(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0104517
(43) 공개일자 2024년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/80 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/661 (2013.01)
C25D 9/06 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0186838
(22) 출원일자 2022년12월28일
심사청구일자 2022년12월28일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
최진섭
인천광역시 연수구 해송로 70, 205동 701호(송도동, 송도웰카운티2단지)
김용태
인천광역시 미추홀구 용정공원로 33, 104동 1101호(용현동, 인천 SK Sky VIEW)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 11 항

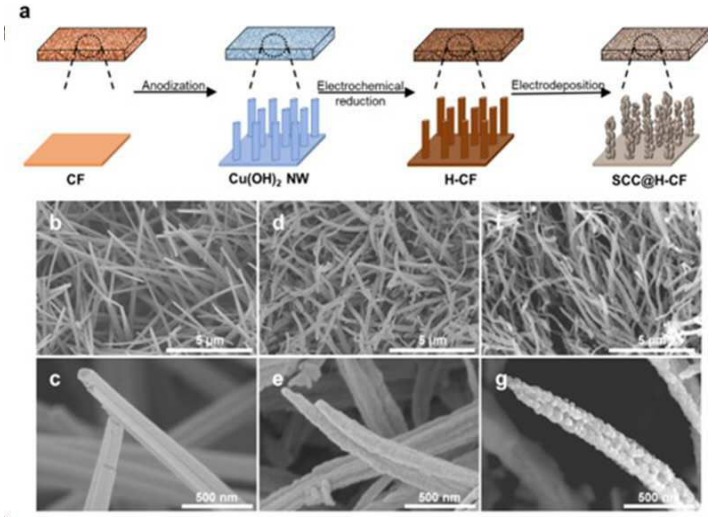
(54) 발명의 명칭 **초박형 주석 도금된 3차원 계층적 구조를 가진 구리 집전체의 제조방법 및 상기 구리 집전체를 이용한 리튬 금속 전지용 음극**

(57) 요 약

본 발명은 주석 도금된 구리 집전체의 제조방법 및 상기 집전체를 이용한 리튬 금속 전지용 음극에 관한 것으로, 본 발명에서는 전기화학적 산화법을 통해 구리 폼 기판 위에 나노와이어 구조의 구리 수산화물을 성장시켰으며, 이후 전기화학적 환원법을 통해 구리 수산화물을 구리 산화물로 변환시킨 후, 만들어진 구리 산화물 폼 기판 위에 순환 전압전류법을 통해 최종적으로 초박형 주석 도금된 3차원 계층적 구조를 가진 구리 집전체를 제조할 수 있다.

이렇게 제조한 구리 집전체는 리튬 금속 전지용 음극에 적용하여 그 성능을 확인한 결과, 나노와이어 구조에 의해 집전체 표면적이 넓어짐으로써 전류밀도 분포가 고르게 되고 초박형 주석/구리주석 합금 층이 높은 리튬 친화도를 제공하여 안정적인 리튬 금속 전지 구동이 나타남을 확인할 수 있었다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 4/808 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
(72) 발명자
이진희
인천광역시 계양구 길마로11번길 3, 102동 1803호 (효성동, 백영아파트)
하재윤
경상북도 포항시 북구 삼호로 391, 109동 903호(환호동, 환호해맞이그린빌)
이가람
경기도 안산시 상록구 안산천동로6길 18, 502호(월피동, 영신 퀸스빌)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345358413
과제번호	2021R1A6C101A404
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국기초과학지원연구원
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	핵심연구지원센터조성지원과제(지속가능한 에너지 부품소재 핵심연구지원센터)
기 여 율	50/100
과제수행기관명	인하대학교 산학협력단
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415177485
과제번호	P0017363
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술진흥원
연구사업명	산업혁신인재성장지원(R&D)
연구과제명	기능성 유무기 복합소재 실용화 전문인력양성사업
기 여 율	50/100
과제수행기관명	한국석유화학협회
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

구리 폼 기판을 세척 및 건조하는 단계(제1단계);

NaOH 수용액에서 상기 건조한 구리 폼 기판을 산화전극으로 이용하고 전류를 인가하여 구리 수산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 제조하는 단계(제2단계);

상기 구리 폼 집전체를 환원전극으로 이용하고 지지 전해질(supporting electrolyte) 수용액에서 전류를 인가하여 구리 수산화물을 구리 산화물로 전환하여 구리 산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 제조하는 단계(제3단계); 및

상기 구리 산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 작업전극으로 이용하고 주석 전구체를 포함한 수용액에서 순환 전압전류법으로 도금하는 단계(제4단계);를 포함하는, 구리 산화물 나노와이어 위에 주석 및 구리주석 합금이 도금된 구리 집전체의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제1단계는 구리 폼 기판을 아세톤, 에탄올 및 물의 순서로 초음파 세척하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제2단계는 0.5 내지 3 M NaOH 수용액에서 상기 건조한 구리 폼 기판을 산화전극으로 이용하고 5 내지 20 mA cm^{-2}의 전류밀도를 15 내지 60 분간 인가하여 구리 수산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 제조하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 제3단계는 상기 구리 폼 집전체를 환원전극으로 이용하고 0.5 내지 1 M 지지 전해질(supporting electrolyte) 수용액에서 10 내지 30 mA cm^{-2}의 전류밀도를 20 내지 60 분간 인가하여 구리 수산화물을 구리 산화물로 전환하여 구리 산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 제조하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제4단계는 상기 구리 산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 작업전극으로 이용하고 0.05 내지 0.3 M $SnCl_2$와 0.2 내지 0.4 M $Na_3C_6H_5O_7$이 포함된 수용액에서 순환 전압전류법으로 도금하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 순환 전압전류법은 -0.3 V ~ -1 V 전압구간에서 10 mV s^{-1}의 주사속도로 3 내지 7회 순환하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 구리 집전체는 초박형 주석 도금된 3차원 계층적 구조를 갖는 구리 집전체인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

청구항 제 1 항에 따른 제조방법으로 제조된, 구리 산화물 나노와이어 위에 주석 및 구리주석 합금이 도금된 구리 집전체.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 상기 구리 산화물 나노와이어의 평균 두께는 150 내지 300 nm인 것을 특징으로 하는 구리 집전체.

청구항 10

제 8 항에 있어서, 상기 구리 집전체는 구리 산화물 나노와이어 위에 평균 직경이 20 내지 34nm인 Sn 및 Cu_6Sn_5 합금의 복합 나노입자로 균일하게 도금된 것을 특징으로 하는 구리 집전체.

청구항 11

청구항 제 8 항에 따라 구리 산화물 나노와이어 위에 주석 및 구리주석 합금이 도금된 구리 집전체를 포함하는 리튬 금속 전지용 음극.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 초박형 주석 도금된 3차원 계층적 구조를 가진 구리 집전체의 제조방법 및 상기 구리 집전체를 이용한 리튬 금속 전지용 음극에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전기 자동차(EV) 및 대규모 에너지 저장 장치(ESS)의 급속한 성장으로 인해 시장에서는 높은 에너지 밀도와 출력을 갖춘 이차 전지가 필요한 실정이다. 상업적으로 이용되는 흑연 음극은 372 mAh g^{-1}의 용량을 가지므로, 이론적 용량이 3860 mAh g^{-1}로 매우 높고, 환원 전위가 가장 낮은 리튬 금속은 차세대 음극 소재로서 주목받고 있다.

[0003] 하지만, 사이클링 동안 Li의 불균일한 증착은 불규칙한 Li 덴드라이트의 형성으로 이어져 배터리 수명을 제한하고 내부 단락을 유도하여 안전 위험을 초래할 수 있다. 높은 비틀림으로 인해 Li 덴드라이트는 Li 스트리핑 중에 전류 집전체와의 전자 연결을 쉽게 잃을 수 있으며, 그 결과 돌이킬 수 없는 용량 손실이 있는 "dead Li"가 형성될 수 있다. 또한, 금속 Li의 높은 반응성과 사이클링 중 무한 부피 팽창으로 인한 부반응은 전해질을 지속적으로 소모하여 쿨롱 효율(CE) 감소 및 가역 용량 저하로 이어질 수 있다.

[0004] 상기 언급한 리튬 금속의 단점을 해결하기 위해, 전해질에 첨가제 주입, 인공 고체 전해질 계면(SEI)층 구성, 분리막 변형과, 고체 전해질 사용 등이 제안되었다. 그러나 이러한 전략은 가격 상승이나 계면 저항 증가 등의 단점이 있고 본질적인 한계가 있어 용량 확대를 위한 근본적인 해결책이 될 수 없었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2019-0134098호 (2019.12.04. 공개)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 리튬 금속의 단점을 해결할 수 있는 초박형 주석 도금된 3차원 계층적 구조를 가진 구리 집전체의 전기화학적 제조방법 및 상기 구리 집전체를 이용한 리튬 금속 전지용 음극을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 구리 폼 기판을 세척 및 건조하는 단계(제1단계); NaOH 수용액에서 상기 건조한 구리 폼 기판을 산화전극으로 이용하고 전류를 인가하여 구리 수산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 제조하는 단계(제2단계); 상기 구리 폼 집전체를 환원전극으로 이용하고 지지 전해질(supporting electrolyte) 수용액에서 전류를 인가하여 구리 수산화물을 구리 산화물로 전환하여 구리 산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 제조하는 단계(제3단계); 및 상기 구리 산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 작업전극으로 이용하고 주석 전구체를 포함한 수용액에서 순환 전압전류법으로 도금하는 단계(제4단계);를 포함하는, 구리 산화물 나노와이어 위에 주석 및 구리주석 합금이 도금된 구리 집전체의 제조방법을 제공한다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된, 구리 산화물 나노와이어 위에 주석 및 구리주석 합금이 도금된 구리 집전체를 제공한다.

[0009] 또한, 본 발명은 상기 구리 산화물 나노와이어 위에 주석 및 구리주석 합금이 도금된 구리 집전체를 포함하는 리튬 금속 전지용 음극을 제공한다.

발명의 효과

[0010] 본 발명은 초박형 주석 도금된 3차원 계층적 구조를 가진 구리 집전체의 제조방법 및 상기 구리 집전체를 이용한 리튬 금속 전지용 음극에 관한 것으로, 상기 제조방법은 전기화학적 산화법을 통해 구리 폼 기판 위에 나노와이어 구조의 구리 수산화물을 성장시켰으며, 이후 전기화학적 환원법을 통해 구리 수산화물을 구리 산화물로 변환시킨 후, 만들어진 구리 산화물 폼 기판 위에 순환 전압전류법을 통해 최종적으로 초박형 주석 도금된 3차원 계층적 구조를 가진 구리 집전체를 제조할 수 있다.

[0011] 이렇게 제조한 구리 집전체는 리튬 금속 전지용 음극에 적용하여 그 성능을 확인한 결과, 나노와이어 구조에 의해 집전체 표면적이 넓어짐으로써 전류밀도 분포가 고르게 되고 초박형 주석/구리주석 합금 층이 높은 리튬 친화도를 제공하여 안정적인 리튬 금속 전지 구동이 나타남을 확인할 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 (a) 전극 제조과정의 모식도, (b, c) 실시예 1 이후의 주사전자현미경 사진, (d, e) 실시예 2 이후의 주사전자현미경 사진, (f, g) 실시예 3 이후의 주사전자현미경 사진이고,

도 2는 (a) 실시예 1, (b) 실시예 2, (c) 실시예 3 이후의 투과전자현미경으로 확인한 나노와이어의 두께와, (d) 실시예 3 이후의 주석, 구리, 산소 성분 맵핑 분석 결과이고,

도 3은 (a) 각 실시예 단계에서의 X선 회절분석 결과, (b) 실시예 3 이후의 투과전자현미경 분석 사진, (c) 실시예 3 이후의 Selected Area Electron Diffraction (SAED) 분석 결과이고,

도 4는 (a-c) 실시예 진행 이전 구리 폼, (d-f) 실시예 2 이후의 구리 폼, (g-i) 실시예 3 이후의 구리 폼 표면에 대한 주사전자현미경 사진이고,

도 5는 실시예 이전(CF), 실시예 2 이후(H-CF), 실시예 3 이후(SCC@H-CF) 전극에 대한 (a) 1 mA ch^{-2}, (b) 2 mA cm^{-2}, (c) 5 mA cm^{-2} 속도에서의 쿨롱 효율 테스트 결과, (d) 리튬 핵형성 과전압을 보여주는 그래프, (e) 첫번째 충방전과 (f) 백번째 충방전에서의 전류-전압 프로파일, (g) 첫번째 충방전과 (h) 오십번째 충방전 이후의 전기화학적 임피던스 분광분석 결과이고,

도 6은 1 mAh cm^{-2}의 리튬 도금양 제한 조건하에서 각 실시예 전극에 대한 (a) 0.5 mA cm^{-2}, (b) 1 mA cm^{-2}, (c) 2 mA cm^{-2} 도금속도에서의 대칭셀 평가 결과, (d) 0.5, 1, 2, 5, 10, 0.5 mA cm^{-2}의 가변 도금속도 조건에 대한

대칭셀 평가 결과이고,

도 7은 (a) 상용 LFP 양극과 각 제조 음극을 적용한 완전셀 충방전 결과, (b) 가변속도 조건에서의 완전셀 충방전 결과, (c) 1.5 C 충방전 속도에서의 전압-용량 프로파일이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 이하, 본 발명에 대해 상세하게 서술한다.

[0015] 본 발명자들은 리튬 금속의 기존 단점을 해결하기 위하여 예의 노력한 결과, 일 실시예로서 양극 산화, 전기화학적 환원 및 순환 전압전류법(CV) 증착을 포함하는 전기화학적 습식 공정을 통해 구리 폼 기판 위에 형성된 초박형 Sn/Cu_6Sn_5 합금 복합물을 갖는 계층적 구리 산화물인 $Cu_{2+1}O$ 나노와이어의 제조방법을 개발하였다.

[0016] 본 발명에 따른 제조방법은 25℃에서 90분 이내에 완전히 완료될 수 있는 습식 연속 공정이며, 간단한 전기화학적 습식 공정을 통해 $Cu(OH)_2$에서 전환된 $Cu_{2+1}O$ 나노와이어는 평균 직경이 약 20~34nm인 Sn/Cu_6Sn_5 합금 복합 나노입자로 균일하게 데코레이션되어 초박 친유성 층으로서 풍부한 핵 사이트를 제공하며, 낮은 과전압 하에서 리튬 금속에 대한 친화도가 높은 사이트, 넓은 표면적, 높은 친유성, 높은 전기 전도성 및 용량 변화 완화 특성으로 인해 합성된 전극은 뛰어난 쿨롱 효율, 낮은 과전위 및 장기 사이클링 안정성과 함께 우수한 전기 화학적 성능을 나타냄을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

[0018] 이에, 본 발명은 구리 폼 기판을 세척 및 건조하는 단계(제1단계); NaOH 수용액에서 상기 건조한 구리 폼 기판을 산화전극으로 이용하고 전류를 인가하여 구리 수산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 제조하는 단계(제2단계); 상기 구리 폼 집전체를 환원전극으로 이용하고 지지 전해질(supporting electrolyte) 수용액에서 전류를 인가하여 구리 수산화물을 구리 산화물로 전환하여 구리 산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 제조하는 단계(제3단계); 및 상기 구리 산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 작업전극으로 이용하고 주석 전구체를 포함한 수용액에서 순환 전압전류법으로 도금하는 단계(제4단계);를 포함하는, 구리 산화물 나노와이어 위에 주석 및 구리주석 합금이 도금된 구리 집전체의 제조방법을 제공한다.

[0019] 상기 제1단계는 구리 폼 기판을 아세톤, 에탄올 및 물의 순서로 초음파 세척할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0020] 상기 제2단계는 0.5 내지 3 M NaOH 수용액에서 상기 건조한 구리 폼 기판을 산화전극으로 이용하고 5 내지 20 mA cm^{-2}의 전류밀도를 15 내지 60 분간 인가하여 구리 수산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 제조할 수 있다.

[0021] 이때, NaOH 수용액 농도가 상기 범위를 벗어나면 구리 수산화물 나노와이어가 성장하지 않거나, 나노와이어가 아닌 다른 구조로 성장하는 문제가 야기될 수 있고, 인가 전류가 상기 범위를 벗어나면 구리 수산화물 나노와이어가 성장하지 않거나 나노와이어가 필요 이상으로 길게 성장하는 문제가 야기될 수 있다.

[0023] 상기 제3단계는 상기 구리 폼 집전체를 환원전극으로 이용하고 0.5 내지 1 M지지 전해질(supporting electrolyte) 수용액에서 10 내지 30 mA cm^{-2}의 전류밀도를 20 내지 60 분간 인가하여 구리 수산화물을 구리 산화물로 전환하여 구리 산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 제조할 수 있다.

[0024] 상기 지지 전해질(supporting electrolyte)은 중성 수용액의 이온 전도도를 향상시킬 목적으로 사용되며, 일례로 황산나트륨 등을 사용할 수 있지만 이에 한정되는 것은 아니다. 황산나트륨을 사용할 경우, 황산 또는 나트륨 이온이 전하 전달을 주로 담당하여 전해질에서 발생하는 저항을 줄일 수 있다.

[0025] 이때, 지지 전해질(supporting electrolyte) 수용액 농도가 상기 범위를 벗어나면 수용액 내에 이온 농도가 적정량보다 부족하거나 과하여 전해질 저항이 증가하는 과전압 문제가 야기될 수 있고, 인가 전류가 상기 범위를 벗어나면 구리 수산화물이 구리 산화물로 전환되지 않거나, 구리 산화물상을 거쳐서 구리 금속으로 환원되는 문제가 야기될 수 있다.

[0026] 상기 주석 전구체는 염화주석, 황산주석 또는 메탄설폰산주석일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0027] 상기 제4단계는 상기 구리 산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체를 작업전극으로 이용하고 0.05 내지 0.3 M $SnCl_2$와 0.2 내지 0.4 M $Na_3C_6H_5O_7$이 포함된 수용액에서 순환 전압전류법으로 도금할 수 있다.

[0028] 상기 순환 전압전류법은 -0.3 V ~ -1 V 전압구간에서 10 mV s^{-1}의 주사속도로 3 내지 7회 순환할 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0029] 본 발명에 따른 구리 집전체는 초박형 주석 도금된 3차원 계층적 구조를 갖는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0031] 또한, 본 발명은 상기 제조방법으로 제조된, 구리 산화물 나노와이어 위에 주석 및 구리주석 합금이 도금된 구리 집전체를 제공한다.

[0032] 상기 구리 산화물 나노와이어의 평균 두께는 150 내지 300 nm일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0033] 상기 구리 산화물은 $Cu_{2+1}O$ 일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 상기 구리주석 합금은 Cu_6Sn_5 일 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0035] 상기 구리 집전체는 구리 산화물 나노와이어 위에 평균 직경이 20 내지 34nm인 Sn 및 Cu_6Sn_5 합금의 복합 나노입자로 균일하게 도금될 수 있다.

[0036] 또한, 본 발명은 상기 제조된 구리 산화물 나노와이어 위에 주석 및 구리주석 합금이 도금된 구리 집전체를 포함하는 리튬 금속 전지용 음극을 제공한다.

[0038] 이하에서는 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0040] **<실시예 1> 구리 수산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체 제조**

[0041] 구리 폼 기판은 아세톤, 에탄올, 물의 순서로 각 10분간 초음파 세척을 진행하여 세척하였다. 세척이 완료되면 60℃ 온도의 오븐에서 2시간 이상 건조하였다. 이후, 25℃, 1M NaOH 수용액에서 구리 폼 기판을 산화전극으로, Pt 메쉬를 환원전극으로 하는 2 전극 시스템을 구성하고 10 mA cm^{-2}의 전류밀도를 30분간 인가하였다. 반응이 끝난 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체는 물로 수차례 세척 후 60℃ 온도의 오븐에서 2시간 이상 건조하였다.

[0042]

[0043] **<실시예 2> 구리 수산화물을 구리 산화물로 전환**

[0044] 실시예 1에서 제조된 구리 폼 집전체를 환원전극으로, Pt 메쉬를 산화전극으로 하는 2 전극 시스템을 구성 후, 25℃, 0.5M Na_2SO_4 수용액에서 20 mA cm^{-2}의 전류밀도를 30분간 인가하였다. 반응이 끝난 구리 산화물 나노와이어가 성장된 구리 폼 집전체는 물로 수차례 세척 후 60℃ 온도의 오븐에서 2시간 이상 건조하였다.

[0046] **<실시예 3> 나노와이어 구조 위에 초박형 주석/구리주석 합금의 도금**

[0047] 실시예 2에서 제조된 구리 폼 집전체를 작업전극, Pt 메쉬를 상대전극, Ag/AgCl 전극을 기준전극으로 하여 3 전극 시스템을 구성하였다. 이후 25℃, 0.09M $SnCl_2$와 0.25M $Na_3C_6H_5O_7$이 포함된 수용액에서 순환 전압전류법을 이용하여 주석/구리주석 합금을 진행하였다. 순환 전압전류법은 -0.3V ~ -1V 전압구간에서 10 mV s^{-1}의 주사속도로 5회 순환하는 조건으로 수행하였다. 도금이 완료된 후, 제조된 집전체를 물로 수차례 세척 후 65℃ 온도의 오븐에서 2시간 이상 건조하고 리튬 금속 전지 제조를 위해 14파이 규격으로 펀칭하였다.

[0049] **<실시예 4> 리튬 금속 전지 음극으로서의 특성 분석**

[0050] 실시예 3에서 제조된 집전체의 리튬 금속 전지 음극 성능을 평가하기 위해 CR2032 규격의 코인셀로 제조하여 전기화학적 성능을 평가하였다. 실시예 1에서 제조된 집전체와 PP 분리막, 리튬박을 각각 양극, 분리막, 음극으로 하고 1,3-다이옥소란과 1,2-디메톡시에탄의 1:1 부피비 혼합 용액에 1M 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드[lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide]와 2wt.%의 $LiNO_3$가 첨가된 용액을 전해질로 하여 CR2032 코인셀을 조립하였다. 제조 직후 0V ~ 1V 전압구간에서 50 μA의 전류로 5회 충방전 진행하는 표면활성화 과정을 진행하였다.

[0051] 쿨롱 효율 테스트는 리튬 도금양을 1 mAh cm^{-2}로 제한하고 도금 속도를 1, 2, 5 mA cm^{-2}로 바꾸어가며 진행하였다. 대칭셀 테스트는 5 mAh cm^{-2}의 리튬이 미리 도금된 두개의 동일한 제조 집전체를 각각 양극과 음극으로 하여 셀을 구성하고, 0.5 ~ 10 mA cm^{-2}의 다양한 도금 속도와 1 mAh cm^{-2}의 리튬 도금양 제한 조건에서 테스트를 진행하였다. 전기화학적 임피던스 분광분석은 100,000 Hz ~ 0.01 Hz 주파수 범위에서 측정하였다. 마지막으로 상용 LFP 양극과 제조 집전체 음극을 이용하여 완전셀 구성으로 2.5 V ~ 4.0 V 전압구간에서 성능을 평가하였다.

[0053] **<실험예 1>**

[0054] 상기 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3을 거쳐서 제조된 초박형 주석 도금된 3차원 계층적 구조를 가진 구리 집전체에 대하여 주사전자현미경과 투과전자현미경 분석을 진행하여 표면구조를 확인하였다.

[0055] 도 1은 제조과정 모식도와, 각 실시예 단계에서의 표면구조를 보여준다. 도 2는 각 실시예 단계에서의 나노와이어의 두께와 최종단계인 실시예 3의 집전체에서 주석과 구리, 산소 성분이 검출됨을 보여준다.

[0057] **<실험예 2>**

[0058] 상기 실시예 1, 실시예 2, 실시예 3을 거침에 따라 구리 집전체의 결정상이 구리 수산화물, 구리 산화물, 주석/구리주석 합금으로 존재함을 X선 회절분석법과 투과전자현미경 분석을 통해 확인하였다.

[0059] 도 3에서 CF는 제조공정을 거치지 않은 구리 폼, $Cu(OH)_2$ NW는 실시예 1 이후의 구리 폼, H-CF는 실시예 2 이후의 구리 폼, SCC@H-CF는 실시예 3 이후의 구리 폼을 의미한다. 각 실시예 단계마다 물질 상이 바뀜을 확인하였고, 투과전자현미경 분석에서 나노와이어 표면에 주석/구리주석 합금이 존재함을 확인하였다.

[0061] **<실험예 3>**

[0062] 각 실시예 단계마다 리튬이 도금되는 형상을 확인하기 위해, 각 실시예 단계 제조 직후의 전극을 이용하여 0.5 mA cm^{-2}의 전류밀도로 10시간 리튬 도금을 진행하고 주사전자현미경 분석을 진행하였다.

[0063] 도 4는 실시예가 진행됨에 따라 리튬 도금 형상이 개선되고 있음을 보여준다.

[0065] **<실험예 4>**

[0066] 상기 실시예 4를 따라서 쿨롱 효율 테스트와 전기화학적 임피던스 분광분석을 진행하였다.

[0067] 도 5에서 CF는 실시예 진행 이전 구리 폼, H-CF는 실시예 2 이후 구리 폼, SCC@H-CF는 실시예 3 이후 구리 폼을 의미한다. 쿨롱 효율 테스트 결과 실시예 3 이후 구리 폼 전극에서 쿨롱 효율이 가장 개선됨을 확인하였다. 전기화학적 임피던스 분광분석은 첫번째 충방전 이후와 오십번째 충방전 이후의 결과를 비교하였다.

[0068] 실시예 3 이후 전극에서 리튬 핵 형성 과전압이 가장 낮음과, 전하전달저항이 가장 낮음을 확인하여 주석/구리주석 합금의 나노와이어 구조가 성능 개선에 기여하였음을 확인하였다.

[0070] **<실험예 5>**

[0071] 실시예 4에 명시된 대칭셀 테스트를 진행하여 리튬 금속 전지 음극 성능을 비교하였다. 실시예 이전인 구리 폼 CF와 실시예 2 이후인 구리 폼 H-CF와 비교하여 실시예 3 이후인 구리 폼 SCC@H-CF 전극에서 대칭셀 테스트가 가장 오래, 안정적으로 진행됨을 확인하였다.

[0072] 도 6은 각 속도조건에 따른 대칭셀 결과를 보여주며 전압-시간 프로파일이 위, 또는 아래 방향으로 넓어지지 않으면서, 안정적으로 오래 반복될수록 리튬 금속 전지 음극으로서의 성능이 우수함을 의미한다.

[0074] **<실험예 6>**

[0075] 상기 실시예 4에서 명시된 상용 LFP 양극과 제조 음극을 이용하여 완전셀 테스트를 진행하였다.

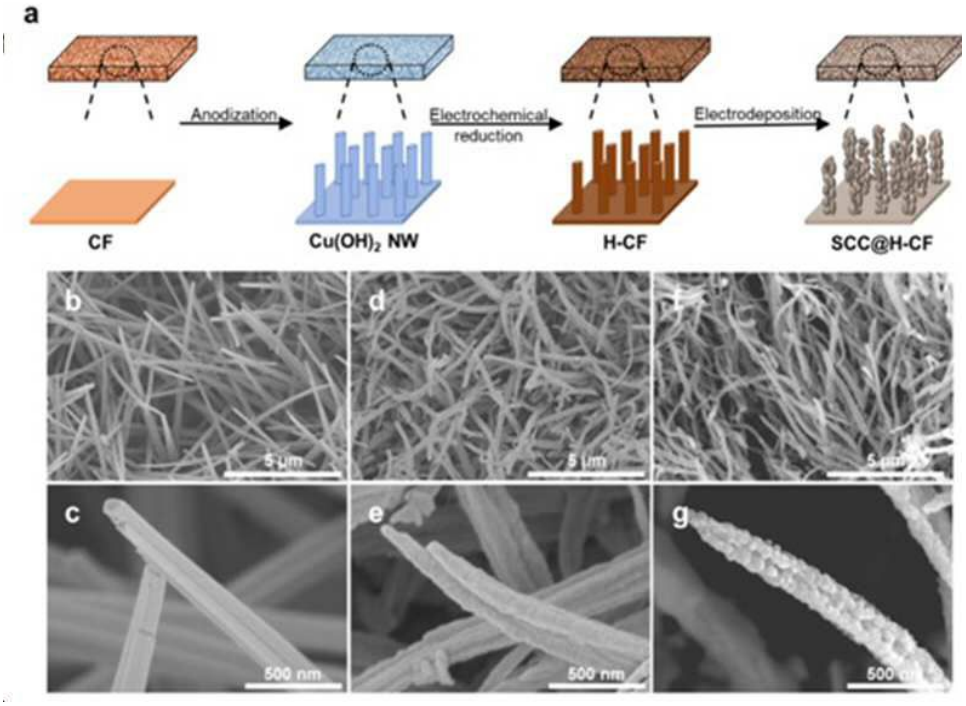
[0076] 도 7은 실시예 이전인 구리 폼 CF, 실시예 2 이후인 구리 폼 H-CF, 실시예 3 이후인 구리 폼 SCC@H-CF 전극에 대한 충방전 결과이며, SCC@H-CF 전극에서 가장 긴 수명특성과 낮은 과전압, 가변속도에 대한 안정성을 확인하였다.

[0079] 이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술한 바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 구현 예일 뿐이며, 이에 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백하다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항과 그의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

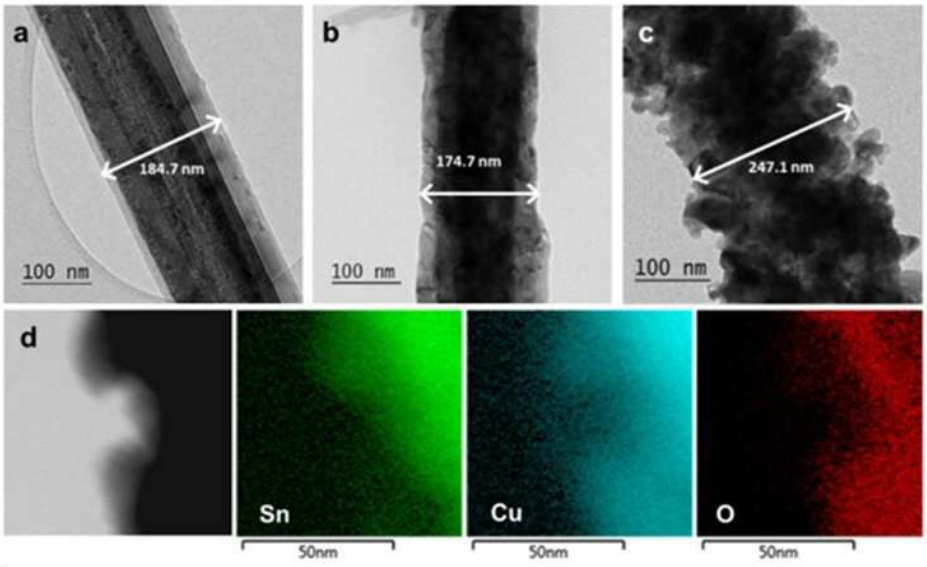
[0080] 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

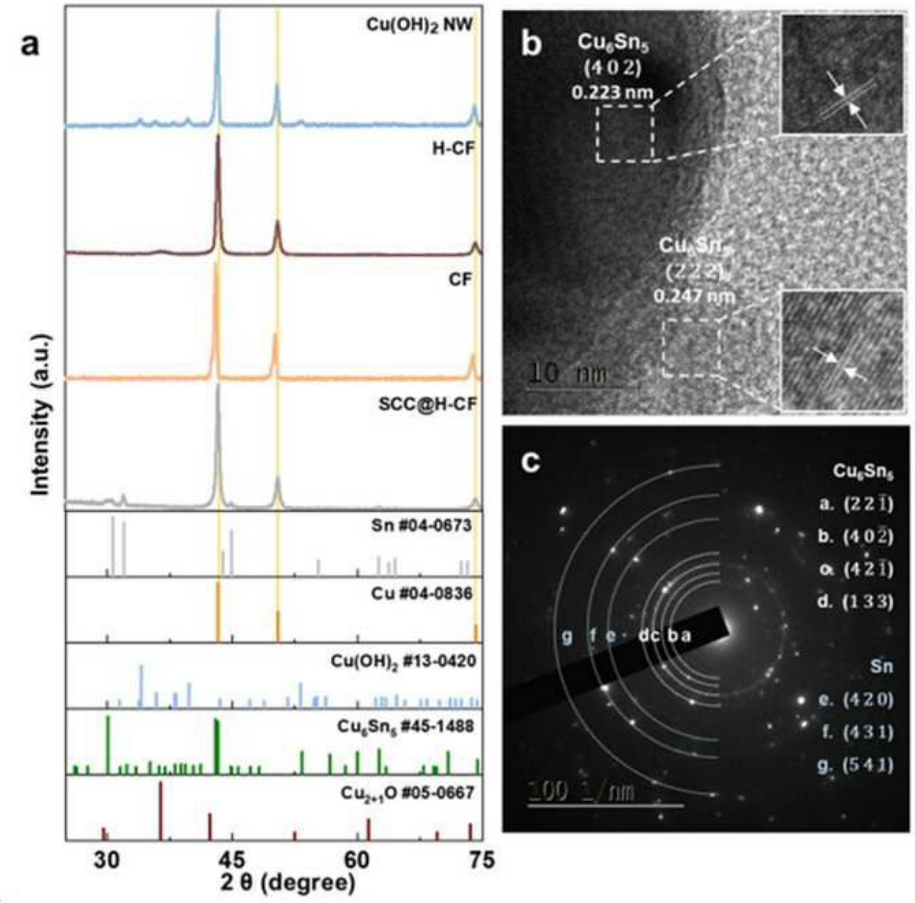
도면1



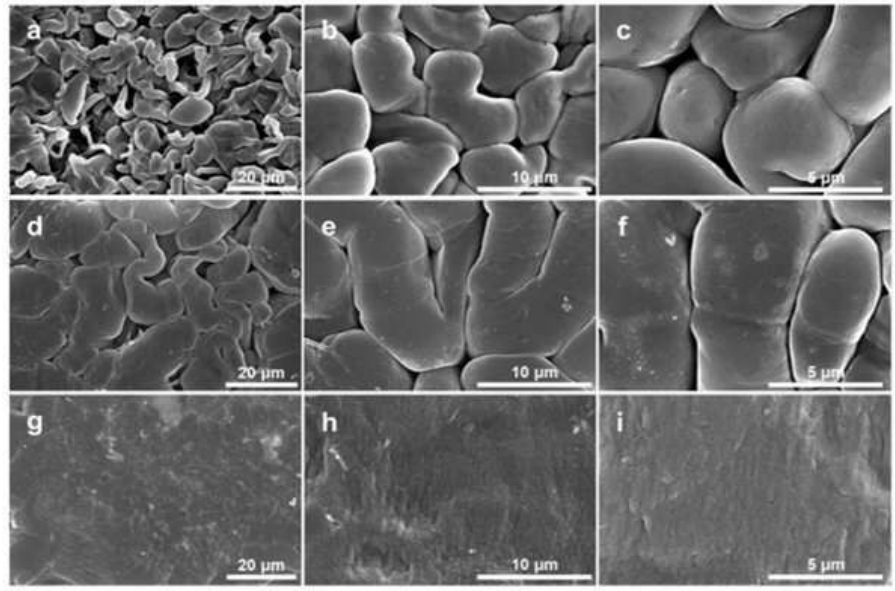
도면2


a
184.7 nm
100 nm
b
174.7 nm
100 nm
c
247.1 nm
100 nm
d
Sn
Cu
O
50nm
50nm
50nm

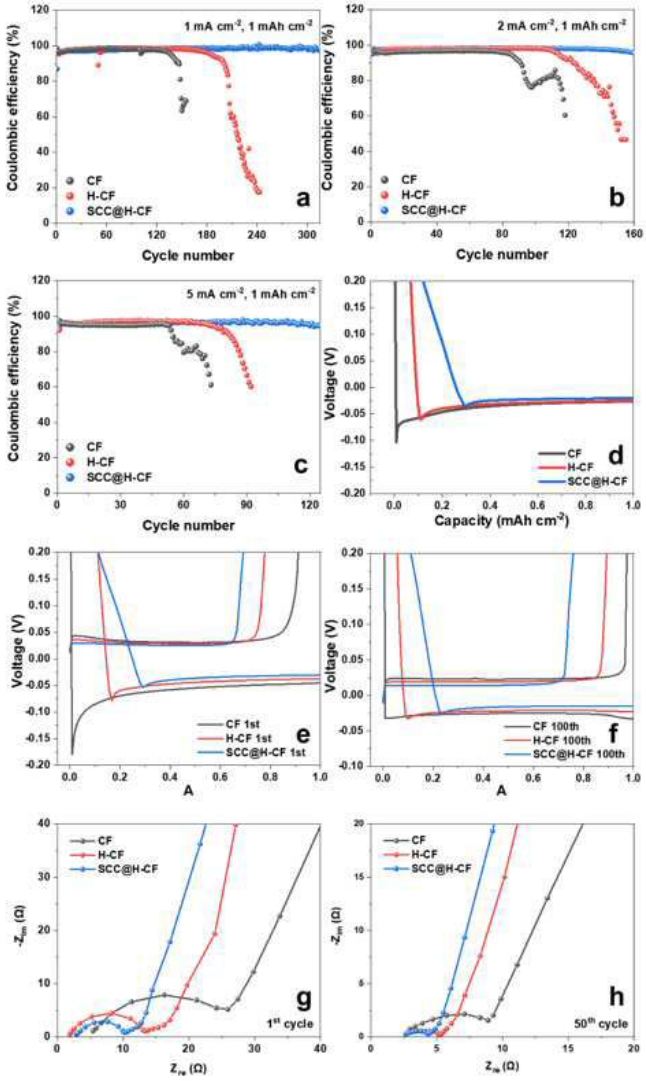
도면3


a
Cu(OH)2 NW
H-CF
CF
SCC@H-CF
Sn #04-0673
Cu #04-0836
Cu(OH)2 #13-0420
Cu6Sn5 #45-1488
Cu2+1O #05-0667
Intensity (a.u.)
30
45
60
75
2 θ (degree)
b
Cu6Sn5
(4 0 2)
0.223 nm
Cu6Sn5
(2 2 2)
0.247 nm
10 nm
c
Cu6Sn5
a. (2 2 1̄)
b. (4 0 2)
c. (4 2 1̄)
d. (1 3 3)
Sn
e. (4 2 0)
f. (4 3 1)
g. (5 4 1)
g f e dc b a
100 1/nm

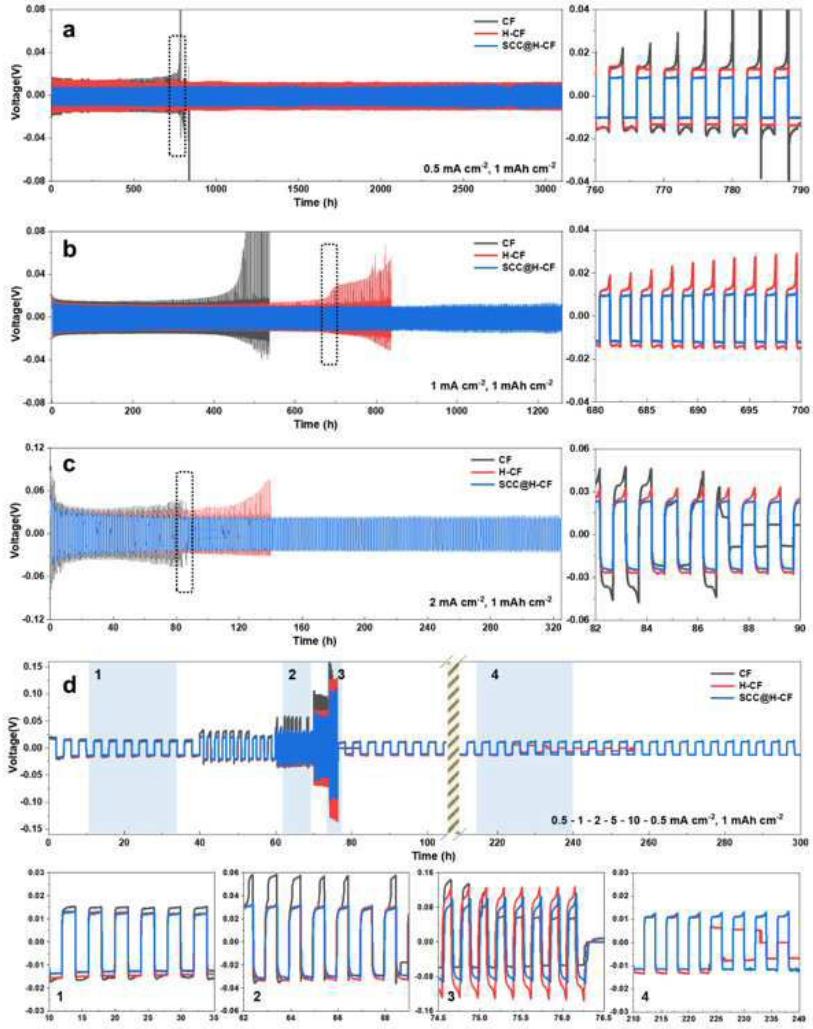
도면4


a
b
c
d
e
f
g
h
i
20 μm
10 μm
5 μm

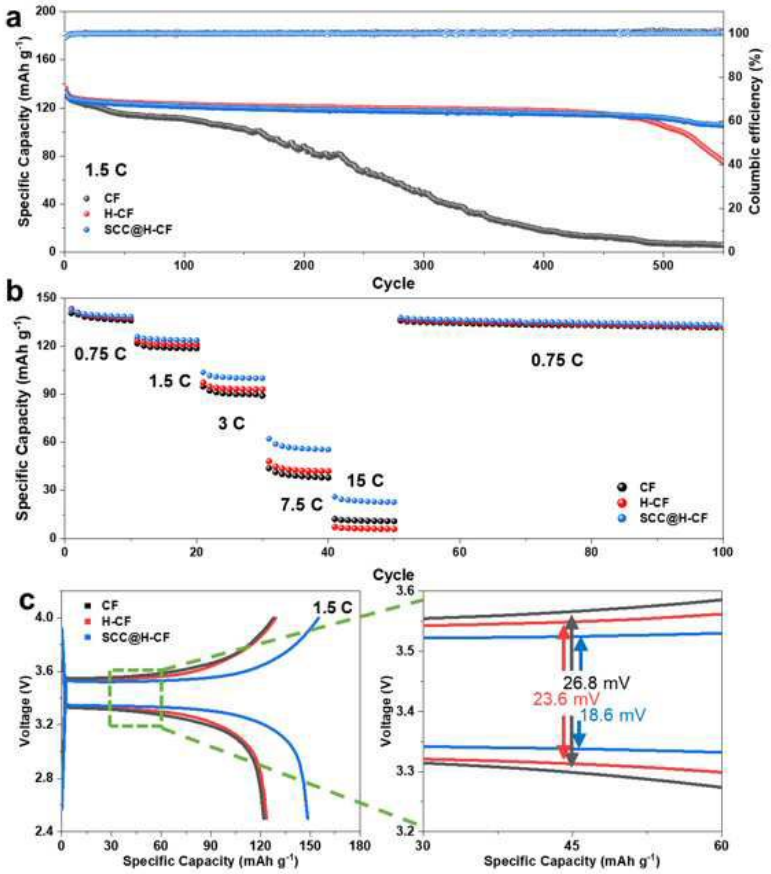
도면5


1 mA cm-2, 1 mAh cm-2
2 mA cm-2, 1 mAh cm-2
5 mA cm-2, 1 mAh cm-2
Coulombic efficiency (%)
Cycle number
CF
H-CF
SCC@H-CF
a
b
c
Voltage (V)
Capacity (mAh cm-2)
d
CF 1st
H-CF 1st
SCC@H-CF 1st
CF 100th
H-CF 100th
SCC@H-CF 100th
e
f
A
g
h
1st cycle
50th cycle

도면6


a
CF
H-CF
SCC@H-CF
Voltage(V)
Time (h)
0.5 mA cm-2, 1 mAh cm-2
b
1 mA cm-2, 1 mAh cm-2
c
2 mA cm-2, 1 mAh cm-2
d
1
2
3
4
0.5 - 1 - 2 - 5 - 10 - 0.5 mA cm-2, 1 mAh cm-2

도면7


a
Specific Capacity (mAh g⁻¹)
Columbic efficiency (%)
Cycle
1.5 C
CF
H-CF
SCC@H-CF
b
Specific Capacity (mAh g⁻¹)
0.75 C
1.5 C
3 C
7.5 C
15 C
0.75 C
CF
H-CF
SCC@H-CF
Cycle
c
CF
H-CF
SCC@H-CF
1.5 C
Voltage (V)
Specific Capacity (mAh g⁻¹)
26.8 mV
23.6 mV
18.6 mV