



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0095161
(43) 공개일자 2020년08월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1391 (2010.01) C23F 1/28 (2006.01)
C25D 11/02 (2006.01) C25D 11/34 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) H01M 4/52 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/1391 (2013.01)
C23F 1/28 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0012911

(22) 출원일자 2019년01월31일

심사청구일자 2019년01월31일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

최진섭

인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 8층 701호
(송도동, 송도웰카운티2단지)

박지현

대구광역시 달서구 상화로 65, 102동 1305호 (진천동, 진천코오롱하늘채)

(74) 대리인

특허법인태백

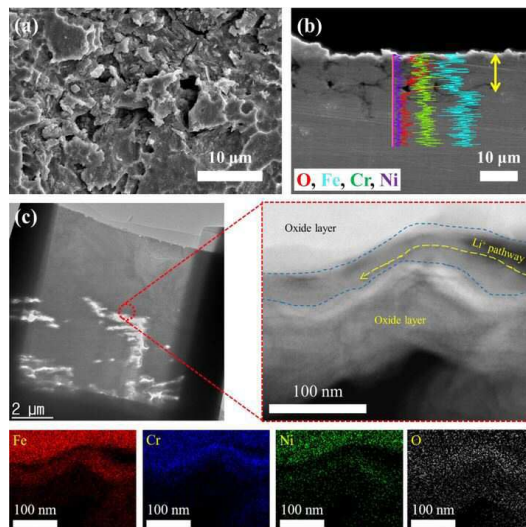
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 3차원 개미집 구조를 갖는 리튬이온 배터리 철 산화물 전극

(57) 요약

본 발명은 3차원 개미집 구조를 갖는 리튬이온 배터리 철 산화물 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 스테인리스 스틸 기판을 준비하는 단계; 상기 기판을 전처리하는 단계; 상기 전처리 된 기판을 양극산화하는 단계; 및 상기 양극산화 처리된 기판을 열처리하는 단계; 를 포함하는 철 산화물 전극의 제조방법으로 구성되어, 3차원 개미집 구조를 나타내어, 구조 안정성, 고용량 및 우수한 사이클 특성을 갖을 수 있다.

대표도 - 도6



(52) CPC특허분류

C25D 11/024 (2013.01)

C25D 11/34 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/0442 (2013.01)

H01M 4/131 (2013.01)

H01M 4/523 (2013.01)

H01M 4/525 (2013.01)

H01M 4/669 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20174030201500

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지기술개발사업

연구과제명 차세대 고분자전해질연료전지 부품소재 핵심기술 고급트랙

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

스테인리스 스틸 기판을 준비하는 단계;
상기 기판을 전처리하는 단계;
상기 전처리 된 기판을 양극산화하는 단계; 및
상기 양극산화 처리된 기판을 열처리하는 단계;
를 포함하는, 철 산화물 전극의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,
기판을 전처리하는 단계는,
50 내지 70℃에서 1M HCl 용액에 30 내지 120분 동안 담가 예칭하는 것을 특징으로 하는, 철 산화물 전극의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,
양극산화하는 단계는,
0.1M NH_4F , 0.3M H_2O 를 함유한 에틸렌 글라이콜 용액에서 10 내지 50V의 인가전압으로 10분 내지 30분 동안 처리하는 것을 특징으로 하는, 철 산화물 전극의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,
열처리하는 단계는,
10℃/min의 승온 속도로 400 내지 800℃에서 10 내지 60분 동안 처리하는 것을 특징으로 하는, 철 산화물 전극의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,
상기 철 산화물은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 헤마타이트(hematite)인 것을 특징으로 하는, 철 산화물 전극의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,
상기 철 산화물 전극은 집전체(current collector), 활성 물질(active material), 바인더(binder) 및 전도성 물질(conducting agent)이 일체화된 일체형 전극인 것을 특징으로 하는, 철 산화물 전극의 제조방법.

청구항 7

청구항 1항에 따른 제조방법으로 제조된 것인, 철 산화물 전극.

청구항 8

서로 이격 배치된 복수개의 확장부;

상기 확장부보다 축소된 단면을 갖는 복수개의 연결부를 포함하되,

상기 복수개의 확장부 및 연결부는 철 산화물로서, 상기 각 연결부는 인접하는 상기 확장부 또는 다른 연결부 사이를 연결시켜, 상기 복수개의 확장부 및 연결부가 일체로 삼차원 배열된 철 산화물 전극.

청구항 9

청구항 8에 있어서,

복수개의 개미방과, 상기 각 개미방 사이를 연결하는 복수개의 연결로를 포함하는 개미집의 구조를 가지되,

상기 확장부는 상기 개미방에 대응하고, 상기 연결부는 상기 연결로에 대응하는 철 산화물 전극.

청구항 10

청구항 7항 또는 청구항 8항에 따른 철 산화물 전극을 리튬이온 배터리의 음극에 적용한 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 3차원 개미집 구조를 갖는 리튬이온 배터리 철 산화물 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재 리튬-이온 배터리 (Li-ion batteries; LIBs)는 전자 응용 분야에서 중요한 역할을 담당하기 때문에 고용량, 긴 사이클 수명 및 빠른 충전으로 향상된 배터리 개발을 위한 요건이 꾸준히 증가하고 있다. 일반적으로 그래파이트(graphite)가 상용화된 LIB의 애노드(anode) 재료로 사용되나, 이론적인 용량 ($\sim 372 \text{ mAh g}^{-1}$)에 한계가 있기 때문에 많은 연구원들이 보다 높은 이론적 용량을 가진 대체 애노드 재료를 찾고 있다.

[0003] 이에, MO_x ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Cr}, \text{Si}, \text{Ti}, \text{Co}$ 등)의 전이 금속 산화물이 최근 그래파이트의 대안으로 주목받고 있으며, 바인더나 도전제를 사용하지 않고, 전극 그 자체에 활물질을 형성함으로써, 전지를 보다 얇고, 작게 만들기 위한 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 그러나, LIBs에 이용되는 전이 금속 산화물의 경우, 가장 큰 과제 중 하나는 리튬 삽입 / 분리 과정에서 심한 부피 변화에 따른 사이클 안정성을 유지하는 것이다. 이러한 결함은 리튬과의 비가역적 반응을 일으켜 사이클 성능에 영향을 미치고, 낮은 속도 기능 및 큰 초기 용량 저하를 야기한다.

[0005] 이러한 부피 변화의 영향을 줄이기 위해 간단히 변형된 전이 금속 산화물, 예를 들어 전해질과의 접촉을 증가시키기 위해 나노 크기의 입자를 이용하는 방법이 제안되었다. 그러나, 이러한 방법은 전해질의 분해 및 바인더 및 전극으로부터 활성 물질의 분리를 촉진 시키는 문제점이 있어왔다.

[0006] 따라서 추가적인 바인더, 활성물질 및 전도성 물질이 필요 없으며, 고용량이고, 우수한 사이클 특성을 나타낼 수 있는 리튬이온 배터리 전극에 대한 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 1. 대한민국 등록특허 제10-1632797호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 집전체(current collector), 활성 물질(active material), 바인더(binder) 및 전도성 물질

(conducting agent)이 일체화되었으며, 고용량 및 우수한 사이클 성능을 갖춘 리튬이온 배터리용 철 산화물 전극 및 이의 제조방법을 제공하는 데에 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 다른 목적은 3차원 개미집 구조를 갖춰 고용량 및 우수한 사이클 성능을 갖춘 리튬이온 배터리용 철 산화물 전극을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 스테인리스 스틸 기판을 준비하는 단계; 상기 기판을 전처리하는 단계; 상기 전처리 된 기판을 양극산화하는 단계; 및 상기 양극산화 처리된 기판을 열처리하는 단계; 를 포함하는 철 산화물 전극의 제조방법을 제공한다.

[0011] 또한, 본 발명은 상기 철 산화물 전극의 제조방법으로 제조된 것인 철 산화물 전극을 제공한다.

[0012] 또한, 본 발명은 서로 이격 배치된 복수개의 확장부; 상기 확장부보다 축소된 단면을 갖는 복수개의 연결부를 포함하되, 상기 복수개의 확장부 및 연결부는 철 산화물로서, 상기 각 연결부는 인접하는 상기 확장부 또는 다른 연결부 사이를 연결시켜, 상기 복수개의 확장부 및 연결부가 일체로 삼차원 배열된 철 산화물 전극을 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 철 산화물 전극을 리튬이온 배터리의 음극에 적용한 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리를 제공한다.

발명의 효과

[0014] 본 발명에 따라 제조된 리튬이온 배터리용 음극 전극은 간단한 제조공정을 통해 집전체(current collector), 활성 물질(active material), 바인더(binder) 및 전도성 물질(conducting agent)이 일체화된 일체형 철 산화물 전극을 제조할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명에 따라 제조된 리튬이온 배터리용 음극 전극은 3차원 개미집 구조를 나타내어, 구조 안정성, 고용량 및 우수한 사이클 특성을 보여주었다.

[0016] 또한, 다공성 SiO_2 / TiO_2 복합막 (약 $51 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ @ $100 \mu\text{A cm}^{-2}$), SnO_2 / $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 나노튜브 (NTs) (약 $450 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ @ $300 \mu\text{A cm}^{-2}$), Fe_2O_3 / Fe_3C -그래핀 구조 (약 $378 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ @ $50 \mu\text{A cm}^{-2}$), TiO_2 나노트리 (약 $270 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ @ $100 \mu\text{A cm}^{-2}$), TiO_2 NT / Fe_2O_3 나노와이어(NW) 복합체 (약 $250 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ @ $25 \mu\text{A cm}^{-2}$), 환원된 그래핀 산화물 @ TiO_2 마이크론 (약 $15 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ @ $100 \mu\text{A cm}^{-2}$) 및 TiO_2 NTs (약 $40 \mu\text{Ah cm}^{-2}$ @ $100 \mu\text{A cm}^{-2}$)와 같은 다른 유형의 리튬이온 배터리 전극보다 매우 양호한 용량 안정성, 높은 쿨롱 효율을 갖추며, 높은 용량을 나타내었다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 (a) A-SS 및 (b) AT-SS 시료의 상부 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 2는 양극산화 처리된 SS 전극(A-SS)과 양극산화 후 열처리 된 SS 전극(AT-SS)의 CV 그래프를 나타낸 도면이다.

도 3은 AT-SS 전극의 열처리 조건에 따른 배터리 용량을 나타낸 그래프이다.

도 4는 AT-SS 전극의 Li/Li^+ 에 따른 전류밀도를 나타낸 그래프이다.

도 5는 PAT-SS 전극, PT-SS 전극 및 AT-SS 전극의 사이클에 따른 배터리 용량 비교를 나타낸 그래프이다.

도 6은 PAT-SS 전극의 (a) 상부, (b) 원소 선 프로파일링(elemental line profiling)이 있는 단면 SEM 이미지, (c) Fe, Cr, Ni 및 O의 EDX 원소 맵핑을 갖는 단면 TEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 7은 (a) P-SS, (b) PT-SS, (c) PA-SS의 단면 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 8은 PT-SS, PAT-SS 및 AT-SS의 (a) XRD 패턴 및 (b) 라만 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 9는 0.1 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 $0.01\text{-}3.0 \text{ V}$ (vs. Li/Li^+)의 전위 범위에서 PAT-SS 전극 막의 CV 그래프를 나타낸 도면이다.

도 10은 PAT-SS 전극의 (a) 130, 650 및 $1,625 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$ 에서의 용량 vs 사이클 수, (b) 다양한 전류 속도 변화에 따른 용량, (c) 다양한 전류 속도에서의 차동 용량 vs 전압 곡선, (d) 3.0 V에서 완전히 충전된 상태에서 측정된 100 사이클 전후의 EIS 데이터를 기반으로 한 나이퀴스트 플롯, (e) PAT-SS와 다른 유형의 나노 구조 복합 전극의 장기간 성능 비교를 나타낸 도면이다.

도 11은 PAT-SS 전극의 100 사이클 후의 (a) 상부, (b) 원소 선 프로파일링(elemental line profiling)이 있는 단면 SEM 이미지, (c) Fe, Cr, Ni 및 O의 EDX 원소 맵핑을 갖는 단면 TEM 이미지를 나타낸 도면이다.

도 12는 본 발명에 따른 PAT-SS 전극의 구조를 설명하기 위한 참고도이다.

도 13은 본 발명에 따른 PAT-SS 전극의 3차원 개미집 구조를 나타낸 단면 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하에서는 본 발명을 구체적으로 설명한다.

[0020] 본 발명자들은 스테인리스 스틸을 에칭하여 크롬을 제거하는 전처리 공정, 철을 철 산화물로 하여 활물질 기능을 가지기 위한 양극산화 공정, 전극의 안정성 및 배터리로써의 기능을 나타내기 위한 열처리 공정의 일련의 공정을 수행함으로써 철 산화물 전극을 제조하였으며, 이러한 철 산화물 전극은 집전체(current collector), 활성 물질(active material), 바인더(binder) 및 전도성 물질(conducting agent)의 기능이 일체화되어 있으며, 3차원 개미집 구조를 가져 구조 안정성, 고용량 및 우수한 사이클 특성을 나타내어 리튬이온 배터리의 음극으로 이용될 수 있음을 밝혀내어 본 발명을 완성하였다.

[0022] 본 발명은 스테인리스 스틸 기판을 준비하는 단계; 상기 기판을 전처리하는 단계; 상기 전처리된 기판을 양극 산화하는 단계; 및 상기 양극산화 처리된 기판을 열처리하는 단계;를 포함하는 철 산화물 전극의 제조방법을 제공한다.

[0023] 이때, 상기 기판을 전처리하는 단계는 50 내지 70°C 에서 1M HCl 용액에 30 내지 120분 동안 담가 에칭할 수 있으나, 바람직하게는 60°C 에서 1M HCl 용액에 90분 동안 담가 에칭할 수도 있다.

[0024] 또한, 상기 양극산화하는 단계는 0.1M NH_4F , 0.3M H_2O 를 함유한 에틸렌 글라이콜 용액에서 10 내지 50V의 인가 전압으로 10분 내지 30분 동안 처리할 수 있으나, 바람직하게는 0.1M NH_4F , 0.3M H_2O 를 함유한 에틸렌 글라이콜 용액에서 20V의 인가전압으로 20분 동안 처리할 수도 있다.

[0025] 또한, 상기 열처리하는 단계는 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 400 내지 800°C 에서 10 내지 60분 동안 처리할 수 있으나, 바람직하게는 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 의 승온 속도로 650°C 에서 30분 동안 처리할 수도 있다.

[0026] 이때, 상기 조건을 벗어나면 본 발명에 따른 철산화물 전극이 제대로 형성되지 않아 고용량 및 우수한 사이클 특성 효과를 가질 수 없어 리튬이온 배터리의 음극으로 유용하게 활용될 수 없는 문제가 야기될 수 있다.

[0027] 또한, 본 발명에 따라 제조된 철 산화물 전극은 집전체(current collector), 활성 물질(active material), 바인더(binder) 및 전도성 물질(conducting agent)이 일체화된 일체형 전극인 것을 특징으로 하며, 이때, 상기 철 산화물은 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 헤마타이트(hematite)일 수 있다.

[0028] 또한, 본 발명은 상기 철 산화물 전극의 제조방법으로 제조된 것인 철 산화물 전극을 제공한다.

[0029] 또한, 본 발명은 서로 이격 배치된 복수개의 확장부(110); 상기 확장부보다 축소된 단면을 갖는 복수개의 연결부(120)를 포함하되, 상기 복수개의 확장부 및 연결부는 철 산화물로서, 상기 각 연결부는 인접하는 상기 확장부 또는 다른 연결부 사이를 연결시켜, 상기 복수개의 확장부 및 연결부가 일체로 삼차원 배열된 철 산화물(100) 전극을 제공한다.

[0030] 이때, 상기 삼차원 배열된 철 산화물(100) 전극은 도 12와 같이 복수개의 개미방과, 상기 각 개미방 사이를 연

결하는 복수개의 연결로를 포함하는 개미집의 구조를 가지되, 상기 확장부는 상기 개미방에 대응하고, 상기 연결부는 상기 연결로에 대응하는 철 산화물 전극인 것을 특징으로 한다.

[0031] 상기와 같은 삼차원 배열된 철 산화물 전극(100)의 확장부(110)와 연결부(120)는 리튬이온의 이동통로 역할을 한다.

[0032] 또한, 본 발명은 상기 철 산화물 전극을 리튬이온 배터리의 음극에 적용한 것을 특징으로 하는 리튬이온 배터리를 제공한다.

[0034] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0036] <실시예 1> PAT-SS 철산화물(α -Fe₂O₃) 전극의 제조

[0037] 1.5 x 1.5 cm² 크기의 스테인레스 스틸(Stainless Steel;SS) 호일 (SUS 304, 0.1 mm, Wellcos Corporation)을 아세톤, 에탄올 및 탈 이온수에서 연속적으로 초음파 처리하였다. 그런 다음 시편을 60℃의 오븐에서 1일 동안 건조 시켰다.

[0038] 상기 SS를 전처리, 양극산화 처리, 열처리하여 PAT-SS (Pretreated, Anodized, and Thermally treated Stainless Steel) 전극을 준비하였다. 전처리 과정은 표면을 활성화 시키고, 균질 용해를 위해 60℃에서 1.5 시간 동안 1M HCl (37%, Sigma-Aldrich)에서 양극산화 처리하기 전에 수행되었다. 그 후, 시료를 수 초 동안 탈 이온수로 초음파 세정하였다. 표면의 수분을 제거하기 위해 시료를 60℃의 오븐에서 1일 동안 건조 시켰다. 양극산화 처리는 0.1M NH₄F (> 98 %, Sigma-Aldrich)와 0.3M H₂O를 함유한 에틸렌 글라이콜(Ethylene Glycol;EG) (99.5 %, Samchun) 용액에서 수행되었으며, SS 호일과 Pt 메쉬 전극을 각각 작업전극 및 상대전극으로 이용하여 20V의 정전압을 20분 동안 인가하여 수행하였다. 그 후, 전처리 되고, 양극산화 처리된 (Pretreated and Anodized;PA) 시료를 아세톤에서 빠르게 헹구고, 오븐에서 건조 시켰다. 열처리는 시료 표면에 흡착된 F 이온을 제거하기 위해 10 °C min⁻¹의 승온 속도로 650℃에서 30분 동안 수행되었다.

[0039] <비교예 1> A-SS 전극의 제조

[0040] 스테인레스 스틸(Stainless Steel;SS) 호일을 양극산화 과정만 수행한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 양극산화 처리된 SS(Anodized SS; 이하 'A-SS') 전극을 제조하였다.

[0041] <비교예 2> P-SS 전극의 제조

[0042] 스테인레스 스틸(Stainless Steel;SS) 호일을 전처리 과정만 수행한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 전처리 처리된 SS(Pretreated SS; 이하 'P-SS') 전극을 제조하였다.

[0043] <비교예 3> AT-SS 전극의 제조

[0044] 스테인레스 스틸(Stainless Steel;SS) 호일을 양극산화, 열처리 과정만 수행한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 양극산화, 열처리된 SS(Anodized and Thermally treated Stainless Steel;이하 'AT-SS') 전극을 제조하였다.

[0045] <비교예 4> PT-SS 전극의 제조

[0046] 스테인레스 스틸(Stainless Steel;SS) 호일을 전처리, 열처리 과정만 수행한 것을 제외하고는, 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 전처리, 열처리된 SS(Pretreated and Thermally treated Stainless Steel;이하 'PT-SS') 전극을 제조하였다.

[0048] <실시예 2> 물리적 특성

[0049] 시료의 표면 형태 및 화학적 조성은 에너지-분산 X-선 전자 현미경이 장착 된 전계 방출 주사 전자 현미경(SEM) (Hitachi, 4300S)을 사용하여 분석하였다. 고해상도 투과 전자 현미경 (FEI, TALOS F200X)을 표면 형태의 분석

에 사용하였다. XRD (Phillips, X'Pert-PRO MRD, Cu K α 방사선) 및 라만(Raman) 분광계 (HORIBA, LabRAM Revolution)를 사용하여 시료의 화학적 조성 및 결정성을 조사하였다. 시료의 조성은 XPS (Phi (Φ), PHI 5000 Versa Probe II)를 통해 분석되었다. 양극산화 및 활성화 과정 후, 각 용액의 조성을 ICP-MS (Perkinelmer, ELAN 6100)를 통해 분석하였다. 에폭시 분리 방법(N. Kim, G. Lee, J. Choi, *Chem. - Eur. J.* 2018, 24, 19045.)을 이용하여 SS 기관으로부터 활성 물질을 박리하였으며, 박리 후의 SS 기관의 중량 차는 마이크로 밸런스 (BM-22, AND)를 사용하여 정확하게 측정되었다.

[0050] <실시예 3> 전기화학적 측정

[0051] LIB 용 애노드 재료로서 준비된 SS 전극막의 전기 화학적 성능은 0.3ppm 이하의 O₂ 및 H₂O 농도를 갖는 Ar로 채워진 글로브 박스에서 조립된 코인-형 셀 (CR-2032; Wellcos Corporation)을 사용하여 평가되었다. 준비된 SS 전극막을 직경 1cm의 원으로 자라 준비하였으며, 준비된 SS 전극막과 Li 호일 (99.9 %, 0.38mm 두께)을 각각 작업전극(working electrode)과 상대-기준 전극(counter-reference electrode) 으로 사용했다. 유리 섬유 (GF / A, Whatman)를 두 전극 사이의 분리막으로 사용했다. 이는 에틸렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트 (= 50 / 50 (v / v), Sigma-Aldrich) 및 1.0M LiPF₆가 포함되었다. 전극막은 SS 기재상에 직접 형성되었기 때문에, 셀은 바인더와 전도성 물질을 포함하지 않았다. 개방 회로 전압 (Open-Circuit Voltage;OCV)을 안정화시키기 위해, OCV가 Li / Li⁺에 따라 2.9-3.0V에 도달할 때까지 배터리를 아무런 측정 없이 2-3일 동안 보관했다. Autolab 전기화학 워크스테이션 (PGSTAT302N, Metrohm)을 사용하여 상이한 스캔 속도로 0.01 내지 3.0V에서 CV를 측정하였다. EIS는 10⁶과 10⁻¹ Hz 사이에서 5mV의 진폭으로 수행되었다. 전지 순환 시스템 (WonATech, WBCS 3000)을 사용하여 정전류 충전/방전 사이클 성능을 0.01-3.0 V (vs. Li / Li⁺)의 전위 범위에서 평가했다. 모든 배터리 테스트는 25℃의 온도 제어 시스템에서 수행되었다 (JEIO TECH, IL3-15).

[0053] <실험예 1> 열처리과정 수행의 필요성

[0054] 65 %-67 % Fe, 17 %-20 % Cr 및 7 %-9 % Ni를 주성분으로 하는 SS 304 기관은 큰 표면적을 갖는 안정한 양극성 막을 얻기 위해 양극산화 처리되었다(비교예 1). 그 결과, SS의 단일 양극산화 처리(A-SS)를 통해 표면에 20-200 nm 크기의 수많은 나노 기공이 국부적으로 생성된 산화철이 제조되었고, 큰 균열이 부분적으로 생성되었다 (도 1a). 이러한 다공성 구조는 일반적으로 큰 표면적을 가지며 Li와의 반응 위치 및 벌크 전해질과 심층 내부 활성 물질 사이의 충분한 채널 공간의 역할을 하여 효과적인 확산 경로를 제공한다. 그러나 단일 양극 산화 처리된 A-SS 전극은 SS의 성분이 다른 성분보다 빠르게 용해되어 SS의 Fe-Cr-Ni 비를 변화시킨다는 것을 확인하였다 (표 1).

표 1

		Fe	Cr	Ni	C	O	F	Fe/Cr
EDX (wt.%)	SS	66.13	17.41	6.89	5.34	1.3	-	3.80
	A-SS	18.76	9.50	1.32	4.12	28.64	37.66	1.95
	PAT-SS	56.79	17.01	6.11	7.43	12.66	-	3.34
ICP-MS (ppm)	A-SS	11.57	1.91	0.96	-	-	-	6.06
	P-SS	235.2	100.0	10.29	-	-	-	2.35

[0056] 또한, 양극산화에 의해 생성된 불화물은 구조의 밴드 갭을 증가시키며, 물은 LiPF₆ 전해질을 분해시켜 전지 성능을 저하시킬 수 있는 문제점이 있어, F 이온과 물 분자를 제거하기 위해 후속 열처리 단계가 사용되었다.

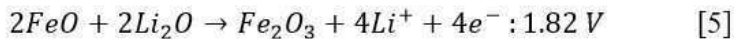
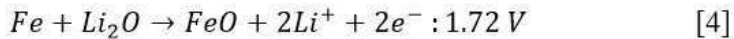
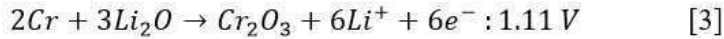
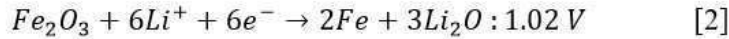
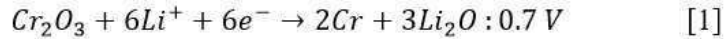
[0057] 그 결과, 도 2와 같이 단일 양극산화 처리를 수행한 전극(A-SS) 보다 양극산화 후 열처리를 수행한 전극(AT-SS)에서 CV 피크가 생성되어 Li과 반응함을 확인 하였으며, 이로써 양극산화 후 열처리 수행은 필요함을 확인하였다.

[0058] <실험예 2> AT-SS 전극의 특성

[0059] 상기 실험예 1에서 Li과 반응을 한 AT-SS 전극의 배터리로서의 성능을 확인한 결과, 450 내지 750℃에서의 모든 열처리 온도 조건에서 50 사이클이 채 돌기도 전에 초기 용량의 절반으로 감소하며, 배터리로서의 용량을 유지

하지 못함을 확인하였다(도 3). 이는 하기의 반응식 1과 도 4의 CV 그래프에서 Li이 Cr과 주로 반응하기 때문임을 확인하였다.

[반응식 1]



환원 반응시 리튬과 철의 반응이 약하게 일어나고 [2], 그 후 크롬과의 반응이 주로 일어났다 [1]. 또한, 산화 반응시에는 낮은 전류속도로 반응시켰음에도 불구하고, 피크가 분리되지 않고, 반응식 [3-5]가 합쳐져서 1.56V에서 넓은 피크가 나타났다(도 4). 이로써 크롬은 Li 과 비가역적으로 반응하여 배터리 용량을 현저하게 감소시킬 수 있음을 확인하였다. 또한, F 이온과 물 분자를 제거하기 위해 수행된 후속 열처리 중에 성장한 추가 산화물은 작은 공극의 붕괴를 초래하여 전체 표면적을 감소시킴을 확인하였다 (도 1b).

결과적으로, AT-SS 전극이 LIB의 애노드로 잘 기능하지 않음을 발견했다. 이는 양극산화 처리 과정에서 SS의 Fe-Cr-Ni 비가 바뀌어 연속적인 열처리 과정에서 높은 배터리 용량의 α -Fe₂O₃에서 준 안정 및 상대적으로 적은 용량의 γ -Fe₂O₃로 변하게 되었기 때문이다.

따라서, 양극산화 처리 전에 Li과 비가역적으로 반응하는 Cr을 제거하고, 성분의 균질 용해를 통해 SS의 Fe-Cr-Ni 비를 유지할 수 있는 활성화 공정이 필요하다.

<실험예 3> PAT-SS 전극의 특성

60℃, 1M HCl에서 1시간 30분 동안 스테인리스를 담가 에칭과정의 전처리를 한 뒤, 양극산화 후 열처리 하여 PAT-SS를 제조하였다. 그 결과, 도 5와 같이 PAT-SS는 AT-SS 전극에 대하여 배터리로서의 용량을 유지하는 것을 확인하였으며, 특히, 전처리 후 열처리만 한 SS(PT-SS) 전극에 비하여 양극산화 과정을 포함할 경우, 용량이 3배 더 증가함을 확인하였다. 이는 PAT-SS 전극에 생성된 개미집(ant-nest) 나노 구조가 Li 반응 영역을 향상시키고, Li 이온 확산을 위한 쉬운 경로를 제공하며, 사이클 동안 부피 팽창을 억제한다는 것을 의미한다.

하기에서 PAT-SS 전극의 구조에 대하여 구체적으로 설명한다.

3-1. PAT-SS 전극의 구조

도 6은 PAT-SS에 대한 주사 전자 현미경 (SEM) 및 에너지 분산 X 선 분광법 (EDX) 결과를 보여준다. 이는 단일 양극산화(A-SS)의 경우와 달리, 전극 구조의 표면이 다공성 층을 갖지 않는다는 것을 발견했다. 이는 상면도(도 6a)에서 거친 구조와 단면도(도 6b)에서 도 13과 같은 개미집 구조를 나타냄을 확인하였다. PAT-SS에서 전극 막의 두께는 단면 SEM 이미지와 EDX 라인 프로파일(도 6b)에 의해 확인된 바와 같이 약 10 μ m (노란색 화살표)였다.

이러한 복잡한 개미집 나노 구조가 Li 이온의 깊은 움직임을 촉진하여 배터리 작동 중 큰 부피 변화로 인한 기계적 응력을 견뎌 낼 것으로 판단된다(도 6c). 또한, 금속 성분(Fe, Cr 및 Ni) 및 O는 표면에 고르게 분포되어, 금속 성분이 양극산화 처리 동안 균질하게 용해되었으며, 이는 전처리 단계로 인해 나타났다. 그러나 P-SS 전극, PT-SS 전극과 비교하여 전처리 자체는 충분한 깊이의 개미집 층을 형성할 수 없었다(도 7a 및 7b 참조). 이는 이후의 양극산화 처리가 개미집 나노 구조를 생성하는 데 필수적이라는 것을 의미한다. 또한, PAT-SS 전극과 비교하여 양극산화 단계와 열처리 단계가 사용되었을 때 두꺼운 개미집 구조가 기판상에 균일하게 형성됨을 확인하였다(도 7c 및 도 7d).

3-2. 원소함량 분석

상기 표 1은 전처리 단계 후에 얻은 EDX 및 유도 결합 플라즈마 질량 분석(ICP-MS) 결과를 나타내며, 이는 표

면상의 Fe 대 Cr의 비율이 약간 변경되었음을 나타낸다. ICP-MS 결과에서 P-SS 전극의 Fe-Cr 비가 전해액에서 2.35임을 보여 주며, 원래의 Fe-Cr 비 (약 3.80)와 비교하여 Fe의 용해 속도가 Cr 보다 낮았다. 특히, 활성화 과정이 없는 단일 양극산화 처리 후 전해질의 Fe-Cr 비가 6.06에 비해 값이 현저히 감소함을 확인하였다 (표 1 참조). 따라서 전처리 과정에 의해 크롬이 제거되어 활성화 단계가 상당히 잘 기능화되었음을 확인하였다.

[0073] 3-3. XRD 및 라만 스펙트럼 분석

[0074] PT-SS, AT-SS 및 PAT-SS에 대한 X 선 회절 (XRD) 패턴을 도 8a에 나타냈다. 그 결과, SS와 오스테나이트에 기인한 모든 시료 (JCPDS No. 33-0397)에 대해 43.6° , 50.8° 및 74.7° 에서 3 개의 주요 회절 피크가 관찰되었다. AT-SS의 경우, 24.3° , 33.4° , 35.8° , 41.2° , 49.8° , 54.6° , 58.0° , 63.0° , 64.4° 에서 산화크롬 ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$)의 피크가 각각 (012), (104), (110), (113), (024), (116), (122), (214), (300) 및 (1010)(JCPDS No. 34-0412)에 따라 검출되었다. 전처리 후 (PT-SS 및 PAT-SS), 24.2° , 33.2° , 35.6° , 49.5° , 54.1° , 62.4° , 64.0° 및 71.9° 에서 헤마타이트 Fe_2O_3 의 피크가 각각 (012), (104), (110), (024), (116), (214), (300) 및 (1010)(JCPDS No. 33-0664)에 따라 검출되었다. 그러나 헤마타이트 Fe_2O_3 와 관련된 피크의 강도는 두꺼운 비정질 산화 피막을 형성 시키는 양극산화 (PAT-SS) 처리 후 감소했다. 또한, ($\text{Fe}_{0.6}\text{Cr}_{0.4}\text{O}_3$)를 활성화 처리 (전처리) 한 후에 Fe_2O_3 로 변화시켜 결정 구조 중의 Cr 비율이 감소함을 확인하였다.

[0075] 도 8b는 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (PT-SS와 PAT-SS)와 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (AT-SS)의 전형적인 라만 스펙트럼을 보여주었다. PT-SS와 PAT-SS의 경우, 두 개의 A_{1g} 모드 (226 및 498 cm^{-1})와 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 의 5가지 E_g 모드 (246 , 293 , 299 , 412 및 615 cm^{-1})가 관찰되었으며, 헤마타이트는 D_{3d}^6 결정으로 분류되었다. 이러한 피크는 XRD 결과와도 잘 일치하였다. 일반적으로 SS는 단일 열처리 후에 α 상으로 바뀌나, SS의 γ -상은 양극산화, 열처리(AT) 과정 후에 형성됨을 확인하였다 (도 8b). 또한, AT 공정 이전의 전처리 단계를 추가하면(PAT-SS) γ -상이 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 로 다시 변환됨을 확인하였다. 이는 Fe-Cr-Ni의 고상도에 따라 γ 상이 α 상으로 변하는 온도가 SS의 Cr 및 Ni 함량 비의 함수로서 변화하기 때문이다. 상기 EDX 분석으로 확인된 열처리 전의 Fe-Cr-Ni 비 (SS : 73.12% - 19.25% - 7.62% , A-SS : 63.44% - 32.10% - 4.46% , P-SS : 72.79% - 19.40% - 7.81% , PA-SS : 70.49% - 21.59% - 7.92%)에서 A-SS는 Cr과 Ni의 비율이 각각 SS보다 높거나 낮았다. 그러나, 전처리(P-SS) 후, Cr (및 Ni) 비는 SS와 거의 동일 하였다.

[0076] 또한, 유사한 Cr 및 Ni 비를 갖는 P-SS는 열처리 중(PT-SS)에 α 상 전이를 나타냈다. 반면에, A-SS는 열처리 후(AT-SS)에 γ 상을 나타내었다. 따라서, 이 결과로 기판 내 성분의 금속 간 비율의 중요성을 확인하였다.

[0077] 3-4. 전기화학적 특성 및 사이클 특성

[0078] 도 9는 0.1 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 $0.01\text{--}3.0\text{ V}$ 의 전위 범위를 갖는 5번의 사이클에서의 PAT-SS의 순환 전압 전류 (CV) 곡선을 나타내었다. 고체 전해질 계면 (solid-electrolyte interphase;SEI) 층의 형성과 관련된 제 1 사이클의 0.57V 에서의 음극 피크에 더하여, 제 2 사이클 후에 0.93V 에서 하나의 음극 피크가 검출되었으며, 이것은 상기 반응식 1에서 철 산화물-Li 반응 (반응 [2] 참조)에서 비롯된 것이다. 또한, 반응 [4]와 반응 [5]에 각각 상응하는 1.68 과 1.83V 의 두 가지 양극 피크가 분명하게 관찰되었으나, $\text{Li-Cr}_2\text{O}_3$ 반응 (반응 [1] 및 [3])과 같은 Cr 관련 반응에 대해서는 어떠한 피크도 검출되지 않았다.

[0079] 도 10a는 다양한 전류 밀도 (130 , 650 및 $1,625\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$)에서 50 사이클 동안의 PAT-SS의 사이클 안정성을 나타냈다. 첫번째 방전 용량 페이딩(fading)은 SEI 층의 형성에 의해 유발된 비가역적 반응을 나타냈다. 또한, PAT-SS 전극의 충 / 방전 용량은 전류 밀도의 증가에 따라 감소하였다. 그럼에도 불구하고 PAT-SS 전극은 전류 밀도 130 , 650 및 $1,625\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ 에서 각각 99.3% , 99.3% 및 98.9% 의 높은 쿨롱 효율로, 모든 조건에서 탁월한 용량 유지율을 나타냈다.

[0080] 또한, 전류밀도를 325 , 650 , 970 , $1,300$ 및 $1,625$ 로 변경한 다음 $325\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ 로 다시 변경하여 반응성 및 구조적 안정성 기능을 평가하였다 (도 10b). 그 결과, PAT-SS는 $1,625\text{ }\mu\text{A cm}^{-2}$ 의 높은 전류밀도에서도 $500\text{ }\mu\text{Ah / cm}^2$ 를 초과하는 충 / 방전 용량을 나타내어 기계적 스트레스로 유도된 체적 팽창에 의한 높은 구조적 안정성 및

높은 쿨롱 효율을 나타냈다. 5번의 사이클에서 전류밀도에 대한 전압에 따른 차동(differential) 용량 곡선을 도 10c에 나타냈다. 그 결과, 0.9-1.0V의 날카로운 피크와 1.7-1.8V의 넓은 피크는 각각 반응 [2]와 반응 [4-5]에 기인한 것임을 확인하였다. 또한, 전류 밀도의 비율이 증가함에 따라, 피크는 강도가 감소하고 더 넓어졌으나, 전류 밀도의 비율에 관계없이 추가적인 피크는 검출되지 않았다. 따라서 PAT-SS에서는 Li-Fe₂O₃ 반응만이 일어난다고 판단된다.

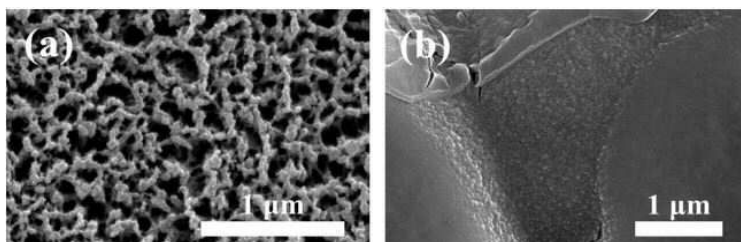
[0081] 전기 화학적 임피던스 분광법 (EIS) 데이터를 기반으로 한 나이퀴스트 (Nyquist) 플롯은 100 사이클 전후의 전극에 대한 전하-이동 저항의 비교를 나타냈다 (도 10d). 사이클링 후, 전해질 저항 (R_e)은 SEI 층의 형성을 위한 전해질 소비 때문에 약간 증가했다 (4.98에서 5.82 Ω 로 증가). 사이클 이전의 나이퀴스트 (Nyquist) 플롯은 전하-이동 저항 (R_{ct} ; 488 Ω)에 해당하는 단 하나의 반원만 표시된 반면, 사이클 후의 전극에는 두 개의 반원이 관찰되었다. 고-주파수 영역에서 새롭게 형성된 첫 번째 반원은 충전 / 방전 사이클 동안 SEI 층에 해당하여 추가 표면 저항이 생성되었음을 의미하며 (R_{sf} ; 2.08 Ω), 두 번째 반원은 R_{ct} 가 8.42 Ω 로 급격히 감소했다는 것을 의미한다. 이는 더 많은 기공과 추가 경로가 전극 막에 형성되어 Li 확산에 대한 저항이 빠르게 감소함을 나타낸다.

[0082] 650 $\mu A cm^{-2}$ 에서 100 사이클 후 표면 형태는 PAT-SS 전극이 Li 삽입 / 분리 동안 심한 기계적 스트레스를 받았더라도, SEI 층으로 덮인 채 개미집 형태를 유지함을 확인하였다 (도 11). 특히, PAT-SS는 100 사이클 후에도 10 μm 의 두께를 유지 하였다 (도 11b의 노란색 화살표). 표면에서 약 2-3 μm 의 두께 (도 11b의 흰색 화살표)는 Fe의 높은 비율과 O의 낮은 비율을 보여 주었으며, 이는 Fe₂O₃가 전기 화학 반응 (반응 [2])에 의해 성공적으로 감소 되었음을 나타낸다. 개미집 구조의 내부는 산화철 (Cr과 Ni이 아닌)로 채워져 있으며 (도 11c), 이것은 전극이 수십 개의 사이클을 겪었음에도 내부 나노 구조가 붕괴 없이 형태와 Li⁺ 경로를 유지한다는 것을 나타낸다.

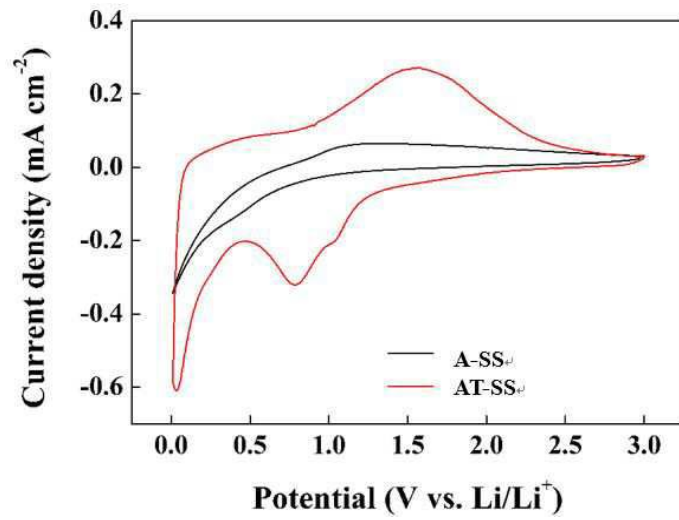
[0083] 도 10e는 PAT-SS와 다른 유형의 나노 구조 복합 전극 사이의 장기간 사이클 성능을 비교한 것으로, 다공성 SiO₂ / TiO₂ 복합막 (약 51 $\mu Ah cm^{-2}$ @ 100 $\mu A cm^{-2}$), SnO₂ / α -Fe₂O₃ 나노튜브 (NTs) (약 450 $\mu Ah cm^{-2}$ @ 300 $\mu A cm^{-2}$), Fe₂O₃ / Fe₃C-그래핀 구조 (약 378 $\mu Ah / cm^{-2}$ @ 50 $\mu A cm^{-2}$), TiO₂ 나노트리 (약 270 $\mu Ah cm^{-2}$ @ 100 $\mu A cm^{-2}$), TiO₂ NT / Fe₂O₃ 나노와이어(NW) 복합체 (약 250 $\mu Ah cm^{-2}$ @ 25 $\mu A cm^{-2}$), 환원된 그래핀 산화물 @ TiO₂ 마이크론 (약 15 $\mu Ah cm^{-2}$ @ 100 $\mu A cm^{-2}$) 및 TiO₂ NTs (약 40 $\mu Ah cm^{-2}$ @ 100 $\mu A cm^{-2}$)와 비교하여 PAT-SS가 매우 양호한 용량 안정성, 높은 쿨롱 효율을 갖추며, 높은 전류 밀도 (약 737 $\mu Ah cm^{-2}$ @ 650 $\mu A cm^{-2}$)에서 더 높은 용량을 나타낸다는 것을 확인하였다.

도면

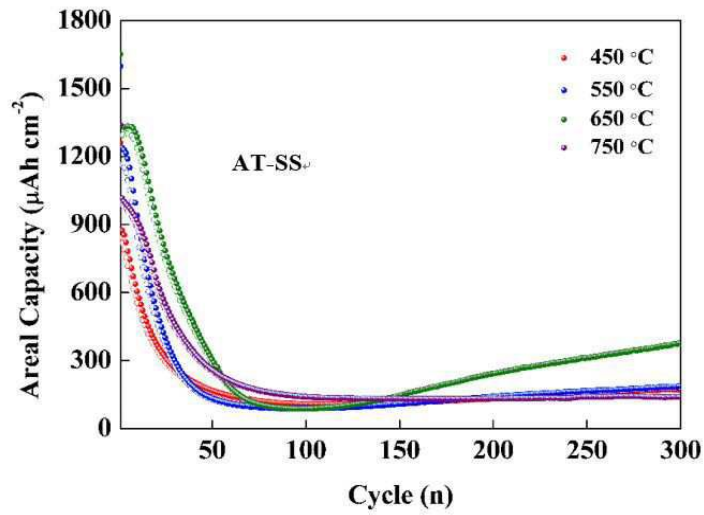
도면1



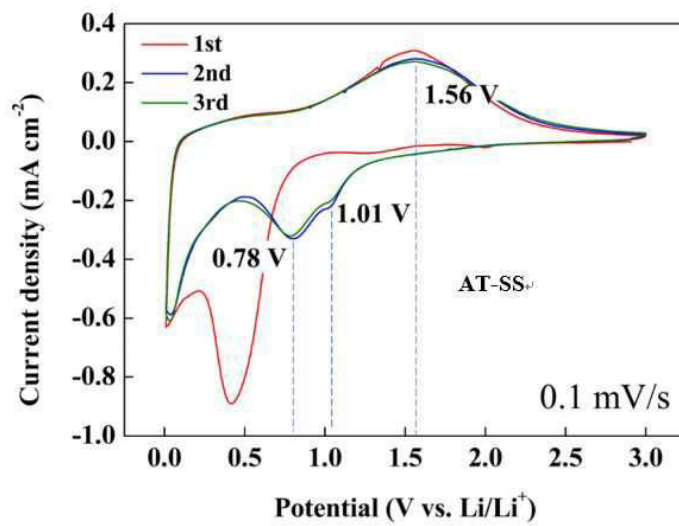
도면2



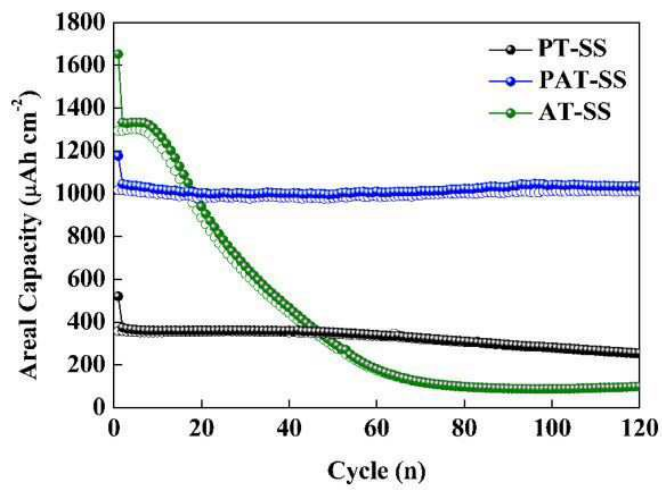
도면3



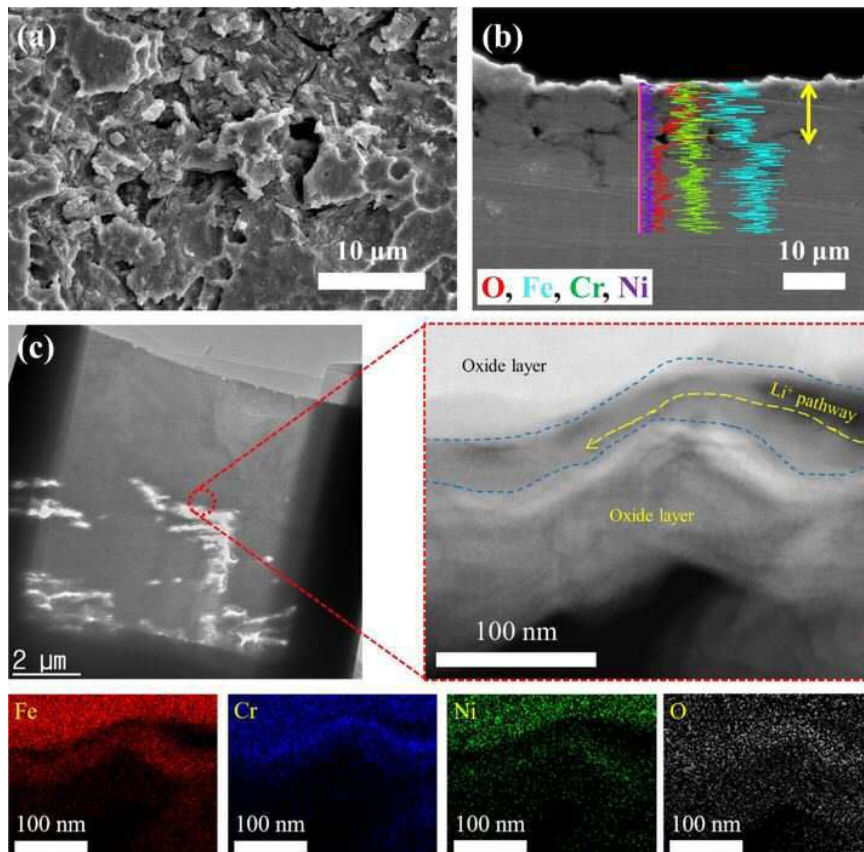
도면4



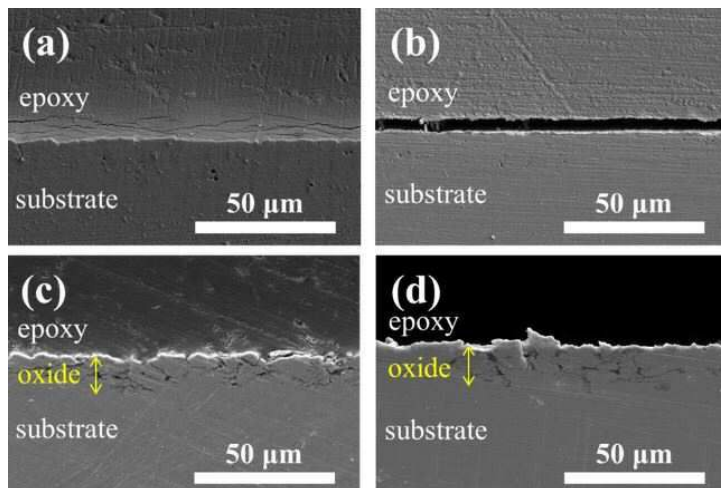
도면5



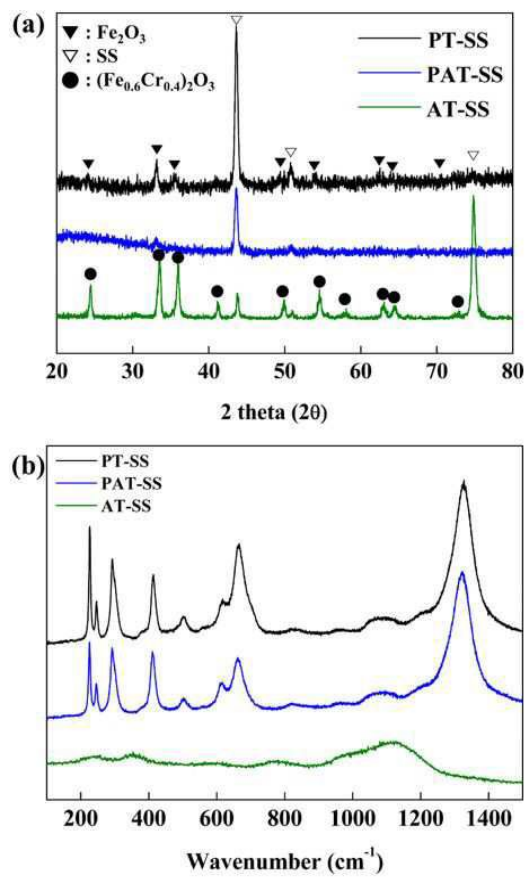
도면6



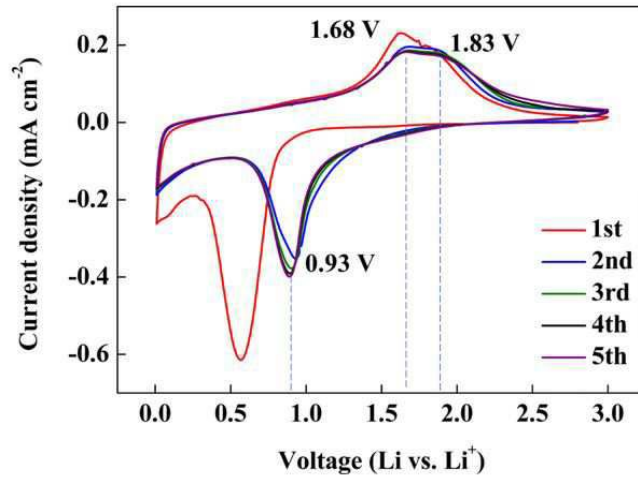
도면7



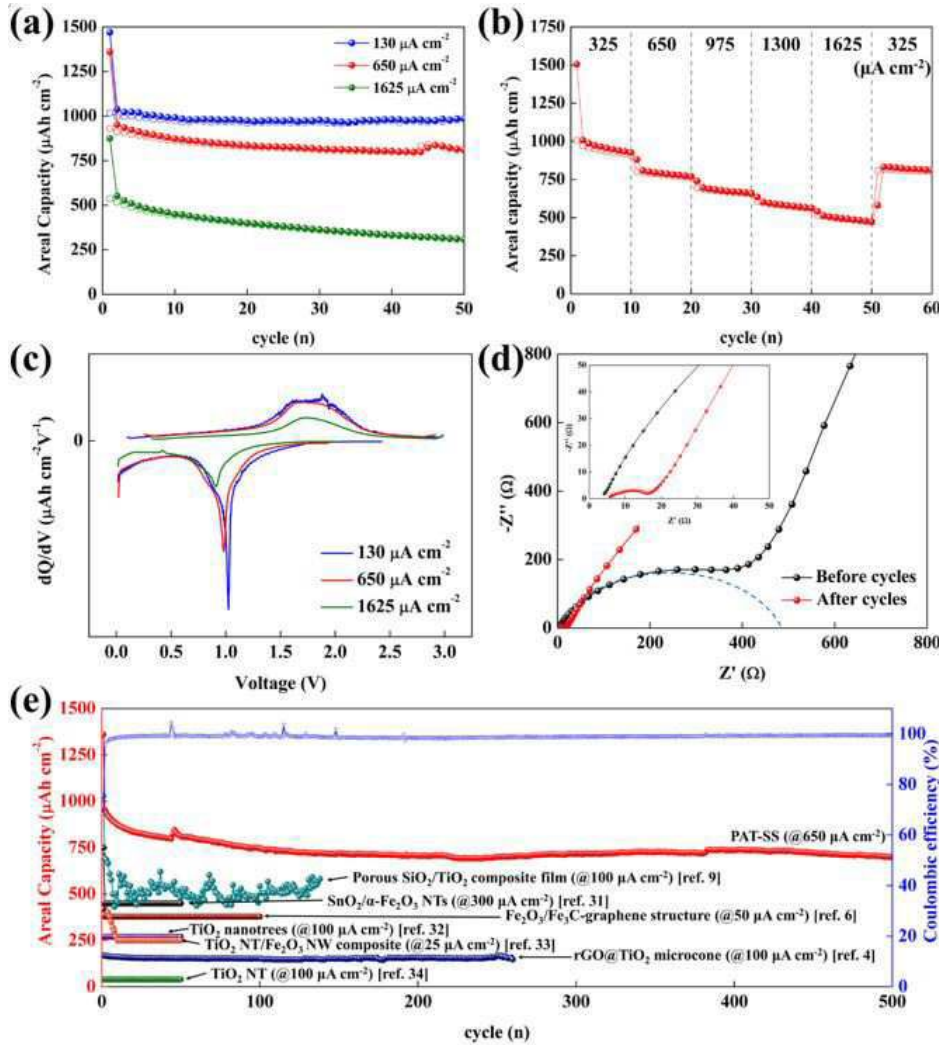
도면8



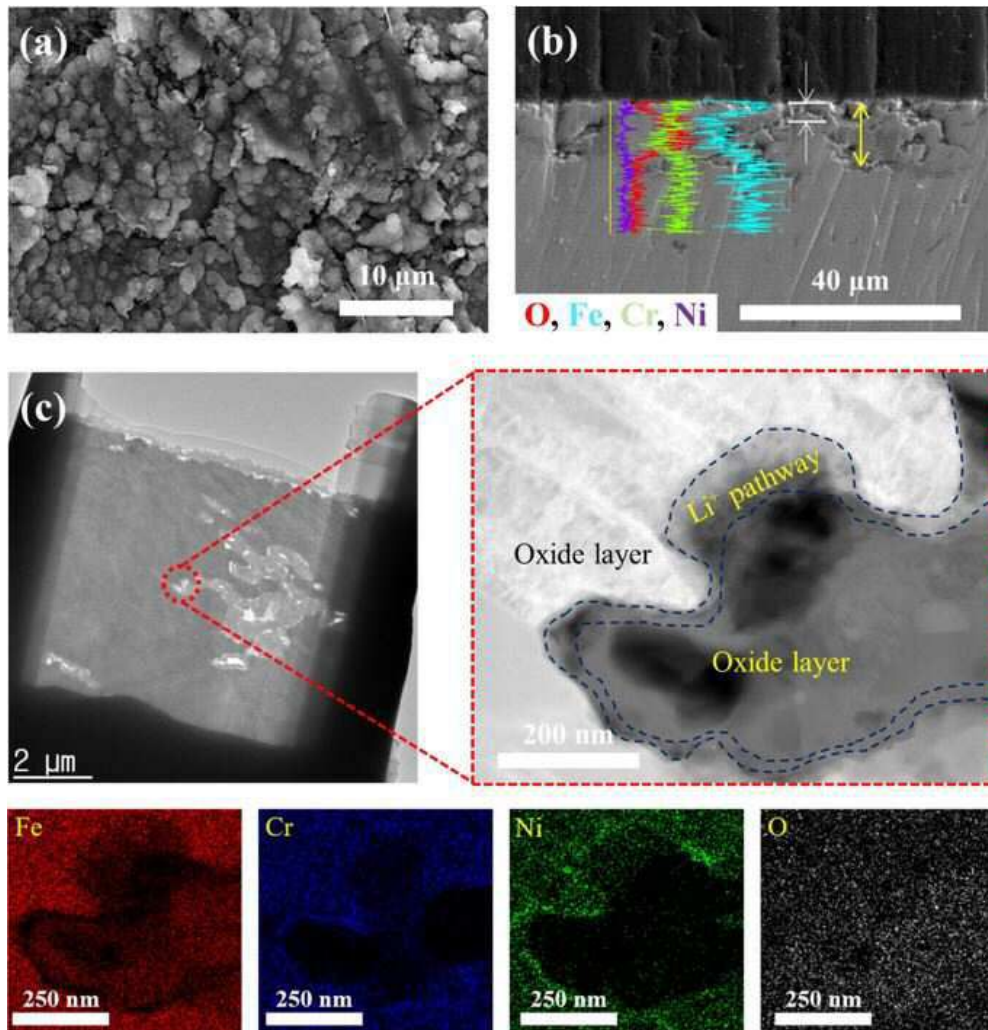
도면9



도면10



도면11



도면12



도면13

