



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0106135
(43) 공개일자 2019년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/139 (2010.01) H01M 4/62 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0027172

(22) 출원일자 2018년03월08일

심사청구일자 2018년03월08일

(71) 출원인

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 14 항

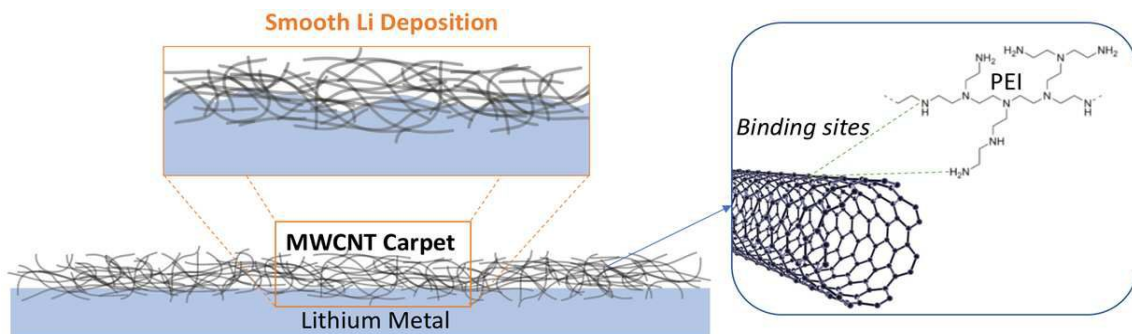
(54) 발명의 명칭 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지

(57) 요약

본 발명의 목표는 리튬금속 음극 기반 이차전지의 에너지 밀도 유지와 전지 수명의 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 이차전지에 사용되는 전이금속산화물, 황, 및 공

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



기극과 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 8배 정도 높기 때문에 전지와 전지를 다루는 시스템의 안전성에 관한 연구와 확인을 반드시 거쳐야 한다.

따라서, 본 발명은 음극소재 박막 상에 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 이차전지용 음극 보호용 고체-전해질 중간 상을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용할 수 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 4/0402 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 4/62 (2013.01)

(72) 발명자

이승훈

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

김민섭

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

도반중

서울특별시 성북구 화랑로 14길 5

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016937324

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 거대과학연구개발사업

연구과제명 리튬음극기반 260 wh/kg 차세대전지 핵심요소기술, 셀 및 팩개발

기 여 율 1/1

주관기관 항공우주연구원

연구기간 2016.09.21 ~ 2017.07.31

명세서

청구범위

청구항 1

다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상(solid electrolyte interphase, SEI).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브는 직경 50 내지 300 nm 및 길이 3 내지 50 μm 인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브는 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브인 것을 특징으로 하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브는 폴리에틸렌이민이 결합된 것을 특징으로 하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 폴리에틸렌이민은 상기 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량% 결합된 것을 특징으로 하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다중벽 탄소나노튜브는 직경 50 내지 300 nm 및 길이 3 내지 50 μm 이고,

상기 다중벽 탄소나노튜브는 폴리에틸렌이민이 결합되어 아미노 기능화된 것이며,

상기 폴리에틸렌이민은 상기 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량% 결합된 것을 특징으로 하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상.

청구항 7

음극소재 박막; 및

상기 음극소재 박막 상에 형성된 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상;을 포함하는 음극.

청구항 8

제7항에 따른 음극을 포함하는 이차전지.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 이차전지는 리튬금속 이차전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 10

제8항에 있어서,

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

청구항 11

제7항에 따른 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 12

(b) 폴리에틸렌이민이 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브(PEI MWCNT) 박막을 형성하는 단계; 및

(c) 상기 박막을 음극소재 박막 상에 전사하는 단계;를 포함하는 음극의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 (b) 단계는 PEI MWCNT를 함유하는 현탁액을 필터용지 상에 도포한 후 진공여과 하여 박막을 형성하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 (b) 단계 전에 (a) 다중벽 탄소나노튜브 및 폴리에틸렌이민을 중량비 1 : 0.1 내지 5가 되도록 혼합한 후 50 내지 150 °C에서 반응시켜, 폴리에틸렌이민이 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브를 수득하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 리튬금속 이차전지에 관한 것으로, 보다 상세하게는 음극소재 박막 상에 아미노 기능화된 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 이차전지용 음극 보호용 고체-전해질 중간상을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응 방지함으로써, 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-TiS₂ 전지의 발명으로 이어졌다. 그러나 리튬금속과 TiS₂를 각각 음극과 양극으로 한 전지 시스템의 상용화는 실패하였는데, 이는 음극인 Li 금속(LiM, Lithium Metal)의 안전성 결여와 공기/물에 예민한 TiS₂양극의 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/LiCo₂O₄)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/cm³의 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] 이렇듯 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 뚫게 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 LiF를 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 음극소재 박막 상에 아미노 기능화된 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 이차전지용 음극 보호용 고체-전해질 중간 상을 형성할 수 있으면, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응 방지함으로써, 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 음극소재 박막 상에 아미노 기능화된 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 이차전지용 음극 보호용 고체-전해질 중간 상을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극을 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0009] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상(solid electrolyte interphase, SEI)에 관한 것이다.
- [0010] 본 발명의 다른 측면은 음극소재 박막; 및 상기 음극소재 박막 상에 형성된 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상;을 포함하는 음극에 관한 것이다.
- [0011] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 음극을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 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 (b) 폴리에틸렌이민이 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브(PEI MWCNT) 박막을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 박막을 음극소재 박막 상에 전사하는 단계;를 포함하는 음극의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따르면, 음극소재 박막 상에 아미노 기능화된 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 이차전지용 음극 보호용 고체-전해질 중간 상을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0015] 도 1은 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 폴리에틸렌이민 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브(PEI MWCNT) 박막이 형성된 리튬금속 전극의 모식도이다.
- 도 2는 본 발명의 (a) 실시예 1에서 사용된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 PEI MWCNT의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 3은 본 발명의 (a) 비교예 1의 순수리튬 금속(Pristine Li), (b) 리튬금속 상에 MWCNT 박막(실시예 1에서 사용된 것)이 형성된 전극(MWCNT Li) 및 (c) 실시예 1의 리튬금속 상에 PEI MWCNT 박막이 형성된 전극(PEI MWCNT Li)의 전기화학적 사이클이 지난 후의 표면 형상(morphology)를 보여주는 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 PEI MWCNT의 주사전자 현미경(SEM) 이미지와 이에 대한 원소 mapping 이미지(EDXS)이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 PEI MWCNT에 대한 열중량 분석(TGA)를 통해 PEI 고분자의 무게함량을 변화를 보여주는 그래프이다.
- 도 6은 비교예 2에서 사용된 MWCNT(직경; 9.5 nm, 길이; 1.5 μ m) 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 PEI MWCNT를 코팅한 구리 호일을 양극으로 하고 리튬호일을 음극으로

사용하여 1 mA/cm^2 의 전류밀도와 1 mAh/cm^2 의 용량으로 충방전을 실시했을 때 얻어진 리튬 전착과 용해 반응의 쿨롱효율을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 비교예 1의 순수 리튬금속 전극(Pristine Li), MWCNT 박막(실시에 1에서 사용된 것)이 형성된 리튬금속 전극(MWCNT Li), 실시에 1로부터 제조된 PEI MWCNT 박막이 형성된 리튬금속 전극(PEI MWCNT Li) 및 비교예 2로부터 제조된 얇고 작은 MWCNT 박막이 형성된 전극(Thin & Small MWCNT)을 음극으로 사용한 리튬금속 이차전지의 사이클 특성과 충·방전 효율 그래프이다.

도 9는 본 발명의 비교예 1의 순수 리튬금속 전극(Pristine Li) 및 실시에 1로부터 제조된 PEI MWCNT 박막이 형성된 리튬금속 전극(PEI MWCNT Li)을 음극으로 사용한 리튬금속 이차전지의 30 및 90 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 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상(solid electrolyte interphase, SEI)에 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 높여 주는 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 음극소재 박막 상에 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 이차전지용 음극 보호용 고체-전해질 중간상을 형성하여, 상기 리튬금속 전극을 안정화시키고 내부 단락이 일어나지 않도록 리튬 덴드라이트 형성 및 확산을 억제하였다.
- [0020] 일 구현예에 따르면, 상기 다중벽 탄소나노튜브는 직경 50 내지 300 nm, 바람직하게는 80 내지 200 nm, 더욱 바람직하게는 110 내지 170 nm 및 길이 3 내지 50 μm , 바람직하게는 4 내지 30 μm , 더욱 바람직하게는 5 내지 9 μm 일 수 있다.
- [0021] 상기 다중벽 탄소나노튜브의 직경이 50 nm 미만이거나, 길이가 3 μm 미만인 경우 또는 상기 직경이 300 nm 초과이거나, 길이가 50 μm 미만인 경우에는 전기화학적 특성이 저하됨을 확인하였다.
- [0022] 다른 구현예에 따르면, 상기 다중벽 탄소나노튜브는 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브일 수 있다.
- [0023] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브는 폴리에틸렌이민이 결합된 것일 수 있다.
- [0024] 특히, 폴리에틸렌이민의 결합으로 인해 아미노 기능화된 다중벽 탄소나노튜브의 경우, 폴리에틸렌이민 고분자에 있는 여러 아민기는 리튬과 높은 결합에너지를 가지고 있어 리튬이온들을 끌어오고, 길고 복잡하게 서로 연결된 섬유상의 3차원 구조의 탄소나노튜브가 끌려온 리튬을 안정적으로 도금/용해할 수 있게 해준다. 이에 의해 리튬 덴드라이트 생성과 확산이 저하되고 lithium/electrolyte interface의 안정성이 높아진다. 이 기능성 고체-전해질 중간상의 형성으로 인하여 지속적으로 리튬음극에서 리튬이온의 도금과 용해에 대한 수명을 늘리며, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 나타낼 수 있다.
- [0025] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 폴리에틸렌이민은 상기 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량% 결합된 것일 수 있다.
- [0026] 상기 폴리에틸렌이민의 중량 범위를 벗어날 경우에는 오히려 전기화학적 특성이 저하되는 문제가 발생할 수 있다.
- [0027] 특히, 하기 실시에 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른, 다중벽 탄소나노튜브를 포함하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상에 있어서, 상기 다중벽 탄소나노튜브의 직경, 길이 및 아미노 기능화 조건이 변화된 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상을 각각 리튬금속 이차전지의 음극에 적용하여 500 시간 동안 고온에서 작동한 후, 상기 리튬금속 이차전지의 음극에 대하여 그 절단면 및 다중벽 탄소

나노튜브 유실 여부를 주사전자현미경(SEM) 분석을 통해 확인하였다.

- [0028] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 500 시간 동안 고온에서 작동한 후에도 상기 리튬금속과 상기 고체-전해질 중간상이 사이 계면에 빈 공간이 발생하지 않았고, 또한 상기 리튬금속에 코팅된 다중벽 탄소나노튜브의 유실이 전혀 관찰되지 않았다.
- [0029] (i) 다중벽 탄소나노튜브는 직경 50 내지 300 nm, (ii) 다중벽 탄소나노튜브는 길이 3 내지 50 μm , (iii) 다중벽 탄소나노튜브는 폴리에틸렌이민이 결합되어 아미노 기능화된 것, (iv) 폴리에틸렌이민은 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브의 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 10 중량% 결합된 것.
- [0030] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 500 시간 동안 고온에서 작동한 후에 상기 리튬금속과 상기 고체-전해질 중간상 사이 계면 중 적지 않은 부분에 빈 공간이 형성될 뿐만 아니라, 상기 리튬금속 음극에 코팅된 다중벽 탄소나노튜브의 유실이 현저하게 나타남을 확인하였다.
- [0031] 본 발명의 다른 측면은 음극소재 박막; 및 상기 음극소재 박막 상에 형성된 다중벽 탄소나노튜브를 함유하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상;을 포함하는 음극에 관한 것이다.
- [0032] 상기 음극소재 박막은 도면에 리튬만이 예시되었으나, 경우에 따라 마그네슘, 나트륨, 칼륨, 알루미늄 등 이차전지의 음극소재로 사용되는 다양한 금속이 적용될 수 있으며, 바람직하게는 리튬 박막일 수 있다.
- [0033] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 음극을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.
- [0034] 상기 이차전지는 리튬금속 이차전지, 리튬-황 전지, 리튬-공기전지, 리튬이온전지, 마그네슘이온전지, 나트륨이온전지, 칼륨이온전지 및 알루미늄이온전지 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있으며, 바람직하게는 리튬금속 이차전지일 수 있다.
- [0035] 다른 구현예에 따르면, 상기 양극은 리튬코발트산화물, 리튬망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄산화물, 리튬니켈망간코발트산화물, 리튬인산철산화물 또는 황화합물에서 선택되는 1종 이상을 포함하거나, 다공질의 공기 전극일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 음극을 포함하는 전기 디바이스로서, 상기 전지 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차 및 전력 저장장치 중에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 전기 디바이스에 관한 것이다.
- [0037] 본 발명의 또 다른 측면은 (b) 폴리에틸렌이민이 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브(PEI MWCNT) 박막을 형성하는 단계; 및 (c) 상기 박막을 음극소재 박막 상에 전사하는 단계;를 포함하는 음극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0038] 일 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계는 PEI MWCNT를 함유하는 현탁액을 진공 여과법, LBS(Langmuir-Blodgett Scooping), 테이프 캐스팅, 전기적 스핀닝법, 스핀 코팅법, 스프레이 코팅법 및 평판압착법 중에서 선택되는 1종의 방법을 통해 기판 상에 PEI MWCNT 박막을 형성할 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다. 바람직하게는 진공 여과법을 통해 필터용지(기판) 상에 박막을 형성할 수 있다.
- [0039] 상기 "LBS(Langmuir-Blodgett Scooping)"는 박막층으로 형성되는 입자의 자기조립 공정과 압축이 물과 섞이지 않는 용매의 확산과 Marangoni 효과로 알려진 표면장력 경사도에 기인하는 박막 형성법이다. 에탄올 혹은 이소프로판올(IPA)을 현탁매로 하는 현탁액이 물 표면에 주입되면, 물 표면 상에 급속히 확산되면서 물 표면과 작용하여 물의 표면장력을 떨어뜨리고, 현탁액 내의 입자가 미끄러지면서 스스로 자기조립이 일어난다. 이렇게 자기조립이 일어나면 상기 입자로 구성된 현탁액을 주입하는 동안 물 표면에 규칙적인 막이 형성될 수 있다.
- [0040] 다른 구현예에 따르면, 상기 진공여과 하여 수득한 박막은 30 내지 150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12 내지 36 시간 동안 건조하는 단계를 추가로 수행할 수 있다.
- [0041] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (b) 단계 전에 (a) 다중벽 탄소나노튜브 및 폴리에틸렌이민을 중량비 1 : 0.1 내지 5, 바람직하게는 1 : 0.5 내지 3, 더욱 바람직하게는 1 : 1 내지 2가 되도록 혼합한 후 50 내지 150 $^{\circ}\text{C}$, 바람직하게는 60 내지 130 $^{\circ}\text{C}$, 더욱 바람직하게는 80 내지 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 12 내지 36 시간, 바람직하게는 18 내지 30 시간, 더욱 바람직하게는 22 내지 26 시간 동안 반응시켜, 폴리에틸렌이민이 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브를 수득하는 단계를 추가로 포함할 수 있다.
- [0042] 특히, 상기 더욱 바람직한 중량비, 반응 온도 및 시간을 만족하는 경우 다중벽 탄소나노튜브에 폴리에틸렌이민

이 가장 많이 부착됨을 확인하였다.

- [0043] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 상기 형성된 1개 이상의 폴리에틸렌이민 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브 박막층을 리튬금속 위로 전사시켜 수행될 수 있다.
- [0044] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 롤 압연 방식으로 수행될 수 있다.
- [0045] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 상기 리튬금속과 상기 폴리에틸렌이민 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브 박막층이 인접하도록 상기 리튬금속과 상기 필터용지를 가압하여 밀착시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0046] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 가압은 상기 밀착된 리튬금속과 필터용지 앞뒤로 보호필름을 두고 롤 압연기를 통과시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0047] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 롤 압연기의 압연 실린더 간격을 삽입되는 모든 층의 합산 두께의 50 내지 90%로 조절하고, 롤 회전속도를 0.05 내지 0.2 cm/초로 유지할 수 있다.
- [0048] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 상기 폴리에틸렌이민이 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브 박막층이 전사된 리튬금속으로부터 상기 필터용지를 제거하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0049] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 상대습도 0% 내지 1%의 건조 분위기에서 수행된다. 만일 상대습도 범위가 상기 상한을 초과하는 경우에는 리튬금속의 산화가 일어나서 전기화학적 특성을 해칠 수 있다.
- [0050] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (c) 단계는 아르곤, 질소, 헬륨 및 네온 중에서 선택되는 1종 이상의 비활성 가스 분위기에서 수행될 수 있으며, 이는 리튬금속의 산화 및 부반응을 방지하기 위함이다.
- [0051] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 필터용지는 Celgard[®] 2500, 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌일 수 있고 이에 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 Celgard[®] 2500일 수 있다.
- [0052] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 보호필름은 폴리에스테르 또는 폴리카보네이트일 수 있고 이에 한정되는 것은 아니며, 바람직하게는 폴리에스테르 필름일 수 있다.
- [0053] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 음극의 제조방법에 있어서, 상기 (b) 및 상기 (c) 단계의 수행 조건을 달리하여 제조된 음극을 각각 리튬금속 이차전지에 적용하여, 800 °C 이상의 고온에서 작동한 후 상기 음극의 형태를 주가전자현미경(SEM)을 분석을 통해 확인하였다.
- [0054] 그 결과, 다른 조건 및 다른 수치 범위에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 800 시간 동안 고온에서 작동한 후에도 상기 음극소재 박막에 코팅된, 폴리에틸렌이민 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브 입자의 응집이 전혀 발생하지 않아 열적 안정성이 매우 우수함을 확인하였고,
- [0055] (i) 진공여과 하여 수득한 박막은 30 내지 150 °C에서 12 내지 36 시간 동안 건조, (ii) 폴리에틸렌이민이 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브는 다중벽 탄소나노튜브 및 폴리에틸렌이민을 중량비 1 : 1 내지 2가 되도록 혼합한 후 80 내지 100 °C에서 22 내지 26 시간 동안 반응시켜서 수득, (iii) 음극소재 박막은 리튬 박막, (iv) (c) 단계는 롤 압연 방식으로 수행, (v) 롤 압연기의 압연 실린더 간격은 삽입되는 모든 층의 합산 두께의 50 내지 90%로 조절, (vi) 롤 압연기의 롤 회전속도는 0.05 내지 0.2 cm/초, (vii) (c) 단계는 상대습도 0% 내지 1%의 건조 분위기에서 수행, (viii) 필터용지는 Celgard[®] 2500, (ix) 보호필름은 폴리에스테르 필름.
- [0056] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 800 시간 동안 고온에서 작동한 후에 상기 리튬금속에 코팅된, 폴리에틸렌이민 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브 입자의 응집이 현저히 발생하는 것을 확인하였다.
- [0057] 이하에서는 본 발명에 따른 제조에 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[0058] **실시예 1: 폴리에틸렌이민 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브 박막이 형성된 리튬금속 전극의 제조**

[0059] **(1) 폴리에틸렌이민 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브(PEI MWCNT) 박막의 준비**

[0060] 1 g 상용 MWCNT(직경; 110~170 nm, 길이; 5~9 μm)과 1.5 g 폴리에틸렌이민(평균 Mw ~60,000 (LS), 평균 Mn

~750,000 (GPC), branched)을 탈이온수와 섞어 90 °C에서 24 시간 동안 반응하여 상온으로 냉각하고 10 차례 원심분리하고 세척하여 PEI가 부착된 MWCNT (PEI MWCNT)를 수득하였다.

[0061] 상기 PEI MWCNT 나노입자 3 mg을 30 mL 에탄올에 용해하여 suspension을 만든 후, 분리막(Celgard® 2500) 필터 용지를 사용하여 진공여과를 통해 박막을 만들었다. 이렇게 준비한 박막을 60 °C에서 하루 동안 오븐에서 건조시켰다.

[0062] (2) 리튬금속 전극으로 박막의 전사

[0063] 상기 Celgard® 2500 필터용지 위에 형성된 PEI MWCNT 박막을 물 압연기를 사용하여 리튬금속 표면에 전사하였다. 건조한 환경조건에서, 리튬금속과 준비된 PEI MWCNT 박막을 Mylar 필름(폴리에스테르 필름)과 함께 샌드위치 구조로 한 후 물 압연기에서 균일하게 압력을 가하였으며, 이 때 압연기의 롤간 간격은 0.1 mm(삽입되는 층 두께의 70%), 물 회전속도는 0.1 cm/초였다. 압착 후 Mylar 필름을 제거하고 리튬금속에 붙어 있는 필터 용지를 벗겨낸 다음 PEI MWCNT 박막이 전사된 리튬금속을 사용하여 전기화학적 특성을 측정하였다(모든 단계는 상대습도 0 내지 1%의 건조 분위기 및 비활성 가스 분위기에서 수행).

[0064] 비교예 1: 순수 리튬금속 전극

[0065] PEI MWCNT 박막이 형성되지 않은 순수 리튬금속 전극(Pristine Li)을 준비하였다.

[0066] 비교예 2: 얇고 작은 MWCNT를 이용한 리튬금속 전극

[0067] MWCNT(직경; 9.5 nm, 길이; 1.5 μm) 나노입자 3 mg을 30 mL 에탄올에 용해하여 suspension을 만든 후, 분리막(Celgard® 2500) 필터 용지를 사용하여 진공여과를 통해 박막을 만들었다. 이렇게 준비한 박막을 60 °C에서 하루 동안 오븐에서 건조시켰다.

[0068] 이후 상기 실시예 1의 (2) 리튬금속 전극으로 박막의 전사 과정과 동일하게 수행하여 리튬금속 전극을 제조하였다.

[0069] 도 1은 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 폴리에틸렌이민 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브(PEI MWCNT) 박막이 형성된 리튬금속 전극의 모식도이다.

[0070] 도 1을 참조하면, PEI 고분자가 부착된 MWCNT 기반의 인조 고체-전해질 중간상을 통해 리튬이 균일하게 도금되는 것을 보여준다. 이는 아민(amine) 그룹이 풍부한 PEI 고분자가 극성과 리튬을 가까이 하는 기능화 그룹들이며, 이들은 리튬이온을 끌어서 MWCNT의 전도성이 높고 길고 복잡한 네트워크를 통해 리튬이온 이동과 도금/용해의 안정성을 높여주는 효과가 있다.

[0071] 도 2는 본 발명의 (a) 실시예 1에서 사용된 다중벽 탄소나노튜브(MWCNT) 및 (b) 실시예 1로부터 제조된 PEI MWCNT의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

[0072] 도 2를 통하여 PEI 고분자가 부착된 후에도 MWCNT의 구조가 잘 보존됨을 확인할 수 있다.

[0073] 도 3은 본 발명의 (a) 비교예 1의 순수리튬 금속(Pristine Li), (b) 리튬금속 상에 MWCNT 박막(실시예 1에서 사용된 것)이 형성된 전극(MWCNT Li) 및 (c) 실시예 1의 리튬금속 상에 PEI MWCNT 박막이 형성된 전극 (PEI MWCNT Li)의 전기화학적 사이클이 지난 후의 표면 형상(morphology)를 보여주는 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

[0074] 도 3을 참조하면, 순수한 리튬을 사용한 음극은 (a) 리튬표면의 불안정성으로 인하여 리튬 덴드라이트가 형성되었음을 확인할 수 있고, (b)의 MWCNT의 3차원 구조의 인조 고체-전해질 중간상이 만들어진 리튬음극은 덴드라이

트의 생성과 확산이 저하된 것을 보여주며, (c)의 PEI 고분자로 기능화된 MWCNT의 인조 고체-전해질 중간상이 있는 리튬음극은 리튬이 더욱 완만하게 도금이 되어 MWCNT보다 더 안정적인 리튬의 이동과 도금을 보여줌을 확인할 수 있다.

[0075] 도 4는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 PEI MWCNT의 주사전자 현미경(SEM) 이미지와 이에 대한 원소 mapping 이미지(EDXS)이다.

[0076] 도 4를 참조하면, PEI MWCNT는 기본적으로 C, O 가 있으며 PEI고분자의 부착으로 인한 N 원소에 대한 존재를 확인할 수 있다.

[0077] 도 5는 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 PEI MWCNT에 대한 열중량 분석(TGA)를 통해 PEI 고분자의 무게함량을 변화를 보여주는 그래프이다.

[0078] 도 5를 참조하면, PEI MWCNT에서 PEI가 ~ 1 중량%의 함량을 보여준다. 반면, PEI가 없는 MWCNT는 온도의 변화의 따라 무게함량의 변화가 없음을 확인할 수 있다.

[0079] 도 6은 비교예 2에서 사용된 MWCNT(직경; 9.5 nm, 길이; 1.5 μ m) 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

[0080] 도 6을 참조하면, 이렇게 치밀 기반의 인조 고체-전해질 중간상은 리튬금속 전지의 전기화학적 특성을 악화시키는데, 그 이유는 빈 공간이 너무 작아 리튬과 인조 고체-전해질 중간상에서 SEI가 형성될 때 리튬이 이동할 수 있는 공간을 막아 전지 사이클이 지날수록 표면 저항을 증가시킨다. 이 때문에 상기 도 2의 MWCNT 구조처럼 빈 공간이 큰 카펫 형식의 구조가 전기화학적 특성에서 더 좋은 결과를 나타내는 것으로 판단된다(도 8 참고).

[0081] 도 7은 본 발명의 실시예 1로부터 제조된 PEI MWCNT를 코팅한 구리 호일을 양극으로 하고 리튬호일을 음극으로 사용하여 1 mA/cm^2 의 전류밀도와 1 mAh/cm^2 의 용량으로 충방전을 실시했을 때 얻어진 리튬 전착과 용해 반응의 쿨롱효율을 나타낸 것이다.

[0082] 도 7을 참조하면, PEI MWCNT가 없는 구리 전극은 쿨롱효율이 30 사이클 이후 급격히 감소하는 반면에 PEI MWCNT를 코팅한 구리 전극은 90% 이상의 쿨롱효율이 200 사이클 이상까지 유지됨을 확인할 수 있다.

[0083] 도 8은 본 발명의 비교예 1의 순수 리튬금속 전극(Pristine Li), MWCNT 박막(실시예 1에서 사용된 것)이 형성된 리튬금속 전극(MWCNT Li), 실시예 1로부터 제조된 PEI MWCNT 박막이 형성된 리튬금속 전극(PEI MWCNT Li) 및 비교예 2로부터 제조된 얇고 작은 MWCNT 박막이 형성된 전극(Thin & Small MWCNT)을 음극으로 사용한 리튬금속 이차전지의 사이클 특성과 충·방전 효율 그래프이다.

[0084] 상기 음극을 각각 각각 EC:DMC (4:6 wt%) 용액에 0.6M LiTFSI, 0.4M LiBOB, 0.05M LiPF₆ 염을 첨가한 전해질로 하여 셀을 구성한 다음 1C 충방전 조건에서 얻어진 사이클 특성과 충방전 효율을 보여 준다.

[0085] 도 8을 참조하면, 순수 리튬음극을 사용 했을 시, 수명이 100 사이클 정도에 가지 못하며, MWCNT와 PEI MWCNT가 각각 코팅된 리튬음극은 각 170, > 250 사이클 이상의 수명을 보여준다. 그러나 도 6에 보이는 얇고 작은 MWCNT를 코팅한 음극은 오히려 순수 리튬을 사용한 음극보다 저하된 수명을 보여주며 이는 너무 작은 빈 공간이 존재하면 SEI형성 시 리튬이온들이 이동할 수 있는 공간들을 막아 음극의 표면 저항이 상승하여 성능저하를 일으키는 현상을 보여주는 것으로 판단된다.

[0086] 도 9는 본 발명의 비교예 1의 순수 리튬금속 전극(Pristine Li) 및 실시예 1로부터 제조된 PEI MWCNT 박막이 형성된 리튬금속 전극(PEI MWCNT Li)을 음극으로 사용한 리튬금속 이차전지의 30 및 90 사이클에서의 전압 프로파일이다.

[0087] 도 9를 참조하면, 순수 리튬음극은 덴드라이트 형성으로인한 SEI build up현상이 이루어져 30 사이클에 비해 90

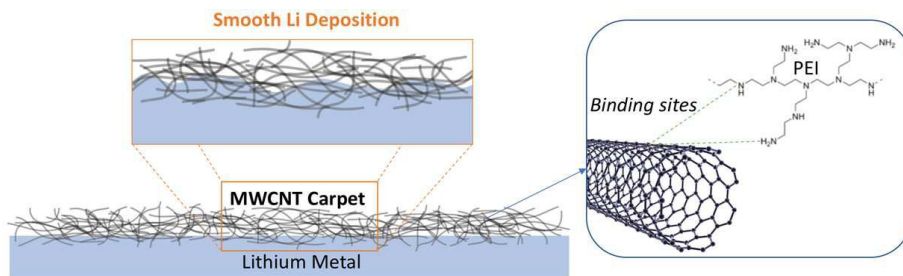
사이클일 때 과전압이 증가함을 보여주는 반면, PEI MWCNT가 코팅된 리튬음극의 리튬금속은 과전압이 비교적 잘 유지됨을 확인할 수 있다. 이는 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하는 안정한 SEI 형성으로 인한 것이며, 이로 인해 리튬 표면의 저항이 사이클이 지나도 크게 변하지 않음을 확인할 수 있다.

[0088]

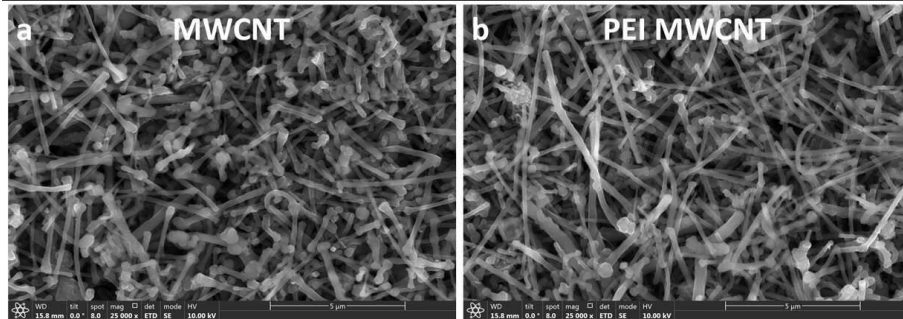
그러므로 본 발명에 따르면, 리튬금속 전극 상에 폴리에틸렌이민 결합된 아미노 기능화 다중벽 탄소나노튜브 (PEI MWCNT) 박막을 형성하고, 이를 이용하여 리튬이온의 빠른 확산 및 안정한 전착을 통해 덴드라이트의 생성을 저해할 뿐만 아니라, 리튬금속 전극과 전해액 사이의 부반응 방지함으로써, 안정적이고 높은 쿨롱 효율을 갖는 리튬금속 이차전지용 음극으로 응용할 수 있다.

도면

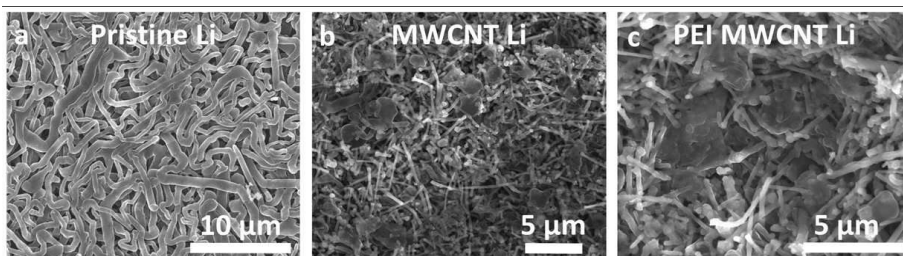
도면1



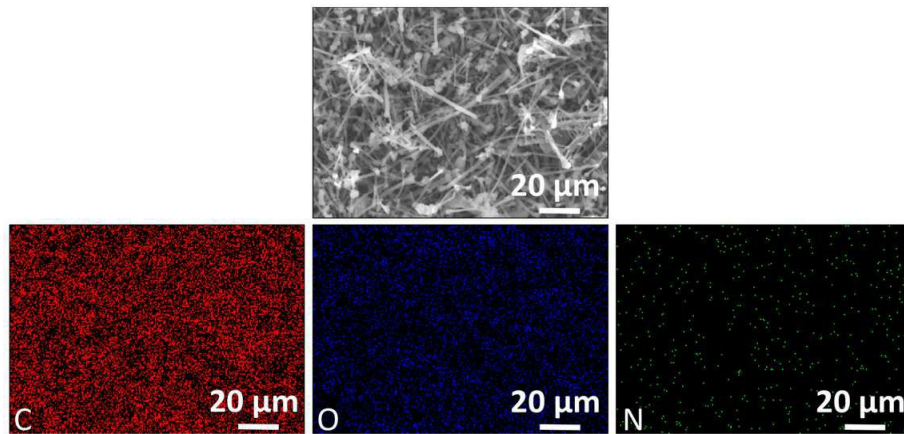
도면2



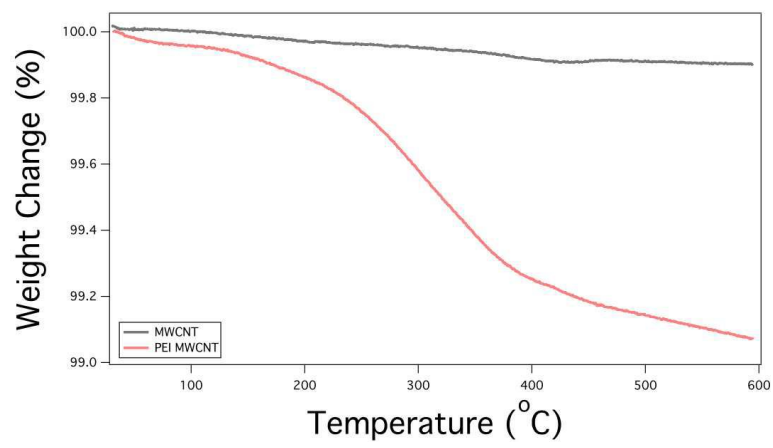
도면3



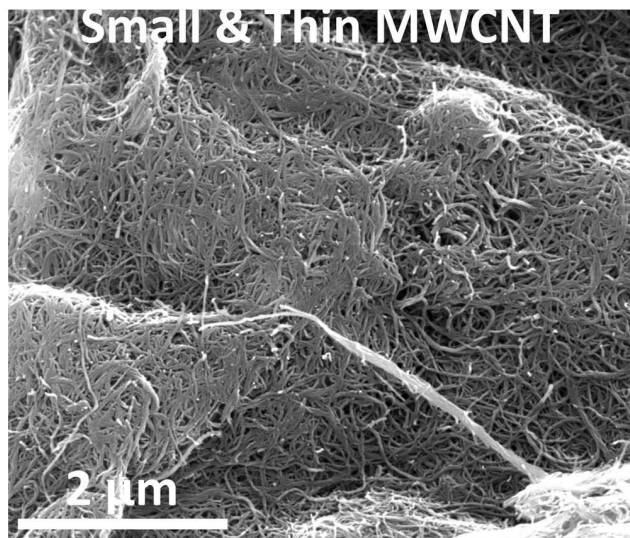
도면4



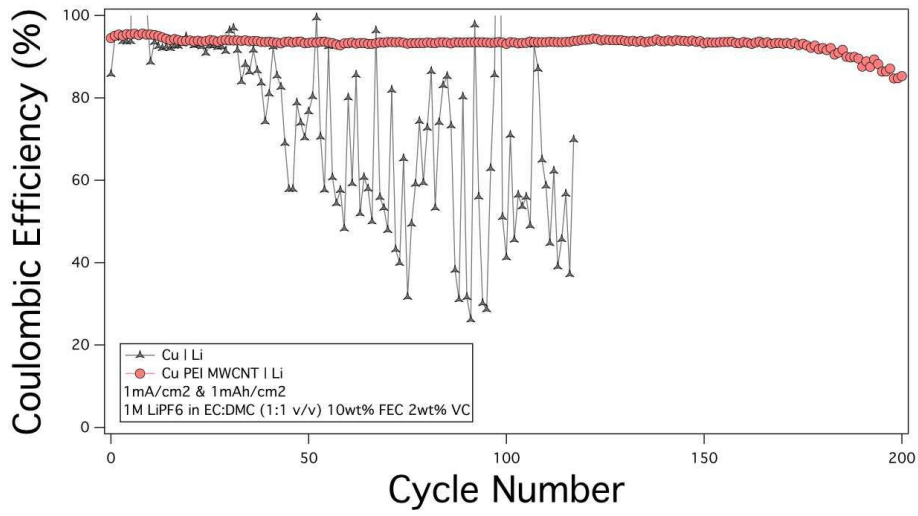
도면5



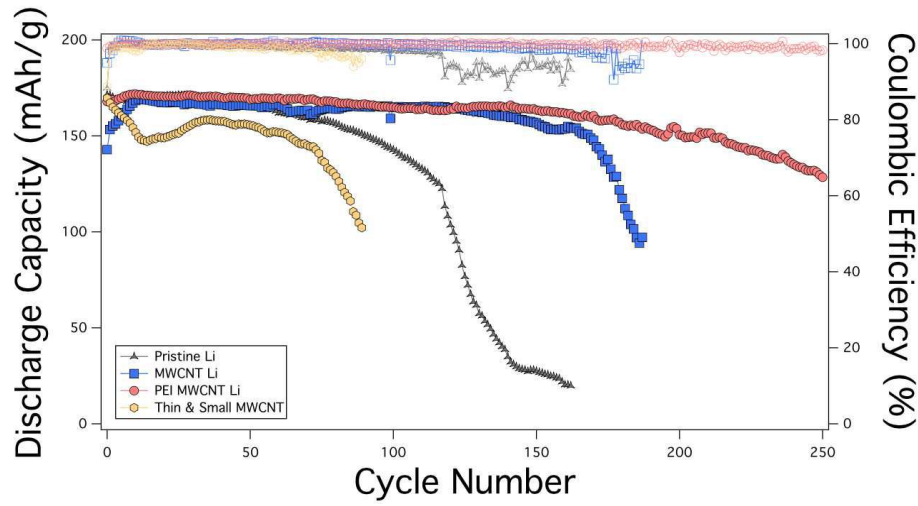
도면6



도면7



도면8



도면9

