



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0001337
(43) 공개일자 2016년01월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) *CO1B 31/04* (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
 (21) 출원번호 10-2014-0079693
 (22) 출원일자 2014년06월27일
 심사청구일자 2014년06월27일

(71) 출원인
연세대학교 산학협력단
 서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
 (72) 발명자
안중현
 서울시 서대문구 연세로 50 연세대학교 제1공학관 A440
쿨딤 라나
 서울시 서대문구 연세로 50 연세대학교 첨단공학관 A121호
김성대
 서울특별시 강서구 허준로 23 104-202 (가양동, 한강타운아파트)
 (74) 대리인
특허법인충현

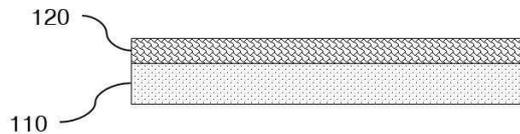
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 **고내식성 플렉서블 그래핀 박막 집전체를 이용한 리튬이온전지의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 리튬이온전지의 전극에 관한 것으로, 일정 두께를 갖는 그래핀 박막, 및 그래핀 박막 상에 위치하는 전극물질을 포함함으로써, 안정적이며 고성능의 리튬이온전지를 만들 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2012006049
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	중견연구자 지원사업(도약연구)
연구과제명	초박막 나노신소재 합성 및 전자소자 응용에 관한 연구
기여율	1/2
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2013.05.01 ~ 2014.04.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	CASE-2014M3A6A5060933
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	글로벌프론티어사업
연구과제명	2차원 물리브테나이트와 실리콘 나노멤브레인 합성 기술 개발
기여율	1/2
주관기관	연세대학교 산학협력단
연구기간	2014.09.01 ~ 2015.08.31

명세서

청구범위

청구항 1

전지의 전극에 있어서,
소정의 두께를 갖는 그래핀 박막; 및
상기 그래핀 박막 상에 위치하는 전극물질을 포함하는 전극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
상기 그래핀 박막은,
1 내지 100 μm 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
상기 그래핀 박막은,
화학증기증착법을 통해 기판상에 성장하고, 상기 기판을 식각하여 생성되는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 4

제 1 항에 있어서
상기 그래핀 박막은,
집전체를 대체하는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
상기 전극물질은,
이황화몰리브덴(MoS_2), 이산화티타늄(TiO_2), 티탄산리튬($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, LTO), 산화망가니즈(Mn_3O_4), 산화코발트(Co_3O_4), 산화철(Fe_3O_4), 인산철리튬(LiFePO_4), 또는 인산바나듐리튬($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
상기 전극물질은,
열수공정을 통해 상기 그래핀 박막 상에 성장하여 생성되는 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 전극은 음극인 것을 특징으로 하는 전극.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 전극을 포함하는 리튬이온전지.

청구항 9

전지의 전극 제조방법에 있어서,
기판상에 그래핀 박막을 성장시키는 단계;
상기 기판을 식각하는 단계; 및
상기 그래핀 박막 상에 전극물질을 성장시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
상기 그래핀 박막을 성장시키는 단계는,
화학증기증착법을 통해 상기 기판상에 상기 그래핀 박막을 성장시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 9 항에 있어서,
상기 그래핀 박막을 성장시키는 단계는,
상기 그래핀 박막이 자유지지가 가능한 소정의 두께를 갖도록 성장시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 그래핀 박막은,
1 내지 100 μm 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 9 항에 있어서,
상기 전극물질을 성장시키는 단계는,
열수공정을 통해 상기 그래핀박막 상에 상기 전극물질을 성장시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,
상기 전극물질은,
이황화몰리브덴(MoS_2), 이산화티타늄(TiO_2), 티탄산리튬($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, LTO), 산화망가니즈(Mn_3O_4), 산화코발트(Co_3O_4), 산화철(Fe_3O_4), 인산철리튬(LiFePO_4), 또는 인산바나듐리튬($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제 9 항에 있어서,
상기 기판은 니켈 또는 철 기판인 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술분야

본 발명은 리튬이온전지의 전극에 관한 것으로서, 보다 구체적으로, 그래핀 박막을 집전체로 이용하는 전지의 전극 및 그 제조방법에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

[0002] 근래에 전기자동차나 휴대용 전자기기의 동력원으로서의 리튬이온전지의 사용이 증가하고 있다. 탄소기반의 여러 물질들은 높은 구조적 안정성, 안정적인 출력전압, 좋은 전기전도도, 저가 등의 장점 때문에 유통되고 있는 리튬이온전지에 널리 사용되고 있다. 하지만 탄소기반의 물질은 372mAh/g이라는 낮은 이론적인 비용량을 가진다는 단점을 갖고 있다. 후연의 한층을 지칭하는 그래핀(graphene)은 뛰어난 전기적 특성, 기계적 유연성, 리튬이온의 원활한 흡수를 가능하게 하는 넓은 표면적 등 리튬이온전지에 사용하기에 많은 장점을 가지고 있다. 기존 학계에서는 RGO(환원산화그래핀), 그래핀 페이퍼, 다공성 그래핀, 그래핀 네트워크 등 다른 형태의 그래핀 기반의 음극 물질을 개발하려는 노력이 진행중이다. 더불어 고용량 전극물질의 경우에는 낮은 전기전도도나 충방전시의 부피증가나 분쇄효과에 의해 발생하는 충방전 효율의 감소 등의 특성을 향상시키기 위해 그래핀을 도입하는 연구도 현재 진행중이다.

[0003] 최근에 웨어러블 디스플레이 같은 휘어지거나 둘둘 말리는 전자기기가 많은 관심을 받고 있다. 하지만 고전도성, 기계적 유연성, 전기화학적 안정성 등 모든 요소를 충족하는 물질의 부재는 휘어지는 에너지 저장 장치의 구현화에 가장 큰 걸림돌이 되고 있다. 현재 상용화된 리튬이온전지의 경우에는 집전체로서 금속박을 사용하고 있다. 하지만 금속박의 경우에는 고가, 높은 질량, 낮은 유연성 등의 문제로 인해 집전체 물질을 요구하고 있다. 기존 금속박 집전체를 대체하기 위해 그래핀 조각(영문명 Graphene flake)이 리튬이온전지의 음극뿐만 아니라 양극의 적용에 대한 연구도 진행 중이지만, 그래핀 조각을 이용하여 그래핀 필름을 만들었을 경우에는 리튬이온전지의 사용에는 전기적 특성이 부족하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국공개특허 "리튬 이온 이차전지용 음극, 그의 제조방법 및 이를 채용한 리튬 이온 이차전지 (10-2012-0104759)"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 그래핀 박막을 집전체로 이용하는 전지의 전극을 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 그래핀 박막을 집전체로 이용하는 전극 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여, 전지의 전극에 있어서, 소정의 두께를 갖는 그래핀 박막; 및 상기 그래핀 박막 상에 위치하는 전극물질을 포함하는 전극을 제공한다.

[0008] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 그래핀 박막은, 1 내지 100 μm의 두께를 가질 수 있고, 화학증기증착법을 통해 기판상에 성장하고, 상기 기판을 식각하여 생성될 수 있으며, 집전체를 대체하는 것을 특징으로 하는 전극일 수 있다.

[0009] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 전극물질은, 이황화몰리브덴(MoS₂), 이산화티타늄(TiO₂), 티탄산리튬(Li₄Ti₅O₁₄, LTO), 산화망가니즈(Mn₃O₄), 산화코발트(Co₃O₄), 산화철(Fe₃O₄), 인산철리튬(LiFePO₄), 또는 인산바나듐리튬(Li₃V₂(PO₄)₃)일 수 있고, 열수공정을 통해 상기 그래핀 박막 상에 성장하여 생성되는 것을 특징으로 하는 전극일 수 있다.

[0010] 본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 전극은 음극인 것을 특징으로 하는 전극일 수 있다.

[0011] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여, 전지의 전극 제조방법에 있어서, 기판상에 그래핀 박막을 성장시키는 단계; 상기 기판을 식각하는 단계; 및 상기 그래핀 박막 상에 전극물질을 성장시키는 단계를 포함하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0012] 본 발명에 따르면, 혼성 전극물질을 포함하며 안정적인 고성능의 리튬이온전지를 만들 수 있다. 또한, 단가와 총 무게를 줄이고 유연성을 늘리수 있다. 바인더(전극무게의 10~12%)의 존재는 충방전효율의 감소나 고온에서의 열폭주를 야기할 수도 있으며, 또한 고분자 바인더를 포함하는 전극 물질을 전지에 사용할 경우 전지 내에 별도의 안전장치를 반드시 포함해야 한다. 따라서 바인더를 사용하지 않음으로써 금속 집전체의 사용을 줄여 배터리의 무게를 줄이고 추가적인 공정도 생략할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전지 전극의 구조이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지 셀의 구조이다.
 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온전지 셀을 제조하는 과정을 도시한 것이다.
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 제조방법의 흐름도이다.
 도 5 내지 8은 본 발명의 실시예에 따라 생성된 전극의 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] 본 발명에 관한 구체적인 내용의 설명에 앞서 이해의 편의를 위해 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안의 개요 혹은 기술적 사상의 핵심을 우선 제시한다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따른 전지의 전극은, 소정의 두께를 갖는 그래핀 박막, 및 상기 그래핀 박막 상에 위치하는 전극물질을 포함한다.

[0016] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있는 실시 예를 상세히 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이에 의하여 제한되지 않는다는 것은 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 자명할 것이다.

[0017] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 당해 도면에 대한 설명시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다. 아울러 본 발명의 바람직한 실시 예에 대한 동작 원리를 상세하게 설명함에 있어 본 발명과 관련된 공지 기능 혹은 구성에 대한 구체적인 설명 그리고 그 이외의 제반 사항이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우, 그 상세한 설명을 생략한다.

[0018] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전지 전극의 구조이다.

[0019] 본 발명의 실시예에 따른 전극은 다양한 이차 전지에 이용될 수 있으며, 이하, 리튬이온전지의 전극으로 이용되는 것을 실시예로써 설명하도록 한다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따른 전지 전극의 구조는 그래핀 박막(110) 및 전극물질(120)로 구성된다.

[0021] 기존 리튬이온전지는 금속 집전체 위에 슬러리(Slurry) 형태로 전극물질을 혼합하여 사용한다. 슬러리는 총 4가지로 이루어져 혼합되며 용매는 공정과정에서 증발, 제거된다. 슬러리는 총 전극물질(음극의 경우 흑연, 양극의 경우 LiCoO₂), 바인더(binder), 도전체(Conductor), 용매(Solvent)로 이루어져 있으며 일정의 최적화된 비율로 혼합 후 금속박(음극의 경우 구리, 양극의 경우 알루미늄)위에 코팅하여 사용된다. 이 공정과정에서 불필요한 첨가제가 들어가면서 리튬이온전지의 충방전시 용량, 수명, 효율 등에서 악영향을 끼치고, 이는 주로 바인더와 도전체에서 그 문제가 발생한다. 금속박의 경우 전해질용액에 노출되게 되면 부식이 일어날 수 있다. 집전체의 부식은 전지의 고르지 못한 전기공급을 초래한다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극은 상기 금속박 집전체를 일정 두께 이상의 자유지지 가능한(스스로 형태를 유지할 수 있는) 내식성이 강한 그래핀 박막(110)으로 대체하여 기존 금속박 집전체에서 발생하는 문제점을 해결할 수 있다. 또한, 흑연 파우더와 접촉을 위한 별도의 바인더가 필요없어 배터리 성능과 안정성을 향상시킬 수 있다. 나아가, 전지의 성능을 높이기 위하여 전극물질(120)을 그래핀 박막(110) 상에 성장시킨다.

- [0023] 그래핀 박막(110)은 자유지지가 가능한 소정의 두께를 갖도록 성장된다.
- [0024] 보다 구체적으로, 기존의 금속 집전체를 대체하기 위하여, 그래핀 박막(110)이 스스로 형태를 유지할 수 있는 두께를 갖도록 성장한다. 또한, 두꺼운 두께를 갖을 수록 전지의 용량은 커진다. 그래핀 박막(110)은 자유지지가 가능한 최소의 두께 이상을 가질 수 있고, 제작하고자 하는 전지의 용량에 따라 두께를 설정할 수 있다. 또는, 그래핀 박막(110)의 두께에 따라 전지의 유연성이 달라질 수 있는바, 제작하고자 하는 전지의 유연성 정도에 따라 그래핀 박막의 두께를 설정할 수 있다. 리튬이온전지를 위한 그래핀 박막은 1 내지 100 μm 의 두께를 갖도록 성장시킬 수 있다.
- [0025] 그래핀 박막(110)은 전극물질(120)을 구조적으로 지지하고, 전자를 이동시키는 집전체 역할을 하며, 리튬을 저장하는 역할을 한다.
- [0026] 그래핀 박막(110)은 화학증기증착법을 통해 기관상에 성장한 후, 상기 기관을 식각하여 생성될 수 있다. 기관상에 그래핀 박막(110)을 성장시킨 후, 상기 기관을 식각하여 제거함으로써 그래핀 박막(110)을 생성할 수 있다. 상기 기관으로 니켈 또는 철 기관을 이용할 수 있다. 기관상에 그래핀 박막을 성장시키기 위하여 화학증기증착법(CVD)를 이용할 수 있다. 또는 다른 그래핀 성장기법들을 이용할 수 있다.
- [0027] 상기와 같이, 생성된 그래핀 박막은 내식성이 강한바, 기존 금속 집전체를 대체하고, 이를 통해, 기존 금속 집전체에 의해 발생하는 부식 등의 문제점을 해결할 수 있다. 게다가 탄소기반의 그래핀 집전체는 자체의 무게가 가볍기 때문에, 전지의 소형화, 경량화를 요구하는 전기자동차 등의 적용에도 용이하다. 또한 그래핀 집전체는 얇고 유연하기 때문에 플렉서블 전자기기에서 필요한 플렉서블 전지, 플렉서블 슈퍼 커패시터 등 다양한 적용이 가능하다.
- [0028] 그래핀 박막(110)을 생성한 후, 전극물질(120)을 그래핀 박막(110) 상에 성장시킨다.
- [0029] 보다 구체적으로, 전지의 성능을 높이기 위하여, 그래핀 박막(110)상에 전극물질(120) 성장시킨다. 전극물질(120)을 그래핀 박막(110)에 성장시켜 그래핀박막/전극물질 혼합 전극을 형성함으로써 전지의 용량을 높일 수 있다. 전극물질(120)을 그래핀 박막(110) 상에 직접 성장시킴으로써 그래핀 박막(110)과 전극물질(120)은 서로 고정될 수 있다. 따라서, 바인더 등의 접착제가 별도로 필요하지 않다.
- [0030] 전극물질(120)로 이황화몰리브덴(MoS_2) 또는 이산화티타늄(TiO_2)을 이용할 수 있다. 전극물질(120)은 열수공정을 통해 상기 그래핀 박막 상에 성장하여 생성될 수 있다. 상기 2개의 물질 이외에도 티탄산리튬($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, LTO), 산화망가니즈(Mn_2O_4), 산화코발트(Co_3O_4), 산화철(Fe_3O_4)등 전이금속산화물 혹은 나노전극물질 등의 음극물질뿐만 아니라 인산철리튬(LiFePO_4), 인산바나듐리튬($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)과 같은 그래핀위에 성장가능한 양극물질도 그래핀 박막 표면에서 성장 혹은 증착시켜 전극으로서 이용할 수 있다.
- [0031] 그래핀 박막(110)과 전극물질(120)로 형성되는 전극은 음극일 수 있다. 음극에 이용되는 금속 집전체인 구리 호일을 대체하여 그래핀 박막을 생성하고 그 위에 전극물질을 성장시킴으로써 전지의 음극을 제조할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬이온전지 셀은 도 2와 같이, 그래핀 박막(110), 전극물질(120), 분리막(210), 및 리튬층(220)으로 구성된다. 그래핀 박막(110)과 전극물질(120)로 구성되는 전극을 가지고, 분리막(210)과 리튬층(220)을 위치시켜, 리튬이온전지 셀을 제조할 수 있다.
- [0033] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 리튬이온전지 셀을 제조하는 과정을 도시한 것이다.
- [0034] 리튬이온전지를 제조하기 위하여, 먼저 화학증기증착법을 통해 기관상에 그래핀을 성장시킨다. (310) 이후, 기관을 식각하여 제거함으로써 자유지지가 가능한 두께를 갖는 그래핀 박막(Free Standing Graphene, FSG)을 생성한다. (320) 다음으로, 그래핀 박막상에 전극물질인 이황화몰리브덴을 성장시켜 음극을 제조한다. 이후, 분리막(separator) 및 리튬(Li) 호일을 이용하여 리튬이온전지 셀을 제조할 수 있다. 생성된 그래핀 박막의 표면은 (b)와 같고, 유연성이 있는바, 플렉서블 전지에 적용될 수 있다. (c)는 그래핀 박막 상에 성장된 이황화몰리브덴으로 서로 독립적이고 수직적인 방향을 갖는 형태를 지니고, 꽃과 같은 형태를 갖는다.
- [0035] 도3의 (d)는 또 다른 음극 물질인 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{14}$ (이하 LTO)의 성장과정이다. 이 과정 또한 위의 (a)의 경우와 같이 슬러리를 사용하지 않고 직접 성장시킨다. (350), (360)의 과정은 위의 과정과 같지만 (370)에서 LTO 나노와이어를 성장시키기 위해 타이타늄을 증착한다. (380) 과정에서 열수반응을 이용하여 LTO 나노와이어를 성장시키는

데, 이 때 (370)에서의 증착 두께에 따라 LTO 나노와이어의 길이를 조절 할 수 있어, 그래핀 집전체 위에서 효과적으로 많은 양의 전극 물질을 올릴 수 있다. (e)와 (f)는 LTO 나노와이어의 모습을 주사전자현미경으로 관찰한 모습이며, 수직형의 나노와이어 형태는 유연성을 확보할 수 있다.

- [0036] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 제조방법의 흐름도이다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 전극 제조방법에 대한 상세한 설명은 도 1의 전극에 대한 상세한 설명에 대응하는 바, 중복되는 기재는 생략하도록 한다.
- [0038] 410 단계는 기판상에 그래핀 박막을 성장시키는 단계이다.
- [0039] 보다 구체적으로, 화학증착법을 통해 상기 기판상에 상기 그래핀 박막을 성장시킬 수 있다. 상기 기판은 니켈 기판일 수 있다. 상기 그래핀 박막이 자유지지가 가능한 소정의 두께를 갖도록 성장시킨다. 상기 그래핀 박막은 1 내지 100 μm 의 두께를 가질 수 있다.
- [0040] 420 단계는 상기 기판을 식각하는 단계이다.
- [0041] 보다 구체적으로, 기판상에 그래핀 박막을 성장시킨 후, 기판을 식각하여 제거한다.
- [0042] 상기 그래핀 박막은 구체적으로, 다음과 같이 성장시킬 수 있다.
- [0043] 먼저, 25 μm 의 Ni foil(니켈 박)을 준비하고, 4인치 지름의 Quartz tube로 이루어진 furnace를 이용하여 준비된 샘플을 가열부분에서 떨어뜨려놓은 상태로 100sccm의 아르곤 기체를 흘려준 상태에서 1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 1시간 30분정도 가열한다. 온도가 1000 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열되면 Ni 샘플이 중앙에 오도록 가열로를 옮기고, 온도가 떨어지면 다시 1000 $^{\circ}\text{C}$ 로 온도가 상승할 때까지 20~30분 정도 기다리고, 400sccm의 메테인(methane)과 150sccm의 수소를 4 시간 동안 흘려준다. 냉각 후 Ni을 FeCl₃ 수용액(1:10 = FeCl₃ : H₂O)으로 식각시켜 그래핀 박막을 생성한다.
- [0044] 430 단계는 상기 그래핀 박막 상에 전극물질을 성장시키는 단계이다.
- [0045] 보다 구체적으로, 전지의 성능을 높이기 위하여, 그래핀 박막 상에 전극물질을 성장시킨다. 상기 전극물질은 열수공정을 통해 상기 그래핀박막 상에 성장시킬 수 있다. 상기 전극물질은 이황화몰리브덴(MoS₂) 또는 이산화티타늄(TiO₂)일 수 있다.
- [0046] 상기 전극물질은 구체적으로, 다음과 같이 그래핀 박막 상에 성장시킬 수 있다.
- [0047] 상기 그래핀 박막을 Ammonium molybdate((NH₄)₂MoO₄, 0.19601g), Thiourea(CS(NH₂)₂, 0.30448g), H₂O(30mL), Hydrazine(NH₂NH₂, 5mL), HCl(pH가 2가 될 때까지)과 혼합하여 혼합물을 생성하고, 100mL teflon cylinder에 상기 혼합물을 옮긴 후 200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 36시간 동안 열수반응 실시한다. 열수반응 후 물과 에탄올로 세척을 해줌으로써 상기 전극물질을 그래핀 박막 상에 성장시킬 수 있다.
- [0048] 상기 과정들을 통해 전지의 전극을 제조할 수 있다.
- [0049] 도 5 내지 8은 본 발명의 실시예에 따라 생성된 전극의 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0050] 도 5(a)는 이황화몰리브덴/그래핀 박막 혼합 전극의 XRD 패턴으로, 2H-MoS₂ 피크와 그래파이트 피크를 보이며, 이황화몰리브덴이 성장되지 않은 그래핀 박막은 내부 작은 그래프와 같다. 도 5(b)는 열수공정에서 합성된 이황화몰리브덴 파우더의 XRD 패턴으로, 잘 결정화된 2H-MoS₂를 보인다. 도 5(c)는 이황화몰리브덴의 라만 스펙트럼으로 두 가지 다른 진동모드를 보인다. 도 5(d)는 20 번째 셀 테스트 사이클 이후의 이황화몰리브덴/그래핀 박막의 라만 스펙트럼이며, 내부 도면은 이황화몰리브덴/그래핀 박막의 광학적 이미지이다.
- [0051] 셀 테스트 이전의 이황화몰리브덴/그래핀 박막에 대한 XPS 조사 스펙트럼은 도 6(a)와 같고, 셀 테스트 이후의 이황화몰리브덴/그래핀 박막에 대한 XPS 조사 스펙트럼은 도 6(b)와 같다. 전극물질(Mo 3d, S 2p, C 1s, Li)에

대한 셀 테스트 전과 후의 고해상도 XPS 스펙트럼은 도 6(c) 내지 도 6(f)와 같다.

[0052] 도 7(a)는 이황화몰리브덴/그래핀 박막 혼합 전극의 코인 셀을 이용한 순환전압전류이다. (0-3V, 스캔비율은 0.2 mV/s) 도 7(b)는 세 번의 사이클 이후 얻어진 순환전압전류이다. 도 7(c)는 0.2 mV/s에서 이황화몰리브덴이 성장되지 않은 그래핀 박막의 순환전압전류이고, 충전/방전 형태는 내부 그래프와 같다. 도 7(d)는 100 kHz 내지 0.01 Hz의 주파수 범위에 걸쳐 5.0 mV의 진폭을 갖는 신호를 적용함으로써 얻어지는 20 사이클 이후의 코인 셀에 대한 저항 스펙트럼으로, 등가회로모델은 내부 도면과 같다.

[0053] 도 8(a)는 이황화몰리브덴-그래핀 박막/분리막/리튬의 셀 구조의 전기화학적 성능이고, 도 8(b)는 첫 번째 방전 프로파일로, 첫 번째 충전과 두 번째 충전이 다름을 보인다. 도 8(c)는 두 개의 서로 다른 전류 비율에 대한 사이클의 수에 따른 셀의 방전 프로파일 성능을 보이고, 도 8(d)는 쿨롱효율을 나타낸 그래프이다.

[0054] 이상과 같이 본 발명에서는 구체적인 구성 요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예 및 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명은 상기의 실시예에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.

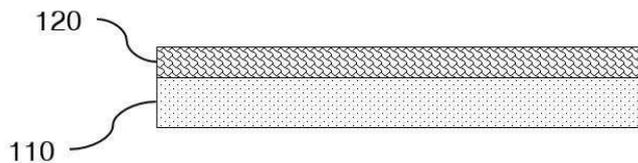
[0055] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

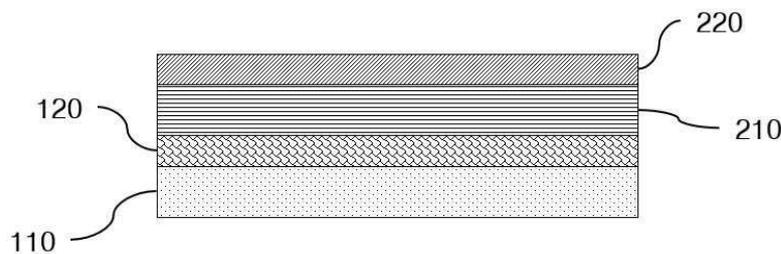
- [0056] 110: 그래핀 박막
- 120: 전극물질
- 210: 분리막
- 220: 리튬층

도면

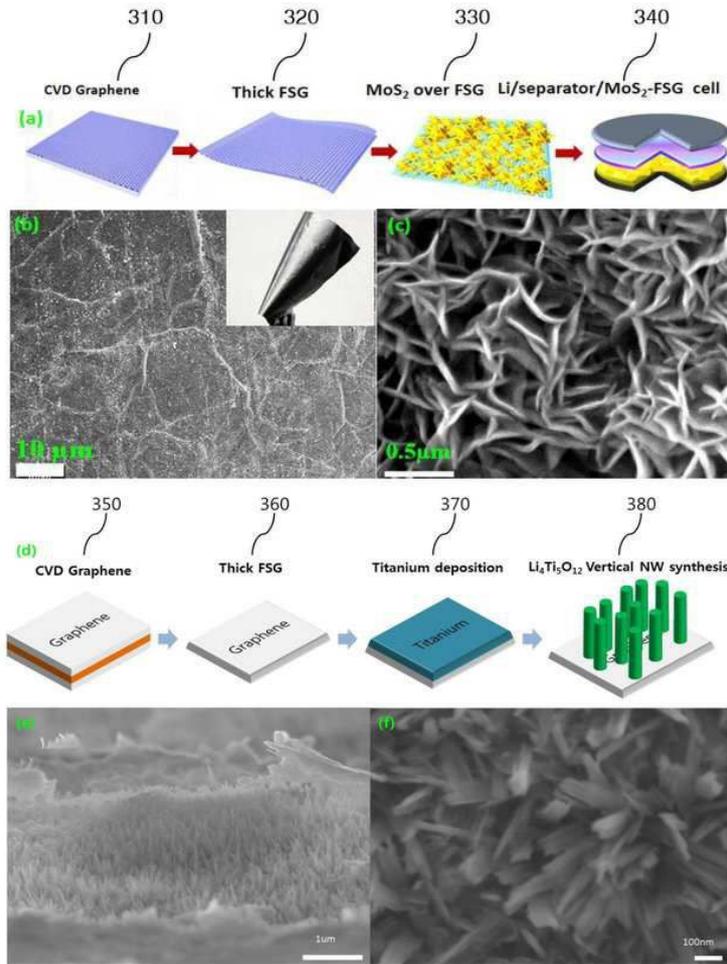
도면1



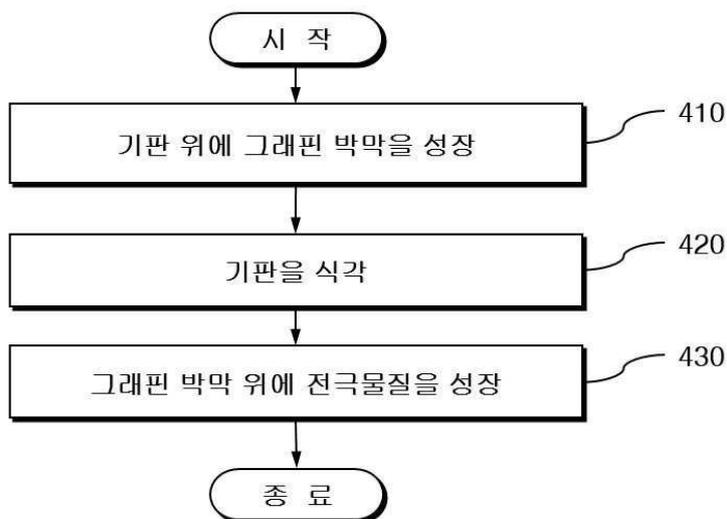
도면2



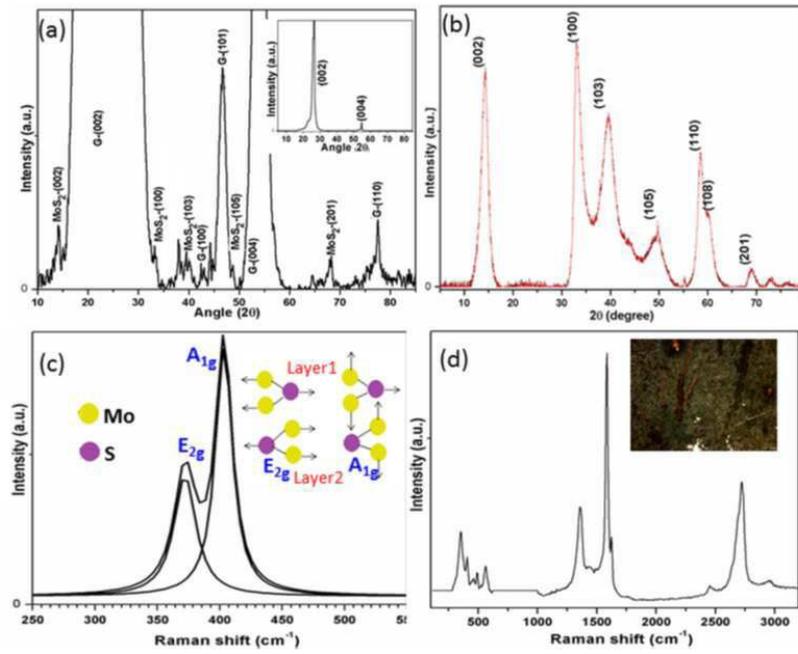
도면3



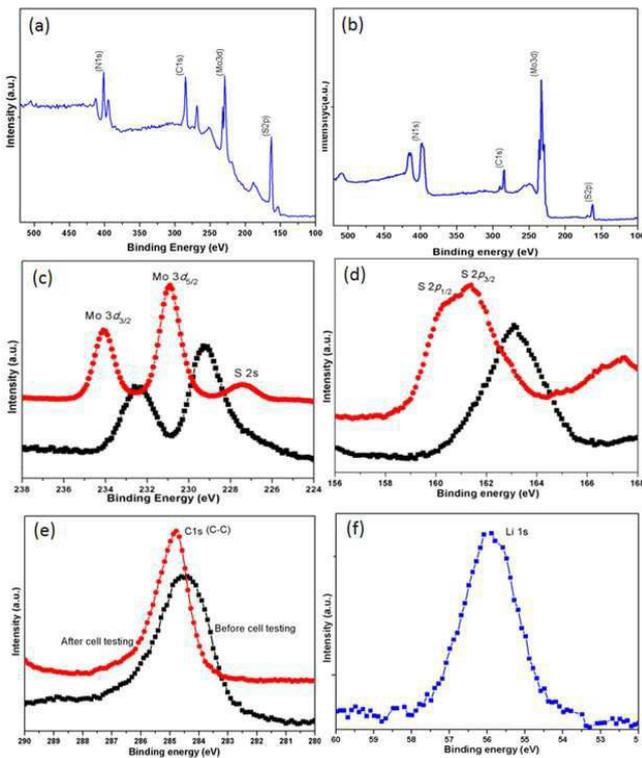
도면4



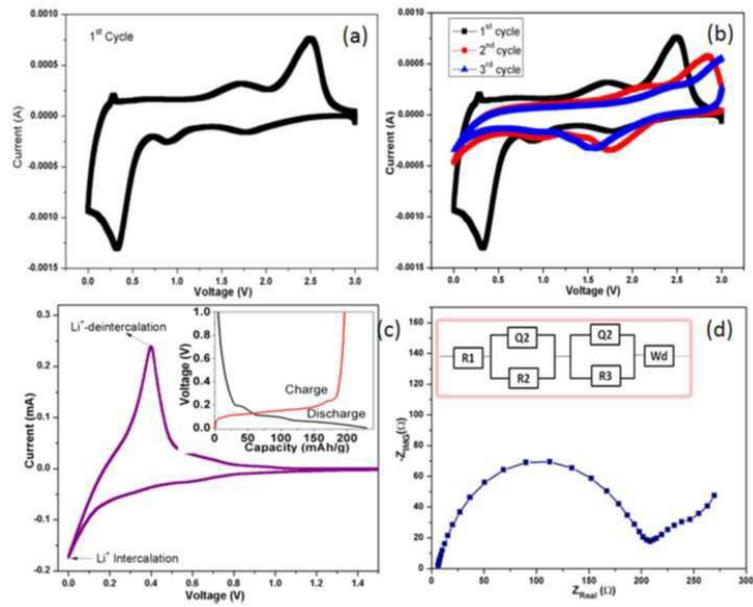
도면5



도면6



도면7



도면8

