(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0037373
(43) 공개일자 2021년04월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0565 (2010.01) *C07H 21/00* (2006.01)
H01B 1/12 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0565 (2013.01)
C07H 21/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0119944
(22) 출원일자 2019년09월27일
심사청구일자 2019년09월27일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
조석규
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
팬코리아특허법인

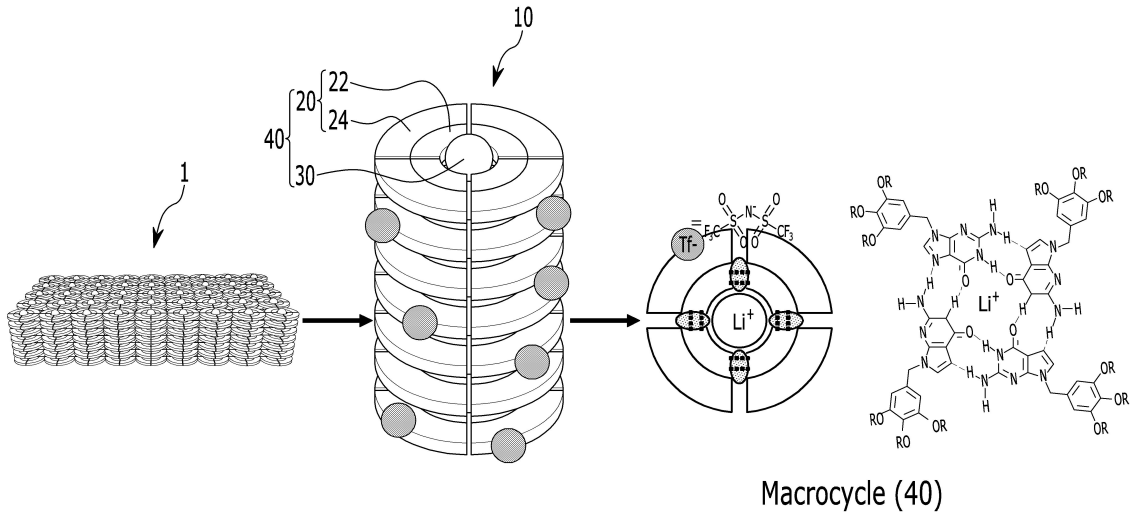
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 **핵산 기반 고체상 단이온 전도체, 이를 포함하는 전해질, 및 이를 포함하는 리튬 이온 전지**

(57) 요 약

핵산 기반 고체상 단이온 전도체, 이를 포함하는 전해질, 이를 포함하는 전지가 제공된다. 핵산 기반 고체상 단이온 전도체는 적어도 3개 내지 8개의 핵산 단위체로 이루어진 핵산 복합체 및 상기 핵산 복합체의 중심에 배치된 중심 양이온을 포함한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01B 1/122 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2300/0065 (2013.01)
H01M 2300/0091 (2013.01)
(72) 발명자
양창덕
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
강소희
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
유자형
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이승호
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
곽상규
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이경민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
고은민
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
이지은
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 3 개 내지 8개의 핵산 단위체로 이루어진 핵산 복합체; 및

상기 핵산 복합체의 중심에 배치된 중심 양이온을 포함하는 핵산 기반 고체상 단이온 전도체.

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 핵산 단위체는 퓨린계 핵산, 치환된 퓨린계 핵산, 피리미딘계 핵산, 치환된 피리미딘계 핵산, 또는 이들의 파생 분자인 핵산 기반 고체상 단이온 전도체.

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 핵산 단위체는 퓨린계 핵산, 치환된 퓨린계 핵산, 또는 이들의 파생 분자인 핵산 기반 고체상 단이온 전도체.

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 금속 이온은 Li+, Na+, K+, Mg++, Zn++, 또는 Al+++인 핵산 기반 고체상 단이온 전도체.

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 핵산 기반 고체상 단이온 전도체는

상기 핵산 복합체와 중심 양이온이 결합된 마크로사이클이 적층되어 형성된 이온 채널이 다수개 집적되어 형성된 핵산 기반 고체상 단이온 전도체.

청구항 6

제5 항에 있어서,

상기 이온 채널은 다수개이고, 상기 다수개의 이온 채널이 수직으로 배향된 핵산 기반 고체상 단이온 전도체.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 핵산 기반 고체상 단이온 전도체의 이온 전도도는 10^{-6} ~ 10^{-3} S/cm 인 핵산 기반 고체상 단이온 전도체.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 핵산 기반 고체상 단이온 전도체의 양이온 수송 계수는 0.8 이상인 핵산 기반 고체상 단이온 전도체.

청구항 9

제1 항 내지 제8 항 중 어느 한 항에 따른 핵산 기반 고체상 단이온 전도체를 포함하는 전해질.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 전해질은 액체 전해질, 고분자 전해질 및 무기 전해질로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나를 더 포함하는 전해질.

청구항 11

제 8항에 따른 전해질을 포함하는 리튬 이온 전지.

청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 전해질은 액체 전해질, 고분자 전해질 및 무기 전해질로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나를 더 포함하는 리튬 이온 전지.

청구항 13

제 1항 내지 제8 항 중 어느 한 항에 따른 핵산 기반 고체상 단이온 전도체를 포함하는 금속 전지 음극용 보호막.

청구항 14

제 13항에 따른 보호막을 포함하는 금속 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 기재는 핵산 기반 고체상 단이온 전도체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 전해질, 및 이를 포함하는 리튬 이온 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 전자제품, 전자기기, 통신기기 등의 소형 경량화가 급속히 진행되고 있으며, 환경 문제와 관련하여 전기자동차의 필요성이 크게 대두됨에 따라 이들 제품의 동력원으로 사용되는 이차전지의 성능 개선에 대한 요구도 증가하는 실정이다. 그 중 리튬 이온 전지는 고 에너지밀도 및 높은 표준전극 전위 때문에 고성능 전지로서 상당한 각광을 받고 있다.

[0003] 가연성 유기계 용매로 이루어진 액체전해질을 사용하는 리튬 이온 전지는 과열 또는 과충전될 경우 팽창하여 발화 및 폭발에 대한 잠재적 위험성이 존재한다. ICT 기기, 전기자동차 및 에너지 저장 시스템(ESS) 등 리튬 이차전지를 사용하는 디바이스 또는 시스템의 안정성 강화를 위해 발화 및 폭발로 이어지지 않는 새로운 전해질 기술이 요구된다.

[0004] 전극 활물질과 액체전해질 계면의 부반응 및 분극에 의해 성능 퇴화가 야기되므로 이들 성능 퇴화를 방지할 수 있는 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 개시는 핵산 기반 고체상 단이온 전도체를 제공하고자 한다.

[0006] 본 개시는 핵산 기반 고체상 단이온 전도체를 포함하는 고체전해질을 제공하고자 한다.

[0007] 본 개시는 핵산 기반 고체상 단이온 전도체를 포함하는 고체전해질을 포함하는 리튬 이온 전지를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 단이온 전도체는 적어도 3개 내지 8개의 핵산 단위체로 이루어진 핵산 복합체 및 상기 핵산 복합체의 중심에 배치된 중심 양이온을 포함한다.

[0009] 실시예들에 따른 전해질은 핵산 기반 고체상 단이온 전도체를 포함한다.

[0010] 실시예들에 따른 전해질은 액체 전해질, 고분자 전해질 및 무기 전해질에서 선택된 어느 하나를 더 포함할 수 있다.

[0011] 실시예들에 따른 리튬 이온 전지는 핵산 기반 고체상 단이온 전도체를 포함하는 전해질을 포함한다.

발명의 효과

[0012] 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 단이온 전도체를 포함하는 전해질은 유기계 용매를 사용하지 않으므로 발화 및 폭발의 위험성이 낮다.

[0013] 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 단이온 전도체는 단이온 전도 특성을 갖기 때문에 종래의 전극 활물질과 액체 전해질 계면의 부반응 및 분극에 의한 성능 퇴화를 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014] 도 1은 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 단이온 전도체의 개략도이다.

도 2는 핵산 단위체의 종류에 따른 복합체를 나타낸다.

도 3은 구아닌의 치환기를 달리한 다양한 경우를 나타낸다.

도 4은 도 3에 도시된 분자 개질된 구아닌들(R1, Q1, Y1, Y2)로 이루어진 리튬 단이온 전도체(R1_Li, Q1_Li, Y1_Li, Y2_Li) 각각의 WAXS(Wide Angle X-ray Scattering) 패턴을 나타낸다.

도 5는 R_3를 변형할 경우 중심 양이온과 이온 채널 사이의 인력을 조절할 수 있음을 나타내는 개략도이다.

도 6은 구조 안정화를 위한 구아닌 단위체의 분자 개질을 설명하기 위한 합성 모식도이다.

도 7은 PES를 조절하여 이온전도도 특성을 향상시키기 위한 구아닌 단위체의 분자 개질을 설명하기 위한 개략도이다.

도 8은 핵산 기반 고체상 단이온 전도체의 제조 방법을 설명하기 위한 개략도이다.

도 9는 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 단이온 전도체로 이루어진 전해질층을 포함하는 전고상 리튬 이온 전지의 개략도이다.

도 10은 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 전도체로 금속 전지 음극용 보호막을 형성한 경우를 예시한다.

도 11과 도 12는 각각 화학식 3으로 표시되는 분자 개질된 구아닌(Y2) 기반 리튬 단이온 전도체의 양이온 수송계수와 아레니우스 플로트를 측정한 결과를 나타낸다.

도 13과 도 14는 각각 화학식 4로 표시되는 분자 개질된 구아닌(AQ1)으로 이루어진 리튬 단이온 전도체(AQ1_Li)와 화학식 5로 표시되는 분자 개질된 구아닌(Q1)으로 이루어진 리튬 단이온 전도체(Q1_Li) 각각의 WAXS(Wide Angle X-ray Scattering) 패턴과 이온 전도도(Nyquist plot) 측정 결과를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0015] 이하 본 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 실시예들에 대하여 상세히 설명한다. 실시예는 여러가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며, 여기에서 설명하는 구체적인 실시예로만 한정되지 않는다.

[0016] 도 1을 참조하면, 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 단이온 전도체(1)는 다수의 이온 채널(10)의 집합체이다. 이온 채널(10)은 1D 튜브형 이온 채널로 이루어질 수 있다. 이온 채널(10)은 핵산 단위체(20)와 중심 양이온(30)으로 이루어진 마크로사이클(40)이 적층되어 이루어질 수 있다.

[0017] 핵산 단위체(20)는 정전기적 인력을 통해 중심 양이온(30)과 결합할 수 있다.

[0018] 중심 양이온(30)의 전하는 +1 내지 +3 일 수 있다. 사용되는 중심 양이온으로는 Li+, Na+, K+, Mg++, Zn++, Al+++ 등이 사용될 수 있다.

[0019] 핵산 단위체(20)는 코어 빌딩 블록(22)과 주변 형성 빌딩 블록(24)으로 이루어질 수 있다. 코어 빌딩 블록(22)

과 주변 형성 빌딩 블록(24)은 구조 안정화를 위한 치환기와 이온전도 특성을 향상시키기 위한 치환기를 포함할 수 있다.

[0020] 핵산 단위체로는 퓨린계 핵산, 치환된 퓨린계 핵산, 피리미딘계 핵산, 치환된 피리미딘계 핵산, 이들의 파생 분자 등을 사용할 수 있다.

[0021] 퓨린계 핵산으로는 아데닌, 구아닌 등이 사용될 수 있다.

[0022] 피리미딘계 핵산으로는 시토신, 티민, 우라실 등이 사용될 수 있다.

[0023] 퓨린계 핵산의 파생 분자로는 잔틴, 카페인, 요산 등이 사용될 수 있다.

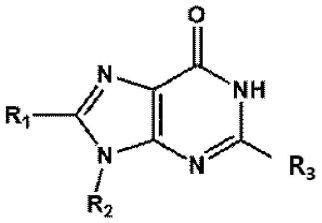
[0024] 핵산 단위체(20)는 종류에 따라 3~8개가 모여 복합체(예., triplex, quadruplex, quintuplex, sextuplex, sevenfold, octuplicate)를 형성할 수 있다.

[0025] 도 2에는 핵산 단위체(20)의 종류에 따른 다양한 복합체가 예시되어 있다.

[0026] 도 2에는 구아닌 사중체와 이소구아인 오중체(isoG$_5$-pentamer)가 복합체의일예로 예시되어 있다.

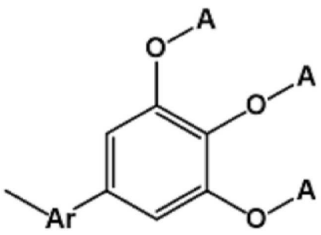
[0027] 화학식 1은 핵산 단위체(20)의 일 예로 구아닌(Guanine) 또는 이의 유도체를 나타낸다.

[0028] [화학식 1]



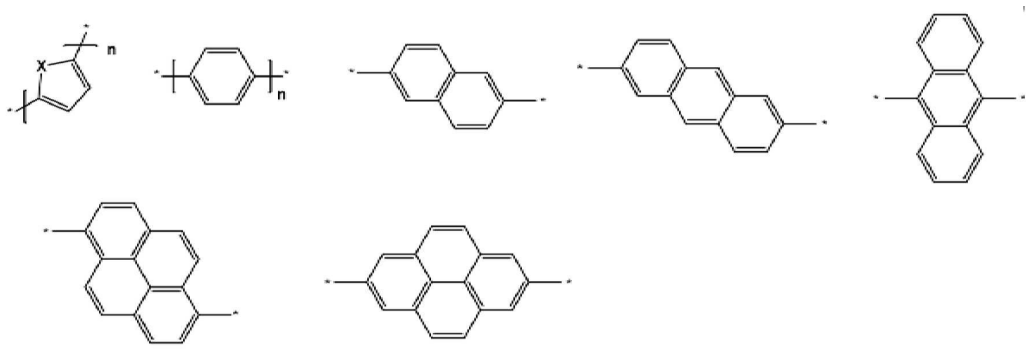
[0029]

[0030] 상기 식중, R1은 H, F, 및 아래 화학식으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이고,



[0031]

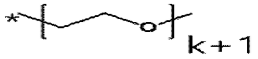
[0032] Ar은 하기 화학식으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이고,



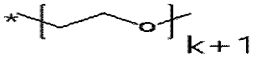
[0033]

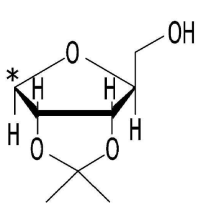
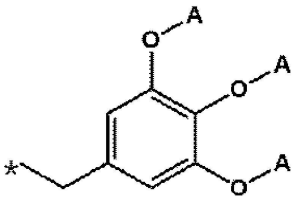
[0034] X는 O, S, Se 또는 Te이고,

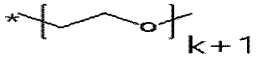
[0035] n은 1 내지 3이고,

[0036] A는 C_pH_{2p+1}, C_pH_{2p}, C_mF_{2m+1}, , 또는  이고,

[0037] p는 0 내지 24이고, m은 1 내지 12이고, k는 0 내지 8이고,

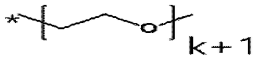
[0038] 상기 식 중 R_2는 H, C_pH_{2p+1}, C_pH_{2p}, C_mF_{2m+1}, , , 및 하기 화학식으로 표시되는 그룹에서 선택된 어느 하나이고,

[0039] , 

[0040] A는 C_pH_{2p+1}, C_pH_{2p}, C_mF_{2m+1}, , 또는  이고,

[0041] p는 0 내지 24이고, m은 1 내지 12이고, k는 0 내지 8이고,

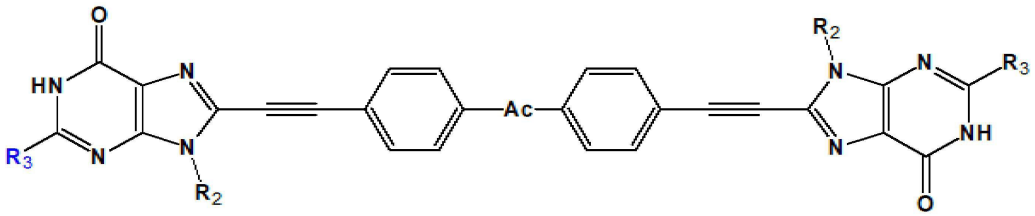
[0042] 상기 식 중 R_3는 NH_2 또는 NHCOR이고,

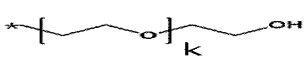
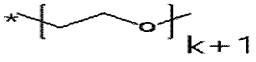
[0043] R은 CH_3, CF_3, 벤젠, C_pH_{2p+1}, C_pH_{2p}, C_mF_{2m+1}, , 또는  이고

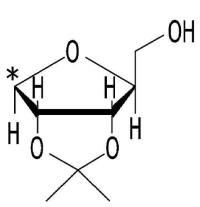
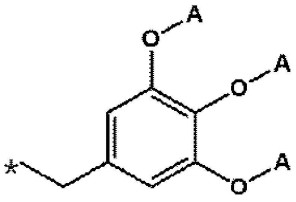
[0044] p는 0 내지 24이고, m은 1 내지 12이고, k는 0 내지 8이다.

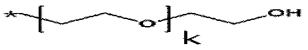
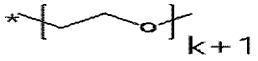
[0045] 화학식 2는 π-π 상호작용에 의한 스택킹(stacking)이 가능한 구아닌 유도체를 나타낸다.

[0046] [화학식 2]

[0047] 

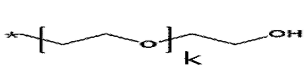
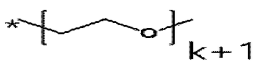
[0048] 상기 식 중 R_2는 H, C_pH_{2p+1}, C_pH_{2p}, C_mF_{2m+1}, , , 및 하기 화학식으로 표시되는 그룹에서 선택된 어느 하나이고,

[0049] , 

[0050] A는 C_pH_{2p+1}, C_pH_{2p}, C_mF_{2m+1}, , 또는  이고,

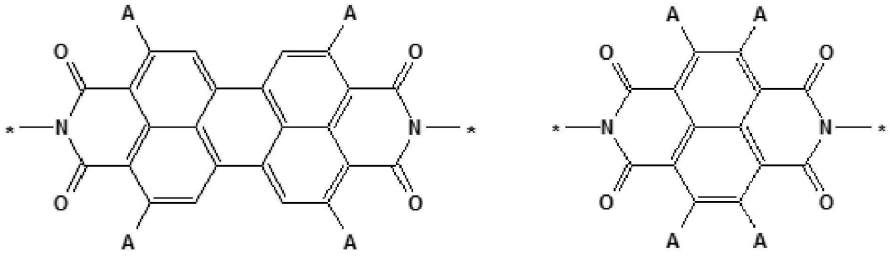
[0051] p는 0 내지 24이고, m은 1 내지 12이고, k는 0 내지 8이고,

[0052] 상기 식 중 R_3는 NH_2 또는 NHCOR이고,

[0053] R은 CH_3, CF_3, 벤젠, C_pH_{2p+1}, C_pH_{2p}, C_mF_{2m+1},  , 또는  이고

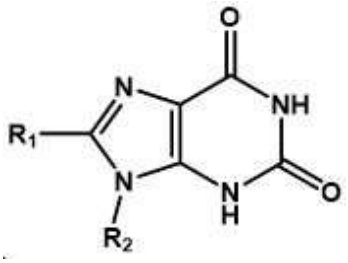
[0054] p는 0 내지 24이고, m은 1 내지 12이고, k는 0 내지 8이고,

[0055] 상기 식 중 Ac는 하기 화학식들 중에서 선택된 어느 하나이다.

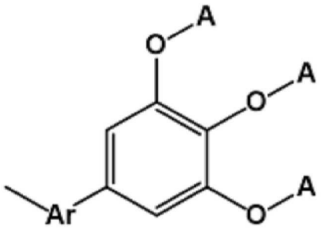
[0056]  ,

[0057] 화학식 3은 핵산 단위체(20)의 다른 예로 잔탄(xanthan) 또는 이의 유도체를 나타낸다.

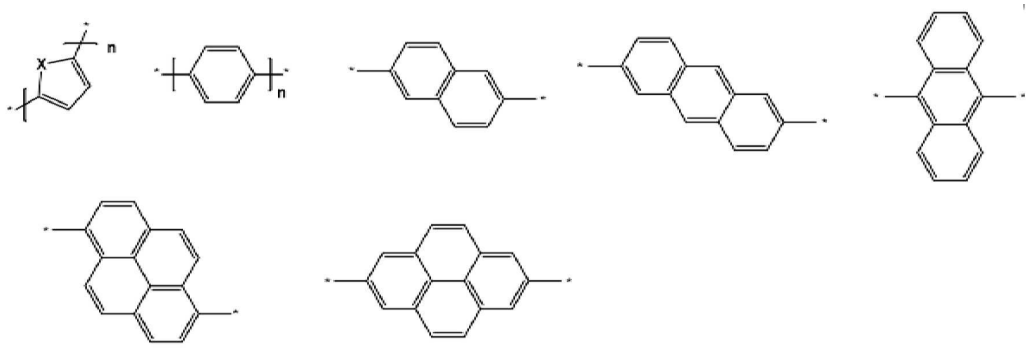
[0058] [화학식 3]

[0059] 

[0060] 상기 식중, R1은 H, F, 및 아래 화학식으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이고,

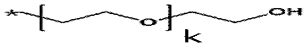
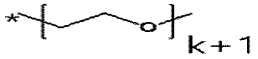
[0061] 

[0062] Ar은 하기 화학식으로 이루어진 그룹에서 선택된 어느 하나이고,

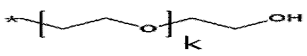
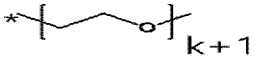
[0063] 

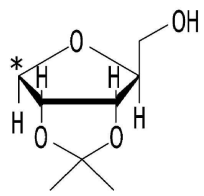
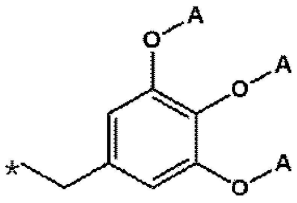
[0064] X는 O, S, Se 또는 Te이고,

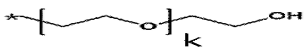
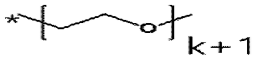
[0065] n은 1 내지 3이고,

[0066] A는 C_pH_{2p+1}, C_pH_{2p}, C_mF_{2m+1},  , 또는  이고,

[0067] p는 0 내지 24이고, m은 1 내지 12이고, k는 0 내지 8이고,

[0068] 상기 식 중 R_2는 H, C_pH_{2p+1}, C_pH_{2p}, C_mF_{2m+1},  ,  , 및 하기 화학식으로 표시되는 그룹에서 선택된 어느 하나이고,

[0069]  , 

[0070] A는 C_pH_{2p+1}, C_pH_{2p}, C_mF_{2m+1},  , 또는  이고,

[0071] p는 0 내지 24이고, m은 1 내지 12이고, k는 0 내지 8이다.

[0072] 도 3 에는 R_1 및/또는 R_2를 달리하여 형성한 구아닌의 다양한 예(R1, Q1, Y1, Y2)가 예시되어 있다.

[0073] 도 3에 도시된 구아닌을 적용할 경우 구아닌 사중체로 이루어진 이온채널(10)의 구조적인 안정성이 향상될 수 있다. 구체적으로 도 4에는 도 3에 도시된 분자 개질된 구아닌들(R1, Q1, Y1, Y2)로 이루어진 리튬 단이온 전도체(R1_Li, Q1_Li, Y1_Li, Y2_Li) 각각의 WAXS(Wide Angle X-ray Scattering) 패턴이 도시되어 있다. 도 4에 육각 기둥(hexagonal columnar) 구조에 해당하는 패턴 ($d_{(100)}$, $d_{(110)}$, $d_{(210)}$)과 π-π 상호작용의 적층구조에 해당하는 패턴 ($d_{(001)}$) 이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 따라서, R_1 및/또는 R_2를 달리한 분자 개질을 통해서 리튬 단이온 전도체(R1_Li, Q1_Li, Y1_Li, Y2_Li) 각각이 구조적인 안정성을 달성하고 있음을 확인할 수 있다.

[0074] 도 5는 R_3를 변형할 경우 중심 양이온(30)과 이온 채널(10) 사이의 인력을 조절할 수 있음을 나타내는 개략도이다.

[0075] 이하에서는 단위체 구조 개질을 통해 중심 양이온(30)과 이온 채널(10) 사이의 인력을 조절하는 것을 포텐셜 에너지 표면(Potential Energy Surface, PES) 제어라고 칭한다.

[0076] 도 5에 예시되어 있는 바와 같이 구아닌 단위체의 구조 개질을 통해 구아닌 사중체의 정전 포텐셜(electrostatic potential)(Ha/e^-)을 -0.11162 내지 -0.10481 범위에서 제어할 수 있음을 알 수 있다. 도 5의 수치범위는 예시적인 것으로 치환기의 변형을 통해 이들 값은 좀 더 낮게 제어할 수 있음은 물론이다.

[0077] 도 5의 결과로부터 포텐셜 에너지 표면 제어를 통해서 이온의 이동 배리어(migration barrier)를 낮출 수 있음을 알 수 있다. 따라서, 고체상 이온전도체(1)의 이온전도도를 기존의 고체상 이온전도체의 이온전도도를 초월하여 구현할 수 있다. 예를 들면 이온 전도도가 10^{-10} ~ 10^{-2} S/cm 가 되도록 제어할 수 있다.

[0078] 도 6은 구조 안정화를 위한 구아닌 단위체의 분자 개질을 설명하기 위한 합성 모식도이다.

[0079] 도 6에서는 3,4,5-트리도데실-벤질-에틸(tridodecyloxy-benzyl-ethyl)기가 치환된 구아닌의 제조방법을 예시로 하여 설명한다.

[0080] 먼저 에틸-3,4,5-트리하이드록시-벤조에이트(ethyl-3,4,5-trihydroxy-benzoate)를 브롬화데칸(bromodecane)과 반응시킨 후, LiAlH4와 PBr3와 순차적으로 반응시켜 3,4,5-트리도데실-벤질-에틸 브롬화물을 형성한 후, 이를 구아닌과 반응시켜 3,4,5-트리도데실-벤질-에틸기가 치환된 구아닌을 형성한다.

[0081] 이와 같이 형성된 치환된 구아닌은 3,4,5-트리도데실-벤질-에틸기로 인해 구조적인 안정성을 달성할 수 있다.

[0082] 도 7은 PES를 조절하여 이온전도도 특성을 향상시키기 위한 구아닌 단위체의 분자 개질을 설명하기 위한 개략도이다.

[0083] 도 7은 R_2로 3,4,5-트리도데실-벤질-에틸기가 R_3로 아세틸기가 치환된 구아닌 단위체의 제조방법을 설명하고 있다.

[0084] 먼저 구아닌에 아세틸기를 치환한 후, 이어서 3,4,5-트리도데실-벤질-에틸 브롬화물과 반응시켜서 PES가 조절된 구아닌 단위체(Acetyl Q1, AQ1)을 제조할 수 있다.

[0085] 도 8은 핵산 기반 고체상 단이온 전도체(1)의 제조 방법을 설명하기 위한 개략도이다.

[0086] 먼저 핵산 단위체(20)와 중심 양이온(30)을 포함하는 염을 소정 몰비로 혼합한 용액을 제조한다.

[0087] 도 8에서는 핵산 단위체(20)로 아세틸기가 치환되어 PES 제어되고 3,4,5-트리도데실-벤질-에틸기가 치환되어 구조 안정화를 달성한 구아닌 핵산 단위체(AQ1)를 예시하고, 중심 양이온(30)으로 리튬 이온을 예시하고 있으나, 이들은 다양한 핵산 단위체 및 중심 양이온으로 변경될 수 있음은 물론이다.

[0088] 핵산 단위체(20)가 분자 개질된 구아닌이고, 중심 양이온(30)이 리튬 이온인 경우에는 4:1의 몰비로 혼합한 용액을 사용할 수 있다. 이 때 용매로는 THF, $CHCl_3$, 아세톤 등이 사용될 수 있다.

[0089] 혼합 용액 내에서 핵산 단위체(20)와 중심 양이온(30)이 정전기적 인력(예., 수소 결합)으로 결합하여 마크로사이클(40)을 형성한다.

[0090] 이어서, 마크로사이클(예, 구아닌 사중체)들이 π-π 상호작용(interaction)으로 적층되어 이온 채널(10)을 형성한다.

[0091] 일반적으로 핵산 기반 사중체의 경우 마크로사이클이 4~5개 정도 쌓이는 것이 최대인 반면, 실시예들에 따른 이온 채널(10)은 10개 이상 많게는 수십개의 마크로사이클이 적층되고 결정성이 향상된다.

[0092] 그 이유는 핵산 기반 사중체를 고체상으로 합성했기 때문이다. 일반적인 핵산 기반 사중체의 관찰 보고는 액상에서 진행된 경우가 대부분이며, 액상에서는 중심 양이온의 크기와 용매화 에너지가 사중체의 안정성에 영향을 준다.

[0093] 실시예들에 따른 고체상 사중체의 합성은 중심 이온의 용매화 에너지를 배제할 수 있어서 단위 전하 밀도가 높은 Li+을 중심 이온으로 하여 사중체가 형성된다.

[0094] 또한, K+는 이온 크기가 커서 2개의 사중체 사이에 위치하게 되는 반면, Li+는 크기가 작아서 하나의 사중체 사이에 위치하게 된다. 따라서, Li+ 기반 사중체는 상대적으로 적층 안정성이 높아진다.

[0095] 충분한 자가조립 시간을 확보하기 위해 추출용매 (아세톤, 에틸 에테르 등)을 충분히 낮은 속도로 혼합 용액에 주입한 후 석출된 조립체를 세척/건조하여 핵산 기반 고체상 단이온 전도체(1)를 수득할 수 있다.

[0096] 이온 채널(10) 들이 다양한 수직 배향 방법에 의해 수직으로 배향되어 최종적으로 핵산 기반 고체상 단이온 전도체(1)를 형성한다.

[0097] 수직 배향 방법으로는 J. Am. Chem. Soc. 2006, 128 ,5574 또는 ACS Nano 2014, 8 ,11977. 등에 개시된 방법을 적용할 수 있다.

[0098] 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 단이온 전도체(1)는 활성화 에너지가 0.13eV 정도를 나타낼 수 있다. 이는 종래의 무기 전해질 대비 현저하게 낮은 수치이다. 그리고 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 단이온 전도체(1)는 양이온만 선택적으로 이동하는 전도체이므로 우수한 양이온 수송 계수(Cation transference number)를 나타낼 수 있다. 구체적으로 양이온 수송 계수(t_{Li}^{+})가 0.7~0.99 정도를 나타낼 수 있다.

[0099] 도 9는 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 단이온 전도체(1)로 이루어진 전해질층(11)을 포함하는 전고상 리튬 이온 전지(all solid state lithium ion cell)의 개략도이다.

[0100] 전고체 리튬 이온 전지는 핵산 기반 고체상 단이온 전도체(1)로 이루어진 전해질층(11)의 양측으로 각각 애노드(2)와 캐소드(4)가 접하고 있으며 애노드(2)의 외측에 애노드 집전체(3)가 캐소드(4)의 외측에 캐소드 집전체

(5)가 접하고 있다. 충전 시에는, 애노드(2)측에 전자(e-)가 공급되고, 애노드(2)에 리튬 이온(Li+)이 축적된다. 한편, 방전 시에는, 애노드(2)에 축적된 리튬 이온(Li+)이 캐소드(4)측으로 되돌아가, 작동 부위(6)에 전자가 공급된다.

[0101] 핵산 기반 고체상 단이온 전도체(1)를 포함하는 전해질층(11)의 두께는 특별히 한정되지 않지만, 애노드(2)와 캐소드(4)의 단락을 방지할 수 있는 한 가능한 한 얇은 것이 바람직하다. 구체적으로는 1~1000㎛인 것이 바람직하고, <200㎛인 것이 보다 바람직하다.

[0102] 또한, 상기 애노드 집전체(3), 애노드(2), 핵산 기반 고체상 단이온 전도체(1)를 포함하는 전해질층(11), 캐소드(4), 캐소드 집전체(5)의 각 층의 사이 혹은 그 외측에는, 기능성의 층이나 부재 등을 적절히 개재 내지 배치해도 된다. 또한, 각 층은 단층으로 구성되어 있어도 되고, 복층으로 구성되어 있어도 된다.

[0103] 필요에 따라서는 전해질층(11)을 기존 전해질과 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 단이온 전도체의 복합 형태로 구성할 수 있다. 예를 들어 액체 전해질 (1M LiPF6 in EC/DEC=1/1 (v/v), 1M LiTFSI in DOL/DME=1/1 (v/v) 등), 고분자 전해질 (PEO w/ Li salt, lithiated nafion 등), 무기 전해질 (LLZO, LGPS 등) 과 핵산 기반 고체상 단이온 전도체를 복합화하여 전해질층(11)을 구성하여 각 전해질의 장점을 복합적으로 사용할 수 있다.

[0104] 도 10은 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 전도체(1)로 금속 전지 음극(100)용 보호막(111)을 형성한 경우를 예시한다.

[0105] 금속 전지 음극, 예컨대 리튬 금속 음극은 전극/전해질 계면 부반응에 의한 표면 저항층 증가, 전해질 및 리튬 고갈, 불균일한 리튬의 전착 및 용출에 의한 덴드라이트 형성과 전지 내부 단락 등의 문제가 발생하는 것으로 알려져 있다.

[0106] 도 10에 예시되어 있는 바와 같이 금속 전지 음극(100)(예., 리튬 금속 음극)에 실시예들에 따른 핵산 기반 고체상 전도체(1)로 이루어진 보호막(111)을 형성할 경우, 위에서 언급한 바와 같은 비가역적인 문제가 발생하지 않아 리튬 금속 전지 음극의 수명특성을 향상시킬 수 있다.

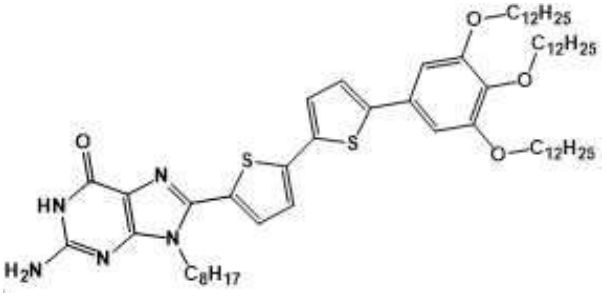
[0107] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실험예들을 제시하나, 하기 실험예들은 본 발명을 예시하는 것일 뿐 본 발명의 범위가 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0108] 실험예 1

[0109] 구아닌 사중체 기반 고체상 단이온 전도체 제조

[0110] 하기 화학식 4로 표시되는 분자 개질된 구아닌(Y2)과 리튬 염을 4:1의 몰비로 혼합한 테트라하이드로퓨란 용액을 준비하였다. 혼합 용액 내 핵산 분자의 충분한 자가조립 시간을 확보하기 위해, 추출용매 (아세톤)을 기체상태로 주입하였다. 이어서, 석출된 조립체를 세척/건조하여 화학식 4로 표시되는 분자 개질된 구아닌(Y2)기반 리튬 단이온 전도체(Y2_Li)를 제조하였다.

[0111] [화학식 4]

[0112] 

[0113] 화학식 4으로 표시되는 분자 개질된 구아닌(Y2)기반 리튬 단이온 전도체(Y2_Li)의 자가조립 확인

[0114] 제조된 물질(Y2_Li)로 지름이 1cm 정도인 고체상 쉬트를 형성한 결과가 도11의 좌측에 도시되어 있으며, 이 고체상 쉬트에 대해서 XRD를 측정한 결과가 도 11의 우측에 도시되어 있다. XRD 측정 데이터로부터 육각 기둥(hexagonal columnar) 구조에 해당하는 패턴 ($d_{(100)}$, $d_{(110)}$, $d_{(210)}$)과 π-π 상호작용의 적층구조에 해당하는 패턴 ($d_{(001)}$) 이 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 자기 정렬된 단이온 전도체가 형성되었음을 확인할 수 있다.

[0115] 화학식 4로 표시되는 분자 개질된 구아닌(Y2)기반 리튬 단이온 전도체(Y2_Li)의 양이온 수송계수 및 아레니우스 플로트(Arrhenius plot) 측정

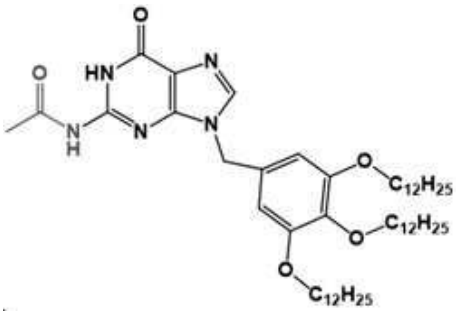
[0116] 도 12의 좌측에는 아레니우스 플로트 측정 결과과 우측에는 종래의 전해질의 활성화 에너지가 도시되어 있다. 측정 결과로부터 화학식 4로 표시되는 분자 개질된 구아닌(Y2) 기반 리튬 단이온 전도체(Y2_Li)는 0.13 eV의 활성화 에너지를 나타냄을 알 수 있다. 이로부터 종래의 전해질 대비 활성화 에너지를 현저하게 낮출 수 있음을 알 수 있다.

[0117] 실험예 2

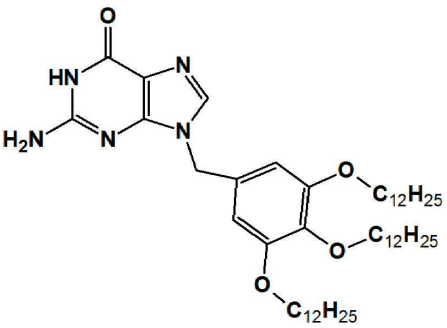
[0118] PES 제어된 구아닌 사중체 기반 고체상 단이온 전도체 제조

[0119] 하기 화학식 5로 표시되는 분자 개질된 구아닌(AQ1)으로 이루어진 리튬 단이온 전도체(AQ1-Li)와 하기 화학식 6으로 표시되는 분자 개질된 구아닌(Q1)으로 이루어진 리튬 단이온 전도체(Q1_Li)를 실험예 1의 방법과 동일하게 하여 제조하였다.

[0120] [화학식 5]

[0121] 

[0122] [화학식 6]

[0123] 

[0124] 단이온 전도체의 WAXS 패턴과 이온 전도도 측정

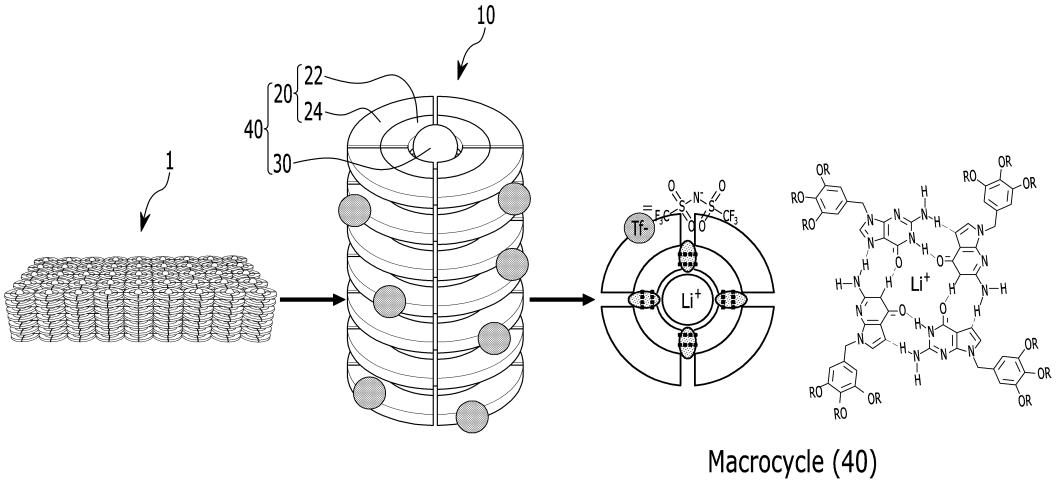
[0125] 화학식 4로 표시되는 분자 개질된 구아닌(AQ1)으로 이루어진 리튬 단이온 전도체(AQ1_Li)와 화학식 5로 표시되는 분자 개질된 구아닌(Q1)으로 이루어진 리튬 단이온 전도체(Q1_Li) 각각의 WAXS(Wide Angle X-ray Scattering) 패턴이 도 13에 이온 전도도(Nyquist plot)가 도 14에 도시되어 있다.

[0126] 도 13의 결과로부터 Q1_Li와 AQ1_Li가 비슷한 육각 기둥(hexagonal columnar) 구조를 갖고 있음을 알 수 있다. 도 14의 결과로부터 PES 제어를 진행한 AQ1의 경우 이온 전도도가 10^{-5} S/cm 로 향상됨을 알 수 있다. 이는 AQ1_Li 내에서 리튬 이온(Li+)과 사중체(Quadruplex) 분자 간의 상호작용이 Q1_Li보다 낮아졌기 때문인 것으로 해석된다. 즉, PES 제어를 통해서 이온 전도도를 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있다.

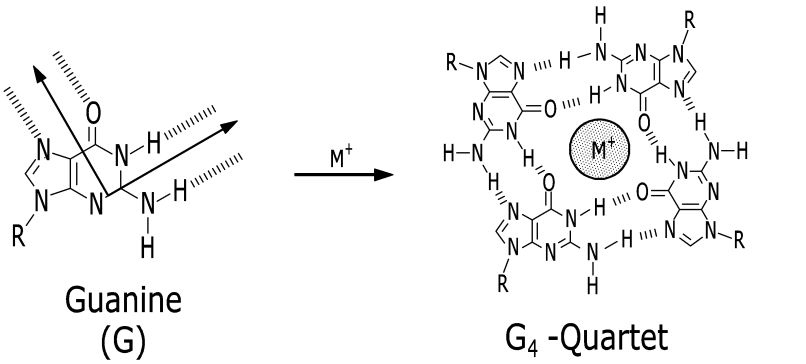
[0127] 상기에서는 다양한 실시예들에 대하여 설명하였지만, 권리범위는 이에 의해 한정되는 것이 아니다. 구현되는 형태는 발명의 상세한 설명 및 첨부한 도면의 범위 안에서 여러 가지로 변형하여 실시하는 것이 가능하고 이 또한 권리 범위에 속하는 것은 당연하다.

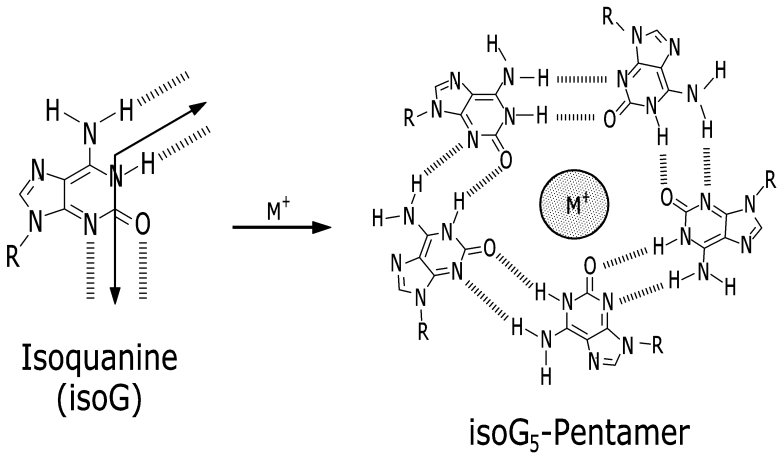
도면

도면1

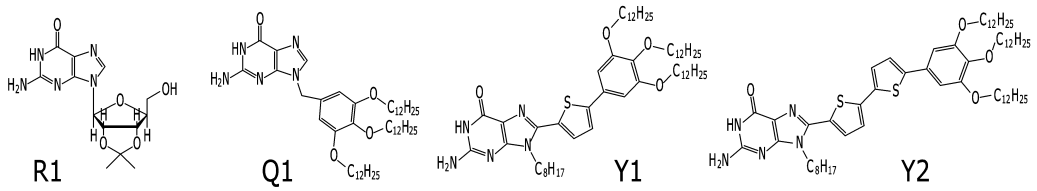

10
22
20
24
40
30
1
Tf-
Li+
Li+
Macrocycle (40)

도면2

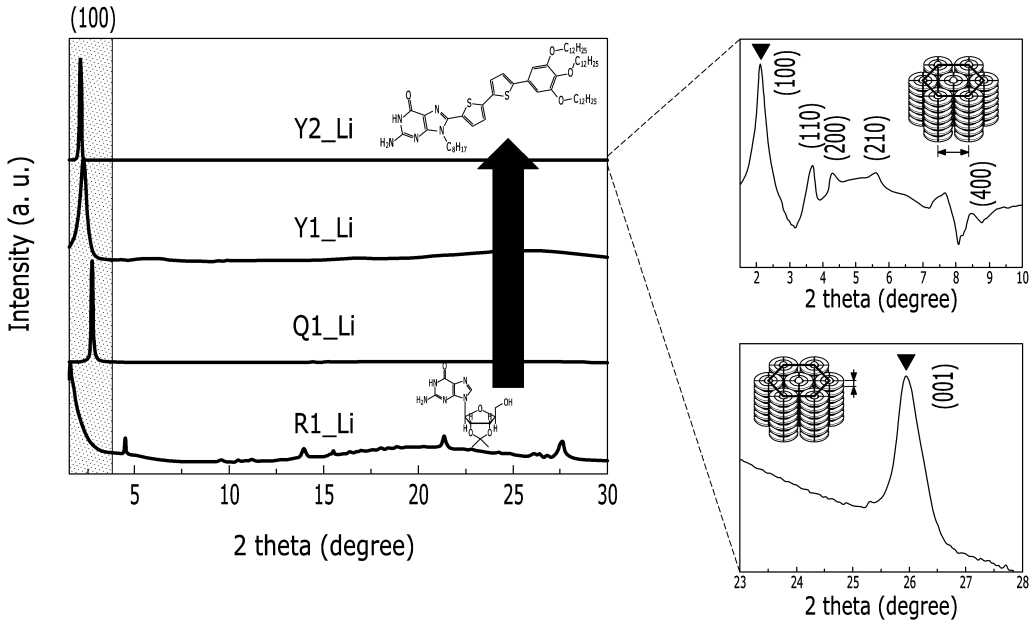

M+
Guanine
(G)
M+
G4 -Quartet


M+
Isoquanine
(isoG)
M+
isoG5-Pentamer

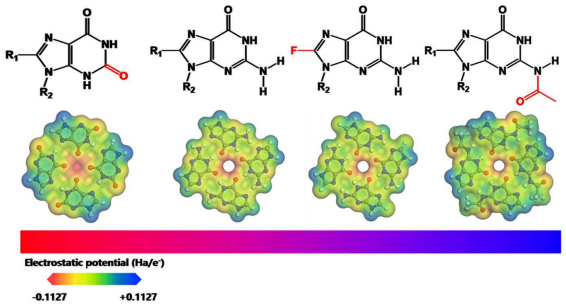
도면3



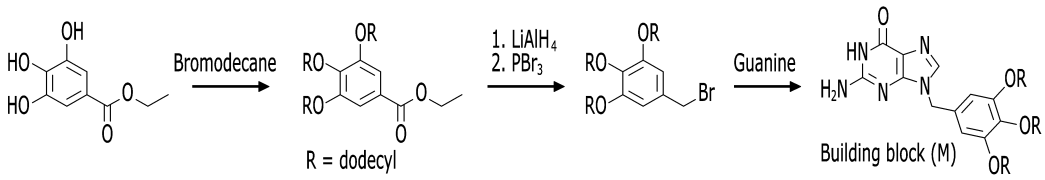
도면4



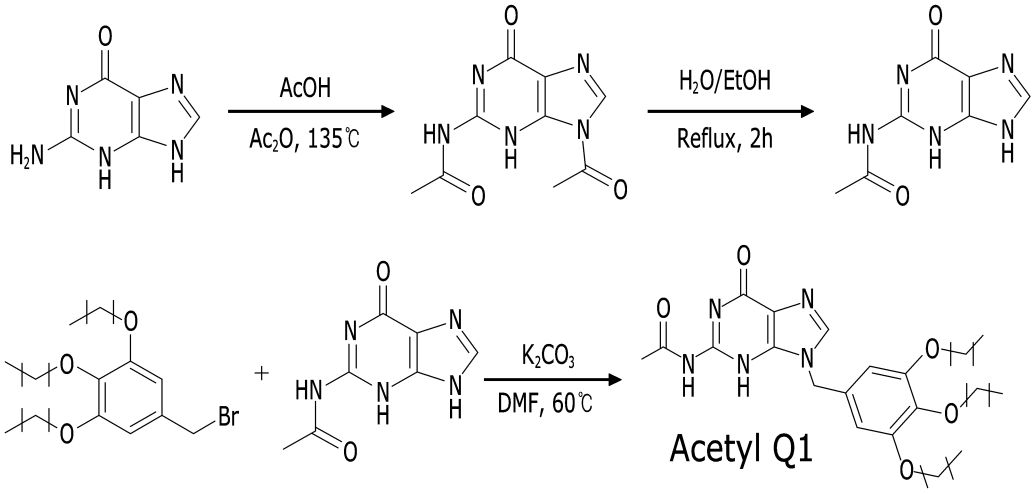
도면5



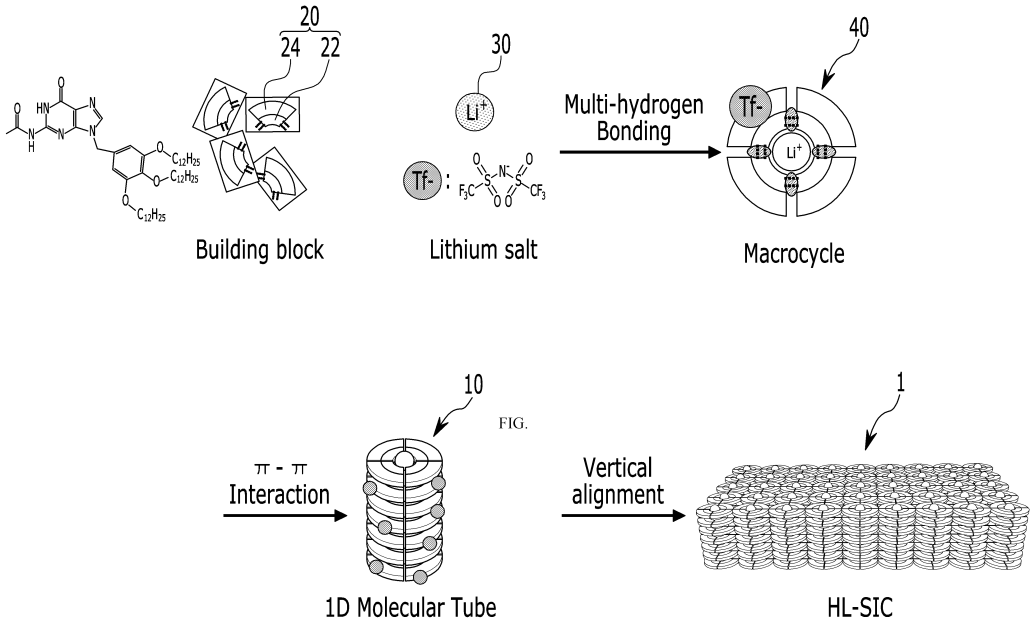
도면6



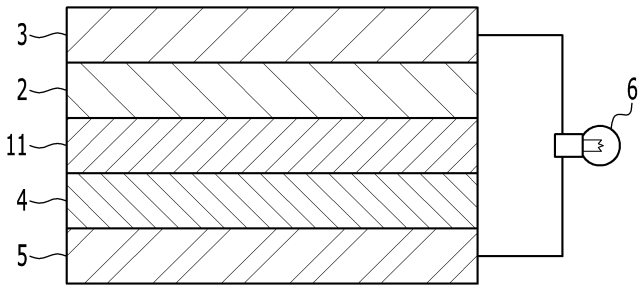
도면7


AcOH
Ac2O, 135℃
H2O/EtOH
Reflux, 2h
K2CO3
DMF, 60℃
Br
Acetyl Q1

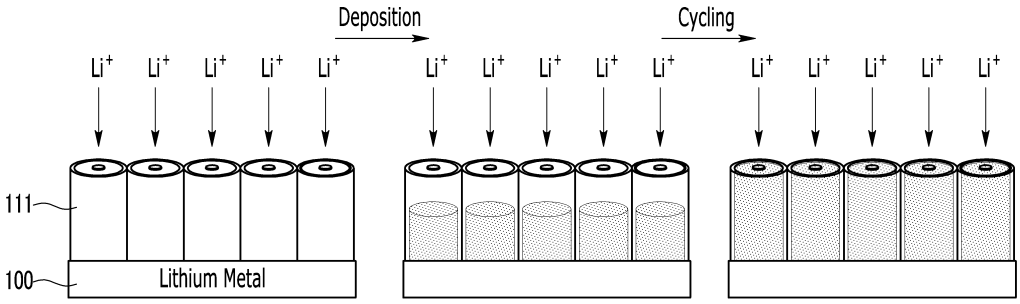
도면8


20
24
22
30
40
Multi-hydrogen
Bonding
Building block
Lithium salt
Macrocycle
10
FIG.
π - π
Interaction
Vertical
alignment
1
1D Molecular Tube
HL-SIC

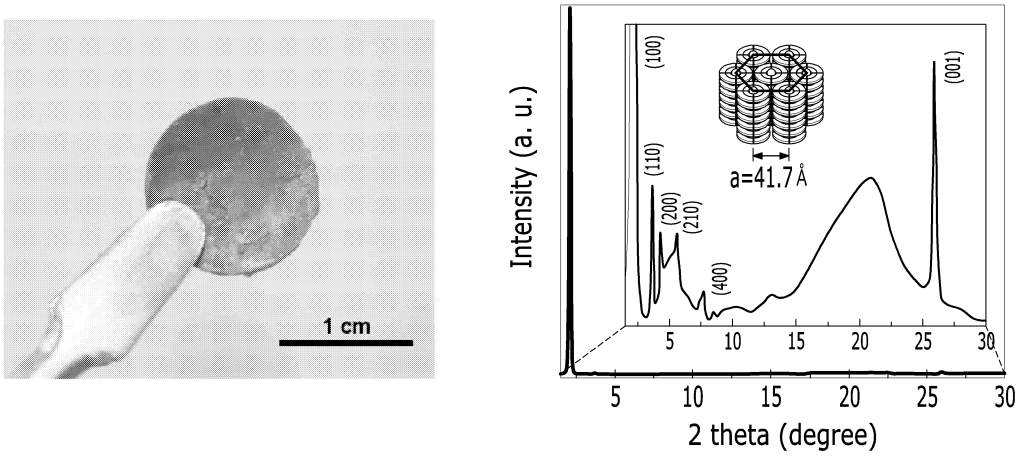
도면9


3
2
11
4
5
6

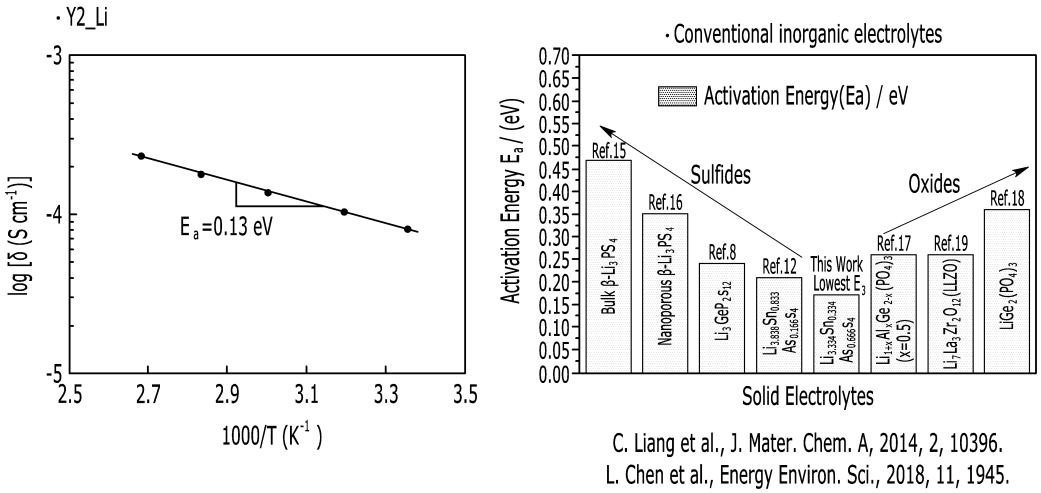
도면10



도면11

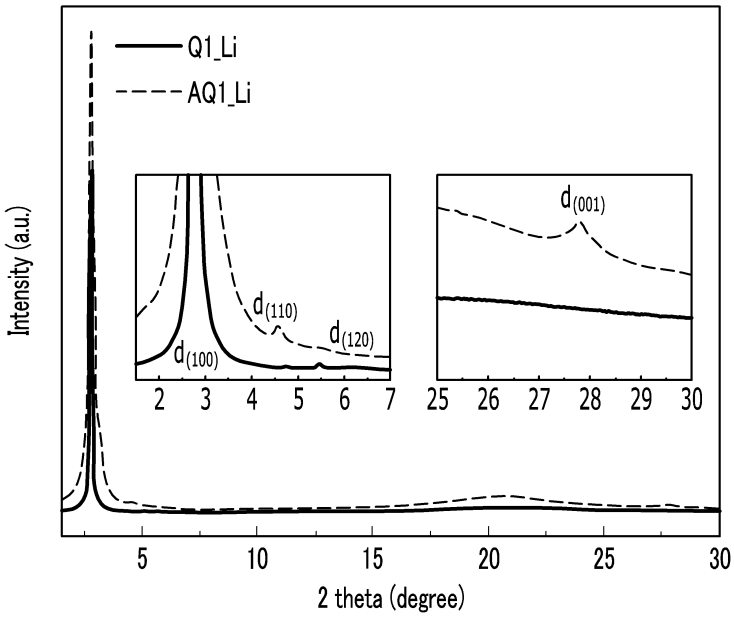


도면12

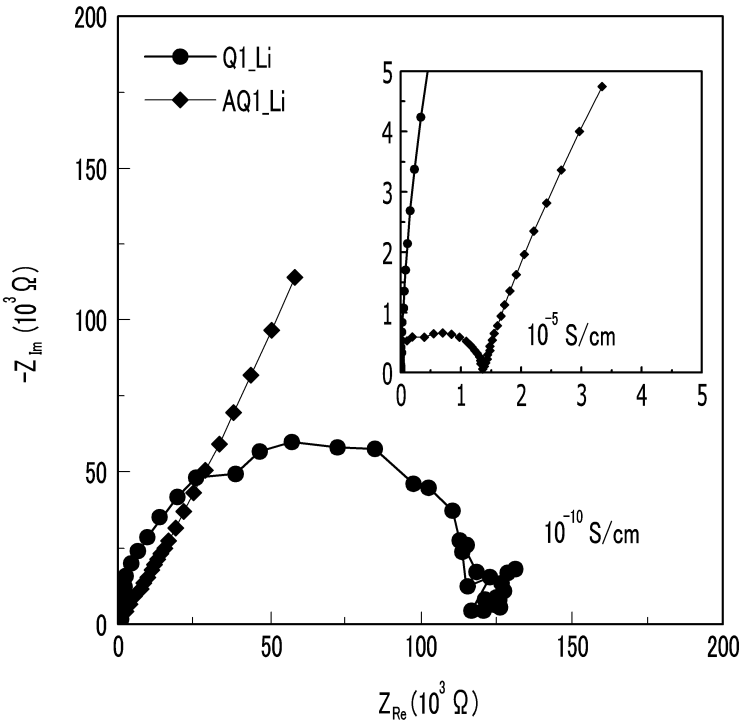


C. Liang et al., J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 10396.
L. Chen et al., Energy Environ. Sci., 2018, 11, 1945.

도면13


Q1_Li
AQ1_Li
Intensity (a.u.)
d(100)
d(110)
d(120)
d(001)
2 theta (degree)

도면14


Q1_Li
AQ1_Li
10^-5 S/cm
10^-10 S/cm
-Z_Im (10^3 Ω)
Z_Re (10^3 Ω)