(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0060439
(43) 공개일자 2019년06월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/13 (2010.01) *B33Y 10/00* (2015.01)
B33Y 80/00 (2015.01) *H01M 4/02* (2006.01)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/139* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
B33Y 10/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0158643
(22) 출원일자 2017년11월24일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
한국기계연구원
대전광역시 유성구 가정북로 156 (장동)
(72) 발명자
배창준
경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, 102동 901호 (상남동, 성원아파트)
이희정
서울특별시 서초구 청두곶3길 15, 201호 (방배동)
(74) 대리인
김태선

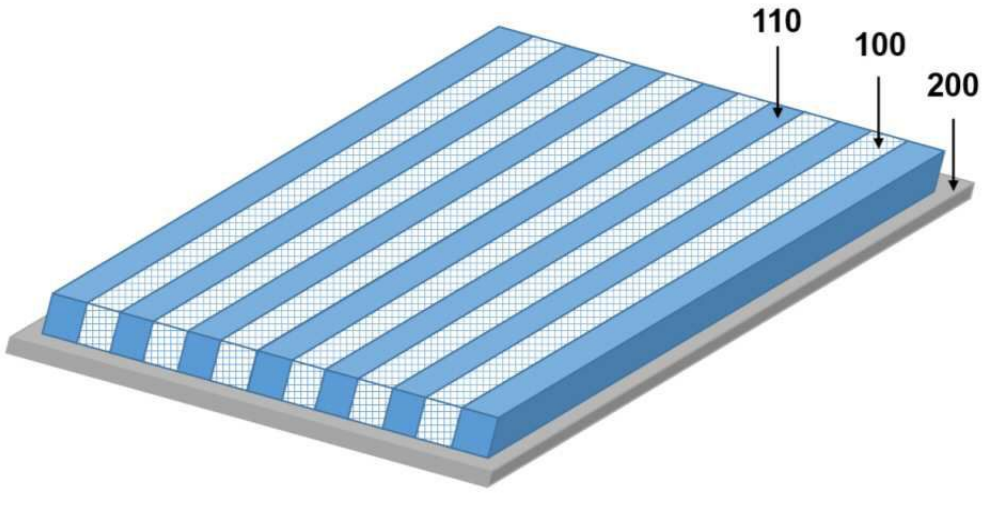
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **금속 유기 골격체 기반의 3D 프린팅을 이용한 급속 충전용 전극 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극 및 3D 프린팅 기법을 이용한 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 마이크로 기공을 포함하는 금속 유기 골격체를 3D 프린팅에 의해 매크로 기공을 포함하도록 제조함으로써 리튬 이온 배터리의 급속 충전이 가능하도록 한 금속 유기 골격체 및 3D 프린팅 기법을 이용한 급속 충전용 전극 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B33Y 80/00 (2013.01)
H01M 4/0404 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
H01M 4/62 (2013.01)
H01M 2004/021 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 PNK5280
부처명 미래창조과학부
연구관리전문기관 국가과학기술연구회
연구사업명 주요사업
연구과제명 계면재단형 3D프린팅 소재 기술 개발(3/3)
기 여 율 1/1
주관기관 국가과학기술연구회
연구기간 2017.01.01 ~ 2017.12.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극

청구항 2

제1 항에 있어서,

상기 전극은 집전체에 기공도가 높은 금속 유기 골격체를 포함하는 제1 부분(100)과 기공도가 낮은 금속 유기 골격체로 제조된 제2 부분(110)이 평면상에서 순차적으로 반복하여 배열되는 것인

금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극

청구항 3

제1 항에 있어서,

상기 전극은 기공도가 높은 금속 유기 골격체로 제조되는 제1 부분(100)은 집전체 방향인 수직 방향으로 기공도가 증가하는 것인

금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극

청구항 4

제1 항에 있어서,

상기 전극은 기공도가 낮은 금속 유기 골격체로 제조되는 제2 부분(110)은 집전체 방향인 수직 방향으로 기공도가 증가하는 것인

금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극

청구항 5

제1 항에 있어서,

상기 금속-유기 구조체의 금속은 니켈, 코발트, 망간, 실리콘, 철, 알루미늄, 아연, 크롬, 지르코늄 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인

금속-유기 구조체(metal-organic framework, MOF)를 포함하는 급속 충전용 전극

청구항 6

기공도가 높은 금속 유기 골격체 및 기공도가 낮은 금속 유기 골격체를 각각 제조하는 단계; 및

집전체 상에 3D 프린팅에 의해 상기 기공도가 높은 금속 유기 골격체로 제조되는 제1 부분(100) 및 상기 기공도가 낮은 금속 유기 골격체로 제조되는 제2 부분(110)을 순차적으로 프린팅하는 단계;를 포함하는

제1 항에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극의 제조 방법

청구항 7

제6 항에 있어서,

상기 기공도가 높은 금속 유기 골격체로 제조되는 제1 부분(100)은 내부에 크기가 다른 복수개의 기공을 포함하는 것인

금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극의 제조 방법

청구항 8

제6 항에 있어서,

상기 기공도가 낮은 금속 유기 골격체로 제조되는 제2 부분(110)은 내부에 크기가 다른 복수개의 기공을 포함하는 것인

금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극의 제조 방법

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극 및 3D 프린팅 기법을 이용한 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 마이크로 기공을 포함하는 금속 유기 골격체를 3D 프린팅에 의해 매크로 기공을 포함하도록 제조함으로써 마이크로와 매크로 기공이 시너지효과를 이뤄 급속 충전이 가능한 금속 유기 골격체 기반의 3D 프린팅을 이용한 급속 충전용 전극 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 기술 개발과 수요 증가에 따라 휴대용 전자 제품의 성능은 지속적으로 고도화하고 있다. 이에 따라 휴대용 전자 제품의 에너지원으로서 충전 가능한 2차 전지의 수요가 급격히 증가하고 있고, 요구되는 2차전지 성능 수준도 점점 더 높아지고 있다.

[0004] 현재 전자기기를 구동시키기 위한 전지를 소형화, 박형화, 경량화 및 고성능화 하기 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이러한 2차 전지 중에서도 리튬 전지는 경량이면서도 에너지 밀도가 높다는 장점으로 인해 이들 휴대기기의 주요 구동 전원으로서 사용되고 있다.

[0005] 리튬 2차 전지의 성능 향상을 위한 노력의 중요한 일환으로서, 충전 속도가 빠른 리튬 전지를 제조하려는 시도도 꾸준히 거듭되고 있다. 시장의 요구를 종합하여 봤을 때 단시간 내에 충전할 수 있는 급속 충전형 전지란 30분 내에 전지 용량의 80% 이상의 충전이 가능한 성능을 말하는 것으로 수렴이 되고 있다. 전지의 충방전시의 전지 거동을 설명할 때, 충전 속도(charge rate, C-rate)라는 개념을 사용하는데 충전 속도(C-rate)란 해당 전지의 용량에 상대적인 개념이다. 1 C의 충전 속도는 전지의 용량에 해당하는 전하량을 한 시간에 충전 또는 방전하는 전류이다. 예를 들어 1.2 amp · 시간 용량의 전지에 있어서 C/2의 충전 속도는 0.6 amp이고, 1 C는 1.2 amp이며, 2 C의 충전 속도는 2.4 amp가 된다.

[0006] 시중의 리튬 이온 2차 전지의 경우 충방전시 0.5 C의 충전 속도가 표준이다. 한편 급속 충전을 위해서는 1.7 C의 충전 속도를 사용할 수도 있지만, 이 경우 전지의 수명이 짧아져 용량의 감소가 발생한다. 예를 들어 시판중인 리튬 이온 전지는 표준 충방전 속도에서 300회 사이클을 거듭했을 때 전지 용량이 초기 용량의 80%를 유지하면 적절한 성능으로 보는데, 1.7 C의 충전 속도로는 전지 용량이 300 사이클 후 80%를 크게 하회하는 문제점이 있어 새로운 전극 물질 및 전극 구조를 개발해야 할 필요성이 있었다.

[0007] 금속 유기 골격(Metal organic frameworks; MOFs)/다공성 배위 고분자(porous coordination polymers; PCPs)는

금속 이온 또는 금속 이온 클러스터에 연결된 유기 스페이서로 이루어진 네트워트 고체의 클래스이다.

[0008] 다공성 금속 유기 골격 물질은 보다 광범위한 의미의 다공성 유무기 혼성체 (porous organic inorganic hybrid materials)(Chem. Commun., 4780, 2006) 및 다공성 배위고분자 (porous coordination polymers)(Angew. Chem. Intl. Ed., 43, 2334. 2004) 등과 큰 구분 없이 사용되며 최근에 많은 연구가 이루어지고 있다 (Chem. Soc. Rev., 37, 191, 2008). 이러한 물질에 대한 연구는 분자 배위결합과 재료과학의 접목에 의해 최근에 새롭게 발전하기 시작하였으며, 이 물질들은 표면적과 세공 부피가 매우 클 뿐만 아니라 분자 크기 또는 나노 크기의 세공을 갖고 있어 흡착제, 기체 저장, 센서, 멤브레인, 기능성 박막, 촉매 및 촉매 담체 등에 사용되고 세공 크기보다 작은 게스트 분자를 포집하거나 세공을 이용하여 분자들의 크기에 따라 분자들을 분리하는데 사용될 수 있기 때문에 최근에 활발히 연구되고 있다.

[0009] 금속 유기 구조체(metal-organic framework, MOF)는 나노 기공을 가지는 금속 이온의 결정질 화합물로, 1차, 2차 또는 3차원 구조를 가져 내부에 유기 분자를 함유할 수 있는 특징을 갖는다. 금속 유기 구조체는 기체 정제 및 기체 분리 등에 적용되어 왔으나, 전지의 전극 물질로 사용된 예가 있지만 고속 충전에 적용된 예는 없었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 금속 유기 골격체 기반의 전극을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0012] 본 발명은 또한, 3D 프린팅 기법을 이용하여 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 마이크로, 매크로 기공의 시너지 효과에 의한 빠른 리튬이온 이동이 가능하여 급속 충전에 적용 가능한 전극의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명은 상기와 같은 과제를 해결하기 위하여 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극을 제공한다.

[0014] 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극은 집전체에 기공도가 높은 금속 유기 골격체를 포함하는 제1 부분(100)과 기공도가 낮은 금속 유기 골격체로 제조된 제2 부분(110)이 평면상에서 순차적으로 반복하여 배열되는 것을 특징으로 한다. 평면상에서 순차적으로 반복하여 배열되는 형상은 도 1에는 줄무늬 형상으로 나타내었으나, 리튬 이온의 이동 통로를 확보하면서도 용량 저하를 방지하기 위한 것이므로 이에 제한되지 않는다.

[0015] 도 1과 같은 구조로 제조되는 경우 기공도가 높은 금속 유기 골격체를 포함하는 제1 부분(100)과 기공도가 낮은 금속 유기 골격체(110)로 제조된 제2 부분의 폭은 24 내지 500 ㎛, 전극의 두께는 100 내지 500 ㎛인 것이 바람직하다.

[0016] 도 1에 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극을 나타내었다. 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극은 도 1에서 보는 바와 같이 기공도 및 비표면적이 높은 금속 유기 골격체의 내부 기공도를 다르게 조절한 2가지 이상의 종류를 평면상에서 순차적으로 반복하여 배열 형성함으로써 기공도가 높은 부분에서는 리튬 이온 이동 통로를 확보할 수 있어서 급속 충전에 적합하면서도, 기공도가 낮은 부분은 용량이 저하되는 것을 방지할 수 있다.

[0017] 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극에 있어서, 상기 기공도가 높은 금속 유기 골격체로 제조되는 제1 부분(100)은 내부에 크기가 다른 복수개의 기공을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0018] 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극에 있어서, 상기 기공도가 낮은 금속 유기 골격체로 제조되는 제 2 부분(110)은 내부에 크기가 다른 복수개의 기공을 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0019] 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극은 도 2에서 보는 바와 같이 기공도가 높은 금속 유기 골격체를 포함하는 제1 부분(100)과 기공도가 낮은 금속 유기 골격체로 제조된 제2 부분(110)의 내부에서도 크기가 다른 복수개의 기공을 포함하도록 3D 프린팅으로 수직 방향으로 적층 되는 것을 특징으로 한다. 이와 같이 제1 부분, 제2 부분 각각의 내부에서도 금속 유기 골격체 내부의 마이크로 기공 외에 빠른 리튬 이온의 이

동을 돕게 디자인된 매크로 기공을 포함하도록 함으로써 급속 충전을 위한 리튬 이온의 통로를 확보하면서도 용량 저하가 없도록 디자인될 수 있다.

[0020] 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극에 있어서, 상기 금속-유기 구조체의 금속은 니켈, 코발트, 망간, 실리콘, 철, 알루미늄, 아연, 크롬, 지르코늄 및 구리로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극에 있어서, 상기 금속 유기 구조체의 금속은 양극활물질 또는 음극활물질로 사용될 수 있는 금속이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 또한, 실리콘과 같은 음극 활물질과 금속 유기 골격체를 혼합하여 급속 충전에 응용할 수도 있을 것이다.

[0021] 본 발명은 또한, 기공도가 높은 금속 유기 골격체 및 기공도가 낮은 금속 유기 골격체를 각각 제조하는 단계; 및 집전체 상에 3D 프린팅에 의해 상기 기공도가 높은 금속 유기 골격체로 제조되는 제1 부분(100) 및 상기 기공도가 낮은 금속 유기 골격체로 제조되는 제2 부분(110)을 순차적으로 프린팅 하는 단계;를 포함하는 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극의 제조 방법을 제공한다.

[0022] 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극은 기존 슬롯 다이 코팅 등의 방법이 아닌 3D 프린팅에 의해 제조됨으로써 2가지 이상의 기공도를 조절한 금속 유기 골격체를 평면상에서 반복적으로 순차적으로 코팅하는 것이 가능하다.

[0023] 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극의 제조 방법에 있어서, 상기 기공도가 높은 금속 유기 골격체로 제조되는 제1 부분(100)은 내부에 크기가 다른 복수개의 기공을 포함하도록 수직 방향으로 적층 되는 것을 특징으로 한다.

[0024] 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극의 제조 방법에 있어서, 상기 기공도가 낮은 금속 유기 골격체로 제조되는 제2 부분(110)은 내부에 크기가 다른 복수개의 기공을 포함하도록 수직 방향으로 적층되는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 전극은 금속 유기 골격체 내부의 마이크로 기공 및 3D 프린팅 기법을 이용하여 형성되는 매크로 기공을 포함하여 리튬 이온의 이동 통로를 확보하면서도, 마이크로, 매크로 기공의 시너지를 나타낼 수 있게 금속 유기 골격체 내부의 기공을 조절하여 용량의 저하를 막을 수 있는 효과를 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0028] 도 1은 본 발명의 일 실시 예에 의한 금속 유기 골격체 기반의 급속 충전용 구조의 전극을 나타내는 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시 예에 의한 금속 유기 골격체 기반의 마이크로, 매크로 기공이 공존하는 급속 충전용 전극을 나타내는 모식도이다.

부호의 설명

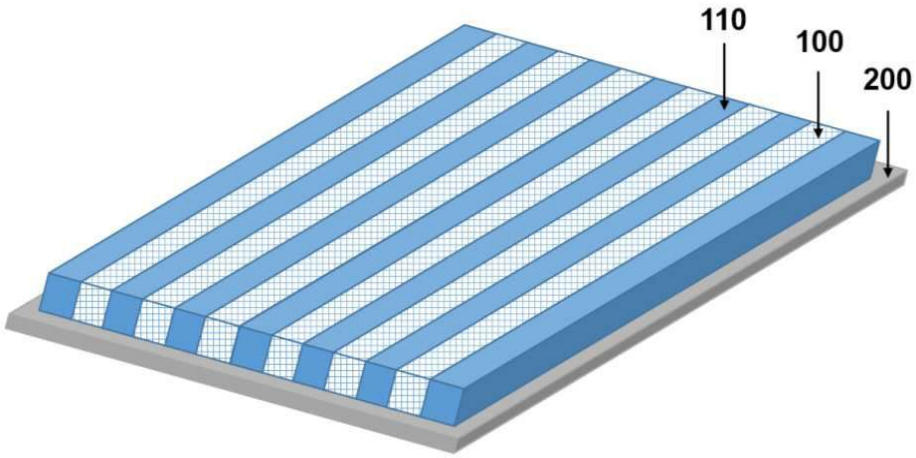
[0028] 100 기공도가 높은 금속 유기 골격체로 제조되는 제1 부분

110 기공도가 낮은 금속 유기 골격체로 제조되는 제2 부분

200 집전체

도면

도면1



도면2

