(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0143860
(43) 공개일자 2020년12월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/1397 (2010.01) *H01M 4/58* (2015.01)
H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/136 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0071446
(22) 출원일자 2019년06월17일
심사청구일자 2019년06월17일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
안효준
경상남도 진주시 진주대로829번길 21, 102동 1402호(주약동, 삼환 나우빌)
안주현
경상남도 진주시 충의로 67, 502동 1401호(충무공동, 혁신도시엘에이치아파트5단지)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
유미특허법인

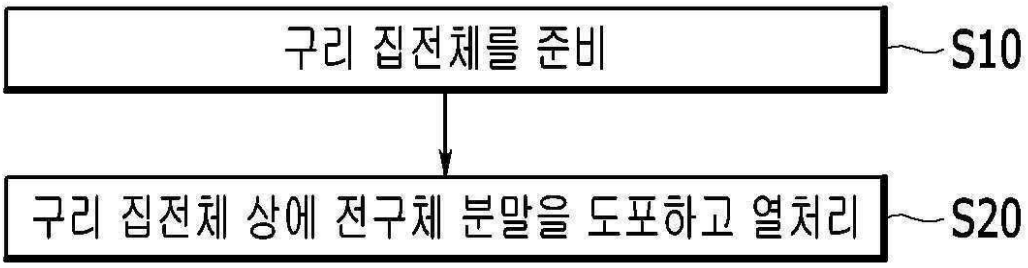
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **전극, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전지**

(57) 요 약

본 발명은 전극, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전지를 개시한다. 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은 구리 집전체, 구리 화합물을 포함하는 활물질층을 포함하고, 상기 활물질층은 내부에 다각형 3차원 구조가 상호 연결되어 네트워크를 형성하는 다공질 표면을 가진다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/1397 (2013.01)
H01M 4/581 (2013.01)
H01M 4/5815 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)

(72) 발명자
김창현
경상남도 김해시 인제로 167-1, 204동 2504호(어방동, 화인아파트)
조규붕
경상남도 진주시 강남로 45, 114동 1102호(주약동, 금호석류마을)
김희훈
경상남도 진주시 집현면 진산로 675,103동 406호(현대아파트)
김기원
경상남도 진주시 새평거로 30, 113동 304호 (평거동, 엠코타운더프라하)
조권구
경상남도 진주시 평거로39번길 17, 105동 207호(평거동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019-0318
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 후속연구지원(도전)
연구과제명 안전성이 향상된 전고체 NAS 전지의 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경상대학교 산학협력단
연구기간 2019.03.01 ~ 2019.05.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2019-0217
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기초연구실지원사업
연구과제명 이온전달제어소재 기반 상온형 나트륨/유황전지 개발 연구실
기 여 율 1/2
과제수행기관명 경상대학교 산학협력단
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

구리 집전체;

구리 화합물을 포함하는 활물질층;을 포함하고,

상기 활물질층은 다각형 3차원 구조가 상호 연결되어 네트워크를 형성하는 다공질 표면인 것인 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 활물질층 100중량%를 기준으로, 구리 화합물은 97 중량% 이상인 것인 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 활물질층은 하기 화학식 1로 표시되는 구리 화합물을 포함하는 것인 전극.

[화학식 1]

Cu_xM

상기 M은 6족 원소, 및 5족 원소를 포함하는 군에서 선택된 것이고, $0.5 \leq x \leq 2$이다.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 M은 S, Se, Te, Po, N, P, As, Sb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 것인 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다각형 3차원 구조는 다각형 판 형상의 입자가 모서리끼리 연결된 것인 전극.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 판 형상의 입자는 두께가 10 nm 내지 10 ㎛인 전극.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 다각형 3차원 구조는,

상기 다각형 판 형상의 입자 모서리가 연결되어, 일면이 막힌 구조인 것인 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다각형 3차원 구조를 가지는 각각의 구조체는 평균 직경이 800 nm 내지 50 ㎛인 것인,

전극.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 활물질층은 구리 집전체와 일체형인 전극.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 구리 집전체가 활물질층과 접하는 면은 기공이 형성된 다공성 표면인 전극.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 기공은 평균 직경이 500 nm 내지 3 ㎛인 전극.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 구리 화합물은 Cu_aS ($0.5 \leq a \leq 2$)인 전극.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 구리 화합물은 Cu_bSe ($0.5 \leq b \leq 2$)인 전극.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 활물질층은 충방전이 반복 수행되면서 입자 평균 직경이 5 내지 900 nm인 나노입자가 상호 연결되어 네트워크를 형성한 다공성 활물질층으로 전환되는 것인 전극.

청구항 15

구리 집전체를 준비하는 단계;

구리 집전체 상에 전구체 분말을 도포하고 열처리하여 구리 화합물을 포함하는 활물질층을 형성하는 단계;를 포함하는 전극 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 활물질층을 형성하는 단계에서 열처리 온도는 60 내지 220℃인 것인 전극 제조방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 활물질층을 형성하는 단계에서 열처리 시간은 0.5 내지 12 시간인 것인 전극 제조방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 활물질층을 형성하는 단계는 공기 분위기 중에서 수행되는 것인 전극 제조방법.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 구리 집전체 상에 전구체 분말을 도포하고 열처리하여 구리 화합물을 포함하는 활물질층을 형성하는 단계; 이후에,

상기 활물질층을 1500회 이상 충방전 시키는 단계;를 포함하는 것인 전극 제조방법.

청구항 20

양극;

음극; 및

상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치된 전해질;을 포함하고,

상기 음극은 제1항 내지 제14항 중 어느 한 항의 음극을 포함하는 것인, 전지.

청구항 21

제20항에 있어서,

상기 양극은 나트륨 금속, 나트륨 금속 기반의 합금, 나트륨 삽입 화합물, 리튬 금속, 리튬 금속 기반의 합금, 리튬 삽입 화합물, 마그네슘 금속, 마그네슘 금속 기반의 합금, 마그네슘 삽입 화합물, 칼륨 금속, 칼륨 금속 기반의 합금 및 칼륨 삽입 화합물을 포함하는 군에서 선택된 것을 포함하는 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 전극, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전지에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 구리 화합물을 포함하는 활물질층을 포함하는 전극, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 각종 휴대 전자기기, 및 전기자동차 등이 연구개발 됨에 따라 에너지 저장 기술의 필요성은 더욱 증가하고 있으며, 현재 일반적으로 사용되는 탄소재료의 경우 거의 이론적 용량을 달성하였으며, 새로운 전극 재료의 개발이 중요한 과제로 떠오르고 있다.

[0004] 높은 이론용량 및 출력특성을 가지는 음극 활물질의 경우 충방전에 따른 큰 부피변화율로 인하여 전극의 균열 혹은 활물질 입자의 전극 이탈로 낮은 사이클 특성을 가지는 문제점이 있다.

[0005] 이러한 문제를 해결하기 위하여 부피변화의 영향을 감소시키기 위한 활물질의 나노화 및 탄소와의 복합화 기술이 연구되었다. 그러나, 이러한 나노화 및 복합화 기술은 복잡하고 고가의 공정비를 수반함으로써 전극 가격을 상승 시키는 결과를 초래한다.

[0006] 이 뿐만 아니라, 종래의 분말 전극은 활물질을 집전체와 고정하기 위한 고분자 바인더와 전극의 전기전도성을 향상시키기 위한 도전재를 활물질과 함께 혼합하여 집전체에 도포하는 방법이 일반적이다. 그러나, 바인더와 도전재는 전기화학적으로 반응하지 않는 물질로서 전극의 전체 용량을 감소시키는 문제가 있다.

[0007] 이에 따라, 우수한 이론용량 및 출력특성을 가지면서도 사이클 특성이 향상된 전극에 대한 필요성이 증대되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위하여, 고상 반응 공정으로 구리 화합물을 포함하는 활물질층을 집전체 상에 형성함으로써, 바인더와 도전재를 포함하지 않는 전극, 이의 제조방법, 및 이를 포함하는 전지를

제공한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은 구리 집전체, 구리 화합물을 포함하는 활물질층을 포함하고, 상기 활물질층은 다각형 3차원 구조가 상호 연결되어 네트워크를 형성하는 다공질 표면이다.

[0012] 상기 활물질층 100중량%를 기준으로, 구리 화합물은 97 중량% 이상인 것일 수 있다.

[0013] 상기 활물질층은 하기 화학식 1로 표시되는 구리 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] [화학식 1]

[0015] Cu_xM

[0016] 상기 M은 6족 원소, 및 5족 원소를 포함하는 군에서 선택된 것이고, $0.5 \leq x \leq 2$이다.

[0017] 상기 M은 S, Se, Te, Po, N, P, As, Sb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

[0018] 상기 다각형 3차원 구조는 다각형 판 형상의 입자가 모서리끼리 연결된 것일 수 있다.

[0019] 상기 판 형상의 입자는 두께가 10 nm 내지 10 ㎛ 것일 수 있다.

[0020] 상기 다각형 3차원 구조는, 상기 다각형 판 형상의 입자 모서리가 연결되어, 일면이 막힌 구조인 것일 수 있다.

[0021] 상기 다각형 3차원 구조를 가지는 각각의 구조체는 평균 직경이 800 nm 내지 50 ㎛인 것일 수 있다.

[0022] 상기 활물질층은 구리 집전체와 일체형인 것일 수 있다.

[0023] 상기 구리 집전체가 활물질층과 접하는 면은 기공이 형성된 다공성 표면인 것일 수 있다.

[0024] 상기 기공은 평균 직경이 500 nm 내지 3 ㎛인 것일 수 있다.

[0025] 상기 구리 화합물은 Cu_aS ($0.5 \leq a \leq 2$)인 것일 수 있다.

[0026] 상기 구리 화합물은 Cu_bSe ($0.5 \leq b \leq 2$)인 것일 수 있다.

[0027] 상기 활물질층은 충방전이 반복 수행되면서 입자 평균 직경이 5 내지 900 nm인 나노입자가 상호 연결되어 네트워크를 형성한 다공성 활물질층으로 전환되는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 전극 제조방법은 구리 집전체를 준비하는 단계, 구리 집전체 상에 전구체 분말을 도포하고 열처리하여 구리 화합물을 포함하는 활물질층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0029] 상기 활물질층을 형성하는 단계에서 열처리 온도는 60 내지 220℃인 것일 수 있다.

[0030] 상기 활물질층을 형성하는 단계에서 열처리 시간은 0.5 내지 12 시간인 것일 수 있다.

[0031] 상기 활물질층을 형성하는 단계는 공기 분위기 중에서 수행되는 것일 수 있다.

[0032] 상기 구리 집전체 상에 전구체 분말을 도포하고 열처리하여 구리 화합물을 포함하는 활물질층을 형성하는 단계 이후에, 상기 활물질층을 1500회 이상 충방전 시키는 단계를 포함하는 것일 수 있다.

[0033] 본 발명의 또 다른 일 실시예에 따른 전극은 양극, 음극, 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함한다.

[0034] 상기 음극은 제1항 내지 제13항 중 어느 한 항의 음극을 포함하는 것일 수 있다.

[0035] 상기 양극은 나트륨 금속, 나트륨 금속 기반의 합금, 나트륨 삽입 화합물, 리튬 금속, 리튬 금속 기반의 합금, 리튬 삽입 화합물, 마그네슘 금속, 마그네슘 금속 기반의 합금, 마그네슘 삽입 화합물, 칼륨 금속, 칼륨 금속 기반의 합금 및 칼륨 삽입 화합물을 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

발명의 효과

[0037] 상술한 바와 같은 다양한 실시 예에 따른, 구리 화합물을 포함하는 활물질층을 집전체 상에 형성함으로써, 반복적인 충방전에 따라 활물질이 집전체로부터 분리되는 것을 방지하고, 전지 수명을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법 흐름도이다.

도 2은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극 제조방법 및 전극을 설명하기 위한 도면이다.

도 3는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극 제조의 실제 사진이다.

도 4은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극의 제조시간에 따른 활물질층의 SEM 사진이다.

도 5는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극의 제조시간에 따른 활물질층의 형성을 설명하기 위한 도면이다.

도 6은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극의 활물질층 실제 사진이다.

도 7은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극의 활물질층의 SEM 사진이다.

도 8은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극의 단면 SEM 사진이다.

도 9는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극의 활물질층의 EDS mapping 그림이다.

도 10은 본 발명의 실시 예 1에 따른 활물질층이 집전체와 접하는 면의 SEM 사진이다.

도 11은 본 발명의 실시 예 1에 따른 활물질층이 집전체와 접하는 면의 EDS mapping 그림이다.

도 12는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극의 집전체가 전극활물질층과 접하는 면의 SEM 사진이다.

도 13은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극의 활물질층의 XRD 그래프이다.

도 14는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극의 활물질층의 TEM 사진이다.

도 15는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극의 활물질층의 XPS 그래프이다.

도 16은 본 발명의 실시 예 2에 따른 전극의 사이클 특성을 측정한 그래프이다.

도 17은 본 발명의 실시 예 2에 따른 전극의 충·방전 곡선을 나타낸 그래프이다.

도 18은 본 발명의 실시 예 2에 따른 전극의 사이클에 따른 XRD 그래프이다.

도 19는 본 발명의 실시 예 2에 따른 전극의 사이클에 따른 TEM 사진이다.

도 20은 본 발명의 실시 예 2에 따른 전극의 사이클에 따른 EIS 결과이다.

도 21은 본 발명의 실시 예 2에 따른 전극의 초기 충·방전 단계에 따른 SEM 사진이다.

도 22는 본 발명의 실시 예 2에 따른 전극의 활물질층이 집전체와 접하는 면의 첫 방전 후 SEM 사진이다.

도 23은 본 발명의 실시 예 2에 따른 전극의 사이클에 따른 전극 활물질층의 SEM 사진이다

도 24는 본 발명의 실시 예 2에 따른 전극 활물질층의 사이클에 따른 형상 및 상변화를 설명하기 위한 도면이다.

도 25는 본 발명의 실시 예 2에 따른 전극의 전류밀도에 따른 충·방전 특성을 나타낸 것이다.

도 26은 본 발명의 실시 예 2에 따른 전극으로 방전 전류밀도를 1 A/g으로 고정 후 충전 전류밀도에 따른 충·방전 특성을 나타낸 것이다.

도 27은 본 발명의 실시 예 3에 따른 전극을 설명하기 위한 도면이다.

도 28은 본 발명의 실시 예 3에 따른 전극의 SEM 사진이다.

도 29는 본 발명의 실시 예 3에 따른 전극의 EDS mapping 도면이다.

도 30은 본 발명의 실시 예 3에 따른 전극의 XRD 그래프이다.

도 31은 본 발명의 실시 예 4에 따른 전극의 충·방전 곡선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0042] 다른 정의가 없다면 본 명세서에서 사용되는 모든 용어(기술 및 과학적 용어를 포함)는 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 공통적으로 이해될 수 있는 의미로 사용될 수 있을 것이다. 명세서 전체에서 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 또한 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다.

[0043] 본 명세서에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.

[0044] 본 명세서에서, 네트워크를 형성한다는 것은 각각의 구조체가 다른 구조체 상호 접촉, 연결된 상태를 의미한다.

[0045] 본 명세서에서, 구조체의 직경, 또는 구조체의 평균 직경은 해당 구조체를 둘러싸는 가상의 구(sphere)를 가정하였을 때, 이 가상의 구의 직경, 또는 직경의 평균을 의미한다.

[0046] 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0047] 전지는 전극(양극과 음극), 전해질로 이루어진다. 더불어, 분리막, 집전체 또는 케이스를 더 포함할 수 있다. 상기 전지를 이루는 양극과 음극 중 적어도 어느 하나 이상은, 이하 본 발명의 다양한 실시 예에 따라 제조된 전극일 수 있다.

[0048] 본 발명의 다양한 실시 예에 따라 제조된 전극은, 전극의 기전 반응을 수행하는 활물질로 구성된 활물질층, 전자 통로 역할을 수행하는 집전체를 포함할 수 있다.

[0049] 본 발명의 다양한 실시 예에 따른 전극은 리튬 이차 전지의 음극에 이용 가능하다. 하지만 이에 한정되지 않으며, 전극의 재료로 금속을 이용한 전지 뿐만 아니라, 망간 건전지, 알카라인 건전지, 이산화망간 리튬 전지, 불화흑연 리튬 전지, 이산화황 리튬 전지, 염화 싸이오닐 리튬 전지, 공기 아연 전지, 열 전지 등의 일차 전지, Ni-Fe 이차 전지, NaS 이차 전지, 연축전지, Ni-Cd 이차 전지, Ni-MH 이차 전지 등의 이차 전지 외 모든 전지에 이용 가능하다. 또한 음극 뿐만 아니라, 양극에도 적용될 수 있다.

[0051] **전극**

[0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은 구리 집전체, 구리 화합물을 포함하는 활물질층을 포함하고, 상기 활물질층은 내부에 다각형 3차원 구조가 상호 연결되어 네트워크를 형성하는 다공질 표면을 가진다.

[0053] 상기 활물질층 100중량%를 기준으로, 구리 화합물은 97 중량% 이상인 것일 수 있으며, 구체적으로 구리 화합물은 99 중량% 이상, 또는 99.9 중량% 이상인 것일 수 있다.

[0054] 상기 구리 활물질층은 알칼리 금속, 또는 알칼리 토금속 이온을 흡장, 방출할 수 있는 구리 화합물일 수 있으며, 도전재, 및 바인더를 포함하지 않는 활물질층으로써, 고용량을 실현할 수 있다.

[0056] 상기 활물질층은 하기 화학식 1로 표시되는 구리 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0057] [화학식 1]

[0058] Cu_xM

[0059] 상기 M은 6족 원소, 및 5족 원소를 포함하는 군에서 선택된 것이고, $0.5 \leq x \leq 2$ 이다.

[0060] 구체적으로, M은 O, S, Se, Te, Po, N, P, As, Sb, 및 Bi를 포함하는 군에서 선택된 것일 수 있다.

[0061] 더불어, 상기 금속은 전지에서 전극으로 적용되어 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속과 상전환 반응(phase conversion) 메카니즘을 갖는 소재로서, 높은 이론용량 및 출력특성을 갖는다.

[0062] 구체적으로, 상기 구리 화합물은 Cu_aS ($0.5 \leq a \leq 2$) 또는 Cu_bSe ($0.5 \leq b \leq 2$)인 것일 수 있다.

[0063] 일 예시로서, CuS는 상전환반응으로 소듐과 반응하여 최종생성물 Cu + Na_2S를 형성할 때, 560 mAh/g의 높은 이론 용량을 갖는다.

[0064] 또 다른 예시로서, CuSe는 상전환반응으로 소듐과 반응하여 최종생성물 Cu + Na_2Se를 형성할 때, 376 mAh/g의 높은 이론 용량을 갖는다.

[0066] 본 발명의 일 실시 예에 따른 제조방법으로 제조된 전극은 다음과 같은 형상을 가지는 것일 수 있다.

[0067] 상기 내부에 다각형 3차원 구조는 다각형 판 형상의 입자가 모서리끼리 연결되어 형성된 형태일 수 있다.

[0068] 상기 판 형상의 입자는 두께가 수 nm 내지 수십 ㎛일 수 있다. 구체적으로 10 nm 내지 10 ㎛, 100 nm 내지 10 ㎛, 100 nm 내지 8 ㎛, 100 nm 내지 5 ㎛, 1 ㎛ 내지 5 ㎛, 50 nm 내지 150 nm 또는 90 nm 내지 130 nm일 수 있다.

[0069] 상기 다각형 3차원 구조를 가지는 각각의 구조체는 평균 직경이 수백 nm 내지 수십 ㎛일 수 있다. 구체적으로 800 nm 내지 50 ㎛, 800 nm 내지 30 ㎛, 1 ㎛ 내지 30 ㎛, 2 ㎛ 내지 30 ㎛, 3 ㎛ 내지 20 ㎛, 1 ㎛ 내지 5 ㎛, 또는 5 내지 30 ㎛일 수 있다.

[0070] 상기 활물질층은 충방전이 반복 수행되면서 입자 평균 직경이 수 nm 내지 수백 nm 인 나노입자가 상호 연결되어 네트워크를 형성한 다공성 활물질층으로 전환되는 것일 수 있다. 구체적으로 5 nm 내지 900 nm, 5 nm 내지 500 nm, 5 nm 내지 150 nm, 10 nm 내지 150 nm, 50 nm 내지 150 nm, 50 nm 내지 120 nm, 또는 80 nm 내지 120 nm일 수 있다.

[0071] 상전환반응 기반의 전극은 높은 이론 용량 및 출력특성을 가지나, 충방전시 큰 부피변화율로 인하여 전극에 균열이 생기거나, 활물질이 집전체로부터 이탈하여 전기적 연결이 끊어지는 문제가 발생한다.

[0072] 그러나, 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은 상기와 같은 형태로 네트워크를 형성한 다공형 구조를 가지므로 전기적 연결이 가능하고, 전해질과의 접촉면적을 증가시켜 출력특성 향상에 기여할 수 있다. 이 뿐만 아니라, 반복적인 충방전을 수행함에 따라, 팽창과 수축에 따른 균열이 발생하여 나노입자가 상호 연결되어 네트워크를 형성한 형태의 다공성 활물질층으로 전환된다. 충방전시 팽창과 수축에 따른 균열이 발생하는 경우에도 집전체와의 접촉이 유지되고, 각각의 입자 간의 네트워크가 유지됨으로써, 충방전을 수회 수행한 후에도 전기적 연결이 유지되어 싸이클 특성이 유지되는 이점이 있다.

[0074] 상기 활물질층이 구리 집전체와 접하는 면은 평면 형상일 수 있으며, 상기 구리 집전체가 활물질층과 접하는 면은 기공이 형성된 다공성 표면일 수 있다.

[0075] 상기 기공은 평균 직경이 수십 nm 내지 수 ㎛ 일 수 있다. 구체적으로 5 내지 3000 nm, 5 내지 1000 nm, 10 내지 500 nm, 50 내지 150 nm, 또는 70 내지 120 nm일 수 있다.

[0076] 이는 본 발명의 일 실시예에 따라 구리 집전체 상에 전구체 분말을 도포하고 열처리하는 경우, 구리 집전체의 일부가 전구체 물질과 반응하여 활물질층을 형성에 소모된다. 전구체 물질보다 구리가 빠른 확산 속도를 가지므로, 구리가 황 분말 쪽으로 이동하여 황화구리가 형성된다. 이 때문에, 구리 집전체가 활물질층과 접하는 면은 평평한 평면 형상에서 기공이 형성된 다공성 표면으로 전환된다. 다공성 집전체 표면에는 충방전시 형성된 활물질 입자가 부착되어 전극의 용량을 향상시킬 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 활물질층과 집전체가 일체형인 전극일 수 있다. 활물질층과 집전체가 일체형인 전극의 경우 활물질의 탈락이 억제되고, 전극의 수명 특성이 향상될 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극은 활물질 슬러리를 형성하여 도포하거나, 도금하거나, 활물질층을 제

조한 후, 집전체에 부착하는 등의 방법에 의하지 않는다. 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 전극은 집전체 상에 전구체 물질을 도포하고 열처리하여 집전체 상에 활물질층을 직접적으로 형성함으로써, 집전체와 활물질층 간의 접착특성 및 접촉 특성이 우수한 이점이 있다. 따라서, 충방전에 따른 활물질의 부피 팽창과 수축에 의해 집전체로부터 활물질이 탈락되는 것을 억제할 수 있고, 전극의 수명특성이 향상될 수 있다. 또한, 집전체와 활물질층 간의 접촉특성이 우수하므로 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

[0080] 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극은 가요성(flexibility)를 가지는 것 일 수 있다. 가요성을 가지는 전극의 경우 전극을 접거나 휘어진 형상으로 적용할 수 있는 바, 적용 분야가 확대될 수 있다.

[0081] 상기 구리 집전체 상의 단위면적당($1cm^2$) 활물질의 로딩양은 수 ng 내지 수십 mg일 수 있으며, 상기 범위를 만족하는 경우 면적당 용량의 향상되는 효과가 있다. 구체적으로 활물질의 로딩양은 1 ng 내지 10 mg, 100 ng 내지 10 mg, 10 ㎍ 내지 10 mg, 100 ㎍ 내지 10 mg, 0.8 mg 내지 10 mg, 0.8 mg 내지 8 mg, 0.8 mg 내지 6 mg, 또는 4 mg 내지 8 mg 일 수 있다.

[0082] 상기 활물질층의 두께는 수백 nm 내지 수백 ㎛일 수 있으며, 활물질층이 너무 얇은 경우 전극 용량이 적은 문제가 있고, 너무 두꺼운 경우 출력특성이 낮은 문제가 있다. 구체적으로 상기 활물질층의 두께는 100 nm 내지 100 ㎛, 1 내지 100 ㎛, 또는 5 내지 50 ㎛ 일 수 있다.

[0083] 상기 집전체의 두께는 수 ㎛ 내지 수십 ㎛ 일 수 있으며, 집전체가 너무 얇은 경우 로딩을 높이기 어려운 문제가 있고, 너무 두꺼운 경우 에너지 밀도가 낮아지는 문제가 있다. 구체적으로 상기 집전체의 두께는 5 ㎛ 내지 90 ㎛, 5㎛ 내지 50㎛, 또는 10 ㎛ 내지 30 ㎛일 수 있다.

[0085] **<u>전극의 제조방법</u>**

[0086] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 제조 방법의 흐름도이다. 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구리 집전체를 준비하는 단계(S10), 구리 집전체 상에 전구체 분말을 도포하고 열처리하여 구리 화합물을 포함하는 활물질층을 형성하는 단계(S20)를 포함한다.

[0087] 상기 열처리 단계 이후에 미반응 전구체 분말을 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 미반응 전구체 분말은 반응 완료 후에도 분말 상태로 남아 있으므로, 간단히 미반응 전구체 분말을 집전체로부터 털어냄으로써, 전극으로부터 쉽게 제거가 가능하다.

[0088] 본 발명의 일 실시예에 따른 제조방법의 경우 고상 반응 공정에 의하여 간단하게 활물질층을 형성할 수 있으므로, 나노화 또는 복합화에 따른 복잡하고 고가의 제조방법을 수행할 필요가 없다. 따라서, 공정 간소화, 제조비용 절감이 가능하고, 대량생산이 가능하다. 이 뿐만 아니라, 도전재 및 바인더를 포함하지 않으므로 고용량 전극을 제조할 수 있다.

[0089] 상기 활물질층을 형성하는 단계에서 열처리 온도는 60 내지 220℃인 것일 수 있다. 열처리 온도가 너무 낮은 경우 구리와 전구체 물질의 반응이 원활하지 않을 수 있고, 열처리 온도가 너무 높은 경우 전구체 물질의 녹는 점을 초과하여 열처리 후 미반응 전구체 물질 제거가 어려워지는 문제가 발생할 수 있다.

[0090] 상기 활물질층을 형성하는 단계에서 열처리 시간은 0.5 내지 12 시간일 수 있다. 열처리 시간에 따라 활물질의 로딩양을 조절할 수 있다. 열처리 시간이 너무 짧은 경우 활물질층이 너무 얇아 전극 용량이 감소할 수 있고, 열처리 시간이 너무 긴 경우 공정비가 증가할 수 있으며, 활물질층이 너무 두껍게 형성되어 전극의 출력특성 등이 저하시킬 수 있다.

[0091] 상기 활물질층을 형성하는 단계는 공기 분위기 중에서 수행되는 것일 수 있다. 복잡한 가스 분위기 제어 또는 압력 제어를 필요로 하지 않는 바, 공정 간소화, 제조 비용 절감이 가능하고, 대량생산에 적용이 유리하다.

[0092] 상기 구리 집전체 상에 전구체 분말을 도포하고 열처리하여 구리 화합물을 포함하는 활물질층을 형성하는 단계 이후에, 상기 활물질층을 1500 회 이상 충방전 시키는 단계를 포함하는 것일 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이 본원의 일 실시예에 따라 제조된 전극은 충방전이 수행됨에 따라 활물질층의 부피 팽창 및 수축에 의하여 활물질층의 형상이 변화되고, 균열이 반복적으로 발생한다. 1500회 이상 충방전을 수행한 후에는 나노 입자들이 상호 연결되어 네트워크를 형성한 다공성 활물질층으로 그 변화한다. 구체적으로, 1800회 이상 또는 2000회 이상 수행한 후에 상술한 다공성 활물질층으로 전환될 수 있다. 이 경우에도 집전체와 활물질층간의 접착이

유지되고, 활물질 간의 접촉도 유지될 수 있어 전극의 수명이 향상될 수 있다. 또한, 활물질 입자를 나노화 하는 별도의 공정 또는 단계를 거치지 않고도 나노 활물질 입자를 포함하는 활물질층을 형성할 수 있을 뿐만 아니라, 바인더, 및 도전재를 포함하는 전극에 비하여 고용량의 전극을 간단한 방법에 의하여 제조할 수 있다.

[0094] **전지**

[0095] 본 발명의 다른 일 실시 예에 따른 전지는 양극, 음극, 및 상기 양극 및 상기 음극 사이에 배치된 전해질을 포함하고, 상기 음극은 본 발명의 일 실시예에 따른 전극을 포함한다.

[0096] 상기 양극은 나트륨 금속, 나트륨 금속 기반의 합금, 나트륨 삽입 화합물, 리튬 금속, 리튬 금속 기반의 합금, 리튬 삽입 화합물, 마그네슘 금속, 마그네슘 금속 기반의 합금, 마그네슘 삽입 화합물, 칼륨 금속, 칼륨 금속 기반의 합금 및 칼륨 삽입 화합물을 포함하는 군에서 선택된 것을 포함하는 것일 수 있다.

[0098] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0100] **실시예 1 - CuS 전극의 제조**

[0101] 도 2은 본 발명의 실시예 1에 따른 CuS 전극제조방법 및 CuS 전극을 설명하기 위한 도면이다. 실시예 1에서는 구리 집전체 상에 황 분말을 도포하고 공기 분위기 중에서 80 ^{o}C 로 5시간 동안 열처리하여 구리 집전체 상에 CuS 활물질층이 형성된 CuS 전극을 제조하였다. 이 때 CuS의 로딩양은 0.8 mg/cm^{2}이다.

[0102] 황의 녹는 점인 115 ^{o}C이하의 온도에서 열처리 하여 고상반응 시킴으로써, 황 분말이 집전체 또는 형성된 활물질층과 고착되지 않으므로, 고상 반응 후 남아 있는 황은 손쉽게 물리적으로 제거할 수 있다.

[0103] 제조된 조건에 따라 Cu_xS ($0.5 \leq x \leq 2$)의 다양한 상의 활물질층을 제조할 수 있다.

[0104] 도 3는 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극 제조를 나타낸다. 왼쪽 사진은 구리 집전체를 나타내며, 오른쪽 사진은 구리 집전체 상에 황 분말을 도포한 것이다. 도 3의 사진에 나타난 바와 같이 간단히 구리 집전체 상에 전구체 분말을 도포하고 열처리하는 간단한 공정에 의하여 구리 집전체 상에 구리 화합물을 포함하는 활물질층이 형성된 활물질층과 집전체가 일체형인 전극을 제조 가능하다.

[0105] 도 4은 본 발명의 실시 예 1에 따른 전극제조 시간에 따른 CuS 활물질층의 SEM 사진을 나타낸다.

[0106] 도 5는 본 발명의 실시 예 1에 따른 도 4을 모식도로 표현한 것이다.

[0107] 초기 구리 집전체는 평평한 표면을 갖는 상태이다. 10 분 동안 80^{o}C에서 황과 반응시키면 구리 집전체 상에 다각형의 판상 입자들이 모서리 부분으로 연결된 별 모양을 가지는 3차원 구조체인 CuS가 부분적으로 생성된다. 시간이 지남에 따라 3차원 구조체 CuS의 수가 점차 증가하여 면적이 점차 증가한다. 3차원 별모양 구조체는 결정화 진행됨에 따라 점차 성장하여 균일한 모양을 형성한다,

[0108] 또한, 이웃하는 구조체와 중첩되고, 상단에 적층 형성되면서 활물질층 표면부터 집전체와 접하는 면까지 각각의 구조체가 상호 접촉하고, 연결된 네트워크 구조를 가지는 활물질층이 형성되고, 활물질층의 두께가 증가한다. 반응시간이 늘어남에 따라 CuS의 로딩양 또한 증가하는 것을 알 수 있다.

[0109] 도 6은 본 발명의 실시 예 1에 따른 CuS 전극의 활물질층의 실제 사진을 나타낸다. 전극의 표면은 CuS 특유의 남색을 나타낸다.

[0110] 도 7은 본 발명의 실시 예 1에 따른 CuS 전극의 활물질층의 SEM 사진을 나타낸다. 도 7을 보면 별 모양과 같은 다각형 3차원 구조체는 대략 1 내지 5 ㎛ 직경을 가지는 것을 알 수 있다. 3 ㎛ 평균 직경을 가지는 별 모양과 같은 다각형 3차원 구조체가 상호 연결되어 네트워크를 형성하는 CuS 활물질층을 확인할 수 있다. 도 8은 본 발명의 실시 예 1에 따른 CuS 전극의 단면 SEM 사진을 나타낸다. CuS 활물질층 표면은 별 모양과 같은 다각형 3차원 구조체가 밀집된 형태로 이루어져 있으며, 단면은 CuS 별 모양과 같은 다각형 3차원 구조체가 밀집되고 서로

연결되어, 활물질층 표면부터 집전체에 접하는 면까지 전기적으로 연결된 구조를 가짐을 확인할 수 있다.

[0111] 도 9는 본 발명의 실시 예 1에 따른 CuS 전극의 활물질층 표면 EDS mapping 그림을 나타낸다. CuS 전극 표면은 황과 구리의 원소가 고르게 퍼져있는 것을 확인할 수 있다. 다른 불순물 원소는 발견되지 않고 구리와 황으로 이루어져 있는 것을 나타낸다. 또한, 형성된 CuS 다각형 입자는 8면체 또는 10면체와 유사한 구조에 삼각형 판 형상의 입자들이 모서리 부분끼리 연결되어 축을 형성하고, 각 면은 개방된 형상의 3차원 구조를 가지는 것을 확인할 수 있다. 형성된 삼각형 판 형상의 입자의 평균 두께는 100 nm이다.

[0112] 도 10은 본 발명의 실시 예 1에 따른 CuS 전극의 CuS활물질층이 집전체와 접하는 면의 SEM 사진을 나타낸다. CuS활물질층이 집전체와 접하는 면은 평평한 평면 형태로 집전체와 접촉해 있음을 나타낸다. 도 11은 본 발명의 실시 예 1에 따른 CuS 전극의 집전체와 접촉한 면의 EDS mapping 그림을 나타낸다. CuS전극의 집전체와 접촉한 부분은 황과 구리가 고르게 분포하고 있음을 나타낸다.

[0113] 도 12는 본 발명의 실시 예 1에 따른 CuS 전극 집전체의 활물질층과 접하는 면의 SEM 사진을 나타낸다. 실시 예 1 CuS 전극 집전체의 활물질층과 접하는 면은 평균 직경이 1.8 ㎛인 기공이 형성된 다공성 표면인 것을 알 수 있다. 이는 커켄들 효과(Kirkendall effect) 즉, 구리와 황이 반응할 때 구리의 더 빠른 확산 속도 때문에 발생한다.

[0114] 실시 예 1 및 도 13은 본 발명의 실시 예 1에 따른 CuS 전극 활물질층의 XRD 결과를 나타낸다. 황과 구리를 80°C에서 5시간 반응하였을 경우 순수한 육방정계(hexagonal)의 CuS가 생성되는 것을 나타낸다. 다른 피크가 발견되지 않으므로, CuS 이외에 다른 상은 존재하지 않는 것을 알 수 있으며, 균일한 결정상을 가지는 CuS를 형성됨을 알 수 있다. 온도 등 제조 조건을 달리하여 다양한 상의 황화구리를 제조할 수 있다.

[0115] 도 14는 본 발명의 실시 예 1에 따른 CuS 전극 활물질층의 TEM 사진을 나타낸다. 실시 예 1의 방법으로 제조한 CuS 전극 활물질층은 0.27 nm의 면 간 거리를 나타낸다. 이는 육방정계 CuS의 (006)면을 나타내며, 도 14의 결과와 일치함을 나타낸다.

[0116] 도 15는 본 발명의 실시 예 1에 따른 CuS 전극 활물질층의 XPS 결과를 나타낸다. Cu 2p에 대한 XPS의 결과를 통해 구리 원자는 CuS의 형태로 황과 결합하여 있음을 나타낸다. 이는 도 13의 XRD 결과와 일치함을 나타낸다.

[0118] **실시예 2 - 전지 성능 평가**

[0119] 실시 예 1에 제조된 집전체 일체형 구리황화물을 그대로 전극으로 사용하였으며, 전해질은 1 M $NaPF_6$ + DME (dimethoxy ethane)을 사용하고 대극은 소듐 금속 호일을 이용하여 전극의 성능을 평가하였다.

[0120] 도 16은 본 발명의 실시 예 2에 따른 CuS 전극의 사이클 특성을 나타낸다. 초기 0.1 A/g의 전류밀도로 완전 방전시킨 후 5 A/g의 전류밀도에서의 사이클 특성을 나타낸다. 초기 0.1 A/g와 5 A/g에서의 방전 용량은 각각 648 mAh/g과 521 mAh/g으로 나타난다. 2000 사이클 후의 용량은 517 mAh/g의 용량이 나타난다. 2000 사이클 동안 충·방전 효율은 약 100%로 나타난다.

[0121] 도 17은 본 발명의 실시 예 2에 따른 CuS 전극의 도 16과 동일한 전류밀도에서의 충·방전 곡선을 나타내었으며, 초기 사이클 동안 뚜렷한 방전 평탄 전위를 약 1.3V와 0.4 V에서 나타내며 충전 평탄 전위 또한 약 1.6 V와 2.1 V에서 나타난다. 사이클이 진행되는 동안 평탄 전위는 줄어들고 완곡해진다.

[0122] 도 18은 본 발명의 실시 예 2에 따른 CuS 전극의 사이클에 따른 XRD 결과 그림을 나타낸다. 방전 시 CuS는 하기 반응식 (1)과 동일하게 Na_2S와 Cu로 상전환 반응한 것을 나타낸다. 사이클 동안 CuS는 $Cu_{1.8}S$를 거쳐 Cu_2S가 되며 최종적으로 나노결정질의 Cu_2S가 되어 XRD에서 피크가 완만해진다.

[0123] 반응식 (1) $CuS + 2Na \rightarrow Cu + Na_2S$

[0124] 이러한 충전 후 활물질의 상변화는 열역학적 고려를 통해 구리집전체의 구리원자가 활물질로 이동함으로써 얻어진 결과로 생각된다.

[0125] 도 19은 본 발명의 실시 예 2에 따른 CuS 전극의 사이클에 따른 TEM 사진을 나타낸다. 각각 1번째, 25번째, 2000번째 충전 후 TEM을 측정한 결과 각각 $Cu_{1.8}S$, Cu_2S와 Cu_2S에 해당하는 면 간 거리를 확인할 수 있다. 구체적

으로 첫번째 충전 후 (1 0 10)면에서 0.28nm의 면간 거리를 가지는 것으로 보아 활물질층은 $Cu_{1.8}S$ 임을 알 수 있다.

[0126] 25번째, 및 2000번째 충전 후 (1 1 1)면에서 0.32nm 면간 거리를 가지는 것을 알 수 있으며, 이로써 활물질층은 Cu_2S로 상 전환된 것을 알 수 있다. 이는 도 18의 XRD 결과와 일치한다.

[0127] 도 20은 본 발명의 실시 예 2에 따른 CuS 전극의 사이클에 따른 EIS 결과를 나타낸다. 초기 300 ohm에 가까운 계면 저항은 첫 번째 방전 만에 12 ohm으로 급격하게 줄어드는 것을 확인할 수 있다. 이는 상 변화를 통한 물질 확산 속도가 달라졌음을 나타낸다. 그 후 사이클 동안 계면 저항의 증가가 없는 것으로 보아 도 16의 우수한 사이클 특성은 우수한 계면 저항 유지에 있음을 나타낸다.

[0128] 도 21은 본 발명의 실시 예 2에 따른 CuS 전극의 활물질층의 초기 충·방전 단계에 따른 SEM 사진을 나타낸다. 방전시 CuS 활물질층은 평탄한 구조에서 굴곡진 형태로 늘어남으로써, 부피팽창에 의해 발생한 응력을 상쇄시킨다. 이 때, 활물질 간 연결된 구조를 유지하고, 활물질의 이탈 없이 용량이 유지되고 있음을 알 수 있다. 이후 충전 수행시 초기 형태로 돌아오지 못하고 부피수축에 의한 응력에 의하여 활물질층에 균열이 발생한다. 충전에 의하여 균열이 발생하였음에도 불구하고, CuS 활물질층은 집전체와 활물질층 간의 전기적 연결 및 활물질 간의 전기적 연결이 유지되고 있음을 알 수 있다.

[0129] 도 22은 본 발명의 실시 예 2에 따른 CuS 활물질층 표면(b, c), 및 CuS 활물질층이 집전체와 접하는 면(d, e)의 첫 방전 후 SEM 사진을 나타낸다. CuS 활물질층이 집전체와 접하는 면은 평탄한 형상을 가지나, 방전 후 활물질층 표면과 마찬가지로 굴곡진 형태로 변화한다. 이는 CuS 활물질층 전체가 부피 팽창에 대한 응력을 길이 증가와 이에 따른 굴곡진 형태 형성으로 상쇄시키고 있음을 나타낸다.

[0130] 도 23은 본 발명의 실시 예 2에 따른 CuS 전극의 사이클에 따른 전극 활물질층 표면의 SEM 사진을 나타낸다. 충방전시 발생하는 활물질층의 부피 변화로 인하여 충전시 활물질층에 균열이 발생하고 여러 개의 군으로 나뉘게 된다. 각 군마다 충방전에 따라 부피 팽창시 굴곡진 형상이 되었다가 부피 감소시 균열 발생이 반복되어 최종적으로 평균 직경 수십 nm인 나노입자가 상호 연결되어 네트워크를 형성한 작은 기공을 가진 밀도 높은 Cu_2S 전극이 된다. 별 모양의 다각형 3차원 구조체 변화를 보면 사이클 동안 별 모양 구조체에 균열이 발생하고 최종적으로 평균 직경 90 nm인 나노입자가 상호 집합된 포도송이 모양을 형성한다. 도 23을 보면 각각의 나노 입자는 충방전에 따른 균열이 반복적으로 발생하였음에도 불구하고, 여전히 상호 접촉되고, 연결되어 네트워크를 형성하고 있음을 알 수 있다,

[0131] 도 24는 본 발명의 실시 예 2에 따른 CuS 전극의 사이클에 따른 형상 및 상변화를 설명하기 위한 도면을 나타낸다. 초기 표면에 다각형 3차원 별모양 구조체를 가진 CuS 활물질층은 집전체와 잘 접촉되어 있으며, 첫 방전 하는 동안 상기 별모양의 구조체와 함께 부피가 팽창하여 굴곡진 형태로 변화한다. 충전 후 CuS 활물질층은 초기 모습으로 돌아가지 못하고 수축하면서 균열을 일으켜 여러 군으로 나뉘게 되고, 그 여러 개의 군들은 사이클 동안 다시 팽창과 수축을 반복하여 최종적으로 나노입자가 상호 연결되어 네트워크를 형성한 다공성의 평탄하고 밀도 높은 활물질층을 형성하며, 사이클 수회 진행 후에도 집전체와 우수한 접촉을 유지한다.

[0132] 도 25는 본 발명의 실시 예 2에 따른 CuS 전극의 여러 가지 전류밀도에 따른 충·방전 특성을 나타낸다. 0.1 A/g, 0.2 A/g, 0.5 A/g, 1 A/g, 2 A/g, 10 A/g, 20 A/g, 50 A/g, 및 100 A/g에서 605 mAh/g, 604 mAh/g, 607 mAh/g, 618 mAh/g, 586 mAh/g, 533 mAh/g, 512 mAh/g, 411 mAh/g, 및 262 mAh/g의 가역 용량을 나타낸다.

[0133] 도 26은 본 발명의 실시 예 2에 따른 CuS 전극의 방전 전류밀도를 1 A/g으로 고정하고, 여러 가지 충전 전류밀도에 따른 충·방전 특성을 나타낸다. 완전 방전하는 경우 100 A/g 의 높은 충전 전류밀도에서도 540 mAh/g의 높은 가역 용량을 가지는 것을 알 수 있다.

[0135] **실시예 3 - CuSe 전극 제조**

[0136] 도 27은 본 발명의 실시 예 3에 해당하는 구리셀레나이드(CuSe) 전극의 도면을 나타낸다. 실시예 3에서는 구리 집전체 위에 셀레늄 분말을 도포하고 공기 분위기에서 180°C에서 1시간 동안 열처리하여, 구리 집전체 상에 구리 셀레나이드 활물질층이 형성된 CuSe 전극을 제조하였다. CuSe의 로딩양은 약 6 mg/cm^2 이다,

[0137] 상기 열처리는 셀레늄 녹는점 220 °C 이하에서 열처리함으로써, 셀레늄 분말이 활물질층에 고착되는 것을 방지하

였다. 실시예 3이 CuSe전극은 가요성(flexibility)을 가지며, 집전체와 우수한 접착성을 가진다.

[0138] 도 28은 본 발명의 실시 예 3에 해당하는 CuSe 전극의 활물질층 SEM 사진을 나타낸다. 실시 예 2의 경우와 유사하게 실시 예 3은 다각형 판 형상의 입자들이 모서리끼리 연결된 다각형 3차원 구조체 형태를 가지며, 상기 구조체가 상호 연결되어 네트워크를 형성하는 CuSe 전극 활물질층이 생성됨을 확인할 수 있다. 상기 다각형 판 형상의 입자는 두께가 대략 1 내지 5 ㎛이고, 평균 두께가 대략 2 ㎛이다. 도 28에 나타난 구조체의 직경은 대략 5 내지 30㎛이고, 구조체 평균 직경은 대략 20 ㎛이다. 도 29은 본 발명의 실시 예 3에 해당하는 CuSe 활물질층의 EDS mapping 그림을 나타낸다. 활물질층을 형성하는 다각형 구조체는 Cu와 Se가 고르게 분포되어 있음을 나타낸다. 다른 불순물 원소는 존재하지 않음을 확인할 수 있다.

[0139] 도 30은 본 발명의 실시 예 3에 해당하는 CuSe 활물질층의 XRD 그림을 나타낸다. 다른 상 없이 순수 육방정계(Hexagonal) CuSe 활물질층이 집전체 위에 생성되어 있음을 나타낸다.

[0141] **실시예 4 - 전지 성능 평가**

[0142] 실시 예 4는 실시 예 3에 제조된 집전체 일체형 CuSe를 그대로 전극으로 사용하였으며, 전해질은 1 M $NaPF_6$ + DME (dimethoxy ethane)을 사용하고 대극은 소듐금속 호일을 이용하여 전극의 성능을 평가하였다.

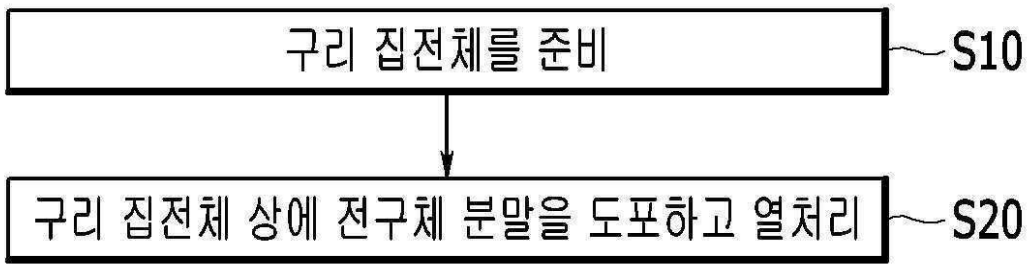
[0143] 도 31은 본 발명의 실시 예 4에 해당하는 CuSe 전극의 0.1 A/g의 전류밀도에서 충·방전 곡선을 나타낸다. 초기 방전용량은 약 250 mAh/g이며, 200 mAh/g의 가역용량을 나타낸다. 4 cycle 동안 용량감소 없이 사이클이 우수하게 유지됨을 확인할 수 있다.

[0145] 본 발명에 따른 전극 제조방법은 간단하고 저렴한 제조 공정으로 우수한 특성을 가지는 전극을 제조할 수 있다. 전구체 물질, 공정 온도와 시간을 적절하게 적용함으로써 균일한 상의 활물질층을 가지는 전극을 을 제조 가능하다, 또한 적용하는 전구체 물질에 따라가요성(flexibility)을 가지게 할 수도 있다. 반응 시간에 따라 활물질의 양도 조절할 수 있으며, 사이클 진행 후에도 집전체와 접촉이 유지되므로 우수한 사이클 특성을 가질 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 일 예시로서 소듐 이온 전지용 전극으로 적용하였으나, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니고, 센서 및 태양광 전지 분야 등 적용될 수 있다.

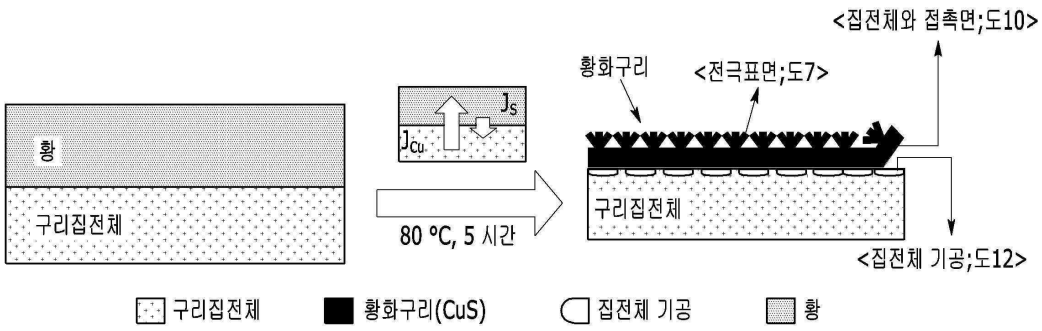
[0147] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

도면1



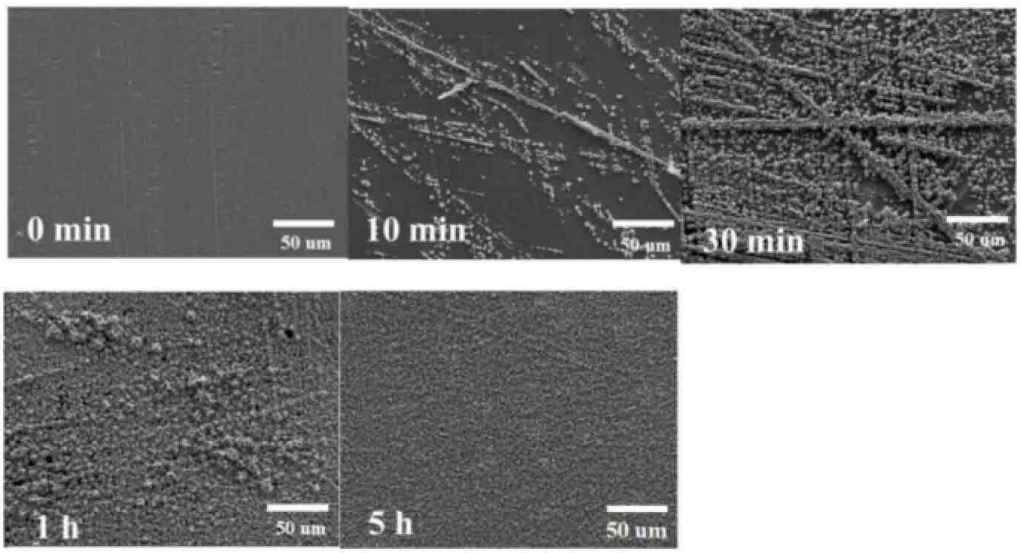
도면2


<집전체와 접촉면;도10>
황화구리
<전극표면;도7>
황
구리집전체
J_S
J_{Cu}
80 °C, 5 시간
구리집전체
<집전체 기공;도12>
구리집전체
황화구리(CuS)
집전체 기공
황

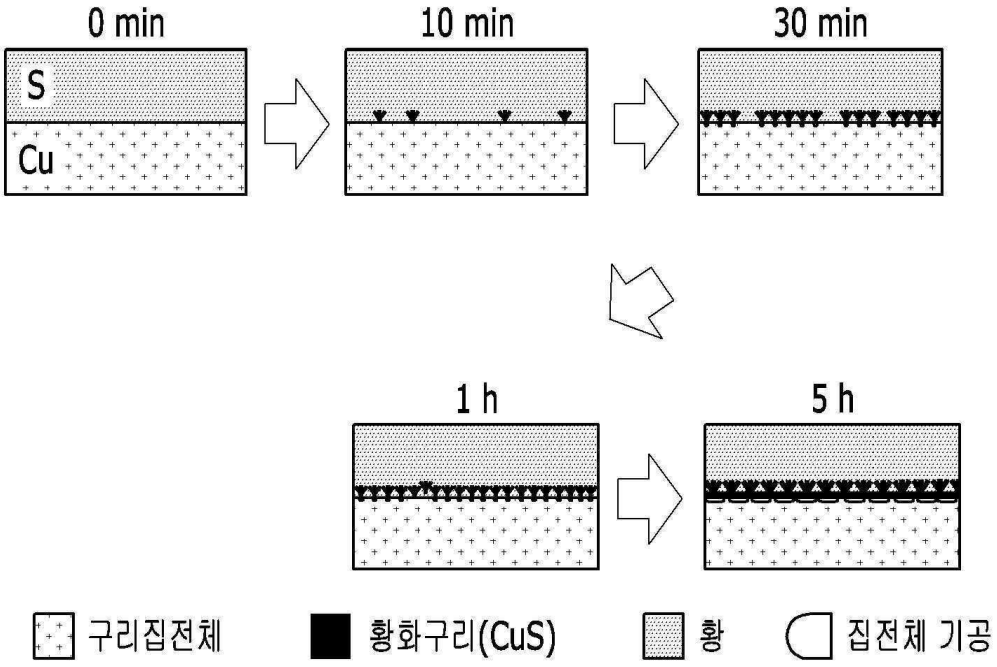
도면3



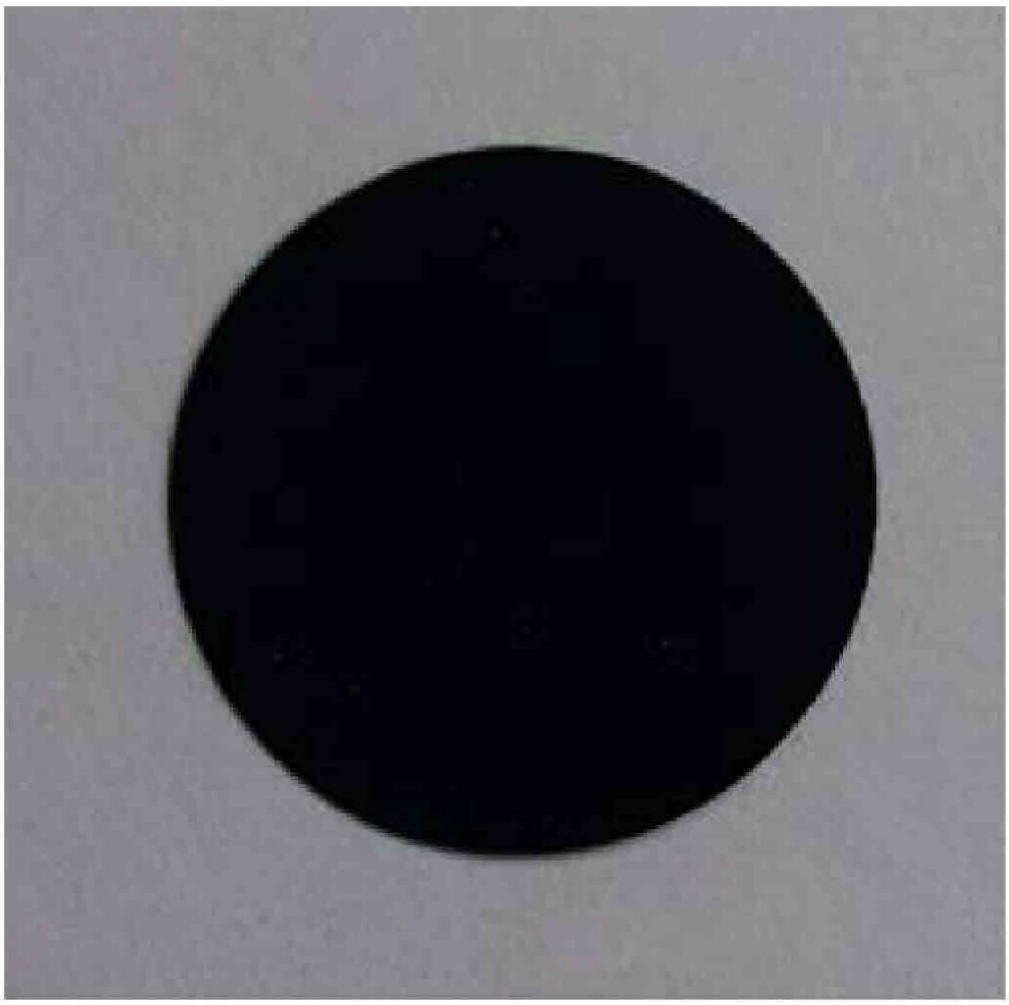
도면4


0 min
50 um
10 min
50 um
30 min
50 um
1 h
50 um
5 h
50 um

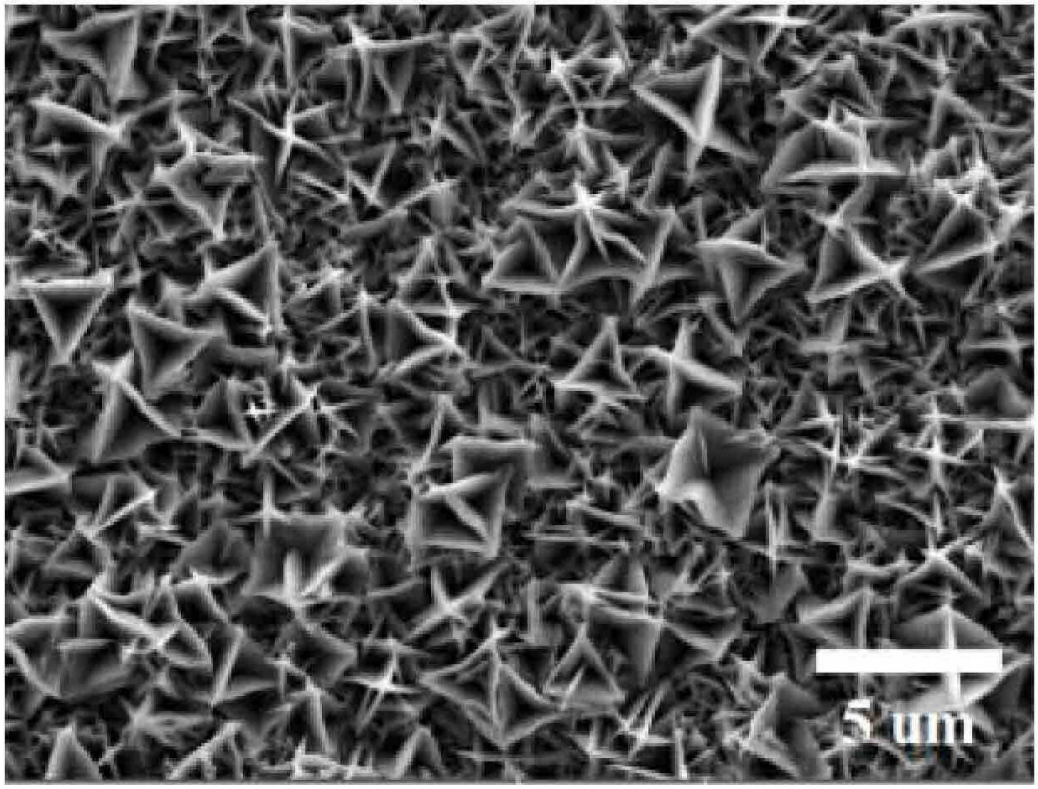
도면5



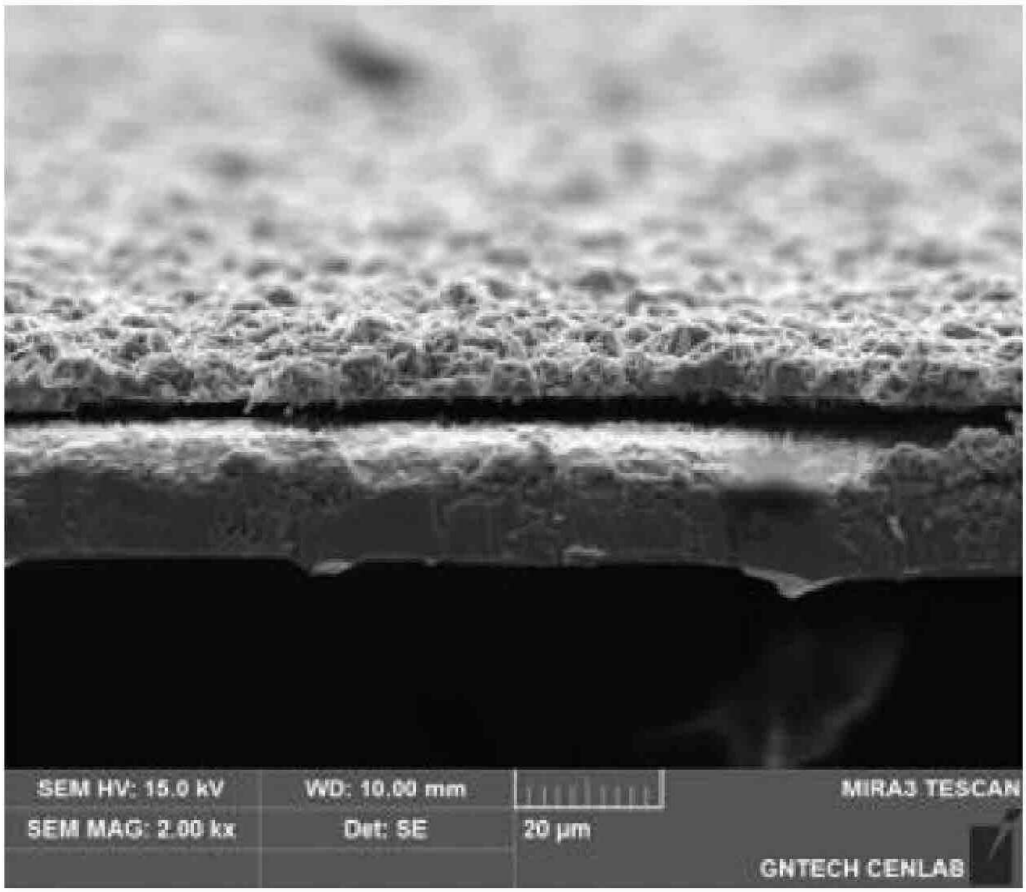
도면6



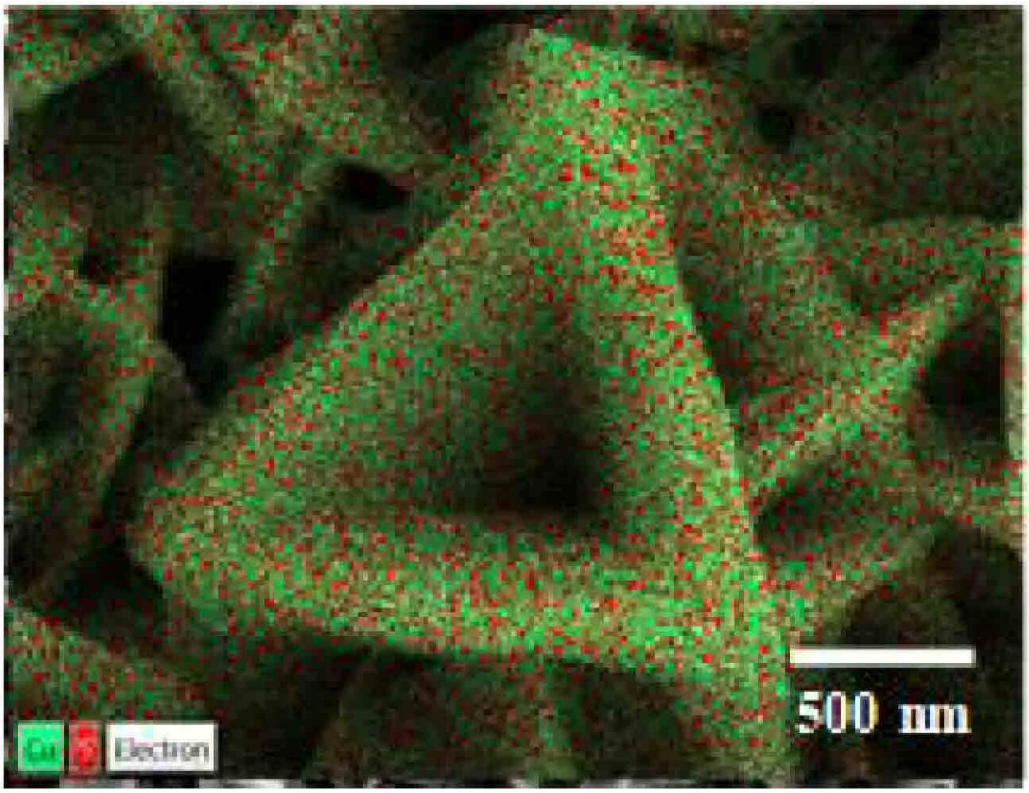
도면7



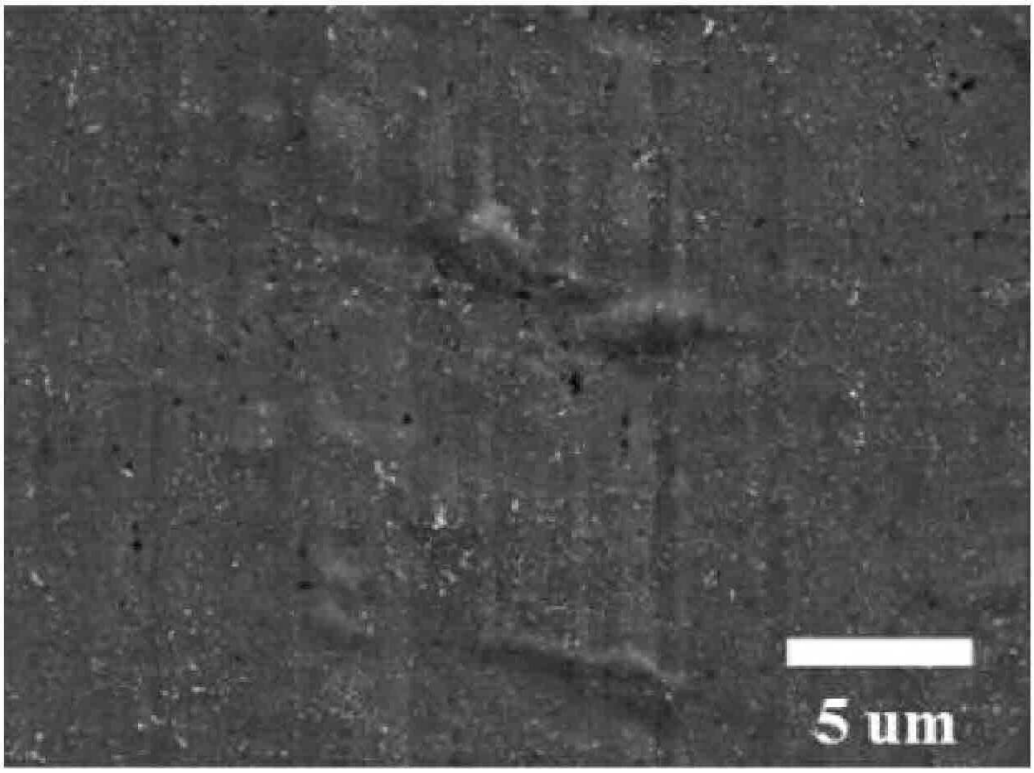
도면8


SEM HV: 15.0 kV
WD: 10.00 mm
MIRA3 TESCAN
SEM MAG: 2.00 kx
Det: SE
20 µm
GNTECH CENLAB

도면9



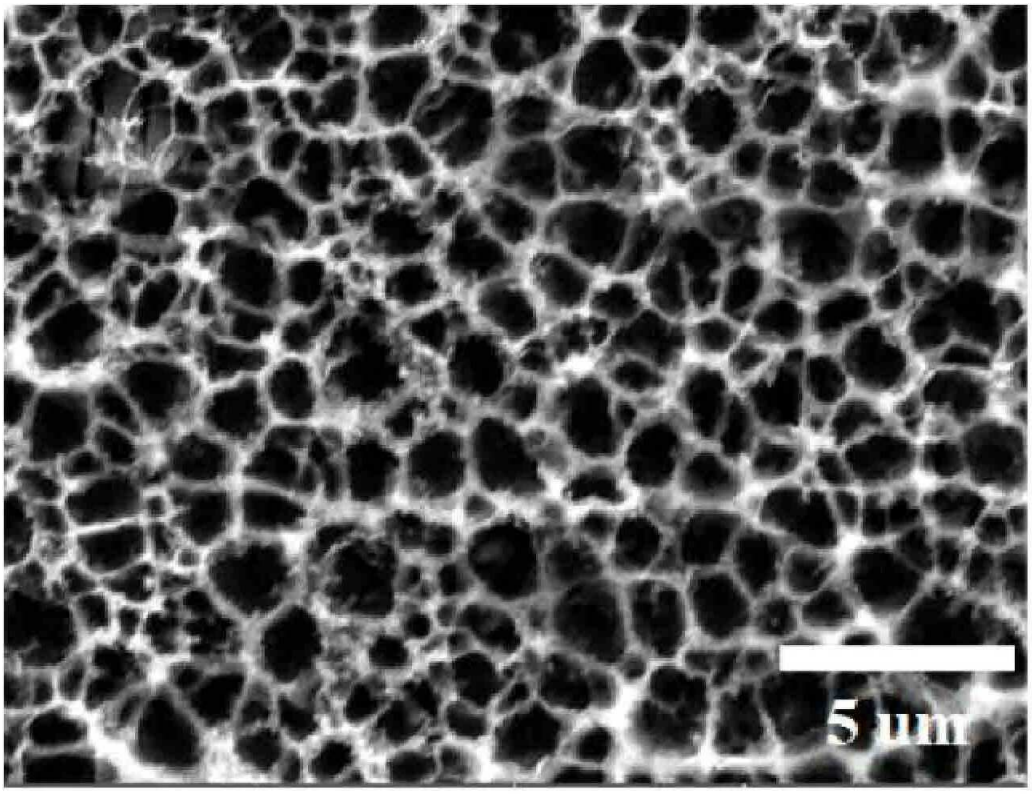
도면10



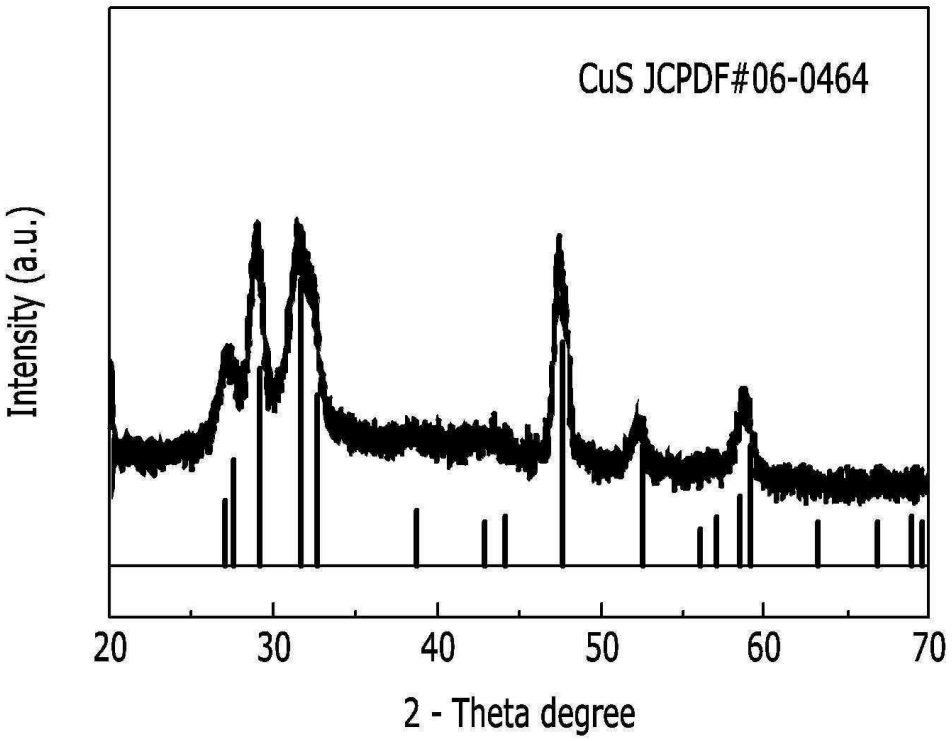
도면11



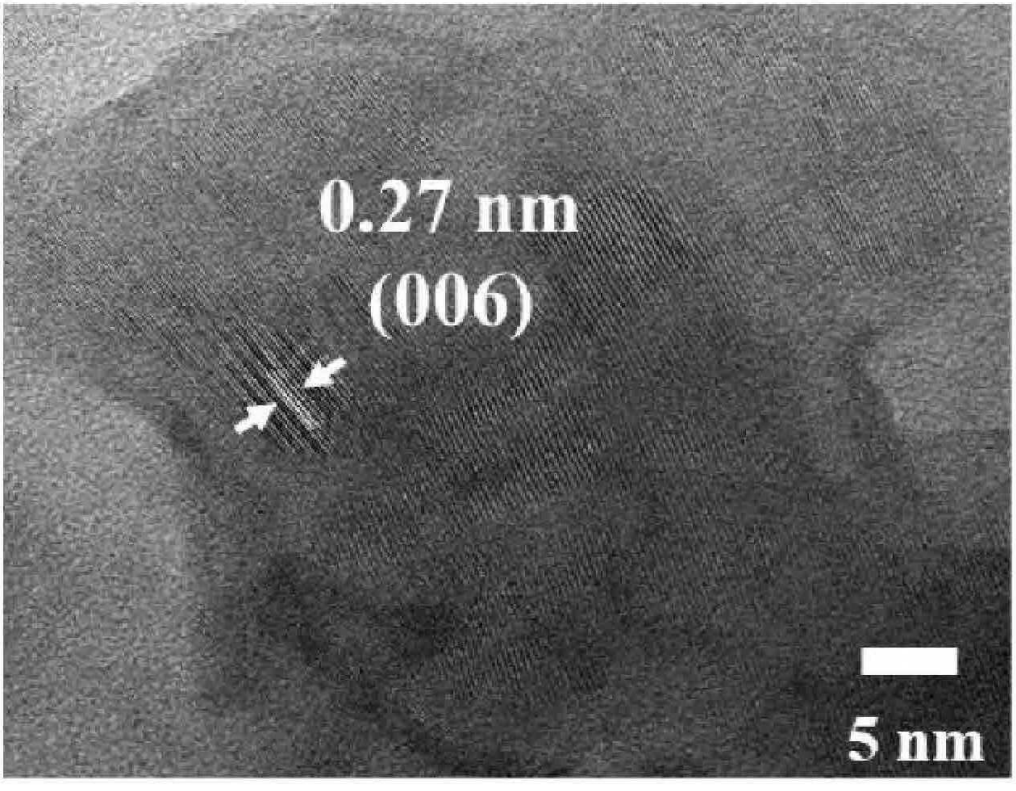
도면12



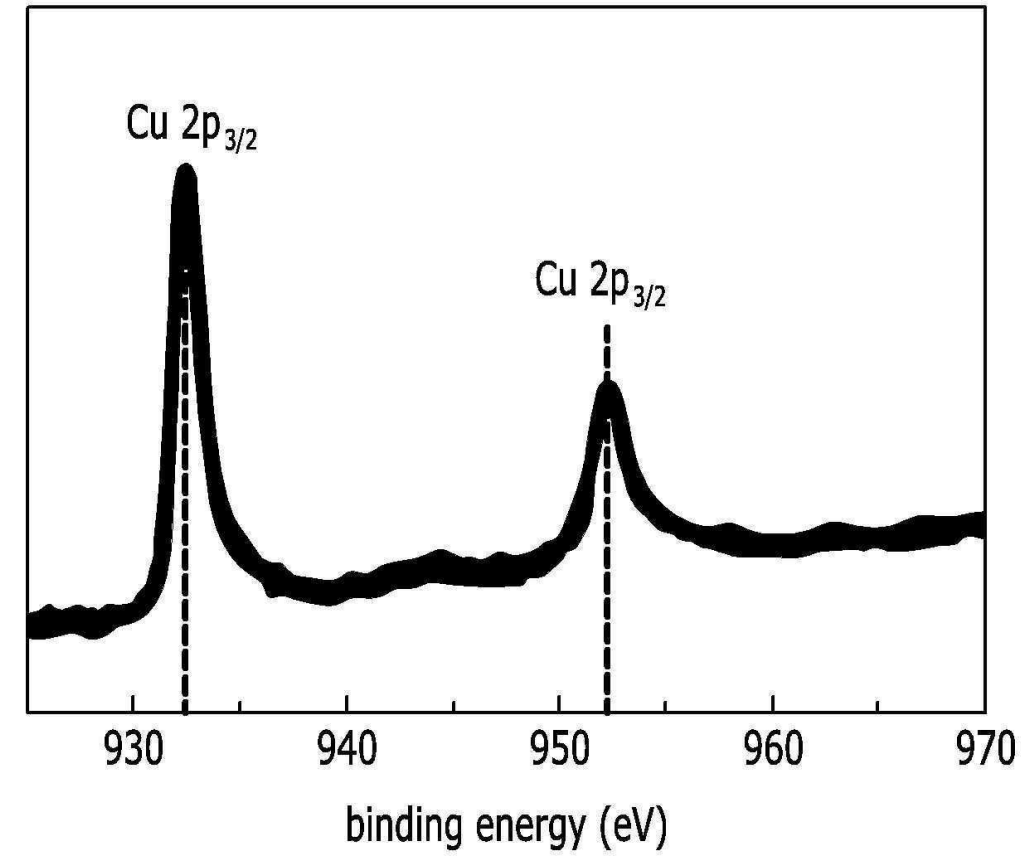
도면13


CuS JCPDF#06-0464
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
2 - Theta degree

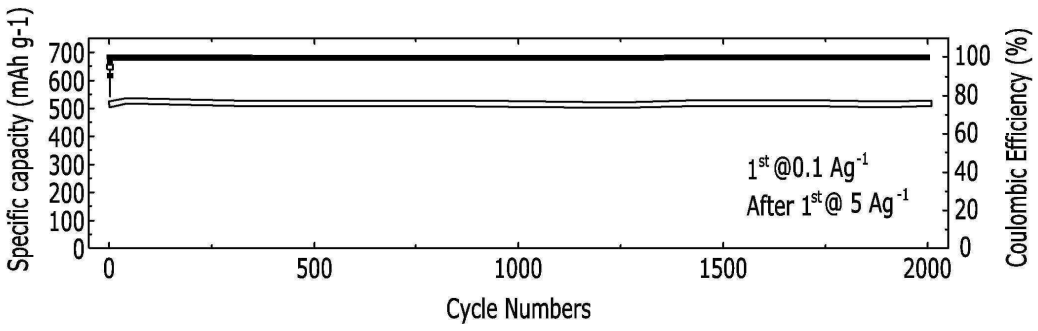
도면14


0.27 nm
(006)
5 nm

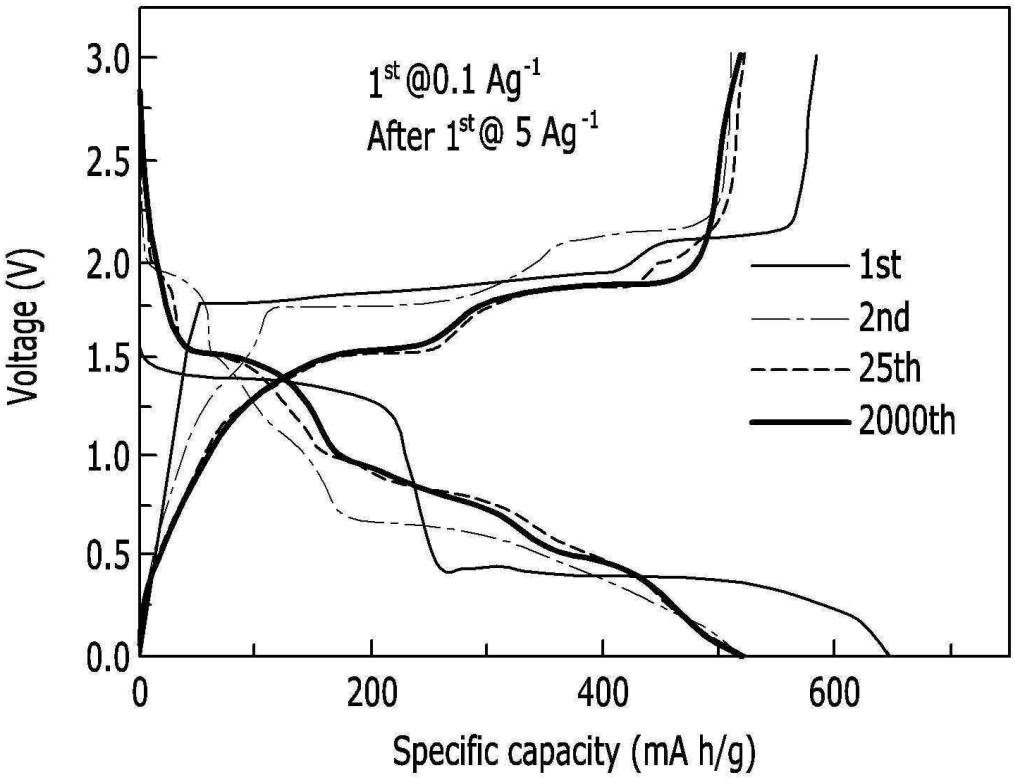
도면15


Cu 2p3/2
Cu 2p3/2
930
940
950
960
970
binding energy (eV)

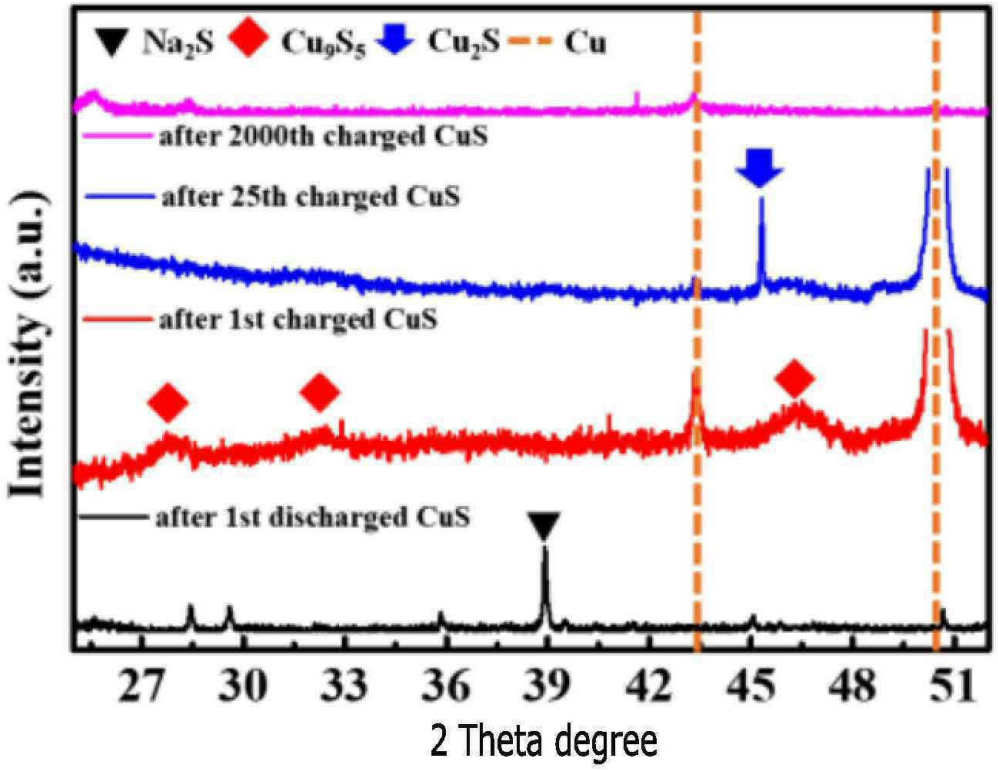
도면16


Specific capacity (mAh g-1)
700
600
500
400
300
200
100
0
100
80
60
40
20
0
Coulombic Efficiency (%)
1st @0.1 Ag-1
After 1st @ 5 Ag-1
0
500
1000
1500
2000
Cycle Numbers

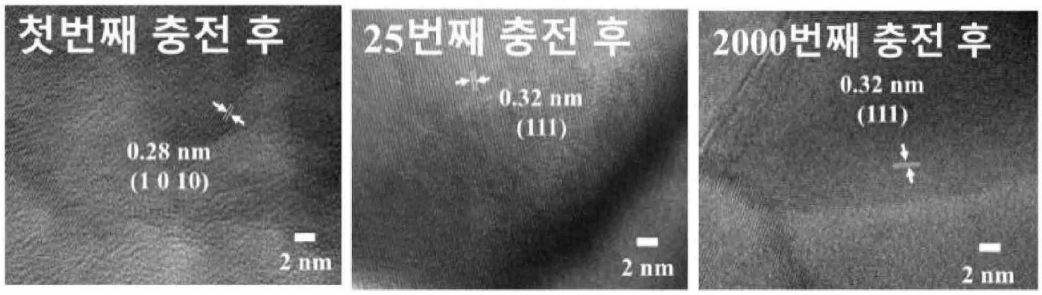
도면17


1st@0.1 Ag-1
After 1st@ 5 Ag-1
1st
2nd
25th
2000th
Voltage (V)
Specific capacity (mA h/g)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
200
400
600

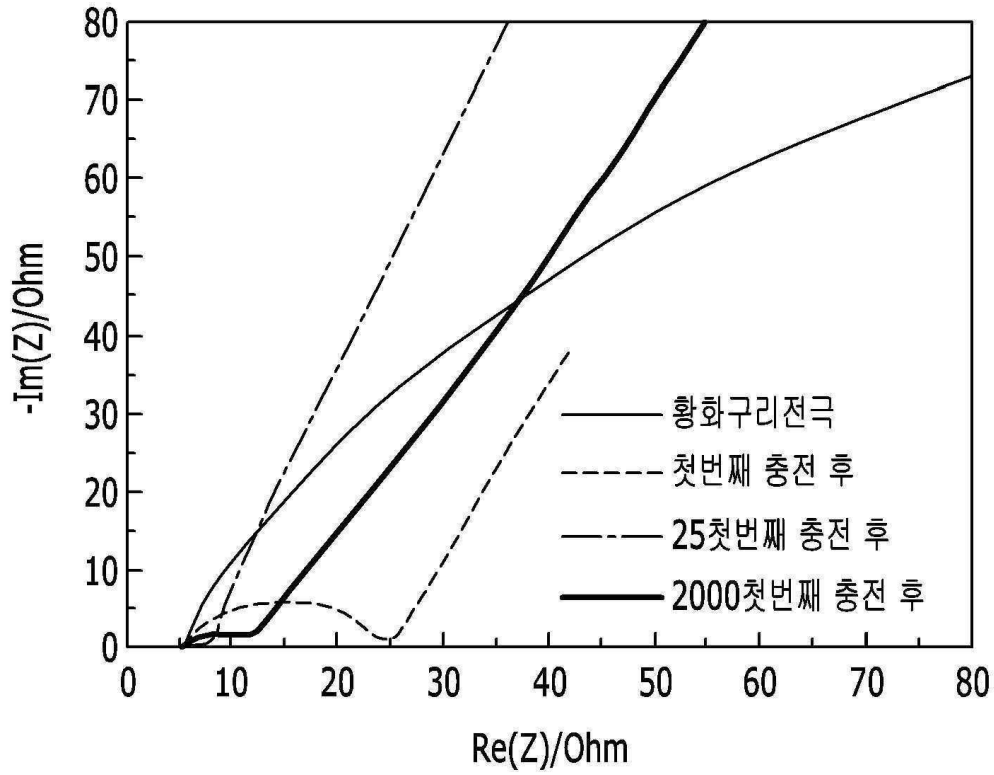
도면18


Na2S
Cu9S5
Cu2S
Cu
after 2000th charged CuS
after 25th charged CuS
after 1st charged CuS
after 1st discharged CuS
Intensity (a.u.)
2 Theta degree
27
30
33
36
39
42
45
48
51

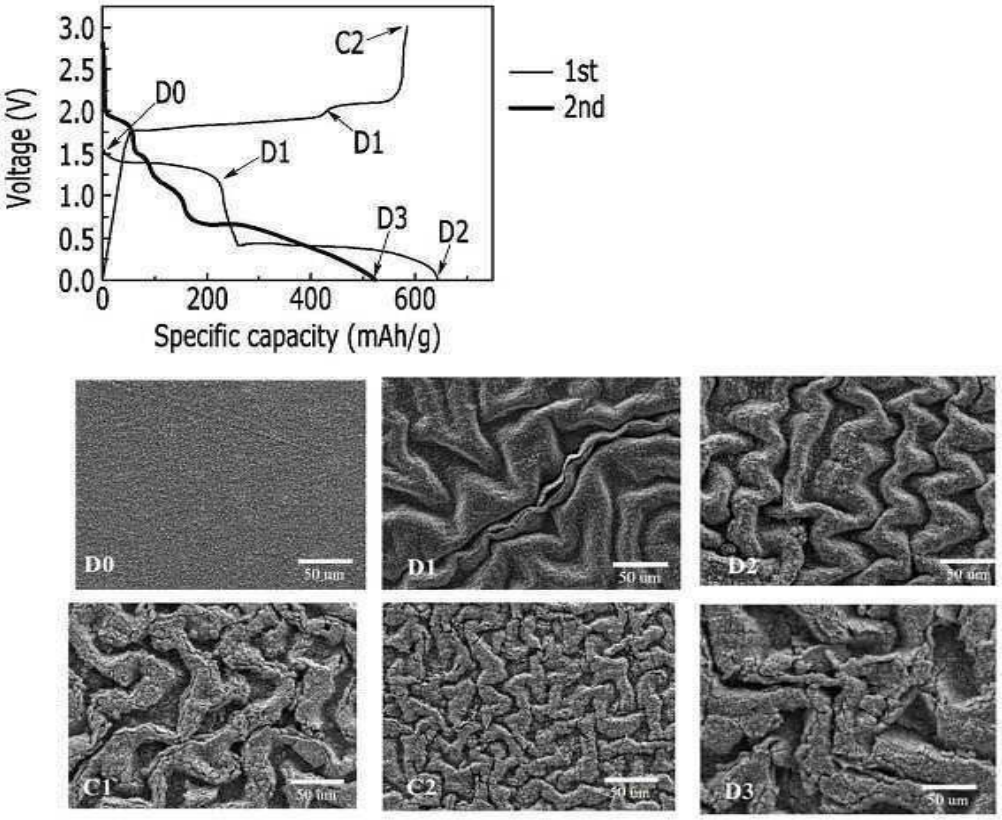
도면19


첫번째 충전 후
0.28 nm
(1 0 10)
2 nm
25번째 충전 후
0.32 nm
(111)
2 nm
2000번째 충전 후
0.32 nm
(111)
2 nm

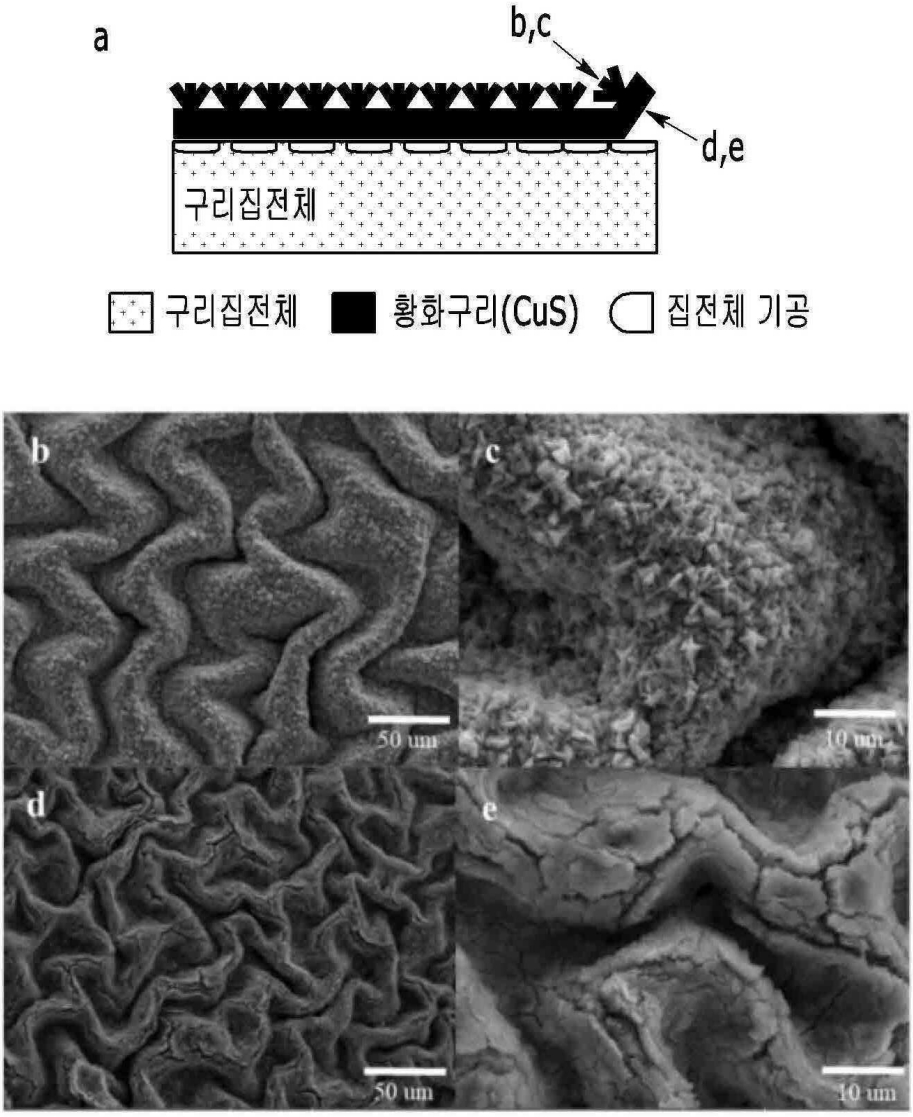
도면20


-Im(Z)/Ohm
Re(Z)/Ohm
0
10
20
30
40
50
60
70
80
황화구리전극
첫번째 충전 후
25첫번째 충전 후
2000첫번째 충전 후

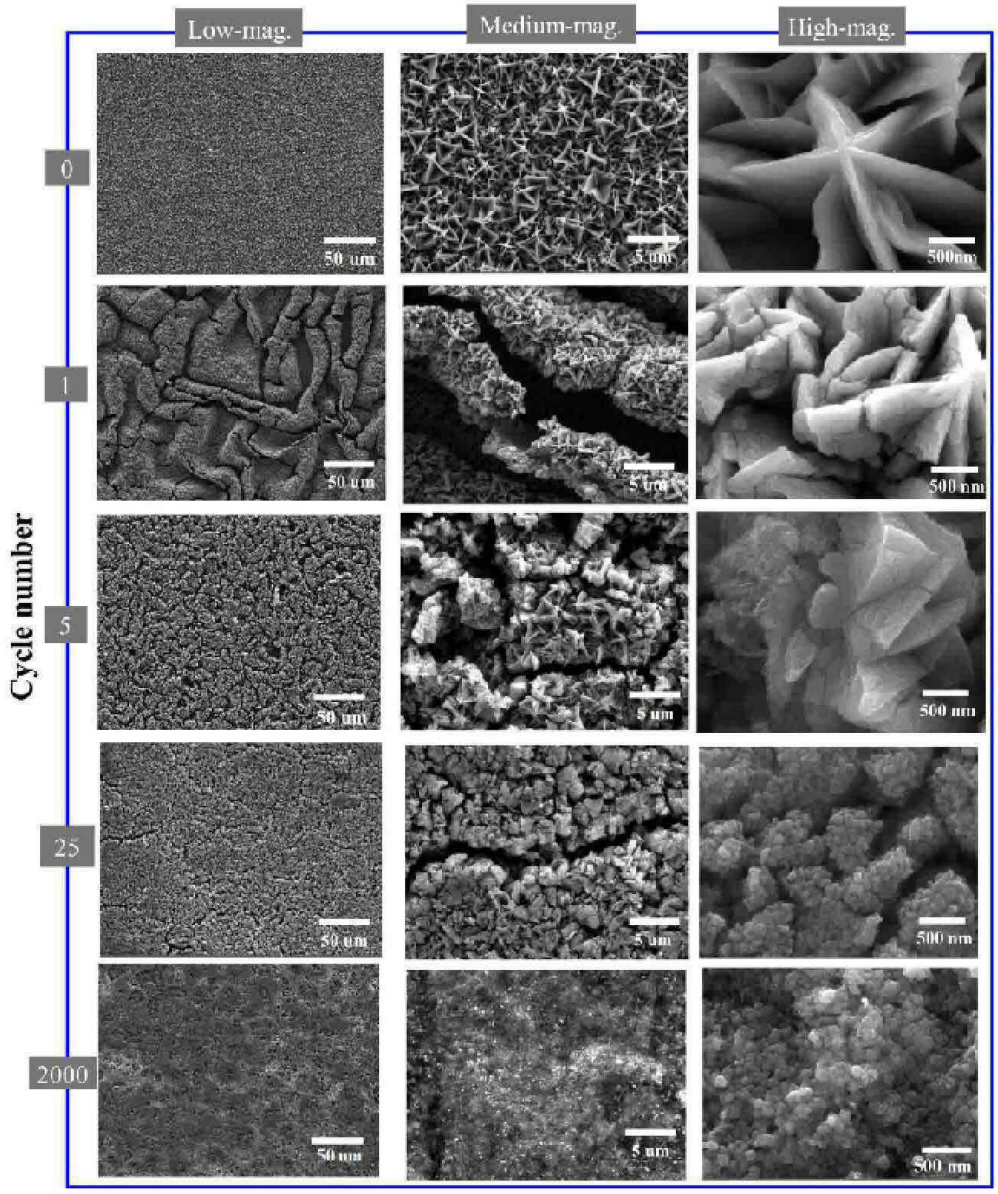
도면21


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Voltage (V)
0
200
400
600
Specific capacity (mAh/g)
C2
D0
D1
D1
D3
D2
1st
2nd
D0
D1
D2
C1
C2
D3
50 um

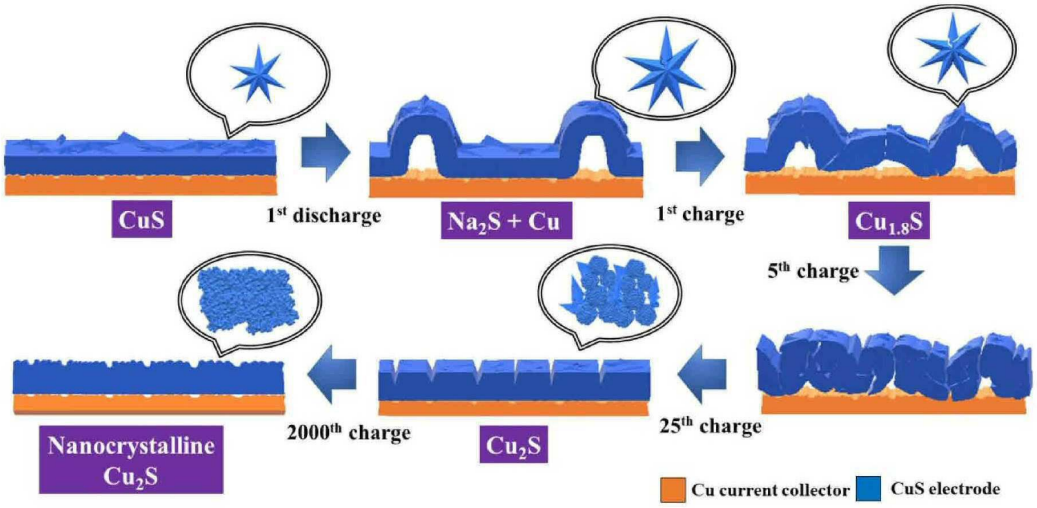
도면22



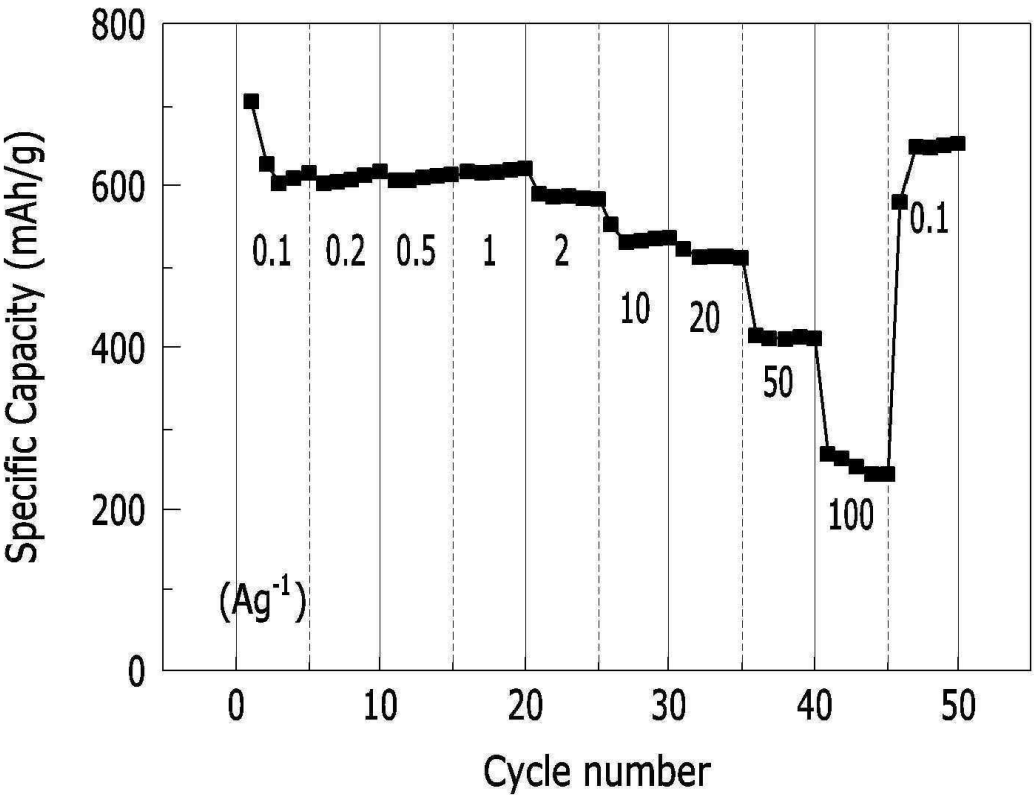
도면23


Low-mag.
Medium-mag.
High-mag.
Cycle number
0
1
5
25
2000
50 um
5 um
500nm
500 nm

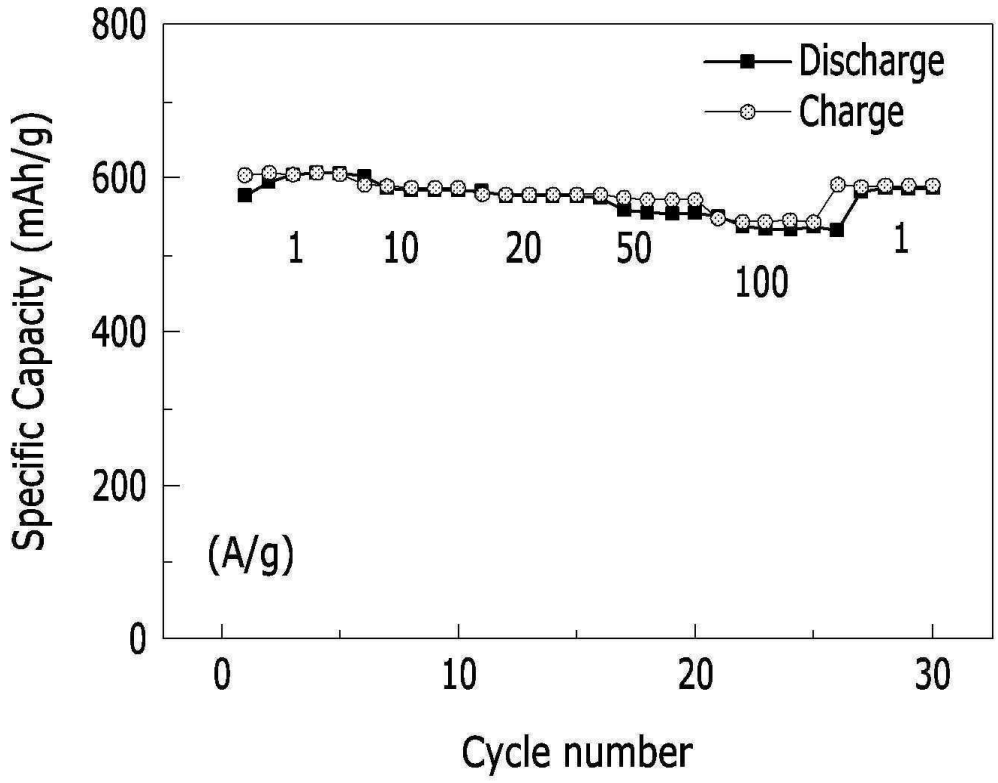
도면24


CuS
1st discharge
Na2S + Cu
1st charge
Cu1.8S
5th charge
25th charge
Cu2S
2000th charge
Nanocrystalline Cu2S
Cu current collector
CuS electrode

도면25


Specific Capacity (mAh/g)
Cycle number
(Ag-1)
0.1
0.2
0.5
1
2
10
20
50
100
0.1
0
200
400
600
800
0
10
20
30
40
50

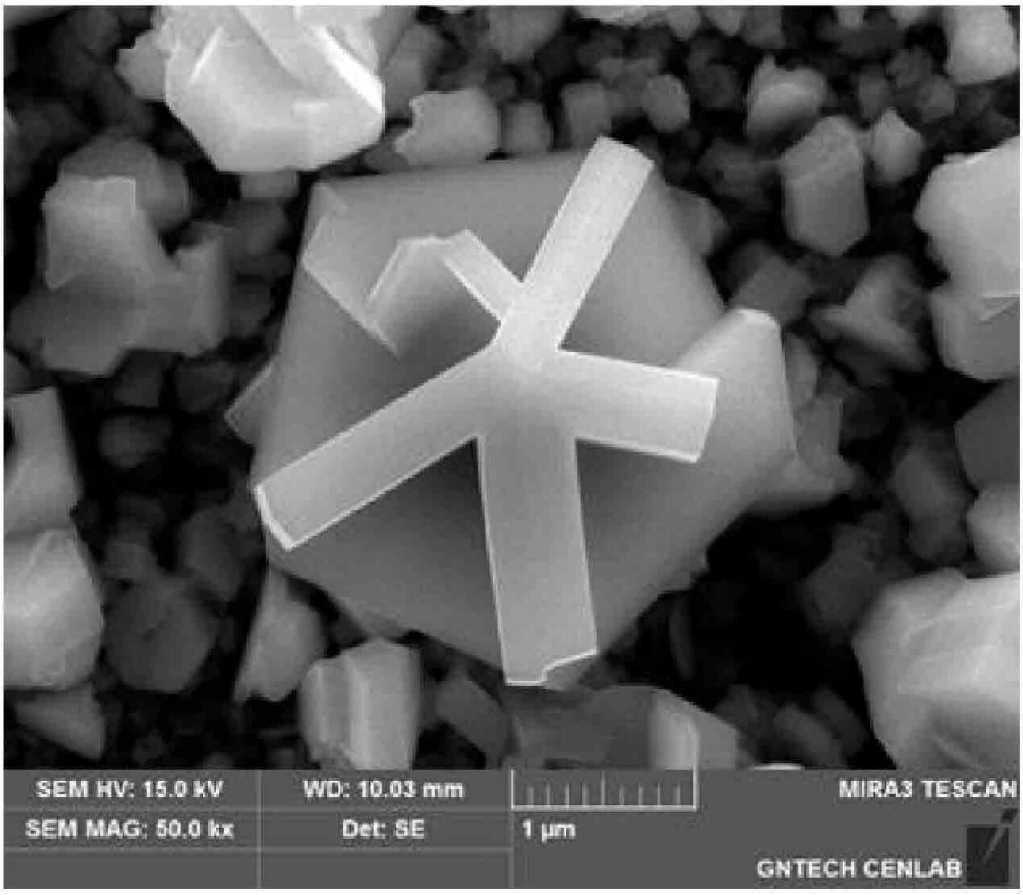
도면26


800
600
400
200
0
Specific Capacity (mAh/g)
Discharge
Charge
1
10
20
50
100
1
(A/g)
0
10
20
30
Cycle number

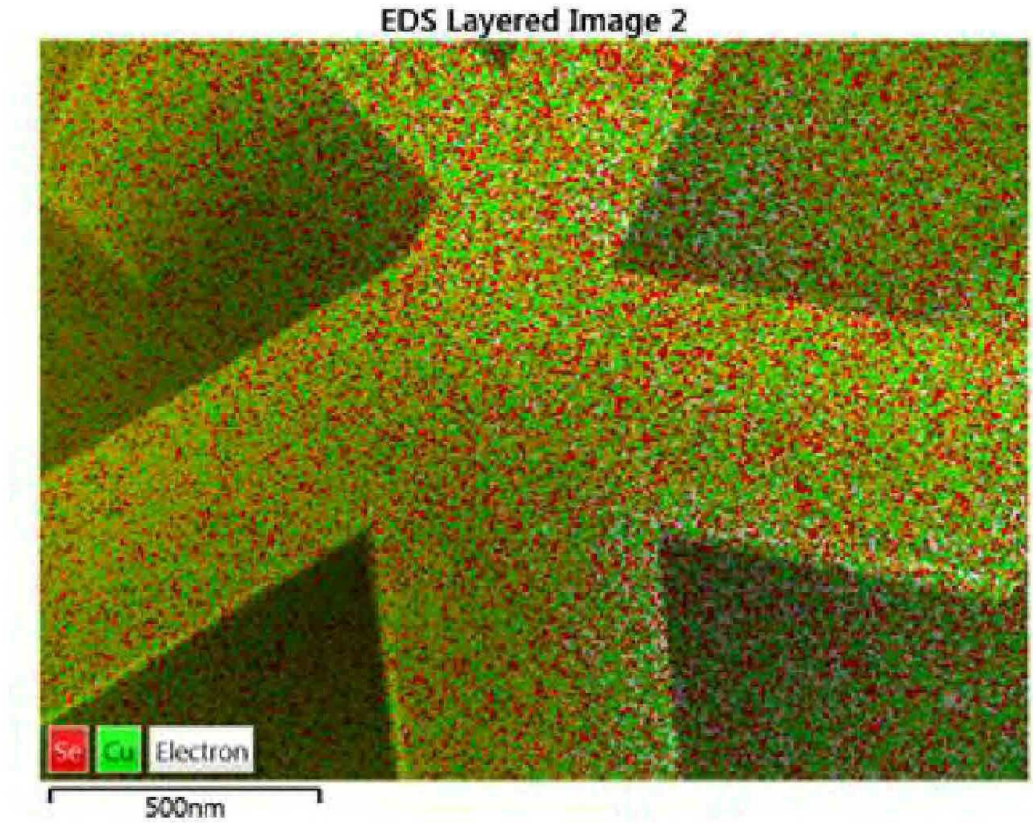
도면27


구리셀레나이드
구리집전체

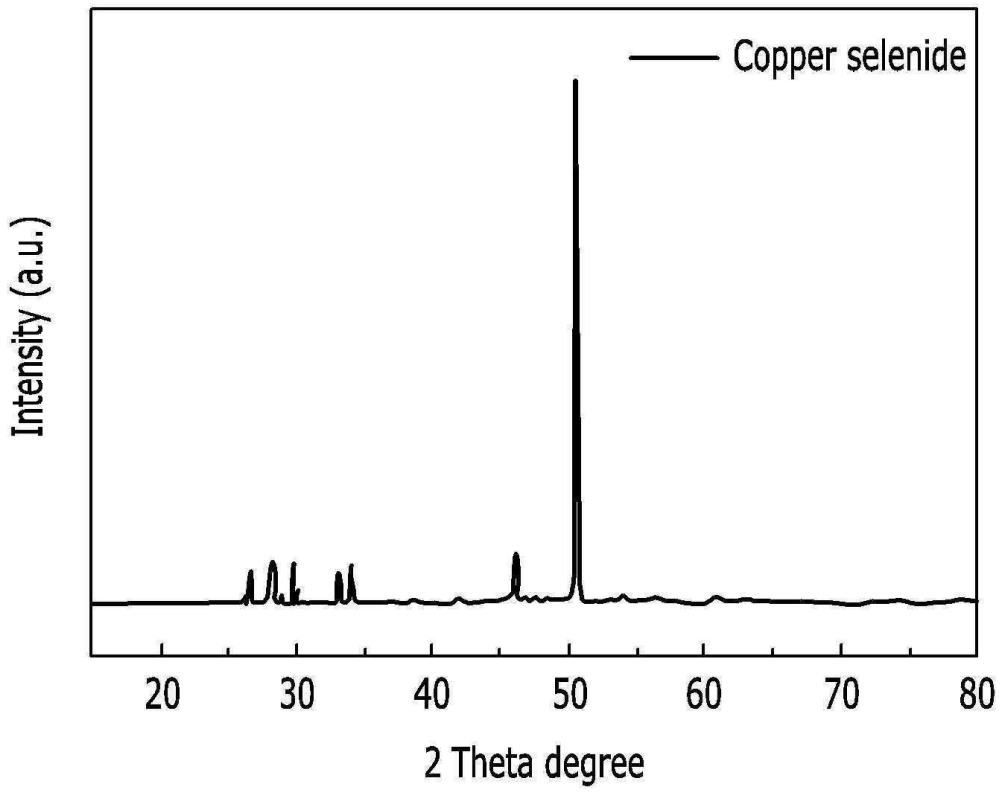
도면28


SEM HV: 15.0 kV
WD: 10.03 mm
MIRA3 TESCAN
SEM MAG: 50.0 kx
Det: SE
1 µm
GNTECH CENLAB

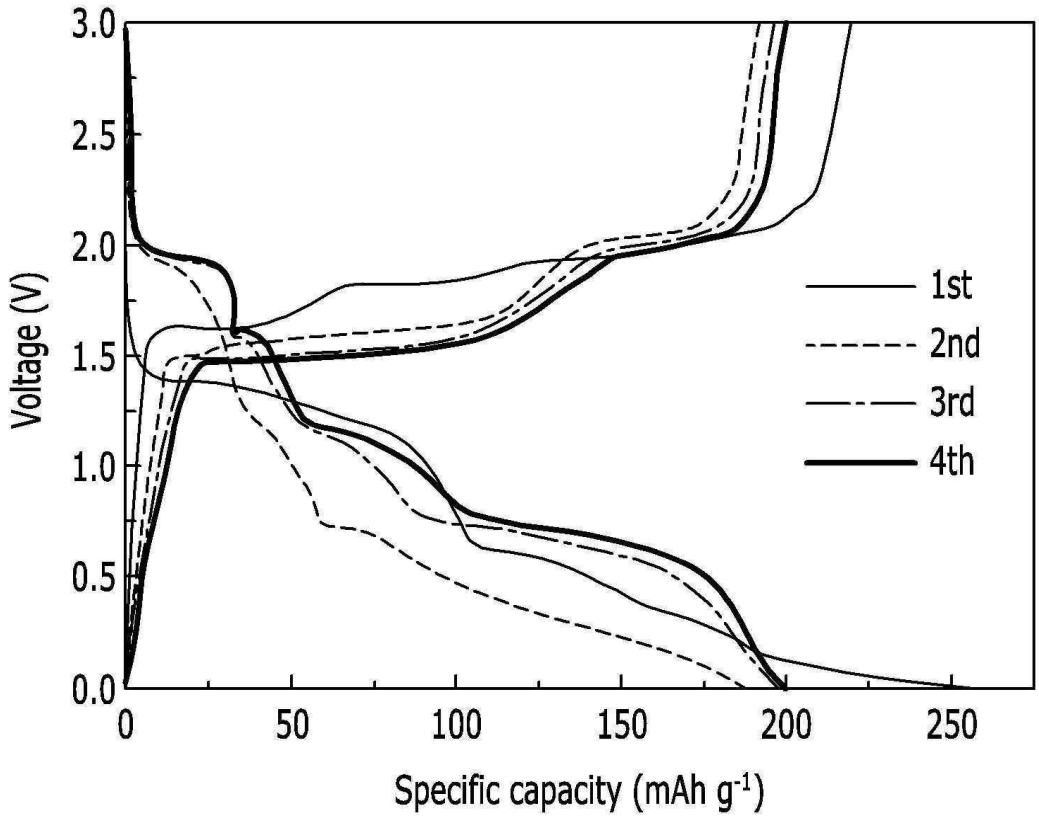
도면29


EDS Layered Image 2
Se
Cu
Electron
500nm

도면30


Copper selenide
Intensity (a.u.)
20
30
40
50
60
70
80
2 Theta degree

도면31


3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
Voltage (V)
0
50
100
150
200
250
Specific capacity (mAh g-1)
1st
2nd
3rd
4th