(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0136290
(43) 공개일자 2017년12월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0068178
(22) 출원일자 2016년06월01일
심사청구일자 2017년11월23일

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
손정우
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
윤정환
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김기환
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(74) 대리인
정순성

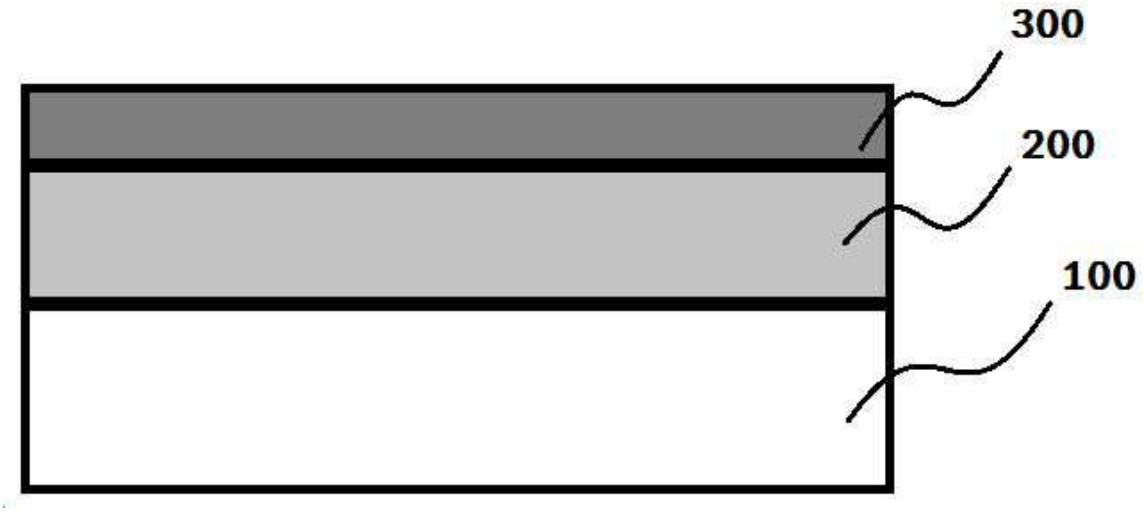
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **리튬전지의 애노드 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 출원은 리튬전지의 애노드 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/0421 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

기재;

상기 기재 상에 마련되는 애노드 활물질층; 및

상기 애노드 활물질층 상에 배치된 증착형 무기 보호층을 포함하며,

상기 증착형 무기 보호층은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함하는 리튬전지의 애노드:

화학식 1

TaxOy

$1 < x < 3$ 이고,

$1 < y < 10$ 이며,

$1 < y/x < 5$이다.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 애노드 활물질층은 리튬(Li); 또는 리튬과 알루미늄(Al), 주석(Sn), 마그네슘(Mg), 인듐(In), 칼슘(Ca), 티타늄(Ti) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속과의 합금을 포함하는 리튬전지의 애노드.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 x는 1.8 내지 2.2이며, 상기 y는 4.5 내지 5.5인 리튬전지의 애노드.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 증착형 무기 보호층의 두께는 20㎚ 내지 10㎛인 리튬전지의 애노드.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 애노드 활물질층 및 상기 증착형 무기 보호층 사이에 리튬 이온 전도성 중간층을 더 포함하는 것인 리튬전지의 애노드.

청구항 6

청구항 1에 있어서,

상기 증착형 무기 보호층의 이온 전도도는 10^{-7} 내지 10^{-5} S/㎝인 리튬전지의 애노드.

청구항 7

애노드 활물질층이 형성되어 있는 기재를 준비하는 단계; 및

상기 애노드 활물질층 상에 증착형 무기 보호층을 증착 공정에 의해 형성하는 단계를 포함하고,

상기 증착형 무기 보호층은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함하는 리튬전지의 애노드 제조방법:

화학식 1

TaxOy

$1 < x < 3$

$1 < y < 10$ 이며,

$1 < y/x < 5$이다.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 애노드 활물질층은 리튬(Li); 또는 리튬과 알루미늄(Al), 주석(Sn), 마그네슘(Mg), 인듐(In), 칼슘(Ca), 티타늄(Ti) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속과의 합금을 포함하는 리튬전지의 애노드 제조방법.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 증착 공정은 열화학 기상 증착법(thermal CVD), 플라즈마 증착법(PECVD), 물리적 기상 증착법(PVD), 원자층 증착법(ALD), 펄스드 레이저 증착법(PLD), 펄스드 스퍼터링 증착법(PSD) 및 대기압 증착법(APCVD)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나인 리튬전지의 애노드 제조방법.

청구항 10

청구항 7에 있어서,

상기 증착 공정에서 산소 유량/스퍼터링 파워/스퍼터링 파워는 2.5 내지 3.5 sccm/W인 리튬전지의 애노드 제조방법.

청구항 11

청구항 7에 있어서,

상기 x는 1.8 내지 2.2이며, 상기 y는 4.4 내지 5.8인 리튬전지의 애노드 제조방법.

청구항 12

청구항 1 내지 청구항 6 중 어느 한 항에 따른 리튬전지의 애노드를 포함하는 리튬전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 리튬전지의 애노드 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 일반적으로 리튬전지의 애노드 활물질로 많이 사용되고 있는 흑연의 경우 낮은 이론 용량의 문제로 인해서 점점 한계 상황에 도달 하고 있다. 이를 극복하기 위해서 고용량 애노드 활물질에 대한 연구가 많은 부분에서 진행되고 있다.

[0003] 높은 specific capacity (3860 $mAhg^{-1}$), 낮은 밀도 (0.534 g/cm^3)를 가진 리튬 금속은 애노드 물질로서 이상적인 재료이다. 하지만 기본적으로 충방전 도중 dendrite가 성장 하며, 이로 인한 내부 쇼트현상으로 폭발 하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 안정성 문제를 해결하기 위해서 고체 보호층이 대안으로 제시된다. 하지만 고체 보호층과 리튬 금속과의 접합면이 균일 하지 않으면, 불균일 점에서 dendrite가 집중적으로 발생 한다. 이러한 접합 균일성을 해결하기 위해서 증착법을 사용하여 고체 보호층을 리튬 금속 위에 접합하거나, 고체 보호층 위에 리

튬 금속을 증착하여 접합 할 수 있다.

[0004] 고체 보호층 위에 리튬 금속을 증착하는 경우, 고체 보호층의 아랫부분에는 고형의 기재가 존재해야 하며, 예를 들면 전체 물질을 증착으로 제조하는 박형전고체전지를 들 수 있다. 이 경우에는 고형의 기재를 반드시 사용해야 하므로 실제로 사용 할 수 있는 캐소드 물질이 매우 제한적이며, 실제 매우 낮은 용량의 전지만 제조 할 수 있다.

[0005] 리튬 금속 위에 고체 보호층을 생성 시키는 경우 리튬 금속 기재를 사용할 수 있으므로 특별한 제약 없이 캐소드를 선정 할 수 있다(Li ion, Li air, Li sulfur 등). 일정수준이상의 이온전도도(5 x 10^{-7} S/㎝)를 가지는 증착형 고체 보호층의 경우 대부분이 산화물, 질화물이므로, 반응성이 높은 리튬 금속 위에 직접 증착하기 어렵다는 문제가 있다. 따라서, 공정조건을 조절하여 리튬 금속 위에 증착형 산화물 고체 보호층을 증착할 수 있는 방법에 대한 개발이 시급한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국 공개특허문헌 제10-2015-0124747호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 출원은 리튬전지의 애노드 및 이의 제조방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 출원의 일 실시상태는 기재; 상기 기재 상에 마련되는 애노드 활물질층; 및 상기 애노드 활물질층 상에 배치된 증착형 무기 보호층을 포함하며,

[0009] 상기 증착형 무기 보호층은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함하는 리튬전지의 애노드를 제공한다.

[0010] 화학식 1

[0011] TaxOy

[0012] $1 < x < 3$ 이며, $1 < y < 10$ 이고, $1 < y/x < 5$이다.

[0013] 또한, 본 출원의 일 실시상태는 애노드 활물질층이 형성되어 있는 기재를 준비하는 단계; 및 상기 애노드 활물질층 상에 증착형 무기 보호층을 증착 공정에 의해 형성하는 단계를 포함하고,

[0014] 상기 증착형 무기 보호층은 상기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함하는 리튬전지의 애노드 제조방법을 제공한다.

[0015] 또한, 본 출원의 일 실시상태는 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬전지의 애노드를 포함하는 리튬전지를 제공한다.

발명의 효과

[0016] 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬전지의 애노드 활물질은 탄탈륨 산화물을 포함하는 증착형 무기 보호층을 이용하여 리튬 표면의 거칠기를 균일하게 하여 안정성을 높일 수 있으며, 리튬 이온의 이동을 원활하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 애노드를 나타낸 측면도이다.

도 2는 본 출원의 일 실시상태에 따른 TaxOy 물질의 조성비와 이온전도도의 상관 관계를 나타낸 것이다.

도 3은 본 출원의 산소의 유량에 따른 Li 표면처리 결과 변화를 보여주는 것이다.

도 4는 본 출원의 일 실시상태에 따른 증착형 무기 보호층을 증착시킨 리튬 애노드 활물질층의 이온전도도를 측정한 결과이다.

도 5는 상온 대기 상에서 리튬 호일과 본 출원의 일 실시상태에 따른 증착형 무기 보호층을 증착시킨 리튬의 상태 비교한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하, 본 명세서에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

[0019] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 기재; 상기 기재 상에 마련되는 애노드 활물질층; 및 상기 애노드 활물질층 상에 배치된 증착형 무기 보호층을 포함하며, 상기 증착형 무기 보호층은 상기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함하는 리튬전지의 애노드를 제공한다.

[0020] 도 1은 본 출원의 일 실시상태에 따른 애노드를 나타낸 측면도이다. 도 1을 참고하면, 상기 기재(100)는 리튬전지의 애노드에서 통상적으로 사용하는 애노드 활물질이 코팅되어 별도의 애노드 활물질층(200)이 있는 기재를 의미한다. 또한, 상기 기재의 일 실시예는 집전체일 수 있으며, 전압의 영역에 따라 구리, 니켈 또는 SUS 집전체를 사용할 수 있고, 구체적으로는 구리 집전체를 사용할 수 있다.

[0021] 상기 애노드 활물질층(200)은 리튬전지에 사용되는 통상적인 애노드 활물질로서, 리튬, 리튬과 합금화 가능한 금속물질, 전이 금속 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 또는 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리 가능한 물질 등을 사용할 수 있다. 다만, 본 출원의 특징 상, 유체 타입의 애노드 활물질은 적용될 수 없다.

[0022] 보다 구체적으로, 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 애노드 활물질층(200)은 리튬(Li) 또는 리튬과 알루미늄(Al), 주석(Sn), 마그네슘(Mg), 인듐(In), 칼슘(Ca), 티타늄(Ti) 및 바나듐(V)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속과의 합금을 포함할 수 있으나, 구체적으로는 리튬만이 포함될 수 있다.또한, 상기 전이 금속 산화물로는 구체적인 예로는 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등이 있고, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질의 예로는 Si, SiOx(0 < x < 2), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO2, Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO2를 혼합하여 사용할 수도 있다.

[0023] 상기 원소 Y의 구체적인 예로는 특별히 한정이 있는 것은 아니나, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합이다.

[0024] 상기 리튬 이온을 가역적으로 삽입 및 탈리할 수 있는 물질로는 탄소 물질로서, 리튬전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 애노드 활물질은 어떠한 것도 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 플레이크(flake)상, 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과 같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

[0025] 상기 증착형 무기 보호층(300)은 상기 애노드 활물질층(200)이 공기 중의 특정 성분과 반응하는 것을 방지하기 위하여 애노드 활물질층(200)의 상부에 형성한다. 또한, 상기 증착형 무기 보호층(300)은 리튬 이온의 이동을 용이하게 하기 위한 구성을 추가로 포함할 수 있다.

[0026] 상기 증착형 무기 보호층은 일반적인 무기 보호층과는 달리, 증착에 의하여 애노드 활물질층 상에 형성될 수 있는 성분으로 이루어진 것을 의미한다. 또한, 증착에 의해 형성이 가능한 것이더라도 원하는 이온 전도도를 얻을 수 있는 것만이 이에 해당한다.

[0027] 상기 증착형 무기 보호층을 구성하는 화합물의 종류에 있어서는 특별히 한정이 있는 것은 아니나, 하기 화학식 1로 표현되는 것일 수 있다.

[0028] 화학식 1

[0029] TaxOy

[0030] $1 < x < 3$ 이며, $1 < y < 10$ 이고, $1 < y/x < 5$이다.

[0031] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 화학식 1에서 상기 x는 1.8 내지 2.2이며, 상기 y는 4.5 내지 5.5일 수 있다.

[0032] 도 2는 본 출원의 일 실시상태에 따른 TaxOy 물질의 조성비와 이온전도도의 상관 관계를 나타낸 것이다. 도 2를 참고하면, y/x의 값이 3부근에서부터 이온 전도도가 감소하고, 5를 넘으면서부터 이온전도도가 현저히 감소 하는 것을 확인 할 수 있다. 따라서, 구체적으로 y/x는 2 내지 4일 수 있으며, 더욱 구체적으로 2.1 내지 3.1일 수 있다.

[0033] 또한, 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 증착형 무기 보호층(300)의 두께는 20㎚ 내지 10㎛일 수 있고, 구체적으로는 20nm 내지 3㎛일 수 있다.

[0034] 증착형 무기 보호층의 두께가 상기 범위 내인 경우, 리튬 이온 전도성이 유지되면서 전해질의 액체성분 또는 불순물의 투과가 억제되어 안전성이 개선된 리튬전지를 제공할 수 있다.

[0035] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 애노드 활물질층(200) 및 상기 증착형 무기 보호층(300) 사이에 리튬 이온 전도성 중간층을 더 포함할 수 있다. 상기 리튬 이온 전도성 중간층은 상기 애노드 활물질층과 상기 유무기 복합 보호층 사이에 리튬 이온의 이동을 촉진하는 역할을 할 수 있다.

[0036] 상기 리튬 이온 전도성 중간층은 리튬 이온 전도성 액체 전해질, 고분자 전해질 및 겔 전해질로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 또한, 상기 리튬 이온 전도성 액체 전해질은 비수계 전해질일 수 있다. 상기 비수계 전해질로서 물을 포함하지 않는 유기용매를 사용할 수 있으며, 비수계 유기용매로는 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계, 케톤계, 유기황(organosulfur)계 용매, 유기인(organophosphorous)계 용매 또는 비양성자성 용매를 사용할 수 있다.

[0037] 상기 애노드 활물질층은 도전재를 포함할 수 있다.

[0038] 상기 도전재는 전극에 도전성을 부여하기 위해 사용되는 것으로서, 구성되는 전지에 있어서, 화학변화를 야기하지 않고 전자 전도성 재료이면 어떠한 것도 사용가능하며, 그 종류로는 특별히 한정이 있는 것은 아니나, 천연흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 구리, 니켈, 알루미늄, 은 등의 금속 분말, 또는 금속 섬유 등을 사용할 수 있고, 또한 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 재료를 혼합하여 사용할 수 있다. 상기 집전체로는 구리 박, 니켈 박, 스테인레스강 박, 티타늄 박, 니켈 발포체(foam), 구리 발포체, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 또는 이들의 조합인 것을 사용할 수 있다.

[0039] 또한, 상기 애노드 활물질 및 도전재의 함량은 리튬전지에서 통상적으로 사용하는 수준을 사용할 수 있으며, 구체적으로는 상기 애노드 활물질과, 상기 도전재의 중량비는 98:2 내지 92:8 일 수 있다.

[0040] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 애노드 활물질층이 형성되어 있는 기재를 준비하는 단계; 및 상기 애노드 활물질층 상에 증착형 무기 보호층을 증착 공정에 의해 형성하는 단계를 포함하고, 상기 증착형 무기 보호층은 하기 화학식 1로 표현되는 화합물을 포함하는 리튬전지의 애노드 활물질 제조방법을 제공한다.

[0041] 상기 기재, 애노드 활물질층 및 증착형 무기 보호층에 관해서는 전술한 설명이 동일하게 적용될 수 있다.

[0042] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 증착형 무기 보호층을 상기 애노드 활물질층 상에 형성하는 과정은 증착 공정에 의한다. 본 출원의 일 실시상태에 따른 증착형 무기 보호층을 증착 공정에 의해서 애노드 활물질층 상에 형성하는 경우, 기존에 LiPON 등을 사용하는 것보다 리튬을 질화시키지 않기 때문에 LiN을 형성하지 않으며, LiPON 등의 물질 자체가 수분에 약한 것과 비교하여 수분에 대한 내성이 강하기 때문에 내습성 및 성능을 향상시킬 수 있다.

[0043] 본 출원의 일 실시상태에 따른 증착 공정은 증착형 무기 보호층을 증착시킬 수 있는 것이라면 특별히 한정이 있는 것은 아니나, 열화학 기상 증착법(thermal CVD), 플라즈마 증착법(PECVD), 물리적 기상 증착법(PVD), 원자층 증착법(ALD), 펄스드 레이저 증착법(PLD), 펄스드 스퍼터링 증착법(PSD) 및 대기압 증착법(APCVD)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나이다.

[0044] 본 출원의 일 실시상태에 따르면, 상기 증착 공정에서 산소 유량/스퍼터링 파워는 2.5 내지 3.5 sccm/W일 수 있다. 구체적으로는 2.7 내지 3.2 sccm/W일 수 있다.

[0045] 도 3은 본 출원의 산소 유량/스퍼터링 파워에 따른 Li 표면처리 결과 변화를 보여주는 것이다. 일반적으로 Li은

반응성이 크기 때문에 산화물, 질화물의 보호층을 증착하는 도중에 의도하지 않은 Li 산화물, Li 질화물 층이 생성될 수 있다. 도 3을 참고하면, 본 출원의 산소 유량/스퍼터링 파워 범위를 초과하는 경우에는 도 3(a)에서처럼 검은색의 Li 산화물 층이 발생한다는 것을 볼 수 있다.본 출원의 일 실시상태에 따르면, 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬전지의 애노드 활물질을 포함하는 리튬전지를 제공한다.

[0046] 리튬전지는 리튬을 이용하는 전지로 리튬이온전지, 리튬 황 전지, 리튬 에어 전지 등이 있다. 또한, 리튬전지는 리튬 이차 전지의 일종으로, 리튬 이차 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬이온전지, 리튬이온 폴리머전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있다. 또한, 그 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다.

[0047] 본 출원의 일 실시상태에 따른 리튬전지는 그 형태가 특별히 제한되지는 않으며, 이들 전지의 구조와 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.

[0048] 통상적으로, 리튬전지는 원통형으로 마련될 수 있으며, 애노드, 캐소드, 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 세퍼레이터, 상기 애노드, 캐소드 및 세퍼레이터에 함침된 전해질, 전지 용기, 및 상기 전지 용기를 봉입하는 봉입부재를 주된 부분으로 하여 구성될 수 있다. 이러한 리튬전지는, 애노드, 캐소드 및 세퍼레이터를 차례로 적층한 다음 스피럴 상으로 권취된 상태로 전지 용기에 수납하여 구성될 수 있다.

[0049] 상기 애노드는 전술한 애노드 활물질과 같이, 기재 및 상기 기재 위에 배치된 애노드 활물질층을 포함하며, 상기 애노드 활물질층은 애노드 활물질을 포함한다.

[0050] 보다 구체적으로 상기 애노드 활물질층은 전술한 바와 같이, 리튬 금속 또는 리튬과 알루미늄, 주석, 마그네슘, 인듐, 칼슘, 티타늄 및 바나듐으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 금속과의 합금의 애노드 활물질을 포함할 수 있다.

[0051] 또한, 상기 애노드 활물질층 상에 배치된 증착형 무기 보호층을 포함하며, 상기 증착형 무기 보호층에 포함된 고분자의 리튬 이온 전도도는 10^{-7} 내지 10^{-5} S/cm일 수 있으며, 구체적으로는 10^{-6} 내지 10^{-5} S/cm일 수 있다. .

[0052] 애노드 활물질층 상에 배치된 본 출원의 일 실시상태에 따른 증착형 무기 보호층을 포함할 경우, 다른 종류의 보호층을 포함하는 경우와 달리 애노드 활물질층이 산화되거나 질화되는 것을 방지할 수 있기 때문에 리튬전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

[0053] 이하, 본 명세서의 일 실시상태에 따른 실시예를 통해 본 출원을 보다 구체적으로 설명하고자 하나, 이에 본 발명의 범주가 한정되는 것은 아니다.

[0054] 실시예 1

[0055] 본 출원의 일 실시상태에 따른 탄탈륨 옥사이드를 리튬 애노드 활물질층에 증착하기 위해서 DC sputter를 이용하여 타겟을 탄탈륨(Ta)으로 하고, 산소 유량/스퍼터링 파워를 2.7 sccm/W으로 하여 증착하였다. DC sputter의 파워는 260 W이며, 챔버의 압력은 1.7×10^{-7} Torr, 공정 압력은 20 mTorr 및 가스 분압은 Ar/O_2 = 7/1로 하여 탄탈륨 옥사이드가 증착된 리튬 애노드 활물질층을 마련하였다. 그 결과 O/Ta는 2.1이었다.

[0056] 실시예 2

[0057] 증착 단계에서 산소 유량/스퍼터링 파워를 2.9 sccm/W으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄탈륨 옥사이드가 증착된 리튬 애노드 활물질층을 마련하였다. 그 결과 O/Ta는 2.2이었다.

[0058] 실시예 3

[0059] 증착 단계에서 산소 유량/스퍼터링 파워를 3.2 sccm/W으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄탈륨 옥사이드가 증착된 리튬 애노드 활물질층을 마련하였다. 그 결과 O/Ta는 3.1이었다.

[0060] 비교예 1

[0061] 증착 단계에서 산소 유량/스퍼터링 파워를 5.0 sccm/W으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄탈륨 옥사이드가 증착된 리튬 애노드 활물질층을 마련하였다. 그 결과 O/Ta는 7.7이었다.

[0062] 비교예 2

[0063] 증착 단계에서 산소 유량/스퍼터링 파워를 5.6 sccm/W으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 탄

탈륨 옥사이드가 증착된 리튬 애노드 활물질층을 마련하였다. 그 결과 O/Ta는 10이었다.

[0064] 실험예

[0065] 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 및 2를 통해 마련한 탄탈륨 옥사이드가 증착된 리튬 애노드 활물질층의 이온전도도를 측정한 결과 및 색상 변화를 하기 표 1 및 도 4에 나타내었다. 측정방법은 EIS(Electrochemical Impedance Spectroscopy)를 사용하였으며, 도 4를 참고하면, 1.0 내지 3.0 x 10^{-6} S/cm의 결과값을 나타낸다는 것을 알 수 있었다.

표 1

[0066]

	이온전도도 (10^{-6} X S/Ω)	O/Ta ratio	O_2 flow rate/sputtering power (sccm/W)	색상변화
실시예 1	3.00	2.1	2.7	없음
실시예 2	3.60	2.2	2.9	없음
실시예 3	2.50	3.1	3.2	없음
비교예 1	0.41	7.7	5.0	검은 얼룩
비교예 2	0.11	10	5.6	검은 얼룩

[0067] 본 출원의 일 실시상태에 따른 탄탈륨 옥사이드가 증착된 리튬 애노드 활물질층의 안정성을 보이기 위하여 상온 대기 상에서 리튬 호일과의 상태 비교를 한 결과를 도 5에 나타내었다. 도 5를 참고하면 본 출원에 의한 탄탈륨 옥사이드가 보호층으로서 증착된 리튬 호일이 더 안정적으로 산화되지 않는다는 것을 알 수 있다.

부호의 설명

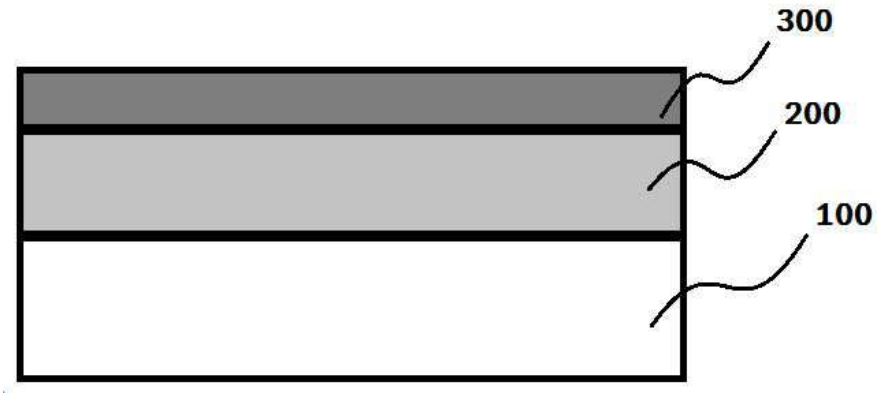
[0068] 100: 기판

200: 애노드 활물질층

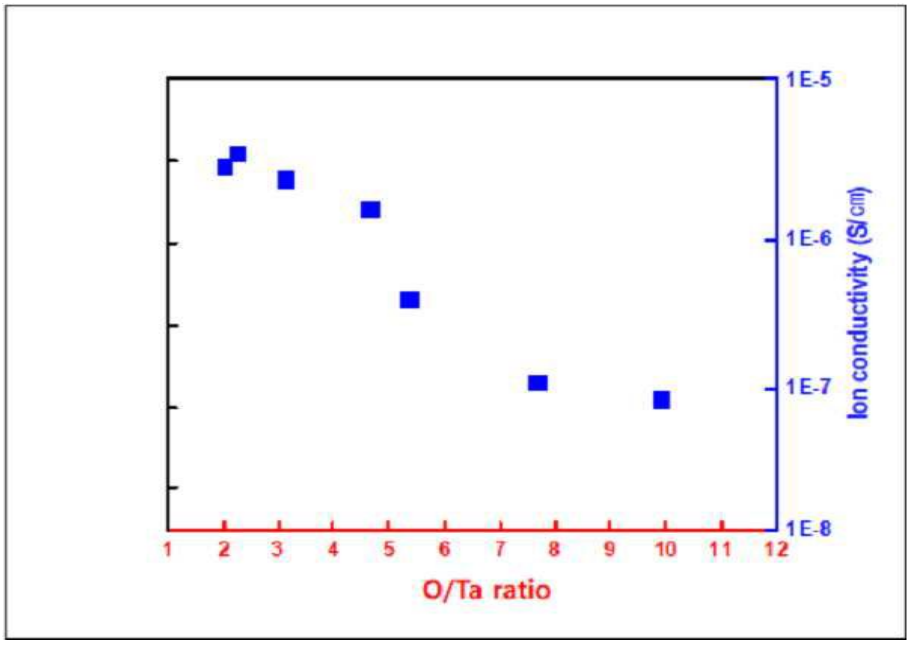
300: 증착형 무기 보호층

도면

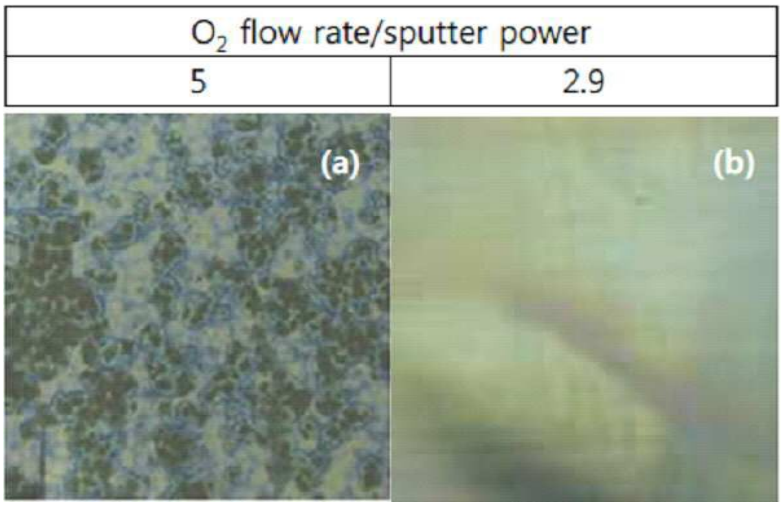
도면1



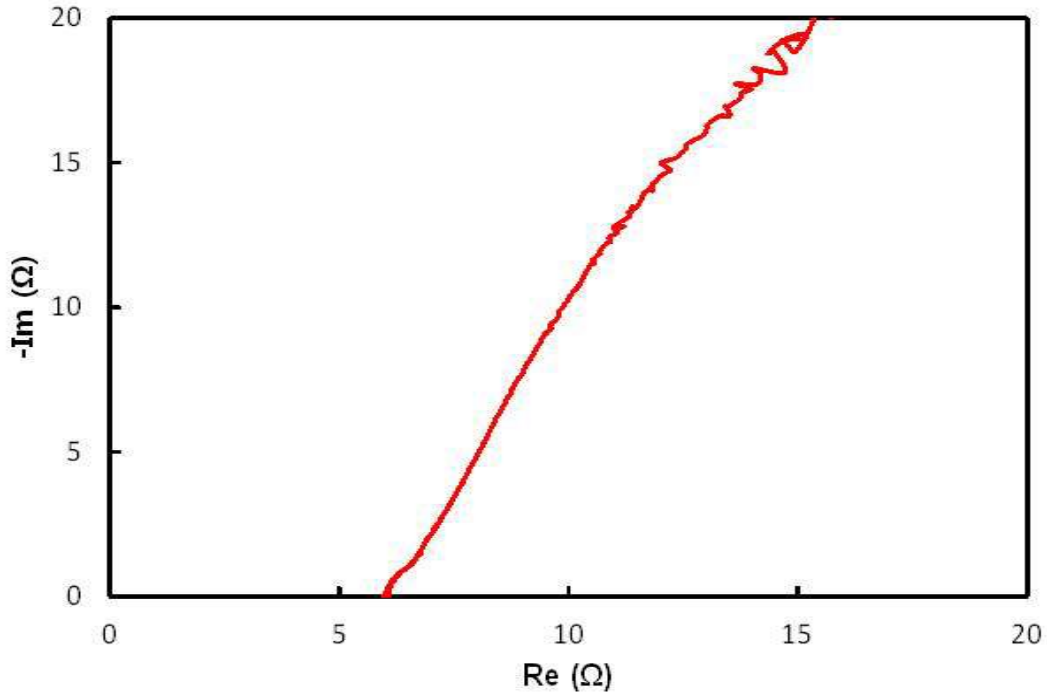
도면2


1E-5
1E-6
1E-7
1E-8
Ion conductivity (S/cm)
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
O/Ta ratio

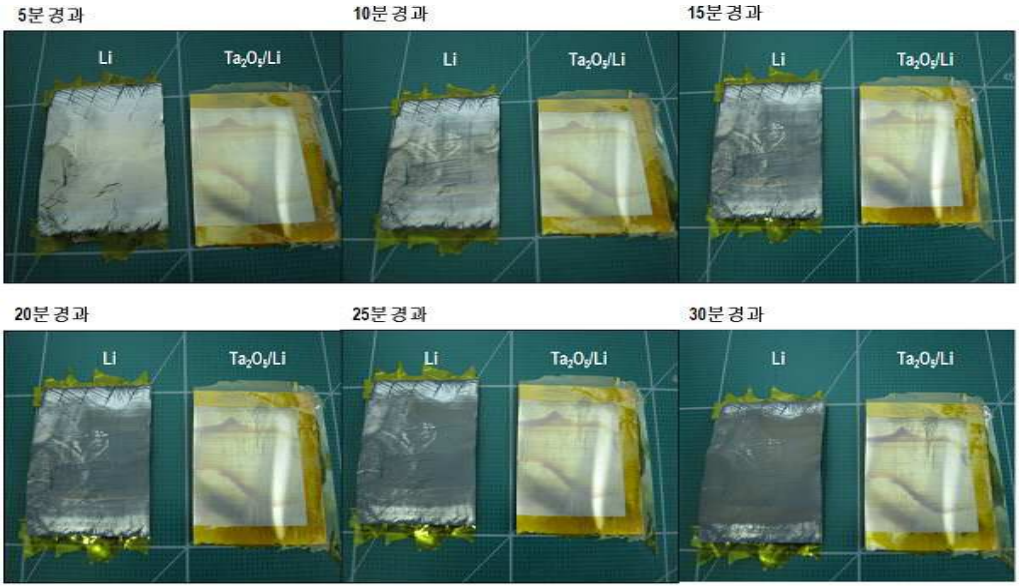
도면3


O2 flow rate/sputter power
5
2.9
(a)
(b)

도면4


20
15
10
5
0
-Im (Ω)
0
5
10
15
20
Re (Ω)

도면5


5분 경과
10분 경과
15분 경과
Li
Ta2O5/Li
Li
Ta2O5/Li
Li
Ta2O5/Li
20분 경과
25분 경과
30분 경과
Li
Ta2O5/Li
Li
Ta2O5/Li
Li
Ta2O5/Li