



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0129768
(43) 공개일자 2023년09월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/80 (2006.01) B05D 1/00 (2006.01)
H01M 4/66 (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/80 (2013.01)
B05D 1/005 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0026783
(22) 출원일자 2022년03월02일
심사청구일자 2022년03월02일

(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
권오중
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 55, 210
4동 2301호
송지혁
전라남도 보성군 북내면 송재로 2265
김영광
인천광역시 계양구 주부토로363번길 28, 201동
410호
(74) 대리인
차준용

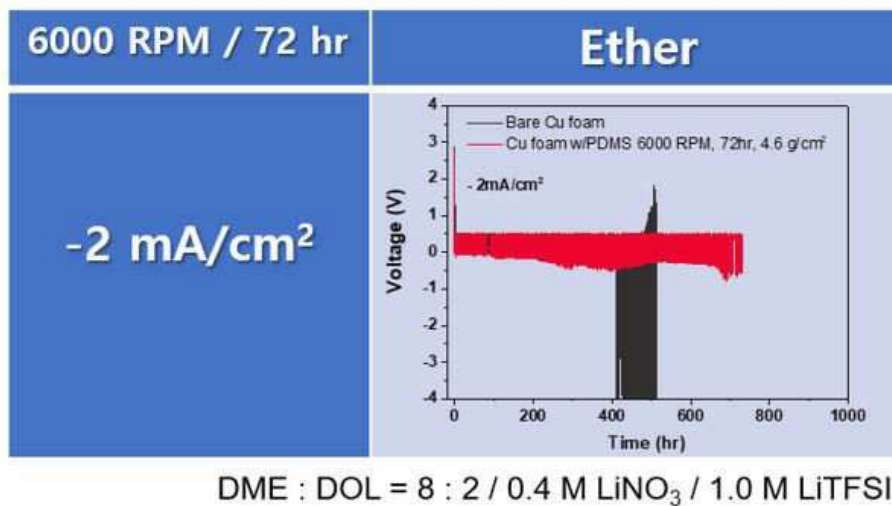
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 다공성 집전체의 표면 고분자 처리 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 다공성 집전체

(57) 요약

본 발명은 다공성 집전체의 고분자 표면 처리 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 다공성 집전체에 관한 것으로, 구체적으로 다공성 집전체의 표면에 처리할 고분자를 박막 형태로 형성하는 단계 및 고분자 박막을 다공성 집전체로 전사하는 단계를 포함하는 표면 처리 방법과 상기 방법에 의해 제조된 다공성 집전체를 개시한다. 본 발명에 따른 다공성 집전체는 고분자 코팅으로 인해 전극 표면에 리튬이 전착되지 않고 전극 내부까지 잘 침투하여 덴드라이트 형성을 억제하는 것을 기대할 수 있다. 또한, 고분자가 박막을 균일하게 형성하기 위하여 스핀 코팅 방법을 도입하고 경화 시간을 최적화하여 리튬 금속 전지의 수명을 개선하였다.

대표도 - 도4



(52) CPC특허분류

H01M 4/661 (2013.01)

H01M 4/667 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415173281
과제번호	20010488
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발사업
연구과제명	UHD 디스플레이용 16um 피치급 양면 COF 핵심소재 및 제조기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	애플
연구기간	2020.04.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

다공성 집전체의 표면에 처리할 고분자를 박막 형태로 형성하는 단계; 및
상기 형성된 고분자 박막을 다공성 집전체로 전사하는 단계;를 포함하는 다공성 집전체의 표면 처리 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 고분자 박막 형성 단계는 스핀 코팅에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 다공성 집전체의 표면 처리 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 고분자 박막 형성 단계는 고분자 용액 및 경화제 순으로 스핀 코팅하는 것을 특징으로 하는 다공성 집전체의 표면 처리 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 고분자 박막 형성 단계에서 고분자 용액의 스핀 코팅 속도는 1600 RPM 내지 8000 RPM인 것을 특징으로 하는 다공성 집전체의 표면 처리 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

상기 고분자 박막 형성 단계에서 경화제의 스핀 코팅 속도는 500 내지 5000 RPM인 것을 특징으로 하는 다공성 집전체의 표면 처리 방법.

청구항 6

제2항에 있어서,

상기 고분자 박막 형성 단계는 고분자 용액과 경화제를 혼합한 용액을 스핀 코팅하는 것을 특징으로 하는 다공성 집전체의 표면 처리 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 고분자 박막 형성 단계에서 고분자 용액과 경화제 혼합액의 스핀 코팅 속도는 1600 RPM 내지 8000 RPM인

것을 특징으로 하는 다공성 집전체의 표면 처리 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 고분자 박막을 형성하는 단계는 고분자 박막을 기판 상에 코팅하여 형성하며, 고분자 박막이 형성된 기판의 경화 시간은 24 시간 내지 90 시간인 것을 특징으로 하는 다공성 집전체의 표면 처리 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 고분자 박막 전사 단계는 압력을 가하여 누르는 것을 특징으로 하는 다공성 집전체의 표면 처리 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 고분자 박막 전사 단계에서 압력을 가하는 시간은 1 초 내지 10 분인 것을 특징으로 하는 다공성 집전체 표면 처리 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 고분자 박막 전사 단계에서 가하는 압력은 0.5 g/cm^2 내지 50.0 g/cm^2 인 것을 특징으로 하는 다공성 집전체 표면 처리 방법.

청구항 12

제1항 내지 제11항 중 어느 한 항의 제조방법에 의하여 제조된 다공성 전극 집전체.

청구항 13

제12항에 따른 다공성 전극 집전체를 포함하는 전극.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 리튬 금속 전지용 다공성 집전체의 고분자 표면 처리 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 다공성 집전체에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 이온 전지란 리튬 이온이 음극과 양극에서 일어나는 화학적 반응을 이용하여 에너지를 저장 및 방출하는 전지다. 지금까지 리튬 이온 전지에 대한 연구가 활발히 진행되어왔으며, 기존의 전지에 비해 가볍고 에너지 밀도가 높아 소형화에 유리하여 다양한 전자기기에 사용되고 있다. 특히, 최근에는 고에너지 밀도의 특성 덕분에 대용량 에너지 저장 장치나 전기차 등에 활용되고 있다.

[0003] 리튬 이온 전지의 대표적인 음극 소재인 흑연의 경우 리튬이온이 인터칼레이션(Intercalation) 과정을 통하여

저장, 방출되는 덕분에 전지가 안정하다는 장점이 있지만 전극의 용량이 적다는 단점이 있다. 그에 비해 에너지 저장 장치, 전기차 등, 최근 시장에서 요구하는 에너지 밀도는 급격히 커짐으로 현재 사용하는 리튬 이차 전지를 넘어서는 새로운 기술을 필요로 하고 있다. 이에 대한 해결책 중 하나인 리튬 금속은 흑연 보다 10배 이상 높은 3,860 mAh/g의 이론용량을 가지고 있고 전지에 사용되는 물질 중 가장 낮은 산화환원전위(-3.04 V vs. NHE)를 가지고 있어 차세대 이차전지 음극 기술로써 많은 주목받고 있다.

[0004] 그러나 리튬 금속 전극은 충방전 과정에서 지속적으로 전극 주변에 덴드라이트(Dendrite)라고 불리는 나뭇가지 모양의 리튬 결정이 형성되는데, 이 덴드라이트로 인해 전극에 극심한 부피변화가 발생하여 성능이 저하되고, 더 나아가 덴드라이트 가지가 계속 성장하면 분리막을 뚫어, 전지를 단락시켜 화재나 폭발을 일으킬 수 있다는 문제가 있다. 이러한 부피 변화를 막기 위해 다공성 구조체를 음극으로 적용시켜 리튬을 구조체 기공 내부에 저장하여 덴드라이트 형성을 억제하려는 시도가 이어지고 있으나 리튬이 기공 내부까지 침투하지 못하고 표면에 전착 해버리는 문제가 있다.

[0005] 본 특허는 다공성 구조체를 음극으로 적용시 발생하는 표면 전착 문제를 해결하고자 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2085499호

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) (0001) Youngkwang Kim, Seonghun Jeong, Hyo Eun Bae, Yung-Eun Sung, Junyoung Mun, Oh Joong Kwon, Int J Energy Res. 2021, 1-8.

(비특허문헌 0002) (0002) Hailong Qiu, Tianyu Tang, Muhammad Asif, Xiaoxiao Huang, Yanglong Hou, Adv. Funct. Mater. 2019, 29, 1808468.

(비특허문헌 0003) (0003) Jonghyeok Yun, Beom-Kyeong Park, Eun-Seo Won, Seung Hyun Choi, Hyon Chol Kang, Jung Ho Kim, Min-Sik Park, and Jong Won Lee. ACS Energy Lett. 2020, 5, 3108-3114

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 표면에 고분자가 처리된 다공성 구리 집전체를 리튬금속 전지의 전극(음극)으로 적용하는 것이다. 이를 통하여 리튬이 리튬 금속 전지의 다공성 집전체 표면에 전착되어 수송돌기 리튬을 성장시키는 문제를 해결하고자 한다. 고분자의 스핀코팅을 통한 박막 형성 및 다공성 구리 집전체에 전사하는 방법을 이용하여 다공성 구리 집전체 위 고분자 코팅을 최적화하였고, 결과적으로 전지의 수명을 향상시켰다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 다공성 전극 집전체의 고분자 표면 처리 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 전극 집전체에 관한 것으로, 구체적으로 다공성 집전체의 표면에 처리할 고분자를 박막 형태로 형성하는 단계 및 상기 형성된 고분자 박막을 다공성 집전체로 전사하는 단계를 포함하는 다공성 집전체의 표면 처리 방법을 제공한다.

[0011] 상기 고분자 박막 제작 단계는 기판 위에 고분자와 경화제를 스핀 코팅 하는 단계와 경화 시간을 제어하는 단계를 더 포함한다.

[0012] 상기 고분자 박막 제작 단계에서 기판은 유리를 기반으로 하는 웨이퍼 및 커버 글라스 등을 사용하고, 스핀 코팅으로 고분자 박막의 두께를 조절하였다.

[0013] 상기 고분자 용액은 Polydimethylsiloxane (PDMS) 및 에폭시로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 사용할 수

있으며, 기관에 올릴 고분자의 양은 스핀 코팅 속도를 제어하여 조절할 수 있다.

- [0014] 고분자 두께 조절을 위한 스핀 코팅 속도는 1600 RPM 내지 8000 RPM 일 수 있으며, 바람직하게는 6000 RPM이다. 스핀 코팅 속도가 1600 RPM 이하, 8000 RPM 이상일 경우 고분자가 고르게 퍼지지 않거나, 고분자 양과 상관없이 고분자 두께가 너무 얇아진다.
- [0015] 상기 고분자를 경화시키는 방법에는 PDMS를 코팅하고 경화제를 코팅하는 방법과, PDMS와 경화제를 섞어서 코팅하는 방법이 있다. PDMS와 경화제를 섞어서 코팅하는 경우에는 코팅 시 고분자만을 단독으로 코팅하는 것과 같이 스핀 코팅 속도를 1600 RPM 내지 8000 RPM에서 진행한다.
- [0016] 상기 경화제 코팅 시, 경화제를 단독으로 코팅할 경우 스핀 코팅 속도는 500 RPM에서 5000 RPM 일 수 있으며 바람직하게는 1000 RPM이다.
- [0017] 상기 고분자 경화 시간은 24 시간 내지 90 시간 이상일 수 있으며, 6000 RPM으로 스핀 코팅하였을 경우, 바람직하게는 72 시간이다. 24시간 이하일 경우 고분자가 완전히 경화되지 않아 다공성 구리 집전체의 기공 안으로 들어가 기공을 막으며, 90시간 이상일 경우 다공성 구리 집전체로의 고분자 전사가 일어나지 않는다.
- [0018] 상기 고분자 박막을 다공성 구리 집전체에 전사하는 방법은 압착기(press)를 이용하는 방법이 있을 수 있으나 간단하게는 일정한 무게로 고분자 박막이 올라간 기관과 다공성 구리 집전체를 서로 압착하는 단계를 포함한다.
- [0019] 상기 일정한 무게로 고분자 박막이 올라간 기관과 다공성 구리 집전체를 서로 압착하는 단계는 평판과 추를 이용한 전사 단계로서, 고분자 용액과 경화제가 스핀 코팅된 기관 위에 고분자를 코팅하고자 하는 다공성 구리 집전체를 올려놓은 후 차례대로 그 위에 평판과 추를 놓아 압착시키는 것으로 한다.
- [0020] 상기 방법 중 무게 추를 이용하여 전사하는 방법에서 평판과 추의 총 압력은 0.5 g/cm^2 내지 50.0 g/cm^2 일 수 있으며 바람직하게는 4.6 g/cm^2 이다. 0.5 g/cm^2 이하면 전사가 이루어지지 않으며, 50.0 g/cm^2 이상이면 다공성 구리 집전체가 눌리는 문제가 발생한다.
- [0021] 상기 전사 시간은 추를 올려놓은 시점을 기준으로 10초 내지 1분 이상일 수 있으며 바람직하게는 1분이다.
- [0022] 전사 이후 10°C 내지 40°C 의 대기 또는 진공 조건에서 경화시키며, 바람직하게는 상온에서 대기 건조시킨다.

발명의 효과

- [0024] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 다공성 구리 집전체 성능을 향상시키기 위하여 다공성 구리 집전체 표면에 전착되는 일부의 수상돌기 리튬 문제를 다공성 구리 집전체 표면 고분자 처리를 통하여 해결하였다.
- [0025] 본 발명의 일 실시형태와 같이 형성된 고분자 박막을 전사한 다공성 구리 집전체를 리튬 금속 전지 음극으로 사용했을 때 고분자 코팅으로 인해 전극 표면의 전하 전달이 막혀 표면에 리튬이 전착되지 않고 전극 내부까지 잘 침투하여 덴드라이트 형성을 억제하는 것을 기대할 수 있다.
- [0026] 또한, 고분자가 균일하게 코팅 되지 않은 경우 생기는 문제를 스핀 코팅 속도와 경화 시간을 최적화로 해결하여 리튬 금속 전지의 수명을 개선하였다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 코팅으로 처리한 다공성 구리 집전체의 압착 무게에 따른 전자 현미경 사진과 해당 다공성 구리 집전체를 리튬 금속 전지의 음극으로 사용하여 얻은 충방전 그래프이다.
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 코팅 경화시간에 따른 다공성 구리 집전체의 전자 현미경(FE-SEM) 사진과 해당 다공성 구리 집전체를 리튬 금속 전지의 음극으로 사용하여 얻은 충방전 그래프이다.
 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 고분자 기관의 스핀코팅 속도에 따른 다공성 구리 집전체의 전자 현미경 사진과 해당 다공성 구리 집전체를 리튬 금속 전지의 음극으로 사용하여 얻은 충방전 그래프이다.
 도 4는 본 발명의 일 실시예에 따라 최적화된 다공성 구리 집전체를 리튬 금속 전지의 음극으로 사용한 후 전류

밀도를 2.0 mA/cm^2 로 1시간 동안 인가한 충방전 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 실시예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

실험예

1. 실험 방법

1) 스핀 코팅을 통해 PDMS 층이 형성된 유리 기판 제작

PDMS 용액을 유리 기판에 6000 RPM으로 30초 동안 스핀 코팅한 후 다시 경화제를 그 위에 1000 RPM으로 20초 동안 스핀 코팅한다. 이후 PDMS 기판을 상온에서 진공 보관하여 72 시간 동안 경화시킨다.

2) 제작된 고분자 박막을 다공성 구리 집전체로 전사

앞서 제작한 PDMS 박막이 올라간 유리 기판 위에 다공성 구리 박막이 형성된 부분이 마주보게 구리 포일을 올린 후 5 g의 플라스틱 평판과 10 g의 추를 포일 위에 올려 1 분 동안 압착한다. 상기 처리된 다공성 구리 박막을 고분자 기판과 분리한 후 상온에서 진공 보관하여 추가로 경화시킨다.

3) 리튬 금속 전지에 적용

상기 과정을 통해 준비한 고분자 처리된 다공성 구리 집전체를 음극으로 리튬 금속을 양극으로 두고 코인셀 (coin cell)을 제작한다. 전해질은 1M LiPF_6 EC:EMC=1:2 를 사용하고 분리막은 폴리에틸렌으로 한다. 이후 충방전 과정은 "전사 시 압착 힘", "최적 경화 시간" 및 "최적 스핀 속도"를 결정하기 위해 전류밀도를 0.5 mA/cm^2 로 1 시간 동안 인가하는 것으로 진행하였고, 최적화 후 집전체 위 고분자층의 효과를 확인하는 실험은 1 시간 동안 2 mA/cm^2 로 인가하였다.

2. 실험 결과

1) 압착 무게에 따른 다공성 구리 집전체의 모폴로지 및 전기화학적 성능

고분자 박막을 다공성 구리 집전체에 전사하기 위하여 1600 rpm에서 코팅한 후 36 시간 동안 경화한 고분자가 코팅된 $1.8 \text{ cm} \times 1.8 \text{ cm}$ 크기의 유리 기판 위에 다공성 구리 집전체를 올리고 무게 5 g의 플라스틱 평판 위로 10 g, 20 g, 100 g 무게 추를 올려놓아 고분자 박막을 다공성 구리 집전체 표면에 전사하였다. 도 1의 FE-SEM 결과에서 볼 수 있는 것과 같이 10g, 20g, 100g 추로 압착할 경우 표면에 PDMS가 잘 전사가 되었음을 알 수 있다.

해당 샘플들로 리튬 금속 전지 구동 결과, 고분자가 처리되지 않은 Cu foam과 비교하여 충방전 결과에서 좀 더 우수한 내구성을 보이고 있다. 이는 표면의 고분자로 인해서 덴드라이트 형성이 억제되는 것을 알 수 있다.

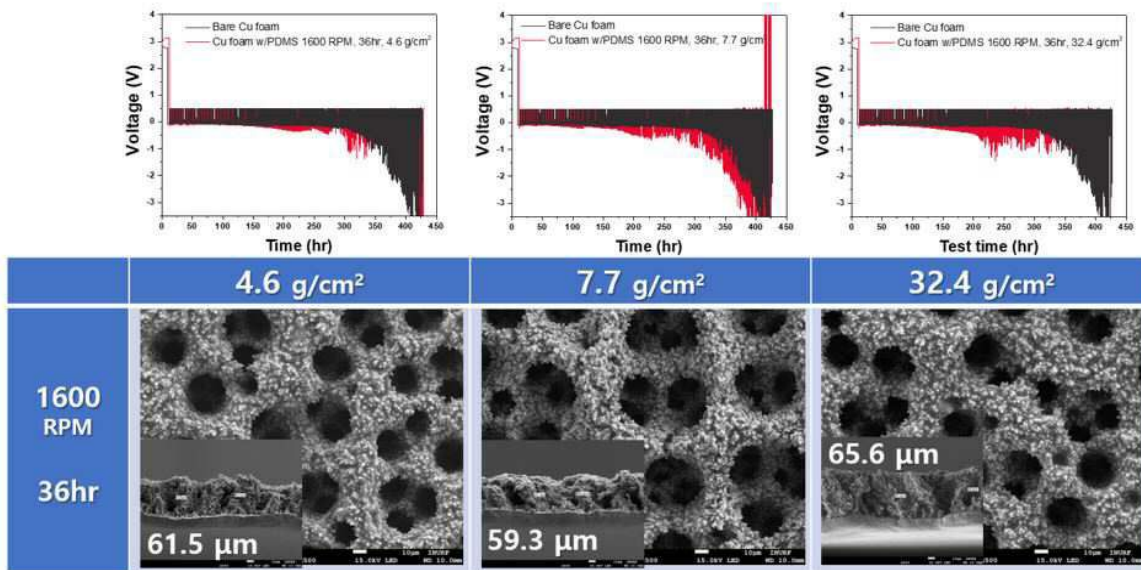
2) 고분자 기판의 경화 시간에 따른 다공성 구리 집전체의 모폴로지 및 전기화학적 성능

고분자 박막을 다공성 구리 집전체에 전사하기 위하여 고분자를 유리기판에 1600 rpm으로 코팅한 후 각각 36 시간, 48 시간, 72 시간, 90 시간 동안 경화한 고분자가 코팅된 유리 기판위에 다공성 구리 집전체를 올리고 무게가 5 g인 $2.7 \text{ cm} \times 2.7 \text{ cm}$ 크기의 플라스틱 평판 위로 무게가 10 g 인 무게 추를 올려놓아 고분자 박막을 다공성 구리 집전체 표면에 전사하였다.

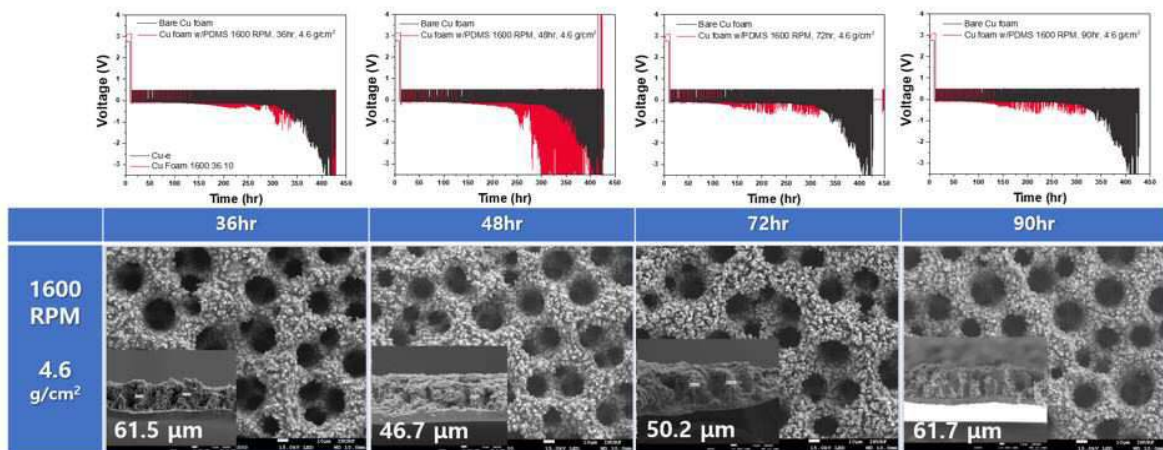
- [0050] 도 2의 FE-SEM 결과에서 볼 수 있는 것과 같이 72 시간, 90 시간 동안 경화한 샘플의 경우, 36 시간, 48 시간 경화한 샘플에 비해서는 고분자가 많이 전사되지 않은 것을 확인할 수 있다. 이는 경화 시간이 길어질수록 전사되는 고분자가 적어짐을 의미한다.
- [0051] 해당 샘플들로 리튬 금속 전지를 구동하여 충방전 그래프를 얻은 결과, 90 시간 경화한 샘플의 경우, 36 시간, 48 시간 경화한 샘플에 비해 훨씬 우수한 내구성을 보였는데 이를 통하여 과량의 고분자가 전사될 경우 오히려 기공 내부를 고분자가 막아 특정 지역에서 텐드라이트가 잘 형성될 수 있음을 유추할 수 있다.
- [0053] 3) 고분자 기관의 스핀 코팅 시간에 따른 다공성 구리 집전체의 모폴로지 및 전기화학적 성능
- [0054] 고분자 박막을 다공성 구리 집전체에 전사하기 위하여 고분자를 유리기관에 각각 1600 rpm, 4500 rpm, 6000 rpm, 8000 rpm 으로 코팅한 후 72 시간 동안 경화한 고분자가 코팅된 유리 기관 위에 다공성 구리 집전체를 올려놓고 무게가 5 g인 2.7 cm x 2.7 cm 크기의 플라스틱 평판 위로 무게가 10 g 인 무게추를 올려놓아 고분자 박막을 다공성 구리 집전체 표면에 전사하였다.
- [0055] 도 3의 FE-SEM 결과에서 볼 수 있는 것과 같이 1600 rpm 으로 코팅한 샘플의 경우, 4500 rpm 이상으로 코팅한 샘플에 비해 고분자가 많이 전사된 것을 확인할 수 있다. 이는 스핀 코팅 속도가 빨라질수록 전사되는 고분자가 적어짐을 의미하며, 해당 샘플들로 리튬 금속 전지를 구동하여 충방전 그래프를 얻은 결과, 6000 rpm 코팅한 샘플이 가장 우수한 내구성을 보였다.
- [0057] 본 발명의 일 실시예에 따른 결과를 바탕으로 최적의 조건에서 얻은 다공성 구리 집전체를 리튬 금속 전지의 음극으로 사용하고 DME:DOL=8:2/0.4M LiNO₃/1.0M LiTFSI 전해질에서, 전류밀도를 1시간 동안 2.0 mA/cm²로 가하여 충방전 그래프를 얻었다.
- [0058] 그 결과 도 4에서 볼 수 있는 것과 같이 고분자가 코팅된 다공성 집전체가 고분자가 코팅되지 않은 다공성 집전체에 비교하여 더 높은 내구성을 보였다. 고분자가 코팅된 집전체는 700 시간까지 안정된 구동을 보인 반면, 고분자가 코팅되지 않은 집전체는 400 시간 정도만 안정된 결과를 보여주었다. 이를 통하여 다공성 집전체 위 고분자 코팅이 다공성 집전체의 내구성 향상에 기여한다는 것을 알 수 있다.
- [0060] 이상에서 설명한 본 발명은, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위내에서 여러 가지 치환, 변형이 가능하므로 전술한 실시예에 한정되는 것은 아니다.

도면

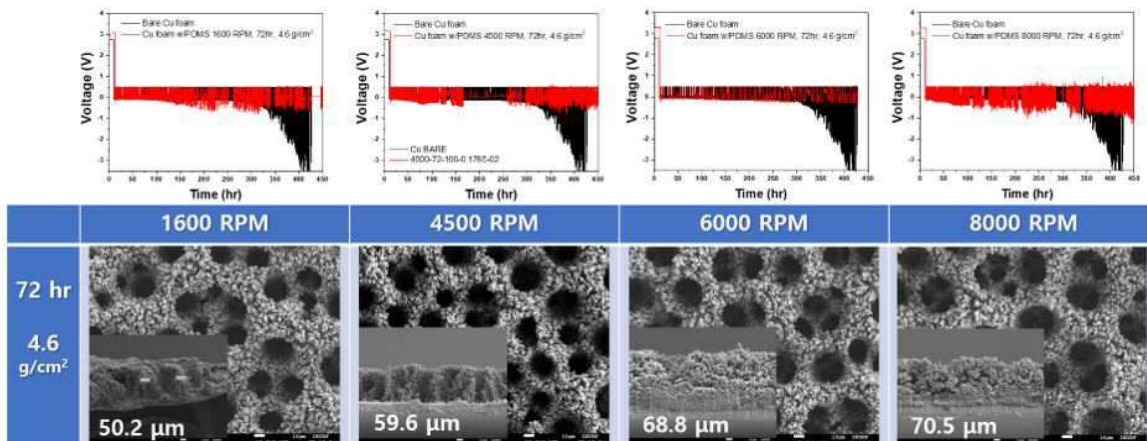
도면1



도면2



도면3



도면4

