



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월20일

(11) 등록번호 10-1749043

(24) 등록일자 2017년06월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*H01M 4/133* (2010.01) *H01G 9/00* (2006.01)*H01M 4/04* (2006.01) *H01M 4/583* (2010.01)*H01M 4/66* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7018527

(22) 출원일자(국제) 2010년12월14일

심사청구일자 2015년12월14일

(85) 번역문제출일자 2012년07월16일

(65) 공개번호 10-2012-0109557

(43) 공개일자 2012년10월08일

(86) 국제출원번호 PCT/US2010/060349

(87) 국제공개번호 WO 2011/075489

국제공개일자 2011년06월23일

(30) 우선권주장

61/288,025 2009년12월18일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004273433 A

YJ Lee et al., SCIENCE. 324.

pp.1051-1055(2009.04.2. 온라인 게재)\*

JP2006339104 A\*

JP2008100895 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

몰레클라 래바 디자인 엘엘씨

미국 텍사스 오스틴 팟츠휴 로드 13477 (우편번호: 78736)

(72) 발명자

보스누 클리브 피.

미국 텍사스 78620 드리핑 스트리밍 세틀러스 트레일 12001

스와거 컬트 더블유.

미국 텍사스 78731 오스틴 와터스 애지 코브 4211

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 27 항

심사관 : 조상우

(54) 발명의 명칭 박리형 마이크로튜불 및 공간제어 부착형 나노크기 입자 및 층을 포함하는 고성능 에너지 저장 및 포집 디바이스

**(57) 요 약**

본 개시내용은 전기활성 또는 광활성 나노크기 입자들 또는 층들이 부착된 박리형 나노튜불들을 포함하는 전극 재료를 갖는 에너지 저장 또는 포집 디바이스와, 그러한 디바이스 제작 방법에 관한 것이다. 박리형 나노튜불들 및 부착된 나노크기 입자들 및 층들은 전극들을 형성하기 위해 코팅, 용해, 또는 주조 압출 또는 용융 압출과 같은 방법들에 의하여 용이하게 제작될 수 있다. 전해질은 또한 나노튜브들을 분산하기 위해 그리고 용융 제작법이 가능하도록 폴리머 형태로 또한 사용될 수 있다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- a) 적어도 2개의 전극들;
- b) 합성된 그대로의 상태(as-synthesized state)로부터 박리된(exfoliated) 탄소 또는 실리콘 나노튜브들을 포함하는 상기 전극들 중 적어도 하나의 전극으로서, 상기 박리된 탄소 또는 실리콘 나노튜브에 전기활성 나노크기 입자들, 전기활성 나노크기 층들, 광활성 나노크기 입자들 또는 광활성 나노크기 층들이 부착되어 있으며, 상기 전기활성 나노크기 입자들, 전기활성 나노크기 층들, 광활성 나노크기 입자들 또는 광활성 나노크기 층들이 적어도 하나의 정전 또는 공유 결합에 의하여 상기 탄소 또는 실리콘 나노튜브에 바로 부착되는(held next), 상기 전극들 중 적어도 하나의 전극; 및
- c) 적어도 2개의 집전기들을 포함하고,

당해 적어도 2개의 집전기들이 각각 전극과 접촉하거나, 또는 상기 전극이 집전기로서 또한 작용하는, 디바이스로서,

상기 디바이스가 에너지 저장 및 포집용인, 디바이스.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 전기활성 나노크기 입자들, 전기활성 나노크기 층들, 광활성 나노크기 입자들 또는 광활성 나노크기 층들이  $\text{LiFePO}_4$  나노크리스탈이고, 결합 사이트가  $\text{LiCO}_3$ 를 포함하는, 디바이스.

#### 청구항 4

- a) 적어도 2개의 전극들;
- b) 합성된 그대로로부터 박리된 탄소 또는 실리콘 나노튜브들을 포함하는 상기 전극들 중 적어도 하나의 전극으로서, 상기 박리된 탄소 또는 실리콘 나노튜브에 전기활성 나노크기 입자들, 전기활성 나노크기 층들, 광활성 나노크기 입자들 또는 광활성 나노크기 층들이 부착되어 있으며, 상기 전기활성 나노크기 입자들, 전기활성 나노크기 층들, 광활성 나노크기 입자들 또는 광활성 나노크기 층들이 적어도 하나의 정전 또는 공유 결합에 의하여 상기 탄소 또는 실리콘 나노튜브에 바로 부착되는, 상기 전극들 중 적어도 하나의 전극;
- c) 적어도 2개의 집전기들; 및
- d) 상기 전극들 사이에 배치된 전해질을 포함하고,

당해 적어도 2개의 집전기들이 각각 전극과 접촉하거나, 또는 상기 전극이 집전기로서 또한 작용하는, 디바이스로서,

상기 디바이스가 에너지 저장용인, 디바이스.

#### 청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 디바이스가 e) 상기 전해질 내에서 이온 유동을 허용하면서 상기 전극들 사이에 전기 절연을 제공하도록 상기 전해질 내에 배치된 분리기를 추가로 포함하는, 디바이스.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 전극들 또는 집전기들은 단일벽의 탄소 나노튜브들을 포함하고, 여기서, 상기 나노튜브가 산화된 나노튜브인, 디바이스.

#### 청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 전극들 또는 집전기들은 단일벽의 탄소 나노튜브들을 포함하고, 여기서, 상기 나노튜브가 산화된 나노튜브인, 디바이스.

#### 청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 단일벽의 탄소 나노튜브들은 전도성 타입인, 디바이스.

#### 청구항 9

제 7 항에 있어서,

상기 단일벽의 탄소 나노튜브들은 전도성 타입인, 디바이스.

#### 청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 전극들 또는 집전기들은 0.2 마이크로미터보다 큰 길이를 갖는 나노튜브들을 포함하는, 디바이스.

#### 청구항 11

제 4 항에 있어서,

상기 전극들 또는 집전기들은 0.2 마이크로미터보다 큰 길이를 갖는 나노튜브들을 포함하는, 디바이스.

#### 청구항 12

제 10 항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브들은 박리후 보다 좁은 분포의 길이를 갖는, 디바이스.

#### 청구항 13

제 11 항에 있어서,

상기 탄소 나노튜브들은 박리후 보다 좁은 분포의 길이를 갖는, 디바이스.

#### 청구항 14

삭제

#### 청구항 15

삭제

#### 청구항 16

제 1 항에 있어서,

나노튜브들을 포함하는 상기 전극들 중 적어도 하나는 전자 전이체인 표면활성제와 접촉하는, 디바이스.

#### 청구항 17

제 4 항에 있어서,

나노튜브들을 포함하는 상기 전극들 중 적어도 하나는 전해질 또는 전자 전이체인 표면활성제와 접촉하는, 디바

이스.

#### 청구항 18

제 1 항에 있어서,

상기 전극 또는 집전기 내의 상기 탄소 또는 실리콘 나노튜브들은 배향되어 있는(oriented), 디바이스.

#### 청구항 19

제 4 항에 있어서,

상기 전극 또는 집전기 내의 상기 탄소 또는 실리콘 나노튜브들은 배향되어 있는, 디바이스.

#### 청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 나노튜브들은 전도성 폴리머들과 혼합되는, 디바이스.

#### 청구항 21

제 4 항에 있어서,

상기 나노튜브들은 전도성 폴리머들과 혼합되는, 디바이스.

#### 청구항 22

a) 적어도 2개의 전극들;

b) 합성된 그대로의 상태로부터 박리된 탄소 또는 실리콘 나노튜브들을 포함하는 상기 전극들 중 적어도 하나의 전극으로서, 상기 박리된 탄소 또는 실리콘 나노튜브에 전기활성 나노크기 입자들, 전기활성 나노크기 층들, 광활성 나노크기 입자들 또는 광활성 나노크기 층들이 부착되어 있으며, 상기 전기활성 나노크기 입자들, 전기활성 나노크기 층들, 광활성 나노크기 입자들 또는 광활성 나노크기 층들이 적어도 하나의 정전 또는 공유 결합에 의하여 상기 탄소 또는 실리콘 나노튜브에 바로 부착되는, 상기 전극들 중 적어도 하나의 전극; 및

c) 리튬 염을 포함하는 전해질을 포함하는, 디바이스로서,

상기 디바이스가 에너지 저장 또는 에너지 포집용인, 디바이스.

#### 청구항 23

제 22 항에 있어서,

상기 전해질 c)이 리튬 염과 유기 용체를 포함하는, 디바이스.

#### 청구항 24

제 22 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 전극은 단일벽의 탄소 나노튜브들을 포함하고, 여기서, 단일벽 탄소 나노튜브들은 전도성 타입인, 디바이스.

#### 청구항 25

제 22 항에 있어서,

상기 적어도 하나의 전극은 0.02 마이크로미터보다 큰 길이를 갖는 나노튜브들을 포함하는, 디바이스.

#### 청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 나노튜브들은 박리후 보다 좁은 분포의 길이를 갖는, 디바이스.

**청구항 27**

제 22 항에 있어서,

상기 나노튜브들은 배향되어 있는, 디바이스.

**청구항 28**

삭제

**청구항 29**

매체 내에 박리형 나노튜브들을 분산시켜 전극을 만드는 단계, 및

상기 전극을 유전체 또는 전해질로서 작용하는 다른 매체들과 결합시키는 단계를 포함하는, 디바이스 제작 방법으로서,

상기 박리형 나노튜브에 전기활성 나노크기 입자들, 전기활성 나노크기 층들, 광활성 나노크기 입자들 또는 광활성 나노크기 층들이 부착되어 있으며, 상기 전기활성 나노크기 입자들, 전기활성 나노크기 층들, 광활성 나노크기 입자들 또는 광활성 나노크기 층들이 적어도 하나의 정전 또는 공유 결합에 의하여 상기 나노튜브에 바로 부착되고, 상기 디바이스가 에너지 저장 또는 에너지 포집용인, 디바이스 제작 방법.

**청구항 30**

제 29 항에 있어서,

상기 결합은 다중층 다이들 또는 다중층 발생기들을 통한 공압출을 사용하여 실시되는, 디바이스 제작 방법.

**청구항 31**

제 29 항에 있어서,

상기 전극 및 상기 매체를 주조, 분무, 페이스트 도포, 압축, 또는 스트레칭에 의해 조립하여 필요한 형태를 부여하는 것을 포함하는, 디바이스 제작 방법.

**청구항 32**

삭제

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본원은 개시 내용 전체가 본원에 합체되어 있는, 2009년 12월 18일 출원된 미국 특허출원 제 61/288,025호의 우선권을 주장한다.

[0002] 본 개시내용은 일반적으로 개선된 에너지 저장 또는 포집 디바이스에 관한 것이며, 특히 박리된 마이크로튜불(micortubule)을 포함하고 나노크기 입자들 또는 층들이 부착된 구성요소들을 이용하는 배터리, 울트라캐파시터(ultracapacitor) 및 광전소자(photovoltaics)에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0003] 탄소 나노튜브들(CNTs)은 고강도 및 전기 전도성의 개별적인 나노튜브 성질들 때문에 에너지 저장 디바이스에 사용하기에 매력적인 재료로 여겨지고 있다. 탄소 나노튜브들은 미국특허 제 7,060,390호에 기재된 바와 같이, 그라핀(graphene) 층들을 갖는 리튬 이온 인터칼레이션(intercalation) 때문에 리튬 이온 배터리에서 잠재적으로 유용한 것으로 인식되고 있다. 탄소 나노튜브들, 특히 단일벽 및 이중벽의 탄소 나노튜브들의 현재의 폭넓은 사용에 대한 어려움은 나노튜브 집합체들을 개별적으로 분산된 상태(즉, 박리된 상태)로 완전히 분리하기 위해 강력하고 효율적이고 무해한 방법이 없다는 것이다. 따라서, 에너지 저장 디바이스들에서 탄소 나노튜브들의 종래 사용은 활성 표면적에 충분히 접근할 수 없어서 성능이 제한되어 있다. 마찬가지로 CNTs는 촉매 잔류물과 그들의 합성으로부터 발생하는 비튜브형(non-tubular) 탄소 구조들의 제거를 통해 고순도(> 약 96중량%)를 달성하

기가 어렵다.

[0004] CNTs를 박리하는데 있어서의 장애물은 그들의 합성 직후에 투브들이 보통 번들 또는 로프라고 부르는 것으로 유도하는 평행한 배열로 용이하게 결집되기 때문에 발생한다. 그 결과 투브 오버랩의 나노미터 마다 약 20kbT의 가공할 반데르 발스(van der Waals) 결합 에너지가 초래되고, 따라서 완전히 분리하기가 매우 어려운 집합체가 형성된다. 반데르 발스 힘들을 극복하기 위해 다양한 방법들이 이용되고 있고, 예를 들어, 투브의 화학적 관능화(tube chemical functionalization) 및 표면활성제 등이 있다. 이러한 방법들은 초기 투브 길이의 심한 감소 이후에 박리형 나노튜브들을 높은 수율로 생산하는 데에만 성공하고 있다. 길이가 많이 감소된 탄소 나노튜브들은 열약한 강도 및 전도도를 갖게 되고 따라서 에너지 저장 또는 포집 디바이스에서 충분한 성능을 제한하고 있다.

[0005] 정렬된 탄소 나노튜브들은 여전히 탄소 나노튜브들의 국소적 군집(clumping)을 초래하여 활성 표면적을 감소시키는 상당한 반데르 발스 회합(association)들을 갖는다. 또한, 정렬된 탄소 나노튜브 복합체들에 대한 도전은 투브 방향의 크랙킹(cracking)이 무작위 배향되어 있는(oriented) 탄소 나노튜브 복합체들보다 더 용이하게 발생할 수 있다는 것이다. 덧붙여, 탄소 나노튜브들을 수직방향 어레이로 성장시키며 상업적인 전극들의 제작시에 탄소 나노튜브들을 취급하기 위한 특수 기술과 관련된 비용은 엄청나게 많이 들 것으로 생각된다.

[0006] 리튬(Li) 이온 배터리들은 다른 재충전식 배터리 기술에 비하여 그들의 우수한 에너지 밀도로 인하여 휴대용 전자기기에서부터 전기차에 이르기까지 응용분야에서 상당한 주목을 받고 있다. 그러나, 경량이고 얇은 고성능의 리튬 이온 배터리에 대한 수요는 이용가능한 최고의 안전도를 유지하면서 배터리 성능, 사이클 수명 및 충전-방전율(charge-discharge rate)을 연장시키기 위해 개선된 전극들 및 전해질 모두의 일치된 개선을 필요하게 만든다.

[0007] 차량을 위한 리튬 이온 배터리는 대표적으로 배터리 및 시스템 비용면에서 체적/중량 조건(volume/weight requirements)을 충족하며 셀들의 수를 감소시키기 위해 현재 이용가능한 것보다 3배가 높은 에너지 밀도를 필요로 한다. 리튬 배터리는 단락(내부 단락을 포함), 과충전, 과방전, 크러시(crush) 화재에 노출됨 및/또는 기타 고온 환경과 같은 가혹한 상태들에 대해 본래부터 내성이 없다. 이러한 대형 (에너지) 배터리에서 리튬 화학제를 사용하면 이러한 문제들을 다루는 절박함이 증가된다. 15년의 수명, 또는 300,000 HEV 사이클 또는 5,000 EV 사이클을 달성할 수 있는 능력은 종래 리튬 이온 배터리에서는 증명되지 않으며, 전극들의 불량한 체적 팽창/파괴와, 약 4 V보다 높은 전압에서 리튬과 전해질의 부반응으로 인하여 어려운 것으로 예상되고 있다.

[0008] 배터리는 일반적으로 캐소드(cathode), 애노드(anode) 및 전해질을 포함한다. 통상적으로, 리튬 이온 배터리의 애노드를 위한 가장 인기있는 재료는 흑연이다. 캐소드는 일반적으로 3가지 재료: 즉 리튬 코발트 산화물과 같은 적층 산화물, 리튬 철 인산염과 같은 폴리아니온(polyanion)에 기초한 하나, 또는 리튬 망간 산화물과 같은 스피넬(spinel) 중 하나이다. 소니에 의해 상업화된 보통의 리튬 이온 배터리는 캐소드 재료로서 무기 화합물, LiCoO<sub>2</sub>를 사용하고 애노드에서 흑연을 사용한다. LiCoO<sub>2</sub>는 Li 및 Co 양이온들이 최밀충전(close-packed) 산소 어레이에서 에지-공유 팔면체 사이트(edge-sharing octahedral site)의 교번 층들을 채우는 능면체 구조를 갖는다. 층전 중에, 리튬은 캐소드 층들에서 디인터컬레이트(de-intercalate)되고, 전해질 매체에서 분리기 박막을 가로질러 운송되고, 다음에 탄소 애노드 내로 인터컬레이트된다. 방전 과정에서, 리튬 이온들은 애노드로부터 디인터컬레이트되고 다시 캐소드 내의 층들 사이의 빈 팔면체 사이트로 인터컬레이트된다. 애노드, 캐소드 및 전해질을 위한 재료의 선택에 따라, 리튬 이온 배터리의 전압, 용량, 수명 및 안전이 극적으로 변할 수 있다. 배터리들에서의 도전은 일반적으로 방전 중에 애노드에서 발생한 열을 관리하는 것이다. 이 열은 전해질의 열화를 초래하고 따라서 시간에 따라 에너지 용량을 감소시킨다.

[0009] 비에너지 밀도(specific energy density)(중량당 또는 체적당)는 동작 전압과 가역 용량 모두와 관련되어 있다. 동작 전압은 산화환원 과정의 전위에 의존하고, 가역 용량은 리튬 인터컬레이션의 가역량에 의해 제한된다. 이 용가능한 산화환원쌍은 더 높고 적절한 전위 범위에 있어야 하고, 재료의 구조는 고용량을 얻기 위해 넓은 조성 범위에서 안정성을 가져야 한다.

[0010] 전기화학 리튬 삽입/추출 반응은 격자 내에서의 리튬 이온 확산과 입자면 상의 전하 이송 과정 모두를 포함한다. 따라서, 전극의 전도도는 활성 재료 벌크에서의 리튬 이온 전도도와 전극의 전자 전도도를 포함한다. 전자 고전도도는 내부저항을 낮게 유지하는데 도움을 줄 수 있으며 우수한 전력 밀도를 부여한다. 이러한 결핍을 극복하기 위한 루트들은 WO 2009/133807에 기재된 바와 같이, 입자 크기의 감소와, 탄소와 같은 전도체의 코팅에 의한 전자 전도도의 증가를 포함한다.

- [0011] 실리콘 나노와이어들은 그들 본래의 저장 용량이  $4200 \text{ mAh g}^{-1}$ 이기 때문에 미래의 배터리 응용을 위해 높은 잠재성을 갖는 것으로 나타나 있다. 그러나, 실리콘은  $\text{Li}^+$  삽입시에 300% 넘게 확장하고, 이는 충전/방전 사이클에서 심각한 크랙킹 문제를 일으킨다. US 2008/0280207호는 용량을 향상시키는데 유익한 것으로서 탄소 나노튜브들의 병렬 어레이 둘레에 실리콘층(나노와이어가 아님)으로 이루어진 애노드 구조를 개시하고 있다. 실리콘층은  $\text{SiH}_4$ 의 화학증착을 사용함으로써 증착된다. 탄소 나노튜브들은 또한 박리되지 않는다.
- [0012] 폴리아닐린, 폴리피롤 및 폴리비닐리덴 플루오라이드와 같은 전도성 또는 고유전성 폴리머들은 가끔 전기활성 입자들의 결합제용으로 선택되고 있다.
- [0013] 가장 인기있는 전해질은, 간단한 알콜 및 글리콜의 카보네이트 또는 에스테르가 용제로서 흔히 사용되는 액체-타입 전해질이며 이것은 전해질로서  $\text{LiPF}_6$ 를 함유한다. 용제는 통상적으로 높은 유전 상수의 에틸렌 카보네이트(EC)와 저점도의 메틸 에틸 카보네이트(MEC)의 혼합 용액이다. 가끔 부틸로락톤 및  $\text{LiBF}_4$ 의 조합이 이용된다. 프로필렌 카보네이트는 우수한 용제이지만 흑연의 표면 상에서 신속하게 분해된다. 단락이 있으면, 매우 상당히 많은 열 축적( $> 200^\circ\text{C}$ )이 발생할 수 있어 이러한 타입들의 전해질을 발화시킬 수 있다.
- [0014] 최근에, 폴리머 전해질은 전해질 누설로부터 자유로울 수 있어서 얇은 배터리를 만들 수 있기 때문에 많은 주목을 끌고 있다. 고체-상태 전해질 및 일부 폴리머 전해질은 분리기를 필요로 하지 않는다. 많은 종류의 폴리머 전해질이 제안되어 있지만, 단지 일부만이 실제적인 배터리에 이용되고 있다. 폴리실록산은 최근에 관심을 끄는 것이다. 많은 고체 폴리전해질 타입은 실제적인 고체 폴리머가 아니고, 가소제로서 액체 전해질을 함유하는 폴리머 겔이다.
- [0015] 분리기는 2가지 기본 기능을 가지며: 즉 하나는 전해질의 자유로운 질량 이동을 허용하면서 애노드와 캐소드 사이의 직접적인 접촉을 회피하는 기능이고, 다른 하나는 우발적인 열 발생의 경우 질량 이동을 정지시키는 셔터 작용이다. 분리기 필름은 용융되어 기공 폐쇄를 초래한다. 이축 배향 폴리올레핀 필름은 보통 높은 다공성 필름을 얻기 위해 사용되고 있다.
- [0016] 리튬 이온 배터리를 위해 실리콘/흑연/다중벽 탄소 나노튜브(MWNT)들로 제조된 복합체 애노드 재료는 볼 밀링에 의해 제조되고 있다. 이러한 복합체 애노드 재료는 제 1 사이클에서 2274 그램당 밀리암페어시( $\text{mAh/g}$ )의 방전 용량을 나타내고, 20 충전/방전 사이클 후에, 실리콘/흑연 복합체의  $218 \text{ mAh/g}$  보다 높은  $584 \text{ mAh/g}$ 의 가역 용량이 유지되었다. 그러나, 실리콘 입자들은 직경이 약 1 마이크로미터의 크기인 것으로 나타났고, 불규칙하게 분포되었다. 또한, 상기 입자들이 MWNT에 부착되지 않았다.
- [0017] 알루미늄 또는 실리콘과 같은 기관 상에서 성장한 수직-정렬된 다중벽 탄소 나노튜브(VAMWNT) 전극들이 관찰되었다. 리튬 이온 배터리에 대한 현재 최신 기술 상태는 최대 이론 비용량이  $372 \text{ mAh/g}$ 이고 실제 비용량이  $150\text{--}370 \text{ mAh/g}$ 이고 전류 흐름 방향이 정렬되어 있는 음극(negative electrode)으로서 흑연을 이용한다. 이러한 방법으로 나노튜브들을 정렬함으로써, MWNTs의 리튬 이온들과 간극 공간들(interstitial spaces) 사이 뿐만 아니라 MWNTs의 내면과 외면 사이의 증가된 액세스 및 계면 동역학(interfacial dynamics)이 가능한 것으로 생각되었다. 이러한 전극들은  $650 \text{ mAh/g}$ 의 안정된 가역 용량을 만들 수 있었다. 전술한 바와 같이, 제조된 그대로 완전 정렬된 탄소 나노튜브들은 여전히 회합되어 번들들을 형성할 수 있어튜브 길이들을 따라 크랙킹이 더 많은 것 같다.
- [0018] 정렬된 탄소 나노튜브 동축 나노와이어들은 또한 적절한 전도성 폴리머 또는 이산화티타늄( $\text{TiO}_2$ ) 코팅의 동심 층을 개별 정렬 탄소 나노튜브들에 전기화학적으로 증착함으로써 제조되어 왔다. 이러한 정렬된 탄소 나노튜브 동축 나노와이어들은 실험실에서 고유의 전자 이동성을 갖는 것으로 입증되었고, 배터리 및 초캐패시터를 포함하는 광범위한 디바이스 응용예에 대해 잠재적 중대성을 갖는 것으로 추측되었다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0019] 탄소 나노튜브들 및 탄소 입자들의 매트들은 금속 포일을 대체하기 위해 전도성 시스템으로서 이용되고 있다.  $\text{V}_2\text{O}_5$  복합체 전극의 크세로겔(xerogel)들의 주입은  $\text{Li}/\text{Li}^+$ 에 대해 4와 2V 사이에서  $95 \text{ mAh/g}$ 의 일정한 방전/충전 전류에서  $160 \text{ mAh/g}$ 의 가역 비용량을 부여하였다. 간단한 주입 방법들은 시간 경과에 따른 국소적 전하 밀도 교란 및 안정한 구조를 방지하기 위해 입자들의 공간 분포를 제어하지 못한다. 부착에 의한 나노크기 입자들 또

는 충들의 분포의 제어는 높은 결정 표면적 대 체적 비를 유지하기에 유리한 것으로 믿어진다.

### 과제의 해결 수단

[0020]

본 개시내용은 일부 실시예들에 있어서, 개선된 에너지 저장 또는 포집 디바이스에 관한 것이고, 보다 특히, 높은 에너지 밀도, 동력 밀도 및 광자 변환효율을 갖는 배터리, 캐페시터 또는 광전지에 관한 것이고, 상기 디바이스는 적어도 2개의 전극 및 유전 매체 또는 전해질을 가지며, 상기 적어도 2개의 전극 중 적어도 하나는, 합성된 그대로의 상태(as-synthesized state)(이는 탄소 나노튜브들이 본래 비박리된(un-exfoliated) 상태로 제조되어 있는 것을 의미한다)로부터 박리된 요소들 또는 금속 복합체들로부터의 탄소 나노튜브들 또는 다른 형태의 나노튜브들을 포함하며, 이들 나노튜브들에는 전기활성 또는 광활성 나노크기 입자들 또는 충들이 부착되어 있다. 상기 전극들 또는 집전기들은 약 0.2 마이크로미터보다 큰 길이를 갖는 나노튜브들을 포함한다.

[0021]

다른 실시예에서, 에너지 저장 또는 포집 디바이스는, Ru, Ir, W, Mo, Mn, Ni, Co, Ti, V, Si, Sn, Fe 및 이들의 조합(이것으로 제한하지 않음)과 같은 전이금속들의 전이원소, 산화물, 및 복합체를 포함하는 전기활성 또는 광활성 종들과 추가로 회합하거나 상기 종들에 의해 관능화된 나노튜브들을 포함한다.

[0022]

다른 실시예에서, 에너지 저장 또는 포집 디바이스는, 폴리아닐린 또는 폴리비닐피롤과 같은 전도성 폴리머를 포함하며 상기 폴리머와 혼합된 전기활성 또는 광활성 종들과 추가로 회합하거나 상기 종들에 의해 관능화된 나노튜브들을 포함한다.

[0023]

다른 실시예에서, 에너지 저장 또는 포집 디바이스는, 테트라에틸암모늄 테트라플루오로보레이트 또는 테트라부틸암모늄 테트라플루오로보레이트와 같은 전해질 염으로서도 작용할 수 있는 표면활성제를 사용하여 분산되는 박리형 나노튜브들을 포함한다. 나노튜브들을 포함하는 상기 전극들 중 적어도 하나는 전자 전이제인 표면활성제와 접촉한다. 나노튜브들을 포함하는 상기 전극들 중 적어도 하나는 전해질 또는 전자 전이제인 표면활성제와 접촉한다.

[0024]

또 다른 실시예에서, 에너지 저장 또는 포집 디바이스는, 박리되고 나노크기 입자들 또는 충들이 부착되고 그 다음에 조립체가 배향되어 있는(oriented) 나노튜브들을 포함한다.

[0025]

다른 실시예에서, 에너지 저장 또는 포집 디바이스는, 박리되고 나노크기 입자들 또는 충들이 부착되고 그 다음에 필름, 얇은 매트, 섬유, 직물, 부직포, 펠트 등의 형태로 제조되는 나노튜브들을 포함한다.

[0026]

다른 실시예에서, 에너지 저장 또는 포집 디바이스는, 박리되고 나노크기 입자들 또는 충들이 부착되어 있는 탄소 또는 광물 나노튜브들을 포함하는 전극들 중 적어도 하나를 갖는 적어도 2개의 전극; 상기 전극들 사이에 배치된 전해질; 및 전해질 내에서 이온 흐름을 가능하게 하면서 전극들 사이에 전기 절연을 제공하도록 전해질 내에 배치된 분리기를 포함한다. 상기 적어도 하나의 전극은 0.02 마이크로미터보다 큰 길이를 갖는 나노튜브들을 포함한다.

[0027]

또한 다른 실시예에서, 에너지 저장 또는 포집 디바이스는 박리된 나노튜브들의 일부를 추가로 갖는 절연체를 포함하고, 상기 나노튜브들에는 절연체 매체 내에 분포된 나노크기 입자들 또는 충들이 부착되어서 절연체와 나노튜브의 혼합물의 유전 상수가 절연체 매체만의 것보다 더 크다.

[0028]

다른 실시예에서, 에너지 저장 또는 포집 디바이스 제작 방법은, 전극을 만들기 위해 폴리머 또는 점성액과 같은 매체 내에 박리형 나노튜브들을 재분산하는 단계와, 상기 전극에 유전체 또는 전해질로서 작용하는 다른 매체를 적층시키는 단계를 포함한다. 전극의 형성은 U.S. 3,415,920 및 U.S. 5,094,793에 개시된 바와 같이, 다중 층 다이 또는 다중층 발생기를 통해 액체 또는 용융물을 공압출함으로써 발생할 수 있다. 그 결과로 생성된 다중층은 직렬로 적층 및 연결되어 더 높은 전압을 부여할 수 있다. 대안으로서, 에너지 저장 디바이스들은, 필요한 형태를 부여하기 위해, 용제 주조, 분무, 페이스트 분포, 압축 스트레칭, 또는 이들의 조합에 의하여 박리형 나노튜브들의 혼합물을 처리함으로써 박리형 나노튜브들로 제조될 수 있다.

### 발명의 효과

[0029]

다른 실시예에서, 전극 재료에 박리형 나노튜브들을 통합하면 전극에 강화된 강도 및 거칠기(ruggedness)를 제공하여, 고진동 또는 극심한 열적 사이클링과 같은 보다 열악한(demanding) 환경하에서 전극 또는 성능의 추가의 형상화(shaping)를 또한 가능하게 한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] 본 개시내용은 전기활성 또는 광활성인 나노크기 입자들 또는 층들이 부착된 박리형 나노튜브들을 포함하는, 집전기들, 전극들, 절연체들, 전해질 또는 분리기들을 포함하는 개선된 에너지 저장 또는 포집 디바이스에 관한 것이다.
- [0031] 나노튜브들은 탄소, 실리콘, 금속 또는 무기 화합물 또는 이들의 혼합물과 같은 재료를 포함하며, 이들로 제한하지 않는다. 나노튜브들은 일부 실시예들에서는 약 1 nm 내지 약 20 nm, 다른 실시예들에서는 약 1 nm 내지 약 10 nm의 직경을 갖는다. 나노튜브들은 종횡비 또는 길이 대 직경비가 일부 실시예들에서는 적어도 약 10, 다른 실시예들에서는 적어도 약 60을 갖는다. 탄소 나노튜브들은 일반적으로 약 1.2 nm의 내경을 갖는다. 상기 나노튜브들은 96중량% 보다 큰 순도를 갖는다.
- [0032] "합성된 그대로"의 탄소 나노튜브들은 화학 증기 증착 레이저 삑마, 고압 일산화탄소 합성 등과 같은 임의의 공지된 수단으로 제조될 수 있다. 화학 증기 증착(CVD)은 탄소 나노튜브들의 제조용으로 가장 빈번하게 사용되는 공정일 뿐만 아니라 공업에서 가장 많은 제조업자들에 의해 가장 주도적으로 사용되는 공정이다. 이 방법은 불활성 가스로 희석되며 반응기 내로 유입되는 가스 형태의 탄소원(전구물질이라고도 언급됨)을 이용한다. 전구물질이 고정된 기관 상에서 촉매와 상호작용할 때, 가스 탄소원이 고체 상태로 분해되어 단일벽, 이중벽, 및 다중벽 탄소 나노튜브들이 덩어리로 있는 다른 불순물과 함께 혼합물을 형성하게 된다.
- [0033] 탄소 나노튜브들은 탄소 나노튜브 표면상에 히드록실산 및 카르복실산 그룹들의 조합을 부여하기 위해, 농축된 황산과 질산의 혼합물과 같은 기법을 사용하여 몇 시간 동안 산화될 수 있다. 이러한 히드록실 및 카르복실 그룹들은 용이하게 옥시클로라이드 또는 플루오라이드와 같은 다른 관능성 그룹들로 필요에 따라 변환될 수 있다. 카르복실 그룹들은 금속, 금속 산화물 또는 기타 원소-함유 복합체의 부착을 위해 적절하다.
- [0034] 나노튜브들의 박리는 실질적으로 나노튜브의 길이를 따라 다른 나노튜브들과 직접적인 회합이 없다는 것을 의미한다.
- [0035] 나노크기 입자들 또는 층들의 부착은 상기 나노크기 입자 또는 층이 적어도 하나의 정전 또는 공유 결합 사이트에 의하여 나노튜브에 바로 부착되는 것(held next)을 의미한다.
- [0036] 실례
- [0037] 리튬 히드록사이드의 용액이 카르복실레이트 관능기를 갖는 박리형 탄소 나노튜브들의 증착에 가해진 후에 탈염수로 세척된 다음에 건조된다. 사전 합성된(presynthesized) 사방정계 LiFePO<sub>4</sub> 나노크리스탈(nanocrystal)(또는 다른 캐소드 재료)은 LiCO<sub>3</sub>와의 회합에 의해 상기 분산된 탄소 나노튜브들의 측벽들에 부착될 수 있다. 대안으로서, LiFePO<sub>4</sub> 나노크리스탈이 온도 400°C에서 무기 크리스탈의 동일계(in-situ) 합성을 통해 박리형의 관능화된 탄소 나노튜브들에 직접 부착될 수 있으며, 상기 온도에서 탄소 나노튜브들이 안정한 것으로 알려져 있다. LiFePO<sub>4</sub>는 본래 전기 (전자 및 이온) 전도도가 낮다. 나노크기의 입자들을 사용함으로써 Li는 크리스탈 갤러리에 용이하게 접근하여 빠져나갈 수 있으며 따라서 Li 충전율 및 방전율을 증가시킨다. 나노크기 크리스탈을 사용하는 것은 또한 Li가 충전/방전 동안 출입함에 따른 격자의 팽창/수축으로 인한 크랙킹의 문제를 경감한다. 탄소 나노튜브에 대한 나노크기 전기활성 층들의 부착은 전자 이동을 용이하게 하여 불균질 성능을 유도할 수 있는 나노입자들의 국소적 이동을 방지한다.
- [0038] 폴리비닐리덴 플루오라이드와 같은 결합제는 필요하면, 박리되고 전기활성 또는 광활성 재료 부착부들을 갖는 나노튜브들에 첨가될 수 있다. 결합제들은 용액 또는 용융물로서 첨가될 수 있다.
- [0039] 부착부들을 갖는 박리형 탄소 나노튜브들의 배향은, 폴리머 매체 내에 탄소 나노튜브들 및 부착부들을 분산시켜 섬유 압출에 의해 튜브들을 배향시킴으로써 달성될 수 있다. 폴리머 매체들은 PVDF와 같은 결합제일 수 있다. 다른 선택된 폴리머 매체들은, 전해질 시스템 내에 통합될 수 있고 또는 250°C에서 가열함에 의하여 또는 물로 세척됨에 의하여 용이하게 제거될 수 있는, 폴리에틸렌 산화물 또는 폴리비닐 알콜을 포함할 수 있다.
- [0040] 이러한 튜브들은 실리콘 나노튜브 층매로서 모두 유용한, Al, Ga, In, Au 및 Pd와 같은 다양한 화학제 그룹들로 관능화될 수 있다. 실리콘 나노튜브들은 400°C의 플라즈마 내에서 박리형 탄소 나노튜브를 상의 층매 입자들 상에서 성장될 수 있다.
- [0041] SEED(기질-향상 무전해 증착, substrate-enhanced electroless deposition) 방법은 Cu, Ag, Sn, Au, Pt, Pd, Zn 및 V와 같은 다양한 금속 및 금속 산화물 나노입자들로 탄소 나노튜브들을 장식하는데 사용될 수 있다. 나노입자들의 연속적 증착은 필요하면 나노튜브의 완전한 커버리지를 유도할 수 있다. 대안으로서, 펠링액(Fehlings

solution)을 이용하는 것과 같은 기술은 산화물로 박리형 나노튜브들을 완전히 코팅하는데 사용될 수 있다. 예를 들어, 박리형 탄소 나노튜브들에 부착된 산화주석의 나노크기 입자들은 리튬 이온 배터리에서 애노드로 유용하다. 유사하게, 박리형 탄소 나노튜브들에 부착된 나노크기의 TiO<sub>2</sub> 입자들은 개선된 광전지 디바이스들을 제공하는데 유용하다.

[0042] 탄소 표면들(MWNTs를 포함하지 않음)에 실리콘을 부착시키기 위한 일반적인 과정은 Stewart 등의 J. Am. Chem. Soc, 2004, 126:370-378에서 찾을 수 있다. 다양한 실시예들에서, 실릴-보호된 말단 알킨 모이어티(silyl-protected terminal alkyne moiety)들은 균일한 방법으로 박리형 탄소 나노튜브들의 표면상에 배치되고, 다음에 실리콘의 나노크기 입자들이 첨가되어 표면상에 실리콘 입자들의 균일한 분포를 제공한다. 상업상 입수가능한 실리콘 나노입자들의 표면들은 다양한 용제에서 안정한 입자 분산을 가능하게 하도록 처리될 수 있다. 최종 구조는 예를 들어, 적절한 액체 매체에서의 박리형 탄소 나노튜브들과 완전 분산된 실리콘 나노입자들의 조합 후에 부착 화학(attachment chemistry)을 수반함에 의하여 달성되며, 이것으로 제한하지 않는다. 이러한 나노크기 입자들은 직경이 3 내지 20 nm이다. 부착된 실리콘 입자들,튜브들 또는 층들은 리튬 이온 배터리 뿐만 아니라 태양광 디바이스를 위한 애노드를 개선하는데 유용하다.

[0043] 마찬가지로, 박리형 탄소 나노튜브들에 대한 실리콘-옥시카바이드 입자들의 부착은 리튬 이온 배터리의 캐소드에 유용하다.