



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0050560  
(43) 공개일자 2020년05월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)  
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)  
H01M 4/40 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
H01M 4/134 (2013.01)  
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0133284  
(22) 출원일자 2018년11월02일  
심사청구일자 없음

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

(72) 발명자  
김선진  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
손정우  
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
김성호

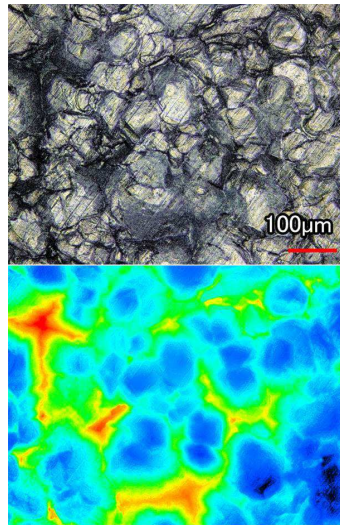
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 음극 및 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지

(57) 요약

본 발명은 리튬 금속층; 및 상기 리튬 금속층의 내부 및 표면 중 적어도 일부에 인듐(In)을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*H01M 4/0426* (2013.01)

*H01M 4/0428* (2013.01)

*H01M 4/0471* (2013.01)

*H01M 4/1395* (2013.01)

*H01M 4/364* (2013.01)

*H01M 4/38* (2013.01)

*H01M 4/405* (2013.01)

*H01M 4/62* (2013.01)

*H01M 4/625* (2013.01)

(72) 발명자

김기환

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

고동욱

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

리튬 금속층; 및

상기 리튬 금속층의 내부 및 표면 중 적어도 일부에 인듐(In)을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 금속층은 인듐-리튬 합금을 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 인듐은 리튬 금속 대비 0.1 내지 20 중량%로 포함되는, 리튬 이차 전지용 음극.

#### 청구항 4

제1항의 음극; 양극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지.

#### 청구항 5

제4항에 있어서,

상기 리튬 이차 전지는 양극 내에 황을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

#### 청구항 6

제4항에 있어서,

상기 황의 로딩량이  $5\text{mAh}/\text{cm}^2$  이상인, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 탄소재는 그래파이트, 그래핀, 카본 블랙, 탄소나노튜브, 탄소 섬유 및 활성탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인, 리튬 이차 전지.

#### 청구항 8

(a) 리튬 금속층을 준비하는 단계; 및

(b) 상기 리튬 금속층 상에 인듐을 증착하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

#### 청구항 9

제8항에 있어서,

(c) 인듐이 증착된 리튬 금속층을 열처리하는 단계;를 더 포함하는, 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

#### 청구항 10

제8항에 있어서,

상기 리튬 금속층은 1 내지  $500\mu\text{m}$ 의 두께인, 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 11**

제8항에 있어서,

상기 (b) 단계의 증착은 물리 기상증착법(Physical Vapor Deposition), 화학 기상증착법(Chemical Vapor Deposition) 및 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 방법으로 증착하는, 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 12**

제11항에 있어서,

상기 기상증착법은, 공정압력 0.1 내지 100mTorr의 조건으로 수행하는, 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 13**

제11항에 있어서,

상기 기상증착법은, 스퍼터 출력(Sputter power) 50 내지 500W 의 조건으로 수행하는, 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 14**

제11항에 있어서,

상기 기상증착법은, 시료 회전 속도(Sample rotation speed) 1 내지 50 rpm의 조건으로 수행하는, 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

**청구항 15**

제9항에 있어서,

상기 열처리하는 130 내지 150℃에서 30초 내지 10분간 수행하는, 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 음극 및 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다.

[0003] 전기화학소자는 이러한 측면에서 가장 주목을 받고 있는 분야이고 그 중에서도 충·방전이 가능한 이차전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있으며, 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 에너지 효율을 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구 개발로 진행되고 있다.

[0004] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점을 받고 있다.

[0005] 특히 리튬-황(Li-S) 전지는 S-S 결합(Sulfur - Sulfur bond)을 갖는 황 계열 물질을 양극 활물질로 사용하고, 리튬 금속을 음극 활물질로 사용하는 이차전지이다. 양극 활물질의 주재료인 황은 자원이 매우 풍부하고, 독성이 없으며, 낮은 원자당 무게를 가지고 있는 장점이 있다. 또한 리튬-황 전지의 이론 방전용량은 1675mAh/g-sulfur이며, 이론 에너지밀도가 2,600Wh/kg로서, 현재 연구되고 있는 다른 전지시스템의 이론 에너지밀도(Ni-MH 전지: 450Wh/kg, Li-FeS 전지: 480Wh/kg, Li-MnO<sub>2</sub> 전지: 1,000Wh/kg, Na-S 전지: 800Wh/kg)에 비하여 매우 높기 때문에 현재까지 개발되고 있는 전지 중에서 가장 유망한 전지이다.

[0006] 리튬-황 전지의 방전 반응 중 음극(Anode)에서는 리튬의 산화 반응이 발생하고, 양극(Cathode)에서는 황의 환원

반응이 발생한다. 방전 전의 황은 환형의 S<sub>8</sub> 구조를 가지고 있는데, 환원 반응(방전) 시 S-S 결합이 끊어지면서 S의 산화수가 감소하고, 산화 반응(충전) 시 S-S 결합이 다시 형성되면서 S의 산화수가 증가하는 산화-환원 반응을 이용하여 전기 에너지를 저장 및 생성한다. 이런 반응 중 황은 환형의 S<sub>8</sub>에서 환원 반응에 의해 선형 구조의 리튬 폴리설파이드(Lithium polysulfide, Li<sub>2</sub>S<sub>x</sub>, x = 8, 6, 4, 2)로 변환되게 되며, 결국 이러한 리튬 폴리설파이드가 완전히 환원되면 최종적으로 리튬 설파이드(Lithium sulfide, Li<sub>2</sub>S)가 생성되게 된다. 각각의 리튬 폴리설파이드로 환원되는 과정에 의해 리튬-황 전지의 방전 거동은 리튬 이온전지와는 달리 단계적으로 방전 전압을 나타내는 것이 특징이다.

[0007] 그러나 이러한 리튬-황 전지의 경우, 리튬 메탈을 음극으로 사용하기 때문에 충방전 과정에서 리튬 덴드라이트(Li dendrite) 성장이 필연적으로 일어나게 된다. 이러한 리튬 덴드라이트가 지속적으로 성장할 경우, 전극 부피 증가, 음극 기공도 증가로 인한 전해액 부족, 덴드라이트가 분리막을 뚫고 성장할 경우 일어나는 쇼트(short)의 발생 등에 의한 안정성 문제를 해결해야 할 필요가 있다.

### 선행기술문헌

#### 비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) Nature Energy volume 2, Article number: 17119 (2017)

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명자들은 다각적인 연구를 수행한 끝에, 리튬 금속층 상에 인듐을 증착시키거나 또는 이를 다시 열처리하여 합금화 시켜 이를 음극으로 사용하게 되면, 전극에서 침상의 덴드라이트 성장을 억제할 수 있다는 것을 확인하여 본 발명을 완성하게 되었다.

[0010] 따라서, 이에, 본 발명은 음극 중의 리튬 금속 상에 인듐 금속을 증착시켜서 방전용량 및 수명특성이 개선된 리튬 이차전지용 음극 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 리튬 금속층; 및 상기 리튬 금속층의 내부 및 표면 중 적어도 일부에 인듐(In)을 포함하는 리튬 이차 전지용 음극을 제공한다.

[0012] 또한, 본 a) 리튬 금속층을 준비하는 단계; 및 b) 상기 리튬 금속층 상에 인듐을 증착하는 단계;를 포함하는 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 음극; 양극; 및 전해질;을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

#### 발명의 효과

[0014] 본 발명에 따르면, 리튬 금속 층 내부에 인듐 금속이 포함된 음극을 사용함에 따라서, 리튬 음극의 형상을 개선하여 전지의 수명특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

#### 도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 실험예 1에 따른 음극의 표면을 확인한 사진이다.

도 2는 실험예 2에 따른 실시예 1과 비교예 1의 음극의 표면을 확인한 사진이다.

도 3은 실험예 3에 따른 실시예 1과 비교예 1의 최초 방전 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 4는 실험예 3에 따른 실시예 1과 비교예 1의 두번째 방전 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 5는 실험예 3에 따른 실시예 1과 비교예 1의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 실험예 4에 따른 실시예 2와 비교예 1의 음극의 표면을 확인한 사진이다.

도 7은 실험예 4에 따른 실시예 2와 비교예 1의 최초 방전 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 8은 실험예 4에 따른 실시예 2와 비교예 1의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 9는 실험예 5에 따른 실시예 3과 비교예 1의 음극의 표면을 확인한 사진이다.

도 10은 실험예 5에 따른 실시예 3과 비교예 1의 최초 방전 프로파일을 나타낸 그래프이다.

도 11은 실험예 5에 따른 실시예 3과 비교예 1의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0016] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부한 도면을 참고로 하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 본 명세서에 한정되지 않는다.

[0017] 도면에서는 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분을 생략하였고, 명세서 전체를 통해 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 사용하였다. 또한, 도면에서 표시된 구성요소의 크기 및 상대적인 크기는 실제 측정과는 무관하며, 설명의 명료성을 위해 축소되거나 과장된 것일 수 있다.

[0019] 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

[0020] 본 명세서에서 사용되고 있는 용어 “복합체(composite)”란 두 가지 이상의 재료가 조합되어 물리적·화학적으로 서로 다른 상(phase)를 형성하면서 보다 유효한 기능을 발현하는 물질을 의미한다.

[0022] 리튬-황 전지는 양극 활물질로 황을, 음극 활물질로 리튬 금속을 사용한다. 리튬-황 전지의 방전시 음극에서는 리튬의 산화 반응이 일어나고, 양극에서는 황의 환원 반응이 발생한다. 이때 환원된 황은 음극으로부터 이동되어 온 리튬 이온과 결합하여 리튬 폴리설파이드로 변환되고 최종적으로 리튬 설파이드를 형성하는 반응을 수반한다.

[0023] 리튬-황 전지는 기존의 리튬 이차 전지에 비해 월등히 높은 이론 에너지 밀도를 가지며, 양극 활물질로 사용되는 황은 자원이 풍부하여 가격이 저렴하므로 전지의 제조단가를 낮출 수 있다는 장점으로 인해 차세대 전지로 각광받고 있다.

[0024] 이러한 장점에도 불구하고 양극 활물질인 황의 낮은 전기 전도도 및 리튬 이온 전도 특성으로 인해 실제 구동에 있어서는 이론적 에너지 밀도 전부를 구현하는데 어려움이 있다.

[0025] 특히, 리튬 메탈을 음극으로 사용하기 때문에 충방전 과정에서 리튬 덴드라이트(Li dendrite)의 성장이 필연적으로 일어나게 되며, 리튬 덴드라이트가 지속적으로 성장할 경우 전극의 부피가 증가하고, 음극의 기공도가 증가함에 따른 전해액의 부족 현상이 일어날 뿐만 아니라, 덴드라이트가 분리막을 뚫고 성장할 경우 일어나는 쇼트(short)의 발생과 이로 인한 안정성 문제 등이 해결해야 할 과제로 남아 있다.

**리튬 이차전지용 음극**

[0028] 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극은

[0029] 리튬 금속층; 및 상기 리튬 금속층의 내부 및 표면 중 적어도 일부에 인듐(In)을 포함한다.

[0031] 본 발명에 있어서 리튬 이차전지용 음극은 리튬 금속층의 내부 및 표면 중 적어도 일부에 인듐(In)을 포함하는 구조를 갖는다.

[0032] 본 발명에 있어서 상기 리튬 금속층은 리튬 금속 또는 리튬 합금일 수 있다. 이때 리튬 합금은 리튬과 합금화가 가능한 원소를 포함하고, 구체적으로 리튬과 Si, Sn, C, Pt, Ir, Ni, Cu, Ti, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca,

Sr, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상과의 합금일 수 있다.

- [0033] 상기 리튬 금속층은 시트 또는 호일의 형태일 수 있으며, 경우에 따라 집전체 상에 리튬 금속 또는 리튬 합금이 건식 공정에 의해 증착 또는 코팅된 형태이거나, 입자 상의 금속 및 합금이 습식 공정 등에 의해 증착 또는 코팅된 형태일 수 있다.
- [0034] 이 때 리튬 금속층의 형성방법은 특별히 제한되지 않으며, 공지의 금속 박막 형성방법인 라미네이션법, 스퍼터링법 등이 이용될 수 있다. 또한, 집전체에 리튬 박막이 없는 상태로 전지를 조립한 후 초기 충전에 의해 금속판 상에 금속 리튬 박막이 형성되는 경우도 본 발명의 리튬 금속층에 포함된다.
- [0035] 상기 리튬 금속층은 전극 제조에 용이하도록 전극 형태에 따라 폭이 조절될 수 있다. 리튬 금속층의 두께는 1 내지 500  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 10 내지 350  $\mu\text{m}$ , 더욱 바람직하게는 30 내지 150  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0036] 또한, 상기 리튬 금속층은 일 측에 집전체를 더욱 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 리튬 금속층은 음극일 수 있으며, 이때 집전체는 음극 집전체가 사용될 수 있다.
- [0037] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특히 제한하지 않으며, 구리, 알루미늄, 스테인리스 스틸, 아연, 티타늄, 은, 팔라듐, 니켈, 철, 크롬, 이들의 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 스테인리스 스틸은 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리될 수 있으며, 상기 합금으로는 알루미늄-카드뮴 합금을 사용할 수 있고, 그 외에도 소성 탄소, 도전제로 표면 처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자 등을 사용할 수도 있다. 일반적으로 음극 집전체로는 구리 박판을 적용한다.
- [0038] 또한, 그 형태는 표면에 미세한 요철이 형성된/미형성된 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부식포체 등 다양한 형태가 사용될 수 있다.
- [0039] 또한, 상기 음극 집전체는 3 내지 500  $\mu\text{m}$ 의 두께 범위인 것을 적용한다. 상기 음극 집전체의 두께가 3  $\mu\text{m}$  미만이면 집전 효과가 떨어지며, 반면 두께가 500  $\mu\text{m}$ 를 초과하면 셀을 폴딩(folding)하여 조립하는 경우 가공성이 저하되는 문제점이 있다.
- [0041] 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극은 리튬 금속층의 내부 및 표면 중 적어도 일부에 인듐(In)을 포함한다.
- [0043] 상기 리튬 금속층의 내부 및 표면 중 적어도 일부에 인듐(In)을 포함하는 경우, 리튬 금속층 상에 인듐이 증착된 형태로 인듐을 포함할 수도 있고, 상기 증착된 인듐을 열처리하여 인듐-리튬 합금의 형태로 인듐을 포함할 수도 있다.
- [0044] 이때, 리튬 금속층의 내부 및 표면 중 적어도 일부에 포함되는 인듐의 함량은 리튬 금속 대비 0.1 내지 20 중량%로 포함될 수 있다. 상기 인듐의 함량이 0.1중량%보다 낮으면 보호막으로서 역할을 하기 어려운 문제가 있고, 20중량%보다 높으면 과전압으로 인해 전지 구동에 어려움이 생길 수 있다.
- [0046] 본 발명의 음극은 상기 음극 활물질 이외에 리튬 이온 전도성 물질로 이루어진 전처리층 및 상기 전처리층 상에 형성된 리튬 금속 보호층을 추가적으로 더 포함할 수 있다.
- [0048] **리튬 이차 전지용 음극의 제조방법**
- [0049] 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극은 (a) 리튬 금속층을 준비하는 단계; 및
- [0050] (b) 상기 리튬 금속층 상에 인듐을 증착하는 단계;를 통하여 제조된다.
- [0052] 먼저, 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법은, 리튬 금속층을 준비하는 (a) 단계를 포함한다.
- [0053] 상기 리튬 금속층은 10 내지 150 $\mu\text{m}$ 의 두께로 형성될 수 있으며, 리튬 금속층을 형성하는 방법은 특별한 제한이 없다.

- [0055] 본 발명에 있어서 상기 리튬 금속층은 리튬 금속 또는 리튬 합금일 수 있다. 이때 리튬 합금은 리튬과 합금화가 가능한 원소를 포함하고, 구체적으로 리튬과 Si, Sn, C, Pt, Ir, Ni, Cu, Ti, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Sb, Pb, In, Zn, Ba, Ra, Ge 및 Al로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상과의 합금일 수 있다.
- [0056] 상기 리튬 금속층은 시트 또는 호일의 형태일 수 있으며, 경우에 따라 집전체 상에 리튬 금속 또는 리튬 합금이 건식 공정에 의해 증착 또는 코팅된 형태이거나, 입자 상의 금속 및 합금이 습식 공정 등에 의해 증착 또는 코팅된 형태일 수 있다.
- [0057] 이 때 리튬 금속층의 형성방법은 특별히 제한되지 않으며, 공지의 금속 박막 형성방법인 라미네이션법, 스퍼터링법 등이 이용될 수 있다. 또한, 집전체에 리튬 박막이 없는 상태로 전지를 조립한 후 초기 충전에 의해 금속판 상에 금속 리튬 박막이 형성되는 경우도 본 발명의 리튬 금속층에 포함된다.
- [0058] 상기 리튬 금속층은 전극 제조에 용이하도록 전극 형태에 따라 폭이 조절될 수 있다. 리튬 금속층의 두께는 1 내지 500  $\mu\text{m}$ , 바람직하게는 10 내지 350  $\mu\text{m}$ , 더욱 구체적으로는 50 내지 200  $\mu\text{m}$ 일 수 있다.
- [0059] 또한, 상기 리튬 금속층은 일 측에 집전체를 더욱 포함할 수 있다. 구체적으로 상기 리튬 금속층은 음극일 수 있으며, 이때 집전체는 음극 집전체가 사용될 수 있다.
- [0060] 상기 음극 집전체는 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특히 제한하지 않으며, 구리, 알루미늄, 스테인리스 스틸, 아연, 티타늄, 은, 팔라듐, 니켈, 철, 크롬, 이들의 합금 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 스테인리스 스틸은 카본, 니켈, 티탄 또는 은으로 표면 처리될 수 있으며, 상기 합금으로는 알루미늄-카드뮴 합금을 사용할 수 있고, 그 외에도 소성 탄소, 도전재로 표면 처리된 비전도성 고분자, 또는 전도성 고분자 등을 사용할 수도 있다. 일반적으로 음극 집전체로는 구리 박판을 적용한다.
- [0062] 이 후, 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법은, 상기 리튬 금속층 상에 인듐을 증착하는 (b) 단계를 포함한다.
- [0063] 상기 (b) 단계에서는 리튬 금속층 상에 인듐을 증착할 때, 물리 기상증착법(Physical Vapor Deposition), 화학 기상증착법(Chemical Vapor Deposition) 및 원자층 증착법(Atomic Layer Deposition)로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 방법으로 증착할 수 있다.
- [0064] 리튬 금속층 상에 인듐을 증착할 때, 상기 기상증착법을 사용하는 것이 바람직하며, 이 경우, 상기 기상증착법은, 공정압력 0.1 내지 100mTorr의 조건, 스퍼터 출력(Sputter power) 50 내지 500W의 조건, 시료 회전 속도(Sample rotation speed) 1 내지 50 rpm의 조건으로 수행할 수 있다.
- [0066] 또한, 본 발명의 리튬 이차 전지용 음극의 제조방법은, 상기 (b) 단계의 수행 후에, 인듐이 증착된 리튬 금속층을 열처리하는 (c) 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0067] 상기 열처리 공정을 거침에 따라서, 본 발명의 음극의 리튬금속과 인듐금속이 합금화 될 수 있으며, 이에 따라서 전지 제조시에 과전압 개선효과 및 수명 특성의 개선효과가 나타날 수 있다. 이 때, 상기 열처리는 130 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30초 내지 10분간 수행할 수 있다.
- [0069] **리튬 이차 전지**
- [0070] 본 발명의 일 실시예로서, 리튬 이차 전지는 상술한 음극; 양극; 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막; 및 상기 음극, 양극 및 분리막에 함침되어 있으며, 리튬염과 유기용매를 포함하는 전해질을 포함할 수 있으며, 바람직하게 상기 리튬 이차 전지는 양극 내에 황 화합물을 포함하는 리튬-황 전지일 수 있다.
- [0072] 본 발명에서는 황-탄소 복합체가 리튬 이차 전지의 양극 활물질로서 바람직하게 사용이 가능하다.

- [0073] 상기 황-탄소 복합체는 다공성 탄소재와 황 화합물을 포함하여 구성된다.
- [0074] 상기 다공성 탄소재는 양극 활물질인 황이 균일하고 안정적으로 고정화될 수 있는 골격을 제공하고 황의 전기 전도도를 보완하여 전기화학 반응이 원활하게 진행될 수 있도록 한다.
- [0075] 상기 다공성 탄소재는 일반적으로 다양한 탄소 재질의 전구체를 탄화시킴으로써 제조될 수 있다. 상기 다공성 탄소재는 내부에 일정하지 않은 기공을 포함하며 상기 기공의 평균 직경은 1 내지 200 nm 범위이며, 기공도 또는 공극률은 다공성 전체 체적의 10 내지 90 % 범위일 수 있다. 만일 상기 기공의 평균 직경이 상기 범위 미만인 경우 기공 크기가 분자 수준에 불과하여 황의 함침이 불가능하며, 이와 반대로 상기 범위를 초과하는 경우 다공성 탄소의 기계적 강도가 약화되어 전극의 제조공정에 적용하기에 바람직하지 않다.
- [0076] 상기 다공성 탄소재의 형태는 구형, 봉형, 침상형, 판상형, 튜브형 또는 벌크형으로 리튬 이차 전지에 통상적으로 사용되는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다.
- [0077] 상기 다공성 탄소재는 다공성 구조이거나 비표면적이 높은 것으로 당업계에서 통상적으로 사용되는 것이라면 어느 것이든 무방하다. 예를 들어, 상기 다공성 탄소재로는 그래파이트(graphite); 그래핀(graphene); 덴카 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 단일벽 탄소나노튜브(SWCNT), 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 등의 탄소나노튜브(CNT); 그래파이트 나노파이버(GNF), 카본 나노파이버(CNF), 활성화 탄소 파이버(ACF) 등의 탄소 섬유; 및 활성탄소로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0078] 상기 황 화합물은 무기 황( $S_8$ ),  $Li_2S_n$  ( $n \geq 1$ ), 유기 황 화합물 및 탄소-황 폴리머 $[(C_2S_x)_n]$ ,  $x=2.5$  내지 50,  $n \geq 2$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 바람직하게는 무기 황( $S_8$ )을 사용할 수 있다.
- [0079] 본 발명에 따른 황-탄소 복합체에서 전술한 황 화합물과 다공성 탄소재의 중량비는 9:1 내지 5:5일 수 있다. 만약 상기 황 화합물의 함량이 중량비로 50 중량% 미만인 경우 다공성 탄소재의 함량이 증가함에 따라 양극 슬러리 제조시에 필요한 바인더 첨가량이 늘어난다. 이러한 바인더 첨가량의 증가는 결국 전극의 면저항을 증가시키게 되고 전자 이동(electron pass)을 막는 절연체 역할을 하게 되어 셀 성능을 저하시킬 수 있다. 반대로 상기 중량비 범위를 초과하는 경우 황이 그들끼리 뭉치게 되고, 전자를 받기 어려워서 전극 반응에 직접적으로 참여하기 어렵게 될 수 있다.
- [0080] 또한, 상기 황은 상기 다공성 탄소재의 기공 내부뿐만 아니라 표면에 위치하며 이때 상기 다공성 탄소재의 외부 전체 표면의 100% 미만, 바람직하게는 1 내지 95 %, 더욱 바람직하게는 60 내지 90 % 영역에 존재할 수 있다. 상기 황이 다공성 탄소재의 표면에 상기 범위 내에 있을 때 전자 전달 면적 및 전해액의 젖음성 면에서 최대 효과를 나타낼 수 있다. 구체적으로, 상기 범위 영역에서 황이 다공성 탄소재의 표면에 얇고 고르게 함침되므로 충방전 과정에서 전자 전달 접촉 면적을 증가시킬 수 있다. 만약, 상기 황이 다공성 탄소재의 표면의 100% 영역에 위치하는 경우, 상기 다공성 탄소재가 완전히 황으로 덮여 전해액의 젖음성이 떨어지고 전극 내 포함되는 도전재와 접촉성이 떨어져 전자 전달을 받지 못해 반응에 참여할 수 없게 된다.
- [0081] 상기 황-탄소 복합체는 구조체 내 다양한 크기의 기공 및 3차원적으로 상호 연결되며 규칙적으로 정렬된 기공들로 인해 황을 높은 함량으로 담지할 수 있다. 이로 인해 전기화학 반응으로 용해성이 있는 폴리설파이드가 생성되더라도 황-탄소 복합체 내부에 위치할 수 있게 되면, 폴리설파이드 용출 시에도 3차원으로 얽혀 있는 구조가 유지되어 양극 구조가 붕괴되는 현상을 억제시킬 수 있다. 그 결과, 상기 황-탄소 복합체를 포함하는 리튬 이차 전지는 고로딩(high loading)에서도 고용량을 구현할 수 있다는 장점이 있다.
- [0082] 이에, 본 발명에 따른 황-탄소 복합체의 황 로딩량은  $1 \sim 20 \text{ mg/cm}^2$ 가 될 수 있다.
- [0084] 상기 양극은 양극 집전체 상에 양극 활물질층 형성용 조성물을 도포 및 건조하여 제작된다. 상기 양극 활물질층 형성용 조성물은 상술한 황-탄소 복합체를 도전재 및 바인더와 혼합한 후, 40 내지 70 °C에서 4시간 내지 12시간 동안 건조하여 제조한다.
- [0085] 구체적으로 상기 제조된 황-탄소 복합체에 추가적인 도전성을 부여하기 위하여, 상기 양극 조성물에는 도전재가 추가될 수 있다. 상기 도전재는 전자가 양극 내에서 원활하게 이동하도록 하기 위한 역할을 하는 것으로, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성이 우수하고 넓은 표면적을 제공할 수 있는 것이면 특별한 제한이

없으나, 바람직하게는 탄소계 물질을 사용한다.

- [0086] 상기 탄소계 물질로는 천연 흑연, 인조 흑연, 팽창 흑연, 그래핀(Graphene)과 같은 흑연(Graphite)계, 활성탄(Active carbon)계, 채널 블랙(Channel black), 퍼니스 블랙(Furnace black), 썬말 블랙(Thermal black), 콘택트 블랙(Contact black), 램프 블랙(Lamp black), 아세틸렌 블랙(Acetylene black)과 같은 카본 블랙(Carbon black)계; 탄소 섬유(Carbon fiber)계, 탄소나노튜브(Carbon nanotube: CNT), 풀러렌(Fullerene)과 같은 탄소나노 구조체 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종을 사용할 수 있다.
- [0087] 상기 탄소계 물질 이외에도, 목적에 따라 금속 메쉬 등의 금속성 섬유; 구리(Cu), 은(Ag), 니켈(Ni), 알루미늄(Al) 등의 금속성 분말; 또는 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 도전성 재료도 사용할 수 있다. 상기 도전성 재료들은 단독 또는 혼합하여 사용될 수 있다.
- [0089] 또한 상기 양극 활물질에 집전체에 대한 부착력을 제공하기 위하여, 상기 양극 조성물에는 바인더가 추가적으로 포함될 수 있다. 상기 바인더는 용매에 잘 용해되어야 하며, 양극 활물질과 도전재와의 도전 네트워크를 잘 구성해주어야 할 뿐만 아니라 전해액의 함침성도 적당히 가져야 한다.
- [0090] 본 발명에 적용 가능한 바인더는 당해 업계에서 공지된 모든 바인더들일 수 있고, 구체적으로는, 폴리비닐리덴 플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF) 또는 폴리테트라플루오로에틸렌(Polytetrafluoroethylene, PTFE)을 포함하는 불소 수지계 바인더; 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 스티렌-이소프렌 고무를 포함하는 고무계 바인더; 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈를 포함하는 셀룰로오스계 바인더; 폴리 알코올계 바인더; 폴리에틸렌, 폴리프로필렌을 포함하는 폴리 올레핀계 바인더; 폴리 이미드계 바인더, 폴리 에스테르계 바인더, 실란계 바인더;로 이루어진 군에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물이거나 공중합체일 수 있으나, 이에 제한되지 않음은 물론이다.
- [0091] 상기 바인더 수지의 함량은 상기 양극 총중량을 기준으로 0.5 ~ 30 중량%일 수 있으나, 이에만 한정되는 것은 아니다. 상기 바인더 수지의 함량이 0.5 중량% 미만인 경우에는, 양극의 물리적 성질이 저하되어 양극 활물질과 도전재가 탈락할 수 있고, 30 중량%를 초과하는 경우에는 양극에서 활물질과 도전재의 비율이 상대적으로 감소되어 전지 용량이 감소될 수 있다.
- [0093] 양극 조성물을 슬러리 상태로 제조하기 위한 용매는 건조가 용이해야하며, 바인더를 잘 용해시킬 수 있되, 양극 활물질 및 도전재는 용해시키지 않고 분산 상태로 유지시킬 수 있는 것이 가장 바람직하다. 용매가 양극 활물질을 용해시킬 경우에는 슬러리에서 황의 비중(D = 2.07)이 높기 때문에 황이 슬러리에서 가라앉게 되어 코팅시 집전체에 황이 몰려 도전 네트워크에 문제가 생겨 전지의 작동에 문제가 발생하는 경향이 있다.
- [0094] 본 발명에 따른 용매는 물 또는 유기 용매가 가능하며, 상기 유기 용매는 디메틸포름아미드, 이소프로필알콜, 아세토니트릴, 메탄올, 에탄올, 테트라하이드로퓨란 군으로부터 선택되는 1종 이상을 포함하는 유기 용매가 적용 가능하다.
- [0096] 상기 양극 조성물의 혼합은 통상의 혼합기, 예컨대 레이트스 믹서, 고속 전단 믹서, 호모 믹서 등을 이용하여 통상의 방법으로 교반할 수 있다.
- [0097] 상기 양극 조성물을 집전체에 도포하고, 진공 건조하여 양극을 형성할 수 있다. 상기 슬러리는 슬러리의 점도 및 형성하고자 하는 양극의 두께에 따라 적절한 두께로 집전체에 코팅할 수 있으며, 바람직하게는 10 내지 300  $\mu\text{m}$  범위 내에서 적절히 선택할 수 있다.
- [0098] 이때 상기 슬러리를 코팅하는 방법으로 그 제한은 없으며, 예컨대, 닥터 블레이드 코팅(Doctor blade coating), 딥 코팅(Dip coating), 그라비아 코팅(Gravure coating), 슬릿 다이 코팅(Slit die coating), 스피ن 코팅(Spin coating), 콤마 코팅(Comma coating), 바 코팅(Bar coating), 리버스 롤 코팅(Reverse roll coating), 스크린 코팅(Screen coating), 캡 코팅(Cap coating) 방법 등을 수행하여 제조할 수 있다.
- [0100] 상기 양극 집전체로는 일반적으로 3 ~ 500  $\mu\text{m}$ 의 두께로 만들 수 있고, 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서

높은 도전성을 가지는 것이라면 특히 제한하지 않는다. 예컨대 스테인레스 스틸, 알루미늄, 구리, 티타늄 등의 전도성 금속을 사용할 수 있고, 바람직하게는 알루미늄 집전체를 사용할 수 있다. 이러한 양극 집전체는 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체 또는 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0102] 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막은 양극과 음극을 서로 분리 또는 절연시키고, 양극과 음극 사이에 리튬 이온의 수송을 가능하게 하는 것으로 다공성 비전도성 또는 절연성 물질로 이루어질 수 있다. 이러한 분리막은 높은 이온 투과도 및 기계적 강도를 가지는 절연체로서 얇은 박막 또는 필름과 같은 독립적인 부재일 수도 있고, 양극 및/또는 음극에 부가된 코팅층일 수도 있다. 또한 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[0103] 상기 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 ~ 10  $\mu\text{m}$ 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300  $\mu\text{m}$ 이 바람직하며, 이러한 분리막으로는, 유리 전해질(Glass electrolyte), 고분자 전해질 또는 세라믹 전해질 등이 사용될 수 있다. 예컨대 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머, 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포, 크라프트지 등이 사용된다. 현재 시판중인 대표적인 예로는 셀가드 계열(Celgard<sup>R</sup> 2400, 2300 Hoechst Celanese Corp. 제품), 폴리프로필렌 분리막(Ube Industries Ltd. 제품 또는 Pall RAI사 제품), 폴리에틸렌 계열(Tonen 또는 Entek) 등이 있다.

[0105] 고체 상태의 전해질 분리막은 약 20 중량% 미만의 비수성 유기 용매를 포함할 수도 있으며, 이 경우에는 유기 용매의 유동성을 줄이기 위하여 적절한 겔 형성 화합물(Gelling agent)을 더 포함할 수도 있다. 이러한 겔 형성 화합물의 대표적인 예로는 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐리덴플루라이드, 폴리아크릴로니트릴 등을 들 수 있다.

[0107] 상기 음극, 양극 및 분리막에 함침되어 있는 전해질은 리튬염을 함유하는 비수계 전해질로서 리튬염과 전해액으로 구성되어 있으며, 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질 및 무기 고체 전해질 등이 사용된다.

[0108] 본 발명의 리튬염은 비수계 유기용매에 용해되기 좋은 물질로서, 예컨대, LiSCN, LiCl, LiBr, LiI, LiPF<sub>6</sub>, LiBF<sub>4</sub>, LiSbF<sub>6</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>, LiCH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiAlCl<sub>4</sub>, Li(Ph)<sub>4</sub>, LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, LiN(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(SFO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 리튬 이미드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 하나 이상이 포함될 수 있다.

[0109] 상기 리튬염의 농도는, 전해질 혼합물의 정확한 조성, 염의 용해도, 용해된 염의 전도성, 전지의 충전 및 방전 조건, 작업 온도 및 리튬 배터리 분야에 공지된 다른 요인과 같은 여러 요인에 따라, 0.2 ~ 2 M, 구체적으로 0.6 ~ 2 M, 더욱 구체적으로 0.7 ~ 1.7 M일 수 있다. 0.2 M 미만으로 사용하면 전해질의 전도도가 낮아져서 전해질 성능이 저하될 수 있고, 2 M을 초과하여 사용하면 전해질의 점도가 증가하여 리튬 이온(Li<sup>+</sup>)의 이동성이 감소될 수 있다.

[0110] 상기 비수계 유기용매는 리튬염을 잘 용해시켜야 하며, 본 발명의 비수계 유기용매로는, 예컨대, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트, 에틸렌 카보네이트, 부틸렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 감마-부티로락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 1,2-디에톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소란, 4-메틸-1,3-디옥센, 디에틸에테르, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있으며, 상기 유기 용매는 하나 또는 둘 이상의 유기 용매들의 혼합물일 수 있다.

[0111] 상기 유기 고체 전해질로는, 예컨대, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(Agitation lysine), 폴리에스테르 설파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0112] 상기 무기 고체 전해질로는, 예컨대, Li<sub>3</sub>N, LiI, Li<sub>5</sub>Ni<sub>2</sub>, Li<sub>3</sub>N-LiI-LiOH, LiSiO<sub>4</sub>, LiSiO<sub>4</sub>-LiI-LiOH, Li<sub>2</sub>SiS<sub>3</sub>,

$\text{Li}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ ,  $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$  등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0113] 본 발명의 전해질에는 충·방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예컨대, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이름(glyme), 헥사 인산 트리 아마이드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사업화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-ethylene carbonate), PRS(Propene sultone), FPC(Fluoro-propylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[0114] 상기 전해질은 액상 전해질로 사용할 수도 있고, 고체 상태의 전해질 세퍼레이터 형태로도 사용할 수 있다. 액상 전해질로 사용할 경우에는 전극을 물리적으로 분리하는 기능을 갖는 물리적인 분리막으로서 다공성 유리, 플라스틱, 세라믹 또는 고분자 등으로 이루어진 분리막을 더 포함한다.

[0116] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시하나, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.

[0118] [실시예]

[0119] **음극의 제조**

[0120] [실시예 1]

[0121]  $40\mu\text{m}$  두께의 리튬 금속을 준비하였다. 상기 리튬 금속 상에, 공정압력 10mTorr, Sputter power 200W, Sample rotation speed 5 rpm의 조건의 DC sputter(LG화학 제작)를 사용하여 10분간 인듐 금속을 증착하여 음극을 제조하였다.

[0123] [실시예 2]

[0124] 상기 실시예 1에서 제조된 음극을 오븐에서  $145^\circ\text{C}$ 로 1분간 가열하여, 합금화된 음극을 제조하였다.

[0126] [실시예 3]

[0127] 인듐 금속의 증착시간을 30초로 조절한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.

[0129] [비교예 1]

[0130] 인듐 금속의 증착을 하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극을 제조하였다.

[0132] **실험예 1: 음극의 표면 관찰 1**

[0133] 증착을 통해 리튬-인듐 합금을 만든 경우, 방전이 일어난 후 충전시 음극의 상황을 모사하기 위하여, 아래와 같은 실험을 진행하였다.

[0134] 먼저, 인듐 호일  $40\mu\text{m}$ , 리튬 호일  $35\mu\text{m}$ 를 사용하여, 인듐호일/분리막/리튬 호일의 순서로 조립한 후 전해액 주입하여 Coin cell을 조립한 후, 인듐 전극으로 Li 플레이팅(plating)을 실시하였다. 이때 전류밀도는 0.8 mA였다. 그 결과를 형상 측정 레이저 마이크로스코프 (KEYENCE)로 촬영하여 도 1에 나타낸다. 상기 도 1을 살펴보면, Li-In 합금(alloy)가 형성되었으며, 표면 형상을 관찰해 보면 기존의 dendritic growth와는 다르게 둥근 모양을 보였다.

**[0136] 실험예 2: 전지의 방전 후 표면의 분석**

**[0137]** 황-탄소 복합체: 도전재: 바인더=90:5:5의 중량비로 슬러리를 제조한 후 20  $\mu\text{m}$  두께의 알루미늄 호일의 집전체에 도포한 후, 80 $^{\circ}\text{C}$  오븐에서 30분간 건조한 후, 압연하여 양극을 제조하였다. 이때 도전재는 카본블랙을, 바인더로는 스티렌부타디엔 고무, 카르복시메틸 셀룰로오스를 사용하였다. 이 후, 분리막으로 폴리에틸렌을 사용하였다. 여기에 실시예 1 내지 3 및 비교예 1에서 제조된 음극을 사용하여 리튬 이차 전지 코인 셀을 제조하였다.

**[0138]** 이때, 상기 코인 셀은 디에틸렌글리콜 디메틸에테르과 1,3-디옥솔란(DECME:DOL=6:4(부피비))로 이루어진 유기 용매에 1 M LiFSI, 1 %  $\text{LiNO}_3$ 을 용해시켜 제조된 전해질을 사용했다.

**[0140]** 이 후, 제조된 코인 셀을 48h 휴지(rest) 후 방전을 실시하였다. 그 결과를 형상 측정 레이저 마이크로스코프(KEYENCE)로 촬영하여 도 2에 나타낸다. 도 2에 나타낸 바와 같이, 비교예 1(도 2의 상부 사진)의 경우, 방전 후 리튬이 빠져나간 구멍이 보여 불균일한 표면 형상을 보인 반면 실시예 1(도 2의 하부 사진)의 경우, 방전 후 인듐 표면이 매끈하게 남아 표면 형상이 보다 고르게 형성됨을 확인할 수 있었다.

**[0142] 실험예 3: 전지의 초기 충방전 결과 1**

**[0143]** 상기 실험예 2에서 제조된 코인 셀 중 실시예 1 및 비교예 1의 음극을 사용하여 제조된 전지에 대하여, 충방전 측정 장치를 이용하여 초기 충방전 테스트를 실행하였다. 구체적으로, 0.1C 충방전 2.5회, 0.2C/0.2C 충방전 3회, 이후 0.3C/0.5C 충방전의 조건으로 진행하였다. 이때 얻어진 결과를 도 3 내지 도 5에 나타내었다.

**[0144]** 구체적으로, 도 3은 비교예 1 및 실시예 1의 첫 방전 프로파일이고, 도 4는 비교예 1 및 실시예 1의 두번째 방전 프로파일이고, 도 5는 비교예 1 및 실시예 1의 수명 특성 평가 결과이다.

**[0145]** 도 3을 참조하면 In이 증착되어 초기 방전 시 실시예 1에서 과전압이 발생하나, 도 4를 참조하면 두 번째 충방전 부터는 과전압이 개선됨을 확인할 수 있었다. 그 결과, 도 5를 통하여 실시예 1의 수명 특성이 비교예 1에 비해 개선됨을 확인할 수 있었다.

**[0147] 실험예 4: 음극의 표면 관찰 2**

**[0148]** 상기 실시예 2와 비교예 1에서 제조한 음극의 표면을 형상 측정 레이저 마이크로스코프(KEYENCE)로 촬영하여 도 6에 나타낸다. 도 6에 나타낸 바와 같이, 실시예 2(도 6의 상부 사진)과 비교예 1(도 6의 하부 사진)의 표면을 비교 관찰해 보면, 실시예 2의 리튬 표면 합금화가 고르게 일어난 것을 확인할 수 있다.

**[0150] 실험예 5: 전지의 초기 충방전 결과 2**

**[0151]** 상기 실험예 2에서 제조된 코인 셀 중 실시예 2 및 비교예 1의 음극을 사용하여 제조된 전지에 대하여, 충방전 측정 장치를 이용하여 초기 충방전 테스트를 실행하였다. 구체적으로, 0.1C 충방전 2.5회, 0.2C/0.2C 충방전 3회, 이후 0.3C/0.5C 충방전의 조건으로 진행하였다. 이때 얻어진 결과를 도 7 내지 도 8에 나타내었다.

**[0152]** 구체적으로, 도 7은 비교예 1 및 실시예 2의 첫 방전 프로파일이고, 도 8은 비교예 1 및 실시예 2의 수명 특성 평가 결과이다.

**[0153]** 도 7을 참조하면 리튬-인듐 합금이 형성됨에 따라서 실시예 2의 과전압이 개선됨을 확인할 수 있었다. 그 결과, 도 8을 통하여 실시예 2의 수명 특성이 비교예 1에 비해 개선됨을 확인할 수 있었다.

**[0155] 실험예 6: 음극의 표면 관찰 3**

**[0156]** 상기 실험예 2에서 제조된 코인 셀 중 실시예 3 및 비교예 1의 음극을 사용하여 제조된 전지에 대하여, 20사이클 진행 후 충전 20%에서 표면 형상 분석을 하였다. 구체적으로, 음극의 표면을 형상 측정 레이저 마이크로스코프(KEYENCE)로 촬영하여 도 9에 나타낸다. 도 9에 나타낸 바와 같이,

**[0157]** 결과, 비교예 1(도 9의 상부 사진)의 경우 침상의 덴드라이트가 성장한 부분이 존재하는 반면, 실시예 3(도 9의

하부 사진)에서는 침상의 덴드라이트가 관찰되지 않음을 확인할 수 있었다.

[0159] **실험예 7: 전지의 초기 충방전 결과 3**

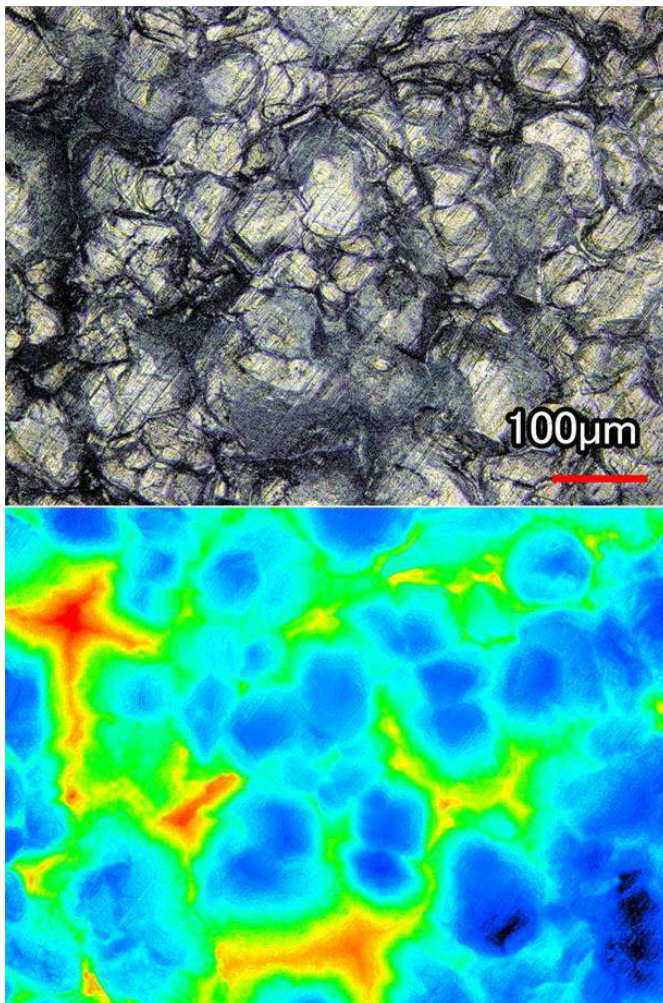
[0160] 상기 실험예 2에서 제조된 코인 셀 중 실시예 3 및 비교예 1의 음극을 사용하여 제조된 전지에 대하여, 충방전 측정 장치를 이용하여 초기 충방전 테스트를 실행하였다. 구체적으로, 0.1C 충방전 2.5회, 0.2C/0.2C 충방전 3회, 이후 0.3C/0.5C 충방전의 조건으로 진행하였다. 이때 얻어진 결과를 도 10 내지 도 11에 나타내었다.

[0161] 구체적으로, 도 10은 비교예 1 및 실시예 3의 첫 방전 프로파일이고, 도 11은 비교예 1 및 실시예 3의 수명 특성 평가 결과이다.

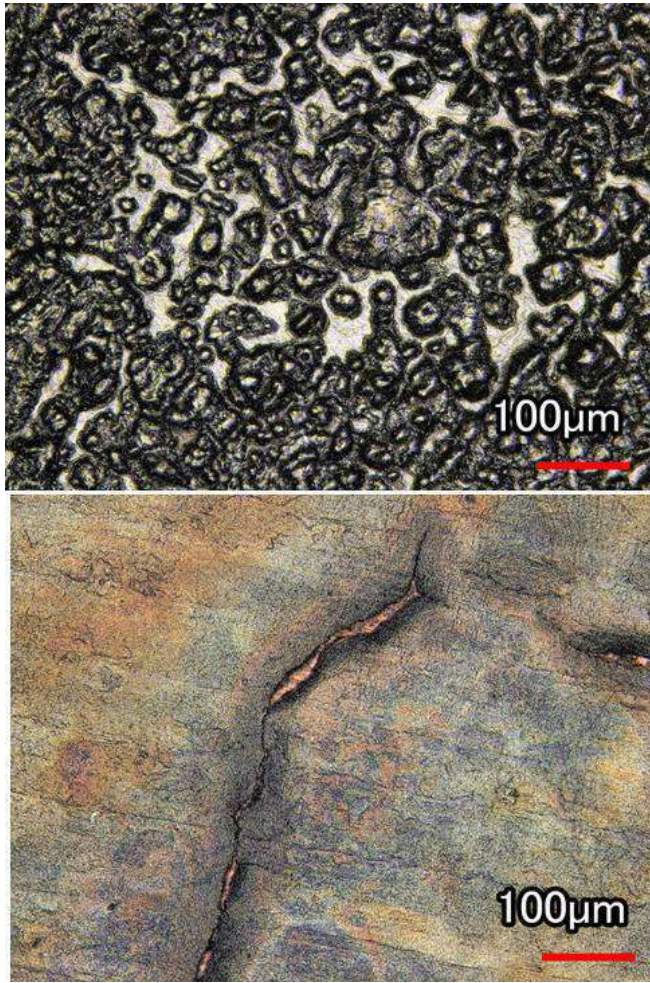
[0162] 도 10을 참조하면 리튬-인듐 합금이 형성됨에 따라서 실시예 3의 과전압이 크게 개선됨을 확인할 수 있었다. 그 결과, 도 11을 통하여 실시예 3이 100mAh/g 가량 높은 용량으로 충방전이 진행되어, 실시예 3의 수명 특성이 비교예 1에 비해 개선됨을 확인할 수 있었으며, 실시예 3이 높은 리튬 효율을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

도면

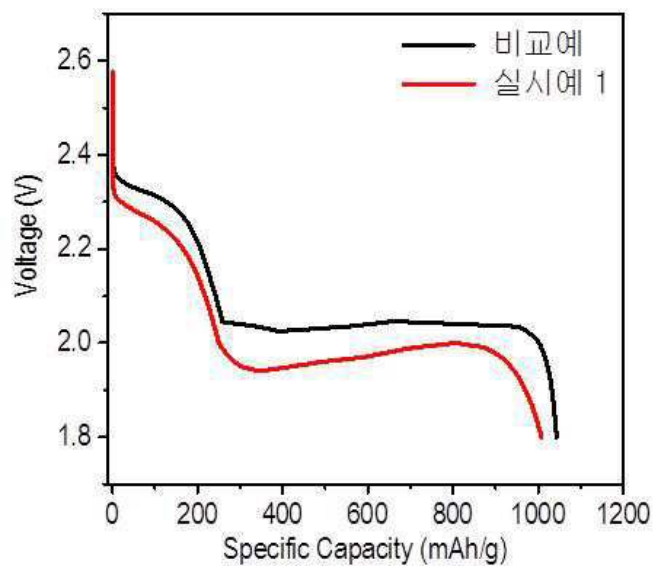
도면1



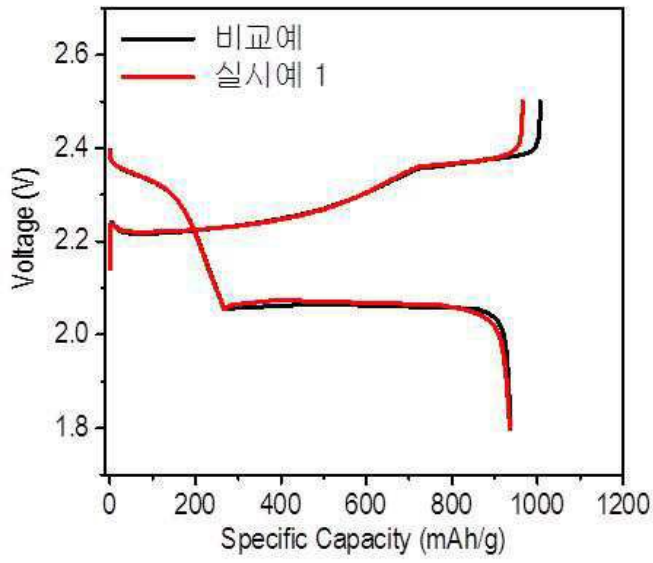
도면2



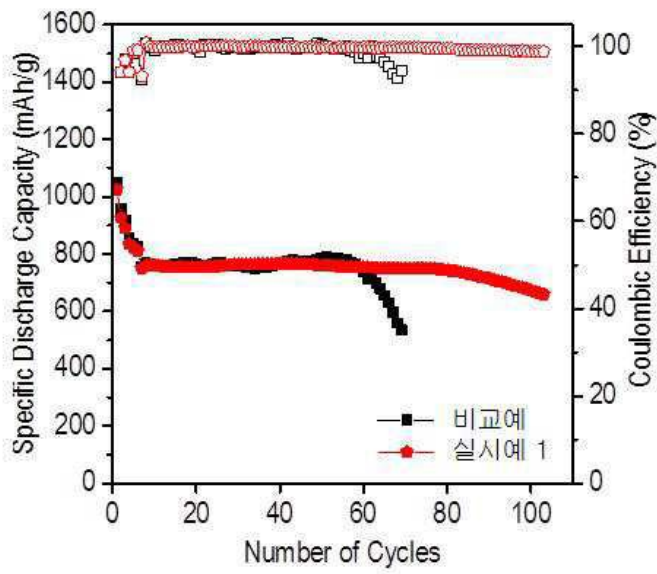
도면3



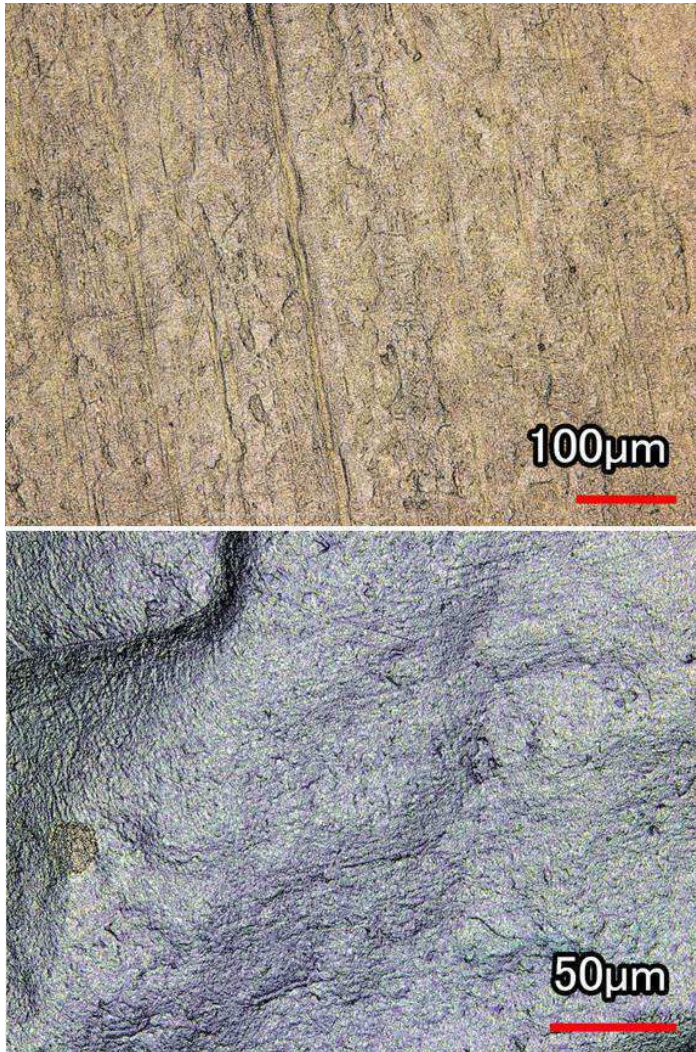
도면4



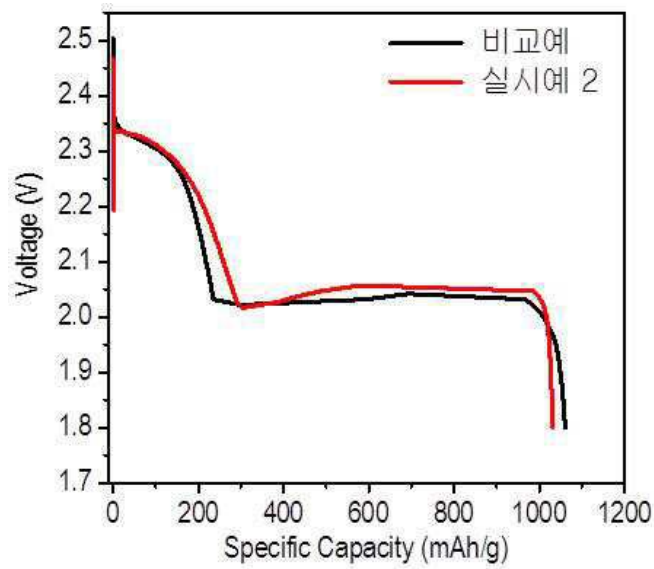
도면5



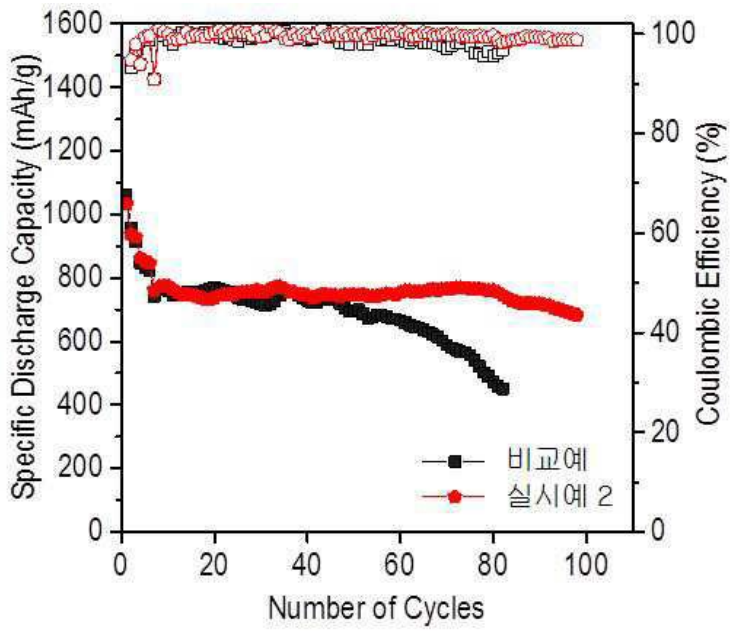
도면6



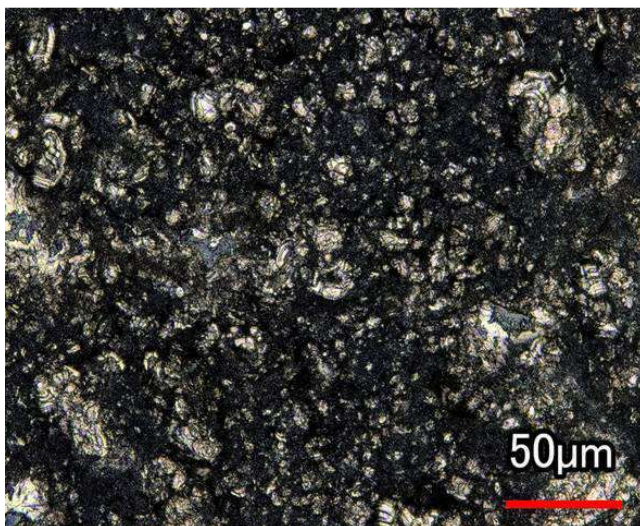
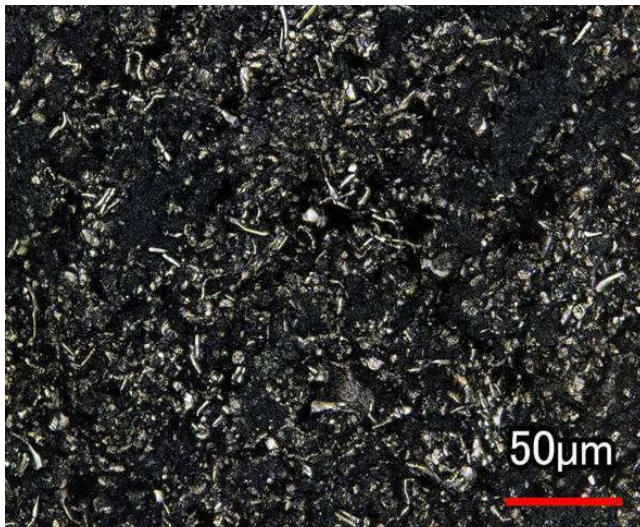
도면7



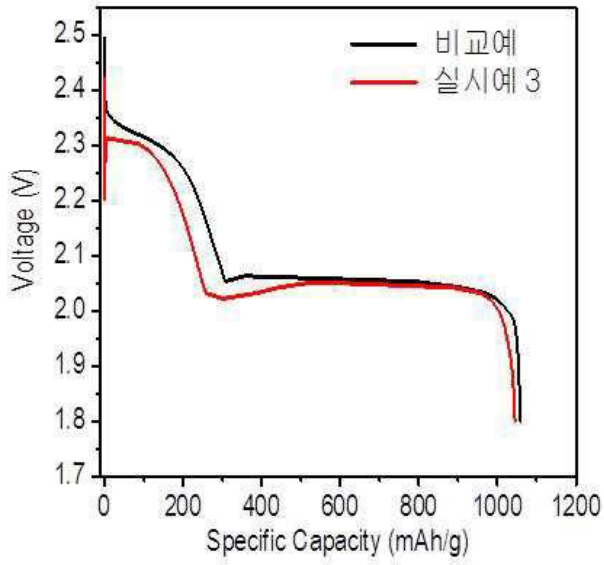
도면8



도면9



도면10



도면11

