



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0040407

(43) 공개일자 2015년04월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0118876

(22) 출원일자 2013년10월07일

심사청구일자 2013년10월07일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

윤우영

서울특별시 서초구 사평대로55길 104 서초그린빌라 401

이준규

서울특별시 서초구 잠원로 37-48 신반포한신아파트 208동 605호

황선우

경기도 고양시 일산동구 햇살로41번길 18

(74) 대리인

이동진

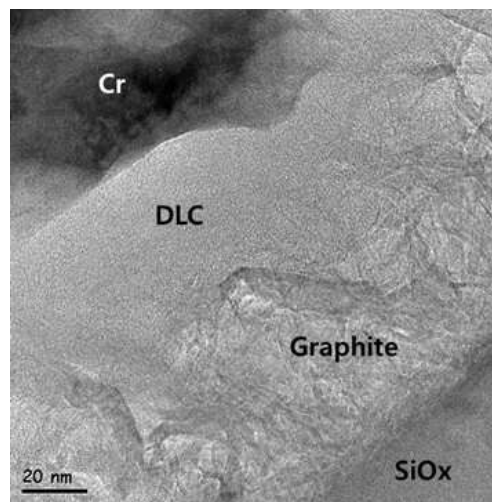
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 전극, 이의 형성 방법 및 리튬 이차 전지

(57) 요약

리튬 이차 전지용 전극은 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질 및 바인더로 이루어진 활물질체 및 상기 활물질체의 표면을 커버하며 디엘시(diamond like carbon; DLC) 박막 및 크롬 박막을 갖는 다층 구조물을 포함한다. 상기 디엘시층은 상기 활물질체의 부피 팽창 및 상기 활물질체 및 전해액과의 반응을 억제될 수 있다. 또한 크롬 박막은 우수한 전기전도도를 갖는다. 따라서, 상기 디엘시층을 포함하는 전극이 리튬 이차 전지에 적용될 경우, 상기 리튬 이차 전지는 안정적인 사이클 특성을 가질 수 있다.

대표도 - 도3



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345177145

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 리튬분말을 이용한 고용량 고효율 리튬 이차전지 연구

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2012.09.01 ~ 2013.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

실리콘 산화물, 그래파이트 및 바인더로 이루어진 활물질체; 및

상기 활물질체의 표면을 커버하며, 디엘시(diamond like carbon; DLC)박막 및 크롬 박막으로 이루어진 다층 구조물을 포함하는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 실리콘 산화물 분말은 실리콘 모노 옥사이드(silicon mono-oxide)로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 바인더는 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 활물질체는 실리콘 산화물 박막 및 상기 실리콘 산화물 박막 상에 형성된 그래파이트 박막을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 전극.

청구항 5

실리콘 산화물 분말, 그래파이트 및 바인더로 이루어진 활물질체를 형성하는 단계; 및

상기 활물질체의 표면에, 디엘시(diamond like carbon; DLC) 박막 및 크롬 박막으로 이루어진 다층 구조물을 형성하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 다층 구조물을 형성하는 단계는,

상기 활물질체 상에 플라즈마 증대 화학기상증착(Plasma enhanced chemical vapor deposition; PECVD) 공정을 통하여 상기 디엘시 박막을 형성하는 단계; 및

상기 디엘시 박막 상에 물리적 기상 증착 공정을 통하여 상기 크롬 박막을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 활물질체를 형성하는 단계는

상기 실리콘 산화물 분말 및 상기 그래파이트를 혼합하여 복합체를 형성하는 단계; 및

상기 복합체에 바인더를 추가하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 8

양극 활물질을 포함하는 양극;

상기 양극과 마주보도록 배치되며, 실리콘 산화물, 그래파이트 및 바인더로 이루어진 음극 활물질체 및 상기 활물질체의 표면을 커버하며 디엘시(diamond like carbon; DLC) 박막과 크롬 박막으로 이루어진 다층 구조물을 포함하는 음극; 및

상기 양극 및 음극 사이에 개재되며 전해질층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 전극, 상기 리튬 이차 전지용 전극의 형성 방법 및 리튬 이차 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 충전 및 방전이 가능한 이차 전지를 이루는 리튬 이차 전지용 전극, 상기 전극의 형성 방법 및 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이차 전지(Lithium secondary battery)는 전지 내에서 리튬 이온의 삽입 및 탈리에 의하여 충전과 방전이 이루어지는 이차 전지의 일종으로, 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. 이러한 리튬 이차 전지는 에너지 밀도가 높고, 기전력이 크며, 고용량을 발휘할 수 있는 장점을 가지고 있어, 휴대전화, 노트북 등의 전원으로 많이 이용된다.

[0003] 상기 리튬 이차 전지는 통상 음극, 양극, 분리판 및 전해질로 구성된다. 음극과 양극은 상기와 같이 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 음극 활물질 및 양극 활물질을 포함한다. 분리판(separator)은 양극과 음극 사이에서 물리적인 전지 접촉을 방지한다. 대신 분리판을 통한 이온의 이동은 자유롭다. 전해액은 양극과 음극 사이에서 이온이 자유롭게 이동할 수 있는 통로 역할을 한다.

[0004] 한편, 상기 음극을 구성하기 위한 탄소가 이용될 수 있다. 상기 탄소재료는 리튬의 층간 삽입/탈리 시에 부피 변화가 적고, 가역성이 뛰어나며, 가격이 상대적으로 저렴하여 리튬이온전지의 음극재료로 널리 사용되고 있다. 이러한 음극재료로 사용되는 탄소 재료는 그래파이트(graphite), 코크(coke), 파이버(fiber), 피치(pitch), 및 메조(meso) 탄소 등이 있다. 그러나, 상기 그래파이트는 단위질량당 충전용량에 이론적 한계(372 mAh g^{-1})가 있다. 따라서, 리튬이온전지의 에너지 밀도, 가역 용량 및 초기 충전효율과 같은 동작 특성을 크게 향상시킬 수 있는 새로운 음극 재료의 개발이 요구되고 있었다.

[0005] 최근 상기한 문제점을 해결하기 위한 시도로 실리콘을 이용한 전극개발이 주목을 받고 있다. 실리콘은 그래파이트 전극 또는 다른 다양한 산화물, 질화물 재료 전극의 충전용량(charge capacity)보다 10배 이상 높은 이론적 단위질량당 충전용량(약 $4,200 \text{ mAh g}^{-1}$)을 가지기 때문에 리튬이온전지 분야에서 많은 관심을 가지고 있는 소재이다.

[0006] 그러나, 실리콘은 리튬이온전지 전극에 적용시 리튬의 삽입/탈리로 인해 400% 이상의 큰 부피 변화가 발생하여 실제 음극재료로의 적용에는 많은 제약이 따른다. 이는 부피변화로 인해 실리콘 결정격자 내에 생성되는 기계적 스트레스가 실리콘 전극의 파괴와 분해를 발생시켜 리튬이온전지의 안정성 및 용량을 저하시키기 때문이다.

[0007] 상기 실리콘 전극의 문제점인 큰 부피 변화율을 줄여주기 위하여 많은 연구가 진행되고 있으며, 그 중 하나가 실리콘 산화물(SiO)을 이용하는 것이다. 실리콘 산화물은 실리콘에 산소기가 붙어있는 형태이며 리튬과 반응시 리튬과 실리콘 사이의 주반응 외에도 기타 산화물이 생성되는 반응이 생겨난다. 이러한 부수적인 생성물들이 실리콘의 부피팽창을 완화시키는 역할을 함으로써 향상된 성능을 나타내고 있다.

[0008] 한편, 실리콘 소재의 낮은 전기전도성을 보완하기 위하여 실리콘 산화물을 그래파이트와 같은 탄소 소재로 합성하여 전지 수명 향상을 이루는 연구가 많이 진행되고 있다. 하지만 상기 실리콘 산화물 및 탄소 소재로 이루어진 전극 또한, 부피 팽창 및 전해액과의 반응으로 인한 계면 불안정성의 문제점을 갖고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 목적은 부피 팽창 및 전해액과의 반응을 억제할 수 있는 리튬 이차 전지용 전극을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 부피 팽창 및 전해액과의 반응을 억제할 수 있는 리튬 이차 전지용 전극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 전극은 실리콘 산화물, 그래파이트 및 바인더로 이루어진 활물질체 및 상기 활물질체의 표면을 커버하며, 디엘시(diamond like carbon; DLC)박막 및 크롬 박막으로 이루어진 다층 구조물을 포함한다. 여기서, 상기 실리콘 산화물 분말은 실리콘 모노 옥사이드(silicon mono-oxide)로 이루어질 수 있다. 또한, 상기 바인더는 polyvinylidene fluoride(PVDF)를 포함할 수 있다.
- [0013] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 활물질체는 실리콘 산화물 박막 및 상기 실리콘 산화물 박막 상에 형성된 그래파이트 박막을 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법에 따르면, 실리콘 산화물 분말, 그래파이트 및 바인더로 이루어진 활물질체를 형성한 후, 상기 활물질체의 표면에, 디엘시(diamond like carbon; DLC) 박막 및 크롬 박막으로 이루어진 다층 구조물을 형성한다.
- [0015] 여기서, 상기 다층 구조물은, 상기 활물질체 상에 플라즈마 증대 화학기상증착(Plasma enhanced chemical vapor deposition; PECVD) 공정을 통하여 상기 디엘시 박막을 형성한 후, 상기 디엘시 박막 상에 물리적 기상 증착 공정을 통하여 상기 크롬 박막을 형성함으로써 형성될 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 활물질체는, 상기 실리콘 산화물 분말 및 상기 그래파이트를 혼합하여 복합체를 형성하고, 상기 복합체에 바인더를 추가함으로써 형성될 수 있다.
- [0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 양극 활물질을 포함하는 양극, 상기 양극과 마주보도록 배치되며, 실리콘 산화물, 그래파이트 및 바인더로 이루어진 음극 활물질체 및 상기 활물질체의 표면을 커버하며 디엘시(diamond like carbon; DLC) 박막과 크롬 박막으로 이루어진 다층 구조물을 포함하는 음극 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재되며 전해질층을 포함한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극은 활물질체의 표면을 커버링하는 다층 구조물은 디엘시(diamond like carbon; DLC) 박막 및 크롬 박막을 구비한다. 상기 디엘시 박막은 상대적으로 우수한 화학적 안정성을 가지며, 상대적으로 높은 영스 모듈러스(Young's Modulus)값을 갖는다. 따라서, 상기 디엘시 박막은 상기 활물질체의 부피 팽창을 억제할 수 있다.
- [0019] 또한, 리튬 이차 전지용 전극이 리튬 이차 전지에 적용될 경우, 상기 디엘시 박막은 상기 활물질체 및 전해액과의 반응을 억제시킴으로써 리튬 이차 전지가 개선된 사이클 특성 및 수명을 가질 수 있다.
- [0020] 한편, 상기 크롬 박막이 상기 디엘시 박막 상에 추가적으로 형성됨에 따라 상기 리튬 이차 전지용 전극이 개선된 기계적 강도를 가질 수 있다. 또한 상기 크롬 박막은 상대적으로 우수한 전기전도도를 가짐에 따라 상기 리튬 이차 전지의 출력이 개선될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 전극을 설명하기 위한 EPMA 이미지들이다.
- 도 2는 도1의 리튬 이차 전지용 전극에 대한 RAMAN Spectra 분석을 통하여 Gaussian-Lorentzian fitting을 이용하여 도시한 그래프이다.
- 도 3은 도1의 리튬 이차 전지용 전극에 대한 전자 현미경 사진이다.
- 도 4는 활물질체를 다층 구조물로 코팅하기 전의 전극 및 코팅한 후의 전극의 측방전지 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.
- 도 5는 활물질체를 다층 구조물로 코팅하기 전의 전극(a) 및 다층 구조물이 코팅된 전극(b)에 대한 10 사이클 후 표면을 나타내는 전자 현미경 사진들이다.
- 도 6은 활물질체를 다층 구조물로 코팅하기 전의 전극(a) 및 다층 구조물이 활물질체를 코팅한 전극(b)에 대한 50 사이클 후 표면을 나타내는 전자 현미경 사진들이다.
- 도 7은 활물질체를 다층 구조물로 코팅하기 전의 전극(bare electrode) 및 활물질체를 다층 구조물로 코팅한 후의 전극(coated electrode)의 충전용량에 관하여 전류 속도 변화시 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 첨부된 도면에 있어서, 대상물들의 크기와 양은 본 발명의 명확성을 기하기 위하여 실제보다 확대 또는 축소하여 도시한 것이다.
- [0023] 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다. 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다.
- [0024] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구비하다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 다른 특징들이나 단계, 기능, 구성요소 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0025] 한편, 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0026] 리튬 이차 전지용 전극
- [0027] 본 발명의 일실시예에 따른 리튬 이차 전지용 전극은 활물질체 및 다층 구조물을 포함한다.
- [0028] 상기 활물질체는 실리콘 산화물 분말, 그래파이트 및 바인더로 이루어진다.
- [0029] 상기 실리콘 산화물 분말은 예를 들면 실리콘 모노 옥사이드(silicon mono-oxide)로 이루어질 수 있다. 상기 활물질체가 실리콘 모노 옥사이드를 포함할 경우, 상기 실리콘 모노 옥사이드 및 리튬이 반응할 경우 발생하는 생성물들이 실리콘의 부피팽창을 완화시키는 역할을 함으로써 개선된 축방전 성능을 가질 수 있다.
- [0030] 상기 그래파이트는 결정질 구조를 갖는다. 예를 들면 상기 그래파이트는 육방정계(hexagonal) 결정 구조를 가진다. 상기 그래파이트가 상기 활물질체에 포함됨에 따라 상기 리튬 이차 전지용 전극의 수명이 연장될 수 있으며, 또한 상기 활물질체의 전기전도도를 개선할 수 있다.
- [0031] 상기 바인더는 상기 실리콘 산화물 분말 및 그래파이트를 상호 연결한다. 상기 바인더의 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF)를 들 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 활물질체는 실리콘 산화물로 이루어진 실리콘 산화물 박막 및 상기 실리콘 산화물 박막 상에 형성된 그래파이트 박막으로 이루어진 다층 구조를 가질 수 있다.
- [0033] 상기 다층 구조물은 디엘시 박막과 크롬 박막을 갖는다.
- [0034] 상기 디엘시(diamond like carbon; DLC) 박막은 상기 활물질체의 표면을 커버한다. 상기 디엘시 박막은 상대적으로 높은 영스 모듈러스(Young's Modulus)값을 갖는다. 따라서, 상기 디엘시 박막은 상기 활물질체의 부피 팽창을 억제할 수 있다.
- [0035] 한편, 상기 디엘시 박막은 상대적으로 우수한 화학적 안정성을 갖는다. 따라서, 상기 디엘시 박막을 포함하는 전극을 포함하는 이차 전지에 적용할 경우 상기 전극이 전해액과의 반응이 억제될 수 있다.
- [0036] 상기 크롬 박막은 상기 디엘시 박막 상에 배치된다. 상기 크롬 박막은 상대적으로 높은 전기 전도도를 갖는 크롬으로 이루어진다. 따라서, 상기 크롬 박막은 상대적으로 우수한 전기 전도성을 가질 수 있다.
- [0037] 본 발명의 실시예들에 따르면, 상기 다층 구조물이 디엘시 박막 및 크롬 박막을 구비함으로써, 리튬 이차 전지

용 전극으로 이용될 경우 전극의 부피 팽창 및 전해액과의 반응이 억제될 수 있다. 나아가, 상기 크롬 박막의 높은 전기 전도도에 의한 우수한 전기 전도성을 확보할 수 있다. 결과적으로 상기 디엘시 박막 및 크롬 박막으로 이루어진 다층 구조물을 포함하는 전극이 리튬 이차 전지에 적용될 경우, 상기 리튬 이차 전지는 안정적인 사이클 특성을 가질 수 있다.

[0038] 리튬 이차 전지용 전극의 형성 방법

[0039] 본 발명의 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 전극의 형성 방법에 있어서, 실리콘 산화물 분말, 그래파이트 및 바인더로 이루어진 활물질체를 형성한다. 상기 실리콘 산화물 분말, 그래파이트 및 바인더는 예를 들면 4.5:4.5:1의 중량비로 조절될 수 있다. 상기 실리콘 산화물 분말은 실리콘 나노 옥사이드를 포함할 수 있다.

[0040] 보다 구체적으로 실리콘 모노 옥사이드에 그래파이트를 1:1 질량비를 혼합한다. 여기서, 상기 혼합 공정은 예를 들면 볼밀 공정을 포함할 수 있다. 상기 볼밀 공정은 1,200rpm 회전 속도로 30분간 진행되어 복합체를 형성할 수 있다. 이어서, 상기 복합체에 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF)과 같은 바인더를 추가하여 활물질체를 형성한다. 여기서, 상기 활물질체에 포함된 상기 실리콘 산화물 분말, 탄소계 도전 물질 및 바인더는 각각 4.5 : 4.5 : 1의 질량비로 조절할 수 있다.

[0041] 이어서, 상기 활물질체의 표면에 디엘시(diamond like carbon; DLC) 박막 및 크롬 박막으로 이루어진 다층 구조물을 형성한다.

[0042] 상기 디엘시 박막은 플라즈마증대 화학기상증착(Plasma enhanced chemical vapor deposition; PECVD) 공정을 통하여 형성될 수 있다.

[0043] 상기 플라즈마증대 화학기상증착공정에 있어서, 챔버 내에 상기 활물질체를 위치시킨 후, 상기 챔버 내에 반응 가스가 챔버 내에 공급되어 플라즈마 상태로 이온화되어 반응성 라디칼 및 이온이 생성된다. 상기 반응 가스는 1 내지 100Pa 압력으로 공급될 수 있다. 상기 플라즈마를 형성하기 위하여, 라디오 주파수(radio frequency) 전원이 사용될 수 있다. 상기 라디오 주파수 전원은 13.56MHz의 주파수를 사용할 수 있다. 또한, 상기 라디오 주파수 파워는 10 내지 1,000 watt의 범위를 가질 수 있다. 한편, 반응가스의 예로는 메탄(CH₄), 아세틸렌(C₂H₂) 등을 들 수 있다.

[0044] 상기 리튬 박막은 물리적 기상 증착 공정을 통하여 형성될 수 있다. 예를 들면, 상기 리튬 박막은 스퍼터링 공정을 통하여 형성될 수 있다.

[0045] 리튬 이차 전지

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 양극, 음극 및 전해질층을 포함한다.

[0047] 상기 양극은 리튬 이온을 삽입 및 탈리할 수 있는 양극 활물질을 포함한다. 이러한 양극 활물질은 LiCoO₂, LiMnO₂, LiNiO₂, LiCrO₂, LiMn₂O₄ 등과 같은 전지반응에 사용되는 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물(lithiated cathode)이 될 수 있다. 또한 양극부에 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 철인산화물(Lithium Iron Phosphate, LiFePO₄)이 될 수 있다.

[0048] 상기 음극은 상기 양극과 마주보도록 배치된다. 상기 음극은 실리콘 산화물 분말, 그래파이트 및 바인더로 이루어진 음극 활물질체 및 상기 활물질체의 표면을 커버하며 디엘시(diamond like carbon; DLC) 박막 및 크롬 박막을 갖는 다층 구조물을 포함한다.

[0049] 상기 활물질체는 실리콘 산화물 분말, 그래파이트 및 바인더로 이루어진다. 상기 실리콘 산화물 분말은 예를 들면 실리콘 모노 옥사이드(silicon mono-oxide)로 이루어질 수 있다. 상기 활물질체가 실리콘 모노 옥사이드를 포함할 경우, 상기 실리콘 모노 옥사이드 및 리튬이 반응할 경우 발생하는 생성물들이 실리콘의 부피팽창을 완화시키는 역할을 함으로써 개선된 축방전 성능을 가질 수 있다.

[0050] 상기 그래파이트는 결정질 구조를 갖는다. 예를 들면 상기 그래파이트는 육방정계(hexagonal) 결정 구조를 가진다. 상기 그래파이트가 상기 활물질체에 포함됨에 따라 상기 리튬 이차 전지용 전극의 수명이 연장될 수 있으며, 또한 상기 활물질체의 전기전도도를 개선할 수 있다.

- [0051] 상기 바인더는 상기 실리콘 산화물 분말 및 그래파이트를 상호 연결한다. 상기 바인더의 예로는 폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride; PVDF)를 들 수 있다.
- [0052] 상기 다층 구조물은 디엘시 박막과 크롬 박막을 갖는다.
- [0053] 상기 디엘시(diamond like carbon; DLC) 박막은 상기 활물질체의 표면을 커버한다. 상기 디엘시 박막은 상대적으로 높은 영스 모듈러스(Young's Modulus)값을 갖는다. 따라서, 상기 디엘시 박막은 상기 활물질체의 부피 팽창을 억제할 수 있다.
- [0054] 한편, 상기 디엘시 박막은 상대적으로 우수한 화학적 안정성을 갖는다. 따라서, 상기 디엘시 박막을 포함하는 전극을 포함하는 이차 전지에 적용할 경우 상기 전극이 전해액과의 반응이 억제될 수 있다.
- [0055] 상기 크롬 박막은 상기 디엘시 박막 상에 배치된다. 상기 크롬 박막은 상대적으로 높은 전기 전도도를 갖는 크롬으로 이루어진다. 따라서, 상기 크롬 박막은 상대적으로 우수한 전기 전도성을 가질 수 있다.
- [0056] 상기 전해질층은 상기 양극 및 음극 사이에 개재된다. 상기 전해질층은 전해액을 포함한다. 상기 전해액의 예로는 비수성 유기 용매가 될 수 있으며, 여기에 리튬염이 포함될 수 있다. 상기 비수성 유기 용매는 환상 또는 비환상 카보네이트, 지방족 카르복실산 에스테르 등이 단독 또는 2종 이상이 혼합되어 있는 것을 이용할 수 있다.
- [0057] 리튬 이차전지용 전극의 평가
- [0058] 실리콘 모노 옥사이드에 그래파이트를 1200rpm으로 30분간 볼밀 공정을 수행하여 같은 질량비율로 혼합시켜 복합체를 형성하였다. 상기 복합체를 바인더로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)와 9대 1의 질량비로 활물질체를 형성하였다. 상기 활물질체를 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)공정을 통하여 반응가스로 C_2H_2 gas를 이용하여 100℃에서 5분간 수행하여 디엘시 박막을 형성하였다. 이후, 상기 디엘시 박막 상에 물리적 기상 증착 공정을 통하여 크롬 박막을 형성하였다. 이로써 리튬 이차 전지용 전극을 제조하였다. 또한, 상기 리튬 이차 전지용 전극을 음극으로, 리튬 코발트 옥사이드(LiCoO₂) 물질을 음극으로, 폴리프로필렌 물질을 분리판으로, LiPF₆이 포함되고 EC 및 EMC가 1:1의 비율로 혼합된 전해액으로 코인셀을 제작하였다. 상기 코인셀에 대하여 0.5c의 정전류로 2.75~4.3V 사이에서 충방전을 진행하였다
- [0059] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 전극을 설명하기 위한 EPMA 이미지들이다.
- [0060] 도 1을 참조하면, 상기 활물질체 상부 표면에 전체적으로 탄소 및 크롬이 골고루 분포함을 확인할 수 있다.
- [0061] 도 2는 도1의 리튬 이차 전지용 전극에 대한 RAMAN Spectra 분석을 통하여 Gaussian-Lorentzian fitting을 이용하여 도시한 그래프이다.
- [0062] 도 2를 참조하면, RAMAN을 통하여 즉 두 개의 메인 피크가 1,350⁻¹ 및 1,582 cm⁻¹에서 나타나며 이는 상기 활물질체 표면에 다이아몬드 라이크 카본이 코팅되어 디엘시 박막이 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0063] 도 3은 도1의 리튬 이차 전지용 전극에 대한 전자 현미경 사진이다.
- [0064] 도 3을 참조하면, 실리콘 모노옥사이드 표면에 결정질 구조를 갖는 그래파이트가 코팅되어 그래파이트 박막을 이루며 상기 그래파이트 박막 상에 비정질 카본인 다이아몬드 라이크 카본이 코팅되어 디엘시 박막이 형성되고 상기 디엘시 박막 상에 크롬 박막이 형성되어 있음을 확인할 수 있었다.
- [0065] 도 4는 활물질체를 다층 구조물로 코팅하기 전의 전극 및 코팅한 후의 전극의 충방전시 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.
- [0066] 도 4를 참조하면, 다층 구조물로 코팅되지 않은 전극(bare electrode)은 용량 감소가 일어난 반면, 다층 구조물이 코팅된 전극(coated electrode)은 50사이클에도 용량 유지가 안정적으로 진행되어짐을 확인하였다.
- [0067] 도 5는 활물질체를 다층 구조물로 코팅하기 전의 전극(a) 및 다층 구조물이 코팅된 전극(b)에 대한 10 사이클 후 표면을 나타내는 전자 현미경 사진들이다.
- [0068] 도 5를 참조하면, 다층 구조물이 코팅되어있지 않은 전극(a)의 충방전 전극 표면은 그 표면에 크랙이 발생한 것을 확인할 수 있는 반면, 다층 구조물이 코팅되어 있는 전극(b)은 깨끗한 표면을 유지 하고 있는 것을 확인하였다. 이는 충방전시 실리콘의 부피 팽창을 다층 구조물이 억제하는 효과를 갖고 있음을 의미한다.

[0069] 도 6은 활물질체를 다층 구조물로 코팅하기 전의 전극(a) 및 다층 구조물이 활물질체를 코팅한 전극(b)에 대한 50 사이클 후 표면을 나타내는 전자 현미경 사진들이다.

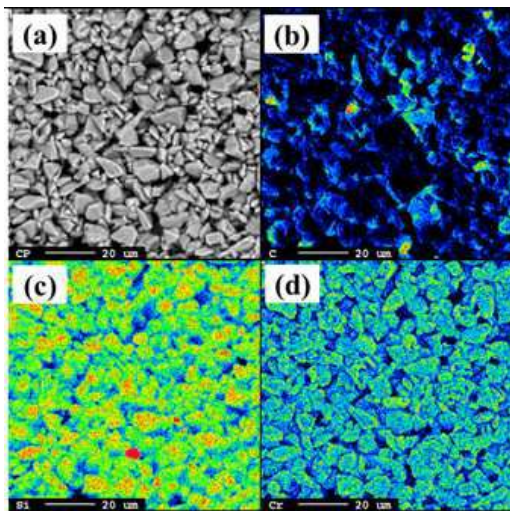
[0070] 도 6을 참고하면, 50사이클의 충방전을 시킨 후 전극 표면에 반응 생성물을 확인한 결과 다층 구조물이 코팅되지 않은 전극(a)의 경우 전해액의 다층 구조물이 코팅된 전극(b)에 비해서 불소(F)성분이 다량으로 포함되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 이는, 다층 구조물이 화학적으로 안정적인 성질을 갖고 있기 때문에 전극과 전해액과의 반응에서 보호막의 기능할 수 있기 때문이다.

[0071] 도 7은 활물질체를 다층 구조물로 코팅하기 전의 전극(bare electrode) 및 활물질체를 다층 구조물로 코팅한 후의 전극(coated electrode)의 충전용량에 관하여 전류 속도 변화시 사이클 특성을 나타내는 그래프이다.

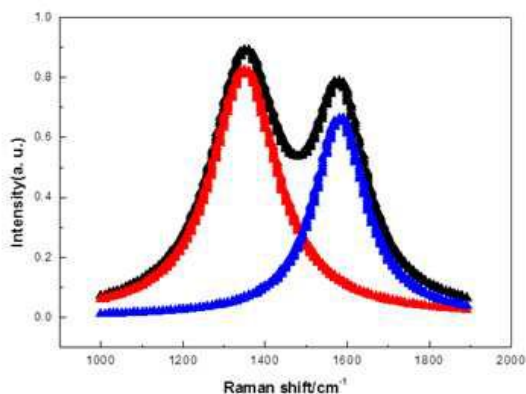
[0072] 도 7을 참조하면, 코팅된 전극(coated electrode)이 코팅이 되지 않은 전극(bare electrode)에 비해서 상대적으로 높은 충전 용량을 가짐을 확인할 수 있다. 이는 크롬 박막에 포함된 크롬이 상대적으로 높은 전기전도도를 가짐에 따라 고율 방전에서도 전자의 이동이 원활하게 이동할 수 있게 하기 때문이다.

도면

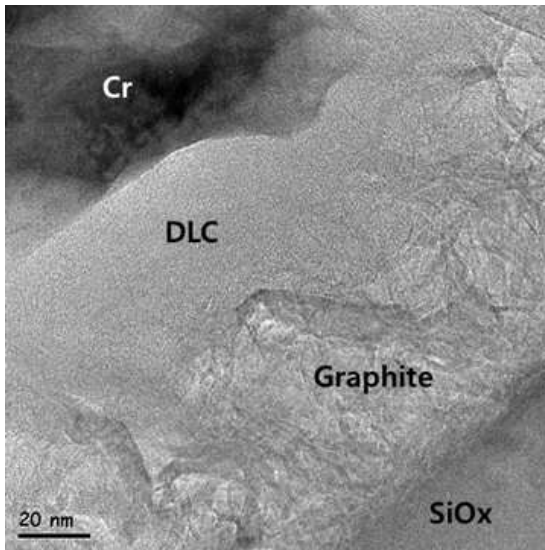
도면1



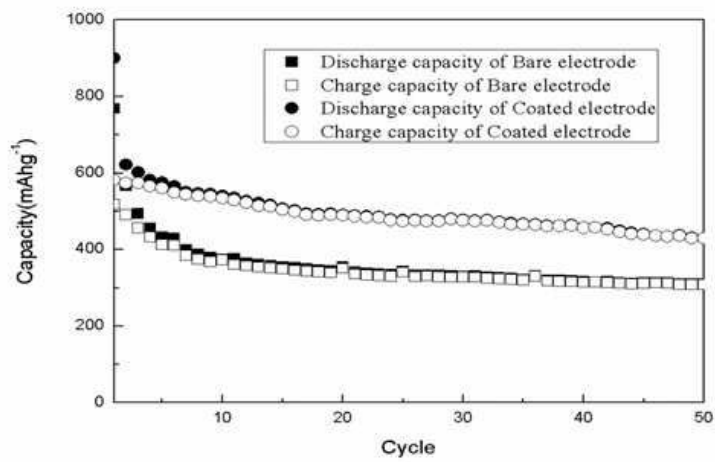
도면2



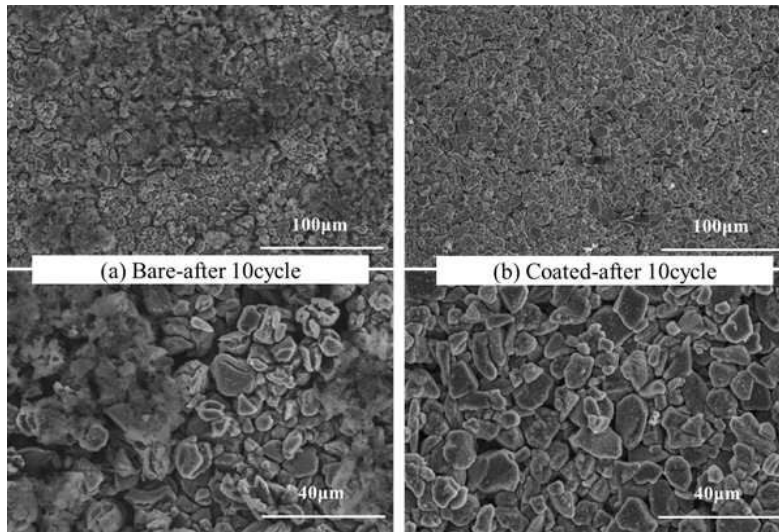
도면3



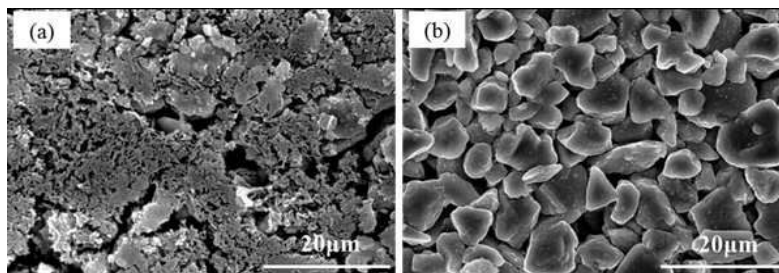
도면4



도면5



도면6



도면7

