(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0089542
(43) 공개일자 2013년08월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 13/00 (2006.01) *H01M 4/38* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2012-0010980
(22) 출원일자 2012년02월02일
심사청구일자 2012년02월02일

(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 13 항

(54) 발명의 명칭 **전지용 삼원합금**

(57) 요 약

본 발명은 리튬 이온 전지용 삼원합금에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 표시되는 삼원합금을 제공한다.

[화학식 1]

M-Co-Ni

상기 식에서 M은 11족 내지 15족에 속하는 금속 원소 중에서 선택되는 1종이다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 삼원합금:

[화학식 1]

M-Co-Ni

상기 식에서 M은 11족 내지 15족에 속하는 금속 원소 중에서 선택되는 1종이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

M은 Sn인 것을 특징으로 하는 삼원합금.

청구항 3

제2항에 있어서,

Ni_3Sn_4, Co, Sn 및 Ni 결정상을 포함하는 것을 특징으로 하는 삼원합금.

청구항 4

제2항에 있어서,

Sn : Co : Ni의 중량비(weight ratio)는 100 : 0.1 내지 20 : 1 내지 30인 것을 특징으로 하는 삼원합금.

청구항 5

11족 내지 15족에 속하는 금속 원소 중에서 선택되는 M, Co, 및 Ni를 기판 상에 전기 증착하는 단계를 포함하는 삼원합금의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

M은 Sn인 것을 특징으로 하는 삼원합금의 제조방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

전기 증착은 직류 증착인 것을 특징으로 하는 삼원합금의 제조방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

전기 증착은 pH 2 내지 4, 온도 40 내지 60℃, 시간 1 내지 10분, 전류밀도 0.1 내지 10 A/dm²의 조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는 삼원합금의 제조방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

기판은 3족 내지 15족에 속하는 금속 원소 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 삼원합금의 제조방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

전기 증착 이전에 기판을 유기용매로 탈지한 후, 알칼리성 용액으로 전기 세척한 다음, 산으로 에칭하는 것을 특징으로 하는 삼원합금의 제조방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 삼원합금을 포함하는 애노드.

청구항 12

제11항의 애노드를 포함하는 전지.

청구항 13

제12항에 있어서,

전지는 리튬 이온 전지인 것을 특징으로 하는 전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 전지의 애노드(anode)용으로 사용 가능한 삼원합금 및 이 삼원합금의 제조방법, 그리고 상기 삼원합금을 포함하는 애노드 및 이 애노드를 포함하는 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 전지(LIB)는 휴대폰 및 넷북(net book) 컴퓨터와 같은 휴대용 전자 장치용 전원 공급원으로 폭넓게 이용되고 있다. 최근에 높은 에너지 밀도를 갖는 충전지에 대한 수요 증가로 인해, 주석계 재료가 리튬-이온 전지의 애노드용으로 많은 주목을 끌고 있다. 상업적인 리튬 이온 전지의 애노드로 통상적으로 사용되는 흑연 재료의 비용량(372 mAH/g)과 비교하여, 주석 애노드의 비용량(991 mAH/g)은 매우 크다. 최근 주석계 합금이 개선된 사이클 성능을 갖는 애노드 재료로서 개발되었다. 그러나, 순수 주석 전극은 리튬 삽입 및 추출 과정 중 부피 변화에 의해 유발된 기계적 피로 때문에 사이클 특성이 낮다는 단점이 있다. 주석 애노드의 사이클 성능을 개선하기 위해, 전극 구조의 변경이 중요한 인자이다. 그러나, 사이클링 중에 주석의 응집과 같은 몇몇 미해결 과제가 존재한다. 지난 수년간 주석계 금속간 화합물, 즉 Sn-Co, Sn-Ni, Sn-Cu 및 Sn-Sb 등을 포함하는 Sn_xM_y(M: 불활성 원소)이 많은 관심을 끌었다.

[0003] 최근에 다공성 재료는 유망한 새로운 애노드 재료로서 상당한 관심을 받았다. 다공성 Sn계 합금 및 다공성 집전

체는 용량 및 사이클 성능을 개선하기 위한 가장 효과적인 방법인 것으로 판명되었다.

[0004] 최근 연구들의 주요 목표는 통상적인 흑연 애노드를 대체하여 큰 용량을 얻고자 하는 것이다. 최근 몇 년 동안 리튬 금속 합금(LiM)이 리튬 이온 전지 산업에서 크게 주목받고 있는데, 이 재료는 큰 용량을 가져서 종래의 탄소 전극을 대체할 애노드로 각광받고 있다. 또한, 최근에 많은 연구가 Sn-Co, Sn-Ni, Sn-Cu와 같은 M1-M2 형태의 합금에 초점이 맞추어져 있으나, 현재까지 M1-M2-M3 형태의 합금 재료는 개발된 바 없었다. 이러한 전극에서 M1은 활성 상으로 작용하고, M2 및 M3은 불활성이다. 일반적으로, M-M 합금의 경우 과도한 부피 팽창으로 인해 첫 번째 사이클에서 비가역적 용량 손실(>50%)이 매우 크고 연속적인 사이클에서 용량 저하(~40%)가 큰 것으로 관측되며, 이에 따라 이 화합물은 전반적이고 실용적인 리튬 이온 전지 응용에 부적절하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은 종래기술들의 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 사이클링 성능을 효과적으로 개선할 수 있는 전지 애노드용 삼원합금을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명의 다른 목적은 상기 전지 애노드용 삼원합금의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 삼원합금을 포함하는 애노드 그리고 이 애노드를 포함하는 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해, 하기 화학식 1로 표시되는 삼원합금을 제공한다.

[0009] [화학식 1]

[0010] M-Co-Ni

[0011] 상기 식에서 M은 11족 내지 15족에 속하는 금속 원소 중에서 선택되는 1종이다.

[0012] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, M은 Sn이며, 즉 Sn-Co-Ni 삼원합금이다. Sn-Co-Ni 삼원합금은 Ni_3Sn_4, Co, Sn 및 Ni 결정상을 포함할 수 있으며, 이때 Sn : Co : Ni의 중량비는 100 : 0.1~20 : 1~30일 수 있다.

[0013] 또한, 본 발명은 11족 내지 15족에 속하는 금속 원소 중에서 선택되는 M, Co, 및 Ni를 기판 상에 전기 증착하는 단계를 포함하는 삼원합금의 제조방법을 제공한다.

[0014] 본 발명에서 전기 증착은 직류 증착일 수 있고, 전기 증착은 pH 2 내지 4, 온도 40 내지 60℃, 시간 1 내지 10 분, 전류밀도 0.1 내지 10 A/dm^2의 조건에서 수행할 수 있다.

[0015] 본 발명에서 기판은 3족 내지 15족에 속하는 원소 중에서 선택될 수 있으며, 전기 증착 이전에 기판을 유기용매로 탈지한 후, 알칼리성 용액으로 전기 세척한 다음, 산으로 에칭할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명은 상술한 삼원합금을 포함하는 애노드를 제공하며, 이 애노드는 리튬 이온 전지와 같은 1차 또는 2차 전지에 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명에 따라 전기 증착 방법을 이용하여 3성분계 합금을 제조함으로써, 사이클링 성능이 개선된 고용량의 1차 또는 2차 전지용 애노드를 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 본 발명의 제1실시예에 따라 전기증착 방법으로 제조되는 박막 Sn-Co-Ni 합금 전극의 제조 공정도이다.

도 2는 본 발명의 제1실시예에 따라 Cu 포일 상에 증착된 박막 Sn-Co-Ni 합금의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 제1실시예에 따라 Cu 포일 상에 증착된 박막 Sn-Co-Ni 합금의 FE-SEM 표면 형태로서, (a)는 매끄럽고 균일한 표면 및 다량의 합금 입자, (b)는 막대형 코팅 구조, (c)는 3D 다공성 망상 구조가 두께 200 nm의 벽을 가짐을 나타내는 입자 가장자리의 확대도이다.

도 4는 본 발명의 제1실시예에 따라 Cu 포일 기판 상에 증착된 Sn-Co-Ni 합금 박막의 EDX 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 제1실시예에 따른 박막 Sn-Co-Ni 합금 애노드 재료에 대해 0.05 mV/s의 스캔 속도 및 0.01 내지 3.0 V(vs. Li/Li^+)의 전위 범위에서 순환 전압 전류를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 제1실시예에 따른 박막 Sn-Co-Ni 합금 애노드의 충전-방전 프로파일을 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 제1실시예에 따른 박막 Sn-Co-Ni 합금 애노드의 사이클 성능을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

[0020] 본 발명은 전지의 애노드용으로 유용한 삼원합금에 관한 것이다.

[0021] 본 발명에 따른 전지 애노드용 삼원합금은 종래의 이원합금과 달리 3성분계 합금으로 구성되며, 구체적으로 하기 화학식 1로 표시되는 삼원합금이다.

[0022] [화학식 1]

[0023] M-Co-Ni

[0024] 상기 식에서 M은 11족 내지 15족에 속하는 금속 원소 중에서 선택되는 1종이다.

[0025] 본 발명의 제1실시형태에 따른 삼원합금은 M이 Sn인 Sn-Co-Ni 삼원합금으로서, 이 Sn-Co-Ni 삼원합금은 복수의 결정상, 예를 들어 Ni_3Sn_4, Co, Sn 및 Ni 결정상을 포함할 수 있다. Sn-Co-Ni 삼원합금을 이루는 Sn : Co : Ni의 조성은 중량비로서 100 : 0.1~20 : 1~30, 바람직하게는 100 : 0.1~5 : 10~20, 더욱 바람직하게는 100 : 0.5~3 : 13~19, 가장 바람직하게는 100 : 1~2 : 15~17일 수 있다. 본 발명에서 중량비(weight ratio)는 중량비율을 의미한다.

[0026] 본 발명에 따른 전지 애노드용 삼원합금의 제조방법은 기판 처리단계, 전해질 제조단계, 증착단계로 구성될 수 있다.

[0027] 기판 처리단계는 도 1에 도시된 바와 같이, 아세톤 등의 유기용매로 탈지하는 단계, 알칼리성 용액으로 전기 세척하는 단계, 증류수로 세척 및 헹구는 단계, 염산 등으로 에칭하는 단계, 증류수로 세척 및 헹구는 단계로 구성될 수 있다. 기판으로는 구리 등을 사용할 수 있다.

[0028] 전해질 제조단계에서는 삼원합금을 이루는 각 금속 성분, 즉 M(Sn, Zn 등), Co 및 Ni를 예를 들어 금속 염의 형태로 혼합하여 제조한다. 금속 염의 농도는 0.1 내지 1.0 M일 수 있다. 전해질의 pH는 2 내지 4, 바람직하게는 2.5 내지 3.5일 수 있으며, 전해질의 온도는 40 내지 60℃, 바람직하게는 45 내지 55℃로 유지할 수 있다.

[0029] 증착 단계에서는 전기 증착 등을 이용할 수 있으며, 전기 증착으로는 직류 증착 등을 이용할 수 있다. 합금 전기증착은 특정의 기계적, 화학적 및 물리적 특성을 요하는 새로운 재료의 생산에 사용되는데, 이 기술은 그 단순함 때문에 매우 편리하고 기계적 합금, 스퍼터링 및 기상 증착과 같은 다른 방법과 비교하여 비용이 저렴하다. 증착시간은 1 내지 10분, 바람직하게는 3 내지 8분, 더욱 바람직하게는 4 내지 6분일 수 있다. 전류밀도는 0.1 내지 10 A/dm^2, 바람직하게는 0.5 내지 5 A/dm^2, 더욱 바람직하게는 1 내지 2 A/dm^2일 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 삼원합금은 전지에 사용될 수 있다. 전지는 물질의 화학적 또는 물리적 반응을 이용하여, 이들의 변화로 방출되는 에너지를 전기에너지로 변환하는 소형 장치로서, 화학전지는 1차 전지와 2차 전지로 나눌 수 있다. 1차 전지는 작용물질을 전극 가까이에 미리 넣어 두고, 이 물질의 화학변화에 의해 생기는 전기에너지를 이용한다. 작용물질의 화학변화가 끝나면 수명이 다하여 재생할 수 없다. 건전지로 널리 사용된다. 2차 전지는 전기에너지를 방출하여 작용물질이 변화한 후에도 다시 전지에 전기에너지를 공급, 즉 충전하면 작용물질이

재생되어 이를 되풀이할 수 있다. 축전지로 많이 사용된다. 물리전지에는 태양전지, 열전지 등이 있으며, 태양전지는 태양빛을 직접 전기에너지로 바꾸는 반도체 접합으로 이루어져 있다. 본 발명의 삼원합금은 특히 리튬 이온 전지의 애노드로 유용하게 사용될 수 있다. 리튬 이온 전지는 본 발명에 따른 삼원합금 애노드, 캐소드(Li 등), 다공성 분리막, 및 전해질(리튬 염 등)로 구성된다.

[0031] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0032] [실시예 1]

[0033] 전기증착 방법에 의해 Sn-Co-Ni 합금 애노드 재료를 합성하였다. Cu 포일 집전체 위에 Sn-Co-Ni 합금 도금층을 형성하는 흐름도는 도 1과 같다. 전해질은 45 g/L $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, 95 g/L $CoCl_2 \cdot 6H_2O$, 47 g/L $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, 87 g/L NaCl, 15 g/L H_3BO_3을 함유하였다. NaCl을 포함시킨 목적은 전도성 때문이고 H_3BO_3은 전해질에서 pH를 유지하는 완충제 용도로 사용하였다. 전해질 pH 값을 2.5로 조절하고 증류수를 사용하여 욕(bath)을 준비하였다. 모든 시약은 분석용 시약으로 대정화금 (주)에서 구입하였다. 욕의 온도는 모든 실험에서 50℃로 일정하게 유지하였다. 구리 포일 기판을 먼저 아세톤으로 탈지하고, 알칼리성 욕으로 전기-세척한 후, 10% HCl로 에칭하였다. 흑연 및 구리 포일 기판을 도금 시스템에서 애노드 및 캐소드에 연결하였다. Aplab Model 정류기를 이용하여 Sn-Co-Ni 합금의 직류 증착(DCD)을 수행하였다. Sn-Co-Ni 합금 증착은 1 A/dm^2의 전류밀도에서 5분 동안 수행하여 약 1-2 ㎛의 다른 두께 및 박막의 나노 구조를 갖는 합금 증착물을 형성하였다. 전기증착 후 형성된 2032 코인-형태 셀 크기의 박막 Sn-Co-Ni 합금 전극을 펀칭하였다.

[0034] [시험예 1]

[0035] 실시예 1에서 제조한 전기증착물의 표면 형태는 EDX(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy)를 장착한 FE-SEM(field emission scanning electron microscope)을 이용하여 관측하였고, 결정 크기는 XRD(X-ray diffraction) 기술을 이용하여 측정하였다.

[0036] 박막 Sn-Co-Ni 합금 재료를 이용하여 제작한 2032 코일 셀에 대해 전기화학적 충전-방전 평가를 수행하였다. 셀은 아르곤으로 충전된 글로브 박스에 조립하였다. 셀은 박막 Sn-Co-Ni 합금 애노드, 캐소드로서 순수 Li 금속, 분리막으로 미소다공성 막(Celgard 3501), 및 전해질로서 탄산에틸렌(EC):탄산디에틸(DEC)(1:1 vol%)에 녹인 비수상 1 M $LiPF_6$(StarLyte, PANAX E-TEC)으로 구성하였다. 충전 및 방전은 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. 순환 전압 전류(CVs) 측정은 전기화학적 IVIUM 기술 장비를 이용하여 Li/Li^+에 대해 0.01-2.0 V의 전위 범위에 걸쳐 0.05 mV/s의 스캐닝 속도로 수행하였다.

[0037] 도 2는 Cu 포일 상에 1 A/dm^2에서 5분 동안 전기 증착된 Sn-Co-Ni 합금 필름의 XRD 패턴을 나타낸다. 결과물은 예리한 피크가 존재하는 Ni_3Sn_4, Co, Sn 및 Ni 상으로 구성되는데, 즉 주 생성물인 Ni_3Sn_4(JCPDS no. 03-065-4553) 상이 2Θ에서 강한 주 피크(32.01°, 38.41°, 43.32° 및 44.64°)로 입증되었다. 유사한 결과가 다른 주석계 합금 전극에서도 발견되었다. 또한, 소량의 Co, Sn(JCPDS no. 001-0926) 및 Ni 상이 전기증착물에 존재하였다. 따라서 예리한 피크 패턴은 순수 결정성 코팅을 가짐을 나타내고, 반면에 Sn-Co-Ni 합금 필름의 넓은 회절 피크는 작은 결정 크기이면서 낮은 결정도를 나타낸다. 이러한 작은 결정 크기는 매끄러운 표면 형태에 기여할 뿐 아니라 코팅의 미소경도의 개선에 이로운 효과를 나타낸다.

[0038] 도 3은 제조된 박막 Sn-Co-Ni 합금 애노드가 구리 포일 상에 균일하게 증착되었음을 나타내는 FE-SEM 이미지이다. 증착은 5분의 도금 시간 및 1 A/dm^2의 전류밀도에서 수행되었다. 박막 코팅의 두께는 약 1.5 ㎛이었고 코팅의 형태는 매끄러웠다. 도 3(a)에 나타난 바와 같이, 다수의 합금 입자가 구리 집전체 상에 균일하게 증착되었다. 또한, 도 3(b)는 코팅 구조를 나타내는데, 500 nm 입자 크기를 갖는 막대형 구조로 밝혀졌다. M-Sn(M: 금속) 복합 합금 필름 전극은 3차원(3D) 다공성 망상 구조를 나타낸다. 합성된 화합물의 입자 크기는 원하는 서브-마이크론 수준인 5 ㎛ 이내로 존재하는 것으로 밝혀졌는데, 이는 좋은 배터리 전극의 바람직한 형태적 특성에 유리하다. 도 3(c)는 입자 가장자리의 확대도로서, 3D 다공성 망상 구조가 두께 200 nm의 벽을 가짐을 나타낸다. 따라서, 나노-다공성 Sn-Co-Ni 합금 필름 애노드는 전기증착 방법에 의해 제조될 수 있는 것으로 결론 내렸다. 또한, 도 4는 Cu 포일 상에 증착된 Sn-Co-Ni 합금 박막의 EDX 스펙트럼을 나타내는데, Sn-Co-Ni/Cu의 평균 중량% 비율이 약 (38.76:0.57:6.22)/54.45임을 나타낸다.

[0039] 전극 재료로서의 어떤 복합물 중 리튬 삽입의 동역학은 순환 전압 전류법(CVs)을 이용하여 연구될 수 있으며, 따라서 본 발명의 박막 Sn-Co-Ni 애노드에 대해 CV 분석을 수행하였다. 도 5는 3.0 V까지의 애노드 과정이 1.75 및 1.4 V 부근에서 산화 피크를 나타냄을 보여준다. 전위는 1번째 스캔에서 ~1.75 V부터 2-5번째 스캔에서 ~1.4 V로 변경되었다. 캐소드 과정에서, 환원 반응의 개시는 1.2 V 부근이었다. 피크는 약 0.5 V까지 계속되었고 환원 전류가 상승하였으나 예리한 피크는 아니었다. 형성된 고체 전해질 계면(SEI) 필름은 뒤이은 리튬 합금 및 탈-합금 과정에서 안정될 것이다. 비가역적 반응으로 표시된 박막 Sn-Co-Ni 합금 전극이 얻어졌다. 산화 피크가 각 사이클에서 약간 줄어들었음에도 불구하고, 정상 상태 전류는 상대적으로 안정하였다. 다음 사이클 이후, 캐소드 및 애노드 피크는 0.1 및 1.2 V(vs. Li/Li^+)에서 안정하였는데, 이는 안정한 리튬 합금 과정을 나타내는 것이다.

[0040] 도 6은 박막 Sn-Co-Ni 합금 애노드 재료의 전기화학적 특성을 나타낸 것이다. 충전 및 방전 프로파일이 Li/Li^+에 대해 0.01 및 1.20 V의 컷-오프 전위까지 0.1 C의 전류 속도에서 얻어졌다. 박막 Sn-Co-Ni 합금 애노드 셀의 OCV는 탈리튬화 상태에서 Li/Li^+에 대해 2.52 V로 측정되었다. 방전 중에, 전기증착된 순수 Sn 전극과 비교하여, 여러 가지 Li_xSn 상으로의 리튬 삽입에 대응하는 다중 평탄 전위를 관찰할 수 없었다. Sn 금속 클러스터는 초기 사이클 이전 및 도중에 전극에서 거의 형성되지 않음을 고려할 수 있다. 따라서, Li는 Sn-Co-Ni 활성 재료에 삽입되어 Li-Sn 합금을 형성하는 대신에 Li/Sn-Co-Ni 합금과 같은 다성분 합금을 형성하였다. 전극은 첫 번째 사이클에서 (흑연에 대한 372 mAh/g의 이론 값에 대해) 717 mAh/g의 방전 용량을 나타냈지만, 첫 번째 사이클에서 관측된 평균적인 가역적 용량은 전극 표면 상의 가능한 산화물 불순물의 존재 및 큰 비표면적으로 표면 상에 SEI 층의 형성에 기인할 수 있다. 이후 용량은 첫 번째 사이클의 리튬 홀드-업에서부터 떨어진 후 두 번째 사이클에서부터 서서히 전방으로 상승하였다. 열 번째 사이클 이후 연장된 사이클링 과정은 첫 번째 사이클링 과정과 거의 유사한 범위의 가역성 거동을 나타내었다. 그러나, Li^+ 삽입으로 인해, 박막 Sn-Co-Ni 합금 애노드의 전위는 0.01 V까지 서서히 감소하였다.

[0041] 도 7은 박막 Sn-Co-Ni 합금 전극의 사이클 성능을 나타낸다. 두 번째 사이클에서 282 mAh/g의 용량 및 이십 번째 사이클의 끝에서 604 mAh/g의 용량 그리고 안정된 사이클 수명 용량이 얻어졌다. 방전 용량은 10 사이클 동안 증가하였고, 이후 열 번째와 열다섯 번째 사이클 사이에서 양호한 안정성을 나타내었으며, 마지막으로 이십 번째 사이클 이후 서서히 감소하였다. 유사한 거동이 다른 주석계 합금 애노드에서도 관찰되었다. 박막 Sn-Co-Ni 합금 애노드의 충전 및 방전 용량은 가역성 거동을 갖고 리튬-이온 전지용 합금의 조성이 변할 경우 크게 변할 수 있다. 박막 Sn-Co-Ni 합금 애노드는 0.1 C 속도에서 더 나은 방전 용량 및 평균적인 가역성 거동을 나타낸 것으로 결론 내릴 수 있다.

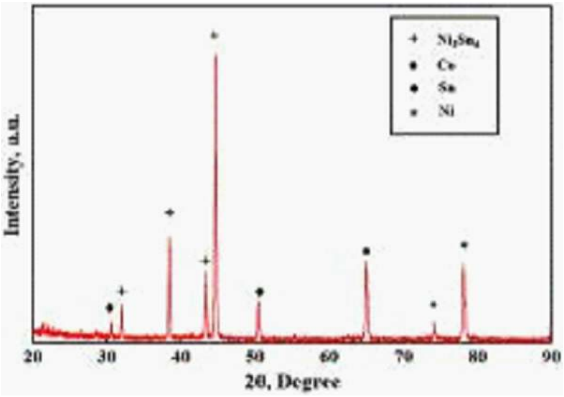
[0042] 상술한 바와 같이, 박막 Sn-Co-Ni 합금 애노드가 DC 전력원을 이용한 전기증착 방법에 의해 성공적으로 제조되었다. Sn-Co-Ni 합금 필름의 형태를 조사한 결과, 균일한 다공성 및 막대형 구조 코팅을 갖는 평균 결정 크기가 Cu 포일 상에 얻어졌다. 박막 Sn-Co-Ni 합금 애노드가 간단하고 단시간의 전기화학적 증착 공정에 의해 제조될 수 있는 것으로 결론 내릴 수 있다. 전기화학적 시험결과, 방전 과정 중에 Sn-Co-Ni 합금 필름 전극이 Li^+ 삽입에 대해 약 717 mAh/g의 초기 비용량을 나타내었고, 반면에 뒤이은 사이클링 과정은 막대한 용량 손실을 나타내었다. 사이클 수명은 증가하였고 이십 번째 사이클의 끝에서 용량은 604 mAh/g이었다.

도면

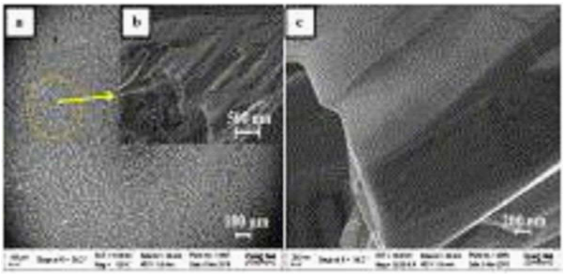
도면1



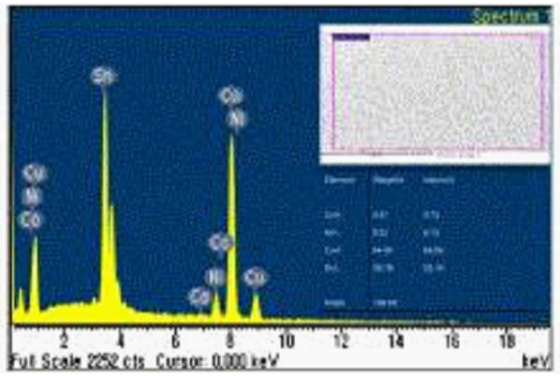
도면2



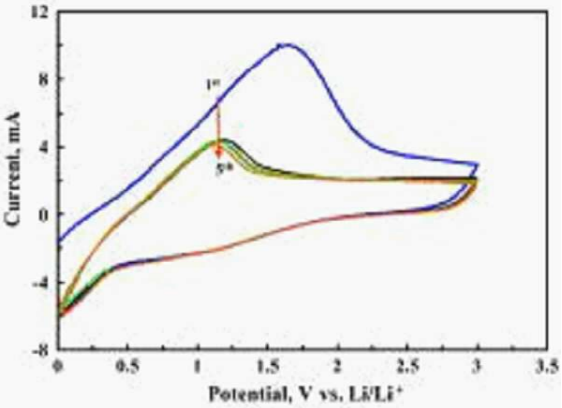
도면3



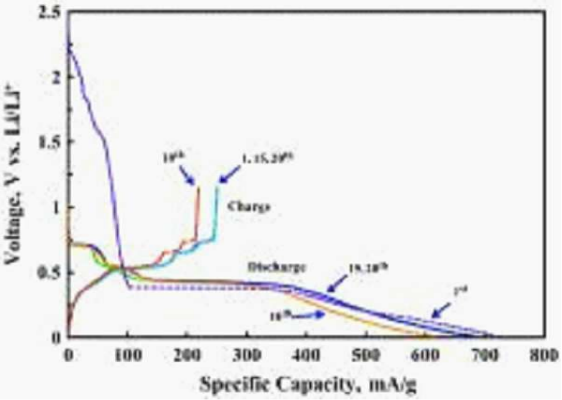
도면4


Spectrum 1
Sn
Cu
Ni
Co
Full Scale 2252 cts Cursor: 0.000 keV
keV

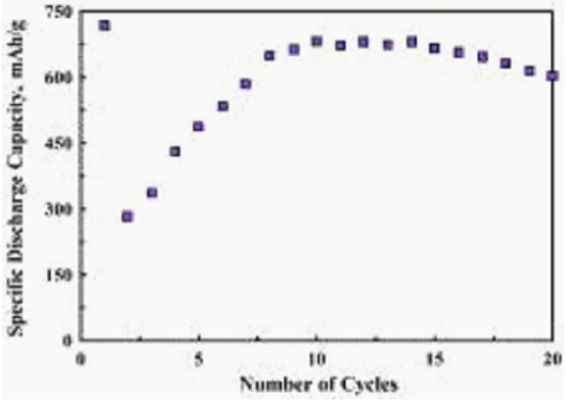
도면5


Current, mA
Potential, V vs. Li/Li+

도면6


Voltage, V vs. Li/Li+
Charge
Discharge
Specific Capacity, mA/g

도면7


Specific Discharge Capacity, mAh/g
750
600
450
300
150
0
0
5
10
15
20
Number of Cycles