

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2014-0119307 (43) 공개일자 2014년10월10일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C22C 13/00 (2006.01) C25D 5/18 (2006.01) (21) 출원번호 10-2013-0033775 (22) 출원일자 2013년03월28일 심사청구일자 2013년03월28일		(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 국제캠퍼스 내 (서천동, 경희대학교) (72) 발명자 이창우 경기 수원시 영통구 영통로90번길 4-27, 114동 901호 (매포동, 늘푸른벽산아파트) 나나무두 라마사미 경기 용인시 기흥구 덕영대로 1732, 공과대학 화학공학과 (서천동, 경희대학교) (74) 대리인 특허법인다나

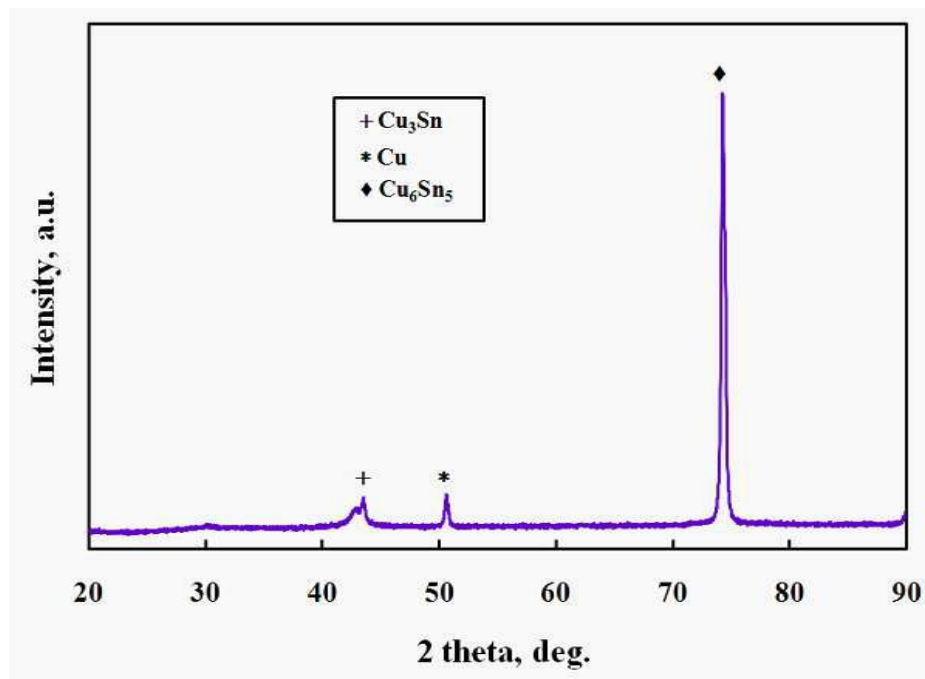
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 펄스 전기 증착을 이용한 Sn-Cu 합금

(57) 요약

본 발명은 리튬 이온 전지와 같은 전지의 전극용으로 사용 가능한 Sn-Cu 합금 및 이 합금의 제조방법, 그리고 상기 합금을 포함하는 전극 및 이 전극을 포함하는 전지에 관한 것이다.

대표도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 및 Cu 결정상을 포함하는 Sn-Cu 합금.

청구항 2

제1항에 있어서,

Sn : Cu의 중량비는 100 : 50 내지 150인 것을 특징으로 하는 Sn-Cu 합금.

청구항 3

Sn 및 Cu 전구체를 기판 상에 펄스 전기 증착하는 단계를 포함하는 Sn-Cu 합금의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

펄스 전기 증착은 황산염 전해질에서 수행되는 것을 특징으로 하는 Sn-Cu 합금의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

펄스 전기 증착은 듀티 사이클(duty cycle) 1 내지 50%, 주파수 1 내지 100 Hz, 최대 전류밀도 0.1 내지 10 A/dm^2 , 시간 1 내지 10분의 조건에서 수행하는 것을 특징으로 하는 Sn-Cu 합금의 제조방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

기판은 3족 내지 15족에 속하는 금속 원소 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 Sn-Cu 합금의 제조방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

펄스 전기 증착 이전에 기판을 유기용매로 탈지한 후, 알칼리성 용액으로 전기 세척한 다음, 산으로 에칭하는 것을 특징으로 하는 Sn-Cu 합금의 제조방법.

청구항 8

기판; 및

상기 기판 상에 형성된 제1항 또는 제2항의 Sn-Cu 합금을 포함하는 전극.

청구항 9

제8항의 전극을 포함하는 전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

전지는 리튬 이온 전지인 것을 특징으로 하는 전지.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이온 전지와 같은 전지의 전극용으로 사용 가능한 Sn-Cu 합금 및 이 합금의 제조방법, 그리고 상기 합금을 포함하는 전극 및 이 전극을 포함하는 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[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.

[0003] 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.

[0004] 하기 선행기술문헌에는 펄스 전기증착을 이용한 아연-니켈 합금 증착에 관한 연구가 개시되어 있으나, 스테인리스 스틸의 내부식성에만 한정되어 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0005] (비특허문헌 0001) 1. M. Ilayaraja, S. Mohan, RM. Gnanamuthu, G. Saravanan, Trans. Inst. Metal Finish. 87 (2009) 145.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 전지 전극의 용량 및 사이클링 성능을 효과적으로 개선할 수 있는 Sn-Cu 합금을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 목적은 상기 전지 전극용 Sn-Cu 합금의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 Sn-Cu 합금을 포함하는 전극 그리고 이 전극을 포함하는 리튬 이온 전지 등의 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 본 발명은 상기 목적을 달성하기 위해, Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 및 Cu 결정상을 포함하는 Sn-Cu 합금을 제공한다.
- [0010] 본 발명에 따른 Sn-Cu 합금에서 Sn : Cu의 중량비는 100 : 50 내지 150일 수 있다.
- [0011] 또한, 본 발명은 Sn 및 Cu 전구체를 기판 상에 펄스 전기 증착(pulse electro-deposition)하는 단계를 포함하는 Sn-Cu 합금의 제조방법을 제공한다.
- [0012] 본 발명에서 펄스 전기 증착은 황산염 전해질에서 수행할 수 있으며, 또한 듀티 사이클(duty cycle) 1 내지 50%, 주파수 1 내지 100 Hz, 최대 전류밀도 0.1 내지 10 A/dm², 시간 1 내지 10분의 조건에서 수행할 수 있다.
- [0013] 본 발명에서 기판은 3족 내지 15족에 속하는 금속 원소 중에서 선택될 수 있으며, 펄스 전기 증착 이전에 기판을 유기용매로 탈지한 후, 알칼리성 용액으로 전기 세척한 다음, 산으로 에칭할 수 있다.
- [0014] 또한, 본 발명은 기판 및 이 기판 상에 형성된 상술한 Sn-Cu 합금을 포함하는 전극을 제공하며, 이 전극은 리튬 이온 전지와 같은 전지에 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따라 펄스 전기 증착 방법을 이용하여 Sn-Cu 합금을 제조함으로써, 용량 및 사이클링 성능이 개선된 2차 전지용 전극을 얻을 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명에 따라 펄스 전기증착 방법으로 제조된 Sn-Cu 합금 필름 전극의 사진이다.
- 도 2는 본 발명에 따라 펄스 전기증착으로 Cu 포일 상에 증착된 Sn-Cu 합금 필름의 XRD 패턴을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명에 따라 펄스 전기증착으로 Cu 포일 상에 증착된 나노 다공성(nano-porous) Sn-Cu 합금 필름의 FE-SEM 표면 형태를 나타낸 것으로, (a)는 균일한 표면을 나타내고, (b)는 500 nm 크기의 다량의 합금 입자의 확대도이며, (c)는 구형 구조가 두께 200 nm의 벽을 가짐을 나타내는 입자 가장자리의 확대도이다.
- 도 4는 본 발명에 따라 펄스 전기증착으로 연강 기판 상에 증착된 나노 다공성 Sn-Cu 합금 필름의 EDX 스펙트럼 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명에 따라 펄스 전기증착으로 제조된 나노 다공성 Sn-Cu 합금 필름 전극의 0.1 C 속도에서의 충전-방전 프로파일을 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명에 따라 펄스 전기증착으로 제조된 나노 다공성 Sn-Cu 합금 필름 전극의 0.1 C 속도에서의 사이클링 성능을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0018] 본 발명은 리튬 이온 전지와 같은 2차 전지의 전극용으로 유용한 Sn-Cu 합금에 관한 것이다.
- [0019] 본 발명에 따른 2차 전지 전극용 Sn-Cu 합금은 이원합금으로서, Cu_3Sn , Cu_6Sn_5 및 Cu 결정상을 포함할 수 있다. 결정 형상에 있어서, Cu_3Sn 은 입방정계(cubic)이고, Cu_6Sn_5 는 육방정계(hexagonal)일 수 있다. Sn-Cu 합금을 이루는 Sn : Cu의 조성은 중량비로서, 100 : 50~150, 바람직하게는 100 : 60~120, 더욱 바람직하게는 100 : 70~100, 가장 바람직하게는 100 : 80~90일 수 있다. 본 발명에서 중량비(weight ratio)는 중량 비율을 의미한다. Sn : Cu의 조성을 상기 범위로 한정된 이유는 보다 향상된 품질의 증착(도금)을 할 수 있기 때문이다.
- [0020] 본 발명에 따른 전지 전극용 Sn-Cu 합금의 제조방법은 기판 처리단계, 전해질 제조단계, 증착단계로 구성될 수 있다.
- [0021] 기판 처리단계는 아세톤 등의 유기용매로 탈지하는 단계, 알칼리성 용액으로 전기 세척하는 단계, 증류수로 세

척 및 행구는 단계, 염산 등으로 에칭하는 단계, 증류수로 세척 및 행구는 단계로 구성될 수 있다.

- [0022] 기관으로는 3족 내지 15족에 속하는 금속 원소 중에서 하나의 금속 또는 둘 이상의 합금을 선택할 수 있고, 예를 들어 구리, 철, 니켈 등을 사용할 수 있다.
- [0023] 전해질 제조단계에서는 Sn-Cu 합금을 이루는 각 금속 성분, 즉 Sn 및 Cu를 예를 들어 금속 염의 형태로 혼합하여 제조할 수 있으며, 바람직하게는 Sn 및 Cu의 전구체로서 황산염 등을 사용할 수 있다.
- [0024] 금속 염의 농도는 1 내지 100 g/L일 수 있는데, SnSO₄ 농도의 경우 이수화물(2H₂O)을 기준으로 1 내지 100 g/L, 바람직하게는 10 내지 80 g/L, 더욱 바람직하게는 20 내지 60 g/L, 가장 바람직하게는 30 내지 50 g/L일 수 있다. CuSO₄ 농도의 경우 오수화물(5H₂O)을 기준으로 1 내지 100 g/L, 바람직하게는 2 내지 50 g/L, 더욱 바람직하게는 3 내지 30 g/L, 가장 바람직하게는 5 내지 15 g/L일 수 있다. Sn 및 Cu 전구체 농도를 상기 범위로 한정하는 이유는 전기화학적 충방전 동안에 리튬이온의 삽입 및 탈리를 보다 용이하게 할 수 있기 때문이다.
- [0025] 전해질은 Sn 및 Cu 염 이외에, 황산, 페놀 설폰산, 젤라틴, β-나프톨 등을 포함할 수 있다.
- [0026] 전해질의 온도는 30 내지 70℃, 바람직하게는 40 내지 60℃, 더욱 바람직하게는 45 내지 55℃로 유지할 수 있다. 전해질 온도를 상기 범위로 한정하는 이유는 보다 향상된 품질의 증착(도금)을 할 수 있기 때문이다.
- [0027] 증착 단계에서는 전기 증착 등을 이용할 수 있으며, 전기 증착으로는 펄스 전기 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.
- [0028] 펄스 전기증착(pulse electro-deposition, PED)은 펄스 도금(pulse plating)이라고도 하며, 펄스 파형의 전류를 이용하여 행하는 전기 증착(도금)법을 말한다. 효과로써는 펄스 증착(도금)에서 확산층의 두께는 직류 증착(도금)에 비해 얇기 때문에 높은 펄스 전류밀도에서 증착(도금)이 가능하며, 특히 확산율 속도에 의해 침상결정 또는 수지상 결정이 발생되기 쉬우며, 금속에 대해서도 첨가제 없이 평활한 증착(도금)면을 얻을 수 있다. 또 높은 펄스 전류밀도 (과도전압)에서 증착(도금)할 수 있기 때문에 핵 발생을 촉진시키며, 또한 미세결정이 랜덤으로 석출되기 때문에 미세결정화 되기 쉽고 핀홀도 감소한다.
- [0029] 펄스 전기증착에서 듀티 사이클(duty cycle)은 1 내지 50%, 바람직하게는 1 내지 30%, 더욱 바람직하게는 3 내지 20%, 가장 바람직하게는 5 내지 15%일 수 있다. 듀티 사이클을 상기 범위로 한정하는 이유는 상기 특정 범위의 듀티 사이클을 행할 경우 증착(도금) 및 이후의 표면 점착에 문제가 발생할 수 있기 때문이다. 듀티 사이클은 다음의 식으로 구할 수 있다.
- [0030] [수학식 1]
- [0031]
$$\text{듀티 사이클(\%)} = [\text{온타임}/(\text{온타임}+\text{오프타임})] \times 100$$
- [0032] 여기서, 온타임(on time)은 전류가 흐르는 시간이고, 오프타임(off time)은 전류가 흐르지 않는 시간이다.
- [0033] 펄스 전기증착에서 주파수는 1 내지 100 Hz, 바람직하게는 2 내지 50 Hz, 더욱 바람직하게는 3 내지 30 Hz, 가장 바람직하게는 5 내지 15 Hz일 수 있다. 주파수를 상기 범위로 한정하는 이유는 증착(도금) 및 이후의 표면 점착에 문제가 발생할 수 있기 때문이다.
- [0034] 펄스 전기증착에서 최대(peak) 전류밀도는 0.1 내지 10 A/dm², 바람직하게는 0.3 내지 5 A/dm², 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3 A/dm², 가장 바람직하게는 0.5 내지 2 A/dm²일 수 있다. 전류밀도를 상기 범위로 한정하는 이유는 보다 증착(도금)의 속성을 우수하게 유지하기 위함이다.
- [0035] 평균 전류와 최대 전류는 다음의 식으로 구할 수 있다.
- [0036] [수학식 2]
- [0037]
$$\text{평균 전류} = (\text{온타임} \times \text{최대전류})/(\text{온타임}+\text{오프타임})$$
- [0038] [수학식 3]
- [0039]
$$\text{최대 전류} = \text{평균전류}/\text{듀티사이클}$$
- [0040] 펄스 전기증착에서 증착시간은 1 내지 10분, 바람직하게는 2 내지 9분, 더욱 바람직하게는 3 내지 8분, 가장 바

람직하게는 4 내지 6분일 수 있다. 증착시간을 상기 범위로 한정할 이유는 일반적으로 전지용 전극에서 요구하는 두께를 조절할 수 있기 때문이다.

[0041] 본 발명에 따른 Sn-Cu 합금은 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.

[0042] 본 발명의 Sn-Cu 합금은 리튬 이온 전지의 전극, 특히 애노드(anode)로 유용하게 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬 이온 전지는 본 발명에 따른 Sn-Cu 합금 애노드, 캐소드(Li 등), 다공성 분리막, 및 전해질(리튬 염 등)로 구성될 수 있다.

[0043] 본 발명에 따라 펄스 전기 증착 방법을 이용하여 Sn-Cu 합금을 제조함으로써, 용량 및 사이클링 성능이 개선된 2차 전지용 애노드를 얻을 수 있다.

[0044] 본 발명에서 사이클(링) 성능(cyclability)은 전지 수명과 관련된 것으로, 사이클(링) 성능이 우수하다는 것은 전지가 수십 사이클 이상 반복해서 사용되는 동안에 용량이 지속적으로 유지되는 것이라 할 수 있다.

[0045] 이하, 실시예와 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 이에 한정되는 것은 아니다.

[0046] [실시예]

[0047] 황산염 전해질을 이용하여 구리 포일(foil) 집전체 위에 펄스 전기증착으로 Sn-Cu 합금 필름을 제조하였다. Sn-Cu 합금 필름 증착에 사용된 전해질 조성 및 변수는 표 1과 같다.

표 1

[0048]	SnSO ₄ · 2H ₂ O	40 g/L
	CuSO ₄ · 5H ₂ O	8 g/L
	H ₂ SO ₄	50 g/L
	페놀 설펜산	40 g/L
	젤라틴	2 g/L
	β-나프톨	1 g/L
	증착시간	5분
	최대 전류밀도	1 A/dm ²

[0049] 분석용 등급 화학물질을 대정화금(주)에서 구입한 후, 2차 증류수를 이용하여 황산염 전해질을 제조하였다. 전해질 온도는 모든 실험에서 50℃로 일정하게 유지하였다. 기판으로는 구리 포일을 사용하였다. 기판의 예비처리로서, 구리 포일 기판을 먼저 아세톤으로 탈지하고, 알칼리성 욕으로 전기-세척한 후, 10% H₂SO₄로 에칭하였다. 증착을 위해 Cu 포일 기판의 노출된 면적은 12 cm²이었고, 불용성 흑연을 애노드로 사용하였으며, 기판을 도금 시스템에서 캐소드에 연결하였다. Dynatronix model DPR20-10-5를 이용하여 Sn-Cu 합금 필름 전극의 펄스 전류 증착을 수행하였다. Sn-Cu 합금 증착은 10% 펄스 듀티 사이클, 10 Hz 주파수, 1 A/dm² 최대 전류밀도에서 5분 동안 수행하였다. Sn-Cu 합금 필름 전극의 두께는 약 2 μm이었다.

[0050] [시험예]

[0051] 실시예에서 제조한 Sn-Cu 합금 필름의 표면 형태는 XRD(X-ray diffraction), FE-SEM(field emission scanning electron microscope) 및 EDX(energy dispersive X-ray spectroscopy) 기술을 이용하여 측정하였다.

[0052] 펄스 전기증착된 Sn-Cu 합금 필름 전극을 이용하여 제작한 2032 코인 셀(coin cell)에 대해 전기화학적 충전-방전 평가를 수행하였다. 도 1은 나노 다공성 Sn-Cu 합금 필름 표면 상에 편칭된 2032 코인-형태 전극을 나타낸다. 셀은 아르곤으로 충전된 글로브 박스에 조립하였다. 셀은 애노드로서 Sn-Cu 합금, 캐소드로서 순수 Li 금속, 분리막으로서 미소다공성(microporous) 막(Celgard 3501), 및 전해질로서 탄산에틸렌(EC):탄산디에틸

(DEC)(1:1 vol%)에 녹인 비수상 1 M LiPF₆(StarLyte, Ukseung Chemical Co., Ltd.)으로 구성하였다. 충전 및 방전 특성은 ARBIN 배터리 사이클러(cycler)를 이용하여, Li/Li⁺에 대해 2.0 및 0.01 V의 컷-오프(cut-off) 전위 그리고 100 mA/g의 전류 속도로 수행하였다.

[0053] 도 2는 펄스 전기 증착된 Sn-Cu 합금 필름에 대해 얻어진 XRD 패턴을 나타낸다. 2개의 주 합금 상(main intermetallic phase), 즉 입방정계 Cu₃Sn(JCPDS No. 01-1240)이 $2\theta = 43.51^\circ$ 에서, 그리고 육방정계 Cu₆Sn₅(JCPDS No. 45-1488)가 $2\theta = 74.29^\circ$ 에서 관측되었다. 또한, 마이너 상(minor phase)으로 Cu가 $2\theta = 50.64^\circ$ 에서 펄스 전기증착된 Sn-Cu 합금 필름 전극에서 관측되었다. 이러한 패턴들은 순수 결정성 코팅이 펄스 전기증착에 의해 형성될 수 있음을 증명하였다. 이러한 작은 결정 크기는 매끄러운 표면 형태에 기여할 뿐 아니라, 코팅의 미소경도(microhardness)에 이로운 효과를 나타낸다.

[0054] 도 3(a)에서 알 수 있듯이, 펄스 전기증착으로 얻어진 Sn-Cu 합금 필름 전극의 FE-SEM 이미지는 균일한 구조를 나타낸다. 증착은 5분 동안 수행되었고, 최대 전류밀도는 1 A/dm²이었다. 도 3(b, c)에 나타난 구조의 확대도에 근거하여, 필름은 약 500 nm 및 200 nm 크기의 다수의 구형 합금 입자를 포함하였다. 합성된 화합물의 입자 크기는 원하는 서브-마이크론(sub-micron) 수준인 5 μ m 이내이었는데, 이는 우수한 배터리 전극의 바람직한 형태적 특성이다. 명백히, 나노 다공성 Sn-Cu 합금 필름 전극은 황산염 전해질을 이용하여 펄스 전기증착에 의해 제조될 수 있다.

[0055] 도 4는 연강(Fe) 가판 상에 증착된 Sn-Cu 합금 박막의 EDX 스펙트럼 분석 결과를 나타내는데, 이것으로 Cu 중량 % 비율을 쉽게 결정할 수 있다. 이 결과에 따르면, Sn-Cu/Fe의 평균 중량% 비율은 이 합금의 경우 약 (48.75:41.21)/10.04이었다. 이를 통해 증명되듯이, 합금 필름의 원소 함량 비율은 펄스 전기증착에 의해 황산염 전해질의 조성을 조절함으로써 제어될 수 있다.

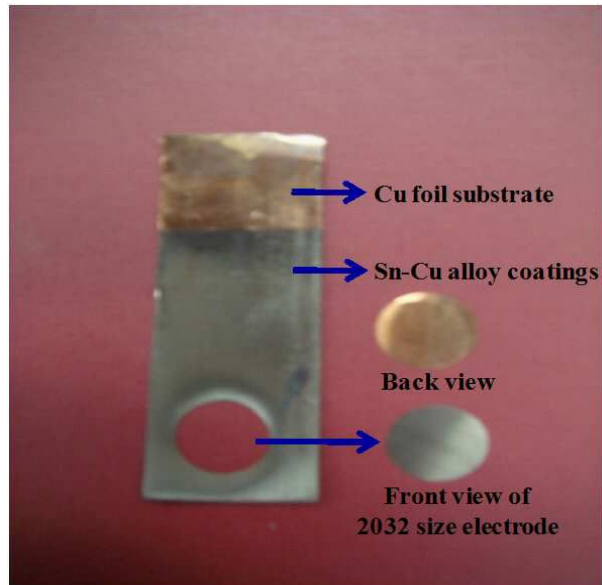
[0056] 도 5는 황산염 전해질을 이용한 나노 다공성 Sn-Cu 합금 필름 전극의 전기화학적 충전/방전 프로파일을 나타낸 것이다. 여기에서, Li/Li⁺에 대해 2.0 및 0.01 V의 컷-오프 전위 그리고 0.1 C 속도에서, 1번째, 5번째, 10번째 및 30번째 사이클 방전 및 충전 용량을 나타냈다. 펄스 전기증착된 Sn-Cu 합금 필름 전극은 1058 mAh/g의 초기 방전 용량 및 612 mAh/g의 충전 용량을 나타냈는데, 즉 초기 용량 손실 및 쿨롱 효율은 약 57.8%이었다. 첫 번째 사이클에서 관찰된 평균적인 비가역적 용량은 전극 표면 상에 있는 산화물 불순물의 존재 및 고체 전해질 계면(SEI)의 형성에 기인할 수 있다. 전극의 큰 비면적은 SEI의 형성을 초래할 수 있다. 다른 한편, 용량은 30번째 사이클의 끝에서 937 mAh/g의 리튬 삽입 용량 및 818 mAh/g의 가역적 충전 용량으로 증가하였으며, 이 경우 쿨롱 효율은 약 87.2%이었다. 더욱이, 이 값들은 탄소 애노드(372 mAh/g)보다 거의 3배 높다. 이와 같이, 나노 다공성 Sn-Cu 합금 필름 전극 재료는 리튬-이온 전지에 대해 우수한 가역적 용량 거동을 나타냈다.

[0057] 도 6은 황산염 전해질을 이용한 펄스 전기증착된 Sn-Cu 합금 박막 전극의 사이클 성능을 나타낸다. 초기 사이클링에서 1058 mAh/g 및 30 사이클링의 끝에서 937 mAh/g의 전극 방전 용량이 0.1 C 속도에서 얻어져서 안정된 사이클 수명을 나타냈다. 또한, 나노 다공성 Sn-Cu 합금 필름 재료는 높은 방전 용량을 제공하였고, 용량은 30번째 사이클링의 끝에서 개선되었다. 충전 용량은 4 사이클에 걸쳐 증가하였고, 이후 4번째와 30번째 사이클 사이에서 용량 감소(fading) 없이 안정하게 유지되었다. 25번째 사이클 효율은 89% 가역적이었고, 쿨롱 효율은 약 87.2%로 높게 유지되었다. 나노 다공성 Sn-Cu 합금 필름 전극은 우수한 충전/방전 용량 및 우수한 사이클 성능을 나타냄으로써, 리튬-이온 충전지에 대한 우수한 후보자가 될 수 있다.

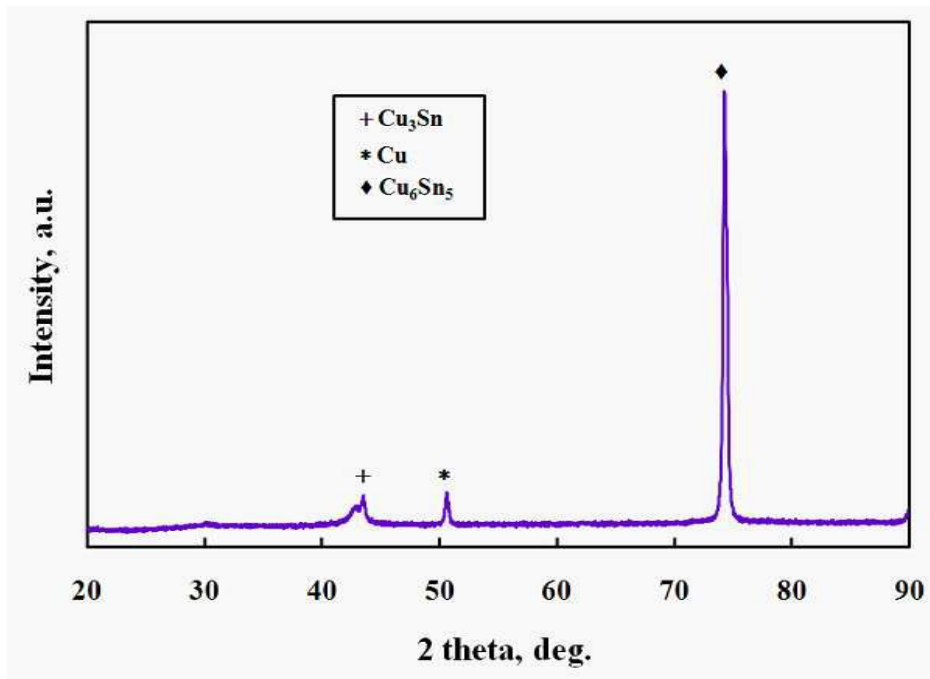
[0058] 상술한 바와 같이, 리튬-이온 전지용 나노 다공성 Sn-Cu 합금 필름 전극이 처음으로 황산염 전해질을 이용하여 Cu 포일 상에 펄스 전기증착에 의해 제조되었다. XRD 패턴은 코팅의 순수 결정성 성질을 증명하였고, FE-SEM 결과에서 나타나듯이 구형의 입자는 약 200 nm 크기이었다. 초기 사이클에서 1058 mAh/g 및 30번째 사이클링의 끝에서 937 mAh/g의 전극 방전 용량이 0.1 C 속도에서 얻어져서 안정된 사이클 수명을 나타냈다. 쿨롱 효율은 첫 번째 사이클을 제외하고 약 87.2%로 높게 유지되었다. 이와 같이, 펄스 전기증착된 나노 다공성 Sn-Cu 합금 필름 전극은 고효율 리튬-이온 전지에 대한 매우 유용하게 사용될 수 있다.

도면

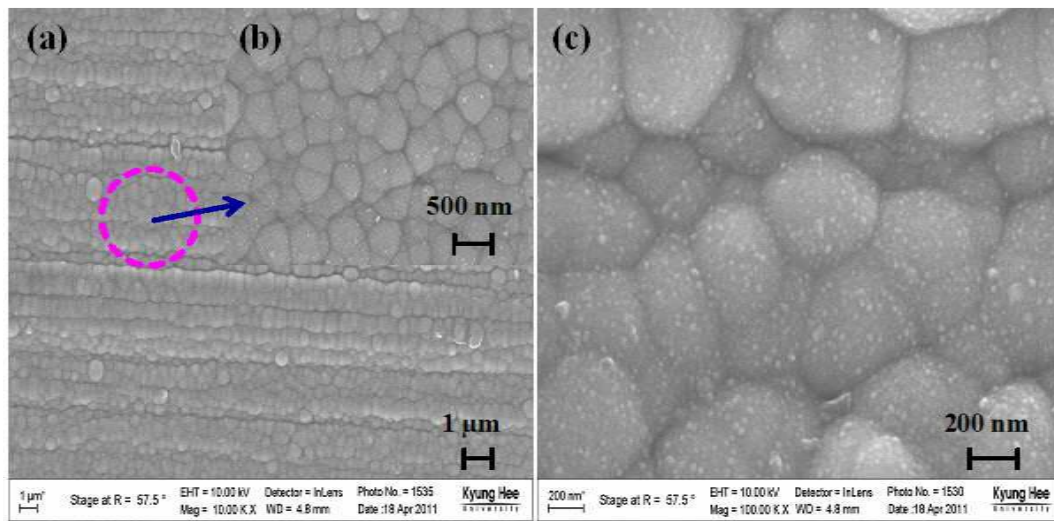
도면1



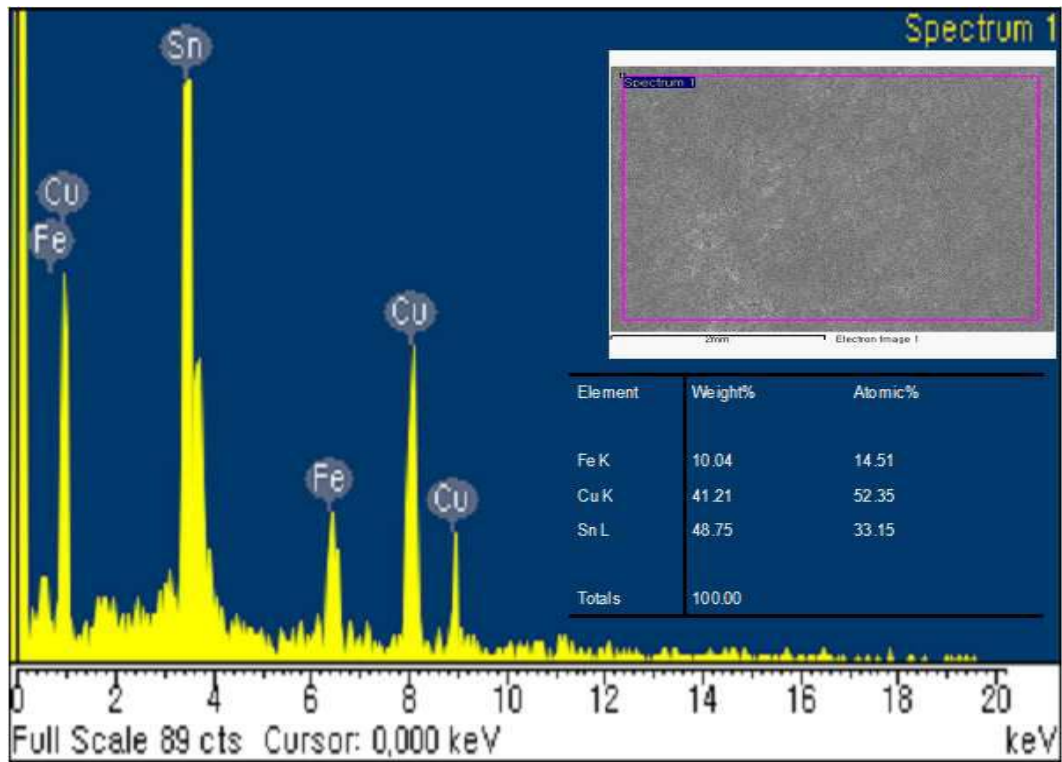
도면2



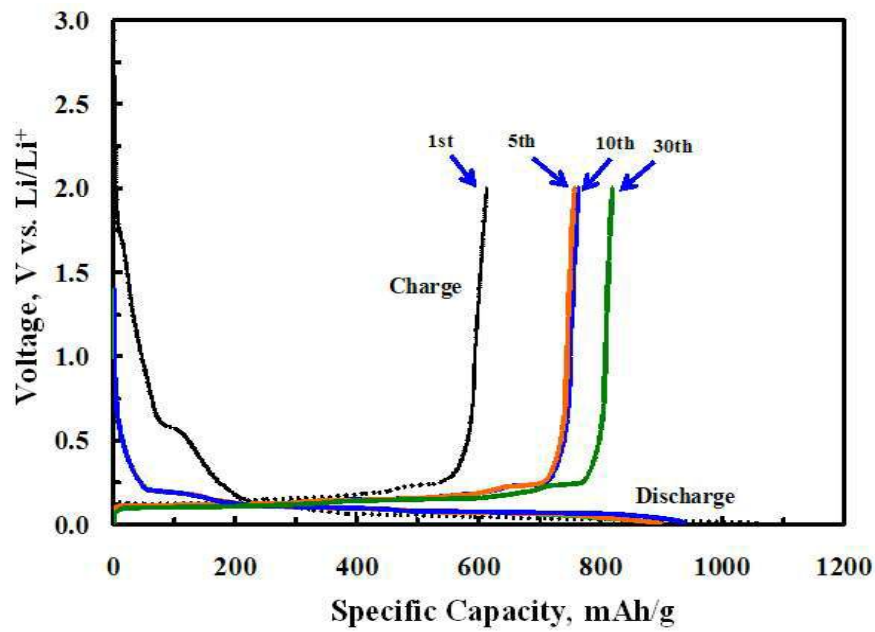
도면3



도면4



도면5



도면6

