



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월12일
(11) 등록번호 10-2238898
(24) 등록일자 2021년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 32/05 (2017.01) B01J 19/12 (2006.01)
B01J 6/00 (2006.01) H01M 10/0567 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 12/08 (2015.01)
(52) CPC특허분류
C01B 32/05 (2017.08)
B01J 19/126 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0027440
(22) 출원일자 2019년03월11일
심사청구일자 2019년03월11일
(65) 공개번호 10-2020-0108596
(43) 공개일자 2020년09월21일
(56) 선행기술조사문헌
CN108417893 A*
ACS Appl. Nano Mater. 2018, Vol.1,
pp.2368-2375
KR1020160014188 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)
(72) 발명자
김병수
서울특별시 서대문구 수색로6길 43, 106동 403호
(남가좌동, 래미안남가좌2차아파트)
박수진
울산광역시 남구 중앙로290번길 53, 104동 603호
(신정동, 강변 센트럴하이츠)
(74) 대리인
특허법인다나

전체 청구항 수 : 총 15 항

심사관 : 김수미

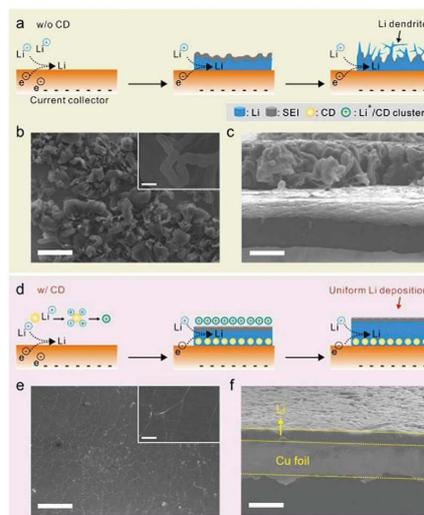
(54) 발명의 명칭 기능화된 탄소나노점을 활용한 리튬 덴드라이트 성장 억제 기술

(57) 요약

본 발명은 기능화된 탄소나노점을 활용한 리튬 덴드라이트 성장 억제 기술에 관한 것으로, 리튬 플레이팅(plating) 형태 및 리튬금속전지의 사이클링 안정성을 향상시키기 위한 첨가제로서 기능화된 탄소나노점(carbon nanodots, CDs)을 사용하는 새로운 디자인을 제시한다.

기능화된 탄소나노점의 다양한 작용기는 강한 리튬 이온 친화력을 제공하고, 집전체에 균일한 리튬 이온 이동을 가능하게 하여, 플레이팅/스트리핑 공정(plating/stripping process) 동안 덴드라이트-프리 금속 환원(reduction)을 가능하게 할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

- B01J 6/008* (2013.01)
- H01M 10/0567* (2013.01)
- H01M 10/4235* (2013.01)
- H01M 12/08* (2019.01)
- C01P 2004/64* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018-11-1319
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	한국연구재단-나노소재기술개발사업
연구과제명	자연광수확시스템 하이브리드 광전극 및 태양광 소자 개발
기여율	1/2
과제수행기관명	연세대학교 산학협력단
연구기간	2018.09.01 ~ 2019.01.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2018063346
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	리튬 텐드라이트 억제용 리튬 비활성 3D 유기구조체 설계
기여율	1/2
과제수행기관명	포항공과대학교 산학협력단
연구기간	2018.07.27 ~ 2023.01.25

명세서

청구범위

청구항 1

탄소 전구체 및 도핑제를 포함하는 전구체 용액에서 상기 탄소 전구체 및 도핑제를 용매열 반응(solvothermal synthesis)시켜 기능화된 탄소나노점을 제조하는 단계를 포함하고,
상기 전구체 용액의 용매는 물 또는 유기용매인 기능화된 탄소나노점의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
탄소 전구체는 시트르산(citric acid), 글로코오스 및 슈크로오스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 기능화된 탄소나노점의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
도핑제는 우레아, 에틸렌디아민, 암모니아, 멜라민, 에탄올아민, 트리에틸렌다이아민 및 테트라에틸렌트리아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 기능화된 탄소나노점의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
전구체 용액에서 탄소 전구체의 함량은 0.1 내지 10 mmol인 기능화된 탄소나노점의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
기능화된 탄소나노점은 탄소를 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 형성된 작용기를 포함하고,
평균 입경은 1 내지 100 nm이며,
상기 코어 표면에 형성된 작용기는 산소 원자 및 질소 원자 중 하나 이상을 포함하는 기능화된 탄소나노점의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,
기능화된 탄소나노점의 평균 입경은 1 내지 10 nm인 기능화된 탄소나노점의 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

기능화된 탄소나노점은 $C_xO_yN_z$ 로 구성되고,

상기 x는 0.4 내지 0.6이고, y는 0.1 내지 0.4이며, z는 0.1 내지 0.25인 기능화된 탄소나노점의 제조 방법.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

작용기는 산소 포함 작용기 및 질소 포함 작용기를 포함하고,

상기 산소 포함 작용기는 카르복실기(COOH), 카르보닐기(C=O) 및 하이드록시기(OH)로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상이며,

상기 질소 포함 작용기는 피리디닉-N(pyridinic-N) 및 피롤릭-N(pyrolic-N)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 기능화된 탄소나노점의 제조 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

기능화된 탄소나노점 전체 분율에 대하여, 카르복실기(COOH) 0.5 내지 5%, 카르보닐기(C=O) 5 내지 20%, 하이드록시기(OH) 1 내지 10%, 피리디닉-N(pyridinic-N) 1 내지 10% 및 피롤릭-N(pyrolic-N) 2 내지 10%를 포함하는 것인 기능화된 탄소나노점의 제조 방법.

청구항 10

제 5 항에 있어서,

작용기는 피리디닉-N 및 카르복실기를 포함하는 것인 기능화된 탄소나노점의 제조 방법

청구항 11

제 5 항에 있어서,

기능화된 탄소나노점의 ζ -포텐셜 값은 -1 내지 -100 mV인 기능화된 탄소나노점의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 따른 기능화된 탄소나노점의 제조 방법에 의해 제조되고,

탄소를 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 형성된 작용기를 포함하며,

평균 입경은 1 내지 100 nm이고,

상기 코어 표면에 형성된 작용기는 산소 원자 및 질소 원자 중 하나 이상을 포함하는 기능화된 탄소나노점을 포함하는 리튬금속전지용 전해액 조성물.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

전해액 조성물은 유기용매 및 리튬염을 포함하며,

상기 유기용매는 카보네이트; 에테르; 설폭사이드; 아마이드; 및 니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나

이상이고,

상기 리튬염은 리튬 포스페이트; 리튬 보레이트; 리튬 아르세네이트; 리튬 클로네이트; 리튬 설페이트; 리튬 설페이트; 리튬 나이트레이트 및 리튬 설편이미드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상인 리튬금속전지용 전해액 조성물.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

전해액 조성물에서 기능화된 탄소나노점의 함량은 0.01 내지 5 mg/mL 인 리튬금속전지용 전해액 조성물.

청구항 15

리튬금속 음극;

양극;

집전체; 및

제 12 항에 따른 전해액 조성물을 함유하는 리튬금속전지.

청구항 16

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 기능화된 탄소나노점을 활용한 리튬 덴드라이트 성장 억제에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 고에너지 밀도 저장 시스템(high-energy density storage systems)에 대한 요구로, 리튬이온 전지(lithium-ion batteries)에서 종래 흑연음극(anodes)을 대체하는 것은 종래 전지의 한계를 해결하는 중요한 기회를 제공한다. 다양한 후보 물질 중에서, 리튬(Li) 금속은 높은 단위 무게당 용량(specific capacity)(3,860 mA h/g) 및 낮은 전기화학적 퍼텐셜(electrochemical potential)(-3.04 V vs. 표준수소전극(standard hydrogen electrode))로 인해 적합하다. 그러나, 열역학적으로 불안정한 상태, 예를 들어, 집전체(current collector) 또는 리튬 금속의 거친 표면은 전기화학적 사이클(electrochemical cycles) 동안 제어 불가능한 리튬 증착(deposition)을 야기한다. 리튬 금속의 덴드라이트 성장(dendritic growth)은 낮은 쿨롱 효율(Coulombic efficiency), 전해질 고갈(electrolyte depletion) 및 안전 문제 등의 몇 가지 중요한 문제를 야기한다. 따라서, 리튬 덴드라이트 관리는 지난 수십년 동안 리튬금속전지(LMBs)의 안정적인 사이클링을 위해 널리 연구되었다(참고문헌 1-4).

[0004] 리튬 덴드라이트 형성에 의한 리스크를 해결하기 위하여, 집전체(current collector)와 보호층(protecting layer)사이에서 리튬 금속을 증착시키기 위한 인공 고체-전해질 계면(solid-electrolyte interface, SEI)(참고문헌 5-10), 평탄한 Li 증착을 위한 고농도 에테르 기반 전해액(참고문헌 11-16), 성장한 리튬 금속을 가두기 위한 인공 구조체를 도입한 음극(참고문헌 17-21) 및 안정한 계면 형성을 위한 전해액 첨가제의 도입(참고문헌 22-26)과 같은 덴드라이트 억제를 위한 여러가지 접근법이 제안되었다. 전술한 전략은 리튬 형상 제어 및 전기화학적 성능 모두에서 중요한 진전을 달성하였다. 그럼에도 불구하고, 상업용 리튬 이온 전지에 비해 불충분한 전지 성능의 향상뿐만 아니라, 리튬 금속 음극에 실제 사용하기 위하여 리튬 덴드라이트 억제(dendrite suppression)에 대한 근본적인 분석을 제공하는 것이 여전히 바람직하다.

[0005] 리튬 덴드라이트 제어를 위한 핵심 요소는 충방전 시 리튬이 균일하게 증착/탈착 되도록 하는 것이다. 리튬 증착 시 발생하는 불균일 핵생성과 리튬금속의 침상형 성장은 반복적인 SEI/크랙 형성, 전해액 고갈, 전지저항 증

가 등과 같은 문제점을 발생시키고 결국엔 전지 시스템 고장을 초래한다(참고문헌 23). 이와 관련하여, 리튬 덴드라이트 형상제어를 위한 전해액 첨가제 도입은 계면의 성질을 체계적으로 제어하고 균일한 리튬 증착을 유도하여 간단하지만 보편적으로 적용가능한 해결책을 제공하며, 이는 산업 규모에서 실현 가능성이 있다. 전해액 첨가제 사용을 통한 리튬 성장 형태 개선과 리튬금속전지 성능 및 안정성이 향상된 여러 사례가 있지만, 여전히 상업적 수준에 크게 미치지 못한다(참고문헌 24-26).

[0006] 따라서, 본 발명에서는 불균일한 리튬 금속 성장을 방지하기 위하여, 리튬 이온과 강한 친화성을 보이는 작용기가 포함된 탄소나노점 전해액 첨가제를 도입하였다(도 1). 전해액 첨가제의 입자 크기는 증착되는 리튬 핵의 크기 및 리튬금속 균일도에 영향을 크게 미치기 때문에, 첨가제 입자를 작고 균일하게 만드는 것이 중요하다(참고문헌 27).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명에서는 전술한 문제점을 해결하기 위하여, 리튬 이온을 셔틀(shuttling)하기 위한 전해액 첨가제로 나노스케일의 기능화된 탄소나노점(carbon nanodot, CD)을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명에서는 상기 기능화된 탄소나노점을 사용하여, 리튬 덴드라이트의 성장을 억제하고 리튬 금속의 균일한 증착을 수행하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은 탄소를 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 형성된 작용기를 포함하고,

[0012] 평균 입경은 1 내지 100 nm이며,

[0013] 상기 코어 표면에 형성된 작용기는 산소 원자 및 질소 원자 중 하나 이상을 포함하는 기능화된 탄소나노점을 제공한다.

[0015] 또한, 본 발명은 탄소 전구체 및 도핑제를 포함하는 전구체 용액에서 상기 탄소 전구체 및 도핑제를 반응시켜 기능화된 탄소나노점을 제조하는 단계를 포함하고,

[0016] 상기 전구체 용액의 용매는 물 또는 유기용매인 기능화된 탄소나노점의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 전술한 기능화된 탄소나노점을 포함하는 리튬금속전지용 전해액 조성물을 제공한다.

[0020] 또한, 본 발명은 리튬금속 음극;

[0021] 양극;

[0022] 집전체; 및

[0023] 전술한 전해액 조성물을 함유하는 리튬금속전지를 제공한다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 기능화된 탄소나노점은 간단한 탄소 전구체로부터 단일 단계(single step)로 대량 생산이 가능하고, 리튬금속전지 등에 사용되는 전해액에 고도로 분산이 가능하다. 상기 기능화된 탄소나노점에 존재하는 높은 표면 음전하(negative surface charges)와 작용기의 상승 작용(synergistic interplay)은 강력한 리튬 이온 친화성(ion affinity)을 확립하는데 결정적인 역할을 할 수 있다.

[0026] 이러한 기능화된 탄소나노점을 이용한 셔틀은 리튬 이온의 핵생성 사이트를 제공할 뿐만 아니라, 균일한 리튬 증착을 지원하여, 플레이팅/스트리핑 과정(plating/stripping process) 동안 덴드라이트 성장 없이 금속 환원(reduction)을 가능하게 하며, 결국 우수한 전지 내구성(durability)을 확보할 수 있다. 그리고, 상기 기능화된 탄소나노점은 리튬 산화 환원 반응에 직접적으로 참여하지 않아 사이클이 진행되어도 재사용이 가능하고, 기존 시스템에서 추가설비 없이 전해액 첨가제만으로 성능 향상을 도모할 수 있으며, 산업에 바로 적용가능하다.

[0027] 따라서, 기능화된 탄소나노점을 통한 균일한 리튬 증착은 미래의 리튬금속전지에 새로운 디자인 패러다임을 제공할 수 있으며, 금속이온 산화-환원 반응을 이용하는 전기도금 등 다양한 산업군에 적용가능하다.

도면의 간단한 설명

[0029]

- 도 1은 집전체(current collector) 상에서의 리튬 증착 거동을 나타내는 모식도 및 SEM 이미지이다.
- a는 기능화된 탄소나노점 첨가제를 사용하지 않은 경우의 리튬 덴드라이트 성장 모식도이고, b-c는 상기 경우의 SEM 이미지로 윗면(b, 삽입: 고배율 이미지) 및 측면(c) 이미지이다. 또한, d는 기능화된 탄소나노점을 사용한 경우의 균일한 리튬 플레이팅을 나타내는 모식도이고, e-f는 상기 경우의 SEM 이미지로 윗면(e, 삽입: 고배율 이미지) 및 측면(f) 이미지이다. b, c, e 및 f에서 스케일 바(scale bar)는 20 μm (삽입: 500 nm)이다.
- 도 2는 기능화된 탄소나노점 첨가제의 화학적 성질을 나타낸 것으로, 에틸렌디아민으로부터 합성된 탄소나노점(N-CD) 및 우레아로부터 합성된 탄소나노점(U-CD)의 구조를 나타낸다.
- 도 3은 기능화된 탄소나노점을 탄산염 전해액(carbonate electrolyte)에 분산시킨 사진이다.
- 도 4는 기능화된 탄소나노점의 음전하(Zeta-potential) 측정 결과를 나타낸다.
- 도 5는 기능화된 탄소나노점의 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼 결과를 나타낸다.
- 도 6은 기능화된 탄소나노점의 원소 함량 분석 결과를 나타낸다.
- 도 7은 기능화된 탄소나노점의 C 1s 및 N 1s XPS 스펙트럼 분석 결과를 나타낸다.
- 도 8은 각각 C 1s (왼쪽 그래프) 및 N 1s (오른쪽 그래프)의 고해상도 XPS 스펙트럼(highresolution XPS spectra)에 의해 측정된 N-CD 및 U-CD의 화학적 구성을 나타낸다.
- 도 9는 기능화된 탄소나노점의 탄소 포함 작용기 분석 결과(a) 및 질소 포함 작용기 분석 결과(b)를 나타낸다.
- 도 10a는 단일 작용기와 리튬 이온의 결합 에너지 계산을 위한 모델 구조를 나타낸다.
- 도 10b는 피리딘-N을 포함하는 이중 작용기와 리튬 이온의 결합 에너지 계산을 위한 모델 구조를 나타낸다.
- 도 10c는 피롤릭-N을 포함하는 이중 작용기와 리튬 이온의 결합 에너지 계산을 위한 모델 구조를 나타낸다.
- 도 11은 단일 작용기(왼쪽 그래프) 및 이중 작용기(오른쪽 그래프) 하에서 리튬 이온과의 결합 에너지 계산 결과를 나타낸다.
- 도 12는 (a, d) bare TEM 그리드, (b, e) U-CD를 포함하는 전해액을 떨어뜨린 그리드(electrolyte dropping 또는 Electrolyte diop) 및 (c, f) U-CD를 포함하는 전해액 떨어뜨린 후 세척한 그리드(rinsing 또는 Drop and rinse)의 TEM 이미지를 나타낸다. 스케일 바는 1 μm (a-c) 및 20 nm (d-f)이다.
- 도 13은 리튬 플레이팅(plating) 및 스트리핑(stripping) 거동을 나타내는 모식도 및 TEM 이미지이다.
- a, e, i는 U-CD 없이 플레이팅한 경우, b, f, j는 U-CD 없이 스트리핑한 경우, c, g, k는 U-CD를 사용하여 플레이팅한 경우, c, g, k는 U-CD를 사용하여 스트리핑한 경우의 TEM 이미지 및 HAADF-STEM 이미지를 나타낸다. 스케일 바(scale bar)는 100 nm(a-d), 10 nm(e-g), 및 1 μm (i-l)이다.
- 도 14는 초기 단계에서 U-CD를 사용한 리튬 플레이팅/스트리핑 거동의 TEM 이미지를 나타낸다. 이때, 스케일 바는 100 nm (a, d) 및 20 nm (b, e)이다
- 도 15는 다중 사이클 후 U-CD를 사용하여 플레이팅한 경우의 TEM 이미지를 나타낸다. 이때, 전기화학적 플레이팅/스트리핑 조건은 1 mA/cm² 전류밀도 및 1 mA h/cm² 면적당 용량이며, 스케일 바는 20 nm이다.
- 도 16는 U-CD에 의한 과전압(Overpotential) 최소화를 나타내는 그래프로, 1 mA h/cm²의 면적당 용량 및 0.1C 율속의 조건에서 Li/Cu 하프셀(half-cell) 테스트 결과를 나타낸다.
- 도 17은 1 mA h/cm²의 면적당 용량 및 1C 율속의 조건에서 Li/Cu 하프셀의 사이클 유지 특성을 나타낸다.
- 도 18은 1 mA h/cm²의 면적당 용량 및 1C 율속의 조건에서 Li/Li 대칭셀(symmetric-cell)의 사이클 유지 특성을 나타낸다.
- 도 19는 U-CD를 사용한 Li/Li 대칭셀의 전기화학적 성능을 나타낸다.

도 20은 다양한 농도의 U-CD가 분산된 전해액의 사진을 나타낸다.

도 21은 0.5mA h/cm²의 면적당 용량 및 5C 율속의 조건에서 U-CD의 농도 변화에 따른 Li/Li 대칭셀(symmetric-cell)의 사이클 유지 특성을 나타낸다.

도 22는 도 21에서 도출된 결과 중 전압 변화를 그래프화한 것이다. 전해액 농도는 0.5 mg/mL(a, b)이다.

도 23은 다양한 농도의 U-CD가 분산된 전해액을 포함하는 Li/Li 대칭셀의 전기화학적 성능을 나타낸다. (a)는 0.5 mA h/cm² 면적당 용량 및 2.5C 율속의 조건에서 사이클 보유 특성을, (b)는 0.5 mA h/cm² 면적당 용량 및 0.5C 율속의 조건에서 사이클 보유 특성을 나타낸다.

도 24는 U-CD를 사용한 Li/Li 대칭셀의 전기화학적 성능을 나타낸다. 전해액의 농도는 0.5 mg/mL이며, 0.5 mA h/cm² 면적당 용량 및 5C 율속의 조건에서 사이클 보유 특성을 나타낸다.

도 25는 초기 단계(initial stage)에서 분리된 Li/Cu 반전지의 사진이다. 이때, 스케일 바는 5 mm이며, 전기화학적 테스트는 1 mA h/cm²의 면적당 용량 및 1C 율속의 조건에서 수행되었다.

도 26은 많은 사이클 후에 분리된 Li/Li 대칭셀의 사진이다. 이때, 스케일 바는 5 mm이며, 전기화학적 테스트는 0.5 mA h/cm² 면적당 용량 및 5C 율속의 조건에서 수행되었다.

도 27은 F 1s, O 1s, C 1s, 및 Li 1s 고해상도 XPS 스펙트럼 분석에 의해 측정된, 리튬 금속을 사이클링한 후 생성된 SEI의 화학적 조성을 나타낸다.

도 28은 기능화된 탄소나노점 기반 균일한 리튬 플레이팅으로부터 유도되는 안정적인 전기화학적 성능을 나타낸다.

a, c는 기능화된 탄소나노점이 없는 경우를, b, d는 기능화된 탄소나노점을 사용한 경우 500 사이클 후의 리튬 금속의 SEM 이미지를 나타낸다. 스케일 바(scale bar)는 200 μm (a-d)이다. 전해액 농도는 0.5 mg/mL이다.

도 29는 1 mA h/cm²의 면적당 용량 및 0.1C 율속의 조건에서 Li/LCO 풀셀(full-cell)의 첫 번째 사이클 전압 그래프를 나타낸다.

도 30은 1 mA h/cm²의 면적당 용량, 1C 율속 및 20 μm 두께의 얇은 리튬 금속을 사용한 극한 조건에서 Li/LCO 풀셀(full-cell)의 사이클 유지 특성을 나타낸다.

도 31은 300 μm 두께의 리튬을 포함하는 Li/LCO 풀셀의 사이클 유지 특성을 나타낸다. (a)는 1 mA h/cm²의 면적당 용량 및 5C 율속의 조건에서, (b)는 3 mA h/cm²의 면적당 용량 및 1C 율속의 조건에서 수행되었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 발명은 탄소를 포함하는 코어; 및
- [0031] 상기 코어 표면에 형성된 작용기를 포함하는 기능화된 탄소나노점을 제공한다.
- [0032] 본 발명에 따른 기능화된 탄소나노점은 표면 음전하를 띠어 정전기적 인력을 통해 리튬 이온을 끌어당길 수 있으며, 다양한 탄소 및 질소 포함 작용기로 인해 리튬 이온과 강한 결합력을 가진다.
- [0033] 일 구체예에서 기능화된 탄소나노점의 평균 입경은 1 내지 100 nm, 1 내지 30 nm, 2 내지 10 nm 또는 2 내지 5 nm일 수 있다. 상기 기능화된 탄소나노점의 크기는 산업상 적용시 분산성에 영향을 미치며, 본 발명의 평균 입경에서 분산성이 매우 우수하다. 예를들어, 평균 입경이 100 nm를 초과할 경우 상기 탄소나노점이 응집되어 분산성이 저하될 우려가 있으며, 이에 따라 전지의 전해액으로의 적용 효율이 낮아지게 된다. 또한, 상기 평균 입경 범위에서 후술한 리튬 이온의 플레이팅 시 상기 리튬 이온이 전극 상에 균일하게 증착될 수 있다.
- [0034] 본 발명의 기능화된 탄소나노점은 코어로 탄소를 포함하며, 작용기로 산소 및/또는 질소 원자를 포함한다. 구체적으로 본 발명의 기능화된 탄소나노점은 C_xO_yN_z의 구성을 가질 수 있다. 이때, x, y 및 z는 원소분율로서 상기 x는 0.4 내지 0.6이고, y는 0.2 내지 0.3이며, z는 0.1 내지 0.2일 수 있다(x+y+z=1). 상기 구성에서 목적하는 기능화된 탄소나노점의 평균 입경을 만족할 수 있으며, 작용기의 효율을 극대화할 수 있다. 상기 y 및 z의 합량

비율을 조절하여 작용기의 구성 비율을 높이거나 줄일 수 있으며, 이는 후술할 탄소 전구체 및 도핑제의 종류 및 함량을 조절하여 달성할 수 있다.

- [0035] 기능화된 탄소나노점의 코어의 표면에는 작용기가 형성된다. 상기 작용기의 종류는 리튬 이온과 결합력을 가진다면 특별히 제한되지 않으며, 산소 원자 및 질소 원자 중 하나 이상을 포함하는 작용기일 수 있다. 상기 산소 원자 및 질소 원자는 상기 기능화된 탄소나노점과 리튬 이온의 반응시 활성 사이트(active sites)로 작용할 수 있다.
- [0036] 구체적으로, 상기 작용기는 카르복실기(COOH), 카르보닐기(C=O), 하이드록시기(OH), 피리디닉-N(pyridinic-N) 및 피롤릭-N(pyrrolic-N)으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 이때, 카르복실기(COOH), 카르보닐기(C=O) 및 하이드록시기(OH)를 산소 포함 작용기라 표현할 수 있으며, 피리디닉-N(pyridinic-N) 및 피롤릭-N(pyrrolic-N)을 질소 포함 작용기라 표현할 수 있다.
- [0037] 상기, 질소 포함 작용기인 피리디닉-N(pyridinic-N) 및 피롤릭-N(pyrrolic-N)은 탄소 배열 중에 탄소(C)가 질소(N)로 치환된 형태로서, 구체적으로, 피리디닉-N(pyridinic-N)은 질소(N)에 2개의 탄소(C)가 연결된 형태이고, 피롤릭-N(pyrrolic-N)은 질소(N)에 2개의 탄소(C)와 1개의 수소(H)가 연결된 형태이다. 이러한 질소 포함 작용기는 리튬 이온 흡착을 위한 강력한 활성 사이트로서 작용할 수 있다.
- [0038] 일 구체예에서, 본 발명의 기능화된 탄소나노점에서 상기 기능화된 탄소나노점 전체 분율에 대하여, 카르복실기(COOH)는 0.5 내지 5% 또는 1 내지 3.5%로 포함될 수 있고, 카르보닐기(C=O)는 5 내지 20% 또는 7 내지 15%로 포함될 수 있으며, 하이드록시기(OH)는 1 내지 10% 또는 3 내지 8%로 포함될 수 있다. 또한, 피리디닉-N(pyridinic-N)은 1 내지 10% 또는 3 내지 8%로 포함될 수 있으며, 피롤릭-N(pyrrolic-N)은 2 내지 10% 또는 4 내지 10%로 포함될 수 있다. 이때, 분율은 XPS의 high resolution의 결과에 따라 측정된 값을 의미한다.
- [0039] 본 발명에서 상기 작용기는 리튬 이온과 다양한 결합을 형성하며, 상기 결합의 종류는 기능화된 탄소나노점에 존재하는 작용기의 종류 및 분포 위치 등에 따라 달라질 수 있다.
- [0040] 일 구체예에서, 하나의 작용기가 리튬 이온과 결합을 형성할 수 있는데, 이 경우 상기 작용기를 단일 작용기라 할 수 있다. 구체적으로, 카르복실기(COOH), 카르보닐기(C=O), 하이드록시기(OH), 피리디닉-N(pyridinic-N) 및 피롤릭-N(pyrrolic-N) 각각은 리튬 이온과 결합을 형성할 수 있다(도 10a).
- [0041] 또한, 일 구체예에서, 두 개 이상의 작용기, 구체적으로 이중 작용기와 리튬 이온이 결합을 형성할 수 있다. 여기서 "결합"은 2개의 작용기와 리튬 이온이 직접적으로 결합을 형성하는 경우뿐만 아니라, 하나의 작용기는 리튬 이온과 결합을 형성하고 다른 하나의 작용기는 상기 결합에 영향을 미치는 경우(즉, 결합 에너지에 영향을 미치는 경우)도 포함하는 의미로 사용할 수 있다.
- [0042] 구체적으로, 이중 작용기로 사용될 경우, 산소 포함 작용기 중 하나와 질소 포함 작용기 중 하나가 사용될 수 있는데, 하나의 예에서, 리튬 이온은 질소 포함 작용기의 N 사이트에 결합을 형성하고 그 뒤 산소 포함 작용기와 결합을 형성할 수 있으며, 다른 예에서, 리튬 이온은 산소 포함 작용기의 O 사이트에 결합을 형성하고 그 뒤 질소 포함 작용기와 결합을 형성할 수 있다.
- [0043] 상기 리튬 이온과 결합을 형성하는 작용기 구성에 따라 상이한 결합 에너지 값을 가지며, 본 발명에서는 1.50 eV 이상의 결합 에너지 값을 가질 수 있다. 보다 구체적으로, 리튬 이온은 피리디닉-N(pyridinic-N)의 N 사이트 및 카르복실기(COOH)와 결합을 형성할 수 있으며, 또한, 피리디닉-N(pyridinic-N) 및 카르보닐기(C=O)와 결합을 형성할 수 있다. 상기와 같은 결합 시 3.00 eV 이상의 높은 결합 에너지 값을 가질 수 있다. 상기 리튬 이온이 피리디닉-N(pyridinic-N)의 N 사이트 및 카르복실기(COOH)와 결합을 형성할 경우, 즉, 작용기가 피리디닉-N(pyridinic-N) 및 카르복실기(COOH)의 구성을 가질 경우, 피리디닉-N의 N 사이트에 리튬 이온이 결합되고, 상기 피리디닉-N에 결합된 리튬 이온이 카보닐과 다른 이온 결합을 형성하여 보다 강한 결합에너지를 가질 수 있다.
- [0044] 또한, 일 구체예에서 기능화된 탄소나노점은 -1 mV 내지 -100 mV 또는 -10 내지 -30 mV의 ζ-포텐셜 값을 가질 수 있다. 상기 범위에서 정전기적 인력을 통해 리튬 이온을 끌어당길 수 있다.
- [0046] 또한, 본 발명은 전술한 기능화된 탄소나노점의 제조 방법을 제공한다.
- [0047] 본 발명에 따른 기능화된 탄소나노점은 탄소 전구체 및 도핑제를 포함하는 탄소 전구체 용액에서 상기 탄소 전구체 및 도핑제를 반응시켜 제조할 수 있다.

- [0048] 이때, 용매로 물 또는 유기용매를 사용할 수 있으며, 바람직하게, 유기용매를 사용할 수 있다. 상기 유기용매로 디메틸포름아미드(DMF), 에탄올, 디메틸설폭사이드, 톨루엔 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 본 발명에 의해 제조되는 기능화된 탄소나노점이 전지의 전해액에 포함될 경우 상기 전해액으로 유기용매를 사용하므로, 상기 유기용매에서 제조된 탄소나노점을 사용하는 것이 전해액 분산에 유리하다. 즉, 물보다 유기용매에서 제조하는 것이 전해액으로 적용에 유리할 수 있다.
- [0049] 본 발명에서 상기 반응은 용매열 반응(solvothermal synthesis) 또는 마이크로파 열분해(microwave pyrolysis)일 수 있으며, 구체적으로 용매열 반응일 수 있다. 상기 합성법에 따라 탄소나노점의 유기용매에의 분산성에 영향을 미칠 수 있다.
- [0050] 용매열 반응 또는 용매열 합성(solvothermal synthesis) 또는 용매열 분해는 액상합성법 중 하나로, 용매의 끓는점 이상으로 올려 고체 화합물을 합성하는 방법이다. 용매의 끓는점 이상으로 온도를 올리므로 반응계의 압력이 증가하고, 반응물의 반응성 및 결정 성장이 용이하다.
- [0051] 일 구체예에서 탄소 전구체는 탄소 공급원으로서 기능하며, 또한, 작용기 형성에 기여할 수 있다. 이러한 탄소 전구체는 시트르산(citric acid), 글로코오스 및 슈크로오스로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 예를 들어, 시트르산을 사용할 경우, 상기 시트르산은 코어를 형성하기 위한 탄소 공급원으로 작용할 뿐만 아니라, 산소 등을 제공하여 작용기 형성에도 기여할 수 있다.
- [0052] 상기 전구체 용액에서 탄소 전구체의 함량은 0.1 내지 10 mmol, 0.1 내지 5 mmol 또는 3 내지 5 mmol일 수 있다. 상기 함량 범위에서 제조되는 기능화된 탄소나노점은 음전하를 가질 수 있으며, 리튬 이온과 결합에너지가 강한 작용기의 비율이 높다는 장점을 가진다.
- [0053] 본 발명에서는 반응시 도핑제를 사용하여 탄소나노점에 작용기를 부여할 수 있다. 상기 도핑제의 종류에 따라 작용기의 종류가 달라질 수 있으며, 도핑제가 질소 원자를 포함할 경우 탄소나노점에 질소 원자를 포함하는 작용기를 형성시킬 수 있고, 또한, 산소 원자를 포함할 경우 탄소나노점에 산소 원자를 포함하는 작용기를 형성시킬 수 있다. 구체적으로 상기 도핑제로 우레아, 에틸렌디아민, 암모니아, 멜라민, 에탄올아민, 트리에틸렌디아민 및 테트라에틸렌트리아민으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상을 사용할 수 있다. 본 발명에 따른 기능화된 탄소나노점은 도핑제의 종류에 따라, 도핑제로 에틸렌디아민을 사용할 경우 에틸렌디아민-기반 질소-기능화된 탄소나노점(N-CD)으로, 도핑제로 우레아를 사용할 경우 우레아-기반 질소-기능화된 탄소나노점(U-CD)으로 표현할 수 있다.
- [0054] 상기 전구체 용액에서 도핑제의 함량은 1 내지 20 mmol 또는 5 내지 15 mmol일 수 있다. 상기 도핑제의 종류 및 함량에 따라 제조되는 기능화된 탄소나노점의 작용기 구성이 달라질 수 있으며, 상기 함량 범위에서 리튬 이온과의 반응성을 우수한 작용기를 형성할 수 있다.
- [0055] 본 발명에서는 특히, 용매열 반응을 통해 표면에 작용기가 형성된 탄소 코어로 구조를 가지는 구형의 입자를 제조할 수 있다.
- [0056] 일 구체예에서 용매열 반응 조건은 특별히 제한되지 않으며, 탄소 전구체 및 도핑제의 종류 및 제조하고자 하는 탄소나노점의 크기에 맞춰 적절히 조절할 수 있다.
- [0058] 또한, 본 발명은 전술한 기능화된 탄소나노점을 포함하는 리튬금속전지용 전해액 조성물을 제공한다.
- [0059] 본 발명에서 기능화된 탄소나노점은 탄소를 포함하는 코어; 및 상기 코어 표면에 형성된 작용기를 포함하고, 1 내지 100 nm의 작은 평균 입경을 가진다. 또한, 코어 표면에 형성된 산소 포함 작용기 및/또는 질소 포함 작용기를 통해 전해액 조성물에서 우수한 분산성을 가진다.
- [0060] 이러한 기능화된 탄소나노점은 전해액 조성물에서 0.01 내지 5 mg/mL 또는 0.1 내지 1 mg/mL의 함량으로 포함될 수 있다. 상기 함량 범위에서 전해액 조성물 내에서의 분산성이 우수하다. 상기 함량이 0.01 mg/mL 미만이면, 리튬 이온을 효과적으로 끌어들이지 못할 우려가 있으며, 5 mg/mL를 초과하면 전지 저항이 증가할 우려가 있다.
- [0061] 일 구체예에서 상기 전해액 조성물은 본 발명에 따른 탄소나노점 외에 유기 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다.
- [0062] 상기 유기 용매는 카보네이트; 에테르; 설폭사이드; 아마이드; 및 니트릴로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 상기 카보네이트는 플루오르에틸렌 카보네이트(FEC), 비닐렌 카보네이트(VC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 디에틸 카보네이트(DEC) 및 에틸 메틸카보네이트(EMC)일 수 있고, 에테르는 1,2-디메톡시 에테인(DME), 1,3-디옥솔레인(DOL), 테트라글라임(TEGDME), 디글라임

(DEGDME) 및 디메틸 폴리에틸렌 글라이콜(PEGDME)일 수 있으며, 설펝사이드는 디메틸 설펝사이드(DMSO)일 수 있고, 아마이드는 디메틸 포름아마이드(DMF) 및 디메틸 아세트아마이드(DMAc)일 수 있으며, 니트릴은 아세토니트릴일 수 있다. 또한, 상기 리튬염은 리튬 포스페이트; 리튬 보레이트; 리튬 아르세네이트; 및 리튬 설펝이미드로 이루어진 그룹으로부터 선택된 하나 이상일 수 있다. 상기 리튬 포스페이트는 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF₆)일 수 있고, 리튬 보레이트는 리튬 테트라플루오르보레이트(LiBF₄)일 수 있으며, 리튬 아르세네이트는 리튬 헥사플루오르아르세네이트(LiAsF₆)일 수 있고, 리튬 클로레이트는 리튬 퍼클로레이트(LiClO₄)일 수 있으며, 리튬 설펝아이드는 리튬 트리플루오르설펝아이드(LiCF₃SO₃)일 수 있고, 리튬 설펝아이드는 리튬 설펝아이드(Li₂SO₄)일 수 있으며, 리튬 나이트레이트는 리튬 나이트레이트(LiNO₃)일 수 있고, 리튬 설펝이미드는 리튬 비스(트리플루오로메탄) 설펝이미드(LiN(SO₂CF₃)₂), 리튬 비스(플루오르설펝아이드)이미드(LiFSI) 및 리튬 비스(트라이플루오르메테인)설펝아이드(LiTFSI)일 수 있다.

- [0063] 일 구체예에서, 상기 리튬금속전지는 리튬공기전지, 리튬이온전지, 리튬고분자전지 또는 리튬설펝전지 동일 수 있다.
- [0065] 또한, 본 발명은 리튬금속 음극;
- [0066] 양극;
- [0067] 집전체; 및
- [0068] 본 발명에 따른 전해액 조성물을 함유하는 리튬금속전지를 제공한다.
- [0069] 이때, 음극은 집전체 위에 형성될 수 있다.
- [0070] 본 발명에서 리튬금속 음극, 양극 및 집전체는 당업계에서 사용되는 것을 제한없이 이용할 수 있다.
- [0071] 일 구체예에서 집전체는 금속으로 전지의 전압 범위에서 반응성이 없는 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어 알루미늄 또는 구리 호일을 사용할 수 있다.
- [0072] 본 발명에 따른 리튬금속전지는 전해액 조성물이 기능화된 탄소나노점을 포함함으로써 리튬 덴드라이트의 형성을 억제할 수 있다. 전지의 반복적인 충전/방전 과정에서 생기는 넓은 표면적을 가지는 침상형 구조의 리튬 덴드라이트는 낮은 쿨롱 효율 등의 문제를 유발한다. 본 발명에서는 기능화된 탄소나노점을 사용하여 상기 탄소나노점의 서틀 역할을 통해 균일한 SEI 층을 형성하게 하고 리튬 덴드라이트의 형성을 억제할 수 있다.
- [0073] 구체적으로, 전해액 조성물에 포함되는 기능화된 탄소나노점은 리튬 이온과 결합하여 하나 이상의 탄소나노점-리튬 이온 군집을 형성한다. 전기장이 가해지면 탄소나노점의 서틀 역할을 통해 상기 군집은 음극 집전체 쪽으로 이동하고, 집전체 인접 부근에서 상기 군집 중의 리튬 이온은 전자를 받아 리튬 금속으로 환원되어 균일한 고체-전해질 계면(solid-electrolyte interface, SEI)을 형성한다. 이를 통해 리튬 덴드라이트의 형성을 억제할 수 있다.
- [0074] 후술할 본 발명의 실시예에서는 기능화된 탄소나노점의 서틀 역할을 확인하였다. 구체적으로, 리튬 플레이팅/스트리핑 형태(plating/stripping morphology)를 관찰하기 위해 ex situ 투과전자현미경(ex situ transmission electron microscopy, TEM) 분석을 수행하였다. 그 결과, 기능화된 탄소나노점을 포함하는 전해액은 우수한 전기화학적 성능을 보였으며, 하프셀(half cell)에서 100 사이클 동안 95.5%의 평균 쿨롱 효율, 대칭셀(symmetric cell)에서 500 사이클 동안 안정된 과전압 값(overpotential value), 및 풀셀(full cell)에서 100 사이클 후 99.9%의 용량 보유율(capacity retention)을 나타내었다. 이를 통해, 기능화된 탄소나노점을 이용한 균일한 리튬 증착은 리튬금속전지의 실용적인 사용에 대한 새로운 설계 패러다임을 제시할 수 있음을 확인할 수 있다.
- [0076] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범주 및 기술사상 범위 내에서 다양한 변경 및 수정이 가능함은 당업자에게 있어서 명백한 것이며, 이러한 변경 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연한 것이다.
- [0078] 실시예
- [0079] 제조예. 기능화된 탄소나노점(CD) 합성
- [0080] 기능화된 탄소나노점(CDs)은 탄화 방법(carbonization method)으로 합성되었다.
- [0081] 에틸렌디아민-기반 질소-기능화된 탄소나노점, 즉 N-CD를 제조하기 위하여, 960 mg의 시트르산(citric acid,

5.0 mmol, Aldrich) 및 347 mL의 에틸렌디아민(ethylene diamine, 5.0 mmol)을 10 mL의 물에 격렬히 교반하면서 2 분 동안 용해시켰다. 용액을 전자레인지(상업용 가정용 마이크로파, 700W)에 넣고 2 분 동안 가열하고, 실온(room temperature)으로 냉각시킨 후 황색 고체(yellow solid)를 얻었다. 상기 고체를 5.0 mL의 물로 희석하였다. 황색 현탁액(yellow suspension)을 2 일 동안 투석(SpectraPore MWC0 500 - 1,000)하여 염 및 미반응 화학물질을 제거하였다.

[0083] 한편, 우레아-기반 질소-기능화된 탄소나노점, 즉 U-CD를 제조하기 위하여, 1 내지 10 mmol의 시트르산(citric acid)을 10 mL의 DMF에 용해시켰다(참고문헌 34). 우레아(Urea, 10 mmol)를 DMF 용액에 첨가한 후, 밀폐된 Teflon-lined 오토 클레이브에서 180°C에서 12 시간동안 용매열(solvothermal) 반응시켰다. 실온(room temperature)으로 냉각시킨 후, 과량의 에틸아세테이트(ethyl acetate)를 다크 브라운(dark brown) 용액에 첨가하여 침전을 유도하였다. 에틸아세테이트 및 메탄올의 혼합물을 사용하여 수 차례 세척한 후, 검은색 분말을 진공 오븐에서 건조시켰다.

[0084] 사용된 시트르산의 함량에 따라, 시트르산을 1 mmol 사용한 경우 U-CD1으로, 시트르산을 3 mmol 사용한 경우 U-CD3 등으로 표현하였다.

[0085] 하기에서, 별다른 표시가 없는한 N-CD는 시트르산을 5.0 mmol 사용한 경우를 나타내며, U-CD는 시트르산을 3.0 mmol 사용한 경우를 나타낸다.

[0087] **실험예 1. 기능화된 탄소나노점 구조 및 물성 측정**

[0088] 미세구조는 주사전자 현미경(scanning electron microscopy, S-4800, Hitach), 투과전자 현미경(transmission electron microscopy, JEM-2100, JEOL), 주사투과전자 현미경(scanning transmission electorn microscopy, Tecnai G2 F20 X-Twin, FEI), 라만분석기(alpha300R, WITec), FT-IR 분석(670-IR, Varian), 제타 전위 분석기(zeta-potential analysis)(Zeta-potential analyser, Nano-zs, Malvern), XPS(K-alpha, Thermo Fisher), 및 원소 분석기(Element Analyzer, Flash 2000, Thermo Fisher)를 통해 측정하였다.

[0090] 또한, 구조 최적화(structural optimization) 및 총 에너지 계산(total energy calculation)은 PBE/6-31G* 레벨에서 Gaussian 09를 사용하여 수행하였다(참고문헌 35-36). 평형 구조(equilibrium structure)는 음의 주파수 모드(negative frequency mode)가 부재하면 확인되었다. 리튬 이온과 결합을 가지는 기능화된 탄소나노점의 최적화된 기하학적 구조(optimised geometry) 각각에 대하여, E(CD-Li+)-E(CD)-E(Li+)로 정의된 결합 에너지(binding energy)는 평형추 방법(counterpoise method)에 의해 보정된 베이스 세트 중첩 오차(basis set superposition error)로 계산되었다.

[0092] **(1) 기능화된 탄소나노점(CD) 분산성 측정**

[0093] 기능화된 탄소나노점(CD)의 화학적 구조(chemical structures) 및 관련된 표면 상태는 다양한 종류들의 탄소 전구체 및 합성 프로토콜(synthetic protocols)을 통해 정밀하게 조절할 수 있다(참고문헌 28).

[0094] 따라서, 본 발명에서는 서로 다른 물리적, 화학적 특성을 가지는 다양한 기능화된 탄소나노점을 제조하였다(도 2).

[0095] 우레아-기반 질소-기능화된 탄소나노점(U-CD)을 N, N-디메틸포름아미드(DMF)에서 시트르산과 우레아의 용매열 분해(solvothermal decomposition)를 통해 제조하였다. 또한, 에틸렌디아민-기반 질소-기능화된 탄소나노점(N-CD)을 시트르산 및 에틸렌디아민을 사용하여 마이크로파 열분해(microwave pyrolysis)로부터 합성하였다(참고문헌 29).

[0096] 정제후, 제조된 에틸렌디아민-기반 질소-기능화된 탄소나노점(N-CD) 및 우레아-기반 질소-기능화된 탄소나노점(U-CD)을 탄산염 전해액(carbonate electrolyte)에 분산시켰다.

[0097] 결과, N-CD 및 U-CD 모두 몇 달 동안 눈에 띄는 침전(precipitation) 없이, 다양한 농도(U-CD의 경우 0.01 - 5 mg/mL 범위)에서 전해액에 잘 분산되었다(도 3a 및 b). 또한, 6 개월 이후에도 전해액 안정성이 유지된 것을 확인할 수 있다(도 3c).

[0099] **(2) 기능화된 탄소나노점(CD) ζ-포텐셜 값 측정**

[0100] 실시예 1에서 제조된 N-CD 및 U-CD의 ζ-포텐셜 값을 측정하였다.

[0101] 상기 N-CD 및 U-CD는 물에서 각각 -5.0 ± 1.6 (N-CD) 및 -25.1 ± 0.6 mV(U-CD)의 음성 ζ-포텐셜 값(ζ-potential

values)을 나타내었다(도 4). 이를 통해, 본 발명에 따른 기능화된 탄소나노점의 표면이 음으로 대전된 것으로 예측된다.

[0103] (3) 기능화된 탄소나노점(CD)의 구조 특성 및 작용기의 결합 에너지(binding energy) 계산

[0104] 푸리에 변환 적외분광법(Fourier transform infrared(FT-IR) spectroscopy)을 수행하여 U-CD 및 N-CD의 작용기를 확인하였다(도 5).

[0105] 상기 도 5에서 점선은 1709 cm^{-1} 로 카복실산 그룹을 나타낸다. FT-IR 스펙트럼을 통해 O-H 및 N-H 신축(stretching)에 상응하는 3222 cm^{-1} 에서 U-CD 및 N-CD 모두 넓은 피크(perk)를 가지를 것을 확인할 수 있다. 흡미흡계도, 카르복실산의 피크 강도(peak intensity)는, ζ -포텐셜 측정법에 따라 1709 cm^{-1} 에서 N-CD로 얻은 것보다 U-CD에서 상당히 높다.

[0107] 또한, 원소 분석(Elemental analysis, EA) 및 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)을 수행하여, N-CD 및 U-CD의 화학적 구성(compositions) 및 구조(structures)를 분석하였다.

[0108] 화학적 구성 분석 결과, N-CD 및 U-CD의 주요 구성 성분은 C, N, O로 나타났다(도 6).

[0109] 그리고, 구조 분석 결과, C 1s 및 N 1s XPS 스펙트럼은 기능화된 탄소나노점에 리튬 이온과의 상호작용 사이트(interaction sites) 역할을 할 수 있는 O 및 N-기반 작용기가 존재하는 것으로 나타났다(도 7). 고해상도 C 1s 스펙트럼은 N-CD 및 U-CD에 다른 비율의 산소 포함 작용기가 존재하는 것으로 나타났다(도 8 왼쪽 그래프 및 도 9a). U-CD는 3.2%의 카르복실산기(288.6 eV)를 포함하는 반면, N-CD는 1.0%의 카르복실산기만을 포함하며, 이는 ζ -포텐션 및 FT-IR 결과와 잘 일치하였다.

[0110] 피롤릭-N 및 피리디닉-N과 같은 질소 포함 작용기와 산소 포함 작용기 모두가 N의 고립 전자쌍(lone-pair electrons)의 존재로 인해 리튬-탄소나노점 군집(clusters) 형성에 중요하다는 것이 잘 알려져 있다(참고문헌 30). 도 8 오른쪽 그래프 및 도 9b에 도시된 바와 같이, N-CD 및 U-CD는 피롤릭-N, 피리디닉-N 및 그라파이트-N과 같은 질소기반 작용기를 포함한다. 하지만, 각각의 탄소나노점에 포함된 질소 포함 작용기의 비율은 분명하게 다르다. 특히 N-CD에서 피롤릭-N(7.6%) 및 그라파이트-N(4.4%)의 비율이 우세한 반면, U-CD는 피롤릭-N(9.1%) 및 피리디닉-N(7.8%)을 주요 성분으로 포함한다. 따라서, 탄소나노점에 존재하는 표면 음전하 및 다양한 작용기의 조합은 U-CD가 리튬 이온 흡착을 위한 활성 사이트를 제공할 수 있게 한다.

[0112] 이를 증명하기 위하여, 밀도 함수 이론(density functional theory, DFT) 방법을 사용하여 리튬 이온과 기능화된 탄소나노점의 작용기 사이의 상호 작용의 결합 에너지를 계산하였다.

[0113] 기능화된 탄소나노점의 구조는 3차원(three-dimensional, 3D) 모델이 리튬 이온 및 작용기 사이의 상호관계를 더 잘 이해할 수 있지만, 이를 단순화하기 위해 2 차원(two-dimensional, 2D) 그라파이트 구조에 다른 작용기를 배치하였다.

[0114] 원소 분석(Elemental analysis, EA) 및 X-선 광전자 분광법(X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 실험 결과를 바탕으로, 엣지 작용기(edge functional groups)의 가장 가능성 있는 역할에 초점을 맞추어, 본 발명에서는 카르보닐(carbonyl), 카르복실(carboxylic), 피롤릭-N(pyrrolic-N) 및 피리디닉-N(pyridinic-N)기와 같이 다양하고 뚜렷한 작용기 구조를 가지는 작은 sp^2 -탄소 모델을 작성하였다(도 2d 및 도 10a 내지 c).

[0115] 먼저 각 작용기 및 리튬 이온 사이의 결합 효과(binding effect)를 조사하였다.

[0116] 산소 작용기의 밀도 함수 이론(DFT) 계산에 따르면, 기능화된 탄소나노점의 카르보닐(-2.84 eV) 및 카르복실(-2.68 eV) 작용기는 질소 포함 작용기에 비해 리튬 이온 흡수에 바람직하다(도 11 왼쪽 그래프). 질소 포함 작용기 중에서 피리디닉-N(pyridinic-N)(-2.29 eV)은 피롤릭-N(pyrrolic-N)(-2.10 eV)보다 약간 큰 결합 에너지를 갖는다. 각 O 및 N 원자의 음의 평균 전하(negative Mulliken charges)(케톤 O의 경우 -0.62, 피리디닉-N의 경우 -0.60, 피롤릭-N의 경우 -0.58)는 주요 상호 작용이 이온 형태임을 암시한다. 그러나, 리튬 이온이 두 작용기, 즉 질소 포함 작용기와 산소 포함 작용기 사이에 위치할 때, 질소 포함 작용기의 결합 에너지는 상승 효과(synergetic effect)로 인해 크게 증가한다(도 11 오른쪽 그래프).

[0117] 특히, 피리디닉-N 및 카르복실산기의 조합의 결합 에너지는 -3.45 eV로 강한 반면, 카르복실산기와 피롤릭-N의 조합의 결합 에너지는 단지 -1.80 eV이다(표 1). 이는 피리디닉-N에 결합된 리튬 이온은 카보닐과 다른 이온 결합을 형성할 수 있으나, 피롤릭-N은 근처의 산소기와 거리가 멀어 가능하지 않기 때문이다.

표 1

NO.	Functional group	Binding energy (eV)
1-1	COOH	-2.66
1-2	C=O	-2.89
1-3	OH	-1.96
2-1	Pyridinic N	-2.29
2-2	Pyrolic N	-2.10
3-1	Pyridinic N + COOH (N site)	-3.45
3-1	Pyridinic N + COOH (O site)	-2.65
3-2	Pyridinic N + C=O	-3.40
3-3	Pyridinic N + OH (N site)	-2.78
3-3	Pyridinic N + OH (O site)	-1.86
4-1	Pyrolic N + COOH (N site)	-1.80
4-1	Pyrolic N + COOH (O site)	-2.85
4-2	Pyrolic N + C=O (N site)	-1.72
4-2	Pyrolic N + C=O (O site)	-2.50
4-3	Pyrolic N + OH (N site)	-2.13
4-3	Pyrolic N + OH (O site)	-2.44

[0119]

[0121] 따라서, 상기 결과를 통해, 풍부한(abundant) 카복실산기와 N-엣지 상태(N-edge states)를 포함하는 U-CD가 강한 상호 작용을 가지며, 리튬 이온에 대해 균일한 핵형성 사이트를 제공할 수 있을 것으로 판단된다.

[0123] **제조예 2. 기능화된 탄소나노점을 포함하는 전해액 제조**

[0124] 제조예 1에서 제조된 기능화된 탄소나노점(CD)을 아르곤 분위기하에서 1.3 M LiPF₆ 에틸렌카보네이트/디에틸카보네이트(ethylene carbonate/diethyl carbonate, EC/DEC, 3/7 vol.%) 용액 5 mL에 0.01-5 mg/mL의 농도로 첨가하였다. 그 뒤, 격렬한 교반 및 초음파 처리(ultrasonication)를 수행하여 기능화된 탄소나노점을 균일하게 분산시켰다.

[0125] 수득된 기능화된 탄소나노점 현탁액(CD suspensions)은 한달 이상 동안 분산 정도(degree of dispersion)를 유지하여, 균일한 리튬 플레이팅(plating)이 가능하였다.

[0126] 이때, 비교제조예로 기능화된 탄소나노점을 사용하지 않고, 1.3M LiPF₆ EC/DEC 3:7 (vol%) 로 구성된 전해액을 사용하였다.

[0128] **실험예 2. 기능화된 탄소나노점을 포함하는 전해액에 대한 리튬 플레이팅/스트리핑 평가**

[0129] 배터리 사이클이 진행되는 동안 기능화된 탄소나노점의 역할을 확인하기 위해 Ex-situ TEM 분석 기법을 활용하였다(참고문헌 31, 32), 상기 분석 시 기능화된 탄소나노점으로 리튬 이온에 가장 강한 친화성을 가지는 U-CD3를 사용하였다.

[0130] 상기 Ex situ TEM 분석은 구리 집전체(current collector) 대신에 구리 TEM 그리드(TEM grid) 상에 전기화학적 리튬 플레이팅/스트리핑(plating/stripping)을 하여 수행되었다.

[0131] 구체적으로, 2032-코인형 Li/Cu 하프셀(2032-coin type Li/Cu half-cell) 시스템을 사용하고, 집전체(current collector) 및 리튬 금속 사이에 TEM 그리드를 위치시킴으로써, 전기화학적 리튬 플레이팅/스트리핑이 TEM 그리드에서 성공적으로 발생하였다. U-CD의 역할을 알아보기 위하여, U-CD를 사용한 것과 사용하지 않은 TEM 그리드의 다양한 상태(아무런 처리하지 않은 상태(bare), 전해액만 떨어뜨린 상태(electrolyte dropping), 전해액 떨어뜨린 후 세척한 상태(rinsing), 리튬 플레이팅한 상태(Li plating), 리튬 플레이팅 후 스트리핑한 상태(Li stripping) 및 리튬 재플레이팅한 상태(Li replating))가 설계되었다. TEM 그리드는 아르곤으로 충전된 글로브

박스에서 코인 셀(coin cells)을 분해하여 얻었고, 그 다음 TEM 홀더로 이송하였다.

- [0132] 도 12에 나타난 바와 같이, electrolyte dropping(Electrolyte drop) 상태의 TEM 그리드는 지지분한 그리드 표면을 가졌으며, U-CD가 응집되었다. 또한, rinsing(Drop and rinse) 상태의 TEM 그리드는 비-전기화학적 흡착에 의한 약한 접착력에 의해 깨끗한 그리드 표면을 가졌다. 즉, U-CD가 분산된 전해액은 전기화학적 구동력(driving force) 없이는, 집전체(current collector)에 물리적으로 흡착될 수 없음을 확인할 수 있다.
- [0133] U-CD의 효과(supporting effect)를 확인하기 위하여, TEM 및 high-angle annular darkfield scanning transmission electron microscopy(HAADF-STEM)을 통해 U-CD 유무에 따른 리튬 플레이팅/스트리핑 거동을 관찰하였다.
- [0134] 기능화된 탄소나노점 없이 수행된 리튬 플레이팅은 두꺼운 SEI 층의 발달과 함께 전체 그리드 격자를 덮는 리튬 덴드라이트의 성장을 가져왔다(도 13a, e, 및 i). 이러한 불규칙한(disordered) 리튬 가지들은 스트리핑 과정에서 파괴되고, 리튬 및 전해액 사이의 반응에 노출되어 연속적인 SEI 형성 및 균열을 일으켜, 결과적으로 낮은 쿨롱 효율(Coulombic efficiency) 및 낮은 사이클 성능(cyclability)을 나타내었다(도 13b, f 및 j).
- [0135] U-CD를 함유하는 전해액의 경우, U-CD 표면의 강력한 상호작용으로 리튬 이온을 셔틀링 하였고, 균일한 리튬 플레이팅을 얻을 수 있었다.
- [0136] 상응하는 TEM 이미지는 리튬이 매끄럽게 적층되어 있고 그리드의 내부 및 외부 표면을 따라 약 5 nm 크기의 입자가 균일하게 분포함을 나타냈다(도 13c, g 및 k). 잘 뒤덮인 U-CD는 부작용 없이 덴드라이트 성장을 성공적으로 억제하여, 결점 없는(immaculate) 리튬 표면 및 안정한 SEI를 얻을 수 있었다. 무엇보다 중요한 점은, U-CD 이용한 플레이팅/스트리핑 샘플 사이에 거시적인 형상 차이가 없다는 점이다(도 13l).
- [0137] 미시적 형태 분석 및 EDS 분석결과, 표면에 있던 U-CD가 빠져나가면서 SEI가 다공성 구조로 변하고 흡착된 U-CD 밀도가 감소하는 것으로 나타났다(도 13d 및 h, 도 14). 구체적으로, 상기 도 14는 U-CD(U-CD5)를 이용한 플레이팅 및 스트리핑의 (a, d) TEM 이미지, (b, e) 원소 분포 및 (c, f) 원소 함량을 나타낸다. 상기 도 14를 통해 스트리핑 후 질소 함량이 감소한 것을 확인할 수 있었다.
- [0138] 또한, 부분적으로 탈착된(desorbed) U-CD는 재활용이 가능하고, TEM 상에서 100 사이클 후 구조적인 변화가 미미했으며, 이는 리튬금속전지가 장기간 동안 작동 할 수 있다는 것을 의미한다(도 15).
- [0140] **제조예 3. 제조예 2의 전해액을 포함하는 전지 제조**
- [0141] 전기화학적 테스트(Electrochemical tests)를 수행하기 위하여, 2032 코인형 Li/Cu 하프셀(2032 coin-type Li/Cu half-cell), Li/Li 대칭셀(Li/Li symmetric-cell) 및 Li/양극 풀셀(Li/cathode full-cell)를 제조하였다.
- [0142] Li/Cu 하프셀은 구리 집전체(current collector), 고분자 분리막(polymer separator, Celgard 2400) 및 리튬금속 전극(20 μm , 300 μm 두께, Honjo)으로 구성되었다.
- [0143] 대칭셀의 경우, 구리 집전체를 사용하는 대신 300 μm 두께의 리튬금속을 사용하였다.
- [0144] 풀셀의 경우 20 μm 두께의 리튬 전극을 LiCoO₂(LCO, L&F Inc.) 전극과 결합시켰다. LCO 양극(cathode)은 활물질 95 중량%, 바인더(폴리비닐리덴 플루오라이드(polyvinylidene fluoride, PVDF, KUREHA KF 1100)) 2.5 중량% 및 도전재(super-P(TIMCAL)) 2.5 중량%로 구성되며, ~ 7 mg/cm²의 로딩 레벨(loading level)을 가지는 슬러리 코팅 방법(slurry coating method)으로 제조되었다.
- [0145] 각 전지들의 전해액은 사이클 안정성(cycling stability)을 향상시키기 위해 0.01-5 mg/mL 기능화된 탄소나노점을 포함하는 1.3 M LiPF₆ 용액(EC/DEC, 3/7 vol.%)이었다.
- [0147] **실험예 3. 기능화된 탄소나노점의 사용한 전지의 사이클 성능(cycle performance) 측정**
- [0148] 기능화된 탄소나노점 첨가제의 역할을 확인하기 위하여, 전기화학적 분석을 수행하였다.
- [0149] 실험 조건은 다음과 같다. Li/Cu 하프셀에서 충/방전 속도 0.1-1C 율속 및 면적당 용량(areal capacity) 1 mA h/cm², Li/Li 대칭셀에서 1-5C 율속, 0.5-1 mA h/cm² 및 1.0V 스트리핑 컷-오프 전압, 마지막으로 Li/LCO 풀셀에서 0.1-1C 율속 및 3.0-4.45V 작동전압 조건으로 수행하였으며, 사이클 테스터(WBCS3000 전지 시스템, Wonatech)를 사용하여 측정되었다.

[0151] (1) Li/Cu 하프셀 테스트

[0152] Li/Cu 하프셀 테스트 결과, 과전압 값(overpotential values)이 순수 전해액(pristine electrolytes), N-CD(농도 0.5 mg/mL) 및 U-CD(농도 0.5 mg/ml) 순으로 감소하는 것으로 나타났다(도 16). 세 샘플의 초기 쿨롱 효율(initial Coulombic efficiency, ICE)은 약 95.0%로 실질적으로 동일했다. 그러나 각 샘플의 사이클 내구성(cycle durability)은 확연히 구분되었다(도 17). 이는 기능화된 탄소나노점 첨가제가 리튬 증착 동안 셀 저항(cell resistance)을 효과적으로 감소시키는 것을 나타내며, DFT 계산에 의해 결정된바와 같이 표면 음전하 및 리튬 이온에 대한 결합 에너지의 조합에 기인할 수 있다. 이와 같이, U-CD는 95.5%의 평균 쿨롱 효율로 가장 낮은 과전압(overpotential) 및 가장 안정한 사이클 성능(cyclability)을 나타낸다.

[0154] (2) Li/Li 대칭셀 테스트

[0155] Li/Li 대칭셀 테스트 결과, 기능화된 탄소나노점 첨가제의 존재 하에서 저항 감소(resistance decrease)를 확인하였으며, 이는 100 사이클 이상의 우수한 사이클 성능을 가지는 U-CD에서 얻어진 Li/Cu 하프셀 결과와 잘 일치하였다(도 18 및 도 19).

[0157] 또한 전해액의 최적 조건을 결정하기 위하여, 0.01 - 5.0 mg/mL 농도 범위의 U-CD를 제조하였으며(도 20), 상기 U-CD를 사용하여 Li/Li 대칭셀 테스트를 수행하였다.

[0158] 그 결과, 0.5 mg/mL 농도의 U-CD가 최고의 성능을 나타냈다(도 21, 도 22, 표 2 및 도 23 및 도 24). 이는 탄소나노점 농도가 묽었을 때는 리튬 이온을 효과적으로 끌어들이지 못하는 반면, 농도가 극도로 높으면 전지 저항이 증가하기 때문이다.

표 2

U-CD concentration

← No effect Optimal condition Cell resistance →
0.01 0.02 0.05 0.1 0.2 0.5 1.0 2.0 3.0 4.0 5.0

Cycle number	10 th	50 th	100 th	200 th	300 th	400 th	500 th
Concentration	ΔV (V)	ΔV (V)	ΔV (V)	ΔV (V)	ΔV (V)	ΔV (V)	ΔV (V)
0 mg mL ⁻¹	0.249	0.185	0.181	0.252	0.694	X	X
0.01 mg mL ⁻¹	0.286	0.192	0.171	0.165	0.193	0.255	0.569
0.02 mg mL ⁻¹	0.311	0.213	0.191	0.179	0.194	0.221	0.264
0.05 mg mL ⁻¹	0.286	0.195	0.177	0.168	0.184	0.216	0.410
0.1 mg mL ⁻¹	0.285	0.189	0.166	0.155	0.172	0.202	0.239
0.2 mg mL ⁻¹	0.286	0.197	0.167	0.154	0.168	0.196	0.228
0.5 mg mL ⁻¹	0.289	0.189	0.164	0.165	0.151	0.169	0.199
1.0 mg mL ⁻¹	0.308	0.204	0.178	0.165	0.182	0.225	0.434
2.0 mg mL ⁻¹	0.312	0.208	0.184	0.165	0.179	0.224	0.425
3.0 mg mL ⁻¹	0.194	0.166	0.164	0.177	0.194	0.214	0.245
4.0 mg mL ⁻¹	0.308	0.255	0.212	0.184	0.191	0.258	0.606
5.0 mg mL ⁻¹	0.284	0.223	0.183	0.188	0.209	0.380	1.127

[0160]

[0162] 리튬 증착의 형태는 다양한 측면에서 조사되었다. U-CD 유무에 따른 사이클 후 리튬 금속 표면을 관찰하였다. CD가 없는 경우, 리튬 금속(a) 및 리튬 금속이 플레이트된 Cu 호일(c)에 리튬을 증착시킬때 사이클 진행에 따라 리튬 금속이 부분적으로 응집되는 반면, U-CD를 사용한 플레이팅, 즉 리튬 금속(b) 및 리튬 금속이 플레이트된

Cu 호일(d)에 리튬을 증착시킬때에는 리튬 금속이 균일하게 분포되었다(도 25). 이러한 리튬 성장 경향은 대칭 셀에서도 관찰되었다(도 26). 즉, CD가 없는 경우, 리튬 금속(a)에 리튬을 증착시킬때 사이클 진행에 따라 리튬 금속이 부분적으로 응집되는 반면, U-CD를 사용할 경우 리튬 금속(b)에 증착된 리튬 금속이 균일하게 분포되었다

[0163] 사이클 후 리튬 금속의 XPS 스펙트럼 분석결과, U-CD 샘플의 전반적인 피크 강도가 감소한 것을 확인했는데, 이는 표면 크랙과 전해액 분해 때문에 생성되는 SEI를 성공적으로 막았기 때문이다(도 27)(참고문헌 16, 33).

[0165] 추가적으로, 주사전자 현미경을 통해서도 형태학적 차이를 확인하였다.

[0166] U-CD 첨가제가 없는 경우, 부서진 리튬 조각들과 두꺼운 분해 층이 관찰되었다(도 28a 및 c). 대조적으로, U-CD를 사용한 경우, 리튬 덴드라이트 성장을 억제할뿐만 아니라 전해액 소비 및 분해를 최소화하면서 안정한 SEI를 형성하였다(도 28b 및 d). U-CD에 의한 부드러운(smooth) 리튬 축적 형태(accumulation morphology)가 관찰되고, 과전압(overpotential)은 리튬층의 형태와 밀접하게 관련되어 있음을 확인할 수 있다.

[0168] **(3) 풀셀 테스트**

[0169] 리튬금속전지의 실용적인 사용을 확인하기 위하여, 풀셀 테스트를 수행하였다. 20 μm 두께의 리튬 호일(약 4 mA h/cm²)을 LiCoO₂(LCO) 양극과 매칭시켰다. 초기쿨롱효율 값은 기능화된 탄소나노점이 없는 샘플의 경우 93.5%이고, U-CD가 있는 샘플의 경우 96.6%였다(도 29).

[0170] 사이클링 테스트 중에 전지 효율 차이(battery efficiency gap)가 두드러졌다. 평균 쿨롱 효율(average Coulombic efficiency)은 기능화된 탄소나노점이 없는 경우 98.1%이고, U-CD가 있는 경우 99.1%였다. 또한, 100 사이클 후에 시스템의 용량 보유 효율(capacity retention efficiency)은 기능화된 탄소나노점이 없는 경우 57.9%이고 U-CD가 있는 경우 99.9%였다(도 30).

[0171] 다양한 사이클 조건에서 역시 U-CD를 이용한 전지 성능 개선이 돋보였다(도 31).

[0173] 이러한 결과로부터 기능화된 U-CD가 균일한 리튬 플레이팅/스트리핑을 유도하여 하프셀, 대칭셀 및 심지어 풀셀과 같은 전지 유형에 관계없이 잘 구동한다는 것을 재확인하였다.

[0174] U-CD는 합성 가능성(synthetic feasibility), 기존의 전해액에 대한 우수한 분산성(superior dispersity) 및 호환성(compatibility)으로 인해 다른 유형의 리튬금속전지 시스템에도 적용될 수 있으므로, 실제 산업에 적용될 수 있는 잠재력이 상당할 것으로 예상된다.

[0177] 기능화된 탄소나노점은 전해액 첨가제로서 리튬 덴드라이트 억제 능력(Li dendrite suppression ability) 및 우수한 전기화학적 성능(electrochemical performance)을 나타냈다. 상기 기능화된 탄소나노점은 리튬 플레이팅 및 스트리핑 공정을 다음과 같이 효과적으로 안내한다:

[0178] 기능화된 탄소나노점의 표면 음전하(surface negative charges)와 다양한 산소 및 질소 구성(nitrogen configurations)에 대한 리튬 이온의 강한 결합 에너지(binding energy)의 조합(combination)은 전기화학적 테스트의 초기 단계(initial stage)에서 정전기력(electrostatic force)에 의해 리튬 이온을 끌어 당겼다. 또한, CD-리튬 이온 군집(CD-Li-ion clusters)를 형성하여 리튬 이온 셔틀 기능(shuttle ability)을 향상 시켰다. 따라서, 전기장과 전해액 용액 대류에 의해 CD-리튬 이온 군집이 집전체 쪽으로 함께 이동하게 된다. 상기 단계에서, CD-리튬 이온 그룹은 서로에 대한 반발력(repulsive force)의 영향을 받아, 집전체(current collector) 상에 균일하게 분포 된다.

[0179] 집전체 근처로 잘 유도되어 인접해 있는 리튬 이온은 전자를 받아 기능화된 탄소나노점을 가둔 채 리튬 금속으로 환원된다. 상기 환원된 리튬 금속은 초기 핵 크기에 의해 영향을 받아 리튬 금속 표면 출렁임 정도를 결정짓는다. 따라서 시드(seed) 크기를 최소화하는 것이 균일한 증착을 얻는데 중요하다. 특히, 2 내지 5 nm 크기의 기능화된 탄소나노점이 전체 시스템에 잘-분산되어 있기 때문에, 균일한 SEI 형성으로 균일한 리튬 스택킹(stack)이 발생할 수 있다. 리튬 스트리핑 과정에서, 고상의 리튬에 갇힌 탄소나노점은 리튬이 전자를 잃으면서 이온상태로 되돌아갈 때 일부 전해액쪽으로 빠져나간다. 하지만 원칙적으로 탄소나노점은 SEI를 통과할 수는 없다. 따라서 바깥쪽 표면에 흡착된 탄소나노점 입자들만이 전해액쪽으로 재분산될 수 있으며, 이 때 빠져나간 탄소나노점 때문에 SEI가 다공성 구조를 가지게 된다. 상기 기능화된 탄소나노점은 정전기적 인력으로 리튬 이온과 재결합(reunite)하며 사이클 중에 가역적으로(reversibly) 사용할 수 있다.

[0182] 정리하면, 본 발명에서는 리튬금속전지를 위한 전해액 첨가제로 단일-단계로 대량-생산할 수 있는 기능화된 탄

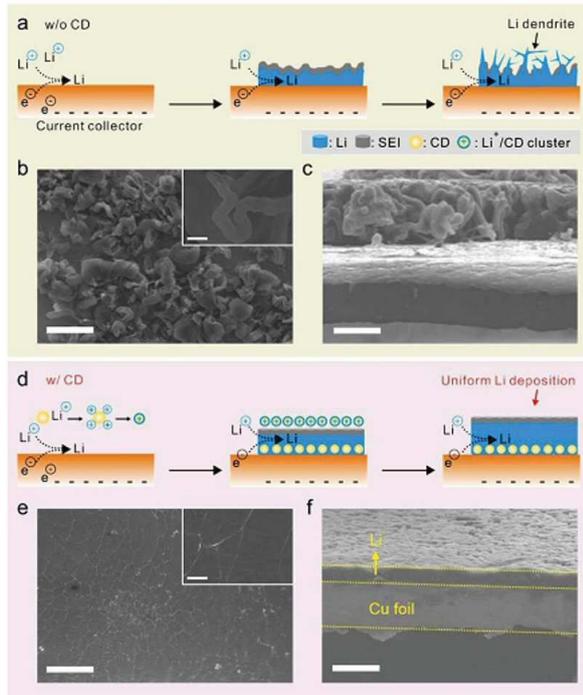
소나노점을 제공한다. 상기 기능화된 탄소나노점은 유기 전구 물질(organic precursors, 탄소 전구체)의 비율을 조절하여, 고도로 제어가능한 다양한 산소 및 질소 포함 작용기를 함유할 수 있다. 기능화된 탄소나노점은 불안정한 리튬 증착 억제에 특히 탁월하며, 표면 정전기적 인력과 강한 리튬 이온 친화력의 조합에 기인하여 우수한 전기화학적 특성을 나타낸다. 구체적으로, 나노 크기의 기능화된 탄소나노점은 초기 리튬 핵이 작게 생성 되도록 유도하여, 리튬금속이 안정한 SEI를 가진채로 이상적으로 쌓이게 된다.

- [0183] 본 발명의 전해액 첨가제는 탁월한 응용성으로, 산업 현장에서의 높은 가능성을 제시하며, 따라서 기능화된 탄소나노점 첨가제로 인한 균일화된 리튬 플레이팅은 리튬금속전지에 새로운 디자인 패러다임을 제공할 수 있다.
- [0185] [참고문헌]
- [0186] 1. Lin, D. C., Liu, Y. Y. & Cui, Y. Reviving the lithium metal anode for high-energy batteries. *Nat. Nanotechnol* 12, 194-206 (2017).
- [0187] 2. Zhang, R., Li, N. W., Cheng, X. B., Yin, Y. X., Zhang, Q. & Guo, Y. G. advanced micro/nanostructures for lithium metal anodes. *Adv. Sci.* 4, 1600445 (2017).
- [0188] 3. Ye, H., Xin, S., Yin, Y. X. & Guo, Y. G. Advanced porous carbon materials for high-efficient lithium metal anodes. *Adv. Energy Mater.* 7, 1700530 (2017).
- [0189] 4. Lu, Y. Y., Tu, Z. Y. & Archer, L. A. Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes. *Nat. Mater.* 13, 961-969 (2014).
- [0190] 5. Cheng, X. B. et al. Implantable solid electrolyte interphase in lithium-metal batteries. *Chem* 2, 258-270(2017).
- [0191] 6. Kim, M. S. et al. Langmuir-Blodgett artificial solid-electrolyte interphases for practical lithium metal batteries. *Nat. Energy* 3, 889-898 (2018).
- [0192] 7. Li, N. W. et al. A flexible solid electrolyte interphase layer for long-life lithium metal anodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 57, 1505-1509 (2018).
- [0193] 8. Li, N. W., Yin, Y. X., Yang, C. P. & Guo, Y. G. An artificial solid electrolyte interphase layer for stable lithium metal anodes. *Adv. Mater.* 28, 1853-1858 (2016).
- [0194] 9. Liu, Y. Y. et al. An artificial solid electrolyte interphase with high Li-ion conductivity, mechanical strength, and flexibility for stable lithium metal anodes. *Adv. Mater.* 29, 1605531 (2017).
- [0195] 10. Tikekar, M. D., Choudhury, S., Tu, Z. Y. & Archer, L. A. Design principles for electrolytes and interfaces for stable lithium-metal batteries. *Nat Energy* 1, 1-7 (2016).
- [0196] 11. Chen, S. R. et al. High-voltage lithium-metal batteries enabled by localized high-concentration electrolytes. *Adv. Mater.* 30, 1706102 (2018).
- [0197] 12. Jiao, S. H. et al. Stable cycling of high-voltage lithium metal batteries in ether electrolytes. *Nat. Energy* 3, 739-746 (2018).
- [0198] 13. Qian, J. F. et al. Anode-free rechargeable lithium metal batteries. *Adv. Funct. Mater.* 26, 7094-7102 (2016).
- [0199] 14. Qian, J. F. et al. High rate and stable cycling of lithium metal anode. *Nat. Commun.* 6, 6362 (2015).
- [0200] 15. Ren, X. D. et al. localized high-concentration sulfone electrolytes for high-efficiency lithium-metal batteries. *Chem* 4, 1877-1892 (2018).
- [0201] 16. Suo, L. M., Hu, Y. S., Li, H., Armand, M. & Chen, L. Q. A new class of solvent-in-salt electrolyte for high-energy rechargeable metallic lithium batteries. *Nat. Commun.* 4, 1481 (2013).
- [0202] 17. Liu, S. F. et al. 3D TiC/C core/shell nanowire skeleton for dendrite-free and long-life lithium metal anode. *Adv. Energy Mater.* 8, 1702322 (2018).

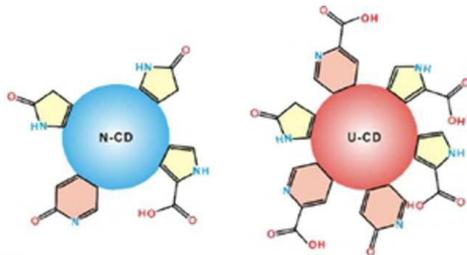
- [0203] 18. Yan, K. et al. Selective deposition and stable encapsulation of lithium through heterogeneous seeded growth. *Nat. Energy* 1, 16010 (2016).
- [0204] 19. Yang, C. P., Yin, Y. X., Zhang, S. F., Li, N. W. & Guo, Y. G. Accommodating lithium into 3D current collectors with a submicron skeleton towards long-life lithium metal anodes. *Nat. Commun.* 6, 8058 (2015).
- [0205] 20. Zhang, W. D., Zhuang, H. L., Fan, L., Gao, L. N. & Lu, Y. Y. A "cation-anion regulation" synergistic anode host for dendrite-free lithium metal batteries. *Sci. Adv.* 4, eaar4410 (2018).
- [0206] 21. Zou, P. C., Wang, Y., Chiang, S. W., Wang, X. Y., Kang, F. Y. & Yang, C. Directing lateral growth of lithium dendrites in micro-compartmented anode arrays for safe lithium metal batteries. *Nat. Commun.* 9, 464 (2018).
- [0207] 22. Li, W. Y. et al. The synergetic effect of lithium polysulfide and lithium nitrate to prevent lithium dendrite growth. *Nat. Commun.* 6, 7436 (2015).
- [0208] 23. Li, X. et al. Dendrite-free and performance-enhanced lithium metal batteries through optimizing solvent compositions and adding combinational additives. *Adv. Energy Mater.* 8, 1703022 (2018).
- [0209] 24. Zhang, X. Q., Cheng, X. B., Chen, X., Yan, C. & Zhang, Q. Fluoroethylene carbonate additives to render uniform Li deposits in lithium metal batteries. *Adv. Funct. Mater.* 27, 1605989 (2017).
- [0210] 25. Zhao, W. G. et al. Simultaneous stabilization of LiNi_{0.76}Mn_{0.14}Co_{0.10}O₂ cathode and lithium metal anode by lithium bis(oxalato)borate as additive. *Chemsuschem* 11, 2211-2220 (2018).
- [0211] 26. Zheng, J. M. et al. Electrolyte additive enabled fast charging and stable cycling lithium metal batteries. *Nat. Energy* 2, 17012 (2017).
- [0212] 27. Cheng, X. B. et al. Nanodiamonds suppress the growth of lithium dendrites. *Nat. Commun.* 8, 336 (2017).
- [0213] 28. Choi, Y., Choi, Y., Kwon, O. -H. & Kim, B. -S. Carbon dots: bottom-up syntheses, properties, and lightharvesting applications. *Chem. Asian J.* 13, 586-598 (2018).
- [0214] 29. Choi, Y. et al. Integrative approach toward uncovering the origin of photoluminescence in dual heteroatom-doped carbon nanodots. *Chem. Mater.* 28, 6840-6847 (2016).
- [0215] 30. Zhang, R. et al. Lithiophilic sites in doped graphene guide uniform lithium nucleation for dendrite-free lithium metal anodes. *Angew. Chem. Int. Ed.* 56, 7764-7768 (2017).
- [0216] 31. Li, Y. Z. et al. Atomic structure of sensitive battery materials and interfaces revealed by cryo-electron microscopy. *Science* 358, 506-510 (2017).
- [0217] 32. Li, Y., Huang, W., Li, Y., Pei, A., Boyle, D. T. & Cui, Y. Correlating structure and function of battery interphases at atomic resolution using cryoelectron microscopy. *Joule* 2, 2167-2177 (2018).
- [0218] 33. Jiao, S. et al. Behavior of lithium metal anodes under various capacity utilization and high current density in lithium metal batteries. *Joule* 2, 110-124 (2018).
- [0219] 34. Tian, Z. et al. Full-color inorganic carbon dot phosphors for white-light-emitting diodes. *Adv. Opt. Mater.* 5, 1700416 (2017).
- [0220] 35. Frisch, M. J. et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT (2009).
- [0221] 36. Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* 78, 3865-3868 (1996).

도면

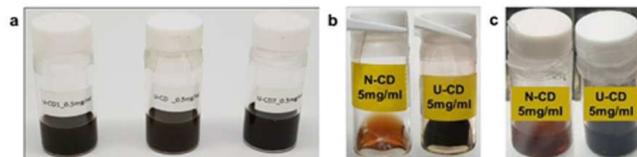
도면1



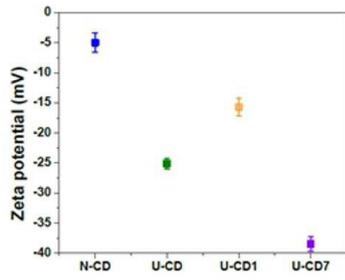
도면2



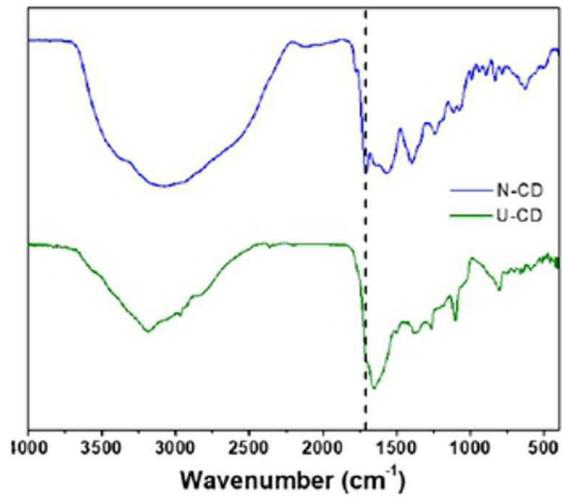
도면3



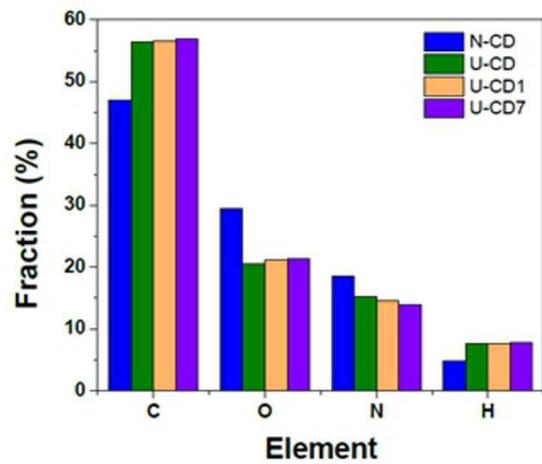
도면4



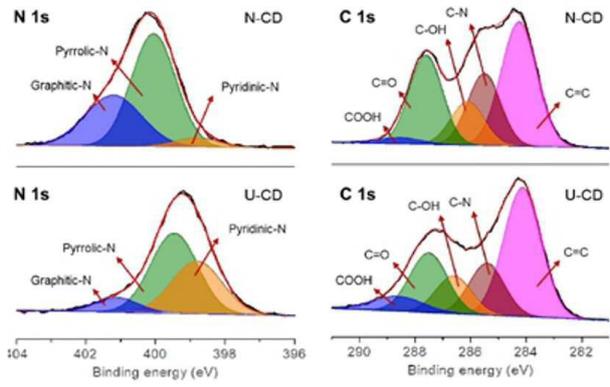
도면5



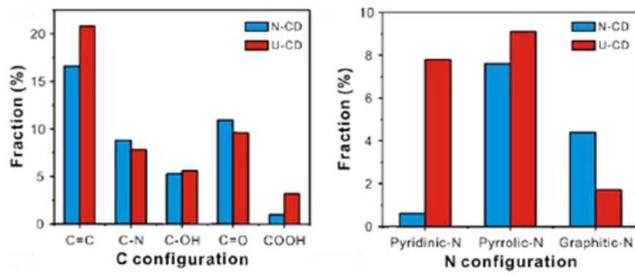
도면6



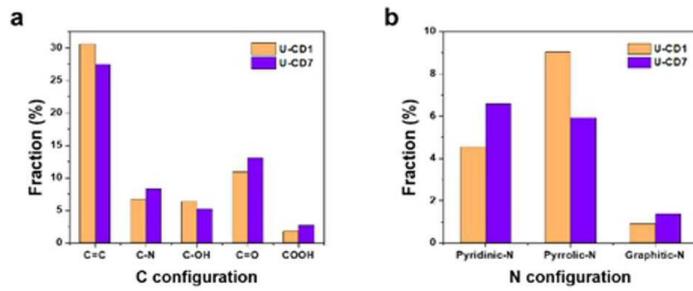
도면7



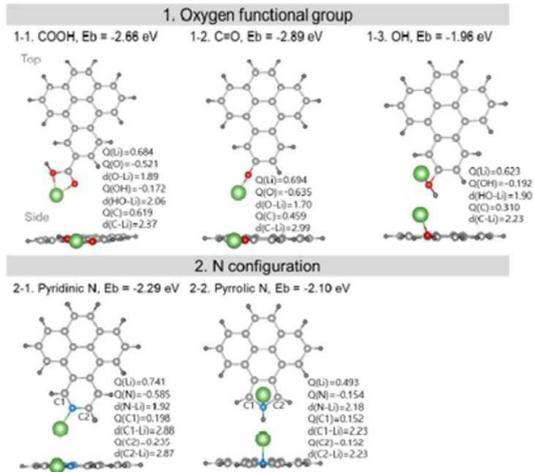
도면8



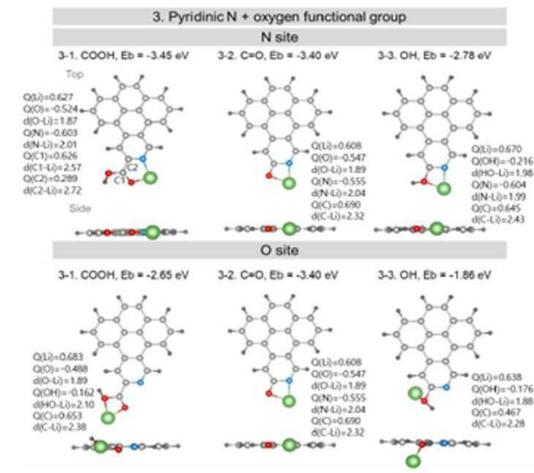
도면9



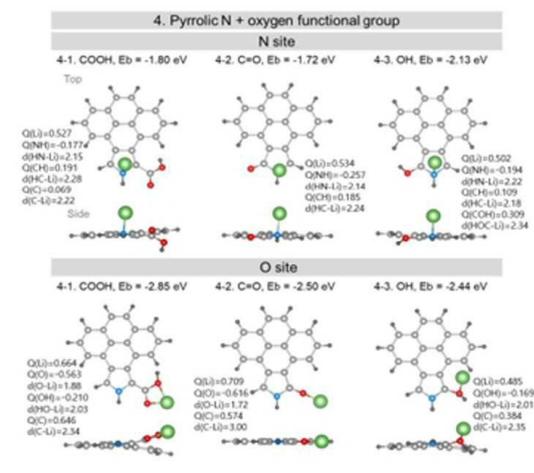
도면10a



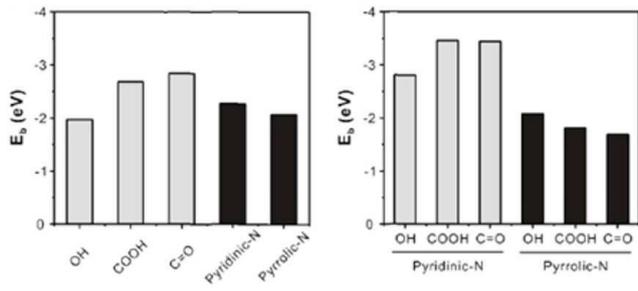
도면10b



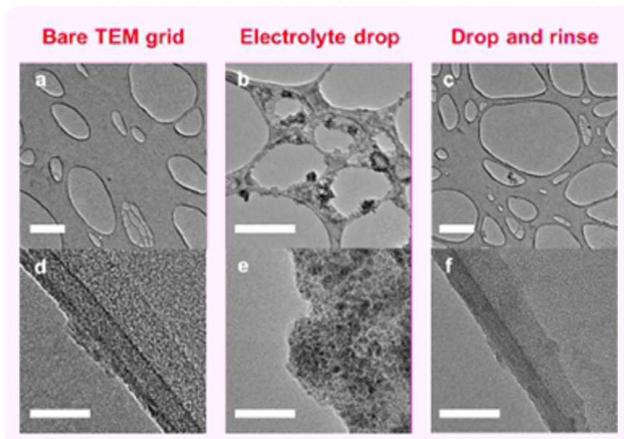
도면10c



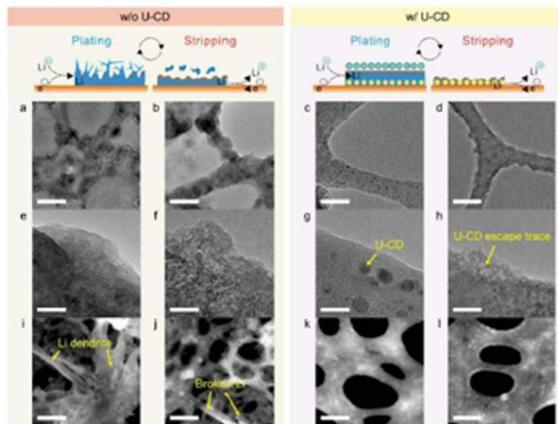
도면11



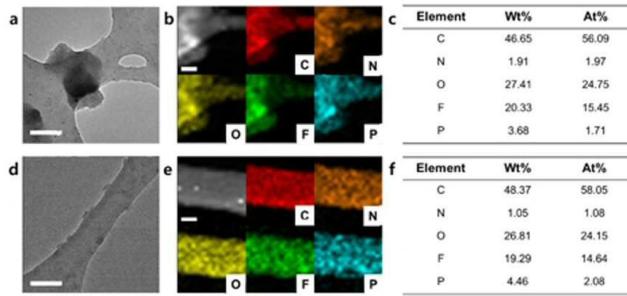
도면12



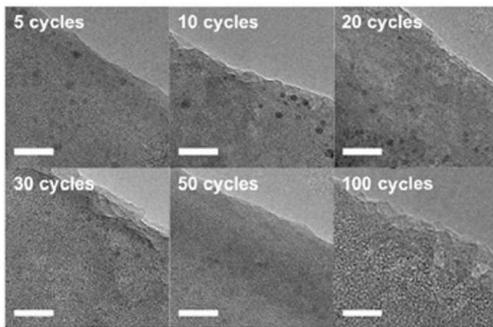
도면13



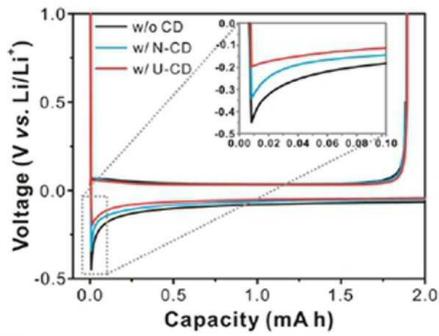
도면14



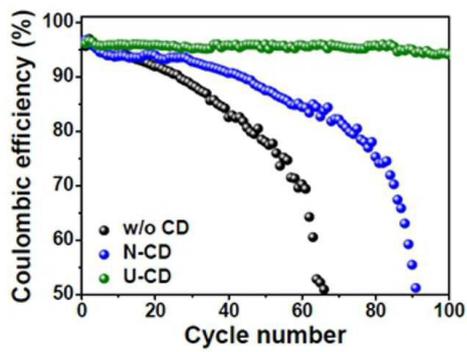
도면15



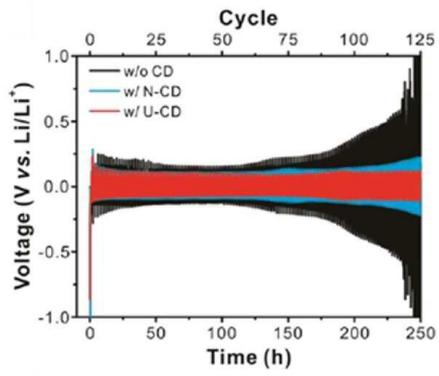
도면16



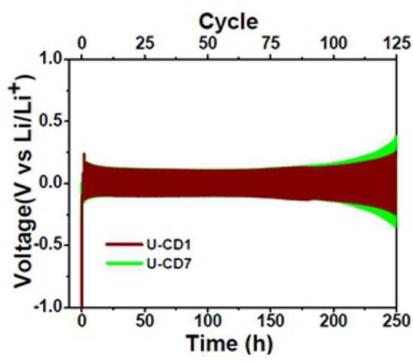
도면17



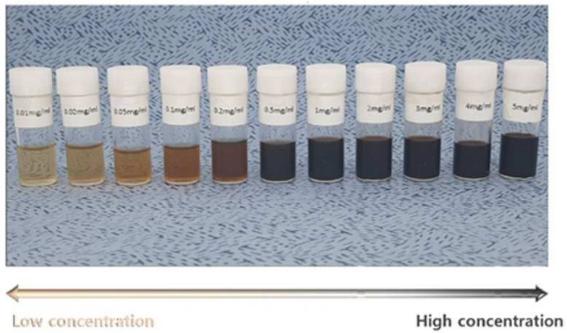
도면18



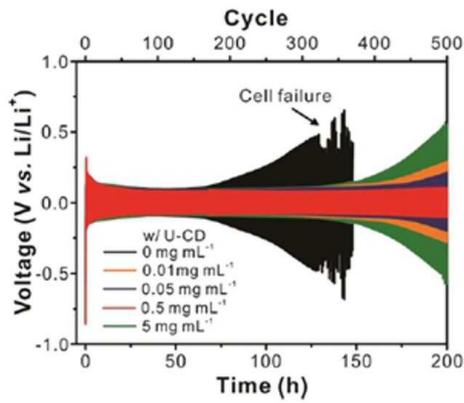
도면19



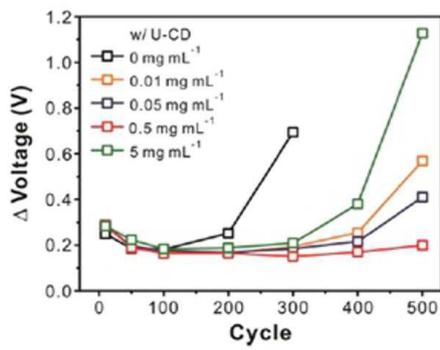
도면20



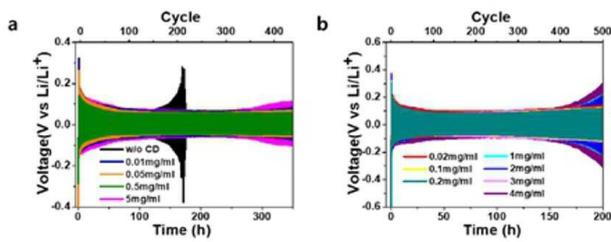
도면21



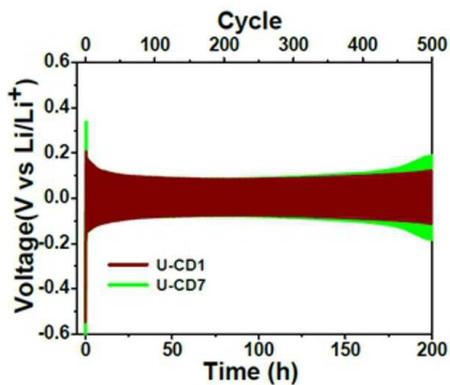
도면22



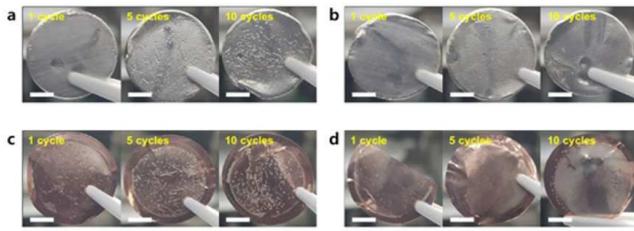
도면23



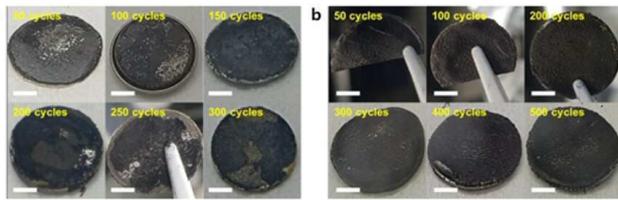
도면24



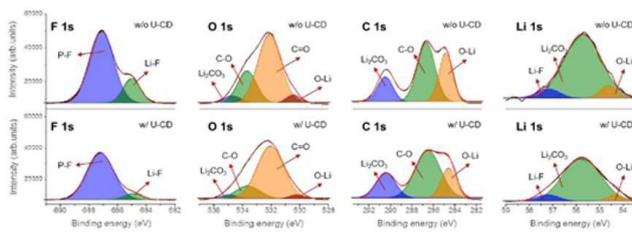
도면25



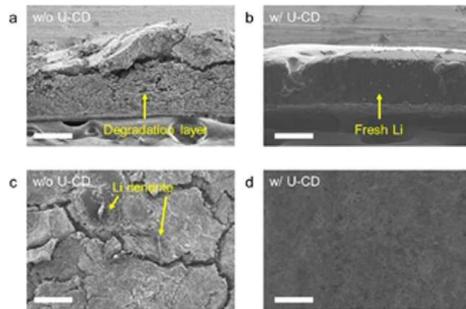
도면26



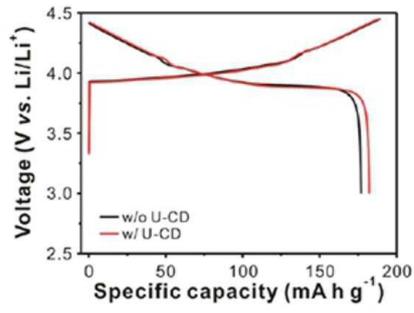
도면27



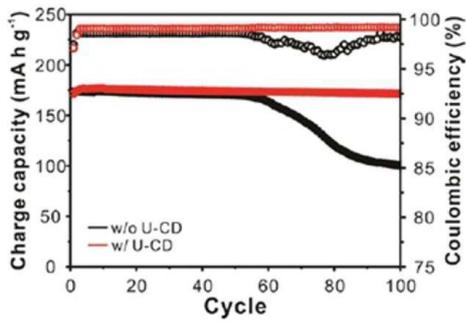
도면28



도면29



도면30



도면31

