



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0102490
(43) 공개일자 2019년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) B05D 1/20 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 12/08 (2015.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
B05D 1/202 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0022925
(22) 출원일자 2018년02월26일
심사청구일자 2018년02월26일

(71) 출원인
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자
조원일
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
김문석
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인충현

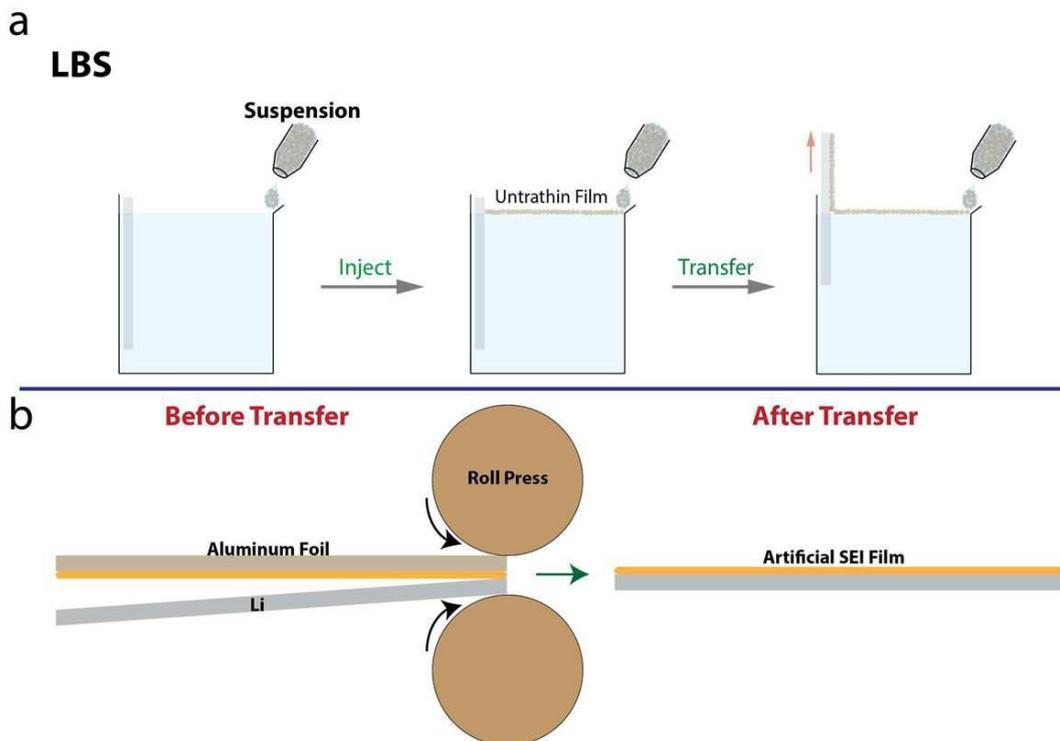
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 Nb₂C 박막을 포함하는 리튬금속 이차전지용 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지

(57) 요약

본 발명의 목표는 리튬금속 음극 기반 이차전지의 에너지 밀도 유지와 전지 수명의 연장을 위한 전해질 시스템을 제공하는 것이다. 이 기술의 궁극적인 응용 목표는 미래 무인전기자동차와 전력망 에너지저장 시스템에 사용되는 기존 리튬이온 전지와 더불어 높은 에너지밀도를 갖는 리튬금속 이차전지에 사용되는 전이금속산화물, 황, 및 공

(뒷면에 계속)
대표도 - 도1



기극과 같은 다양한 양극과 함께 리튬금속을 사용하는 것이다. 또한 최근 새롭게 떠오르고 있는 드론과 같은 무인기 분야의 발전에도 기여할 것이다. 본 발명을 통해 관련 이차전지 및 전기화학커패시터 산업의 세계 경쟁력을 확보할 수 있을 것으로 전망된다. 특히 고밀도 에너지를 가진 물질들을 다룰 때, 최근 안전성에 관한 연구가 핵심 연구 중에 하나로 주목받고 있다. 그 이유는, 제품 상용화에 있어 높은 에너지 밀도 구현에 따른 안전성 저하 때문이다. 최근 스마트폰 발화로 인한 사회적 그리고 기술적인 역풍들로 인해 특히 고에너지밀도의 배터리 안전성 확보는 불가피하다. 특히 곧 다가올 차세대 전지들은 현존하는 리튬이온 배터리의 에너지밀도가 실질적으로 최소 2배에서 최대 8배 정도 높기 때문에 전지와 전지를 다루는 시스템의 안전성에 관한 연구와 확인을 반드시 거쳐야 한다.

따라서, 본 발명은 전지 발화 가능성이 높은 리튬금속 이차전지의 리튬금속 음극을 안정화시키고 내부단락이 일어나지 않도록 리튬 덴드라이트 형성과 확산을 억제할 수 있는 안정한 SEI 막으로서, Nb₂C 박막을 형성시키는 기술을 제공할 수 있다.

(52) CPC특허분류

- H01M 10/052* (2013.01)
- H01M 12/08* (2019.01)
- H01M 4/0402* (2013.01)
- H01M 4/1395* (2013.01)
- H01M 2220/10* (2013.01)
- H01M 2220/20* (2013.01)

이승훈

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(72) 발명자

류지현

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2016937324
부처명	미래창조과학부
연구관리전문기관	한국연구재단
연구사업명	거대과학연구개발사업
연구과제명	리튬음극기반 260 wh/kg 차세대전지 핵심요소기술, 셀 및 팩개발
기여율	1/1
주관기관	항공우주연구원
연구기간	2016.09.21 ~ 2017.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

리튬금속 또는 리튬합금을 포함하는 리튬금속 전극; 및
상기 리튬금속 전극 상에 형성된 Nb₂C 박막;을 포함하는 리튬금속 이차전지용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 Nb₂C의 XPS 분석 결과, 결합에너지가 203 내지 212 eV, 282.5 내지 287.5 eV, 527.5 내지 535 eV 및 682.5 내지 687.5 eV 범위에서 각각 제1 XPS 유효 피크, 제2 XPS 유효 피크, 제3 XPS 유효 피크 및 제4 XPS 유효 피크를 보이는 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 음극.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 Nb₂C의 X-선 회절 분석 결과, 2θ가 5 내지 10° , 10 내지 15° , 20 내지 30° , 30 내지 40° , 50 내지 55° 및 56 내지 65° 범위에서 각각 제1 XRD 유효 피크, 제2 XRD 유효 피크, 제3 XRD 유효 피크, 제4 XRD 유효 피크, 제5 XRD 유효 피크 및 제6 XRD 유효 피크를 보이는 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 음극.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 리튬금속 이차전지용 음극;
전해질; 및
양극;을 포함하는 리튬금속 이차전지.

청구항 5

제4항에 있어서,
상기 양극은 리튬코발트산화물, 리튬망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬니켈망간코발트산화물, 리튬인산철산화물 또는 황화합물에서 선택되는 1종 이상을 포함하거나, 다공질의 공기 전극인 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 리튬금속 이차전지용 음극을 포함하는 전기 디바이스로서,
상기 전지 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

청구항 7

(b) Nb₂C 박막을 형성하는 단계; 및
(c) 상기 Nb₂C 박막을 리튬금속 전극 상에 전사하는 단계;를 포함하는 리튬금속 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 (b) 단계는 Nb₂C 분말이 분산된 용액의 LBS(Langmuir-Blodgett Scooping) 방법을 통해 기판 상에 Nb₂C 박

막을 형성하는 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 음극의 제조방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 제조방법은 상기 (b) 단계 전에 (a) 하기 화학식 1로 표현되는 MAX 상 구조체를 에칭하여 상기 Nb₂C 분말을 수득하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 음극의 제조방법.

[화학식 1]



상기 A는 IIIA족, IVA족, 및 Cd 중에서 선택되는 1종 이상의 금속이다.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 화학식 1로 표현되는 MAX 상 구조체는 Nb₂AlC이고;

상기 에칭은, Nb₂AlC 및 불화수소의 중량비가 1 : 3.5 내지 6.0이 되도록 Nb₂AlC 및 불산을 혼합하여 2 내지 9 일 동안 반응시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 리튬금속 이차전지용 음극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 Nb₂C 박막을 포함하는 리튬금속 이차전지용 음극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 리튬금속 전극 상에 Nb₂C 박막을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬이온전지(Lithium Ion Battery, LiB)에 관한 최초의 개념은 1962년도에 설정되었으며, 바로 LiB 이차전지가 엑슨사의 M.S. Whittingham에 의해 제안되어 Li-TiS₂ 전지의 발명으로 이어졌다. 그러나 리튬금속과 TiS₂를 각각 음극과 양극으로 한 전지 시스템의 상용화는 실패하였는데, 이는 음극인 Li 금속(LiM, Lithium Metal)의 안전성 결여와 공기/물에 예민한 TiS₂양극의 높은 제조비용 때문이었다.

[0003] 그 후에 가역적으로 리튬의 삽입과 탈리가 일어나는 흑연과 리튬전이금속 산화물(J.O Besenhard 개발)을 각각 음극과 양극으로 사용하여 이러한 문제들을 해결함으로써 현재와 같은 LiB의 상용화가 성공할 수 있었다. 1991년 처음으로 LiB의 상용 제품이 소니와 아사히 화성에 의해 출시되었으며, 휴대용 전자기기의 성공적인 시장 확산을 선도하는 혁신적인 계기를 가져왔다. 이후 LiB는 폭발적으로 많이 사용되었으며, 특히 휴대폰, 뮤직플레이어, 스피커, 드론, 자동차 및 미세 센서 등과 같은 일상의 전기 디바이스의 지속적인 혁신과 직결된 전기 에너지 요구를 충족시켜 왔다. 많은 연구자와 과학자들이 증대하는 에너지 요구를 만족시키는 고정/이동형 에너지저장 시스템에 대한 새롭고 진보된 에너지 재료, 화학과 물리학을 조사·연구하게 되었다.

[0004] 최근 들어 상용 LiB 기술의 전개가 LiB의 전기화학적 성능의 점진적 개선만이 보고되는 포화 상태에 이르렀기 때문에, 다른 형태와 조성을 갖는 새로운 에너지 재료에 대한 연구 및 개발이 에너지 요구에 부응하기 위해 반드시 필요하다. 따라서 LiM 음극과 전환형 양극을 갖는 리튬-설퍼와 리튬-공기전지와 같은 이차전지가 높은 에너지밀도를 갖기 때문에 차세대전지로 주목받고 있다. 황과 탄소기반 공기 양극은 이론적으로 각각 ~2,600 Wh/kg 및 ~11,400 Wh/kg의 에너지밀도를 가지며, LiB의 에너지밀도(~360 Wh/kg, C/LiCo₂O₄)의 거의 10 배에 달하는 높은 값을 나타낸다. 음극 소재의 하나인 LiM은 ~ 3,860 Wh/kg의 높은 이론 에너지밀도와 함께 매우 낮은 산화환원전위(-3.04 V vs. S.H.E) 및 0.59 g/cm³의 밀도를 갖는 반면에, 흑연 음극재료는 ~ 372 mAh/g의 이론

에너지밀도와 약간 높은 산화환원전위와 밀도를 갖는다. 그러므로 흑연음극을 리튬음극으로 바꿀 경우, 기존 LiB의 무게당 에너지밀도가 크게 증가할 수 있다. 장차 리튬-황 및 리튬-공기전지가 상용화된다면, 이와 같은 LiM 음극과 전환형 양극은 미래에 높은 에너지밀도 요구를 만족시키는 데에 희망을 보여줄 수 있을 것이다.

[0005] 이렇듯 좋은 장점이 있지만, LiM을 음극으로 하는 배터리의 상용화를 위해서는 몇 가지 힘든 도전을 해결해야 한다. 그 중심에 리튬이온의 전착과 용해의 가역성 확보가 있다. 리튬의 높은 반응성과 불균일한 전착은 열폭주, 전해액 분해, 리튬 손실과 같은 문제를 야기한다. 충전과정에서 일어나는 리튬이온의 불균일한 전착은 분리막을 꿰뚫게 되는 덴드라이트 성장을 일으키며, 이 단락은 많은 열과 스파크를 일으켜 가연성 유기물인 전해액의 발화를 일으키는 심각한 안전문제를 가져온다. LiM전지의 또 다른 문제는 전지로 하여금 낮은 용량과 나쁜 수명특성을 갖게 하는 전해액 부반응과 쿨롱효율의 불안정이다. 이 불안정성은 LiM과 전해액 사이의 지속적인 반응에 의해 일어나는데, 계속되는 충전과 방전 사이클에서 SEI가 파괴되고 새로운 SEI가 형성되는, 원하지 않는 과정이 전해액의 지속적인 열화를 가져와서, 전지 내에 전기화학적 활성이 없는 종들을 형성하여 전지의 성능을 나쁘게 한다. 그러므로 우선 안정한 SEI를 형성하고 활발한 리튬 표면을 보호하여 리튬이온의 안정한 전착과 용해가 일어날 수 있는 안정한 전착 위치를 제공해야 한다. 이러한 시나리오에서 리튬 덴드라이트의 생성과 성장이 효과적으로 억제될 수 있다. 이를 위해 많은 시도가 있었는데, 우선 스탠포드대학의 Cui와 공동연구자들이 상호연결 할로우 카본구체 필름(두께 200~300 nm)을 리튬금속 표면에 인위적으로 만들어 LiM을 전해질로부터 고립시키는 제안을 하였다. "Hard-Film"이라 불리는 전기화학적으로 또 기계적으로 안정한 인조 SEI층은 리튬 덴드라이트를 억제할 수 있다. 또한 코넬대학의 Archer와 공동 연구자들이 LiF를 코팅한 Li이 리튬 덴드라이트의 성장을 감소시키고 안정한 SEI를 형성하여 덴드라이트가 없는 리튬음극을 제시하였다. 다른 효과적인 화학 첨가제와 부드러운 SEI 막들이 많이 제안되었으나, 경제적이며 손쉽고 효과적인 보호막 제조공정의 개발이 LiM을 상용 음극으로 사용하기 위해 필요하다.

[0006] 따라서, 본 발명자는 리튬금속 전극 상에 Nb₂C 박막을 형성할 수 있으면, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국 공개특허 공보 제10-2014-0112597호
- (특허문헌 0002) 특허문헌 2. 한국 공개특허 공보 제10-2014-0089450호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 리튬금속 전극 상에 Nb₂C 박막을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 리튬금속 또는 리튬합금을 포함하는 리튬금속 전극; 및 상기 리튬금속 전극 상에 형성된 Nb₂C 박막;을 포함하는 리튬금속 이차전지용 음극에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 리튬금속 이차전지용 음극; 전해질; 및 양극;을 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 리튬금속 이차전지용 음극을 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스에 관한 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 측면은 (b) Nb₂C 박막을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 Nb₂C 박막을 리튬금속 전극 상에 전사하는 단계;를 포함하는 리튬금속 이차전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0013] 본 발명에 따르면, 리튬금속 전극 상에 Nb₂C 박막을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 본 발명의 Nb₂C 박막(인공 SEI 박막)의 제조(a)와 전사공정(b)을 나타낸 모식도이다. 물 위에 형성되는 초박막의 필름을 고체 상에 부착시킨 다음 이를 물-압연에 의해 리튬금속으로 전사하게 된다.

도 2는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된, Nb₂C 박막이 형성된 리튬금속 전극의 모식도이다.

도 3은 본 발명의 제조예 1로부터 제조된 Nb₂C에 대한 주사전자 현미경(SEM) 이미지이다.

도 4는 본 발명의 제조예 1의 Nb₂AlC의 주사전자 현미경(SEM) 이미지와 이에 대한 원소 mapping 이미지(EDXS)이다.

도 5는 본 발명의 제조예 1로부터 제조된 Nb₂C 입자의 주사전자 현미경(SEM) 이미지와 이에 대한 원소 mapping(EDXS) 이미지이다.

도 6은 본 발명의 제조예 1로부터 제조된 Nb₂C에 대한 X-선 광전자 스펙트라(XPS)이다.

도 7은 본 발명의 제조예 1의 Nb₂AlC의 HF 에칭 시간에 따른 X-선 회절(XRD) 분석 그래프이다.

도 8은 본 발명의 비교예 1의 순수 리튬금속 전극(Pristine Li) 및 실시예 1로부터 제조된, Nb₂C 박막이 형성된 리튬금속 전극의 사이클이 진행된 후의 표면 주사전자 현미경(SEM) 이미지이다[(a) 순수 리튬금속, (b) Nb₂C 박막이 형성된 리튬금속 전극, (c) 상기 도b의 확대이미지].

도 9는 본 발명의 비교예 1의 순수 리튬금속 전극(Pristine Li) 및 실시예 1로부터 제조된, Nb₂C 박막이 형성된 리튬금속 전극을 음극으로 사용한 리튬금속 이차전지의 사이클 특성과 충·방전 효율 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0016] 본 발명의 일 측면은 리튬금속 또는 리튬합금을 포함하는 리튬금속 전극; 및 상기 리튬금속 전극 상에 형성된 Nb₂C 박막;을 포함하는 리튬금속 이차전지용 음극에 관한 것이다.

[0017] 리튬금속 이차전지의 전기화학적 사이클 도중에 활성이 크고 부드러운 리튬금속(LiM)은 거친 표면에서의 국부적인 전류밀도 차이 때문에 충전 과정에 덴드라이트를 형성하는 경향이 있다. 일단 표면에 리튬 덴드라이트가 생성되면, 분리막을 관통하여 내부 단락을 일으켜 열을 발생시킴으로써 배터리 폭발을 일으킬 수 있다. 특히 고밀도 리튬금속 이차전지는 기존 리튬이온전지에 비해 10 배 이상의 높은 에너지 밀도를 가지고 있기 때문에 전지의 폭발 등의 위험성들을 최소화시키고 안전성을 높여 주는 기술을 개발하는 게 리튬금속 이차전지 상용화에 있어서 핵심이다. 또한 충방전 사이클의 반복에 따라 표면적이 증가하여 전해액의 열화를 일으키고, 계속되는 SEI 층 파괴와 재형성 때문에 리튬의 손실(쿨롱 효율 저하)을 가져온다.

- [0018] 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 본 발명에서는 리튬금속 전극 상에 Nb₂C 박막을 형성하여, 상기 리튬금속 전극을 안정화시키고 내부 단락이 일어나지 않도록 리튬 덴드라이트 형성 및 확산을 억제하였다. 상기 Nb₂C는 MXene 계열 중 하나의 물질로, 2 차원의 층상구조를 나타내고, 친수성, 전기전도성 및 높은 기계적 강도를 갖기 때문에 리튬 이온들의 원활한 이동을 가능하게 하여 리튬금속 전극에 리튬이 용이하게 도금/용해될 수 있는 효과가 있다. 이렇게 안정화된 리튬금속 전극에서는 덴드라이트의 생성 및 확산이 저하될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 Nb₂C의 XPS 분석 결과, 결합에너지가 203 내지 212 eV, 282.5 내지 287.5 eV, 527.5 내지 535 eV 및 682.5 내지 687.5 eV 범위에서 각각 제1 XPS 유효 피크, 제2 XPS 유효 피크, 제3 XPS 유효 피크 및 제4 XPS 유효 피크를 보일 수 있다.
- [0020] 상기 Nb₂C의 XPS 분석 결과를 통하여 상기 Nb₂C의 표면 말단에 OH, O 및 F의 관능기가 결합된 것을 확인하였다. 이들은 상기 Nb₂C의 층상 구조에서 만들어지는 모서리, 즉 높은 표면 에너지를 가진 곳에서 극성 그룹 상호작용으로 인해 리튬이온들이 집중적으로 쏠리는 현상을 촉진시킴으로써 리튬이온의 이동을 원활하게 하여 리튬의 도금/용해를 현저히 향상시키는 효과가 있다.
- [0021] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 Nb₂C의 X-선 회절 분석 결과, 2θ가 5 내지 10° , 10 내지 15° , 20 내지 30° , 30 내지 40° , 50 내지 55° 및 56 내지 65° 범위에서 각각 제1 XRD 유효 피크, 제2 XRD 유효 피크, 제3 XRD 유효 피크, 제4 XRD 유효 피크, 제5 XRD 유효 피크 및 제6 XRD 유효 피크를 보일 수 있다. 불순물로 Al 용해에 따라 층상 구조를 갖게 되면서 제1, 2, 3, 4, 5 및 6 유효 피크에서 변동이 일어남을 알 수 있다.
- [0022] 특히, 상기와 같은 XRD 패턴을 보일 경우 리튬이온의 확산 속도가 현저히 향상됨을 확인하였다.
- [0023] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 리튬금속 이차전지용 음극; 전해질; 및 양극;을 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 양극은 리튬코발트산화물, 리튬망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬니켈망간코발트산화물, 리튬인산철산화물 또는 황화합물에서 선택되는 1종 이상을 포함하거나, 다공질의 공기 전극일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 리튬니켈망간코발트산화물일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 리튬금속 이차전지용 음극을 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스에 관한 것이다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 측면은 (b) Nb₂C 박막을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 Nb₂C 박막을 리튬금속 전극 상에 전사하는 단계;를 포함하는 리튬금속 이차전지용 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0027] 상기 층상 구조의 Nb₂C를 리튬금속 전극 상에 형성함으로써, 리튬 이온의 빠른 확산을 가능하게 하여 상기 리튬금속 전극 상에 리튬 덴드라이트의 생성 및 확산을 저해할 수 있으며, 인조 SEI 층으로 기능하여 상기 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응을 방지하는 효과가 있다.
- [0028] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 Nb₂C 분말이 분산된 용액을 LBS(Langmuir-Blodgett Scooping), 테이프 캐스팅, 진공 여과법, 전기적 스핀닝법, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법 및 평판압착법 중에서 선택되는 1종의 방법을 통해 기판 상에 Nb₂C 박막을 형성할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 LBS 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0029] 본 발명에서 "LBS(Langmuir-Blodgett Scooping)"는 박막층으로 형성되는 입자(본 발명에서는 Nb₂C입자)의 자기조립 공정과 압축이 물과 섞이지 않는 용매(본 발명에서는 에탄올)의 확산과 Marangoni 효과로 알려진 표면장력 경사도에 기인하는 박막 형성법이다. 에탄올 혹은 이소프로판올(IPA)을 현탁매로 하는 현탁액이 물 표면에 주입되면, 물 표면 상에 급속히 확산되면서 물 표면과 작용하여 물의 표면장력을 떨어뜨리고, 현탁액 내의 입자가 미끄러지면서 스스로 자기조립이 일어난다. 이렇게 자기조립이 일어나면 상기 입자로 구성된 현탁액을 주입하는 동안 물 표면에 규칙적인 막이 형성될 수 있다.
- [0030] 본 발명의 다른 구현예에 따르면, 상기 제조방법은 상기 (b) 단계 전에 (a) 하기 화학식 1로 표현되는 MAX 상

구조체를 에칭하여 상기 Nb₂C 분말을 수득하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.

- [0031] [화학식 1]
- [0032] Nb₂AC
- [0033] 상기 A는 IIIA족, IVA족, 및 Cd 중에서 선택되는 1종 이상의 금속이다.
- [0034] 상기 화학식 1의 MAX 상 구조체를 에칭하여 A 원소를 제거함으로써 2 차원 층상구조의 Nb₂C로 유도할 수 있다.
- [0035] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 화학식 1로 표현되는 MAX 상 구조체는 Nb₂AlC이고; 상기 에칭은, Nb₂AlC 및 불화수소의 중량비가 1 : 3.5 내지 6.0, 바람직하게는 1 : 4.0 내지 5.5, 더욱 바람직하게는 1 : 4.5 내지 5.0이 되도록 Nb₂AlC 및 불산을 혼합하여 2 내지 9 일, 바람직하게는 3 내지 8 일, 더욱 바람직하게는 4 내지 7일 동안 반응시켜 수행될 수 있다.
- [0036] 특히, 상기 조건을 만족하는 경우 Nb₂C의 층상 구조가 가장 잘 형성되는 것을 확인하였다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 분산매의 수면에 분산되어 있는 Nb₂C 박막층을 기관 위로 이동시키고 이동된 박막층을 건조하는 공정을 1회 이상 수행하여, 기관 위에 1개 이상의 Nb₂C 박막층을 형성할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계의 이동은 상기 Nb₂C 박막층이 상기 기관 위에 덮이도록 함으로써 상기 분산매에 침적된 기관을 들어올림으로써 수행된다.
- [0039] 또한, 상기 (b) 단계 중에 상기 기관을 들어올림과 동시에 상기 Nb₂C 박막층을 구성하는 재료의 현탁액을 상기 분산액에 투입될 수 있다.
- [0040] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 상기 Nb₂C 박막층이 상기 분산매 수면의 10% 내지 70%를 차지하였을 때 수행된다. 10% 미만인 경우에는 Nb₂C 박막층의 고체 표면상 코팅이 제대로 되지 않으며, 70%를 초과하는 경우에는 Nb₂C 박막층 형성이 고르게 일어나지 못할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 현탁액은 농도가 3 내지 20 중량%이다.
- [0042] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 현탁액 투입은 상기 분산매 수면에서 상기 Nb₂C 박막층이 차지하는 면적 비율이 초기 면적 비율의 10% 내지 70%가 유지되도록 수행된다. 10% 미만인 경우에는 Nb₂C 박막층의 고체 표면상 코팅이 제대로 되지 않으며, 70%를 초과하는 경우에는 Nb₂C 박막층 형성이 고르게 일어나지 못할 수 있다.
- [0043] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 분산매는 물이고, 상기 현탁액의 현탁매(suspension medium)는 에탄올이다. 상기 분산매는 극성 또는 비극성 액체이고, 특히 물을 사용하는 것이 안전성과 경제적인 측면에서 바람직하며, 현탁매는 특히 에탄올을 사용하는 것이 안전성과 경제적인 측면에서 바람직하다.
- [0044] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 상기 기관 위에 형성된 1개 이상의 Nb₂C 박막층을 리튬금속 위로 전사시켜 수행될 수 있다.
- [0045] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 롤 압연 방식으로 수행된다.
- [0046] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 상기 리튬금속과 상기 Nb₂C박막층이 인접하도록 상기 리튬금속과 상기 기관을 가압하여 밀착시킴으로써 수행된다.
- [0047] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 가압은 상기 밀착된 리튬금속과 기관 앞뒤로 보호 필름을 두고 롤 압연기를 통과시킴으로써 수행된다.
- [0048] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 롤 압연기의 압연 실린더 간격을 삽입되는 모든 층의 합산 두께의 50 내지 90%로 조절하고, 롤 회전속도를 0.05 내지 0.2 cm/초로 유지한다.
- [0049] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 상기 Nb₂C 박막층이 전사된 리튬금속으로부터 상기 기관

을 제거하는 단계를 추가로 포함한다.

- [0050] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 상대습도 0% 내지 1%의 건조 분위기에서 수행된다. 만일 상대습도 범위가 상기 상한을 초과하는 경우에는 리튬금속의 산화가 일어나서 전기화학적 특성을 해칠 수 있다.
- [0051] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 아르곤, 질소, 헬륨 및 네온 중에서 선택되는 1종 이상의 비활성 가스 분위기에서 수행될 수 있으며, 이는 리튬금속의 산화 및 부반응을 방지하기 위함이다.
- [0052] 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 기판은 구리 호일이고, 상기 보호필름은 폴리에스테르 필름이다.
- [0053] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 리튬금속 이차전지용 음극의 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계의 수행 조건, 현탁액의 농도, 분산매 및 현탁매의 종류를 달리하여 제조된 리튬금속 이차전지의 음극을 각각 리튬금속 이차전지에 적용하여 500 시간 동안 고온에서 작동한 후, 상기 리튬금속 이차전지용 음극에 대하여 그 절단면 및 Nb₂C 박막 유실 여부를 주사전자현미경(SEM) 분석을 통해 확인하였다.
- [0054] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 500 시간 동안 고온에서 작동한 후에도 상기 리튬금속과 상기 Nb₂C 박막층이 사이 계면에 빈 공간이 발생하지 않았고, 또한 상기 리튬금속 속에 코팅된 Nb₂C 박막의 유실이 전혀 관찰되지 않았다.
- [0055] (i) (b) 단계는 상기 Nb₂C 박막층이 상기 분산매 수면의 10 내지 70% 차지하였을 때 수행, (ii) 현탁액의 농도는 5 내지 10 중량%, (iii) 현탁액의 투입은 상기 분산매 수면에서 상기 Nb₂C 박막층이 차지하는 면적 비율이 초기 면적 비율의 10 내지 70%가 유지되도록 수행, (iv) 분산매는 물 (v) 현탁매는 에탄올.
- [0056] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 500 시간 동안 고온에서 작동한 후에 상기 리튬금속과 상기 Nb₂C 박막층이 사이 계면 중 적지 않은 부분에 빈 공간이 형성될 뿐만 아니라, 상기 리튬금속 음극에 코팅된 Nb₂C 박막의 유실이 현저하게 나타남을 확인하였다.
- [0057] 또한, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 리튬금속 이차전지용 음극의 제조방법에 있어서, 상기 (b) 단계의 수행 조건, 현탁액의 농도, 분산매, 현탁매의 종류 및 상기 (c) 단계의 수행 조건을 달리하여 제조된 리튬금속 이차전지용 음극을 각각 리튬금속 이차전지에 적용하여, 800 °C 이상의 고온에서의 작동한 후 상기 리튬금속 이차전지용 음극의 형태를 주사전자현미경(SEM)을 분석을 통해 확인하였다.
- [0058] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 800 시간 동안 고온에서 작동한 후에도 상기 리튬금속에 코팅된 Nb₂C 박막 내 Nb₂C 입자의 응집이 전혀 발생하지 않아 열적 안정성이 매우 우수함을 확인하였고,
- [0059] (i) (b) 단계는 상기 Nb₂C 박막층이 상기 분산매 수면의 10 내지 70% 차지하였을 때 수행, (ii) 현탁액의 농도는 5 내지 10 중량%, (iii) 현탁액의 투입은 상기 분산매 수면에서 상기 Nb₂C 박막층이 차지하는 면적 비율이 초기 면적 비율의 10 내지 70%가 유지되도록 수행, (iv) 분산매는 물, (v) 현탁매는 에탄올, (vi) (c) 단계는 롤 압연 방식으로 수행, (vii) 롤 압연기의 압연 실린더 간격은 삽입되는 모든 층의 합산 두께의 50 내지 90%로 조절, (viii) 롤 압연기의 롤 회전속도는 0.05 내지 0.2 cm/초, (ix) (c) 단계는 상대습도 0% 내지 1%의 건조 분위기에서 수행, (x) 기판은 구리 호일, (x i) 보호필름은 폴리에스테르 필름.
- [0060] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 800 시간 동안 고온에서 작동한 후에 상기 리튬금속에 코팅된 Nb₂C 박막 내 Nb₂C 입자의 응집이 현저히 발생하는 것을 확인하였다.
- [0061] 이하에서는 본 발명에 따른 제조에 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.
- [0062] **제조예 1: Nb₂C의 제조**
- [0063] 본 발명에서는 10 g 상용 Nb₂AlCl를 불산(48% in H₂O) 100 ml와 섞어 상온에서 1 내지 7일 동안 반응을 시켰다.

여기서 4~7 일 동안 예칭한 조건이 Nb₂C를 유도하기에 가장 좋았으며 이렇게 반응한 Nb₂C는 탈이온수를 사용하여 10 차례 원심분리하여 세척하였다. 세척 후 오븐에서 80 °C로 건조하여 Nb₂C 분말을 얻었다.

[0064] **실시예 1: Nb₂C박막이 형성된 리튬금속 전극의 제조**

[0065] **(1) Nb₂C 박막의 준비**

[0066] LBS 코팅을 위해 상기 제조예 1로부터 수득한 Nb₂C 입자(5-10 wt%)를 에탄올에 섞은 후 5 분간 초음파 분산시켜 현탁액을 준비하였으며, LBS 코팅 방법을 사용하여 상용 구리 호일을 기관으로 하여 Nb₂C 입자의 박막을 형성하였다. 기관을 물에 침적하고 상기 현탁액을 물이 담겨진 용기에 가하여, ~ 30% 정도의 물 표면이 자기조립 막으로 덮게 되면, 상기 기관을 천천히 들어올려 물 표면에 형성된 자기조립 막이 코팅되게 함과 동시에 현탁액을 계속 일정하게 가하여 물 표면 상에 자기조립막이 일정하게 유지되도록 하였다. 코팅된 기관을 120 °C로 유지된 핫플레이트에 1 분 정도 위치시켜 수분을 제거하여 건조시켰으며, 이 과정을 3-5 번 반복하여 실시하였다.

[0067] **(2) 리튬금속 전극으로 Nb₂C 박막의 전사**

[0068] 상기 구리 호일 기관 위에 코팅된 Nb₂C 박막을 물 압연기를 사용하여 리튬금속 표면에 전사하였다. 건조한 환경 조건에서, 리튬금속과 준비된 Nb₂C 막을 Mylar 필름(폴리에스테르 필름)과 함께 샌드위치 구조로 한 후 물 압연기에서 균일하게 압력을 가하였으며, 이 때 압연기의 롤간 간격은 0.1 mm(삽입되는 층 두께의 70%), 롤 회전속도는 0.1 cm/초 였다. 압착 후 Mylar 필름을 제거하고 리튬금속에 붙어 있는 구리 호일을 벗겨낸 다음 Nb₂C 박막이 전사된 리튬금속을 사용하여 전기화학적 특성을 측정하였다(모든 단계는 상대습도 0 내지 1%의 건조 분위기 및 비활성 가스 분위기에서 수행).

[0069] **비교예 1: 순수 리튬금속 전극**

[0070] Nb₂C 박막이 형성되지 않은 순수 리튬금속 전극(Pristine Li)을 준비하였다.

[0071] 도 2는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된, Nb₂C 박막이 형성된 리튬금속 전극의 모식도이다.

[0072] 도 2에 도시된 바와 같이, Nb₂AlC로부터 유도된 Nb₂C는 높은 전기전도성과 층상 구조로 인하여 리튬이온의 이동에 도움을 주며 이는 리튬금속전지의 전기화학적 성능을 높여줄 수 있다.

[0073] 도 3은 본 발명의 제조예 1로부터 제조된 Nb₂C에 대한 주사전자 현미경(SEM) 이미지이다.

[0074] 도 3을 참조하면, Nb₂AlC로부터 유도된 Nb₂C는 잘 형성된 층상 구조임을 확인할 수 있다.

[0075] 도 4는 본 발명의 제조예 1의 Nb₂AlC의 주사전자 현미경(SEM) 이미지와 이에 대한 원소 mapping 이미지(EDXS)이다.

[0076] 도 4에 도시된 바와 같이, EDXS를 통해 Nb, Al, C에 대한 원소의 이미지를 얻었으며 입자가 주로 Nb, Al, 및 C의 원소로 구성되어 있음을 확인할 수 있다.

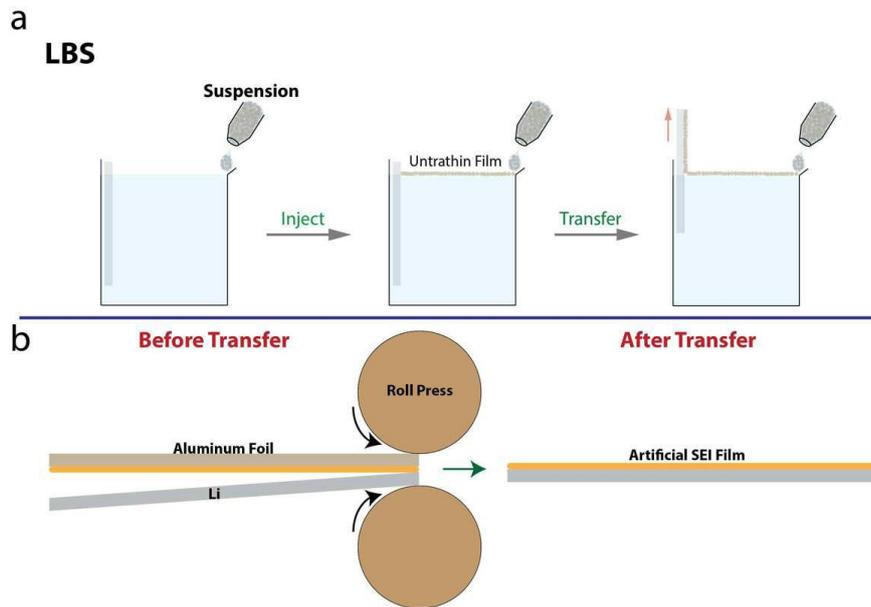
[0077] 도 5는 본 발명의 제조예 1로부터 제조된 Nb₂C 입자의 주사전자 현미경(SEM) 이미지와 이에 대한 원소

mapping(EDXS) 이미지이다.

- [0078] 도 5에 도시된 바와 같이, EDXS를 통해 Nb, Al, C에 대한 원소의 이미지를 얻었으며 Al 원소의 mapping이 도 3에 비해서 급격히 감소되어 거의 남아 있지 않음을 확인할 수 있다.
- [0079] 도 6은 본 발명의 제조예 1로부터 제조된 Nb₂C에 대한 X-선 광전자 스펙트라(XPS)이다.
- [0080] 도 6을 참조하면, 예상대로 Nb₂C의 명확한 Nb, C에 대한 결합에너지를 보여주며, HF에 의한 에칭과정에서 오는 표면 말단기 기능성 그룹으로 O, F가 있다는 것을 보여준다. HF 에칭과정에서 생기는 Nb₂C의 표면 말단기 그룹 [Tx] Nb₂C(Tx)은 Al 원소들이 OH, O, F들로 대체되면서 생기며, 이들은 층상 구조에서 만들어지는 모서리, 즉 높은 표면 에너지를 가진 곳에서 극성 그룹 상호작용 때문에 리튬이온들이 집중적으로 쏠리는 현상을 더욱 촉진시켜 리튬이온 이동과 도금/용해에서 큰 도움을 준다.
- [0081] 도 7은 본 발명의 제조예 1의 Nb₂AlC의 HF 에칭 시간에 따른 X-선 회절(XRD) 분석 그래프이다.
- [0082] 도 7을 참조하면, 에칭 시간별 peak 이동 및 변이는 Al이 불산에 용해되면서 나타나는 층상 구조의 특성을 알려주며, 본 발명의 에칭 조건에서는 3일 이후에 층상 Nb₂C의 입자를 얻을 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0083] 도 8은 본 발명의 비교예 1의 순수 리튬금속 전극(Pristine Li) 및 실시예 1로부터 제조된, Nb₂C 박막이 형성된 리튬금속 전극의 사이클이 진행된 후의 표면 주사전자 현미경(SEM) 이미지이다[(a) 순수 리튬금속, (b) Nb₂C 박막이 형성된 리튬금속 전극, (c) 상기 도b의 확대이미지].
- [0084] 도 8을 참고하면, 예상대로 pristine Li에는 리튬 덴드라이트가 생성이 많이 되었지만 Nb₂C 박막이 형성된 리튬금속 음극에서는 확연히 억제되고, 또 맨 우측의 확대 사진에서 균일하게 SEI가 생성되어 있는것을 볼 수 있다.
- [0085] 도 9는 본 발명의 비교예 1의 순수 리튬금속 전극(Pristine Li) 및 실시예 1로부터 제조된, Nb₂C 박막이 형성된 리튬금속 전극을 음극으로 사용한 리튬금속 이차전지의 사이클 특성과 충·방전 효율 그래프이다.
- [0086] 리튬금속 이차전지를 위한 삼성분계 NCM(LiNiCoMnO₂) [8/1/1] 양극 극판 제조를 위하여 상기 합성시료 92%, 도전재 4%, 결합제 4% [(polyvinylpyrrolidone(Mw ~360,000) 2%, polyethylene oxide(Mw ~ 1,000,000) 1%, Sodium Carboxymethyl cellulose(Mw ~250,000) 1%)]를 물에 녹인 후 혼합하여 슬러리(slurry) 형태로 만들고, 이 슬러리를 알루미늄 호일에 Dr. Blade를 이용하여 코팅한 후 80 °C 오븐에서 하루 동안 건조하였다. 제조된 양극을 원형디스크 형태로 잘라서 양극으로 사용하였으며, 음극은 순수 Prsitine Li, Nb₂C Li, 분리막은 셀가드 2500(Celgard 2500), 전해액은 EC:DMC(4:6 wt%) 용액에 0.6 M LiTFSI, 0.4M LiF, 0.4 M LiBOB, 0.05 M LiPF₆ 염을 각각 넣고 1wt% FEC 와 2wt% VC를 첨가한 전해액을 사용하였다. 양극의 활물질 NCM로딩은 18 mg/cm²이며 충방전 조건은 1C로 하였다. 전지 형태는 2032 코인셀을 사용하였다. 충·방전 시험에 사용한 장비는 마커(Maccor) 전지충방전 시험기를 사용하였다.
- [0087] 도 9를 참조하면, 순수 리튬금속 음극을 사용했을 시, 수명이 100 사이클 밖에 안되는 반면, Nb₂C 박막이 형성된 리튬금속 음극은 200 사이클 이상의 수명을 보여준다.
- [0088] 그러므로 본 발명에 따르면, 리튬금속 전극 상에 Nb₂C 박막을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용할 수 있다.

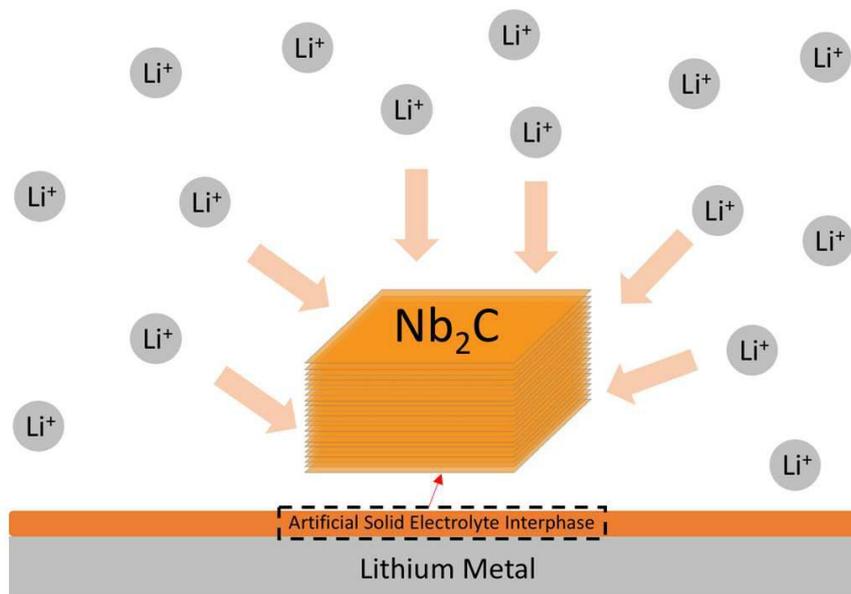
도면

도면1

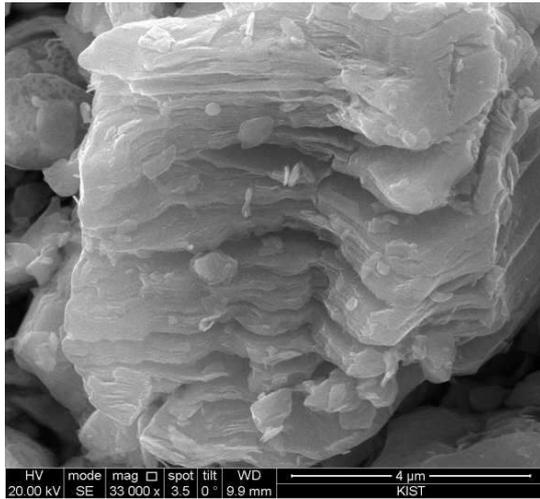


도면2

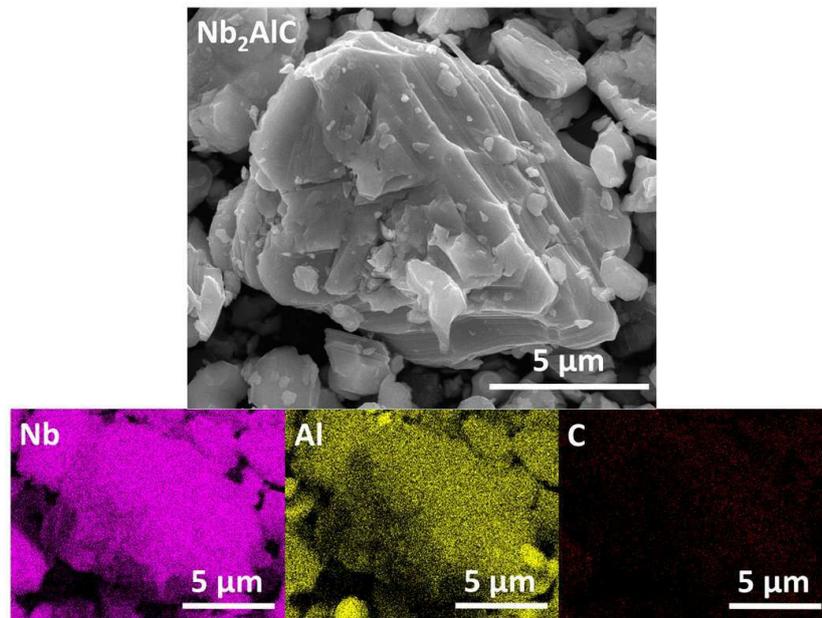
Stable Li Deposition



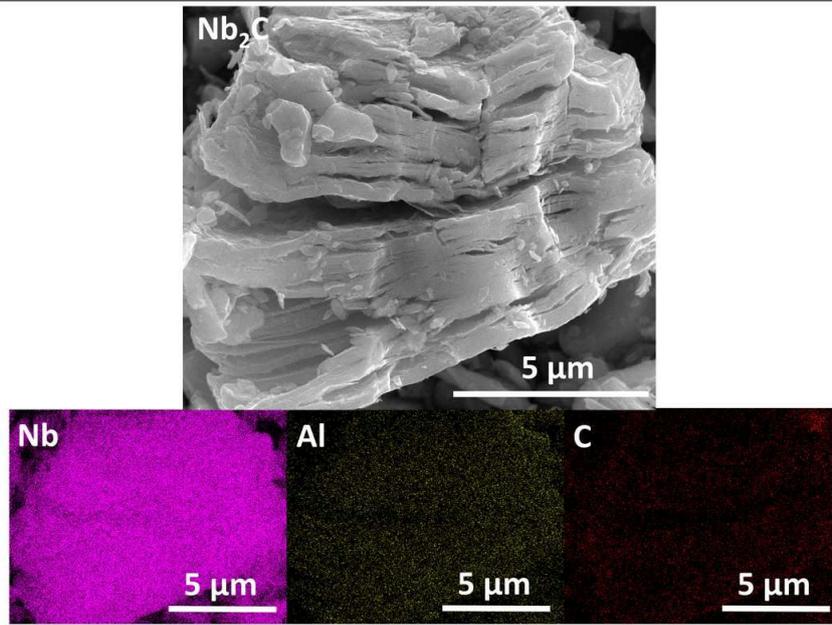
도면3



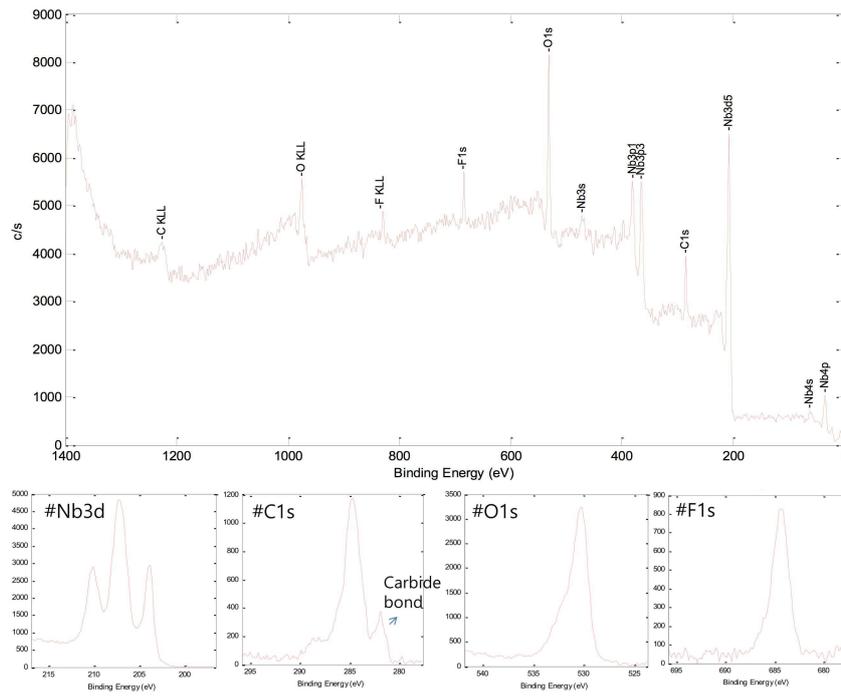
도면4



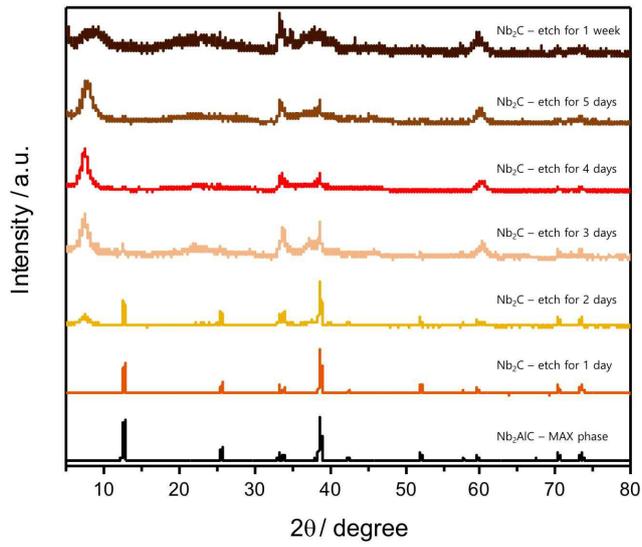
도면5



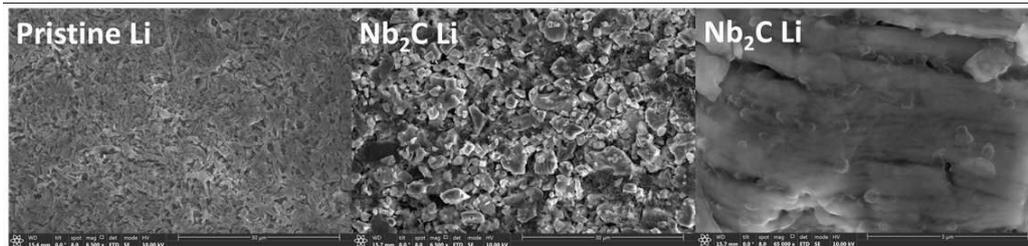
도면6



도면7



도면8



도면9

