



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0092804
(43) 공개일자 2020년08월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B21B 27/00 (2006.01) B21B 1/22 (2006.01)
B21B 27/02 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01) H01M 4/04 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/1395 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01) H01M 4/70 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B21B 27/005 (2013.01)
B21B 1/227 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0010183

(22) 출원일자 2019년01월25일

심사청구일자 2019년01월25일

(71) 출원인

한밭대학교 산학협력단

대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

유명현

대전광역시 유성구 농대로 55 대동빌리지 G동 3호

윤별희

세종특별자치시 조치원읍 새내5길 15, 202호

진다희

대전광역시 중구 태평로 89 삼부아파트5단지 53동 113호

(74) 대리인

특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 18 항

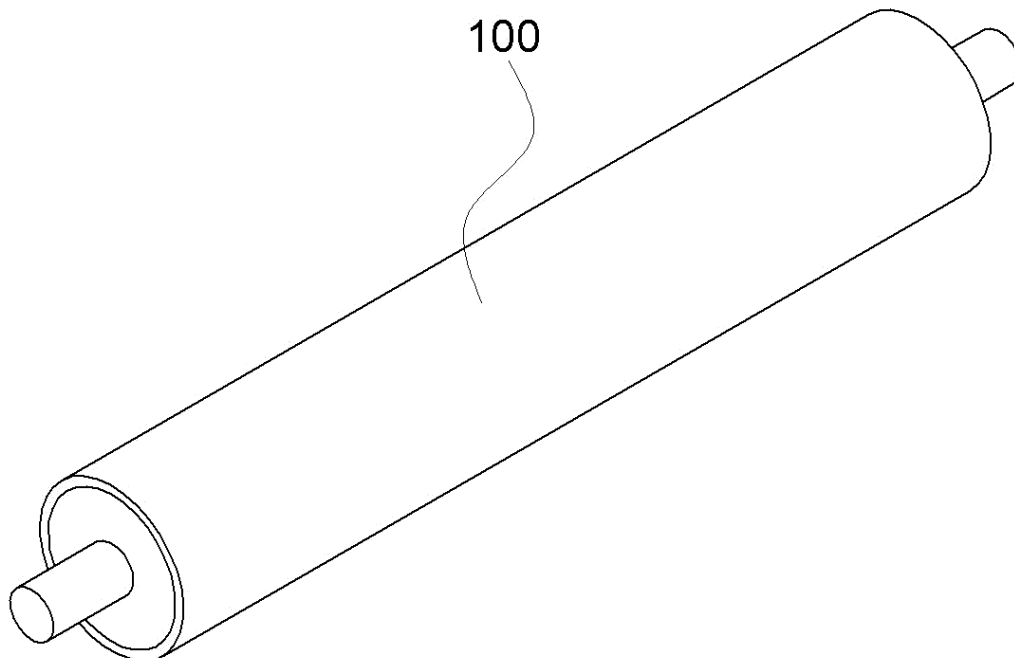
(54) 발명의 명칭 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템 및 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극 압연용 이중 롤러 시스템 및 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명의 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극 압연용 이중 롤러 시스템은 미리 결정된 진행방향으로 진행되는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 압연하는 전기화학소자 집

(뒷면에 계속)

대표도 - 도2



전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템에 있어서 상기 진행방향에 수직 방향으로 연장되어 형성되는 원기둥 형상이고 옆면이 편평한 표면으로 이루어지는 제 1 롤러와, 상기 진행방향에 수직 방향으로 연장되어 형성되는 원기둥 형상이고 옆면에 요철을 포함하고 상기 제 1 롤러와 상기 진행방향으로 일정 간격 이격되어 배치되는 제 2 롤러를 포함한다. 또한, 본 발명의 패터닝된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법은, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 제 1 롤러로 가압하여 평탄화된 표면을 가지는 금속 포일을 제조하는 단계, 및 상기 금속 포일을 제 2 롤러로 가압하여 상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 표면에 요철을 형성하는 패터닝 단계를 포함한다. 본 발명은 상기와 같은 구성과 제조방법에 의하여 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속에 패터를 형성하여 이차전지의 충방전 과정 중 형성되는 덴드라이트를 억제할 수 있어 전지의 수명 향상을 도모하고 안정성을 높이는 효과가 있다.

(52) CPC특허분류

B21B 27/021 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 10/054 (2013.01)

H01M 4/0435 (2013.01)

H01M 4/134 (2013.01)

H01M 4/1395 (2013.01)

H01M 4/661 (2013.01)

H01M 4/70 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1425115769

부처명 중소벤처기업부

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 산학협력기술개발사업

연구과제명 패터닝된 리튬금속 전극의 성능 향상을 위한 전해질 요소기술 개발

기 여 율 1/1

주관기관 리베스트

연구기간 2017.12.01 ~ 2018.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

미리 결정된 진행방향으로 진행하는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 압연하는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템에 있어서,

상기 진행방향에 수직 방향으로 연장되어 형성되는 원기둥 형상이고 옆면이 편평한 표면으로 이루어지며, 상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 일면을 압연하는 제 1 롤러; 및

상기 진행방향에 수직 방향으로 연장되어 형성되는 원기둥 형상이고 옆면에 요철을 포함하며, 상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 일면을 압연하고 상기 제 1 롤러와 상기 진행방향으로 일정 간격 이격되어 배치되는 제 2 롤러;

를 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 제 1 롤러 및 상기 제 2 롤러는,

상기 제 1 롤러가 상기 제 2 롤러의 상기 진행방향의 전방에 위치되는 것을 특징으로 하는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템은,

상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 타면에 지지부를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 제 1 롤러의 옆면의 표면 조도는,

1 μm 이하인 것을 특징으로 하는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 제 2 롤러의 요철의 높이는,

0.1 내지 1,000 μm 이며,

상기 제 2 롤러의 요철간 간격은 0.01 내지 100 μm 인 것을 특징으로 하는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 제 2 롤러의 요철은,

구형, 원뿔형, 원추형, 원통형, 다각뿔형, 다면체형 또는 길게 선형으로 연장되는 벽면 중에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템.

청구항 7

제 5항에 있어서,

상기 제 2 롤러의 요철이 이루는 패턴은 직선 형태, 곡선 형태, 다각형 형태, 원형 형태 또는 이들이 혼합된 형태의 배열 중에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템.

청구항 8

패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법에 있어서,

전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 제 1 롤러로 가압하여 평탄화된 표면을 가지는 금속 포일을 제조하는 단계, 및

상기 금속 포일을 제 2 롤러로 가압하여 상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 표면에 요철을 형성하는 패턴닝 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법.

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속은,

금속 필름, 금속 파우더 또는 금속 파우더를 포함하는 합체층으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상인 것을 특징으로 하는 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 금속 파우더를 포함하는 합체층은,

Super-P, 아세틸렌 블랙, 기상 성장 탄소섬유, 탄소 미분체, 그래핀, 탄소 나노튜브, 금속 나노입자 페이스트 및 ITO 페이스트로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 도전재를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법.

청구항 11

제 8항에 있어서,

상기 금속 포일의 두께는,

0.1 μm 이상인 것을 특징으로 하는 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법.

청구항 12

제 8항에 있어서,

상기 제 1 롤러는,

전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 100 kPa 내지 1 MPa 의 압력으로 가압하는 것을 특징으로 하는 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법.

청구항 13

제 8항에 있어서,

상기 제 1 롤러로 가압되어 평탄화된 상기 금속 포일의 표면의 표면조도는 1 μm 이하인 것을 특징으로 하는 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법.

청구항 14

제 8항에 있어서,

상기 제 2 롤러는,

상기 금속 포일에 대해 100 kPa 내지 1 MPa 의 압력으로 가압하는 것을 특징으로 하는 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법.

청구항 15

제 8항에 있어서,

상기 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법은,

상기 표면 평탄화 단계에 선행하여, 상기 제 1 롤러와 접하는 상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 표면에 복합전해질층을 도포하는 도포 단계;

를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법.

청구항 16

제 15항에 있어서,

상기 복합전해질층은,

전해질 및 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법.

청구항 17

제 15항에 있어서,

상기 복합전해질층의 금속 표면적 당 함량은 1~300 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ 인 것을 특징으로 하는 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법.

청구항 18

제 16항에 있어서,

상기 전해질은,

리튬염, 나트륨염 및 칼륨염으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 알칼리금속염을 포함하며,

상기 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 감마부틸로락톤, 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 디메틸설폭사이드로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 패턴화된 금속 포일의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극 압연용 이중 롤러 시스템 및 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 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 한다. 그러나 기존 상용화된 이차전지의 성능으로는 이러한 요구를 대응하기에 한계가 있는 상황이다.

[0003] 이에 따라 기존 이차전지의 출력 및 에너지 밀도를 뛰어 넘을 수 있는 차세대 이차전지의 기술적 대안이 필요하여 많은 대안이 제시되었으며, 그 중 가장 많이 사용되고 있는 기술은 리튬 이차전지에 관한 것이다.

[0004] 그러나 이러한 리튬 이차전지는 그 이론 용량이 다른 이차전지와 비교하여 상대적으로 매우 높은 장점을 갖고 있음에도 충/방전 사이클이 거듭될수록 덴드라이트 형성에 의해 전지의 수명이 저하되는 치명적 문제가 존재한다. 구체적으로, 충/방전 시 금속 전극 표면에 금속이온의 산화환원에 의해 축적되어 금속 덴드라이트(Dendrite)가 성장하고, 이러한 덴드라이트 또는 탈리된 덴드라이트 입자에 의해 전해질 분해 및 내부 단락의 발생으로 전지의 수명을 감소시키고, coulombic 효율 또한 낮아질 뿐만 아니라 폭발의 주원인이 되어 이를 방지할 수 있는 기술이 필요하다.

[0005] 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 종래에는 요철이 형성된 롤러로 금속 전극을 압연하여 금속 전극의 표면을 패터닝 하는 방식을 채택하였고, 그 예로 한국등록특허 10-1664244 "전극의 표면에 패터를 형성하는 방법, 이 방법을 이용해 제조된 전극 및 이 전극을 포함하는 이차전지"(이하 종래기술) 이 있다. 그러나 불균일한 표면상에 롤러에 형성된 요철로 압력을 가하여 전극에 패터를 형성할 경우, 불균일한 표면으로 인한 전류밀도 변화가 있어 문제가 발생한다.

[0006] 이외에도, 금속 전극의 표면에 직접적으로 물리적 힘을 가하여 패터를 형성하는 전극의 패터형성 기술이 종래에 존재하나, 금속 전극과 스템프가 원활하게 분리되지 않아 금속 전극에 요구 패터 구조가 그대로 형성되지 못하는 치명적인 문제가 존재한다. 구체적으로, 금속 전극에 요구 패터의 반대 형상을 가지는 스템프로 금속 전극에 물리적 힘을 가할 경우, 스템프로 의해 금속 전극에 형성되는 패터의 바깥 테두리 부분부터 전단응력 등의 가해지는 힘의 백터가 다름으로 인하여 금속 전극에 패터 이외의 뒤틀림, 찢어짐, 휘어짐 등의 요구되지 않는 변형이 발생하게 된다.

[0007] 따라서 금속 전극의 덴드라이트 형성을 억제하며 수명특성을 향상을 도모하기 위해 금속 전극에 패터를 형성되, 불균일한 표면으로 인한 전류밀도 변화를 감소시키고, 금속 전극에 패터 이외의 물리적인 변형(뒤틀림, 찢김)이 발생하지 않는 금속 전극의 제조 방법에 대한 기술 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 한국등록특허 10-1664244 (2016.10.10.)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 안출된 것으로서 본 발명의 목적은, 이차전지의 충방전 과정에서 형성되는 덴드라이트를 억제하여 전지의 수명 향상을 도모하고 안정성을 높이는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템 및 패터화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법을 제공함에 있다.
- [0010] 본 발명의 다른 목적은, 패턴 형성 과정에서 발생할 수 있는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 뒤 틀림, 찢어짐과 같은 물리적 변형을 방지하는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템 및 패터화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법을 제공함에 있다.
- [0011] 본 발명의 다른 목적은, 불균일한 표면으로 인한 전류밀도 변화를 감소시키는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템 및 패터화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법을 제공함에 있다.
- [0012] 본 발명의 다른 목적은, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속에의 압연공정에 오차를 줄일 수 있는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템 및 패터화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법을 제공함에 있다.
- [0013] 본 발명의 다른 목적은, 롤러와 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 간의 탈착이 용이한 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템 및 패터화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법을 제공함에 있다.

과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템은, 미리 결정된 진행방향으로 진행되는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 압연하는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템에 있어서, 상기 진행방향에 수직 방향으로 연장되어 형성되는 원기둥 형상이고 옆면이 편평한 표면으로 이루어지며, 상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 일면을 압연하는 제 1 롤러; 및 상기 진행방향에 수직 방향으로 연장되어 형성되는 원기둥 형상이고 옆면에 요철을 포함하며, 상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 일면을 압연하고 상기 제 1 롤러와 상기 진행방향으로 일정 간격 이격되어 배치되는 제 2 롤러를 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 상기 제 1 롤러 및 상기 제 2 롤러는, 상기 제 1 롤러가 상기 제 2 롤러의 상기 진행방향의 전방에 위치되는 것을 특징으로 한다.
- [0016] 상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 타면에 지지부를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0017] 상기 제 1 롤러의 옆면의 표면 조도는, $1 \mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0018] 상기 제 2 롤러의 요철의 높이는, 0.1 내지 $1,000 \mu\text{m}$ 이며, 상기 제 2 롤러의 요철간 간격은 0.01 내지 $100 \mu\text{m}$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 제 2 롤러의 요철은, 구형, 원뿔형, 원추형, 원통형, 다각뿔형, 다면체형 또는 길게 선형으로 연장되는 벽면 중에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0020] 상기 제 2 롤러의 요철은, 상기 제 2 롤러의 요철이 이루는 패턴은 직선 형태, 곡선 형태, 다각형 형태, 원형 형태 또는 이들이 혼합된 형태의 배열 중에서 선택되는 적어도 하나인 것을 특징으로 한다.
- [0021] 또한, 본 발명의 패터화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법은, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 제 1 롤러로 가압하여 평탄화된 표면을 가지는 금속 포일을 제조하는 표면 평탄화 단계, 및 상기 금속 포일을 제 2 롤러로 가압하여 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 표면에 요철을 형성하는 패터

닝 단계를 포함한다.

- [0022] 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속은, 금속 필름, 금속 파우더 또는 금속 파우더를 포함하는 합체층인 것을 특징으로 한다.
- [0023] 상기 금속 파우더를 포함하는 합체층은, Super-P, 아세틸렌 블랙, 기상 성장 탄소섬유, 탄소 미분체, 그래핀, 탄소 나노튜브, 금속 나노입자 페이스트 및 ITO 페이스트로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 도전재를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0024] 상기 금속 포일의 두께는, 0.1 μm 이상인 것을 특징으로 한다.
- [0025] 상기 제 1 롤러는, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 100 kPa 내지 1 MPa 의 압력으로 가압하는 것을 특징으로 한다.
- [0026] 상기 제 1 롤러로 가압되어 평탄화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 표면의 표면조도는 1 μm 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0027] 상기 제 2 롤러는, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속에 대해 100 kPa 내지 1 MPa 의 압력으로 가압하는 것을 특징으로 한다.
- [0028] 상기 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법은, 상기 표면 평탄화 단계에 선행하여, 상기 제 1 롤러와 접하는 상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 표면에 복합전해질층을 도포하는 단계;를 더 포함한다.
- [0029] 상기 복합전해질층은, 전해질 및 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [0030] 상기 복합전해질층의 금속 표면적 당 함량은 1~300 $\mu\text{l}/\text{cm}^2$ 인 것을 특징으로 한다.
- [0031] 상기 전해질은, 리튬염, 나트륨염 및 칼륨염으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 알칼리 금속염을 포함하며, 상기 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 감마부틸로락톤, 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 디메틸설폭사이드로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명에 따른 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템 및 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법은, 이차전지의 충방전 과정 중 형성되는 덴드라이트를 억제하여 전지의 수명 향상을 도모하고 안정성을 높이는 효과가 있다.
- [0033] 또한 본 발명은 패턴 형성 과정에서 발생할 수 있는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 뒤틀림 또는 찢어짐과 같은 물리적 변형을 방지할 수 있으며, 불균일한 표면으로 인한 전류밀도 변화를 감소시키는 효과가 있다.
- [0034] 또한 본 발명은 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속에의 압연공정에 오차를 줄일 수 있으며, 압연 롤러와 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 간의 탈착이 용이하여 높은 수율로 높은 전지 수명을 가질 수 있는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0035] 도 1은 종래기술의 일 실시 예에 따른 압연 공정 시 사용되는 롤러를 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템의 제 1 롤러의 구조를 나타낸 사시도이다.
- 도 3은 본 발명의 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템의 제 2 롤러의 구조를 나타낸 사시도이다.
- 도 4는 본 발명의 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템의 제 1 롤러와 제 2 롤러의 배치를 나타낸 개념도이다.

도 5는 본 발명의 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법을 나타낸 개념도이다.

도 6은 본 발명의 일 예에 따른 이중 롤러의 예를 도시한 도면이다.

도 7은 본 발명의 일 실시 예와 비교 예 1, 2에 따른 금속 전극의 패턴 형성 방법을 도시한 개념도이다.

도 8은 본 발명의 일 실시 예와 비교 예 1, 2에 따른 패턴화된 금속 전극의 표면을 주사현미경으로 촬영한 이미지이다.

도 9는 본 발명의 일 실시 예와 비교 예 1, 2에 따른 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극을 사용한 전지의 충방전에 따른 수명특성을 나타낸 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 금속 전극의 패턴 형성 방법 및 이를 위한 금속 전극 패턴 형성을 롤러를 상세히 설명한다.
- [0037] 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.
- [0038] 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.
- [0039] 또한 본 발명에서 사용되는 용어의 단수 형태는 특별한 지시가 없는 한 복수 형태도 포함하는 것을 의미한다.
- [0040] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.
- [0041] 이하로, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템의 구성과 그 효과에 대해 설명하기 위해 도 2 내지 도 5를 참조한다.
- [0042] 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템은 도 2에 도시된 옆면에 평편한 표면으로 이루어지는 제 1 롤러(100) 및 도 3에 도시된 옆면에 요철을 포함하는 제 2 롤러(200)를 포함하고, 제 1 롤러(100)와 제 2 롤러(200)는 간격을 두고 인접할 수 있다. 이 때, 제 1 롤러(100) 및 제 2 롤러(200)는 연속적으로 균일한 압연을 수행하기 위해 원기둥 형상을 가지는 것이 바람직하다. 이러한 이중 압연 시스템은 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속에 패턴을 형성하여 이차전지에 금속 전극으로 활용되었을 시, 이차전지의 충방전 과정에서 형성되는 덴드라이트를 억제할 수 있어 수명 향상을 도모할 수 있으며 안정성을 높일 수 있다.
- [0043] 도 4 내지 도 5에 도시된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템의 구성에 대해 설명하면, 도 5의 (a)는 제 1 롤러(100)가 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 평탄화 하는 과정을 도시한 것이고, 도 5의 (b)는 제 1 롤러를 통해 형성된 금속 포일에 제 2 롤러(200) 패턴을 형성하는 과정을 도시한 것이다. 제 1 롤러(100) 및 제 2 롤러(200)는 동일한 회전 방향으로 구동되며, 상기 롤러들의 회전 방향의 앞쪽에 제 1 롤러(100)가 위치하고 회전 방향의 뒤쪽에 제 2 롤러(200)가 위치하는 것이 바람직하다. 이는 패턴을 형성하기 이전에 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속에 응력을 미리 가함으로써 표면을 균일하게 하여 패턴 형성 과정에서 발생할 수 있는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 뒤틀림, 찢어짐과 같은 물리적 변형을 방지하기 위함이며, 불균일한 표면으로 인한 전류밀도 변화를 감소시키기 위함이다.
- [0044] 또한, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속과 제 1 롤러(100) 및 제 2 롤러(200)가 접촉하는 면이 동일하고, 제 1 롤러(100) 및 제 2 롤러(200)와 접촉하지 않는 면에는 지지부가 위치하는 것이 바람직하다. 보다 자세하게는, 제 1 롤러(100) 및 제 2 롤러(200)가 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 상측에 구비되고 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 하측에 운동하지 않는 지지부가 위치하는 것이 바람직하다. 이는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 일면에만 패턴을 형성하기 위한 것으로, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 타면을 지지함으로써 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속에의 압연공정에 오차를 줄일 수 있는 효과가 있다. 금속 전극의 충/방전 시 덴드라이트 형성 억제를 위한 패턴 형성은 수 nm에 이를 정도로 그 패턴 구조의 정밀성이 요구되므로, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속이 밀려지거나 뜨는 현상에 의한 상술한 효과 저하에 미치는 영향은 매우 크다 할 수 있다.
- [0045] 이하로, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템의 각 롤러의 사양에 대해 설명한다.

- [0046] 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템의 제 1 롤러(100)의 옆면의 표면 조도는 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하는데, 압연하고자 하는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 표면이 $1\ \mu\text{m}$ 이상의 범위 내에 있을 때, 불균일한 표면으로 인한 전류밀도 변화를 감소시키는 효과가 발생할 수 있기 때문이다. 또한 상기와 같은 표면 조도 이하로 압연함으로써 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속은 평탄화된 표면을 가지는 금속 포일로 제조되며, 상기 금속 포일은 후속적인 패터닝 과정에서 발생할 수 있는 뒤뜰 및 찢어짐과 같은 물리적 변형이 실질적으로 억제될 수 있다.
- [0047] 또한, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템의 제 2 롤러(200)의 패턴은 요철을 포함할 수 있으며, 이의 평균 높이는 $0.1\sim 1,000\ \mu\text{m}$, 바람직하게는 $1\sim 500\ \mu\text{m}$, 보다 바람직하게는 $10\sim 100\ \mu\text{m}$ 일 수 있다. 또한, 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 요철의 크기는 제한되지 않으나, 크기가 서로 다른 패턴부가 형성 또는 반복 형성될 수 있다. 이로써, 전극 상의 표면 및 표면 더 깊은 부분까지 요철이 형성된 구조를 가져 금속 전극 표면에 형성되는 덴드라이트의 근본적인 형성을 보다 효과적으로 억제할 수 있다. 또한, 요철은 본 발명의 목적을 달성할 수 있는 범위 내에서는 제한되지 않으나, 금속 전극 표면에 연속적으로 형성될 수 있고, 불연속적으로 형성될 수 있다.
- [0048] 상기 요철의 형태는 구형, 원뿔형, 원추형, 원통형, 다각뿔형 또는 다면체형 중에서 선택될 수 있다. 요철간 간격은 $0.01\sim 100\ \mu\text{m}$, 바람직하게는 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ 일 경우, 전극 표면의 전류밀도가 보다 향상될 수 있어 좋다.
- [0049] 또한 상기 요철을 포함하는 패턴은 직선 형태, 곡선 형태, 다각형 형태, 원형 형태 또는 이들이 혼합된 형태의 배열 등을 포함할 수 있다. 구체적인 예로, 세로 직선 배열(상단 좌측), 가로 직선 배열(상단 중앙), 대각선 배열(상단 우측), 세로선 및 가로선 교차 배열(하단 좌측), 사각형 배열(하단 중앙), 원형 배열(하단 우측) 등이 있다. 하지만 이는 구체적인 일 예일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않는다.
- [0050] 제 2 롤러(200)는 표면에 상술한 요철을 포함한 패턴이 형성될 수 있고 제 2 롤러(200)의 표면의 재질은 금속, 금속 합금, 천연 고분자 및 합성 고분자 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것일 수 있다. 제 2 롤러(200)는 표면에 형성된 패턴은 덴드라이트 형성 억제를 위한 형태라면 무방하며, 예컨대 양각 및/또는 음각으로 형성된 것일 수 있다. 또한 패턴의 형성 방법은 화학적 식각, 물리적 식각, 리소그래피, 전기방사 등의 판을 깎거나 증착시키는 방법일 수 있다. 또한 이 외에도 선(線)을 이용하여 제 2 롤러(200)의 표면 자체를 패턴과 함께 형성하는 방법도 포함한다.
- [0051] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 이중 압연 시스템은 금속의 종류나 형태에 제한받지 아니하고, 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극을 연속적으로 대량 생산할 수 있는 점에서 의미를 가진다. 나아가 제1롤러 및 제2롤러가 수직 방향으로 연장되는 길이에 따라 대면적으로 균일한 전기적 특성을 가지는 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극을 연속적으로 생산할 수 있기 때문에 대용량 전기화학소자, 구체적으로 대용량 리튬 이온 이차 전지의 집전체로 바람직하게 사용될 수 있다. 상기 대용량 리튬 이온 이차 전지로는 태양광이나 지열 등의 신재생에너지로부터 생산되는 전력을 저장하기 위한 대용량 전력 저장 장치(ESS) 및 전기차용 전력 저장 장치가 예시될 수 있다.
- [0052] 이하로, 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법에 대해 설명한다.
- [0053] 상기 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법은, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 제 1 롤러(100)로 가압하여 평탄화된 표면을 가지는 금속 포일을 제조하는 표면 평탄화 단계, 및 상기 금속 포일을 제 2 롤러로 가압하여 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속에 요철을 형성하는 패턴링 단계를 포함할 수 있다. 보다 구체적으로 요철이 형성된 제 2 롤러(200)에 선행하여 요철이 없이 표면이 매끈한 제 1 롤러(100)로 압연하여 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 표면을 균일화 함으로써 보다 균일한 패턴을 형성하는 효과가 있다.
- [0054] 상기 금속은 양극 또는 음극용 집전체에 사용되는 금속으로서, 구체적인 일 예로 리튬(Li), 구리(Cu), 니켈(Ni), 스테인리스 스틸, 알루미늄(Al), 주석(Sn), 은(Ag), 금(Au), 마그네슘(Mg), 아연(Zn) 및 이의 합금으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 조합일 수 있으나 이에 제한받지 않는다.
- [0055] 보다 구체적으로 리튬을 흡장 및 방출할 수 있는 음극용 집전체 금속으로 리튬 또는 리튬과 다른 원소과의 리튬 합금일 수 있으며, 이를 통해 우수한 전기 용량을 얻을 수 있는 점에서 바람직할 수 있다. 리튬 합금을 형성할 수 있는 원소의 구체적인 일 예로, 마그네슘(Mg), 붕소(B), 알루미늄(Al), 갈륨(Ga), 인듐(In),
- [0056] 실리콘(Si), 게르마늄(Ge), 주석(Sn), 납(Pb), 비소(As), 안티몬(Sb), 비스무스(Bi), 카드뮴(Cd), 은

(Ag), 아연 (Zn), 하프늄 (Hf), 지르코늄 (Zr) 및 이트륨 (Y)에서 선택될 수 있으나 이에 제한받지 않는다.

- [0057] 또한 상기 표면 평탄화 단계에 선행하여, 제 1 롤러(100)와 접하는 상기 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 표면에 복합전해질층을 도포하는 도포 단계를 더 포함하며, 상기 복합전해질층은 전해질 및 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘을 포함할 수 있고, 상기 복합전해질층의 금속 표면적 당 함량은 $1\sim300\ \mu\text{l}/\text{cm}^2$ 일 수 있다.
- [0058] 또한, 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 복합전해질층은 전해질 및 용매로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘을 포함하여 금속 전극의 일면에 도포되는 것일 수 있다.
- [0059] 상기 전해질은 리튬염, 나트륨염 및 칼륨염으로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 알칼리 금속염을 포함한다. 구체적으로, 상기 리튬염은 LiClO_4 , LiCF_3SO_3 , LiAsF_6 , LiBF_4 , $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiPF_6 , LiSCN 및 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 상기 칼륨염은 KBF_4 , KClO_4 및 KPF_6 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다. 상기 나트륨염은 NaClO_4 , NaPF_6 , NaAlCl_4 , NaGaCl_4 , Na_2CuCl_4 , Na_2MnCl_4 , Na_2CoCl_4 , Na_2NiCl_4 , Na_2ZnCl_4 및 Na_2PdCl_4 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.
- [0060] 상기 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 감마부틸로락톤, 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 디메틸설폭사이드로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0061] 전술한 바와 같은 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법으로부터 제조된 전기화학 집전체는 리튬 이온 이차 전지의 집전체로 사용하기에 적합하며 상기 리튬 이온 이차 전지의 충방전에 따른 수명특성의 향상을 위해 유리하게 사용될 수 있다. 상기 집전체는 양극 또는 음극용 집전체로 사용될 수 있으며, 바람직하게 음극용 집전체로 사용될 수 있다. 상기 리튬 이온 이차 전지의 양극, 리튬 이온을 흡착 및 탈착할 수 있는 음극, 상기 양극과 음극 사이에 위치한 분리막 및 전해질을 포함한다.
- [0062] 본 발명의 구체적인 일 양태에 따른 리튬 이온 이차 전지에서 상기 집전체가 도입될 수 있는 이차 전지의 구조 또는 형태는 특별히 제한되지 않는다. 상기 이차 전지는 분리막을 통해 적층된 음극 및 양극을 포함하는 적층식 또는 함께 나선형으로 감긴 연속 전극 및 분리막을 포함하는 나선 권선식 구조일 수 있다.
- [0063] 이차 전지의 형태는 특별한 제한되지 않으며, 일 예로 랩톱 퍼스널 컴퓨터 등에 널리 사용되는 휴대용 원통형, 휴대폰에 사용되는 장방형, 버튼형 또는 코인형일 수 있다. 특히 유리한 구체적인 일 양태로는 이차 전지의 패키징 물질로는, 알루미늄캔, 강철캔, 적층 필름 또는 기타의 것이 사용될 수 있으나 이는 일 예일 뿐 이에 제한받지 않는다. 특히, 본 발명에 따른 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법은 대면적으로 균일한 전기적 특성을 가지는 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극을 연속적으로 생산할 수 있으며, 상기 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극은 대용량 전기화학소자, 구체적으로 대용량 리튬 이온 이차 전지의 집전체로 바람직하게 사용될 수 있다.
- [0064] 이하에서는 상기 패턴화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극의 제조방법에 적용가능한 재료 및 시스템의 사양에 대해서 보다 상세하게 설명한다.
- [0065] 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속은 금속 필름, 금속 파우더 또는 금속 파우더를 포함하는 합체층일 수 있으며, 상기 금속 파우더를 포함하는 합체층은 Super-P, 아세틸렌 블랙, 기상 성장 탄소섬유, 탄소 미분체, 그래핀, 탄소 나노튜브, 금속 나노입자 페이스트 및 ITO 페이스트로 이루어지는 군에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 도전재를 더 포함할 수 있다.
- [0066] 또한, 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속이 상기 금속 포일의 형태일 경우, 상기 금속 포일의 두께는 $1\ \mu\text{m}$ 이상인 것이 바람직하다.
- [0067] 제 1 롤러(100)는 평편한 표면으로 이루어지는 옆면을 가지며, 이러한 조건을 가지는 제 1 롤러(100)는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 $100\ \text{kPa}$ 내지 $1\ \text{MPa}$ 의 압력으로 가압하는 것이 바람직하며, 제 1 롤러(100)로 가압되어 평탄화된 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속 표면의 표면조도는 $1\ \mu\text{m}$ 이하인 것이 바람직하다. 제 1 롤러(100)는 매끄러운 표면으로 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 압연함으로써 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 표면을 균일화 하는 효과가 있다.
- [0068] 제 2 롤러(200)는 요철을 포함하는 옆면을 가지며, 이러한 조건을 가지는 제 2 롤러(200)는 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 $100\ \text{kPa}$ 내지 $1\ \text{MPa}$ 의 압력으로 가압하는 것이 바람직하다. 제 2 롤러(200)는 요철

이 형성된 표면으로 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속을 압연함으로써 전기화학소자 집전체 또는 금속 전극용 금속의 표면에 패턴을 형성하는 효과가 있다.

실시 예 1

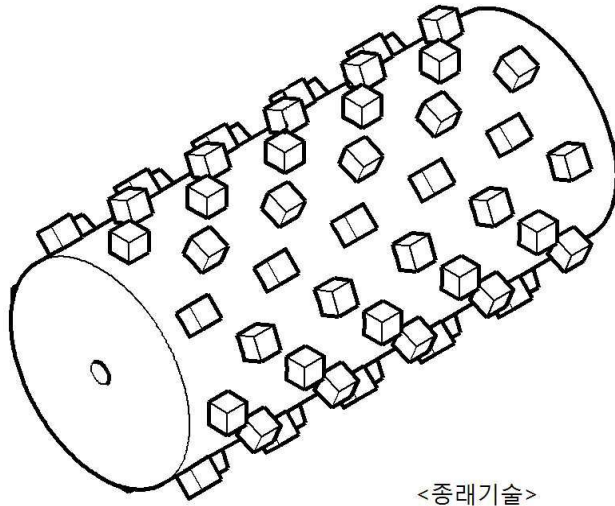
- [0069] 본 실시 예 1은 리튬 금속 전극을 제조하는 방법에 관한 것이다. 실시 예 1에서는 리튬 금속 전극과 롤러 및 패턴 롤러와의 탈착을 용이하게 하기 위해 금속 일면에 카보네이트 계열 용매 중 하나인 프로필렌 카보네이트를 도포하였다. 상기 금속 전극에 도 6의 상부에 도시된 것과 같은 롤러($a = 2\text{cm}$, $b = 4\text{cm}$, 이하 제 1 롤러)를 이용하여 금속을 균일화 하였다. 이후 상기 금속 전극에 도 6의 하부에 도시된 것과 같은 롤러($a = 2\text{cm}$, $b = 4\text{cm}$, $c = 50\mu\text{m}$, $d = 50\mu\text{m}$, $e = 50\mu\text{m}$ 이하 제 2 롤러)를 이용하여 패턴화된 리튬 금속 전극을 제조하였다.
- [0070] 실시 예 1의 경우 두 개의 롤러가 동일한 회전 방향으로 구동되며, 회전 방향의 앞쪽에 상기 제 1 롤러가 위치하고 회전 방향의 뒤쪽에 상기 제 2 롤러가 위치한다. 상술한 롤러의 배치는 도 7에 도시되어 있다.
- [0071] 위와 같은 방법을 통해 압연된 리튬 금속 전극의 표면을 주사현미경으로 관찰하였다 이 결과는 도 8에 도시되어 있다.
- [0072] 또한, 상기 패턴화된 리튬 금속 전극의 수명특성 평가를 위해, 코인형 셀을 제작하여 150회의 사이클에 대한 Capacity Retention을 측정하였다. 이 결과는 도 9에 도시되어 있다.
- [0073] 상기 코인형 셀의 양극으로는, 전이금속산화물 중 하나인 LiMn_2O_4 (Iljin Materials Korea)를 90 중량% 활물질로 사용하였고, 도전재(Super-P, Imerys) 5 중량% 및 바인더로 폴리비닐리덴 플루오르(PVdF KF-1300, Kureha) 5 중량%를 포함하여 제조하였다.
- [0074] 또한, 상기 셀의 전해질로는 1.15M의 LiPF_6 를 함유하는 용액이며, 상기 용액은 에틸렌 카보네이트 30 부피% 및 에틸메틸카보네이트 70 부피%(ENCHEN Co. Ltd, Korea)를 포함하여 제조하였고, 분리막으로는 폴리에틸렌(PE, ND-420, Asahi Kasei)을 사용하였다.
- [0075] [비교 예 1]
- [0076] 실시 예 1의 효과를 증명하기 위한 비교 예 1은 실시 예 1과 동일하나, 제 2 롤러를 사용하지 않고, 제 1 롤러만 사용하여 금속 전극을 압연하였다.
- [0077] [비교 예 2]
- [0078] 실시 예 1의 효과를 증명하기 위한 비교 예 2는 실시 예 1과 동일하나, 제 1 롤러를 사용하지 않고, 제 2 롤러만 사용하여 금속 전극을 압연하였다.
- [0079] 그 결과에 대해 알아보기 위해 도 8의 주사 현미경 사진과 도 9를 참조한다. 도 8에서 실시 예 1의 결과가 우측 하단에 도시되어 있고, 비교예 1의 결과가 우측 상단에 도시되어 있고, 비교예 2의 결과가 좌측 하단에 도시되어 있고, 압연의 전후를 비교하기 위한 압연하지 않은 금속의 표면이 좌측상단에 도시되어 있다. 실시 예 1을 시행했을 경우가 비교예 1, 2의 경우와 비교하여 수명 특성이 현저히 향상되었으며, 표면에 패턴 형성이 오차 없이 되었음을 알 수 있다. 이로부터 실시 예 1이 비교 예 1에 비해 텐드라이트 형성 억제 효과 및 수명향상 효과가 나타나는 것을 알 수 있다.
- [0080] 이상과 같이 본 발명에서는 구체적인 구성 요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시 예 도면에 의해 설명되었으나 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것 일 뿐, 본 발명은 상기의 하나의 실시 예에 한정되는 것이 아니며, 본 발명이 속하는 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다.
- [0081] 따라서, 본 발명의 사상은 설명된 실시 예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허 청구 범위뿐 아니라 이 특허 청구 범위와 균등하거나 등가적 변형이 있는 모든 것들은 본 발명 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

부호의 설명

- [0082] 100 : 제 1 롤러
200 : 제 2 롤러

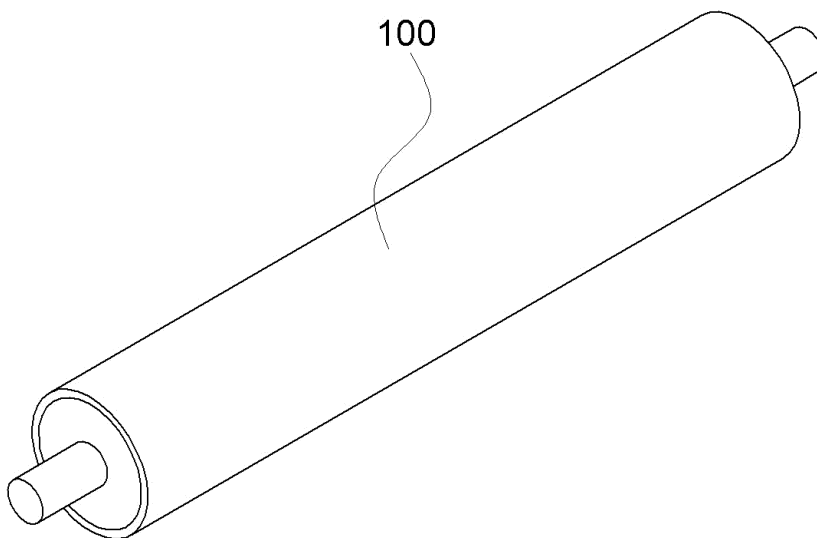
도면

도면1

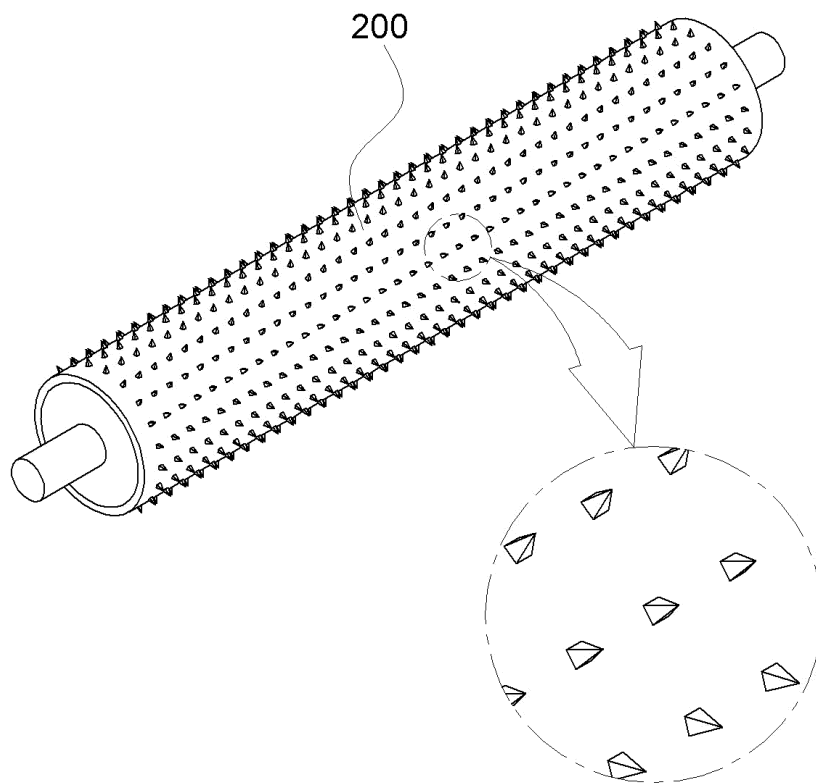


<종래기술>

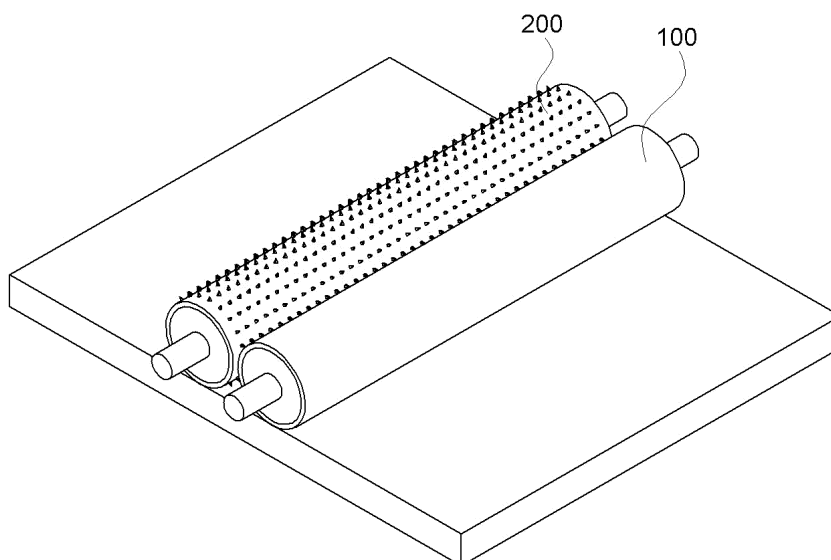
도면2



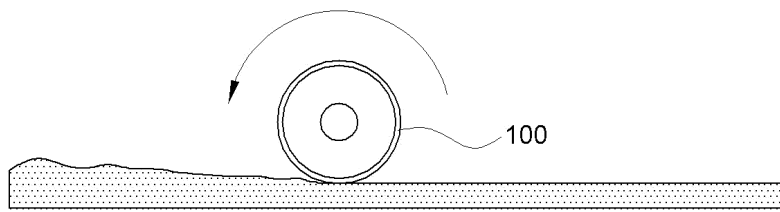
도면3



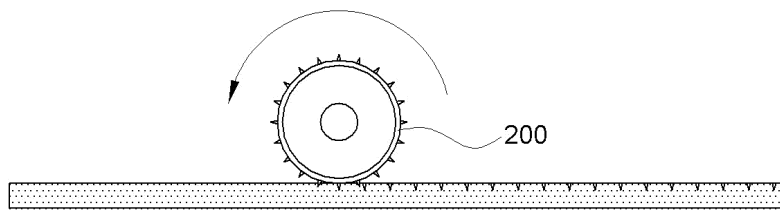
도면4



도면5

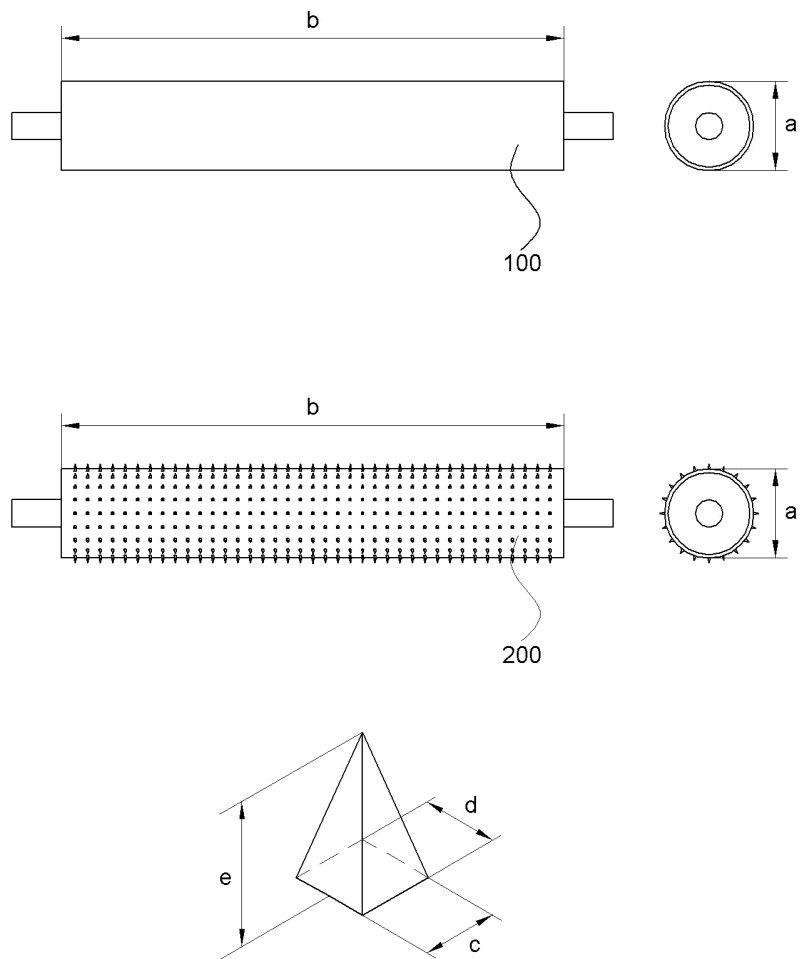


(a)



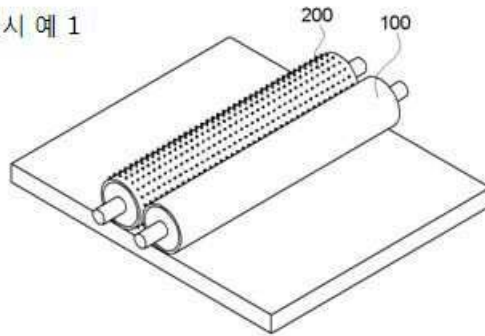
(b)

도면6

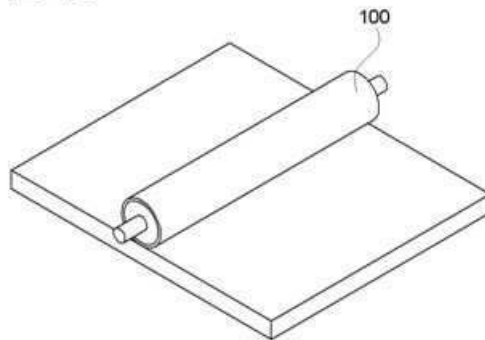


도면7

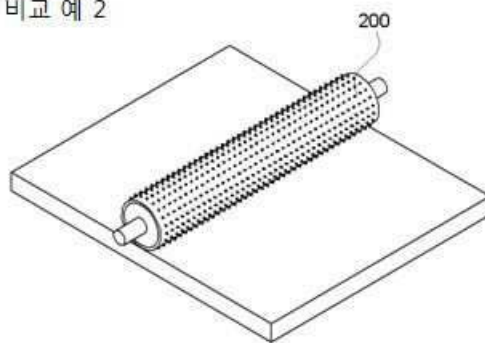
실시 예 1



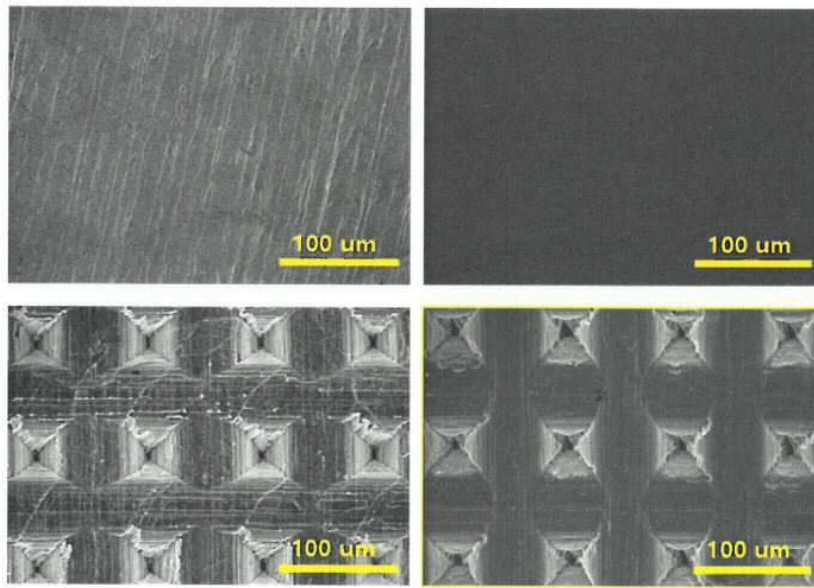
비교 예 1



비교 예 2



도면8



도면9

