



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0115365
(43) 공개일자 2019년10월11일

(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 4/1395 (2010.01) H01M 4/66 (2006.01)
H01M 4/70 (2006.01)

(52) CPC특허분류

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

(21) 출원번호 10-2018-0038336

(22) 출원일자 2018년04월02일

심사청구일자 2018년04월02일

(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 12 항

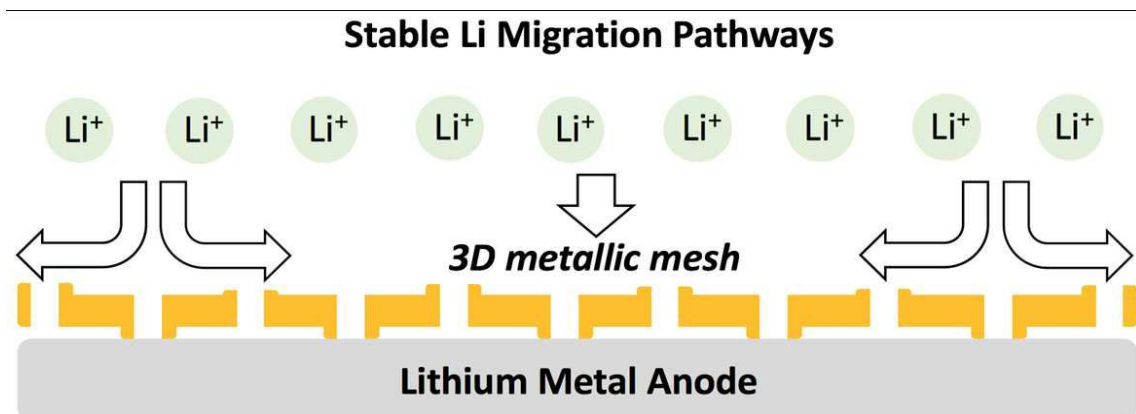
(54) 발명의 명칭 이차전지 음극 보호용 중간층, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지

(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 음극소재 박막 상에 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응을 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 4/669 (2013.01)
H01M 4/70 (2013.01)
H01M 2220/10 (2013.01)
H01M 2220/20 (2013.01)

도반중

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

류지현

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(72) 발명자

김민섭

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

박선민

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
기 여 율 1/2
주관기관 항공우주연구원
연구기간 2016.09.21 ~ 2017.07.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20162010103990
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 선박연료절감을 위한 Thruster 발전시스템용 3MW/1MWh급 선박 ESS 기술개발 및 실선검증
기 여 율 1/2
주관기관 (주)코캠
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 함유하는 이차전지 음극 보호용 중간층.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 기공구조 패턴은 화산모양으로 치솟는 형태의 기공이 서로 이격되어, 상하 교대로 분포하는 형태이고,

상기 기공의 크기는 1 내지 200 μm 이며,

상기 이격거리는 1 내지 200 μm 인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극 보호용 중간층.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 집전체는 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인리스 및 티타늄 중에서 선택되는 1종 이상의 금속인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극 보호용 중간층.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 3차원 금속 집전체의 표면 상에 그래핀, N 또는 P 도핑 그래핀, 및 탄소나노튜브 중에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 고체-전해질 중간상(solid electrolyte interphase, SEI)을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지 음극 보호용 중간층.

청구항 5

음극소재 박막; 및

상기 음극소재 박막 상에 형성된, 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 함유하는 이차전지 음극 보호용 중간층;을 포함하는 음극.

청구항 6

제5항에 따른 음극을 포함하는 이차전지.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 이차전지는 리튬금속 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 8

제6항에 있어서,

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

청구항 9

제5항에 따른 음극을 포함하는 전기 디바이스로서,

상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스.

청구항 10

(b) 음극소재 박막 상에 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 형성하는 단계를 포함하는 음극의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 (b) 단계 전에 (a) 상기 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체 표면 상에 그래핀, N 또는 P 도핑 그래핀, 및 탄소나노튜브 중에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 고체-전해질 중간상(solid electrolyte interphase, SEI)을 형성하는 단계;를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 (a) 단계는 LBS(Langmuir-Blodgett Scooping) 방법을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 이차전지의 음극 보호용 중간층, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 음극소재 박막 상에 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응을 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 음극소재 박막 상에 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 형성할 수 있으면, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응을 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용하는 기술에 관한 것이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국 공개특허 공보 제10-2016-0046734호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 한국 공개특허 공보 제10-2007-0010002호
(특허문헌 0003) 특허문헌 3. 한국 등록특허 공보 제10-1021489호

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1. Nian-Wu Li et al., Advanced Materials, 28, 1853-1858(2016)
(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2. G. Zheng et al., Nature Nanotechnology, 9, 618-623(2014)
(비특허문헌 0003) 비특허문헌 3. J.S. Kim et al., Chemistry of Materials, 27, 2780-2787(2015)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 음극소재 박막 상에 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응을 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 기공구조 패터닝된 3차원 금속 집전체를 함유하는 이차전지 음극 보호용 중간층에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명의 다른 측면은 음극소재 박막; 및 상기 음극소재 박막 상에 형성된, 기공구조 패터닝된 3차원 금속 집전체를 함유하는 이차전지 음극 보호용 중간층;을 포함하는 음극에 관한 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 음극을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 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.
- [0014] 본 발명의 또 다른 측면은 (b) 음극소재 박막 상에 기공구조 패터닝된 3차원 금속 집전체를 형성하는 단계를 포함하는 음극의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명에 따르면, 음극소재 박막 상에 기공구조 패터닝된 3차원 금속 집전체를 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응을 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0016] 도 1은 본 발명에 따른 이차전지 음극 보호용 중간층이 리튬이온의 이동을 안정화시키는 개념도이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 이차전지 음극 보호용 중간층(금속 집전체의 3차원 구조) 이미지이다.
- 도 3는 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬금속 전극과 실시예 3-1(구리 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호용 중간층이 적용된 리튬전극을 사용한 비대칭셀에 대한 쿨롱효율 결과로서, 전류밀도 1 mA cm^{-2} 와 전기용량 1 mAh cm^{-2} , 전해질(0.5M LiTFSI 0.5M LiFSI 0.05M LiPF₆ in FEC:DMC (3:7 wt%))에서 구한 쿨롱효율 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬금속 전극과 실시예 3-1(구리 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호용 중간층이 적용된 리튬전극을 사용한 비대칭셀에 대한 쿨롱효율 결과로서, 전류밀도 5 mA cm^{-2} 와 전기용량 5 mAh cm^{-2} , 전해질(0.5M LiTFSI 0.5M LiFSI 0.05M LiPF₆ in FEC:DMC (3:7 wt%))에서 구한 쿨롱효율 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬금속 전극과 실시예 3-2(알루미늄 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호용 중간층이 적용된 리튬전극을 사용한 리튬 대칭셀에 대한 과전압 변화 결과로서, 전류밀도 1 mA cm^{-2} 와 전기용량 1 mAh cm^{-2} , 전해질(0.5M LiTFSI 0.5M LiFSI 0.05M LiPF₆ in FEC:DMC (3:7 wt%))에서 구한 과전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬금속 전극과 실시예 3-2(알루미늄 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호용 중간층이 적용된 리튬전극을 사용한 리튬 대칭셀에 대한 과전압 변화 결과로서, 전류밀도, 1 mA cm^{-2} 와 전기용량, 1 mAh cm^{-2} , 전해질(0.6M LiTFSI 0.4M LiBOB 0.05M LiPF₆ in EC:DMC (4:6 wt%))에서 구한 과전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬금속 전극과 실시예 3-2(알루미늄 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호

용 중간층이 적용된 리튬전극을 사용한 리튬 대칭셀의 AC 임피던스 측정결과이다.

도 8은 본 발명의 (a-b) 실시예 2-2(알루미늄 3차원 금속 집전체)에 따른 그래핀 나노입자가 코팅된 음극 보호용 중간층과 (c-e) 실시예 1-2(알루미늄 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호용 중간층의 표면에 대한 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 9는 상용 NCM 양극과 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬금속, 실시예 3-1(구리 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호용 중간층을 사용한 리튬금속, 및 실시예 3-3(구리 3차원 금속 집전체)에 따른 그래핀 나노입자를 코팅한 음극 보호용 중간층을 사용한 리튬금속을 음극으로 적용한 리튬금속 이차전지의 0.6M LiTFSI 0.4M LiBOB 0.05M LiPF₆ in EC:DMC (4:7 wt%) 전해질 및 1 C 충방전 조건에서의 전지 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0018] 본 발명의 일 측면은 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 함유하는 이차전지 음극 보호용 중간층에 관한 것이다.
- [0019] 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.
- [0020] 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 본 발명에서는 음극소재 박막 상에 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 함유하는 이차전지 음극 보호용 중간층을 형성하여, 3차원적으로 리튬 이온이 이동하여 안정하게 도금/용해될 수 있도록 함으로써 상기 리튬금속 전극을 안정화시키고 내부 단락이 일어나지 않도록 리튬 덴드라이트 형성 및 확산을 억제하였다.
- [0021] 일 구현예에 따르면, 상기 기공구조 패턴은 화산모양으로 치솟는 형태의 기공이 서로 이격되어, 상하 교대로 분포하는 형태이고, 상기 기공의 크기는 1 내지 200 μm , 바람직하게는 30 내지 100 μm , 더욱 바람직하게는 50 내지 70 μm 이며, 상기 이격거리는 1 내지 200 μm , 바람직하게는 50 내지 150 μm , 더욱 바람직하게는 90 내지 110 μm 일 수 있다.
- [0022] 특히, 상기 기공구조 패턴이 화산모양으로 치솟는 형태의 기공이 서로 이격되어, 상하 교대로 분포하는 형태이고, 상기 기공의 크기는 1 내지 200 μm 이며, 상기 이격거리는 1 내지 200 μm 일 경우에는 기공구조로 인한 높은 표면에너지 및 전류 분포가 기공구조 주위에 집중되어 리튬이온이 안정하게 이동하는데 효과적임을 확인하였다.
- [0023] 다른 구현예에 따르면, 상기 금속 집전체는 구리, 알루미늄, 니켈, 스테인리스 및 티타늄 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 구리 또는 알루미늄일 수 있다.
- [0024] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 3차원 금속 집전체의 표면 상에 그래핀, N 또는 P 도핑 그래핀, 및 탄소나노튜브 중에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 고체-전해질 중간상(solid electrolyte interphase, SEI)을 추가로 포함할 수 있으며, 상기 고체-전해질 중간상에 함유되는 물질은 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 그래핀 나노입자를 함유하는 고체-전해질 중간상을 형성할 수 있다.
- [0025] 특히, 그래핀 나노입자를 함유하는 고체-전해질 중간상이 상기 3차원 금속 집전체의 표면 상에 형성될 경우에는 다른 종류의 물질을 함유하는 경우와 비교하여 현저히 우수함 충방전 효율을 나타냄을 확인하였다.
- [0026] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른, 이차전지 음극 보호용 중간층에 있어서, 상기 기공구조 패턴의 형태, 금속 집전체의 종류 및 추가 포함되는 고체-전해질 중간상의 종류가 변화된 이차전지 음극 보호용 중간층을 각각 리튬금속 이차전지의 음극에 적용하여 500 시간 동안 고온에서 작동한 후, 상기 리튬금속 이차전지의 음극에 대하여 그 절단면 및 고체-전해질 중간상의 유실 여부를 주사전자현미경(SEM) 분석을 통해 확인하였다.

- [0027] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 500 시간 동안 고온에서 작동한 후에도 상기 리튬금속과 상기 중간층 사이 계면에 빈 공간이 발생하지 않았고, 또한 상기 3차원 금속 집전체에 코팅된 고체-전해질 중간상의 유실이 전혀 관찰되지 않았다.
- [0028] (i) 기공구조 패턴은 화산모양으로 치솟는 형태의 기공이 서로 이격되어, 상하 교대로 분포하는 형태, (ii) 상기 기공의 크기는 1 내지 200 μm , (iii) 이격거리는 1 내지 200 μm , (iv) 금속 집전체는 구리, (v) 고체-전해질 중간상은 그래핀 나노입자를 함유.
- [0029] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 500 시간 동안 고온에서 작동한 후에 상기 리튬금속과 상기 중간층 사이 계면 중 적지 않은 부분에 빈 공간이 형성될 뿐만 아니라, 상기 3차원 금속 집전체에 코팅된 고체-전해질 중간상의 유실이 현저하게 나타남을 확인하였다.
- [0030] 본 발명의 다른 측면은 음극소재 박막; 및 상기 음극소재 박막 상에 형성된, 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 함유하는 이차전지 음극 보호용 중간층;을 포함하는 음극에 관한 것이다.
- [0031] 상기 음극소재 박막은 도면에 리튬만이 예시되었으나, 경우에 따라 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 알루미늄 등 이차전지의 음극소재로 사용되는 다양한 금속이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 리튬 박막일 수 있다.
- [0032] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 음극을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.
- [0033] 상기 이차전지는 리튬금속 이차전지, 리튬-황 전지, 리튬-공기전지, 리튬이온전지, 마그네슘이온전지, 나트륨이온전지, 칼륨이온전지 및 알루미늄이온전지 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 리튬금속 이차전지일 수 있다.
- [0034] 다른 구현예에 따르면, 상기 이차전지의 양극은 리튬코발트산화물, 리튬망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬니켈망간코발트산화물, 리튬인산철산화물 또는 황화합물에서 선택되는 1종 이상을 포함하거나, 다공질의 공기 전극일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 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.
- [0036] 본 발명의 또 다른 측면은 (b) 음극소재 박막 상에 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 형성하는 단계를 포함하는 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0037] 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 음극소재 박막 상에 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 1개 이상 형성할 수 있다.
- [0038] 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 롤 압연 방식으로 수행될 수 있다.
- [0039] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 상기 음극소재 박막과 상기 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체가 인접하도록 가압하여 밀착시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0040] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 가압은 상기 밀착된 음극소재 박막과 상기 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체의 앞뒤로 보호필름을 두고 롤 압연기를 통과시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0041] 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 유지할 수 있다.
- [0042] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 상대습도 0% 내지 1%의 건조 분위기에서 수행된다. 만일 상대습도 범위가 상기 상한을 초과하는 경우에는 리튬금속의 산화가 일어나서 전기화학적 특성을 해칠 수 있다.
- [0043] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 아르곤, 질소, 헬륨 및 네온 중에서 선택되는 1종 이상의 비활성 가스 분위기에서 수행될 수 있으며, 이는 음극소재 박막의 산화 및 부반응을 방지하기 위함이다.
- [0044] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 보호필름은 폴리에스테르 또는 폴리카보네이트일 수 있고 이에 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 폴리에스테르 필름일 수 있다.
- [0045] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계 전에 (a) 상기 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체 표면 상에 그래핀, N 또는 P 도핑 그래핀, 및 탄소나노튜브 중에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 고체-전해질 중간상(solid electrolyte interphase, SEI)을 형성하는 단계;를 추가로 포함할 수 있다.

- [0046] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 LBS(Langmuir-Blodgett Scooping), 진공 여과법, 테이프 캐스팅, 전기적 스피닝법, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법 및 평판압착법 중에서 선택되는 1종의 방법을 통해 수행될 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 LBS(Langmuir-Blodgett Scooping) 방법을 통해 수행될 수 있다.
- [0047] 상기 "LBS(Langmuir-Blodgett Scooping)"는 박막층으로 형성되는 입자의 자기조립 공정과 압축이 물과 섞이지 않는 용매의 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.
- [0048] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 분산매의 수면에 분산되어 있는 그래핀, N 또는 P 도핑 그래핀, 및 탄소나노튜브 중에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 박막층을 기공구조 패터닝된 3차원 금속 집전체 위로 이동시키고 이동된 박막층을 건조하는 공정을 1회 이상 수행하여, 기공구조 패터닝된 3차원 금속 집전체 위에 1개 이상의 박막층을 형성할 수 있다.
- [0049] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계의 이동은 상기 박막층이 상기 기공구조 패터닝된 3차원 금속 집전체 위에 덮이도록 함으로써 상기 분산매에 침적된 기공구조 패터닝된 3차원 금속 집전체를 들어올림으로써 수행된다.
- [0050] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계 중에 상기 기공구조 패터닝된 3차원 금속 집전체를 들어올림과 동시에 상기 박막층을 구성하는 재료의 현탁액을 상기 분산액에 투입될 수 있다.
- [0051] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 상기 박막층이 상기 분산매 수면의 10% 내지 70%를 차지하였을 때 수행된다. 10% 미만인 경우에는 박막층의 고체 표면상 코팅이 제대로 되지 않으며, 70%를 초과하는 경우에는 박막층 형성이 고르게 일어나지 못할 수 있다.
- [0052] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 현탁액은 농도가 3 내지 20 중량%이다.
- [0053] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 현탁액 투입은 상기 분산매 수면에서 상기 박막층이 차지하는 면적 비율이 초기 면적 비율의 10% 내지 70%가 유지되도록 수행된다. 10% 미만인 경우에는 박막층의 고체 표면상 코팅이 제대로 되지 않으며, 70%를 초과하는 경우에는 박막층 형성이 고르게 일어나지 못할 수 있다.
- [0054] 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.
- [0055] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 음극의 제조방법에 있어서, 상기 (a) 단계 및 (b) 단계의 수행 조건을 달리하여 제조된 음극을 각각 리튬금속 이차전지에 적용하여, 800 °C 이상의 고온에서 작동한 후 상기 음극의 형태를 주사전자현미경(SEM)을 분석을 통해 확인하였다.
- [0056] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 800 °C 이상의 고온에서 작동한 후에도 상기 기공구조 패터닝된 3차원 금속 집전체 상에 코팅된 그래핀 나노입자의 응집이 전혀 발생하지 않아 열적 안정성이 매우 우수함을 확인하였다.
- [0057] (i) (a) 단계는 상기 박막층이 상기 분산매 수면의 10 내지 70% 차지하였을 때 수행, (ii) 현탁액의 농도는 5 내지 10 중량%, (iii) 현탁액의 투입은 상기 분산매 수면에서 상기 박막층이 차지하는 면적 비율이 초기 면적 비율의 10 내지 70%가 유지되도록 수행, (iv) 분산매는 물, (v) 현탁매는 에탄올, (vi) (b) 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) 보호필름은 폴리에스테르 필름.
- [0058] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 800 °C 이상의 고온에서 작동한 후에 상기 기공구조 패터닝된 3차원 금속 집전체 상에 코팅된 그래핀 나노입자의 응집이 현저히 발생하는 것을 확인하였다.
- [0059] 이하에서는 본 발명에 따른 제조예 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[0060] <실시예>

[0061] 실시예 1-1 내지 1-2: 이차전지 음극 보호용 중간층의 준비

[0062] 통상의 기공구조 패턴된 금속 집전체(상기 기공구조 패턴은 화산모양으로 치솟는 형태의 기공이 서로 이격되어, 상하 교대로 분포하는 형태이고, 상기 기공의 크기는 50 내지 70 μm 이며, 상기 이격거리는 최대 100 μm)를 구매하여 이차전지 음극 보호용 중간층으로 사용하였다(Wallace M&G EBC 에서 Al, Cu 기반의 3DF를 사용). 구리 및 알루미늄 금속을 사용하였으며 각각 실시예 1-1 및 1-2로 하였다.

[0063] 실시예 2-1 내지 2-2: 그래핀 나노입자를 함유하는 고체-전해질 중간상(SEI)이 형성된 이차전지 음극 보호용 중간층의 제조

[0064] LBS 코팅을 위해 그래핀 나노입자(5-10 wt%)를 에탄올에 섞은 후 60 분간 초음파 분산시켜 현탁액을 준비하였으며, LBS코팅 방법을 사용하여, 상기 실시예 1-1 내지 1-2의 금속박을 각각 기판으로 하여 그래핀 나노입자의 인공 SEI층을 형성하였다. 기판을 물에 침적하고 상기 그래핀 나노입자 현탁액을 물이 담겨진 용기에 가하여, ~30% 정도의 물 표면이 자기조립 막으로 덮이면, 기판을 천천히 들어올려 물 표면에 형성된 자기조립 막이 코팅되게 함과 동시에 현탁액을 계속 일정하게 가하여 물 표면의 자기조립막이 유지되도록 하였다(현탁액의 투입은 상기 분산매 수면에서 상기 박막층이 차지하는 면적 비율이 초기 면적 비율의 10 내지 70%가 되도록 유지되도록 수행). 코팅된 기판을 120 $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 핫플레이트에 1 분 정도 위치시켜 수분을 제거하여 건조시켰으며, 이 과정을 3번을 반복하여 실시하였다. 인공 SEI막은 상기 기판(실시예 1-1 내지 1-2)의 한쪽 표면에만 형성되었으며, 기 사용한 실시예 1-1 내지 1-2의 기판에 대하여 각각 실시예 2-1 및 2-2로 하였다.

[0065] 실시예 3-1 내지 3-4: 리튬금속 이차전지용 음극의 제작

[0066] 상기 실시예 1-1, 1-2, 2-1 및 2-2의 음극 보호용 중간층은 압연기를 사용하여 리튬금속 표면에 형성하였다. 건조한 환경조건에서, 리튬금속과 준비된 음극 보호용 중간층을 Mylar 필름(폴리에스테르 필름)과 함께 샌드위치 구조로 한 후 롤 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 음극 보호용 중간층이 형성된 리튬금속 사용하여 전기화학적 특성을 측정하였다(모든 단계는 상대습도 0 내지 1%의 건조 분위기 및 비활성 가스 분위기에서 수행). 상기 실시예 1-1, 1-2, 2-1 및 2-2의 음극 보호용 중간층을 포함하는 음극을 각각 실시예 3-1, 3-2, 3-3 및 3-4로 하였다.

[0067] 상기 실시예 3-3 및 3-4의 음극을 포함하는 이차전지를 제작할 때는 인공 SEI가 분리막을 바라보게 설치하여 중간층을 형성하였다.

[0068] 비교예 1: 순수 리튬금속 전극

[0069] 이차전지 음극 보호용 중간층이 형성되지 않은 순수 리튬금속 전극(Pristine Li)을 준비하였다.

[0070] <시험예>

[0071] 시험예 1: 3차원 금속 집전체 및 인공 SEI막포함하는 리튬금속의 전기화학적 분석

[0072] 3차원 금속 집전체 중간층을 갖는 리튬금속의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 정전류 Li strip/plating 측정을 하였으며, 대칭 셀로부터 전압 변화를 측정하였다. 다양한 전류밀도(1 mA/cm^2)와 용량(1 mAh/cm^2)으로 리튬도금/용해를 실시하였으며, 3차원 알루미늄 집전체 중간층을 이해하기 위하여 다음과 같은 총 2 종류의 전해액을 사용하였다.

[0073] 3차원 알루미늄 집전체: 0.5M LiTFSI 0.5M LiFSI 0.05M LiPF₆ in FEC :DMC (3:7 wt%), 3차원 알루미늄 집전체와 그래핀나노입자 인공 SEI: 0.6M LiTFSI 0.4M LiBOB 0.05M LiPF₆ in EC:DMC (4:6 wt%).

[0074] 쿨롱효율을 측정하기 위하여, 리튬금속을 음극으로, 3차원 구리 집전체를 양극으로 하였으며, 다음과 같은 전해

질을 사용하였다. 0.5M LiTFSI 0.5M LiFSI 0.05M LiPF₆ in FEC :DMC (3:7 wt%)을 사용하였다. 셀가드 2500 분리막과 0.03 ml의 전해액을 사용하였으며, 코인셀로 조립한 다음 측정하였는데, 방전 중에(3차원 구리 집전체 상에 Li 도금) 1-5 mA/cm² 정전류를 1 시간 동안 사용하여 도금 용량이 1-5 mAh/cm²가 되게 하였다. 충전시에는 1-5 mAh/cm²의 정전류를 2 V가 도달할 때까지 인가하였다. 이 방전과 충전 과정을 되풀이하면서 리튬 strip/plating에 대한 쿨롱효율을 측정하였고, 충전시간을 방전시간으로 나누어서 효율을 계산하였다.

[0075] AC 임피던스 측정을 위하여, 1 MHz ~ 0.5 Hz의 주파수 범위를 채택하였으며, 리튬금속, 3차원 알루미늄 집전체 중간층, 셀가드 2500 분리막, 0.03 ml 0.6M LiTFSI 0.4M LiBOB 0.05M LiPF₆ in EC:DMC (4:7 wt%) 전해액을 사용하여 리튬대칭 셀을 조립하였으며, 전기화학 사이클을 수행하기 전에 측정하였다.

[0076] 시험예 2: NCM 양극 극판 제조 및 전지특성 시험

[0077] 리튬금속 이차전지를 위한 NCM (8/1/1) 양극 극판 제조를 위하여 상기 합성시료 94%, 도전재 3%, 결합재 3% [(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 리튬금속과 3차원 알루미늄 중간층, 3차원 알루미늄 집전체에 그래핀 나노입자가 코팅된 중간층, 분리막은 셀가드 2500, 전해액은 0.6M LiTFSI 0.4M LiBOB 0.05M LiPF₆ in EC:DMC (4:6 wt%)을 사용하였다. 양극의 NCM로딩은 18 mg/cm²이며 충방전 은 1 C으로 하였다. 전지 형태는 2032 코인셀을 사용하였다. 충·방전 장비는 마커(Maccor)를 사용하였다.

[0078] 도 1은 본 발명에 따른 이차전지 음극 보호용 중간층이 리튬이온의 이동을 안정화시키는 개념도이다.

[0079] 도 1을 참조하면, 음극 보호용 중간층에 의하여, 전류분포가 패턴화되어있는 기공구조에 집중되면서 특정한 부분으로 리튬이 안정하게 이동하고 도금/용해가 이뤄질 수 있음을 확인할 수 있다.

[0080] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 이차전지 음극 보호용 중간층(금속 집전체의 3차원 구조) 이미지이다.

[0081] 도 2를 참조하면, 패턴화된 금속 집전체의 기공 구조와 차례로 화산 같은 기공이 위와 아래로 향하고 있음을 확인할 수 있다. 기공의 사이즈는 50~70 μm이며 기공과의 간격은 ~100 μm 정도이다. 3차원의 기공 구조는 구리, 알루미늄 기반의 금속 집전체와 동일하다(실시예 1-1 내지 1-2).

[0082] 도 3는 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬금속 전극과 실시예 3-1(구리 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호용 중간층이 적용된 리튬전극을 사용한 비대칭셀에 대한 쿨롱효율 결과로서, 전류밀도 1 mA cm⁻² 와 전기용량 1 mAh cm⁻², 전해질(0.5M LiTFSI 0.5M LiFSI 0.05M LiPF₆ in FEC:DMC (3:7 wt%))에서 구한 쿨롱효율 변화를 나타낸 그래프이다.

[0083] 도 3을 참조하면, 음극 보호용 중간층이 없는 리튬전극은 80 사이클에서 수명을 다한 반면, 음극 보호용 중간층이 적용된 리튬은 140 사이클 이상 사이클이 지속됨을 확인할 수 있다.

[0084] 도 4는 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬금속 전극과 실시예 3-1(구리 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호용 중간층이 적용된 리튬전극을 사용한 비대칭셀에 대한 쿨롱효율 결과로서, 전류밀도 5 mA cm⁻² 와 전기용량 5 mAh cm⁻², 전해질(0.5M LiTFSI 0.5M LiFSI 0.05M LiPF₆ in FEC:DMC (3:7 wt%))에서 구한 쿨롱효율 변화를 나타낸 그래프이다.

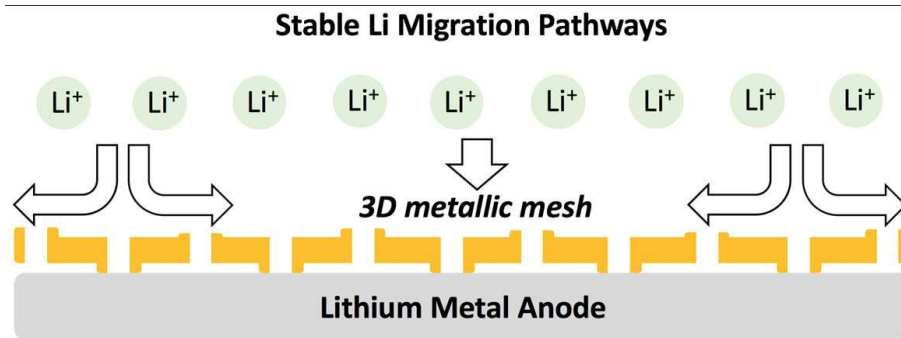
[0085] 도 4를 참조하면, 음극 보호용 중간층이 없는 리튬전극은 15 사이클에서 수명을 다한 반면, 음극 보호용 중간층

이 적용된 리튬전극은 30 사이클 이상 사이클이 지속됨을 확인할 수 있다.

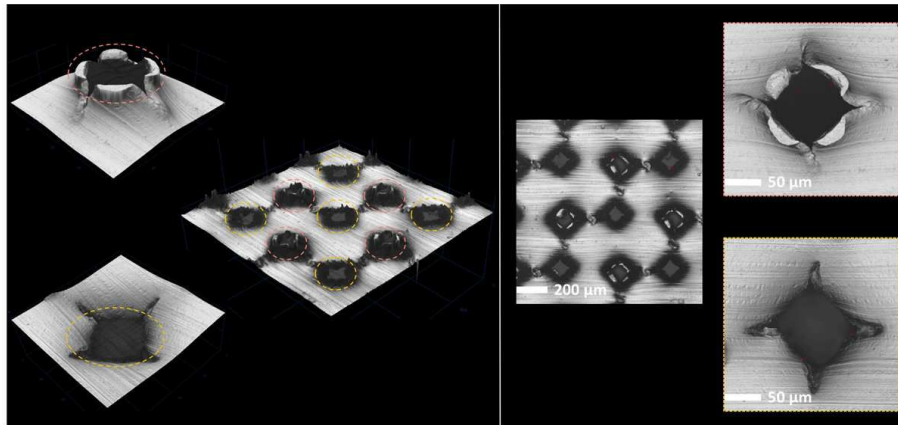
- [0086] 도 5는 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬금속 전극과 실시예 3-2(알루미늄 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호용 중간층이 적용된 리튬전극을 사용한 리튬 대칭셀에 대한 과전압 변화 결과로서, 류밀도 1 mA cm^{-2} 와 전기용량 1 mAh cm^{-2} , 전해질(0.5M LiTFSI 0.5M LiFSI 0.05M LiPF₆ in FEC:DMC (3:7 wt%))에서 구한 과전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0087] 도 5를 참조하면, 음극 보호용 중간층이 없는 리튬전극은 200 사이클에서 수명을 다한 반면, 음극 보호용 중간층이 있는 리튬은 700 사이클 이상 낮은 전압을 유지하며 사이클이 지속됨을 확인할 수 있다.
- [0088] 도 6은 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬금속 전극과 실시예 3-2(알루미늄 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호용 중간층이 적용된 리튬전극을 사용한 리튬 대칭셀에 대한 과전압 변화 결과로서, 전류밀도, 1 mA cm^{-2} 와 전기용량, 1 mAh cm^{-2} , 전해질(0.6M LiTFSI 0.4M LiBOB 0.05M LiPF₆ in EC:DMC (4:6 wt%))에서 구한 과전압 변화를 나타낸 그래프이다.
- [0089] 음극 보호용 중간층이 없는 리튬전극은 150 사이클에서 수명을 다한 반면, 음극 보호용 중간층이 적용된 리튬전극은 400 사이클 이상 낮은 전압을 유지하며 사이클이 지속됨을 확인할 수 있다.
- [0090] 도 7은 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬금속 전극과 실시예 3-2(알루미늄 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호용 중간층이 적용된 리튬전극을 사용한 리튬 대칭셀의 AC 임피던스 측정결과이다.
- [0091] 도 7을 참조하면, 음극 보호용 중간층이 있는 리튬음극 대칭셀의 임피던스 저항이 감소하였고 또한 중간층의 표면저항을 포함하는 2개의 semi-circle을 포함하는 Nyquist plot을 얻을 수 있었다.
- [0092] 도 8은 본 발명의 (a-b) 실시예 2-2(알루미늄 3차원 금속 집전체)에 따른 그래핀 나노입자가 코팅된 음극 보호용 중간층과 (c-e) 실시예 1-2(알루미늄 3차원 금속 집전체)에 따른 음극 보호용 중간층의 표면에 대한 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- [0093] 도 8을 참조하면 (a-b)에서 그래핀 나노입자가 3차원 금속 mesh에 균일하게 코팅된 것을 확인할 수 있다.
- [0094] 도 9는 상용 NCM 양극과 본 발명의 비교예 1에 따른 리튬금속, 실시예 3-1에 따른 음극 보호용 중간층을 사용한 리튬금속, 및 실시예 3-3에 따른 그래핀 나노입자를 코팅한 음극 보호용 중간층을 사용한 리튬금속을 음극으로 적용한 리튬금속 이차전지의 0.6M LiTFSI 0.4M LiBOB 0.05M LiPF₆ in EC:DMC (4:7 wt%) 전해질 및 1 C 충방전 조건에서의 전지 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0095] 도 9를 참조하면, 음극 보호용 중간층이 없는 리튬음극의 전지는 100 사이클에서 80% 이상의 용량유지율을 보여주는 반면, 음극 보호용 중간층을 사용한 리튬음극은 130 사이클, 또 그래핀나노입자를 코팅한 음극 보호용 중간층을 사용한 리튬음극은 160 사이클 이상의 높은 용량과 쿨롱 유지율을 보여줌을 확인하였다.
- [0096] 그러므로 본 발명에 따르면, 음극소재 박막 상에 기공구조 패턴된 3차원 금속 집전체를 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응을 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용할 수 있다.

도면

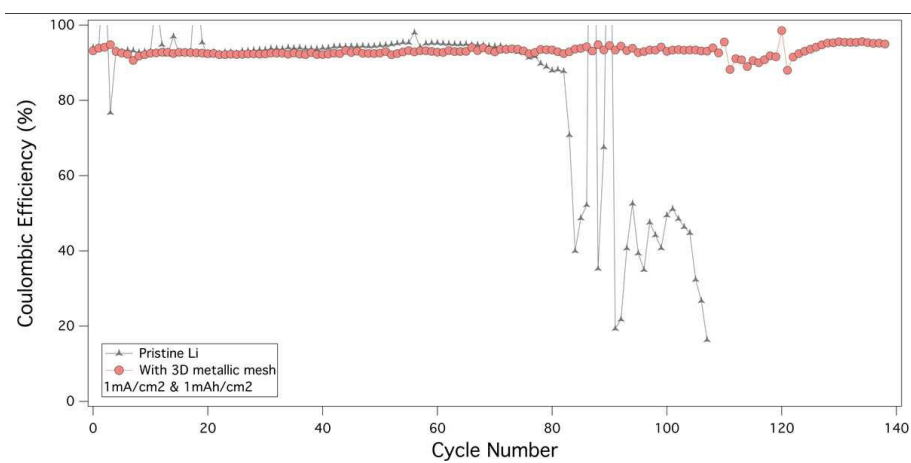
도면1



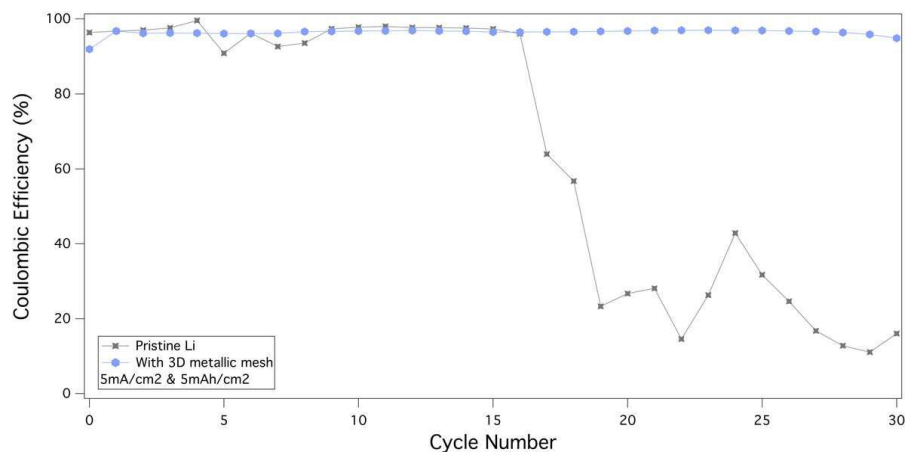
도면2



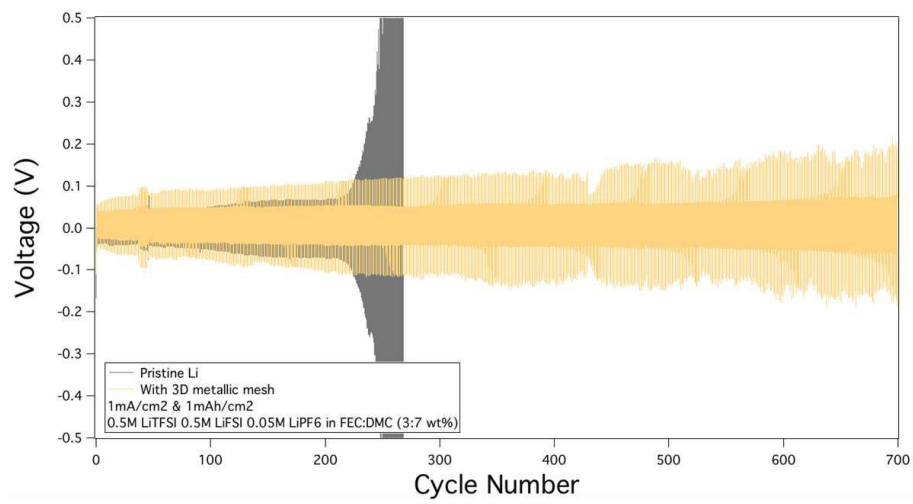
도면3



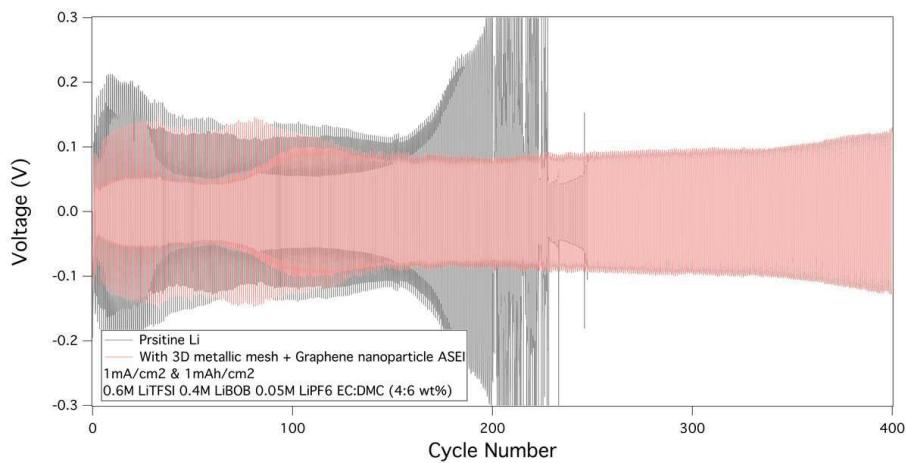
도면4



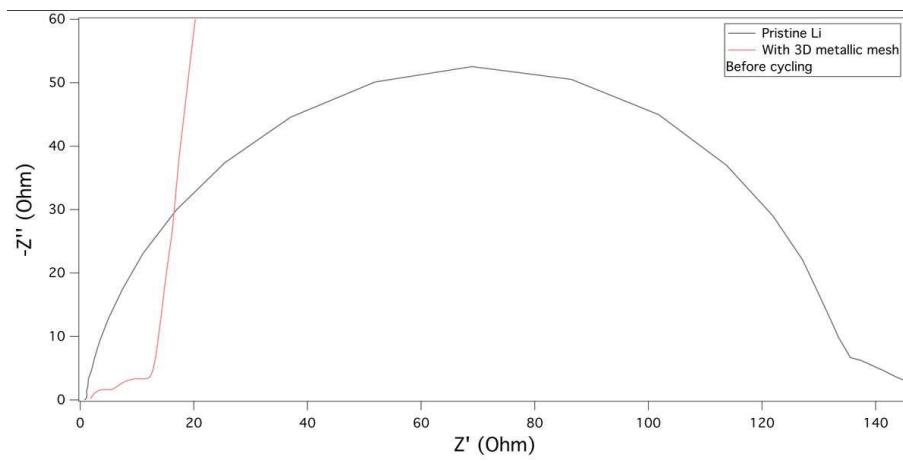
도면5



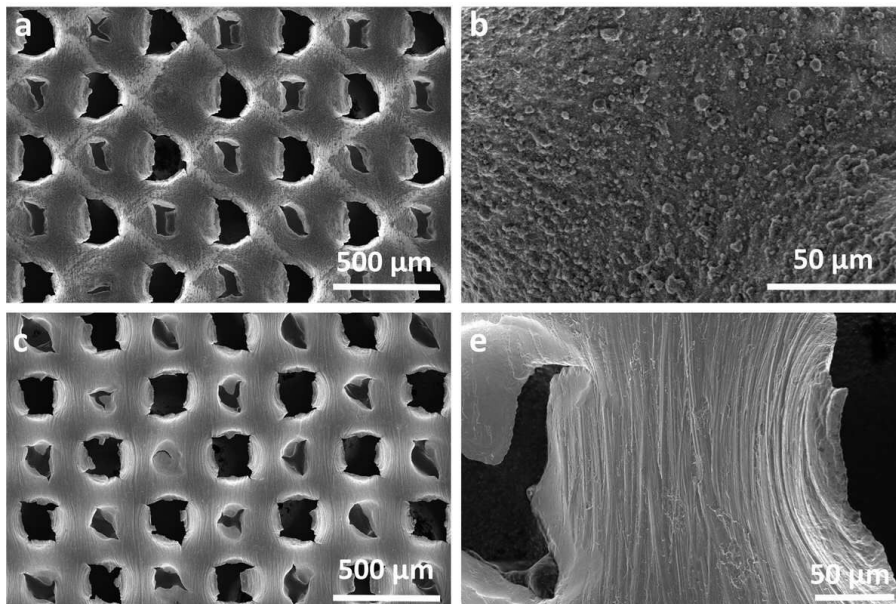
도면6



도면7



도면8



도면9

