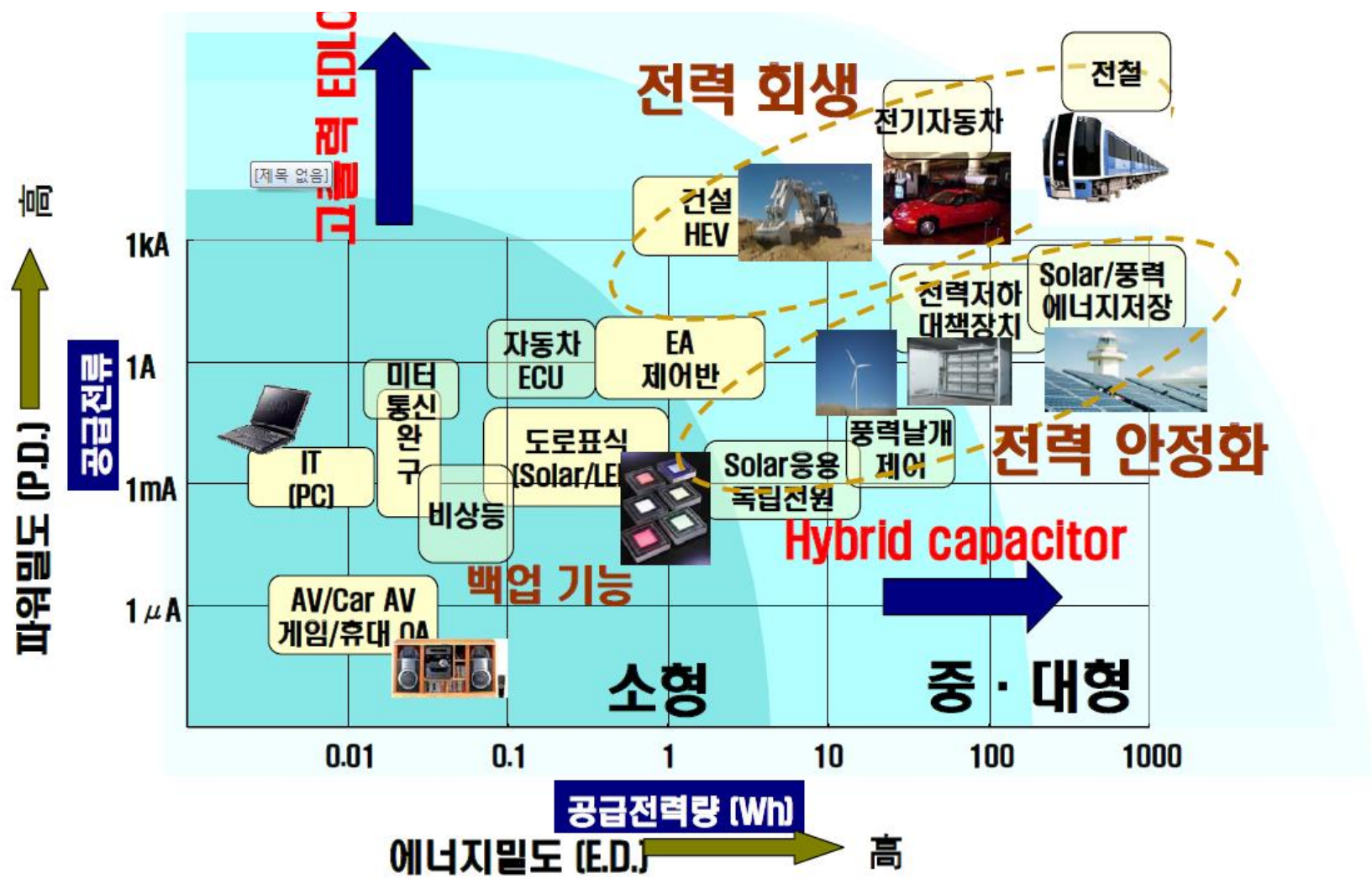


# 집전체 표면위에 형성된 분자패턴을 이용하여 고성능 실리콘 전극제조 및 이를 포함하는 리튬계 이차전지음전극의 제조방법

개발자: 이중기

# 기존의 소형, 저밀도 백업기능에서 고용량화, 대형화로 진화



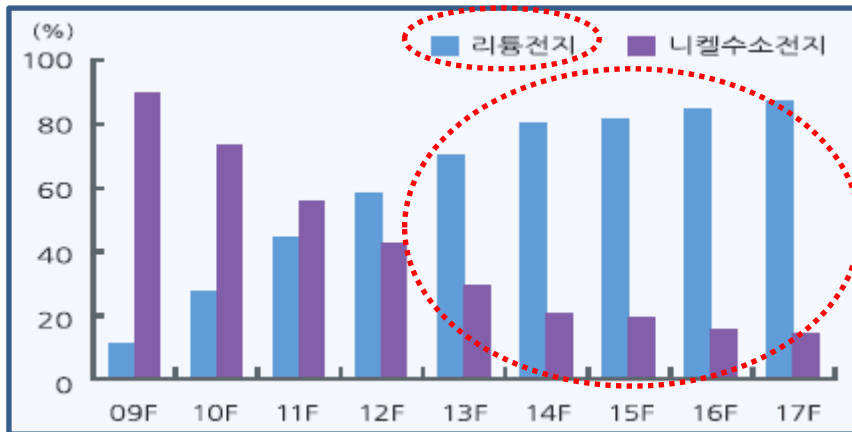
출처 : Advanced Capacitor Technologies (주)

## 리튬이차전지 국내·외 시장현황

- 전기자동차 시장은 현재 **100만대** 수준에서 2020년경 **1,600만 대** 수준으로 예상됨.
- 대부분의 자동차 메이커에서 **리튬이온전지**를 채택할 것으로 전망  
(닛산, 르노, 미츠비시, 혼다, GM, 현대, BMW, 다이믈러, Ford, BYD 등)
- 2010년 **2억달러** 수준의 대용량전력저장 분야는 2020년 **257억달러**로 성장할 것으로 기대되며, 이중 **LIB가 차지하는 비중은 55 %** (2018년 기준)까지 상승할 것으로 예상됨.

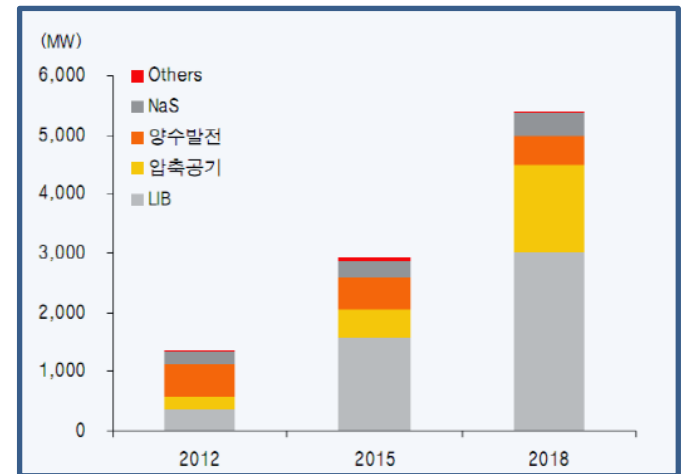
## 자동차용 리튬이차전지세계시장

### 자동차용 리튬전지 시장점유율 추이



출처 : 대신증권 리서치센터 자료

## 대용량 전력저장기술별 시장 전망

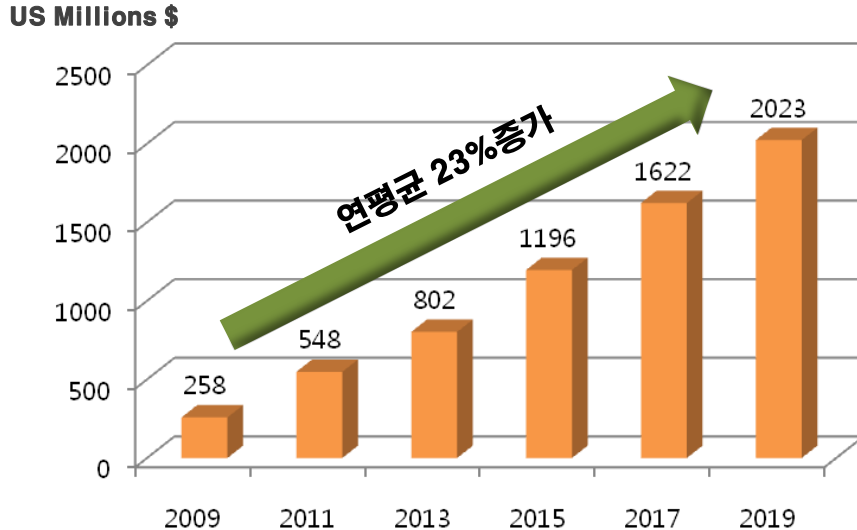


출처 : 삼성SDI, 한화증권

## 리튬이온 커패시터 국내 · 외 시장현황

- 세계시장규모는 '09년 2백6십만불에서 '19년에는 2천억불로 **연평균 23% 증가** 전망
- **국내 리튬이온 커패시터 양산 업체 없음.**
- 국내 리튬이온 커패시터는 전량 수입에 의존
  - 삼성, LG등 모바일 휴대폰에 장착되는 리튬이온 커패시터는 전량 수입

### 리튬이온 커패시터 세계시장

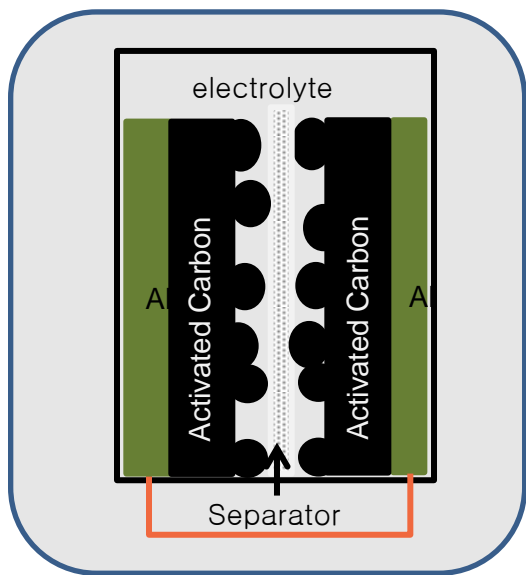


출처 : 2008 FUJI Chimera Research Institute, Inc

### 국내 · 외 주요 수요처 현황

수요처	국명	수요량	관련제품
삼성전자	대한민국	1억1천만개	Mobile Phone
LG전자	대한민국	6천만개	Mobile Phone
NOKIA	핀란드	4억개	Mobile Phone
IBM	미국	-	Zigbee
INTEL	미국	-	Zigbee
삼성네트웍스	대한민국	-	RFID
ITRON	미국	-	AMR

전기이중층 커패시터

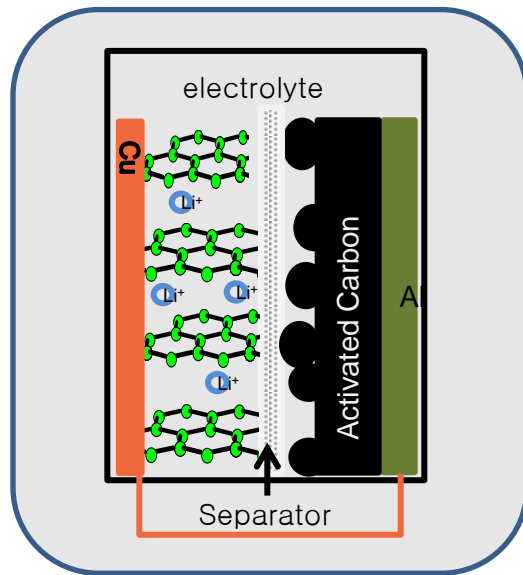


AC / AC

에너지밀도: < 3 Wh/kg  
 비정전용량: < 200 F/g  
 작동 전압: ~ 1 V



리튬이온커패시터 커패시터

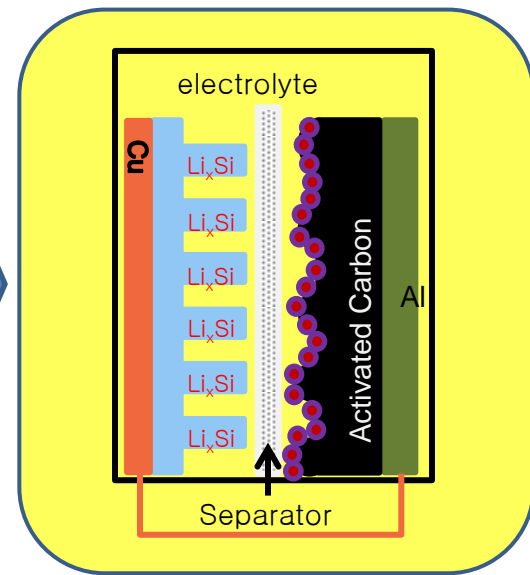


Lithiated Graphite / AC  
 (~372 mAh/g)

에너지밀도: < 15 Wh/kg  
 비정전용량: < 100 F/g  
 작동 전압: ~ 4 V



고용량 하이브리드전지



Lithiated Silicon / AC  
 (~4400 mAh/g)

에너지밀도: > 40 Wh/kg  
 비정전용량: > 200 F/g  
 작동 전압: ~ 4 V

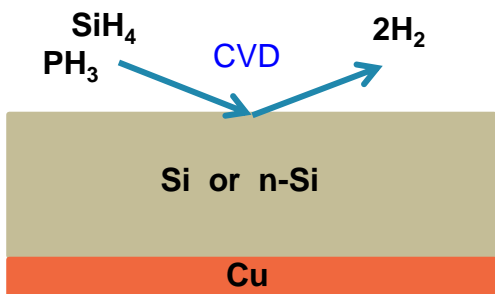


# 다공성 LiSi 하이브리드이차전지 제조방법

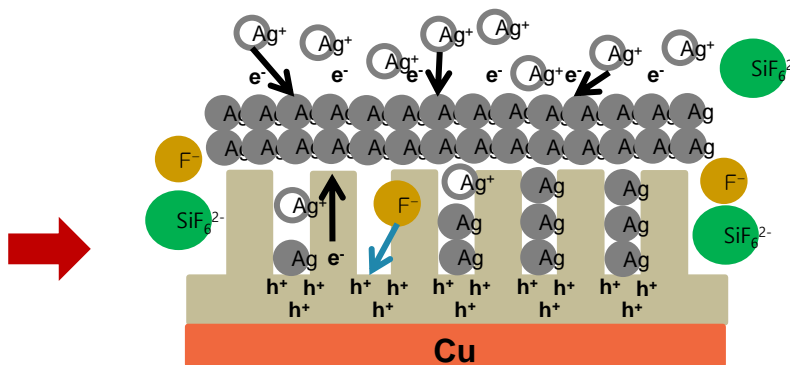
## 고용량 컬럼형구조의 다공성 실리콘 하이브리드 이차전지

AC/Etched Si hybrid capacitor (Full cell test)

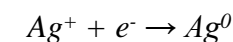
- ◇ AC powder (YP-50F, 3-10 micron, Kuraray Chemical Co. Ltd)
- ◇ Etched Si (500, 1500, 3000nm) prepared by CVD and followed by HF etching
- ◇ Pre-lithiation (up to 0.001V)



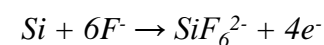
Film Growth (>3 $\mu\text{m}$ )



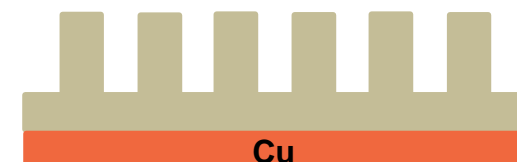
Cathodic reaction



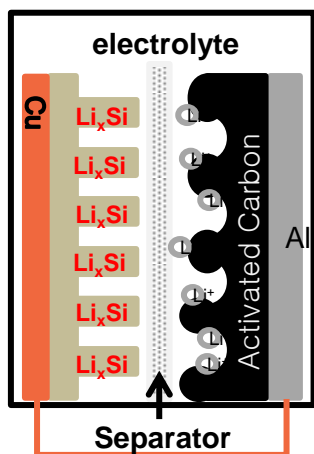
Anodic reaction



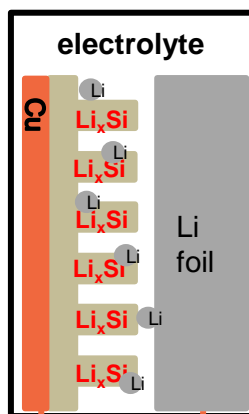
Ag-assisted chemical etching



Ag removal (in  $\text{HNO}_3$  sol.)



Electrochemical test

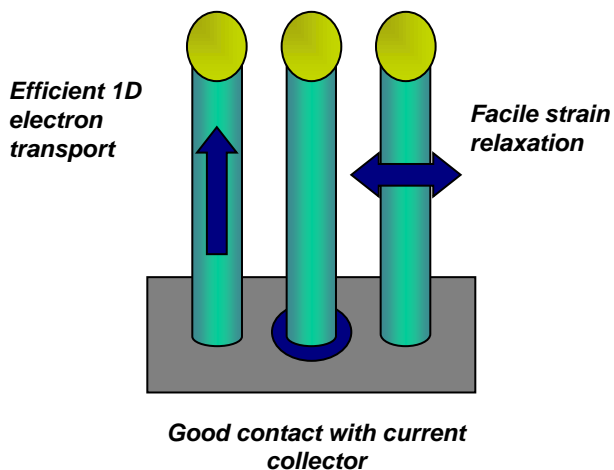


Lithiation (in electrolyte)

Short circuit

# 기존 실리콘 나노와이어(로드) 전극소재 문제점

## 관련 선행연구

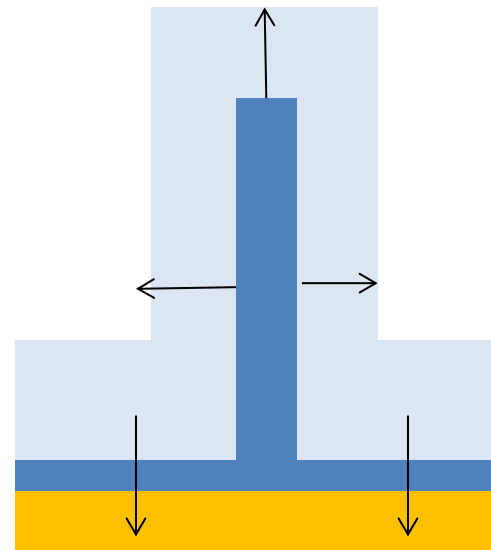


### 원리

전극 표면에 나노로드 형태의 실리콘을 성장시켜 전도성향상 및 부피팽창을 완화

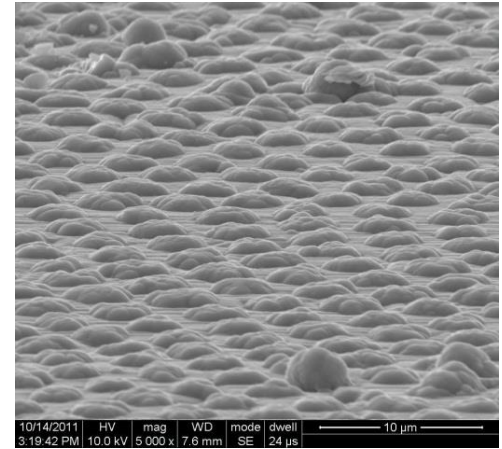
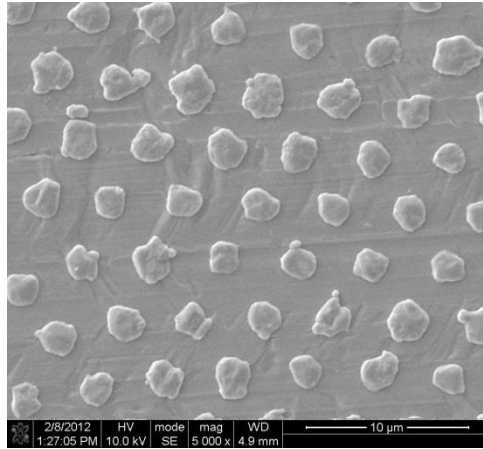
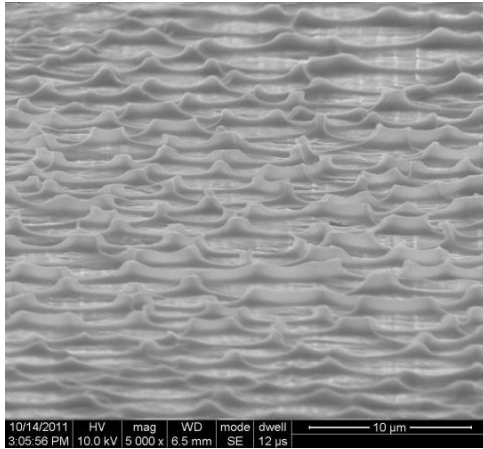
### 특징

박막공정 및 전기화학 공정기술에 기반



리튬과 합금시 약 4 배가량 부피 증가 이로 인하여 집전체와 접촉 부위인 하단부에서 심각한 shear stress 발생

- 1) Yi Cui et al., Nature Nanotechnology, 3,31(2008)
- 2) 고용량 컬럼형구조의 다공성 실리콘 하이브리드 이차전지



## Scheme에 대한 각 단계 기판의 SEM 분석

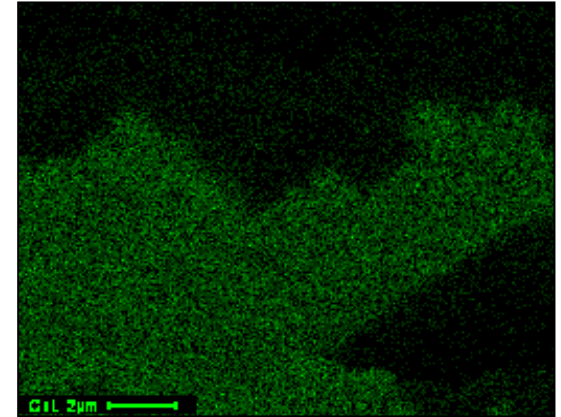
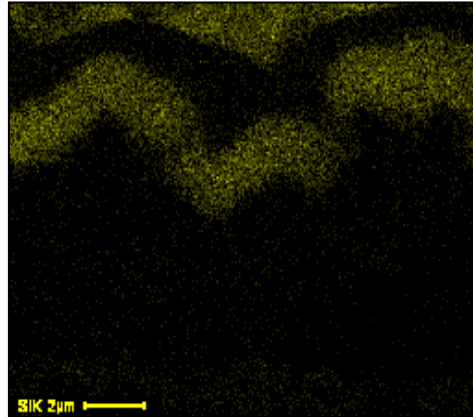
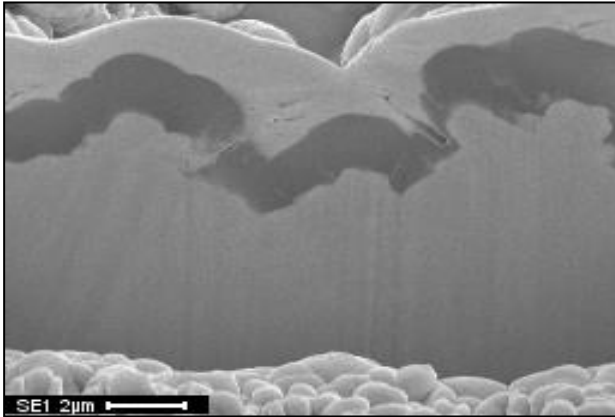
- (a) 고분자 패턴
- (b) 구리도금을 이용한 패턴된 집전체
- (c) 실리콘 증착을 통한 패턴된 실리콘 기판 (anode)



## FIB에 의한 patterned Si의 단면 분석

Si 층

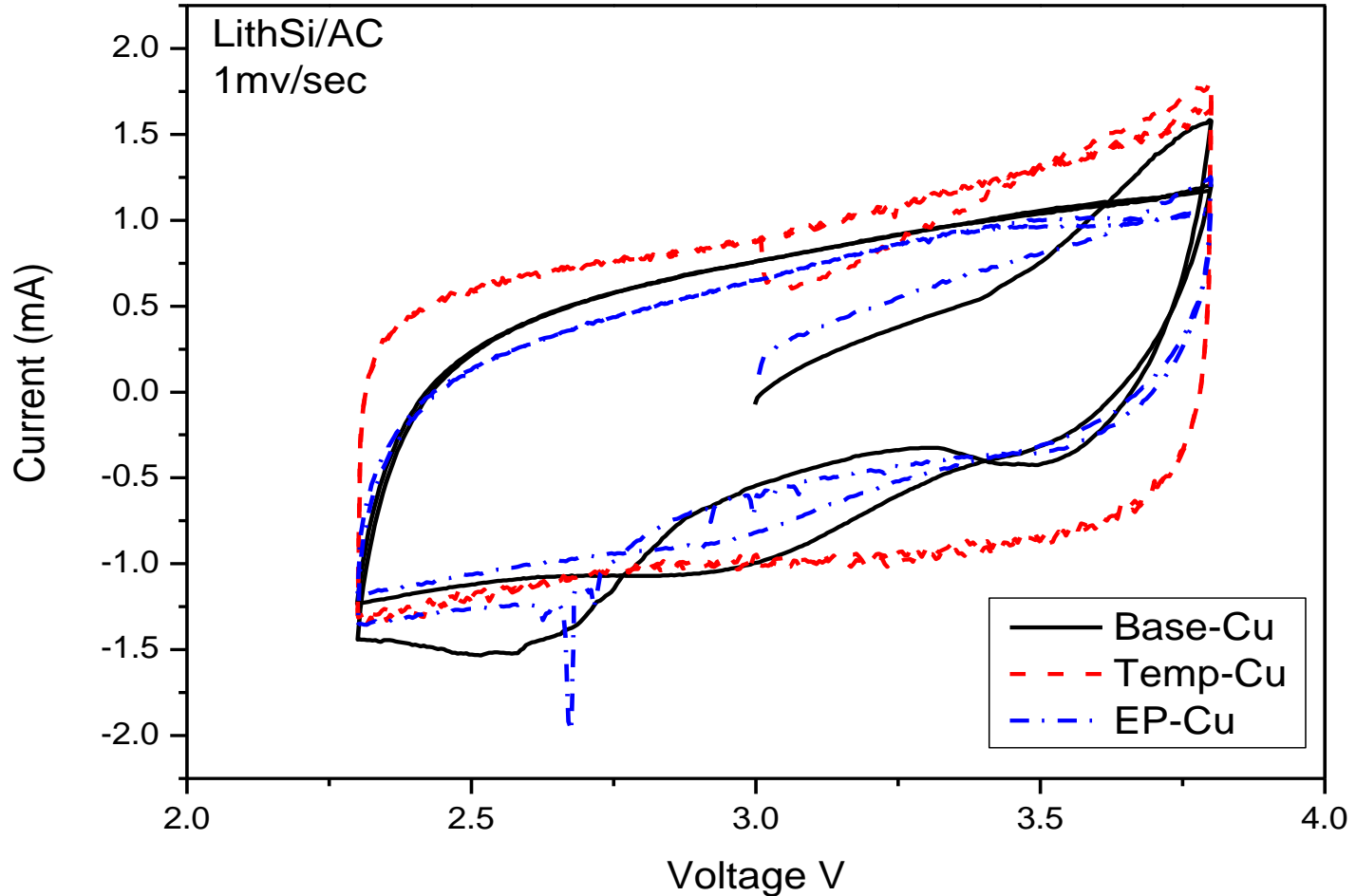
Cu 층



- (a) 단면 SEM
- (b) Si layer
- (c) Cu layer

Hemisphere한 구조임

# Cyclic Voltagram

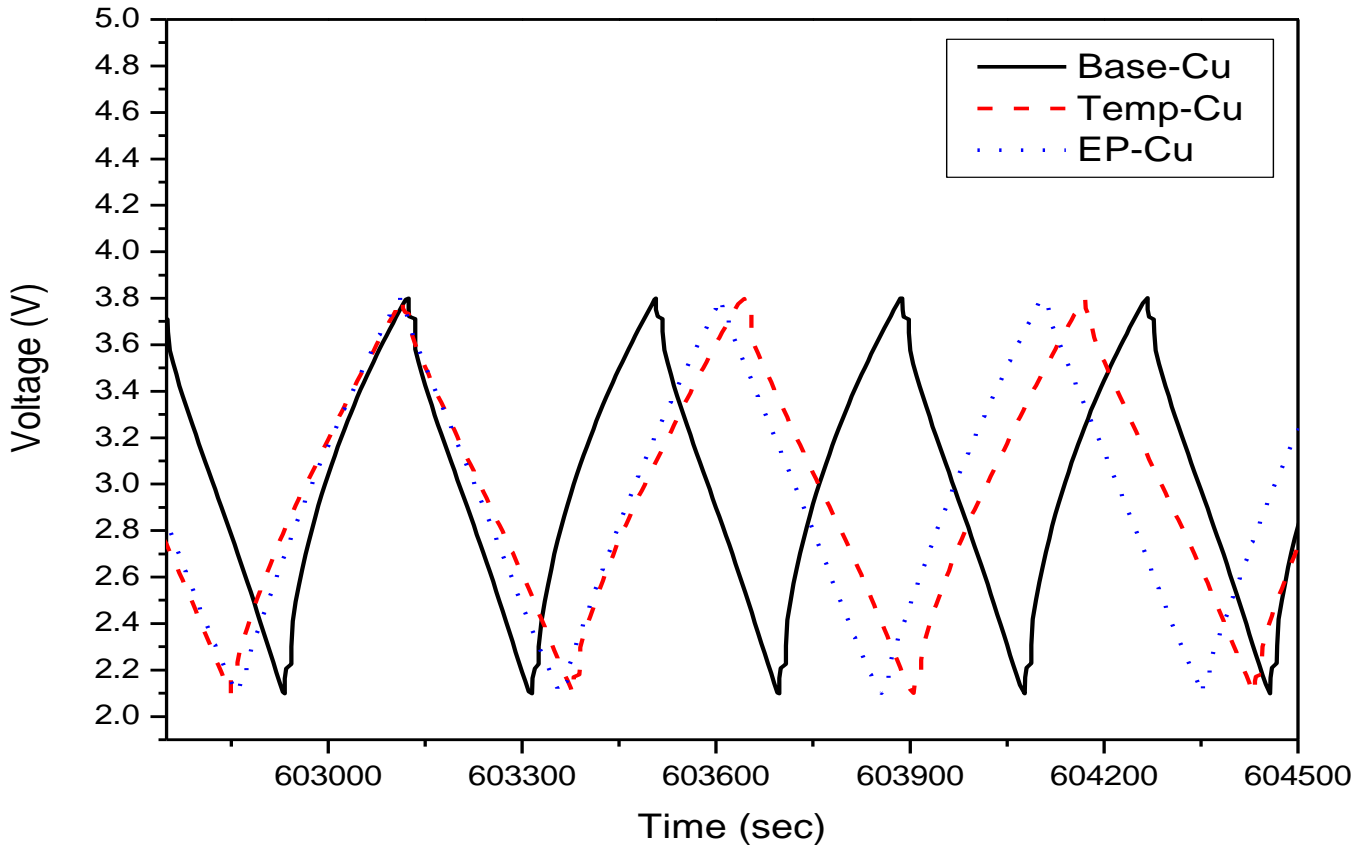


**Base-Cu: 처리 안된 집전체, EP-Cu: 전기도금 된 집전체, Temp-Cu: 패턴화된 집전체**

Charge 조건:  $1.5\text{mA/cm}^2$  (Active carbon 기준, 20C) cut-off voltage: 3.8V

Discharge 조건:  $1.5\text{mA/cm}^2$  (Active carbon 기준, 20C) cut-off voltage: 2.2

# Galvanostatic charge-discharge

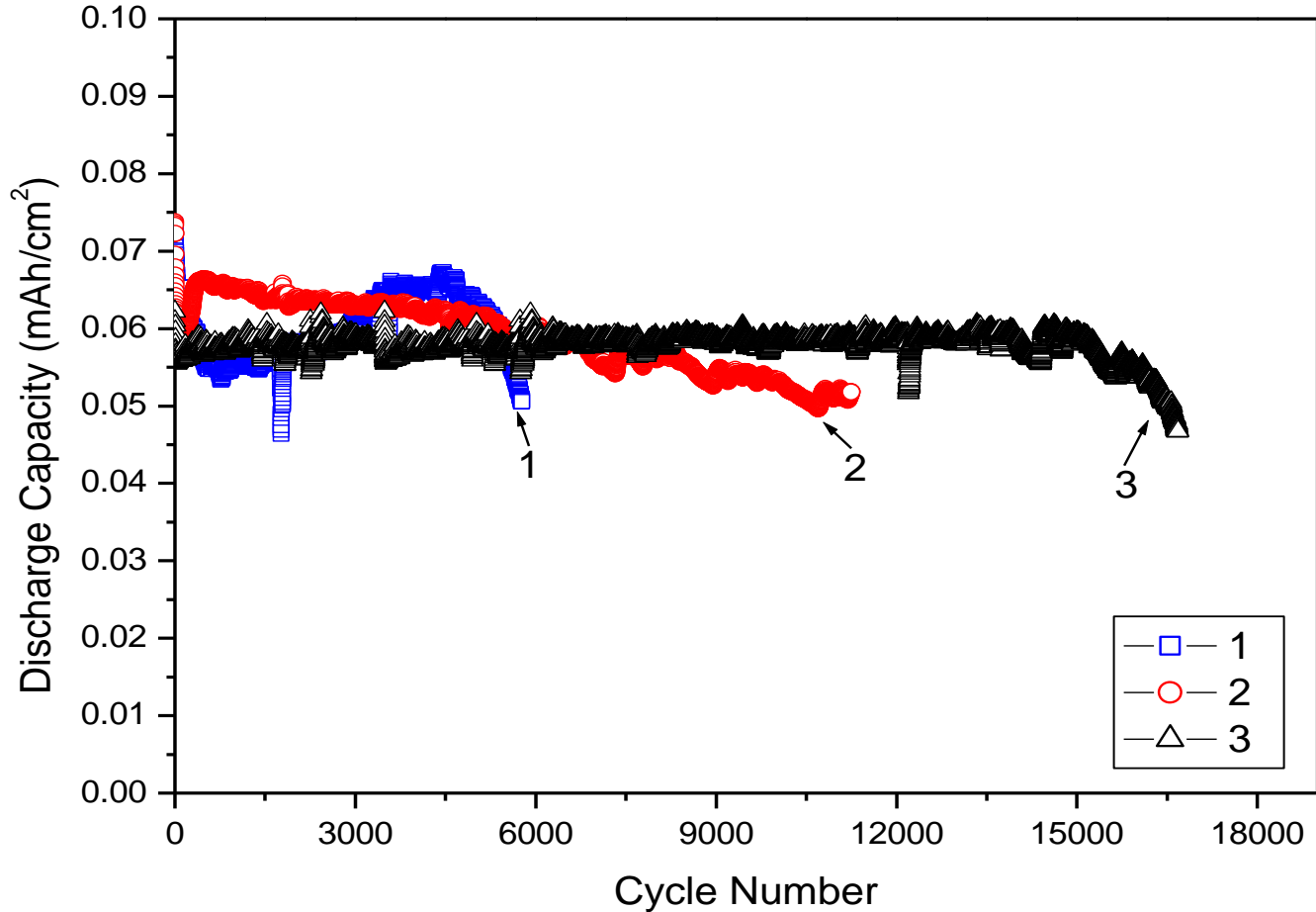


**Base-Cu: 처리 안된 집전체, EP-Cu: 전기도금 된 집전체, Temp-Cu: 패턴화된 집전체**

Charge 조건:  $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$  (Active carbon 기준, 20C) cut-off voltage: 3.8V

Discharge 조건:  $1.5\text{mA}/\text{cm}^2$  (Active carbon 기준, 20C) cut-off voltage: 2.2

## 전기화학적 사이클 성능



Charge 조건: 1.5mA/cm<sup>2</sup> (Active carbon 기준, 20C) cut-off voltage:3.8V  
Discharge조건:1.5mA/cm<sup>2</sup> (Active carbon 기준, 20C) cut-off voltage: 2.2