(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0109388
(43) 공개일자 2023년07월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/64* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0005295
(22) 출원일자 2022년01월13일
심사청구일자 2022년01월13일

(71) 출원인
경상국립대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
안효준
경상남도 진주시 진주대로829번길 21, 102동 1402호(주약동, 삼환 나우빌)
조권구
경상남도 진주시 평거로39번길 17, 105동 207호(평거동,들말한보아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
김태헌

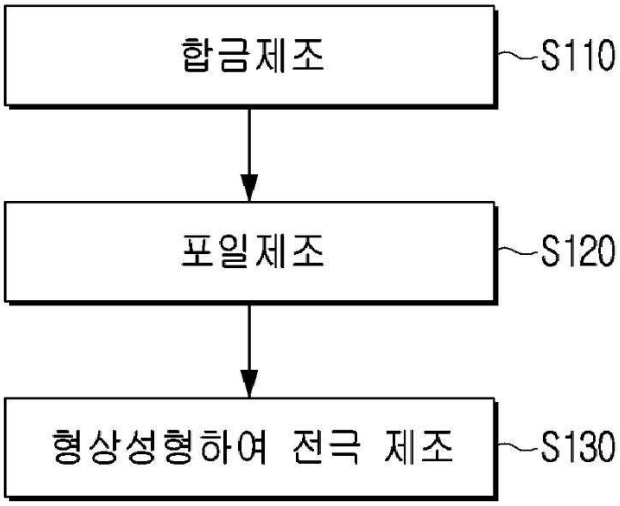
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **이차전지용 전극 및 그의 제조방법**

(57) 요 약

이차전지용 전극이 개시된다. 본 전극은 주석(Sn) 과 비스무트(Bi)로 구성된 합금을 압연하여 얻은, Sn-Bi 합금 포일을 포함한다. 본 개시에 따른 전극은 충전 및 방전 동안 발생하는 전극의 구조 변화를 억제할 수 있으며 그 제조방법이 단순하여 제조 단가를 절감하는 효과가 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/387 (2013.01)
H01M 4/64 (2022.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
(72) 발명자
조규봉
경상남도 진주시 진주대로815번길 11, 105동 1702호(주약동, 주약현대아파트)
김창현
경상남도 진주시 사들로 13, 904동 1902호(충무공동, 혁신도시엘에이치아파트9단지)
김희훈
경상남도 진주시 집현면 진산로 675, 103동 406호(현대아파트)
전민영
부산광역시 중구 보수북길31번길 5-2, 2층(보수동1가)
성민준
경상남도 진주시 문산읍 월아산로1117번길 5, 102동 1001호(진주문산코아루아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711120857
과제번호 2020R1A2C1101863
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원사업
연구과제명 저융점금속의 자기치유현상을 이용한 숨쉬는 주석 음극개발
기 여 율 50/100
과제수행기관명 경상대학교 산학협력단
연구기간 2020.09.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711137716
과제번호 2021R1A4A1030318
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기초연구실지원사업
연구과제명 분자 네트워크 제어 기반 고에너지 융합소재 기초연구실
기 여 율 50/100
과제수행기관명 경상대학교 산학협력단
연구기간 2021.06.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

이차전지용 전극에 있어서,

주석(Sn) 과 비스무트(Bi)로 구성된 합금을 압연하여 얻은, Sn-Bi 합금 포일을 포함하는 이차전지용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Sn-Bi 합금 포일만으로 구성된, 이차전지용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Sn-Bi 합금 포일에 결합된 집전체를 더 포함하는, 이차전지용 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

도전재 및 바인더를 불포함하는, 이차전지용 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 Sn-Bi 합금 포일은,

(100-x) wt% 의 Sn 과 x wt% 의 Bi 로 구성되며, $4 \leq x \leq 99$ 인, 이차전지용 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 Sn-Bi 합금 포일은,

58 wt% 의 Sn 과 42 wt% 의 Bi 로 구성된 공정 합금(eutectic alloy)인, 이차전지용 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 Sn-Bi 합금 포일의 두께는 20 ㎛ 내지 1㎜인, 이차전지용 전극.

청구항 8

제1항에 따른 이차전지용 전극을 포함하는 이차전지.

청구항 9

이차전지용 전극의 제조방법에 있어서,

주석(Sn) 과 비스무트(Bi)로 구성된 합금을 제조하는 단계;

상기 합금을 압연하여 Sn-Bi 합금 포일을 제조하는 단계; 및

상기 Sn-Bi 합금 포일을 전극 형상으로 성형하는 단계;를 포함하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 합금을 제조하는 단계와 상기 Sn-Bi 합금 포일을 제조하는 단계 사이;

상기 Sn-Bi 합금 포일을 제조하는 단계와 상기 성형하는 단계 사이; 및

상기 성형하는 단계 이후;

중 적어도 하나에서, 열처리하는 단계를 더 포함하는, 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 Sn-Bi 합금 포일을 제조하는 단계는,

상기 합금의 두께가 20 ㎛ 내지 1㎜가 되도록 압연하는, 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 합금을 제조하는 단계는,

(100-x) wt% 의 Sn 과 x wt% 의 Bi 로 구성되며, $4 \leq x \leq 99$ 인, 합금을 제조하는, 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 합금을 제조하는 단계는,

58 wt% 의 Sn 과 42 wt% 의 Bi 로 구성된 공정 합금(eutectic alloy)을 제조하는 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

전극 형상으로 성형된 상기 Sn-Bi 합금 포일 자체만으로 전극이 되는, 이차전지용 전극의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

전극 형상으로 성형된 상기 Sn-Bi 합금 포일과 집전체를 함께 압연하여 결합시키는 단계;를 더 포함하는, 이차전지용 전극의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시는 이차전지용 전극 및 그의 제조방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는, 충전 및 방전 동안 발생하는 전극의 구조 변화를 억제할 수 있으며 제조 공정이 단순한, 이차 전지용 전극 및 그의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[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 및 분리가 가능한 물질을 음극 및 양극 활물질로 사용하고, 이러한 음극 및

양극에서 리튬 이온과의 결합 및 분리에 의한 산화 환원 반응에 의하여 전기가 생성되거나 소비된다.

[0004] 리튬 이차 전지의 음극으로 사용될 물질의 기본 요건은 리튬 금속의 표준 전위에 근접한 전위를 가져야 하고, 부피·무게당 에너지 밀도가 높아야 하며, 뛰어난 사이클 안정이 확보되어야 한다. 또한 고속 충·방전에 견딜 수 있어야 하며, 안정성이 보장되어야 한다. 이러한 요건들을 어느 정도 충족하면서 현재 상용되고 있는 리튬이차전지의 음극 재료는 흑연 등의 탄소계 재료가 있다. 탄소계 물질은 안정성과 가역성에서는 많은 이점이 있지만 상대적으로 낮은 이론 용량(372mAh/g)를 가지고 있다. 따라서 고용량화 고밀도화를 요구하는 차세대 리튬 이온 전지에는 적용되기 어렵다.

[0005] 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(4200mAh/g)를 가지고 있기 때문에 차세대 음극 재료로 주목받고 있었다.

[0006] 하지만 이러한 높은 이론 용량에도 불구하고, 아직 실리콘이 탄소계 재료를 대체하지 못하고 있는 이유는 리튬화/탈리튬화 과정(충·방전 과정)에서의 큰 부피 변화 때문이다. 계속 되는 충·방전에 따르는 반복적인 부피 변화로 인하여 실리콘 음극 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 갇혀서 더 이상 전극 반응에 참여하지 못하게 되어 전지의 사이클 특성이 저하되는 문제가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 개시는 상술한 필요성에 따른 것으로, 본 개시의 목적은 충전 및 방전 동안 발생하는 전극의 구조 변화를 억제할 수 있으며 제조 공정이 단순한 이차 전지용 전극 및 그의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

[0008] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한 본 개시의 일 실시 예에 따른 이차전지용 전극은, 주석(Sn) 과 비스무트(Bi)로 구성된 합금을 압연하여 얻은, Sn-Bi 합금 포일을 포함한다.

[0009] 이 경우, 상기 이차전지용 전극은 상기 Sn-Bi 합금 포일만으로 구성될 수 있다.

[0010] 한편, 상기 이차전지용 전극은 상기 Sn-Bi 합금 포일에 결합된 집전체를 더 포함할 수 있다.

[0011] 한편, 상기 이차전지용 전극은 도전재 및 바인더를 불포함할 수 있다.

[0012] 한편, 상기 Sn-Bi 합금 포일은, (100-x) wt% 의 Sn 과 x wt% 의 Bi 로 구성되며, $4 \leq x \leq 99$ 일 수 있다.

[0013] 한편, 상기 Sn-Bi 합금 포일은, 58 wt% 의 Sn 과 42 wt% 의 Bi 로 구성된 공정 합금(eutectic alloy)일 수 있다.

[0014] 한편, 상기 Sn-Bi 합금 포일의 두께는 20 ㎛ 내지 1㎜일 수 있다.

[0015] 본 개시의 일 실시 예에 따른 이차전지용 전극은, 상기 이차전지용 전극을 포함할 수 있다.

[0016] 본 개시의 일 실시 예에 따른 이차전지용 전극의 제조방법은, 주석(Sn) 과 비스무트(Bi)로 구성된 합금을 제조하는 단계, 상기 합금을 압연하여 Sn-Bi 합금 포일을 제조하는 단계, 및 상기 Sn-Bi 합금 포일을 전극 형상으로 성형하는 단계를 포함한다.

[0017] 이 경우, 본 실시 예에 따른 이차전지용 전극의 제조방법은 상기 합금을 제조하는 단계와 상기 Sn-Bi 합금 포일을 제조하는 단계 사이, 상기 Sn-Bi 합금 포일을 제조하는 단계와 상기 성형하는 단계 사이, 및 상기 성형하는 단계 이후 중 적어도 하나에서, 열처리하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0018] 한편, 상기 Sn-Bi 합금 포일을 제조하는 단계는, 상기 합금의 두께가 20 ㎛ 내지 1㎜가 되도록 압연할 수 있다.

[0019] 한편, 상기 합금을 제조하는 단계는, (100-x) wt% 의 Sn 과 x wt% 의 Bi 로 구성되며, $4 \leq x \leq 99$ 인, 합금을 제조할 수 있다.

[0020] 한편, 상기 합금을 제조하는 단계는, 58 wt% 의 Sn 과 42 wt% 의 Bi 로 구성된 공정 합금(eutectic alloy)을

제조할 수 있다.

[0021] 한편, 본 실시 예에 따른 이차전지용 전극의 제조방법은 전극 형상으로 성형된 상기 Sn-Bi 합금 포일 자체만으로 전극이 될 수 있다.

[0022] 한편, 본 실시 예에 따른 이차전지용 전극의 제조방법은 전극 형상으로 성형된 상기 Sn-Bi 합금 포일과 집전체를 함께 압연하여 결합시키는 단계를 더 포함할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 도 1은 본 개시의 일 실시 예에 따른 전극 제조 방법에 대한 흐름도,

도 2a는 Sn-Bi 이원계 상태도,

도 2b는 도 2a의 이원계 상태도에 본 개시에 따른 전극의 가능한 성분 금속 조성 영역을 표시한 도면,

도 2c는 도 2a의 이원계 상태도에 본 개시에 따른 전극의 제조방법에서 가능한 열처리 온도 범위를 표시한 도면,

도 3은 본 개시에 따른 Sn-Bi 공정 합금 전극의 주사전자현미경 (SEM, Scanning Electron Microscope) 사진,

도 4는 본 개시에 따른 Sn-Bi 공정 합금 전극의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) mapping 결과,

도 5는 본 개시에 따른 Bi, Sn 및 Sn-Bi 공정합금 전극의 X-선 회절시험 (XRD, X-ray Diffraction) 결과,

도 6은 본 개시에 따른 Sn-Bi 공정합금 전극을 사용한 소듐 반쪽전지의 싸이클에 따른 충방전 곡선의 변화,

도 7은 본 개시에 따른 Sn-Bi 공정합금 전극을 사용한 리튬 반쪽전지의 싸이클에 따른 충방전 곡선의 변화,

도 8은 본 개시에 따른 초기 충방전에 의한 Sn-Bi 공정합금 전극의 실물 사진,

도 9는 본 개시에 대한 비교예로서, 초기 충방전에 의한 순수 주석 전극의 실물 사진,

도 10은 본 개시에 대한 또 다른 비교예로서, Sn-Bi 공정합금을 분쇄한 분말을 활물질로 사용해서 제작한 전극을 사용한 리튬 반쪽전지의 충방전 곡선,

도 11은 도 10에서 사용한 비교예에 따른 전지의 초기 충방전 결과, 그리고,

도 12는 본 개시에 따른 전극과 여러 종류의 집전체를 함께 사용할 수 있는 예시를 설명하기 위한 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 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, 퇴보적인 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.

[0025] 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.

[0026] 본 개시에서 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "구성되다" 등의 용어는 특징, 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] 본 개시는 이차 전지용 전극에 관한 것으로서, 리튬 전지, 알칼리계 전지 등에 본 개시가 적용될 수도 있다. 여기서, 알칼리계 전지란, 1족, 2족 등의 알칼리계 금속을 이용하는 전지를 의미한다. 예를 들어, H(수소), Na(소듐), 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 등을 이용하는 전지가 될 수 있다. 리튬 또한, 알칼리계 금속이지만, 일반적으로 리튬계 전지는 별도로 분리하여 지칭한다.

[0028] 도 1은 본 개시의 따른 이차전지용 전극을 제조하는 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0029] 도 1을 참고하면, 먼저, 합금을 제조한다(S110).

[0030] 여기서 합금은 초소성을 갖는 합금으로 선택된다. 초소성이란 금속이 응력하에 파단에 이르기까지 수백% 이상의 많은 연신을 나타내는 성질이다. 본 개시에선 주석(Sn)과 비스무트(Bi)의 합금을 이용한다. 본 발명자는 Sn-Bi 합금을 전극으로 사용할 경우, 충전 및 방전 동안에, Sn과 Bi의 이종 원소 간에 서로의 부피 팽창을 억제하고 완충할 수 있어 전극 내부의 균열을 막는데 효과적임을 발견하였다.

[0031] Sn-Bi 합금은 예컨대, 용융법, 치환법, 확산법 등으로 제조할 수 있다.

[0032] Sn-Bi 합금의 가능한 조성에 대해 설명하기 위해 도 2a 및 도 2b를 참고하도록 한다.

[0033] 도2a는 Sn-Bi 합금의 이원계 상태도이고, 도 2b는 가능한 조성 영역을 표시한 것이다. 상태도란 하나의 계(system)에서 임의의 농도, 임의의 온도에서 평형 상태에 있는 각 상(phase)의 종류와 상호 양을 그림으로 나타낸 것이다.

[0034] 전극이 안정하기 위해선 Sn-Bi 합금에는 비스무트가 높은 함량으로 존재하는 상(phase)이 포함되어야 한다. 도 2b에 나타낸 것과 같이 본 개시의 Sn-Bi 합금의 조성 범위는 빗금으로 표시한 영역으로서, Bi의 함량이 4wt% 내지 99wt%일 수 있다. 가능한 조성은 온도에 따라 변하며, 주석이 비스무트를 고용할 수 있는 선, 즉 고용한도선을 따라 그 이상의 영역이다. 예컨대, 139℃에 근접할 때는 21wt% 이상의 Bi를 함유하는 Sn-Bi 합금 조성이 가능하고, 10℃에 근접할 때는 4wt% 이상의 Bi를 함유하는 Sn-Bi 합금 조성이 가능하다.

[0035] 도 2a 를 참고하면, 57~58wt%Bi - 43~42wt%Sn (이하 58Bi-42Sn, eutectic composition) 일 때, 공정 합금(eutectic alloy)이 된다. 공정 합금이란, 공정 조직(eutectic structure)을 가지는 합금으로서, 공정 조직은, 2개의 성분 금속이 용융 상태에서는 균일한 용액으로 되나, 응고된 후에는 서로 용해되지 않고 성분 금속이 각각 결정이 되어 분리되며, 혼합물로서 공존하는 경우이다. 공정 합금은 그 성분 금속의 비율이 어느 특정 비율일 때에만 나타난다. 이 특정 비율을 공정 조성(eutectic composition)이라 하며, 그때의 온도를 공정 온도(eutectic temperature)라 한다.

[0036] 이하에서 설명할 실험 결과들에서 사용한 합금은 공정 조성은 공정 합금인 58Bi-42Sn이다.

[0037] 다시 도 1로 돌아와, Bi-Sn합금의 제조 후, 합금을 절단, 압축, 압연을 통해 얇은 포일(foil)(이하, Sn-Bi 합금 포일)로 제조한다(S120). Sn-Bi 합금 포일은 20 ㎛ 내지 1㎜의 두께로 제조할 수 있다.

[0038] 이후, Sn-Bi 합금 포일을 원하는 형상으로 성형하여 전극을 제조한다(S130). 전극의 직경 및 폭은 1㎜ 에서 1m 까지 변경이 가능하다. 이하 설명할 실험 결과에서 사용된 전극은 Sn-Bi 공정 합금 포일을 4㎜ 직경의 원형 디스크 형태로 절단한 것을 사용하였다.

[0039] 한편, 도 1에 도시하진 않았지만, 미세조직의 변화를 위해 열처리가 추가로 수행될 수 있다. 열처리는 S110 와 S120 단계 사이, S120 와 S130 단계 사이, 및 S130 단계 이후 중 적어도 하나에서 수행될 수 있다.

[0040] 이러한 열처리는 용융점 이하에서 가능하다. 도 2c는 Sn-Bi 합금의 이원계 상태도에서 조성에 따라 열처리 가능 온도를 나타낸 것이다. 도 2c에 도시한 것과 같은 영역에서 Sn-Bi 합금의 열처리가 가능하다.

[0041] 본 개시에 따른 제조 방법의 전극은 Sn-Bi 합금을 압축한 포일 형태 자체가 전극으로서 완성될 수 있다. 본 개시에 따른 전극은 활물질 분말로 제조한 전극과 대비하여 장점을 갖는다. 구체적으로, 분말을 이용한 전극은 최대 이론 탭밀도 74%를 넘기 힘들 뿐만 아니라 그 공정의 복잡함과 제조에 필요한 시간은 전극의 제조 단가를 상승시키는 단점으로 작용할 수 있다. 반면, 본 개시에 따라 압연을 통한 포일 전극은 제조 공정이 매우 단순할 뿐만 아니라, 제조에 필요한 시간 또한 매우 짧기 때문에 제조 단가를 감소시킬 수 있으므로, 제조 공정이 매우 단순하여 제조 단가를 줄일 수 있는 장점이 있다. 또한, 고용량 전극 활물질은 충·방전 과정에서 부피 팽창 및 수축이 일어나며, 이는 전극 내부의 균열 및 활물질의 전기적 고립을 야기함으로써 전극의 급격한 용량 감소를 발생시키는데, 본 개시에 따라 Sn과 Bi이종 원소간 합금에서는 성분 금속 Sn과 Bi이 서로의 부피팽창을 억제 및 완충함으로써 전극 내부의 균열 및 활물질의 전기적 고립을 완화할 수 있게 된다. 즉, Sn과 Bi이종 원소 간의 합금을 포일 형태로 전극을 제조함으로써 부피 변화로 발생하는 문제와 분말을 이용한 전극의 단점을 동시에 해결할 수 있다.

[0042] 본 개시에 따른 전극은 집전체와 같은 추가의 구성을 포함하지 않고도 그 자체를 전극으로 사용할 수 있다. 또

는, 집전체와 함께 압연하여 물리적으로 결합하여 사용하는 것도 가능하다.

[0043] 도 3은 58Bi-42Sn 공정 합금 전극의 SEM(Scanning Electron Microscope) 사진이다. SEM 사진에서 밝은 부분은 β상이며, 어두운 부분은 α상이다. 두 상의 경계는 어떠한 기공이나 틈을 가지지 않고 밀접하게 연결되어 있다. 즉, 전극은 두 상이 균질하게 연결되어 있는 하나의 판이다.

[0044] 도 4는 58Bi-42Sn 공정 합금 전극의 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) mapping 결과이다. 도 4는 도 3의 α상과 β상이 각각 주석과 비스무트이며 두상이 균질하게 연결되어 있는 것을 보여준다.

[0045] 도 5는 58Bi-42Sn 공정 합금 전극의 XRD (X-ray Diffraction) 결과이다. 도 5에 함께 나타낸 순수 Bi와 Sn의 XRD결과와 비교했을 때, 58Bi-42Sn 공정 합금 전극은 순수 Bi가 가질 수 있는 피크를 가지나 순수 Sn이 가질 수 있는 피크보다 왼쪽으로 이동되어있다. 이는 상태도에서 알 수 있듯이, 상온에서 α상이 약 6 wt%의 β상을 고용하여 면간거리가 넓어졌음을 의미한다. 즉, 상태도와 동일하게, α상과 β상이 공존하는 합금임을 알 수 있고 α상은 β상의 일부를 고용하고 있다.

[0046] 도 6은 58Bi-42Sn 공정 합금 전극을 사용하여 소듐과 함께 반쪽 전지를 구성한 것을 0.1C에서의 충방전하여 얻은 충방전 곡선으로서, 30 사이클까지 나타내었다. 전극을 구성하는 Sn과 Bi는 모두 소듐과 반응할 수 있는 활물질이기 때문에, Sn와 Bi가 각각 소듐과 반응하는 충방전 거동을 동시에 나타낸다. Sn만 단독으로 사용한 포일 또는 Bi만 단독으로 사용한 포일에 비하여 더 높은 전류밀도에서 충방전이 가능하다. Sn 또는 Bi 를 단독으로 사용한 전극의 경우, 하나의 활물질만이 존재하고 전극 내에서 동시다발적으로 소듐과 반응하여 팽창하므로, 압축 응력이 매우 크게 걸릴 수 있고, 그렇기 때문에 높은 전류밀도에서는 충방전 속도가 매우 느릴 수 있다. 반면, Sn과 Bi를 함께 합금화 시킨 포일 전극의 경우 결정립마다 다른 성분비를 갖기 때문에, 반응하여 나타나는 전압평탄구간이 서로 분리될 수 있고, 그렇기 때문에 단일 성분의 포일보다 동일 시간에서의 팽창율이 다를 수 있고, 이는 충방전 속도를 향상시킬 수 있는 것이다.

[0047] 도 7은 58Bi-42Sn 공정 합금 전극을 사용하여 리튬과 함께 반쪽 전지를 구성한 것을 0.1C의 전류밀도에서 충방전하여 얻은 충방전 곡선이며 30사이클까지 나타내었다. 리튬 전지에서도 Sn과 Bi는 활물질로 작용할 수 있기 때문에, 각 성분이 리튬과 반응하기 때문에 서로 다른 평탄전압구간을 나타낸다.

[0048] 도 8은 제조한 58Bi-42Sn 공정 합금 전극의 실물 사진이다. (a)는 충방전 전의 전극 사진으로서, 은백색의 금속 광택을 가지는 형상을 지니고 있다. (b)는 소듐과 반쪽 전지 제조 후 0.1C에서 초기 싸이클 방전(소듐과 반응하여 합금되는 과정) 후의 사진이다. 여전히 완전히 채워진 디스크 형태로 유지됨을 알 수 있다. (c)는 초기 싸이클 충전(소듐이 빠져나가는 과정) 후 사진이다. 면적 변화는 있지만, 육안으로 어떠한 균열이나 파괴도 관찰되지 않았다.

[0049] 도 9는 본 개시의 전극과 비교하기 위해, 순수 주석만으로 전극을 제조한 것의 실물 사진이다. 순수 주석을 직경 6㎜, 두께 25㎛의 원형 디스크 형태로 제조한 전극으로서, (a)는 충방전 전의 사진, (b)는 초기 싸이클 방전 후 사진, (c)는 초기 싸이클 충전 후 사진이다. 충전 후 전극이 수백 마이크로미터 크기의 파편으로 나뉘어 관찰되었다. 이것은 외부의 힘에 의한 것이 아니고, 충방전 과정에서 발생하는 부피 팽창과 수축에 의한 것이다. 이를 통해 알 수 있듯이, 주석-비스무트 합금 영역에서 전극이 안정하려면 비스무트(Bi)가 높은 함량으로 있는 상이 반드시 포함되어야 한다. 즉, 본 개시에 따른 전극의 조성 범위는 도 2b에 도시한 바와 같이 상태도에서 주석(Sn)만 나오는 영역을 제한할 수 있다.

[0050] 도 10은 본 개시의 전극과 비교하기 위해, Sn-Bi 공정합금을 분쇄하여 +200mesh/-325mesh 의 입자를 가지는 분말을 활물질로 사용하여 MWCNT(Multi-walled carbon nanotubes)의 도전재와 PVdF(Polyvinylidene difluoride)의 바인더와 함께 전극을 구성하고, 리튬과 함께 반쪽 전지를 조립하여, 비교적 낮은 전류밀도인 0.05 C 초기 3사이클 충방전 시행 후 1C로 충방전 한 결과이다.

[0051] 도 6 및 도 7과 도 10을 비교한 것을 통해 알 수 있듯이, 본 개시에 따른 포일 전극은, 분말로 된 전극과 비교하여 더 높은 가역 용량을 나타낸다. 이는 본 개시의 따른 포일 전극은 분말 형태가 아니라 하나의 합금이기 때문에, 전자전도도가 분말을 혼합한 전극보다 우수하기 때문이라고 예상된다.

[0052] 도 11은 도 10의 전극을 이용한 리튬 반쪽 전지의 초기 3사이클 충방전 결과이다. 첫번째 방전에서1500 mAh/g의 높은 용량을 나타내었지만, 충전 용량이 534 mAh/g으로써 매우 큰 비가역 용량을 나타낸다. 비가역 용량은 리튬 이온을 가역적으로 쓰지 못하기 때문에 더 많은 대극이 필요하다. 그렇기 때문에 전지의 에너지밀도를 급격하게 감소시킨다. 이렇게 큰 비가역 용량은 분말 활물질의 큰 비표면적, 도전재, 바인더의 존재 때문이다. 따라서, 이러한 점에서, 도전재와 바인더가 없고 비표면적이 작은 본 개시에 따른 포일 전극이 강점을 가짐을 알 수 있

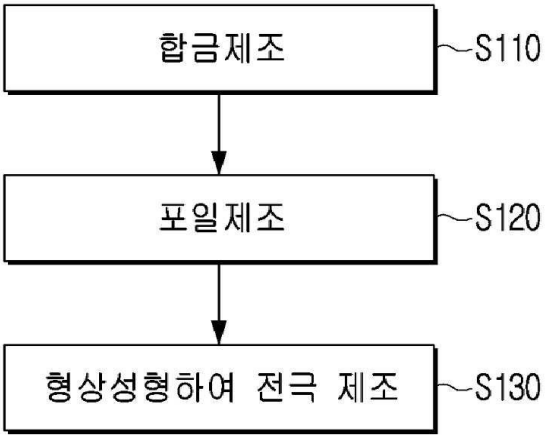
다.

[0053] 본 개시에 따른 전극은 집전체가 없어도 되며, 도 12에 도시한 것과 같이 추가적인 집전체를 사용할 수도 있다. 도 12에 도시한 (Ni foam + Bi-Sn foil)은 Ni foam의 집전체와 함께 압연하여 물리적으로 결합한 것이다. 본 개시에 따른 Bi-Sn 합금 포일은 다른 모든 집전체와 압연하여 사용할 수 있다.

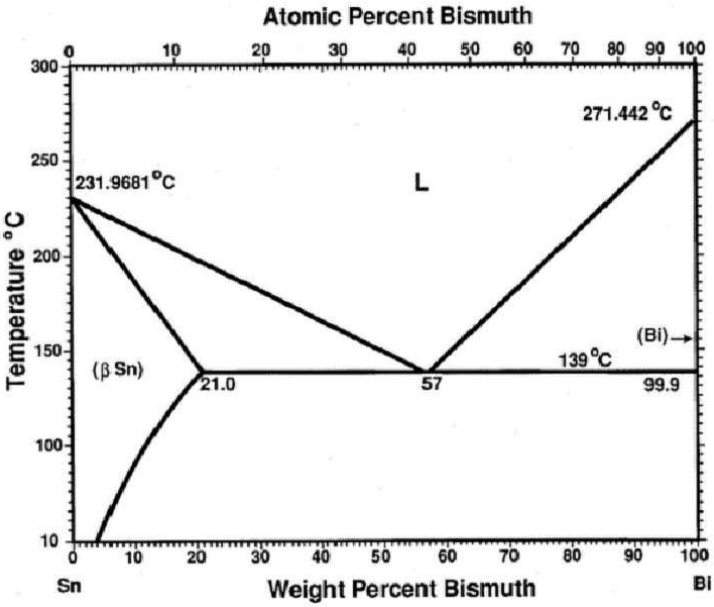
[0054] 이상에서는 본 개시의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 개시는 상술한 특정의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구 범위에 청구하는 본 개시의 요지를 벗어남이 없이 당해 개시가 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 개시의 기술적 사상이나 전망으로부터 개별적으로 이해되어서는 안 될 것이다.

도면

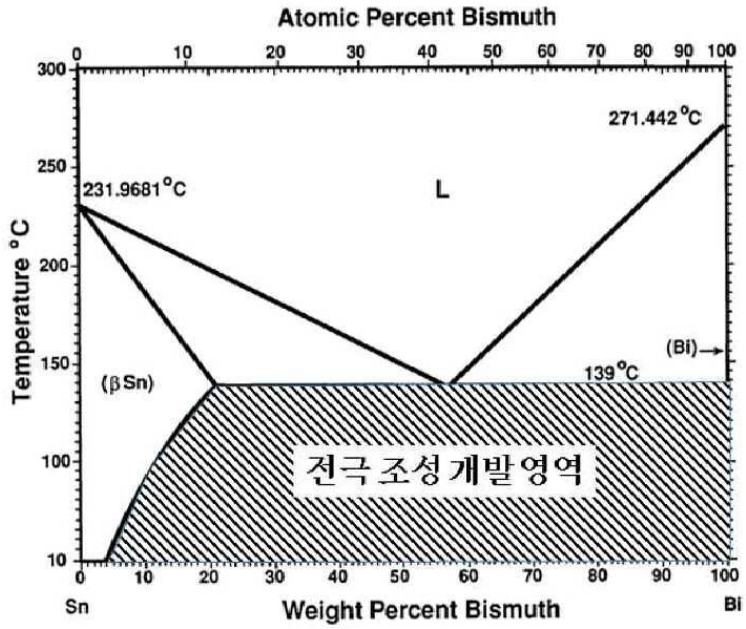
도면1



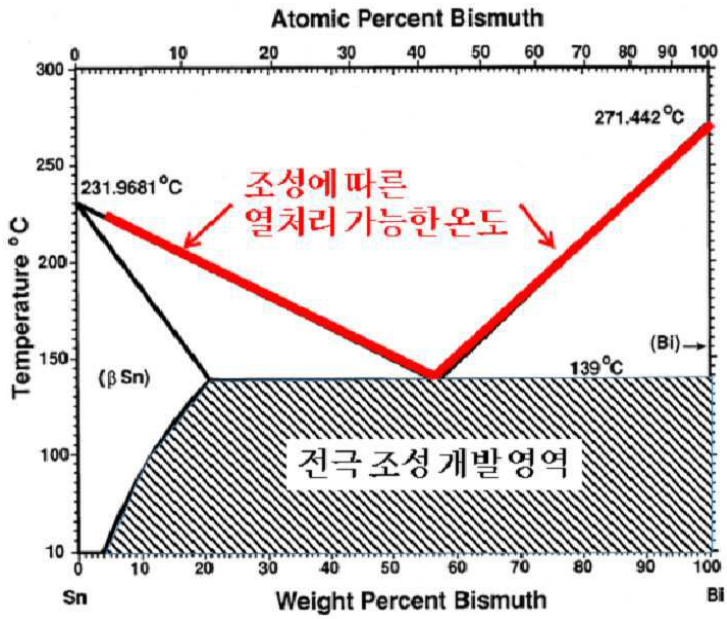
도면2a



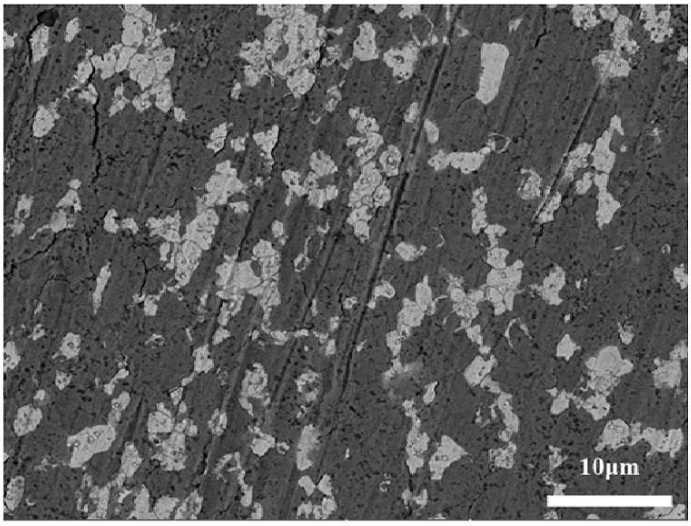
도면2b


Atomic Percent Bismuth
Temperature °C
271.442 °C
231.9681 °C
L
(Bi)
139 °C
(β Sn)
전극 조성 개발 영역
Sn
Weight Percent Bismuth
Bi

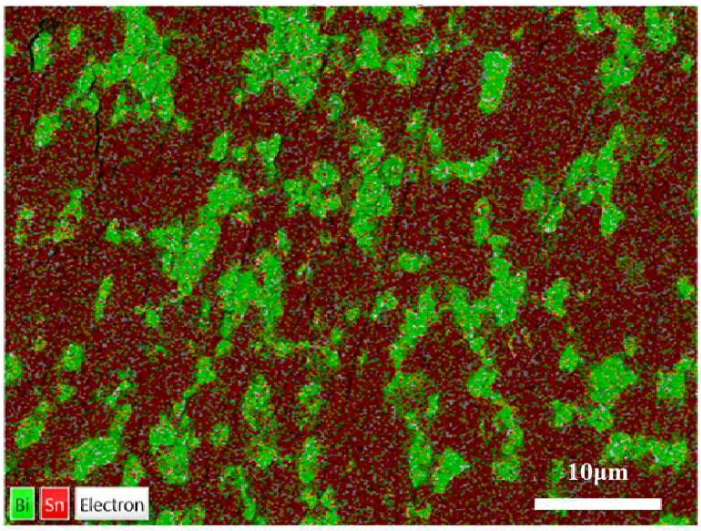
도면2c


Atomic Percent Bismuth
Temperature °C
271.442 °C
231.9681 °C
조성에 따른
열처리 가능한 온도
(Bi)
139 °C
(β Sn)
전극 조성 개발 영역
Sn
Weight Percent Bismuth
Bi

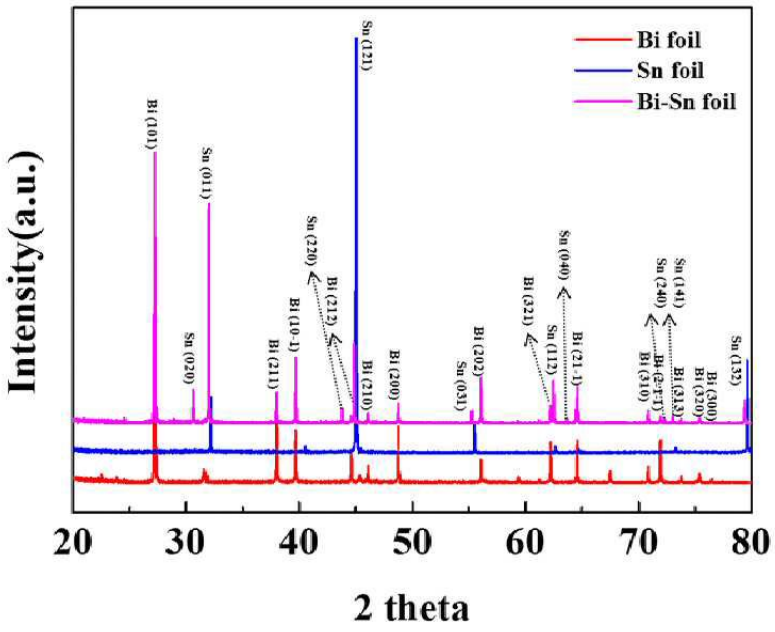
도면3



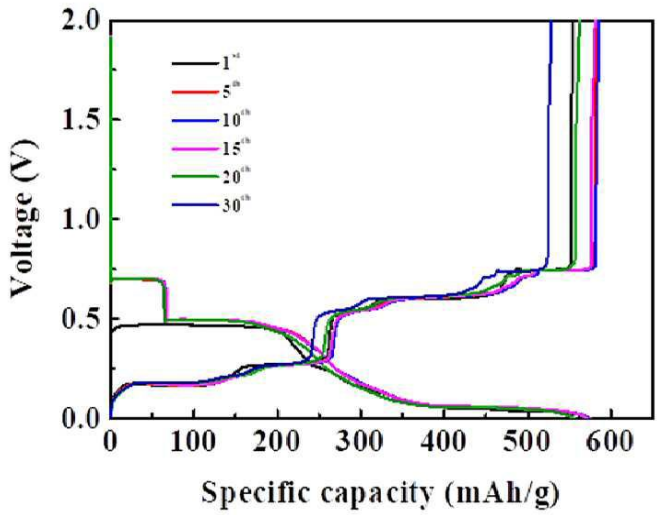
도면4



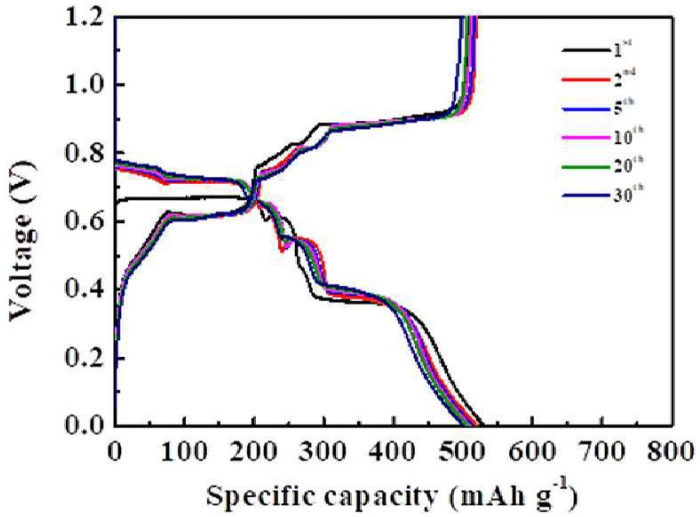
도면5


Bi foil
Sn foil
Bi-Sn foil
Intensity(a.u.)
2 theta
20
30
40
50
60
70
80
Bi (101)
Sn (011)
Sn (020)
Bi (211)
Bi (10-1)
Sn (220)
Bi (212)
Bi (210)
Sn (121)
Bi (200)
Sn (031)
Bi (202)
Bi (321)
Sn (112)
Sn (040)
Bi (21-1)
Bi (310)
Sn (240)
Bi (2-11)
Sn (141)
Bi (312)
Bi (320)
Bi (300)
Sn (132)

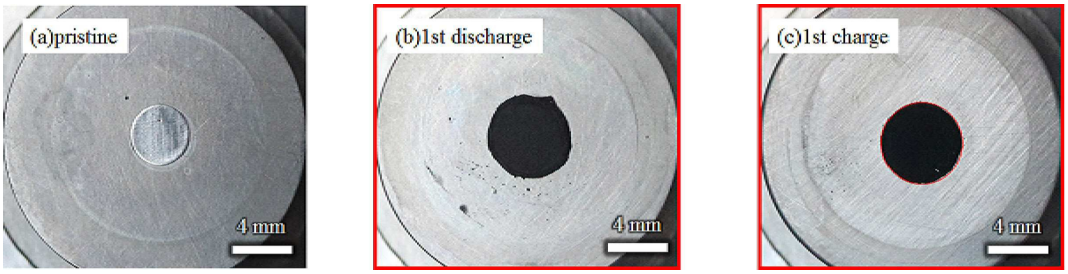
도면6


Voltage (V)
Specific capacity (mAh/g)
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
0
100
200
300
400
500
600
1st
5th
10th
15th
20th
30th

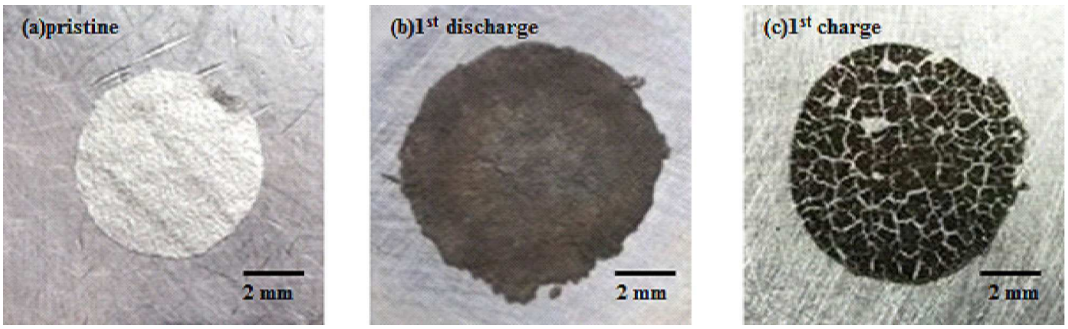
도면7


1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Voltage (V)
0
100
200
300
400
500
600
700
800
Specific capacity (mAh g-1)
1st
2nd
5th
10th
20th
30th

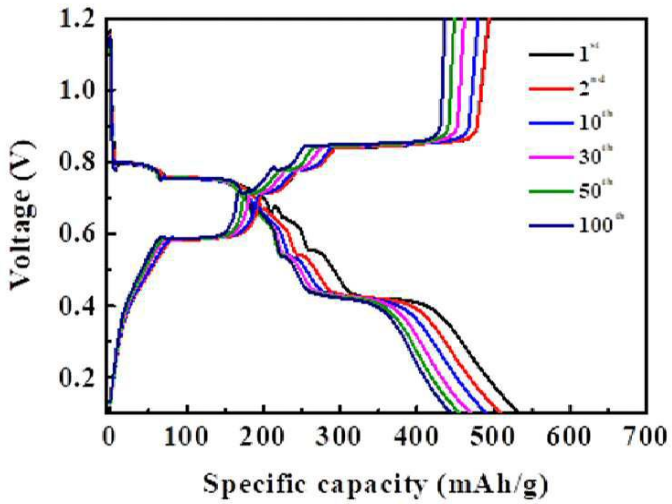
도면8


(a)pristine
4 mm
(b)1st discharge
4 mm
(c)1st charge
4 mm

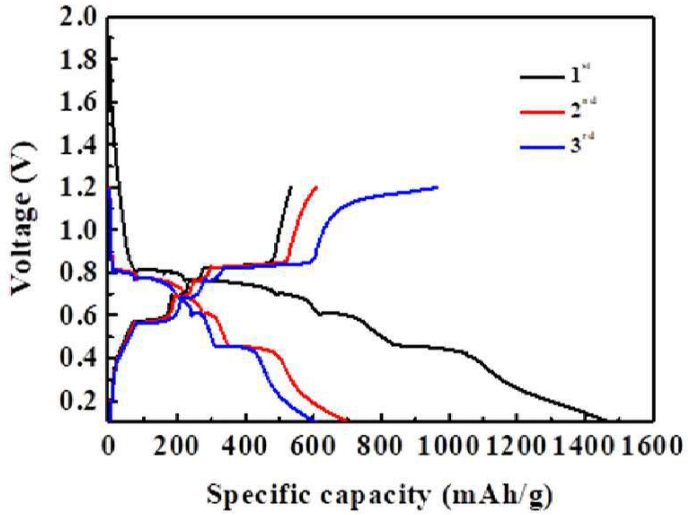
도면9


(a)pristine
2 mm
(b)1st discharge
2 mm
(c)1st charge
2 mm

도면10



도면11



도면12

