



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0126572
(43) 공개일자 2016년11월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0057801

(22) 출원일자 2015년04월24일

심사청구일자 2015년04월24일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)

(72) 발명자

조규봉

경상남도 진주시 진주대로 805 현대아파트 105동 1702호

안효준

경상남도 진주시 진주대로829번길 21, 102동 140 2호 (주약동, 삼환나우빌)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정홍식, 이현수, 김태현

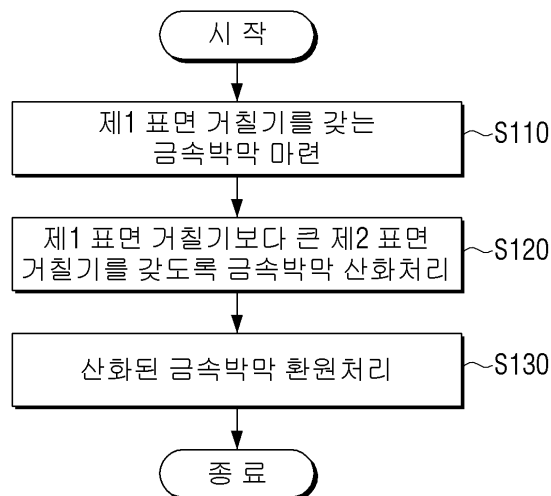
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 집전체 제조방법 및 전극 제조방법

(57) 요약

집전체를 제조하는 방법이 개시된다. 본 방법은, 제1 표면 거칠기를 갖는 금속 박막(foil)을 마련하는 단계, 제1 표면 거칠기보다 큰 제2 표면 거칠기를 갖도록 금속 박막을 산화시키는 단계 및 산화된 금속 박막을 환원시키는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/386 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

(72) 발명자

안주현

경상남도 진주시 충의로 67, 502동 1401호 (충무공동, 혁신도시엘에이치아파트5단지)

조권구

경상남도 진주시 평거로39번길 17 들말한보아파트 105동 207호

김기원

경상남도 진주시 새평거로 30, 113동 304호 (평거동, 엠코타운 더 프라하)

남태현

경상남도 진주시 신안들말길 47, 205동 1107호 (신안동, 주공2차아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711010779

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 차세대 상온형 Na 이차전지의 개발

기 여 율 1/2

주관기관 경상대학교

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711011221

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원

연구과제명 나노스케일 표면형상 제어 비선형 초탄성 인공 뼈대체제 개발

기 여 율 1/2

주관기관 경상대학교

연구기간 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

집전체를 제조하는 방법에 있어서,

제1 표면 거칠기를 갖는 금속 박막(foil)을 마련하는 단계;

상기 제1 표면 거칠기보다 큰 제2 표면 거칠기를 갖도록 상기 금속 박막을 산화시키는 단계; 및

상기 산화된 금속 박막을 환원시키는 단계;를 포함하는 집전체를 제조하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 산화시키는 단계는,

상기 제1 표면 거칠기를 가지는 금속 박막을, 산화제를 포함한 염기성 용액에 담그고 기 설정된 온도로 열처리하는 것을 특징으로 하는 집전체를 제조하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 환원시키는 단계는,

상기 산화된 금속 박막을, H_2 분위기에서 기 설정된 온도로 열처리하는 것을 특징으로 하는 집전체를 제조하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제1 표면 거칠기를 갖는 금속 박막을 마련하는 단계는,

금속 박막을 전해질 용액에 담그고 상기 전해질 용액에 전원을 인가하여 전기 화학적으로 상기 금속 박막의 표면을 식각하는 것을 특징으로 하는 집전체를 제조하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 박막은,

구리 박막(Cu foil)인 것을 특징으로 하는 집전체를 제조하는 방법.

청구항 6

전극을 제조하는 방법에 있어서,

제1 표면 거칠기를 갖는 금속 박막(foil)을 마련하는 단계;

상기 제1 표면 거칠기보다 큰 제2 표면 거칠기를 갖도록 상기 금속 박막을 산화시키는 단계;

상기 산화된 금속 박막을 환원시키는 단계; 및

상기 환원된 금속 박막에 활물질을 증착하는 단계;를 포함하는, 전극을 제조하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,
상기 활물질은,
Si인 것을 특징으로 하는, 전극을 제조하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 집전체와 이를 이용한 전극을 제조하는 방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는, 활물질 박막과의 결합력이 향상되고, 충·방전 동안 활물질의 부피팽창으로 인한 전지의 용량감소를 줄일 수 있는 집전체를 제조하는 방법 및 그 집전체를 이용하여 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 과학기술이 발달하면서 전기·전자기기 분야는 급속한 발전을 이루어 왔다. 많은 휴대용 기기 즉, 노트북, PDA, MP3, 휴대폰 등의 전자기기들은 인간에게 필수품인 존재가 되어왔는데 이것들의 전원공급 장치인 전지가 없었으면 불가능한 현실이다. 이들 기기들은 고성능, 고전압, 고에너지밀도를 가지는 전지가 필요하였는데, 1990년대 리튬이차전지가 개발되었고, 많은 연구가 이루어져 왔으며 현재 상용화되었다.

[0003] 이러한 이차전지의 한 종류인 박막 전지는 반도체 공정기술을 기반으로 한 진공증착 방식으로 얇은 기판 위에 양극재, 고체 전해질, 음극재를 차례대로 쌓아 만들 수 있다. 두께가 수 마이크로미터 내외인데다 액체 전해질을 필름 형태로 고체화시켜 사용해 폭발위험성이 전혀 없으며 환경오염 우려도 없다. 또한, 종이처럼 얇고 휘어지는 특성이 있으며, 자가 방전율이 낮고 긴 수명을 가지며 다양한 크기와 형태로 제작할 수 있어 플렉서블 전지, 스마트카드, e-페이퍼, 인공지능 등에 쓰일 수 있다.

[0004] 리튬 이차전지의 음극으로 사용될 물질의 기본 요건은 리튬금속의 표준전위에 근접한 전위를 가져야 하고, 부피·무게당 에너지 밀도가 높아야 하며, 뛰어난 사이클 안정성이 확보되어야 한다. 또한 고속 충·방전에 견딜 수 있어야 하며, 안정성이 보장되어야 한다. 이러한 요건들을 어느 정도 충족하면서 현재 상용되고 있는 리튬이차전지의 음극 재료는 탄소질재료인 Graphite, Coke, Fecver, Pitch, Meso Carbon 등이 있다. 하지만 탄소계 물질은 안정성과 가역성에서는 많은 이점이 있지만 또 다른 음극재료인 Si와 Sn에 비해 상대적으로 낮은 이론 용량(372mAh/g)을 가지고 있다. 따라서 고용량화 고밀도화를 요구하는 차세대 리튬이차전지에는 적용되기 어렵다. Si은 탄소계 물질에 비해 약 10배에 가까운 높은 이론 용량(4200mAh/g)을 가지고 있기 때문에 차세대 음극재료로 주목받고 있었다.

[0005] 하지만 이러한 높은 이론 용량에도 불구하고, 아직 Si을 사용한 음극소재가 탄소질재료를 대체하지 못하고 있는 이유는 Li과 Si합금의 형성 분해시 300%에 해당하는 큰 부피변화 때문이다. 계속 되는 충·방전에 따르는 반복적인 부피 변화로 인하여 Si음극소재는 높은 구조적 응력을 받게 되고, 그 때문에 균열이 생기거나 집전체에서 떨어져 나가는 부분이 생겨나게 된다. 이렇게 균열이 생긴 부분은 입자들 사이의 전기적 접촉을 감소시켜 접촉저항을 증가시키게 되고, 집전체에서 떨어져 나간 부분에서는 리튬이온이 갇혀서 더 이상 전극 반응에 참여하지 못하게 되어 사이클을 저하시키게 된다.

[0006] 이를 개선하기 위한 방법으로, 전극을 박막화 함으로써 충·방전 동안에 발생하는 전극의 균열을 감소시키거나, Si과 집전체 간의 결합력을 향상시키기 위한 많은 연구가 진행되어 왔으나, 막의 두께가 증가했을 때 사이클이 진행됨에 따라 급격한 용량감소를 나타내는 문제점이 발생하였다.

[0007] 따라서, Si와 같이 부피변화가 큰 활물질 박막과 기판의 결합력을 향상시키고 Si의 부피팽창으로 인한 Si 균열에 의한 급격한 용량감소를 해결할 수 있는 방안에 대한 요구가 증대되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 필요성에 따른 것으로, 본 발명의 목적은 활물질 박막과의 결합력이 향상되고, 충 방전 동안 활물질의 부피팽창으로 인한 전지의 용량감소를 줄일 수 있는 집전체를 제조하는 방법 및 그 집전체를 이용하여 전극을 제조하는 방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0009] 이상과 같은 목적을 달성하기 위한, 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체를 제조하는 방법은, 제1 표면 거칠기를 갖는 금속 박막(foil)을 마련하는 단계, 상기 제1 표면 거칠기보다 큰 제2 표면 거칠기를 갖도록 상기 금속 박막을 산화시키는 단계 및 상기 산화된 금속 박막을 환원시키는 단계를 포함한다.
- [0010] 이 경우, 상기 산화시키는 단계는, 상기 제1 표면 거칠기를 가지는 금속 박막을, 산화제를 포함한 염기성 용액에 담그고 기 설정된 온도로 열처리하는 것일 수 있다.
- [0011] 한편, 상기 환원시키는 단계는, 상기 산화된 금속 박막을, H_2 분위기에서 기 설정된 온도로 열처리하는 것일 수 있다.
- [0012] 한편, 상기 제1 표면 거칠기를 갖는 금속 박막을 마련하는 단계는, 금속 박막을 전해질 용액에 담그고 상기 전해질 용액에 전원을 인가하여 전기 화학적으로 상기 금속 박막의 표면을 식각하는 것일 수 있다.
- [0013] 한편, 상기 금속 박막은, 구리 박막(Cu foil)일 수 있다.
- [0014] 한편, 본 발명의 일 실시 예에 따른 전극을 제조하는 방법은, 제1 표면 거칠기를 갖는 금속 박막(foil)을 마련하는 단계, 상기 제1 표면 거칠기보다 큰 제2 표면 거칠기를 갖도록 상기 금속 박막을 산화시키는 단계, 상기 산화된 금속 박막을 환원시키는 단계 및 상기 환원된 금속 박막에 활물질을 증착하는 단계를 포함한다.
- [0015] 이 경우, 상기 활물질은 Si일 수 있다.

발명의 효과

- [0016] 상술한 다양한 실시 예들에 따라 제조된 집전체들은 나노 단위의 거칠기를 가지기 때문에, 높은 표면에너지와 활물질과의 강화된 접착력을 가지고, 따라서 이를 이용하여 제작된 전지의 전기화학적 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체 제조방법을 설명하기 위한 흐름도,
- 도 2는 본 발명의 일 실시 예에 따른 전기 화학적 식각을 설명하기 위한 도면,
- 도 3은 (a)5분 동안 전기 화학적 식각이 수행된 구리 박막 표면, (b)10분 동안 전기 화학적 식각이 수행된 구리 박막 표면, (c)30분 동안 전기 화학적 식각이 수행된 구리 박막 표면의 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy) 사진,
- 도 4는 전기 화학적 식각 후, (a)1분 동안 100℃에서 산화처리된 구리 박막 표면, (b)10분 동안 100℃에서 산화처리된 구리 박막 표면, (c)30분 동안 100℃에서 산화처리된 구리 박막 표면의 FE-SEM 사진,
- 도 5는 전기 화학적 식각 후, (a)1분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 구리 박막 표면, (b)10분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 구리 박막 표면, (c)30분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 구리 박막 표면의 FE-SEM 사진,
- 도 6은 전기 화학적 식각 후, (a)1분 동안 100℃에서 산화처리된 구리 박막, (b)10분 동안 100℃에서 산화처리된 구리 박막, (c)30분 동안 100℃에서 산화처리된 구리 박막의 XRD 프로파일(X-ray diffraction profile). (d) Cu 표준 프로파일(Standard profile), (e) CuO 표준 프로파일, (f) Cu(OH)₂ 표준 프로파일,
- 도 7은 전기 화학적 식각 후, (a)1분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 구리 박막, (b)10분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 구리 박막, (c)30분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 구리 박막의 XRD 프로파일. (d) Cu 표준 프로파일(Standard profile), (e) CuO 표준 프로파일, (f) Cu(OH)₂ 표준 프로파일,
- 도 8은 전기 화학적 식각 후, (a)1분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 후 30분 동안 350℃에서 환원처리된 구리 박막 표면, (b)10분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 후 30분 동안 350℃에서 환원처리된 구리 박막 표면, (c)30분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 후 30분 동안 350℃에서 환원처리된 구리 박막 표면의 FE-SEM 사진,
- 도 9는 전기 화학적 식각 후, (a)1분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 후 60분 동안 350

℃에서 환원처리된 구리 박막 표면, (b)10분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 후 60분 동안 350℃에서 환원처리된 구리 박막 표면, (c)30분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 후 60분 동안 350℃에서 환원처리된 구리 박막 표면의 FE-SEM 사진,

도 10은 전기 화학적 식각 후, (a)1분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 후 30분 동안 350℃에서 환원처리된 구리 박막, (b)10분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 후 30분 동안 350℃에서 환원처리된 구리 박막, (c)30분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 후 30분 동안 350℃에서 환원처리된 구리 박막의 XRD 프로파일. (d) Cu 표준 프로파일, (e) CuO 표준 프로파일, (f) Cu₂O 표준 프로파일, (g) Cu(OH)₂ 표준 프로파일,

도 11은 전기 화학적 식각 후, (a)1분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 후 60분 동안 350℃에서 환원처리된 구리 박막, (b)10분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 후 60분 동안 350℃에서 환원처리된 구리 박막, (c)30분 동안 100℃에서 산화처리된 후 30분 동안 초음파 처리된 후 60분 동안 350℃에서 환원처리된 구리 박막의 XRD 프로파일. (d) Cu 표준 프로파일, (e) CuO 표준 프로파일, (f) Cu₂O 표준 프로파일, (g) Cu(OH)₂ 표준 프로파일,

도 12는 집전체 상에 Si 박막을 제조하는데 이용된 장치와 그 장치의 개략도,

도 13 내지 도 14는 다양한 비교 예에 따른 집전체에 Si를 증착하여 제조한 전극 표면의 FE-SEM 사진, 그 전극을 사용한 전지의 충·방전 시험 결과와 사이클 횟수에 따른 충·방전 용량변화,

도 15 내지 도 16은 본 발명의 다양한 실시 예에 따라 제조된 집전체에 Si를 30분 동안 증착하여 제조한 전극을 사용한 전지의 충·방전 결과를 나타낸 곡선과 사이클 횟수에 따른 충·방전 용량변화를 나타낸 곡선, 그리고,

도 17 내지 도 18은 본 발명의 또 다른 다양한 실시 예에 따라 제조된 집전체에 Si를 120분 동안 증착하여 제조한 전극을 사용한 전지의 충·방전 결과를 나타낸 곡선과 사이클 횟수에 따른 충·방전 용량변화를 나타낸 곡선이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 이하 도면을 참고하여 본 발명의 다양한 실시 예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그에 대한 상세한 설명은 생략한다. 덧붙여, 하기 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 기술적 사상의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다. 오히려, 이들 실시예는 본 개시를 더욱 충실하고 완전하게 하고, 당업자에게 본 발명의 기술적 사상을 완전하게 전달하기 위하여 제공되는 것이다.

[0019] 또한, 어떤 구성요소를 '포함'한다는 것은, 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다. 나아가, 도면에서의 다양한 요소와 영역은 개략적으로 그려진 것이다. 따라서, 본 발명의 기술적 사상은 첨부한 도면에 그려진 상대적인 크기나 간격에 의해 제한되지 않는다.

[0020] 본 발명은 집전체의 제조방법에 관한 것이다. 집전체란, 방전 혹은 충전하는 동안 전극에 전류를 계속 흘리기 위한, 화학적으로 불활성인 전자 전도체를 의미한다. 집전체는 박막, 판 등의 형상일 수 있으며, 목적에 따른 형상이라면 특별히 한정되지 않는다.

[0021] 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 집전체는 표면이 나노 단위의 구조물로 구성되므로, 따라서 그 거칠기가 나노 단위인 것을 특징으로 한다. 표면 거칠기가 나노 단위임에 따라, 활물질과의 접촉력이 강화되어 충·방전 동안 발생하는 활물질의 부피팽창을 억제하고, 사이클 특성을 향상시킬 수 있다. 특히, 이에 제한되는 것은 아니나, 충·방전 동안 300% 이상의 큰 부피팽창을 보이는 Si와 같은 활물질이 이용되는 경우에 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 집전체가 적절하다.

[0022] 한편, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 집전체는 다양한 전지에 적용가능하다. 예컨대, 전지는 1족, 2족 등의 알칼리계 금속을 이용하는 전지일 수 있다. 예를 들어, H(수소), Li(리튬), Na(나트륨), K(칼륨), Rb(루비듐), Cs(세슘), Fr(프랑슘) 등의 1족 원소, Be(베릴륨), Mg(마그네슘), Ca(칼슘), Sr(스트론튬), Ba(바륨), Ra(라듐) 등의 2족 원소, Ni(니켈), Pb(납) 등을 이용하는 전지일 수 있다. 그리고, 분리막과 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있다. 또한, 형태에 따라 코인형, 버튼형, 시트형, 실린더형, 원통형, 각형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과

박막 타입으로 나눌 수 있다.

- [0023] 본 발명에 따른 집전체는 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인레스, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈 등과 같은 금속으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0024] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 따른 집전체를 제조하기 위한 방법을 설명하기 위한 흐름도이다.
- [0025] 도 1을 참고하면, 먼저, 임의의 표면 거칠기(제1 표면 거칠기)를 갖는 금속 박막을 마련한다(S110). 금속은 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인레스, 몰리브덴, 텅스텐, 탄탈 등에서 선택될 수 있다.
- [0026] 일 실시 예에 따르면, 전기 화학적 식각(electrochemical etching) 기술을 이용하여, 금속 박막 표면에 미세구조물을 형성시켜 그 표면을 거칠게 만들 수 있다.
- [0027] 전기 화학적 식각이란, 금속을 국부적으로 부식시키는 것을 의미하는 것으로, 전극으로 이용되는 금속이, 전기장의 영향과 기포의 유동(bubblemotion), 전해액의 대류(convection currents), 전극에 접촉되는 용액의 형태 등에 의해서 식각된다. 이를 이용하면 금속 박막의 표면을 거칠게 만들 수 있다. 전해질 용액에 식각하고자 하는 금속 및 상대 전극을 담그고 각각 (+), (-) 극을 연결하면 식각이 진행될 수 있다.
- [0028] 다음으로, 금속 박막을 산화시킨다(S120). 구체적으로, 금속 박막을 산화제를 포함하는 염기성 용액에 담그고, 반응기에서 일정 시간 동안 열처리하면 금속 박막 표면이 산화되어 나노 플라워 형태의 구조가 형성될 수 있다. 따라서, 상술한 전기 화학적 식각을 수행하여 얻은 마이크로 미터 수준의 제1 표면 거칠기보다 더 큰 나노미터 수준의 표면 거칠기(제2 표면 거칠기)를 갖게 된다.
- [0029] 이 경우, 예컨대 반응기는 테프론 처리된 스테인레스 스틸 고압반응기(autoclave)가 사용될 수 있고, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 산화제를 포함하는 NaOH 용액이 사용될 수 있다.
- [0030] 화학 분야에서 나노 플라워는 현미경으로 관찰했을 때 꽃과 유사한 형태를 갖는 특정 구성 요소들의 결합체를 가리키며, 경우에 따라 나노부케(nanobouquet) 또는 나노나무(nanotree)라고 불리기도 한다. 이러한 나노 플라워는 길이와 두께가 나노미터 단위로서, 현미경을 통해서만 관찰이 가능하다.
- [0031] 나노 플라워 형태의 구조가 형성되는 메커니즘을, 금속 박막이 구리인 경우를 예를 들어 설명하면 다음과 같다.
- [0032] $\text{Cu} + 2\text{NaOH} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(1)$
- [0033] $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow [\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}(2)$
- [0034] $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-} \rightarrow \text{CuO} + 2\text{OH}^- + \text{H}_2\text{O} \quad (3)$
- [0035] $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 산화제를 포함하는 염기성 용액에 구리 박막을 담그면, Cu는 용액에 용해되어 Cu 착물을 생성하는 경향이 있다. 반응식 (3) 및 (4)와 같이, $[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$ 은 NaOH 용액 중에서 CuO를 형성할 수 있는 전구체 물질이다. 구체적으로, 2개의 하이드록시 이온 및 물분자와 함께 CuO가 형성된다. 이와 같이 형성된 CuO 핵이 합체됨으로써 표면 에너지가 감소되고, 핵이 성장하면서 수많은 CuO 나노시트가 플라워 형태의 구조를 형성한다.
- [0036] 다음으로, 산화된 금속 박막을 환원시킨다(S130). 구체적으로, H_2 분위기(Hydrogen atmosphere)에서 고온으로 열처리하여 금속 박막을 환원시킨다. H_2 분위기관, 환원 반응이 일어나는 공간에서의 수소 기체의 함량이 일정 퍼센트 이상인 상태를 의미하는 것으로, 금속 박막을 환원시킬 수 있는 상태라면 미량의 수소 기체가 포함된 상태도 포함하는 개념이다.
- [0037] 이와 같은 환원 열처리를 통해 CuO를 줄일 수 있으므로, 결과적으로 나노 수준의 거친 표면을 갖는 구리 박막을 얻을 수 있다.
- [0038] 환원 열처리 후 얻어진 나노 수준의 거친 표면을 갖는 구리 박막은 이차전지를 구성하는 전극의 집전체로 이용된다. 구체적으로, 상술한 제조방법에 따라 제조된 집전체 상에 활물질을 증착하여 전극을 제조할 수 있다. 이 경우, 예컨대 활물질로 Si가 이용될 수 있다.
- [0039] 이하에선 본 발명의 이해를 돕기 위해, 구체적인 실시 예들에 따른 집전체 제조 방법 및 이를 통해 제조된 집전체를 적용한 전지의 사이클 특성을 설명하도록 한다.

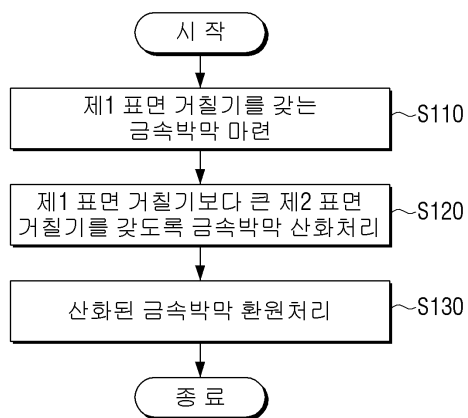
- [0040] 집전체 제조 실시 예
- [0041] 먼저, 구리 박막(Cu foil)에 전기 화학적 식각을 수행한다. 증류수 600mL, 인산 98%(Phosphoric acid 98%) 1340mL 및 황산 98.08%(Sulfuric acid 98.08%) 200mL가 혼합된 전해질 용액에 구리 박막을 담그고, 상대 전극으로 구리 박막과 같은 종류의 금속인 구리를 사용하고 직류 전원을 인가하여 전기 화학적 식각을 수행하였다. 도 2는 전기 화학적 식각의 모식도를 나타낸 것이다.
- [0042] 도 3은 전기 화학적 식각 시간 변화에 따른 구리 박막의 표면 형상을 관찰한 것이다. (a)는 5분간 전기 화학적 식각을 한 경우이며, (b), (c), (d)는 각각 10분, 20분, 30분 동안 전기 화학적 식각을 한 경우이다. 부식이 결정질을 따라 식각이 이루어진 것을 확인할 수 있었고, 전기 화학적 식각 시간에 따라 구리 박막의 표면형상의 변화가 확연하게 관찰되었다.
- [0043] 30분 동안 전기 화학적 식각을 수행한 (d)의 경우, 구리 박막에 연마가 많이 이루어져 불균일하게 구멍(hole)이 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0044] 표면 거칠기는 연마시간이 20분인 경우 $0.72 \mu\text{m}$ 로 최대값을 나타내었으며, 30분인 경우 다시 감소하였다.
- [0045] 그리고, 식각된 구리 박막 표면을 산화시킨다. 구체적으로, 증류수(distilled water) 26mL, 5M의 NaOH 10mL, 1M의 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 4mL를 혼합한 용액에 100°C 의 로에서 각각 1분, 10분, 30분 동안 열처리 후, 물로 냉각 및 세척을 위해 초음파 처리(Sonication)를 실시했다.
- [0046] 도 4는 100°C 에서 표면 산화처리한 후, 그리고 도 5는 100°C 에서 표면 산화처리 후 30분 동안 초음파 처리한 구리 박막의 FE-SEM(Field Emission Scanning Electron Microscopy) 사진(JMS-6701F (JEOL. Co.) 사용)이다.
- [0047] 도 4에서 (a)는 1분 산화처리, (b)는 10분 산화처리, (c)는 30분 산화처리 한 이후의 구리 박막 표면 사진이고, 도 5는 도 4와 같이 산화 처리 이후 30분 동안 초음파 처리한 구리 박막의 표면 사진으로, (a)는 1분 산화처리 후 30분 초음파 처리, (b)는 10분 산화처리 후 30분 초음파 처리, (c)는 30분 산화처리 후 30분 초음파 처리한 구리 박막의 표면 사진이다.
- [0048] 도 4와 도 5를 비교해보면, 도 4에서 관찰된 꽃잎 모양의 산화물질이 도 5에서는 관찰되지 않은 것으로 보아, 초음파 처리 시에 일부 산화물이 떨어진 것으로 보인다.
- [0049] 도 6은 도 4에 대응되는 구리 박막의 X선 회절(X-ray diffraction, XRD) 시험 결과이고, 도 7은 도 5에 대응되는 구리 박막의 X선 회절 시험 결과이다. $\text{CuK}\alpha$ 선을 이용하였으며, 20° 에서 80° 의 2θ 범위를 $2^\circ/\text{min}$ 의 주사속도로 실시하였다. X선 회절시험기는 Bruker사의 D2 PHASER를 사용하였다.
- [0050] 구체적으로, 도 6에서 (a)는 1분 산화처리, (b)는 10분 산화처리, (c)는 30분 산화처리 한 이후의 X선 회절 시험 결과이고, (d) Cu, (e) CuO , (f) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 표준 프로파일(standard profile)을 나타낸다.
- [0051] 그리고, 도 7에서 (a)는 1분 산화처리 후 30분 초음파 처리, (b)는 10분 산화처리 후 30분 초음파 처리, (c)는 30분 산화처리 후 30분 초음파 처리한 이후의 X선 회절 시험 결과이고, (d) Cu, (e) CuO , (f) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 표준 프로파일(standard profile)을 나타낸다.
- [0052] 도 6과 도 7에 도시된 바와 같이, 초음파 처리 전과 후의 회절피크는 $2\theta=35^\circ$, 39° 부근에서 CuO 의 (-111), (111)면에 대응하는 피크가 관찰되었으며, $2\theta=43^\circ$, 50° , 74° 부근에서 Cu의 (111), (200), (220)면에 대응하는 피크가 관찰되었다.
- [0053] 이상과 같은 초음파 처리 이후, 구리 박막에 환원 열처리를 수행한다. 도 8은 초음파 처리 후, 350°C 의 H_2 분위기에서 30분 동안 환원 열처리를 실시한 구리 박막의 FE-SEM 사진이고, 도 9는 초음파 처리 후, 350°C 의 H_2 분위기에서 60분 동안 환원 열처리를 실시한 구리 박막의 FE-SEM 사진이다.
- [0054] 구체적으로, 도 8에서 (a)는 1분 산화처리 후 30분 초음파 처리 후 30분 환원 열처리, (b)는 10분 산화처리 후 30분 초음파 처리 후 30분 환원 열처리, (c)는 30분 산화처리 후 30분 초음파 처리 후 30분 환원 열처리한 이후의 FE-SEM 사진이다.
- [0055] 그리고, 도 9에서 (a)는 1분 산화처리 후 30분 초음파 처리 후 60분 환원 열처리, (b)는 10분 산화처리 후 30분 초음파 처리 후 60분 환원 열처리, (c)는 30분 산화처리 후 30분 초음파 처리 후 60분 환원 열처리한 이후의 FE-SEM 사진이다.

- [0056] 도 8과 도 9에서 확인할 수 있듯이, 환원 열처리가 진행될수록 표면의 형상이 침상형에서 돌기형의 구조물(산호 모양)로 변하는 것을 알 수 있다.
- [0057] 도 10은 도 8에 대응되는 구리 박막의 X선 회절시험 결과이고, 도 11은 도 9에 대응되는 구리 박막의 X선 회절 시험 결과이다.
- [0058] 구체적으로, 도 10에서 (a)는 1분 산화처리 후 30분 초음파 처리 후 30분 환원 열처리, (b)는 10분 산화처리 후 30분 초음파 처리 후 30분 환원 열처리, (c)는 30분 산화처리 후 30분 초음파 처리 후 30분 환원 열처리한 이후의 X선 회절 시험 결과이고, (d) Cu, (e) CuO, (f) Cu₂O, (g) Cu(OH)₂ 표준 프로파일(standard profile)을 나타낸다.
- [0059] 그리고, 도 11에서 (a)는 1분 산화처리 후 30분 초음파 처리 후 60분 환원 열처리, (b)는 10분 산화처리 후 30분 초음파 처리 후 60분 환원 열처리, (c)는 30분 산화처리 후 30분 초음파 처리 후 60분 환원 열처리한 이후의 X선 회절 시험 결과이고, (d) Cu, (e) CuO, (f) Cu₂O, (g) Cu(OH)₂ 표준 프로파일(standard profile)을 나타낸다.
- [0060] 도 10과 도 11에 도시된 바와 같이, 30분, 60분 동안 환원 열처리를 실시하였을 때 회절 피크는 $2\theta=36^\circ$ 부근에서 Cu₂O의 (111)면에 대응하는 피크가 관찰되었으며, $2\theta=39^\circ$ 부근에서 CuO의 (111)면에 대응하는 피크가 관찰되었으며, $2\theta=43^\circ$, 50° , 74° 부근에서 Cu의 (111), (200), (220)면에 대응하는 피크가 관찰되었다. 60분 동안 환원 열처리했을 때에는 Cu₂O가 생성되기 시작함을 알 수 있었다. 즉, 회절 피크는 열처리의 시간이 증가할수록 Cu가 감소하고 Cu₂O가 생성되는 것을 확인할 수 있었다.
- [0061] 상술한 집전체 제조 실시 예에 따라 제조된 집전체를 사용하여 제작한 전지의 성능을 평가하기 위해, 본 발명의 실시 예에 따른 전지와 비교 예에 따른 전지를 제작하였다. 실시 예에 따른 전지와 비교 예에 따른 전지는 집전체만 달리할 뿐 같은 전지 제조방법에 의해 제조되었다. 이하에서 전지 제조방법에 대해 구체적으로 설명하도록 한다.
- [0062] 전지 제조방법
- [0063] 1) 박막 전극제조
- [0064] 박막 전극은 Direct Current(DC) sputtering 법으로 제조하였으며, 전극 제조 후 대기와의 직접적인 접촉을 피하기 위하여 글러브 박스 내 박막 제조 장치가 장착되어 있다. 도 12는 박막제조에 이용된 장치와 계략도를 보여주고 있다. 타겟(target)은 순도가 99.999%로 사이즈(size)가 $\varnothing 3" \times 0.125"$ 인 원반형 디스크를 사용하였다. 타겟은 챔버의 하단에 위치되었고, 진공은 1차 진공펌프인 로터리 펌프(rotary pump)와 2차 진공 펌프인 터보분자펌프(turbo molecular pump)를 사용하여 초기 압력을 2.4×10^{-6} Torr를 유지하였고, MFC(mass flow controller)를 통해 1.0×10^{-4} Torr의 Ar 분위기에서 Si 증착을 실시하였다.
- [0065] 2) 전해질 제조
- [0066] 전극에서 사용된 전해질은 EC(Ethylene carbonate, Cheil Industries Inc.), DEC(Diethyl carbonate, Cheil Industries Inc.) 용매 1:1(vol.%)에 1M의 LiPF₆(Lithium hexafluorophosphate, Cheil Industries Inc.) 전해염을 첨가하여 Ar 가스 분위기의 글러브 박스(Glove box) 내에서 전해질을 제조하였다.
- [0067] 3) 전지 조립
- [0068] Si가 집전체에 증착된 박막 전극의 전기화학적 특성을 분석하기 위해서 Li/액체전해질/분리막/액체전해질/박막 전극 순으로 적층하였다. 작동 전극으로 Si/집전체 전극을 사용하였으며 리튬 박막(Li foil)을 상대전극으로 사용하여 반쪽전지(2032 coin type cell)를 조립하였다. 전해질로는 EC/DEC(1:1 vol%)에 1M LiPF₆ 리튬 염을 용해시킨 액체전해질을 이용하였으며, 분리막으로는 Celgard 2400을 사용하였다. 전지 제작의 모든 공정은 상온, Ar 분위기의 글러브 박스 내에서 실시하였다.
- [0069] 비교 예에 따른 집전체를 사용한 전지

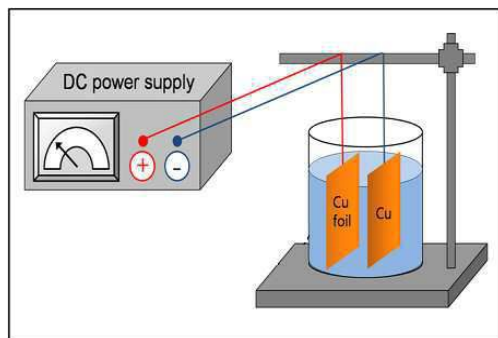
- [0070] 도 13과 도 14는 비교 예들에 따른 결과를 도시한 것이다. 도 13은 일반 구리 박막(Cu foil)을 사용한 결과이며, 도 14는 전기 화학적 식각만을 수행한 구리 박막을 사용한 결과로서, 도 13과 도 14에 FE-SEM을 통한 표면 사진, 충·방전 시험 결과와 사이클 횟수에 따른 충·방전 용량변화를 각각 나타내었다.
- [0071] 도 13을 참고하면, FE-SEM을 통해, 일반 구리 박막에 Si를 증착시켰을 때 구리 박막의 결모양이 나타나는 거칠기가 없는 표면이 관찰되었다. 도 14를 참고하면, FE-SEM을 통해, 5분간 전기 화학적 식각을 수행한 구리 박막에 Si를 증착시켰을 때 표면 사진에서는 그래인 바운더리를 따라 Si이 증착되어진 것을 확인할 수 있었다.
- [0072] 또한, 도 13에, 일반 구리 박막을 집전체로 하고, 그 위에 Si가 증착된 박막전극을 작동 전극으로 사용하고 리튬 박막(Li foil)을 상대전극으로 구성한 반쪽전지를 상온에서 충·방전 시험을 한 결과를 도시하였다. 마찬가지로, 도 14에, 전기 화학적 식각이 수행된 구리 박막을 집전체로 하고, 그 위에 Si가 증착된 박막전극을 작동 전극으로 사용하고 리튬 박막을 상대전극으로 구성한 반쪽전지를 상온에서 충·방전 시험을 한 결과를 도시하였다. 도 13과 도 14를 통해 알 수 있듯이, 두 실험 모두 초기에는 높은 용량을 나타냈지만 50 싸이클이 진행된 상황에서는 방전용량 유지율이 절반에도 못미치는 것을 확인할 수 있었다.
- [0073] 실시 예에 따른 집전체를 사용한 전지
- [0074] 도 15 내지 도 18은 상술한 집전체 제조 실시 예들에 따라 제조된 집전체를 사용한 결과를 도시한 것이다.
- [0075] 도 15는 내지 도 16은 본 발명의 실시 예들에 따라 제조된 집전체에 120분간 Si 박막을 증착한 전극의 충·방전 용량변화를 나타낸 것이다.
- [0076] 그리고, 도 17 내지 도 18은 본 발명의 또 다른 실시 예들에 따라 제조된 집전체 30분간 Si 박막을 증착한 전극의 충·방전 용량변화를 나타낸 것이다.
- [0077] 도 15 내지 도 16에서, (a)는 전기 화학적 식각 수행 후, 1분 동안 산화 처리 후 30분간 350℃에서 환원 처리하여 제조된 집전체, (b)는 전기 화학적 식각 수행 후, 10분간 산화 처리 후 30분간 350℃에서 환원 처리하여 제조된 집전체, (c)는 전기 화학적 식각 수행 후, 30분간 산화 처리 후 30분간 350℃에서 환원 처리하여 제조된 집전체를 사용한 것에 대응된다.
- [0078] 도 17 내지 도 18에서, (a)는 전기 화학적 식각 수행 후, 1분 동안 산화 처리 후 60분간 350℃에서 환원 처리하여 제조된 집전체, (b)는 전기 화학적 식각 수행 후, 10분간 산화 처리 후 60분간 350℃에서 환원 처리하여 제조된 집전체, (c)는 전기 화학적 식각 수행 후, 30분간 산화 처리 후 60분간 350℃에서 환원 처리하여 제조된 집전체를 사용한 것에 대응된다.
- [0079] 도 15 내지 도 18의 (a) 내지 (c)는 Si 박막 전극을 cut-off voltage 0.01~1.5V에서 충·방전 시험 결과를 나타낸 것이며, (d)는 (a), (b), (c) 각 경우에 있어서 사이클 횟수에 따른 충·방전 용량변화를 나타낸 것이다.
- [0080] 도 15 내지 도 18을 참고하면, 산화 처리 시간이 늘어남에 따라, 비교 예에 따른 집전체를 사용한 전극보다 실시 예에 따른 집전체를 사용한 Si 박막전극에서 더 높은 초기 방전용량이 나타남을 알 수 있었다. 방전용량 유지율은 산화 처리 시간이 늘어남에 따라 높은 유지율을 나타내지는 않았지만 비교 예에 따른 집전체를 사용한 전극보다 높은 유지율을 확인할 수 있었다.
- [0081] 그리고, 120분간 Si 박막을 증착한 도 15 내지 도 16과, 30분간 Si 박막을 증착한 도 17 내지 도 18을 비교하였을 때, 120분간 Si 박막을 증착시킨 전극보다 30분간 Si 박막을 증착시킨 전극의 방전용량은 낮게 나타났지만, 방전용량유지율에 있어선, 120분간 Si박막을 증착시킨 전극보다 높은 표면에너지를 가지는 30분간 Si 박막을 증착시킨 전극에서 확실히 더 높은 유지율을 보였다.
- [0082] 종합하자면, 본 발명의 실시 예들에 따라 제조된 집전체들은 나노 단위의 거칠기를 가지기 때문에, 높은 표면에너지와 강화된 접착력에 의해 Si 음극박막의 전기화학적 특성(용량, 싸이클)이 향상될 수 있음을 알 수 있다.
- [0083] 이상에서는 본 발명의 바람직한 실시 예에 대하여 도시하고 설명하였지만, 본 발명은 상술한 특성의 실시 예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진자에 의해 다양한 변형실시가 가능한 것은 물론이고, 이러한 변형실시들은 본 발명의 기술적 사상이나 전망으로부터 이해되어서는 안 될 것이다.

도면

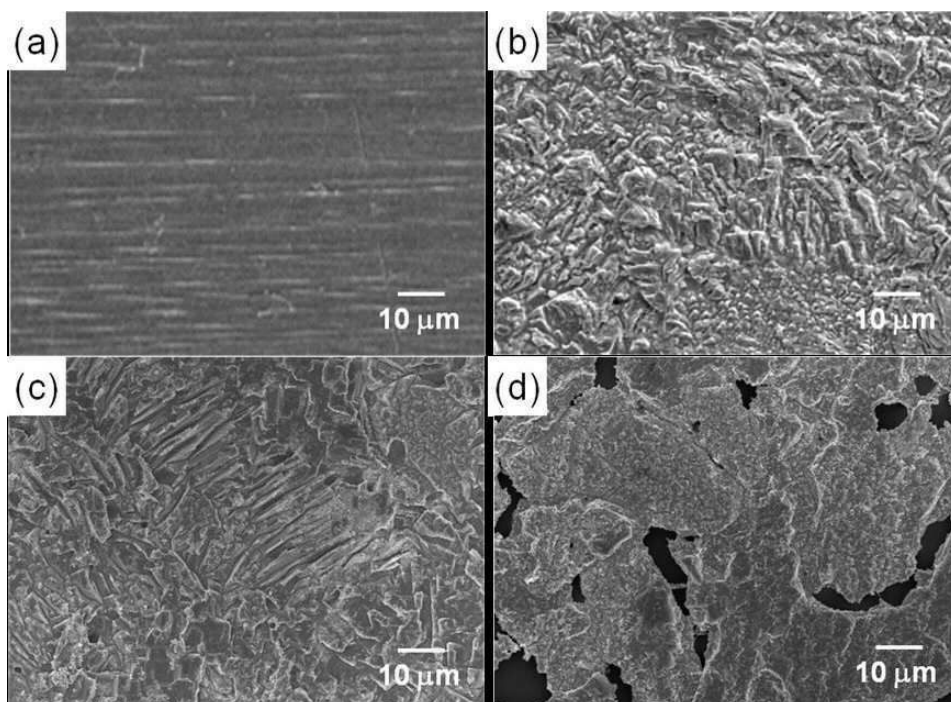
도면1



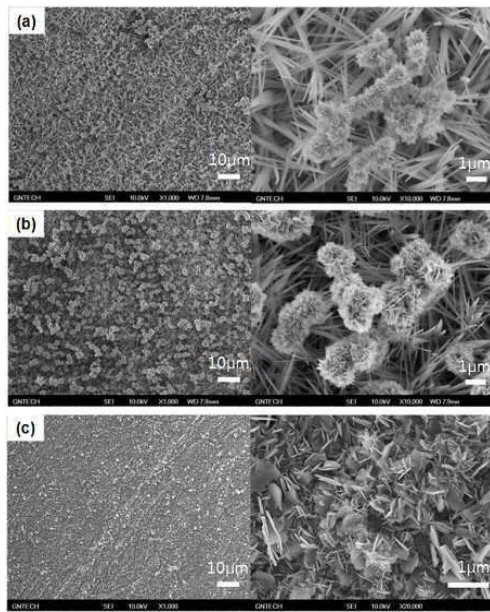
도면2



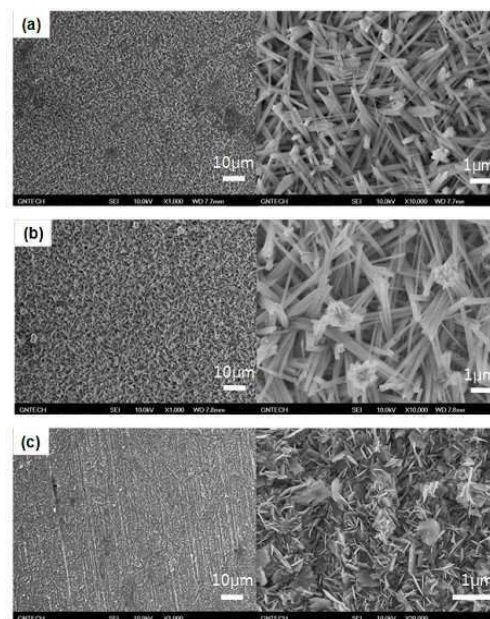
도면3



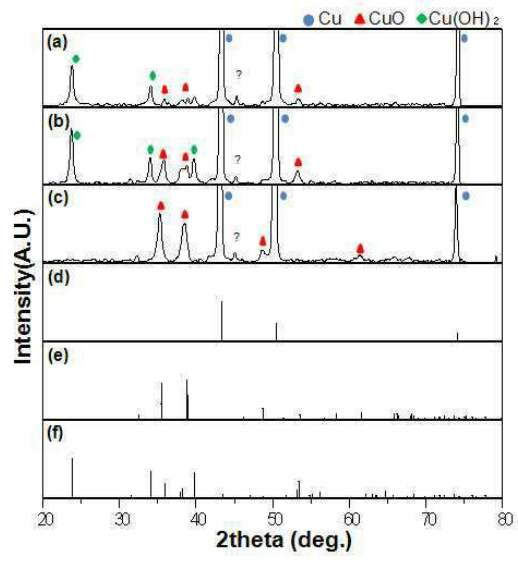
도면4



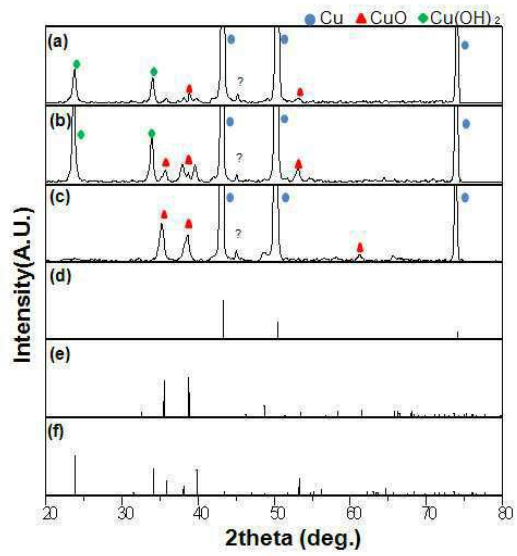
도면5



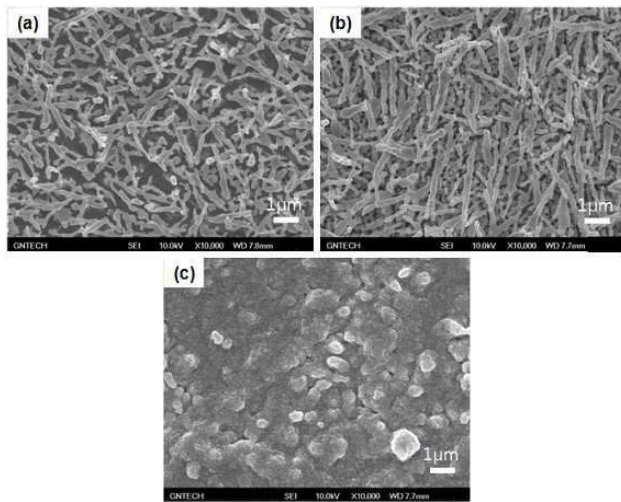
도면6



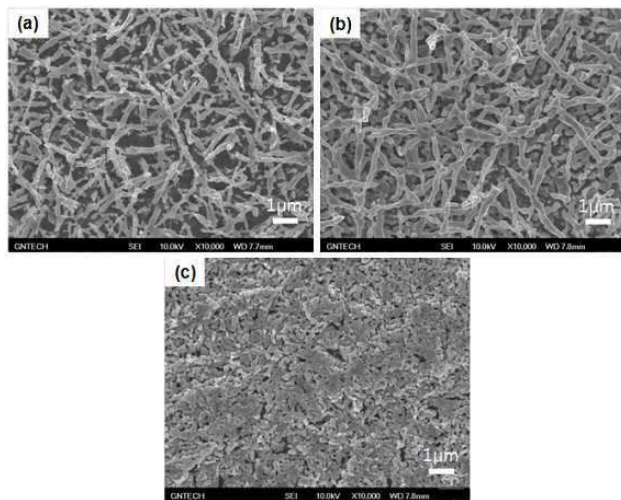
도면7



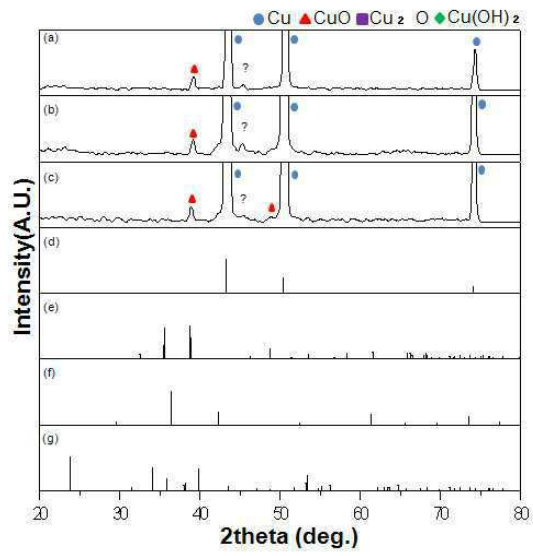
도면8



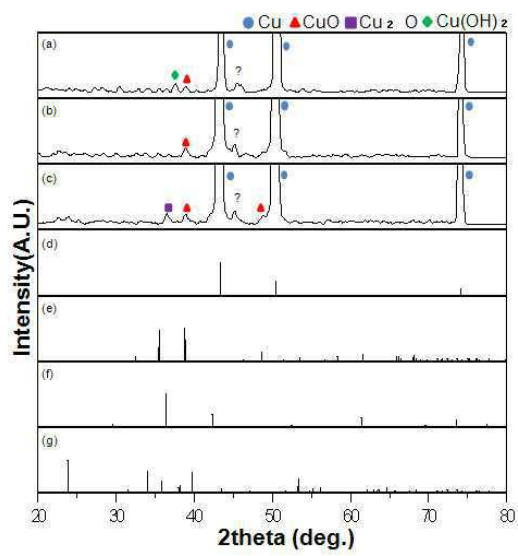
도면9



도면10



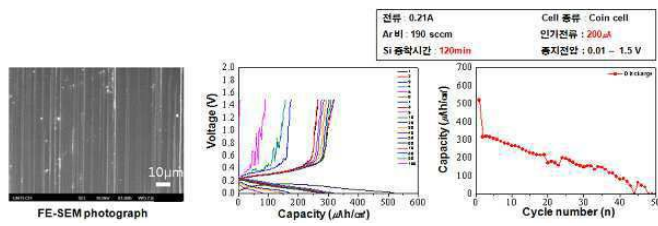
도면11



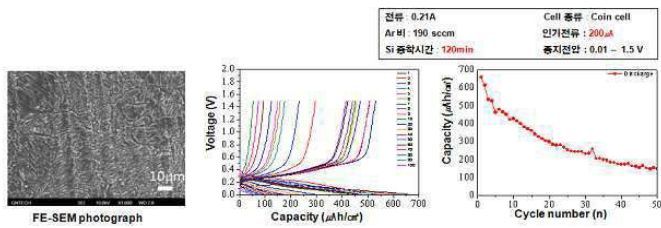
도면12



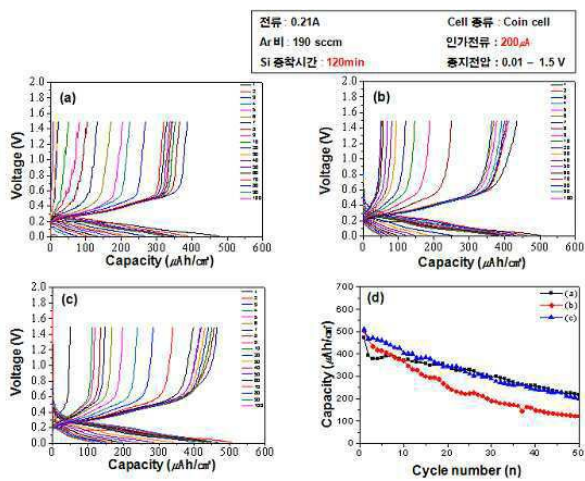
도면13



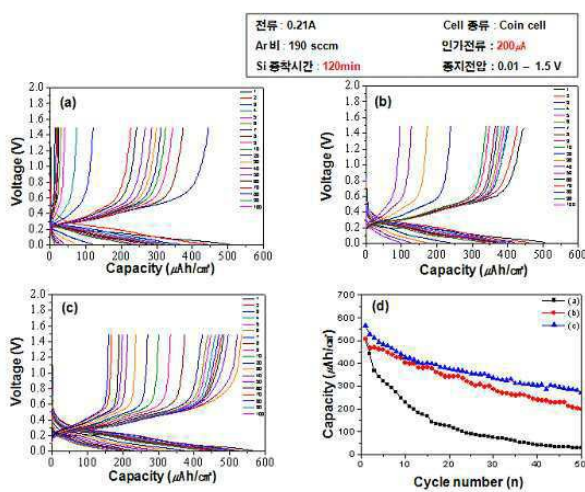
도면14



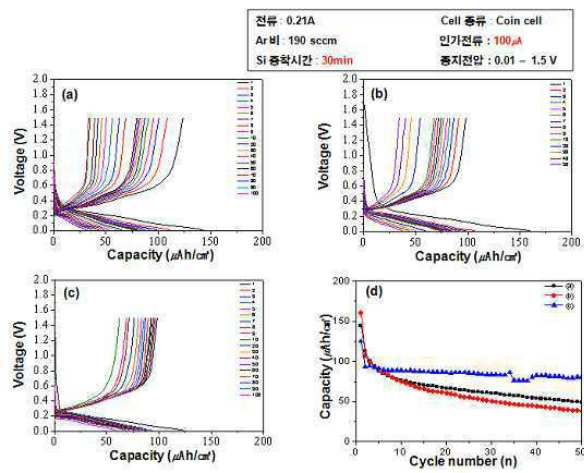
도면15



도면16



도면17



도면18

