

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0104759 (43) 공개일자 2012년09월24일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/1391 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01) H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)		(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(21) 출원번호 10-2011-0022365		(72) 발명자 송승완 대전광역시 유성구 노은서로210번길 32, 열매마을 406-1402 (지족동)
(22) 출원일자 2011년03월14일 심사청구일자 2011년03월14일		뉴엔까쿠옹 대전광역시 유성구 대학로 99, 기숙사 8동 342호 (궁동, 충남대학교) (뒷면에 계속)
		(74) 대리인 김종관, 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 17 항

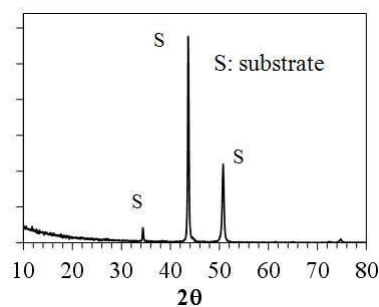
(54) 발명의 명칭 리튬 이온 이차전지용 음극, 그의 제조방법 및 이를 채용한 리튬 이온 이차전지

(57) 요약

본 발명에 따른 비정질 실리콘 산화물(SiO_x , $0.3 \leq x \leq 1.5$) 박막 음극은 결정질에 비해 구조변화 스트레스가 적어 개선된 충방전 특성을 보이며 넓은 Si:O 비율을 가지는 실리콘 산화물 박막을 제작할 수 있다.

또한 비정질 실리콘 산화물 박막 음극을 채용하고 실란계 화합물을 첨가한 비수용성 카보네이트계 전해질 및 상온 이온성 액체 전해질로 이루어진 리튬 이온 이차전지는 충방전 성능이 안정화된다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

최현

대전광역시 유성구 신성로58번길 5, 3층 (신성동)

송진우

전라북도 정읍시 말고개길 73-5, 영창아파트 101동 309호 (구룡동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2010-0027665

부처명 교육과학기술부

연구사업명 중견연구자 사업

연구과제명 고용량 나노전극과 난연성 이온성 액체 전해질 기술의 융합을 통한 차세대 에너지 저장 소
재 개발

주관기관 충남대학교

연구기간 2009.09.01 ~ 2011.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

비정질 실리콘 산화물 박막을 가지는 리튬 이온 이차전지용 음극으로서,
상기 비정질 실리콘 산화물 박막은 SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.5$)인 박막을 형성하는 단계를 포함하는 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
비정질 실리콘 산화물의 박막을 형성하는 단계는 Si와 SiO 또는 SiO_2 중 선택되는 어느 하나와의 혼합물을 함유하는 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
상기 비정질 실리콘 산화물 박막은 증착에 의해 제조되는 것인 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 4

제 2항에 있어서,
Si는 정질 또는 비정질인 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 5

제 2항에 있어서,
 SiO 와 SiO_2 는 비정질인 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 6

제 2항에 있어서,
Si과 SiO의 혼합물은 Si 1몰에 대하여 SiO가 1~4몰이며 Si와 SiO_2 의 혼합물은 Si 1몰에 대하여 SiO_2 1~4몰을 포함하는 것인 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,
상기 박막을 형성하는 단계는 아르곤 또는 산소 분위기하에서 수행되는 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 8

제 1항에 있어서,
상기 박막을 형성하는 단계는 $20 \sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 수행되는 리튬이온 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 9

비정질 실리콘 산화물 박막을 가지는 리튬 이온 이차전지 음극으로서,
상기 비정질 실리콘 산화물 박막은 SiO_x ($0.3 \leq x \leq 1.5$)인 박막을 포함하는 리튬이온 이차전지용 음극.

청구항 10

제 9항에 있어서,

비정질 실리콘 산화물의 박막은 두께가 0.001 ~ 5 μm 인 리튬이온 이차전지용 음극.

청구항 11

제 9항에 있어서,

비정질 실리콘 산화물의 박막은 구리, 스테레스 스틸, 그래핀, 그래핀 산화물, 니켈, 티타늄 또는 흑연 중에서 선택되는 하나의 기재에 증착된 리튬이온 이차전지용 음극.

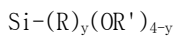
청구항 12

제 9항의 음극을 포함하는 리튬이온 이차전지.

청구항 13

제 11항에 있어서,

다음 화학식의 실란계 화합물을 함유하는 전해질을 포함하는 리튬이온 이차전지.



[상기 화학식에서 R은 알킬기 또는 비닐기이며, R'은 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 알킬기이며, y는 1내지 3에서 선택되는 정수이다.]

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 실란계 화합물은 전해질의 2 ~ 10 wt%로 포함하는 리튬이온 이차전지.

청구항 15

제 13항에 있어서,

전해질은 LiTFSI, LiPF₆ 및 LiFSI에서 선택되는 하나인 리튬염과 비수용성 카보네이트계 용매 또는 이미다졸리움계, 피롤리디늄계 및 피페리디늄계중에서 선택되는 하나인 상온 이온성 액체용매로 이루어진 전해질을 포함하는 리튬이온 이차전지.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 상온 이온성 액체용매 100중량부에 대하여 비수용성 카보네이트계 용매를 5 내지 70 중량부로 포함하는 혼합용매인 리튬이온 이차전지.

청구항 17

제 16항에 있어서,

비수용성 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트 및 에틸메틸카보네이트로부터 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물인 리튬이온 이차전지.

명세서

기술분야

본 발명은 리튬 이온 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬 이온 이차전지의 음극, 음극의 제조방법 및 이를 이용한 리튬 이온 이차전지에 관한 것이다.

배경기술

[0001]

- [0002] 최근 이차전지는 경량 및 고에너지밀도를 갖기 때문에 휴대기기의 구동용 전지로서 주목을 받고 있으며 이에 대한 연구개발도 활발히 진행되고 있다.
- [0003] 특히 리튬 이온 이차전지는 에너지밀도가 높으므로 휴대 전화, 노트북 컴퓨터 및 디지털 카메라의 전원으로 많이 사용되고 있으나 충전 용량의 한계로 사용 중 방전이 되므로 자주 재충전하여야 하는 불편함이 있다.
- [0004] 현재 사용되는 리튬 이온 이차전지는, 리튬-코발트 산화물계 분말로 구성된 양극과 탄소 재질의 음극, 유기 전해질 및 분리막 등으로 구성되어 있다.
- [0005] 리튬 이온 이차전지용 음극으로서 흑연재료를 이용한 경우, 리튬을 방출할 때의 평균 전위는 약 0.2V(vs. Li/Li+)이고, 이 때의 전위는 비교적 평탄하게 유지된다. 그러므로 고전압과 전압 평탄성이 요구되는 기기의 전원으로서는, 흑연재료로 이루어지는 음극을 구비하는 리튬 이온 이차전지가 적합하게 이용되고 있다. 그러나, 흑연재료는 단위 질량당의 용량이 372mAh/g로 작고, 또한 이 이상의 용량 증가를 기대하기는 어렵다.
- [0006] 이러한 문제점을 해결하기 위한 고용량을 나타내는 음극재료의 일례로는, 리튬과 금속간 화합물을 형성하는 재료로 실리콘, 주석 및 그러한 산화물 등을 들 수 있다. 다만, 이러한 재료는 반복적인 충방전에 의하여 리튬 이온이 음극재료 내로 들어오고 나오는 과정에서 부피변화에 의한 팽창으로 인하여 입자들이 점차 떨어져 나가게 되므로, 사이클 특성이 저하되는 단점이 있다. 활물질의 부피변화가 크면 활물질입자의 균열, 활물질과 집전체와의 접촉불량 등이 생기기 때문에, 충방전 사이클 수명이 짧아진다고 하는 문제가 생긴다. 특히 활물질입자의 균열이 생겼을 경우, 활물질입자의 표면적이 증가하기 때문에, 활물질입자와 비수 전해질과의 반응이 증대된다. 그 결과, 비수 전해질의 분해 생성물로 이루어지는 피막이 활물질 표면에 형성되기 쉬워진다. 이러한 피막이 형성되면, 활물질과 비수 전해질과의 사이의 계면저항이 증대하고, 그것이 충방전 사이클 수명을 짧게 하는 큰 원인이 된다.
- [0007] 따라서 고용량을 나타내는 음극재료와 충방전 사이클 수명을 늘리는 방법에 대한 연구가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은 제도가 간편하고 구조변화 스트레스가 적어 개선된 충방전 특성을 가지는 비정질 실리콘 산화물 박막 음극과 그의 제조 방법을 제공한다.
- [0009] 또한 상기 비정질 실리콘 산화물 박막 음극을 채용한 리튬 이온 이차전지를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 본 발명은 비정질 실리콘 산화물 박막 음극과 그의 제조 방법을 제공한다.
- [0011] 비정질 실리콘 산화물 박막 음극의 제조방법은 비정질 실리콘 산화물(SiO_x , $0.3 \leq x \leq 1.5$)의 박막을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0012] 비정질 실리콘산화물의 박막을 형성하는 단계는 Si와 SiO 및 SiO_2 중 선택되는 어느 하나와의 혼합물을 이용할 수 있다.
- [0013] 바람직하게 비정질 실리콘 산화물의 박막을 형성하는 단계의 Si는 결정질 또는 비정질일 수 있으며, SiO와 SiO_2 는 비정질이다.
- [0014] 바람직하게 Si과 SiO의 혼합물은 몰비율이 Si 1몰에 대하여 SiO가 1~4몰로 포함하는 것이고, Si 1몰에 대하여 SiO_2 1~4몰을 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] 또한 비정질 실리콘 산화물 박막은 증착에 의해 제조되는 것일 수 있다.
- [0016] 비정질 실리콘 산화물의 박막을 형성하는 단계는 아르곤 또는 산소 분위기하에서 수행될 수 있으며 20 ~ 600℃의 온도에서 수행될 수 있다.
- [0017] 또한 본 발명은 비정질 실리콘 산화물(SiO_x , $0.3 \leq x \leq 1.5$)의 박막을 포함하는 리튬이온 이차전지용 음극을 제공한다.

- [0018] 바람직하게 비정질 실리콘 산화물의 박막은 두께가 0.001 ~ 5 μm 일 수 있으며 구리, 스텐레스 스틸, 그래핀, 그래핀 산화물, 니켈, 티타늄 또는 흑연중에서 선택되는 하나의 기재에 증착될 수 있다.
- [0019] 또한 본 발명은 비정질 실리콘 산화물 박막을 포함하는 리튬이온 이차전지를 제공한다.
- [0020] 바람직하게 비정질 실리콘 산화물 박막을 포함하는 리튬이온 이차전지는 다음 화학식으로 표시되는 실란계 화합물을 첨가제로 함유하는 전해질을 포함할 수 있다.
- [0021] $\text{Si}-(\text{R})_y(\text{OR}')_{4-y}$
- [0022] [상기 화학식에서 R은 알킬기 또는 비닐기이며, R'은 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 알킬기이며, y는 1내지 3에서 선택되는 정수이다.]
- [0023] 상기 전해질은 실란계 화합물을 2 ~ 10 wt%로 포함할 수 있다.
- [0024] 또한 상기 전해질은 LiTFSI (lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide), LiPF_6 (lithium hexafluorophosphate) 및 LiFSI (lithium fluoromethylsulfonylimide)에서 선택되는 하나인 리튬염과 비수용성 카보네이트계 용매 또는 이미다졸리움계 (imidazolium)계, 피롤리디늄계(pyrrolidinum) 및 피페리디늄(piperidinium)계의 상온 이온성 액체 용매를 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 상온 이온성 용매 100중량부에 대하여 비수용성 카보네이트계 용매 5 ~ 70 중량부를 포함하는 혼합용매일 수 있다.
- [0026] 보다 바람직하게 카보네이트계 용매는 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC))로부터 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따른 비정질 실리콘 산화물 음극 박막은 간단하게 제조될 수 있으며 비정질의 것으로서 개선된 충방전 특성을 보인다.
- [0028] 따라서 본 발명에 따른 비정질 실리콘 산화물 음극 박막을 채용한 리튬 이차전지 또한 개선된 충방전 특성을 보이며 실란계 첨가제를 더 첨가하여 음극-전해질간 계면구조를 안정화시켜 전지 성능을 향상시키는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0029] 도 1은 실시예 1에서 제조된 $\text{SiO}_{0.85}$ 박막 음극의 SEM 표면 사진이다.
- 도 2는 실시예 1에서 제조된 $\text{SiO}_{0.85}$ 박막 음극의 X-선 회절패턴을 나타낸 것이다.
- 도 3는 실시예 1에서 제조된 $\text{SiO}_{0.85}$ 박막 음극의 라만 분광스펙트럼을 나타낸 것이다.
- 도 4은 실시예 1의 $\text{SiO}_{0.85}$ 박막 음극에 대한 SEM 원소 매핑(elemental mapping) 사진이다.
- 도 5는 전해질에 실란 첨가제가 포함되어 실리콘 산화물 박막(SiO_x) 표면에 자가형성된 3차원적 구조의 실록산(siloxane)을 모식화한 것이다.
- 도 6는 실시예 1 및 실시예 4 내지 실시예 6에서 제조된 리튬 이온 이차전지의 충방전 성능을 나타낸 것이다.
- 도 7은 실시예 1의 $\text{SiO}_{0.85}$ 박막 음극을 채용하고 상온 이온성 액체 전해질 (1M LiTFSI/(N-methyl-N-propylpyrrolidinium + TFSI)을 포함하여 제조한 실시예 3의 리튬 이온 이차전지의 충방전 사이클 특성을 나타낸 것이다.
- 도 8은 실시예 6의 $\text{SiO}_{1.3}$ 박막 음극을 채용하고 상온 이온성 액체 전해질 (1M LiTFSI/(N-methyl-N-propylpyrrolidinium + TFSI) 50wt%와 에틸메틸카보네이트 (EMC) 50wt%를 포함하여 제조한 실시예 7의 리튬 이온 이차전지의 충방전 사이클 특성을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명은 비정질 실리콘 산화물 박막 음극과 그의 제조 방법을 제공한다.

- [0031] 비정질 실리콘 산화물 박막 음극의 제조방법은 비정질 실리콘 산화물(SiO_x , $0.3 \leq x \leq 1.5$)의 박막을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0032] 본 발명의 비정질 실리콘 산화물의 박막을 형성하는 단계에 Si와 SiO 및 SiO_2 중 선택되는 어느 하나와의 혼합물을 이용할 수 있다. 상기 Si, SiO 및 SiO_2 는 분말인 것이 좋다.
- [0033] 바람직하게 비정질 실리콘 산화물의 박막을 형성하는 단계에서 타겟 물질로는 Si는 결정질 또는 비정질일 수 있으며 SiO와 SiO_2 는 비정질이다.
- [0034] 이때 Si와 SiO의 혼합물인 경우는 Si 1몰에 대하여 SiO가 1~4몰이 되도록 포함하고, Si와 SiO_2 의 혼합물의 경우는 Si 1몰에 대하여 SiO_2 1~4몰을 포함하는 것이 조성 제어와 전기화학적 충방전 성능 안정화면에서 바람직하다.
- [0035] 또한 비정질 실리콘 산화물 박막은 증착에 의해 제조되는 것일 수 있다.
- [0036] 비정질 실리콘 산화물 박막을 형성하는 단계에서 그 형성방법은 특별히 한정이 있는 것은 아니나 펄스레이저법, 스퍼터링, 화학증착법을 사용할 수 있고 바람직하게 펄스레이저법을 사용할 수 있다.
- [0037] 기존에는 실리콘 산화물 SiO_x 박막 음극 형성용 재료로서 SiO 또는 Si- SiO_2 혼합물 분말의 석출체 또는 소결체 분말을 사용하였으므로, 이러한 재료 준비과정이 추가로 필요하였고 제작된 SiO_x 는 결정질이었다.
- [0038] 한편 본 발명에 따른 비정질 실리콘 산화물 박막은 기존의 재료 준비과정이 필요 없어 간단히 제조가 가능하며 비정질이라 구조 변화 스트레스가 적어 본 발명에 따른 비정질 실리콘 산화물 박막을 채용한 리튬 이온 이차 전지는 개선된 충방전 성능을 보일 수 있다.
- [0039] 또한 본 발명에 따르면 비정질 실리콘 산화물의 박막을 형성하는 단계는 아르곤 또는 산소 분위기하에서 수행될 수 있다. 본 발명의 비정질 실리콘 산화물 박막 형성은 기존의 진공 또는 불활성 분위기에서가 아닌 아르곤 또는 산소 분위기하에서 수행될 수 있으므로 실리콘 산화물 박막은 넓은 영역의 Si:O의 비율을 가질 수 있다. 실리콘 산화물 박막의 산소 (O) 함량이 증가할수록 용량은 감소하나, 용량 유지성이 크게 향상되는 것을 볼 수 있는데 이러한 넓은 영역의 Si:O의 비율은 실리콘 산화물 박막에서 산소의 함량에 따라 이차 전지의 적정한 용량과 용량 유지성을 나타내도록 조절할 수 있는 장점이 있다.
- [0040] 본 발명의 비정질 실리콘 산화물의 박막을 형성하는 단계는 비결정질로부터 결정질로의 결정성장을 방지하는 측면에서 20 ~ 600℃의 온도에서 수행되는 것이 바람직하다.
- [0041] 또한 본 발명은 비정질 실리콘 산화물(SiO_x , $0.3 \leq x \leq 1.5$)의 박막을 포함하는 리튬 이온 이차전지용 음극을 제공한다.
- [0042] 전해질과의 접촉과 리튬확산을 원활하게 하기 위해서 비정질 실리콘 산화물의 박막은 두께가 0.001 ~ 5 μm 인 것이 바람직하며 0.01 ~ 2 μm 가 보다 바람직하다.
- [0043] 특별히 한정이 있는 것은 아니나 비정질 실리콘 산화물 박막은 구리, 스텐레스 스틸, 그래핀, 그래핀 산화물, 니켈, 티타늄 또는 흑연 중에서 선택되는 하나의 기재에 증착될 수 있다.
- [0044] 또한 본 발명은 비정질 실리콘 산화물 박막을 포함하는 리튬 이온 이차전지를 제공한다. 본 발명에 따른 비정질 실리콘 산화물 박막을 포함하는 리튬 이온 이차전지는 실리콘 산화물 박막이 비정질이므로 구조 변화 스트레스가 적어 개선된 충방전 특성을 보인다.
- [0045] 본 발명에 따른 비정질 실리콘 산화물 박막을 포함하는 리튬 이온 이차전지의 전해질은 특별히 한정이 있지는 않으나 통상의 리튬염과 용매를 포함하는 것일 수 있다.
- [0046] 보다 바람직하게 비정질 실리콘 산화물 박막을 포함하는 리튬 이온 이차전지는 다음 화학식의 실란계 화합물을 첨가제로 함유하는 전해질을 포함할 수 있다.
- [0047] $\text{Si}-(\text{R})_y(\text{OR}')_{4-y}$
- [0048] [상기 화학식에서 R은 알킬기 또는 비닐기이며, R'은 알킬기 또는 알콕시기가 치환된 알킬기이며, y는 1내지 3

에서 선택되는 정수이다.]

- [0049] 상기 화학식에서 알킬기는 C_1-C_{30} 의 알킬기이며 비닐기는 C_2-C_{20} 의 비닐기이다. 또한 한정이 있는 것은 아니나 바람직하게는 실란계 화합물은 $Si-(R)_1(OR')_3$ 로 예시될 수 있으며 구체적인 예로 한정이 있는 것은 아니나 트리메톡시(메틸)실란($SiCH_3(OCH_3)_3$), 트리스(2-메톡시에톡시)바이닐실란($CH_2=CHSi(OCH_2CH_2OCH_3)_3$)일 수 있다.
- [0050] 전해질에 실란 첨가제가 포함되면 실리콘 산화물 박막인 SiO_x 표면에서 표면에 존재하는 -OH 그룹과 실란 첨가제의 알콕사이드 그룹 (-OR')간 축합반응이 일어나 SiO_x 표면에 3차원적 구조의 실록산 (siloxane)을 자가형성할 수 있다. 반응식의 일례는 다음과 같을 수 있으며, 이를 모식화하면 도 5와 같다.
- [0051] $R-Si-(OR')_3 + HO-SiO_x \rightarrow R-Si-O-SiO_x + 3R'OH$
- [0052] 이러한 자가형성된 실록산은 화학적으로 안정한 -Si-O-Si 분자결합이 수평방향과 수직방향으로 형성되어 SiO_x 표면을 에워싸므로, 실리콘 산화물 박막(SiO_x) 표면 보호층 역할을 할 수 있다. 표면에 실록산이 형성된 실리콘 산화물 박막은 리튬 이온 이차전지에 사용시 충방전 사이클 수명특성이 개선될 뿐만 아니라, 전지가 고온에 보관되거나 충방전이 진행되더라도 일례로, $LiPF_6$ 로부터 유도된 PF_xO_y 화합물과 HF 성분과 SiO_x 간 계면반응에 의한 전해질 분해반응이 억제되어, 전지의 수명특성이 향상될 수 있다.
- [0053] 전해질 중 상기와 같은 실란계 화합물을 포함하는 전해질은 2 ~ 10 wt%의 실란계 화합물을 포함할 수 있다. 그 함량은 전해질 중 2 ~ 10 wt%인 것이 전해질 고유의 성능은 유지하면서 실리콘 산화물 표면에 보호층 형성을 효율적으로 유도할 수 있어 보다 유리할 수 있다.
- [0054] 한편 전해질은 $LiTFSI$, $LiPF_6$ 및 $LiFSI$ 에서 선택되는 하나인 리튬염과 비수용성 카보네이트계 용매 또는 $LiTFSI$, $LiPF_6$ 및 $LiFSI$ 에서 선택되는 하나인 리튬염과 이미다졸리움계, 피롤리디늄계 및 피페리디늄계중에서 선택되는 하나인 상온 이온성 액체용매로 이루어진 전해질을 포함할 수 있다.
- [0055] 즉 전해질은 $LiPF_6$ 인 리튬염을 포함하고 있지 않은 상온 이온성 용매인 것이 보다 바람직하다. $LiPF_6$ 인 리튬염을 포함하고 있지 않은 상온 이온성 용매는 실리콘산화물 박막 음극과 $LiPF_6$ 유도체간 계면반응이 없을 뿐 아니라, 상온 이온성 용매는 초기 충방전 과정에서 안정한 SEI (solid electrolyte interphase) 층을 실리콘 산화물 박막 표면에 형성시켜 추후 전해질과의 계면반응을 억제시켜 충방전 사이클 성능이 안정화될 수 있기 때문이다.
- [0056] 한편 용매로서 상온 이온성 용매 이외에 비수용성 카보네이트계 용매를 포함할 수 있는데 비수용성 카보네이트계 용매를 포함시 그 함량은 상온 이온성 용매 100중량부에 대하여 5 ~70 중량부인 것이 이온성 액체용매의 난연성 유지 또는 발화 억제 효과를 얻을 수 있어 유리할 수 있다.
- [0057] 비수용성 카보네이트계 용매로는 그 한정이 있는 것은 아니나, 일례로 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC) 및 에틸메틸카보네이트(EMC))로부터 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물일 수 있다.
- [0058] 상기한 비정질 실리콘 산화물 박막 음극, 전해질 이외에 리튬 이온 전지 이차전지는 통상의 양극 및 분리막 등을 포함하는 것임은 물론이며 이에 한정이 있는 것은 아니다.
- [0059] 이하 본 발명을 실시예를 기초하여 구체적으로 설명하고자 한다. 그러나 이하의 실시예는 본 발명을 한정하는 것은 아니다.
- [0060] [실시예 1]
- [0061] 비정질 $SiO_{0.85}$ 박막 음극 제조
- [0062] 비정질 $SiO_{0.85}$ 박막 음극은 펄스레이저 증착법으로 제조하였다. 비정질 Si 분말과 비정질 SiO_2 분말(몰 비율 50:50) 혼합물을 볼밀로 분쇄한 후 30kg의 압력에서 20초간 압력을 가한 후 다시 200Mpa의 압력으로 20분간 등압(isotatic press)하에 제작된 타깃을 이용하여 아르곤 분위기에서 KrF 엑사이머 레이저(파장은 248 nm)를 이용하여 증착온도는 400 ℃, 레이저 주파수는 10 Hz, 에너지는 $\sim 3-4 \text{ mJ/cm}^2$ 에서 스텐레스 스틸에 비정질 $SiO_{0.85}$

박막을 증착하였다. 제조된 비정질 $\text{SiO}_{0.85}$ 박막 음극은 65 nm 두께를 가진다.

[0063] 상기 X-선 회절패턴과 라만 분광스펙트럼을 이용하여 관찰한 결과의 일례를 도 1에 나타내었다. 도 1에서 보이는 바와 같이 실시예 1로부터 제조된 비정질 $\text{SiO}_{0.85}$ 박막 음극의 SEM 표면 이미지로부터 박막 표면이 매우 스무드함을 알 수 있다. 또한 도 2에서 나타난 결과와 같이 X-선 회절패턴에서 스텐레스 집전체 기반 피크만 관찰되고 실리콘 산화물 박막(SiO_x) 피크는 관찰되지 않는 것으로부터, 제조된 실리콘 산화물 박막(SiO_x)은 비정질임을 알 수 있다. 도 3에서 나타난 결과와 같이 라만 분광 스펙트럼에서도 실리콘 산화물 박막(SiO_x)이 비정질임을 확인하였다.

[0064] [실시예 2]

[0065] 리튬 이온 이차전지의 제조

[0066] 리튬 메탈을 상대전극으로 하고 상기 실시예 1에서 제조된 음극을 작업전극으로 사용하고, 전해액으로 1M LiPF_6 이 녹아 있는 에틸렌 카보네이트(EC) 50 wt%와 디에틸 카보네이트(DEC) 50 wt%의 혼합용액에 실란 첨가제인 트리스(2-메톡시에톡시)바이닐실란 ($\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3)_3$) 5wt%를 첨가하여 리튬 이차전지를 제조하였다.

[0067] 상기에서 제조한 리튬 이온 이차전지의 사이클 특성을 $35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 전류밀도로 리튬에 대해 0.1 -1.5 V vs. Li/Li^+ 구간에서 정전류 방식으로 충전과 방전을 실시하여 평가하였다.

[0068] 도 6에서 보이는 바와 같이 200 사이클에서 최대방전용량 대비 72 %의 용량유지성을 보이며, 1658 - 1194 mAh/g 용량을 보임을 알 수 있다.

[0069] [실시예 3]

[0070] 리튬 이온 이차전지의 제조

[0071] 실시예 1에서, 전해액으로 1M LiTFSI 와 TFSI를 포함하는 N-메틸-N-프로필피롤리디늄(N-methyl-N-propylpyrrolidinium)인 상온 이온성 액체 전해질을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 리튬 이온 이차전지와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0072] 또한 실시예 3에서 제조한 리튬 이온 이차전지의 전기화학적 특성을 실시예 1에서와 동일하게 측정하여 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0073] 도 7의 결과로 볼 때 본 발명의 SiO_x 박막 음극은 피롤리디늄계 상온 이온성 액체 전해질에서 매우 안정한 충방전 성능을 보임을 알 수 있다. 200 사이클에서 최대방전용량 대비 88 %의 용량유지성을 보이며, 1058 - 930 mAh/g 용량을 보인다.

[0074] [실시예 4]

[0075] 비정질 $\text{SiO}_{0.4}$ 박막 음극 제조

[0076] 실시예 1에서 비정질 Si 분말과 비정질 SiO_2 분말(몰 비율 50:50) 혼합물로 제작된 타깃대신 Si 분말과 비정질 SiO 분말(몰 비율 50:50) 혼합물을 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 비정질 실리콘 산화물 박막 음극과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0077] 리튬 이온 이차전지의 제조

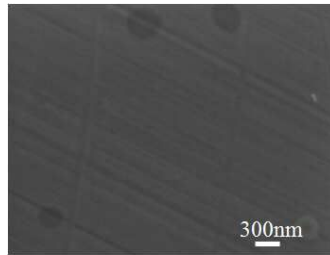
[0078] 실시예 2의 비정질 $\text{SiO}_{0.85}$ 박막 음극 대신 실시예 4에서 제조한 비정질 $\text{SiO}_{0.4}$ 박막 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 리튬 이온 이차전지와 동일한 방법으로 제조하여 실시예 1의 동일한 방법으로 전지성능을 평가하였다.

[0079] 그 결과를 도 6에 나타내었으며 도 6에서 보이는 바와 같이 200 사이클에서 최대방전용량 대비 53 %의 용량유지성을 보이며, 1863 - 997 mAh/g 용량을 보임을 알 수 있다.

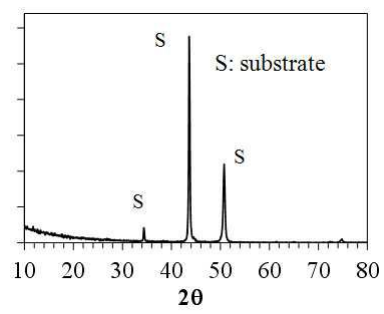
- [0080] [실시예 5]
- [0081] 비정질 SiO_1 박막 음극 제조
- [0082] 실시예 1에서 증착시 아르곤 분위기가 아닌 산소분위기를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 비정질 실리콘 산화물 박막 음극과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0083] 리튬 이온 이차전지의 제조
- [0084] 실시예 1의 비정질 $\text{SiO}_{0.85}$ 박막 음극 대신 실시예 5에서 제조한 비정질 SiO_1 박막 음극을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1의 리튬 이온 이차전지와 동일한 방법으로 제조하여 실시예 1의 동일한 방법으로 전지성능을 평가하였다.
- [0085] 그 결과를 도 6에 나타내었으며 도 6에서 보이는 바와 같이 200 사이클에서 최대방전용량 대비 84 %의 용량유지성을 보이며, 1206 - 1017 mAh/g 용량을 보임을 알 수 있다.
- [0086] [실시예 6]
- [0087] 비정질 $\text{SiO}_{1.3}$ 박막 음극 제조
- [0088] 비정질 Si 분말과 비정질 SiO_2 분말(물 비율 50:50) 혼합물로 제작된 타깃대신 비정질 Si 분말과 비정질 SiO_2 분말(물 비율 33:67) 혼합물로 제작된 타깃과 증착시 산소분위기를 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 비정질 실리콘 산화물 박막 음극과 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0089] 리튬 이온 이차전지의 제조
- [0090] 실시예 1의 비정질 $\text{SiO}_{0.85}$ 박막 음극 대신 실시예 6에서 제조한 비정질 $\text{SiO}_{1.3}$ 박막 음극을 사용한 것을 제외하고 실시예 1의 리튬 이온 이차전지와 동일한 방법으로 제조하였다. 또한 실시예 1의 동일한 방법으로 전지성능을 평가하여 그 결과를 도 6에 나타내었다.
- [0091] 도 6에서 보이는 바와 같이 200 사이클에서 최대방전용량 대비 78 %의 용량유지성을 보이며, 1069 - 847 mAh/g 용량을 보임을 알 수 있다.
- [0092] [실시예 7]
- [0093] 리튬 이온 이차전지의 제조
- [0094] 실시예 6에서 제조한 비정질 $\text{SiO}_{1.3}$ 박막 음극과 전해액으로 1M LiTFSI와 TFSI를 포함하는 N-메틸-N-프로필피롤리디늄(N-methyl-N-propylpyrrolidinium)인 상온 이온성 액체 용매 50wt%와 비수용성 에틸메틸카보네이트(EMC) 용매 50wt% 혼합액인 전해질을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1의 리튬 이온 이차전지와 동일한 방법으로 제조하였다.
- [0095] 또한 실시예 7에서 제조한 리튬 이온 이차전지의 전기화학적 특성을 실시예 1에서와 동일하게 측정하여 그 결과를 도 8에 나타내었다.
- [0096] 도 8의 결과로 볼 때 본 발명의 SiO_x 음극 박막은 피롤리디늄계 상온 이온성 액체 용매와 카보네이트계 용매의 혼합 전해질에서는 이온성 액체 용매 전해질에서 보다는 충방전 성능이 다소 감소하는 편이나, 200 사이클에서 최대방전용량 대비 48 %의 용량유지성을 보이며 913 - 440 mAh/g 용량을 보인다.

도면

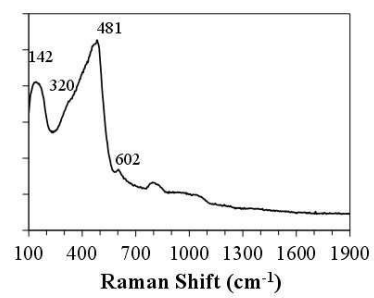
도면1



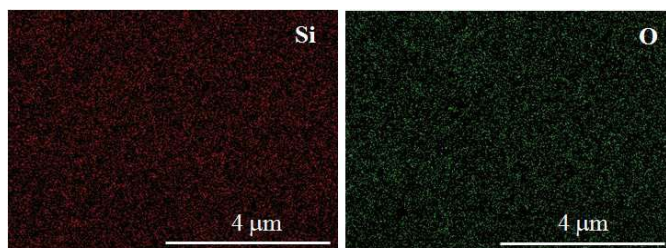
도면2



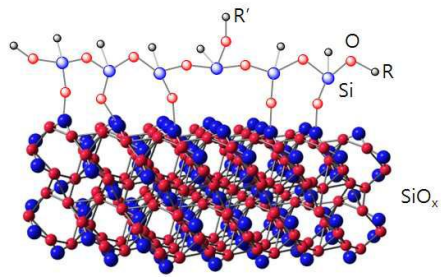
도면3



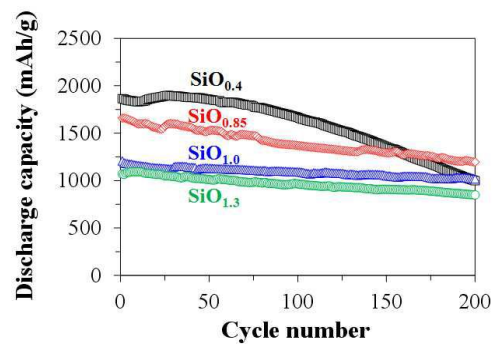
도면4



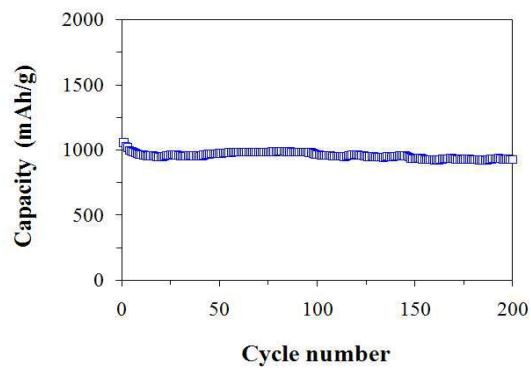
도면5



도면6



도면7



도면8

