

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0004807 (43) 공개일자 2013년01월14일
<hr/>		
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01) B82B 3/00 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)	(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1	
(21) 출원번호 10-2011-0066092	(72) 발명자 윤우영 서울특별시 서초구 사평대로55길 104, 서초그린빌 라 401호 (반포동)	
(22) 출원일자 2011년07월04일 심사청구일자 2011년07월04일	이현 서울특별시 서초구 동광로22길 23, 302호 (방배동, 그랑씨엘방배) (뒷면에 계속)	
	(74) 대리인 특허법인이지	

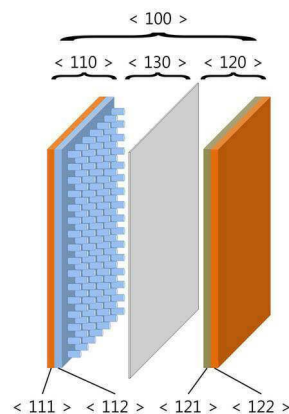
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 이차전지의 음극 및 그 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이차전지의 음극 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 일정 간격을 유지하는 실리콘 나노 와이어를 음극 활물질(negative active-material)로 이용하여 충방전에 따르는 실리콘음극의 부피 팽창에 의한 파괴를 억제함으로써 용량 및 수명이 증대된 리튬 이차전지 및 그 음극의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 상호 간섭이 없도록 격리된 실리콘 나노 와이어 형태로 형성된 음극 구조를 통하여 충방전에 따른 부피 팽창과 축소가 각 와이어에 한정됨으로써 실리콘의 파괴를 억제할 수 있고, 이로 인해 리튬 이차전지의 수명을 획기적으로 증대할 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

진대건

경기도 성남시 중원구 자혜로57번길 15-3, 와룡빌
라 202호 (은행동)

조래환

서울특별시 강북구 삼양동 791-2704

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2008-A01-002

부처명 지식경제부

연구사업명 전략기술인력양성사업

연구과제명 고효율 초박형 저가 태양광 소자기술 인력양성 사업

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2010.09.01 ~ 2011.08.31

특허청구의 범위

청구항 1

실리콘 와이어가 상호 간섭없이 격리될 수 있도록 일정한 간격으로 정렬된 실리콘 기판을 포함하는 이차전지용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실리콘 와이어의 두께는 100nm ~ 1000nm인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 실리콘 와이어 간의 간격은 100nm ~ 1000nm이고, 실리콘 와이어의 두께와 동일한 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 실리콘 와이어의 길이는 100nm ~ 10um인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 실리콘 기판은 Cu, Pt, Au, Ag 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이 부착된 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 이차전지는 리튬 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 7

제6항에 따른 이차전지용 음극; 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극; 상기 음극부와 양극부를 분리하는 분리판(separator); 및 리튬 이온이 이동할 수 있게 하는 전해액을 저장하며, 상기 음극부, 양극부 및 분리판을 수용하는 케이스를 포함하는 리튬 이차전지.

청구항 8

포토리소그래피, 나노 임프린트 리소그래피, 음극산화알루미늄(AAO) 나노 패터닝, 블록 코폴리머 나노 패터닝, 레이저 홀로그래피 리소그래피 및 나노스피어 리소그래피로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 기법을 이용하는 것을 특징으로 하는 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 실리콘 와이어의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이차전지의 음극 및 그 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 일정 간격을 유지하는 실리콘 나노

와이어를 음극 활물질(negative active-material)로 이용하여 충방전에 따르는 실리콘음극의 부피 팽창에 의한 파괴를 억제함으로써 용량 및 수명이 증대된 리튬 이차전지 및 그 음극의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 리튬 이차전지(Lithium secondary battery)는 전지 내에서 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 의하여 충전과 방전이 이루어지는 이차전지의 일종이다. 충전 시에는 양극(cathode)에서 음극(anode) 쪽으로 리튬 이온이 이동하여 음극의 활물질에 삽입되며, 반대로 방전 시에는 음극에 삽입된 리튬 이온이 양극 쪽으로 이동하여 양극의 활물질에 삽입된다.
- [0003] 이러한 리튬 이차전지는 에너지 밀도가 높고, 기전력이 크며, 고용량을 발휘할 수 있는 장점을 가지고 있어, 휴대전화, 노트북 등의 전원으로 많이 이용된다.
- [0004] 리튬 이차전지는 통상 음극, 양극, 분리판 및 전해질로 구성된다.
- [0005] 음극과 양극은 상기와 같이 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 음극 활물질 및 양극 활물질을 포함한다. 분리판(separator)은 양극과 음극 사이에서 물리적인 전기 접촉을 방지한다. 대신 분리판을 통한 이온의 이동은 자유롭다. 전해액은 양극과 음극 사이에서 이온이 자유롭게 이동할 수 있는 통로 역할을 한다.
- [0006] 한편, 리튬 이차전지의 양극에 포함되는 양극 활물질(positive active-material)은 주로 LiCoO_2 , LiMnO_2 와 같은 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물이 이용되고 있다.
- [0007] 반면, 리튬 이차전지의 음극에 포함되는 음극 활물질(negative active-material)은 초기 효율 및 사이클 수명 특성이 우수한 탄소계 물질이 주로 사용되고 있으나, 탄소계 물질의 경우 이론 용량이 작은 문제점이 있다. 탄소계 물질의 단점을 극복하고자 최근에는 음극 활물질로 실리콘(Si)에 관한 연구가 활발하게 이루어지고 있다. 실리콘은 높은 이론 용량(4200mAh/g)으로 인해 연구 가치가 높은 물질로 평가 받고 있다.
- [0008] 그러나, 실리콘은 리튬이 충전됨에 따라 부피가 대략 400%까지 팽창하여 파괴가 발생하고 이로 인해 충방전이 지속됨에 따라 음극으로서의 역할을 못하여 전지 수명이 수회에 불과하다는 단점이 있다. 실리콘에 리튬이 삽입될 때의 반응식은 다음과 같다.
- [0009] [화학식 1]
- [0010] $22\text{Li} + 5\text{Si} = \text{Li}_{22}\text{Si}_5$
- [0011] 상기와 같은 반응 시 부피 팽창에 의한 파괴를 억제하기 위해 실리콘을 나노 분말이나 와이어로 제조하거나, 실리콘 모노옥사이드(SiO), 타 금속과의 화합물을 사용하는 등의 연구가 진행되고 있다.
- [0012] 고용량을 가짐과 동시에 충방전에 따른 음극 활물질의 부피를 줄이는 것을 목적으로 하는 연구에 있어서는, 대한민국 공개특허공보 10-2010-0078440(2010.07.08)에는 실리콘, 니켈, 및 티타늄 원소를 함유한 이차전지용 음극활물질로서, 실리콘 단일상과 합금상이 5 ~ 50nm의 그레인(grain) 크기로 균일하게 분포된 미세구조를 갖는 이차전지용 음극 활물질이 공개되어 있다.
- [0013] 또한, 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0127990호는 내부에 공극을 가지고 있는 다발형태의 실리콘 나노로드 구조체의 제조방법 및 이를 음극 활물질로 사용하는 리튬이차전지에 관한 기술을 공개하고 있으며, 분말상태의 실리콘 표면에 금속을 전착시키는 것과 동시에 불산을 이용하여 부분적으로만 식각하여 실리콘이 갖는 낮은 전도도와 부피팽창에 대한 전극열화를 개선하도록 하고 있다.
- [0014] 그러나, 상기와 같은 선행 연구결과에도 불구하고, 여전히 큰 부피 팽창과 화합물로 인한 부반응을 통한 문제의 발생으로 인해, 안정성 및 고용량을 위한 이차전지 기술로서 명확한 대안이 되지 못하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 실리콘(Si)을 음극 활물질로 이용하는 리튬 이차전지에서, 실리콘 나노와이어를 서로 겹치

않게 배치함으로써 부피 팽창시에도 각 와이어를 격리시키고, 이를 통해 상호 간섭에 의해 발생하는 압력을 해소함으로써 전극의 열화를 방지하고 리튬 이차전지의 충방전 수명을 획기적으로 증대시키는 데 있다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 상기의 패턴된 실리콘 나노와이어를 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, 실리콘 와이어가 상호 간섭없이 격리될 수 있도록 일정한 간격으로 정렬된 실리콘 기판을 포함하는 이차전지용 음극이 제공된다.

[0018] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘 와이어의 두께는 100nm ~ 1000nm일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘 와이어 간의 간격은 100nm ~ 1000nm일 수 있다.

[0020] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘 와이어의 길이는 100nm ~ 10um일 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘 기판은 Cu, Pt, Au, Ag 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이 부착 또는 전착될 수 있다.

[0022] 일 실시예에 따르면, 상기 이차전지는 리튬 이차전지일 수 있다.

[0023] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기 이차전지용 음극; 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극; 상기 음극부와 양극부를 분리하는 분리판(separator); 및 리튬 이온이 이동할 수 있게 하는 전해액을 저장하며, 상기 음극부, 양극부 및 분리판을 수용하는 케이스를 포함하는 리튬 이차전지가 제공된다.

[0024] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 포토리소그래피, 나노 임프린트 리소그래피, 음극산화알루미늄(AAO) 나노 패터닝, 블록 코폴리머 나노 패터닝, 레이저 홀로그래피 리소그래피 및 나노스피어 리소그래피로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 기법을 이용하는 것을 특징으로 하는 실리콘 와이어의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 실리콘 나노 와이어 형태로 형성된 음극 구조에 있어서 충방전에 따른 부피 팽창과 축소가 각 와이어에 한정됨으로써 실리콘의 파괴를 억제할 수 있고, 상호 간섭이 없어 리튬 이차전지의 수명을 획기적으로 증대시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지의 일 실시예를 개략적으로 도시한 것이다.

도 2는 도 1의 음극부의 제조 예를 개략적으로 도시한 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 음극 제조 방법을 개략적으로 나타내는 순서도이다.

도 4는 도 1에 도시된 본 발명의 음극의 충방전 실험 전의 나노실리콘 와이어 패턴을 위에서 본 SEM 이미지이다.

도 5는 도 1에 도시된 본 발명의 음극의 충방전 실험 전의 나노실리콘 와이어 패턴을 옆에서 본 SEM 이미지이다.

도 6은 4회 충방전 후의 5회째 충전된 패턴의 위에서 본 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 7은 4회 충방전 후의 5회째 방전된 패턴의 위에서 본 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 8은 도 1에 도시된 본 발명의 음극을 이용하여 충방전 실험을 한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 종래의 실리콘 나노와이어 기반의 음극을 이용하여 충방전 실험을 한 타 연구자의 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0027] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0028] 본 발명의 일 측면에 따르면, 실리콘 와이어가 상호 간섭없이 격리될 수 있도록 일정한 간격으로 정렬된 실리콘 기판을 포함하는 이차전지용 음극이 제공될 수 있다.
- [0029] 이때, 상기 '실리콘 와이어'란 로드(rod)형, 또는 막대기 형태의 실리콘 구조물을 의미한다. 따라서, 통상의 와이어보다도 굵을 수 있으며, 상기 실리콘 기판에서 양(+)의 방향으로 돌출된 구조를 의미한다.
- [0030] 상기 '상호 간섭없이 격리'의 의미는 충방전시 실리콘 와이어의 부피가 증가하여 인접한 실리콘 와이어들 간의 물리적 충돌로 인한 기계적 열화를 방지할 수 있는 간격으로 서로 떨어지도록 배열된 상태를 의미한다.
- [0031] 이때, 상기 '일정한 간격'은 상기 기계적 열화를 방지할 수 있는 정도이면 충분하며, 실리콘 와이어들 간의 물리적 접촉을 완전히 배제하는 정도까지 요구되는 것은 아니다.
- [0032] 충방전시의 상기 실리콘 와이어의 최대 부피 증가율은 약 400%로 측정되었다(데이터 미도시). 이에 따라 각 실리콘 와이어 간의 간섭을 최소화시키기 위한 실리콘 와이어의 규격을 하기와 같이 도출하였다.
- [0033] 우선, 원기둥 모양의 실리콘 와이어의 밑면의 반지름 = a, 높이 = h 로 할 때,
- [0034] (1) 부피팽창 하기 전 초기의 실리콘 와이어의 부피
- [0035] $= \pi a^2 \times h = \pi a^2 h$
- [0036] (2) 실리콘 와이어에 400% 부피 증가가 발생하였을 경우의 부피
- [0037] $= \text{부피팽창 전 실리콘 와이어의 부피} \times 4 = (\pi a^2 \times h) \times 4 = 4\pi a^2 h$
- [0038] (3) 부피팽창이 발생한 후 실리콘 와이어의 부피 (팽창한 와이어의 밑면의 반지름 = b , 높이 = h, 부피팽창이 가로방향으로만 발생한다고 가정)
- [0039] $= \pi b^2 \times h = \pi b^2 h$
- [0040] (4) 초기 실리콘 와이어의 부피 $\times 4 =$ 팽창 후 실리콘 와이어의 부피
- [0041] $4\pi a^2 h = \pi b^2 h \rightarrow 2a = b$
- [0042] 팽창 전 실리콘 와이어의 반지름 a와, 기둥과 기둥 사이의 간격의 절반인 x의 합이 b와 같아야 하므로
- [0043] $b = 2a = a + x$
- [0044] $x = a$
- [0045] 결국, 실리콘 전극의 부피 팽창 전 와이어와 와이어 사이의 간격은 2x 이므로, 부피 팽창 전 와이어의 직경인 2a와 같다.
- [0046] 따라서, 실리콘 나노 와이어의 배열 간격은 전극의 표면적 측면에서는 좁을수록 유리하지만, 실리콘 전극의 부피팽창을 고려하였을 경우에는 와이어의 직경과 각 와이어 간의 거리가 같아지는 정도까지가 유리함을 알 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘 와이어의 두께는 100nm ~ 1000nm 일 수 있다. 상기 실리콘 와이어의 두께가 100nm 미만일 경우에는 와이어 형성 자체가 용이하지 않고 파손의 우려가 있어 바람직하지 않고, 1000nm를 초과하는 경우에는 표면적이 낮아져 바람직하지 않다.
- [0048] 상기 실리콘 와이어 간의 간격은 100nm ~ 1000nm이고, 실리콘 와이어의 두께와 동일한 것이 바람직하다. 이는 상기와 같이 실리콘 와이어가 동일한 경우에도 최대 부피 팽창율인 400%에서 각 실리콘 와이어 간 간섭이 없어 본 발명의 목적에 부합하며, 실리콘 와이어 간의 간격, 증 공극은 작을수록 넓은 표면적을 확보할 수 있어 유리

하다. 이러한 측면에서 실리콘 와이어의 두께와 각 와이어 간의 간격은 동일한 것이 가장 유리하다.

- [0049] 상기 실리콘 와이어의 길이는 길수록 표면적이 증가하는 잇점이 있으나, 길이가 길어질수록 패터닝 공정의 코스트가 증가하고, 물리적 강도가 약해지는 단점이 존재한다. 실리콘 와이어의 길이는 100nm ~ 10um인 것이 바람직하다.
- [0050] 실리콘 와이어의 길이가 100nm 미만인 경우에는 표면적의 감소로 바람직하지 않고, 10um를 초과하는 경우에는 물리적인 강도가 낮아지고 파손이 용이하게 일어날 수 있어 바람직하지 않다.
- [0051] 본 발명의 일 실시예에서는 실리콘 나노 와이어의 평균 입경이 300nm이며 간격은 600nm이고, 길이는 900nm인 예시를 기재하고 있다. 각 와이어 간의 간격은 부피 팽창으로 인해 상호 간섭이 없는 정도로 유지되고 있다.
- [0052] 와이어의 두께가 와이어 간의 거리에 비해 얇아지는 경우, 부피 팽창 면에서는 유리하나, 삽입되는 리튬의 양과 실리콘 나노와이어 패터닝 공정 면에서 불리하다. 그러므로 이차전지 용량 확대와 패터닝 형성의 용이를 위해 와이어의 두께가 보다 두꺼워질수록 유리하나 자체 부피 팽창으로 와이어가 파괴될 정도까지로 두꺼워지지 않는 범위가 바람직하다.
- [0053] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘은 보론 또는 인을 포함하는 통상의 도핑물질 도핑되어 전기전도도가 향상된 것일 수 있다.
- [0054] 일 실시예에 따르면, 상기 실리콘 기판은 Cu, Pt, Au, Ag 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 금속이 부착 또는 전착된 것일 수 있다.
- [0055] 상기 전착은 전해액 중에 이온이 석출하면서 전극에 부착하는 원리를 통해 표면에 부착시키는 것을 의미한다.
- [0056] 이러한 금속의 부착 또는 전착을 통해 실리콘 기판의 낮은 전기 전도도를 향상시킴으로써 전지의 전기적 성능을 향상시킬 수 있다. 또한 전극 후면에 금속을 부착 또는 전착시킴으로써 실리콘 전극에 지지체를 제공할 수 있고, 전기화학적 반응에 따른 실리콘 전극의 반복적인 부피 팽창에 의한 전극의 열화를 억제할 수 있는 장점이 있다.
- [0057] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 실리콘 와이어가 상호 간섭없이 격리될 수 있도록 일정한 간격으로 정렬된 실리콘 기판을 포함하는 음극부; 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양극 활물질을 포함하는 양극부; 상기 음극부와 양극부를 분리하는 분리판(separator); 및 리튬 이온이 이동할 수 있게 하는 전해액을 저장하며, 상기 음극부, 양극부 및 분리판을 수용하는 케이스를 포함하는 리튬 이차전지가 제공될 수 있다.
- [0058] 일 실시예에 따르면, 상기 이차전지는 리튬 이차전지일 수 있다.
- [0059] 본 발명의 또 다른 측면에 따르면, 포토리소그래피, 나노 임프린트 리소그래피, 음극산화알루미늄(AAO) 나노 패터닝, 블록 코폴리머 나노 패터닝, 레이저 홀로그래피 리소그래피 및 나노스피어 리소그래피로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 기법을 이용하는 것을 특징으로 하는 실리콘 와이어의 제조방법이 제공될 수 있다.
- [0060] 상기 방법 이외에도 실리콘 나노 파티클 솔루션을 프린팅/임프린팅하여 각종 기판 위에 실리콘 나노 패터를 경제적으로 형성할 수 있다. 이 경우 플라즈마 식각 공정이 필요 없이 실리콘 나노 파티클 솔루션의 단일 프린팅/임프린팅만으로 실리콘 나노 구조를 형성할 수 있다.
- [0061] 보다 바람직하게는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 나노 실리콘 와이어 음극 제조 방법은 실리콘 기판 위에 포토리소그래피(photo-lithography) 방법으로 나노 와이어 실리콘을 상호 간섭이 없는 와이어로 패터닝 하여 음극을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0062] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극 제조 방법은 실리콘을 수십 나노미터에서 수 마이크론의 크기의 극미세 패터닝으로 만들어 충방전 시 부피팽창에 의한 실리콘의 파괴를 방지할 수 있다. 상기한 실리콘 극미세 패터닝은 같은 크기의 폴리머 패터닝을 먼저 실리콘 전극표면 위에 형성시킨 후 이를 마스크로 하여 실리콘을 선택적으로 식각해서 만들 수 있다. 수십 나노미터에서 수 마이크론의 크기의 극미세 폴리머 패터닝은 포토 리소그래피 방법이나 전자선 리소그래피 방법으로 만들 수 있는데 공정비용이 비싸다는 단점이 있다. 전극 목적의 극미세 패터닝은 약간의 패터닝결함(defects)이 포함되어도 무관하므로 더욱 경제적인 극미세 패터닝 방법을 사용할 수 있으며 그 예는 다음과 같다.

- [0063] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나, 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성요소를 지칭한다.
- [0064] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 나노 패턴된 실리콘 와이어 음극을 이용한 리튬 이차전지 및 그 음극 제조 방법에 관하여 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0065] **실시예 1. 리튬 이차전지의 제조**
- [0066] 실리콘 와이어가 상호 간섭없이 격리될 수 있도록 일정한 간격으로 정렬된 실리콘 기판을 포함하는 이차전지용 음극을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다.
- [0067] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지의 일 실시예를 개략적으로 도시한 것이다. 도 1을 참조하면, 도시된 리튬 이차전지(100)는 음극부(110), 양극부(120) 및 분리판(130)을 포함한다.
- [0068] 음극부(110)는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 음극 활물질을 포함한다. 음극 활물질로는 높은 용량을 가지는 실리콘 나노 와이어가 이용된다. 다만 실리콘 나노 와이어는 상호 간섭이 없도록 격리되어 배열되어 있다.
- [0069] 리튬이온은 충전 시에 음극으로 이동하여, 실리콘과 리튬의 반응($22\text{Li} + 5\text{Si} = \text{Li}_{22}\text{Si}_5$)에 의해 실리콘에 삽입되며, 이로 인해 실리콘은 약 400%에 이르는 부피 팽창이 발생한다. 대부분의 실리콘 나노 분말이나 와이어를 음극소재로 활용하는 이차전지의 경우, 제한된 공간에 이들 실리콘이 겹쳐있어 자신의 부피 팽창뿐만 아니라 주위의 부피 팽창으로 인해 보다 큰 압축응력을 받게 된다. 이로 인해 실리콘을 나노화하여 음극으로 활용하는 경우에도 음극의 파괴가 대부분 수회에서 10회 내외에서 발생하고, 그러므로 전지로서의 수명은 마감하게 된다. 그러나 본 발명에서는 실리콘음극을 패턴화 함으로써 실리콘 나노와이어가 상호 간섭 없이, 리튬 삽입에 의해 오로지 자신의 부피 팽창만 발생하게 되어 파괴가 발생하지 않고, 따라서 전지의 수명은 크게 증대될 수 있다.
- [0070] 다시 도 1을 참조하면, 음극부(110)는 집전체(111), 패턴된 실리콘나노와이어(112)를 포함한다.
- [0071] 집전체(111)로 구리 포일을 부착할 수도 있으며, 실리콘 기판에 금속을 전착하여 활용할 수도 있다. 그러나 전기전도도가 증대된 실리콘(예를 들면, B, P 도핑된 실리콘 기판 등)을 집전체 없이 직접 사용하거나, 빠른 충방전 속도가 필요하지 않은 전지의 경우에는 일반 고순도 실리콘기판을 직접 사용하여도 무방하다. 본 실시예는 일반 고순도 실리콘 기판을 금속 집전체 없이 활용한 것으로 그럼에도 비교적 빠른 속도로 충방전이 가능하였다.
- [0072] 집전체는 음극을 전기적으로 전지의 음극 단자(미도시)와 연결하는 역할을 한다. 현재의 실시예는 금속 집전체 없이 실리콘 기판을 직접 사용하였으나, 빠른 충방전 속도와 고 출력을 위해서는 금속기판을 부착하거나 금속을 전착시켜 집전체로 사용할 수 있다. 또한 B, P 등으로 도핑 되어 전기전도도가 향상된 실리콘 기판을 사용할 수도 있다.
- [0073] 양극부(120)는 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양극 활물질을 포함한다. 이러한 양극 활물질은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 등과 같은 리튬을 함유하는 전이금속 산화물이 될 수 있다.
- [0074] 또한 양극부(120)에 포함되는 양극 활물질은 환경 친화적이고, 코발트(Co)와 같은 희귀 금속을 사용하지 않고, 대신에 매장량이 풍부한 철을 함유하여 원료의 가격도 매우 저렴하고, 전지 용량에도 크게 기여하는 장점이 있는 리튬 아이언 포스페이트(Lithium Iron Phosphate, LiFePO_4)가 될 수 있다.
- [0075] 분리판(separator, 130)은 음극부(110)와 양극부(120)를 분리하는데, 분리판(130)은 양극과 음극 사이에서 물리적인 전극의 접촉을 방지하고, 다공성 막의 형태로서 이온의 이동은 자유롭게 한다.
- [0076] 이러한 분리판(130)은 폴리올레핀, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 등의 재질로 이루어진 단일 혹은 다중막이 될 수 있으며, 또한 미세다공성 필름, 부직포 등도 이용될 수 있다.

- [0077] 이외에도 리튬 이차전지는 리튬 이온이 이동할 수 있게 해주는 전해액(미도시)과 상기 전해액을 저장하는 케이스(미도시)를 포함한다.
- [0078] 전해액은 비수성 유기 용매가 될 수 있으며, 여기에 리튬염이 포함될 수 있다. 비수성 유기 용매는 환상 또는 비환상 카보네이트, 지방족 카르복실산 에스테르 등이 단독 또는 2종 이상이 혼합되어 있는 것을 이용할 수 있다.
- [0079] 전해액이 저장된 케이스는 음극부(110), 양극부(120) 및 분리판(130)을 수용한다.
- [0080] 전해액 및 케이스는 리튬 이차전지에서 널리 알려진 것을 이용할 수 있으므로 그 상세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0081] 본 발명에 따른 이차전지용 음극의 제조 방법은 다음과 같다.
- [0082] 일반적으로 실리콘 극미세 구조물을 만들기 위하여 일반적으로 포토 리소그래피 공정을 사용하는데 그 공정 순서는 다음과 같다. 우선 실리콘 기판 위에 스핀 코팅(spin coating) 법으로 포토레지스트(photo resist)를 도포한다. 포토레지스트가 도포된 실리콘 기판 위에 마스크를 근접하게 위치시킨 후 포토레지스트를 선택적으로 자외선에 노출시켜 준다. 이후 develop 공정에 의해 자외선에 노출된 포토레지스트만 제거되고 노출되지 않은 포토레지스트는 그 형상을 유지한다. (반대의 경우도 가능함) 반응성 이온 식각(reactive ion etching)을 통해 포토레지스트로 보호되지 않는 실리콘 기판 표면을 식각하여 나노 패터ンを 형성한다. 실리콘 기판 위에 잔존하는 포토레지스트는 산소 플라즈마나 액상 레지스트 박리액으로 제거한다. 실리콘 기판 위에 형성된 패터ンの 요철은 폭 300nm, 깊이 900nm, 블록 튀어나온 요부 사이의 간격은 600nm로 측정되었다.
- [0083] 본 실시예인 포토 리소그래피 방법에서는 극자외선을 광원으로 사용하는데 극자외선 대신 전자빔을 광원으로 사용하여 동일한 공정으로 극미세 패터ンを 형성할 수 있다. 이외에도 나노 패터ン 배열이 가능한 방법으로는 나노 임프린트 리소그래피, 음극산화알루미늄(AAO) 나노 패터닝, 블록 코폴리머 나노 패터닝, 레이저 홀로그래피 리소그래피, 나노스피어 리소그래피 등의 나노 패터닝 공정이 사용 가능하며 이들을 이용하여 실리콘 극미세 패터ンを 제조하여 이차전지 음극으로 활용할 수도 있다.
- [0084] 도 3은 본 발명의 일실시예에 따른 리튬 이차전지용 음극 제조 방법을 개략적으로 나타내는 순서도이다.
- [0085] 도 3을 참조하면, 도식된 음극 제조 방법은 패터된 나노실리콘 음극 형성 단계(S310), 및 적층 단계(S330)를 포함한다.
- [0086] 패터된 나노실리콘 음극 형성 단계(S310)에서는 현재는 집전체 없이 실리콘 기판 위에 직접 나노 패터닝 공정을 통해 실리콘 나노 와이어 전극을 형성한다.
- [0087] 적층 단계(S330)에서는 상기 과정들(S310, S320)을 통하여 형성된 음극과 양극을 적층한다.
- [0088] 도 4는 도 1에 도시된 본 발명의 음극의 충방전 실험 전의 나노실리콘 와이어 패터ンを 위에서 본 SEM 이미지이다. 도 4를 참조하면, 충방전 실험 전의 경우, 실리콘 나노 와이어가 패터ン화되어 잘 정렬되어 있음을 알 수 있다.
- [0089] 도 5는 도 1에 도시된 본 발명의 음극의 충방전 실험 전의 나노실리콘 와이어 패터ンを 옆에서 본 SEM 이미지이다.
- [0090] 도 6은 4회 충방전 후의 5회째 충전된 패터ンの 위에서 본 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 6을 참조하면, 4회 충방전 후 5회째 충전된 상태에서 실리콘 와이어가 리튬의 삽입으로 인해 부피가 팽창되어 있음을 나타내고 있다.
- [0091] 도 7은 4회 충방전 후의 5회째 방전된 패터ンの 위에서 본 SEM 이미지를 나타낸 것이다. 도 7을 참조하면 방전된 상태에서 실리콘 와이어가 물리적인 열화없이 원상태의 부피로 잘 복원되어 있음을 나타내고 있다.
- [0092] 도 8은 본 발명의 전지의 충방전 용량 곡선이다. 50회 이상 전지가 작동되고 있으며, 용량 또한 실리콘의 이론 용량인 4200mAh/g에 이르는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지의 우수한 성능을 확인할 수 있다.
- [0093] 도 9는 종래의 실리콘 나노와이어 기반의 음극을 이용하여 충방전 실험을 한 타 연구자의 결과를 나타낸

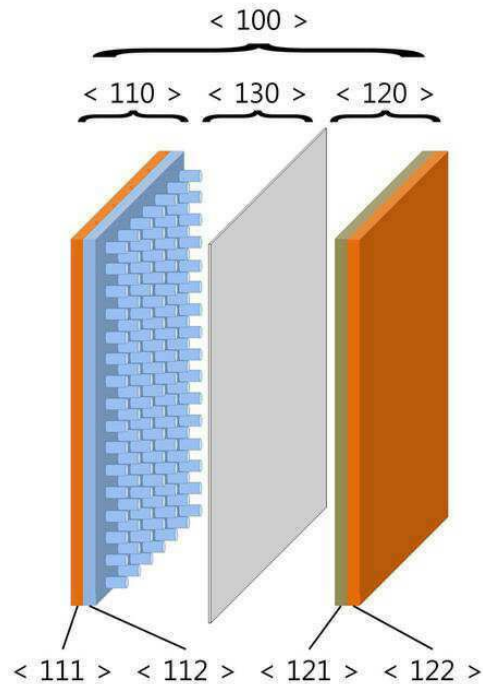
것이다. 도 9를 참조하면, 반복된 충방전 시의 실리콘 나노와이어 기반의 음극을 이용한 이차전지의 최대 충방전 용량을 확인할 수 있으며, 본 발명에 비해 낮은 정도임을 뒷받침하고 있다. (Si NW 충전 : 종래의 실리콘 나노와이어로 구성된 전극의 충전용량, Si NW 방전 : 종래의 실리콘 나노와이어로 구성된 전극의 방전용량, Si NC 충전 : 종래의 결정질 실리콘 나노 분말로 구성된 전극의 충전용량, Graphite 충전 : 상용화된 흑연 전극의 충전용량)

[0094] 이상에서 본 바와 같이, 본 발명에 따른 리튬 이차전지는 실리콘 나노 와이어 형태로 형성된 음극 구조에 있어서 충방전에 따른 부피 팽창과 축소가 각 와이어에 한정됨으로써 실리콘의 파괴를 억제할 수 있고, 상호 간섭이 없어 리튬 이차전지의 수명을 획기적으로 증대시킬 수 있으며, 최대 충방전 용량이 높아 리튬 이차전지의 성능을 획기적으로 개선할 수 있다.

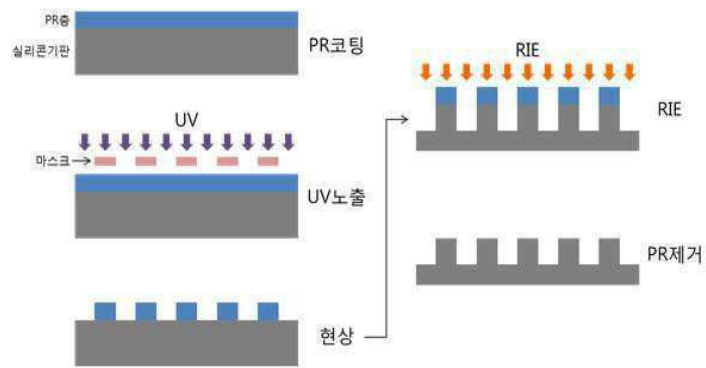
[0095] 이상에서는 본 발명의 일 실시예를 중심으로 설명하였지만, 당업자의 수준에서 다양한 변경이나 변형을 가할 수 있다. 이러한 변경과 변형이 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한 본 발명에 속한다고 할 수 있다. 따라서 본 발명의 권리범위는 이하에 기재되는 청구범위에 의해 판단되어야 할 것이다.

도면

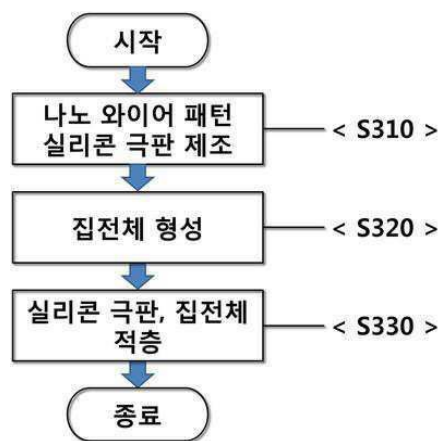
도면1



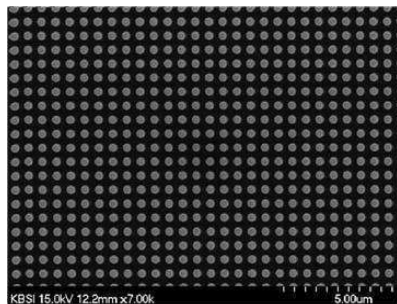
도면2



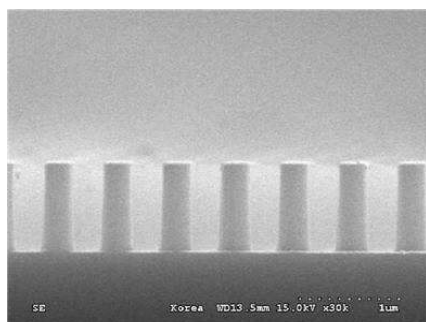
도면3



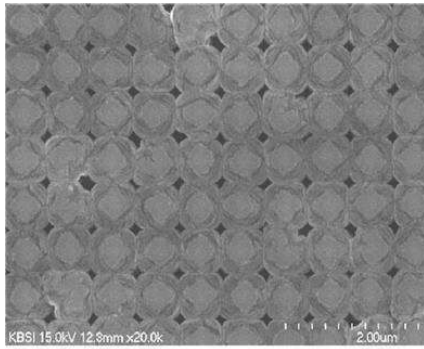
도면4



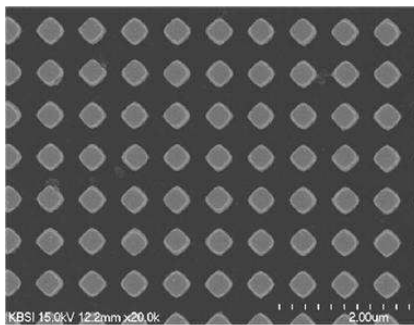
도면5



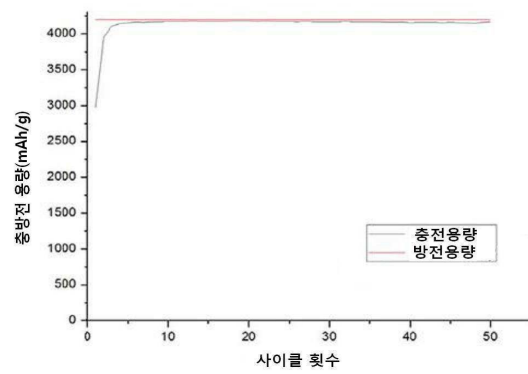
도면6



도면7



도면8



도면9

