 음극 중 적어도 하나는, 전술한 삼차원 구조 전극인 것인, 전기 화학 소자를 제공한다.
- [0147] 이는, 전술한 특징을 가진 삼차원 구조 전극을 포함함으로써, 전극의 무게 및 체적 당 용량이 우수하고, 고에너지 밀도 및 고출력 특성을 지닌 전기 화학 소자에 해당된다.
- [0148] 상기 전기 화학 소자는, 리튬 이차 전지, 슈퍼커패시터(Super Capacitor), 리튬-황 전지, 나트륨 이온 전지, 리튬-공기 전지, 징크-공기 전지, 알루미늄-공기 전지, 및 마그네슘 이온 전지를 포함하는 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.
- [0149] 구체적으로는, 리튬 이차 전지일 수 있으며, 이에 대한 실시예를 후술하였다. 도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원 섬유 구조 전극을 포함하는 리튬 이차 전지 모듈의 개략도이다.
- [0150] 도 3을 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 리튬 이차전지(200)는 양극(212), 음극(213) 및 상기 양극(212)과 음극(213) 사이에 배치된 분리막(210), 상기 양극(212), 음극(213) 및 분리막(200)에 함침된 전해질(미도시)을 포함하며, 여기에 전지 용기(220), 및 상기 전지 용기(220)를 봉입하는 봉입 부재(240)를 주된 부분으로 하여 이차 전지 모듈이 구성될 수 있다.
- [0151] 일반적으로, 상기 리튬 이차전지(200)는 양극 활물질을 포함하는 양극(212)과 음극 활물질을 포함하는 음극(213)의 사이에 분리막(210)을 개재시키고, 양극(212), 음극(213) 및 분리막(210)을 전지 용기(220)에 수납하고, 리튬 이차전지용 전해질을 주입한 후, 전지 용기(220)를 밀폐시켜 분리막(210)의 기공에 리튬 이차전지용 전해질이 함침되도록 하여 제조될 수 있다. 상기 전지 용기(220)는 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등의 다양한 형태일 수 있다. 원통형 리튬 이차전지의 경우는, 양극(212), 음극(213) 및 분리막(210)을 차례로 적층한 다음 스퍼럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(220)에 수납하여 리튬 이차 전지를 구성할 수 있다.

- [0152] 리튬 이차 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 이에 대한 상세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0153] 또한, 상기 전해질로는 유기 용매에 리튬 염을 용해시킨 비수전해질, 폴리머 전해질, 무기 고체전해질, 폴리머 전해질 및 무기 고체전해질과의 복합 재료 등이 사용될 수 있다.
- [0154] 비수전해질의 비수성 유기 용매는 전지의 전기화학적 반응에 관여하는 이온들이 이동할 수 있는 매질 역할을 한다. 비수성 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 알코올계 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다. 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 당해 분야에 종사하는 사람들에게는 널리 이해될 수 있다.
- [0155] 상기 리튬 염은 비수성 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.
- [0156] 상기 리튬 염의 대표적인 예로는 LiPF_6 , LiBF_4 , LiSbF_6 , LiAsF_6 , $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$, 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 y 는 자연수임), LiCl , LiI , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (리튬 비스옥살레이트 보레이트(lithium bis(oxalato) borate; LiBOB) 또는 이들의 조합을 들 수 있으며, 이들을 지지(supporting) 전해염으로 포함한다. 리튬 염의 농도는 0.1 내지 2.0M 범위 내에서 사용하는 것이 좋다. 리튬 염의 농도가 범위에 포함되면, 전해질이 적절한 전도도 및 점도를 가지므로 우수한 전해질 성능을 나타낼 수 있고, 리튬 이온이 효과적으로 이동할 수 있다.
- [0157] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 이에 따른 실험예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0159] 리튬 이차 전지용 전극의 제조 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 제작
- [0160] 실시예 1
- [0161] 고분자 용액의 제조
- [0162] 우선, 다공성 고분자를 제조하기 위한 고분자로는 고분자로는 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN)을 사용하고, 이를 용해시킬 용매로는 디메틸포름아마이드(N, N-dimethylformamide)를 사용하였다.
- [0163] 상기 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN)을 디메틸포름아마이드(N, N-dimethylformamide)에 첨가시킨 후, 용액 내의 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN)의 함량이 10 중량 퍼센트(wt%)가 되도록 고분자 용액을 제조하였다.
- [0165] 활물질 입자/제1 전도성 물질의 활물질 복합체의 제조
- [0166] 상기 활물질 입자로는 평균 직경 5 μm 의 과리튬산화물상(Over-lithiated oxide(OLO))인 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 를 사용하고, 제1 전도성 물질로는 다중벽 카본나노튜브(multi-wall carbonnanotube, MWCNT)를 사용하며, 분쇄용매로는 탈이온수를 사용하였다. 이 때, 상기 제1 전도성 물질은 활물질 입자 100 중량부에 대하여 20 중량부를 사용하였다.
- [0167] 이 때, 분쇄용매 100 중량부에 폴리비닐피롤리돈 1 중량부를 분산제로써 투입하고, 볼밀로 500rpm의 1시간 동안 분쇄하여 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 입자와 MWCNT가 균일하게 복합화하여 활물질 복합체를 제조하였다.
- [0169] 콜로이드 용액의 제조
- [0170] 또한, 활물질 입자/제1 전도성 물질의 활물질 복합체 및 제2 전도성 물질을 포함하는 콜로이드 용액을 제조하기 위하여, 제2 전도성 물질로는 다중벽 카본나노튜브(multi-wall carbonnanotube, MWCNT)를 사용하며, 분산매로는

탈이온수(deionized water) 및 이소프로필알콜(iso-propylalcohol)을 코솔벤트(co-solvent)로 사용하였다.

[0171] 구체적으로, 상기 분산매(탈이온수(deionized water)):이소프로필알콜(iso-propylalcohol)의 중량비= 3:7)에 앞서 제조된 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2/\text{MWCNT}$ 의 활물질 복합체를 첨가하여 분산시킨 후, 용액 내의 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2/\text{MWCNT}$ 의 활물질 복합체의 함량이 5 중량%가 되도록 활물질 복합체 용액을 제조하였다.

[0172] 상기 활물질 복합체 용액에 상기 제2 전도성 물질을 활물질 입자($0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$)의 중량에 대해 10 중량%로 첨가하여, 상기 활물질 복합체 및 카본나노튜브가 함께 분산된 콜로이드 용액을 제조하였다. 이때, 분산제인 폴리비닐피롤리돈을 상기 콜로이드 용액에 대해 1 중량% 함유되도록 첨가하였다.

[0174] 이중 전기 방사를 통한 전극의 제조

[0175] 상기 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액을 전기 방사 장치(구입처: 나노엔씨)에 도입한 후, 상기 고분자 용액의 분사 속도는 $5 \mu\text{l}/\text{min}$ 로, 상기 콜로이드 용액의 분사 속도는 $100 \mu\text{l}/\text{min}$ 으로 하여, 약 240 분 동안 동시에 방사(이중 전기 방사)하여, 삼차원 구조 섬유인 다공성 부직포를 제조하였다.

[0176] 상기 제조된 다공성 부직포는, 롤 프레스(Roll Press, 구입처: (주)배이앤티)를 이용하여 압축하고, 분산제인 폴리비닐피롤리돈을 수용액을 이용한 워싱 과정을 거쳐 제거하였다. 이를 통해, 활물질 복합체 및 제2 전도성 물질을 포함하는 전극물질의 면적당 중량(로딩)이 약 $7 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 이고, 두께는 약 $30 \mu\text{m}$ 인 삼차원 구조 전극을 수득할 수 있었다.

[0178] 리튬 이차 전지의 제작

[0179] 상기 수득된 삼차원 구조 전극을 양극으로 적용하여, 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0180] 구체적으로, 음극으로는 리튬 메탈을 사용하였으며, 분리막으로는 폴리에틸렌 (polyethylene, Tonen $20 \mu\text{m}$)을 사용하였다.

[0181] 유기용매(에틸렌 카보네이트(EC):디에틸카보네이트(DEC) = 1:1(v:v))에 LiPF_6 의 농도가 1M이 되도록 용해하여 비수성 전해액을 제조하였다.

[0182] 상기와 같이 제조된 양극, 음극 및 분리막을 넣어 코인형 셀을 형성한 후, 상기 비수성 전해액을 주입하여 코인형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0184] 비교예 1

[0185] 전극의 제조

[0186] 실시예 1에서 제조된 활물질 복합체 ($0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2/\text{MWCNT}$) 80 중량부, 도전제로 카본 블랙(Carbon Black) 10 중량부, 바인더 고분자로 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 10 중량부를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP) 120 중량부에 첨가하여, 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다.

[0187] 상기 양극 혼합물 슬러리를 두께가 $20 \mu\text{m}$ 인 양극 집전체의 알루미늄(Al) 박막에 도포한 뒤 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 활물질 복합체 및 도전제를 포함하는 전극물질 로딩이 약 $7 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 인 전극을 제조하였다.

[0189] 리튬 이차 전지의 제작

[0190] 이러한 전극을 양극으로 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0192] **비교예 2**

[0193] 콜로이드 용액의 제조시 '활물질 입자/제1 전도성 물질의 활물질 복합체' 대신에 활물질 입자만을 사용한 점을 제외하면, 실시예 1과 동일한 방법으로 전극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0195] **비교예 3**

[0196] 실시예 1에서 제조된 활물질 복합체 ($0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2/\text{MWCNT}$) 대신에 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 만을 사용한 점을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 전극 및 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0198] 리튬 이차 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 평가

[0199] 시험예 1: 실시예 1에서 제조된 활물질/제1 전도성 물질의 활물질 복합체 관찰

[0200] 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM)으로 순수 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 입자 (도 1의 a), $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2/\text{MWCNT}$ 복합체(도 1의 b 및 c)를 관찰 하였다. 실시예 1에 의해 제조된 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2/\text{MWCNT}$ 복합체는 순수 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 입자 대비 10 중량 %의 MWCNT를 혼합하여 분쇄 후 얻어지고 이때 분쇄 용매로는 폴리비닐 피롤리돈이 첨가된 탈이온수를 사용하였다. 폴리비닐 피롤리돈은 분산제의 역할로써 분쇄 시 $0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 입자와 MWCNT가 균일한 복합체를 형성하였다 (도 1의 b). 상기 분산제를 사용하지 않을 경우 도 1의 c와 같이 복합체가 형성되지 않았다.

[0201] 구체적으로 상기 분쇄는 (주)태명과학의 유성형볼밀 (Planetary Mill)을 이용하여 500rpm으로 30 분간 수행하였다.

[0203] 시험예 2: 실시예 1에서 제조된 전극의 관찰

[0204] 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM)으로 실시예 1에 의해 제조된 전극의 단면을 관찰하였으며, 그 결과가 도 4에 도시되어 있다.

[0205] 도 4에 따르면, 실시예 1의 경우 다공성 부직포에 포함된 다수의 고분자 섬유 사이에 존재하는 큰 공간들이 활물질 입자($0.33\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.67\text{LiNi}_{0.18}\text{Co}_{0.17}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$) 및 카본나노튜브에 의해 완벽하게 채워 졌으며, 상기 카본나노튜브에 의해 상기 활물질 입자가 감싸져 있으며, 균일한 전자전도 네트워크를 형성하는 것을 볼 수 있다.

[0206] 또한, 도 4에 따르면, 실시예 1에 의해 제조된 전극의 단면에서도 활물질 입자 및 카본나노튜브가 균일하게 혼합되어, 전극의 두께 방향으로 전자전도 네트워크를 형성한 것을 확인할 수 있다.

[0207] 아울러, 도 5는 실시예 1에 의해 제조된 전극의 외관 사진이다.

[0208] 도 5에 따르면, 별도의 바인더를 사용하지 않았음에도 불구하고, 전극을 구부린 상태에서도 활물질 입자의 탈리 없이 전극 구조가 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0210] 시험예 3: 전극의 표면 저항 비교

[0211] 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2, 및 비교예 3에서 제조된 각 전극의 표면의 저항을 비교하기 위해, 전자전도도 측정을 진행하였다.

[0212] 구체적으로, 상기 전자전도도 측정은, ㈜다솔이엔지 사의 4probe 팁을 이용하여 표면 저항을 측정한 것이며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0213] 도 6에 따르면, 0.17 S/cm의 전자전도도를 기록한 비교예 1에 대비하여, 실시예 1은 7.55 S/cm로 약 44배 정도 증가한 수치를 나타내었다. 특히, 전극구조가 유사한 비교예 2의 전극도 실시예 1보다 낮은 수치인 3.25 S/cm의

전자전도도를 나타내었다. 한편, 비교예 3에 비하면 비교예 1의 전극에서 전자전도도가 향상하였음을 볼 수 있는데 이는 일차적으로 활물질 복합체 내부에 전자전도 네트워크가 형성 되면 통상적인 전극 구조라 하여도 전자전도도가 향상됨을 뒷받침하는 근거이다. 이를 통해, 실시예 1의 전극은 활물질과 복합화되어 활물질 복합체를 형성하는 제1 전도성 물질에 의해 활물질 복합체의 내부에도 전자전도 네트워크가 형성되어 높은 전자 전도도를 가짐을 알 수 있고, 별도의 집전체 없이도 전극으로 사용할 수 있으며, 이를 포함하는 전지의 출력 특성 또한 비교예 1과 비교예 2에 대비하여 향상시킬 수 있음을 유추할 수 있다.

[0215] 시험예 4: 전극의 반복굽힘에 따른 저항 변화 비교

[0216] 실시예 1 및 비교예 1을 통해 제조된 각 전극의 반복 굽힘에 따른 저항 변화를 비교하기 위해, 전자전도도 측정을 진행하였다.

[0217] 구체적으로, 상기 저항변화 측정은 UTM 장비로 폭 1cm, 넓이 5cm 크기의 전극을 반지름 5mm의 원을 그리도록 20mm s^{-1} 의 속도로 300번 동안 반복 굽힘 하며 측정하였고 그 결과를 도 7에 나타내었다. 이때 도 7의 R은 굽혔을 때의 저항 값이고, R_0 는 완전히 펴졌을 때의 저항 값이다.

[0218] 도 7에 따르면, 실시예 1의 전극은 저항변화가 거의 없는 반면 비교예 1의 전극은 저항 변화가 점점 커지는 것을 알 수 있다. 이를 통해 실시예 1의 균일한 전자전도 네트워크는 전극을 굽혔을 때에도 변함없이 유지되어 유연상태의 전극 성능도 우수 할 것임을 알 수 있다.

[0220] 시험예 5: 전지의 성능 비교

[0221] 실시예 1 및 비교예 1, 비교예 2, 및 비교예 3을 통해 제작된 각 전지의 성능을 측정하기 위하여, 코인셀 방전 전류 속도를 0.2 C에서 5 C로 증가시키면서 방전 용량을 관찰하였다.

[0222] 도 8에는, 실시예 1, 비교예 1, 비교예 2, 및 비교예 3에 의해 제조된 리튬 이차 전지에 대해, 전극 중량당 방전 용량을 관찰한 결과를 나타내었다.

[0223] 도 8에 따르면, 방전 전류 속도가 증가할수록 실시예 1의 리튬 이차 전지는 비교예 1 및 비교예 2의 리튬 이차 전지 보다 높은 방전 용량을 보였다. 이는, 비교예 1에서 카본블랙에 의한 전자전도 네트워크가 충분히 균일하게 형성되지 않고, 더욱이 바인더 고분자로 사용된 폴리비닐리덴플루오라이드가 상기 전자전도 네트워크에 방해가 되었기 때문이다.

[0224] 한편, 비교예 3의 리튬 이차 전지 보다 비교예 1의 리튬 이차 전지에서 더 높은 방전용량을 나타내는 것으로 보아, 활물질과 제 1 전도성 물질 복합체에 형성된 전자전도 네트워크는 통상적인 전극구조에서도 유효한 방전 특성을 향상시킬 수 있음이 확인 되었다.

[0225] 이에 반해, 실시예 1의 전극은 비교예 1과 달리 바인더 고분자가 존재하지 않고, 카본나노튜브에 의해 균일한 전자전도 네트워크를 형성하기 때문에, 리튬 이차 전지를 구동할 때 비교예 1보다 우수한 성능을 보인다고 평가된다. 또한, 금속 집전체를 사용한 비교예 1과 달리 실시예 1은 지지체로써 부직포 섬유만을 사용하고, 전자전도 네트워크 형성을 위해 카본나노튜브만을 사용하였기 때문에, 첨가 물질의 감소에 따라 전극 중량 당 방전 용량이 비교예 1에 대비하여 크게 증가한 것을 알 수 있다. 추가적으로, 전극구조가 유사한 비교예 2와 비교하였을 때 활물질과 제1 전도성 물질의 복합화를 통해 활물질 복합체의 내부에도 균일한 전자전도 네트워크가 형성되어 전극의 성능이 더욱 향상되었음을 알 수 있다. 이를 통해, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 비교예 1보다 가벼우면서 고출력, 고용량, 고에너지 밀도의 특성을 보인다고 할 수 있다.

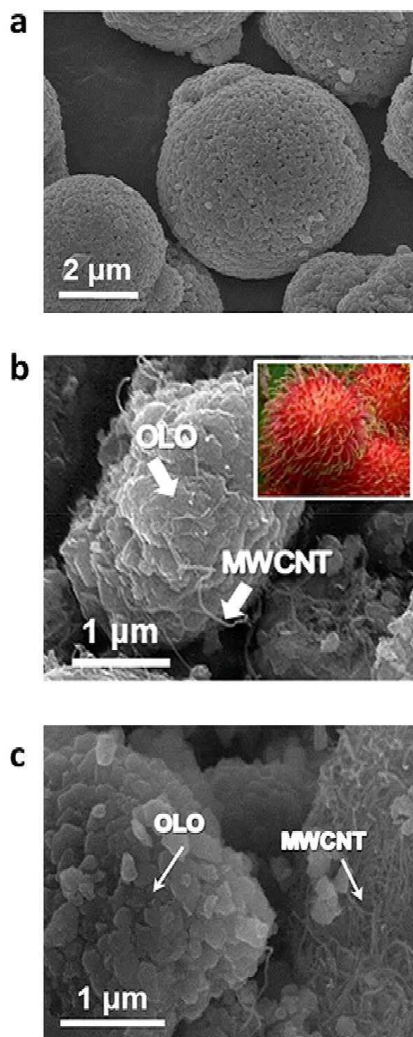
[0227] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

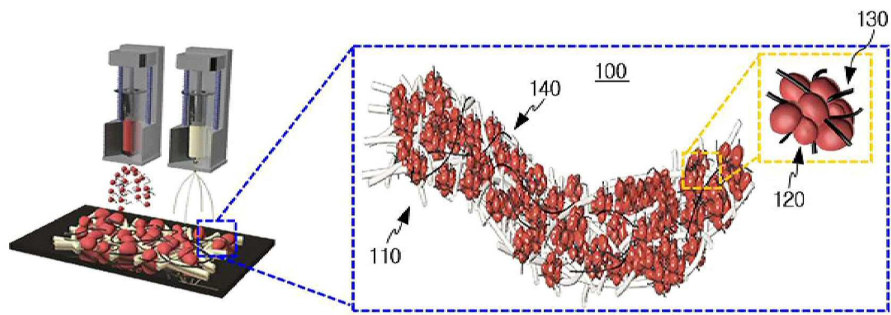
[0229]	100: 삼차원 구조 전극	110: 고분자 섬유	120: 활물질 입자
	130: 제1 전도성 물질	140: 제2 전도성 물질	
	200: 리튬 이차전지	212: 양극	213: 음극
	210: 분리막	220: 전지 용기	240: 봉입 부재

도면

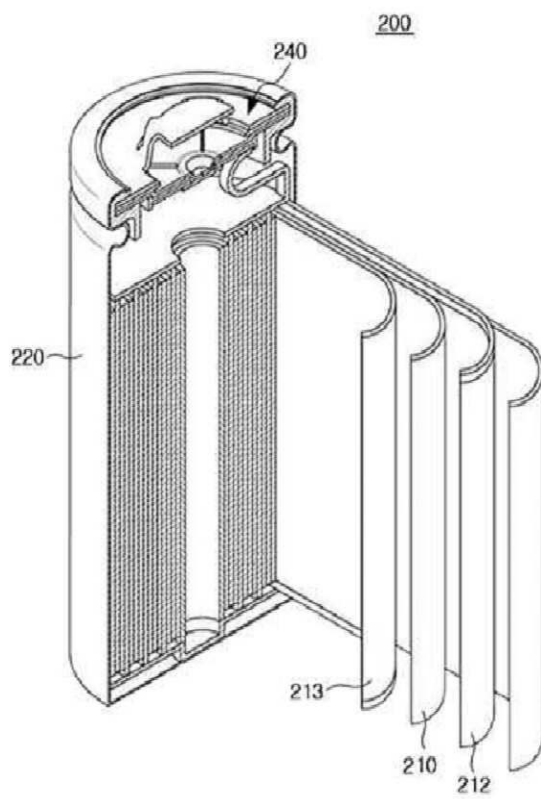
도면1



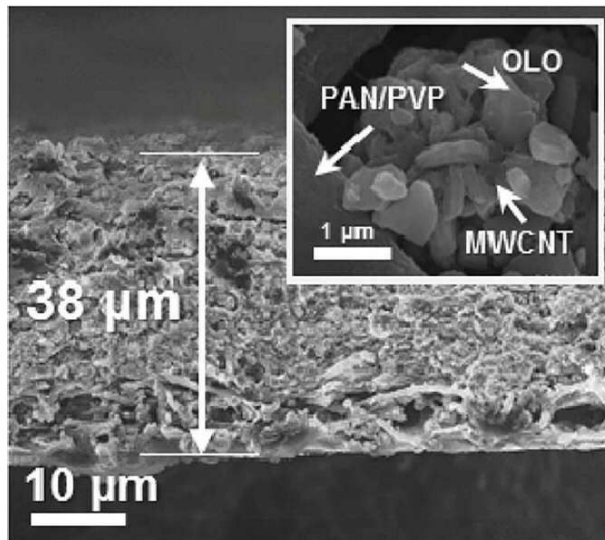
도면2



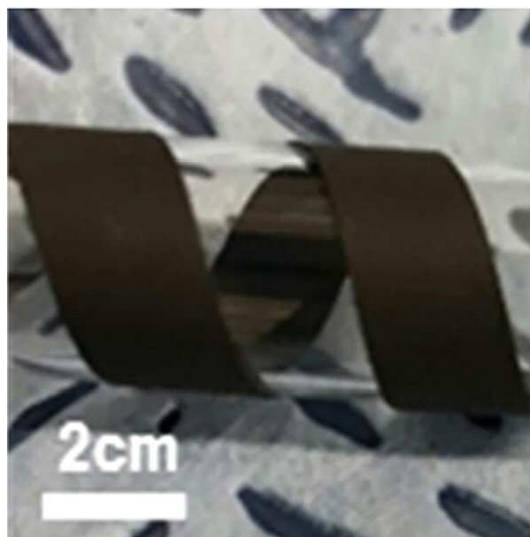
도면3



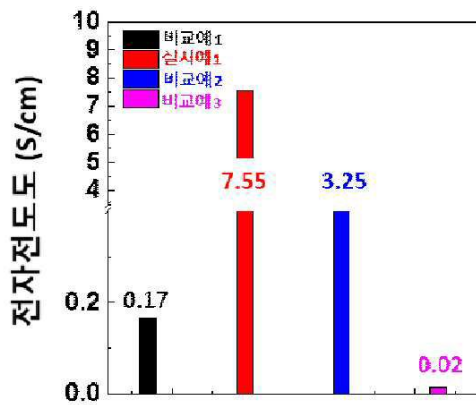
도면4



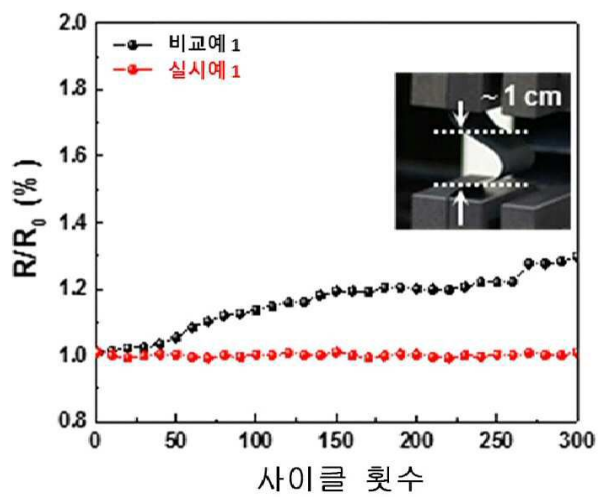
도면5



도면6



도면7



도면8

