

 (19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0071270 (43) 공개일자 2013년06월28일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) <i>H01M 4/1391</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01) <i>C01B 33/113</i> (2006.01) (21) 출원번호 10-2011-0138676 (22) 출원일자 2011년12월20일 심사청구일자 2011년12월20일	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교) (72) 발명자 송승완 대전광역시 유성구 지족동 858, 열매마을 406-1402 송진우 전라북도 정읍시 구룡동 영창파크타운 101동 309호 (74) 대리인 특허법인한벗

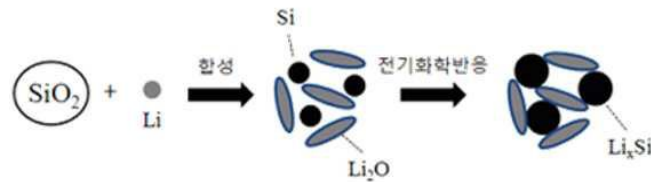
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 충방전 중 발생하는 부피변화를 최소화하여 전지 수명을 개선할 수 있는 리튬 이차전지용 음극 활물질을 비용 효율적인(cost-effective) 방식으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2010-0027665
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	고용량 나노전극과 난연성 이온성 액체 전해질 기술의 융합을 통한 차세대 에너지 저장 소
재 개발	
주관기관	충남대학교 산학협력단
연구기간	2008.09.01 ~ 2011.08.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2011K000687
부처명	교육과학기술부
연구사업명	신기술융합형 성장동력사업
연구과제명	케이블 전지용 금속계 음극재와 전해액과의 계면 반응 연구
주관기관	충남대학교 산학협력단
연구기간	2011.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

리튬금속 분말과 실리콘 산화물 분말 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)을 상온 내지 200°C 에서 고상법으로 혼합하여 산소교환반응(single displacement reaction)시켜 실리콘(Si) 또는 실리콘 산화물인 SiO_x ($0 \leq x < 2$)을 생성하는 단계를 포함하는, 음극 활물질의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬금속 분말과 실리콘 산화물 분말을 1:10 내지 4:1의 몰비로 혼합하는 것을 특징으로 하는 음극 활물질의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 음극 활물질의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬 이차전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시켜 제조하며, 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입 및 탈리될 때의 산화반응, 환원반응에 의하여 전기적 에너지를 생성한다.

[0003] 최근에는 리튬 이차전지의 용량을 향상시키기 위해 금속 실리콘(Si)과 같은 고용량의 전극활물질이 제안되고 있는데, 이러한 금속계 전극활물질은 리튬의 충방전에 수반된 체적 변화가 심하여 균열이 생기고 미분화되어 결국 전지의 사이클 수명을 저하시키는 문제점이 있다.

[0004] 이에 실리콘과 같은 금속의 산화물을 전극활물질로 이용함으로써, 상기 금속계 전극활물질의 사용시 발생하는 균열 및 미분화를 완화하고자 하였다. 그러나, 이러한 활물질의 제조에는 고온의 열처리 공정, 예를 들어 리튬과 합금화가 가능한 실리콘 산화물과 리튬염의 화학적 또는 기계적 혼합 후 고온(500°C 이상)의 열처리 공정이 수반되므로, 생산비용이 크게 증가되는 문제를 갖고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2009-0051712호

(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허 제0824048호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 충방전 중 발생하는 부피변화를 최소화하여 전지 수명을 개선할 수 있는 리튬 이차전지용 음극 활물질을 비용 효율적인(cost-effective) 방식으로 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은 리튬금속 분말과 실리콘 산화물 분말 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)을 상온 내지 200°C 에서 고상법으로 혼합하여 산소교환반응(single displacement reaction)시켜 실리콘(Si) 또는 실리콘 산화물

인 SiO_x ($0 \leq x < 2$)를 생성하는 단계를 포함하는, 음극 활물질의 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명에 따른 음극 활물질의 제조방법에서는, 고상법(solid-state process)을 이용하여 리튬금속과 실리콘 산화물 입자간 접촉을 통한 산소교환반응(single displacement reaction)을 유도하므로, 고온 열처리 공정이 불필요함에 따라 제조비용을 크게 절감하면서 화재발생 가능성을 낮출 수 있고, 나아가 실리콘의 부피변화 억제에 기여하는 Li_2O 과 lithium silicate와 같은 비활성 물질들이 활물질 제조시 함께 생성되므로 충방전 중 발생하는 부피변화로 인한 성능퇴화를 극복할 수 있다. 특히 활물질 제조를 위한 실리콘 산화물로서 SiO_2 를 이용하는 경우, 매우 저가이나 부도체인 SiO_2 가 전기전도도가 향상된 SiO_x ($0 \leq x < 2$)로 전환되어 음극 활물질로서 적합해지므로 저가의 음극 활물질 제조에 매우 효과적이다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 리튬금속 분말과 실리콘 산화물 분말을 4:1의 몰비로 혼합반응시키는 과정을 도시한 개략적인 모식도이다.

도 2는 본 발명의 다른 실시예에 따라 리튬금속 분말과 실리콘 산화물 분말을 2:1의 몰비로 혼합반응시키는 과정과, 추후 전기화학반응에 의해 실리콘 산화물이 완전히 실리콘으로 전환되는 과정을 도시한 개략적인 모식도이다.

도 3은 실시예 1에서 리튬금속 분말과 SiO_2 분말을 4:1의 몰비로 혼합하여 제조한 음극 활물질에 대한 X-선 회절패턴을 보여준다.

도 4는 실시예 1에서 리튬금속 분말과 SiO_2 분말을 2:1의 몰비로 혼합하여 제조한 음극 활물질을 이용하여 얻어진 음극에 대한 SEM 이미지와 전자 매핑(electron mapping) 결과이다.

도 5는 리튬금속 분말과 SiO_2 분말을 2:1의 몰비로 혼합하여 제조한 음극 활물질을 이용하여 얻어진 음극을 포함하는 이차전지에 대한 순환 전압전류(cyclic voltammogram, CV) 거동을 보여주는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 리튬 이차전지용 고용량 음극 활물질로서는 실리콘 등의 산화물이 주로 이용되는데, 이러한 활물질의 제조를 위해 (준)금속 산화물을 리튬염과 반응시키거나 리튬과 합금화가 가능한 (준)금속과 반응시키는 공정 등이 알려져 있다. 그러나, 이러한 공정들은 500°C 이상의 고온 조건을 필요로 하므로 공정비용이 상승되는 문제점이 있다. 또한, 실리콘계 활물질은 리튬의 충방전에 수반된 체적 변화가 심하여 균열이 생기고 미분화되어 결국 전지의 사이클 수명을 저하시키는 문제가 발생한다.

[0011] 본 발명은 이러한 문제점에 착안한 것으로, 본 발명에 따른 음극 활물질의 제조방법은 리튬금속 분말과 실리콘 산화물 분말 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$)을 상온 내지 200°C 에서 고상법으로 혼합하여 산소교환반응(single displacement reaction)시켜 실리콘(Si) 또는 실리콘 산화물인 SiO_x ($0 \leq x < 2$)을 생성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0012] 본 발명에서 "고상법(solid-state process)"은, 합금화 공정과 달리 상대적으로 저온(상온 내지 200°C)에서 분말상의 원료를 이용하여 수분 또는 극성을 가져 수분을 함유한 액체가 배제된 조건에서 원하는 분말을 얻는 방법을 말한다.

[0013] 본 발명에서, "산소교환반응(single (oxygen) displacement reaction)"은 산화-환원 반응의 일종으로서, 리튬금속과 실리콘 산화물 SiO_x ($1 \leq x \leq 2$) 입자간 접촉을 통해 실리콘 산화물의 산소가 환원제인 리튬으로 전달되는 반응을 의미하는 것으로, 이러한 반응을 통해 실리콘 금속 또는 비양론 실리콘 산화물 SiO_x ($0 \leq x < 2$)이 얻어질 수 있다.

[0014] 사용된 실리콘 산화물 분말은 SiO_2 또는 SiO 분말일 수 있으며, 결정질, 비정질 분말 모두 가능하다. 실리콘 산화물 분말의 입경 또한 특별한 제한이 없으며, 일반적으로 2 nm 내지 $30\mu\text{m}$ 범위일 수 있다.

- [0015] 특히 활물질 제조를 위한 실리콘 산화물로서 SiO_2 를 이용하는 경우, 매우 저가이나 부도체인 SiO_2 가 전기 전도도가 향상된 $\text{SiO}_x (0 \leq x < 2)$ 로 전환되어 음극 활물질로서 적합해지므로 저가의 음극 활물질 제조에 매우 효과적일 수 있다. SiO_2 분말은 fumed silica, MSU-F, MCM-41 등 나노입자, 메조포러스 입자 등 모든 구조와 입자 형상의 실리카를 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명의 방법은 고상법(solid-state process)을 통해 금속리튬 분말과 실리콘 산화물 분말을 접촉시키는데, 금속리튬은 수분과의 반응성이 커서 발화 위험이 있으므로, 보다 구체적으로는 수분 또는 극성을 가져 수분을 함유한 액체가 배제된 조건에서 금속리튬의 높은 환원성을 이용하여 산소교환반응이 유도되도록 금속리튬과 실리콘 산화물 입자를 접촉시킨다.
- [0017] 상기 리튬금속 분말과 실리콘 산화물 분말의 혼합은 상온(대략 25°C) 내지 200°C 범위의 온도에서 1 내지 36시간 동안 수행될 수 있다. 혼합방법은 특별한 제한은 없으나 단순 기계적 혼합, 볼 밀 등이 이용될 수 있다.
- [0018] 적절한 산소교환반응을 위해 상기 리튬금속 분말과 실리콘 산화물 분말은 1:10 내지 4:1의 몰비, 바람직하게는 2:1 내지 4:1의 몰비로 혼합될 수 있다.
- [0019] 예를 들어, 리튬금속 분말과 실리콘 산화물 분말이 4:1의 몰비로 혼합되어 반응하는 공정에 대한 개략적인 모식도를 도 1에 나타내었으며, 2:1의 몰비로 혼합되어 반응하는 공정에 대한 개략적인 모식도를 도 2에 나타내었다.
- [0020] 도 1 및 2에 나타난 바와 같이, 얻어진 음극 활물질은 SiO_x (여기서 $0 \leq x < 2$)를 포함하며, 이외에도 Li_2O 과 lithium silicate와 같은 비활성 물질들이 함께 생성된다. 이러한 비활성 물질들은 실리콘의 부피변화 억제에 기여할 수 있으므로 충방전 중 발생하는 부피변화로 인한 전지성능 퇴화를 효과적으로 극복할 수 있다.
- [0021] 이에 본 발명은 또한 상술한 제조방법으로 제조된 음극 활물질을 제공한다. 음극 활물질은 SiO_x (여기서 $0 \leq x < 2$), Li_2O 및 lithium silicate를 포함할 수 있다.
- [0022] 본 발명은 또한 상술한 음극 활물질을 포함하는 음극을 제공한다. 본 발명에서 음극은 당 분야에서 알려져 있는 통상적인 방법으로 제조할 수 있다. 예를 들면, 본 발명의 음극 활물질에 바인더와 용매, 필요에 따라 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포하고 압축한 뒤 건조하여 음극을 제조할 수 있다.
- [0023] 사용 가능한 바인더의 예로는 폴리비닐리덴플루오라이드(polyvinylidenedifluoride, PVdF), 폴리아미드-이미드(polyamide-imide, PAI), 폴리아크릴산(polyacrylic acid, PAA), 스티렌 부타디엔 고무(styrene butadiene rubber, SBR), 카복시메틸셀룰로스(carboxy methylcellulose, CMC) 또는 이의 조합물 등이 있다.
- [0024] 도전재로는 탄소 분말이 이용될 수 있는데, 결정질, 비정질 탄소 모두 사용 가능하다. 탄소 분말에 특별한 제한은 없으며, 흑연, 피치코크(pitch coke), MCMB(mesocarbon microbead), 비정질 카본블랙, 그래핀, 소프트 카본, 하드 카본 등 모든 탄소가 이용될 수 있다.
- [0025] 금속 재료의 집전체는 전도성 높은 금속으로, 상기 전극활물질의 슬러리가 용이하게 접촉할 수 있는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것이면 어느 것이라도 사용할 수 있다. 대표적인 예로는, 구리, 금, 니켈 또는 이들의 조합에 의해서 제조되는 메쉬(mesh), 호일(foil) 등이 있다.
- [0026] 슬러리를 집전체에 도포하는 방법도 특별히 제한되지 않는다. 예컨대, 닥터 블레이드, 침지, 스퀴징 등의 방법으로 도포할 수 있으며, 도포량도 특별히 제한하지 않지만, 용매나 분산매를 제거한 후에 형성되는 활물질 층의 두께가 일반적으로 5 내지 $40 \mu\text{m}$, 바람직하게는 5 내지 $15 \mu\text{m}$ 가 되는 정도의 양이 바람직하다.
- [0027] 슬러리 제조용 용매로는, 1-methyl-2-pyrrolidinone (NMP), γ -butyrolactone (GBL), N,N-dimethyl acetamide (DMAC) 등이 사용될 수 있다. 리튬금속과 수분과의 반응으로 인한 LiOH 형성과 수소가스 발생 가능성을 효과적으로 제거하기 위해서는 DMAC를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0028] 용매 또는 분산매를 제거하는 방법도 특별히 제한하지 않지만, 응력집중이 발생하여 활물질층에 균열이 발생하거나, 활물질층이 집전체로부터 박리되지 않는 정도의 속도 범위 내에서, 가능하면 신속하게 용매 또는 분산매가 휘발되도록 조정하여 제거하는 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 비제한적인 예로 40 내지 80°C 의 진공오븐에서 12시간 내지 24시간 동안 건조할 수 있다.

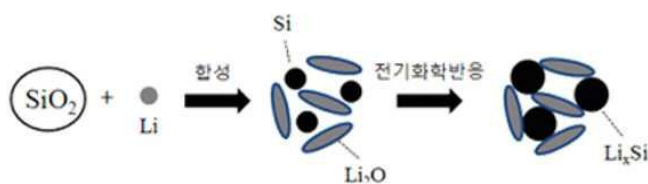
- [0029] 음극 활물질, 도전재, 바인더 및 용매의 함량은 특별히 한정되지 않으며 당 분야에서 통상적인 범위 내에서 정해질 수 있다.
- [0030] 양극 또한 당 분야에서 알려져 있는 통상적인 방법에 따라, 양극 활물질에 바인더와 용매, 필요에 따라 도전재, 분산제를 혼합 및 교반하여 슬러리를 제조한 후 이를 금속 재료의 집전체에 도포하고 압축한 뒤 건조하여 제조될 수 있다.
- [0031] 양극 활물질, 도전재, 분산제, 용매, 바인더는 당 분야에서 통상적으로 사용되는 것들이 모두 사용될 수 있고, 함량 또한 당 분야에서 통상적인 범위 내에서 정해질 수 있으므로, 구체적인 설명을 여기서는 생략하도록 한다.
- [0032] 본 발명의 전극 활물질은 전기 화학 반응을 하는 모든 소자에 이용될 수 있다. 예를 들어, 모든 종류의 일차전지, 이차전지, 연료전지, 태양전지 또는 캐퍼시터(capacitor) 등이 있는데, 이 중 이차전지가 바람직하다.
- [0033] 이차전지의 경우, 예를 들면, 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막을 넣고 전해액을 투입하여 제조할 수 있다. 이차전지는 리튬이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬이온 폴리머 이차전지 등을 포함한다.
- [0034] 상기 전해액은 비수 용매와 전해질 염을 포함할 수 있다.
- [0035] 비수 용매는 통상적으로 비수 전해액용 비수 용매로 사용하고 있는 것이라면 특별히 제한하지 않으며, 환형 카보네이트, 선형 카보네이트, 락톤, 에테르, 에스테르 또는 케톤 등을 사용할 수 있다.
- [0036] 상기 환형 카보네이트의 예로는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BE) 등이 있고, 상기 선형 카보네이트의 예로는 디에틸 카보네이트(DEC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디프로필 카보네이트(DPC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트(MPC) 등이 있다. 상기 락톤의 예로는 감마부티로락톤(GBL)이 있으며, 상기 에테르의 예로는 디부틸에테르, 테트라히드로푸란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,2-디메톡시에탄 등이 있다. 또한, 상기 에스테르의 예로는 n-메틸아세테이트, n-에틸아세테이트, 메틸프로피오네이트, 메틸 피발레이트 등이 있으며, 상기 케톤으로는 폴리메틸비닐 케톤이 있다. 이들 비수 용매는 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0037] 전해질 염은 통상 비수 전해질용 전해질 염으로 사용하고 있는 것이면 특별히 제한하지 않는다. 전해질 염의 비제한적인 예로는 A^+B^- 와 같은 구조의 염으로서, A^+ 는 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 양이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하고, B^- 는 PF_6^- , BF_4^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , AsF_6^- , $CH_3CO_2^-$, $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $C(CF_3SO_2)_2^-$ 와 같은 음이온 또는 이들의 조합으로 이루어진 이온을 포함하는 염이다. 특히, 리튬 염이 바람직하다. 이들 전해질 염은 단독으로 또는 2종 이상으로 혼합하여 사용할 수 있다.
- [0038] 전해질은 또한 실리콘 음극 표면에 실록산을 형성함으로써 계면구조를 안정화시켜 충방전 성능을 향상시키기 위해 실란계 화합물을 첨가제로 포함할 수 있다. 이러한 실란계 화합물은 전해질 총 중량을 기준으로 2 내지 20 중량% 범위로 사용될 수 있다. 예를 들어, 실란계 화합물은 $Si(R)_{4-y}(X)_y$ 일 수 있는데, 여기서 y는 1 내지 3의 정수이고, R은 탄소수 1 내지 5의 알킬기 또는 비닐기이며, X는 탄소수 1 내지 5의 비치환형, 치환형, 환형 알콕사이드기 (-OR), 할로젠기 (-F, Cl, -Br), 시아노기 (-CN), 탄소수 1 내지 5의 알콕사이드기가 2개 이상 연결된 알콕사이드기 등일 수 있다.
- [0039] 이차전지는 분리막을 포함할 수 있다. 사용 가능한 분리막은 특별히 제한이 없으나, 다공성 분리막을 사용하는 것이 바람직하며, 비제한적인 예로는 폴리프로필렌계, 폴리에틸렌계 또는 폴리올레핀계 다공성 분리막 등이 있다.
- [0040] 이차전지는 외형에 제한이 없으나, 캔을 사용한 원통형, 각형, 파우치(pouch)형 또는 코인(coin) 등이 될 수 있다.
- [0041] 이하 본 발명을 실시예를 통하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0042] **[실시예 1]**

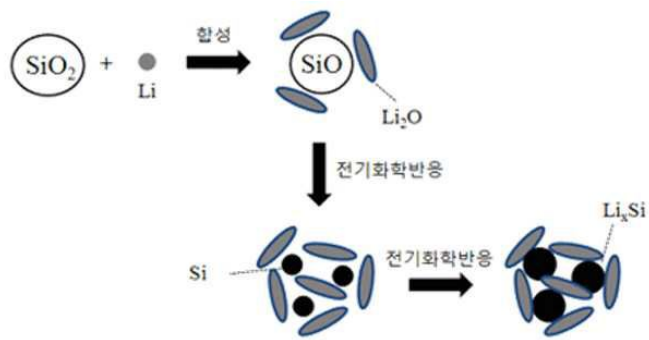
- [0043] 리튬금속 입자와 직경 5 nm의 SiO_2 입자(MCM-41)를 2:1 및 4:1의 물비로 혼합한 후 상온(25°C)에서 산소교환반응시켜 검은 색 분말의 음극 활물질을 제조하였다. 4:1의 물비로 제조된 음극 활물질의 X-선 회절패턴을 도 3에 나타내었다.
- [0044] 도 3에 나타난 바와 같이, 반응 1시간째에는 비정질의 SiO_x 에 의한 패턴과 반응 후 남은 리튬(Li) 금속의 피크들이 관찰되었으나, 반응시간을 증가시킨 결과(12시간 반응) 리튬금속 피크가 모두 사라졌다. 이는 리튬 금속이 모두 반응에 참여함을 의미한다.
- [0045] 앞서 2:1의 물비로 제조한 음극 활물질 분말, 도전재로 카본블랙(super-P) 및 바인더로 폴리아크릴산(polyacrylic acid) 50 : 35 : 15 (wt%)로 혼합하여 음극 슬러리를 준비하였다. 보다 구체적으로는, 바인더를 DMAC 용매에 미리 용해하여 바인더 용액을 준비한 다음, 여기에 음극 활물질과 도전재를 추가하여 음극 슬러리를 제조하고, 80°C 의 진공오븐에서 12 시간 동안 건조하였다. 이렇게 준비된 음극 슬러리를 구리(Cu) 집전체의 일면에, 코팅하고 40 kg/cm^2 의 압력이 유지되는 roll press에 통과시켜 최종두께 $20 \mu\text{m}$ (구리 집전체 두께 제외)인 음극을 제조하였다. 제조된 음극에 대한 SEM 이미지와 전자 매핑(electron mapping) 결과를 도 4에 나타내었다.
- [0046] 도 4에 나타난 바와 같이, (a) 입자크기가 약 50 nm 크기의 실리콘 산화물 입자들이 고루 분포하며, 실리콘 산화물 입자 주변에 합성시 반응하지 못한, 약 100 nm 크기의 리튬입자가 존재한다. 제조된 음극의 전자 매핑 결과 실리콘(b)과 산소(c)의 분포가 모두 균일하게 분포해 있다. 특히, 실리콘과 산소의 분포도가 유사한 것으로 보아 실리콘 산화물 형태로 존재하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0047] 1M LiPF_6 이 녹아 있는 에틸렌 카보네이트 (EC)과 에틸메틸 카보네이트(EMC)(3:7 부피비)의 혼합용액에 tris(2-methoxyethoxy) vinylsilane 실란 첨가제 10wt%를 첨가하여 전해액을 제조하였다.
- [0048] 앞서 제조한 음극을 작업 전극으로 사용하고, 상대전극(기준전극, counter 전극)으로 리튬 금속을 사용하였으며, 양 전극 사이에 폴리프로필렌 (polypropylene) 분리막을 개재(介在)시킨 후 상기 전해액을 주입하여 리튬 이차전지를 제조하였다. 제조된 이차전지에 대해 순환 전압전류(cyclic voltammogram, CV) 거동을 통한 전기화학특성을 평가하였다. CV 거동은 리튬에 대해 0.01 - 3.0 V vs. Li/Li^+ 전위구간에서 0.1 mV/s 속도로 스캔하여 확인하였다. 그 결과가 도 5에 나타나 있다. 도 5에서 #1 내지 3은 사이클 수를 나타낸다.
- [0049] 도 5에 나타난 바와 같이, #1 충전(리튬 삽입) 커브에서, 약 1.3 V의 환원피크는 여분의 실리콘 산화물로 초기 리튬 삽입 반응에 의해 실리콘 산화물이 환원되는 프로세스와 전해질의 환원분해가 시작되어 고체 전해질 계면(solid electrolyte interphase, SEI) 막을 형성하는 비가역 반응을 나타낸다. 0.4 V 아래의 환원피크는 리튬이 실리콘으로 삽입되는 반응과 함께 여분의 실리콘 산화물로도 삽입되면서 Li_2O 와 lithium silicate가 형성되는 반응에 의한 것이다. 연이은 방전(리튬 탈착) 커브에서 0 - 0.4 V 영역의 산화 피크는 리튬이 실리콘으로부터 탈착되는 과정에 의한 것이다. 1 V 이상의 산화 피크는 리튬이 실리콘 산화물로부터도 탈착되며 다시 실리콘 산화물이 재생성되는 반응에 의한 것이다. #2 및 #3 사이클에서는 반응의 가역성이 개선되어, #1 사이클에서보다 효율이 개선되어 유지됨을 알 수 있다.

도면

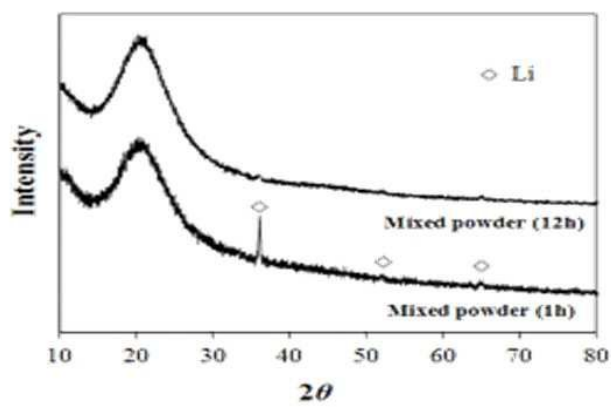
도면1



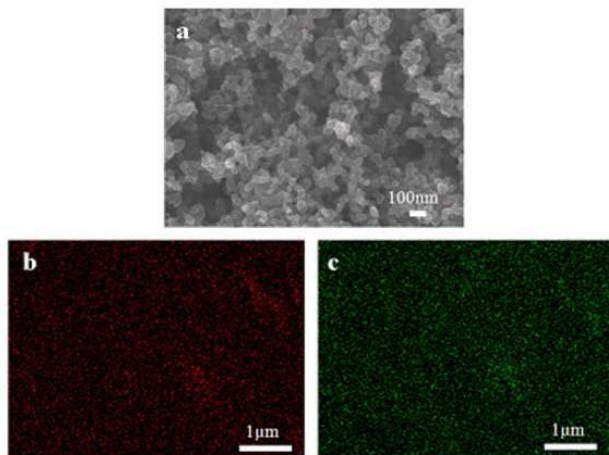
도면2



도면3



도면4



도면5

