



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0022545
(43) 공개일자 2025년02월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0103759
(22) 출원일자 2023년08월08일
심사청구일자 2023년08월08일

(71) 출원인
한국기술교육대학교 산학협력단
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600 (한국기술교육대학교내)
(72) 발명자
김석준
충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600, 3공학관 219호
김종겸
충청남도 천안시 동남구 병천면 가전7길 11 처음처럼 나동101호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 강인

전체 청구항 수 : 총 11 항

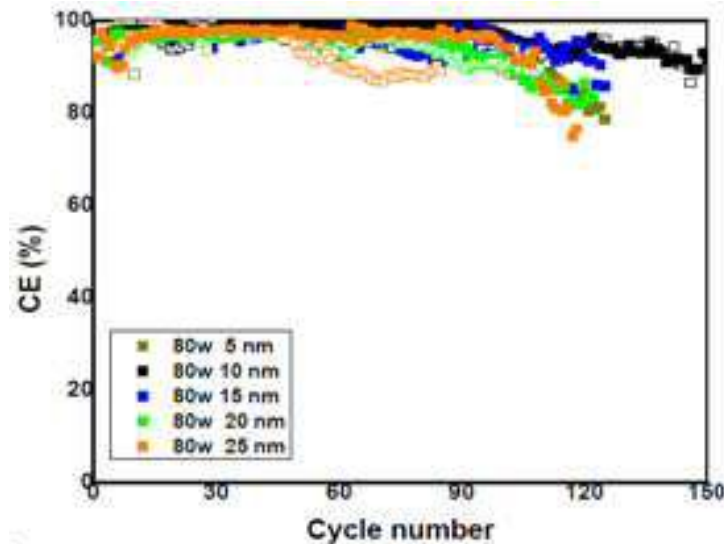
(54) 발명의 명칭 금속 유리 코팅층을 구비하는 무음극 리튬 이차전지, 리튬금속 이차전지, 리튬 이차전지 및 전고체 이차전지

(57) 요약

본 발명은 무음극 리튬 전지의 쿨롱 효율을 저하시키는 Cu 집전체의 전해질과의 계면에 형성되는 고체-전해질 계면과 데드 리튬의 생성을 억제할 수 있는 Zr계 금속 유리 및 Ti계 금속 유리 코팅층을 구비하는 무음극 리튬 이차전지, 리튬금속 이차전지, 리튬 이차전지 및 전고체 이차전지를 개시한다.

본 발명의 의한 금속 유리 코팅층을 구비하는 무음극 리튬 이차전지는, 양극; 상기 양극과 마주하며, 구리 포일로 제작되는 집전체; 상기 양극 및 집전체 사이에 위치하는 전해질; 및 상기 양극 및 집전체를 분리하는 분리막;을 포함하며, 상기 집전체가 상기 전해질과 접하는 계면은 금속 유리로 코팅된 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 2300/0065 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

김하민

충청남도 천안시 서북구 백석2길 12 106동 1503호

(72) 발명자

구동은

충청남도 천안시 동남구 병천면 가전8길 94, 미래빌
 리지C동403호

김민준

충청남도 천안시 서북구 백석로 11-14 c동 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345356233
과제번호	2021RIS-004
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	(대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교
기 여 율	1/2
과제수행기관명	(대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교
연구기간	2023.04.01 ~ 2024.04.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711135839
과제번호	2021R1F1A1047375
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기본연구
연구과제명	무음극 이차전지 및 전고체 전지용 신개념 집전체 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	한국기술교육대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2024.02.29

명세서

청구범위

청구항 1

양극; 상기 양극과 마주하며, 구리 포일로 제작되는 음극 집전체; 상기 양극 및 음극 집전체 사이에 위치하는 전해질; 및 상기 양극 및 음극 집전체를 분리하는 분리막;을 포함하며, 상기 집전체가 상기 전해질과 접하는 계면은 금속 유리로 코팅된 것을 특징으로 하는 무음극 리튬 이차전지.

청구항 2

양극; 상기 양극과 마주하여 위치하는 리튬 금속 음극; 상기 양극 및 리튬금속 음극 사이에 위치하는 전해질; 및 상기 양극 및 리튬금속 음극을 분리하는 분리막;을 포함하며, 상기 리튬 금속 음극의 표면은 금속 유리로 코팅된 것을 특징으로 리튬금속 이차전지

청구항 3

양극; 상기 양극과 마주하여 위치하는 리튬금속 음극; 상기 리튬금속 음극과 접하며, 상기 양극과 대향하는 방향에 위치하는 구리 포일로 제작되는 음극 집전체; 상기 양극 및 리튬금속 음극 사이에 위치하는 전해질; 및 상기 양극 및 리튬금속 음극을 분리하는 분리막;을 포함하며, 상기 리튬 금속 음극의 표면은 금속 유리로 코팅된 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지.

청구항 4

양극; 상기 양극에 마주하여 위치하는 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 채워지는 고체 전해질;을 포함하며, 상기 고체 전해질과 음극의 사이에 금속 유리층의 계면층이 형성되는 것을 특징으로 하는 전고체 이차전지.

청구항 5

전해질과 음극집전체 사이, 전해질과 리튬금속 음극 사이, 혹은 전해질과 분리막 사이에 형성된 금속유리 박막을 포함하며, 상기 전해질은 액체 전해질을 사용하는 이차전지.

청구항 6

전해질과 음극집전체 사이 혹은, 전해질과 리튬금속 음극 사이에 형성된 금속유리 박막을 포함하며, 상기 전해질은 고체 전해질을 사용하는 이차전지.

청구항 7

청구항 1 내지 6의 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 유리 및 금속 유리 박막은 충방전 중에 일부 또는 전부가 결정화되는 것을 특징으로 하는 금속 유리 및 금속 유리 박막을 이용한 무음극 리튬 이차전지.

청구항 8

청구항 1 내지 6의 어느 한 항에 있어서,

상기 금속 유리는 적어도 서로 다른 2종 이상의 원소를 포함하며,

상기 금속 유리는 하기 식 1로 나타내는 성분을 포함하는 이차전지.

$$(Am1)_{n1} + (Am2)_{n2} + (Am3)_{n3} + \dots + (Amx)_{ny} \quad (\text{식 1})$$

(상기 식 1에서, Am1, Am2, Am3, ..., Amx 는 서로 다른 금속 유리 원소를 나타내며, x는 2 이상의 정수이며, $n1 > 0$, $n2 > 0$, $n3 \geq 0$, ..., $ny \geq 0$ 및 $n1 + n2 + \dots + ny = 100$ 을 만족한다)

청구항 9

청구항 8에 있어서,

상기 금속 유리는 하기 식 2 의 엔탈피 관계를 만족하는 이차전지.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{total}} = & \Delta H_{12} + \Delta H_{13} + \Delta H_{14} + \cdots + \Delta H_{1x} \\ & + \Delta H_{23} + \Delta H_{24} + \cdots + \Delta H_{2x} \\ & + \Delta H_{34} + \cdots + \Delta H_{3x} \\ & + \cdots + \Delta H_{(x-1)x} < 0 \quad (\text{식 2}) \end{aligned}$$

(상기 식 2에서, $\Delta H_{(x-1)x}$ 는 Am(x-1) 원소와 Am(x) 원소의 혼합열을 나타낸다)

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 금속 유리는 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 프로메티움(Pm), 사마리움(Sm), 루테튬(Lu), 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 가돌리늄(Gd), 테르비움(Tb), 디스프로슘(Dy), 호르미움(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 도륨(Th), 칼슘(Ca), 스칸듐(Sc), 바륨(Ba), 베릴륨(Be), 비스무스(Bi), 루비듐(Rb), 게르마늄(Ge), 납(Pb), 이테르븀(Yb), 크롬(Cr), 스트론튬(Sr), 유로퓸(Eu), 지르코늄(Zr), 탈륨(Tl), 리튬(Li), 하프늄(Hf), 마그네슘(Mg), 인(P), 비소(As), 철(Fe), 팔라듐(Pd), 금(Au), 플루토늄(Pu), 코발트(Co), 갈륨(Ga), 텅스텐(W), 게르마늄(Ge), 실버(Ag), 나트륨(Na), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 아연(Zn), 안티몬(Sb), 규소(Si), 주석(Sn), 티타늄(Ti), 카드뮴(Cd), 인듐(In), 백금(Pt) 및 수은(Hg) 원소에서 선택된 2종 이상의 혼합물인 이차전지.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 금속 유리는 Zr-Al-Ni, Zr-Al-Cu-Ni, Zr-Al-Cu-Ni-Ti, Zr-Be-Cu-Ni-Ti, Mo-Zr-Ti-Si, Mo-Zr-Co-Si, 및 Ti-Cu-Ni-Zr 금속 유리 중의 어느 하나를 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 유리 코팅층을 구비하는 무음극 리튬 이차전지, 리튬금속 이차전지, 리튬 이차전지 및 전고체 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 Cu 집전체가 전해질과 접하는 계면에 금속 유리, 예를 들어 Zr계, Mo계, 또는 Ti계 금속 유리를 코팅시켜 음극 집전체 표면에 생기는 고체-전해질 계면(Solid-Electrolyte interface)과 데드 리튬(Dead lithium)의 생성을 억제할 수 있는 금속 유리 코팅층을 구비하는 무음극 리튬 이차전지, 리튬금속 이차전지, 리튬 이차전지 및 전고체 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 높은 에너지 밀도는 내연기관 차량만큼 전기차의 주행범위를 달성하고 전자기기의 작동시간을 연장하는 데 중요한 요소 중 하나이다. 높은 에너지 밀도를 달성하기 위하여, 리튬이온 전지의 셀 구조를 변형하여 보다 높은 비용량을 달성하고, 보다 적은 부피 또는 보다 적은 전지 중량을 달성하고자 하는 많은 시도가 있었다. 무음극 리튬금속전지는 리튬이온 전지의 에너지 밀도를 향상시키기 위한 유망한 셀 구조로 여겨져 왔다. 무음극 리튬금속 전지에서는 흑연과 같은 음극용 활물질이 없어 상용 리튬이온 전지에 비해 전지의 중량, 부피 및 비용을 줄일 수 있다. 그러나, 음극용 활물질의 부재는 쿨롱 효율(Coulombic efficiency)의 감소를 초래한다. 낮은 쿨롱 효율은 무음극 리튬금속전지의 상용화에 있어 주요한 단점이며, 그 단점을 극복하기 위한 많은 시도가 있었다. 쿨롱 효율이 낮은 것은 불안정한 고체-전해질 계면(Solid-electrolyte Interface, SEI)과 데드 리튬(Dead lithium)의 형성에 의한 리튬과 전해액의 과도한 소모에 주로 기인한다. 불안정한 고체-전해질 계면 및 데드 리튬은 충전 시 음극 집전체에 불균일한 리튬 증착 또는 리튬 덴드라이트가 형성되며, 이는 집전체(current

collector, CC)에 불균일한 전류 밀도로 인한 결과이다. 집전체의 불균일한 표면 조건과 구리(Cu)의 고유한 반리튬성(lithiophobicity)은 불균일한 리튬 증착을 가속화한다. 포일 제조 공정에서 유도되는 베어(bare) Cu의 서브밀리 레벨 거칠기는 불균일한 리튬 증착으로 이어진다. 또한, 입계, 불순물 등의 결함과 집전체 내 입자의 결정 방향 변화에 의한 나노미터 수준의 거칠기도 불균일한 전류 밀도를 유도하여 리튬 증착이 불균일하게 된다. 다양한 표면 조건에 더하여, Cu의 반리튬성은 불균일한 리튬 증착을 초래한다. Cu는 고용체 및 화합물 형성 특성을 바탕으로 비교적 반리튬성 물질인 것으로 알려져 있다. 리튬에 용해성을 나타내는 원소 및 금(Au), 은(Ag)과 같은 리튬과의 화합물 형성은 친리튬성(lithiophilic)이 있는 것으로 보고되었다. 반면, Cu는 리튬에 용해성이 없거나 리튬과 금속간 합금화 현상이 없으므로, 반리튬성 거동을 보였다. 리튬 증착의 초기 단계에서 리튬 원자핵은 주변 영역보다 전류 밀도가 높은 돌출 표면 영역에 형성된다. 그 후, 리튬 이온은 반리튬성 때문에, 베어 Cu 집전체의 표면보다, 미리 증착된 리튬 위에 증착되는 것을 선호한다. 이것은 증착된 리튬의 불균일한 상단면 및 리튬 덴드라이트(dendrite) 성장을 초래한다.

[0003] 증착된 리튬의 기복이 있는 상단면은 전해액과 증착된 리튬의 계면적을 증가시키고 고체-전해질 계면층 형성을 가속화시키기 때문에 쿨롱 효율이 낮아지게 된다. 고체-전해질 계면층은 증착된 리튬 금속과 전해질의 계면에 형성된다. 사이클 중에 리튬 이온이 집전체 상에서 증착/탈증착이 반복되어 일어나면 증착된 리튬의 형태가 변화한다. 이것은 고체-전해질 계면층에 크랙이 형성되게 하고 증착된 리튬은 전해액에 지속적으로 노출된다. 고체-전해질 계면은 리튬과 전해질을 소비하는 사이클링 동안 계속 형성된다. 고체-전해질 계면 형성에 의한 리튬 소비 외에도 리튬 조각(fragment)의 형성은 쿨롱 효율을 낮추는 결과를 초래한다. 리튬 조각은 증착된 리튬으로부터 분리된 리튬 덴드라이트이기 때문에 전기화학적으로 불활성이다. 리튬 덴드라이트는 샌드(Sand)의 시간에 따라 국부적인 전류 밀도가 높은 곳에서 형성되는 것을 선호한다. 리튬이 탈증착되는 동안, 불균일한 용해는 리튬 조각의 형성을 초래하는데, 이것은 데드 리튬이라고 불린다. 리튬 덴드라이트 형성의 또 다른 단점은 단락을 유발한다는 것이다. 리튬 덴드라이트가 계속 성장하면 최종적으로 양극과 접촉하여 단락이 발생한다.

[0004] 무음극 리튬금속전지의 쿨롱 효율을 개선하기 위한 많은 시도가 있었다. 그 중에서도 집전체를 다양한 박막으로 코팅하는 것이 평가되었다. 집전체 상의 코팅층은 주로 탄소계, 유기계, 금속계의 세 종류의 재료가 연구되고 있다. 그 중 금속계 재료의 장점은 우수한 전기 전도도와 Cu 집전체에 대한 강성 접촉성이다. 금속 코팅층은 사이클링 시 집전체의 부식 및 심각한 부피 변화를 방지하는 보호층 역할을 한다. 집전체 상의 코팅층으로서 다양한 종류의 금속을 조사하였으며, 은(Ag), 금(Au), 주석(Sn) 등의 친리튬성 금속층이 균일한 리튬 증착을 촉진함을 증명하였다. 리튬 증착 동안 코팅된 금속은 증착된 리튬에 용해되어 고용층을 형성하여 핵 형성 과전위를 효과적으로 감소시킨다. 코팅층으로는 친리튬성 금속뿐만 아니라 반리튬성 화합물도 채택되었다. 리튬과 나노구조의 반리튬성 재료와의 화학반응은 전기화학적 성능을 향상시키는 반리튬성-친리튬성 변환으로 이어진다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허공보 제10-2100292호
(특허문헌 0002) 대한민국 등록특허공보 제10-1472698호
(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0105384호
(특허문헌 0004) 대한민국 등록특허공보 제10-2007060호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명은 무음극 리튬 전지의 쿨롱 효율을 저하시키는 Cu 음극 집전체의 전해질과의 계면에 형성되는 고체-전해질 계면과 데드 리튬의 생성을 억제할 수 있는 Zr계 금속 유리, Mo계 금속유리, 및 Ti계 금속 유리에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 혼합물의 코팅층을 구비하는 무음극 리튬 이차전지, 리튬금속 이차전지, 리튬 이차전지 및 전고체 이차전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0007] 상술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 제1 실시예에 의한 금속 유리 코팅층을 구비하는 무음극 리튬 이차 전지는, 양극; 상기 양극과 마주하며, 구리 포일로 제작되는 음극 집전체; 상기 양극 및 음극 집전체 사이에 위치하는 전해질; 및 상기 양극 및 음극 집전체를 분리하는 분리막;을 포함하며, 상기 집전체가 상기 전해질과 접하는 계면은 금속 유리로 코팅된 것을 특징으로 한다.
- [0008] 또한, 본 발명의 제2 실시예에 의한 금속 유리 코팅층을 구비하는 리튬금속 이차전지는, 양극; 상기 양극과 마주하여 위치하는 리튬 금속 음극; 상기 양극 및 리튬금속 음극 사이에 위치하는 전해질; 및 상기 양극 및 리튬 금속 음극을 분리하는 분리막;을 포함하며, 상기 리튬 금속 음극의 표면은 금속 유리로 코팅된 것을 특징으로 한다.
- [0009] 또한, 본 발명의 제3 실시예에 의한 금속 유리 코팅층을 구비하는 리튬 이차전지는, 양극; 상기 양극과 마주하여 위치하는 리튬금속 음극; 상기 리튬금속 음극과 접하며, 상기 양극과 대향하는 방향에 위치하는 구리 포일로 제작되는 음극 집전체; 상기 양극 및 리튬금속 음극 사이에 위치하는 전해질; 및 상기 양극 및 리튬금속 음극을 분리하는 분리막;을 포함하며, 상기 리튬 금속 음극의 표면은 금속 유리로 코팅된 것을 특징으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명의 제4 실시예에 의한 금속 유리 코팅층을 구비하는 전고체 이차전지는, 양극; 상기 양극에 마주하여 위치하는 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 채워지는 고체 전해질;을 포함하며, 상기 고체 전해질과 음극의 사이의 금속 유리층의 계면층이 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명의 제5 실시예에 의한 집전체는 표면이 금속 유리로 코팅되어 있는 음극 집전체인 것을 특징으로 한다.
- [0012] 또한, 본 발명의 제6 실시예에 의한 이차전지는, 전해질과 음극집전체 사이, 전해질과 리튬금속 음극 사이, 혹은 전해질과 분리막 사이에 형성된 금속유리 박막을 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서, 이차전지는 액체 전해질을 사용한다.
- [0013] 또한, 본 발명의 제7 실시예에 의한 이차전지는, 전해질과 음극집전체 사이 혹은, 전해질과 리튬금속 음극 사이에 존재하는 금속유리 박막을 포함하는 것을 특징으로 한다. 여기서, 이차전지는 고체 전해질을 사용한다.
- [0014] 또한, 본 발명의 제8 실시예에 의한 금속 유리 코팅층을 구비하는 무음극 리튬 이차전지의 제조방법은, 양극; 상기 양극과 마주하며, 구리 포일로 제작되는 음극 집전체; 상기 양극 및 음극 집전체 사이에 위치하는 전해질; 및 상기 양극 및 음극 집전체를 분리하는 분리막;을 포함하는 무음극 리튬 이차전지의 제조방법이며, 상기 음극 집전체는 구리 박막 상에 금속 유리를 마그네트론 스퍼터링 코팅하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 제1 실시예 내지 제8 실시예에서, 금속 유리로 코팅된 계면층 또는 금속 유리 박막은 충전 및 방전 진행 시 일부가 결정화 된다.
- [0016] 상기 제1 실시예 내지 제8 실시예에서, 금속 유리는 적어도 서로 다른 2종 이상의 원소를 포함한다.
- [0017] 상기 금속 유리는 하기 식1 로 나타내는 성분을 포함한다.
- [0018] $(Am1)_{n1} + (Am2)_{n2} + (Am3)_{n3} + \dots + (Amx)_{ny}$ (식 1)
- [0019] 여기서, Am1, Am2, Am3, $\dots$, Amx 는 서로 다른 금속 유리 원소를 나타내며, x는 2 이상의 정수이며, 더욱 바람직하게 x는 2 이상 내지 30 이하의 정수이며, $n1 > 0$, $n2 > 0$, $n3 \geq 0$, $\dots$, $ny \geq 0$ 및 $n1 + n2 + \dots + ny = 100$ 을 만족한다.
- [0020] 예를 들어, 금속 유리가 2개의 원소로 이루어진 경우, 하기 식1-1 로 나타낸다.
- [0021] $(Am1)_{n1} + (Am2)_{n2}$ (식 1-1)
- [0022] 여기서, Am1, 및 Am2는 서로 다른 금속 유리 원소를 나타내며, $n1 > 0$, $n2 > 0$, $n3 = 0$, $\dots$, $ny = 0$ 및 $n1 + n2 = 100$ 을 만족한다.
- [0023] 또는, 금속 유리가 4개의 원소로 이루어진 경우, 하기 식1-2 로 나타낸다.
- [0024] $(Am1)_{n1} + (Am2)_{n2} + (Am3)_{n3} + (Am4)_{n4}$ (식 1-2)
- [0025] 여기서, Am1, Am2, Am3, Am4 는 서로 다른 금속 유리 원소를 나타내며, $n1 > 0$, $n2 > 0$, $n3 > 0$, $n4 > 0$, $n5 = 0$, $\dots$, $ny = 0$ 및 $n1 + n2 + n3 + n4 = 100$ 을 만족한다.

[0026] 상기 식1 로 나타내는 성분을 포함하는 금속 유리는 하기 식2 의 엔탈피 관계를 만족하여, $\Delta H_{total} \geq 0$ 에서 비정질 합금 분말 또는 금속 유리 분말의 제조 과정에서 비정질 합금 분말 또는 금속 유리 분말이 결정질로의 상변태를 보다 쉽게 초래하여 본 발명의 효과를 얻지 못한다.

[0027]
$$\Delta H_{total} = \Delta H_{12} + \Delta H_{13} + \Delta H_{14} + \dots + \Delta H_{1x}$$

[0028]
$$+ \Delta H_{23} + \Delta H_{24} + \dots + \Delta H_{2x}$$

[0029]
$$+ \Delta H_{34} + \dots + \Delta H_{3x}$$

[0030]
$$+ \dots + \Delta H_{(x-1)x} < 0 \quad (\text{식 } 2)$$

[0031] 여기서, $\Delta H_{(x-1)x}$ 는 Am(x-1) 원소와 Am(x) 원소의 혼합열을 나타낸다. 예를 들어, 상기 식 2에서 원소의 혼합열은 하기처럼 정의된다.

[0032] ΔH_{12} : Am1 원소와 Am2 원소의 혼합열

[0033] ΔH_{13} : Am1 원소와 Am3 원소의 혼합열

[0034] ΔH_{14} : Am1 원소와 Am4 원소의 혼합열

[0035] ΔH_{1x} : Am1 원소와 Amx 원소의 혼합열

[0036] ΔH_{23} : Am2 원소와 Am3 원소의 혼합열

[0037] ΔH_{24} : Am2 원소와 Am4 원소의 혼합열

[0038] ΔH_{2x} : Am2 원소와 Amx 원소의 혼합열

[0039] ΔH_{34} : Am3 원소와 Am4 원소의 혼합열

[0040] ΔH_{3x} : Am3 원소와 Amx 원소의 혼합열

[0041] 예를 들어, 금속 유리가 3개의 원소로 이루어진 경우, 하기 식2-1 로 나타낸다.

[0042]
$$\Delta H_{total} = \Delta H_{12} + \Delta H_{13}$$

[0043]
$$+ \Delta H_{23} < 0 \quad (\text{식2-1})$$

[0044] 상기 금속 유리는 란탄(La), 세륨(Ce), 프라세오디뮴(Pr), 프로메티움(Pm), 사마리움(Sm), 루테튬(Lu), 이트륨(Y), 네오디뮴(Nd), 가돌리늄(Gd), 테르비움(Tb), 디스프로슘(Dy), 호르미움(Ho), 에르븀(Er), 툴륨(Tm), 도륨(Th), 칼슘(Ca), 스칸듐(Sc), 바륨(Ba), 베릴륨(Be), 비스무스(Bi), 루비듐(Rb), 게르마늄(Ge), 납(Pb), 이테르븀(Yb), 크롬(Cr), 스트론튬(Sr), 유로퓸(Eu), 지르코늄(Zr), 탈륨(Tl), 리튬(Li), 하프늄(Hf), 마그네슘(Mg), 인(P), 비소(As), 철(Fe), 팔라듐(Pd), 금(Au), 플루토늄(Pu), 코발트(Co), 갈륨(Ga), 텅스텐(W), 게르마늄(Ge), 실버(Ag), 나트륨(Na), 몰리브덴(Mo), 니켈(Ni), 알루미늄(Al), 구리(Cu), 아연(Zn), 안티몬(Sb), 규소(Si), 주석(Sn), 티타늄(Ti), 카드뮴(Cd), 인듐(In), 백금(Pt) 및 수은(Hg) 원소에서 선택된 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 한다.

[0045] 상기 금속 유리 분말의 유리 전이 온도는 100℃이상인 것을 특징으로 한다.

[0046] 상기 제1 실시예 내지 제8 실시예에서, 상기 금속 유리는 Zr계 금속 유리, Ti계 금속 유리의 어느 하나 또는 둘이며, 예를 들어 Zr-Al-Ni, Zr-Al-Cu-Ni, Zr-Al-Cu-Ni-Ti, 및 Zr-Be-Cu-Ni-Ti 금속 유리 중의 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0047] 상기 제1 실시예 내지 제8 실시예에서, 상기 Zr계 금속 유리는 $Zr_xCu_yNi_zAl_w$ 화합물이며, 여기서, x는 35~70, y는 20~50, z는 7~15, w는 3~5의 범위이며, 보다 바람직하게는 x는 40~50, y는 25~35, z는 10~13, w는 4~5의 범위인 것을 특징으로 한다.

- [0048] 상기 제1 실시예 내지 제8 실시예에서, 상기 금속 유리는 Mo계 금속 유리이며, Mo계 금속 유리는 Mo-Zr, Mo-Zr-Ti, Mo-Zr-Ti-Si, Mo-Zr-Co, Mo-Zr-Co-Si, Mo-Ru-B, Mo-Ni-Si-B, Mo-Si-Ta-Zr-Fe-Co-Y, 및 Mo-Co-B 금속 유리 중의 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 제1 실시예 내지 제8 실시예에서, 상기 Mo계 금속 유리는 $\text{Mo}_a\text{Zr}_b\text{Co}_c\text{Si}_d$ 화합물이며, a는 15~85, b는 20~50, c,d는 5~10의 범위이며, 보다 바람직하게는 a는 60~70, b는 22~28, c,d는 8~10의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0050] 상기 제1 실시예 내지 제8 실시예에서, 상기 Mo계 금속 유리는 $\text{Mo}_a\text{Zr}_b\text{Ti}_c\text{Si}_d$ 화합물이며, a는 15~85, b는 20~50, c,d는 5~10의 범위이며, 보다 바람직하게는 a는 60~70, b는 22~28, c,d는 8~10의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0051] 상기 제1 실시예 내지 제8 실시예에서, 상기 금속 유리는 Ti계 금속 유리이며, Ti계 금속 유리는 Ti-Cu, Ti-Cu-Al, Ti-Cu-Nb, Ti-Cu-Ni, Ti-Cu-Ni-Sn, Ti-Cu-Ni-Sn-Zr, Ti-Cu-Ni-Zr, Ti-Cu-Ni-Sn-Zr, 및 Ti-Zr-Si 금속 유리 중의 하나를 포함할 수 있다.
- [0052] 상기 제1 실시예 내지 제8 실시예에서, 상기 Ti계 금속 유리는 $\text{Ti}_a\text{Zr}_b\text{Si}_c$ 화합물이며, a는 45~85, b는 20~50, c는 5~10의 범위이며, 보다 바람직하게는 a는 60~70, b는 22~28, c는 8~10의 범위인 것을 특징으로 한다.
- [0053] 상기 제1 실시예 내지 제8 실시예에서, 상기 금속 유리의 코팅 두께는 5 내지 500 nm이며, 바람직하게는 8 내지 200 nm이며, 보다 바람직하게는 10 내지 50 nm, 가장 바람직하게는 10 내지 20 nm인 것을 특징으로 한다.
- [0054] 상기 음극 집전체의 스파이크 전압은 50 mV 내지 100 mV 인 것을 특징으로 한다.
- [0055] 상기 음극 집전체의 핵성장 과전위는 10 mV 내지 20 mV 인 것을 특징으로 한다.
- [0056] 상기 금속 유리의 코팅층의 SEI 저항(R_{SEI})은 10 Ω 내지 100 Ω 이며, 전하 이동 저항(R_{ct})은 50 Ω 내지 200 Ω 인 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0057] 상술한 바와 같이 본 발명은 무음극 리튬 이차전지의 하프셀 및 풀셀에서 고체-전해질 계면 및 데드 리튬의 생성을 억제하여 유망한 사이클링 성능을 나타내는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0058] 도 1(a)는 음극 집전체가 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm 및 25 nm 두께의 Mo-MG 박막으로 코팅된 하프셀의 쿨롱 효율을 나타내며, 도 1(b)는 음극 집전체가 5 nm, 10 nm, 15 nm, 20 nm 및 25 nm 두께의 Mo-MG 박막으로 코팅된 하프셀의 전압 히스테리시스를 나타내며, 도 1(c)는 각 사이클에서 전압 프로파일을 나타낸다. 도 1(d)는 전기화학 임피던스 분광법(EIS) 측정으로 예비 사이클 후에 첫번째 사이클 방전 사이클 후에 베어 Cu 및 10 nm와 20 nm 두께의 Zr-MG 코팅한 음극 집전체의 나이퀴스트 그래프이며, 도 1(e)는 10 nm, 15nm, 20 nm 두께의 Zr-MG 코팅한 리튬금속 음극 2개를 분리막을 사이에 두고 서로 마주보는 형태로 배치한 시메트릭 셀 (symmetric cell)을 제조하여 충전-방전이 반복적으로 진행되면서 측정된 전압그래프를 나타낸다.
- 도 2(a)는 음극 집전체가 10 nm, 15 nm, 20 nm 두께 Mo-MG 박막으로 코팅된 하프셀의 쿨롱 효율을 나타내며, 도 2(b)는 음극 집전체가 10 nm, 15 nm, 20 nm 두께 Mo-MG 박막으로 코팅된 하프셀의 전압 히스테리시스를 나타내며, 도 2(c)는 코팅을 한 집전체를 가진 하프셀의 0.1 mA cm^{-2} 전류밀도에서 0.5 mAh cm^{-2} 용량에서의 측정된 과전위를 나타낸다.
- 도 3(a)는 음극 집전체가 5 nm, 10 nm, 15 nm, 및 20 nm 두께의 Ti-MG 박막으로 코팅된 하프셀의 쿨롱 효율을 나타내며, 도 3(b)는 각 사이클에서 전압 프로파일을 나타내며, 도 3(c)는 5 nm, 10 nm, 15 nm, 및 20 nm 두께의 Ti-MG 코팅한 리튬금속 음극 2개를 분리막을 사이에 두고 서로 마주보는 형태로 배치한 시메트릭 셀 (symmetric cell)을 제조하여 충전-방전이 반복적으로 진행되면서 측정된 전압그래프를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0059] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되

어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.

- [0060] 제1, 제2, A, B 등의 용어는 다양한 구성요소들을 설명하는 데 사용될 수 있지만, 상기 구성요소들은 상기 용어들에 의해 한정되어서는 안 된다. 상기 용어들은 하나의 구성요소를 다른 구성요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.
- [0061] 예를 들어, 본 발명의 권리 범위를 벗어나지 않으면서 제1 구성요소는 제2 구성요소로 명명될 수 있고, 유사하게 제2 구성요소도 제1 구성요소로 명명될 수 있다. "및/또는"이라는 용어는 복수의 관련된 기재된 항목들의 조합 또는 복수의 관련된 기재된 항목들 중의 어느 항목을 포함한다.
- [0062] 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "연결되어" 있다거나 "접속되어" 있다고 언급된 때에는, 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되어 있거나 또는 접속되어 있을 수도 있지만, 중간에 다른 구성요소가 존재할 수도 있다고 이해되어야 할 것이다. 반면에, 어떤 구성요소가 다른 구성요소에 "직접 연결되어" 있다거나 "직접 접속되어" 있다고 언급된 때에는, 중간에 다른 구성요소가 존재하지 않는 것으로 이해되어야 할 것이다.
- [0063] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0064] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0066] 본 발명에서는 Cu 집전체의 코팅으로 $\text{Mo}_{56}\text{Zr}_{23}\text{Ti}_{10}\text{Si}_{11}$, $\text{Mo}_{58}\text{Zr}_{22}\text{Co}_{10}\text{Si}_{10}$, $\text{Ti}_{45}\text{Cu}_{41}\text{Ni}_9\text{Zr}_5$ 와 같은 Mo계 및 Ti계 금속 유리를 사용하였으며, 이는 무음극 리튬금속전지의 전기화학적 성능을 크게 향상시켰다. 마그네트론 스퍼터링 공정으로 수 nm 내지 수십 nm 두께의 Mo계 및 Ti계 금속 유리 박막을 증착하였다. 금속 유리는 가열 중에 유리 전이와 같은 유리의 거동을 보이는 금속 유리이다. 이들의 비정질 구조는 집전체의 전기화학적 특성을 향상시키는 데 많은 이점을 제공한다. 첫째, 장거리 규칙도가 없는 비정질 재료는 입자 경계, 전위, 적층 결함 등의 결함이 존재하지 않기 때문에 리튬 증착을 위한 균일한 환경을 제공한다. 이것은 원자 수준의 거칠기, 결정학적 방향과 조성의 다양성을 제거한다. Mo-MG(Mo-Metallic Glass) 및 Ti-MG(Ti-Metallic Glass) 박막에서 단거리 또는 중거리 규칙은 충전 시 리튬의 균일한 증착으로 이어지는 표면의 화학적, 물리적 균일성을 초래한다. 둘째, 비정질 구조는 원자 빈자리가 많은 무질서한 상을 가지며 결정질 합금에 비해 높은 탄성을 나타내기 때문에 더 많은 리튬 이온 삽입 부위를 제공한다. 더 많은 리튬 삽입 부위가 친리튬성 환경을 제공하고, 삽입된 리튬은 Mo-MG 및 Ti-MG를 친리튬성 상으로 전환시켰다. Mo-MG 및 Ti-MG의 주성분인 Mo 및 Ti는 리튬에 대한 용해성이 부족하고 리튬과의 금속간 형성이 없기 때문에 반리튬성 원소로 분류된다. 그러나, Mo-MG 및 Ti-MG코팅된 음극 집전체 및 리튬 음극에서 우수한 셀 성능을 보였다. 일반적으로 금속 유리는 기계적 강도, 탄성 등의 우수한 기계적 물성을 나타내므로 주로 구조재료로 간주된다. 금속 유리의 연구 커뮤니티는 주로 금속 유리의 기계적 특성과 유리 형성 능력에 초점을 맞추고 있다. 우리가 아는 한, 금속 유리는 지금까지 집전체의 코팅으로 간주되지 않았다. 원자 수준의 균일성, 원자 빈자리 수, 우수한 탄성 및 무질서한 원자구조에서 발현되는 친리튬성 박막은 집전체 상에 리튬의 균일한 증착으로 이어진다. 증착 초기 리튬의 균일한 증착은 최종적으로 우수한 전기화학적 성능을 이끌어내는 고체-전해질 계면 저항(R_{SEI})과 전하 이동 저항(R_{ct})을 획기적으로 감소시켰다.
- [0067] 5 nm 내지 25 nm의 다양한 두께의 Mo-MG 및 Ti-MG 박막으로 코팅된 집전체를 갖는 하프셀들의 쿨롱 효율을 분석하여 코팅층의 두께를 최적화하였다. 도 1(a), 도 2(a), 도 3(a)에서 도시한 같이, 집전체 상에 Mo-MG 및 Ti-MG 층을 증착하여 코팅하지 않은 집전체에 비해 쿨롱 효율이 향상되었다. 10 nm 및 20 nm 두께의 Mo-MG 및 Ti-MG 박막으로 코팅된 집전체는 코팅되지 않거나 Mo-MG 및 Ti-MG 박막으로 더 얇거나 두껍게 코팅된 집전체보다 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 나타내었다. 하프셀에서 10nm의 $\text{Mo}_{56}\text{Zr}_{23}\text{Ti}_{10}\text{Si}_{11}$, 15nm의 $\text{Mo}_{58}\text{Zr}_{22}\text{Co}_{10}\text{Si}_{10}$, 20nm의 $\text{Ti}_{45}\text{Cu}_{41}\text{Ni}_9\text{Zr}_5$ 로 코팅된 집전체의 100번째 사이클에서의 쿨롱 효율 (100번 사이클 동안 평균 쿨롱 효율)은 각각

96.9.8%(96.8±1.4%), 91.5%(96.1±1.5%)와 98.8%(97.8±1.2%)이다(표 1,2,3 참조).

표 1

MoZrTiSi	베어 Cu	5nm	10nm	15nm	20nm	25nm
100 th CE	67.7	96.9	96.9	93.2	91.3	94.0
평균 CE	92.4±7	98.2±0.5	96.8±1.4	95.7±1.9	95.9±1.5	96.8±1.5

표 2

MoZrCoSi	베어 Cu	10 nm	15 nm	20 nm
100 th CE	41.5	75.0	91.5	87.2
평균 CE	85.5±17.3	92.3±5.2	96.1±1.5	95.6±2.7

표 3

TiCuNZr	베어 Cu	5 nm	10 nm	15 nm	20 nm	25 nm	30 nm
100 th CE	47.5	91.8	89.6	97.6	98.8	98.2	97.8
평균 CE	89.9±12.5	96.1±1.6	95.5±2.1	97.2±0.5	97.8±1.2	97.4±1.6	97.4±1.4

(단위 %)

평균 쿨롱 효율값이 높고 그 표준편차가 좁을수록 보다 안정적인 사이클 성능이 입증되었으며, 9 nm 이하 두께의 Mo-MG 및 Ti-MG는 사이클 성능을 향상시키기에는 충분하지 않았던 것으로 판단된다. 두께가 20 nm보다 두꺼운 Mo-MG 및 Ti-MG층은 내부 전기 저항을 증가시켜 집전체의 전기화학적 성능을 악화시킬 수 있다. 도 1(c) 및 도 2(c)의 첫 번째 사이클에서 하프셀들의 해당 전압 프로파일도 첫 사이클에서 용량이 다소 낮은 이유는 코팅에 의한 저항 증가로 보인다. 이들의 전압 히스테리시스(도 1(b), 도 2(b), 도 (3b))는 Mo-MG 및 Ti-MG 코팅으로 인해 낮은 히스테리시스 전압이 유지되었음을 확인할 수 있다. 최고 용량을 보이는 두께보다 얇거나 두꺼운 경우 사이클이 진행될수록 전압이 급격히 상승하였다. 히스테리시스 전압의 증가는 도 1(a)의 쿨롱 효율의 감소와 밀접한 상관관계가 있었다. 쿨롱 효율 및 전압 이력 데이터를 기준으로 집전체 상의 코팅층에 대한 최적 두께는 10 nm 내지 20 nm 범위였다.

Mo-MG 코팅은 첫 번째 사이클에서 리튬 증착 동안 측정된 과전위를 명시적으로 변화시켰다. 과전위는 집전체에서 리튬의 핵생성과 성장을 위한 측정 가능한 물리적 매개 변수이며 정전류 하에서 측정된 시간에 따라 측정된 전압으로부터 얻어진다. 과전위 곡선은 깊은 스파이크를 보여주고 이어서 안정화 지역을 보여준다. 집전체에서 리튬 핵생성을 위한 과전위는 전하 이동, 확산, 반응 및 결정화 과전위의 합이다. 다른 방법으로, 집전체 상의 리튬 증착 동안의 전극 분극은 두 가지 용어의 합으로 간주된다. 증착 초기에 리튬 클러스터의 핵생성과 관련되어 전압 스파이크로 관측된 핵형성 과전위(η_n)와 기존의 리튬 핵에서 리튬의 성장을 설명하고 거의 평평한 전압 프로파일로 관측되는 성장 과전위(η_p)이다. Mo-MG 코팅된 집전체(Mo-CC)의 스파이크 전압은 63~69 mV로 베어 집전체의 전압인 108 mV보다 약 40 mV 작다. 5시간 증착에서 측정한 Mo-CC의 성장 과전위는 13 mV로, 베어 집전체의 26 mV보다 낮다. Mo-CC와 베어 집전체의 스파이크 전위와 성장 전위에서의 차이인 핵형성 과전위는 50~56 mV와 82 mV이다. 집전체에 금속 유리 박막을 증착함으로써 전체 과전위가 감소함을 알 수 있다. 과전위 값과 비교했을 때, 과전위 곡선의 모양은 분명히 달랐다. 전압 스파이크 후 Mo-CC의 경우 1시간 증착 후 전압이 빠르게 상승하여 포화하였다. 베어 Cu의 경우 포화상태 없이 5시간까지 전압이 계속 상승하였다. 그 차이는 베어 집전체와 Mo-CC 사이의 4가지 과전위의 차이에서 비롯되어야 한다. 4가지 과전위 중 전하 이동, 확산 및 결정화 과전위는 주로 과전위 프로파일의 차이를 유발한다고 예상된다. 이것은 집전체 코팅 여부와 상관없이 리튬 증착 전후의 화학반응에 큰 차이가 없을 것으로 예상되기 때문이다. 핵 생성 체제에서 증착된 Li/Cu 계면과 증착된 Li/Mo-CC 계면에서, 각각의 계면 특성 차이와 성장 체제에서 리튬 증착의 형태학적 차이 때문에 전하 전달, 확산 및 결정화의 과전위 차이가 유발되었다. 과전위 프로파일로 미루어 볼 때, 일단 리튬 이온이 Mo-CC 상에 증착을 시작하면, 원자핵은 베어 Cu에 비해 1시간 이내에 형성되어 균일하게 집전체를 덮는다고 가정할 수 있다.

핵 상부에 리튬은 성장 체제에 계속 증착된다. 베어 Cu 집전체의 경우, 기존 핵이 성장하는 동안 핵이 계속 형성돼 핵생성 체제와 성장 체제가 광범위하게 겹친 것으로 보인다.

[0074] 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 측정은 Mo-MG 코팅이 SEI 저항(R_{SEI})과 전하 이동 저항(R_{ct})을 상당히 감소시켰음을 명확히 보여준다. 첫 번째 사이클 동안 10nm 두께의 Mo-MG가 증착된 Mo-CC의 R_{SEI} 와 R_{ct} 는 29.2 Ω 과 58.5 Ω 으로 각각 베어 집전체의 127.3 Ω 과 255.9 Ω 보다 훨씬 낮았다.

[0076] 앞서 언급한 바와 같이, Cu 집전체에 Mo-MG 코팅을 하면 과전위가 감소하였고, 도 2(c)와 같이 전압 스파이크 후 명백히 과전위가 낮아지게 된다. 이것은 전하 이동 과전위 감소, 확산(SEI에서) 과전위 및/또는 결정화 과전위 때문이다. 전하 이동 과전위 및 확산 과전위 감소는 도 1(d)의 EIS 측정을 통해 추정되었다. 결정화의 감소는 MG 코팅에 의해 총 과전위가 낮아지는 또 다른 이유가 될 수 있다. 금속 유리의 고유 특성인 MG에서의 전환 반응 및/또는 MG의 균질성은 결정화 과전위를 감소시킬 수 있다. 먼저, MG는 리튬이 MG로 확산된 후 리튬 증착을 한 후, MG가 반리튬성에서 친리튬성 코팅으로 전환될 것으로 기대되었다. 전해질로부터 전극 표면에 위치하는 흡착 원자는 성장 단계로 확산되어 마침내 킥(kink)과 같은 안정적인 성장 부위에 도달한다. 네른스트 방정식은 주로 성장 장소와 성장 장소의 근처에 있는 흡착 원자의 농도(또는 활동)의 비율에 따라 달라지는 n_c 를 추정하는 데 사용될 수 있다. n_c 가 높을수록 성장 부위에서 먼 표면 영역에 있는 흡착 원자의 농도가 높아진다. 스텝(step)과 킥에서 흡착 원자의 반응 속도에 비해 흡착 원자의 확산 속도가 느리기 때문에 풀이된다. 표면 확산성이 낮아지면 표면확산 관통 거리(λ_0)가 짧아진다. 평균 전류 밀도(i)는 과전위, 두 입사 성장 지점 사이의 거리($2x_0$), 정상 상태 조건에서의 λ_0 의 함수이다.

[0077] (식 1)

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \text{ for } \lambda_0/x_0 \gg 1$$

[0078]

[0079] (식 2)

$$i = \frac{\lambda_0}{x_0} i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha z F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta\right) \right] \text{ for } \lambda_0/x_0 \ll 1$$

[0080]

[0081] 여기서,

$$\lambda_0 = \sqrt{\frac{z F D \bar{c}}{i_0}} \cdot \exp\left(\frac{\alpha z F}{2 R T} \eta\right).$$

[0082]

[0083] 상기 식 1 및 식 2에서 i_0 , α , z , F , R , T , D 및 c 는 각각 교환 전류 밀도, 전하 전달 계수, 전하 전달 원자가, 패러데이 상수, 기체 상수, 온도, 표면 확산성, 흡착 원자의 평형 농도($n=0$ 인 경우)이다. 도 2(a)의 과전위는 정전류 하에서 측정되었기 때문에, 정상상태 조건에서 과전위가 측정되었다고 가정할 수 있다. 식 1 ($\lambda_0/x_0 \gg 1$)은 순수한 전하 이동 전류 밀도, 즉 결정화를 방해하지 않음을 나타낸다. 이와는 대조적으로, 식 2 ($\lambda_0/x_0 \ll 1$)은 전류와 순수 결정화 과전위 사이의 관계를 나타낸다. 이 경우, 식 2의 유효 전하 이동 계수가 λ_0 의 지수 항에 n_c 를 가진 것을 곱하면 식 1의 절반으로 줄어든다. 식 1 및 식 2에 의하면, 결정화 과전위가 지배적이 되면, λ_0/x_0 의 중요성이 방정식에 증가한다. λ_0/x_0 이 증가하면 정전류 조건에서 식 2의 n_c 가 감소한다. 식 2에 따르면, 도 2(c)의 베어 Cu에 비해 Mo-CC에 대한 성장 과전위가 낮다는 것은 Mo-CC에 대한 흡착 원자의 확산도가 높다는 의미이며(λ_0 이 클수록), 인접한 핵들 사이의 거리가 짧아진다는 의미이다(x_0 이 작을수록). 낮은 과전위는 더 적은 수의 핵을 낳기 때문에, 더 작은 x_0 은 2D 형태의 핵을 형성함으로써 달성될 수 있다. 2D 형태의 핵은 전위, 입계 등의 결함 없이 표면에 형성되는 것으로 알려져 있다. λ_0/x_0 이 증가할수록, 또한 흡착 원자가 더 균일하게 분포하기 때문에 전류 밀도가 감소한다. 따라서, Mo-MG 코팅은 2D 형태의 핵을 형성하는데 도움을 주고, 표면 확산성을 증가시키며, 국소 전류 밀도의 감소에 의해 덴드라이트 형성을 방지한다.

[0084] 결정화 과전위의 감소가 Mo-MG 박막의 균일성에 기인하였음을 상기 식 2에서 명확히 알 수 있다. Mo-MG의 결정

화가 쿨롱 효율의 감소로 이어진다는 결과에 의해 뒷받침된다.

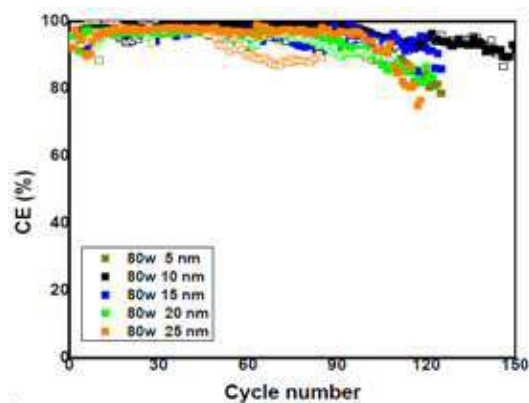
[0085] 집전체에 MG를 균일하게 코팅하는 것은 무음금 리튬금속전지의 비정질 구조가 균일하게 핵생성 사이트를 제공하고 리튬을 흡수하면 사이트가 더욱 유리해지기 때문에 무음금 리튬금속전지의 우수한 전기화학적 성능을 얻기 위한 창의적인 방법이다. 또한, MG 전기전도성은 직렬 저항을 줄이는데 유리하다. 우리가 아는 한, 리튬이온 전지에서 활성 전극 재료로서 금속 유리의 사용이 보고되었지만, 집전체 상의 시드 층으로서의 금속 유리의 박막은 조사되지 않았다.

[0086] 도 1(e) 및 도 3(d)를 참조하면, MG가 코팅된 리튬금속 음극 1쌍이 서로 마주보고 그 사이에, 전해질 및 분리막을 포함하는 시메트릭 전지 (symmetric cell)에 있어서, 전해질은 DOL/DME 1M LiTFSI와 2wt% LiNO₃의 혼합물이며, 1.0 mAh/cm² 용량과 충/방전속도는 1.0C의 풀셀에서 배어 리튬의 경우 200 사이클에서 쇼트가 발생했다. 하지만 Mo-MG 10 nm가 증착된 리튬금속 음극과 시메트릭 셀과 Ti 계 금속 유리가 증착된 리튬금속 음극은 안정적이고 낮은 전압을 보여주었다.

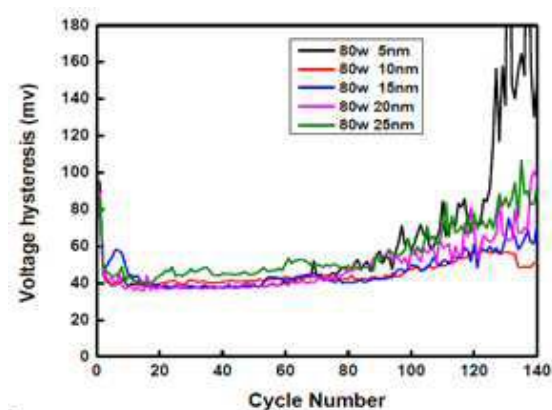
[0088] 본 발명은 상기 실시 예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시 예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

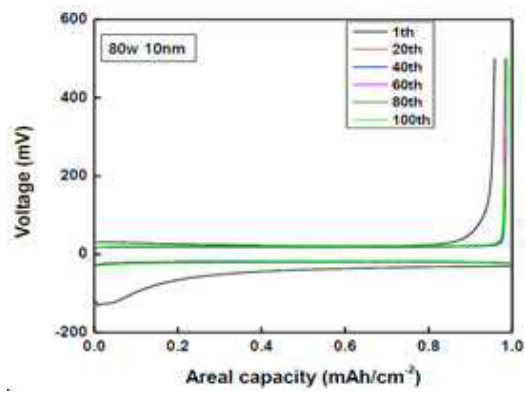
도면1a



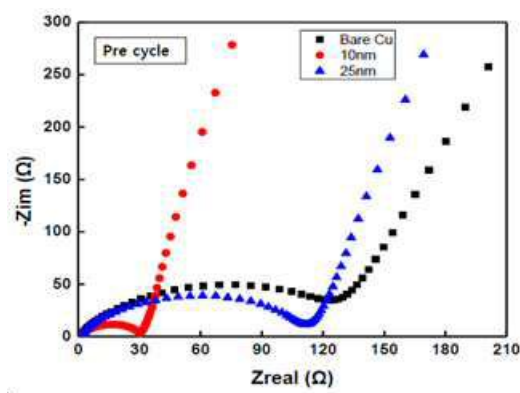
도면1b



도면1c

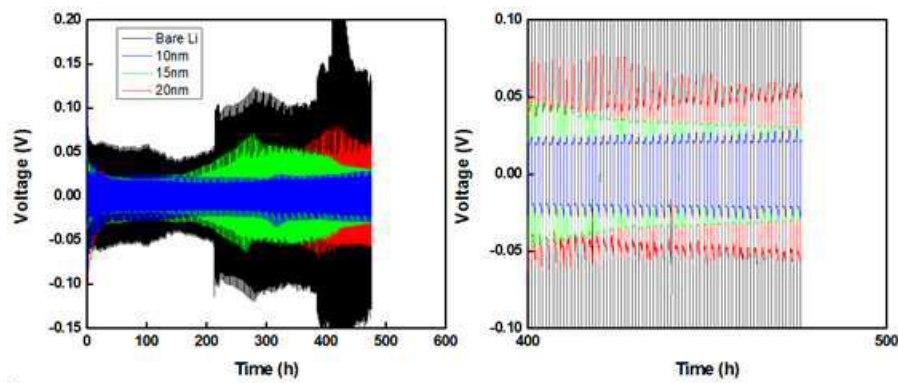


도면1d

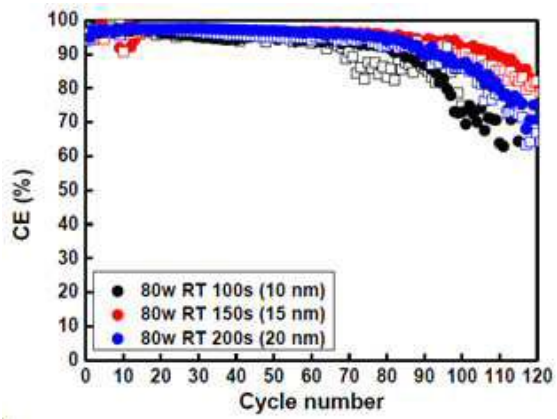


	R_s	R_{int}
Bare Cu	1.352	127.309
10nm	1.826	29.251
25nm	1.689	109.774

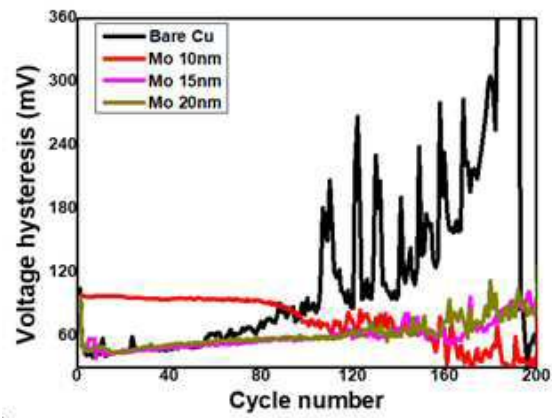
도면1e



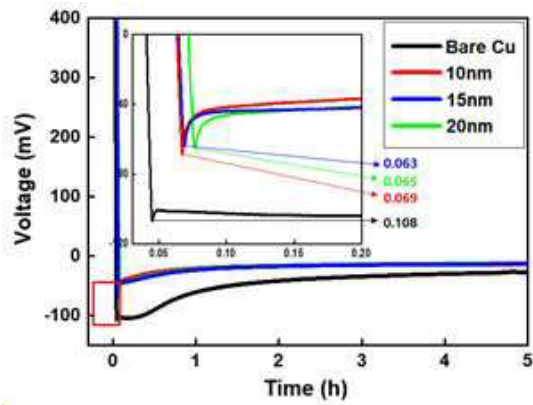
도면2a



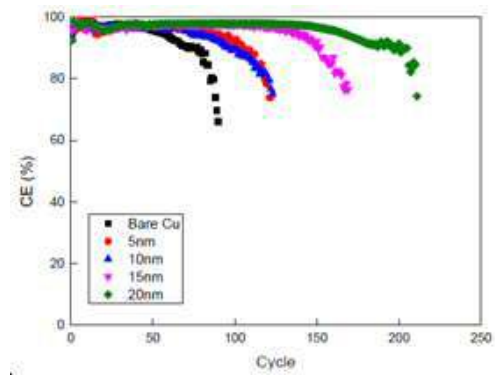
도면2b



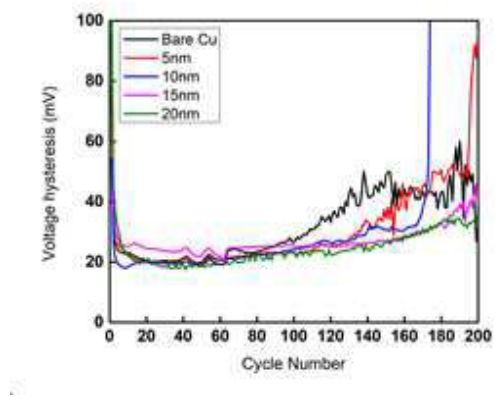
도면2c



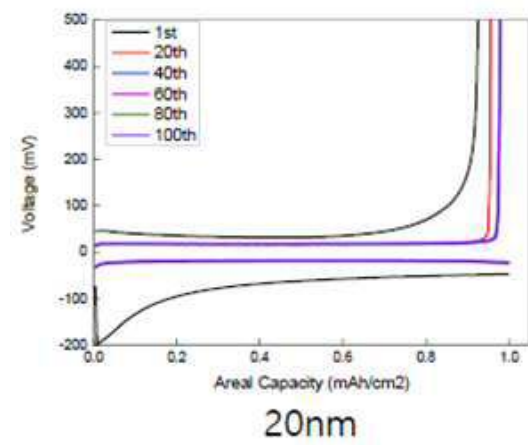
도면3a



도면3b



도면3c



도면3d

