



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년01월05일

(11) 등록번호 10-1478200

(24) 등록일자 2014년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C25D 7/00 (2006.01) B32B 15/08 (2006.01)
 C25D 21/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0074842

(22) 출원일자 2013년06월27일

심사청구일자 2013년06월27일

(56) 선행기술조사문헌

W02012061919 A1

(73) 특허권자

한국화학연구원

대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)

(72) 발명자

석정돈

대전광역시 유성구 관평동 파밀리에 APT 508-1201

강영구

대전 유성구 가정로 43, 109동 701호 (신성동, 삼성한솔아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 9 항

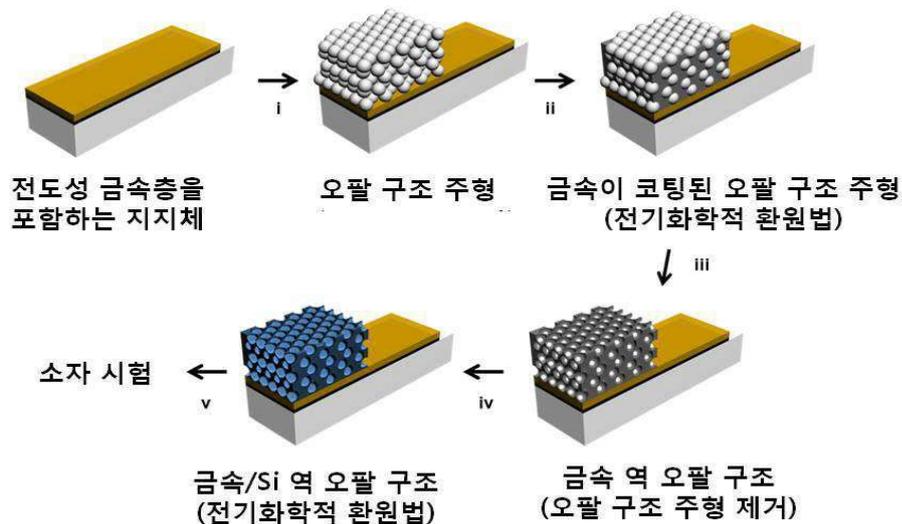
심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 **표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체 및 이의 제조방법으로써, 상세하게는 전기화학적 환원법으로 나노 크기의 3차원 다공성 금속 구조체를 만들고, 3차원 다공성 금속 구조체 표면에 실리콘 전구체로부터 전기화학적 환원법으로 실리콘을 코팅하여 제조된 3차원 다공성 금속 구조체를 제공한다. 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체는 금속 지지체로 인해 더욱 견고하고, 3차원 구조로써 높은 다공성을 가지는 장점이 있다. 또한, 본 발명에 따른 3차원 다공성 금속 구조체를 포함하는 실리콘 음극을 적용한 리튬이차전지는 종래의 실리콘 음극보다 더욱 넓은 표면적을 가지고 금속 지지체로 인한 견고함을 통해 충방전시에 유발되는 부피팽창에 따른 응력을 용이하게 수용할 수 있을 뿐만 아니라 종래의 실리콘 음극소재보다 높은 충방전 용량을 나타내어 고용량 이차전지의 음극소재로 유용하게 이용할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김동욱

대전광역시 서구 둔산1동 해님아파트 1-205

김도엽

서울 서초구 방배로43길 21, 2동 901호 (방배동, 삼호아파트)

서홍석

인천광역시 부평구 부영로 35번길 29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 SI-1203

부처명 기획예산처

연구관리전문기관 산업기술연구회

연구사업명 정부출연 일반사업

연구과제명 차세대 고안전성 리튬-고분자 이차전지용 핵심 소재 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.01.01 ~ 2012.12.31

특허청구의 범위

청구항 1

전도성 금속층을 포함하는 지지체에 오팔 구조의 주형을 형성하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 형성된 오팔 구조의 주형을 금속염을 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 오팔 구조의 주형에 금속을 코팅하는 단계(단계 2);

상기 단계 2에서 금속이 코팅된 오팔 구조의 주형을 제거하여 역 오팔 구조의 금속 구조체를 형성하는 단계(단계 3); 및

상기 단계 3에서 형성된 금속 구조체를 실리콘 전구체를 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 금속 구조체에 실리콘을 코팅하는 단계(단계 4);를 포함하는 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법.

청구항 2

전도성 금속층을 포함하는 지지체를 금속염을 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 스펀지 구조의 금속 구조체를 형성하는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1에서 형성된 금속 구조체를 실리콘 전구체를 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 금속 구조체에 실리콘을 코팅하는 단계(단계 4);를 포함하는 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 다공성 금속 구조체는 Cu, Ni, Al, Zn 및 Co로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 3차원 다공성 금속 구조체의 기공 크기는 200 nm 내지 100 μm 이고, 두께는 1 내지 500 μm 인 것을 특징으로 하는 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 3차원 다공성 금속 구조체는 역 오팔 또는 스펀지(foam) 구조인 것을 특징으로 하는 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 단계 1의 주형은 폴리부틸메타크릴레이트(PBMA), 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/폴리디비닐벤젠(PS/DVB), 폴리아미드 및 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠)(PBMA)로 이루어진 군으

로부터 선택되는 1종 이상의 고분자 입자인 것을 특징으로 하는 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제 2항에 있어서,

상기 단계 1의 전기화학적 환원법은 0.5 내지 4 A의 전류를 인가하여 30 내지 120 초 동안 수행하는 것을 특징으로 하는 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기의 3차원 다공성 금속 구조체는 실리콘 음극에 사용되는 것을 특징으로 하는 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서,

상기 3차원 다공성 금속 구조체는 리튬이차전지의 실리콘 음극에 사용되는 것을 특징으로 하는 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법.

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 전기화학적 환원법으로 나노 크기의 3차원 다공성 금속 구조체를 만들고, 3차원 다공성 금속 구조체 표면에 실리콘 전구체로부터 전기화학적 환원법으로 실리콘을 코팅하여 제조된 3차원 다공성 금속 구조체에 관한 것이다.

배경기술

[0002]

실리콘은 리튬이차전지용 고용량 음극재로 주목받고 있는 재료이다. 실리콘의 리튬 충방전 용량은 약 4200 mAh/g에 이르므로, 종래 탄소계 음극재에 비교하여 10 배 이상의 충방전 용량을 가질 수 있는 장점이 있다. 그러나 실리콘은 이차전지가 충방전되는 과정에서 부피가 300 내지 400 %로 팽창하여 재료 내에서의 균열을 초래하거나 전극판에서 탈리를 수반하여 사이클이 진행됨에 따라 충전용량이 급격히 감소하는 단점이 있다.

[0003]

이러한 실리콘의 부피팽창 문제를 완화시키는 방법으로써 나노와이어 또는 나노튜브와 같은 실리콘 나노구조체를 제조하는 방법이 고안되었다(Nano letters 2009, 9, 491; Nano letters 2010, 10, 1710). 일반적으로 실리콘 나노와이어나 3차원 나노 구조체는 화학 기상 증착법(Chemical vapor deposition) 등을 사용하여 제조할 수 있다(Nature Nanotechnology 2008, 3, 31). 그러나 화학 기상 증착법은 고가장비, 높은 온도, 복잡한 공정을 필요로 하고 복잡한 삼차원 구조체의 실리콘 코팅이 어려운 단점이 있다.

[0004] 이에 비하여 전기화학적 환원법에 의한 실리콘 나노 구조체의 제조는 상온에서 가능하며 간단한 장치와 설비로 대량 생산이 가능하고 균일한 두께의 코팅이 가능한 장점을 가지고 있다.

[0005] 예를 들어, C. Wang 등의 연구에서는 바이러스를 템플레이트로 사용하여 실리콘 나노 구조체를 전기화학적 환원법으로 제조하였다(Advanced Functional Materials 2011, 21, 380). 그러나 상기 연구에서 사용한 바이러스 템플레이트는 전기화학적 환원법으로 실리콘을 코팅하였을 때, 높은 다공성을 가질 수 없으며, 대면적화에 어려움이 있다.

[0006] 이에 본 발명자들은 실리콘 나노구조체에 대한 연구를 하던 중, 간단한 전기화학 장치를 사용하여 상온, 상압에서 전기화학적 환원법으로 나노 크기의 3차원 다공성 금속 구조체를 만들고, 3차원 다공성 금속 구조체 표면에 실리콘 전구체로부터 전기화학적 환원법으로 실리콘을 코팅하여 제조된 3차원 다공성 금속 구조체를 개발하고, 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체 및 이의 제조방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은

[0009] 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체를 제공한다.

[0010] 또한, 본 발명은

[0011] 전도성 금속층을 포함하는 지지체에 오팔 구조의 주형을 형성하는 단계(단계 1);

[0012] 상기 단계 1에서 형성된 오팔 구조의 주형을 금속염을 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 오팔 구조의 주형에 금속을 코팅하는 단계(단계 2);

[0013] 상기 단계 2에서 금속이 코팅된 오팔 구조의 주형을 제거하여 역 오팔 구조의 금속 구조체를 형성하는 단계(단계 3); 및

[0014] 상기 단계 3에서 형성된 금속 구조체를 실리콘 전구체를 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 금속 구조체에 실리콘을 코팅하는 단계(단계 4);를 포함하는 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법을 제공한다.

[0015] 나아가, 본 발명은

[0016] 전도성 금속층을 포함하는 지지체를 금속염을 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 스펀지 구조의 금속 구조체를 형성하는 단계(단계 1); 및

[0017] 상기 단계 1에서 형성된 금속 구조체를 실리콘 전구체를 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 금속 구조체에 실리콘을 코팅하는 단계(단계 4);를 포함하는 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은

[0019] 본 발명에 따른 3차원 다공성 금속 구조체를 포함하는 실리콘 음극을 제공한다.

[0020] 나아가, 본 발명은

[0021] 본 발명에 따른 실리콘 음극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체는 금속 지지체로 인해 다공성 구조가 더욱 견고하고, 3차원 구조에 의한 높은 다공성으로 인해서 다량의 실리콘을 코팅시키는 효과가 있다. 또한, 상기 금속 구조체를 리튬이차전지의 실리콘 음극으로 적용시, 종래의 실리콘 음극과 비교하여 더욱 넓은 표면적 및 금속 지지체의 견고함으로 인하여 충방전시에 유발되는 부피팽창에 따른 응력을 용이하게 수용할 수 있을 뿐만 아니라 종래의 실리콘 음극소재보다 높은 충방전 용량을 나타낼 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법의 일례를 개략적으로 도시한 그림이고;

도 2는 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법의 일례를 개략적으로 도시한 그림이고;

도 3은 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 주사전자현미경으로 관찰한 이미지이고;

도 4는 본 발명에 따른 실시예 2 내지 7에서 제조된 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 주사전자현미경으로 관찰한 이미지이고;

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 3차원 다공성 금속 구조체를 실리콘 음극으로 사용한 리튬이차전지의 충/방전(charge/discharge) 거동을 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 본 발명은

[0025] 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체를 제공한다.

[0026] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0027] 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체에 있어서, 상기 금속 구조체는 다공성의 3차원 금속 구조체를 지지체로 하여, 상기 지지체 표면이 실리콘으로 코팅된 것으로서 3차원의 다공성 지지체에 다량의 실리콘을 코팅할 수 있어, 실리콘 음극에 적용시 종래의 실리콘 음극 물질과 비교하여 더욱 우수한 충방전 용량을 나타낼 수 있다. 이때, 본 발명의 상기 금속 구조체에 있어서, 3차원 다공성의 구조는 역 오팔 또는 스펀지(foam) 구조일 수 있다.

[0028] 본 발명에서는 역 오팔 또는 스펀지 구조의 다공성을 가지는 금속 구조체를 지지체로 하여 실리콘을 코팅함으로써, 더욱 견고하고 높은 다공성을 확보할 수 있다.

[0029] 또한, 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체에 있어서, 상기 금속은 Cu, Ni, Zn, Al 및 Co 등의 전도성 금속일 수 있으나, 상기 금속이 이에 제한되는 것은 아니다.

- [0030] 나아가, 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체에 있어서, 상기 금속 구조체의 기공 크기는 200 nm 내지 100 μm 이고, 두께는 1 내지 300 μm 로 조절이 가능하다. 상기 금속 구조체의 기공 크기가 200 nm 미만일 경우에는 기공 내부에 실리콘이 코팅되기 어려운 문제가 있으며, 100 μm 를 초과할 경우에는 금속 구조체의 다공성이 부족한 문제가 있다. 또한, 상기 금속 구조체의 두께가 1 μm 미만일 경우에는 물성이 부족하여 구조가 무너질 수 있는 문제가 있으며, 300 μm 를 초과할 경우에는 금속 구조체의 다공성이 부족한 문제가 있다.
- [0031] 또한, 본 발명은
- [0032] 전도성 금속층을 포함하는 지지체에 오팔 구조의 주형을 형성하는 단계(단계 1);
- [0033] 상기 단계 1에서 형성된 오팔 구조의 주형을 금속염을 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 오팔 구조의 주형에 금속을 코팅하는 단계(단계 2);
- [0034] 상기 단계 2에서 금속이 코팅된 오팔 구조의 주형을 제거하여 역 오팔 구조의 금속 구조체를 형성하는 단계(단계 3); 및
- [0035] 상기 단계 3에서 형성된 금속 구조체를 실리콘 전구체를 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 금속 구조체에 실리콘을 코팅하는 단계(단계 4);를 포함하는 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0036] 이때, 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법을 도 1의 그림을 통해 개략적으로 나타내었으며,
- [0037] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.
- [0038] 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 전도성 금속층을 포함하는 지지체에 오팔 구조의 주형을 형성하는 단계이다.
- [0039] 구체적으로, 상기 단계 1의 주형은 폴리부틸메타크릴레이트(PBMA), 폴리스타이렌(PS), 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA), 폴리스타이렌/폴리디비닐벤젠(PS/DVB), 폴리아미드 및 폴리(부틸메타크릴레이트-디비닐벤젠)(PBMA)로 이루어진 나노 입자로 구성될 수 있다. 상기 나노 입자는 중합 반응, 예를 들어, 에멀전 중합(Emulsion polymerization) 반응에 의해 형성될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 상기 에멀전 중합은 당업계에 공지된 방법 및 물질들을 사용하여 수행될 수 있으며, 예를 들어, 상기 에멀전 중합 시 개시제, 계면활성제는 에멀전 중합을 위해 통상적으로 사용하는 것이라면, 제한 없이 사용할 수 있다. 상기와 같은 방법에 의해 합성된 나노 입자는 거의 일정한 입자 크기를 가지며, 개시제, 계면활성제 또는 단량체의 양을 조절함으로써 만들어지는 나노 입자의 크기를 조절할 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 단계 1의 금속층은 Cu, Ni, Zr, Sr, Zn, In, Mo, W, Sn, Nb, Mg, Al 및 Ga 등의 전도성 금속층을 사용할 수 있지만, 상기 금속층이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0041] 나아가, 상기 단계 1의 지지체는 금속층을 코팅할 수 있는 지지체이면 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 유리 기판 및 플라스틱 기판 등을 사용할 수 있으며, 금속층 자체를 지지체로 사용할 수 있다.
- [0042] 다음으로, 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 형성된 오팔 구조의 주형을 금속염을 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로

오팔 구조의 주형에 금속을 코팅하는 단계이다.

- [0043] 구체적으로, 상기 전기화학적 환원법은 -0.3 내지 -3.0 mAh/cm² 범위의 전류밀도를 인가하여 수행하는 것이 바람직하다. 만약, 상기 전기화학적 환원법이 -0.3 mAh/cm² 미만의 전류밀도를 인가하여 수행되는 경우에는 과도한 전압으로 인해 금속을 균일하게 코팅하기 어려운 문제가 있다. 또한, 상기 전기화학적 환원법이 -3.0 mAh/cm²를 초과하는 전류밀도를 인가하여 수행되는 경우에는 금속염의 환원반응이 잘 일어나지 않아 금속을 코팅하기 어려운 문제가 있다.
- [0044] 또한, 상기 단계 2의 금속염은 금속 양이온과 음이온이 결합된 것으로서, 상기 금속 양이온으로는 Cu²⁺, Ni⁺, Al³⁺, Zn²⁺ 및 Co²⁺로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상이고, 음이온으로는 NO₃⁻, S₂⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, HSO₄⁻, HCO₃⁻, 아세트산 등의 유기산 음이온 및 할라이드이온 등의 음이온이 결합될 수 있지만, 상기 금속염이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0045] 나아가, 상기 단계 2의 전해질 용액은 산 및 계면활성제를 포함할 수 있다.
- [0046] 상기 산은 H₃BO₃, H₂SO₄, HCl 및 H₂CO₃ 등을 사용할 수 있으며, 예를 들어 금속염으로서 NiSO₄와 NiCl₂의 혼합용액이 사용될 경우 H₃BO₃를 사용하는 것이 바람직하다. 하지만 상기 산이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0047] 또한, 상기 계면활성제로는 소듐 도데실 술포네이트(SDS), 선형 알킬벤젠 술포네이트(LAS), 알파 올레핀 술포네이트(AOS), 알킬 술포네이트(AS), 알킬 에테르 술포네이트(AES), 이차 알칸 술포네이트(SAS), 메틸 에스테르 술포네이트(MES) 및 포스페이트(phosphate) 등을 사용할 수 있으며, 바람직하게는 소듐 도데실 술포네이트를 사용할 수 있다. 하지만 상기 계면활성제가 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0048] 다음으로, 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 금속이 코팅된 오파 구조의 주형을 제거하여 역 오파 구조의 금속 구조체를 형성하는 단계이다.
- [0049] 구체적으로, 상기 단계 3의 주형 제거는 산 용액에 의한 용해 처리, 유기 용매에 의한 용해 처리 또는 소성(calcination) 처리에 의하여 수행될 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 예를 들어, 상기 주형이 폴리스타이렌(PS) 입자로 구성된 경우, 테트라히드로퓨란(THF)를 이용하여 폴리스타이렌 입자를 용해하여 제거할 수 있다.
- [0050] 또한, 상기 단계 3의 역 오파 구조는 서로 다른 크기의 입자를 가지는 주형을 사용하거나 전기화학적 환원법의 반응 시간을 조절하여 공극 밀도, 공극 크기 및 필름의 두께를 조절할 수 있다.
- [0051] 다음으로, 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법에 있어서, 단계 4는 상기 단계 3에서 형성된 금속 구조체를 실리콘 전구체를 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 금속 구조체에 실리콘으로 코팅하는 단계이다.
- [0052] 구체적으로, 상기 단계 4의 전기화학적 환원법은 전해조와 같은 장치를 이용하여 수행될 수 있다. 상기 전기화학적 환원법은 산소 및 수분이 1 ppm 이하인 비활성 분위기에서 수행되는 것이 바람직하다. 상기 비활성 분위기

는 아르곤, 질소 등과 같은 비활성 기체를 공급하여 조성할 수 있다.

- [0053] 또한, 상기 전기화학적 환원법은 3원 전극시스템을 사용하여 금속 구조체에 실리콘을 코팅할 수 있다. 이때, 상기 3원 전극시스템은 기준전극으로서 은(Ag) 전극, 보조전극으로서 백금(Pt)전극, 작업전극으로서 금속 역 오팔 구조의 금속 구조체를 이용하여 실시할 수 있다.
- [0054] 나아가, 상기 전기화학적 환원법은 -3.0 내지 0 V 범위의 전압을 인가하여 1분 내지 12시간 동안 수행하는 것이 바람직하다. 상기 전기화학적 환원법이 -3.0 V 미만의 전압을 인가하여 수행되는 경우에는 전해질의 환원반응으로 인해 실리콘 전구체의 환원을 방해하여 실리콘을 코팅하기 어려운 문제가 있다. 또한, 상기 전기화학적 환원법이 0 V를 초과하는 전압을 인가하여 수행되는 경우에는 실리콘 전구체의 환원반응이 잘 일어나지 않아 실리콘을 코팅하기 어려운 문제가 있다.
- [0055] 더욱 나아가, 상기 전기화학적 환원법의 수행시간을 조절하여 제조되는 실리콘 코팅층의 두께를 조절할 수 있다.
- [0056] 한편, 상기 단계 4의 실리콘 전구체는 테트라클로로실란(tetrachloro silane), 테트라브로모실란(tetrabromo silane), 테트라에틸실란(tetraethyl silane), 트리클로로실란(trichloro silane), 메틸트리클로로실란(methyl trichloro silane), 에틸트리클로로실란(ethyl trichloro silane), 메톡시(트리에톡시)프로필트리클로로실란(methoxy(triethoxy)propyl trichloro silane, MTETS) 등을 사용할 수 있다. 상기 실리콘 전구체는 실리콘 코팅을 위한 원료물질로 제공되며, 실리콘 전구체의 환원반응을 통해 상기 금속 구조체에 실리콘이 코팅된다.
- [0057] 또한, 상기 단계 4의 전해질 용액은 전해염 및 유기용매를 포함할 수 있다.
- [0058] 상기 전해염으로는 테트라부틸암모늄클로라이드(tetrabutylammonium chloride), 테트라부틸암모늄브로마이드(tetrabutylammonium bromide), 테트라부틸암모늄퍼클로레이트(tetrabutylammonium perchlorate), 리튬퍼클로레이트(lithium perchlorate), 리튬클로라이드(lithium chloride), 리튬헥사플루오로포스페이트(lithium hexafluoro phosphate), 리튬테트라플루오로보레이트(lithium tetrafluoro borate), 리튬트리플루오로메탄술포네이트(lithium trifluoromethan sulfonate) 등을 단독 또는 이를 혼합하여 사용할 수 있으며,
- [0059] 상기 유기용매로는 프로필렌카보네이트(propylene carbonate), 에틸렌카보네이트(ethylene carbonate), 디메틸카보네이트(dimethyl carbonate), 디에틸카보네이트(diethyl carbonate), 메틸에틸카보네이트(methyl ethyl carbonate), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 디메톡시에탄(dimethoxy ethane), 디에틸렌글리콜 디메틸에테르(diethylene glycol dimethylether), 트리에틸렌글리콜 디메틸에테르(triethylene glycol dimethylether), 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르(tetraethylene glycol dimethylether), 아세토나이트릴(acetonitrile) 등을 사용할 수 있다.
- [0060] 또한, 본 발명은
- [0061] 전도성 금속층을 포함하는 지지체를 금속염을 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 스펀지 구조의 금속 구조체를 형성하는 단계(단계 1); 및
- [0062] 상기 단계 1에서 형성된 금속 구조체를 실리콘 전구체를 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 금속 구조체에 실리콘을 코팅하는 단계(단계 2);를 포함하는 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0063] 이때, 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법을 도 2의 그림을 통해 개략적으로 나타내었으며,
- [0064] 이하, 도면을 참조하여 본 발명을 단계별로 상세히 설명한다.

- [0065] 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법에 있어서, 단계 1은 전도성 금속층을 포함하는 지지체를 금속염을 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 스펀지 구조의 금속 구조체를 형성하는 단계이다.
- [0066] 구체적으로, 상기 단계 1의 전기화학적 환원법은 0.2 내지 4 A의 전류를 인가하여 10 내지 120 초 동안 수행할 수 있다. 상기 전기화학적 환원법을 0.2 A 미만의 전류를 인가하여 수행할 경우에는 수소 기체가 발생하기 어려워 다공성 구조가 형성되지 않는 문제가 있으며, 4 A를 초과하는 전류를 인가하여 수행할 경우에는 과도한 수소 기체의 발생으로 기공이 비대해져 다공성이 떨어지는 문제가 있다. 또한, 상기 전기화학적 환원법을 10 초 미만으로 수행할 경우에는 다공성 구조가 형성되지 않는 문제가 있으며, 120 초를 초과하여 수행할 경우에는 기공이 비대해져 다공성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0067] 또한, 상기 단계 1의 금속 스펀지 구조는 금속염과 산의 농도, 인가되는 전류의 크기와 시간을 조절하여 공극 밀도, 공극 크기 및 필름의 두께를 조절할 수 있다(도 4 참조).
- [0068] 나아가, 상기 단계 1의 금속염은 금속 양이온과 음이온이 결합된 것으로써, 상기 금속 양이온으로는 Cu^{2+} , Ni^{+} , Al^{3+} 및 Zn^{2+} 등을 사용할 수 있고, 음이온으로는 NO_3^- , S_2^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HSO_4^- , HCO_3^- , 아세트산 등의 유기산 음이온 및 할라이드이온 등의 음이온이 결합될 수 있지만, 상기 금속염이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0069] 또한, 상기 단계 2의 전해질 용액은 산을 포함할 수 있다. 예를 들어, 금속염으로서 CuSO_4 를 사용할 경우, H_2SO_4 를 포함하는 전해질 용액을 사용할 수 있다.
- [0070] 다음으로, 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 형성된 금속 구조체를 실리콘 전구체를 포함하는 전해질 용액에 침지하여 전기화학적 환원법으로 금속 구조체에 실리콘으로 코팅하는 단계이다.
- [0071] 상기 단계 2는 본 발명에 따른 3차원 다공성 구조체가 역 오팔 구조일 경우의 제조방법에서 단계 4와 동일한 방법으로 수행될 수 있다.
- [0072] 나아가, 본 발명은
- [0073] 상기의 제조방법으로 제조된 3차원 다공성 금속 구조체를 포함하는 실리콘 음극을 제공한다.
- [0074] 더욱 나아가, 본 발명은
- [0075] 상기의 제조방법으로 제조된 3차원 다공성 실리콘 음극을 포함하는 리튬이차전지를 제공한다.
- [0076] 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체를 실리콘 음극으로써 리튬이차전지에 사용할 경우, 3차원 금속 나노 구조체의 다공성으로 인하여 부피 팽창에 따른 균열 문제를 해결할 수 있고, 금속 지지체로 인한 견고함을 통해 전극의 퇴화를 방지하여 장기적인 성능의 안정성을 가져오게 된다. 또한, 넓은 표면적을 가지고 있어 종래의 실리콘 음극보다 높은 충방전 용량을 나타내어 고용량 이차전지의 음극소재로 유용하게 이용할 수 있는 장점이 있다.
- [0077] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 실험예에 의해 더욱 상세히 설명한다.

- [0078] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시할 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- [0079] <실시예 1> 표면이 실리콘으로 코팅된 니켈 역 오팔 구조체
- [0080] 단계 1: 폴리스타이렌 단량체(Sigma-Aldrich)를 사용하여 에멀전 중합법으로 합성된 0.05 중량%의 폴리스타이렌(PS) 입자와 0.00125 중량%의 폴리비닐피롤리돈(PVP, Sigma-Aldrich)이 혼합된 수용액을 제조한 후, 혼합 수용액에 구리 기판을 침지시킨 후, 꺼내어 65 °C 오븐에서 건조시켜 오팔 구조의 주형을 형성하였다.
- [0081] 단계 2: 상기 단계 1에서 형성된 오팔 구조의 주형을 테프론 재질의 전기화학셀에 넣어 조립한 다음 50 g의 NiSO₄(Sigma-Aldrich), 12 ml의 NiCl₂(Sigma-Aldrich) 및 18 g의 H₃BO₃(Sigma-Aldrich)가 혼합된 수용액에 1 g의 소듐 도데실 술포네이트(SDS, Junsei)을 첨가한 니켈 도금욕에 담가, -1 mA의 전류를 83 분 동안 인가하여 오팔 구조의 주형에 니켈을 코팅하였다.
- [0082] 단계 3: 상기 단계 2에서 형성된 니켈이 코팅된 오팔 구조의 주형을 테트라히드로퓨란(THF, Duksan)으로 녹여내어 역 오팔 구조의 니켈 구조체를 형성하였다.
- [0083] 단계 4: 0.57 ml의 테트라클로로실란(tetrachloro silane, Sigma-Aldrich)를 50 ml의 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, Sigma-Aldrich)에 용해시킨 전해질 용액을 제조하였다.
- [0084] 반대전극으로 백금 그물망, 기준전극으로 은선(Ag wire)으로 사용하여 상기 단계 3에서 제조된 니켈 구조체를 상기 제조된 전해질 용액에 침지하여 -2 V의 일정 전압 조건하에서 환원 반응을 진행하여 표면이 실리콘으로 코팅된 니켈 역 오팔 구조체를 제조하였다.
- [0085] <실시예 2> 표면이 실리콘으로 코팅된 구리 스펀지 구조체 1
- [0086] 단계 1: 구리 필름을 테프론 재질의 전기 화학셀에 넣어 조립한 다음 8 ml의 황산(Sigma-Aldrich) 및 8 ml의 황산 구리(Sigma-Aldrich)가 혼합된 수용액에 담가, 0.25 A의 전류를 30 초 동안 인가하여 구리 스펀지 구조체를 제조하였다.
- [0087] 단계 2: 0.57 ml의 테트라클로로실란(tetrachloro silane, Sigma-Aldrich)를 50 ml의 프로필렌카보네이트(propylene carbonate, Sigma-Aldrich)에 용해시킨 전해질 용액을 제조하였다.
- [0088] 반대전극으로 백금 그물망, 기준전극으로 은선으로 사용하여 상기 단계 1에서 제조된 구리 스펀지 구조체를 상기 제조된 전해질 용액에 침지하여 -2 V의 일정 전압 조건하에서 환원 반응을 진행하여 표면이 실리콘으로 코팅된 구리 스펀지 구조체를 제조하였다.
- [0089] <실시예 3> 표면이 실리콘으로 코팅된 구리 스펀지 구조체 2
- [0090] 상기 실시예 2의 단계 1에서 0.5 A의 전류를 인가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 구리 스펀지 구조체를 제조하였다.
- [0091] <실시예 4> 표면이 실리콘으로 코팅된 구리 스펀지 구조체 3

- [0092] 상기 실시예 2의 단계 1에서 0.75 A의 전류를 인가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 구리 스펀지 구조체를 제조하였다.
- [0093] <실시예 5> 표면이 실리콘으로 코팅된 구리 스펀지 구조체 4
- [0094] 상기 실시예 2의 단계 1에서 1.0 A의 전류를 10 초 동안 인가한 것을 제외하고는 실시예 4와 동일한 방법으로 구리 스펀지 구조체를 제조하였다.
- [0095] <실시예 6> 표면이 실리콘으로 코팅된 구리 스펀지 구조체 5
- [0096] 상기 실시예 5의 단계 1에서 전류를 30 초 동안 인가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 구리 스펀지 구조체를 제조하였다.
- [0097] <실시예 7> 표면이 실리콘으로 코팅된 구리 스펀지 구조체 6
- [0098] 상기 실시예 5의 단계 1에서 전류를 80 초 동안 인가한 것을 제외하고는 실시예 5와 동일한 방법으로 구리 스펀지 구조체를 제조하였다.
- [0099] <실험예 1> 주사전자현미경 관찰
- [0100] 본 발명에 따른 3차원 다공성 금속 구조체의 미세구조를 확인하기 위해서, 실시예 1 내지 7을 통해 제조된 3차원 다공성 금속 구조체를 주사전자현미경(SEM, TESCAN, Mira II)을 이용하여 관찰하였고, 이를 도 3 및 4에 나타내었다.
- [0101] 도 3에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 니켈 역 오팔 구조체의 역 오팔 구조가 잘 형성되어 3차원 다공성 구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있다.
- [0102] 또한, 도 4에 나타낸 바와 같이, 실시예 2 내지 7에서 제조된 구리 스펀지 구조체의 스펀지 구조가 잘 형성되어 3차원 다공성 구조를 형성하고 있음을 확인할 수 있다. 나아가, 도 4(a) 내지 (c)에 나타낸 바와 같이, 실시예 2 내지 4에서 제조된 인가하는 전류의 크기가 다른 구리 스펀지 구조체의 경우 인가하는 전류의 크기가 커질수록 기공 크기가 더욱 커지는 것을 확인할 수 있으며, 도 4(d) 내지 (f)에 나타낸 바와 같이, 실시예 5 내지 7에서 제조된 인가하는 전류의 시간이 다른 구리 스펀지 구조체의 경우 인가하는 전류의 시간이 길어질수록 기공 크기가 더욱 커지는 것을 확인할 수 있었다.
- [0103] 따라서, 본 발명에 따른 표면이 실리콘으로 코팅된 3차원 다공성 금속 구조체는 상기와 같이 다공성을 가짐을 뚜렷이 확인할 수 있었으며, 다공성도를 조절할 수 있음을 알 수 있다.
- [0104] <실험예 2> 리튬 충방전 용량과 사이클 충전 속도 평가
- [0105] 실시예 1에서 제조된 3차원 다공성 금속 구조체를 실리콘 음극으로 사용하고, 리튬 금속을 양극으로 사용하여 Li 환원에 의한 Si-Li alloy 형성 및 Li의 산화에 의한 dealloying의 용량과 사이클 안정성을 확인하기 위하여 전기화학 분석기(Bio-Logic, VMP3)를 사용하여 충/방전(charge/discharge) 거동을 측정하였고, 이를 도 5에 나타내었다.
- [0106] 도 5에 나타낸 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 3차원 다공성 금속 구조체를 실리콘 음극으로 사용하였을 경우, 초기 충전 용량은 약 6500 mAh/g을 나타내었다. 이는 현재 상용화된 흑연 음극재의 이론용량보다 매우 높은 충전용량을 가지는 것을 확인할 수 있다. 2차 충전 용량은 약 2400 mAh/g을 나타내었으며, 사이클이 진행됨에 따라 아주 점진적으로 충전 용량이 감소함을 확인할 수 있었다. 또한, 충방전 속도를 빠르게 하였을 때 용량이 감소하다가 다시 충방전 속도를 늦췄을 때, 처음 용량을 회복하는 것을 알 수 있다. 나아가, 3차원 다공성 금속

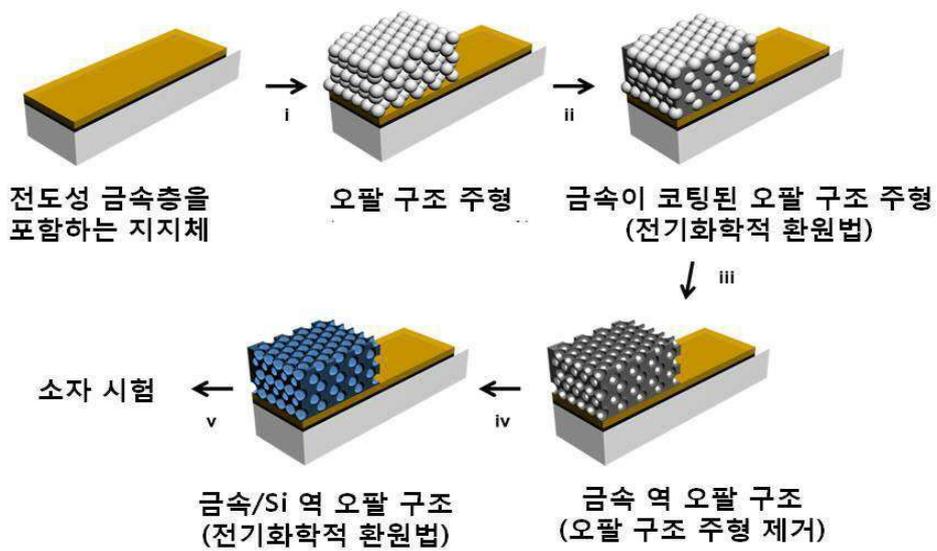
구조체를 전극으로 사용하여 충방전 사이클을 거친 이후에도 상기 구조체는 큰 변화 없이 형태를 유지하였다.

[0107]

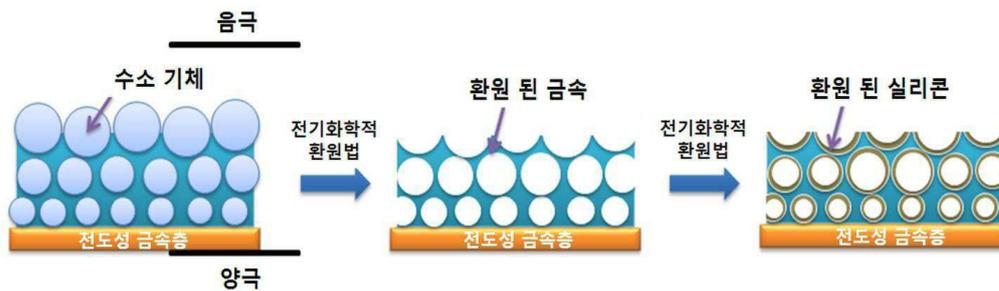
따라서, 본 발명에 따른 3차원 다공성 금속 구조체를 포함하는 실리콘 음극을 적용한 리튬이차전지는 종래의 실리콘 음극보다 더욱 넓은 표면적을 가지고 금속 지지체로 인한 견고함을 통해 충방전시에 유발되는 부피팽창에 따른 응력을 용이하게 수용할 수 있을 뿐만 아니라 종래의 실리콘 음극소재보다 높은 충방전 용량을 나타내어 고용량 이차전지의 음극소재로 유용하게 이용할 수 있는 효과가 있는 것을 확인하였다.

도면

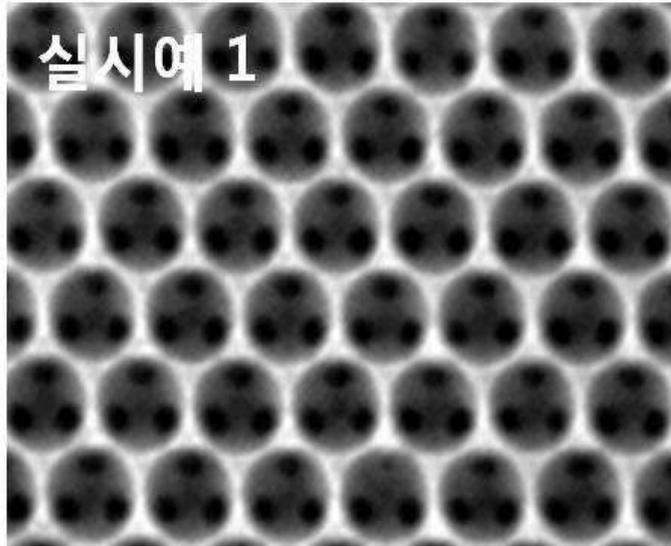
도면1



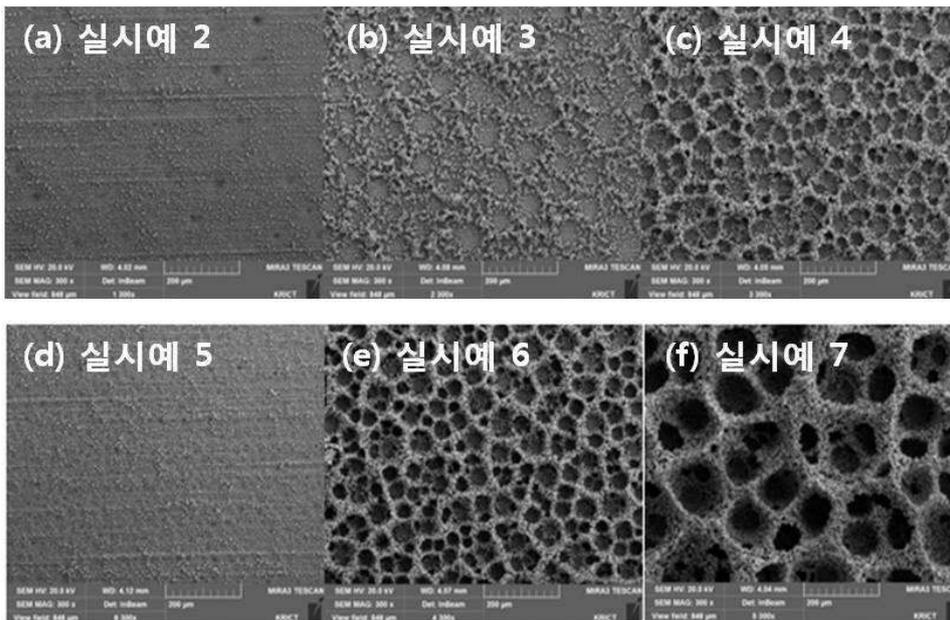
도면2



도면3



도면4



도면5

