



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0086495
(43) 공개일자 2024년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) C25D 5/54 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/66 (2013.01)
C25D 5/54 (2023.05)
(21) 출원번호 10-2022-0187357
(22) 출원일자 2022년12월28일
심사청구일자 2022년12월28일
(30) 우선권주장
1020220171825 2022년12월09일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
조진한
서울특별시 서초구 신반포로23길 41 신반포2지구
아파트 108동 1001호
용의주
경상북도 포항시 남구 지곡로 155 (지곡동 교수아
파트) 8동 203호
(74) 대리인
파도특허법인유한회사

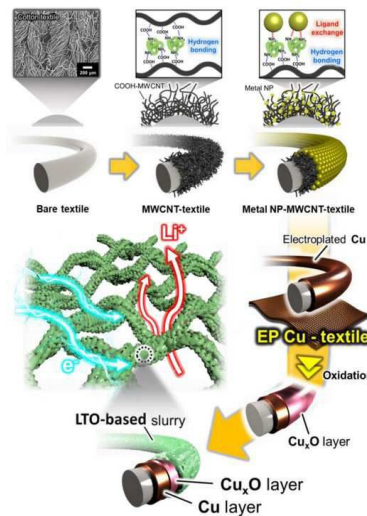
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 고용량 및 고안정성 직물 기반 음극집전체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명은 표면처리된 직물 지지체; 및 상기 표면처리된 직물 지지체 상에 전기도금(Electroplating)을 통해 형성된 구리 도금층을 포함하는 것을 특징으로 하는 직물 기반 음극집전체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/667 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

표면처리된 직물 지지체; 및

상기 표면처리된 직물 지지체 상에 전기도금(Electroplating)을 통해 형성된 구리 도금층을 포함하는 것을 특징으로 하는 직물 기반 음극집전체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 표면처리는 i) 상기 직물 지지체 상에 탄소나노튜브 어셈블리 및 금속 나노입자가 코팅된 것이거나, ii) 상기 직물 지지체가 열처리를 통해 탄화된 것을 특징으로 하는, 직물 기반 음극집전체.

청구항 3

제2항에 있어서,

i)의 경우, 상기 직물 지지체는 제1 아민기로 개질된 상태이고, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브는 카르복실기로 개질된 상태로서, 상기 제1 아민기 및 상기 카르복실기 간의 수소 결합을 이루는 것을 특징으로 하는, 직물 기반 음극집전체.

청구항 4

제2항에 있어서,

i)의 경우, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브는 카르복실기로 개질된 상태로서, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내부에 제2 아민기를 포함하는 유기화합물을 추가로 포함하며, 상기 카르복실기 및 상기 제2 아민기 간의 수소 결합을 이루는 것을 특징으로 하는, 직물 기반 음극집전체.

청구항 5

제2항에 있어서,

i)의 경우, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브는 카르복실기로 개질된 상태로서, 상기 금속 나노입자는 제3 아민기를 포함하는 유기화합물과 공유 결합을 이루며, 상기 카르복실기 및 상기 제3 아민기 간의 수소 결합을 이루는 것을 특징으로 하는, 직물 기반 음극집전체.

청구항 6

제2항에 있어서,

ii)의 경우, 상기 열처리는 700℃ 내지 900℃의 온도 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는, 직물 기반 음극집전체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 전기도금은 100 mA cm^{-2} 내지 500 mA cm^{-2} 의 전류밀도 조건에서 1분 내지 60분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는, 직물 기반 음극 집전체.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 구리 도금층 표면에 형성된 구리산화물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는, 직물 기반 음극집전체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 음극집전체 상에, 이차전지용 활물질 슬러리가 도포된 것을 특징으로 하는, 직물 기반 음극집전체.

청구항 10

(a) 직물 지지체를 표면처리하는 단계; 및

(b) 상기 표면처리된 직물 지지체 상에 전기도금(Electroplating)을 통해 구리 도금층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 직물 기반 음극집전체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 따른 음극집전체를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 고용량 및 고안정성 직물 기반 음극집전체, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 휴대용 전자기기의 급속한 발전에 따라, 높은 면적 성능 지수(즉, 면적 용량 및 면적 에너지/출력 밀도), 긴 수명, 가벼운 무게 및 기계적으로 안정적인 유연성을 가진 배터리 전극(주로 충전식 리튬 이온 배터리(LIB) 전극) 개발에 많은 연구가 집중되어 왔다. 일반적으로, 상용 전지 전극은 단위 면적당 에너지를 높이기 위해 비다공성 금속-포일-기반 집전체 상에 활물질을 두꺼운 층으로 코팅하여 제조하지만, 이러한 경우, 기계적 안정성과 속도 성능이 저하되는 한계가 있었다. 더욱이, 활물질의 두꺼운 층은 활물질의 두꺼운 코팅 및 집전체 사이의 잔류 응력 증가로 인해 다양한 외부 기계적 자극에 반응하여 집전체로부터 박리되는 경향이 있었다.

[0004] 이러한 한계를 해결하기 위해, 최근 연구는 먼, 폴리에스테르 또는 나일론과 같은 직물을 고온 탄화를 통해 전도도를 개선하거나; 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNT), 탄소 섬유 또는 금속 나노와이어와 같은 전도성 물질을 도입하거나; 또는 금속 이온을 화학적으로 환원(CR)하는데 중점을 두었다. 생성된 전도성 직물은 단위 면적당 활물질의 높은 질량 부하를 지원할 수 있고, 전해질에서 이온 확산을 허용하며 우수한 유연성을 유지하면서 빠른 충전/방전 주기 동안 활물질을 효율적으로 사용할 수 있다. 그러나, 현재까지 보고된 대부분의 전도성 직물은 통합된 전도성 구성(주로 탄소-기반 재료)의 본질적으로 낮은 전기 전도도 및 인접한 전도성 부품 사이의 광범위

한 접촉 저항으로 인해 상대적으로 높은 전기 저항($1\sim 20\ \Omega\ \text{sq}^{-1}$)을 나타냈다. 보다 중요하게, 직물 및 전도성 구성 사이 및 인접한 전도성 구성 사이의 불량한 계면 결합으로 인해 직물 내에서 수많은 피브릴의 컨포멀 금속화를 실현하기 어려운 바, 기계적 유연성 측면 및 배터리 셀 제작 시, 전기적/전기화학적 안정성이 심각하게 제한되는 한계가 있었다.

[0005] 다른 연구자들은 배터리 산업을 위해 매우 균일한 피브릴 구조 및 벌크 금속-유사 전기 전도도를 가진 고품질 구리(Cu)-함유 직물을 개발하려고 시도하였다. 종래 CR 공정을 적용한 결과, 생성된 물질은 Cu 응집 및 금속 전구체로부터 유기 불순물들로 인한 열악한 전기적 및 기계적 특성으로 인해 고성능 LIB용 음극집전체로 사용하기에 부적합한 한계가 역시 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 고용량 및 고안정성 직물 기반 음극집전체로서, 표면처리된 직물 지지체; 및 상기 표면처리된 직물 지지체 상에 전기도금(Electroplating)을 통해 형성된 구리 도금층을 포함하는 것을 특징으로 하는 직물 기반 음극집전체 등을 제공하고자 한다.

[0008] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 표면처리된 직물 지지체; 및 상기 표면처리된 직물 지지체 상에 전기도금(Electroplating)을 통해 형성된 구리 도금층을 포함하는 것을 특징으로 하는 직물 기반 음극집전체를 제공한다.

[0011] 상기 표면처리는 i) 상기 직물 지지체 상에 탄소나노튜브 어셈블리 및 금속 나노입자가 코팅된 것이거나, ii) 상기 직물 지지체가 열처리를 통해 탄화된 것일 수 있다.

[0012] i)의 경우, 상기 직물 지지체는 제1 아민기로 개질된 상태이고, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브는 카르복실기로 개질된 상태로서, 상기 제1 아민기 및 상기 카르복실기 간의 수소 결합을 이룰 수 있다.

[0013] i)의 경우, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브는 카르복실기로 개질된 상태로서, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내부에 제2 아민기를 포함하는 유기화합물을 추가로 포함하며, 상기 카르복실기 및 상기 제2 아민기 간의 수소 결합을 이룰 수 있다.

[0014] i)의 경우, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브는 카르복실기로 개질된 상태로서, 상기 금속 나노입자는 제3 아민기를 포함하는 유기화합물과 공유 결합을 이루며, 상기 카르복실기 및 상기 제3 아민기 간의 수소 결합을 이룰 수 있다.

[0015] ii)의 경우, 상기 열처리는 700°C 내지 900°C 의 온도 조건에서 수행될 수 있다.

[0016] 상기 전기도금은 $100\ \text{mA}\ \text{cm}^{-2}$ 내지 $500\ \text{mA}\ \text{cm}^{-2}$ 의 전류밀도 조건에서 1분 내지 60분 동안 수행될 수 있다.

[0017] 상기 구리 도금층 표면에 형성된 구리산화물을 추가로 포함할 수 있다.

[0018] 상기 음극집전체 상에, 이차전지용 활물질 슬러리가 도포될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 구현예로, (a) 직물 지지체를 표면처리하는 단계; 및 (b) 상기 표면처리된 직물 지지체 상에 전기도금(Electroplating)을 통해 구리 도금층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 직물 기반 음극집전체의 제조방법을 제공한다.

[0020] 본 발명의 다른 구현예로, 상기 음극집전체를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0022] 본 발명에 따른 식물 기반 음극집전체는 표면처리된 식물 지지체; 및 상기 표면처리된 식물 지지체 상에 전기도금(Electroplating)을 통해 형성된 구리 도금층을 포함하는 것을 특징으로 하는바, 높은 면적 용량과 우수한 사이클링 안정성을 모두 확보할 수 있는 이점이 있다.
- [0023] 따라서, 본 발명에 따른 식물 기반 음극집전체는 이차전지, 특히, 리튬 이온 배터리(LIB)에 적용될 수 있고, 종래 이차전지용 음극집전체로 사용되는 구리 포일(Cu foil)을 대체할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 계면 상호작용 어셈블리-유도 Cu 전기도금을 사용한 Cu-도금 식물 전극의 제조에 대한 개략도를 나타낸 것이다.
- 도 2는 면 식물 상에 전도성 시드 다층(즉, $(\text{TOABr-Au NP/TREN})_n/5\text{-MWCNT}$ -식물, 여기서 $n = 1$)의 최적화를 나타낸 것이다: (a) 이중층 수(n)의 함수로서 $(\text{COOH-MWCNT/TREN})_n$ 다층의 FTIR 스펙트럼(왼쪽) 및 COOH-MWCNT 및 TREN 사이의 계면 상호작용의 개략도(오른쪽). (b) 이중층 수(n)의 함수로서 $(\text{COOH-MWCNT/TREN})_n$ 다층의 QCM 데이터. (c) 이중층 수(n)의 함수로서 $(\text{COOH-MWCNT/TREN})_n$ -식물의 시트 저항 및 전기 전도도. (d) $(\text{TOABr-Au NP/TREN})_1/5\text{-MWCNT}$ -식물의 시트 저항(삽입: TOABr-Au NP 증착 전후에 얻은 FE-SEM 이미지(스케일 바, 500nm)). (e) $(\text{TOABr-Au NP/TREN})_1/5\text{-MWCNT}$ -식물의 평면 및 단면 FE-SEM 이미지 및 EDS 맵. (f) 배어(bare) 식물 및 $(\text{TOABr-Au NP/TREN})_1/5\text{-MWCNT}$ -식물에 대한 N_2 흡착-탈착 등온선(삽입: 기공 크기 분포).
- 도 3은 EP Cu-식물의 제조를 나타낸 것이다: EP Cu-식물의 (a) 시트 저항, (b) XPS 스펙트럼, 및 (c) XRD 스펙트럼. (d) EP Cu-식물 및 CR Cu-식물의 N_2 흡착-탈착 등온선(삽입: 기공 크기 분포). (e) EP Cu-식물의 (i) 사진, (ii, iii) 평면 및 (iv) 단면 FE-SEM 이미지 및 EDS 맵. (f) CR Cu-식물의 (i) 사진, (ii, iii) 평면 및 (iv) 단면 FE-SEM 이미지 및 EDS 맵. (g) 밴딩 반경이 0.4 cm로 5,000 사이클-밴딩 테스트 전후의 EP Cu 섬유 전기 안정성 테스트(왼쪽) 및 EP Cu 섬유 사진(오른쪽).
- 도 4는 Cu-기반 집전체의 전기화학적 측정을 나타낸 것이다: (a) 0.1 mV s^{-1} 에서 EP Cu-식물, CR Cu-식물 및 Cu-포일의 CV 프로파일. (b) 0.875 mA cm^{-2} 에서 EP Cu-식물, CR Cu-식물 및 Cu-포일의 면적 용량. (c) 해당 등가 회로(삽입)로 EP Cu-식물, CR Cu-식물 및 Cu-포일의 Nyquist 플롯. (d) 다양한 전류 밀도에서 EP Cu-식물, CR Cu-식물 및 Cu 포일의 속도 성능. (e) 1.75 mA cm^{-2} 에서 EP Cu-식물, CR Cu-식물 및 Cu-포일의 사이클링 안정성 및 쿨롱 효율. 사이클링은 페이딩(영역 1, 0~200 사이클), 재활성화(영역 2, 200~500 사이클), 네거티브 페이딩(영역 3, 500 사이클 후)의 3단계로 구분되었다. (f) 완전히 방전되고 충전된 EP Cu-식물(파란색원-Cu, 빨간색원-CuO, 녹색원-Cu₂O, 주황색삼각형-Li₂O, 회색삼각형-LiOH, 노란색삼각형-Li₂O₂). 갈색, 녹색 및 자주색 라인은 각각 영역 1, 2 및 3을 나타내는 반면, 두꺼운 라인과 가는 라인은 완전히 방전된(0.01V) 및 충전된(3V) 상태에 해당한다. (g) 프리스틴(pristine) 상태 및 완전히 충전된 상태에서의 다양한 영역에서 EP Cu-식물의 FE-SEM 이미지(축척 막대, 500nm).
- 도 5는 LTO/EP Cu-식물 전극의 전기화학적 측정을 나타낸 것이다: (a) LTO 로딩 질량 밀도가 5, 10, 15 mg cm^{-2} 인 LTO/EP Cu-식물의 CV 프로파일. (b) 0.875 mA cm^{-2} 에서 다양한 LTO 로딩량을 갖는 LTO/EP Cu-식물의 GCD 프로파일. (c) 서로 다른 양의 LTO 및 그의 해당 등가 회로(삽입)가 로딩된 LTO/EP Cu-식물의 Nyquist 플롯. (d) 다양한 전류 밀도에서 LTO 로딩 질량의 함수로서 LTO/EP Cu-식물의 속도 성능.
- 도 6은 LTO/Cu-기반 전극의 전기화학적 측정을 나타낸 것이다: (a) 하중 질량 밀도가 10 mg cm^{-2} 인 LTO/EP Cu-식물, LTO/CR Cu-식물 및 LTO/Cu-포일의 단면 FE-SEM 이미지 및 그의 해당 EDS 이미지(스케일 바, 500nm). (b) LTO/EP Cu-식물, LTO/CR Cu-식물 및 LTO/Cu-포일의 Nyquist 곡선(삽입: 등가 회로). (c) 0.875 mA cm^{-2} 에서 LTO/EP Cu-식물, LTO/CR Cu-식물 및 LTO/Cu-포일의 GCD 프로파일. (d) 다양한 전류 밀도에서 LTO/EP Cu-식물,

LTO/CR Cu-직물 및 LTO/Cu-포일의 속도 성능. (e) 1.75mA cm^{-2} 에서 LTO/EP Cu-직물, LTO/CR Cu-직물 및 LTO/Cu-포일의 사이클링 안정성 및 쿨롱 효율.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이러한 문제를 해결하기 위해, 본 발명자들은 층별(LbL) 어셈블리를 사용하여 전도성 층(즉, MWCNT 및 금속 나노입자(NP))이 있는 면직물 피브릴의 표면을 개질한 다음, Cu를 가진 생성된 물질로 전기도금하는 새로운 접근 방식을 도입하였다(도 1). 그다음, 본 발명자들은 생성된 직물의 기계적 및 전기화학적 안정성을 평가하였고, 집전체를 제작하였으며, 장기 사이클링 동안 면적 용량과 안정성을 측정하였다. 특히, Cu 직물의 우수한 기계적 및 전기적/전기화학적 안정성은 프리스틴(pristine) 직물 및 전도성 구성 사이와 인접한 전도성 구성 사이의 유리한 계면 결합에서 비롯된 것으로 밝혀졌다. 또한, 준비된 Cu 직물은 높은 이론적 비용량을 갖는 외부 Cu 산화물($\text{CuO/Cu}_2\text{O}$) 층의 형성으로 인해 추가 활성 물질 없이 높은 면적 용량을 나타내어, 종래 집전체로만 사용되는 것으로 보고된 Cu 직물로부터 물질과 구별된다. 우수한 쿨롱 효율($\sim 99\%$)로 장기 사이클링($\sim 2,000$ 사이클) 동안 용량이 꾸준하고 안정적으로 증가하여 궁극적으로 초기 불안정한 고체 전해질 계면(SEI) 형성 주기에서 손실된 초기 값으로 거의 회복하였다. 이러한 결과는 리튬화 공정 중 새롭게 생성되는 나노 크기의 Cu 입자로 인해 새로 형성된 3D 개방 구조와 함께 전극/전해질 계면에서 고분자 겔-유사 상의 가역적 형성/용해에 기인하였다.
- [0027] 결과적으로, 벌크 금속-유사 전기적 특성($\sim 0.08 \Omega \text{sq}^{-1}$)을 갖는 형성된 전기도금된 Cu 직물(EP Cu-직물)은 전례 없는 높은 면적 용량(0.875mA cm^{-2} 에서 $\sim 3.27 \text{mAh cm}^{-2}$) 및 탁월한 사이클링 안정성(1,932회 사이클 후 초기 용량의 $\sim 93.9\%$)을 나타냈고, 이는 CR에 의해 제조된 Cu-코팅 직물 및 상업용 Cu 포일의 결과를 능가하였다.
- [0028] 본 발명에 따른 집전체의 실질적인 효율성을 추가로 입증하기 위해, Cu 직물 상에 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)를 슬러리 캐스팅하였고, 직물을 음극으로 제작하였다. 이들의 면적 성능(특히, 총 면적 용량 및 속도 성능)은 종래 섬유-기반 음극 및 비다공성 Cu 포일-기반 음극에 비해 훨씬 뛰어났다. 본 발명자들의 접근 방식은 면 직물의 기계적 유연성, 다공성 및 넓은 표면적과 Cu의 우수한 전기화학적 특성을 유지하여 큰 활성 표면적, 손쉬운 전하 이동 및 높은 에너지 성능을 가진 전기화학 전극(에너지 저장 전극 포함)을 개발할 수 있었다.
- [0030] 고용량 및 고안정성 직물 기반 음극집전체
- [0032] 본 발명은 표면처리된 직물 지지체; 및 상기 표면처리된 직물 지지체 상에 전기도금(Electroplating)을 통해 형성된 구리 도금층을 포함하는 것을 특징으로 하는 직물 기반 음극집전체를 제공한다.
- [0034] 먼저, 본 발명에 따른 직물 기반 음극집전체는 표면처리된 직물 지지체를 포함한다.
- [0035] 상기 표면처리된 직물 지지체는 절연성 직물 지지체를 대상으로 표면처리하여 전도성을 갖도록 한 것이다.
- [0036] 상기 절연성 직물 지지체는 다수의 섬유가 서로 교차되어 짜여진 직물 지지체로서, 섬유끼리 교차하면서 생긴 다수의 세공을 구비한다. 이러한 섬유는 길고 가늘며 연하게 굽힐 수 있는 선상 물체로서, 천연섬유, 및 합성섬유를 모두 포함할 수 있다. 따라서, 상기 절연성 직물 지지체는 천연섬유 또는 합성섬유 단독으로, 또는 이들 섬유를 혼방하여 방직함으로써, 유연성을 가진다. 구체적으로, 상기 섬유는 면, 폴리에스테르, 나일론, 및 아크릴 섬유로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있으나, 이에 한정되지 않는다.
- [0037] 상기 절연성 직물 지지체를 대상으로 표면처리하여 전도성을 갖도록 하기 위해서, 상기 표면처리는 i) 상기 직물 지지체 상에 탄소나노튜브 어셈블리 및 금속 나노입자가 코팅된 것이거나, ii) 상기 직물 지지체가 열처리를 통해 탄화된 것일 수 있다.
- [0038] i)과 같이 상기 직물 지지체 상에 탄소나노튜브 어셈블리 및 금속 나노입자를 코팅하여 표면처리하는 경우, 상기 직물 지지체, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 및 상기 금속 나노입자는 서로 수소 결합을 이룰 수 있다. 특히, 상기 탄소나노튜브 어셈블리는 탄소나노튜브가 Layer-by-Layer(LbL) 조립 또는 증착을 통해 다층으로 적층된 것일 수 있고, 이에 따라 표면적을 향상시킬 수 있다. 이때, 상기 다층은 약 5 층 내지 약 50층일 수 있고, 상기 다층이 증가함에 따라 면 저항이 감소하면서 전기 전도도는 증가하는 것을 특징으로 한다.

- [0039] 구체적으로, 상기 식물 지지체는 제1 아민기로 개질된 상태이고, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브는 카르복실기로 개질된 상태로서, 상기 제1 아민기 및 상기 카르복실기 간의 수소 결합을 이룰 수 있다. 이때, 상기 제1 아민기는 상기 식물 지지체에 도입된 것으로, 상기 식물 지지체를 하이드록시기로 1차 개질한 다음, 폴리(에틸렌이민)(PEI) 용액 등에 침지시킴으로써, 상기 식물 지지체를 제1 아민기로 최종 개질시킬 수 있다. 한편, 상기 카르복실기는 상기 제1 아민기와 수소 결합을 이루기 위해, 상기 식물 지지체 및 상기 탄소나노튜브 어셈블리 계면에 존재할 수 있다.
- [0040] 또한, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브는 카르복실기로 개질된 상태로서, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내부에 제2 아민기를 포함하는 유기화합물을 추가로 포함하며, 상기 카르복실기 및 상기 제2 아민기 간의 수소 결합을 이룰 수 있다. 한편, 상기 카르복실기는 상기 제2 아민기와 수소 결합을 이루기 위해, 마찬가지로 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내부에 존재할 수 있다. 또한, 상기 제2 아민기를 포함하는 유기화합물은 소분자 링커로서 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN) 또는 디에틸렌트리아민(DETA)일 수 있고, 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN)인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 이로써, 인접한 카르복실기로 개질된 탄소나노튜브 사이의 접촉 저항을 크게 감소시키고 탄소나노튜브 어셈블리의 부피를 추가로 감소시킬 수 있다.
- [0041] 또한, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 내 탄소나노튜브는 카르복실기로 개질된 상태로서, 상기 금속 나노입자는 제3 아민기를 포함하는 유기화합물과 공유 결합을 이루며, 상기 카르복실기 및 상기 제3 아민기 간의 수소 결합을 이룰 수 있다. 한편, 상기 카르복실기는 상기 제3 아민기와 수소 결합을 이루기 위해, 상기 탄소나노튜브 어셈블리 및 상기 금속 나노입자 계면에 존재할 수 있다. 또한, 상기 제3 아민기를 포함하는 유기화합물은 리간드 치환 반응 후에 금속 나노입자에 공유 결합을 통해 둘러싸인 것으로, 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN) 또는 디에틸렌트리아민(DETA)일 수 있고, 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN)인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다. 한편, 상기 리간드 치환 반응 전에 금속 나노입자에는 상대적으로 부피가 큰 리간드가 둘러싸일 수 있고, 이와 같이 큰 리간드는 테트라-*n*-옥틸 암모늄 브로마이드, 테트라-*n*-부틸 암모늄 클로라이드, 벤질 트리데실암모늄 벤젠 술페이트, 디페닐 디도데실 암모늄 헥사플루오로포스페이트 및 *N*-메틸-*N*-트리옥틸-암모늄 비스(트리플루오로메틸술포닐)이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상일 수 있고, 테트라-*n*-옥틸 암모늄 브로마이드인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0043] ii)와 같이 상기 식물 지지체가 열처리를 통해 탄화된 경우, 상기 열처리온도는 약 700℃ 내지 약 900℃의 온도 조건에서 수행될 수 있다. 이 경우에도, i)와 마찬가지로 상기 절연성 식물 지지체에 전도성을 부여할 수 있다.
- [0045] 다음으로, 본 발명에 따른 식물 기반 음극집전체는 구리 도금층을 포함하고, 상기 구리 도금층은 상기 표면처리된 식물 지지체 상에 전기도금(Electroplating)을 통해 형성된 것이다.
- [0046] 한편, 상기 구리 도금층의 두께는 약 1 μm 내지 약 1.3 μm일 수 있고, 이는 전기도금시 전류 밀도 및 시간을 조절함으로써 제어할 수 있으며, 이와 같은 두께에서 다공성의 차단 없이 식물 내의 모든 피브릴에 균일하게 증착될 수 있다.
- [0047] 상기 전기도금은 구리(Cu) 기반 금속 산화물/수산화물을 사용하여 전기도금 용액을 이용하여 수행되는 것으로, 약 100 mA cm⁻² 내지 약 500 mA cm⁻²의 전류밀도 조건에서 약 1분 내지 약 60분 동안 수행될 수 있고, 약 200 mA cm⁻² 내지 약 300 mA cm⁻²의 전류밀도 조건에서 약 10분 내지 약 30분 동안 수행되는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0049] 상기 구리 도금층 표면에 형성된 구리산화물을 추가로 포함할 수 있는데, 상기 구리산화물은 건조 또는 열처리를 통해 형성될 수 있고, 상기 건조 또는 열처리온도는 약 100℃ 내지 약 150℃의 온도에서 약 1시간 내지 약 10시간 동안 수행될 수 있다. 이때, 구리산화물은 CuO 또는 Cu₂O일 수 있다. 이들은 높은 이론적 용량을 갖기 때문에, 추가 활성 물질 없이 높은 면적 용량을 나타낼 수 있다.
- [0051] 또한, 본 발명에 따른 식물 기반 음극집전체 상에 이차전지용 활물질 슬러리가 도포될 수 있고, 리튬 이온 배터

리(LIB)용 활물질 슬러리가 도포되는 것이 바람직하고, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 분말, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF) 및 카본 블랙(CB)가 혼합된 슬러리가 도포되는 것이 가장 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0053] 따라서, 본 발명에 따른 직물 기반 음극집전체는 표면처리된 직물 지지체; 및 상기 표면처리된 직물 지지체 상에 전기도금(Electroplating)을 통해 형성된 구리 도금층을 포함하는 것을 특징으로 하는바, 높은 면적 용량과 우수한 사이클링 안정성을 모두 확보할 수 있는 이점이 있다.

[0054] 따라서, 본 발명에 따른 직물 기반 음극집전체는 이차전지, 특히, 리튬 이온 배터리(LIB)에 적용될 수 있고, 종래 이차전지용 음극집전체로 사용되는 구리 포일(Cu foil)을 대체할 수 있다.

[0056] 직물 기반 음극집전체의 제조방법

[0058] 본 발명은 (a) 직물 지지체를 표면처리하는 단계; 및 (b) 상기 표면처리된 직물 지지체 상에 전기도금(Electroplating)을 통해 구리 도금층을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 직물 기반 음극집전체의 제조방법을 제공한다.

[0060] 본 발명에 따른 직물 기반 음극집전체의 제조방법에 있어서, 상기 직물 지지체 및 상기 구리 도금층과, 상기 표면처리 및 상기 전기도금에 대해서는 전술한바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.

[0062] 이차전지

[0064] 본 발명은 상기 음극집전체를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.

[0065] 구체적으로, 본 발명에 따른 이차전지는 분리막과 상기 분리막을 사이에 두고 배치된 양극 및 음극과, 상기 양극 및 상기 음극에 접하는 전해질을 포함하여 구성되는데, 상기 음극에 상기 직물 기반 음극집전체를 적용할 수 있다. 상기 직물 기반 음극집전체에 대해서는 전술한바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다. 또한, 상기 음극집전체 상에 이차전지용 활물질 슬러리를 도포할 수 있고, 리튬 이온 배터리(LIB)용 활물질 슬러리를 도포하는 것이 바람직하고, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 분말, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF) 및 카본 블랙(CB)가 혼합된 슬러리를 도포하는 것이 가장 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0066] 한편, 상기 이차전지는 리튬 이온 배터리(LIB)인 것이 바람직한데, 이는 방전 과정에서 리튬 이온이 음극에서 양극으로 이동하고, 충전 과정에서 리튬 이온이 양극에서 음극으로 다시 이동하여 제자리를 찾게 된다. 이러한 리튬 이온 배터리(LIB)는 에너지 밀도가 높고 기억 효과가 없으며, 사용하지 않을 때에도 자가방전이 일어나는 정도가 작기 때문에 시중의 휴대용 전자 기기들에 많이 사용될 수 있다.

[0068] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0070] [실시예]

[0071] 재료

[0072] 모든 화학 시약은 SigmaAldrich에서 구입하였고, 추가 정제 없이 사용하였다. 폭이 약 23 μm 이고, 두께가 약 650 μm 인 면직물은 코아실크(한국)에서 구입하였다.

[0074] COOH-MWCNT의 합성

[0075] 프리스틴(pristine) 다중벽 탄소 나노튜브(MWCNTs, 직경 7~9nm, 길이 10~50 μm , 순도>80%, Nanosolution Co. Ltd.)를 80℃에서 2.5시간 동안 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 의 강산성 혼합물로 처리하였다. 반응 후, 카르복실산-기능화 MWCNT(COOH-MWCNT)를 원심분리 및 진공여과를 통해 여러번 세척하여 부산물 및/또는 산성 잔류물을 제거하였다. 그다음, COOH-MWCNT를 에탄올에 재분산하였다.

[0077] TOABr-Au NP의 합성

[0078] 직경 ~8 nm의 테트라옥틸암모늄 브로마이드(Tetraoctylammonium bromide, TOABr)-안정화 Au NP(TOABr-Au NP)를 변형된 Brust-Schiffrin 방법으로 합성하였다. 간략하게, 톨루엔 80 mL에 분산된 2 mM TOABr 및 탈이온수 30 mL에 용해된 30 mM Au(III) 클로라이드 삼수화물($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich)를 혼합하고 10분 동안 교반하였다. 그 다음, 탈이온수 20 mL에 용해된 0.4 M NaBH_4 (환원제)를 TOABr/ HAuCl_4 용액에 분산시키고 용액을 3시간 동안 교반하였다. 마지막으로, 혼합물에서 톨루엔 상을 분리하고 0.1M H_2SO_4 (95% 순도, 대정화금), 0.1M NaOH (97%, Sigma-Aldrich) 및 탈이온수로 여러 번 세척하여 잔류 반응물을 제거하였다.

[0080] Au NP-MWCNT-직물의 제조

[0081] LbL 어셈블리를 통한 Au NP-MWCNT 직물의 제조를 위해, COOH-MWCNT의 에탄올 분산액(2 mg mL^{-1}), TOABr-Au NP 톨루엔 분산액(5 mg mL^{-1}) 및 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN, $\text{Mw} \sim 146 \text{ g mol}^{-1}$) 에탄올 분산액(2 mg/ mL^{-1})을 준비하였다. 먼저, 하이드록시(OH)-기능화 셀룰로오스 피브릴로 구성된 면직물을 폴리(에틸렌이민)(PEI) 용액에 밤새 담가 직물의 가장 바깥쪽 표면에 아민 그룹을 도입하였다. 그다음, 아민-기능화 면직물을 COOH-MWCNT 용액에 10분 동안 침지시켰다. 이러한 절차를 반복하여 원하는 층수(n)를 갖는 MWCNT-코팅된 면직물(즉, $(\text{MWCNT/TREN})_n$ -코팅된 직물, n-MWCNT-직물로 약칭)을 생성하였다. 그다음, 형성된 n-MWCNT-직물을 TOABr-Au NP 용액 및 TREN 용액에 순차적으로 침지시켜 Au NP-MWCNT-직물을 형성하였다.

[0083] EP Cu-직물의 제조

[0084] 준비된 Au NP-MWCNT-직물 음극(cathode) 및 Cu 포일(99.9+%, Sigma-Aldrich) 양극(anode)을 전기도금 회로에 연결하였다. 전극을 1000 g L^{-1} 황산구리(II) 오수화물($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich), 50 g L^{-1} 황산(H_2SO_4 , Sigma-Aldrich) 및 탈이온수를 포함하는 Cu 전기도금 용액에 담갔다. Cu 전기도금 공정은 Ivium-n-Stat 전기화학 워크스테이션(Ivium Technologies)을 사용하여 230mA cm^{-2} 에서 20분 동안 수행되었다. Cu-전기도금된 직물(즉, EP Cu-직물)을 탈이온수로 세척하고 대기 조건 하에 120℃에서 4시간 동안 건조시켰다.

[0086] CR Cu-직물의 제조

[0087] 이전에 보고된 절차를 통해 화학적 환원(CR)을 통해 면직물 상에 Cu 증착을 수행하였다. 먼저, 배어(bare) 면직물을 도파민 용액(1 mg/ mL^{-1} , 10mM Tris 완충액, pH = 8.5)에 실온에서 밤새 담가 두었다. 탈이온수로 세척한 후, 폴리도파민-코팅된 면직물을 $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ (1 mg/ mL^{-1}) 용액에 30분 동안 담갔다. 마지막으로, 면직물을 용액 A 및 B의 1:1 혼합물을 포함하는 도금조에 담갔고, 여기서 A는 NaOH (12 g L^{-1}), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (13 g L^{-1}) 및 타르타르 산나트륨갈륨(29g L^{-1}) 혼합물이고, B는 HCHO 수용액(9.5mL $^{-1}$)이었다. 1시간 동안 반응시킨 후, 생성된 CR Cu-직물을 탈이온수로 린스하고 대기 조건에서 120℃에서 4시간 동안 건조시켰다.

[0089] 슬러리-코팅된 집전체(LTO/Cu-기반 집전체 및 CB/EP-Cu 직물)의 제조

[0090] LTO/Cu-기반 집전체에 대한 활물질은 LTO 분말(평균 입경 ~200 nm, Sigma-Aldrich), 수퍼 P 전도성 카본블랙(MTI Korea) 및 플루오르화 폴리비닐리덴(PVDF, Sigma-Aldrich)을 6.5:2.5:1의 중량비로 기계 혼합하여 제조하였고, 1-메틸-2-피롤리디논(NMP, Sigma-Aldrich)을 용매로 사용하였다. CB-기반 슬러리는 수퍼 P 전도성 카본블랙 및 PVDF를 9:1의 중량비로 사용하여 제조하였다. 생성된 슬러리를 진공 여과 및 닥터-블레이딩 방법에 의해 EP Cu-직물, CR Cu-직물 및 Cu 포일에 도포하였다. 그다음, 모든 섬유 전극을 진공 오븐에서 밤새 70℃에서 완전히 건조시켰다.

[0092] 특징

[0093] LbL-어셈블리된 다층의 성장은 Cary 600 분광계(Agilent Technologies)를 사용하여 4cm^{-1} 해상도의 반사광 모드에서 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분석으로 모니터링하였고, 모든 스펙트럼은 스펙트럼 분석 소프트웨어를 사용하여 플롯하였다(OMNIC, Nicolet). 석영 결정 마이크로 저울(QCM 200, SRS)를 사용하여 다층 필름의 성장을 정량적으로 측정하였다. 여기서, 다층의 질량 변화(Δm)는 하기 Sauerbrey 식을 사용하여 주파수 변화(ΔF)로부터 계산되었다:

$$\Delta F(\text{Hz}) = -56.6 \times \Delta m$$

[0095] 전계-방출 주사 전자 현미경(FE-SEM) 및 에너지 분산형 X선 분광법(EDS) 이미지는 Quanta 250 FEG(FEI) 시스템으로 얻었다. X-선 회절(XRD) 분석은 SmartLab 회절계(Rigaku)로 수행었다. X-TOL(ULVAC-PHI)을 사용하여 X-선 광전자 분광학(XPS)를 수행하여 EP Cu-직물의 결정화도를 분석하였다. 모든 스펙트럼은 284.6 eV에서 C 1s 결합 에너지 피크로 보정되었다.

[0097] 전기화학적 측정

[0098] 모든 전극의 전기화학적 조사는 WBCS3000 멀티채널 워크스테이션을 사용하여 코인형 셀(CR2032, MTI Korea)로 수행하였다. 모든 셀은 카운터 및 기준 전극으로 Li 포일을 사용하고 분리막으로 배어(bare) 면을 사용하여 아르곤으로 채워진 글로브박스(MBraun, $\text{O}_2 < 0.1 \text{ ppm}$, $\text{H}_2\text{O} < 0.1 \text{ ppm}$)에서 조립하였다. 제작된 모든 전극의 크기는 $0.5\text{cm} \times 0.5\text{cm}$ (0.25cm^2)로 고정하였다. 액체 전해질은 에틸렌 카보네이트(EC) 및 디메틸 카보네이트(DMC)의 부피비가 3:7이고 10중량% 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC) 첨가제를 포함하는 혼합물에 1M LiPF_6 를 용해하여 제조하였다. 상온에서 전압 범위 0.01-3.0V(vs. Li/Li^+)에 걸쳐 ZIVE mp2(WonATech, 대한민국)를 사용하여 정전류 충전-방전(GCD) 데이터를 얻었다. 0.01mV의 진폭 변동으로 100kHz 내지 0.1Hz의 주파수 범위에서 개방 회로 전압에서 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 측정을 수행하였다. 원하는 단계에서 사이클링을 중단한 후, 다양한 사이클링 영역(즉, GCD 사이클링 테스트의 영역 1, 2 및 3)에서 현장 외 분석(HR-TEM, FE-SEM 및 XPS 포함)을 위한 전극 샘플은 아르곤으로 채워진 글로브박스에서 셀을 분해하여 준비하였다. 코인 셀에서 제거한 샘플은 디에틸 카보네이트(DEC)로 조심스럽게 여러번 세척하고 글로브박스에서 2일 미만 동안 건조시켰다. 그다음, 샘플을 밀봉하여 분석 전에 공기에 노출되지 않도록 하였다.

[0100] 실시예 1: 전도성 직물의 제조

[0101] 단위 직물 부피당 큰 비표면적을 가진 금속 직물-기반 집전체를 개발하기 위해, 먼저 본 발명자들은 전형적으로 절연 면 섬유 상에 증착되는 전도성 시드 다층의 준비 및 구조 설계에 중점을 두었다. 이를 위해, 카복실산(-COOH) 작용기를 갖는 MWCNT는 면직물 상에 LbL(layer-by-layer) 어셈블리를 통해, 3개 1차 아민($-\text{NH}_2$) 그룹을 포함하는 소분자 링커(즉, 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN), ($M_w \sim 146 \text{ g mol}^{-1}$))로 어셈블리되었다. 푸리에 변환 적외선(FTIR) 분광법에 의해 확인된 바와 같이, 에탄올 내에서 MWCNT의 COOH 그룹과 TREN의 NH_2 그룹 사이의 수소 결합은 층의 성장을 가능하게 하였다(도 2a). 특히, 링커로서 매우 작은 TREN을 사용함으로써 인접한 전도성 COOH-MWCNT 사이의 접촉 저항을 크게 감소시키고 전도성 시드 다층의 부피를 추가로 감소시켜 NH_2 -기능화 MWCNT 또는 폴리(에틸렌 이민)과 같은 부피가 큰 링커를 사용하는 것보다 개선되었음을 나타내었다. 이러한 계면 수소-결합 상호작용을 기반으로, 이중층 수(n)의 함수로 로딩된 $(\text{COOH-MWCNT/TREN})_n$ 다층의 비율을

Sauerbrey 방정식을 기반으로 하는 석영 결정 마이크로 저울(QCM)로 정량적으로 조사하였다. 결과에 따르면, 질량은 층의 교대 증착에 따라 상대적으로 선형적으로 증가하여 LbL-어셈블리(COOH-MWCNT/TREN)_n 다층(이후 n-MWCNT로 약칭함)의 균일하고 규칙적인 성장을 보여주었다(도 2b).

[0102] n-MWCNT 다층의 이중층 수를 5 내지 50으로 증가시키면, 면저항은 약 8×10^6 내지 $7 \times 10^3 \Omega \text{ sq}^{-1}$ (2.8×10^{-6} 내지 $2.4 \times 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)로 감소하였다(도 2c). n-MWCNT 다층은 개별 셀룰로오스 피브릴을 균일하게 덮고 다른 재료의 적용에 사용할 수 있는 표면적을 확장하였다. 그러나, 산 처리에 의한 MWCNT의 표면 기능화(즉, COOH-MWCNT)는 전자 경로의 부분적 파괴(즉, 방향족성의 손실로 인해 sp^2 에서 sp^3 로의 C 혼성화의 변화)로 이어지며, 이는 COOH-MWCNT 다층의 이중층 수의 증가에도 불구하고 전도성 시드 섬유의 면저항을 감소시키는데 한계가 있었다.

[0103] 공정 효율성 및 전기 전도도를 어떻게 더 개선할 수 있는지 조사하기 위해, 테트라옥틸암모늄 브로마이드(TOABr)로 안정화된 10nm Au 나노입자(NP)를 5-MWCNT 다층-코팅 직물 상에 TREN으로 어셈블리하였다. Au NP 상에 부피가 큰 TOABr 리간드는 증착 동안 공유-결합-유도 리간드 교환을 통해 TREN의 아민 모이머티로 쉽게 대체하였다. 이러한 최종 이중층을 추가하면 시트 저항이 $8 \times 10^6 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 내지 $7.6 \Omega \text{ sq}^{-1}$ 로 감소하였으며(도 2d), 전기 전도도(직물의 총 두께 ~650 μm 에 걸쳐)가 1.9×10^{-6} 내지 2.0 S cm^{-1} 로 증가하였다. Au NP는 먼 직물의 다공성 구조에 큰 영향을 미치지 않았으며(도 2d의 삽입), 이는 이온 확산 특성과 넓은 표면적이 유지되었음을 시사하였다. 또한, 전계방출주사전자현미경(FE-SEM) 및 에너지 분산 X선 분석(EDS)으로 확인된 바와 같이, Au NP는 5-MWCNT 직물의 외부에서 내부까지 전 영역에 걸쳐 균일하게 증착하였다(도 2e).

[0104] TOABr-Au NP/TREN 이중층의 수가 증가함에 따라 면저항은 감소했지만, 5-MWCNT- 직물 상에 TOABr-Au NP/TREN 이중층 하나에 대한 면저항은 실현가능한 상업적인 전기도금 방법을 적용하기에 충분히 낮았다. 앞서 언급한 바와 같이, TREN 링커는 접촉 저항을 상당히 감소시켜 견고한 코팅 형성을 유도하였다. 본 발명자들의 연구 결과는 프리스틴(pristine) 직물상에 전도성 나노 물질(MWCNT 및 금속 NP)을 LbL 조립하여 직물의 전기 전도도를 쉽게 향상시킬 수 있음을 시사하였다. Brunauer-Emmett-Teller(BET) 방법으로 확인된 바에 따라, (TOABr-Au NP/TREN)₁/5-MWCNT-직물(Au NP-MWCNT-직물)의 비표면적($1.857 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)은 배어(bare) 면직물($0.830 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)보다 2.23 배 더 컸다(도 2f). 따라서, 절연성 면직물은 비표면적이 증가된 전도성 직물로 성공적으로 전환하였다.

[0106] 실시예 2: EP Cu-직물 집전체의 제조 및 특성

[0107] 수용성 전해질 내에서 Au NP-MWCNT 직물($0.5 \text{ cm} \times 2.5 \text{ cm}$) 상에 2전극 시스템을 사용한 구리 전기도금을 수행하였고, 이는 시트 저항을 0.08 W sq^{-1} 로 줄였다(도 3a). EP Cu-직물 표면 상에 구리 산화물($\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 혼합상)의 존재가 확인된다. 비교를 위해, Cu- 코팅된 직물은 직물에 금속층을 증착하는 데 가장 널리 사용되는 공정 중 하나인 CR 공정으로 준비하였다. X선 광전자 분광법(XPS)은 EP Cu 층 및 CR Cu 층의 전자 상태를 조사하는 데 사용하였다(도 3b).

[0108] EP Cu(즉, EP Cu) 층의 Cu 2p XPS 스펙트럼은 각각 Cu $2_{p3/2}$ 및 Cu $2_{p1/2}$ 결합 에너지에 해당하는 934.2 및 954.1 eV에서 날카로운 피크를 나타내었다. 금속 Cu에 대한 Cu $2_{p3/2}$ 및 Cu $2_{p1/2}$ 피크는 전형적으로 각각 932.8 및 952.7 eV에 위치하며, 더 높은 결합 에너지로의 관찰된 이동은 EP Cu 층 상에 구리 산화물의 형성을 나타내었다. 943.5 및 962.4 eV에서 Cu^{2+} 위성 피크의 존재는 EP Cu층의 최외곽 표면에 CuO 및 Cu_2O 가 형성되었음을 시사하였다. 이 경우 EP Cu층의 화학적 조성은 CR Cu 층과 유사하였다. 또한, EP Cu-직물의 결정 구조는 X선 회절(XRD)로 조사하였다(도 3c).

[0109] 43.3° , 50.4° 및 73.6° 에서 회절 피크는 각각 Cu 상의 (111), (200) 및 (220) 면에 인덱스화되었다. 38.8° , 39.1° 및 56.7° 에서 약한 회절 피크는 각각 CuO 상의 (111), (200), (113) 및 (004) 면에 해당하며, 36.4° 및 61.4° 에서 피크는 각각 Cu_2O 상의 (111) 및 (220) 면에 해당하였다. 이러한 결과는 구리 산화물 층이 EP Cu-직물에 형성되었음을 보여주었다. 특히, 전기화학적 활성 구리 산화물(CuO 및 Cu_2O)의 이론적 비용량은 각각 ~674 및 ~375 mAh g^{-1} 이 EP Cu-직물 표면 상에 존재한다는 점을 고려하여, 본 발명자들은 EP Cu-직물이

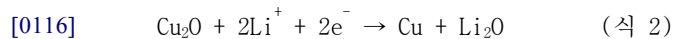
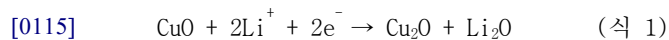
집전체 및 에너지 저장소뿐만 아니라 활성 성분으로 작용할 수 있으며, LIB 음극의 면적 용량을 향상시킬 수 있음을 추측하였다.

[0110] EP Cu-직물과 달리, CR Cu-직물(코팅된 Cu 층의 두께가 $\sim 7 \mu\text{m}$ 인 경우)은 주로 Cu 층 및 CR로부터의 잔류 유기 불순물의 불균일한 코팅 품질 때문에 2 W sq^{-1} 의 상대적으로 높은 면저항을 나타내었다. 한편, FE-SEM 및 EDS 분석에 의해 확인된 바와 같이, 응집된 Cu 및 코팅되지 않은 영역을 갖는 CR Cu-직물과 완전히 대조적으로, EP Cu 층은 직물 전체에 걸쳐 균일하게 증착되었다(도 3f). 또한, EP Cu-직물($2.151 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)의 표면적은 CR Cu-직물($1.322 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) 또는 Au NP-MWCNT 직물($1.857 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$)의 표면적보다 훨씬 컸는데(도 3d), 이는 먼 피브릴에 매우 균일하지만 돌출된 나노 구조를 가진 EP Cu의 얇은 층이 형성되었기 때문이다(도 3e).

[0111] 또한, EP Cu- 및 CR Cu-직물의 견고성은 반복된 밴딩 사이클 하에 전기 전도도를 측정함으로써 테스트하였다(도 3g). 5,000회 밴딩 사이클($\sim 0.4 \text{ cm}$ 의 밴딩 반경(R)) 후, EP Cu-직물은 초기 전도도의 91.0%를 유지하였다. 또한, 조밀하고 균일한 Cu 층은 밴딩 및 폴딩과 같은 다양한 기계적 변형 중에 눈에 띄는 박리 또는 균열 없이 전기 특성과 구조 무결성을 유지하여 기계적 유연성을 갖는 에너지 저장 시스템에 응용할 수 있음을 시사하였다. 대조적으로, CR Cu-직물의 전기 전도도는 CR Cu 층 및 직물 사이 및 응집된 Cu 클러스터 사이의 불량한 계면 상호 작용으로 인해 동일한 밴딩 사이클 테스트 동안 급격히 감소하였다. 이러한 결과는 EP Cu-직물이 많은 기계적 변형 후에도 눈에 띄는 손실 없이 기계적 및 전기적 특성을 유지함을 보여주었다.

[0113] 실시예 3: Cu-기반 집전체의 전기화학적 특성

[0114] EP Cu-직물의 전기화학적 성능을 조사하기 위해, EP Cu-직물의 사이클링 전압전류법(CV)을 0.01-3 V의 전압 범위에 걸쳐 0.1 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 수행하였다. 첫 번째 방전에 있어서, 약 2.17, 1.63 및 0.61 V에서 환원 피크는 $\text{Cu}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{1-x/2}$ ($0 \leq x \leq 0.4$)의 형성, CuO에서 Cu₂O로의 부분적 환원(식 1) 및 Cu₂O의 Cu 및 Li₂O로의 후속 변환(식 2)에 각각 대응되었다.



[0117] 1.01, 1.74 및 2.75 V에서 산화 피크는 Li₂O($\sim 1.01 \text{ V}$) 유기층의 부분 분해, Cu의 Cu₂O로의 산화($\sim 1.74 \text{ V}$) 및 Cu₂O의 CuO로의 부분 산화($\sim 2.75 \text{ V}$)에 기인하였다. EP Cu 층 아래의 Au NP는 Li 이온에 대해 강한 친화도를 갖고 새로운 Li-Au 상의 형성을 위한 친유성 핵형성 시드 역할을 하였다(약 0.1 V에서 환원 피크 참고). 그러나, 반복 전기화학적 사이클링 동안, Li-Au 상의 전기화학적 특성의 현저한 저하가 관찰되었고, 이는 Au NP-MWCNT 섬유의 CV 곡선에서도 관찰되었다. 이러한 현상은 Au NP가 초기 몇몇 사이클 동안에만 활성화되었음을 의미한다. 또한, 본 발명은 구리 산화물 층의 큰 비표면적 때문에 추가적인 화학 처리 없이 EP Cu-직물이 음극 및 집전체의 활물질로 사용될 수 있는 가능성을 제시한다. EP Cu-직물의 높은 전기화학적 활성을 보다 이해하기 위해, 본 발명자들은 CR Cu-직물 및 비다공성 Cu 포일(즉, Cu 전기도금된 상업용 Cu 포일)의 전기화학적 특성을 비교하였다.

[0118] EP Cu-직물은 CR Cu-직물 및 Cu 포일보다 훨씬 더 높은 전류 수준 및 더 안정적인 CV 전류 응답을 보여주었으며(도 4a), 견고한 구조로 더 큰 활성 표면적을 나타내었다. 본 발명자들은 0.875 mA cm^{-2} 에서 10번째 사이클에서 샘플의 정전류 충전/방전(GCD) 곡선을 조사하였다(도 4b). 이 경우 CR Cu 섬유 및 Cu 호일의 면적 용량은 각각 약 0.049 및 0.01 mAh cm^{-2} 이었다. 반면, EP Cu-직물의 면적 용량은 약 3.27 mAh cm^{-2} 로, CR Cu-직물 및 Cu 포일보다 각각 66.7배 및 327배 더 높았다.

[0119] 앞서 언급한 집전체의 전하 이동 저항(R_{ct}) 값을 비교하기 위해 전기화학 임피던스 분광법(EIS)을 수행하였다. EP Cu-직물은 다른 집전체보다 훨씬 더 낮은 R_{ct} ($\sim 168 \Omega$) 및 더 가파른 Warburg 기울기(즉, 더 쉬운 전하 이동)를 나타내었다(도 4c). 또한, Cu-기반 집전체의 속도 성능을 평가한 결과, 전류 밀도가 0.875 내지 8.75 mA cm^{-2} 로 증가함에 따라, EP Cu-직물의 면적 용량이 3.27 내지 0.71 mAh cm^{-2} 로 감소한 것으로 나타났다(도 4d). 전

류 밀도가 0.875mA cm^{-2} 로 돌아왔을 때, 면적 용량은 2.71mAh cm^{-2} 로 82.9% 용량 유지에 해당한다. 전반적으로, EP Cu-직물 집전체는 CR Cu-직물 및 Cu 포일보다 우수한 속도 능력을 나타내었으며, 이는 EP Cu-직물의 우수한 전하 이동 거동 및 더 큰 활성 표면적을 반영하였다.

[0120] 1.75mA cm^{-2} 의 전류 밀도에서 집전체의 사이클링 안정성을 보여준다(도 4e). 본 EP Cu-직물은 1,932 사이클 후 초기 면적 용량 값의 93.9%($\sim 2.62\text{mAh cm}^{-2}$, 쿨롱 효율 $\sim 100.5\%$)를 나타낸 반면, CR Cu-직물 및 Cu 포일은 초기 면적 용량 값의 각각 69.2%(813 사이클, 98.9% 쿨롱 효율) 및 48.7%(1,930 사이클, 103.5%)이었다. 특히, EP Cu 섬유는 사이클링 초기 단계에서 전형적인 용량 감소 후에 면적 용량을 회복하는 현상(즉, 네거티브 페이딩 효과)을 보였다. 즉, EP Cu-직물은 충전/방전 사이클 동안 3단계 거동을 나타내었다: (1) 영역 1에서 페이딩 단계(사이클 0~200), (2) 영역 2에서 재활성화 단계(사이클 200~500), 및 (3) 영역 3에서 네거티브 페이딩 단계(500번째 사이클 이후). 사이클링 테스트(검은색 선) 이전의 프리스틴(pristine) 상태에서의 XRD 측정에 따르면, EP Cu-직물에는 $\text{CuO}(38.3^\circ)$, $\text{Cu}_2\text{O}(36.5^\circ)$ 및 $\text{Cu}(43.4^\circ)$ 및 50.5° 에서 날카로운 피크가 포함되었다(도 4f).

[0121] 영역 1 내에서 50번째 사이클의 방전 상태(0.01V)에 대해(도 4f의 두꺼운 갈색선), Li_2O 및 LiOH 로 구성된 고체 전해질 계면(SEI) 층에 해당하는 XRD 피크는 32.1° 및 39.3° 에서 각각 관찰된 반면, $\text{CuO}(38.3^\circ)$ 또는 $\text{Cu}_2\text{O}(36.5^\circ)$ 에 대한 피크는 보이지 않았으며, 이는 $\text{Li}_2\text{O}/\text{LiOH}$ 의 생성과 함께 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 가 완전히 Cu로 환원되었음을 나타내었다. 특히, 이러한 SEI 층은 노출된 전극의 모든 표면이 덮일 때까지 계속해서 형성되는데, 이는 Li 이온의 확산 속도에 크게 의존하였다. 이러한 현상은 전극/전해질 계면에서 많은 양의 Li 이온의 비가역적인 소모와 함께, 전극 용량의 급격한 감소를 가속화하였다. 전극이 3V 로 충전됨에 따라(도 4f의 얇은 갈색선), Li_2O 및 LiOH 에 기인한 피크는 환원 변환 프로세스에도 불구하고 분명하게 남아 있었다. SEI 층이 1.0V 미만의 전해질 분해에 의해 주로 형성되었다는 점을 감안할 때, 관찰된 피크는 아마도 전기화학 스위프 동안 전극 표면에 형성된 잔류 SEI 상의 두꺼운 층 때문일 수 있다. 300번째 주기의 영역 2에서(도 4f의 녹색선), $\text{Li}_2\text{O}(32.1^\circ)/\text{LiOH}(39.3^\circ)$ 및 $\text{CuO}(38.3^\circ)$ 에 기인한 뚜렷한 피크는 각각 방전 및 충전 상태에 대해 다시 나타나는데, 이는 변환형 전하 저장 반응에서 Li_2O 및 LiOH 형성의 광범위한 가역성을 암시하였다. 연속적인 환원 공정에 의해, Li_2O 매트릭스에 둘러싸인 벌크 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 가 Cu NP들로 분해되어 형성되었으며, 이는 고분자 겔-유사 층의 생성을 의미하였다. 이러한 고분자 겔-유사 층의 형성/용해는 전환형 에너지 저장 거동을 나타냈으며, 이는 높은 촉매를 가진 Cu NPs에 의해 가속화되었다. 영역 3에서(도 4f의 보라색 선), 방전 상태는 다시 Li_2O 및 LiOH 에 해당하는 피크를 발생시켰다. LiOH 피크의 강도는 표면에서 LiOH 가 Li_2O 로의 가역적인 전환에 따라 감소하였는데, 이는 EP Cu-직물 전극의 용량을 향상시켰다. 충전된 상태에서, 32.1° , 33.6° , 38.3° 및 39.3° 에서 피크는 각각 Li_2O , Li_2O_2 , CuO 및 LiOH 에 해당하였다.

[0122] GCD 사이클링 동안 EP Cu-직물의 네거티브 페이딩 현상은 각 사이클 상태에 대한 FE-SEM 이미지를 사용하여 추가로 설명할 수 있었다(도 4g). 사이클링 공정이 영역 1 내 50번째 사이클에서 영역 2 내 300번째 사이클로 진행됨에 따라, 두껍고 거친 SEI 층으로 덮인 초기 벌크 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}$ 입자는 NP로 분해되었다. 그 결과, 이러한 현상은 Li^+ /전자 수송 효율 및 Li 이온과의 반응성을 향상시켰고, 폴리머 겔-유사 층의 가역적 변형을 더욱 촉진시켰다. 사이클링 공정이 영역 3 내 1,000번째 주기에 도달했을 때, 새로운 꽃-유사 불규칙한 3D 구조가 관찰되었으며, 이는 Cu NP에서 Cu 이온의 빠른 확산과 Li_2O 매트릭스 내 산소 이온의 상대적으로 느린 확산 속도 차이, Kirkendall 효과에 기인하였다. 활성 표면적이 증가한 이러한 열린 구조는 전해질에 더 많은 활성 부위를 노출시켰고, 이는 EP Cu-직물의 전기화학적 반응을 향상시켰다. 네거티브 페이딩은 더 높은 전류 밀도에서도 관찰되어, 초기 면적 용량의 $112.9\%(\sim 1.91\text{mAh cm}^{-2})$ 및 2,515 사이클 후 쿨롱 효율의 100.5% 를 초래하였다. 낮은 면적 용량 및 불안정성에도 불구하고, CR Cu 섬유의 거동은 EP Cu 섬유의 거동과 유사하였다. 그러나, 이러한 유사한 거동은 Cu-호일 기반 양극의 사이클링 안정성 테스트에서 관찰되지 않았다. 본 발명에 따른 EP Cu-직물 음극이 구리 산화물의 추가적인 화학적 처리 없이 안정적으로 향상된 용량을 제공한다는 점을 고려할 때, 견고한 올인원 피브릴 구조를 가진 매우 넓은 표면적이 음극의 성능에 상당한 영향을 미쳤다.

[0124] **실시예 4: LTO/EP Cu-직물-기반 음극의 전기화학적 특성**

[0125] 집전체로서 EP Cu-직물의 이점을 추가로 확인하기 위해, 이론적 용량이 175 mAh g^{-1} 인 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO)를 활성 성분으로 사용하여 LIB 음극을 제조하였다. LTO를 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에서 폴리(비닐리덴 플루오라이드)(PVDF) 및 카본 블랙(CB, 전도성 첨가제)과 혼합하고 종래 슬러리 주조를 통해 EP Cu-직물 상에 도포하였다. LTO의 다른 질량 부하를 갖는 LTO/EP Cu-직물 전극의 CV는 0.01-3.0 V의 전위 범위에서 0.1 mV s^{-1} 의 스캔 속도로 수행하였다(도 5a). LTO 로딩량이 5내지 15 mg cm^{-2} 로 증가함에 따라, 1.65 V에서 음극 디인터칼레이션 피크 및 1.49 V에서 양극 인터칼레이션 피크의 강도가 눈에 띄게 증가하였다. 이러한 피크는 LTO의 전형적인 전기화학적 반응에 해당하였다. 또한, EP Cu-직물 상에 $\text{CuO/Cu}_2\text{O}$ 층에서 유래한 산화환원 피크 또한 관찰되었다. CB만으로 코팅된 EP Cu-직물(CB/EP Cu-직물)도 CV 전류의 증가를 나타내었고, 이는 0.01 및 1.5 V 사이의 CB 흡연 평면에서 가역적 리튬화/탈리튬화에 기인한 것이다. CV 사이클링 후, LTO/EP Cu-직물의 피크가 안정화되었으며, 이는 EP Cu-직물뿐만 아니라, LTO 및 CB의 가역적 리튬화/탈리튬화를 나타내었다.

[0126] GCD 및 EIS 측정을 사용하여 LTO/EP Cu-직물 음극의 전기화학적 거동을 조사하였다. GCD 프로파일은 0.01-3.0 V(vs. Li/Li^+)의 전위 범위에 걸쳐 0.875 mA cm^{-2} (0.5 C)의 전류 밀도에서 결정되었다(도 5b). 프로파일은 약 1.5~1.6V에서 약간의 전압 안정기를 나타냈으며, 이는 리튬화/탈리튬화 동안 LTO의 상전이에서 비롯되었을 가능성이 높다. LTO 슬러리의 로딩이 0내지 15 mg cm^{-2} 로 증가함에 따라 음극의 면적 용량이 3.41내지 8.60 mAh cm^{-2} 로 크게 증가하였다. LTO/EP Cu-직물 음극에 대한 EIS 측정에서 얻은 Nyquist 플롯은 R_{ct} 가 168.1내지 $303.1 \text{ } \Omega$ cm^{-2} 로 약간 증가했음을 보여 주었으며(도 5c), 이는 활물질 증가에도 전극/전해질 계면에서의 전하 이동이 여전히 용이함을 나타내었다. 이러한 결과는 EP Cu-직물이 집전체/에너지 저장소뿐만 아니라 활성 음극으로 작용할 수 있음을 보여주었다.

[0127] 다양한 전류 밀도에서 LTO/EP Cu-직물 음극의 속도 성능을 조사하기 위해 GCD 테스트를 수행하였다. 초기 주기 동안의 첫 번째 리튬화 공정이 SEI 층의 형성과 관련된 비가역 용량을 생성했기 때문에, 초기 5사이클 이후의 충전/방전 프로파일을 기록하였다. EP Cu-직물 음극의 해당 속도를 살펴보면, 5 mg cm^{-2} LTO 슬러리를 포함하는 LTO/EP Cu-직물 음극의 경우, 3.23 mAh cm^{-2} 의 높은 면적 용량이 0.875 mA cm^{-2} (0.5 C)에서 유지되었으며, 이는 초기 면적 용량(즉, 0.875 mA cm^{-2} 에서 3.83 mAh cm^{-2})에 대응된다(도 5d).

[0129] **실시예 5: 음극의 집전체-의존 전기화학적 성능**

[0130] 마지막으로, 본 발명자들은 Cu 직물의 계면 구조와 전기 전도도가 음극의 전기화학적 성능에 어떤 영향을 미치는지 조사하였다. 슬러리(10 mg cm^{-2} LTO 포함)는 CR Cu-직물 및 Cu 포일 상에 추가로 도포하였다. 또한, 생성된 LTO/CR Cu-직물 및 LTO/Cu-포일의 전기화학적 특성을 동일한 LTO 로딩을 갖는 앞서 언급된 LTO/EP Cu-직물의 전기화학적 특성과 비교하였다. LTO 입자가 EP 및 CR Cu-직물 내에 깊숙이 도포되었지만(도 6a), CR Cu-직물의 Cu 층이 상당히 불균일하다는 점에 유의해야 한다. 이러한 현상은 EIS 측정으로 확인된 바와 같이, ~300 Ω 의 R_{ct} 를 초래했으며, 이는 EP Cu-직물 전극의 R_{ct} (~230 Ω)보다 높았다(도 6b). 그러나, 비다공성 LTO/Cu-포일 음극의 경우, EP Cu-직물 음극에 비해 더 두꺼운 LTO 슬러리 층의 형성으로 인해 R_{ct} 가 상당히 더 높았다. 즉, Cu-도금 피브릴 네트워크를 포함하는 EP Cu-직물 내 LTO 슬러리의 균일한 분포는 LTO 표면에 대한 전하 캐리어의 빠르고 용이한 접근을 허용하였다. 이 경우 0.875 mA cm^{-2} 에서 LTO/CR Cu-직물 및 LTO/Cu-포일 음극의 면적 용량은 각각 1.82 및 1.71 mAh cm^{-2} 로 LTO/EP Cu-직물 음극에 비해 열등하였다(4.47 mAh cm^{-2} , 411 mAh g^{-1} , 0.5 C)(도 6c).

[0131] 또한, 본 발명자들은 동일한 로딩(10 mg cm^{-2} LTO 슬러리)을 갖는 LTO/EP Cu-직물, LTO/CR Cu-직물 및 LTO/Cu-포일의 속도 성능을 조사하였다(도 6d). LTO/EP Cu-직물과 달리, LTO/CR Cu-직물 및 LTO/Cu 포일 음극은 불균일하며 두꺼운 활성층으로 인한 낮은 이온 확산 효율로 인해 인가된 전류 밀도가 0.875 내지 8.75 mA cm^{-2} 로 증가함에 따라 상대적으로 작은 면적 용량을 나타내었다. 또한, LTO/EP Cu-직물은 초기 면적 용량(~ 5.22 mAh cm^{-2})의

약 74.9%(~3.91 mAh cm⁻²)를 전달했으며, 535 사이클 후에도 상대적으로 높은 쿨롱 효율(99.5%)을 나타내었다. 반대로, LTO/CR Cu-직물은 1.75mA cm⁻²에서 ~400회 충전/방전 사이클 후 2.28 mAh cm⁻²(초기값의 109.3%)의 열등한 면적 방전 용량을 보였다(도 6e). 두 전극(즉, EP Cu-직물 및 CR Cu-직물 전극)은 전극 표면 상에 형성된 구리 산화물 층으로 인해 충전/방전 사이클 동안 면적 용량의 현저한 증가를 나타내었지만, LTO/Cu-포일 음극의 면적 용량은 사이클 수에 따라 증가 없이 꾸준히 감소하였다. 이 경우, LTO/Cu 포일 음극은 530 사이클 후 0.18 mAh cm⁻²의 낮은 면적 용량을 나타냈으며, 이는 초기 면적 용량(1.75 mA cm⁻²에서)의 27.1%에 해당하였다. 결과적으로, EP Cu-직물은 주로 넓은 활성 표면, 높은 전기 전도도 및 견고한 피브릴 구조로 인해 LIB 양극의 에너지 저장 성능을 향상시켰다.

[0133] 본 발명자들은 면 피브릴의 표면을 개질함으로써, 큰 비표면적, 벌크 금속-유사 전기 전도도 및 우수한 구조 안정성을 가진 EP Cu-직물을 성공적으로 제조하였다. 또한, 본 발명자들은 EP Cu-직물이 LIB용 음극을 위한 전기화학적 활성 성분, 에너지 저장소 및 집전체 역할을 할 수 있음을 입증하였다.

[0134] 면 직물의 고유 표면적은 그 표면에 MWCNT 및 금속 NP의 LbL 어셈블리에 의해 증가하였다. 또한, 면 직물 및 전도성 층(즉, MWCNT, 금속 NP 및 EP Cu 층) 사이 및 인접한 전도성 층 사이의 유리한 계면 결합은 기계적 응력 하에 직물 전극의 우수한 전기적 특성을 유지할 수 있었다. 특히, EP Cu-직물은 고분자 겔-유사 상의 리튬화-활성화 형성/용해에 의한 촉매 Cu NP의 지속적인 형성으로 인해 우수한 사이클링 안정성(1,932 사이클 후 93.9%)과 함께 매우 높은 면적 용량을 나타내었다. EP Cu-직물 상에 LTO 슬러리의 질량 부하가 5 내지 15 mg cm⁻²로 증가함에 따라, 음극의 총 면적 용량은 약 3.27 내지 8.60 mAh cm⁻²로 증가하였고, 양호한 속도 성능 및 사이클링 안정성도 관찰되었다. 보완적 상호작용에 기반한 본 발명자들의 접근 방식은 LIB용 전극뿐만 아니라 다양한 고성능 전기화학 전극 개발을 위한 기반을 제공할 수 있다.

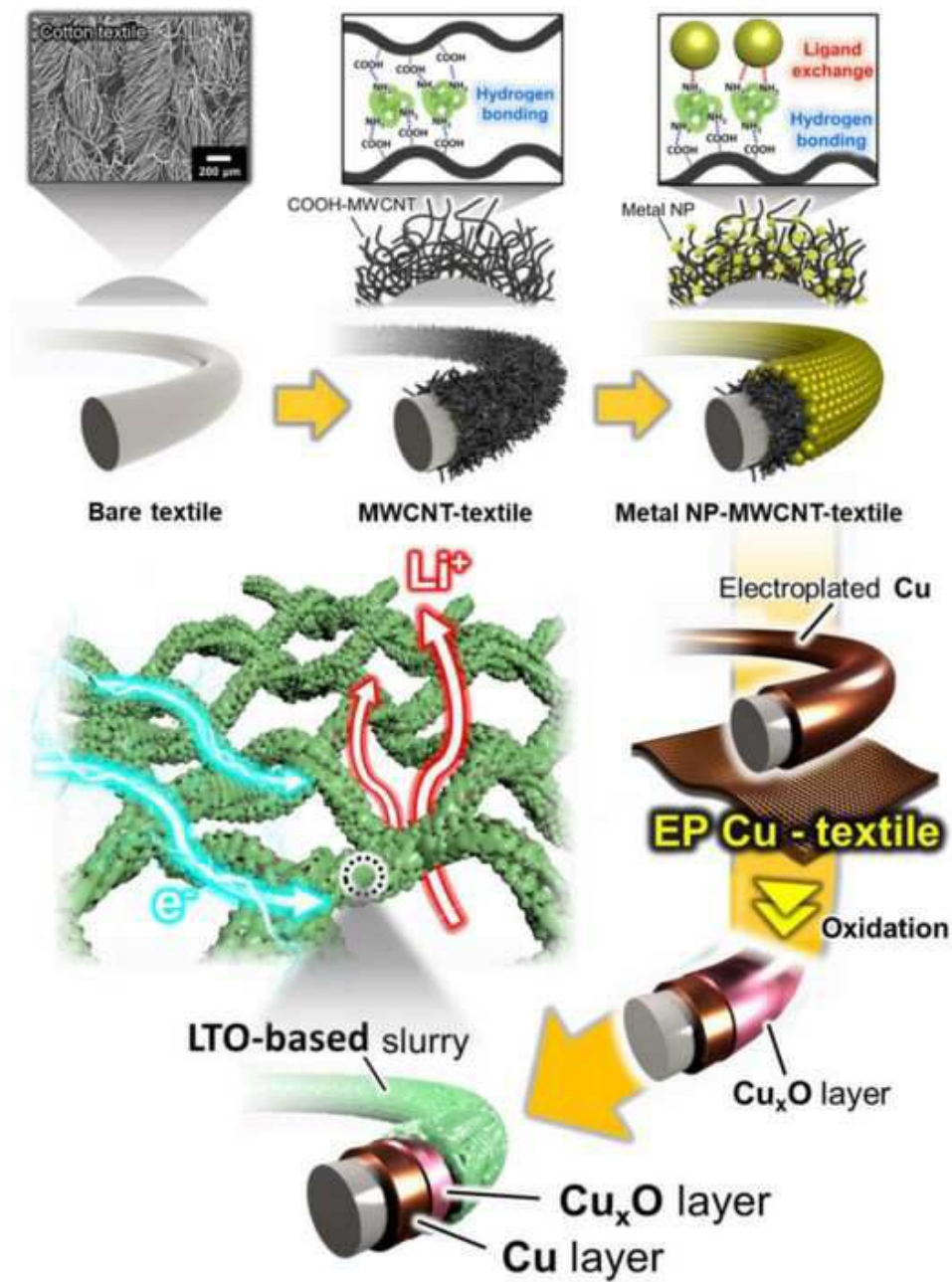
[0136] 실시예 6: 탄화된 직물 기반 음극집전체 제조 및 전기화학적 특성

[0137] 700 ~ 900℃의 온도 조건하에서 열처리를 진행시킴으로써 시트 저항을 110 ~ 520 Ω sq⁻¹로 줄임으로써 도금에 가능한 전도성을 부여하였다. 이후, 0.1 ~ 1 A cm⁻²의 다양한 전류밀도에서 약 10분동안 구리 도금을 진행하였다. 그 결과, 0.002 Ω sq⁻¹의 벌크 금속에 준하는 전도성 및 내부까지 균일하게 구리가 코팅됨으로써 본원의 직물이 갖는 넓은 비표면적을 그대로 유지한 음극용 집전체를 확보할 수 있었다. 해당 집전체를 기반으로 전기화학적 특성을 측정한 결과, 열처리 과정에 의해 형성된 구리 산화물 층으로 인해 음극 및 집전체의 활물질로 사용될 수 있는 가능성을 제시할 수 있었다. 더 나아가, 해당 집전체 위 LTO 슬러리를 도포한 이후에도 성능을 측정한 결과, LTO 활물질에 해당되는 산화/환원 피크들이 강하게 나타났고 여러 번의 사이클링을 통해 구동 안정성 또한 확인할 수 있었다.

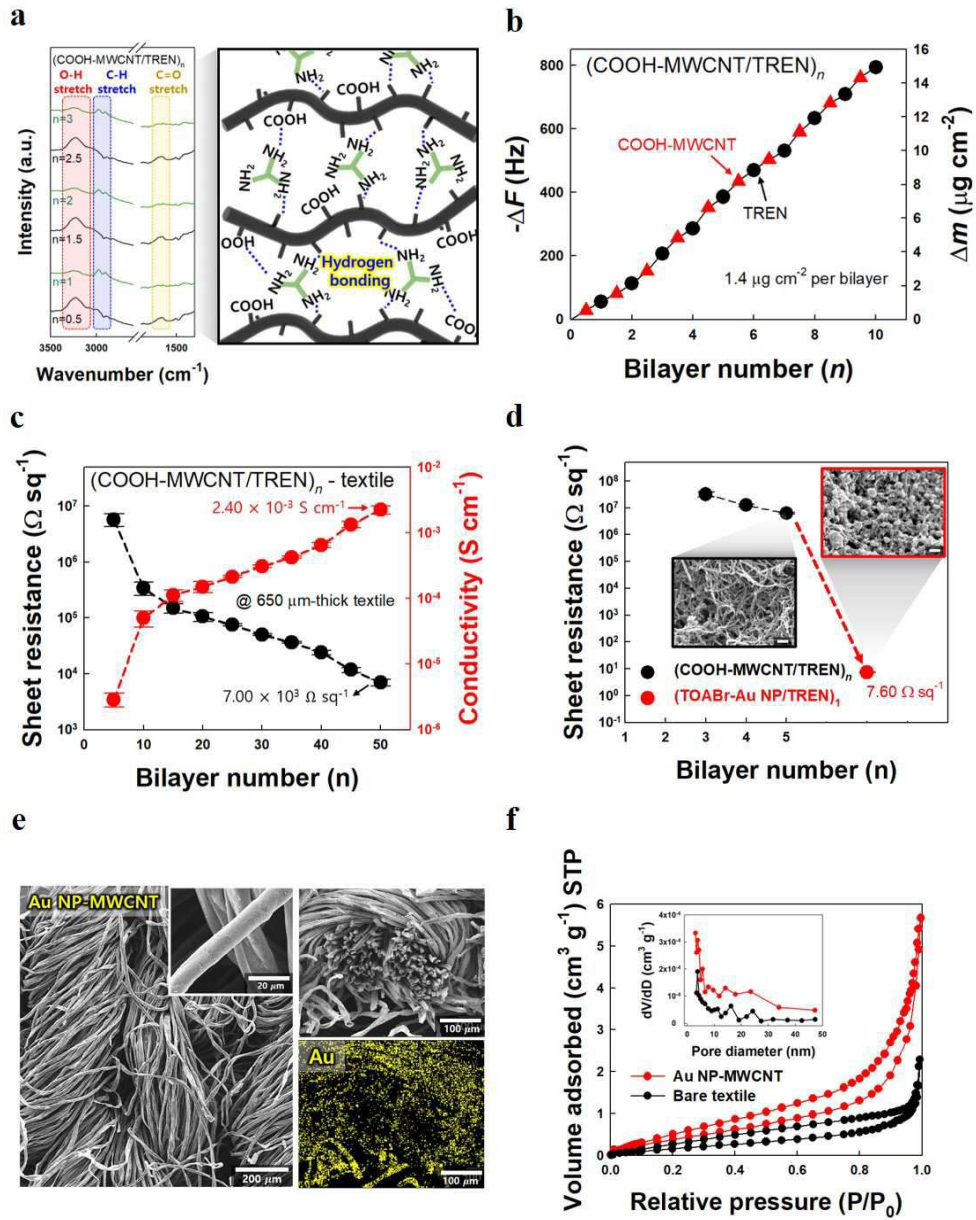
[0139] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

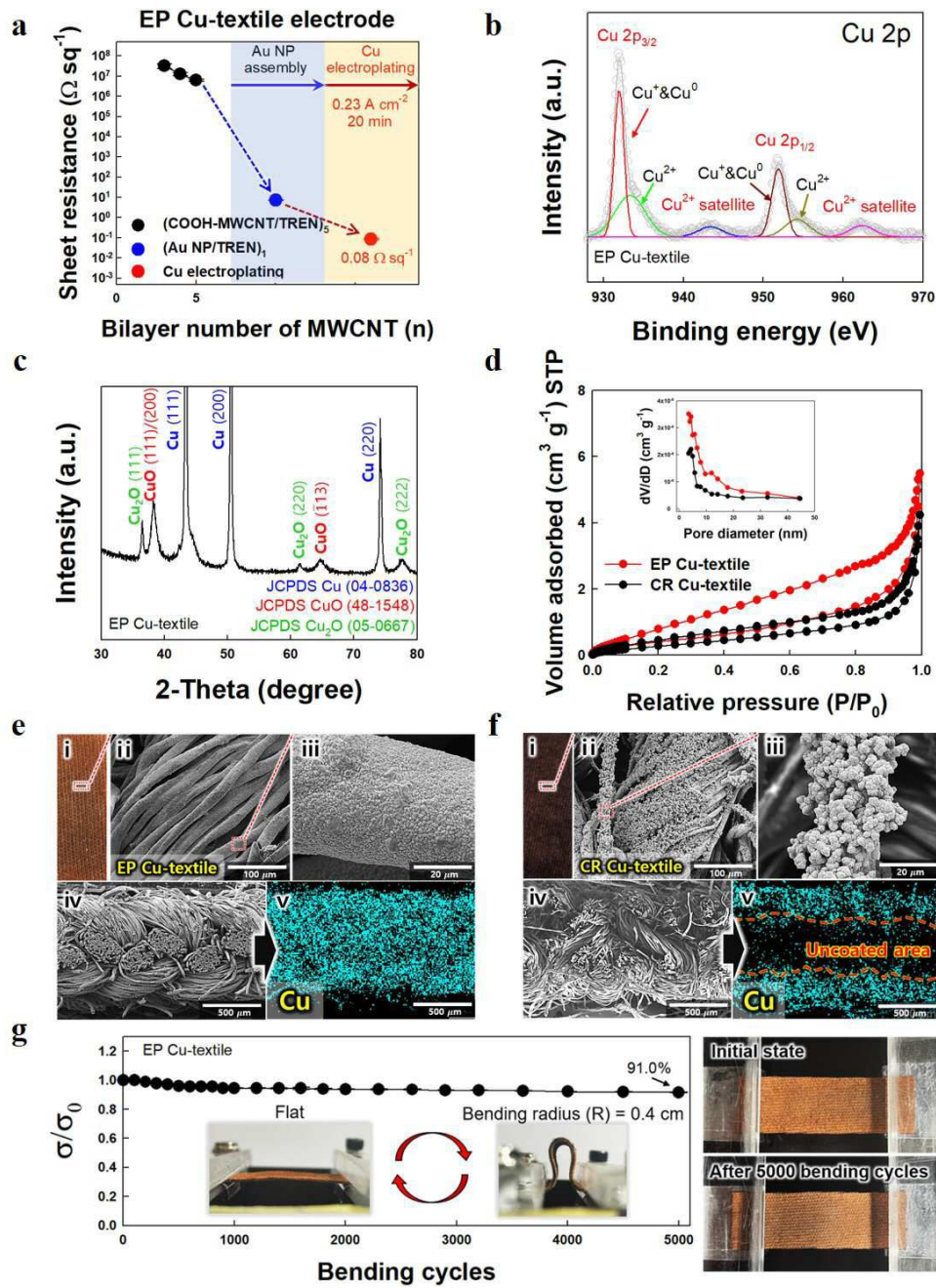
도면1



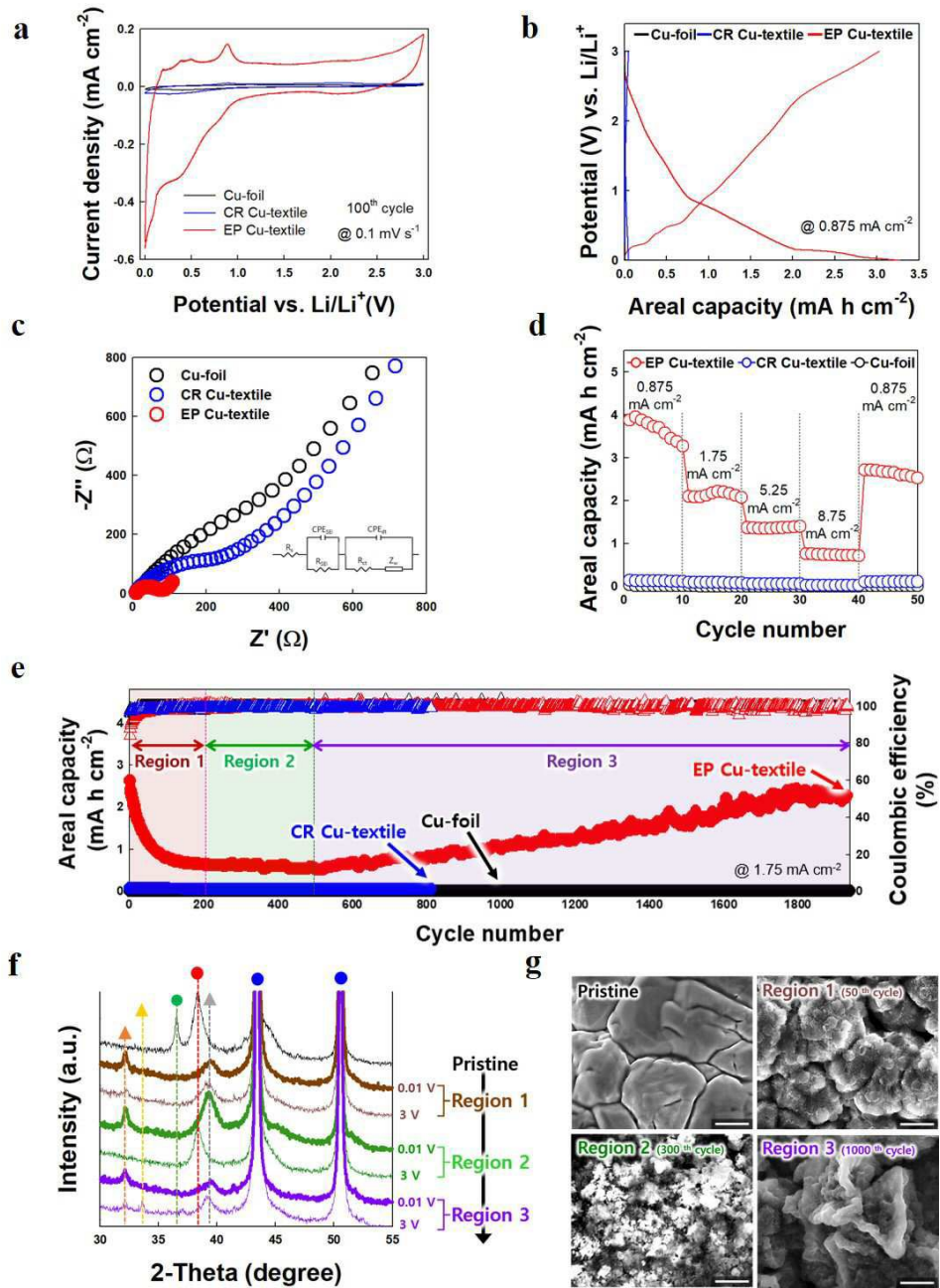
도면2



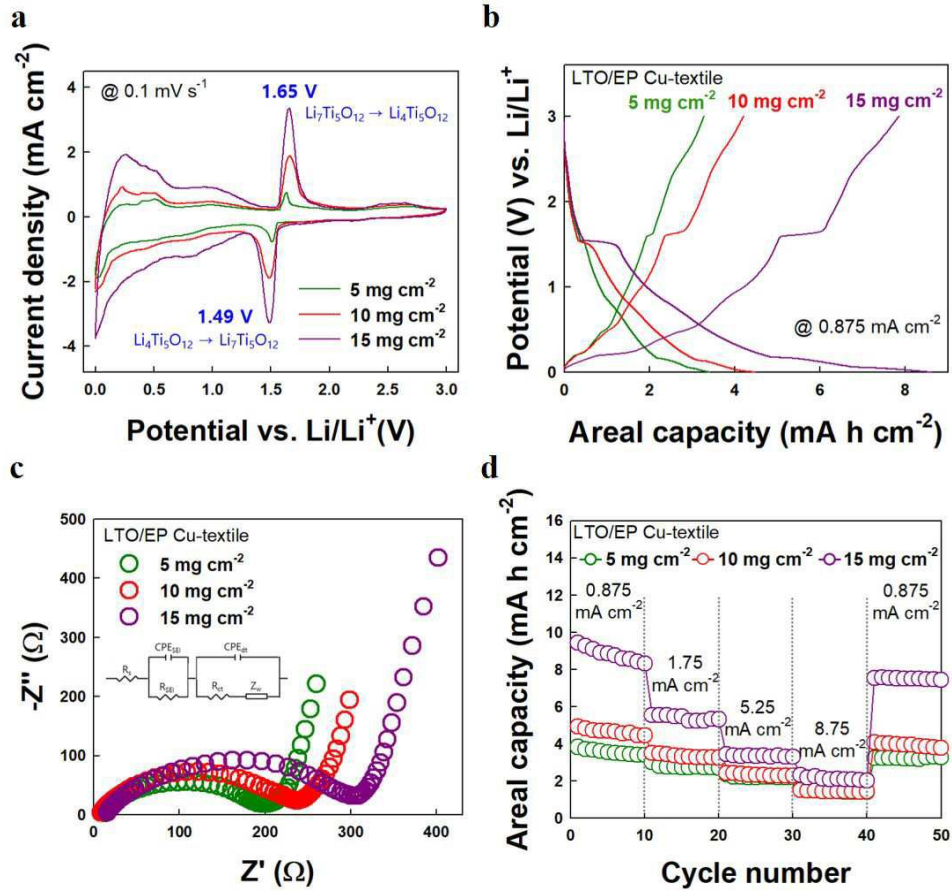
도면3



도면4



도면5



도면6

