



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0130825
(43) 공개일자 2022년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-7031292
(22) 출원일자(국제) 2022년03월11일
심사청구일자 2022년09월08일
(85) 번역문제출일자 2022년09월08일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2020/078856
(87) 국제공개번호 WO 2021/179219
국제공개일자 2021년09월16일

(71) 출원인
닝더 엠프렉스 테크놀로지 리미티드
중국, 푸지엔 프로방스 352100, 닝더 시타, 지아
오청 존, 장완 타운, 신강 로드, 넘버 1
(72) 발명자
첸 마오후아
중국 352100 푸지엔 닝더 지아오청 디스트릭트 장
완 타운 신강 로드 넘버 1
시에 위안셴
중국 352100 푸지엔 닝더 지아오청 디스트릭트 장
완 타운 신강 로드 넘버 1
두 평
중국 352100 푸지엔 닝더 지아오청 디스트릭트 장
완 타운 신강 로드 넘버 1
(74) 대리인
특허법인(유한)케이비케이

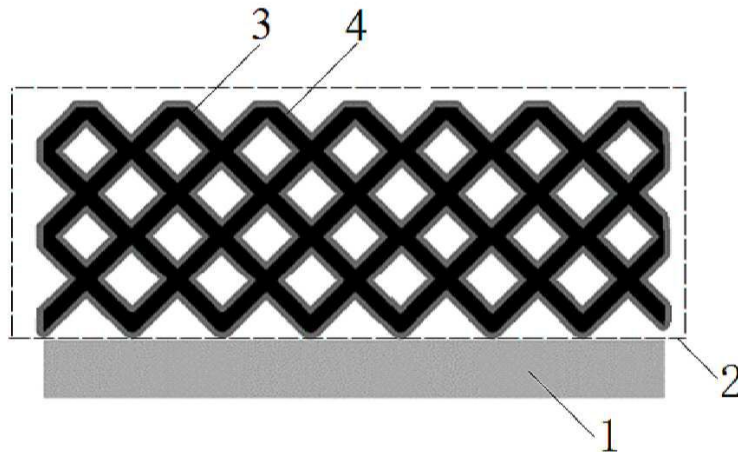
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 양극 극편 및 이의 제조 방법, 해당 극편을 사용하는 전지와 전자장치

(57) 요약

본 출원은 양극 극편 및 이의 제조 방법, 해당 극편을 사용하는 전지와 전자장치에 관한 것으로, 상기 양극 극편은 집전체(1)와 활성층(2)을 구비하고, 활성층(2)은 다공성 탄소골격 및 다공성 탄소골격 내에 위치한 실리콘 나노입자와 리튬 금속을 포함한다. 해당 극편을 사용하는 전지에 있어서, 사이클 과정에서 양극 극편의 부피 변화가 감소되고, 리튬 덴드라이트의 성장이 억제되어, 리튬이온 전지의 안전성이 향상되며, 또한 해당 양극 극편을 사용하는 전지로 하여금 더 높은 에너지 밀도를 갖게 할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 4/36 (2022.01)

H01M 4/38 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

양극 극편에 있어서,

집전체와 활성층을 구비하고,

상기 활성층은 다공성 탄소골격 및 상기 다공성 탄소골격 내에 위치한 실리콘 나노입자와 리튬 금속을 포함하는, 양극 극편.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소골격과 실리콘 나노입자의 부피의 합이 상기 활성층의 총 부피의 10% 내지 60%를 차지하는, 양극 극편.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 실리콘 나노입자의 총 부피에 대한 상기 다공성 탄소골격의 총 부피의 비가 5 : 1 내지 100 : 1인, 양극 극편.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 활성층에 대한 상기 리튬 금속의 함유량이 0.001 내지 3 mg/cm²인, 양극 극편.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 활성층의 두께가 1 내지 100 μm인 양극 극편.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소골격의 강도가 200 Gpa보다 크거나 같은, 양극 극편.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 다공성 탄소골격의 공극률이 40% 내지 90%인 양극 극편.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 집전체의 재료로서 구리, 니켈, 티타늄, 몰리브덴, 철, 아연, 스테인리스강, 탄소 또는 그래핀 중 적어도 1종을 포함하는, 양극 극편.

청구항 9

리튬이온 전지에 있어서,

음극 극편;

양극 극편;

상기 음극 극편과 상기 양극 극편 사이에 위치하는 분리막; 및

전해액; 을 포함하고,

상기 양극 극편이 제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 양극 극편인, 리튬이온 전지.

청구항 10

전자장치에 있어서,

제 9 항에 따른 리튬이온 전지를 구비한, 전자장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 전지 분야에 관한 것으로, 상세하게는, 양극 극편 및 이의 제조 방법, 해당 극편을 사용하는 전지와 전자장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이온 전지는 큰 비에너지, 높은 작동 전압, 낮은 자기 방전율, 소형 및 경량의 특성을 가지며 소비전자제품 분야에서 광범위하게 응용되고 있다. 전기자동차와 모바일 전자 디바이스의 급속한 발전에 따라 리튬이온 전지의 성능 수요도 점점 더 높아지고 있는 바, 예를 들어 리튬이온 전지는 더 높은 에너지 밀도, 안전성, 사이클 성능 등이 요구되고 있다.

[0003] 종래 기술에서는, 리튬이온 전지의 성능을 향상시키기 위해 도 1에 도시된 바와 같이, 양극 골격 기술, 즉 탄소 재료를 사용하여 양극 극편에 다공성 탄소골격을 구축하는 기술이 사용되고 있다. 이에 따르면, 전지의 방전 과정에서, 리튬 금속이 양극으로부터 박리되어 음극재에 삽입되는 경우, 탄소골격에 의해 자가 형태를 변함없이 유지 가능하므로, 양극 극편의 부피가 감소되지 않으며; 전지의 충전 과정에서, 리튬 금속이 음극으로부터 박리되어 양극 극편에 증착되는 경우, 리튬은 탄소골격의 기공에 저장되어 양극 극편의 부피의 안정성을 유지 가능하고, 또한, 탄소골격에 의해 전류가 분산되고 국부 전류 밀도가 감소되어 증착 형태를 개선하고 리튬 덴드라이트(lithium dendrite)를 감소시키며 리튬 증착 밀도를 증가시켜 리튬이온 전지의 성능을 향상시키는 목적을 달성시킬 수 있다.

[0004] 그러나 리튬에 대한 탄소재료 자체의 결합 에너지가 -1 eV 정도로 커서 기존의 탄소골격의 양극 극편에 증착되는 리튬 금속의 증착 위치가 제어 불가능하므로, 리튬 금속의 불균일한 증착이 초래되고, 나아가, 리튬 금속의 불균일한 증착으로 인해 양극 극편의 부피가 크게 변화되므로, 기존의 탄소골격의 양극 극편을 기반으로 제조하는 이러한 리튬이온 전지의 성능도 개선되어야 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 출원의 목적은 양극 극편 및 이의 제조 방법, 해당 극편을 사용하는 전지와 전자장치를 제공하여 리튬 금속의 증착 균일성을 향상시키기 위한 것으로, 그 구체적인 기술적 방안으로는 아래와 같다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 출원의 제1 측면에 따르면, 본 출원은 양극 극편을 제공하되, 해당 양극 극편은 집전체와 활성층을 구비하고, 상기 활성층은 다공성 탄소골격 및 상기 다공성 탄소골격 내에 위치한 실리콘 나노입자와 리튬 금속을 포함한다.

[0007] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 상기 다공성 탄소골격과 실리콘 나노입자의 부피의 합은, 상기 활성층의 총

부피의 10% 내지 60%을 차지한다.

- [0008] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 상기 실리콘 나노입자의 총 부피에 대한 상기 다공성 탄소골격의 총 부피의 비는 5: 1 내지 100: 1이다.
- [0009] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 상기 활성층에 대한 상기 리튬 금속의 함유량은 0.001 내지 3mg/cm²이다.
- [0010] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 상기 활성층의 두께는 1 내지 100 μm이다.
- [0011] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 상기 다공성 탄소골격의 강도는 200 GPa보다 크거나 같다.
- [0012] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 상기 다공성 탄소골격의 공극률은 40% 내지 90%이다.
- [0013] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 상기 집전체의 재료로는, 구리, 니켈, 티타늄, 몰리브덴, 철, 아연, 스테인리스강 및 이들의 합금 또는 탄소, 그래핀 중 적어도 1종을 포함한다.
- [0014] 본 출원의 제2 측면에 따르면, 본 출원은 상기 제1 측면에 따른 양극 극편을 제조하는 방법을 제공하되, 해당 방법은 다음 단계를 포함한다.
- [0015] 다공성 탄소골격 플레이크를 CVD 장비에 장착하고, 실란 함유 가스를 도입하여, 나노 실리콘 입자를 증착시켜 나노 실리콘 입자가 증착된 다공성 탄소골격 플레이크를 얻는 단계;
- [0016] 보호 가스 분위기에서 용융된 리튬 금속을 상기 증착된 다공성 탄소골격 플레이크와 접촉시켜 리튬 금속이 상기 증착된 다공성 탄소골격 플레이크의 공극에 충전되게 하여 활성층을 제조하는 단계;
- [0017] 상기 활성층을 집전체 위에 두고, 열간 압착으로 상기 활성층과 집전체를 결합시켜, 양극 극편을 제조하는 단계.
- [0018] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 나노 실리콘 입자의 증착 시간은 5 내지 120 min으로 제어한다.
- [0019] 본 출원의 제3 측면에 따르면, 본 출원은 리튬이온 전지를 제공하되, 해당 리튬이온 전지는, 음극 극편;
- [0020] 양극 극편;
- [0021] 상기 음극 극편과 상기 양극 극편 사이에 위치하는 분리막; 및
- [0022] 전해액; 을 포함하고,
- [0023] 상기 양극 극편이 상기 제1 측면에 따른 양극 극편이다.
- [0024] 본 출원의 제4 측면에 따르면, 본 출원은 전자장치를 제공하되, 상기 전자장치는 상기 제3 측면에 따른 리튬이온 전지를 구비한다.
- [0025] 본 출원은 양극 극편을 제공하되, 해당 양극 극편은 집전체와 활성층을 구비하고, 활성층은 다공성 탄소골격, 실리콘 나노입자 및 리튬 금속을 포함하며, 실리콘 나노입자와 리튬 금속이 다공성 탄소골격 내에 위치한 양극 극편으로서, 사이클 과정에서 나노실리콘이 자발적으로 음극 유래의 리튬 금속과 합금화 반응을 일으킬 수 있으므로, 리튬 증착에 필요되는 위치점을 마련해주고, 이에 따라 사이클 과정에서 리튬이 선호적으로 공극에 증착되고, 리튬 금속이 더욱 균일하게 증착되도록 리튬의 증착 위치를 효과적으로 통제함으로써, 사이클 과정에서의 양극 극편의 부피 변화를 감소시켜, 리튬 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 내용에 포함됨.

도면의 간단한 설명

- [0027] 본 출원의 실시예 및 종래 기술의 기술적 방안을 보다 명확하게 설명하기 위하여, 이하에서는 실시예 및 종래 기술에서 사용되어야 하는 도면을 간략히 소개한다. 이하에서 설명되는 도면은 단지 본 출원의 일부 실시예 일 뿐, 당업자라면, 이러한 도면을 기반으로 하여 창의적인 노동 없이도 기타 기술적수단을 얻을 수 있는 것은 분명하다.

도 1은 종래 기술에 따른 양극 골격의 구조 개략도이고;

- 도 2는 본 출원의 일 실시형태에 따른 양극 극편의 구조 개략도이며;
- 도 3은 본 출원의 다른 일 실시형태에 따른 양극 극편의 구조 개략도이고;
- 도 4는 본 출원의 또 다른 일 실시형태에 따른 양극 극편의 구조 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 본 출원의 목적, 기술적 방안 및 장점을 더 명확하게 하기 위하여, 아래에 실시예 를 참조하여, 본 출원을 더 상세하게 설명한다. 설명되는 실시예 는 단지 본 출원의 일부분의 실시예 일 뿐, 전부의 실시예가 아님은 명백한 것이다. 당업자가 본 발명의 실시예에 기초하여, 창조적 노력 없이 얻은 다른 모든 실시예도 모두 본 발명의 보호범위에 속한다.
- [0029] 흑연 등 재료와 같은 기존의 리튬이온 전지 양극재에 있어서, 충전시 리튬이온은 삽입형태로 흑연층 구조에 존재하고, 흑연층은 골격 구조처럼 리튬에게 저장공간을 마련해주나, 순수한 리튬 금속전극을 갖는 리튬이온 전지에 있어서는 이러한 골격 구조가 존재하지 않으므로, 충방전 과정에서 양극 극편에 급격한 부피 변화가 나타나, 전지의 사이클 성능의 저하가 초래되되, 일반적으로 양극 극편의 두께의 변화 범위는 8 내지 200 μm 이다. 또한, 충전 과정에 있어서, 리튬은 양극 극편의 집전체 표면에 증착되고, 전류밀도와 전해액 중 리튬이온의 농도의 불균일로 인해 증착 과정에서 어떤 위치점에서의 증착 속도가 과속되는 현상이 나타나, 이 부분의 리튬이 시냅스와 같은 형태로 리튬 금속의 본체 외로 돌출되고 계속 성장하며 심지어 분기되어 결국 날카로운 리튬 덴드라이트를 형성한다. 리튬 덴드라이트의 존재로 인해 증착밀도가 크게 감소되고, 따라서 전지의 에너지 밀도가 감소된다. 예를 들어, 일부 리튬이온 전지에 있어서, 리튬 금속의 실제 증착밀도는 0.2 g/cm^3 정도로, 리튬 금속의 진밀도 0.534 g/cm^3 보다 훨씬 작다. 리튬 금속이 느슨하게 증착됨에 따라, 전지의 에너지 밀도가 100 Wh/L 이상 감소될 수 있다. 또한, 리튬 덴드라이트가 분리막을 관통하여 단락이 발생한 경우 전지의 실효를 초래하고, 전지의 안정성에 영향을 미칠 우려도 있다.
- [0030] 이러한 관점에서, 본 출원은 양극 극편을 제공하되, 도 2 및 도 3을 참조하면, 도 2는 본 출원의 일 실시형태에 따른 양극 극편의 상면도이고, 도 3은 본출원의 일 실시형태에 따른 양극 극편의 단면도이고, 도면에서, 양극 극편은 집전체(1)과 활성층(2)를 구비하고, 활성층(2)은 다공성 탄소골격(3) 및 다공성 탄소골격(3) 내에 위치한 실리콘 나노입자(4)와 리튬 금속(5)를 포함한다. 당연하게도, 실리콘 나노입자(4)와 리튬 금속(5)는 다공성 탄소골격(3) 내에서 이산적으로 분포될 수도 있고, 연속적으로 분포될 수도 있다. 본 출원은 다공성 탄소 골격의 표면에 소량의 실리콘 나노입자(4)와 리튬 금속(5)가 존재하는 경우를 배제하지 않는다.
- [0031] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 활성층(2)은 다공성 탄소골격(3), 실리콘 나노입자(4) 및 리튬 금속(5)로 구성될 수 있고, 여기서, 다공성 탄소골격(3)은 대량의 공극을 가진 막 플레이크 형태의 구조일 수 있고, 해당 다공성 탄소골격(3) 중의 공극은 미세공 형태 또는 기타 형태의 구멍일 수 있다. 또한, 다공성 탄소골격(3)은 충분한 강도를 갖으며, 예를 들어, 해당 다공성 탄소골격(3)의 강도가 200 GPa보다 크거나 같으므로 안정한 형태와 내부 공간을 유지한다. 충전시, 다공성 탄소골격(3)은 리튬 금속이 다공성 탄소골격(3)의 대량의 공극에 증착되도록 안정한 공간을 제공 가능하고; 방전시, 양극의 리튬이 점점 적어지는 과정에서, 다공성 탄소골격(3)은 또한 양극이 급격히 수축되지 않도록 안정한 구조와 내부 공간을 형성 가능하다. 한편, 다공성 탄소골격(3)은 탄소 기반 재료로서, 훌륭한 이온 및 전자 전도성을 갖으므로, 전도 경로를 제공 가능하고, 나아가, 다공성 탄소골격(3)은 높은 비표면적을 갖으므로, 충방전 과정에서의 전류를 효과적으로 분산시키고, 전류밀도를 감소시켜, 더욱 균일한 전기장을 형성함으로써, 리튬의 증착 균일성을 개선하고, 리튬 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있다.
- [0032] 그러나, 본 발명자는 리튬 금속의 증착 위치를 효과적으로 제어해야만이 다공성 탄소 골격(3)의 역할을 극대화할 수 있음을 발견하였다. 만약 리튬 금속이 양극 극편의 표면에 증착된다면, 사이클 과정에서, 여전히 양극 극편의 급격한 부피 변화가 있을 수 있어, 다공성 탄소골격(3)이 자체의 역할을 하기 어렵게 된다.
- [0033] 따라서, 본 출원의 활성층은 또한 실리콘 나노입자(4)를 포함 가능하고, 실리콘 나노입자는 다공성 탄소골격(3)에 위치한다. 실리콘 나노입자(4)는 자발적으로 리튬 금속과 합금화 반응을 일으킬 수 있고, 합금 전위가 0.2 V정도에 도달 가능하므로, 리튬 금속의 증착에 필요되는 위치점을 마련해 줄 수 있고, 이에 따라 사이클 과정에서 리튬 금속이 양극 극편의 표면보다 다공성 탄소골격(3)의 공극에 더 선호적으로 증착되게 리튬 금속의 증착 위치를 효과적으로 통제 가능하다.

- [0034] 본 출원의 활성층은 또한 미리 채운 리튬 금속(5)을 더 포함 가능하다. 당연하게도, 리튬 금속(5)은 양극 활물질이고, 탄소, 실리콘 등 재료에 비해, 리튬 금속은 더 높은 비용량을 갖되, 리튬 금속의 비용량은 3860 mAh/g이고, 실리콘의 비용량은 3600 mAh/g이며, 탄소의 비용량은 372 mAh/g밖에 안되므로, 해당 양극 극편을 사용하는 전지도 더 높은 에너지 밀도를 갖는다. 물론, 상기 리튬 금속(5)은 양극 극편을 제조할 때 미리 채운 것일 수도 있고, 전부가 음극에서 이전해 온 것일 수도 있으며, 물론 미리 채운 리튬과 음극 이전 리튬에 의해 공동으로 얻어진 것일 수도 있다.
- [0035] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 실리콘 나노입자(4)는 다공성 탄소골격(3)에 부착 가능하고, 리튬 금속(5)는 다공성 탄소골격(3)에 충전 가능하다.
- [0036] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 다공성 탄소골격과 실리콘 나노입자의 부피의 합은 활성층의 총 부피의 10% 내지 60%를 차지하고, 상기 다공성 탄소골격과 실리콘 나노입자과의 비율에 의해 만들어진 양극 극편은 리튬이온 전지로 제조된 후, 더 낮은 부피 팽창률과 더 높은 사이클 회수를 갖는다.
- [0037] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 실리콘 나노입자의 총 부피에 대한 다공성 탄소골격의 총 부피의 비가 5 : 1 내지 100 : 1일 수 있되, 즉, 활성층(2)에 있어서, 실리콘 나노입자의 총 부피와 다공성 탄소골격의 총 부피와의 비율이 5: 1 내지 100 : 1이며, 활성층에 실리콘 나노입자가 상대적으로 적은 경우, 리튬 금속의 증착에 대한 실리콘 나노입자의 유도 작용이 부족하고, 따라서, 일부 리튬 금속이 양극 극편의 표면에 증착되어, 양극 극편의 부피 팽창이 상대적으로 크다. 활성층에 실리콘 나노입자가 적당한 경우, 리튬 금속은 양극 극편 내부에 증착되어, 양극 극편의 부피 팽창이 상대적으로 작다. 그러나, 활성층에 실리콘 나노입자가 너무 많은 경우, 사이클 과정에서 실리콘 나노입자 자체가 반응에 참여하지 않으므로, 과도한 실리콘 나노입자로 인해 리튬 금속의 증착에 오히려 영향을 미치게 된다. 활성층에서 실리콘 나노입자가 차지하는 부피를 부피비로 상술한 범위 내에 제어함으로써, 양극 극편이 리튬이온 전지로 제조된 후, 더 낮은 부피 팽창률과 더 높은 사이클 회수를 갖게 한다.
- [0038] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 활성층 중 리튬 금속의 함유량은 0.001 내지 3 mg/cm²이고, 미리 채운 리튬의 함유량이 너무 적은 경우, 전지 사이클 성능을 향상시키는 역할을 할 수 없게 되고; 미리 채운 리튬의 함유량이 너무 많은 경우, 안전성의 저하를 초래할 우려가 있다.
- [0039] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 활성층의 두께는 1 내지 100 μm이다.
- [0040] 본 출원의 일 실시형태에 있어서, 다공성 탄소골격의 공극률은 40% 내지 90%이다.
- [0041] 본 출원의 집전체의 재료는 당업자에게 숙지되어 있는 재료를 사용 가능하고, 특별히 제한하지 않는다. 예를 들어, 집전체의 재료는, 구리, 니켈, 티타늄, 몰리브덴, 철, 아연, 스테인리스강 및 이들의 합금 중 적어도 1종을 포함 가능하나, 이에 제한되지 않고, 혹은 탄소 또는 그래핀 등과 같은 전도성 무기 재료를 사용 가능하다. 이러한 재료들은 단독으로 사용할 수도 있고, 2종 이상을 조합하여 사용할 수도 있다.
- [0042] 본 출원에서 제공되는 양극 극편은, 사이클 과정에서 나노 실리콘에 의해 자발적으로 음극 유래의 리튬 금속과 합금화 반응을 일으킬 수 있으므로, 리튬 증착에 필요되는 위치점을 마련해 줄 수 있고, 이에 따라 사이클 과정에서 리튬이 선호적으로 공극에 증착되고, 리튬 금속이 더욱 균일하게 증착되도록 리튬의 증착 위치를 효과적으로 통제함으로써, 사이클 과정에서의 양극 극편의 부피 변화를 감소시켜, 리튬 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있다.
- [0043] 본 출원은 또한 양극 극편의 제조 방법을 더 제공하되, 해당 방법은 하기 단계를 포함한다:
- [0044] 다공성 탄소골격과 실리콘 나노입자과의 복합:
- [0045] 다공성 탄소골격 플레이크를 CVD 장비에 장착하고, 실란 함유 가스를 도입하여, 나노 실리콘 입자를 증착시켜 나노 실리콘 입자가 증착된 다공성 탄소골격 플레이크를 얻는다. 여기서, 다공성 탄소골격 플레이크는 미리 포도당 용액을 사용하고 탄소화시키는 것으로 제조할 수 있으며, 실란 가스는 모노실란 또는 디실란 등일 수 있다.
- [0046] 리튬을 미리 채우기:
- [0047] 보호 가스 분위기에서 용융된 리튬 금속을 증착된 다공성 탄소골격 플레이크와 접촉시켜, 리튬 금속이 증착된 다공성 탄소골격 플레이크의 공극에 충전되게 하여, 활성층을 제조한다. 여기서, 보호 가스 분위기는 아르곤 가스 중 물의 함유량이 1 ppm 미만, 산소 함유량이 1 ppm 미만인 분위기를 지칭할 수 있다. 용융된 리튬 금속이

증착 공정을 거친 다공성 탄소골격 플레이크와 접촉된 경우, 리튬은 자발적으로 플레이크의 공극에 충전된다.

- [0048] 양극 극편의 제조:
- [0049] 활성층을 집전체 위에 두고, 열간 압착으로 활성층과 집전체를 결합시켜 양극 극편을 제조한다. 양극 극편을 제조한 후, 양극 극편을 40*60 mm 사이즈로 다이크터팅하여, 플레이크의 적층 조립에 사용할 수 있다.
- [0050] 본 출원은 실리콘 나노입자를 다공성 탄소골격 플레이크에 증착시킴으로써, 사이클 과정에서 양극 극편에 리튬 금속이 더욱 균일하게 증착되게 하고, 사이클 과정에서의 양극 극편의 부피 변화를 감소시키며, 또한, 리튬 금속을 미리 채우는 것으로, 본 출원의 양극 극편을 사용하는 전지가 더 높은 사이클 성능을 갖게 한다.
- [0051] 본 출원의 일 실시형태에 따르면, 본 출원은 또한 리튬이온 전지를 제공하되, 상기 리튬이온 전지는, 음극 극편, 양극 극편, 분리막, 및 전해액을 포함하고, 여기서, 분리막은 음극 극편과 양극 극편 사이에 위치하고, 상기 양극 극편은 상술한 어느 한 실시예에 따른 양극 극편이다.
- [0052] 본 출원의 리튬이온 전지에 있어서, 양극 극편 내의 나노실리콘이 자발적으로 음극 유래의 리튬 금속과 합금화 반응을 일으킬 수 있으므로, 리튬의 증착에 필요되는 위치점을 마련해 줄 수 있고, 이에 따라 사이클 과정에서 리튬이 선호적으로 공극에 증착되고, 리튬 금속이 더욱 균일하게 증착되도록 리튬의 증착 위치를 효과적으로 통제함으로써, 사이클 과정에서의 양극 극편의 부피 변화를 감소시켜, 리튬 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있으며, 리튬이온 전지의 안전성을 향상시킬 수 있다.
- [0053] 본 출원의 일 실시형태에 따르면, 본 출원은 또한 전자장치를 더 제공하되, 해당 전자장치는 상술한 실시형태에 따른 리튬이온 전지를 구비하고, 해당 전자장치에 사용되는 리튬이온 전지에 있어서, 리튬 금속이 더욱 균일하게 증착되어 있으므로, 사이클 과정에서의 양극 극편의 부피 변화가 감소되고 리튬 덴드라이트의 성장이 억제되어, 해당 전자장치에 더 높은 안전성이 갖게 된다.
- [0054] 본 출원의 음극 극편은, 예를 들어, 리튬코발트산화물을 함유하는 음극 극편, 리튬망간산화물을 함유하는 음극 극편, 리튬인산철을 함유하는 음극 극편, 또는 리튬니켈코발트망간산화물 또는 리튬니켈코발트알루미늄산화물을 함유하는 음극 극편 등과 같은 해당 분야에서 공지된 임의의 음극 극편을 사용 가능하고, 특별히 제한하지 않는다.
- [0055] 본 출원의 분리막은, 예를 들어, PE(폴리에틸렌)분리막, PP(폴리프로필렌)분리막 등과 같은, 해당 분야에서 공지된 임의의 분리막을 사용 가능하고, 특별히 제한하지 않는다.
- [0056] 본 출원에 있어서, 상기 전해액은, 예를 들어, 유기용매인 DOL(디옥솔란)과 DME(디메틸에테르), 그리고 LiFSI(리튬 비스(플루오로술포닐)이미드)와 LiNO₃(질산리튬)로 제조된 전해액; 또는, 유기용매인 DMC(디메틸카보네이트), EMC(메틸에틸카보네이트) 그리고 LiPF₆로 제조된 전해액 등과 같은, 해당 분야에서 공지된 임의의 전해액을 사용 가능하고, 특별히 제한하지 않는다.
- [0057] 아래에, 실시예 와 비교예를 예시하여, 본 출원의 실시형태를 더 상세하게 설명한다. 각종 시험 및 평가는 하기 방법에 따라 실시하였으며, 또한 “부” 및 “%” 는 특별히 언급하지 않는 한 중량 기준이다.
- [0058] **실시예 1**
- [0059] <활성층의 제조>
- [0060] a)다공성 경질 탄소골격의 제조
- [0061] 포도당 분말을 틀에 넣고 10톤의 압력으로 포도당 플레이크로 압축한 후, 아르곤 가스 분위기의 보호 하에 섭씨 800도로 10h 가열하고 탄소화시켜 최종적으로 두께가 50 마이크로미터인 경질 탄소골격, 즉 다공성 탄소골격 플레이크를 얻되, 그의 공극률은 70%이다.
- [0062] b)다공성 탄소골격과 나노실리콘과의 복합
- [0063] 다공성 탄소골격 플레이크를 CVD(chemical vapor deposition, 화학 기상 증착) 장비에 넣고, 실란 함유 가스를 도입하되, 실란 가스의 유동 속도는 100 sccm/min이고, CVD 장비의 압력은 30 torr이며, 섭씨 500도에서 30 min 증착시켜, 증착 처리를 거친 다공성 탄소골격 플레이크를 얻되, 증착 처리를 거친 다공성 탄소골격 플레이크 중 실리콘 나노입자의 평균 입자경은 20 nm이다.
- [0064] c)리튬을 미리 채우기

- [0065] 건조한 아르곤 가스 분위기에서, 스테인리스강 도가니에 리튬 금속을 넣고 섭씨 300도까지 가열하여, 고체 리튬 금속을 액체 상태로 용융시키고, 증착 처리를 거친 다공성 탄소골격 플레이크와 용융된 리튬을 서로 접촉시켜, 리튬 금속이 자발적으로 증착 처리를 거친 다공성 탄소골격 플레이크의 공극에 충전되게 하여, 활성층을 제조한다. 여기서, 상술한 아르곤 가스 분위기에 있어서, 수분 함유량은 1 ppm 미만이고, 산소 함유량은 1 ppm 미만이며, 활성층 중 리튬의 부하량은 0.5 mg/cm^2 이다.
- [0066] <양극 극편의 제조>
- [0067] 건조한 아르곤 가스 분위기에서, 얻어진 활성층을 두께가 $15 \mu\text{m}$ 인 니켈 집전체에 놓고, 열간 압착의 방법으로 활성층과 니켈 집전체를 결합시키되, 여기서, 열간 압착 온도를 섭씨 300도로, 열간 압착 압력을 100 kg으로 제어하여, 양극 극편을 얻은 후, 양극 극편을 $40 \times 60 \text{ mm}$ 사이즈로 다이커팅하여 사용 준비를 한다.
- [0068] <음극극편의 제조>
- [0069] 음극 활물질 LiFePO_4 (리튬인산철), 전도성 카본블랙, PVDF(폴리불화비닐리덴)을 중량비 97.5 : 1.0 : 1.5에 따라 혼합시킨 후, NMP(N-메틸피롤리돈)을 용매로 넣어, 슬러리로 만들고, 균일하게 교반하되, 슬러리의 고체함유량은 75%이고, 그 후, 슬러리를 두께가 $15 \mu\text{m}$ 인 알루미늄박 집전체에 균일하게 도포하고, 섭씨 90도 조건에서 건조시켜, 음극 극편을 얻되, 여기서, 알루미늄박 집전체에 대한 음극 활물질의 부하량은 1 mg/cm^2 이고, 도포가 완료된 후, 음극 극편을 $38 \text{ mm} \times 58 \text{ mm}$ 사양으로 절단시켜 사용 준비를 한다.
- [0070] <전해액의 제조>
- [0071] 건조한 아르곤 가스 분위기에서, 유기용매인 DOL과 DME를 부피비 DOL: DME=1: 1로 혼합시켜, 혼합 용매를 얻은 후, 혼합 용매에 LiFSI 와 LiNO_3 를 가하여, 용해시키고 균일하게 혼합하여 전해액을 제조한다. 여기서, 혼합 용매 중 LiFSI 의 첨가량은 1 mol/L 이고, 혼합 용매 중 LiNO_3 의 첨가량은 1wt%이다.
- [0072] <리튬이온 전지의 제조>
- [0073] 두께가 $15 \mu\text{m}$ 인 PE막(폴리에틸렌)을 분리막으로 선택 사용하고, 양극 극편의 양쪽면에 각각 음극 극편 한장씩 놓고, 음극 극편과 양극 극편 사이에 분리막 한 층을 놓아, 적층 구조로 조립한 후, 테이프로 전체 적층 구조의 네 모서리를 고정하고, 알루미늄 플라스틱 필름에 넣고, 상단 및 옆면을 밀봉시키고, 전해액을 주입하고, 밀봉 포장한 후 리튬 금속 적층 전지를 얻는다.
- [0074] **실시예 2**
- [0075] CVD 장비에서의 다공성 탄소골격 플레이크의 증착 시간이 5 min인 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0076] **실시예 3**
- [0077] CVD 장비에서의 다공성 탄소골격 플레이크의 증착 시간이 120 min인 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0078] **실시예 4**
- [0079] 활성층을 제조시 미리 채우는 리튬의 첨가량을 감소시키는 것으로, 활성층 중 리튬의 부하량을 0.2 mg/cm^2 로 제어한 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0080] **실시예 5**
- [0081] 활성층을 제조시 미리 채우는 리튬의 첨가량을 증가시키는 것으로, 활성층 중 리튬의 부하량을 1 mg/cm^2 로 제어한 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0082] **실시예 6**
- [0083] 활성층을 제조시 미리 채우는 리튬의 첨가량을 증가시키는 것으로, 활성층 중 리튬의 부하량을 3 mg/cm^2 로 제어한 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0084] **실시예 7**
- [0085] 양극 극편의 집전체 재료로 티타늄을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.

- [0086] **실시예 8**
- [0087] 양극 극편의 집전체 재료로 구리를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0088] **실시예 9**
- [0089] 실시예 1과 같은 방법으로 리튬이온 전지를 제조하되, 차이점은, 제조된 리튬이온 전지에 대한 성능 테스트에서 충전 레이트가 0.2 C인 것에 있다.
- [0090] **실시예 10**
- [0091] 실시예 1과 같은 방법으로 리튬이온 전지를 제조하되, 차이점은, 제조된 리튬이온 전지에 대한 성능 테스트에서 충전 레이트가 0.4 C인 것에 있다.
- [0092] **실시예 11**
- [0093] 증착된 다공성 탄소골격 플레이크를 제조시, 증착 온도를 낮추는 등 수단으로 증착된 다공성 탄소골격 플레이크 중 실리콘 나노입자의 평균 입자경을 5 nm로 제어하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0094] **실시예 12**
- [0095] 증착된 다공성 탄소골격 플레이크를 제조시, 증착 온도를 높이는 것으로 증착된 다공성 탄소골격 플레이크 중 실리콘 나노입자의 평균 입자경을 50 nm로 제어하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0096] **실시예 13**
- [0097] 다공성 경질 탄소골격을 제조시, 탄소화 온도를 낮추는 것으로 다공성 경질 탄소골격의 공극률을 40%로 제어하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0098] **실시예 14**
- [0099] 다공성 경질 탄소골격을 제조시, 탄소화 온도를 높이는 등 수단으로 다공성 경질 탄소골격의 공극률을 90%로 제어하는 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0100] **실시예 15**
- [0101] 다공성 경질 탄소골격을 제조시, 포도당의 용량을 감소시키는 것으로 다공성 탄소골격 플레이크의 두께를 20마이크로미터로 감소시키는 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0102] **실시예 16**
- [0103] 다공성 경질 탄소골격을 제조시, 포도당의 용량을 증가시키는 것으로 다공성 탄소골격 플레이크의 두께를 75마이크로미터로 증가시키는 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0104] **실시예 17**
- [0105] 다공성 경질 탄소골격을 제조시, 포도당의 용량을 증가시키는 것으로 다공성 탄소골격 플레이크의 두께를 100마이크로미터로 증가시키는 것을 제외하고는 실시예 1과 같다.
- [0106] **비교예 1**
- [0107] <리튬 도포 동박 양극 극편의 제조>
- [0108] 시판 리튬 도포 동박을 40*60 mm 사이즈로 다이커팅하여, 적층 전지를 조립하는데 사용한다. 여기서, 리튬 도포 동박의 두께는 30 μm 이다.
- [0109] **비교예 2**
- [0110] <다공성 탄소골격을 함유하고, 리튬을 미리 채운, 실리콘 나노입자가 함유하지 않는 양극 극편의 제조>
- [0111] a) 다공성 탄소골격의 제조
- [0112] 실시예 1과 같은 방법으로 다공성 탄소골격을 제조한다.
- [0113] b) 리튬을 미리 채우기
- [0114] 건조한 아르곤 가스 분위기에서 스테인리스강 도가니에 리튬 금속을 넣고 섭씨 300도까지 가열하고, 고체 리튬

금속을 액체 상태로 용융시켜, 증착 처리를 거친 다공성 탄소골격 플레이크와 용융된 리튬을 서로 접촉시킨다.

[0115] 그리고 실시예 1과 같은 양극 극편의 제조 방법으로 양극 극편을 제조한다.

[0116] **비교예 3**

[0117] <탄소골격을 함유하지 않으나 실리콘 입자(CVD법이 아님)를 함유하는 양극 극편>

[0118] 건조한 아르곤 가스 분위기에서 평균 입자경이 80 nm인 실리콘 파우더 입자와 리튬 금속을 1 : 10의 부피비로 혼합시킨 후, 열간 압착의 방법으로 실리콘 파우더 입자와 리튬 금속을 결합시키고, 열간 압착 온도를 섭씨 150도로, 압력을 100 kg으로 제어하여, 양극 극편을 얻되, 해당 양극 극편의 평균 두께는 30 μm이고, 그 후 양극 극편을 40*60 mm 사이즈로 다이커팅하여, 적층 전지를 조립하는데 사용한다.

[0119] **비교예 4**

[0120] <다공성 탄소골격을 함유하고, 실리콘 입자(CVD법)를 함유하나 미리 리튬을 채우지 않는 양극 극편의 제조>

[0121] 다공성 탄소골격의 제조 과정은 실시예 1과 같다.

[0122] 다공성 탄소골격과 나노실리콘의 복합 과정은 실시예 1과 같고, 증착 처리를 거친 다공성 탄소골격 플레이크를 얻은 후, 해당 다공성 탄소골격 플레이크는 리튬을 미리 채우는 처리 없이 직접 실시예 1의 양극 극편의 제조 방법에 의해 양극 극편을 얻는다.

[0123] **비교예 5**

[0124] <실리콘 입자(CVD법 아님)만을 함유하는 양극 극편의 제조>

[0125] 실리콘 나노입자와 폴리아크릴산 및 전도성 탄소를 질량비 80 : 10 : 10의 비율로 물에 혼합시키고 균일하게 교반하여, 혼합액을 얻은 후, 혼합액을 니켈 집전체에 도포하고 섭씨 180도 조건에서 건조하여, 양극 극편을 얻는다. 여기서, 양극 극편 중 실리콘의 부하량은 1.1 mg/cm²이고, 그 후 양극 극편을 40*60 mm 사이즈로 다이커팅하여, 적층 전지로 조립하는데 사용한다.

[0126] **비교예 6**

[0127] <다공성 탄소골격만을 함유하는 양극 극편의 제조>

[0128] 실시예 1의 방법으로 다공성 경질 탄소골격을 제조하고, 해당 다공성 경질 탄소골격으로 양극 극편을 만든다.

[0129] **비교예 7**

[0130] <집전체만 함유하는 양극 극편의 제조>

[0131] 니켈 집전체로 직접 양극 극편을 만든다.

[0132] **비교예 8**

[0133] <집전체와 미리 채운 리튬만을 함유하는 양극 극편의 제조>

[0134] 건조한 아르곤 가스 분위기에서 스테인리스강 도가니에 리튬 금속을 넣고 섭씨 300도까지 가열하고, 고체 리튬 금속을 액체 상태로 용융시키고, 니켈 집전체와 용융된 리튬을 접촉시켜, 소량의 리튬이 니켈 집전체의 표면에 부착되게 한다.

[0135] **비교예 9**

[0136] <집전체와 미리 채운 리튬만을 함유하는 양극 극편의 제조>

[0137] 비교예 8과 같은 방법으로 양극 극편을 제조하되, 비교예 8과의 차이점은, 해당 양극 극편으로 제조된 리튬이온 전지에 대해 0.4 C의 충전 레이트로 충전을 수행하는 것에 있다.

[0138] 실시예 2 내지 14 그리고 비교예 1 내지 9에서, 양극 극편을 제조한 후, 실시예 1의 리튬이온 전지의 제조와 같은 방법으로 리튬이온 전지를 제조한다.

[0139] <성능 테스트>

[0140] 하기 방법을 사용하여 실시예 1 내지 8, 실시예 11 내지 14, 및 비교예 1 내지 8에서 제조된 리튬이온 전지에

대해 테스트를 수행한다:

- [0141] 각 실시예 에서 제조된 리튬이온 전지를 섭씨 60도 조건에서, 0.1C의 충전 및 방전 레이트로 1회를 포메이션 (battery formation)하고, 상온에서 충방전 사이클을 수행하되, 여기서, 정전류 충전 단계의 전류는 1 C이고, 차단 전압이 3.8 V이며, 정전압 충전 단계의 차단 전류는 0.05 C이고, 정전류 방전의 레이트는 1 C이며, 차단 전압이 2.7 V이다.
- [0142] 0.2 C의 충전 레이트로 실시예 9에서 제조된 리튬이온 전지에 대해 충전을 수행하고;
- [0143] 0.2 C의 충전 레이트로 실시예 10에서 제조된 리튬이온 전지에 대해 충전을 수행하고;
- [0144] 0.4 C의 충전 레이트로 비교예 9에서 제조된 리튬이온 전지에 대해 충전을 수행한다.
- [0145] 하기 방법을 사용하여 각 실시예 및 비교예의 부피 팽창률에 대해 테스트하고 계산한다:
- [0146] 각 실시예 및 비교예의 음극 극편과 양극 극편을 각각 10 mm × 5 mm 사이즈로 절단시키고, 이온밀링 머신에 넣어 각 극편의 단면을 폴리싱한 후, 얻어진 극편을 주사 전자 현미경(SEM)에 이송하여, 적절한 확대 배율에서 폴리싱을 거친 극편의 단면을 관찰하고, 상응되는 두께를 측정한다. 그리고, 음극 극편, 양극 극편 및 분리막의 두께를 별도로 합산하여, 코어의 두께를 얻되, 해당 코어의 두께는 밀봉포장 부분을 고려하지 않는다. 상술한 방법을 사용하여 0% 전하 상태 및 100% 전하 상태의 코어 두께를 각각 측정하여, 각각 t(0%) 및 t(100%)로 기록하고, 하기 공식에 따라 부피 팽창률을 계산한다:
$$\text{부피 팽창률} = (t(100\%) - t(0\%)) / t(0\%)$$
- [0147] 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 9의 테스트 파라미터 및 그에 상응되는 실험결과를 표 1에 표시한 바와 같다:
- [0148] [표 1] 각 실시예 및 비교예의 테스트 파라미터 및 그에 상응되는 실험 결과

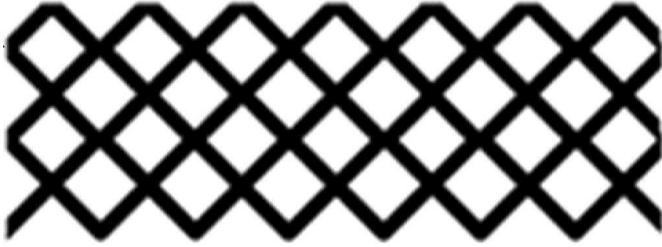
	부피 팽창률(100% 충전 상태 내지 0% 충전 상태)	사이클 횟수(80% 용량 유지)
실시예 1	5%	80
실시예 2	20%	60
실시예 3	5%	80
실시예 4	5%	40
실시예 5	6%	150
실시예 6	30%	120
실시예 7	5%	85
실시예 8	5%	75
실시예 9	4%	180
실시예 10	7%	60
실시예 11	6%	80
실시예 12	5%	75
실시예 13	10%	50
실시예 14	6%	70
실시예 15	15%	50
실시예 16	4%	75
실시예 17	3%	75
비교예 1	40%	20
비교예 2	25%	30
비교예 3	40%	20
비교예 4	2%	3
비교예 5	40%	5
비교예 6	2%	3
비교예 7	50%	3
비교예 8	40%	20
비교예 9	50%	15

[0149]

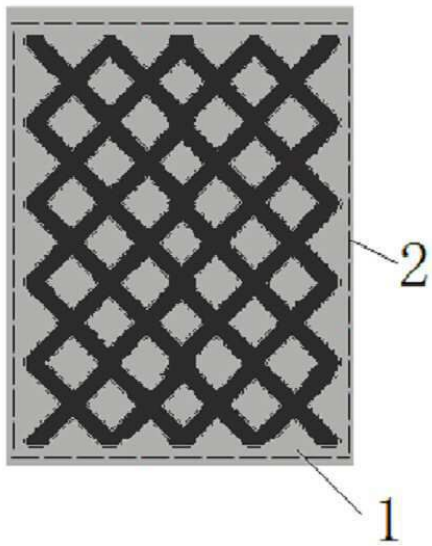
- [0150] 표 1에서 표시한 바와 같이, 실시예 1 내지 3에서는 실리콘 나노입자의 증착량이 다르지만, 비교예 1-3, 5, 그리고 7-9에 비해, 부피 팽창률이 크게 감소되었고; 비교예 1 내지 9에 비해, 사이클 횟수가 크게 증가되었다.
- [0151] 실시예 4 내지 6에서는 미리 채운 리튬의 첨가량이 다르지만, 비교예 1 내지 9에 비해, 사이클 횟수가 크게 증가되었고, 특히 실시예 5에서 부피 팽창률이 현저하게 감소되었고, 사이클 횟수가 현저하게 증가되었다.
- [0152] 실시예 7과 8에서는 사용한 집전체 재료가 다르지만, 비교예 1 내지 9에 비해, 부피 팽창률이 크게 감소되었고, 사이클 횟수가 크게 증가되었다.
- [0153] 실시예 9와 10에서는 제조된 리튬이온 전지에 대해 성능 테스트를 수행시 서로 다른 충전 레이트를 사용하였으나, 비교예 1 내지 9에 비해, 부피 팽창률도 크게 감소되었고, 사이클 횟수도 크게 증가되었다.
- [0154] 실시예 11과 12에서는 실리콘 나노입자의 평균 입자경이 다르지만, 비교예 1 내지 9에 비해, 부피 팽창률이 크게 감소되었고, 사이클 횟수가 크게 증가되었다.
- [0155] 실시예 13과 14에서는 다공성 경질 탄소골격의 공극률이 다르지만, 비교예 1 내지 9에 비해, 부피 팽창률이 크게 감소되었고, 사이클 횟수가 크게 증가되었다.
- [0156] 실시예 15 내지 17에서는, 음극 활물질 부하량에 대한 다공성 탄소 플레이크의 두께가 상대적으로 작은 경우(예를 들어, 실시예 15), 극편 내부의 공극은 미리 채우는 리튬과 증착 리튬의 전부를 적재하기에 부족하므로, 이를 경우, 일부 리튬이 극편 표면에 증착되어, 부피 변화의 증가, 더불어 사이클의 악화가 초래된다. 두께가 75 마이크로미터 및 100마이크로미터로 증가된 경우, 자체의 두께가 증가되므로, 에너지 밀도를 희생하는 전제 하에, 부피 팽창이 약간 개선되었다. 한편, 비표면적이 증가되므로, 사이클이 감소된다. 따라서, 에너지 밀도, 부피 팽창 및 사이클 횟수를 감안하여, 음극 부하량을 결합시키고, 종합적으로 고려하여, 최적의 두께를 적용하여야 한다.
- [0157] 비교예 1에서는, 리튬 도포 동박 양극 극편으로 제조한 전지만을 사용하였고, 실시예 1 내지 17에서 제조한 전지에 비해, 부피 팽창률이 크게 증가되었고, 사이클 횟수가 크게 감소되었다.
- [0158] 비교예 2에서는, 양극 극편에 실리콘 나노입자가 함유되지 않는 상황에서, 실시예 1 내지 17에서 제조한 전지에 비해, 부피 팽창률이 크게 증가되었고, 사이클 횟수가 크게 감소되었다.
- [0159] 비교예 3에서는, 양극 극편에 실리콘 입자가 함유되어 있으나, 탄소골격이 함유되지 않는 상황에서, 부피 팽창률이 크게 증가되었고, 사이클 횟수가 크게 감소되었다.
- [0160] 비교예 4에서는, 양극 극편에 실리콘 입자가 함유되어 있으나, SVD법으로 제조한 실리콘 나노입자가 아니고, 또한 미리 채운 리튬이 함유되지 않는 상황에서, 실시예 1 내지 17에서 제조한 전지에 비해, 부피 팽창률의 변화가 크지 않으나, 사이클 횟수가 크게 감소되었다.
- [0161] 비교예 5에서는, 양극 극편에 실리콘 입자(CVD법이 아님)만이 함유되어 있고, 탄소골격과 미리 채운 리튬이 함유되지 않는 상황에서, 실시예 1 내지 17에서 제조한 전지에 비해, 부피 팽창률이 크게 증가되었으나, 사이클 횟수가 크게 감소되었다.
- [0162] 비교예 6에서는, 양극 극편에 다공성 탄소골격만이 함유되어 있고, 미리 채운 리튬이 함유되지 않는 상황에서, 실시예 1 내지 17에서 제조한 전지에 비해, 부피 팽창률의 변화가 크지 않으나, 사이클 횟수가 크게 감소되었다.
- [0163] 비교예 7에서는, 양극 극편에 집전체만이 함유되어 있고, 탄소골격과 미리 채운 리튬이 함유되지 않는 상황에서, 실시예 1 내지 17에서 제조한 전지에 비해, 부피 팽창률이 크게 증가되었고, 사이클 횟수가 크게 감소되었다.
- [0164] 비교예 8에서는, 양극 극편에 집전체과 미리 채운 리튬만이 함유되어 있는 상황에서, 실시예 1 내지 17에서 제조한 전지에 비해, 부피 팽창률이 크게 증가되었고, 사이클 횟수가 크게 감소되었다.
- [0165] 비교예 9에서는, 양극 극편에 집전체과 미리 채운 리튬만이 함유되어 있고, 0.4C의 충전 레이트로 충전하는 상황에서, 실시예 1 내지 17에서 제조한 전지에 비해, 부피 팽창률이 크게 증가되었고, 사이클 횟수가 크게 감소되었다.
- [0166] 상술한 내용은 본 출원의 바람직한 실시예 일 뿐, 본 출원의 보호 범위를 제한하려는 것이 아니다. 본 출원의 정신 및 원칙 내에서의 모든 수정, 동등 교체, 개진 등은 모두 본 출원의 보호범위 내에 포함된다.

도면

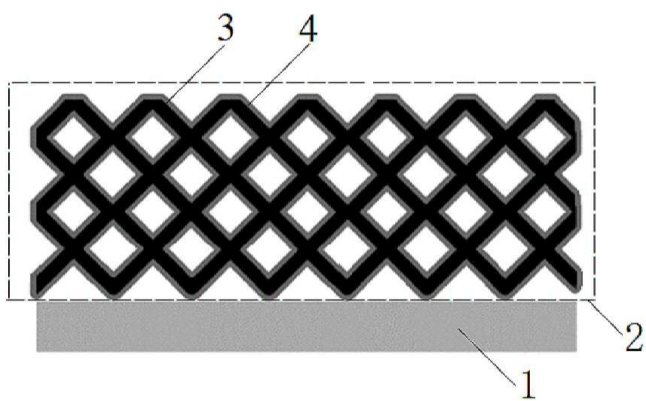
도면1



도면2



도면3



도면4

