

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2025-0086144
(43) 공개일자 2025년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/1395 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0175523
(22) 출원일자 2023년12월06일
심사청구일자 2023년12월06일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
조진한
서울특별시 서초구 신반포로23길 41 신반포2지구
아파트 108동 1001호
남동현
서울특별시 성북구 안암로9가길 72, 604호
(74) 대리인
파도특허법인유한회사

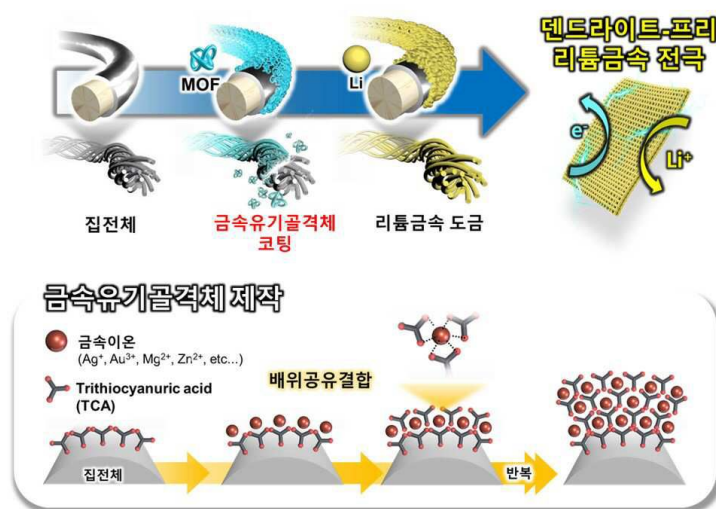
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지

(57) 요약

본 발명은 집전체; 상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체; 및 상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 4/1395 (2013.01)

Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711182759
과제번호	2021R1A2C3004151
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	(유형2)중견연구
연구과제명	리간드 치환 층상자기조립 기반 전기도금을 이용한 고분자 직물 집전체 제조
기 여 율	1/1
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2026.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

집전체;

상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체; 및

상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬친화성 금속 이온은 은, 금, 마그네슘, 아연 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 이온인 것을 특징으로 하는, 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기물 링커는 하나 이상의 티올기 함유 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 하나 이상의 티올기 함유 화합물은 트리티오시아누르산(Trithiocyanuric acid; TCA)인 것을 특징으로 하는, 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속유기골격체 내에서 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커는 배위공유결합을 통해 반복 적층된 것을 특징으로 하는, 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속유기골격체의 두께는 1 nm 내지 100 nm인 것을 특징으로 하는, 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 금속유기골격체는 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드(LiTFSi)와 1,3-디옥살란(DOL) 및 디메틸 에터(DME) 혼합용매를 포함하는 전해질에 대한 접촉각이 30° 이하인 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극.

청구항 8

(a) 집전체 상에 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체를 코팅하는 단계; 및

(b) 상기 코팅된 금속유기골격체 상에 리튬금속을 도금시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극의 제조방법.

청구항 9

제1항에 따른 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 이차전지의 구동시, 상기 리튬금속 전극은 Li_2S 또는 Li_3N 을 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 형성하는 것을 특징으로 하는, 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 휴대용 전자기기, 대용량 저장장치, 전기자동차 등에 대한 수요가 증가함에 따라 고용량 이차전지 개발에 대한 필요성이 증대되고 있는 추세이다.

[0004] 최근, 이론적 용량이 3840 mAh/g이며 낮은 환원전위를 가지는 리튬금속 전극이 기존의 그래파이트(372 mAh/g)를 대체할 수 있는 고용량 이차전지 음극재로서, 리튬-황 이차전지나 리튬-에어 이차전지와 함께 차세대 이차전지 음극재로 각광받고 있다.

[0005] 그러나, 리튬금속 전극은 덴드라이트 형성, 불안정하고 두꺼운 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층 형성 및 전극 내부 부피 팽창 등으로 인해 수명이 짧고 폭발과 같은 안정성 문제가 있어 이러한 이슈들에 대한 해결이 선행되어야 하는 한계가 있다.

[0006] 특히, 덴드라이트 형성을 억제하기 위해 전극 및 집전체 디자인 최적화에 연구가 활발히 진행되고 있으며, 높은 표면적을 지니는 집전체 활용, 전극의 리튬 친화도 개선 및 리튬이온 플럭스 균일화와 같은 전략이 요구되고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 덴드라이트 형성을 억제하면서, 리튬 친화도가 높은 리튬 합금층 및 리튬 이온전도도가 높은 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 동시에 생성하고자, 집전체; 상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체; 및 상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극 등을 제공하고자 한다.

[0009] 그러나, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 이상에서 언급한 과제에 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 집전체; 상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체; 및 상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 제공한다.

[0012] 상기 리튬친화성 금속 이온은 은, 금, 마그네슘, 아연 및 구리로 이루어진 군으로부터 선택된 이온일 수 있다.

[0013] 상기 유기물 링커는 하나 이상의 티올기 함유 화합물을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 하나 이상의 티올기 함유 화합물은 트리티오시아누르산(Trithiocyanuric acid; TCA)일 수 있다.

[0015] 상기 금속유기골격체 내에서 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커는 배위공유결합을 통해 반복 적층될 수 있다.

[0016] 상기 금속유기골격체의 두께는 1 nm 내지 100 nm일 수 있다.

[0017] 상기 금속유기골격체는 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰)이미드(LiTFSi)와 1,3-디옥살란(DOL) 및 디메틸 에터(DME) 혼합용매를 포함하는 전해질에 대한 접촉각이 30° 이하일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 구현예로, (a) 집전체 상에 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체를 코팅하는 단계; 및 (b) 상기 코팅된 금속유기골격체 상에 리튬금속을 도금시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극의 제조방법을 제공한다.

[0019] 본 발명의 다른 구현예로, 상기 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.

[0020] 상기 이차전지의 구동시, 상기 리튬금속 전극은 Li_2S 또는 Li_3N 을 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 형성할 수 있다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에 따른 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극은 집전체; 상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체; 및 상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 한다. 이에 따라, 본 발명에 따른 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 적용한 이차전지를 구동하는 경우, 덴드라이트 형성을 억제하면서, 리튬 친화도가 높은 리튬 합금층 및 리튬 이온전도도가 높은 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 동시에 생성할 수 있는 이점이 있다.

[0023] 따라서, 본 발명은 우수한 구동 안정성 및 파워 밀도가 요구되는 다양한 고용량 이차전지에 활용가능하다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 덴드라이트-프리 리튬금속 전극을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 모식도이다.

도 2는 평판 형태의 석영 유리 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 UV-vis 분광기(UV-vis spectroscopy)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 3은 평판 형태의 Si 웨이퍼 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 평판 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 리튬 친화도(lithiophilic)를 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체에 있어서, 리튬금속 도금 전후를 대상으로 SEM(Scanning Electron Microscopy) 및 XRD(X-ray Diffraction Analysis)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 리튬 친화도(lithiophilic)를 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극을 적용한 이차전지(Half-Cell) 구동시, 형성된 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층의 성분을 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

도 8은 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극을 적용한 이차전지(Half-Cell)의 성능을 1 mA cm^{-2} , 1 mA h cm^{-2} 조건에서 평가한 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극을 적용한 이차전지(Symmetric Full-Cell)의 성능을 3 mA cm^{-2} , 1 mA h cm^{-2} 조건에서 평가한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이에, 본 발명자들은 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 제조하기 위해 노력하던 중, 집전체 상에 리튬 친화성 금속 이온(예: Ag^+ , Au^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} 등) 및 유기물 링커(예: 트리티오시아누르산(Trithiocyanuric acid; TCA))를 포함하는 금속유기골격체를 코팅한 다음, 리튬금속을 도금하여 리튬금속 전극을 제조하였다. 제조된 리튬금속 전극이 덴드라이트 형성을 억제하면서, 리튬 친화도가 높은 리튬 합금층 및 리튬 이온전도도가 높은 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 동시에 생성함을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

[0028] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0030] 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극

[0032] 본 발명은 집전체; 상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체; 및 상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함하는 것을 특징으로 하는, 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 제공한다.

[0034] 본 명세서 내 "덴드라이트(dendrite)"라 함은 리튬금속의 충방전 과정 중 음극 표면에 리튬 결정이 맺히고 이것이 핵이 되어 점점 쌓이게 되는 바늘 또는 나뭇가지 구조의 침전물을 의미한다.

[0036] 먼저, 본 발명에 따른 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극은 집전체를 포함한다.

[0037] 상기 집전체는 전도성 집전체 또는 지지체를 의미하는 것으로, 공지의 다양한 전도성 집전체 또는 지지체일 수 있다. 예컨대, 평판 형태의 전도성 집전체 또는 지지체일 수도 있고, 직물 형태의 전도성 집전체 또는 지지체일 수도 있다. 따라서, 상기 집전체 내 전도성 금속원자가 존재할 수 있다. 예컨대, 상기 집전체는 평판 형태의 석영 유리(quartz glass), Si 웨이퍼, 또는 Ni 집전체(Ni 99.9% foil)이거나, 직물 상에 Ni이 전기도금된 집전체일 수 있다.

[0039] 다음으로, 본 발명에 따른 덴드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극은 상기 집전체 상에 코팅된 리튬친화성 금

속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체를 포함한다.

- [0040] 상기 리튬친화성 금속 이온은 상기 유기물 링커와 배위공유결합을 이루면서, 리튬 친화도가 높은 것을 특징으로 한다.
- [0041] 구체적으로, 상기 리튬친화성 금속 이온은 은(Ag^+), 금(Au^{3+} , Au^+), 마그네슘(Mg^{2+}), 아연(Zn^{2+}) 및 구리(Cu^{2+})로 이루어진 군으로부터 선택된 이온일 수 있고, 은 이온인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0042] 상기 유기물 링커 중에서 최내각에 위치한 유기물 링커는 상기 집전체 내 전도성 금속원자와 배위공유결합을 이룰 수 있고, 또한, 상기 유기물 링커는 상기 리튬친화성 금속 이온과 배위공유결합을 이룰 수 있으며, 상기 유기물 링커 중에서 최외각에 위치한 유기물 링커는 후술하는 리튬금속과 결합할 수 있다.
- [0043] 구체적으로, 상기 유기물 링커는 하나 이상(바람직하게 둘 이상, 보다 바람직하게 셋 이상)의 티올기 함유 화합물을 포함할 수 있고, 이러한 티올기 함유 화합물은 트리티오시아누르산(Trithiocyanuric acid; TCA)인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0044] 상기 코팅된 금속유기골격체 내에서 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커는 배위공유결합을 통해 반복 적층될 수 있는데, 상기 리튬친화성 금속 이온의 층수를 반복 횟수로 볼 수 있고, 상기 반복 횟수는 상기 코팅된 금속유기골격체의 두께를 조절하기 위한 것으로, 1회 내지 20회일 수 있고, 3회 내지 10회인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0045] 이러한 반복 횟수에 따라, 상기 코팅된 금속유기골격체의 두께는 1 nm 내지 100 nm일 수 있고, 10 nm 내지 100 nm인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0046] 상기 코팅된 금속유기골격체는 리튬 친화도에 효과적인 것으로, 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰닐)이미드(LiTFSi)와 1,3-디옥살란(DOL) 및 디메틸 에터(DME) 혼합용매를 포함하는 전해질에 대한 접촉각이 30° 이하일 수 있고, 10° 이하인 것이 바람직하고, 0° 인 것이 보다 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.
- [0048] 다음으로, 본 발명에 따른 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극은 상기 금속유기골격체 상에 도금된 리튬금속을 포함한다.
- [0049] 상기 도금된 리튬금속은 리튬 전구체를 사용하되, 전기도금 용액을 이용한 도금을 통해 형성될 수 있다.
- [0050] 상기 전기도금의 조건에 따라, 상기 도금된 리튬금속의 두께는 1 μm 내지 10 μm 일 수 있고, 텐드라이트 형성을 억제하면서도 두께를 다양하게 조절가능하다.
- [0052] 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극의 제조방법
- [0054] 본 발명은 (a) 집전체 상에 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체를 코팅하는 단계; 및 (b) 상기 코팅된 금속유기골격체 상에 리튬금속을 도금시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0056] 도 1은 본 발명의 일 구현예에 따른 텐드라이트-프리 리튬금속 전극을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸 모식도로서, 집전체 상에 리튬친화성 금속 이온(예: Ag^+ , Au^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} 등) 및 유기물 링커(예: 트리티오시아누르산(Trithiocyanuric acid; TCA))를 포함하는 금속유기골격체를 코팅한 다음, 리튬금속을 도금하여 텐드라이트-프리 리튬금속 전극을 제조하는 방법을 개략적으로 나타낸다.
- [0058] 먼저, 본 발명에 따른 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극의 제조방법은 집전체 상에 리튬친화성 금속 이온 및 유기물 링커를 포함하는 금속유기골격체를 코팅하는 단계[(a) 단계]를 포함한다.
- [0059] 상기 집전체, 상기 리튬친화성 금속 이온, 상기 유기물 링커 및 상기 코팅된 금속유기골격체에 대해서는 전술한

바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.

[0060] 상기 코팅은 용액공정 기반의 증상자기조립법을 통해 수행되는 것으로, 상기 집전체 상에서 상기 유기물 링커가 상기 집전체 내 전도성 금속원자와 배위공유결합을 통해 1차 적층된 다음, 상기 유기물 링커 및 상기 리튬친화성 금속 이온이 서로 배위공유결합을 통해 반복 적층됨으로써 수행될 수 있다. 한편, 상기 유기물 링커 중에서 최외각에 위치한 유기물 링커의 티올기는 후술하는 리튬금속과 결합하여 리튬 친화도가 높은 계면을 형성할 수 있다. 상기 리튬친화성 금속 이온의 층수를 반복 횟수로 볼 수 있고, 상기 반복 횟수는 상기 코팅된 금속유기골격체의 두께를 조절하기 위한 것으로, 1회 내지 20회일 수 있고, 3회 내지 10회인 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0062] 다음으로, 본 발명에 따른 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극의 제조방법은 상기 코팅된 금속유기골격체 상에 리튬금속을 도금시키는 단계[(b) 단계]를 포함한다.

[0063] 상기 도금된 리튬금속에 대해서는 전술한바 있으므로, 중복 설명을 생략하기로 한다.

[0064] 상기 전기도금은 리튬 전구체를 사용하되, 전기도금 용액을 이용하여 수행될 수 있다. 상기 전기도금의 조건은 상기 도금된 리튬금속의 두께를 조절하기 위한 것으로, 약 100 mA cm^{-2} 내지 약 500 mA cm^{-2} 의 전류밀도 조건에서 약 1분 내지 약 60분 동안 수행될 수 있고, 약 200 mA cm^{-2} 내지 약 300 mA cm^{-2} 의 전류밀도 조건에서 약 10분 내지 약 30분 동안 수행되는 것이 바람직하나, 이에 한정되지 않는다.

[0066] 이차전지

[0068] 본 발명은 상기 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.

[0069] 구체적으로, 본 발명에 따른 이차전지는 분리막과 상기 분리막을 사이에 두고 배치된 양극 및 음극과, 상기 양극 및 상기 음극에 접하는 전해질을 포함하여 구성되는데, 상기 음극에 상기 텐드라이트 형성이 억제된 리튬금속 전극을 적용할 수 있다.

[0071] 상기 이차전지는 상기 음극에 이론적 용량이 3840 mAh/g 이며 낮은 환원전위를 가지는 리튬금속 전극을 적용함에 따라, 이론적 저장 용량을 크게 높일 수 있다.

[0072] 특히, 상기 이차전지의 구동시, 상기 리튬금속 전극은 Li_2S 또는 Li_3N 을 포함하는 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 형성할 수 있고, 이들은 높은 리튬 이온전도도를 가지는 물질에 해당한다. 이로써, 본 발명에 따른 이차전지는 텐드라이트 형성을 억제하면서, 리튬 친화도가 높은 리튬 합금층 및 리튬 이온전도도가 높은 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층을 동시에 생성할 수 있는 이점을 가진다.

[0073] 따라서, 본 발명은 휴대용 전자기기, 대용량 저장장치, 전자동차 등 우수한 구동 안정성 및 파워 밀도가 요구되는 다양한 고용량 이차전지에 활용가능하다.

[0075] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0077] [실시예]

[0078] 실시예 1: 평판 형태의 집전체 상에 금속유기골격체의 코팅

[0079] 평판 형태의 석영 유리(quartz glass), Si 웨이퍼, 또는 Ni 집전체(Ni 99.9% foil) 상을 리튬친화성 금속 이온(Ag^+ , Au^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} 또는 Cu^{2+}) 함유 화합물로서, 수용액 상태의 은 아세테이트(silver acetate) 30 mM, 금 클로라이드 트리하이드레이트(gold chloride trihydrate) 30 mM, 마그네슘 아세테이트(magnesium acetate) 30

mM, 아연 아세테이트(zinc acetate) 30 mM, 또는 구리 아세테이트(copper acetate) 30 mM 및 유기물 링커로서, 에탄올 용액 기반의 트리티오시아누르산(Trithiocyanuric acid; TCA) 10 mM을 10 분씩 담지 과정을 통해 반복 ($n=1$ 내지 10) 적층하여 금속유기골격체를 코팅하였다. 이때, 코팅된 금속유기골격체 내에서 리튬친화성 금속 이온 및 TCA는 배위공유결합을 이루고 있다.

[0081] 도 2는 평판 형태의 석영 유리 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 UV-vis 분광기(UV-vis spectroscopy)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[0082] 도 2에 나타난 바와 같이, UV-vis 분광기 분석 결과에 따르면, 반복 횟수가 1회에서 10회로 증가함에 따라 다양한 리튬친화성 금속 이온(Ag^+ , Au^+ 또는 Cu^{2+}) 및 TCA는 정성적으로 일정하게 적층되는 것으로 확인된다.

[0084] 또한, 도 3은 평판 형태의 Si 웨이퍼 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 SEM(Scanning Electron Microscopy)으로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[0085] 도 3에 나타난 바와 같이, SEM 분석 결과에 따르면, 리튬친화성 금속 이온(Ag^+) 및 TCA가 서로 결합된 나노입자(nanoparticle) 형태의 금속유기골격체를 형성하는 것으로 확인되고, 반복 횟수가 증가함($n=1, 3, 5$ 및 10)에 따라 금속유기골격체의 두께가 일정하게 증가하는 것으로 확인된다.

[0087] 또한, 도 4는 평판 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 리튬 친화도(lithiophilic)를 평가한 결과를 나타낸 것이다.

[0088] 구체적으로, 평판 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체 표면에 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이 미드(LiTFSi) 1M을 포함하는 1,3-디옥살란(DOL) 및 디메틸 에터(DME) 1:1 혼합용매 전해질(LiTFSi in DOL/DME(1:1) 전해질)을 적하하여 그 접촉각을 측정하였다.

[0089] 도 4에 나타난 바와 같이, 접촉각 측정 결과에 따르면, 평판 형태의 Ni 집전체(bare) 표면은 LiTFSi in DOL/DME(1:1) 전해질에 대한 접촉각이 약 45.2° 인 반면, 평판 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체 표면은 LiTFSi in DOL/DME(1:1) 전해질에 대한 접촉각이 약 0° 인 것으로 확인된다. 즉, 금속유기골격체 코팅이 리튬 친화도에 효과적인 것으로 볼 수 있다.

[0091] 실시예 2: 리튬금속 전극(직물 형태)의 제조

[0092] 평판 형태의 Ni 집전체 대신 직물 형태의 Ni 집전체(Ni-electroplated textile)를 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 리튬금속 전극을 제조하였다.

[0094] 도 5는 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체에 있어서, 리튬금속 도금 전후를 대상으로 SEM(Scanning Electron Microscopy) 및 XRD(X-ray Diffraction Analysis)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.

[0095] 도 5에 나타난 바와 같이, SEM 분석 결과에 따르면, 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체는 평판 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체와 마찬가지로, 리튬친화성 금속 이온(Ag^+) 및 TCA가 서로 결합된 나노입자(nanoparticle) 형태인 것으로 확인되고, 이후 리튬금속 도금 역시 덴드라이트(dendrite) 형성 없이 고르게 이루어지는 것으로 확인된다.

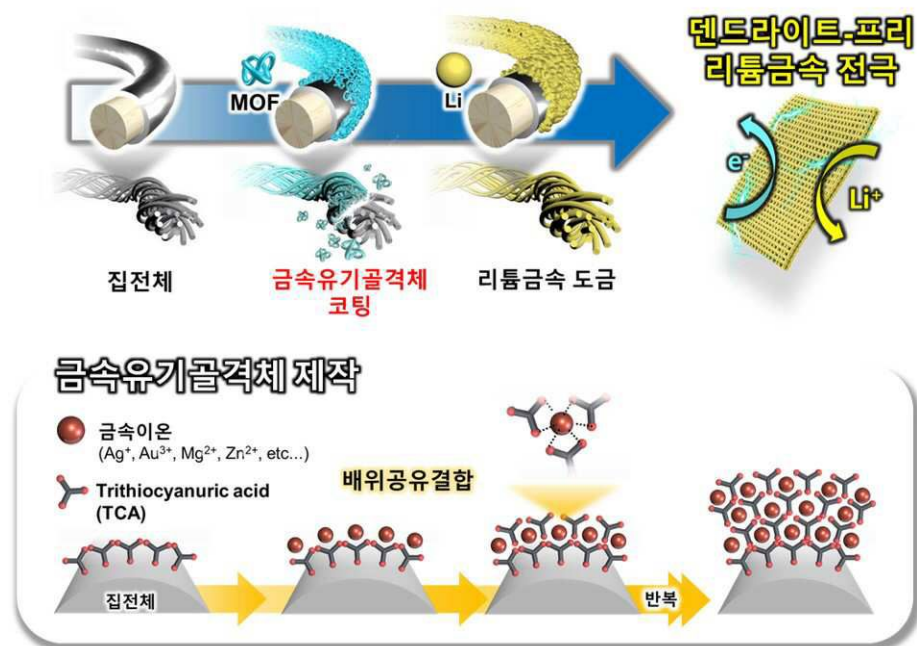
[0096] 또한, XRD 분석 결과에 따르면, 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체는 특정 결정구조를 가지도록 잘 형성된 것으로 확인된다.

[0098] 또한, 도 6은 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 리튬 친화도(lithiophilic)를 평가한 결과를 나타낸 것이다.

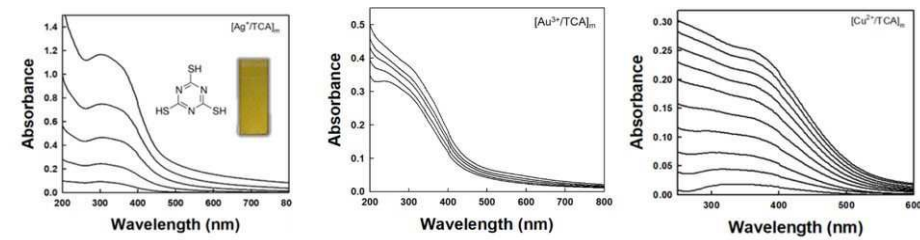
- [0099] 구체적으로, 직물 형태의 Ni 집전체 상에 코팅된 금속유기골격체를 대상으로 정전류 시험법(Galvanstatic charge/discharge)으로 핵생성 과전압(Nucleation overpotential)을 측정하였다.
- [0100] 도 6에 나타난 바와 같이, 핵생성 과전압 측정 결과에 따르면, 직물 형태의 Ni 집전체(bare)와 비교하여, 반복 횟수가 증가함(n=1, 3 및 5)에 따라 핵생성 과전압이 일정하게 증가하는 것으로 확인된다. 즉, 금속유기골격체 코팅이 리튬 친화도에 효과적이고, 반복 횟수에 따라 리튬 친화도를 조절할 수 있음을 시사한다.
- [0102] **실시예 3: 리튬금속 전극(직물 형태)이 적용된 이차전지(Half-Cell 및 Symmetric Full-Cell)의 제조**
- [0103] 실시예 2에서 제조된 Ni 집전체 및 리튬금속 전극(n=1, 3 또는 5)을 적용하여 이차전지(Half-Cell 및 Symmetric Full-Cell)를 각각 제조하였다.
- [0105] 도 7은 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극을 적용한 이차전지(Half-Cell) 구동시, 형성된 SEI(Solid Electrolyte Interphase)층의 성분을 XPS(X-ray Photoelectron Spectroscopy)로 분석한 결과를 나타낸 것이다.
- [0106] 도 7에 나타난 바와 같이, 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극(n=5)을 적용한 이차전지(half-Cell)을 1 mA/cm⁻², 6 mAh/cm⁻² 조건에서 구동시켰을 때, 형성된 SEI층의 성분으로 Li₂S 및 Li₃N 등이 확인된다. 이들은 각각 상온에서 ~ 10⁻³ S/cm 및 ~10⁻⁵ S/cm의 높은 리튬 이온전도도를 가지는 물질에 해당한다.
- [0108] 또한, 도 8은 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극을 적용한 이차전지(Half-Cell)의 성능을 1 mA cm⁻², 1 mA h cm⁻² 조건에서 평가한 결과를 나타낸 것이다.
- [0109] 도 8에 나타난 바와 같이, 직물 형태의 Ni 집전체(bare) 기반 리튬금속 전극을 적용한 경우에는 불안정한 사이클 안정성을 보이는데 반해, 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극(n=1, 3 또는 5)을 적용한 경우에는 금속유기골격체 코팅으로 인해 400 사이클 후에도 약 99% 이상 높은 안정성을 보이는 것으로 확인된다.
- [0111] 또한, 도 9는 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극을 적용한 이차전지(Symmetric Full-Cell)의 성능을 3 mA cm⁻², 1 mA h cm⁻² 조건에서 평가한 결과를 나타낸 것이다.
- [0112] 도 9에 나타난 바와 같이, 직물 형태의 Ni 집전체(bare) 기반 리튬금속 전극을 적용한 경우에는 불안정한 사이클 안정성을 보이는데 반해, 직물 형태의 Ni 집전체 기반 리튬금속 전극(n=1, 3 또는 5)을 적용한 경우에는 금속유기골격체 코팅으로 인해 높은 안정성을 보이는 것으로 확인된다. 특히, 반복 횟수가 증가함(n=1, 3 및 5)에 따라 안정성이 더욱 향상되는 추세를 보이는 것으로 확인된다.
- [0114] 전술한 본 발명의 설명은 예시를 위한 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

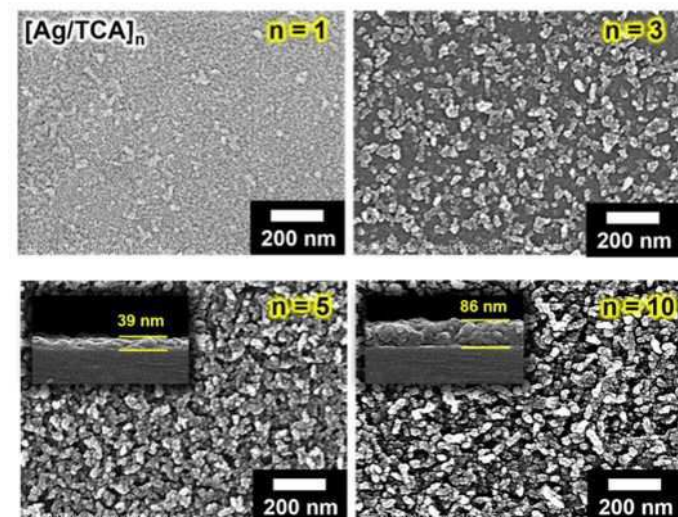
도면1



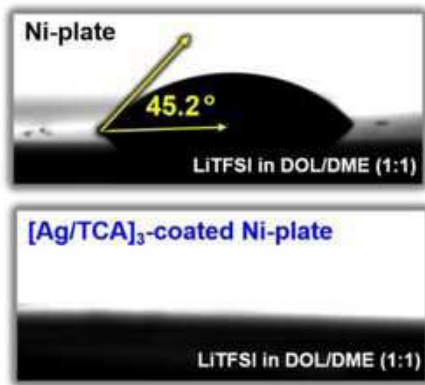
도면2



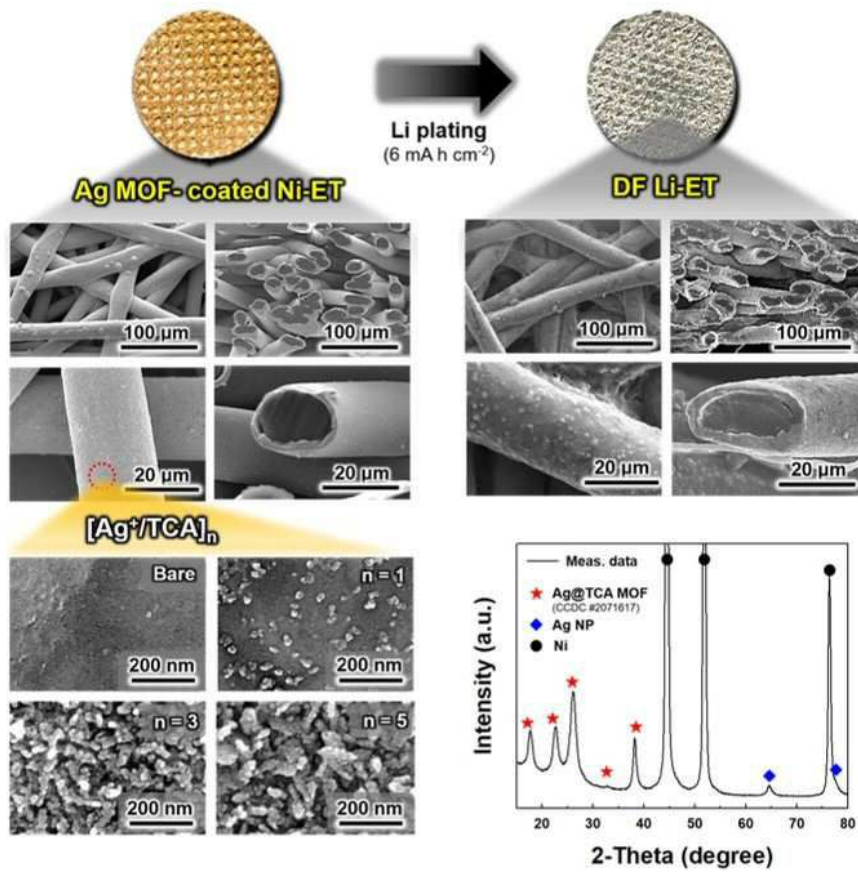
도면3



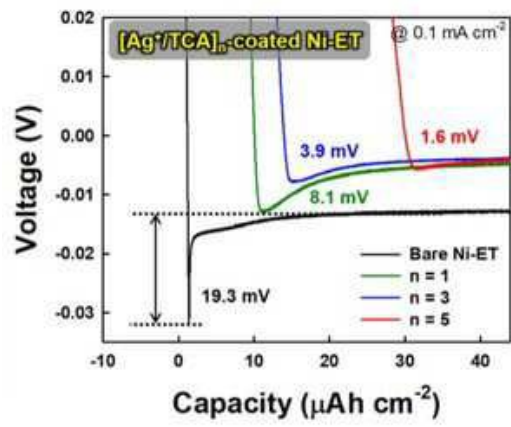
도면4



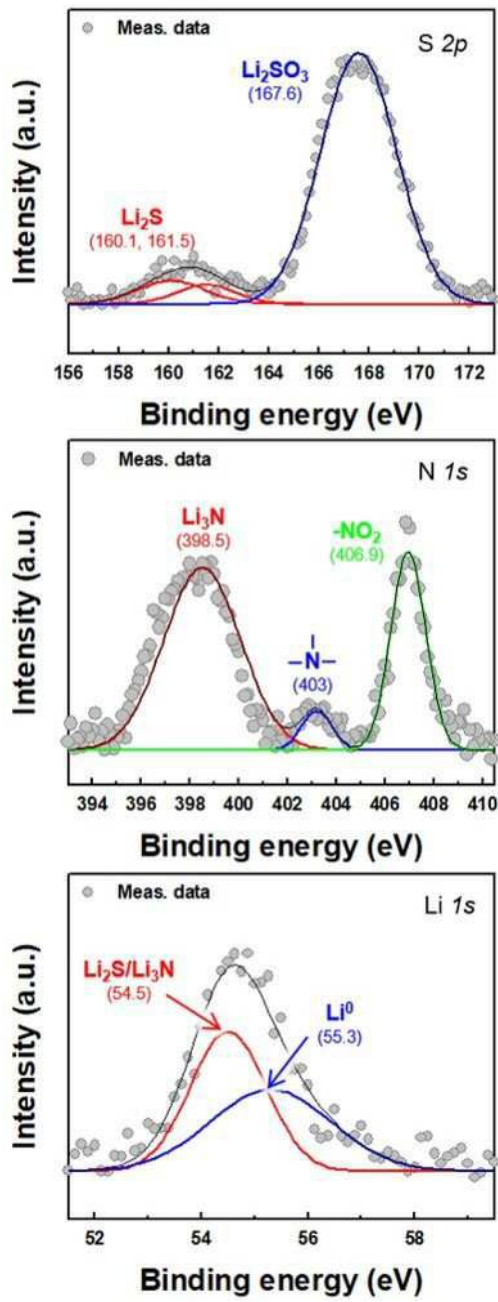
도면5



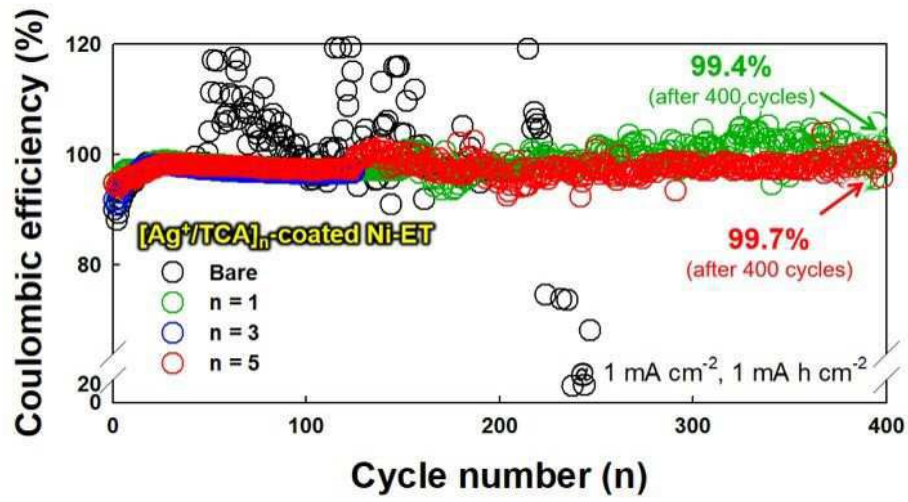
도면6



도면7



도면8



도면9

