



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0071785
(43) 공개일자 2022년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/13 (2010.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 4/70 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0159312

(22) 출원일자 2020년11월24일

심사청구일자 2020년11월24일

(71) 출원인

경상국립대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

조규봉

경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 105동 170
2호(주약동, 주약현대아파트)

조권구

경상남도 진주시 평거로39번길 17, 105동 207호(
평거동, 들말한보아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김태현

전체 청구항 수 : 총 8 항

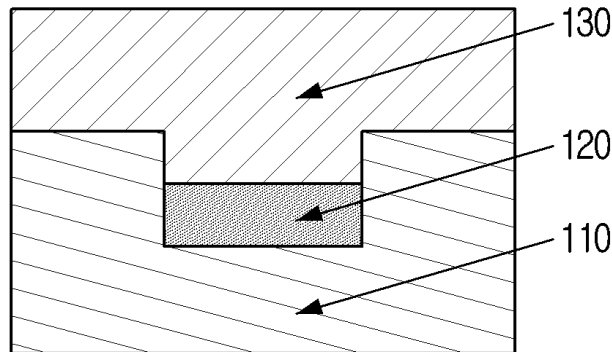
(54) 발명의 명칭 이차전지용 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

이차전지용 전극이 개시된다. 본 전극은 홈이 형성된 집전체, 홈 내부에 채워진 제1 전극 재료, 제1 전극 재료가 홈에 채워진 집전체 상에 배치되는 제2 전극 재료를 포함하며, 제1 전극 재료와 제2 전극 재료는 금속 이온과의 전기화학 반응이 가능한 활물질을 포함하고, 제1 전극 재료는, 금속 이온과의 전기화학 반응 과정에서의 부피 변화가 제2 전극 재료보다 큰 것이다.

대표도 - 도1

100



(52) CPC특허분류

H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/386 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 4/70 (2013.01)

(72) 발명자

안효준

경상남도 진주시 진주대로829번길 21, 102동 1402호(주약동, 삼환 나우빌)

남태현

경상남도 진주시 진주대로 1317, 107동 1002호(이현동, 이현하이클래스웰가아파트)

김기원

경상남도 진주시 새평거로 30, 113동 304호(평거동, 엠코타운더프라하)

심지현

경상남도 창원시 의창구 의안로56번길 30, 403호(소답동, 국도개나리아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345315277
과제번호	2018R1D1A3A03000956
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축(R&D)
연구과제명	금속유도결정화법을 이용한 리튬전지용 장수명·고효율 결정질 실리콘 전극 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116675
과제번호	2019H1D8A2105994
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공계전문기술인력양성(R&D)
연구과제명	차세대 나노융합 고에너지 소재·부품 공학연구자 육성 사업단
기 여 율	1/2
과제수행기관명	경상대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

이차전지용 전극에 있어서,

홈이 형성된 집전체;

상기 홈 내부에 채워진 제1 전극 재료; 및

상기 제1 전극 재료가 상기 홈에 채워진 상기 집전체 상에 배치되는 제2 전극 재료;를 포함하며,

상기 제1 전극 재료와 상기 제2 전극 재료는 금속 이온과의 전기화학 반응이 가능한 활물질을 포함하며,

상기 제1 전극 재료는, 금속 이온과의 전기화학 반응 과정에서의 부피 변화가 상기 제2 전극 재료보다 큰, 이차전지용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 전극 재료의 활물질은, 상기 제2 전극 재료의 활물질보다 이론 용량이 더 큰, 이차전지용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 전극 재료는 실리콘을 증착시켜 형성한 실리콘 박막을 포함하거나, 분말형태의 실리콘, 도전제 및 바인더를 포함하고,

상기 제2 전극 재료는 분말 형태의 그래파이트 및 바인더를 포함하는, 이차전지용 전극.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 집전체는 구리 포일이고,

상기 제1 전극 재료는,

상기 집전체로부터의 구리와 상기 실리콘이 반응하여 형성된 화합물(Cu_3Si)을 더 포함하는, 이차전지용 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 홈이,

복수 개의 트렌치 구조 또는 상기 홈이 복수 개의 타일 형상으로 형성된 것인, 이차전지용 전극.

청구항 6

이차전지용 전극의 제조방법에 있어서,

집전체에 홈을 형성하는 단계;

상기 홈에 제1 전극 재료를 채우는 단계; 및

상기 제1 전극 재료 상에 제2 전극 재료를 배치하는 단계;를 포함하고,

상기 제1 전극 재료와 상기 제2 전극 재료는 금속 이온과의 전기화학 반응이 가능한 활물질을 포함하며,

상기 제1 전극 재료는, 금속 이온과의 전기화학 반응 과정에서의 부피 변화가 상기 제2 전극 재료보다 큰, 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 홈에 제1 전극 재료를 채우는 단계는,

상기 홈에 실리콘을 증착시켜 상기 홈에 실리콘 박막을 형성하거나, 분말형태의 실리콘, 도전제 및 바인더가 혼합된 슬러리를 상기 홈에 채우고 건조시키는 것을 포함하며,

상기 제2 전극 재료를 배치하는 단계는,

분말 형태의 그래파이트 및 바인더가 혼합된 슬러리를, 상기 실리콘 박막 상에 도포하고 건조시키는 것을 포함하는, 이차전지용 전극의 제조 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 홈에 제1 전극 재료를 채우는 단계와 상기 제2 전극 재료를 배치하는 단계 사이에,

200 내지 700℃ 온도 범위에서 열처리하는 단계;를 더 포함하는 이차전지용 전극의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 개시는 이차전지용 전극 및 이의 제조방법에 대한 것으로서, 더욱 상세하게는, 충전 및 방전 동안 발생하는 전극의 구조 변화를 억제할 수 있으며 증가된 전극 용량을 확보할 수 있는 이차전지용 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 스마트 폰과 같은 모바일 기기의 다기능화가 이루어지고 있으며, 이에 따른 고용량 전지 개발에 대한 관심도 증가하고 있다.

[0003] 또한, 풍력, 태양광, 태양열과 같은 신재생 에너지의 저장 장치 또는 전기자동차용 전원장치에 적용하기 위해 고용량 전지의 연구가 활발히 진행되고 있다.

[0004] 전지란, 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 장치로, 양극, 음극, 전해질로 구성되어 있으며, 교환되는 이온물 질과의 상대적인 전위차에 의해 양극(전위가 높은 물질)과 음극(전위가 낮은 물질)이 구분된다. 양극과 음극을 통칭하여 전극이라 하며, 전극은 전기화학반응을 일으키는 활물질(active material)과, 전자의 이동경로로 이용 되는 집전체로 구성된다.

[0005] 특히 가장 많이 사용되고 있는 것이 리튬 이차 전지이다. 리튬 이차 전지의 경우에는, 전해질을 사이에 두고 배치된 음극과 양극 사이에 리튬 이온 교환을 통해 충전 및 방전이 수행된다.

[0006] 리튬 이차 전지의 음극으로 사용될 물질의 기본 요건은 리튬 금속의 표준 전위에 근접한 전위를 가져야 하고, 부피·무게당 에너지 밀도가 높아야 하며, 뛰어난 사이클 안정성이 확보되어야 한다. 또한 고속 충·방전에 견딜 수 있어야 하며, 안정성이 보장되어야 한다. 이러한 요건들을 어느 정도 충족하면서 현재 상용되고 있는 리튬이 차전지의 음극 재료는 흑연 등의 탄소계 재료가 있다. 탄소계 물질로서 그래파이트(graphite)가 상용되고 있으며, 안정성과 가역성에서는 많은 이점이 있지만 상대적으로 낮은 이론 용량(372mAh/g)를 가지고 있다. 현재 상용 전극은 360 mAh/g의 수준으로 거의 이론용량에 근접한 상태이다. 따라서 새로운 고용량 전극의 개발이 필요하다.

[0007] 탄소계 음극 재료를 대체할 수 있는, 실리콘(Si), 주석(Sn) 또는 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge)과 같은 리튬과 합금화가 가능한 비탄소계 음극 재료가 주목을 받고 있다. 특히 실리콘은 탄소계 물질에 비해 약 10배에 가까운

높은 이론 용량(3570 mAh/g)를 가지고 있기 때문에 차세대 음극 재료로 주목받고 있었다.

[0008] 하지만 이러한 높은 이론 용량에도 불구하고, 아직 실리콘이 탄소계 재료를 대체하지 못하고 있는 이유는 충전 과정 또는 방전 과정 동안에 활물질에 리튬 이온이 삽입(intercalation)/탈리(deintercalation) 과정(충·방전 과정)에서의 큰 부피 변화 때문이다.

[0009] 계속 되는 충·방전에 따르는 반복적인 부피 변화로 인하여 실리콘 전극 소재는 높은 구조적 응력을 받게 되고, 그 때문에 균열이 생기거나 집전체에서 떨어져 나가는 부분이 생겨나게 된다. 이렇게 균열이 생긴 부분은 입자들 사이의 전기적 접촉을 감소시켜 접촉 저항을 증가시키게 되고, 집전체에서 떨어져 나간 부분에서는 리튬이온이 간혀서 더 이상 전극 반응에 참여하지 못하게 되어 전지의 사이클 특성이 저하되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 개시는 상술한 문제를 해결하기 위한 필요성에 따른 것으로, 본 개시의 목적은 충전 및 방전 동안 발생하는 음극의 구조 변화를 억제할 수 있으며 증가된 전극 용량을 확보할 수 있는 이차전지용 전극 및 이의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0011] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한 본 개시의 일 실시 예에 따른 이차전지용 전극은, 홈이 형성된 집전체, 상기 홈 내부에 채워진 제1 전극 재료, 상기 제1 전극 재료가 상기 홈에 채워진 상기 집전체 상에 배치되는 제2 전극 재료를 포함하며, 상기 제1 전극 재료와 상기 제2 전극 재료는 금속 이온과의 전기화학 반응이 가능한 활물질을 포함하며, 상기 제1 전극 재료는, 금속 이온과의 전기화학 반응 과정에서의 부피 변화가 상기 제2 전극 재료보다 큰 것이다.

[0012] 이 경우, 상기 제1 전극 재료의 활물질은, 상기 제2 전극 재료의 활물질보다 이론 용량이 더 큰 것일 수 있다.

[0013] 한편, 상기 제1 전극 재료는 실리콘을 증착시켜 형성한 실리콘 박막을 포함하거나, 분말형태의 실리콘, 도전재 및 바인더를 포함하고, 상기 제2 전극 재료는 분말 형태의 그래파이트 및 바인더를 포함할 수 있다.

[0014] 이 경우, 상기 집전체는 구리 포일이고, 상기 제1 전극 재료는, 상기 집전체로부터의 구리와 상기 실리콘이 반응하여 형성된 화합물(Cu_3Si)을 더 포함할 수 있다.

[0015] 한편, 상기 제1 전극 재료는 분말 형태의 실리콘, 도전재 및 바인더를 포함하며, 상기 제2 전극 재료는, 분말 형태의 그래파이트 및 바인더를 포함할 수 있다.

[0016] 한편, 상기 홈이, 복수 개의 트랜치 구조 또는 상기 홈이 복수 개의 타일 형상으로 형성된 것일 수 있다.

[0017] 한편, 본 개시의 일 실시 예에 따른 이차전지용 전극의 제조방법은, 집전체에 홈을 형성하는 단계, 상기 홈에 제1 전극 재료를 채우는 단계 및 상기 제1 전극 재료 상에 제2 전극 재료를 배치하는 단계를 포함하고, 상기 제1 전극 재료와 상기 제2 전극 재료는 금속 이온과의 전기화학 반응이 가능한 활물질을 포함하며, 상기 제1 전극 재료는, 금속 이온과의 전기화학 반응 과정에서의 부피 변화가 상기 제2 전극 재료보다 크다.

[0018] 이 경우, 상기 홈에 제1 전극 재료를 채우는 단계는, 상기 홈에 실리콘을 증착시켜 상기 홈에 실리콘 박막을 형성하는 것을 포함하며, 상기 제2 전극 재료를 배치하는 단계는, 분말 형태의 그래파이트 및 바인더가 혼합된 슬러리를, 상기 실리콘 박막 상에 도포하고 건조시키는 것을 포함할 수 있다.

[0019] 이 경우, 상기 홈에 제1 전극 재료를 채우는 단계와 상기 제2 전극 재료를 배치하는 단계 사이에, 200 내지 700 °C 온도 범위에서 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0020] 한편, 상기 홈에 제1 전극 재료를 채우는 단계는, 실리콘 분말, 도전재 및 바인더가 혼합된 슬러리를 상기 홈에 채우고 건조시키는 것을 포함하고, 상기 제2 전극 재료를 배치하는 단계는, 분말 형태의 그래파이트 및 바인더가 혼합된 슬러리를, 상기 제1 전극 재료 상에 도포하고 건조시키는 것을 포함할 수 있다.

[0021] 한편, 상기 집전체에 홈을 형성하는 단계는, 기 설정된 패턴의 마스크를 상기 집전체에 형성하는 단계; 및 상기 마스크가 형성되지 않은 상기 집전체의 노출된 영역을 식각하여 홈을 형성하는 단계를 포함하고, 상기 홈에 제1 전극 재료를 채우는 단계는, 상기 마스크 및 상기 홈에 제1 전극 재료를 증착하는 단계 및 상기 마스크를 제거

하는 단계를 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0022] 도 1은 본 개시의 일 실시 예에 따른 이차전지용 전극의 단면을 도시한 도면,
- 도 2는 집전체의 홈이 복수 개의 트랜치 구조로서 형성된 본 개시의 일 실시 예에 따른 전극을 설명하기 위한 도면,
- 도 3은 집전체의 홈이 복수 개의 타일 형상으로 형성된 본 개시의 일 실시 예에 따른 전극을 설명하기 위한 도면,
- 도 4는 충방전에 따른 집전체 홈 내부의 제1 전극 재료의 부피 변화가 제2 전극 재료에 의해 억제되는 효과를 설명하기 위한 도면,
- 도 5 내지 도 6은 전극을 제조하는 방법의 다양한 실시 예들을 설명하기 위한 도면,
- 도 7 내지 도 8은 본 개시의 실시 예에 따라, 홈이 형성된 구리 집전체 상에 실리콘을 증착한 것의 SEM (Scanning Electron Microscope) 이미지 및 EDS(Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 이미지,
- 도 9는 비교 예에 따라 제작된 전극의 충방전 곡선(왼쪽)과 사이클 곡선(오른쪽)이고, 도 10은 본 개시의 실시 예에 따라 제작된 전극의 충방전 곡선(왼쪽)과 사이클 곡선(오른쪽),
- 도 11은 본 개시의 일 실시 예에 따른 열처리를 설명하기 위한 도면,
- 도 12 내지 도 13은 열처리의 효과를 보여주기 위한 이미지 및 실험 결과 도표, 그리고
- 도 14는 열처리가 적용된 전극의 충방전 곡선(왼쪽)과 사이클 곡선(오른쪽)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하에서는 본 개시의 구체적인 실시 예를 설명한다. 다만, 본 개시의 사상은 제시되는 실시 예에 제한되지 아니하고, 본 개시의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서 다른 구성요소를 추가, 변경, 삭제 등을 통하여, 다른 실시 예이나 본 개시 사상의 범위 내에 포함되는 다른 실시 예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본 개시의 사상 범위 내에 포함된다고 할 것이다.
- [0024] 본 개시에 사용된 용어들 중 일반적인 사전에 정의된 용어들은, 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 동일 또는 유사한 의미로 해석될 수 있으며, 본 개시에서 명백하게 정의되지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다. 구체적인 용어 정의가 없으면 본 명세서의 전반적인 내용 및 당해 기술 분야의 통상적인 기술 상식을 토대로 해석될 수도 있다.
- [0025] 또한, 본 개시에서는 구성요소들 간의 구별을 위하여 "제1", "제2" 등과 같이 서수를 포함하는 용어가 사용될 수 있다. 이러한 서수는 동일 또는 유사한 구성요소들을 서로 구별하기 위하여 사용하는 것이며 이러한 서수 사용으로 인하여 용어의 의미가 한정 해석되어서는 안 된다. 일 예로, 이러한 서수와 결합된 구성요소는 그 숫자에 의해 사용 순서나 배치 순서 등이 제한되어서는 안 된다. 필요에 따라서는, 각 서수들은 서로 교체되어 사용될 수도 있다.
- [0026] 본 개시에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구성되다" 등의 용어는 특정, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0027] 도 1은 본 개시의 일 실시 예에 따른 이차전지용 전극의 단면을 나타내는 도면이다.
- [0028] 전극(100)은, 일 예로서, 리튬 이온의 교환에 따라 충전 또는 방전될 수 있는 리튬 전지(미도시)의 전극일 수 있다. 전극(100)은 음극 또는 양극일 수 있다.
- [0029] 전극(100)은 홈(groove)이 형성된 집전체(110), 홈 내부에 채워진 제1 전극 재료(120), 제1 전극 재료(120) 상에 배치되는 제2 전극 재료(130)를 포함한다.
- [0030] 집전체(110)는 금속 포일(foil)로 이루어지며, 구리 포일일 수 있다. 이 밖에도,

- [0031] 집전체(110)는 구리, 니켈, 철, 몰리브덴, 텅스텐, 코발트, 스테인레스 스틸, 티타늄, 알루미늄, 카본-코팅된 알루미늄, 전도성 금속이 코팅된 폴리머 기재, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 사용할 수 있다.
- [0032] 집전체(110)에 형성된 홈은 전해 에칭, 건식 에칭, 습식 에칭, 리소그래피 등의 다양한 방법으로 형성될 수 있다.
- [0033] 제1 전극 재료(120)는 교환되는 금속 이온(예컨대 리튬 이온)의 삽입과 탈리가 가능한 활물질을 포함한다.
- [0034] 제1 전극 재료(120)은 홈 내부에 삽입되어 있으므로, 금속 이온이 활물질에 결합 및 분리함에 따라 발생하는 부피 팽창 혹은 균열이 제한(즉, 억제)될 수 있다. 또한 제2 전극 재료(130)가 제1 전극 재료(120)를 덮고 있으므로, 제1 전극 재료(120)의 부피가 팽창하면서 집전체(110)의 홈 바깥으로 올라오는 것이 제한될 수 있다.
- [0035] 제1 전극 재료(120)는 활물질로서, 예컨대, 실리콘(Si), 주석(Sn), 알루미늄(Al), 게르마늄(Ge), 황(S) 등을 포함할 수 있다. 특히, 실리콘은 높은 이론 용량을 가지고 있지만, 이온의 삽입, 탈리 과정에서 부피 변화가 커서 균열이 쉽게 생기고 균열이 생긴 부분의 전기적 접촉이 감소되어 접촉 저항이 증가되는 단점이 있다. 그러나, 본 개시의 홈이 형성된 집전체(110) 구조를 이용하면 실리콘 부피 변화를 효과적으로 억제할 수 있다.
- [0036] 제1 전극 재료(120)는 집전체(110)의 홈 내부를 모두 채우도록 배치될 수 있다. 또는 도 1에 도시된 것처럼, 제1 전극 재료(120)는 집전체(110)의 홈의 일부만 채우고, 홈의 나머지 일부는 제2 전극 재료(130)가 채울 수 있다. 이와 같이 재료를 배치함으로써, 제1 전극 재료(120)의 부피 팽창을 더욱 억제할 수 있다.
- [0037] 일 실시 예에 따르면, 제1 전극 재료(120)는 활물질로만 구성될 수 있다. 예컨대 제1 전극 재료(120)는 실리콘을 증착시켜 형성한 박막(thin film) 일 수 있다.
- [0038] 또 다른 실시 예에 따르면, 제1 전극 재료(120)는 분말 형태의 활물질과 바인더 및 도전재를 함께 혼합하여, 슬러리를 제조한 후, 집전체(110)의 홈 내부로 도포된 후 건조된 것일 수 있다.
- [0039] 여기서 분말 형태의 활물질은 예컨대, 실리콘 분말, 주석 분말, 알루미늄 분말, 게르마늄 분말, 황 분말 등일 수 있다.
- [0040] 그리고 도전재는 전기 전도성을 향상시키기 위한 재료로서, 부피 변화에 따라 도전성 경로가 단선되는 것을 최소화할 수 있다. 도전재는 예컨대 탄소계 소재로서, 탄소나노튜브, 그래파이트형 도전재 등을 포함할 수 있고, 전기전도성을 가지는 고분자를 포함할 수도 있다. 또는, 용량 증대를 위해 도전재를 넣지 않을 수도 있다.
- [0041] 그리고 바인더는 분말 형태의 활물질을 도전재와 결합하기 위한 것으로서, 예컨대 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 디아세틸셀룰로오스, 폴리비닐클로라이드, 카르복실화된 폴리비닐클로라이드, 폴리비닐디플루오라이드, 에틸렌 옥사이드를 포함하는 폴리머, 폴리비닐피롤리돈, 폴리우레탄, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 스티렌-부타디엔 러버, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 러버, 에폭시 수지, 나일론 등을 사용할 수 있다.
- [0042] 또 다른 실시 예에 따르면, 제1 전극 재료(120)는 집전체(110)의 홈에 배치된 후 열처리된 것일 수 있다. 열처리를 통해 집전체(110)를 구성하는 원자와 제1 전극 재료를 구성하는 원자가 반응하여 생성된 화합물이, 제1 전극 재료(120)의 표면을 감싸는 형태로 형성되어, 제1 전극 재료(120)의 부피 팽창을 억제할 수 있다. 따라서 제1 전극 재료(120)의 사이클 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0043] 제2 전극 재료(130)는 교환되는 금속 이온(예컨대 리튬 이온)의 삽입과 탈리가 가능한 활물질을 포함한다.
- [0044] 특히, 제2 전극 재료(130)는 금속 이온의 삽입 및 탈리 과정에서의 부피 변화가 제1 전극 재료(120)보다 작은 것으로 구성될 수 있다.
- [0045] 예컨대, 제1 전극 재료(120)가 활물질로서 실리콘을 포함한 경우, 제2 전극 재료(130)의 활물질은 부피 변화가 작아 안정성과 가역성에서는 장점을 가졌으나 상대적으로 낮은 이론 용량을 가진 탄소계 물질을 활물질로서 포함할 수 있다. 탄소계 활물질은 예컨대, 결정질 탄소, 비정질 탄소, 하드카본, 소프트카본, 그래파이트 등일 수 있다.
- [0046] 일 실시 예에 따르면, 제2 전극 재료(130)는 분말 형태의 활물질과 바인더 및 도전재를 함께 혼합하여, 슬러리를 제조한 후, 집전체(110)의 홈 내부로 도포된 후 건조된 것일 수 있다. 제2 전극 재료(130)의 도전재와 바인더는 상술한 것을 사용할 수 있다. 또는, 용량 증대를 위해 도전재를 넣지 않을 수도 있다.

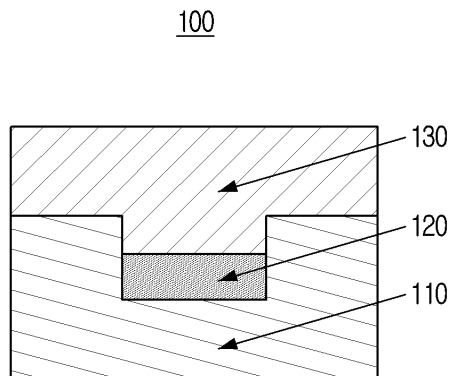
- [0047] 제1 전극 재료(120)는 제2 전극 재료(130)보다, 이온과의 전기화학 반응 과정에서 부피 변화는 크지만, 이론 용량이 큰 것으로 선택될 수 있다. 일 예로, 제1 전극 재료(120)의 활물질은 이론 용량이 3570 mAh/g인 실리콘, 제2 전극 재료(130)의 활물질은 이론 용량이 372mAh/g인 그래파이트로 선택될 수 있다. 참고로, 이론 용량이란, 특정 전극에서 단위 질량 당 최대한 들어갈 수 있는 전하량을 말한다.
- [0048] 본 개시의 전극(100)에 따르면, 제2 전극 재료(130)의 자체 용량을 구현하게 되고, 집전체(110)의 홈 내부의 고 용량의 제1 전극 재료(120)의 용량도 확보할 수 있게 되므로, 전체 용량이 증가할 수 있으며, 또한 용량은 크지만 부피 변화가 큰 제1 전극 재료(120)의 부피 변화를 구조적으로 억제시킬 수 있어, 결과적으로, 증가된 용량 및 안정성 두 가지 모두를 확보할 수 있게 된다. 또한, 제1 전극 재료(120)에 열처리를 적용함으로써 사이클 특성이 더욱 향상될 수 있다.
- [0049] 도 2 내지 도 3은 본 개시에 따른 다양한 전극의 형태를 설명하기 위한 도면이다.
- [0050] 도 2는 집전체(110)의 홈이 복수 개의 트렌치 구조로서 형성된 전극을 설명하기 위한 도면이다.
- [0051] 구체적으로, 도 2의 (a)를 참고하면, 집전체(110)는 복수개의 트렌치 구조를 가질 수 있다.
- [0052] 도 2의 (b)를 참고하면, 복수 개의 트렌치 구조 각각의 내부에 제1 전극 재료(120)가 배치될 수 있다. 제1 전극 재료(120)는 각각의 트렌치 구조 내부에서 부피 팽창이 억제될 수 있다.
- [0053] 복수 개의 트렌치 구조는 각각이 서로 평행하게 배치될 수 있으며, 그 형상이 모두 동일한 것일 수 있다. 이 경우, 제1 전극 재료(120)의 부피 팽창에 따라 발생하는 응력(즉, 변형력)이 복수 개의 트렌치 구조 각각에 균등하게 분배될 수 있다.
- [0054] 도 2의 (c)를 참고하면, 제2 전극 재료(130)는 제1 전극 재료(120) 상부 표면과 복수개의 트렌치가 형성된 집전체(110)의 면에 배치될 수 있다.
- [0055] 제2 전극 재료(130)가 제1 전극 재료(120)의 상부에 배치됨으로써, 제1 전극 재료(120)의 높이 방향으로의 부피 팽창이 억제되는 효과를 얻게 된다.
- [0056] 도 3은 집전체(110)의 홈이 복수 개의 타일 형상으로 형성된 전극을 설명하기 위한 도면이다.
- [0057] 구체적으로 도 3의 (a)를 참고하면, 집전체(110)에는 사각형의 타일 형태로 복수 개의 홈이 형성될 수 있다. 반드시 사각형 형태에만 한정되는 것은 아니고, 또 다른 다각형 형태, 원형 형태 등 다양할 수 있다.
- [0058] 도 3의 (b)를 참고하면, 복수 개의 타일 형태의 홈 각각의 내부에 제1 전극 재료(120)가 배치될 수 있다. 제1 전극 재료(120)는 각각의 타일 형태의 홈 내부에서 부피 팽창이 억제될 수 있다.
- [0059] 도 3의 (c)를 참고하면, 제2 전극 재료(130)는 제1 전극 재료(120) 상부 표면과 복수개의 트렌치가 형성된 집전체(110)의 면에 배치될 수 있다.
- [0060] 한편, 도 2와 도 3의 집전체 형태는 예시일 뿐, 홈을 갖는 어떠한 집전체 형태라도 가능하다.
- [0061] 제1 전극 재료(120)는 집전체(110)의 홈 내부 측벽에 의해서도 부피 팽창이 억제될 수 있고, 또한, 상부에 배치된 제2 전극 재료(130)에 의해서도, 위쪽 방향으로의 부피 팽창이 억제되는 효과를 얻게 된다. 이러한 효과를 설명하기 위한 도면을 도 4에 도시하였다.
- [0062] 도 4는 트렌치 구조의 홈을 갖는 집전체를 사용하여 형성된 전극들을 나타낸 것으로서, 구체적으로, 도 4의 (a) 및 (b)는 제2 전극 재료(130)가 배치되지 않은 상태의 전극을 도시한 것으로서, 도 4의 (a)는 충방전 이전의 상태를 나타낸 것이고, 도 4의 (b)는 충방전 이후의 상태를 나타낸 것이다.
- [0063] 도 4의 (a) 및 (b)에 도시된 바와 같이, 충방전 이전과 이후를 비교해보면, 충방전 이후에는 제1 전극 재료(120)의 부피가 위쪽으로 증가하므로, 부피 변화를 효과적으로 억제하지 못함을 알 수 있다.
- [0064] 반면, 도 4의 (c)에 도시된 바와 같이, 제2 전극 재료(130)가 상부에 추가적으로 배치될 경우 제2 전극 재료(130)가 위에서 작용하는 힘에 의해 제1 전극 재료(120)의 부피 팽창이 더욱 억제될 수 있어, 전극의 사이클 특성이 더욱 향상될 수 있다. 뿐만 아니라, 두 종류의 전극 재료를 복합화(하이브리드화)함으로써 용량 또한 증가하는 효과를 얻을 수 있다.
- [0065] 도 5 및 도 6은 전극을 제조하는 방법의 다양한 실시 예들을 설명하기 위한 도면이다. 도면들은 단면을 나타낸 것이다.

- [0066] 도 5는 단일 활물질인 제1 전극 재료(120)를 증착의 방식으로 집전체(110)의 홈에 형성하는 제조 방법을 설명하기 위한 것이고, 도 6은 제1 전극 재료(120)가 분말 형태의 활물질, 도전재 및 바인더로 구성된 경우의 제조 방법을 설명하기 위한 것이다.
- [0067] 도 5의 (a)를 참고하면, 금속 박막(1110)상에 기설정된 패턴의 마스크(1120)를 형성한다. 금속 박막(1110)은 전술한 집전체의 다양한 물질로 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 구리 포일일 수 있다.
- [0068] 마스크(1120)는 인쇄 방식으로 형성되거나 또는 포토 리소그래피 공정을 통해 형성될 수 있다. 마스크(1120)는 형성하고자 하는 홈의 형태에 따라 그에 맞게 형성될 수 있다.
- [0069] 이후, 도 5의 (b)를 참고하면, 마스크(1120)에 의해 덮이지 않은 부분의 금속 박막(1110)의 노출된 표면을 식각하여, 홈이 형성된 집전체(110)를 형성한다. 식각은 전해 에칭, 건식 에칭, 또는 습식 에칭의 방식으로 이루어질 수 있다.
- [0070] 이후, 도 5의 (c)를 참고하면, 제1 전극 재료(120)를 증착한다. 여기서 제1 전극 재료(120)는 증착된 실리콘 박막일 수 있다. 일 예로, DC 마그네트론 스퍼터링을 사용하여, 실리콘을 증착할 수 있다.
- [0071] 제1 전극 재료(120)를 이와 같이 증착하게 되면, 제1 전극 재료(120)는 마스크(1120)와 집전체(110)의 홈 내부에 증착되게 된다.
- [0072] 이후, 도 5의 (d)를 참고하면, 마스크(1120)를 제거한다. 마스크는 유기 용매를 이용해 제거할 수 있다. 이에 따라, 집전체(110)의 복수 개의 트렌치 구조의 내부에 제1 전극 재료(120)가 채워질 수 있다.
- [0073] 이후, 도 5의 (e)를 참고하면, 제2 전극 재료(130)를 집전체(110)와 제1 전극 재료(120) 상에 형성하여 전극을 완성한다. 구체적으로, 활물질 분말(예컨대 그라파이트 분말) 및 바인더를 포함한 슬러리를 형성하고, 슬러리를 집전체(110)와 제1 전극 재료(120) 상에 도포한 후, 건조하여, 제2 전극 재료(130)를 형성할 수 있다.
- [0074] 도 5의 (d)와 (e) 사이에, 열처리 단계가 추가될 수 있다. 열처리가 추가적으로 수행되는 경우, 제1 전극 재료(120)의 부피 변화를 더욱 억제할 수 있다. 열처리와 관련하여선 이하 도 11 내지 도 14를 참고하여 더 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0075] 도 6은 또 다른 실시 예에 따른 전극의 제조 방법을 설명하기 위한 것이다.
- [0076] 도 6의 (a)를 참고하면, 금속 박막(1110)상에 기설정된 패턴의 마스크(1120)를 형성한다. 금속 박막(1110)은 전술한 집전체의 다양한 물질로 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 구리 포일일 수 있다.
- [0077] 마스크(1120)는 인쇄 방식으로 형성되거나 또는 포토 리소그래피 공정을 통해 형성될 수 있다. 마스크(1120)는 형성하고자 하는 홈의 형태에 따라 그에 맞게 형성될 수 있다.
- [0078] 이후, 도 6의 (b)를 참고하면, 마스크(1120)에 의해 덮이지 않은 부분의 금속 박막(1110)의 표면을 식각하여, 홈이 형성된 집전체(110)를 형성한다. 식각은 전해 에칭, 건식 에칭, 또는 습식 에칭의 방식으로 이루어질 수 있다.
- [0079] 이후, 도 6의 (c)를 참고하면, 마스크(1120)를 제거한다. 마스크는 유기 용매를 이용해 제거할 수 있다.
- [0080] 이후, 도 6의 (d)를 참고하면, 제1 전극 재료(120)를 집전체(110) 홈 내부에 채운다. 이 경우, 제1 전극 재료(120)는 활물질 분말(예컨대, 실리콘 분말), 도전재 및 바인더로 구성된 슬러리를 집전체(110) 홈 내부에 채운 후 건조시켜 형성할 수 있다.
- [0081] 이후, 도 6의 (e)를 참고하면, 제2 전극 재료(130)를 집전체(110)와 제1 전극 재료(120) 상에 형성하여 전극을 완성한다. 구체적으로, 활물질 분말(예컨대 그라파이트 분말) 및 바인더를 포함한 슬러리를 형성하고, 슬러리를 집전체(110)와 제1 전극 재료(120) 상에 도포한 후, 건조하여, 제2 전극 재료(130)를 형성할 수 있다.
- [0082] 도 7 내지 도 8은 본 개시의 실시 예에 따라, 홈이 형성된 구리 집전체 상에 제1 전극 재료로서 실리콘을 증착한 것의 SEM (Scanning Electron Microscope) 이미지 및 EDS(Energy-dispersive X-ray spectroscopy) 이미지로서, 제2 전극 재료 도포하기 전의 이미지이다. 실리콘은 1.2 μ m의 두께로 증착하였다.
- [0083] 도 7은 트렌치 형태로 홈을 형성한 구리 집전체에 실리콘을 증착한 것이고, 도 8은 타일 형태로 홈을 형성한 구리 집전체에 실리콘을 증착한 것이다. 구리(녹색) 집전체의 홈이 있는 부분에만 실리콘(빨간색)이 채워져 있음을 알 수 있다.

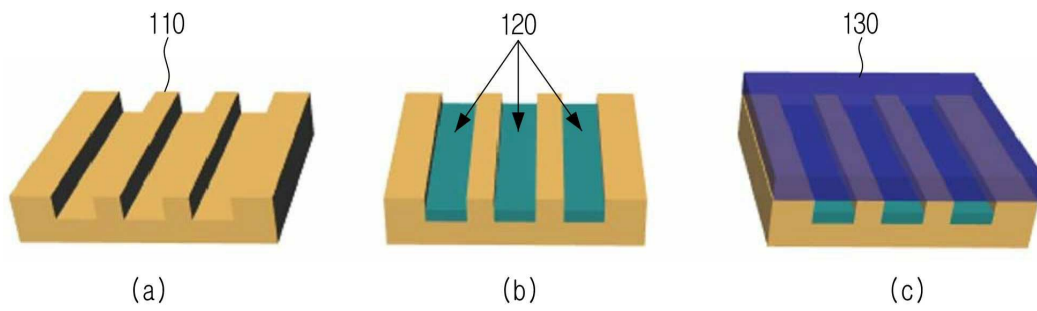
- [0084] 도 9는 비교 예에 따라 제작된 전극의 충방전 곡선(왼쪽)과 싸이클 곡선(오른쪽)이고, 도 10은 본 개시의 실시 예에 따라 제작된 전극의 충방전 곡선(왼쪽)과 싸이클 곡선(오른쪽)이다.
- [0085] 충방전 곡선에서 시간(Time)은 충방전 시간을 뜻하며, 충방전 시간이 증가할수록 용량이 증가하는 형태를 나타낸다. 싸이클 곡선은 반복된 충방전 시간을 충방전 횟수에 따라 표시한 것이다.
- [0086] 도 9의 전극은 홈이 형성되지 않은 구리 집전체 상에 그라파이트 분말, 도전재 및 바인더로 구성된 전극 재료를 도포하여 제조한 것이고, 도 10의 전극은 홈이 형성된 구리 집전체에 실리콘을 증착하고 그 위에 그라파이트 분말, 도전재 및 바인더로 구성된 전극 재료를 도포하여 제조한 것이다.
- [0087] 도 9와 도 10을 참조하여 비교 예의 전극과 본 개시의 실시 예의 전극을 비교해보면, 본 개시의 실시 예의 전극은 그라파이트와 실리콘의 두 가지 활물질을 포함하기 때문에 충방전 거동이 복합적으로 나타나는 것을 보여준다. 도 9와 도 10에서 보여지는 의미 있는 사실은, 비교 예의 전극의 충방전 시간(1.8시간(방전), 1.5시간(충전))에 비해, 본 개시의 실시 예의 전극을 사용할 경우 하부의 실리콘의 반응이 추가되어, 충방전 시간(2.7시간(방전), 2.2시간(충전))이 증가함을 보여준다. 즉, 본 개시의 실시 예에 따른 전극은 그라파이트와 실리콘을 복합적으로 이용함으로써 보다 높은 용량을 구현할 수 있음을 나타낸다.
- [0088] 본 개시의 또 다른 실시 예에 따르면, 제1 전극 재료(120)를 집전체(110)의 홈에 증착시킨 후, 열처리가 추가로 수행될 수 있다.
- [0089] 예컨대, 도11에 도시된 바와 같이, 제1 전극 재료(120)의 증착 후 열처리가 수행될 수 있고, 이후 제2 전극 재료(130)가 배치될 수 있다.
- [0090] 열처리를 수행하면, 제1 전극 재료의 부피 변화를 더욱 억제할 수 있다. 이는, 커켄들효과 (Kirkendall effect)에 기인한 것으로, 커켄들효과란 두 물질이 접촉한 상태에서 열을 가하면 상호 확산 계수가 달라 한 물질이 다른 물질을 뚫고 나가는 현상이다. 예컨대, 구리 포일(집전체) 위에 실리콘이 있는 경우, 열을 가하면 하부의 구리가 실리콘 표면으로 나오며, 더욱 온도가 증가하면 구리와 실리콘이 화합물을 형성하여 실리콘을 감싸게 되고, 이러한 구리와 실리콘 화합물에 의해 실리콘의 체적 변화가 억제될 수 있다.
- [0091] 여기서 열처리는 200 내지 700℃ 온도 범위에서 수행될 수 있다. 예컨대 제1 전극 재료(120)가 증착된 실리콘이고 집전체(110)가 구리인 경우, 200℃보다 낮은 온도에서는 실리콘 내 구리의 확산이 느리며, 700℃ 보다 높은 온도에서는 너무 많은 양의 구리가 확산되어 구리 표면에 큰 기공이 형성될 수 있다.
- [0092] 도 12 와 도 13은 열처리의 효과를 보여주기 위한 이미지 및 실험 결과 도표이다.
- [0093] 도 12는 구리 집전체의 홈 부분을 확대한 이미지로서, 열처리 온도에 따른 구리 집전체의 홈에 증착된 실리콘(제1 전극 재료)의 표면 형상을 나타낸 것이다.
- [0094] 도 12를 참고하면, 실온(RT)에서의 이미지, 그리고 400℃, 500℃, 600℃에서 열처리 한 후의 이미지로서, 400℃에서 구리(초록색)가 표면에 나오고, 500℃ 이상이 되면 구리-실리콘화합물(Cu₃Si)이 실리콘을 감싸는 것을 보여준다. 충방전동안 실리콘의 큰 체적 변화를 외부의 구리-실리콘화합물(Cu₃Si)이 억제함으로써 싸이클 특성이 더욱 향상(싸이클에 따른 용량 변화가 적음)될 수 있다.
- [0095] 도 13은 열처리에 따라 실리콘의 싸이클 특성이 향상됨을 보여주는 싸이클 곡선으로서, 싸이클 횟수가 증가함에 따른 용량 변화를 관찰한 것이다.
- [0096] 도 13을 참조하면, 열처리를 하지 않은 경우(RT)는 초기 싸이클 이후로 비교적 많은 용량 감소가 있으나, 열처리(400℃, 500℃)를 한 경우는 비교적 용량 감소가 적음을 알 수 있다.
- [0097] 도 14는 열처리가 적용된 전극의 충방전 곡선(왼쪽)과 싸이클 곡선(오른쪽)이다.
- [0098] 충방전 곡선에서 두 물질(제1 전극 재료 및 제2 전극 재료)의 복합적인 충방전 거동을 확인할 수 있다. 그리고 싸이클 곡선을 보면, 열처리를 적용한 경우에 용량 변화가 적음을 확인할 수 있어, 싸이클 특성이 우수함을 알 수 있다.
- [0099] 이상에서는 본 개시의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 개시는 상술한 특성의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에 청구하는 본 개시의 요지를 벗어남이 없이 당해 개시가 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형 실시들은 본 개시의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어서는 안 될 것이다.

도면

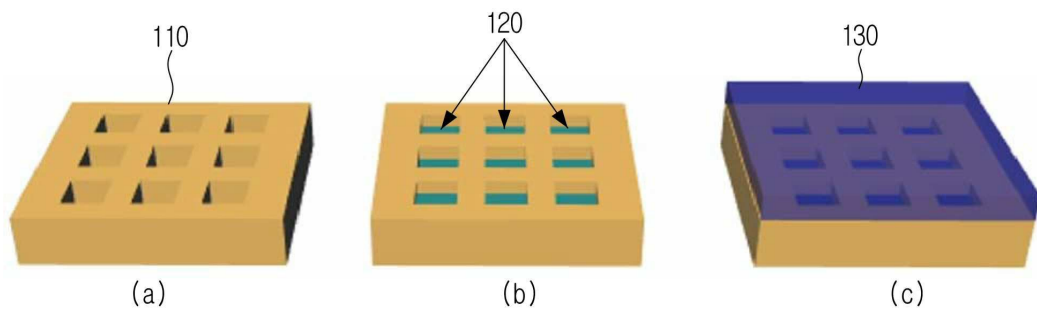
도면1



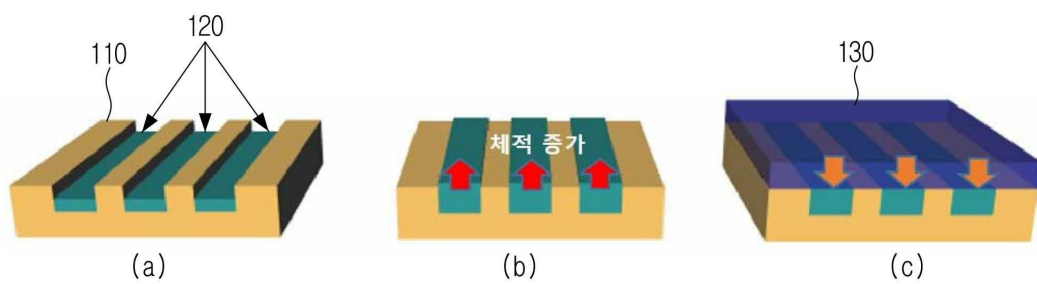
도면2



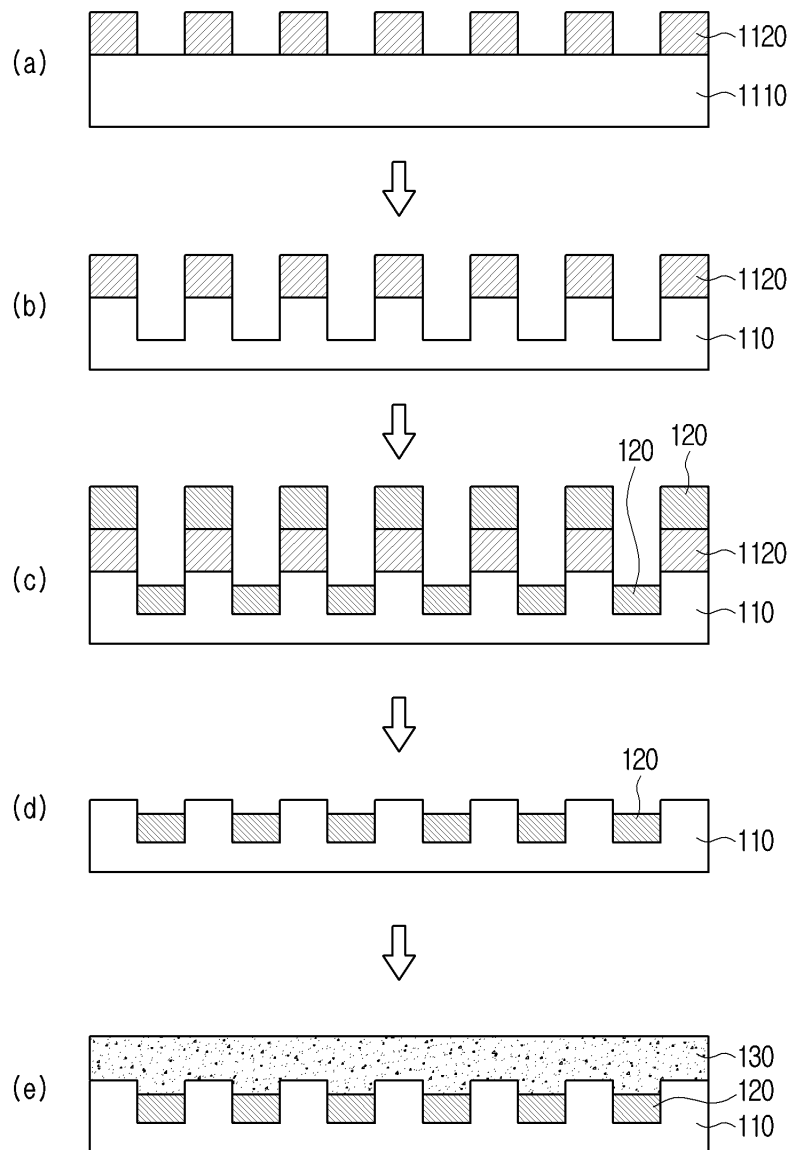
도면3



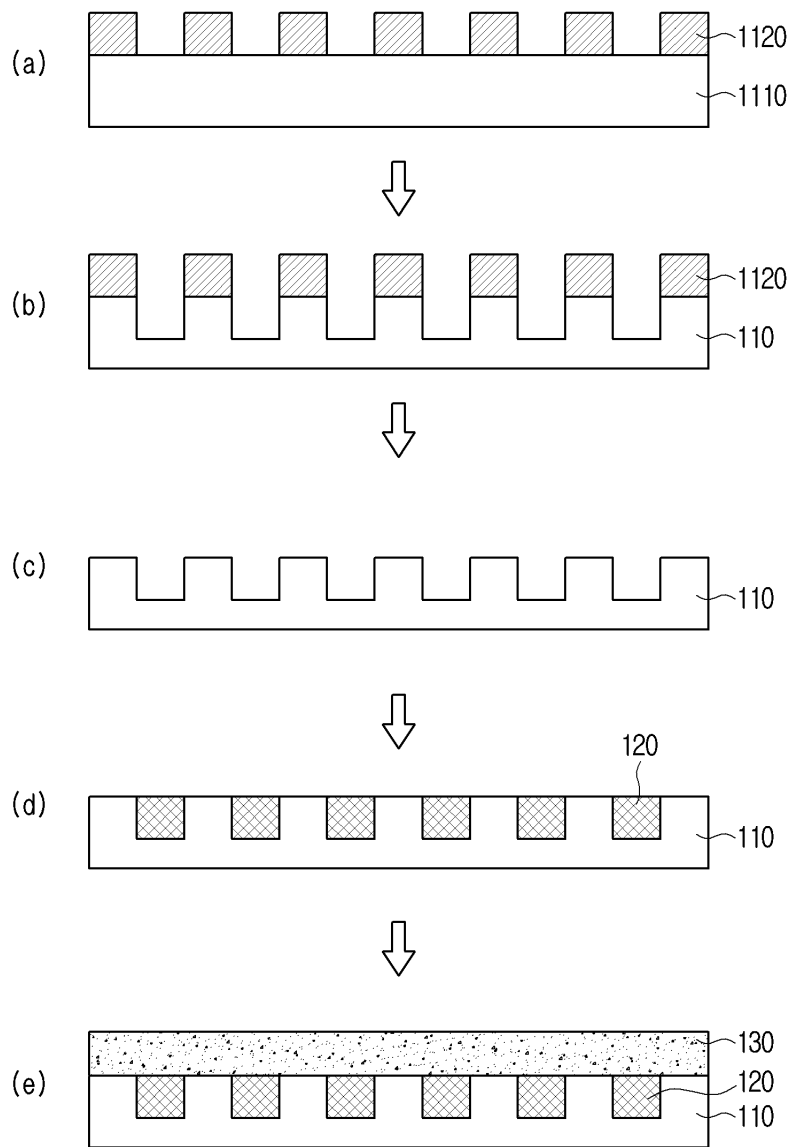
도면4



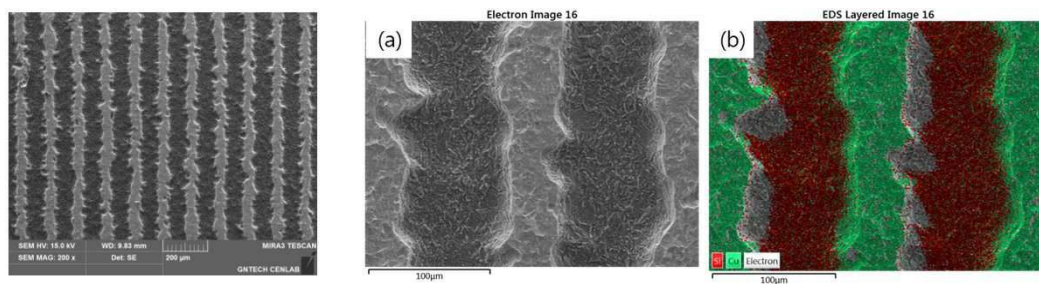
도면5



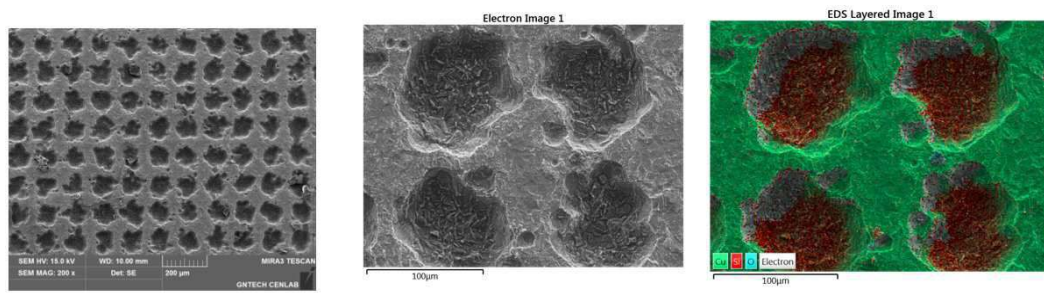
도면6



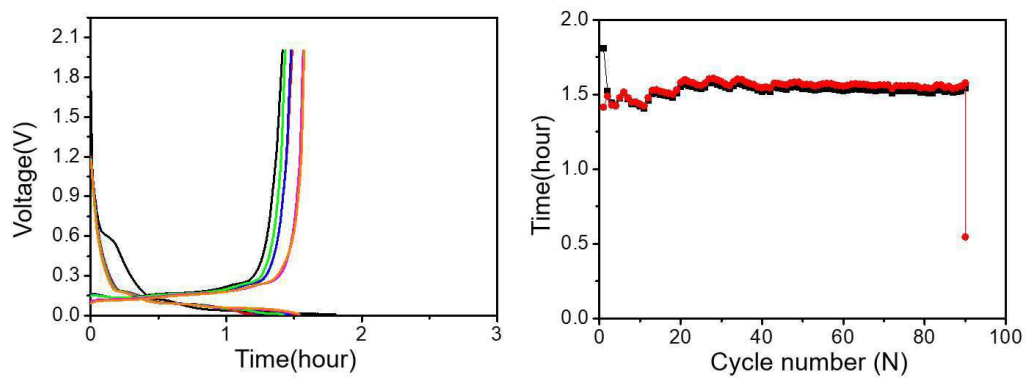
도면7



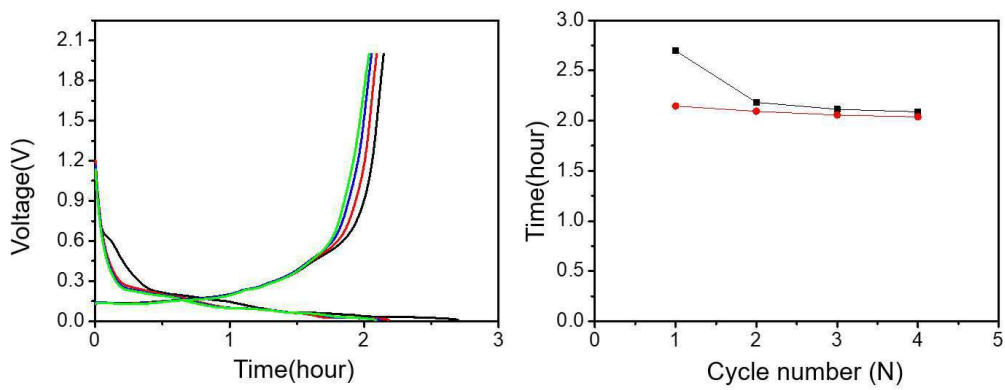
도면8



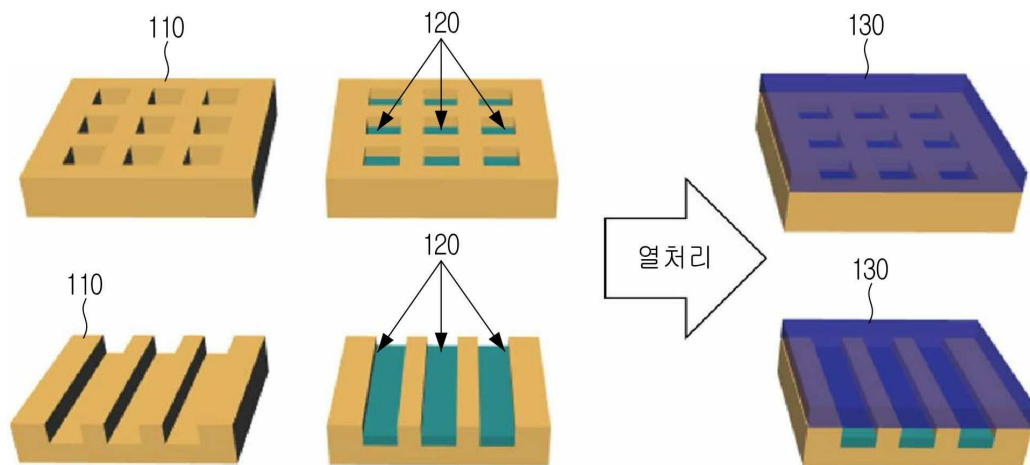
도면9



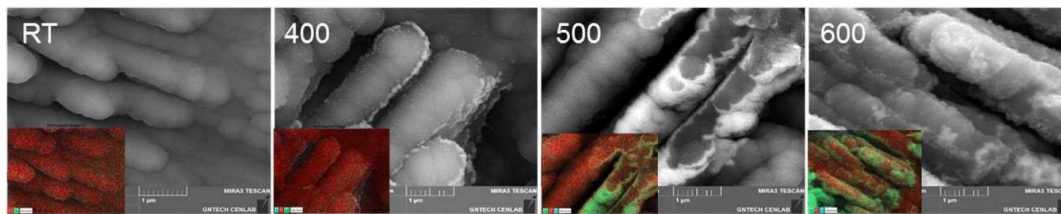
도면10



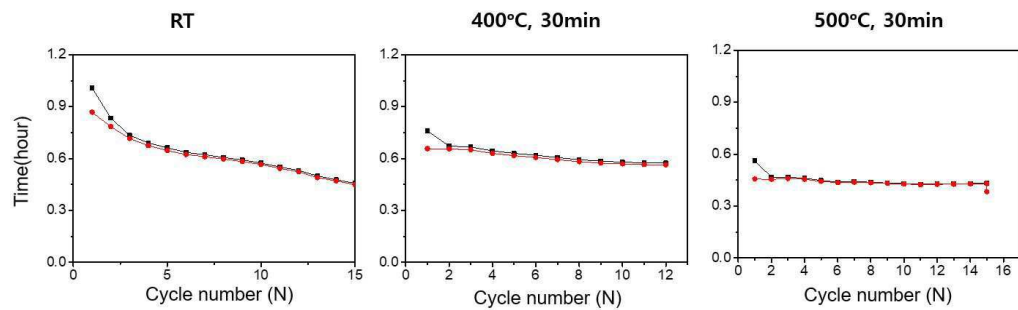
도면11



도면12



도면13



도면14

