(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0108361
(43) 공개일자 2017년09월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0032125
(22) 출원일자 2016년03월17일
심사청구일자 2016년03월17일

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

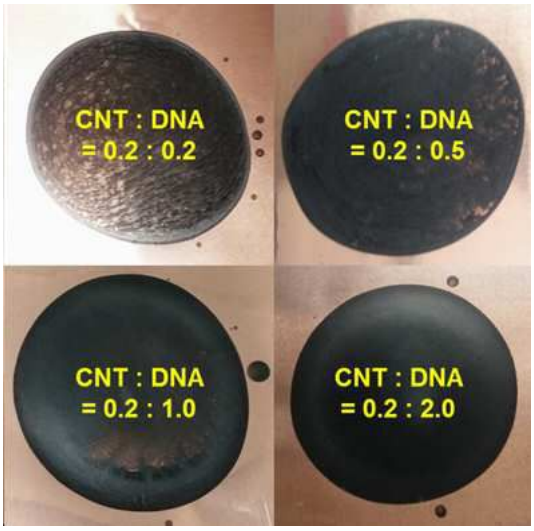
전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 발명의 명칭 **이차전지용 음극재, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 이차전지**

(57) 요 약

이차전지용 음극재, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것으로, 전기 전도성 물질을 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 위치하고, 생화학적 음이온성 고분자를 포함하는 코팅층;을 포함하는, 이차전지용 음극재를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도3



(52) CPC특허분류
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
(72) 발명자
최근호
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

조석규
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015R1A2A1A01003474
부처명 교육과학기술부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 중견연구자지원
연구과제명 사물일체형 형상순응 프린터블 전원 시스템
기 여 율 1/1
주관기관 울산과학기술대학교
연구기간 2015.05.01~2016.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

전기 전도성 물질을 포함하는 코어; 및

상기 코어 위에 위치하고, 생화학적 음이온성 고분자를 포함하는 코팅층;을 포함하는,

이차전지용 음극재.

청구항 2

제 1항에서,

상기 생화학적 음이온성 고분자는,

DNA, siRNA, 아미노산, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

이차전지용 음극재.

청구항 3

제 2항에서,

상기 생화학적 음이온성 고분자는,

DNA인 것인,

이차전지용 음극재.

청구항 4

제 3항에서,

상기 이차전지용 음극재는,

DNA를 내 염기류 및/또는 인산기(PO_4^{3-})가 상기 전기 전도성 물질 표면과 pi-pi 상호작용(π-π stacking) 및/또는 정전기적 상호작용을 통하여 상기 전기 전도성 물질의 표면에 결합되어 있는 형태인 것인,

이차전지용 음극재.

청구항 5

제 1항에서,

상기 전기 전도성 물질은,

탄소계 물질인 것인,

이차전지용 음극재.

청구항 6

제 5항에서,

상기 전기 전도성 물질은,

탄소나노튜브(Carbon NanoTube, CNT), 그래핀(Graphene), 카본 블랙(Carbon black), 카본 파이버(Carbon fiber), 그래파이트(Graphite), 또는 이들의 조합인 것인,

이차전지용 음극재.

청구항 7

제 1항에서,

상기 코어의 직경은,

0.5nm 이상, 및 300nm 이하인 것인,

이차전지용 음극재.

청구항 8

제 7항에서,

상기 코어의 길이는,

100nm 이상인 것인,

이차전지용 음극재.

청구항 9

제 1항에서,

상기 코팅층의 두께는 0.5nm 이상, 및 100nm 이하인 것인,

이차전지용 음극재.

청구항 10

제 1항에서,

상기 음극재 총량 100중량%에 대하여,

상기 코어는 1중량% 이상, 및 75중량 이하로 포함하고, 상기 코팅층을 잔부로 포함하는,

이차전지용 음극재.

청구항 11

제 1항에서,

상기 코어, 및 상기 코팅층의 중량비(코어: 코팅층)가 1:0.1 이상, 및 1:20 이하인 것인,

이차전지용 음극재.

청구항 12

제 1항에서,

상기 이차전지용 음극재는,

이론용량이 4500mAh/g 이상인 것인,

이차전지용 음극재.

청구항 13

전기 전도성 물질, 생화학적 음이온성 고분자, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;

상기 혼합물을 초음파 처리하는 단계; 및

상기 초음파 처리된 혼합물을 건조하는 단계;를 포함하는

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 14

제 13항에서,

상기 전기 전도성 물질, 생화학적 음이온성 고분자, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;에서,

상기 혼합물은,

상기 혼합물 100 중량%에 대해,

상기 전기 전도성 물질 1 중량% 이상, 및 75 중량% 이하;

상기 생화학적 음이온성 고분자 10 중량% 이상, 및 95중량% 이하; 및

상기 용매를 잔부로 포함하는 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 15

제 14항에서,

상기 혼합물 내, 상기 전기 전도성 물질 및 상기 생화학적 음이온성 고분자 중량비는,

1:0.1 이상, 및 1:20 이하인 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 16

제 13항에서,

상기 전기 전도성 물질, 생화학적 음이온성 고분자, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;에서,

상기 생화학적 음이온성 고분자는,

DNA, siRNA, 아미노산, 또는 이들의 조합을 포함하는 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 17

제 16항에서,

상기 생화학적 음이온성 고분자는,

DNA인 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 18

제 17항에서,

상기 혼합물을 초음파 처리하는 단계;에서,

상기 DNA를 내 염기류 및/또는 인산기(PO_4^{3-})가 상기 전기 전도성 물질의 표면과 pi-pi 상호작용(π-π stacking) 및/또는 정전기적 상호작용을 통하여 상기 전기 전도성 물질의 표면에 결합되는 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 19

제 13항에서,

상기 전기 전도성 물질, 생화학적 음이온성 고분자, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;에서,

상기 전기 전도성 물질은,

탄소계 물질인 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 20

제 19항에서,

상기 전기 전도성 물질은,

탄소나노튜브(Carbon NanoTube, CNT), 그래핀(Graphene), 카본 블랙(Carbon black), 카본 파이버(Carbon fiber), 그래파이트(Graphite), 또는 이들의 조합인 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 21

제 13항에서,

상기 혼합물을 초음파 처리하는 단계; 는,

2회 이상 수행되는 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 22

제 21항에서,

상기 혼합물을 초음파 처리하는 단계;는,

상기 혼합물을 욕(Bath) 타입 초음파기에서 초음파 처리하는 제1 초음파 처리 단계;

상기 제1 초음파 처리된 물질을 혼(Tip) 타입 초음파기에서 초음파 처리하는 제2 초음파 처리 단계;를 포함하는 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 23

제 22항에서,

상기 욕(Bath) 타입 초음파기에서 초음파 처리하는 제1 초음파 처리 단계;는,

5℃ 이상, 및 40℃ 이하의 온도에서 30분 이상, 및 120분 이하의 시간동안 수행되는 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 24

제 22항에서,

상기 제1 초음파 처리 단계 이후에 수행되고, 혼(Tip) 타입 초음파기에서 초음파 처리하는 제2 초음파 처리 단계;는,

1℃ 이상, 및 10℃ 이하의 온도에서 5분 이상, 및 120분 이하의 시간동안 수행되는 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 25

제 13항에서,

상기 초음파 처리된 혼합물을 건조하는 단계;는

25℃ 이상, 및 60℃ 이하의 온도에서 수행되는 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 26

제 13항에서,

상기 초음파 처리된 혼합물을 건조하는 단계;는

24시간 이상, 및 72시간 이하의 시간동안 수행되는 것인,

이차전지용 음극재의 제조방법.

청구항 27

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 따른 음극재를 포함하는 음극;

양극;

세퍼레이터; 및

전해질;을 포함하는

이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 이차전지용 음극재, 그 제조방법, 및 이를 포함하는 이차전지 에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 현재 이차 전지의 음극 소재로는 주로 탄소계 물질이 사용되고 있으나, 그 가역용량이 350mAh/g 정도로 매우 낮다. 최근 급속한 대형 에너지 저장 응용시스템의 개발이 이루어지면서, 탄소계 음극 소재를 대체할 고용량 물질에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

[0003] 이차 전지의 탄소계 음극 소재의 대체재로 Si(이론용량 4200mAh/g) 등이 각광받고 있으나, 충전 시 400%에 이르는 부피팽창과 반복되는 충방전 과정에서의 활물질 분쇄 등의 단점으로 수명 특성이 좋지 않다. 또한, 우수한 이론용량에 비하여 첫 사이클에서의 비가역용량이 이론용량 대비 50%에 달하고 있어, 이러한 문제들의 해결을 위한 연구가 지속적으로 진행되고 있다.

[0004] 사실상 1000mAh/g 이상의 가역용량을 구현하는 음극은 리튬메탈에 국한되지만, 충전 시 수지상(Dendrite) 성장에 의한 열화, 나아가 단락에 의한 폭발 위험성 등의 문제가 있다.

[0005] 이에, 리튬, 나트륨 등 금속의 수지상(dendrite) 성장에 의한 음극의 열화, 수명 특성의 저하, 나아가 단락에 의한 폭발의 위험성 등의 문제와, 음극재로서의 이론용량의 한계를 극복할 수 있는 신기술에 대한 요구가 점점 커지고 있는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 구현예는, 음극재 표면 상에서 금속 양이온의 균일한 흡착, 및 용출이 가능하여, 금속의 수지상(Dendite) 성장을 방지할 수 있는 새로운 형태의 이차전지용 음극재를 제공하고자 한다. 이를 통해 음극의 열화와 단락에 의한 폭발의 위험을 감소시킬 수 있고, 이차 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0007] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지용 음극재는 종래 제안되던 이차전지용 음극재에 비하여 비약적으로 향상된 이론용량을 가져, 이론용량의 한계를 극복할 수 있는 대안으로 기대된다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구현예는, 전기 전도성 물질을 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 위치하고, 생화학적 음이온성

고분자를 포함하는 코팅층;을 포함하는, 이차전지용 음극재를 제공한다.

[0009] 상기 생화학적 음이온성 고분자는, DNA, siRNA, 아미노산, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0010] 상기 생화학적 음이온성 고분자는, DNA인 것일 수 있다.

[0011] 상기 이차전지용 음극재는, DNA 내 염기류 및/또는 인산기(PO_4^{3-})가 상기 전기 전도성 물질 표면과 pi-pi 상호작용(π-π stacking) 및/또는 정전기적 상호작용을 통하여 상기 전기 전도성 물질의 표면에 결합되어 있는 형태인 것일 수 있다.

[0012] 상기 전기 전도성 물질은, 탄소계 물질인 것일 수 있다.

[0013] 상기 전기 전도성 물질은, 탄소나노튜브(Carbon NanoTube, CNT), 그래핀(Graphene), 카본 블랙(Carbon black), 카본 파이버(Carbon fiber), 그래파이트(Graphite), 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0014] 상기 코어의 직경은, 0.5nm 이상, 및 300nm 이하인 것일 수 있다.

[0015] 상기 코어의 길이는, 100nm 이상인 것일 수 있다.

[0016] 상기 코팅층의 두께는 0.5nm 이상, 및 100nm 이하인 것일 수 있다.

[0017] 상기 음극재는, 상기 음극재 총량 100중량%에 대하여, 상기 코어는 1중량% 이상, 및 75중량% 이하로 포함하고, 상기 코팅층을 잔부로 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 상기 음극재는, 상기 코어, 및 상기 코팅층의 중량비(코어: 코팅층)가 1:0.1 이상, 및 1:20 이하인 것일 수 있다.

[0019] 상기 이차전지용 음극재는, 이론용량이 4500mAh/g 이상인 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 다른 일 구현예는, 전기 전도성 물질, 생화학적 음이온성 고분자, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 초음파 처리하는 단계; 및 상기 초음파 처리된 혼합물을 건조하는 단계;를 포함하는 이차전지용 음극재의 제조방법을 제공한다.

[0022] 상기 전기 전도성 물질, 생화학적 음이온성 고분자, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;에서, 상기 혼합물은, 상기 혼합물 100 중량%에 대해, 상기 전기 전도성 물질 1 중량% 이상, 및 75 중량% 이하; 상기 생화학적 음이온성 고분자 10 중량% 이상, 및 95중량% 이하; 및 상기 용매를 잔부로 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 상기 혼합물 내, 상기 전기 전도성 물질 및 상기 생화학적 음이온성 고분자 중량비는, 1:0.1 이상, 및 1:20 이하인 것일 수 있다.

[0024] 상기 전기 전도성 물질, 생화학적 음이온성 고분자, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;에서, 상기 생화학적 음이온성 고분자는, DNA, siRNA, 아미노산, 또는 이들의 조합을 포함하는 것일 수 있다.

[0025] 상기 생화학적 음이온성 고분자는, DNA인 것일 수 있다.

[0026] 상기 혼합물을 초음파 처리하는 단계;에서, 상기 DNA를 내 염기류 및/또는 인산기(PO_4^{3-})가 상기 전기 전도성 물질의 표면과 pi-pi 상호작용(π-π stacking) 및/또는 정전기적 상호작용을 통하여 상기 전기 전도성 물질의 표면에 결합되는 것일 수 있다.

[0027] 상기 전기 전도성 물질, 생화학적 음이온성 고분자, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;에서, 상기 전기 전도성 물질은, 탄소계 물질인 것일 수 있다.

[0028] 상기 전기 전도성 물질은, 탄소나노튜브(Carbon NanoTube, CNT), 그래핀(Graphene), 카본 블랙(Carbon black), 카본 파이버(Carbon fiber), 그래파이트(Graphite), 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0029] 상기 혼합물을 초음파 처리하는 단계;는, 2회 이상 수행되는 것일 수 있다.

[0030] 상기 혼합물을 초음파 처리하는 단계;는, 상기 혼합물을 욕(Bath) 타입 초음파기에서 초음파 처리하는 제1 초음파 처리 단계; 상기 제1 초음파 처리된 물질을 혼(Tip) 타입 초음파기에서 초음파 처리하는 제2 초음파 처리 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0031] 상기 욕(Bath) 타입 초음파기에서 초음파 처리하는 제1 초음파 처리 단계;는, 5℃ 이상, 및 40℃ 이하의 온도에서 30분 이상, 및 120분 이하의 시간동안 수행되는 것일 수 있다.

[0032] 상기 제1 초음파 처리 단계 이후에 수행되고, 혼(Tip) 타입 초음파기에서 초음파 처리하는 제2 초음파 처리 단계;는, 1℃ 이상, 및 10℃ 이하의 온도에서 5분 이상, 및 120분 이하의 시간동안 수행되는 것일 수 있다.

[0033] 상기 초음파 처리된 혼합물을 건조하는 단계;는 25℃ 이상, 및 60℃ 이하의 온도에서 수행되는 것일 수 있다.

[0034] 상기 초음파 처리된 혼합물을 건조하는 단계;는 24시간 이상, 및 72시간 이하의 시간동안 수행되는 것일 수 있다.

[0036] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 상기 이차전지용 음극재를 포함하는 양극; 세퍼레이터; 및 전해질;을 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0037] 본 발명의 일 구현예는, 음극재 표면 상에서 금속 양이온의 균일한 흡착, 및 용출이 가능하여, 금속의 수지상(Dendite) 성장을 방지할 수 있는 새로운 형태의 이차전지용 음극재를 제공한다. 이를 통해 음극의 열화와 단락에 의한 폭발의 위험을 감소시킬 수 있고, 이차 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0038] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지용 음극재는 종래 제안되던 이차전지용 음극재에 비하여 향상된 이론용량을 가져, 이론용량의 한계를 극복하고 이차전지의 용량 특성을 비약적으로 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0039] 도 1은 DNA의 음이온성 작용기로 인한 균일한 리튬 도금 메커니즘을 도식적으로 나타낸 개념도이다.

도 2는 CNT-DNA 음극의 제조 과정을 간략히 나타낸 개념도이다.

도 3은 제조된 CNT-DNA 음극의 사진이다.

도 4는 CNT 음극(a, 및 c) 과 CNT-DNA 음극(b, d)의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도 5는 CNT 기준 1000 mAh/g의 방전 후, CNT(a), CNT-PSS(b), 및 CNT-DNA(c) 음극의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도6은 도 5의 CNT 음극, CNT-PSS 음극, 및 CNT-DNA 음극의 충방전 결과이다.

도7은 DNA의 함량에 따른 CNT-DNA 음극의 충방전 결과이다.

도8은 CNT 기준 5000 mAh/g 방전 후 CNT(a) 및 CNT-DNA(b) 음극의 주사전자현미경(SEM) 이미지이다.

도9는 도 8의 CNT 음극, 및 CNT-DNA 음극의 충방전 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0040] 이하, 본 발명의 구현예를 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 예시로서 제시되는 것으로, 이에 의해 본 발명이 제한되지는 않으며 본 발명은 후술할 청구범위의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0042] 전술한 바와 같이, 저용량 특성을 가지는 탄소계 음극 소재의 대체재로 Si(이론용량 4200mAh/g) 등이 대체재로 각광받고 있으나, 충전 시 리튬 등의 덴트라이트(dendrite) 성장에 의한 음극의 열화, 수명 특성의 저하, 나아가 단락에 의한 폭발의 위험성 등의 문제가 대두되고 있다. 이에, 음극재로서의 이론용량의 한계를 극복할 수 있는 신기술에 대한 요구가 점점 커지고 있는 실정이다.

[0044] 본 발명은 이러한 문제를 해결하기 위해 고안된 것으로, 본 발명의 일 구현예는, 음극재 표면 상에서 금속 양이온의 균일한 흡착(도금), 및 용출이 가능하여, 금속의 수지상(Dendite) 성장을 방지할 수 있는 새로운 형태의 이차전지용 음극재를 제공한다. 이를 통해 음극의 열화와 단락에 의한 폭발의 위험을 감소시킬 수 있고, 음극재

의 수명 특성을 향상시킬 수 있다.

[0045] 또한, 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지용 음극재는 종래 제안되던 이차전지용 음극재에 비하여 비약적으로 향상된 이론용량을 가져, 이론용량의 한계를 극복할 수 있다.

[0047] 구체적으로, 본 발명의 일 구현예는, 전기 전도성 물질을 포함하는 코어; 및 상기 코어 위에 위치하고, 생화학적 음이온성 고분자를 포함하는 코팅층;을 포함하는, 이차전지용 음극재를 제공한다.

[0048] 상기 생화학적 음이온성 고분자는, 표면에 음전하를 띠는 생화학적 고분자를 의미한다. 생화학적 음이온성 고분자는 예시적으로 DNA, siRNA, 아미노산, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 보다 구체적인 예로 DNA인 것일 수 있다.

[0049] DNA는 디옥시리보스($C_5H_{10}O_4$)와 인산기(PO_4^{3-})로 이루어진 주 사슬 사이로 각 염기들(아데닌, 티민, 구아닌, 시토신)이 상보적 결합을 하며 이중나선구조를 이룬다. 이러한 전체적 구조 내 인산기(PO_4^{3-})는 음이온을 띄고 있으며, 이러한 의미에서 DNA는 생화학적 음이온성 고분자가 된다. 특히, DNA를 구성하는 염기류 및 인산기(PO_4^{3-})는 pi-pi 상호작용(π-π stacking), 정전기적 상호작용 등 다양한 상호작용 등을 통하며 균일한 코팅층을 형성하는 데 기여한다.

[0050] 또한, DNA의 인산기(PO_4^{3-})는 Li^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} 등의 양이온과 정전기적 인력이 작용할 수 있어, 상기 양이온들이 음극재 표면에 균일하게 흡착(도금) 되도록 한다.

[0052] 이처럼 생화학적 음이온성 고분자를 포함하는 물질이 전기 전도성 물질을 포함하는 코어 위에 코팅됨으로써, 예시적으로 DNA 의 인산기(PO_4^{3-}) 등이 음극재 상에 균일하게 위치하여, Li^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} 등의 양이온이 정전기적 인력에 의해 음극재 상에 균일하게 흡착(도금)될 수 있다. 이에, 금속의 수지상(Dendite) 성장이 방지될 수 있어 이차전지의 가역 용량 등이 향상될 뿐 아니라, 음극의 열화와 단락에 따른 폭발의 위험성이 현저히 감소될 수 있다. 또한, Si 음극재에 비해 향상된 이론용량을 보이며, 용량이 제한이 없는 음극의 제작이 가능할 수 있다.

[0053] 또한, 리튬 이차전지, 나트륨 이차전지, 마그네슘 이차전지 등 모든 금속 이차전지에 적용할 수 있어, 활용 범위도 광범위할 수 있다.

[0054] 또한, 상기 생화학적 음이온성 고분자를 전기 전도성 물질에 코팅하는 경우, 후술되는 실시예에 뒷받침되는 바와 같이, 폴리스틸렌 술폰산 (Polystyrene sulfonate, PSS), 폴리아크릴산 (Polyacrylic acid, PAA) 등의 비생화학적 음이온성 고분자를 코팅하는 경우에 비해 금속의 흡착(도금)이 더욱 균일하게 이루어질 수 있다. 이에, 전지의 가역 용량이 더욱 향상될 수 있고, 전지 단락의 우려도 매우 감소될 수 있다.

[0056] 상기 전기 전도성 물질은, 특별히 제한되지 않으며 다양한 전기 전도성 물질이 적용될 수 있다. 구체적으로, 탄소계 물질인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는, 탄소나노튜브(Carbon NanoTube, CNT), 그래핀(Graphene), 카본블랙(Carbon black), 카본 파이버(Carbon fiber), 그래파이트(Graphite), 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0057] 상기 탄소계 물질의 종류에 따라, 상기 전기 전도성 물질을 포함하는 코어의 형상은 구형, 원기둥형 등 다양하게 조절될 수 있다. 예시적으로 상기 코어가 탄소나노튜브일 때, 코어는 길이가 100nm 이상, 및 1000um 이하, 직경은 0.5nm 이상, 및 300nm 이하인 것일 수 있다. 상기 범위에서 탄소계 물질이 용매 내 균일하게 분산될 수 있고, 그에 따라 코어 위에 DNA등 생화학적 음이온성 고분자가 균일하게 코팅될 수 있다.

[0059] 상기 코팅층의 두께는 0.5nm이상, 및 100nm이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 0.5nm 이상, 및 10nm 이하; 0.5nm 이상, 및 8nm 이하; 0.5nm 이상, 및 5nm 이하; 0.5nm 이상, 및 3nm 이하; 0.5nm 이상, 및 2nm 이하; 또는 0.5nm 이상, 및 1nm 이하;인 것일 수 있다. 생화학적 음이온성 고분자 층 전기 전도성 물질 상에 상기 범위

로 얇고 균일하게 코팅되어, 코팅층에 의해 야기되는 전기 전도의 손실 효과가 매우 미미하여, 다른 음극재에 비해 전지 특성이 향상될 수 있다.

[0061] 상기 음극재에서, 상기 음극재 총량 100중량%에 대하여, 상기 코어 1중량% 이상, 및 75중량% 이하; 및 상기 코팅층을 잔부로 포함하는 것일 수 있다. 구체적으로는 상기 코팅층을 10중량% 이상; 및 95중량% 이하; 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로 상기 코어, 및 상기 코팅층의 중량비(코어: 코팅층)는 1:0.1 이상, 및 1:20 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 1:1 이상, 및 1:20 이하; 또는 1:1 이상, 및 1:10 이하인 것일 수 있다. 생화학적 음이온성 고분자를 포함하는 코팅층의 함량이 너무 많은 경우, 코팅 층 내 잉여 고분자가 부도체로 작용하여, 쿨롱 효율이 감소될 수 있다. 반면, 생화학적 음이온성 고분자를 포함하는 코팅층의 함량이 너무 적은 경우, 생화학적 음이온성 고분자 코팅에 따른 이점이 충분히 구현되지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0063] 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지용 음극재는 종래 제안되던 이차전지용 음극재에 비하여 현저히 향상된 이론용량을 가져, 이론용량의 한계를 극복할 수 있다. 보다 구체적으로 상기 이차전지용 음극재는, 이론용량이 4500mAh/g 이상; 인 것일 수 있고, 4500mAh/g 이상, 및 10000mAh/g 이하;인 것일 수 있다.

[0065] 본 발명의 다른 일 구현예는, 전기 전도성 물질, 생화학적 음이온성 고분자, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계; 상기 혼합물을 초음파 처리하는 단계; 및 상기 초음파 처리된 혼합물을 건조하는 단계;를 포함하는 이차전지용 음극재의 제조방법을 제공한다.

[0066] 이를 통해 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 이차전지용 음극재를 제조할 수 있다. 구체적으로, 전기 전도성 물질, 생화학적 음이온성 고분자, 및 용매를 혼합 한 후 초음파 처리함으로써, 혼합물 내 상기 전기 전도성 물질과 생화학적 음이온성 고분자의 충분한 분산을 통해, 전지 전도성 물질 상에 생화학적 음이온성 고분자의 균일한 코팅이 가능해질 수 있다.

[0067] 보다 구체적으로, 상기 혼합물을 초음파 처리하는 단계;는, 상기 혼합물을 욕(Bath) 타입 초음파기에서 초음파 처리하는 제1 초음파 처리 단계; 상기 제1 초음파 처리된 물질을 혼(Tip) 타입 초음파기에서 초음파 처리하는 제2 초음파 처리 단계;를 포함하는 것일 수 있다.

[0068] 욕(Bath) 타입 초음파기과 혼(Tip) 타입 초음파기에서의 순차적인 초음파 처리를 통해 혼(Tip) 타입 초음파기에서 야기하는 코어의 결함, 절단 및 구조 변형을 최소화하며, 상기 혼합물의 균일한 분산을 효과적으로 얻을 수 있다.

[0070] 상기 제1 초음파 처리 단계;는 5℃ 이상, 및 40℃ 이하의 온도와 30분 이상, 및 120분 이하의 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 5℃이상, 및 30℃ 이하의 온도조건에서 90분간 수행될 수 있다. 이러한 조건에서 제1 초음파 처리함으로써 상기 혼합물의 균일한 분산에 기여할 수 있으며, 뒤에 이어지는 제2 초음파 처리시간을 최소화하여 코어에 생길 수 있는 결함, 절단 및 구조변형을 최소화할 수 있다.

[0071] 상기 제2 초음파 처리 단계;는 1℃ 이상, 및 10℃ 이하의 온도와 5분 이상, 및 120분 이하의 시간 동안 수행되는 것일 수 있다. 보다 구체적으로는 1℃ 이상, 및 10℃ 이하의 온도조건에서 20분간 수행될 수 있다. 이러한 조건에서 제2 초음파 처리함으로써 기 처리된 분산 상태를 더욱 균일하게 하는 효과를 얻을 수 있다.

[0073] 초음파 처리를 통해 생화학적 음이온성 고분자가 전기 전도성 물질에 코팅된 음극재가 포함된 혼합물을 건조하여 최종적인 음극재를 수득할 수 있다. 이 때, 상기 초음파 처리된 혼합물을 건조하는 단계;는 25℃ 이상, 및 60℃ 이하의 온도에서 24시간 이상, 및 72시간 이하의 시간 동안 수행될 수 있다. 다만, 이에 한정하는 것은 아니고, 생화학적 고분자의 구조가 망가지지 않는 범위와 충분한 건조가 이루어지는 범위에서 건조 온도와 시간을 다양하게 조절할 수 있다.

[0075] 상기 전기 전도성 물질, 생화학적 음이온성 고분자, 및 용매를 혼합하여 혼합물을 제조하는 단계;에서, 상기 혼

합물은, 상기 혼합물 100 중량%에 대해, 상기 전기 전도성 물질 0.0001 중량% 이상, 및 0.002 중량% 이하; 상기 생화학적 음이온성 고분자 0.0001 중량% 이상, 및 0.002 중량% 이하; 및 상기 용매를 잔부로 포함하는 것일 수 있다.

[0077] 또한, 상기 혼합물 내, 상기 전기 전도성 물질 및 상기 생화학적 음이온성 고분자 중량비는, 1:0.1 이상, 및 1:20 이하인 것일 수 있다. 보다 구체적으로 1:1 이상, 및 1:20 이하; 또는 1:1 이상, 및 1:10 이하인 것일 수 있다. 생화학적 음이온성 고분자를 너무 많이 혼합하는 경우, 제조된 음극재의 코팅 층 내 잉여 고분자가 부도체로 작용하여, 이차전지의 쿨롱 효율이 감소될 수 있다. 반면, 생화학적 음이온성 고분자를 너무 적게 혼합하는 경우, 제조된 음극재의 생화학적 음이온성 고분자 코팅에 따른 이점이 충분히 구현되지 않는 문제가 발생할 수 있다.

[0079] 상기 생화학적 음이온성 고분자는, 표면에 Li^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} 등의 양이온과 정전기적 인력이 작용할 수 있는 음전하를 띠는 생화학적 고분자를 의미한다. 생화학적 음이온성 고분자는 예시적으로 DNA, siRNA, 아미노산, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 DNA인 것일 수 있다.

[0080] DNA는 디옥시리보스($C_5H_{10}O_4$)와 인산기(PO_4^{3-})로 이루어진 주 사슬 사이로 각 염기들(아데닌, 티민, 구아닌, 시토신)이 상보적 결합을 하며 이중나선구조를 이룬다. 이러한 전체적 구조 내 인산기(PO_4^{3-})는 음이온을 띄고 있으며, 이러한 의미에서 DNA는 생화학적 음이온성 고분자가 된다. 특히, DNA를 구성하는 염기류 및 인산기(PO_4^{3-})는 pi-pi 상호작용(π-π stacking), 정전기적 상호작용 등 다양한 상호작용을 통하며 균일한 코팅층을 형성하는데 기여한다.

[0081] 또한, DNA의 인산기(PO_4^{3-})는 Li^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} 등의 양이온과 정전기적 인력이 작용할 수 있어, 상기 양이온들이 음극재 표면에 균일하게 흡착(도금) 되도록 한다.

[0083] 이러한 생화학적 음이온성 고분자를 포함하는 물질을 전기 전도성 물질을 포함하는 코어 위에 코팅함으로써, 예시적으로 DNA 의 인산기(PO_4^{3-}) 등이 음극재 상에 균일하게 위치하여, Li^+, K^+, Na^+, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+} 등의 양이온이 정전기적 인력에 의해 음극재 상에 균일하게 흡착(도금)될 수 있다. 이에, 금속의 수지상(Dendite) 성장이 방지될 수 있어 이차전지의 가역 용량 등이 향상될 뿐 아니라, 음극의 열화와 단락에 따른 폭발의 위험성이 현저히 감소될 수 있다. 또한, Si 음극재에 비해 향상된 이론용량을 보이며, 용량이 제한이 없는 음극의 제작이 가능할 수 있다.

[0085] 상기 전기 전도성 물질은, 특별히 제한되지 않으며 다양한 전기 전도성 물질이 적용될 수 있다. 구체적으로, 탄소계 물질인 것일 수 있다. 보다 구체적으로는, 탄소나노튜브(Carbon NanoTube, CNT), 그래핀(Graphene), 카본블랙(Carbon black), 카본 파이버(Carbon fiber), 그래파이트(Graphite), 또는 이들의 조합인 것일 수 있다.

[0087] 본 발명의 또 다른 일 구현예는, 상기 본 발명의 일 구현예에 따른 음극재를 포함하는 음극; 양극; 세퍼레이터; 및 전해질;을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[0088] 상기 이차전지는 리튬 이차전지뿐 아니라, 나트륨 이차전지, 망간 이차전지 등 다양한 이차전지가 될 수 있다. 이러한 이차 전지는 전술한 바와 같이, 단락 등에 의한 폭발 등의 우려가 매우 적고, 가역 용량이 현저히 상승하여, 기존의 이차전지 대비 매우 고용량의 특성을 가질 수 있다.

[0090] 이하 본 발명의 바람직한 실시예 및 비교예를 기재한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 바람직한 일 실시예일 뿐 본 발명이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0092] **실시예 및 비교예**

[0094] 재료

[0096] 탄소 나노튜브(CNT): TUBALL™, 금속 산화물 < 15 중량%, 평균직경 : 1.8 ± 0.4 nm, 길이 : > 5 μm, OCSiAl의 단일벽 탄소나노튜브(SWNT)를 참고문헌(Michael J. Heben et al., Adv. Mater. 1999, 11(16), 1354-1358.)의 산처리 과정을 거친 후 사용하였다.

[0097] DNA(Deoxyribonucleic acid sodium salt from salmon testes) : 시그마-알드리치로부터 구입하였고, 공급받은 그대로 사용하였다.

[0098] 폴리스티렌술폰산나트륨(Poly(Sodium 4-styrenesulfonate, PSS, Mw: ~70,000) : 시그마-알드리치로부터 구입하였고, 공급받은 그대로 사용하였다.

[0100] 실시예 1 : CNT-DNA 음극의 제조

[0102] CNT-DNA 음극을 하기와 같이 제조하였다.

[0103] 증류수 10 ml에 CNT 2 mg(0.2 mg/ml), DNA 2 mg(0.2 mg/ml)을 첨가한 후, 욕(Bath) 타입 초음파기(CPX5800H, Branson)에서 30℃에서 1시간 30분 동안 초음파 처리 후, 다시 혼(Tip) 타입 초음파기(CV334, SONICS & MATERIALS, INC.)에서 10℃에서 20분(1 s/1 s, Amp : 20%, 10min) 동안 초음파 처리를 하였다.

[0104] 이후 두께 : 20 μm 의 구리 호일에 상기 처리된 분산액 3 ml을 드롭 캐스팅 한 후, 50℃에서 24시간 동안 진공 건조 하였다.

[0106] 실시예 2 : CNT-DNA 음극의 제조

[0108] DNA를 5 mg(0.5 mg/ml) 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 CNT-DNA 음극을 제조하였다.

[0110] 실시예 3 : CNT-DNA 음극의 제조

[0112] DNA를 10 mg(1.0 mg/ml) 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 CNT-DNA 음극을 제조하였다.

[0114] 실시예 4 : CNT-DNA 음극의 제조

[0116] DNA를 20 mg(2.0 mg/ml) 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 CNT-DNA 음극을 제조하였다.

[0118] 비교예 1 : CNT 음극의 제조

[0120] DNA를 사용하지 않은 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 CNT 음극을 제조하였다.

[0122] 비교예 2 : CNT-PSS 음극의 제조

[0124] DNA 대신 폴리스티렌술폰산나트륨(PSS)를 사용한 점을 제외하고는, 상기 실시예 1과 같은 방법으로 CNT-PSS 음극을 제조하였다.

[0126] **실험예**

[0128] 측정방법

[0130] - 주사전자현미경의 측정법은 5 kV 및 10 kV에서 SU-8020(Hitachi, Tokyo, Japan)을 사용하여 수행하였다.

[0131] - 충방전 실험은 2032타입 코인 셀을 제작하여, WBCS3000L(WonATech, Korea)을 사용하여 수행하였다. 코인 셀은 18pi(지름 : 18mm) 일반적인 폴리에틸렌(PE) 분리막과 16pi(지름 : 16mm) 리튬 호일을 음극으로 사용하였으며, 전해액은 1M LiPF6 in EC/DEC(1:1, v/v)를 사용하였다. 이러한 코인 셀로부터 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 음극들에 대한 리튬의 도금 양상, 및 방전용량 등을 테스트하였다. 상기 실시예 및 비교예에서 제조된 음극은 12pi(지름 : 12mm) 크기로 펀칭하여 사용하였다.

[0133] 실험예 1: CNT-DNA 음극의 육안 관찰

[0135] 실시예 1 내지 4에서 제조된 CNT-DNA 음극에 대하여 육안 관찰을 수행하였다.

[0136] 도 3에 도시된 바와 같이, 건조 후 CNT-DNT 음극 표면은 DNA의 양이 증가할수록 균일해졌다. 이는 DNA의 양이 증가할수록 CNT의 분산을 돕고, 용매의 증발과정에서 CNT끼리의 뭉침을 억제하기 때문이다.

[0138] 실험예 2: CNT-DNA 음극의 SEM 사진 관찰

[0140] 도 4(a), 및 (c)는 비교예 1의 CNT 음극의 SEM 사진이고, 도 4(b), 및 (d)는 실시예 1의 CNT-DNA 음극의 SEM 사진이다.

[0141] 실시예 1의 SEM 사진상에서 CNT 및 DNA의 응집물이 관찰되지 않는 것으로 보아, DNA를 구성하는 염기류 및 인산기(PO_4^{3-})가 CNT 표면과 pi-pi 상호작용(π-π stacking), 정전기적 상호작용 등 다양한 상호작용을 통하며 균일한 코팅층을 형성한 것을 알 수 있다.

[0143] 여기서, 도 4(b) 및 (d)에 도시된 바와 같이, 가공되지 않은 CNT와 CNT-DNA 음극의 CNT 두께가 크게 다르지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 CNT 표면에 얇고 균일한 DNA 코팅 되었다는 것을 의미하며, 코팅으로부터 야기하는 전자전도의 손실 효과가 미미한 정도라는 것도 예측이 가능하다. 또한, DNA의 음이온작용기가 CNT 표면에 고르게 분포되어 있으며, 그 활용을 극대화 할 수 있다.

[0145] 실험예 3: CNT-DNA 음극의 전기도금 양상의 관찰

[0147] 상기 비교예 1, 비교예 2, 및 실시예 1의 음극을 테스트 하기 위한 코인 셀에서, 방전을 통한 전기도금과정에서 CNT 표면의 DNA 내 음이온성 작용기가 미치는 영향을 조사하였다. 방전과정에서의 전류밀도는 0.2 mA/cm^2

였다.

[0148] 그 결과, 도 5(a)에 나타난 바와 같이, CNT를 단독으로 사용한 경우, 1000mAh/g의 방전 후에, CNT의 결이 보이지 않으며, 일반적인 리튬 도금과정에서 관찰할 수 있는 수지상(Dendrite)이 형성되었다.

[0149] 반면, 도 5(c)에서 나타난 바와 같이, CNT-DNA 음극은 균일한 지름방향으로의 리튬 성장을 보였다. 이는 도 1에 도시된 바와 같이, DNA의 인산기와 전해액 안의 리튬 이온 사이에는 정전기적인력이 작용하며, 균일한 리튬 도금을 가능하게 하는 것을 의미한다.

[0150] 이러한 도금 형태의 차이는 리튬을 재용출하는 과정에서도 차이를 보인다. 상기 충방전 결과 데이터인 도 6에 도시된 바와 같이, 단독 CNT 음극은 재용출 과정에서 약 14 %의 쿨롱효율을 보였다. 이는 재용출 과정에서 수지상의 뒤틀린 자리(Kink sites)의 리튬이 먼저 용출되고, 죽은 리튬(Dead Lithium)이 형성되며 용량감소에 기여한다는 기존보고(Sin-ichi Tobishima et al., J. Power Sources. 1998, 74, 219-227.) 와 동일하게 설명할 수 있다. 반면, CNT-DNA 음극은 약 86 %의 쿨롱효율을 보였다. 이는 CNT의 지름방향으로 균일하게 자란 리튬이 재용출 과정에서 죽은 리튬을 만들지 않으며, 전기적으로 유효한 네트워킹을 유지하는 것으로 볼 수 있다. CNT-PSS 음극의 경우도 음이온성 고분자인 PSS의 작용에 의해 68%의 쿨롱 효율을 보였다. 다만, DNA-CNT 음극에 비해 그 효율이 떨어지는 것을 알 수 있다.

[0152] 실험예 4: CNT-DNA 음극의 전기도금 성능에 있어서 조성비 영향 비교

[0154] 실시예 1 내지 4의 음극을 테스트하기 위한 코인 셀에서, CNT와 음이온성 작용기의 비율 변화에 따라 리튬도금에 미치는 영향을 조사하였다. 충방전과정에서의 C-rate은 0.1C(1000 mAh/g 기준) 이었다.

[0155] 그 결과, 도 7에 도시된 바와 같이, 재용출 과정에서 DNA의 비율이 높아질수록 쿨롱효율이 낮아졌다. 이는 CNT를 감싸고 남은 잉여 DNA가 부도체로서 작용하며, 리튬으로 향하는 전자의 이동을 방해하기 때문이다.

[0157] 실험예 5: CNT-DNA 음극과 CNT-PSS 음극의 전기도금 영향 비교

[0159] 실시예 1 및 비교예 2의 음극을 테스트하기 위한 코인 셀의 실험 결과를 비교하여, 음이온성 작용기를 가지는 다른 고분자(PSS)를 CNT에 코팅했을 때 동일한 효과를 얻을 수 있는지 조사하였다. 충방전과정에서의 C-rate은 0.1C(1000 mAh/g 기준)였다.

[0160] 상기 충방전 결과 데이터인 도 6에 도시된 바와 같이, CNT 음극의 경우 쿨롱효율이 약 14 %, 충전용량은 약 140 mAh/g, CNT-PSS 음극의 경우 쿨롱효율이 약 68 %, 충전용량은 약 680 mAh/g, CNT-DNA 음극의 경우, 쿨롱효율이 약 86 %, 충전용량은 약 860 mAh/g 였다.

[0161] 재용출 과정에서 CNT-PSS의 쿨롱효율은 단독 CNT 음극보다는 증가하였지만, CNT-DNA 음극보다는 낮은 값을 보인다. 이는 PSS의 술폰산기와 리튬이온과의 상호작용이 일정 부분 리튬의 균일한 도금 및 재용출에 기여할 수 있음을 시사한다.

[0162] 그러나, DNA와 리튬의 정전기적 상호작용이 리튬의 균일한 도금 및 재용출에 있어 PSS보다 효과적임이 증명되었다. 상기 효과는 주사전자현미경 결과로도 증명된다. 도 5(a)에 나타난 바와 같이 단독 CNT 음극은 리튬 수지상 성장이 활발하였고, 도 5(b)에 나타난 바와 같이 CNT-PSS 음극은 CNT 지름방향으로 리튬이 성장하는 모습을 보였으나 리튬 수지상이 부분적으로 성장한 것을 확인하였다. 반면, 도 5(c)에 나타난 바와 같이 CNT-DNA 음극의 경우 도금 및 재용출 실험 후에도 CNT의 결이 보이며, 이는 매우 균일한 리튬의 도금 및 재용출을 시사하는 결과이다.

[0164] 실험예 6: 방전용량에 따른 CNT-DNA 음극의 활용가능성 확인

[0166] 실시예 1의 음극을 테스트하기 위한 코인 셀의 방전용량을 달리하면서, DNA의 음이온성 작용기의 영향으로 리튬

이 수지상을 형성하지 않고, CNT 표면에 균일하게 도금되는 효과를 관찰하였다. 충방전과정에서의 C-rate은 0.1C(5000 mAh/g 기준), 방전과정에서의 전류밀도는 0.2 mA/cm^2 이었다.

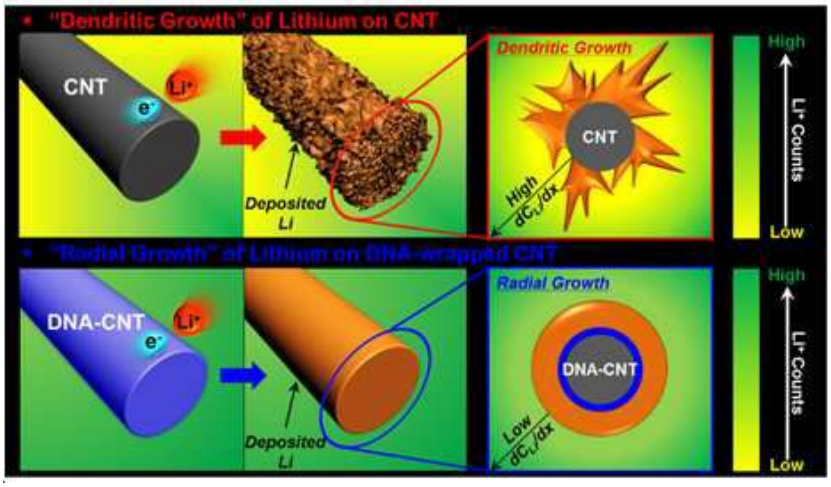
[0167] 도 8에 도시된 바와 같이, CNT기준 5000 mAh/g을 방전하였을 때 도 8(a)와 같이 단독 CNT 음극의 경우 불균일한 수지상의 형성이 관찰된 반면, 도 8(b)와 같이 CNT-DNA 음극의 경우 균일한 리튬의 성장을 확인할 수 있었으며, 수지상의 형성 또한 보이지 않았다.

[0168] 도 9에 도시한 바와 같이, 상기의 조건에서 충전 시 충전용량은 약 4500 mAh/g, 쿨롱효율은 약 90 %에 이르며, 이는 실리콘 음극의 이론용량의 한계를 뛰어넘은 값이다. 이를 통해, 본 실시예의 음극재는 이론 용량의 한계가 없어, 고용량 이차전지, 및 대용량 전지에 사용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

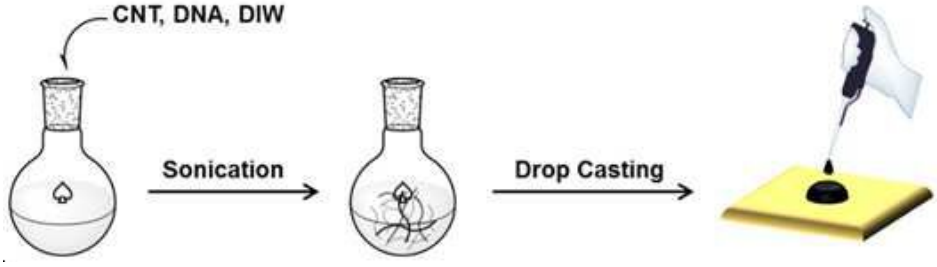
[0170] 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

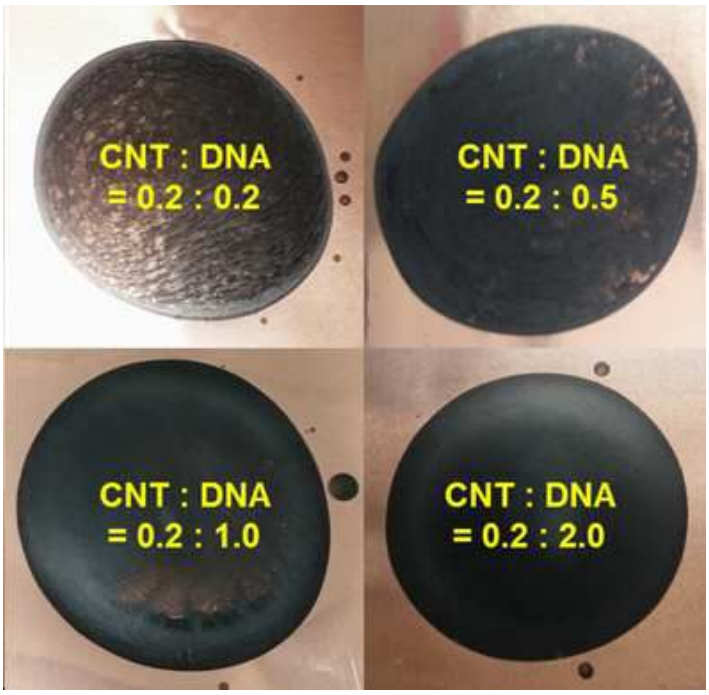
도면1



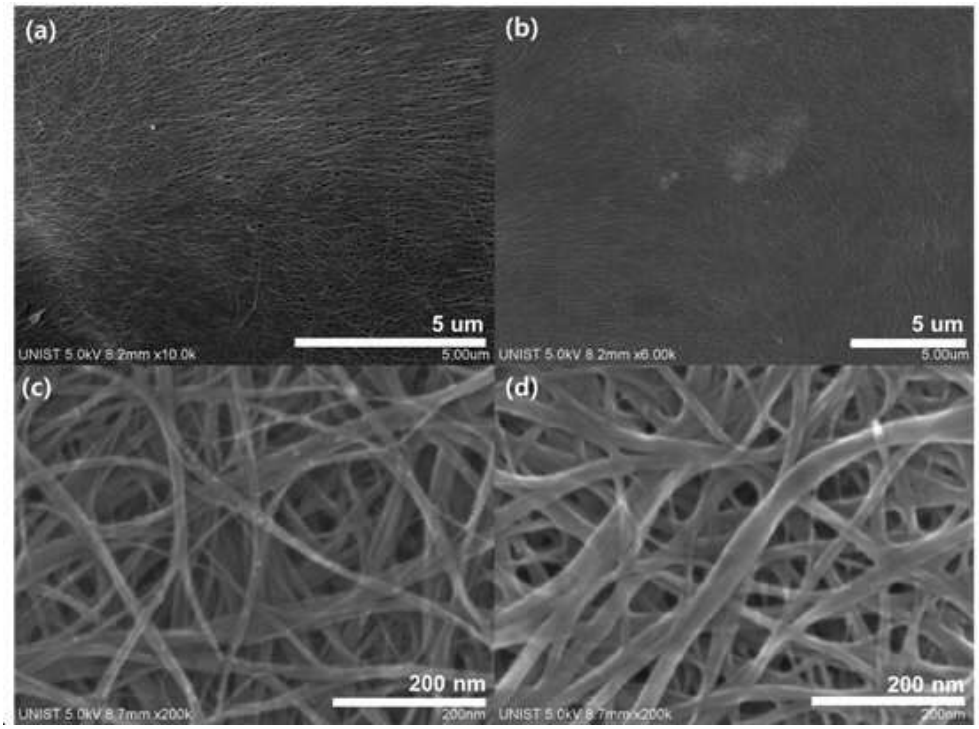
도면2



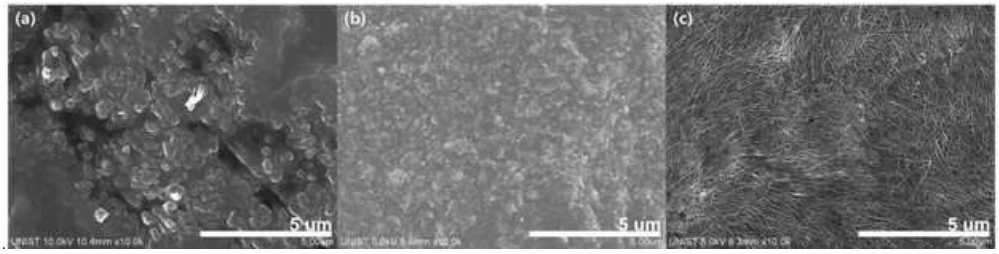
도면3


CNT : DNA
= 0.2 : 0.2
CNT : DNA
= 0.2 : 0.5
CNT : DNA
= 0.2 : 1.0
CNT : DNA
= 0.2 : 2.0

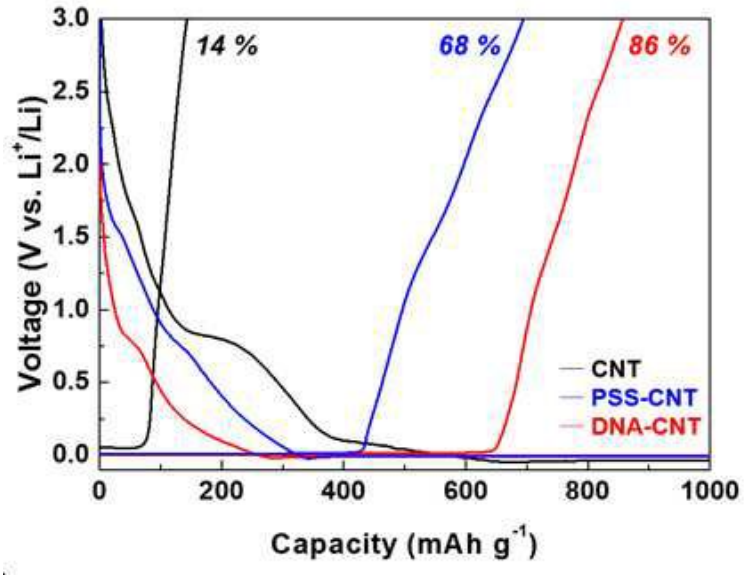
도면4


(a)
5 um
(b)
5 um
(c)
200 nm
(d)
200 nm

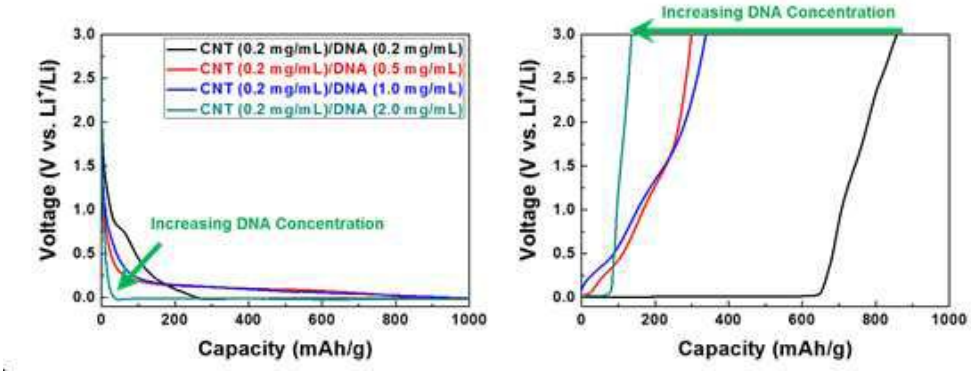
도면5


(a)
(b)
(c)
5 um
5 um
5 um

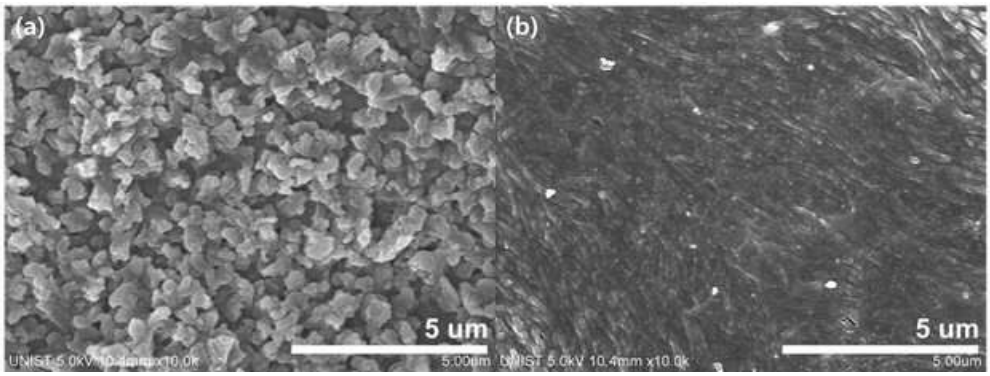
도면6


14 %
68 %
86 %
CNT
PSS-CNT
DNA-CNT
Voltage (V vs. Li+/Li)
Capacity (mAh g-1)
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
0
200
400
600
800
1000

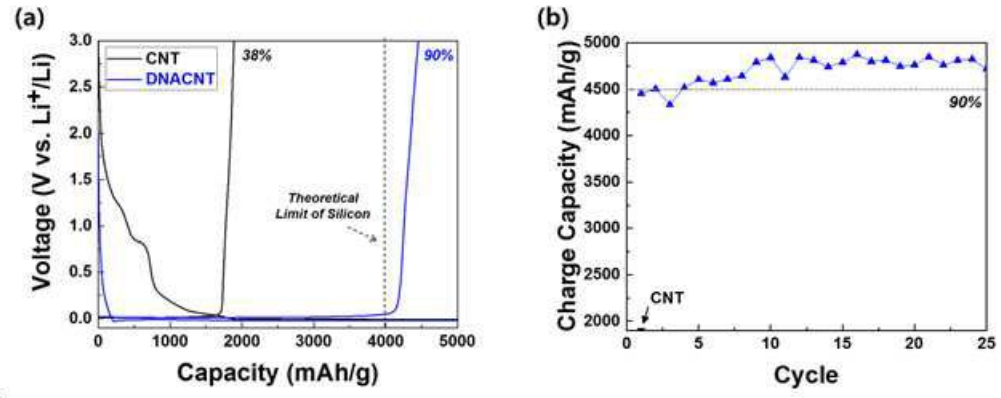
도면7


CNT (0.2 mg/mL)/DNA (0.2 mg/mL)
CNT (0.2 mg/mL)/DNA (0.5 mg/mL)
CNT (0.2 mg/mL)/DNA (1.0 mg/mL)
CNT (0.2 mg/mL)/DNA (2.0 mg/mL)
Increasing DNA Concentration
Voltage (V vs. Li+/Li)
Capacity (mAh/g)
Increasing DNA Concentration
Voltage (V vs. Li+/Li)
Capacity (mAh/g)

도면8


(a)
5 um
(b)
5 um

도면9


(a)
CNT
DNACNT
38%
90%
Theoretical
Limit of Silicon
Voltage (V vs. Li+/Li)
Capacity (mAh/g)
(b)
90%
CNT
Charge Capacity (mAh/g)
Cycle