



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0062305
(43) 공개일자 2021년05월31일

- | | |
|--|---|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>H01M 4/13</i> (2010.01) <i>H01M 10/052</i> (2010.01)
 <i>H01M 4/02</i> (2006.01) <i>H01M 4/04</i> (2006.01)
 <i>H01M 4/139</i> (2010.01) <i>H01M 4/62</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>H01M 4/13</i> (2013.01)
 <i>H01M 10/052</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0150356
 (22) 출원일자 2019년11월21일
 심사청구일자 2019년11월21일</p> | <p>(71) 출원인
 울산과학기술원
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(72) 발명자
 이상영
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 홍상호
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
 이용혁
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50</p> <p>(74) 대리인
 특허법인 무한</p> |
|--|---|

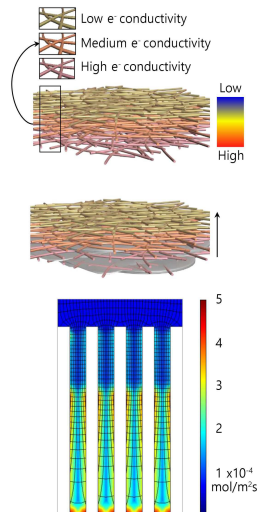
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 전자 전도도 차이를 갖는 리튬 이차 전지 전극 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전자 전도도 차이를 갖는 리튬 이차 전지 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 금속 물질을 포함하는 하부층; 상기 하부층 상에 형성되고, 금속 물질 및 고분자 물질을 포함하는 중간층; 및 상기 중간층 상에 형성되고, 고분자 물질 및 무기물을 포함하는 상부층;을 포함하는, 리튬 이차 전지 전극을 제공한다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

H01M 4/0402 (2013.01)
H01M 4/0471 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 4/626 (2013.01)
H01M 4/628 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711083062
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	포스트 리튬전지 및 헤테로콜로이드 화학 기반 고성능/자유형상 프린터블 전원시스

템

기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711082194
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	결정질 실리콘 태양전지-프린터블 이차전지 기반 모노리틱 유연 전원 시스템 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2019.01.20 ~ 2020.01.19

명세서

청구범위

청구항 1

금속 물질을 포함하는 하부층;

상기 하부층 상에 형성되고, 금속 물질 및 고분자 물질을 포함하는 중간층; 및

상기 중간층 상에 형성되고, 고분자 물질 및 무기물을 포함하는 상부층;을 포함하는,

리튬 이차 전지 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속 물질은, 금속 나노와이어, 금속 나노 입자 및 금속 나노메쉬로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 금속 물질은, 구리(Cu), 니켈(Ni), 아연(Zn), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 및 주석(Sn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 고분자 물질은, 셀룰로오스(cellulose), 셀룰로오스(cellulose) 유도체, 폴리우레탄(polyuretan), 폴리우레탄 공중합체, 셀룰로오스 아세테이트(celluloseacetate), 아세테이트 부틸레이트(acetate butylate), 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(polymethyl acrylate, PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polymethyl alcohol, PVA), 폴리퍼플루오로알콜(PPFA), 폴리스티렌(PS), 폴리스티렌 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PP0), 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체, 폴리아마이드 및 폴리아미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 고분자 물질은, 고분자 나노 섬유를 포함하는 것인,

리튬 이차 전지 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 고분자 물질은, 하이드록시기, 아크릴레이트기, 에스터기, 에테르기 및 아민기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 작용기가 도입된 것인,

리튬 이차 전지 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 무기물은, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , BaTiO_3 , Li_2O , LiF , LiOH , Li_3N , BaO , Na_2O , Li_2CO_3 , CaCO_3 , LiAlO_2 , SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 및 SiC 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것인,

리튬 이차 전지 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 중간층은, 상기 금속 물질 100 중량부에 대하여, 상기 고분자 물질을 0.1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것인,

리튬 이차 전지 전극.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 상부층은, 상기 고분자 물질 100 중량부에 대하여, 상기 무기물을 1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것인,

리튬 이차 전지 전극.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 중간층의 두께는, 1 μm 내지 30 μm 인 것인,

리튬 이차 전지 전극.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 하부층, 상기 중간층 및 상기 상부층 순으로,

전자 전도도가 점차 감소하는 것인,

리튬 이차 전지 전극.

청구항 12

금속 물질이 함유된 금속 용액을 감압 여과하여 하부층을 형성하는 단계;
 상기 금속 용액 및 고분자 물질이 분산된 고분자 분산액을 혼합하여 중간층 조성물을 제조하는 단계;
 상기 하부층 상에, 상기 중간층 조성물을 감압 여과하여 중간층을 형성하는 단계;
 상기 고분자 분산액 및 무기물을 혼합하여 상부층 조성물을 제조하는 단계; 및
 상기 중간층 상에, 상기 상부층 조성물을 감압 여과하여 상부층을 형성하는 단계;를 포함하는,
 리튬 이차 전지 전극의 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,
 상기 상부층을 형성하는 단계; 이후에, 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것인,
 리튬 이차 전지 전극의 제조방법.

청구항 14

제13항에 있어서,
 상기 열처리는, 100 °C 내지 500 °C의 온도에서 1 시간 내지 5시간 동안 진행되는 것인,
 리튬 이차 전지 전극의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,
 상기 금속 용액의 농도는, 1 mg/ml 내지 10 mg/ml인 것인
 리튬 이차 전지 전극의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,
 상기 중간층 조성물 중, 상기 금속 용액 및 상기 고분자 분산액의 중량비는 10 : 1 내지 30 : 1인 것인,
 리튬 이차 전지 전극의 제조방법.

청구항 17

제1항 내지 제11항 중 어느 하나의 리튬 이차 전지 전극 또는 제12항 내지 제15항 중 어느 하나의 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차 전지 전극을 음극으로 포함하고,
 상기 음극은 리튬 이온이 상기 하부층에서부터 균일하게 증착되는 것인,
 리튬 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전자 전도도 차이를 갖는 리튬 이차 전지 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 스마트폰, 태블릿 PC, 고성능 노트북 PC 등의 IT 전자 기기에 대한 시장 수요의 증가와 더불어, 지구 온난화 및 자원 고갈에 대한 대책의 일환으로, 전기 자동차, 스마트 그리드(Smart Grid)와 같은 대용량 전력 저장 장치에 대한 요구가 크게 늘어나면서, 이차 전지를 비롯한 전기 화학 소자에 대한 수요는 급격히 증가하고 있다.

[0004] 이 중, 리튬 이차 전지는 우수한 사이클 수명 및 높은 에너지 밀도로 인하여 가장 주목받는 전기화학 소자로, 고출력 및 고용량에 대한 요구에 부합하기 위해 다양한 연구들이 진행되고 있다.

[0005] 리튬 이차 전지에 있어서, 리튬 금속은 매우 높은 용량 및 낮은 환원 전위를 가지고 있어 리튬 이차 전지의 음극 물질로 각광받고 있다.

[0006] 그러나, 기존의 리튬 금속은 불균일한 리튬 증착으로 인해 리튬 덴드라이트가 성장하며 단락 현상을 초래할 뿐만 아니라, 용량에 기여하지 않는 데드 리튬을 형성시키는 문제점이 있었다. 또한 대부분 과량의 리튬 소스를 지닌 두꺼운 리튬을 사용하여 전극의 두께가 두꺼워지는 단점이 있었다.

[0007] 이를 극복하기 위해, 리튬 이온의 균일한 증착이 가능한 호스트(Host)층을 도입하는 연구들이 진행되었으나, 전도성 호스트층 도입 시에 전도성층 상부에 리튬 이온이 증착 되어 리튬 덴드라이트를 충분히 억제하지 못하는 한계를 보였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 리튬 이온인 아래쪽부터 균일하게 증착되어 리튬 덴드라이트의 성장을 억제할 수 있는 리튬 이차 전지 전극 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 본 발명의 일 측면은, 금속 물질을 포함하는 하부층; 상기 하부층 상에 형성되고, 금속 물질 및 고분자 물질을 포함하는 중간층; 및 상기 중간층 상에 형성되고, 고분자 물질 및 무기물을 포함하는 상부층;을 포함하는, 리튬 이차 전지 전극을 제공한다.

[0013] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 물질은, 금속 나노와이어, 금속 나노 입자 및 금속 나노메쉬로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 물질은, 구리(Cu), 니켈(Ni), 아연(Zn), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 및 주석(Sn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자 물질은, 셀룰로오스(cellulose), 셀룰로오스(cellulose) 유도체, 폴리우레탄(polyuretan), 폴리우레탄 공중합체, 셀룰로오스 아세테이트(celluloseacetate), 아세테이트 부틸레이트(acetate butylate), 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(polymethyl acrylate, PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polymethyl alcohol,

PVA), 폴리퍼플루오로알콜(PPFA), 폴리스티렌(PS), 폴리스티렌 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(PP0), 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체, 폴리아마이드 및 폴리이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [0016] 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자 물질은, 고분자 나노 섬유를 포함하는 것일 수 있다.
- [0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자 물질은, 하이드록시기, 아크릴레이트기, 에스터기, 에테르기 및 아민기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 작용기가 도입된 것일 수 있다.
- [0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 무기물은, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , BaTiO_3 , Li_2O , LiF , LiOH , Li_3N , BaO , Na_2O , Li_2CO_3 , CaCO_3 , LiAlO_2 , SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 및 SiC 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 중간층은, 상기 금속 물질 100 중량부에 대하여, 상기 고분자 물질을 0.1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 상부층은, 상기 고분자 물질 100 중량부에 대하여, 상기 무기물을 1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 중간층의 두께는, 1 μm 내지 30 μm 인 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 하부층, 상기 중간층 및 상기 상부층 순으로, 전자 전도도가 점차 감소하는 것일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 다른 측면은, 금속 물질이 함유된 금속 용액을 감압 여과하여 하부층을 형성하는 단계; 상기 금속 용액 및 고분자 물질이 분산된 고분자 분산액을 혼합하여 중간층 조성물을 제조하는 단계; 상기 하부층 상에, 상기 중간층 조성물을 감압 여과하여 중간층을 형성하는 단계; 상기 고분자 분산액 및 무기물을 혼합하여 상부층 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 중간층 상에, 상기 상부층 조성물을 감압 여과하여 상부층을 형성하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 상부층을 형성하는 단계; 이후에, 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 열처리는, 100 $^{\circ}\text{C}$ 내지 500 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 1 시간 내지 5시간 동안 진행되는 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 용액의 농도는, 1 mg/ml 내지 10 mg/ml인 것일 수 있다.
- [0027] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 용액 및 상기 고분자 분산액의 중량비는 10 : 1 내지 30 : 1인 것일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 리튬 이차 전지 전극 또는 상기 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차 전지 전극을 음극으로 포함하고, 상기 음극은 리튬 이온이 상기 하부층에서부터 균일하게 증착되는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0030] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지 전극은, 전자 전도도 차이를 갖는 다중층을 포함하여 전자 전도도가 높은 층에서 낮은 층으로 리튬 이온이 순차적으로 증착되게 함으로써, 리튬 이온이 아래쪽부터 균일하게 안정적으로 증착될 수 있으며, 리튬 덴드라이트가 억제되는 효과가 있다.
- [0031] 또한, 기존의 전도성 호스트를 사용한 경우보다 전극의 두께가 감소될 수 있으며, 우수한 기계적 물성이 확보되는 효과가 있다.
- [0032] 나아가, 충방전시 전극의 부피 팽창이 억제되며 구조 변형이 발생되지 않는 효과가 있다.
- [0033] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지 전극의 제조 방법은, 전자 전도도가 다른 각각의 층을 순차적으로 형성시킴으로써, 전자 전도도가 차이가 부여된 다양한 형태의 전극을 제조할 수 있으며, 전극의 두께를 얇게 형성시킬 수 있는 효과가 있다.

[0034] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 사이클 횟수가 현저히 증가되고, 전지 성능이 현저히 향상된 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극을 사용한 경우의 모식도 및 리튬 이온 증착 형태를 보여주는 것이다.
 도 2는, 구리 포일로 형성된 전극을 사용한 경우의 모식도 및 리튬 이온 증착 형태를 보여주는 것이다.
 도 3은, 구리 메쉬로 형성된 전극을 사용한 경우의 모식도 및 리튬 이온 증착 형태를 보여주는 것이다.
 도 4는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차 전극의 충방전시 전지의 전압의 변화를 보여주는 그래프이다.
 도 5는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차 전극의 충전 상태 별 단면을 나타낸 SEM 사진이다.
 도 6은, 본 발명의 일 실시형태를 통해 제조된 전극을 사용한 전극, 구리 포일 전극 및 구리 메쉬 전극을 각각 사용한 리튬 symmetric Cell에서 사이클 횟수에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.
 도 7은, 본 발명의 일 실시형태를 통해 제조된 전극을 사용한 전극, 구리 포일 전극 및 구리 메쉬 전극을 각각 사용한 리튬 이차 전지에서 사이클 횟수에 따른 용량(specific capacity) 및 쿨롱 효율(coulombic efficiency)변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0038] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0039] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0040] 또한, 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0041] 이하, 본 발명의 리튬 이차 전지 전극 및 이의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명 하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본 발명의 일 측면은, 금속 물질을 포함하는 하부층; 상기 하부층 상에 형성되고, 금속 물질 및 고분자 물질을 포함하는 중간층; 및 상기 중간층 상에 형성되고, 고분자 물질 및 무기물을 포함하는 상부층;을 포함하는, 리튬 이차 전지 전극을 제공한다.

[0044] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지 전극은, 전기 전도도가 순차적으로 감소하는 다중층을 포함함으로써, 리튬 이온이 균일하게 증착되며 리튬 덴드라이트 성장이 억제되는 효과가 있으며, 증착된 리튬 이온이 위쪽부터 균일하게 탈착되는 효과가 있다.

[0046] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 물질을 포함하는 하부층은, 리튬 이차 전지 전극의 하부 영역을 형성할 수 있고, 전자 전도도가 가장 높은 층일 수 있으며, 리튬 이온이 가장 먼저 증착되는 층일 수 있다.

- [0047] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지 전극은, 하부층의 전자 전도도가 가장 높고, 하부층 상에 형성되는 층들의 전자 전도도가 순차적으로 낮아져, 리튬 이온이 아래쪽부터 균일하게 증착되도록 할 수 있다.
- [0049] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 물질은, 금속 나노와이어, 금속 나노 입자 및 금속 나노메쉬로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0050] 상기 금속 물질로 금속 나노와이어, 금속 나노 입자 또는 금속 나노메쉬가 사용될 경우, 전자 전도도 부여와 함께 전극층의 두께가 현저히 감소될 수 있다.
- [0051] 바람직하게는, 상기 금속 물질은 금속 나노와이어를 포함할 수 있다.
- [0052] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 물질은, 고전자 전도도를 갖는 금속 물질일 수 있고, 구리(Cu), 니켈(Ni), 아연(Zn), 백금(Pt), 금(Au), 은(Ag), 알루미늄(Al), 텅스텐(W), 및 주석(Sn)으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0053] 일례로, 상기 금속 물질은, 구리 나노와이어를 포함할 수 있고, 이를 통해 고전자 전도도를 갖는 박막 형태의 하부층을 형성할 수 있다.
- [0055] 일 실시형태에 따르면, 상기 중간층은 상기 하부층 상에 형성되며, 전자 전도도를 갖는 금속 물질 및 전자 전도도를 갖지 않는 고분자 물질을 포함하여 상기 하부층보다 낮은 전자 전도도를 갖는 층일 수 있다.
- [0056] 일 실시형태에 따르면, 상기 중간층은, 상기 금속 물질 및 상기 고분자 물질의 종류 및 함량비를 달리하여 다양한 전자 전도도를 갖는 층을 구현할 수 있으며, 하부층 상에 복수개로 형성될 수 있다.
- [0057] 상기 중간층이 복수개로 형성될 시, 하부층에 가까운 층에서부터 상부층에 가까운 층에 이르기까지 각 층의 전자 전도도가 순차적으로 감소될 수 있다.
- [0059] 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자 물질은, 셀룰로오스(cellulose), 셀룰로오스(cellulose) 유도체, 폴리우레탄(polyuretan), 폴리우레탄 공중합체, 셀룰로오스 아세테이트(celluloseacetate), 아세테이트 부틸레이트(acetate butylate), 폴리메틸메타아크릴레이트(polymethyl methacrylate, PMMA), 폴리메틸아크릴레이트(polymethyl acrylate, PMA), 폴리아크릴 공중합체, 폴리비닐아세테이트 공중합체, 폴리비닐아세테이트(polyvinylacetate, PVAc), 폴리비닐피롤리돈(polyvinylpyrrolidone, PVP), 폴리비닐알콜(polymethyl alcohol, PVA), 폴리퍼플루오로알콜(PPFA), 폴리스티렌(PS), 폴리스티렌 공중합체, 폴리에틸렌 옥사이드(PEO), 폴리프로필렌 옥사이드(PPPO), 폴리에틸렌 옥사이드 공중합체, 폴리프로필렌옥사이드 공중합체, 폴리카보네이트(PC), 폴리비닐 클로라이드(PVC), 폴리카프로락톤, 폴리비닐플루오라이드, 폴리비닐리덴플루오라이드 공중합체, 폴리아마이드 및 폴리이미드로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 바람직하게는, 상기 고분자 물질은 나노 셀룰로오스를 포함할 수 있다.
- [0060] 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자 물질은, 고분자 나노 섬유를 포함하는 것일 수 있고, 상기 나노 섬유는 직경이 나노미터 단위로 표현되는 극세 섬유로서 통상 수 내지 수천 nm 정도의 직경을 갖는 것을 의미할 수 있다.
- [0061] 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자 나노 섬유의 두께는 1 μm 내지 5 μm 인 것일 수 있다.
- [0062] 상기 고분자 나노 섬유는 균일한 두께를 갖는 것일 수 있고, 유연성을 갖는 것일 수 있다.
- [0063] 일 실시형태에 따르면 상기 고분자 물질은, 다공성 고분자 물질일 수 있으며, 상기 다공성 물질은, 전극의 유연성을 향상시키고, 부피 또는 중량 당 에너지 밀도를 높여 고에너지 밀도를 구현할 수 있으며, 덴드라이트와 부피 팽창을 억제할 수 있다.
- [0064] 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자 물질은, 하이드록시기, 아크릴레이트기, 에스테르기, 에테르기 및 아민기로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상의 작용기가 도입된 것일 수 있다.
- [0065] 상기 작용기는 음의 표면 전하를 가지는 작용기로, 리튬 이온과의 전기적 인력을 증가시켜 리튬 이온의 증착 속도를 높이고 증착 균일성을 향상시킬 수 있다.

- [0067] 일 실시형태에 따르면, 상기 상부층은, 상기 중간층 상에 형성되고, 고분자 물질 및 무기물을 포함하며, 전자 전도도가 가장 낮거나, 전자 전도도를 갖지 않는 층일 수 있다.
- [0068] 일 실시형태에 따르면, 상기 무기물은, SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , BaTiO_3 , Li_2O , LiF , LiOH , Li_3N , BaO , Na_2O , Li_2CO_3 , CaCO_3 , LiAlO_2 , SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 및 SiC 로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0069] 일 실시형태에 따르면, 상기 무기물은, 입자, 와이어, 튜브, 섬유, 니들 등의 형태를 가질 수 있다. 상기 무기물의 크기는, 1 nm 내지 1 μm 일 수 있고, 상기 크기는 무기물의 형태에 따라 입경, 직경, 길이, 두께 등을 의미할 수 있다.
- [0070] 상기 상부층은, 상기 무기물을 포함함으로써 전극 표면의 기계적 강도가 향상될 수 있고, 고분자 물질을 포함함으로써 전극의 유연성이 향상될 수 있다.
- [0072] 일 실시형태에 따르면, 상기 중간층은, 상기 금속 물질 100 중량부에 대하여, 상기 고분자 물질을 0.1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것일 수 있다.
- [0073] 바람직하게는, 상기 금속 물질 100 중량부에 대하여, 상기 고분자 물질을 1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 금속 물질 100 중량부에 대하여, 상기 고분자 물질을 1 중량부 내지 10 중량부로 포함하는 것일 수 있다.
- [0074] 만일, 상기 금속 물질을 기준으로, 상기 고분자 물질이 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 상기 하부층과의 전자 전도도 차이가 미미하여 리튬 이온이 하부에서부터 균일하게 증착되는 효과가 구현되지 않을 수 있다.
- [0075] 반면, 상기 고분자 물질이 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 상기 상부층과의 전자 전도도 차이가 미미하여 리튬 이온이 하부에서부터 균일하게 증착되는 효과가 구현되지 않을 수 있다.
- [0077] 일 실시형태에 따르면, 상기 상부층은, 상기 고분자 물질 100 중량부에 대하여, 상기 무기물을 1 중량부 내지 100 중량부로 포함하는 것일 수 있다.
- [0078] 바람직하게는, 상기 고분자 물질 100 중량부에 대하여, 상기 무기물을 1 중량부 내지 10 중량부로 포함하는 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 상기 고분자 물질 100 중량부에 대하여, 상기 무기물을 3 중량부 내지 8 중량부로 포함하는 것일 수 있다.
- [0079] 만일, 상기 고분자 물질을 기준으로, 상기 무기물이 상기 범위 미만으로 포함될 경우, 리튬 이차 전지 전극의 기계적 물성이 저하될 수 있고, 상기 범위를 초과하여 포함될 경우, 리튬 이차 전지 전극의 유연성이 저하될 수 있다.
- [0081] 일 실시형태에 따르면, 상기 중간층의 두께는, 1 μm 내지 30 μm 인 것일 수 있다.
- [0082] 바람직하게는, 상기 중간층의 두께는 5 μm 내지 30 μm 인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 5 μm 내지 20 μm 인 것일 수 있다.
- [0083] 만일, 상기 중간층의 두께가 상기 범위 미만일 경우, 전지의 용량이 감소될 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우, 전극의 두께를 향상시킬 수 있다.
- [0085] 일 실시형태에 따르면, 상기 하부층, 상기 중간층 및 상기 상부층 순으로, 전자 전도도가 점차 감소하는 것일 수 있다.
- [0086] 구체적으로, 상기 하부층의 전자 전도도가 가장 높고, 상기 상부층의 전자 전도도가 가장 낮으며, 상기 중간층의 전자 전도도는 상기 하부층보다는 낮고 상기 상부층보다는 높은 것일 수 있다.

- [0087] 상기 전자 전도도의 차이는 일정할 수 있고, 일정한 비율로 증감할 수 있으며, 일정하지 않게 변화할 수 있다.
- [0088] 일 실시형태에 따르면, 상기 하부층, 상기 중간층 및 상기 상부층은, 각각, 복수개로 존재할 수 있고, 복수개로 존재 시 각 층의 전자 전도도는 동일하거나 차이를 가질 수 있다.
- [0089] 또한, 복수개로 존재 시, 하부층에서부터 상부층 방향으로 전자 전도도가 점차 감소되는 것일 수 있다.
- [0090] 일 실시형태에 따르면, 상기 하부층, 상기 중간층 및 상기 상부층은, 각각, 복수개로 존재할 수 있고, 복수개로 존재 시 각각의 층은, 상이한 구성 또는 성분을 포함할 수 있다.
- [0092] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 리튬 이차 전지 전극은, 리튬 이차 전지 음극일 수 있다.
- [0093] 일 실시형태에 따르면 상기 리튬 이차 전지 전극은, 하부층; 중간층; 및 상부층;을 포함하고, 하부층으로부터 상부층에 이르기까지, 각 층의 전자 전도도가 순차적으로 감소하는 것일 수 있다.
- [0095] 본 발명의 다른 측면은, 금속 물질이 함유된 금속 용액을 감압 여과하여 하부층을 형성하는 단계; 상기 금속 용액 및 고분자 물질이 분산된 고분자 분산액을 혼합하여 중간층 조성물을 제조하는 단계; 상기 하부층 상에, 상기 중간층 조성물을 감압 여과하여 중간층을 형성하는 단계; 상기 고분자 분산액 및 무기물을 혼합하여 상부층 조성물을 제조하는 단계; 및 상기 중간층 상에, 상기 상부층 조성물을 감압 여과하여 상부층을 형성하는 단계;를 포함하는, 리튬 이차 전지 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0097] 일 실시형태에 따르면, 상기 하부층을 형성하는 단계는, 금속 물질이 함유된 금속 용액을 감압 여과하여, 하부층을 형성시키는 단계이다.
- [0098] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 용액은, 감압 여과를 통해 떨어진 여과물이 굳어져 겔 형태의 필름을 형성할 수 있고, 기재 또는 기판 상에 감압 여과되어 분산되거나, 기재 또는 기판 상에 도포되어 굳어짐으로써 겔 형태의 필름을 형성할 수 있다.
- [0099] 상기 금속 용액은, 금속 물질이 용매에 첨가된 용액일 수 있고, 하이드라진 첨가제를 혼합할 수 있다.
- [0100] 상기 첨가제는, 금속 용액 내에서 금속 물질의 산화를 방지하기 위해서 사용될 수 있다.
- [0101] 상기 용매로는, 물, 알코올 또는 이소프로필알코올(IPA) 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는, 이소프로필알코올을 사용할 수 있다.
- [0103] 일 실시형태에 따르면, 상기 중간층 조성물은, 상기 하부층 상에 형성되는 중간층 제조를 위한 혼합물로, 상기 금속 용액 및 고분자 물질이 분산된 고분자 분산액을 혼합하여 제조될 수 있다.
- [0104] 상기 고분자 분산액은, 상기 고분자 물질을 용매에 분산시킨 용액으로, 상기 용매로는 물, 알코올 등을 사용할 수 있고, 바람직하게는 고분자 물 분산액일 수 있다.
- [0106] 일 실시형태에 따르면, 상기 중간층을 형성하는 단계는, 상기 형성된 하부층 상에, 상기 중간층 조성물을 감압 여과하여, 중간층을 형성시키는 단계이다.
- [0107] 일 실시형태에 따르면, 상기 중간층 조성물은, 상기 하부층 상에 즉, 하부층 표면에 감압 여과를 통해 떨어져 굳어짐으로써 겔 형태의 필름을 형성할 수 있고, 감압 여과 후 도포되어 굳어짐으로써 겔 형태의 필름을 형성할 수 있다.
- [0108] 일 실시형태에 따르면, 상기 중간층을 형성한 이후, 열처리를 진행할 수 있다.
- [0110] 일 실시형태에 따르면, 상기 상부층 조성물은, 상기 고분자 분산액 및 무기물을 혼합하여 제조될 수 있고, 상기 무기물은 무기물이 용매에 분산된 무기물 분산액 형태로 혼합될 수 있다. 상기 상부층 조성물은, 이소프로필알

코울을 포함할 수 있다.

- [0111] 일 실시형태에 따르면, 상기 상부층을 형성하는 단계는, 상기 형성된 중간층 상에, 상기 상부층 조성물을 감압 여과하여, 상부층을 형성시키는 단계이다.
- [0112] 일 실시형태에 따르면, 상기 상부층 조성물은, 상기 중간층 상에 즉, 중간층 표면에 감압 여과를 통해 떨어져 굳어짐으로써 겔 형태의 필름을 형성할 수 있고, 감압 여과 후 도포되어 굳어짐으로써 겔 형태의 필름을 형성할 수 있다.
- [0114] 일 실시형태에 따르면, 상기 상부층을 형성하는 단계; 이후에, 동결 건조 하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0115] 상기 동결 건조를 통해, 하부층, 중간층 및 상부층으로 적층된 필름에 기공 구조를 확보할 수 있다.
- [0117] 일 실시형태에 따르면, 상기 상부층을 형성하는 단계; 이후에, 열처리하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.
- [0118] 상기 열처리하는 단계는, 상기 동결 건조하는 단계; 이후에 진행될 수 있다.
- [0119] 상기 열처리를 통해, 상기 하부층 및 중간층 내 상기 금속 물질의 전도성을 향상시킬 수 있다.
- [0120] 일 실시형태에 따르면, 상기 열처리는, 100 ℃ 내지 500 ℃의 온도에서 1 시간 내지 5 시간 동안 진행되는 것일 수 있다.
- [0121] 바람직하게는, 상기 열처리는, 200 ℃ 내지 300 ℃의 온도에서 2 시간 내지 4 시간 동안 진행되는 것일 수 있다.
- [0122] 상기 열처리는, 불활성 분위기 하에서 진행될 수 있다.
- [0124] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 용액의 농도는, 1 mg/ml 내지 10 mg/ml인 것일 수 있다.
- [0125] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 용액 및 상기 고분자 분산액의 중량비는 10 : 1 내지 100 : 1인 것일 수 있다.
- [0126] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속 용액은, 히드라진 첨가제를 포함하는 것일 수 있다.
- [0128] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 리튬 이차 전지 전극 또는 상기 제조방법에 의해 제조된 리튬 이차 전지 전극을 음극으로 포함하고, 상기 음극은 리튬 이온이 상기 하부층에서부터 균일하게 증착되는 것인, 리튬 이차 전지를 제공한다.
- [0130] 본 발명에 따른 리튬 이차 전지 전극은, 충방전시 전극의 부피 팽창이 억제되며 구조 변형이 발생되지 않는 효과가 있다.
- [0131] 또한, 본 발명에 따른 리튬 이차 전지는, 사이클 횟수가 현저히 증가되고, 전지 성능이 현저히 향상된 효과가 있다.
- [0133] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.
- [0134] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0136] <실시예>
- [0137] 구리 금속 나노와이어를 이소프로필 알코올(IPA)에 5 mg/mL 농도로 혼합하고, 하이드라진(0.5 wt%)을 첨가하여

구리 금속 용액을 제조하였다.

[0138] 제조된 구리 금속 용액을 감압 여과하여 최하층을 형성시켰다.

[0139] 상기 구리 금속 용액(5 mg/mL)과 나노 셀룰로오스 물 분산액(5 wt%)을 100 : 1의 중량비로 혼합하고, 이를 형성된 구리 금속 나노와이어 필름 상에 감압 여과하여 중간층을 형성시켰다.

[0140] 이어서, 실리카 입자를 나노 셀룰로오스 물 분산액(5 wt%) 및 이소프로필알코올과 혼합하고, 상기 중간층 상에 감압 여과하여 최상부층을 제조하였다. 이 때, 실리카 입자는 나노 셀룰로오스 100 중량부 대비 5 중량부로 혼합하였다.

[0141] 순서대로 감압여과 하여 적층된 겔 상태의 필름을 동건건조하고, 구리 금속 나노와이어의 전도성 향상을 위해 230 °C에서 3시간 정도 열처리를 진행하여 (H₂/Ar, 5%/95%) 다중층 음극을 제조하였다.

[0143] <실험예 1> 리튬 증착 형태 비교

[0144] 상기 실시예를 통해 제조된 전극을 사용한 전극, 구리 포일 전극 및 구리 메쉬 전극을 각각 사용한 리튬 이차 전지에서 사이클 후의 리튬 이온 증착 형태를 비교 관측하였다.

[0146] 도 1은, 본 발명 일 실시형태에 따른 전극을 사용한 경우의 모식도 및 리튬 이온 증착 형태를 보여주는 것이다.

[0147] 도 2는, 구리 포일로 형성된 전극을 사용한 경우의 모식도 및 리튬 이온 증착 형태를 보여주는 것이다.

[0148] 도 3은, 구리 메쉬로 형성된 전극을 사용한 경우의 모식도 및 리튬 이온 증착 형태를 보여주는 것이다.

[0149] 도 1 내지 3을 참조하면, 본 발명에 따른 전극에서는 리튬 이온이 균일하게 증착되는 반면, 구리 포일 전극 및 구리 메쉬 전극에서는 리튬 이온이 불균일하게 증착되며, 특히, 구리 포일 전극의 경우 리튬 이온이 가장 불균일하게 증착된 것을 확인할 수 있다.

[0150] 이를 통해, 본 발명에 따른 전극은, 전기 전도도가 가장 높은 하부층에서부터 리튬 이온이 균일하게 증착되어, 안정적인 리튬 기반 음극을 형성할 수 있음을 알 수 있다.

[0152] <실험예 2> 리튬 증착 모폴로지 관찰

[0153] 실시예에서 제조된 전극을 사용하여, 충전 상태(depth of discharge, DOC) 별로, Li Plating/Stripping Morphology를 SEM을 통해 관찰하였다.

[0155] 도 4는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차 전극의 충방전시 전지의 전압의 변화를 보여주는 그래프이다.

[0156] 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 리튬 이차 전극은, 충방전시 전지 전압의 변동이 크게 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다.

[0157] 도 5는, 본 발명의 일 실시형태에 따른 리튬 이차 전극의 충전 상태 별 단면을 나타낸 SEM 사진이다.

[0158] 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 전극은, Li Plating이 진행되면서 리튬 이온이 아래쪽부터 차례로 균일하게 증착됨을 확인할 수 있고, Li Stripping이 진행되면서 증착되었던 리튬 이온들이 위쪽부터 탈착됨을 확인할 수 있다. 또한, 충방전시 부피 팽창이 억제되고 구조 변형이 발생하지 않음을 확인할 수 있다.

[0160] <실험예 3> 리튬 이차 전지의 성능 평가

[0161] 상기 실시예를 통해 제조된 전극을 사용한 전극, 구리 포일 전극 및 구리 메쉬 전극을 각각 사용한 리튬 이차 전지에서 사이클 후의 리튬 이온 전지의 전압 및 용량을 측정하였다.

[0163] 도 6은, 본 발명의 일 실시형태를 통해 제조된 전극을 사용한 전극, 구리 포일 전극 및 구리 메쉬 전극을 각각

사용한 리튬 symmetric Cell에서 사이클 횟수에 따른 전압 변화를 나타낸 그래프이다.

[0164] 도 6을 참조하면, 본 발명의 일 실시형태를 통해 제조된 전극을 사용한 전지의 경우, 구리 포일 전극 및 구리 메쉬 전극을 사용한 전지와 비교하여 사이클 횟수가 현저히 증가한 것을 확인할 수 있다.

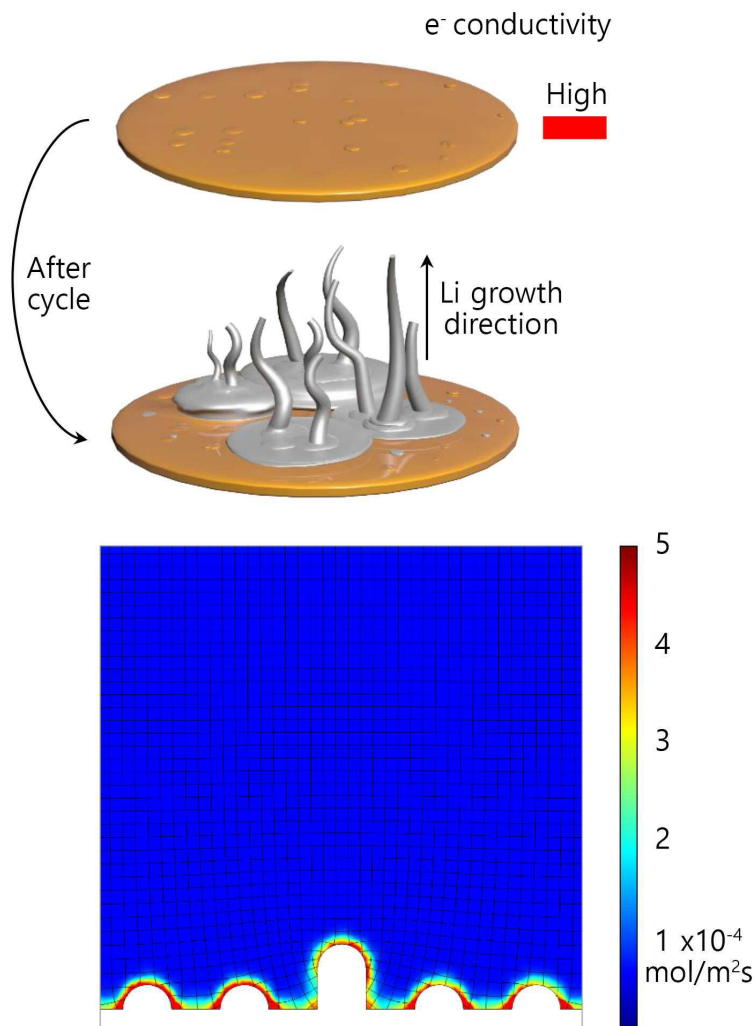
[0165] 도 7은, 본 발명의 일 실시형태를 통해 제조된 전극을 사용한 전극, 구리 포일 전극 및 구리 메쉬 전극을 각각 사용한 리튬 이차 전지에서 사이클 횟수에 따른 용량(specific capacity) 및 쿨롱 효율(coulombic efficiency) 변화를 나타낸 그래프이다.

[0166] 도 7을 참조하면, 본 발명의 일 실시형태를 통해 제조된 전극을 사용한 전지의 경우, 구리 포일 전극을 사용한 전지와 달리, 사이클 횟수가 증가하여도 전지 용량이 감소하지 않으며 100 %의 쿨롱 효율을 유지하여, 전지의 성능이 저하되지 않는 것을 확인할 수 있다.

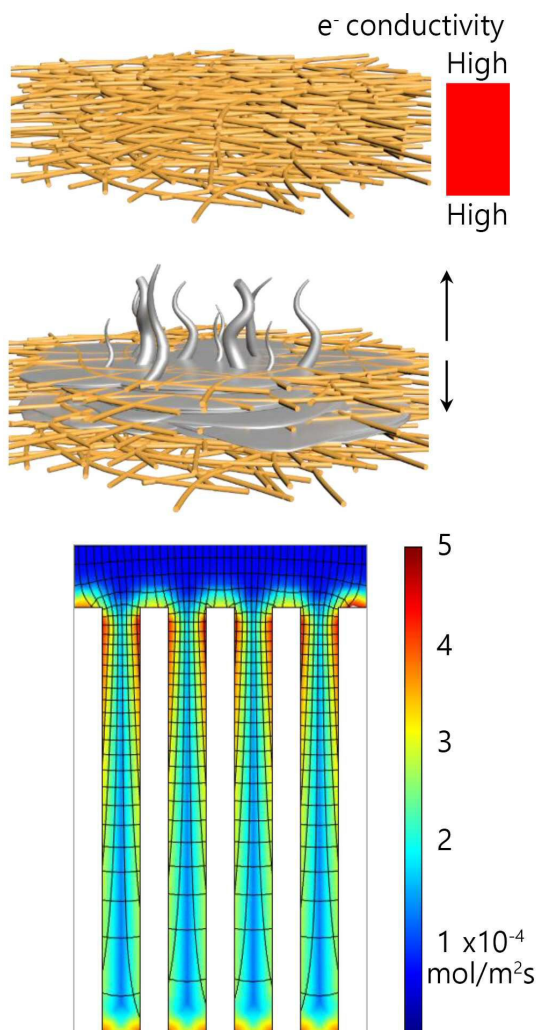
[0168] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

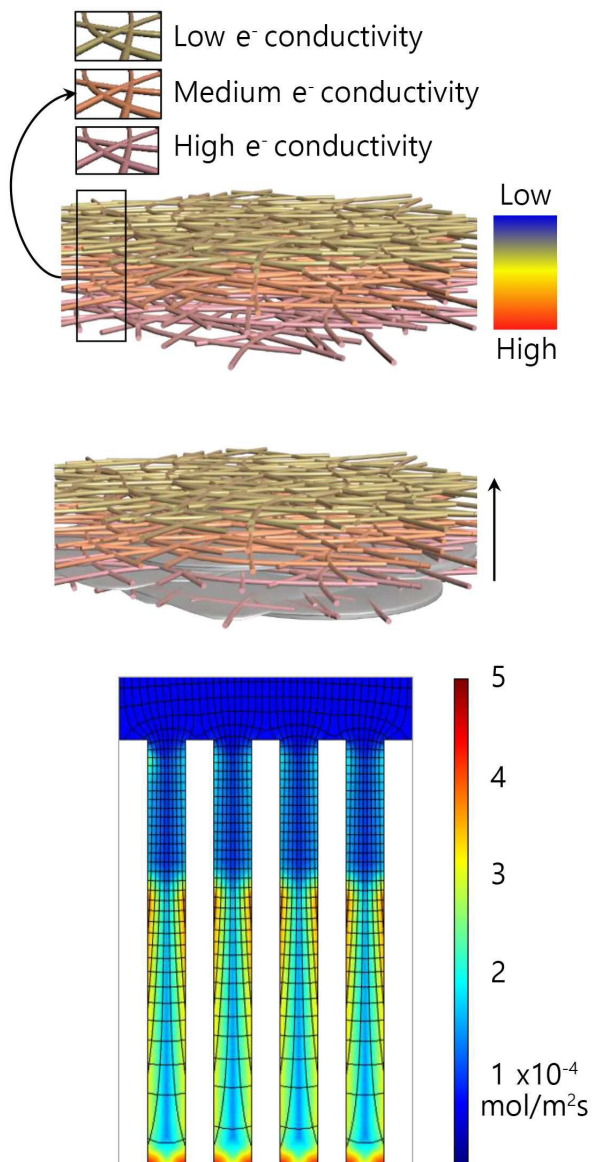
도면1



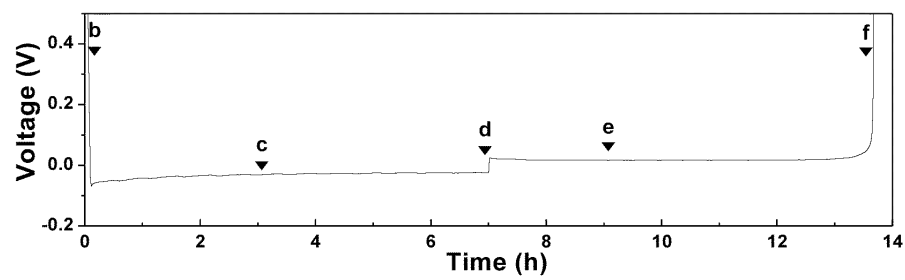
도면2



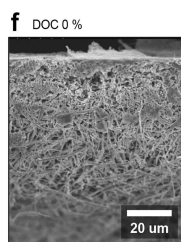
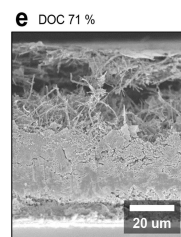
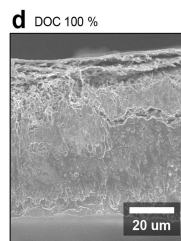
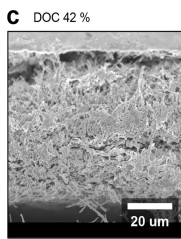
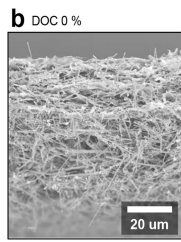
도면3



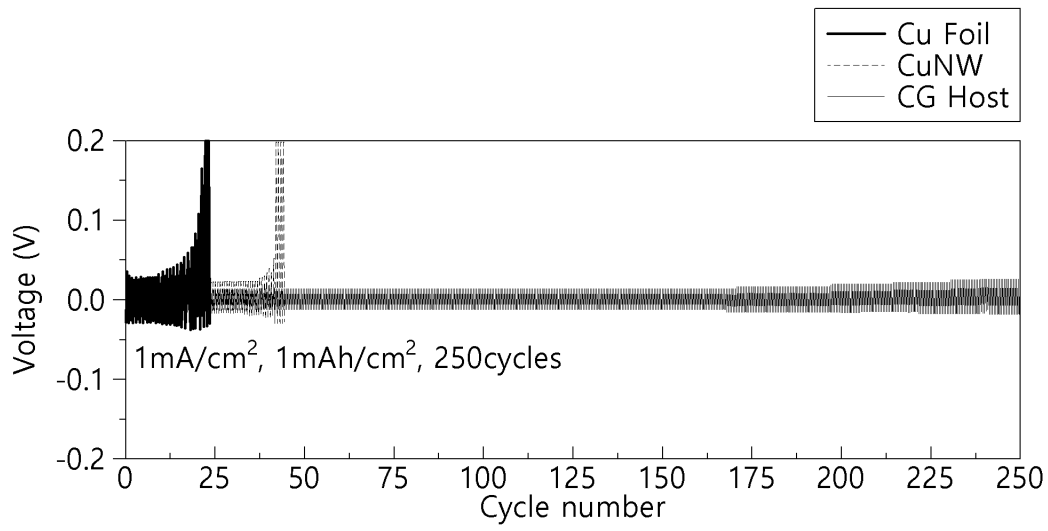
도면4



도면5



도면6



도면7

