



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0117430
(43) 공개일자 2022년08월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) H01M 4/02 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/139 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0020806
(22) 출원일자 2021년02월17일
심사청구일자 2021년02월17일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단
인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)
(72) 발명자
김용선
서울특별시 금천구 금하로 816 (시흥동, 벽산5단지아파트) 514동 1003호
(74) 대리인
이원희

전체 청구항 수 : 총 13 항

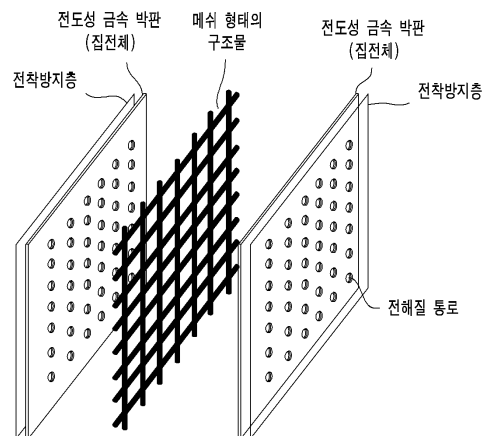
(54) 발명의 명칭 이차전지용 음극 구조체, 이를 포함하는 음극, 이를 포함하는 이차전지 및 제조방법

(57) 요약

본 발명은 이차전지용 새로운 음극 구조를 제공한다. 구체적으로는, 음극 구조체의 내부, 집전체로 사용되는 두 장의 전도성 금속 박판 사이 공간을 가지는 구조를 설계하고, 전지의 충전시 금속의 전착 위치가 이 공간 내부로 한정될 수 있도록 유도하는 기술을 핵심으로 한다.

본 발명의 구조를 통해 금속의 음극 전착시 수지상 성장하는 것을 억제하고, 금속의 전착 및 탈착시 전극의 부피 변화를 방지한다. 이러한 기능을 갖는 새로운 음극 구조체를 활용하여 이차전지의 에너지 밀도, 급속 충전, 안정성, 수명 등의 성능을 향상시킬 수 있다. 본 발명은 이와 같은 새로운 음극 개념, 구조, 이를 활용한 이차전지에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/4235 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/139 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711107777

과제번호 2020R1A2C1003286

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 중견연구

연구과제명 리튬 전착 계면 물성 및 이의 제어를 통해 집전체의 배후 공간을 활용하는 전극 구조 연구

기 여 율 1/1

과제수행기관명 인하대학교

연구기간 2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

전착방지층이 각각의 일면에 결합되고, 상기 전착방지층이 결합된 면의 반대편 금속 면이 서로 대향하도록 배치되는 두 장의 전도성 금속 박판; 및

상기 두 장의 금속 박판 사이의 공간;을 포함하는 이차전지용 음극 구조체에 있어서,

상기 금속 박판 및 전착방지층에는 전해질 및 금속 이온이 이동할 수 있는 구멍이 형성되는 것인, 이차전지용 음극 구조체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 두 장의 금속 박판의 평균 두께는 각각 독립적으로 $1\ \mu\text{m}$ 내지 $15\ \mu\text{m}$ 인 것인, 이차전지용 음극 구조체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전착방지층의 평균 두께는 $0.1\ \mu\text{m}$ 내지 $100\ \mu\text{m}$ 인 것인, 이차전지용 음극 구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 구멍의 평균 직경은 $1\ \mu\text{m}$ 내지 $1000\ \mu\text{m}$ 인 것인, 이차전지용 음극 구조체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 사이 공간을 일정하게 확보하기 위하여, 상기 두 장의 전도성 금속 박판 사이에 구조물을 구비하는 것인, 이차전지용 음극 구조체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 두 장의 전도성 금속 박판 사이 간격은 $10\ \mu\text{m}$ 내지 $1000\ \mu\text{m}$ 인 것인, 이차전지용 음극 구조체.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 구조물은 입자상, 섬유상 또는 메쉬 형태를 갖는 것인, 이차전지용 음극 구조체.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 구조물 표면에 전착유도층이 형성되는 것인, 이차전지용 음극 구조체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 두 장의 전도성 금속 박판의 서로 대향하는 금속 면들 중 최소한 일부에 전착유도층이 형성되는 것인, 이차전지용 음극 구조체.

청구항 10

두 장의 전도성 금속 박판을 준비하는 단계;

상기 두 장의 전도성 금속 박판의 각각의 일면에 전착방지층을 도포한 후 구멍을 형성하는 단계;

상기 두 장의 전도성 금속 박판의 상기 전착방지층이 도포된 면의 반대편 금속 면이 서로 대향하도록 배치하되 그 사이의 공간이 확보되도록 조립하는 단계;를 포함하는, 제1항의 이차전지용 음극 구조체의 제조방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 두 장의 전도성 금속 박판 사이에 공간을 확보하는 단계는 상기 두 장의 전도성 금속 박판 사이에 구조물을 구비시키는 단계를 포함하는 것인, 제1항의 이차전지용 음극 구조체의 제조방법.

청구항 12

제10항에 있어서,

상기 구멍을 형성하기 이전에, 상기 두 장의 전도성 금속 박판의 각각의 일면에 도포한 전착방지층을 건조시키는 단계를 더 포함하는 것인, 제1항의 이차전지용 음극 구조체의 제조방법.

청구항 13

제1항의 이차전지용 음극 구조체를 음극으로 포함하는 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 이차전지는 모바일 기기용 에너지 저장 매체로서뿐만 아니라, 최근에는 전기자동차, 전력저장 등의 중대형 분야에도 활발히 응용되고 있다. 이차전지의 주 구성 요소는 양극, 음극, 분리막, 전해질로 구분할 수 있으며, 상용화되어 사용되고 있는 리튬이차전지의 경우 산화물 양극재, 흑연 음극재, 고분자 분리막 및 액체 성분의 전해질이 통상적으로 사용된다. 양극 및 음극은 각각의 활물질을 알루미늄 및 구리 박을 집전체로 사용하여 그 위에 도포함으로써 제작된다.

[0002] 본 발명은 이차전지의 음극 및 이를 포함하는 이차전지 및 그 제조 방법에 관한 것이다. 보다 상세하게는, 이차전지의 여러 음극 형태 중, 예를 들어 리튬 또는 나트륨 등과 같은 금속 이온이, 예를 들어 기존의 이차전지에

사용되는 흑연 또는 실리콘과 같은 별도의 활물질을 사용하지 않고, 금속 상태로 전착되는 형태의 금속 음극을 활용하고, 이에 있어서, 그 전착 위치를 특수한 구조를 갖는 집전체의 사이 공간으로 유도함으로써, 금속 음극의 안전성 및 내구성 문제를 해결하는 것을 주 내용으로 한다. 이로부터 금속 음극의 장점인 고용량, 금속 충전 성능을 활용하면서도, 이를 안전하게 장수명으로 사용할 수 있도록 하고, 따라서 이차전지의 성능을 향상시키는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 현재 상용화되어 널리 사용되고 있는 이차전지인 리튬이온전지는, 충전 시 양극의 리튬 이온이 전해질을 통하여 음극으로 이동하고, 전자는 외부 회로를 통하여 음극으로 이동한다. 음극에서 리튬이온이 환원되고, 환원된 리튬은 음극 활물질에 저장되며, 이 과정에서 전지에 에너지가 저장된다. 방전 시에는 다시 음극으로부터 양극으로 리튬 이온 및 전자의 이동이 이루어지며, 충전 시 저장되었던 에너지를 이 때 사용하게 된다. 음극에 리튬을 충전하는 방식으로는, 리튬 금속 자체로 전착되는 형태가 가장 단순하고 에너지 밀도 측면에서 유리하다. 그러나 이러한 리튬금속음극은 리튬이 전착되었다가 양극으로 이동하는 과정, 즉 전지로 보면 충방전 과정에서, 리튬 전착 및 탈착 상태의 차이에 해당되는 부피만큼의 전극의 부피 변화가 반복적으로 발생하게 된다. 이는 전지 형상의 왜곡 및 내구성 문제를 유발할 수 있다. 또한, 전류의 불균일한 분포로 인하여 리튬이 점차 수지상의 형태로 전착되는 양상이 통상적으로 관찰되며, 이러한 수지상의 침상 리튬의 성장이 지속 확장되어 분리막을 뚫고 양음극간 단락이 유발되는데, 이는 전지의 발열 및 발화 등 안전성에 관련된 문제를 야기하게 된다.

[0006] 이러한 문제에 대응하기 위하여 흑연 음극재가 도입되어 널리 상용화되었다(한국 공개특허 10-2019-0073777). 이는 흑연을 활물질로 사용하여 리튬을 원자 단위로 흑연의 그래핀 층간에 저장하는 방식인데, 흑연 활물질 입자가 음극 전체의 부피를 일정하게 유지시키고, 또한 리튬이 외부에 노출되지 않고 흑연의 결정 구조 내부에 저장됨으로써 수지상 성장 문제를 억제할 수 있다. 이러한 효과로 인해 흑연이 상용 전지의 음극 활물질로 사용되고 있다. 그러나, 흑연 자체의 부피 및 무게로 인해서, 음극에서의 부피 및 무게가 증가하게 되고, 이로부터 전지의 부피당 및 무게당 에너지 저장 밀도 측면에서의 손실이 발생하고, 이로 인해 리튬이온전지의 에너지밀도에 있어서도 한계가 발생하게 된다. 또한 리튬이 흑연 결정 구조의 층간에 삽입 탈리되는 반응 속도의 한계로 인해, 이를 음극 활물질로 활용하는 전지의 구동 속도, 즉 충전 속도 및 출력에 있어서 제약이 가해진다. 통상적으로 음극 활물질은 분말 형태로 제조되어 바인더 물질과 함께 슬러리 형태로 집전체에 도포된다. 음극용 집전체는 수 마이크로미터 두께의 구리 박이 널리 사용되고 있다. 집전체는 음극의 형태를 유지하고 음극재를 지지하는 역할을 하지만, 그 자체로는 전지의 용량에 기여하지 않으므로, 집전체의 기계적 성능을 유지하면서도 두께 및 무게를 최소한으로 줄이기 위한 노력 또한 계속되고 있다.

[0008] 이상의 현행 상용 리튬이온전지용 음극 기술을 요약하면 다음과 같다: 리튬을 안정하게 저장하기 위한 저장 용기의 역할 및 음극의 부피를 일정하게 유지하는 프레임 역할을 해 줄 흑연을 음극 활물질로 사용하며, 음극 활물질 분말은 구리 박 집전체에 도포 및 고착되어 사용된다. 이러한 기술적 특징은 리튬이온전지의 구동 시 리튬을 안정적으로 저장하는 반면, 흑연 음극 활물질의 부피 및 무게로 인해 에너지 밀도측면에서는 손실이 발생하고, 리튬의 삽입 탈리 속도의 한계로 인해 금속 충방전 성능에 있어서도 제약이 따른다. 흑연과 같은 음극재를 사용하지 않고 금속 자체 상태로 전착 및 탈착되는 형태인 금속음극은 에너지밀도나 금속충전 측면에서 이상적이지만, 이를 상용화하기 위해서는 금속의 전착 및 탈착 시의 큰 부피 변화, 수지상 성장에 의한 안전성 및 싸이클 수명의 문제가 해결되어야 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2019-0073777호 (2019.06.27)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0011] 본 발명의 일 측면에서의 목적은 이차전지의 충 방전 과정에서 금속 이온의 전착 및 탈착 위치가 음극 구조체의 내부의 공간으로 특정되어, 결과적으로 음극 부피가 일정하게 유지되고, 전착 금속의 수지상 성장을 억제할 수 있는 이차전지용 음극 구조체를 제공하는 것이다.
- [0012] 본 발명의 다른 일 측면에서의 목적은 상기 이차전지용 음극 구조체의 제조방법을 제공하는 것이다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 일 측면에서의 목적은 상기 이차전지용 음극 구조체를 음극으로 포함하는 이차전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0015] 상기 목적을 달성하기 위하여,
- [0016] 본 발명의 일 측면에서는
- [0017] 전착방지층이 각각의 일면에 결합되고, 상기 전착방지층이 결합된 면의 반대편 금속 면이 서로 대향하도록 배치되는 두 장의 전도성 금속 박판; 및
- [0018] 상기 두 장의 금속 박판 사이의 공간;을 포함하는 이차전지용 음극 구조체에 있어서,
- [0019] 상기 금속 박판 및 전착방지층에는 전해질 및 금속 이온이 이동할 수 있는 구멍이 형성되는 것인, 이차전지용 음극 구조체를 제공한다.
- [0021] 또한, 본 발명의 다른 일 측면에서는
- [0022] 두 장의 전도성 금속 박판을 준비하는 단계;
- [0023] 상기 두 장의 전도성 금속 박판의 각각의 일면에 전착방지층을 도포한 후 구멍을 형성하는 단계;
- [0024] 상기 두 장의 전도성 금속 박판의 상기 전착방지층이 도포된 면의 반대편 금속 면이 서로 대향하도록 배치하되 그 사이의 공간이 확보되도록 조립하는 단계 단계를 포함하는, 제1항의 이차전지용 음극 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0026] 또한, 본 발명의 또 다른 일 측면에서는
- [0027] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 이차전지용 음극 구조체를 음극으로 포함하는 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 음극 구조체는, 리튬이차전지의 경우, 리튬 금속의 전착 위치가 두 장의 전도성 금속 박판 사이 공간으로 한정되므로, 리튬이 수지상 성장하여 분리막을 뚫고 전지의 단락을 유발하거나, 수지상 성장을 통해 전해질 계면이 증가함으로써 전해질의 지속적 분해를 유발하는 등의 기존의 금속 음극의 문제를 극복할 수 있는 효과가 있다.
- [0030] 또한, 리튬 금속의 전착 및 탈착이 음극 구조체를 구성하는 두 장의 금속 박판 사이 공간에서 이루어짐으로써, 전체 전극의 부피가 일정하게 유지되어 내구성이 우수한 효과가 있다.
- [0031] 따라서, 본 발명에 따른 이차전지용 음극은 고용량의 금속충전 가능한 특성을 갖는 동시에 수명 및 안정성이 개선되는 우수한 효과를 갖는다.

도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 구조체의 구조 도면을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 구조체를 기존의 음극 기술의 비교한 도면으로, [1] 금속 이온이 집전체에 전착 및 탈착되는 형태의 기존의 금속 음극, [2] 흑연을 음극 활물질로 사용하는 상용 음극, 및 [3] 본 발명에서 제안하는 두 장의 금속 박판(집전체) 사이 공간을 활용하는 음극의 단면을 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 구조체를 코인셀 규격으로 제작한 것으로, [1] 전착방지층이 결합되고 전해질이 이동할 수 있는 구멍을 가공한 금속 박판, [2] 전착유도층이 표면에 형성된 메쉬 형태의 구조물과 산화아연 나노막대로 이루어진 전착유도층을 확대한 사진, [3] 조립된 음극 구조체를 나타낸 것이다.
- 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 음극 구조체를 이용하여 제작한 코인셀을 100 사이클 구동 한 후, 리튬이 충전된 상태에서의 음극 구조체를 해체하여 부위별로 전자현미경으로 관찰한 사진이다: [1] 두 장의 금속 박판의 전착방지층이 결합된 면, [2] 두 장의 금속 박판의 서로 대향하는 금속 면, [3] 메쉬 형태의 구조물 표면을 전자현미경으로 관찰한 것이며, 삽도는 각 면에서의 리튬 전착 여부를 확인하기 위한 확대 사진이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예 1에 따른 음극 구조체의 사이클 성능을 비교예 2의 기준 리튬 금속음극과 비교한 도면으로, [1] 본 발명에서 제안하는 음극 구조체를 사용한 음극 및 [2] 기준 리튬 금속음극의 사이클 구동 충방전 그래프(시간-전압 그래프)를 나타낸 것이다.
- 도 6은 본 발명의 음극구조체의 전착방지층 및 전착유도층 형성에 따른 기능을 확인하기 위하여, 실시예 1, 내지 3에 따른 음극 구조체를 이용한 코인셀을 100 사이클 구동 한 후, 음극 구조체를 대극 방향에서 현미경으로 관찰한 사진으로, [1] 실시예 1 [2] 실시예 3 [3] 실시예 2를 현미경으로 관찰한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0036] 한편, 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.
- [0037] 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.
- [0039] 본 발명은 이차전지용 금속 음극이 갖는 문제점을 해결할 수 있는 새로운 음극 구조를 제안한다. 구체적으로는, 집전체인 두 장의 전도성 금속 박판이 사이 공간을 가질 수 있도록 구조를 설계하고, 금속 전착 위치를 그 사이 공간으로 유도하는 것을 핵심 기술로 제안한다. 이러한 기술의 적용으로부터, 금속, 예를 들어 리튬이차전지의 경우 리튬금속의 전착 위치가 상기 사이 공간에 한정되므로, 리튬이 수지상 성장하여 분리막을 뚫고 전지의 단락을 유발하거나, 수지상 성장을 통해 전해질과의 계면이 증가함으로써 전해질의 지속적 분해를 유발하는 등의 기존의 금속음극의 문제를 해결할 수 있다. 이러한 기술을 이차전지에 적용하여, 고용량 및 급속 구동이 가능한 금속음극 기술의 장점을 살리면서, 전극의 부피변화, 수지상 성장에 의한 안정성 문제 및 사이클 수명 문제를 해결함으로써, 궁극적으로 금속 음극을 활용한 고성능의 이차전지를 구현하는 것을 목적으로 한다.
- [0041] 본 발명에서 제안하는 음극 구조체는, 두 장의 전도성 금속 박판 중 어느 일 이상의 각각의 일면에 전착방지층이 형성되고, 상기 두 장의 전도성 금속 박판의 금속 면이 서로 대향하도록 배치되는 두 장의 전도성 금속 박판; 및
- [0042] 상기 두 장의 금속 박판 사이의 공간;을 포함하는 음극 구조체로서,
- [0043] 이때, 상기 전착방지층이 형성된 전도성 금속 박판 및 그 전착방지층에는 전해질 및 금속 이온이 이동할 수 있는 구멍이 형성되는 이차전지용 음극 구조체를 제공한다.

- [0045] 상기 음극 구조체는 두 장의 전도성 금속 박판 중 어느 하나의 일면에 전착방지층이 형성되고, 상기 전착방지층이 형성된 전도성 금속 박판 및 그 전착방지층에는 전해질 및 금속 이온이 이동할 수 있는 구멍이 형성된 것일 수 있다.
- [0047] 또한, 상기 음극 구조체는 두 장의 전도성 금속 박판 모두의 각각의 일면에 전착방지층이 형성되고, 상기 전착방지층이 형성된 전도성 금속 박판 및 그 전착방지층에는 전해질 및 금속 이온이 이동할 수 있는 구멍이 형성된 것일 수 있다.
- [0049] 본 발명이 제안하는 음극 구조체 중, 두 장의 전도성 금속 박판 모두에 전착방지층 및 구멍이 형성된 음극 구조체를 도 1에 제시하였다. 또한, 본 발명과 기존 음극의 비교 도면을 도 2에 요약하였다.
- [0050] 도 2의 [1]은 집전체 위에 금속이 전착되는 금속 음극을 나타낸 것이다. 이 형태의 음극은 예를 들어 리튬이차전지의 경우 전지의 충전 시 리튬이 구리 집전체 위에 전착되고, 방전시에는 리튬이 탈착되어 양극으로 이동한다. 한 장의 집전체 외에 별도의 음극재를 사용하지 않으므로 에너지 밀도 측면에서 가장 유리하지만, 리튬의 전착 및 탈착시 집전체 위의 리튬 양이 변화함에 따라 상응하는 부피 변화가 발생하고, 이러한 부피 변화의 반복은 전극 및 전지 형상의 변형 및 안정성 문제를 유발할 수 있다. 또한, 전착 및 탈착을 반복함에 따라 리튬이 침상 및 수지상 성장을 하는 경향을 통상적으로 보이며, 이로 인해 리튬과 전해질 간 계면의 면적이 지속적으로 증가하게 된다. 계면의 면적이 증가하면서 계면에서의 부반응에 의한 전해질 분해 작용이 지속되어 전해질의 고갈을 유발한다. 또한 수지상으로 성장한 리튬이 결국에는 분리막을 손상시키고 양극 표면에 도달하여 전지 내부의 단락을 유발하며, 이로 인해 전지의 사이클 수명 저하 및 발열 발화 등 안전성 문제를 유발하는 것으로 알려져 있다.
- [0051] 도 2의 [2]는 현재 상용화되고 있는 흑연 분말을 음극 활물질로 사용하는 음극을 나타낸 것으로, 구리 집전체 위에 음극 활물질인 흑연 분말이 도포되어 사용된다. 전지의 충전 시 리튬은 흑연 활물질의 결정 구조 내부에 원자단위로 저장된다. 리튬이 흑연의 결정 구조 내에 수용되므로 수지상 성장이 방지되고, 흑연이 전극의 부피를 유지하므로 전지의 충방전 시 음극의 부피 변화도 비교적 억제된다. 그러나 흑연 자체의 무게 및 부피로 인해 전극에서의 리튬이온의 수용 밀도가 낮아지므로 전지의 에너지 저장 밀도가 낮아진다. 또한 흑연의 결정 구조 내부로 리튬 이온이 삽입/탈리를 위해 확산하는 과정에서의 속도의 한계로 인해 전지의 구동 율속에 제한이 생기고 이로 인하여 급속 충방전에 한계가 있다.
- [0053] 도 2의 [3]은 본 발명의 일 실시예에서 제안하는 음극 구조체를 나타낸 것이다. 이는 두 장의 전도성 금속 박판(집전체) 사이에 구조물이 사이 공간, 즉, 내부 공간을 확보하는 형태이다. 양 금속 박판 각각의 일면에 전착방지층을 결합함으로써, 금속 이온의 전착을 억제하고, 반면, 전착방지층이 결합된 면의 반대편 면, 즉 금속 박판의 서로 대향하는 면 또는 사이 공간을 확보하기 위한 구조물 표면에는 금속 이온의 전착을 유도하는 전착유도층을 형성하였다. 또한, 금속 박판 및 전착방지층에는 전해질의 통로 역할을 할 수 있는 미세한 구멍들을 가공한다. 이러한 전극 구조를 통해, 전지의 충전시 금속의 전착이 두 장의 금속 박판의 사이 공간에 한정되도록 한다. 예를 들어, 리튬이온전지에 적용할 경우, 리튬의 전착이 집전체 사이 공간 즉 내부 공간에 한정된다. 내부 공간을 확보하고 유지하는 형태의 구조물이므로 충방전시 전극의 부피 변화가 없고, 리튬의 수지상 성장이 이 공간 내에 제한되므로 지속적인 리튬-전해질 계면 면적의 증가 및 수지상 성장의 지속에 의한 양음극의 단락과 같은 문제를 방지할 수 있다. 요컨대, 본 발명에서 제안하는 구조는 금속음극의 문제점인 전극부피변화, 수지상 성장의 문제를 효과적으로 대응하면서도, 금속 음극의 장점인 고용량 및 급속 충전 특성을 활용한다. 이로부터 고 에너지 밀도, 고출력, 급속 충전, 안정성, 사이클 수명 등에 있어 우수한 성능을 갖는 이차전지용 음극 및 이를 활용한 이차전지 기술을 제공한다.
- [0055] 본 발명의 일 측면은,
- [0056] 전착방지층이 각각의 일면에 결합되고, 상기 전착방지층이 결합된 면의 반대편 금속 면이 서로 대향하도록 배치

되는 두 장의 전도성 금속 박판; 및

- [0057] 상기 두 장의 금속 박판 사이의 공간;을 포함하는 이차전지용 음극 구조체에 있어서,
- [0058] 상기 금속 박판 및 전착방지층에는 전해질 및 금속 이온이 이동할 수 있는 구멍이 형성되는 것인, 이차전지용 음극 구조체를 제공한다.
- [0059] 상기 두 장의 전도성 금속 박판은 음극의 형태를 유지하고 음극재를 지지하는 집전체일 수 있다.
- [0060] 이때, 상기 두 장의 전도성 금속 박판의 서로 대향하도록 배치되는 금속 면은 상기 음극 구조체의 내부 면, 상기 전착방지층이 결합된 면은 상기 음극 구조체의 대극 방향 면이라 할 수 있고, 상기 두 장의 금속 박판 사이의 공간은 상기 음극 구조체의 내부 공간이라 할 수 있다.
- [0061] 이차전지의 충, 방전 과정에서 금속 이온이 상기 음극 구조체의 금속 박판 사이 공간에 서로 대향하도록 배치되는 금속 면 상에 금속 상태로 전착 및 탈착 되는 것을 특징으로 한다.
- [0062] 이때, 상기 전착방지층이 상기 사이 공간의 반대편인 대극 방향 면에 형성됨으로써, 상기 금속 이온이 상기 음극 구조체의 대극 방향 면에 전착 및 탈착 되는 것이 방지되고,
- [0063] 상기 금속 박판 및 전착방지층에는 전해질 및 금속 이온이 이동할 수 있는 구멍이 형성되어, 전해질 및 금속 이온이 음극 구조체의 두 장의 금속 박판의 사이 공간, 즉 내부 공간으로 이동할 수 있다.
- [0064] 상기 구조체는 두 장의 전도성 금속 박판 모두에 절연방지층 및 구멍이 형성된 형태로 제작되어, 양 방향으로 사용 가능하며, 상용 이차전지에서와 같이 양쪽 방향의 양극으로부터 금속 이온을 수용할 수 있다.
- [0065] 금속-황 금속 공기 전지와 같이 작동 원리상 전착 대상 금속이 음극에 포함되어 제작되어야 하는 이차전지이거나 비가역 용량, 즉 전지 구동 중 금속 이온의 보상이 필요한 경우, 상기 구조체 내부에 전착 대상 금속을 함유시킬 수 있고, 예를 들어 리튬이온전지의 경우 리튬금속을 소량 함유시킬 수 있다.
- [0067] 상기 구멍의 평균 직경은 전해질 및 금속 이온이 용이하게 통과할 수 있는 크기라면 제한 없이 적용 가능하나, 일 구체예로 1 μm 내지 1000 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 500 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 300 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 250 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 220 μm 일 수 있고, 10 μm 내지 1000 μm 일 수 있고, 10 μm 내지 500 μm 일 수 있고, 10 μm 내지 250 μm 일 수 있고, 10 μm 내지 220 μm 일 수 있고, 50 μm 내지 300 μm 일 수 있고, 80 μm 내지 250 μm 일 수 있고, 90 μm 내지 220 μm 일 수 있고, 바람직하게는 200 μm 일 수 있다.
- [0068] 또한, 상기 두 장의 금속 박판의 평균 두께는 각각 독립적으로 1 μm 내지 15 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 14 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 13 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 12 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 11 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 10 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 9 μm 일 수 있고, 2 μm 내지 15 μm 일 수 있고, 3 μm 내지 15 μm 일 수 있고, 4 μm 내지 15 μm 일 수 있고, 2 μm 내지 14 μm 일 수 있고, 2 μm 내지 12 μm 일 수 있고, 2 μm 내지 11 μm 일 수 있고, 2 μm 내지 10 μm 일 수 있고, 3 μm 내지 10 μm 일 수 있고, 4 μm 내지 10 μm 일 수 있고, 4 μm 내지 9 μm 일 수 있고, 가장 바람직하게는 6 μm 일 수 있다.
- [0070] 상기 전착방지층의 평균 두께는 0.1 μm 내지 100 μm 일 수 있고, 0.1 μm 내지 50 μm 일 수 있고, 0.1 μm 내지 20 μm 일 수 있고, 0.1 μm 내지 15 μm 일 수 있고, 1 내지 100 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 50 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 20 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 15 μm 일 수 있고, 3 μm 내지 100 μm 일 수 있고, 3 μm 내지 50 μm 일 수 있고, 3 μm 내지 20 μm 일 수 있고, 3 μm 내지 15 μm 일 수 있고, 3 μm 내지 12 μm 일 수 있고, 5 μm 내지 20 μm 일 수 있고, 5 μm 내지 15 μm 일 수 있고, 5 μm 내지 12 μm 일 수 있고, 5 μm 내지 11 μm 일 수 있고, 가장 바람직하게는 10 μm 일 수 있다.
- [0072] 또한, 상기 사이 공간에는, 전지의 충, 방전시 음극 구조체의 부피를 일정하게 유지시키고, 사이 공간을 안정적으로 형성시키기 위하여, 상기 두 장의 전도성 금속 박판 사이에 구조물을 구비할 수 있다.
- [0073] 이때, 상기 구조물은 3차원 형상을 가지고, 사이 공간을 안정적으로 형성시킬 수 있는 형상이라면 제한없이 적용 가능하며, 입자상, 섬유상 또는 메쉬 형태를 갖는 것일 수 있다.

- [0074] 일 구체예로 금속, 세라믹 또는 플라스틱 재질의 메쉬를 사용할 수도 있고, 금속, 세라믹, 플라스틱 재질의 비드를 분산하여 사용할 수도 있다. 또한, 무게를 줄이기 위하여 여러 재질의 코어-셸(core-shell) 구조를 사용할 수 있는데, 예를 들어 플라스틱 또는 유기 섬유 재질의 메쉬 표면에 금속 또는 세라믹을 코팅하여 사용할 수도 있다.
- [0075] 만약, 상기 구조물로 메쉬 형태를 채택할 경우, 상기 두 장의 금속 박판 사이의 간격을 형성하는 메쉬의 평균 두께는 두 장의 전도성 금속 박판의 사이 공간을 형성할 수 있다면 제한 없이 적용 가능하나, 일 구체예로 10 μm 내지 1000 μm 일 수 있고, 30 μm 내지 1000 μm 일 수 있고, 50 μm 내지 1000 μm 일 수 있고, 100 μm 내지 1000 μm 일 수 있고, 150 μm 내지 1000 μm 일 수 있고, 170 μm 내지 1000 μm 일 수 있고, 190 μm 내지 1000 μm 일 수 있고, 10 μm 내지 1000 μm 일 수 있고, 10 μm 내지 750 μm 일 수 있고, 10 μm 내지 500 μm 일 수 있고, 10 μm 내지 250 μm 일 수 있고, 50 μm 내지 500 μm 일 수 있고, 100 μm 내지 500 μm 일 수 있고, 150 μm 내지 500 μm 일 수 있고, 50 μm 내지 300 μm 일 수 있고, 100 μm 내지 300 μm 일 수 있고, 150 μm 내지 300 μm 일 수 있고, 170 μm 내지 250 μm 일 수 있고, 170 μm 내지 220 μm 일 수 있고, 190 μm 내지 220 μm 일 수 있고, 가장 바람직하게는 200 μm 일 수 있다.
- [0077] 상기 두 장의 전도성 금속 박판의 서로 대향하는 금속 면들 중 최소한 일부에 또는 상기 구조물의 표면에 금속 이온의 전착을 활성화하기 위한 전착유도층을 형성할 수 있다. 예를 들어, 리튬 이온전지의 경우, 리튬 이온의 전착을 활성화하기 위하여 친리튬(lithiophilic) 성질을 갖는 것으로 알려진 산화아연, 실리콘, 황 등이 사용될 수 있으며, 리튬의 전착을 도울 수 있는 다른 물질의 사용도 가능하다.
- [0078] 또한, 상기 전착유도층의 전착유도 기능을 극대화하기 위하여 나노 또는 마이크로미터 스케일의 돌기 형태로 제작하여 표면적을 최대화시킬 수 있다.
- [0080] 한편, 상기 두 장의 전도성 금속 박판의 사이 공간에 전착 대상 금속을 복합하여 제작하는 형태로 변형할 수도 있다. 예를 들어, 리튬이온 전지의 경우, 리튬 박을 사이 공간에 삽입하거나 공간 확보를 위해 삽입되는 구조물을 리튬 금속으로 코팅 또는 복합하는 방식으로 구현할 수 있다.
- [0081] 금속-황 또는 금속-공기 전지와 같이 이차전지의 구동 원리 상 전착 대상 금속을 음극에 포함된 형태로 제작되어야 하는 전지에 응용하는 경우, 이러한 방식을 통하여 음극에 전착 대상 금속을 복합된 형태로 구현할 수 있으며, 금속 이온의 비가역적 손실을 음극으로부터 보상하고자 하는 경우에 있어서 방안으로 보완될 수 있다.
- [0083] 상기 음극 구조체는 금속 이온을 매개로 하는 이차전지, 예를 들어 리튬이온전지, 나트륨이온전지, 알루미늄이온전지, 마그네슘이온전지, 칼슘이온전지, 칼륨이온전지 등에 적용이 가능하다.
- [0084] 상기 전도성 금속 박판은 집전체로서, 상용의 리튬이온전지의 경우 구리 박이 바람직하나, 그 외에 전도성을 갖는 금속, 예를 들어 알루미늄, 철, 스테인리스, 니켈, 은, 금, 마그네슘, 티타늄 및 이들의 금속을 기반으로 하는 합금 등을 사용할 수도 있다.
- [0085] 상기 전착방지층은, 금속 이온이 전도성 금속 박판으로부터 이동해오는 전자에 의해 환원되고 전착되는 것을 억제할 수 있도록, 전자의 이동을 차단함으로써 금속 이온의 환원 및 전착을 방지하기 위하여 절연성을 가질 수 있다.
- [0086] 상기 전착방지층은 절연성을 가진 재료이면 금속, 세라믹, 폴리머 등을 사용할 수 있으며, 리튬이온전지의 경우, 소립성(Lithophobic) 표면 특성을 갖는 것이 더욱 바람직하다. 또한, 전극의 무게를 줄이기 위하여 폴리머 재료, 일 구체예에서 PVA 또는 PVC가 사용될 수 있고, 세라믹 계통의 고체 전해질 절연층의 사용도 가능하다.
- [0088] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 이차전지용 음극 구조체는, 리튬이차전지의 경우, 리튬 금속의 전착 위치가 두 장의 전도성 금속 박판 사이 공간으로 한정되므로, 리튬이 수지상 성장하여 분리막을 뚫고 전지의 단락을 유발하거나, 수지상 성장을 통해 전해질 계면이 증가함으로써 전해질의 지속적 분해를 유발하는 등의 기존의 금속

음극의 문제를 극복할 수 있는 효과가 있다.

- [0089] 또한, 리튬 금속의 전착 및 탈착이 음극 구조체를 구성하는 두 장의 금속 박판 사이 공간에서 이루어짐으로써, 전체 전극의 부피가 일정하게 유지되어 내구성이 우수한 효과가 있다.
- [0090] 따라서, 본 발명에 따른 이차전지용 음극은 고용량의 금속충전 가능한 특성을 갖는 동시에 수명 및 안정성이 개선되는 우수한 효과를 갖는다.
- [0092] 본 발명의 다른 일 측면에서는,
- [0093] 두 장의 전도성 금속 박판을 준비하는 단계;
- [0094] 상기 두 장의 전도성 금속 박판의 각각의 일면에 전착방지층을 도포한 후 구멍을 형성하는 단계;
- [0095] 상기 두 장의 전도성 금속 박판의 상기 전착방지층이 도포된 면의 반대편 금속 면이 서로 대향하도록 배치하되 그 사이의 공간이 확보되도록 조립하는 단계;를 포함하는, 본 발명의 일 측면에서 제공되는 이차전지용 음극 구조체의 제조방법을 제공한다.
- [0096] 이때, 상기 두 장의 전도성 금속 박판 조립 과정에서, 전착방지층은 상기 두 장의 금속 박판의 사이 공간의 반대편인 대극 방향 면에 형성되어야 하며, 이로써 금속 이온이 상기 음극 구조체의 대극 방향 면에 전착 및 탈착되는 것이 방지될 수 있게 된다.
- [0097] 또한, 상기 구멍을 형성하기 이전에, 상기 두 장의 전도성 금속 박판의 각각의 일면에 도포한 전착방지층을 건조시키는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 전착방지층은 건조 후 평균 두께가 전술한 바와 동일하게 0.1 μm 내지 100 μm 일 수 있고, 0.1 μm 내지 50 μm 일 수 있고, 0.1 μm 내지 20 μm 일 수 있고, 0.1 μm 내지 15 μm 일 수 있고, 1 내지 100 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 50 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 20 μm 일 수 있고, 1 μm 내지 15 μm 일 수 있고, 3 μm 내지 100 μm 일 수 있고, 3 μm 내지 50 μm 일 수 있고, 3 μm 내지 20 μm 일 수 있고, 3 μm 내지 15 μm 일 수 있고, 3 μm 내지 12 μm 일 수 있고, 5 μm 내지 20 μm 일 수 있고, 5 μm 내지 15 μm 일 수 있고, 5 μm 내지 12 μm 일 수 있고, 5 μm 내지 11 μm 일 수 있고, 가장 바람직하게는 10 μm 일 수 있다.
- [0098] 상기 두 장의 전도성 금속 박판 사이에 공간을 확보하는 단계는 상기 두 장의 전도성 금속 박판 사이에 구조물을 구비시키는 단계를 포함할 수 있다.
- [0099] 상기 구조물은 사이 공간을 안정적으로 형성시킬 수 있는 형상이라면 제한없이 적용 가능하며, 입자상, 섬유상 또는 메쉬 형태를 갖는 것일 수 있다.
- [0100] 상기 메쉬 형태의 구조물을 채택한 경우, 메쉬의 각 빈 공간과 상기 전도성 금속 박판 및 전착방지층에 형성된 각 구멍의 위치가 일치하도록 위치를 조절하는(alignment) 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0102] 본 발명의 또 다른 일 측면에서는,
- [0103] 본 발명의 일 측면에서 제공되는 이차전지용 음극 구조체를 음극으로 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0105] 본 발명의 일 측면에서 제공하는 음극 구조체는, 리튬이차전지의 경우, 리튬 금속의 전착 위치가 두 장의 전도성 금속 박판 사이 공간으로 한정되므로, 리튬이 수지상 성장하여 분리막을 뚫고 전지의 단락을 유발하거나, 수지상 성장을 통해 전해질 계면이 증가함으로써 전해질의 지속적 분해를 유발하는 등의 기존의 금속 음극의 문제를 극복할 수 있는 효과가 있다.
- [0106] 또한, 리튬 금속의 전착 및 탈착이 음극 구조체를 구성하는 두 장의 금속 박판 사이 공간에서 이루어짐으로써, 전체 전극의 부피가 일정하게 유지되어 내구성이 우수한 효과가 있다.
- [0107] 따라서, 본 발명에 따른 이차전지용 음극은 고용량의 금속충전 가능한 특성을 갖는 동시에 수명 및 안정성이 개선되는 우수한 효과를 갖는다.

- [0110] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 상세히 설명한다.
- [0111] 단, 후술하는 실시예 및 실험예는 본 발명을 일 측면에서 구체적으로 예시하는 것일 뿐, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0114] <실시예 1> 본 발명의 음극 구조체, 및 이를 포함하는 전지 제작
- [0115] 두 장의 구리 박판을 준비하여, 두 장의 금속 박판 모두 한쪽 면에 전착방지 물질인 폴리비닐알코올(PVA) 수용액을 도포하여 건조시킨 후 직경이 약 200 μm 인 미세한 구멍들을 가공하였다.
- [0116] 니켈 도금된 나일론 메쉬를 구리 박판 사이 공간 확보를 위한 구조물로 준비하였다. 메쉬의 표면을 전착유도물질인 산화아연으로 코팅하였는데, 표면적의 증가를 위해 산화아연층은 나노막대 입자들의 돌기 형태로 구성되도록 하였다. 상기 메쉬에 70 μm 두께의 리튬 박을 겹쳐 압착함으로써, 소량의 리튬 금속과 메쉬가 복합되도록 하였다.
- [0117] 상기 리튬-메쉬 복합체를 상기 두 장의 구리 박판의 PVA 층이 형성되지 않은 금속 면 사이에 삽입하여, 최종적으로 도 1에 도시한 바와 같이, 전착방지층이 일면에 코팅되고 구멍을 형성한 두 장의 구리 박판 사이에 전착유도층이 표면에 형성된 메쉬와 리튬 금속의 복합체가 삽입된 형태의 구조체를 제작하였다.
- [0118] 구조체 제작에 사용된 구리 박의 두께는 6 μm 이고, PVA 코팅층의 건조 후 두께는 10 μm 가 되도록 도포량을 조절하였다. 사용된 니켈 메쉬는 #30 규격으로 메쉬의 두께는 약 200 μm 이고, 리튬 박의 두께는 70 μm 이었다.
- [0119] 두 장의 구리 박판, 리튬 박 및 니켈 메쉬는 모두 코인셀 제작 규격에 맞춰 14 mm 직경의 원형으로 펀칭하였으며, 따라서 이들을 조합한 구조체 또한 $\Phi 14$ mm로 제작되었다. 이 구조체를 전극으로 사용하고 0.5 mm 두께의 리튬 칩을 대극으로 사용하여 2032형 코인 전지를 제작하였다.
- [0121] <실시예 2> 본 발명의 음극 구조체 및 이를 포함하는 전지 제작
- [0122] 상기 실시예 1에 있어서, 구조물인 니켈 도금된 나일론 메쉬 표면에 전착유도 물질인 산화아연을 코팅하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 구조체를 제작하였다.
- [0124] <실시예 3> 본 발명의 음극 구조체 및 이를 포함하는 전지 제작
- [0125] 상기 실시예 1에서, 집전체인 두 장의 구리 박판의 표면에 전착방지 물질인 PVA를 코팅하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 음극 구조체를 제작하였다.
- [0127] <비교예 1> 흑연 음극제를 포함하는 전지 제작
- [0128] 상용의 흑연 음극을 비교 대상으로 평가하였다. 상용 천연 흑연 음극제, 바인더, 도전제가 8:1:1 중량비로 구성되는 슬러리를 6 μm 두께의 구리 박판 집전체에 도포 후 건조하였다. 이를 압연 및 $\Phi 14$ mm 크기로 펀칭하고, 80℃에서 24시간 진공 건조 후 이를 전극으로 사용하여 2032형 코인셀을 제작하였다. 단위 집전체 면적당 음극제의 도포량은 $20 \pm 5 \text{ mg/cm}^2$ 범위에서 제어하였다. 흑연을 음극활물질로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일한 조건으로 코인셀을 제작하였다.
- [0130] <비교예 2> 단일의 금속 집전체를 사용한 음극을 포함하는 전지 제작
- [0131] 음극 구조체 대신, 단일의 구리 박판 집전체만을 사용하여, 구리 박판 표면에서 리튬이 노출된 형태로 전착되는 방식의 전극을 사용하였다. 그 외에는 실시예 1과 동일한 조건으로 코인셀을 제작하였다.
- [0133] <실험예 1> 리튬의 전착 위치 확인

[0134] 본 발명의 실시예를 통하여 리튬 전착 시 수지상 성장이 확장되는 것을 억제하고 전극의 부피 변화를 방지할 수 있는 새로운 음극 구조체를 제안하였다. 이러한 전극 구조를 통하여 리튬이 전극의 전면이 아니라 배후의 내부 공간에 전착되도록 유도하고, 이로부터 수지상 성장물이 양극 방향으로 돌출하는 문제 및 수지상 성장에 의해 지속적 전해질 분해 반응을 일으키는 것을 억제하는 것을 의도하였다. 즉, 리튬금속음극을 안전하게 장수명으로 사용함으로써 기존의 상용 흑연 음극 대비 고용량, 고출력, 장수명, 안전성이 우수한 이차전지용 음극을 구현하고자 하였으며, 이러한 발명의 의도가 구현되었는지 여부를 실시예 및 비교예를 통한 샘플 제작과 평가를 통해 점검하였다.

[0135] 보다 구체적으로, 상기 실시예 1 및 비교예 1에서 제작한 코인셀을 $-0.05 \sim 0.50$ V의 전압 범위에서 1.5 mA(단위면적당 환산 시 1.0 mA/cm^2) 및 15 mA(면적당 환산 시 10 mA/cm^2)의 전류로 충방전을 실시하여 용량을 측정하였다. 실시예 1의 경우, 구조체 내부에서만 전착이 일어나는 것을 본 발명에서 의도하므로, 외면에 리튬이 전착되지 않는 범위에서 구조체가 수용할 수 있는 리튬의 전착량을 평가하고, 이로부터 용량을 환산하였다. 이후 15 mA의 전류(단위면적당 환산 시 10 mA/cm^2 의 전류)로 30분간 충전 30분간 방전의 조건으로 ± 0.50 V 전압 제한 범위에서 충방전을 반복하였다. 이는 7.5 mAh (단위면적당 환산 시 5.0 mAh/cm^2)의 용량을 2 C의 율속으로 반복 구동한 것에 해당된다. 이와 같은 조건으로 총 1000회의 사이클 구동 테스트하였다.

[0136] 본 발명의 핵심 개념인, 구조체 내부 공간으로의 리튬 전착 및 구조체 외면에서의 리튬 전착억제의 기능이 구현되었는지 여부를 확인하기 위하여, 실시예 1의 코인셀을 100번의 충방전 사이클 후 리튬이 전착된 상태에서 해체하였다. 이로부터 추출한 전극 샘플을 분해하여, 구리 박판의 전착방지층이 형성된 외면, 그 반대편의 내면, 구조물인 메쉬의 표면을 각각 관찰하여 리튬의 전착 상태를 파악하였다. 이로부터, 리튬의 전착이 본 발명에서 의도한 바와 같이 음극 구조체의 내부로 유도 및 한정되는지 여부를 판별하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0137] 관찰 결과, 도 4에 제시한 바와 같이, 구조체의 외면, 즉 PVA가 코팅된 양전극 방향 면에서는 리튬의 전착이 나타나지 않았다(도 4의 [1]). 반면, 그 반대편의 구리 박판이 서로 대향하는 면 및 공간 확보를 위해 삽입된 메쉬 표면에는 다량의 리튬이 전착되어 있는 것을 볼 수 있다(도 4의 [2], [3]). 이로부터, 본 발명에서 의도한 바와 같이 리튬의 전착이 구조체 내부로만 제한되고, 음극 구조체의 외부로는 리튬의 성장이 이루어지지 않으며, 따라서 전착 리튬이 내부 공간에 갇힘으로써 수지상 성장이 외부로 확장되는 것을 억제할 수 있는 효과를 확인하였다.

[0139] <실험예 2> 리튬이온전지 음극으로서의 성능 평가 (1)

[0140] 실시예 1 및 비교예 1에 대하여, 리튬이온전지 음극으로서 성능 평가 결과를 아래의 표에 요약하였다.

[0141] 일반적으로 음극의 용량은 음극 활물질의 무게당 용량으로 환산하지만, 본 발명에서 제안하는 음극 구조체는 집전체를 포함하여 구성되므로, 본 실험예에서는, 음전극 전체의 무게를 기준으로 전극의 무게당 용량을 환산하였다. 즉 전하의 저장 용량을 실시예 1의 경우는 음극 구조체 무게(집전체 + 메쉬 무게)로, 비교예 1 또한 용량을 전체 음극의 무게(집전체 + 흑연 활물질 무게)로 나누어 무게당 용량을 계산하였다. 사이클 수명의 경우, 총 1000회의 사이클을 평가하였으며, 마지막 사이클에서 여전히 정상 구동되는 경우는 1000회 이상 (>1000)으로 표기하였고, 내부 단락 등이 발생하여 정상 동작하지 않는 경우는 그 지점까지의 총 구동 횟수를 수명으로 표기하였다. 이상의 기준으로부터의 실시예 1 및 비교예 1에 대한 성능 평가 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

		용량 (mAh/g*)		사이클 수명 (회) 15 mA (2 C) 구동
		1.5 mA 구동	15 mA 구동	
실시예 1 : 본 발명의 구조체	#1	735	701	>1000
	#2	750	715	>1000
	#3	721	698	>1000
	#4	788	751	>1000
	#5	767	735	>1000

비교예 1 : 상용 흑연 음극	#1	244	191	520
	#2	252	208	424
	#3	262	207	605
	#4	239	186	>1000
	#5	237	179	788

[0145] *무게 당 용량 계산 시 집전체를 포함하는 음극 전체의 무게를 기준으로 함.

[0147] 각 5개 샘플의 실시예 1과 비교예 1의 평가 결과의 비교로부터, 본 발명에서 제안하는 음극은 기존의 상용 흑연 음극에 비해 1.5 mA의 저전류 구동에서는 약 3 배, 15 mA의 급속 구동에서는 약 3.7배 이상의 무게당 용량을 제공하여 높은 에너지 밀도의 구현이 가능하였다. 특히, 본 발명의 음극은 구동 율속의 증가 시 용량의 손실이 약 5%로 비교예의 약 22%에 비해 훨씬 작으므로 급속 충방전 조건에서 더욱 우수한 성능을 나타내는 것으로 평가되었다. 15 mA의 전류로 사이클 테스트 결과, 실시예 1의 샘플은 5개 모두 1000회의 사이클까지 구동 가능하였으나, 비교예의 경우는 1개 샘플을 제외하고는 모두 그 이전에 정상적인 작동이 중지되었다. 이는 본 발명의 음극이 기존의 흑연 음극 대비 사이클 수명이 우수함을 나타낸다.

[0148] 이상, 본 발명에서 제안한 실시예 1과 상용 흑연 음극인 비교예 1의 평가 결과를 종합하여, 본 발명의 제안은 기존의 상용 음극 대비 높은 에너지 밀도, 우수한 급속 충방전 성능, 향상된 내구성 및 사이클 수명을 제공하며, 이러한 기술의 적용을 통하여 성능이 향상된 이차전지를 구현할 수 있을 것임을 확인하였다.

[0150] <실험예 3> 리튬이온전지 음극으로서의 성능 평가 (2)

[0151] 실시예 1 및 비교예 2에 대하여, 전지의 사이클 성능을 평가하고 그 결과를 도 5에 도시하였다.

[0152] 실시예 1 및 비교예 2의 샘플을 준비하여, 15 mA의 전류(단위면적당 환산 시 10 mA/cm²의 전류)로 30분간 충전 30분간 방전의 조건으로 ± 0.50 V 전압 제한 범위에서 충방전을 반복하였다. 이는 7.5 mAh(단위면적당 환산 시 5.0 mAh/cm²)의 용량을 2 C의 율속으로 반복 구동한 것에 해당된다.

[0154] 비교예 2는 리튬금속의 전착 및 탈착을 이용하는 리튬 금속음극의 일반적인 형태로, 특별한 구조체를 사용하지 않고, 대극 방향의 집전체 표면에서 리튬의 전착 및 탈착이 일어나는 방식으로 구동된다.

[0155] 반면, 실시예 1의 본 발명에서 제안하는 음극 구조체는 집전체로 사용되는 두 장의 금속 박판 사이에 공간을 형성하고, 그 공간 내에서 리튬의 전착 및 탈착이 일어나는 특징을 갖는다. 따라서, 일반적인 리튬 금속음극의 경우 전착 리튬의 수지상 성장이 대극 방향으로 진행하여 단락을 유발하는 반면, 본 발명에서 제안한 구조는 리튬의 수지상 성장이 음극 구조체 내부 공간에 가워지므로 단락을 예방하는 효과를 기대할 수 있다.

[0157] 도 5에 도시된 바와 같이, 실시예 1 및 비교예 2의 사이클 평가 결과, 실시예 1의 경우 안정한 충방전 구동을 지속하는 한편, 비교예 2의 경우 구동 중 전지 내부 단락이 발생하여 이상 거동을 나타냈다. 이로부터, 본 발명에서 제안한 음극 구조가 전지의 구동 내구성이 개선되는 우수한 효과가 있음을 확인하였다.

[0159] <실험예 4> 음극 부피 변화 평가

[0160] 실시예 1 및 비교예 2에 대하여, 금속 이온의 전착 및 탈착에 따른 음극 부피변화를 아래와 같이 평가하였다.

[0161] 실시예 및 비교예에 대한 각각 5개의 코인셀을 15 mAh 용량만큼 충전 및 방전 상태, 즉 리튬의 전착 및 탈착 상태에서 해체하여 전극의 두께를 측정하고 그 결과를 표 2에 제시하였다.

표 2

		두께 (μm)		전극 두께 변화율(%) (전착 → 탈착 시)
		전착	탈착	
실시에 1 : 본 발명의 구조체	#1	255	245	3.9
	#2	234	230	1.7
	#3	241	235	2.5
	#4	228	220	3.5
	#5	247	235	4.9
비교예 2 : 일반적 형태의 리튬금속음극	#1	152	7	95.4
	#2	120	8	93.3
	#3	112	8	92.9
	#4	170	10	94.1
	#5	95	8	91.6

상기 표 2에 따르면, 비교예 2의 경우 리튬의 전착 후 탈착 시 전극 두께의 평균 93.5%가 감소하는 반면, 실시예 1의 경우는 3.3%만이 감소하여 전극의 두께 변화가 매우 작은 효과가 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에서 제안한 음극 구조가 음극 구조체 내부에서의 금속 이온의 전착 및 탈착을 유도하여 음극 부피 변화를 억제할 수 있는 효과를 알 수 있었다.

<실험예 5> 전착방지층 및 전착유도층의 유효성 평가

실시에 1 내지 3을 대상으로, 전착방지층 및 전착유도층 형성에 따른 효과를 평가하고 그 결과를 도 6에 도시하였다.

15 mA의 전류(단위면적당 환산 시 10 mA/cm²의 전류)로 30분간 충전 30분간 방전의 조건으로 ±0.50 V 전압 제한 범위에서 충방전을 반복하였다. 이와 같은 조건으로 총 100회의 사이클 구동한 후, 음극 구조체의 집전체 외면을 관찰하였다.

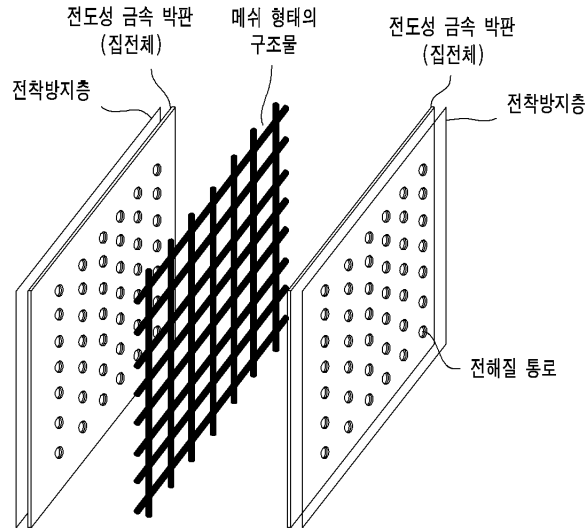
도 6에 각 경우에 대하여 100 사이클 구동 후 음극 구조체의 집전체 외면에 대하여 관찰한 사진을 도시하였다. 도 6의 [1]에 도시한 실시예 1의 경우는 본 발명에서 의도한 바와 같이 전착방지층이 형성된 집전체 외면에 리튬의 전착이 전혀 없는 반면, 도 6의 [2]의 전착방지층이 형성되지 않은 실시예 3의 경우는 집전체 외면에 다량의 리튬이 전착되어 있음이 관찰되었다. 이로부터 구조체 외면에 형성하는 전착방지층이 리튬의 전착 위치를 제어함에 있어 주요한 작용을 함을 확인할 수 있다.

도 6의 [3]의 실시예 2의 경우에는 집전체인 구리 박판의 외면에서 일부 전착된 리튬이 관찰되었다. 이로부터 구조체 내부에 형성하는 전착유도층 또한 리튬의 전착 위치 제어에 효과가 있음을 확인할 수 있다.

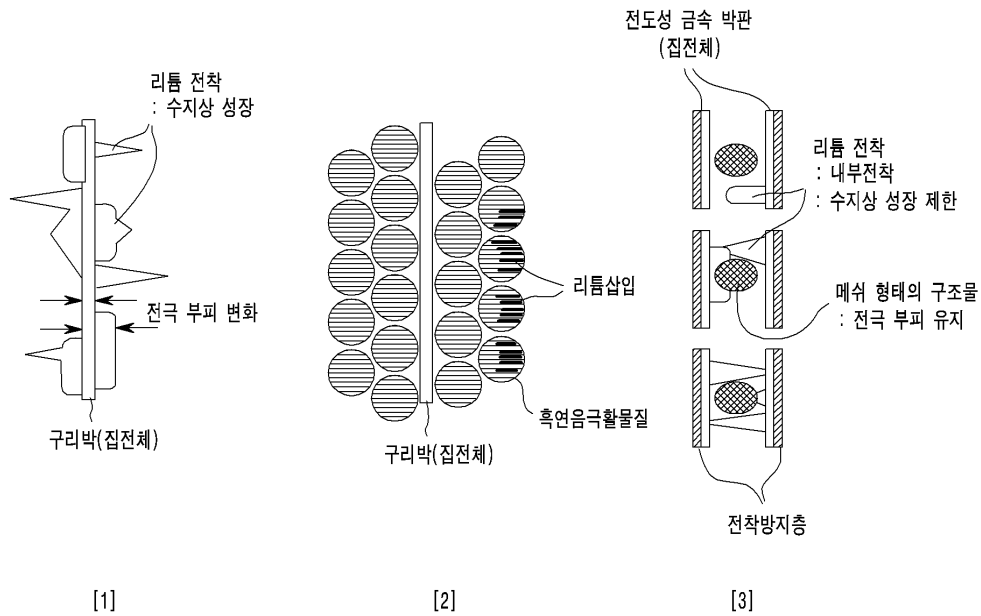
따라서, 본 발명에서 제안하는 음극 구조체에서 집전체인 두 장의 금속 박판의 외면에 전착방지층 및 구조체 내부 공간에 전착유도층을 형성하는 것이 리튬의 전착 위치를 구조체 내부로의 제어에 하는데 주요한 효과가 있으며, 두 경우를 함께 적용 시 그 효과가 극대화될 수 있음을 확인할 수 있었다.

도면

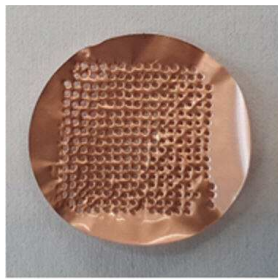
도면1



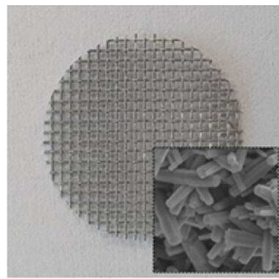
도면2



도면3



[1]

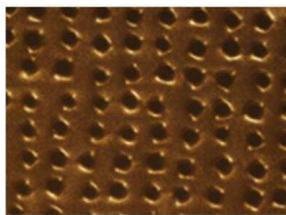


[2]



[3]

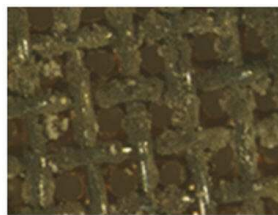
도면4



[1]

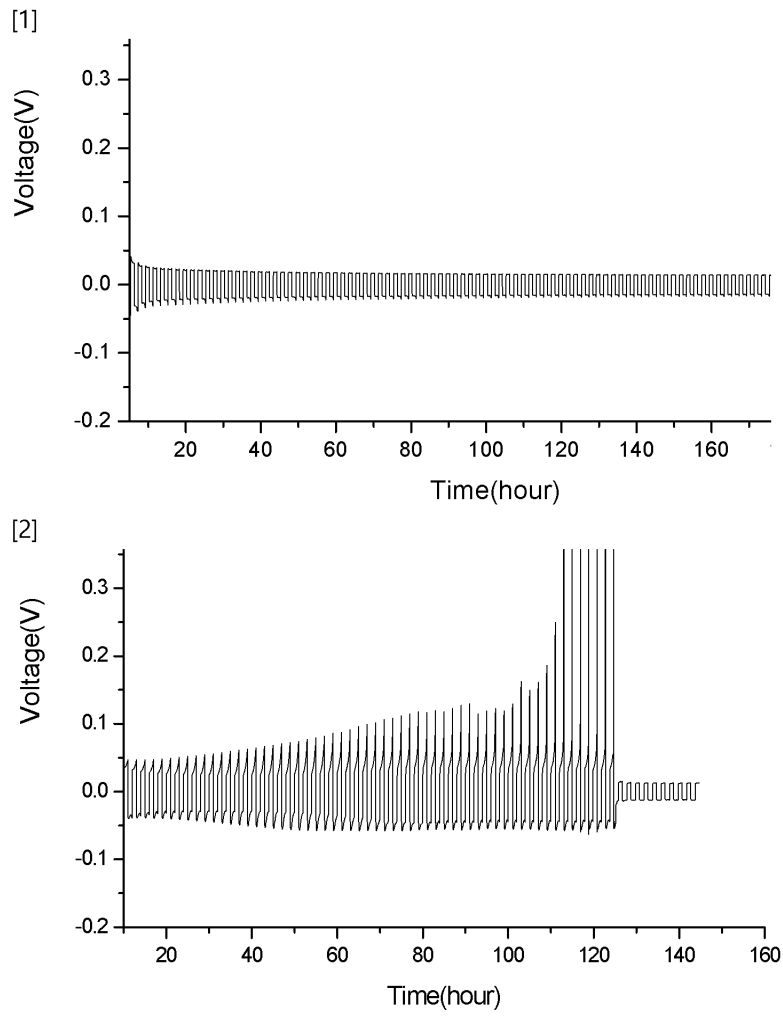


[2]



[3]

도면5



도면6

