(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0151119
(43) 공개일자 2023년11월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0049856
(22) 출원일자 2022년04월22일
심사청구일자 2022년04월22일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
심손재
경기도 수원시 팔달구 권광로 246 (인계동 래미안노블클래스) 112동 1502호
이재철
서울특별시 도봉구 덕릉로 371, 103동 2101호 (창동, 대우그린아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인임앤정

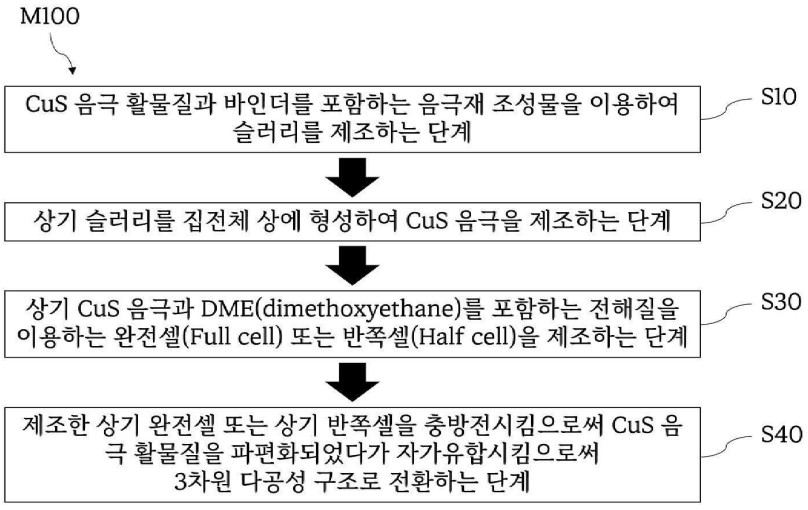
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 **3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법, 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극을 제조하기 위한 조성물, 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극, 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 CuS 음극 활물질과 바인더를 포함하는 음극재 조성물을 이용하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 집전체 상에 형성하여 CuS 음극을 제조하는 단계; 상기 CuS 음극과 DME(dimethoxyethane)를 포함하는 전해질을 이용하는 완전셀(Full cell) 또는 반쪽셀(Half cell)을 제조하는 단계; 및 제조한 상기 완전셀 또는 상기 반쪽셀을 충방전시킴으로써 CuS 음극 활물질을 파편화되었다가 자가유합시킴으로써 3차원 다공성 구조로 전환하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/38 (2013.01)
H01M 4/622 (2013.01)
H01M 4/625 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
(72) 발명자
이현민
서울특별시 동대문구 경동시장로 67-5 (제기동) 고대아크빌405호

김성엽
울산광역시 동구 방어진순환도로 721-1 (전하동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711129778
과제번호	2021R1A2C200959611
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	60C 이상의 극고속 충전이 가능한 고용량/장수명 Na 이온 전지 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

CuS 음극 활물질과 바인더를 포함하는 음극재 조성물을 이용하여 슬러리를 제조하는 단계;

상기 슬러리를 집전체 상에 형성하여 CuS 음극을 제조하는 단계;

상기 CuS 음극과 DME(dimethoxyethane)를 포함하는 전해질을 이용하는 완전셀(Full cell) 또는 반쪽셀(Half cell)을 제조하는 단계; 및

제조한 상기 완전셀 또는 상기 반쪽셀을 충방전시킴으로써 CuS 음극 활물질을 파편화되었다가 자가유합시킴으로써 3차원 다공성 구조로 전환하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,

3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 완전셀 또는 상기 반쪽셀을 충방전시키는 횟수는 20회 이상인 것을 특징으로 하는,

3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 바인더는 PAA(Polyacrylic acid)인 것을 특징으로 하는,

3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 음극재 조성물은 도전재를 더 포함하며, 상기 도전재는 섬유 형태의 도전재인 것을 특징으로 하는,

3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법.

청구항 5

70 ~ 80 wt%의 CuS 음극 활물질, 5~15 wt%의 바인더 및 5 ~ 15 wt%의 도전재를 포함하며,

상기 바인더는 PAA(Polyacrylic acid)인 것을 특징으로 하는,

3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극재 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 CuS 음극 활물질의 입자 크기는 80 내지 100 ㎛인 것을 특징으로 하는,

3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극재 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 도전재는 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는,

3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극재 조성물.

청구항 8

CuS 음극 활물질로 포함하는 음극으로서, 상기 CuS 음극 활물질이 충방전 과정에서 파편화되었다가 자가유합되어서 형성된 3차원 다공성 구조를 가지는 것을 특징으로 하는,

3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 CuS 음극 활물질의 두께는 10 내지 20 ㎛이며, 표면 및 내부에 다공성 구조를 가지는 것을 특징으로 하는,

3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 음극 활물질의 로딩 양은 1 내지 1.2 $mg_{활물질}/cm^2$인 것을 특징으로 하는,

3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극.

청구항 11

양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함하며,

상기 양극은 Na 양극 활물질을 포함하고,

상기 전해질은 $NaPF_6$ 및 DME(dimethoxyethane)를 포함하고,

상기 음극은 충방전 과정에서 파편화되었다가 자가유합되어서 형성된 3차원 다공성 구조를 가지는 CuS 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 하는,

나트륨 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법, 3차원 나노 다공성 구조를 가지는

자가유합 CuS 음극을 제조하기 위한 조성물, 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극 및 이를 포함하는 나트륨 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 전세계적으로 기후 환경에 대한 관심도가 높아지면서 전세계의 나라와 기업들이 적극적으로 탈탄소 정책에 대한 참여의사를 밝히고 있다. 탈탄소 정책에 따라 산업구조는 연료로 석유나 천연가스 등의 화석연료에서 전기를 사용하는 형태로 전환되고 있다. 이와 같은 산업 구조의 전환에 따라 충방전이 가능한 대용량의 이차전지에 대한 연구와 제품 개발이 활발히 이루어지고 있다.

[0004] 이차전지는 양극, 음극, 전해질 및 분리막으로 구성된다. 이차전지의 에너지 밀도를 높이기 위해 양극 활물질 및 음극 활물질의 고용량화, 극판의 고밀도화, 분리막의 박막화와 충/방전 전압을 높이는 등의 기술에 대해 활발한 연구들이 수행되고 있다. 하지만 이차전지의 상용화를 위해서 에너지 밀도를 높이는 전제로 안정성을 확보하는 것이 요구된다. 이에 지금까지의 이차전지의 에너지 밀도를 높이기 위한 연구는 양극 활물질 및 음극 활물질의 용량을 높이는 방향으로 연구가 집중되어 왔었다.

[0005] 현재 이차전지의 양극 활물질로는 NCM(Ni-Co-Mn)이 주로 이용되고 있으며, 음극 활물질로는 흑연이 주로 이용되고 있다. 고용량 이차전지 시장의 급격한 증가에 따라 리튬의 사용량이 증가하였고, 이에 따라 리튬의 가격이 급상승하고 있어 나트륨과 같은 다른 금속을 양극 활물질로 이용하려는 시도가 있다.

[0006] 흑연의 이론 용량은 372 mAh/g이며, 안정적인 결정 구조를 가지고 있다는 장점이 있다. 하지만 나트륨을 양극 활물질로 이용할 경우 흑연을 음극 활물질로 이용하게 되면 용량이 너무 낮다는 문제가 있다. 이에 흑연보다 더 높은 용량을 가지는 황화구리(CuS, 이론 용량: 560 mAh/g)를 이용하려는 시도가 있다. 하지만 황화 구리의 경우 충방전의 반복에 따른 파편화로 인해 수명이 짧다는 한계가 있다.

[0007] 이와 같은 문제를 해결할 수 있는 방안이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 10-2282849호

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) Huihun Kim et al., 2019, Simple and scalable synthesis of CuS as an ultrafast and long-cycling anode for sodium ion batteries, Journal of Materials Chemistry A.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 일 목적은 황화구리를 음극 활물질로 사용하되, 황화구를 포함하는 음극을 3차원 다공성 구조를 가지도록 함으로써 충방전시의 부피변화에 따른 응력을 해소할 수 있는 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법과 이에 의해 제조된 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 일 목적은 음극을 제조하기 위한 조성물의 바인더로 PAA(Polyacrylic acid)를 사용함으로써 음극 활물질인 CuS의 함량을 증가시킬 수 있는 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극 조성물을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은 나트륨 이차전지의 음극으로 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극을

이용함으로써 이차전지의 용량을 증가시킬 수 있으며, 충전속도를 향상시킬 수 있으며, 나아가 충방전에 따른 용량 감소를 방지할 수 있는 나트륨 이차전지를 제공하는 것이다.

[0014] 한편, 본 발명의 명시되지 않은 또 다른 목적들은 하기의 상세한 설명 및 그 효과로부터 용이하게 추론할 수 있는 범위 내에서 추가적으로 고려될 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 이상에서 제안한 목적을 달성하기 위해 다음과 같은 해결수단을 제안한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따른 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법은 CuS 음극 활물질과 바인더를 포함하는 음극재 조성물을 이용하여 슬러리를 제조하는 단계; 상기 슬러리를 집전체 상에 형성하여 CuS 음극을 제조하는 단계; 상기 CuS 음극과 DME(dimethoxyethane)를 포함하는 전해질을 이용하는 완전셀(Full cell) 또는 반쪽셀(Half cell)을 제조하는 단계; 및 제조한 상기 완전셀 또는 상기 반쪽셀을 충방전시킴으로써 CuS 음극 활물질을 파편화되었다가 자가유합시킴으로써 3차원 다공성 구조로 전환하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 완전셀 또는 상기 반쪽셀을 충방전시키는 횟수는 20회 이상인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, 상기 바인더는 PAA(Polyacrylic acid)인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기 음극재 조성물은 도전재를 더 포함하며, 상기 도전재는 섬유 형태의 도전재인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 실시예에 따른 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극재 조성물은 70 ~ 80 wt%의 CuS 음극 활물질, 5~15 wt%의 바인더 및 5 ~ 15 wt%의 도전재를 포함하며, 상기 바인더는 PAA(Polyacrylic acid)인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0022] 다른 실시예에 있어서, 상기 CuS 음극 활물질의 입자 크기는 80 내지 100 μm인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0023] 다른 실시예에 있어서, 상기 도전재는 탄소나노튜브인 것을 특징으로 할 수 있다.

[0024] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극은 CuS 음극 활물질로 포함하는 음극으로서, 상기 CuS 음극 활물질이 충방전 과정에서 파편화되었다가 자가유합되어서 형성된 3차원 다공성 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.

[0025] 또 다른 실시예에 있어서, 상기 CuS 음극 활물질의 두께는 10 내지 20 μm이며, 표면 및 내부에 다공성 구조를 가지는 것을 특징으로 한다.

[0026] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 나트륨 이차전지는 양극, 음극, 분리막 및 전해질을 포함하며, 상기 양극은 Na 양극 활물질을 포함하고, 상기 전해질은 $NaPF_6$ 및 DME(dimethoxyethane)를 포함하고, 상기 음극은 충방전 과정에서 파편화되었다가 자가유합되어서 형성된 3차원 다공성 구조를 가지는 CuS 음극 활물질을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따른 CuS 음극의 제조 방법은 음극 활물질, 도전재 및 바인더를 포함하는 음극재 조성물을 마련하고, DME(dimethoxyethane)를 포함하는 전해질의 존재하에서 충방전을 반복함으로써 황화구리의 자가유합를 유도하여 3차원 다공성 구조의 CuS 음극을 제조할 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 실시예에 따른 CuS 음극은 3차원 다공성 구조를 가지도록 함으로써 충방전시의 부피변화에 따른 응력을 해소하여 충방전에 따른 용량감소를 최소화할 수 있다. 또한, 본 발명의 다른 실시예에 따른 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극은 자가유합 과정에서 음극 활물질들의 전기적 연결성이 향상되어 음극 내 Li확산을 원활하게 할 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따른 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극은 바인더로 PAA(Polyacrylic

acid)를 이용하여 전극 내 음극 활물질(CuS)의 양을 70 wt% 이상, 바람직하게는 80 wt% 이상으로 증가시켜 용량을 증가시킬 수 있다.

[0031] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 나트륨 이차전지는 본 발명의 CuS 음극을 이용함으로써 흑연 음극을 이용한 경우보다 용량을 향상시키는 효과가 있으며, 반쪽셀 기준으로 30C(=17.6 A/g)의 전류로 2분안에 400 mAh/g의 충전이 가능하고, 반쪽셀 기준으로 1C(=0.5 A/g)의 전류로 3000번 이상 충방전을 하더라도 500 mAh/g 이상의 용량이 유지되는 효과가 있다.

[0032] 한편, 여기에서 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법의 개략적 플로우 차트이다.

도 2는 전해질의 종류에 따른 충방전시의 음극 활물질의 거동을 개략적으로 도시한 것이다.

도 3은 이차전지의 충방전시의 음극 활물질의 부피 변화를 도시한 것이다.

도 4는 실시예의 CuS 음극의 Rct를 측정한 결과이다.

도 5는 실시예(DME) 및 비교예 1(EC/DEC)의 CuS 음극의 수명 특성을 측정한 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 수명 특성을 측정한 결과이다.

도 7은 0.56A/g의 전류를 인가한 cycle 실험결과이다.

도 8은 실시예 및 비교예 2의 율속 특성을 측정한 결과이다.

첨부된 도면은 본 발명의 기술사상에 대한 이해를 위하여 참조로서 예시된 것임을 밝히며, 그것에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되지는 아니한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하, 도면을 참조하여 본 발명의 다양한 실시예가 안내하는 본 발명의 구성과 그 구성으로부터 비롯되는 효과에 대해 살펴본다. 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지기능에 대하여 이 분야의 기술자에게 자명한 사항으로서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략한다.

[0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법의 개략적 플로우 차트이다.

[0037] 이하, 도면을 참조하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법(M100)(이하, "CuS 음극의 제조 방법"이라 함)에 대해 설명하도록 한다.

[0038] 본 발명의 CuS 음극의 제조 방법은 CuS 음극 활물질과 바인더를 포함하는 음극재 조성물을 이용하여 슬러리를 제조하는 단계(S10), 슬러리를 집전체 상에 형성하여 CuS 음극을 제조하는 단계(S20), CuS 음극과 DME(dimethoxyethane)를 포함하는 전해질을 이용하는 완전셀(Full cell) 또는 반쪽셀(Half cell)을 제조하는 단계(S30) 및 제조한 완전셀 또는 반쪽셀을 충방전시킴으로써 CuS 음극 활물질을 파편화되었다가 자가유합시킴으로써 3차원 다공성 구조로 전환하는 단계(S40)을 포함한다.

[0039] 먼저 CuS 음극 활물질과 바인더를 포함하는 음극재 조성물을 이용하여 슬러리를 제조하는 단계(S10)가 수행된다.

[0040] 음극재 조성물은 CuS 음극 활물질 및 바인더를 포함할 수 있다. 나아가 음극재 조성물로 도전재를 더 포함할 수 있다.

[0041] CuS 음극 활물질로는 80 내지 100 μm의 입자 크기를 가지는 것을 이용할 수 있다.

[0042] 음극을 대량생산하는 Roll to Roll 공정을 이용히여 제조허거나, 음극을 소정의 두께 이상으로 만들기 위해서는

CuS 음극 활물질을 바인더로 고정시켜야 한다. 바인더로는 PVdF(Polyvinylidene difluoride) 또는 PAA(Polyacrylic acid)를 이용할 수 있다. 바람직하게 바인더로 PAA(Polyacrylic acid)를 이용할 수 있으며, 바인더로 PAA(Polyacrylic acid)를 이용할 경우 제조되는 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다. 이에 대해서는 후술한다.

[0043] 한편, 바인더는 음극내에서 전기적 경로를 차단하는 장애물 역할을 수행하게 된다. 따라서 바인더에 의해 낮아진 전기전도성을 도전재로 보완한다. 특히, 본 발명의 CuS 음극의 제조 방법에서는 CuS 음극 활물질을 3차원 다공성 구조로 전환하기 위해서 충방전을 통해 최초에 입자형태였던 CuS 음극 활물질을 파편화하였다가 자가유합시키는 과정을 거치게 된다. 이때 파편화되는 음극 활물질이 음극에서 이탈하여 전기적으로 고립 되지 않기 위해 도전재로 섬유 형태의 도전재를 이용할 수 있다. 예컨대, 도전재로 탄소 나노 튜브를 이용할 수 있다.

[0044] CuS 음극재 조성물은 60 ~ 80 wt%의 CuS 음극 활물질, 5~20 wt%의 바인더 및 5 ~ 20 wt%의 도전재로 구성될 수 있다. 다만, 바인더로 PAA(Polyacrylic acid)를 이용할 경우 CuS 음극재 조성물의 조성을 70 ~ 80 wt%의 CuS 음극 활물질, 5~15 wt%의 바인더 및 5 ~ 15 wt%의 도전재로 구성될 수 있다.

[0045] 바인더가 PVdF인 경우 주로 기계적 결합력과 반데르발스 결합력에 의해 CuS 음극 활물질을 고정시키게 되는데, PAA는 주로 수소 결합력과 공유 결합력에 의해 CuS 음극 활물질을 고정시키게 된다. PvDF와 PAA의 CuS 음극 활물질 고정력을 비교해보면, PAA가 PVdF에 비해 CuS 음극 활물질 고정력이 더 높다. 이에 따라 CuS 음극재 조성물으로 바인더로 PAA(Polyacrylic acid)를 이용할 경우 CuS 음극 활물질의 양을 증가시킬 수 있다. CuS 음극 활물질의 증가시킬 경우 제조되는 CuS의 음극의 용량이 증가되는 효과가 있다.

[0046] 음극재 조성물을 마련한 후에는 행성 볼밀을 통해 음극재 조성물을 혼합하여 슬러리를 제조한다.

[0047] 다음으로 슬러리를 집전체 상에 형성하여 CuS 음극을 제조하는 단계(S20)가 수행된다.

[0048] 집전체로는 구리를 이용할 수 있으며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0049] 슬러리를 부어주거나 롤링(Rolling)을 하여 집전체 상에 형성할 수 있다. 이때, 집전체 상에 형성되는 슬러리의 두께는 제조된 음극에서 음극 활물질의 두께가 10 내지 20 ㎛가 되도록 조정될 수 있다.

[0050] 집전체에 슬러리 상에 형성하여 슬러리층을 마련한 후에는 일정시간동안 건조시켜 준다.

[0051] 이외에도 슬러리를 집전체 상에 형성하는 방법으로는 여기에서 설명한 방법뿐만 아니라, 공지의 방법을 이용하여도 무방하다.

[0052] 다음으로 CuS 음극과 DME(dimethoxyethane)를 포함하는 전해질을 이용하는 완전셀(Full cell) 또는 반쪽셀(Half cell)을 제조하는 단계(S30)가 수행된다.

[0053] 양극과 음극, 분리막과 전해질을 이용하여 완전셀 또는 반쪽셀을 제조하게 된다. 여기에서는 스웨즐락 셀을 이용하였으나, 공지의 방법을 이용하여 완전셀과 반쪽셀을 제조하는 것도 가능하다.

[0054] 이 단계에서 중요한 것은 전해질이 DME(dimethoxyethane)를 포함한다는 것이다. 이차전지가 나트륨 이온전지인 경우라면 전해질로 $NaPF_6$ 및 DME(dimethoxyethane)를 포함하게 된다.

[0055] 마지막으로 제조한 완전셀 또는 반쪽셀을 충방전시킴으로써 CuS 음극 활물질을 파편화되었다가 자가유합시킴으로써 3차원 다공성 구조로 전환하는 단계(S40)가 수행된다.

[0056] 도 2는 전해질의 종류에 따른 충방전시의 음극 활물질의 거동을 개략적으로 도시한 것이다.

[0057] 도 2에서 보는 바와 같이, 완전셀 또는 반쪽셀을 충전하면 양이온(예를 들어, 나트륨 이온 또는 리튬 이온)이 CuS 음극 활물질과 결합하게 되면서 CuS 음극 활물질이 팽창하게 된다. 그리고 완전셀 또는 반쪽셀을 방전하면 양이온이 CuS 음극 활물질로부터 빠져나와 부피가 감소하게 된다. 이와 같이 충방전을 반복하면 CuS 음극 활물질이 파편화되고 손실되면서 전지의 성능이 급격하게 저하된다.

[0058] 종래에는 전해액으로 EC(ethylene carbonate), DEC(diethyl carbonate), DMC(dimethyl carbonate) 등의 유기 전해액을 이용하였다. 이와 같이 유기 전해액을 이용할 경우 도 2(a)에서 보는 것처럼 충방전 끝에 CuS 음극 활물질이 완전히 파편화되어 버린다. 이는 파편화된 CuS 음극 활물질이 유기 전해액에 안정적으로 결합되어버리기 때문이다.

[0059] 하지만 도 2(b)에서 보는 바와 같이 본 발명의 CuS 음극의 제조 방법에서는 전해질로 DME를 이용함으로써 슬러

리층 내에 입자상으로 존재하던 CuS 음극 활물질이 충방전에 의해 3차원 다공성 구조로 전환하게 된다. 즉, 전해액으로 DME를 이용한 상태로 충방전을 하게되면 입자상의 CuS 음극 활물질이 파편화되었다가 DME와 결합하지 않고 스스로 다시 유합하여 3차원 다공성 구조가 된다.

[0060] 본 발명의 CuS 음극의 제조방법에 의해 제조된 CuS 음극은 원료로 사용한 80 ~ 100 ㎛의 입자상의 CuS 음극 활물질을 미리 나노화시키는 과정을 수행할 필요가 없다.

[0061] 또한, 자가유합과정에서 CuS 음극 활물질들 사이에 연결성이 향상되어 도전재의 함량 대비 우수한 전기적 연결성을 가지게 된다.

[0062] 본 발명의 CuS 음극의 제조방법에 의해 제조된 CuS 음극을 구성하는CuS 음극 활물질의 두께는 10 내지 20 ㎛가 되는데, 3차원 다공성 구조의 CuS 음극 활물질의 표면뿐만 아니라 내부에도 고르게 다공성 구조를 가지게 된다. 그러므로 양이온들의 확산거리가 짧아져 높은 율속에서도 고용량 구현이 가능해지며, 3차원 다공성 구조의 빈 공간들이 부피팽창에 따른 응력을 완화시켜 충방전 수명을 증가시키는 효과가 있다(도 3 참조). 한편, 율속 특성은 로딩양이 적으면 향상되는데, 본 발명의 CuS 음극의 제조방법에서 바인더로 PAA를 사용할 경우 음극 활물질의 로딩 양이 1 내지 1.2 $mg_{활물질}/cm^2$로 높은 편임에도 불구하고 율속특성이 우수하다는 장점이 있다.

[0064] **실시예**

[0065] 음극 활물질로 80 내지 100 ㎛의 입자크기를 가지는 입자상의 CuS 음극 활물질을 준비하였고, 도전재로 멀티월 탄소나노튜브(MWCNT)을 준비하였으며, 바인더로 PAA(Polyacrylic acid)를 준비하였다. 준비한 음극 활물질과 도전재 및 바인더를 중량을 기준으로 8:1:1로 혼합하여 총 1g을 마련하였고, 이를 증류수 5.5 mL, 지르코니아 볼 20g과 함께 SUS재질의 70mL 용기에 담았다. 행성 볼밀을 이 용해 용기에 담긴 용액을 300 rpm을 3 시간 동안 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 구리 집전체에 코팅하고 12시간 이상 건조시켜 음극을 제작하였다. 스웨즐락 셀을 이용하여 분리막, 글라스파이버 필터, 나트륨 금속 및 준비한 음극을 포함하는 반쪽셀을 조립하였다. 이때 반쪽셀의 전해질로 $NaPF_6$ 및 DME(dimethoxyethane)를 포함하는 것을 이용하였다. 조립한 반쪽셀을 충방전기를 이용하여 0.56~56A/g의 전류를 인가하여 3000회의 싸이클을 수행하였다. 충방전 과정에 따른 음극 활물질의 구조와 전기화학적 특성을 측정하였다.

[0067] **비교예 1**

[0068] 음극 활물질로 80 내지 100 ㎛의 입자크기를 가지는 입자상의 CuS 음극 활물질을 준비하였고, 도전재로 멀티월 탄소나노튜브(MWCNT)을 준비하였으며, 바인더로 PAA(Polyacrylic acid)를 준비하였다. 준비한 음극 활물질과 도전재 및 바인더를 중량을 기준으로 8:1:1로 혼합하여 총 1g을 마련하였고, 이를 증류수 5.5 mL, 지르코니아 볼 20g과 함께 SUS재질의 70mL 용기에 담았다. 행성 볼밀을 이 용해 용기에 담긴 용액을 300 rpm을 3 시간 동안 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 구리 집전체에 코팅하고 12시간 이상 건조시켜 음극을 제작하였다. 스웨즐락 셀을 이용하여 분리막, 글라스파이버 필터, 나트륨 금속 및 준비한 음극을 포함하는 반쪽셀을 조립하였다. 이때 반쪽셀의 전해질로 $NaPF_6$ 및 EC/DEC를 포함하는 것을 이용하였다. 조립한 반쪽셀을 충방전기를 이용하여 0.56~56 A/g의 전류를 인가하여 3000회의 싸이클을 수행하였다. 충방전 과정에 따른 전기화학적 특성을 측정하였다.

[0070] **비교예 2**

[0071] 음극 활물질로 80 내지 100 ㎛의 입자크기를 가지는 입자상의 CuS 음극 활물질을 준비하였고, 도전재로 멀티월 탄소나노튜브(MWCNT)을 준비하였으며, 바인더로 PvDF(Polyvinylidene difluoride)를 준비하였다. 준비한 음극 활물질과 도전재 및 바인더를 중량을 기준으로 8:1:1로 혼합하여 총 1g을 마련하였고, 이를 증류수 5.5 mL, 지르코니아 볼 20g과 함께 SUS재질의 70mL 용기에 담았다. 행성 볼밀을 이 용해 용기에 담긴 용액을 300 rpm을 3 시간 동안 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 구리 집전체에 코팅하고 12시간 이상 건조시켜 음극을 제작하였다. 스웨즐락 셀을 이용하여 분리막, 글라스파이버 필터, 나트륨 금속 및 준비한 음극을 포함하는 반쪽셀을 조립하였다. 이때 반쪽셀의 전해질로 $NaPF_6$ 및 DME(dimethoxyethane)를 포함하는 것을 이용하였다. 조

립한 반쪽셀을 충방전기를 이용하여 0.56~56A/g의 전류를 인가하여 3000회의 싸이클을 수행하였다. 충방전 과정에 따른 전기화학적 특성을 측정하였다.

[0073] **실험예**

[0074] 도 4는 실시예의 CuS 음극의 Rct를 측정한 결과이다.

[0075] 도 4를 참조하면 실시예의 CuS 음극은 충방전 싸이클을 반복할수록 Rct 반원의 크기가 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0076] Rct란 전하 전달(Charge transfer)시에 발생하는 저항이며, 음극 표면에서 Li혹은 Na이 반응하여 저장될 때의 저항을 의미한다.

[0077] 한편, 이러한 저항은 음극의 표면적이 클수록 작아지게 되며, 실시예의 CuS 음극은 충방전 싸이클을 반복할수록 파편화 및 자가유합이 반복되면서 표면적이 증가해 Rct가 작아지게 된다.

[0078] 나아가 Rct가 작아질 경우 고속 충방전 성능이 향상된다.

[0079] 도 5는 실시예(DME) 및 비교예 1(EC/DEC)의 CuS 음극의 수명 특성을 측정한 결과이다.

[0080] 도 5를 참조하면, 비교예 1의 경우 1C에서도 충방전을 수행했음에도 불구하고 수십번의 충방전 싸이클 후에 쿨롱효율이 급격하게 감소하는 것을 확인할 수 있다.

[0081] 하지만 실시예의 경우 10C에서도 3000 회 이상의 충방전 싸이클 후에도 쿨롱효율이 80% 이상으로 유지되어 현저하게 긴 수명을 가진다.

[0082] 1차적으로 실시예는 DME를 포함하는 전해질 내에서 충방전을 반복하면서 CuS 음극 활물질이 자가 유합됨으로써 파편화되어 손실되는 것이 방지되고, 2차적으로 자가 유합 과정에서 3차원 다공성 구조로 CuS 음극 활물질이 전환됨으로써 충방전시 발생되는 부피팽창에 따른 응력을 완화하여 파편화를 방지하는 것이다.

[0083] 특히, 도 5에 첨부된 voltge-specific capacity 그래프를 보면, DME 전해질을 사용할 경우 EC/DEC를 사용했을 때 보다 더 높은 전류밀도(더 빠른 충전속도)10C를 인가하였음에도 더 높은 용량과 수명을 가진다는 장점이 있음을 확인할 수 있다.

[0084] 나아가 도 5에 첨부된 voltge-specific capacity 그래프를 보면, DME 전해질을 사용할 경우 3000 싸이클까지 개형의 특별한 변화 없어 진행되며, 이는 3000싸이클까지 안정하게 충방전 된다는 것을 의미한다.

[0085] 도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 3차원 나노 다공성 구조를 가지는 자가유합 CuS 음극의 제조 방법으로 제조된 음극의 단면의 SEM 이미지를 촬영한 것이며, 도 7은 0.56A/g의 전류를 인가한 cycle 실험결과이다.

[0086] 도 6을 참조하면, DME를 포함하는 전해질 내에서 충방전을 반복함에 따라 균열이 발생하는 것을 볼 수 있다(10 cycle 참조). 그런데 그 이후로도 충방전을 계속해서 반복할 경우 여 파편화되던 CuS 음극 활물질들이 서로 자가유합되어 3차원 나노 다공성 구조를 형성하게 된다. 보다 구체적으로 도 7에서 보는 바와 같이, DME를 포함하는 전해질 내에서 충방전 20회 이상 수행할 경우 자가유합이 완료되어 용량이 포화(saturation)되는 것을 확인할 수 있으며, 도 6에서 보는 바와 같이 1,000 회 충방전을 반복한 후에도 안정적으로 3차원 다공성 구조가 유지되는 것을 확인할 수 있었다.

[0087] 도 8은 실시예 및 비교예 2의 율속 특성을 측정한 결과이다.

[0088] 도 8(좌)에서 알 수 있듯이, 비교예 2의 경우 PVdF의 결합력 부족으로 인해 음극의 용량이 실시예에 비해 낮음을 알 수 있다. 더욱이, 실시예는 30C에서도 2분안에 400 mAh/g의 충전이 가능하여 율속 특성이 향상되어 있음을 알 수 있다.

[0089] 나아가 도 8(우)에서 확인할 수 있듯이, 실시예(this work)에서의 율속특성이 다른 종류의 나노 기술을 사용한 CuS 음극에 비해 현저히 우수함을 확인할 수 있다.

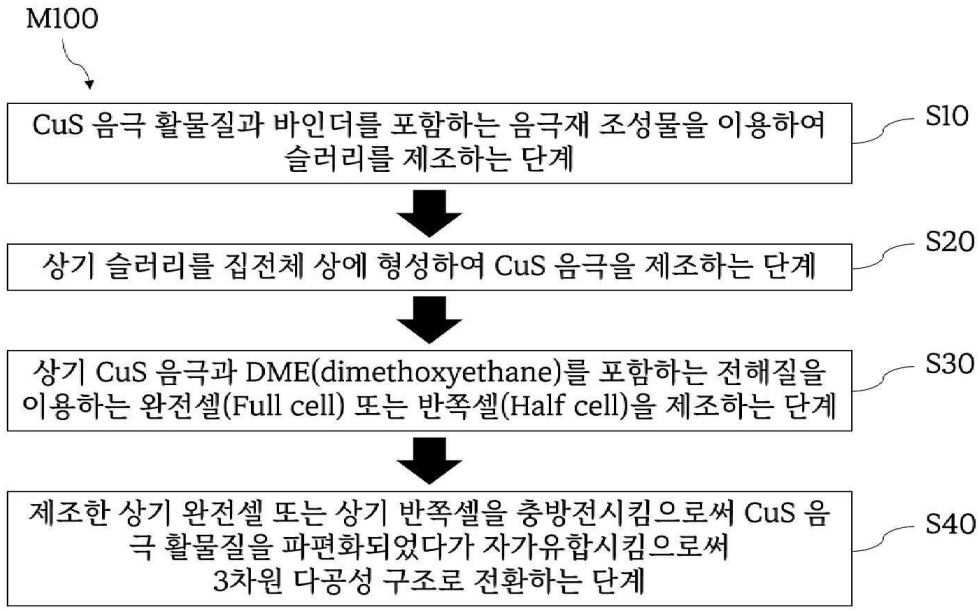
[0090] 즉, 실시예의 CuS 음극이 다른 종류의 CuS 음극에 비해 높은 전류 밀도(빠른 충전속도)에서도 높은 성능을 가진다.

[0091] 본 발명의 보호범위가 이상에서 명시적으로 설명한 실시예의 기재와 표현에 제한되는 것은 아니다. 또한, 본 발

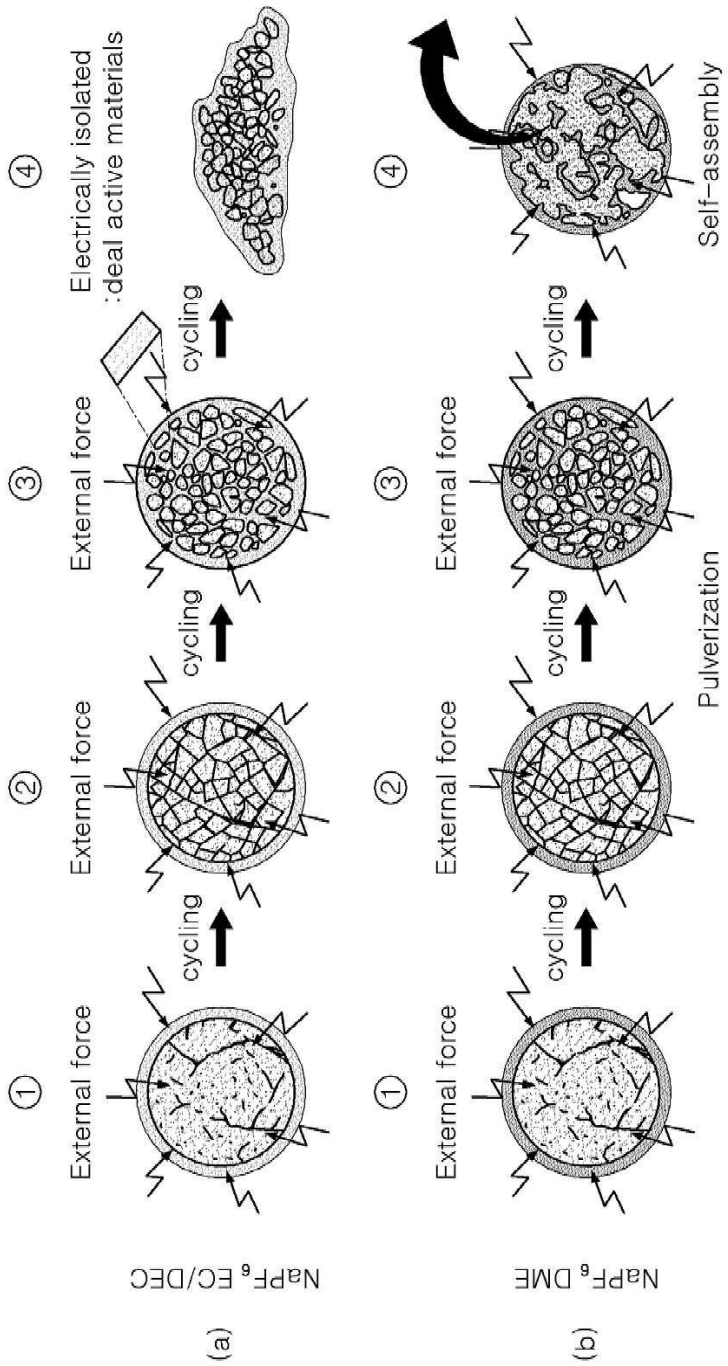
명이 속하는 기술분야에서 자명한 변경이나 치환으로 말미암아 본 발명이 보호범위가 제한될 수도 없음을 다시 한번 첨언한다.

도면

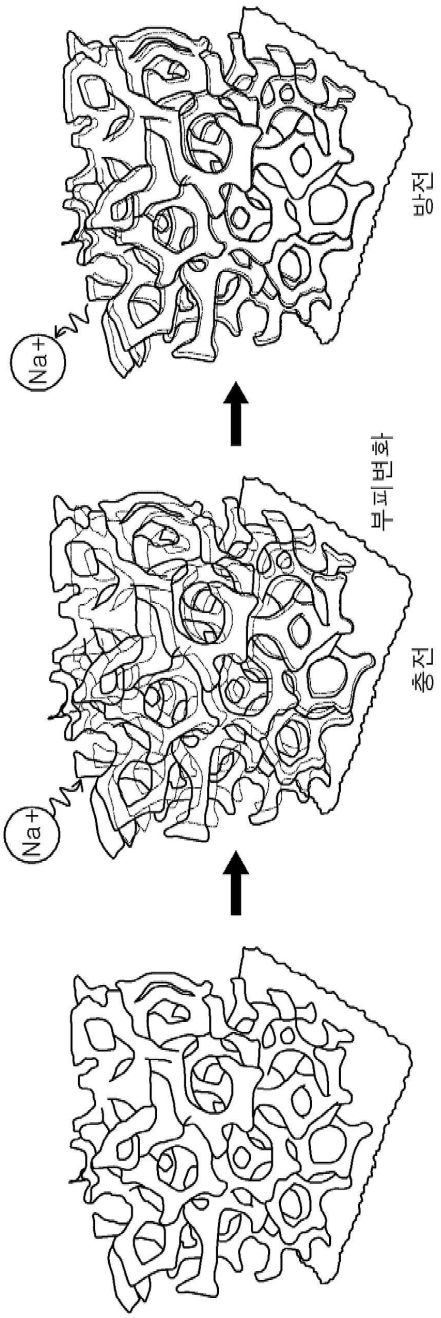
도면1



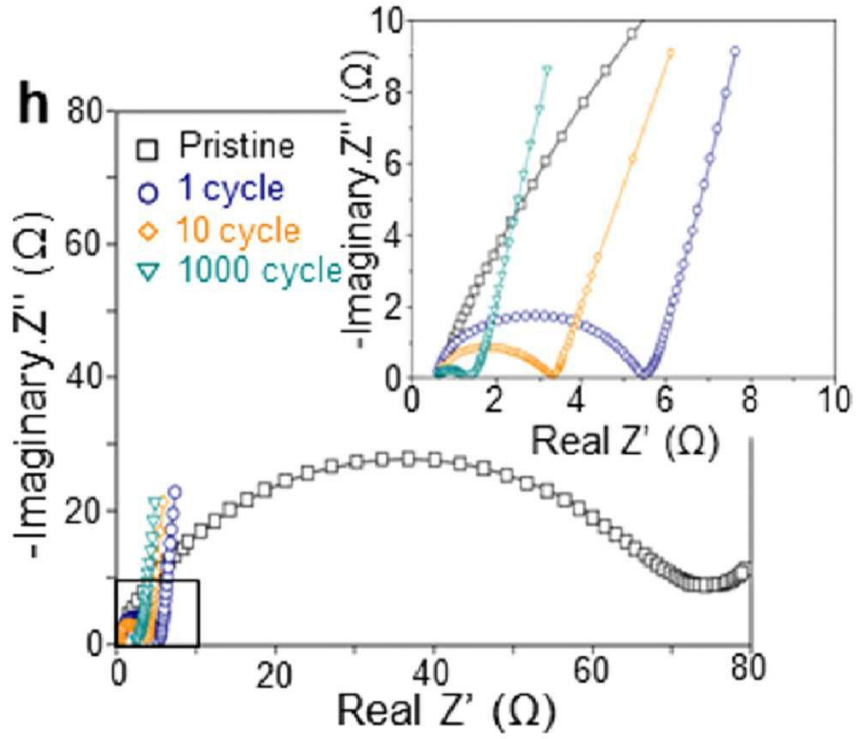
도면2


①
External force
cycling
②
External force
cycling
③
External force
cycling
④
Electrically isolated
:deal active materials
NaPF6 EC/DEC
(a)
①
External force
cycling
②
External force
cycling
③
External force
cycling
④
Pulverization
Self-assembly
NaPF6 DME
(b)

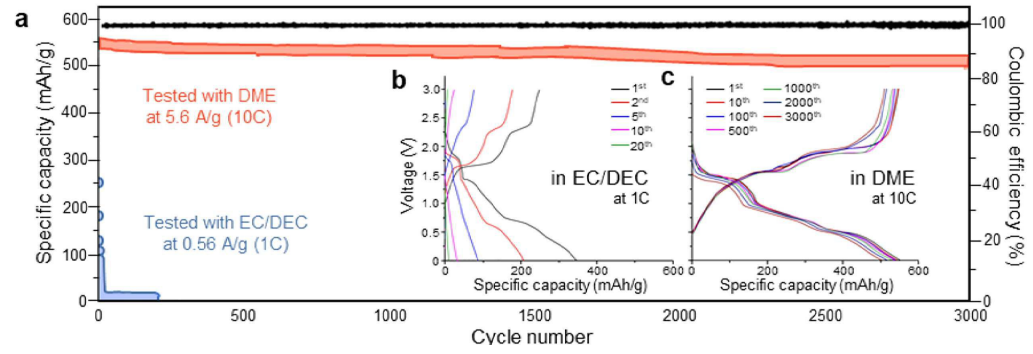
도면3



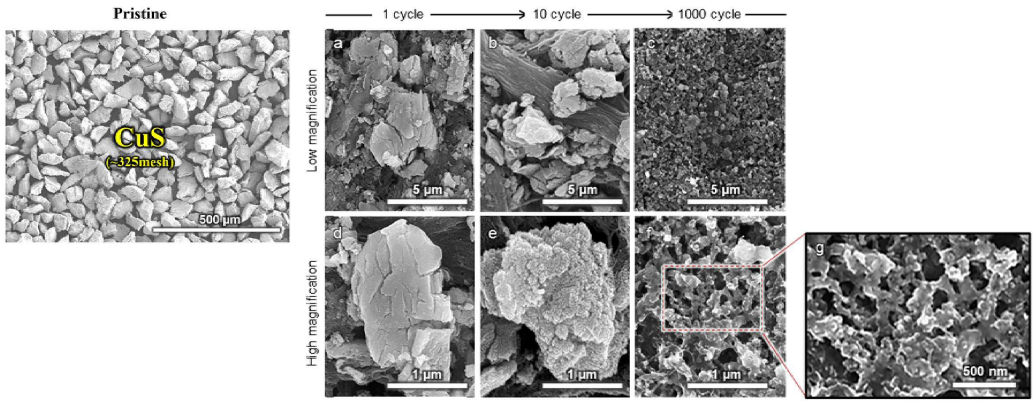
도면4


h
Pristine
1 cycle
10 cycle
1000 cycle
-Imaginary.Z'' (Ω)
Real Z' (Ω)

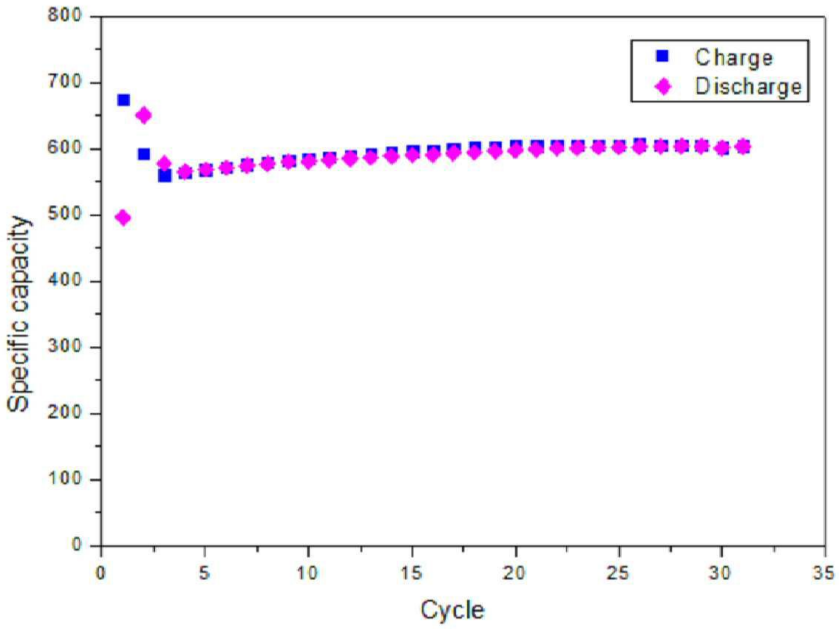
도면5


a
Tested with DME
at 5.6 A/g (10C)
Tested with EC/DEC
at 0.56 A/g (1C)
Specific capacity (mAh/g)
Coulombic efficiency (%)
Cycle number
b
Voltage (V)
in EC/DEC
at 1C
Specific capacity (mAh/g)
c
in DME
at 10C
Specific capacity (mAh/g)

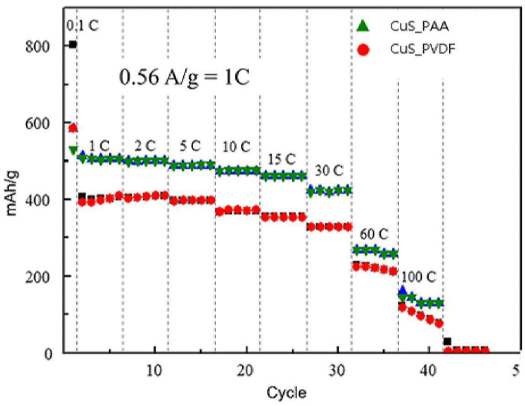
도면6

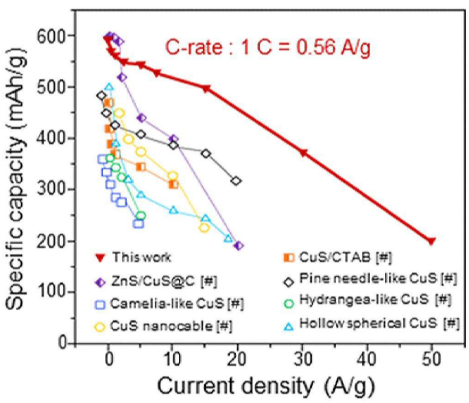

Pristine
CuS
(~325mesh)
500 μm
1 cycle
10 cycle
1000 cycle
Low magnification
High magnification
5 μm
1 μm
500 nm

도면7


Charge
Discharge
Specific capacity
Cycle

도면8


0.1 C
CuS_PAA
CuS_PVDF
0.56 A/g = 1C
1 C
2 C
5 C
10 C
15 C
30 C
60 C
100 C
mAh/g
Cycle


C-rate : 1 C = 0.56 A/g
This work
ZnS/CuS@C [#]
Camelia-like CuS [#]
CuS nanocable [#]
CuS/CTAB [#]
Pine needle-like CuS [#]
Hydrangea-like CuS [#]
Hollow spherical CuS [#]
Specific capacity (mAh/g)
Current density (A/g)