(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2025년03월19일
(11) 등록번호 10-2784450
(24) 등록일자 2025년03월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) *H01M 4/66* (2006.01)
H01M 4/74 (2006.01) *H01M 4/80* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0197580
(22) 출원일자 2023년12월29일
심사청구일자 2023년12월29일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020220169605 A

(73) 특허권자
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
김용선
서울특별시 금천구 금하로 816 (시흥동, 벽산5단지아파트)
김은지
경기도 부천시 소삼로 62 (소사본동, 소사에스케이뷰아파트)
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 박범용

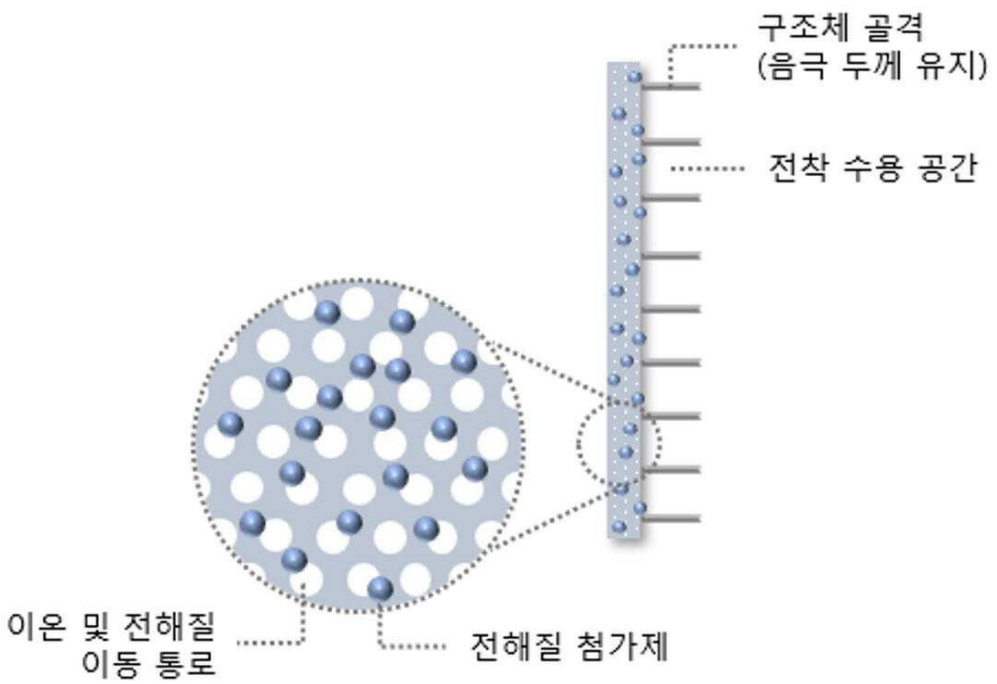
(54) 발명의 명칭 **첨가제 공급 고분자막과 스페이서를 포함하는 이차전지 금속 음극용 구조체 및 이를 포함하는 음극 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 별도의 음극 활물질을 포함하지 않고 금속 자체의 전착 및 탈착을 통해 구동하는 이차전지용 금속 음극이 갖는 기존의 기술적 문제를 해결하는 것을 목적으로 한다. 구체적으로는, 금속 음극과 전해질의 계면 제어를 위한 첨가제를 지속적으로 공급할 수 있도록 하고, 전극의 두께 변화 없이 전착 금속 이온이 안정적으로 수용

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



될 수 있는 공간을 제공함으로써, 금속 전착형 음극의 성능을 향상할 수 있도록 한다. 이를 위해, 첨가제를 담지하여 전지의 구동 시 지속적으로 첨가제를 공급하는 기능을 할 수 있는 첨가제 담지 다공성 고분자막과, 금속 이온의 전착 공간을 제공하는 그물망 구조 스페이서가 결합된 음극 구조 기술을 제시한다. 첨가제가 기존의 방식인 전해액에 용해되어 존재하는 형태가 아니고 고분자막에 담지되어 공급되는 방식이므로, 전해액에 대한 용해도에 구애받지 않고 첨가제의 선택의 폭을 넓힐 수 있고, 고분자막을 다공성으로 제작함으로써 금속이온의 이동을 방해하지 않는다. 스페이서의 빈 공간은 금속이온의 전착 및 수용 공간을 확보함으로써 금속의 전착 및 탈착에 따라 음극의 두께 변화가 발생하는 것을 억제한다. 상기 고분자막과 그물망 구조 스페이서가 결합된 상태로 제작함으로써 고분자막의 기계적 물성을 스페이서가 지지할 수 있다. 이러한 구조의 음극은 금속전착형 음극을 사용하는 전지의 충방전 사이클 성능을 크게 향상시킬 수 있다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/661 (2013.01)
H01M 4/667 (2013.01)
H01M 4/74 (2013.01)
H01M 4/80 (2013.01)
H01M 2004/027 (2013.01)
Y02E 60/10 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711187929
과제번호	2022R1F1A1070569
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	계층형 그물망 구조 및 다단형 첨가제 담지체로 구성한 리튬금속음극
기 여 율	1/1
과제수행기관명	인하대학교
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 집전체;

집전체 위에 적층된 리튬 금속박; 및

상기 리튬 금속박 위에 적층된 음극 구조체;를 포함하며,

상기 음극 구조체는,

스페이서 및 다공성 고분자막을 포함하고,

상기 다공성 고분자막은 전극-전해질 계면 안정화를 위한 첨가제를 포함하는,

리튬 이차전지용 음극.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 스페이서는 그물망 구조를 갖는, 음극.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 스페이서는 고분자로 형성되는, 음극.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 다공성 고분자막은 PVDF를 포함하는, 음극.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 다공성 고분자막은 1um 내지 100um 범위의 두께를 갖는, 음극.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 첨가제는 질산리튬을 포함하는, 음극.

청구항 7

다공성 고분자막 제조를 위한 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 혼합 용액을 그물망형 스페이서 위에 도포하여 음극 구조체를 제조하는 단계;

금속 집전체 위에 리튬 금속박과 상기 음극 구조체를 차례로 적층하는 단계; 를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극 제조방법:

상기 혼합 용액은, 고분자, 용매, 기공 형성제, 계면 안정화를 위한 첨가제를 포함한다.

청구항 8

제1항의 음극을 포함하는, 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 이온이 금속 상태로 전착되는 형태의 금속 음극을 이차전지에 활용하기 위한 전극 구조 및 소재에 관한 것으로, 전착 금속과 전해질 계면을 안정화하기 위한 첨가제를 지속 공급하는 첨가제 공급형 다공성 고분자막과, 전착 금속을 안정하게 수용하여 전극의 두께를 안정화하는 스페이서 로 구성되는, 이차전지용 음극 구조체, 해당 구조체를 포함하는 음극과 이차전지 및 이를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 이차전지는 외부의 전기에너지를 화학에너지의 형태로 변환하여 저장하였다가 이를 다시 가용한 전기로 만들어 내어 사용할 수 있게 하는 에너지 저장의 매체로, 일차전지인 건전지와 달리 충방전을 반복하면서 재사용할 수 있는 전지이다.

[0004] 모바일 기기에 대한 수요가 증가하고 탄소배출을 비롯한 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라, 이차전지는 스마트폰과 같은 소형 시스템뿐만 아니라 전기자동차와 전력저장장치와 같은 중대형 시스템까지 활발히 응용되고 있다.

[0005] 대표적 이차전지인 리튬이온 이차전지는 양극, 음극, 분리막, 전해질로 구성된다. 양극과 음극에서의 산화환원 반응으로 생성되는 리튬 이온이 전해질을 통해 양 전극을 이동하는 방식으로 구동된다. 양극 및 음극은 금속박을 집전체로 사용하여 활물질이 그 위에 도포되어 제작되며, 상용 리튬 이온 전지의 양극 활물질로는 리튬-전이금속 산화물, 음극 활물질로는 흑연이 이용되고 있다.

[0006] 흑연은 탄소로 이루어진 층이 겹겹이 쌓인 층상 형태의 구조를 갖는 소재로, 탄소 층 사이에 리튬의 삽입 및 탈리가 가능하다. 그러나, 흑연을 적용한 음극은 흑연 자체의 무게 및 부피로 인하여 에너지 저장 밀도의 측면에서 한계점을 갖는다.

[0007] 이에 별도의 활물질을 이용하지 않고, 리튬 금속 자체로 전착 및 탈착 되는 방식의 음극은 리튬의 수용 밀도가 크므로 전지의 에너지 측면에서 유리하다. 리튬 금속 음극의 이론용량 값은 흑연의 이론용량 값인 372 mAh/g의 약 10배에 달하는 3,860 mAh/g으로 기존의 흑연 음극을 리튬 금속 음극으로 대체함에 따라 에너지 밀도를 크게 향상시킬 수 있다.

[0008] 하지만 금속의 불균일한 전착 및 탈착 반응으로 인해 전착 금속이 점차 수지상으로 성장하게 된다. 이는 특히 반응성이 높은 리튬 이온 전지에서 통상적으로 관찰되며, 이러한 수지상 성장이 심화되어 분리막을 뚫게 되면 양극과 음극 간의 내부 단락에 의해 전지의 발열 및 화재 등 안전성과 관련한 문제를 야기할 수 있다. 또한, 수지상으로 성장한 리튬은 전해질과의 지속적인 부반응을 유발하여 전해질과 리튬을 불필요하게 소모시키며, 이는 음극의 가역성 및 효율, 전지의 용량과 수명을 저하시키는 원인이 된다. 이러한 문제에 대응하기 위해 음극 구조체를 설계하는 노력들이 이루어지고 있다(한국 공개특허 10-2022-0117430).

[0009] 전착 금속의 수지상 성장을 방지하고 금속-전해질 계면을 안정화하기 위해 전해질 첨가물을 사용하며, 일반적으로 첨가제는 전해액에 용해된 상태에서 작용한다. 그러나 일부 첨가제의 경우, 예를 들어 리튬금속과 전해질 간 계면 제어 효과가 탁월한 질산 리튬과 같은 첨가제는 기존의 리튬이차전지의 상용 전해질에 용해도가 매우 낮아 적용이 곤란하다. 한편, 음극 표면에 리튬이 전착 및 탈착되는 과정에서, 산화 및 환원되는 리튬의 양만큼 전극의 부피 변화를 수반하게 된다. 전지의 충전 및 방전에 따른 반복적인 부피 변화는 전지의 내부 압력 변화 및 구조적 변형을 유발할 수 있다. 이는 전지의 성능 열화 및 내부 단락의 원인으로 이어질 수 있다.

[0010] 따라서 본 발명은 상기의 금속 전극의 주요 기술적 난제인 금속-전해질 계면의 문제와 전극의 두께 변화 문제에 대응하기 위한 기술을 제시한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 별도의 음극 활물질을 포함하지 않고 금속 자체의 전착 및 탈착을 통해 구동하는 이차전지용 금속 음극이 갖는 기존의 기술적 문제를 해결하는 것을 목적으로 한다. 따라서 상기에 언급되었던 금속 전착형 음극의 계면에서의 반응 안정성 및 두께 안정성의 두 측면에서의 기술적 향상을 동시에 이루는 것을 목적으로 한다. 구체적으로는 첨가제를 저장하여 지속적으로 공급할 수 있는 다공성의 고분자막과, 전착 금속을 수용하는 구조체 역할을 하는 스페이서가 결합된 음극 구조를 통해 금속 전착형 음극의 난제를 해결한다.

[0013] 본 발명은 음극의 화학적 및 기계적 안정성을 향상하기 위한 소재 및 구조적 기술을 개발함으로써, 음극의 안정성을 높이고 사이클 구동 성능 및 수명이 향상된 이차전지용 금속 음극 기술을 제공하고자 한다. 또한, 이를 구현함에 있어 제작 공정의 용이성 및 실용성을 향상시킨 기술을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0015] 본 발명의 일 측면은,

[0016] 금속 집전체, 집전체 위에 적층된 리튬 금속박, 및 상기 리튬 금속박 위에 적층된 음극 구조체를 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공하며,

[0017] 상기 음극 구조체는 스페이서 및 다공성 고분자막을 포함하고, 상기 다공성 고분자막은 계면 안정화를 위한 첨가제를 포함한다.

[0018] 본 발명의 다른 측면은,

[0019] 다공성 고분자막 제조를 위한 혼합 용액을 제조하는 단계;

[0020] 상기 혼합 용액을 그물망 형태의 스페이서 위에 도포하여, 음극 구조체를 제조하는 단계;

[0021] 금속 집전체 위에 리튬 금속박과 상기 음극 구조체를 차례로 적층하는 단계; 를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극 제조방법을 제공한다.

발명의 효과

[0023] 본 발명에서 제공하는 음극 구조는 금속의 전착 형태로 구동되는 금속 전지, 예를 들어 리튬의 전착 음극을 활용하는 리튬금속전지에 활용을 위한 것으로, 계면 안정화를 위한 첨가제를 담지한 고분자막과, 전착 금속을 수용함으로써 음극의 두께를 일정하게 유지시킬 수 있는 그물망 형태의 스페이서로 구성되며, 이 둘을 결합한 형태로 제작함으로써 첨가제의 담지량을 늘리면서도 고분자막의 기계적 안정성을 확보할 수 있다.

[0024] 전해질 담지 고분자막은 불용성의 첨가제도 활용이 가능하므로 첨가제의 선택 범위를 넓힐 수 있고, 첨가제가 지속적으로 공급되면서 금속음극-전해질 간 계면 반응을 제어할 수 있도록 해 준다. 이를 통해 전지의 사이클 수명을 안정화시킬 수 있다.

[0025] 그물망 구조 스페이서의 사용을 통해 금속의 전착 공간을 제공함으로써, 음극에서 금속의 전착/탈착에 따른 전극의 두께 변화와 그로부터 수반되는 전극 형상의 왜곡 및 전지 성능 열화를 방지한다.

[0026] 전해질 담지 고분자막을 그물망 구조 스페이서에 접합된 형태로 제작함으로써, 고분자막에 첨가제의 함량을 늘리고 폴리머의 양을 줄이더라도 형태를 안정적으로 유지할 수 있다.

[0027] 전해질 담지 고분자막은 다공성의 형태로 제작함으로써 금속이온의 원활한 이동을 확보할 수 있다.

[0028] 본 발명에 따른 이차전지용 금속 음극 구조는 기존의 금속 음극 대비 안정적인 사이클 구동 특성이 유지되는 이차전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명의 구현에 따른 첨가제 공급형 다공성 고분자막 및 그물망 구조 스페이서를 포함하는 구조체의 측면 모식도이다. 고분자막의 기공 및 첨가제 함유 형태를 모식도로 함께 나타내었다.

도 2a는 기본적인 형태의 리튬 금속 음극(비교예 1)의 충방전 가동 이후 음극의 변화를 나타낸 모식도이다.

도 2b는 본 발명에서 제시하는 구조체를 포함하는 리튬 음극의 구조(실시예)의 충방전 가동 이후 음극의 변화를

나타낸 모식도이다.

도 3는 비교예 1의 코인 풀 셀에서의 사이클 구동 성능에 관한 것이다.

도 4은 실시예의 코인 풀 셀에서의 사이클 구동 성능에 관한 것이다.

도 5a는 비교예 2에 해당하는 시험의 결과로, 고분자막의 기공 형성 전후에 따른 코인 하프 셀에서의 구동 성능에 관한 것이다.

도 5b는 실시예 2에 해당하는 시험의 결과로, 고분자막의 기공 형성 전후에 따른 코인 하프 셀에서의 구동 성능에 관한 것이다.

도 6은 다공성의 고분자막 표면을 분석한 SEM image의 결과에 관한 것이다.

도 7은 실험예 4에 해당하는 첨가제 고함량 상태의 고분자막 제작 공정 상의 어려움에 관한 것이다.

도 8은 실시예 1에 해당하는 일체형 음극 구조체의 상단 및 하단 부분을 나타낸 것이다. 도 7과 달리 스페이서가 고분자막을 지지하면서 안정적인 형태의 구조물이 제작될 수 있음을 확인할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0032] 본 발명의 실시 형태는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 이하 설명하는 실시 형태로 한정되는 것은 아니다. 또한, 본 발명의 실시 형태는 당해 기술분야에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[0033] 나아가, 명세서 전체에서 어떤 구성요소를 "포함"한다는 것은 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있다는 것을 의미한다.

[0034] 본 발명의 일 측면은,

[0035] 금속 집전체, 집전체 위에 적층된 리튬 금속박, 및 상기 리튬 금속박 위에 적층된 음극 구조체를 포함하는 리튬 이차전지용 음극을 제공하며,

[0036] 상기 음극 구조체는 그물망형의 스페이서 및 다공성 고분자막을 포함하고, 상기 다공성 고분자막은 계면 안정화를 위한 첨가제를 포함한다.

[0037] 상기 금속 집전체는 전기 저항이 낮으며, 충전과 방전 중에 전기화학반응이 일어날 수 있도록 전자를 전지 외부에서 내부로 전달하거나 내부에서 내보내는 역할을 하는 물질이다. 집전체로서 구리, 니켈 등이 사용될 수 있다.

[0038] 상기 리튬 금속박은 이차전지에서 흔히 사용되는 활물질을 사용하지 않고, 리튬 금속 자체로 전착 및 탈착되기 위하여 사용된다. 리튬의 수용 밀도가 크므로 전지의 에너지 측면에서 유리하다. 상기 리튬 금속박은 집전체를 최소 10% 이상, 20% 이상, 30% 이상 또는 40% 이상 덮는 것이 바람직하다.

[0039] 상기 스페이서는 음극이 구조적으로 균일한 두께를 유지할 수 있도록 사용되며, 그물망 형태의 공간 구조물을 포함한다. 스페이서의 빈 공간은 전착되는 금속 이온을 수용하는 공간으로 기능한다. 스페이서의 존재로 인해 반복적인 충방전을 거쳐도 음극 두께를 균일하게 유지할 수 있다. 또한 다공성 고분자막을 그물망 구조 스페이서에 접합된 형태로 제작한다면 스페이서가 지지체 역할을 하게 되므로, 고분자막에 첨가제의 함량을 늘리고 고분자의 양을 줄여 기계적 안정성이 저하되더라도 형태를 안정적으로 유지할 수 있다.

[0040] 상기 스페이서의 재질은 전지 내에서의 화학적 안정성 및 무게 등을 고려하여 바람직하게는 나일론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, PVA, PVC 등의 폴리머 재질이 바람직하다. 스페이서는 그물망 구조를 가지며, 스페이서로 메쉬를 사용할 경우 메쉬의 규격은 메쉬의 눈에 해당하는 크기가 #10 내지 #500의 범위에서 선택되는 것이 바람직하다.

[0041] 본 명세서에서, 상기 다공성 고분자막은 고분자와 금속-전해질 간 계면반응을 제어하기 위한 첨가제를 포함한다.

[0042] 다공성 고분자막은 스페이서에 접착되어 제공될 수 있다. 스페이서에 결합되어 제공됨으로써 고분자막의 기계적 안정성이 확보될 수 있다. 상기 다공성 고분자막의 그물망 구조의 스페이서에 결합되어 제공되며, 이때 다공성

고분자막은 그물망의 빈 공간에 연장되어 덮거나, 일부만 덮거나 또는 덮지 않을 수도 있다. 다공성 고분자막은 내포된 첨가제를 담지하였다가 서서히 방출하는 기능을 수행하며, 내포하고자 하는 첨가제의 양에 따라서 다공성 고분자막의 면적 또는 두께를 원하는 정도로 설계할 수 있다. 다공성 고분자막은 별도로 제작되어 스페이서에 결합될 수 있으며, 또는 스페이서에 다공성 고분자막을 도포하여 결합 또는 접착된 형태로 제공될 수도 있다. 상기 다공성 고분자막의 그물망 구조의 스페이서의 빈 공간을 덮는 경우, 상기 다공성 고분자막은 다공성인 것이 바람직하다. 고분자막 내에 기공을 형성함으로써 전지 내에서 이온 및 전해액의 통로를 충분히 확보할 수 있다. 사용할 수 있는 고분자의 예로는 PVDF(폴리비닐리덴프루오라이드), PVA(폴리비닐알코올), PVC(폴리비닐클로라이드), CMC(카르복시메틸셀룰로스), SBR(스티렌부타디엔러버) 등이 있다.

[0043] 상기 다공성 고분자막의 두께는 특별히 제한되지 않으나 1 내지 100 마이크로미터의 범위가 바람직할 수 있다. 1 마이크로미터 이하의 두께로는 첨가제를 충분히 담지할 수 없고, 100 마이크로미터 이상의 범위에서는 전지 내에서 저항을 높이는 층으로 작용될 수 있다.

[0044] 전지의 충전 시 금속 이온은 상기 고분자막의 기공을 통과하고, 스페이서 내의 그물망 공간에 전착 및 수용되므로 전극의 두께 변화가 일어나지 않게 된다. 따라서 두께 변화부터 수반되는 전극 형상의 왜곡 및 전지 성능 열화를 방지할 수 있다.

[0045] 첨가제는 전착 금속의 수지상 성장을 방지하고 금속-전해질 계면을 안정화하기 위해 전해질에 첨가하여 사용된다. 일반적으로 전해액에 용해된 상태로 사용되나, 본 발명에서는 금속 음극과 전해질 간의 계면 반응 제어에 효과가 있지만 전해질에 용해도가 낮은 첨가제, 전해질에 용해되지만 전지의 구동 초기에 급격히 소모되는 첨가제 등도 이차전지의 첨가제로서 활용할 수 있다. 본 발명은 전지 내에서 첨가제를 일정하게 지속적으로 공급할 수 있는 것을 목적으로 하며, 첨가제는 전해액에 지속적으로 미량씩 용해되어 금속 음극과의 계면 반응에 참여함으로써, 지속적으로 계면 안정성을 유지하는데 기여할 수 있다. 전해액에 첨가제를 미리 용해시켜 사용하는 통상적 방법과 비교하여, 사용하고자 하는 첨가제가 전해액에 용해도가 낮아도 적용이 가능하므로 첨가제의 선택의 폭을 넓힐 수 있고, 첨가제가 조금씩 지속적으로 공급되므로 조기에 고갈될 위험을 방지할 수 있다.

[0046] 본 발명의 다른 측면은,

[0047] 다공성 고분자막 제조를 위한 혼합 용액을 제조하는 단계;

[0048] 상기 혼합 용액을 그물망 형태의 스페이서 위에 도포하여, 다공성 고분자막에 스페이서가 두께의 최소한 일부분 매립된 음극 구조체를 제조하는 단계;

[0049] 금속 집전체 위에 리튬 금속박과 상기 음극 구조체를 차례로 적층하는 단계; 를 포함하는, 리튬 이차전지용 음극 제조방법을 제공한다.

[0050] 상기 다공성 고분자막 제조를 위한 혼합용액은 고분자, 용매, 기공 형성제, 첨가제를 포함한다.

[0051] 상기 혼합용액의 고분자는 고분자막의 형태를 유지하고 기계적 안정성을 가지게 하기 위한 것으로 PVDF, PVA, PVC, CMC, SBR 등을 사용 가능하다.

[0052] 상기 혼합용액의 용매는 고분자 및 첨가제를 용해시킬 수 있어야 하며, 따라서 극성 비양자성 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 용매의 예로는 NMP, DMF, DMSO, 물 등이 사용 가능하다.

[0053] 상기 혼합용액의 기공형성제는 도포 후 건조 시 증발하면서 기공을 형성하기 위한 것으로, 액상이지만 용매 및 첨가제와 혼화성이 떨어지는 것이 바람직하다. 기공형성제의 예로는 글리세린, 톨루엔, 이소프로필알콜, 폴리에틸렌글리콜 등을 사용 가능하다.

[0054] 본 발명의 상기 혼합용액의 첨가제는 리튬 금속과 전해질 간 계면 제어 효과가 탁월하고, 리튬 이차전지에서 통상 사용하는 전해액인 카보네이트 용매에 불용성인 물질들을 포함한다. 예를 들면 질산 리튬, 질산나트륨, 질산칼륨, 염화리튬, 젤라틴, 사카린 등이 사용 가능하다.

[0055] 상기 다공성 고분자막은 고분자막에 기공을 부여하기 위해 기공형성제를 혼합 및 건조하여 기공형성제가 증발된 자리에 기공이 형성되는 방법으로 제조된다.

[0056] 상기 음극 구조체를 제작함에 있어, 기본적으로 스페이서의 일 면에 첨가제 공급을 위한 고분자막을 부착 형성하지만, 반드시 구조를 이에 한정하지는 않고, 스페이서의 한 면 뿐만 아니라 스페이서의 양 면을 고분자막으로 코팅하여 적용할 수 있고, 상기 고분자막을 적용함에 있어 활용하고자 하는 첨가제의 종류에 따라 단층이 아닌 여러 층을 겹쳐서 사용할 수 있다.

[0057] 이하, 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명한다.

[0058] 단, 후술하는 실시예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0060] **실시예 1. 음극 구조체를 포함하는 리튬이온전지 풀 셀 제작**

[0061] NMP(1-Methyl-2-pyrrolidinone), 글리세린(glycerin), 폴리비닐리덴 플로라이드(PVDF)가 혼합된 용액에 질산리튬(Lithium Nitrate) 첨가제를 추가로 용해하여 고분자막 제작을 위한 혼합 용액을 제조하였다. 이 때 NMP는 용매, 글리세린은 고분자 막에 기공을 형성하기 위한 기공형성제, PVDF는 고분자막의 골격을 형성하는 고분자, 질산리튬은 리튬금속음극의 계면 안정화를 위한 첨가제에 해당한다.

[0062] 번호 #40 규격의 나일론 메쉬에 상기의 혼합 용액을 닥터 블레이드로 균일하게 도포 후 100도의 오븐에서 건조하여, 최종적으로 스페이서 메쉬와 다공성의 첨가제 공급 고분자막이 결합된 상태의 음극 구조체를 제작하였다.

[0063] 상용 구리 집전체, 비가역 보상을 위한 50um 두께의 리튬 포일, 그리고 상기의 구조체를 차례로 적층하여 음극을 제작하였다. 양극으로는 리튬니켈망간알루미늄산화물(NCMA) 활물질을 사용하였으며, 양극에서 활물질, 도전재, 바인더의 무게 비율을 90:5:5로 하였고 10mg/cm^2 의 로딩레벨과 3.3g/cm^3 의 전극밀도를 갖도록 조건을 맞추어 전극을 제작하였다. 상기의 양극과 음극을 함께 적용하여 2032형 리튬이온전지 코인 풀 셀을 제작하였다.

[0065] **실시예 2 음극 구조체를 포함하는 리튬이온전지 코인 하프 셀 제작**

[0066] 실시예 1과 동일한 음극을 제작 후, 대극(counter electrode)으로 0.45mm의 두께와 16mm의 직경을 갖는 리튬 칩을 적용한 2032형 리튬이온전지 코인 하프 셀을 제작하였다.

[0068] **비교예 1**

[0069] 상기의 고분자막 및 스페이서 메쉬를 모두 포함하지 않고, 집전체와 리튬 포일로만 구성된 종래 형태의 리튬 금속 음극을 제작하였고, 이를 이용하여 코인 풀셀을 제작 평가하였다. 이외의 조건은 실시예 1과 동일하다.

[0071] **비교예 2**

[0072] 고분자막 제작을 위한 혼합 용액에서 기공형성제인 글리세린을 미포함하여 고분자막에 기공이 형성되지 않은 상태로 구조체를 제작하였다. 이외의 조건은 실시예 2와 동일하다.

[0074] **비교예 3**

[0075] 고분자막 제작을 위한 용액을 스페이서 메쉬에 도포하여 일체형으로 만들지 않고, 유리판 위에 도포 후 박리하는 방법을 통해 별도로 제작하였다. 별도 제작된 첨가제 공급 고분자막을 음극 제작 시 스페이서 메쉬에 적층하여 결과적으로는 실시예와 동일한 구조의 전극 구조를 형성하나, 실시예에서는 고분자막을 스페이서 메쉬에 도포하여 일체형으로 제작하는 반면, 비교예 3에서는 별도로 제작 후 코인셀 제작 시 적층을 통해 결합하는 차이가 있다. 첨가제의 함량을 변화시키면서 고분자막의 상태를 실시예와 비교하였다.

[0077] **실험예 1. 음극 구조체의 적용에 따른 100 사이클 구동 성능 비교**

[0078] 상기 실시예 1 및 비교예 1의 코인 풀셀을 1C의 율속으로 100 사이클 동안 전지를 구동하였다. 사이클 진행 횟수에 따른 음극의 쿨롱 효율 및 방전 용량 유지율에 대한 비교예 1 및 실시예 1의 결과 그래프를 [도 3] 및 [도 4]에 각각 나타내었다. [도 3]은 기본 리튬 금속 음극에 해당하는 비교예 1의 구동 결과로, 사이클 진행에 따라 용량 유지율이 지속적으로 감소되며 불안정한 쿨롱 효율을 나타내었다. 반면 [도 4]는 본 발명에 따른 음극 구조가 적용된 것으로 실시예 1의 구동 결과에 해당한다. 사이클 진행에 따라 용량 유지율이 크게 변화하지 않으며 높은 값을 나타내었고, 쿨롱 효율은 100%의 값을 유지하는 양상을 보였다.

[0079] **실험예 2. 100 사이클 구동 전후 전극 두께 변화 비교**

[0080] 상기 실험예 1에서의 전지 구동 이후, 전지를 분해하여 음극의 두께 변화 정도를 비교하였다. 다음의 표는 순서대로 비교예 1 및 실시예 1에 해당하는 전지의 시험 결과를 나타낸 것이다.

표 1

[0081] 비교예 1에서의 전극 두께 변화

	처음 제작 두께 [um]	사이클 구동 이후 두께 [um]	변화율
#1	63	229	+ 263.5 %
#2	63	233	+ 269.8 %
#3	65	247	+ 292.1 %
#4	64	236	+ 268.8 &
평 균	**63.75**	**236.25**	**+ 270.6 %**

표 2

[0083] 실시예1에서의 전극 두께 변화

	처음 제작 두께 [um]	사이클 구동 이후 두께 [um]	변화율
#1	373	375	+ 0.54 %
#2	374	374	-
#3	372	373	+ 0.27 %
#4	373	373	-
평 균	**373**	**373.75**	**+ 0.20 %**

[0084] 상기의 두 결과를 종합하여 비교하였을 때, 실시예1은 비교예1 대비 음극의 두께 변화를 억제하는 효과가 우수함을 확인하였으며, 음극의 두께 변화로 인한 전극 변형 및 성능 저하의 문제를 예방하는 효과를 기대할 수 있다.

[0086] **실험예 3. 고분자막 다공성 유무에 따른 100 사이클 구동 성능 비교**

[0087] 고분자막 다공성의 유무에 따른 셀 구동의 결과에 관한 것으로, 상기 실시예 2 및 비교예 2의 코인 하프 셀을 제작하여 2mAh의 용량을 1C의 율속으로 100 사이클 동안 구동하였다. [도 5a, 5b]의 결과로부터 고분자막에 기공이 형성되기 이전에는 반복적인 내부 단락이 발생하였지만 (도 5a), 글리세린의 첨가에 의한 기공이 형성된 고분자막을 적용한 코인 하프셀에서는 내부 단락의 문제가 개선되고 안정적인 전압 구동이 가능함이 확인되었다 (도 5b).

[0088] **실험예 4. 고분자막의 첨가제 담지 비율에 따른 기계적 안정성 비교**

[0089] 비교예 3에서, 스페이서 메쉬에 지지되지 않고 별도 제작된 고분자막은 첨가제의 함량이 증가하면 쉽게 바스러지는 결과를 확인하였다(도 7). 반면 첨가제 혼합 용액을 스페이서 메쉬에 도포하여 제작하면 고분자막이 바스러지지 않고 스페이서 메쉬 위에서 형태를 유지할 수 있었다(도 8).

[0090] 하단의 표는 고분자막의 첨가제 담지 비율에 따른 고분자막의 기계적 안정성에 관한 것이다. 왼편에는 단독 형태의 고분자막으로 제작될 수 있는지의 여부를 나타내었으며, 표의 오른편에는 고분자막을 굽혀도 기존의 형태를 안정적으로 유지할 수 있는지 시험한 결과를 정리하였다.

표 3

[0091]

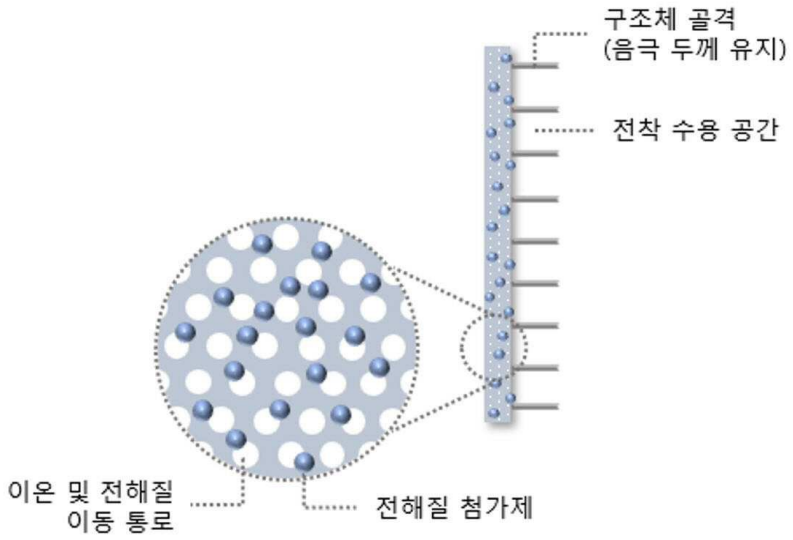
$LiNO_3$/PVDF (w/w)	단독 형태 고분자막 제작 가능 여부		고분자막 굽힘 가능 여부	
	실시예	비교예3	실시예	비교예3
0.5	O	O	O	O
1.0	O	O	O	O
1.5	O	O	O	X
2.0	O	X	O	측정 불가
2.5	O	X	O	측정 불가

[0092] 첨가물인 질산리튬과 고분자막의 골격을 형성하는 PVDF 폴리머의 혼합 비율이 1:1 중량비까지는 고분자막이 기계적 안정성을 유지할 수 있으나, 그 이상이 함유됨에 따라 고분자막의 기계적 물성이 점차 약해지는 결과를 확인할 수 있었으며, 이로 인해 고분자막을 독립적으로 제작할 경우 고분자막의 형태 및 굽힘성의 확보가 불가하였다. 이로써 첨가제의 함유량을 증가시키고자 할 때, 스페이서 메쉬와 접합하여 제작하는 본 발명에 의해 제작

가능한 조성의 범위가 확장될 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

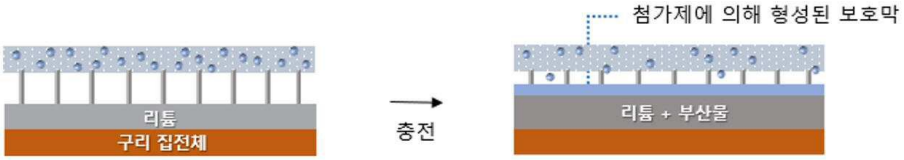
도면1



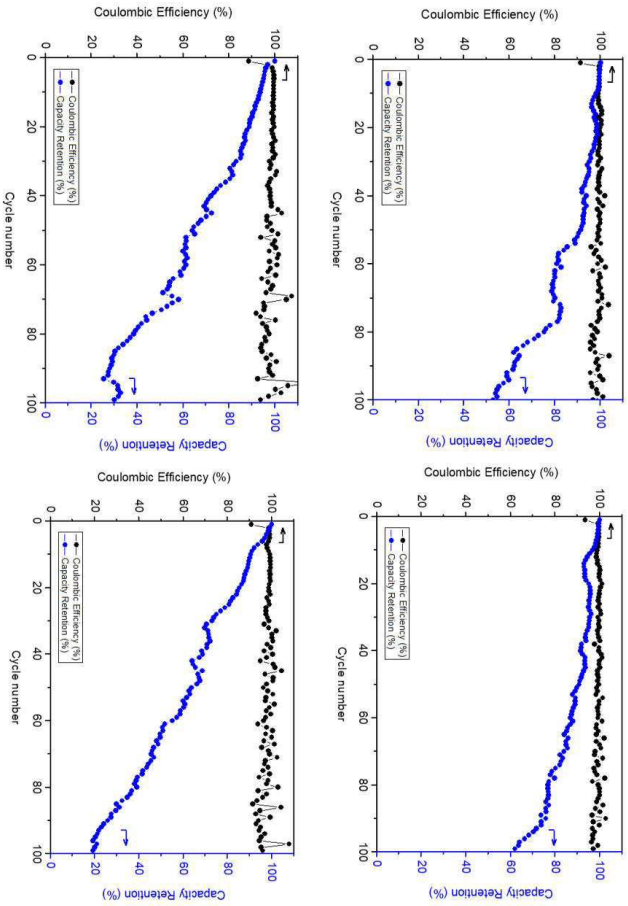
도면2a



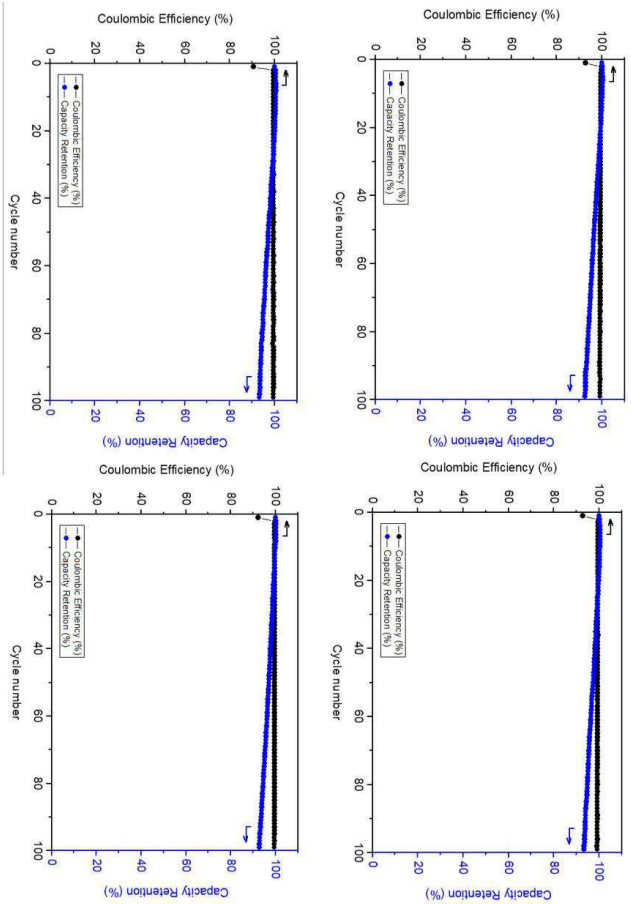
도면2b



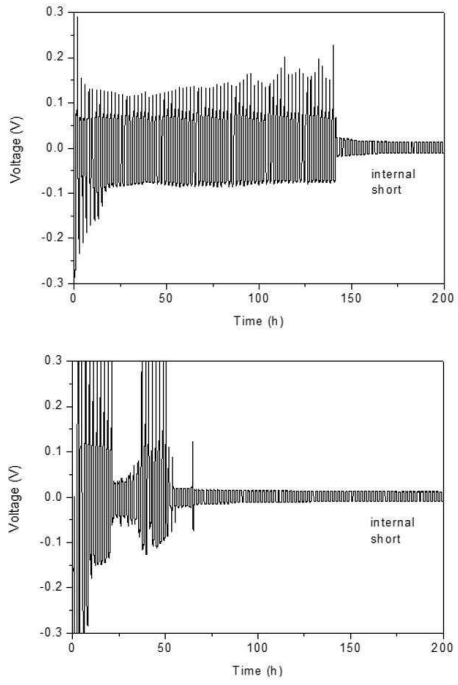
도면3


Coulombic Efficiency (%)
Capacity Retention (%)
Cycle number
Coulombic Efficiency (%)
Capacity Retention (%)
Cycle number
Coulombic Efficiency (%)
Capacity Retention (%)
Cycle number
Coulombic Efficiency (%)
Capacity Retention (%)
Cycle number

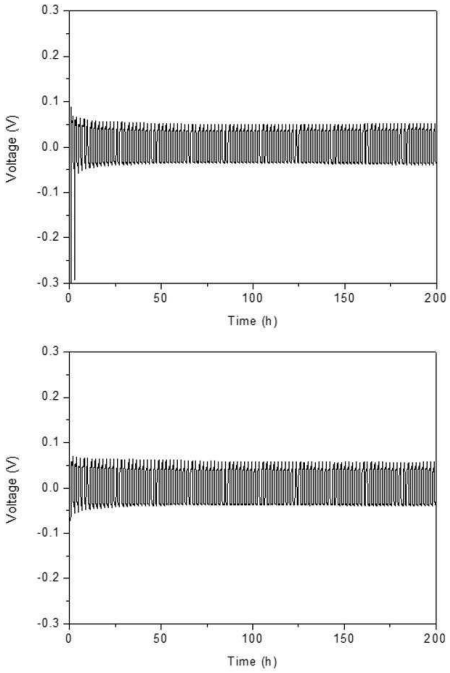
도면4


Coulombic Efficiency (%)
Capacity Retention (%)
Cycle number
Coulombic Efficiency (%)
Capacity Retention (%)

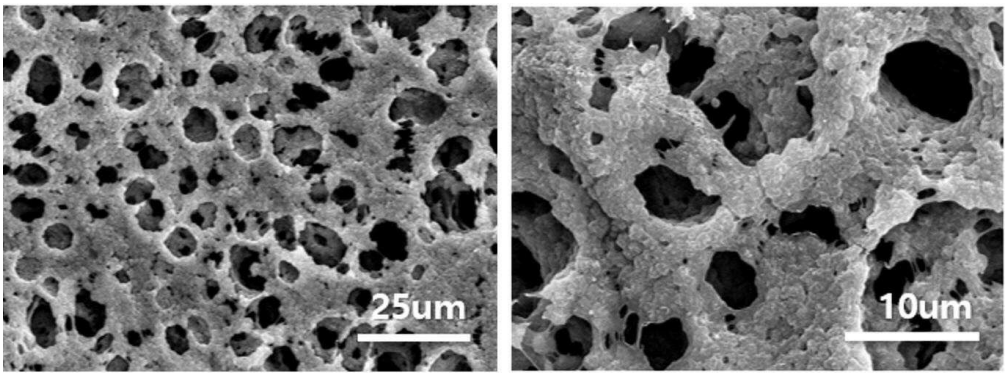
도면5a


Voltage (V)
internal short
Time (h)
Voltage (V)
internal short
Time (h)

도면5b



도면6



도면7



도면8

