



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월08일  
(11) 등록번호 10-2200268  
(24) 등록일자 2021년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
HO1M 4/36 (2006.01) B22F 1/00 (2006.01)  
HO1M 10/052 (2010.01) HO1M 4/38 (2006.01)  
HO1M 4/40 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
HO1M 4/364 (2013.01)  
B22F 1/0003 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2018-0149021  
(22) 출원일자 2018년11월27일  
심사청구일자 2018년11월27일  
(65) 공개번호 10-2020-0062970  
(43) 공개일자 2020년06월04일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020090066020 A  
KR1020140123069 A  
US04009052 A  
US20060292444 A1

(73) 특허권자  
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 6 항

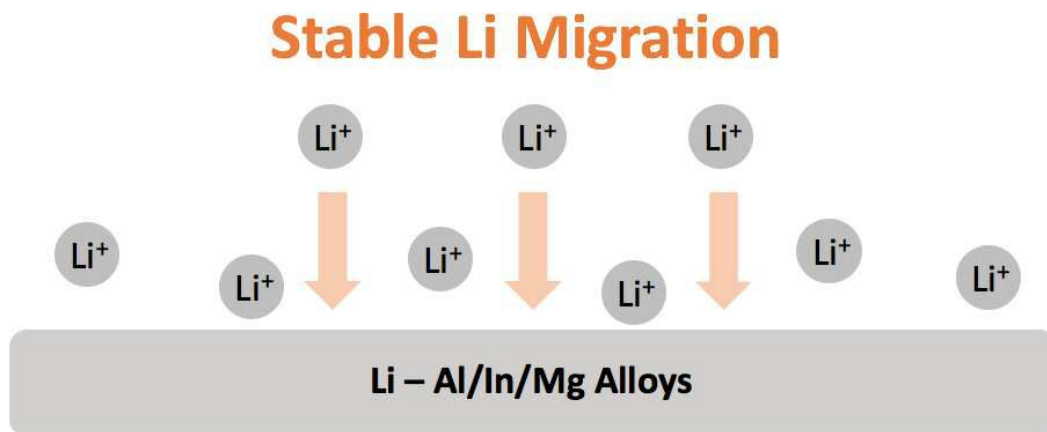
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 리튬 기반의 하이브리드 음극재료, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지

(57) 요약

본 발명의 목표는 리튬금속 음극 기반 이차전지의 에너지밀도 유지와 전지수명의 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 전지에 사용되는 전이금속산화물, 황, 및 공기극 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



과 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 8 배 정도 높기 때문에 전지와 전지를 다루는 시스템의 안전성에 관한 연구와 확인을 반드시 거쳐야 한다. 따라서 본 발명은 전지 발화 가능성이 높은 리튬금속 전지의 음극을 안정화시키고, 내부단락이 일어나지 않도록 리튬 덴드라이트 형성과 확산을 억제할 수 있는 안정한 리튬이온의 이동, 전착과 용해가 가능한 리튬 기반의 하이브리드 음극을 형성하여 리튬금속 이차전지를 안정화시키는 기술을 제공하는 것이다.

(52) CPC특허분류

- H01M 10/052* (2013.01)
- H01M 4/382* (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

**류지현**

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

**이승훈**

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2017060518
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	거대과학연구개발사업
연구과제명	리튬음극기반 260 Wh/kg 차세대전지 핵심요소기술, 셀 및 팩 개발
기여율	1/1
과제수행기관명	한국과학기술연구원
연구기간	2016.09.21 ~ 2017.07.31

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

순수 리튬금속, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금을 포함하고,

상기 리튬 금속간 화합물은  $\text{Li}_9\text{Al}_4$  또는  $\text{Li}_{13}\text{In}_3$ 이고,

상기 리튬합금은 Li-Al 또는 Li-In이며,

상기 리튬 기반의 하이브리드 음극재료 내에 알루미늄 및 리튬 또는 인듐 및 리튬의 중량비는 1 : 3 내지 5인 것인 리튬 기반의 하이브리드 음극재료.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

삭제

#### 청구항 4

제1항에 따른 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 포함하는 이차전지용 음극.

#### 청구항 5

제4항에 따른 이차전지용 음극을 포함하는 리튬금속 이차전지.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

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

#### 청구항 7

제4항에 따른 이차전지용 음극을 포함하는 전기 디바이스로서,

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

#### 청구항 8

금속 그래놀러 및 리튬을 185 내지 250 °C에서 10 내지 80 분 동안 혼합한 후 상온으로 냉각하는 단계를 포함하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료의 제조방법으로서,

상기 금속 그래놀러의 입자 크기는 100 nm 내지 100 μm이고,

상기 혼합 온도는 230 내지 250 °C이고,

상기 혼합 시간은 30 내지 60 분이며,

상기 금속 그래놀러는 알루미늄 또는 인듐을 포함하며,

상기 금속 그래놀러의 입자 크기는 2 내지 3 μm이며,

상기 금속 그래놀러 및 리튬의 중량비는 1 : 3 내지 5인 것을 특징으로 하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료

의 제조방법.

**청구항 9**

삭제

**청구항 10**

삭제

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 기반의 하이브리드 음극재료, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 순수 리튬금속, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금을 포함하는 리튬 기반의 하이브리드 음극 재료를 제조하고, 이를 이용하여 리튬이온들이 음극 표면에서 안정적으로 반복적인 도금 및 용해가 일어나도록 하고, 리튬이온의 빠른 확산 및 안전한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 억제함으로써, 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-TiS<sub>2</sub> 전지의 발명으로 이어졌다. 그러나 리튬금속과 TiS<sub>2</sub>를 각각 음극과 양극으로 한 전지 시스템의 상용화는 실패하였는데, 이는 음극인 Li 금속(LiM, Lithium Metal)의 안전성 결여와 공기/물에 예민한 TiS<sub>2</sub> 양극의 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/LiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)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/cm<sup>3</sup>의 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 LiF을 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 리튬 기반의 하이브리드 음극재료, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 순수 리튬금속, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금을 포함하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 제조하고, 이를 이용하여 리튬이온들이 음극 표면에서 안정적으로 반복적인 도금 및 용해가 일어나도록 하고, 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 억제함으로써, 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 순수 리튬금속, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금을 포함하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 제조하고, 이를 이용하여 리튬이온들이 음극 표면에서 안정적으로 반복적인 도금 및 용해가 일어나도록 하고, 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 억제함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용하고자 하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0009] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 순수 리튬금속, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금을 포함하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 포함하는 이차전지용 음극에 관한 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 이차전지용 음극을 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 이차전지용 음극을 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스에 관한 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 측면은 금속 그래놀러 및 리튬을 185 내지 250 °C에서 10 내지 80 분 동안 혼합한 후 상온으로 냉각하는 단계를 포함하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료의 제조방법으로서, 상기 금속 그래놀러의 입자 크기는 100 nm 내지 100 μm인 것을 특징으로 하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료의 제조방법에 관한

것이다.

**발명의 효과**

[0014] 본 발명에 따르면, 순수 리튬금속, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금을 포함하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 제조하고, 이를 이용하여 리튬이온들이 음극 표면에서 안정적으로 반복적인 도금 및 용해가 일어나도록 하고, 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 억제함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0015] 도 1은 본 발명의 실시예 4 내지 6으로부터 합성된 리튬 기반의 하이브리드 음극에서 리튬 이온들의 안정적인 리튬도금을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 (a) 실시예 1의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극재료 및 (b) 실시예 2 리튬-인듐 하이브리드 음극재료의 전자주사현미경(SEM) 이미지이고, 각각 이미지의 inset는 Al 및 In에 해당되는 원소 mapping 이미지(EDXS)이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극재료에 대한 X-선 회절(XRD) 분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2의 리튬-인듐 하이브리드 음극재료에 대한 X-선 회절(XRD) 분석 결과이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극재료에 대한 상평형도(phase diagram)이다.

도 6은 본 발명의 실시예 2의 리튬-인듐 하이브리드 음극재료에 대한 상평형도(phase diagram)이다.

도 7은 본 발명의 (a) 비교예 1의 순수 리튬금속 전극 및 (b) 실시예 4의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극을 포함하는 대칭셀에서 작동하는 전압 프로파일이다.

도 8은 본 발명의 (a) 비교예 1의 순수 리튬금속 전극, (b) 실시예 4의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극 및 (c) 실시예 5의 리튬-인듐 하이브리드 음극의 전기화학적 사이클이 지난 후 표면 형상을 보여주는 전자주사현미경(SEM) 이미지이다.

도 9는 NCM(811) 극판을 양극으로 하고, 본 발명의 (a) 비교예 1의 순수 리튬금속 전극, (b) 실시예 4의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극, (c) 실시예 5의 리튬-인듐 하이브리드 음극 및 (d) 실시예 6의 리튬-마그네슘 하이브리드 음극을 사용한 리튬금속 이차전지의 사이클 특성과 충방전 효율 그래프이다.

도 10은 본 발명의 (a) 비교예 1의 순수 리튬금속 전극, (b) 실시예 4의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극, (c) 실시예 5의 리튬-인듐 하이브리드 음극 및 (d) 실시예 6의 리튬-마그네슘 하이브리드 음극을 음극으로 사용한 리튬금속 이차전지의 50 및 100 사이클에서의 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 순수 리튬금속, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금을 포함하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료에 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 충방전 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 순수 리튬금속, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금을 포함하는

리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 리튬금속 이차전지에 적용하여, 리튬이온이 합금 반응을 통하여 전기 화학적으로 안정하게 전착할 수 있게 함으로써, 전해액의 열화와 쿨롱효율의 저하를 억제하였다.

- [0020] 일 구현예에 따르면, 상기 리튬 금속간 화합물은 Li과, Al, In, Mg, Sn, Pb, Cd, Ag, Au, Ni, Bi, Sb, Si, Ge, Pd, B, Te, Pt, As, Zn, W, Fe, Ni, Ti, Mn, Mo, Cu, Co, Ce, Ca, Zr, V, Cr 및 Ru 중에서 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 리튬 금속간 화합물이고, 상기 리튬합금은 Li과, Al, In, Mg, Sn, Pb, Cd, Ag, Au, Ni, Bi, Sb, Si, Ge, Pd, B, Te, Pt, As, Zn, W, Fe, Ni, Ti, Mn, Mo, Cu, Co, Ce, Ca, Zr, V, Cr 및 Ru 중에서 선택되는 1종 이상의 금속을 포함하는 리튬합금일 수 있다.
- [0021] 특히, 하기 실시예 또는 비교예에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명의 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 있어서, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금의 종류와 금속간 중량비가 변화된 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 각각 리튬금속 이차전지의 음극에 적용하여, 800 °C 이상의 고온에서 작동한 후 상기 리튬금속 이차전지용 음극의 형태를 주사전자현미경(SEM)의 분석을 통해 확인하였다.
- [0022] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, (i) 리튬 금속간 화합물은 Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>이고, (ii) 리튬합금은 Li-Al이며, (iii) 리튬 기반의 하이브리드 음극 내에 알루미늄 및 리튬의 중량비는 1 : 3 내지 5인 조건을 모두 만족하였을 때, 800 °C 이상의 고온에서 작동한 후에도 상기 리튬금속 이차전지용 음극 내 합금 나노입자의 응집이 전혀 발생하지 않아 열적 안정성이 매우 우수함을 확인하였고, 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 800 °C 이상의 고온에서 작동한 후에 상기 리튬금속 이차전지용 음극 내 합금 나노입자의 응집이 현저히 발생하는 것을 확인하였다.
- [0023] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 포함하는 이차전지용 음극에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 이차전지용 음극을 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것이다.
- [0025] 일 구현예에 따르면, 상기 리튬금속 이차전지의 양극은 리튬코발트산화물, 리튬망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬니켈망간코발트산화물, 리튬인산철산화물 또는 황화합물에서 선택되는 1종 이상을 포함하거나, 다공질의 공기 전극일 수 있다.
- [0026] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 이차전지용 음극을 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스에 관한 것이다.
- [0027] 본 발명의 또 다른 측면은 금속 그래놀러 및 리튬을 185 내지 250 °C에서 10 내지 80 분 동안 혼합한 후 상온으로 냉각하는 단계를 포함하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료의 제조방법으로서, 상기 금속 그래놀러의 입자 크기는 100 nm 내지 100 μm인 것을 특징으로 하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료의 제조방법에 관한 것이다.
- [0028] 특이하게도, 상기 리튬 기반의 하이브리드 음극재료의 제조방법에 있어서, (i) 금속 그래놀러 및 리튬의 혼합 온도는 185 내지 250 °C, (ii) 금속 그래놀러 및 리튬의 혼합 시간은 10 내지 80 분, (iii) 금속 그래놀러의 입자 크기는 100 nm 내지 100 μm인 조건을 모두 만족하는 경우에는 "순수 리튬금속, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금"을 모두 포함하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료가 생성되었으며, 반면 상기 (i) 내지 (iii) 조건 중 어느 하나라도 벗어날 경우에는 순수 리튬금속, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금을 중 어느 하나라도 포함되지 않는 생성물이 생성됨을 확인하였다. 즉, 본 발명에 따른, 순수 리튬금속, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금을 모두 포함하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 수득하기 위해서는 상기 (i) 내지 (iii) 조건을 모두 필수적으로 만족하여야 함을 확인하였다.
- [0029] 일 구현예에 따르면, 상기 금속 그래놀러는 Al, In, Mg, Sn, Pb, Cd, Ag, Au, Ni, Bi, Sb, Si, Ge, Pd, B, Te, Pt, As, Zn, W, Fe, Ni, Ti, Mn, Mo, Cu, Co, Ce, Ca, Zr, V, Cr 및 Ru 중에서 선택되는 1종 이상의 금속을 포함할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0030] 특히, 상기 (i) 금속 그래놀러 및 리튬의 혼합 온도는 185 내지 250 °C, (ii) 금속 그래놀러 및 리튬의 혼합 시간은 10 내지 80 분, (iii) 금속 그래놀러의 입자 크기는 100 nm 내지 100 μm인 조건을 만족함과 동시에, (iv) 금속 그래놀러는 Al, In 및 Mg 중에서 선택되는 어느 하나인 조건을 만족할 경우에는 특이하게도, 상기 리튬 기반의 하이브리드 음극재료가 있어서, 금속간 화합물의 함량이 순수 리튬금속 및 리튬합금을 합한 함량보다 현저히 높게 존재함을 확인하였다. 이뿐만 아니라, 상기 (i) 내지 (iv)의 조건을 모두 만족하는 음극재료를 두

께 200 μm 및 지름 1.5 cm의 크기를 갖는 음극으로 제조하고, 이를 리튬금속 이차전지에 적용하여 0.5C-충전/1C-방전 조건의 300 회 사이클을 수행한 후 음극의 형태를 주사전자현미경(SEM)을 통해 분석한 결과, 음극상에 형성된 SEI 층과 음극 사이의 계면에 빈 공간이 전혀 발생하지 않음을 확인하였다. 반면, 상기 조건 중 어느 하나라도 벗어날 경우에는 그 반대로, 순수 리튬금속 및 리튬합금을 합한 함량이 금속간 화합물의 함량보다 현저히 높게 존재하였을 뿐만 아니라, 상기와 동일한 조건에서 300 회 사이클을 수행한 후에 음극상에 형성된 SEI 층과 음극 사이의 계면 중 적지 않은 부분에 빈 공간이 형성되었음을 확인하였다.

[0031] 또한, 하기 실시예 또는 비교예에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명의 리튬 기반의 하이브리드 음극 재료의 제조방법에 있어서, 금속 그레놀러와 리튬의 혼합 온도, 혼합 시간, 금속 그레놀러의 종류, 금속 그레놀러의 입자 크기 및 금속 그레놀러와 리튬의 중량비를 변화시켜 제조된 음극재료를 각각 리튬금속 이차전지의 음극에 적용하여, 500 시간 동안 60 °C 이상의 온도에서 작동한 후 상기 리튬금속 이차전지용 음극의 형태를 주사전자현미경(SEM)의 분석을 통해 확인하였다.

[0032] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, (i) 혼합온도는 230 내지 250 °C이고, (ii) 혼합 시간은 30 내지 60 분이며, (iii) 금속 그레놀러는 알루미늄을 포함하며, (iv) 금속 그레놀러의 입자 크기는 2 내지 3 μm이며, (v) 금속 그레놀러 및 리튬의 중량비는 1 : 3 내지 5인 조건을 모두 만족하였을 때, 500 시간 동안 60 °C 이상에서 작동한 후에도 상기 리튬 기반의 하이브리드 음극 내 합금 나노입자의 유실이 전혀 관찰되지 않았고, 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 500 시간 동안 60 °C 이상의 온도에서 작동한 후에 상기 하이브리드 음극 내 합금 나노입자의 유실이 현저히 발생하는 것을 확인하였다.

[0033] 이하에서는 본 발명에 따른 제조에 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[0034] **실시예 1 내지 3: 리튬 기반의 하이브리드 음극재료의 제조**

[0035] 알루미늄, 인듐 및 마그네슘 각각을 리튬과 혼합하여 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 제조하였다. 우선 중량 비율로 20 중량%의 알루미늄, 인듐 또는 마그네슘의 그레놀러 파우더(입자 크기 2 내지 3 μm) 및 80 중량%의 리튬을 230 내지 250 °C에서 30 내지 60 분 이내로 혼합하고, 상온으로 식힘으로써, 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 제조하였다.

[0036] 상기 제조된 리튬-알루미늄, 리튬-인듐 및 리튬-마그네슘의 하이브리드 음극재료를 각각 실시예 1 내지 3으로 하였다.

[0037] **실시예 4 내지 6: 리튬 기반의 하이브리드 음극의 제조**

[0038] 상기 실시예 1 내지 3로부터 제조된 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 200 μm 두께의 호일로 만들어 전지에 사용하였다. 전지에 사용된 합금 음극은 수분과 산소가 없는 분위기에서 지름 1.5 cm의 디스크로 제조하였다.

[0039] 상기 제조된 리튬-알루미늄, 리튬-인듐 및 리튬-마그네슘의 하이브리드 음극을 각각 실시예 4 내지 6으로 하였다.

[0040] **비교예 1: 순수 리튬 금속 전극**

[0041] 상기 실시예 4 내지 6과 동일하게 실시하되, 순수 리튬 금속만으로 이루어진 전극을 준비하였다.

[0042] **실험예 1: NCM 양극 극판 제조 및 전지특성 시험**

[0043] 리튬금속 이차전지를 위한 삼성분계 NCM(LiNiCoMnO<sub>2</sub>) [8/1/1] 양극 극판 제조를 위하여 상기 합성시료 96%, 도전재 2% 및 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 1.5 cm) 형태로 잘라서 양극으로 사용하였고, 음극은 상기 비교예 1 및 실시예 4 내지 6의 순수 리튬금속, Li-Al, Li-In 및 Li-Mg 음극을 사용하였으며, 분리막은 11 μm 두께의 polyethylene(W-



Scope korea)를 사용하였으며, 전해액은 EC:DMC(2:1 vol%) 용액에 0.6M LiTFSI, 0.4M LiF, 0.4M LiBOB, 0.1M LiNO<sub>3</sub>, 0.05M LiPF<sub>6</sub> 및 0.03M LiBF<sub>4</sub> 염을 첨가하고 1wt% FEC 및 3wt% TFEC 첨가 용매를 사용한 전해액을 사용하였다. 양극의 면적당 용량은 4.1 mAh/cm<sup>2</sup>이며 충방전 조건은 0.5C/1C로 하였다. 또한 전지 형태는 2032 코인셀을 사용하였으며, 충·방전 시험에는 마커(Maccor) 전지충방전 시험기를 사용하였다.

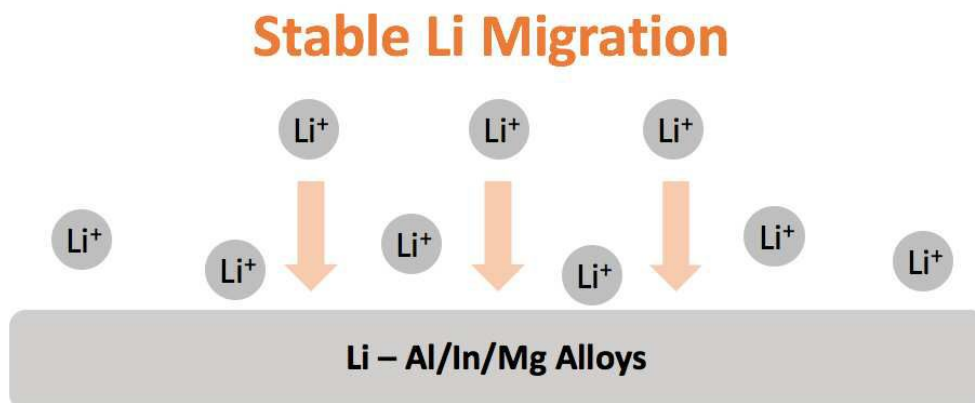
- [0044] 도 1은 본 발명의 실시예 4 내지 6으로부터 제조된 리튬 기반의 하이브리드 음극에서 리튬 이온들의 안정적인 리튬도금을 나타낸 모식도이다.
- [0045] 도 1에서는 실시예들의 리튬 기반의 하이브리드 음극 상에서 리튬이 균일하게 도금됨을 보여준다.
- [0046] 도 2는 본 발명의 (a) 실시예 1의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극재료 및 (b) 실시예 2 리튬-인듐 하이브리드 음극재료의 전자주사현미경(SEM) 이미지이고, 각각 이미지의 inset는 Al 및 In에 해당되는 원소 mapping 이미지(EDXS)이다.
- [0047] 도 2를 참조하면, 리튬-알루미늄 합금 및 리튬-인듐 합금이 잘 형성된 것을 확인할 수 있다.
- [0048] 도 3은 본 발명의 실시예 1의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극재료에 대한 X-선 회절(XRD) 분석 결과이다.
- [0049] 도 3을 참조하면, XRD를 통해 Li:Al의 중량비가 8:2일 시, Li과 Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub> 상들이 존재하고, 단순 Li-Al 합금이 소량 존재함을 확인할 수 있다.
- [0050] 도 4는 본 발명의 실시예 2의 리튬-인듐 하이브리드 음극재료에 대한 X-선 회절(XRD) 분석 결과이다.
- [0051] 도 4를 참조하면, XRD를 통해 Li:In의 중량비가 8:2일 시, Li과 Li<sub>13</sub>In<sub>3</sub> 상들이 존재하고, 단순 Li-In 합금이 소량 존재함을 확인할 수 있다.
- [0052] 도 5는 본 발명의 실시예 1의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극재료에 대한 상평형도(phase diagram)이다.
- [0053] 도 5를 참조하면, Li:Al의 중량비가 8:2일 시, 실시예 상의 제조온도에서 Li<sub>9</sub>Al<sub>4</sub>의 금속간 화합물이 형성됨을 증명해준다.
- [0054] 도 6은 본 발명의 실시예 2의 리튬-인듐 하이브리드 음극재료에 대한 상평형도(phase diagram)이다.
- [0055] 도 6을 참조하면, Li:In의 중량비가 8:2일 시, 실시예 상의 제조온도에서 Li<sub>13</sub>In<sub>3</sub>의 금속간 화합물이 형성됨을 증명해준다.
- [0056] 도 7은 본 발명의 (a) 비교예 1의 순수 리튬금속 전극 및 (b) 실시예 4의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극을 포함하는 대칭셀에서 작동하는 전압 프로파일이다.
- [0057] 도 7을 참조하면, 순수 리튬금속을 사용한 셀은 100 시간 이후에 전압이 불안정해질 보여주지만 리튬-알루미늄 합금을 사용한 셀은 250 시간 이상까지 안정하게 전압이 유지 되는걸 확인할 수 있다.
- [0058] 도 8은 본 발명의 (a) 비교예 1의 순수 리튬금속 전극, (b) 실시예 4의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극 및 (c) 실시예 5의 리튬-인듐 하이브리드 음극의 전기화학적 사이클이 지난 후 표면 형상을 보여주는 전자주사현미경(SEM) 이미지이다.
- [0059] 도 8을 참조하면, 순수 리튬금속을 사용한 음극(a)은 리튬표면의 불안정성으로 인하여 리튬 덴드라이트가 심하

게 형성된 것을 확인할 수 있다. 반면, 리튬-알루미늄 하이브리드 음극(b)의 표면은 덴드라이트의 생성과 확산이 크게 저하된 것을 보여주며 리튬이 매끄럽게(smooth) 도금된 것을 확인할 수 있으며, 리튬-인듐 하이브리드 음극(c)의 표면 또한 리튬이 매끄럽게 도금된 것을 확인할 수 있다.

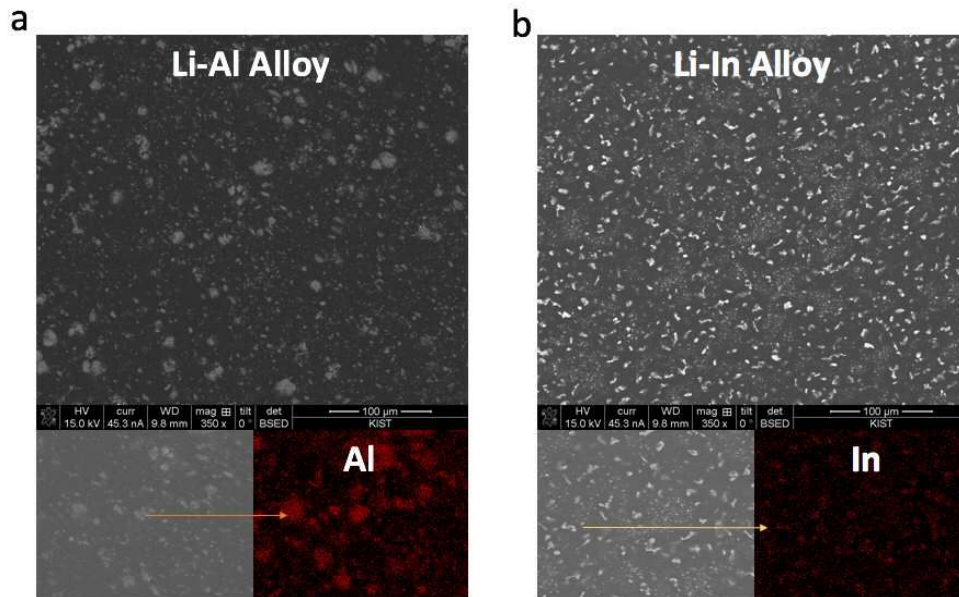
- [0060] 도 9는 NCM(811) 극판을 양극으로 하고, 본 발명의 (a) 비교예 1의 순수 리튬금속 전극, (b) 실시예 4의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극, (c) 실시예 5의 리튬-인듐 하이브리드 음극 및 (d) 실시예 6의 리튬-마그네슘 하이브리드 음극을 사용한 리튬금속 이차전지의 사이클 특성과 충방전 효율 그래프이다.
- [0061] 구체적으로, 상용 NCM(811) 극판을 양극으로 하고 순수 리튬금속, 리튬-알루미늄 합금, 리튬-인듐 합금, 리튬-마그네슘 하이브리드 음극들을 각각 EC:DMC (2:1 vol%) 용액에 0.6M LiTFSI, 0.4M LiF, 0.4M LiBOB, 0.1M LiNO<sub>3</sub>, 0.05M LiPF<sub>6</sub> 및 0.03M LiBF<sub>4</sub> 염을 첨가하고, 1wt% FEC 및 3wt% TFEC 첨가 용매를 사용한 전해질로 하여 리튬금속 이차전지를 구성한 다음 0.5C-충전/1C-방전 조건에서 얻어진 사이클 특성과 충방전 효율을 보여준다.
- [0062] 도 9를 참조하면, 순수 리튬금속 음극을 사용했을 시, 수명이 60 사이클 정도에 불과했지만 실시예 4 내지 5의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극 및 리튬-인듐 하이브리드 음극은 150 사이클 이상 동안 작동하며, 실시예 6의 리튬-마그네슘 합금 음극의 경우 120 사이클에서 성능이 저하된 것을 확인할 수 있다.
- [0063] 도 10은 본 발명의 (a) 비교예 1의 순수 리튬금속 전극, (b) 실시예 4의 리튬-알루미늄 하이브리드 음극, (c) 실시예 5의 리튬-인듐 하이브리드 음극 및 (d) 실시예 6의 리튬-마그네슘 하이브리드 음극을 사용한 리튬금속 이차전지의 50 및 100 사이클에서의 전압 프로파일이다.
- [0064] 도 10을 참조하면, 비교예 1의 순수 리튬금속 전극은 덴드라이트 형성으로 인한 SEI 점증현상 때문에 50 사이클 대비 100 사이클에서 과전압이 크게 증가함을 보여주는 반면, 실시예 4 내지 6의 Li-Al, Li-In, Li-Mg 하이브리드 음극들은 과전압이 비교적 일정하게 유지됨을 확인할 수 있다. 이는 리튬 덴드라이트의 형성을 억제하는 안정한 SEI 형성으로 인한 것이며, 이로 인해 리튬 표면의 저항이 충·방전 사이클을 계속 수행해도 크게 변하지 않음을 보여준다. 상기 3 가지 합금 음극 중에서 특히 실시예 1의 리튬-알루미늄 음극과 실시예 2의 리튬-인듐 음극이 가장 안정한 전압 프로파일을 보여주었다.
- [0065] 그러므로 본 발명에 따르면, 순수 리튬금속, 리튬 금속간 화합물 및 리튬합금을 포함하는 리튬 기반의 하이브리드 음극재료를 제조하고, 이를 이용하여 리튬이온들이 음극 표면에서 안정적으로 반복적인 도금 및 용해가 일어나도록 하고, 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 억제함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용할 수 있다.

**도면**

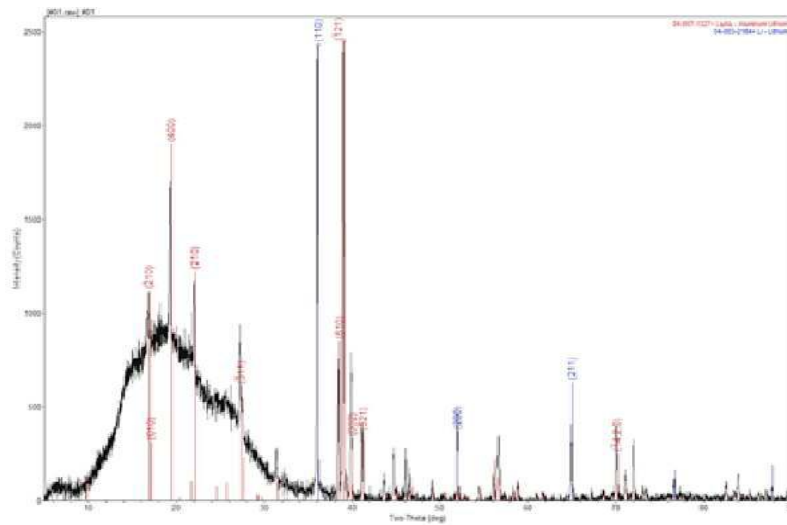
**도면1**



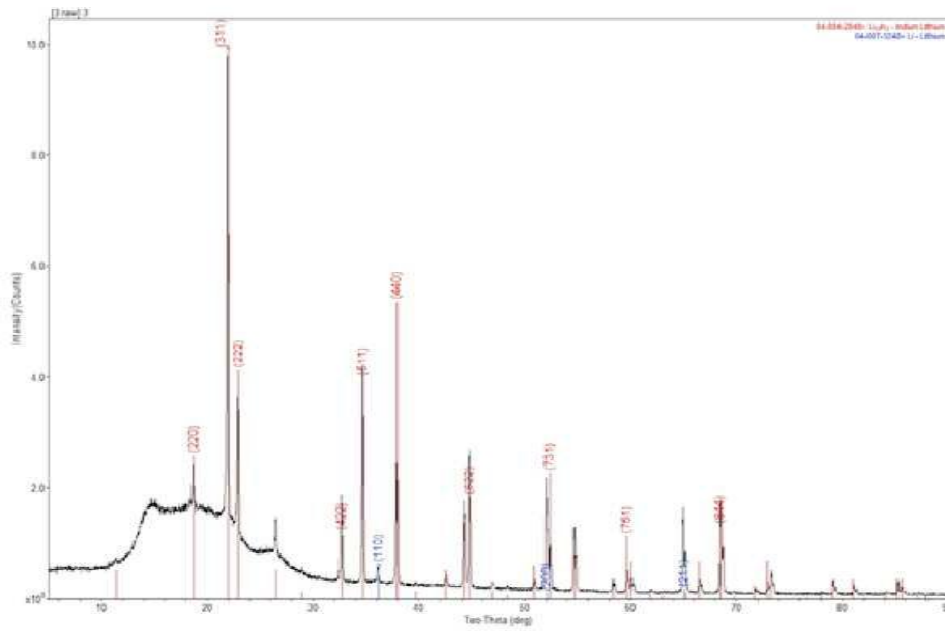
도면2



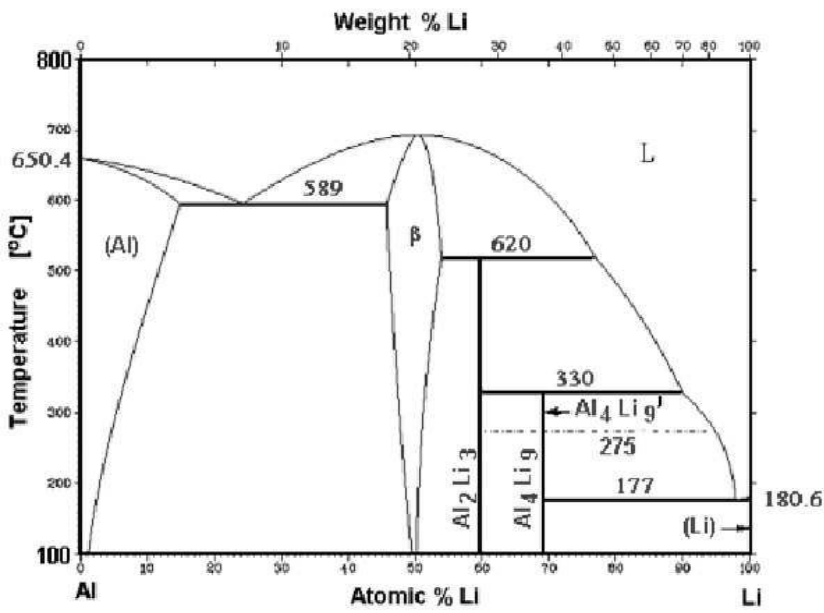
도면3



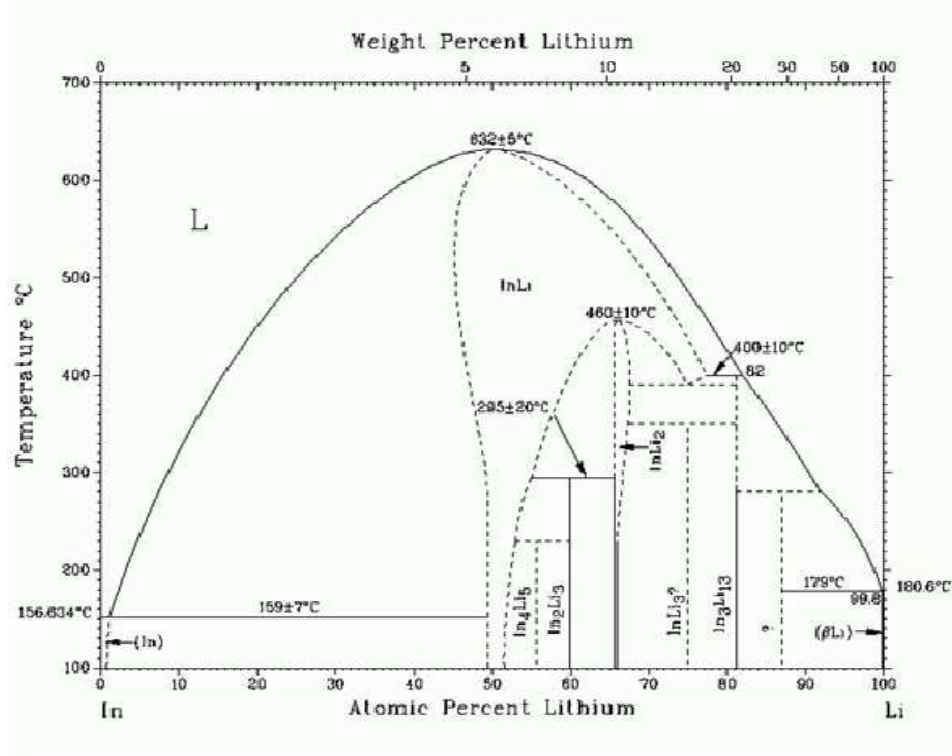
도면4



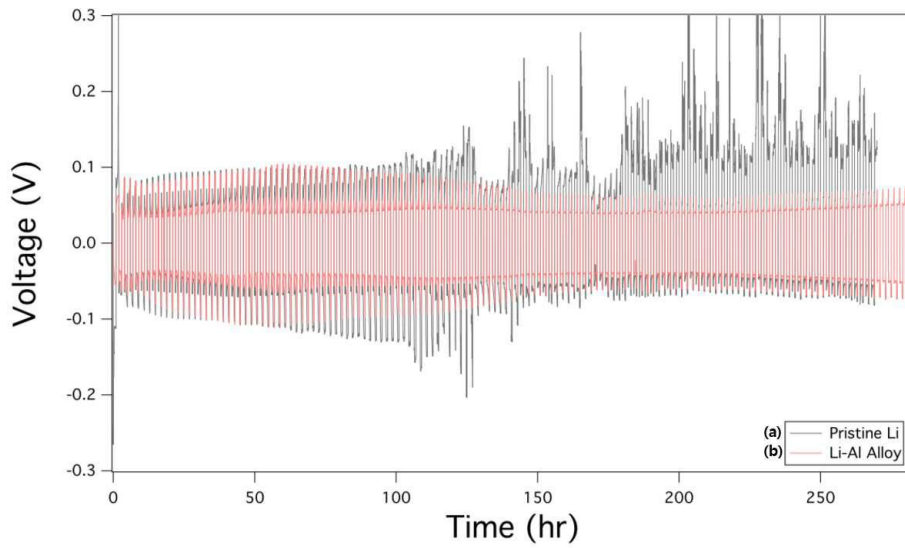
도면5



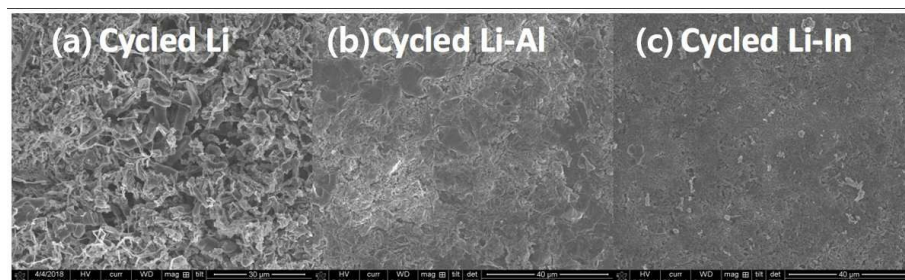
도면6



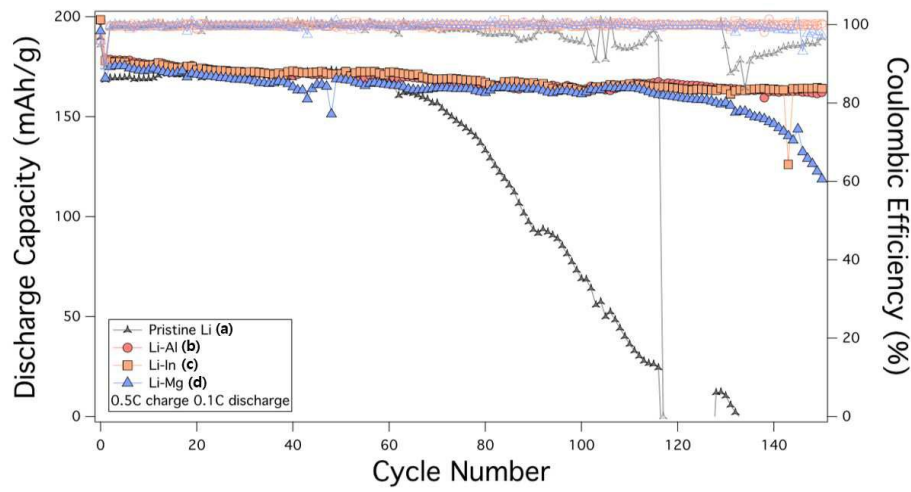
도면7



도면8



도면9



도면10

