

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2018년 11월 29일 (29.11.2018) WIPO | PCT



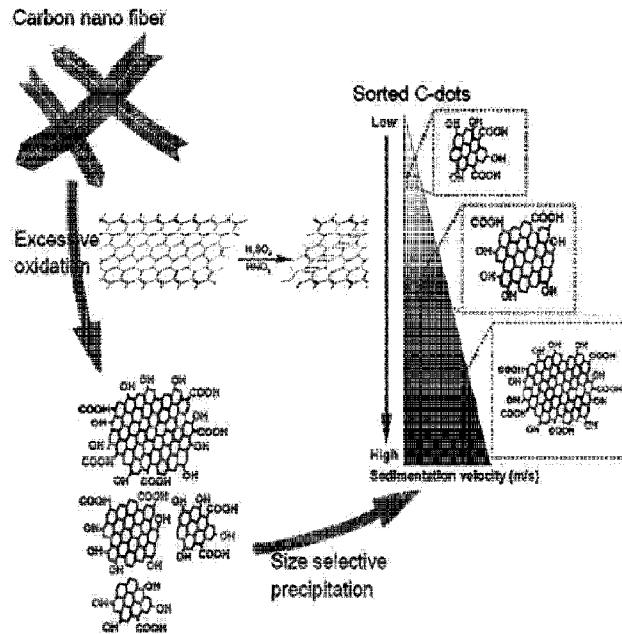
(10) 국제공개번호

WO 2018/217043 A1

- (51) 국제특허분류: H01B 1/12 (2006.01) H01M 10/0568 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2018/005922
- (22) 국제출원일: 2018년 5월 24일 (24.05.2018)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2017-0064227 2017년 5월 24일 (24.05.2017) KR
10-2018-0058231 2018년 5월 23일 (23.05.2018) KR
- (72) 발명자: 곁
- (71) 출원인: 신익수 (SHIN, Ik Soo) [KR/KR]; 03631 서울시 서대문구 통일로34길 43, 115동 1702호, Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 다인 (DYNE PATENT & LAW FIRM); 13558 경기도 성남시 분당구 느티로 16, 제7층 705호, Gyeonggi-do (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM,

(54) Title: ELECTROLYTE FOR ELECTROCHEMICAL DEVICE AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 전기화학소자용 전해질 및 그 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to an electrolyte for an electrochemical device and a preparation method therefor and, more specifically, to an electrolyte for an electrochemical device and a preparation method therefor, the electrolyte being applicable to an electrochemical device which comprises a first electrode, a second electrode spaced from the first electrode, and an electrolyte filled between the first electrode and the second electrode, and comprising a carbon quantum dot ionic compound in the form of salts of metal cations and anions of carbon quantum dots having an average diameter within the range of 2-12 nanometers (nm) and having a surface charge of at most -20 mV. The electrolyte for an electrochemical device according to the present invention is configured such that: owing to the very low dissociation energy of anions and cations, ionic conductivity is improved; as the movement speed of the



WO 2018/217043 A1

ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

anions is very slow in comparison with the metal cations, constructing an electrochemical device based on the movement of the metal cations only is possible; and owing to the high polarizability of the ions and the high thermochemical/electrochemical stability of the anions, a side reaction does not occur during the operation of the device, and thus the stability and reliability of the electrochemical device can be significantly improved.

(57) 요약서: 본 발명은 전기화학소자용 전해질 및 그 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 제1전극과, 상기 제1전극과 이격된 제2전극 및; 상기 제1전극과 제2전극 사이에 전해질이 충전되는 전기화학소자에 적용되며, 평균직경이 2 내지 12 나노미터(nm) 범위이고 그 표면전하가 -20mV 이하인 탄소 양자점 음이온과 금속 양이온의 열 형태인 탄소양자점 이온화합물을 포함한 전기화학소자용 전해질 및 그 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 전기화학소자용 전해질은 음이온과 양이온의 해리에너지(dissociation energy)가 매우 작아 이온 전도도가 향상되고, 음이온의 이동속도가 금속 양이온에 비해 상대적으로 매우 느리므로 금속 양이온만의 이동에 의한 전기화학소자 구축이 가능하며, 이온 편극성이 크고, 음이온의 열화학적/전기화학적 안정성이 높으므로, 소자구동 중의 부반응이 발생하지 않아 전기화학소자의 안정성과 신뢰성이 크게 향상시킬 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 전기화학소자용 전해질 및 그 제조방법

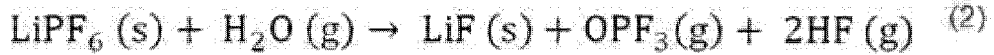
기술분야

- [1] 본 발명은 전기화학소자용 전해질, 그 제조방법 상기 전해질을 포함한 전기화학소자에 관한 것으로, 보다 상세하게는 제1전극과,; 상기 제1전극과 이격된 제2전극 및; 상기 제1전극과 제2전극 사이에 전해질이 충전되는 전기화학소자에 적용되며, 평균직경이 2 내지 12 나노미터(nm) 범위이고 그 표면전하가 -20mV 이하인 탄소 양자점 음이온과 금속 양이온의 염 형태인 탄소양자점 이온화합물을 포함한 전기화학소자용 전해질 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 일반적으로 전해질은 용액에 전기전도성을 부여하고, 전기화학 반응시 전하의 이동을 돕는 물질을 의미한다. 전해질은 이온의 흐름 및 이온 교환을 통해 전극과 용액 간의 저항접촉을 형성하게 하고, 이로서 전기화학소자의 작동에 필수적인 구성요소이다. 전해질은 산화/환원 반응에 직접 참여하지는 않지만 전기화학반응을 지원한다. 전해질은 일반적으로 염의 형태를 가지며 이를 용매에 용해시켜 액상 내지 겔상 형태로 사용하는 것이 보통이나 경우에 따라서는 고체 내에 분산시켜 사용하기도 한다.
- [3] 그런데, 종래 전기화학소자는 내부 전극을 구성하는 전극물질이 전해질과의 접촉으로 인해 이온 (H^+ , Li^+ 등등)의 삽입 및 탈착의 가역성이 무너져 안정성 측면에서 문제가 있다. 현재 주로 사용되는 액체 전해질의 경우 많은 경우 유기용매를 사용하는데 유기용매는 발화, 증발, 누수와 같은 안정성 문제가 있다. 반면 고체 전해질은 아직까지 액체 전해질에 비해 안정성은 우수하나 낮은 이온전도도를 보이며 계면 접촉 저항 증가와 이에 따른 소자의 열화 현상발생 등과 같은 문제점이 있다.
- [4] 전도성 염을 포함하는 전해질 내에는 복잡한 현상이 일어난다. 그 예로 염의 농도가 증가할 때, 점도 증가로 인해 이온의 확산 계수가 감소하면서 이온 전도도가 낮아지게 된다. 또한 전극 혹은 다른 물질과의 부반응으로 인해 소자의 안정성 확보에 어려움이 발생한다. 특히, 금속 양이온의 낮은 확산계수 및 운반율로 인한 전기화학소자 신뢰성 저하가 문제되는데, 예를 들어, 리튬 이차 전지의 경우 리튬 이온과 이온성 액체간의 경쟁이 존재한다. 리튬 이온의 확산계수가 이온성 액체를 구성하는 양이온에 비해 낮을 경우, 리튬 이온이 전극 표면에 접근하는 것이 어려워져 전극 내부로 리튬 이온이 삽입될 수 없다. 따라서 전기화학 반응이 일어나지 않게 된다. 또한, 현재 상업적으로 사용되는 리튬이온전지에는 전해질로 LiPF_6 가 주로 적용되는데, LiPF_6 가 이온 모빌리티, 이온 페어 해리도, 용해도, SEI 형성 등의 물성이 전반적으로 우수하기 때문이다.

그러나, LiPF₆는 열적 안정성이 열악하고 미량의 수분에도 부반응이 발생하는 등의 문제가 있으며, 특히 온도 상승시 아래와 같은 부반응으로 인해 전해질의 지속적 분해를 가속화하고 가스의 발생으로 배터리를 부풀게 만들고 폭발에까지 이르게 하는 부작용이 있다.



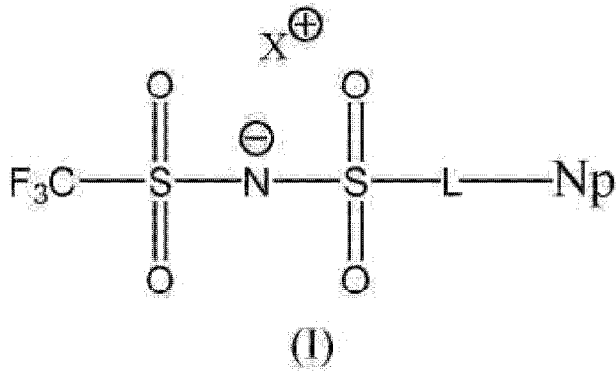
[6] 한편 전기변색소자(electrochromic device: ECD)는 전기장의 인가에 따라 전기적인 산화 환원 반응에 의해 전기 변색 물질의 색상이 변화되어 광투과 특성을 변경하는 소자를 지칭하는데, 상기 전기 변색 소자를 활용한 응용 제품 중 가장 성공적인 제품으로는 야간에 후면에서의 빛의 눈부심을 자동으로 조절해 주는 자동차용 후사경, 빛의 강도에 따라 자동적으로 조절될 수 있는 창문인 스마트 윈도우(smart window)가 있다. 스마트 윈도우는 일사량이 많을 경우 빛의 양을 줄이기 위해서 더 어두운 색조로 변하게 되며, 흐린 날에는 밝은 색조로 변화함으로써 에너지 절약 효율이 뛰어난 특성이 있다. 또한 전광판이나 전자북(e-book) 등의 디스플레이 등에 응용하고자 하는 개발이 지속적으로 이루어지고 있다. 전기변색 소자는 전지의 구성요소와 비슷한데, 전기변색층(양극)/전해질(Li⁺, H⁺)/상대전극층(음극)이 박막화된 소자를 일컫는 것이다. 전기변색의 원리를 간략하게 설명하면, 환원착색 물질인 전기변색층(WxOy, MoxOy 등)으로 Li⁺이나 H⁺와 같은 양이온과 전자가 주입되면 착색되고, 방출되면 투명하게 된다. 반대로 산화착색물질인 상대전극층(VxOy, NixOy 등)으로 Li⁺이나 H⁺와 같은 양이온과 전자가 방출되면 착색되고, 주입되면 투명하게 되는 것이다.

[7] 전기 변색 소자를 이루는 전기 변색층은 환원 착색 물질과 산화 착색 물질로 나뉘어지는데, 환원 착색 물질은 전자를 얻을 때 착색이 되는 물질로서 대표적으로 텅스텐 산화물이 많이 연구되고 있다. 반대로 산화 착색 물질은 전자를 잃을 때 착색이 되는 물질로서, 대표적인 예로는 니켈 산화물이나 코발트 산화물 등이 있다. 그 외에도 대표적인 전기 변색 물질로는 V₂O₅, Ir(OH)_x, NiO_xHy, TiO₂, MoO₃등의 무기 금속 산화물과

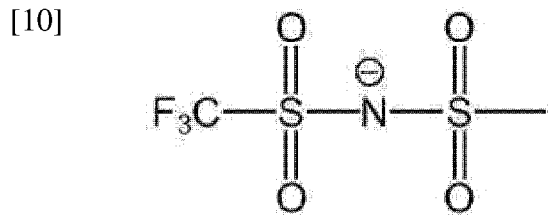
PEDOT(poly-3,4-ethylenedioxythiophene), 폴리피롤, 폴리아닐린, 폴리아줄렌, 폴리티오펜, 폴리피리딘, 폴리인돌, 폴리카바졸, 폴리아진, 폴리퀴논 등의 전도성 고분자가 있으며, 비올로겐, 안트라퀴논, 페노시아진 등의 유기 변색 물질이 있다. 전기변색소자의 안전성과 변색 효율을 향상시키기 위해 변색물질을 작업전극(working electrode)에 직접적으로 부착시키는 방법이 개발되었다. 이러한 경우 반드시 상대전극에 이온저장매체를 형성시키고 두 전극사이에 전해질을 포함해야 전기변색소자의 전기회로가 완성된다. 따라서 고효율, 고안정성 전기변색소자를 구현하기 위해서는 전해질, 변색물질 그리고

이온저장매체 물질의 전기화학적 특성 향상과 더불어, 전기변색소자내 구조를 개선시킬 필요가 있다. 전기변색소자와 전기발광소자의 경우, 전해질의 음이온과 변색물질 혹은 발광물질간의 킬레이트 착물(chelate complex)을 형성하여 전기화학소자의 신뢰성을 저하시킨다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 대형 복합 음이온(large complex anion) 구조, 유기 리간드 음이온(organic ligand based anion) 구조 등이 주목을 받고 있다. 또한, 전기변색 물질로 폭 넓게 연구되어져 온 텅스텐 산화물은 전기변색 소자 내에서 삽입된 리튬이온과 비가역 화학반응을 일으켜, 리튬이온이 전기변색소자의 각층에서 트랩되고, 이로 인해 전기변색 소자의 각층이 분해되고, 얇은 조각 층으로 갈라져 전기변색 소자의 특성이 저하되고, 빠른 시간내에 더 이상 전기변색을 할 수 없거나 소자의 전기 누수를 일으킬 수 있는 물질로 변형이 되어 전기변색 소자로서의 기능을 상실하게 된다(N.J. Dudney, *J. Power Sources*, 89 (2000) 17; G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 83 (2004) 115).

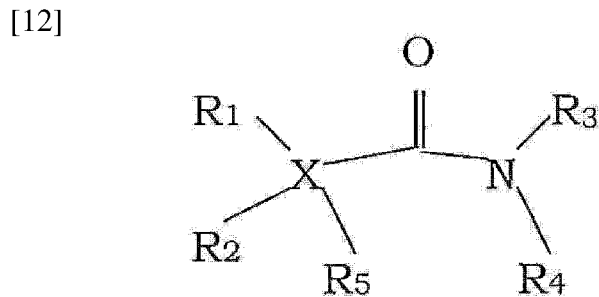
- [8] 이들 문제점을 해결하기 위해 몇몇 시도들이 제안되고 있다. 근래에, 나노스케일의 유기/실리카 하이브리드 물질 (NOHM)을 기재로 하는 무-용매성(solvent-free) 하이브리드 전해질이 리튬 염과 함께 구성되었다 [Nugent, J.L. et al, *Adv. Mater.*, 2010, 22, 3677; Lu, Y. et al, *J.Mater. Chem.*, 2012, 22, 4066]. 이 전해질은 일정하게 분산된 나노입자 코어를 가지며, 이 입자에 폴리에틸렌글리콜 (PEG) 사슬이 공유 결합된다. 이 전해질은 자가-현탁되어, 균질한 유체를 제공하는데, 여기서, PEG 올리고머는 동시에, 나노입자 코어에 대한 현탁 매질로서, 그리고 리튬 이온 수송을 위한 이온-전도성 네트워크로서 작용한다. WO2010/083041은 또한, 리튬 염으로 도핑된 폴리머 코로나인, 무기 나노입자 코어에 부착된 폴리머 코로나를 포함하는 NOHM계 하이브리드 전해질을 개시하고 있다. chaefer, J.L. et al. (*J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 10094)은 또한, 리튬 염, 특히 리튬 비스(트리플루오로메탄설폰 이미드)으로 도핑된 올리고-PEG 사슬의 조밀한 브러시(dense brush)에 공유 결합된 SiO₂ 나노입자계 하이브리드 전해질을 개시하고 있다. 이 전해질은 폴리에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르 (PEGDME)에서 제조되며, 우수한 이온 전도성을 제공한다. 그러나, 리튬 염의 음이온은 전해질을 통해 자유롭게 이동하며, 전류의 2/3는 음이온에 의해 운반되어, 고농도의 분극 현상을 발생시키며, 따라서 내부 저항 및 전압 손실을 발생시킨다. 또한, 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0004124호에는 링커를 통해 유기 나트륨 염 또는 유기 리튬 염의 하나 이상의 음이온과 공유 그래프트된(covalently grafted) 무기 나노입자를 포함하는 나노미립자 유기



[9] 을 가지는 것을 특징으로 하는, 나노미립자 유기 하이브리드 물질이 개시되어 있다. 상기 식에서, Np는 무기 나노입자를 나타내며; L은 C1-C6 알킬렌기 및 페닐-C1-C4-알킬렌기로부터 선택되는 링커기이며;



[11] 은 유기 나트륨 염 또는 유기 리튬 염의 음이온이고; X+는 나트륨 또는 리튬 양이온임. 또한, 대한민국 공개특허공보 제10-2011-0003505호에는 아미드기를 갖는 물질을 포함하며, 하기 구조를 갖는 용매:



[13] (상기 식에서, X는 탄소 원자, 질소 원자, 산소 원자 또는 아릴 고리 상에 임의로 치환기를 갖는 아릴기이며, 단, X가 질소 원자일 때 R2는 존재하지 않고, X가 산소 원자일 때 R1 및 R2 모두 존재하지 않고, X가 아릴기일 때 R1, R2 및 R5 모두 존재하지 않고; R1은 수소 원자 또는 탄소계 기이고; R2는 수소 원자 또는 탄소계 기이고; R3는 수소 원자 또는 탄소계 기이고; R4 및 R5는 개별적으로 수소 원자 또는 탄소계 기로부터 선택되거나, R4 및 R5는 함께 탄소계 기를 형성하여 상기 용매에 고리 구조를 제공함); 및 상기 용매와 함께 용액을 형성하는 이온화가 가능한 물질의 혼합물을 포함하는 전기변색 소자용 전해질로서, 상기 혼합물 내에 폴리머가 용매화되는 것을 특징으로 하는 전해질이 개시되어 있다.

- [14] 그러나, 전술한 문헌을 포함한 종래 전기변색소자용 전해질은 약한 내구성으로 인해 이온염을 구성하는 음이온과 양이온이 변형되거나, 전기화학 소자를 구성하는 물질(전극, 산화/환원 반응에 참여하는 물질)과 반응하여 전기화학 소자의 내구성을 저하시킨다.
- [15] 한편, 전해질의 이온 전도도는 전하량 \times 이동도로 표현이 가능한데, 이때 전하량이 낮을 경우 이온 전도도가 저하된다. 이는 전기화학 소자의 저항 상승을 의미하며, 이러한 저항을 극복하기 위해 인가 전압을 상승시키거나 이온염 농도를 증가시키면 소자의 내구성이 저하되는 문제점이 발생한다. 일례로 흔히 사용되는 리튬염 중 하나인 LiPF_6 은 분자 구조에서 알 수 있듯이 hexafluorophosphate 음이온의 불소 성분이 수분과 반응하여 불화수소(HF) 혹은 LiF 등의 침전 부반응을 발생시키며 전술한 문제점 역시 그대로이다. 이는 리튬이차전지의 신뢰성과 안정성을 저해하는 중요한 요소 중 하나이다. 또한 이온염을 증가시킬 경우, 소자에 형성된 전기장에 의해, 음극과 양극에 각각 양이온과 음이온이 축적된다. 이로 인해 소자 내, 분극현상이 심화되고 전압강하(potential drop)이 심화되어 소자 효율이 저하된다. 즉 리튬염 농도 증가를 통해 이온 전도도 증가를 시키기 어려운 문제점을 지니고 있다. 그렇기 때문에 열적, 전기화학적 안정성과 이온 전도도가 우수한 새로운 염(전해질) 구조를 물질 개발이 필요하다.
- [16] 또한, 상업화된 리튬 이온 전지의 경우 리튬 자원의 희소성과 이에 따른 비용상승으로 인해 대규모 전력저장장치로 사용되기 어렵다. 또한 전지내 리튬 금속의 수지상(dendrites) 형성은 내부과열 및 연소를 발생시키는 안정상의 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 해결하고자 소듐(Na^+), 칼륨(K^+), 마그네슘(Mg^{2+})과 같은 금속 양이온을 이용하고자 하는 연구가 진행되고 있다. 하지만 이러한 금속 양이온에 적합한 전극물질의 어려움, 낮은 이온전도도 그리고 낮은 에너지 밀도 등으로 인해 아직까지 상용화되지 못하고 있다. 따라서 폭발 및 발화위험이 없을뿐더러 고성능 전기화학소자를 위한 새로운 형태의 전해질 개발이 요구되고 있다. 또한, 전해질에 대하여 요구되는 물성은 사용 시 및 폐기 후 안전을 위하여 난연성, 비휘발성, 무독성 등이 요구된다. 이러한 물질을 위해, 몇몇 부류의 전해질들이 무기 특성 또는 유기 특성을 가진 통상적인 액체 전해질의 대체물로서 연구되어 왔다. 폴리머, 폴리머 합성물, 하이브리드, 젤, 이온성 액체, 세라믹 또는 고형 전해질의 제조에 사용되는 전형적인 물질은 무기 매트릭스, 예컨대 β -알루미나 및 나시콘(Nasicon), 규소다이옥사이드와 같은 나노입자 옥사이드에 의해 유도되는 결정 입계 결함(grain boundaries defect)이 개선된 단순 리튬 할라이드 또는 $\text{SiS}_2 + \text{Li}_2\text{S} + \text{LiI}$ 시스템에서의 설파이드 유리일 수 있다. 그러나, 젤, 고체 전해질의 낮은 이온 전도도(10^4 S/cm)와 낮은 에너지 밀도로 인해 상용화는 되고 있지 않은 형편이다. 예를 들어, 마그네슘(Mg) 이차 전지의 경우 충/방전 과정 중에 전극표면에 수지상 성장물이 형성되지 않아 고 에너지 밀도 및 고 출력 차세대 이온전지로

각광받고 있으나, 종래의 무기질 이온성 염들은 Mg 양극과 호환불가능하다. 또한, 이들 모두 취성 물질이어서, 작동 시 불가피한 부피 변화로 인해 전해질에서 응력과 가능한 경우에는 갈라짐(crack)을 유발한다.

- [17] 부피변화에 순응하는 전해질을 수득하기 위해, 유기 폴리머 매트리스를 사용하는 것이 바람직하다. 전형적인 예로는, 폴리에틸렌 옥사이드, 폴리프로필렌 옥사이드 또는 폴리에틸렌이민 및 이들의 코폴리머를 포함한다. 이들 물질은 하기에서 LiTFSI로서 지칭되는 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐 이미드 [Li(CF₃SO₂)₂N] 및 리튬 테트라플루오로보레이트 (LiBF₄)와 같은 적절한 리튬 염과 조합해서 사용된다. 이들 모든 폴리머 전해질의 주요 단점은 쌍극성(ambipolar) 전도성이다. 전류가 적용되면, 음이온과 양이온 모두 이동성이어서, 전해질을 통한 전류 중 약 1/3은 양이온에 의해 전달되며 2/3는 음이온에 의해 전달된다. 이러한 측면은 $t+ = \sigma_{\text{양이온}}/\sigma_{\text{양이온}} + \sigma_{\text{음이온}} = D_{\text{양이온}}/D_{\text{양이온}} + D_{\text{음이온}}$ 으로 정의되며, σ 및 D 가 각각의 전하 화학종의 전도성 및 확산계수인, 운반율(transport number) $t+$ 에 의해 정량화된다. 대부분의 배터리 전극 시스템에서, 양이온만이 전극에서 반응하므로, 결국 전기적 중성(electroneutrality)은 애노드 주변에서 염을 축적시키게 되고, 캐소드 근처에서는 염이 고갈되게 된다. 과농축된 전해질과 고갈된 전해질은 둘 다 매우 낮은 전도성을 가지므로, 전지의 분극 현상(polarization)은 전력 용량의 감소와 더불어 크게 증가한다. 이들 문제점을 해결하기 위해 몇몇 시도들이 제안되고 있다. 예를 들어, US 5,569,560은 음이온을 서행시키기 위해 강력한 전자-제거 단위 CF₃SO₂가 부착된 폴리아민을 포함하는 음이온 착화제의 사용을 개시하고 있으며, 이로써 리튬 양이온은 전기화학 전지에서 보다 큰 규모의 전류를 운반한다. 그러나, 운반율 $t+$ 에 대한 효과는 미미하다. 근래에, 나노스케일의 유기/실리카 하이브리드 물질 (NOHM)을 기재로 하는 무-용매성(solvent-free) 하이브리드 전해질이 리튬 염과 함께 구성되었다 [Nugent, J.L. et al, Adv. Mater., 2010, 22, 3677; Lu, Y. et al, J.Mater. Chem., 2012, 22, 4066]. 이 전해질은 일정하게 분산된 나노입자 코어를 가지며, 이 입자에 폴리에틸렌글리콜 (PEG) 사슬이 공유 결합된다. 이 전해질은 자가-현탁되어, 균질한 유체를 제공하는데, 여기서, PEG 올리고머는 동시에, 나노입자 코어에 대한 현탁 매질로서, 그리고 리튬 이온 수송을 위한 이온-전도성 네트워크로서 작용한다. WO2010/083041은 또한, 리튬 염으로 도핑된 폴리머 코로나인, 무기 나노입자 코어에 부착된 폴리머 코로나를 포함하는 NOHM계 하이브리드 전해질을 개시하고 있다. Chaefer, J. L. et al. (J. Mater. Chem., 2011, 21, 10094)은 또한, 리튬 염, 특히 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐 이미드)으로 도핑된 올리고-PEG 사슬의 조밀한 브러시(dense brush)에 공유 결합된 SiO₂ 나노입자계 하이브리드 전해질을 개시하고 있다. 이 전해질은 폴리에틸렌 글리콜 다이메틸 에테르 (PEGDME)에서 제조되며, 우수한 이온 전도성을 제공한다. 그러나, 리튬 염의 음이온은 전해질을 통해 자유롭게 이동하며, 전류의 2/3는 음이온에 의해

운반되어, 고농도의 분극 현상을 발생시키며, 따라서 내부 저항 및 전압 손실을 발생시킨다.

- [18] 따라서, 전술한 문제점을 해결하기 위한 시도가 있어왔다. 대한민국 공개특허공보 제10-2015-0052008호에는 링커기를 통해 유기 나트륨 염 또는 유기 리튬 염의 하나 이상의 음이온과 공유 그래프트된(covalently grafted) 무기 나노입자를 포함하는 나노미립자 유기 하이브리드 물질이 개시되어 있다. 또한, 최근 그래핀 양자점 및 상기 그래핀 양자점 표면을 산화시킨 물질을 슈퍼캐패시터의 전해질로 사용한 경우가 보고된 바 있다. 또한, 최근에는 그래핀 양자점을 전해질로 이용하여 슈퍼캐패시터스 특성을 보고한 논문이 발표되기도 하였다("Graphene quantum dots as the electrolyte for solid state supercapacitors" (Sci. Rep., 2015, 6, 19292)). 그러나, 전기 논문에서는 그래핀 양자점을 전해질로 사용시 슈퍼캐패시터의 전기화학적 특성이 개선되었다는 보고가 없으며, 더욱이 그래핀 양자점을 전기화학적 반응이 일어나는 전극을 적용한 전기화학소자에 적용한 예는 아직 전무하다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [19] 따라서, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 전극에서 산화환원반응이 발생하는 전기화학소자를 구성하는 양극이나 음극을 구성하는 전극물질과 반응을 일으켜 물질의 분해(decomposition)를 발생시키거나 이온염의 변형이 발생하지 않아 전기화학소자 안정성 및 성능 저하를 방지할 수 있으며 전기화학적 내구성을 향상시키고 전기화학 소자의 효율과 성능을 높일 수 있는 전기화학소자용 전해질, 그 제조방법 및 상기 전해질을 포함한 전기화학소자를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [20] 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 본 발명은 제1전극과,; 상기 제1전극과 이격된 제2전극 및; 상기 제1전극과 제2전극 사이에 전해질이 충전되는 전기화학소자에 적용되며, 평균직경이 2 내지 12 나노미터(nm) 범위이고 그 표면전위가 -20mV 이하인 탄소 양자점 음이온과 금속 양이온의 염 형태인 탄소양자점 이온화합물을 포함한 전기화학소자용 전해질을 제공한다.
- [21] 또한, 본 발명은 상기 금속이 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 전이금속인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질을 제공한다.
- [22] 또한, 본 발명은 상기 금속이 Li, Na, K, Mg 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질을 제공한다.
- [23] 또한, 본 발명은 상기 제1전극 및 제2전극의 적어도 하나의 전극에서 가역적 전기화학적 산화환원반응이 일어나는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질을 제공한다.
- [24] 또한, 본 발명은 상기 전기화학소자는 이차전지, 태양전지, 전기변색소자 및

- 전기발광소자로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질을 제공한다.
- [25] 또한, 본 발명은 상기 이차전지가 리튬이온전지 또는 리튬폴리머전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질을 제공한다.
- [26] 또한, 본 발명은 i)탄소전구체와 산을 혼합하고 80 내지 120°C 범위에서 수열합성하여 평균직경이 2 내지 12 나노미터(nm) 범위이고 그 표면전위가 -20mV 이하인 탄소양자점을 제조하는 단계,; ii)상기 탄소양자점과 금속 이온을 반응시켜 탄소양자점 음이온-금속 양이온 염을 제조하는 단계,; iii)반응 불순물을 제거하는 단계 및; iv)탄소양자점 이온화합물을 크기에 따라 분류하는 단계를 포함한 전기화학소자용 전해질 제조방법을 제공한다.
- [27] 또한, 본 발명은 상기 금속이 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 전이금속인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질 제조방법을 제공한다.
- [28] 또한, 본 발명은 상기 금속이 Li, Na, K, Mg 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

- [29] 본 발명에 따른 전기화학소자용 전해질은 음이온과 양이온의 해리에너지(dissociation energy)가 매우 작아 이온 전도도가 향상되고, 음이온의 이동속도가 금속 양이온에 비해 상대적으로 매우 느리므로 금속 양이온만의 이동에 의한 전기화학소자 구축이 가능하며, 이온 편극성이 크고, 음이온의 열화학적/전기화학적 안정성이 높으므로, 소자구동 중의 부반응이 발생하지 않아 전기화학소자의 안정성과 신뢰성이 크게 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [30] 도 1(a)는 본 발명의 전기화학소자에 적용되는 탄소양자점 이온화합물의 전자현미경 사진과 구조를 이해하기 위한 모식도이고, (b)는 탄소양자점 이온화합물의 흡수 및 발광 영역을 그래프
- [31] 도 2는 본 발명의 전기화학소자용 전해질을 제조하기 위한 탄소양자점의 제조과정을 설명하기 위한 이해도
- [32] 도 3은 본 발명의 전기화학소자용 전해질의 제조예인 실시예1 중 반응온도 조절에 따라 수득된 탄소양자점의 표면전하세기를 측정한 결과
- [33] 도 4(a)는 본 발명에 따라 제조된 탄소 양자점 이온화합물 전해질의 원재료인 탄소섬유 및 탄소 양자점의 라만스펙트럼이고, (b)는 Li-탄소양자점 이온화합물의 FT-IR 스펙트럼
- [34] 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조한 탄소양자점 이온화합물 중 리튬이온화합물의 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 결과
- [35] 도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조한 탄소양자점 이온화합물의 열분석 결과
- [36] 도 7(a)는 본 발명의 실시예 1에서 탄소양자점 이온화합물을 함유하는 수용액

내에 변색물질을 포함하는 제1전극(작업전극), 백금(Pt) 제2전극(상대전극) 그리고 기준전극(Ag/AgCl)로 구성된 3 전극 전기화학셀 구조도 및 7(b)는 Ferricyanide 농도에 따른 순환전압전류법 측정결과

- [37] 도 8은 본 발명의 상기 3전극 시스템 조건하에서, 0.02 V/s 스캔 속도에서 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 수행한 결과
- [38] 도 9는 본 발명의 일 실시예로 3 전극 시스템 조건하에서, 스캔 속도에 따른 변색물질의 산화/환원 전류값 측정결과
- [39] 도 10은 실시예 2 및 비교예 1의 전기화학소자에 대하여 3 전극 시스템 조건하에서 탄소양자점 이온화합물 중 금속 양이온을 변화시키며 측정된 전기화학 임피던스 분광도(electrochemical impedance spectroscopy)
- [40] 도 11(a)는 본 발명에 따른 일 실시예에서 전기변색소자에 대하여 3 전극 시스템 조건하에서 적용되는 전해질 종류를 변화시키며 700 nm의 빛을 이용하여 투과도를 측정하여 전기변색소자의 수명을 측정한 결과 및 (b)는 위 결과 중 (C-dot)-K⁺ 전해질의 투과도 측정결과만을 분리하여 표시한 결과
- [41] 도 12는 본 발명에 따른 일 실시예에서 전기발광소자에 대하여 2 전극 시스템 조건하에서 탄소양자점 이온화합물 농도에 따른 발광세기 측정 결과
- [42] 도 13은 본 발명에 따른 일 실시예에서 탄소양자점 이온화합물이 적용된 리튬이차전지 충/방전 실험 결과
- [43] 도 14(a) 내지 (c)는 각각 본 발명에 따라 제조한 탄소양자점 음이온-리튬 양이온 이온화합물 전해질의 농도(각 0.125, 0.25 및 0.5M)에 따른 순환전압전류법 측정결과 및 (d)는 비교를 위하여 1.1M LiPF₆ 전해질을 사용하여 측정한 순환전압전류법 측정결과
- [44] 도 15(a)는 본 발명의 실시예 중 전류밀도를 160mA/g의 조건하에서 cycling test 결과 및 (b)는 농도별 전류밀도 변화를 측정한 결과
- [45] 도 16(a)는 본 발명의 실시예 5에서 각각 본 발명의 탄소양자점 이온화합물 전해질과 LiPF₆ 전해질을 적용한 리튬이온전지의 전극에서 측정된 전압-정전용량의 측정결과이고 (b)는 전압에 대하여 미분한 결과
- [46] 도 17은 본 발명의 전해질을 적용한 리튬이온전지에서 양이온인 리튬이온의 전하이동지수를 계산하기 위하여 I₀ 및 I_{ss} 측정결과(위) 및 R₀ 및 R_{ss} 측정결과(아래)

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [47] 이하에서 본 명세서에 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 상세히 설명한다.
- [48] 본 명세서에서 '전기화학소자'의 용어는 제1전극, 상기 제1전극과 이격되고 전기적으로 반대극을 형성하는 제2전극 및 상기 제1전극과 제2전극 사이에 전해질이 충전되며 전기화학반응이 수행되는 소자로서, 상기 제1전극 및 제2전극 중 적어도 하나의 전극에서 가역적 전기화학적 산화환원반응이 발생하는 소자를 의미하며, '탄소양자점'이라는 용어는 평균직경이 2 내지 12 nm

범위이고 표면 및/또는 가장자리에 음이온이 될 수 있는 산소작용기를 적어도 하나 이상 구비하여 표면전위가 —(마이너스)20mV 이하인 그라파이트 옥사이드 형태의 양자점 또는 상기 그라파이트 옥사이드 형태의 양자점과 중합가능한 유도기와 중합반응을 통해 형성된 탄소양자점 유도체를 의미하고, '탄소양자점 음이온'은 상기 산소작용기가 음이온화된 형태의 탄소 양자점을 의미한다. 본 발명에 있어서 상기 제1전극은 작업전극(working electrode) 또는 양극일 수 있고, 전기적으로 반대극을 형성하는 제2전극은 상대전극(counter electrode) 또는 음극일 수 있다. 이러한 제1전극 또는 제2전극의 적어도 하나의 전극에서 가역적인 전기화학적 산화환원반응을 수반하게 된다. 본 발명의 전기화학소자는 제1전극(작업전극)과,; 상기 제1전극과 이격된 제2전극(상대전극) 및; 상기 제1전극과 제2전극 사이에 충전되는 전해질을 포함하고 있다. 본 발명의 전기화학소자는 전기변색소자, 전기화학발광소자, 이차전지 또는 태양전지와 같이 작업전극(물질) 또는 양극(음극)에서 가역적으로 전기화학적 산화환원반응을 수반하는 전기화학소자라면 모두 해당한다.

- [49] 도 1(a)는 본 발명의 전기화학소자에 적용되는 탄소양자점 이온화합물의 전자현미경 사진과 구조를 이해하기 위한 모식도이고, (b)는 탄소양자점 이온화합물의 흡수 및 발광 영역을 그래프이다. 도 2는 본 발명의 전기화학소자용 전해질을 제조하기 위한 탄소양자점의 제조과정을 설명하기 위한 이해도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 본 발명의 탄소 양자점 이온화합물 전해질은 상기 탄소양자점 음이온과 금속양이온이 짝을 이룬 탄소양자점 다가 음이온과 금속 양이온의 금속염 화합물이다. 본 발명에 있어 탄소양자점 음이온은 다음이온(polyanionic, A^{n-})의 형태를 지니며, 내부는 방향족 구조이며, 표면과 가장자리에 산소 작용기를 지니고 있다. 이러한 탄소양자점 음이온은 금속양이온과 결합하여 염(salt) 형태의 이온화합물로 제조된다. 본 발명의 탄소양자점 이온화합물을 포함한 전기화학소자용 전해질은 다음과 같은 특징을 기대할 수 있다. 1) 표면 음전하로 인해 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 전이금속과 같은 다양한 금속 양이온과 이온 결합이 가능하며, 2) 크기가 크고 표면전하가 다음이온기에 극성(polarity)이 크고 격자에너지(lattice energy)가 낮으며, 3) 내부구조의 공명에 의해 전자구름의 비편재화(delocalization)가 크다. 또한 4) 거대분자 음이온이기에 용액 내에서의 물질이동(mass transport)이 거의 없으며, 5) 전기화학적/열적 안정성으로 인해 전극계면에서의 부반응이 발생하지 않아 소자 구동 신뢰성이 향상될 수 있다는 장점을 지닌다. 본 발명의 탄소양자점 이온화합물은 수용액 및 비수용액계 용매에의 분산이 매우 용이할 뿐 아니라, 점성과 휘발성이 낮고 높은 유전율(permittivity)을 지닌 유기용매와의 혼합이 비교적 자유롭다. 이를 통해 높은 이온 전도도를 지닌 전해질을 구현할 수 있다.

- [50] 본 발명에 있어서 상기 탄소양자점 이온화합물 중 금속 양이온은 알칼리 금속, 알칼리 토금속 또는 전이금속일 수 있으며, 그 예로는 Li, Na, K, Mg 또는 Zn일 수

있다. 상기 탄소양자점 이온화합물은 액체, 겔, 고체 형태로 사용할 수 있으며, 그 형태에 따라 적절한 함량 조절이 가능하다.

- [51] 상기 탄소양자점 이온화합물은 유도체 화합물을 첨가하여 유-무기 복합체를 형성할 수 있다. 유도체 화합물로는 특별히 제한되는 것은 아니고 중합(polymerization)을 유도할 수 있는 화합물이라면 모두 가능하다. 예를 들면 제조된 이온화합물에 실란(silane) 화합물을 첨가하고, 열가교 방법을 이용하여 겔 전해질을 제조할 수도 있다.
- [52] 본 발명의 전기화학소자용 전해질 제조에 적용되는 탄소양자점은 평균직경이 2 내지 12 nm 범위, 더욱 바람직하게는 5 내지 8nm 범위이고 표면 및/또는 가장자리에 음이온이 될 수 있는 산소작용기를 적어도 하나 이상 구비하여 표면전위가 -20mV 이하인 것이 바람직하다. 상기 탄소양자점의 평균직경이 2nm 미만이면 전기화학소자의 전극에 형성된 전위에 의해 탄소양자점 음이온이 양극으로 이동하게 되는데, 이는 t_+ (ion transport number) 가 감소하게 되어 전기변색 소자의 효율 저하가 발생하며, 또한 탄소양자점의 격자에너지가 감소하게 되어 이온 전도도 감소를 초래하게 된다. 반면 탄소양자점 평균 직경이 12 nm 이상일 경우, 탄소 양자점간의 π - π 상호작용이 증가하게 되고 이는 전기변색 소자 내 탄소 양자점간의 뭉침 현상을 초래하여 결정화가 진행되어 소자의 신뢰성이 저하될 우려가 있기 때문이다. 또한 본 발명의 탄소양자점 이온화합물은 용매에 용해되었을 때 용액의 pH가 3 내지 14 범위가 되도록 조절되는 것이 바람직하다. pH 조절은 전기화학소자의 특징에 따라 조절된다. 일례로 prussian blue 물질이 적용된 전기변색 소자의 경우 전해질 용액이 pH 5 이상이면 변색물질의 변형을 유발하여 전기화학변색 소자의 특성이 사라진다. 반면, 특히 리튬이차전지의 경우, 산성 분위기하에서는 전해액의 산화 분해 반응이 가속화된다. 따라서, 전기화학소자용 전해질은 내산성과 내염기성을 동시에 가져야한다. 본 발명의 전기화학소자용 전해질은 산은 물론 염기에도 강한 내성을 갖기 때문에 사용환경에 대한 제약이 매우 적다. 또한, 이러한 내화학적 덕분에 바이오 실험에 적합한 전해질로 사용할 수 있다.
- [53] 도 2는 본 발명의 전기화학소자용 전해질을 제조하기 위한 탄소양자점의 제조과정을 설명하기 위한 이해도이다. 도 2에 도시된 바와 같이, 본 발명의 전기화학소자용 전해질은 i)탄소전구체를 산에 분산시키고 80 내지 120°C 범위에서 수열합성하여 탄소양자점을 제조하는 단계,; ii)상기 탄소양자점과 금속이온을 반응시켜 탄소양자점 음이온-금속 양이온 염을 제조하는 단계,; iii)반응 불순물을 제거하는 단계 및 iv)탄소양자점 이온화합물을 크기에 따라 분류하는 단계를 포함한 방법으로 제조할 수 있다.
- [54] 본 발명의 전기화학소자용 전해질 제조방법은 i)탄소전구체와 산을 혼합하고 80 내지 120°C 범위에서 수열합성하여 탄소양자점을 제조하는 단계를 포함한다. 상기 i)단계는 공지의 탄소양자점 제조방법을 참고할 수 있으므로 본 명세서에서 더 이상의 상세한 설명은 하지 않기로 한다. 상기 단계에서 반응 온도를

달리하여 탄소양자점 특성(크기, 표면전하값)을 조절할 수 있다. 예를 들어 본 발명의 실시예에서 각각 80도, 100도, 그리고 120도에서 수열합성시, 탄소양자점 표면전하는 각각 -17, -23, -28 mV 이며, 그 크기는 각각 10, 8, 5.5 nm 였다.

- [55] 본 발명의 전기화학소자용 전해질 제조방법은 ii)상기 탄소양자점과 금속이온을 반응시켜 탄소양자점 음이온-금속 양이온 염을 제조하는 단계를 포함한다. 상기 금속 이온의 공급원은 특별히 제한되는 것은 아니며 수용액에 용해도를 보이는 금속염, 예를 들면 금속수산화물이나 금속탄산염 등을 이용할 수 있다. 구체적으로 상기 금속이온의 공급원은 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화세슘, 탄산칼륨 등을 들 수 있다. 이 때 첨가하는 금속 양이온 전구체의 종류와 양에 따라 탄소양자점 음이온에 존재하는 금속 양이온을 선택할 수 있으며, 용액의 pH 와 농도를 조절할 수 있다. 예를 들어 (C-dot)_{1-nx}·K_{nx}⁺ 이온 화합물의 경우 K⁺ 농도를 0.5 M 그리고 pH 3 용액을 제조하기 위해서는, 제조된 탄소양자점이 용해된 용액에 5 M KOH 를 150 ml 주입하였다.
- [56] 본 발명의 전기화학소자용 전해질 제조방법은 iii)반응 불순물을 제거하는 단계를 포함한다. 상기 ii)단계 반응 후 미반응 탄소전구체 등의 불순물을 제거할 필요가 있게 된다. 불순물의 제거는 특별히 제한되는 것은 아니며 본 발명의 실시예에서는 용해도차를 이용하였다. 불순물 (탄소양자점 음이온, 염)을 제거하기 위해 수용성 유기용매(에탄올, 메탄올)를 앞서 제조된 용액과 1:1 v/v% 혼합하게 되면 이 과정에서 하얀색 고체덩어리들이 침전되며, 혼합된 용액의 상층액(supernatant)만을 취하기 위해 초원심분리기를 이용하여 13,000 RPM, 30분 동안 처리하였다. 2~3번 과정을 반복하여 더 이상 침전물이 생기지 않는 상층액만을 취하여 불순물을 제거할 수 있다.
- [57] 본 발명의 전기화학소자 제조방법은 이렇게 얻어진 탄소양자점 음이온-금속 양이온 이온 화합물을 크기에 따라 분류하게 된다. 상기 탄소양자점 이온화합물의 크기별 분류기법은 특별히 제한되지는 않으며 본 발명의 실시예에서는 투과법(dialysis)을 이용하여 특정 분자량 혹은 크기를 지닌 탄소양자점 이온화합물을 획득하였다. 이를 통해, 수용액 뿐만 아니라 유기용매에 분산된 탄소양자점 이온화합물을 제조하였다. 최종적으로 얻어진 탄소양자점 음이온-금속 양이온 이온 화합물의 크기와 금속 양이온 농도는 각각 투과전자현미경과 유도결합플라즈마(ICP) 을 이용하여 확인하였다.
- [58] 본 발명의 전해질은 수용성 용매(methanol, ethanol), 비수용성 용매(acetonitrile, dimethyl carbonate, ethylene carbonate), 그리고 수용액(aqueous) 등에 용해하여 액상으로 사용할 수 있으며 경우에 따라 적절한 분산매/매트릭스 내에 분산하여 젤 형태로 사용할 수 있다.
- [59] 이하 실시예를 통해 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 예시적인 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아니다.
- [60]

[61] 실시예 1(탄소 양자점 전해질 제조)

[62] 탄소 전구체 0.1 g 을 산(황산:질산, 3:1 v/v%) 20 ml에 주입하였다. 이때 탄소전구체를 분산시키기 위해 1시간 동안 상온에서 음파(sonication) 처리하였다. 이후 24시간 동안 교반하며 수열합성을 하였다. 수열합성은 반응 온도를 각각 80도, 100도, 그리고 120도로 달리하여 탄소양자점 특성(크기, 표면전하값)을 조절하였다. 도 3은 본 발명의 전기화학소자용 전해질의 제조예인 실시예 1 중 반응온도 조절에 따라 수득된 탄소양자점의 표면전하세기를 측정한 결과이다. 도 3에 나타난 바와 같이, 각각의 온도에서 제조된 탄소양자점 표면전하는 각각 -17 , -23 및 -28 mV 이며, 그 크기는 10, 8 및 5.5 nm 였다. 제조한 탄소양자점에 각각 수산화칼륨, 수산화나트륨, 수산화리튬, 수산화세슘, 탄산칼륨 등과 같은 화합물을 첨가하여 탄소양자점 음이온-금속 양이온 이온화합물을 형성하였다. 첨가하는 금속 양이온 전구체의 종류와 양에 따라 탄소양자점 음이온에 존재하는 금속 양이온을 선택할 수 있으며, 용액의 pH 와 농도를 조절할 수 있다. 예를 들어 (C-dot) $_{1-nx}$ ·K $_{nx}$ ⁺ 이온 화합물의 경우 K⁺ 농도를 0.5 M 그리고 pH 3 용액을 제조하기 위해서는, (1) 제조된 탄소양자점이 담지된 용액에 5 M KOH 를 150 ml 주입한다. (2) 불순물(탄소양자점 음이온, 염)을 제거하기 위해 수용성 유기용매(에탄올, 메탄올)를 앞서 제조된 용액과 1:1 v/v% 혼합한다. 이 과정에서, 하얀색 고체덩어리들이 침전된다. (3) 혼합된 용액의 상층액(supernatant)만을 취하기 위해 초원심분리기를 이용하여 13,000 RPM, 30분 동안 처리하였다. (4) 2~3번 과정을 반복하여 더 이상 침전물이 생기지 않는 상층액만을 제조한다. 이렇게 얻어진 탄소양자점 음이온-금속 양이온 이온 화합물을 투과법(dialysis)을 이용하여 특정 분자량 혹은 크기를 지닌 탄소양자점 이온화합물을 획득하였다. 좀 더 구체적인 투과법 진행방법은 다음과 같다. (1) 멤브레인을 3차 증류수에 15분 담근다. 이때 사용된 멤브레인 구멍 크기는 1 K ~ 12 K를 사용하였다. (2) 10 mM NaHCO₃ 용액에 80도 30분, (3) 10 mM Na₂EDTA 30분, 끝으로 (4) 3차 증류수에 80도 15분 동안 담그면서 전처리 하였다. (5) 전처리된 멤브레인막에 탄소양자점 이온화합물을 주입하여 사용하고자 하는 용매에 담근다. 이를 통해, 수용액 뿐만 아니라 유기용매에 분산된 탄소양자점 이온화합물을 제조하였다. 최종적으로 얻어진 탄소양자점 음이온-금속 양이온 이온 화합물의 크기와 금속 양이온 농도는 각각 투과전자현미경과 유도결합플라즈마(ICP) 을 이용하여 확인하였다.

[63] 도 4(a)는 본 발명에 따라 제조된 탄소 양자점 이온화합물 전해질의 원재료인 탄소섬유 및 탄소 양자점의 라만스펙트럼이고, (b)는 Li-탄소양자점 이온화합물의 FT-IR 스펙트럼이다. 도 4(a)에서 볼 수 있는 바와 같이, 탄소섬유에서 강하게 보이던 Disordered graphitic lattice D1(약 1350cm⁻¹) 밴드가 탄소양자점 이온화합물에서는 줄어들고 대신 amorphous carbon 밴드인 D3(약 1500cm⁻¹) 강도가 높아짐을 알 수 있고, 도 4(b)에서 볼 수 있는 바와 같이 C-H

deformation(825cm⁻¹), C-O stretching(1100, 1340cm⁻¹), C=C aromatic stretching(1612cm⁻¹), C=O stretching(1797cm⁻¹) 및 O-H bending(3462cm⁻¹) 등을 관찰할 수 있어 본 발명에 따라 제조된 탄소양자점 또는 탄소양자점 이온화합물의 구조가 도 1 또는 도 2와 같이 표시된 구조를 가짐을 알 수 있다.

[64] 또한, 도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조한 탄소양자점 이온화합물 중 리튬이온화합물의 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 결과이다. 도 5에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에서 제조한 탄소양자점 이온화합물은 탄소와 산소로 이루어져 있고 O=C-O, C-O 및 C=C 결합을 확인할 수 있었다.

[65] 또한, 도 6은 본 발명의 실시예에서 수득된 탄소양자점 이온화합물 분말을 열분석한 결과이다. 도 6에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 탄소양자점 이온화합물 전해질의 경우 약 600°C 이상의 온도에서 분해가 시작됨을 알 수 있어 열적 안정성이 매우 뛰어나함을 알 수 있다.

[66]

[67] 이하의 실시예에서는 위 실시예 1에서 제조한 탄소양자점 중 5.5 nm 크기를 지닌 탄소양자점을 가지고 제조한 탄소양자점 이온화합물을 이용하였다. 탄소양자점 음이온-칼륨 양이온 전해질은 전기변색소자에, 탄소양자점 음이온-나트륨 양이온은 전기화학발광소자에, 그리고 탄소양자점 음이온-리튬 양이온은 리튬 이차 전지 시스템에 각각 응용하였다.

[68]

[69] 실시예 2(탄소 양자점 전해질을 적용한 전기변색소자 제조)

[70] 도 7(a)는 본 발명의 실시예 1에서 탄소양자점 이온화합물을 함유하는 수용액 내에 변색물질을 포함하는 제1전극(작업전극), 백금(Pt) 제2전극(상대전극) 그리고 기준전극(Ag/AgCl)로 구성된 3 전극 전기화학셀 구조도 및 7(b)는 Ferricyanide 농도에 따른 순환전압전류법 측정결과이고, 도 8은 본 발명의 상기 3전극 시스템 조건하에서, 0.02 V/s 스캔 속도에서 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)을 수행한 결과이다. 위 실험의 구체적 실험조건은 다음과 같다. 우선, 0.05 M HCl, 0.05 M K₃Fe(CN)₆, 그리고 0.05 M FeCl₃·6H₂O가 포함된 수용액에 전도성투명기판을 이용하여 변색물질을 형성한다. 이때 대시간 전위차법(chronopotentiometry)을 이용하여 전류와 시간을 조절하여 변색물질의 두께를 조절한다. 본 발명에서는 40 uA, 140 s 동안 변색물질을 제1전극(작업전극)에 형성하였다. 이어서 5 mM ZnCl₂, 0.1 M KCl, 그리고 산소가 포화된 수용액에 전도성투명기판을 담근 후, 상온에서 -1 V를 인가하면서 1000 s 동안 ZnO 버퍼 층(buffer layer)을 형성하였다. 이후 연속적으로 ZnO 버퍼 층이 형성된 투명 전극을 0.5 mM ZnCl₂, 0.1 M KCl, 그리고 산소가 포화된 수용액에 담근 후, -1 V를 인가하면서 80도, 1000 s 동안 ZnO NWs 층 (nanowire layer)을 형성하였다. 이를 제2전극(상대전극)으로 사용하였다. 열 테이프를 이용하여 제1전극(작업전극)과 제2전극(상대전극)을 샌드위치 형태로 부착하였다. 이때 두 전극의 간격은 60 um 이다. 이어서 제2전극에 형성된 미세 구멍을 통하여

양이온의 종류를 각각 Li, Na 및 K로 한 0.5M 농도의 탄소양자점 이온화합물을 충전 하였다. 이때 전해질 수용액의 pH는 4 로 조절하였다.

[71]

[72] 비교예 1(염화칼륨 전해질을 포함한 전기변색소자 제조)

[73] 전해질로서 0.5M 염화칼륨(KCl)을 적용한 것을 제외하고는 모든 조건을 상기 실시예1과 동일하게 하여 전기변색소자를 제조하였다.

[74]

[75] 상기 실시예 2 및 비교예 1에서 제조한 각각의 전기변색소자에 대하여 전기화학적 특성을 비교하였다. 도 8은 본 발명의 일실시예로 탄소양자점 이온화합물을 함유하는 수용액 내에 변색물질을 포함하는 제1전극, 백금(Pt) 제2전극 그리고 기준전극(Ag/AgCl)로 구성된 3 전극 시스템 하에서 0.02 V/s 스캔 속도에서 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV)결과이다. 시간전류법(chronoamperometry) 방식을 이용하여 -0.14/0.4 V, 10 s/10 s (50%duty cycle)로 전압을 인가하여 전기변색소자의 특성을 분석하였다. 도 9는 본 발명의 일 실시예로 3 전극 시스템 조건하에서, 스캔 속도에 따른 변색물질의 산화/환원 전류값 측정결과(산화전류는 발색반응(color reaction, PB) 그리고 환원전류는 소색반응(colorless reaction, PW)을 나타낸다.) 또한, 하기 표 1은 3 전극 시스템 조건하에서, 탄소양자점 이온화합물의 금속 양이온에 따른 확산속도값을 나타낸다.

[76] [표1]

		0.5 M KCl	0.5 M K ⁺ -C-dots	0.5 M Na ⁺ -C-dots	0.5 M Li ⁺ -C-dots
확산전류값 D _o (cm ² /s)	PB → PW	2.7 × 10 ⁻¹⁰	7.7 × 10 ⁻¹¹	2.0 × 10 ⁻¹⁰	1.8 × 10 ⁻¹²
	PW → PB	7.8 × 10 ⁻¹⁰	3.3 × 10 ⁻¹⁰	6.8 × 10 ⁻¹⁰	3.4 × 10 ⁻¹¹

[77] 또한, 도 10은 3전극 시스템에서 측정된 전기화학 임피던스 분광도 그래프이고, 하기 표 2는 3전극 시스템에서 순환전류전압법을 이용하여 소색반응 및 발색반응을 하며 측정된 임피던스 측정값을 정리한 것이다.

[78] [표2]

		0.5 M KCl	0.5 M K ⁺ -C-dots	0.5 M Na ⁺ -C-dots	0.5 M Li ⁺ -C-dots
D ^o (cm ² /s)	PB → PW	2.7 × 10 ⁻¹⁰	7.7 × 10 ⁻¹¹	2.0 × 10 ⁻¹⁰	1.8 × 10 ⁻¹²
	PW → PB	7.8 × 10 ⁻¹⁰	3.3 × 10 ⁻¹⁰	6.8 × 10 ⁻¹⁰	3.4 × 10 ⁻¹¹
PB → PW Intercalation	R _s (W)	34	34	45	71
	R _{ct} (W)	62	52	285	359
PW → PB Detercalation	R _s (W)	33	35	46	72
	R _{ct} (W)	80	53	1585	4949

[79] 또한, 실시예 2 및 비교예 1에서 제조한 전기변색소자의 내구성을 시험하였다. 도 11(a)는 본 발명에 따른 일 실시예에서 전기변색소자에 대하여 3 전극 시스템 조건하에서 적용되는 전해질 종류를 변화시키며 700 nm의 빛을 이용하여 투과도를 측정하여 전기변색소자의 수명을 측정한 결과 및 (b)는 위 결과 중

(C-dot)-K+ 전해질의 투과도 측정결과만을 분리하여 표시한 결과이다. 도 11에서 볼 수 있는 바와 같이, 종래 KCl 전해질을 사용한 전기변색 소자의 경우, 변색효율이 50 cycles 이내에서 초기 절반 이하 수준으로 감소하는데 비해 본 발명의 실시예인 (C-dot)-K+ 을 사용한 전기변색 소자의 경우, 1000 cycles 후에도 변색효율이 일정하게 유지됨을 알 수 있다. 이는 (C-dot)-K+ 전해질을 사용한 전기변색 소자 내구성이 우수하다는 것을 의미한다. 구체적으로는 (1) (C-dot)-K+ 이온 화합물이 전해질 역할을 수행함을 의미하며, (2) (C-dot)-K+ 전해질의 전기화학적 내구성이 우수하며, (3) 소자 내에서 일어나는 전기화학 부반응이 적다는 것을 의미한다. 변색 효율 (coloration efficiency, CE)은 발색 상태 또는 소색 상태에 필요한 전하량으로부터 흡광도의 변화 ($\Delta OD(\lambda) = \log T_b/T_c$, T_b 및 T_c 는 700 nm에서 투과값을 의미함)에 의해 결정된다. 0.5 M KCl 및 (C-dot)+-K- 전해질의 변색 효율값은 각각 $81.6 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ 와 $103.0 \text{ cm}^2\text{C}^{-1}$ 로 측정되었다. 따라서 KCl 전해질에 비해 탄소양자점 이온화합물이 포함된 전기변색소자가 상대적으로 전기변색 안정성 및 변색 효율이 우수하다는 것을 나타낸다. 하기 표 3에 위 흡광도 변화 등을 정리하였다.

[80] [표3]

	ΔOD $\log(T_b/T_c)$	η (cm ² /C) ($\Delta OD/\Delta Q$)	ΔT (%) ($\lambda = 700 \text{ nm}$)	t_b (s)	t_c (s)	$\Delta T_{200 \text{ cycle}}$ (%)	$\Delta T_{300 \text{ cycle}}$ (%)
0.5 M KCl	0.71	81.6	67	1.9	3.0	-	-
1.0 M KCl	0.96	110.5	92	1.7	2.5	5	-
0.5 M K ⁺ -C-dots-	0.89	103.0	85	1.6	2.8	99	98
0.5 M Na ⁺ -C-dots-	0.71	84.0	66	2.4	2.6	39	-
0.5 M Li ⁺ -C-dots-	0.52	78.7	-	-	-	-	-

[81] 상기 도 11 및 표3에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 탄소양자점 음이온-금속 양이온 이온 화합물 전해질의 경우 전해질로서의 성능이 우수하고 특히 내구성이 종래 전해질보다 월등히 뛰어남을 알 수 있었다.

[82]

[83] 실시예 3(전기화학발광소자)

[84] (1) 음극 표면에 TiO₂ 입자 박막을 형성한다.

[85] (2) TiO₂ 박막의 전도도 및 투과도를 증가시키기 위해 120도 10분 열처리를 진행한다.

[86] (3) 55도 6시간동안 TiO₂ 박막이 형성된 음극을 발광체가 녹은 용액에 담근다.

[87] (4) 6시간 후 에탄올을 이용하여 음극 표면을 세척한다.

[88] (5) 음극과 양극을 열 테이프를 이용하여 부착한다.

[89] (6) 양극에 형성된 구멍을 통해 발광체와 전해질이 포함된 용액을 주입한다.

[90] (7) 구멍을 밀봉한다.

[91] 도 12는 본 발명에 따른 일 실시예에서 전기발광소자에 대하여 2 전극 시스템 조건하에서 탄소양자점 이온화합물 농도에 따른 발광세기 측정 결과이다. 도

12에서 볼 수 있는 바와 같이, 탄소양자점 음이온-금속 양이온 이온 화합물 농도가 증가함에 따라 이온 전도도가 향상되어 소자 내 저항이 감소하게 되고 결국에는 발광세기가 증가하였다.

[92]

[93] 실시예 4(리튬이차전지)

[94] 도 13은 기존 이차전지의 $LiPF_6$ 전해질 대신 본 발명의 탄소양자점 음이온-리튬 금속 양이온 이온화합물 전해질을 리튬이차전지에 적용한 후 충방전하며 측정된 비정전량을 측정한 결과를 도시한 것이다. 전지의 음극은 $Li_4Ti_5O_{12}$ (active material), 10 wt % PVDF(binder), NMP(Solvent)를 이용하여 구성하였고, 양극은 그라파이트를 적용하였다. 또한, 탄소양자점 음이온-리튬 금속 양이온 이온화합물 전해질의 농도는 0.5M 이었다. 도 13에서 볼 수 있는 바와 같이, 본 발명의 전기화학소자의 일예인 이차전지에서 안정적인 충/방전 사이클이 관찰됨을 알 수 있었다.

[95]

[96] 실시예 5(리튬이차전지 전해질 평가)

[97]

[98] 위 실시예 4의 리튬이온전지에 대하여 여러 가지 실험을 수행하며 전해질의 특성을 확인하였다. 우선, 전기화학소자의 일실시예인 리튬이온전지에 적용된 전해질을 농도를 달리하며 순환전압법을 수행하였다. 그 결과를 도 14에 정리하였다. 도 14에서 볼 수 있는 바와 같이, 전해질 농도가 높아질수록(함량이 증가 할수록)의 충방전 data와 같은 경향성을 보이며 전기화학성능의 차이가 나타남을 알 수 있었다. 0.25M 샘플의 경우 2.5 V 이상부터 anodic 영역에서 불안정한 모습을 보이거나, 0.5M 샘플의 경우 LTO의 이론적 Li ion intercalation/deintercalation 영역인 1.6 V을 기준으로 다소 shift되긴 하였지만, 뚜렷한 anodic/cathodic peak이 관찰되는 것을 알 수 있었다. 아래 표 4는 각 농도에 따른 polarization을 측정한 결과이다.

[99]

[표4]

	0.125	0.25	0.5
Polarization	0.715 V	0.542 V	0.43 V

[100]

또한, 각 농도별 전해질의 율속특성을 알아보기 위해 80에서 400 mA/g의 다양한 전류밀도로 충방전 cycling을 진행하였고, 그 결과를 도 15에 개시하였다. 도 15(a)는 0.5M 농도 전해질의 결과이며, (b)는 각 농도별로 사이클을 진행하며 측정한 결과이다. 도 15에서 볼 수 있는 바와 같이, 상대적으로 고농도인 0.5M 샘플의 율속특성이 가장 좋은 것을 확인 할 수 있었으며, 각 전류밀도 별 평균용량을 계산하였을 때, 0.5 샘플의 용량이 모든 전류밀도에서 가장 우수한 용량을 보였다. 아래 표 5에 그 결과를 정리하였다.

[101] [표5]

	0.125	0.25	0.5
80 mA/g	193.47	194.28	194.33
160 mA/g	166.45	161.96	171.67
240mA/g	148.38	151.61	162
320 mA/g	121.36	134.46	149.33
400 mA/g	78.91	104.28	134.33

[102] 표 5에서 알 수 있는 바와 같이, 특히, 320, 400 mA/g의 전류밀도로 진행하였을 때에 각 샘플의 성능차가 가장 크게 나타나게 되는데, 이것은 전해질의 농도, 즉 Li ion의 함량차 때문이라 보여진다.

[103] 또한, 위 실시예 4의 리튬이온전지에서 Half cell system을 구축한 후 전압을 변화시키면서 전극(anode)Li metal/electrolyte/graphite(cathode) 전지시스템에서의 specific capacity 변화를 관찰하였다. 또한, 비교를 위하여 전해질로서 LiPF6를 채용한 리튬이온전지를 제조하여 동일한 관찰을 수행하였다. 도 16(a)는 본 발명의 실시예 5에서 각각 본 발명의 탄소양자점 이온화합물 전해질과 LiPF6 전해질을 적용한 리튬이온전지의 전극에서 측정된 전압-정전용량의 측정결과이고 (b)는 전압에 대하여 미분한 결과이다. 도 16에서 볼 수 있는 바와 같이, LiPF6 를 전해질로 사용했을 경우, 0.75 V 에서 SEI 형성으로 추정되는 반응이 관찰되었으며, Carbon-dots 전해질로 사용했을 경우 0.75V에서의 반응은 관찰되지 않았으나 0.5 V 에서 반응이 관찰되었다. 이는 graphite 와 Li 반응으로 추정된다.

[104] 또한, 본 발명의 전해질 사용시 양이온인 리튬이온의 이온이동도를 측정하였다. 하기 계산식 1은 양이온의 이온이동지수를 구하는 식이다. 계산식은 0~1까지의 수를 가지며, 1에 가까울수록 cation에 의한 전하이동의 기여가 높다고 판단할 수 있다.

[105] [계산식 1]

[106]
$$t_c = \frac{I_c}{I_c + I_a}$$

[107] 상기 식에서 t_c = Cation transference number, I_c = Current carried by cations, I_a = Current carried by anions

[108] 위 계산식 1은 하기 계산식 2와 같이 표시하여 Li 이온의 이온이동지수를 측정할 수 있다.

[109] [계산식 2]

[110]
$$t_{Li} = \frac{I_{ss}(V - I_o R_o)}{I_o(V - I_{ss} R_{ss})}$$

[111] 위 계산식 2에서 t_{Li} = Lithium transference number이고, V = Applied potential이며, R_o = Initial resistance of the passivation layer(계면저항), R_{ss} = Resistance of the passivation layer(계면저항), I_o = Initial current, I_{ss} = Steady state current이다.

[112] Li metal / electrolyte / Li metal의 symmetrical cell 준비하고, 초기 impedance 측정 (frequency 범위 : 100 kHz-0.1Hz) R_o 측정하고, 0.05 mV에서 DC polarization 실험을 진행 I_{ss} , I_o 측정하였으며, 다시 impedance를 측정하여 R_{ss} 를 결정하였다. 도 17 및 하기 표 6은 그 결과를 정리한 것이고, 같은 방식으로 전해질로서 LiPF6를 사용한 결과를 비교예로서 측정하였다.

[113] [표6]

	(Carobon-dots)- Li_x^+	LiPF ₆
t_{Li}	0.77 ± 0.1	0.44

[114] 도 17 및 위 표 6에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 탄소양자점 음이온-리튬 양이온 이온화합물 전해질은 LiPF6에 비해 1.5배 내지 2배 정도 양이온에 의한 전하이동지수가 높은 것을 알 수 있었다. 일반적으로 t_{Li} 이 작게 되면 전해질 내에서 음이온의 농도 분극화로 인한 셀의 전체적인 저항이 증가하게 된다. 양이온 수율은 온도, 전해질내의 염의 농도 및 이온의 반경에 의해서 영향을 받으며, 위의 실험에서 본 발명의 전해질에서 보여지는 높은 t_{Li} 는 carbon dot의 음이온 반경이 크기 때문으로 보여진다.

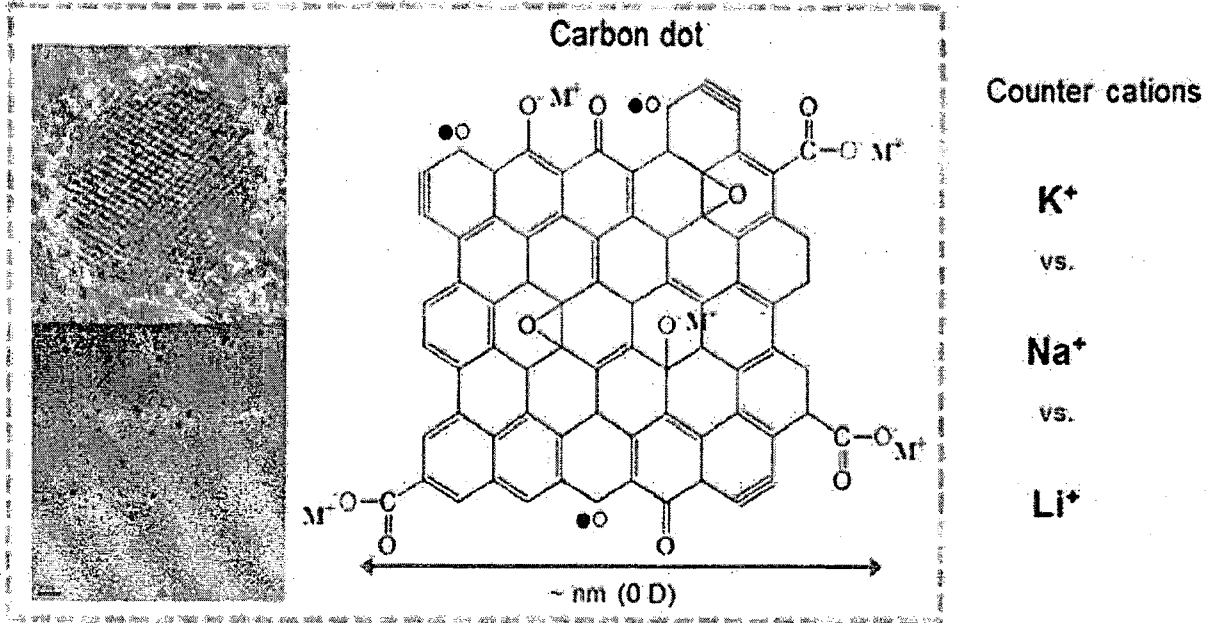
[115] 앞에서 설명된 본 발명의 일실시예는 본 발명의 기술적 사상을 한정하는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 보호범위는 청구범위에 기재된 사항에 의하여만 제한되고, 본 발명의 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상을 다양한 형태로 개량 변경하는 것이 가능하다. 따라서 이러한 개량 및 변경은 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것인 한 본 발명의 보호범위에 속하게 될 것이다.

청구범위

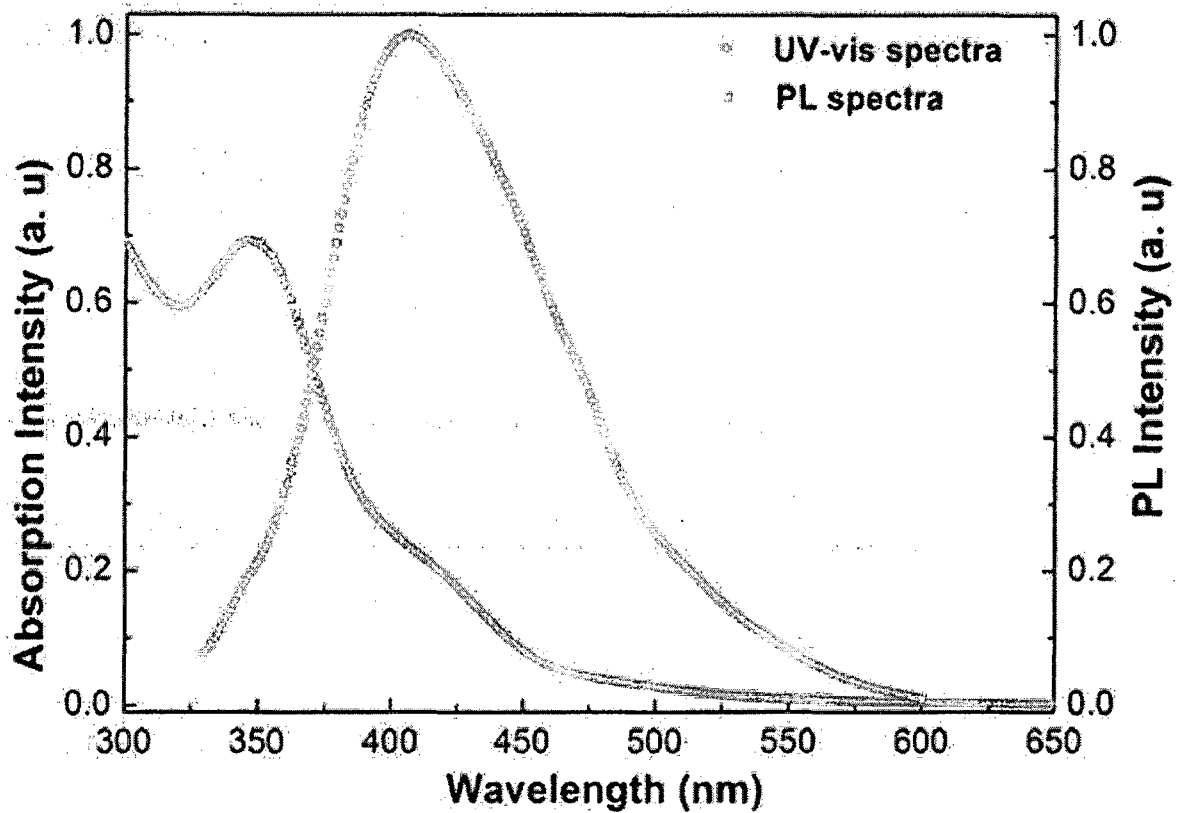
- [청구항 1] 제1전극과,; 상기 제1전극과 이격된 제2전극 및; 상기 제1전극과 제2전극 사이에 전해질이 충전되는 전기화학소자에 적용되며, 평균직경이 2 내지 12 나노미터(nm) 범위이고 그 표면전위가 -20mV 이하인 탄소 양자점 음이온과 금속 양이온의 염 형태인 탄소양자점 이온화합물을 포함한 전기화학소자용 전해질.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 금속은 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 전이금속인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질.
- [청구항 3] 제2항에 있어서, 상기 금속은 Li, Na, K, Mg 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 제1전극 및 제2전극의 적어도 하나의 전극에서 가역적 전기화학적 산화환원반응이 일어나는 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질.
- [청구항 5] 제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 전기화학소자는 이차전지, 태양전지, 전기변색소자 및 전기발광소자로 구성된 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 이차전지는 리튬이온전지 또는 리튬폴리머전지인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질.
- [청구항 7] i)탄소전구체와 산을 혼합하고 80 내지 120°C 범위에서 수열합성하여 평균직경이 2 내지 12 나노미터(nm) 범위이고 그 표면전위가 -20mV 이하인 탄소양자점을 제조하는 단계,; ii)상기 탄소양자점과 금속 이온을 반응시켜 탄소양자점 음이온-금속 양이온 염을 제조하는 단계,; iii)반응 불순물을 제거하는 단계 및; iv)탄소양자점 이온화합물을 크기에 따라 분류하는 단계를 포함한 전기화학소자용 전해질 제조방법.
- [청구항 8] 제4항에 있어서, 상기 금속은 알칼리금속, 알칼리토금속 또는 전이금속인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질 제조방법.
- [청구항 9] 제5항에 있어서, 상기 금속은 Li, Na, K, Mg 및 Zn으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 전기화학소자용 전해질 제조방법.

[도 1]

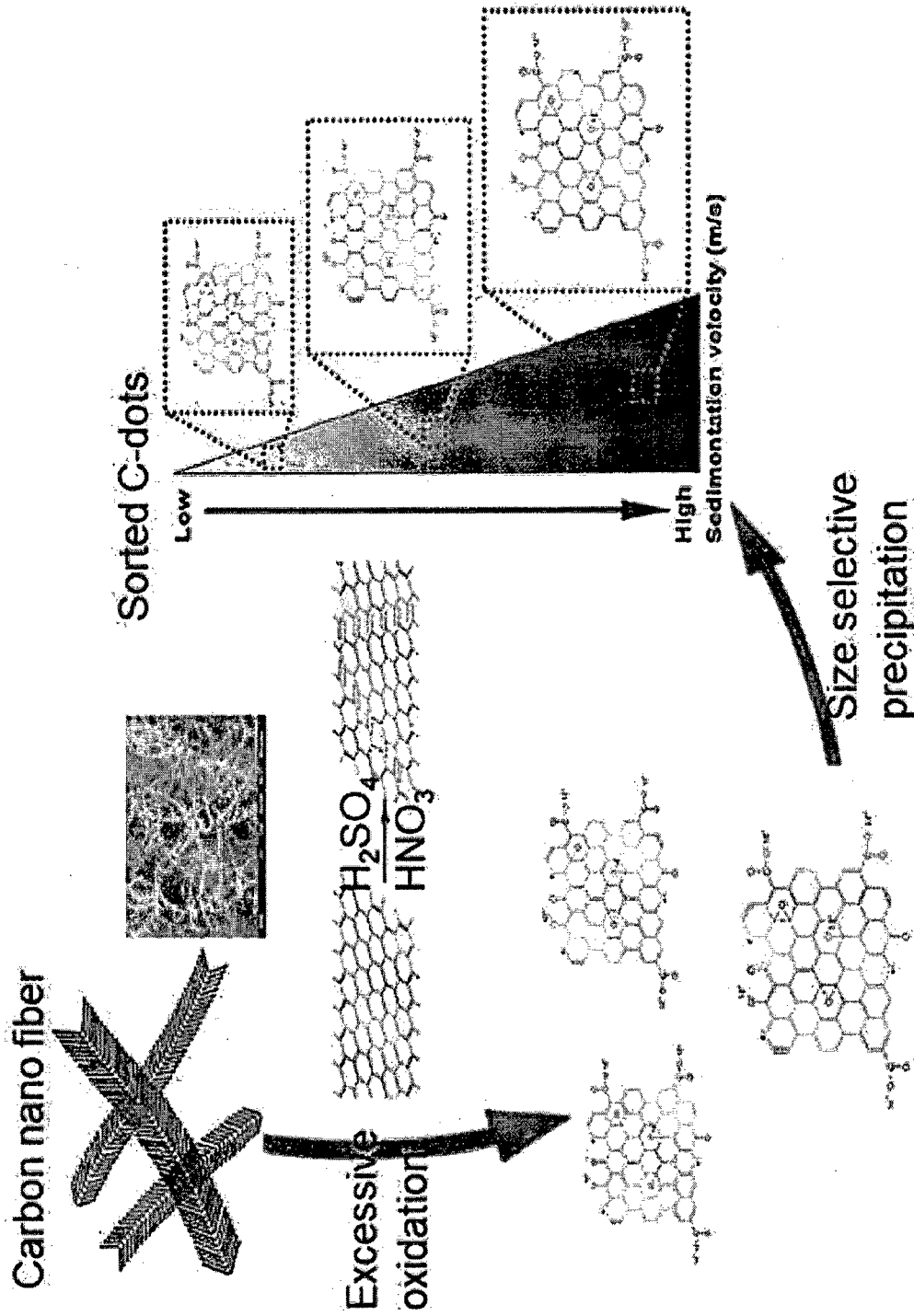
(a)



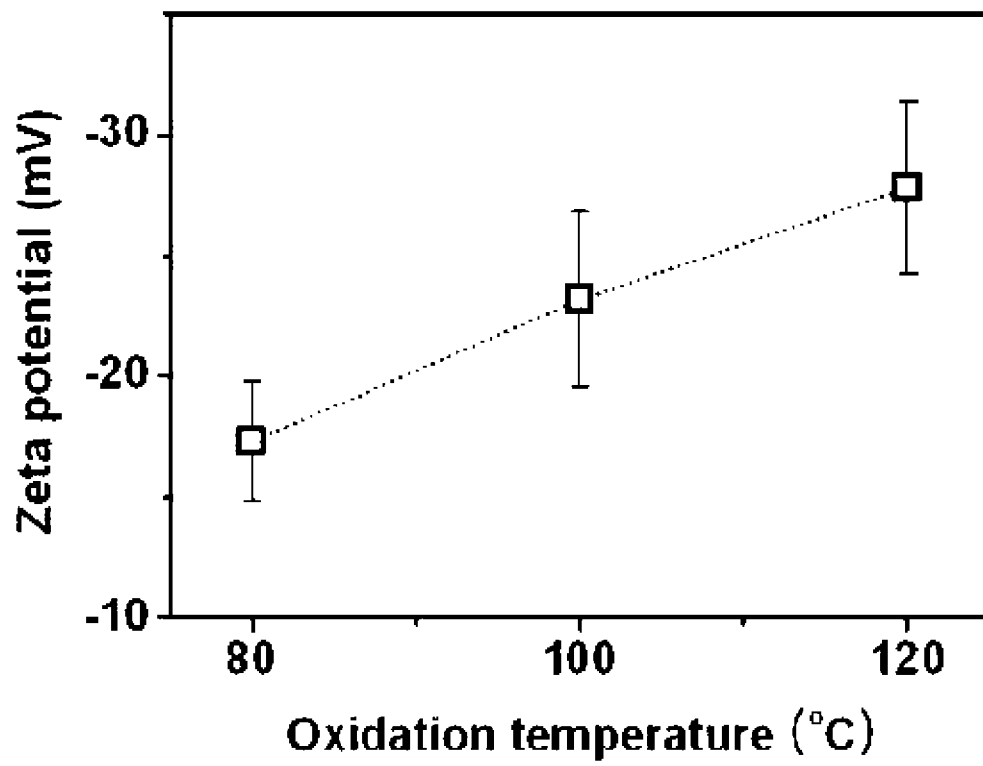
(b)



[도2]

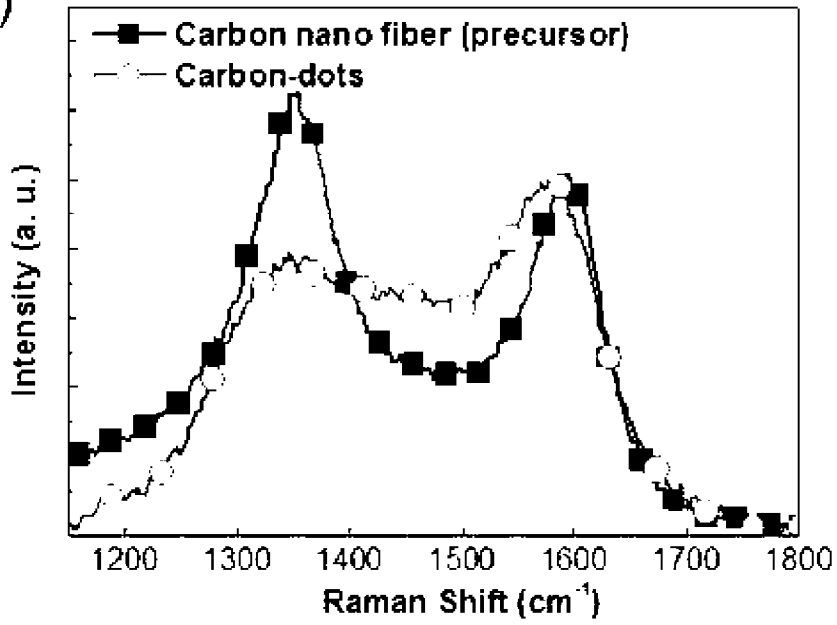


[도3]

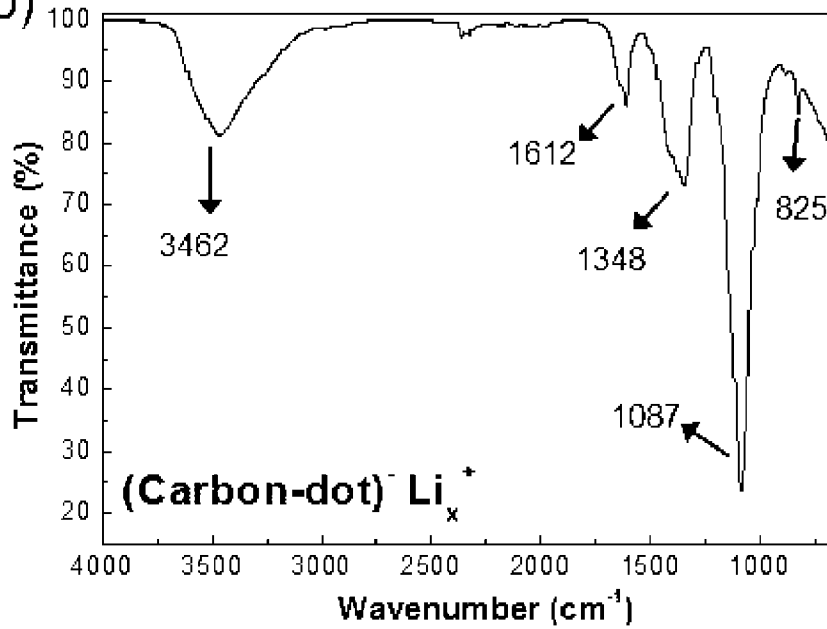


[도4]

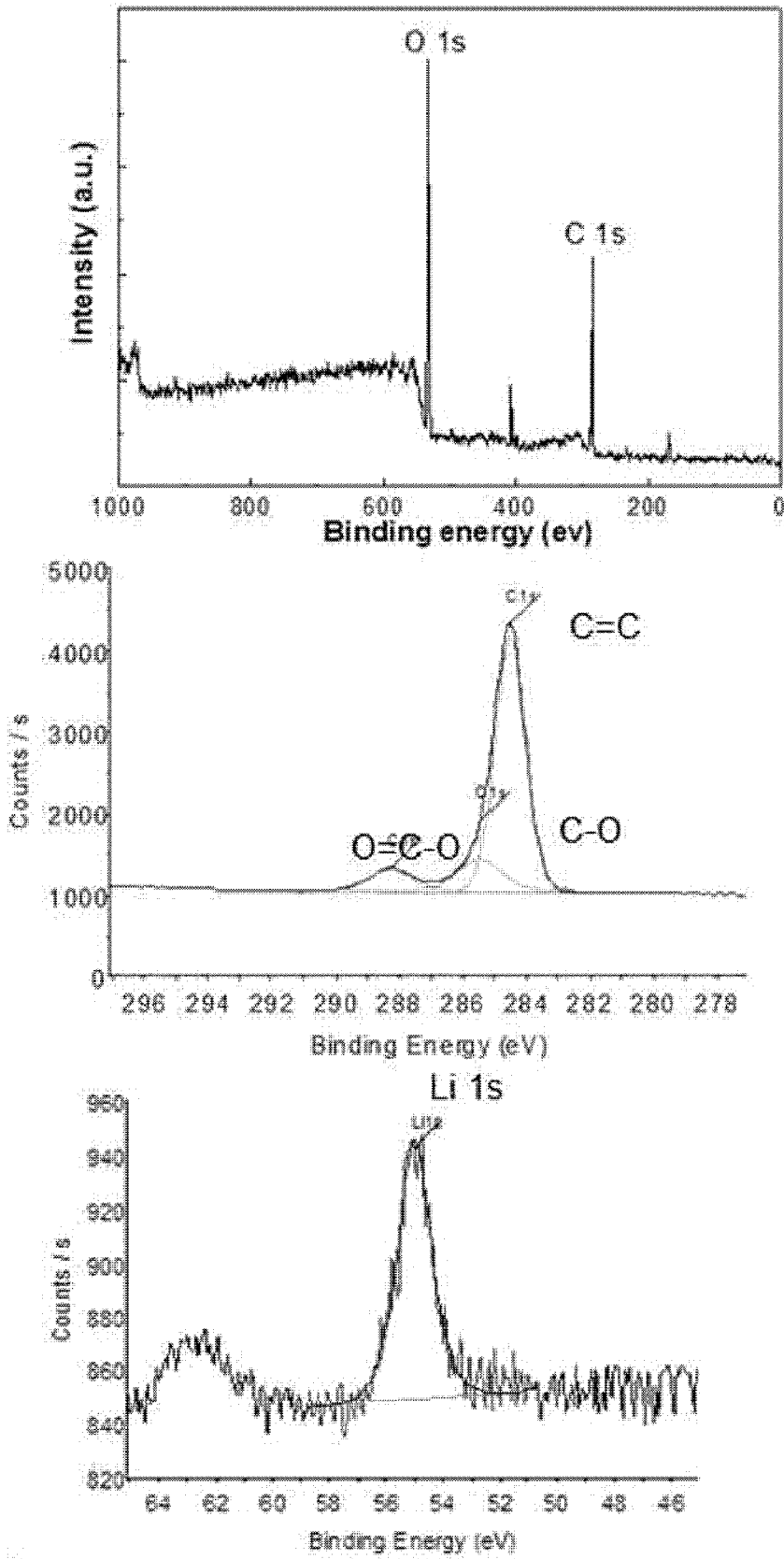
(a)



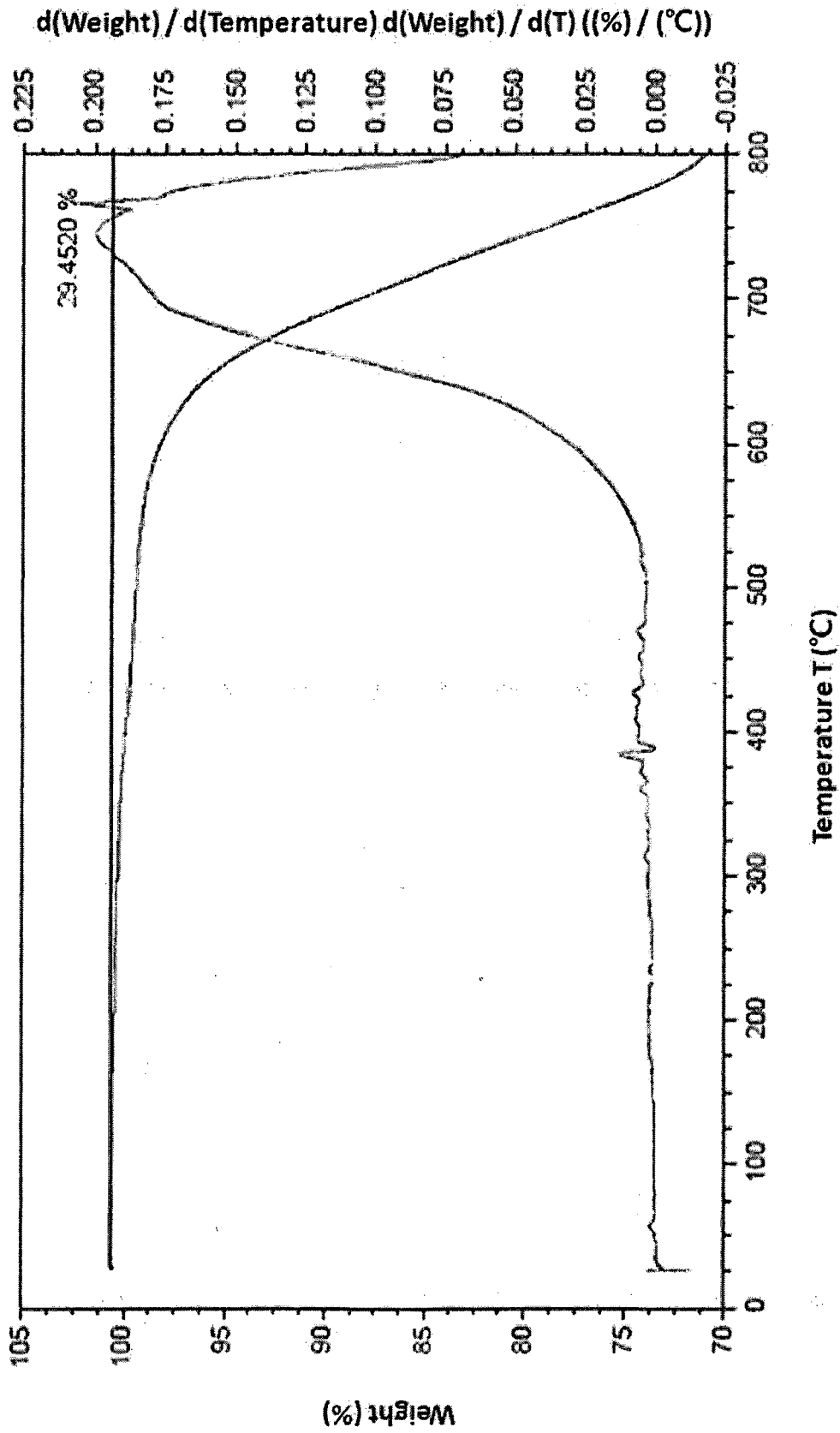
(b)



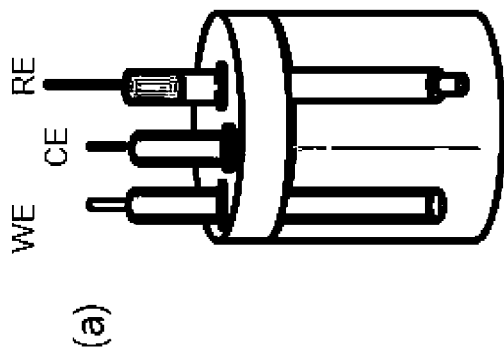
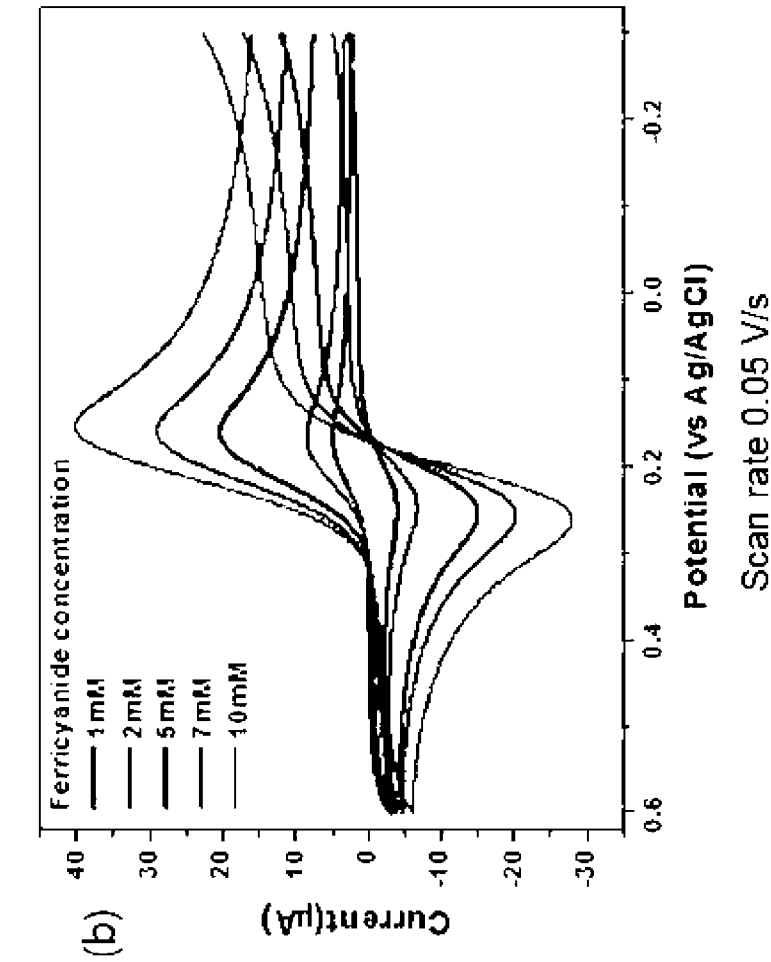
[도5]



[도6]

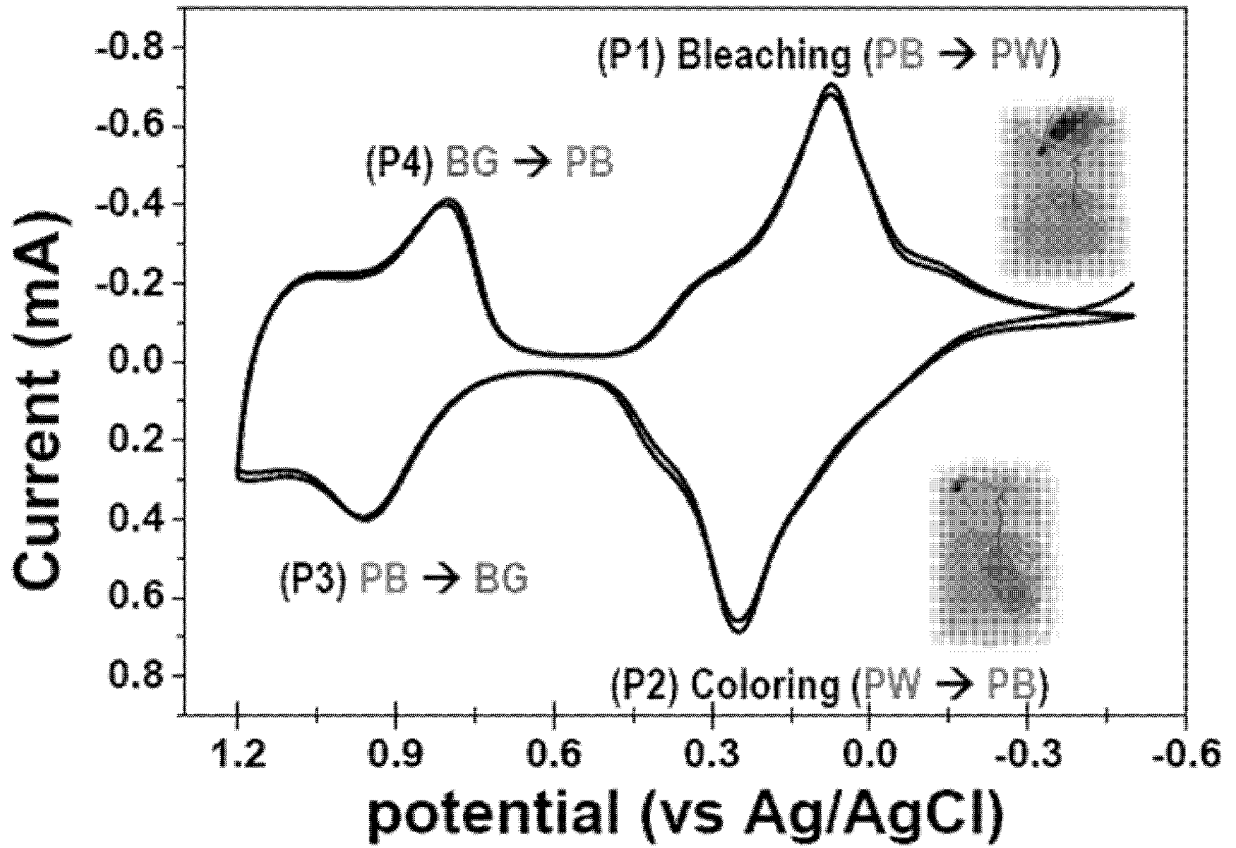


[도7]

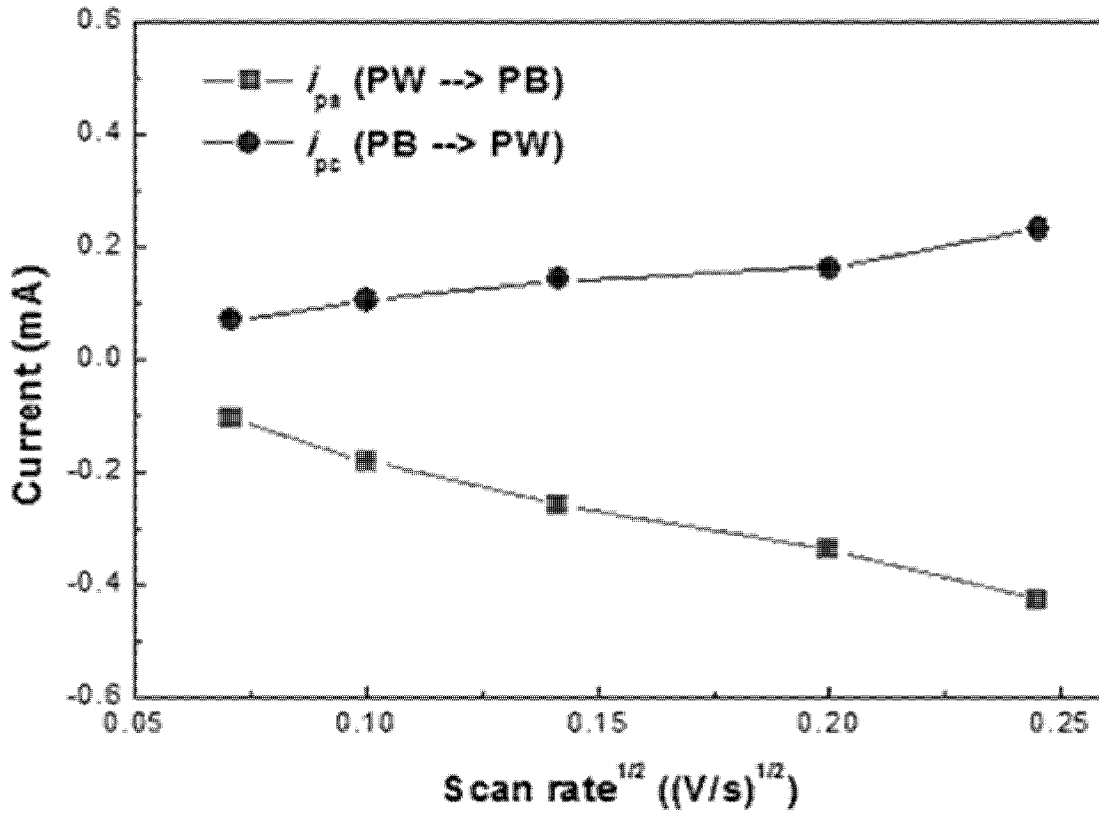


WE : Pt disk electrode (2 mm diameter)
CE : Pt wire
RE : Ag/AgCl reference electrode

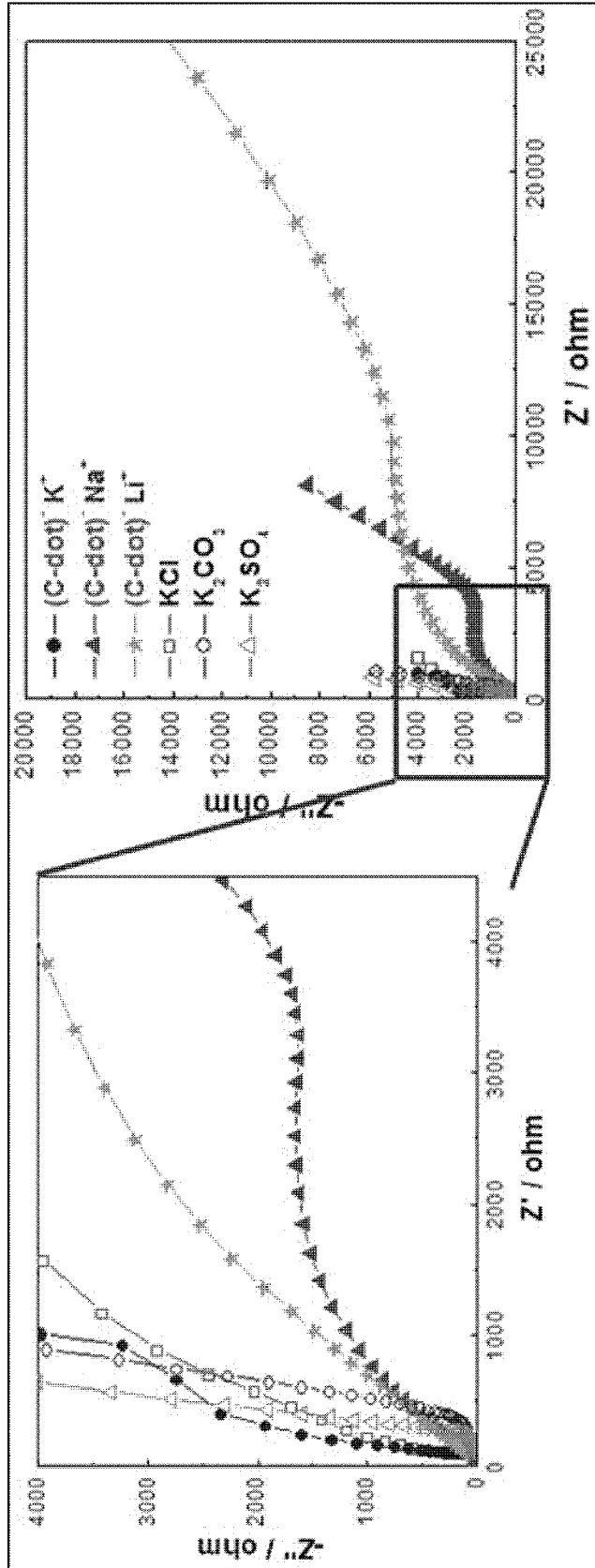
[도8]



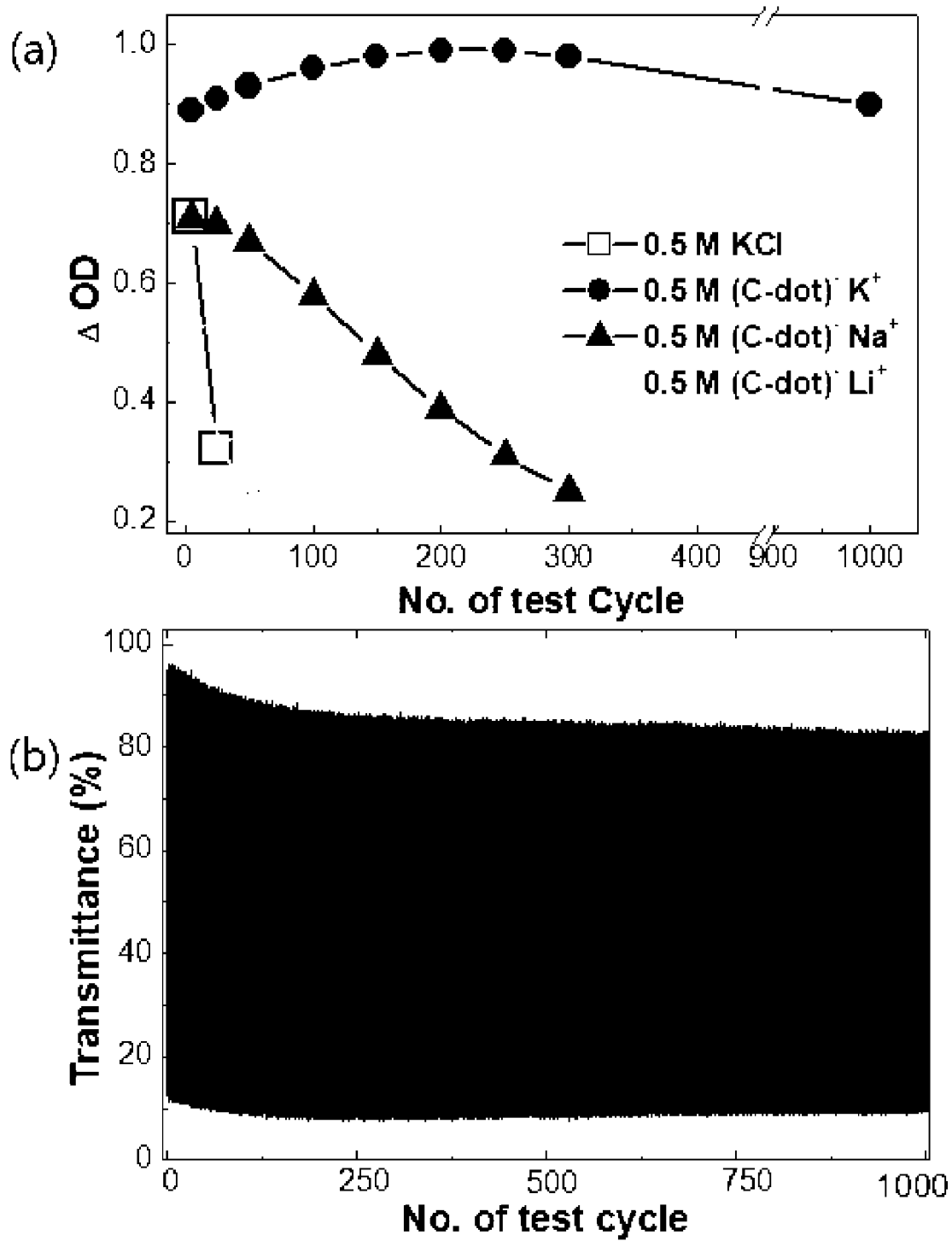
[도9]



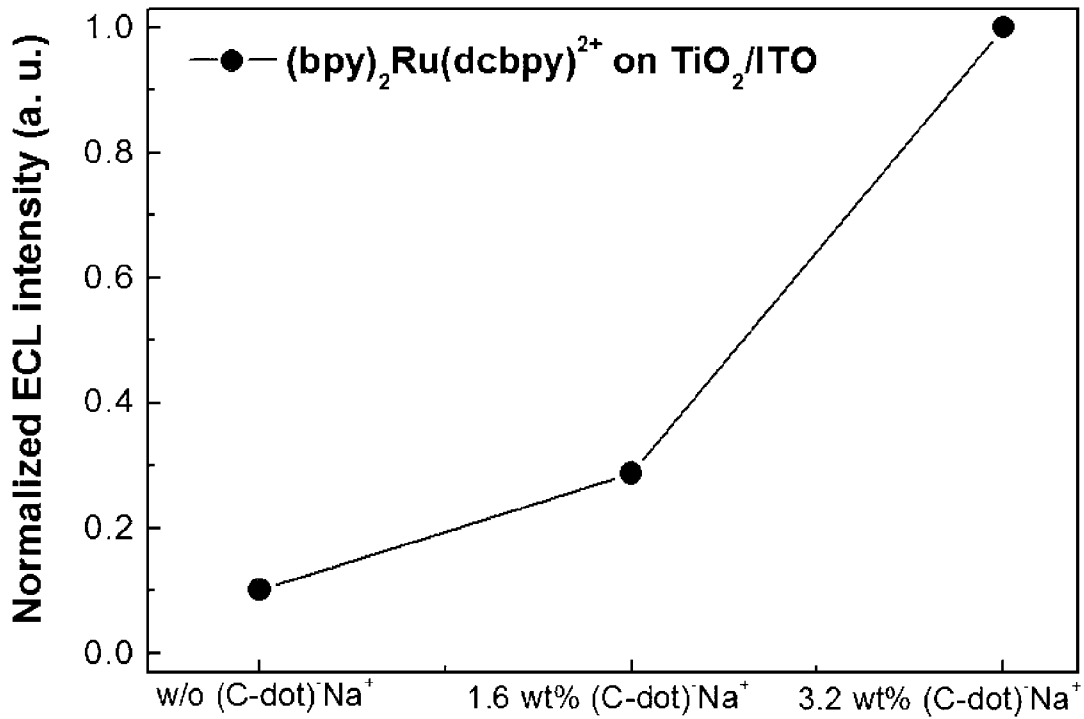
[도 10]



[도11]

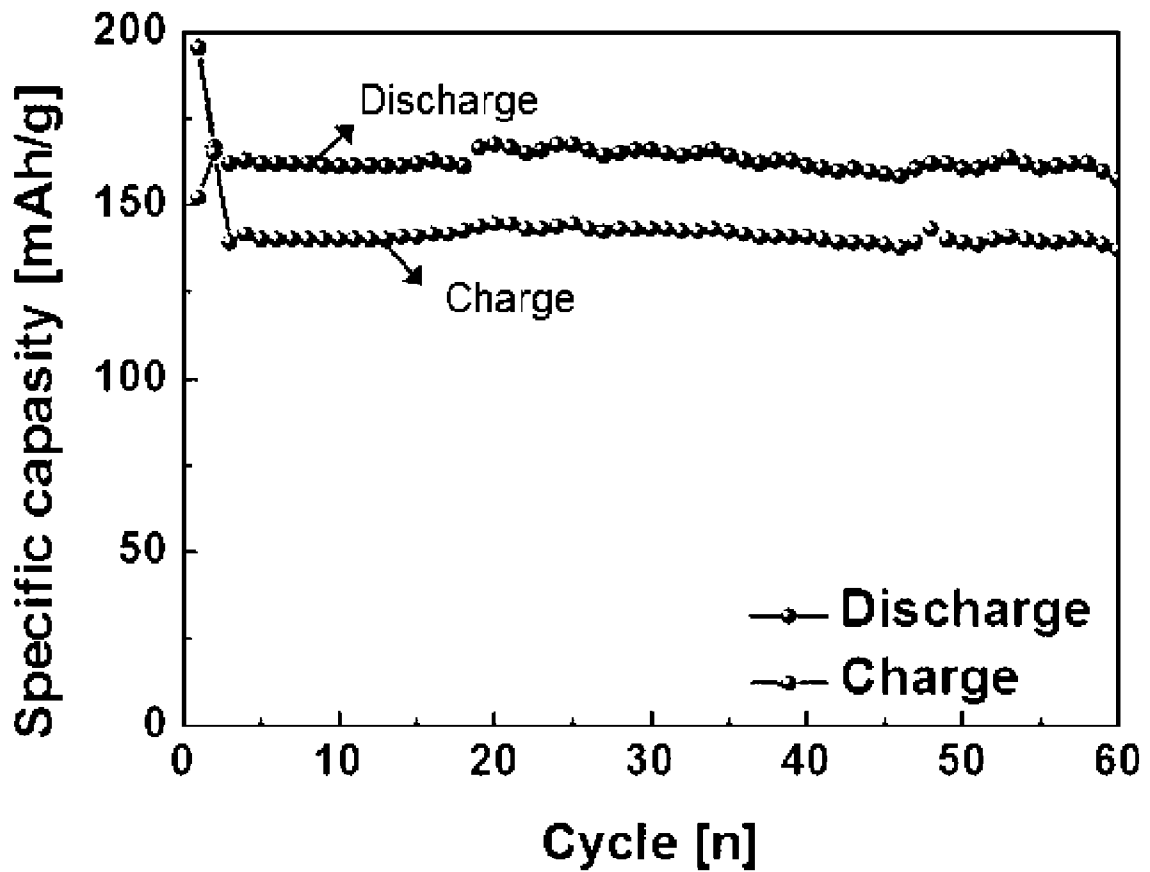


[도12]



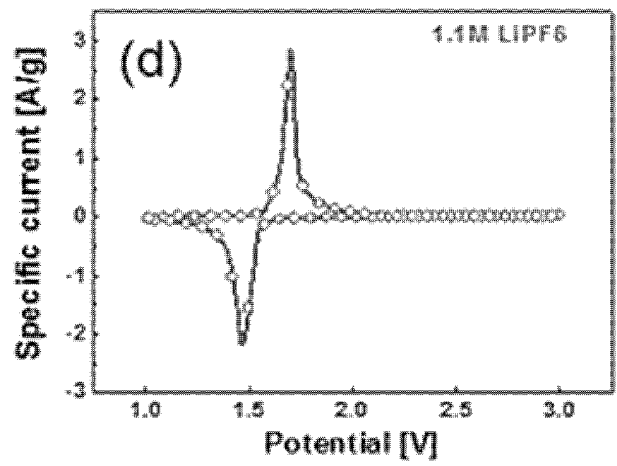
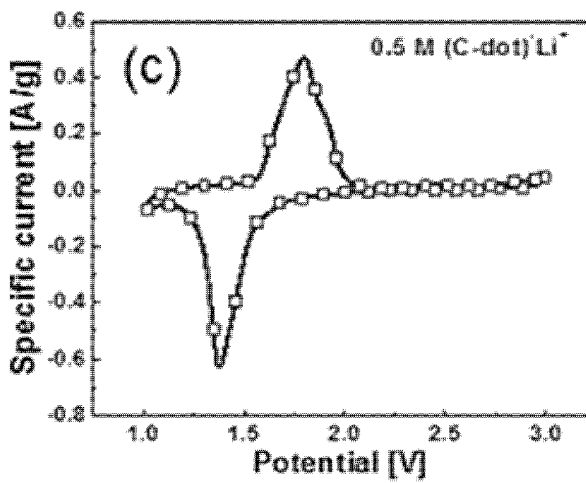
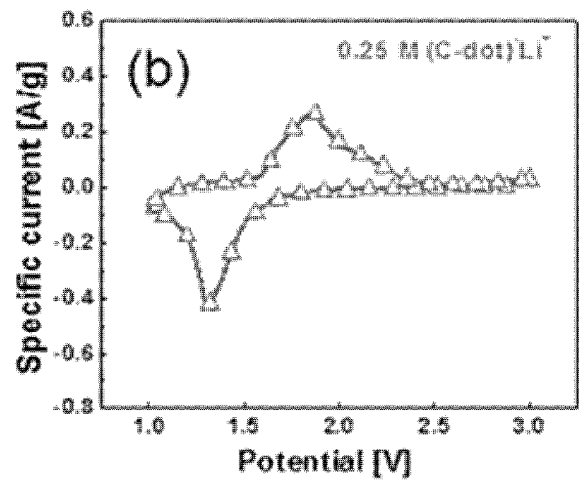
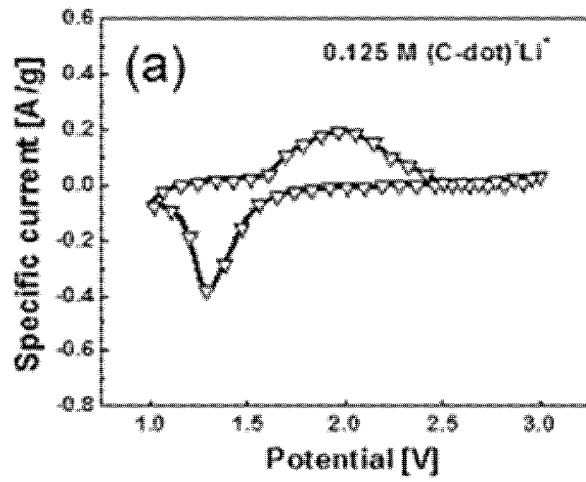
탄소양자점 음이온-금속 양이온 전해질을 포함하는 전기화학발광 소자 자료

[도13]

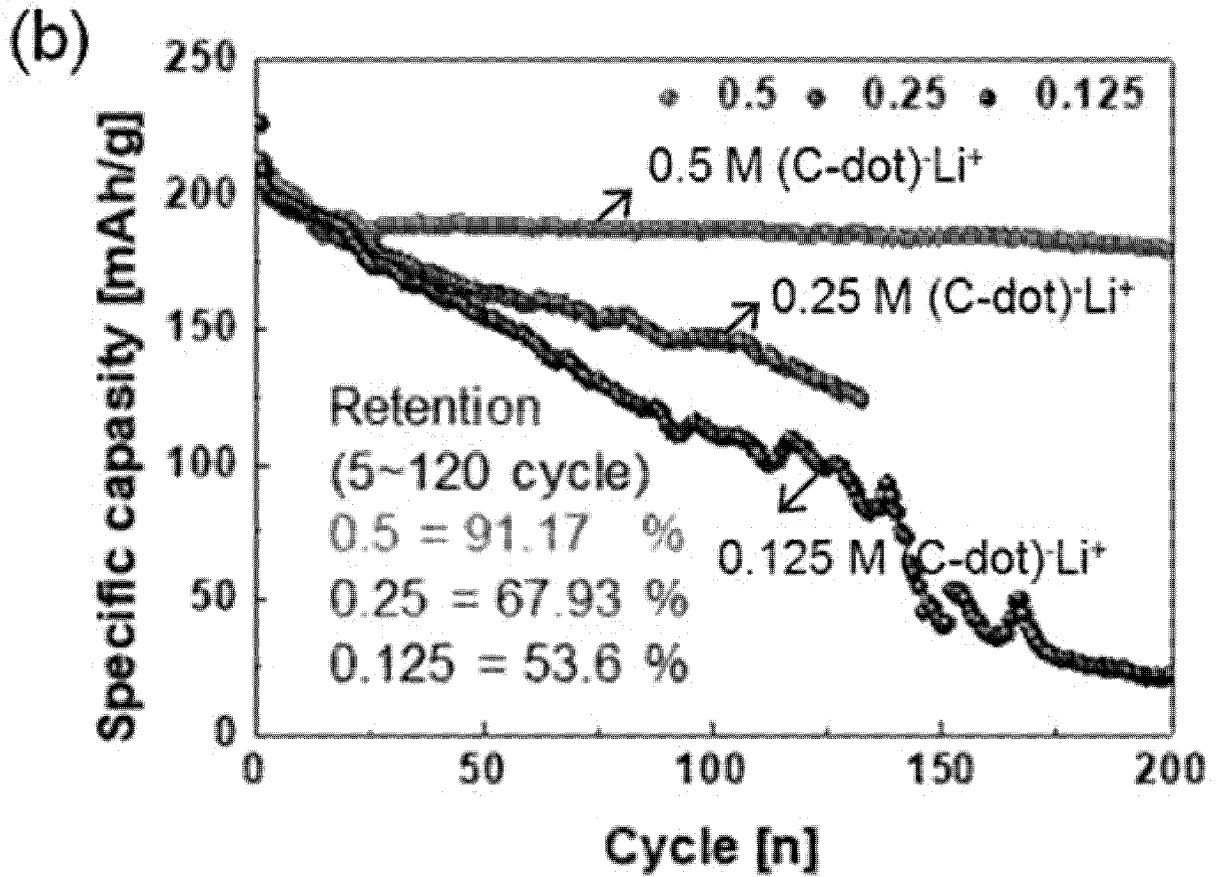
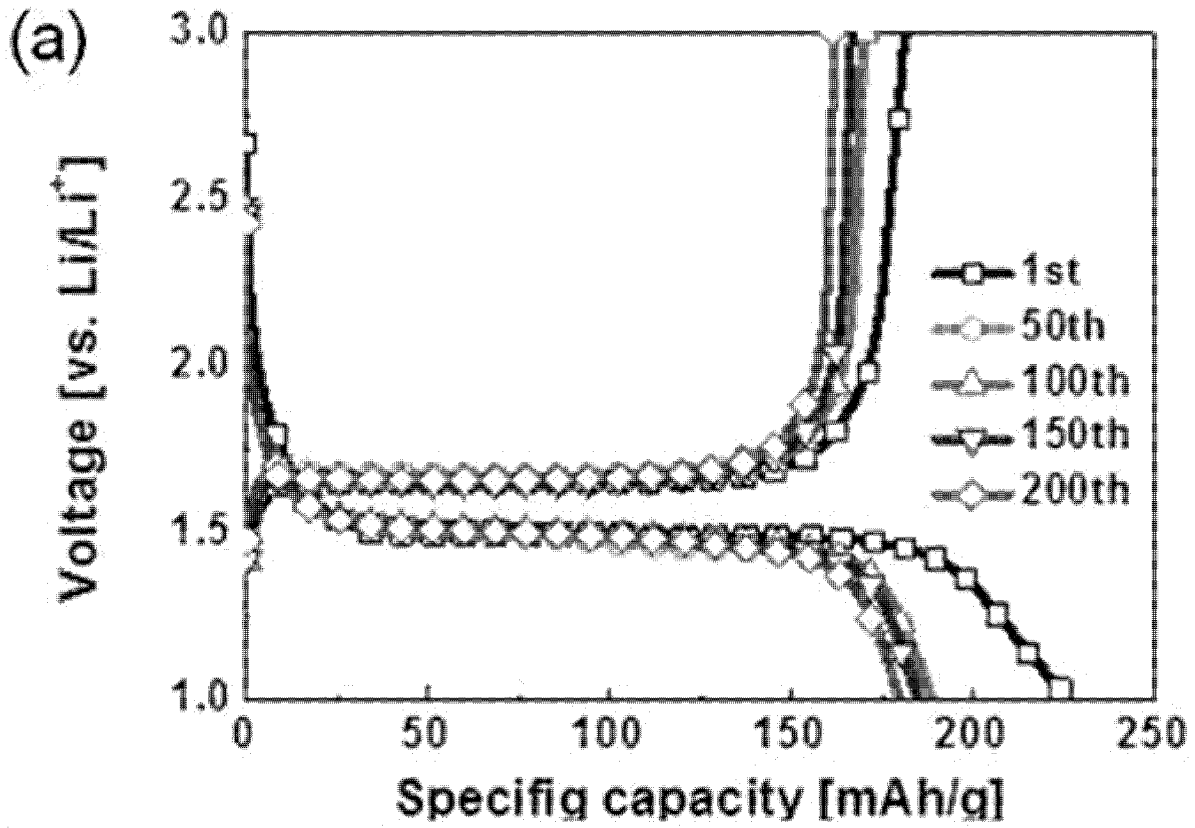


탄소양자점 음이온-금속 양이온 전해질을 포함하는 리튬 이차 전지 자료

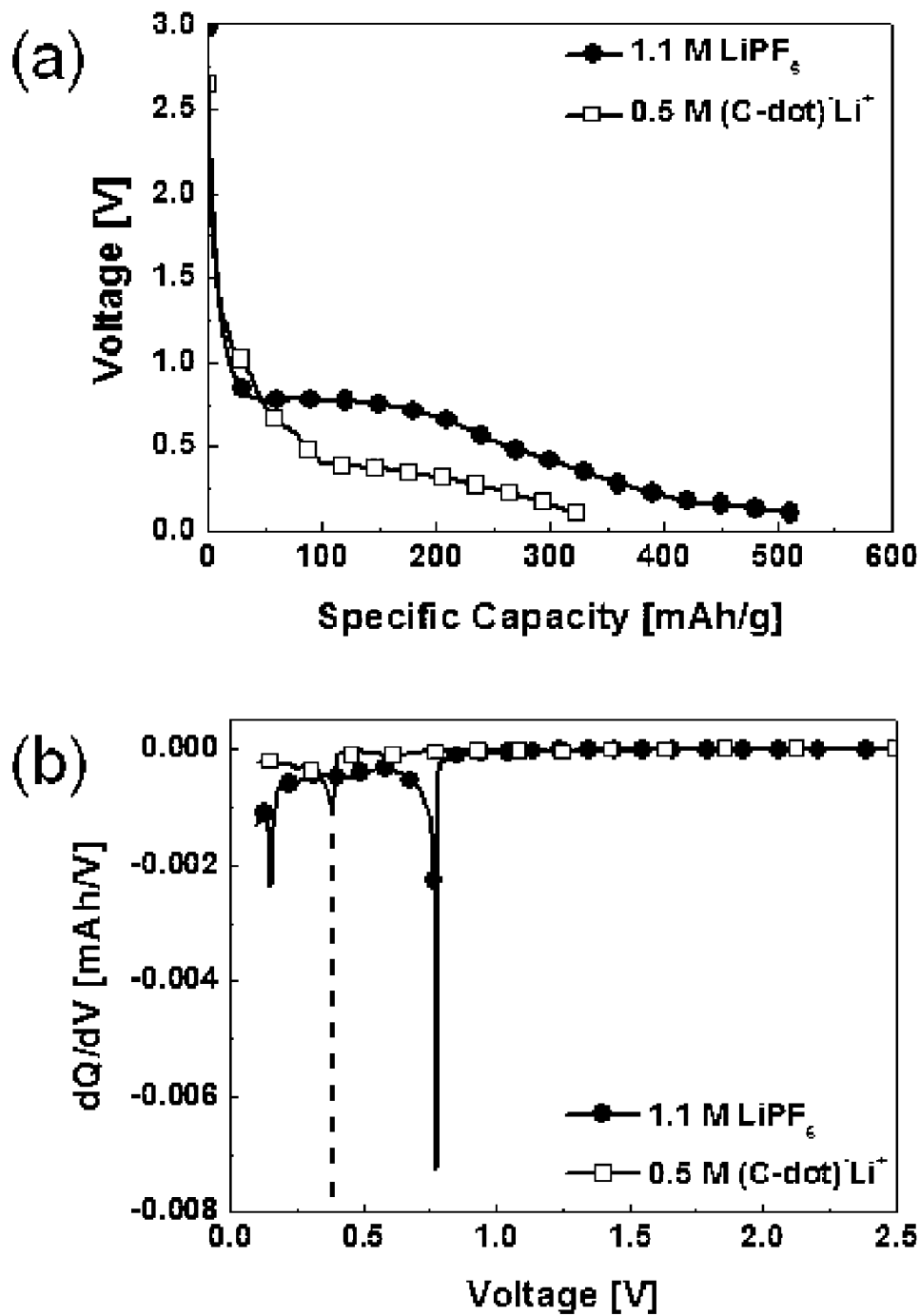
[도 14]



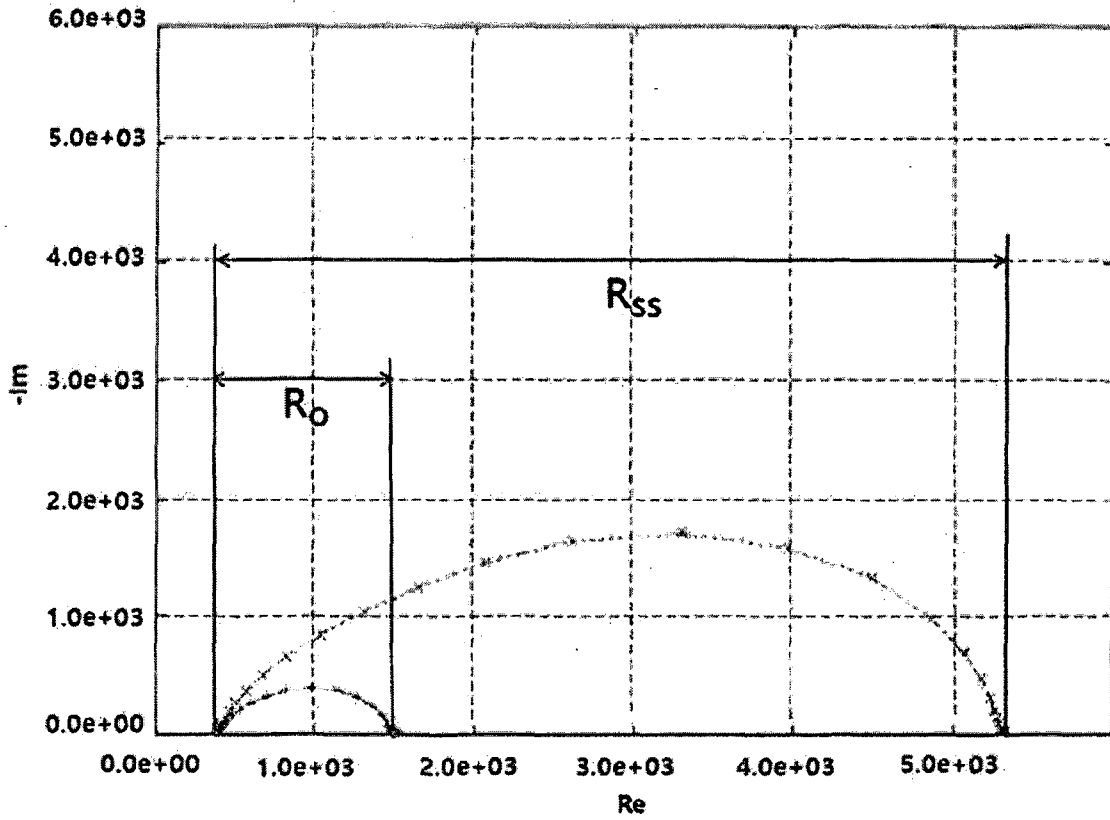
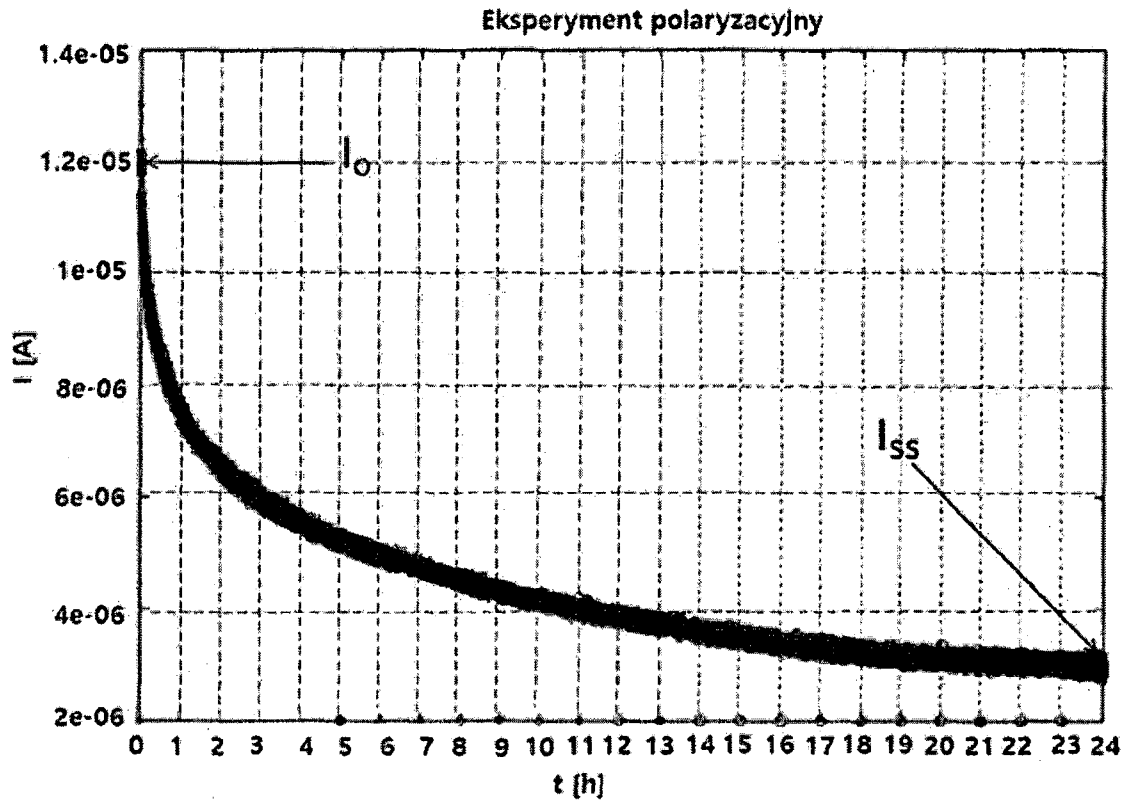
[도15]



[도16]



[도17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2018/005922

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01B 1/12(2006.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01B 1/12; B82Y 20/00; B82Y 30/00; H01M 10/26; H01M 10/42; H01M 10/0568

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: electrode, carbon quantum dot anion, metal cation, electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	HUANG, Jia-Qi et al., "Permselective Graphene Oxide Membrane for Highly Stable and Anti-self-discharge Lithium Sulfur Batteries", ACS Nano, 2015, vol. 9, no. 3, pages 3002-3011 See pages 3002-3004, 3009; and figure 1.	1-6
Y		7-9
Y	KR 10-2015-0047326 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 04 May 2015 See paragraphs [0014], [0064], [0070]-[0072].	7-9
A	GUO, Wei et al., "Bio-inspired Two-dimensional Nanofluidic Generators Based on a Layered Graphene Hydrogel Membrane", Advanced Materials, 2013, vol. 25, pages 6064-6068 (inner pages 1-5) See the entire document.	1-9
A	US 2012-0077080 A1 (LIU, Chenguang et al.) 29 March 2012 See the entire document.	1-9
A	US 2013-0059174 A1 (ZHAMU, Aruna) 07 March 2013 See the entire document.	1-9



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

02 OCTOBER 2018 (02.10.2018)

Date of mailing of the international search report

02 OCTOBER 2018 (02.10.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex Daejeon Building 4, 189, Cheongsa-ro, Seo-gu,
Daejeon, 35208, Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2018/005922

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2015-0047326 A	04/05/2015	KR 10-1790275 B1 US 2015-0118143 A1 US 9105780 B2	26/10/2017 30/04/2015 11/08/2015
US 2012-0077080 A1	29/03/2012	US 8900755 B2	02/12/2014
US 2013-0059174 A1	07/03/2013	US 2017-0352494 A1 US 9779883 B2	07/12/2017 03/10/2017

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01B 1/12(2006.01)i, H01M 10/0568(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01B 1/12; B82Y 20/00; B82Y 30/00; H01M 10/26; H01M 10/42; H01M 10/0568 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC		
국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 전극, 탄소 양자점 음이온, 금속 양이온, 전해질		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	HUANG, JIA-QI 등, "Permselective graphene oxide membrane for highly stable and anti-self-discharge lithium-sulfur batteries", ACS Nano, 2015, 9권, 3호, 페이지 3002-3011 페이지 3002-3004, 3009; 및 도면 1 참조.	1-6
Y		7-9
Y	KR 10-2015-0047326 A (한국과학기술원) 2015.05.04 단락 [0014], [0064], [0070]-[0072] 참조.	7-9
A	GUO, WEI 등, "Bio-inspired two-dimensional nanofluidic generators based on a layered graphene hydrogel membrane", Advanced Materials, 2013, 25권, 페이지 6064-6068 (내부페이지 1-5) 전체 문헌 참조.	1-9
A	US 2012-0077080 A1 (LIU, CHENGUANG 등) 2012.03.29 전체 문헌 참조.	1-9
A	US 2013-0059174 A1 (ZHAMU, ARUNA) 2013.03.07 전체 문헌 참조.	1-9
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 10월 02일 (02.10.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 10월 02일 (02.10.2018)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 남의호 전화번호 +82-42-481-5580



국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2015-0047326 A	2015/05/04	KR 10-1790275 B1 US 2015-0118143 A1 US 9105780 B2	2017/10/26 2015/04/30 2015/08/11
US 2012-0077080 A1	2012/03/29	US 8900755 B2	2014/12/02
US 2013-0059174 A1	2013/03/07	US 2017-0352494 A1 US 9779883 B2	2017/12/07 2017/10/03