(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0066977
(43) 공개일자 2024년05월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/52 (2010.01) *H01M 4/66* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0117040
(22) 출원일자 2023년09월04일
심사청구일자 2023년09월04일
(30) 우선권주장
1020220147931 2022년11월08일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
최원준
서울특별시 영등포구 의사당대로 110, 이동 1103호 (여의도동, 미성아파트)
김우성
서울특별시 양천구 목동중앙본로1길 5, 201동 904호 (목동, 목동2차 월드메르디앙)
서병석
서울특별시 강서구 강서로68길 108, 104동 1406호 (등촌동, 등촌동성아파트)
(74) 대리인
김종선, 이형석

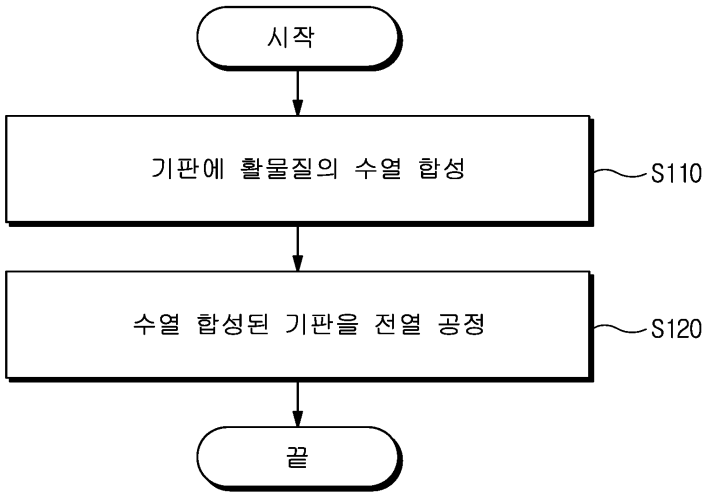
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이온 전지용 전이금속 산화물 기반 바인더 프리 전극 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명의 바인더 프리 전극의 제조 방법은 3차원 다공성 기판 상에 전이금속 산화물계 활물질의 수열 합성하는 단계 및, 전이금속 산화물계 활물질이 수열 합성된 기판에 전열 공정 처리하는 단계를 포함한다. 이에 의해, 수초 이내에 전이금속 산화물/전도성 기판 복합체를 합성할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/523 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711154375
과제번호 2019R1A2C2085583
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)
연구과제명 열가변 유닛셀 조합 기반 온도감응형 열-기계특성 제어 기술 개발
기 여 율 7/10
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2019.09.01 ~ 2023.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711170457
과제번호 2020R1A5A1018153
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 집단연구지원
연구과제명 플러스에너지빌딩 혁신기술 연구센터
기 여 율 3/10
과제수행기관명 고려대학교 산학협력단
연구기간 2020.05.01 ~ 2027.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

3차원 다공성 기판 상에 전이금속 산화물계 활물질을 수열 합성하는 단계; 및,

상기 전이금속 산화물계 활물질이 수열 합성된 상기 기판을 전열 공정 처리하는 단계;를 포함하는 바인더 프리 전극의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기판은,

스테인레스강, 알루미늄, 니켈, 티탄 및 열처리 탄소 중 어느 하나의 전도성 금속 소재를 포함하는, 바인더 프리 전극의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전이금속 산화물계 활물질은,

무기 N계 전구체의 혼합물로 이루어지고, N은 Mg, Ti, Fe, Cu, Ca, Ba, Y, Sn, Sb, Na, Zn, Zr, Si, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sc, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy 및 Er로 이루어진 군의 하나 또는 그 이상의 금속인, 바인더 프리 전극의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 수열 합성하는 단계는,

니켈 폼에 코발트 전구체를 수열 합성하는, 바인더 프리 전극의 제조 방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 수열 합성하는 단계는,

상기 니켈 폼 상에 수산화 코발트의 침상 나노구조물이 형성되는, 바인더 프리 전극의 제조 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 전열 공정 처리하는 단계는,

상기 니켈 폼을 통과하는 줄 가열 구동에 의해 침상의 나노 구조물을 그대로 유지한 채 코발트 산화물로 전환되는, 바인더 프리 전극의 제조 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 전열 공정 처리하는 단계는,

상기 기판의 양단에 전기 에너지를 인가하여 줄 가열시켜 코발트 산화물/니켈 폼 복합체를 합성하는, 바인더 프

리 전극의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 전열 공정 처리하는 단계는,

상기 전이금속 산화물계 활물질이 도포된 기판을 줄 가열시켜 전이금속 산화물/전도성 기판 복합체를 합성하는, 바인더 프리 전극의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전열 공정 처리하는 단계는,

가열 지속 시간 5s 및 냉각 지속 시간 20s으로 구성된 펄스 사이클을 수행하는, 바인더 프리 전극의 제조 방법.

청구항 10

3차원 다공성의 전도성 금속 소재인 기판; 및,

상기 기판 상에 수열 합성한 후 전열 공정을 통해 산화된 침상의 나노 구조물 형상인 전이금속 산화물계 활물질;을 포함하는, 바인더 프리 전극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 기판은,

스테인레스강, 알루미늄, 니켈, 티탄, 및 열처리 탄소 중 어느 하나의 전도성 금속 소재를 포함하는, 바인더 프리 전극.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 기판은,

3차원 다공성 니켈(Ni foam)인, 바인더 프리 전극.

청구항 13

제10항에 있어서,

상기 전이금속 산화물계 활물질은,

무기 N계 전구체의 혼합물로 이루어지고, N은 Mg, Ti, Fe, Cu, Ca, Ba, Y, Sn, Sb, Na, Zn, Zr, Si, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sc, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy 및 Er로 이루어진 군의 하나 또는 그 이상의 금속인, 바인더 프리 전극.

청구항 14

제10항에 있어서,

상기 전이금속 산화물계 활물질은,

코발트 산화물(Co_3O_4)인, 바인더 프리 전극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 전지용 전이금속 산화물 기반 바인더 프리 전극 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 특히, 프로그래밍 가능한 전열 공정을 이용한 전이금속 산화물 기반 바인더 프리 전극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 전지(lithium-ion batteries, LIB)는 고전압 및 고에너지 밀도를 갖고 있어 다양한 용도에 사용된다. 예를 들어, 전기자동차 등의 분야는 고온에서 작동할 수 있고, 많은 양의 전기를 충전하거나 방전하여야 하므로 방전용량이 우수한 리튬 이온 전지가 요구된다.

[0003] 리튬 이온 전지의 용량을 증가시키기 위한 고급 전극의 개발은 에너지 저장 셀의 부피와 무게를 줄이기 위한 상당한 관심을 끌었다. 사이클링 안정성 뿐만 아니라 높은 에너지 및 전력 밀도에 대한 급속하게 증가하는 요구를 충족시키기 위해서는 흑연 탄소를 포함하는 애노드 재료의 낮은 이론 용량(~ 372mAh g^{-1})을 극복하는 것이 특히 중요하다.

[0004] 따라서, 흑연성 애노드 재료보다 더 높은 용량(~1200 mAh g^{-1})으로 인해 대체 애노드 재료로서 전이금속 산화물(TMO, transition metal oxides)을 개발하기 위한 상당한 노력이 이루어졌다. 전이금속 산화물 중에서도, 코발트(II, III) 산화물(Co_3O_4)은 높은 이론용량(~890 mAh g^{-1})과 큰 매장량으로 인해 애노드 재료로서 상당한 주목을 받고 있다. 그러나 낮은 전기 전도성, 고유한 열역학적 불안정성 및 충방전 사이클 동안의 체적 팽창은 애노드에서의 실제 사용을 위해 해결해야 하는 문제이다. 넓은 표면적을 갖는 코발트 산화물(Co_3O_4) 나노구조물의 화학적 조성 및 표면 형태를 최적화하는 다양한 전략이 이러한 내재적 한계를 극복하기 위해 연구되었다.

[0005] 한편, 물리화학적으로 최적화된 특성을 가진 활물질의 급속한 발전과 함께, 바인더 프리 전극의 개발은 최근 용량 및 전도도 저하의 완화뿐만 아니라 효율적인 제조 공정을 달성하기 위한 유망한 방법으로 부상하고 있다. 합성된 활물질이 배터리 셀에 통합될 때, 작동 전극을 완성하기 위해 추가적인 결합제(예를 들어, 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리(비닐 알코올)) 및 전도성 첨가제(예를 들어, 아세틸렌 블랙, 수퍼 P)의 사용이 필요하다. 지지 물질은 전기화학적으로 비활성이며, 따라서 전극의 비용량을 저하시킨다.

[0006] 또한, 구성성분의 계면 경계, 예를 들어 불균일하게 분포된 활물질과 기판 사이의 불량한 접촉은 전해질의 전자 전달 속도 및 이온 확산 효율의 저하를 야기할 수 있다. 전극의 바인더 프리 설계는 뛰어난 전자/전하 전달 동역학, 서빙 볼륨 확장을 위한 조정 가능한 여유 공간 및 확장된 기판을 제공할 수 있다.

[0007] 그러나, 어닐링 및 전착을 채용하는 바인더 프리 전극을 위한 종래의 합성 경로는 시간이 많이 소요되고 합성의 각 단계에 대해 부피가 큰 장비가 필요하다. 또한, 활물질을 기판에 고정시킨 후에는 보다 다양하고 세심한 상변화를 제어하기가 어렵기 때문에 성능을 향상시키는 정교하게 최적화된 바인더 프리 설계를 얻는 것이 어렵다.

[0008] 최근에는 전극의 최적 설계를 모델링하기 위한 전산 접근법이 엄격하게 개발됨에 따라, 특정 활물질을 사용하는 최적의 바인더 프리 전극의 빠른 스크리닝을 위해서는 정밀하게 조정된 위상과 그에 상응하는 전기화학적 성능에 대한 신속한 준비 및 분석이 필수적이다.

[0009] 따라서, 차세대 전극의 제조를 위해서는 전이금속 산화물계 바인더 프리 전극의 확장 가능한 제작을 위해 용이하면서도 정밀한 합성 방법이 합리적으로 개발되어야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1597570호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 프로그래밍 가능한 전열 공정을 이용한 전이금속 산화물 기반 바인더 프리 전극 및 이의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극의 제조 방법은 3차원 다공성의 기판 상에 전이금속 산화물계 활물질의 수열 합성하는 단계; 및, 상기 전이금속 산화물계 활물질이 수열 합성된 상기 기판을 전열 공정 처리하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0013] 또한, 상기 기판은, 스테인레스강, 알루미늄, 니켈, 티탄 및 열처리 탄소 중 어느 하나의 전도성 금속 소재를 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 상기 전이금속 산화물계 활물질은, 무기 N계 전구체의 혼합물로 이루어지고, N은 Mg, Ti, Fe, Cu, Ca, Ba, Y, Sn, Sb, Na, Zn, Zr, Si, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sc, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy 및 Er로 이루어진 군의 하나 또는 그 이상의 금속일 수 있다.

[0015] 또한, 상기 수열 합성하는 단계는, 니켈 폼에 코발트 전구체를 수열 합성할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 수열 합성하는 단계는, 상기 니켈 폼 상에 수산화 코발트의 침상 나노구조물이 형성될 수 있다.

[0017] 또한, 상기 전열 공정 처리하는 단계는, 상기 니켈 폼을 통과하는 줄 가열 구동에 의해 침상의 나노 구조물을 그대로 유지한 채 코발트 산화물로 전환될 수 있다.

[0018] 또한, 상기 전열 공정 처리하는 단계는, 상기 기판의 양단에 전기 에너지를 인가하여 줄 가열시켜 코발트 산화물/니켈 폼 복합체를 합성할 수 있다.

[0019] 또한, 상기 전열 공정 처리하는 단계는, 상기 전이금속 산화물계 활물질이 도포된 기판을 줄 가열시켜 전이금속 산화물/전도성 기판 복합체를 합성할 수 있다.

[0020] 또한, 상기 전열 공정 처리하는 단계는, 가열 지속 시간 5s 및 냉각 지속 시간 20s으로 구성된 펄스 사이클을 수행할 수 있다.

[0021] 한편, 본 발명의 다른 실시예에 따른 바인더 프리 전극은, 3차원 다공성의 전도성 금속 소재인 기판; 및, 상기 기판 상에 수열 합성한 후 전열 공정을 통해 산화된 침상의 나노 구조물 형상인 전이금속 산화물계 활물질;을 포함할 수 있다.

[0022] 상기 기판은, 스테인레스강, 알루미늄, 니켈, 티탄, 및 열처리 탄소 중 어느 하나의 전도성 금속 소재를 포함할 수 있다.

[0023] 바람직하게, 상기 기판은, 3차원 다공성 니켈(Ni foam)일 수 있다.

[0024] 또한, 상기 전이금속 산화물계 활물질은, 무기 N계 전구체의 혼합물로 이루어지고, N은 Mg, Ti, Fe, Cu, Ca, Ba, Y, Sn, Sb, Na, Zn, Zr, Si, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sc, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy 및 Er로 이루어진 군의 하나 또는 그 이상의 금속일 수 있다.

[0025] 바람직하게, 상기 전이금속 산화물계 활물질은, 코발트 산화물(Co_3O_4)일 수 있다.

발명의 효과

[0026] 상기와 같은 본 발명에 따른 바인더 프리 전극 및 이의 제조 방법은 3차원 다공성 구조의 전도성 기판 상에 전이금속 전구체를 도포하여 전열 공정 처리함으로써 수 초 이내에 전이금속 산화물/전도성 기판 복합체를 합성할 수 있다.

[0027] 나아가, 전열 공정의 조건을 제어함으로써 전이금속 산화물/전도성 기판 복합체의 화학적 특성을 유기적으로 제어할 수 있다.

[0028] 더불어, 수열 합성법을 통해 전이금속 전구체가 가지는 고유의 구조적 특성(needle-like nanoarray)를 유지할 수 있어 전기화학적 응용에 유리한 전이금속 복합체를 합성할 수 있다.

[0029] 또한, 전이금속 산화물/전도성 기판 복합체를 바인더가 필요 없는 리튬 이온 전극의 애노드로 적용하여 리튬 칩과 더불어 코인 셀로 구현할 수 있다. 이를 통해 높은 전지 성능을 유도할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극의 제조 방법을 간략하게 설명하기 위한 공정순서도이다.

도 3a 내지 3c는 도 2의 공정 순서에 따른 기판의 주사전자현미경 이미지를 나타내는 도면들이다.

도 3d는 도 2a의 전열 공정에 의해 제조된 코발트 산화물/니켈 폼 복합체의 온도변화에 따른 열중량 분석 결과를 나타내는 그래프이다.

도 3e 내지 3g는 도 2의 전열 공정에 대한 공정 조건을 설명하기 위한 도면들이다.

도 4a 내지 4c는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극에 대한 물리화학적 특성을 나타내는 도면들이다.

도 5a 내지 5f는 본 발명의 다양한 실시예 따른 바인더 프리 전극과 비교예에 대한 물리화학적 특성을 비교하는 도면들이다.

도 6a 내지 6f는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바인더 프리 전극과 비교예의 위상 전이 변화를 나타내는 도면들이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극을 이용한 리튬 이차 전지의 구조를 설명하기 위한 예시도이다.

도 8a 내지 8j는 도 7의 리튬 이차 전지와 비교예의 전기화학적 특성을 비교하기 위한 도면들이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하에서 본 발명의 기술적 사상을 명확화하기 위하여 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세하게 설명하도록 한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성요소에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 도면들 중 실질적으로 동일한 기능구성을 갖는 구성요소들에 대하여는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 참조번호들 및 부호들을 부여하였다. 설명의 편의를 위하여 필요한 경우에는 장치와 방법을 함께 서술하도록 한다.

[0032] 전극 내에 활물질만을 사용하여 제작된 바인더 프리 전극(binder-free electrode)은 리튬 이차 전지의 차세대 애노드(음극) 형태로 떠오르고 있다. 활물질로는 높은 전기 이론용량을 가진 전이금속산화물(Transition metal oxide)이 활용되고 있는데, 낮은 전기전도도와 충방전 시 급격한 부피팽창 때문에 물성 개질에 대한 연구의 필요성이 대두되고 있다. 하지만, 바인더 프리 전극의 특성상 활물질과 기판이 물리적 접촉되어 있어, 이미 존재하는 합성 공정 방식으로 활물질만의 물리화학적 특성을 독립적으로 제어하는 것은 매우 어렵다.

[0033] 이에, 본 발명은 전열 공정(ETW, electrothermal wave)을 이용하여 활물질(active materials)을 기판(current collector)에 직접 합성하고, 해당 활물질의 물리화학적 특성을 독립적으로 변화시켜 전지 성능의 최적화할 수 있다. 여기서, 전열 공정은 전도성 기판의 양단에 전기 에너지를 인가하여 기판에 줄 가열(Joule heating)을 발생시킴으로써 시스템 내 열에너지를 공급하는 기술로, 내부저항에 의한 온도 상승을 유도하여 단 수 초 이내에 고온(2,500° C 이하)에 도달시켜 물질 합성을 이룰 수 있다. 전열 공정은 열 합성 공정이 요구되는 금속 및 금속 산화물 합성 또는 집전 장치와의 인터페이스 개질 등에 활용할 수 있으며, 이를 통해 합성된 물질은 전기화학적 특성 최적화를 거쳐 에너지 변환 소자의 활물질 등에 적용된다. 기존에 활용되던 열(annealing) 공정은 고온 환경을 오랜 시간 동안 유지해야 하기 때문에 시간과 비용 측면에서 비효율적인 반면, 전열 공정은 매우 짧은 시간에 이루어지기 때문에 더욱 효과적이다.

[0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극의 제조 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.

[0035] 도 1을 참조하면, 바인더 프리 전극의 제조 방법은 3차원 다공성의 전도성 금속 소재인 기판에 전이금속 산화물계 활물질의 수열 합성한다(S110). 여기서, 기판은 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 전도성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인레스강, 알루미늄, 니켈, 티탄, 및 열처리 탄소 중 어느 하나의 전도성 금속 소재를 포함할 수 있다. 나아가, 알루미늄이나 스테인레스강의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 중 어느 하나의 전도성 금속 소재를 포함할 수 있다. 바람직하게는 기판은 3차원

다공성 니켈(이하 '니켈 폼(Ni foam)' 이라 함)을 포함할 수 있다. 기판은 합성 공정에서 기능성 백본(backbone) 역할을 하여 줄 가열에 의해 활물질 및 전열 경로에 넓은 표면적을 제공할 수 있다.

[0036] 또한, 전이금속 산화물계 활물질은 무기 N계 전구체의 혼합물로 이루어지고, N은 Mg, Ti, Fe, Cu, Ca, Ba, Y, Sn, Sb, Na, Zn, Zr, Si, Nb, Mo, Ru, Rh, Pd, Ag, Cd, Sc, Ce, Pr, Nd, Gd, Dy 및 Er로 이루어진 군의 하나 또는 그 이상의 금속일 수 있다. 바람직하게는 코발트 전구체일 수 있다.

[0037] 실시예에서, 니켈 폼에 코발트 전구체를 수열 합성할 수 있다. 이때, 니켈 폼 상에 코발트 전구체에 의해 수산화 코발트의 침상의 나노 구조물이 형성될 수 있다.

[0038] 이후, 전이금속 산화물계 활물질이 수열 합성된 기판에 전열 공정 처리한다(S120). 즉, 전이금속 산화물계 활물질이 도포된 기판을 줄 가열 시킴으로써 전이금속 산화물/전도성 기판 복합체를 합성할 수 있다. 이로써 바인더 프리 전극이 완성된다. 바인더 프리 전극은 높은 입자 경계 밀도(grain boundary density)와 적은 산소 결손(oxygen vacancies)을 동시에 갖추어 빠른 속도의 전류밀도에서 우수한 전기 용량을 보여준다. 이때, 전열 공정 진행중에서 기판에 흐르는 전류와 전압을 측정하고, 이를 이용하여 전열 공정 중의 온도를 계산할 수 있다.

[0039] 실시예에서, 코발트 전구체가 수열 합성된 기판 양단에 전압 공급 장치를 연결하여 전류를 흘려 줄 가열시킴으로써 코발트 산화물/니켈 폼 복합체를 합성할 수 있다. 즉, 전열 공정 처리함으로써 니켈 폼 상에 나노어레이(nanoarray)구조의 코발트 산화물을 수 초 이내에 합성할 수 있다. 이는, 니켈 폼을 통과하는 줄 가열 구동 전열파에 의해 침상의 나노 구조물을 그대로 유지한 채 코발트 산화물로 전환됨을 의미할 수 있다.

[0040] 또한, 전열 공정의 인가 전압과 전류를 설정함에 따라 미세한 침상 나노어레이 구조의 코발트 산화물/니켈 폼 복합체를 합성할 수 있다.

[0041] 본 발명은 전열 공정 처리함으로써, 초기 전이금속 전구체가 가지는 구조적 특성에 결함을 주지 않으므로, 초기의 전이금속 구조를 유지할 수 있다.

[0042] 본 발명은 기존 공정 방식 대신에, 전열 공정을 활용하여 바인더 프리 전극인 코발트 산화물/니켈 폼 복합체를 합성했고, 코발트 산화물의 구조적 및 화학적 특성을 동시에 조절할 수 있다. 또한, 전열 공정을 이용하면, 전류를 인가하는 파워의 크기와 시간에 따라 다양한 구조적 차이를 이끌어낼 수 있어, 타겟 물질의 다중 최적화가 가능하다.

[0043] 더불어, 본 발명은 다양한 물성분석법을 이용하여, 전열 공정으로 합성된 코발트 산화물이 기존 합성 공정(annealing)의 코발트 산화물보다 더 높은 입자 경계 밀도를 가짐과 동시에 훨씬 적은 산소 결손의 양을 보인다는 것을 확인했다. 자세한 설명은 후술한다.

[0044] 본 발명은 반복적인 전열 공정에 따른 코발트 산화물의 특성 변화를 관찰했고, 추가적인 전열 공정 과정에서, 인가된 에너지 중 열전달 및 내부 에너지로 사용되고 남은 에너지가 코발트 산화물의 환원반응과 입자 응집을 일으킨다는 것을 확인했다.

[0045] 또한, 전열 공정이 반복되더라도 산소 결손의 양은 변함없다는 것을 확인함으로써, 전열 공정을 통해 전이금속 산화물의 구조적 특성과 화학적 특성을 독립적으로 제어할 수 있다.

[0046] 더불어, 활물질의 특성 차이가 전지 성능에 미치는 영향을 관찰했고 입자 경계 밀도가 높을수록 용량이 크게 향상 될 수 있으며, 산소 결손을 최적으로 억제하면서 충방전 시 코발트 산화물의 불규칙한 부피 팽창을 막아 전지의 긴 수명을 확보할 수 있다.

[0047] 더 나아가, 본 발명은 전열 공정을 통한 전극의 물리 화학적 구조를 다양하게 변화시켜 전지 성능의 메커니즘을 나타내고, 이를 기반으로 고용량 리튬 이차전지를 위한 새로운 전이금속 산화물 디자인 전략을 제시할 수 있다.

[0049] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극의 제조 방법을 간략하게 설명하기 위한 공정 순서도이고, 도 3a 내지 3c는 도 2의 공정 순서에 따른 기판의 주사전자현미경 이미지를 나타내는 도면들이고, 3d는 도 2a의 전열 공정에 의해 제조된 코발트 산화물/니켈 폼 복합체의 온도변화에 따른 열중량 분석 결과를 나타내는 그래프이다. 여기서, 도 3a는 베어 상태의 니켈 폼이고, 도 3b는 수열 합성법에 의해 제조된 니켈 폼 상의 코발트 전구체의 침상 나노어레이 구조이고, 도 3c는 전열 공정에 의해 제조된 코발트 산화물/니켈 폼 복합체에 대한 주사전자현미경(SEM) 분석 사진이다.

[0050] 도 2를 참조하면, 기판(201) 상에 전이금속 산화물계 활물질을 수열 합성한다(S210).

[0051] 먼저, 도 3a와 같은 베어 상태의 니켈 폼(201)을 코발트 전구체인 질산코발트($Co(NO_3)_26H_2O$), 요소($CO(NH_2)_2$) 및 불화암모늄(NH_4F)이 혼합된 전구체 혼합물에 침지시킨 후 오븐을 통해 120℃에서 9시간 동안 가열하고, 25℃로 자연 냉각시킨다.

[0052] 이후, 60℃에서 4시간 동안 건조시켜 도 3b와 같이, 전구체의 얇은 층은 니켈 폼에 부착된 수산화 코발트($Co(OH)_2$)의 침상 나노어레이 구조(203)로 형성시킬 수 있다.

[0053] 그리고, 전이금속 산화물계 활물질이 수열 합성된 기판(203)에 전열 공정 처리한다(S220).

[0054] 즉, 수열 합성된 기판의 양단에 전기 에너지를 인가하여 줄 가열(Joule heating)을 발생시킴으로써 도 3c와 같이, 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam)를 합성할 수 있다. 이때, 가열 지속 시간 5s 및 냉각 지속 시간 20s으로 구성된 펄스 사이클의 전열 공정 처리할 수 있다. 열역학적 위상을 반영하는 전열 공정을 통해 니켈 폼에 고정된 코발트 산화물(Co_3O_4)인 나노 구조물을 매우 효율적이고 용이하게 제조할 수 있다. 이에, 전기장, 전류 및 공정 온도 측면에서 최적화된 전열 공정을 통해 입자 경계와 결석을 고려하여 정밀하게 조정된 코발트 산화물/니켈 폼 복합체를 제조할 수 있다.

[0055] 즉, 본 발명의 바인더 프리 전극(200)은 3차원 다공성의 전도성 금속 소재인 기판(210) 및 기판(210) 상에 수열 합성한 후 전열 공정을 통해 산화된 침상의 나노 구조물 형상인 전이금속 산화물계 활물질(220)을 포함할 수 있다.

[0056] 이로써, 바인더 프리 전극은 리튬 이온 전지의 애노드로 활용할 수 있다.

[0057] 한편, 전이금속 산화물계 활물질을 조절할 수 있는 프로그램 가능한 전열 공정의 작동 파라미터를 설정하기 위해, 전구체 혼합물의 열역학적 전이 및 화학적 분해를 열중량 분석(Thermogravimetric Analysis, TGA)을 이용할 수 있다. 도 3d와 같이, 열중량 분석 결과에서 코발트계 수산화물/산화물 및 니켈 폼으로 구성된 총 질량은 100 %에서 96 %로 감소하여 424.5 ° C에서 가장 낮은 질량을 나타낸다. 이는 400° C 이상의 온도에서 모든 전구체가 위상 전이를 겪을 수 있음을 암시한다. 즉, 424.5° C 이상에서 니켈 폼의 산화로 인해 총 질량이 증가한다.

[0059] <u>바인더 프리 전극(CoO/Co_3O_4@Ni foam)의 정밀한 합성을 위한 프로그래밍 가능한 전열 공정</u>

[0060] 도 3e 내지 3g는 도 2의 전열 공정에 대한 공정 조건을 설명하기 위한 도면들이다.

[0061] 도 3e는 도 2의 전열 공정에 대한 전기 회로를 나타내는 회로도이고, 도 3f는 실시간 전압/전류 프로파일을 나타내는 그래프이고, 도 3g는 온도 프로파일을 나타내는 그래프이다.

[0062] 도 3e 내지 도 3g를 참조하면, 실시예에서, 전열 공정의 전기 회로에서의 조절 파라미터를 400° C 이상에서 스크리닝하였다. 이는 수열 합성된 수산화 코발트를 니켈 폼 상의 코발트 산화물계 전극으로 완전히 전환할 수 있다.

[0063] 또한, 접촉 저항(R_1, R_2) 및 내부 저항(r)과 같은 입력 파라미터는 필연적으로 전압 강하 및 전류 열화를 야기할 수 있기 때문에 고려되어야 한다. 예를 들어, 입력 전압 및 전류(4.5V 및 50A)는 전열 기판에서 각각 1.7V의 전압(V_s)과 38A의 전류(i)를 제공하기 위해 전압 강하 및 전류 저하를 초래했다. 반대로, 기판 저항(R_s)은 전압(V_s)과 전류(i)를 이용하여 계산할 수 있다. 전열 공정을 통한 기판의 온도변화는 (수학식 1)로부터 도출될 수 있다:

[0064] $$R_S = R_0(1 + \alpha(T - T_0))$$, (수학식 1)

[0065] 여기서 α는 저항의 온도 계수를 의미한다. 따라서, 전열 공정에서 지속적인 전이 온도(424.5° C 이상)를 얻기 위해 필요한 시간은 추정된 저항(R_s) 값에서 계산될 수 있다. 상관 관계 플롯에 기초하여, 전열 공정의 5 s 지속 시간은 기판 온도를 459.9 ° C로 상승시킬 수 있으며, 코발트계 활물질의 완전한 변형을 가능하게 한다. 시간에 따른 적합 온도 상관 관계는 실험적으로 측정된 실시간 온도 프로파일과 일치한다.

[0066] 이와 관련하여, 전열 공정의 임계 설정 파라미터는 수산화 코발트의 완전한 분해를 통해 니켈 폼 상의 코발트 산화물 나노 구조물의 신속한 합성을 가능하게 하고, 조절 파라미터의 미세 조정은 형태, 입자 경계 및 산소 결손과 같은 여러 물리 화학적 특성 측면에서 코발트 산화물/니켈 폼 복합체의 신속하고 효율적인 튜닝을 가능하게 한다.

[0068] 원스텝 전열 공정을 통한 바인더 프리 전극의 물리화학적 특성

[0069] 도 4a 내지 4c는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극에 대한 물리화학적 특성을 나타내는 도면들이다.

[0070] 도 4a를 참조하면, 기판(베어 상태의 니켈 폼)과 수열 합성 후 기판(수산화 코발트가 도포된 니켈 폼)을 비교하는 실물 사진을 나타낸다.

[0071] 도 4b 및 도 4c를 참조하면, 바인더 프리 전극인 코발트 산화물/니켈 폼 복합체에 대한 에너지 분산 X선 분광법(EDX) 매핑 이미지를 나타내고, 코발트 산화물/니켈 폼 복합체에 대한 원소 진화 스펙트럼을 나타낸다. 에너지 분산 X선 분광법(EDX) 매핑 이미지는 입력 파라미터(4.5 V 및 50 A)내에서 줄 가열한 후 니켈 폼에 합성된 코발트 산화물의 균일한 분포를 보여준다.

[0072] 실시예에서, 수열 합성된 기판인 니켈 폼 상의 수산화 코발트($Co(OH)_2$@Ni foam)를 5초 동안 줄 가열(조건: 입력 전압(4.5V) 및 전류(50A))을 수행하고 20초 동안 연속적인 냉각을 실시하였을 때, 핑크색의 니켈 폼 상의 수산화 코발트가 완전히 검은 색으로 변형된 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam)로 합성되었다. 여기서, 각각 5 s 및 20 s의 가열 및 냉각 지속 시간 사이의 시간 사이클은 급속 가열 및 주위 냉각을 통해 코발트 산화물계 전극의 완전한 변환 및 안정화를 만족시킬 수 있기 때문에 전열 공정의 하나의 사이클로 표기한다.

[0074] <실시예의 제조>

[0075] 니켈 폼 상에 수산화 코발트($Co(OH)_2$) 나노구조물의 사전 형성을 위해 수열 합성하였다.

[0076] 먼저, 니켈 폼(MTI, EQ-bcnf-500μm, 두께 500 μm, 대한민국)을 2.5 × 5 cm^2의 크기로 절단하였다. 맞춤형 니켈 폼을 30 mL의 HCl 용액 (3M)에서 15분 동안 초음파 처리하여 거친 표면을 세척한 다음, 탈이온화(DI) 물 및 에탄올로 세척하였다. 세척된 니켈 폼의 한쪽면은 Kapton 테이프를 사용하여 밀봉하였다. 질산코발트(2 mmol, $Co(NO_3)_26H_2O$, 시그마-알드리치, Mn~291.03 g), 불화암모늄(8 mmol, NH_4F, 시그마-알드리치, Mn~37.04g) 및 요소(10 mmol, $CO(NH_2)_2$, 시그마-알드리치, Mn~60.06g)를 탈이온화(DI) 물 40 mL에 용해시키고 교반하여 균질한 용액을 형성하였다. 전처리된 니켈 폼을 전구체 용액에 완전히 침지시킨 후, 50 mL 테프론 라이닝된 스테인리스강 오토클레이브 내로 옮겼다. 이어서, 오토클레이브를 오븐(CORETECH, HQ-FDO84, 대한민국)에서 120° C에서 9시간 동안 가열하고, 25° C로 자연 냉각시켰다. 나머지 용액으로부터 얻은 결과물을 DI 물 및 에탄올에서 15분 동안 초음파 세척하고, 초음파 처리 전에 Kapton 테이프를 니켈 폼으로부터 제거하는 동안 ~25° C에서 하룻밤 동안 건조시켰다.

[0077] 니켈 폼에서 코발트 산화물(CoO/Co_3O_4) 나노구조물의 조정 가능한 제조를 위해 줄-가열-구동 전열 공정 처리하였다.

[0078] 제조된 수산화 코발트($Co(OH)_2$) 나노구조물을 포함한 니켈 폼 표면을 2.5 × 1.5cm^2의 크기로 절단하고, 직류전원과 연결된 수제 구리(Cu) 블록(유니콘 TMI, Udp-3050, 대한민국)을 니켈 폼의 양단에 부착하였다.

[0079] 그런 다음 다양한 펄스 사이클을 통해 프로그래밍 가능한 전열공정이 니켈 폼에 적용되었으며 고정 전압 입력을 사용하여 일정한 입력 에너지를 유지했습니다. 코발트 산화물로의 전환을 위한 입력 전력 및 다중 펄스 지속 시간을 실험적으로 조정함으로써, 최적의 입력 전압 및 전류를 단일 펄스에 대해 각각 4.5V 및 50A로 고정하였다.

[0080] 단일 펄스 사이클의 지속 시간(가열) 및 다음 펄스 입력(냉각)에 대한 유휴 시간은 각각 5s 및 20s로 설정되었다. 전열 공정에 대한 펄스 사이클의 수는 니켈 폼에서 코발트 산화물 나노구조물에 대한 다상 구조 및 산소 결손의 특정 전이를 조사하기 위해 # 1과 # 15 사이에서 다양하게 설정했다.

[0081] 즉, 수열 합성된 기판인 니켈 폼 상의 수산화 코발트($Co(OH)_2$@Ni foam)를 5초 동안 줄 가열(조건: 입력 전압(4.5V) 및 전류(50A))을 수행하고 20초 동안 연속적인 냉각을 실시하여 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam)로 합성하였다. 이에 바인더 프리 전극(E-CN)을 완성하였다.

[0082] 전열 공정 처리되는 동안, 실시간 온도 변화는 열전대(오메가 엔지니어링, K 타입, 미국)를 사용하여 실시간 온도 변화를 측정하였다. 해당 전압 및 전류를 클램프 미터(Testo, Testo 770-3, 독일)를 사용하여 기록하였다.

[0083] <실시예 1의 제조>

[0084] 실시예에 따라 수열 합성된 기판에 5 s 가열 및 20 s 냉각으로 구성된 펄스 사이클의 전열 공정 처리하여 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam)로 합성하였다. 이에 바인더 프리 전극(E-CN-1)을 완성하였다.

[0085] <실시예 2의 제조>

[0086] 실시예에 따라 수열 합성된 기판에 전열 공정의 펄스 사이클을 5회 반복 처리하여 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam)로 합성하였다. 이에 바인더 프리 전극(E-CN-5)을 완성하였다.

[0087] <실시예 3의 제조>

[0088] 실시예에 따라 수열 합성된 기판에 전열 공정의 사이클을 10회 반복 처리하여 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam)로 합성하였다. 이에 바인더 프리 전극(E-CN-10)을 완성하였다.

[0089] <실시예 4의 제조>

[0090] 실시예에 따라 수열 합성된 기판에 전열 공정의 펄스 사이클을 15회 반복 처리하여 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam)로 합성하였다. 이에 바인더 프리 전극(E-CN-15)을 완성하였다.

[0091] <비교예의 제조>

[0092] 기존의 공정 방식인 어닐링 방식으로, 코발트 전구체가 도포된 기판을 퍼니스에서 섭씨 400도 4시간동안 가열하여 비교예(A-CN)를 완성하였다. 즉, 장시간 가열 조건 (400 ° C에서 4 시간, coretech, HQ-DMF 3, 대한민국)을 포함하는 어닐링 공정에 의해 합성된 코발트 산화물 위상은 여러 전열 사이클을 통해 실현된 별개의 구조와 화학적 조성을 설명하기 위한 대조군으로 제조되었다.

[0094] 도 5a 내지 5f는 본 발명의 다양한 실시예 따른 바인더 프리 전극과 비교예에 대한 물리화학적 특성을 비교하는 도면들이다.

[0095] 전계 방출 주사 전자 현미경 (SEM; FEI, 모델 퀀타 250 FEG; 전, 모델 JSM-6701F) 및 에너지 분산 X선 분광법 (EDX; FEI, Tecnai G2 F30ST)를 사용하여 니켈 폼 상의 $Co(OH)_2$ 및 CoO/Co_3O_4 나노구조물의 표면 형태 및 화학적 조성을 조사하였다. 열 중량 분석 (TGA, TA Instruments, SDTQ600 / DSCQ20 System, USA)을 사용하여 온도 범위에서 전구체 혼합물의 열역학적 위상 전이 및 화학적 분해를 측정하였다. 비표면적과 기공 치수는 질소 흡착-탈착 등온선 (Micrometritics, TriStar II 3020)을 사용하는 브루나우어-에멧-텔러(BET)법에 따라 계산되었다. 전열 공정의 펄스 사이클에 의해 조정된 보다 구체적인 물리 화학적 구성은 X 선 광전자 분광법(XPS; Ulvac-phi, X-tool) 및 X선 회절(XRD; Rigaku, SmartLab)의 스캔 속도로 2° min-1,10-90° 범위의 2 Θ 정량화된 데이터 세트의 관점에서 XRD 패턴의 추가 분석은 회절(MAUD)을 이용한 재료 분석으로부터 얻은 Rietveld 정제법을 사용하여 수행되었다.

[0096] 도 5a 내지 5c를 참조하면, 실시예와 비교예의 X선 광전자 분광법 스펙트럼을 나타낸다.

[0097] 실시예(E-CN) 및 비교예(A-CN)의 X선 광전자 분광법(XPS) 스펙트럼은 15.5eV에 의해 분리된 2개의 두드러진 피크(Co $2p_{3/2}$ 및 $2p_{1/2}$)를 보여주며, 이는 전열 공정과 어닐링 공정으로 합성된 활물질의 주 물질이 코발트 산화물(Co_3O_4)임을 확인하였다.

[0098] 실시예(E-CN) 및 비교예(A-CN)의 O1s 스펙트럼은 대략 529, 531.3 및 532.7 eV에 중심을 둔 3개의 디컨볼루션된 성분을 존재하며, 이는 격자 산소 원자(O_L), 산소 결손(O_V) 및 물 분자(O_W)를 각각 나타낸다. 이들 산소 종의 상대적 부분은 개별 서브피크의 통합 영역을 사용하여 분석될 수 있다. 비교예(A-CN)의 산소 결손(O_V)/ 산소 원

자(O_L) 비율은 실시예(E-CN)의 비율보다 상당히 높았다. 즉, 실시예(E-CN)는 비교예(A-CN)보다 산소 결손이 적은 상태로 합성되었다는 것을 확인하였다 결국, 급속 가열-냉각 효과 이외에도 전열 공정은 전류 흐름을 수반하며 충분한 전자가 활물질에 제공될 수 있다. 따라서 전자-공여체의 공존과 강한 전기력은 격자의 중심과 산소의 결합을 강화시켜 산소 결손의 형성을 억제한다.

[0099] 도 5d는 본 발명의 일 실시예와 비교예에 따른 X선 회절(XRD) 패턴 결과를 나타내는 그래프이다.

[0100] 도 5d를 참조하면, XRD 패턴은 리트벨트(Rietveld) 정제법을 사용하여 기록되었다. 실시예(E-CN) 및 비교예(A-CN)의 코발트 산화물/니켈 폼 복합체는 모두 44.5°, 51.9°, 76.4°에서 세 가지 주요 피크를 보여주며, 이는 니켈 폼(JCPDS 카드 번호 4-0850)의 (111), (200) 및 (220) 반사와 상관 관계가 있다. NiO의 특징적인 피크는, 니켈 기판 상에 약간 산화된 표면의 존재를 나타내며, 패턴(JCPDS 카드 번호 73-1523)에서 관찰 될 수 있다. 또한, 회절 피크를 입방상 Co_3O_4(JCPDS 카드 번호 42-1467)에 적절히 인덱싱되었다. Co_3O_4의 환원 단계인 CoO의 특징적인 피크는 실시예(E-CN) 및 비교예(A-CN) (JCPDS 카드 번호 43-1003) 모두에서 나타났다. 따라서, 열공정으로부터 얻어진 코발트 산화물은 모두 코발트 산화물임을 확인하였다.

[0102] 도 5e는 본 발명의 일 실시예와 비교예에 따른 입자 크기를 분석한 그래프이다.

[0103] 도 5e를 참조하면, 실시예(E-CN) 및 비교예(A-CN)에 따른 결과물의 평균 입자 크기는 Debye-Scherrer 방정식으로 분석되었다.

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta\cos\theta}$$

[0104] , (수학식 2)

[0105] 여기서, λ는 X선 파장을 나타내고, β는 최대 절반(half-maximum)에서 전체 너비(full-width)를 나타내고, Θ는 브래그 각도를 나타낸다. 비교예(A-CN)의 입자 크기는 모든 결정면 표면에서 실시예(E-CN)의 입자 크기보다 크다. 즉, 실시예(E-CN)에 따른 코발트 산화물의 전체적인 입자 크기(grain size)가 비교예(A-CN)에 따른 코발트 산화물 보다 작은 것을 확인하였다

[0106] 도 5f는 본 발명의 일 실시예와 비교예에 따른 입자 크기의 동역학적 성장을 나타내는 시간 의존적 온도 그래프이다.

[0107] 도 5f를 참조하면, 실시예(E-CN) 및 비교예(A-CN)에 의해 얻어진 입자 크기의 동역학적 성장을 나타내는 시간 의존적 온도 다이어그램을 나타낸다.

[0108] 실시예(E-CN)에 따른 전열 공정의 급속 가열-냉각과정에서 발생하는 순간적이면서도 엄청난 입력 열 에너지는 높은 표면 에너지의 생성과 내부 구조물로의 추가 열 에너지 침투의 완화로 인해 CoO/Co_3O_4에서 이종접합 층간 구조의 형성을 용이하게 한다. 고체 상태에서의 열 확산 과정은 본질적으로 열 경계층을 확장하는데 시간이 필요하지만, 전열 공정은 짧은 기간 내에 극한의 열 에너지를 공급하여 짧은 열 경계층을 유지하고 입자 경계의 지속적인 성장을 억제한다.

[0109] 그러나, 비교예(A-CN)에 따른 느린 가열-냉각 곡선을 사용하는 어닐링 공정은 필연적으로 핵화된 CoO/Co_3O_4 나노 구조를 통해 입자의 점진적 성장을 일으키고 표면 에너지를 느슨하게 하여 입자 경계 밀도를 감소시키는 과도한 시간을 수반한다.

[0111] 조정 가능한 물리 화학적 특성을 확장하기 위한 다중 전열 공정

[0112] 5 s 가열 및 20 s 냉각으로 구성된 반복적인 사이클의 다중 전열 공정은 공급된 에너지 및 활성 재료의 입자 크기 및 산소 진공과 같은 해당 조정 가능한 특성을 확장 할 수 있으므로 바인더가 없는 전극인 코발트 산화물/니켈 폼 복합체의 최적의 물리 화학적 조건을 효율적으로 스크리닝 할 수 있다.

[0113] 다수의 전열 공정의 실시간 전압 및 전류 프로파일은 입력 파라미터(4.5V 및 50A)보다 약간 낮음에도 불구하고 거의 일정한 입력 조건을 유지했다. 동시에, 측정된 전압 및 전류 프로파일에 의해 계산된 개별 전열 공정에서 대응하는 공급된 에너지는 120 내지 170 Jcm^{-2} 사이에서 유지되었고, 이는 기존의 열(annealing) 공정으로부터

공급된 에너지를 극복하였다.

[0114] 단위 시간당 입력 에너지 측면에서 볼 때, 전열 공정은 몇 초 만에 기판에 엄청난 양의 입력 에너지(~ 135.8 Jcm^{-2})를 제공하는 반면, 어닐링 공정은 몇 시간 동안 가열에도 불구하고 13.6 Jcm^{-2}만 공급한다.

[0115] 고온 열 공정 동안 기판에 공급되는 순 에너지는 열 전달 분석을 사용하여 추정되었다. 전기열적으로 생성된 열은 소산된 열 에너지 또는 부분적으로 내부적으로 저장된 열 에너지로 분류될 수 있다.

[0116] 첫째, 열은 기판의 중간에서 줄 가열을 사용하여 생성되고, 특정 온도 구배가 발생하고, 열은 전도성 열 전달의 한 형태로 기판의 양면으로 전달된다. 둘째, 열 수송 공정 동안, 기판으로부터의 대류 열 전달은 기판과 개방 환경(~25° C) 사이의 온도 차이로 인해 주변 환경으로 전달된다. 마지막으로, 복사열 전달은 가열된 기판과 주변 회색 몸체 사이의 온도 차이에 의해 유도된다. 열 전달의 여러 모드는 필연적으로 줄 가열에서 받은 열 에너지를 끌어 내므로 전열 공정의 각 사이클에서 45.5 Jcm^{-2}의 열 손실을 일으킨다.

[0117] 열 전달 이외에, 전극의 온도가 상승함에 따라, 기판 상의 코발트 산화물(Co_3O_4) 및 니켈 폼의 내부 에너지가 증가하고, 이는 열 공정으로부터 수신된 에너지로부터 6.7 Jcm^{-2}의 에너지를 흡수한다. 반대로, 어닐링 공정에서 열 전달은 느리고 균일 한 가열로 인해 무시할 수 있으며 6.1 Jcm^{-2}의 에너지가 내부 에너지로 사용되어 7.5 Jcm^{-2}만 남기고 위상 활성화의 임계 수준을 초과하기가 어렵다. 그러나 전열 공정의 잔여 에너지 (~ 83.6 Jcm^{-2})는 추가 위상 전이의 활성화 에너지를 충분히 능가하여 활물질의 입자 성장 및 감소로 이어질 수 있다.

[0118] 따라서, 전열 공정의 사이클이 진행됨에 따라, 기판 상의 활물질의 위상은 기능적으로 개질될 수 있고, 전이의 정도는 축적된 에너지의 양에 비례하여 상이하다. 즉, 코발트 산화물 나노 구조물의 입자 크기 및 감소된 상태의 조정은 전열 공정의 사이클 수를 제어함으로써 달성될 수 있다.

[0120] 프로그래밍 가능한 전열 공정을 사용하여 바인더 프리 전극(CoO/Co_3O_4@Ni foam)의 위상 전이 변화

[0121] 도 6a 내지 6f는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바인더 프리 전극과 비교예의 위상 전이 변화를 나타내는 도면들이다.

[0122] 도 6a 내지 6f를 참조하면, 반복적인 전열 공정을 1, 5, 10, 그리고 15 번 추가 인가해주면서 코발트 산화물의 물성 변화를 살펴보았고, 이를 통해 전열 공정을 통한 전이금속 산화물의 물리화학적 디자인 전략을 제시하였다. 주사전자현미경, 비표면적 분석, 그리고 X-ray 회절 분석법을 통해 다중 전열 공정의 반복 횟수가 많은 복합체일수록 입자 크기가 커지며, 표면적이 작아지는 것을 확인하였다. 뿐만 아니라, 전열 공정은 코발트 산화물의 환원 반응을 이끌어냄을 확인하였다. 이를 통해, 추가적인 전열 공정이 입자 응집을 일으킨다는 것을 알아냈으며, 인가된 에너지 중 열전달 및 내부 에너지로 사용되고 남은 에너지는 코발트 산화물의 환원반응과 입자 응집을 일으킨다는 것을 확인하였다. 또한, 전열 공정이 반복되더라도 산소 결손의 양은 변함없다는 것이 확인되었고, 이는 전열 공정이 전이금속 산화물의 구조적 특성과 화학적 특성을 독립적으로 제어할 수 있다는 것을 입증하였다.

[0124] 프로그래밍 가능한 전열 공정을 사용하여 다양한 바인더 프리 전극(CoO/Co_3O_4@Ni foam)의 제조

[0125] 도 6a는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 코발트 산화물/니켈 폼 복합체와 비교예의 위상 전이를 나타내는 이미지이고, 도 6b는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 코발트 산화물/니켈 폼 복합체와 비교예의 BET 표면적 및 기공 부피 결과를 나타내는 그래프이다.

[0126] 실시예 1 내지 4를 통해 제조된 CoO/Co_3O_4의 입자 크기는 전열 공정(E-CN-1 내지 E-CN-15)에 대한 사이클 수에 따른 형태학적 구조의 전이를 사용하여 조사되었다. 사이클 수가 증가함에 따라 더 응집 된 코발트 산화물 나노 구조물이 구조체에서 나타남을 알 수 있다 또한 수산화 코발트와 산화물 사이의 위상 전이 만이 Co_3O_4 (895 ° C) 및 CoO (1,935 ° C)의 융점에 비해 훨씬 낮은 온도로 인해 발생했다.

[0127] 그들은 전혀 액화되지 않았기 때문에 침상의 나노 어레이 구조를 유지했다. 이어서, 입자 성장의 활성화 에너지

를 초과하는 전열 공정의 사이클의 수를 증가시킴으로써, 침상 구조를 따라 나노 입자의 점진적인 응집이 전체 코발트 산화물에서 나타났다. 이러한 구조적 변형은 첫 번째 전열 공정에서 수산화 코발트($Co(OH)_2$)가 산화되는 동안 만들어진 많은 다공성 형태를 생성했는데, 이는 점차 분해되고, 노출된 표면적은 사이클 수가 증가함에 따라 감소했다. 다양한 수의 전열 공정(E-CN-1, E-CN-5, E-CN-10 및 E-CN-15의 경우 3.49, 2.09, 1.85 및 1.54m2g-1)에 의해 제조된 실시예(E-CN)의 브루나우어-엠멧-텔러(BET) 비표면적은 증가된 사이클을 통해 코발트 산화물의 활성 표면적의 감소를 확인하였다. 결국, 브루나우어-에멧-텔러(BET) 표면적 및 기공 부피는 전열 공정의 다른 펄스 사이클에 따라 변한다.

[0129] 도 6c는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 코발트 산화물/니켈 폼 복합체와 비교예의 X선 회절(XRD) 패턴 결과를 나타내는 그래프이고, 도 6d는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 코발트 산화물/니켈 폼 복합체와 비교예의 평면 표면에서의 입자크기를 비교하는 그래프이다.

[0130] 더욱이, XRD 데이터로부터 수득된 CoO/Co_3O_4 입자의 크기는 전열 공정의 사이클의 증가에 따른 입자의 성장을 명확히 할 수 있다. 예를 들어, 실시예 4(E-CN-15)는 상대적 낮은 입자 경계 밀도를 나타내는 가장 큰 입자 크기(~ 21.99 nm)를 나타냄으로써, 활물질로의 리튬 이온 확산을 감소시켰다. CoO/Co_3O_4 나노구조물에서 입자 성장을 위한 임계 에너지 레벨 이상으로 과잉 에너지를 공급하는 것 외에도 전열 공정의 사이클을 늘리면 Co_3O_4의 감소가 용이해진다.

[0131] 도 6e는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 코발트 산화물/니켈 폼 복합체와 비교예의 CoO의 양을 비교하는 그래프이다.

[0132] CoO 및 Co_3O_4의 상대적 비율은 리트벨트(Rietveld) 정제법을 사용하여 조사하였다. 실시예 1(E-CN-1)에서 실시예 4(E-CN-15)로 감소된 상태에 대한 정량적 분석이 수행되었으며, 여기서 CoO 양은 12.63%에서 36.08%로 점진적으로 증가한 반면, 비교예(A-CN)의 경우 19.84%였다. 이러한 결과는 노출된 표면적, 입자 크기, 및 감소된 상태와 같은 형태학적 특성 및 화학적 조성이 적용된 전열 공정의 사이클 수를 간단히 조정함으로써 동시에 조정될 수 있음을 나타낸다.

[0134] 도 6f는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 코발트 산화물/니켈 폼 복합체와 비교예의 산소 결손을 비교하는 그래프이다.

[0135] 전류 흐름을 사용하는 전열 공정은 산소 결합을 강화하고 산소 결손의 형성을 억제하기 때문에 전열 공정의 사이클 수가 증가하더라도 총 산소 결손 수는 변하지 않았으며 산소 결손(O_V)/ 산소 원자(O_L) 비율은 1.0 이하로 유지되었다. 따라서, 전열 공정의 조정 가능한 사이클 수는 산소 결손의 농도를 유지하면서 층간 CoO/Co_3O_4의 입자 크기 및 상대적 구성을 능동적 조정할 수 있다.

[0136] 바인더 프리 전극(CoO/Co3O4@Ni foam) 기반 리튬 이온 전지 애노드의 전기화학적 특성

[0137] 이하에서, 활물질의 구조적/화학적 특성 차이에 따른 전기화학 성능을 조사하였다. 실시예에 따라 제조된 바인더 프리 전극을 추가적인 열처리 없이 코인 하프셀 형태로 결합하여 전기화학 측정을 진행하였다. 먼저 순환전압 전류법(Cyclic voltammetry, CV)와 정전류 충방전법(galvanostatic charge-discharge, GCD)을 실시하여, 실제 합성한 코발트 산화물/니켈 폼 복합체가 전이금속 산화물기반 애노드(음극)로서 리튬 이온과 반응하는 것을 확인하였다. 그 후, 복합체들의 충방전 성능을 비교하였고, 입자 경계 밀도가 높을수록 용량이 크게 향상될 수 있으며, 산소 결손을 최적으로 억제하면 충방전 시 코발트 산화물의 불규칙한 부피팽창을 막아 배터리의 긴 수명을 확보할 수 있다는 사실을 확인하였다. 전기화학 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 측정을 통해 전열 공정으로 최적화 된 복합체의 충방전 구조 안정성을 재검증하였고, 주사속도를 달리하여 실시한 CV 그래프에서는 해당 주사속도의 픽 위치를 계산하여 실시예와 비교예에 따라 제조된 복합체의 차이에 따른 성능 매커니즘을 밝혔다.

[0139] 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극을 이용한 리튬 이차 전지의 구조를 설명하기 위한 예시도이다.

[0140] 도 7을 참조하면, 실시예 1(E-CN-1)에 따라 제조된 코발트 산화물/니켈폼 복합체(CoO/Co3O4@Ni foam)는 후처리 없이 바인더 프리 전극으로 직접 사용되었다. 코발트 산화물/니켈폼 복합체(CoO/Co3O4@Ni foam) 기반 바인더 프리 전극(1010)은 직경 12.7㎜의 원형 형상으로 조정되었다.

[0141] 절단된 바인더 프리 전극들은 CR2032 코인 셀(1000)들로 조립되었다.

[0142] 즉, 리튬 이차 전지인 코인 셀(1000)은 베이스(1061) 상에 바인더 프리 전극(1010), 전해질이 포함된 세퍼레이터(1020), 리튬 칩(1030), 스페이서(1040) 및 스프링(1050) 순으로 적층한 후 리드(1063)를 덮어 조립할 수 있다.

[0143] 리튬 칩(1030)은 카운터 및 기준 전극으로 기능하였다. 코발트 산화물/니켈폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam) 기반 작동 전극에서 활성 물질의 질량 로딩 밀도는 2.37 mg cm^{-2}였으며, 이는 분석 저울 (Ohaus, EX125D, USA)에서 측정되었다.

[0144] 코인 셀(1000)에서, 에틸렌 카보네이트 와 디에틸 카보네이트(w/w 1:1)의 혼합물에서 1 M $LiPF_6$를 전해질로 사용하였다.

[0145] 모든 조립품은 아르곤(Ar)으로 채워진 글러브 박스에서 완성되었다. 조립된 코인 셀(1000)은 WBCS3000 배터리 테스터(WonATech)에서 테스트하였다. 다르게 프로그래밍 된 전열 공정 조건을 사용하여 제조된 실시예들의 바인더 프리 전극의 전기 화학적 특성을 설명하기 위해 순환 전압 전류계(CV)는 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 및 1.0mVs^{-1}의 다양한 스캔 속도로 0.01V에서 3.0V 사이의 전압 창 내에서 측정되었으며, 정전류 충방전 테스트는 1.2mA cm^{-2}의 전류 밀도에서 0.01V에서 3.0V 사이의 전압 창 내에서 수행되었다. 전기 화학 임피던스 분광법(EIS) 분석은 Zive MP1 (WonA Tech)을 사용하여 105-0.01Hz의 주파수 범위에서 수행되었다.

[0146] 도 8a 내지 8j는 도 7의 리튬 이차 전지와 비교예의 전기화학적 특성을 비교하기 위한 도면들이다.

[0147] 도 8a를 참고하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 베어 니켈 폼과 바인더 프리 전극의 질량을 비교하는 것으로, 바인더 프리 전극(CoO/Co_3O_4@Ni foam)에서 활물질의 로딩 질량(풋프린트 면적: 1.27 cm2)은 3.0 mg이었으며, 이는 합성 전후의 전극 질량의 차이로 계산되었다.

[0149] 도 8b는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극의 C-V 곡선을 나타내는 그래프이다.

[0150] 도 8b를 참고하면, 0.01 ~ 3.0 V (Li + / Li 대 Li) 사이의 스캔 속도 0.1 mVs^{-1}에서 3번 사이클 동안의 순환 전압전류법(CV) 곡선을 측정하였다.

[0151] 실시예 1(E-CN-1) 및 비교예(A-CN)의 순환 전압전류법(C-V) 곡선에서 첫번째 사이클의 고유 음극 피크는 각각 0.54V 및 0.77V에서 나타났으며 이 후 사이클에서 사라졌다. 이것은 고체 전해질 간상(SEI)의 형성과 밀접관련이 있으며, 이는 전극이 변환 반응 메커니즘에서 작동한다는 것을 나타낸다. 첫 번째 사이클 후에, 음극 피크는 두 번째 및 세 번째 사이클에 대해 1.01 및 1.05V로 증가하였고, 비교예(A-CN)의 경우 0.88 및 0.89V로 증가하였다. 피크의 전류는 Co_3O_4 전극의 비가역적 구조 변화로 인해 제1 사이클보다 낮았다. 실시예(E-CN-1)의 애노드 피크는 탈리튬화 반응에 기인하는 첫 번째 사이클에서 2.11V에서 관찰되었고, 비교예(A-CN)의 경우 2.12 V에서 관찰되었다. 실시예(E-CN-1)의 애노드 피크는 다음 사이클에서 2.14V에서 안정화 되었고, 비교예(A-CN)의 경우 2.18 V에서 안정화되었다.

[0153] 도 8c는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극의 충방전 곡선을 나타내는 그래프이다.

[0154] 도 8c를 참고하면, 1.2mA cm^{-2}의 전류 밀도에서 0.01V와 3.0V(Li+/Li 대비) 사이의 3번 사이클에 대한 실시예(E-CN-1)의 충방전(GCD) 전압 프로파일을 나타낸다.

[0155] 실시예 1(E-CN-1) 및 비교예(A-CN)에 대한 충방전 곡선은 1.2mA cm^{-2}에서 3번의 사이클 동안 측정되었다.

[0156] 첫 번째 방전 및 충전 용량은 실시예 1(E-CN-1)에 대해 각각 5.2 및 3.9 mAh cm^{-2}로 얻어졌으며, 초기 쿨롱 효

율 (ICE)은 75 %로 결정되어, SEI 막 형성 및 전해질 분해를 나타낸다. 한편, 비교예(A-CN)는 각각 제1 방전 및 충전 용량의 5.5 및 4.0 mAh cm^{-2}로 73%의 상대적으로 낮은 ICE 값을 보였으며, 이는 실시예 1(E-CN-1)이 비교예(A-CN)보다 전환 반응의 비가역성이 우수함을 보여준다. 또한, 두 시편의 방전 및 충전 전압은 1.0V 및 2.0V의 CV 결과와 일치하여 전열 공정 및 어닐링에 의해 합성된 코발트 산화물 복합체(CoO/Co_3O_4)가 추가 바인더 없이 리튬 이온 전지 전극으로 작동한다는 것을 확인했다.

[0158] 도 8d는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극의 상이한 전류 밀도에서의 속도 능력 비교를 나타내는 그래프이다.

[0159] 도 8d를 참조하면, 0.5 ~ 4.8 mA cm^{-2} 사이의 상이한 전류 밀도에서의 속도 능력 비교를 나타낸다.

[0160] 바인더 프리 전극(CoO/Co_3O_4@Ni foam) 기반 애노드의 전기화학적 성능은 0.5, 1.2, 2.4 및 4.8mA cm^{-2}의 다양한 전류 밀도에서 속도 능력의 관점에서 조사되었다. 0.5 mA cm^{-2}의 낮은 전류 밀도에서, 비교예(A-CN)은 실시예 1(E-CN-1)(~4.0 mAh cm^{-2})보다 4.1 mAh cm^{-2}의 약간 더 높은 용량(capacitance values)을 나타냈다. 전류 밀도에서 용량 차이는 무시할 수 있었지만, 비교예(A-CN)의 상대적으로 높은 표면적과 광범위한 산소 결손은 고용량을 초래할 수 있다.

[0161] 또한 전류 밀도가 증가함에 따라 정전 용량 값의 차이가 뚜렷해 졌으며 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam) 기반 애노드의 입자 크기가 커질수록 용량이 크게 감소했다. 입자 경계가 리튬 이온의 이동을 위한 기능적 인터페이스 역할을 하기 때문에, 더 작은 입자 크기로부터의 입자 경계의 고밀도는 리튬 이온의 향상된 수송을 구동하기 위해 쿨롱 힘을 생성하는 국부적으로 내장된 전기장을 용이하게 한다.

[0162] 그러나, 큰 입자는 상대적으로 낮은 농도의 입자 경계 농도를 가지며, 이는 리튬 이온의 이동성을 감소시키고, 이로써 특히 고속의 충방전에서 활물질의 완전한 전기화학적 반응을 방해한다. 예를 들어, 비교예(A-CN)의 용량은 3.9mAh cm^{-2}에서 시작하여 3.1mAh cm^{-2}(10-15사이클)로 끝나는 2.4mA cm^{-2}에서 급격히 감소한 반면, 실시예 1(E-CN-1)은 성능 저하 없이 2.4mA cm^{-2}에서 3.7mAh cm^{-2}의 고속 용량을 유지했다. 또한, 실시예 1(E-CN-1)은 4.8mA cm^{-2}에서 3.3mAh cm^{-2}의 뛰어난 용량을 나타냈으며, 이는 비교예(A-CN)(~1.6mAh cm^{-2})보다 2.0배 더 컸다.

[0163] 또한, 다른 실시예에 따라 제조된 바인더 프린 전극인 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam) 기반 애노드는 4.8mA cm^{-2}(E-CN-5, E-CN-10 및 E-CN-15의 경우 각각 2.6mAh cm^{-2}, 2.2mAh cm^{-2}, 1.9mAh cm^{-2})에서의 용량 측면에서 실시예 1(E-CN-1)과 비교예(A-CN) 사이의 전기화학적 성능을 입증했다. 이러한 비교 가능한 용량은 입자 크기가 커질수록 전류 밀도가 증가함에 따라 심각한 용량 저하를 일으킨다는 것을 확인했다. 저전류 밀도 및 고전류 밀도에서 20회의 충방전 사이클 후, 실시예 1(E-CN-1)은 10회 사이클에 걸쳐 4.2 mAh cm^{-2}에서 4.5 mAh cm^{-2}로 0.5mAh cm^{-2}씩 증가하는 우수한 가역 용량을 보인 반면, 다른 실시예에 따라 제조된 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam) 기반 애노드는 용량 감소를 나타냈다.

[0165] 도 8e는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극의 충방전 사이클링 측정 결과를 나타내는 그래프이다.

[0166] 도 8e를 참조하면, 2.4mA cm^{-2}의 전류 밀도에서 0.01V ~ 3.0V(Li+/Li 대비) 사이의 장기 충방전 사이클링 안정성을 측정하였다.

[0167] 2.4mA cm^{-2}의 전류 밀도에서 장기 충방전 사이클링 측정은 시험된 전극의 전기화학적 특성의 특정 차이를 명확하게 보여준다.

[0168] 70회 충방전 사이클 동안 실시예 1(E-CN-1) 및 실시예 4(E-CN-15)는 95% 및 43% 사이클 유지율을 유지하며, 이는 서로 다른 열 에너지 입력에 의해 합성된 입자 크기에 의해 크게 차별화된다. 또한, 이러한 경향은 비교예(A-CN)에 의해 확인되었으며, 이는 단지 10 사이클 후에 용량 유지율 (~8 %)의 현저한 감소를 나타냈다. CoO 및

Co_3O_4의 저장 메커니즘에 E에 기초하여, 전환 반응은 다음과 같이 표현될 수 있다:

[0170] $$CoO + 2Li^+ + 2e^- \leftrightarrow Co + Li_2O$$, (수학식 3)

[0171] $$Co_3O_4 + 8Li^+ + 8e^- \leftrightarrow 3Co + 4Li_2O$$, (수학식 4)

[0172] 첫 번째 방전 과정에서 CoO와 Co_3O_4의 화학 결합이 끊어져 Co 금속으로 변환되고 리튬은 Li_2O 형태로 저장된다. 이 과정에서, CoO 및 Co_3O_4의 초기 결정 구조는 붕괴되어 Co 금속이 Li_2O 매트릭스 내에 분산되는 구조를 갖는 비가역적으로 비정질이 된다. 한편, 충전 과정에서, Li_2O는 환원되고 Co 금속은 산화되어 CoO 및 Co_3O_4로 변환된다. Li_2O는 절연체로, 다음과 같은 충전/방전 반응을 저하시키는 원인이 된다.

[0173] 고전류 사이클링에서의 불균형한 이온 수송 및 낮은 전도성으로 인해 충분한 변환이 이루어지지 않으면, Li_2O의 잔류물이 형성되고 전지의 전체 커패시턴스가 낮아진다. 따라서, 적당한 농도의 산소 결손은 리튬 확산 속도를 향상시킬 수 있지만, 과도하거나 결핍된 결석은 전자 구조 및 격자 변형에 도입된 변화로 인해 재료에서 위상 전이를 야기할 수 있고, 이는 기계적 회절의 촉진을 초래한다.

[0174] 따라서, 실시예(E-CN)와 비교예(A-CN)에 따른 바인더 프리 전극 간의 상대적 비교 뿐만 아니라 서로 다른 사이클의 전열 공정을 기반으로, 실시예 1(E-CN-1)에서의 작은 입자 크기와 적당한 산소 결손은 뛰어난 고속 용량과 안정적인 사이클 유지를 실현하는데 기여할 수 있다.

[0175] 또한, 활물질로부터의 기여를 명확히 하기 위해 기판(이하 '베어 니켈 폼'이라 함)의 장기 사이클링 성능을 조사하였다.

[0176] 2.4mAh cm^{-2}의 전류 밀도에서 충방전 사이클 동안 베어 니켈 폼은 실시예 1(E-CN-1) (3.7mAh cm^{-2})에 비해 0.03Ah cm^{-2}의 낮은 용량을 갖는다. 니켈 폼의 용량은 무시할 수 있었기 때문에 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam)의 리튬 저장 특성이 대부분 활물질(CoO/Co_3O_4)에 기인하는 것으로 확인되었다. 이러한 근거에 기초하여, 실시예 1(E-CN-1)의 용량을 로딩 질량으로 나눈 값은 CoO/Co_3O_4의 비용량을 나타내며, Co_3O_4의 이론적 용량보다 높은 1562mAh g^{-1}의 높은 용량을 나타낸다. 이것은 CoO/Co_3O_4의 고유한 높은 표면적이 의사 커패시턴스 매커니즘과 리튬 저장을 위한 변환 메커니즘을 유도하기 때문일 수 있다.

[0178] 도 8f는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극과 비교예의 나이퀴스트 플롯 결과를 나타내는 그래프이다.

[0179] 도 8f를 참조하면, 70회 충방전 사이클 테스트 전후의 실시예 1(E-CN-1) 및 비교예(A-CN)의 나이퀴스트 플롯은 전극의 임피던스 변화를 보여준다. 고주파 영역의 반원은 전극의 계면 특성을 나타내는 전기화학적 임피던스 분광법(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 분석에서 전하 전달 저항(Rct)을 나타낸다. 저주파 영역에서 직선의 기울기는 전극을 따라 전해질의 확산 저항을 특성화한다. 이러한 등가 회로에 따르면, 비교예(A-CN)는 실시예(E-CN) 기반 전극보다 더 낮은 Rct 값 및 더 높은 직선의 기울기를 나타낸다.

[0180] 실시예 1(E-CN-1)(3.49 m^2 g^{-1})보다 큰 비교예(A-CN)(6.52 m^2 g^{-1})의 활성 브루나우어-엠멧-텔러(BET) 표면적은 충방전 사이클을 경험하지 않고 조립된 전지의 전해질과 활물질 사이의 인터페이스를 개선할 수 있다. 2.4mA cm^{-2}의 전류 밀도에서 70회 충방전 사이클 후, 실시예 1(E-CN-1)은 비교예(A-CN)보다 더 작은 Rct 값과 더 높은 직선 기울기를 나타냄으로써 장기 충방전 사이클 동안 전열 공정을 통해 제조된 바인더 프리 전극(CoO/Co_3O_4@Ni foam)의 높은 전기화학적 동역학 및 구조적 무결성을 확인했다.

[0181] 도 8g는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극의 다양한 스윕 속도에서의 C-V 곡선을 나타내는 그래프이며, 도 8h는 본 발명의 일 실시예에 따른 바인더 프리 전극의 로그 플롯을 나타내는 그래프이다.

[0182] 도 8g 및 8h를 참조하면, 다양한 스캔 속도(0.1-1.0mVs^{-1})에서 전극의 CV 곡선은 전열 공정과 어닐링 공정 간의 뚜렷한 차이를 나타낸다. 두 시편 모두 전류(i) 및 스캔 속도(v)에 대해 다음 방정식을 준수했다:

[0183] $i = av^b$, (방정식)

[0184] 여기서 a와 b는 관련 상수이다. 피크 1(애노드 피크)과 피크 2(캐소드 피크)는 주요 전기 화학 반응이 발생하는 주요 피크이며, 각 피크에 대한 해당 b-값은 피크 전류 및 스윕 속도의 로그 플롯의 선형 기울기에서 파생된다. b-값이 1.0에 접근하면, 전극은 용량성 전기화학 반응을 나타낸다. 대조적으로, 0.5에 접근하면, 주요 전기화학 반응은 확산-제한된 공정에서 발생한다.

[0185] 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam) 기반 전열 공정 및 어닐링 공정에 의해 제작된 애노드에 대한 피크 1/피크 2의 b-값은 각각 0.77/0.81 및 0.67/0.68이다. 이러한 CV 분석은 최적화된 실시예 1(E-CN-1)이 용량성 공정에 의한 전기화학 반응을 수행하는 반면, 비교예(A-CN)는 주로 확산-제한 공정에 의존한다는 것을 확인했다.

[0186] 실시예 1(E-CN-1)에 의해 제조된 바인더 프리 전극은 다음과 같은 메커니즘에 대해 우수한 리튬 저장 특성을 나타낼 수 있다. 첫째, 작은 입자 크기는 입자 경계의 밀도가 높아져 리튬 이온 경로의 길이를 줄이고 이온 확산 속도를 향상 시켰다. 둘째, 성장하지 않고 Co_3O_4에서 핵을 형성 한 CoO 나노 입자는 고밀도 중간층을 생성하여 더 나은 이온 수송 채널을 촉진한다. 전열 공정을 통한 매우 집중적인 에너지 공급에 의해 유도된 이러한 비 전통적인 구조와 화학적 조성은 불균형한 전하 분포와 향상된 이온 전도로 이어졌다. 마지막으로, Co_3O_4 스피넬 단계에서 상대적으로 작지만 최적의 산소 결손량은 전기 화학적 사이클링 동안 호스트 격자 측면에서 추가 결함 형성 및 왜곡의 기회를 줄여 <표 1>과 같이 이전에 보고된 3차원의 바인더가 없는 애노드보다 더 높은 면적 용량을 달성했다.

표 1

[0187]

Materials	Areal capacity (mAh cm^{-2})	Current density (mA cm^{-2})
CoO/Co_3O_4@Ni foam	~ 3.7 after 70 cycles	2.4
Co_3O_4@Carbon cloth	~ 3.10 after 100 cycles	0.5
$ZnCo_2O_4$@Carbon cloth	~ 3.01 after 100 cycles	0.24
Co_3O_4@CNT hybrid sponge	~12.0 after 30 cycles	2.86
Fe-O/Hollow carbon cloth	~ 3.81 after 70 cycles	0.4
FeO_x@Cu foam	~ 2.12 after 500 cycles	2.5

[0188] 도 8i는 본 발명의 다양한 실시예에 따른 바인더 프리 전극 및 비교예의 산소 결손, 입자 크기, 표면적 및 사이클 유지의 스크리닝을 나타내는 그래프이다.

[0189] 도 8i를 참조하면, 메카니즘은 다양한 열 조건에 의해 합성된 형태학적 및 화학적 특성의 위상 맵에 기초한 원하는 코발트 산화물/니켈 폼 복합체(CoO/Co_3O_4@Ni foam)의 정밀한 스크리닝 전략에 의해 입증된다. 실시예 1(E-CN-1) 및 실시예 4(E-CN-15)는 유사한 OV/OL 비율(E-CN-1 및 E-CN-15의 경우 0.63 및 0.55)을 갖기 때문에 서로 다른 사이클 보유율(각각 95 및 46%)를 나타내지만, 표면적이 낮을수록 입자크기가 사이클 보유율을 감소시키는 필수 요소임을 확인할 수 있다. 더욱이, 비교예(A-CN)는 실시예 4(E-CN-15)(22.0 nm)와 22.4 nm의 유사한 입자 크기를 갖지만, E-CN-15 (1.5 m^2 g-1)보다 6.5m^2 g-1의 훨씬 높은 표면적을 갖고 있음에도 불구하고 매우 높은 산소 결손 농도로 인해 8 %의 훨씬 낮은 보유율을 나타낸다. 그 결과, 위상지도를 이용한 스크리닝 전략을 통하여, 빠른 충방전 시 향상된 리튬 저장 성능을 발생시키는 최적의 구조가 적은 산소 결손과 함께 고도로 분산된 입자를 갖는다는 것을 검증할 수 있었다.

[0191] 도 8j는 본 발명의 일 실시예에 따른 전열 공정의 전력에 따른 속도 용량 비교를 나타내는 그래프이다.

[0192] 도 8j를 참조하면, 바인더 프리 전극(CoO/Co_3O_4@Ni foam)의 최적화된 입자 크기 및 억제된 산소 결손을 생성하기

위한 전열 공정의 합리적인 조건 설정을 위해, 전력에 따른 속도 용량을 조사하였다.

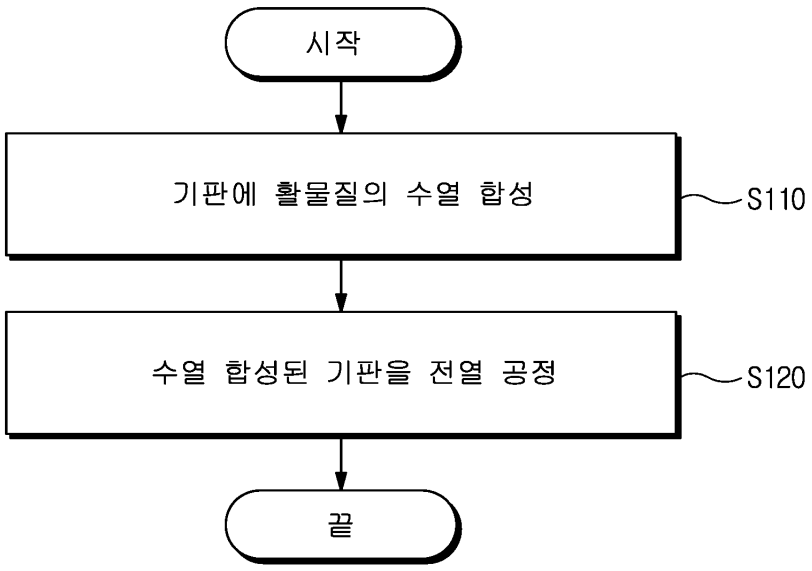
[0193] 전열 공정의 입력 전력은 기판에 적용된 축적 에너지를 총 열 공정 시간(E-CN-1, E-CN-5, E-CN-10 및 E-CN-15의 경우 35.99, 6.84, 6.15, 및 5.79 Wcm^{-2})으로 나누어 얻어졌다. 4.8mA cm^{-2}의 전류 밀도에서 35.99W cm^{-2}의 전열 공정 전력은 3.2mAh cm^{-2}의 최고 용량을 나타낸다(2.5mAh cm^{-2}, 2.2mAh cm^{-2}, 6.84 , 6.15 및 5.79W cm^{-2}의 경우 1.8mAh cm^{-2}). 용량의 감소는 전열 공정 전력이 35.99에서 6.84 W cm^{-2}로 떨어질 때 가장 크며, 이는 입력 에너지의 추가에 의한 위상 전이가 발생하는 순간부터 고율 용량 손실이 크게 발생한다는 것을 나타낸다. 따라서 니켈 폼에서 코발트 산화물을 합성한 후 추가 위상 전이가 발생하지 않도록 더 짧은 시간 내에 동일한 에너지를 적용하여 35.99 W cm^{-2}보다 높은 전력을 선택할 필요가 있으며, 산소 결손이 억제된 고도로 분산된 작은 나노입자를 구현해야 한다. 이러한 합리적인 합성 전략은 향상된 리튬 이온 전지 성능을 달성할 수 있는 전이금속 산화물 기반 바인더 프리 전극의 제조를 위한 지침을 제공한다.

[0194] 또한, 물리 화학적 특성의 정밀한 튜닝은 액체 금속 기반 전극 또는 접점과 같은 다양한 유형의 고급 재료로 확장될 수 있다. 예를 들어, 전열 공정은 전극이나 전해질을 빠르게 액화시키는 반면, 온도 및 지속 시간을 포함한 처리 매개 변수는 위상과 계면 접촉을 정밀하게 조절한다.

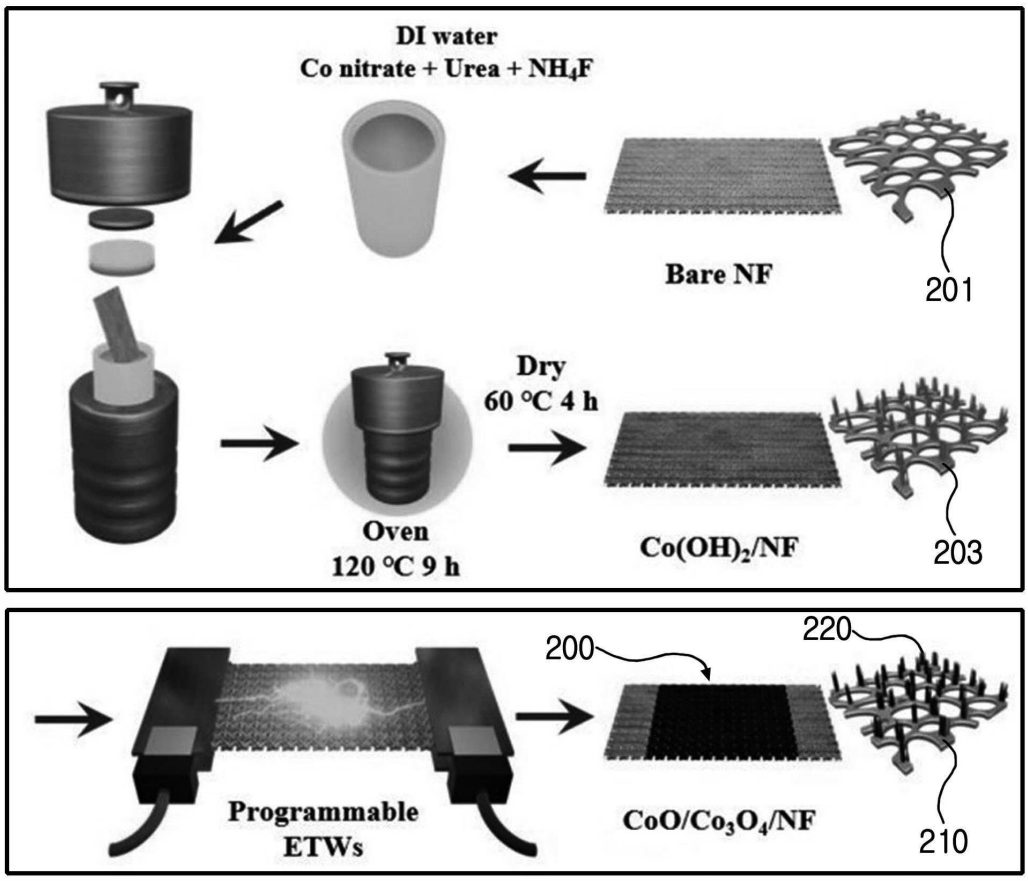
[0195] 지금까지 본 발명에 대하여 도면에 도시된 바람직한 실시예들을 중심으로 상세히 살펴보았다. 이러한 실시예들은 이 발명을 한정하려는 것이 아니라 예시적인 것에 불과하며, 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 진정한 기술적 보호범위는 전술한 설명이 아니라 첨부된 특허청구범위의 기술적 사상에 의해서 정해져야 할 것이다. 비록 본 명세서에 특정한 용어들이 사용되었으나 이는 단지 본 발명의 개념을 설명하기 위한 목적에서 사용된 것이지 의미한정이나 특허청구범위에 기재된 본 발명의 범위를 제한하기 위하여 사용된 것은 아니다. 본 발명의 각 단계는 반드시 기재된 순서대로 수행되어야 할 필요는 없고, 병렬적, 선택적 또는 개별적으로 수행될 수 있다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 특허청구범위에서 청구하는 본 발명의 본질적인 기술사상에서 벗어나지 않는 범위에서 다양한 변형 형태 및 균등한 타 실시예가 가능하다는 점을 이해할 것이다. 균등물은 현재 공지된 균등물뿐만 아니라 장래에 개발될 균등물 즉 구조와 무관하게 동일한 기능을 수행하도록 발명된 모든 구성요소를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면

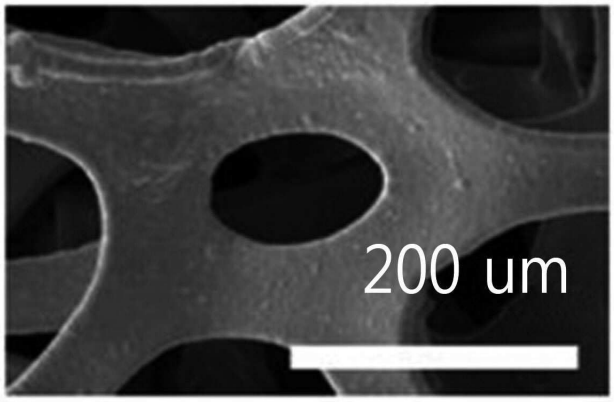
도면1



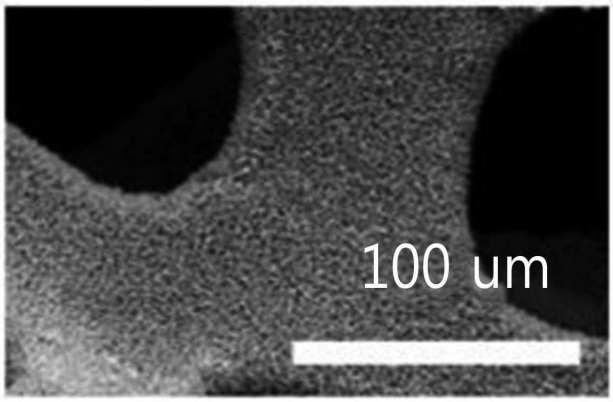
도면2


DI water
Co nitrate + Urea + NH4F
Bare NF
201
Dry
60 ℃ 4 h
Oven
120 ℃ 9 h
Co(OH)2/NF
203
200
220
Programmable
ETWs
CoO/Co3O4/NF
210

도면3a


200 um

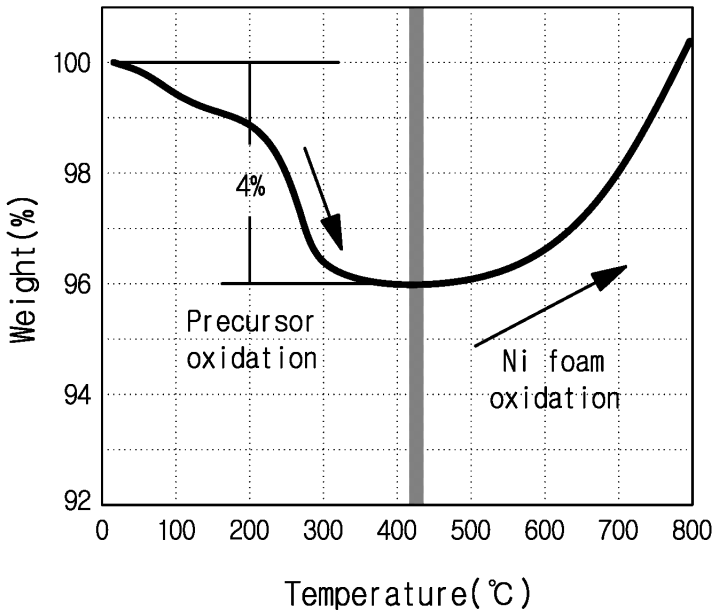
도면3b



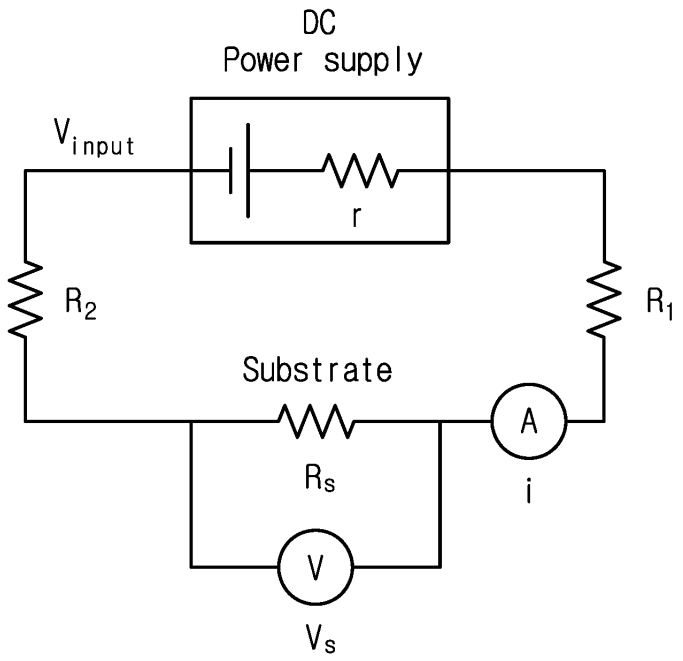
도면3c



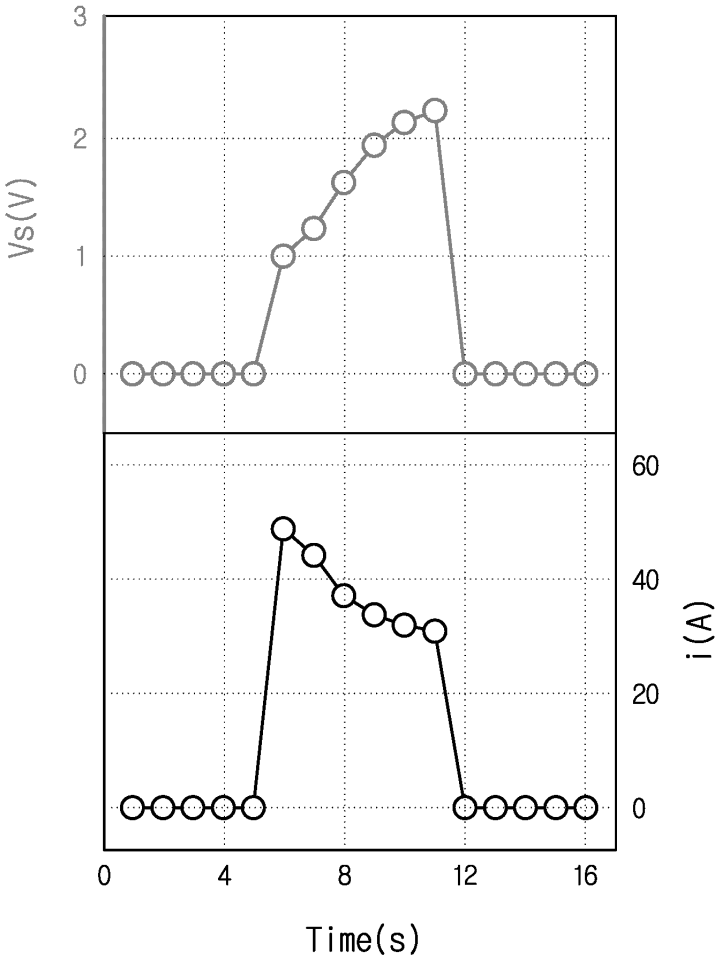
도면3d



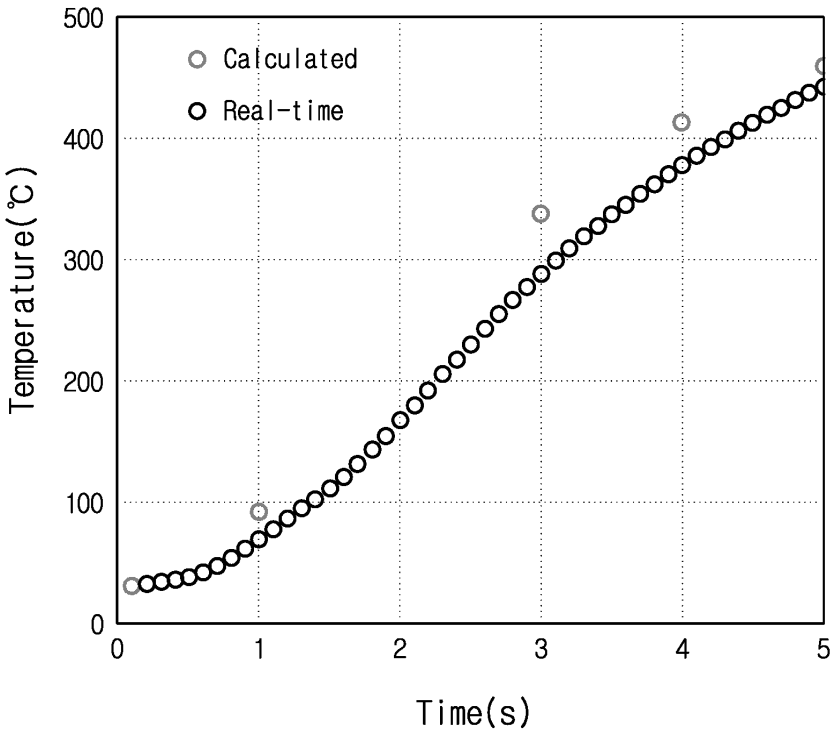
도면3e


DC
Power supply
V_{input}
r
R_2
R_1
Substrate
A
R_s
i
V
V_s

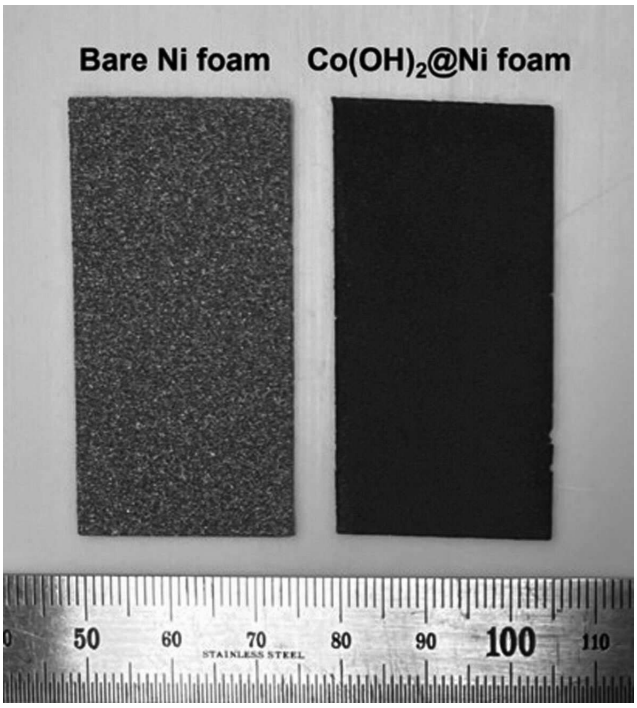
도면3f


3
2
1
0
Vs(V)
60
40
20
0
i(A)
0
4
8
12
16
Time(s)

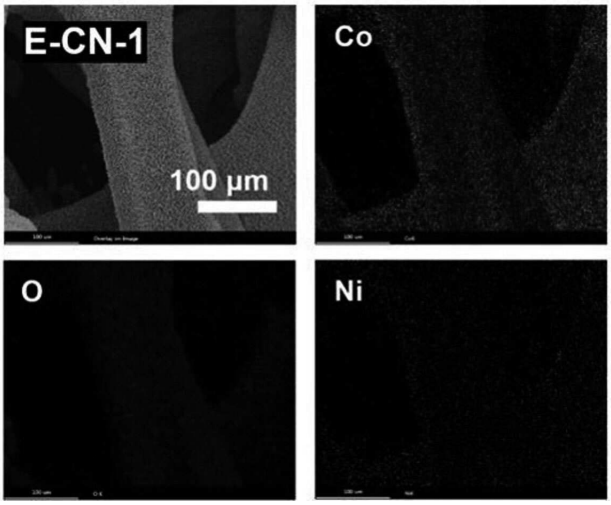
도면3g


Calculated
Real-time
Temperature(℃)
Time(s)
0
100
200
300
400
500
0
1
2
3
4
5

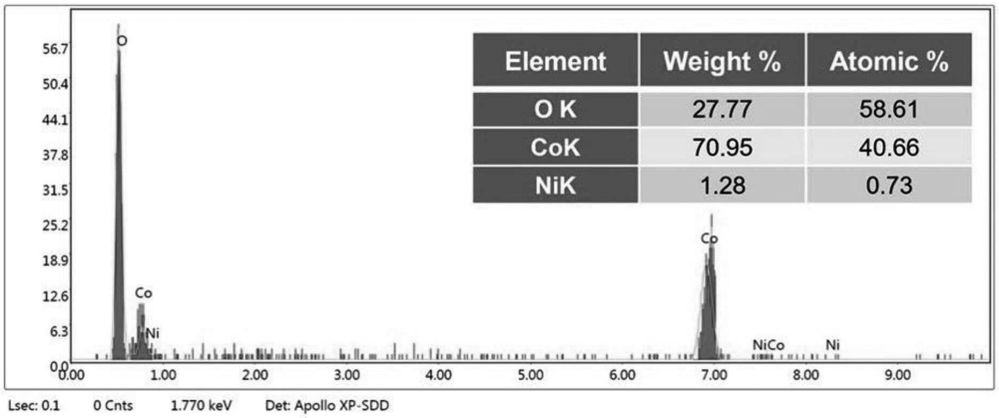
도면4a


Bare Ni foam
Co(OH)2@Ni foam
50
60
70
80
90
100
110
STAINLESS STEEL

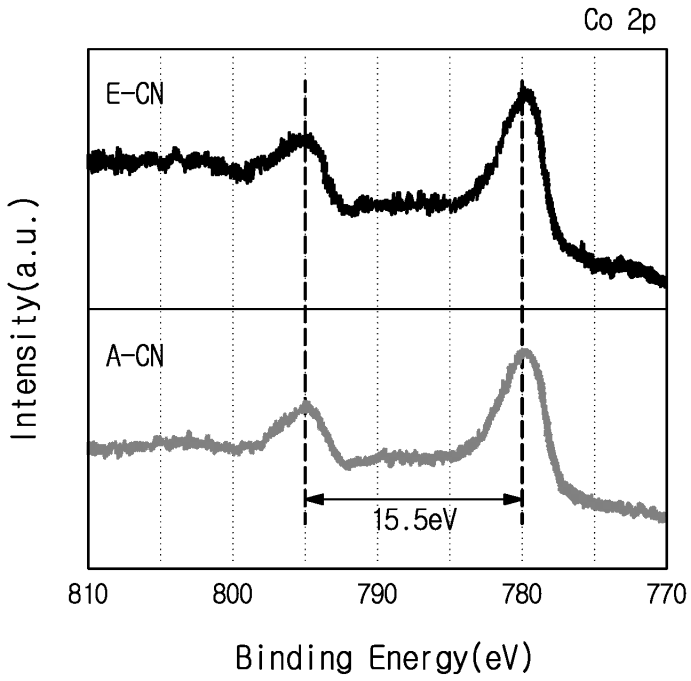
도면4b


E-CN-1
100 μm
Co
O
Ni

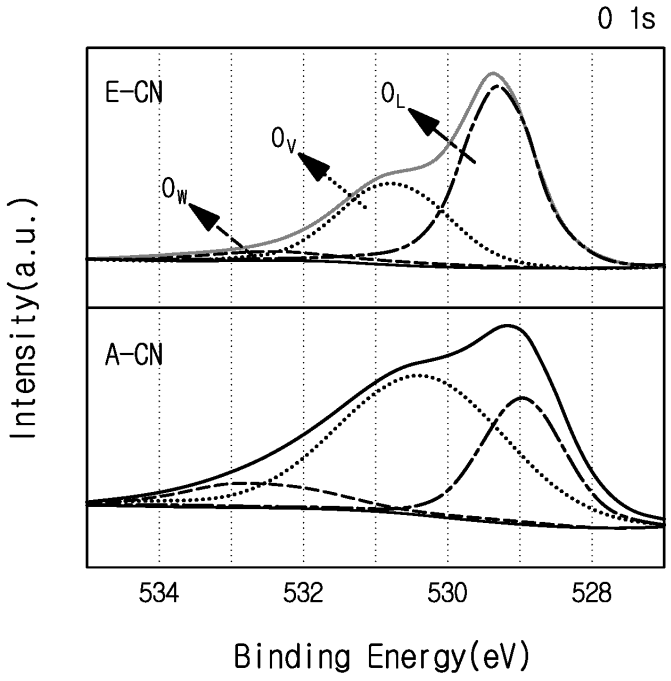
도면4c


Element
Weight %
Atomic %
O K
27.77
58.61
CoK
70.95
40.66
NiK
1.28
0.73
O
Co
Ni
Co
NiCo
Ni
56.7
50.4
44.1
37.8
31.5
25.2
18.9
12.6
6.3
0.0
0.00
1.00
2.00
3.00
4.00
5.00
6.00
7.00
8.00
9.00
Lsec: 0.1
0 Cnts
1.770 keV
Det: Apollo XP-SDD

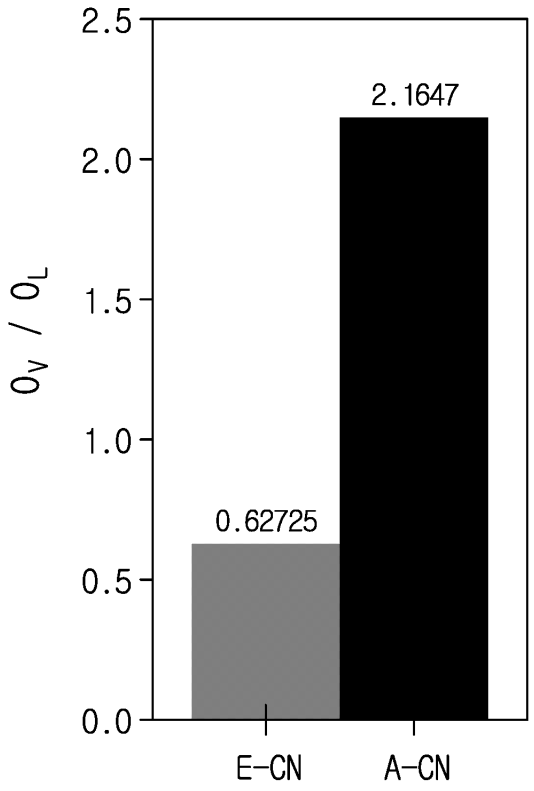
도면5a


Co 2p
E-CN
A-CN
15.5eV
Intensity(a.u.)
810
800
790
780
770
Binding Energy(eV)

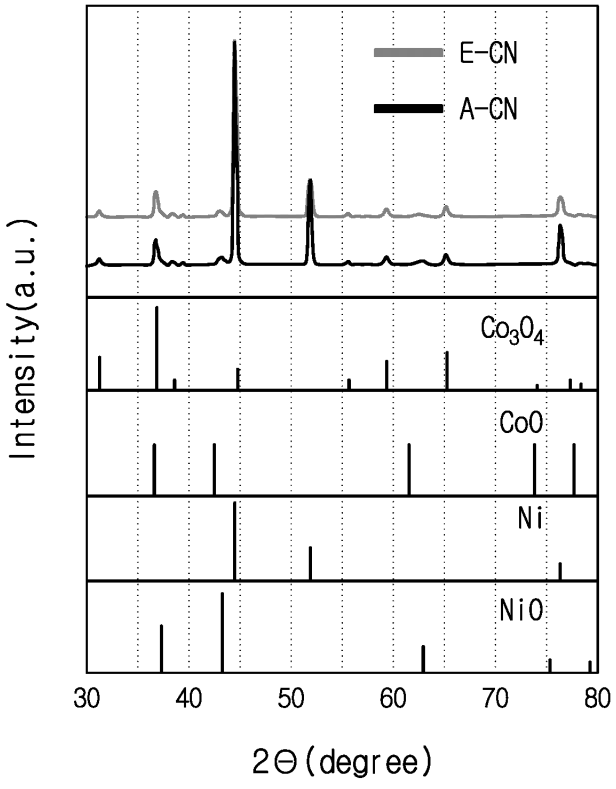
도면5b


O 1s
E-CN
O_L
O_V
O_W
A-CN
Intensity(a.u.)
534
532
530
528
Binding Energy(eV)

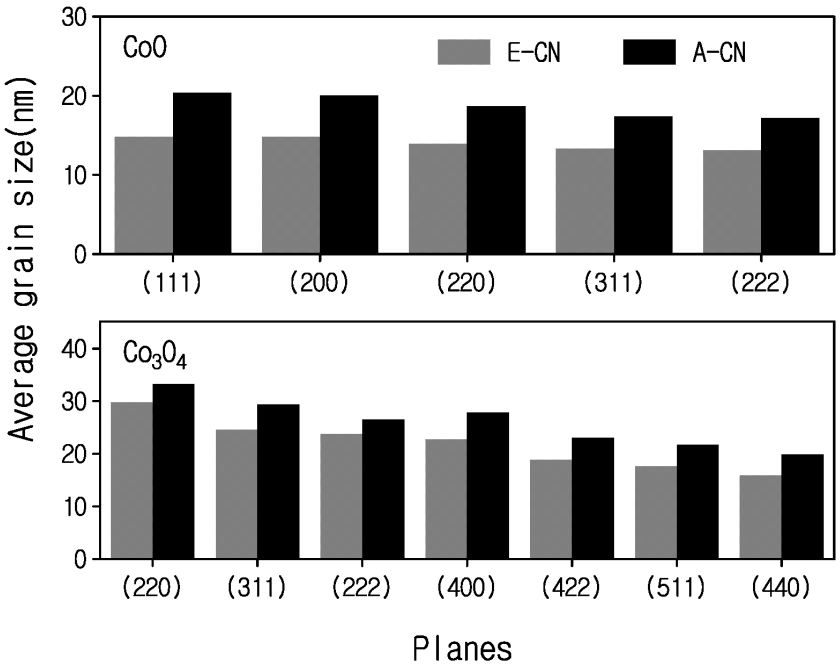
도면5c


2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
O_V / O_L
2.1647
0.62725
E-CN
A-CN

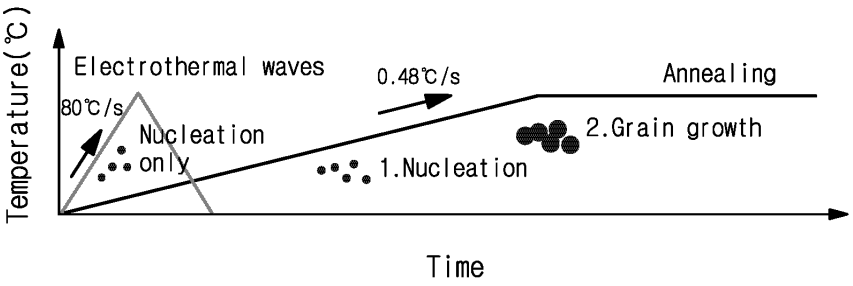
도면5d


E-CN
A-CN
Co_3O_4
CoO
Ni
NiO
Intensity(a.u.)
30
40
50
60
70
80
2Θ(degree)

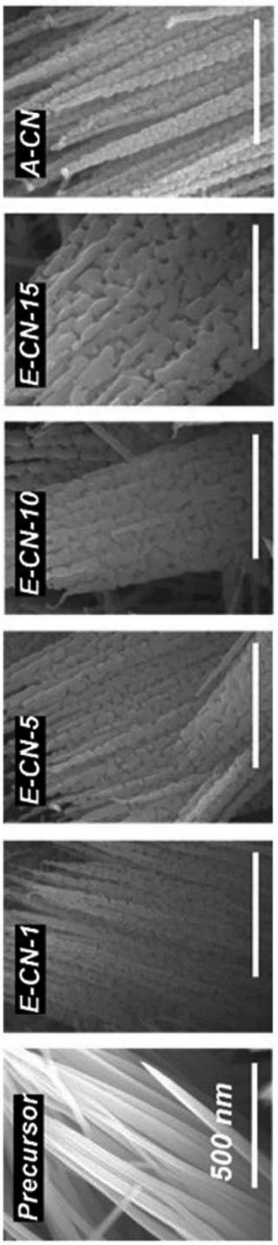
도면5e


CoO
E-CN
A-CN
Average grain size(nm)
30
20
10
0
(111)
(200)
(220)
(311)
(222)
Co_3O_4
40
30
20
10
0
(220)
(311)
(222)
(400)
(422)
(511)
(440)
Planes

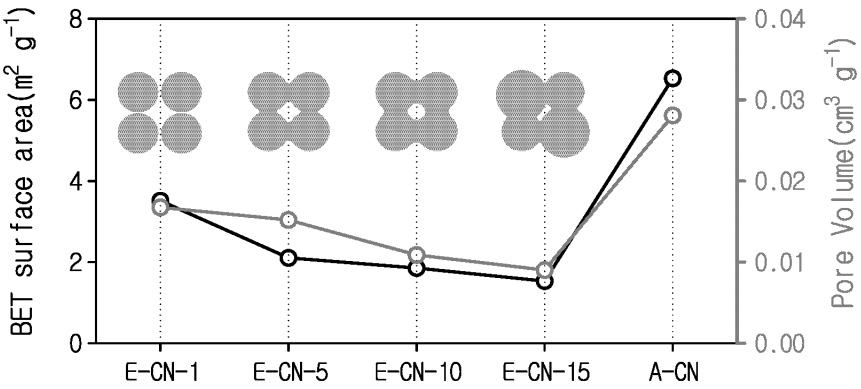
도면5f


Temperature(℃)
Electrothermal waves
80℃/s
Nucleation only
0.48℃/s
1.Nucleation
2.Grain growth
Annealing
Time

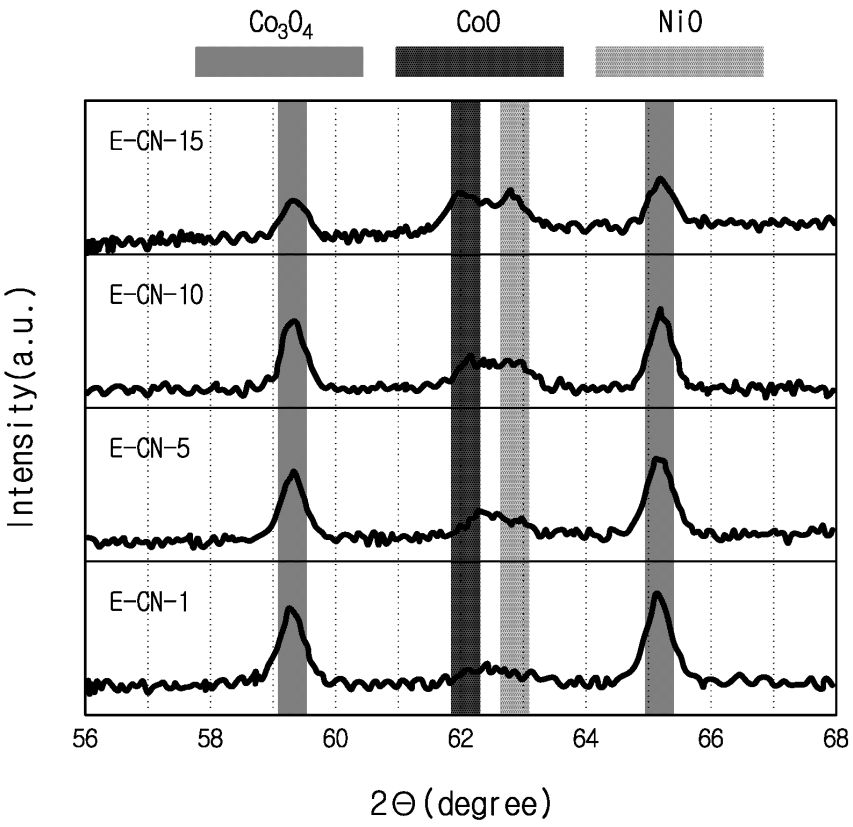
도면6a


A-CN
E-CN-15
E-CN-10
E-CN-5
E-CN-1
Precursor
500 nm

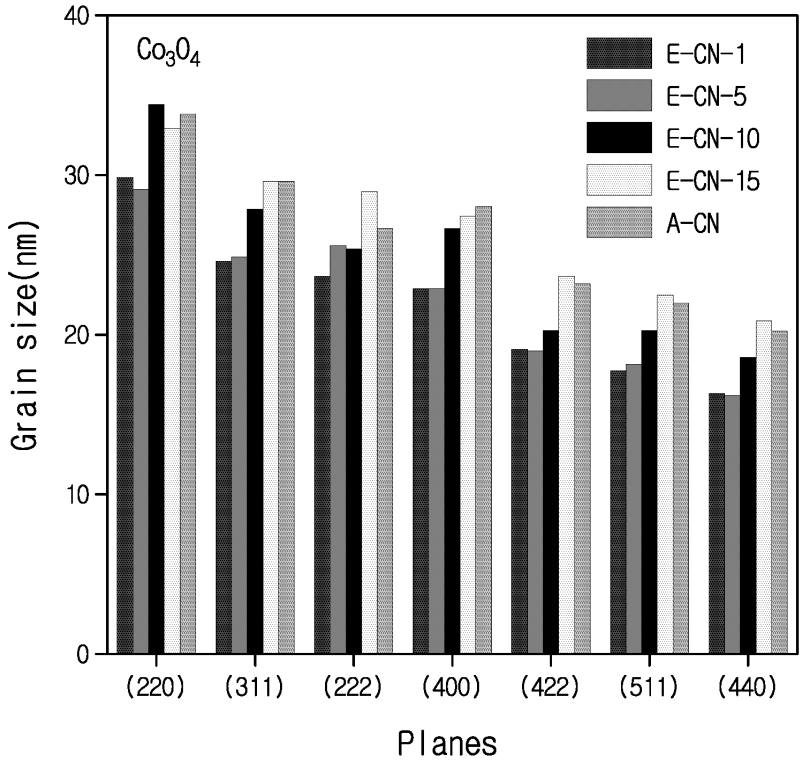
도면6b


BET surface area(m2 g-1)
Pore Volume(cm3 g-1)
0
2
4
6
8
0.00
0.01
0.02
0.03
0.04
E-CN-1
E-CN-5
E-CN-10
E-CN-15
A-CN

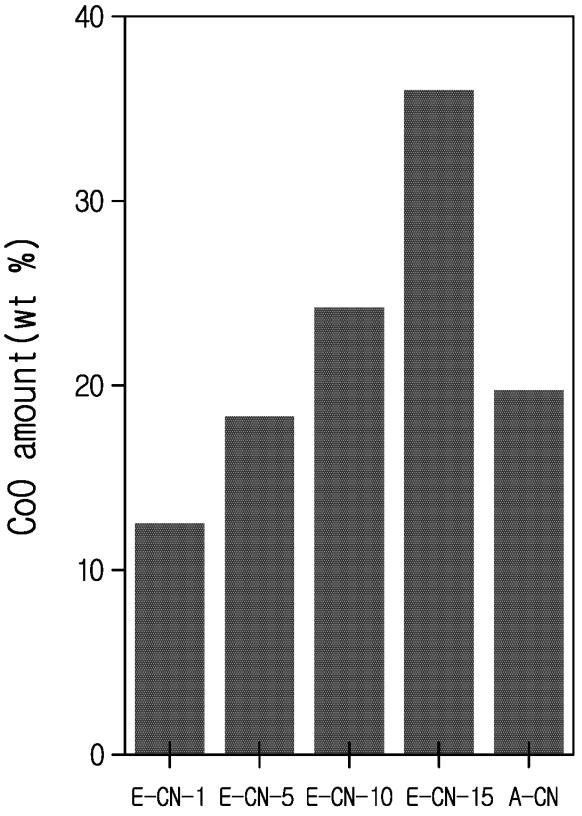
도면6c


Co3O4
CoO
NiO
E-CN-15
E-CN-10
E-CN-5
E-CN-1
Intensity(a.u.)
56
58
60
62
64
66
68
2Θ(degree)

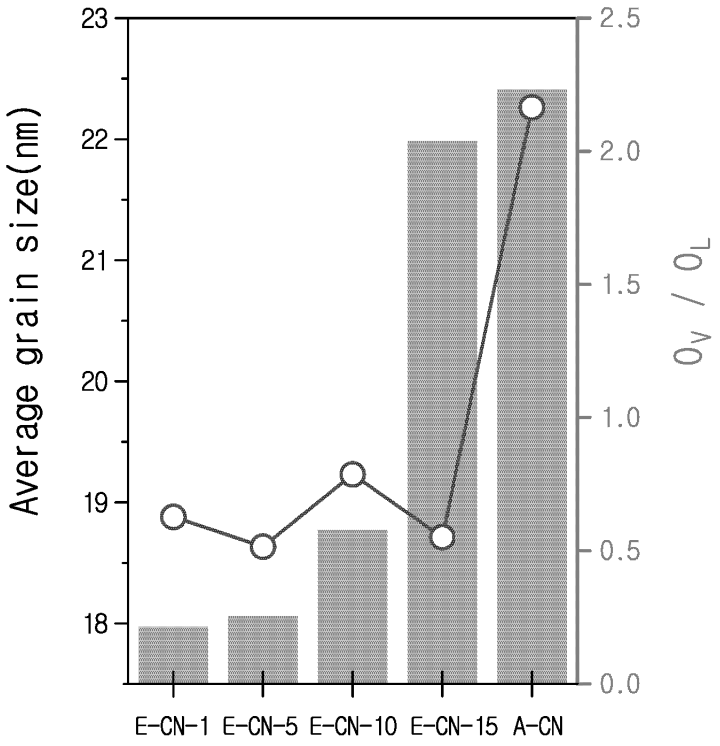
도면6d


Co3O4
E-CN-1
E-CN-5
E-CN-10
E-CN-15
A-CN
Grain size(nm)
40
30
20
10
0
(220)
(311)
(222)
(400)
(422)
(511)
(440)
Planes

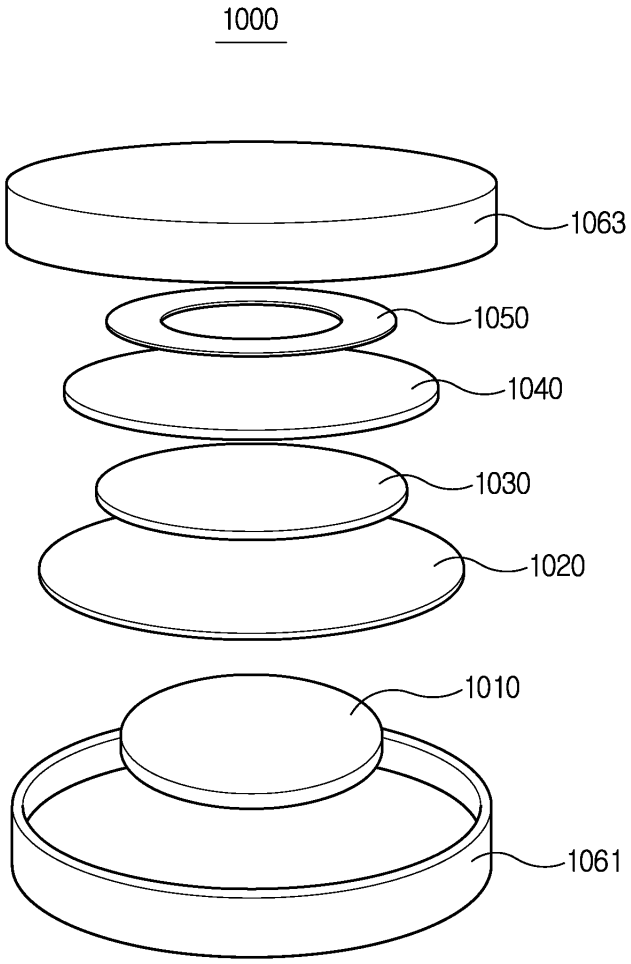
도면6e


CoO amount(wt %)
40
30
20
10
0
E-CN-1
E-CN-5
E-CN-10
E-CN-15
A-CN

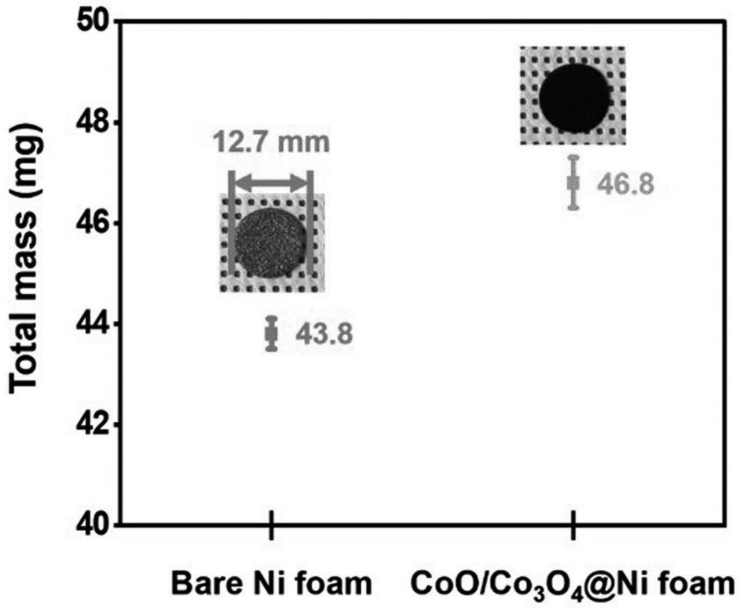
도면6f


Average grain size(nm)
23
22
21
20
19
18
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
O_V / O_L
E-CN-1
E-CN-5
E-CN-10
E-CN-15
A-CN

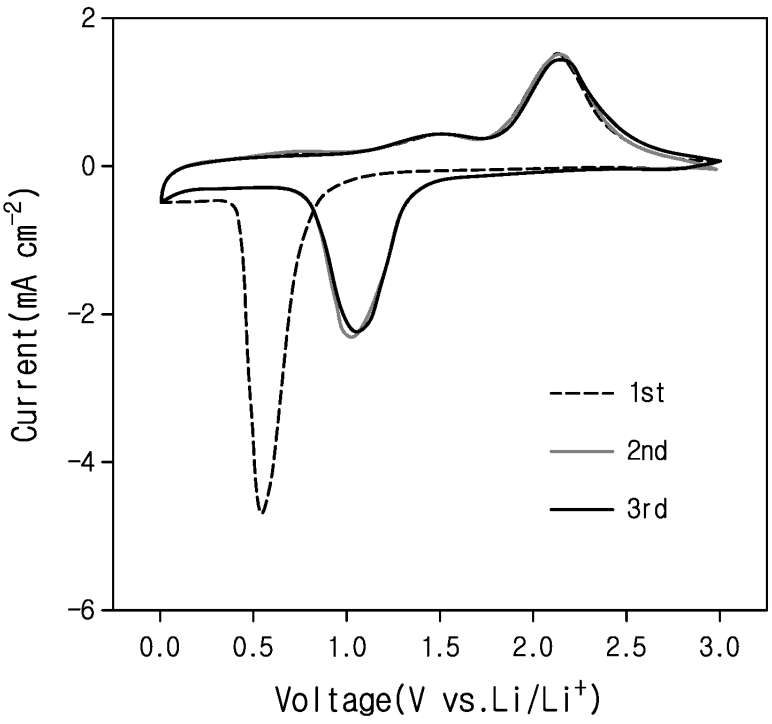
도면7


1000
1063
1050
1040
1030
1020
1010
1061

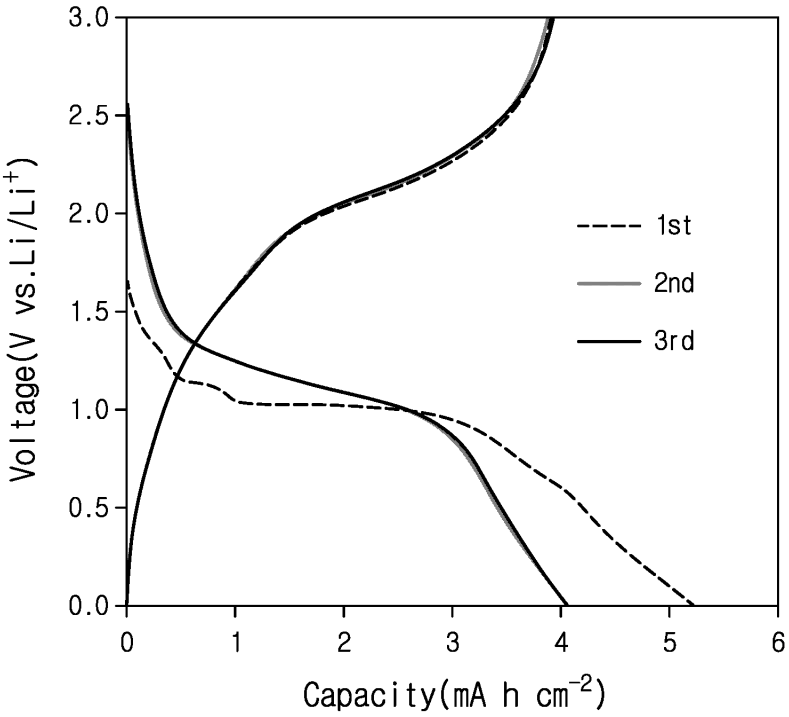
도면8a


50
48
46
44
42
40
Total mass (mg)
12.7 mm
43.8
46.8
Bare Ni foam
CoO/Co3O4@Ni foam

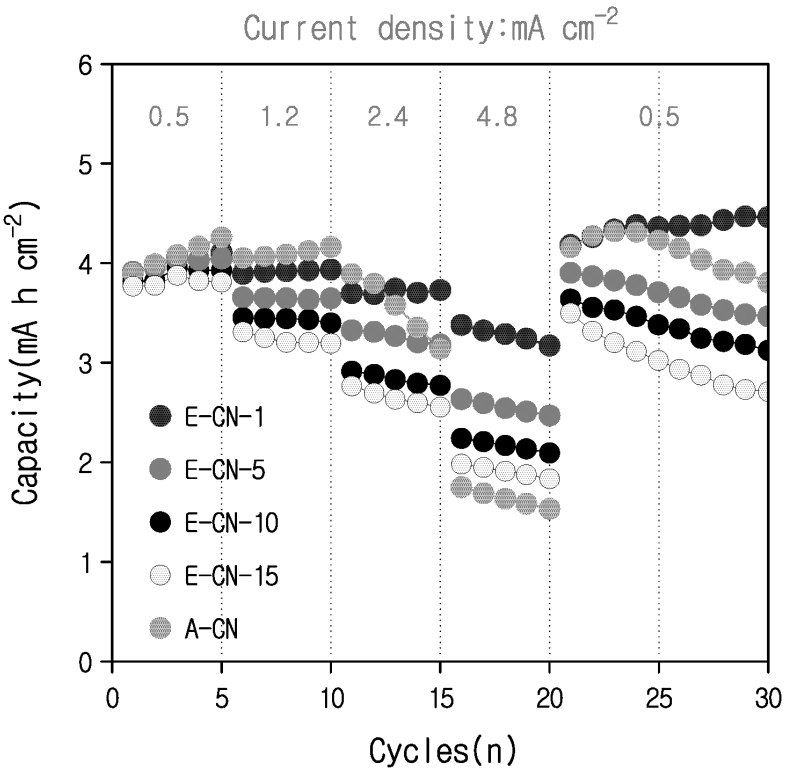
도면8b


2
0
-2
-4
-6
Current(mA cm^{-2})
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0
Voltage(V vs.Li/Li^{+})
1st
2nd
3rd

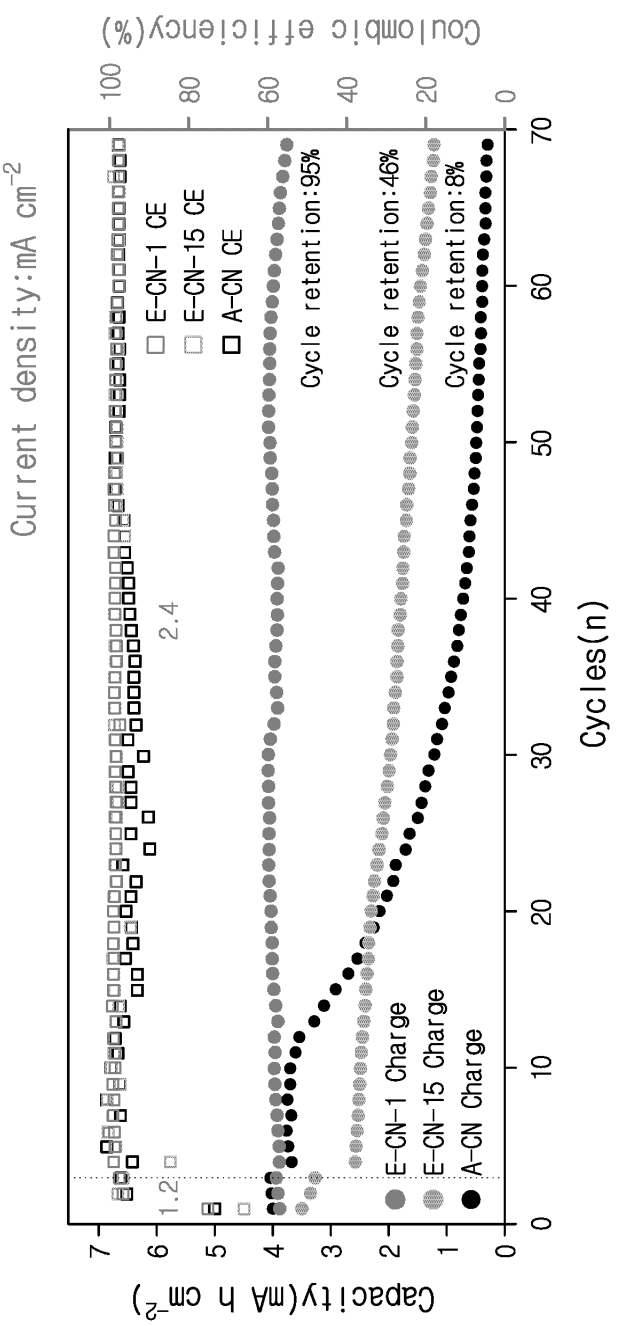
도면8c


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Voltage(V vs.Li/Li^{+})
0
1
2
3
4
5
6
Capacity(mA h cm^{-2})
1st
2nd
3rd

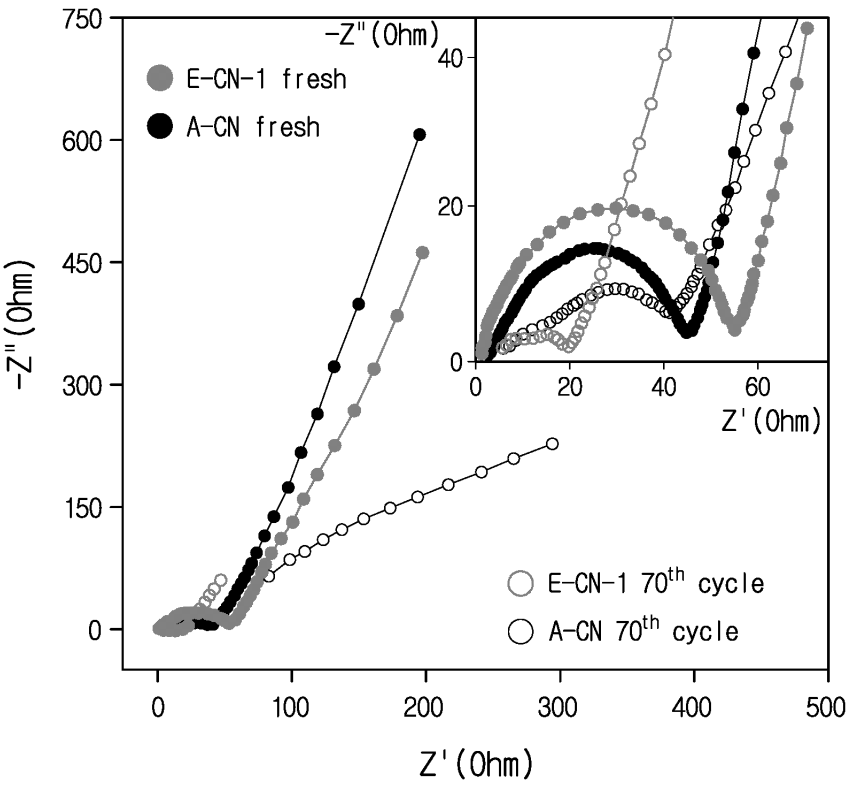
도면8d


Current density:mA cm-2
0.5
1.2
2.4
4.8
0.5
E-CN-1
E-CN-5
E-CN-10
E-CN-15
A-CN
Capacity(mA h cm-2)
Cycles(n)
0
1
2
3
4
5
6
0
5
10
15
20
25
30

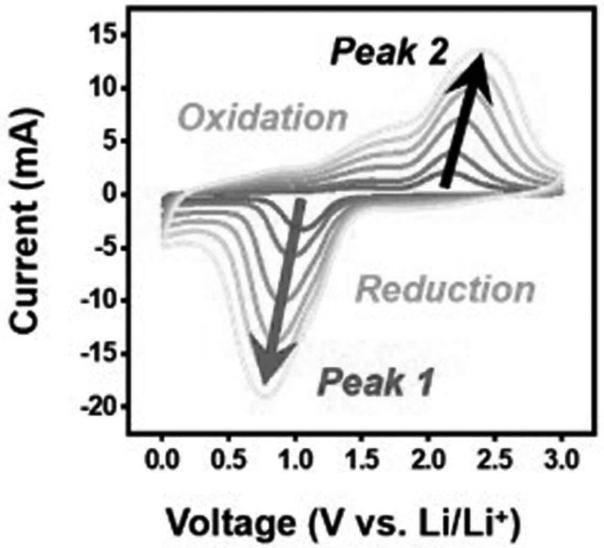
도면8e


Current density:mA cm-2
Coulombic efficiency(%)
Capacity(mA h cm-2)
Cycles(n)
E-CN-1 CE
E-CN-15 CE
A-CN CE
Cycle retention:95%
Cycle retention:46%
Cycle retention:8%
E-CN-1 Charge
E-CN-15 Charge
A-CN Charge
1.2
2.4

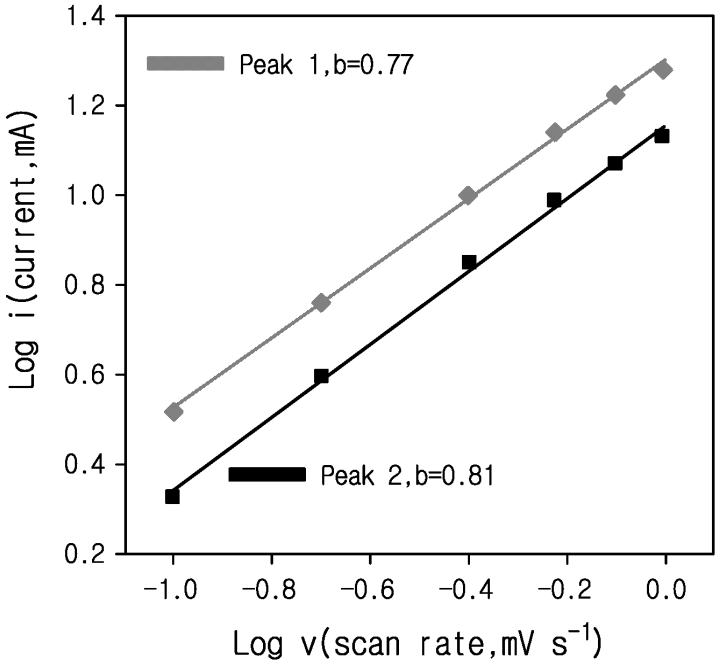
도면8f


-Z''(Ohm)
E-CN-1 fresh
A-CN fresh
E-CN-1 70th cycle
A-CN 70th cycle
Z'(Ohm)
-Z''(Ohm)
Z'(Ohm)

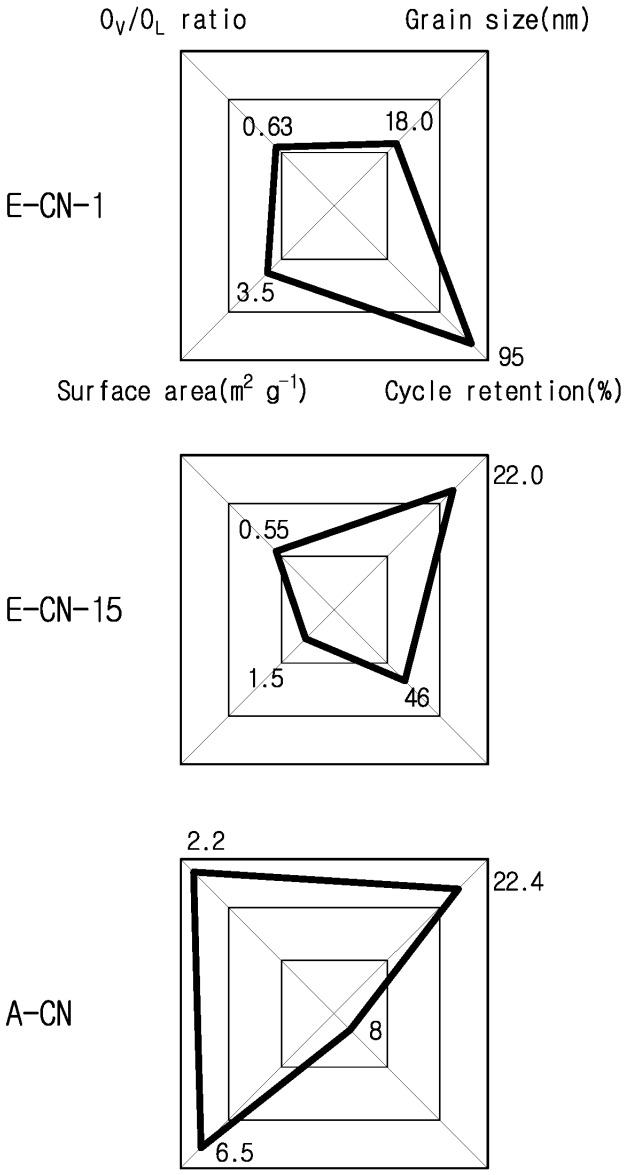
도면8g


Peak 2
Oxidation
Reduction
Peak 1
Current (mA)
Voltage (V vs. Li/Li+)

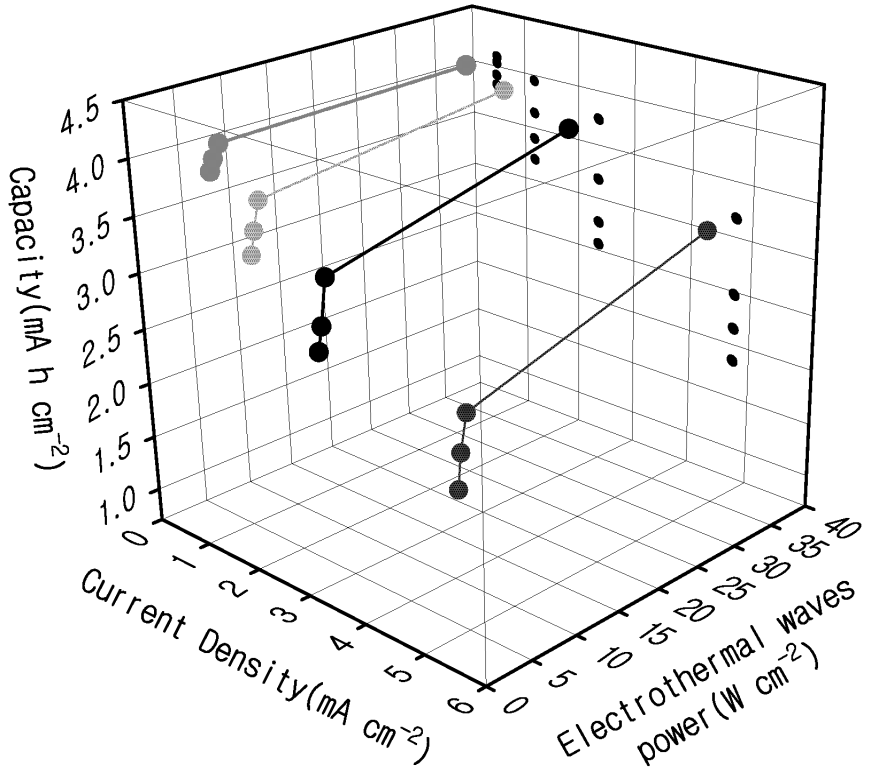
도면8h


Peak 1,b=0.77
Peak 2,b=0.81
Log i(current,mA)
Log v(scan rate,mV s^{-1})
1.4
1.2
1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
-1.0
-0.8
-0.6
-0.4
-0.2
0.0

도면8i


O_V/O_L ratio
Grain size(nm)
E-CN-1
0.63
18.0
3.5
95
Surface area(m^2 g^{-1})
Cycle retention(%)
E-CN-15
22.0
0.55
1.5
46
A-CN
2.2
22.4
8
6.5

도면8j


Capacity(mA h cm^{-2})
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
Current Density(mA cm^{-2})
0
1
2
3
4
5
6
Electrothermal waves power(W cm^{-2})
0
5
10
15
20
25
30
35
40