



등록특허 10-2530622



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월09일
(11) 등록번호 10-2530622
(24) 등록일자 2023년05월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/058 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01) *H01M 10/0566* (2010.01)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 10/44* (2006.01)
H01M 12/08 (2015.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/1395* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/058 (2022.05)
H01M 10/052 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7014241
- (22) 출원일자(국제) 2017년10월17일
 심사청구일자 2020년10월14일
- (85) 번역문제출일자 2019년05월17일
- (65) 공개번호 10-2019-0099196
- (43) 공개일자 2019년08월26일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/057008
- (87) 국제공개번호 WO 2018/075538
 국제공개일자 2018년04월26일
- (30) 우선권주장
 62/409,261 2016년10월17일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP07176323 A*
 WO2016100204 A2*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 21 항

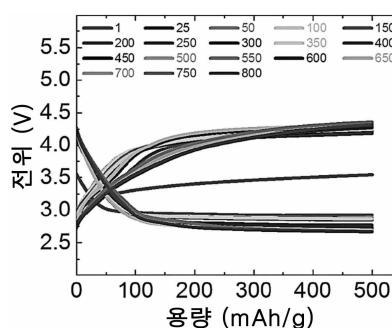
심사관 : 최준영

(54) 발명의 명칭 보호된 애노드 및 이를 제조하고 사용하는 방법

(57) 요 약

본 개시내용은 더 구체적으로 배터리용 보호된 애노드, 및 이러한 애노드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 개시내용의 일 측면은 보호된 애노드를 제조하는 방법으로서, 상기 방법은 적어도 하나의 전이 금속 디칼코게나이드를 포함하는 캐소드, 금속을 포함하는 애노드, 상기 캐소드의 전이 금속 디칼코게나이드 및 상기 애노드의 금

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1

속과 접촉하는 전해질, 및 전해질에 용해된 이산화탄소를 포함하는 전기화학 전지를 제공하는 단계; 및 상기 전기화학 전지를 방전시키는 단계와 상기 전기화학 전지를 충전시키기에 충분한 시간 동안 상기 애노드 및 상기 캐소드에 걸쳐 전압을 인가하는 단계를 포함하는 방전-충전 사이클을 수행하는 단계를 포함하되; 상기 전기화학 전지는 실질적으로 물이 없고; 그리고 상기 방전-충전 사이클에서 형성되고 상기 전해질에 용해된 1개 이상의 화학종이 상기 애노드 상에 침착된다.

(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 10/0566 (2013.01)

H01M 10/0567 (2013.01)

H01M 10/446 (2013.01)

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 4/0447 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

(72) 발명자

사야푸어, 바하르크

미국 60612 일리노이주 시카고 스위트 446 웨스트 포크 스트리트 1853 씨/오 일리노이대학교 테크놀로지 매니지먼트 오피스

압바시, 폐드람

미국 60612 일리노이주 시카고 스위트 446 웨스트 포크 스트리트 1853 씨/오 일리노이대학교 테크놀로지 매니지먼트 오피스

제라드, 마크

독일 뒤셀도르프 40476 마우어스트라세 26

명세서

청구범위

청구항 1

리튬을 포함하는 애노드 상에 배치된 보호층을 포함하는 보호된 애노드로서,

상기 보호층은 Li_2CO_3 을 상기 보호층 중 적어도 50 원자%의 양으로 포함하고,

상기 보호층의 X선 광전자 분광법 스펙트럼(X-ray photoelectron spectrum, XPS)의 C 1s 영역은 C-C 피크를 나타내며,

상기 보호층의 X선 광전자 분광법 스펙트럼의 Li 1s 영역은 단일 피크를 나타내는, 보호된 애노드.

청구항 2

청구항 1에 있어서, X선 광전자 분광법 스펙트럼에 의해 상기 보호층에서 관찰되는 리튬염은 상기 Li_2CO_3 만인, 보호된 애노드.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 보호층은 5 nm 내지 40 μm 의 두께를 갖는, 보호된 애노드.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 애노드는 이온성 액체를 포함하는 전해질과 접촉하는, 보호된 애노드.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전해질은 디메틸실록사이드 (DMSO)를 추가로 포함하는, 보호된 애노드.

청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 보호된 애노드는,

전기화학 전지를 제공하는 단계 및 방전-충전 사이클을 수행하는 단계를 포함하는 방법에 의해 제조되고;

상기 전기화학 전지는, 적어도 하나의 전이 금속 디칼코게나이드를 포함하는 캐소드, 금속을 포함하는 애노드, 상기 캐소드의 상기 전이 금속 디칼코게나이드 및 상기 애노드의 상기 금속과 접촉하는 전해질, 및 상기 전해질에 용해된 이산화탄소를 포함하며;

상기 방전-충전 사이클은, 상기 전기화학 전지를 방전시키는 단계, 및 상기 전기화학 전지를 충전시키기에 충분한 시간 동안 상기 애노드와 상기 캐소드에 걸쳐 전압을 인가하는 단계를 포함하고;

상기 이산화탄소는 전해질에서 이산화탄소의 포화된 농도의 적어도 25%의 농도로 전해질에 존재하고;

상기 전기화학 전지는 실질적으로 물이 없으며;

상기 방전-충전 사이클에서 형성되고 상기 전해질에 용해된 1개 이상의 화학 종이 상기 보호층을 형성하기 위하여 상기 애노드 상에 침착되는, 보호된 애노드.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 방법에서 상기 전기화학 전지는 상기 전해질의 1 wt.% 미만의 양으로 물을 포함하는, 보호된 애노드.

청구항 8

청구항 6에 있어서, 상기 방법에서 상기 전기화학 전지는, 상기 전해질의 2 wt.% 미만의 양으로 H_2 를 포함하고, 상기 전해질의 2 wt.% 미만의 양으로 O_2 를 포함하는, 보호된 애노드.

청구항 9

청구항 6에 있어서, 상기 방법에서 상기 전이 금속 디칼코게나이드-함유 캐소드의 재료는 적어도 50 wt.%의 전이 금속 디칼코게나이드를 포함하는, 보호된 애노드.

청구항 10

청구항 6에 있어서, 상기 방법에서 각각의 전이 금속 디칼코게나이드는 나노플레이크, 나노시트 또는 나노리본 형태인, 보호된 애노드.

청구항 11

청구항 6에 있어서, 상기 방법에서 상기 전해질은 적어도 10 wt.%의 이온성 액체를 포함하는, 보호된 애노드.

청구항 12

청구항 6에 있어서, 상기 보호층은 5 내지 15회의 애노드 보호 사이클로 중착되는 것인, 보호된 애노드.

청구항 13

배터리로서,

청구항 1 내지 3, 그리고 청구항 5 내지 12 중 어느 한 항의 보호된 애노드;

캐소드; 및

상기 애노드와 접촉하는 전해질을 포함하는, 배터리.

청구항 14

청구항 13에 있어서, 상기 배터리의 전해질은 상기 배터리의 애노드의 금속과 접촉하는, 배터리.

청구항 15

청구항 13에 있어서, 금속-공기 배터리, 금속-이온 배터리 또는 금속-황 배터리로 구성된, 배터리.

청구항 16

청구항 13에 있어서, 상기 배터리의 캐소드는 전이 금속 디칼코게나이드를 포함하지 않는, 배터리.

청구항 17

보호된 애노드를 제조하는 방법으로서,

전기화학 전지를 제공하는 단계 및 방전-충전 사이클을 수행하는 단계를 포함하고;

상기 전기화학 전지는, 적어도 하나의 전이 금속 디칼코게나이드를 포함하는 캐소드, 리튬 금속을 포함하는 애노드, 상기 캐소드의 상기 전이 금속 디칼코게나이드 및 상기 애노드의 상기 금속과 접촉하는 전해질, 및 상기 전해질에 용해된 이산화탄소를 포함하며;

상기 방전-충전 사이클은, 상기 전기화학 전지를 방전시키는 단계, 및 상기 전기화학 전지를 충전시키기에 충분한 시간 동안 상기 애노드와 상기 캐소드에 걸쳐 전압을 인가하는 단계를 포함하고;

상기 이산화탄소는 전해질에서 이산화탄소의 포화된 농도의 적어도 25%의 농도로 전해질에 존재하고;

상기 전기화학 전지는 실질적으로 물이 없으며;

상기 방전-충전 사이클에서 형성되고 상기 전해질에 용해된 1개 이상의 화학 종이 상기 애노드 상에 침착되는,

방법.

청구항 18

청구항 17에 있어서, 상기 방법은 하나 이상의 방전-충전 사이클 후 상기 전기화학 전지로부터 상기 보호된 애노드를 제거하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 19

청구항 18에 있어서, 상기 방법은 배터리를 구성하는 단계를 더 포함하되, 상기 배터리는, 상기 보호된 애노드; 캐소드; 및 상기 애노드와 접촉하는 전해질을 포함하는, 방법.

청구항 20

청구항 17에 있어서, 상기 배터리의 전해질은 상기 배터리의 애노드의 금속과 접촉하는, 방법.

청구항 21

청구항 17에 있어서, (a) 상기 배터리는 금속-공기 배터리, 금속-이온 배터리 또는 금속-황 배터리로 구성되고; 및/또는 (b) 상기 배터리의 캐소드는 전이 금속 디칼코게나이드를 포함하지 않는, 방법.

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

발명의 설명

기술 분야

관련 출원에 대한 교차 참조

[0001] 본원은 2016년 10월 17일 출원된 미국 특허 가출원 번호 62/409,261의 우선권의 이점을 주장하고, 이것은 이로써 전체적으로 본 명세서에 참고로 편입된다.

[0003] 개시내용의 배경

[0004] 개시내용의 분야

[0005] 본 개시내용은 일반적으로 배터리에 관한 것이다. 본 개시내용은 더 구체적으로 배터리용 보호된 애노드 및 그려한 애노드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0006] 재충전 가능한 금속-황, 금속-공기 및 금속-이온 배터리는 그것의 현저한 에너지 밀도로 인해 많은 적용분야 예컨대 전기 자동차 및 마이크로 전자공학에서 주요 전원이 될 엄청난 잠재력을 보여주었다. 그러나, 이를 시스템의 실제적인 성능은 애노드 전극의 열화에 영향을 받는 그것의 짧은 사이클 수명에 기인하여 제한적이다.

[0007] 구체적으로, 금속, 예를 들어, 리튬, 애노드 및 액체 전해질 용액의 조합은 전해질 용액 내의 임의의 관련된 극성 비양성자성 용매 및/또는 염 음이온과 활성 금속의 높은 반응성 때문에 재충전 가능한 배터리에 문제가 된다. 예를 들어, 리튬 금속과 전해질 성분의 표면 반응은 고체 전해질 중간상 (SEI)에서 불용성 표면 종의 모사이크 구조의 형성을 초래할 수 있어, 애노드 재료의 손실을 초래하고 낮은 사이클링 효율, 점진적인 용량 손실 및 불량한 순환성을 초래할 수 있다. 또한, 복잡하고 고르지 못한 SEI는 리튬 전극의 불균일한 전류 분포를 초래하며, 이는 예를 들어 리튬 이온 배터리에서 내부 단락 회로를 유도할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 따라서, 금속-황, 금속-공기, 및 금속-이온 배터리에서 더 긴 사이클 수명을 갖는 더 강력한 보호된 애노드 전극에 대한 요구가 남아 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 개시내용의 일 측면은 보호된 애노드를 제조하는 방법으로, 상기 방법은 하기 단계를 포함한다

[0010] 하기를 포함하는 전기화학 전지를 제공하는 단계

- [0011] 적어도 하나의 전이 금속 디칼코게나이드를 포함하는 캐소드,
- [0012] 금속을 포함하는 애노드,
- [0013] 상기 캐소드의 전이 금속 디칼코게나이드 및 상기 애노드의 금속과 접촉하는 전해질, 및
- [0014] 전해질에 용해된 이산화탄소; 및
- [0015] 하기를 포함하는 방전-충전 사이클을 수행하는 단계
- [0016] 상기 전기화학 전지를 방전하는 단계, 및
- [0017] 상기 전기화학 전지를 충전하기에 충분한 시간 동안 상기 애노드와 상기 캐소드에 걸쳐 전압을 인가하는 단계;
- [0018] 상기 전기화학 전지는 실질적으로 물이 없고; 그리고
- [0019] 상기 방전-충전 사이클에서 형성되고 상기 전해질에 용해된 1개 이상의 화학 종은 상기 애노드 상에 침착된다.
- [0020] 본 개시내용의 또 다른 양태는 상기에 기재된 바와 같은 방법으로, 하기 단계를 추가로 포함한다
- [0021] 하나 이상의 방전-충전 사이클 후 전기화학 전지로부터 보호된 애노드를 제거하는 단계; 및
- [0022] 하기를 포함하는 배터리를 구성하는 단계
- [0023] 상기 보호된 애노드,
- [0024] 캐소드, 및
- [0025] 상기 애노드, 및 선택적으로 애노드의 금속과 접촉하는 전해질.
- [0026] 본 개시내용의 또 다른 양태는 리튬 금속을 포함하는 애노드 상에 배치된 보호층을 포함하는 보호된 애노드이고, 상기 보호층은 보호층의 적어도 50 원자%의 양으로 Li_2CO_3 을 포함한다.
- [0027] 본 개시내용의 또 다른 양태는 캐소드 및 애노드와 접촉하는 전해질을 추가로 포함하는, 상기에 기재된 바와 같은 보호된 애노드를 포함하는 배터리이다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 하기 실시예 2에서 더 상세히 기재된 바와 같이, 800회 충전-방전 사이클에 걸쳐 실시예 1에 따라 제조된 보호된 애노드를 이용하는 리튬-공기 배터리의 성능 그래프이다.
- 도 2는 하기 실시예 3에서 더 상세히 기재된 바와 같이, 고속 사이클링 실험을 통해 작업 및 상대 전극으로서 실시예 1에 따라 제조된 보호된 애노드를 이용하는 전기화학 전지의 성능을 도시하는 그래프이다.
- 도 3은 고속 사이클링 실험 후 수행된 저속의 딥 사이클링 실험의 과정에 걸쳐 실시예 3의 전지의 전위 그래프이다.
- 도 4는 Li 1s 영역을 강조하는, 실시예 1에 따라 제조된 보호된 애노드의 표면의 대표적인 XPS 스펙트럼이다. 본 실험은 하기 실시예 4에 더 상세히 기재되어 있다.
- 도 5는 C 1s 영역을 강조하는, 실시예 1에 따라 제조된 보호된 애노드의 표면의 대표적인 XPS 스펙트럼이다. 본 실험은 하기 실시예 4에 더 상세히 기재되어 있다.
- 도 6은 O 1s 영역을 강조하는, 실시예 1에 따라 제조된 보호된 애노드의 표면의 대표적인 XPS 스펙트럼이다. 본 실험은 하기 실시예 4에 더 상세히 기재되어 있다.
- 도 7은 하기 실시예 5에서 더 상세히 기재된 바와 같이, 수행된 애노드 보호 사이클의 수의 함수로서, 보호된 애노드를 이용한 리튬-공기 배터리의 사이클 수명 및 제1 사이클 분극화 캡의 그래프이다.
- 도 8은 하기 실시예 6에서 더 상세히 기재된 바와 같이, 다양한 수의 애노드 보호 사이클로 제조된 보호된 애노드를 이용한 리튬-공기 배터리의 전기화학적 임피던스 분광법 (EIS) 스펙트럼이다.
- 도 9는 하기 실시예 7에서 더 상세히 기재된 바와 같이, 실시예 1에 따라 제조된 보호된 애노드의 표면의 주사 전자현미경검사 (SEM) 이미지이다. 기준자는 1 μm 이고, 삽입 이미지 폭은 500 nm이다.

도 10은 실시예 2의 리튬-공기 배터리의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029]

본 명세서에 도시된 세부사항은 단지 예로써 본 발명의 바람직한 구현예의 예시적 논의를 목적으로 하며, 다양한 본 발명의 구현예들의 원리 및 개념의 양태의 설명이 가장 유용하고 쉽게 이해되도록 여겨지는 것을 제공하는 명분으로 제시된다. 이와 관련하여, 본 발명의 근본적인 이해를 위해 필요한 것보다 본 발명의 구조적 세부사항을 더 상세히 도시하기 위한 시도는 이루어 지지 않았고, 본 발명의 여러 형태가 실제로 형체화될 수 있는 방법을 당해 분야의 숙련가에게 분명하게 하는 도면 및/또는 실시예로 설명된다. 따라서, 개시된 공정들 및 장치들이 설명되기 전에, 본 명세서에 기재된 양태들은 특정 구현예, 장치들, 또는 배치형태에 한정되지 않으며, 물론 변경될 수 있음을 이해해야 한다. 본 명세서에서 사용된 용어는 특정 양태만을 설명하기 위한 것이며, 본 명세서에서 구체적으로 정의되지 않는 한, 제한하기 위한 것으로 의도되지 않는다는 것을 또한 이해해야 한다.

[0030]

본 발명을 기술하는 맥락에서 (특히 하기 청구항의 맥락에서) 사용된 용어들 "a", "an", "the" 및 유사한 지시대상은 본 명세서에서 달리 나타내지 않거나 문맥에서 분명히 반대되지 않는 한 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 본 명세서에서 값의 범위의 인용은 단지 그 범위 내로 되는 각각의 개별의 값을 개별적으로 지칭하는 단축된 방법으로 작용하는 것으로 의도된다. 본 명세서에서 달리 나타내지 않는 한, 각각의 개별 값은 본 명세서에서 개별적으로 인용된 것처럼 명세서에 통합된다. 범위는 본 명세서에서 "약" 하나의 특정 값으로부터 및/또는 "약" 또 다른 특정 값까지로 표현될 수 있다. 그와 같은 범위가 표현될 때, 또 다른 양태는 하나의 특정 값부터 및/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 유사하게, 값이 근사치로 표현될 때, 전체된 "약"의 사용에 의해, 특정한 값이 다른 양태를 형성한다는 것이 이해될 것이다. 범위 각각의 종점은 다른 종점과 관련하여, 그리고 다른 종점과는 독립적으로 둘 모두에서 중요하다는 것이 추가로 이해될 것이다.

[0031]

본 명세서에서 기재된 모든 방법은 본 명세서에서 달리 나타내지 않는 한 또는 문맥에 의해 분명하게 반대되지 않는 한 임의의 적합한 순서로 수행될 수 있다. 본 명세서에 제공된 임의의 및 모든 예 또는 예시적인 언어 (예를 들어, "예컨대")의 사용은 단지 본 발명을 보다 잘 예시하도록 의도된 것이며, 달리 청구된 본 발명의 범위를 제한하지 않는다. 명세서에서 어떠한 언어도 본 발명의 실시에 필수적인 임의의 청구되지 않은 요소를 나타내는 것으로 해석되어서는 안된다.

[0032]

문맥상 명확하게 다르게 요구하지 않는 한, 상세한 설명 및 청구항 전반에 걸쳐, 단어 '포함한다', '포함하는'은 배타적인 또는 소모적인 의미와는 대조적인 포괄적인 의미로 해석되어야 한다; 즉, "비제한적으로 포함하는" 의미로 된다. 단수 또는 복수의 개수를 사용한 단어는 또한 각각 복수 및 단수의 개수를 포함한다. 추가로, 단어 "본 명세서에서", "상기" 및 "하기" 그리고 이와 유사한 의미의 단어는 본원에서 사용될 때 본 출원의 임의의 특정 부분이 아닌 전체적으로 본원을 지칭한다.

[0033]

당해 분야의 숙련가에 의해 이해될 수 있는 바와 같이, 본 명세서에 개시된 각각의 구현예는 그것의 특정한 언급된 요소, 단계, 성분 또는 구성요소를 포함할 수 있고, 본질적으로 구성될 수 있거나 구성될 수 있다. 본 명세서에 사용된 바와 같이, "포함한다" 또는 "포함하다"라는 이행 용어는 많은 양으로도 불특정한 요소, 단계, 성분 또는 구성요소를 비제한적으로 포함하고, 그의 함입을 허용하는 것을 의미한다. 과도기적 어구 "구성되는"은 명시되지 않은 임의의 요소, 단계, 성분 또는 구성요소를 배제한다. 전이 어구 "본질적으로 구성되는"은 구현예의 범위를 명시된 요소, 단계, 성분 또는 구성요소 및 구현예에 실질적으로 영향을 미치지 않는 것들로 제한한다.

[0034]

달리 나타내지 않는 한, 명세서 및 청구항에서 사용된 성분, 특성 예컨대 문자량, 반응 조건, 등의 양을 표현하는 모든 수는 용어 "약"에 의해 모든 사례에서 변형되는 것으로 이해되어야 한다. 따라서, 상반되게 나타내지 않는 한, 명세서 및 첨부된 청구항들에 제시된 대수적 파라미터는 본 발명에 의해 수득하고자 하는 원하는 특성에 따라 변할 수 있는 근사치이다. 최소한으로, 그리고 청구항의 범위에 대한 균등론의 적용을 제한하려는 시도는 아니며, 각각의 대수적 파라미터는 적어도 보고된 유효 자릿수의 수의 관점에서 그리고 통상적인 반올림 기술을 적용함에 의해 해석되어야 한다. 명료성이 추가로 요구될 때, 용어 "약"은 언급된 수치 또는 범위와 함께 사용되는 경우, 당해 분야의 숙련가에 의해 합리적으로 간주되는 의미를 가지며, 즉, 언급된 값의 ± 20%; 언급된 값의 ± 19%; 언급된 값의 ± 18%; 언급된 값의 ± 17%; 언급된 값의 ± 16%; 언급된 값의 ± 15%; 언급된 값의 ± 14%; 언급된 값의 ± 13%; 언급된 값의 ± 12%; 언급된 값의 ± 11%; 언급된 값의 ± 10%; 언급된 값의 ± 9%; 언급된 값의 ± 8%; 언급된 값의 ± 7%; 언급된 값의 ± 6%; 언급된 값의 ± 5%; 언급된 값의 ± 4%; 언급된 값의 ± 3%; 언급된 값의 ± 2%; 언급된 값의 ± 1%의 범위 내로 명시된 값 또는 범위보다 다소 많거나 또

는 다소 적음을 나타낸다.

[0035] 본 발명의 넓은 범위를 제시하는 수치 범위 및 파라미터가 근사치임에도 불구하고, 특정 예에 제시된 수치는 가능한 한 정확하게 보고된다. 그러나 임의의 수치는 본질적으로 그것의 각각의 시험 측정에서 발견된 표준 편차로 인해 반드시 발생하는 특정 오류를 포함한다.

[0036] 본 명세서에 개시된 본 발명의 대체 요소 또는 구현예들의 그룹화는 제한으로 해석되어서는 안된다. 각각의 그룹 구성부는 개별적으로 또는 본 명세서에 나타난 그룹의 다른 구성부 또는 다른 요소와 임의의 조합으로 언급되거나 청구될 수 있다. 편리상 및/또는 특허성을 이유로 그룹의 1개 이상의 구성부는 그룹에 포함되거나 그룹에서 삭제될 수 있다고 기대된다. 임의의 그러한 포함 또는 삭제가 발생할 때, 명세서는 변경된 그룹을 함유하는 것으로 간주되며, 따라서 첨부된 청구항들에서 사용된 모든 마크수 그룹의 기재된 설명을 수행한다.

[0037] 본 발명을 수행하기 위해 본 발명자들에게 공지된 최상의 방식을 포함하여, 본 발명의 일부 구현예가 본 명세서에 기재되어 있다. 물론, 이를 기재된 구현예에 대한 변형은 전술한 설명을 읽음의 의해 당해 분야의 숙련가에게 분명하게 될 것이다. 본 발명자들은 숙련가는 이러한 변형을 적절하게 채용할 것으로 예상하고, 본 발명자는 본 발명이 본 명세서에 구체적으로 기술된 것과 달리 실시되도록 의도한다. 따라서, 본 발명은 적용 가능한 범률에 의해 허용되는 바와 같이 본 명세서에 부가된 청구항에 인용된 요지의 모든 변형 및 등가물을 포함한다. 또한, 본 명세서에서 달리 나타내지 않거나 문맥에 분명하게 반대되지 않는 한, 이들의 모든 가능한 변형에서 상기-기재된 요지의 임의의 조합이 본 발명에 포함된다.

[0038] 게다가, 본 명세서 전반에 걸쳐 특허 및 인쇄된 간행물에 대한 수많은 참조가 이루어졌다. 각각의 인용된 참조 및 인쇄된 간행물은 개별적으로 그 전체로 본 명세서에 참고로 편입된다.

[0039] 마지막으로, 본 명세서에 개시된 본 발명의 구현예들은 본 발명의 원리를 설명하는 것임을 이해해야 한다. 사용될 수 있는 다른 변형은 본 발명의 범위 내에 있다. 따라서, 제한이 아닌 예로써, 본 발명의 대안적인 배치형태가 본 명세서의 교시에 따라 이용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 정확하게 도시되고 설명된 바와 같은 것에 제한되지 않는다.

[0040] 다양한 양태 및 구현예에서, 본 개시내용은 적어도 하나의 전이 금속 디칼코게나이드를 포함하는 캐소드, 금속을 포함하는 애노드, 전해질, 및 상기 전해질에 용해된 이산화탄소를 포함하는 전기화학 전지를 방전 및 충전시킴에 의해 제조된 보호된 애노드에 관한 것이다. 본 개시내용은 이러한 보호된 애노드는 상당히 증가된 사이클 수명을 유지하면서 배터리 성능에 대해 부정적인 영향을 미치지 않는다는 것을 입증한다.

[0041] 본 개시내용의 일 측면은 보호된 애노드를 제조하는 방법이다. 상기 방법은 적어도 하나의 전이 금속 디칼코게나이드를 포함하는 캐소드, 금속을 포함하는 애노드, 캐소드의 전이 금속 디칼코게나이드 및 애노드의 금속과 접촉하는 전해질, 및 전해질에 용해된 이산화탄소를 포함하는 전기화학전지를 제공하는 단계를 포함한다. 상기 방법은 전기화학 전지를 방전시키는 단계 및 전기화학 전지를 충전하기에 충분한 시간 동안 애노드 및 캐소드에 걸쳐 전압을 적용하는 단계를 포함하는 방전-충전 사이클을 수행하는 것을 포함한다. 방전-충전 사이클에서 형성되고 전해질에 용해된 1개 이상의 화학 종은 애노드 상에 침착된다. 본 방법의 전기화학 전지는 실질적으로 물이 없다.

[0042] 특정 구현예에서, 전기화학 전지는 전해질의 5 wt.% 미만, 예를 들어, 전해질의 4.5 wt.% 미만, 또는 4 wt.% 미만, 또는 3.5 wt.% 미만, 또는 3 wt.% 미만, 또는 2.5 wt.% 미만, 또는 2 wt.% 미만, 또는 1.5 wt.% 미만, 또는 1 wt.% 미만, 또는 0.75 wt.% 미만, 또는 0.5 wt.% 미만의 양으로 물을 포함한다.

[0043] 본 명세서에서 달리 기재된 바와 같은 방법의 특정 구현예에서, 본 전기화학 전지는 실질적으로 H_2 및 O_2 가 없다. 특정 구현예에서, 본 전기화학 전지는 전해질의 5 wt.% 미만, 예를 들어, 전해질의 4 wt.% 미만, 또는 3 wt.% 미만, 또는 2 wt.% 미만, 또는 1 wt.% 미만의 양으로 H_2 를 포함한다. 특정 구현예에서, 본 전기화학 전지는 전해질의 5 wt.% 미만, 예를 들어, 전해질의 4 wt.% 미만, 또는 3 wt.% 미만, 또는 2 wt.% 미만, 또는 1 wt.% 미만의 양으로 O_2 를 포함한다. 특정 구현예에서, 전기화학 전지는 전해질의 10 wt.% 미만, 예를 들어, 전해질의 9 wt.% 미만, 또는 8 wt.% 미만, 또는 8 wt.% 미만, 또는 6 wt.% 미만, 또는 5 wt.% 미만, 또는 3 wt.% 미만, 또는 2 wt.% 미만, 또는 1 wt.% 미만의 양으로 물을 포함한다.

[0044] 본 명세서에서 달리 기재된 바와 같은 방법의 특정 구현예에서, 본 방법은 추가로 1개 이상의 추가의 방전-충전 사이클을 포함한다. 특정 구현예에서, 방전-충전 사이클의 총 수는 2 내지 25, 예를 들어, 2 내지 24, 또는 2 내지 23, 또는 2 내지 22, 또는 2 내지 21, 또는 2 내지 21, 또는 2 내지 20, 또는 2 내지 19, 또는 2 내지

19, 또는 2 내지 18, 또는 2 내지 17, 또는 2 내지 16, 또는 2 내지 15, 또는 2 내지 14, 또는 2 내지 13, 또는 2 내지 12, 또는 2 내지 11, 또는 2 내지 10, 2 내지 9, 또는 2 내지 8, 또는 2 내지 7, 또는 2 내지 6, 또는 2 내지 5, 또는 3 내지 25, 또는 4 내지 25, 또는 5 내지 25, 또는 6 내지 25, 또는 7 내지 25, 또는 8 내지 25, 또는 9 내지 25, 또는 10 내지 25, 또는 11 내지 25, 또는 12 내지 25, 또는 13 내지 25, 또는 14 내지 25, 또는 15 내지 25, 또는 16 내지 25, 또는 17 내지 25, 또는 18 내지 25, 또는 19 내지 25, 또는 20 내지 25, 또는 3 내지 24, 또는 4 내지 23, 또는 5 내지 22, 또는 5 내지 21, 또는 5 내지 20, 또는 5 내지 19, 또는 5 내지 18, 또는 5 내지 17, 또는 5 내지 16, 또는 5 내지 15, 또는 6 내지 14, 또는 7 내지 13, 또는 8 내지 12, 또는 9 내지 11이다.

[0045] 본 명세서에서 달리 기재된 바와 같은 방법의 특정 구현예에서, 인가된 전압은 약 1 V 내지 약 5 V, 예를 들어, 약 1.25 V 내지 약 4.75 V, 또는 약 1.5 V 내지 약 4.5 V, 또는 약 1.75 V 내지 약 4.25 V, 또는 약 2 V 내지 약 4 V, 또는 약 2.25 V 내지 약 3.75 V, 또는 약 2.5 V 내지 약 3.5 V의 범위 내이거나, 또는 전압은 약 1.5 V, 또는 약 1.75 V, 또는 약 2 V, 또는 약 2.25 V, 또는 약 2.5 V, 또는 약 2.75 V, 또는 약 3 V, 또는 약 3.25 V, 또는 약 3.5 V, 또는 약 3.75 V, 또는 약 4 V, 또는 약 4.25 V, 또는 약 4.5 V다.

[0046] 상기에 기재된 바와 같이, 본 개시내용의 방법 및 장치에 있어서, 애노드는 금속을 포함한다. 통상적인 기술자가 인정하는 바와 같이, 애노드에 대해 다양한 구조가 이용가능하다. 애노드는, 예를 들어, 금속으로 (예를 들어, 막대, 플레이트, 또는 다른 형상으로) 본질적으로 구성될 수 있다. 다른 구현예에서, 애노드는 금속의 합금으로부터 형성될 수 있거나, 또는 기판 (예를 들어, 상이한 금속으로부터, 또는 또 다른 전도성 재료로부터 형성된 기판) 상에 금속의 중착물로서 형성될 수 있다. 당해 분야의 숙련자가 인정하는 바와 같이, 그것의 제로-원자가 상태에서 금속을 포함하는 다른 물질이 사용될 수 있다. 예를 들어, 특정 구현예에서, 금속은 금속이 환원되어 금속 이온 및 1개 이상의 전자를 제공할 수 있는 화합물 산화 금속 또는 탄소계 물질의 일부로서 제공될 수 있다.

[0047] 상기에 기재된 바와 같이, 본 개시내용의 방법 및 장치에 있어서, 애노드는 금속을 포함하고 예를 들어, 막대, 플레이트, 칩, 디스크, 등으로 형상화될 수 있다. 당해 분야의 숙련가는 애노드는 다양한 상이한 치수, 예를 들어, 0.15 mm, 0.25 mm, 0.5 mm, 0.65 mm 등의 두께를 갖는 칩을 가질 수 있다는 것을 인정할 것이다.

[0048] 리튬이 애노드의 금속으로서 종종 사용되지만, 본 개시내용의 다른 구현예는 본 명세서에서 기재된 다른 애노드 금속에 대한 것이다. 따라서, 리튬과 관련한 본 명세서에서의 설명은 단지 예이고 본 개시내용의 다른 구현예에서, 본 명세서에서 기재된 것을 비롯한 다른 금속이 리튬 대신에 및/또는 리튬에 부가하여 사용된다고 이해되어야 한다. 본 개시내용의 애노드에 사용하기에 적합한 금속은, 비제한적으로 알칼리 금속 예컨대 리튬, 나트륨 및 칼륨, 알칼리성-토금속 예컨대 마그네슘 및 칼슘, 13족 원소 예컨대 알루미늄, 전이 금속 예컨대 아연, 철 및 은, 및 임의의 이들 금속 또는 임의의 이들 금속을 함유하는 물질을 함유하는 합금 물질을 포함한다. 특정 구현예에서, 금속은 리튬, 마그네슘, 아연, 및 알루미늄 중 1개 이상으로부터 선택된다. 다른 특정 구현예에서, 금속은 리튬이다.

[0049] 리튬이 애노드의 금속으로 사용될 때, 리튬-함유 탄소계 물질, 리튬 원소, 또는 리튬의 산화물, 질화물 또는 황화물 화합물을 함유하는 합금이 사용될 수 있다. 리튬 원소를 함유하는 합금의 예는, 비제한적으로, 리튬-알루미늄 합금, 리튬-주석 합금, 리튬-납 합금, 및 리튬-실리콘 합금을 포함한다. 리튬-함유 산화 금속 화합물의 예는 리튬 티타늄 산화물을 포함한다. 리튬-함유 질화 금속 화합물의 예는 리튬 코발트 질화물, 리튬 철 질화물 및 리튬 망간 질화물을 포함한다.

[0050] 상기에 기재된 바와 같이, 본 개시내용의 방법 및 장치에서, 캐소드는 적어도 하나의 전이 금속 디칼코게나이드를 포함한다. 전이 금속 디칼코게나이드의 예는 TiX_2 , VX_2 , CrX_2 , ZrX_2 , NbX_2 , MoX_2 , HfX_2 , WX_2 , TaX_2 , TcX_2 , 및 ReX_2 로 구성된 군으로부터 선택된 것들을 포함하고, 여기서 X는 독립적으로 S, Se, 또는 Te이다. 일 구현예에서, 각각의 전이 금속 디칼코게나이드는 TiX_2 , MoX_2 , 및 WX_2 로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 X는 독립적으로 S, Se, 또는 Te이다. 또 다른 구현예에서, 각각의 전이 금속 디칼코게나이드는 TiS_2 , $TiSe_2$, MoS_2 , $MoSe_2$, WS_2 및 WSe_2 로 구성된 군으로부터 선택된다. 예를 들어, 일 구현예에서, 각각의 전이 금속 디칼코게나이드는 TiS_2 , MoS_2 , 또는 WS_2 이다. 또 다른 구현예에서, 각각의 전이 금속 디칼코게나이드는 MoS_2 또는 $MoSe_2$ 이다. 일 구현예에서 전이 금속 디칼코게나이드는 MoS_2 일 수 있다.

[0051] 적어도 하나의 전이 금속 디칼코게나이드 자체는 다양한 형태로, 예를 들어, 나노 구조 형태에서 벌크 물질로,

입자의 집합체로, 및/또는 지지된 입자의 집합체로 제공될 수 있다. 당해 분야의 숙련가가 인정하는 바와 같이, 별크 형태인 전이 금속 디칼코게나이드는 이러한 화합물에 대해 전형적인 층상 구조를 가질 수 있다. 전이 금속 디칼코게나이드는 비제한적으로 단일층, 나노튜브, 나노입자, 나노플레이크 (예를 들어, 다층 나노플레이크), 나노시트, 나노리본, 나노다공성 고형체 등을 포함한 나노구조 형태를 가질 수 있다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "나노구조"는 나노미터 범위 (즉, 1 nm 초과 및 1 μ m 미만)인 치수 (예를 들어, 구조에 대해 적절한 것으로 기공, 두께, 직경의 것)를 갖는 물질을 지칭한다. 일부 구현예에서, 전이 금속 디칼코게나이드는 금속 원자-종결된 엣지 (예를 들어, 몰리브데늄-종결된 엣지를 갖는 MoS₂)를 갖는 층-적층된 별크 전이 금속 디칼코게나이드이다. 다른 구현예에서, 전이 금속 디칼코게나이드 나노입자 (예를 들어, MoS₂ 나노입자)가 본 개시 내용의 디바이스 및 방법에서 사용될 수 있다. 다른 구현예에서, 전이 금속 디칼코게나이드 나노플레이크 (예를 들어, MoS₂의 나노플레이크)가 본 개시내용의 디바이스 및 방법에서 사용될 수 있다. 나노플레이크는, 예를 들어 이들 각각이 이로써 전체적으로 참고로 본 명세서에 편입되는, 문헌 [Coleman, J. N. et al. Two-dimensional nanosheets produced by liquid exfoliation of layered materials. *Science* 331, 568-71 (2011)] 및 [Yasaei, P. et al. High-Quality Black Phosphorus Atomic Layers by Liquid-Phase Exfoliation. *Adv. Mater.* (2015) (doi:10.1002/adma.201405150)]에서 기재된 바와 같이 액체 벗겨짐을 통해 제조될 수 있다. 다른 구현예에서, 전이 금속 디칼코게나이드 나노리본 (예를 들어, MoS₂의 나노리본)이 본 개시내용의 디바이스 및 방법에서 사용될 수 있다. 다른 구현예에서, TMDC 나노시트 (예를 들어, MoS₂의 나노시트)가 본 개시내용의 디바이스 및 방법에서 사용될 수 있다. 당해 분야의 숙련가는 특정 디바이스에 대한 적절한 형태를 선택할 수 있다.

본 명세서에서 달리 기재된 바와 같은 방법의 특정 구현예에서, 전이 금속 디칼코게나이드 나노구조 (예를 들어, 나노플레이크, 나노입자, 나노리본, 등)는 약 1 nm 내지 1000 nm 사이의 평균 크기를 갖는다. 나노입자에 대해 관련된 크기는 그것의 최대 직경이다. 나노플레이크에 대해 관련된 크기는 그것의 주요 면을 따라 그것의 최대 폭이다. 나노리본에 대해 관련된 크기는 리본을 가로지른 그것의 폭이다. 나노시트에 대해 관련된 크기는 그것의 두께이다. 일부 구현예에서, 전이 금속 디칼코게나이드 나노구조는 약 1 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 350 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 250 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 150 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 80 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 70 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 50 nm, 또는 50 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 350 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 250 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 150 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 70 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 80 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 600 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 700 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 800 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 900 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 1000 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 600 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 700 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 800 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 900 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 1000 nm 사이의 평균 크기를 갖는다. 특정 구현예에서, 전이 금속 디칼코게나이드 나노구조는 약 1 nm 내지 약 200 nm 사이의 평균 크기를 갖는다. 특정 다른구현예에서, 전이 금속 디칼코게나이드 나노구조는 약 400 nm 내지 약 1000 nm 사이의 평균 크기를 갖는다. 특정 다른 구현예에서, 전이 금속 디칼코게나이드 나노구조는 약 1 nm 내지 약 200 nm 사이의 평균 크기를 갖는다. 특정 구현예에서, 전이 금속 디칼코게나이드 나노구조는 약 1 nm 내지 약 400 nm 사이의 평균 크기를 갖는다. 특정 다른 구현예에서, 전이 금속 디칼코게나이드 나노플레이크는 약 400 nm 내지 약 1000 nm 사이의 평균 크기를 갖는다.

본 명세서에서 달리 기재된 바와 같은 방법의 특정 구현예에서, 전이 금속 디칼코게나이드 나노플레이크는 약 1 nm 내지 약 100 μ m (예를 들어, 약 1 nm 내지 약 10 μ m 또는 약 1 nm 내지 약 1 μ m 또는 약 1 nm 내지 약 1000 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 350 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 250 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 150 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 80 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 70 nm, 또는 약 1 nm 내지 약 50 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 350 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 250 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 150 nm, 또는 약 50 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 70 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 80 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 100 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 600 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 700 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 800 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 900 nm, 또는 약 100 nm 내지 약 1000 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 400 nm

내지 약 600 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 700 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 800 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 900 nm, 또는 약 400 nm 내지 약 1000 nm) 사이의 평균 두께; 및 약 20 nm 내지 약 100 μ m (예를 들어, 약 20 nm 내지 약 50 μ m, 또는 약 20 nm 내지 약 10 μ m, 또는 약 20 nm 내지 약 1 μ m, 또는 약 50 nm 내지 약 100 μ m, 또는 약 50 nm 내지 약 50 μ m, 또는 약 50 nm 내지 약 10 μ m, 또는 약 50 nm 내지 약 1 μ m, 또는 약 100 nm 내지 약 100 μ m, 또는 약 100 nm 내지 약 50 μ m, 또는 약 100 nm 내지 약 10 μ m, 또는 약 100 nm 내지 약 1 μ m)의 주요 면을 따른 평균 치수를 갖는다, 나노플레이크의 종횡비 (최대 주 치수:두께)는 평균적으로, 예를 들어, 적어도 약 5:1, 적어도 약 10:1 또는 적어도 약 20:1일 수 있다. 예를 들어, 특정 구현예에서 전이 금속 디칼코게나이드 나노플레이크는 약 1 nm 내지 약 1000 nm (예를 들어, 약 1 nm 내지 약 100 nm)의 범위인 평균 두께, 약 50 nm 내지 약 10 μ m의 주요 면을 따른 평균 치수 및 적어도 약 5:1의 종횡비를 가진다.

[0054]

당해 분야의 숙련가는 캐소드의 적어도 하나의 전이 금속 디칼코게나이드는 이것이 전해질과 접촉되는 조건에서 다양한 형태로 제공될 수 있다는 것을 인식할 것이다. 예를 들어, 전이 금속 디칼코게나이드는 기판상에 배치될 수 있다. 예를 들어, 전이 금속 디칼코게나이드는 TMDC로 구성부를 통해 가스 (예를 들어, CO₂)가 확산할 수 있게 하는 다공성 구성부 상에 배치될 수 있다. 다공성 구성부는 전기적으로-전도성일 수 있다. 다공성 구성부가 전기 전도성이 아닌 사례에서, 당업자는 캐소드의 일부 다른 부분에 캐소드의 전기적 연결이 되도록 배열할 수 있다. 기판은 CO₂가 실질적인 양으로 디바이스 내로 흡수되어 TMDC로 전달될 수 있도록 선택될 수 있다. 기판에 대한 다공성 물질의 예는 탄소-기체 물질, 예컨대 탄소뿐만 아니라 카본 블랙 (예를 들어, 케轸 블랙, 아세틸렌 블랙, 채널 블랙, 퍼네스 블랙, 및 중간다공성 탄소), 활성탄 및 탄소 섬유를 포함한다. 일 구현예에서, 큰 비표면적을 갖는 탄소 재료가 사용된다. 1 mL/g의 정도로 기공 용적을 갖는 물질이 사용될 수 있다. 또 다른 경우에, 캐소드는 TMDC를 전도성 재료 (예를 들어 SUPER P 블랜드 카본 블랙) 및 결합제 (예를 들어, PTFE)와 혼합하고 이어서 집전장치 (예를 들어, 알루미늄 메쉬) 상에 도포함에 의해 제조될 수 있다. 이들 요소의 비는 일반적으로 다양할 수 있다. 다양한 구현예에서, TMDC-함유 캐소드 물질 (예를 들어, 집전장치상에 코팅된 물질)은 적어도 10 wt%, 적어도 20 wt%, 적어도 50 wt%, 적어도 70 wt%, 10-99wt%, 20-99wt%, 50-99wt%, 10-95wt%, 20-95wt%, 50-95wt%, 10-70 wt%, 20-70 wt%, 40-70 wt% 또는 70-99wt% TMDC를 포함한다. 특정 구현 예에서, 이것은 95 wt% TMDC, 4wt% PTFE 결합제 및 5wt% 슈퍼 P; 또는 50wt% TMDC, 40wt% PTFE 결합제 및 10wt% 슈퍼 P일 수 있다.

[0055]

TMDC-함유 물질은 임의의 편리한 두께, 예를 들어, 최대 1000 μ m 두께로 집전장치 또는 다공성 구성부 상에 코팅될 수 있다. 전체적인 캐소드는 바람직하게는 일부 다공성을 가져 CO₂가 TMDC 물질에 제공될 수 있다.

[0056]

당해 분야의 숙련가는 캐소드에 존재하는 가스 확산 물질 내에 존재하는 TMDC의 양을 최적화할 수 있을 것이다.

[0057]

상기에 기재된 바와 같이, 본 개시내용의 디바이스 및 방법에 있어서 전해질은 적어도 1 %의 이온성 액체를 포함한다. 당해 분야의 숙련가는 또한 용어 "이온성 액체"가 표준 온도 및 압력 (25°C, 1 atm)에서 액체인 이온성 서브스턴스 (즉, 양이온과 음이온의 조합)를 지칭한다는 것을 인식할 것이다. 특정 구현예에서, 이온성 액체는 적어도 하나의 양으로 하전된 질소, 황, 또는 인 기 (예를 들어, 포스포늄 또는 사차 아민)를 포함하는 화합물이다. 특정 구현예에서, 전해질은 적어도 10%, 적어도 20%, 적어도 50%, 적어도 70%, 적어도 85%, 적어도 90% 또는 더욱이는 적어도 95% 이온성 액체를 포함한다.

[0058]

이온성 액체의 특정 예는, 비제한적으로: 아세틸콜린, 알라닌, 아미노아세토니트릴, 메틸암모늄, 아르기닌, 아스파르트산, 트레오닌, 클로로포름아미디늄, 티오우로늄, 퀴놀리늄, 피롤리디늄, 세리늄, 벤즈아미딘, 살파메이트, 아세테이트, 카바메이트, 인플레이트, 및 시아나이드의 염 중 1개 이상을 포함한다. 당해 분야의 숙련가는 표준 온도 및 압력에서 액체 형태인 이러한 염을 선택할 것이다. 이들 예는 단지 설명하기 위한 것으로 의미되고, 본 개시내용의 범위를 제한하기 위한 것은 아니다.

[0059]

일부 구현예에서, 본 개시내용의 이온성 액체는 이미다졸륨 염, 예컨대 1-에틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 1-에틸-3-메틸이미다졸륨트리플루오로메탄설포네이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨테트라플루오로보레이트, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 또는 1-부틸-3-메틸이미다졸륨트리플루오로메탄설포네이트; 피롤리디늄 염, 예컨대 1-부틸-1-메틸피롤리디늄테트라플루오로보레이트, 1-부틸-1-메틸피롤리디늄비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 또는 1-부틸-1-메틸피롤리디늄트리플루오로메탄설포네이트; 암모늄 염, 예컨대 아밀트리에틸암모늄비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드, 또는

메틸트리-n-옥틸암모늄비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드; 또는 피리디늄 염, 예컨대 1-에틸-3-메틸피리디늄 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드일 수 있다.

[0060]

특정 구현예에서, 본 개시내용의 이온성 액체는, 비제한적으로 이미다졸륨, 피리디늄, 포스포늄, 암모늄, 설포늄, 프롤리네이트, 및 메티오니네이트 염을 포함한다. 양이온을 갖는 염을 형성하기에 적합한 음이온은, 비제한적으로 C₁-C₆알킬설페이트, 토실레이트, 메탄설포네이트, 비스(트리플루오로메틸설포닐)이미드, 헥사플루오로스페이트, 테트라플루오로보레이트, 트리플레이트, 할라이드, 카바메이트, 및 살파메이트를 포함한다. 특정 구현예에서, 이온성 액체는 하기에 예시된 것들로부터 선택된 양이온의 염일 수 있다:

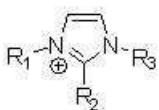
이미다졸륨	피리디늄	피롤리디늄	아세틸콜린
암모늄	포스포늄	설포늄	알라닌
아세토니트릴	메틸암모늄	콜린	클로로콜린
아르기닌	아스파르트산	트레오닌	클로로포름아미디늄
티우로늄	프로폴리소퀴놀리늄	세리놀	벤즈아미딘
사르코신			

[0061]

[0062]

여기서 R₁-R₁₂는 수소, -OH, 선형 지방족 C₁-C₆ 기, 분지형 지방족 C₁-C₆ 기, 환형 지방족 C₁-C₆ 기, -CH₂OH, -CH₂CH₂OH, -CH₂CH₂CH₂OH, -CH₂CHOHCH₃, -CH₂COH, -CH₂CH₂COH, 및 -CH₂COCH₃으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다.

[0063] 특정 구현예에서, 본 개시내용의 방법 및 장치의 이온성 액체는 하기식의 이미다졸륨 염이다:



[0064]

[0065] 여기서 R₁, R₂, 및 R₃은 수소, 선형 지방족 C₁-C₆ 기, 분지형 지방족 C₁-C₆ 기, 및 환형 지방족 C₁-C₆ 기로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다. 다른 구현예에서, R₂는 수소이고, R₁ 및 R₃은 선형 또는 분지형 C₁-C₄ 알킬로부터 독립적으로 선택된다. 특정 구현예에서, 본 개시내용의 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 염이다. 다른 구현예에서, 본 개시내용의 이온성 액체는 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 (EMIM-BF₄)이다.

[0066] 일반적으로, 당업자는 주어진 이온성 액체가 아래와 같은 TMDC에 의해 촉매접촉된 반응 (R)에 대해 조촉매인지 여부를 결정할 수 있다:

[0067] (a) 반응 R에 대해 통상적으로 사용된 전해질로 표준 3 전극 전기화학 전지를 충진한다. 일반적인 전해질은 예컨대 물에서 0.1 M 황산 또는 0.1 M KOH를 포함하고 또한 사용될 수 있다;

[0068] (b) 3 전극 전기화학 전지 및 적절한 상대 전극 안으로 TMDC를 장착한다;

[0069] (c) 몇 개의 CV 사이클을 수행하여 전지를 세척한다;

[0070] (d) 전해질에서 가역적 수소 전극 (RHE) 전위를 측정한다;

[0071] (e) 전지 안으로 반응 R에 대한 반응물을 장입하고, 반응 R의 CV를 측정하여, 반응 R과 관련된 피크 전위를 주목한다;

[0072] (f) 반응과 관련된 피크의 개시 전위와 RHE 사이의 차이인 VI를 계산한다;

[0073] (g) 반응과 관련된 피크의 최대 전위와 RHE 사이의 차이인 VIA를 계산한다;

[0074] (h) 전해질에 이온성 액체 0.0001 내지 99.9999 중량 %를 부가한다;

[0075] (i) 이온성 액체와 반응에서 RHE를 측정한다;

[0076] (j) 반응 R의 CV를 다시 측정하고, 반응 R과 관련된 피크의 전위를 주목한다;

[0077] (k) 반응과 관련된 피크의 개시 전위와 RHE 사이의 차이인 V2를 계산한다; 그리고

[0078] (l) 반응과 관련된 피크의 최대 전위와 RHE 사이의 차이인 V2A를 계산한다.

[0079] 만일 임의의 농도의 이온성 액체 (예를 들어, 0.0001 내지 99.9999 중량 %)에서 V2<V1 또는 V2A< VIA이면, 상기 이온성 액체는 반응에 대해 조촉매이다.

[0080] 일부 구현예에서, 이온성 액체는 수용액 중 약 50 중량 % 내지 약 100 중량 %, 또는 약 50 중량 % 내지 약 99 중량 %, 또는 약 50 중량 % 내지 약 98 중량 %, 또는 약 50 중량 % 내지 약 95 중량 %, 또는 약 50 중량 % 내지 약 90 중량 %, 또는 약 50 중량 % 내지 약 80 중량 %, 또는 약 50 중량 % 내지 약 70 중량 %, 또는 약 50 중량 % 내지 약 60 중량 %, 또는 약 80 중량 % 내지 약 99 중량 %, 약 80 중량 % 내지 약 98 중량 %, 또는 약 80 중량 % 내지 약 95 중량 %, 또는 약 80 중량 % 내지 약 90 중량 %, 또는 약 70 중량 % 내지 약 99 중량 %, 약 70 중량 % 내지 약 98 중량 %, 또는 약 70 중량 % 내지 약 95 중량 %, 또는 약 70 중량 % 내지 약 90 중량 %, 또는 약 70 중량 % 내지 약 80 중량 %, 또는 약 50 중량 %, 또는 약 70 중량 %, 또는 약 80 중량 %, 또는 약 90 중량 %, 또는 약 95 중량 %, 또는 약 96 중량 %, 또는 약 97 중량 %, 또는 약 98 중량 %, 또는 약 99 중량의 범위 내로 전해질에 존재한다. 특정 구현예에서, 이온성 액체는 약 75 중량 % 내지 약 100 중량 %, 또는 약 90 중량 % 내지 약 100 중량 %의 범위 내로 전해질에 존재한다. 일부 다른 구현예에서, 이온성 액체는 약 90 중량 %로 전해질에 존재한다. 다른 구현예에서, 전해질은 이온성 액체로 본질적으로 구성된다.

[0081] 특정 구현예에서, 전해질은 추가로 용매, 완충 용액, 시스템의 성분에 대한 첨가제, 또는 시스템 내 촉매 중 적어도 하나에 결합된 용액을 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 전해질은 비양성자성 유기 용매를 포함할 수 있다. 일부 적합한 용매는, 비제한적으로 디옥슬란, 디메틸설폐사이드 (DMSO), 디에틸에테르, 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르 (TEGDME), 디메틸카보네이트 (DMC), 디에틸카보네이트 (DEC), 디프로필카보네이트 (DPC), 에틸메

틸카보네이트 (EMC), 에틸렌카보네이트 (EC), 프로필렌카보네이트 (PC), 테트라하이드로포란 (THF), 부틸렌카보네이트, 락톤, 에스테르, 글라임, 셀록사이드, 셀폴란, 폴리에틸렌옥사이드 (PEO) 및 폴리아크릴니트릴 (PAN)을, 단독으로 또는 임의의 조합으로 포함한다. 특정 구현예에서, 비-이온성 액체 유기 용매는 약 40 중량 % 미만, 약 30 중량 % 미만, 약 20 중량 % 미만, 약 10 중량 % 미만, 약 5 중량 % 미만, 또는 더욱이는 약 1 중량 % 미만의 양으로 존재한다. 특정 구현예에서, 전해질은 실질적으로 비-이온성 액체 유기 용매가 없다.

[0082] 특정 구현예에서, 전해질은 다른 종, 예컨대 산, 염기, 및 염을 추가로 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 전해질은 금속 이온, 예를 들어, 리튬 이온, 마그네슘 이온, 아연 이온, 알루미늄 이온, 등을 포함할 수 있다. 일구현예에서, 전해질은 리튬 이온을 포함할 수 있다. 특정 구현예에서, 전해질은 애노드의 금속 염을 포함할 수 있다 (예를 들어, 애노드기 금속 리튬을 포함할 때, 전해질은 리튬 염, 예컨대 리튬 퍼클로레이트, 리튬 비스 (트리플루오로메탄설포닐)이미드, 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 트리플레이트, 리튬 헥사플루오로아스세네이트, 등을 포함할 수 있음). 특정 구현예에서, 애노드의 금속 염은 약 0.005 M 내지 약 5 M, 약 0.01 M 내지 약 1 M, 또는 약 0.02 M 내지 약 0.5 M의 범위인 농도로 존재한다. 이러한 다른 종의 함입은 전해질에 대한 원하는 전기화학적 및 물리화학적 특성에 따라 당해 분야의 숙련가에게 분명하게 될 것이고, 본 개시내용의 범위를 제한하는 것을 의미하지는 않는다.

[0083] 상기에 기재된 바와 같이, 본 개시내용의 디바이스 및 방법에 있어서 전기화학 전지는 전해질에 용해된 이산화탄소를 포함한다. 특정 구현예에서, 이산화탄소는 전해질에서 이산화탄소의 포화된 농도의 적어도 약 5%, 예를 들어, 전해질에서 이산화탄소의 포화된 농도의 적어도 약 7.5%, 또는 적어도 약 10%, 또는 적어도 약 12.5%, 또는 적어도 약 15%, 또는 적어도 약 17.5%, 또는 적어도 약 20%, 또는 적어도 약 22.5%, 또는 적어도 약 25%, 또는 적어도 약 30%, 또는 적어도 약 35%, 또는 적어도 약 40%, 또는 적어도 약 45%, 또는 적어도 약 50%, 또는 적어도 약 55%, 또는 적어도 약 60%, 또는 적어도 약 65%, 또는 at least 약 70%, 또는 적어도 약 75%, 또는 적어도 약 80%, 또는 적어도 약 85%, 또는 적어도 약 90%, 또는 적어도 약 95%, 또는 적어도 약 96%, 또는 적어도 약 97%, 또는 적어도 약 98%, 또는 적어도 약 99%의 농도로 전해질에 존재한다.

[0084] 특정 구현예에서, 본 방법은 추가로 하나 이상의 방전-충전 사이클 후 전기화학 전지로부터 보호된 애노드를 제거하는 단계; 및 보호된 애노드, 캐소드, 및 애노드와, 그리고 선택적으로 애노드의 금속과 접촉하는 전해질을 포함하는 배터리를 구성하는 단계를 포함한다.

[0085] 본 개시내용의 또 다른 양태는 본 명세서에서 달리 기재된 바와 같은 방법에 의해 제조된 보호된 애노드이다.

[0086] 본 개시내용의 또 다른 양태는 리튬 금속을 포함하는 애노드 상에 배치된 보호층을 포함하는 보호성 애노드이고, 상기 보호층은 보호층 중 적어도 50 원자 %의 양으로 Li_2CO_3 을 포함한다. 일부 구현예에서, 보호층은 약 5 nm 내지 약 5 μm , 예를 들어, 약 5 nm 내지 약 40 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 30 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 20 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 10 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 9 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 8 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 7 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 6 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 4 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 3 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 2 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 1 μm , 또는 약 5 nm 내지 약 900 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 800 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 700 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 600 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 500 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 450 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 400 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 350 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 300 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 250 nm, 또는 약 5 nm 내지 약 200 nm, 또는 약 10 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 15 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 20 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 25 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 50 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 75 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 100 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 150 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 200 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 250 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 300 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 350 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 400 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 450 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 500 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 600 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 700 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 800 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 900 nm 내지 약 5 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 5 μm , 또는 약 1.25 μm 내지 약 5 μm , 또는 약 1.5 μm 내지 약 5 μm , 또는 약 1.75 μm 내지 약 5 μm , 또는 약 2 μm 내지 약 5 μm , 또는 약 2.25 내지 약 5 μm , 또는 약 2.5 μm 내지 약 5 μm 의 범위 이내인 두께를 갖는다.

[0087] 본 개시내용의 또 다른 양태는 본 명세서에 기재되거나 본 명세서에서 기재된 바와 같은 방법에 의해 제조된 보호된 애노드, 캐소드, 및 애노드와, 그리고 선택적으로 애노드의 금속과 접촉하는 전해질을 포함하는 배터리이다.

[0088] 당해 분야의 숙련가는 배터리는 본 명세서에서 기재된 바와 같은 방법에 의해 제조된 보호된 애노드가 적합한 임의의 배터리, 예를 들어, 금속-황 배터리, 금속-공기 배터리, 또는 금속-이온 배터리일 수 있다는 것을 인정

할 것이다. 특정 구현예에서, 배터리는 금속-공기 배터리이다. 특정 구현예에서, 배터리는 캐소드가 적어도 하나의 전이 금속 디칼코게나이드를 포함하는 금속-공기 배터리이다. 예를 들어, 일 구현예에서, 배터리는 WO2016/100204에 기재된 금속-공기 배터리이다. 다른 구현예에서, 배터리의 캐소드는 전이 금속 디칼코게나이드를 포함하지 않는다. 특정 구현예에서, 배터리는 전해질이 적어도 50 wt.%의 이온성 액체를 포함하는 금속-공기 배터리이다. 특정 구현예에서, 배터리 전지는 물, H₂, 및/또는 O₂를 본 명세서에서 달리 기재된 바와 같은 보호된 애노드를 생산하는 방법의 전기화학 전지를 포함하는 물, H₂, 및/또는 O₂의 양보다 많은 양으로 포함한다.

[0089] 실시예

[0090] 다음 실시예는 본 발명의 특이적 구현예들, 및 다양한 이의 용도를 예시한다. 본 실시예는 단지 설명적인 목적으로 제시되고 본 발명을 제한하는 것으로 간주되지는 않는다.

[0091] 실시예 1. 애노드 보호

[0092] 보호된 애노드는 보호되는 애노드를 또한 MoS₂ 나노플레이크 캐소드 및 전해질을 포함하는 전기화학적 배터리 전지에서 포함시킴에 의해 제조되었다.

[0093] 캐소드 제조

[0094] MoS₂ 나노 플레이크는 300 mg MoS₂ 분말 (99%, Sigma-Aldrich)을 60 mL 이소프로필 알코올 (IPA) (>99.5%, Sigma-Aldrich)에 분산시키는 액체 벗겨짐 방법을 사용하여 합성되었다. 용액을 그 다음 30시간 동안 박리하고 1시간 동안 원심분리하여 박리되지 않은 분말로부터 나노플레이크를 추출하였다. 동적 광산란 (DLS) 분석은 135 nm의 평균 플레이크 크기로 110–150 nm의 좁은 범위인 합성된 MoS₂ 나노플레이크의 균일한 크기 분포를 나타냈다. MoS₂ 나노플레이크 (0.2 mg)를 1 cm⁻²의 표면적으로 가스 확산 층 (GDL)의 전도성 기판 상에 코팅했다 (0.2 mm 두께, 80% 다공도, 연료 전지 등). 제조된 캐소드는 85°C에서 24시간 동안 진공 오븐에서 건조시켜 캐소드를 안정화시키고 불순물을 제거했다. 이 절차는 GDL 기판 상에 0.2 mg/cm⁻²의 일정한 층매 담지를 갖는 동일하게 제조된 캐소드 샘플을 초래했다.

[0095] 애노드 제조

[0096] 보호된 애노드는 두께 0.25 mm를 갖는 순수한 리튬 칩 (>99.9%, Sigma Aldrich)으로부터 제조되었다.

[0097] 전해질 제조

[0098] 전해질 용액은 0.1 M 리튬비스 (트리플루오로메탄설포닐) 이미드 (LiTFSI) (>99.0%, Sigma-Aldrich)를 25% 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 테트라플루오로보레이트 (EMIM BF4) (HPLC, >99.0%, Sigma-Aldrich) 및 75% 디메틸설포사이드 (DMSO) (Sigma-Aldrich)의 혼합물에 용해시킴에 의해 제조되었다.

[0099] 배터리 전지 제조

[0100] 모든 배터리 시스템은 아르곤 (Ar)이 채워진 글로브-박스에 설정된 주문 제작 Swagelok 배터리로 조립되었다. 이 셋업은 캐소드, 애노드, 및 전해질의 3 액적을 포함했다. 유리 초극세사 필터를 분리기로 사용하여 캐소드와 애노드 사이의 직접 접촉을 방지했다.

[0101] 애노드 보호 절차

[0102] 조립된 배터리 전지는 가스 불순물을 제거하고 기생적 반응을 방지하기 위해 먼저 순수한 CO₂ (99.99%, Praxair Inc.)로 퍼지하였다. CO₂-충진 배터리는 그런 다음 사이클링 측정을 위해 퍼텐티오스타트 (MTI Corporation)에 연결되었다. 0.1 mA/cm⁻² 정전류가 10 연속적 사이클에 인가되었고, 각각의 사이클은 1시간의 충전 공정과 1시간의 방전 공정으로 구성되었다. 시간 및 용량의 함수로서의 전압의 현장 측정이 기록되었다.

[0103] 실시예 2. 보호된 애노드를 갖는 리튬-공기 배터리의 성능

[0104] 실시예 1에 따라 제조된 보호된 애노드는 도 10에서 나타낸 바와 같이 구성된 리튬 공기 배터리 안으로 편입되고, 여기서 보호된 애노드 및 캐소드는 전해질로 습윤된 유리 섬유 필터에 의해 분리된다. 캐소드 및 전해질은 실시예 1에 따라 제조되었다. 조립된 배터리는 가스 불순물을 제거하고 기생적 반응을 방지하기 위해 먼저 ~21% 산소 (O₂), ~79% 질소 (N₂), 500 ppm CO₂, 및 45% 상대 습도 (RH)의 공기 혼합물로 퍼지하였다. 공기 혼합물은

CO_2 에 대해 $\pm 1\%$ 및 O_2 에 대해 $\pm 0.02\%$ 의 정확도로 맞춤 제작 (Praxair Inc.)되었다. 습도는 배터리에 도입 전에 가스 흐름에 첨가되었다. 공기 흐름의 RH 및 온도는 RH를 45%로 그리고 온도를 $25^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하도록 센서 (Silicon Labs SI 700 x)에 의해 퍼지하는 동안 추적되었다. RH 및 온도 대 시간은 지속적으로 기록되었다 (SI700x 평가 소프트웨어). 리튬-공기 배터리는 사이클링 측정을 위해 퍼텐티오스타트에 연결되었다. 0.1 mA/cm^2 정전류가 800 사이클 동안 인가되었고, 각각의 사이클은 1시간의 충전 공정과 이어서 1시간의 방전 공정으로 구성되었다. 사이클 수 및 용량의 함수로서 전압의 현장 측정이 기록되었다 (도 1 참조). 800 사이클에 걸쳐, 배터리 성능에서의 변화는 무시할만했다. 이들 결과는 전반적인 배터리 성능에 어떤 악영향도 미치지 않으면서 극소량 리튬 애노드를 이용하는 배터리에 비해 분극화 캡이 자릿수 보다 많이 변하지 않은 사이클 수에서의 증가를 나타냈다.

[0105] 실시예 3. 보호된 애노드의 니오븀의 효율

보호된 애노드의 니오븀의 효율 (CE)은 고속 사이클링과 이어서 애노드의 소모적인 스트립핑에 의해 시험되었다. 전지를 제조하기 위해, $Q_0=10.2 \text{ mAh/cm}^2$ 의 초기 이론적 용량을 갖는 2개의 리튬 애노드가 실시예 1에 따라 별도로 보호되었다. 보호된 애노드는 그런 다음 유리성 섬유 분리기와 0.1M LiTFSI를 갖는 25%/75% 이온성 액체/DMSO를 포함하는 전해액을 이용하여 2016 코인 전지에, 작동 및 상대 전극으로서 편입되었다.

[0107] 고속 사이클링

전지는 지정된 수의 사이클 ($N=51$ 사이클)을 거쳤고, 각각의 사이클은 2 mA/cm^2 의 전류 밀도가 인가된 1시간의 충전 공정과, 이어서 1시간의 방전 공정으로 구성되었다. 이것은 $Q_c=2 \text{ mAh/cm}^2$ 의 사이클링 용량을 초래했다. 방전 동안, 작동 전극의 리튬 중 19.6 중량%가 상대 전극으로 이전되었다. 충전 동안, 동일한 양의 리튬이 작동 전극으로 다시 이전되었다. 작동 전극과 상대 전극 사이에서 앞뒤로 이전된 리튬의 양이 사이클링 실험 전반에 걸쳐 동일하게 유지되는, 도 2에 도시된 이들 결과는 상대 전극에 리튬의 임의의 축적은 시스템의 쿨롱 효율을 감소 시킬 수 있기 때문에 이상적이다.

[0109] 저속 딥 사이클링

고속 사이클링 실험 후, 저속 딥 사이클링 실험이 작동 전극에서 수행되었다. 0.5 mA/cm^2 의 전류 밀도가 인가되었다 (리튬 수지상조직성장 및 고체 전해질 계면 (SEI) (즉, 리튬 전극과 전해질 사이의 계면)의 변형을 최소화하기 위해, 사이클링 실험에서 사용된 것보다 4배 낮음). 전지 전압이 그 시점에서 작동 전극에서의 리튬이 완전히 박리되는 -0.5 V 에 도달될 때까지 전류가 계속해서 인가되었다 (도 3). 전압이 -0.5 V 에 도달한, 이 경우에 9.98 mAh/cm^2 인 용량이 작동 전극의 최대 용량이다.

[0111] 쿨롱 효율 계산

리튬 애노드의 니오븀의 효율은 그런 다음 하기 방정식을 사용하여 계산되었다:

$$\text{CE} = 1 - \frac{Q_0 - Q_f}{Q_c \cdot N}$$

여기서 Q_0 는 전극의 이론적 리튬 용량 (10.2 mAh/cm^2)이고, Q_f 는 딥 사이클링 실험 후 작동 전극의 최대 용량 (9.98 mAh/cm^2)이고, Q_c 는 고속 사이클링 동안 전지의 용량 (2 mA/cm^2)이고 그리고 N 은 수행된 고속 사이클의 수 (51 사이클)이다.

보호된 애노드의 쿨롱 효율은 따라서 98.9%였다.

[0116] 실시예 4. 보호된 애노드 표면의 XPS

X-선 광전자 분광법 (XPS) 실험은 Thermo Scientific ESCALAB 250Xi 기기를 사용하여 수행하였다. 기기에는 전자 플리드 및 스캐닝 이온 건이 구비되어 있다. 샘플이 산화 및 오염되는 것을 방지하기 위해, 특성 규명 전에 보호된 애노드는 주의하여 디메틸카보네이트 (DMC)로 런스하고 아르곤 흐름 하에서 전조시켰다. Ar이 충진된 모바일 글러브 박스를 사용하여 샘플을 기기의 장입 챔버로 이전시켰다. 모든 스펙트럼은 284.8 eV의 C1s 결합 에너지로 보정되었다. 각각의 원소의 원자 농도를 정량화하기 위해, 모든 데이터는 Scofield 민감도 인자에 기반

하여, Thermo Avantage 소프트웨어로 처리되었다. 배경 신호는 Shirley 방법으로 제거되었다. Li 1s, C 1s, 및 O 1s 영역에서 애노드 표면의 대표적인 XPS 스펙트럼은 애노드 표면 상의 보호된 층이 주로 Li_2CO_3 이었다는 것을 일관되게 나타냈다. 스펙트럼에 나타난 바와 같이 (참고, 도 4-6), Li 1s, C 1s, 및 O 1s 영역에서 Li_2CO_3 에 대한 참조 결합 에너지는 각각 55.15eV, 289.5eV, 및 531.5eV이다.

[0118] 다른 생성물 예컨대 Li_2O , Li_2O_2 , 또는 LiOH 의 증거는 관측되지 않았다. Li 1s 영역에서 이들 생성물에 대한 표준 결합 에너지는 각각 55.6eV, 54.5eV, 54.9eV이고, 그리고 O 1s 영역에서는 각각 531.3eV, 531eV, 및 531eV이다. 이들 스펙트럼은 Li_2CO_3 의 표준 결합 에너지에 따른 양호한 결합 에너지를 나타낸다.

[0119] 각각의 원소의 상응하는 피크의 표면적에 기반한 원소 정량화 결과는 리튬 애노드의 표면 상의 주요 생성물로 Li_2CO_3 의 원자비를 추가로 확인한다:

[표 1]

표면 요소의 원자 백분율

요소	원자 백분율 (%)
Li1s	29.79
C1s (Li_2CO_3)	10.37
C1s (C-C)	13.48
O1s	46.36

[0122]

[0123] Li_2CO_3 의 물리적 및 전자적 특성은, 예를 들어, 이차 리튬 배터리에 이용된 임의의 보호성 중간상에 대해 2가지 필수적인 특성인 이온성 전도 및 전자적 절연 특성 둘 모두를 제공한다. 이론에 의한 구속됨 없이, Li_2CO_3 층의 이온 전도성은 전자 절연성이 애노드의 임의의 유독성을 방지하면서, 아래에 놓인 애노드로 또는 애노드로부터 Li^+ 확산을 허용할 수 있다.

실시예 5. 보호층의 두께-의존성 성능

[0125] 애노드 보호 공정에서 수행된 사이클 수의 효과가 조사되었다. 보호된 애노드는 실시예 1에 따라 제조되었지만, 충전-방전 사이클 (즉, 애노드 보호 사이클)의 수는 다양하였다 (5, 10, 15, 및 20 사이클). 보호 후, 애노드는 실시예 2에 따라 제조된 리튬 공기 배터리 안으로 합체되었다. 공기-충진된 배터리는 그 다음 사이클링 측정을 위해 퍼텐티오스타트 (MTI Corporation)에 연결되었다. 전지는 지정된 수의 사이클을 거쳤고, 각각의 사이클은 0.1 mA/cm^2 의 전류 밀도가 인가된 1시간의 충전 공정과, 이어서 1시간의 방전 공정으로 구성되었다. 시간 및 용량의 함수로 전압의 현장 측정이 기록되었다.

[0126] 도 7은 리튬 공기 배터리의 사이클 수명 및 제1 사이클 분극화 캡을 보호 사이클의 수 (보호 층의 두께와 상관됨)의 함수로서 도시한다. 배터리의 사이클 수명은 5회 애노드 보호 사이클 이후 약 60 사이클, 및 10회 애노드 보호 사이클 이후 800 사이클인 것으로 나타났다. 애노드 보호 사이클의 수의 함수로 Li-공기 배터리의 분극화 캡에 대해 반대 경향이 관찰되었으며, 여기서 최소 분극화 캡은 5회 애노드 보호 사이클에서 관찰되었다. 애노드 보호가 없는 제1 사이클에 대한 분극화 캡은 1.366V였다. 5회 보호 사이클 후에 애노드를 포함하는 배터리의 경우 전위 캡이 0.4933V로 떨어졌다. 5회 보호 사이클을 넘어서면, 제1 사이클 분극 캡은 애노드 보호 사이클 수가 최대 20 사이클까지 증가함에 따라 증가하였다.

[0127] 이를 결과는 애노드 보호 단계의 최적의 수는 Li-공기 배터리에 대해 약 10 사이클이다는 것을 시사한다.

실시예 6. 보호된 애노드를 갖는 리튬-공기 배터리의 EIS 특성규명

[0129] 전지의 안정성 및 효율에 대한 애노드 보호층의 두께의 효과를 조사하기 위해, 보호된 애노드가 실시예 1에 따라 제조되었지만, 애노드 보호 사이클의 수는 다양하였고 (5, 10, 및 15 사이클), 실시예 2에 따라 제조된 리튬-공기 배터리 안으로 합체되었다. 각각의 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 실험을 위해, 촉매 및 동일한 전해질의 공지된 장입을 갖는 신선한 캐소드를 사용하여, 보호된 애노드의 전기화학적 특성의 독립적인 연구를 보장하기 위해 시스템 내에 임의의 오염 또는 외부 저항을 회피하였다. 배터리 전지는 퍼텐티오스타트 (Volta Lab PGZ 100)에 연결되고 그리고 측정은 10 Hz 내지 100 kHz의 주파수 범위에서 700 mV 과전압으로 수행되었다.

[0130] 도 8은 애노드 보호 사이클의 수에 관한 EIS 결과를 도시한다. 10회 보호 사이클 후 애노드의 전하 이동 저항 (R_{ct})은 약 550 kohm인 반면에 각각 5 및 15 사이클 후에는 약 160 및 1350 kohm이었다. 비보호된 애노드에 대한 전하 이동 저항은 30 kohm이었다.

[0131] 이론에 의한 구속됨 없이, 전지 저항에서의 증가는 애노드 표면 상의 Li_2CO_3 의 존재에 기인할 수 있다. 보다 두꺼운 보호층은 전지에서 더 많은 전하 이동 저항을 유발시킨다. 5회 애노드 보호 사이클 후 보호층의 두께는 연장된 시간 동안 Li-공기 배터리를 보호하기에 충분하지 않은 반면, 15회 애노드 보호 사이클은 전지에서 저항을 너무 높게 하여 그와 같은 배터리에 적합하다고 간주될 수 없었다.

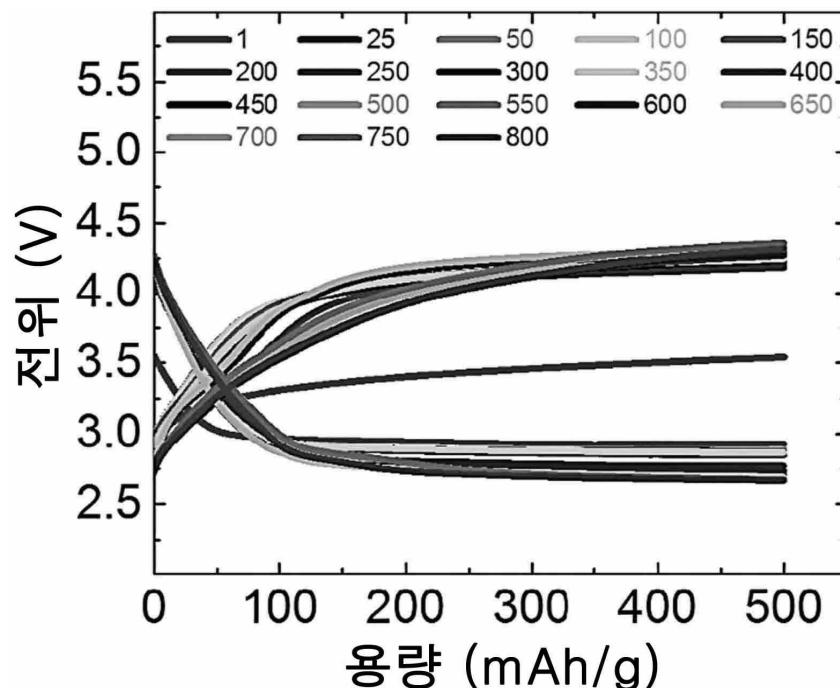
[0132] 이들 결과에 기초하여, 10회 보호 사이클 후 애노드가 최상의 전기화학적 성능을 나타냈다.

실시예 7. 보호된 애노드 표면의 SEM 특성규명

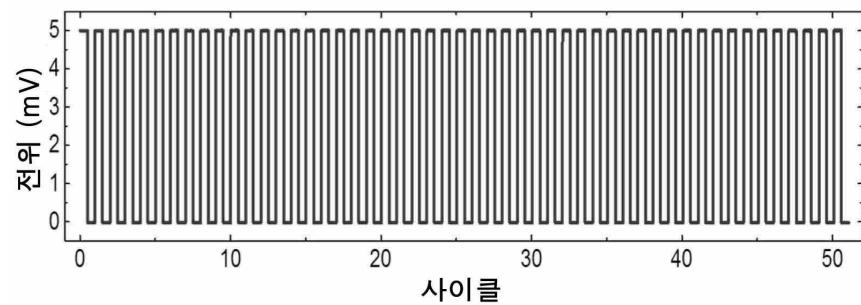
[0134] 보호된 애노드의 표면 구조 및 형태가 주사전자현미경검사 (SEM)를 통해 조사되었다. 실시예 1에 따라 제조된 보호된 리튬 애노드가 특성규명되었다. SEM 이미지는 15 kX의 렌즈배율에서 (EHT) 10 kV의 가속전압 및 25 kX의 렌즈배율에서 (EHT) 10 kV의 가속전압에서 획득되었다. 보호된 애노드의 표면의 SEM 이미지 (도 9 참고)는 Li_2CO_3 종과 일치하는 막대-형상화된 생성물의 형성을 나타낸다.

도면

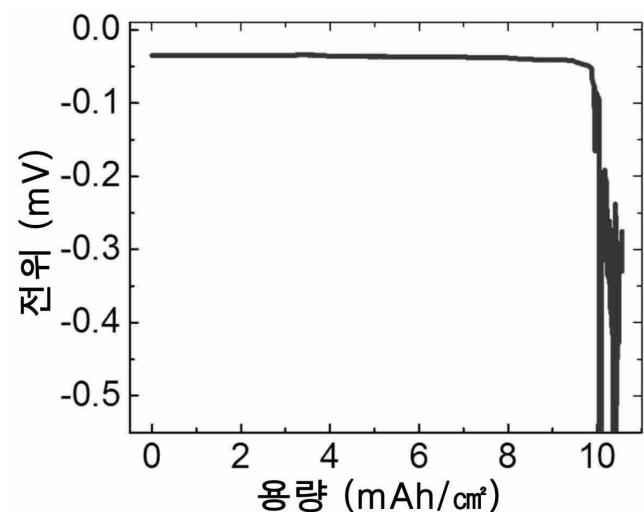
도면1



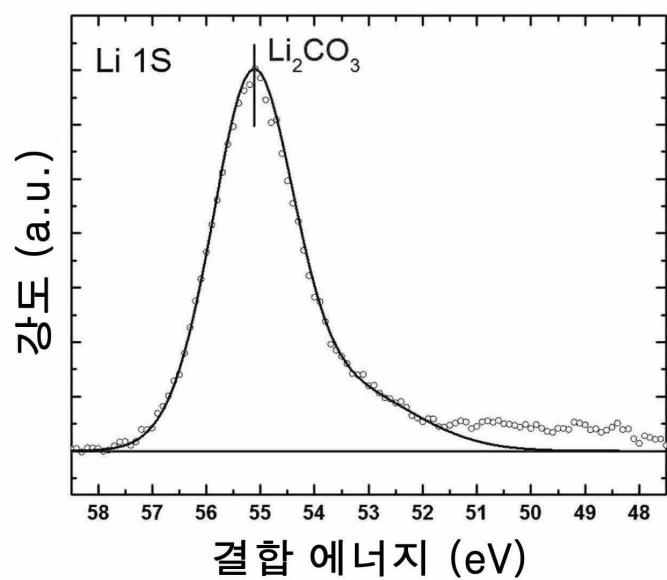
도면2



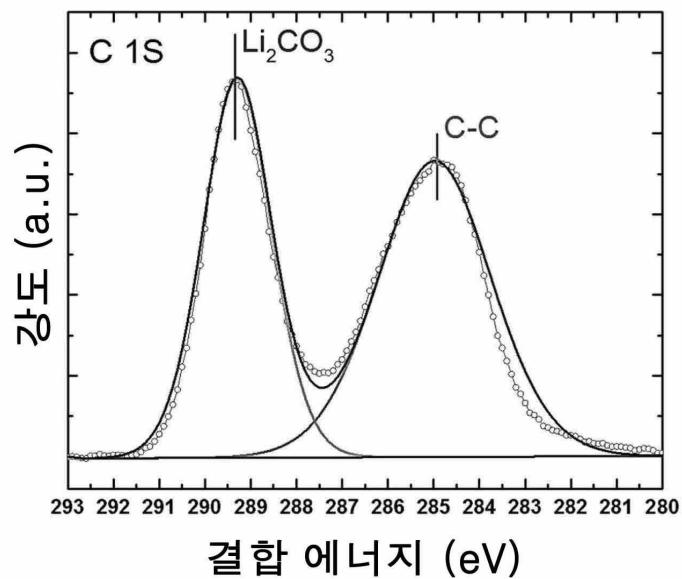
도면3



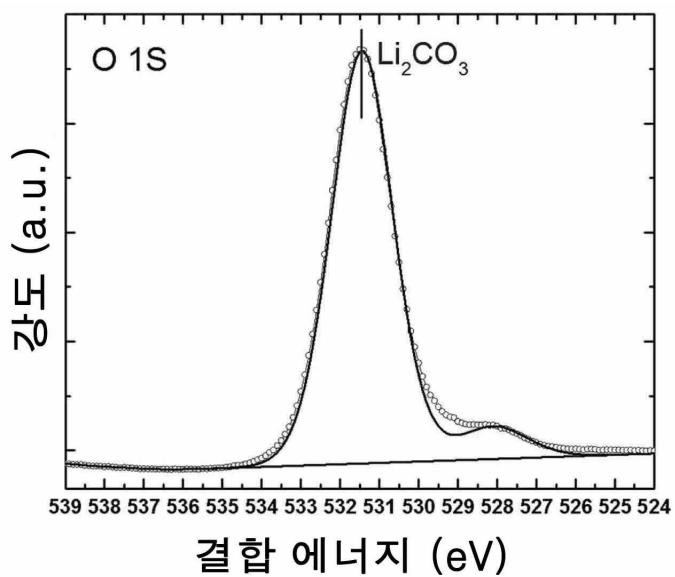
도면4



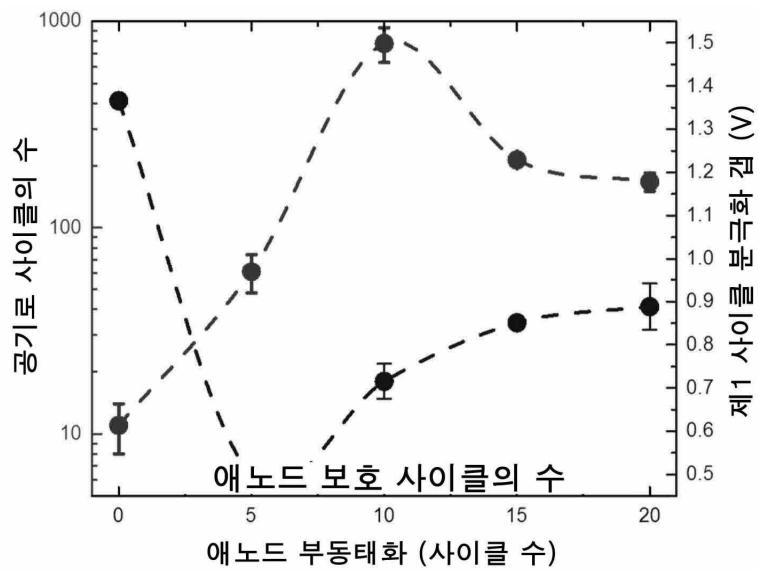
도면5



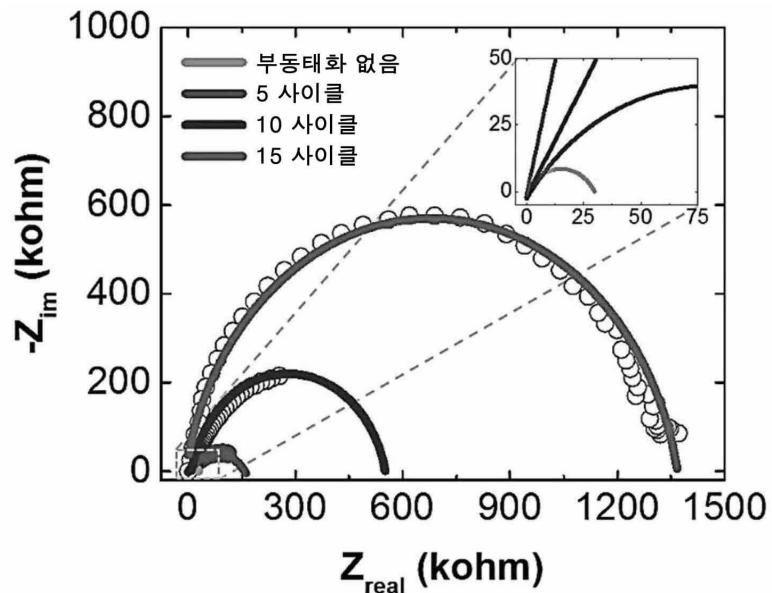
도면6



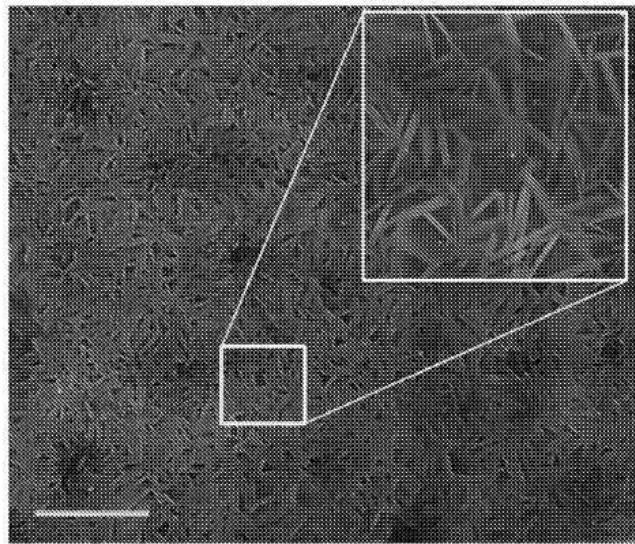
도면7



도면8



도면9



도면10

