(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0027377
(43) 공개일자 2017년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 4/80* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/0426 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0123857
(22) 출원일자 2015년09월01일
심사청구일자 2015년09월01일

(71) 출원인
주식회사 제낙스
부산광역시 부산진구 동성로 109 (전포동)
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
이용민
대전광역시 유성구 계룡로38번길 96 (구암동)
유명현
대전광역시 유성구 동서대로 125 한밭대학교 N6동 311호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김권석

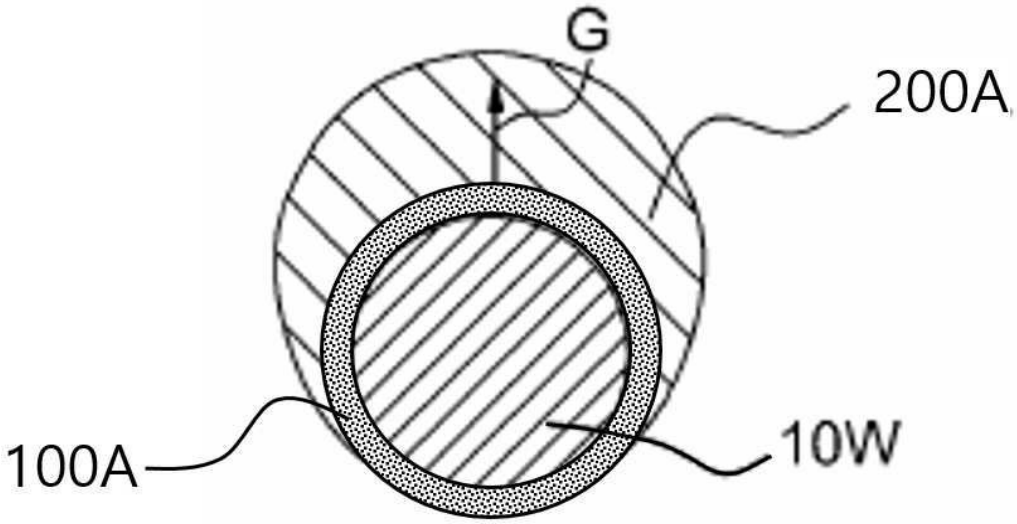
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **이차 전지용 전극 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 이차 전지 기술에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 바인더 프리이차전지용 전극 및 이의 제조 방법이다. 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 전극은, 표면으로부터 내부로 연속된 기공을 형성하고 랜덤 배열되어 서로 물리적으로 접촉하는 복수의 금속 파이버들을 포함하는 부직포형 집전체; 상기 금속 파이버들 상에 형성된 실리콘 함유 활물질층; 및 상기 금속 파이버들과 상기 실리콘 함유 활물질층 사이의 결착층을 포함한다.

대 표 도 - 도2a



(52) CPC특허분류
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/621 (2013.01)
H01M 4/806 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
(72) 발명자
송성현
대전광역시 중구 문화로99번길 35 (유천동)
조인성
대전광역시 서구 정림로 55 116동 803호 (정림동, 우성아파트)
김창현
충청남도 공주시 반포면 정광터1길 160-1

명 세 서

청구범위

청구항 1

표면으로부터 내부로 연속된 기공을 형성하고 랜덤 배열되어 서로 물리적으로 접촉하는 복수의 금속 파이버들을 포함하는 부직포형 집전체;

상기 금속 파이버들 상에 형성된 실리콘 함유 활물질층; 및

상기 금속 파이버들과 상기 실리콘 함유 활물질층 사이의 결착층을 포함하는 이차 전지용 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 결착층은 금속층, 금속 화합물층 또는 이의 적층 구조를 포함하는 이차 전지용 전극.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 금속층은 안티몬(Sb), 아연(Zn), 게르마늄(Ge), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 마그네슘(Mg), 코발트(Co), 비소(As), 갈륨(Ga), 납(Pb) 및 철(Fe)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 금속간 화합물을 포함하는 이차 전지용 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 결착층은 탄소층 또는 탄소 동소체층을 포함하는 이차 전극용 전극.

청구항 5

제 2 항에 있어서,

상기 탄소 동소체층은 풀러렌, 탄소나노튜브, 그래핀(graphene) 또는 그라파이트(graphite)을 포함하는 이차 전극용 전극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 결착층은 0.01 ㎛ 내지 20 ㎛의 두께를 갖는 이차 전지용 전극.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 결착층은 상기 기공을 통한 스퍼터링에 의해 증착 형성된 이차 전지용 전극.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 함유 활물질층은 실리콘 및 상기 실리콘과의 안티몬(Sb), 아연(Zn), 게르마늄(Ge), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 마그네슘(Mg), 코발트(Co), 비소(As), 갈륨(Ga), 납(Pb) 및 철(Fe)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 화합물을 포함하는 이차 전지용 전극.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 함유 활물질층은 플라즈마 증착되며, 상기 기공의 크기는 플라즈마의 시쓰(sheath)보다 큰 이차 전지용 전극.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 기공의 크기는 0.01 ㎜ 내지 2 ㎜ 범위 내인 이차 전지용 전극.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 금속 파이버들의 직경은 1 ㎛ 내지 200 ㎛의 범위 내인 이차 전지용 전극.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 금속 파이버들은 스테인레스강, 철, 알루미늄, 구리, 니켈, 크롬, 티타늄, 바나튬, 텅스텐, 망간, 코발트, 아연, 루테늄, 납, 이리듐, 안티몬, 백금, 은, 금, 또는 이들의 합금 중 어느 하나를 포함하는 이차 전지용 전극.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 실리콘 함유 활물질층 상에 전해질과의 계면 제어층을 더 포함하는 이차 전지용 전극.

청구항 14

제 13 항에 있어서,

상기 계면 제어층은 금속, 상기 금속의 산화물, 탄소 및 탄소 동소체 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함하는 이차 전지용 전극.

청구항 15

제 14 항에 있어서,

상기 금속은 주석(Sn), 안티몬(Sb), 아연(Zn), 게르마늄(Ge), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 마그네슘(Mg), 코발트(Co), 비소(As), 갈륨(Ga), 납(Pb) 및 철(Fe)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 금속간 화합물을 포함하며, 상기 탄소 동소체는 풀러렌, 탄소나노튜브 또는 그래핀(graphene)을 포함하는 이차 전지용 전극.

청구항 16

기공을 형성하는 금속 파이버들를 포함하는 부직포형 집전체를 플라즈마 반응로 내부에 제공하는 단계;

상기 기공을 통하여 상기 금속 파이버들 상에 결착층을 증착하는 단계; 및

플라즈마를 이용한 스퍼터링 방법에 의해 상기 기공을 통하여 상기 결착층 상에 실리콘 함유 활물질층을 증착하는 단계를 포함하는 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 부직포형 집전체는 상기 플라즈마 반응로 내에 상기 부직포형 집전체의 주면의 대향면들이 플라즈마에 모두 노출될 수 있도록 부양된 이차전지용 전극의 제조 방법.

청구항 18

제 16 항에 있어서,

상기 기공의 크기는 플라즈마의 시쓰(sheath)보다 큰 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 19

제 16 항에 있어서,

상기 기공의 크기는 0.01 ㎜ 내지 2 ㎜ 범위 내인 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 20

제 16 항에 있어서,

상기 금속 파이버들의 평균 직경은 1 ㎛ 내지 200 ㎛의 범위 내인 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 21

제 16 항에 있어서,

상기 실리콘 함유 활물질층 상에 전해질과의 계면 제어층을 형성하는 단계를 더 포함하는 이차 전지용 전극의 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차 전지 기술에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 바인더 프리이차전지용 전극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 이차 전지는 가역성이 우수한 전극 재료를 사용하여 충전 및 방전이 가능한 전지로서, 대표적으로 리튬 이차 전지가 상용화되었다. 상기 리튬 이차 전지는 스마트폰, 휴대용 컴퓨터 및 전자 종이와 같은 소형 IT기기의 소형 전력원으로서뿐만 아니라 자동차와 같은 이동 수단에 탑재되거나 스마트 그리드와 같은 전력 공급망의 전력 저장소에 사용되는 중대형 전력원으로서도 그 응용이 기대되고 있다.

[0003] 리튬 이차 전지의 음극 재료로서 리튬 금속을 사용할 경우 덴드라이트의 형성으로 인해 전지 단락이 발생하거나 폭발의 위험성이 있기 때문에, 음극에는 상기 리튬 금속 대신 리튬의 삽입(intercalation) 및 탈장(deintercalation)이 가능한 흑연 및 인조 흑연과 같은 결정질계 탄소 또는 소프트 카본 및 하드 카본과 탄소계 활물질이 많이 사용된다. 그러나, 이차 전지의 응용이 확대됨에 따라 이차 전지의 고용량화 및 고출력화가 더 요구되고 있으며, 이에 따라 372 mAh/g의 용량을 갖는 탄소계 음극 재료를 대체할 수 있는 500 mAh/g 이상의 용량을 갖는 실리콘(Si), 주석(Sn) 또는 알루미늄(Al)과 같은 리튬과 합금화가 가능한 비탄소계 음극 재료가 주목을 받고 있다.

[0004] 이러한 비탄소계 음극 재료중 실리콘은 이론 용량이 약 4,200 mAh/g에 이르러 가장 크기 때문에 용량 측면에서 그 실용화가 매우 중요하다. 그러나, 실리콘은 충전시 부피가 방전시에 비해 4 배 정도 증가하기 때문에, 반복적인 충·방전 과정에서 부피 변화로 인하여 활물질 사이의 전기적 연결이 파괴되거나 집전체로부터 활물질이 분리되고, 전해질에 의한 활물질의 침식에 의한 Li_2O와 같은 고상 전해질 인터페이스(Solid Electrolyte Interface, SEI)층의 형성과 같은 비가역 반응의 진행과 이로 인한 전해질의 소모와 함께 수명 열화로 이의 실용화가 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 따라서, 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, 부피 팽창률이 큰 고용량의 새로운 활물질의 실용화를 위해서 충·방전시 부피 변화에 의한 활물질 탈리 및 미분화

현상을 억제하고, 그에 따른 전지 내 비가역 반응을 억제하여 고용량의 수명이 향상된 이차 전지용 전극을 제조하는 것이다.

[0006] 또한, 본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는 전술한 이점을 갖는 이차 전지용 전극의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 기술적 과제를 해결하고자 하는 이차 전지용 전극은, 표면으로부터 내부로 연속된 기공을 형성하고 랜덤 배열되어 서로 물리적으로 접촉하는 복수의 금속 파이버들을 포함하는 부직포형 집전체; 상기 금속 파이버들 상에 형성된 실리콘 함유 활물질층; 및 상기 금속 파이버들과 상기 실리콘 함유 활물질층 사이의 결착층을 포함한다.

[0009] 일 실시예에서, 상기 결착층은 금속층, 금속 화합물층 또는 이의 적층 구조를 포함할 수 있다. 상기 금속층은 안티몬(Sb), 아연(Zn), 게르마늄(Ge), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 마그네슘(Mg), 코발트(Co), 비소(As), 갈륨(Ga), 납(Pb) 및 철(Fe)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 금속간 화합물을 포함할 수 있다.

[0010] 일 실시예에서, 상기 결착층은 탄소층 또는 탄소 동소체층을 포함할 수 있다. 상기 탄소 동소체층은 풀러렌, 탄소나노튜브, 그래핀(graphene) 또는 그라파이트(graphite)을 포함할 수 있다. 상기 결착층은 0.01 ㎛ 내지 20 ㎛의 두께를 갖는다. 상기 결착층은 상기 기공을 통한 스퍼터링에 의해 증착 형성될 수 있다.

[0011] 상기 실리콘 함유 활물질층은 실리콘 및 상기 실리콘과의 안티몬(Sb), 아연(Zn), 게르마늄(Ge), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 마그네슘(Mg), 코발트(Co), 비소(As), 갈륨(Ga), 납(Pb) 및 철(Fe)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 화합물을 포함할 수 있다. 상기 실리콘 함유 활물질층은 플라즈마 증착되며, 상기 기공의 크기는 플라즈마의 시쓰(sheath)보다 더 클 수 있다. 일 실시예에서, 상기 기공의 크기는 0.01 ㎜ 내지 2 ㎜ 범위 내일 수 있다.

[0012] 상기 금속 파이버들의 직경은 1 ㎛ 내지 200 ㎛의 범위 내일 수 있다. 상기 금속 파이버들은 스테인레스강, 철, 알루미늄, 구리, 니켈, 크롬, 티타늄, 바나듐, 텅스텐, 망간, 코발트, 아연, 루테늄, 납, 이리듐, 안티몬, 백금, 은, 금, 또는 이들의 합금 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 상기 이차 전지용 전극은, 상기 실리콘 함유 활물질층 상에 전해질과의 계면 제어층을 더 포함할 수 있다.

[0013] 상기 계면 제어층은 금속, 상기 금속의 산화물, 탄소 및 탄소 동소체 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 금속은 주석(Sn), 안티몬(Sb), 아연(Zn), 게르마늄(Ge), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 마그네슘(Mg), 코발트(Co), 비소(As), 갈륨(Ga), 납(Pb) 및 철(Fe)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 금속간 화합물을 포함하며, 상기 탄소 동소체는 풀러렌, 탄소나노튜브 또는 그래핀(graphene)을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 다른 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 이차 전지용 전극의 제조 방법은, 상기 기공을 형성하는 금속 파이버들를 포함하는 부직포형 집전체를 플라즈마 반응로 내부에 제공하는 단계; 상기 기공을 통하여 상기 금속 파이버들 상에 결착층을 증착하는 단계; 및 플라즈마를 이용한 스퍼터링 방법에 의해 상기 기공을 통하여 상기 결착층 상에 실리콘 함유 활물질층을 증착하는 단계를 포함할 수 있다. 상기 부직포형 집전체는 상기 플라즈마 반응로 내에 상기 부직포형 집전체의 주면의 대향면들이 플라즈마에 모두 노출될 수 있도록 부양될 수 있다.

[0015] 일 실시예에서, 상기 기공의 크기는 플라즈마의 시쓰(sheath)보다 더 클 수 있다. 상기 기공의 크기는 0.01 ㎜ 내지 2 ㎜ 범위 내일 수 있다. 상기 금속 파이버들의 평균 직경은 1 ㎛ 내지 200 ㎛의 범위 내일 수 있다. 일 실시예에서는, 상기 실리콘 함유 활물질층 상에 전해질과의 계면 제어층을 형성하는 단계가 더 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 실시예에 따르면, 부직포형 집전체를 구성하는 복수의 금속 파이버들 상에 실리콘 함유 활물질층이 형성되며, 상기 복수의 금속 파이버들과 상기 실리콘 함유 활물질층 사이에 결착층을 포함함으로써, 부피 팽창

률이 큰 고용량의 상기 실리콘 함유 활물질의 충?방전시 부피 변화에 의한 탈리 및 미분화 현상을 억제하고, 그에 따른 전지 내 비가역 반응을 감소시켜 고용량의 수명이 향상된 이차 전지용 전극이 제공될 수 있다.

[0018] 또한, 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 결착층 없이 또는 상기 결착층과 함께 부직포형 집전체가 형성하는 기공 내에 침습된 전해질과 상기 실리콘 함유 활물질층 사이에 상기 실리콘 함유 활물질층 상에 형성되는 적어도 한층 이상의 계면 제어층에 의해 전해질에 의한 고상 전해질 인터페이스의 형성을 억제 또는 감소시킴으로써 고용량의 수명이 향상된 이차 전지용 전극이 제공될 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 전술한 이점을 갖는 실리콘 함유 활물질을 포함하는 이차 전지용 전극의 제조 방법이 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 부직포형 집전체를 도시하는 사시도이다.

도 2a 및 도 2b는 각각 본 발명의 실시예에 따른 결착층 및 활물질층이 증착된 금속 파이버의 단면 구조를 도시한다.

도 3a 및 도 3b는 각각 본 발명의 다른 실시예들에 따른 부직포형 집전체를 형성하기 위한 금속 파이버의 단면 구조를 도시한다.

도 4a 및 도 4b는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 이차 전지용 전극의 제조 방법을 수행하기 위한 플라즈마 반응로를 도시한다.

도 5은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극을 이용한 전지 셀의 전기화학적 반응을 설명하기 위한 단면도이다.

도 6은 금속 파이버 상에 결착층이 증착되고, 결착층 상에 비방사상으로 형성된 순수 실리콘의 활물질층이 도시되어 있다.

도 7a는 실시예 1의 전지에 300 mA/g의 일정한 전류를 인가하여 측정된 방전 특성 그래프이고, 도 7b는 동일한 측정 조건에서 실시예 2의 방전 특성 그래프이고, 도 7c는 동일한 측정 조건에서 비교예의 방전 특성 그래프이며, 도 7d은 실시예 1 및 2와 비교예에 따른 전지의 수명 특성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다.

[0023] 본 발명의 실시예들은 당해 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위하여 제공되는 것이며, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

[0024] 또한, 이하의 도면에서 각 층의 두께나 크기는 설명의 편의 및 명확성을 위하여 과장된 것이며, 도면상에서 동일 부호는 동일한 요소를 지칭한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "및/또는" 는 해당 열거된 항목 중 어느 하나 및 하나 이상의 모든 조합을 포함한다.

[0025] 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 실시예를 설명하기 위하여 사용되며, 본 발명을 제한하기 위한 것이 아니다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 단수 형태는 문맥상 다른 경우를 분명히 지적하는 것이 아니라면, 복수의 형태를 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 경우 "포함한다(comprise)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급한 형상들, 숫자, 단계, 동작, 부재, 요소 및/또는 이들 그룹의 존재를 특정하는 것이며, 하나 이상의 다른 형상, 숫자, 동작, 부재, 요소 및/또는 그룹들의 존재 또는 부가를 배제하는 것이 아니다.

[0026] 본 명세서에서 제 1, 제 2 등의 용어가 다양한 부재, 부품, 영역, 층들 및/또는 부분들을 설명하기 위하여 사용되지만, 이들 부재, 부품, 영역, 층들 및/또는 부분들은 이들 용어에 의해 한정되어서는 안됨은 자명하다. 이들 용어는 하나의 부재, 부품, 영역, 층 또는 부분을 다른 영역, 층 또는 부분과 구별하기 위하여만 사용된다.

따라서, 이하 상술할 제 1 부재, 부품, 영역, 층 또는 부분은 본 발명의 가르침으로부터 벗어나지 않고서도 제 2 부재, 부품, 영역, 층 또는 부분을 지칭할 수 있다.

[0027] 본 명세서에서는 집전체와 실리콘 음극 활물질층 사이에 계면층을 삽입하여 집전체와 실리콘 음극 활물질층의 결착력을 향상시킴으로써, 리튬 화합물층의 부피 증가로 인한 집전체로부터 분리되는 박리 현상을 감소시키는 발명을 도출하였다. 또한, 실리콘 음극 활물질층 상에 제어층을 형성하여, 리튬 화합물 층의 부피 증가를 제한하여, 부피 증가에 따른 실리콘 입자의 표면 균열 및 파괴를 방지할 수 있는 본 발명을 도출하였다.

[0028] 본 명세서에서 사용되는 금속 파이버들(metal fiber)은 금속이 섬유화된 선형 구조체를 지칭한다. 상기 금속 파이버들은 금속이 갖는 고내열성, 가소성 및 높은 전기 전도성을 가지면서, 섬유 특유의 부직포 가공 공정이 가능한 이점을 동시에 가지며, 본 발명의 실시예들은 이러한 금속 파이버의 이점을 전지의 전극 구조에 적용한 특징들 및 이점들에 관한 것이다.

[0029] 상기 금속 파이버들은 용기 내에서 금속 또는 합금을 용탕 상태로 유지하고, 압축 가스 또는 피스톤과 같은 가압 장치를 이용하여 용기의 사출공을 통하여 상기 용탕을 대기 중에 분출시켜 급냉 응고시키는 것에 의해 제조될 수 있다. 또는, 금속 파이버들은 공지의 집속 인발법에 의해 제조될 수 있다. 상기 사출공의 개수, 크기 및/또는 사출된 용융 금속의 비상을 제어함으로써 금속 파이버들의 두께, 균일도, 부직포와 같은 조직 및 그 종횡비를 제어할 수 있다. 본 발명의 전지를 구성하는 금속 파이버들은 전술한 제조 방법뿐만 아니라, 다른 공지의 제조 방법에 의해 제조될 수 있으며, 본 발명이 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0030] 본 명세서에서 사용되는 '분리막'이란 용어는 상기 분리막과 친화성이 작은 액체 전해질을 사용하는 액체 전해질 전지에서 일반적으로 통용되는 분리막을 포함한다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 '분리막'은 전해질이 분리막에 강하게 속박되어, 전해질과 분리막이 동일한 것으로 인식되는 진성 고체 폴리머 전해질 및/또는 겔 고체 폴리머 전해질을 포함한다. 따라서, 상기 분리막은 본 명세서에서 정의하는 바에 따라 그 의미가 정의되어야 한다.

[0032] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 부직포형 집전체(10)를 도시하는 사시도이다.

[0033] 도 1을 참조하면, 부직포형 집전체(10)는 기공(10P)을 형성하도록 랜덤 배열된 금속 파이버들(10W)을 포함한다. 금속 파이버들(10W)은 적합한 길이를 갖도록 세그먼트화된 복수 개의 선형 구조체들일 수 있다. 본 발명의 실시예들에서 금속 파이버들(10W)의 길이 및 개수는 전지의 크기 및 용량에 따라 적절히 선택될 수 있다. 예를 들면, 금속 파이버(10W)는 0.01 ㎛ 내지 200 ㎛ 범위 내의 두께를 가지며, 5 ㎜ 내지 1000 ㎜ 범위 내의 길이를 가질 수 있다. 금속 파이버(10W)는 0.01 ㎛ 내지 200 ㎛ 범위 내의 두께와 5 ㎜ 내지 1000 ㎜ 범위 내의 길이를 가짐으로써, 도전성 네트워크를 형성하는 금속 파이버들(10W)은 서로에 의지하여 기계적 자립이 가능한 구조체를 형성할 수 있다. 이러한 기계적 자립이 가능한 구조체적인 특징은 상기 두께 범위 미만의 나노 섬유체 및 상기 길이 범위 미만의 입자적 성질을 갖는 금속 필라멘트에서는 얻어지기 어렵다. 이러한 기계적 자립이 가능한 구조에 의해 후술하는 제조 공정은 물론 플렉시블 전지가 구현될 수 있도록 한다.

[0034] 직경 10 ㎛의 금속 파이버들(10W)이 3차원 형태의 구조체로 형성한 부직포형 집전체(10)는 지름 12㎜의 원형 형태를 기준으로 표면적이 약 13 cm^2로, 동일 무게의 금속 박막 집전체를 사용하였을 경우의 표면적인 2 cm^2과 비교할 경우, 약 6 배 이상의 표면적 차이를 갖게 된다. 그에 따라, 금속 파이버들(10W) 상에 활물질층이 코팅되는 경우, 종래의 금속 포일형 집전체와 이의 위에 적층되는 활물질층의 접촉 면적에 비해 더 큰 접촉 면적을 확보함으로써, 전지 전체의 내부 저항이 현저히 감소될 수 있다. 도 1에 도시된 금속 파이버들(10W)의 형상은 직선과 구부러진 형태를 나타내고 있지만, 본 발명의 다른 실시예로서, 금속 파이버(10W)는 곱슬모양 또는 나선모양과 같은 다른 규칙적 또는 불규칙한 형상을 갖도록 성형될 수도 있다.

[0035] 금속 파이버들(10W)은 서로 물리적 접촉 또는 화학적 결합을 통하여 전기적으로 접속되어 하나의 도전성 네트워크를 형성한다. 본 명세서에서, 금속 파이버들(10W)이 물리적으로 접촉되어 있다는 것은 서로 접촉하는 금속 파이버들(10W)의 접촉 지점이 변경될 수 있다는 것을 의미한다. 예를 들면, 전지가 가요성을 갖는 경우, 상기 전극에 대하여 외부에서 외력 또는 충격에 의해 상기 전극에 변형이 허용되어야 하며, 이 경우, 상기 전극 내부의 부직포형 집전체를 구성하는 서로 접촉하는 금속 파이버들이 이동할 수 있으며, 그 결과, 상기 금속 파이버들의 접촉 지점이 변경될 수 있다. 본 명세서에서, 금속 파이버들(10W)이 화학적 결합을 하고 있다는 것은, 서로 접촉하는 금속 파이버들(10W)의 접촉 지점에서 금속 파이버들(10W)이 서로 본딩되어 상기 접촉 지점이 변경될 수 없다는 것을 의미한다.

[0036] 일 실시예에서, 금속 파이버들(10W)은 도 1에 도시된 바와 같이 랜덤하게 배열되어 서로 체결되는 부직포 구조를 가질 수 있다. 금속 파이버(10)는 휘어지거나 꺾여 서로 엉킴으로써, 기공(porosity, 10P)을 가지면서도 기

계적으로 견고한 저저항의 도전성 네트워크를 형성하게 된다. 본 명세서에서 금속 파이버들이 서로 물리적 접촉한다는 것은, 서로 접촉하는 금속 파이버들(10W)의 접촉 지점이 이동할 수 있는 것을 의미한다. 예를 들면, 부직포형 집전체(10)를 이용하여 전지를 제조한 경우, 전지가 가요성을 갖고, 밴딩 또는 접힘과 같은 외력에 따라 상기 전지가 변형될 때, 전극을 구성하는 부직포형 집전체(10)의 금속 파이버들(10W)의 상기 접촉 지점이 움직일 수 있음을 의미한다. 또한, 본 명세서에 금속 파이버들(10W)이 서로 화학적 결합된다는 것은, 교차하는 금속 파이버들(10W)이 소결 또는 열처리에 의해 금속 파이버들(10W)의 접촉 지점이 서로 본딩되어, 상기 접촉 지점이 움직일 수 없음을 의미한다.

[0037] 본 발명의 실시예에 따르면, 금속 파이버들(10W)이 서로 물리적 접촉 또는 화학적 결합될 수 있으며, 그 결과, 금속 파이버들(10W) 사이에는 기공(10P)이 형성되며, 기공(10P)은 부직포형 집전체(10)의 표면으로부터 내부로 유체의 흐름이 가능한 통로를 형성할 수 있다. 금속 파이버들(10W)은, 스테인레스강, 철, 알루미늄, 구리, 니켈, 크롬, 티타늄, 바나듐, 텅스텐, 망간, 코발트, 아연, 루테늄, 납, 이리듐, 안티몬, 백금, 은, 금, 또는 이들의 합금일 수 있다. 금속 파이버(10W)는 2 이상의 서로 다른 종류의 금속을 포함할 수 있다.

[0038] 일부 실시예에서는, 열처리와 같은 추가적인 공정을 통하여, 이들 사이의 금속간 화합물(intermetallic compound) 형성에 의한 화학적 결합이 달성될 수 있다. 금속 파이버들(10W)은 활물질층과의 접합력 향상을 위해 표면 거칠기를 증가시키기 위해 산세 처리될 수도 있다.

[0039] 일 실시예에서, 부직포형 집전체(10)는 금속 포일과 같은 별도의 도전 평면의 부착 없이도 그 자체로서 집전체로서 기능할 수 있다. 이 경우, 금속 파이버들(10W)이 이루는 부직포형 집전체(10)의 외 표면 상에, 외부 회로와의 전기적 연결을 위한 탭이 직접 본딩될 수 있다. 이 점에서, 전술한 금속 파이버들(10W)은 상기 금속 포일 상에 증착되거나 성장된 나노 구조체 또는 탄소 나노 튜브와 같은 입자에 가까운 선형 구조와는 구별될 수 있다. 이 경우, 부직포형 집전체(10)의 상면과 하면의 양 주면에서 모두 충방전을 위한 전기 화학적 반응 영역이 제공될 수 있다.

[0041] 도 2a 및 도 2b는 각각 본 발명의 실시예에 따른 결착층(100A) 및 활물질층(200A)이 증착된 금속 파이버(10W)의 단면 구조를 도시한다.

[0042] 도 2a를 참조하면, 전술한 금속 파이버들(10W)은 각각 그 표면 상에 형성된 결착층(100A)을 포함한다. 결착층(100A) 상에는 실리콘 함유 활물질층(2000A)이 형성된다.

[0043] 결착층(100A)은 금속층, 금속 화합물층 또는 이의 적층 구조를 포함할 수 있다. 상기 금속층은 안티몬(Sb), 아연(Zn), 게르마늄(Ge), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 마그네슘(Mg), 코발트(Co), 비소(As), 갈륨(Ga), 납(Pb) 및 철(Fe)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 금속간 화합물일 수 있다. 다른 실시예에서, 결착층(100A)은 탄소층 또는 탄소 동소체층을 포함할 수 있다. 상기 탄소 동소체층은, 풀러렌, 탄소나노튜브, 그래핀(graphene) 또는 그라파이트(graphite)를 포함할 수 있다. 그러나, 이는 예시적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0044] 결착층(100A)은 기상 증착법에 의해 금속 파이버들(10W) 상에 형성될 수 있다. 예를 들면, 결착층(100A)은 플라즈마를 이용한 스퍼터링 방법에 의해 기공(도 1의 10P)을 통해 확산되거나 드리프트된 결착층(100A) 물질의 반응종 또는 이온종들이 금속 파이버들(10W) 상에 증착되어 형성될 수 있다. 결착층(100A)은 부직포형 집전체(도 1의 10)의 표면으로부터 내부까지 금속 파이버들(10W) 상에 형성될 수 있으며, 그 두께는 0.01 ㎛ 내지 20 ㎛의 범위 내일 수 있다.

[0045] 결착층(100A) 상에 형성되는 활물질층(200A)은 플라즈마를 이용한 스퍼터링 방법에 의해 기공(도 1의 10P)을 통해 확산되거나 드리프트된 활물질의 반응종 또는 이온종들이 결착층(100A) 상에 증착되어 형성될 수 있다. 이러한 건식 증착 공정은 무바인더(binder-free) 공정이므로 바인더에 의한 내부 저항의 감소 및 도전재의 필요성을 제거할 수 있는 이점이 있다.

[0046] 이들 활물질층(200A)은 부직포형 집전체(도 1의 10)의 표면으로부터 내부까지 금속 파이버들(10W)의 결착층(100A) 상에 형성될 수 있다. 스퍼터링 방법에 의하는 경우, 증착되는 활물질층(200A)은 금속 파이버들(10W) 상에 방향성을 갖고 성장하여 특정 방향으로 비대칭적으로 형성될 수 있다. 예를 들면, 금속 파이버들(10W) 상에서 활물질층(200A)은 화살표 G의 방향으로 우세하게 증착되어 비대칭적 형상을 가질 수 있다. 이러한 비대칭적 형상의 활물질층(200A)을 얻기 위하여, 플라즈마 증착 챔버 내에서 드리프트되는 활물질층(200A)을 이루는 이온종이 부직포형 집전체(10)의 표면부터 내부까지 충분히 전달될 수 있도록 하고, 상기 이온종에 의한 활물질

층(200A)의 증착이 활물질층의 이루는 물질의 확산에 의한 증착보다 더 우세하도록, 상기 부직포형 집전체(도 1의 10)의 기공(10P)의 크기(기공을 통과하는 구체의 직경임)는 활물질층(200A)의 형성을 위한 스퍼터링시 유도되는 플라즈마 시쓰(sheath)의 크기보다 클 수 있다. 일 실시예에서, 기공(10P)의 크기는 0.01 ㎜ 내지 2 ㎜의 범위 내일 수 있다.

[0047] 활물질층(200A)은 실리콘(Si)을 포함할 수 있다. 일부 실시예에서, 활물질층(200A)은, 상기 실리콘과, 안티몬(Sb), 아연(Zn), 게르마늄(Ge), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 마그네슘(Mg), 코발트(Co), 비소(As), 갈륨(Ga), 납(Pb) 및 철(Fe)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 화합물이며, 이는 예시적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 도 2b를 참조하면, 결착층(100A)이 형성된 금속 파이버(10W) 상에 증착된 활물질층(200B)은 서로 반대 방향의 화살표 G1, G2로 나타낸 바와 같이 금속 파이버(10W)의 양쪽으로 우세하게 더 두껍게 성장된 형상을 가질 수 있다. 활물질층(200B)의 양방향 성장은 활물질층의 증착을 위한 스퍼터링 공정시 부직포형 집전체의 배치 방향을 180 ° 로 회전하는 것에 의해 달성될 수 있다. 예를 들면, 스퍼터링에 의해 화살표 G1 방향으로 두껍게 활물질층을 형성한 후, 부직포형 집전체의 배치 방향을 180 ° 로 회전시키고 다시 스퍼터링에 의해 화물질층을 형성함으로써, G1 및 G2 방향으로 두껍게 비방사상으로 성장된 활물질층을 얻을 수 있다. 이에 관하여는 동일 출원인에 의해 2014년 10월 29일자로 출원된 한국 특허 출원 제10-2014-0148783(2014.10.29)호의 개시 사항을 참조할 수 있으며, 이에 관한 사항은 본 명세서에 참조에 의해 그 전체가 개시된 것으로 한다.

[0049] 전술한 실리콘 함유 활물질층(200A, 200B)에서 충전지 리튬 이온은 실리콘 함유 활물질과 전기화학적 반응하여 Li_xSi 화합물(alloy)을 형성하며, 상기 Li_xSi 화합물의 형성 반응에 따른 리튬화는 실리콘 함유 활물질층(200A, 200B)의 표면부터 진행된다. 이 경우, 실리콘 함유 활물질층(200A)은 아직 반응되지 않은 실리콘 내부(pristine-Si)와 리튬 화합물층(LixSi) 사이의 계면에 예리한 경계면이 존재하게 된다. 리튬화가 진행될수록 리튬 화합물층이 더욱 더 커지면서 최종적으로 실리콘 입자 전체가 Li_xSi 화합물로 변하면 전기화학반응은 종료된다.

[0050] 실리콘 함유 활물질층(200A, 200B)의 내부는 리튬화 과정에서 반응하지 않은 실리콘 내부층과 리튬 화합물층이 공존하며, 리튬화가 진행되어 상기 리튬 화합물층이 내부에 실리콘 입자를 둘러싸는 어느 순간부터 리튬 화합물층에 인장 후프 응력이 발생하게 된다. 이러한 인장 후프 응력이 실리콘 입자의 표면 균열 및 파괴의 주 요인이 될 수 있다. 그러나, 실리콘 함유 활물질 재료는 압축 응력에 대한 강도가 인장 응력에 대한 강도에 비해 더 크기 때문에, 인장 후프 응력보다 가정적으로 10 배 이상의 크기를 갖는 압축 응력이 발생한다 하더라도, 실리콘 함유 활물질층의 표면에서 균열 또는 파괴가 잘 발생하지 않는 점이 추론될 수 있으며, 이러한 착안에 의해, 본 발명의 실시예에 따르면, 리튬화 반응 동안 표면의 인장 후프 응력을 방지하거나 최소화하여 실리콘 함유 활물질층의 표면 균열이 방지될 수 있다.

[0051] 일 실시예에서, G1 또는 G1 및 G1 방향과 반대인 G2 방향으로 두껍게 비방사상으로 형성된 실리콘 함유 활물질층(200A, 200B)의 단면의 외주 원형도는 0.2 내지 0.8의 범위 내일 수 있다. 상기 원형도는 0.2 내지 0.8의 범위 내일 수 있다.

[0052] 상기 외주 원형도는, 금속 파이버(10W) 및 금속 파이버(10W) 상에 형성된 결착층(100A) 및 활물질층(200A, 200B)의 단면 구조에서 활물질층(200A, 200B)의 외각 둘레 길이에 대한 금속 파이버(10W) 및 결착층(100A)의 단면을 포함한 단면 구조의 전체의 면적의 비로 결정되며, 아래 식 1과 같이 나타내어 질 수 있다.

[0053] [식 1]

$$\text{원형도} = \frac{2\sqrt{\pi A}}{p}$$

[0054]

[0055] 여기서, A는 금속 파이버 및 상기 금속 파이버 상에 형성된 결착층 및 실리콘 함유 활물질층의 단면 구조의 전체 단면의 면적이고, 상기 P는 상기 단면 구조의 둘레 길이, 즉, 실리콘 함유 활물질층의 외주 길이이다.

[0056] 상기 원형도가 0.2 미만인 경우의 활물질층은 복수의 충방전에 의해 얇게 증착된 영역에서부터 활물질층의 미분

화가 시작되어 활물질층의 수명이 열화될 수 있다. 반대로, 상기 원형도가 0.8을 초과하는 경우에는 후술하는 바와 같이 리튬화층에 인가되는 인장 응력에 의해 활물질층(200A, 200B)의 전체적인 크랙(crack) 또는 분열(fracture)이 쉽게 일어난다. 상기 크랙 또는 분열로 인하여 노출된 활물질층 내부 표면에 SEI 층의 형성이 촉진되어 전지의 수명 열화를 초래할 수 있다.

[0057] 상기 원형도는 주사전자현미경으로부터 얻어진 이미지로부터 ImageJ(R)와 같은 상용의 소프트웨어, 예를 들면, Imagej136를 사용하여 측정될 수 있다. 또는, SYSMEX사(일본 고베 소재)의 FPIA-3000(R)이란 이미지 분석기(flowparticle image analyzer)에 의해 상기 원형도가 측정할 수도 있다. 본 발명의 실시예들에 따르면, 스퍼터링 방법에 의해 형성된 실리콘 함유 활물질층이 특정 방향으로 불균일 성장됨으로써 상기 인장 후프 응력을 억제 및 감소시킬 수 있으며, 이에 의하여, 부피 변화에 의해 발생하는 크랙과 그에 따른 비가역적 수명 열화가 효과적으로 개선될 수 있다.

[0059] 도 3a 및 도 3b는 각각 본 발명의 다른 실시예들에 따른 부직포형 집전체를 형성하기 위한 금속 파이버(10W)의 단면 구조를 도시한다.

[0060] 도 3a를 참조하면, 전술한 도 2a의 결착층(100A) 및 실리콘 함유 활물질층(200A)이 증착된 금속 파이버(10W)의 실리콘 함유 활물질층(200A)상에 계면 제어층(100B)을 증착할 수 있다. 계면 제어층(100B)은 결착층(100A)의 제조 방법과 유사하게 플라즈마를 이용한 스퍼터링 방법에 의해 기공(도 1의 10P)을 통해 확산되거나 드리프트된 계면 제어층(100A) 물질의 반응종 또는 이온종들이 금속 파이버(10W) 상에 증착되어 형성될 수 있다. 계면 제어층(100B)은 부직포형 집전체(도 1의 10)의 표면으로부터 내부까지 금속 파이버(10W) 상에 형성될 수 있다.

[0061] 일 실시예에서, 계면 제어층(100B)은 금속 파이버(10W)와 실리콘 함유 활물질층(200A) 사이에 결착층(100A)을 증착하지 않고 단독으로 실리콘 함유 활물질층(200A) 상에 증착되어, 리튬화합물의 부피 팽창 또는 균열을 방지하기 위한 쉘층으로 기능할 수도 있다. 계면 제어층(100의 두께는 0.01 ㎛ 내지 20 ㎛의 범위 내일 수 있다.

[0062] 일 실시예에서, 계면 제어층(100B)은 금속, 상기 금속의 산화물, 탄소 및 탄소 동소체 중 어느 하나 또는 이들의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 금속은 주석(Sn), 안티몬(Sb), 아연(Zn), 게르마늄(Ge), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 마그네슘(Mg), 코발트(Co), 비소(As), 갈륨(Ga), 납(Pb) 및 철(Fe)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 어느 하나 또는 이들의 금속간 화합물이며, 상기 탄소 동소체는 풀러렌, 탄소나노튜브 또는 그래핀(graphene)일 수 있다. 하지만, 이는 예시적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0063] 도 3b를 참조하면, 금속 파이버(10W) 상에 결착층(100A), 결착층 상에 서로 반대 방향의 화살표 G1, G2로 나타낸 바와 같이 금속 파이버(10W)의 양쪽으로 더 두껍게 활물질층(200B)이 증착될 수 있다. 활물질(200B)의 양방향 성장은 도 2b에서 전술한 바와 같이 활물질층의 증착을 위한 스퍼터링 공정시 부직포형 집전체의 배치 방향을 180 도 회전하는 것에 의해 달성될 수 있다. 일 실시예에서, 계면 제어층(100B)은 금속 파이버(10W)와 활물질층(200B) 사이에 결착층(100A)을 증착하지 않고 단독으로 활물질층(200B) 상에 증착되어, 리튬화합물의 부피 팽창 또는 균열을 방지할 수 있다.

[0064] 본 발명의 실시예에 따르면, 계면 제어층(100B)에 의해 실리콘 함유 활물질층과 전해질 사이의 접촉에 의한 고상 전해질 인터페이스의 형성을 억제 또는 감소시킴으로써 상기 고상 전해질 인터페이스의 형성에 따른 용량의 감소와 비가역성을 차단하여, 고용량의 수명이 향상된 이차 전지용 전극이 제공될 수 있다.

[0066] 도 4a 및 도 4b는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 이차 전지용 전극의 제조 방법을 수행하기 위한 플라즈마 반응로(1000)를 도시한다.

[0067] 도 4a를 참조하면, 플라즈마 반응로(1000)는 기체 방전을 위한 2 개의 전극, 즉, 애노드(AE)와 캐소드(CE)를 갖는 용량 결합형 반응로일 수 있다. 플라즈마 반응로(1000) 내에 스퍼터링 타겟(TG)을 배치한다. 스퍼터링 타겟(TG)은 전술한 활물질을 포함하는 실리콘 또는 실리콘의 화합물의 소성체이거나 소결체일 수 있다. 다른 실시예에서, 플라즈마 반응로(1000) 내에, 스퍼터링 타겟(TG)으로서, 코스퍼터링을 위해 실리콘의 일 타겟과 실리콘의 화합물 형성을 위한 다른 원소의 다른 타겟을 독립적으로 가질 수도 있다.

[0068] 일 실시예에서, 플라즈마 반응로(1000) 내에서 스퍼터링 타겟(TG)에 대향하여 부직포형 집전체(10)가 배치될 수 있다. 플라즈마 반응로 내부로 아르곤과 같은 비활성 방전 가스를 조절된 유량으로 유입(화살표 A)시키고, 플

라즈마 반응로(1000) 내부를 배기(화살표 B)함으로써 플라즈마 반응로(1000) 내부를 일정한 압력으로 유지할 수 있다. 일부 실시예에서는, 산소 및 오존과 같은 산화성 가스 또는 질소 또는 수소와 같은 환원성 가스와 같은 반응성 가스가 더 공급될 수도 있다. 이후, 캐소드(CE)에 전기적으로 결합된 교류 전원(RF)을 턴온시키면 플라즈마 반응로(1000) 내에 기체 방전이 유도되고, 이에 의해 플라즈마(PL)가 형성된다.

[0069] 플라즈마(PL)는 화살표 K로 나타낸 바와 같이 애노드(AE)로부터 캐소드(CE) 쪽으로 전계를 형성하고, 활물질 타겟(TG)으로부터 탈찰된 활물질의 클러스터, 중성종 또는 이온종이 부직포형 집전체(10) 쪽으로 전달되고, 부직포형 집전체(10)의 금속 파이버(도 1의 10W) 상에 증착될 수 있다. 이들 클러스터, 중성종의 확산 또는 이온종의 드리프트를 플라즈마 반응로(1000) 내의 유량, 압력, 전원의 세기 및/또는 전극들의 간격을 조절하여 제어함으로써 금속 파이버 상에 증착되는 실리콘 함유 활물질층의 단면 원형도를 제어할 수 있다. 의도적으로 이온종의 드리프트를 위해 직진성이 증가되는 경우 원형도는 감소되고, 직진성의 커지는 경우 원형도는 증가될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 부직포형 집전체(10)의 기공의 크기가 플라즈마(PL)의 시쓰의 크기 이상인 경우 이온종의 직진성이 더욱 극대화되어 원형도를 감소시킬 수 있다.

[0070] 도 4b를 참조하면, 부직포형 집전체(10)는 플라즈마(PL)로 부직포형 집전체(10)의 주면들, 즉, 서로 대향하는 상면(10U)과 저면(10B)이 모두 노출되도록 플라즈마 반응로(1000) 내에 부양될 수 있다. 이를 위해 부직포형 집전체(10)의 일측을 고정하기 위한 지지 부재(미도시)가 플라즈마 반응로(1000) 내에 제공될 수 있다.

[0071] 본 발명에 따른 스퍼터링으로 제조되는 전극의 제조 방법에 있어서, 플라즈마 반응로 내부의 공정 압력은 특별히 한정되지는 않으나, 10^{-3} 내지 10^{-7} Torr의 범위 내이고, 바람직하게는 10^{-4} 내지 10^{-6} Torr이며, 더욱 바람직하게는 10^{-6} Torr 일 수 있다. 일반적으로 스퍼터링의 경우 상기 공정 압력이 증가함에 따라 중성종, 이온종, 또는 반응종들의 산란이 증가하여 접촉이 균일하게 형성된 전극을 형성시킬 수 있으나, 10^{-3} Torr 초과할 경우, 스퍼터링된 이온의 산란이 너무 많아져 결국 이온종들이 증착될 때 밀도가 높아져 열역학적 에너지를 잃어버리는 문제점이 발생될 수 있으며, 10^{-7} Torr 미만일 경우, 이온의 산란이 잘 발생되지 않아 실리콘 함유 활물질층의 형성이 이루어지지 않을 수 있다.

[0072] 스퍼터링시, 부직포형 집전체(10)의 온도는 특별히 한정되지는 않으나, 0 내지 200 의 범위 내이고, 바람직하게는 10 내지 90 이며, 더욱 바람직하게는 10 내지 80 의 범위 내일 수 있다. 또한 본 발명에 따른 스퍼터링시 주입되는 아르곤 가스와 같은 비활성 가스가 공급될 수 있으며, 상기 비활성 가스의 유량은 특별히 한정되지는 않으나, 1 cm^3/min 내지 50 cm^3/min의 범위 내이고, 바람직하게는 2 cm^3/min 내지 30 cm^3/min의 범위 내이며, 더욱 바람직하게는 5 cm^3/min 내지 20 cm^3/min일 수 있다.

[0073] 전술한 플라즈마 반응로는 용량 결합형 반응로에 관한 것이지만, 이는 예시적일 뿐 본 발명의 실시예가 이에 한정되는 것은 아니다. 예를 들면, 플라즈마 반응로는 유도 결합형, 마그네트론, 전자기공명과 같은 다른 플라즈마 소스를 가질 수 있으며, 필요에 따라 리모트 플라즈마 소스를 포함할 수도 있다.

[0075] 도 5은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극을 이용한 전지 셀(500)의 전기화학적 반응을 설명하기 위한 단면도이다.

[0076] 도 5을 참조하면, 전술한 부직포형 집전층 및 실리콘 함유 활물질층을 포함하는 양극(300A) 및 양극(300A)과 반대 극성의 음극(300B)는 그 사이에 분리막(400)을 사이에 두고 적층되어 전지 셀(500)을 형성할 수 있다. 양극(300A) 및 음극(300B)의 부직포형 집전층의 일 단부에는 도전탭(미도시)이 각각 결합될 수 있다.

[0077] 양극(300A) 및 음극(300B) 사이의 절연을 위한 분리막(400)은 폴리머계 미세다공막, 직포, 부직포, 세라믹, 진성 고체 고분자 전해질막, 겔 고체 고분자 전해질막 또는 이들의 조합과 같은 면상 재료층일 수 있다. 전지 셀(500) 내에는 비제한적 예로서 수산화칼륨(KOH), 브롬화칼륨(KBr), 염화칼륨(KCL), 염화아연($ZnCl_2$) 및 황산(H_2SO_4)과 같은 염을 포함하는 전해액이 전극들(300A, 300B) 및/또는 분리막(400)에 흡습되어, 전지 셀(500)이 완성될 수 있다.

[0078] 양극(300A) 및 음극(300B) 중 어느 하나 또는 이들 모두에 전술한 실시예에 따른 부직포형 집전체 및 이의 금속 파이버에 비방사상의 활물질층이 적층된 전극이 적용될 수 있으며, 바람직하게는, 음극(300B)에 본 발명의 실시예에 따른 전극이 적용될 수 있다. 도 5는 음극에 본 발명의 실시예에 따른 부직포형 집전체를 적용한 전극이

적용된 실시예를 도시한다.

[0079] 충방전시 음극(300B)은 이에 대향하는 2 개의 양극들(300A)과 양 주면을 모두 활용하여 화살표(P1, P2)로 도시한 바와 같이 이온 교환을 수행할 수 있다. 예를 들면, 전극 셀(500)에서 2 개의 양극(300A)은 단일 층으로 된 음극(300B)을 공유할 수 있다. 그에 따라 전지 셀(500)의 충전이 일어나는 동안, 2 개의 양극들(300A)의 리튬 이온들은 화살표(P1, P2)로 나타낸 바와 같이, 음극(300B)의 양쪽 표면으로 모두 이동하면서 충전 과정을 수행한다. 반대로, 전지 셀(500)의 방전시에는 리튬 이온들은 화살표(P1, P2)의 반대 방향인 양방향으로 양극(300A)쪽으로 이동하면서 방전 과정을 수행한다.

[0080] 본 발명의 실시예에 따르면 금속 포일 집전체와 그 위에 전기적 활물질이 코팅된 전극 구조가 적용된 경우에 비하여 사용되는 분리막의 개수가 감소하는 이점이 있어 에너지 밀도를 향상시킬 수 있다. 또한, 전술한 금속 파이버로 된 부직포형 전극과 이에 결합된 활물질층은 그 섬유적 특성을 그대로 유지할 수 있기 때문에, 형상 변화가 용이하고, 전극의 전 부피 내에서 실질적으로 균일한 도전성 네트워크를 형성하기 때문에 전지의 용량 조절을 위해 두께를 증가시켜도, 금속 포일 상에 활물질층을 코팅하여 얻어지는 종래의 전지 구조에서 나타나는 내부 저항의 증가가 없어, 충방전 효율이 유지되거나 향상될 수 있어, 고용량의 전지가 제공될 수 있다.

[0081] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전극은 그 섬유적 특성으로 인하여 성형 용이성 또는 탄성적 성질 때문에, 권취 타입 외에 스택(stack) 및 굽힘 및 감음과 같은 방법으로 3 차원적으로 변형될 수 있으며, 전술한 원통형 전지가 아닌 각형, 파우치형 또는 옷 및 가방과 같은 섬유 제품에 일체화되는 다양한 부피와 형상을 가질 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에 따른 전극은 웨어러블 디바이스를 위한 우수한 밴딩 특성이 요구되는 플렉시블 전지에 적용될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[0083] 이하, 하기 실시예에 의하여 전술한 본 발명을 더욱 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 목적으로 기재된 것으로서 본 발명의 범위는 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0084] <실시예 1>

[0085] 평균 직경 10 ㎛ 크기의 철, 니켈 또는 크롬의 합금으로 제조된 금속 파이버를 포함하는 부직포형 집전체를 플라즈마 반응로의 일 측에 배치시키고, 탄소로 된 스퍼터링 타겟을 플라즈마 반응로 내부에서 상기 부직포형 집전체에 대향되는 타측에 배치한다. 결착층의 증착을 위한 플라즈마 소스는 RF 용량 결합에 의한 것이며, 공정 압력은 10^{-6} Torr이고, 공정 온도는 25 , 공정 시간은 2 시간 동안 아르곤 가스를 15 cm^3/min 유량으로 주입하여 부직포형 집전체의 금속 파이버들 상에 결착층을 증착하였다. 결착층의 두께는 약 0.1 ㎛ 이다. 도 6에는 금속 파이버(10W) 상에 결착층(100A)이 증착되고, 결착층(100A) 상에 비방사상으로 형성된 순수 실리콘의 활물질층(200A)이 도시되어 있다. 순수 실리콘 활물질층(200A)의 두께는 1 ㎛이다.

[0086] 실리콘 활물질층(200A)을 증착하기 위해 상기 플라즈마 반응로 내부에 실리콘으로 된 스퍼터링 타겟으로 교체한 뒤, 결착층(100A)을 증착하는 조건과 동일한 방법과 조건으로 결착층 상에 실리콘 활성층을 증착하여 음극을 제조하였다. 이와 같이 제조된 전극을 이용하여 아르곤 가스 분위기의 글로브 박스(glove box) 내에서 전지를 제조하고, 전지의 전기 화학적 특성 평가를 진행하였다.

[0087] <실시예 2>

[0088] 부직포형 집전체에 형성된 결착층을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법과 조건으로 실리콘 활성층을 증착한 후, 상기 실리콘 활성층 상에 계면 제어층을 실시예 1의 결착층과 동일한 방법으로 증착하여, 전극 및 전지를 제조하고, 전지의 전기화학적 특성 평가를 진행하였다.

[0089] <실시예 3>

[0090] 실시예 1과 동일한 방법 및 조건으로 부직포형 집전체에 결착층을 증착하고 결착층 상에 실리콘 활성층을 증착하며, 실리콘 활성층 상에 결착층과 동일한 조건으로 계면 제어층을 증착하여, 전극 및 전지를 제조하고, 전지의 전기 화학적 특성 평가를 진행하였다.

[0091] <비교예>

[0092] 결착층 및 계면 제어층을 증착하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1 내지 실시예 3의 부직포형 집전체 및 실리콘 활성층을 형성한 후 전지를 제조하고, 전지의 전기 화학적 특성 평가를 진행하였다.

[0094] 도 7a는 실시예 1의 전지에 300 mA/g의 일정한 전류를 인가하여 측정된 방전 특성 그래프이고, 도 7b는 동일한 측정 조건에서 실시예 2의 방전 특성 그래프이며, 도 7c는 동일한 측정 조건에서 비교예의 방전 특성 그래프이다. 도 7d은 실시예 1 및 2와 비교예에 따른 전지의 수명 특성 그래프이다. 또한, 표 1은 도 7a 내지 도 7d를 통해 측정된 전지의 용량 및 효율을 나타낸 것이다.

표 1

[0095]

	초기 용량 (mAh/g)	초기 효율 (%)	200 싸이클후 용량 (mAh/g)
실시예 1	3,500	75	2,000
실시예 2	3,500	76	2,000
실시예 3	3,500	80	2,000
비교예	3,000	65	1,500

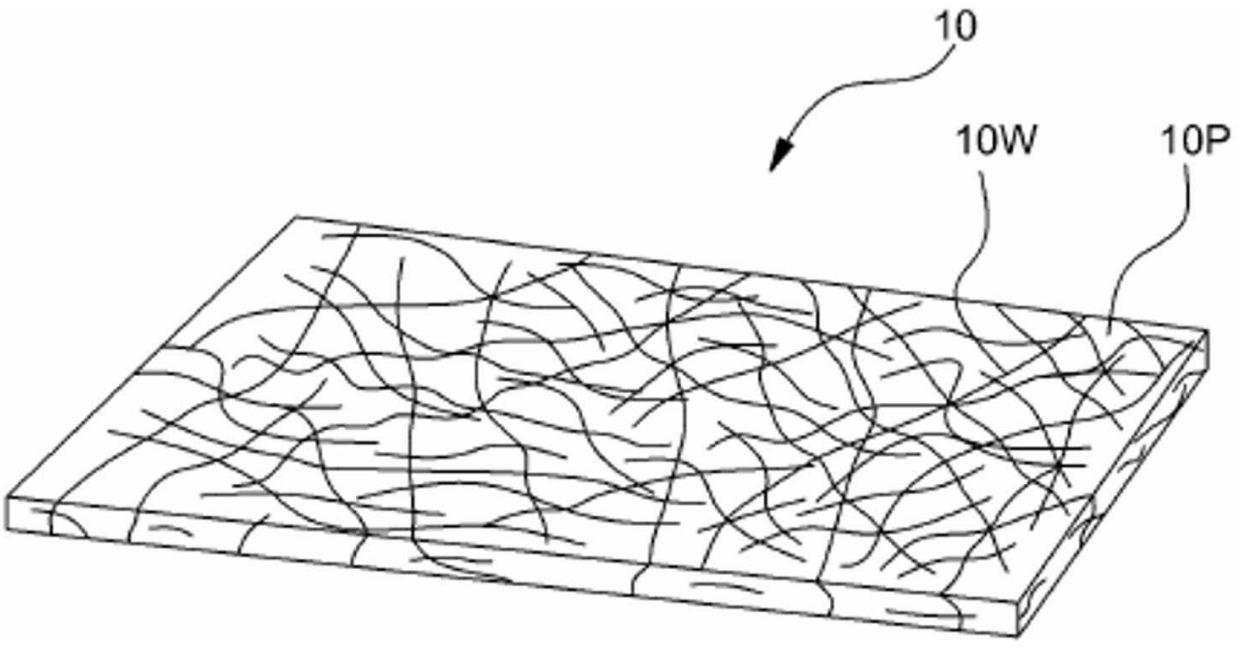
[0097] 도 7a 내지 도 7c 및 표 1의 초기 용량 및 초기 효율을 참조하면, 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 전지의 경우, 비교예에 따른 전지에 비해 전지의 용량이 약 16% 이상 높은 수치를 갖는 것이 확인되었다. 표 1에서 초기 효율은 실시예1 및 실시예 2는 각각 75 % 및 76 %이고, 실시예 3의 초기 효율은 80 %이지만, 비교예의 초기 효율은 65 %에 그쳐 본 발명의 실시예들에 의한 전지의 효율이 더 높고, 전지의 용량이 개선되는 것을 확인하였다.

[0098] 도 7d 및 표 1의 200 싸이클 용량을 참조하면, 전지의 수명 특성 평가를 위해, 실시예 1 내지 실시예 2 전지 및 비교예 1의 전지에 각각 2,000 mA/g의 동일한 전류를 인가하여 200 회 충방전을 수행하였으며, 실시예 1 내지 실시예 3에 따른 전지의 경우 200회 충방전 진행 후의 용량은 2,000 mAh/g이나, 비교예 1에 따른 전지의 경우 1,500 mAh/g으로 실시예 1 내지 실시예 3보다 약 500 mAh/g 낮은 용량을 갖는다.

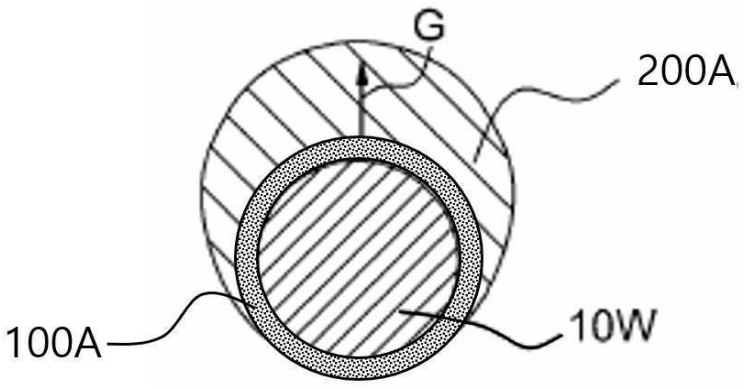
[0100] 이상에서 설명한 본 발명이 전술한 실시예 및 첨부된 도면에 한정되지 않으며, 하기의 특허청구범위에서 정하는 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러가지 치환, 변형 및 변경이 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어 명백할 것이다.

도면

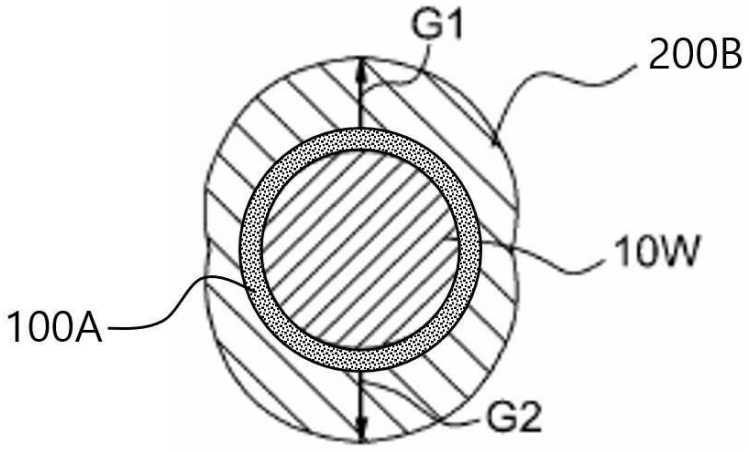
도면1



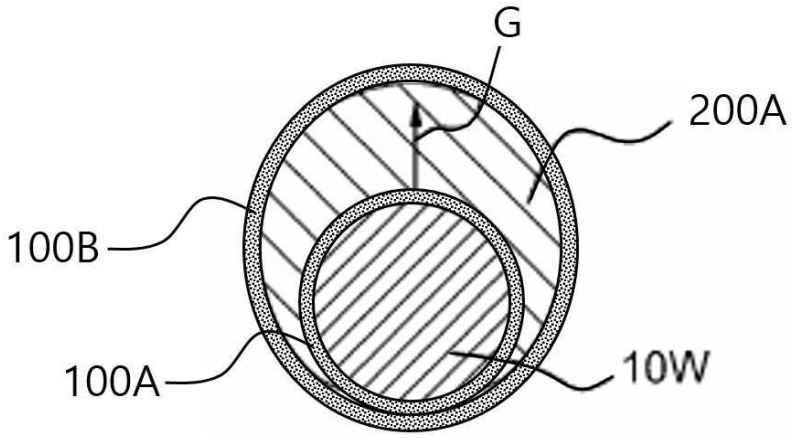
도면2a



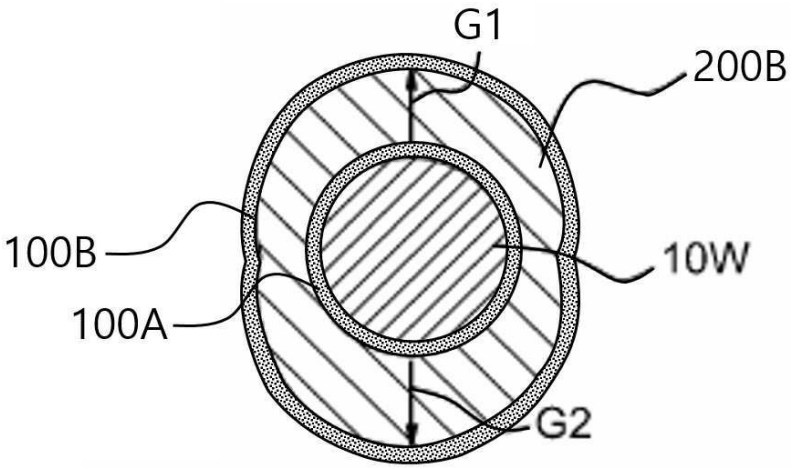
도면2b



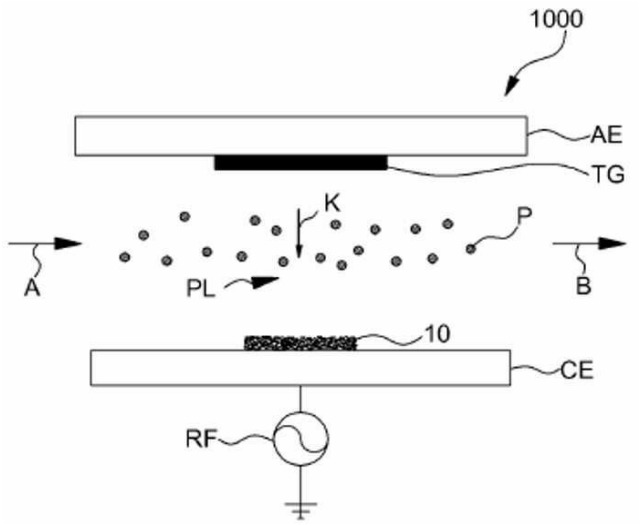
도면3a



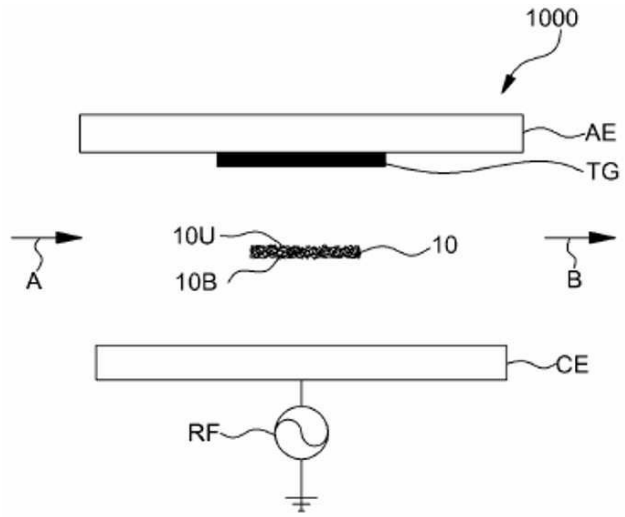
도면3b



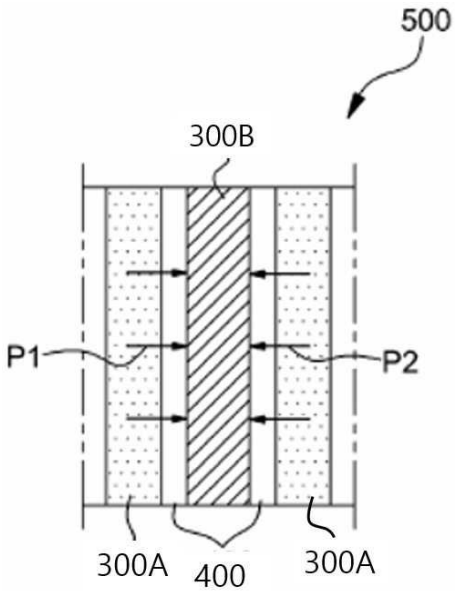
도면4a



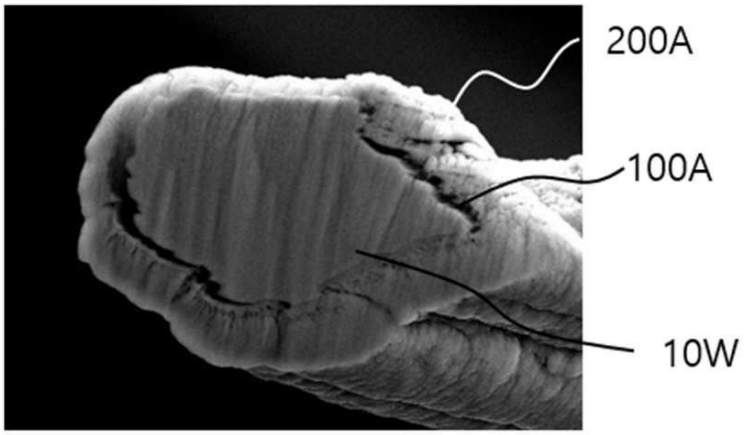
도면4b



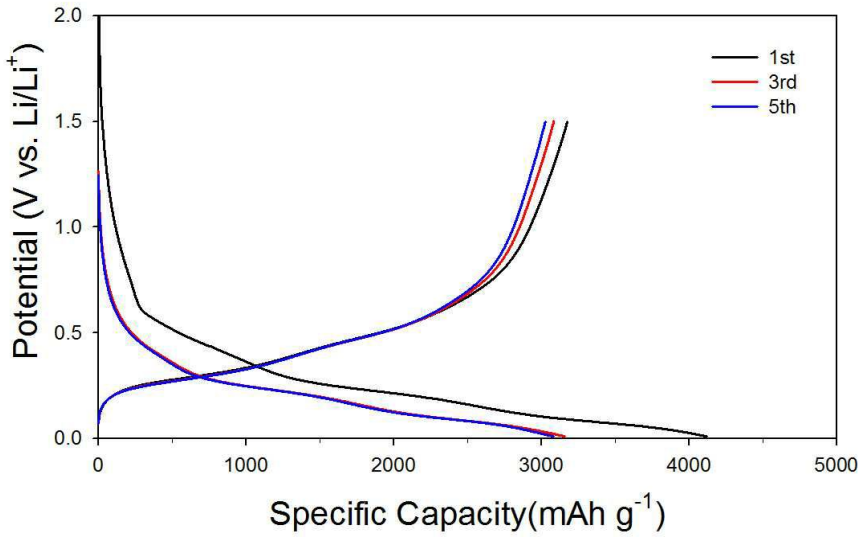
도면5



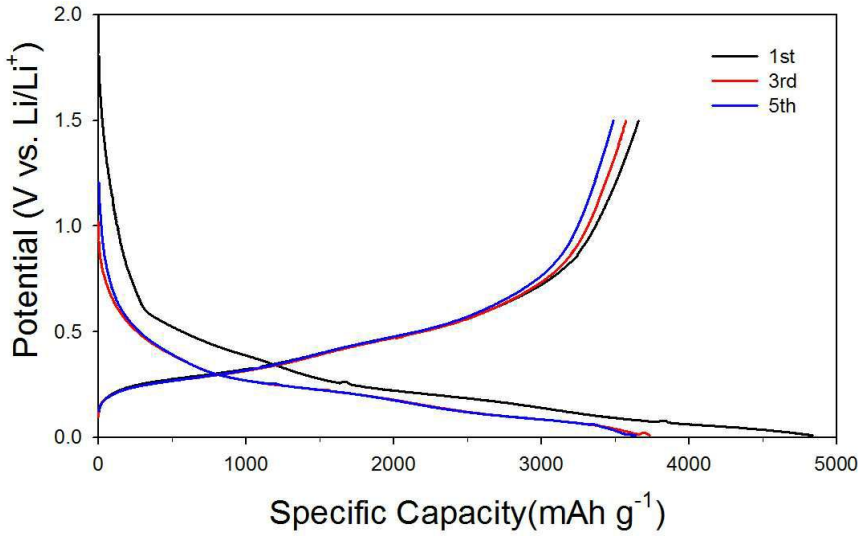
도면6



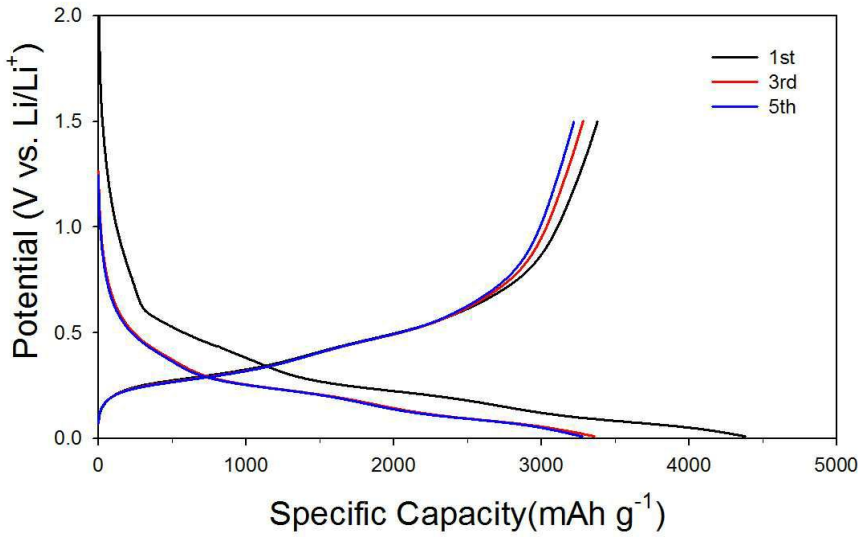
도면7a


Potential (V vs. Li/Li+)
Specific Capacity(mAh g-1)
1st
3rd
5th
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
1000
2000
3000
4000
5000

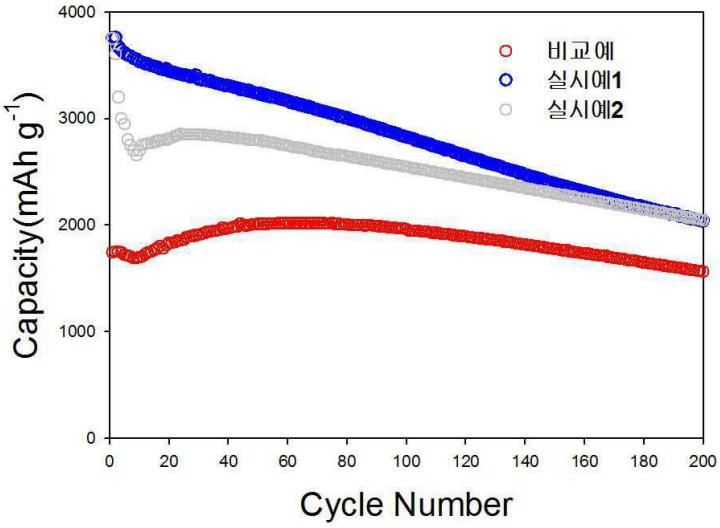
도면7b


Potential (V vs. Li/Li+)
Specific Capacity(mAh g-1)
1st
3rd
5th
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
1000
2000
3000
4000
5000

도면7c


Potential (V vs. Li/Li+)
Specific Capacity(mAh g-1)
1st
3rd
5th
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
1000
2000
3000
4000
5000

도면7d


Capacity(mAh g-1)
Cycle Number
비교예
실시예1
실시예2
4000
3000
2000
1000
0
0
20
40
60
80
100
120
140
160
180
200