



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월06일  
(11) 등록번호 10-2248864  
(24) 등록일자 2021년04월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
HO1M 4/134 (2010.01) HO1M 4/04 (2006.01)  
HO1M 4/131 (2010.01) HO1M 4/133 (2010.01)  
HO1M 4/139 (2010.01) HO1M 4/36 (2006.01)  
HO1M 4/38 (2006.01) HO1M 4/485 (2010.01)  
HO1M 4/62 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
HO1M 4/134 (2013.01)  
HO1M 4/0404 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2017-0044840  
(22) 출원일자 2017년04월06일  
심사청구일자 2019년03월13일  
(65) 공개번호 10-2018-0113376  
(43) 공개일자 2018년10월16일  
(56) 선행기술조사문헌  
CN105304858 A\*  
(뒷면에 계속)

(73) 특허권자  
주식회사 엘지화학  
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)  
(72) 발명자  
김영재  
대전광역시 유성구 대덕대로603번길 20(도룡동,  
LG화학사원아파트) A동404-2호  
김제영  
대전광역시 유성구 엑스포로 448, 102-1704(전민  
동, 엑스포아파트)  
(74) 대리인  
이강민

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 조우정

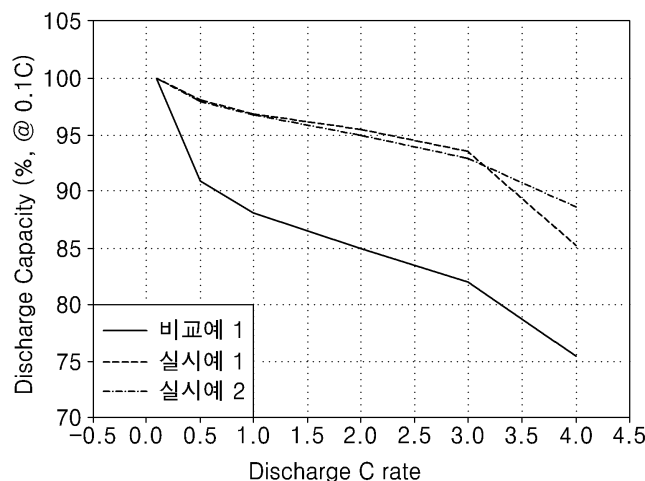
(54) 발명의 명칭 이차 전지용 음극 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 이차 전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이차 전지의 음극에 사용되는 이차 전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 음극은 탄소계 활물질; 도전재; 규소계 활물질과, 상기 규소계 활물질의 팽창을 억제시키기 위한 고분자 바인더가 상기 규소계 활물질의 입자 표면에 결합된 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체; 증점제; 및 수계 바인더;를 포함한다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

*H01M 4/131* (2013.01)  
*H01M 4/133* (2013.01)  
*H01M 4/139* (2013.01)  
*H01M 4/364* (2013.01)  
*H01M 4/366* (2013.01)  
*H01M 4/386* (2013.01)  
*H01M 4/485* (2013.01)  
*H01M 4/621* (2013.01)  
*H01M 4/622* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140079702 A\*  
KR1020120119450 A  
KR1020140070407 A  
JP2013229163 A

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

탄소계 활물질;

도전재;

규소계 활물질과, 상기 규소계 활물질의 팽창을 억제시키기 위한 고분자 바인더가 상기 규소계 활물질의 입자 표면에 결합된 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체; 및

수계 바인더;를 포함하고,

분산매에 상기 규소계 활물질, 상기 도전재 및 상기 고분자 바인더를 혼합하여 마련된 선분산 슬러리에 상기 탄소계 활물질을 분말 상태로 혼합하고, 상기 수계 바인더를 추가로 혼합하여 제조된 음극 슬러리를 건조하여 형성되며,

상기 고분자 바인더는 상기 규소계 활물질의 중량에 대하여 25 내지 45 중량%로 포함되고,

상기 수계 바인더는 상기 고분자 바인더의 중량에 대하여 30 내지 40 중량%로 포함되며,

상기 선분산 슬러리는 전체 중량에 대하여 15 내지 25 중량%의 고형분을 가지며,

상기 음극 슬러리는 전체 중량에 대하여 40 내지 50 중량%의 고형분을 가지는 이차 전지용 음극.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 규소계 활물질은 상기 탄소계 활물질과 규소계 활물질을 합한 활물질 전체 중량에 대하여 5 내지 25 중량%로 포함되는 이차 전지용 음극.

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 고분자 바인더는 히드록시기(-OH)를 가지는 친수성 고분자 물질을 포함하는 이차 전지용 음극.

#### 청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 고분자 바인더는 폴리아크릴산(PAA: polyacrylic acid), 폴리비닐알콜(PVA: polyvinyl alcohol) 및 소듐-폴리아크릴레이트(Na-PA:sodium-polyacrylate) 중 적어도 하나를 포함하는 이차 전지용 음극.

#### 청구항 6

삭제

**청구항 7**

청구항 1에 있어서,  
 상기 수계 바인더는 고무계 물질을 포함하는 이차 전지용 음극.

**청구항 8**

청구항 1에 있어서,  
 상기 수계 바인더는 스티렌부타디엔 고무(SBR: styrene butadiene rubber), 아크릴로니트릴부타디엔 고무(acrylonitrile butadiene rubber), 아크릴 고무, (acrylic rubber), 부틸 고무(butyl rubber) 및 플루오르 고무(fluoro rubber) 중 적어도 하나를 포함하는 이차 전지용 음극.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,  
 0.5C 충전 및 0.5C 방전 조건에서 5번째 사이클까지의 방전 용량 유지율이 90% 이상의 값을 가지는 이차 전지용 음극.

**청구항 10**

탄소계 활물질을 마련하는 과정;  
 분산매에 규소계 활물질, 도전재 및 고분자 바인더를 혼합하여 선분산 슬러리를 마련하는 과정;  
 상기 선분산 슬러리에 상기 탄소계 활물질을 분말 상태로 혼합하는 과정;  
 상기 탄소계 활물질이 혼합된 혼합물에 수계 바인더를 혼합하여 음극 슬러리를 제조하는 과정;  
 상기 제조된 음극 슬러리를 집전체 상에 도포하는 과정; 및  
 상기 음극 슬러리의 수분을 제거하여 음극을 형성하는 과정;을 포함하고,  
 상기 선분산 슬러리는, 상기 규소계 활물질과 고분자 바인더가 결합된 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체와,  
 상기 도전재가 분산되어 형성되고,  
 상기 고분자 바인더는 상기 규소계 활물질의 중량에 대하여 25 내지 45 중량%로 포함되고,  
 상기 수계 바인더는 상기 고분자 바인더의 중량에 대하여 30 내지 40 중량%로 포함되며,  
 상기 선분산 슬러리는 전체 중량에 대하여 22 내지 25 중량%의 고형분을 가지며,  
 상기 음극 슬러리는 전체 중량에 대하여 40 내지 50 중량%의 고형분을 가지는 이차 전지용 음극의 제조 방법.

**청구항 11**

삭제

**청구항 12**

청구항 10에 있어서,  
 상기 선분산 슬러리의 고형분 함량은 상기 선분산 슬러리의 점도에 의하여 제어되는 이차 전지용 음극의 제조 방법.

**청구항 13**

청구항 12에 있어서,

상기 선분산 슬러리의 고형분 함량은 상기 선분산 슬러리가 3000 내지 10000 cp의 점도를 가지도록 제어되는 이차 전지용 음극의 제조 방법.

**청구항 14**

청구항 10에 있어서,

상기 선분산 슬러리에 상기 탄소계 활물질을 혼합하는 과정 이후에, 상기 탄소계 활물질이 혼합된 혼합물에 증점제를 혼합하는 과정;을 더 포함하는 이차 전지용 음극의 제조 방법.

**청구항 15**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 이차 전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 이차 전지의 음극에 사용되는 이차 전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 높아지고 있다. 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용 분야가 확대되면서 전기 화학 소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기 화학 소자는 이러한 측면에서 가장 주목받고 있는 분야이고, 그 중에서도 충방전이 가능한 이차 전지의 개발은 관심의 초점이 되고 있다. 최근에는 이러한 전지를 개발함에 있어서 용량 밀도 및 비에너지를 향상시키기 위하여 새로운 전극과 전지의 설계에 대한 연구 개발이 진행되고 있다.

[0004] 현재 적용되고 있는 이차 전지 중에서 리튬 이차 전지는 수용액 전해액을 사용하는 N-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.

[0005] 일반적으로 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입(intercalation) 및 탈리(deintercalation) 또는 합금화(alloying) 및 탈합금화(dealloying)가 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 음극과 양극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입 및 탈리될 때의 산화반응, 환원반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

[0006] 현재 리튬 이차 전지의 음극을 구성하는 전극 활물질로는 탄소계 물질이 주로 사용되고 있다. 이 중 흑연의 경우, 이론 용량이 약 372 mAh/g 정도이며, 현재 상용화된 흑연의 실제 용량은 약 350 내지 360 mAh/g 정도까지 실현되고 있다. 그러나, 이러한 흑연과 같은 탄소계 물질의 용량으로는 고용량의 음극 활물질을 요구하는 리튬 이차 전지에 부합되지 못하고 있다.

[0007] 이러한 요구를 충족하기 위하여 탄소계 물질보다 높은 충방전 용량을 나타내고, 리튬과 전기 화학적으로 합금화 가능한 금속인 규소계 물질을 음극 활물질로서 이용하는 예가 있다. 그러나, 이러한 규소계 물질은 높은 용량을 가지고 있지만 탄소계 물질에 비하여 매우 높은 전극 팽창률을 가지고 있으며 충방전 효율도 매우 낮아 음극 활물질 중 많은 비율로 사용하기 어려운 문제점이 있다. 또한, 충방전 특성상 낮은 전압에서의 충전이 매우 오랜 시간동안 지속되어, 이차 전지의 전체 충방전 시간이 현저하게 지연되는 문제점이 있었다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-2014-0117947 A

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0010] 본 발명은 이차 전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 리튬의 흡장 및 방출에 따른 음극 활물질의 부피 팽창을 억제시키기 위한 이차 전지용 음극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0012] 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 음극은 탄소계 활물질; 도전재; 규소계 활물질과, 상기 규소계 활물질의 팽창을 억제시키기 위한 고분자 바인더가 상기 규소계 활물질의 입자 표면에 결합된 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체; 및 수계 바인더;를 포함한다.

[0013] 상기 규소계 활물질은 상기 탄소계 활물질과 규소계 활물질을 합한 활물질 전체 중량에 대하여 5 내지 25 중량%로 포함될 수 있다.

[0014] 상기 고분자 바인더는 상기 규소계 활물질의 중량에 대하여 25 내지 45 중량%로 포함될 수 있다.

[0015] 상기 고분자 바인더는 히드록시기(-OH)를 가지는 친수성 고분자 물질을 포함할 수 있다.

[0016] 상기 고분자 바인더는 폴리아크릴산(PAA: polyacrylic acid), 폴리비닐알콜(PVA: polyvinyl alcohol) 및 소듐-폴리아크릴레이트(Na-PA:sodium-polyacrylate) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0017] 상기 수계 바인더는 상기 고분자 바인더의 중량에 대하여 30 내지 40 중량%로 포함될 수 있다.

[0018] 상기 수계 바인더는 고무계 물질을 포함할 수 있다.

[0019] 상기 수계 바인더는 스티렌부타디엔 고무(SBR: styrene butadiene rubber), 아크릴로니트릴부타디엔 고무(acrylonitrile butadiene rubber), 아크릴 고무, (acrylic rubber), 부틸 고무(butyl rubber) 및 플루오르 고무(fluoro rubber) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0020] 0.5C 충전 및 0.5C 방전 조건에서 5번째 사이클까지의 방전 용량 유지율이 90% 이상의 값을 가질 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 음극의 제조 방법은 탄소계 활물질을 마련하는 과정; 분산매에 규소계 활물질, 도전재 및 고분자 바인더를 혼합하여 선분산 슬러리를 마련하는 과정; 상기 선분산 슬러리에 상기 탄소계 활물질을 혼합하는 과정; 상기 탄소계 활물질이 혼합된 혼합물에 수계 바인더를 혼합하여 음극 슬러리를 제조하는 과정; 상기 제조된 음극 슬러리를 집전체 상에 도포하는 과정; 및 상기 음극 슬러리의 수분을 제거하여 음극을 형성하는 과정;을 포함한다.

[0023] 상기 선분산 슬러리는, 상기 규소계 활물질과 고분자 바인더가 결합된 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체와, 상기 도전재가 분산되어 형성될 수 있다.

[0024] 상기 선분산 슬러리의 고형분 함량은 상기 선분산 슬러리의 점도에 의하여 제어될 수 있다.

[0025] 상기 선분산 슬러리의 고형분 함량은 상기 선분산 슬러리가 3000 내지 10000 cp의 점도를 가지도록 제어될 수 있다.

[0026] 상기 선분산 슬러리에 상기 탄소계 활물질을 혼합하는 과정 이후에, 상기 탄소계 활물질이 혼합된 혼합물에 증점제를 혼합하는 과정;을 더 포함할 수 있다.

[0027] 상기 음극 슬러리는 상기 증점제의 혼합량을 제어하여 상기 음극 슬러리 전체 중량에 대하여 40 내지 50 중량%의 고형분을 가지도록 제어될 수 있다.

**발명의 효과**

[0029] 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 음극 및 이의 제조 방법에 의하면, 규소계 활물질의 팽창을 억제시키기 위한 고분자 바인더가 규소계 활물질에 흡착된 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체를 사용함으로써 규소계 활물질의 부피 팽창을 효과적으로 억제할 수 있다.

[0030] 또한, 탄소계 활물질과 규소계 활물질을 모두 포함하는 음극 활물질을 사용하는 경우에 규소계 활물질을 고분자 바인더에 선분산하여 선분산 슬러리를 제조함으로써 온전히 규소계 활물질의 표면에 강한 결합력으로 고분자 바인더를 선택적으로 흡착시킬 수 있게 된다.

[0031] 뿐만 아니라, 강성을 가지는 고분자 바인더를 전해액 젖음성이 높은 수계 바인더로 유연화시켜 전극의 크랙 또는 깨짐 현상을 방지할 수 있으며, 집전체로의 접착력을 향상시켜 내구성을 향상시킬 수 있게 되며, 이를 이용하여 제조되는 전기 화학 소자의 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0033] 도 1은 고분자 바인더의 함량에 따른 충방전 효율의 변화를 나타내는 도면.

도 2는 도전재의 함량에 따른 충방전 효율의 변화를 나타내는 도면.

도 3은 선분산 슬러리의 고형분 함량에 따른 점도 변화를 나타내는 도면.

도 4는 선분산 슬러리의 고형분 함량에 따른 침강 높이 변화를 나타내는 도면.

도 5는 본 발명의 실시 예에 따른 음극을 사용한 이차 전지의 접착력을 비교 분석한 결과를 나타내는 도면.

도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 음극을 사용한 방전율을 나타내는 도면.

도 7은 본 발명의 실시 예에 따른 음극을 사용한 이차 전지의 충방전 결과를 나타내는 도면.

도 8는 본 발명의 실시 예에 따른 음극을 사용한 이차 전지의 전극 두께 변화를 나타내는 도면.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0034] 본 발명에 따른 이차 전지용 음극 및 이의 제조 방법은 리튬의 흡장 및 방출에 따른 음극 활물질의 부피 팽창을 억제시킬 수 있는 기술적 특징을 제시한다.

[0035] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시 예들을 상세히 설명하기로 한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 발명의 실시 예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다. 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다.

[0037] 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 음극은 탄소계 활물질; 도전재; 규소계 활물질과, 상기 규소계 활물질의 팽창을 억제시키기 위한 고분자 바인더가 상기 규소계 활물질의 입자 표면에 결합된 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체; 증점제; 및 수계 바인더;를 포함한다.

[0038] 종래의 이차 전지용 음극은 고용량을 위하여 집전체 상에 형성되는 음극 활물질의 양(loading)을 증가시키거나, 제조 공정상 전극의 적층(stack) 수를 증가시키거나 전극의 와인딩 횟수를 증가시킨다. 그러나, 이와 같은 방법은 전극 구조상 적용에 한계가 있다.

[0039] 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 음극 활물질의 일정량을 고용량 소재인 규소계 물질로 치환하여 사용하는 방법이 있다. 그러나, 음극 활물질의 일정량을 치환하도록 규소계 활물질을 포함하는 경우 리튬의 충방전에 수반되는 큰 부피 변화로 인하여 균열이 생기고 미분화되며, 이러한 음극 활물질을 사용하는 이차 전지에서는 충방전 사이클이 진행됨에 따라 용량이 급격하게 저하되고, 사이클 수명이 짧게 되는 문제점이 여전히 존재하였다.

[0040] 본 발명의 실시 예에 따르면, 음극 활물질의 일정량을 고용량 소재인 규소계 물질로 치환함에 있어서, 규소계 활물질과 상기 규소계 활물질의 팽창을 억제시키기 위한 고분자 바인더가 결합된 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체를 사용한다. 이와 같은 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체는 규소계 활물질의 입자 표면에는 흡착하지만 전해액에는 젖음성이 매우 낮은 친수성 고분자를 도전재 및 규소계 활물질과 선분산하여 마련되는 선분산 수용액으로부터 형성될 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명의 실시 예에 따르면, 규소계 활물질의 입자 표면에 흡착되는 고분자 바인더는 강성(rigid)을 가지므로, 전극의 크랙 또는 깨짐 현상을 방지하고, 집전체로의 접착력을 향상시키기 위하여 전해액 젖음성이 높은 수계 바인더로 고분자 바인더를 유연화시킨다. 이와 같은 선분산 수용액으로부터 음극을 제조하는 방법은 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 음극의 제조 방법과 관련하여 후술하기로 한다.

[0042] 탄소계 활물질은 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 것이라면 특별하게 제한되지 않으나, 예를 들어 흑연

(graphite), 이흑연화성 탄소(graphitizable carbon, 소프트 카본(soft carbon)으로도 지칭됨), 난흑연화성 탄소(non-graphitizable carbon, 하드 카본(hard carbon)으로도 지칭됨), 카본 블랙(carbon black), 그래핀(graphene) 및 그래핀 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 물질 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0043] 규소계 활물질은 탄소계 활물질의 일정량을 치환시키기 위하여 사용되며, 규소(Si), 산화규소(SiO<sub>x</sub>) 및 규소 합금(Si alloy)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 물질 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 규소계 활물질은 음극의 용량을 증가시키고 동시에 과도한 팽창을 방지하는 범위 내에서 탄소계 활물질 대비 일정량이 치환되며, 탄소계 활물질과 규소계 활물질을 포함하는 활물질 전체 중량에 대하여 5 내지 25 중량%로 포함될 수 있다.

[0044] 고분자 바인더는 규소계 활물질의 적어도 일부 표면에 흡착되어 규소계 활물질의 팽창을 억제시키기 위하여 사용된다. 고분자 바인더는 규소계 활물질의 입자 표면에는 흡착하지만 전해액에는 젖음성이 매우 낮은 친수성 고분자를 포함할 수 있으며, 친수성 고분자는 물에 분산되기 위하여 강한 결합인 수소 결합(hydrogen bonding)을 할 수 있는 다수의 히드록시기(-OH)를 가진다. 이에 의하여 고분자 바인더는 강성(rigid)을 가지며, 강한 결합력으로 규소계 활물질의 표면에 흡착할 가능성이 높고, 친수성이 매우 높아 유기 용매인 전해액에 젖지 않는 특성을 가진다.

[0045] 상기한 바와 같이, 고분자 바인더는 친수성이 높은 고분자 물질을 포함하며, 예를 들어 폴리에틸렌옥사이드(polyethylene oxide), 폴리프로필렌옥사이드(polypropylene oxide), 폴리아크릴산(polyacrylic acid), 폴리비닐알콜(polyvinyl alcohol), 폴리비닐아세테이트(polyvinyl acetate), 소듐-폴리아크릴레이트(sodium-polyacrylate)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 물질 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 고분자 바인더는 규소계 활물질에의 흡착력이 뛰어난 폴리아크릴산(PAA: polyacrylic acid), 폴리비닐알콜(PVA: polyvinyl alcohol) 및 소듐-폴리아크릴레이트(Na-PA:sodium-polyacrylate) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0046] 고분자 바인더는 도전 네트워크의 단절을 방지하며 이차 전지의 충방전 효율을 극대화시키는 범위 내에서 포함될 수 있으며, 규소계 활물질 전체 중량에 대하여 25 중량% 이상 사용되는 경우 이차 전지의 충방전 효율이 급격하게 증가하여 유지될 수 있다. 다만, 고분자 바인더의 함량이 과도하게 증가되면 선분산 슬러리의 점도가 높아져 분산성이 저하되며 음극 제조 공정에 있어서 작업성이 낮아지므로 규소계 활물질 전체 중량에 대하여 45 중량% 이하로 함량이 제어될 수 있다.

[0047] 도 1은 고분자 바인더의 함량에 따른 충방전 효율의 변화를 나타내는 도면이다.

[0048] 도 1에서는 전술한 규소계 활물질을 이용하고, 도전재를 선분산 슬러리 전체 중량에 대하여 1 중량%로 고정된 후에 고분자 바인더의 함량을 증가시키면서 충전 및 방전에 따른 충방전 효율을 확인하였다. 여기서, 충방전 효율은 첫번째 사이클과 두번째 사이클에서 확인한 결과이다. 이와 같이, 초기 충방전 효율을 확인하는 이유는 고용량 소재인 규소계 활물질의 특성상 초기 충전시의 부피 팽창에 따른 도전 네트워크 단절이 충방전 효율 감소에 가장 큰 영향을 미치게 되는데, 고분자 바인더를 사용함에 따라서 이를 억제할 수 있기 때문이다.

[0049] 도 1에 나타난 바와 같이, 규소계 활물질의 중량% 대비 고분자 바인더의 중량%의 비율이 25.3% 이상이 되는 경우 충방전 효율이 증가하는 것을 알 수 있으며, 특히 두번째 사이클에서 충방전 효율이 급격하게 상승하는 것을 알 수 있다. 고분자 바인더의 함량이 더 증가하는 경우의 충방전 효율은 비슷한 수준으로 유지됨을 알 수 있다. 따라서, 규소계 활물질을 사용함에 있어서, 고분자 바인더의 함량은 규소계 활물질 전체 중량에 대하여 25 중량% 이상으로 하여 충방전 효율을 향상시킬 수 있다.

[0050] 도전재는 이차 전지의 기타 요소들과 부반응을 유발하지 않으면서 도전성을 가지는 것이라면 특별하게 제한되지 않으나, 예를 들어 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본 블랙(super-p), 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 피네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본 블랙; 탄소 섬유, 탄소 나노 섬유, 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 물질 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.

[0051] 도전재는 이차 전지용 음극이 도전성을 유지하는 범위 내에서 포함될 수 있으며, 규소계 활물질 전체 중량에 대하여 5 중량% 이상 사용되는 경우 충방전 효율이 급격하게 증가하며, 10 중량% 이상으로 사용되는 경우 95% 이상의 충방전 효율을 얻을 수 있다. 도전재는 함량이 증가할수록 유효한 도전 네트워크를 형성할 수 있으나, 생



성되는 음극 슬러리의 고형분의 농도를 조절하기 위하여 규소계 활물질 전체 중량에 대하여 20 중량% 이하로 함량이 제어될 수 있다.

- [0052] 도 2는 도전재의 함량에 따른 충방전 효율의 변화를 나타내는 도면이다.
- [0053] 도 2에서는 전술한 규소계 활물질을 이용하고, 규소계 활물질의 중량% 대비 고분자 바인더의 중량%의 비율을 25%로 고정한 후에 도전재의 함량을 증가시키면서 충전 및 방전에 따른 충방전 효율을 확인하였다. 여기서, 충방전 효율은 도 1과 같이 첫번째 사이클과 두번째 사이클에서 확인한 결과이다.
- [0054] 도 2에 나타난 바와 같이, 규소계 활물질의 중량% 대비 도전재의 중량%의 비율이 5.3% 이상이 되는 경우 충방전 효율이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있으며, 도전재의 함량이 증가할수록 충방전 효율은 계속적으로 증가하였다. 이에 도전재는 규소계 활물질의 중량에 대하여 5 중량% 이상으로 포함될 수 있다.
- [0055] 또한, 충방전 효율이 95% 이상인 경우가 규소계 활물질의 최대 효율이라고 판단하였을때, 필요한 도전재의 함량은 규소계 활물질의 중량에 대하여 10 중량% 이상이 되며, 15 중량% 이상인 경우 보다 월등한 성능 향상이 이루어질 수 있게 된다.
- [0056] 증점제는 음극을 제조하기 위한 음극 슬러리의 고형분을 결정하기 위하여 선택적으로 포함될 수 있다. 즉, 증점제는 음극 슬러리의 고형분의 함량을 적정 범위로 제어하기 위하여 필요에 따라 투입되며, 카르복시메틸셀룰로오스(CMC: Carboxy Methyl Cellulose), 메틸셀룰로오스(Methyl Cellulose), 하이드록시프로필셀룰로오스(Hydroxypropyl cellulose) 등의 셀룰로오스계 물질로부터 선택된 1종의 물질 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 증점제는 음극 슬러리의 고형분의 함량에 따라 그 함량이 결정되며, 음극 슬러리가 전체 중량에 대하여 40 내지 50 중량%의 고형분을 가지기 위하여 음극 슬러리 내의 고형분 전체 중량에 대하여 0 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [0057] 수계 바인더는 전극 즉, 음극의 유연성과 전극 접착력의 보조를 위하여 투입된다. 수계 바인더는 고무계 물질을 포함할 수 있으며, 스티렌부타디엔 고무(SBR: styrene butadiene rubber), 아크릴로니트릴부타디엔 고무(acrylonitrile butadiene rubber), 아크릴 고무, (acrylic rubber), 부틸 고무(butyl rubber) 및 플루오르 고무(fluoro rubber)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종의 물질 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물일 수 있다.
- [0058] 고분자 바인더의 경우, 물에 분산되기 위해서 일반적으로 강한 결합인 수소 결합(hydrogen bonding)을 할 수 있는 다수의 히드록시기(-OH)를 가지는 것이 특징이다. 이로 인하여 매우 단단한 강성(rigid)을 가지며, 강한 결합력으로 규소계 활물질의 입자 표면에 흡착할 가능성이 높고, 친수성이 매우 강하여 유기 용매인 전해액에 젖지 않는 특성을 가지게 된다.
- [0059] 여기서, 고분자 바인더는 강한 결합력을 가지고 있지만, 그로 인해 고분자 바인더 자체의 강성이 매우 높아 전극의 크랙(crack)이나 깨짐 현상이 발생할 수 있기 때문에 수계 바인더의 첨가가 필요하다.
- [0060] 수계 바인더는 고분자 바인더의 중량에 대하여 30 내지 40 중량%로 포함될 수 있으며, 30 중량% 미만으로 포함되는 경우, 접착력 부족, 전극의 크랙 발생과 같은 문제가 발생하게 되며, 40 중량%를 초과하게 되면 전해액 젖음성이 좋은 수계 바인더가 전해액에 젖으면서, 고분자 바인더의 강성이 과도하게 감소되기 때문에 규소계 활물질의 부피 팽창 억제 효과가 저하된다.
- [0061] 전술한 바와 같이, 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체는 규소계 활물질의 입자 표면에는 흡착하지만 전해액에는 젖음성이 매우 낮은 친수성 고분자를 도전재 및 규소계 활물질과 선분산하여 마련되는 선분산 슬러리로부터 형성된다. 즉, 충방전 용량이 높은 규소계 활물질을 사용하기 위하여는 충방전에 따른 규소계 활물질의 부피 팽창을 억제시키는 것이 매우 중요하며, 규소계 활물질의 부피 팽창은 규소계 활물질에 흡착되는 고분자 바인더에 의하여 억제된다.
- [0062] 선분산 슬러리는 이후 탄소계 활물질과 혼합되고, 수계 바인더가 첨가되어 음극 슬러리로 제조되는데, 이와 같이 탄소계 활물질과 규소계 활물질을 포함하는 음극 활물질로 음극을 제조함에 있어서 규소계 활물질만을 도전재 및 고분자 바인더와 선분산하여 선분산 슬러리를 제조함으로써 규소계 활물질의 부피 팽창을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0063] 즉, 탄소계 활물질과 규소계 활물질을 포함하는 음극 활물질에 도전재 및 고분자 바인더를 분산하여 음극 슬러리를 제조하는 경우, 고분자 바인더의 혼합시에 고분자 바인더의 흡착 대상은 규소계 활물질만으로 한정되지 않고 탄소계 활물질로 확장된다. 따라서, 고분자 바인더가 규소계 활물질에 흡착되는 정도가 저하되어 규소계 활

물질의 부피 팽창을 충분히 억제할 수 없게 된다.

- [0064] 반면, 규소계 활물질을 도전재 및 고분자 바인더와 선분산하여 선분산 슬러리를 제조하게 되면, 온전히 규소계 활물질의 표면에 고분자 바인더를 선택적으로 흡착시킬 수 있게 된다. 즉, 규소계 활물질의 표면은 일반적으로 친수성을 가지며, 혼합되는 고분자 바인더는 친수성 고분자 물질을 포함하기 때문에 반데르발스 힘(van der Waals force)과 함께 강한 수소 결합력으로 규소 활물질의 표면에 효과적으로 부착하여 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체를 형성할 수 있게 된다.
- [0066] 이하에서, 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 음극의 제조 방법에 대하여 상세하게 설명하기로 한다.
- [0067] 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 음극의 제조 방법은 탄소계 활물질을 마련하는 과정(S100); 분산매에 규소계 활물질, 도전재 및 고분자 바인더를 혼합하여 선분산 슬러리를 마련하는 과정(S200); 상기 선분산 슬러리에 상기 탄소계 활물질을 혼합하는 과정(S300); 상기 탄소계 활물질이 혼합된 혼합물에 수계 바인더를 혼합하여 음극 슬러리를 제조하는 과정(S500); 상기 제조된 음극 슬러리를 집전체 상에 도포하는 과정(S600); 및 상기 음극 슬러리의 수분을 제거하여 음극을 형성하는 과정(S700);을 포함한다.
- [0068] 여기서, 탄소계 활물질을 마련하는 과정(S100)과 분산매에 규소계 활물질, 도전재 및 고분자 바인더를 혼합하여 선분산 슬러리를 마련하는 과정(S200)은 시계열적인 관계가 아니며, 탄소계 활물질을 마련하는 과정(S100)이 수행된 후 선분산 슬러리를 마련하는 과정(S200)이 수행되거나, 선분산 슬러리를 마련하는 과정(S200)이 수행된 후 탄소계 활물질을 마련하는 과정(S100)이 수행될 수 있으며, 탄소계 활물질을 마련하는 과정(S100)과 선분산 슬러리를 마련하는 과정(S200)이 동시에 수행될 수 있음은 물론이다.
- [0069] 탄소계 활물질을 마련하는 과정(S100)은 먼저 분말 상태의 탄소계 활물질을 마련한다. 여기서, 탄소계 활물질은 전술한 바와 같이 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 다양한 탄소계 물질이 사용될 수 있다.
- [0070] 선분산 슬러리를 마련하는 과정(S200)은 먼저 분말 상태의 규소계 활물질, 도전재 및 고분자 바인더를 혼합하여 선분산 혼합물을 형성한다. 다음으로, 상기 혼합물에 분산매, 예를 들어 물을 첨가하고 교반함으로써 선분산 슬러리를 마련한다. 혼합물에 물을 첨가하고 교반하는 과정은 일반적으로 알려져 있는 호모지나이저(homogenizer), 만능 교반기, 클리어 믹서(Clear mixer), 필 믹서(Fill mixer)와 같이 2000 내지 2500rpm을 초과하는 회전 속도를 가지는 톱날형 믹서 또는 비드(Bead)와 같이 충전재를 채워 믹싱을 진행하는 비즈 밀, 볼 밀, 바스켓 밀, 어트리션 밀과 같은 장비 등을 모두 사용할 수 있다.
- [0071] 이와 같이, 규소계 활물질, 도전재 및 고분자 바인더를 혼합하여 선분산 혼합물을 형성하는 경우, 선분산 슬러리는 분산매인 물에 규소계 활물질과 고분자 바인더가 결합된 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체와, 상기 도전재가 분산되어 형성된다.
- [0072] 여기서, 선분산 슬러리의 고형분 함량은 선분산 슬러리의 점도에 의하여 제어된다.
- [0073] 이를 상세히 설명하면, 동일한 믹싱 과정에 의하여 제조되는 선분산 슬러리의 점도는 규소계 활물질에 대한 고분자 바인더의 비율에 의하여 결정된다. 즉, 고분자 바인더의 함량이 높아질수록 선분산 슬러리의 점도는 증가하게 되는데, 규소계 활물질의 경우 고체 밀도는 2.1 내지 2.35 g/cm<sup>3</sup>의 값을 가진다. 따라서, 선분산 슬러리의 제조 후에 규소계 활물질이 침강되는 것을 억제하기 위하여는 일정 범위의 점도가 요구된다.
- [0074] 여기서, 점도 범위는 규소계 활물질의 침강을 최대한 억제하면서 작업성을 향상시키기 위하여 그 범위가 제한되며, 선분산 슬러리의 점도는 3000 내지 10000 cp의 점도를 가질 수 있다. 즉, 선분산 슬러리의 점도가 3000 cp 미만인 경우 규소계 활물질의 침강 속도가 높아져 선분산 슬러리의 휴지 기간 동안 규소계 활물질 입자가 빠르게 가라앉게 되어 선분산 슬러리의 물성이 저하되며, 선분산 슬러리의 점도가 10000 cp를 초과하는 경우 선분산 슬러리의 분산성이 떨어지게 되고, 공정을 수행하는데 있어서 작업성이 매우 낮아지게 된다.
- [0075] 도 3은 선분산 슬러리의 고형분 함량에 따른 점도 변화를 나타내는 도면이고, 도 4는 선분산 슬러리의 고형분 함량에 따른 침강 높이 변화를 나타내는 도면이다. 도 3 및 도 4에서는 규소계 활물질에 대한 고분자 바인더의 비율이 1:0.24인 경우를 일 예로서 설명하기로 한다.
- [0076] 도 3에 도시된 바와 같이 규소계 활물질에 대한 고분자 바인더의 비율이 1:0.24인 경우, 선분산 슬러리의 전체 중량에 대하여 고형분 함량이 22 내지 25 중량%의 값을 가질 때 선분산 슬러리가 3000 내지 10000 cp의 점도를 가지게 된다. 따라서, 규소계 활물질에 대한 고분자 바인더의 비율이 1:0.24인 경우 선분산 슬러리의 적합 고형분 함량은 22 내지 25 중량%의 값으로 결정된다.

- [0077] 도 4에서는 규소계 활물질에 대한 고분자 바인더의 비율이 1:0.24로 선분산 슬러리를 제조한 후, 길이 측정이 가능한 바이알(vial) 병에 일정량을 수집한 후 선분산 슬러리의 바닥면의 높이를 측정한다. 이후, 24시간 동안 상온에서 거취한 후 일정한 길이를 가지는 바(bar)를 바이알 병에 투입하여 선분산 슬러리의 바닥면의 높이를 다시 측정한다.
- [0078] 이는, 선분산 슬러리의 경우 일정한 점도 비율에 따라서 침강 속도가 결정되고, 침강된 규소계 활물질 및 고분자 바인더는 바닥면에 쌓이게 된다. 24시간 후에 바를 투입하여 측정되는 높이로부터는 최종적으로 바이알 병의 저면에 침강되는 침강층의 높이를 측정할 수 있게 되며, 일정 시간 동안 어느 정도가 침강되었는지를 비율적으로 확인할 수 있게 된다. 여기서, 24시간 후에 침강층의 높이를 측정하는 것은 이차 전지용 음극의 양산시 공정에 따라 휴지 시간이 부여되는데, 이러한 휴지 시간은 일반적으로 12시간 내지 24시간이 부여되는 바, 24시간 이후에 침강층의 높이를 측정하였다.
- [0079] 도 4에 도시된 바와 같이, 규소계 활물질에 대한 고분자 바인더의 비율이 1:0.24인 경우, 선분산 슬러리의 전체 중량에 대하여 고형분 함량이 22 내지 25 중량%의 값을 가질 때 침강층의 비율은 3% 이내의 범위인 것으로 나타난다. 이로부터 선분산 슬러리의 고형분 함량이 22 중량% 이상인 경우, 선분산 슬러리가 3000 내지 10000 cp의 점도를 가지게 되며, 규소계 활물질 및 고분자 바인더의 침강을 효과적으로 얻을 수 있음을 알 수 있다.
- [0080] 따라서, 선분산 슬러리를 마련하는 과정(S200)에서 선분산 슬러리의 고형분 함량은 선분산 슬러리가 3000 내지 10000 cp의 점도를 가지도록 제어될 수 있으며, 전술한 바와 같이 고분자 바인더는 규소계 활물질의 중량에 대하여 25 내지 45 중량%로 포함될 수 있기 때문에, 상기 범위에서 선분산 슬러리의 점도 범위를 만족시키기 위하여 선분산 슬러리는 전체 중량에 대하여 15 내지 25 중량%의 고형분을 가질 수 있다.
- [0081] 탄소계 활물질을 혼합하는 과정(S300)은 전술한 과정에 의하여 선분산 슬러리가 마련되면, 선분산 슬러리와 탄소계 활물질을 혼합하여 음극 슬러리를 제조한다. 이와 같이 선분산 슬러리를 먼저 마련하고, 마련된 선분산 슬러리에 탄소계 활물질을 혼합함으로써 온전히 규소계 활물질의 표면에 고분자 바인더를 선택적으로 흡착시킬 수 있다. 즉, 규소계 활물질의 표면은 일반적으로 친수성을 가지며, 혼합되는 고분자 바인더는 친수성 고분자 물질을 포함하기 때문에 반데르발스 힘(van der Waals force)과 함께 강한 수소 결합력으로 규소 활물질의 표면에 효과적으로 부착하여 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체를 형성할 수 있게 된다.
- [0082] 이후, 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 음극의 제조 방법은 탄소계 활물질이 혼합된 혼합물에 증점제를 혼합하는 과정(S400)을 더 포함할 수 있다. 증점제는 음극을 제조하기 위한 음극 슬러리의 고형분을 결정하기 위하여 혼합물에 선택적으로 포함되며, 그 함량은 이후 제조되는 음극 슬러리의 고형분의 함량을 제어하기 위하여 적정 범위로 제어된다. 음극 슬러리는 전체 중량에 대하여 15 내지 25 중량%의 고형분을 가지는 경우 도포시 작업성을 향상시킴과 동시에 음극 슬러리로부터 물을 제거하기 위한 건조 속도를 향상시킬 수 있는 바, 증점제의 함량은 음극 슬러리가 상기의 고형분 함량을 가지도록 음극 슬러리 내의 고형분 전체 중량에 대하여 0 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.
- [0083] 음극 슬러리를 제조하는 과정(S500)은 선분산 슬러리에 탄소계 활물질이 혼합된 혼합물 또는 증점제가 포함되는 경우 선분산 슬러리에 탄소계 활물질과 증점제가 혼합된 혼합물에 수계 바인더를 혼합하여 음극 슬러리를 제조한다.
- [0084] 전술한 바와 같이, 고분자 바인더의 경우 매우 단단한 강성(rigid)을 가지며, 강한 결합력으로 규소계 활물질의 입자 표면에 흡착할 가능성이 높고, 친수성이 매우 강하여 유기 용매인 전해액에 젖지 않는 특성을 가지게 되는 바, 수계 바인더의 첨가에 의하여 강성을 가지는 고분자 바인더를 전해액 젖음성이 높은 수계 바인더로 유연화시켜 전극의 크랙 또는 깨짐 현상을 방지할 수 있으며, 집전체로의 접촉력을 향상시킬 수 있게 된다.
- [0085] 여기서, 음극 슬러리는 전체 중량에 대하여 40 내지 50 중량%의 고형분을 가질 수 있다. 즉, 선분산 슬러리가 선분산 슬러리의 전체 중량에 대하여 15 내지 25 중량%의 고형분을 가지며, 여기에 탄소계 활물질 및 수계 바인더를 혼합하거나 필요에 따라 증점제를 추가로 혼합하여 음극 슬러리가 음극 슬러리의 전체 중량에 대하여 40 내지 50 중량%의 고형분을 가질 수 있다. 음극 슬러리의 고형분 함량을 상기 범위로 유지함으로써 도포시 작업성을 향상시킴과 동시에 음극 슬러리로부터 물을 제거하기 위한 건조 속도를 향상시킬 수 있다.
- [0086] 음극 슬러리를 집전체 상에 도포하는 과정(S600)은 음극 슬러리를 제조하는 과정(S500)에서 제조된 음극 슬러리를 집전체 상에 도포한다. 여기서, 집전체는 일반적으로 3 $\mu$ m 내지 500 $\mu$ m의 두께인 것을 사용할 수 있으며, 이차 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니나, 예컨대 구리, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에

카본, 니켈, 티탄 또는 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.

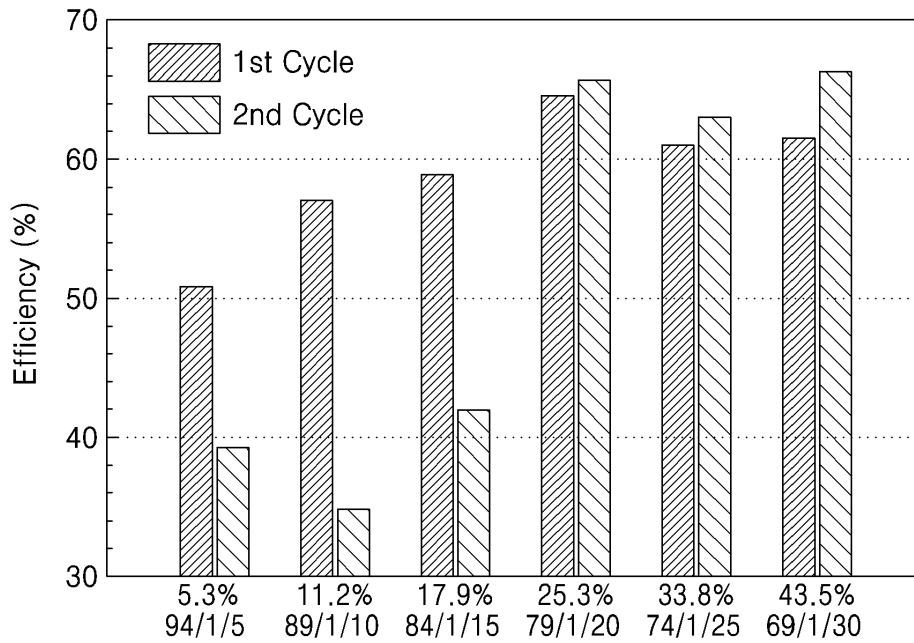
- [0087] 음극을 형성하는 과정(S700)은 음극 슬러리로부터 물을 제거하여 형성한다. 음극 슬러리에 포함되는 물은 집전체 상에 도포된 음극 슬러리를 건조시켜 제거될 수 있으며, 음극 형성에 사용되는 일반적인 방법이 사용될 수 있다.
- [0089] 이하에서, 각 비교 예와 실시 예의 실험 결과를 비교하여 본 발명의 실시 예에 따른 결과를 설명하기로 한다. 여기서, 하기의 실시 예들은 본 발명을 예시하기 위한 것으로 실험 조건에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.
- [0091] <비교예 1>
- [0092] 음극 활물질로 탄소계 활물질과 규소계 활물질을 음극 활물질 전체 중량에 대하여 각각 90 중량%와 10 중량%로 사용하였다.
- [0093] 분산매인 물에 카본 블랙의 도전재를 분산하고, 음극 활물질을 전체로서 혼합하여 믹싱한 후, 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)와 바인더인 스티렌부티렌고무(SBR)를 차례로 투입하여 음극 슬러리를 제조하고, 이를 집전체 상에 도포하고 건조시켜 이차 전지용 음극을 형성하였다.
- [0094] 상기 이차 전지용 음극은 95.6 중량%의 음극 활물질, 1.0 중량%의 도전재, 1.1 중량%의 증점제 및 2.3 중량%의 바인더로 형성되었다.
- [0095] 여기서, 비교예 1의 이차 전지용 음극의 로딩(loading)은  $204\text{mg}/25\text{cm}^2$  이었으며, 공극률은 33.9%로 나타났다.
- [0097] <실시에 1>
- [0098] 음극 활물질로 탄소계 활물질과 규소계 활물질을 음극 활물질 전체 중량에 대하여 각각 90 중량%와 10 중량%로 사용하였다.
- [0099] 분산매인 물에 카본 블랙의 도전재, 규소계 활물질 및 고분자 바인더를 선분산하여 선분산 슬러리를 마련하고, 이에 탄소계 활물질을 혼합하였다. 또한, 탄소계 활물질이 혼합된 혼합물에 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 혼합하고, 수계 바인더인 스티렌부티렌고무(SBR)를 차례로 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 이후, 이를 집전체 상에 도포하고 건조시켜 이차 전지용 음극을 형성하였다. 여기서, 고분자 바인더 전체 중량에 대하여 9.5 중량%를 먼저 투입하여 1차 선분산 슬러리를 제조하였으며, 제조된 1차 선분산 슬러리와 나머진인 90.5 중량%의 고분자 바인더를 추가로 혼합하여 2차 선분산 슬러리를 제조하였으며, 2차 선분산 슬러리에 증점제 및 수계 바인더를 차례로 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다.
- [0100] 상기 이차 전지용 음극은 95.6 중량%의 음극 활물질, 2.4 중량%의 고분자 바인더, 1.0 중량%의 도전재, 0.15 중량%의 증점제 및 0.85 중량%의 수계 바인더로 형성되었다.
- [0101] 여기서, 실시예 1의 이차 전지용 음극의 로딩(loading)은  $205\text{mg}/25\text{cm}^2$  이었으며, 공극률은 35.4%로 나타났다.
- [0103] <실시에 2>
- [0104] 음극 활물질로 탄소계 활물질과 규소계 활물질을 음극 활물질 전체 중량에 대하여 각각 90 중량%와 10 중량%로 사용하였다.
- [0105] 분산매인 물에 카본 블랙의 도전재, 규소계 활물질 및 고분자 바인더를 선분산하여 선분산 슬러리를 마련하고, 이에 탄소계 활물질을 혼합하였다. 또한, 탄소계 활물질이 혼합된 혼합물에 증점제인 카르복시메틸셀룰로오스(CMC)를 혼합하고, 수계 바인더인 스티렌부티렌고무(SBR)를 차례로 혼합하여 음극 슬러리를 제조하였다. 이후, 이를 집전체 상에 도포하고 건조시켜 이차 전지용 음극을 형성하였다. 여기서는 규소계 활물질 및 도전재에 고분자 바인더를 전체로서 혼합하여 선분산 슬러리를 제조하였다.
- [0106] 상기 이차 전지용 음극은 95.6 중량%의 음극 활물질, 2.4 중량%의 고분자 바인더, 1.0 중량%의 도전재, 0.15 중량%의 증점제 및 0.85 중량%의 수계 바인더로 형성되었다.
- [0107] 여기서, 실시예 2의 이차 전지용 음극의 로딩(loading)은  $205\text{mg}/25\text{cm}^2$  이었으며, 공극률은 35.4%로 나타났다.
- [0109] 도 5은 본 발명의 실시 예에 따른 음극을 사용한 이차 전지의 접촉력을 비교 분석한 결과를 나타내는 도면이다.
- [0110] 도 5에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 경우 실시예 1과 실시예 2보다 집전체에 대한 접촉력이 높은 것으로 나타

나나, 그 차이는 미미하며, 비교예 1, 실시예 1 및 실시예 2 모두 일정 수준의 접착력을 가지는 것으로 확인되었다.

- [0112] 도 6은 본 발명의 실시 예에 따른 음극을 사용한 방전율을 나타내는 도면이다.
- [0113] 도 6에서는 0,1C의 방전 용량을 기준으로 0.5C, 1.0C, 2.0C, 3.0C 및 4.0C의 방전율을 확인하였다. 도 6에 나타난 바와 같이, 비교예 1에 비하여 실시예 1 및 실시예 2의 경우 방전율 특성이 매우 높은 것을 알 수 있다. 이는 고분자 바인더가 규소계 활물질 표면에 흡착된 결과로, 고분자 바인더가 가진 강한 결합력을 이용하여 규소계 활물질의 충방전에 따른 부피 팽창을 효과적으로 억제하고 있음을 알 수 있다.
- [0115] 도 7은 본 발명의 실시 예에 따른 음극을 사용한 이차 전지의 충방전 결과를 나타내는 도면이다.
- [0116] 도 7에 나타난 바와 같이, 0.5C/0.5C의 충전 및 방전을 30 사이클로 수행하여 수명 평가를 진행하는 경우, 비교예 1은 부피 팽창을 전혀 억제하지 못하여 낮은 방전 용량 유지율을 가지는 것을 알 수 있다. 이에 비해, 고분자 바인더를 사용하는 경우 수명 특성에서 월등한 우위를 보이고 있으며, 특히 실시예 1 및 실시예 2 모두 5번째 사이클까지의 방전 용량 유지율이 90% 이상의 값을 가져 고분자 바인더에 의하여 규소계 활물질의 부피 팽창을 효과적으로 억제하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0117] 도 8은 본 발명의 실시 예에 따른 음극을 사용한 이차 전지의 전극 두께 변화를 나타내는 도면이다.
- [0118] 도 8에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 경우 전극의 만충 두께 변화 비율은 43.9%로 측정되었다. 반면, 실시예 1의 경우 전극의 만충 두께 변화 비율은 48.4%로 측정되었으며, 실시예 2의 경우 전극의 만충 두께 변화 비율은 41.4%로 측정되었다.
- [0119] 여기서, 30 사이클 평가 이후 만충시의 두께 변화를 확인한 결과, 비교예 1의 경우 실시예 1에 비하여 낮은 두께 팽창율을 나타내고 있다. 그러나, 비교예 1의 경우 전술한 수명 평가 결과에서 매우 낮은 수명을 나타내고 있으므로, 규소계 활물질의 성능이 발현되고 있는 것으로 볼 수 없다. 반면, 실시예 2는 비교예 1 대비 낮은 두께 팽창율을 나타냄을 확인할 수 있다.
- [0120] 이와 같은 결과로부터, 실시예 1 및 실시예 2는 비교예 1에 비하여 모두 이차 전지의 수명 특성이 향상된 것을 알 수 있으며, 선분산 슬러리를 제조함에 있어서 전술한 바와 같이 1차 선분산 슬러리와 2차 선분산 슬러리로 최종 선분산 슬러리를 제조하는 실시예 1의 경우 집전체로의 접착력을 향상시킬 수 있으며, 고분자 바인더를 전체로서 규소계 활물질 및 도전재와 혼합하여 선분산 슬러리를 제조하는 실시예 2의 경우 두께 팽창율을 효과적으로 낮출 수 있게 된다.
- [0121] 즉, 본 발명의 실시 예에 따른 이차 전지용 음극 및 이의 제조 방법에 의하면, 규소계 활물질의 팽창을 억제하기 위한 고분자 바인더가 규소계 활물질에 흡착된 규소계 활물질-고분자 바인더 결합체를 사용함으로써 규소계 활물질의 부피 팽창을 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0122] 또한, 탄소계 활물질과 규소계 활물질을 모두 포함하는 음극 활물질을 사용하는 경우에 규소계 활물질을 고분자 바인더에 선분산하여 선분산 슬러리를 제조함으로써 온전히 규소계 활물질의 표면에 강한 결합력으로 고분자 바인더를 선택적으로 흡착시킬 수 있게 된다.
- [0123] 뿐만 아니라, 강성을 가지는 고분자 바인더를 전해액 젖음성이 높은 수계 바인더로 유연화시켜 전극의 크랙 또는 깨짐 현상을 방지할 수 있으며, 집전체로의 접착력을 향상시켜 내구성을 향상시킬 수 있게 되며, 이를 이용하여 제조되는 전기 화학 소자의 수명 특성을 현저하게 향상시킬 수 있다.
- [0125] 상기에서, 본 발명의 바람직한 실시 예가 특정 용어들을 사용하여 설명 및 도시되었지만 그러한 용어는 오로지 본 발명을 명확하게 설명하기 위한 것일 뿐이며, 본 발명의 실시 예 및 기술된 용어는 다음의 청구범위의 기술적 사상 및 범위로부터 이탈되지 않고서 여러 가지 변경 및 변화가 가해질 수 있는 것은 자명한 일이다. 이와 같이 변형된 실시 예들은 본 발명의 사상 및 범위로부터 개별적으로 이해되어져서는 안 되며, 본 발명의 청구범위 안에 속한다고 해야 할 것이다.

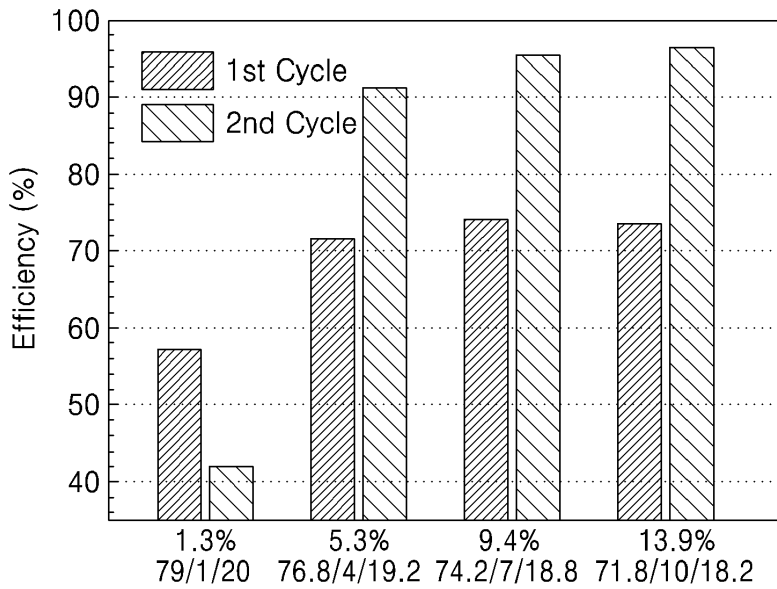
도면

도면1



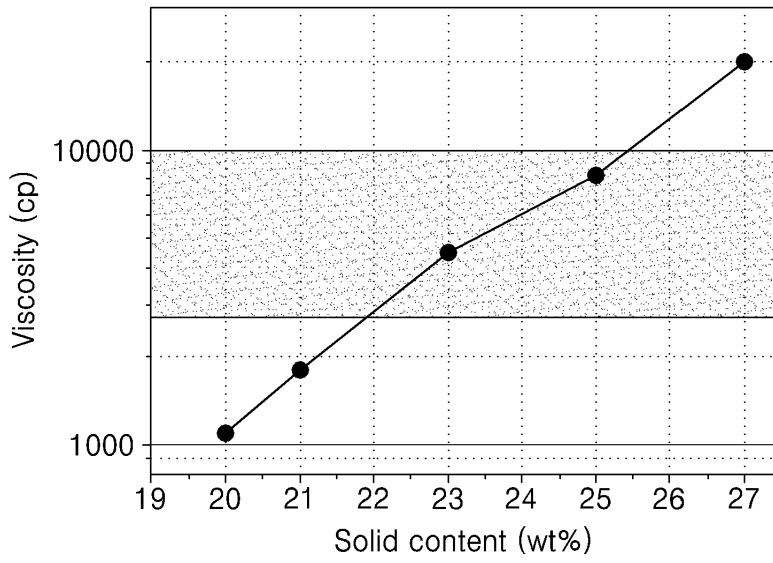
조성비 = 규소계 활물질 / 도전재 / 고분자 바인더

도면2

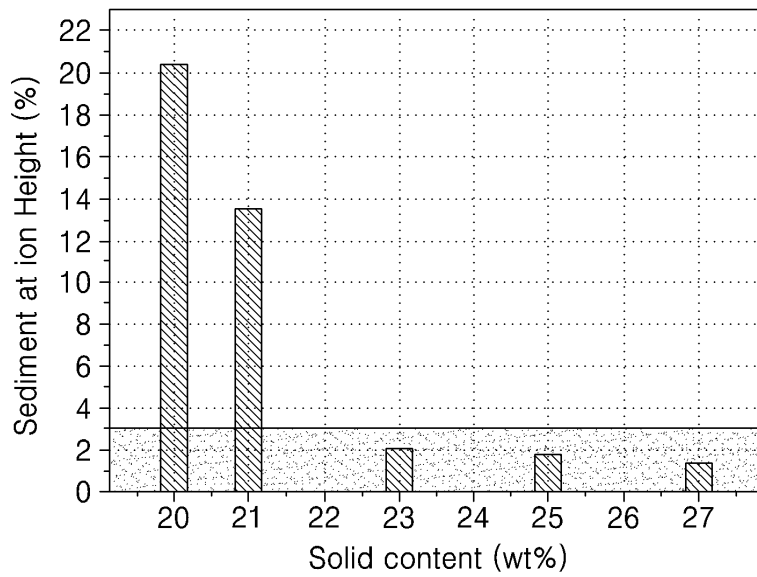


조성비 = 규소계 활물질 / 도전재 / 고분자 바인더

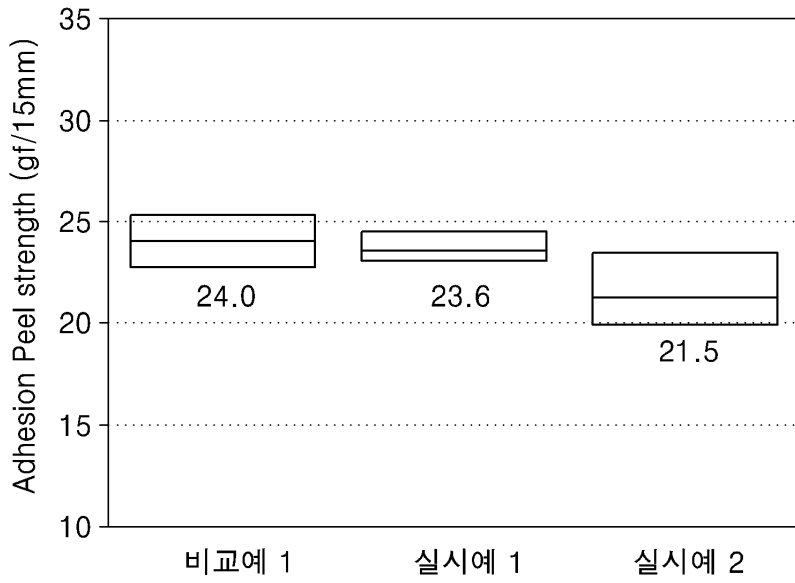
도면3



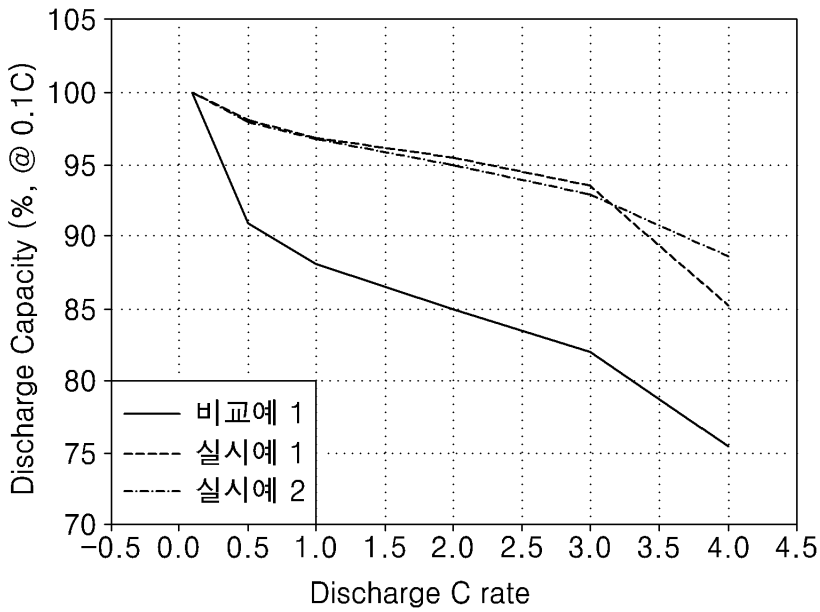
도면4



도면5

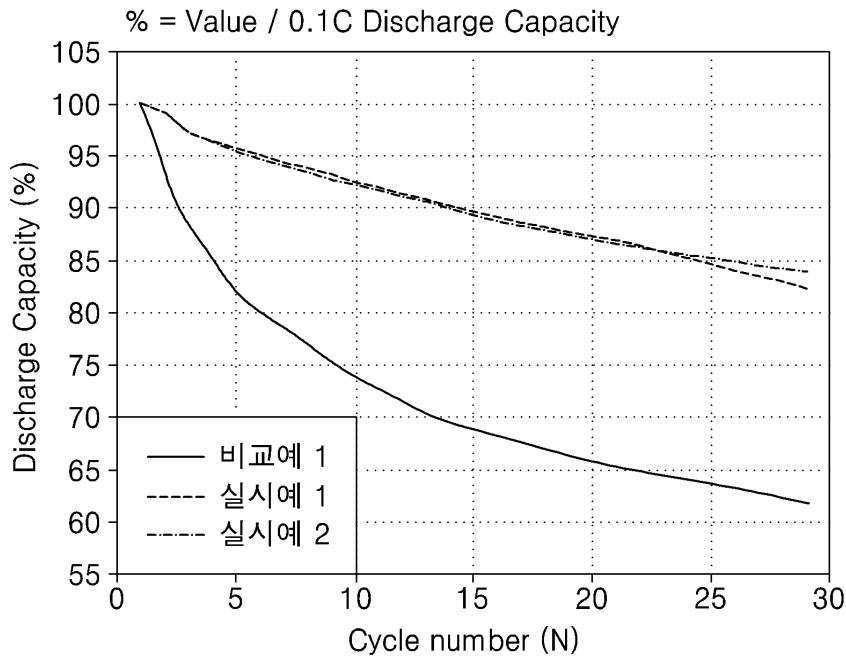


도면6





도면7



도면8

