(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0101742
(43) 공개일자 2019년09월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/62 (2006.01) *C01B 32/198* (2017.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01) *H01M 12/08* (2015.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/139* (2010.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/62 (2013.01)
C01B 32/198 (2017.08)

(21) 출원번호 10-2018-0022096
(22) 출원일자 2018년02월23일
심사청구일자 2018년02월23일

(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

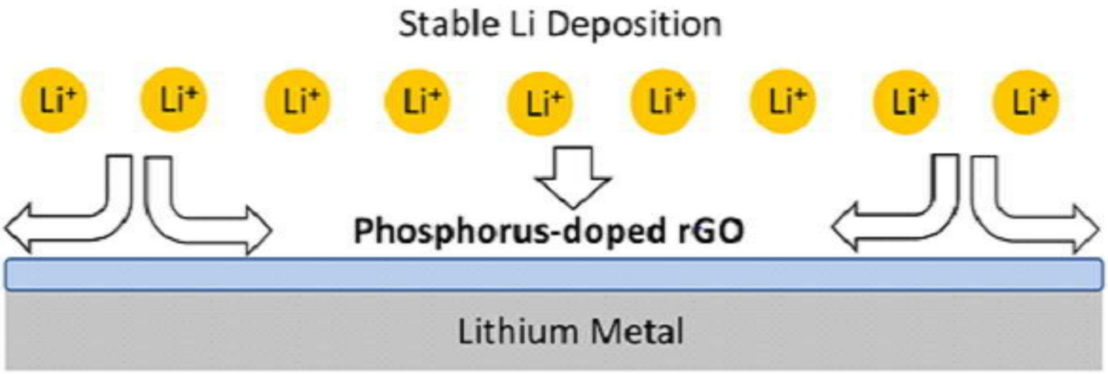
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 인조 고체-전해질 중간상 및 그를 포함하는 리튬금속전지용 음극**

(57) 요 약

본 발명은 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자를 포함하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상(solid electrolyte interphase, SEI)에 관한 것이다. 이에 의하여, 인조 SEI층을 리튬음극에 보호층으로 형성하여 리튬금속전지의 전기화학적 성능을 안정화시킬 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/054 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 4/0402 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
C01P 2002/54 (2013.01)

(72) 발명자
나인욱
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
류지현
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
김민섭
서울특별시 성북구 화랑로 14길 5
박선민
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 1/2
주관기관 항공우주연구원
연구기간 2016.09.21 ~ 2017.07.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20162010103990
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지기술개발사업
연구과제명 선박연료절감을 위한 Thruster 발전시스템용 3MW/1MWh급 선박 ESS 기술개발 및 실선검증
기 여 율 1/2
주관기관 (주)코캄
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자를 포함하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상(solid electrolyte interphase, SEI).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자는 인(phosphorus), 인산(phosphate), 피로인산(pyrophosphate), 및 메타인산(metaphosphate) 중에서 선택된 1종 이상이 결합되어 인(P) 도핑된 것을 특징으로 하는 음극 보호용 고체-전해질 중간상.

청구항 3

그래핀 옥사이드 분말에 인산(phosphoric acid)을 가하여 비활성 기체 분위기에서 700 내지 900℃에서 열처리하여 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계를 포함하는 음극 보호용 고체-전해질 중간상의 제조방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 열처리는 100 내지 200분 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 음극 보호용 고체-전해질 중간상의 제조방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 비활성 기체는 50 내지 150sccm 유속으로 공급하는 것을 특징으로 하는 음극 보호용 고체-전해질 중간상의 제조방법.

청구항 6

음극소재 박막; 및

상기 음극소재 박막 상에 형성된 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자를 포함하는 보호층;을 포함하는 음극.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자는 인(phosphorus), 인산(phosphate), 피로인산(pyrophosphate), 및 메타인산(metaphosphate) 중에서 선택된 1종 이상이 결합되어 인(P) 도핑된 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 음극소재 박막은 음극소재 박막은 리튬, 마그네슘, 나트륨, 칼륨 및 알루미늄 중에서 선택된 어느 하나의 금속인 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 보호층은 두께가 100 내지 5000nm 인 것을 특징으로 하는 음극.

청구항 10

(a) 제1항에 따른 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 나노입자를 분산매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계;

(b) 물에 기판을 침지시킨 후, 상기 분산액을 주입하여 상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 나노입자가 수면에 자기조립분자막을 형성하도록 하는 단계;

(c) 상기 기판을 수면 위로 들어올려 상기 기판상에 상기 자기조립분자막을 전사시킴으로써 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 필름이 코팅된 기판을 제조하는 단계; 및

(d) 음극재료 박막 상에 상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 필름을 전사시켜 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 보호층이 형성된 음극을 제조하는 단계;를 포함하는 음극의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

단계 (a)에서, 상기 분산액은 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 나노입자를 1 내지 7wt% 포함하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

단계 (b)에서, 상기 자기조립분자막은 상기 수면 표면적의 20 내지 40%가 덮이도록 형성하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 13

제10항에 있어서,

단계 (b) 및 단계 (c)을 반복 수행하여 상기 자기조립분자막의 두께를 조절하는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 14

제10항에 있어서,

단계 (d)의 상기 전사는 상기 음극재료 박막과 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 필름이 코팅된 기판을 적층한 후 압연에 의해 가압함으로써 수행되는 것을 특징으로 하는 음극의 제조방법.

청구항 15

제6항 내지 제9항 중 어느 한 항의 음극을 포함하는 이차전지.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 이차전지는 리튬금속전지, 리튬-황 전지, 리튬-공기전지, 리튬이온전지, 마그네슘이온전지, 나트륨이온전지, 칼륨이온전지 및 알루미늄이온전지 중에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 17

제16항에 있어서,

상기 이차전지는 리튬금속전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 18

제16항에 있어서,

상기 리튬금속전지는 양극으로 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{0.8\sim0.9}Co_{0.1\sim0.2}Al_{0.01\sim0.05}O_2$, $LiNi_{0.33\sim0.9}Co_{0.1\sim0.33}Mn_{0.1\sim0.33}O_2$, 및 $LiFePO_4$을 사용하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 19

재15항에 있어서,

상기 이차전지는 양극으로 S, LiS, 및 O_2를 사용하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 20

제15항의 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 인조 고체-전해질 중간상 및 그를 포함하는 리튬금속전지용 음극에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 고체-전해질 중간상, 이를 보호층으로 포함하는 음극, 이와 같은 음극을 포함하는 리튬금속전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬이온전지(Lithium Ion Battery, LiB)에 관한 최초의 개념은 1962년도에 설정되었으며, 바로 LiB 이차전지가 엑슨사의 M.S. Whittingham에 의해 제안되어 Li-TiS_2 전지의 발명으로 이어졌다. 그러나 리튬금속과 TiS_2를 각각 음극과 양극으로 한 전지 시스템의 상용화는 실패하였는데, 이는 음극인 Li 금속(LiM, Lithium Metal)의 안전성 결여와 공기/물에 예민한 TiS_2양극의 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 해결함으로서 현재와 같은 LiB의 상용화가 성공할 수 있었다. 1991년 처음으로 LiB의 상용 제품이 소니와 아사히 화성에 의해 출시되었으며, 휴대용 전자기기의 성공적인 시장 확산을 견인하는 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 전기화학적인 성능의 점진적 개선만이 보고되는 포화 상태에 이르렀기 때문에, 다른 형태와 조성을 갖는 새로운 에너지 재료에 대한 연구 및 개발이 에너지 요구에 부응하기 위해 반드시 필요하다. 따라서 LiM 음극과 전환형 양극을 갖는 리튬-설퍼와 리튬-공기전지와 같은 이차전지가 높은 에너지밀도를 갖기 때문에 차세대전지로 주목받고 있다. 황과 탄소기반 공기 양극은 이론적으로 각각 ~2,600 Wh/kg 및 ~11,400 Wh/kg의 에너지밀도를 가지며, LiB의 에너지밀도(~360 Wh/kg, C/$LiCo_2O_4$)의 거의 10배에 달하는 높은 값을 나타낸다. 음극 소재의 하나인 LiM은 ~ 3,860 Wh/kg의 높은 이론 에너지밀도와 함께 매우 낮은 산화환원전위(-3.04 V vs. S.H.E) 및 0.59 g/cm^3의 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 꿰뚫게 되는 덴드라이트 성장을 일으키며, 이 단락은 많은 열과 스파크를 일으켜 가연성 유기물인 전

해액의 발화를 일으키는 심각한 안전문제를 가져온다. LiM전지의 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.

[0006] 그러므로 우선 안정한 SEI를 형성하고 활발한 리튬 표면을 보호하여 리튬이온의 안정한 전착과 용해가 일어날 수 있는 안정한 정착 위치를 제공해야 한다. 이러한 시나리오에서 리튬 덴드라이트의 생성과 성장이 효과적으로 억제될 수 있다. 이를 위해 많은 시도가 있었는데, 우선 스탠포드대학의 Cui와 공동연구자들이 상호연결 할로우 카본구체 필름(두께 200~300 nm)을 리튬금속 표면에 인위적으로 만들어 LiM을 전해질로부터 고립시키는 제안을 하였다. “Hard-Film”이라 불리는 전기화학적으로 또 기계적으로 안정한 인조 SEI층은 리튬 덴드라이트를 억제할 수 있다. 또한 코넬대학의 Archer와 공동 연구자들이 LiF을 코팅한 Li이 리튬 덴드라이트의 성장을 감소시키고 안정한 SEI를 형성하여 덴드라이트가 없는 리튬음극을 제시하였다. 다른 효과적인 화학 첨가제와 부드러운 SEI막들이 많이 제안되었으나, 경제적이며 손쉽고 효과적인 보호막 제조공정의 개발이 LiM을 상용 음극으로 사용하기 위해 필요하다.

[0007] 전기화학적 사이클 도중에 활성이 크고 부드러운 LiM은 거친 표면에서의 국부적인 전류밀도 차이 때문에 충전과정에 덴드라이트를 형성하는 경향이 있다. 일단 표면에 리튬이 생성되면, 분리막을 관통하여 내부 단락을 일으켜 엄청나 열을 발생시켜 배터리 폭발을 일으킬 수 있다. 특히 고밀도 리튬금속 전지는 기존 리튬이온 전지에 비해 10배 이상의 높은 에너지 밀도를 가지고 있기 때문에 전지의 폭발 등의 위험성들을 최소화 시키고 안전성을 높혀 주는 기술을 개발 하는 게 리튬금속전지 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 가져 온다. 이들을 막기 위하여 LiM 음극을 보호하는데 효과적인 인조 SEI 층을 형성하거나 첨가제를 전해액에 가하는 방법이 연구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국공개특허공보 제10-2006-0016679호

(특허문헌 0002) 한국공개특허공보 제10-2009-0039211호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(PrGO)로 구성된 초박막의 인조 (Solid electrolyte interphase)층을 리튬금속 음극에 형성함으로써 리튬의 도금/스트리핑의 안정성을 향상시키고, 리튬이온과 높은 결합에너지를 가지는 표면환경을 도입할 뿐 아니라 동시에 덴드라이트 확산이 저하될 수 있는 고체-전해질 중간상(SEI)과 이를 보호층으로 포함하는 이차전지용 음극을 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 인조 SEI층을 리튬음극에 보호층으로 형성함으로써 리튬금속전지의 전기화학적 성능을 안정화시킴으로써, 결과적으로 전지의 쿨롱효율을 증가시키고, 충방전 용량, 수명, 및 율속과 같은 전기화학적 특성이 향상된 리튬금속전지를 제공하고, 이차전지의 에너지 밀도 유지와 전지수명의 연장을 위한 전해질 시스템을 제공하는 데 있다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 리튬금속 음극 기반 이차전지의 에너지밀도 유지와 전지수명의 연장을 위한 전해질 시스템을 제공하는 것이다. 이 기술의 궁극적인 응용 목표는 미래 무인전기자동차와 전력망 에너지저장 시스템에 사용되는 기존 리튬이온 전지와 더불어 높은 에너지밀도를 갖는 리튬금속 전지에 사용되는 전이금속산화물, 황, 및 공기극과 같은 다양한 양극과 함께 리튬금속을 사용하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 측면에 따르면,

[0013] 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자를 포함하는 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상(solid electrolyte interphase, SEI)이 제공된다.

[0014] 상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자는 인(phosphorus), 인산(phosphate), 피로인산(pyrophosphate), 및 메타인산(metaphosphate) 중에서 선택된 1종 이상이 결합되어 인(P) 도핑된 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 다른 하나의 측면에 따르면,

[0016] 그래핀 옥사이드 분말에 인산(phosphoric acid)을 가하여 비활성 기체 분위기에서 700 내지 900℃에서 열처리하여 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드를 제조하는 단계를 포함하는 음극 보호용 고체-전해질 중간상의 제조방법이 제공된다.

[0017] 상기 열처리는 100 내지 200분 동안 수행될 수 있다.

[0018] 상기 비활성 기체는 50 내지 150sccm 유속으로 공급할 수 있다.

[0019] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0020] 음극소재 박막; 및 상기 음극소재 박막 상에 형성된 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자를 포함하는 보호층;을 포함하는 음극이 제공된다.

[0021] 상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자는 인(phosphorus), 인산(phosphate), 피로인산(pyrophosphate), 및 메타인산(metaphosphate) 중에서 선택된 1종 이상이 결합되어 인(P) 도핑된 것일 수 있다.

[0022] 상기 음극소재 박막은 음극소재 박막은 리튬, 마그네슘, 나트륨, 칼륨 및 알루미늄 중에서 선택된 어느 하나의 금속일 수 있다.

[0023] 상기 보호층은 두께가 100 내지 5000nm 일 수 있다.

[0024] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0025] (a) 제1항에 따른 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 나노입자를 분산매에 분산시켜 분산액을 제조하는 단계; (b) 물에 기판을 침지시킨 후, 상기 분산액을 주입하여 상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 나노입자가 수면에 자기조립분자막을 형성하도록 하는 단계; (c) 상기 기판을 수면 위로 들어올려 상기 기판상에 상기 자기조립분자막을 전사시킴으로써 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 필름이 코팅된 기판을 제조하는 단계; 및 (d) 음극재료 박막 상에 상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 필름을 전사시켜 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 보호층이 형성된 음극을 제조하는 단계;를 포함하는 음극의 제조방법이 제공된다.

[0026] 단계 (a)에서, 상기 분산액은 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 나노입자를 1 내지 7wt% 포함할 수 있다.

[0027] 단계 (b)에서, 상기 자기조립분자막은 상기 수면 표면적의 20 내지 40%가 덮이도록 형성할 수 있다.

[0028] 단계 (b) 및 단계 (c)을 반복 수행하여 상기 자기조립분자막의 두께를 조절할 수 있다.

[0029] 단계 (d)의 상기 전사는 상기 음극재료 박막과 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 필름이 코팅된 기판을 적층한 후 압연에 의해 가압함으로써 수행될 수 있다.

[0030] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0031] 상기 음극을 포함하는 이차전지가 제공된다.

[0032] 상기 이차전지는 리튬금속전지, 리튬-황 전지, 리튬-공기전지, 리튬이온전지, 마그네슘이온전지, 나트륨이온전지, 칼륨이온전지 및 알루미늄이온전지 중에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0033] 상기 이차전지는 리튬금속전지일 수 있다.

[0034] 상기 리튬금속전지는 양극으로 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{0.8\sim0.9}Co_{0.1\sim0.2}Al_{0.01\sim0.05}O_2$, $LiNi_{0.33\sim0.9}Co_{0.1\sim0.33}Mn_{0.1\sim0.33}O_2$, 및 $LiFePO_4$을 사용할 수 있다.

[0035] 상기 이차전지는 양극으로 S, LiS, 및 O_2를 사용할 수 있다.

[0036] 본 발명의 다른 또 하나의 측면에 따르면,

[0037] 상기 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기 및 에너지 저장장치 중에서 선택된 어느 하나의 디바이스가 제공된다.

발명의 효과

[0038] 본 발명의 음극은 리튬과 결합에너지가 높은 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(PrGO)로 구성된 초박막의 인조 SEI(Solid electrolyte interphase)층을 보호층으로 형성함으로써 리튬금속 음극 상의 PrGO 초박막은 리튬이온의 빠른 확산을 구현할 수 있다. 그래핀에서 3차원적으로 리튬이온이 이동할 수 있으며, 효과적으로 PrGO에 인산, 피로인산, 메타인산 등의 표면 기능기들이 리튬음극에서 리튬 이온들의 이동에 큰 도움을 줄 수 있다. 이와 같은 PrGO 박막의 형성으로 낮은 임피던스 저항과 더 안정한 리튬 도금/스트리핑이 일어나는 리튬금속 음극을 얻을 수 있다.

[0039] 또한, 본 발명의 리튬금속전지는 상기 인조 SEI층을 리튬음극에 보호층으로 형성하여 리튬금속전지의 전기화학적 성능을 안정화시킴으로써, 결과적으로 전지의 쿨롱효율을 증가시키고, 충방전 용량, 수명, 및 율속과 같은 전기화학적 특성이 향상될 수 있다.

[0040] 또한, 본 발명은 리튬금속 음극 기반 이차전지의 에너지밀도 유지와 전지수명의 연장을 위한 전해질 시스템을 제공함으로써, 미래 무인전기자동차, 드론과 같은 전력망 에너지저장 시스템에 사용되는 기존 리튬이온 전지와 더불어 높은 에너지밀도를 갖는 리튬금속 전지에 사용되는 전이금속산화물, 황, 및 공기극과 같은 다양한 양극과 함께 리튬금속을 사용할 수 있도록 할 수 있다.

[0041] 또한, 고에너지 밀도의 배터리 안전성 확보는 불가피하고, 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 전지 발화 가능성이 높은 리튬금속 전지의 음극을 안정화시키고 내부단락이 일어나지 않도록 리튬 덴드라이트 형성과 확산을 억제를 해줄 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 음극의 개략도이다. Li이 그래핀과 인도핑 그래핀 표면에서 안정하게 도금과 용해가 되는 프로세스를 보여준다.

도 2는 실시예 1에 따라 제조된 PrGO 코팅된 리튬 음극의 표면을 보여주는 SEM이미지이다.

도 3은 실시예 1에 따라 제조된 PrGO 코팅층의 XPS분석 결과이다.

도 4는 PrGO 층이 없는 구리 호일과 PrGO를 코팅한 구리 호일을 각각 양극으로 하고 리튬호일을 대극으로 사용하여 측정한 쿨롱효율을 나타낸 것이다.

도 5 및 도 6은 리튬 금속 전극과 PrGO가 코팅된 리튬전극을 대칭 셀로 구성한 경우의 과전압 변화를 측정한 결과이다.

도 7은 상용 NCM 극판을 양극으로 하고 순수 리튬금속 음극과 PrGO가 코팅된 리튬 금속 음극으로 각각 셀을 구성하여 사이클 특성과 충방전 효율 측정결과를 나타낸 것이다.

도 8은 PrGO가 코팅된 리튬과 순수 리튬으로 만든 대칭 셀의 AC 임피던스 측정결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

[0044] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세히 설명하도록 한다.

[0045] 그러나, 이하의 설명은 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0046] 본원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하

다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0047] 이하, 본 발명의 이차전지 음극 보호용 고체-전해질 중간상(solid electrolyte interphase, SEI)에 대해 설명하도록 한다.

[0048] 본 발명의 음극 보호용 고체-전해질 중간상(SEI)은 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자를 포함한다.

[0049] 상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자는 인(phosphorus), 인산(phosphate), 피로인산(pyrophosphate), 및 메타인산(metaphosphate) 중에서 선택된 1종 이상이 결합되어 인(P) 도핑된 것일 수 있다.

[0050] 이하, 본 발명의 음극 보호용 고체-전해질 중간상(SEI)의 제조방법에 대해 설명하도록 한다.

[0051] 구체적으로, 그래핀 옥사이드 분말에 인산(phosphoric acid)을 가하여 비활성 기체 분위기에서 700 내지 900℃에서 열처리하여 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드를 제조할 수 있다.

[0052] 상기 열처리는 100 내지 200분 동안 수행하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 120 내지 180분 동안 수행할 수 있다.

[0053] 상기 비활성 기체는 50 내지 150sccm 유속으로 공급하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 70 내지 130sccm 유속으로 공급할 수 있다.

[0054] 도 1은 본 발명의 음극의 개략도이고, 이하 도 1을 참조하여 본 발명의 음극에 대해 설명하도록 한다.

[0055] 본 발명의 음극은 음극소재 박막; 및 상기 음극소재 박막 상에 형성된 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자를 포함하는 보호층;을 포함한다.

[0056] 여기서, 상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자는 인(phosphorus), 인산(phosphate), 피로인산(pyrophosphate), 및 메타인산(metaphosphate) 중에서 선택된 1종 이상이 결합된 것이 바람직하다.

[0057] 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.

[0058] 상기 보호층은 두께가 100 내지 5000nm인 것이 바람직하다.

[0059] 이하, 본 발명의 음극의 제조방법을 설명하도록 한다.

[0060] 본 발명의 음극의 제조는 음극재료 박막상에 보호막을 형성함에 있어, 랭뮤어-블로지트 박막층을 1층 이상 형성하는 방법으로 수행하는 것을 특징으로 하나, 이는 코팅층을 형성하는 방법의 예시일 뿐 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.

[0061] <u>먼저, 상술한 방법에 따라 제조된 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드(reduced graphene oxide) 나노입자를 분산매에 분산시켜 분산액을 제조한다(단계 a).</u>

[0062] 상기 분산은 초음파 분산에 따라 수행되는 것이 바람직하나, 본 발명의 범위가 여기에 한정되지 않는다.

[0063] 상기 분산액은 상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 나노입자를 1 내지 5wt% 포함하는 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 3 내지 5wt%를 포함할 수 있다.

[0064] <u>이후, 물에 기판을 침지시킨 후, 상기 분산액을 주입하여 상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 나노입자가 수면에 자기조립분자막을 형성하도록 한다(단계 b).</u>

[0065] 상기 자기조립분자막은 상기 수면 표면적의 20 내지 40%가 덮이도록 형성하는 것이 바람직하다.

[0066] 다음으로, 상기 기판을 수면 위로 들어올려 상기 기판상에 상기 자기조립분자막을 전사시킴으로써 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 필름이 코팅된 기판을 제조한다(단계 c).

[0067] 이와 같이 제조된 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 필름이 코팅된 기판은 건조시키고, 원하는 두께의 기능화된 금속산화물 필름이 형성될 때까지 단계 (b)와 단계 (c)를 반복하여 수행할 수 있다.

[0068] 마지막으로, 음극재료 박막 상에 상기 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 필름을 전사시켜 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 보호층이 형성된 음극을 제조한다(단계 d).

[0069] 상기 음극재료 박막과 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 나노입자 필름이 코팅된 기판을 적층한 후 압연에 의해 가압함으로써 수행될 수 있다.

[0070] 본 발명은 상기 음극을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[0071] 상기 이차전지는 리튬금속전지, 리튬-황 전지, 리튬-공기전지, 리튬이온전지, 마그네슘이온전지, 나트륨이온전지, 칼륨이온전지, 알루미늄이온전지 등일 수 있고,

[0072] 상기 이차전지는 양극으로 S, LiS, O_2를 사용할 수 있다.

[0073] 상기 이차전지는 리튬금속전지인 것이 더욱 바람직하고, 상기 리튬금속전지는 양극으로 $LiCoO_2$, $LiMn_2O_4$, $LiNi_{0.8\sim0.9}Co_{0.1\sim0.2}Al_{0.01\sim0.05}O_2$, $LiNi_{0.33\sim0.9}Co_{0.1\sim0.33}Mn_{0.1\sim0.33}O_2$, $LiFePO_4$ 등을 사용할 수 있다.

[0074] 본 발명은 상기 이차전지를 포함하는 휴대용 전자기기, 이동 유닛, 전력 기기, 에너지 저장장치 등의 디바이스를 제공한다.

[0075] 이하에서는 본 발명에 따른 실시예를 들어 구체적으로 설명하도록 한다.

[0076] [실시예]

[0077] 제조예 1: PrGO 합성

[0078] 본 발명에서는 인(P) 도핑된 환원 그래핀 옥사이드 (PrGO) 사용하여 리튬금속 음극용 인조 SEI층을 만들었다. 첫 번째로 그래핀 옥사이드 재료는 modified Hummer법을 사용하여 제조하였다. 구체적으로, 흑연 조각을 진한 황산에 분산시킨 후 0℃로 냉각한 다음, $KMnO_4$ 용액을 10℃ 이하의 온도를 유지하면서 첨가하고 증류수와 과산화수소수를 첨가한 후 탈이온 수를 사용하여 현탁액을 여러 차례 여과함으로써 그래핀 옥사이드를 얻었다. 그래핀옥사이드 분말 200 mg과 1㎖ 진한 인산(concentrated phosphoric acid)를 가하여 혼합한 후 관상로에서 Ar 기체를 100 sccm으로 넣어 주면서 800℃에서 140분간 처리하고, 상온으로 자연 냉각시켜 PrGO를 얻었다.

[0079] 실시예 1: 음극 제조

[0080] (1) 인조 SEI 막 제조

[0081] 랭뮤어-블로젯(LB) 코팅을 위해 잘 분산된 나노재료 현탁액을 PrGO 나노재료(3~5wt%)를 에탄올에 섞은 후 60분간 초음파 분산시켜 준비하였으며, 상용 구리 호일을 기판으로 하여 PrGO의 초박막을 형성하였다. 기판을 물에 침적하고 나노재료 현탁액을 물이 담겨진 용기에 가하여, ~ 30% 정도의 물 표면이 자기조립 막으로 덮이게 되면, 기판을 천천히 들어 올려 물 표면에 형성된 자기조립 막이 코팅되게 함과 동시에 현탁액을 계속 일정하게 가하여 물 표면 상에 자기조립 막이 일정하게 유지되도록 하였다. 코팅된 기판을 120℃로 유지된 핫플레이트에 1분 정도 위치시켜 건조시켰으며, 이 과정을 3~5번을 반복하여 실시하였다.

[0082] (2) 보호막 전사

[0083] 구리 호일 위에 입혀진 막을 롤 압연기를 사용하여 리튬 금속 표면에 이송하였다. 건조한 환경조건에서, 리튬금속과 준비된 막을 마일라(Mylar) 필름과 함께 샌드위치 구조로 한 후 롤 압연기에서 균일하게 압력을 가하였으며, 이때 압연 실린더 간격은 0.1㎜, 롤 회전속도는 0.1cm/sec 로 하였다. 압착 후 마일라 필름을 제거하고 리튬 금속에 붙어 있는 구리 호일을 벗겨내어 다음 PrGO가 코팅된 리튬 음극을 제조하였다.

[0084] [시험예]

[0085] 시험예 1: SEM 이미지 분석

[0086] 도 2는 실시예 1에 따라 제조된 PrGO 코팅된 리튬 음극의 표면을 보여주는 SEM이미지이다. 이에 따르면, PrGO가 균일하게 리튬표면에 코팅된 것을 확인할 수 있다.

[0087] 시험예 2: XPS 분석

[0088] 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 PrGO 코팅층의 XPS분석 결과이다. 이에 따르면, 인(P)의 도핑에 의해 132 ~ 138 eV에서 피크가 나타남을 확인할 수 있었다.

[0089] 시험예 3: 전기화학적 특성 분석

[0090] (1) 시험방법

[0091] 인조 SEI층을 갖는 리튬 금속의 전기화학적 특성을 조사하기 위하여 정전류 스트리핑/도금을 실시하였으며, 이때 대칭 셀로부터 나타나는 전위 변화를 측정하였다. 다양한 전류밀도와 용량으로 리튬의 스트리핑과 도금을 실시하였으며, 인조 SEI 층의 효과를 파악하기 위하여 다음과 같은 총 2 종류의 전해액을 사용하였다; i) FEC:DMC (3:7 wt%) 용액에 0.5M LiTFSI, 0.5M LiFSI, 0.05M $LiPF_6$ 염을 각각 넣은 것, ii) EC:DMC (4:6 wt%) 용액에 0.6M LiTFSI, 0.4M LiBOB, 0.05M $LiPF_6$ 염을 각각 넣은 것.

[0092] 쿨롱효율을 측정하기 위하여, 인조 SEI층을 갖는 리튬금속을 음극으로, 구리를 양극으로 각각 구성하였으며, FEC:DMC (3:7 wt%) 용액에 0.5M LiTFSI, 0.5M LiFSI, 0.05M $LiPF_6$ 염을 각각 넣은 전해질을 사용하였다. 셀가드 2500 분리막과 0.3㎖의 해당 전해액을 사용하여, 코인셀로 조립한 다음 측정하였는데, 방전 중에 (Cu 판에 Li 도금) 1 mA/cm^2 정전류를 1 시간 동안 사용하여 도금 용량이 1 mAh/cm^2가 되게 하였다. 충전시에는 1 mAh/cm^2의 정전류를 2 V가 도달할 때까지 인가하였다. 이 방전과 충전 과정을 되풀이하면서 리튬의 스트리핑과 도금에 대한 쿨롱효율을 측정하였고, 충전시간을 방전시간으로 나누어서 효율을 계산하였다.

[0093] AC 임피던스 측정을 위하여, 1 MHz ~ 0.5 Hz의 주파수 범위를 채택하였으며, 이때에는 인조 SEI층을 갖는 리튬금속과 순수 리튬금속, 셀가드 2500 분리막, EC:DMC (4:6 wt%) 용액에 0.6M LiTFSI, 0.4M LiBOB, 0.05M $LiPF_6$ 염을 각각 넣은 전해액, 0.3 ㎖를 사용하여 대칭 셀을 조립하여 전기화학 사이클 전에 측정하였다.

[0094] (2) 삼성분계 NCM 양극 극판 제조 및 전지특성 시험방법

[0095] 리튬금속 이차전지를 위한 삼성분계 NCM($LiNiCoMnO_2$) 양극 극판 제조를 위하여 상기 합성시료 92%, 도전재 4%, 결합재 4% [(polyvinylpyrrolidone (Mw ~360,000) 2%, polyethylene oxide (Mw ~ 1,000,000) 1%, Sodium Carboxymethyl cellulose (Mw ~250,000) 1%)]를 물에 녹인 후 혼합하여 슬러리(slurry) 형태로 만들고, 이 슬러리를 알루미늄 호일에 닥터블레이드법을 이용하여 코팅한 후 80℃의 오븐에서 하루 동안 건조하였다. 제조된 양극을 원형디스크 형태로 잘라서 양극으로 사용하였으며, 음극은 순수 리튬금속과 PrGO 코팅된 리튬금속, 분리막은 셀가드 2500 (Celgard 2500), 전해액은 EC:DMC (4:6 wt%) 용액에 0.6M LiTFSI, 0.4M LiBOB, 0.05M $LiPF_6$ 염을 각각 넣은 전해액을 사용하였다. 양극의 NCM 로딩은 13mg/cm^2이며 충방전 조건은 1C로 하였다. 전지 형태는 2032 코인셀을 사용하였다. 충방전 시험에 사용한 장비는 마커(Maccor) 전지충방전 시험기를 사용하였다.

[0096] (3) 시험결과

[0097] 도 4는 PrGO 층이 없는 구리 호일과 PrGO를 코팅한 구리 호일을 각각 양극으로 하고 리튬호일을 대극으로 사용

하여 1 mA/cm^2의 전류밀도와 1 mAh/cm^2의 용량으로 충방전을 실시했을 때 얻어진 리튬 전착과 용해 반응의 쿨롱효율을 나타낸 것이다. 이에 따르면, PrGO 층이 없는 구리 전극은 쿨롱효율이 100사이클 이후 급격히 감소하는 반면에 PrGO를 코팅한 구리 전극은 90% 이상의 쿨롱효율이 250 사이클 이상까지 유지되는 것으로 나타났다.

[0098] 도 5은 리튬 금속 전극과 PrGO가 코팅된 리튬전극을 FEC:DMC (3:7 wt%) 용액에 0.5M LiTFSI, 0.5M LiFSI, 0.05M $LiPF_6$ 염을 첨가한 전해질로 하여 대칭 셀로 구성한 다음, 전류밀도, 1 $mAcm^{-2}$ 와 전기용량, 1 $mAhcm^{-2}$ 에서 구한 과전압 변화를 나타낸 것이다. 코팅층이 없는 리튬은 200사이클에서 수명을 다한 반면, PrGO를 코팅한 리튬 음극은 300사이클 이상에서도 낮은 전압을 유지하며 사이클이 지속되는 것을 확인할 수 있다.

[0099] 도 6은 리튬 금속 전극과 PrGO가 코팅된 리튬전극을 EC:DMC (4:6 wt%) 용액에 0.6M LiTFSI, 0.4M LiBOB, 0.05M $LiPF_6$ 염을 첨가한 전해질로 하여 대칭 셀로 구성한 다음, 전류밀도, 1 $mAcm^{-2}$ 와 전기용량, 1 $mAhcm^{-2}$ 에서 구한 과전압 변화이다. 코팅층이 없는 리튬은 150사이클에서 수명을 다한 반면, PrGO를 코팅한 리튬 음극은 200사이클 이상 낮은 전압을 유지하며 사이클이 지속되는 것으로 나타났다.

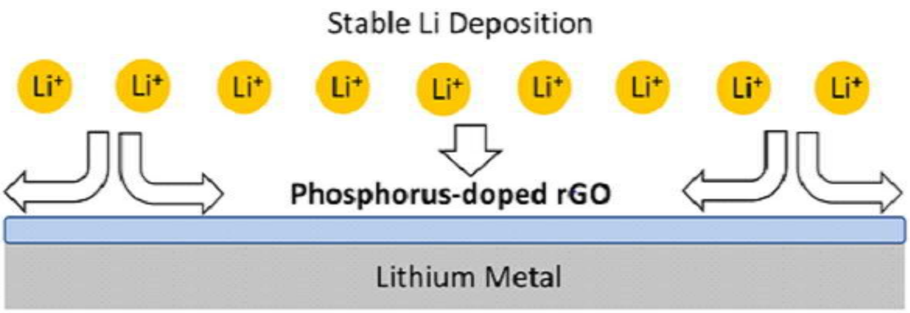
[0100] 도 7은 상용 NCM 극판을 양극으로 하고 순수 리튬금속 음극과 PrGO가 코팅된 리튬 금속 음극을 각각 EC:DMC (4:6 wt%) 용액에 0.6M LiTFSI, 0.4M LiBOB, 0.05M $LiPF_6$ 염을 첨가한 전해질로 하여 셀을 구성한 다음, 1C 충방전 조건에서 얻어진 사이클 특성과 충방전 효율을 나타낸 것이다. 이에 따르면, 330사이클에서 PrGO를 코팅한 리튬음극을 사용한 셀이 더 높은 용량 유지율과 쿨롱 효율을 나타내었다.

[0101] 도 8은 PrGO가 코팅된 리튬과 순수 리튬으로 만든 대칭 셀의 AC 임피던스 측정결과이다. 이에 따르면, PrGO가 코팅된 리튬음극 대칭 셀의 임피던스 저항이 1/10 이하로 크게 감소한 것으로 나타났다.

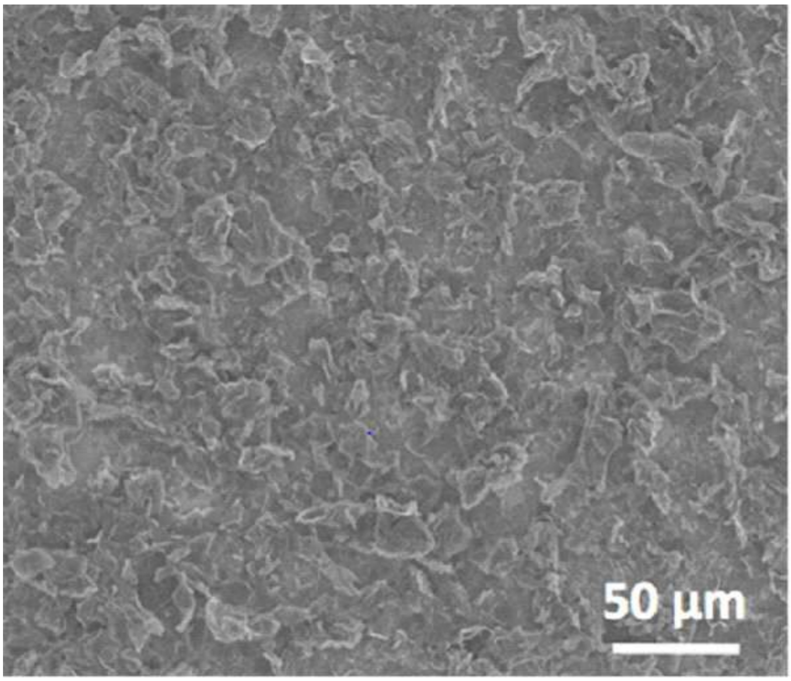
[0102] 이상, 본 발명의 실시예들에 대하여 설명하였으나, 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서, 구성 요소의 부가, 변경, 삭제 또는 추가 등에 의해 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있을 것이며, 이 또한 본 발명의 권리범위 내에 포함된다고 할 것이다.

도면

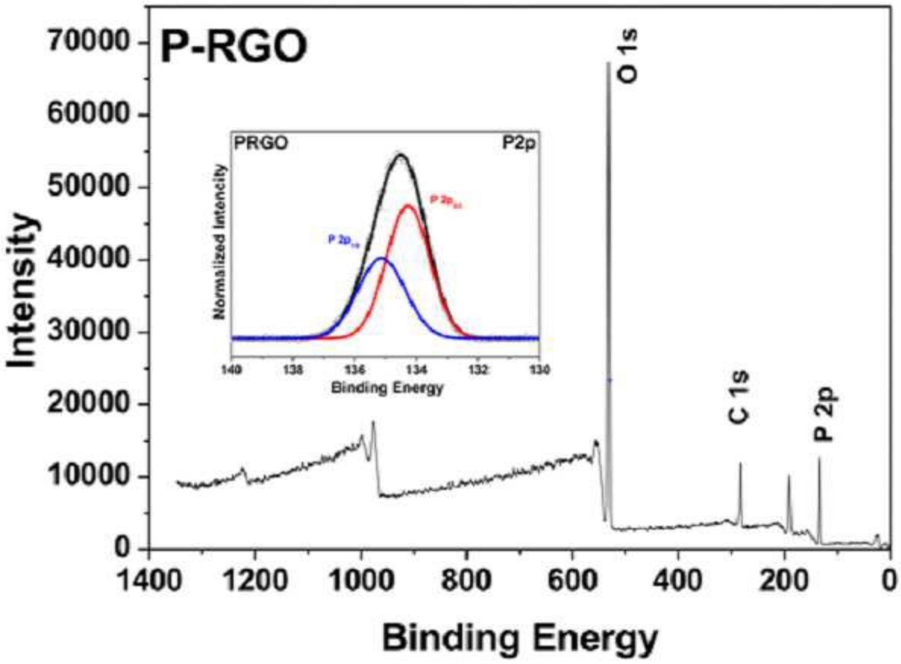
도면1



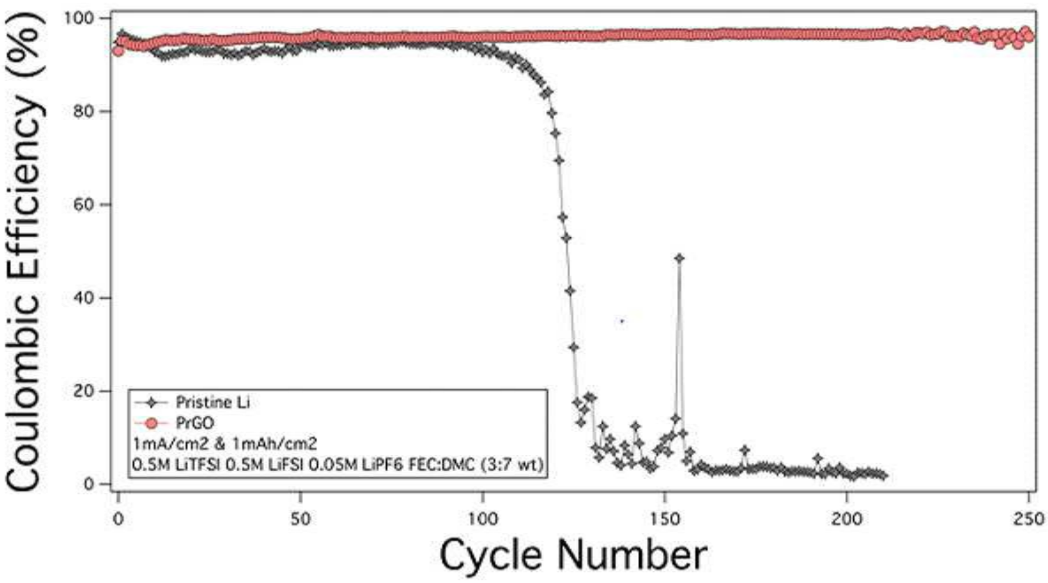
도면2


50 µm

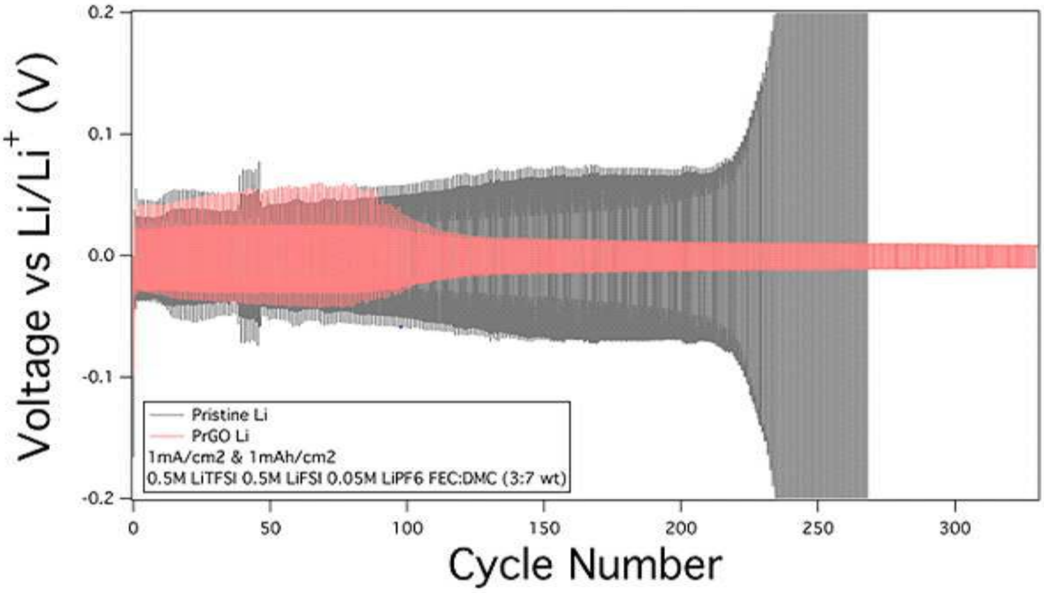
도면3


P-RGO
Intensity
Binding Energy
O 1s
C 1s
P 2p
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
1400
1200
1000
800
600
400
200
0
PRGO
P2p
Normalized Intencity
Binding Energy

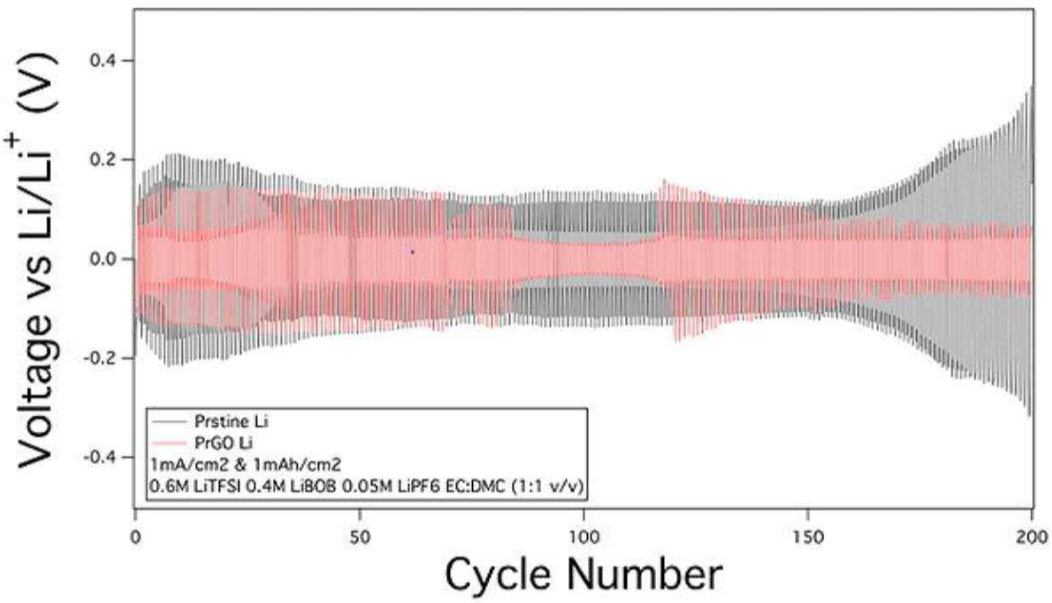
도면4


Coulombic Efficiency (%)
Cycle Number
Pristine Li
PrGO
1mA/cm2 & 1mAh/cm2
0.5M LiTFSI 0.5M LiFSI 0.05M LiPF6 FEC:DMC (3:7 wt)

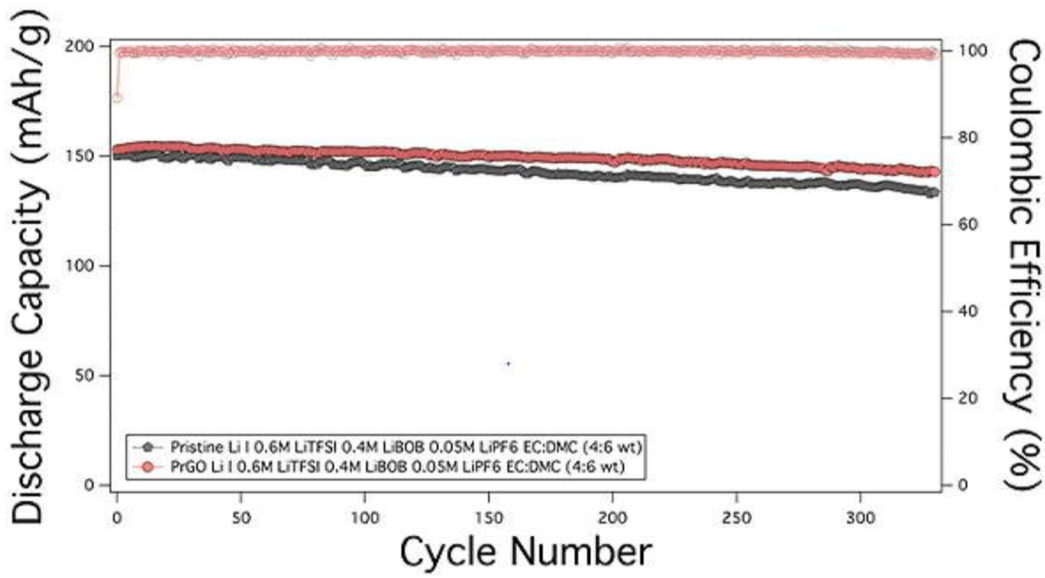
도면5


Voltage vs Li/Li+ (V)
Cycle Number
Pristine Li
PrGO Li
1mA/cm2 & 1mAh/cm2
0.5M LiTFSI 0.5M LiFSI 0.05M LiPF6 FEC:DMC (3:7 wt)

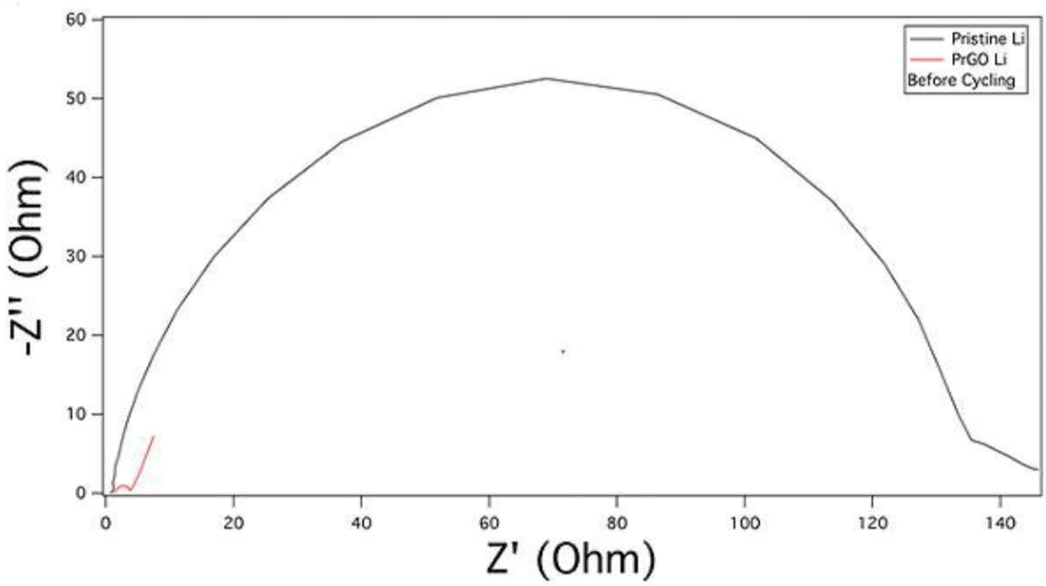
도면6


Voltage vs Li/Li+ (V)
0.4
0.2
0.0
-0.2
-0.4
Prstine Li
PrGO Li
1mA/cm2 & 1mAh/cm2
0.6M LiTFSI 0.4M LiBOB 0.05M LiPF6 EC:DMC (1:1 v/v)
0
50
100
150
200
Cycle Number

도면7


Discharge Capacity (mAh/g)
200
150
100
50
0
Coulombic Efficiency (%)
100
80
60
40
20
0
Pristine Li I 0.6M LiTFSI 0.4M LiBOB 0.05M LiPF6 EC:DMC (4:6 wt)
PrGO Li I 0.6M LiTFSI 0.4M LiBOB 0.05M LiPF6 EC:DMC (4:6 wt)
0
50
100
150
200
250
300
Cycle Number

도면8



60
50
40
30
20
10
0
-Z'' (Ohm)
0
20
40
60
80
100
120
140
Z' (Ohm)
Pristine Li
PrGO Li
Before Cycling