



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0012169
(43) 공개일자 2020년02월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) B05D 1/20 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) H01M 12/08 (2015.01)
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01) H01M 4/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
B05D 1/202 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0087094
(22) 출원일자 2018년07월26일
심사청구일자 2018년07월26일

(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

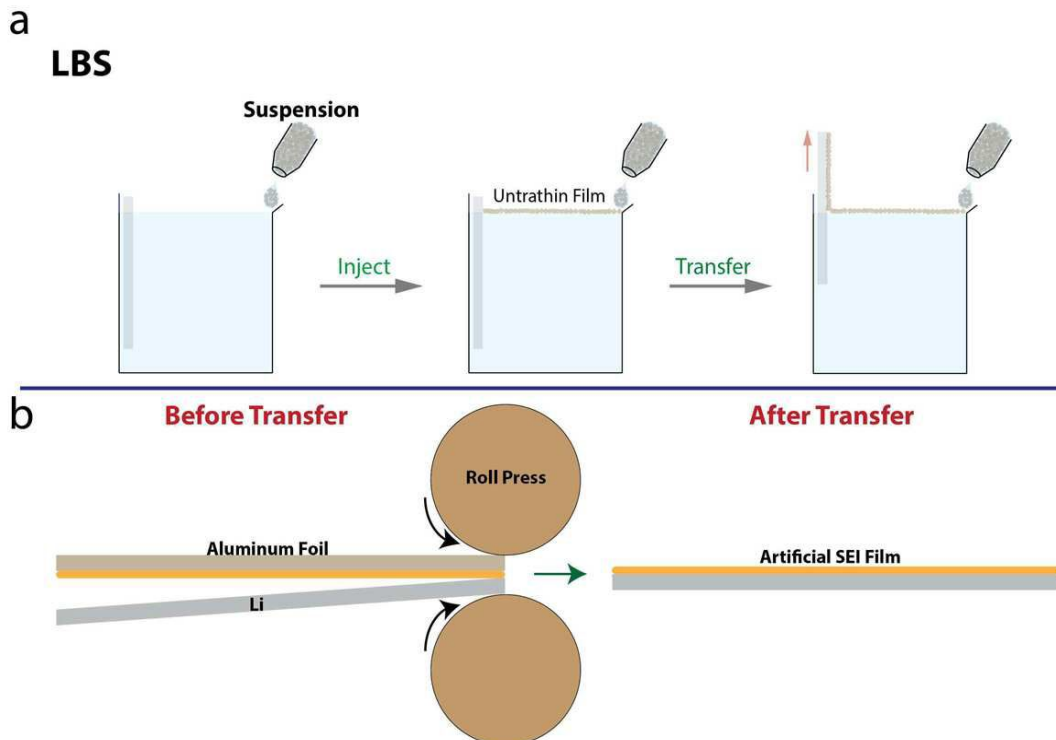
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 이차전지 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상, 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 2 배에서 최대 8 배 정도 높기 때문에 전지와 전지를 다루는 시스템의 안전성에 관한 연구와 확인을 반드시 거쳐야 한다.

따라서, 본 발명은 음극소재 호일 상에 이황화몰리브덴(MoS₂), 이셀렌화몰리브덴(MoSe₂) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 이차전지용 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 억제할 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 4/0402* (2013.01)
- H01M 4/134* (2013.01)
- H01M 4/1395* (2013.01)
- H01M 4/405* (2013.01)
- H01M 2220/10* (2013.01)
- H01M 2220/20* (2013.01)

나인옥

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

(72) 발명자

이승훈

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

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

이황화몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화몰리브덴(MoSe_2) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 이차전지 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상(artificial solid electrolyte interphase, ASEI).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이차전지 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상은 이황화몰리브덴(MoS_2)을 포함하는 것을 특징으로 하는 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 음극은 리튬-알루미늄 합금인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상.

청구항 4

음극소재 호일; 및

상기 음극소재 호일 상에 형성된, 제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따른 이차전지 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상;을 포함하는 음극.

청구항 5

제4항에 따른 음극을 포함하는 이차전지.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 이차전지는 리튬금속 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 7

제5항에 있어서,

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

청구항 8

제4항에 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 9

(a) 이황화몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화몰리브덴(MoSe_2) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 박막을 형성하는 단계, 및

(b) 상기 박막을 음극소재 호일 상에 전사하는 단계를 포함하는 음극의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계는

(a-1) 기판을 분산매에 침적하는 단계,

(a-2) 상기 이황화몰리브덴(MoS₂), 이셀렌화몰리브덴(MoSe₂) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상의 분말이 분산된 현탁액을 상기 분산매에 가하여 분산매 표면에 자기조립 막을 형성하는 단계, 및

(a-3) 상기 분산매에 침적된 기판을 들어올려 분산매 표면에 형성된 자기조립 막을 상기 기판 상에 형성함과 동시에, 상기 현탁액을 상기 분산매에 연속적으로 가하여 물 표면에 자기조립막이 유지되도록 하는 단계를 통하여 수행되는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 (a-3) 단계에서 분산매에 침적된 기판을 들어올리는 것은 상기 분산매 표면에 상기 자기조립 막이 20 내지 50 % 형성되었을 때 수행되는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이차전지 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 음극소재 호일 상에 이황화몰리브덴(MoS₂), 이셀렌화몰리브덴(MoSe₂) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 이차전지용 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 억제할 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] 이와 같은 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. LiM 전지의 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 호일 상에 이황화몰리브덴(MoS₂), 이셀렌화몰리브덴(MoSe₂) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 이차전지용 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 억제할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응을 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 음극소재 호일 상에 이황화몰리브덴(MoS₂), 이셀렌화몰리브덴(MoSe₂) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 이차전지용 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 억제할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응을 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 이황화몰리브덴(MoS₂), 이셀렌화몰리브덴(MoSe₂) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 이차전지 음극 보호용 인조 고체-전해질

중간상(artificial solid electrolyte interphase, ASEI)에 관한 것이다.

- [0010] 본 발명의 다른 측면은 음극소재 호일; 및 상기 음극소재 호일 상에 형성된, 본 발명에 따른 이차전지 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상;을 포함하는 음극에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 음극을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.
- [0012] 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.
- [0013] 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 이황화몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화몰리브덴(MoSe_2) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 박막을 형성하는 단계, 및 (b) 상기 박막을 음극소재 호일 상에 전사하는 단계를 포함하는 음극의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따르면, 음극소재 호일 상에 이황화몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화몰리브덴(MoSe_2) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 이차전지용 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정적인 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 억제할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응을 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 이황화몰리브덴 박막(인조 고체-전해질 중간상)의 제조(a)와 전사공정(b)를 나타낸 모식도이다. 물 위에 형성되는 초박막의 필름을 고체 상에 부착시킨 다음 이를 롤-압연에 의해 리튬금속으로 전사하게 된다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1로부터 합성된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 합금 음극에서 리튬 이온들의 안정적인 리튬도금을 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 본 발명의 (a) 비교예 1의 리튬-알루미늄 합금(Li-Al) 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 합금(MoS_2 on Li-Al)의 전자주사현미경(SEM) 이미지이고, 각각 이미지의 inset는 Al과 Mo에 해당되는 원소 mapping 이미지(EDXS)이다.
- 도 4는 본 발명의 (a) 비교예 1의 리튬-알루미늄 합금(Li-Al) 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 합금(MoS_2 on Li-Al)의 대칭 셀에서 작동하는 전압의 프로파일이다.
- 도 5는 본 발명의 (a) 비교예 1의 리튬-알루미늄 합금(Li-Al) 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 합금(MoS_2 on Li-Al)을 사용한 음극의 전기화학적 사이클이 지난 후의 표면 형상을 나타낸 전자주사현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 6은 상용 NCM(811) 극판을 양극으로 하고, 본 발명의 (a) 비교예 1의 리튬-알루미늄 합금(Li-Al) 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 합금(MoS_2 on Li-Al)을 음극으로 사용한 리튬금속 이차전지의 사이클 특성과 충방전 효율 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 (a) 비교예 1의 리튬-알루미늄 합금(Li-Al) 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 합금(MoS_2 on Li-Al)을 음극으로 사용한 리튬금속 이차전지의 50 및 60 사이클에서의 전압 프로파일이다.
- 도 8은 (a) 구리 기관 및 (b) 본 발명의 실시예 1의 (1)로부터 제조된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된, 구리 기관에서의 리튬 도금 시 전압 프로파일이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0016] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.
- [0017] 본 발명의 일 측면은 이황화몰리브덴(MoS₂), 이셀렌화몰리브덴(MoSe₂) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 이차전지 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상(artificial solid electrolyte interphase, ASEI)에 관한 것이다.
- [0018] 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 높여주는 기술을 개발하는 게 리튬금속 이차전지 상용화에 있어서 핵심이다. 또한 충전 사이클의 반복에 따라 표면적이 증가하여 전해액의 열화를 일으키고, 계속되는 SEI 층 파괴와 재형성 때문에 리튬의 손실(쿨롱 효율 저하)을 가져온다.
- [0019] 상기한 문제점들을 해결하기 위하여 본 발명에서는 음극소재 호일 상에 이황화몰리브덴(MoS₂), 이셀렌화몰리브덴(MoSe₂) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 이차전지용 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상을 형성하여, 상기 리튬금속 전극을 안정화시키고 내부 단락이 일어나지 않도록 리튬 덴드라이트 형성 및 확산을 억제하였다.
- [0020] 상기, 이황화몰리브덴, 이셀렌화몰리브덴 및 셀렌화황화몰리브덴 각각은 리튬을 잘 받아드리는 다층구조 및 결정구조를 갖으며, 리튬과 결합 에너지가 높은 표면 구조를 갖기 때문에 리튬 이온을 잘 끌어당기고, 리튬 이온의 안정한 이동을 도와주어 리튬계 음극 상에서 안정한 리튬의 도금과 용해가 일어날 수 있도록 하며, 이에 의해 리튬 덴드라이트의 생성과 확산이 억제되고, 음극/전해질 계면의 안정성이 높아지는 효과가 있다.
- [0021] 일 구현예에 따르면, 상기 이차전지 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상은 이황화몰리브덴을 포함할 수 있다.
- [0022] 다른 구현예에 따르면, 상기 음극은 리튬-알루미늄 합금일 수 있다.
- [0023] 상기 음극이 리튬-알루미늄 합금일 경우에는 리튬의 도금 시 리튬 핵(nuclei)을 만들기 위한 에너지를 낮추어 도금의 불규칙성과 덴드라이트의 확산을 막아주는 효과가 있음을 확인하였다.
- [0024] 특이하게도, 상기 이차전지 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상이 이황화몰리브덴을 포함함과 동시에, 상기 음극이 리튬-알루미늄 합금일 경우에는 500 시간 동안 고온에서 작동한 후에도 상기 리튬-알루미늄 음극과 상기 인조 고체-전해질 중간상이 사이 계면에 빈 공간이 발생하지 않았고, 또한 상기 리튬-알루미늄 음극에 코팅된 이황화몰리브덴 박막의 유실이 전혀 관찰되지 않았다. 반면, 상기 인조 고체-전해질 중간상이 이황화몰리브덴을 포함하지 않거나, 상기 인조 고체-전해질 중간상이 이황화몰리브덴을 포함하지 않음과 동시에, 음극이 리튬-알루미늄 합금이 아닌 경우에는 500 시간 동안 고온에서 작동한 후에 상기 리튬-알루미늄 음극과 상기 인조 고체-전해질 중간상 사이 계면 중 적지 않은 부분에 빈 공간이 형성될 뿐만 아니라, 상기 리튬-알루미늄 음극에 코팅된 이황화몰리브덴 박막의 유실이 현저하게 나타남을 확인하였다.
- [0025] 본 발명의 다른 측면은 음극소재 호일; 및 상기 음극소재 호일 상에 형성된, 본 발명에 따른 이차전지 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상;을 포함하는 음극에 관한 것이다.
- [0026] 상기 음극소재 호일은 도면에 리튬-알루미늄 합금만이 예시되었으나, 경우에 따라 리튬, 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 알루미늄 등 이차전지의 음극소재로 사용되는 다양한 금속이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 리튬-알루미늄 박막일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 음극을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.
- [0028] 일 구현예에 따르면, 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.
- [0029] 다른 구현예에 따르면, 상기 이차전지의 양극은 리튬코발트산화물, 리튬망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬니켈망간코발트산화물, 리튬인산철산화물 또는 황화합물에서 선택되는 1종 이상을 포함하거나, 다공

질의 공기 전극일 수 있다.

- [0030] 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.
- [0031] 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 이황화몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화몰리브덴(MoSe_2) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 함유하는 박막을 형성하는 단계, 및 (b) 상기 박막을 음극소재 호일 상에 전사하는 단계를 포함하는 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0032] 일 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 (a-1) 기판을 분산매에 침적하는 단계, (a-2) 상기 이황화몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화몰리브덴(MoSe_2) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상의 분말이 분산된 현탁액을 상기 분산매에 가하여 분산매 표면에 자기조립 막을 형성하는 단계, 및 (a-3) 상기 분산매에 침적된 기판을 들어올려 분산매 표면에 형성된 자기조립 막을 상기 기판 상에 형성함과 동시에, 상기 현탁액을 상기 분산매에 연속적으로 가하여 물 표면에 자기조립막이 유지되도록 하는 단계를 통하여 수행될 수 있으며, 이에 한정되지 않고, 테이프 캐스팅, 진공 여과법, 전기적 스피닝법, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법 및 평판압착법 중에서 선택되는 1종의 방법 등을 통해 기판 상에 박막을 형성할 수 있다.
- [0033] 상기 (a-1) 내지 (a-3) 단계를 통하여 박막을 형성하는 방법은 박막층으로 형성되는 입자(본 발명에서는 이황화몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화몰리브덴(MoSe_2) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상의 입자)의 자기조립 공정과 압축이 물(분산매)과 섞이지 않는 용매(분산매)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.
- [0034] 다른 구현예에 따르면, 상기 이황화몰리브덴(MoS_2), 이셀렌화몰리브덴(MoSe_2) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상의 분말은 1 내지 150 nm, 바람직하게는 50 내지 120 nm, 더욱 바람직하게는 80 내지 100 nm의 나노입자일 수 있다.
- [0035] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 분산매의 수면에 분산되어 있는 박막층을 기판 위로 이동시키고 이동된 박막층을 건조하는 공정을 1회 이상 수행하여, 기판 위에 1개 이상의 박막층을 형성할 수 있다.
- [0036] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계의 이동은 상기 박막층이 상기 기판 위에 덮이도록 함으로써 상기 분산매에 침적된 기판을 들어올림으로써 수행된다.
- [0037] 또한, 상기 (a) 단계 중에 상기 기판을 들어올림과 동시에 상기 박막층을 구성하는 재료의 현탁액을 상기 분산매에 투입할 수 있다.
- [0038] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 상기 박막층이 상기 분산매 수면의 10% 내지 70%, 바람직하게는 20 내지 50%를 차지하였을 때 수행된다. 10% 미만인 경우에는 상기 박막층의 고체 표면상 코팅이 제대로 되지 않으며, 70%를 초과하는 경우에는 상기 박막층 형성이 고르게 일어나지 못할 수 있다.
- [0039] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 현탁액은 농도가 1 내지 20 중량%이다.
- [0040] 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 상기 박막층의 고체 표면상 코팅이 제대로 되지 않으며, 70%를 초과하는 경우에는 상기 박막층 형성이 고르게 일어나지 못할 수 있다.
- [0041] 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.
- [0042] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 기판 상에 형성되는 박막층의 두께는 1 내지 20 μm , 바람직하게는 1 내지 10 μm , 더욱 바람직하게는 1 내지 3 μm 일 수 있다.
- [0043] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 상기 기판 위에 형성된 1개 이상의 박막층을 상기 음극소재 호일 위로 전사시켜 수행될 수 있다.

- [0044] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 롤 압연 방식으로 수행된다.
- [0045] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 상기 음극소재 호일과 상기 박막층이 인접하도록 상기 음극소재 호일과 상기 기판을 가압하여 밀착시킴으로써 수행된다.
- [0046] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 가압은 상기 밀착된 음극소재 호일과 기판 앞뒤로 보호 필름을 두고 롤 압연기를 통과시킴으로써 수행된다.
- [0047] 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.
- [0048] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 상기 박막층이 전사된 상기 음극소재 호일로부터 상기 기판을 제거하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0049] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 상대습도 0% 내지 1%의 건조 분위기에서 수행된다. 만일 상대습도 범위가 상기 상한을 초과하는 경우에는 상기 음극소재 호일의 산화가 일어나서 전기화학적 특성을 해칠 수 있다.
- [0050] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 아르곤, 질소, 헬륨 및 네온 중에서 선택되는 1종 이상의 비활성 가스 분위기에서 수행될 수 있으며, 이는 상기 음극소재 호일의 산화 및 부반응을 방지하기 위함이다.
- [0051] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 기판은 구리 호일이고, 상기 보호필름은 폴리에스테르 필름일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0052] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 음극의 제조방법에 있어서, 분말의 종류, 분말의 입자크기, (a) 단계의 수행 조건, 현탁액의 농도, 분산매, 현탁매의 종류, 박막층의 두께 및 상기 (b) 단계의 수행 조건을 달리하여 제조된 음극을 각각 리튬금속 이차전지에 적용하여, 800 °C 이상의 고온에서의 작동한 후 상기 리튬금속 이차전지용 음극의 형태를 주사전자현미경(SEM)을 분석을 통해 확인하였다.
- [0053] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, (i) 이황화몰리브덴을 분말 사용하고, (ii) 이황화몰리브덴 분말 입자의 크기는 80 내지 100 nm이며, (iii) (a) 단계는 상기 박막층이 상기 분산매 수면의 10 내지 70% 차지하였을 때 수행하며, (iv) 현탁액의 농도는 1 내지 10 중량%이며, (v) 현탁액의 투입은 상기 분산매 수면에서 상기 박막층이 차지하는 면적 비율이 초기 면적 비율의 10 내지 70%가 유지되도록 수행하며, (vi) 분산매는 물이며, (vii) 현탁매는 에탄올이며, (viii) (b) 단계는 롤 압연 방식으로 수행하며, (ix) 롤 압연기의 압연 실린더 간격은 삽입되는 모든 층의 합산 두께의 50 내지 90%로 조절하며, (x) 롤 압연기의 롤 회전속도는 0.05 내지 0.2 cm/초이며, (x i) (b) 단계는 상대습도 0% 내지 1%의 건조 분위기에서 수행하며, (x ii) 기판은 구리 호일이며, (x iii) 보호필름은 폴리에스테르 필름인 조건을 모두 만족하였을 때, 800 °C 이상의 고온에서 작동한 후에도 상기 음극소재 호일에 코팅된 박막 내 나노입자의 응집이 전혀 발생하지 않아 열적 안정성이 매우 우수함을 확인하였고, 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 800 °C 이상의 고온에서 작동한 후에도 상기 음극소재 호일에 코팅된 박막 내 나노입자의 응집이 현저히 발생하는 것을 확인하였다.
- [0054] 이하에서는 본 발명에 따른 제조에 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[0055] **실시예 1: 이황화몰리브덴(MoS₂) 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 전극의 제조**

[0056] **(1) 이황화몰리브덴 박막의 준비**

- [0057] 먼저 이황화몰리브덴(MoS₂) 나노파우더(Sigma aldrich, 90 nm diameter)를 에탄올에 혼합하여 3 wt% 현탁액을 만든 후, 아래와 같은 코팅 방법을 통해 상용 구리 호일을 기판으로 하여 표면에 1~3 μm 두께의 이황화몰리브덴 나노입자의 박막을 형성하였다.
- [0058] 구리 기판을 물에 침적하고 상기 현탁액을 물이 담겨진 용기에 가하여, ~30% 정도의 물 표면이 자기조립 막으로 덮게 되면, 상기 기판을 천천히 들어올려 물 표면에 형성된 자기조립 막이 코팅되게 함과 동시에 현탁액을 계속

일정하게 가하여 물 표면 상에 자기조립막이 일정하게 유지되도록 하였다. 이후, 상기 코팅된 기판을 60 °C에서 하루 동안 오븐에서 건조시켰다.

[0059] (2) 리튬-알루미늄 전극으로 이황화몰리브덴 박막의 전사

[0060] 상기 구리 호일 기판 위에 코팅된 이황화몰리브덴 박막을 물 압연기를 사용하여 리튬-알루미늄 합금 표면에 전사하였다. 건조한 환경조건에서, 리튬-알루미늄 합금과 준비된 이황화몰리브덴 막을 Mylar 필름(폴리에스테르 필름)과 함께 샌드위치 구조로 한 후 물 압연기에서 균일하게 압력을 가하였으며, 이 때 압연기의 롤간 간격은 전체 두께의 70~80%, 물 회전속도는 0.1 cm/초였다. 압착 후 Mylar 필름을 제거하고 리튬-알루미늄 합금에 붙인 구리 호일을 벗겨낸 다음 이황화몰리브덴 박막이 전사된 리튬-알루미늄 합금을 사용하여 전기화학적 특성을 측정하였다(모든 단계는 상대습도 0 내지 1%의 건조 분위기 및 비활성 가스 분위기에서 수행).

[0061] 실시예 2: 이셀렌화몰리브덴(MoSe₂) 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 전극의 제조

[0062] (1) 이셀렌화몰리브덴 박막의 준비

[0063] 먼저 이셀렌화몰리브덴(MoSe₂) 나노파우더(Sigma aldrich, 90 nm)를 에탄올에 혼합하여 3 wt% 현탁액을 만든 후, 아래와 같은 코팅 방법을 통해 상용 구리 호일을 기판으로 하여 표면에 1~3 μm 두께의 이셀렌화몰리브덴 나노입자의 박막을 형성하였다.

[0064] 구리 기판을 물에 침적하고 상기 현탁액을 물이 담겨진 용기에 가하여, ~30% 정도의 물 표면이 자기조립 막으로 덮게 되면, 상기 기판을 천천히 들어올려 물 표면에 형성된 자기조립 막이 코팅되게 함과 동시에 현탁액을 계속 일정하게 가하여 물 표면 상에 자기조립막이 일정하게 유지되도록 하였다. 이후, 상기 코팅된 기판을 60 °C에서 하루 동안 오븐에서 건조시켰다.

[0065] (2) 리튬-알루미늄 전극으로 이셀렌화몰리브덴 박막의 전사

[0066] 상기 구리 호일 기판 위에 코팅된 이셀렌화몰리브덴 박막을 물 압연기를 사용하여 리튬-알루미늄 합금 표면에 전사하였다. 건조한 환경조건에서, 리튬-알루미늄 합금과 준비된 이셀렌화몰리브덴 막을 Mylar 필름(폴리에스테르 필름)과 함께 샌드위치 구조로 한 후 물 압연기에서 균일하게 압력을 가하였으며, 이 때 압연기의 롤간 간격은 전체 두께의 70~80%, 물 회전속도는 0.1 cm/초였다. 압착 후 Mylar 필름을 제거하고 리튬-알루미늄 합금에 붙인 구리 호일을 벗겨낸 다음 이셀렌화몰리브덴 박막이 전사된 리튬-알루미늄 합금을 사용하여 전기화학적 특성을 측정하였다(모든 단계는 상대습도 0 내지 1%의 건조 분위기 및 비활성 가스 분위기에서 수행).

[0067] 실시예 3: 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 전극의 제조

[0068] (1) 셀렌화황화몰리브덴 박막의 준비

[0069] 먼저 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 나노파우더(Sigma aldrich, 50 nm ~ 1000 nm)를 에탄올에 혼합하여 3 wt% 현탁액을 만든 후, 아래와 같은 코팅 방법을 통해 상용 구리 호일을 기판으로 하여 표면에 1~3 μm 두께의 셀렌화황화몰리브덴 나노입자의 박막을 형성하였다.

[0070] 구리 기판을 물에 침적하고 상기 현탁액을 물이 담겨진 용기에 가하여, ~30% 정도의 물 표면이 자기조립 막으로 덮게 되면, 상기 기판을 천천히 들어올려 물 표면에 형성된 자기조립 막이 코팅되게 함과 동시에 현탁액을 계속 일정하게 가하여 물 표면 상에 자기조립막이 일정하게 유지되도록 하였다. 이후, 상기 코팅된 기판을 60 °C에서 하루 동안 오븐에서 건조시켰다.

[0071] (2) 리튬-알루미늄 전극으로 셀렌화황화몰리브덴 박막의 전사

[0072] 상기 구리 호일 기판 위에 코팅된 셀렌화황화몰리브덴 박막을 롤 압연기를 사용하여 리튬-알루미늄 합금 표면에 전사하였다. 건조한 환경조건에서, 리튬-알루미늄 합금과 준비된 셀렌화황화몰리브덴 막을 Mylar 필름(폴리에스테르 필름)과 함께 샌드위치 구조로 한 후 롤 압연기에서 균일하게 압력을 가하였으며, 이 때 압연기의 롤간 간격은 전체 두께의 70~80%, 롤 회전속도는 0.1 cm/초였다. 압착 후 Mylar 필름을 제거하고 리튬-알루미늄 합금에 붙인 구리 호일을 벗겨낸 다음 셀렌화황화몰리브덴 박막이 전사된 리튬-알루미늄 합금을 사용하여 전기화학적 특성을 측정하였다(모든 단계는 상대습도 0 내지 1%의 건조 분위기 및 비활성 가스 분위기에서 수행).

[0073] **비교예 1: 리튬-알루미늄 합금 전극**

[0074] 이황화몰리브덴 박막이 형성되지 않은 순수 리튬-알루미늄 합금 전극(Li-Al Alloy)을 준비하였다.

[0075] **실험예 1: NCM 양극 극판 제조 및 전지특성 시험**

[0076] 리튬금속 이차전지를 위한 삼성분계 NCM(LiNiCoMnO₂) [8/1/1] 양극 극판 제조를 위하여 상기 합성시료 96%, 도전재 2%, 결합제 2% [(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(지름 1.2 cm) 형태로 잘라서 양극으로 사용하였으며, 음극은 리튬-알루미늄 합금 및 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상을 포함하는 리튬-알루미늄 음극을 사용하였으며, 분리막은 11 μm 두께의 polyethylene(W-Scope Korea), 전해액은 EC:DMC(2:1 vol%) 용액에 0.6M LiTFSI, 0.4M LiF, 0.4M LiBOB, 0.2M LiNO₃, 0.05M LiPF₆ 및 0.03M LiBF₄ 염을 첨가하고 1wt% FEC 및 3wt% TFEC 첨가 용매를 사용한 전해액을 사용하였다. 양극의 면적당 용량은 4.1 mAh/cm²이며 충방전 조건은 0.5C/1C로 하였다. 전지 형태는 2032 코인셀을 사용하였다. 충·방전 시험에 사용한 장비는 마커(Maccor) 전지충방전 시험기를 사용하였다.

[0077] 도 2는 본 발명의 실시예 1로부터 합성된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 합금 음극에서 리튬 이온들의 안정적인 리튬도금을 나타낸 모식도이다.

[0078] 도 2에서는 이황화몰리브덴 기반의 인조 고체-전해질 중간상을 통해 리튬이 전극 상에 균일하게 도금되는 것을 보여준다.

[0079] 도 3은 본 발명의 (a) 비교예 1의 리튬-알루미늄 합금(Li-Al) 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 합금(MoS₂ on Li-Al)의 전자주사현미경(SEM) 이미지이고, 각각 이미지의 inset는 Al과 Mo에 해당되는 원소 mapping 이미지(EDXS)이다.

[0080] 도 3을 참조하면, 리튬-알루미늄 합금(a) 상에 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상(b)이 잘 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0081] 도 4는 본 발명의 (a) 비교예 1의 리튬-알루미늄 합금(Li-Al) 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 합금(MoS₂ on Li-Al)의 대칭 셀에서 작동하는 전압의 프로파일이다. 이때 사용한 전류밀도와 용량은 1 mA/cm² 및 1 mAh/cm²이다.

[0082] 도 4를 참조하면, 리튬-알루미늄 합금을 사용한 셀은 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상을 포함하는 리튬-알루미늄 셀보다 높은 전압값을 보여주며 각 사이클마다 전압이 변하는 것을 보여준다. 낮은 전압 값과 사이클마다 전압의 변화가 적은 것은 리튬이 안정하게 이동한다는 것이며 이는 리튬 덴드라이트 형성과 확산, 그리고 불안정한 SEI 형성이 억제되고 있음을 뜻한다.

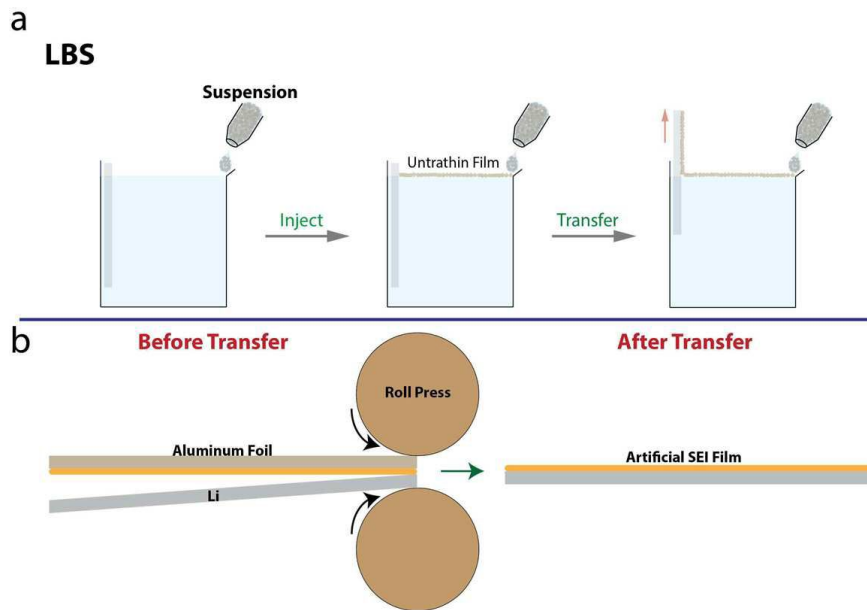
[0083] 도 5는 본 발명의 (a) 비교예 1의 리튬-알루미늄 합금(Li-Al) 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 이황화몰리브덴 인

조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 합금(MoS₂ on Li-Al)을 사용한 음극의 전기화학적 사이클이 지난 후의 표면 형상을 나타낸 전자주사현미경(SEM) 이미지이다.

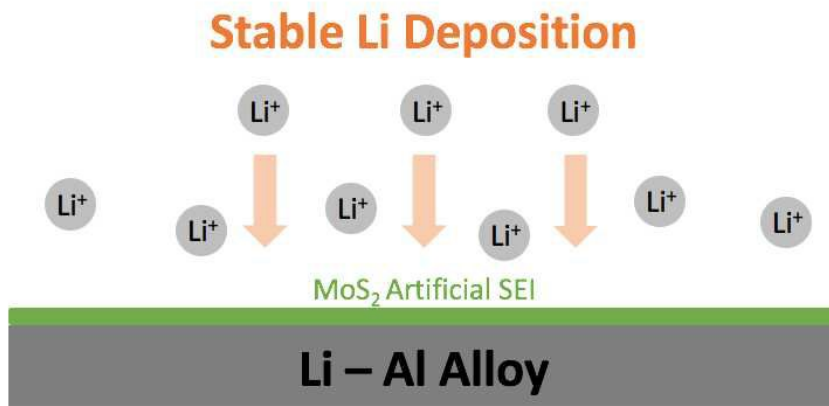
- [0084] 도 5를 참조하면, 리튬-알루미늄 합금을 사용한 음극의 표면은 덴드라이트가 생성된 것을 보여주는 반면, 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상을 포함하는 리튬-알루미늄 음극의 표면에서는 리튬이 매끄럽게 도금된 것을 확인할 수 있다.
- [0085] 도 6은 상용 NCM(811) 극판을 양극으로 하고, 본 발명의 (a) 비교예 1의 리튬-알루미늄 합금(Li-Al) 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 합금(MoS₂ on Li-Al)을 음극으로 사용한 리튬금속 이차전지의 사이클 특성과 충방전 효율 그래프이다.
- [0086] 구체적으로, 상용 NCM(811) 극판을 양극으로 하고, 리튬-알루미늄 및 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상을 포함하는 리튬-알루미늄 음극들을, 각각 EC:DMC(4:6 wt%) 용액에 0.6M LiTFSI, 0.4M LiF, 0.4M LiBOB, 0.2M LiNO₃, 0.05M LiPF₆ 및 0.03M LiBF₄ 염을 첨가하고 1wt% FEC 및 3wt% TFEC 첨가 용매를 사용한 전해질로 하여 셀을 구성한 다음 0.5C/1C 충방전 조건에서 얻어진 사이클 특성과 충방전 효율을 보여준다.
- [0087] 도 6을 참조하면, 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상을 포함하는 리튬-알루미늄 음극을 사용한 전지에서 더 높은 용량과 유지율을 나타내는 것을 확인하였다.
- [0088] 도 7은 본 발명의 (a) 비교예 1의 리튬-알루미늄 합금(Li-Al) 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 리튬-알루미늄 합금(MoS₂ on Li-Al)을 음극으로 사용한 리튬금속 이차전지의 50 및 60 사이클에서의 전압 프로파일이다.
- [0089] 도 7을 참조하면, 리튬-알루미늄 음극은 덴드라이트 형성으로 인한 SEI 점증현상이 이루어져 50 사이클에 비해 60 사이클에서 과전압이 생기는 반면, 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상을 포함하는 리튬-알루미늄 음극을 사용한 리튬금속 전지에서는 과전압이 없음을 보여준다. 이는 리튬덴드라이트의 형성을 억제하는 안정적인 인조 SEI로 인한 것이며, 이로 인해 음극 표면의 저항이 사이클이 지나도 크게 변하지 않음을 보여준다.
- [0090] 도 8은 (a) 구리 기판 및 (b) 본 발명의 실시예 1의 (1)로부터 제조된 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된, 구리 기판에서의 리튬 도금 시 전압 프로파일이다. 여기서 0.05 mA/cm²의 전류밀도를 사용하여 전압 프로파일을 측정하였다.
- [0091] 리튬이 어떤 기판 상에 도금이 되는지에 따라서 Li 핵을 생성하기 위해 필요한 에너지를 측정할 수 있으며, 이를 Nucleation overpotential이라고 한다. Nucleation overpotential은 tip potential과 mass transfer controlled potential의 차를 나타내며 도 8에서는 이를 화살표로 표기하였다.
- [0092] 도 8을 참조하면, 리튬과 합금 반응이 없는 구리 기판에 비해 이황화몰리브덴 인조 고체-전해질 중간상이 형성된 구리 기판은 nucleation overpotential이 대략 4 배 정도 낮은 것을 알 수 있다. 낮은 nucleation overpotential의 의미는 Li 핵이 생성될 때 적은 에너지를 필요로 한다는 것과, 안정하게 리튬이 이황화몰리브덴 표면에 전착된다는 것을 의미한다.
- [0093] 그러므로, 본 발명에 따르면, 음극소재 호일 상에 이황화몰리브덴(MoS₂), 이셀렌화몰리브덴(MoSe₂) 및 셀렌화황화몰리브덴(MoSSe) 중에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 이차전지용 음극 보호용 인조 고체-전해질 중간상을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 억제할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응을 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용할 수 있다.

도면

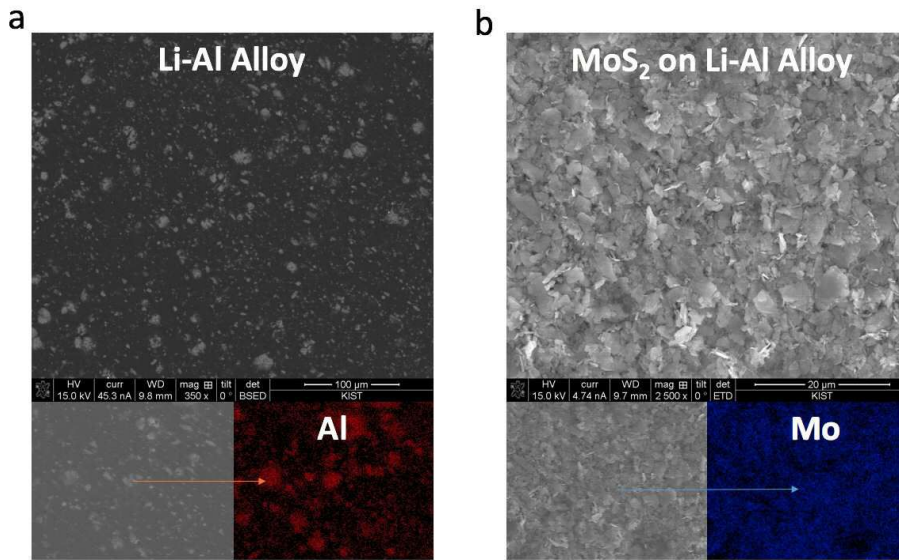
도면1



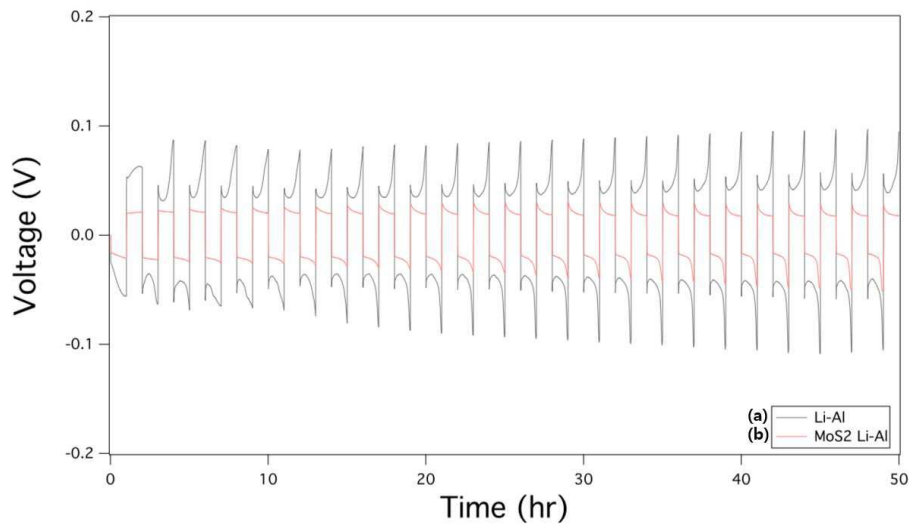
도면2



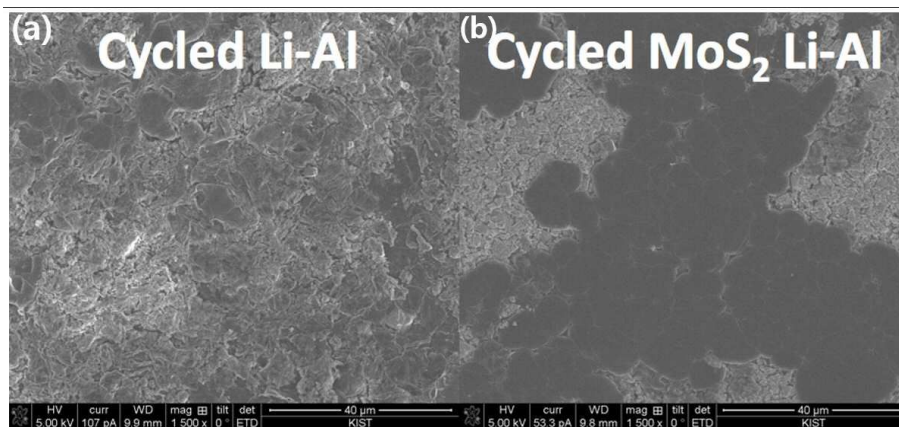
도면3



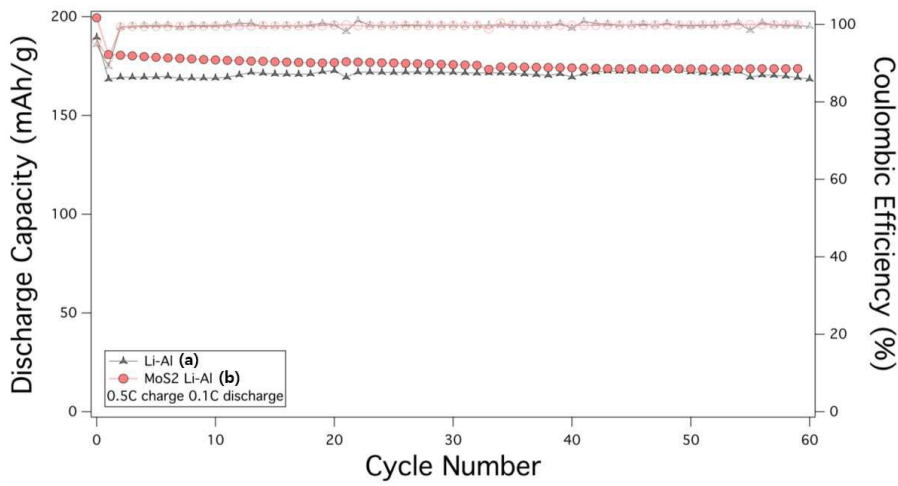
도면4



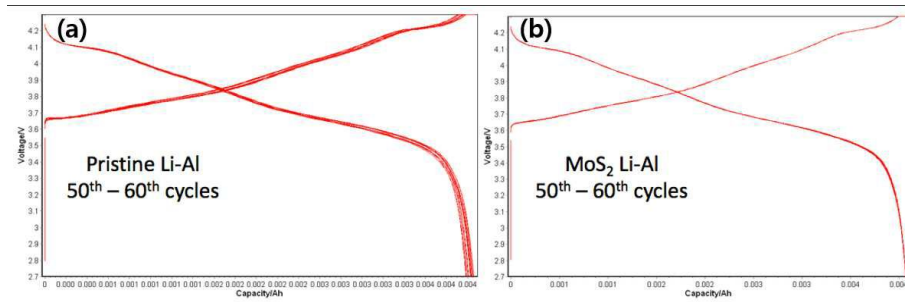
도면5



도면6



도면7



도면8

