

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2013년 12월 12일 (12.12.2013)



(10) 국제공개번호
WO 2013/183848 A1

- (51) 국제특허분류:
H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2013/000793
- (22) 국제출원일: 2013년 1월 31일 (31.01.2013)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2012-0059726 2012년 6월 4일 (04.06.2012) KR
- (71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 136-713 서울시 성북구 안암동 고려대학교 자연계캠퍼스 산학관 1층, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 윤우영 (YOON, Woo Young); 137-809 서울시 서초구 사평대로 55길 104 서초그린빌라 401, Seoul (KR). 이준규 (LEE, Jun Kyu); 137-949 서울시 서초구 잠원로 37-48 신반포한신아파트 208동 605호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 이동건 (LEE, Dong Gun); 135-829 서울시 강남구 논현동 216-11 원일빌딩 4층 402호, Seoul (KR).

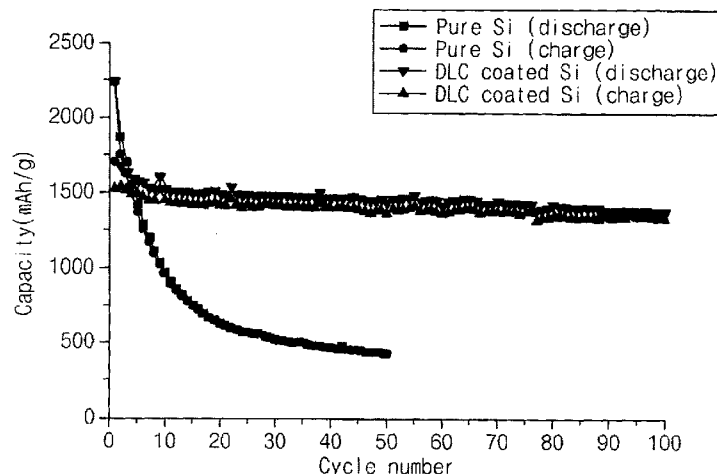
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

(54) Title: ELECTRODE FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND LITHIUM SECONDARY BATTERY

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



(57) Abstract: An electrode for a lithium secondary battery comprises an active material body and a diamond-like carbon (DLC) layer covering the active material body, wherein the active material body includes silicon nanopowders, a carbon-based conductive material, and a binder. The DLC layer can suppress the volumetric expansion of the active material body. The DLC layer can suppress a reaction between the active material body and an electrolyte. Therefore, when the electrode including the DLC layer is applied to the lithium secondary battery, the lithium secondary battery can have stable cycle properties.

(57) 요약서: 리튬 이차 전지용 전극은 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질 및 바인더로 이루어진 활물질체 및 상기 활물질체의 표면을 커버하는 다이아몬드 유사 탄소(DLC)층을 포함한다. 상기 DLC층은 상기 활물질체의 부피 팽창을 억제할 수 있다. 상기 DLC층은 상기 활물질체 및 전해액과의 반응이 억제될 수 있다. 따라서, 상기 DLC층을 포함하는 전극이 리튬 이차 전지에 적용될 경우, 상기 리튬 이차 전지는 안정적인 사이클 특성을 가질 수 있다.

WO 2013/183848 A1

명세서

발명의 명칭: 리튬 이차 전지용 전극, 이의 형성 방법 및 리튬 이차 전지

기술분야

- [1] 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.

배경기술

- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 한편, 상기 음극을 구성하기 위한 탄소가 이용될 수 있다. 상기 탄소재료는 리튬의 충전 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.
- [5] 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.
- [6] 그러나, 실리콘은 리튬이온전지 전극에 적용 시 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.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명의 일 목적은 개선된 용량 및 수명을 갖는 리튬 이차 전지용 전극을 제공하는 것이다.
- [8] 본 발명의 다른 목적은 상기 리튬 이차 전지용 전극의 형성 방법을 제공하는 것이다.
- [9] 본 발명의 또 다른 목적은 용량 및 수명을 갖는 리튬 이차 전지용 전극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 전극은 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질 및 바인더로 이루어진 활물질체 및 상기 활물질체의 표면을 커버하는 디엘시(diamond like carbon; DLC)층을 포함한다. 여기서, 상기 탄소계 도전 물질은 카본 블랙, 케트젠 블랙, 아세틸렌 블랙 및 카본 슈퍼 P중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 또한, 상기 바인더는 CMC(carboxy methyl cellulose)를 포함할 수 있다.
- [11] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 전극의 형성 방법에 있어서, 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질 및 바인더로 이루어진 활물질체를 형성한 후, 상기 활물질체의 표면에 디엘시(diamond like carbon; DLC)층을 코팅한다. 여기서, 상기 디엘시(diamond like carbon; DLC)층은 플라즈마증착 화학기상증착(Plasma enhanced chemical vapor deposition; PECVD) 공정을 통하여 형성될 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는, 양극 활물질을 포함하는 양극, 상기 양극과 마주보도록 배치되며, 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질과 바인더로 이루어진 음극 활물질체 및 상기 활물질체의 표면을 커버하는 디엘시(diamond like carbon; DLC)층을 포함하는 음극 및 상기 양극 및 음극 사이에 개재되며 전해질층을 포함한다.

발명의 효과

- [13] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극은 활물질체의 표면을 커버링하는 디엘시층(diamond like carbon; DLC)을 구비한다. 여기서, 상기 디엘시층은 상대적으로 우수한 화학적 안정성을 갖는다. 또한, 상기 디엘시층은 상대적으로 높은 영스 모듈러스(Young's Modulus)값을 갖는다. 따라서, 상기 디엘시층은 상기 활물질체의 부피 팽창을 억제할 수 있다. 또한, 상기 디엘시층을 포함하는 전극을 이차 전지에 적용할 경우 상기 전극과 전해액 사이의 반응이 억제될 수 있다. 따라서, 상기 디엘시층을 포함하는 전극이 리튬 이차 전지에 적용될 경우

상기 리튬 이차 전지는 안정적인 사이클 특성을 가질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [14] 도 1은 디엘시층을 이용하여 활물질체를 코팅하기 전(a) 및 코팅한 후(b)를 비교한 전자현미경 사진이다.
- [15] 도 2는 디엘시층을 이용하여 활물질체를 코팅하기 전의 전극 및 코팅한 후의 전극에 대한 충전 및 방전 사이클에 따른 충전용량을 나타내는 그래프이다.
- [16] 도 3은 디엘시층을 이용하여 활물질체를 코팅하기 전의 전극(a) 및 코팅한 후의 전극(b)에 대한 15 사이클 후 표면을 나타내는 전자 현미경 사진이다.
- [17] 도 4 및 도 5는 디엘시층을 이용하여 활물질체를 코팅하기 전의 전극 및 코팅한 후의 전극에 대한 15 사이클 후 표면을 X선 광전자분광법을 이용하여 분석한 그래프들이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [18] 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.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 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.

[22] 리튬 이차 전지용 전극

[23] 본 발명의 일실시에에 따른 리튬 이차 전지용 전극은 활물질체 및 디엘시층을 포함한다.

[24] 상기 활물질체는 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질 및 바인더로 이루어진다. 상기 실리콘 나노 분말은 나노 사이즈를 갖는 분말 형태를 갖는다. 상기 탄소계 도전 물질은 카본 블랙(carbon black), 케트젠 블랙(ketjen black), 아세틸렌 블랙(acetylene black) 및 카본 슈퍼 P(MMM 사 제품) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 탄소계 도전 물질이 상기 활물질체에 포함됨에 따라 상기 활물질체의 전기전도도를 개선할 수 있다. 상기 바인더는 상기 실리콘 나노 분말 및 탄소계 도전 물질을 상호 연결한다. 상기 바인더의 예로는 카르복실 메틸 셀룰로스(carboxy methyl cellulose)를 들 수 있다.

[25] 상기 실리콘 나노 분말을 포함하는 활물질체를 구비한 전극이 리튬 이차 전지에 적용될 경우, 상기 리튬 이차 전지는 이론적으로 단위질량당 약 4,200mAh g⁻¹의 충전용량을 가질 수 있다.

[26] 상기 디엘시층(diamond like carbon; DLC)은 상기 활물질체의 표면을 커버링한다. 상기 디엘시층은 상대적으로 우수한 화학적 안정성을 갖는다. 또한, 상기 디엘시층은 상대적으로 높은 영스 모듈러스(Young's Modulus)값을 갖는다.

[27] 따라서, 상기 디엘시층은 상기 활물질체의 부피 팽창을 억제할 수 있다. 또한, 상기 디엘시층을 포함하는 전극을 포함하는 이차 전지에 적용할 경우 상기 전극이 전해액과의 반응이 억제될 수 있다. 따라서, 상기 디엘시층을 포함하는 전극이 리튬 이차 전지에 적용될 경우, 상기 리튬 이차 전지는 안정적인 사이클 특성을 가질 수 있다.

[28] 리튬 이차 전지용 전극의 형성 방법

[29] 본 발명의 실시예에 따른 리튬 이차 전지용 전극의 형성 방법에 있어서, 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질 및 바인더로 이루어진 활물질체를 형성한다. 상기 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질 및 바인더는 예를 들면 4:4:2의 중량비로 조절될 수 있다. 여기서, 상기 바인더를 순수(De-ionized water) 또는 NMP(N-methylpyrrolidone; NMP)와 혼합한다. 이어서, 상기 실리콘 나노 분말 및 탄소계 도전물질을 추가적으로 혼합하여 상기 활물질체가 형성될 수 있다.

[30] 이어서, 상기 활물질체의 표면에 디엘시(diamond like carbon; DLC)층을 코팅한다. 여기서, 상기 디엘시층은 플라즈마증대 화학기상증착(Plasma enhanced chemical vapor deposition; PECVD) 공정을 통하여 형성될 수 있다.

[31] 상기 플라즈마증대 화학기상증착공정에 있어서, 챔버 내에 상기 활물질체를 위치시킨 후, 상기 챔버 내에 반응가스가 챔버 내에 공급되어 플라즈마 상태로 이온화되어 반응성 라디칼 및 이온이 생성된다. 상기 반응가스는 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(CH_4), 아세틸렌(C_2H_2)을 들 수 있다.

[32] 리튬 이차 전지

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

[34] 상기 양극은 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 전지반응에 사용되는 리튬을 함유하고 있는 전이금속 산화물(lithiated cathode)이 될 수 있다. 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 철인산화물(Lithium Iron Phosphate, LiFePO_4)이 될 수 있다.

[35] 상기 음극은 상기 양극과 마주보도록 배치된다. 상기 음극은 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질과 바인더로 이루어진 음극 활물질체 및 상기 활물질체의 표면을 커버하는 디엘시(diamond like carbon; DLC)층을 포함한다.

[36] 상기 활물질체는 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질 및 바인더로 이루어진다. 상기 실리콘 나노 분말은 나노 사이즈를 갖는 분말 형태를 갖는다. 상기 탄소계 도전 물질은 카본 블랙(carbon black), 케트젠 블랙(ketjen black), 아세틸렌 블랙(acetylene black) 및 카본 슈퍼 P(MMM 사 제품) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 탄소계 도전 물질이 상기 활물질체에 포함됨에 따라 상기 활물질체의 전기전도도를 개선할 수 있다. 상기 바인더는 상기 실리콘 나노 분말 및 탄소계 도전 물질을 상호 연결한다. 상기 바인더의 예로는 PVDF 카르복실 메틸 셀룰로스(carboxy methyl cellulose)를 들 수 있다.

[37] 상기 실리콘 나노 분말을 포함하는 활물질체를 구비한 전극이 리튬 이차 전지에 적용될 경우, 상기 리튬 이차 전지는 이론적으로 단위질량당 약 $4,200\text{mAh g}^{-1}$ 의 충전용량을 가질 수 있다.

[38] 상기 디엘시층(diamond like carbon; DLC)은 상기 활물질체의 표면을 커버링한다. 상기 디엘시층은 상대적으로 우수한 화학적 안정성을 갖는다. 또한, 상기 디엘시층은 상대적으로 높은 영스 모듈러스(Young's Modulus)값을 갖는다.

[39] 따라서, 상기 디엘시층은 상기 활물질체의 부피 팽창을 억제할 수 있다. 또한, 상기 디엘시층을 포함하는 전극을 포함하는 이차 전지에 적용할 경우 상기 전극이 전해액과의 반응이 억제될 수 있다. 따라서, 상기 디엘시층을 포함하는 전극이 리튬 이차 전지에 적용될 경우, 상기 리튬 이차 전지는 안정적인 사이클 특성을 가질 수 있다.

[40] 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.

[41] 리튬 이차전지용 전극의 평가

[42] 실리콘 나노 파우더와 카본 계열인 전도체인 텐카 블랙과 CMC(carboxy methyl cellulose) 바인더를 질량비로 2대2대1로 하여 활물질체를 제조하였다. 상기 활물질체 상에 PECVD(plasma enhanced chemical vapor deposition)공정을 통하여, 아세틸렌(C_2H_2) 가스를 $100^\circ C$ 에서 5분간 공급하여 디엘시층을 형성하였다.

[43] 도 1은 디엘시층을 이용하여 활물질체를 코팅하기 전(a) 및 코팅한 후(b)를 비교한 전자현미경 사진이다.

[44] 도 1을 참조하면, 상기 활물질체 상부 표면에 디엘시층이 형성됨을 확인할 수 있다.

[45] 도 2는 디엘시층을 이용하여 활물질체를 코팅하기 전의 전극 및 코팅한 후의 전극에 대한 충전 및 방전 사이클에 따른 충전용량을 나타내는 그래프이다.

[46] 도 2를 참조하면, 디엘시층을 이용하여 활물질체를 코팅되지 않은 전극의 경우 10 사이클 후 충전용량이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다. 반면에, 디엘시층을 이용하여 활물질체를 코팅한 전극의 경우 100 사이클 후에도 충전용량이 안정적으로 유지됨을 확인할 수 있다.

[47] 도 3은 디엘시층을 이용하여 활물질체를 코팅하기 전의 전극(a) 및 디엘시층이 코팅된 전극(b)에 대한 15 사이클 후 표면을 나타내는 전자 현미경 사진이다.

[48] 도 3을 참조하면, 디엘시층을 이용하여 활물질체를 코팅하기 전의 전극(a)에는 활물질체가 부피 팽창함에 따라 그 표면에 크랙이 발생한 반면에, 디엘시층이 코팅된 전극(b)에는 크랙이 발생하지 않음을 확인할 수 있다. 따라서, 상기 디엘시층이 상기 활물질체의 부피 팽창을 억제하는 것을 확인할 수 있다.

[49] 도 4 및 도 5는 디엘시층을 이용하여 활물질체를 코팅하기 전의 전극 및 코팅한 후의 전극에 대한 15 사이클 후 표면을 X선 광전자분광법을 이용하여 분석한 그래프이다.

[50] 도 4 및 도 5를 참조하면, 15 사이클의 충방전을 시킨 후 전극 표면에 반응 생성물을 확인한 결과 코팅되지 않은 전극(도 4 참조)의 경우 전해액의 플루오르 성분이 디엘시층이 코팅되어진 전극(도 5 참조)에 비해서 다량으로 포함되어있는 것을 확인할 수 있었다. 따라서, 상기 디엘시층이 상기 활물질체의 화학적 안정성을 개선할 수 있다.

산업상 이용가능성

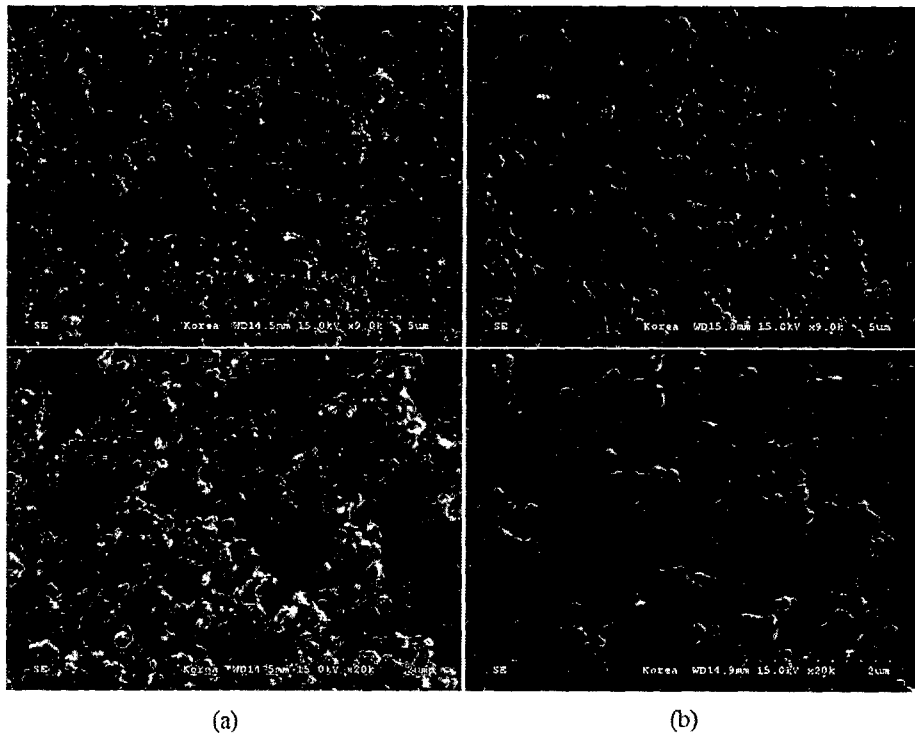
[51] 본 발명에 따른 리튬 이차전지용 전극은 활물질체의 표면을 커버링하는 디엘시층(diamond like carbon; DLC)을 구비한다. 여기서, 상기 디엘시층은 상대적으로 우수한 화학적 안정성을 갖는다. 또한, 상기 디엘시층은 상대적으로 높은 영스 모듈러스(Young's Modulus)값을 갖는다. 따라서, 상기 디엘시층은 상기 활물질체의 부피 팽창을 억제할 수 있다. 또한, 상기 디엘시층을 포함하는

전극을 이차 전지에 적용할 경우 상기 전극과 전해액 사이의 반응이 억제될 수 있다. 따라서, 상기 디엘시층을 포함하는 전극이 리튬 이차 전지에 적용될 경우 상기 리튬 이차 전지는 안정적인 사이클 특성을 가질 수 있다.

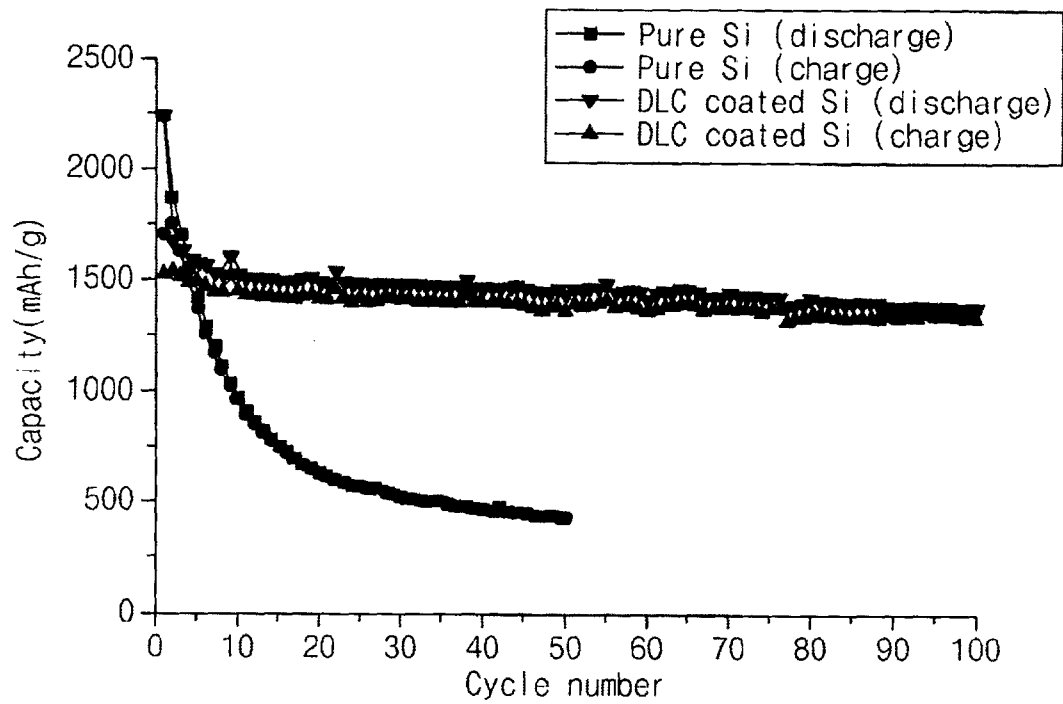
청구범위

- [청구항 1] 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질 및 바인더로 이루어진 활물질체; 및
상기 활물질체의 표면을 커버하는 디엘시(diamond like carbon; DLC)층을 포함하는 리튬 이차 전지용 전극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 탄소계 도전 물질은 카본 블랙, 케트젠 블랙, 아세틸렌 블랙 및 카본 슈퍼 P가 이루는 군으로부터 선택된 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 전극.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 바인더는 CMC(carboxy methyl cellulose)를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 전극.
- [청구항 4] 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질 및 바인더로 이루어진 활물질체를 형성하는 단계; 및
상기 활물질체의 표면에 디엘시(diamond like carbon; DLC)층을 코팅하는 단계를 포함하는 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서, 상기 디엘시(diamond like carbon; DLC)층을 코팅하는 단계는 플라즈마증대화학기상증착(Plasma enhanced chemical vapor deposition; PECVD) 공정을 통하여 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법.
- [청구항 6] 양극 활물질을 포함하는 양극;
상기 양극과 마주보도록 배치되며, 실리콘 나노 분말, 탄소계 도전 물질과 바인더로 이루어진 음극 활물질체 및 상기 활물질체의 표면을 커버하는 디엘시(diamond like carbon; DLC)층을 포함하는 음극; 및
상기 양극 및 음극 사이에 개재되며 전해질층을 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 이차 전지.

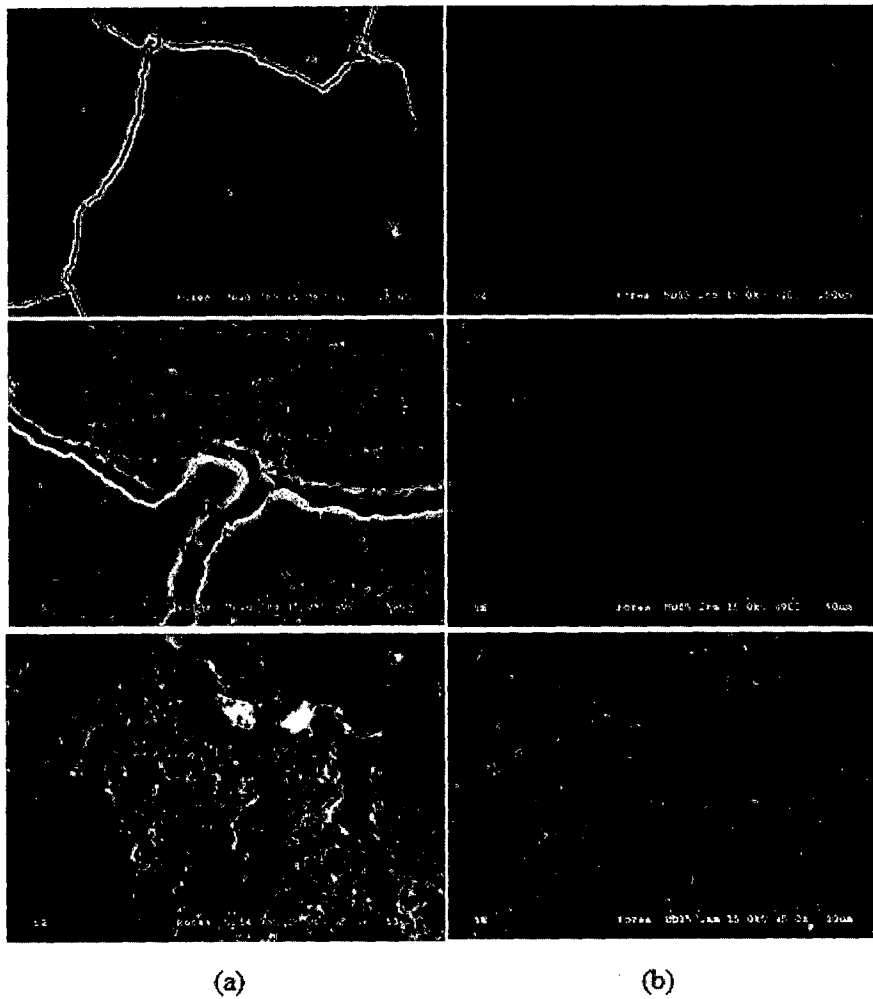
[Fig. 1]



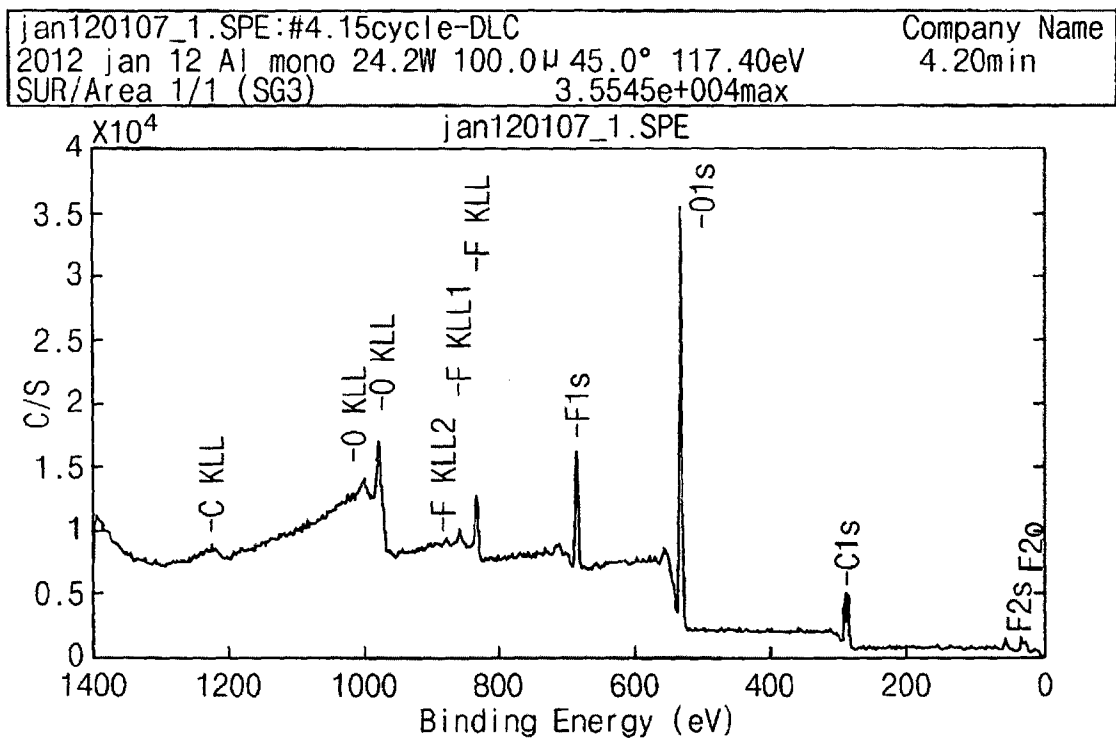
[Fig. 2]



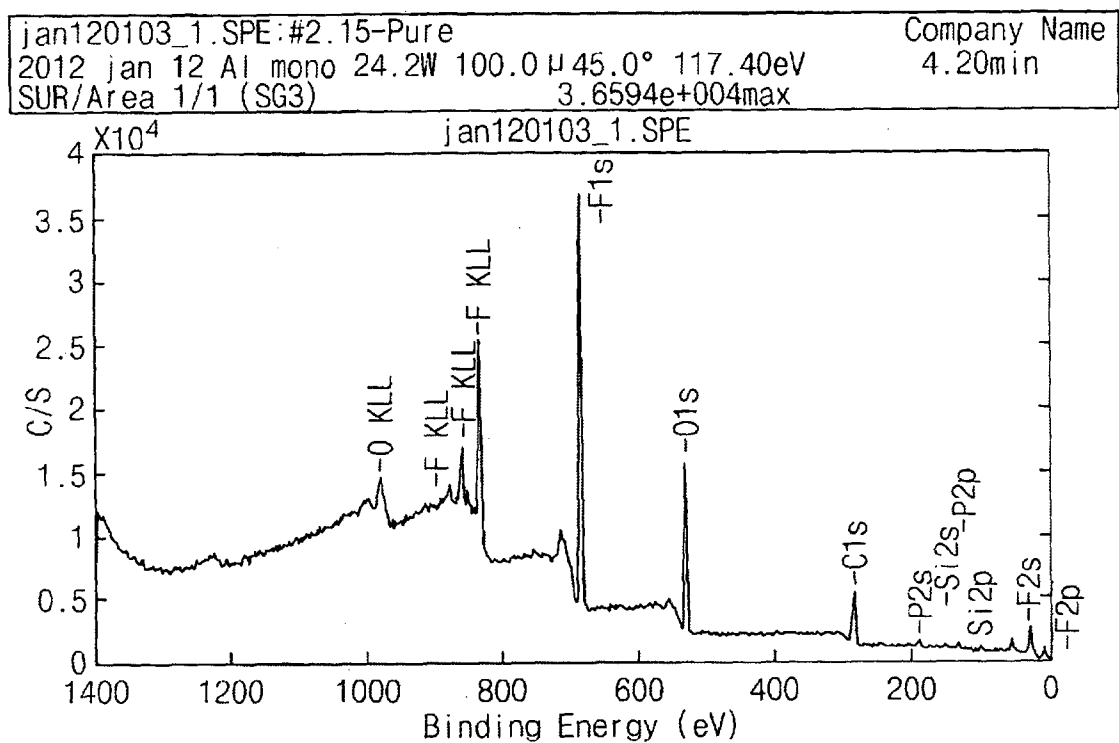
[Fig. 3]



[Fig. 4]



[Fig. 5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2013/000793**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER****H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i**

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/13; H01M 4/40; H01M 4/06; H01M 4/36; B32B 15/04; H01M 4/134; H01M 4/02; H01M 4/58; H01M 2/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: diamond-like carbon, DLC, diamond carbon, coating, anode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	KR 10-2003-0020252 A (NEC CORPORATION) 08 March 2003 See the detailed description pages 4-6; claims 1, 3-4, 9-10 and 17; figures 1, 21.	1-6
Y	KR 10-2007-0004794 A (DEGUSSA GMBH) 09 January 2007 See the detailed description pages 5-6; claims 1, 13.	1-6
A	US 2005-0084758 A1 (YAMAMOTO, Hironori et al.) 21 April 2005 See paragraphs [0020], [0059]; figure 7.	1-6
A	KR 10-2010-0063194 A (HYUNDAI MOTOR COMPANY) 11 June 2010 See paragraphs [0022]-[0025]; claim 1; figure 1.	1-6
A	US 2002-0071989 A1 (VERMA, Surrenda K. et al.) 13 June 2002 See paragraphs [0024]-[0030].	1-6



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

03 MAY 2013 (03.05.2013)

Date of mailing of the international search report

07 MAY 2013 (07.05.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2013/000793

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2003-0020252 A	08.03.2003	CN 1197182 C0 CN 1414647 A0 JP 04997674 B2 JP 2003-077461 A TW 561644 A US 2003-0129497 A1	13.04.2005 30.04.2003 25.05.2012 14.03.2003 11.11.2003 10.07.2003
KR 10-2007-0004794 A	09.01.2007	CN 100474665 C CN 101095251 A0 EP 1730800 A2 EP 1730800 B1 JP 05096136 B2 JP 2007-534118 A US 2007-0281216 A1 US 8124279 B2 WO 2005-096414 A2	01.04.2009 26.12.2007 13.12.2006 07.05.2008 28.09.2012 22.11.2007 06.12.2007 28.02.2012 13.10.2005
US 2005-0084758 A1	21.04.2005	AU 2003-242383 A1 CN 100367542 C0 CN 1729586 A CN 1729586 C0 JP 04466369 B2 US 2010-0248031 A1 US 7763387 B2 US 8034475 B2 WO 03-100888 A1	12.12.2003 06.02.2008 01.02.2006 06.02.2008 26.05.2010 30.09.2010 27.07.2010 11.10.2011 04.12.2003
KR 10-2010-0063194 A	11.06.2010	NONE	
US 2002-0071989 A1	13.06.2002	WO 02-47187 A1	13.06.2002

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/38(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i, H01M 10/052(2010.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

H01M 4/13; H01M 4/40; H01M 4/06; H01M 4/36; B32B 15/04; H01M 4/134; H01M 4/02; H01M 4/58; H01M 2/02

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: diamond-like carbon, DLC, 다이아몬드상 카본, 코팅, 음극

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	KR 10-2003-0020252 A (NEC CORPORATION) 2003.03.08 발명의 상세한 설명 4-6 쪽; 청구항 1, 3-4, 9-10, 17; 도면 1, 21 참조.	1-6
Y	KR 10-2007-0004794 A (DEGUSSA GMBH) 2007.01.09 발명의 상세한 설명 5-6 쪽; 청구항 1, 13 참조.	1-6
A	US 2005-0084758 A1 (HIRONORI YAMAMOTO 외 5명) 2005.04.21 단락 [0020], [0059]; 도면 7 참조.	1-6
A	KR 10-2010-0063194 A (현대자동차주식회사) 2010.06.11 단락 [0022]-[0025]; 청구항 1; 도면 1 참조.	1-6
A	US 2002-0071989 A1 (SURRENDA K. VERMA 외 3명) 2002.06.13 단락 [0024]-[0030] 참조.	1-6

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 05월 03일 (03.05.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 05월 07일 (07.05.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

이동욱

전화번호 82-42-481-8163



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2003-0020252 A	2003.03.08	CN 1197182 C0 CN 1414647 A0 JP 04997674 B2 JP 2003-077461 A TW 561644 A US 2003-0129497 A1	2005.04.13 2003.04.30 2012.05.25 2003.03.14 2003.11.11 2003.07.10
KR 10-2007-0004794 A	2007.01.09	CN 100474665 C CN 101095251 A0 EP 1730800 A2 EP 1730800 B1 JP 05096136 B2 JP 2007-534118 A US 2007-0281216 A1 US 8124279 B2 WO 2005-096414 A2	2009.04.01 2007.12.26 2006.12.13 2008.05.07 2012.09.28 2007.11.22 2007.12.06 2012.02.28 2005.10.13
US 2005-0084758 A1	2005.04.21	AU 2003-242383 A1 CN 100367542 C0 CN 1729586 A CN 1729586 C0 JP 04466369 B2 US 2010-0248031 A1 US 7763387 B2 US 8034475 B2 WO 03-100888 A1	2003.12.12 2008.02.06 2006.02.01 2008.02.06 2010.05.26 2010.09.30 2010.07.27 2011.10.11 2003.12.04
KR 10-2010-0063194 A	2010.06.11	없음	
US 2002-0071989 A1	2002.06.13	WO 02-47187 A1	2002.06.13