

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0135518

(43) 공개일자 2022년10월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 12/08 (2015.01) H01M 4/139 (2010.01)

(52) CPC특허분류

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2021-0041293

(22) 출원일자 2021년03월30일

심사청구일자 2021년03월30일

(71) 출원인

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

대한민국(산림청 국립산림과학원장)

서울특별시 동대문구 회기로 57 (청량리동)

(72) 발명자

이상영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이용혁

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

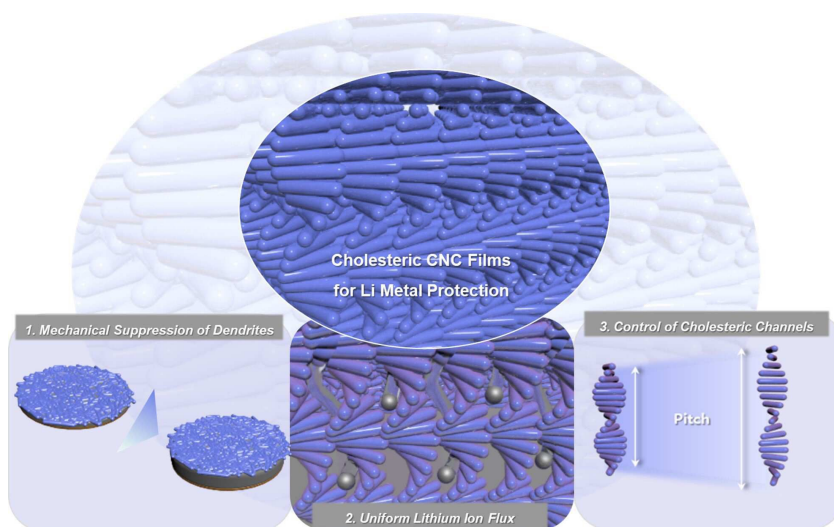
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 기능성 종이 기반 금속 보호막, 이를 포함하는 금속 전극 및 전지

(57) 요약

본 발명은, 기능성 종이 기반 금속 보호막, 이를 포함하는 금속 전극 및 전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 셀룰로오스 나노크리스탈(Cellulose Nanocrystal)을 포함하는, 리튬 함유 금속의 보호막, 이를 포함하는 리튬 함유 금속 전극 및 리튬 금속 전지에 관한 것이다. 더욱이, 본 발명은, 리튬 함유 금속 전극의 제조방법을 제공할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 12/08 (2019.01)

H01M 4/139 (2013.01)

(72) 발명자

권재경

서울특별시 강남구 개포로109길 21, 301동 101호(
개포동, 대청아파트)

이선영

경상남도 진주시 새평거로 30, 105동 2703호(평거
동, 엠코타운더프라하)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711112485

과제번호 2018R1A2A1A05019733

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)

연구과제명 포스트 리튬전지 및 헤테로콜로이드 화학 기반 고성능/자유형상 프린터블 전원시스

템

기 여 율 1/1

과제수행기관명 울산과학기술원

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

셀룰로오스 나노크리스탈(Cellulose Nanocrystal);
을 포함하는,
리튬 함유 금속의 보호막.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 보호막은, 콜레스테릭 기공을 포함하는 것인,
리튬 함유 금속의 보호막.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 기공은, 1 nm 내지 20 nm 크기를 갖는 것인,
리튬 함유 금속의 보호막.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 보호막은, 20 이상(GPa)의 모듈러스를 갖는 것인,
리튬 함유 금속의 보호막.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈은, 카르복실(Carboxylate), 카르복실알킬(carboxyalkyl), 포스페이트(phosphate), 알킬설포닉산(alkylsulfonic acid), 설페이트(Sulfate), 에스테르(Ester), 에테르(Ether), 아민(Amine) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 작용기를 포함하는 것인,
리튬 함유 금속의 보호막.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 보호막의 두께는, 1 μm 내지 20 μm 인 것인,

리튬 함유 금속의 보호막.

청구항 7

리튬 함유 금속 박막층; 및
상기 금속박막층 상에 형성된 보호막;
을 포함하고,
상기 보호막은, 셀룰로오스 나노크리스탈(Cellulose Nanocrystal)을 포함하는 것인,
리튬 함유 금속 전극.

청구항 8

제7항에 있어서,
상기 보호막은, 콜레스테릭 기공을 포함하는 것인,
리튬 함유 금속 전극.

청구항 9

제7항에 있어서,
상기 리튬 함유 금속은,
리튬 금속; 또는
리튬 금속, 및 S, P, O, Cl, Se, F, Br 및 I으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 리튬 함유 금속 화합물;을 포함하는 것인,
리튬 함유 금속 전극.

청구항 10

제7항의 리튬 함유 금속 전극을 포함하는 애노드;
분리막; 및
캐소드;
를 포함하는,
리튬 금속 전지.

청구항 11

리튬 함유 금속 박막을 준비하는 단계;
보호막을 준비하는 단계; 및
상기 보호막을 상기 리튬 함유 금속 박막 상에 전사하는 단계;
를 포함하고,
상기 보호막은, 셀룰로오스 나노크리스탈을 포함하는 것인,

리튬 함유 금속 전극의 제조방법

청구항 12

제11항에 있어서,
상기 보호막을 준비하는 단계는,
셀룰로오스 나노크리스탈 및 용매를 포함하는 조성물을 기재 상에 코팅하는 단계; 및
상기 코팅한 이후, 20 °C 내지 40 °C 온도 및 10 % 내지 60 % 습도에서 건조하는 단계;
를 포함하는 것인,
리튬 함유 금속 전극의 제조방법

청구항 13

제12항에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈은, 상기 조성물 중 0.01 중량% 내지 99 중량%로 포함되고,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈은, 2 nm 내지 5 nm 직경, 및 20 nm 내지 150 nm 길이를 갖는 것인,
리튬 함유 금속 전극의 제조방법

청구항 14

제12항에 있어서,
상기 셀룰로오스 나노크리스탈은, 100 m²/g 내지 1000 m²/g 비표면적 및 0.5 g/cm³ 내지 5 g/cm³ 밀도를 갖는 것
인,
리튬 함유 금속 전극의 제조방법

청구항 15

제12항에 있어서,
상기 전사하는 단계는, 상기 보호막을 리튬 함유 금속 박막에 압연(pressing)하여 전사하는 것인,
리튬 함유 금속 전극의 제조방법

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 기능성 종이 기반 금속 보호막, 이를 포함하는 금속 전극 및 전지에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 리튬 함유 금속의 보호막, 리튬 함유 금속 전극 및 리튬 금속 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 금속 전지는 높은 용량 및 낮은 환원 전위를 지닌 리튬 금속을 음극으로 사용하는 이차전지로서, 리튬-공기 전지나 리튬-설퍼 전지 등과 같은 다양한 형태로 연구개발되고 있고, 고에너지 밀도의 차세대 에너지 전지 시스템으로 각광받고 있다.

[0003] 리튬 금속 전지에 적용되는 리튬 금속 전극은, 리튬 금속이 매우 높은 이론 용량과 낮은 반응 전압을 갖기 때문에, 고에너지 밀도 이차전지 소재나 리튬이온전지를 대체할 차세대 전지의 음극물질로 관심을 받고 있으나, 수

지상 덴드라이트 형성과 낮은 쿨롱효율이라는 큰 문제점이 있다.

[0004] 즉, 리튬 금속을 음극으로 사용할 경우 전지 구동 시 여러 가지 요인으로 인하여 리튬 금속 표면에 전자 밀도의 불균일화가 일어나거나 전극 표면에 나뭇가지 형태의 리튬 덴드라이트(dendrite)가 생성되어 전극 표면에 돌기가 형성되고, 이들이 성장될 경우에 전극 표면이 매우 거칠어지고 불균일한 막을 형성할 수 있다. 또한, 불균일한 리튬 이온 플럭스를 야기하여 분리막의 손상 및 전지의 단락(short circuit)을 유발하고, 내부 단락 문제와 함께 리튬 덴드라이트 성장이 발생할 경우에 전지 내 온도가 상승하여 전지의 폭발 및 화재의 위험성이 있다.

[0005] 리튬 금속 음극은 불균일한 리튬 증착으로 인하여 리튬 덴드라이트가 성장하며 단락 현상을 초래할 뿐 아니라 용량에 기여하지 않는 Dead Li를 형성시키고, 대부분 과량의 리튬 소스(Source)를 지닌 두꺼운 리튬이 적용되므로 상용화하는데 기술적 어려움이 있다. 따라서, 리튬 금속의 반응 메커니즘을 이해하여 전지 안정성, 성능, 경량화를 해결하여 리튬 금속 음극의 상용화를 위한 기술 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 높은 강도 및 균일한 콜레스테릭 기공구조를 가지며, 금속, 특히 전지에 적용되는 금속 전극의 안정적인 보호막으로 활용될 수 있는, 리튬 함유 금속의 보호막을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은, 리튬 함유 금속 전극 상에 본 발명에 의한 보호막을 적용하여 전기화학적 성능 및 에너지 밀도가 향상된 리튬 함유 금속 전극을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 리튬 함유 금속 전극을 적용하여, 전기화학적 성능 및 에너지 밀도가 향상된 리튬 금속 전지를 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명은, 본 발명에 의한 리튬 함유 금속 전극의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 셀룰로오스 나노크리스탈(Cellulose Nanocrystal); 을 포함하는, 리튬 함유 금속의 보호막에 관한 것이다.

[0012] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 보호막은, 콜레스테릭 기공을 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 기공은, 1 nm 내지 20 nm 크기를 갖는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 보호막은, 20 이상(GPa)의 모듈러스를 갖는 것일 수 있다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은, 카르복실(Carboxylate), 카르복실알킬(carboxyalkyl), 포스페이트(phosphate), 알킬설폰산(alkylsulfonic acid), 설페이트(Sulfate), 에스테르(Ester), 에테르(Ether), 아민(Amine) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 작용기를 포함하는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 보호막의 두께는, 1 μm 내지 20 μm 인 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 리튬 함유 금속 박막층; 및 상기 금속박막층 상에 형성된 보호막; 을 포함하고, 상기 보호막은, 셀룰로오스 나노크리스탈(Cellulose Nanocrystal)을 포함하는 것인, 리튬 함유 금속 전극에 관한 것이다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 보호막은, 콜레스테릭 기공을 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 리튬 함유 금속은, 리튬 금속; 또는 리튬 금속, 및 S, P, O, Cl, Se, F, Br 및 I으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 리튬 함유 금속 화합물;을 포함하는 것일 수 있다.

- [0020] 본 발명에 의한 리튬 함유 금속 전극을 포함하는 애노드; 분리막; 및 캐소드; 를 포함하는, 리튬 금속 전지에 관한 것이다.
- [0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 리튬 함유 금속 박막을 준비하는 단계; 보호막을 준비하는 단계; 및 상기 보호막을 상기 리튬 함유 금속 박막 상에 전사하는 단계; 를 포함하고, 상기 보호막은, 셀룰로오스 나노크리스탈을 포함하는 것인, 리튬 함유 금속 전극의 제조방법에 관한 것이다.
- [0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 보호막을 준비하는 단계는, 셀룰로오스 나노크리스탈 및 용매를 포함하는 조성물을 기재 상에 코팅하는 단계; 및 상기 코팅한 이후, 20 °C 내지 40 °C 온도 및 10 % 내지 60 % 습도에서 건조하는 단계; 를 포함하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은, 상기 조성물 중 0.01 중량% 내지 99 중량%로 포함되고, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은, 2 nm 내지 5 nm 직경, 및 20 nm 내지 150 nm 길이를 갖는 것일 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은, 100 m²/g 내지 1000 m²/g 비표면적 및 0.5 g/cm³ 내지 5 g/cm³ 밀도를 갖는 것일 수 있다.
- [0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전사하는 단계는, 상기 보호막을 리튬 함유 금속 박막에 압연(pressing)하여 전사하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명은, 리튬 금속의 수지상 성장 및 높은 반응성 등으로 인한 전지 안정성, 에너지 밀도 저하 등의 문제로 상업화의 어려움을 해결할 수 있는, 보호막 및 이를 활용한 리튬 함유 금속 전극을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 셀룰로오스-나노크리스탈 기반의 보호막은, 균일한 구조적 특성에 따라 균일한 리튬 이온의 증착이 가능하며, 높은 모듈러스(Modulus)를 통해 리튬 덴드라이트를 물리적으로 억제할 수 있고, 이를 통해, 리튬 금속 음극의 안정화를 도모하여 리튬 금속 전지의 에너지 밀도를 증가시키고, 리튬 금속 전지의 상용화에 도움을 줄 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0027] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 보호막 표면의 기공 구조를 예시적으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0028] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0029] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0030] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0031] 이하, 본 발명의 리튬 함유 금속의 보호막, 리튬 함유 금속 전극, 리튬 금속 전지 및 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0032] 본 발명은, 리튬 함유 금속의 보호막에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 보호막은, 셀룰로오스 나노크리스탈(Cellulose Nanocrystal)을 포함하는 종이 기반의 보호막일 수 있다. 상기 보호막은, 강한 모듈러스(Modulus)를 갖는 나노셀룰로오스를 적용하여 균일한 콜레스테릭 기공구조의 막을 형성할 수 있다. 예를 들어, 도 1을 참조하면 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 보호막의 기공 구조를 예시적으로 나타낸 것으로, 상기 보호막은, 리튬 함유 금속 전극에 적용 시 물리적으로 리튬 덴드라이트 성장을 억제하고, 콜

레스테릭 구조를 통해 균일한 리튬 이온의 증착 확보에 유리한 환경을 제공할 수 있다.

- [0033] 본 발명의 일 예로, 상기 콜레스테릭 기공구조에서 기공의 크기는, 1 nm 내지 20 nm 이고, 상기 보호막의 모듈러스는 10 이상(GPa)을 이상일 수 있다. 상기 기공 크기 및 모듈러스 범위 내에서 안정적인 보호막의 기능이 가능하고, 작업 또는 작동 환경, 즉 리튬 금속 전지 내에서 리튬 함유 금속 표면에 발생하는 덴드라이트 등을 방지할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 일 예로, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은, 카르복실(Carboxylate), 카르복실알킬(carboxyalkyl), 포스페이트(phosphate), 알킬설폰산(alkylsulfonic acid), 설페이트(sulfate), 에스테르(ester), 에테르(ether), 아민(amine, RNH₂) 및 이들의 유도체로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 작용기를 포함할 수 있다. 상기 작용기는 상기 셀룰로오스 나노크리스탈의 하이드록시기(hydroxyl group)를 일부 또는 전체로 치환 또는 결합되거나 산화 또는 환원되어 개질된 것일 수 있으며, 상기 알킬은 탄소수 1 내지 30의 알킬일 수 있다.
- [0035] 본 발명의 일 예로, 상기 보호막의 두께는, 1 μm 내지 20 μm일 수 있고, 상기 범위 내에서 균일한 콜레스테릭 기공구조 형성에 유리하고, 안정적인 보호기능을 제공할 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 예로, 상기 리튬 함유 금속은, 리튬 금속, 리튬을 포함하는 금속화합물(예를 들어, 금속간 화합물 및/또는 합금) 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 상기 리튬 함유 화합물은, Li; 및 S, P, O, Cl, Se, F, Br, I, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, Si, Al, Fe, V, Mn, Ti, Mo, Cr, Nb 및 Pt으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 금속간 화합물 또는 합금일 수 있다.
- [0037] 본 발명은, 본 발명에 의한 보호막을 포함하는 리튬 함유 금속 전극에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 리튬 함유 금속 전극은, 리튬 함유 금속 박막층; 및 보호막; 을 포함하는 복합 전극일 수 있다.
- [0038] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 보호막은, 상기 리튬 함유 금속 박막층의 적어도 일면 또는 전체 상에 형성되며, 이는 강한 모듈러스(Modulus)를 지닌 셀룰로오스 나노크리스탈을 도입하여 물리적으로 리튬 함유 금속전극 표면에서 리튬 덴드라이트 성장을 억제하고, 균일한 콜레스테릭 구조를 통한 균일한 리튬 이온의 증착을 확보하여 전극의 안정성을 개선시키고, 보호막의 박막화를 통하여 전지의 에너지 밀도 향상에 기여할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 예로, 상기 보호막에서 상기 콜레스테릭 기공구조에서 기공의 크기는, 1 nm 내지 20 nm이고, 상기 보호막의 모듈러스는 10 이상(GPa)을 이상일 수 있다. 상기 기공 크기 및 모듈러스 범위 내에서 안정적인 보호층의 기능의 작도가 가능하고, 작업 또는 작동 환경, 즉 리튬 금속 전지 내에서 리튬 함유 금속 표면에 발생하는 덴드라이트 등을 방지할 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 예로, 상기 보호막의 두께는, 1 μm 내지 20 μm일 수 있고, 상기 범위 내에서 보호막의 박막화를 실현하고, 균일한 콜레스테릭 기공구조 형성에 유리하고, 박막화를 통해 전극 안정성을 높이고, 전기화학적 성능 및 에너지 밀도가 향상된 리튬 함유 금속 전극을 제공할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 예로, 상기 리튬 함유 금속 박막은, 리튬 금속, 리튬을 포함하는 금속화합물(예를 들어, 금속간 화합물 및/또는 합금) 또는 이 둘을 포함할 수 있다. 상기 리튬 함유 화합물은, Li; 및 S, P, O, Cl, Se, F, Br, I, Ni, Co, Cu, Zn, Ga, Ge, Si, Al, Fe, V, Mn, Ti, Mo, Cr, Nb 및 Pt으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 금속간 화합물 또는 합금일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 일 예로, 상기 리튬 함유 금속 박막은, 평면형 리튬 금속박이고, 상기 리튬 금속 박막층의 두께는, 1 nm 이상; 1 nm 내지 50 μm; 또는 10 nm 내지 10 μm일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 예로, 상기 리튬 금속 박막층은, 단독 자가 지지기가 어려울 경우에 지지체를 더 포함하고, 지지체는, 구리, 니켈, 스테인리스(SUS) 등을 포함하는 호일, 시트, 기판 등일 수 있다.
- [0044] 본 발명은, 본 발명에 의한 리튬 함유 금속 전극을 포함하는 리튬 금속 전지에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 리튬 금속 전지는, 리튬 함유 금속 전극을 포함하는 전극을 애노드(예를 들어, 음극)로 포함할 수 있다.
- [0045] 즉, 상기 리튬 금속 전지는, 셀룰로오스-나노크리스탈 기반의 보호층을 도입한 복합 전극을 적용함으로써, 상기 보호층의 균일한 구조적 특징에 의한 균일한 리튬 이온의 증착의 실현과, 높은 모듈러스를 통해 리튬 덴드라이트를 물리적으로 억제시켜 리튬금속 음극의 안정화와 에너지 밀도 및 성능이 개선된 리튬 금속 전지를 구현할 수 있다. 이외 전지의 작동 및 구현을 위한 구성, 예를 들어, 케이스(예를 들어, 양극), 분리막, 전해액 등을 더 포함할 수 있다. 또한, 상기 리튬 금속 전지는, 본 발명의 목적 및 범위를 벗어나지 않는다면, 본 발명의

기술 분야에서 통상적으로 알려진 구성 및/또는 구성을 추가할 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

- [0046] 본 발명은, 본 발명에 의한 리튬 함유 금속 전극의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 리튬 함유 금속 박막을 준비하는 단계; 보호막을 준비하는 단계; 및 보호막을 상기 리튬 함유 금속 박막 상에 전사하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 예로, 상기 리튬 함유 금속 박막을 준비하는 단계는, 상기 언급한 리튬 함유 금속 박막을 준비하는 단계이며, 성분, 두께 등은 상기 언급한 바와 같다.
- [0048] 본 발명의 일 예로, 상기 보호막을 준비하는 단계는, 셀룰로오스 나노크리스탈을 포함하는 박막을 형성하는 것으로, 코팅 조성물을 기재 상에 코팅하는 단계; 및 건조하는 단계;를 포함할 수 있다.
- [0049] 상기 코팅 조성물을 기재 상에 코팅하는 단계는, 셀룰로오스 나노크리스탈 및 용매를 포함하는 조성물을 형성하고, 이를 기재 상에 코팅할 수 있다.
- [0050] 상기 코팅 공정은, 용액 공정, 전착 등을 이용하여 기재 상에 코팅 및/또는 증착되어 제조될 수 있으며, 예를 들어, 스핀 코팅법, 롤(roll) 코팅법, 스프레이 코팅법, 플로(flow) 코팅법, 페인트브러싱(Paint Brushing), 침지-인상법(Dip-Drawing), 잉크젯프린팅(inkjet printing), 슬롯다이코팅(slot die coating), 노즐 프린팅법, 딥 코팅법, 전기영동증착법, 테이프 캐스팅법, 스크린 프린팅법, 패드(pad) 프린팅법, 닥터 블레이드 코팅법, 그래비어 프린팅법, 그래비어 오프셋 프린팅법 및 랭뮴어-블로제트(Langmuir-Blogett)법으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 이용할 수 있다.
- [0051] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물에서 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은, 100 m²/g 내지 1000 m²/g 비표면적; 1 g/cm³ 내지 3 g/cm³ 밀도(실온); 결정 밀도 0.5 내지 5 g/cm³; 결정분율 0.6 내지 1.0; 평균 입경 1 내지 100 μm; 결정 평균 직경 1 nm 내지 10 nm, 또는 2 nm 내지 5 nm; 결정 평균 길이 20 nm 내지 150 nm; 및 제타 포텐셜 -40 mV 내지 -30 mV; 중 적어도 하나 또는 둘 이상을 갖는 것일 수 있으며, 상기 범위 내에 포함되면 리튬 금속 상에 균일한 보호막을 형성하고, 리튬 금속 전극의 상정화 및 에너지 밀도 증가에 도울 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 예로, 상기 셀룰로오스 나노크리스탈은, 상기 조성물 중 0.01 중량% 내지 99 중량%; 0.1 중량% 내지 60 중량%; 또는 0.1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있으며, 상기 함량 범위 내에 포함되면 균일한 두께와 막의 박막화가 가능하고, 콜레스테릭 기공구조 형성에 유리할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물에서 용매는, 물, 유기용매 또는 이 둘을 포함할 수 있으며, 상기 유기용매는 수용성 유기용매일 수 있다. 예를 들어, 상기 수용성 용매는 물; 유기용매 또는 이 둘을 포함하고, 메탄올, 에탄올 및 이소프로판올과 같은 수용성 알코올, 아세톤 및 케톤 등의 친수성 용매를 포함할 수 있다. 또한, DMF(dimethylformamide), NMP(N-Methyl-2-pyrrolidone), 1,4-다이옥세인(1,4-dioxane), DMSO(dimethyl sulfoxide), 톨루엔, 메틸에틸케톤 등을 더 포함할 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 예로, 상기 조성물은, pH 6 내지 7를 나타낼 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 예로, 상기 건조하는 단계는, 상기 코팅막을 실온(rt) 이상, 20 °C 내지 40 °C 온도; 또는 25 °C 내지 30 °C 및 10 % 내지 60 %; 30 % 내지 50 % 습도(상대 또는 절대 습도)에서 건조하는 단계이다.
- [0056] 본 발명의 일 예로, 상기 전사하는 단계는, 상기 보호막을 리튬 함유 금속 박막에 전사하는 단계이며, 예를 들어, 기재/보호막을 압연(pressing)하여 리튬 함유 금속 박막에 전사할 수 있다.
- [0057] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.
- [0058] **실시예**
- [0059] 셀룰로오스 나노크리스탈(제조사: university of MAINE)을 물에 분산시킨 후, 해당 용액(약 0.1-1wt%)을 캐스팅하여 기판 위에 건조시켜 보호층을 제조하고, 건조하였다(온도: 25-30 °C, 습도 : 40-50%). 제조된 보호층은 Pressing 방식을 통해 리튬 금속 음극 위에 전사시켜, 보호층(두께: 1 μm)과 리튬 금속 음극(두께: 20 μm) 일체화된 복합 음극을 제조하였다.
- [0060] 본 발명은, 균일한 구조적 특성에 따라 균일한 리튬 이온의 증착이 가능하며, 강한 모듈러스(Modulus)를 통해

리튬 덴드라이트를 물리적으로 억제 가능한, 셀룰로오스 나노크리스탈 기반의 보호막, 이를 이용하여 리튬 금속 음극의 안정화를 도모하고, 더 나아가 리튬 금속 전지의 안정성과 성능을 향상시킬 수 있다 (200 사이클 후의 용량 유지율 = 77 %, 충전/방전 율속 = 0.3 C/0.5 C).

[0061] 즉, 리튬 덴드라이트 성장을 억제하기 위하여 강한 모듈러스(Modulus)를 지닌 나노셀룰로오스를 사용하고, 제조 조건 및 공정을 제어하여 균일한 콜레스테릭 기공구조를 지닌 리튬 금속 보호층을 제조하여 안정한 리튬 금속 전지용 보호막을 구현할 수 있다. 본 발명은, 셀룰로오스-나노크리스탈을 사용하여 물리적으로 리튬 덴드라이트를 억제함으로써, 콜레스테릭 구조를 통해 리튬 이온의 균일한 증착을 가능하게 하여 안정한 리튬 금속 기반 음극을 제조할 뿐만 아니라, 리튬 금속의 박막화가 가능하여 전지의 경량화를 실현시킬 수 있다.

[0062] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

도면1

