



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0071079
(43) 공개일자 2022년05월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/36 (2006.01) H01M 12/06 (2006.01)
H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/86 (2006.01)
H01M 8/0239 (2016.01)

(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-0187814

(22) 출원일자 2020년12월30일

심사청구일자 2020년12월30일

(30) 우선권주장
1020200157784 2020년11월23일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김동완

서울특별시 서초구 서초중앙로24길 43 유원서초아파트 102동 608호

이광희

경기도 용인시 처인구 이동읍 경기동로 653-1

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

최훈식

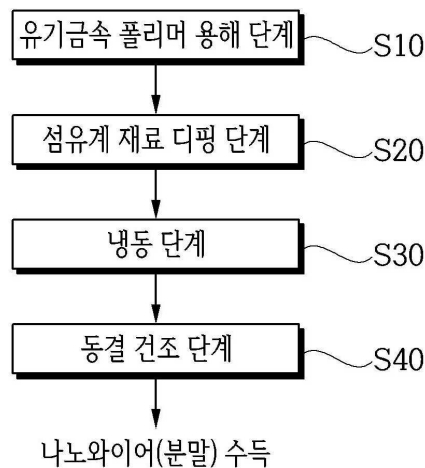
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제와 이를 포함하는 이차전지 및 리튬-공기 전지

(57) 요약

본 발명은 유기 금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로서, 유기계나 수계 및 고체 전해질 등을 포함하는 다양한 이차전지 내부에서 발생할 수 있는 부반응 억제하고 전해질의 산화를 방지하며 금속 음극을 사용하는 이차전지의 부식을 방지할 수 있도록 한 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제와 이를 포함하는 이차전지 및 리튬-공기 전지를 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/36 (2013.01)
H01M 12/06 (2013.01)
H01M 12/08 (2019.01)
H01M 4/8663 (2013.01)
H01M 8/0239 (2013.01)
H01M 2300/0002 (2013.01)
H01M 2300/0065 (2013.01)

박동주

경기도 용인시 기흥구 용구대로2394번길 27 삼성래미안1차아파트 108동 1001호

(72) 발명자

성명창

서울특별시 동대문구 무학로45길 30

주보배

서울특별시 성북구 안암로 61-1 구검빌딩 405호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711105320
과제번호	2018M3D1A1058744
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	미래소재디스커버리지원(R&D)
연구과제명	초이온 전도체의 고체 전해질 적용 연구
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.01.16 ~ 2021.01.15

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711107805
과제번호	2017R1C1B2004869
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	결정구조 제어 기술 기반의 고성능 리튬-공기 전지용 나노복합 전기촉매 개발
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711109729
과제번호	2019R1A2B5B02070203
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	하이퍼 이온/전하 전도형 소재 디자인 및 혁신 계층 나노 엔지니어링
기 여 율	1/3
과제수행기관명	고려대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (A) 유기금속 폴리머를 혼합용매에 용해시키는 단계;
 (B) 상기 유기금속 폴리머가 용해된 용액에 섬유계 재료를 담그는 단계;
 (C) 상기 (B)단계의 결과물에 대해 냉동 처리하는 단계;
 (D) 상기 (C)단계의 냉동 처리된 결과물에 대해 동결 건조시킴으로써 유기금속 폴리머를 성장시켜 유기금속 폴리머계 분말을 수득하는 단계; 로 함성되는 것을 특징으로 하는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 유기금속 폴리머는,

유기게르마늄(Propa germanium), 아세트산아연(Zinc acetate), 아셀렌산나트륨(Sodium selenite), 테트라아세트산실리콘(Silicon tetraacetate), 메타규산나트륨(Sodium metasilicate) 중에서 적어도 하나 또는 그 이상이 사용되는 것을 특징으로 하는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 유기게르마늄은,

$O[Ge(=O)CH_2CH_2CO_2H]_2$ 인 것을 특징으로 하는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 혼합용매는,

증류수(H_2O) : 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol) = 9~12 : 0.8~1.2의 부피비 또는 중량비로 혼합한 것을 특징으로 하는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 혼합용매에 유기금속 폴리머 0.1~10g을 투입하여 용해시킨 것을 특징으로 하는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 섬유계 재료는,

탄소섬유로 이루어진 직물인 것을 특징으로 하는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 (C)단계는,

영하 5~10℃에서 10~20시간 동안 냉동 처리하는 것을 특징으로 하는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제.

청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 (D)단계는,

영하 30~50℃에서 18~24시간 동안 동결 건조시킨 것을 특징으로 하는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제.

청구항 9

제 1항에 있어서,

상기 (D)단계에서 수득된 유기금속 폴리머계 분말은 나노 와이어 타입의 입자인 것을 특징으로 하는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 (D)단계에서 수득된 유기금속 폴리머계 분말은 평균 직경 80~100nm인 것을 특징으로 하는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제.

청구항 11

제 1항 내지 제 10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는,

리튬-공기 전지, 리튬-황 전지, 아연-공기 전지, 아연-이온 전지, 전고체 이차전지 중의 어느 1군에 접목되어 사용되는 것을 특징으로 하는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제.

청구항 12

유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 구비하되, 이를 이차전지 내에 하나의 구성요소로서 고정 배치하여 사용하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 청구항 1 내지 청구항 10 중에서 선택된 어느 한 항으로 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 14

제 12항에 있어서,

상기 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 멤브레인 막으로 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 15

제 14항에 있어서,

상기 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 이차전지 내 배치위치를 변경하여 사용 가능한 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 16

리튬 음극, O₂ 양극, 및 상기 리튬 음극과 O₂ 양극의 사이에 배치되는 세퍼레이터를 포함하는 리튬-공기 전지에 있어서,

상기 O₂ 양극의 외측에 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 고정 배치하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

청구항 17

제 16항에 있어서,

상기 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 청구항 1 내지 청구항 10 중에서 선택된 어느 한 항으로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

청구항 18

제 16항에 있어서,

상기 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 멤브레인 막으로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

청구항 19

리튬 양극, O₂ 음극, 및 상기 리튬 양극과 O₂ 음극의 사이에 배치되는 세퍼레이터를 포함하는 리튬-공기 전지에 있어서,

상기 세퍼레이터 상에 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 고정 배치하거나 또는 상기 세퍼레이터 자체를 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제로 구성하는 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

청구항 20

제 19항에 있어서,

상기 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 청구항 1 내지 청구항 10 중에서 선택된 어느 한 항으로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

청구항 21

제 19항에 있어서,

상기 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 멤브레인 막으로 이루어진 것을 특징으로 하는 리튬-공기 전지.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제와 이를 포함하는 이차전지 및 리튬-공기 전지에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 유기계나 수계 또는 고체 전해질 등을 포함하는 다양한 이차전지 내부에서 발생할 수 있는 부반응을 억제하고 전해질의 산화를 방지하며 금속 전극을 사용하는 이차전지의 부식을 방지할 수 있도록 한 유기금속 폴리머를 이용하는 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제와 이를 포함하는 이차전지 및 리튬-공기 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

일반적으로 이차전지의 충방전 사이클 및 에너지 효율의 성능을 저하시키는 부반응을 억제시키기 위해서 첨가제를 포함하는 고체 전해질을 제조하거나 유기계 촉매(산화환원 매개체)를 액체 전해질에 용해하는 액상 촉매 기술 등을 사용하고 있다.

- [0003] 하지만, 종래의 부반응 억제용 전해질 첨가제는 유기계 전해질에 용해된 상태로 적용되어 전지의 양극과 음극에 이동 가능하기 때문에 에너지 효율을 저하시키는 산화스트레스 물질이 교차반응하고, 이어서 충방전 사이클 특성을 저하시키는 부반응이 필연적으로 일어나는 문제점이 있다.
- [0004] 특히, 금속 음극을 사용하는 차세대 이차전지에서는 금속 음극을 부식시키는 교차반응에 매우 취약한 문제점이 있다.
- [0005] 한편, 이차전지는 리튬-공기 전지, 리튬-황 전지, 아연-공기 전지, 아연-이온 전지, 전고체 이차전지 등 여러 가지 종류가 있는데, 이중 리튬-공기 전지는 리튬과 산소의 화학반응을 이용해 에너지효율을 높이는 방식이면서 이론적 에너지 밀도가 높기 때문에 최근 집중적인 관심을 끌고 있다.
- [0006] 이 리튬-공기 전지는 Li_2O_2 의 가역적 성장과 분해를 통해 에너지를 저장하며, 대부분의 연구는 Li_2O_2 의 가역적 성장과 분해를 촉진하는데 적합한 촉매를 적용하고 있으며, 이러한 촉매 활동에 의한 가역성을 개선하는 데 중점을 두고 있다.
- [0007] 그러나, 촉매 활성은 방전 및 충전 과정의 효율을 높이지만 촉매의 선택성이 좋지 않아 전해액 분해가 심해지므로 인해 다양한 부반응을 일으키는 단점을 지니고 있다.
- [0008] 부연하여, 리튬-공기 전지는 방전 및 충전 과정을 거치면 산소 환원 반응 (ORR; Oxygen Reduction Reaction)과 산소 발생 반응(OER; Oxygen Evolution Reaction)이 일련의 과산화물 중(예: O_2)을 통해 Li_2O_2 의 성장과 분해를 일으킨다.
- [0009] 이는 전기 화학적 산화 또는 불균형화 반응을 통해 슈퍼옥사이드종의 생성 및 소비 속도를 결정함으로써 표면 흡착 경로 및 용액 매개 성장 경로에 기여하며, 낮은 DN(donor number) 용매의 경우에는 불균형화 경로보다 흡착된 LiO_2 에 대한 낮은 운동 장벽과 자유 에너지로 인해 표면 흡착 경로가 발생한다. 이와 대조적으로 용매화 매개 성장 경로를 통해 용매화된 LiO_2 형성은 불균형화를 통해 발생한다. 이렇게 용매화된 LiO_2 형성은 흡착된 LiO_2 보다 더 큰 특정 방전 용량과 낮은 방전 과전압을 유지할 수 있다.
- [0010] 하지만, 용매화된 LiO_2 의 불균형은 높은 전하 과전압 및 낮은 방전 충전 가역성을 유발하는 기생 반응을 촉진할 수 있으며, 산소 환원 반응(ORR) 중에 형성된 용매화된 슈퍼옥사이드종(활성산소종)이 Li^+ 양이온과 반응하는 대신 유기용매 또는 리튬염을 공격할 때 문제가 발생한다.
- [0011] 이러한 슈퍼 옥사이드종은 또한 Li 음극과 O_2 양극을 산화적으로 분해할 수 있는데, 결과적으로 전해질 용매 및 염의 산화 안정성을 달성하는 것은 전기 화학적 안정성이 제한된 리튬-공기 전지에 있어 중요한 과제로서, 에너지 효율을 개선하고 전해질 용액의 분해를 방지하기 위해 LiI, TEMPO, DBBQ 및 AQ와 같은 산화 환원 매개체(RM)는 유기 전해질 용매에 용해되고 충전 중에 빠르게 산화되어 생성된 Li_2O_2 의 효과적인 분해를 위한 촉매로 사용되고 있다. 이와 같은 산화 환원 매개체(RM)는 또한 전해질에서 용매화된 슈퍼 옥사이드종의 독성 활성을 제어할 수 있다.
- [0012] 그러나, 용해성 산화 환원 매개체(RM)는 산화 환원 이동 반응 및 리튬(Li) 음극과의 해로운 교차 반응을 촉진하는 것과 같은 바람직하지 않은 영향을 미칠 수 있다. 이는 음극과 양극 측이 리튬-공기 전지에서 분리없이 동일한 전해질 용액을 공유하기 때문일 수 있다.
- [0013] 이에, 본원출원인은 이와 같이 이차전지에서 발생하는 상술한 문제점들을 해결하고자 하며, 종래에 있어서는 대부분이 액체 촉매 기술만을 활용할 뿐, 분리막 또는 전극 등에 고정하여 활성산소종과 같은 산화스트레스 물질을 포획 및 정화하는 불용성의 고체 산화스트레스 억제제에 관한 기술들을 전혀 찾아볼 수가 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2018-0126588호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2020-0125263호

(특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제10-2017-0133544호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명은 상술한 종래의 문제점을 해소 및 이를 감안하여 안출된 것으로서, 유기계나 수계 또는 고체 전해질 등을 포함하는 다양한 이차전지에 있어 이차전지의 내부에서 발생할 수 있는 부반응 억제하고 전해질의 산화를 방지하며 금속 전극을 사용하는 이차전지의 부식을 방지할 수 있도록 한 유기 금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제와 이를 포함하는 이차전지 및 리튬-공기 전지를 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0016] 본 발명은 리튬-공기 전지를 포함하는 다양한 이차전지에 있어 기생 반응의 원인인 유해한 슈퍼옥사이드종(활성 산소종)을 생성하여 안정적인 물질을 생성하고, 유기 전해질 내에서 높은 과산화물 불균형화 활성으로 인해 용매화된 과산화물을 억제함과 더불어 강한 표면 흡착 반응을 유도할 수 있도록 한 유기 금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제와 이를 포함하는 이차전지 및 리튬-공기 전지를 제공하는데 그 목적이 있다.
- [0017] 본 발명은 유기 금속 폴리머를 사용하여 이차전지 측 독성 산화 스트레스를 완화하여 유기 전해질을 안정화하고 우수한 성장을 촉진함은 물론 전해질의 수명 연장을 가능하게 하면서 이차전지 측 인상적인 재충전이 가능하게 하는 유기 금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제와 이를 포함하는 이차전지 및 리튬-공기 전지를 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0018] 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는, (A) 유기금속 폴리머를 혼합용매에 용해시키는 단계; (B) 상기 유기금속 폴리머가 용해된 용액에 첨가제 재료를 담그는 단계; (C) 상기 (B)단계의 결과물에 대해 냉동 처리하는 단계; (D) 상기 (C)단계의 냉동 처리된 결과물에 대해 동결 건조시킴으로써 유기금속 폴리머를 성장시켜 유기금속 폴리머계 분말을 수득하는 단계;로 형성되는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 여기에서, 상기 유기금속 폴리머는, 유기게르마늄(Propa germanium), 아세트산아연(Zinc acetate), 아셀렌산나트륨(Sodium selenite), 테트라아세트산실리콘(Silicon tetraacetate), 메타규산나트륨(Sodium metasilicate) 중에서 적어도 하나 또는 그 이상이 사용될 수 있다.
- [0020] 여기에서, 상기 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는, 리튬-공기 전지, 리튬-황 전지, 아연-공기 전지, 아연-이온 전지, 전고체 이차전지 중의 어느 1군에 사용될 수 있다.
- [0021] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 이차전지는, 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 구비하되, 이를 이차전지 내에 하나의 구성요소로서 고정 배치하여 사용하는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 여기에서, 상기 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 멤브레인 막으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0023] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 리튬-공기 전지는, 리튬 음극, O_2 양극, 및 상기 리튬 음극과 O_2 양극의 사이에 배치되는 세퍼레이터를 포함하는 리튬-공기 전지에 있어서, 상기 O_2 양극의 외측에 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 고정 배치하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 여기에서, 상기 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 멤브레인 막으로 이루어진 것일 수 있다.
- [0025] 또한, 상기의 목적을 달성하기 위한 본 발명에 따른 리튬-공기 전지는, 리튬 음극, O_2 양극, 및 상기 리튬 음극과 O_2 양극의 사이에 배치되는 세퍼레이터를 포함하는 리튬-공기 전지에 있어서, 상기 세퍼레이터 상에 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 고정 배치하거나 또는 상기 세퍼레이터 자체를 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제로 구성하는 것을 특징으로 한다.

[0026] 여기에서, 상기 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 멤브레인 막으로 이루어진 것일 수 있다.

[0027] 한편, 이하에서 본 발명에 따른 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제와 이를 포함하는 이차전지 및 리튬-공기 전지에 대해 더욱 다양한 특징들을 설명하기로 한다.

발명의 효과

[0028] 본 발명에 따르면, 유기게르마늄을 비롯한 유기금속 폴리머를 활용하여 이차전지 측 성능 및 효율을 높일 수 있는 고체형 산화스트레스 억제제를 제공할 수 있으며, 이를 다양한 종류의 이차전지에 적용할 수 있고, 특히 이차전지 내 산화스트레스 유발물질인 활성산소종(슈퍼옥사이드종)을 효과적으로 환원시켜 전해질 및 전극에서 발생할 수 있는 부반응을 억제시킬 수 있는 유용함을 달성할 수 있다.

[0029] 본 발명에 따르면, 고체형 산화스트레스 억제제를 활용함으로써 이차전지 내 전해질의 산화 및 전극의 부식을 억제하여 이차전지의 스웰링(swelling)을 방지할 수 있고, 기존의 용해성 전해질 첨가제의 단점인 교차반응에 의한 산화스트레스를 차단할 수 있으며, 유기계나 수계 또는 고체전해질을 이용하는 다양한 이차전지에 적용시 전해질의 산화를 방지하여 이차전지에 대한 고효율화 및 장수명의 특성을 발휘할 수 있고, 이차전지 내 산화스트레스를 감소시키므로 금속 전극을 사용하는 이차전지의 부식을 방지함으로써 고효율화 및 장수명 성능을 가능하게 하는 유용함을 달성할 수 있다.

[0030] 본 발명에 따르면, 고체형 산화스트레스 억제제를 활용함으로써 리튬-공기 전지를 포함하는 여러 가지 이차전지에 있어 기생 반응의 원인인 유해한 슈퍼옥사이드종(활성산소종)을 생성하여 안정적인 물질을 생성하고, 유기 전해질 내에서 높은 과산화물 불균형화 활성으로 인해 용매화된 과산화물을 억제함과 더불어 강한 표면 흡착 반응을 유도하며, 이차전지 측 독성 산화 스트레스를 완화하여 유기 전해질을 안정화하고 우수한 성장을 촉진함은 물론 전해질의 수명 연장을 가능하게 하면서 이차전지 측 인상적인 재충전을 가능하게 하는 유용함을 달성할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0031] 도 1은 본 발명에 따른 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 나타낸 합성 공정 도이다.

도 2는 도 1의 합성 공정에 의해 합성된 나노 와이어 타입의 고체형 산화스트레스 억제제와 탄소섬유 직물에 고정하여 성장시킨 실시예를 나타낸 사진이다.

도 3은 유기금속 폴리머로 유기게르마늄을 사용하여 합성한 고체형 산화스트레스 억제제에 대해 XRD 회절패턴을 분석한 데이터이다.

도 4는 유기금속 폴리머로 유기게르마늄을 사용하여 합성한 고체형 산화스트레스 억제제에 대해 활성 평가를 위한 $\text{CoCl}_2\text{-DME}$ 용액 적정법에 의한 실시예(a: $\text{CoCl}_2\text{-DME}$, b: $\text{CoCl}_2\text{-DME} + \text{K}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ c: b용액 + 상용 Ge-132 , d: b용액 + 합성된 유기게르마늄)를 나타낸 데이터이다.

도 5는 본 발명에 따른 고체형 산화스트레스 억제제가 포함된 리튬-공기 전지의 성능 평가를 나타낸 데이터이다.

도 6은 본 발명에 따른 고체형 산화스트레스 억제제가 포함된 리튬-황 전지의 성능 평가를 나타낸 데이터이다.

도 7은 본 발명에 따른 고체형 산화스트레스 억제제가 포함된 아연-공기 전지의 성능 평가를 나타낸 데이터이다.

도 8은 본 발명에 따른 고체형 산화스트레스 억제제가 포함된 아연-이온 전지의 성능 평가를 나타낸 데이터이다.

도 9는 본 발명에 따른 고체형 산화스트레스 억제제가 포함된 전고체 리튬-공기 전지의 성능 평가를 나타낸 데이터이다.

도 10은 용해성 산화환원 매개체를 포함한 리튬-공기 전지의 성능과 고체형 산화스트레스 억제제와의 시너지 효과를 평가하기 위해 나타낸 데이터이다.

도 11은 본 발명에 따른 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 고정체로 하여 이차전지의 구성요소로 적용한 개략적 예시도이다.

도 12는 본 발명에 따른 고체형 산화스트레스 억제제를 고정체로 하여 이차전지에 적용한 구성을 나타낸 예시도이다.

도 13은 본 발명에 따른 고체형 산화스트레스 억제제를 OG NW 멤브레인으로 제작한 예시도로서, (a)는 ASD 멤브레인(OG NW 멤브레인)을 사용하는 리튬-공기 전지의 개략도이고, (b) 및 (c)는 OG NW 멤브레인의 FESEM 이미지이고, (d)는 OG NW 멤브레인의 저배율 TEM 이미지이고, (e)는 고해상도 TEM 이미지이며, (f)는 OG NW 멤브레인의 XRD 패턴이다.

도 14는 리튬-공기 전지 테스트를 포함하는 Au 음극을 통한 OG NW 성능을 나타낸 데이터로서, (a) TEGDME 및 (b) DMAc 용매를 사용하여 OG NW 멤브레인이 있거나 없는 리튬-공기 전지에 대한 CV(= 100mV/S의 스캔 속도) 비교 데이터이고, (c) TEGDME 및 (d) DMAc 용매를 사용하는 OG NW 멤브레인이 있거나 없는 리튬-공기 전지에 대한 용량 대 전압 곡선(CV에 해당)을 나타낸 데이터이다.

도 15는 본 발명에 따른 OG NW 멤브레인을 적용한 리튬-공기 전지의 성능 및 Li_2O_2 성장 경로의 변화를 나타낸 데이터로서, (a)는 방전 비교 데이터이고, (b)는 Li_2O_2 셀에 대한 정규화된 용량 곡선이고, (c) 및 (d)는 OG NW 멤브레인이 없는 Au 양극과 OG NW 멤브레인이 있는 Au 양극의 라만 스펙트럼이고, (e) 및 (f)는 TEGDME 용매에서 Li_2O_2 제품의 형태 변화를 나타낸 데이터이고, (g) 및 (h)는 DMAc 용매에서 Li_2O_2 제품의 형태 변화를 나타낸 데이터이며, (i) 및 (j)는 OG NW 멤브레인이 있고 없을 때의 Li_2O_2 제품에 대한 AFM 이미지를 나타낸 데이터이다.

도 16은 OG NW 멤브레인의 ASD 성능을 나타낸 데이터로서, (a)는 KO_2 및 KO_2 첨가 후 CoCl_2 포화 DME 용액의 시간에 따른 색상 변화를 나타낸 데이터이고, (b)는 CoCl_2 -DME 용액의 UV-vis 스펙트럼을 나타낸 데이터이며, (c)는 CoCl_2 -DME의 UV-vis 스펙트럼을 나타낸 데이터이다.

도 17은 다양한 DN 용매 내에서 OG NW 멤브레인의 ASD 활성을 통한 Li_2O_2 성장 경로 및 조정 가능한 Li_2O_2 성장 경로를 나타낸 개략도이다.

도 18은 OG NW 멤브레인을 적용한 리튬-공기 전지의 성능 테스트를 나타낸 데이터로서, (a)는 30번째 사이클에서 DMAc 전해질을 사용한 리튬-공기 전지의 방전-충전 곡선이고, (b)는 사이클링시 과전압 비교 데이터이고, (c)는 다양한 전류 속도에서 DME 전해질을 사용하는 OG NW 멤브레인을 갖는 리튬-공기 전지의 성능 데이터이며, (d)는 1000mA g⁻¹의 전류 속도에서 OG NW 멤브레인을 사용한 리튬-공기 전지의 방전-충전 곡선이며, (e)는 OG NW 멤브레인이 있거나 없는 리튬-공기 전지의 방전-충전 유지 성능을 나타낸 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 발명에 대해 첨부한 도면을 참조하여 바람직한 실시예를 설명하면 다음과 같으며, 이와 같은 상세한 설명을 통해서 본 발명의 목적과 구성 및 그에 따른 특징들을 보다 잘 이해할 수 있게 될 것이다.

[0033] 본 발명의 실시예에 따른 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 도 1에 나타낸 바와 같이, 유기금속 폴리머 용해단계(S10)와 첨유제 재료 디핑단계(S20), 냉동단계(S30), 및 동결 건조단계(S40)를 포함하는 공정을 통해 합성된다.

[0034] 유기금속 폴리머 용해단계(S10)

[0035] 상기 유기금속 폴리머 용해단계(S10)는 유기금속 폴리머를 혼합용매에 용해시키는 단계이다.

[0036] 이를 위해, 상기 혼합용매는 증류수(H_2O) : 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol) = 9~12 : 0.8~1.2의 부피비 또는 중량비로 혼합한 형태가 바람직하고, 이와 같은 혼합용매에 유기금속 폴리머 0.1~10g을 투입하여 용해시킨다.

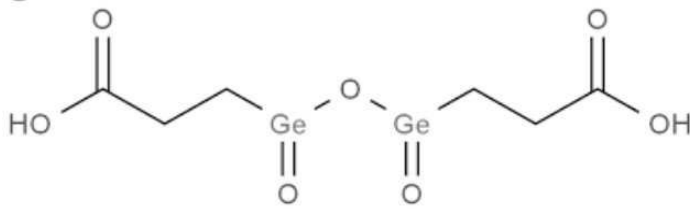
[0037] 상기 유기금속 폴리머는 유기게르마늄(Propa germanium), 아세트산아연(Zinc acetate), 아셀렌산나트륨(Sodium selenite), 테트라아세트산실리콘(Silicon tetraacetate), 메타규산나트륨(Sodium metasilicate) 중에서 적어도 하나 또는 그 이상이 사용될 수 있다.

[0038] 상기 유기게르마늄은 $O[Ge(=O)CH_2CH_2CO_2H]_2$ 로 나타낼 수 있다.

[0039] 상기 유기게르마늄은 3-[(2-Carboxyethyl-oxogermeryl)oxy-oxogermeryl]propanoic acid로 나타낼 수 있다.

[0040] 상기 게르마늄은 하기와 같은 화학식 1로 나타낼 수 있다.

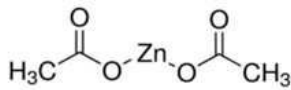
[0041] [화학식 1]



[0042]

[0043] 상기 아세트산아연(Zinc acetate)은 하기와 같은 화학식 2로 나타낼 수 있다.

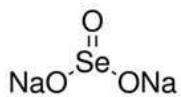
[0044] [화학식 2]



[0045]

[0046] 상기 아셀렌산나트륨(Sodium selenite)은 하기와 같은 화학식 3으로 나타낼 수 있다.

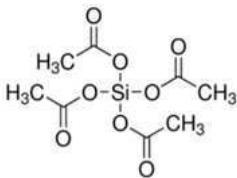
[0047] [화학식 3]



[0048]

[0049] 상기 테트라아세트산실리콘(Silicon tetraacetate)은 하기와 같은 화학식 4로 나타낼 수 있다.

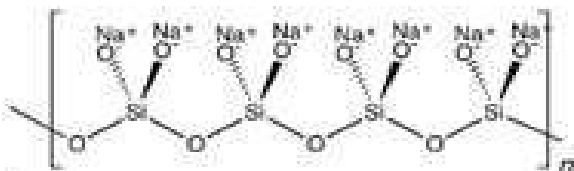
[0050] [화학식 4]



[0051]

[0052] 상기 메타규산나트륨(Sodium metasilicate)은 하기와 같은 화학식 5로 나타낼 수 있다.

[0053] [화학식 5]



[0054]

[0055] **섬유계 재료 디핑단계(S20)**

[0056] 상기 섬유계 재료 디핑단계(S20)는 상기 S10단계를 통해 유기금속 폴리머를 혼합용매에 용해시켜 제조한 용액에 섬유계 재료를 디핑하여 담그는 단계이다.

[0057] 상기 섬유계 재료는 유기금속 폴리머에 대한 합성효율을 위해 탄소섬유로 이루어진 직물을 사용할 수 있다.

[0058] **냉동단계(S30)**

[0059] 상기 냉동단계(S30)는 상기 S20단계까지 마친 결과물에 대해 냉동 처리하는 단계이다.

- [0060] 상기 냉동단계(S30)는 상기 S20단계까지 마친 결과물을 저온 냉동고에 넣어, 영하 5~10℃에서 10~20시간 동안 냉동 처리함이 바람직하다.
- [0061] **동결 건조단계(S40)**
- [0062] 상기 동결 건조단계(S40)는 상기 S30단계까지 마친 냉동 처리된 결과물에 대해 동결 건조시킴으로써 유기금속 폴리머를 성장시켜 유기금속 폴리머계 분말을 수득하는 단계이다.
- [0063] 이를 위해, 상기 동결 건조단계(S40)에서는 영하 30~50℃에서 18~24시간 동안 동결 건조를 실시함이 바람직하다.
- [0064] 이때, 유기금속 폴리머계 분말은 섬유계 재료 상에서 수직방향으로 성장하여 나노 와이어 타입의 입자로 성장 및 합성된다.
- [0065] 여기에서, 상기 유기금속 폴리머계 분말은 평균 직경 80~100nm일 수 있다.
- [0066] 이와 같은 상술한 공정에 의해 합성된 상기 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 이차전지를 구성하는 전극에 격리 또는 고정하는 형태로 접목하여 사용할 수 있으며, 때로는 이차전지의 구성요소에 코팅 또는 자체로 접목하는 형태로 구비할 수 있다.
- [0067] 상기 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 리튬-공기 전지나 리튬-황 전지 등을 포함하는 유기계 전해질을 사용한 이차전지에 적용할 수 있고, 아연-공기 전지나 아연-이온 전지 등을 포함하는 수계 전해질을 사용한 이차전지에 적용할 수 있으며, 고체 전해질을 포함하는 전고체 이차전지에 적용할 수 있다.
- [0068] 상기 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 이차전지 내 배치되는 위치를 조절하여 사용할 수 있다.
- [0069] 예를 들면, 양 전극의 측면에 고정 배치할 수 있고, 고체전해질 또는 액체전해질 사이에 고정 배치할 수 있고, 세퍼레이터(분리막) 또는 전극에 코팅하거나 자체로 구성하여 사용할 수 있다 할 것이다.
- [0070] 본 발명에 따른 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제에 대해서는 CoCl_2 -Dimethylether 용액에 K_2O 와 H_2O 를 첨가하여 불균일화를 일으켜 발생된 색변화를 관찰하는 적정법으로 평가를 실시하는 등 산화스트레스 억제 성능을 시험 평가할 수 있다.
- [0071] 도 2에서는 합성된 고체형 산화스트레스 억제제와 탄소섬유 직물에 고정하여 성장 및 합성시킨 실시예를 보여주고 있고, 도 3에서는 유기게르마늄을 사용하여 합성한 고체형 산화스트레스 억제제에 대해 XRD 회절패턴 분석한 데이터를 보여주고 있으며, 도 3에서는 합성된 유기게르마늄의 산화스트레스 억제 활성 평가를 위한 CoCl_2 -DME 용액 적정법 실시 예(a: CoCl_2 -DME, b: CoCl_2 -DME + K_2O + H_2O c: b용액 + 상용 Ge-132, d: b용액 + 합성된 유기게르마늄)를 보여주고 있다.
- [0072] 도 4에서는 고체형 산화스트레스 억제제가 포함된 리튬-공기 전지의 성능 평가 실시 예를 보여주고 있고, 도 5는 고체형 산화스트레스 억제제가 포함된 리튬-황 전지의 성능 평가 실시 예를 보여주고 있고, 도 6은 고체형 산화스트레스 억제제가 포함된 아연-공기 전지의 성능 평가 실시 예를 보여주고 있고, 도 7은 고체형 산화스트레스 억제제가 포함된 아연-이온 전지의 성능 평가 실시 예를 보여주고 있고, 도 8은 고체형 산화스트레스 억제제가 포함된 전고체 리튬-공기 전지의 성능 평가 실시 예를 보여주고 있으며, 도 9는 용해성 산화환원 매개체를 포함한 리튬-공기 전지의 성능과 고체형 산화스트레스 억제제와의 시너지 효과 평가 실시 예를 보여주고 있다.
- [0073] 즉, 상술한 성능 평가를 통해 확인할 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제는 이차전지 내에 고체형 성장으로 투입되는 것으로서, 이차전지 내에서 산화스트레스에 의한 이차전지 특성 저하를 방지할 수 있고, 금속 전극의 부식과 전해질의 산화에 의해 발생하는 가스 생성을 막아주는 역할을 하며 이차전지의 스웰링을 방지할 수 있으며, 이차전지 내에서 용해성 첨가제의 산화 및 교차 반응 억제하고 정반응성을 개선시켜줄을 나타내고 있다.
- [0074] 한편, 본 발명의 실시예에 따른 유기 금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 포함하는 이차전지에 대해 이하에서 상세하게 설명하기로 한다.
- [0075] 여기에서, 이차전지는 리튬-공기 전지나 리튬-황 전지 등을 포함하는 유기계 전해질을 사용한 이차전지일 수 있고, 아연-공기 전지나 아연-이온 전지 등을 포함하는 수계 전해질을 사용한 이차전지일 수 있으며, 고체 전해질을 포함하는 전고체 이차전지일 수 있다.

- [0076] 이러한 다양한 종류의 이차전지에 본 발명에 따른 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 적용할 수 있다.
- [0077] 이하에서는 설명의 편의를 위해 본 발명에 따른 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제에 대해 리튬-공기 전지에 접목하는 예시를 통해 본 발명을 기술해 나가려고 하며, 이러한 실시예에 특별히 제한되지 않음은 자명하다 할 것이다.
- [0078] 본 발명의 실시예에 따른 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 포함하는 이차전지(100)는 도 11에 나타난 바와 같이, 음극 전극(110), 양극 전극(120), 상기 음극 전극(110)과 양극 전극(120)의 사이에 위치하는 분리막인 세퍼레이터(130), 상기 음극 전극(110)과 양극 전극(120) 상에 충전되는 전해질(140)을 포함하되, 이차전지를 구성하는 하나의 구성요소로 배치 및 고정체로 구비되는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제(150)를 포함한다.
- [0079] 상기 이차전지(100)의 구성요소가 되는 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제(150)는 앞서 설명한 바와 같이, 유기게르마늄을 비롯한 유기금속 폴리머를 선택 사용하여 합성하는 것으로서, 상술한 내용을 준용하기로 한다.
- [0080] 이때, 상기 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제(150)는 이차전지에 적용시 상술한 공정을 통해 합성된 유기금속 폴리머계 나노 와이어 분말을 사용하여 멤브레인 막으로 제작함이 바람직하다.
- [0081] 여기에서, 상기 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제(150)는 양극 전극(120)의 외측에 위치시켜 고정하는 일 유형만을 도시하였으나, 이차전지 내 배치되는 위치를 조절할 수 있다.
- [0082] 앞서 기술한 바와 같이, 양극 또는 음극 전극의 측면에 고정 배치할 수 있고, 고체전해질 또는 액체전해질 사이에 고정 배치할 수 있고, 세퍼레이터 또는 전극에 코팅하거나 자체로 구성하여 사용하는 등 다양하게 수정 또는 변형할 수 있다 할 것이다.
- [0083] 한편, 도 12 내지 도 18은 본 발명의 실시예에 따른 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 리튬-공기 전지에 적용한 예시 및 성능 평가를 실시한 데이터이다.
- [0084] 여기에서, 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 리튬-공기 전지에 적용한 구체적 실시예는 하기에서 설명하기로 한다.
- [0085] 즉, 리튬-공기 전지는 본 발명의 실시예에 따른 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제를 포함하며, 상기 고체형 산화스트레스 억제제는 멤브레인 막(이하, '멤브레인'이라 한다.)으로 제작하여 고정 배치한다.
- [0086] 여기에서, 상기 멤브레인은 유기게르마늄을 합성하여 제작한 것으로서, 이하에서는 'OG NW(Organogermanium Nanowires) 멤브레인'으로 정의한다.
- [0087] 도 12 및 도 13에 나타난 바와 같이, 리튬-공기 전지는 리튬(Li)을 음극으로 사용하고 산소(O_2)를 양극으로 사용하는 구조를 가지며, 집전판을 포함할 수 있다.
- [0088] 상기 OG NW(Organogermanium Nanowires) 멤브레인에 대해서는 전형적인 가스확산층으로서 위치하는 동일한 위치에서 O_2 양극('공기극'이라고도 함)과 집전판 사이에 위치하도록 삽입 배치할 수 있다.
- [0089] 상기 OG NW 멤브레인은 ASD(Anti-superoxide disproportionation) 멤브레인으로 사용하기 위해 동결건조 방법으로 탄소직물에서 성장시켰으며, 제작된 ASD 멤브레인은 OG NW 멤브레인으로 표시하였다.
- [0090] 여기에서, 상기 OG NW는 앞서 상술한 바와 같은 유기금속 폴리머를 이용한 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제로 이루어지며, 상기 ASD 멤브레인은 유기게르마늄 나노 와이어(OG NW)로 제작된다.
- [0091] 여기에서, OG NW의 형태와 결정 구조는 전계방출 주사전자현미경(FESEM), 주사투과전자현미경(TEM) 및 소각 X선 회절(XRD)로 관찰하였다.
- [0092] OG NW의 형태는 도 13의 (b) 및 (c)에서 보여주는 바와 같이, 1 차원 바늘 모양을 나타내며, OG NW는 심각한 응집없이 개별적으로 분리 가능함을 보여주고 있다.
- [0093] 도 13의 (d) 및 (e)에 나타난 TEM 이미지에서 볼 수 있듯이, OG NW는 나노 와이어로 형성된다.
- [0094] 도 13의 (d)에서는 OG NW의 평균 직경에 있어 약 100nm로 추정되며, 개별 OG NW의 고해상도 TEM 이미지는 일반

폴리머 미세 구조와 일치하는 비정질 형태를 보여주고 있다.

- [0095] 주사투과 전자 현미경-에너지 분산형 X선 분광기(STEM-EDS) 매핑 프로파일은 OG NW가 탄소, 산소 및 게르마늄 성분의 균일한 혼합물로 구성되어 있음을 보여주는데, 이러한 결과는 OG NW가 탈수화 매개 중합체화를 통해 성공적으로 합성되었음을 나타내는 것이다.
- [0096] 도 13의 (f)에서는 OG NW 멤브레인이 프로파 게르마늄 단계에 해당하는 작은 각도의 XRD 패턴에서 식별됨을 보여주고 있다.
- [0097] 또한, 본 발명에서는 높은 DN 또는 낮은 DN 용매[예를 들면, 디메틸아세트아미드(DMAc), $DN = 27.8$; 테트라 에틸렌글리콜 디메틸에테르(TEGDME), $DN = 16.6$]에 OG NW 멤브레인을 도입하여 산소 감소 거동 및 Li_2O_2 성장의 변화를 살펴보았다.
- [0098] 리튬-공기 전지에서는 O_2 양극(공기극)으로 니켈 폼에 코팅된 Au를 갖는 형태로 조립하였으며, 모든 Au 양극은 Ni 폼(직경 = 1cm)에 코팅하였다.
- [0099] 리튬-공기 전지에 대한 테스트에 있어서는 Li_2O_2 성장 거동을 명확하게 결정하기 위해 부작용으로 인해 발생할 수 있는 오염을 최소화하기 위하여 바인더와 전도성 탄소를 포함하지 않는다.
- [0100] 우선, OG NW 멤브레인의 전기 촉매를 확인하였다.
- [0101] O_2 양극의 외측면에 OG NW 멤브레인을 포함하는 리튬-공기 전지의 테스트는 500 mAg^{-1} 의 현재 속도로 수행하였다.
- [0102] 도 14에서 보여주는 바와 같이, OG NW 멤브레인이 포함된 리튬-공기 전지는 방전되지 않고 후속 충전 프로세스에서 과충전된다. OG NW 멤브레인은 전기 촉매에 대해 불활성인 것으로 보이며, OG NW 멤브레인은 ASD(Anti-superoxide disproportionation) 활동에 의해 ORR/OER를 안정화시키는 역할을 수행한다는 것이 입증되었다.
- [0103] 도 14에서는 넓은 전압범위(3-2V)에서 0.5M $LiClO_4$ 를 사용하는 두 용매 각각에서 방전시 O_2 감소에 대한 순환 전압 전류도(CV)를 보여주고 있다.
- [0104] 도 14의 (a) 및 (b)에서 보여주는 바와 같이, 낮은 DN TEGDME는 2.29V(도 12a)의 전압에서 상대적으로 날카로운 ORR 피크를 나타내고 높은 DN DMAc는 2.40V의 전압에서 비교적 넓은 ORR 피크를 나타내고 있다.
- [0105] TEGDME의 ORR 피크는 DMAc보다 낮은 전압에서 나타나고 있고, 이는 OG NW 멤브레인의 적용에 의해 위의 DN 의존성과 유사한 현상을 보여주고 있다.
- [0106] TEGDME의 경우 OG NW 멤브레인이 있을 때 ORR 피크는 0.06V로 약간의 음의 이동을 보여주고 있고, 반면에 DMAc의 경우 ORR 피크는 0.27V로 음의 이동을 보여 4.5배가 더 크음을 보여주고 있다.
- [0107] 이는 도 14의 (c) 및 (d)의 방전 곡선에서 보여주는 바와 같이, OG NW 멤브레인이 있고 없고에 따라 뒷받침됨을 보여주고 있다.
- [0108] TEGDME 용매와 DMAc 용매 모두에서 OG NW 멤브레인을 포함하는 리튬-공기 전지의 개시 전압이 낮았고, OG NW 멤브레인을 포함하는 리튬-공기 전지의 방전 용량이 OG NW 멤브레인을 포함하지 않는 리튬-공기 전지의 방전 용량보다 높음을 보여주고 있다.
- [0109] 이러한 동작은 높은 DN DMAc에서 더욱 두드러지며, OG NW 멤브레인을 포함하는 리튬-공기 전지에서는 더 넓은 작동 전압범위와 더 큰 피크면적을 제공함을 보여주고 있다.
- [0110] 또한, CV 그래프에서 확인할 수 있듯이, ORR 활성은 넓은 작동 ORR 피크에 의한 표면 흡착 경로와 용매화 매개 성장경로의 중첩으로 인해 작동하는 것으로 간주되며, 이에 따라 표면 흡착 경로에 의한 Li_2O_2 의 형성이 강화되었다고 할 수 있다.
- [0111] 여기에서, DN DMAc의 경우, OG NW 멤브레인을 포함하는 리튬-공기 전지는 고전압 범위(> 2.4V)에서 작동할뿐만 아니라 표면 흡착 경로에 의한 Li_2O_2 형성도 용량 축적 때문에 활발하게 작동할 수 있음을 시사하며, 저전압 범위(<2.4V)에서 나타난다.
- [0112] 도 15의 (a)는 OG NW 멤브레인을 포함하는 리튬-공기 전지와 0.5 M $LiClO_4$ 가 있는 두 용매 각각의 OG NW 멤브레

인을 포함하지않는 리튬-공기 전지를 비교하기 위해 0.25mA cm⁻¹의 전류 속도에서 정류 방전 곡선을 보여주고 있다.

- [0113] TEGDME 용매의 경우 OG NW 멤브레인을 포함할 시 방전용량(0.65mA h cm⁻²)이 OG NW 멤브레인을 포함하지않는 전지(0.57mA h cm⁻²)에 비해 15% 정도 증가한 것으로 보이며, 더 중요한 것은 DMAc 용매의 경우 OG NW 멤브레인(1.41 mA h cm⁻²)을 포함하는 리튬-공기 전지가 그렇지않은 리튬-공기 전지(0.83 mA h cm⁻²)보다 70% 정도 더 큰 방전용량을 가짐을 보여주고 있다.
- [0114] 도 15의 (b)에서 보여주는 바와 같이, DMAc 용매에 대한 정규화된 용량곡선에서는 OG NW 멤브레인을 포함하는 리튬-공기 전지는 그렇지않은 리튬-공기 전지보다 22mV의 낮은 방전전압 안정기를 나타냄을 보여주고 있다. 이와는 대조적으로 TEGDME 용매에 대한 정규화된 용량곡선은 모든 리튬-공기 전지에서 유사한 방전전압 안정기를 나타냄을 보여주고 있다.
- [0115] 이와 같은 CV 및 정류 방전곡선에 대한 전기 화학적 결과는 높은 DN 용매에서 큰 활성을 나타내고 있다. 이전에 현장 전기화학적 표면강화 라만분광법은 고 DN 용매에서 용매화 매개 성장경로에 의해 지원되는 불균형이 고전압(낮은 과전 위)에서 우세함을 보여주었으며, 동일한 용매를 사용하는 리튬-공기 전지의 경우 높은 과전위는 불균형을 회생하면서 두 번째 1e⁻ 감소를 통해 Li₂O₂ 형성을 가속화하는 표면 흡착 경로를 촉진함을 알 수 있었다. 즉 OG NW 멤브레인을 적용함으로써 리튬-공기 전지의 저항을 증가시킬 수 있기 때문에 과전위가 증가할 수 있음을 확인하였다.
- [0116] 여기에서, 방전 프로세스 전후에 개방 회로 전압에서 높은 DN DMAc 용매를 포함하는 리튬-공기 전지의 저항을 비교하기 위해 전기 화학적 임피던스 분광법(EIS)을 사용하여 테스트하였으며, 방전 과정 전에 OG NW 멤브레인(16.7Ω)을 포함하는 리튬-공기 전지의 총 저항(Rb)은 그렇지않은 리튬-공기 전지(15.1Ω)의 총 저항(Rb)과 유사함을 보여주고 있다.
- [0117] OG NW 멤브레인(207.8Ω)을 포함하는 리튬-공기 전지의 전하전달저항(Rct)은 그렇지않은 리튬-공기 전지(288.2Ω)의 전하전달저항(Rct)보다 약간 낮았으며, OG NW 멤브레인이 리튬-공기 전지의 초기 단계의 전도도에 영향을 미치지 않는 것으로 확인된다. 오히려 전극/전해질 계면에서 높은 DN DMAc 용매로 인한 자발적인 고체 전해질 계면(SEI)층 생성을 억제하는 것으로 나타났다.
- [0118] 방전 과정 후 OG NW 멤브레인(12.0Ω)을 포함하는 리튬-공기 전지의 Rb는 그렇지않은 리튬-공기 전지(8.2Ω)의 Rb보다 약간 높다. 그러나 OG NW 멤브레인(353.2Ω)을 포함하는 리튬-공기 전지의 Rct는 그렇지않은 리튬-공기 전지(502.3Ω)의 Rb보다 훨씬 낮다.
- [0119] 이러한 동작은 불활성 부산물(예 : Li₂CO₃) 또는 두꺼운 Li₂O₂ 형성에 따라 달라지는 것으로 보이며, 이에 따라 OG NW 멤브레인은 용매화 매개 성장경로를 통해 기생 생성물의 생성을 억제하고 표면 흡착 경로를 통해 바람직한 Li₂O₂의 형성을 촉진하는 ASD(Anti-superoxide disproportionation) 능력을 나타낸다 할 수 있다.
- [0120] 여기에서, Li₂O₂ 성장 메커니즘은 일반적으로 용매화 매개 성장경로 모델과 표면 흡착 경로 모델을 포함하는 두 가지 다른 성장 경로로 간주되는데, 다른 메커니즘은 리튬-공기 전지의 성능에 영향을 미친다 할 수 있다.
- [0121] 여기에서, 낮은 DN 용매의 경우, 박막 Li₂O₂ 성장의 우세는 높은 방전 과전압 및 작은 비 용량으로 인해 초기에 전지 사멸을 초래할 가능성이 있다. 이러한 Li₂O₂ 형성 메커니즘은 다음과 같은 표면 흡착 경로 모델을 갖는다.
- [0122] O₂는 리튬-공기 전지에 있어 O₂ 양극의 활성 표면에 흡착되어 저 DN 용매에서 흡착된 산소(O₂*)를 생성한다.
- [0123]
$$O_2^* + e^- + Li^+ \rightarrow LiO_2^* \quad (1)$$
- [0124] 여기에서, *는 표면 흡착 종을 나타냄.
- [0125]
$$LiO_2^* + e^- + Li^+ \rightarrow Li_2O_2^* \quad (\text{전기 화학적 환원 경로}) \quad (2)$$
- [0126]
$$LiO_2^* + LiO_2^*Li_2 \rightarrow O_2 + O_2^* \quad (\text{불균형}) \quad (3)$$
- [0127] 여기에서, 전기 화학적 환원 경로는 불균형화 경로보다 LiO₂에 대한 더 낮은 운동 장벽과 자유 에너지로 인해 발

생활 가능성이 더 높다. 반대로 고 DN 용매의 경우 흡착된 LiO_2^* 를 분산시킬 수 있다.

[0128] $\text{LiO}_2(\text{sol}) + \text{LiO}_2(\text{sol}) \rightarrow \text{Li}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ (4)

[0129] 원환면 모양(Toroidal)의 Li_2O_2 는 용액 메커니즘이라고하는 용해성 $\text{LiO}_2(\text{sol})$ 의 불균형화를 통해 용매화 매개 성장 경로 모델로 성장한다. 토로이달 Li_2O_2 성장의 우세는 낮은 DN 용매보다 더 큰 특정 방전용량과 낮은 방전과전압을 유지할 수 있다. 불행히도 용매화 매개 경로를 선호하는 고 DN 용매는 높은 전하 과전위와 낮은 방전 전하 가역성을 유발하는 기생 반응을 촉진할 수 있다. 기생 반응의 주요 요인은 용매 및 염을 통해 Li^+ 또는 O_2^- 와의 전해질 상호 작용에 의한 초 산화물 중간체의 용매화이다. 최근 연구에서 기생 반응은 방전 및 충전시 단일 산소($^1\text{O}_2$)에 의해 발생한다는 사실이 밝혀졌다. 전반적으로 방전시 단일 산소($^1\text{O}_2$)가 발생하는 원인은 Li^+ 또는 H^+ 의 존재 하에서 과산화물의 불균형화인 것으로 보인다. 이에 따라 슈퍼 옥사이드종의 불균형을 방지함으로써 기생 반응을 억제한다 할 수 있다.

[0130] 도 15의 (c) 및 (d)는 OG NW 멤브레인이 있거나 또는 없는 상태에 Au 양극에 대한 라만 스펙트럼을 나타내는 것으로서, OG NW 멤브레인이 없는 Au 양극의 경우 라만 스펙트럼은 O_2^- 에 할당된 1107cm^{-1} 주변의 뚜렷한 특성 피크를 나타내고 있다.

[0131] OG NW 멤브레인이 있는 Au 양극의 경우에는 O_2^- 에 대한 피크가 사라진 것으로 입증된 바와 같이, 이 결과는 ASD 활동에 의한 과산화물의 불균형을 방지하는 것과 정확히 일치한다고 할 수 있다. 이에 도 15의 (e) 및 (h)에서 보여주는 바와 같이 OG NW 멤브레인의 역할은 방전 후 Li_2O_2 의 형태학적 특징에 의해 입증된다 할 수 있다.

[0132] TEGDME의 경우 2.0V의 완전 방전전압에서 OG NW 멤브레인이 없는 Au 양극의 FESEM 이미지는 Li_2O_2 방전 제품이 큰 꽃과 같은 형태(직경 $1-2\mu\text{m}$)를 가지고 있음을 보여주고 있다(도 15e). 낮은 DN 용매는 불균형화 경로보다 LiO_2 에 대한 낮은 운동 장벽과 자유 에너지로 인해 전기 화학적 환원 경로(즉, 표면 흡착 경로 모델)를 제공함을 나타내고 있다.

[0133] 결과적으로 Li_2O_2 의 빠른 성장 모드는 필름 및 꽃과 같은 형태와 같은 얇은 구조 형성에 기여한다 할 수 있으며, 특히 꽃과 같은 Li_2O_2 의 경우 표면 흡착 경로를 완전히 따르지 않을 수 있기 때문에 멤브레인이 없는 Au 양극이 생성된다. 즉, 일부 LiO_2^* 는 전해질로 쉽게 확산되어 $\text{LiO}_2(\text{sol})$ 의 형성을 나타내며 마이크로 미터 크기의 꽃과 같은 Li_2O_2 를 빠르게 형성한다.

[0134] 이와는 반대로, 도 15의 (f)에서는 OG NW 멤브레인이 있는 Au 양극의 경우 Li_2O_2 방전 제품은 OG NW 멤브레인이 없는 Au 양극보다 훨씬 더 작은 직경($<500\text{nm}$)으로 조립됨을 보여주고 있다. 이러한 행동은 강한 표면 흡착 경로를 따르며 ASD 활동에 의해 전해질로의 LiO_2^* 확산을 차단하는 것으로 보이며, 이와는 대조적으로 도 15의 (g)에서는 DMAc 2.0V의 OG NW 멤브레인이 없는 Au 양극의 경우 Li_2O_2 제품은 직경이 약 500nm 인 토로이달 형태를 보여주고 있다.

[0135] 또한, 도 15의 (f)에서는 OG NW 멤브레인이 있는 경우 Au 양극의 Li_2O_2 제품의 형태는 상당히 다른 것처럼 보이며 토로이달 형태가 사라짐을 보여주고 있다.

[0136] 여기에서, Li_2O_2 형태의 차이는 원자력 현미경(AFM) 3D 이미징(높이 및 진폭 프로파일)을 통해 추가로 측정하였는데, OG NW 멤브레인이 없는 Au 양극과 OG NW 멤브레인이 있는 Au 양극 표면에서의 AFM 이미지는 도 15의 (i) 및 도 15의 (j)에서 보여주고 있다. Au 양극의 AFM 이미지는 OG NW 멤브레인의 ADS 활동으로 인해 완전 방전 후 Li_2O_2 의 형태 변화를 명확하게 보여준다.

[0137] 여기에서, OG NW 멤브레인이 없는 Au 양극의 AFM 이미지는 입자가 큰 경우 최대 높이가 약 150nm 임을 보여주고 있고, 대조적으로 OG NW 멤브레인을 포함하는 Au 양극의 AFM 이미지에서는 큰 입자로 약 40nm 의 최대 높이를 가지고 있음을 보여주고 있다.

[0138] 이와 같이, ASD(Anti-superoxide disproportionation) 효과에 의해 Au 양극 표면에 모양이 형성되어 강한 표면

반응을 보임을 입증한다 할 수 있으며, 전반적으로 OG NW 멤브레인이 있는 Au 양극의 Li_2O_2 제품은 그렇지않은 Au 양극의 형태보다 평평함을 보여주고 있다. 특히, OG NW 멤브레인이 존재하는 경우 Li_2O_2 생성물은 전해질쪽으로 수직 입자 성장을 억제하고 Au 양극 표면에서의 성장을 촉진하여 표면 흡착 경로가 우세함을 나타내고 있다.

[0139] 이어, Li_2O_2 제품의 형태학적 차이를 조사한 후 기생 반응의 관계에 주목하면, OG NW 멤브레인이 있거나 또는 없는 Au 양극에 형성된 Li_2O_2 생성물의 조성에 대해 X선 광전자 분광법(XPS) 분석에 의해 조사하였는데, 두 Au 양극의 Li 1s 스펙트럼은 54.5eV의 결합에너지에서 Li_2O_2 의 형성과 각각 56.4eV의 결합에너지에서 화합물을 포함하는 잔류 리튬염(LiClO_4)의 형성을 나타낸다. C 1s 스펙트럼은 두 Au 양극이 284.7eV의 결합에너지에서 SEI층으로 탄소 질 오염으로 덮여 있음을 나타내고 있다.

[0140] 두 Au 양극의 O 1s 스펙트럼은 531.5eV의 결합 에너지에서 Li_2O_2 의 형성을 나타낸다. 중요한 것은 OG NW 멤브레인이 없는 Au 양극에 대한 Li 1s, C 1s 및 O 1s 스펙트럼이 각각 55.5, 289.4 및 532.1 eV의 결합에너지에서 Li_2CO_3 와 같은 상당한 양의 부산물이 존재함을 나타내고 있다. 이 XPS 스펙트럼은 Li- O_2 전지에서 방전 중에 전해질이 분해되는 것과 일치하여 Li_2CO_3 가 대부분 과산화물의 불균형에서 비롯되었음을 나타내고 있다.

[0141] 즉, 본 발명에서는 OG NW 멤브레인을 적용함으로써 과산화물의 불균형으로 인한 열화를 성공적으로 제거하였으며, 이를 통해 안정적인 전해질과 향상된 용량 성능을 달성하였다.

[0142] 또한, OG NW 멤브레인에 의한 기생 반응의 억제는 단일 항 산소, 슈퍼 옥사이드 라디칼 및 하이드록실 라디칼이 Li- O_2 전지 화학에서 제어되는 중요한 중간체임을 시사하며, 도 16에서 볼 수 있듯이 초 산화물과의 반응성은 적정법에 의해 평가되었으며, 잘 알려진 KO_2 와 물의 불균형화 반응이 발생하는 DME에서 OG NW 멤브레인의 ASD(Anti-superoxide disproportionation) 활성을 확인할 수 있었다.

[0143] $2\text{KO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{K}^+ + 2\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}$ (5)

[0144] 2000ppm의 물로 포화된 CoCl_2 -DME 용액에 KO_2 를 첨가하는 경우, 자발적인 산소 가스 발생과 코발트(III) 옥시수산화물(CoOOH)의 침전이 유도되었고, 용액은 43 시간 후에 점차 무색이 되었다. 시간이 지남에 따라 Co^{2+} 이온과 O_2^- 의 반응은 초기 파란색에서 무색으로 단계적으로 변화하였다. 모든 용액에서 Co^{II} 종(CoCl_2)의 농도는 UV-vis 흡수 분석 결과에 따라 Co^{III} 종(CoOOH)의 증가에 비례하여 감소하였다(도 16b 및 16c 참조).

[0145] 여기에서, 용액의 UV-vis 스펙트럼은 파란색에 해당하는 500~750nm(도 16b 참조)의 넓은 신호를 보였으며, 이는 팔면체 및 사면체 배위에 Co^{2+} 이온이 존재하기 때문일 수 있다. 43시간 후 KO_2 와 물을 추가하면 순수한 CoCl_2 -DME 용액(대조군)의 경우와 달리 OG NW 또는 상용 Ge-132를 포함하는 두 개의 포화 CoCl_2 -DME 용액의 UV-vis 흡수 신호가 여전히 관찰되었다. 결과는 OG NW가 전자 수용체 및 금속 킬레이트제로 작용하는 환원제로서 산화 스트레스를 효과적으로 예방할 수 있음을 보여주는 것이라 할수 있다.

[0146] 또한, 도 16의 (c)에서는 각각의 OG NW 또는 유기게르마늄을 포함하는 CoCl_2 -DME 용액의 UV-vis 흡수 스펙트럼에 있어 OG NW와 O_2^- 의 반응이 유기게르마늄의 반응에 비해 지연되었음을 보여주고 있다. OG NW를 포함하는 CoCl_2 -DME 솔루션의 색도 다이어그램은 유기게르마늄을 포함하는 CoCl_2 -DME 솔루션보다 파란색에 더 가깝다. 즉 화학 및 전기 화학 테스트에서 OG NW 멤브레인의 적용이 과산화물 공격을 방지한다는 것을 입증한다 할 수 있다.

[0147] 또한, 본 발명에서는 KO_2 불균형에 의한 OG NW 멤브레인의 ASD(Anti-superoxide disproportionation) 메커니즘을 조사하였는데, OG NW 멤브레인의 ASD 활성은 0.03g의 KO_2 와 0.2mL의 탈 이온수를 디메톡시에탄(DME) 용액에 첨가하였다. OG NW 멤브레인은 고유한 화학 구조를 가지고 있어 여러 경로를 통해 고효율 ASD s1 활동을 유도할 수 있다(도 17 참조).

[0148] 여기에서, 첫 번째 경로는 Ge-O 링크를 통해 발생하며, OG NW 멤브레인의 ASD 활성은 반응성 슈퍼 옥사이드종의 전환을 촉진하는 Ge-O 링크의 가수분해에 의해 유발되고, 안정한 화학 종으로의 전환을 촉매하는 OG NW 멤브레

인은 반응성 O_2^- 와 반응하여 산화된 Ge-O 링크를 감소시킨 다음 환원된 Ge-O 링크를 산화시킨다. 푸리에 변환 적외선 분광법(FTIR) 결과, 가수 분해 증거는 OG NW 멤브레인의 결합이 $\sim 3000\text{cm}^{-1}$ (CH 스트레치), 1692cm^{-1} (CO 스트레치)에서 더 강하게 할당된다. 활성화된 OG NW 멤브레인보다 1432cm^{-1} (CH 스트레치) 및 $1413\sim 1253\text{cm}^{-1}$ (OH 스트레치)임을 나타내고 있다. 또한 O 1s XPS 스펙트럼에 의해 OG NW 멤브레인의 피크는 ASD 활동 후 $532\text{ eV}(OH^-)$ 의 결합에너지에서 $530.8\text{ eV}(O_2^-)$ 의 결합에너지로 음의 이동을 나타내고 있다.

[0149] 이는 전반적으로 하이드록실 및 유기 단편 피크는 가수분해 할당에 따라 ASD 활성화 후 약화되는 것으로 나타나고 있으며, 결과적으로 ASD 활동은 가수분해와 관련이 있음을 확인할 수 있다.

[0150] 여기에서, 두 번째 경로는 Ge-C 결합을 통해 발생하여 전자 소거로 이어진다. OG NW 멤브레인은 Ge-C 결합이 있는 독특한 화학 구조를 가지고 있어 Ge와 반응성 O_2^- 사이에서 전자 이동이 일어나는 경향이 있다. NMR 스펙트럼에 따르면 ^{13}C 및 ^1H NMR 스펙트럼의 화학적 이동은 ASD 활동 전후의 OG NW에서 크게 변경되지 않는다. FTIR 결과에서 Ge-O-Ge 결합의 피크는 ASD 활동 후 약화되는 것으로 관찰되었으며, 이는 Ge-O-Ge 결합의 절단을 나타낸다.

[0151] 따라서, Ge-C 결합은 원래 위치에서 안정적인 탄소 프레임을 갖는 것으로 입증되었다.

[0152] 부연하면, OG NW 멤브레인은 반응성 O_2^- 와 반응하여 산화된 Ge-O 연결을 감소시켜 안정적인 화학 종으로 전환하도록 촉매 작용을 하며, Ge-C 결합은 Ge와 반응성 O_2^- 사이에서 전자 이동하는 경향이 있다. 즉, Ge-C 결합은 환원된 Ge-O 링크로부터 전자를 받아 환원된 Ge-O 링크를 산화시키는 전자 소거를 유도한다. 유기게르마늄 폴리머는 높은 반응성 산화물 소거 활성으로 인해 생체 내 면역 반응과 백혈구 기능을 모두 조절하는 것으로 보이며, 이 메커니즘이 슈퍼 옥사이드 포집과 전환에 유익하게 활용될 수 있으므로 사이클링 동안 산화 스트레스 요인으로 인한 산화 손상을 줄일 수 있다.

[0153] ASD 활동에 대한 Li_2O_2 성장 경로의 차이를 조사한 후, ASD 멤브레인을 갖는 충전식 배터리 성능을 테스트하였으며, 리튬-공기 전지에 대한 ASD 효과의 역할을 탐구하기 위해 OG NW 멤브레인에서 정류 방전-충전 사이클링 테스트를 수행하였으며, 도 17에 나타내었다.

[0154] OG NW 멤브레인의 실제 적용을 평가하기 위해 리튬-공기 전지는 니켈 폼에 $\text{RuO}_2@\text{graphene}$ 복합물을 코팅한 것을 O_2 양극으로 조립하였으며, $\text{RuO}_2@\text{G}$ 양극은 $\sim 0.6\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 의 로딩 질량으로 준비하였다.

[0155] 도 18의 (a)에서는 OG NW 멤브레인이 있는 리튬-공기 전지와 그렇지 않은 리튬-공기 전지가 200mA g^{-1} 의 전류 속도로 $\text{LiNO}_3\text{-DMAc}$ 전해질을 사용하여 갈바노스 타티적으로 순환되었음을 보여주고 있다.

[0156] 여기에서, 전하 과전압은 OG NW 멤브레인이 없는 것보다 OG NW 멤브레인이 있는 리튬-공기 전지의 경우에서 0.37V 까지 훨씬 더 작았다. 대부분의 주기에서 전하 곡선은 유사한 행동 정체를 보여주고 있는데, 도 18의 (b)에서 보여주듯이 각 $\text{RuO}_2@\text{G}$ 양극에 대해 방전과 충전 안정 전압과 과전 위를 수집하였으며, 두 $\text{RuO}_2@\text{G}$ 양극은 90 사이클 동안 유사한 방전 정체 전압값을 나타내지만 충전 정체 전압값에는 상당한 차이가 있음을 나타내고 있다.

[0157] 구체적으로, OG NW 멤브레인을 사용하는 $\text{RuO}_2@\text{G}$ 양극은 안정적인 배터리 성능으로 제어되는 것으로 보이는 OG NW 멤브레인을 사용하지 않는 $\text{RuO}_2@\text{G}$ 양극보다 약 0.4V 낮은 과전압 값을 나타내고 있다. OG NW 멤브레인이 있는 $\text{RuO}_2@\text{G}$ 양극은 양극 표면의 기생 반응이 억제됨을 나타내고 있다. 충전 공정 후, OG NW 멤브레인을 사용하는 $\text{RuO}_2@\text{G}$ 양극과 대조적으로 다양한 기생 반응으로 인한 비가역적 입자가 많은 FESEM에 의해 OG NW 멤브레인을 사용하지 않는 $\text{RuO}_2@\text{G}$ 양극이 관찰되었다.

[0158] XPS 분석은 형성된 비가역적 입자의 특성을 밝히는데 사용하였으며, Li 1s 스펙트럼은 충전된 양극 표면에서 Li_2CO_3 의 비가역적 형성을 보여주고 있다.

- [0159] 여기에서, 리튬-공기 전지는 안정성에 대한 주요 문제를 갖는데, 이를 기술하면 다음과 같다.
- [0160] (i) RuO_2 는 무기 전해질의 불안정성을 보여주며, 이는 CO_2 가스 발생을 수반하여 리튬-공기 전지의 심각한 사이클 붕괴를 초래할 수 있다. (ii) 과도한 양의 LiNO_3 염은 양극의 탄소 물질과 반응하여 탄소 표면을 부동태화할 수 있다. (iii) Li_2CO_3 및 CO_2 가스와 같은 기생 생성물은 전해질 또는 탄소 전극의 산화 분해에 기인하는 LiNO_3 염으로 전압이 4V 이상으로 상승할 때도 생성된다.
- [0161] 결과적으로 부산물로 인해 전하 전위가 점차 증가할 수 있으며, OG NW 멤브레인은 Li_2CO_3 의 형성을 분명히 감소시켜 전하 전위를 크게 감소시킴을 확인할 수 있고, 산화 손상을 효과적으로 억제하며, ASD 활성화에 의한 환원과 산화 반응을 안정적으로 유지할 수 있다. DME 용매는 중간 DN(20.0)을 가지며 용액 및 표면 경로 모두에서 상당한 기여를 하며, 이는 고전압(낮은 과전압)에서 동시에 발생한다. 충전 과정에서 산화 환원 커플은 Li_2O_2 분해에 적합한 매질로 작용하며 I^-/I_3^- 의 전기화학반응(3.05V 대 Li/Li^+)에서 산화 환원 관련 안정기에 해당한다. 불행히도 물 첨가제는 용매화 된 Li^+ 또는 O_2^- 의 존재하에 수퍼 옥사이드종의 불균형을 촉진할 수 있으며, 이는 토로이달 Li_2O_2 성장으로 이어지는 용매화-흡착 경로를 유발한다. 결과적으로 H_2O 또는 다른 양성자 공급원의 존재하에서 수퍼 옥사이드종의 불균형화는 방전시 $^1\text{O}_2$ 공급원인 것으로 보여진다.
- [0162] 본 발명에 있어 OG NW 멤브레인이 위의 기생 반응을 효과적으로 억제할 수 있음을 입증하였다. 도 18의 (c)는 OG NW 멤브레인을 사용하는 리튬-공기 전지의 전기 화학적 성능을 보여주는데, 200mA g^{-1} 의 전류 속도로 순환할 때 과전압은 현재까지보고 된 가장 낮은 과전압인 $\sim 0.06\text{V}$ 에 불과하며, 더 높은 전류 속도에서 과전압은 더 넓어지고 5000mA g^{-1} 에서 0.58V 로 증가함을 보여주고 있다. 200 및 1000mA g^{-1} 의 전류 속도에서 OG NW 멤브레인이 있는 리튬-공기 전지는 0.2V 미만의 매우 낮은 과전위 값과 $\sim 3.1\text{V}$ 의 터미널 충전전압을 나타내며, 이는 또한 열역학적 평형 전위와 잘 일치한다 할 수 있다. LiI-RM의 낮은 산화 환원 전위는 특정 유해한 부반응을 예방할 수 있는 전해질의 장기적인 내구성 측면에서 중요하나 200 및 1000mA g^{-1} 의 현재 속도에서 OG NW 멤브레인을 사용하지않는 리튬-공기 전지는 100시간 후 용량이 크게 감소함을 나타내고 있다.
- [0163] 도 18의 (d) 및 (e)에서는 전류속도가 1000mA g^{-1} 로 증가하면 250회 이상 동안 0.2V 미만의 과전압으로 안정적인 사이클링이 유지되고 있고, OG NW 멤브레인의 ASD 활동이 기생 반응의 원인인 O_2 생성을 효과적으로 방지함을 보여주고 있다.
- [0164] 이하에서는 이와 같은 테스트를 실시하기 위한 구체적인 실시예를 설명하기로 한다.
- [0165] 1. 재료 준비
- [0166] DME(Acros Organics, 99+%), TEGDME(Sigama-Aldrich, 99+%) 및 DMAc (Acros Organics, 99.5%)는 아르곤하에 분자체(Alfa Aesar, 3Å) 위에 저장하였고, 분자체를 에탄올과 아세톤으로 세척하고 오븐에서 150°C 진공하에 24시간 동안 건조시켰으며, LiClO_4 (Sigma-Aldrich, 99.99%), LiNO_3 (Sigma-Aldrich, ReagentPlus), LiTFSI (Sigma-Aldrich, 99.95%) 및 LiI(Sigma-Aldrich, 99.999%)를 동결 건조기에서 12 시간 동안 건조시켰다. 전해질 준비에 사용하기 전에 CoCl_2 (Sigma-Aldrich, 97%)를 동결 건조기에서 건조시킨 다음 Ar이 채워진 글로브 박스에 보관 한 후 적정 용액을 준비하는데 사용하였다. 그래핀과 $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (99%)는 각각 구비하였다. 세틸 트리메틸 암모늄 브로마이드(CTAB; Sigma-Aldrich, 95%), KO_2 (Sigma-Aldrich) 및 Ge-132(Sigma-Aldrich, 99%)를 준비하였다.
- [0167] 모든 재료는 테스트에 사용되기 전에 Ar 충전 글로브 박스에 보관하여 사용하였으며, 물 첨가제를 포함하는 전해질 또는 DME 기반 용액은 글러브 박스 외부의 건조 용매에 증류수($18.2\text{ M}\Omega\text{cm}$)를 첨가하여 준비하였다.
- [0168] 2. OG NW 멤브레인의 준비
- [0169] OG NW 분말(0.15g)을 1mL의 이소프로필 알코올과 함께 10mL의 증류수에 용해시켰다. 제조된 용액에 Carbon cloth(W0S1002, CeTech)를 담근 후 -5°C 냉장고에서 하룻밤 냉동한 후 동결 건조기에서 24시간 동안 건조시켰다.

[0170] 3. RuO₂@graphene의 준비

[0171] 그래핀(0.02g), RuCl₃ · xH₂O(0.015g) 및 CTAB(1g)를 25mL의 증류수와 에탄올(4 : 1, v / v)에 분산시켰다. 용액을 30mL 테플론 라이닝된 스테인리스 스틸 오토 클레이브에서 밀봉하고 10시간 동안 150℃로 가열하였다. 오토 클레이브를 상온으로 냉각하고 얻어진 입자를 증류수를 사용하여 나일론 멤브레인(Durapore, 0.22 mm, Millipore)으로 여러 번 세척하고 여과한 다음 70℃에서 밤새 건조시켰다. 얻어진 입자를 500℃에서 2시간 동안 열처리 한 다음 800℃에서 5시간 동안 100sccm의 N₂ 흐름하에서 열처리하였다.

[0172] 4. 재료 특성화

[0173] TEM(Talos F200X, FEI), FESEM (S-4300, Hitachi) 및 XRD(Smartlab, Rigaku)를 사용하여 샘플의 형태 및 위상 진화를 조사하였다. XRD 분석에 사용된 구리 K- 알파 X선의 파장(λ 은 1.5404 Å, 데이터는 5.3 ° ~ 17.7 ° 의 2θ 범위에서 수집하였다. 샘플의 화학적 조성을 조사하기 위해 STEM-EDS(Talos F200X, FEI)를 사용하여 원소 매핑 데이터를 얻었고, 1H NMR 및 13C NMR 스펙트럼은 500MHz NMR 기기(Unity Inova, Varian Technology)에서 기록되었다. OG NW는 5mg/mL의 농도로 298K에서 D₂O에 용해하였다. 샘플의 화학적 상호 작용은 FTIR 및 Raman(LabRam ARAMIS IR2, Horiba Jobin Yvon) 및 XPS(K-Alpha+, Thermo Fisher Scientific Messtechnik)로 측정하였다. 양극 표면에서 용매화된 슈퍼 옥사이드종을 검출하기 위해 샘플 준비는 전해질을 포함하는 방전된 양극을 액체 질소로 빠르게 옮기고 1시간 동안 동결시키는 것으로 구성하였다. 방전 후 표면 관찰은 NCHR 비접촉 모드로 AFM(XE-7, Park Systems, Korea)로 수행하였다. 여기에서 AFM 이미지의 스캔 크기는 $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ 로 하였다.

[0174] 5. Au 양극을 포함하는 리튬-공기 전지의 조립 및 특성화

[0175] OG NW 멤브레인이 있거나 없는 리튬-공기 전지는 스웨즈락(Swagelok) 유형의 전지를 사용하여 평가하였다. Au 양극을 준비하기 위해 Ni 폼(직경 = 1cm)을 이온 코팅기(이온화 전류 3mA, SPT-20, COXEM)를 사용하여 Au로 코팅하였다. TEGDME 또는 DMAc 기반 전해질을 준비하기 위해 0.5M LiClO₄를 TEGDME 또는 DMAc 용매에 용해시켰다. 리튬-공기 전지는 Ar이 채워진 글로브 박스에 조립하였다. 리튬-공기 전지는 준비된 두 전해질 내에서 Li-foil 음극, 유리섬유분리기(Whatman), Au 양극 및 OG NW 멤브레인으로 구성하였다. 모든 측정은 습도 및 CO₂의 부정적인 영향을 피하기 위해 1.5atm의 건조 O₂에서 수행하였다. 조립된 리튬-공기 전지는 자동 배터리 사이클러(WBCS 3000, WonAtech)로 실온에서 테스트하였다.

[0176] 6. RuO₂@G 양극을 포함하는 리튬-공기 전지의 조립 및 특성화

[0177] RuO₂@G 잉크는 RuO₂@G(80wt%)와 카르복시메틸셀룰로오스(20wt%, Aldrich 평균 Mw 700000 이하)를 혼합하여 준비하였다. RuO₂@G 양극(~ 0.6 mg cm⁻²의 질량 부하)은 RuO₂@G 잉크를 니켈 폼에 균일하게 코팅하여 준비하였다. DMAc 기반 전해질을 준비하기 위해 1M LiNO₃를 DMAc에 용해시켰다. DME 기반 전해질의 경우 0.2M LiTFSI 및 0.2M LiI를 1000ppm의 증류수와 함께 DME에 용해시켰다. 준비된 전해질은 테스트에 사용하기 전에 Ar이 채워진 글로브 박스에 1일 동안 저장하였다. 리튬-공기 전지는 Ar이 채워진 글로브 박스에 조립하였다. 리튬-공기 전지는 준비된 두 전해질 내에서 Li-foil 음극, 유리섬유분리기, RuO₂@G 양극 및 OG NW 멤브레인으로 구성하였다. 모든 측정은 습도 및 CO₂의 부정적인 영향을 피하기 위해 1.5atm의 건조 O₂에서 수행하였다. 조립된 리튬-공기 전지는 실온에서 2.5~4.5V의 전압 창에서 자동 배터리 사이클러(WBCS 3000, WonAtech)로 테스트하였다.

[0178] 7. CoCl₂ 및 CoI₂-DME 용액 준비 및 ASD 활성 테스트

[0179] CoCl₂(0.3g)를 100mL의 DME에 용해시켰다. ADS 능력은 완전히 용해된 종을 사용하여 조사하였으며, 불균형화 반응은 0.03g의 KO₂와 0.2mL의 탈 이온수를 준비된 용액에 첨가하여 시작하였다. OG NW와 유기게르마늄의 함량은 각각 0.3g을 사용하였다.

[0180] 이에 따라, 본 발명을 통해서 는 유기계나 수계 또는 고체전해질 등을 포함하는 다양한 이차전지 내부에서 발생할 수 있는 부반응을 억제하고 전해질의 산화를 방지하며 금속 전극을 사용하는 이차전지의 부식을 방지할 수 있는 유기금속 폴리머를 이용하는 이차전지용 고체형 산화스트레스 억제제와 이를 포함하는 이차전지 및 리튬-공기 전지를 제공할 수 있다.

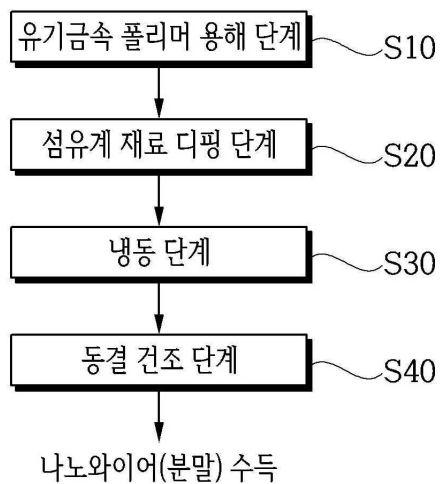
[0181] 이상에서 설명한 실시예는 본 발명의 바람직한 실시예를 설명한 것에 불과하고 이러한 실시예에 극히 한정되는 것은 아니며, 본 발명의 기술적 사상과 청구범위 내에서 이 기술분야의 당해업자에 의하여 다양한 수정과 변형 또는 단계의 치환 등이 이루어질 수 있다 할 것이며, 이는 본 발명의 기술적 권리범위 내에 속한다 할 것이다.

부호의 설명

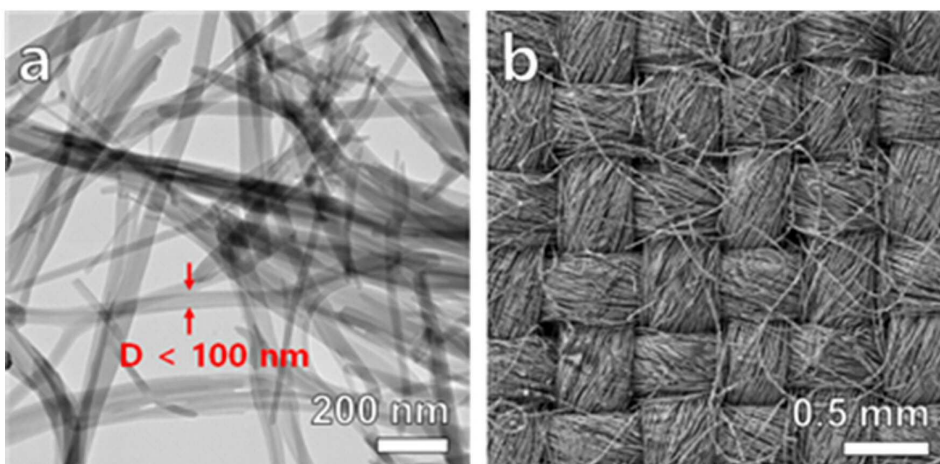
[0182] 100: 이차전지
110: 음극 전극
120: 양극 전극
130: 세퍼레이터
140: 전해질
150: 고체형 산화스트레스 억제제

도면

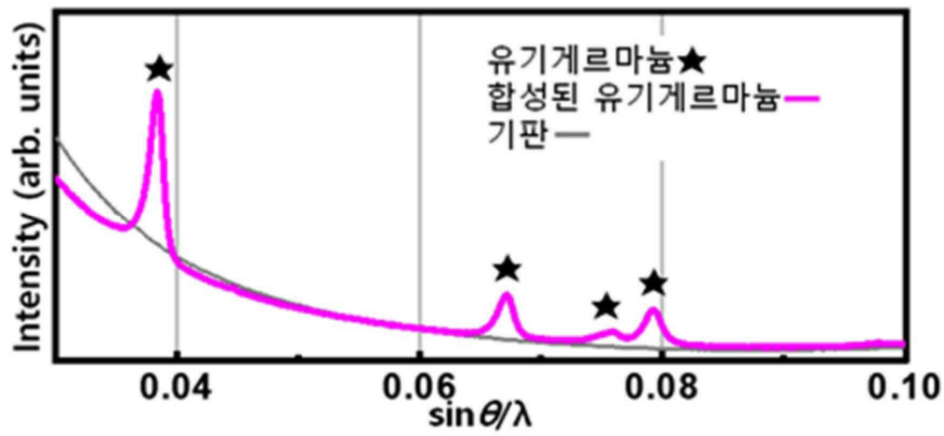
도면1



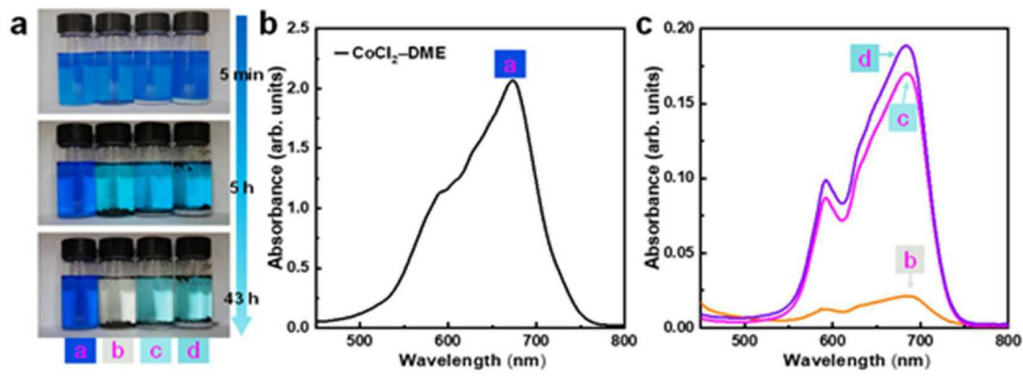
도면2



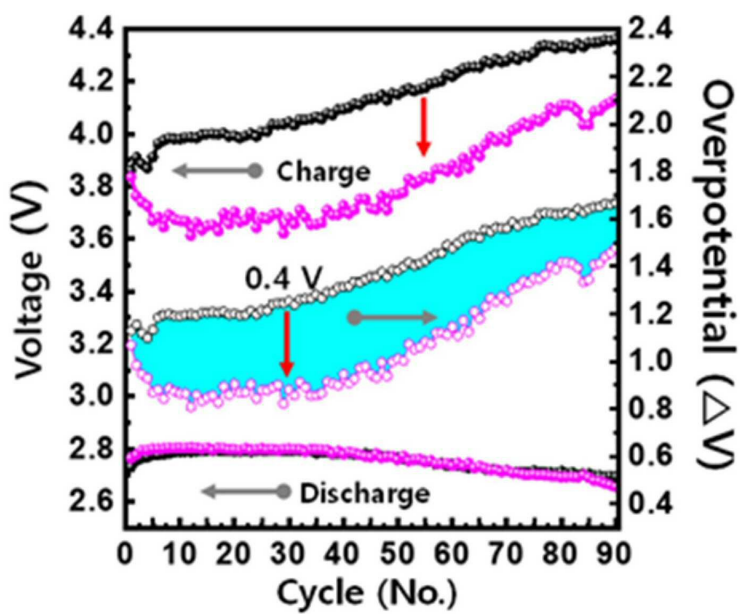
도면3



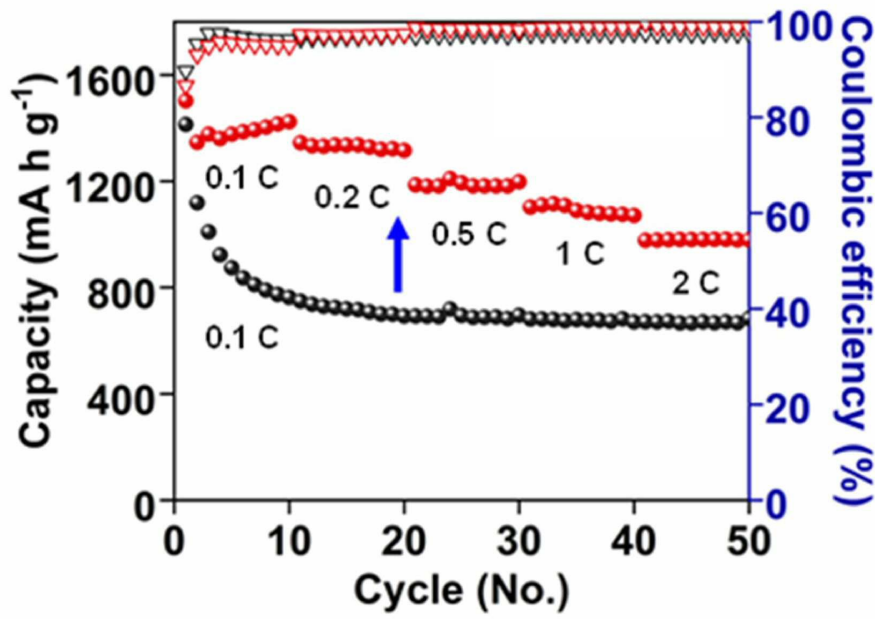
도면4



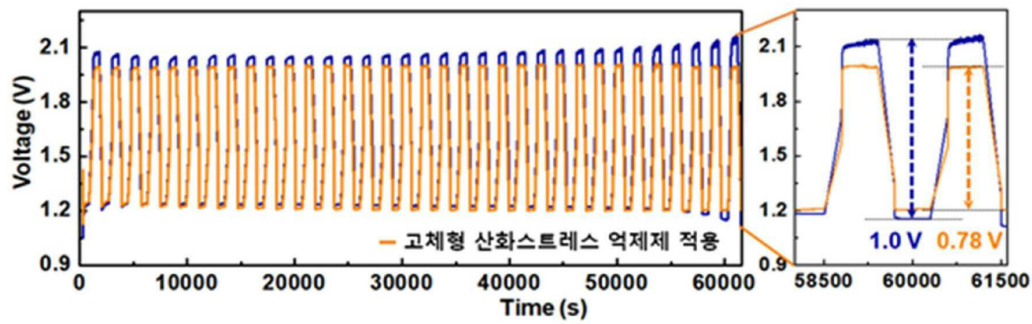
도면5



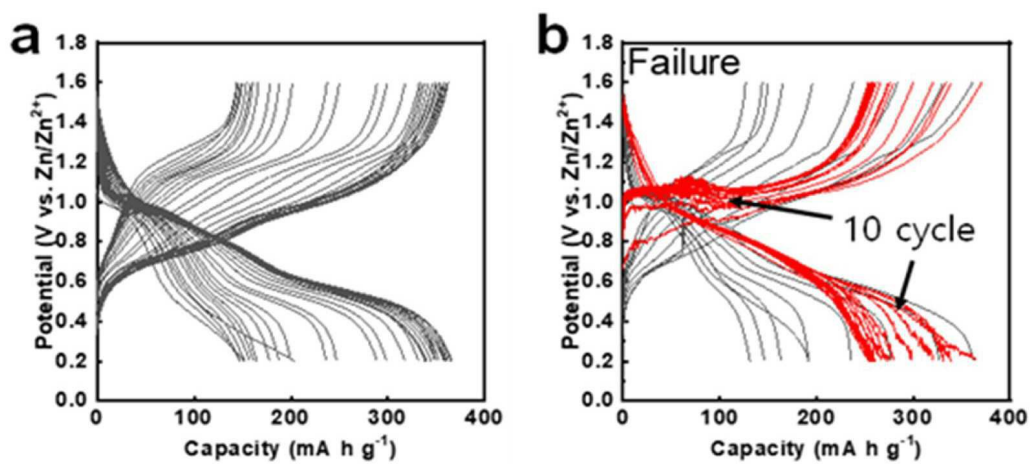
도면6



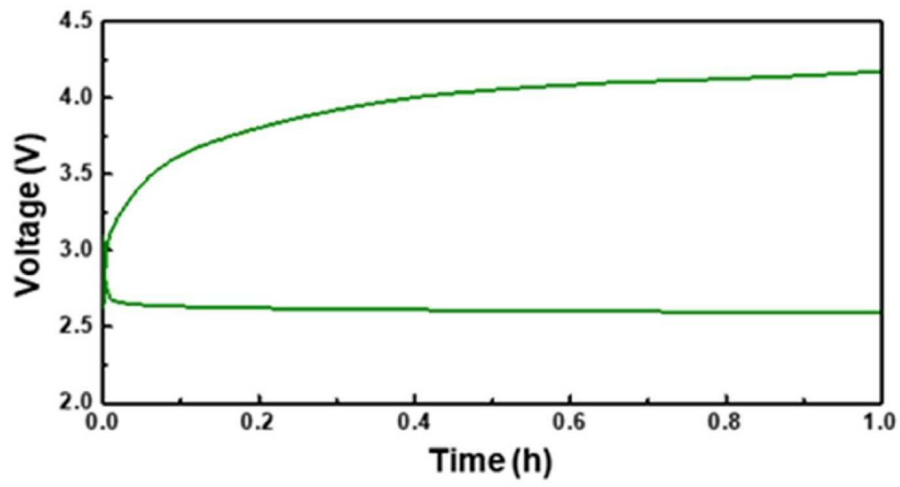
도면7



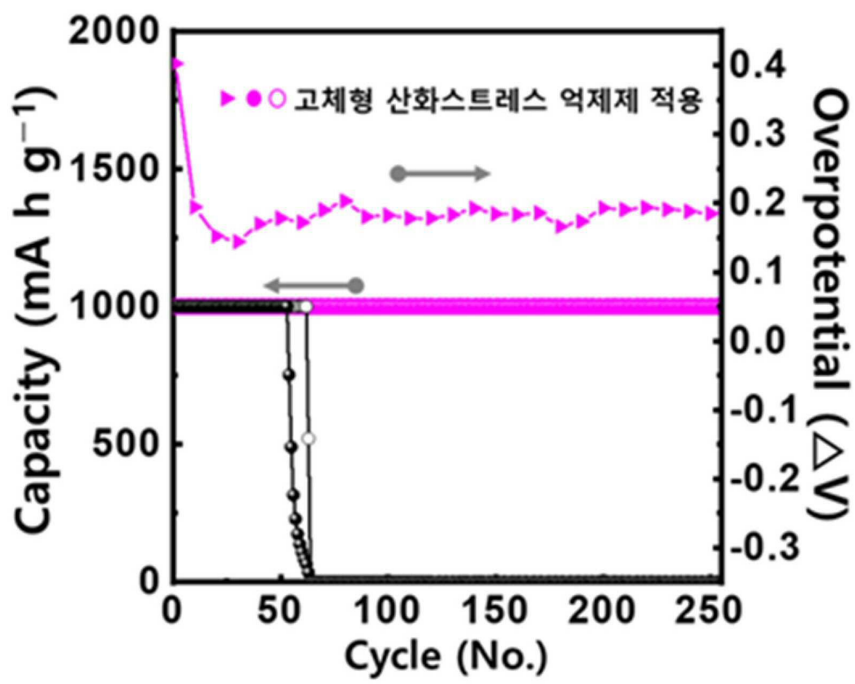
도면8



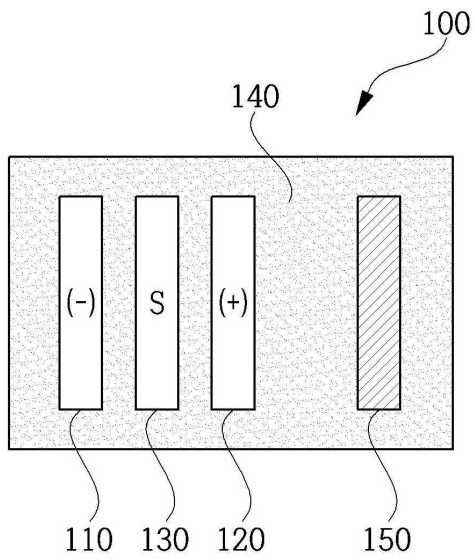
도면9



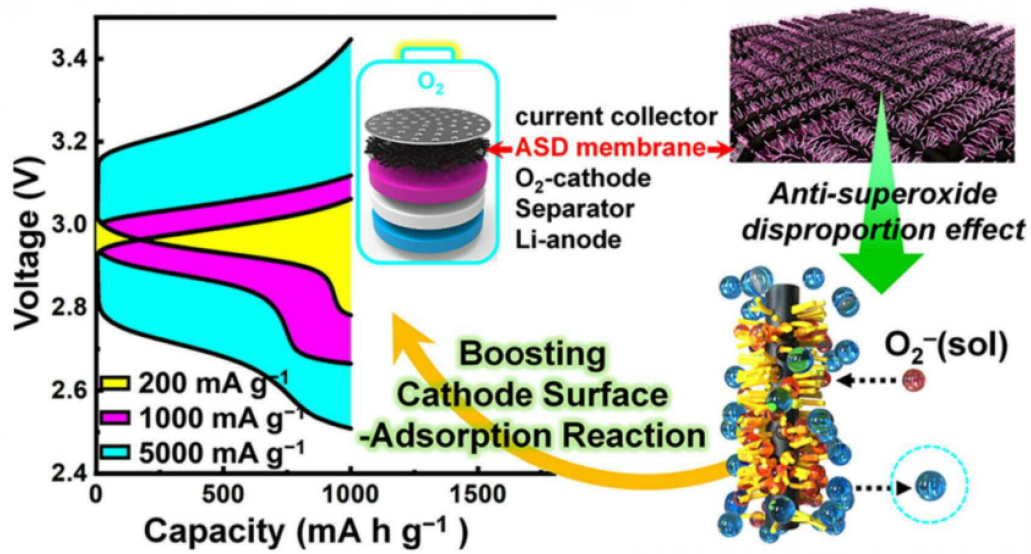
도면10



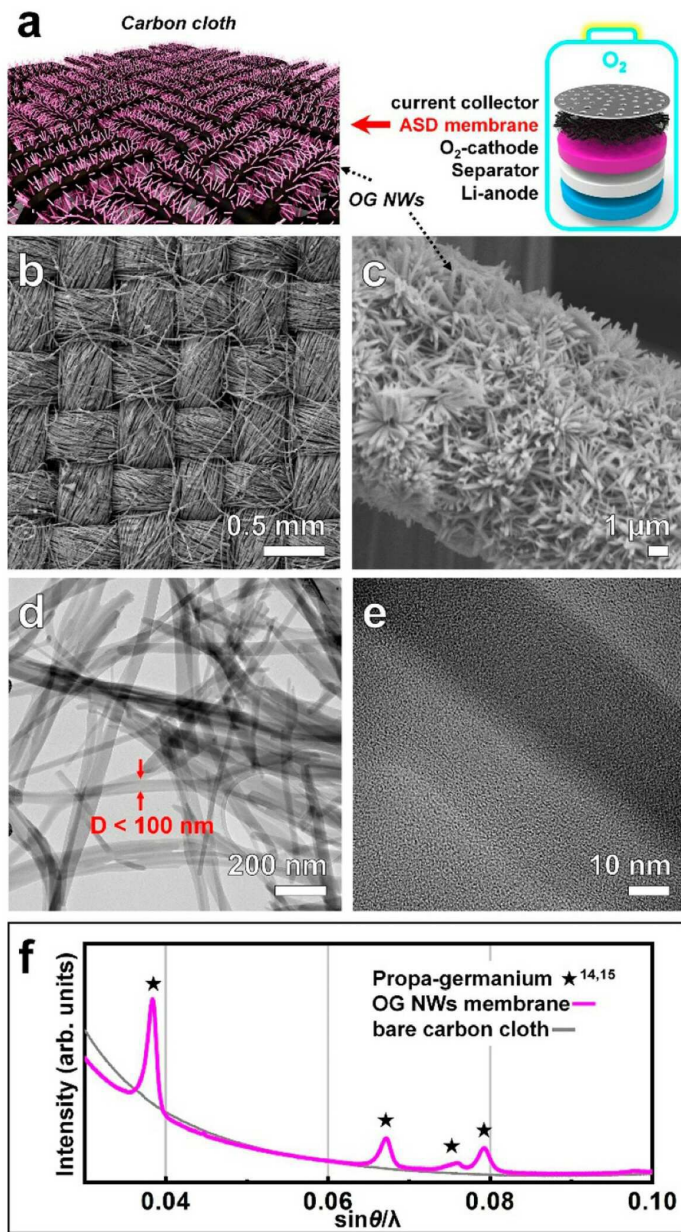
도면11



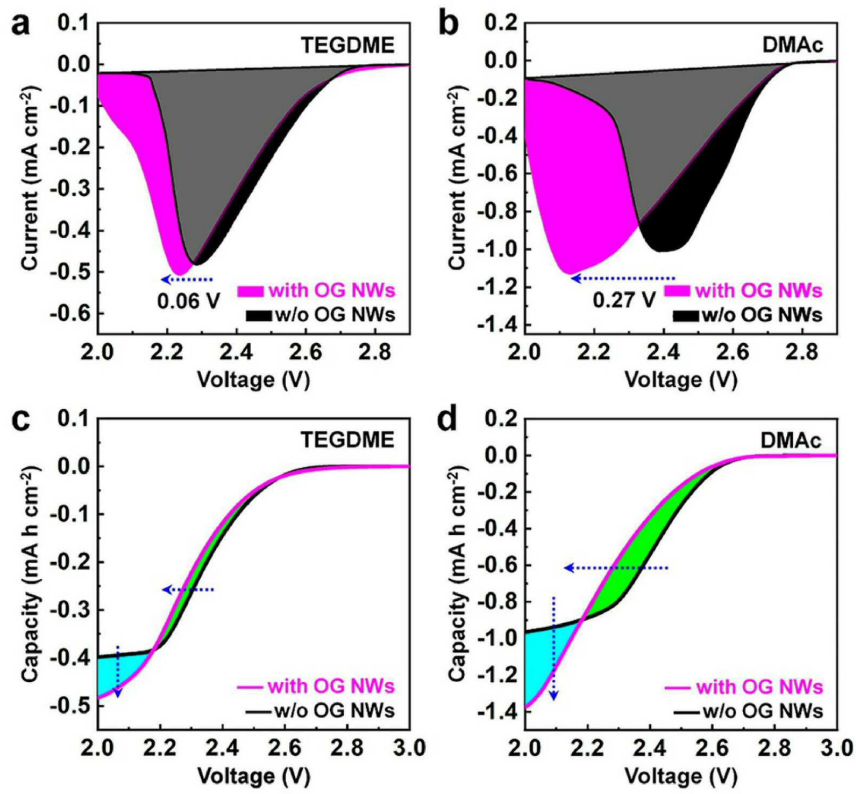
도면12



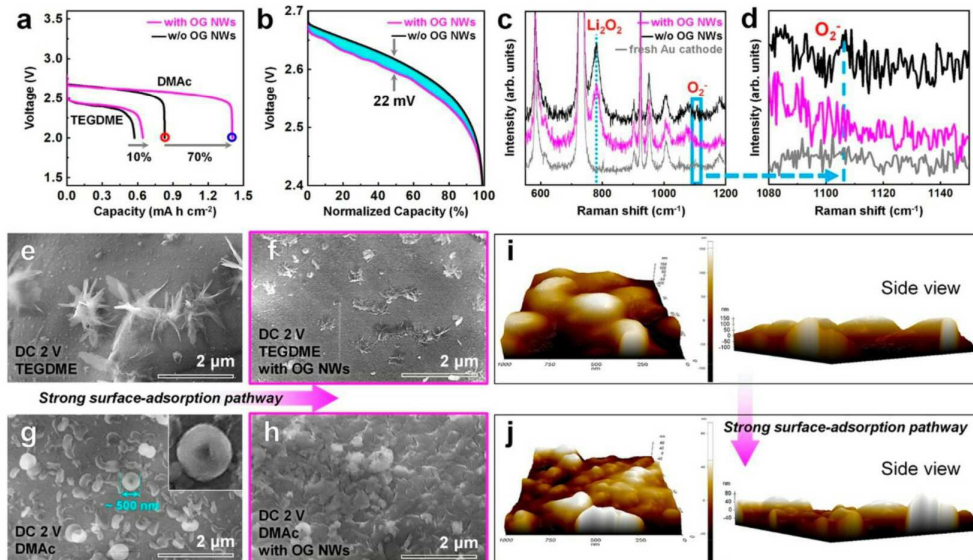
도면13



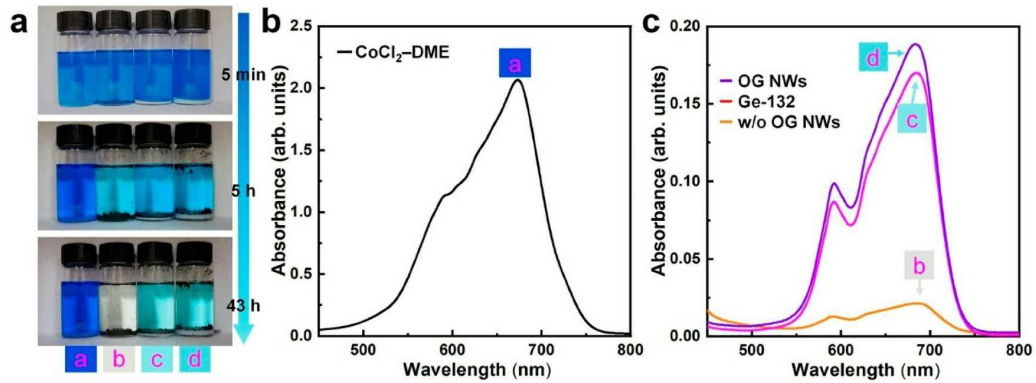
도면14



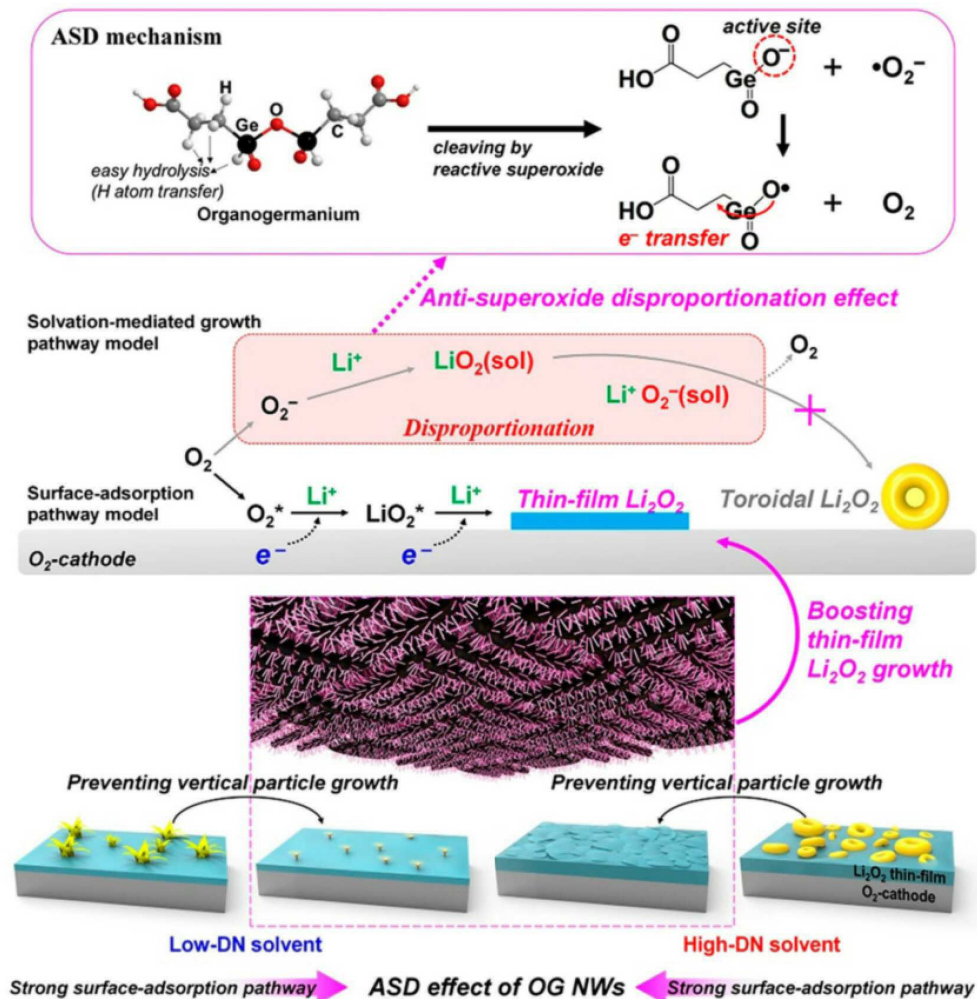
도면15



도면16



도면17



도면18

