

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0064207 (43) 공개일자 2017년06월09일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/04 (2006.01) H01M 4/86 (2006.01)	(71) 출원인 한밭대학교 산학협력단 대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)	
(52) CPC특허분류 H01M 4/02 (2013.01) H01M 4/0435 (2013.01)	(72) 발명자 유명현 대전광역시 유성구 농대로 55 대동빌리지 G동 3호 이용민 대전광역시 유성구 계룡로 38번길 96 (뒷면에 계속)	
(21) 출원번호 10-2015-0169673	(74) 대리인 특허법인 플러스	
(22) 출원일자 2015년12월01일 심사청구일자 2015년12월01일		

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 표면 구조가 제어된 전지용 금속 전극 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 표면 구조가 제어된 금속 전극 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 전극 표면 구조의 제어를 통해 충/방전 시 발생하는 덴드라이트 형성을 억제함으로써, 전지의 수명 및 안정성이 현저히 향상되는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

H01M 4/86 (2013.01)
H01M 4/8896 (2013.01)
 Y02E 60/12 (2013.01)
 Y02E 60/50 (2013.01)

연대용

대전광역시 대덕구 계족로663번길 34, 307동 1503호 (법동, 주공아파트3단지)

(72) 발명자

박주남

대전광역시 대덕구 홍도로 123

이태주

충청남도 공주시 웅골길 26-10 (월송동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20158510050020

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지국제공동연구

연구과제명 전지 기술 개발
 텐드라이트 역제를 위한 이온분포제어형 전해질 및 미세패턴 전극기술 기반 리튬금속 이차

기 여 율 1/1

주관기관 한국전자통신연구원

연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

전극물질층의 표면에 패턴이 형성되는 전지용 금속 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 패턴은 양각부와 음각부를 포함하며, 상기 양각부 또는 음각부는 원뿔형, 원추형, 원통형, 다각뿔형, 다각형 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 점 패턴, 원 패턴, 다각형 패턴 및 받고랑 형태의 선형 패턴 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 전지용 금속 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 패턴은 전극 면을 기준으로 제1크기를 갖는 제1패턴부 및 제2크기를 갖는 제2패턴부를 포함하는 2 이상의 크기를 가지는 패턴이 형성된 전지용 금속 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 패턴은 전극 표면에 연속적 또는 불연속적으로 형성되는 전지용 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 패턴은 전극의 단면 또는 하나 이상의 면에 형성되는 전지용 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 패턴은 스탬프 또는 롤러에 의해 전극 표면에 형성되는 전지용 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 패턴의 면적은 전극물질층의 전체 면적에 대하여 5 내지 95%인 전지용 전극.

청구항 8

제1항 내지 제 7항 중에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 전극물질층 상에 무기물층, 유기물층 또는 유무기복합층이 형성되는 전지용 전극.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 덴드라이트의 형성을 방지할 수 있는 전지용 금속 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 최근 휴대 전화, 휴대용 컴퓨터 및 비디오 카메라 등과 같은 휴대형 무선기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에

따라, 그 구동전원으로 사용되는 이차전지에 대해 수요가 증대되고 있어 이에 많은 연구가 이루어지고 있다.

- [0004] 이차전지 시장은 모바일 IT용 소형 전지에서 전기자동차와 에너지저장 시스템과 같은 중대형 전지로 그 응용분야가 확장되고 있으며, 중대형 전지의 경우, 소형 전지와는 달리 고출력 및 고에너지 밀도 특성이 보장되어야 하나 기존 상용화된 이차전지의 성능으로 이러한 요구를 대응하기에는 한계가 있는 상황이다.
- [0005] 이에 따라 기존 이차전지의 출력 및 에너지 밀도를 뛰어 넘을 수 있는 차세대 이차전지와 같은 기술적 대안이 필요하며, 차세대 이차전지의 설계상 알칼리 금속 전극의 도입이 불가피한 상황이다.
- [0006] 그러나 이러한 이차전지 중 가장 주목을 받고 있는 금속 전극 기반 이차전지는 그 이론 용량이 상대적으로 매우 높은 장점을 갖고 있음에도 충/방전 시 금속 전극 표면에 금속이온의 산화환원에 의해 축적되어 수지상 금속 덴드라이트(dendrite)가 성장하고, 이들의 덴드라이트 또는 이들로부터 탈리된 덴드라이트 입자에 의해 분리막을 뚫고 통과하여 급격한 이온의 이동에 의한 문제가 발생하고, 이는 폭발의 원인이 되어 이를 제어할 수 있는 기술의 개발이 필요하다.
- [0007] 이러한 현상은 충전 속도가 빠를수록 그리고 고에너지 용량의 전지에서 더욱 빈번히 발생하므로, 자동차와 같은 고용량의 전지에 적용하기에는 위험이 클 수밖에 없다. 따라서 종래에는 이를 해결하기 위하여 고체 전해질을 분리막 상 및 금속 전극 표면에 피복하거나 또는 분리막 및 금속 전극 표면에 산화물층 및 유기물 복합산화물층을 형성하여 덴드라이트가 분리막을 물리적으로 통과하지 못하도록 하는 방법이 제안되었지만, 금속 전극의 개선 없이는 덴드라이트의 근본적인 형성 방지를 기대하기는 어렵다.
- [0008] 따라서 본 발명은 금속 전극 활물질의 표면 모폴로지를 조절함으로써, 덴드라이트의 축적을 현저히 억제할 수 있는 새로운 전지용 전극을 제공하고자 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 상기의 문제를 해결하기 위하여 본 발명자는 많은 연구를 거듭한 결과, 전극집전체 상에 연속적으로 형성되어 있는, 금속 전극물질의 표면에 패턴을 형성함으로써, 그 패턴에 의해 덴드라이트가 형성되지 않거나 또는 최소화하는 것을 확인하여 본 발명을 완성하게 되었다.
- [0011] 따라서 본 발명의 표면 구조가 제어된 금속 전극 및 이의 제조 방법에서, 본 발명은 표면 구조의 제어를 통해 충/방전 시 발생하는 덴드라이트 형성을 근본적으로 억제함으로써 전지의 수명 및 안정성이 현저히 향상된 금속 전극, 이의 제조 방법 및 이로 제조된 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 표면 구조의 제어를 통해, 구체적으로, 전극 상에 연속적으로 형성되어 있는, 금속 전극물질의 표면에 패턴(요철)을 형성함으로써, 충/방전 시 발생하는 덴드라이트 형성을 근본적으로 억제함으로써 전지의 수명 및 안정성이 현저히 향상된 금속 전극, 이의 제조 방법 및 이로 제조된 전지를 제공하는 것이다.
- [0014] 본 발명의 일 예에 있어서, 패턴은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 연속적으로 형성된 금속 전극물질층의 전해질과 접촉하는 면에 형성될 수 있다.
- [0015] 또한 본 발명의 일 예에 있어서, 패턴은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 집전체 상에 전극물질을 연속적으로 형성하고 상기 금속 전극물질층이 전해질과 접촉하는 면에서 패턴이 형성된 것일 수 있다.
- [0016] 또한 본 발명의 다른 양태에 있어서, 패턴이 연속적으로 형성된 금속 전극물질층 상의 상부의 전체면 또는 부분면에서 무기물층, 유기물층 및 유기물복합층이 형성된 것을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 밀착형 구조로 형성된 것을 포함할 수 있다. 금속 전극 표면에 추가적으로 도입되는 층의 두께와 금속 전극 표면의 패턴 크기의 비율 차이에 의해, 또는 두껍게 도입되는 경우에 최종 전해질과 접촉하는 부분은 경우에 따라 패턴이 드러날 수도 드러나지 않을 수도 있다.
- [0017] 본 발명의 일 예에 있어서, 패턴의 크기는 덴드라이트 형성을 방지할 수 있는 정도의 것이라면 제한되지

않지만, 0.001 내지 10,000 μm , 바람직하게는 0.1 내지 1,000 μm , 보다 바람직하게는 1 내지 500 μm 인 것을 예시할 수 있다.

- [0018] 본 발명에 대하여 좀 더 구체적으로 살펴보면 다음과 같다.
- [0019] 본 발명은 충/방전 시 발생하는 텐드라이트의 형성을 근본적으로 억제하기 위한 것으로, 전해질과 접하는 전극 표면에 요철이 형성되는 이차전지용 금속 전극에 관한 것이다.
- [0020] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 요철의 크기는 제한되지 않으나, 전극 면을 기준으로 요철의 형태가 동일할 수도 있고, 복수의 크기의 요철이 함께 형성될 수도 있으며, 요철의 형태가 다양하게 하나의 전극물질 표면에 형성되어 있을 수도 있다. 예를 들면, 복수의 크기의 요철이 형성되는 경우는 제1크기를 갖는 제1패턴부 및 제2크기를 갖는 제2패턴부 또는 제3크기를 가지는 요철 부 등등의 2 이상의 복수의 크기를 가지는 패턴부를 포함할 수도 있다.
- [0021] 본 발명에서 상기 패턴부는 패턴부와 패턴부가 연속되어 형성될 수 있고, 패턴부와 패턴부 사이에 일정한 표면층을 가지도록 이격된 것일 수도 있다. 즉, 본 발명의 일 예에 있어서, 요철은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 전극 표면에 연속적으로 형성될 수도 있고, 불연속적으로 형성될 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일 예에 있어서, 요철이 형성되는 면은 전극 전체 면에 형성될 수도 있고, 전극 면의 일부분에 형성될 수도 있지만, 이는 전적으로 텐드라이트의 형성을 방지할 수 있는 효과의 정도에 따라 적절히 선택될 수 있는 사항이다.
- [0023] 본 발명의 일 예에 있어서, 요철을 형성시키기 위한 방법은 제한되지 않으나, 스탬프 또는 롤러 등에 의해 전극 표면에 요철이 형성될 수 있고, 고압분사를 통한 에칭 방법을 이용할 수 있는 등 다양한 방법이 적용 가능하므로 이를 한정하는 것은 아니다.
- [0024] 본 발명의 일 예에 있어서, 전극은 일차전지, 이차전지, 연료전지 등 텐드라이트 형성을 억제하기 위한 본 발명의 사상이 적용 가능한 것은 어떠한 형태로든 적용될 수 있어 제한되지 않으나, 예컨대 일차전지의 종류로 아연-이산화망간 전지(알칼리), 아연-산화은 전지, 리튬-산화크롬 전지, 리튬-이산화망간 전지 등이 예시될 수 있으며, 이차전지의 종류로 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지, 리튬이온 전지, 나트륨-황 전지 등이 예시될 수 있으며, 연료전지의 종류로 용융탄산염 연료 전지, 고체산화물 연료 전지, 인산형 연료전지, 고분자형 연료전지, 알칼리 연료 전지 등이 예시될 수 있다.

발명의 효과

- [0026] 본 발명의 표면 구조가 패턴화하여 제어된 금속 전극은 전극 표면 구조의 제어를 통해 충/방전 시 발생하는 텐드라이트 형성을 억제함으로써, 전지의 수명 및 안정성이 현저히 향상되는 효과가 있으며, 전지의 쇼트를 방지하거나 또는 텐드라이트의 분리막이 찢겨져 열수딩되는 현상을 방지하여 전극 및 전지의 안전성을 현저히 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 실시예 1의 금속 전극을 나타낸 모식도이며, 구체적으로, a)는 사각형 형태의 패턴이 반복 형성된 구조를 갖는 전극을 나타낸 모식도이며, b)는 역피라미드 형태의 패턴이 반복 형성된 구조를 갖는 전극을 나타낸 모식도이다.

도 2는 실시예 1의 금속 전극의 표면에 형성된 패턴의 구조 제어를 위한 변수를 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 1의 패턴 구조에 따른 금속 전극의 전류 밀도를 나타낸 것이다.

도 4의 a)는 실시예 2의 리튬 금속 전극의 표면을 제어하기 위한 마이크로 패턴을 가진 스탬프의 이미지이며, b) 내지 d)는 상기 a)와 같은 스탬프를 이용하여 표면이 제어된 금속 전극의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 이미지이다.

도 5는 실시예 2 및 비교예 1의 리튬 금속 전극의 율속 및 수명 특성을 측정한 데이터이다.

도 6은 실시예 2의 금속 전극을 이용하여 충/방전 시 리튬 금속 패턴 내부 방향으로 리튬 금속이 채워지는 현상을 주사전자현미경으로 관찰한 이미지이다.

도 7은 실시예 2의 금속 전극과 실시예 3 및 실시예 4의 금속 전극의 수명 특성을 측정한 데이터이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 표면 구조가 제어된 전지용 금속 전극 및 이의 제조 방법을 상세히 설명한다.
- [0030] 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 설명에서 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 설명은 생략한다.
- [0031] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.
- [0033] 일반적으로, 충/방전 횟수가 증가함에 따라 전지의 효율이 감소되어 실제 용량과 이론 용량의 차이가 증가하는 문제가 존재한다. 이는 충/방전 시에 발생하는 덴드라이트 형성 및 성장 문제 때문인데, 석출된 덴드라이트는 전극의 비표면적을 증가시키고, 수지상 덴드라이트는 분리막을 찢으며 이온의 흐름을 조절하지 못할 정도로 과량으로 흘러서 전지의 내부의 온도를 슈팅시켜 전지폭발의 원인을 제공하여 안전성을 위협한다.
- [0034] 즉, 이러한 덴드라이트 형성 및 성장은 전지의 단로를 발생시키고 붕괴를 일으킨다. 예컨대 덴드라이트의 수지상 성장형태가 전해질을 완전히 가로질러 반대쪽 전극까지 도달하면, 즉 덴드라이트가 분리막을 찢고 통과함으로써, 이온의 흐름이 급격히 증가하여 온도가 상승하며, 이를 통하여 분리막이 녹아내려 전극과 전극이 접촉하여 숏트가 발생하게 된다.
- [0035] 하지만 본 발명은 덴드라이트 형성을 근원에서부터 억제하기 위하여 전해질 영역이 아닌 전극 전극물질 상의 표면에 요철이 형성된 구조를 가짐으로써, 덴드라이트의 침적을 차단하여 덴드라이트 형성을 방해함으로써, 덴드라이트에 의해 발생하는 쇼트현상을 억제하므로, 전지의 안전성이 현저히 상승한다.
- [0036] 따라서 본 발명은 충/방전 시 발생하는 덴드라이트의 형성을 근본적으로 억제하기 위한 것으로, 전극 표면에 패턴(요철)이 형성되는 전지용 금속 전극, 특히 리튬에 의한 덴드라이트의 문제가 가장 심각한 리튬이차전지의 전극의 덴드라이트 문제를 효과적으로 억제할 수 있는 효과가 있다.
- [0037] 구체적인 일 예로, 요철(패턴)의 구조는 제한되지 않지만, 하나의 예를 든다면, 원뿔형, 원추형, 원통형, 다각뿔형, 다각형의 독립적 점 형태가 반복되는 패턴, 직선, 곡선 및/또는 2차원/3차원(원, 사각형, 삼각형 마름모, 다각형 등)의 형태가 패턴을 사이에 두고 이격되어 수직, 수평 및/또는 사선으로 반복되는 패턴 및 이들이 혼합된 패턴 등의 패턴으로 단면을 가질 수 있는 것이라면 제한되지 않는다.
- [0038] 본 발명의 일 예에 있어서, 요철은 양각부(2)와 음각부(3)를 포함할 수 있으며, 그 형태는 제한되지 않고, 상기 기술한 바와 같다. 이에 대한 패턴의 일 예로 도 1에 도시되어 있으며, 구체적으로, 도 1의 a)는 사각형 형태의 패턴이 음각을 사이에 두고 이격되어 반복 형성된 구조를 갖는 전극을 나타낸 모식도이며, b)는 양각부(2)가 역피라미드(삼각형의 상단 모서리 끝이 수평하게 잘린) 형태로 형성되고 음각부(3)가 삼각형 형태로 형성된 구조를 갖는 금속 전극을 나타낸 모식도이다.
- [0039] 본 발명의 일 예에 있어서, 패턴의 크기는 덴드라이트 형성을 방지할 수 있는 정도의 것이라면 제한되지 않지만, 0.001 내지 10,000 μm , 바람직하게는 0.1 내지 1,000 μm , 보다 바람직하게는 1 내지 500 μm 인 것을 예시할 수 있다. 상기 패턴의 크기는 구체적으로, 요철 또는 음각의 크기 또는 이들의 간격을 의미하며, 제한되지 않지만, 예컨대 상기와 같은 범위의 크기를 가질 수 있다. 바람직하며 구체적인 일 예로, 패턴 간 간격은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 100 μm 미만, 바람직하게는 10 μm 미만인 경우의 전극 표면이 보다 높은 전류밀도를 가질 수 있다.
- [0040] 본 발명의 일 예에 있어서, 패턴의 면적은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 전극물질층의 전체 면적에 대하여 5 내지 95%인 것일 수 있다. 이렇게 금속 표면적 대비 형성된 패턴의 면적 비율이 5 내지 95%를 만족하는 경우, 보다 효과적으로 덴드라이트 형성을 억제할 수 있다.
- [0041] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 요철의 크기는 제한되지 않으나, 금속 전극 면을 기준으로 제1크기를 갖는 제1

패턴부 및 제2크기를 갖는 제2패턴부를 포함하며, 상기 제1크기는 상기 제2크기 미만일 수 있다. 이렇게 크기가 서로 다른 패턴부가 형성 또는 반복 형성됨으로써, 전극 상의 표면 및 표면 더 깊은 부분까지 요철이 형성된 구조를 가져 금속 전극 표면에 형성되는 덴드라이트의 근본적인 형성을 보다 효과적으로 억제할 수 있다.

- [0042] 본 발명의 일 예에 있어서, 요철은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 금속 전극 표면에 연속적으로 형성될 수 있고, 불연속적으로 형성될 수 있다. 상기 불연속적으로 형성된 것의 의미는 패턴과 패턴 사이에 전극물질의 평평한 면이 존재하지 않는 형태를 의미한다.
- [0043] 본 발명의 일 예에 있어서, 요철이 형성되는 면의 위치 및 수는 제한되지 않으나, 전극의 단면 또는 하나 이상의 면에 형성될 수 있다. 예컨대 단면만 요철이 형성될 수 있으며, 양면에 형성될 수 있으며, 전극의 사이즈가 큰 경우, 모든 면에 형성될 수 있다.
- [0044] 본 발명의 일 예에 있어서, 요철을 형성시키기 위한 방법은 제한되지 않으나, 스탬프 또는 롤러 등에 의해 전극 표면에 요철이 형성될 수 있다. 따라서 제조 공정이 보다 간소화될 수 있으며, 불량률 또한 최소화할 수 있다. 예컨대 단순히 전극 표면에 굴곡, 거칠기 등이 미리 계산된 구조를 갖는 스탬프 또는 롤러 등을 이용해 전극 표면 구조를 제어할 수 있으므로, 실리콘 집전체 등의 복잡한 패턴 제작 공정이 필요 없으며, 덴드라이트 형성을 억제하기 위해 전극에 다양한 물질을 코팅 또는 함유시킬 필요가 없다.
- [0045] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 전극물질층의 패턴이 형성되고, 밀착형 구조의 층 또는 다공성 구조의 층이 형성된 것을 포함할 수 있다. 예컨대 무기물층, 유기물층 및 유무기복합층, 보다 구체적으로, 다공성 또는 밀착형의 무기산화물층이나 유기고분자층으로 형성되는 표면보호층이 형성될 수 있다. 상기 표면보호층이 형성될 경우, 금속 전극 표면에 추가적으로 도입되는 층의 두께와 금속 전극 표면의 패턴 크기의 비율 차이로 인하여, 최종 전해질과 접촉하는 부분은 패턴이 드러나지 않을 수도 있음은 당연하다. 즉, 전극물질층 표면에 형성된 패턴의 형태가 그대로 유지되어도 좋고 일부 코팅에 의해 패턴이 변형되어도 좋다.
- [0046] 본 발명의 일 예에 있어서, 음극 재료로서는 덴드라이트가 형성될 수 있는 것이라면 제한되지 않으나, 일차전지, 이차전지 또는 연료전지 등의 전지에 사용되는 전극, 보다 구체적인 일 예로, 금속 리튬, 금속 나트륨, 금속 칼슘, 금속 마그네슘, 금속 납 및/또는 상기 금속 재료들을 포함하는 합금재료 등이 예시될 수 있다.
- [0047] 본 발명의 일 예에 있어서, 양극 재료로서는, 일차전지, 이차전지 또는 연료전지 등 다양한 전지에 사용되는 것이라면 제한되지 않으나, 예컨대 일반적으로(CFX)_n로 나타나는 불화 흑연, CoLiO₂, MnO₂, V₂O₅, CuO, Ag₂CrO₄ 등의 금속 산화물, TiO₂, CuS 등의 황화물 등이 예시될 수 있다.
- [0048] 본 발명의 일 예에 있어서, 전해액(또는 전해물질)으로서, 전지에 사용되는 전해액이라면 제한되지 않으나, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 아세토니트릴, γ-부틸올락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드로퓨란 등의 유기용매에 LiPF₆, LiCF₃SO₃, LiClO₄, LiBF₄ 등을 전해질과 용해시킨 것이 사용될 수 있지만 이에 한정하는 것은 아니다.
- [0049] 본 발명의 일 예에 있어서, 분리막은 통상의 전지로 사용되는 분리막이라면 크게 제한되지 않지만 일예를 들면, 기체의 재질로서는, 폴리올레핀, 폴리아미드, 폴리에스테르, 불소수지 등이 적합하게 사용될 수 있다. 그 중에서도 PP나 PE 등의 폴리올레핀이 바람직하고, PP와 PE를 포함한 혼합물 또는 다층체가 또한 바람직할 수 있다. 또한 이들의 수지에, 산화 방지제, 착색제, 난연화제, 충전제 등을 첨가해도 좋고, 세라믹 코팅층이나 추가적인 고분자층도 도입될 수 있다.
- [0050] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 기체는 다공질 구조를 가지는 것이라면 바람직하며, 미다공질막, 메쉬, 부직포, 직포 또는 발포체 등의 단층체 또는 다층체인 것도 사용 가능하다. 예컨대 다공질 기공의 지름은 0.001 내지 100 μm 정도가 적당하며, 0.001 내지 10 μm의 미다공질막이 보다 바람직하지만 이에 한정되지 않는다. 또한 예컨대 통기도는 제한되지 않으나, 3000 초/100 cc이하의 것이 적당하고, 바람직하게는 1000 초/100 cc일 수 있다. 또한 예컨대 기체의 막두께는 제한되지 않으나, 400 μm 이하인 것이 적당하며, 바람직하게는 100 μm 이하, 보다 바람직하게는 30 μm이하인 것이 좋지만 이에 제한되지 않는다.
- [0051] 본 발명의 일 예에 있어서, 전극은 일차전지, 이차전지, 연료전지 등 덴드라이트 형성을 억제하기 위한 본 발명의 사상이 적용 가능한 것은 어떠한 형태로든 적용될 수 있어 제한되지 않으나, 예컨대 일차전지의 종류로 아연-이산화망간 전지(알칼리), 아연-산화은 전지, 리튬-산화코발트 전지, 리튬-이산화망간 전지 등이 예시될 수 있으며, 이차전지의 종류로 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지, 리튬이온 전지, 나트륨-황 전지 등이 예시될 수 있으며, 연료전지의 종류로 용융탄산염 연료 전지, 고체산화물 연료 전지, 인산형 연료전지, 고분자형

연료전지, 알칼리 연료 전지 등이 예시될 수 있다. 또한 주로 사용되는 리튬이차전지의 경우에 리튬 이온에 의한 덴드라이트 형성이 빈번하므로 바람직할 수 있지만, 이에 제한되지 않는다.

[0053] 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

[0055] 전지용 금속 전극의 표면 구조에 따른 전류 밀도 분포를 예측하기 위해 COMSOL Multiphysics 5.0 (COMSOL Inc., USA)란 시뮬레이션 툴을 이용하였다.

[0056] 도 2에 도시한 전극 표면 구조는 일 예로서 패턴간 거리 a, 패턴의 깊이 b, 그리고 패턴 바닥의 길이 c값에 따라 다양한 형태로 제어 가능함을 의미한다.

[0057] 도 3은 리튬 금속 전극에서 전류밀도가 제어된 6 가지 패턴의 시뮬레이션 결과를 나타낸 것이다. 그 결과, 금속 전극 표면 구조 제어를 통한 전류밀도가 전극 표면이 아닌 패턴 내부로 높게 제어될 수 있음이 확인되었다.

실시예 2

[0059] 실시예 1에서 도출된 금속 전극 표면 구조 중에서 도 3의 a)의 표면 구조를 선택하였다. 이와 같은 표면 패턴 구조를 형성하기 위해, 도 4의 a)에서와 같이 a=50 μm , b=50 μm , c=0 μm 인 마이크로 스테인레스스틸 스탬프를 제작하였다. 리튬 금속 전극의 표면에 이 스탬프를 위치시키고, 기계적 압력을 가함으로써 도 4의 b)와 같은 표면 구조가 제어된 리튬 금속 전극을 제조하였으며, 이를 주사전자현미경으로 관찰하였다.

[0060] 또한 율속 및 수명특성을 평가하기 위해 스와겔록(Swagelok) 형태의 전지를 제작하였다. 이때 양극은 전이금속 산화물인 LiMn_2O_4 (Kyushu Ceramic, Japan) 90 중량%, 도전재(Super-P, Timcal) 5 중량%, 폴리비닐리덴 플루오르(PVdF, KF-1300, Kureha) 5 중량%로 제작하였으며, 전극 코팅 두께는 87 μm , 면적당 중량은 14.75 mg/cm^2 , 밀도는 1.69 g/cm^3 로 설계되었다. 전해질은 리튬염인 LiPF_6 가 1.15 mol/ℓ 포함된 에틸렌 카보네이트(Ethylene carbonate)/에틸메틸 카보네이트(Ethylmethyl carbonate)(부피비 3/7)(PANAX ETEC Co. Ltd, Korea) 유기용매 혼합액을, 분리막으로는 유리섬유 여과종이(Glass Fibre Filter Paper GF/D, Whatman), 음극은 상기 제시된 도 3의 a)와 같이 표면 제어된 리튬 금속 전극으로 사용하였다. 이의 율속 및 수명특성 평가 결과는 도 5에 도시되어 있다.

[0061] [비교예 1]

[0062] 실시예 2에서 표면 구조를 제어하지 않은 것을 제외하고, 실시예 2와 동일하게 실시하였다.

[0063] 도 5는 실시예 2 및 비교예 1에 따른 리튬 금속 전극의 율속 및 수명 특성을 측정한 데이터이다. 구체적으로, 도 5의 a)는 율속에 따른 방전용량 결과를 나타낸 그래프이며, b)는 0.5C 수준의 충/방전에 따른 수명특성 결과를 나타낸 그래프이다. 이러한 결과로부터 표면 구조 제어를 통해 향상된 율속 및 수명 특성을 발현되는 것을 확인 할 수 있다.

[0064] 도 6은 실시예 2에 따른 리튬 금속 전극을 이용하여 충/방전 시 리튬 금속 패턴 내부 방향으로만 리튬 금속이 채워지는 현상을 주사전자현미경으로 관찰한 이미지이다. 구체적으로 도 6의 a) 및 b)는 방전된 상태에서의 리튬 금속 전극 표면의 구조를 나타낸 이미지이며, c) 및 d)는 충전된 상태에서의 리튬 금속 전극 표면의 구조를 나타낸 이미지이다. 이러한 결과를 통해 리튬 금속의 패턴 형성으로 덴드라이트 형성을 완벽히 억제될 수 있음을 확인하였다.

실시예 3

[0065] 실시예 2와 동일한 방법으로 패턴화된 리튬 금속 전극 표면에 무기물층을 도입하기 위해 $\text{LiPON}(\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-xN}_y)$ 조성의 박막형 필름을 고주파 스퍼터링 방법(radio-frequency sputtering)을 사용하였다. Li_3PO_4 타겟을 질소분위기

하에서 증착 압력은 0.01 torr, 출력은 100 W, 그리고 증착 시간은 30 분으로 선택하였다. 이 때 생성된 LiPON 박막의 두께는 3 μm 수준으로, 증착속도는 약 0.1 nm/분으로 계산된다. 또한 LiPON 박막의 조성은 x는 0.1, y는 0.1의 값을 나타내었다.

[0066] 이렇게 제조된 무기물층이 도입된 패터화된 리튬 금속 전극을 실시예 2와 동일한 방법으로 스와젤록(Swagelok) 형태의 전지를 제작하여, 1 C 수준의 충/방전에 따른 리튬 금속 전극의 수명을 측정하였다. 그 결과를 도 7에 도시하였으며, 무기물층의 도입 효과를 비교하기 위해, 실시예 2와 동일하게 제조된 전지도 평가하였다. 그 결과 무기물층 도입에 따른 패터화된 리튬 금속의 수명 특성이 추가로 향상된 것이 확인되었다.

실시예 4

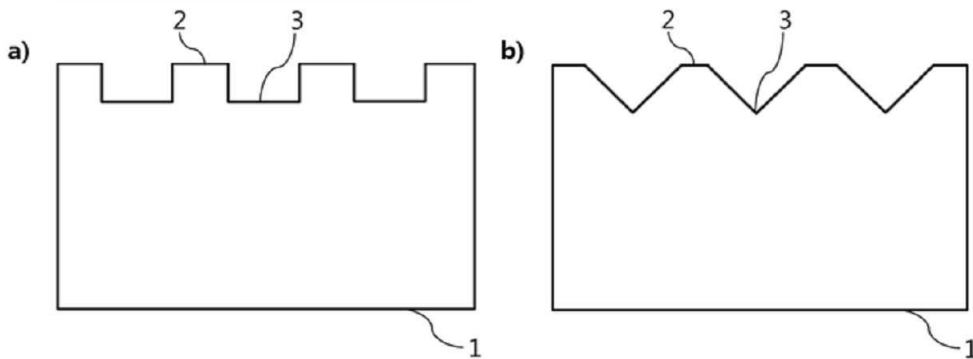
[0067] 실시예 2와 동일한 방법으로 패터화된 리튬 금속 전극 표면에 유기물층을 도입하기 위해 중량평균분자량이 536,000인 폴리비닐리덴플루오라이드(Polyvinylidene fluoride, PVdF)를 솔벤트 코팅(Solvent-based coating)하여 층을 형성하였다. PVdF 고분자 및 용매(아세톤)를 포함하는 고분자 용액을 리튬 금속 전극 표면에 바코팅(bar-coating)방법으로 코팅한 후 용매가 충분히 증발하도록 건조하였다. 이때 유기물층 코팅을 위한 고분자 용액의 농도는 3 중량%이며, 건조 온도는 100 $^{\circ}\text{C}$ 로 조절하였다. 생성된 고분자 필름의 두께는 1 μm 였다.

[0068] 이렇게 제조된 유기물층이 도입된 패터화된 리튬 금속 전극을 실시예 2와 동일한 방법으로 스와젤록(Swagelok) 형태의 전지를 제작하여, 1C 수준의 충/방전에 따른 리튬 금속 전극의 수명을 측정하였다. 그 결과를 도 7에 추가로 도시하였으며, 유기물층의 도입 효과를 비교하기 위해, 실시예 2와 동일하게 제조된 전지도 평가하였다. 그 결과 유기물층 도입에 따른 패터화된 리튬 금속의 수명 특성은 무기물층 보다는 열위에 있으나 코팅층이 도입되지 않은 실시예 2보다는 향상된 것이 확인되었다.

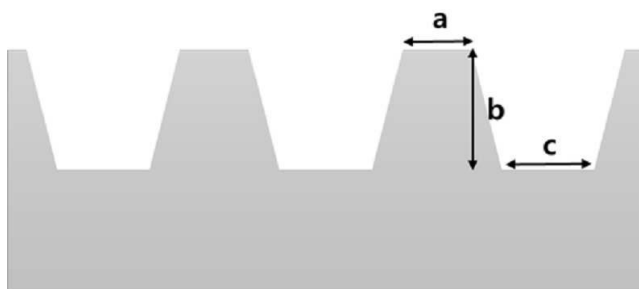
[0070] 본 발명의 사상은 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 안 되며, 후술하는 특허청구범위뿐 아니라 이 특허청구범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

도면

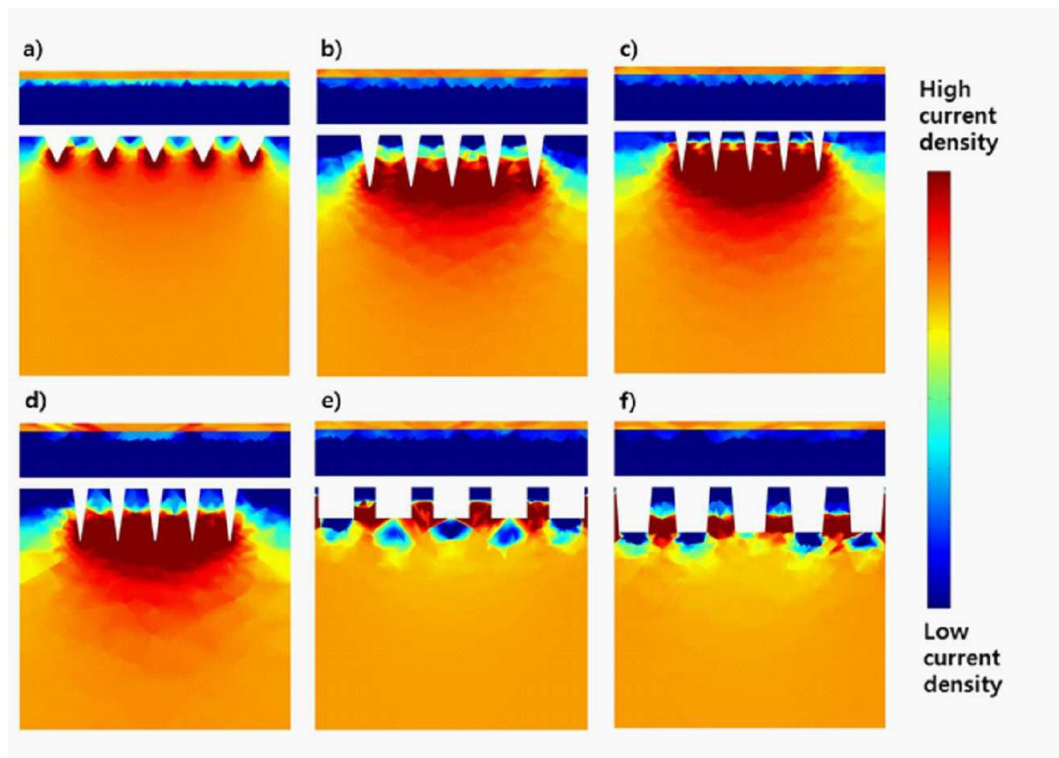
도면1



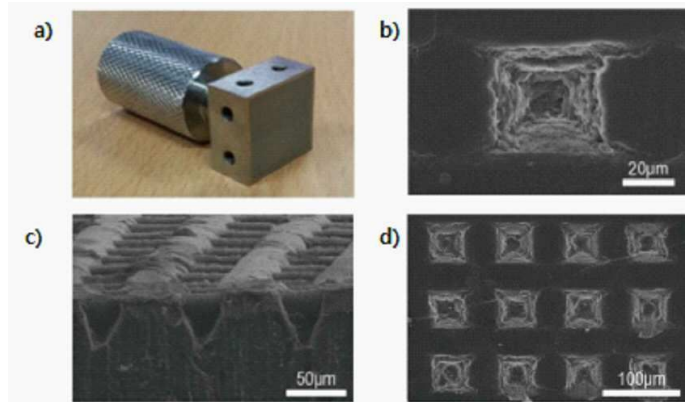
도면2



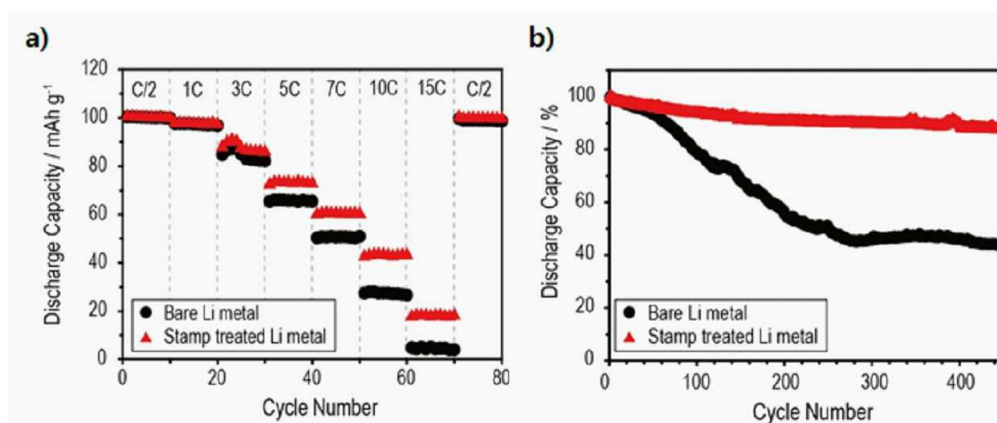
도면3



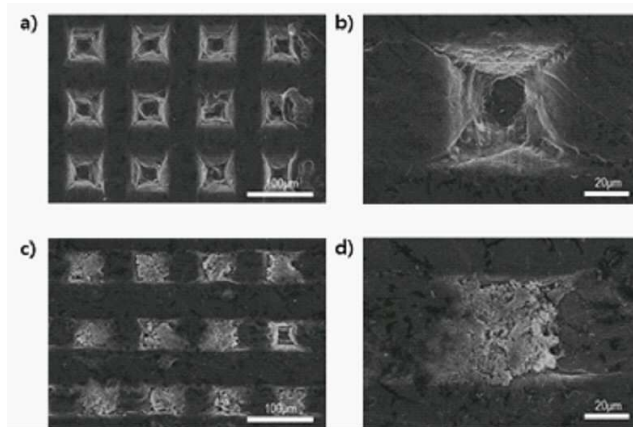
도면4



도면5



도면6



도면7

