



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0048343
(43) 공개일자 2020년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 1/08 (2006.01) C22C 1/02 (2006.01)
H01M 4/80 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C22C 1/08 (2013.01)
C22C 1/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-0130344

(22) 출원일자 2018년10월30일

심사청구일자 2018년10월30일

(71) 출원인

영남대학교 산학협력단

경상북도 경산시 대학로 280 (대동)

(72) 발명자

박노근

경상북도 경산시 중앙로19길 27-2(중방동) 302호

장명현

대구광역시 달서구 성지로 11, 102동 401호(용산동, 성서영남우방타운)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인다나

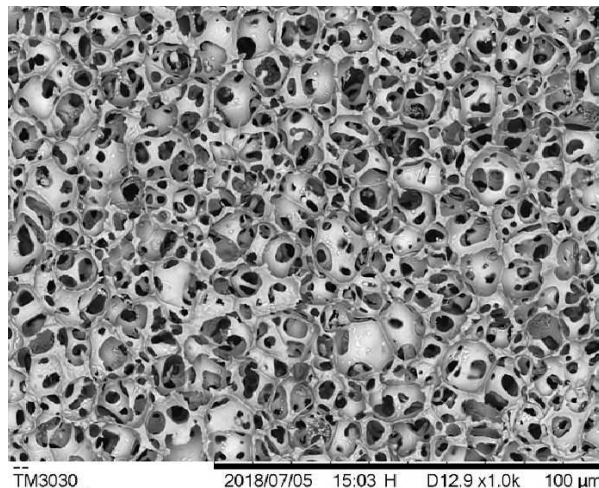
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 금속 폼, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지

(57) 요약

본 출원은 비교적 간단한 공정으로 균일하고 마이크로 단위까지 크기 조절이 자유로운 기공을 포함하고, 목적하는 공극율을 가지는 금속 폼, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/808 (2013.01)

(72) 발명자

김동운

경상북도 구미시 문장로 121-14, 101동 702호(도량동, 도량두산맨션)

리스트리아완티모띠알렉산더

경상북도 경산시 삼풍안길 3-8(삼풍동), 해맞이빌 306호

마야푸트리

경상북도 경산시 삼풍로6길 21(삼풍동), 하늘채 107호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2018-D-G016-010123

부처명 교육부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 사회맞춤형 산학협력 선도대학(LINC+) 육성사업

연구과제명 리튬이온배터리 구리 전극 제조

기 여 율 1/1

주관기관 영남대학교 LINC+사업단

연구기간 2018.09.01 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

제1 금속 원소; 및

상기 제1 금속 원소와 다른 제2 금속 원소를 포함하고,

제1 및 제2 금속 원소의 혼합 엔탈피가 양수인 금속 폼.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 제1 금속 원소는 금속 폼 총 중량에 대하여 90 내지 99.99 중량% 이며, 상기 제2 금속 원소는 금속 폼 총 중량에 대하여 0.01 내지 10 중량%인 금속 폼.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 금속 폼의 기공도는 20% 내지 99%인 금속 폼.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 금속 폼의 기공 크기는 1 μ m 내지 500 μ m인 금속 폼.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 제1 및 제2 금속 원소는 칼륨, 나트륨, 갈륨, 납, 구리, 니켈, 코발트, 철, 인, 바나듐, 몰리브덴, 테크네튬, 니오븀, 루테튬, 로듐, 아연, 망간, 크롬, 인듐, 주석, 은, 백금, 금, 알루미늄 및 마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 폼.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 금속 폼은 판상 조직 또는 구형 조직을 갖는 금속 폼.

청구항 7

제1 금속 원소 및 상기 제1 금속 원소와 다른 제2 금속 원소를 용융시켜 금속 용융물을 제조하는 단계;

금속 용융물을 고체화시켜 금속 합금을 제조하는 단계;

금속 합금을 압연하여 금속 폼 전구체를 제조하는 단계;

금속 폼 전구체를 열처리 하는 단계; 및

열처리된 금속 폼 전구체에서 제1 또는 제2 금속 원소를 선택적으로 제거하여 금속 폼을 제조하는 단계를 포함하는 제 1 항의 금속 폼의 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서, 열 처리는 300 내지 2200℃ 온도 범위 내에서 수행되는 금속 폼의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항의 금속 폼을 집전체로 포함하는 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

본 출원은 금속 폼, 이의 제조 방법, 이를 포함하는 리튬 이차 전지에 관한 것이다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 금속 폼(메탈 폼, metal foam)은 발포금속으로도 불리며, 다수의 기공이 포함된 금속을 가리킨다. 이러한 금속 폼은 경량성, 에너지 흡수성, 단열성, 내화성 또는 친환경 등의 다양하고 유용한 특성을 구비함으로써, 경량 구조물, 수송 기계, 건축 자재, 에너지 흡수 장치 등의 다양한 분야에 적용될 수 있다. 특히, 나노 사이즈의 기공을 가지는 나노 스케일의 금속 폼은 높은 비표면적을 가짐으로써 열 교환 장치용 기관, 촉매, 센서, 액추에이터, 2차 전지, 연료전지, 미세유체 흐름 제어기(microfluidic flow controller) 등에 적용되어 유용하게 사용될 수 있는 고기능성, 고부가가치 소재이다.
- [0003] 이러한 금속 폼의 제조방법의 하나로서 주조법이 있으며, 주조법은 크게 금속 주괴를 용융하여 용탕을 만든 후, 발포제를 투입하여 고온에서의 화학반응으로 기포를 분리하여 팽창, 성장시키는 방법(기포생성법) 및 금속의 용탕에 직접적으로 수소, 아르곤 또는 공기등의 가스를 주입하여 발포금속을 제조하는 방법(가스주입법) 등으로 나눌 수 있다.
- [0004] 그러나, 주조법에 의해 금속 폼을 제조할 경우, 발포 작업 완료 후 발포괴 밑면에 미발포된 부분이 발생되거나 상층부 역시 불균일한 기공이 생성됨에 따라 궁극적으로 금속 폼 내 기공의 균질성이 떨어지는 문제점이 있다.
- [0005] 또한, 도 1과 같이 (도 1은 종래의 금속 폼의 전자 현미경 이미지이다.), 현재 상용화되고 있는 대부분의 금속 폼은 수백 마이크로의 상대적으로 큰 기공 크기를 가지며, 수 마이크로의 작은 기공 크기를 갖는 금속 폼은 복잡한 공정 및 비싼 비용에 의해 일부 분야에서 극히 제한적으로 사용되어 왔다.
- [0006] 또한, 대한민국 등록특허 제10-1478286호에는 2 종의 금속 분말을 혼합하고, 탈합금(dealloying)을 통하여 2종의 금속 중 어느 하나의 금속을 선택적으로 제거함으로써, 금속 폼을 제조하는 기술이 개시되어 있다. 그러나, 상기 기술은 분말 형태의 금속을 혼합하여 제조하기 때문에, 분말 크기에 영향을 받아 기공 크기가 불균일하며, 마이크로 단위까지 기공의 크기를 조절하는데 제한되었다.
- [0007] 따라서, 보다 간단한 공정으로 경제적으로 금속 폼을 제조할 수 있고, 나아가 금속 폼 내에 균일하면서 마이크로 단위까지 크기 조절이 자유로운 기공을 형성시킬 수 있는 새로운 금속 폼 제조 방법이 요구되는 실정이다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1478286호

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 출원은 비교적 간단한 공정으로 균일하고 마이크로 단위까지 크기 조절이 자유로운 기공을 포함하고, 목적하는 공극율을 가지는 금속 폼 및 이의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0010] 상기 과제를 해결하기 위하여, 본 출원은 제1 금속 원소; 및 상기 제1 금속 원소와 다른 제2 금속 원소를 포함하고, 제1 및 제2 금속 원소의 혼합 엔탈피가 양수인 금속 폼을 제공한다.

발명의 효과

- [0011] 본 출원은 비교적 간단한 공정으로 균일하고 마이크로 단위까지 크기 조절이 자유로운 기공을 포함하고, 목적하는 공극율을 가지는 금속 폼, 이의 제조 방법 및 이를 포함하는 리튬 이차 전지를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [0012] 도 1은 종래의 금속 폼의 전자 현미경 이미지이다.
도 2는 실시예 1에서 제조된 금속 폼의 전자 현미경 이미지이다.

도 3은 실시예 2에서 제조된 금속 폼의 광학 현미경 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0013] 본 출원은 금속 폼에 관한 것이다. 상기 금속 폼은 2 종의 금속을 용융시킨 후, 1 종의 금속을 선택적으로 제거하여 형성된 다공성 구조체일 수 있다. 특히, 본 출원에 따른 금속 폼은 용융 단계에서, 2 종의 금속이 원소 단위로 혼합되기 때문에, 분말 형태로 혼합되어 형성되는 금속 폼에 비해 기공의 크기가 균일하며, 마이크로 단위까지 크기 조절이 가능하다. 이러한 금속 폼은 리튬 이차 전지의 전극에 적용되어 전지 성능을 향상시킬 수 있다.
- [0014] 예시적인 금속 폼은 제1 금속 원소; 및 상기 제1 금속 원소와 다른 제2 금속 원소를 포함한다. 또한, 제1 및 제2 금속 원소의 혼합 엔탈피는 양수이다. 예를 들어, 상기 혼합 엔탈피는 1kJ/mol 이상, 3kJ/mol 이상, 5kJ/mol 이상, 8kJ/mol 이상, 또는 10kJ/mol 이상일 수 있다. 금속 원소의 혼합 엔탈피는 비특히 문헌 Materials Transactions, Vol. 46, No.12(2005) 2817쪽 내지 2829 쪽에 기재된 내용을 참조할 수 있다.
- [0015] 상기 혼합 엔탈피는 두 금속 간의 친화력을 나타내는 지표로서, 혼합 엔탈피가 양수라는 것은 두 금속이 섞이기 어려운 것을 의미한다. 본 출원에 따른 금속 폼은 제거 단계에서, 서로 섞이기 어려운 2 종의 금속 원소 중 선택적으로 하나의 금속 원소를 대부분 제거함에 따라, 제거된 금속 원소가 차지하는 부피만큼 기공이 형성될 수 있다. 따라서, 제거된 금속 원소의 부피 분율이 금속 폼의 공극율에 해당한다. 본 출원에 따르면, 두 금속의 혼합 엔탈피를 상기 범위로 조절함으로써, 전지 효율이 우수한 금속 폼을 형성할 수 있고, 또한, 본 출원은 전지 효율이 우수한 금속 폼을 형성할 수 있는 금속들의 조합을 제공할 수 있다.
- [0016] 한편, 대한민국 등록 특허 제10-1478286호에서는 알루미늄-구리 금속 조합으로부터 금속 폼을 제조하는 기술이 기재되어 있다. 전술한 참조 문헌에 따르면 알루미늄-구리 금속 조합의 혼합 엔탈피는 -1kJ/mol이고, 알루미늄-구리 금속 조합의 경우, 용융물 형성 시 분리가 잘 일어나지 않아 기공이 균일하게 형성된 금속 폼을 제조하기 어렵다.
- [0017] 하나의 예시에서, 상기 제1 금속 원소는 금속 폼의 주 성분이고, 상기 제1 금속 원소는 금속 폼 총 중량에 대하여 90중량% 이상, 91중량% 이상, 92중량% 이상, 93중량% 이상 또는 94중량% 이상일 수 있고, 하한은 99.99중량% 이하, 99.9중량% 이하, 99중량% 이하일 수 있다. 또한, 제2 금속 원소는 금속 폼의 기공 내 존재할 수 있고, 예를 들어 제2 금속 원소는 금속 폼 총 중량에 대하여 0.01 중량% 이상, 0.1 중량% 이상, 1 중량% 이상일 수 있고, 하한은 10중량% 이하, 9중량% 이하, 8중량% 이하, 7중량% 이하, 또는 6중량%이하일 수 있다.
- [0018] 또 하나의 예시에서, 금속 폼의 제1 금속 원소의 함량은 금속 폼 총 중량에 대하여 100 중량%일 수 있다. 다만, 상기 제1 금속 원소의 함량이 금속 폼 총 중량에 대하여 100중량%이더라도, 금속 폼에는 미량의 제2 금속 원소가 포함될 수 있다. 예를 들어, 미량의 제2 금속 원소는 금속 폼 총 중량에 대하여 0.0001 중량% 이하, 0.001 중량% 이하 또는 0.01 중량% 이하일 수 있다.
- [0019] 하나의 예시에서, 상기 금속 폼은 기공도(Porosity)는 20 내지 99 %, 20 내지 95%, 25 내지 90% 또는 30 내지 80%일 수 있다. 금속 폼의 기공도가 상기 범위를 만족함에 따라, 우수한 전지 효율이 구현될 수 있다. 상기 기공도는 원하는 목적에 따라 열 처리 조건, 두 금속의 함량 비율 및 압연 조건을 통해 제어될 수 있다. 또한, 기공도의 측정은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 상기 기공도의 측정은 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어 질소 등의 흡착 기체를 이용하여 BEL JAPAN사의 BELSORP (BET 장비)를 이용하여 측정할 수 있다.
- [0020] 일 구체예에서, 금속 폼의 기공 크기는 1 내지 500 μ m, 10 내지 500 μ m, 50 내지 400 μ m, 또는 100 내지 400 μ m일 수 있다. 상기 기공 크기도 열 처리 조건, 두 금속의 함량 비율 및 압연 조건을 통해 수 마이크로 크기부터 수 백 마이크로 크기까지 조절 가능하다.
- [0021] 본 출원에 따른 금속 폼은 혼합 엔탈피가 전술한 범위를 만족하는 2 종의 금속으로 구성되며, 어느 하나의 금속이 주성분에 해당하고, 다른 금속은 기공에 미량 존재하게 된다. 따라서, 금속 폼의 주요 물성은 주 성분인 금속에 의해 결정된다. 상기 금속의 종류는 혼합 엔탈피가 전술한 범위를 만족하는 한, 특별히 제한되지 않으며, 원하는 물성을 고려하여 적절히 선택될 수 있다.
- [0022] 예를 들어, 제1 및 제2 금속 원소는 칼륨, 나트륨, 갈륨, 납, 구리, 니켈, 코발트, 철, 인, 바나듐, 몰리브덴, 테크네튬, 니오븀, 루테튬, 로듐, 아연, 망간, 크롬, 인듐, 주석, 은, 백금, 금, 알루미늄 및 마그네슘으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 구체적으로 리튬 이차 전지의 전극에 적용할 경우, 금속 폼의 주성분은 전도성 금속인 것이 바람직하다. 예를 들어, 금속 폼의 제1 금속 원소는 구리이고, 제2 금속 원소는 철일 수 있

다.

- [0023] 하나의 예시에서, 상기 금속 폼은 판상 조직 또는 구형 조직을 가질 수 있다. 금속 폼은 열 처리의 온도 조건에 따라 판상 조직 또는 구형 조직을 가질 수 있다. 예를 들어, 높은 온도 조건에서 열처리된 금속 폼은 구형 조직을 가지며, 낮은 온도 조건에서 열처리된 금속 폼은 판상 조직을 가질 수 있다. 상기 온도 조건은 제1 금속 원소의 종류에 따라 달라질 수 있다. 특히, 이런 조직 구조는 리튬 이차 전지의 집전체(또는 전극)에 적용될 경우, 전지의 충방전 속도에 영향을 줄 있다. 예를 들어, 금속 폼이 판상 조직을 가지는 경우, 판상과 상대 전극과의 방향 및 각도를 조절하여 충방전 속도를 조절할 수 있다. 또한, 구형 조직을 가지는 경우, 어떤 방향에서도 동일한 충방전 속도를 얻을 수 있다.
- [0025] 본 출원은 전술한 금속 폼의 제조 방법에 관한 것이다.
- [0026] 예시적인 방법은, 제1 금속 원소 및 상기 제1 금속 원소와 다른 제2 금속 원소를 용융시켜 금속 용융물을 제조하는 단계; 금속 용융물을 고체화시켜 금속 합금을 제조하는 단계; 금속 합금을 압연하여 금속 폼 전구체를 제조하는 단계; 금속 폼 전구체를 열처리 하는 단계; 및 열처리된 금속 폼 전구체에서 제1 또는 제2 금속 원소를 선택적으로 제거하여 금속 폼을 제조하는 단계를 포함한다.
- [0027] 상기 금속 용융물은 전술한 혼합 엔탈피의 수치 범위를 만족하는 이종의 금속 원소를 공지된 방법을 이용하여 용융시켜 제조될 수 있다.
- [0028] 상기 금속 합금을 제조하는 단계에서, 과체화는 금속 용융물을 상온에서 소정 시간 방치하는 것으로 수행된다. 용융물 상태에서 서로 섞이지 않는 두 금속 원소에 의해, 용융물로부터 고체화된 금속 합금은 다층 구조를 가지게 된다. 예를 들어, 상기 금속 합금은 제1 금속 원소를 포함하는 제1 층 및 제2 금속 원소를 포함하는 제2 층으로 이루어진다.
- [0029] 상기 금속 합금은 금속 합금 총 중량에 대하여 20 내지 99 중량%, 30 내지 90 중량% 또는 30 내지 80 중량%의 제2 금속 원소를 포함할 수 있다. 상기 제2 금속 원소는 후술하는 제거 단계를 거쳐 대부분 제거되는 금속 원소로서, 최종 제품인 금속 폼에서의 제2 금속 원소는 전술한 함량 범위를 만족한다.
- [0030] 상기 금속 폼 전구체를 제조하는 단계는, 압연을 통하여 금속 합금 내의 제1 및 제2 층 사이의 간격을 미세하게 줄이는 단계이다. 이 과정에서 금속 폼의 기공의 크기를 조절될 수 있다. 압연은 적어도 1 회 이상 수행되며 목적하는 기공의 크기에 따라 적절히 횟수로 수행될 수 있다.
- [0031] 상기 열처리 단계는, 금속 폼의 조직 구조를 결정하는 단계이고, 열처리를 통하여 금속 폼은 판상 조직 또는 구형 조직을 가질 수 있다. 예를 들어, 열처리 온도에 따라 금속 폼은 판상 조직 또는 구형 조직을 가질 수 있다. 조직 구조를 결정하는 열처리 온도는 제1 금속 원소의 종류에 따라 후술하는 온도 범위 내에서 적절히 조절될 수 있다.
- [0032] 하나의 예시에서, 상기 열처리 온도는 300 내지 2200℃의 온도 범위 내에서 수행될 수 있다. 상기 열처리 온도는 두 금속 원소의 종류를 고려하여, 최적화된 온도에서 열처리를 수행하는 것이 비용 측면에서 유리하다. 예를 들어, 구리-철 원소를 포함하는 금속 폼 전구체의 경우 300 내지 800℃의 온도 범위에서 열처리 하는 것이 공정 시간 및 비용 측면에서 유리할 수 있다. 또한, 구리-크롬 원소를 포함하는 금속 폼 전구체의 경우, 300 내지 1000℃, 구리-니켈 원소를 포함하는 금속 폼 전구체의 경우 300 내지 700℃, 구리-망간 원소를 포함하는 금속 폼 전구체의 경우 500 내지 900℃ 온도에서 열처리 하는 것이 바람직하다. 또한, 열처리 시간은 금속 폼의 기공 크기, 공극율 등을 고려하여 2 시간 내지 20 시간인 것이 바람직하다. 열처리 분위기는 대기압 또는 진공하에서 수행될 수 있으나, 환원 가스, 불활성 가스 등의 분위기에서도 수행될 수 있다.
- [0033] 상기 제거 단계는, 산성 용액 또는 염기성 용액에 금속 폼 전구체를 소정 시간 동안 침지시키는 것에 의해 수행될 수 있다. 상기 제거 단계에서는, 두 금속의 노블(noble) 정도를 고려하여 어느 하나를 선택적으로 제거할 수 있는 공지된 산성 용액 또는 염기성 용액을 임의 또는 선택적으로 사용할 수 있다. 예를 들어, 구리-철 원소를 포함하는 금속 폼 전구체의 경우, 염산(HCl) 용액에 소정 시간 침지시켜 철을 선택적으로 제거할 수 있다. 상기 제거 단계에서 침지 시간은 공정 환경을 고려할 때 10 시간 내외로 하는 것이 바람직하다.
- [0035] 본 출원은 또한 리튬 이차 전지에 관한 것이다. 상기 전지는 전술한 제조 방법에 따라 제조된 금속 폼을 포함하

다. 상기 리튬 이차 전지는 공지된 구성을 포함할 수 있고, 금속 폼은 리튬 이차 전지의 집전체(또는 전극)에 적용되어 전지 성능을 향상시킬 수 있다.

[0037] 이하 본 발명에 따르는 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명하나, 본 발명의 범위가 하기 제시된 실시예에 의해 제한되는 것은 아니다.

[0039] 실시예 1

[0040] 아크 방전 용해법을 이용해 구리 및 철을 용융시켜 금속 용융물을 제조하였다. 상기 금속 용융물을 고체화시켜 금속 합금을 제조한 뒤, 금속 합금의 두께 감소율을 약 95% 수준으로 냉각 압연하여 금속 폼 전구체를 제조하였다. 상기 금속 폼 전구체를 1100℃에서 열처리를 수행하였다. 열처리된 금속 폼 전구체를 염산이 담긴 용기에 침지시켜 금속 폼을 제조하였다.

[0042] 실시예 2

[0043] 열처리 시간을 800℃에서 수행한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 금속 폼을 제조하였다.

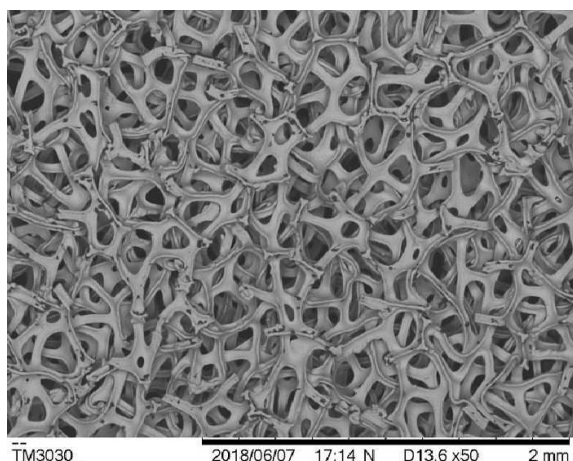
[0045] 상기 실시예 1 및 2에서 제조된 금속 폼을 현미경으로 관찰하였고, 그 결과를 각각 도 2 및 3에 도시하였다. 도 2는 실시예 1에서 제조된 금속 폼의 전자 현미경 이미지이고, 도 3은 실시예 2에서 제조된 금속 폼의 광학 현미경 이미지이다.

[0046] 도 2를 참조하면, 실시예 1에서 제조된 금속 폼에서 구형 조직이 나타나고, 수 마이크로 크기의 기공이 관찰되었다. 또한, 도 3을 참조하면, 실시예 2에서 제조된 금속 폼에서 판상 조직이 나타나고, 층상 간격은 약 12 마이크로미터로 관찰되었고, 각 층의 두께는 약 1 마이크로미터로 관찰되었다.

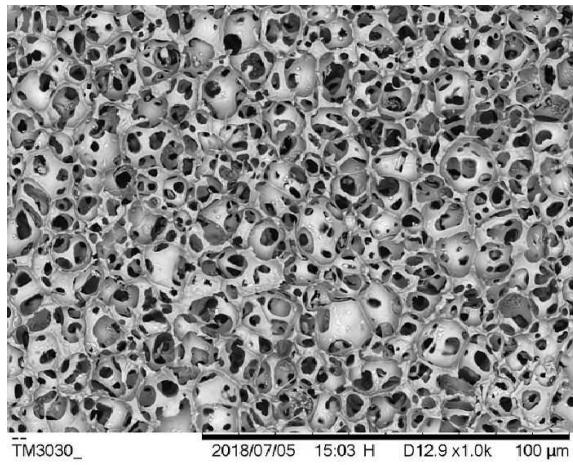
[0047] 상기 결과로부터, 수 마이크로 크기의 기공을 가지는 금속 폼 제조가 가능하고, 열 처리 조건에 따라 조직 구조가 달라지는 것을 확인할 수 있었다.

도면

도면1



도면2



도면3

