(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0029351
(43) 공개일자 2024년03월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/134* (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0107672
(22) 출원일자 2022년08월26일
심사청구일자 2022년08월26일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
진형준
서울특별시 양천구 목동동로 100, 1305동 206호
엄지애
대전광역시 중구 태평로 35, 212동 1001호
윤영수
경기도 수원시 영통구 광교호수공원로 80, 106동 1903호
(74) 대리인
최우성

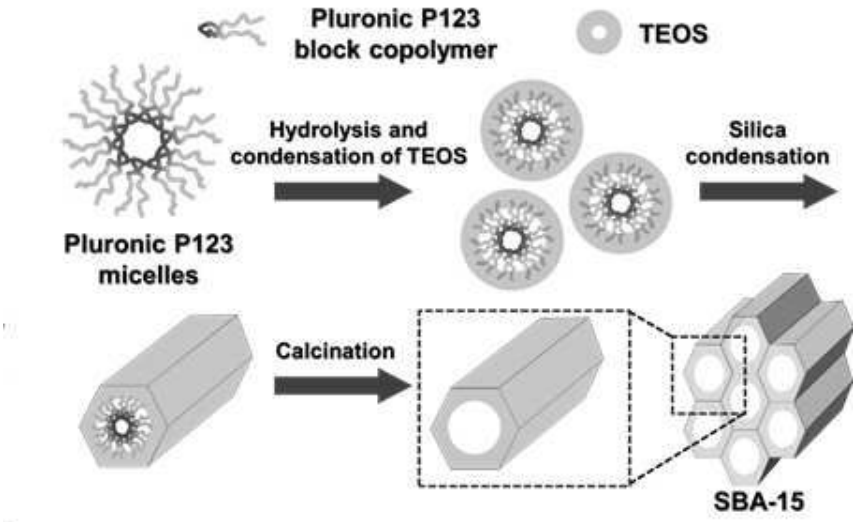
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **다공성 인공 보호층을 갖는 안정적인 리튬금속전지용 애노드**

(57) 요 약

본 명세서에서는, 동일한 방향으로 규칙적으로 배열된 복수의 메조 기공을 갖는 다공성 구조를 포함하는 다공성 인공 보호층을 포함하며, 상기 메조 기공은 원형의 내부벽 및 다각형의 외부벽을 갖는 원통 형상의 채널이고, 인접한 메조 기공과 외부벽을 접하는, 리튬 금속 배터리용 애노드가 제공된다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/1395 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711130407
과제번호	2021R1A4A2001403
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	표준탄소모델 설계 연구실
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

명 세 서

청구범위

청구항 1

동일한 방향으로 규칙적으로 배열된 복수의 메조 기공을 갖는 다공성 구조를 포함하는 다공성 인공 보호층을 포함하며,

상기 메조 기공은 원형의 내부벽 및 다각형의 외부벽을 갖는 원통 형상의 채널이고, 인접한 메조 기공과 외부벽을 접하는, 리튬 금속 배터리용 애노드.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 메조 기공은 5 내지 15 ㎚의 평균 직경 및 0.5 내지 3 ㎛의 원통 길이를 갖는, 리튬 금속 배터리용 애노드.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 메조 기공은 표면 상에 Si-O, Si-O-Si, Si-O, Si-OH 및 -OH 중 하나 이상을 갖는, 리튬 금속 배터리용 애노드.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 메조 기공 내에 리튬 이온을 함유하는, 리튬 금속 배터리용 애노드.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 인공 보호층은 전체 중량에 대하여 5 내지 20 중량%로 다공성 구조를 포함하는, 리튬 금속 배터리용 애노드.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 인공 보호층은 10 내지 30 ㎛ 두께를 갖는, 리튬 금속 배터리용 애노드.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 구조의 비표면적(S_{BET})은 500 내지 1000 $m^2 g^{-1}$ 이고, 총 기공 부피는 0.5 내지 1.5 $cm^3 g^{-1}$ 인, 리튬

금속 배터리용 애노드.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다공성 구조는 질소 흡착 및 탈착 등온선에서 히스테리시스 루프가 있는 Type-IV 흡착 등온선을 나타내는, 리튬 금속 배터리용 애노드.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 리튬 금속 배터리용 애노드는 아래의 수학식 1로 표시되는 전해질 흡수도가 120% 이상인, 리튬 금속 배터리용 애노드.

[수학식 1]

$$\text{전해질 흡수도 (\%)} = (W_1-W_0)/W_0 \times 100$$

여기서, W_0와 W_1은 각각 리튬 금속 배터리용 애노드를 전해질에 담그기 전과 후의 중량이다.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 리튬 금속 배터리용 애노드는 25℃에서 아래의 수학식 2로 표시되는 이온 전도도가 1.0×10^{-5} S cm^{-1}의 이상인, 리튬 금속 배터리용 애노드.

[수학식 2]

$$\sigma = L_f / R \cdot A$$

여기서, L_f는 애노드 두께이고 A는 애노드 면적, R은 저항값이다.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 하나의 리튬 금속 배터리용 애노드를 포함하는, 리튬 이온 배터리.

청구항 12

제1항 내지 제10항 중 하나의 리튬 금속 배터리용 애노드의 제조방법으로서,

양친매성 공중합체를 용매 상에서 마이셀화 시키고, 형성된 마이셀을 다공성 구조 폴리머 전구체와 반응시켜 다공성 구조를 형성하는 단계; 및

상기 다공성 구조를 포함하는 슬러리를 금속 전극에 코팅하는 단계;를 포함하는, 리튬 금속 배터리용 애노드 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 명세서는 다공성 인공 보호층을 갖는 안정적인 리튬금속전지용 애노드에 관하여 개시된다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이온 배터리에서 상업적으로 사용되는 애노드 소재인 그라파이트는 낮은 전자 화학 반응성, 안정된 충전/방전 사이클, 저렴한 가격 등의 이점을 지녀 일반적으로 널리 사용 되고 있다. 하지만 그라파이트는 부족한 이론 용량 (372 mA h g^{-1})으로 인해, 이를 대체하기 위해 차세대 애노드 소재에 관한 연구가 증가하고 있다. 차세대 애노드 소재 중 리튬 금속 애노드는 그라파이트에 비해 약 10배가량 높은 용량 (3860 mA h g^{-1})과 낮은 전기화학 전위 (-3.040 V vs. standard hydrogen electrode)를 가져 많은 주목을 받고 있다. 그럼에도 리튬 금속 애노드는 낮은 사이클 수명과 안전성 문제로 인해 상용화되는데 어려움을 겪고 있다. 산화 환원 반응에서 이온의 삽입/탈리 반응을 통해 리튬 이온을 저장하는 흑연 애노드와 달리, 리튬금속전지의 경우 저장되는 호스트가 존재하지 않아 표면에 증착하는 형태로 리튬이온을 저장하게 된다. 배터리가 충·방전 과정에서 리튬 금속의 불균일한 증착이 반복적으로 일어나고, 그 결과 수지상 (dendrite) 리튬이 생성된다. 수지상의 리튬은 전극의 부피 팽창과 불안정한 SEI (Solid Electrolyte Interphase) 층을 형성하고 전해질 고갈을 초래한다. 이는 쿨롱 효율 저하 및 사이클 수명 단축을 일으키고, 애노드에서 자란 수지상 리튬이 양극과 닿게 되면 셀 단락과 같은 심각한 문제를 초래할 수 있다. 따라서 리튬 수지상의 억제는 리튬 금속 애노드를 상용화하는 데 있어 필수적 요건이며 여전히 과제로 남아 있다.

[0003] 이러한 문제점을 해결하기 위해 인공적인 층을 코팅하여 리튬 수지상을 물리적으로 억제하고 사이클 수명을 늘리는 연구가 진행되고 있다. 리튬 수지상의 성장을 억제하기 위해 속이 비어 있는 구형 탄소 코팅층의 도입을 제안했다. 결정성이 낮은 탄소를 이용하여 만들어진 얇은 층은 리튬 이온이 환원 과정에서 전달될 때 이동 저항을 증가시키지 않지만, 덴드라이트를 억제할 수 있는 높은 기계적 강성을 가지고 있다. 또한 덴드라이트 억제를 위한 방향으로 높은 접착에너지를 이용하는 방법이 제시된다. 0.5 J m^{-2}의 접착에너지를 가진 코팅층이 효과적으로 덴드라이트를 억제할 수 있다는 것을 위상 계면 시뮬레이션 (Phase field model)을 통해 증명됐다. 대표적으로 LiAl이 계면층에 풍부한 경우 ~1.52 J m^{-2}의 높은 접착에너지를 가져 코팅층이 없는 리튬 금속 애노드에 비해 사이클 안정성과 쿨롱 효율을 향상시킬 수 있다는 연구가 있다. 하지만 인공 표면 코팅층의 도입은 리튬 금속의 불균일한 증착이라는 근본적인 원인을 해결하지 못한다. 또한, 이러한 구조는 상대적으로 낮은 비표면적과 불충분한 전해질과의 접촉을 가진다는 단점이 존재한다.

[0004] 덴드라이트의 성장은 일반적으로 환원 반응으로 계면에서 리튬 양이온이 소모되고, 이에 따라 농도구배가 결정 성장의 불안정성을 유발하여 생성된다고 알려져 있다. 특히 높은 전류 속도에서 전극 표면의 이온 농도가 특정 시간에서 0으로 감소하고 수지상이 형성된다. 이 특정 시간을 "Sand time"이라 정의하고, 이 시간 이후 리튬 이온은 확산에 의해 이동하여 표면의 돌출부에 증착 되고 수지상 성장의 가속화 (팁 성장 모드)로 이어진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 이에 본 발명에 따른 구현예들은 리튬 이온 배터리의 충·방전 과정에서 리튬 금속의 불균일한 증착이 반복적으로 일어나고, 그 결과 수지상 (dendrite) 리튬이 생성되어 전극의 부피 팽창과 불안정한 SEI 층을 형성하고 전해질 고갈을 초래하는 문제점을 해결하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 전술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 일 구현예에서, 동일한 방향으로 규칙적으로 배열된 복수의 메조 기공을 갖는 다공성 구조를 포함하는 다공성 인공 보호층을 포함하며, 상기 메조 기공은 원형의 내부벽 및 다각형의 외부벽을 갖는 원통 형상의 채널이고, 인접한 메조 기공과 외부벽을 접하는, 리튬 금속 배터리용 애노드를 제공한다.

[0007] 일 구현예에서, 상기 메조 기공은 5 내지 15 nm의 평균 직경 및 0.5 내지 3 ㎛의 원통 길이를 가질 수 있다.

[0008] 일 구현예에서, 상기 메조 기공은 표면 상에 Si-O, Si-O-Si, Si-O, Si-OH 및 -OH 중 하나 이상을 가질 수 있다.

[0009] 일 구현예에서, 상기 메조 기공 내에 리튬 이온을 함유할 수 있다.

[0010] 일 구현예에서, 상기 다공성 인공 보호층은 전체 중량에 대하여 5 내지 20 중량%로 다공성 구조를 포함할 수 있

다.

[0011] 일 구현예에서, 상기 다공성 인공 보호층은 10 내지 30 ㎛ 두께를 가질 수 있다.

[0012] 일 구현예에서, 상기 다공성 구조의 비표면적(S_{BET})은 500 내지 1000 $m^2 g^{-1}$ 이고, 총 기공 부피는 0.5 내지 1.5 $cm^3 g^{-1}$ 일 수 있다.

[0013] 일 구현예에서, 상기 다공성 구조는 질소 흡착 및 탈착 등온선에서 히스테리시스 루프가 있는 Type-IV 흡착 등온선을 나타낼 수 있다.

[0014] 일 구현예에서, 상기 리튬 금속 배터리용 애노드는 아래의 수학식 1로 표시되는 전해질 흡수도가 120% 이상일 수 있다.

[0015] [수학식 1]

[0016] 전해질 흡수도 (%) = $(W_1-W_0)/W_0$ X 100

[0017] 여기서, W_0와 W_1은 각각 리튬 금속 배터리용 애노드를 전해질에 담그기 전과 후의 중량이다.

[0018] 일 구현예에서, 상기 리튬 금속 배터리용 애노드는 25℃에서 아래의 수학식 2로 표시되는 이온 전도도가 1.0×10^{-5} S cm^{-1} 이상일 수 있다.

[0019] [수학식 2]

[0020] $\sigma = L_f / R \cdot A$

[0021] 여기서, L_f는 애노드 두께이고 A는 애노드 면적, R은 저항값이다.

[0022] 일 구현예에서, 전술한 리튬 금속 배터리용 애노드를 포함하는, 리튬 이온 배터리가 제공된다.

[0023] 본 발명에 따른 다른 구현예에서, 전술한 리튬 금속 배터리용 애노드의 제조방법으로서, 양친매성 공중합체를 용매 상에서 마이셀화 시키고, 형성된 마이셀을 다공성 구조 폴리머 전구체와 반응시켜 다공성 구조를 형성하는 단계; 및 상기 다공성 구조를 포함하는 슬러리를 금속 전극에 코팅하는 단계;를 포함하는, 리튬 금속 배터리용 애노드 제조 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0024] 이에, 본 발명의 구현예들에 따른 리튬 금속 배터리용 애노드는 다공성 인공 보호층을 적용하여 높은 기계적 강도와 이온 전도성을 동시에 구현하고, 이를 통하여 벌크 전해질에서 리튬 이온의 확산 속도를 가속화하고 전극 근처의 농도구배를 제거하여 리튬 금속 덴드라이트 형성 가능성을 줄일 수 있다. 특히, 상기 인공 보호층은 빠른 리튬 이온의 확산을 제공할 수 있는 풍부한 중공 기공을 가졌으며, 그 크기가 마이크로미터 크기의 리튬 덴드라이트보다 훨씬 작기 때문에 덴드라이트 성장 및 기공 침투 가능성을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 다공성 구조(SBA-15)의 제조 단계를 나타내는 개략도를 도시한다.

도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 다공성 구조(SBA-15)의 (a) FE-SEM 이미지와 (b) FE-TEM 이미지를 도시한다.

도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 다공성 구조(SBA-15)의 (a) 질소 흡착/탈착 등온선과 (b) 기공의 사이즈 분포를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 실시예 1에 따른 다공성 구조(SBA-15)의 FT-IR 스펙트럼 분석 결과를 도시한다.

도 5는 (a) 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)와 (b) 구리 전극의 이미지를 비교 도시한다.

도 6은 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)의 이온전도도 σ 계산을 위한 임피던스 스펙트럼 측정 결과를 도시한다.

도 7은 (a) 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)와 (b) 구리 전극의 50 μA cm^{-}

^{2}에서 핵 생성 과전압을 측정한 결과를 도시한다.

도 8은 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)와 구리 전극(Cu)의 다양한 전류 속도 영역에서 충·방전 테스트 결과로서, 각각의 전류 속도에서 20-100번째의 사이클에서 평균 쿨롱 효율을 계산한 결과를 도시한다.

도 9는 (a) 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)와 (b) 구리 전극의 다양한 전류 속도 영역에서 충·방전 테스트 결과를 도시한다.

도 10은 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)와 구리 전극(Cu)의 하프 셀에서의 사이클 테스트 결과를 도시한다.

도 11은 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)와 구리 전극(Cu)의 대칭 셀에서의 사이클 테스트 결과를 도시한다.

도 12는 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)에서 리튬 덴드라이트 성장의 억제 메커니즘을 나타내는 개략도를 도시한다.

도 13은 (a) 구리 전극과 (b) 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)의 Ex-situ SEM 이미지를 도시한다.

도 14는 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)에서 30 사이클 후의 Ex-situ SEM 이미지를 도시한다.

도 15는 상용 양극재인 NCM622의 정전류 충전/방전 그래프를 도시한다.

도 16은 상용 양극재인 NCM622의 사이클 테스트 결과를 도시한다.

도 17은 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)와 상용 양극재인 NCM622를 적용한 Li@SPLA//NCM622 풀 셀의 성능 특성을 도시한다.

도 18은 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)와 상용 양극재인 NCM622를 적용한 Li@SPLA//NCM622 풀 셀의 사이클 테스트 중의 정전류 충전/방전 그래프를 도시한다.

도 19는 본 발명의 실시예 2에 따른 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드(SPLA)와 상용 양극재인 NCM622를 적용한 Li@SPLA//NCM622 풀 셀의 사이클 테스트 결과를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명의 실시예들을 보다 상세하게 설명하고자 한다.

[0027] 본문에 개시되어 있는 본 발명의 실시예들은 단지 설명을 위한 목적으로 예시된 것으로서, 본 발명의 실시예들은 다양한 형태로 실시될 수 있으며 본문에 설명된 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

[0028] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 실시예들은 본 발명을 특정한 개시 형태로 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

[0029] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 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.

[0031] **리튬 금속 배터리용 애노드**

[0032] 전술한 목적을 달성하기 위하여 본 발명에 따른 예시적인 구현예에서, 동일한 방향으로 규칙적으로 배열된 복수의 메조 기공을 갖는 다공성 구조를 포함하는 다공성 인공 보호층을 포함하며, 상기 메조 기공은 원형의 내부벽 및 다각형의 외부벽을 갖는 원통 형상의 채널이고, 인접한 메조 기공과 외부벽을 접하는, 리튬 금속 배터리용 애노드를 제공한다.

[0033] 예시적인 구현예에서, 상기 리튬 금속 배터리용 애노드는 금속 집전체를 더 포함할 수 있으며, 상기 다공성 인공 보호층은 금속 집전체 상에 위치하여 리튬 금속 수지상 형성을 방지할 수 있다. 예를 들어 상기 금속 집전체는 구리(Cu) 집전체일 수 있다.

[0034] 예시적인 구현예에서, 상기 메조 기공은 5 내지 15nm 의 평균 직경 및 0.5 내지 3㎛의 원통 길이를 가질 수 있다. 구체적으로, 상기 메조 기공은 5nm 이상, 6 nm 이상, 7 nm 이상, 8 nm 이상, 14 nm 이하, 13 nm 이하, 12 nm 이하, 11 nm 이하, 10 nm 이하의 평균 직경을 가질 수 있고, 0.5㎛ 이상, 0.6㎛ 이상, 0.7㎛ 이상, 0.8㎛ 이상, 0.9㎛ 이상, 1.0㎛ 이상, 3㎛ 이하, 2.8㎛ 이하, 2.6㎛ 이하, 2.4㎛ 이하, 2.2㎛ 이하, 2㎛ 이하, 1.8㎛ 이하, 1.6㎛ 이하, 1.4㎛ 이하, 1.2㎛이하, 1.0㎛ 이하의 원통 길이를 가질 수 있다. 상기 범위에서 메조 기공이 충분한 리튬 이온을 수용하여 내부 이온 확산 경로를 제공할 수 있다.

[0035] 한편, 상기 다공성 구조는 기공 크기 분포 (PSD)에서 7 내지 10nm 직경의 기공 비율이 90% 이상, 또는 95% 이상일 수 있다. 이러한 특유의 기공 분포 형태로 인하여 리튬 이온을 구리 집전체로 빠르고 균일하게 전달할 수 있으며 리튬 금속 수지상 형성을 방지할 수 있다.

[0036] 예시적인 구현예에서, 상기 메조 기공은 표면 상에 Si-O, Si-O-Si, Si-O, Si-OH 및 -OH 중 하나 이상을 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 메조 기공의 표면 상에 고농도의 실라놀기 (Si-OH)가 존재할 수 있으며 이는 전해질에 있는 리튬 이온과 작용할 수 있다. 또한 상기 메조 기공의 벽에는 다수의 Si-OH 그룹이 존재할 수 있으며 이는 루이스 산-염기 상호작용을 통해 Li^+의 용매화 및 결합 상태를 조절함으로써 전해질에서 이온 해리를 촉진시킬 수 있다.

[0037] 예시적인 구현예에서, 상기 메조 기공 내에 리튬 이온을 함유할 수 있다. 구체적으로, 상기 메조 기공은 높은 비표면적을 통해 저장된 충분한 전해질은 리튬 이온 확산 경로를 제공하고 높은 이온 전도도를 보여줄 수 있다. 결과적으로 상기 애노드는 높은 이온 전도성과 정렬된 기공을 통해 리튬 이온을 구리 집전체로 빠르고 균일하게 전달할 수 있으며 리튬 금속 수지상 형성을 방지할 수 있다.

[0038] 예를 들어, 리튬 덴드라이트 성장은 다음과 같은 메커니즘을 통하여 억제될 수 있다. 도 12를 참고하면, 본 발명의 구현예에서 동일한 방향으로 규칙적으로 배열된 복수의 메조 기공을 갖는 다공성 구조가 갖는 메조포러스한 채널은 충분한 전해질 특히 리튬 이온을 수용하며 내부 이온 확산 경로를 제공할 수 있다. 이와 같이 정렬된 메조 기공 벽의 -OH기에 연결된 리튬 이온은 증착 과정에서 균일하게 전달될 수 있다. 즉, 인공 보호층이 갖는 이온 수송 능력을 통하여 균일하고 효율적인 확산을 일으킬 수 있으며, 결과적으로 덴드라이트가 없는 리튬 금속의 형성에 기여하고 높은 쿨롱 효율을 나타낼 수 있다.

[0039] 예시적인 구현예에서, 상기 다공성 인공 보호층은 전체 중량에 대하여 5 내지 20 중량%로 다공성 구조를 포함할 수 있다. 다공성 구조를 5 중량% 미만으로 포함하는 경우 접착성이 떨어져 입자의 탈리가 일어날 수 있고, 20 중량% 초과로 포함하는 경우 불필요한 입자의 무게가 늘어나 에너지밀도 측면에서 좋지 않을 수 있다.

[0040] 예시적인 구현예에서, 상기 다공성 인공 보호층은 10 내지 30 ㎛ 두께를 가질 수 있다. 인공 보호층의 두께가 10 ㎛ 미만인 경우 충분한 전해질 흡수율을 가지지 못하여 전해질 저장소로 역할을 못 할 수 있고, 30 ㎛ 초과인 경우 리튬이온이 전달 될 때의 저항으로 작용할 수 있다.

[0041] 예시적인 구현예에서, 상기 다공성 구조의 비표면적(S_{BET})은 500 내지 1000 $m^2 g^{-1}$ 이고, 총 기공 부피는 0.5 내지 1.5 $cm^3 g^{-1}$ 일 수 있다. 상기 비표면적 및 기공 부피 범위에서 높은 이온 전도도를 보여주며, 따라서 높은 이온 전도성과 정렬된 기공을 통해 리튬 이온을 구리 집전체로 빠르고 균일하게 전달할 수 있으며 리튬 금속 수지상 형성을 방지할 수 있다.

[0042] 예시적인 구현예에서, 상기 다공성 구조는 질소 흡착 및 탈착 등온선에서 히스테리시스 루프가 있는 Type-IV 흡착 등온선을 나타낼 수 있다. 상기 Type-IV 흡착 등온선을 통하여 다공성 구조가 메조 기공을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[0043] 예시적인 구현예에서, 상기 리튬 금속 배터리용 애노드는 아래의 수학식 1로 표시되는 전해질 흡수도가 120% 이상일 수 있다.

[0044] [수학식 1]

[0045] 전해질 흡수도 (%) = $(W_1-W_0)/W_0$ X 100

[0046] 여기서, W_0와 W_1은 각각 리튬 금속 배터리용 애노드를 전해질에 담그기 전과 후의 중량이다.

[0047] 예를 들어, 상기 전해질 흡수도는 130% 이상, 140% 이상, 150% 이상, 160% 이상일 수 있으며, 이상의 높은 전해질 흡수도값을 통하여 많은 양의 전해질을 빠르게 흡수할 수 있음을 나타낸다.

[0048] 예시적인 구현예에서, 상기 리튬 금속 배터리용 애노드는 25℃에서 아래의 수학식 2로 표시되는 이온 전도도가 1.0×10^{-5} S cm^{-1}의 이상일 수 있다.

[0049] [수학식 2]

[0050] $\sigma = L_f / R \cdot A$

[0051] 여기서, L_f는 애노드 두께이고 A는 애노드 면적, R은 저항값이다.

[0052] 예를 들어, 상기 이온 전도도는 6.0×10^{-4} S cm^{-1}의 이상일 수 있으며, 이러한 이온 전도도 값은 종래에 리튬 이온 배터리 애노드에 적용되던 인공층에 비하여 높은 이온 전도도로서 리튬 이온을 구리 집전체로 빠르고 균일하게 전달할 수 있으며 리튬 금속 수지상 형성을 방지할 수 있다.

[0053] 예시적인 구현예에서, 전술한 리튬 금속 배터리용 애노드를 포함하는, 리튬 이온 배터리가 제공된다.

[0054] 본 발명에 따른 다른 구현예에서, 전술한 리튬 금속 배터리용 애노드의 제조방법으로서, 양친매성 공중합체를 용매 상에서 마이셀화 시키고, 형성된 마이셀을 다공성 구조 폴리머 전구체와 반응시켜 다공성 구조를 형성하는 단계; 및 상기 다공성 구조를 포함하는 슬러리를 금속 전극에 코팅하는 단계;를 포함하는, 리튬 금속 배터리용 애노드 제조 방법이 제공된다.

[0055] 예를 들어, 다공성 구조는 두 개의 친수성 폴리에틸렌 옥사이드 사슬과 소수성 폴리프로필렌 옥사이드 사슬로 구성된 양친매성 삼중 블록 공중합체의 마이셀화 과정을 통해 합성될 수 있다.

[0056] 구체적으로 TEOS의 가수 분해 및 축합 반응이 일어나고 일부 올리고머는 마이셀 표면의 에틸렌옥사이드 그룹과 반응할 수 있다. 마이셀의 소수성 코어 사이에서 반데르발스 상호작용이 우세해지면 응집체의 형성이 유도되어 구형이 2차원 육각형으로 바뀔 수 있다. 최종적으로 열처리를 통해 블록 공중합체를 제거하여 메조포러스한 다공성 구조를 생성할 수 있다.

[0058] **실시예**

[0059] 이하, 실시예를 들어 본 발명의 구성 및 효과를 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명에 대한 이해를 돕기 위해 예시의 목적으로만 제공된 것일 뿐 본 발명의 범주 및 범위가 하기 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0061] **실시예 1: 다공성 구조 제조(SBA-15)**

[0062] SBA-15 다공성 구조를 다음과 같은 방법으로 제조하였다. 먼저, 1.6M HCl 용액 150 mL에 poly(ethylene oxide)20-poly(propylene oxide)70-poly(ethylene oxide)20 triblock copolymer 형태의 Pluronic P123 4g을 넣었다. 혼합물이 완전히 용해될 때까지 37 ℃에서 약 10시간 교반하였다. 그 다음, 8.5 g의 tetraethyl orthosilicate (TEOS)를 넣고 300 rpm의 속도로 교반하면서 반응을 진행시켜 준다. 그 후, 혼합물을 37 ℃에서 24시간 동안 보관한 후, 테플론 오토클레이브에 옮겨 100 ℃ 24시간 조건 하에 실리카 입자의 추가 축합반응을 유도하였다. 마지막으로, 생성된 고체를 세척 작업 없이 여과하고, 550 ℃에서 6시간 동안 공기 조건하에 열처리 하였다.

[0064] **실시예 2: 다공성 인공 보호층을 갖는 애노드 제조(SPLA)**

[0065] SPLA는 일정량의 SBA-15를 N-methyl-2-pyrrolidone 에 녹인후 슬러리를 제조하였다. 얻어진 슬러리를 Cu 호일에 균일하게 코팅하고, 생성된 전극을 80 ℃에서 2시간 동안 건조시켰다. 전극으로 사용하기 위해 원형으로 (직경 = 0.5 cm) 펀칭했다.

[0067] **실험예 1: 다공성 구조 SBA-15 및 SPLA 애노드의 특성 분석**

[0068] **1) 특성 분석 방법**

[0069] 실시예 1의 SBA-15의 형태는 FE-SEM(S-4300, Hitachi, Japan)과 FE-TEM(JEM2100F, JEOL, Japan)을 이용하여 조사하였다. 샘플의 다공성 구조는 -196 ℃에서 표면적 분석기와 다공성 측정 분석기(ASAP 2060, Micromeritics, USA)를 통해 얻은 질소 흡착 및 탈착 등온선을 통해 분석했다. IR 분석을 위해, SBA-15는 필름으로 만들고 약 하루 동안 건조하여 필름의 모든 수분을 제거했다. SBA-15의 하이드록실 그룹의 화학 결합은 감쇠 전반사 모드에서 FT-IR 분광기(Nicolet iS5 FTIR 분광계, Nicolet analysis Instruments, Madison, WI)를 사용하여 분석했다. 스펙트럼은 4000-700 cm^{-1} 범위에서 기록되었으며 스캔 해상도와 스캔 횟수는 각각 4 cm^{-1} 및 64회 이다.

[0071] **2) 전기화학 특성 분석 방법**

[0072] 실시예 2의 SPLA의 전기화학적 성능은 Wonatech 배터리 사이클러와 CR2032형 코인 셀을 사용하여 테스트하였다. 하프 셀의 경우 SPLA를 작업 전극으로 사용하고 금속 리튬 호일을 기준 및 상대 전극으로 사용하였다. 또한 아르곤으로 채워진 글로브 박스에 코인 셀을 조립했다. Lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (LiTFSI; 1 M; Sigma-Aldrich, 99.95%)과 5 wt% $LiNO_3$를 1,3-dioxolane and dimethoxyethane (DOL/DME 1:1 v/v)의 혼합 용액에서 용해시켰다. 그리고 분리막으로 탄소 섬유 분리막(GF/F, Whatman)를 사용하였다.

[0073] 이온 전도도 측정을 위해 SBA-15 필름(두께 = ~15 μm)을 스테인리스강에 드롭 캐스팅했다. 그다음, 전해질에 1시간 동안 담그고 티슈 페이퍼로 필름을 닦아 남아있는 전해질을 제거하였다. SBA-15 필름의 전도도는 1 MHz ~ 1 mHz의 주파수 범위에서 AC 임피던스 분석으로 측정되었다.

[0074] SPLA과 Cu 호일의 정전류식 리튬 금속 증착/박리 테스트는 1.0 mA h cm^{-2}의 차단 용량으로 0.5 ~ 4.0 mA cm^{-2}의 다양한 전류 속도에서 테스트 했다. 풀 셀 테스는 ~0.18 mg을 프리사이클을 통해 SPLA에 증착한 후 NCM622와 조립하여 전기화학 테스트를 진행했다. 대칭 셀의 경우 SPLA는 20사이클 동안 1.0 mA cm^{-2}에서 프리 사이클을 한 후, 0.37 mg의 추가 리튬 금속을 SPLA에 증착시킨후 전기화학 테스트를 진행했다. 임피던스 분석기(ZIVE SP2, Wonatech)를 사용하여 1 MHz ~ 1 mHz의 주파수 범위에서 상온에서 임피던스 분광법 (EIS) 테스트를 진행했다.

[0076] **3) 다공성 구조 SBA-15의 특성 분석 결과**

[0077] 합성된 SBA-15의 형상을 FE-SEM과 FE-TEM으로 확인하였다 (도 2). SEM 이미지는 SBA-15가 1 μm의 원통형 구조와 200 nm의 지름을 가지고 있음을 나타낸다. 또한, 원통형 기공은 SBA-15 내부에 평행한 2차원 (2D) 구조로 배열되었다 (도 2a). FE-TEM을 사용하여 정렬된 기공 구조도 확인했다 (도 2b). 이것은 합성된 SBA-15가 매우 다공성이며 이미지에서 측정된 육각형 기공 직경이 약 8 nm임을 나타낸다. 이를 통해, 실시예 1의 SBA-15의 규칙적이고 정렬된 육각형 포어 2D 구조를 확인했다.

[0078] 실시예 1의 SBA-15의 다공성 특성은 질소 흡착 및 탈착 등온선을 통해 관찰했다. 그 결과 등온선 그래프는 히스테리시스 루프가 있는 Type-IV 흡착 등온선을 보여주며, 이는 메조 기공의 존재를 나타낸다 (도 3a). Barrett-Joyner-Halenda 방법을 사용하여 질소 등온선의 흡착 분기에서 계산된 SBA-15의 기공 크기 분포 (PSD)를 보면, PSD 그래프는 8 nm 기공이 고도로 발달하였음을 보여준다 (도 3b). 또한, FE-TEM 이미지의 결과와 일치한다는 것을 알 수 있다. 계산된 비표면적(S_{BET})과 SBA-15의 총 포어 부피는 각각 683 m^2 g^{-1} 및 0.79 cm^3 g^{-1} 이다.

[0079] 실시예 1의 SBA-15의 표면 특성을 FT-IR 분광법을 통해 테스트했다. 1080 (Si-O), 800 (Si-O-Si) 및 460 cm^{-1}(Si-O)에서 SBA-15의 특성 밴드가 명확하게 관찰되었으며, 각각 비대칭 스트레칭, 대칭 및 Si-O 결합의 평면 밖의 진동과 상응한다 (도 4). 960 cm^{-1} 및 3380 cm^{-1}의 피크는 실리카 재료에서 일반적으로 발견되는 실라놀기 (Si-OH)이며, 3420 cm^{-1} 부근에서 나오는 광대한 피크는 역시 SBA-15의 실라놀 그룹에서 나오는 수산화기 (-OH)의 피크이다. 이와 같이 메조포러스 실리카 표면에 고농도의 실라놀기 (Si-OH)가 존재하며, 이는 전해질에 있는 리튬 이온과 작용할 수 있다는 가능성을 보여준다. 또한, 기공 벽의 수많은 Si-OH 그룹은 루이스 산-염기

상호작용을 통해 Li^+의 용매화 및 결합 상태를 조절함으로써 전해질에서 이온 해리를 촉진한다. 전해질 저장의 역할을 검증하기 위해 전극을 사용하여 SPLA의 전해질 흡수 시험을 수행하였다. SPLA는 Cu 호일 위에 닥터블레이드를 통해 SBA-15를 코팅 했다 (도 5). 이렇게 제조된 SPLA를 전해질에 담가 1 시간 동안 보관한 후 이를 건조하여 여분의 전해질을 제거했다. SPLA을 전해질에 담그기 전과 후에 무게를 측정하여 전해질을 얼마나 함유할 수 있는 가를 다음 수학식 1을 통해 계산했다.

[0080] [수학식 1]

[0081] 전해질 흡수도 (%) = $(W_1-W_0)/W_0$ X 100

[0082] 이때, W_0와 W_1은 각각 전극을 전해질에 담그기 전과 후의 무게이다.

[0083] 그 결과 SPLA의 전해질 흡수도는 ~160%로 나타나며, 많은 양의 전해질 흡수가 이루어졌다는 것을 알 수 있다. 이는 SBA-15가 기공의 표면적이 넓기 때문에 포어 내부 표면에 쉽게 접근할 수 있고, 이를 통해 많은 양의 전해질을 빠르게 흡수할 수 있음을 나타낸다.

[0084] 또한 SPLA의 이온전도도 σ를 위해 임피던스 스펙트럼 측정 (도 6)을 이용하였고, 측정된 저항 R값과 아래의 수학식 2를 이용하여 계산했다.

[0085] [수학식 2]

[0086] $\sigma = L_f / R \cdot A$

[0087] 여기서 L_f는 전극 두께이고 A는 전극 면적이다.

[0088] 그 결과, SPLA는 상온에서 6.6 X 10^{-4} S cm^{-1}의 높은 이온 전도도를 나타내어 종래의 전극에 비해 상대적으로 높은 값을 나타냈다. 즉, SBA-15에서 메조포러스 채널의 높은 비표면적을 통해 저장된 충분한 전해질은 리튬 이온 확산 경로를 제공하고 높은 이온 전도도를 보여준다. 결과적으로 SPLA는 높은 이온 전도성과 정렬된 기공을 통해 리튬 이온을 구리 집전체로 빠르고 균일하게 전달할 수 있으며 리튬 금속 수지상 형성을 방지할 수 있다.

[0090] **4) SPLA 전기화학적 성능 분석 방법**

[0091] SPLA의 전기화학적 성능을 1 mA h cm^{-2}의 면적 용량 조건에서 테스트를 진행했다. 구리 포일과 보호층을 포함한 음극의 전기화학적 성능을 비교하였으며, 이를 통해 보호층의 도입의 효과를 관찰하고자 하였다. 핵 생성 과전압을 측정하기 위해 50 μA cm^{-2}의 면적 전류 속도 하에 구리 호일과 SPLA을 테스트하였다. 방전 초기 급격하게 떨어지는 전압 강하는 리튬 금속의 핵 생성과 관련된 과전압을 뜻하며 구리 호일과 SPLA에서 ~42 mV, ~27 mV의 값을 각각 보였다. 핵 생성 후, 전압은 급격하게 올라가고 비교적 평탄한 전압을 유지하며 이어지는데 이는 리튬 금속의 성장과 연관된다. 여기서 핵 생성 과전압은 가장 낮은 팁 전압과 평형 전압 사이의 차로 정의되며, 이는 리튬 금속이 핵을 형성할 때의 활성화 에너지다. SPLA의 핵 생성 과전압은 약 27 mV로 보호층이 없는 구리 호일의 40 mV의 값과 비교하여 약 30%로 감소한 값을 보인다 (도 7). 동일한 면적 전류 속도에서 더 낮은 핵 생성 과전압 값은 보호층의 효과로 인해 리튬 금속 핵 생성에 필요한 활성화 에너지가 감소했음을 의미 한다. 이는 구리 호일 전극에 코팅한 SBA-15의 다공성 구조 내에 다량의 전해질이 함유하게 되고, 리튬 금속 증착 과정에서 리튬 이온의 확산 거리를 줄여 효과적으로 리튬 이온을 전달할 수 있기 때문이다. 결과적으로 SBA-15 코팅층을 통한 리튬 금속 증착은 에너지 장벽이 낮고, 보호층 아래의 집전체 표면으로 균일한 리튬이온을 전달한다.

[0092] 전류 속도에 따른 전기화학적 성능을 비교하기 위해 0.5 -4.0 mA cm^{-2}의 다양한 전류 속도 영역에서 충·방전 테스트를 진행했으며, 각각의 전류 속도에서 20-100번째의 사이클에서 평균 쿨롱 효율을 계산하여 나타냈다 (도 8). 쿨롱 효율은 SPLA에서 향상된 값을 보였으며, 1 mA cm^{-2}에서 98.9%로 가장 높은 값을 보이고 0.5, 2, 4 mA cm^{-2}에서 각각 97.6%, 98.6%, 97.8%로 높은 쿨롱 효율 값을 보였다. 반면, 구리 호일의 경우 0.5, 1, 2, 4 mA cm^{-2} 의 면적 전류 속도에서 97.4%, 97.9%, 96.7% 96.5%의 값으로 상대적으로 낮은 쿨롱 효율 값을 보였다. 특히 높은 전류 속도에서 구리 호일은 ~96.5%의 낮은 값을 보인다. 이는 구리 전극은 전류 속도 증가할 때, 전압 강하가 일어나고 금속 환원 반응에 의한 리튬 이온의 지속적인 소모가 일어난다. 이로 인해 표면에 활성 리튬

이온 농도가 감소하여 전하 전달 저항을 증가시키고 결과적으로 낮은 쿨롱 효율이 나타나는 것이다. 반면, SPLA은 리튬 이온 저장소로 작용하는 SBA-15가 전극 표면 위에 직접적으로 코팅되어 있기 2, 4 mA cm^{-2}의 높은 전류 속도에서도 ~98%로 높은 쿨롱 효율을 보여줄 수 있다. 더 넓은 범위의 전류 속도에서 SPLA와 구리 호일의 충·방전 그래프를 비교하였다 (도 9). 리튬 금속 증착 프로파일에서 구리 호일과 SPLA은 면적 전류 속도가 높아짐에 핵 생성 과전압과 플래토 전압이 증가했다. 또한 구리 호일 증착 프로파일은 전류 속도가 증가함에 따라 SoC (State of charge)의 값이 약 70% 이상이면 큰 전압 강하가 일어나는데, 이는 농도 분극이 커져 일어나는 현상이다. 즉, 구리 호일에서는 덴드라이트 성장을 수반하는 확산 제어 반응이 일어난다는 것을 알 수 있다. 반면, SPLA의 경우 모든 영역 전류 속도에서 안정적인 전압 곡선을 보이며, 농도 저항 없이 리튬 이온을 지속적으로 공급할 수 있음을 확인했다.

[0093] 임피던스 분광법 (EIS) 분석의 Nyquist 플롯을 통해 두 전극을 비교하였다. 고주파수 영역에서 나오는 반원은 표면 필름 저항 (R_f)을 나타내며, 패시베이션 표면막을 통한 리튬 이온 전달 저항과 관련된다. SPLA과 구리 호일에서 R_f의 값은 각각 ~5.9 Ω 및 ~11.0 Ω로 R_f 값이 두 배 감소했다. 즉, SPLA은 사이클과정 중 지속적인 전해질 분해 없이 SEI 층이 형성되고, 이를 통해 전극과 전해질 사이의 계면에서 리튬 이온 이동이 촉진되어 낮은 저항값을 나타냄을 알 수 있다.

[0094] 하프 셀에서 SPLA와 구리 호일의 사이클 테스트를 진행했다 (도 10). SPLA는 1200 사이클 동안 안정적인 사이클과 98.9%의 높은 쿨롱 효율을 보였다. 반면 구리 호일의 경우 100 사이클 만에 급격한 전압 변화를 나타내며 셀이 단락되는 현상을 보였다. 또한 1 mA h cm^{-2}의 면적 용량과 1 mA cm^{-2}의 전류 속도로 대칭 셀을 측정하였다. 대칭 셀을 구성하는 두 전극은 프리 사이클 과정을 통해 2.0 mA h cm^{-2}의 리튬 금속을 증착시켰다. 같이 보호 코팅층으로 SBA-15를 사용한 경우 1500 시간 이상 안정적인 사이클 특성을 보였다 (도 11). SBA-15의 대칭 셀에서는 초기 전압 히스테리시스는 20 mV로 측정되었지만 20번째 사이클부터는 10 mV로 감소하며, 750 사이클 동안 전압을 10 mV로 일정하게 유지했다. 이에 반해 일반 구리 전극의 경우 200 사이클 동안 초기값에서 약 40 mV에서 200 mV로 전압이 급격히 증가했는데, 이는 덴드라이트 성장으로 인해 셀 저항이 증가하였기 때문이다.

[0096] **5) Ex-situ 분석**

[0097] Ex-situ SEM을 통해 1 mA h cm^{-2}에서 1 mA cm^{-2} 조건하에 SPLA과 구리 호일에서 리튬 금속 증착 형상을 관찰하였다. 구리 호일의 SEM 이미지 (도 13a)는 표면 형태가 고르지 않고 휘스커 모양의 리튬 금속이 형성되는데, 이는 불안정한 전기화학적 특성과 관련된다. 구리 호일의 상단 표면적은 종횡비가 높은 팁 모양의 수지상 돌기를 나타내며, 이는 리튬 이온 농도 분포의 불균일성과 제어되지 않은 덴드라이트의 대표적 형상이다. 대조적으로, 리튬 금속 형태는 SPLA에서 더 얇고 밀도가 높은 형상이다 (도 13b). 이는 리튬이 SBA-15 필름의 기공을 통해 집전체에서 효과적으로 증착되었음을 나타낸다. 또한, 균일한 리튬 금속층이 SBA-15와 구리 호일 사이에 증착된 것 역시 확인했다. 사이클 동안 기공은 막히지 않고 유지함을 TEM을 통해 관찰했다 (도 14). 이는 SBA-15 층의 기공이 반복적인 충·방전 과정에서도 리튬 이온의 이동을 보장될 수 있다는 것을 의미한다.

[0099] **6) SPLA 풀 셀 분석**

[0100] 풀 셀 테스트를 위해 상업화되어있는 NCM622를 양극재로 사용하였다. 2.4 - 4.2 V의 전압 범위에서 테스트를 진행하였으며, 정전류 충전/방전 그래프에서 NCM622 양극은 0.1 A g_{NCM622}^{-1}에서 ~135 mA h g_{NCM622}^{-1}의 가역 용량을 나타냈다. 이는 전류 속도 0.1, 0.2, 0.4, 0.7 및 1.0 A g_{NCM622}^{-1}로 전류속도가 높아짐에 따라 점차 ~123, ~112, ~91, ~81로 감소하였다 (도 15). 또한 NCM622는 0.1 A g_{NCM622}^{-1}에서 95% 이상의 용량 유지로 100회 이상의 높은 사이클링 성능을 보여준다 (도 16).

[0101] NCM622는 2.4 - 4.2 V 전압 범위에서 프리 사이클링을 거친 후 ~ 0.18 mg cm^{-2}의 리튬 금속 함량을 포함하는 SPLA과 조립됐다. Li@SPLA//NCM622의 풀 셀에서 용량은 총 양극과 음극의 총중량 ~1.68 mg (~0.18 mg 리튬 및 ~1.5 mg NCM622)으로 계산되었다. Li@SPLA//NCM622 풀 셀은 0.1, 0.2, 0.4, 0.7, 1.0 A g^{-1}에서 ~115, ~107,

~92, ~78 및 ~64 mA h g^{-1}의 높은 가역 용량을 보여준다 (도 17). 또한 Li@SPLA//NCM622의 LMB는 0.1 A g^{-1}에서 100 사이클에 걸쳐 안정적인 프로파일을 보여준다 (도 18). 또한 높은 쿨롱 효율 값 (~98.5%) 및 용량 유지 (~93.6%)로 안정적인 사이클링 성능을 보여준다 (도 19).

[0102] 실시예 1의 SBA-15로 구성된 인공 보호층은 LMB의 전기화학적 성능을 크게 향상시키는 것을 확인할 수 있다. 다공성과 넓은 비표면적을 갖는 SBA-15는 전해질 저장소의 역할을 통해 리튬 이온의 수송을 용이하게 하며 표면에 많은 수의 기능성 -OH기가 있는 SPLA는 ~160%의 높은 전해질 흡수와 높은 이온전도도를 보여주었다.

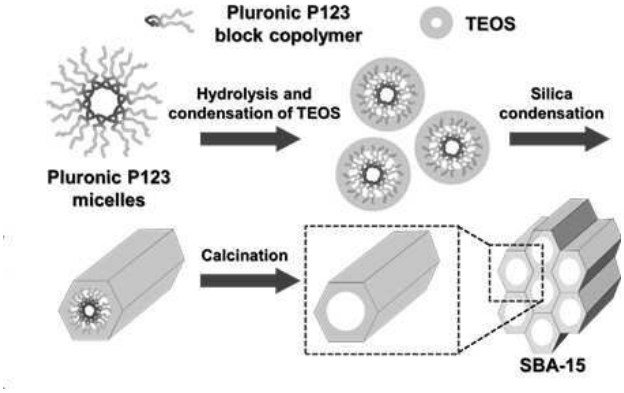
[0103] 또한, 하프 셀 테스트의 결과에서 SPLA가 더 낮은 핵 생성 과전위, ~98.9%의 높은 평균 쿨롱 효율 값 및 1 mA h cm^{-2}의 조건에서 1200 사이클 이상의 우수한 사이클 특성을 보였다. SPLA는 대칭 셀에서 1 mA h cm^{-2}의 조건하에서 ~750 사이클 (~1500 h)까지 구동하였다. 또한 NCM622//Li@SPLA 풀 셀은 높은 용량 (~115 mA h g^{-1})과 100 사이클의 높은 사이클 수명을 나타낸다.

[0104] 이에, 본 발명의 구현예에 따른 인공 보호층을 통해 안전한 리튬 애노드를 구현할 수 있었고, 향후 리튬 금속 에너지 저장 장치 시스템에서 효율적으로 이온 수송을 수행할 수 있는 보호층을 확인하였다.

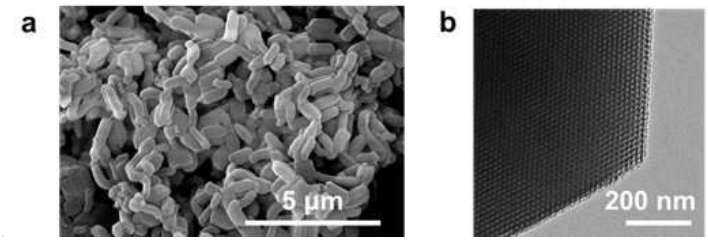
[0106] 앞에서 설명된 본 발명의 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서, 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

도면

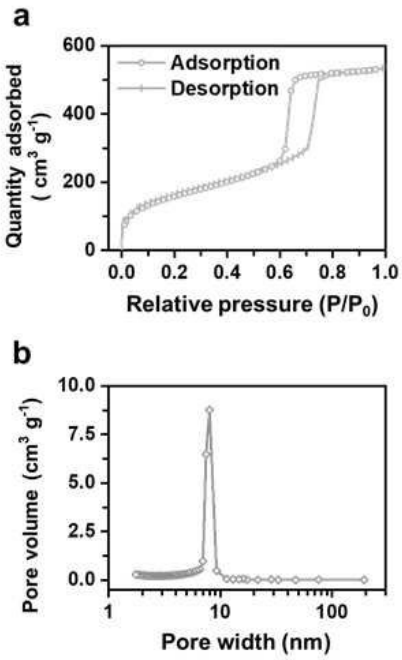
도면1



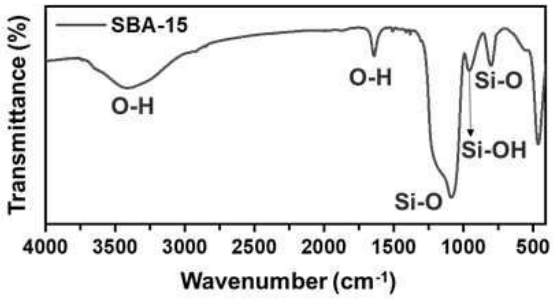
도면2



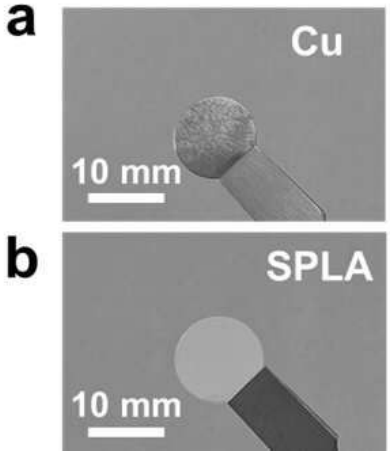
도면3


a
Quantity adsorbed (cm³ g⁻¹)
600
400
200
0
Adsorption
Desorption
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative pressure (P/P0)
b
Pore volume (cm³ g⁻¹)
10.0
7.5
5.0
2.5
0.0
1
10
100
Pore width (nm)

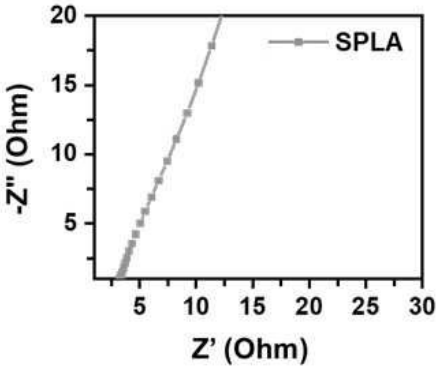
도면4


SBA-15
Transmittance (%)
O-H
O-H
Si-O
Si-OH
Si-O
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
Wavenumber (cm⁻¹)

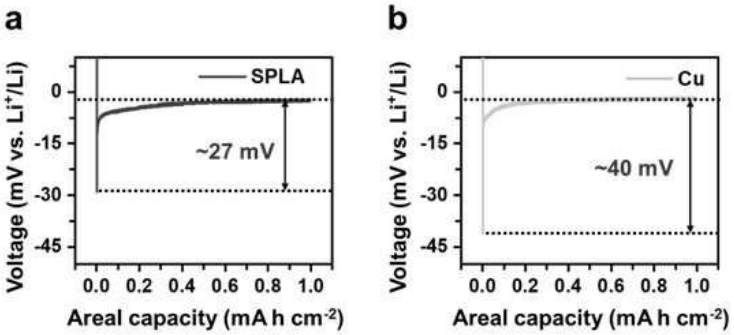
도면5


a
Cu
10 mm
b
SPLA
10 mm

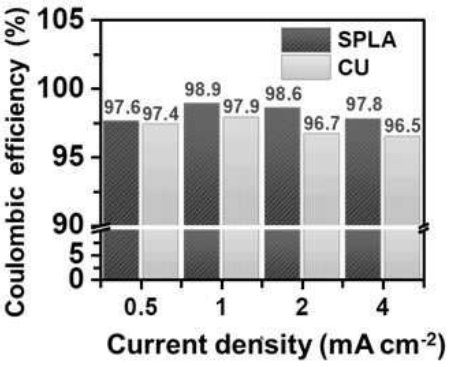
도면6



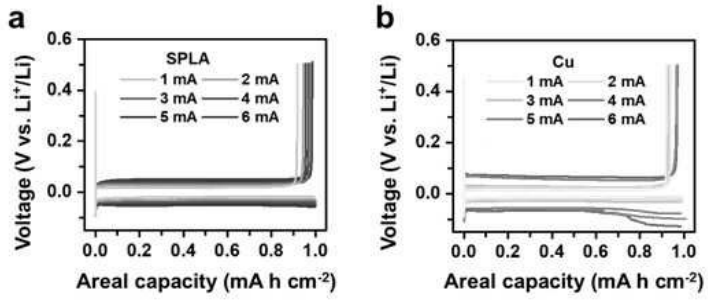
도면7



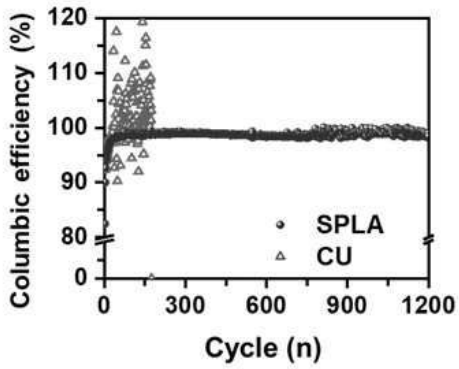
도면8



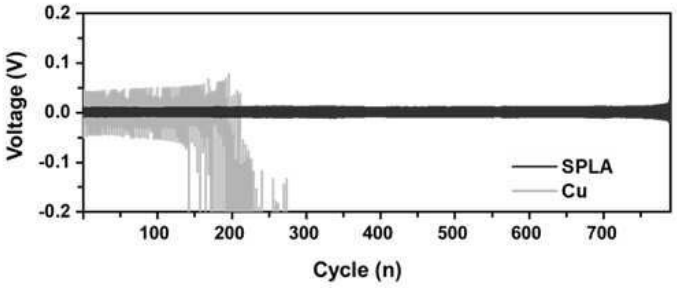
도면9



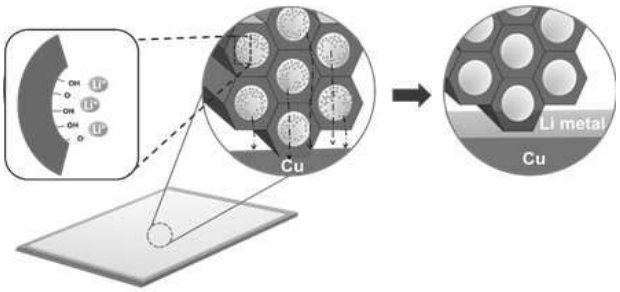
도면10



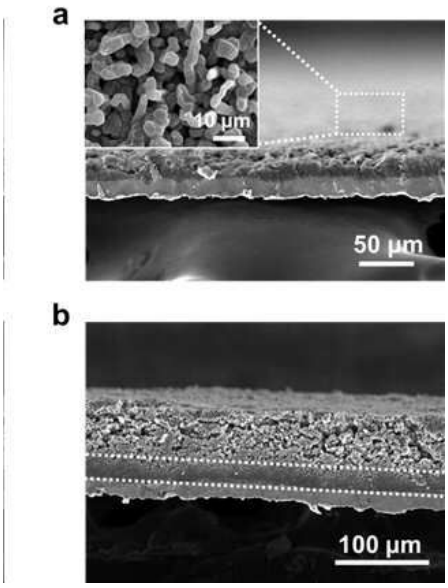
도면11



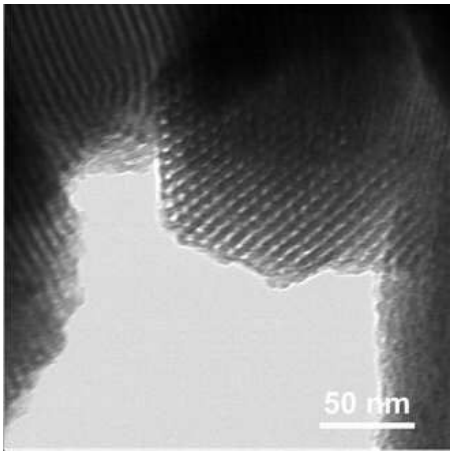
도면12



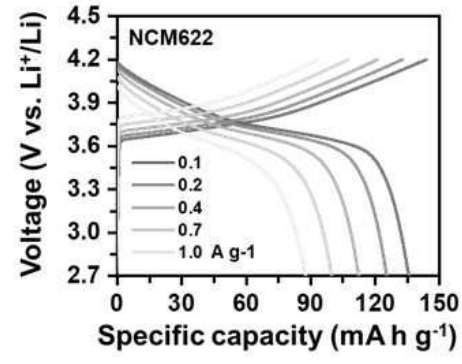
도면13



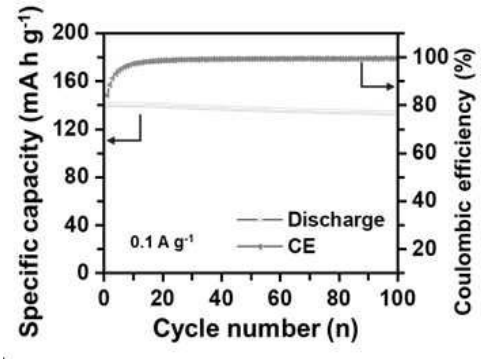
도면14



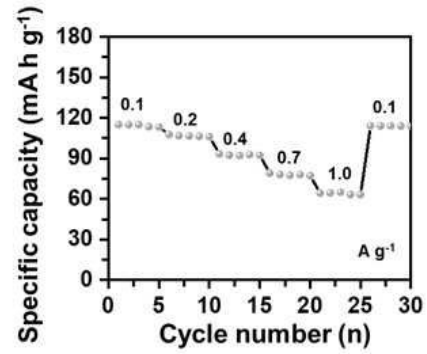
도면15



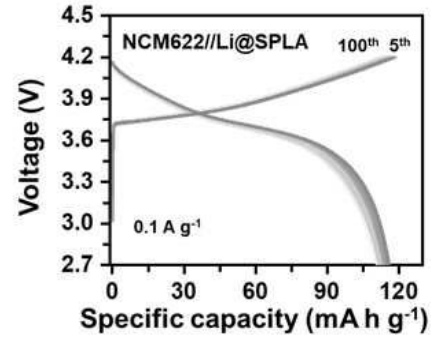
도면16



도면17



도면18



도면19

