



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0062668
(43) 공개일자 2019년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) C23C 30/00 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
C23C 30/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0160565
(22) 출원일자 2017년11월28일
심사청구일자 2017년11월28일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
조규봉
경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 105동 170
2호(주약동, 주약현대아파트)
남태현
경상남도 진주시 진주대로 1317, 107동 1002호(이
현동, 이현하이클래스웰가아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태현

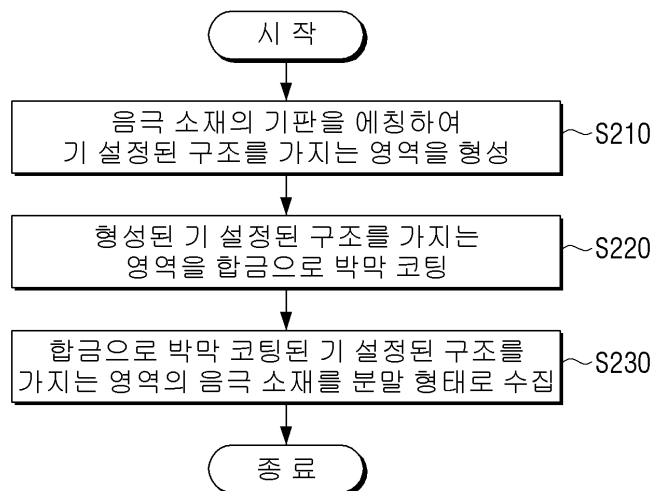
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 전지용 음극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 전지

(57) 요약

전지용 음극 활물질이 개시된다. 본 발명의 전지용 음극 활물질은 기 설정된 구조로 형성된 음극 소재, 및 음극 소재에서 리튬 이온이 출입되도록 적어도 일측이 개방된 형태로 음극 소재에 박막으로 코팅된 합금을 포함하고, 합금은 음극 소재가 리튬 이온과 반응할 경우 음극 소재의 체적변화에서 발생하는 응력을 감소시키는 형상기억합금 또는 초탄성합금이다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/386 (2013.01)

H01M 4/387 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

(72) 발명자

노정필

경상남도 진주시 초장로14번길 29, 205동 502호(초전동, 진주초전푸르지오2단지)

안효준

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

안주현

경상남도 진주시 충의로 67, 502동 1401호(충무공동, 혁신도시엘에이치아파트5단지)

김기원

경상남도 진주시 새평거로 30, 113동 304호(평거동, 엠코타운 더 프라하)

조권구

경상남도 진주시 평거로39번길 9, 105동 207호(평거동, 들말한보타운)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711054545

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(미래부)

연구과제명 안전성이 향상된 전고체 NAS 전지의 개발

기 여 율 30/100

주관기관 경상대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.03.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345261824

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(교육부)

연구과제명 금속유도결정화법을 이용한 리튬전지용 장수명·고효율 결정질 실리콘 전극 개발

기 여 율 40/100

주관기관 경상대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711055715

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 집단연구지원

연구과제명 이온전달제어소재 기반 상온형 나트륨/유황전지 개발 연구실

기 여 율 30/100

주관기관 경상대학교

연구기간 2017.06.01 ~ 2018.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

전지용 음극 활물질에 있어서,

기 설정된 구조로 형성된 음극 소재; 및

상기 음극 소재에서 리튬 이온이 출입되도록 적어도 일측이 개방된 형태로 상기 음극 소재에 박막으로 코팅된 합금;을 포함하고,

상기 합금은,

상기 음극 소재가 상기 리튬 이온과 반응할 경우 상기 음극 소재의 체적변화에서 발생하는 응력을 감소시키는 형상기억합금 또는 초탄성합금인, 전지용 음극 활물질.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 음극 소재는,

Si, Sn, Al, Ge 및 이들의 화합물 중 어느 하나인, 전지용 음극 활물질.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 합금은,

Ti-Ni 2원 합금 또는, 상기 Ti-Ni 2원 합금에 V, Cr, Mn, Co, Hf, Zr, Pd,

Pt, Nb, Cu, 및 Fe 중 어느 하나를 더 포함하는 Ti-Ni 3원 합금인, 전지용 음극 활물질.

청구항 4

전지에 있어서,

양극;

전해질; 및

음극;을 포함하며,

상기 음극은, 활물질을 포함하고,

상기 활물질은,

기 설정된 구조로 형성된 음극 소재; 및

상기 음극 소재에서 리튬 이온이 출입되도록 적어도 일측이 개방된 형태로 상기 음극 소재에 박막으로 코팅된 합금;을 포함하며,

상기 합금은,

상기 음극 소재가 상기 리튬 이온과 반응할 경우 상기 음극 소재의 체적변화에서 발생하는 응력을 감소시키는 형상기억합금 또는 초탄성합금인, 전지.

청구항 5

전지용 음극 활물질 제조 방법에 있어서,

음극 소재의 기판을 에칭하여 기 설정된 구조를 가지는 영역을 형성하는 단계;

상기 형성된 기 설정된 구조를 가지는 영역을 합금으로 박막 코팅하는 단계; 및

상기 합금으로 박막 코팅된 기 설정된 구조를 가지는 영역의 음극 소재를 분말 형태로 수집하는 단계;를 포함하고,

상기 수집된 분말 형태의 음극 소재에 박막 코팅된 합금은,

리튬 이온이 출입되도록 적어도 일측이 개방된 형태이고, 상기 음극 소재가 상기 리튬 이온과 반응할 경우 상기 음극 소재의 체적변화에서 발생하는 응력을 감소시키는 형상기억합금 또는 초탄성합금인, 전지용 음극 활물질 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 박막 코팅하는 단계는,

상기 합금의 결정립이 기 설정된 크기로 성장하도록 400℃-900℃에서 코팅하는, 전지용 음극 활물질 제조 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 합금으로 박막 코팅된 기 설정된 구조를 가지는 영역의 상면을 에칭하는 단계;를 더 포함하는, 전지용 음극 활물질 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전지용 음극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 전지에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 전극의 충방전시 발생하는 체적 변화를 완화시키는 전지용 음극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전자, 정보통신 산업의 발전은 전자기기의 휴대화, 소형화, 경량화, 고성능화를 통하여 급속한 성장을 보이고 있다. 따라서 이들 휴대용 전자기기의 전원으로 고성능의 이차 전지가 채용되고 있으며, 특히 가장 많이 사용되고 있는 것이 리튬 이차 전지이다.

[0003] 리튬 이차 전지는 리튬 이온과 결합(alloying) 및 분리(dealloying)가 가능한 물질을 음극 및 양극으로 사용하고, 이러한 음극 및 양극에서 리튬 이온과의 결합 및 분리에 의한 산화 환원 반응에 의하여 전기가 생성되거나 소비된다.

[0004] 최근 리튬 이차 전지는 휴대폰, 노트북, 컴퓨터 등을 비롯한 휴대용 전자제품의 전원으로 사용될 뿐만 아니라 하이브리드 전기자동차(hybrid electricvehicles, HEV), 플러그인 하이브리드 전기자동차(plug-in HEV) 등의 중대형 전원으로 사용되는 등 응용 분야가 급속히 확대되고 있었다. 이와 같은 응용분야의 확대 및 수요의 증가에 따라 전지의 외형적인 모양과 크기도 다양하게 변하고 있다. 특히 상술한 제품들의 성능은 핵심 부품인 전지에 의해 좌우되므로 기존의 소형전지에서 요구되는 특성보다 더욱 우수한 용량, 수명, 및 안전성이 요구되고 있다.

[0005] 전지는 전극(양극과 음극), 전해질, 분리막, 집전체 및 케이스로 이루어 진다.

[0006] 집전체는 극판을 제조하는데 사용되는 금속 호일이며, 활물질에서 전기 화학반응이 일어나도록 전자를 외부에서 전달하거나 또는 활물질에서 전자를 받아 외부로 흘려보내는 통로 역할을 한다. 리튬 이차 전지에서는 양극에는 Al(알루미늄), 음극에는 Cu(구리) 집전체를 주로 사용한다.

[0007] 활물질은 전극의 기전 반응을 수행하는 물질이다. 예를 들어, 리튬 이차 전지가 이용되는 경우, 활물질은 리튬 이온과 가역적으로 결합 또는 분리될 수 있는 물질로 전지의 용량, 구동 전압 등의 특성에 가장 큰 영향을 미치

는 물질이다.

[0008] 이때, 전극 제조에 사용되는 활물질로는 S, LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{(1-(x+y))}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-(x+y))}\text{O}_2$, Si, Sn, Al, Ge, C 및 이들의 혼합물 등이 있다. 여기서, Si는 리튬 이온 전지에 $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ 로서 사용되면서 4200mAh/g의 높은 이론적 정전 용량을 기대하게 하는 물질이다. 이는 흑연을 사용한 전지의 용량의 약 11배에 해당한다.

[0009] 그러나, 고용량 음극소재(Si, Sn, Al, Ge 등)는 타 음극소재에 비해 다량의 리튬 이온(또는 나트륨 이온 등)을 충전시 받아들이므로 전극의 부피 팽창이 야기되고, 결국 부피 팽창은 기계적인 응력(stress), 재료의 균열과 부서짐 등을 초래한다.

[0010] 따라서, 종래의 구리 집전체위에 Si 음극 활물질이 도포된 경우 Si 음극 활물질이 다량의 리튬 이온을 받아들이고, 이로 인해 부피 팽창이 야기되어 전극의 구조적 손상이 나타나는 문제점이 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명이 해결하려는 과제는, 전지의 충방전시 발생하는 체적 변화를 완화시켜 전극의 구조적 손상을 최소화할 수 있는 전지용 음극 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 전지를 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0012] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지용 음극 활물질은 기 설정된 구조로 형성된 음극 소재; 및 상기 음극 소재에서 리튬 이온이 출입되도록 적어도 일측이 개방된 형태로 상기 음극 소재에 박막으로 코팅된 합금;을 포함하고, 상기 합금은 상기 음극 소재가 상기 리튬 이온과 반응할 경우 상기 음극 소재의 체적변화에서 발생하는 응력을 감소시키는 형상기억합금 또는 초탄성합금일 수 있다.

[0013] 상기 음극 소재는, Si, Sn, Al, Ge 및 이들의 화합물 중 어느 하나일 수 있다.

[0014] 상기 합금은, Ti-Ni 2원 합금 또는, 상기 Ti-Ni 2원 합금에 V, Cr, Mn, Co, Hf, Zr, Pd, Pt, Nb, Cu, 및 Fe 중 어느 하나를 더 포함하는 Ti-Ni 3원 합금일 수 있다.

[0015] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지는 양극; 전해질; 및 음극;을 포함하며, 상기 음극은, 활물질을 포함하고, 상기 활물질은, 기 설정된 구조로 형성된 음극 소재; 및 상기 음극 소재에서 리튬 이온이 출입되도록 적어도 일측이 개방된 형태로 상기 음극 소재에 박막으로 코팅된 합금;을 포함하며, 상기 합금은 상기 음극 소재가 상기 리튬 이온과 반응할 경우 상기 음극 소재의 체적변화에서 발생하는 응력을 감소시키는 형상기억합금 또는 초탄성합금일 수 있다.

[0016] 상술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지용 음극 활물질 제조 방법은 음극 소재의 기판을 에칭하여 기 설정된 구조를 가지는 영역을 형성하는 단계; 상기 형성된 기 설정된 구조를 가지는 영역을 합금으로 박막 코팅하는 단계; 및 상기 합금으로 박막 코팅된 기 설정된 구조를 가지는 영역의 음극 소재를 분말 형태로 수집하는 단계;를 포함하고, 상기 수집된 분말 형태의 음극 소재에 박막 코팅된 합금은 리튬 이온이 출입되도록 적어도 일측이 개방된 형태이고, 상기 음극 소재가 상기 리튬 이온과 반응할 경우 상기 음극 소재의 체적변화에서 발생하는 응력을 감소시키는 형상기억합금 또는 초탄성합금일 수 있다.

[0017] 상기 박막 코팅하는 단계는, 상기 합금의 결정립이 기 설정된 크기로 성장하도록 400℃-900℃에서 코팅할 수 있다.

[0018] 상기 합금으로 박막 코팅된 기 설정된 구조를 가지는 영역의 상면을 에칭하는 단계;를 더 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0019] 이상과 같은 본 발명의 실시 예에 따라 고용량 음극 소재에 초탄성 효과를 갖는 합금 박막이 코팅됨으로써, 전극의 충방전시 발생하는 체적 변화가 완화될 수 있고, 전극의 구조적 손상이 방지될 수 있다. 이로 인해 전극의 충방전 가역성 및 사이클 성능이 향상되므로 전극의 수명이 보다 향상될 수 있다.

[0020] 본 발명의 효과들은 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1a 및 1b는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지용 음극 활물질의 구조를 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지용 음극 활물질을 제조하는 방법을 나타내는 흐름도이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극을 전지용 음극 활물질을 제조하는 방법의 전체적인 과정을 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시 예에 따라 Si 웨이퍼의 표면이 에칭되면서 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 영역을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따라 분말 형태로 수집되기 전 Si 웨이퍼의 표면이 에칭되면서 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 영역에 Ti-Ni 박막이 코팅된 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과 및 EDS(에너지분산형 분광분석법)으로 맵핑한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 일 실시 예에 따라 Ti-Ni 박막이 코팅되고 분말 형태로 수집된 음극 활물질 Si를 SEM(주사전자현미경)으로 관찰한 결과 및 EDS(에너지분산형 분광분석법)로 맵핑한 결과를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 음극 활물질이 이용된 전지의 사이클에 따른 용량의 변화를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명한다. 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시 예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시 예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [0023] 다른 정의가 없다면, 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 또 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 용어들은 명백하게 특별히 정의되어 있지 않는 한 이상적으로 또는 과도하게 해석되지 않는다.
- [0024] 본 명세서에서, “가진다”, “가질 수 있다”, “포함한다” 또는 “포함할 수 있다” 등의 표현은 해당 특징(예: 수치, 기능, 동작, 또는 부품 등의 구성요소)의 존재를 가리키며, 추가적인 특징의 존재를 배제하지 않는다.
- [0025] 도 1a 및 1b는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지용 음극 활물질의 구조를 나타낸 것이다.
- [0026] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지용 음극 활물질(100)은 일차 전지 또는 이차 전지에 이용될 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따른 활물질(100)은 리튬계 전지, 알칼리계, 산성계 전지의 음극 등으로 이용될 수 있다. 여기서, 알칼리계 전지란, 1족, 2족 등의 알칼리계 금속을 이용하는 전지를 의미한다. 예를 들어, H(수소), Na(나트륨), K(칼륨), Rb(루비듐), Cs(세슘), Fr(프랑슘) 등의 1족 원소, Be(베릴륨), Mg(마그네슘), Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨), Ra(라듐) 등의 2족 원소, Ni(니켈), Pb(납) 등을 이용하는 전지가 될 수 있다. 리튬 또한, 알칼리계 금속이지만, 일반적으로 리튬계 전지는 별도로 분리하여 명칭하므로 본 발명에서도 이를 따르도록 한다. 한편, 산성계 전극이란 납축전지 등이 될 수 있다.
- [0027] 그리고, 전지는 양극, 전해질 및 음극을 포함하며, 전지는 분리막과 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지, 및 리튬 폴리머 전지 등으로 분류될 수 있다.
- [0028] 또한, 전지는 형태에 따라 코인형(버튼형), 시트형, 실린더형, 원통형, 각형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 분류될 수 있다.
- [0029] 이하에서는 설명의 편의를 위하여 본 전지용 음극 활물질(100)이 리튬계 전지의 음극에 이용되는 경우를 예를 들어 설명하도록 한다. 하지만, 후술하는 내용은 리튬계 전지 외에 상술한 다른 금속들을 이용하는 전지의 경우에도 이용되는 금속 고유의 성질에 의해 달라지는 구성을 제외하고는 동일하게 적용될 수 있다.

- [0030] 도 1a를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지용 음극 활물질(100)은 음극 소재(110) 및 합금(120)을 포함한다.
- [0031] 본 발명의 일 실시 예에 따른 음극 소재(110)는 기 설정된 구조로 형성될 수 있다.
- [0032] 음극 소재(110)는 Si, Sn, Al, Ge 및 이들의 화합물 중 어느 하나일 수 있다. Si, Sn, Al, Ge 및 이들의 화합물 중 어느 하나는 리튬 이온과의 결합(alloying) 및 분리(dealloying)를 통하여 리튬 이온 전지의 충방전이 가능하다. Si, Sn, Al, Ge 및 이들의 화합물 중 어느 하나는 상술한 바와 같이 기존 음극 재료인 흑연(graphite)에 비해 정전 용량이 높지만, 전지의 충방전시 부피 변화가 큰 물질로 흑연 대신 사용되기 어려운 문제점이 있었다. 따라서, Si, Sn, Al, Ge 및 이들의 화합물 중 어느 하나가 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지용 음극 활물질(100)로 이용될 경우 본 발명이 의도한 효과가 크게 나타날 수 있다.
- [0033] 음극 소재(110)의 기 설정된 구조는 침상(針狀)형 구조 또는 막대 형태의 구조일 수 있다. 침상형 구조는 바늘처럼 가늘고 뾰족한 모양을 나타내는 구조이다. 막대 형태는 마이크로 막대 또는 나노 막대 형태일 수 있다. 또한, 음극 소재(110)의 기 설정된 구조는 기둥 형태의 구조일 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 실시 예에 따른 합금(120)은 음극 소재(110)에서 리튬 이온이 출입되도록 적어도 일측이 개방된 형태로 음극 소재(110)에 박막으로 코팅될 수 있다.
- [0035] 도 1a를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지용 음극 활물질(100)에서의 합금(120)은 음극 소재(110)에서 리튬 이온이 출입되도록 일측이 개방된 형태로 음극 소재(110)에 박막으로 코팅될 수 있다.
- [0036] 도 1b를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 또 다른 전지용 음극 활물질(100a)에서의 합금(120)은 도 1a의 음극 소재(110)에 출입되는 리튬 이온보다 더 많은 리튬 이온이 음극 소재(110)에 출입될 수 있도록 일측 및 타측이 모두 개방된 형태로 음극 소재(110)에 박막으로 코팅될 수 있다.
- [0037] 상술한 합금(120)은 음극 소재(110)가 리튬 이온과 반응할 경우 음극 소재(110)의 체적변화에서 발생하는 응력을 감소시키는 초탄성 효과를 갖는 형상기억합금(shape memory alloy) 또는 초탄성합금(superelastic alloy)일 수 있다.
- [0038] 형상기억합금은 두 종류의 형상기억거동을 나타낸다.
- [0039] 첫 번째 특징은 형상기억효과(Shape Memory Effect)이다. 형상기억합금이 저온으로 냉각되면 고온 안정상인 오스테나이트(Austenite)가 저온 안정상인 마르텐사이트(martensite)로 상 변태(phase transformation) 된다. 상 변태가 된 마르텐사이트의 외부형상이 변형된 후 가열되면 저온 안정상인 마르텐사이트가 고온 안정상인 오스테나이트로 다시 상 변태 된다. 즉, 형상기억합금은 변형 전의 형상으로 회복된다. 이러한 효과를 형상기억효과라고 한다.
- [0040] 두 번째 특징은 초탄성(Superelasticity) 효과이다. 온도는 일정하게 유지된 채 고온상인 오스테나이트에 응력이 가해지면 형상기억합금이 변형되고, 변형된 형상기억합금에 가한 응력이 제거되면 형상기억합금은 초기형상으로 복원된다. 형상기억합금에 하중이 가해지면 불안정상인 응력 유기 마르텐사이트 변태(SIMT, stress induced martensite transformation)에 의해 형상기억합금의 변형이 진행된다. 가해진 응력이 제거되면 고온에서 불안정한 마르텐사이트는 안정한 고온상인 오스테나이트로 돌아간다. 즉, SIMT에 의해 유기된 변형은 사라지고 형상기억합금은 초기 형상으로 돌아온다. 이러한 초탄성 효과로 일정한 크기의 응력 아래에서 형상기억합금의 복원력이 유지될 수 있다.
- [0041] 즉, 형상기억합금은 외부의 에너지(열, 자기, 응력)에 의해 다른 모양으로 변형되더라도 다시 변형 전의 모양으로 되돌아 올 수 있는 성질을 가졌으며, 오스테나이트(Austenite)와 마르텐사이트(Martensite)의 상 변태(phase transformation)에 따라 딱딱한 물성에서 부드러운 물성으로 변화될 수 있다.
- [0042] 마르텐사이트는 금속 결정 안의 원자가 확산에 의하지 않고 집단적인 근소한 이동에 의하여 변태되면서 생기는 조직을 나타낸다. 따라서, 확산에 의하여 원자가 이동하는 것이 아니므로 마르텐사이트의 조성은 변하지 않는다. 마르텐사이트는 매우 단단하지만 연성이 약하다. 그러나, 템퍼링(tempering)에 의해 마르텐사이트의 연성은 커질 수 있다.
- [0043] 오스테나이트는, 면심입방정계(face-centered-cubic-lattice) 구조를 가지며, 비자성체이며 전기저항이 크다. 오스테나이트의 경도는 마르텐사이트보다 작으며, 오스테나이트의 조직은 상온에서 불안정한 조직으로 상온 가공에 의해 마르텐사이트 조직으로 변화될 수 있다.

- [0044] 즉, 상술한 특징을 가진 형상기억합금 또는 초탄성합금으로 음극 소재(110)가 박막 코팅될 경우 음극 소재(110)의 부피 팽창에 의해 응력이 발생되어도 발생된 응력은 형상기억합금의 상 변태에 의해 흡수될 수 있다. 따라서, 합금(120)으로 형상기억합금 또는 초탄성합금이 이용될 경우 전극의 구조적 손상이 최소화 될 수 있다.
- [0045] 형상기억합금은 용해법(아토마이징법, Arc melting법), 폭발법(건식, 습식), 소결법, 가압통전소결법 등으로 제조될 수 있으며, 이에 대한 내용은 당업자에게 자명하므로 자세한 설명은 생략하도록 한다.
- [0046] 본 발명의 일 실시 예에 따른 합금(120)은 Ti-Ni 2원 합금(예를 들어 니티놀(nitinol))이 이용될 수 있다. 또는, 본 발명의 일 실시 예에 따른 합금(120)은 Ti-Ni 2원 합금에 제3원소(예를 들어, V, Cr, Mn, Co, Hf, Zr, Pd, Pt, Nb, Cu, Fe 등)가 첨가된 3원 합금 이상의 형태의 형상기억합금이 이용될 수도 있고, 경우에 따라서는, 니켈계(Ni), 구리계(Cu), 철계(Fe) 등으로 크게 나뉘며 세부적으로는 아연(Zn), 알루미늄(Al), 금(Au), 은(Ag) 등의 금속을 조합한 Cu-Zn-Ni, Cu-Al-Ni, Ag-Ni, Au-Cd 등 수십 종류의 형상 기억 합금이 이용될 수 있다. 또한, 경우에 따라서는 사용온도에 따라 처음부터 마르텐사이트(Martensite) 또는 2 개의 상(오스테나이트, 마르텐사이트)이 공존하는 형태가 첨가물(또는 도전재)로 사용되는 것도 가능하다.
- [0047] 본 발명의 일 실시 예에 따라 음극 소재(110)에 박막 코팅된 합금(120)은, 합금(120)의 결정립(grain)이 기 설정된 크기로 성장되도록 400℃~900℃에서 코팅될 수 있다.
- [0048] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따르면, 기 설정된 크기로 성장된 합금(120)의 결정립은 열처리에 의해 조대화 될 수 있다.
- [0049] 상술한 구체적인 코팅 방법 및 열처리 방법은 도 2에서 후술하기로 한다.
- [0050] 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지용 음극 활물질을 제조하는 방법을 나타내는 흐름도이다.
- [0051] 도 2를 참조하면, 음극 소재의 기관이 에칭되어 기 설정된 구조를 가지는 영역이 형성된다(S210). 구체적으로, 준비된 음극 소재의 기관의 표면이 에칭 처리되어 기 설정된 구조를 가지는 영역이 형성될 수 있다.
- [0052] 에칭은 화학 용액이나 가스를 이용하여 필요한 부분만을 남겨놓고 나머지 부분을 제거하는 것으로, 이온화한 가스 등이 사용되는 드라이 에칭(dry etching) 및 산이나 알칼리 등의 화학약품이 사용되는 웨트 에칭(wet etching)이 있다.
- [0053] 구체적으로, 드라이 에칭은 고주파 방전으로 이온화된 비활성 아르곤 가스를 이용하여 표면 원자를 에칭하는 스파터 에칭(sputter etching)법 또는 플루오르와 같은 할로젠 원소가 포함된 가스가 플라즈마(plasma; 전자와 양이온이 거의 같은 밀도로 존재하는 하전입자화)되면서 나타나는 휘발성이 높은 화합물로 표면을 에칭하는 플라즈마 에칭(plasma etching)법이 이용될 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시 예에 따른 음극 소재는 Si, Sn, Al, Ge 및 이들의 화합물 중 어느 하나일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따른 음극 소재의 기관은 Si 웨이퍼일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] 본 발명의 일 실시 예에 따른 기 설정된 구조를 가지는 영역은 침상(針狀)형 구조, 막대 형태의 구조 또는 기둥 형태의 구조를 가지는 영역일 수 있다. 막대 형태는 마이크로 막대 또는 나노 막대 형태일 수 있다.
- [0056] 형성된 기 설정된 구조를 가지는 영역이 합금으로 박막 코팅된다(S220).
- [0057] 상술한 합금은 음극 소재의 기관이 에칭되면서 형성된 기 설정된 구조를 가지는 영역이 리튬 이온과 반응할 경우 발생될 수 있는 응력을 감소시킬 수 있는 형상기억합금 또는 초탄성합금일 수 있다.
- [0058] 상술한 합금은 Ti-Ni 2원 합금 또는, Ti-Ni 2원 합금에 V, Cr, Mn, Co, Hf, Zr, Pd, Pt, Nb, Cu, 및 Fe 중 어느 하나를 더 포함하는 Ti-Ni 3원 합금일 수 있다.
- [0059] 상술한 형상기억합금 또는 초탄성합금의 박막 코팅은 물리적 기상 증착(PVD) 방법에 의해 코팅될 수 있다. 구체적으로, PVD 방법에 의해 진공 중에 금속이 기화되고, 기화된 금속 원자는 산화되지 않은 채 상술한 기 설정된 구조를 가지는 영역에 증착되면서 박막 코팅될 수 있다. 그리고, PVD 방법에는 진공 증착, 스퍼터링, 이온 플레이팅 등이 있다.
- [0060] 여기서, 진공 증착이란, 금속을 고온 가열하여 생성된 합금의 증기가 음극 소재의 기관이 에칭되어 형성된 기 설정된 구조를 가지는 영역의 표면에 박막상으로 밀착되는 방식을 의미한다. 증착 속도가 우수하고, 조작성이 용이하다는 장점이 있다.

- [0061] 그리고, 스퍼터링 방법은 진공 증착법의 일종으로 비교적 낮은 진공도에서 플라즈마가 발생되고, 발생된 플라즈마에 의해 이온화된 아르곤 등 반응성 없는 가스가 타겟 합금에 충돌되며, 충돌에 의해 타겟 합금의 원자가 분출되어 음극 소재의 기판이 에칭되어 형성된 기 설정된 구조를 가지는 영역에 박막이 코팅되는 방법을 의미한다. 반응성 가스가 이용되면 타겟 원자와 가스의 반응물이 음극 소재의 기판이 에칭되어 형성된 기 설정된 구조를 가지는 영역에 증착될 수도 있다.
- [0062] 그리고, 이온 플레이팅은 진공 증착의 새로운 기술로, 양전하가 가해지면서 합금의 증기가 이온화되고, 음극 소재의 기판이 에칭되어 형성된 기 설정된 구조를 가지는 영역이 음으로 바이어스 되면서 양자간이 고전압으로 된 진공 증착법을 의미한다. 형성된 막의 밀도가 높고, 화합물 피막도 얻을 수 있는 장점이 있다.
- [0063] 상술한 박막 코팅은 합금의 결정립이 기 설정된 크기로 성장되도록 400℃-900℃에서 코팅될 수 있다.
- [0064] 본 발명의 일 실시 예에 따라 합금은 Ti-Ni 합금이 이용되고, 음극 소재로는 Si가 이용될 수 있다.
- [0065] Ti-Ni 합금 박막이 400℃에서 코팅되는 경우 170nm의 크기를 갖는 Ti-Ni 합금의 결정립(grain)이 관찰될 수 있다. 400℃보다 낮은 온도에서 Ti-Ni 합금 박막이 코팅되는 경우 결정립의 크기가 관찰되기 어려울 정도의 크기를 갖는 결정립이 생성되므로 초탄성 효과가 발휘되기 어려운 Ti-Ni 합금 박막이 Si에 코팅되는 문제점이 있다.
- [0066] 또한, Ti-Ni 합금 박막이 900℃보다 높은 온도에서 코팅되는 경우 상술한 음극 소재 Si가 Ti-Ni 합금 박막과 반응하여 다량의 Ni-Si 및 Ti-Si 화합물이 형성될 수 있다. 따라서, 900℃보다 높은 온도에서는 Si가 Ti-Ni 합금과 반응하여 화합물이 형성됨으로써 리튬 이온과 반응할 수 있는 Si가 감소되어 전극의 용량이 감소되고, Ti-Ni 합금의 구조 또한 파괴되므로 초탄성 효과가 발휘되기 어려운 문제점이 있다.
- [0067] 따라서, 상술한 문제점을 해결하기 위해 본 발명의 일 실시 예에 따라 초탄성 효과가 발휘되도록 Si에 코팅되는 Ti-Ni 합금 박막은, 400℃-900℃에서 코팅될 수 있고, 이때, 합금의 결정립 크기는 170nm에서 50 μm까지 성장될 수 있다.
- [0068] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따르면 기 설정된 크기로 성장된 합금의 결정립이 조대화 되도록 열처리될 수 있다.
- [0069] 구체적으로, 400℃에서 합금의 결정립이 170nm로 성장되어 음극 소재에 박막 코팅된 경우, 박막 코팅된 합금의 결정립이 400℃-900℃로 열처리되어 합금의 결정립의 크기가 170nm 보다 커지도록 조대화 될 수 있다. 열처리에 의해 합금의 결정립 크기가 170nm 보다 더욱 커지도록 조대화 될 경우 합금의 결정립은 단결정(single crystal) 상태가 될 수 있다. 단결정 상태가 된 합금의 결정립은 단결정 상태가 아닌 합금의 결정립보다 초탄성 효과가 더 뛰어나다. 즉, 박막 코팅된 합금은 열처리에 의해 초탄성 효과가 증가될 수 있다. 또한, 400℃뿐만 아니라 400℃보다 높은 온도로 합금이 음극 소재에 박막 코팅된 경우에도 합금이 음극 소재에 박막 코팅되는데 사용된 온도보다 높은 온도로 열처리 되어 합금의 결정립이 조대화 될 수 있다.
- [0070] 따라서, 상술한 조건에 의해 초탄성 효과가 발휘될 수 있는 Ti-Ni 합금 박막이 Si에 코팅 또는 초탄성 효과가 증가되도록 Ti-Ni 합금 박막이 Si에 코팅된 후 열처리되면 전극의 구조적 손상이 방지될 수 있다.
- [0071] 단, 상술한 합금 및 음극 소재의 종류는 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0072] 합금으로 박막 코팅된 기 설정된 구조를 가지는 영역의 음극 소재가 분말 형태로 수집된다(S230). 수집된 분말 형태의 음극 소재에 박막 코팅된 합금은, 리튬 이온이 출입되도록 일측이 개방된 형태일 수 있다.
- [0073] 또한, 본 발명의 또 다른 일 실시 예에 따르면, 합금으로 박막 코팅된 기 설정된 구조를 가지는 영역의 음극 소재가 분말 형태로 수집되기 전, 합금으로 박막 코팅된 기 설정된 구조를 가지는 영역의 상면이 에칭될 수 있다. 상면이 에칭된 후 합금으로 박막 코팅된 기 설정된 구조를 가지는 영역의 음극 소재가 분말 형태로 수집될 수 있고, 수집된 분말 형태의 음극 소재에 박막 코팅된 합금은 양측이 개방된 형태일 수 있다. 수집된 분말 형태의 음극 소재에 박막 코팅된 합금의 양측이 개방된 형태는 일측이 개방된 형태보다 리튬 이온의 출입이 더 자유롭게 일어날 수 있다.
- [0074] 따라서, 본 발명의 일 실시 예에 따라 수집된 분말 형태의 음극 소재에 박막 코팅된 합금은, 리튬 이온이 출입되도록 적어도 일측이 개방된 형태일 수 있다.
- [0075] 도 3은 본 발명의 일 실시 예에 따른 전지용 음극 활물질질을 제조하는 방법의 전체적인 과정을 나타낸 것이다.

- [0076] 도 3을 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따른 Si 음극 활물질 제조 방법에 있어서, Si 웨이퍼(301)의 표면이 에칭되어 막대 형태의 구조를 가지는 영역(302)이 형성될 수 있다. 상술한 막대 형태는 마이크로 막대 또는 나노 막대 형태일 수 있다. 단, 상술한 Si 웨이퍼(301)는 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다. 또한, 상술한 막대 형태 구조는 본 발명의 일 실시 예를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니고 침상(針狀)형 구조 또는 기둥 형태의 구조 등과 같은 다양한 형태의 구조가 될 수 있다.
- [0077] 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 영역(302)이 합금(303)으로 박막 코팅될 수 있다.
- [0078] 합금(303)은 Si 웨이퍼(301)가 에칭되어 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 영역(302)이 리튬 이온과 반응하여 체적이 변화되면서 발생하는 응력을 감소시킬 수 있는 형상기억합금 또는 초탄성합금일 수 있다.
- [0079] 상술한 합금은 Ti-Ni 2원 합금 또는, Ti-Ni 2원 합금에 V, Cr, Mn, Co, Hf, Zr, Pd, Pt, Nb, Cu, 및 Fe 중 어느 하나를 더 포함하는 Ti-Ni 3원 합금일 수 있다.
- [0080] 합금(303)으로 박막 코팅된 막대 형태의 구조를 가지는 영역의 Si(302)가 분말 형태(304)로 수집될 수 있다.
- [0081] 또한, 도 3을 참조하면 수집된 분말 형태의 Si(304)에 박막 코팅된 합금(303)은 일측이 개방된 형태일 수 있다. 따라서, 개방된 일측으로 리튬 이온의 출입이 가능하므로 개방된 일측에서 Si가 리튬 이온과 결합 및 분리될 수 있고, Si에 박막 코팅된 합금에 의해 Si가 리튬 이온과 반응하면서 발생하는 응력이 감소될 수 있다. 따라서, 본 발명의 일 실시 예에 따라 Si에 박막 코팅된 합금(303)에 의해 전극의 구조적 손상이 최소화 되면서 리튬 이온이 충방전될 수 있다.
- [0082] 도 4는 본 발명의 일 실시 예에 따라 Si 웨이퍼의 표면이 에칭되면서 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 영역을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.
- [0083] 도 4(a)를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 Si 웨이퍼가 DMSO(dimethyl sulfoxide) 46ml 및 HF(Hydrogen fluoride) 10ml로 혼합된 전해질에서 5분 동안 12.7mA/cm²로 에칭되면서 막대 형태의 구조를 가지는 영역이 형성될 수 있다.
- [0084] 도 4(b)를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 Si 웨이퍼가 DMSO(dimethyl sulfoxide) 46ml 및 HF(Hydrogen fluoride) 10ml로 혼합된 전해질에서 10분 동안 12.7mA/cm²로 에칭되면서 막대 형태의 구조를 가지는 영역이 형성될 수 있다.
- [0085] 도 4(c)를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 Si 웨이퍼가 DMF(dimethylformamide) 46ml 및 HF(Hydrogen fluoride) 4ml로 혼합된 전해질에서 120분 동안 2.5mA/cm²로 에칭되면서 막대 형태의 구조를 가지는 영역이 형성될 수 있다.
- [0086] 도 4를 참조하면, 전해질, 에칭시간 및 에칭전류밀도에 따라 굵기 및 길이가 다양한 막대 형태의 구조를 가지는 Si 영역이 형성될 수 있다.
- [0087] 도 4(a)의 조건에서 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 Si 영역의 굵기가 도 4(b) 및 (c)의 조건에서 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 Si 영역의 굵기보다 더 두꺼운 것을 확인할 수 있다.
- [0088] 또한, 도 4(c)의 조건에서 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 Si 영역의 길이는 도 4(a) 및 (c)의 조건에서 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 Si 영역의 길이보다 더 긴 것을 확인할 수 있다.
- [0089] 도 5는 본 발명의 일 실시 예에 따라 분말 형태로 수집되기 전 Si 웨이퍼의 표면이 에칭되면서 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 영역에 Ti-Ni 박막이 코팅된 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과 및 EDS(에너지분산형 분광분석법)으로 맵핑한 결과를 나타낸 것이다.
- [0090] 도 5(a)는 본 발명의 일 실시 예에 따라 분말 형태로 수집되기 전 Si 웨이퍼의 표면이 에칭되면서 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 영역에 Ti-Ni 박막이 코팅된 구조를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.
- [0091] 도 5(b) 내지 (d)는 도 5(a)와 동일한 막대 형태의 구조를 가지는 Si 영역에 Ti-Ni 박막이 코팅된 구조에 대한 EDS 맵핑 결과를 나타낸 것이다.
- [0092] 도 5(a)에서 Si 웨이퍼의 표면이 에칭되면서 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 영역에 Ti-Ni 박막이 코팅된 구조는 도 4에서의 Si 구조와 실질적으로 다르지만, 도 5(a)에 나타난 결과는 도 4에서 Si 웨이퍼의 표면이 에칭되면서 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 영역이 SEM으로 관찰된 결과와 동일한 것처럼 보인다. 하지만, 도

5(b) 내지 (d)에 나타난 EDS 맵핑 결과를 참조하면 도 4에서 관찰된 구조와 도 5(a)에서 관찰된 구조가 다르다는 것을 확인할 수 있다.

- [0093] 도 5(b)는 Si에 대한 EDS 맵핑 결과로 Si의 분포는 에칭되지 않은 Si 웨이퍼 및 Si 웨이퍼의 표면이 에칭되면서 형성된 막대 형태의 구조를 가진 영역에 전반적으로 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다.
- [0094] 하지만, 도 5(c) 및 (d)에서 나타난 결과는 도 5(b)에 나타난 Si에 대한 EDS 맵핑 결과와 다른 것을 확인할 수 있다. 도 5(c) 및 (d) 각각은 Ti 및 Ni에 대한 EDS 맵핑 결과로, 도 5(c) 및 (d) 각각에서 Ti 및 Ni의 분포는 분말 형태로 수집되기 전 Si 웨이퍼의 표면이 에칭되면서 형성된 막대 형태의 구조를 가진 영역에 전반적으로 분포되어 있으며, Si 웨이퍼 및 Si 웨이퍼와 Si 웨이퍼의 표면이 에칭되면서 형성된 막대 형태의 구조를 가진 영역과 연결된 부분에는 거의 분포되어 있지 않은 것을 확인할 수 있다.
- [0095] 따라서, 도 5(b) 내지 (d)에서 나타난 결과는 Ti-Ni 박막이 Si 웨이퍼가 아닌 Si 웨이퍼의 표면이 에칭되면서 형성된 막대 형태의 구조를 가지는 영역에 코팅된 것을 보여준다. 따라서, Ti-Ni 박막이 코팅되지 않은 Si 웨이퍼에서 Ti-Ni 박막이 코팅된 막대 형태의 구조를 가지는 Si 영역이 분말 형태로 수집되면 박막 코팅된 Ti-Ni의 일측이 개방된 형태의 Si 음극 활물질이 생성될 수 있다. 상술한 박막 코팅된 Ti-Ni의 일측이 개방된 형태의 음극 활물질 Si는 도 6을 참조하여 후술하도록 한다.
- [0096] 도 6은, 본 발명의 일 실시 예에 따라 Ti-Ni 박막이 코팅되고 분말 형태로 수집된 음극 활물질 Si를 SEM(주사전자현미경)으로 관찰한 결과 및 EDS(에너지분산형 분광분석법)로 맵핑한 결과를 나타낸 것이다.
- [0097] 도 6(a)는, 본 발명의 일 실시 예에 따라 Ti-Ni 박막이 코팅되고 분말 형태로 수집된 음극 활물질 Si를 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.
- [0098] 도 6(b) 내지 (d)는 도 6(a)와 동일한 Ti-Ni 박막이 코팅되고 분말 형태로 수집된 음극 활물질 Si에 대한 EDS 맵핑 결과를 나타낸 것이다.
- [0099] 도 6(a)를 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 박막 코팅된 Ti-Ni의 일측이 개방된 형태인 음극 활물질 Si 구조는 SEM으로 관찰된 결과를 통해 확인할 수 있다.
- [0100] 도 6(b)는 Si에 대한 EDS 맵핑 결과이고, 도 6(c) 및 (d) 각각은 Ti 및 Ni에 대한 EDS 맵핑 결과를 나타낸 것이다.
- [0101] 도 6(b) 내지 (d)를 참조하면, 도 6(b)에서의 Si 분포는 도 6(c) 및 (d) 각각에서의 Ti 및 Ni에 대한 분포와 다르다는 것을 확인할 수 있다. Ti 및 Ni의 분포는 도 6(a)에 나타난 음극 활물질 Si와 유사한 모양으로 분포되어 있는 반면 Si의 분포는 도 6(a)에 나타난 음극 활물질 Si의 일측으로 집중되어 있는 것을 확인할 수 있다. 또한, Si의 분포가 이루는 막대 형상의 모양은 Ti 및 Ni의 분포가 이루는 막대 형상의 모양보다 두께가 얇은 것을 확인할 수 있다.
- [0102] 따라서, 도 6에서 나타난 결과는 Si에 박막 코팅된 Ti-Ni의 일측이 개방된 형태인 음극 활물질이 분말 형태로 수집된 것을 보여준다.
- [0103] 도 7은 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 음극 활물질이 이용된 전지의 사이클에 따른 용량의 변화를 나타낸 것이다.
- [0104] 구체적으로, 도 7은 상술한 전지의 사이클에 따른 용량 변화 실험을 위해 리튬 이온 염(LiPF₆) 및 에틸렌 카보네이트(EC)/디에틸렌 카보네이트(DEC)의 vol%가 1 대 1로 섞인 1mol의 전해질이 이용되었으며, 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 음극 활물질로는 일측이 개방된 상태의 Ti-Ni합금이 박막 코팅된 막대형 구조의 Si가 이용되었다.
- [0105] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따르면 전기화학적 특성이 향상되도록 전해질 첨가제 VC(vinylene carbonate) 및 FEC(fluoroethylene carbonate)가 추가로 이용될 수 있다.
- [0106] 단, 실험에 이용된 전해질 및 음극 활물질은 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지의 효과를 설명하기 위한 예시일 뿐 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0107] 도 7을 참조하면, 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지가 충전되는 경우 2번째 사이클에서의 용량이 1번째 사이클에서의 용량보다 약 20 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 가 감소되었지만, 나머지 3번째 사이클에서 50번째 사이클까지의 용량이

약 $140 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 로 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0108] 또한, 본 발명의 일 실시 예에 따라 제조된 전지가 방전되는 경우 1번째 사이클에서의 용량은 전지가 충전되는 경우에서의 용량보다 낮지만, 2번째 사이클에서의 용량부터는 충전되는 경우에서의 용량과 약간의 차이만 있을 뿐 유사한 용량인 약 $140 \mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ 로 50번째 사이클까지 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0109] 따라서, 기존의 전지에서 음극 활물질 Si가 리튬 이온과 결합 및 분리 되면서 부피 팽창에 의해 전지의 충방전 용량이 일정하게 유지되지 못하고 떨어졌던 경우와 달리 본 발명의 일 실시 예에 따라 일측이 개방된 상태로 Ti-Ni 합금이 박막 코팅된 음극 활물질 Si가 이용된 전지의 경우 전지의 충방전 용량이 사이클이 지나도 유지되면서 전극의 수명이 보다 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

[0110] 다만, 상기에서도 언급한 바와 같이 본 발명에 따른 음극 활물질을 리튬 전지에 이용하는 것은 일 실시 예에 불과하며, 다른 알칼리계 금속을 이용하는 전지의 전극으로 이용되는 것도 가능하다. 예를 들어, H(수소), Na(나트륨), K(칼륨), Rb(루비듐), Cs(세슘), Fr(프랑슘) 등의 1족 원소, Be(베릴륨), Mg(마그네슘), Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨), Ra(라듐) 등의 2족 원소, Ni(니켈), Pb(납) 등을 이용하는 전지의 음극 활물질로 이용될 수 있다.

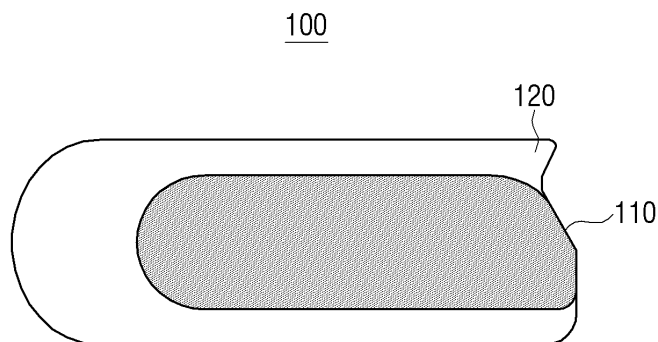
[0111] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특징의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어서는 안될 것이다.

부호의 설명

- [0113] 100: 음극 활물질
110: 음극 소재
120: 합금

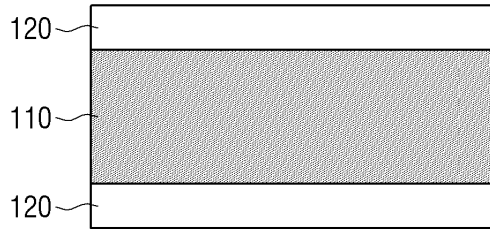
도면

도면1a

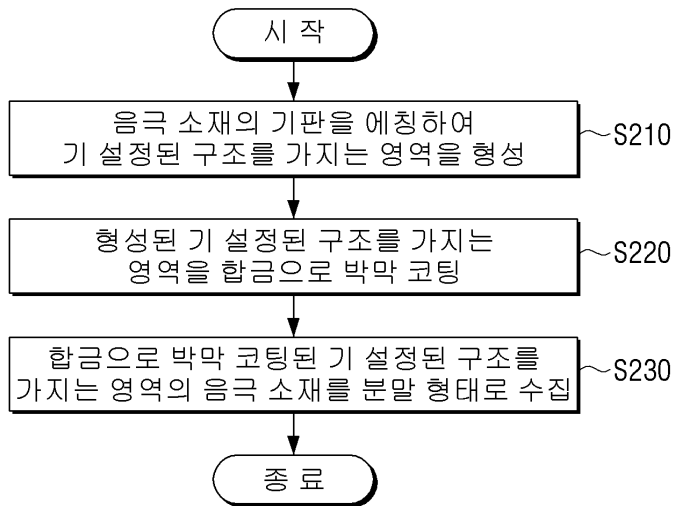


도면1b

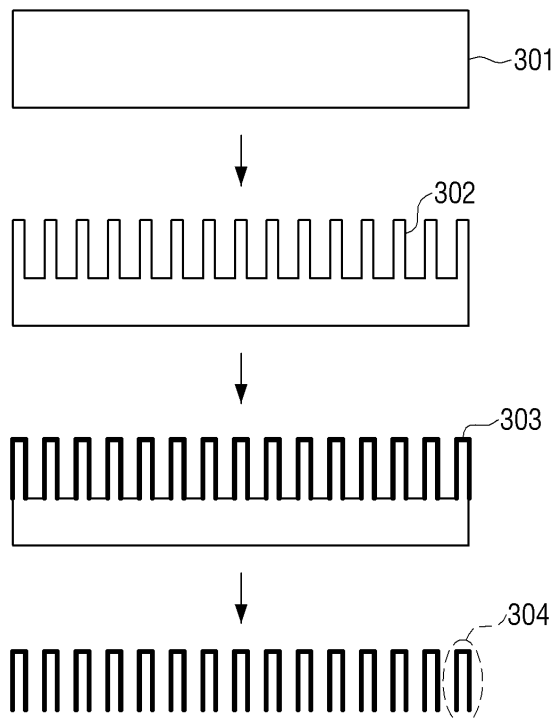
100a



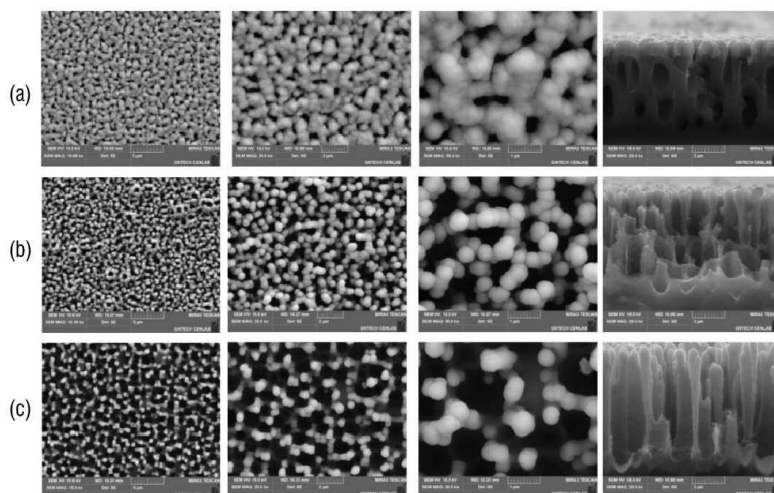
도면2



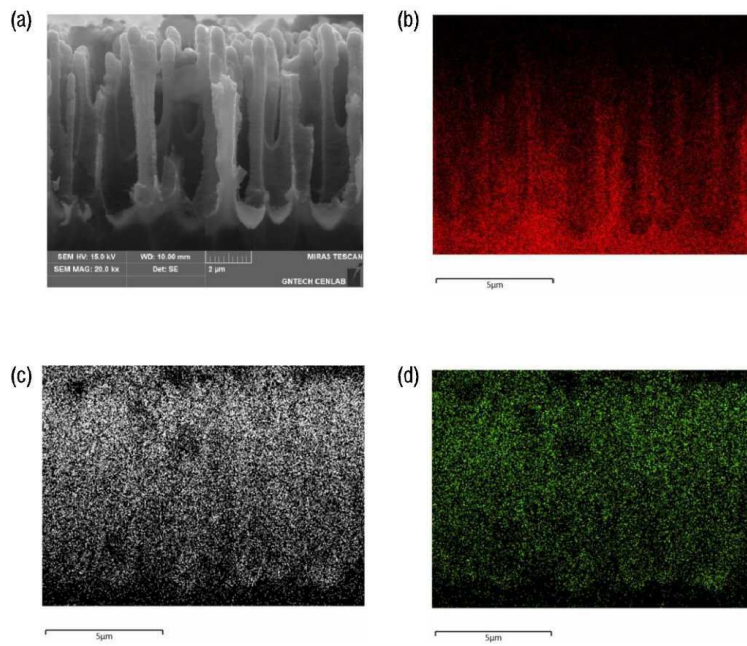
도면3



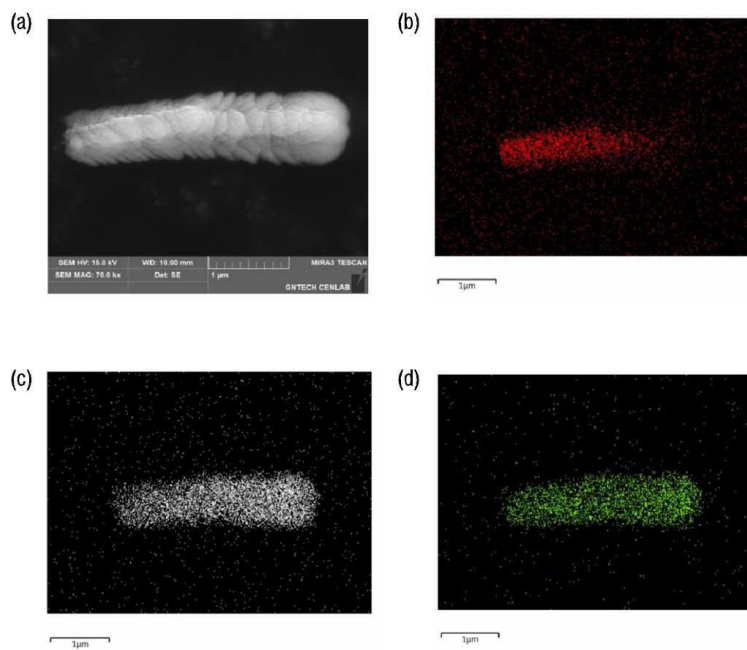
도면4



도면5



도면6



도면7

