(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0041230
(43) 공개일자 2011년04월21일

(51) Int. Cl.
*H01M 4/02* (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
*H01M 4/36* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0098305
(22) 출원일자 2009년10월15일
심사청구일자 2009년10월15일

(71) 출원인
**경상대학교산학협력단**
경상남도 진주시 가좌동 900
(72) 발명자
**조규봉**
경상남도 진주시 금산면 장사리 현대아이파크 101동 1002호
**노정필**
경상남도 마산시 회성동 443-14번지
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**이현수, 김태헌, 정홍식**

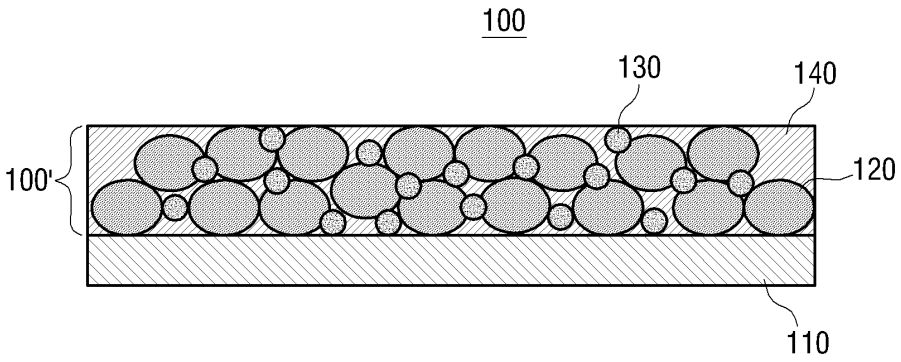
전체 청구항 수 : 총 10 항

## (54) 전극 및 그 제조 방법

*(57) 요 약*

전극이 개시된다. 전극은, 분말형 활물질, 및 형상기억합금 계열의 도전재를 포함한다. 이에 따라 전극의 손상을 최소화할 수 있어 전극수명을 향상시키게 된다.

*대 표 도* - 도1a



(72) 발명자

**안효준**

경상남도 진주시 신안동 평거2차현대아파트 201동 1303호

**김기원**

경상남도 진주시 평거동 737 한보타운 101동 1409호

**남태현**

경상남도 진주시 평거동 191번지 들말흥한타운 110동 405호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2009-0082-809

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관

연구사업명 미래유망융합기술파이오니어사업

연구과제명 인체이식 가능 융합형 나노배터리/생체연료전지 전원시스템

기여율

주관기관 경상대학교

연구기간 2009년 06월 01일 ~ 2010년 03월 31일

## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

분말형 활물질; 및

형상기억합금 계열의 도전재;를 포함하는 전극.

**청구항 2**

제1항에 있어서,

바인더 및 형상기억효과가 없는 도전재 중 적어도 하나를 더 포함하는 전극.

**청구항 3**

제1항에 있어서,

상기 활물질은,

상기 활물질 분말 및 상기 도전재 중 어느 하나가 다른 하나의 외부 표면에 코팅된 형태인 것을 특징으로 하는 전극.

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 활물질은,

상기 활물질 분말 및 상기 도전재 중 어느 하나가 다른 하나의 내부에 분산되어 포함된 형태인 것을 특징으로 하는 전극.

**청구항 5**

제3항 또는 제4항에 있어서,

상기 활물질은,

형상기억효과가 없는 도전재가 내부 및 외부 중 적어도 하나에 형성된 형태인 것을 특징으로 하는 전극.

**청구항 6**

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 전극은,

리튬계 또는 알칼리계 전지에 이용되는 것을 특징으로 하는 전극.

**청구항 7**

리튬전지용 전극의 제조 방법에 있어서,

분말형 활물질 및 형상기억합금 계열의 도전재를 혼합하는 단계; 및

상기 혼합된 물질을 이용하여 전극층을 형성하는 단계;를 포함하는 전극의 제조 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 혼합 단계는,

바인더 및 형상기억효과가 없는 도전재 중 적어도 하나를 더 포함하여 혼합하는 것을 특징으로 하는 전극의 제조 방법.

**청구항 9**

제7항에 있어서,

상기 활물질은,

상기 활물질 분말 및 상기 도전재 분말 중 어느 하나가 다른 하나의 외부 표면에 코팅된 형태 또는 상기 활물질 분말 및 상기 도전재 분말 중 어느 하나가 다른 하나의 내부에 분산되어 포함된 형태 중 적어도 하나의 형태인 것을 특징으로 하는 전극의 제조 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

상기 활물질은,

형상기억효과가 없는 도전재가 내부 및 외부 중 적어도 하나에 형성된 형태인 것을 특징으로 하는 전극의 제조 방법.

# *명 세 서*

## *발명의 상세한 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본 발명은 전극 및 그 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는, 형상기억합금을 도전재로 이용하는 전극 및 그 제조 방법에 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 등은 충전-방전 동안 리튬과의 반응으로 전극의 부피 변화를 유발하여 전극 손상이 발생한다는 문제점이 있었다.

### *발명의 내용*

[0006] 따라서, 본 발명의 목적은, 형상기억합금을 도전재로 이용하여 전극 손상을 최소화하는 전극 및 그 제조 방법을 제공함에 있다.

[0007] 상기 목적을 달성하기 위한 전극은, 분말형 활물질 및, 형상기억합금 계열의 도전재를 포함한다.

[0008] 또한, 바인더 및 형상기억효과가 없는 도전재 중 적어도 하나를 더 포함할 수 있다.

[0009] 여기서, 상기 활물질은, 상기 활물질 분말 및 상기 도전재 중 어느 하나가 다른 하나의 외부 표면에 코팅된 형태가 될 수 있다.

[0010] 또한, 상기 활물질은, 상기 활물질 분말 및 상기 도전재 중 어느 하나가 다른 하나의 내부에 분산되어 포함된 형태가 될 수 있다.

[0011] 또한, 상기 활물질은, 형상기억효과가 없는 도전재가 내부 및 외부 중 적어도 하나에 형성된 형태가 될 수 있다.

[0012] 또한, 상기 전극은, 리튬계 또는 알칼리계 전지에 이용될 수 있다.

[0013] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극의 제조 방법은, 분말형 활물질 및 형상기억합금 계열의 도전재를 혼합하는 단계 및, 상기 혼합된 물질을 이용하여 전극층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0014] 또한, 상기 혼합 단계는, 바인더 및 형상기억효과가 없는 도전재 중 적어도 하나를 더 포함하여 혼합할 수 있다.

[0015] 또한, 상기 활물질은, 상기 활물질 분말 및 상기 도전재 분말 중 어느 하나가 다른 하나의 외부 표면에 코팅된 형태가 될 수 있다.

[0016] 또한, 상기 활물질은, 상기 활물질 분말 및 상기 도전재 분말 중 어느 하나가 다른 하나의 내부에 분산되어 포함된 형태가 될 수 있다.

[0017] 또한, 상기 활물질은, 형상기억효과가 없는 도전재가 내부 및 외부 중 적어도 하나에 형성된 형태가 될 수 있다.

[0018] 이에 따라 전지에 이용되는 금속과의 반응에 따른 전극의 부피변화로 인한 전극 손상을 최소화할 수 있어 전극 수명을 향상시키게 된다.

## *발명의 실시를 위한 구체적인 내용*

[0019] 이하에서는 첨부도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.

[0020] 도 1a 및 도 1b는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극 구조를 나타내는 수직 단면도이다.

[0021] 도 1a에 따르면, 전극(100)은 집전체(110), 활물질(120), 도전재(130), 및 바인더(140)를 포함한다.

[0022] 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.

[0023] 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.

[0024] 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.

[0025] 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.

[0026] 한편, 활물질 입자(또는 분말)(120), 도전재 입자(또는 분말)(130), 및 바인더(140)는 슬러리 형태로 혼합되어 전극층(100')을 구성할 수 있다. 경우에 따라서는 바인더를 제외한 활물질 입자(120) 및 도전재 입자(130) 만으로 전극층(100')이 구성될 수 있으며, 이에 대해서는 후술하도록 한다.

[0027] 활물질(120)은 리튬의 가역반응을 일으킬 수 있는 물질이라면 제한되지 않고 활물질로 적용될 수 있다.

[0028] 본 전극(100)이 전지의 음극으로 이용되는 경우, 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 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나, 이들의 산화물 또는 질화물을 사용할 수 있다. 또한 상기 물질들과 리튬 합금을 포함하는 음극 활물질로 제조된 것

을 사용한다. 리튬의 탈리(분해)반응이 리튬전극을 기준으로 2.5V($Li/Li^+$) 이하인 물질을 사용할 수 있다.

[0029] 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.

[0030] 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.

[0031] 경우에 따라서는, 활물질 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 또는 활물질과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 이 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 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. 또한, 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Li, Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되거나, 이들의 산화물 또는 질화물을 사용할 수 있다.

[0032] 코팅층 형성 공정은 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 화학기상법, 물리기상법, 스프레이 코팅, 침지법 등으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 당업자 수준에서 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.

[0033] 한편, 활물질은 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] 여기서, 도전재(130)로는 형상기억합금(shape memory alloy) 계열의 금속이 이용될 수 있으며, 대표적으로 Ti-Ni 2원 합금(예를 들어 니티놀(nitinol))이 이용될 수 있다.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 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.

[0039] 즉, 형상기억합금을 도전재로 이용할 경우 전극의 부피변화에 의해 발생하는 응력에 의해 상의 변화를 일으키고, 응력을 흡수함으로써 전극의 손상을 최소화할 수 있게 된다.

[0040] 또한, 경우에 따라서는 사용온도에 따라 처음부터 마르텐사이트(Martensite) 또는 2개의 상(오스테나이트, 마르텐사이트)이 공존하는 형태를 첨가물(또는 도전재)로 사용하는 것도 가능하다.

[0041] 형상기억합금은 용해법(아토마이징법, Arc melting법), 폭발법(건식, 습식), 소결법, 가압통전소결법 등으로 제조할 수 있으며, 이에 대한 내용은 당업자에게 자명하므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.

[0042] 또한, 도전재(130)로는 상술한 형상기억합금에 더하여 형상기억합금 효과가 없는 재료가 추가적으로 이용될 수 있다. 이에 대해서는 도 1b에서 자세히 설명하도록 한다.

[0043] 한편, 도전재(130)는 그 형태가 특별히 한정되는 것이 아니며, 입상, 인편상, 섬유상 등 다양한 형태를 가질 수 있다.

[0044] 바인더(140)는 활물질 입자들을 서로 잘 부착시키고, 또한 활물질을 집전체에 잘 부착시키는 역할을 한다.

[0045] 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.

[0046] 바인더(140)는 접착력 및 용량에 문제가 없을 정도로 전극층 총 중량에 대하여 적당한 용량으로 혼합될 수 있다.

[0047] 또한, 전극층(100')을 구성하는 입자들을 분쇄(grinding)하고 체질(seiving)하여 입도를 조절할 수 있다.

[0048] 한편, 경우에 따라서는 전극층(100')은 기공을 포함할 수 있다.

[0049] 전극층 내 기공은 통상의 기공형성방법에 따라 형성될 수 있다. 기공형성제를 사용하여 기공을 형성하는 경우 이때 사용되는 기공형성제의 크기, 함량 및 그 처리방법에 따라 전극 전극층에 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 전극층내 기공을 형성할 수 있는 (NH4)2CO3, NH4HCO3, (NH4)2C2O4 및 이들의 혼합물, 비수성 유기 용매에 용해되어 용출가능한 폴리(알킬렌카보네이트), 폴리(알킬렌옥사이드), 폴리(디알킬실록산), 아크릴레이트계 고분자 등의 고분자 물질, 또는 산에 용해되어 용출가능한 Li2CO3, K2CO3, Na(CO3)2 등의 알칼리 금속 함유 탄산염 등을 사용할 수 있다.

[0050] 여기서, 전극층(100')의 기공도는 부피 팽창 억제 및 에너지 밀도에 부정적인 영향을 미치지 않을 정도가 될 수 있다.

[0051] 또는 경우에 따라서는, 전극층(100') 상에는 고강도 바인더층(미도시)이 위치할 수 있다. 여기서, 고강도 바인더층은 고강도 바인더 및 필러를 포함할 수 있다.

[0052] 고강도 바인더로는 저융점을 가져 저온에서도 용이하게 고결정화되어 기계적 강도를 높일 수 있는 고강도 바인더가 사용될 수 있다.

[0053] 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.

[0054] 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 갖을 수 있다.

[0055] 고강도 바인더층은 고강도 바인더 및 필러 이외에 고율에서의 전지 특성 향상을 위한 리튬염을 첨가제로서 더 포함할 수 있다.

[0056] 리튬염은 전해질막의 이온 전도도, 점도 및 유동성을 고려하여 적절한 양이 혼합될 수 있다.

[0057] 또한, 고강도 바인더층은 전극의 이온 전도도 및 전기 전도도를 고려하여 적절한 두께로 형성될 수 있다.

[0058] 고강도 바인더층이 형성되는 경우, 전극층에서의 부피 팽창 및 극판에서의 전해액과의 계면 반응이 억제되어 우수한 수명 특성을 나타낼 수 있다.

[0059] 도 1b에 따르면, 전극(100-1)은 집전체(110), 활물질(120), 도전재(130, 131), 및 바인더(140)를 포함한다.

[0060] 도전재(130)로는 도 1a에 도시된 바와 같이 형상기억효과가 있는 재료가 이용될 수 있으며, 또 다른 도전재(131)로는 형상기억합금 효과가 없는 재료가 이용될 수 있다. 예를 들어, 형상기억효과가 없는 도전재로는 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.

[0061] 즉, 도전재(130, 131)는 형상기억효과가 있는 도전성 물질(130) 및 형상기억효과가 없는 도전성 물질(131)이 혼합된 형태가 될 수 있다.

[0062] 도 1b에 도시된 전극(100-1)의 구성은, 형상기억효과가 있는 도전재(130) 및 형상기억효과가 없는 도전재(131)

가 혼합된 형태인 것을 제외하고, 도 1a에 도시된 구성과 동일하므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.

[0063] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 전극 구조를 나타내는 수직 단면도이다.

[0064] 도 2a에 따르면, 전극(200)은 집전체(210), 활물질(220) 및 도전재(230)를 포함한다.

[0065] 도 2a에 도시된 구성은 집전체(210) 상에 활물질 입자(220) 및 도전재(230) 입자를 혼합한 전극층(200')이 도포된 형태가 될 수 있다.

[0066] 도전재(230)로는 형상기억합금(shape memory alloy) 계열의 금속이 이용될 수 있으며, 대표적으로 Ti-Ni 2원 합금(예를 들어 니티놀(nitinol))이 이용될 수 있다.

[0067] 또는, Ti-Ni 2원 합금에 제3원소(예를 들어, V, Cr, Mn, Co, Hf, Zr, Pd, Pt, Nb, Cu 등)를 첨가하는 3원 합금 이상의 형태의 형상기억합금을 이용할 수도 있다.

[0068] 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.

[0069] 도 2b에 따르면, 전극(200-1)은 집전체(210), 활물질(220) 및, 도전재(230, 231)를 포함한다.

[0070] 도전재(230)로는 도 2a에 도시된 바와 같이 형상기억효과가 있는 재료가 이용될 수 있으며, 도전재(231)로는 형상기억효과가 없는 재료가 이용될 수 있다.

[0071] 즉, 도전재(230, 231)는 형상기억효과가 있는 도전성 물질(230) 및 형상기억효과가 없는 도전성 물질(231)이 혼합된 형태가 될 수 있다.

[0072] 도 2b에 도시된 전극(200-1)의 구성은, 형상기억효과가 있는 도전재(230) 및 형상기억효과가 없는 도전재(231)가 혼합된 형태인 것을 제외하고, 도 2a에 도시된 구성과 동일하므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.

[0073] 한편, 도 2a 및 도 2b에 도시된 구성은 도 1a 및 도 1b에 도시된 구성 중 바인더가 제외된 것 외에는 도 1a 및 도 1b에 도시된 구성과 동일하므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.

[0074] 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극층 조성물의 구성을 나타내는 도면이다.

[0075] 도 3에 따르면, 활물질(320) 및 도전재(330)가 겹치는 부분(A)은 열처리 공정에 의해 리튬과의 비반응 화합물 또는 리튬과의 반응도가 낮은 화합물을 형성하여 전극 손상을 감소시킬 수 있다.

[0076] 일 예로, 활물질(320) 재료로 $Ni_3Si_2$ 를 이용하고 도전재(330) 재료로 TiNi를 이용하는 경우에 활물질(320) 및 도전재(330)가 겹치는 부분(A)은 Ti-Si 계열의 화합물을 형성하게 된다. 여기서, Ti-Si 계열의 화합물은 리튬과의 반응도가 낮은 화합물로써 전극손상을 감소시킬 수 있게 된다.

[0077] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 전극층 조성물의 구성을 설명하기 위한 도면들이다.

[0078] 도 4a에 따르면, 집전체 상에 도포되는 전극층 조성물은 도전재 재료(430)가 활물질 입자(또는 분말)(420)를 코팅한 형태가 될 수 있다. 여기서, 도전재 재료(430)로는 형상기억합금(shape memory alloy) 계열의 금속이 이용될 수 있으며, 대표적으로 Ti-Ni 2원 합금(예를 들어 니티놀(nitinol))이 이용될 수 있다.

[0079] 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 형태를 이용할 수도 있다.

[0080] 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.

[0081] 또한, 활물질 조성물(420)로는 상술한 바와 같이 리튬의 가역 반응을 일으킬 수 있는 물질, 리튬 금속과 가역적으로 화합물을 형성할 수 있는 물질 등을 사용할 수 있다. 구체적인 예는 상술하였으므로 이에 대한 자세한 설명은 생략하도록 한다.

[0082] 도 4b에 따르면, 도 4a에 도시된 형태와는 반대로 집전체 상에 도포되는 전극층 조성물은 활물질 재료(420)가 도전재 입자(또는 분말)(430)를 코팅한 형태가 될 수 있다. 여기서, 도전재(430) 및 활물질(420) 재료에 대해서는 상술하였으므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.

[0083] 또한, 도 4a 및 도 4b에 도시된 도전재(430) 및 활물질(420)에 더하여 상술한 형상기억효과가 없는 도전재가 추가로 포함될 수 있다,

[0084] 도 5a 및 도 5b는 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 전극층 조성물의 구성을 설명하기 위한 도면들이다.

[0085] 도 5a에 따르면, 집전체 상에 도포되는 전극층 조성물(500)은 활물질 입자(또는 분말)(520) 내에 도전재 입자(또는 분말)(530)가 분산되어 포함된 형태가 될 수 있다.

[0086] 도 5b에 따르면, 도 5a에 도시된 형태와는 반대로 집전체 상에 도포되는 전극층 조성물(500')은 도전재 입자(530) 내에 활물질 입자(520)가 분산되어 포함된 형태가 될 수 있다.

[0087] 또한, 도 5a 및 도 5b에 도시된 도전재(530) 및 활물질(520)에 더하여 상술한 형상기억효과가 없는 도전재가 추가로 포함될 수 있다,

[0088] 도 6a 내지 6c는 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 전극 구성을 나타내는 도면들이다.

[0089] 도 6a에 따르면, 리튬 전지용 전극(600-1)은 집전체(610), 활물질 입자(400) 및 바인더(640)를 포함한다.

[0090] 여기서, 활물질 입자(400)는 도 4a 및 도 4b 중 적어도 하나에 도시된 형태가 될 수 있다.

[0091] 또한, 도 6a에서는 한 가지 형태(도 4a에 따른 활물질 형태)만으로 전극층을 구성하였으나, 이는 일 실시 예에 불과하며, 도 4a 및 도 4b에 도시된 형태의 활물질 입자가 혼합된 형태로 전극층을 구성할 수도 있다.

[0092] 또한, 본 실시 예에서는 바인더(640)를 포함하는 형태로 도시하였으나, 이 또한 일 실시 예에 불과하며, 바인더를 제외하고, 집전체(610) 상에 활물질 입자(400)만을 도포하는 형태로 전극을 구성하는 것도 가능하다.

[0093] 도 6b에 따르면, 전극(600-2)은 집전체(610), 활물질 입자(500) 및 바인더(640)를 포함한다.

[0094] 여기서, 활물질 입자(500)는 도 5a 및 도 5b 중 적어도 하나에 도시된 형태가 될 수 있다.

[0095] 또한, 도 6b에서는 한 가지 형태(도 5a에 따른 활물질 형태)만으로 전극층을 구성하였으나, 이는 일 실시 예에 불과하며, 도 5a 및 도 5b에 도시된 형태의 활물질 입자가 혼합된 형태로 전극층을 구성할 수도 있다.

[0096] 또한, 본 실시 예에서는 바인더(640)를 포함하는 형태로 도시하였으나, 이 또한 일 실시 예에 불과하며, 바인더를 제외하고, 집전체(610) 상에 활물질 입자(500)만을 도포하는 형태로 전극을 구성하는 것도 가능하다.

[0097] 도 6c에 따르면, 전극(600-3)은 집전체(610), 활물질 입자(400, 500) 및 바인더(640)를 포함한다.

[0098] 여기서, 활물질 입자(400, 500)는 도 4a 및 도 4b 중 적어도 하나, 도 5a 및 도 5b 중 적어도 하나에 도시된 형태가 혼합되어 구성될 수 있다.

[0099] 또는 도면에는 도시되지 않았지만 도 1a, 1b 및 도 2a, 2b에 도시된 형태의 활물질, 도전재와 4a 및 도 4b 중 적어도 하나, 도 5a 및 도 5b 중 적어도 하나에 도시된 형태의 활물질 입자가 혼합되어 전극층을 구성하는 것도 가능하다.

[0100] 또한, 본 실시 예에서는 바인더(640)를 포함하는 형태로 도시하였으나, 이 또한 일 실시 예에 불과하며, 바인더를 제외하고, 집전체(610) 상에 활물질 입자(400, 500)만을 도포하는 형태로 전극을 구성하는 것도 가능하다.

[0101] 또한, 도 1a 내지 5b에서 설명한 바와 같이 도 6a 내지 6c에 도시된 전극층에도 형상기억효과가 없는 도전재가 추가로 포함될 수 있음은 물론이다.

[0102] 한편, 도 5a 및 도 5b, 도 6a 내지 도 6c에 도시된 형태는 일 실시 예에 불과하며, 이와 같은 방식 이외에도 다양한 중합 방식, 합성, 치환 방식으로 전극 활물질 및 도전성 고분자를 혼합할 수 있다.

[0103] 도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극 제조 공정을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0104] 도 7에 따르면, 우선 활물질 및 형상기억합금 계열의 도전재를 혼합하여 전극층 조성물을 마련한다(S710). 여기서, 형상기억합금 계열의 도전재는 대표적으로 TiNi계 금속이 될 수 있다. 이에 대해서는 상술하였으므로 자세한 설명을 생략하도록 한다.

[0105] 또한, 바인더를 추가로 혼합하여 전극층 조성물을 마련할 수도 있다. 여기서, 활물질 및 도전재는 분말 형태가 될 수 있다. 구체적으로, 전극층 조성물의 형태는 도 1a 내지 도 6c에 도시된 형태 중 적어도 하나의 형태가 될 수 있다.

[0106] 경우에 따라서는, 형상기억효과가 없는 도전재가 추가로 포함되도록 제조할 수 있다.

[0107] 이어서, 마련된 전극층 조성물을 집전체 상에 도포한 후 고정한다(S720). 또한 경우에 따라서는 열처리 공정을 추가할 수 있다.

[0108] 여기서, 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.

[0109] 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.

[0110] 한편, 활물질과 도전재의 열처리공정으로도 활용할 수 있으며, 적층 공정 및 고정 공정은 하나의 공정으로 구현될 수 있다.

[0111] 또한, 건조 공정이 수행될 수도 있다. 여기서 건조 공정은 자연 건조, 열풍 건조 등 통상의 방법으로 실시할 수 있다.

[0112] 또는, 경우에 따라서는 전극층 내 기공을 형성할 수 있다.

[0113] 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.

[0114] 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.

[0115] 도 8은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지의 구조를 나타내는 도면이다.

[0116] 도 8에 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.

[0117] 여기서, 음극(802)과 양극(804)으로는 상술한 형태의 전극이 이용될 수 있다.

[0118] 한편, 도 8에 따른 전지(800)는 세퍼레이터(803)를 포함하는 구성이나, 음극 전극이 고강도 바인더층을 포함하는 경우에는 세퍼레이터(803)를 포함하지 않을 수도 있다.

[0119] 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.

[0120] 음극(802) 및 양극(804)에 대해서는 상술하였으므로 자세한 설명을 생략하도록 한다.

[0121] 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.

[0122] 전해질은 리튬염 및 비수성 유기 용매를 포함할 수 있다.

[0123] 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.

[0124] 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.

[0125] 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.

[0126] 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.

[0127] 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.

[0128] 한편, 도 8에 도시된 이차 전지의 형태는 원통형이나 이는 일 실시 예에 불과하며, 이외에 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 또는 쉬트형 등의 다양한 형상으로 될 수 있다.

[0129] 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.

[0130] 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.

[0131] 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.

[0132] 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.

## *도면의 간단한 설명*

[0133] 도 1a 및 도 1b은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지용 전극 구조를 나타내는 수직 단면도이다.

[0134] 도 2a 및 도 2b는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 전지용 전극 구조를 나타내는 수직 단면도이다.

[0135] 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극층 조성물의 구성을 나타내는 도면이다.

[0136] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 다른 실시 예에 따른 전극층 조성물의 구성을 설명하기 위한 도면들이다.

[0137] 도 5a 및 도 5b는 본 발명의 또 다른 실시 예에 따른 전극층 조성물의 구성을 설명하기 위한 도면들이다.

[0138] 도 6a 내지 6c는 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 전지용 전극 구성을 나타내는 도면들이다.

[0139] 도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극 제조 공정을 설명하기 위한 흐름이다.

[0140] 도 8은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지의 구조를 나타내는 도면이다.

[0141] * 도면 주요 부분에 대한 부호의 설명 *

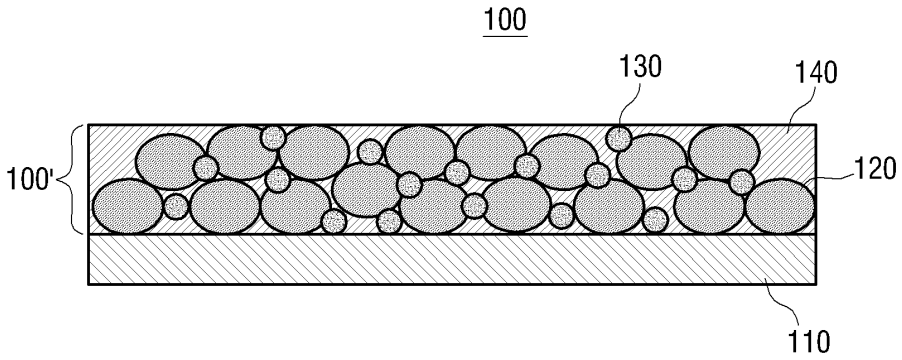
[0142] 100, 200 : 전극 100', 200' : 전극층

[0143] 120, 220 : 활물질 130, 230 : 형상기억효과가 있는 도전재

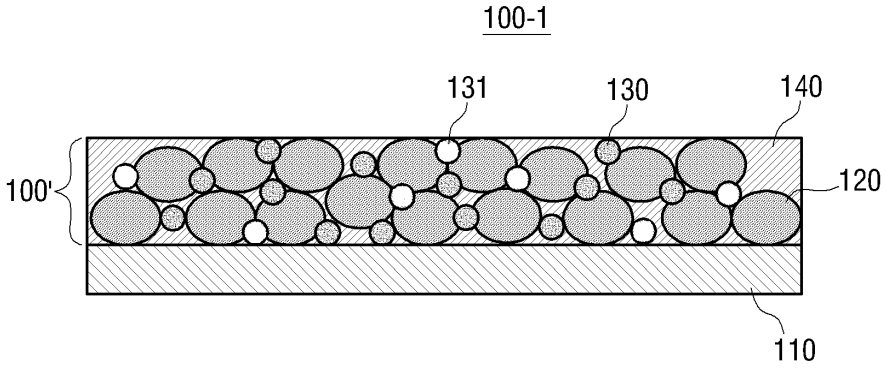
[0144] 131, 231 : 형상기억효과가 없는 도전재 140 : 바인더

## 도면

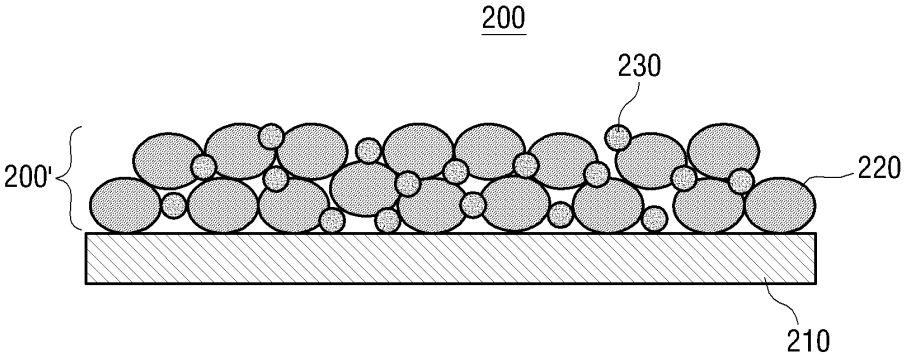
### 도면1a



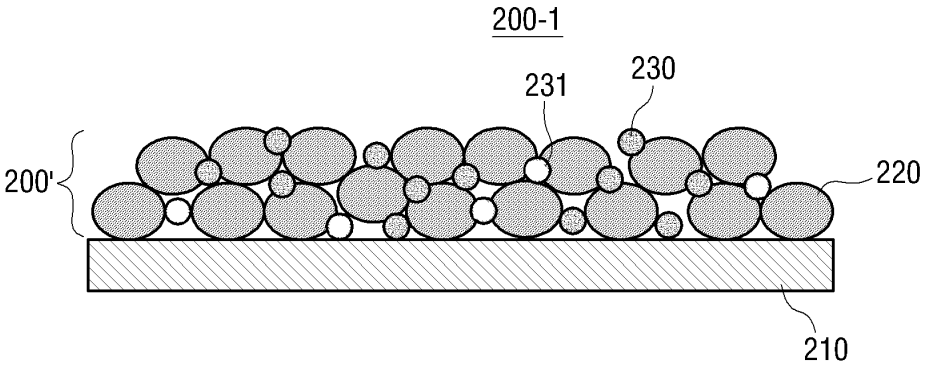

### 도면1b



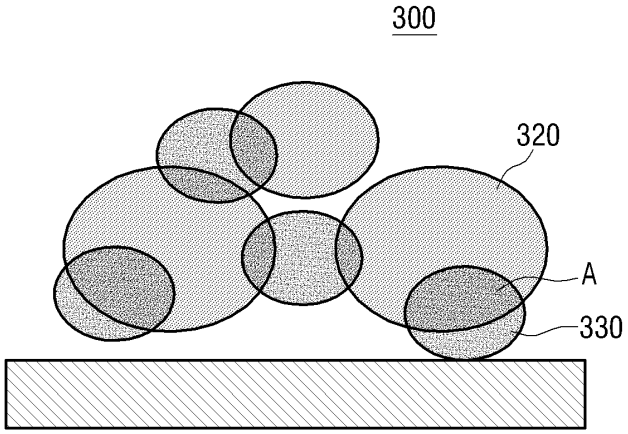

### 도면2a



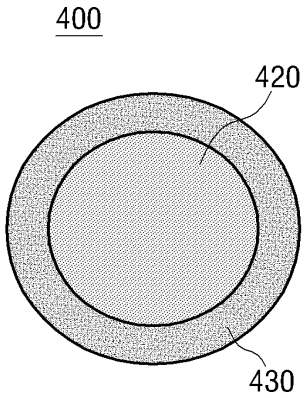
도면2b



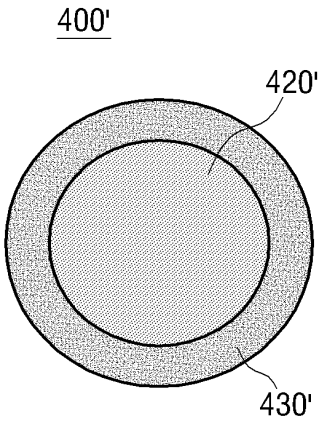

도면3



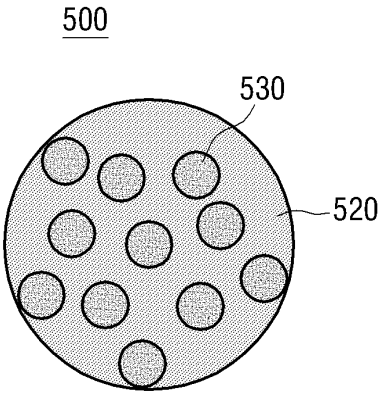

도면4a



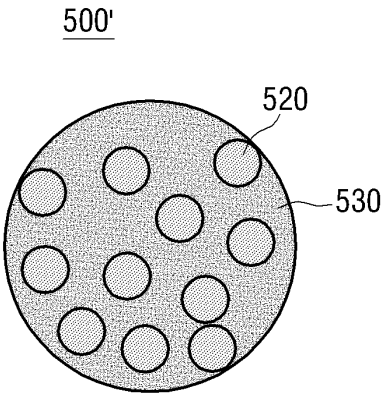
도면4b



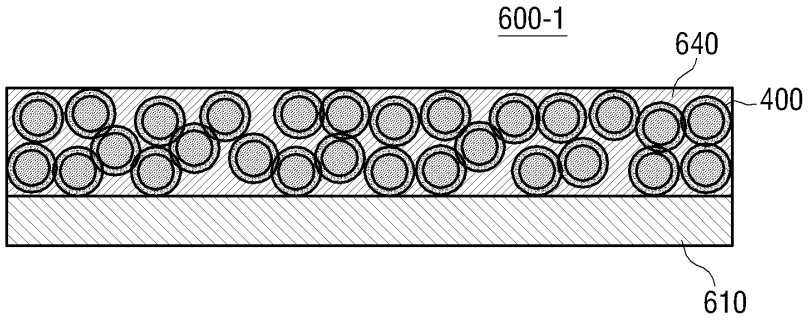

도면5a



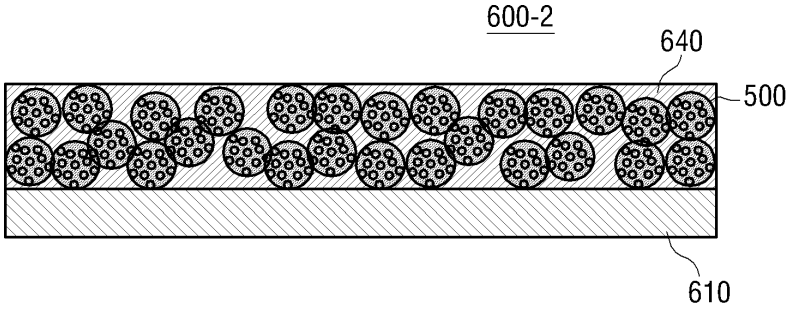

도면5b



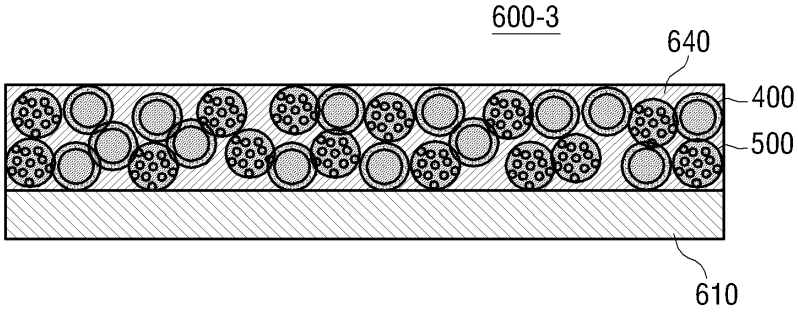
도면6a



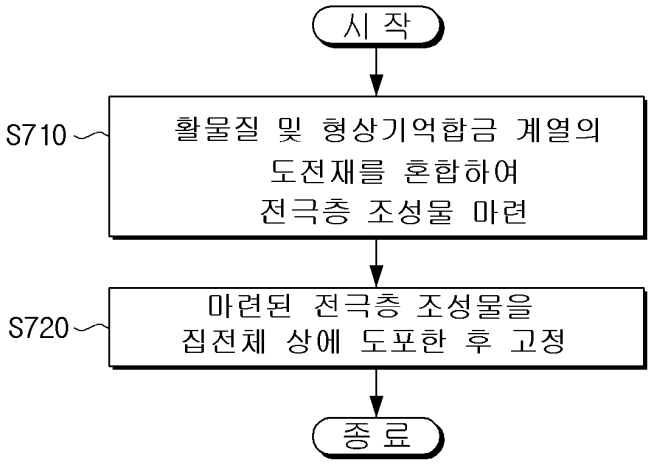

도면6b



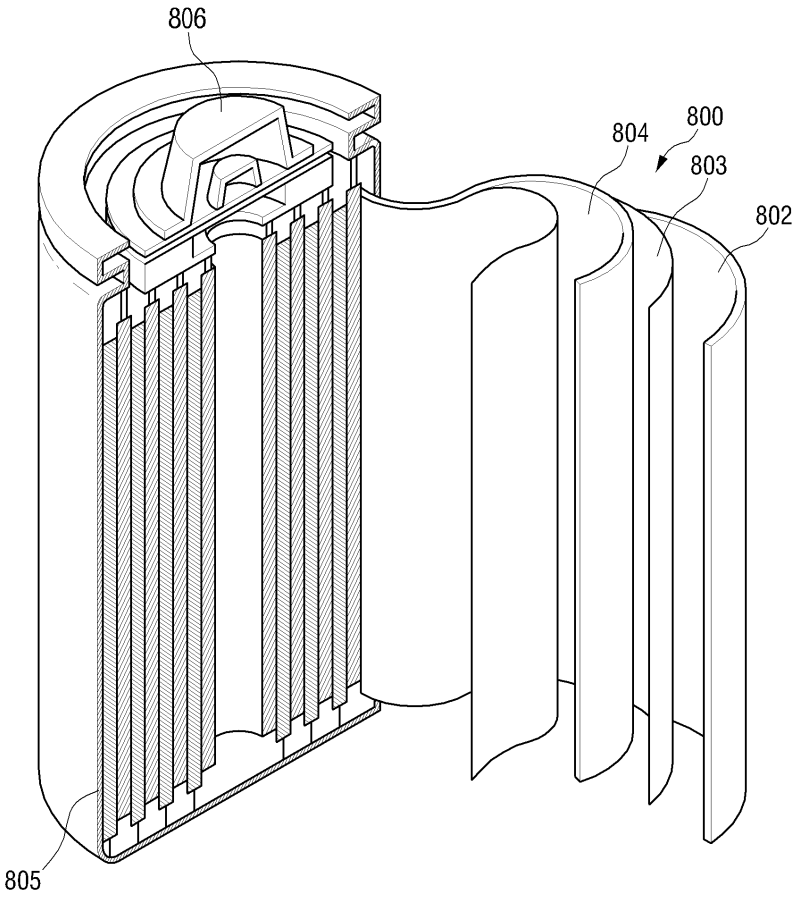

도면6c



도면7


시 작
S710
활물질 및 형상기억합금 계열의
도전재를 혼합하여
전극층 조성물 마련
S720
마련된 전극층 조성물을
집전체 상에 도포한 후 고정
종 료

도면8


806
804
800
803
802
805