



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0110955
(43) 공개일자 2013년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/139 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2012-0033337

(22) 출원일자 2012년03월30일

심사청구일자 2012년03월30일

(71) 출원인

경희대학교 산학협력단

경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교)

(72) 발명자

이창우

경기도 수원시 영통구 망포동 늘푸른벽산아파트 114-901

나나무뚜 라마사미

경기도 용인시 기흥구 서천동 1번지 경희대학교 공과대학 화학공학과

(74) 대리인

특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 전극용 합금 및 이를 포함한 전극의 제조방법

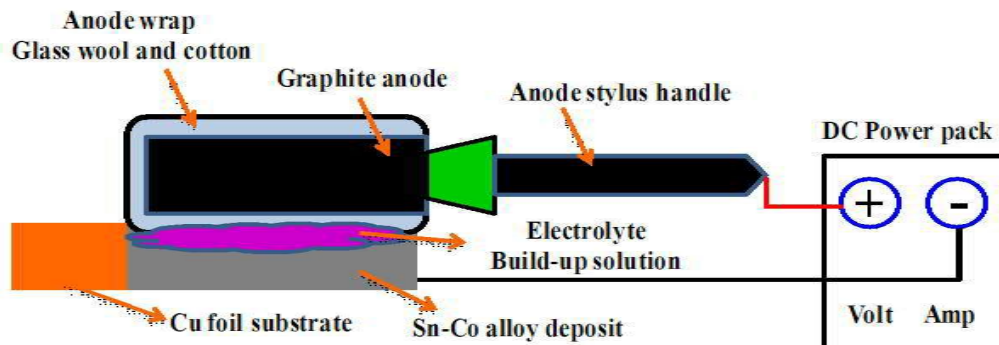
(57) 요약

본 발명은 전극의 제조방법, 전극용 합금, 이를 포함하는 전극 및 전지에 관한 것으로, 브러쉬 전기 증착 방법을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있으며, 상기 전지는 리튬 이온 전지를 포함한다.

예를 들어, 상기 합금은 Co_3Sn_2 , Sn 및 Co의 결정상을 포함하는 Sn-Co 이원합금일 수 있으며, 기판 상에 브러쉬 전기 증착을 통해 Sn-Co 이원합금층이 형성된 전극일 수 있다.

상기 전극은 전지에 적용될 수 있으며, 구체적으로는 리튬 이온 전지에 적용되어 높은 충전-방전 용량을 나타낼 수 있다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

전해질 및/또는 상대전극에 포함된 금속이온 및/또는 금속을 브러쉬 전기 증착시켜 기관 상에 금속층을 형성하는 단계를 포함하는 전극의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

금속이온 및/또는 금속은 금속 염의 형태로 전해질에 포함되어 있거나 상대전극에 포함되어 있는 전극의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

금속 및/또는 금속이온은 3족 내지 15족에 속하는 금속(metals) 및 준금속(semimetals) 원소 중에서 선택되는 2 이상인 전극의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

2 이상의 금속 및/또는 금속이온은 Sn, Co, Mn, Cu, Ni, Si 및 Zn로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 금속 또는 이들의 이온인 전극의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

2 이상의 금속 및/또는 금속이온은 Sn-Ni, Sn-Co, Sn-Cu, Sn-Co-Ni, 또는 Zn-Co-Ni; 또는 이들의 금속이온인 전극의 제조방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

전해질은 전도성 향상제 및 완충제를 추가로 포함하는 전극의 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

전해질의 pH는 0.5 내지 4.5인 전극의 제조방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
전해질의 온도는 0 내지 100℃인 전극의 제조방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
브러쉬 전기 증착은 전류밀도 0.1 내지 10.0 A/dm²의 조건에서 1초 내지 10 분 동안 수행되는 전극의 제조방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,
금속층을 형성하는 단계 전에, 탈지공정, 전해 세정공정 및 에칭공정으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 기관의 전처리 단계를 포함하는 전극의 제조방법.

청구항 11

Co₃Sn₂, Sn 및 Co의 결정상을 포함하는 Sn-Co 이원합금.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
Sn : Co의 중량비는 10 내지 70 : 1 내지 40인 Sn-Co 이원합금.

청구항 13

기관; 및
상기 기관 상에 형성된 제 11 항에 따른 Sn-Co 이원합금층을 포함하는 전극.

청구항 14

제 13 항에 있어서,
기관은 3족 내지 15족에 속하는 금속 원소 중에서 선택되는 전극.

청구항 15

제 13 항의 전극을 포함하는 전지.

청구항 16

제 15 항에 있어서,
전지는 리튬 이온 전지인 전지.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 전극의 제조방법, 전극용 합금, 이를 포함하는 전극 및 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 비디오 카메라, 휴대용 전화, 또는 노트북 PC 등의 휴대용 전자기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동용 전원으로서 사용되는 전지에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히, 충전 가능한 리튬 전지는 기존의 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소 전지, 또는 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 전류 밀도가 3배 이상 높고, 급속 충전이 가능하기 때문에 가장 주목받고 있는 전지 중 하나이다. 최근 이에 대한 연구개발이 활발히 진행되고 있다.

[0003] 전지에서 전기 화학 셀을 구성하는 기본적인 요소로서 크게 캐소드, 애노드 및 전해질로 나눌 수 있다. 방전시 애노드에서는 산화반응이, 캐소드에서는 환원 반응이 일어나며, 이와 같은 산화 환원시 발생하는 이온은 전해질을 통해 이동하게 된다. 전해질은 캐소드와 애노드의 전기적 접촉을 차단하여 전자가 직접 애노드에서 캐소드로, 또는 캐소드에서 애노드로 이동하는 것을 막는 역할을 한다. 통상적으로, 많이 사용되는 전해질은 전해액 및 염으로 구성되며, 특히, 리튬 전지에서는 상기 염으로서 리튬염을 많이 사용한다.

[0004] 이와 같이 리튬 전지에서 산화반응이 일어나는 애노드를 보호하기 위하여 금속(또는 합금)을 사용하는 방법이었으며, 최근에 높은 전류 밀도를 갖는 주석계 재료가 리튬 이온 전지의 애노드용으로 많은 주목을 끌고 있다.

[0005] 리튬 이온 전지의 애노드로 통상적으로 사용되는 흑연 재료의 비용량(372 mAh/g)과 비교하여, 주석 애노드의 비용량(991 mAh/g)은 매우 크다. 그러나, 순수 주석 전극은 리튬 삽입 및 추출 과정에서 부피 변화에 의해 유발될 수 있는 기계적 부하 때문에 사이클 특성이 낮아질 수 있는 단점이 있다. 따라서, 주석 애노드의 사이클 성능을 개선하기 위해서는 전극 구조의 변경이 중요한 인자이다. 최근 주석계 합금을 통해 사이클 성능을 개선할 수 있는 애노드의 개발이 대두되었다. 예를 들어, 타부치(Tabuchi) 등은 주석의 부피 변화에 따른 문제점을 Co 매트릭스를 사용하여 제어하였다. 그러나 상기 전극의 최초 사이클에서의 방전 용량은 561 mAh/g 였으나 200 사이클에서의 방전용량은 400 mAh/g로 감소하였다. 따라서 사이클링 중에 여전히 주석의 응집과 같은 문제점이 발견되면서, 이를 해결하기 위한 연구가 필요한 실정이다.

[0006] 결과적으로, 최근 연구들의 주요 목표는 통상적인 흑연 애노드를 대체하여 큰 용량을 얻고자 하는 것이다. 또한, 최근에 많은 연구가 M_1-M_2 와 같은 형태의 합금에 집중되어 진행되고 있으며, 일반적으로, M-M 합금의 경우 과도한 부피 팽창으로 인해 첫 번째 사이클에서 비가역적인 용량 손실이 50% 이상으로 매우 크고, 연속적인 사이클에서 최고 40% 정도의 용량 저하가 나타날 수 있다는 문제점이 있다.

[0007] 또한, 합금의 증착 방법으로, 기존의 기계적 합금, 스퍼터링 및 기상 증착 방법은 기술 공정이 복잡하며, 비용이 고가인 문제점이 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) T. Tabuchi et. al., J. Power Sources 188 (2009) 552

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 용량이 우수하고, 사이클 성능이 개선된 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 용량이 우수하고, 사이클 성능이 개선된 전극용 합금, 이를 포함하는 전극 및 전지를 제

공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 전극의 제조방법, 전극용 합금, 이를 포함하는 전극 및 전지에 관한 것으로, 브러쉬 전기 증착 방법을 통한 제조방법을 특징으로 할 수 있으며, 상기 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.
- [0012] 구체적으로, 본 발명은 전해질에 포함된 금속이온 및/또는 상대전극을 형성하고 있는 금속이 브러쉬 전기 증착법에 의해 기판 상에 금속층을 형성하는 단계를 포함하는 전극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0013] 상기 금속이온 및/또는 금속은 2 이상의 금속이 염의 형태로 전해질에 포함되거나 상대전극에 포함되어 있을 수 있다. 또한 상기 브러쉬 전기 증착은 전류밀도 0.1 내지 10.0 A/dm²의 조건에서 1초 내지 10 분 동안 수행될 수 있다.
- [0014] 본 발명은 또한 Co₃Sn₂, Sn 및 Co의 결정상을 포함하는 Sn-Co 이원합금에 관한 것이다.
- [0015] 상기 이원 합금에 있어서, Sn : Co의 중량비는 10~70 : 1~40일 수 있다.
- [0016] 본 발명은 또한 기판; 및 상기 기판 상에 형성된 본 발명에 따른 Sn-Co 이원합금층을 포함하는 전극에 관한 것이다.
- [0017] 상기 기판은 3족 내지 15족에 속하는 금속 및 준금속 원소 중에서 선택될 수 있다.
- [0018] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 상기 전극을 포함하는 전지에 관한 것이다. 상기 전지는 예를 들어 리튬 이온 전지일 수 있다.

발명의 효과

- [0019] 본 발명에 따른 브러쉬 전기 증착을 통해 제조된 전극용 합금 및 이를 포함하는 전지는, 전지의 특징적인 초기 충전 용량의 크기를 저해하지 않고, 이의 결점인 초기 효율이 낮은 것을 개선하며, 사이클 특성의 저하를 억제함으로써 고용량 특성을 구현할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 브러쉬 전기 증착 기술에 의해 제조된 Sn-Co 합금 박막 전극의 모식도 이다.
- 도 2는 구리 포일(foil) 기재 상에 브러쉬 전기 증착을 통해 제조된 Sn-Co 합금 박막의 XRD 패턴이다.
- 도 3의 (a)는 구리 포일(foil) 기재 상에 브러쉬 전기 증착을 통해 제조된 Sn-Co 합금 박막의 FE-SEM 결과이며, (b)는 상기 박막의 100 nm 배율로 확대된 FE-SEM 결과이다.
- 도 4는 구리 포일 상에 증착된 Sn-Co 합금 박막의 EDX 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 브러쉬 전기 증착된 Sn-Co 합금 애노드의 충전-방전 프로파일을 나타낸 것이다.
- 도 6은 브러쉬 전기 증착된 Sn-Co 합금 애노드의 사이클 성능을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명은 전해질 및/또는 상대전극에 포함된 금속이온 및/또는 금속을 브러쉬 전기 증착시켜 기판 상에 금속층을 형성하는 단계를 포함하는 전극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0022] 본 명세서에서 사용된 용어 "A 및/또는 B"는 각각 A 또는 B가 개별적으로 존재하는 경우뿐만 아니라 A 및 B가 동시에 존재하는 경우를 포함한다. 일 예를 들어서 본 발명에 따른 기판 상에 형성되는 금속층은 금속이온에 의해서만 형성될 수 있고, 또는 금속에 의해서만 형성될 수 있을 뿐만 아니라; 금속 및 금속이온 모두에 의해서도 형성될 수 있다.

- [0023] 본 발명에서 사용된 브러쉬 전기 증착 과정의 구체예는, 도 1을 통해 설명할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며 공지된 다른 브러쉬 전기 증착 과정도 사용할 수 있다.
- [0024] 도 1에서 브러쉬 전기 증착 시스템은, 정류기(DC Power pack)의 음극은 구리 포일 기재(Cu foil substrate)에 연결되어 있다. 또한, 양극은 글래스 울과 솜을 포함하는 애노드 랩(Anode wrap, Glass wool and cotton)에 둘러 쌓인 흑연 애노드(Graphite anode)의 철판 핸들(Anode stylus handle)과 연결되어 있다. 상기 철판 핸들은 전기 입력단자가 포함되어 있는 손잡이 역할을 한다.
- [0025] 결과적으로, 상기 애노드 랩에 증착하려 하는 금속 원소가 금속 염의 형태로 혼합되어 있는 전해질(Electrolyte Build-up solution)을 흡수시키고, 구리 포일 기재와 접촉한 후, 전류를 통해주면, 기재 상에 원하는 금속을 증착시킬 수 있다.
- [0026] 상기 브러쉬 전기 증착 방법은 국부적으로, 원하는 부위에 증착할 수 있는 방법으로 기계적 합금, 스퍼터링 공정 및 증기 증착과 같이 비용은 저렴하고, 종래의 전기 증착 방법과는 다르게 쉽고 간편하다는 장점이 있다.
- [0027] 본 발명에 따른 전극의 제조방법에 있어서, 금속이온 및/또는 금속은 금속 염의 형태로 전해질에 포함되어 있거나, 상대 전극에 포함되어 있을 수 있다. 구체 예에서 상기 금속이온은 금속 염의 형태로 전해질에 포함될 수 있고, 상기 금속은 전극의 일 성분으로 상대 전극에 포함되어 있을 수 있다.
- [0028] 상기 금속 및/또는 금속이온은 3족 내지 15족에 속하는 금속(metals) 또는 준금속(semimetals) 원소 중에서 선택되는 2 종 이상일 수 있다. 예를 들어, 금속 및/또는 금속이온은 Sn, Co, Cu, Mn, Ni, Si 및 Zn로 이루어진 그룹 중에서 선택된 금속 또는 이들의 이온 형태일 수 있다. 구체적으로 2 이상의 금속 및/또는 금속이온은 Sn-Ni, Sn-Co, Sn-Cu, Sn-Co-Ni, 또는 Zn-Co-Ni; 또는 이들의 금속이온을 포함할 수 있으나 이에 제한되지 않는다.
- [0029] 구체예에서, 상기 2 이상의 금속이 염의 형태로 포함되어 있는 전해질은 전도성 향상제 및 완충제를 추가로 포함할 수 있다. 상기 전도성 향상제 및 완충제는 특별히 한정되지 않으나, 하나의 예로서, NaCl 및 H₃BO₃를 포함할 수 있다. NaCl은 전해질의 전도성을 높이는 전도성 향상제 역할을 할 수 있으며, H₃BO₃는 전해질의 pH농도를 조절하는 완충제 역할을 할 수 있다.
- [0030] 본 발명에서 사용된 전해질의 pH는 0.5 내지 4.5 범위일 수 있으며, 구체적으로는 1.5 내지 3.5 범위일 수 있다. 전해질의 pH가 상기 범위인 경우 기판 표면의 전기증착 수준이 우수할 수 있다.
- [0031] 또한, 상기 전해질의 온도는 0 내지 100℃일 수 있으며, 이 범위 내에서 균질성 전기증착이 가능하다.
- [0032] 한편, 브러쉬 전기 증착은 전류밀도 0.1 내지 10 A/dm²의 조건, 예를 들어 0.5 내지 2 A/dm²의 조건에서 수초 내지 10 분, 예를 들어 1초 내지 9분, 또는 2 내지 8분 동안 수행될 수 있다. 전류밀도 또는 증착 시간이 부족한 경우 원하는 증착을 달성하기 어렵고, 전류밀도 또는 증착 시간이 과도하면 탄화(charring)될 우려가 있다.
- [0033] 상술한 pH의 범위, 전해질의 온도 및 브러시 전기증착 조건은 사용되는 금속이온 및/또는 금속의 종류, 기판의 종류, 전해질의 종류 또는 브러시 전기증착 기기 등에 따라 변경될 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 전극의 제조방법에 있어서, 브러쉬 전기 증착을 통해 금속층을 형성하기 전에, 탈지공정, 전해 세정공정 및 에칭공정으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 하나 이상의 기판의 전처리 단계를 포함할 수 있다.
- [0035] 상기 탈지공정은 기판 표면에 부착된 오염을 제거하기 위한 목적으로, 유기용제 탈지법, 에멀전 탈지법, 알칼리 탈지법, 전해 탈지법 또는 초음파 탈지법 중에서 선택될 수 있다. 구체적으로, 상기 유기용제 탈지법은 아세톤 등의 유기용매를 사용하여 기판 표면에 부착된 유지류의 오염을 제거할 수 있다.
- [0036] 전해 세정공정은 알칼리 세정액으로 금속을 음극 또는 양극으로 하여 전류를 통한 후, 전극에서 발생하는 기체의 기계적 교반 작용을 통해, 세정 효과를 높이는 동시에 세정 시간을 단축하는 목적으로 한다. 구체적으로, 음극 세정에서는 양극 세정에 비하여 기체(수소)의 발생량이 많고, 세정 효과는 높으나 수소 취성 등의 결함이 있을 수 있다.
- [0037] 에칭공정은 화학적인 부식작용을 이용한 가공법으로, 금속 표면의 부분을 산을 이용하여 부식시켜 소거하는 방법을 포함한다. 구체적으로, 산 성분으로, 10 wt% H₂SO₄를 사용할 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.

- [0038] 본 발명은 또한 Co_3Sn_2 , Sn 및 Co의 결정상을 포함하는 Sn-Co 이원합금에 관한 것이다.
- [0039] 상기 Sn-Co 이원합금의 각 원소인 Sn : Co의 중량비는 10~70 : 1~40일 수 있으며, 구체적으로 상기 중량비는 25~50 : 5~35일 수 있다. 상기 중량비의 범위 내에서 우수한 충방전 특성 및 사이클 성능을 나타낼 수 있다.
- [0040] 이론에 제한되는 것은 아니나, 본 발명에 따른 이원합금은 독특한 정방정계의 Co_3Sn_2 결정구조, 정방정계의 Sn 결정구조 및 Co 상을 가져서 다른 이원 합금에 비하여 우수한 용량 및 사이클 성능을 가지는 것으로 판단된다.
- [0041] 본 발명은 또한 기관; 및 상기 기관 상에 형성된 본 발명에 따른 Sn-Co 이원합금층을 포함하는 전극에 관한 것이다.
- [0042] 또한, 상기 기관은 3족 내지 15족에 속하는 금속 원소 중에서 선택될 수 있다. 구체적으로는 구리 또는 니켈과 같은 금속을 사용할 수 있다. 특히 11족의 구리(Cu)를 포함할 수 있다. 구리는 이온 및 전기 전도도가 높아 전극의 재료로 사용함으로써, 이온 전지의 효율을 향상시킬 수 있다. 상기 전극은 특별히 제한되지 않으나, 음극, 특히 리튬이온전지의 음극으로 사용할 수 있다.
- [0043] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 상기 전극을 포함하는 전지에 관한 것이다. 상기 전지는 2차 전지일 수 있으며, 구체적으로 리튬 이온 전지일 수 있다. 리튬 이온 전지를 예를 들면, 전지는 본 발명에 따른 전극을 음극으로, 리튬계 금속을 양극으로 포함하고, 다공막인 세퍼레이터 및 리튬계 전해질을 포함할 수 있다.
- [0044] 본 발명에 따른 합금층을 포함하는 전극을 리튬 2차 이온 전지의 음극으로 사용하는 경우, 초기 방전 용량이 620 mAh/g 이상, 예를 들어 640 mAh/g 이상, 초기 충전 용량이 520 mAh/g 이상, 예를 들어 540 mAh/g 이상의 높은 충전-방전 용량을 보이며, 30 사이클 후의 방전 용량이 700 mAh/g 이상, 예를 들어 730 mAh/g 이상, 충전 용량이 600 mAh/g 이상, 예를 들어 630 mAh/g 이상의 사이클 특성을 나타낸다.
- [0045]
- [0046] 이하, 상기 서술한 내용을 바탕으로, 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위를 한정하려는 것은 아니다.
- [0047] **실시예 1: 브러쉬 전기 증착을 통한 Sn-Co 합금의 제조**
- [0048] 본 발명에 따른 전극용 합금 제조방법의 하나의 예로서, 전해질에 포함된 금속 전구체를 브러쉬 전기 증착시켜 기관 상에 금속층을 형성하는 단계를 거쳐 제조하였다.
- [0049] 상기 기관은 구리 포일(foil) 기관을 사용하였으며, 상기 기관의 전처리 단계를 수행하였다.
- [0050] 구체적으로, 탈지공정, 전해 세정공정 및 에칭공정을 수행하였다.
- [0051] 먼저, 유기용매로 아세톤을 사용하여 탈지하고, 알칼리성 욕으로 전해 세정한 후, 증류수로 알칼리 성분을 행궤내고, 산 성분인 10 wt% H_2SO_4 를 사용하여 에칭(etching)을 하였다. 그리고, 흑연 및 구리 포일 기관을 도금 시스템에서 애노드 및 캐소드에 연결하였다.
- [0052] 상기 금속 전구체를 포함하는 전해질 욕(bath)을 제조하였으며, 상기 전구체의 농도는 0.1 내지 1.0 M로 유지하였다. 또한, 전해질의 pH는 2.5, 온도는 상온으로 약 20 내지 25℃로 유지시켰다.
- [0053] 상기 전해질은 전도성 향상제 및 완충제로서 NaCl 및 H_3BO_3 를 포함하는데, NaCl은 전해질의 전도성을 높여줄 수 있으며, H_3BO_3 은 전해질의 pH농도를 범위 내로 조절하는 완충제 역할을 할 수 있다. 상기 전해질의 자세한 조성은 하기 표 1을 포함할 수 있다.

표 1

성분	합량 (g/L)
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	150
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	75
NaCl	150
H_3BO_3	30

[0054]

[0055] 본 발명에 쓰인 모든 시약은 분석용 시약으로, 대정화금 (주)에서 구입하였다.

[0056] 브러쉬 전기 증착 단계는, 20 내지 60 A의 전류를 이용하는 Selectron power pack, USA, Model를 사용하였다.

[0057] Sn-Co 합금의 브러쉬 전기 증착은 1 A/dm^2 의 전류 밀도(current density)에서 2분 동안 수행하였다. 그 결과, 약 $2 \mu\text{m}$ 의 두께 및 나노 구조의 박막을 갖는 합금 증착물을 형성하였다.

[0058] 상기 브러쉬 전기 증착을 통해 제조된 합금에 2032 코인-형태 셀 크기 전극을 편칭하였다.

[0059] 실험예 1: 실시예 1에서 제조된 합금 증착물의 표면 특성

[0060] 실시예 1에서 제조된 합금 증착물을 XRD(X-ray diffraction), FE-SEM(Field emission scanning electron microscope) 및 EDX(Energy dispersive x-ray spectroscopy)를 이용하여 표면 특성을 관측하였다.

[0061] XRD 측정

[0062] 구리 포일 기재 상에 증착된 Sn-Co 이원합금층의 XRD 패턴을 도 2에 나타내었다. 도 2에서, 예리한 피크가 존재하며, 이를 통해, Sn-Co 합금이 CoSn_2 , Sn 및 Co의 결정상을 포함한다는 것을 확인할 수 있었다. 즉, 주 생성물인 CoSn_2 (JCPDS No. 03-065-2697) 상이 2θ에서 강한 주 피크(28.56° , 38.36° , 43.32° 및 44.62°)로 입증되었다. 또한, 소량의 정방정계 구조인 Sn(JCPDS No. 011-0926) 및 Co 상이 존재하였다. 이러한 결과는, 순수한 결정성 코팅을 가짐을 나타낸다.

[0063] 또한, 폭넓은 회절 피크는 작은 결정 크기를 나타낸다. 이러한 작은 결정 크기는 매끄러운 표면 형태에 기여할 뿐 아니라, 코팅의 미소경도의 개선에 이로운 효과를 나타낼 수 있다.

[0064] FE-SEM 측정

[0065] 제조된 Sn-Co 합금이 구리 포일 상에 균일하게 증착 되었음을 확인하기 위해 FE-SEM를 이용해 관측하였으며, 그 결과는 도 3에 나타내었다.

[0066] 도 3의 (a)에 나타난 바와 같이, 브러쉬 전기 증착된 Sn-Co 합금층은 동질 구조를 보이며, (b)는 상기 필름을 100 nm 배율로 확대한 사진으로, 벌집 구조의 안정한 구조의 입자를 확인할 수 있다. 상기 입자의 크기는 $5 \mu\text{m}$ 이하 수준으로 나타났으며, 이를 통해, Sn-Co 합금층이 브러쉬 전기 증착을 통해 코팅될 수 있다는 것을 확인하였다.

[0067] EDX 측정

[0068] 제조 구리 포일 기재 상에 증착된 Sn-Co 합금 박막의 표면의 금속 함량을 확인하기 위해 EDX를 이용해 관측하였다. 그 결과는 도 4에 나타내었다.

[0069] 도 4를 통해 Sn-Co/Cu의 중량% 비율은 (44.31:21.19)/34.50인 것을 확인할 수 있었다.

[0070] 실험예 2: 실시예 1에서 제조된 합금 증착물의 전기화학적 특성

[0071] 실시예 1에서 제조된 합금 재료를 이용하여 제작한 2032 코일 셀에 대한 전기화학적 평가를 수행하였다. 구체

적으로, 충전-방전 용량 및 사이클 성능을 평가 하였다.

[0072] 충전-방전 용량 평가의 수행 방법으로, 각 셀을 아르곤으로 충전된 글로브 박스에 조립하였다. 셀은 Sn-Co 합금 박막이 애노드로, 순수 Li 금속은 캐소드로, 미소 다공성 막(Celgard 3501)이 분리막으로, 탄산에틸렌(EC):탄산디에틸(DEC)(1:1 vol%)에 녹인 비수상 1 M LiPF_6 (StarLyte, PANAX E-TEC)이 전해질로 구성되었다. 충전-방전 능력은 ARBIN 배터리 사이클러(cycler)를 이용하여 Li/Li^+ 에 대해 0.01 및 1.20 V의 컷-오프 전위까지 100 mA/g의 전류 속도로 수행하였다.

[0073] (a) 충전-방전 프로파일

[0074] 기판 상에 브러쉬 전기 증착을 통해 Sn-Co 합금층 형성시킨 전극을 포함하는 전지에 대해서 5회, 15회 및 30회 사이클에 대해 각각의 충전-방전 능력을 평가하였다. 그 결과는 도 5에 나타내었다.

[0075] 도 5에서 5회 사이클을 보면, Li^+ 이 Sn-Co 전극에 삽입(intercalation)될 수 있는 방전(discharge)공정에서의 용량이 646 mAh/g인 반면, 탈리(deintercalation)된 충전(charge)공정에서의 용량은 534 mAh/g을 보여줌으로써 초기 효율이 대략 82.6%로 나타났다. 초기 용량은 전극 표면 상에 가능한 산화물 불순물의 존재로 인해 약간 낮게 나타났다. 하지만, 30회 사이클을 보면, 방전(discharge) 용량이 740 mAh/g으로 나타났으며, 충전(charge) 용량은 632 mAh/g로써 매우 크게 증가하였다. 결과적으로, 초기 사이클 이후 충전-방전 용량은 꾸준히 서서히 증가하였으며 배터리 효율은 약 85.4%의 높은 배터리 효율을 보였다.

[0076] 상기 높은 배터리 효율에 비해 초기 효율이 약간 낮기는 하지만, 이는, 볼 밀링(ball milling), 화학적 합성(chemical synthesis), 전기 증착(electrodeposition) 및 펄스 전기 증착(pulse electrodeposition) 등의 다른 방법으로 제조된 경우에 비해서 높은 배터리 효율을 보이며, 용량은 상당히 큰 것으로 나타났다.

[0077] Li^+ 이 전기화학적 반응을 통해 음전극에 삽입되어 얼마만큼의 리튬이온이 탈리되느냐를 의미하는 효율은 전지시스템을 어떠한 소재의 전극으로 설계하느냐와 관련된 상당히 중요한 인자라 할 수 있다. 본 발명에 따른 전극은 다소 낮은 초기효율을 가진 반면, 사이클링이 진행될수록 점진적으로 증가추세를 보이고, 현재 리튬이온전지용 음전극으로 상용화된 흑연계 전극소재에 비하여 약 2배 이상의 리튬이온저장능력을 보여줌에 따라 향후 실용화 가능성이 매우 유망한 전극소재이자 제조방법이라 할 수 있다.

[0078] 다음과 같은 결과는 브러쉬 전기 증착을 통해 제조된 Sn-Co 합금 박막 전극이 훌륭한 전기화학적 리튬 저장 능력을 가졌다는 것을 나타낼 수 있다.

[0079] (b) 사이클 성능

[0080] 상기 제조된 전지에 대한 사이클 성능을 측정하였으며, 그 결과는 도 6에 나타내었다.

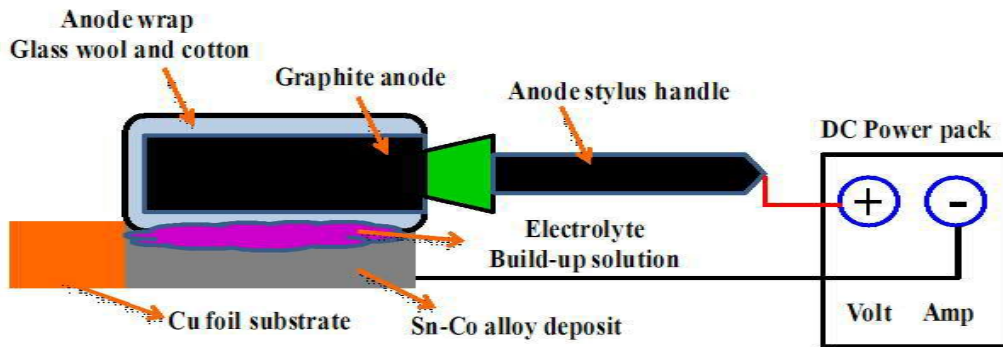
[0081] 도 6을 보면, 초기 사이클에서 용량의 증가를 확인할 수 있다. 이는, 사이클의 수가 증가할수록 전해질이 다공성 전극의 내부로 확산되기 때문일 수 있다. 또한, 초기 사이클에서 관측된 평균적인 용량은 전극 표면 상의 가능한 산화물 불순물의 존재 및 큰 비표면적으로 표면 상에 SEI(solid electrolyte interphase) 층의 형성에 기인할 수 있다.

[0082] 또한, 방전 용량을 보면, 15회 사이클까지 꾸준히 증가하며, 15회 사이클 이후 30회 사이클까지 용량의 저하 없이 안정적인 사이클 성능을 보였다.

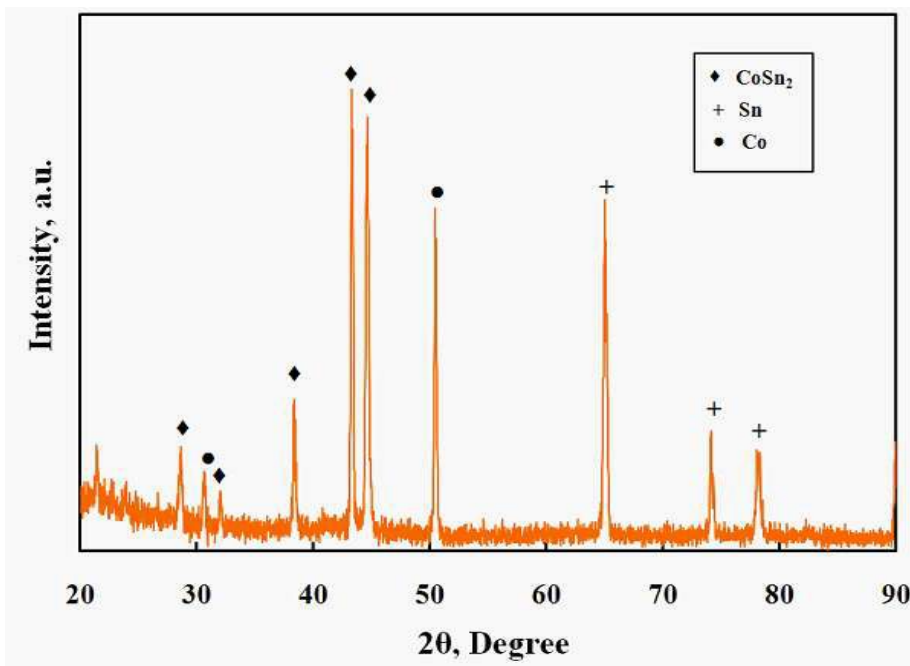
[0083] 결과적으로, 브러쉬 전기 증착을 통해 제조된 Sn-Co 합금 박막은 차세대 리튬 이온 배터리의 개발을 위한 유망한 전극 물질이 될 수 있다는 것을 확인하였다.

도면

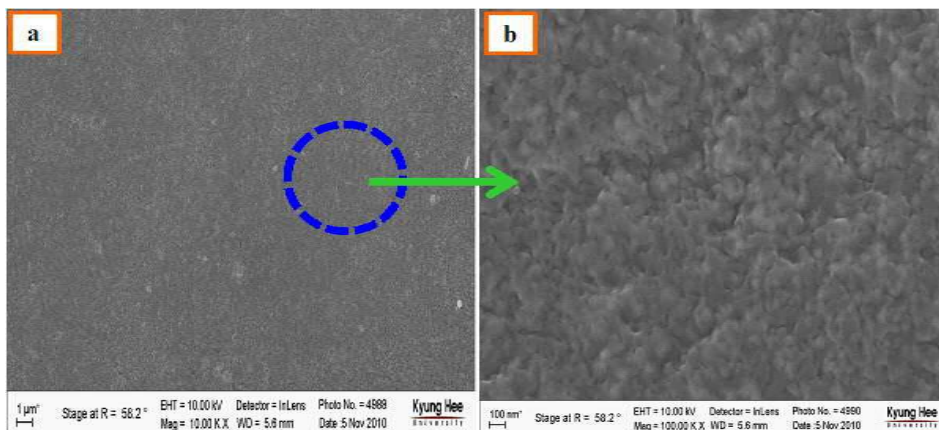
도면1



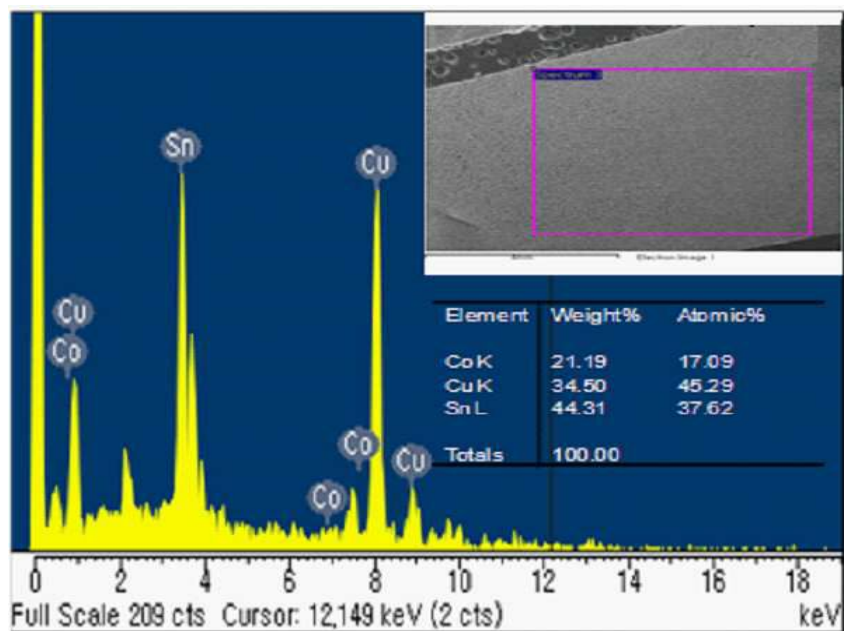
도면2



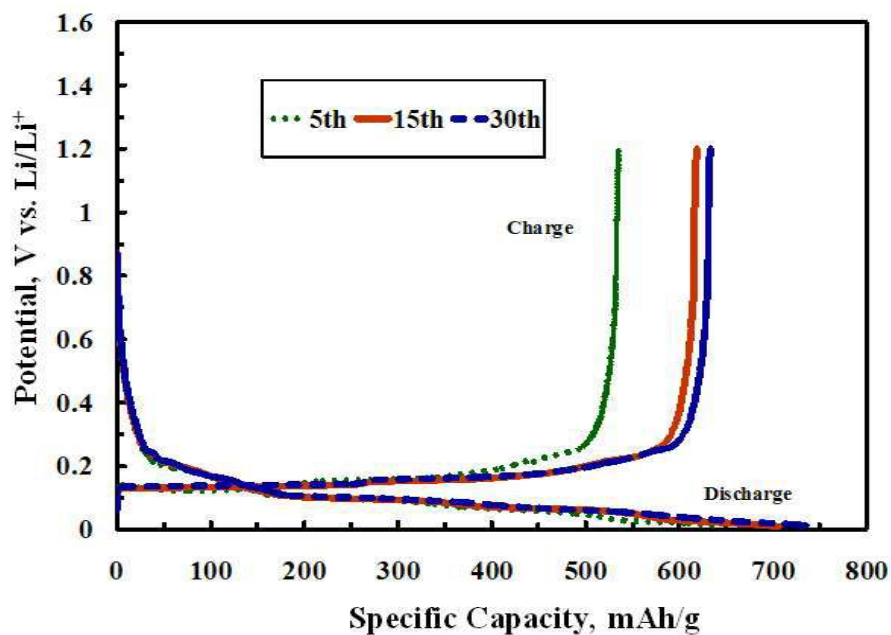
도면3



도면4



도면5



도면6

