



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월08일

(11) 등록번호 10-2052297

(24) 등록일자 2019년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/139 (2010.01) *C23G 1/14* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01) *H01M 4/04* (2006.01)
H01M 4/136 (2010.01) *H01M 4/1397* (2010.01)
H01M 4/58 (2015.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/74 (2006.01) *H01M 4/75* (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/139 (2013.01)
C23G 1/14 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0004909(분할)

(22) 출원일자 2019년01월14일

심사청구일자 2019년01월14일

(65) 공개번호 10-2019-0008969

(43) 공개일자 2019년01월25일

(62) 원출원 특허 10-2012-0057026

원출원일자 2012년05월29일

심사청구일자 2017년05월29일

(56) 선행기술조사문헌

JP08213026 A*

JP2009205961 A*

JP평성09045334 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

주식회사 제낙스

부산광역시 부산진구 동성로 109 (전포동)

(72) 발명자

홍영진

대전광역시 유성구 구즉로 16, 103동 805호(송강동, 한마을아파트)

김철환

대전광역시 서구 문정로10번길 39, 103동 1102호(탄방동, 개나리아파트)

정민영

경기도 안양시 동안구 부흥동 관악부영아파트 209동 103호

(74) 대리인

김권석

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김유희

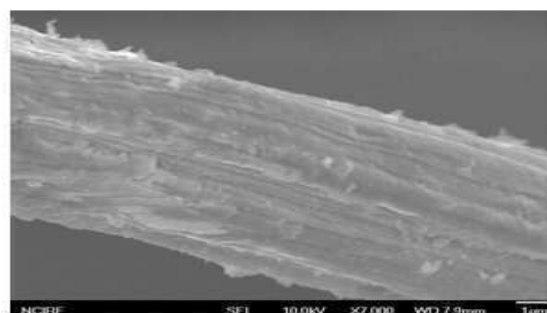
(54) 발명의 명칭 리튬 이차 전지용 전극, 이를 포함하는 리튬 이차 전지 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 리튬 이차 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로 더욱 상세하게는 표면에 전도성 활물질 막이 형성된 금속 섬유를 복수개 포함하는 새로운 형태의 리튬 이차 전지용 전극에 관한 것이다.

본 발명에 의한 리튬 이차 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지는 리튬을 흡장 및 방출할 때에 결정 구조의 팽창 및 수축에 따른 성능의 열화가 적고, 별도의 바인더를 사용할 필요가 없다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/0452 (2013.01)

H01M 4/136 (2013.01)

H01M 4/1397 (2013.01)

H01M 4/5815 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

H01M 4/665 (2013.01)

H01M 4/747 (2013.01)

H01M 4/75 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

복수의 금속 섬유들을 제공하는 단계;

적어도 2 가지 이상의 원소들을 포함하는 화합물 용액 및 상기 화합물 용액 내에 상기 원소들 중 적어도 하나를 포함하는 상대 전극을 제공하여, 상기 화합물 용액 내에 상기 적어도 2 가지 이상의 원소들을 포함하는 전도성 활물질을 형성하는 단계;

상기 화합물 용액 내에서 상기 상대 전극과 일정한 간격으로 유지하면서 상기 복수의 금속 섬유들을 이동시키는 단계; 및

상기 상대 전극과 복수의 금속 섬유들 사이에 전류를 인가하여, 상기 복수의 금속 섬유들 상에 상기 전도성 활물질을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 복수의 금속 섬유들은 3차원 금속 섬유 구조체이며,

상기 3차원 금속 섬유 구조체는 제조 과정 중 첨가된 불순물을 제거하고 상기 복수의 금속 섬유들 표면의 거칠기를 조절하기 위해 후가공되는 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 복수의 금속 섬유를 제공하는 단계는, 집속 인발법 또는 급냉 응고법에 의해 수행되는 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 3차원 금속 섬유 구조체는 직조 가공 공정 또는 부직포 가공 공정에 의하여 형성되는 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 3차원 금속 섬유 구조체의 형성은 치수 안정성과 강도를 향상시키기 위한 고분자 용액 또는 고분자 섬유 형태의 첨가제와 상기 복수의 금속 섬유들을 혼합하여 수행되는 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 후가공은 유지 성분을 제거하기 위한 알칼리 용액처리 단계; 표면 산화물을 제거하고 거칠기를 조절하기 위한 산 용액 처리 단계; 및 열처리 및 건조 단계에 의해 수행되는 리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 이차 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것으로 더욱 상세하게는 표면에 전도성 활물질막이 형성된 금속 전극을 복수개 포함하는 새로운 형태의 리튬 이차 전지용 전극 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 통상적으로, 이차 전지(secondary battery)는 충전이 불가능한 일차 전지와는 달리 충전 및 방전이 가능한 전지를 말하는 것으로서, 셀룰라 폰, 노트북 컴퓨터, 캠코더등의 첨단 전자 기기 분야에서 널리 사용되고 있다. 특히, 리튬 이차 전지는 작동 전압이 3.6 V로서, 휴대용 전자 장비 전원으로 많이 사용되고 있는 니켈-카드뮴 전지나 니켈-수소 전지보다 3배나 높으며, 단위 중량당 에너지 밀도가 높다는 측면에서 급속하게 성장하고 있는 추세이다.

[0004] 리튬 이온 이차전지는, 리튬 이온을 가역적으로 흡장 및 방출 가능한 양극 활물질을 함유한 양극과, 리튬 이온을 흡장 및 방출 가능한 음극 활물질을 함유한 음극과, 리튬 이온 전도성을 가지는 전해질을 포함한다. 리튬 이온 이차전지는, 현재 상황에서는 높은 수준의 전지 용량, 에너지 밀도 및 충방전 사이클 특성을 가지며, 전자 기기의 전원으로써 범용되고 있다. 그러나, 전자기기의 고기능화를 더욱더 도모하기 위해서, 한층 고용량화가 요망되고 있다.

[0005] 리튬 이온 이차전지를 고용량화하기 위해서, 예를 들어, 음극 활물질로서 규소 화합물 또는 주석 화합물을 이용하는 것이 제안되어 있다. 규소 화합물로는, 규소, 규소 산화물, 규소 함유 합금 등이 있다. 주석 화합물로는, 주석, 주석 산화물, 주석 함유 합금 등이 있다. 규소 화합물 및 주석 화합물은 매우 높은 용량을 가지므로, 이들을 이용하면, 용량이 큰 전지를 제조할 수 있다.

[0006] 그러나, 규소 화합물 및 주석 화합물에는, 리튬을 흡장 및 방출할 때에 결정 구조가 크게 변화하여 팽창 및 수축하는 특성이 있다. 따라서, 음극집전체 표면에, 규소 화합물 또는 주석 화합물을 포함한 음극 활물질층을 형성한 음극에서는, 충방전시에 음극 활물질층에서 팽창 및 수축이 심하게 일어난다. 그에 따라, 음극집전체와 음극 활물질층과의 계면에 응력이 발생하고, 음극집전체와 음극 활물질층의 밀착성이 저하하여, 음극 활물질층이 부분적으로 음극집전체로부터 박리한다. 이 부분적인 박리는, 다른 부분, 즉 활물질과 활물질 혹은 활물질과 도전재 등으로 전파된다. 음극 활물질층의 음극집전체로부터의 박리 부분이 커질수록 집전성이 악화되어, 저항이 상승하고 충방전 사이클 수명이 단축된다.

[0007] 이러한 팽창을 억제하고 방전 용량을 증가시키기 위하여, 일본의 특허 공보 제3733065호에는, 표면이 조면화된 음극집전체(rough-surfaced negative electrode current collector)와, 비정질 실리콘 박막(음극 활물질층)을 포함한 리튬 전지용 음극이 제안되어 있다. 비정질 실리콘 박막은, 음극집전체의 조면화된 표면에 형성된다. 그러나, 이와 같은 경우에도 활물질이 집전체로부터 박리되는 것을 막지 못하였다.

[0008] 또한, 활물질 입자를 나노 입자화하는 시도가 계속되고 있으나 사이클 특성이 현저히 향상되지 않고 있으며, 금속계 분말에 구리를 무전해도금이나 액상환원법에 의하여 코팅한 것을 리튬 이차전지의 음극재료로 사용하여 사이클 특성이 다소 개선되었으나 현저히 증가시키지는 못하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위하여 리튬을 흡장 및 방출할 때에 발생하는 부피변화에 의한 응력을 완화하여 활물질의 박리가 일어나지 않고, 바인더를 사용할 필요가 없는 새로운 구조의 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 표면에 전도성활물질막이 형성된 금속 섬유를 복수개 포함하는 리튬 이차 전지용 전극을 제공한다.

[0013] 본 발명의 리튬 이차 전지용 전극에 있어서, 상기 금속 섬유는 리튬과 합금화가 가능한 금속이라면 특별히 한정되지 않으며, Cu, SUS, Ti, Ni, Al, Sn, W, Ag, Cr, V, Mo, Zr, Y, 및 Sb으로 이루어진 그룹에서 선택되는 1개 또는 복수개의 합금, 또는 복수종의 혼합사인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 리튬 이차 전지용 전극에 있어서, 상기 금속 섬유는 활물질과 상호 작용을 하지 않는 금속도 가능하나 활물질과의 상호 침투 반응을 일으키는 것이 계면의 결합력을 높이는 측면에서 더욱 유리하다.

[0014] 본 발명에 있어서, 상기 금속 섬유들은 실질적으로 1 cm 이상의 전 길이 범위에서 실질적으로 균일한 두께를 가지고 연속적으로 연장된 일체의 금속 섬유체로서, 상기 금속 섬유들은 금속이 갖는 내열성, 가소성 및 전기 전도성을 가지면서, 섬유특유의 직조 및 부직포 가공 공정이 가능한 이점을 동시에 가진다.

[0015] 본 발명의 리튬 이차 전지용 전극에 있어서, 상기 금속 섬유의 굵기는 0.01 μm ~ 100 μm 인 것을 특징으로 한다.

[0017] *본 발명의 리튬 이차 전지용 전극에 있어서, 상기 복수개의 금속 섬유가 고섬유적 특성 때문에 가요성(flexibility)을 가질 수 있으며, 이들이 휘어지거나 꺾여 서로 엉키고 접촉 또는 결합하여 형성되기 때문에, 내부로 형성된 기공을 가지는 3차원 망상 구조를 형성한다. 이때, 상기 리튬 이차 전지용 전극의 기공도는 15% 이상인 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명의 리튬 이차 전지용 전극에 있어서, 내부로 형성된 3차원 망상 세공 구조를 갖는 적층 구조를 갖고, 기공도가 15% 이상이므로 전해액과의 접촉 면적을 높일 수 있으며, 기공 내에서 전지의 충방전에 따른 리튬 이온의 자유로운 흡장, 방출이 가능하게 된다.

[0019] 본 발명의 리튬 이차 전지용 전극에 있어서, 상기 복수개의 금속 섬유는 상호 교차구조를 이루어 적층됨으로써 자체적으로 기계적 강도를 가지는 필름, 직물지, 부직포, 종이, 또는 메쉬등의 금속 섬유 집전체를 형성하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명의 리튬 이차 전지용 전극에 있어서, 상기 금속 섬유 집전체를 포함하는 극판의 두께는 0.01 mm 이상인 것을 특징으로 한다. 본 발명의 금속 섬유 구조체는 3차원적인 집전 구조를 이루으로써 극판 두께가 두꺼워짐에 따른 저항의 증가가 없다. 따라서 극판의 구조를 수백 마이크론 이상으로 두껍게 제조함과 동시에 고출력 특성의 유지가 가능하다.

[0022] 본 발명의 리튬 이차 전지용 전극에 있어서, 상기 전도성 활물질 막은 리튬이온을 가역적으로 흡장/방출하는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0023] 상기 리튬을 흡장/방출하는 활물질은 특별히 제한되지 않으며, $\text{LiAl-bXbD2}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5)$; $\text{LiAl-bXbO2-cDc}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $\text{LiAlE1-bXbO2-cDc}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $\text{LiAlE2-bXbO4-cDc}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05)$; $\text{LiAlNi1-b-cCobXcD}\alpha(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha \leq 2)$; $\text{LiAlNi1-b-cCobXcO2-}\alpha\text{T}\alpha(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha \leq 2)$; $\text{LiAlNi1-b-cCobXcO2-}\alpha\text{T2}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha \leq 2)$; $\text{LiAlNi1-b-cMnbXcD}\alpha(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha \leq 2)$; $\text{LiAlNi1-b-cMnbXcO2-}\alpha\text{T}\alpha(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha \leq 2)$; $\text{LiAlNi1-bcMnbXcO2-}\alpha\text{T2}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.5, 0 \leq c \leq 0.05, 0 < \alpha \leq 2)$; $\text{LiAlNiEcGdO2}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0.001 \leq d \leq 0.1)$; $\text{LiAlNiEcCocMndGeO2}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0 \leq b \leq 0.9, 0 \leq c \leq 0.5, 0 \leq d \leq 0.5, 0.001 \leq e \leq 0.1)$; $\text{LiAlNiGbO2}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{LiAlCoGbO2}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{LiAlMnGbO2}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{LiAlMn2GbO4}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq b \leq 0.1)$; $\text{LiAlMn1-gGgPO4}(0.90 \leq a \leq 1.8, 0.001 \leq g \leq 0.1)$ 를 포함하는 것을 특징으로 한다.

≤ 1.8 , $0 \leq g \leq 0.5$); Q02; QS2; LiQS2; V2O5; LiV2O5; LiZrO2; LiNiVO4; Li(3-f)J2(P04)3($0 \leq f \leq 2$); Li(3-f)Fe2(P04)3($0 \leq f \leq 2$); LiFeP04 (A는 Ni, Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; X는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; D는 O, F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; E는 Co, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; T는 F, S, P, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Q는 Ti, Mo, Mn, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되고; Z는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택됨)또는 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다. 상기와 같은 리튬을 흡장/방출하는 활물질로 코팅되는 금속 섬유를 포함하는 전극은 리튬 이차 전지의 양극으로 적용할 수 있다.

[0024] 본 발명의 리튬 이차 전지용 전극에 있어서, 상기 리튬을 흡장/방출하는 활물질은 주석 화합물, 실리콘 화합물, 철 화합물, 크롬 화합물, 몰리브덴 화합물, 바나듐 화합물, 텅스텐 화합물, 및 티타늄 화합물로 이루어진 그룹에서 선택될 수 있다. 상기와 같은 리튬을 흡장/방출하는 활물질로 코팅되는 금속 섬유를 포함하는 전극은 리튬 이차 전지의 음극으로 적용할 수 있다.

[0025] 본 발명에 의하여 표면에 전도성 활물질막이 형성된 금속 섬유를 복수개 포함하는 리튬 이차 전지용 전극은 활물질이 자체적으로 우수한 전기 전도성을 갖거나, 자체적으로 충분한 전도성 확보가 불가능한 경우 전도성이 우수한 물질을 일부 포함하는 화합물의 형태로 제작 가능하다.

[0026] 본 발명의 리튬 이차 전지용 전극에 있어서, 상기 복수개의 금속 섬유는 상호 교차 구조를 이루어 적층됨으로써 자체적으로 기계적 강도를 가지는 필름, 직물지, 부직포, 종이, 또는 메쉬등의 형태의 금속 섬유 집전체로 제작되는 것이 가능하다.

[0027] 본 발명의 리튬 이차 전지용 전극에 있어서, 상기 전도성 활물질막은 전해 도금 방법, 무전해 도금 방법 또는 침전법에 의해 형성되는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 있어서, 상기 금속 섬유의 표면에 상기와 같은 전해 도금 방법, 무전해 도금 방법 또는 침전법에 의해 전도성 막을 형성함으로써 바인더를 사용하지 않으면서 활물질의 우수한 결합력을 확보할 수 있게 된다.

[0028] 본 발명에 의한 리튬 이차 전지용 전극은 금속 섬유 형성 단계; 금속 섬유를 이용한 전극 구조체 성형 단계; 및 상기 전극 구조체를 이루는 금속 섬유의 표면을 전도성 활물질로 코팅하는 단계에 의하여 제조된다.

[0029] 금속 섬유 형성단계에서 금속 섬유를 제조하는 물질의 종류는 전도성이 우수하고 전지 내부에서 부식되지 않는 물질이면 그 종류에 관계 없다. 활물질과 상호 작용에 의하여 활물질이 침투 가능하여 전도성 활물질 층과 연속적인 계면을 형성할 수 있는 물질이면 더욱 유리하다.

[0030] 본 발명에 있어서, 상기 금속섬유들은 용기 내에서 금속 또는 합금을 용탕 상태로 유지하고, 압축가스 또는 피스톤과 같은 가압장치를 이용하여 용기의 사출공을 통하여 상기 용탕을 대기중에 분출시켜 급냉응고 시키는 것에 의해 제조되거나 집속인발법에 의해 제조될 수 있다.

[0031] 이때 금속 섬유는 다양한 형태와 입경을 갖도록 제작될 수 있으나, 약 $0.01 \mu\text{m} \sim 100 \mu\text{m}$ 입경을 갖도록 제작되는 것이 바람직하다.

[0032] 복수의 금속 섬유들은 금속 섬유의 자체 교차 또는 직조에 의하여 3차원 금속 섬유 구조체를 형성할 수 있으며, 이때 치수 안정성과 강도를 향상시키기 위하여 고분자 용액 또는 고분자 섬유 형태의 첨가제를 혼합하여 직조할 수도 있다.

[0033] 직조된 금속 섬유 구조체는 제조 과정 중에서 첨가된 바람직 하지 않은 불순물을 제거하고 금속 섬유 표면의 거칠기를 조절하기 위하여 후가공 단계를 거칠 수 있다. 후가공 단계는 유지성분을 제거하기 위한 알칼리 용액 처리 단계, 표면 산화물을 제거하고 거칠기를 조절하기 위하여 산 용액 처리 단계, 열처리 및 건조 단계를 포함한다.

[0034] 금속 섬유 구조체 표면에 전도성 활물질막을 코팅하는 단계에서는 코팅을 위한 전도성 활물질 또는 그 전구체 물질이 포함된 용액을 준비하고, 상기와 같이 형성된 전극 구조체를 상기 전도성 용액 내에 침지시킨 후 전해 도금 방법, 무전해 도금 방법 또는 침전법에 의해 전도성 활물질막을 형성한다. 또한, 본 발명에 있어서, 전도성 활물질막이 표면 형성된 상기 전극 구조체를 추가 열처리를 통한 소결 및 산화/환원이 가능하다.

[0035] 본 발명은 또한, 본 발명의 리튬 이차 전지용 전극을 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 상기전지의 충전시 리튬이 상기 기공을 경과하여 금속 섬유의 표면에 코팅된 리튬을 흡장, 방출 가능한 전도성 물질에 전착되고, 상기 전지의 방전시 상기금속 섬유의 표면에 코팅된 리튬을 흡장, 방출 가능한 전도성 물질에 전착된 상기 리튬이 이온화되어 탈리되며, 상기 전지의충전 및 방전에 따라 상기 리튬의 전착과 탈리가 반복된다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차 전지는 본 발명에 의한 리튬 이차 전지용 전극을 양극, 음극의 어느 하나로 또는 양극과 음극에 모두 포함하는 것이 가능하다.

발명의 효과

[0039] 본 발명의 리튬 이차 전지용 전극은 금속 섬유 표면에 전도성활물질을 코팅함으로써, 별도의 바인더 없이도 전극을 형성할 수 있으며, 기공 구조가 잘 발달되어 전해질의 침투가 용이하게 이루어질 수 있어 고출력을 구현할 수 있을 뿐만 아니라, 전기전도가 3차원적으로 이루어지고, 리튬의 흡장 방출에 따른 부피 팽창을 방지할 수 있는 효과가 있어 고용량 활물질을 효과적으로 적용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0041] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 의한 전도성 막 코팅 장치를 나타내는 개략도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 의하여 제조된 전극의 SEM 사진을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0042] 이하에서는 본 발명을 실시예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 그러나, 본 발명이 이하의 실시예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

[0044] <실시예 1> 전해도금에 의한 Cu_xSn_y 전극의 제조

[0045] 금속 섬유로서 SUS 316 을 준비하고, 상기 SUS 316 표면에 전해 도금에 의해 Cu_xSn_y 의 전도성활물질막을 코팅한 전극을 제조하였다.

[0046] 사용된 제조 장치의 개략도를 도 1에 나타내었다. 먼저, 전도성활물질막을 형성하기 위한 화합물로서 황산주석($SnSO_4$) 0.2M, 황산구리($CuSO_4$) 0.01M, 황산칼륨(K_2SO_4) 0.4M, 글루코스나트륨(Nad -gluconate) 0.4M 로 이루어진 용액을 준비하였다. 반응기의 바닥에 상대 전극으로서 주석을 사용하고, 금속 섬유 부직포 필름이 상기 상대 전극으로서 사용하는 주석과 일정 간격을 유지하면서 반응조를 통과하게 하였다.

[0047] 상기 금속 섬유로 제조된 집전체필름이 반응조를 통과하는 동안 주석판과집전체 필름 사이에 펄스 전류를 인가하였다. 인가 전류는 $30mA/cm^2(10\ sec) \rightarrow -15\ mA/cm^2(10sec) \rightarrow 1mA/cm^2(35\ sec) \rightarrow$ 휴지 (5sec) 를 반복하였고, 반응조 내에서 체류시간이 30분이 되도록 금속 섬유 집전체 필름의 이동 속도를 조정하였다.

[0048] 반응이 진행되는 동안 반응조 내에서 상기 전도성 막을 형성하기 위한 화합물의 농도를 일정하게 유지하기 위하여, 전도성 막을 형성하기 위한 화합물 용액은 외부의 저장조와 연결하여 지속적으로 순환시켰다.

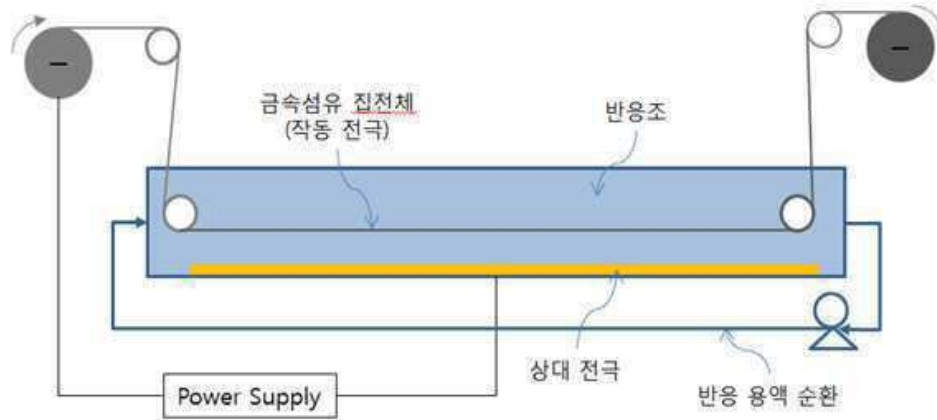
[0049] 도 2에 전도성 막이 코팅된 금속 섬유의 SEM 사진을 나타내었다. 도 2에서 보는 바와 같이 금속 섬유 표면에 전도성활물질막이 코팅되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0051] <실시예 2> 무전해 도금에 의한 Sn_x-Ni_y 코팅 전극의 제조

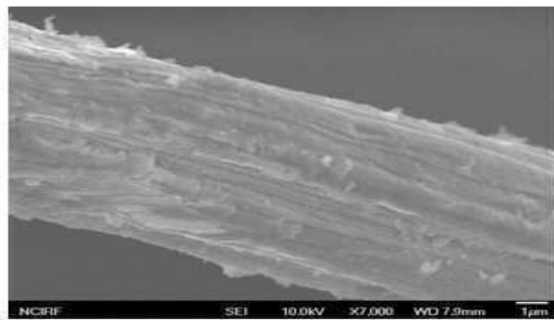
[0052] 전도성 막을 형성하기 위한 화합물로서 염화주석($SnCl_2 \cdot 2H_2O$) 10 g/L, 염화니켈($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) 10g/L, 차아인산나트륨($NaH_2PO_2 \cdot H_2O$) 10g/L, 싸이오요소(NH_2CSNH_2) 60 g/L, 타르타르산 (Tartaric acid) 40 g/L, 시트르산 (Citric acid) 20 g/L로 이루어진 용액을 사용하고, 무전해 도금을 위해 금속 섬유 필름을 상기 전도성 막 형성 용액에 30분 동안 담갔다가 꺼낸 후 증류수로 충분히 세정하였다.

도면

도면1



도면2



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 6

【변경전】

리튬 이차 전지용 전극 제조 방법.

【변경후】

리튬 이차 전지용 전극의 제조 방법.