



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0043939
(43) 공개일자 2016년04월22일

- | | |
|--|------------------------|
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.) | (71) 출원인 |
| H01M 4/13 (2010.01) H01G 11/06 (2013.01) | 울산과학기술원 |
| H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/054 (2010.01) | 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 |
| H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/139 (2010.01) | (72) 발명자 |
| H01M 4/62 (2006.01) | 이상영 |
| (52) CPC특허분류 | 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 |
| H01M 4/13 (2013.01) | 김주명 |
| H01G 11/06 (2013.01) | 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 |
| (21) 출원번호 10-2016-0040470(분할) | 김정아 |
| (22) 출원일자 2016년04월01일 | 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 |
| 심사청구일자 2016년04월01일 | (74) 대리인 |
| (62) 원출원 특허 10-2014-0138389 | 유미특허법인 |
| 원출원일자 2014년10월14일 | |
| 심사청구일자 2014년10월14일 | |

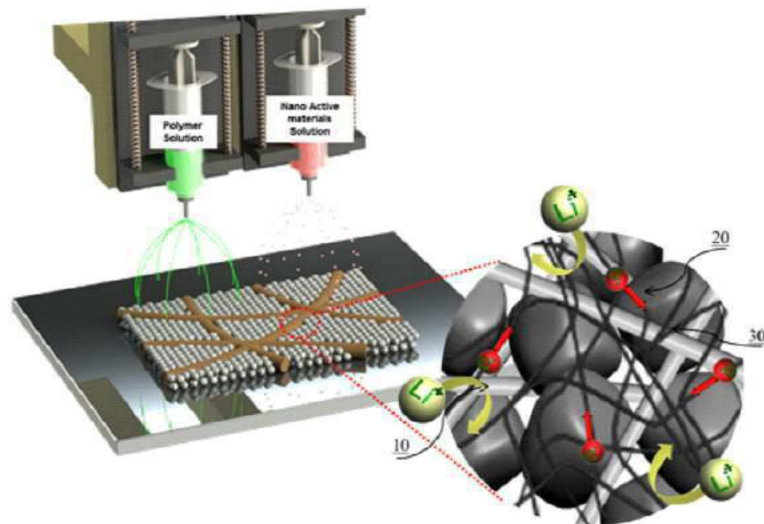
전체 청구항 수 : 총 16 항

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

(57) 요약

삼차원구조 전극, 및 이의 제조 방법, 그리고 상기 전극을 포함하는 전기 화학 소자에 관한 것으로, 구체적으로는, 복수의 고분자 섬유를 포함하는, 다공성 부직포; 리튬메탈계 산화물, 이의 유도체, 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 양극 활물질 입자; 및 전도성 물질;을 포함하고, 상기 다공성 부직포에 포함된 복수의 고분자 섬유 사이에, 상기 양극 활물질 입자 및 상기 전도성 물질이 균일하게 충전되고, 기공이 형성된 형태인, 삼차원 구조 전극을 제공하며, 상기 삼차원 구조 전극을 포함하는 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 12/08 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/36 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/624 (2013.01)
Y02E 60/12 (2013.01)
Y02E 60/13 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415120425
부처명	지식경제부
연구관리전문기관	한국에너지기술평가원
연구사업명	에너지기술개발사업(RCMS)
연구과제명	중대형 전고체 리튬이차전지용 유무기 하이브리드 고체 전해질
기 여 율	1/1
주관기관	(주)엔캠
연구기간	2015.09.01 ~ 2016.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2015R1A2A1A01003474
부처명	교육과학기술부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	도약연구
연구과제명	사물일체형 형상순응 프린터블 전원 시스템
기 여 율	1/1
주관기관	울산과학기술대학교
연구기간	2015.05.01 ~ 2016.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 고분자 섬유를 포함하는, 다공성 부직포;

리튬메탈계 산화물, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인, 활물질 입자; 및

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 입자 및 상기 전도성 물질이 균일하게 충전되어, 3차원 충전 구조(super lattice)를 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 전극 내 다공성 부직포의 함량은,

상기 삼차원 구조 전극의 총 중량에 대한 중량%로, 5 내지 70 %인 것인,

삼차원 구조 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 삼차원 구조 전극 내 활물질 입자 및 전도성 물질의 함량 비율은,

상기 활물질 입자에 대한 상기 전도성 물질의 중량 비율로, 0.1:100 내지 50:100인 것인,

삼차원 구조 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 복수의 고분자 섬유의 평균 직경은,
0.001 내지 1000 μm 인 것인,
삼차원 구조 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 활물질 입자의 평균 직경은,
0.001 내지 30 μm 인 것인,
삼차원 구조 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 삼차원 구조 전극의 두께는,
1 내지 1000 μm 인 것인,
삼차원 구조 전극.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 삼차원 구조 전극의 면적 당 중량은,
0.001 mg/cm^2 내지 1 g/cm^2 인 것인,
삼차원 구조 전극.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 삼차원 구조 전극은,
복수개의 전극이 다층 구조를 형성한 것인,
삼차원 구조 전극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 삼차원 구조 전극의 면적 당 중량은,
 0.002 g/cm^2 내지 10 g/cm^2 인 것인,
 삼차원 구조 전극.

청구항 12

제1항에 있어서,
 상기 복수의 고분자 섬유를 이루는 고분자는,
 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에터이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴릭엑시드, 폴리비닐피롤리돈, 아가로스, 알지네이트, 폴리비닐리덴 헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 나일론 6, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것인,
 삼차원 구조 전극.

청구항 13

제1항에 있어서,
 상기 전도성 물질은,
 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,
 극성인 것인,
 삼차원 구조 전극.

청구항 15

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, 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

[0003] 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.

[0004] 특히, 리튬 이차 전지는 우수한 사이클 수명 및 높은 에너지 밀도로 인하여, 가장 주목 받는 이차 전지에 해당된다. 하지만, 고출력 및 고용량에 대한 요구에 부합하기 위해서는, 이를 만족하는 전기 화학 소자에 대한 개선책 마련이 필요한 실정이다.

[0005] 이와 관련하여, 전기 화학 소자의 용량에 기여하는 전극은, 금속 집전체 및 그 위에 도포된 활물질, 도전제, 및 바인더의 혼합물로 이루어지지만, 이러한 전극의 구성 물질 중 실질적으로 전기 화학 소자의 용량 및 에너지 밀도에 기여하는 것은 활물질 뿐이다.

[0006] 따라서, 도전제 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, 도전제 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, 도전제 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

[0011] 본 발명자들은, 앞서 지적된 문제점을 해결하기 위하여, 첨가 물질의 최소화, 가벼운 소재의 집전체, 및 우수한 전자전도 네트워크의 세 가지 측면을 모두 고려하여, 삼차원 구조의 전극을 개발하였다. 이에 대한 구체적인 내용은 다음과 같다.

[0012] 본 발명의 일 구현예에서는, 다공성 부직포에 포함된 복수의 고분자 섬유 사이에 활물질 입자 및 전도성 물질이

균일하게 충전되고, 상기 복수의 고분자 섬유에 의해 상호 연결된 형태의 기공을 포함하는, 삼차원 구조 전극을 제공할 수 있다.

[0013] 본 발명의 다른 일 구현예에서는, 상기 삼차원 구조 전극을 포함하는 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 구현예에서는, 복수의 고분자 섬유를 포함하는, 다공성 부직포; 활물질 입자; 및 전도성 물질;을 포함하고, 상기 다공성 부직포에 포함된 복수의 고분자 섬유 사이에, 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질이 균일하게 충전되고, 기공이 형성된 형태인, 삼차원 구조 전극을 제공한다.

[0016] 아울러, 상기 삼차원 구조 전극은, 리튬메탈계 산화물, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 활물질 입자를 사용한다.

[0017] 한편, 상기 삼차원 구조 전극의 기공도는, 5 내지 95 부피%인 것일 수 있다.

[0019] 한편, 상기 삼차원 구조 전극에 포함된 각 물질의 함량에 대해, 다음과 같이 설명한다.

[0020] 상기 삼차원 구조 전극 내 다공성 부직포의 함량은, 상기 삼차원 구조 전극의 총 중량에 대한 중량%로, 5 내지 70 %인 것일 수 있다.

[0021] 상기 삼차원 구조 전극 내 활물질 입자의 함량은, 상기 삼차원 구조 전극의 총 중량에 대한 중량%로, 20 내지 95 %인 것일 수 있다.

[0022] 상기 삼차원 구조 전극 내 활물질 입자 및 전도성 물질의 함량 비율은, 상기 활물질 입자에 대한 상기 전도성 물질의 중량 비율로, 0.1:100 내지 50:100인 것일 수 있다.

[0024] 다른 한편, 상기 삼차원 구조 전극에 포함된 각 물질의 평균 직경에 대해, 다음과 같이 설명한다.

[0025] 상기 복수의 고분자 섬유의 평균 직경은, 0.001 내지 1000 μm 인 것일 수 있다.

[0026] 상기 활물질 입자의 평균 직경은, 0.001 내지 30 μm 인 것일 수 있다.

[0027] 또한, 상기 삼차원 구조 전극의 면적 당 중량 및 두께에 대해, 다음과 같이 설명한다.

[0028] 상기 삼차원 구조 전극의 두께는, 1 내지 1000 μm 인 것일 수 있다.

[0029] 상기 삼차원 구조 전극의 면적 당 중량은, 0.001 mg/cm^2 내지 1 g/cm^2 인 것일 수 있다.

[0030] 상기 삼차원 구조 전극은, 복수개의 전극이 다층 구조를 형성한 것일 수 있으며, 이러한 다층 구조인 삼차원 구조 전극의 면적 당 중량은 0.002 g/cm^2 내지 10 g/cm^2 일 수 있다.

[0032] 다른 한편, 상기 삼차원 구조 전극에 포함된 각 물질에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.

[0033] 상기 복수의 고분자 섬유를 이루는 고분자는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테리미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴릭에시드, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴 헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 나일론 6, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0034] 이와 독립적으로, 상기 복수의 고분자 섬유를 이루는 고분자는, 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것일 수 있고, 카본 나노 섬유(carbon nanotube)일 수 있다.

[0035] 상기 전도성 물질은, 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 은 나노와이어, 니켈 나노와이어, 금 나노와이어, 그래

핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.

- [0037] 상기 삼차원 구조 전극에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.
- [0038] 상기 삼차원 구조 전극은, 극성일 수 있다.
- [0039] 상기 삼차원 구조 전극은, 양극 또는 음극 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0041] 상기 삼차원 구조 전극은, 고분자를 용매에 용해시켜, 고분자 용액을 제조하는 단계; 활물질 입자 및 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 압착하여, 삼차원 구조 전극을 수득하는 단계;를 포함하고, 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.
- [0042] 상기 일련의 공정에서, 상기 활물질 입자로, 리튬메탈계 산화물, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 사용한다.
- [0044] 구체적으로, 상기 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액을 동시에 방사하여, 삼차원 구조 섬유를 제조하는 단계;에 대해, 다음과 같이 설명한다.
- [0045] 이중 전기 방사, 이중 전기 분무(electrospray), 이중 스프레이(spray), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 어느 하나의 방법인 것일 수 있다.
- [0046] 상기 고분자 용액의 방사 속도는 2 내지 15 $\mu\text{l}/\text{min}$ 이고, 상기 콜로이드 용액의 방사 속도는 30 내지 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ 인 것일 수 있다.
- [0048] 한편, 고분자를 용매에 용해시켜, 고분자 용액을 제조하는 단계;에 대해, 다음과 같이 설명한다.
- [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), 메틸피롤리돈(N-Methylpyrrolidone) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0052] 또한, 활물질 입자 및 전도성 물질을 분산매에 분산시켜, 콜로이드 용액을 제조하는 단계;에 대해, 다음과 같이 설명한다.
- [0053] 상기 콜로이드 용액 내 활물질 입자의 함량은, 상기 콜로이드 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 1 내지 50 %인 것일 수 있다.
- [0054] 구체적으로는, 상기 활물질 입자를 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄된 활물질 입자 및 상기 전도성 물질을 상기 분산매에 분산시켜, 상기 콜로이드 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0055] 이와 독립적으로, 상기 활물질 입자에 상기 전도성 물질을 투입하여, 혼합 분말을 제조하는 단계; 상기 혼합 분말을 분쇄하여, 활물질 입자/전도성 물질 복합체를 수득하는 단계; 및 상기 복합체를 상기 분산매에 분산시켜, 상기 콜로이드 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0056] 상기 콜로이드 용액 내 활물질 입자 및 전도성 물질의 함량 비율은, 상기 활물질 입자에 대한 상기 전도성 물질의 중량 비율로, 0.1:100 내지 50:100인 것일 수 있다.
- [0057] 상기 콜로이드 용액은 분산제를 더 포함하는 것이고, 상기 콜로이드 용액 내 분산제의 함량은, 상기 콜로이드

용액의 총 중량에 대한 중량%로, 0.001 내지 10 %인 것일 수 있다.

[0058] 구체적으로, 상기 분산제는, 폴리비닐피롤리돈, 폴리3,4-에틸렌디옥시티오펜, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0059] 상기 분산매는, 증류수(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.

[0061] 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 것 중 어느 하나에 따른 삼차원 구조 전극인 것인, 전기 화학 소자를 제공한다.

[0062] 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.

발명의 효과

[0064] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 전술한 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.

[0065] 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 전극의 무게 및 체적 당 용량이 우수하고, 고에너지 밀도 및 고출력 특성을 지닌 전기 화학 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0067] 도 1은, 본 발명의 일 구현예에 따른 삼차원 구조 전극과 함께, 본 발명의 다른 일 구현예에 따른 삼차원 구조 전극의 제조방법을 대략적으로 도시한 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원 섬유 구조 전극을 포함하는 리튬 이차 전지 모듈의 개략도이다.

도 3a 내지 3c는, 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 전극의 윗 부분, 아랫 부분, 및 단면을 각각 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰한 결과이다.

도 4 a 및 4b는, 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 전극의 외관 사진이다.

도 5는, 본 발명의 실시예 1에 의해 제조된 삼차원 구조 전극 및 비교예 1에 의해 제조된 전극의 각 전자전도도를 측정하여 비교한 결과이다.

도 6a는, 본 발명의 실시예 1에 의해 제작된 리튬 이차 전지 및 비교예 1에 의해 제작된 리튬 이차 전지에 대해, 활물질 입자의 중량 당 방전 용량을 관찰한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6b는, 본 발명의 실시예 1에 의해 제작된 리튬 이차 전지 및 비교예 1에 의해 제작된 리튬 이차 전지에 대해, 전극 중량 당 방전 용량을 관찰한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7a는, 본 발명의 실시예 2에 의해 제작된 리튬 이차 전지 및 비교예 2에 의해 제작된 리튬 이차 전지에 대해, 활물질 입자의 중량 당 방전 용량을 관찰한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 7b는, 본 발명의 실시예 2에 의해 제작된 리튬 이차 전지 및 비교예 2에 의해 제작된 리튬 이차 전지에 대해, 전극 중량 당 방전 용량을 관찰한 결과를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0068] 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.
- [0069] 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.
- [0071] 도 1은, 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 1을 참고하여 설명한다. 이와 관련하여, 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0073] 본 발명의 일 구현예에서는, 복수의 고분자 섬유를 포함하는, 다공성 부직포; 활물질 입자; 및 전도성 물질;을 포함하고, 상기 다공성 부직포에 포함된 복수의 고분자 섬유 사이에, 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질이 균일하게 충전되고, 기공이 형성된 형태인, 삼차원 구조 전극을 제공한다.
- [0074] 아울러, 상기 삼차원 구조 전극은, 리튬메탈계 산화물, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 활물질 입자를 사용한다.
- [0076] 도 1을 참고하면, 상기 삼차원 구조 전극은 3차원 충전 구조(super lattice)로서, 상기 다공성 부직포에 포함된 복수의 고분자 섬유(10)가 지지체 역할을 하며, 상기 복수의 고분자 섬유(10) 사이에는 상기 양극 활물질 입자(20) 및 상기 전도성 물질(30)이 균일하게 충전되고, 상기 복수의 고분자 섬유(10)에 의해 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)가 형성된 형태이다.
- [0077] 이는, 첨가 물질의 최소화, 가벼운 소재의 집전체, 및 우수한 전자전도 네트워크의 세 가지 측면이 모두 고려된 형태의 전극이다.
- [0078] 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.
- [0079] 이와 더불어, 상기 3차원 충전 구조 내 활물질 입자가 상기 전도성 물질에 둘러싸인 형태를 이루으로써, 전자전도 네트워크를 균일화하여 전기 화학 소자의 고출력 특성에 기여할 수 있고, 이는 일반적인 전극과 대비하여 유효 방전 특성이 향상된 것일 수 있다. 특히, 전자 전도성이 좋지 않은 활물질 입자를 적용할 경우에도 출력 특성이 극대화될 수 있다.
- [0080] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공하는 삼차원 구조 전극에 대하여, 보다 자세히 설명한다.
- [0082] 전술한 바와 같이, 상기 삼차원 구조 전극은 상기 다공성 부직포에 포함된 복수의 고분자 섬유(10)가 3차원적으로 불규칙하고 연속적으로 연결된 집합체를 형성함에 따라, 불균일한 다수의 공간을 형성하게 된다.
- [0083] 이처럼 형성된 공간 사이에, 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질이 균일하게 충전되고, 상기 복수의 고분자 섬유(10)에 의해 상호 연결된 기공 구조(interconnected porous network)가 형성된다.
- [0084] 구체적으로, 상기 삼차원 구조 전극의 기공도는, 5 내지 95 부피%인 것일 수 있다. 기공도가 상기 범위 내인 경우, 전해질을 용이하게 흡수할 수 있는 동시에 이온의 이동도를 적절하게 조절할 수 있어, 전기화학소자의 성능 개선에 기여할 수 있다.
- [0085] 다만, 95 부피%를 초과하는 경우 전극의 로딩값이 체적에 비해 너무 작아지는 문제가 발생하고, 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질 간의 거리가 멀어져 전자전도 네트워크가 잘 형성되지 않을 수 있다. 이와 달리, 5 부피% 미만인 경우에는 기공도가 너무 작아 삼차원 구조 전극의 이온 전도성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 이에, 상기와 같이 기공도를 한정하는 바이다.

- [0086] 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.
- [0087] 아울러, 상기 삼차원 구조 전극의 기공도는, 상기 활물질 입자의 직경 또는 함량에 의해 제어될 수 있는 것이며, 이에 대해서는 후술하기로 한다.
- [0089] 한편, 상기 삼차원 구조 전극에 포함된 각 물질의 함량에 대해, 다음과 같이 설명한다.
- [0090] 상기 삼차원 구조 전극 내 다공성 부직포의 함량은, 상기 삼차원 구조 전극의 총 중량에 대한 중량%로, 5 내지 70 %인 것일 수 있다. 금속 집전체 대신 상기 범위의 다공성 부직포를 함유함으로써, 전극의 중량 당, 체적 당 용량을 증대시킬 수 있다.
- [0091] 다만, 70 중량%를 초과하는 경우 상기 다공성 부직포에 대비하여 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질의 함량이 지나치게 줄어들고, 이에 따라 전자 전도성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 이와 달리, 5 중량% 미만인 경우에는 상기 다공성 부직포가 지지체의 역할을 충분히 수행하지 못하며, 이로 인해 삼차원 구조 전극의 구조를 유지할 수 없는 문제가 발생할 수 있다. 이 때문에, 상기와 같이 삼차원 구조 전극 내 다공성 부직포의 함량을 한정하는 바이다.
- [0092] 상기 삼차원 구조 전극 내 활물질 입자의 함량은, 상기 삼차원 구조 전극의 총 중량에 대한 중량%로, 20 내지 95 %인 것일 수 있다. 이러한 범위를 만족할 경우, 전기 화학 소자의 용량 및 에너지 밀도를 향상시킬 수 있고, 상기 범위의 삼차원 구조 전극의 기공도를 형성하는 데 기여한다.
- [0093] 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.
- [0094] 다만, 95 중량%를 초과하는 경우 상기 다공성 부직포에 대비하여 상기 활물질 입자의 함량이 지나치게 상기 다공성 부직포가 지지체의 역할을 충분히 수행하지 못하고, 이로 인해 삼차원 구조 전극의 구조를 유지하지 못하는 문제가 발생할 수 있다. 이와 달리, 20 중량% 미만인 경우에는 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질 간의 전자전도 네트워크를 형성하기 어렵고, 이로 인해 전극의 출력 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다. 이 때문에, 상기와 같이 삼차원 구조 전극 내 활물질 입자의 함량을 한정하는 바이다.
- [0095] 상기 삼차원 구조 전극 내 활물질 입자 및 전도성 물질의 함량 비율은, 상기 활물질 입자에 대한 상기 전도성 물질의 중량 비율로, 0.1:100 내지 50:100인 것일 수 있다. 상기 범위의 전도성 물질을 함유함으로써, 전극 내 전자전도 네트워크를 제공하여 전기 화학 소자의 출력을 향상시키는 데 기여할 수 있다.
- [0096] 다만, 상기 범위를 초과하는 전도성 물질을 함유할 경우에는 그 제조를 위한 방사 용액의 분산 상태가 유지되지 않는 문제가 발생할 수 있고, 이에 대해서는 후술할 본 발명의 다른 일 구현에서 보다 자세히 설명한다. 이와 달리, 상기 범위 미만인 경우에는 전도성 물질에 의한 전자전도 네트워크 형성이 불충분하여 전극의 출력특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있기 때문에, 상기와 같이 활물질 입자 및 전도성 물질의 함량 비율을 한정하는 바이다.
- [0098] 다른 한편, 상기 삼차원 구조 전극에 포함된 각 물질의 평균 직경에 대해, 다음과 같이 설명한다.
- [0099] 상기 복수의 고분자 섬유의 평균 직경은, 0.001 내지 1000 μm 인 것일 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.
- [0100] 다만, 1000 μm 를 초과하는 경우 상기 복수의 고분자 섬유에 의해 형성되는 지지체의 두께가 매우 두꺼워져, 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질이 채워질 기공이 감소하는 문제가 발생할 수 있다. 이와 달리, 0.001 μm 미만인 경우에는 상기 지지체의 역할을 하기에 취약한 물성을 가지는 문제가 발생할 수 있다. 이 때문에, 상기와 같이 복수의 고분자 섬유의 평균 직경을 한정하는 바이다.
- [0101] 구체적으로, 상기 복수의 고분자 섬유의 평균 직경은 약 0.01 내지 1 μm 일 수 있으며, 이 경우 상기의 효과가

극대화될 수 있다.

- [0102] 상기 활물질 입자의 평균 직경은, 0.001 내지 30 μm , 구체적으로는 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.
- [0103] 다만, 30 μm 를 초과하는 경우에는 그 제조를 위한 방사 용액의 분산 상태가 유지되지 않는 문제가 발생할 수 있고, 0.001 μm 미만인 경우에는 입자의 크기가 지나치게 작아 취급하기 힘든 문제가 발생할 수 있기 때문에, 상기와 같이 활물질 입자의 평균 직경을 한정하는 바이다.
- [0104] 또한, 상기 삼차원 구조 전극의 면적 당 중량 및 두께에 대해, 다음과 같이 설명한다.
- [0105] 상기 삼차원 구조 전극의 면적 당 중량은, 0.001 mg/cm^2 내지 1 g/cm^2 인 것일 수 있다. 이러한 범위는, 상기 삼차원 구조 전극 내 첨가 물질을 최소화하고, 금속 집전체 대신 상기 다공성 부직포를 사용함에 따라, 전극의 면적 당 중량이 향상된 것에 해당된다. 즉, 상기 범위의 면적 당 중량에 의해, 전기 화학 소자의 용량이 개선될 수 있다.
- [0106] 다만, 0.001 mg/cm^2 미만인 경우에는 전극의 에너지 밀도가 낮아지는 문제가 발생할 수 있기 때문에, 상기와 같이 삼차원 구조 전극의 면적 당 중량 하한을 한정하는 바이다.
- [0107] 한편, 상기 삼차원 구조 전극이 하나의 층으로 형성된 경우, 그 면적 당 중량이 1 g/cm^2 를 초과할 수 없다.
- [0108] 이와 관련하여, 상기 삼차원 구조 전극은, 복수개의 전극이 다층 구조를 형성한 것일 수 있다. 이로써, 상기 활물질 구조 전극 내 활물질 입자의 로딩 값이 극대화 될 수 있고, 그 결과 전기 화학 소자의 용량 및 에너지 밀도를 개선할 수 있다.
- [0109] 구체적으로, 상기 다층 구조인 삼차원 구조 전극의 면적 당 중량은 0.002 g/cm^2 내지 10 g/cm^2 인 것일 수 있다.
- [0110] 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.
- [0111] 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 네트워크가 유지되는 이점이 있다.
- [0113] 다른 한편, 상기 삼차원 구조 전극에 포함된 각 물질에 대한 상세한 설명은 다음과 같다.
- [0114] 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.
- [0115] 구체적으로, 상기 복수의 고분자 섬유를 이루는 고분자는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테리미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴릭엑시드, 폴리비닐피롤리돈, 아가로스, 알지네이트, 폴리비닐리덴헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 나일론 6, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0116] 이와 독립적으로, 상기 복수의 고분자 섬유를 이루는 고분자는, 카본 나노 튜브(carbon nanotube), 그래핀, 그래핀 옥사이드, 환원된 그래핀 옥사이드, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린, 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군으로부터 선택된 적어도 하나인 것일 수 있고, 카본 나노 섬유(carbon nanotube)일 수 있다. 이 경우, 상기 다공성 부직포의 강도 및 전자 전도도를 향상시킬 수 있다.
- [0117] 상기 활물질 입자는, 앞서 언급한 리튬메탈계 산화물 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다. 구체적으로, 리튬메탈

계 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.

[0118] 또한, 상기 활물질 입자는, 그 표면이 카본(Carbon)계 화합물로 코팅된 것일 수 있다. 이에 대해서는 일반적으로 널리 알려진 바와 같기에, 자세한 설명을 생략한다.

[0119] 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.

[0120] 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.

[0121] $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{R}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$ 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{R}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (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.); $\text{Li}_a\text{MnG}_b\text{O}_4$ (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 .

[0122] 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.

[0123] 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.

[0124] 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).

[0125] 구체적으로, 후술할 실시예에서는 상기 활물질 입자로 리튬인산철(LiFePO_4)을 선택하였다.

[0126] 한편, 상기 전도성 물질은, 전자전도 네트워크를 형성할 수 있는 물질이라면 특별히 한정되지 않는다.

[0127] 예를 들면, 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.

- [0129] 상기 삼차원 구조 전극에 대한 설명은 다음과 같다.
- [0130] 상기 삼차원 구조 전극은, 극성일 수 있다. 이 경우, 전해질에 대해 우수한 젖음성(wettability)을 구현할 수 있다.
- [0131] 상기 삼차원 구조 전극은, 양극 또는 음극 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.
- [0133] 상기 삼차원 구조 전극은, 고분자를 용매에 용해시켜, 고분자 용액을 제조하는 단계; 활물질 입자 및 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 압착하여, 삼차원 구조 전극을 수득하는 단계;를 포함하고, 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.
- [0134] 이는, 상기 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액의 두 가지 용액을 동시에 분사함으로써, 전술한 바와 같이 우수한 특성의 삼차원 구조 전극을 제조하는 방법이다.
- [0135] 상기 일련의 공정에서, 상기 활물질 입자로, 리튬메탈계 산화물, 산화물, 실리콘(Si), 주석(Sn), 게르마늄(Ge), 황(S), 이들의 유도체, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나를 사용한다.
- [0136] 구체적으로, 상기 활물질 입자 및 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 입자 및 상기 전도성 물질에 의한 3차원 밀집 충전 구조를 형성하여, 삼차원 구조 전극을 제조하는 방법인 것이다.
- [0137] 이하, 본 발명의 일 구현예에서 제공하는 삼차원 구조 전극의 제조방법에 대해 자세히 설명하며, 전술한 것과 중복되는 설명은 생략한다.
- [0139] 상기 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액을 동시에 방사하여, 삼차원 구조 섬유를 제조하는 단계;에 대해, 다음과 같이 설명한다.
- [0140] 이는, 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.
- [0141] 구체적으로는, 이중 전기 방사의 방법을 사용할 수 있으며, 상기 3차원 밀집 충전 구조 및 균일한 기공을 형성하기에 유리하다.
- [0142] 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.
- [0143] 상기 고분자 용액의 방사 속도는 2 내지 15 $\mu\text{l}/\text{min}$ 이고, 상기 콜로이드 용액의 방사 속도는 30 내지 100 $\mu\text{l}/\text{min}$ 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.
- [0144] 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.
- [0146] 한편, 고분자를 용매에 용해시켜, 고분자 용액을 제조하는 단계;에 대해, 다음과 같이 설명한다.

- [0147] 상기 고분자 용액 내 고분자의 함량은, 상기 고분자 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 5 내지 30 %인 것일 수 있다. 이러한 범위를 만족할 경우 상기 고분자 용액의 분사에 의해 복수의 고분자 섬유가 형성되고, 이를 통해 상기 다공성 부직포가 형성될 수 있다.
- [0148] 다만, 30 중량%를 초과하는 경우 상기 고분자 용액의 방사가 원활하지 않은 문제, 구체적으로, 상기 고분자 용액이 방사되는 노즐의 끝에서 굳어져 방사가 어려운 문제가 발생할 수 있다. 이와 달리, 5 중량% 미만인 경우에는 상기 고분자 용액이 고르게 방사되지 못하고 비드(Bead)가 형성되는 문제가 발생할 수 있다. 이를 고려하여, 상기와 같이 고분자 용액 내 고분자의 함량을 한정하는 바이다.
- [0149] 상기 용매는, 상기 고분자를 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸 아세트아미드(N,N-dimethylacetamide), 메틸피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone), 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0151] 또한, 활물질 입자 및 전도성 물질을 분산매에 분산시켜, 콜로이드 용액을 제조하는 단계;에 대해, 다음과 같이 설명한다.
- [0152] 상기 콜로이드 용액 내 활물질 입자의 함량은, 상기 콜로이드 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 1 내지 50 %인 것일 수 있다. 이러한 범위로 상기 콜로이드 용액 내 활물질 입자의 함량을 제어함으로써, 상기 삼차원 구조 전극 내 기공도를 조절할 수 있다.
- [0153] 다만, 50 중량%를 초과하는 경우 상기 활물질 입자의 분산이 유지 되지 않는 문제가 발생할 수 있고, 1 중량% 미만인 경우에는 삼차원 전극의 로딩 값이 너무 작아지는 문제가 발생할 수 있기 때문에, 상기와 같이 콜로이드 용액 내 활물질 입자의 함량을 한정하는 바이다.
- [0154] 상기 단계에 대해 더욱 구체적 설명하면, 상기 활물질 입자를 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄된 활물질 입자 및 상기 전도성 물질을 상기 분산매에 분산시켜, 상기 콜로이드 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0155] 이는, 상기 콜로이드 용액 내 상기 활물질 입자의 균일한 분산을 위한 것으로, 상기 상기 활물질 입자의 평균 직경을 한정된 것과 관련된 것이다. 구체적으로, 상기 콜로이드 제조 전 μm 단위의 평균 직경을 가지는 활물질 입자에 대해, nm 단위의 평균 직경을 가지도록 분쇄할 경우, 상기 콜로이드 용액 내 균일하게 분산되기 유리하다.
- [0156] 물론, 전술한 바와 같이, 상기 활물질 입자가 이미 nm 단위 (즉, 0.001 μm 이상 0.01 μm 미만)의 평균 직경을 가지고 있다면, 이와 같은 분쇄 단계가 불필요할 수도 있다.
- [0157] 이와 독립적으로, 상기 활물질 입자에 상기 전도성 물질을 투입하여, 혼합 분말을 제조하는 단계; 상기 혼합 분말을 분쇄하여, 활물질 입자/전도성 물질 복합체를 수득하는 단계; 및 상기 복합체를 상기 분산매에 분산시켜, 상기 콜로이드 용액을 제조하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0158] 이는, 전술한 바와 같이 상기 활물질 입자를 분쇄시킴으로써 균일한 분산을 도모하고, 상기 전도성 물질과의 복합체를 형성함으로써 상기 활물질 입자의 표면에 대해 전자 전도성을 더욱 부여할 수 있다.
- [0159] 상기 콜로이드 용액 내 활물질 입자 및 전도성 물질의 함량 비율은, 상기 활물질 입자에 대한 상기 전도성 물질의 중량 비율로, 0.1:100 내지 50:100인 것일 수 있다.
- [0160] 상기 범위의 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.
- [0161] 상기 콜로이드 용액은 분산제를 더 포함하는 것이고, 상기 콜로이드 용액 내 분산제의 함량은, 상기 콜로이드 용액의 총 중량에 대한 중량%로, 0.001 내지 10 %인 것일 수 있다.
- [0162] 상기 분산제는 상기 범위로 포함될 때, 상기 콜로이드 용액 내 활물질 입자 및 전도성 물질의 분산을 도울 수 있다.
- [0163] 다만, 10 중량%를 초과하는 경우 분산제의 양이 너무 많아 상기 콜로이드 용액의 점도를 지나치게 높이는 문제가 발생할 수 있고, 0.001 중량% 미만인 경우에는 분산제의 양이 너무 적어 분산제로서의 역할을 하지 못하는 문제가 발생할 수 있기 때문에, 상기와 같이 함량을 한정하는 바이다.

- [0164] 구체적으로, 상기 분산제는, 폴리비닐피롤리돈, 폴리3,4-에틸렌디옥시티오펜, 및 이들의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.
- [0165] 또한, 상기 분산매는 상기 활물질 입자 및 상기 전도성 물질을 분산시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정되지 않는다. 예를 들면, 증류수(deionized water), 이소프로필알콜(iso-propylalcohol), 부탄올(buthanol), 에탄올(ethanol), 헥산올(hexanol), 아세톤(Acatone), 디메틸포름아마이드(N,N-dimethylformamide), 디메틸아세트아마이드(N,N-dimethylacetamide), 메틸 피롤리돈(N,N-Methylpyrrolidone) 및 이들의 조합을 포함하는 군에서 선택된 어느 하나인 것일 수 있다.
- [0167] 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.
- [0168] 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.
- [0169] 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.
- [0170] 구체적으로는, 리튬 이차 전지일 수 있으며, 이에 대한 실시예를 후술하였다. 도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 삼차원 섬유 구조 전극을 포함하는 리튬 이차 전지 모듈의 개략도이다.
- [0171] 도 2를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 리튬 이차전지(200)는 양극(212), 음극(213) 및 상기 양극(212)과 음극(213) 사이에 배치된 분리막(100), 상기 양극(212), 음극(213) 및 분리막(100)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.
- [0172] 일반적으로, 상기 리튬 이차전지(200)는 양극 활물질을 포함하는 양극(212)과 음극 활물질을 포함하는 음극(213)의 사이에 분리막(100)을 개재시키고, 양극(212), 음극(213) 및 분리막(100)을 전지 용기(220)에 수납하고, 리튬 이차전지용 전해질을 주입한 후, 전지 용기(220)를 밀폐시켜 분리막(100)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(100)을 차례로 적층한 다음 스퍼럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기(220)에 수납하여 리튬 이차 전지를 구성할 수 있다.
- [0173] 리튬 이차 전지의 구조와 제조 방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 본 발명이 모호하게 해석되는 것을 피하기 위하여 이에 대한 상세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0174] 또한, 상기 전해질로는 유기 용매에 리튬 염을 용해시킨 비수전해질, 폴리머 전해질, 무기 고체전해질, 폴리머 전해질 및 무기 고체전해질과의 복합 재료 등이 사용될 수 있다.
- [0175] 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. 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.
- [0176] 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.
- [0177] 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 y는 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.

[0179] 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.

[0181] **리튬 이차 전지용 전극의 제조 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 제작**

[0183] **실시예 1**

[0184] **고분자 용액의 제조** 우선, 다공성 고분자를 제조하기 위한 고분자로는 고분자로는 폴리아크릴로나이트릴(polyacrylonitrile, PAN)을 사용하고, 이를 용해시킬 용매로는 디메틸포름아마이드(N, N-dimethylformamide)을 사용하였다.

[0185] 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.

[0186] **콜로이드 용액의 제조** 또한, 활물질 입자 및 전도성 물질을 포함하는 콜로이드 용액을 제조하기 위하여, 상기 활물질 입자로는 평균 직경 500 nm의 리튬인산철(LiFePO₄)을 사용하고, 전도성 물질로는 카본나노튜브(carbonnanotube)를 사용하며, 분산매로는 증류수(deionized water) 및 이소프로필알콜(iso-propylalcohol)을 코솔벤트(co-solvent)로 사용하였다.

[0187] 구체적으로, 상기 리튬인산철(LiFePO₄)을 상기 분산매(증류수(deionized water) : 이소프로필알콜(iso-propylalcohol)로 표시되는 중량비= 3:7)에 분산시킨 후, 용액 내의 리튬인산철(LiFePO₄)의 함량이 5 중량%가 되도록 활물질 입자 용액을 제조하였다.

[0188] 상기 활물질 입자 용액에 상기 카본나노튜브(carbonnanotube)를 리튬인산철(LiFePO₄)의 중량에 대해 20 중량%로 첨가하여, 상기 리튬인산철(LiFePO₄) 및 상기 카본나노튜브가 함께 분산된 콜로이드 용액을 제조하였다. 이때, 분산제인 폴리비닐피롤리돈을 상기 콜로이드 용액에 대해 1 중량% 함유되도록 첨가하였다.

[0189] **이중 전기 방사를 통한 전극의 제조** 상기 고분자 용액 및 상기 콜로이드 용액을 전기 방사 장치(구입처: 나노엔씨)에 도입한 후, 상기 고분자 용액의 분사 속도는 6 $\mu\text{l}/\text{min}$ 로, 상기 콜로이드 용액의 분사 속도는 65 $\mu\text{l}/\text{min}$ 으로 하여, 약 240 분 동안 동시에 방사(이중 전기 방사)하여, 삼차원 구조 섬유를 제조하였다.

[0190] 상기 제조된 삼차원 구조 섬유는, 롤 프레스(Roll Press, 구입처: ㈜기배이앤티)를 이용하여 압축하였다. 이를 통해, 활물질의 로딩이 약 5 mg/cm^2 이고, 두께는 약 30 μm 인 삼차원 구조 전극을 수득할 수 있었다.

[0191] **리튬 이차 전지의 제작** 상기 수득된 삼차원 구조 전극을 양극으로 적용하여, 리튬 이차 전지를 제작하였다.

[0192] 구체적으로, 음극으로는 리튬 메탈을 사용하였으며, 분리막으로는 폴리에틸렌 (polyethylene, Tonen 20 μm)을 사용하였다.

[0193] 유기용매(EC:DEC = 1:1(v:v))에 LiPF₆의 농도가 1M이 되도록 용해하여 비수성 전해액을 제조하였다.

[0194] 상기와 같이 제조된 양극, 음극 및 분리막을 넣어 코인형 셀을 형성한 후, 상기 비수성 전해액을 주입하여 코인형 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0196] **실시예 2**

- [0197] 상기 이중 전기 방사를 약 480분 동안 수행한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법을 실시함으로써, 활물질 로딩이 약 10 mg/cm^2 이고, 두께는 약 $55 \mu\text{m}$ 인 삼차원 구조 전극을 수득할 수 있었다.
- [0199] **비교예 1**
- [0200] **전극의 제조** 양극 활물질로 리튬인산철(LiFePO_4) 80 중량%, 도전재로 카본 블랙(Carbon Black) 10 중량%, 결합제로 폴리비닐리덴플루오라이드 (polyvinylidene fluoride, PVDF) 10 중량%를 용제인 N-메틸-2 피롤리돈(NMP)에 첨가하여, 양극 혼합물 슬러리를 제조하였다.
- [0201] 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 로딩이 약 5 mg/cm^2 인 전극을 제조하였다.
- [0202] **리튬 이차 전지의 제작** 이러한 전극을 양극으로 사용한 점을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0204] **비교예 2**
- [0205] 상기 양극 혼합물 슬러리를 집전체 위에 도포 시 두께를 두껍게한 것을 제외하고, 비교예 1과 동일한 방법으로 하여 활물질 로딩이 약 10 mg/cm^2 인 전극을 제조하고, 이를 양극을 사용하여 리튬 이차 전지를 제작하였다.
- [0207] **리튬 이차 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지의 평가**
- [0209] **시험예 1: 실시예 1에서 제조된 전극의 관찰**
- [0210] 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM)으로 실시예 1에 의해 제조된 전극의 윗 부분, 아랫 부분, 및 단면을 관찰하였으며, 그 결과가 각각 도 3a 내지 3c에 도시되어 있다.
- [0211] 도 3a 및 3b에 따르면, 실시예 1의 경우 다공성 부직포에 포함된 다수의 고분자 섬유 사이에 존재하는 큰 공간들이 활물질 입자(리튬인산철, LiFePO_4) 및 카본나노튜브에 의해 완벽하게 채워 졌으며, 상기 카본나노튜브에 의해 상기 활물질 입자가 감싸져 있으며, 균일한 전자전도 네트워크를 형성하는 것을 볼 수 있다.
- [0212] 또한, 도 3c에 따르면, 실시예 1에 의해 제조된 전극의 단면에서도 활물질 입자 및 카본나노튜브가 균일하게 혼합되어, 전극의 두께 방향으로 전자전도 네트워크를 형성한 것을 확인할 수 있다.
- [0213] 아울러, 도 4 a 및 4b는 실시예 1에 의해 제조된 전극의 외관 사진이다.
- [0214] 도 4 a 및 4b에 따르면, 별도의 바인더를 사용하지 않았음에도 불구하고, 전극을 구부린 상태에서도 활물질 입자의 탈리 없이 전극 구조가 잘 유지되는 것을 확인할 수 있다.
- [0216] **시험예 2: 실시예 1 및 비교예 1에서 제조된 각 전극의 표면 저항 비교**
- [0217] 실시예 1 및 비교예 1을 통해 제조된 각 전극의 표면의 저항을 비교하기 위해, 전자전도도 측정을 진행하였다.
- [0218] 구체적으로, 상기 전자전도도 측정은, ㈜다솔이엔지 사의 4probe 팁을 이용하여 표면 저항을 측정한 것이며, 실시예 1 및 비교예 1에 따른 결과를 도 5에 기록하였다.
- [0219] 도 5에 따르면, 0.561 S/cm 의 전자전도도를 기록한 비교예 1에 대비하여, 실시예 1은 3.5 S/cm 로 약 6배 정도 증가한 수치를 나타내었다. 이를 통해, 실시예 1의 전극은 높은 전자전도도를 가지므로, 별도의 집전체 없이도 전극으로 사용할 수 있으며, 이를 포함하는 전지의 출력 특성 또한 향상시킬 수 있음을 유추할 수 있다.
- [0221] **시험예 3: 실시예 1 및 비교예 1에서 제작된 각 전지의 성능 비교**

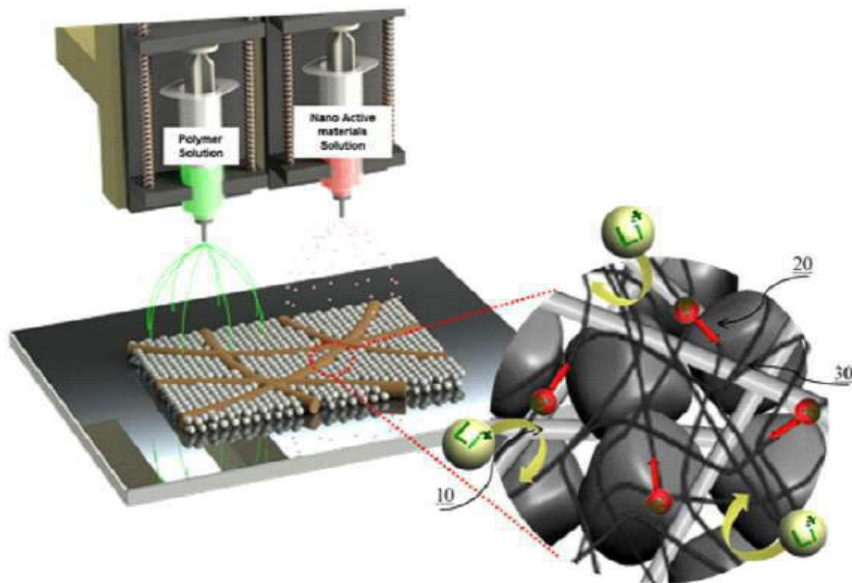
- [0222] 실시예 1 및 비교예 1을 통해 제작된 각 전지의 성능을 측정하기 위하여, 코인셀 방전 전류 속도를 0.2 C에서 20 C로 증가시키면서 방전 용량을 관찰하였다.
- [0223] 도 6a에는, 실시예 1에 의해 제작된 리튬 이차 전지 및 비교예 1에 의해 제작된 리튬 이차 전지에 대해, 활물질 입자의 중량 당 방전 용량을 관찰한 결과를 나타내었다.
- [0224] 도 6b는, 도 6a의 활물질 입자의 중량 대신, 전극 중량 당 방전 용량을 관찰한 결과를 나타내었다.
- [0225] 도 6a에 따르면, 방전 전류 속도가 증가할수록 실시예 1의 리튬 이차 전지는 비교예 1의 리튬 이차 전지 보다 높은 방전 용량을 보인다. 이는, 비교예 1에서 카본블랙에 의한 전자전도 네트워크가 충분히 균일하게 형성되지 않고, 더욱이 바인더로 사용된 점착성 고분자가 상기 전자전도 네트워크에 방해가 되었기 때문이다. 이에 반해, 실시예 1의 전극은 비교예 1과 달리 점착성 고분자가 존재하지 않고, 카본나노튜브에 의해 균일한 전자전도 네트워크를 형성하기 때문에, 리튬 이차 전지를 구동할 때 비교예 1보다 우수한 성능을 보인다고 평가된다.
- [0226] 상기 결과를 전극 중량 당 용량으로 관찰하였을 때(도 6b), 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. 이를 통해, 실시예 1의 리튬 이차 전지는 비교예 1보다 가벼우면서 고출력, 고용량, 고에너지 밀도의 특성을 보인다고 할 수 있다.
- [0228] **시험예 4: 실시예 2 및 비교예 2에서 제작된 각 전지의 성능 비교**
- [0229] 실시예 1 및 비교예 1에 비해 활물질의 로딩 값을 증가시킨 실시예 2 및 비교예 2에 대해서도, 시험예 3과 동일한 방법으로 코인셀 방전 전류 속도를 0.2 C에서 20 C로 증가시키면서 활물질 입자의 중량 당, 전극 중량 당 방전 용량을 각각 관찰하였고, 각각에 따른 결과를 도 7a 및 7b에 나타내었다.
- [0230] 일반적으로는, 활물질의 로딩 값이 높아 질수록 일반적으로 전극의 두께가 높아지고, 이 경우 전극 두께 방향으로 균일한 전자전도 네트워크가 형성되기 어려우며, 그 결과 전지의 출력 특성이 감소하게 되는 경향이 있다.
- [0231] 하지만, 활물질의 로딩 값을 높인 실시예 2의 리튬 이차 전지의 경우, 방전 전류 속도가 증가할수록 비교예 2의 리튬 이차 전지 보다 높은 방전 용량을 보이며(도 7a), 전극 중량 당 방전 용량 또한 비교예 2에 대비하여 크게 증가한 것으로 확인된다(도 7b).
- [0232] 이를 통해, 실시예 2는 전술한 구조의 전극 내 카본나노튜브를 포함함으로써, 두께 방향으로도 균일한 전자전도 네트워크를 형성할 수 있고, 이를 통해 전지의 출력 특성이 감소되는 것이 억제된 것으로 유추된다.
- [0234] 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

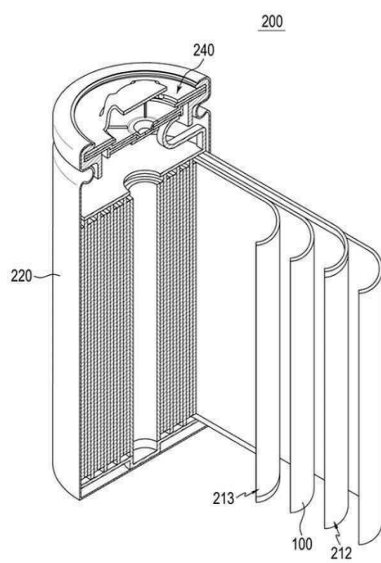
- [0236] 리튬 이차전지(200) 양극(212)
음극(213) 분리막(100)
전지 용기(220) 봉입 부재(240)
고분자 섬유(10) 활물질 입자(20)
전도성 물질(30)

도면

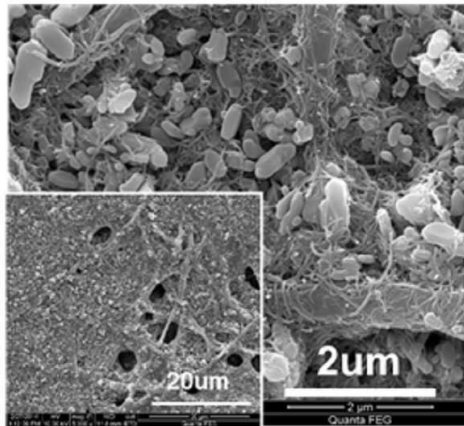
도면1



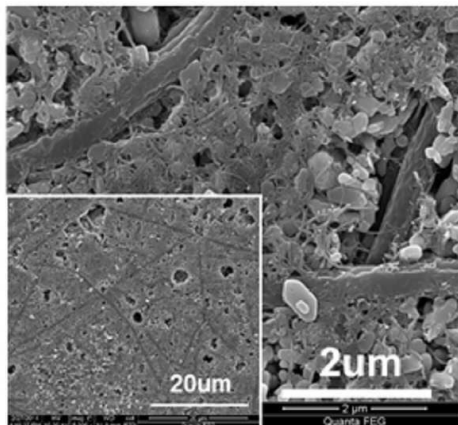
도면2



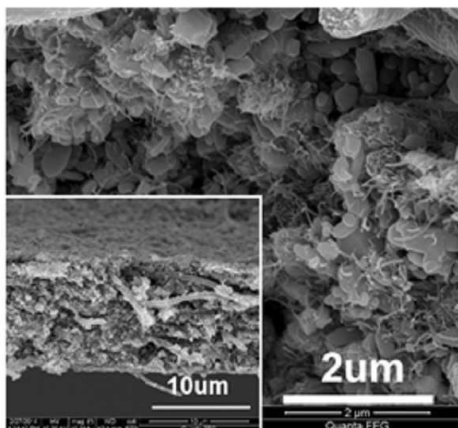
도면3a



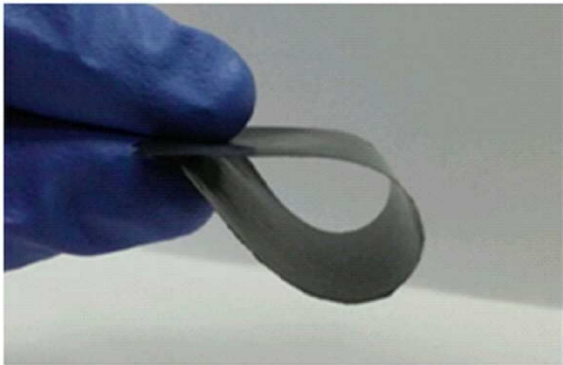
도면3b



도면3c



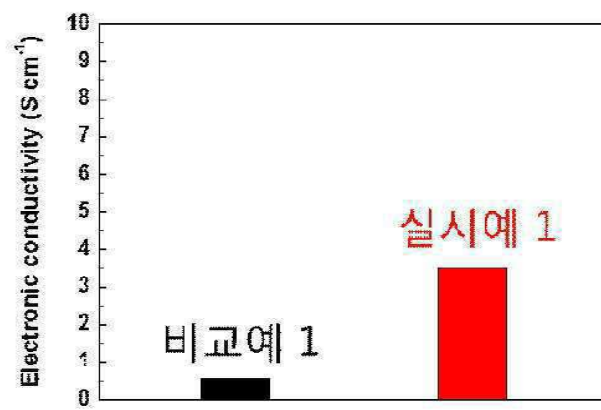
도면4a



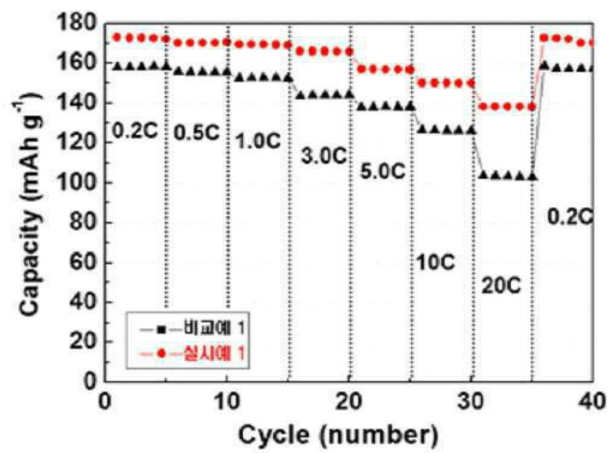
도면4b



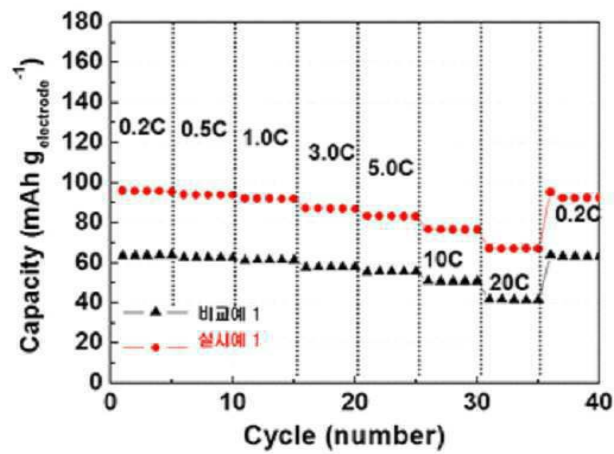
도면5



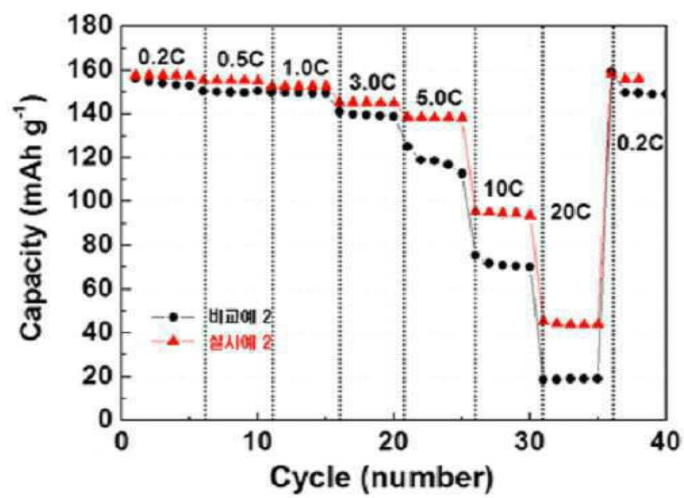
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

