



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0023286
(43) 공개일자 2018년03월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/133 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01) H01M 4/60 (2006.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/133 (2013.01)

H01M 4/364 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0108354

(22) 출원일자 2016년08월25일

심사청구일자 2016년08월25일

(71) 출원인

청주대학교 산학협력단

충청북도 청주시 청원구 대성로 298 (내덕동)

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

김재광

경상남도 창원시 의창구 도계로83번길 14-15

김영식

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

홍성욱, 심경식

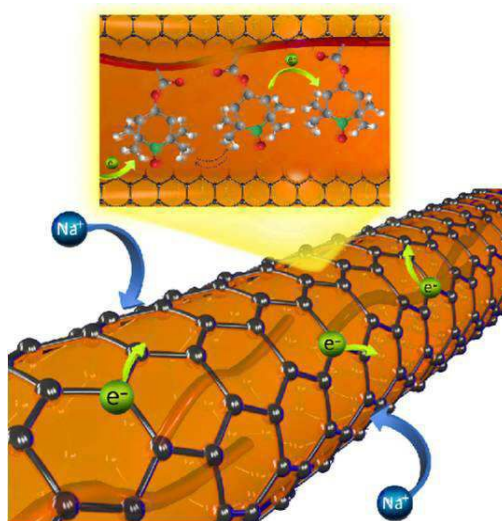
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극

(57) 요약

본 발명은 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 탄소나노튜브와 유기 활물질을 포함하는 유기 이차전지용 전극으로서, 상기 유기 활물질은 상기 탄소나노튜브의 내부에 포함되어 유기 활물질-탄소나노튜브 복합체를 형성하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 4/587 (2013.01)

H01M 4/60 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

탄소나노튜브와 유기 활물질을 포함하는 유기 이차전지용 전극으로서,

상기 유기 활물질은 상기 탄소나노튜브의 내부에 포함되어 유기 활물질-탄소나노튜브 복합체를 형성하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기 활물질은 공액 탄화수소(Conjugated hydrocarbon), 공액 아민(Conjugated amine), 공액 티오에테르(Conjugated thioether), 오거노디설파이드(Organodisulfide), 티오에테르(Thioether), 나이트록실 라디칼(Nitroxyl radical), 공액 카보닐(Conjugated carbonyl) 구조의 유기물 및 이의 파생물로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기 활물질은 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일-메타크릴레이트)(PTMA)인 것을 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 유기 이차전지용 전극은 전해질 내 양이온과 산화-환원 반응이 이루어지고,

상기 유기 활물질은 상기 탄소나노튜브를 통해 전달되는 양이온과 산화-환원 반응이 이루어지는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 유기 활물질은 전체 전극 중량 대비 50~70 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 탄소나노튜브의 평균 직경은 110nm~130nm인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 유기 활물질은 전체 전극 중량 대비 63 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극.

청구항 8

제2항에 있어서,

상기 유기 활물질은 용매 내에서 농도 차이에 의한 확산을 통해 상기 탄소나노튜브의 내부에 유입되어 상기 유기 활물질-탄소나노튜브 복합체를 형성하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)인 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 유기 활물질은 상기 탄소나노튜브의 양 끝단을 통해 상기 탄소나노튜브의 내부에 유입되는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극에 관한 것으로, 보다 상세하게는 유기 활물질이 탄소나노튜브의 내부에 포함되어 유기 활물질-탄소나노튜브 복합체를 형성하는 것을 특징으로 하는 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 재충전 가능한 리튬 이온 전지는 고에너지 밀도 특성과 오랜 수명 사이클로 인해 스마트폰, 노트북, 태블릿 PC 등 휴대용 전기 장치에 널리 이용되고 있다.

[0003] 이러한 리튬 이온 전지의 적용 영역은 더 큰 규모의 에너지 저장을 위해 전기 자동차나 에너지 저장 시스템 등 까지도 확장되고 있다.

[0004] 그러나, 이러한 리튬 이온 전지에 대한 많은 수요에도 불구하고 제한된 매장량으로 인해 가격이 지속적으로 상승하고 있는 문제가 있다.

[0005] 한편, 나트륨은 리튬과 달리 매장량이 무궁무진하며 가격이 저렴하여 차세대 이온 소재로 각광받고 있다.

[0006] 하지만, 나트륨 이온 전지는 리튬 이온 전지와 비교하여 나트륨 이온의 큰 이온 반지름 및 낮은 반응 속도로 인해 성능이 떨어지는 문제가 있다.

[0007] 게다가, 나트륨 이온 전지는 리튬 이온 전지와 비교하여 나트륨의 상대적으로 큰 중량과 낮은 환원 준위로 인하

여 더 낮은 에너지 밀도를 나타낸다.

- [0008] 본 발명에서는 가볍고, 빠른 반응 속도를 가지며, 환경 친화적일 뿐만 아니라, 풍부한 자원으로 인해 상술한 나트륨 이온 전지의 결점들을 해소할 수 있는 유기 활물질(organic active materials)을 이용한 유기 이차전지를 대안으로 제시하고자 한다.
- [0009] 도 1은 종래 유기 활물질을 탄소나노튜브에 코팅한 유기 이차전지용 전극물질을 나타낸 SEM 사진이다.
- [0010] 종래에는 유기 이차전지용 전극물질의 낮은 전기전도도를 향상시키기 위해 탄소나노튜브와 단순 혼합하거나 탄소나노튜브의 외벽에 유기 활물질을 코팅하여 전극을 제작하였다.
- [0011] 하지만, 이러한 방식은 전기전도도를 개선할 수 있지만 전해질에 유기 활물질이 녹아나오는 현상을 방지하지 못하는 문제가 있다.
- [0012] 또한, 많은 양의 유기 활물질이 포함된 전극 구성에서는 유기 활물질로 인해 부도체층이 형성되어 전기화학적 특성이 저하되는 문제도 있다.
- [0013] 관련 선행기술에는 대한민국공개특허 제10-2012-0090575호 "탄소나노튜브-라디칼 고분자 복합체 및 이의 제조방법"(공개일: 2012년 8월 16일)가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0014] 본 발명의 목적은 유기 활물질이 탄소나노튜브의 내부에 포함되어 유기 활물질-탄소나노튜브 복합체를 형성함에 따라 유기 이차전지의 안정성과 전기화학적 성능을 향상시킨 전극 물질 구조를 제안하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 실시예에 따른 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극은 탄소나노튜브와 유기 활물질을 포함하는 유기 이차전지용 전극으로서, 상기 유기 활물질은 상기 탄소나노튜브의 내부에 포함되어 유기 활물질-탄소나노튜브 복합체를 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 활물질은 공액 탄화수소(Conjugated hydrocarbon), 공액 아민(Conjugated amine), 공액 티오에테르(Conjugated thioether), 오거노디설파이드(Organodisulfide), 티오에테르(Thioether), 나이트록실 라디칼(Nitroxyl radical), 공액 카보닐(Conjugated carbonyl) 구조의 유기물 및 이의 파생물로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 활물질은 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일-메타크릴레이트)(PTMA)인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 이차전지용 전극은 전해질 내 양이온과 산화-환원 반응이 이루어지고, 상기 유기 활물질은 상기 탄소나노튜브를 통해 전달되는 양이온과 산화-환원 반응이 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 활물질은 전체 전극 중량 대비 50~70 중량%로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0020] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 탄소나노튜브의 평균 직경은 110nm~130nm인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 활물질은 전체 전극 중량 대비 63 중량%로 포함되는 것을 특징으로 한다.
- [0022] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 활물질은 용매 내에서 농도 차이에 의한 확산을 통해 상기 탄소나노튜브의 내부에 유입되어 상기 유기 활물질-탄소나노튜브 복합체를 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0023] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)인 것을 특징으로 한다.

[0024] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 유기 활물질은 상기 탄소나노튜브의 양 끝단을 통해 상기 탄소나노튜브의 내부에 유입되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0025] 본 발명에 따른 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극은 친환경적이며 원료의 제한이 거의 없고 가벼울 뿐만 아니라 에너지 밀도, 출력 및 안정성 등이 우수한 장점이 있다.
- [0026] 또한, 유기 활물질을 속이 비어있는 탄소계 물질 즉, 탄소나노튜브에 채워넣음으로써 전기전도도를 증가시키고 유기 활물질이 전해질에 녹아 나오는 현상을 방지할 수 있다.
- [0027] 또한, 유기 활물질이 탄소나노튜브 내부에 존재함에 따라 유기 활물질로 인한 전자의 이동 방해 문제가 발생되지 않으며 알루미늄 기관과 탄소나노튜브의 접촉성 저하 문제도 발생되지 않는 장점이 있다.
- [0028] 또한, 유기 이차전지용 전극의 계면 저항이 낮으며, 자가 방전 특성이 나타나지 않고 전압이 일정하게 유지될 수 있고, 열적 안정성이 향상될 수 있다.
- [0029] 또한, 고율 특성, 충-방전 특성 및 수명 특성이 우수한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1은 종래 유기 활물질을 탄소나노튜브에 코팅한 유기 이차전지용 전극물질을 나타낸 SEM 사진이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 전극으로 사용될 수 있는 유기 활물질의 종류를 나열한 도면이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극에서 전기화학적 산화-환원 반응 과정을 나타내기 위한 도면이다.
- 도 4a는 일반적인 속이 비어있는 탄소나노튜브의 SEM 사진이다.
- 도 4b는 본 발명의 실시예에 따라 PTMA가 충전된 탄소나노튜브의 SEM 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 PTMA가 충전된 탄소나노튜브의 EXD결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 6a는 일반적인 속이 비어있는 탄소나노튜브의 TEM 사진이다.
- 도 6b는 본 발명의 일 실시예에 따라 PTMA가 충전된 탄소나노튜브의 SEM 사진 및 탄소 분포를 합성한 사진이다.
- 도 7a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 전극의 모습을 나타내기 위한 도면이다.
- 도 7b는 탄소나노튜브와 유기 활물질의 단순 혼합을 통해 제조한 전극의 모습을 나타내기 위한 도면이다.
- 도 8은 실시예 1과 비교예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극의 저항 임피던스를 비교한 그래프이다.
- 도 9는 실시예 1과 비교예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극의 자가 방전 특성을 비교한 그래프이다.
- 도 10a는 실시예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극의 열적 안정성을 나타낸 그래프이다.
- 도 10b는 순수한 PTMA 전극 물질의 열적 안정성을 나타낸 그래프이다.
- 도 11은 실시예 1과 비교예 1에 의해 제조된 나트륨 이차전지의 충-방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 12는 실시예 1과 비교예 1에 의해 제조된 나트륨 이차전지의 고율 방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 13은 실시예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극의 사이클에 따른 충-방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 14는 실시예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 15a는 실시예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극을 리튬이차전지에 적용하여 시험한 충-방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- 도 15b는 실시예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극을 리튬이차전지에 적용하여 시험한 수명 특성을 나타낸

그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하 첨부된 도면을 참조하면서 본 발명에 따른 바람직한 실시 예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0032] 본 발명의 이점 및 특징, 그리고 그것을 달성하는 방법은 첨부된 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다.
- [0033] 그러나, 본 발명은 이하에 개시되는 실시예들에 의해 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.
- [0034] 또한, 본 발명을 설명함에 있어 관련된 공지 기술 등이 본 발명의 요지를 흐리게 할 수 있다고 판단되는 경우 그에 관한 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0035] 본 발명에 따른 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극은, 탄소나노튜브와 유기 활물질을 포함하며, 상기 유기 활물질은 상기 탄소나노튜브의 내부에 포함되어 유기 활물질-탄소나노튜브 복합체를 형성하는 것을 특징으로 한다.
- [0036] 탄소나노튜브(carbon nanotube)는 1 개의 탄소 원자가 3개의 다른 탄소 원자와 결합한 육각형 벌집 모양의 튜브 형태로써 튜브 직경이 나노미터의 수준을 이루고 있는 물질을 말하며, 크기나 형태에 따라 단일벽 탄소 나노튜브(single-walled carbon nanotube, SWNT), 다중벽 탄소나노튜브(multi-walled carbon nanotube, MWNT), 다발형 탄소나노튜브(rope carbon nanotube) 등의 다양한 구조를 가지고 있다.
- [0037] 탄소나노튜브는 가벼우면서도 높은 전기 전도도, 화학적 안정성 및 큰 비표면적 등의 전기화학적 에너지 저장 장치의 전극 활물질로 매우 우수한 물성을 지니고 있기 때문에 이러한 탄소나노튜브의 우수한 특성들을 이용하여 반도체와 평판 디스플레이, 배터리, 고효율의 수소저장 매체 등 메모리 소자, 이차 전지, 나노집게 등과 같은 다양한 분야에 연구 및 활용되고 있다.
- [0038] 기존 유기 이차전지에는 전기전도도가 좋은 탄소계 물질과 유기 활물질을 단순 혼합하거나 탄소나노튜브의 외벽에 유기 활물질을 코팅 내지 부착하여 제조한 전극을 사용하였다.
- [0039] 이렇게 제조된 전극에서 유기 활물질의 중량은 전체 중량 대비 30~40% 이하에 해당하여 에너지 밀도가 낮고 유기 활물질이 전해질에 녹아 나옴에 따라 발생하는 전지의 단락이나 자가 방전을 방지할 수 없는 문제가 있다.
- [0040] 본 발명에서는 이러한 안정성 문제를 해결하고 전기화학적 특성을 향상시키기 위해 유기 활물질을 속이 비어있는 탄소계 물질 즉, 탄소나노튜브에 채워넣음으로써 전기전도도를 증가시키고 유기 활물질이 전해질에 녹아 나오는 현상을 방지하였다.
- [0041] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 전극으로 사용될 수 있는 유기 활물질의 종류를 나열한 도면이다.
- [0042] 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따라 전극으로 사용되는 상기 유기 활물질은 전도성 고분자, 템포(TEMPO, radical 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy), 퀴논(quinone), 무수물(anhydride) 기능기 등을 가지는 분자로서, 공액 탄화수소(Conjugated hydrocarbon), 공액 아민(Conjugated amine), 공액 티오에테르(Conjugated thioether), 오거노디설파이드(Organodisulfide), 티오에테르(Thioether), 나이트록실 라디칼(Nitroxyl radical), 공액 카보닐(Conjugated carbonyl) 구조의 유기물 및 이의 파생물 등으로 이루어지는 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니며, 전해질 내 리튬 혹은 소듐 이온 등과 반응할 수 있는 모든 유기 활물질을 포함할 수 있다.
- [0043] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 유기 활물질은 폴리(2,2,6,6-테트라메틸피페리디닐옥시-4-일-메타크릴레이트)(PTMA)일 수 있다.
- [0044] 본 발명에서는 상기 유기 활물질이 상기 탄소나노튜브 내부에 함유됨에 따라 고회성 폴리머 함유 전극을 제조할 수 있다.
- [0045] 여기서, 상기 탄소나노튜브는 상기 유기 활물질이 전해질에 용해되는 것을 방지하는 역할을 함과 동시에 효과적인

인 전기전도 특성을 나타내고, 네트워크와 같은 구조를 통해 안정적인 유기 전극 구조를 형성할 수 있다.

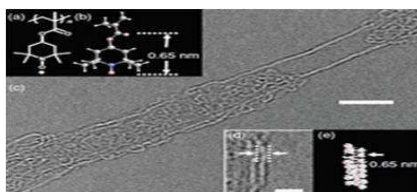
- [0046] 게다가, 상기 탄소나노튜브는 내부 중심에 큰 표면적을 갖는 빈 공간을 제공함에 따라 다량의 유기 활물질을 포함할 수 있다.
- [0047] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극에서 전기화학적 산화-환원 반응 과정을 나타내기 위한 도면이다.
- [0048] 도 3을 참조하면, 전자는 탄소나노튜브의 탄소 벽을 통하여 빠르게 이동하며, 전해질 내의 리튬 이온 혹은 소듐 이온과 같은 양이온은 탄소나노튜브 내부 유기 활물질과 상호 작용을 하게 된다.
- [0049] 다시 말해, 본 발명에 따른 유기 이차전지용 전극은 전해질 내 양이온과 산화-환원 반응이 이루어지며, 상기 유기 활물질은 상기 탄소나노튜브를 통해 전달되는 양이온과 산화-환원 반응이 이루어지는 것을 특징으로 한다.
- [0050] 여기서, 본 발명에 따른 상기 탄소나노튜브는 탄소계 물질로 탄소 섬유, 중형기공 탄소(CMK), 다공성 탄소 등이 사용될 수 있다.
- [0051] 본 발명에 따른 유기 활물질은 전체 전극 중량 대비 50~70 중량%로 포함되는 것을 특징으로 하며, 바람직하게 63 중량%로 포함될 수 있다.
- [0052] 이때, 상기 탄소나노튜브의 평균 직경은 110nm~130nm인 것이 바람직하며, 120nm인 것이 더욱 바람직하다.
- [0053] 본 발명에 따른 유기 활물질은 용매 내에서 농도 차이에 의한 확산을 통해 상기 탄소나노튜브의 내부에 유입됨으로써 상기 유기 활물질-탄소나노튜브 복합체를 형성할 수 있다.
- [0054] 여기서, 상기 용매는 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP)인 것이 바람직하나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0055] 확산 경로와 관련하여, 탄소나노튜브의 내벽과 외벽의 기공 사이즈는 매우 작기에 내벽과 외벽을 관통하여 유기 활물질이 이동되기 어려우며, 소정의 길이를 가지는 탄소나노튜브의 양 끝단은 개방되어 있으므로, 본 발명에 따른 유기 활물질은 상기 탄소나노튜브의 이러한 양 끝단을 통해 상기 탄소나노튜브의 내부로 유입될 수 있다.
- [0056] 이하 본 발명을 실시예 및 비교예에 기초하여 더욱 상세하게 설명하지만, 하기에 개시되는 본 발명의 실시 형태는 어디까지 예시로써, 본 발명의 범위는 이들의 실시 형태에 한정되지 않는다.
- [0057] 실시예 1. 유기 활물질-탄소나노튜브 복합체 제조
- [0058] 2,2,6,6-테트라메틸피페리딘 메타크릴레이트 모노머(2,2,6,6-tetramethylpiperidine methacrylate monomer)와 2,2'-아조-비스이소부티로니트릴 개시제(2,2'-azo-bisisobutyronitrile initiator)를 NaWO₄ 촉매의 존재 하에 과산화수소의 산화에 따른 라디칼 중합으로 PTMA를 제조하였다.
- [0059] 그리고, 화학 기상 증착(chemical vapor deposition, CVD)에 따라 120nm 평균 직경을 가진 탄소나노튜브를 제조하였다.
- [0060] 그 다음, 상기 PTMA를 탄소나노튜브를 함유한 N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone, NMP) 용매에 용해시켰으며, 상기 용매 내에서 상기 PTMA가 상기 탄소나노튜브의 내부 빈 공간으로 확산되었다.
- [0061] 상기 확산에 의해 PTMA가 충전된 탄소나노튜브를 건조시키고 아세톤 내에서 세척하였으며, 뒤이어 진공 필터링(vacuum filtering)에 의해 상기 탄소나노튜브 바깥에 존재하는 초과 PTMA를 제거하였다.
- [0062] 상기 용해, 확산 및 세척 공정을 3번씩 수행하여 상기 PTMA가 잘 충전된 탄소나노튜브를 제조하였다.
- [0063] 여기서, 상기 PTMA가 충전된 탄소나노튜브는 상술한 유기 활물질-탄소나노튜브 복합체를 의미한다.
- [0064] 이때, 상기 PTMA는 전체 전극 중량 대비 63%로 포함되었다.
- [0065] 비교예 1. 유기 활물질-탄소나노튜브 복합체 제조

- [0066] PTMA를 탄소나노튜브와 단순 혼합을 통해 전극을 제조하였으며, 이때, 상기 PTMA는 전체 전극 중량 대비 63중량 %로 포함되었다.
- [0067] 도 4a는 일반적인 속이 비어있는 탄소나노튜브의 SEM 사진이고, 도 4b는 본 발명의 실시예에 따라 PTMA가 충전된 탄소나노튜브의 SEM 사진이다.
- [0068] 도 4a 및 도 4b를 참조하면, 탄소나노튜브를 절단했을 때 속이 비어있는 것과 채워진 것을 비교할 수 있다.
- [0069] 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따라 PTMA가 충전된 탄소나노튜브의 EXD결과를 나타낸 그래프이며, 탄소나노튜브의 직경에 따라 원소의 분포를 나타내고 있다.
- [0070] 도 5를 참조하면, 탄소나노튜브의 중간에 PTMA의 구성원자인 O와 N의 양이 가장 많고 가장자리로 갈수록 줄어드는 것을 알 수 있다.
- [0071] 도 6a는 일반적인 속이 비어있는 탄소나노튜브의 TEM 사진이고, 도 6b는 본 발명의 일 실시예에 따라 PTMA가 충전된 탄소나노튜브의 SEM 사진 및 탄소 분포를 합성한 사진이다.
- [0072] 도 6a 및 도 6b를 참조하면, 속이 비어있는 탄소나노튜브는 내부가 밝으며 PTMA가 충전된 탄소나노튜브는 어두운 색을 띠며 PTMA의 구성 원소인 C의 분포가 중간에서 가장 높은 것을 알 수 있다.
- [0073] 도 7a는 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 전극의 모습을 나타내기 위한 도면이고, 도 7b는 탄소나노튜브와 유기 활물질의 단순 혼합을 통해 제조한 전극의 모습을 나타내기 위한 도면이다.
- [0074] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 탄소나노튜브와 유기 활물질은 알루미늄 기판에 적층되어 전극을 형성할 수 있다.
- [0075] 이때, 탄소나노튜브와 유기 활물질의 단순 혼합을 통해 제조한 전극의 경우에는 유기 활물질 층이 전극 표면을 덮고 있어 부도체 층이 형성되고, 탄소나노튜브 사이에 존재하는 유기 활물질로 인해 전자의 이동이 어려우며, 알루미늄 기판과 탄소나노튜브의 접촉성이 떨어지는 문제가 있다.
- [0076] 이와 달리, 본 발명의 일 실시예에 따라 제조한 전극의 경우에는 유기 활물질이 탄소나노튜브 내부에 존재함에 따라 유기 활물질로 인한 전자의 이동 방해 문제가 발생되지 않으며 알루미늄 기판과 탄소나노튜브의 접촉성 저하 문제도 발생되지 않는다.
- [0077] 도 8은 실시예 1과 비교예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극의 저항 임피던스를 비교한 그래프이다.
- [0078] 이때, 실시예 1은 PTMA-impregnated CNT, 비교예 1은 General PTMA-CNT composite로 도시되며, 이하에서도 동일한 의미로 사용된다.
- [0079] 즉, 도 8은 전극의 계면 저항을 비교하기 위한 임피던스 분석으로 반원을 형성하거나 변곡점을 지나기 직전의 x축 값이 계면 저항을 나타내는데, 비교예 1의 경우 부도체 층의 형성으로 큰 저항값을 가지는 것과 달리 실시예 1은 작은 저항값을 가지나, 본 발명에 따른 유기 이차전지용 전극의 계면 저항이 낮음을 알 수 있다.
- [0080] 도 9는 실시예 1과 비교예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극의 자가 방전 특성을 비교한 그래프이다.
- [0081] 도 9를 참조하면, 비교예 1의 경우 시간이 경과함에 따라 유기 활물질이 전해질에 녹아 나오게 되며, 전압이 감소하는 자가 방전 특성이 나타나지만, 실시예 1의 경우 유기 활물질이 탄소나노튜브 내부에 채워짐에 따라 시간이 경과해도 유기 활물질이 전해질에 녹아 나오지 않으며, 따라서 자가 방전 특성이 나타나지 않고 전압이 일정하게 유지될 수 있다.
- [0082] 도 10a는 실시예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극의 열적 안정성을 나타낸 그래프이고, 도 10b는 순수한 PTMA 전극 물질의 열적 안정성을 나타낸 그래프이다.
- [0083] 도 10a 및 도 10b를 참조하면, 순수한 PTMA(Bare PTMA) 전극 물질이 250도에 분해되지만, 실시예 1의 경우에는 PTMA가 탄소나노튜브 내부에 채워짐에 따라 340도에서 분해가 진행되는 것을 알 수 있는바, 열적 안정성 또한 개선됨을 확인할 수 있다.
- [0084] 도 11은 실시예 1과 비교예 1에 의해 제조된 나트륨 이차전지의 충-방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0085] 도 11을 참조하면, 실시예 1의 경우 비교예 1과 비교하여 전지 용량과 전지의 작동 전압에 해당하는 평탄 전압이 큰 것을 알 수 있으며, 방전 전압과 충전 전압이 거의 동일한 것을 알 수 있다.

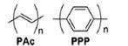
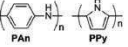
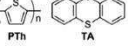
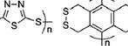
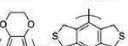
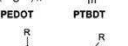
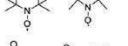
- [0086] 도 12는 실시예 1과 비교예 1에 의해 제조된 나트륨 이차전지의 고율 방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0087] 즉, 도 12는 전류 밀도에 따른 방전 용량을 비교한 것으로서, 실시예 1은 전지를 다양한 시간으로 고속 충전하더라도 비슷한 용량 특성을 유지하는 것을 알 수 있는데, 비교예 1은 다양한 시간으로 고속 충전을 하는 경우 용량이 크게 달라지는 것을 알 수 있는바, 비교예 1과 비교하여 실시예 1의 고율 특성이 우수한 것을 알 수 있다.
- [0088] 도 13은 실시예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극의 사이클에 따른 충-방전 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0089] 도 13을 참조하면, 실시예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극의 경우 1, 2, 5 사이클 등 다양한 사이클에 따라 큰 변화 없이 일정하게 충-방전 용량이 유지되는 것을 알 수 있다.
- [0090] 도 14는 실시예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극의 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0091] 도 14를 참조하면, 실시예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극의 경우 100회 가까이 충-방전을 진행하더라도 방전 용량이 거의 떨어지지 않는 것을 알 수 있으며, 충-방전에 따른 용량 차이도 거의 없는 것을 알 수 있다.
- [0092] 도 15a는 실시예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극을 리튬이차전지에 적용하여 시험한 충-방전 특성을 나타낸 그래프이고, 도 15b는 실시예 1에 의해 제조된 유기 이차전지용 전극을 리튬이차전지에 적용하여 시험한 수명 특성을 나타낸 그래프이다.
- [0093] 도 15a 및 15b를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 유기 이차전지용 전극을 리튬이차전지에 적용한 결과 우수한 충-방전 특성을 나타냄을 확인하였으며, 수명 특성 또한 우수함을 확인할 수 있었다.
- [0094] 지금까지 본 발명에 따른 탄소나노튜브를 이용한 유기 이차전지용 전극에 관한 구체적인 실시예에 관하여 설명하였으나, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않는 한도 내에서는 여러 가지 실시 변형이 가능함은 자명하다.
- [0095] 그러므로 본 발명의 범위에는 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안되며, 후술하는 특허등록 청구범위뿐만 아니라 이 특허등록 청구범위와 균등한 것들에 의해 정해져야 한다.
- [0096] 즉, 전술된 실시예는 모든 면에서 예시적인 것이며, 한정적인 것이 아닌 것으로 이해되어야 하며, 본 발명의 범위는 상세한 설명보다는 후술할 특허등록 청구범위에 의하여 나타내어지며, 그 특허등록 청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 등가 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본 발명의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

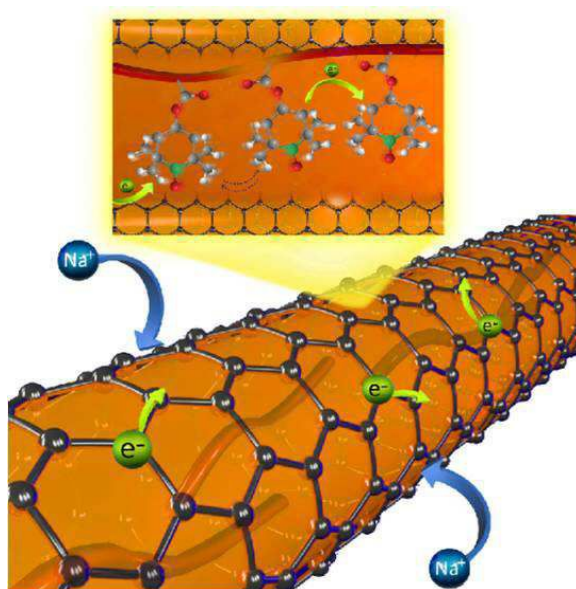
도면1



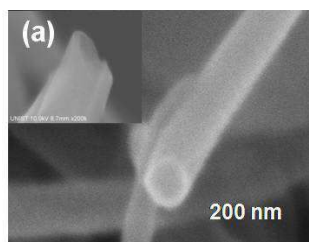
도면2

Structure	Redox mechanism	Examples
Conjugated hydrocarbon	$\left(\text{R} \right)_n^{\bullet+} \longleftrightarrow \left(\text{R} \right)_n \longleftrightarrow \left(\text{R} \right)_n^{\bullet-}$	 PAc, PPP
Conjugated amine	$\text{R}-\text{N}^{\bullet+}(\text{H})-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{N}(\text{H})-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{N}^{\bullet-}(\text{H})-\text{R}$	 PAn, PPy
Conjugated thioether	$\text{R}-\text{S}^{\bullet+}-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{S}-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{S}^{\bullet-}-\text{R}$	 PTh, TA
Organodisulfide	$\text{R}-\text{S}-\text{S}-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{S}^{\bullet+}-\text{S}-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{S}-\text{S}^{\bullet-}-\text{R}$	 PDMcT, PDTTA
Thioether (4e)	$\text{R}-\text{S}(\text{O})_2-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{S}(\text{O})-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{S}-\text{R}$	 PEDOT, PTBdT
Nitrosyl radical	$\text{R}-\text{N}(\text{O})-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{N}^{\bullet+}(\text{O})-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{N}(\text{O})-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{N}^{\bullet-}(\text{O})-\text{R}$	 AQ, NTCDA
Conjugated carbonyl	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{C}^{\bullet+}(\text{O})-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{R} \longleftrightarrow \text{R}-\text{C}^{\bullet-}(\text{O})-\text{R}$	 AQ, NTCDA

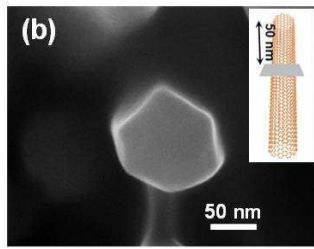
도면3



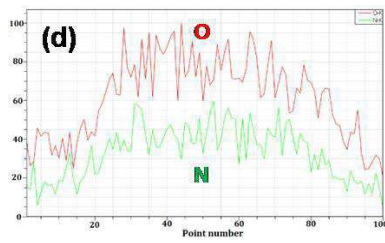
도면4a



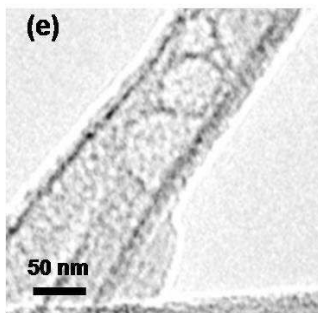
도면4b



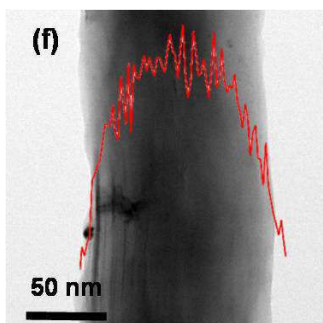
도면5



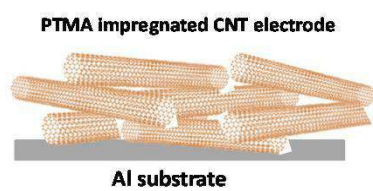
도면6a



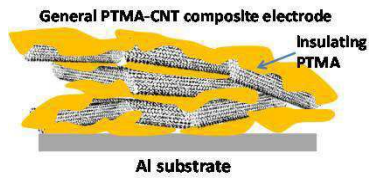
도면6b



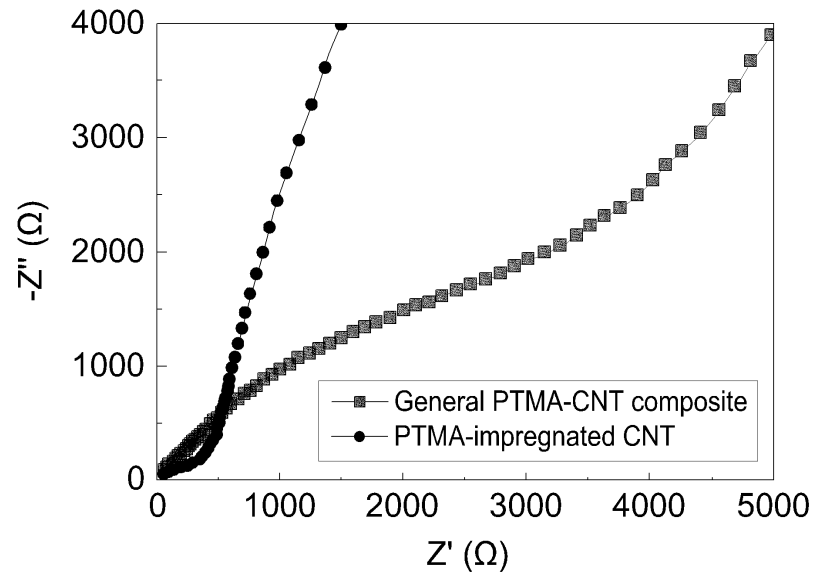
도면7a



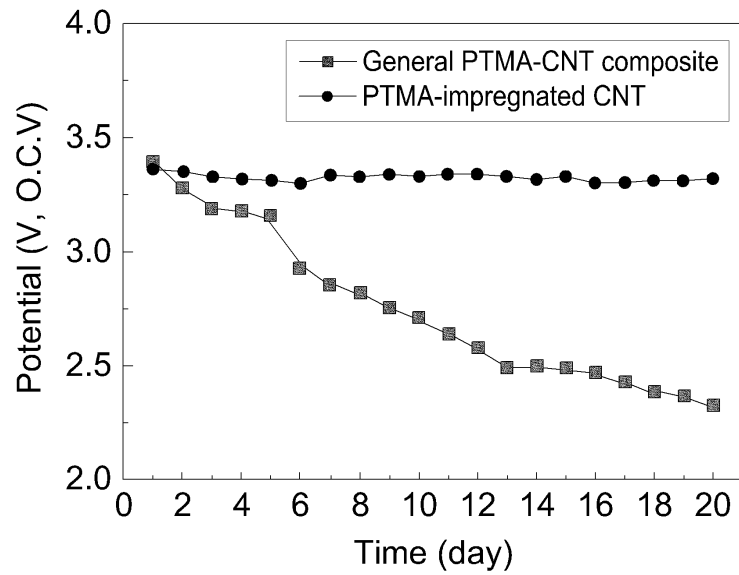
도면7b



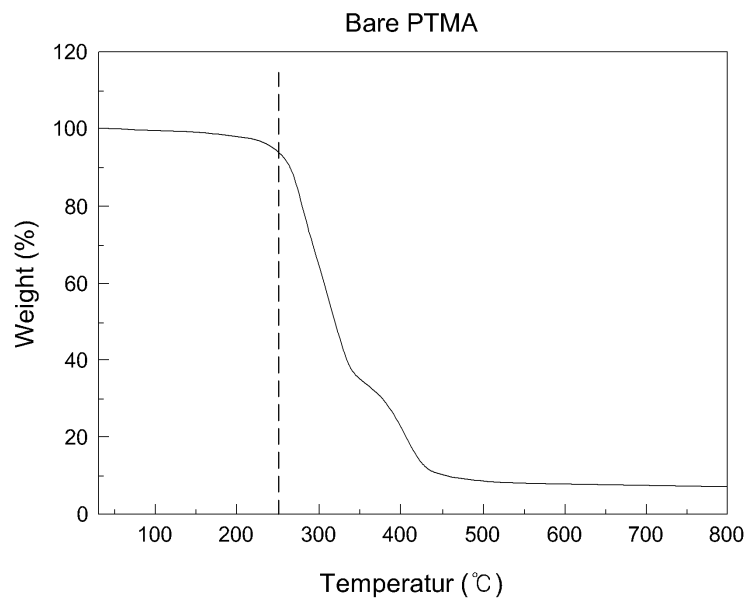
도면8



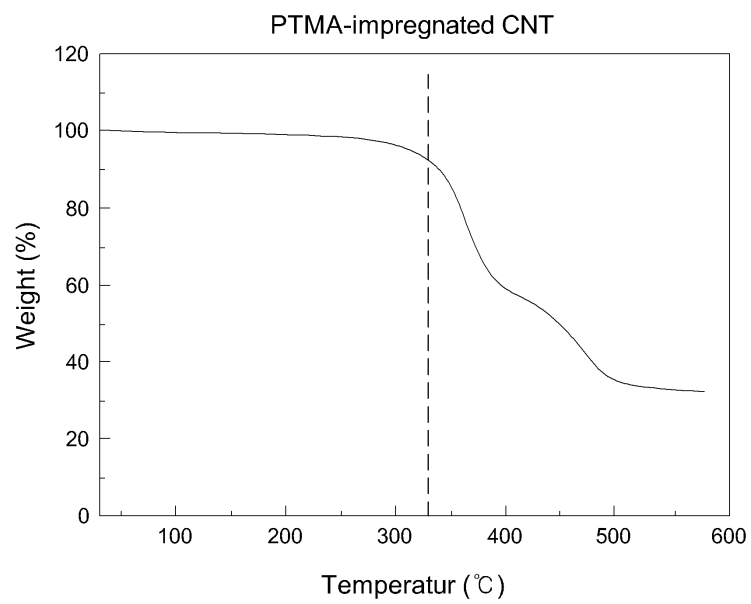
도면9



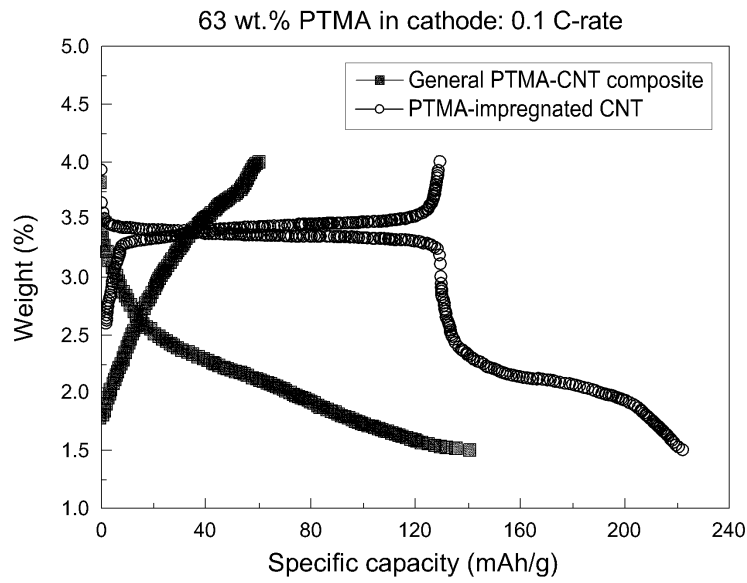
도면10a



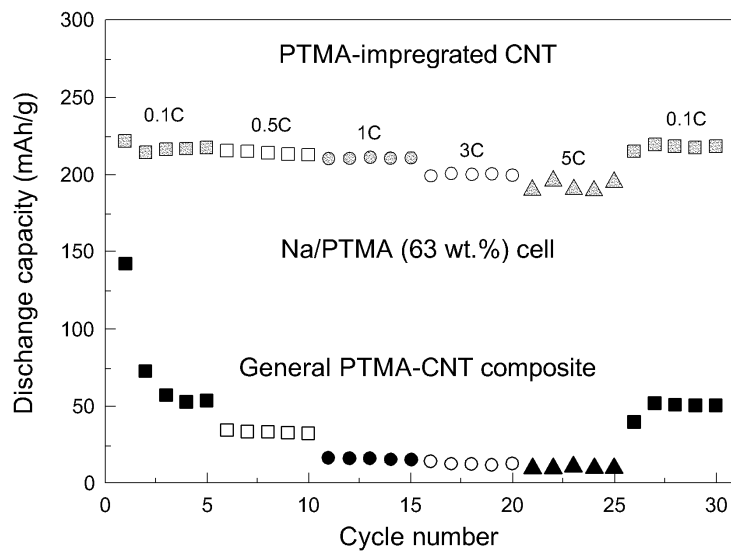
도면10b



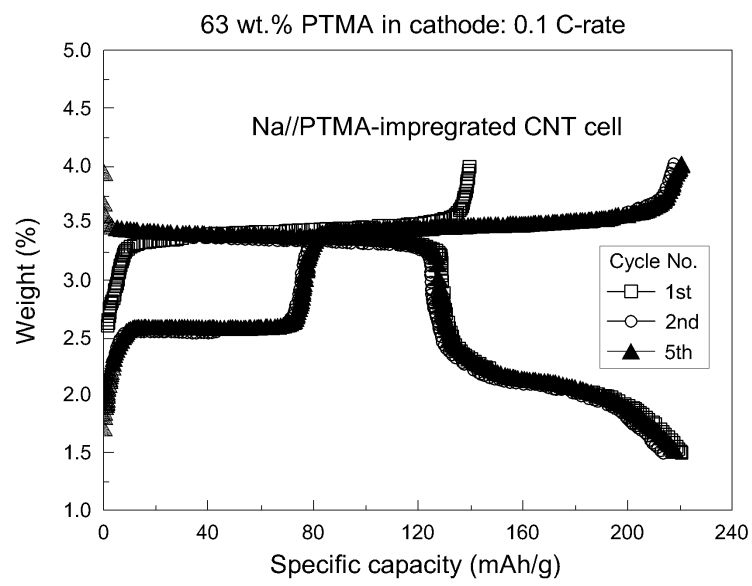
도면11



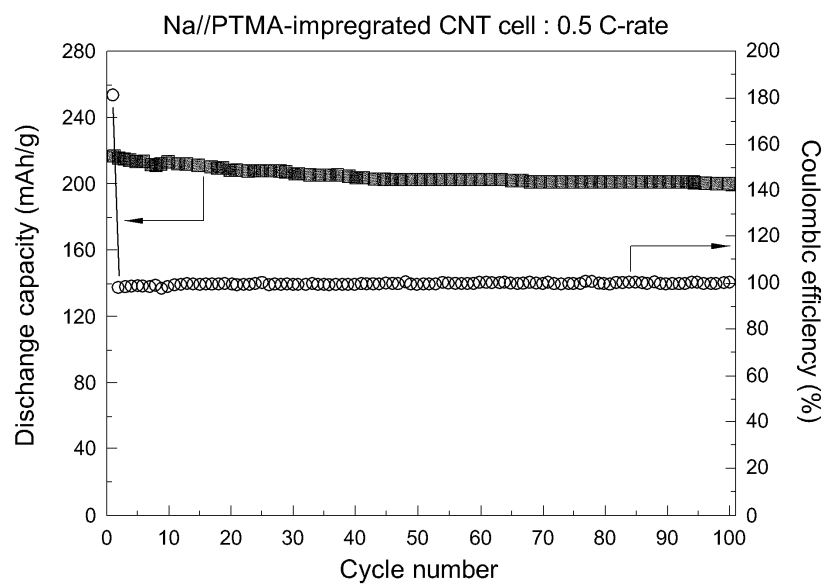
도면12



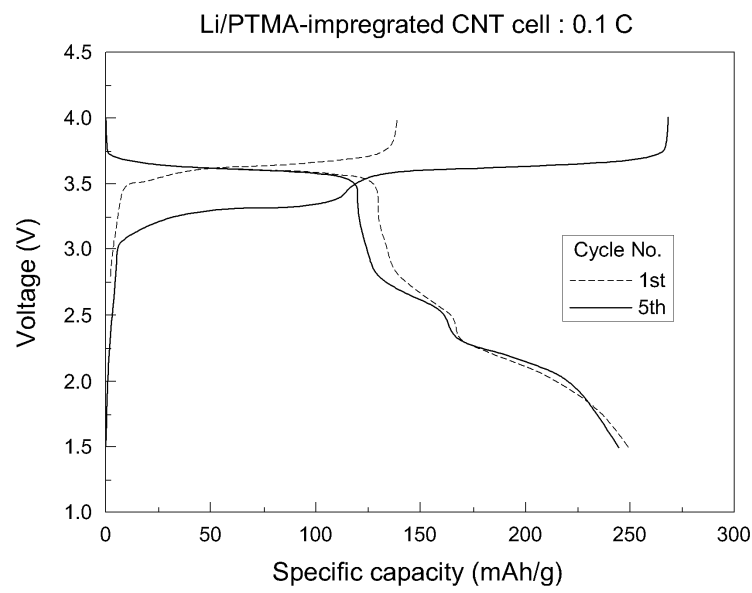
도면13



도면14



도면15a



도면15b

