



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0015798
(43) 공개일자 2018년02월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 2/16 (2006.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/134 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0099209
(22) 출원일자 2016년08월04일
심사청구일자 2016년08월04일

(71) 출원인
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
유명현
대전광역시 유성구 농대로 55 대동빌리지 G동 3호
이용민
대전광역시 유성구 계룡로 38번길 96
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

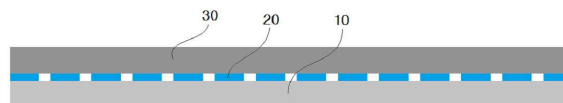
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 리튬금속전극-분리막 일체형 음극 구조체, 이를 포함하는 이차전지 및 이들의 제조 방법

(57) 요약

본 발명의 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체 및 이를 포함하는 이차전지는 넓은 충/방전 용량 운용 범위에서의 반복되는 충/방전 사이클에서도 전극 표면의 덴드라이트 성장에 따른 수명 저하를 최소화할 수 있는 효과가 있으며, 전극과 분리막 사이의 우수한 접착성을 유지하여 분리막의 내수축에 따른 이차전지의 수명 저하를 방지할 수 있는 효과가 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 2/1673 (2013.01)

H01M 2/168 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/382 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

Y02P 70/54 (2015.11)

(72) 발명자

공석현

충청남도 공주시 유구읍 수촌중앙길 18, B동 101호(미주그린빌라)

전현규

충청남도 천안시 서북구 백석3로 69 주공그린빌11단지1차아파트 103호 706호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0004182

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국산업기술진흥원

연구사업명 경제협력권산업육성사업

연구과제명 리튬이차전지용 젤리롤 고속 제조 공정을 위한 신규 SLIP-STOP 고분자 접착제 개발

기 여 율 1/2

주관기관 (주)케이엠지

연구기간 2015.07.01 ~ 2016.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20158510050020

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지국제공동연구

연구과제명 텐드라이트 억제를 위한 이온분포제어형 전해질 및 미세패턴 전극기술 기반 리튬금속 이차

전지 기술 개발

기 여 율 1/2

주관기관 한국전자통신연구원

연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

리튬금속시트 및 분리막을 포함하며,

상기 리튬금속시트의 일면은 접착제에 의해 상기 분리막의 일면과 부분적으로 결합하여 고정되는 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬금속시트의 일면에 접착제에 의해 형성된 복수의 접착영역이 서로 이격 반복 형성되어 상기 리튬금속시트의 일면과 상기 분리막이 부분적으로 결합되며, 하기 관계식 1을 만족하는 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체.

[관계식 1]

$$0.3 \leq A_{ad}/A_{sh} \leq 0.8$$

(상기 관계식 1에서, A_{ad} 는 접착영역의 총 면적이며, A_{sh} 는 상기 접착영역이 형성된 리튬금속시트 일면의 전체 면적이다)

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 리튬금속시트 일면의 단위 면적 당 상기 접착영역의 개수는 $3 \sim 50$ (개/ cm^2)인 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 접착영역은 랜덤 배열 구조 또는 $m \times n$ 매트릭스 구조로 배열되어 형성되며,

상기 $m \times n$ 매트릭스 구조는 가로 방향으로 m 개, 세로 방향으로 n 개로 배열되는 접착영역이 총 $m \times n$ 개(상기 m 및 상기 n 은 독립적으로 1 이상의 자연수)로 형성되는 것인 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 접착영역은 원, 타원 및 다각형 중에서 선택되는 어느 하나 이상의 형태를 가지는 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 접착영역의 평균두께는 $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 인 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 접착제는 폴리비닐리덴플로라이드 호모폴리머, 폴리비닐리덴플로라이드-헥세플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴아마이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리다이옥틸플루오렌

코폴루오렌코메틸벤조익에스터, 폴리피롤, 폴리아민, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아크릴릭산, 폴리에틸렌아민, 폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아미드아민, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 및 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 바인더를 포함하는 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체.

청구항 8

제1항 내지 제7항에서 선택되는 어느 한 항의 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체; 및

상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체의 분리막 상에 적층되는 양극;을 포함하는 리튬이차전지.

청구항 9

a) 리튬금속시트의 일면에 접착제를 부분적으로 분사 도포하는 단계 및

b) 접착제가 분사 도포된 리튬금속시트의 일면에 분리막을 적층하여 결합시키는 단계를 포함하는 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체의 제조 방법.

청구항 10

a') 분리막의 일면에 접착제를 부분적으로 분사 도포하는 단계 및

b') 접착제가 분사 도포된 분리막의 일면에 리튬금속시트를 적층하여 결합시키는 단계를 포함하는 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬금속전극-분리막 일체형 음극 구조체, 이를 포함하는 이차전지와 이들의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 종래까지, 이차전지는 휴대가 가능한 소형전지를 중심으로 연구 및 상용화되어 왔으나, 미세먼지 등의 환경에 대한 경각심이 대두되고, 전 세계적으로 친환경 에너지의 사용을 장려함에 따라 점점 전기자동차 등의 친환경 에너지 산업 분야에 대한 연구 및 투자가 급격히 증가되고 있다.

[0004] 이에 따라 화석연료의 사용을 중대형 이차전지로서 대체하려는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 이미 가시적 상용화까지에 이르렀다. 그러나 이차전지는 가격, 수명, 신뢰성, 급속충전 등의 기본적인 기술적 항목들이 화석연료에 비하여 부족한 것이 현실이며, 이를 보완하기 위한 충전 인프라의 구축과 같은 실질적인 상용화를 위한 많은 한계들이 존재하여 아직까지 중대형 전지에 대한 높은 기술력이 확보되어야 한다.

[0005] 이를 위한 근본적인 목적으로서, 중대형 전지의 고에너지 구현 및 안전성 향상이 무엇보다 중요한 과제라 할 수 있다.

[0006] 이차전지에서 음극은 양극과 더불어 전지의 용량, 출력, 안전성 등을 결정하는 중요한 부분이다. 리튬이차전지에서 음극소재가 가져야 할 핵심 요구 특성은 낮은 흡장/방출 전압, 높은 전지용량, 충/방전 시 작은 부피변화, 전해액 내에서의 높은 안정성 등이 있다.

[0007] 기존 이차전지에 상용화되어 널리 사용되고 있는 음극소재인 탄소계 소재는 고에너지 밀도를 구현하기에 이미 한계에 와 있음에 따라, 보다 높은 용량을 구현할 수 있는 차세대 소재 개발이 요구되고 있다.

[0008] 한편, 리튬금속 소재는 음극으로 사용될 경우, 표준환원 전위가 매우 낮고 단위 중량당 용량(3,800 mAh/g)이 탄소계 소재(ex. Graphite : 360 mAh/g)보다 약 10 배 이상의 높은 용량을 구현 할 수 있는 특징이 있다. 그러나 텐드라이트 성장 등에 의한 물리/화학적 안정성이 매우 떨어져 현재에는 탄소계 소재가 음극으로 대부분 사용되고 있다.

[0009] 초기의 리튬이차전지는 음극으로 리튬금속 소재가 사용되었는데, 텐드라이트 성장에 따른 수명 특성이 심각하게

저하되는 치명적 문제가 존재하였다. 리튬금속전극은 전해액과 반응이 강해 전해질의 분해로 형성되는 부동태 피막이 국부적인 전류밀도의 차이를 초래하여, 반복되는 충/방전 과정에서 전류의 분포를 불균일하게 하는 덴드라이트가 형성되게 된다. 따라서 이차전지의 수명 특성이 현저히 저해되는 동시에 지속적인 덴드라이트 성장으로 결국 분리막을 뚫어 전지 내 내부 단락을 유발하므로, 실질적으로 이차전지로서의 사용이 어려운 문제가 존재한다.

- [0010] 한국공개특허 KR10-2016-0047991A에는 전극에 보호층을 형성하여 덴드라이트 성장을 억제하는 다층구조의 리튬금속 전극 및 이의 제조방법이 공지되어 있다. 하지만 여전히 탄소계 소재의 전극에 비하여 안정성이 떨어져 수명 특성이 현저히 나쁘고 실질적으로 사용이 어려운 단점이 있다.
- [0011] 분리막은 리튬이차전지에서 양극, 음극과 함께 필수 구성요소로, 양극과 음극의 물리적 접촉을 방지하여 전지의 안전성 확보에 큰 역할을 한다. 현재 분리막은 고분자 계열이 사용되고 있으나, 전지 내 단락으로 인해 발생하는 높은 온도에서 분리막의 수축현상 및 파손이 발생하는 문제점이 있다. 따라서 고온 환경에서도 분리막의 물리적인 안정성이 확보될 수 있는 기술이 필요한 시점이다.
- [0012] 이에 따라, 높은 에너지밀도를 갖는 리튬금속 소재를 전극으로 이차전지에 적용함에도 물리/화학적 안정성을 극대화 할 수 있으며, 나아가 분리막의 내수축 현상까지도 방지할 수 있는 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0014] (특허문헌 0001) 한국공개특허 KR10-2016-0047991A (2016.05.03)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 본 발명의 목적은 넓은 충/방전 용량 운용 범위에서의 반복되는 충/방전 사이클에서도 전극 표면의 덴드라이트 성장에 따른 수명 저하를 최소화할 수 있는 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체 및 이를 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.
- [0016] 또한 본 발명의 목적은 분리막의 내수축에 따른 이차전지의 수명 저하를 방지할 수 있는 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체 및 이를 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.
- [0017] 또한 본 발명의 목적은 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체 및 이를 포함하는 이차전지의 제조 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0019] 본 발명의 일 예에 따른 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체는 리튬금속시트 및 분리막을 포함하며, 상기 리튬금속시트의 일면은 접착제에 의해 상기 분리막의 일면과 부분적으로 결합하여 고정될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일 예에 있어서, 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체는 상기 리튬금속시트의 일면에 접착제에 의해 형성된 복수의 접착영역이 서로 이격 반복 형성되어 상기 리튬금속시트의 일면과 상기 분리막이 부분적으로 결합되며, 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다. 하기 관계식 1에서, A_{ad} 는 접착영역의 총 면적이며, A_{sh} 는 상기 접착영역이 형성된 리튬금속시트 일면의 전체 면적이다.
- [0021] [관계식 1]
- [0022] $0.3 \leq A_{ad}/A_{sh} \leq 0.8$
- [0023] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 리튬금속시트 일면의 단위 면적 당 상기 접착영역의 개수는 $3 \sim 50$ (개/ cm^2)일

수 있다.

- [0024] 구체적일 일 예에 있어서, 상기 접착영역은 랜덤 배열 구조 또는 $m \times n$ 매트릭스 구조로 배열되어 형성될 수 있다. 상기 $m \times n$ 매트릭스 구조는 가로 방향으로 m 개, 세로 방향으로 n 개로 배열되는 접착영역이 총 $m \times n$ 개로 형성되는 것일 수 있다. 이때 상기 m 및 상기 n 은 독립적으로 1 이상의 자연수이다.
- [0025] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 접착영역은 원, 타원 및 다각형 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 형태를 가질 수 있다.
- [0026] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 접착영역의 평균두께는 0.1~20 μm 일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 접착제는 제한되지 않으며, 예컨대 폴리비닐리덴플로라이드 호모폴리머, 폴리비닐리덴플로라이드-헥세플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴아마이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리아미드이미드, 폴리다이옥틸플루오렌코플루오렌코메틸벤조익에스터, 폴리피롤, 폴리아민, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아크릴릭산, 폴리에틸렌이민, 폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아미드아민, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 및 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 바인더를 포함할 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일 예에 따른 리튬이차전지는 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체; 및 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체의 분리막 상에 적층되는 양극;을 포함할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 일 예에 따른 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체의 제조 방법은 a) 리튬금속시트의 일면에 접착제를 부분적으로 분사 도포하는 단계 및 b) 접착제가 분사 도포된 리튬금속시트의 일면에 분리막을 적층하여 결합시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0030] 또한 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체의 제조 방법은 a') 분리막의 일면에 접착제를 부분적으로 분사 도포하는 단계 및 b') 접착제가 분사 도포된 분리막의 일면에 리튬금속시트를 적층하여 결합시키는 단계를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체 및 이를 포함하는 이차전지는 넓은 충/방전 용량 운용 범위에서의 반복되는 충/방전 사이클에서도 일체화된 전극과 분리막사이의 접착제가 보호층 역할을 하여 전극 표면의 덴드라이트 성장에 따른 수명 저하를 최소화할 수 있는 효과가 있다.
- [0033] 또한 본 발명의 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체 및 이를 포함하는 이차전지는 전극과 분리막 사이의 우수한 접착성을 유지하여 분리막의 내수축에 따른 이차전지의 수명 저하를 방지할 수 있는 효과가 있다.
- [0034] 여기에 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 음극 구조체를 나타낸 구조도이다.
- 도 2는 본 발명의 일 예에 따른 음극 구조체의 제조 방법을 나타낸 개략도이다.
- 도 3은 실시예 1에 따라 제조된 음극 구조체의 리튬금속전극 위에 도포된 접착영역의 배열 및 형태를 나타낸 모식도이다.
- 도 4는 실시예 3 및 실시예 4에 따라 제조된 음극 구조체의 접착영역의 배열 및 형태를 나타낸 모식도이며, 좌측은 실시예 3의 경우, 우측은 실시예 4의 경우의 모식도이다.
- 도 5는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에 따른 경우의 수명 특성의 결과를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 리튬금속전극-분리막 일체형 음극 구조체, 이를 포함하는 이차전지 및 이들의 제조 방법을 상세히 설명한다.
- [0038] 본 발명에 기재되어 있는 도면은 당업자에게 본 발명의 사상이 충분히 전달될 수 있도록 하기 위해 예로서 제공되는 것이다. 따라서 본 발명은 제시되는 도면들에 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수도 있으며, 상기 도면들은 본 발명의 사상을 명확히 하기 위해 과장되어 도시될 수 있다.
- [0039] 또한 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가지며, 하기의 설명 및 첨부 도면에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0040] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.
- [0042] 본 발명의 일 예에 따른 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체는 리튬금속시트 및 분리막을 포함하며, 상기 리튬금속시트의 일면은 접착제에 의해 상기 분리막의 일면과 부분적으로 결합하여 고정될 수 있다.
- [0043] 상기 “리튬금속시트”는 시트 형상의 리튬금속을 의미한다. 또한 “시트”는 일정 두께를 가지는 판상의 형태를 의미할 수 있으며, 전극으로 사용될 수 있는 형태의 것이라면 무방하며, 이의 모양 및 크기는 적용되는 리튬 이차전지의 규모에 따라 적절히 조절될 수 있으므로 제한되지 않는다.
- [0044] 상기 “부분적으로 결합”이라 함은 리튬금속시트의 일면과 분리막의 일면이 접착제에 의해 결합되되, 상기 접착제는 상기 리튬금속시트의 일면 및 상기 분리막의 일면의 전체 면적에 위치하는 것이 아닌 일부 면적에 위치하여 리튬금속시트 및 분리막이 결합하여 고정되는 것을 의미한다.
- [0045] 구체적으로, 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체는 상기 리튬금속시트의 일면에 접착제에 의해 형성된 복수의 접착영역이 서로 이격 반복 형성되어 상기 리튬금속시트의 일면과 상기 분리막이 부분적으로 결합될 수 있다.
- [0046] 접착영역이 리튬금속시트의 일부 면적에 위치하여 리튬금속시트 및 분리막이 부분적으로 결합됨에 따라, 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체는 낮은 전기 저항 특성을 가지는 것은 물론, 특히 리튬이차전지로 사용 시 충/방전으로부터 발생하는 덴드라이트 형성이 최소화될 수 있다. 또한 분리막이 리튬금속시트와 보다 밀착 및 결합됨으로서 고온에서 분리막의 내수축에 의한 단락 등의 문제를 최소화 할 수 있다.
- [0047] 상세하게, 접착영역이 리튬금속시트의 일부 면적에 형성되어 리튬금속시트 및 분리막이 부분적으로 결합될 경우, 리튬이차전지로 사용 시 충/방전으로부터 발생하는 덴드라이트 형성이 최소화될 수 있음에 따라 전지의 수명 특성이 현저히 향상될 수 있다. 리튬금속시트가 음극으로 사용되는 일반적인 리튬이차전지는 최대 방전 지점과 최대 충전 지점까지의 최대 용량 운영 범위로 충/방전이 반복 수행되거나 장기간 방치되어 반복 수행되는 경우를 포함하는 경우, 특히 덴드라이트 성장에 따른 수명 저하가 급격히 발생한다. 따라서 실제 완전방전 및 최대용량까지 사용이 반복될 경우, 수명이 급격히 저하되어 사용이 불가한 단점이 있다. 하지만 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체는 리튬금속시트의 일면의 일부에 형성되는 접착영역이 보호층 역할을 하여 완전방전 및 최대용량까지 충전이 반복되는 극한 상황에서도 덴드라이트 성장이 현저히 억제 될 수 있다. 이에 따라 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체를 포함하는 리튬이차전지는 보다 넓은 용량 운영 범위에서 충/방전이 반복 수행되어도 덴드라이트 성장에 따른 수명 특성의 저하가 최소화 될 수 있다. 즉, 수명 특성의 저하를 최소화할 수 있는 효과뿐 아니라, 실질적 사용 용량 범위 구간이 증가할 수 있어, 종래의 좁은 실질적 사용 용량 범위보다 더 넓은 용량 범위 구간에서 운용될 수 있다.
- [0048] 구체적이며 바람직한 일 예에 있어서, 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체는 하기 관계식 1을 만족하는 것일 수 있다. 하기 관계식 1에서, A_{ad} 는 접착영역의 총 면적이며, A_{sh} 는 상기 접착영역이 형성된 리튬금속시트 일면의 전체 면적이다.
- [0049] [관계식 1]
- [0050] $0.3 \leq A_{ad}/A_{sh} \leq 0.8$
- [0051] 상기 관계식 1을 만족할 경우, 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체를 포함하는 리튬이차전지는 넓은 충/방전 용량 운영 범위에서의 반복되는 충/방전 사이클에서도 전극 표면의 덴드라이트 성장에 따른 수명 저하

를 더욱 최소화할 수 있는 효과가 있다. A_{ad}/A_{sh} 가 0.8을 초과하는 경우, A_{ad}/A_{sh} 가 1인 경우와 큰 차이 없이, 상기 텐드라이트 성장 억제 효과 및 저항에 따른 전기적 특성 향상 효과가 제대로 나타나지 않아 수명 특성의 향상이 효과적으로 구현되지 않을 수 있다. A_{ad}/A_{sh} 가 0.3 미만일 경우, 상기 효과가 거의 나타나지 않는 것은 물론, 제대로 결합되지 않을 수 있어 사용 및 취급 안정성이 매우 저하되어 일체형 음극 구조체로의 사용 자체가 불가능할 수 있다.

- [0052] 구체적인 예로 도 5에서와 같이, 접착영역이 리튬금속시트 일면의 전체 면적의 60%로 형성된 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체(실시예 1)는 100%로 전체 면적에 형성된 경우(비교예 1)보다 100회 충/방전 횟수 기준 약 10% 이상 향상되는 현저한 효과를 가질 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 접착영역의 형태는 제한되지 않으나, 구체적으로는 원, 타원 및 다각형 등에서 선택되는 어느 하나 이상의 형태를 가질 수
- [0054] 있다. 상기 다각형은, 가로 및 세로의 비가 동일한 점 형태, 가로 또는 세로의 비가 더 큰 선 형태 등의 다양한 것일 수 있다. 바람직하게는 단위 면적 당 일정 개수 이상의 접착영역이 포함될 수 있는 형태를 가지는 것이 좋다. 하지만 이 외에도 상기 접착영역은 다양한 형태를 가질 수 있다.
- [0055] 바람직한 일 예에 있어서, 상기 리튬금속시트 일면의 단위 면적 당 상기 접착영역의 개수는 $3\sim 50$ (개/ cm^2)일 수 있다. 이를 만족하는 경우, 상술한 넓은 충/방전 용량 운용 범위에서의 반복되는 충/방전 사이클에서도 전극 표면의 텐드라이트 성장에 따른 수명 저하를 더욱 극소화할 수 있어, 물리/화학적으로 보다 안정적인 수명 특성 효과가 있다.
- [0056] 보다 바람직한 일 예에 있어서, 상기 관계식 1을 만족하는 상태에서, 상기 리튬금속시트 일면의 단위 면적 당 상기 접착영역의 개수를 만족하는 경우, 즉, 리튬금속시트 일면의 전체 면적에 보다 균일하게 접착영역이 형성되는 경우, 불균일성으로 인한 면적 위치에 따른 텐드라이트 성장 정도의 편차를 최소화 할 수 있다.
- [0057] 뿐만 아니라 고온에서의 분리막의 내수축에 따른 물리적 변형 및 단락 등이 조기 발생하는 문제를 최소화할 수 있다. 또한 접착영역이 전도성이 떨어지는 바인더를 포함할 경우, 균일하게 접착영역이 형성됨으로써 이에 의한 이온 이동의 저해가 최소화될 수 있음에 따라 접착영역이 불균일한 경우와 대비하여 전기적 특성이 우수한 효과가 있다.
- [0058] 구체적인 예로, 접착영역이 리튬금속시트 일면의 전체 면적의 60%로 형성된 상태에서, 리튬금속시트 일면의 단위 면적 당 접착영역의 개수가 평균 8 개/ cm^2 인 균일한 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체(실시예 1)는 리튬금속시트 일면의 단위 면적 당 접착영역의 개수가 2 개/ cm^2 인 불균일한 경우(실시예 3 및 실시예 4)들보다 100 회 충/방전 횟수 기준 약 7% 이상 향상되는 현저한 효과를 가질 수 있다.
- [0059] 구체적인 일 예에 있어서, 상기 접착영역은 랜덤 배열 구조 또는 $m \times n$ 매트릭스 구조로 배열되어 형성될 수 있다. 상기 랜덤 배열 구조는 리튬금속시트 상에 접착영역이 불규칙적으로 무작위로 배열되는 구조를 의미한다. 상기 $m \times n$ 매트릭스 구조는 가로 방향으로 m 개, 세로 방향으로 n 개로 배열되는 접착영역이 총 $m \times n$ 개로 규칙적으로 형성되는 구조일 수 있다. 이때 상기 m 및 상기 n 은 독립적으로 1 이상의 자연수이다. 또한 상기 $m \times n$ 매트릭스 구조는 도 3에서와 같이 접착영역이 리튬금속시트의 일면을 기준으로 대각선 방향으로 배열되는 구조도 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 랜덤 구조 및 상기 $m \times n$ 매트릭스 구조는 바람직하게는 상기 관계식 1을 만족하는 범위 내에서, 보다 바람직하게는 상기 관계식 1과 상술한 단위 면적(1 cm^2)당 접착영역의 개수를 만족하는 범위 내에서 조절될 수 있으므로 제한되지 않는다. 나아가 이는 구체적인 일 예로서 설명된 것일 뿐, 랜덤 구조, $m \times n$ 매트릭스 구조 또는 명세서에서 설명하지 않은 구조 등에 의해 본 발명이 제한되지 않음은 물론이다.
- [0061] 바람직한 일 예에 있어서, 상기 접착영역의 평균두께는 $0.1\sim 20 \mu\text{m}$, 바람직하게는 $0.1\sim 10 \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $0.1\sim 5 \mu\text{m}$ 일 수 있다. 특히 상기 접착영역이 $5 \mu\text{m}$ 이하의 평균두께를 만족하는 경우, 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체는 충/방전 시 리튬 이온이 보다 자유롭게 이동할 수 있음에 따라, 보다 우수한 전기적 특성을 가질 수 있다. 상기 접착영역의 평균두께는 상술한 접착영역의 면적을 x , y 축으로 규정할 시 z 축에 해당하는 길이를 의미한다.
- [0062] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 접착제는 리튬금속시트와 분리막이 일체형으로 고정 결합될 수 있도록 하는 접

착성이 있는 물질이면 제한되지 않는다. 예컨대 상기 접착제는 폴리비닐리덴플로라이드 호모폴리머, 폴리비닐리덴플로라이드-헥세플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴아마이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리이미드, 폴리아미드이미드, 폴리다이옥틸플루오렌코플루오렌코메틸벤조익에스터, 폴리피롤, 폴리아민, 폴리아닐린, 폴리티오펜, 폴리아크릴릭산, 폴리에틸렌아민, 폴리디아릴디메틸암모늄클로라이드, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아미드아민, 폴리비닐피롤리돈, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트 및 셀룰로오스 아세테이트 부틸레이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 바인더를 포함할 수 있다. 상기 바인더 중, 바람직하게는 우수한 전기전도도를 가지는 물질이 접착제로 사용되는 것이 좋지만, 이 외에도 다양한 바인더가 사용될 수 있다.

[0063] 본 발명의 일 예에 있어서, 분리막은 공지된 다양한 것들이 사용될 수 있으므로 제한되지 않으며, 예컨대 폴리올레핀계 화합물을 포함하는 분리막일 수 있다. 상기 폴리올레핀계 화합물의 예로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부틸렌, 폴리헥센, 폴리옥텐 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 또한 각 성분이 다른 다층 구조의 분리막도 사용될 수 있다.

[0064] 상기 리튬금속시트와 분리막의 길이, 높이 및 두께는 적용하는 리튬이차전지의 규모에 따라 공지된 문헌을 참고하여 적절히 선택될 수 있으므로, 제한되지 않는다.

[0065] 본 발명의 일 예에 따른 리튬이차전지는 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체; 및 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체의 분리막 상에 적층되는 양극;을 포함할 수 있다.

[0066] 구체적으로, 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체의 분리막 상에 양극이 구비되거나 접착제에 의해 양극이 결합될 수 있다. 또한 상기 분리막과 양극 사이에 덴드라이트 형성을 보다 최소화하기 위한 필름층, 코팅층, 보호층 등이 더 포함될 수 있다. 또한 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체는 이 외에도 공지된 다양한 구성과 함께 리튬이차전지에 적용될 수 있다.

[0067] 상기 양극은 양극활물질, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있으며, 구체적으로 양극활물질 100 중량부에 대하여 도전재 1~30 중량부 및 바인더 1~30 중량부를 포함할 수 있다.

[0068] 구체적인 일 예로, 상기 양극활물질은 리튬 이온의 가역적인 탈/삽입이 가능한 물질이면 사용 가능하며, 통상적인 리튬 이차전지의 양극에 사용되는 전극 물질이면 무방하다. 일 예로, 양극활물질은 LiCoO_2 로 대표되는 층상 구조의 산화물, LiMn_2O_4 로 대표되는 스핀넬 구조의 산화물 또는 LiFePO_4 로 대표되는 올리빈 구조의 포스페이트계 물질 등일 수 있다. 상기 층상 구조의 리튬-금속 산화물은 LiMO_2 (M은 Co 및 Ni에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 전이금속); Mg, Al, Fe, Ni, Cr, Zr, Ce, Ti, B 및 Mn에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 이종 원소로 치환되거나, 이러한 이종 원소의 산화물로 코팅된 LiMO_2 (M은 Co 및 Ni에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 전이금속); $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_x\text{O}_2$ ($0.9 \leq x \leq 1.1$ 인 실수, $0.7 \leq a \leq 0.9$ 인 실수, $0.05 \leq b \leq 0.35$ 인 실수, $0.01 \leq x \leq 0.1$ 인 실수, $a + b + x = 1$, M은 Mg, Sr, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Fe, Cr, Mn 및 Ce로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 원소); 또는 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ ($0.9 \leq x \leq 1.1$ 인 실수, $0.3 \leq a \leq 0.6$ 인 실수, $0.3 \leq b \leq 0.4$ 인 실수, $0.1 \leq c \leq 0.4$ 인 실수, $a+b+c+d=1$, M은 Mg, Sr, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Fe, Cr 및 Ce로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 원소) 등을 포함할 수 있다. 상기 스핀넬 구조의 리튬-금속 산화물은 $\text{Li}_a\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Al, Co, Ni, Cr, Fe, Zn, Mg, B 및 Ti에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소, $1 \leq a \leq 1.1$ 인 실수, $0 \leq x \leq 0.2$ 인 실수) 또는 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 등을 포함할 수 있다. 상기 올리빈 구조의 포스페이트계 물질은 LiMPO_4 (M은 Fe, Co, Mn) 등을 포함할 수 있다. 또한 상기 양극활물질은 단일한 물질 또는 둘 이상 물질(제1양극활물질 및 제2양극활물질)의 복합체일 수 있다. 이러한 복합체는 제1양극활물질 및 제2양극활물질이 단순 혼합된 구조; 제1양극활물질의 코어-제2양극활물질의 셸인 코어셸 구조; 제1양극활물질의 매트릭스에 제2양극활물질이 담지(load or embedded)된 구조; 0차원, 1차원 내지 2차원 나노 구조의 제1양극활물질에 제2양극활물질이 코팅되거나 담지된 구조; 또는 제1양극활물질과 제2양극활물질이 각각 층을 이루며 적층된 적층 구조;일 수 있다. 그러나, 본 발명이 양극활물질의 구체적 물질 및 복합화된 구조 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

[0069] 상기 도전재는 바람직하게는 탄소계 도전성 물질일 수 있으며, 예컨대 카본 블랙; 아세틸렌 블랙; 케첸 블랙; 퍼니스 블랙; 오일-퍼니스 블랙; 채널 블랙; 램프 블랙; 서머 블랙; 콜럼비아 탄소; 탄소섬유; 그래핀; 그라파이트; 및 탄소계 도전성 물질을 포함하는 혼합 도전성 입자; 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

- [0070] 상기 리튬이차전지는 전해질을 더 포함할 수 있으며, 전해질은 통상의 리튬 이차전지에서, 전지의 충전 및 방전에 관여하는 이온을 원활히 전도시키는 통상의 비수계 전해질이면 족하다.
- [0071] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 비수계 전해질은 비수계 용매 및 리튬염을 포함할 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 전해질에 함유되는 리튬염은 리튬 양이온 및 NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , PF_6^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{FSO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $(\text{SF}_5)_3\text{C}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3\text{C}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- , 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 에서 하나 이상 선택되는 음이온을 제공하는 염일 수 있다. 비 한정적인 일 예로, 전해질의 용매는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate), 프로필렌 카보네이트, 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌 카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 디메틸 카보네이트, 디에틸 카보네이트, 디(2,2,2-트리플루오로에틸) 카보네이트, 디프로필 카보네이트, 디부틸 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 메틸 카보네이트, 메틸프로필 카보네이트, 에틸프로필카보네이트, 2,2,2-트리플루오로에틸 프로필 카보네이트, 메틸 포르메이트(methyl formate), 에틸 포르메이트, 프로필 포르메이트, 부틸 포르메이트, 디메틸 에테르(dimethyl ether), 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸 에테르, 메틸프로필 에테르, 에틸프로필 에테르, 메틸 아세테이트(methyl acetate), 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 부틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트(ethyl propionate), 프로필 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 메틸 부티레이트(methyl butyrate), 에틸 부티레이트, 프로필 부티레이트, 부틸 부티레이트, γ -부티로락톤(γ -butyrolactone), 2-메틸- γ -부티로락톤, 3-메틸- γ -부티로락톤, 4-메틸- γ -부티로락톤, γ -티오부티로락톤, γ -에틸- γ -부티로락톤, β -메틸- γ -부티로락톤, γ -발레로락톤(γ -valerolactone), σ -발레로락톤, γ -카프로락톤(γ -caprolactone), ϵ -카프로락톤, β -프로피오락톤(β -propiolactone), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran), 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 3-메틸테트라하이드로퓨란, 트리메틸 포스페이트(trimethyl phosphate), 트리에틸 포스페이트, 트리스(2-클로로에틸) 포스페이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸) 포스페이트, 트리프로필 포스페이트, 트리이소프로필 포스페이트, 트리부틸 포스페이트, 트리헥실 포스페이트, 트리페닐 포스페이트, 트리톨릴 포스페이트, 메틸 에틸렌 포스페이트, 에틸 에틸렌 포스페이트, 디메틸 설펜(dimethyl sulfone), 에틸 메틸 설펜, 메틸 트리플루오로메틸 설펜, 에틸 트리플루오로메틸 설펜, 메틸 펜타플루오로에틸 설펜, 에틸 펜타플루오로에틸 설펜, 디(트리플루오로메틸)설펜, 디(펜타플루오로에틸) 설펜, 트리플루오로메틸 펜타플루오로에틸 설펜, 트리플루오로메틸 노나플루오로부틸 설펜, 펜타플루오로에틸 노나플루오로부틸 설펜, 술폴란(sulfolane), 3-메틸술폴란, 2-메틸술폴란, 3-에틸술폴란 및 2-에틸술폴란등에서 하나 이상 선택된 용매를 들 수 있다. 그러나 본 발명이 상술한 리튬염 및 용매에 의해 한정될 수 없음은 물론이다.
- [0072] 본 발명의 일 예에 따른 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체의 제조 방법은 a) 리튬금속시트의 일면에 접착제를 부분적으로 분사 도포하는 단계 및 b) 접착제가 분사 도포된 리튬금속시트의 일면에 분리막을 적층하여 결합시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0073] 또한 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체의 제조 방법은 a') 분리막의 일면에 접착제를 부분적으로 분사 도포하는 단계 및 b') 접착제가 분사 도포된 분리막의 일면에 리튬금속시트를 적층하여 결합시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0074] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 접착제는 상술한 바인더를 포함하며, 용매를 더 포함할 수 있다.
- [0075] 상기 용매는 상기 바인더가 용해될 수 있는 것이라면 제한되지 않으며, 예컨대 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 디메틸포름아미드, N-메틸피롤리돈, 디메틸아세테이트아미드, 디메틸설펜사이드, 디메틸카보네이트, 트리에틸아민, 사이클로헥세인 및 부틸아세테이트 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0076] 상기 바인더와 용매의 혼합비는 리튬금속시트의 일면에 접착제를 부분적으로 분사 도포할 수 있고 리튬금속시트와 분리막이 결합 고정될 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 용매 100 중량부에 대하여 바인더 1~30 중량부를 포함하는 것일 수 있다.
- [0077] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계 또는 a') 단계에서의 분사압력 및 분사거리는 리튬금속시트의 일면에 접착영역이 부분적으로 형성될 수 있을 정도라면 크게 제한되지 않는다. 바람직한 일 예로, 분사압력 및 분사거리는 1~10 kgf/cm² 및 5~60 cm일 수 있다. 이를 만족하는 경우, 리튬금속시트와 분리막이 부분적으로 결합됨에도 견고히 결합 및 고정될 수 있으며, 이에 따라 보다 높은 수명 특성이 구현될 수 있다.

[0079] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

[0081] 중량평균분자량이 38만 g/mol인 폴리비닐리덴플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 코폴리머(Poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene), PVdF-HFP) 0.3 g을 테트라하이드로퓨란(Tetrahydrofuran, THF) 7 g에 첨가하고 12 시간 동안 교반하여 접착제 조성물을 제조하였다.

[0082] 상기 접착제 조성물을 30 cm 거리에서 200 μm 평균두께의 리튬금속시트의 표면에 5 kgf/cm² 압력으로 분사하여 도 3에서와 같은 격자 형태로 접착영역을 형성하였다. 이때 접착영역의 평균두께는 1 μm 였고, $A_{\text{ad}}/A_{\text{sh}}$ 는 0.6이었다. (A_{ad} : 접착영역의 총 면적, A_{sh} : 리튬금속시트 표면의 전체 면적) 또한 리튬금속시트 일면의 단위 면적 당 접착영역의 개수는 8 개/cm²였다.

[0083] 이어서 상기 접착영역 위에 폴리에틸렌 분리막(Polyethylene, Asahi kasei)을 결착 및 고정시켜 충분히 건조하여 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체를 제조하였다.

[0084] 상기 리튬금속시트-분리막 일체형 음극 구조체의 분리막 상에 양극이 결합된 2032 반쪽 전지의 충/방전 횟수에 따른 수명 특성을 측정하였다. 상세하게, 리튬코발트옥사이드(LiCoO₂) 92중량%, 도전재(Super-P, Timcal) 4 중량% 및 폴리비닐리덴플루오르(PVdF, KF-1300, Kureha) 4 중량%를 포함하는 양극을 사용하였다. 이때 양극의 평균두께는 40 μm 이었고, 면적당 중량은 12 mg/cm²이었으며, 밀도는 3.0 g/cm³였다. 또한 전해질로는 리튬염인 LiPF₆가 1.15 mol/l로 포함된 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate)/에틸메틸 카보네이트(Ethylmethyl carbonate) 혼합용액(부피비 3:7)(PANAX ETEC CO. Ltd, Korea)을 사용하였다.

[0085] 수명 특성을 평가하기 위한 충/방전 조건은 3.0~4.3 V의 전압과 1,335 mAh/g 및 25℃에서 PNE Solutions을 통해 횟수를 총 100 회 반복하여 이에 따른 전지의 비용량을 측정하였으며, 이의 결과는 도 5 및 표 1에 도시되어 있다.

실시예 2

[0086] 실시예 1에서, $A_{\text{ad}}/A_{\text{sh}}$ 를 0.9로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

실시예 3

[0087] 실시예 1에서, 리튬금속시트의 표면에 접착영역을 도 4의 좌측과 같은 선형의 접착영역이 반복되는 형태(리튬금속시트 일면의 단위 면적 당 접착영역의 개수 : 2 개/cm²)로 형성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

실시예 4

[0088] 실시예 1에서, 리튬금속시트의 표면에 접착영역을 도 4의 우측과 같은 큰 다각형의 접착영역이 반복되는 형태(리튬금속시트 일면의 단위 면적 당 접착영역의 개수 : 2 개/cm²)로 형성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0089] [비교예 1]

[0090] 실시예 1에서, 리튬금속시트의 표면 전체 면적에 바 코팅법으로 접착영역을 형성하여 $A_{\text{ad}}/A_{\text{sh}}$ 를 1로 한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0091] [비교예 2]

[0092] 실시예 1에서, 접착영역을 형성하지 않은 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

표 1

[0094]

충/방전 횟수에 따른 비용량(초기 비용량 / 각 횟수에 따른 비용량)		
	50회(%)	100회(%)
실시예 1	98	97
실시예 2	93	90
실시예 3	91	88
실시예 4	92	90
비교예 1	91	87
비교예 2	80	70

[0097] 상기 표 1 및 도 1에서와 같이, 부분적으로 접착영역을 형성한 실시예 1의 경우, 리튬금속시트 전체에 접착영역이 형성된 비교예 1의 경우보다 100회 충/방전 횟수 기준 약 10% 이상 수명 특성이 현저히 높은 것을 확인할 수 있다.

[0098] 또한 리튬금속시트 일면의 단위 면적 당 접착영역의 개수가 8 개/cm²인 실시예 1의 경우는 리튬금속시트 일면의 단위 면적 당 접착영역의 개수가 2 개/cm²인 실시예 3 및 실시예 4보다 100회 충/방전 횟수 기준 약 7% 이상 수명 특성이 현저히 높은 것을 알 수 있다.

[0099] 이러한 접착영역의 부분 결착 및 부분 결착 밀도 등에 의해 수명 특성이 향상되는 효과는 반복적인 충/방전 환경에서 발생하는 리튬금속시트(전극)에의 덴드라이트 형성이 억제됨에 따라 나타나는 근본적인 효과에 기인하는 것으로 판단된다.

부호의 설명

[0101]

10 : 리튬금속시트

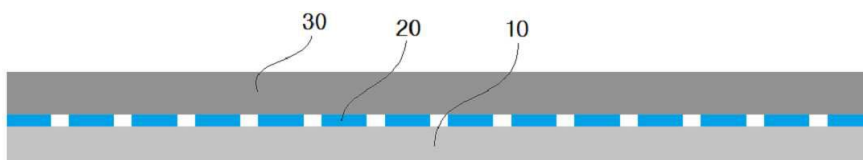
20 : 접착영역

21 : 접착제

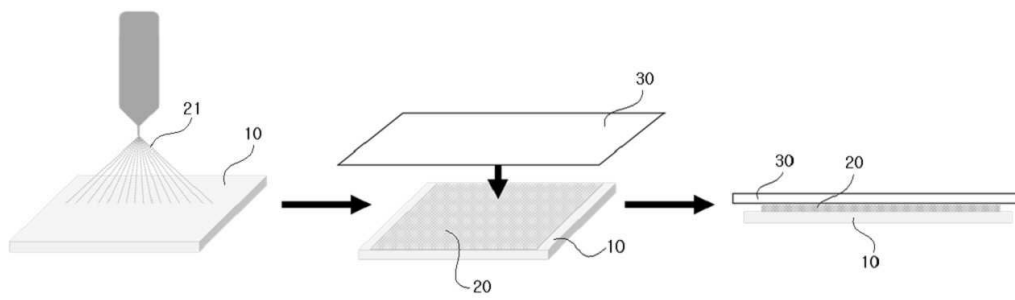
30 : 분리막

도면

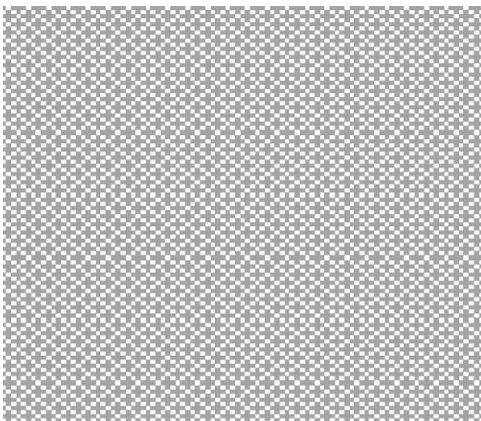
도면1



도면2



도면3



도면4



도면5

