

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2019-0124389
(43) 공개일자 2019년11월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/36 (2006.01) *C23C 18/12* (2006.01)
C25D 11/26 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/366 (2013.01)
C23C 18/1216 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0048284

(22) 출원일자 2018년04월26일

심사청구일자 2018년04월26일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

(72) 발명자

최진섭

인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 701호 (송도동, 송도웰카운티2단지)

김남열

경기도 성남시 분당구 야탑로 162, 102동 1106호 (야탑동, 진흥더블파크)

(74) 대리인

특허법인태백

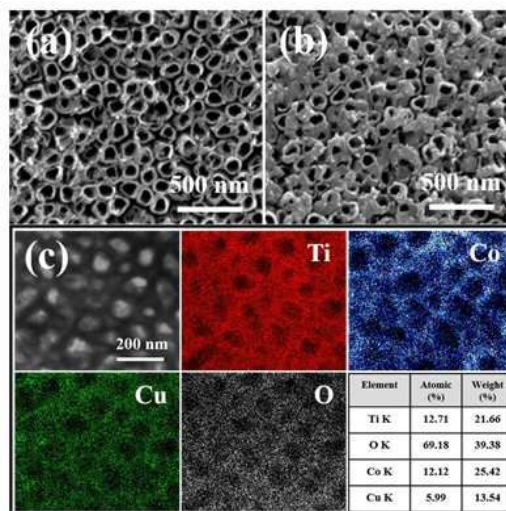
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 애노드 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이온전지

(57) 요약

본 발명은 Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 코팅층을 갖는 TiO_2 나노튜브의 배열체인 애노드 활물질과, 이를 Ti 호일로부터 애노다이징하여 TNA를 제조하고, 여기에 코발트 전구체와 구리 전구체의 혼합용액을 분무 코팅하는 간단한 방법을 통해 이를 제조하는 방법과, 이러한 활물질을 포함한 전극을 포함하여 Li^+ 에 대한 반응 전위가 적절하고, Li 텐드라이트의 형성없이 높은 전류 밀도에서 전극을 안정하게 유지할 수 있는 리튬이온전지를 개시한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C23C 18/1295 (2013.01)

C25D 11/26 (2013.01)

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/485 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415151812

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술평가관리원

연구사업명 에너지인력양성(전력기금)

연구과제명 차세대 고분자전해질연료전지 부품소재 핵심기술 고급트랙

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

연구기간 2018.01.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 코팅층을 갖는 TiO_2 나노튜브의 배열체인,
애노드 활물질.

청구항 2

청구항 1에 있어서,
 Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 코팅층은 Co_3O_4 와 CuO 가 1:1 내지 3:1 몰비로 혼합된 혼합물의 코팅층인 것임을 특징으로 하는,
애노드 활물질.

청구항 3

청구항 1 또는 청구항 2에 있어서,
 Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 코팅층은 Co_3O_4 와 CuO 가 2:1 내지 3:1 몰비로 혼합된 혼합물의 코팅층인 것임을 특징으로 하는,
애노드 활물질.

청구항 4

청구항 1에 있어서,
 TiO_2 나노튜브의 배열체는 애노다이징 TiO_2 나노튜브의 배열체인 것임을 특징으로 하는,
애노드 활물질.

청구항 5

청구항 1 또는 청구항 4에 있어서,
 TiO_2 나노튜브는 아나타제상 TiO_2 나노튜브인 것임을 특징으로 하는,
애노드 활물질.

청구항 6

Ti 호일을 불소 이온을 포함하는 전해액 내에서 애노다이징 처리하여 TiO_2 나노튜브의 배열체를 제조하는 제1단계;
상기 TiO_2 나노튜브의 배열체를 질소 기류 하에서 건조하는 제2단계;
제2단계로부터 얻어진 건조된 TiO_2 나노튜브의 배열체 상에, 구리 전구체 화합물과 코발트 전구체 화합물의 혼합 용액을 분무 코팅하는 제3단계; 및
제3단계의 결과물을 360 내지 440℃에서 소성하는 제4단계;를 포함하는,
애노드 활물질의 제조방법.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 제3단계는 CoCl_2 와 CuCl_2 의 몰비가 1:1 내지 3:1 되도록 혼합된 혼합용액을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는,

애노드 활물질의 제조방법.

청구항 8

청구항 6 또는 청구항 7에 있어서,

상기 제3단계는 CoCl_2 와 CuCl_2 의 몰비가 2:1 내지 3:1 되도록 혼합된 혼합용액을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는,

애노드 활물질의 제조방법.

청구항 9

청구항 6 또는 청구항 7에 있어서,

상기 제3단계는 120 내지 140℃ 온도조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는,

애노드 활물질의 제조방법.

청구항 10

청구항 6에 있어서,

상기 제3단계 및 제4단계는 4 내지 6회 반복수행되는 것을 특징으로 하는,

애노드 활물질의 제조방법.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 제4단계 이후로 430 내지 460℃에서 1.8 내지 2.2시간 동안 최종 소성하는 것을 특징으로 하는,

애노드 활물질의 제조방법.

청구항 12

청구항 1의 애노드 활물질을 포함하는,

전극.

청구항 13

청구항 6의 제조방법에 따라 얻어진 애노드 활물질을 포함하는,

전극.

청구항 14

청구항 12 또는 청구항 13의 전극을 포함하는,

리튬이온전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 애노드 활물질, 그 제조방법 및 이를 포함하는 리튬이온전지에 관한 것으로서, TiO_2 나노구조체에 외부 활성물질로서 Co_3O_4 와 CuO 를 도입한 애노드 활물질, 이를 간단하게 제조하는 방법 및 이를 포함하여 전기화학

적 성능이 개선된 리튬이온전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 충전식 리튬 이온 배터리(LIB)는 휴대용 전자 장치의 전원으로 주로 사용되어 왔으며 전기 자동차(EV) 및 심지어 전기 에너지 저장 장치에도 적용 범위가 확대되었다. 특히 빠르게 성장하는 EV 시장은 급속 충전, 고용량(체적용량 및/또는 중량 용량) 및 우수한 안전 특성을 갖춘 고성능 LIB에 대한 꾸준한 수요를 창출했다.
- [0003] 상업적으로 그래파이트 기반의 애노드는 더 낮은 체적 용량(volumetric capacity) (이론량 830 mAh cm^{-3} , 실제량 $\sim 450 \text{ mAh cm}^{-3}$) 및 중량 용량 (372 mAh g^{-1})으로 인해 더 이상 최첨단 LIB에 대해 완전히 만족스럽지 않다. 또한, 그래파이트의 또 다른 치명적인 결점은 낮은 리튬화 전위($\sim 0.05\text{V vs. Li/Li}^+$)로, 이는 급속 충전 과정에서 리튬 금속 덴드라이트를 형성함으로써 인해 위험한 상황을 초래할 수 있다.
- [0004] 따라서 많은 연구자들은 그래파이트를 대체할 수 있는 다양한 애노드 물질에 관하여 연구해왔다. 이러한 연구들 중, TiO_2 는 상대적으로 높은 리튬 전위($\sim 1.7 \text{ V vs. Li/Li}^+$) 때문에 차세대 LIB의 애노드 재료로서 상당한 관심을 모으고 있으며, 이는 고속 충전시 더 안전한 작동을 가능하게 한다. 또한 TiO_2 는 충/방전 사이클 중에 매우 작은 부피 팽창($\sim 3\%$)을 겪어 사이클 안정성과 속도 성능이 우수하다. 이러한 유리한 구조 특성에도 불구하고, 작은 중량 용량(170 mAh g^{-1}) 및 낮은 전기전도도는 여전히 개선해야 할 과제로 남아 있다.
- [0005] 따라서, 전반적인 전기 화학적 특성을 개선하기 위한 다양한 전략이 보고되었다. 코팅 또는 이온 도핑 방법을 이용하여 외부 활성 물질을 TiO_2 에 도입하는 방법 등이 있다(J. Liao, D. Higgins, G. Lui, V. Chabot, X. Xiao, Z. Chen, *Nano Lett.* **2013**, *13*, 5467; M. Lmbke, I. Johnson, N. M. Makwana, D. Brett, P. Shearing, Z. Liu, J. A. Darr, *J. Power Sources* **2015**, *294*, 94; M. Ren, H. Xu, F. Li, W. Liu, C. Gao, L. Su, G. Li, J. Hei, *J. Power Sources* **2017**, *353*, 237).
- [0006] 한편, 최근에는 두 개 이상의 전이 금속 산화물(MxOy , $\text{M} = \text{Ti, Fe, Co, Ni, Mn, Cu}$ 등)를 기본으로 한 복합 전극에서, 충/방전 사이클링 동안 각 구성요소 사이에서 발생하는 시너지 효과가 많은 주목을 받고 있다.
- [0007] 일례로, Zheng 연구팀은 LIB용 애노드로 다중층 $\text{SnO}_2@\text{Fe}_2\text{O}_3$ 샌드위치 큐브를 보고하였다. 이 복합재료는 순수한 SnO_2 보다 높은 용량과 사이클 안정성(cyclability)을 가지고 있다(Y. Zeng, J. Luo, Y. Wang, L. Qiao, B. Zou, W. Zheng, *Nanoscale* **2017**, *9*, 17576).
- [0008] Wang 연구팀은 단일 성분에 비하여 개선된 전기화학 성능을 나타내는 $\text{ZnO-NiO-Co}_3\text{O}_4$ 하이브리드 나노플레이크의 제조방법을 보고하였다(L. Lu, H. Wang, J. Wang, C. Wang, Q. Jiang, *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 2530).

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상대적으로 높은 리튬 전위를 갖는 TiO_2 나노구조체에 전기화학적 특성을 개선하기 위한 외부 활성물질로서 Co_3O_4 와 CuO 를 도입한, 전기화학적 성능이 향상된 애노드 활물질을 제공하고자 한다.
- [0010] 본 발명은 간이한 방법을 통해 우수한 전기화학적 성능을 갖는 애노드 활물질을 제조하는 방법을 제공하고자 한다.
- [0011] 본 발명은 이러한 애노드 활물질을 포함하여, 별도의 바인더를 포함하지 않고, 탁월한 급속충전 능력과 고용량을 갖는 전극의 제조방법을 제공하고자 한다.
- [0012] 본 발명은 이러한 전극을 포함하여, Li^+ 에 대한 반응 전위가 적절하고, Li 덴드라이트의 형성없이 높은 전류 밀도에서 전극을 안정하게 유지할 수 있는 리튬이온전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 코팅층을 갖는 TiO_2 나노튜브의 배열체인, 애노드 활물질을 제공한다.

- [0014] 바람직한 일예에 의한 애노드 활물질은, Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 코팅층이 Co_3O_4 와 CuO 가 1:1 내지 3:1 몰비로 혼합된 혼합물의 코팅층인 것일 수 있다.
- [0015] 보다 바람직한 일예에 의한 애노드 활물질은, Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 코팅층이 Co_3O_4 와 CuO 가 2:1 내지 3:1 몰비로 혼합된 혼합물의 코팅층인 것일 수 있다.
- [0016] 바람직한 일예에 의한 애노드 활물질은, TiO_2 나노튜브의 배열체가 애노다이징 TiO_2 나노튜브의 배열체인 것일 수 있다.
- [0017] 바람직한 일예에 의한 애노드 활물질은, TiO_2 나노튜브가 아나타제상 TiO_2 나노튜브일 수 있다.
- [0018] 본 발명은 또한, Ti 호일을 불소 이온을 포함하는 전해액 내에서 애노다이징 처리하여 TiO_2 나노튜브의 배열체를 제조하는 제1단계;
- [0019] 상기 TiO_2 나노튜브의 배열체를 질소 기류 하에서 건조하는 제2단계;
- [0020] 제2단계로부터 얻어진 건조된 TiO_2 나노튜브의 배열체 상에, 구리 전구체 화합물과 코발트 전구체 화합물의 혼합 용액을 분무 코팅하는 제3단계; 및
- [0021] 제3단계의 결과물을 360 내지 440℃에서 소성하는 제4단계;를 포함하는, 애노드 활물질의 제조방법을 제공한다.
- [0022] 바람직한 일예에 의한 제조방법에 있어서, 상기 제3단계는 CoCl_2 와 CuCl_2 의 몰비가 1:1 내지 3:1 되도록 혼합된 혼합용액을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0023] 보다 바람직한 일예에 의한 제조방법에 있어서, 상기 제3단계는 CoCl_2 와 CuCl_2 의 몰비가 2:1 내지 3:1 되도록 혼합된 혼합용액을 사용하여 수행될 수 있다.
- [0024] 구체적인 일예에 의한 제조방법에 있어서, 상기 제3단계는 120 내지 140℃ 온도조건에서 수행될 수 있다.
- [0025] 바람직한 일예에 의한 제조방법에 있어서, 상기 제3단계 및 제4단계는 4 내지 6회 반복수행될 수 있다.
- [0026] 바람직한 일예에 의한 제조방법에 있어서, 상기 제4단계 이후로 430 내지 460℃에서 1.8 내지 2.2시간 동안 최종 소성할 수 있다.
- [0027] 본 발명은 또한 상술한 애노드 활물질을 포함하는, 전극을 제공한다.
- [0028] 본 발명의 예시적인 일 예에서는 이러한 전극을 포함하는 리튬이온전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 애노드 활물질은 애노다이징과 이후의 실용적인 분무 코팅을 포함한 간이한 방법으로 얻어질 수 있고, 이러한 애노드 활물질은 탁월한 속도성능 및 체적 용량을 나타내고, 바인더없이 전극을 제조할 수 있으며, Li^+ 삽입/추출 동안 Li^+ 확산을 촉진하고 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ 의 대용량 팽창을 완충시키는 큰 표면적을 TiO_2 나노튜브 배열체를 기반으로 하며, 전극의 Li^+ 에 대한 반응 전위가 적절하고, Li 덴드라이트의 형성없이 높은 전류 밀도에서 전극을 안정하게 유지할 수 있으며, 특히 최적의 Co_3O_4 와 CuO 의 몰비에서 전체적인 전기 전도도와 부피 팽창을 고려한 시너지 효과를 나타내어 차세대 리튬이온전지를 위한 애노드로서 유용하다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 (a) TNA의 평면 SEM 이미지, (b) $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 의 평면 SEM 이미지, (c) $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 의 TEM 이미지, 이에 상응하는 EDS 매핑 이미지 (Ti, Co, Cu 및 O) 및 조성 분석 결과.
- 도 2는 (a) $\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{TNA}$ 및 (b) $\text{Co}_1\text{Cu}_2\text{TNA}$ 에 대한 평면 SEM 이미지.
- 도 3은 (a) TNA 및 (b) $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 의 단면 SEM 이미지, (c) $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 의 EPMA 맵핑 이미지; Ti, Co, Cu 및 O를 포함한다. (d) $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 의 리튬화 공정의 개략도.

도 4는 (a) $\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 및 (b) $\text{Co}_1\text{Cu}_2\text{@TNA}$ 에 대한 단면 SEM 이미지.

도 5는 (a) $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$, Co@TNA , Cu@TNA 및 TNA의 XRD 패턴, (b) $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 상응하는 SAED 패턴 및 TNA 및 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 고해상도 XPS 스펙트럼으로 (c) $\text{Ti}2p$, (d) $01s$, (e) $\text{Co}2p$, 및 (f) $\text{Cu}2p$ 이다.

도 6은 (a) 0.2 mV s^{-1} 의 스캔 속도에서 $0.01 - 3.0 \text{ V (vs. Li/Li}^+)$ 의 전위 범위에서 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 셀의 순환전압 전류(CV) 그래프, (b) Co_2Cu_1 의 정전류 충/방전 곡선, (c) $100 - 1000 \text{ mA g}^{-1}$ 의 다양한 전류 밀도에서 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 사이클링 테스트 결과, (d) 0.1 내지 20 A g^{-1} 의 다양한 전류밀도에서 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 및 TNA의 속도능, (e) $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 전극과 Co_3O_4 -, CuO - 및 TiO_2 - 기반 전극의 다른 유형과의 사이클링 성능의 비교.

도 7은 0.2mVs^{-1} 의 스캔 속도에서 0.01 V 및 $3.0 \text{ V (vs. Li / Li}^+)$ 의 전위 범위에서 (a) Cu@TNA , (b) Co@TNA 및 (c) TNA에 대한 순환전압전류(CV) 그래프.

도 8은 100 mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 (a) Co@TNA 및 (b) Cu@TNA 에 대한 정전류 충-방전 곡선.

도 9는 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 사이클링 시험 플롯을 비교하여 나타낸 것으로, (a) Co@TNA 및 Cu@TNA 와 비교, (b) 100mA g^{-1} 의 전류 밀도에서 $\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 및 $\text{Co}_1\text{Cu}_2\text{@TNA}$ 와의 비교 결과임.

도 10은 0.1 내지 1.0 A g^{-1} 범위의 다양한 전류 밀도에서 실시예에 따른 전극의 속도능을 대비하여 나타낸 플롯들.

도 11은 5.0 A g^{-1} 의 높은 전류 밀도에서 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 에 대한 장기 사이클링 테스트.

도 12는 350 사이클 전후의 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 나이퀴스트 플롯으로, 삽입그림은 대응하는 등가 회로.

도 13은 실시예들의 전극에 대해 사이클링 전의 나이퀴스트 플롯.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이와 같은 본 발명을 더욱 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [0032] 본 발명은 상대적으로 높은 리튬 전위를 갖는 TiO_2 나노구조체에 전기화학적 특성을 개선하기 위한 외부 활성물질로서 Co_3O_4 와 CuO 를 도입한 애노드 활물질을 제공한다.
- [0033] 구체적으로, 본 발명은 Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 코팅층을 갖는 TiO_2 나노튜브의 배열체인, 애노드 활물질을 제공한다.
- [0034] Co_3O_4 는 높은 이론적 중량 용량(890 mAh g^{-1})을 갖기 때문에 유망한 애노드 재료로 평가되어 왔다. 그러나, 충/방전시 유의적인 부피 팽창($\sim 300 \%$)이 있어 이를 LIB에 적용하기에는 장애가 된다. 반면에, CuO 는 상대적으로 우수한 전도성, 낮은 독성, 적절한 이론적 중량 용량(670 mAh g^{-1}) 및 Co_3O_4 보다 상대적으로 작은 부피 팽창율($\sim 174 \%$)을 갖는다.
- [0035] 이러한 점에서, 본 발명에 의한 애노드 활물질은, Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 코팅층이 Co_3O_4 와 CuO 가 1:1 내지 3:1 물비로 혼합된 혼합물의 코팅층인 것이 바람직하며, 보다 바람직하기로는 Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 코팅층이 Co_3O_4 와 CuO 가 2:1 내지 3:1 물비로 혼합된 혼합물의 코팅층인 것일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 애노드 활물질에 있어서, 코발트의 물비율이 증가함에 따라 전자이동을 촉진시킴으로서 전체 내부 저항이 감소된 전기화학적 성능을 촉진하지만, 그 함량이 상기 범위를 넘어서는 경우 충/방전시 Co_3O_4 의 부피 팽창이 커져 심각한 분해를 겪게 될 우려가 있다. 이러한 점은 CuO 가 갖는 상대적으로 작은 부피 팽창율로 전체적인 부피 팽창을 감소시킬 수 있으며, 전극 내에서 Co_3O_4 와의 상호작용으로 인해 전체적인 반응성을 높일 수 있으나,

그 함량이 지나친 경우 전체 전하이동 동역학 및 전극 용량을 감소시키기 때문에 바람직하지 못하다. 따라서, 상기한 범위 내에서 Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 몰비가 설정되는 것이 바람직하고, 가장 바람직한 일에는 Co_3O_4 와 CuO 가 2:1 몰비인 것일 수 있다.

[0037] 본 발명에 있어서 이러한 혼합물의 코팅층이 형성된 TiO_2 나노튜브에 있어서, TiO_2 나노튜브는 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ 을 안정적으로 고정할 수 있는 백본 구조로 작용하여 사이클링 중에 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ 의 대량 팽창을 견딜 수 있는 충분한 공간을 제공하는 역할을 한다.

[0038] 특히, TiO_2 나노튜브의 배열체는 애노다이징 TiO_2 나노튜브의 배열체인 것일 수 있다. 애노다이징(anodizing) TiO_2 나노튜브의 배열체는 평균 내부 직경이 85 내지 115nm이고, 나노튜브 사이의 불규칙한 공극 스페이스가 20 내지 70nm를 갖는 나노튜브 배열체로서, 이러한 빈 공간은 전극으로 사용시 사이클 중에 상술한 Co_3O_4 와 CuO 의 부피 팽창에 의해 유도된 응력을 완화시킬 수 있다.

[0039] 상기 및 이하의 기재에서, Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 코팅층을 갖는 TiO_2 나노튜브의 배열체라는 표현에 있어서, '코팅층을 갖는'이라는 의미는 실질적으로 개개의 TiO_2 나노튜브의 열린 공간을 밀폐하지 않고 그 표면에 코팅층을 갖는 것을 의미하는 것이나, TiO_2 나노튜브의 열린 공간의 일부가 코팅층에 의해 덮여진 경우까지도 모두 포함하는 것으로 해석될 수 있다.

[0040] 상기 및 이하의 기재에서, 본 발명에 따른 " Co_3O_4 와 CuO 혼합물의 코팅층을 갖는 TiO_2 나노튜브의 배열체"를 축약하여 ' $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}@\text{TiO}_2$ 복합체'로 표기할 수 있다.

[0041] 또한, 본 발명은 간이한 애노다이징(anodizing) 및 스프레이 코팅을 이용하여 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}@\text{TiO}_2$ 복합체를 설계하고 제조한다. 간략하게는, 우선 TiO_2 나노튜브어레이(TNA)를 준비하고, 이 TNA 상에 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ 의 실질적 분무 코팅을 한다.

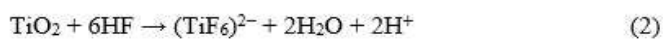
[0042] 구체적으로, 본 발명은 Ti 호일을 불소 이온을 포함하는 전해액 내에서 애노다이징 처리하여 TiO_2 나노튜브의 배열체를 제조하는 제1단계;

[0043] 상기 TiO_2 나노튜브의 배열체를 질소 기류 하에서 건조하는 제2단계;

[0044] 제2단계로부터 얻어진 건조된 TiO_2 나노튜브의 배열체 상에, 구리 전구체 화합물과 코발트 전구체 화합물의 혼합 용액을 분무 코팅하는 제3단계; 및

[0045] 제3단계의 결과물을 360 내지 440℃에서 소성하는 제4단계;를 포함하는, 애노드 활물질의 제조방법을 제공한다.

[0046] 제 1 단계를 통해 Ti 호일로부터 애노다이징 TiO_2 나노튜브 배열체(TNA)를 얻을 수 있는데, 일례로, 불소 이온을 포함하는 전해액이 불산인 경우, 다음의 애노다이징 반응을 통해 Ti 기체에 수직적으로 TiO_2 나노튜브가 성장되어 정렬되어 TNA를 형성한다:



[0047]

[0048] 애노다이징이 F^- 를 함유하는 용액 중에서 수행될 때, 생성된 TiO_2 가 국소적으로 용해되어 TNA의 성장을 초래한다. 이러한 나노튜브 구조는 스프레이 코팅을 통해 이종물질을 효과적으로 도입할 수 있게 하여 결과된 복합체 내에 Li^+ 를 저장하는 데 도움을 줄 수 있다.

[0049] 이로써 상술한 것과 같이 평균 내부 직경이 85 내지 115nm이고, 나노튜브 사이의 불규칙한 공극 스페이스가 20 내지 70nm를 갖는 나노튜브 배열체를 얻을 수 있다. 이러한 제1단계는 18 내지 22V에서 1.8 내지 2.2 시간 동안 애노다이징 처리하는 방법인 것이 바람직할 수 있다.

[0050] 이와 같이 TNA를 얻은 다음, 여기에 외부 활성물질을 도입하기 전에 질소 기류 하에서 건조하는 것이 바람직하

다.

[0051] 건조된 TNA상에, 소성 후 코발트 산화물과 구리 산화물을 형성할 수 있는 다양한 코발트 전구체 및 구리 전구체의 혼합물 용액을 분무 코팅하여 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}@\text{TiO}_2$ 복합체를 얻을 수 있는데, 본 발명에서는 코발트 전구체로서 CoCl_2 와 구리 전구체로서 CuCl_2 를 사용하고, 이들의 몰비가 1:1 내지 3:1 되도록 혼합된 혼합용액을 사용하여 분무 코팅을 수행할 수 있다. 종기로는, 상기 제3단계는 CoCl_2 와 CuCl_2 의 몰비가 2:1 내지 3:1 되도록 혼합된 혼합용액을 사용하여 수행될 수 있다.

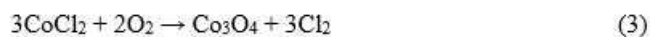
[0052] 이와 같이 애노다이징 TNA 상에 CoCl_2 와 CuCl_2 의 일정 몰비의 혼합용액을 분무 코팅하는 것만으로도, 실질적으로 나노튜브 구조를 저해하지 않으면서도 성공적으로 이들 화합물들이 나노튜브의 벽에 성공적으로 부착될 수 있다. 이는 애노다이징 TNA가 갖는 구조적 특징으로 인해 분무 코팅을 통해 이종물질을 효과적으로 도입할 수 있도록 하기 때문이다. 이러한 애노다이징 TNA에서는 상기한 혼합용액의 분무 코팅을 통해 코발트와 구리 원소들이 TNA의 표면에 완전히 분산되고 나노튜브의 바닥까지 균등하게 침투하여 성공적으로 고정될 수 있다.

[0053] 이와 같은 제3단계는 이종물질이 나노튜브에 효율적으로 부착할 수 있도록 하는 측면에서 120 내지 140℃ 온도 조건에서 수행하는 것이 바람직할 수 있다.

[0054] 이러한 공정을 통해 실질적으로 별도의 바인더 없이도 TNA상에 전기화학적 특성을 개선하기 위한 외부활성물질을 간이하게 도입할 수 있다.

[0055] TNA 상에 상기한 공정을 통해 CoCl_2 와 CuCl_2 의 혼합용액을 분무코팅한 다음, 소성공정을 통해 TNA에 코팅된 물질들의 열적 산화를 도모한다.

[0056] 그 반응의 일예는 다음의 식 (3)과 (4)로 나타낼 수 있다.



[0057]

[0058] 이와같은 소성은 360 내지 440℃에서 수행될 수 있으며, 이때 비정질 애노딕 TiO_2 는 결정화된 아나타제상으로 결정화된다.

[0059] 이러한 결정화 결과를 고려한 점에서 상기 분무 코팅(제3단계) 및 소성(제4단계)은 1회적으로 수행되는 것에 비하여 분무와 소성을 한 세트로 하여 4 내지 6회 반복수행하는 것이 보다 바람직할 수 있다.

[0060] 이와 같이 반복 수행 후, 맨 마지막 단계에서 최종적으로 430 내지 460℃에서 1.8 내지 2.2시간 동안 소성하는 것이 활물질의 적절한 결정화 측면에서 바람직할 수 있다.

[0061] 상술한 방법에 따르면 나노튜브 TiO_2 는 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ 을 안정적으로 고정할 수 있는 백본 구조로 작용하여 사이클링 중에 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ 의 대량 팽창을 견딜 수 있는 충분한 공간을 제공한다. 또한, 이러한 복합체는 전극의 전반적인 이온 및 전기 전도성을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 전극은 바인더 및 도전제를 포함하지 않아 특이적인 체적용량을 나타낼 수 있다. 제조된 복합체 전극은 높은 중량 및 체적용량, 우수한 속도능력, 장기간 사이클링 안정성, 및 급속 충전 능력의 관점에서 LIB용 애노드로서 우수한 성능을 갖는다.

[0062] 이하, 본 발명을 실시예에 의거하여 상세히 설명하면 다음과 같은 바, 본 발명이 이들 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0063] <실시예 1 내지 6>

[0064] Ti foil(0.127 mm 두께, 99.7 %, Sigma-Aldrich)을 3.5 x 3.5 cm²의 크기로 자르고 아세톤, 에탄올 및 탈이온(DI)수에서 초음파 세척으로 각각 15, 10 분 및 5 분 동안 세척하였다.

[0065] 세척된 Ti foil을 1 M H_3PO_4 (Sigma-Aldrich) + 1M NaOH (Daejung, Korea) + 0.3 wt. % HF (Sigma-Aldrich)로 구성된 전해액에서 20 V에서 2 시간 동안 애노다이징 처리하여 TiO_2 나노 튜브 어레이(TNA)를 제조하였다. 애노다이징 처리 후, 시험편을 DI로 행구고 질소 기류 중에서 건조시켰다.

[0066] 다음 표 1에 나타낸 바와 같이 다양한 몰 농도의 아세트 용액 중의 CuCl_2 (Sigma-Aldrich) + CoCl_2 (Sigma-Aldrich) 2mL를 사용하여 분무 코팅을 수행했다. 분무 코팅을 수행하는 동안, 시편을 130 °C의 고온 플레이트에 정치시켰다.

[0067] 그 다음, 분무된 시편을 공기 중에서 400 °C에서 2 분간 소성시켰다. 이러한 분무 및 소성 단계를 5 번 반복하였다. 다섯 번 반복한 후에, 시편을 12 °C / 분의 가열 속도로 2 시간 동안 공기 중 450 °C에서 최종 하소하여, 각각 Co@TNA , $\text{Co}_3\text{Cu}_1\text{@TNA}$, $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$, $\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{@TNA}$, $\text{Co}_1\text{Cu}_2\text{@TNA}$ 및 Cu@TNA 로 대별되는 전극 활물질질을 제조하였다.

표 1

구분		농도(mM)		Co:Cu 몰비
		CoCl_2	CuCl_2	
실시예 1	Co@TNA	10	-	1:0
실시예 2	$\text{Co}_3\text{Cu}_1\text{@TNA}$	7.5	2.5	3:1
실시예 3	$\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$	6.6	3.3	2:1
실시예 4	$\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{@TNA}$	5	5	1:1
실시예 5	$\text{Co}_1\text{Cu}_2\text{@TNA}$	3.3	6.6	1:2
실시예 6	Cu@TNA	-	10	0:1

[0069] <실험예 1> 형태학적 분석

[0070] 에너지 분산형 분광기(EDS)를 장착한 전계 방출 주사전자 현미경(FE-SEM, 4300S, Hitachi), EDS와 선택영역전자 회절분석기(SAED)를 장착한 전계 방출 투과전자현미경(FE-TEM, JEM-2100F, JEOL), 전자 탐침 X 선 마이크로분석기(EPMA, JXA-8900R, JEOL)를 사용하여 제조된 시편들의 형태학적 특성 및 화학적 조성을 조사하였다.

[0071] 시편의 결정 구조는 $\text{Cu K}\alpha$ 선 (1.54056 Å)을 갖는 X-선 회절 (XRD, Rigaku D / max-RB)에 의해 특성화되었다. Al $\text{K}\alpha$ X-선 소스로 X-선 광전자 분광법(XPS, VG ESCALAB 220i-XL 분광계, Fisons)을 시편들의 화학적 결합 정보를 결정하는데 사용하였다.

[0072] 이와 같은 분석결과들을, 도 1 내지 6으로 나타내었는바, 이하에서는 각각의 도면을 참조하여 분석결과들을 상술한다.

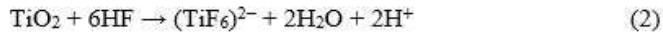
[0073] 도 1은 (a) TNA 및 (b) $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 평면 SEM 이미지, 및 (c) $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 TEM이미지, 이에 상응하는 EDS 매핑 이미지 (Ti, Co, Cu 및 O) 및 조성 분석 결과들로, 도 1(a)는 원래의 TiO_2 나노튜브어레이(TNA)가 평균 내부 직경이 100 (± 15) nm이고 각각의 나노튜브 사이의 불규칙한 공극 스페이스가 45 (± 25) nm임을 보여준다. 이러한 빈 공간은 사이클 중에 Co_3O_4 및 CuO 의 큰 체적 팽창에 의해 유도된 응력을 완화시킬 수 있다.

[0074] 도 1(b)는 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ (2:1 몰비) 코팅된 TNA(실시예 3, 이하에서는 이를 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 로 약칭할 수 있다)에 대한 연속적인 소성 공정 후의 평면 FE-SEM(top-view field emission-scanning electron spectroscopy) 이미지를 도시한다. 원래의 TNA와 비교하여, 스프레이된 화합물들이 TNA의 표면 전체에 걸쳐 분산되어 있다. 일부 증착물이 나노튜브 입구를 덮는다고 하더라도, $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 는 여전히 표면이 촘촘한 나노튜브구조를 가지고 있음을 알 수 있다.

[0075] 관련하여, 다른 실시예들에 따른 시편들, 즉 $\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 및 $\text{Co}_1\text{Cu}_2\text{@TNA}$ 의 경우는 도 2에 나타낸 것과 같이, 스프레이 코팅 후 자유 공간을 갖는 나노튜브 구조를 나타냄을 알 수 있다.

[0076] 도 1(c)는 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 확대된 평면 FE-TEM(magnified top-view field emission-transmission electron microscopy) 이미지 및 상응하는 EDS(energy dispersive spectrometer) 매핑 결과를 보여주며, 이는 모든 원소가 열린 나노튜브를 갖는 TNA 전체 표면에 균일하게 분산되어 있음을 다시 확인시켜 준다. 또한, 구리와 코발트의 원자비는 약 2:1로 측정되었으므로, 본 발명에 따른 스프레이 공정을 통해 코팅층을 조성을 효과적으로 제어할 수 있음을 확인할 수 있다(도 1(c)의 조성 표 참조).

[0077] 한편, 원래의 TNA와 실시예 3에 따른 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 단면 이미지를 도 3의 (a)와 (b)로 나타내었다. 다음의 애노다이징 반응을 통해 Ti 기체에 수직적으로 성장되어져, 1.2 μm 의 평균 길이를 갖는 원래의 TNA가 잘 정렬되어 있다:



[0078]

[0079] 애노다이징이 F^- 를 함유하는 용액 중에서 수행될 때, 생성된 TiO_2 가 국소적으로 용해되어 TNA의 성장을 초래한다. 이러한 나노튜브 구조는 스프레이 코팅을 통해 이종물질을 효과적으로 도입할 수 있게 하여 결과된 복합체 내에 Li^+ 를 저장하는 데 도움을 줄 수 있다. $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 SEM 이미지는 스프레이된 화학종이 나노튜브의 벽에 성공적으로 증착되어 나노튜브 구조 자체를 보존한다는 것을 분명히 확인시켜준다. 또한, 다른 시편들 ($\text{Co}_1\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 및 $\text{Co}_1\text{Cu}_2\text{@TNA}$)도 스프레이 코팅 후에 TNA의 독특한 형태변화를 나타내지 않았다(도 4).

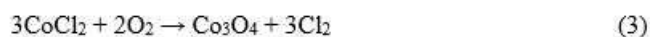
[0080] $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 나노-채널에서 성공적인 화학조성 분포를 확인하기 위해 EPMA(electron probe X-ray micro-analyzer)를 이용하여 단면 원소 매핑을 수행하여 그 결과를 도 3(c)에 나타내었다. 코발트와 구리 원소들은 TNA의 표면에 완전히 분산되고 나노튜브의 바닥까지 균등하게 침투하여 Co_3O_4 와 CuO 가 TNA에 성공적으로 고정되어 있음을 알 수 있다. $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 길이는 상기한 결과와 완전히 일치하는, 초기값인 1.2 μm 로 유지된다는 것은 주목할 만하다(도 3(a)). 위에서 언급한 결과를 바탕으로, $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 에서 제안된 리튬화 공정을 도 3(d)에 도시하였다.

[0081] 바인더가 없는 직선형 TNA 전극은 Co_3O_4 와 CuO 의 부피 팽창에 대한 완충 공간을 주어 Li^+ 에 대한 용이한 확산 경로를 제공하고, 이는 전기화학적 반응성 및 구조 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0082] 상기 실시예 1 내지 6에 따른 $\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{@TNA}(x=0,1,2,y=0,1)$ 시편들에 대하여 XRD(X-ray diffraction)와 SAED(selected-area electron diffraction)을 이용하여 구조를 특정화하였다.

[0083] 도 5(a)는 TiO_2 의 아나타제상(JCPDS No. 21-1272)에 상응하는 전형적인 피크가 $2\theta = 25.3^\circ$, 48.0° , 53.9° 및 55.1° 에서 나타난 것을 명확하게 보여준다. 원래의 TNA와 대비하여, $\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{@TNA}$ 에 있어서의 아나타제상 TiO_2 피크의 강도는 감소하거나 심지어 사라지는데 이는 TNA의 표면이 이종원소(Co 및 Cu)에 의해 덮여 있기 때문이다. $2\theta = 31.2^\circ$, 36.8° , 44.8° , 59.3° , 및 65.2° 의 피크들은 각각 Co_3O_4 (JCPDS No. 43-1003, space group $\text{Fd}3\text{m}$)의 (220), (311), (400), (511), 및 (440)면의 입방상을 충분히 색인할 수 있다. 또한, $2\theta = 35.5^\circ$ 및 61.5° 피크들은 격자상수 $a=4.684$, $b=3.425$ 및 $c=5.129\text{\AA}$ 를 갖는 CuO (JCPDS No. 45-0937, space group C2)의 단사 정계에서 (002) 및 (-113)면에 해당될 수 있다. $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 SAED 패턴은 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 가 세 개의 다결정 산화물(TiO_2 , Co_3O_4 , 및 CuO)로 구성된다는 것을 명확히 증명하고 있다(도 5(b)).

[0084] 상기 결과들은 스프레이된 코발트 및 구리 전구체(CoCl_2 와 CuCl_2)가 다음의 소성공정을 통해 TNA 내의 결정성 Co_3O_4 및 CuO 로 완전히 열적 산화되었음을 나타낸다:



[0085]

[0086] 동시에, 비정질 애노드 TiO_2 는 소성 공정 중에 결정화된 아나타제상으로 변형된다. XPS(X-ray photoemission spectroscopy)를 사용하여 시료의 원소 및 화학적 상태를 분석하였다. $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 에서 Ti 2p의 고해상도 XPS 스펙트럼은 각각 458.5eV와 464.2eV의 결합에너지에서 $\text{Ti}2\text{p}_{3/2}$ 와 $\text{Ti}2\text{p}_{1/2}$ 피크를 나타낸다(도 5(c)). 두 개 피크 사이의 에너지차는 약 5.7 eV로 계산되며, 이는 아나타제 TiO_2 의 Ti^{4+} 산화상태의 존재를 나

타낸다. $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 $\text{O}1\text{s}$ 스펙트럼은 흡수된 O_2 , 표면 수산화 및 금속-산소 결합 각각에 상응하는 532.5, 531.5, 및 529.9 eV에 위치한 세 개의 데콘볼루션 피크(deconvolution peak)로 분석할 수 있다(도 5(d)). 특히, $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 $\text{Ti } 2\text{p}$ 와 $\text{O } 1\text{s}$ 피크 강도는 현저하게 감소하고 피크 위치는 원래의 TNA와 비교하여 낮은 결합에너지로 이동되어 Ti-계 복합체의 성공적인 형성을 시사한다. $\text{Co}2\text{p}$ 스펙트럼은 $\text{Co}2\text{p}_{3/2}$ 와 $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ 에 해당하는 780.1 및 795.0eV에 위치한 2개의 중요한 피크를 보여준다(도 5(e)). 두 피크 사이의 차이는 14.9 eV로, 이는 입방상 Co_3O_4 의 전형적인 특성을 나타낸다. $\text{Co } 2\text{p}_{3/2}$ 는 $\text{Co}^{3+}2\text{p}_{3/2}$ 와 $\text{Co}^{2+}2\text{p}_{3/2}$ 배열에 해당되는 779.8와 781.3eV에 위치한 두 개의 피크에 맞춰질 수 있다. $\text{Co}2\text{p}_{1/2}$ 피크는 각각 794.9와 796.6eV에서 두 개의 피크로 데콘볼루션될 수 있는데, 이는 각각 $\text{Co}^{3+}2\text{p}_{1/2}$ 과 $\text{Co}^{2+}2\text{p}_{1/2}$ 에 기인한다. Co^{2+} 와 Co^{3+} 종의 공존은 또한 Co_3O_4 의 형성을 확인해준다. 도 5(f)는 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 $\text{Cu } 2\text{p}$ 스펙트럼을 나타내며, 두 개의 주피크가 각각 934.1과 953.9eV에서 관찰되는바, 이는 각각 $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 와 $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ 에 대응한다. 이 두 피크는 주로 CuO 의 Cu^{2+} 산화 상태에서 유래된 것들이다. 또한, $\text{Cu}2\text{p}_{3/2}$ 와 $\text{Cu}2\text{p}_{1/2}$ 사이의 결합에너지 갭은 대략 20eV로, 이는 또한 Cu^{2+} 산화상태의 존재를 확인해준다.

[0087] <실험예 2> 셀 성능 평가

[0088] 전기 화학적 실험은 두 개의 전극을 포함하는 CR2032 코인-타입 반쪽전지에서 수행되었다. 상기 실시예들로부터 얻어진 시편을 편칭하여 10mm 디스크를 형성하여 작동 전극으로 사용하였다. 각 전극상의 활성 물질의 비중은 약 0.5 mg cm^{-2} 이었다. Ti 기판은 어떠한 결합제 또는 전도성 물질없이 집전체와 직접 접촉했다. 순수 금속 Li 호일을 카운터 및 참조 전극으로 사용하였다. 유리 섬유(GF/A, Whatman)를 사용하여 두 전극을 분리하였다. 전해질은 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC)의 (1 : 1 부피비) 혼합물 중 1M LiPF_6 로 이루어져있다. 셀 조립은 바람직하지 않은 산화를 방지하기 위해 H_2O 및 O_2 함량이 1ppm 미만인 아르곤 충전 글로브 박스 내에서 수행되었다. 0.01 mV와 3.0 V 사이의 전기 화학 워크 스테이션(PGSTAT302N Autolab, Metrohm)을 사용하여 0.2 mVs^{-1} 의 스캔 속도로 순환전압전류(CV) 측정을 수행하였다. 전지 전류 시스템(WBCS 3000, WonATech)을 사용하여 정전류 충/방전 사이클 프로파일을 $100\text{--}1000 \text{ mA g}^{-1}$ 의 다양한 전류 밀도에서 0.01 ~ 3.0 V의 전위 범위에서 특성화했다. 전기 화학 임피던스 분광법(EIS)은 개방 회로 전위에서 100 kHz에서 0.01 Hz까지 변하는 주파수로 전기 화학 워크 스테이션에도 사용되었다.

[0089] 이와 같이 방법에 따라 측정된 셀 성능 평가 결과는 도 6 내지 13으로 도시하였는바, 이하에서는 이들 도면을 참조하여 상술한다.

[0090] LIB의 애노드 물질로서 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 셀 성능을 코인-타입 반쪽전지를 이용하여 평가하였다. 순환전압전류법(Cyclic voltammetry, CV) 프로파일은 첫 번째 사이클의 방전(Discharge) 방향에 있어서 0.95V에서 눈에 띄는 환원피크(cathodic peak)를 보여주는데, 이는 고체 전해질 계면(solid electrolyte interphase, SEI)의 형성과 함께 Li_2O 매트릭스에 매립된 Co_3O_4 와 CuO 의 금속 Co와 Cu로의 순차적인 환원의 조합에 기인할 수 있다(도 6(a) 및 도 7). 첫 번째 사이클에서 1.18 V 과 0.80 V에 위치한 Cu@TNA 의 두 환원피크는 각각 Cu_2O 의 형성과 Cu_2O 의 Cu로의 환원으로 지정되며(도 7(a)), 반면에 Co@TNA 에서 Co_3O_4 는 0.88V의 피크에서 Co로 환원된다(도 7(b)).

[0091] $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 두 번째/세번째 스캔에서 1.25와 0.98V에 위치한 두 개의 주피크는 $\text{CuO}/\text{Cu}_2\text{O}/\text{Cu}$ (at 1.31, 0.80V, 도 7(a))와 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CoO}/\text{Co}$ (at 1.32, 0.93V, 도 7(b))의 중첩된 다중 환원을 나타낸다. 합리적으로, $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 CV 피크는 Li^+ 와 Co_3O_4 와의 반응에 의해 주로 영향을 받으며, $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 에 비교적 다량의 Co_3O_4 가 존재하기 때문에 CuO 와 Li^+ 과의 반응에 기인한 피크를 음영처리한 것이다.

[0092] 그러나, $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 에서 Co의 환원피크가 0.88V(첫번째 사이클에서 Co@TNA)로부터 0.95V로 이동하고, 두 번째/세번째 사이클에서 다단계의 환원 사이의 갭이 약간 줄어든 것을 분명히 알 수 있는데, 이것은 Co_3O_4 와 CuO 사이의 시너지 효과에 기인하는 것으로 예측된다. 본 발명은 전체적인 전도성을 촉진할 수 있는 각각의 활성 물질의 순차적인 환원을 고려하고, 이에 따라 각 반응 동안 전기화학적 반응성이 향상된다. $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 에서 산화 스캔

프로파일(충전 방향, Charge)은 1.65와 2.13 V에 위치한 두 개의 피크를 보여주었는바, 이는 Li_2O 의 분해에 수반된, Co의 Co_3O_4 로의 산화와 Cu의 CuO로의 산화의 단계 산화반응에 상응한다(도 7(a) 및 (b)). Cu@TNA에서 2.52 V 피크는 Co@TNA의 2.10V에서의 날카로운 피크와 병합되어 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 에서 2.13 V에 넓은 피크를 형성한다. Cu@TNA, Co@TNA, 및 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 에 대해 모든 검출된 피크의 전위를 다음 표 2에 나타내었다.

표 2

	전극	전위(V)	
		Cathodic(Lithiation)	Anodic(Delithiation)
1 st Cycle	Cu@TNAs	0.80, 1.18	1.65, 2.52
	Co@TNAs	0.88	1.65, 2.10
	$\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ s	0.95	1.65, 2.13
2 nd , 3 rd Cycle	Cu@TNAs	0.80, 1.31	1.65, 2.52
	Co@TNAs	0.93, 1.32	1.65, 2.10
	$\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ s	0.98, 1.25	1.65, 2.13

또한, 1.70V와 2.07V에 위치한 환원 및 산화피크들은 아나타제 TiO_2 의 산화환원 반응(도 7(c))으로 알려져 있다.

한편, 도 6(b)는 전류밀도 100 mA g^{-1} 에서 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 의 정전류 충/방전 프로파일을 보여준다. $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 의 충/방전 프로파일에서 전압 plateaus는 Co@TNA(도 8(a))와 Cu@TNA(도 8(b))의 조합으로 간주될 수 있으며, 이는 상기 CV 결과와 대비하여 약간 쉬프트된 값을 갖는다. 이러한 차이는 다른 운영방식(정전류 또는 정전압)과 스캔 속도에 기인할 수 있다. 첫 번째 방전 및 충전 용량은 각각 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ (도 6(b))에 대해 1083.6 및 821.2 mAh g^{-1} , Co@TNA(도 8(a))에 대해 1147.6 및 794.1 mAh g^{-1} 을 보였다. Co@TNA는 가장 높은 방전용량을 나타내지만 대용량 강하를 보여주었다. 초기 용량 저하는 활성물질의 불완전한 전환 반응과 낮은 쿨롱 효율을 갖는 SEI층을 형성하기 위한 전해질의 비가역적 분해보로부터 유도될 수 있다.

$\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 의 쿨롱효율은 첫 번째 사이클에서 75.8%에서 열 번째 사이클 이후로 97.8%로 상승한 다음 이후의 사이클링에서 98%를 초과한다. 대조적으로, Co@TNA와 Cu@TNA의 초기 쿨롱 효율은 69.2 및 76.8 %이며, 10 사이클 후에도 97% 이하로 유지된다. 또한, CV의 다섯 번째 및 열 번째 사이클에서 잘 중첩된 충/방전 프로파일은 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 가 Co@TNA과 Cu@TNA과 대비하여 10 사이클 이내에서 800 mAh g^{-1} 이상의 매우 가역적 용량을 가짐을 명확하게 설명한다.

$\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 의 사이클 안정성을 더 확인하기 위하여, 전류밀도 100, 200, 300, 및 1000 mA g^{-1} 에서 정전류 충/방전 시험을 수행하였다. 도 6(c)는 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 가 모든 조건에서 초기 용량에 비해 우수한 용량 유지율(90% 이상)을 나타냄을 보여준다. 비교를 위해, 다른 전극들에 대하여 100 mA g^{-1} 에서 시험하였다(도 9(a)). 그 결과, 이들 중 Co@TNA가 높은 초기 방전 용량을 나타내지만, 사이클 중에 상당한 부피 팽창으로 인해 다음 사이클에서 심각한 비가역적 용량 감소가 관찰되었다.

Cu@TNA의 경우, 총 용량은 다른 것들에 비하여 상대적으로 더 낮아 열악한 순환안정성을 나타내었다. 궁극적으로, Co@TNA와 Cu@TNA의 중량 용량은 50 사이클 후에 543.1과 288.6 mAh g^{-1} 에 이르며, 이들의 용량 유지율은 각각 64.4 및 64.0%에 해당한다. 이러한 결과들은 Co_3O_4 와 CuO의 조성에 의해 전극의 안정성이 크게 향상될 수 있다는 것을 강력하게 증명한다.

또한, 최대의 시너지적 전기화학적 성능을 나타내는 복합체에 있어서 최적 물비를 조사하였다(도 9(b)). 전체 용량은 전극 내의 Co_3O_4 양의 증가에 따라 증가하였다. 용량 및 안정성 면에서 최고의 성능은 분무된 코발트와 구리의 물비가 2:1일 때 달성되며, 이는 적절한 물비가 바람직한 시너지 효과를 위한 중요한 요소임을 나타낸다. 놀랍게도, $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{TNA}$ 는 상용화된 그래파이트 값($\sim 450 \text{ mAh cm}^{-3}$)과 대비하여 거의 9배나 더 높은, 전

극 부피를 기준으로 402 mAh cm^{-3} 의 놀라운 체적 용량을 전달할 수 있는 것으로 나타났다. 이 탁월한 성능은 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 유리한 형태학적 구조에 기인한 것으로 설명될 수 있다; TNA는 전류 수집체 역할을 하는 Ti 호일 상에서 직접적으로 성장하고, $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ 는 TNA 내에서 직접적으로 정착된다. 또한, 바인더/도전제들은 사용되지 않았다.

[0100] 또한, $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 는 도 6(d)에 도시된 바와 같이 우수한 속도능을 나타낸다. $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 는 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 및 10.0 A g^{-1} 의 전류 밀도에서 각각 803.7, 784.3, 764.8, 718.1, 614.5, 523.3, 및 396.5 mAh g^{-1} 의 평균 가역 용량을 나타냈다. 놀랍게도, 전극은 20.0 A g^{-1} (대략 25C)의 높은 전류 밀도에서 독특한 용량 저하없이 254.5 mAh g^{-1} 의 평균 가역 용량을 전달할 수 있다. 놀랍게도, 전류 밀도가 0.1 A g^{-1} 로 돌아감에 따라 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 용량은 점차적으로 증가하고 결국 10 사이클 동안 780.4 mAh g^{-1} 으로 회복되며, 이는 초기 평균 가역 용량의 97.1%에 해당된다. 대조적으로, 다른 물비를 갖는 전극들은 상대적으로 열악한 속도 용량을 보인다(도 10). 도 6(e)는 다른 유형의 Co_3O_4 -, CuO -, 및 TiO_2 -계 전극과 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 전극에 대해 사이클링 성능을 비교한 것으로, 다른 유형의 전극에 대한 사이클링 성능은 공지되어 있는 것에 따라왔다. $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 는 비록 비교적 높은 전류밀도인 0.3 Ag^{-1} 가 성능을 위해 사용되더라도, $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 나노플레이트($\sim 633 \text{ mAh g}^{-1}$ at 0.1 A g^{-1}), 팔면체형 CuO /그래핀 복합체($\sim 405 \text{ mAh g}^{-1}$ at 0.1 A g^{-1}), $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 계층적 헤테로구조체($\sim 602.8 \text{ mAh g}^{-1}$ at 0.2 A g^{-1}), 중공 코어-셸 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 서브마이크로박스(594 mAh g^{-1} at 0.2 A g^{-1}), 및 이중-셸 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{C}$ yolk-shell 구상체($\sim 380.3 \text{ mAh g}^{-1}$ at 0.2 A g^{-1}) 등에 비해 훨씬 높은 가역 용량을 갖는다.

[0101] 비교를 위해 사용된 상기 전극들은 각각 다음에서 참조한 것이다;

[0102] $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ 나노플레이트 - Y. Zhang, Q. Zhuo, X. Lv, Y. Ma, J. Zhong, X. Sun, *Electrochim. Acta* **2015**, 178, 590.

[0103] 팔면체형 CuO /그래핀 복합체 - D. Ji, H. Zhou, Y. Tong, J. Wang, M. Zhu, T. Chen, A. Yuan, *Chem. Eng. J.* **2017**, 313, 1623.

[0104] $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ 계층적 헤테로구조체 - H. Wang, D. Ma, X. Huang, Y. Huang, X. Zhang, *Sci. Rep.* **2012**, 2, 701.

[0105] 중공 코어-셸 $\text{Mn}_3\text{O}_4/\text{CuO}/\text{TiO}_2$ 서브마이크로박스 - P. Liu, X. Xia, W. Lei, Q. Hao, *Chem. Eng. J.* **2017**, 316, 214.

[0106] 이중-셸 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2/\text{C}$ yolk-shell 구상체 - W. Liao, J. Tian, Z. Shan, H. Lin, R. Na, *J. Alloys Compd.* **2018**, 739, 746.

[0107] 흥미롭게도, $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 의 가역 용량은 30 사이클 후에 점진적으로 증가하고, 결국 99% 초과와 매우 높은 쿨롱 효율로 350 사이클에서 800 mAh g^{-1} 이상을 달성하게 된다. 이러한 변칙적인 현상은 널리 알려져 있다; 이것은 전 이금속 산화물 기반의 전극에 있어서 역학적으로 활성화된 전해질 분해로부터의 가역적인 유사 고분자막에 기인할 수 있다. 또한, 관찰된 용량 변동의 일부는 연속적인 사이클 동안 고분자막으로서 불안정하다는 것을 고려하여 설명될 수 있다.

[0108] 도 11은 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 이 1000 사이클에 걸쳐 5 A g^{-1} ($\sim 6.25\text{C}$)의 높은 전류 밀도에서 고속 사이클링능을 가짐을 보여준다. 고속 사이클링 시험 이전에, 낮은 초기 쿨롱 효율을 극복하기 위해 100 mA g^{-1} 의 전류밀도에서 3회 사이클 동안 사전 활성화 공정을 채택하였다. 용량은 230 사이클까지 점진적으로 증가하였는바, 이는 도 6(e)와 유사하며, 상기한 이유로 설명될 수 있다. 이후로의 사이클에서, 용량은 약간 감소한 다음, $\sim 500 \text{ mAh g}^{-1}$ 로 안정화된다.

[0109] 체적 용량($\sim 2416 \text{ mAh cm}^{-3}$)과 높은 사이클 안정성은 고전류밀도에서도 1000사이클 이상 유지되었다. 다시 한번,

이러한 우수한 성능은 유리한 형태학적 및 구조적 내구성을 인정할 수 있다. 전기화학적 임피던스 분광법(Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 측정을 하이브리드 전이금속 산화물 복합체의 전기화학적 운동 거동을 조사하기 위해 수행하였다.

[0110] 도 12는 $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 에 대한 전류밀도 0.3 A g^{-1} 에서 350 사이클 전후의 나이퀴스트 선도(Nyquist Plot)로, 여기서 삽입된 그림은 해당 등가회로를 보여주는 것으로, 스펙트럼에 맞도록 표시된 것이다. 고주파수 영역에서 실수축 상에서의 이격은 전해질 저항(R_e)과 관련이 있다. 고-중간 영역에서의 반원의 직경은 활성물질과 전해질 계면 사이에서 발생하는 전하이동저항(R_{ct}) 및 constant phase element의 이중층 커패시턴스(CPE_{dl})를 나타낸다.

[0111] 350 사이클 이후 전극의 나이퀴스트 선도에서, 등가회로에 의해 추가적으로 작은 반원이 검출되었는데, 이는 사이클링 후 표면저항(R_{sf})과 CPE의 SEI-layer-유도 이중층 커패시턴스(CPE_{sf})로 할당될 수 있다. 저주파수 영역의 직선은 전극에서 Li^+ 확산에 의해 유도된 Warburg 임피던스를 나타낸다. 모든 임피던스 파라미터는 다음 표 3에 나타내었다.

표 3

[0112]

	$R_e (\Omega)$	$R_{sf} (\Omega)$	$R_{ct} (\Omega)$
Before cycle	3.41	-	138.47
After cycle	4.13	9.34	38.28

[0113] 350 사이클후, R_e 는 전해액 분해로 인해 3.41에서 4.13 Ω 으로 약간 증가하고, 이후 subsequent SEI 형성에 따라 추가적인 저항(R_{sf})가 9.34 Ω 생성되었다. 또한, 사이클링 후 R_{ct} 는 138.47 Ω 에서 38.28 Ω 으로 크게 감소하였는바, 이는 활성물질과 Li^+ 사이의 전기화학 반응에 대한 활성 사이트 수가 상당히 증가한 것을 의미한다.

[0114] 또한, 본 발명자는 향상된 성능이 전극 내의 코발트 및 구리의 최적화된 몰비에 기인한 부분에 대해 fresh-cell들에 대한 EIS 분석시험 결과를 참조하여 설명한다(도 13); 전극에서 코발트의 몰비율이 증가함에 따라 R_{ct} 는 점진적으로 감소되었으며, 이는 Co_3O_4 가 전하이동을 촉진시킴으로써 전체 내부 저항이 감소된 전기화학적 성능을 촉진한다는 것을 알 수 있다. 불행하게도, TNA가 2:1의 최적화된 몰비 이상으로 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ 로 코팅될 때 상당한 용량 감소가 관찰되었다. 이러한 바람직하지 않은 결과들은, Co_3O_4 가 TNA의 조절능력을 넘어서 로딩될 때 Co_3O_4 의 막대한 부피 팽창에 기인하여 결국에는 심각한 분해를 겪게 될 것으로 예측할 수 있다.

[0115] 그러나, 적절한 양의 CuO가 첨가될 때, CuO의 상대적으로 낮은 부피 변화 때문에 복합체의 전체적인 부피 팽창이 감소된다. 또한, CV분석에서 언급한 바와 같이, 적절한 양의 CuO는 전극 내에서 Co_3O_4 와 상호작용하여 전체적인 반응성을 높일 수 있다. 그러나, CuO의 추가적인 첨가는 전체 전하이동 동역학 및 전극 용량을 저하시키기 때문에 바람직하지 못하다.

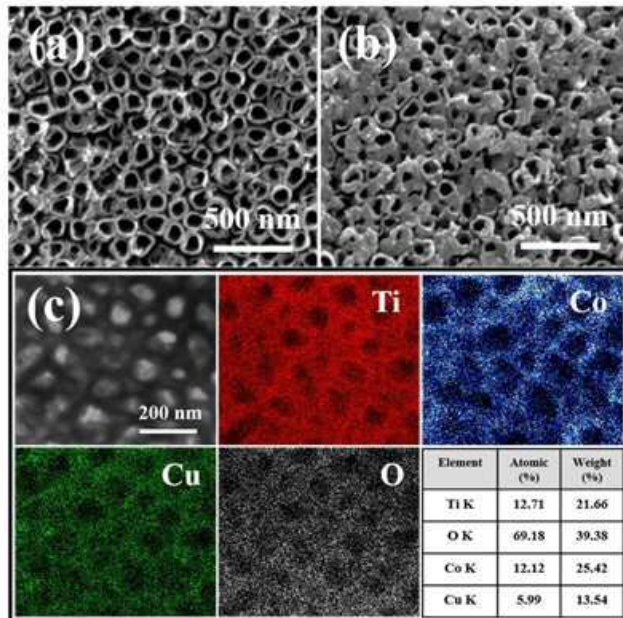
[0116] 따라서, Co_3O_4 와 CuO의 적절한 몰비는 우수한 시너지 효과를 갖는 LIB에서 고용량, 안정성 및 속도 능력을 위한 전극의 전기화학적 성능을 개선시키는 데 중요하다.

[0117] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따라 나노 튜브 $\text{Co}_x\text{Cu}_y\text{@TNA}$ 는 애노다이징과 이후로의 실용적인 분무 코팅 방법에 의해 성공적으로 설계되고 제작되었다. TNA는 Ti 기판(전류 수집기로서 작용함) 상에 직접 성장시켰고, 적절한 소성 후에 결정성 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ 는 아나타제 TNA에 균일하게 분산되어 정착되었다. 이 독특한 합성물은 LIB의 충/방전 반응 동안 전체적으로 이들의 활성 사이트를 활용할 수 있다. 코발트 / 구리의 몰비가 다른 다양한 전극을 제조하여 특히, $\text{Co}_2\text{Cu}_1\text{@TNA}$ 전극이 탁월한 속도 성능 및 체적 용량($\sim 4020 \text{ mAh cm}^{-3}$)을 나타냄을 확인하였다. 이 탁월한 전기 화학적 성능은 다음과 같이 설명할 수 있다. 1) TNA를 준비하는 데 있어서 애노다이징법이 효과적이며, 바인더없이 전극을 제조할 수 있다. 2) 나노 튜브 구조는 Li^+ 삽입/추출 동안 Li^+ 확산을 촉진하고 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}$ 의 대용량 팽창을 완충시키는 큰 표면적을 갖는다. 3) 제조된 전극의 Li^+ 에 대한 반응 전위가

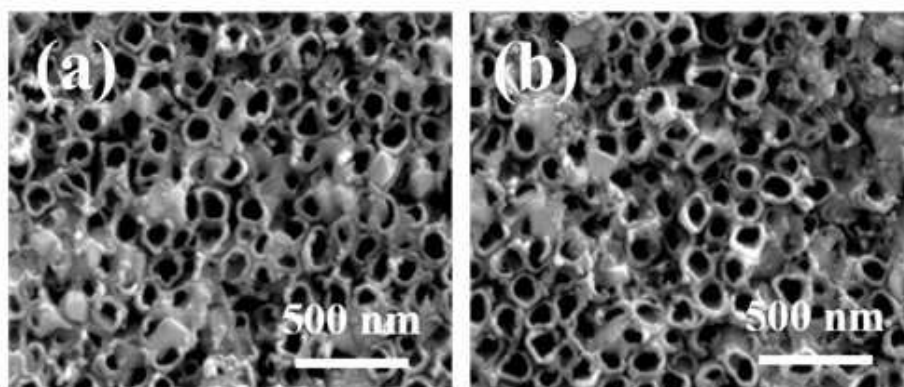
적절하고, Li 덴드라이트의 형성없이 높은 전류 밀도에서 전극을 안정하게 유지할 수있다. 4) Co_3O_4 와 CuO 의 물비가 최적화되어 전체적인 전기 전도도와 부피 팽창을 고려한 시너지 효과가 있다. 제시된 결과를 감안할 때, 본 발명에 따른 높은 표면적의 $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{CuO}@\text{TiO}_2$ 복합체는 차세대 LIB를 위한 애노드로서 적절한 후보 물질이다.

도면

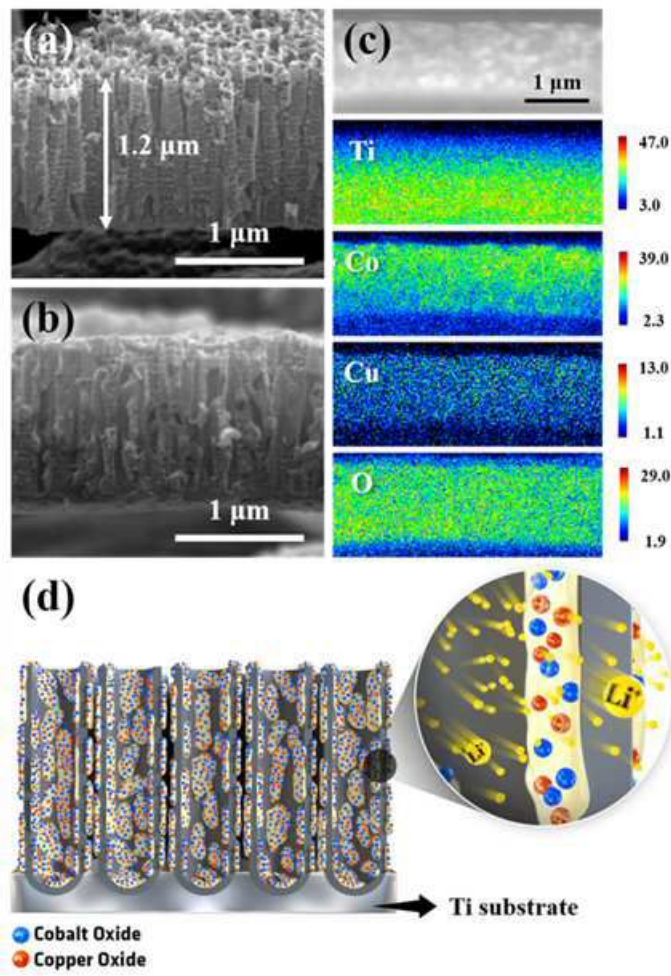
도면1



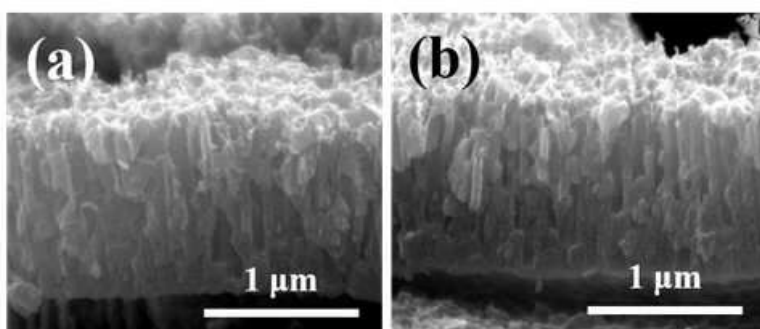
도면2



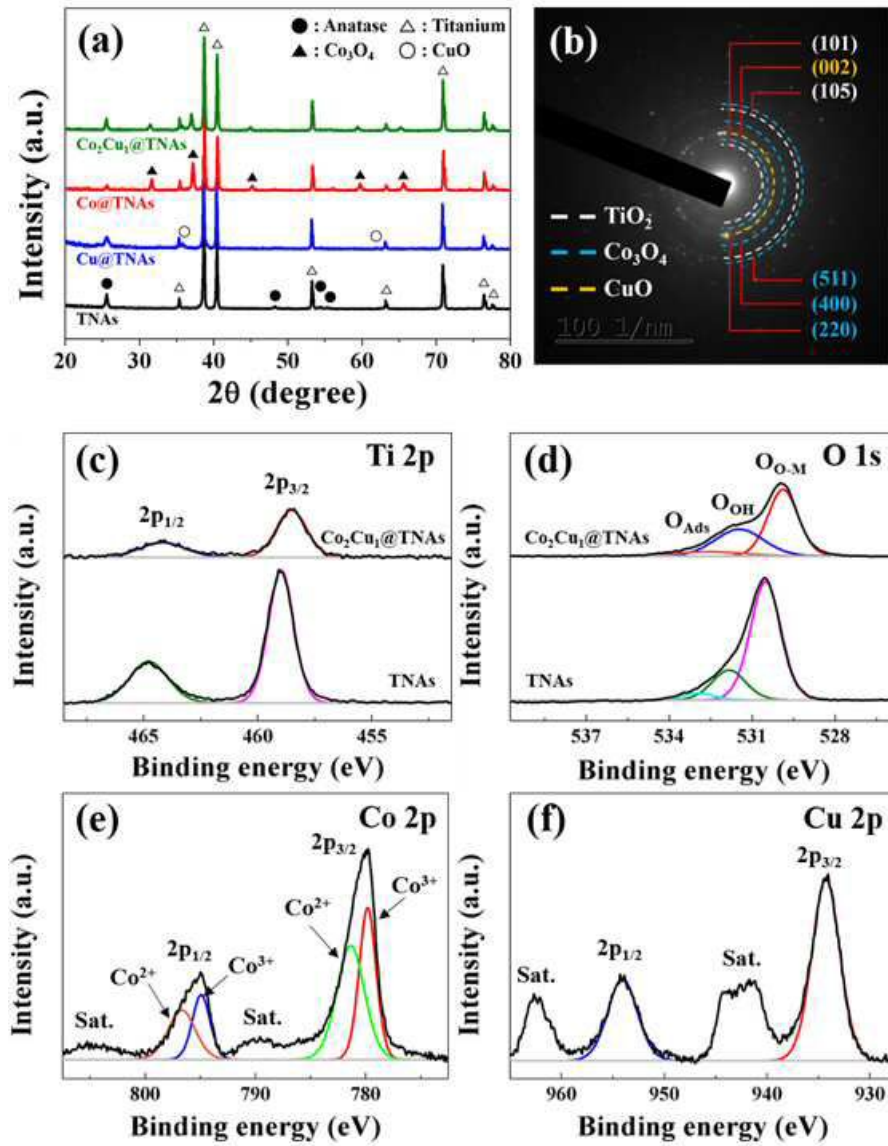
도면3



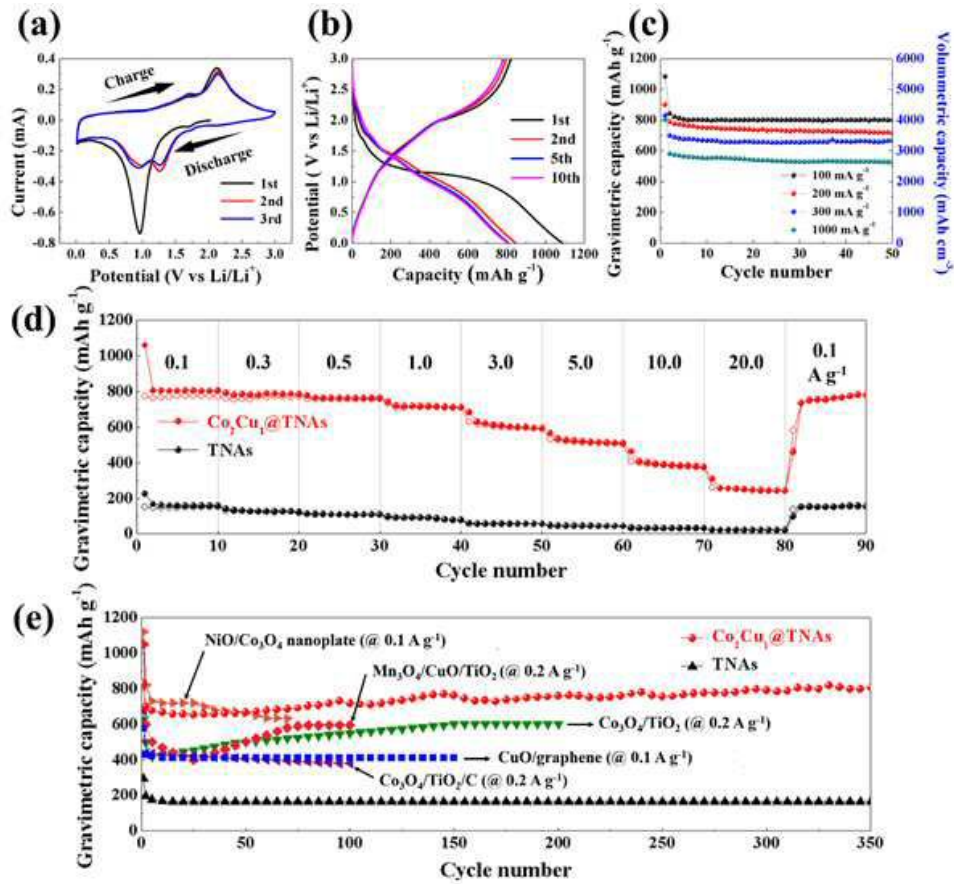
도면4



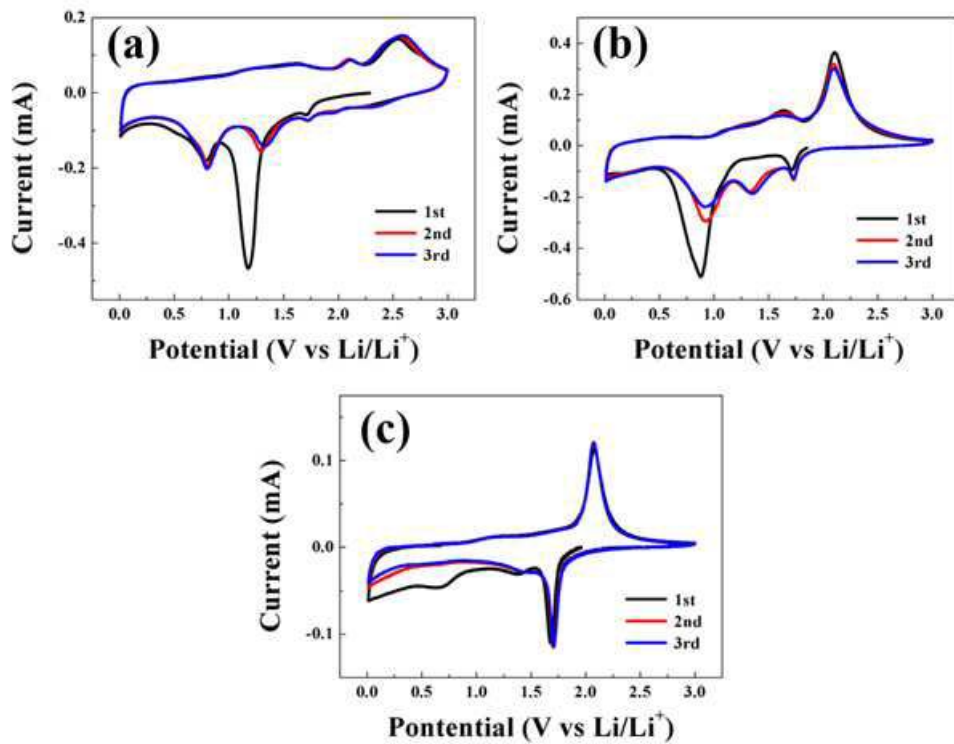
도면5



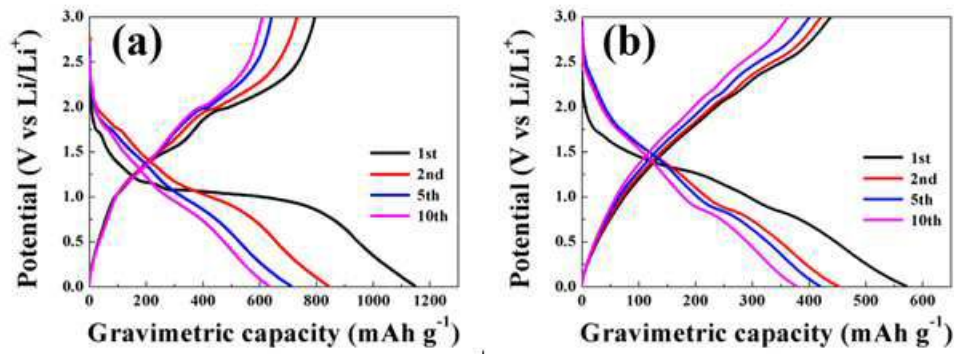
도면6



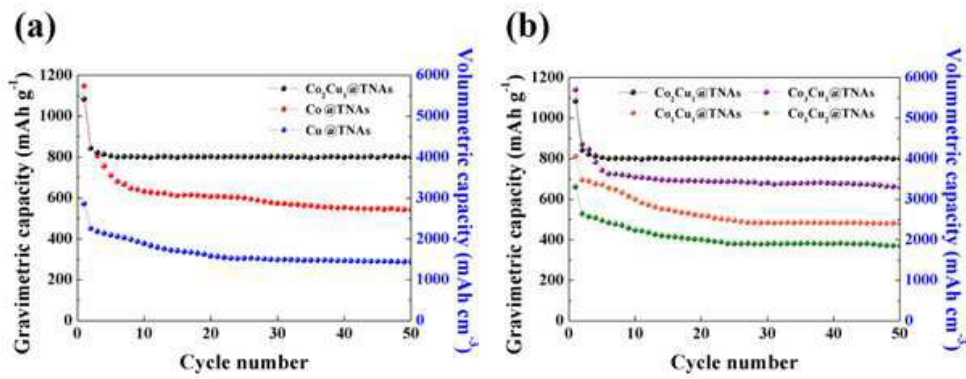
도면7



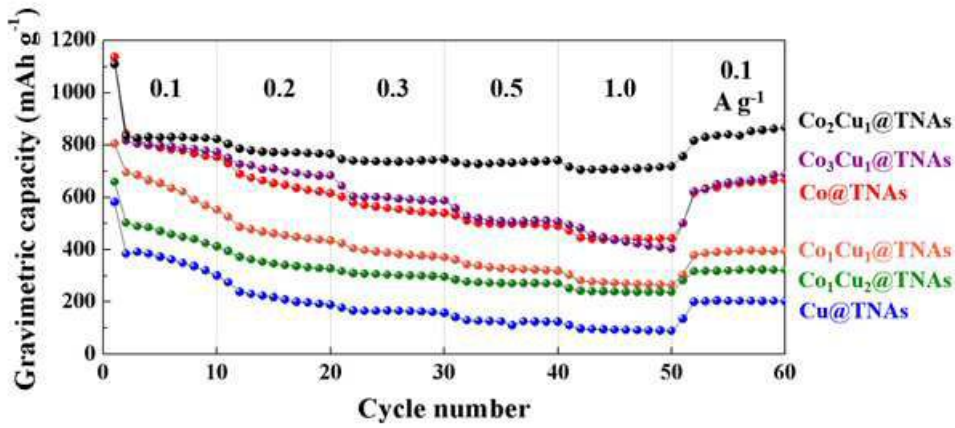
도면8



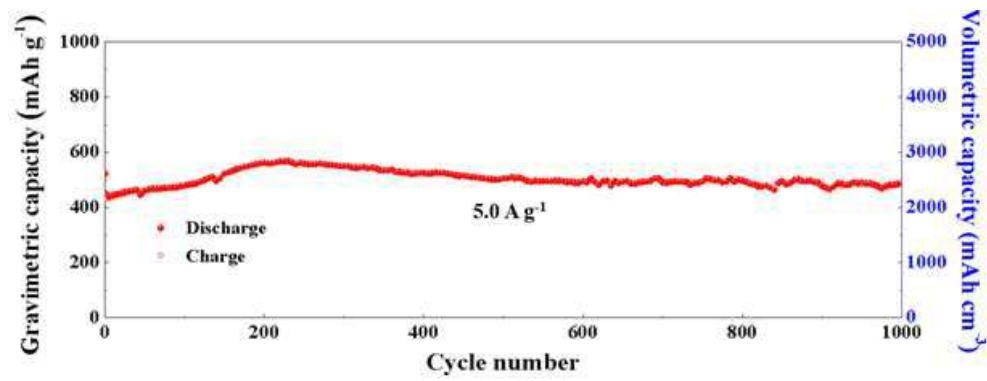
도면9



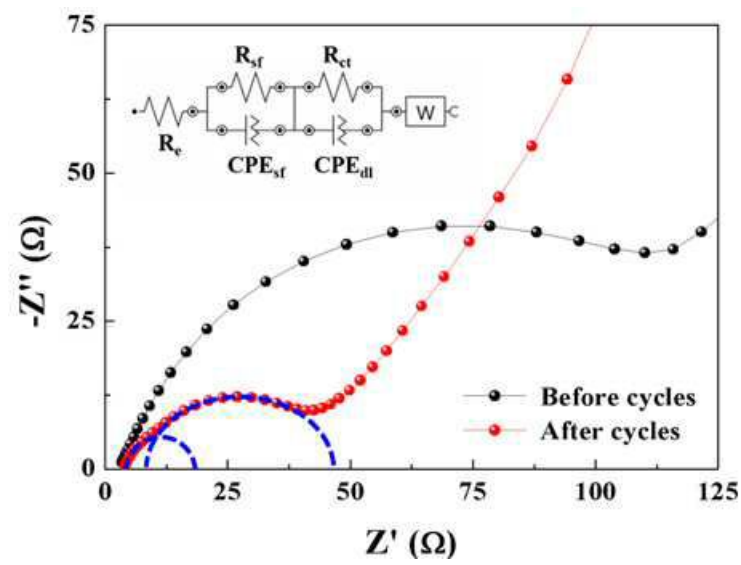
도면10



도면11



도면12



도면13

