



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년09월16일  
(11) 등록번호 10-2859833  
(24) 등록일자 2025년09월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C01B 32/15 (2017.01) B01J 19/08 (2015.01)  
H01M 10/052 (2010.01) H01M 4/02 (2006.01)  
H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01)  
H01M 4/38 (2006.01) H01M 4/587 (2010.01)  
H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C01B 32/15 (2017.08)  
B01J 19/088 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0180797  
(22) 출원일자 2022년12월21일  
심사청구일자 2022년12월21일  
(65) 공개번호 10-2024-0098754  
(43) 공개일자 2024년06월28일  
(56) 선행기술조사문헌  
CN107973288 A\*

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 7 항

(73) 특허권자  
고려대학교 산학협력단  
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)  
한국과학기술연구원  
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자  
윤영수  
서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)  
김남동  
전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
김종선, 이형석

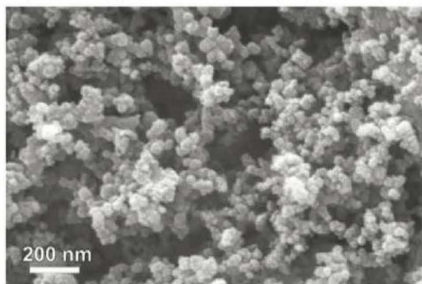
심사관 : 최문정

(54) 발명의 명칭 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법

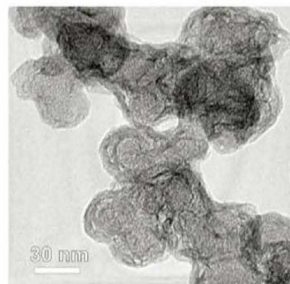
(57) 요약

본 발명은 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법은 (a) 흑연 소재에 대해 아크 방전을 통하여 질소 도핑된 의사용량 나노카본을 합성하는 단계 및 (b) 상기 의사용량 나노카본에 대하여 리튬 금속에 기반한 사전 리튬화 공정을 수행하는 단계를 포함할 수 있다.

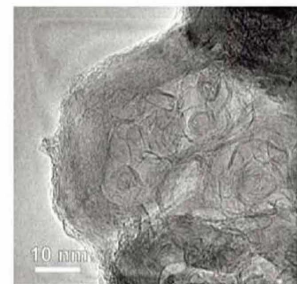
대표도



(a) 100



(b)



(c)

(52) CPC특허분류

*H01M 10/052* (2013.01)  
*H01M 4/0459* (2013.01)  
*H01M 4/1395* (2013.01)  
*H01M 4/382* (2013.01)  
*H01M 4/587* (2013.01)  
*H01M 4/62* (2013.01)  
*C01P 2002/54* (2013.01)  
*H01M 2004/027* (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

US20010016283 A1  
 EP01219567 A1  
 KR1020140092642 A  
 CN104118870 A  
 KR1020210063827 A  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(72) 발명자

**박지민**  
 서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동5가)  
**정재영**  
 전라북도 완주군 봉동읍 추동로 92

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |  |
|-------------|--|
| 과제고유번호      | 1711163405                                 |
| 과제번호        | 2019R1A2C1084836                           |
| 부처명         | 과학기술정보통신부                                  |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                                     |
| 연구사업명       | 개인기초연구(과기정통부)                              |
| 연구과제명       | 파이 전자가 풍부한 고기능성 파이로폴리머의 형성 메커니즘과 레독스 특성 규명 |
| 기여율         | 1/2  |
| 과제수행기관명     | 고려대학교                                      |
| 연구기간        | 2019.09.01 ~ 2024.02.29                    |

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

|             |                         |
|-------------|-------------------------|
| 과제고유번호      | 1711154070              |
| 과제번호        | 2021R1A4A2001403        |
| 부처명         | 과학기술정보통신부               |
| 과제관리(전문)기관명 | 한국연구재단                  |
| 연구사업명       | 집단연구지원                  |
| 연구과제명       | 표준탄소모델 설계 연구실           |
| 기여율         | 1/2                     |
| 과제수행기관명     | 인하대학교                   |
| 연구기간        | 2021.03.01 ~ 2024.02.29 |

공지예외적용 : 있음

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

(a) 흑연 소재에 대해 아크 방전을 통하여 질소 도핑된 의사용량 나노카본을 합성하는 단계; 및

(b) 상기 의사용량 나노카본에 대하여 리튬 금속에 기반한 사전 리튬화 공정을 수행하는 단계를 포함하고,

상기 의사용량 나노카본은 질소 도핑된 3차원 나노 다공성 구조를 가지며, 상기 사전 리튬화 공정을 통해 상기 질소 도핑 및 3차원 나노 다공성 구조에 의한 리튬 이온이 흡착되고,

흡착된 상기 리튬 이온에 의하여 상기 의사용량 나노카본 표면에 리튬 함유 무기 고체 전해질 계면층(L-I-SEI)이 형성되고,

상기 의사용량 나노카본은 리튬 이온 전하 캐리어를 갖는 EDL층(electrochemical double layers)의 형성을 유도하고,

상기 리튬 함유 무기 고체 전해질 계면층과 상기 EDL층은 전극 표면에 리튬 이온 전달을 촉진하여 균질한 리튬 금속 증착을 유도하는 것인, 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법.

**청구항 2**

삭제

**청구항 3**

삭제

**청구항 4**

제1항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

상기 리튬 이온에 의해 상기 의사용량 나노카본을 전극으로 하는 리튬 금속 이차전지의 전극에서 전압이 감소됨에 따라 상기 전극의 계면 상에 전해액이 분해되고, 상기 고체 전해질 계면층이 상기 전극 표면에 증착되는 것인, 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 의사용량 나노카본은,

상기 질소 도핑된 3차원 나노 다공성 구조에 의해 확장된 표면적을 가져, 리튬의 흡착 및 환원을 촉진함으로써 상기 의사용량 나노카본을 전극으로 하는 리튬 금속 이차전지의 전극의 표면에서 리튬 금속의 성장을 유도하고, 유효전류밀도를 감소시키는 것인, 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법.

**청구항 6**

제5항에 있어서,

상기 의사용량 나노카본은,

상기 전극의 표면에서 리튬 이온의 결핍을 예방하여 농도 분극을 저감함으로써 수지상 금속의 성장을 억제시키

는 것인, 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법.

**청구항 7**

제1항에 있어서,

상기 흑연 소재는 흑연 분말이 충전된 흑연 막대 및 흑연 분말이 충전된 흑연 플레이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 어느 하나 이상에서 유래되는 것인, 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

아크 방전 합성을 위한 양극은 상기 흑연 막대를 포함하고, 상기 아크 방전 합성을 위한 음극은 상기 흑연 플레이트를 포함하는 것인, 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법.

**청구항 9**

제1항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

아크 챔버 내에 질소 가스를 3000torr까지 충전하고, 직류 아크 방전을 수행하여 상기 의사용량 나노카본을 합성하는 것인, 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 리튬 금속 이차전지는  $3,860 \text{ mA h g}^{-1}$ 의 높은 이론용량과 표준수소전극 대비  $-3.04 \text{ V}$ 의 매우 낮은 전기화학전위를 가지는 리튬 금속을 음극으로 사용할 수 있으며, 이를 통해 고성능 차세대 이차전지로 많은 주목을 받고 있다.

[0003] 그러나, 텐드라이트 금속 성장으로 인한 발화와 폭발 등 안정성에서 심각한 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 촉매 효과를 가지는 3차원 리튬 친화성 전극을 사용하고 화학적/기계적 안정성과 높은 이온 전도성을 가지는 무기 고체-전해질-계면 층을 도입하는 연구가 시도되었으나, 전기화학적 성능 향상에 주된 영향을 미치는 요인에 대한 근원적인 이해가 부족한 실정이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2016-0088214호 (2016년7월25일 공개)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 본 발명은 리튬 이온의 화학적 흡착을 통한 상전이 저항과 농도 저항을 감소시켜 이차전지의 성능을 향상시킬

수 있는 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0006] 또한, 본 발명은 이온 전도성이 높은 고체 전해질 계면층이 형성된 이차전지용 전극을 통해 반복되는 충방전 사이클링에서도 높은 쿨롱 효율과 안정성을 확보할 수 있는 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 상기 기술적 과제를 해결하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법은 (a) 흑연 소재에 대해 아크 방전을 통하여 질소 도핑된 의사용량 나노카본을 합성하는 단계 및 (b) 상기 의사용량 나노카본에 대하여 리튬 금속에 기반한 사전 리튬화 공정을 수행하는 단계를 포함할 수 있다

[0008] 또한, 상기 의사용량 나노카본은 질소 도핑된 3차원 나노 다공성 구조를 가지며, 상기 사전 리튬화 공정을 통해 상기 3차원 나노 다공성 구조에 의한 리튬 이온이 흡착될 수 있다.

[0009] 또한, 상기 의사용량 나노카본은 질소 도핑된 화학구조를 가지며, 상기 사전 리튬화 공정을 통해 상기 질소 도핑에 의해 리튬 이온이 화학적으로 흡착될 수 있다.

[0010] 또한, 흡착된 상기 리튬 이온에 의하여 상기 의사용량 나노카본 표면에 리튬 함유 무기 고체 전해질 계면층(L-I-SEI)이 형성될 수 있다.

[0011] 또한, 상기 (b) 단계는, 상기 리튬 이온에 의해 상기 의사용량 나노카본을 전극으로 하는 리튬 금속 이차전지의 전극에서 전압이 감소됨에 따라 상기 전극의 계면 상에 전해액이 분해되고, 상기 고체 전해질 계면층이 상기 전극 표면에 증착될 수 있다.

[0012] 또한, 상기 의사용량 나노카본은, 상기 질소 도핑된 3차원 나노 다공성 구조에 의해 확장된 표면적을 가져, 리튬의 흡착 및 환원을 촉진함으로써 상기 의사용량 나노카본을 전극으로 하는 리튬 금속 이차전지의 전극의 표면에서 리튬 금속의 성장을 유도하고, 유효전류밀도를 감소시킬 수 있다.

[0013] 또한, 상기 의사용량 나노카본은, 상기 전극의 표면에서 리튬 이온의 결핍을 예방하여 농도 분극을 저감함으로써 수지상 금속의 성장을 억제시킬 수 있다.

[0014] 또한, 상기 흑연 소재는 흑연 분말이 충전된 흑연 막대 및 흑연 분말이 충전된 흑연 플레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 이상에서 유래될 수 있다.

[0015] 또한, 상기 (a) 단계는, 아크 방전 합성을 위한 양극은 상기 흑연 막대를 포함하고, 상기 아크 방전 합성을 위한 음극은 상기 흑연 플레이트를 포함할 수 있다.

[0016] 또한, 상기 (a) 단계는, 아크 챔버 내에 질소 가스를 3000torr까지 충전하고, 직류 아크 방전을 수행하여 상기 의사용량 나노카본을 합성할 수 있다.

**발명의 효과**

[0017] 상기한 본 발명의 일 실시예에 따르면 리튬 이온의 화학적 흡착을 통한 상전이 저항과 농도 저항을 감소시켜 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있는 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법을 제공할 수 있다.

[0018] 또한, 이온 전도성이 높은 고체 전해질 계면층 이 형성된 이차전지용 전극을 통해 반복되는 충방전 사이클링에서도 높은 쿨롱 효율과 안정성을 확보할 수 있는 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0019] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 특성을 도시한 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 XRD 패턴 및 라만 스펙트럼, 질소 흡착 및 탈착 등온선을 도시한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 X선 광전자 분광법을 통한 PNC의 화학 구조 분석 결과를 도시한 도면이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법의 흐름을 도시한 도면이다.

다.

도 5 내지 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 전기화학적 성능을 검증하는 실험 결과를 도시한 도면이다.

도 8 내지 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 동적 성능 및 사이클 안정성을 도시한 도면이다.

도 11 내지 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재 및 비교 대상 소재의 Ex situ XPS 데이터를 도시한 도면이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재가 SEI층 형성 및 리튬 금속 증착/용해 공정에 미치는 영향을 개략적으로 도시한 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0020] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시 예를 가질 수 있는 바, 특정 실시 예들을 도면에 예시하고 상세하게 설명하고자 한다.

[0021] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0022] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가진 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0024] 이하, 첨부한 도면들을 참조하여, 본 발명의 바람직한 실시 예를 보다 상세하게 설명하고자 한다. 본 발명을 설명함에 있어 전체적인 이해를 용이하게 하기 위하여 도면상의 동일한 구성요소에 대해서는 동일한 참조부호를 사용하고 동일한 구성요소에 대해서 중복된 설명은 생략한다.

[0025] LMA(lithium metal anodes 리튬 금속 음극)에 대한 최근 연구에서 LMA의 더 높은 이론 용량( $\approx 3860 \text{ mAh g}^{-1}$ )과 더 낮은 산화환원 전위(-3.04 V vs SHE)를 위해 흑연 음극을 LMA로 대체하여 에너지 및 전력 밀도를 향상시키는 시도가 있었다. 실현 가능한 LMA를 제조하기 위해서는 리튬 덴드라이트(수지상)의 높은 중량비를 가진 금속의 제어되지 않는 성장을 억제하는 것이 중요한 사항이다. 덴드라이트는 비표면적이 높은 3D 다공성 구조로 성장하고, SEI(solid-electrolyte-interface 고체 전해질 계면)층은 전체 활성 표면적에 걸쳐 전해질 분해를 동반하여 형성하게 된다. 또한 SEI층은 증착된 금속이 추출될 때, 전극 표면에 붕괴 및 적층이 쉽게 이루어지기 때문에, 이차전지의 연속된 사이클링 동안 전해질 용액의 많은 소비와 두꺼운 SEI층의 형성은 불가피한 실정이다. 이러한 현상은 전극과 전해질 사이의 계면에서 리튬 이온 농도를 감소시킨다. 특히 국부적인 전극 표면에 전해질 용액이 결핍되면 농도 분극이 증가하여 리튬 금속의 확산 제어 성장이 가속화되어 수상 돌기의 형성이 유도되어 결과적으로 이차전지의 효율이 저해되는 문제가 발생한다.

[0026] 리튬 덴드라이트는 낮은 쿨롱 효율(CE, coulombic efficiency)과 낮은 사이클링 성능이라는 단점을 가진다. 또한, 셀 폭발의 원인인 덴드라이트 형성에 의해 유도된 단락으로 인해 셀 폭발이 발생할 수도 있다. 따라서, LMA에서 덴드라이트 금속의 형성을 완화시키기 위한 연구 개발이 이루어지고 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재는 리튬 금속이 증착되는 전극과 전해질 사이의 계면 현상의 개선 및 관찰을 위하여 직류 아크방전을 통해 리튬이온을 화학적으로 흡착할 수 있는 질소가 도핑된 리튬 친화성 PNC를 기반으로 하는 전극 소재를 제공한다.

[0028] 3D 구조의 친리튬성 전극 재료(3D LEM(lithiophilic electrode materials)) 및 높은 화학적/기계적 안정성과

높은 이온 전도도를 갖는 SEI의 설계를 통해 이차전지용 전극의 전기화학적 성능을 개선시킬 수 있다. 구체적으로, 3D LEM의 확장된 활성 표면적은 전극 표면에서 광범위한 리튬 금속 성장을 유도할 수 있으며, 이는 유효 전류 밀도를 현저하게 감소시켜 리튬 금속의 증착을 제어할 수 있다. 특히, 국부 영역에서 리튬 덴드라이트의 급격한 성장은 리튬 이온의 탈농도를 유도함으로써 완화시킬 수 있다.  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{LiF}$ 와 같은 리튬 함유 SEI(L-I-SEI, lithium-rich inorganic SEI)층이 계면 영역에서 균일한 리튬 이온 이동을 유도할 수 있으며, 안정적인 L-I-SEI층은 열악한 조건에서도 무정형 부피 팽창으로 지속적인 전해액 분해를 완화시켜 안정적인 리튬 금속/용해 사이클을 유도할 수 있다.

- [0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재(100)를 제조하기 위하여 먼저 흑연 소재에 대해 아크 방전을 통하여 질소 도핑된 화학적 흡착가능한 의사용량 나노카본(pseudocapacitive nanocarbon 이하, PNC)을 합성할 수 있다. 상기 흑연 소재는 흑연 분말이 충전된 흑연 막대 및 흑연 분말이 충전된 흑연 플레이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 어느 하나 이상에서 유래되는 것일 수 있다. 또한, 아크 방전은 직류 아크 방전일 수 있으며, 직류 아크 합성을 위한 양극은 흑연 막대를 포함하고, 직류 아크 합성을 위한 음극은 흑연 플레이트를 포함할 수 있다. 예시적으로, 흑연 막대는 7mm의 외경, 3mm의 내경, 15cm의 길이를 가질 수 있다.
- [0030] 직류 아크 방전에 대해 살펴보면, 비워진 아크 챔버에 질소 가스를 3000torr까지 충전하고, 미리 설정된 전류 및 전압으로 직류 아크 방전을 수행하여 PNC를 합성할 수 있다. 직류 아크 방전시 두 전극 사이의 간격은 2mm로 유지한다. 예시적으로, 미리 설정된 전류 및 전압은 150A, 30V일 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다. 직류 아크 합성이 완료된 후 상온으로 냉각시키고, 합성된 PNC는 아크챔버의 상단에서 수집될 수 있다.
- [0031] 이후, 합성된 PNC에 대하여 리튬 금속에 기반한 사전 리튬화 공정을 수행할 수 있다. 구체적으로, PNC는 3차원 나노 다공성 구조를 가지며, 사전 리튬화 공정을 통해 다공성 구조 내부에 리튬 이온이 흡착될 수 있다. 즉, 사전 리튬화 공정은 리튬 금속 호일을 활용하여 3차원 나노 다공성 구조에 의한 공극 내부에 리튬이온이 흡착될 수 있다.
- [0032] 후술하는 PNC의 전기화학적 성능 검증을 위해 2개의 PNC를 대상으로 사전 리튬화 공정을 수행하여  $2 \text{ mAh cm}^{-2}$ 의 리튬 금속을 포함하는 2개의 동일한 PNC를 구비하고, 2개의 PNC를 전극으로 하는 대칭 셀을 제조하여 성능 검증에 활용할 수 있다.
- [0033] 이하에서는 PNC 및 PNC를 전극으로 하는 대칭 셀의 특성에 대해 살펴본다.
- [0034] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 특성을 도시한 도면이다.
- [0035] 도 1을 참조하면, 도 1의 (a) 및 (b)는 전계 방출 주사 현미경(FE-SEM) 및 전계 방출 투과 전자 현미경(FE-TEM)으로 관측한 PNC의 이미지이고, 도 1의 (c)는 다른 배율로 관측한 FE-TEM의 이미지를 나타낸다.
- [0036] 도 1을 참조하면, PNC는 직경이 30nm 이상인 구형 나노입자로 형성될 수 있다. PNC의 나노입자는 무작위적으로 응집되어 3D 나노다공성 구조를 형성할 수 있다. 도 1 (c)의 고해상도 FE-TEM 이미지를 참조하면, PNC는 비교적 큰 곡률을 가진 정렬된 그래피틱 나노 벽으로 형성되어 있음을 확인할 수 있다.
- [0037] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 XRD 패턴 및 라만 스펙트럼, 질소 흡착 및 탈착 등온선을 도시한 도면이다.
- [0038] 도 2의 (a)는 PNC의 X선 회절 패턴을 나타내고, (b)는 라만 스펙트럼을 나타내며, (c)는 질소 흡착 및 탈착 등온선을 나타낸다.
- [0039] 도2의 (a)를 참조하면, 흑연 표면(002)에 해당하는 XRD 패턴에서  $\approx 26.5^\circ$  를 중심으로 하는 첨예한 피크는 PNC의 정렬된 탄소 미세구조를 확인할 수 있다.
- [0040] Scherrer 방정식을 활용하여 결정질 흑연 도메인의 두께( $L_c$ )를 연산한 결과  $\approx 25.3 \text{ nm}$ 로 계산되었다. 그러나, 도 2 (b)를 참조하면, 라만 스펙트럼의 특성 D 및 G 대역으로부터 획득한 횡방향 도메인 크기( $L_a$ )는 4.5nm이상으로  $L_c$ 값 보다 현저하게 적게 나타났다. 이는 큰 곡률을 가진 PNC의 본질적인 형태학적 특성과 다각형 탄소 평면에 수많은 이중 원자 도펀트가 존재하기 때문일 수 있다. PNC의 내인성/외인성 결합은 리튬 이온을 의사 용량 방식으로 저장하기 위한 활성 호스트이며, 전극 재료에 대해서는 더 작은  $L_a$  값이 불가피하기 때문이다.

- [0041] 유기 전해액과 리튬 금속의 강한 산화/환원 사이클에서  $L_c$  값이 작은 불량 탄소 표면은 CO, CO<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 등의 열역학적으로 보다 안정적인 부산물을 형성할 수 있다. 또한, 활성 탄소 표면에 연결된 헤테로 원자 달링 결합은 평면 sp<sup>2</sup> 탄소 고리를 sp<sup>3</sup> 구조의 입체 구조로 변형시킬 수 있으며, 이는 탄소 빌딩 블록의 화학적 안정성을 저하시킬 수 있다. 따라서, 결합이 있는 탄소 구조는 반복적인 리튬 금속 증착-용해 사이클에서 열화되기 쉬우며, 이는 불충분한 사이클링 성능을 초래하게 된다. 그러나, 결합이 있는 흑연 카본 구조에도 불구하고, 큰  $L_c$  값을 갖는 두꺼운 흑연 적층체는 사이클링 과정에서 카본 구조체의 열화를 완화시킬 수 있기 때문에, PNC는 LMA에 적합한 전극 재료일 수 있다.
- [0042] 도 2 (c)를 참조하면, PNC의 비표면적 및 3차원 나노 다공성 구조에 의한 질소 흡착 및 탈착 등온선을 확인할 수 있다. 상기 등온선은 국제 순수 및 응용 화학 연합(IUPAC) 분류에 기초한 거대 다공성 구조에 해당하는 II형으로 나타났으며, 도 2 (c)의 삽도에 따르면, 기공 크기 분포도는 나노스케일의 기공 폭에 따라 기공 부피가 점차 증가하는 기공 구조를 나타낸다. 이러한 계층적 나노 다공성 구조는 앞서 살펴본 도 1의 (a)를 통해 살펴본 FE-SEM 이미지와 일치하는 것을 확인할 수 있다.
- [0043] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 X선 광전자 분광법을 통한 PNC의 화학 구조 분석 결과를 도시한 도면이다.
- [0044] 도 3의 (a)는 디콘볼루션된 C1s 스펙트럼을 도시하고, (b)는 O1s 스펙트럼을 도시하며, (c)는 N1s 스펙트럼을 도시한다. 도 3 (a)를 참조하면, sp<sup>2</sup> 및 sp<sup>3</sup> 하이브리드 C-C 결합이 PNC의 주요 부분을 형성하고, 복수의 C-N 결합 및 C-O 결합이 PNC를 구성하고 있음을 확인할 수 있다. 도 3 (b)를 참조하면, PNC의 oxygen group은 두가지 주요 구성인 C=O 결합 및 C-O 결합을 포함할 수 있다. 원자 C/O의 비율은  $\approx 22.7$ 이며, 이는 4 내지 5개의 다각형 탄소 고리에 하나의 산소 원자가 있음을 나타낸다. 도 3 (c)를 참조하면, 질소 도펀트의 경우 피리딘 구조가 주요 구성이며, 각각 400, 401.5 eV에서 피리돈 및 4차 질소 관능기의 신호가 검출되었다. 질소 도펀트의 원자 C/N 비율은  $\approx 11.4$ 에 해당하며, 이는 2-3개의 육각형 탄소 고리마다 1개 이상의 질소 원자가 도핑되어 있음을 나타낸다.
- [0045] 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 제조 방법의 흐름을 도시한 도면이다.
- [0046] 도 4를 참조하면, 단계 S110에서 흑연 소재에 대해 직류 아크 방전을 통하여 질소 도핑된 PNC를 합성할 수 있다. 이때, 상기 흑연 소재는 흑연 분말이 충전된 흑연 막대 및 흑연 분말이 충전된 흑연 플레이트로 이루어진 균으로부터 선택되는 어느 하나 이상에서 유래되는 것일 수 있다. 또한, 아크 방전 합성을 위한 양극은 흑연 막대를 포함하고, 아크 방전 합성을 위한 음극은 상기 흑연 플레이트를 포함할 수 있다.
- [0047] PNC의 합성에 대해 살펴보면, 아크 챔버 내에 질소 가스를 3000torr까지 충전하고, 직류 아크 방전을 수행하여 PNC가 합성될 수 있다.
- [0048] 단계 S120에서 PNC에 대하여 리튬 금속에 기반한 사전 리튬화 공정을 수행할 수 있다. 구체적으로, PNC는 3차원 나노 다공성 구조를 가지며, 사전 리튬화 공정을 통해 3차원 나노 다공성 구조에 의한 공극에 리튬 이온이 흡착될 수 있다. 또한, PNC는 질소 도핑된 화학구조를 가지며, 사전 리튬화 공정을 통해 질소가 포함된 PNC에 리튬이 화학적으로 흡착될 수 있다. 또한, 흡착된 리튬 이온에 의하여 PNC 표면에 리튬 함유 무기 고체 전해질 계면층(L-I-SEI)이 형성될 수 있다.
- [0049] 구체적으로, 사전 리튬화 공정을 수행함에 따라, PNC 표면에 흡착된 리튬 이온에 의해 PNC를 전극으로 하는 리튬 금속 이차전지의 전극에서 전압이 감소됨에 따라 전극의 계면 상에 전해액이 분해되고 고체 전해질 계면층이 전극 표면에 증착될 수 있다.
- [0050] 또한, PNC는 질소 도핑된 3차원 나노 다공성 구조에 의해 확장된 표면적을 가져, 리튬의 흡착 및 환원을 촉진함으로써 PNC를 전극으로 하는 리튬 금속 이차전지의 전극의 표면에서 리튬 금속의 성장을 유도하고, 유효전류밀도를 감소시킬 수 있다. 뿐만 아니라, PNC는 상기 전극의 표면에서 리튬 이온의 결핍을 예방하여 농도 분극을 저감함으로써 수지상 금속의 성장을 억제시킬 수 있다.
- [0051] 이하, 첨부한 도면 및 실시예들을 참조하여 본 명세서가 청구하는 바에 대하여 더욱 자세하게 설명한다. 다만, 본 명세서에서 제시하고 있는 도면 내지 실시예 등은 통상의 기술자에게 의하여 다양한 방식으로 변형되어 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 본 명세서의 기재사항은 본 발명을 특정 개시 형태에 한정되는 것이 아니고 본 발

명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 균등물 내지 대체물을 포함하고 있는 것으로 보아야 한다. 또한, 첨부된 도면은 본 발명을 통상의 기술자로 하여금 더욱 정확하게 이해할 수 있도록 돕기 위하여 제시되는 것으로서 실제보다 과장되거나 축소되어 도시될 수 있다.

[0052] {실시에 및 평가}

[0053] 이하에서는 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 전기화학적 성능을 검증하는 실험에 대해 설명한다.

[0054] 도 5 내지 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 전기화학적 성능을 검증하는 실험 결과를 도시한 도면이다.

[0055] PNC의 전기화학적 성능을 검증하기 위한 비교 대상으로 카본 블랙 및 Cu호일(bare Cu foil)을 활용하였다. 도 5의 (a)는  $Li^+/Li$ 에 대한  $0.01 \leq 3.0$  V의 전압 영역에서  $0.4 \text{ mV s}^{-1}$ 의 스캔 속도로 획득된 사이클릭 볼타모그램을 나타낸다. 도 5 (a)를 참조하면 리튬 금속 환원 이전의 PNC의 특정 커패시턴스는 카본 블랙과 Cu 호일(bare Cu foil)에 비해  $\approx 3$  내지  $\approx 100$ 배 높은 것을 확인할 수 있다. PNC, 카본 블랙 및 Cu 호일의 커패시턴스 차이는  $dQ/dV$  곡선을 통해서도 확인할 수 있다. 사전 리튬화 과정에서 PNC가 적용된 이차전지의 음극 주변의 리튬 이온 농도는 전기화학적 이중층 형성으로 인해 증가한다. 이는 정전용량이 클수록 PNC를 전극으로 하는 리튬 금속 이차전지의 전극(이하, PNC 전극) 표면에 양이온이 더 많이 축적되는 것을 의미한다.

[0056] 도 5의 (b)는  $Li^+/Li$ 에 대한  $0.01 \leq 3.0$  V의 전압 영역에 대한 정전류 방전/충전 프로파일을 나타낸다. 도 5 (b)를 참조하면, 높은 정전용량을 갖는 PNC는 높은 전류 속도에서 보다 빠르고 안정적으로 리튬 이온을 공급할 수 있다. 또한, PNC의 정전류 방전/충전 프로파일은  $\approx 475 \text{ mAh g}^{-1}$ (LiC4.7)에 해당하는 리튬 이온 저장 용량을 나타내는데, 여기서  $\approx 300 \text{ mAh g}^{-1}$ (LiC7.5)은 충전 과정의 선형 전압 증가로 가역적으로 탈 리튬화된 리튬 이온에 해당한다.

[0057] 도 5 (b)에 도시된 바와 같이 완만한 경사를 나타내는 전압 프로파일은 리튬 금속 핵생성 직전의 리튬화 공정에 서 많은 수의 리튬 이온이 PNC의 표면에 화학 흡착되어 PNC의 표면 전체를 덮고 있음을 나타낸다.

[0058] 도 5의 (c)는 PNC에 대한 피리딘계 질소부위의 촉매 효과를 나타내는 모식도이다. 높은 리튬 이온 농도는 전압이 음의 값에 도달하면 리튬 금속의 핵생성 반응을 용이하게 할 수 있다. 특히, PNC의 표면에 피리딘계 질소 부위에서는 질소의 높은 전기 음성도로 인해 리튬 이온과 질소 사이에 강한 화학 결합을 형성할 수 있다. 이는 도 5 (c)에 도시된와 같이 촉매 효과를 통해 리튬 금속 핵의 형성을 가속화할 수 있다.

[0059] 종래에는 친 리튬성 질소 작용기에 대해 구체적인 리튬 핵 생성 매커니즘에 대해 구체적이며 객관적인 결과를 제시하지 못했다. 반면 도 5 (c)의 모식도에 따르면, 탄소계 전극 재료의 피리딘계 질소 사이트에 대한 리튬 금속의 핵 생성 매커니즘을 구체적으로 제시하고 있다.

[0060] 이와 관련하여 도 6의 (a)는 PNC, (b)는 카본 블랙, (c)는 Cu 호일의 정전류 리튬 금속 증착 프로파일을 나타낸다.  $0.05 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 전류율(areal current rates)에 대한 정전류 방전 시험에서 리튬 금속의 핵성성 과전위( $n_n$ )를 측정함으로써 PNC의 촉매 효과를 검증할 수 있다. PNC의  $n_n$ 값은  $\approx 10.1 \text{ mV}$ 로 Cu 호일의 값( $\approx 24.3 \text{ mV}$ )보다 훨씬 작다. 이는 전기화학적 활성 표면적의 큰 간격(3차원 다공성 구조)에 기인한 것일 수 있다. 그러나, 비표면적이 유사한 카본블랙의  $n_n$ 값( $\approx 14.7 \text{ mV}$ )이 PNC보다 상대적으로 높게 나타나는 점으로 볼 때, 전기화학적 활성 표면적 이외에도 촉매 효과가 발휘되고 있음을 확인할 수 있다.

[0061]  $n_n$ 값은 하기의 수학적식에 따라 단위 부피당 자유 에너지 변화( $\Delta G_v$ )의 영향을 받을 수 있다.

[0062] [수학적식 1]

$$[0063] \quad |n_n| = \Delta G_v / mF$$

[0064] 여기서  $m$ 은 리튬의 몰 부피이고,  $F$ 는 패러데이 상수이다.

[0065] 도 7의 (a)는 PNC, (b)는 카본 블랙, (c)는 Cu 호일에서의 핵 생성 과전위와 자유 에너지 사이의 관계를 도시한 도면이다. 도 7을 참조하면, PNC의 피리딘계 질소 부위에서  $\Delta G_v$ 는 촉매 효과에 의해 크게 감소될 수 있으며,

이는  $n_e$ 값의 감소를 의미한다.

- [0066] 도 8 내지 도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재의 동적 성능 및 사이클 안정성을 도시한 도면이다.
- [0067] 도 8의 (a)는 PNC, (b)는 카본 블랙, (c)는 Cu 호일에서의 정전류 리튬 금속 증착/용해 프로파일을 나타내고, (d)는 서로 다른 전류율에 따른 전기화학적 과전위를 도시한 도면이다.
- [0068] 도 8의 (a) 내지 (c)를 참조하면, 서로 다른 전류율로 획득한 카본 블랙과 Cu 호일의 정전류 리튬 금속 증착/용해 프로파일에서 보다 큰 전기화학적 과전위  $n_e$ 값이 검출되었음을 확인할 수 있다.
- [0069] 도 8의 (d)의 모식도는 반응 과정에서  $n_e$ 값의 특정 기원을 나타낸다.  $n_e$ 는 리튬 금속 증착과 용해 프로파일 사이의 전압 차이에 영향을 미칠 수 있다.  $n_e$ 는 활성화(activation), 저항(ohmic) 및 농도 분극(concentration polarizations)을 포함하며, 여기서 저항 및 농도 분극은 보다 높은 전류율(areal current rates)에서 방전비에 주요한 영향을 미치는 요소이다.
- [0070] 도 8의 (c)를 참조하면, Cu 호일의 정전류 프로파일에서 방전 프로파일과 충전 프로파일 사이의 이력 현상(hysteresis)이 크게 발생하였으며, 높은 전류율에서 이력 현상이 크게 발생함에 따라 낮은 방전비를 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0071] 반면, 도 8의 (b)를 참조하면, 카본 블랙의 경우에는 이력 현상이 크게 감소한 것을 확인할 수 있다. 또한 도 8의 (a)를 참조하면, PNC의 경우에는 카본 블랙보다 훨씬 낮은 이력 현상을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0072] 도 9의 (a)는 PNC, (b)는 카본 블랙, (c)는 Cu 호일에서의 서로 다른 전류율 및 SOC 특성화 정도를 도시한 도면이고 도 9의 (d)는 전류율에 따른  $n_e$ 값의 변화량을 도시한 도면이다.
- [0073] 먼저 도 9의 (d)를 참조하면, PNC의  $n_e$ 값은  $0.5\sim 30\text{mA cm}^{-2}$  사이의 면적 전류 밀도에서 15.4에서 112.0mV로 선형적으로 증가했으며, 이 값은  $30\text{mA cm}^{-2}$ 에서 카본 블랙과 Cu 호일의 값보다 1.9~3.1배 낮다. 중요한 것은 Cu 호일과 카본 블랙에 대해 서로 다른 충전 상태(SoC)에서  $n_e$ 값이 지속적으로 증가한다는 것이다. 이는 리튬화가 진행되는 동안 정전류 프로파일과 과전위가 연속적으로 증가하는 것과 관계된다고 할 수 있다.
- [0074] SoC의 지속적인 전압 변화( $n_e$ 값의 증가)는 주로 농도 분극에 의해 유발되며, 이는 전극(PNC를 전극으로 하는 리튬 금속 이차전지의 전극) 표면 주변의 리튬 이온의 결핍에서 비롯될 수 있다. 도 9의 (a) 내지 (c)를 참조하면, PNC, 카본 블랙, Cu 호일에 대한 각각의  $n_e$ 값을 기반으로 한 농도 분극의 비교에 따르면, PNC가  $30\text{mA cm}^{-2}$ 의 상대적으로 높은 전류율에서도 상당히 낮은 농도 분극을 나타냈다. 텐드라이트 금속 성장이 이입 제어 조건에서 유리하다는 점을 고려할 때, 낮은 농도 분극은 텐드라이트 완화 리튬 금속 증착/용해 사이클링에 유리하다고 할 수 있다. 따라서 PNC는 카본 블랙과 Cu 호일에 비해 개선된 CE 값과 사이클링 성능을 제공할 수 있다.
- [0075] 도 10의 (a)는 PNC, 카본 블랙, Cu 호일의 전류밀도 비교 그래프이고, (b)는 하프 셀 테스트에서 PNC, 카본 블랙, Cu 호일의 사이클링 성능을 비교한 도면이다.
- [0076] 도 10의 (a)를 참조하면, PNC, 카본 블랙, Cu 호일의 평균 CE는  $1\text{mA cm}^{-2}$ 에서  $\approx 99.0\%$ 의 가장 높은 값을 달성한 후  $1\sim 30\text{mA cm}^{-2}$ 의 실제 전류 밀도에서  $\approx 93.1\%$ 로 점차 감소하였다. 상기 평균 CE값은 카본블랙과 Cu 호일의 최대 CE보다 각각 0.8% 및 1.3% 높으며, 그 차이는 전류밀도(areal current density)가 증가함에 따라 점차 증가하였다.
- [0077] CE 값에서 나타난 0.8%, 1.3%의 갭은 리튬 금속 이차전지의 전기화학적 성능에 매우 중요한 요소이다. 99% PNC의 100사이클 동안, 전체 용량 유지와 함께 안정적인 사이클링 프로세스를 유지하기 위해서는 초기 용량 대비 100%에 해당하는 잉여 리튬 금속이 요구되며, 98.2% 카본블랙과 97.7% Cu 호일의 경우 초기 용량 대비 180%와 230%의 잉여 리튬 금속이 필요하다.
- [0078] 리튬 금속 부하가 많을수록 리튬 금속 전지의 에너지 밀도가 낮아질 뿐만 아니라, 리튬 금속의 과잉 존재로 인한 안전 위험의 위험성도 높아진다. 따라서, PNC의 높은 평균 CE 값은 상대적으로 안전한 조건에서 더 높은 에너지 성능으로 이어질 수 있다. 또한, 도 10 (b)를 참조하면, PNC의 리튬 금속 증착/용해 주기는 반복적인 주기

테스트에서 1000주기에 걸쳐  $\approx 99.0\%$ 의 높은 CE 값으로 유지되었음을 확인할 수 있다.

- [0079] 도 11 내지 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재 및 비교 대상 소재의 Ex situ XPS 데이터를 도시한 도면이다.
- [0080] LMA의 전기화학적 성능은 전극 물질의 표면에 형성된 SEI(고체 전해질 계면) 층과 관련 깊다. Ex situ XPS 분석을 수행하여 20회의 리튬 금속 증착/용해 사이클 후 다양한 전극 재료에서 SEI 층의 화학적 조성을 도 11내지 도 13과 같이 나타낼 수 있다. 도 11의 (a)를 참조하면, PNC의 Ex situ XPS Li 1s 프로파일에서  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  및 LiF와 같은 여러 유형의 L-I-SEI를 구성하는 요소가 확인되었다. 도 11의 (b)를 참조하면, 카본 블랙에서도  $\text{Li}_2\text{O}$ 를 제외하고 PNC와 유사한 구성요소가 확인되었다. 그러나 PNC의 리튬 원자 비율은 카본 블랙의 비율보다  $\approx 180\%$  더 높으며, 이는 PNC의 표면에 리튬이 풍부하게 존재하고 있음을 나타낸다. PNC와 카본 블랙 사이의 유사한 리튬 비율은 100번째 리튬 금속 증착/용해 사이클 후에도 유지되었다.
- [0081] 그러나, PNC의 L-I-SEI 조성은 리튬 금속 증착/용해 사이클에 따라 변화하였으며, 여기서 상대적인 LiF에 대비하여  $\text{Li}_2\text{O}$  비율이 증가하였다. 반면, 카본블랙은 100번째 사이클 이후에 유사한 SEI 조성을 보였으며, 도 11의 (c)를 참조하면, Cu 호일의 SEI 층은 20번째 사이클 이후에 리튬 성분의 함량이 낮게 나타났다.
- [0082] 도 12의 (a) 및 (b)에서 도시된 바와 같이 PNC와 카본블랙은 C-C, C-O, CO, O-CO, 및 C-F와 같은 다양한 화학 구조로 구성되는 반면, 12의 (c)를 참조하면, Cu 호일의 표면은 C-C 및 C-O 결합과 작은 C=O 결합으로 구성된 유기 화합물로 덮여 있음을 확인할 수 있어 PNC와 카본블랙과는 대조적이다.
- [0083] PNC, 카본 블랙, Cu 호일의 탄소 원자 비율을 분석한 실험에 따르면, Cu 호일의 경우  $\approx 72.5\%$ 인 반면, PNC와 카본 블랙의 탄소 함량은 각각  $\approx 11.4\%$ 와  $\approx 28.2\%$ 로 상대적으로 낮게 나타났다. 이는 PNC와 카본 블랙을 각각 활용한 전극 표면에 SEI 성분이 적다는 것과, PNC의 탄소 함량이 카본 블랙의 절반 미만인 것을 나타낸다.
- [0084] 상기 실험에 더불어 Cu 호일의 SEI 층을 명확하게 분석하기 위해 30초 동안 Ar 에칭 후 Cu 호일에 형성된 SEI 층의 XPS 특성화를 수행하였다. Ex situ XPS Li 1s 깊이 프로파일에서  $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{LiOH}$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ROLi}$  및 LiF와 같은 여러 리튬 화합물이 관측되었으며, 리튬 원자 비율은  $\approx 18\%$ 로 나타났다. 이러한 결과는 Ar 에칭이 없는 XPS 데이터가 외부 유기층만 보여주기 때문에 표면 유기 SEI 층이 상당히 두껍다는 것을 시사한다. 100번째 리튬 금속 증착/용해 사이클 후 Cu 호일의 외부 SEI 층은  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ROLi}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{LiOH}$  및 LiF와 같은 리튬을 포함하는 구성 요소가 검출되었다. 그러나 Cu 호일의 리튬 함량은 카본 블랙 및 PNC의 리튬 함량보다 훨씬 낮게 나타났다.
- [0085] 도 13의 (a)는 PNC, (b)는 카본 블랙, (c)는 Cu 호일의 O1s스펙트럼을 도시한 도면이다.
- [0086] 도 13 (a)를 참조하면, 리튬이 풍부한 성분인  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 20번째 사이클 이후에 다른 무기  $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{LiOH}$  및  $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{ROLi}$  성분과 함께 PNC의 SEI 층의 주요 구성 성분으로 나타났다. 이에 반해, 도 13 (b) 및 (c)를 참조하면, 카본블랙의 SEI 층에서는  $\text{Li}_2\text{O}$ 가 관측되지 않았으며, Cu 호일의 표면은 C-O와 C=O 결합으로 이루어진 유기 성분으로 덮여 있음을 확인할 수 있다.
- [0087] PNC, 카본 블랙 및 Cu 호일의 유사한 산소 결합 구성은 100번째 사이클 이후에 관측되었으며, 전기화학적 임피던스 분광법(EIS) 테스트 결과, 1차 및 30차 주기 후 서로 다른 SEI 층의 표면 막 저항( $R_f$ )을 비교하였다. 3개의 서로 다른 전극 재료(PNC, 카본 블랙 및 Cu 호일)의 EIS 프로파일에서 얻은 회로 시뮬레이션 다이어그램을 분석한 결과, 상기 전극 재료들은 주로 벌크 용액 저항( $R_e$ )과  $R_f$ 로 형성되어 있었다. 상기 전극 재료들의  $R_e$  값은 서로 유사하지만  $R_f$  값은 매우 다르게 나타났다. 첫 번째 사이클에서 PNC에 대한  $R_f$  값은  $\approx 30$   $\Omega$ 이었고, 30번째 사이클까지 사이클링 공정 후  $\approx 11$   $\Omega$ 으로 감소하였다. 반면, 카본 블랙 및 Cu 호일에 대한  $R_f$  값은  $\approx 1 \sim 30$  번째 사이클 동안 각각  $\approx 75$ 에서  $\approx 80$   $\Omega$ 으로,  $\approx 107$ 에서  $\approx 150\Omega$ 으로 증가하였다. 이러한  $R_f$  값의 큰 차이는 PNC의 L-I-SEI 층에서 리튬 이온의 전달이 보다 신속하게 이루어진다는 것을 의미한다. 즉, SEI 층의 화학적 구조 및 전기화학적 성능은 전극 재료에 의해 크게 영향을 받는다고 할 수 있다.
- [0088] 도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재가 SEI층 형성 및 리튬 금속 증착/용

해 공정에 미치는 영향을 개략적으로 도시한 도면이다.

- [0089] SEI층 형성 전의 리튬화 공정에서는 전극 표면 주위에 EDL층(electrochemical double layers)이 형성되는데, 여기서 PNC는 풍부한 리튬 이온 전하 캐리어를 갖는 두꺼운 EDL층의 형성을 유도할 수 있다. 또한, PNC의 헤테로 원자 활성 부위에는 다수의 리튬 이온이 화학 흡착되어 있으며, 이에 따라 PNC 전극 표면은 화학 흡착된 리튬 이온에 의해 완전히 덮일 수 있다. 리튬화에 따라 PNC 전극 전압이 감소함에 따라 계면에서 전해액이 분해되고 생성된 SEI 물질이 PNC 전극 표면에 증착될 수 있다. 계면에서의 높은 리튬 이온 농도로 인한 비가역 반응은 이온 전도성이 높은 L-I-SEI 층을 형성하는  $Li_2O$ ,  $Li_2O_2$  및  $Li_2CO_3$ 와 같은 리튬이 풍부한 부산물을 생성할 수 있다. 두꺼운 EDL과 L-I-SEI 층은 전체 전극 표면에 걸쳐 신속하고 지속적인 리튬 이온 전달을 촉진하여 균질한 리튬 금속 증착을 유도할 수 있다. 또한, 가역 반응 과정에서 리튬 금속 박리 후에도 전기장이 유지되기 때문에 증착된 리튬 금속이 전해액의 EDL에 용해될 수 있다.
- [0090] 피리딘성 질소 도핑 부위에서의  $Li^+$ 의 우선 흡착을 정량적으로 분석하기 위해 Jaguar 8.4를 이용한 DFT(density functional theory) 연산을 수행한 결과, 서로 다른 에지 구조(zigzag, armchair)를 갖는 두 종류의 그래핀 양자점(GQD, graphene quantum dots) 모델을 생성하였으며, 각 에지 구조마다 하나의 탄소 원자를 질소로 대체하여 피리딘성 질소 도핑 사이트를 도입하였다. 순수 GQD 모델에 대해 계산된  $Li^+$ 의 결합 에너지는 zigzag의 경우 -2.07, armchair의 경우 -2.11로 유사한 값이 도출되었다.
- [0091] 두 에지 구조 모두  $Li^+$  결합은 C-H 가장자리 부위보다는 Pi-전자가 풍부한  $C_6$  고리 부위에서 빈번하게 나타났다. 그러나 피리딘성 질소 사이트가 도입되었을 때 두 사이트 모두에서 결합 에너지가 -0.42 eV 증가하였으며, 이는 피리딘성 질소 사이트에서  $Li^+$ 와 단독 쌍 전자 간의 직접적인 상호 작용에 기인한다. 또한, 국부적인  $Li^+$  결합 부위는 EDL 영역의  $Li^+$  및 음이온 농도의 증가로 인해 EDL의 이온 상호 작용을 향상시킬 수 있다. 이는 EDL 영역의 정상적인 이온 분포 외에  $Li^+$ 가 추가로 화학적으로 흡수되기 때문이다. 특정한 음이온 흡착이 있는 경우, 양의 인가 전위가 음이온의 등가 이상의 전하에 의해 대항하여 EDL 영역에서 보상 양이온의 과도한 농도를 유도한다.
- [0092] 서로 다른 리튬 금속 증착 용량에서 광학 영상 및 FE-SEM 분석을 통해 PNC의 리튬 금속 증착/용해 공정을 분석한 결과,  $4 \text{ mA cm}^{-2}$ 의 전류율(areal current rates)로 리튬 금속 증착 전후의 Cu 호일 전극의 광학 영상에서 불균일한 리튬 금속 성장이 검출되었다. ex situ FE-SEM 영상을 살펴본 결과 리튬 금속 증착 Cu 호일에서 덴드라이트 형성이 확인되었으며, 카본 블랙 전극을 사용한 경우 리튬 금속 증착 후 카본 블랙 전극의 전체 영역에  $1 \text{ mAh cm}^{-2}$ 로 희박하게 덮여 있었다. 즉, 카본 블랙의 리튬 금속 증착 반응에 의해 Cu 호일 전극에 비해 상대적으로 큰 표면적을 갖는 것을 확인할 수 있다. 이에 반해 PNC의 ex situ FE-SEM 분석결과에 따르면, 리튬 금속 증착 후 색상 변화를 나타내지 않았으며, PNC의 표면이 증착된 리튬 금속에 의해 보다 높은 밀도로 세밀하게 증착된 것이 관측되었다. 리튬 금속 증착 용량이 증가함에 따라 PNC의 3차원 나노 다공성 구조는 점차적으로 증착된 리튬으로 충전되었음을 확인하였다. 또한, 증착된 리튬이 완전히 용해된 후 초기 기공 형태가 회복되어 균일한 리튬 금속 증착과 이 과정의 가역성을 나타냈다.
- [0093] 앞서 살펴본 바와 같이, Cu 호일, 카본 블랙, PNC와 같은 다양한 전극 재료를 사용하여 전극과 전해질 사이의 계면에 대한 리튬 이온 농도의 영향을 분석하였다. 사전 리튬화 공정의 전기장 때문에 전극 물질의 표면은 EDL층으로 덮여 있으며, 높은 표면적의 탄소 물질은 리튬이 풍부한 층을 형성하는 데 유리하게 작용할 수 있다. 특히, 다수의 질소 및 산소 헤테로 원자를 포함하는 PNC는 표면의 화학 흡착에 의해 많은 수의 리튬 이온을 축적할 수 있으며, 이는 이온 전도성이 높은 L-I-SEI 층의 형성을 유도할 수 있다. 또한, PNC에 의해 유도된 높은 리튬 이온 농도와 L-I-SEI 층은 1000 사이클에 걸쳐  $\approx 99.0\%$ 의 높은 CE로 균일한 리튬 금속 증착/용해 사이클을 유도하여 안정적인 충/방전이 가능하여 이차전지의 전체 전기화학적 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0094] 상술한 실시 예에 설명된 특징, 구조, 효과 등은 본 발명의 적어도 하나의 실시 예에 포함되며, 반드시 하나의 실시 예에 만 한정되는 것은 아니다. 나아가, 각 실시 예에서 예시된 특징, 구조, 효과 등은 실시예들이 속하는 분야의 통상의 지식을 가지는 자에 의하여 다른 실시예들에 대해서도 조합 또는 변형되어 실시 가능하다.
- [0095] 따라서 이러한 조합과 변형에 관계된 내용들은 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다. 또한, 이상에서 실시 예들을 중심으로 설명하였으나 이는 단지 예시일 뿐 본 발명을 한정하는 것이 아니며, 본 발명이

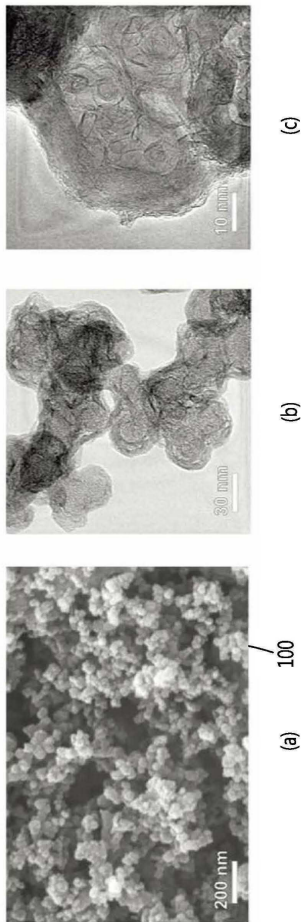
속하는 분야의 통상의 지식을 가진 자라면 본 실시예의 본질적인 특성을 벗어나지 않는 범위에서 이상에 예시되지 않은 여러 가지의 변형과 응용이 가능함을 알 수 있을 것이다. 예를 들어, 실시 예들에 구체적으로 나타난 각 구성 요소는 변형하여 실시할 수 있는 것이다. 그리고 이러한 변형과 응용에 관계된 차이점들은 첨부한 청구 범위에서 규정하는 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 할 것이다.

**부호의 설명**

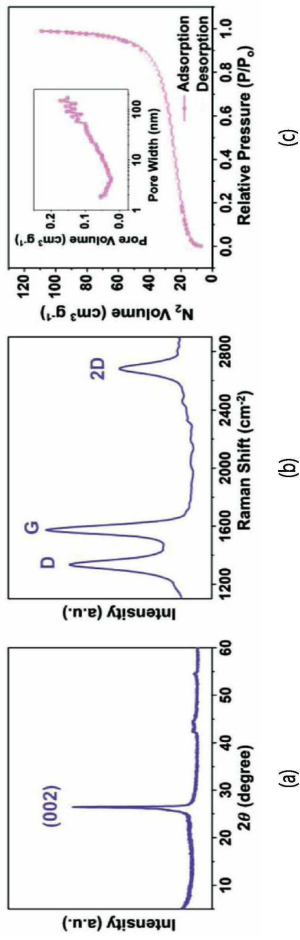
[0096] 100: 리튬 금속 이차전지 음극용 전극 소재

**도면**

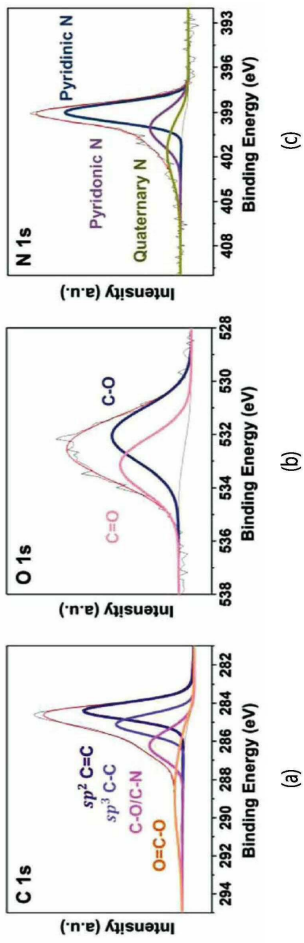
**도면1**



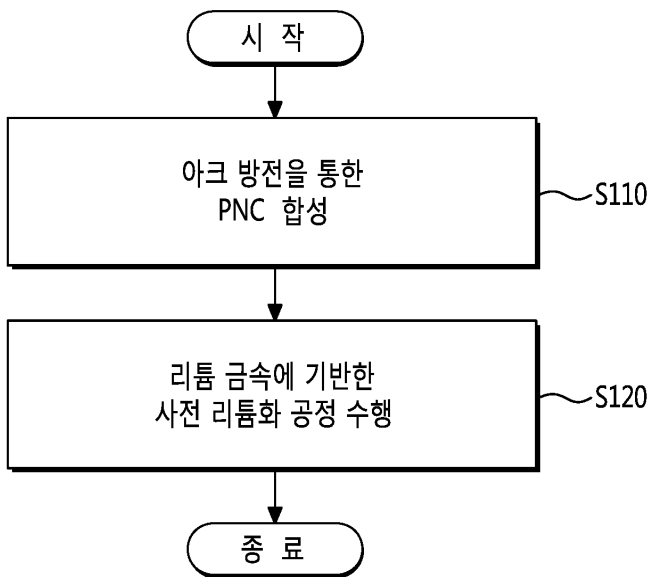
도면2



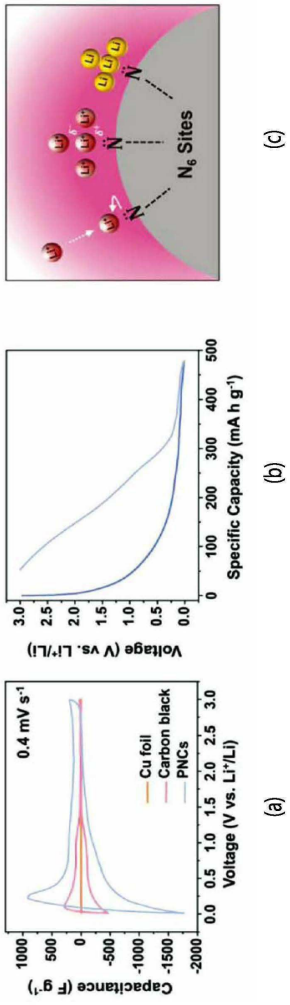
도면3



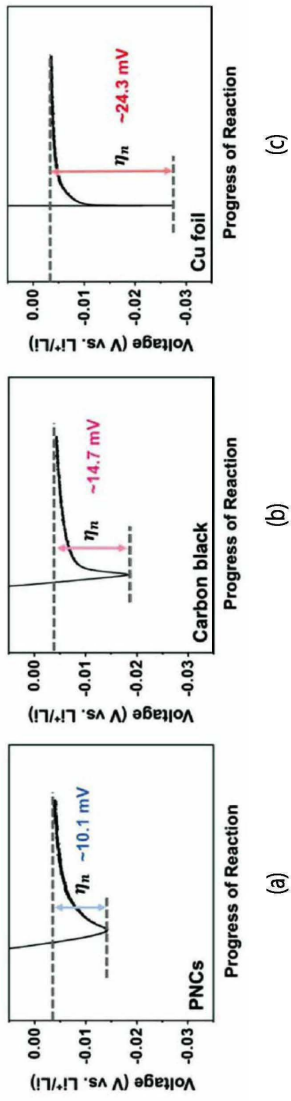
도면4



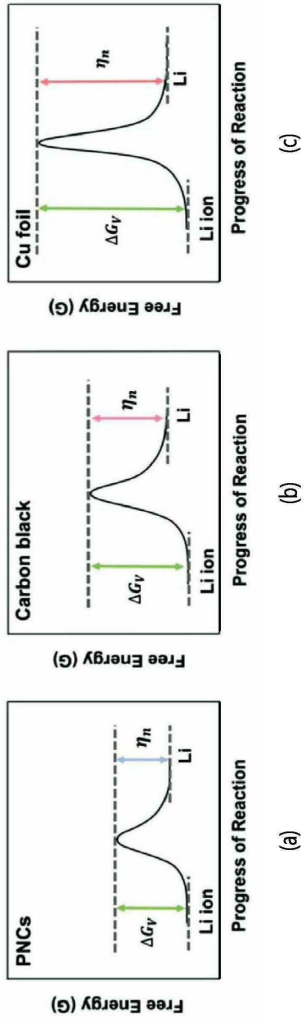
도면5



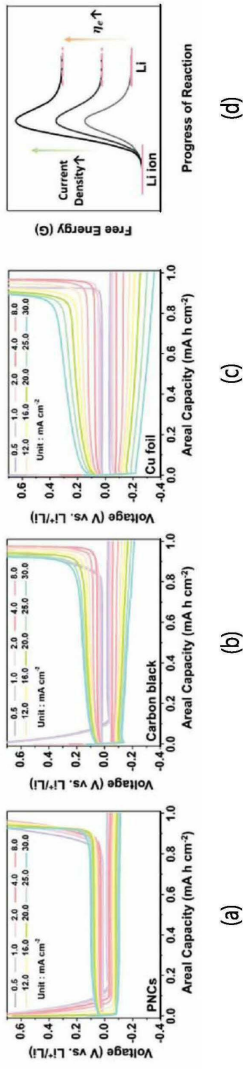
도면6



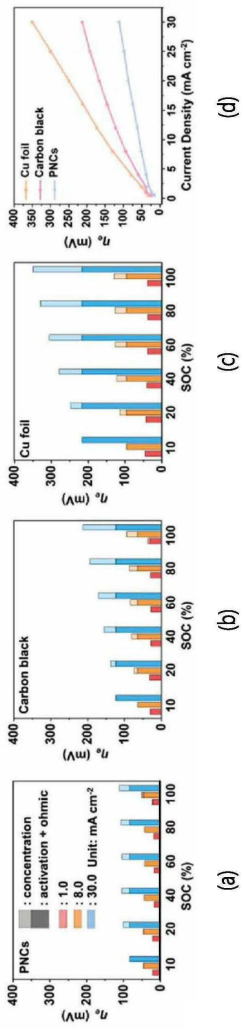
도면7



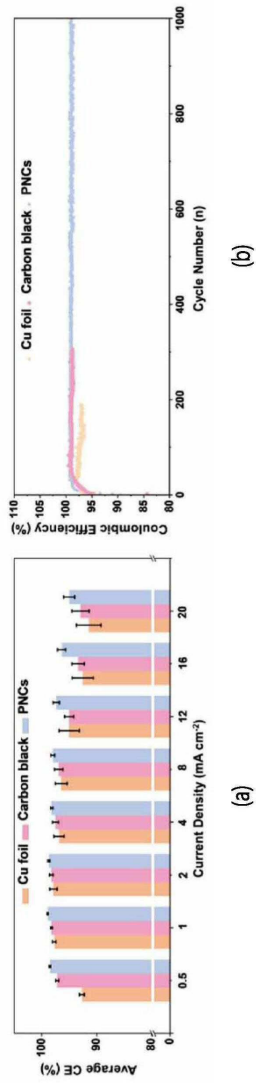
도면8



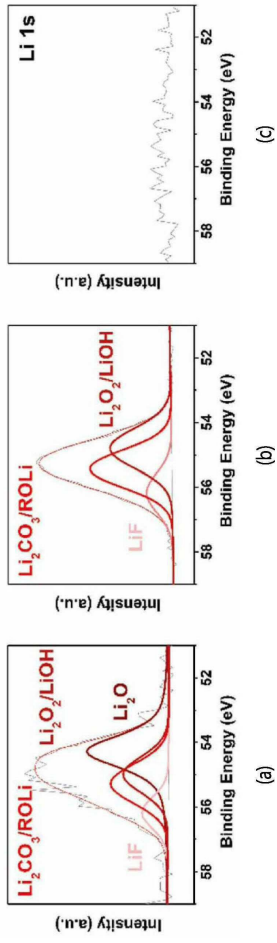
도면9



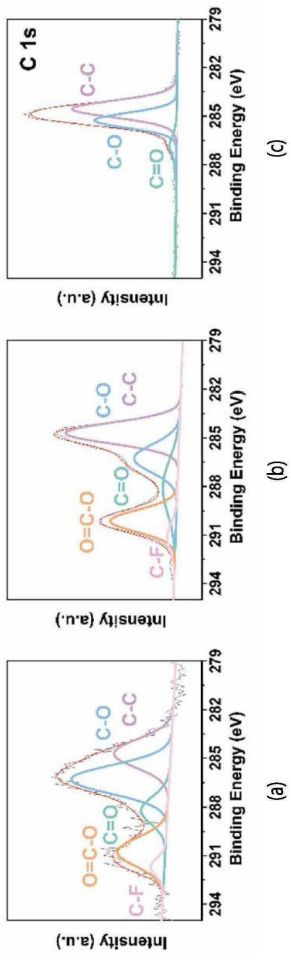
도면10



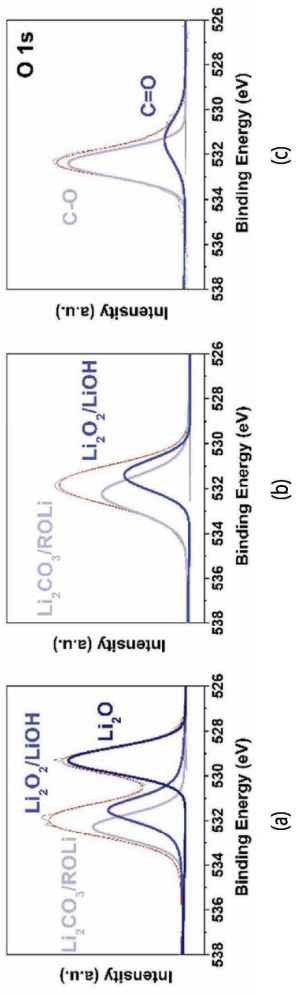
도면11



도면12



도면13



도면14

