

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2018년 4월 26일 (26.04.2018) **WIPO | PCT**



(10) 국제공개번호
WO 2018/074775 A1

(51) 국제특허분류:

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/80 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

(21) 국제출원번호:

PCT/KR2017/011236

(22) 국제출원일:

2017년 10월 12일 (12.10.2017)

(25) 출원언어:

한국어

(26) 공개언어:

한국어

(30) 우선권정보:

10-2016-0134849 2016년 10월 18일 (18.10.2016) KR

(71) 출원인: 주식회사 제낙스 (JENAX INC.) [KR/KR]; 47301 부산시 부산진구 동성로 109 (전포동), Busan (KR). 한밭대학교 산학협력단 (HANBAT NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) [KR/KR]; 34158 대전시 유성구 동서대로 125 (덕명동), Daejeon (KR).

(72) 발명자: 김창현 (KIM, Chang Hyeon); 32621 충청남도 공주시 반포면 정광터1길 160-1, Chungcheongnam-do (KR). 이용민 (LEE, Yong Min); 34177 대전시 유성구 계룡로38번길 96, Daejeon (KR). 유명현 (RYOU, Myung Hyun); 34138 대전시 유성구 농대로 55 G동 3호, Daejeon (KR). 송다노 (SONG, Danoh); 33636 충청남도 서천군 서천읍 사곡로75번길 6 105동 701호, Chungcheongnam-do (KR). 조혜린 (JO, Hea Rin); 32919 충청남도 논산시 광석면 사월길 289-16, Chungcheongnam-do (KR). 오정훈 (OH, Jeong Hun); 31133 충청남도 천안시 서북구 쌍용대로 289-28 204동 207호, Chungcheongnam-do (KR).

(74) 대리인: 김권석 (KIM, Kwonseok); 06159 서울시 강남구 테헤란로77길 17, 8층 (삼성동, 승광빌딩), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ,

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

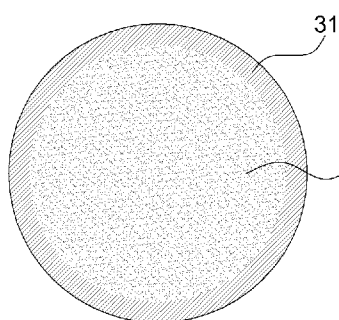
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

(54) Title: METAL NON-WOVEN FABRIC ELECTRODE HAVING DOPAMINE-BASED MONOMER POLYMERIZED ON SURFACE THEREOF, AND SURFACE MODIFICATION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 도파민계 단량체가 표면중합된 금속 부직포 전극 및 이를 위한 표면 개질 방법



(57) Abstract: A metal non-woven fabric electrode having a dopamine-based monomer polymerized on the surface thereof, and a surface modification method therefor, of the present invention, have an effect of allowing even the surface of a metal fiber inside an electrode to be coated with a dopamine-based polymer layer and even with an aqueous slurry.

(57) 요약서: 본 발명의 도파민계 단량체가 표면중합된 금속 부직포 전극 및 이를 위한 표면개질 방법은 전극 내부의 금속섬유의 표면까지도 도파민계 중합체층, 나아가 수계 슬러리까지 코팅되는 효과가 있다.



WO 2018/074775 A1

명세서

발명의 명칭: 도파민계 단량체가 표면중합된 금속 부직포 전극 및 이를 위한 표면 개질 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 도파민계 단량체가 표면중합된 금속 부직포 전극 및 이를 위한 표면 개질 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 최근 리튬이차전지의 적용분야는 휴대폰, 노트북과 같은 소형 전자기기 산업을 뛰어 넘어 전기자동차, 대용량 에너지 저장장치와 같은 중대형 이차전지로 확대됨에 따라 우리 생활 깊숙이 파고 들어오고 있다. 그에 따라 과거에는 단순히 리튬이차전지의 성능 개선하여 더 우수한 이차전지 개발이 목표였다면 지금은 리튬이차전지를 제조하는 과정에도 그 이목이 많이 집중되고 있다.
- [3] 초기의 리튬이차전지 제조에서는 양극 또는 음극 물질을 함유하는 슬러리 제조를 위해 유기 용매를 사용한 유기 슬러리가 사용되고 있어, 그 결과로 환경적인 문제, 비용적인 문제, 제조자의 작업환경 악화 등의 문제가 발생하였다. 하지만 제조공정도 중요시 되면서 유기용매보다는 환경적이고 경제적인 증류수를 이용한 양극 또는 음극 물질을 함유하는 수계 슬러리 제조를 위해 많은 연구가 진행 되었고, 그 결과로 현재 음극에서는 바인더로 스티렌-부타디엔 고무(Styrene-butadiene rubber, SBR)/(Carboxymethyl cellulose, CMC)를 이용한 수계 슬러리가 상용화가 되었다.
- [4] 그러나 이러한 이차전지에 사용되는 재료들은 대부분 소수성 특성을 지니고 있어, 아직 양극 기반의 전극에서는 수계 전극 슬러리를 이용한 코팅은 상업화되지 못하고 있다.
- [5] 한국등록특허 KR1190364B1에는 음극활물질에 도파민계 단량체를 침지 방식으로 코팅하여 음극의 친수성을 증가시키는 기술이 개시되어 있다. 이는 음극으로의 전해질 젖음을 유도하기 위한 종래의 숙성 공정이 수반되지 않으므로, 보다 빠른 시간 내에 전극 및 이를 포함하는 이차전지를 제조할 수 있는 특징이 있다.
- [6] 한편, 최근 플렉시블한 소형 전자기기들이 각광을 받고 있음에 따라, 플렉시블한 이차전지 및 전극이 요구되고 있다. 플렉시블한 전극을 구현하기 위한 방법 중 하나는 섬유가 3차원 망목구조로 형성된 금속 부직포에 전극 슬러리를 코팅하여 금속 부직포를 집전체로 사용하는 것이다. 금속 부직포를 사용할시 기존의 집전체는 2D로 밑부분만 전극을 잡아주었지만, 3차원 망목구조에 전극 슬러리가 들어감으로써, 3D로 전극을 금속 부직포가 잡아주어 플렉시블한 환경 조건에서도 전극의 열화현상 없이 우수한 전기화학적 성능을 구현할수 있다.

- [7] 그러나 금속 부직포, 특히 상기 부직포 내부의 금속섬유의 표면까지 수계 슬러리를 코팅하는 것은 대단히 어렵다. 구체적으로, 금속 부직포의 표면은 소수성이고 금속 부직포의 내부는 3차원 망목구조로 이루어진 금속섬유 및 상기 금속섬유에 의해 형성된 공극을 포함하여 이루어져 있다. 수계 슬러리 코팅액이 상기 공극을 통해 금속 부직포 내부의 금속섬유의 표면까지 도달하여 수계 슬러리가 코팅되어야 하나, 좁은 공극에 의한 표면에너지의 변화로 인하여, 금속 부직포 내부의 금속섬유의 표면까지 수계 슬러리를 코팅하는 것은 아직까지 실질적으로 불가능한 한계가 있다.

[8]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [9] 본 발명의 목적은 전극용 금속 부직포 내부의 금속섬유의 표면까지도 수계 슬러리가 코팅될 수 있는 금속 부직포 전극 및 이를 위한 표면 개질 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [10] 본 발명의 금속 부직포 전극은 3차원 망목구조로 형성되며, 친수성 유기용매로 표면처리된 하나 이상의 금속섬유; 상기 금속섬유 사이에 형성된 공극; 및 상기 공극과 접하는 상기 금속섬유의 표면에 코팅된 도파민계 중합체층;을 포함한다.
- [11] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 도파민계 중합체층 상에 코팅된 수계 슬러리층을 더 포함할 수 있다.
- [12] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 수계 슬러리층은 활물질, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.
- [13] 본 발명의 일 예에 따른 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법은 a) 전극용 금속 부직포를 친수성 유기용매로 표면처리하는 단계 및 b) 상기 유기용매로 표면처리된 전극용 금속 부직포에 도파민계 단량체를 표면중합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [14] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법은 a) 전극용 금속 부직포 내부의 금속섬유의 표면을 친수성 유기용매로 표면처리하는 단계 및 b) 상기 유기용매로 표면처리된 금속섬유의 표면에 도파민계 단량체를 표면중합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [15] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계는 전극용 금속 부직포를 친수성 유기용매에 침지하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 b) 단계는 상기 전극용 금속 부직포가 침지된 유기용매에 도파민계 단량체 코팅액을 혼합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [16] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계의 유기용매와 상기 b) 단계의 도파민계 단량체 코팅액의 혼합비는 유기용매 100 중량부에 대하여 도파민계 단량체 코팅액 25~400 중량부인 것일 수 있다.

- [17] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 금속섬유는 금속계 섬유라면 무방하며, 예컨대 철, 구리, 알루미늄, 마그네슘, 은, 금, 니켈, 주석, 팔라듐, 백금, 아연 및 인듐 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 금속 또는 금속 합금일 수 있다.
- [18] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 유기용매는 크게 제한되지 않으며, 예컨대 알코올일 수 있다.
- [19] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 표면 개질 방법은 상기 b) 단계 이후에, 도파민계 단량체간 중합된 자가중합 입자를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [20] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계에서 도파민계 단량체가 금속섬유 표면에 표면중합되어 형성된 도파민계 중합체층의 평균두께는 0.001~0.05 μm 일 수 있다.
- [21] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 표면 개질 방법은 c) 금속섬유 표면에 형성된 도파민계 중합체층에 수계 슬러리를 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [22] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 c) 단계의 수계 슬러리는 활물질, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다.

발명의 효과

- [23] 본 발명의 금속 부직포 전극은 친수성 유기용매 표면처리 및 도파민계 단량체의 표면중합에 의해, 금속 부직포 내부의 금속섬유의 표면까지도 수계 슬러리를 코팅할 수 있는 효과가 있다.
- [24] 따라서 본 발명의 금속 부직포 전극은 평판의 일반적인 전극과 동일하거나 그 이상의 전극 성능을 가지면서도, 금속 부직포 전극 고유 특성인 유연성 등의 부가적 특성까지도 가질 수 있는 효과가 있다.
- [25] 여기에 명시적으로 언급되지 않은 효과라 하더라도, 본 발명의 기술적 특징에 의해 기대되는 이하의 명세서에서 기재된 효과 및 그 잠정적인 효과는 본 발명의 명세서에 기재된 것과 같이 취급됨을 첨언한다.

도면의 간단한 설명

- [26] 도 1은 실시예 1에 따라 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 도파민층이 형성된 금속섬유 가닥의 단면을 나타낸 도면이다.
- [27] 도 2는 본 발명의 일 예에 따른 금속 부직포 전극의 일부분을 확대하여 나타낸 도면이다.
- [28] 도 3은 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극과 아무 처리되지 않은 전극용 금속 부직포를 나타낸 이미지이다.(우측 이미지 : 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 부직포, 좌측 이미지 : 아무 처리되지 않은 전극용 금속 부직포)
- [29] 도 4는 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 표면과 아무 처리되지 않은 전극용 금속 부직포의 표면에 증류수를 떨어뜨렸을 때의 전극 측면과 상면을 나타낸 이미지이다.(우측 이미지 : 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 경우, 좌측 이미지 : 아무 처리되지

않은 전극용 금속 부직포의 경우)

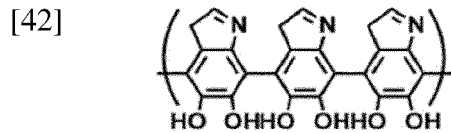
- [30] 도 5는 실시예 2 및 비교예 2의 금속 부직포 전극의 표면에 수계 슬러리를 코팅하는 과정에서, 전극 또는 전극 기재의 표면에 수계 슬러리를 올려놓은 직후의 이미지이다.(우측 이미지 : 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 경우, 좌측 이미지 : 아무 처리되지 않은 전극용 금속 부직포의 경우)
- [31] 도 6은 실시예 2 및 비교예 2에서 제조된 수계 슬러리가 코팅된 금속 부직포 전극을 나타낸 이미지이다.(우측 이미지 : 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 표면에 수계 슬러리가 코팅된 경우, 좌측 이미지 : 아무 처리되지 않은 전극용 금속 부직포의 표면에 수계 슬러리가 코팅된 경우)
- 발명의 실시를 위한 형태**
- [32] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 본 발명의 도파민계 단량체가 표면중합된 금속 부직포 전극 및 이를 위한 표면 개질 방법을 상세히 설명한다.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.
- [36] 본 발명은 전극용 금속 부직포 내부 금속섬유의 표면까지 도파민 중합체 및/또는 수계 슬러리를 코팅하기 위한 것으로, 도파민 중합체 및/또는 수계 슬러리가 코팅된 금속 부직포 전극 및 이를 위한 표면개질 방법에 관한 것이다.
- [37] 본 발명의 금속 부직포 전극(20)은 3차원 망목구조로 형성되며, 친수성 유기용매로 표면처리된 하나 이상의 금속섬유(21); 상기 금속섬유 사이에 형성된 공극(22); 및 상기 공극과 접하는 상기 금속섬유의 표면에 코팅된 도파민계 중합체층(31);을 포함한다.
- [38] 본 발명의 금속 부직포 전극은 금속섬유(21) 및 금속섬유들에 의해 형성된 공극(22)을 포함하여 이루어진 섬유상 도전성 물질을 의미할 수 있으며, 이는 도 1 및 도 2에 일 예로서 도시되어 있다. 상기 금속섬유(21)는 길이(L)와 직경(D)을 갖는 물체로서 규정되며, 이때 길이(L)는 직경(D)보다 크고, 직경(D)은 금속섬유의 횡단면이 내접하는 원의 직경이다. 상기 길이 및 직경은 이 기술분야에서 사용되는 금속 부직포 전극에 해당하는 정도라면 무방하며, 예컨대 평균직경은 1~50 μm 일 수 있다. 또한 상기 공극(22)의 크기는 크게

제한되지 않으며, 예컨대 0.01~1 mm일 수 있다.

- [39] 즉, 본 발명의 금속 부직포 전극은 전극 내부에 형성된 금속섬유의 표면까지 도파민계 단량체가 코팅되어 존재함에 따라, 평판의 일반적인 전극과 동일하거나 더 우수한 전극 성능을 가지면서도, 금속 부직포 전극 고유 특성인 유연성 등의 부가적 특성까지도 가질 수 있는 효과가 있다.

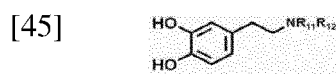
- [40] 상기 도파민계 중합체층은 도파민계 단량체가 금속섬유에 표면중합하여 형성되는 것이라면 제한되지 않으며, 예컨대 하기 표 1로 표시되는 고분자 화합물을 포함할 수 있다.

- [41] [화학식 1]



- [43] 상기 도파민계 단량체는 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 도파민계 단량체는 하기 화학식 2로 표기되는 화합물을 포함할 수 있다. 이때 하기 화학식 2에서, 하기 R_{11} 내지 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1~C5 알킬에서 선택되고 최소한 어느 하나는 수소일 수 있으며, 하기 화학식 2에서 도시되지 않은 치환체를 더 포함할 수 있다.

- [44] [화학식 2]



- [46] 또한 본 발명의 금속 부직포 전극은 상기 도파민계 중합체층 상에 코팅된 수계 슬러리층을 더 포함할 수 있다. 이때 상기 수계 슬러리층은 활물질, 도전재 및 바인더를 포함할 수 있다.

- [47] 따라서 본 발명의 금속 부직포 전극은 전극 내부에 형성된 금속섬유의 표면까지 도파민계 단량체 및 수계 슬러리가 코팅되어 존재함에 따라, 평판의 일반적인 전극과 동일하거나 더 우수한 전극 성능을 가지면서도, 금속 부직포 전극 고유 특성인 유연성 등의 부가적 특성까지도 가질 수 있으며, 수계 슬러리층에 의한 추가적 전극 성능의 향상이 가능한 효과가 있다.

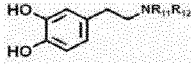
- [48] 상기 수계 슬러리의 조성비는 크게 제한되지 않으며, 예컨대 수계 슬러리 전체 중량에 대하여 활물질 60~90 중량%, 도전재 5~20 중량% 및 바인더 5~20 중량%를 포함하는 것일 수 있다. 상기 활물질, 도전재 및 바인더는 이 분야에서 사용되는 것이면 무방하다.

- [49] 상술한 본 발명의 금속 부직포 전극은 이의 제조를 위한 다양한 방법이 있을 수 있으나, 가장 바람직한 방법으로, 후술하는 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법이 예시될 수 있다.

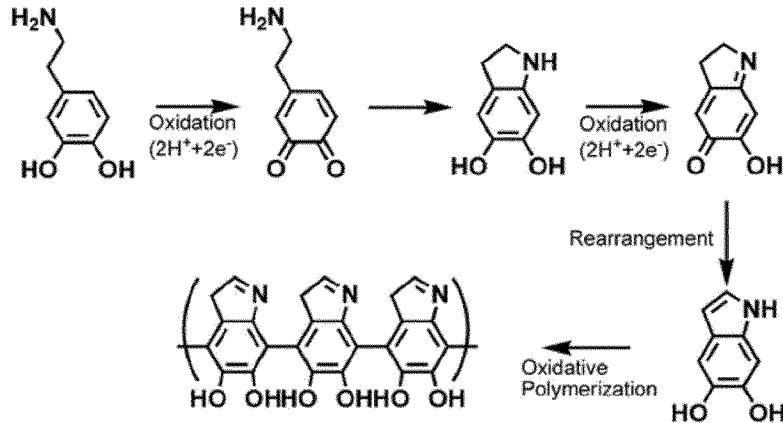
- [50] 본 발명의 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법은 a) 전극용 금속 부직포를 친수성 유기용매로 표면처리하는 단계 및 b) 상기 유기용매로 표면처리된 전극용 금속 부직포에 도파민계 단량체를 표면중합하는 단계를 포함한다.

- [51] 상기 “전극용 금속 부직포”는 3차원 망목구조(Network structure)로 형성된 하나 이상의 금속섬유(21) 및 상기 금속섬유 사이에 형성된 공극(22)을 포함하여 이루어진 섬유상 도전성 물질을 의미하며, 전극으로 사용되는 금속 부직포 등이 예시될 수 있다.
- [52] 또한 후술하는 “전극의 외부 표면” 또는 “부직포의 외부 표면”은 적극 또는 부직포 내부의 금속섬유의 표면과 대비되는 것으로, 외부로 노출된 부직포 또는 전극의 일면에 해당하는 금속섬유의 표면을 의미한다.
- [53] 또한 본 명세서에서 언급하는 “표면중합”은 도파민계 단량체가 금속섬유 표면에서 자가중합하는 것의 의미한다.
- [54] 일반적인 전극용 금속 부직포의 외부 표면에 친수성 코팅층을 형성하는 것은 크게 어렵지 않으나, 내부의 금속섬유의 표면까지 친수성 코팅층을 형성하는 것은 매우 어렵다. 이는 기하학적 구조에 의한 표면에너지 변화에 기인하는 것으로 알려져 있다. 구체적으로, 접하는 금속면이 하나인 부직포의 외부 표면과, 접하는 금속면이 둘 이상인 부직포 내부의 금속섬유의 표면은 표면에너지가 서로 다르다. 따라서 이들 각 표면은 친수성 코팅층을 형성하기 위한 친수성 물질의 접근성에 상당한 차이가 있다. 부직포 내부의 금속섬유의 표면과 접하는 공극은 둘 이상의 금속면으로 둘러싸여 있어, 부직포의 외부 표면과 비교하여 상대적으로 상기 공극을 통한 친수성 물질의 접근이 매우 어렵다. 따라서 부직포 내부의 금속섬유의 표면까지 도파민 중합체 코팅액, 수계 슬러리 등의 친수성 물질을 직접 코팅하는 것은 실질적으로 불가능하다.
- [55] 그러나 본 발명에서와 같이, 금속 부직포 내부의 금속섬유를 친수성 유기용매로 표면처리할 경우, 부직포 내부의 금속섬유의 표면까지도 공극을 통해 친수성 물질을 안정적으로 균일하게 코팅할 수 있을 뿐만 아니라, 코팅된 도파민계 중합체층 상에 수계 슬러리까지도 안정적으로 균일하게 코팅할 수 있다.
- [56] 즉, 본 발명의 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법은 a) 전극용 금속 부직포 내부의 금속섬유의 표면을 친수성 유기용매로 표면처리하는 단계 및 b) 상기 유기용매로 표면처리된 금속섬유의 표면에 도파민계 단량체를 표면중합하는 단계를 포함할 수 있다.
- [57] 구체적인 일 예로, 상기 a) 단계는 전극용 금속 부직포를 친수성 유기용매에 침지하는 단계를 포함할 수 있으며, 상기 b) 단계는 상기 전극용 금속 부직포가 침지된 유기용매에 도파민계 단량체 코팅액을 혼합하는 단계를 포함할 수 있다. 즉, 전극용 금속 부직포를 친수성 유기용매에 침지하여 금속섬유 표면에 유기용매 젖음을 유도한 후, 유기용매 젖음성이 확보된 상태에서 상기 유기용매와 도파민계 단량체 코팅액이 혼합되면서 동시에 표면중합이 진행된다. 따라서 부직포 내부의 금속섬유의 표면까지 효과적으로 도파민계 단량체를 표면중합시킬 수 있다.
- [58] 상기 a) 단계의 친수성 유기용매와 상기 b) 단계의 도파민계 단량체 코팅액의

혼합비는 부직포 내부까지 도파민계 중합체가 코팅될 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 유기용매 100 중량부에 대하여 도파민계 단량체 코팅액 25~400 중량부, 구체적으로 50~200 중량부인 것일 수 있다. 또한 사용되는 유기용매의 양은 전극용 금속 부직포의 금속섬유에 유기용매가 충분히 젖을 수 있을 정도라면 무방하다.

- [59] 상기 전극용 금속 부직포의 금속섬유는 전극으로서 사용될 수 있는 도전성 물질이라면 무방하다. 구체적인 일 예로, 상기 금속섬유는 철, 구리, 알루미늄, 마그네슘, 은, 금, 니켈, 주석, 팔라듐, 백금, 아연 및 인듐 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 금속 또는 금속 합금일 수 있다.
- [60] 상기 친수성 유기용매는 부직포 내부의 금속섬유의 표면까지 도파민계 단량체가 표면중합될 수 있을 정도로 친수성이 우수한 유기용매이면 무방하다. 상기 친수성 유기용매는 친수기를 가지는 유기 화합물을 의미할 수 있으며, 상기 친수기는 히드록시기, 아민기, 카르복실기 등이 예시될 수 있다. 구체적으로, 친수성 유기용매는 바람직하게는 알코올 등이 예시될 수 있으며, 보다 구체적으로, 탄소수 5 이하의 저급 알코올 등이 예시될 수 있다. 상기 알코올은 예컨대 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 펜탄올, 이들의 1차, 2차 3차 알코올 등이 있으며, 가장 바람직한 일 실시예로 메탄올일 수 있다.
- [61] 상기 b) 단계의 도파민계 단량체 코팅액은 도파민계 단량체 및 용매를 포함할 수 있다. 도파민계 단량체 코팅액의 농도는 금속섬유에 단량체가 표면중합할 수 있을 정도라면 무방하며, 예컨대 코팅액 전체 중량에 대하여 도파민계 단량체 0.001~5 중량%인 것일 수 있다. 상기 용매는 크게 제한되지 않으며, 바람직하게는 수계 용매, 예컨대 물일 수 있다.
- [62] 상기 도파민계 단량체는 카테콜기 또는 이의 유도체를 갖는 화합물을 포함할 수 있다. 상세하게, 상기 도파민계 단량체는 하기 화학식 2로 표기되는 화합물을 포함할 수 있다. 이때 하기 화학식 2에서, 하기 R_{11} 내지 R_{12} 는 각각 독립적으로 수소 또는 C1~C5 알킬에서 선택되고 최소한 어느 하나는 수소일 수 있으며, 하기 화학식 2에서 도시되지 않은 치환체를 더 포함할 수 있다.
- [63] [화학식 2]
- [64] 
- [65] 도파민계 단량체는 특정 pH 범위에서 폴리도파민으로 자가중합이 이루어진다. 이러한 도파민계 단량체는 낮은 가격과 친환경적인 증류수 등의 수계 완충용액 상에서 자가중합될 수 있다. 이를 통하여 전극용 금속 부직포의 금속섬유 표면에 도파민계 중합체층이 형성될 수 있다. 자가중합 가능한 pH 범위는 예컨대 7~12, 바람직하게는 8~10의 범위일 수 있다.
- [66] 구체적인 일 예로, 도파민계 단량체는 도파민일 수 있으며, 도파민은 하기 화학식 3과 같은 반응으로 중합되어 폴리도파민을 형성할 수 있다.
- [67] [화학식 3]

[68]



[69] 상술한 바와 같이, 도파민계 단량체 코팅액은 도파민계 단량체의 자가중합이 활성화될 수 있는 pH를 만족하는 것이 바람직하다. 따라서 상기 코팅액은 pH 조절제, 완충제 등을 더 포함할 수 있다. pH 조절제 또는 완충제가 더 혼합될 경우, 이들의 함량비는 요구 pH로 조절 및 유지될 수 있도록 적절히 제어할 수 있으므로 제한되지 않는다.

[70] 상기 pH 조절제는 요구 pH로 조절 할 수 있는 것이라면 제한되지 않으며, 에컨대 젯산 또는 그의 염, 피롤리돈 카르복시산 또는 그의 염 및 아미노산 군(라이신, 히스티딘, 아르기닌, 아스파르트산, 트레오닌, 세린, 글루탐산, 프롤린, 글리신, 알라닌, 발린, 메티오닌, 이소로이신, 로이신, 티로신, 페닐알라닌, 하프시스테인, 시스테인, 아스파라긴, 글루타민 또는 트립토판 등) 등의 성분 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[71] 상기 완충제는 요구 pH에 해당하는 것이라면 제한되지 않으며, 에컨대 트리스 완충제(TRIS buffer), 시트레이트 완충제(CITRATE buffer), 비스-트리스 완충제(BIS-TRIS buffer), MOPS 완충제(MOPS buffer), 포스페이트 완충제(PHOSPHATE buffer), 카보네이트 완충제(CARBONATE buffer), HEPES 완충제(HEPES buffer), 트리신 완충제(TRICINE buffer), 바이신 완충제(BICINE buffer) 또는 TAPS 완충제(TAPS buffer) 등을 포함할 수 있다.

[72] 전술한 바와 같이, 도파민계 단량체는 특정 pH 조건을 만족할 경우, 용매 상에서 자가중합하여 중합체를 형성하기 때문에 금속섬유에 표면중합하는 경우 외에, 도파민계 단량체간 중합된 자가중합 입자가 생성될 수 있다. 상기 자가중합 입자는 금속섬유 표면에 다시 중합되거나 잔류하여 균일한 코팅층의 형성을 어렵게 할 뿐만 아니라, 상기 자가중합 입자는 절연물질로 전기화학적으로 저항체로 작용하여 전극의 전기화학적 반응 효율을 떨어뜨리는 문제를 야기한다. 전기화학적 반응 효율을 현저히 떨어뜨리는 자가중합 입자의 평균크기는 50 nm 이상, 구체적으로 50~600 nm일 수 있다. 이에 따라, 자가중합 입자 생성 자체를 방지하거나, 생성된 자가중합 입자가 금속섬유 표면에 다시 중합하거나 잔류하지 않도록 해야 한다.

[73] 위 문제를 해결하기 위해, 본 발명의 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법은 상기

b) 단계 이후에, 도파민계 단량체간 중합된 자가중합 입자를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다. 구체적으로, 상기 자가중합 입자를 제거하는 단계는 일정 시간동안 중합되도록 유지한 후에, 메탄올, 물 등으로 세척하는 단계를 포함할 수 있다. 이때 상기 시간은 코팅액의 농도, 온도 등의 조건에 따라 조절될 수 있으며, 바람직하게는 3~25 시간, 보다 바람직하게는 5~20 시간, 보다 바람직하게는 7~17 시간일 수 있다. 이렇게 도파민계 단량체가 표면중합된 금속 부직포 전극은 세척 과정에서도 중합층이 쉽게 벗겨지지 않아, 자가 중합 입자의 제거가 용이하다.

- [74] 최종 제조된 도파민계 단량체가 금속섬유 표면에 표면중합되어 형성된 도파민계 중합체층의 평균두께는 제한되지 않으며, 구체적으로 0.001~0.05 μm 일 수 있다.
- [75] 본 발명의 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법은 c) 금속섬유 표면에 형성된 도파민계 중합체층에 수계 슬러리를 코팅하는 단계를 더 포함할 수 있다. 전극용 금속 부직포 내부에 형성된 공극에 접하여 형성된 금속섬유의 표면에 도파민계 중합체층이 형성되지 않았을 경우, 수계 슬러리의 코팅 자체가 불가하다. 즉, 도파민계 중합체층이 부직포 내부의 금속섬유 표면까지 형성될 수 있음에 따라, 수계 슬러리층의 형성이 가능하며, 또한 균일하고 안정적으로 형성될 수 있다.
- [76] 상기 c) 단계의 수계 슬러리는 활물질, 도전제 및 바인더를 포함할 수 있다. 이때 상기 수계 슬러리의 조성비는 크게 제한되지 않으며, 예컨대 수계 슬러리 전체 중량에 대하여 활물질 60~93 중량%, 도전제 5~20 중량 및 바인더 1~20 중량%를 포함하는 것일 수 있다. 상기 활물질, 도전제 및 바인더는 이 분야에서 사용되는 것이면 무방하며, 활물질, 도전제는 입자 상태의 것으로 사용될 수 있다. 또한 상기 수계 슬러리는 경우에 따라 증류수 등의 용매를 더 포함할 수 있으며, 구체적으로 용매 1~20 중량%를 더 포함할 수 있다.
- [77] 구체적인 일 예로, 상기 도전제는 카본 블랙; 아세틸렌 블랙; 케첸 블랙; 퍼니스 블랙; 오일-퍼니스 블랙; 채널 블랙; 램프 블랙; 서머 블랙; 콜럼비아 탄소; 탄소섬유; 그래핀; 그래파이트; 및 탄소계 도전성 물질 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [78] 구체적인 일 예로, 상기 활물질은 입자 상태의 양극활물질 또는 입자 상태의 음극활물질일 수 있다.
- [79] 상기 양극활물질은 리튬 이온의 가역적인 탈/삽입이 가능한 물질이면 사용 가능하며, 통상적인 리튬 이차전지의 양극에 사용되는 전극 물질이면 무방하다. 일 예로, 양극활물질은 LiCoO_2 로 대표되는 층상 구조의 산화물, LiMn_2O_4 로 대표되는 스피넬 구조의 산화물 또는 LiFePO_4 로 대표되는 올리빈 구조의 포스페이트계 물질 등일 수 있다. 상기 층상 구조의 리튬-금속 산화물은 LiMO_2 (M은 Co 및 Ni에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 전이금속); Mg, Al, Fe, Ni, Cr, Zr, Ce, Ti, B 및 Mn에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 이종 원소로 치환되거나, 이러한 이종 원소의 산화물로 코팅된 LiMO_2 (M은 Co 및 Ni에서 하나 또는 둘

이상 선택되는 전이금속); $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_c\text{O}_2$ ($0.9 \leq x \leq 1.1$ 인 실수, $0.7 \leq a \leq 0.9$ 인 실수, $0.05 \leq b \leq 0.35$ 인 실수, $0.01 \leq c \leq 0.1$ 인 실수, $a + b + c = 1$, M은 Mg, Sr, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Fe, Cr, Mn 및 Ce로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 원소); 또는 $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{M}_d\text{O}_2$ ($0.9 \leq x \leq 1.1$ 인 실수, $0.3 \leq a \leq 0.6$ 인 실수, $0.3 \leq b \leq 0.4$ 인 실수, $0.1 \leq c \leq 0.4$ 인 실수, $a + b + c + d = 1$, M은 Mg, Sr, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, B, Al, Fe, Cr 및 Ce로 이루어진 군에서 하나 이상 선택되는 원소) 등을 포함할 수 있다. 상기 스핀넬 구조의 리튬-금속 산화물은 $\text{Li}_4\text{Mn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ (M=Al, Co, Ni, Cr, Fe, Zn, Mg, B 및 Ti에서 하나 또는 둘 이상 선택되는 원소, $1 \leq a \leq 1.1$ 인 실수, $0 \leq x \leq 0.2$ 인 실수) 또는 $\text{Li}_4\text{Mn}_5\text{O}_{12}$ 등을 포함할 수 있다. 상기 올리빈 구조의 포스페이트계 물질은 LiMPO_4 (M은 Fe, Co, Mn) 등을 포함할 수 있다. 또한 상기 양극활물질은 단일한 물질 또는 둘 이상 물질(제1양극활물질 및 제2양극활물질)의 복합체일 수 있다. 이러한 복합체는 제1양극활물질 및 제2양극활물질이 단순 혼합된 구조; 제1양극활물질의 코어-제2양극활물질의 셸인 코어셸 구조; 제1양극활물질의 매트릭스에 제2양극활물질이 담지(load or embedded)된 구조; 0차원, 1차원 내지 2차원 나노 구조의 제1양극활물질에 제2양극활물질이 코팅되거나 담지된 구조; 또는 제1양극활물질과 제2양극활물질이 각각 층을 이루며 적층된 적층 구조; 일 수 있다. 그러나, 본 발명이 양극활물질의 구체적인 물질 및 복합화된 구조 의해 한정될 수 없음은 물론이다.

- [80] 상기 음극활물질은 리튬 이차전지의 음극에 통상적으로 사용되는 물질이면 사용 가능하며, 음극활물질은 리튬 인터칼레이션 가능한 물질이면 족하다. 비한정적인 일 예로, 음극활물질은 리튬(금속 리튬), 이흑연화성 탄소, 난흑연화성 탄소, 그래파이트, 실리콘, Sn 합금, Si 합금, Sn 산화물, Si 산화물, Ti 산화물, Ni 산화물, Fe 산화물(FeO) 및 리튬-티타늄 산화물(LiTiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 등에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [81] 상기 바인더는 전해액과 화학적으로 반응하지 않으며, 상기 활물질 또는 도전제를 결합시킬 수 있는 것이라면 무방하다. 구체적인 일 예로, 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드-헥사플루오로프로필렌 공중합체, 폴리비닐리덴플루오라이드-트리클로로에틸렌 공중합체, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리아크릴, 폴리아크릴산, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐피롤리돈, 폴리비닐아세테이트, 폴리에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체, 폴리에틸렌옥사이드, 셀룰로오스 아세테이트, 셀룰로오스 아세테이트 부티레이트, 셀룰로오스 아세테이트 프로피오네이트, 시아노에틸폴루란, 시아노에틸폴리비닐알콜, 시아노에틸셀룰로오스, 시아노에틸수크로오스, 폴루란, 카르복실 메틸 셀룰로오스, 스티렌-부타디엔 공중합체, 아크릴로니트릴-스티렌-부타디엔 공중합체, 폴리이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다.
- [82] 본 발명의 금속 부직포 전극은 휴대폰, 노트북과 같은 소형 전자기기에서

전기자동차, 대용량 에너지 저장장치와 같은 중대형 이차전지에 이르기 까지 다양한 이차전지 분야, 구체적으로, 음극재에 적용 및 응용될 수 있다.

- [83] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[84] [실시예 1]

- [85] 먼저 금속섬유 평균입경이 5 μm 인 Fe 재질의 전극용 금속 부직포를 준비하였다. 상기 전극용 금속 부직포의 섬유 표면에 메탄올이 충분히 적셔지도록 메탄올 100 ml가 담긴 용기에 상기 기재를 10 분 동안 침지하였다.

- [86] 그리고 25°C에서 증류수 기반의 완충용액(10 mM tris buffer solution, pH 8.5)에 도파민 단량체를 투입하여 30 초간 교반 및 용해하여 도파민 단량체 수용액의 농도가 2 mg/ml가 되도록 도파민 코팅액을 제조하였다.

- [87] 도파민 코팅액 내에서 도파민 단량체간의 중합에 의한 자가중합 입자의 생성이 최소화될 수 있도록 상기 도파민 코팅액이 제조된 직후, 바로 상기 도파민 코팅액 250 g을 상기 기제가 침지된 메탄올 250g 용기에 투입하고 잘 혼합되도록 용기를 흔들어 주었다. 이때 도파민 코팅액이 메탄올이 적셔진 기재 내부의 금속섬유의 표면까지 표면중합되도록 25°C에서 12 시간 동안 중합시켰다. 이후 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극을 자가중합 입자가 부직포 표면에 잔류하지 않도록 증류수로 세척하여 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극을 제조하였다.

- [88] 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극과, 아무 처리되지 않은 전극용 금속 부직포에 대한 물의 표면 접촉각 시험을 수행하였다. 그 결과는 도 4에 도시되어 있으며, 도 4는 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 표면과 아무 처리되지 않은 전극용 금속 부직포의 표면에 증류수를 떨어뜨렸을 때의 측면과 상면을 나타낸 이미지이다. 이때 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 경우는 우측 이미지이며, 아무 처리되지 않은 전극용 금속 부직포의 경우는 좌측 이미지이다.

- [89] 도 4에서와 같이, 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 표면에 증류수를 떨어뜨린 경우, 표면에 형성된 증류수의 접촉각이 매우 작았으며, 또한 전극 내부의 금속섬유 사이의 공극을 통해 바로 흡수되는 것을 확인하였다. 반면, 아무 처리되지 않은 전극용 금속 부직포의 표면에 증류수를 떨어뜨린 경우, 표면에 형성된 증류수의 접촉각이 매우 컸으며, 증류수를 떨어뜨린 후 오랜 시간이 경과해도 부직포 내부의 금속섬유 사이의 공극을 통한 흡수 자체가 불가능한 것을 확인하였다.

[90] [비교예 1]

- [91] 실시예 1에서 전극용 금속 부직포에 메탄올을 적셔서 사용한 것 대신, 메탄올을 적시지 않은 전극용 금속 부직포를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게

수행하였다.

[92] 그 결과, 메탄올을 적시지 않고 제조된 금속 부직포 전극인 비교예 1의 경우, 도파민 코팅액이 부직포 내부의 금속섬유까지 도달하지 않고 부직포 외부 표면에만 코팅되는 것을 확인하였다. 이는 부직포 내부의 금속섬유 사이에 형성된 공극에 도파민 코팅액이 도달하지 못한 것에 기인하는 것으로 판단된다.

[93] [실시예 2]

[94] 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 표면에 수계 슬러리 코팅층을 형성하였다.

[95] 구체적으로, 실리콘 파우더 80 중량%, 탄소계 도전성 입자(Carbon black, Super-P, TIMCAL) 10 중량% 및 바인더(폴리아크릴산) 10 중량%를 포함하는 수계 슬러리를 제조하였다. 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 표면에 상기 수계 슬러리를 금속롤을 이용하여 도포한 후, 80°C에서 2시간 동안 건조하였다.

[96] [비교예 2]

[97] 실시예 2에서 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 표면에 수계 슬러리 코팅층을 형성한 것 대신 아무 처리되지 않은 전극용 금속 부직포의 표면에 수계 슬러리 코팅층을 형성한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[98] 도 5는 실시예 2 및 비교예 2의 수계 슬러리를 코팅하는 과정에서, 전극 또는 부직포의 표면에 수계 슬러리를 올려놓은 직후의 이미지이다. 이때 실시예 1에서 제조된 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 표면에 수계 슬러리가 코팅된 경우는 우측 이미지이며, 아무 처리되지 않은 전극용 금속 부직포의 표면에 수계 슬러리가 코팅된 경우는 좌측 이미지이다.

[99] 도 5를 보면 알 수 있듯이, 실시예 2의 경우는 수계 슬러리가 금속 부직포 전극 내부의 공극에 도달하여 전극 내부의 금속섬유의 표면에 흡수되는 것을 확인하였다. 반면, 아무 처리되지 않은 전극용 금속 부직포의 표면에 수계 슬러리를 올려놓은 경우는 부직포 내부의 공극까지 도달하지 않아 부직포 내부의 금속섬유의 표면에 흡수되지 않고 부직포 외부 표면에 뭉쳐진 상태로 존재함을 확인하였다.

[100] 따라서 최종 제조된 실시예 2의 금속 부직포 전극은, 도 6에서와 같이 전극 내부의 금속섬유의 표면까지도 수계 슬러리가 흡수되어 균일하게 코팅된 것을 확인하였다. 이는 전극 내부의 금속섬유의 표면까지 도파민 중합체가 코팅됨에 따라 친수성이 증가한 것에 기인하는 것으로 판단된다. 반면 도파민이 표면중합되지 않은 전극용 금속 부직포에 수계슬러리를 코팅한 비교예 2의 경우, 부직포 내부의 금속섬유의 표면에는 수계 슬러리가 코팅되지 않았으며, 부직포 외부 표면 또한 불균일하게 코팅되어 있음을 확인하였다.

[101] [비교예 3]

[102] 실시예 2에서 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의 표면에 수계 슬러리 코팅층을 형성한 것 대신 비교예 1의 도파민이 표면중합된 금속 부직포 전극의

표면에 수계 슬러리 코팅층을 형성한 것을 제외하고, 실시예 2와 동일하게 수행하였다.

[103] 그 결과, 비교예 2의 경우와 마찬가지로, 부직포 내부의 금속섬유의 표면까지는 수계 슬러리가 흡수되지 않아 코팅되지 않음을 확인할 수 있었다. 이는 부직포 내부의 금속섬유의 표면까지 도파민 중합체가 흡수되지 않고 코팅되지 않음에 따른 것으로, 비교예 1 및 비교예 2에서 설명한 바와 동일한 이유에 기인하는 것으로 판단된다.

[104] [도면 부호]

[105] 20 : 금속 부직포 전극 또는 전극용 금속 부직포

[106] 21 : 금속섬유

[107] 22 : 금속섬유 사이에 형성된 공극

[108] 31 : 도파민계 중합체층

청구범위

- [청구항 1] 3차원 망목구조로 형성되며, 친수성 유기용매로 표면처리된 하나 이상의 금속섬유;
상기 금속섬유 사이에 형성된 공극; 및
상기 공극과 접하는 상기 금속섬유의 표면에 코팅된 도파민계 중합체층;을 포함하는 금속 부직포 전극.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 도파민계 중합체층 상에 코팅된 수계 슬러리층을 더 포함하는 금속 부직포 전극.
- [청구항 3] 제2항에 있어서,
상기 수계 슬러리층은 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 금속 부직포 전극.
- [청구항 4] a) 전극용 금속 부직포를 친수성 유기용매로 표면처리하는 단계 및
b) 상기 유기용매로 표면처리된 전극용 금속 부직포에 도파민계 단량체를 표면중합하는 단계를 포함하는 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법.
- [청구항 5] 제4항에 있어서,
a) 전극용 금속 부직포 내부의 금속섬유의 표면을 친수성 유기용매로 표면처리하는 단계 및
b) 상기 유기용매로 표면처리된 금속섬유의 표면에 도파민계 단량체를 표면중합하는 단계를 포함하는 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법.
- [청구항 6] 제5항에 있어서,
상기 a) 단계는 전극용 금속 부직포를 친수성 유기용매에 침지하는 단계를 포함하며,
상기 b) 단계는 상기 전극용 금속 부직포가 침지된 상기 유기용매에 도파민계 단량체 코팅액을 혼합하는 단계를 포함하는 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법.
- [청구항 7] 제6항에 있어서,
상기 a) 단계의 유기용매와 상기 b) 단계의 도파민계 단량체 코팅액의 혼합비는 유기용매 100 중량부에 대하여 도파민계 단량체 코팅액 25~400 중량부인 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법.
- [청구항 8] 제4항에 있어서,
상기 금속섬유는 철, 구리, 알루미늄, 마그네슘, 은, 금, 니켈, 주석, 팔라듐, 백금, 아연 및 인듐 중에서 선택되는 어느 하나 이상을 포함하는 금속 또는 금속 합금인 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법.
- [청구항 9] 제4항에 있어서,
상기 유기용매는 알코올인 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법.
- [청구항 10] 제4항에 있어서,

상기 b) 단계 이후에, 도파민계 단량체간 중합된 자가중합 입자를 제거하는 단계를 더 포함하는 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법.

[청구항 11] 제4항에 있어서,

상기 b) 단계에서 도파민계 단량체가 금속섬유 표면에 표면중합되어 형성된 도파민계 중합체층의 평균두께는 0.001~0.05 μm 인 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법.

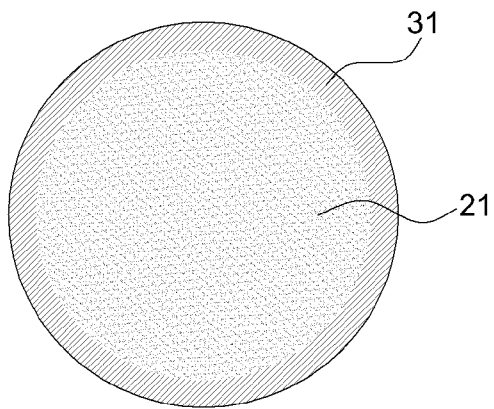
[청구항 12] 제4항에 있어서,

c) 금속섬유 표면에 형성된 도파민계 중합체층에 수계 슬러리를 코팅하는 단계를 더 포함하는 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법.

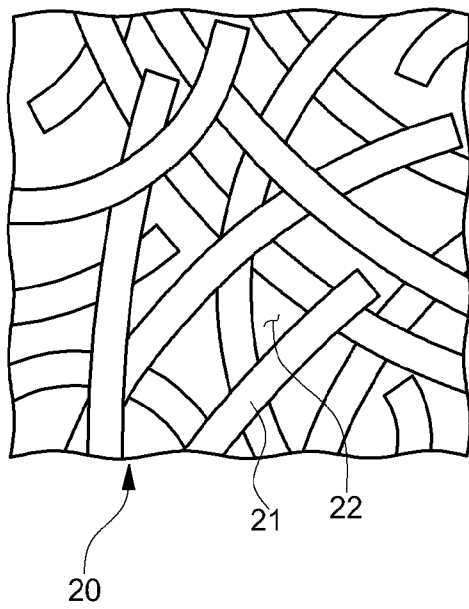
[청구항 13] 제4항에 있어서,

상기 c) 단계의 수계 슬러리는 활물질, 도전제 및 바인더를 포함하는 금속 부직포 전극의 표면 개질 방법.

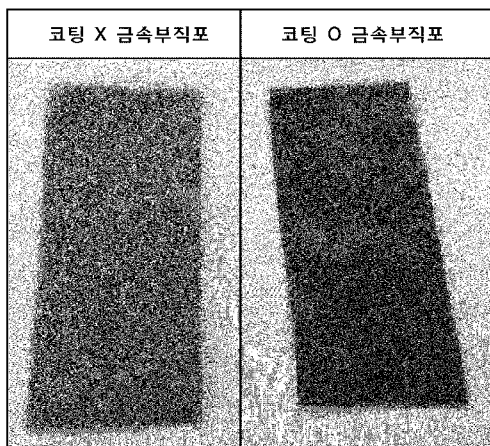
[도1]



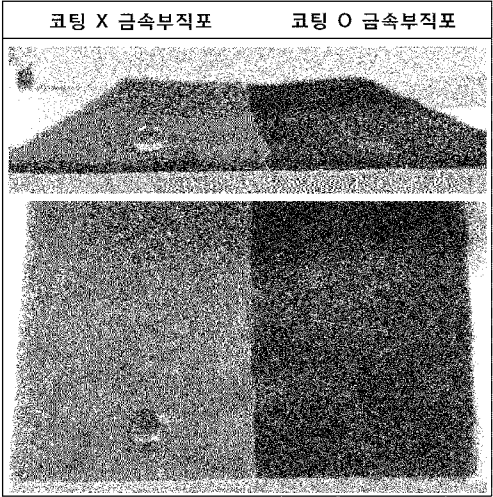
[도2]



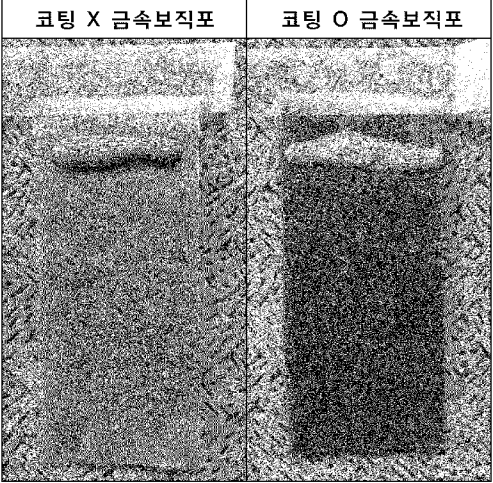
[도3]



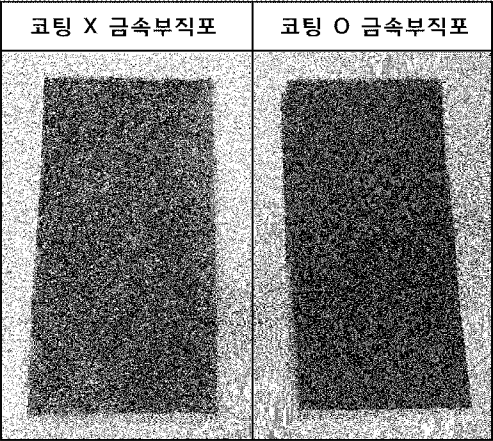
[도4]



[도5]



[도6]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2017/011236

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/80(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/13; H01M 10/05; H01M 4/66; H01M 4/139; H01M 4/1391; H01M 10/052; H01M 4/80; H01M 4/04; H01M 4/62

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: 3D network structure, pore, dopamine, coating, metal non-woven fabric electrode

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHO, I. et al., "Mussel-inspired Polydopamine-treated Copper Foil as a Current Collector for High-performance Silicon Anodes", Scientific Reports, [Electronic publishing]17 August 2016., vol. 6, article no. 30945, inner pages 1-9 See abstract; inner page 7; and figure 1.	1-13
A	KR 10-2013-0118268 A (LG CHEM, LTD.) 29 October 2013 See the entire document.	1-13
A	KR 10-2015-0085278 A (HANBAT NATIONAL UNIVERSITY INDUSTRY-ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION et al.) 23 July 2015 See the entire document.	1-13
A	CN 105118958 A (SHENZHEN 3SUN ELECTRONICS CO., LTD.) 02 December 2015 See the entire document.	1-13
A	JP 2014-060015 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 03 April 2014 See the entire document.	1-13



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

31 JANUARY 2018 (31.01.2018)

Date of mailing of the international search report

31 JANUARY 2018 (31.01.2018)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. +82-42-481-8578

Authorized officer

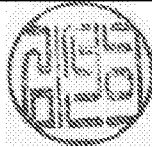
Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2017/011236

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-2013-0118268 A	29/10/2013	KR 10-1506284 B1	26/03/2015
KR 10-2015-0085278 A	23/07/2015	CN 105594020 A	18/05/2016
		EP 3012888 A1	27/04/2016
		JP 2016-529657 A	23/09/2016
		JP 6203399 B2	27/09/2017
		KR 10-2016-0066057 A	10/06/2016
		US 2016-0164071 A1	09/06/2016
		WO 2015-108268 A1	23/07/2015
CN 105118958 A	02/12/2015	NONE	
JP 2014-060015 A	03/04/2014	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 4/13(2010.01)i, H01M 4/04(2006.01)i, H01M 4/80(2006.01)i, H01M 4/62(2006.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 4/13; H01M 10/05; H01M 4/66; H01M 4/139; H01M 4/1391; H01M 10/052; H01M 4/80; H01M 4/04; H01M 4/62 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 3차원 망목구조, 공극, 도파민, 코팅, 금속 부직포 전극		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	CHO, I. 등, "Mussel-inspired polydopamine-treated copper foil as a current collector for high-performance silicon anodes", Scientific Reports, [전자공개]2016.08.17., 6권, 아티클 넘버 30945, 내부 페이지 1-9 초록; 내부 페이지 7; 및 도면 1 참조.	1-13
A	KR 10-2013-0118268 A (주식회사 엘지화학) 2013.10.29 전문 참조.	1-13
A	KR 10-2015-0085278 A (한밭대학교 산학협력단 등) 2015.07.23 전문 참조.	1-13
A	CN 105118958 A (SHENZHEN 3SUN ELECTRONICS CO., LTD.) 2015.12.02 전문 참조.	1-13
A	JP 2014-060015 A (TOYOTA INDUSTRIES CORP.) 2014.04.03 전문 참조.	1-13
☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. ☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: "A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 "E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 "L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 "O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 "P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌 "T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌 "X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신구성 또는 진보성이 없는 것으로 본다. "Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다. "&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2018년 01월 31일 (31.01.2018)		국제조사보고서 발송일 2018년 01월 31일 (31.01.2018)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소  대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김선희 전화번호 +82-42-481-5405 

국제조사보고서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호

PCT/KR2017/011236

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2013-0118268 A	2013/10/29	KR 10-1506284 B1	2015/03/26
KR 10-2015-0085278 A	2015/07/23	CN 105594020 A	2016/05/18
		EP 3012888 A1	2016/04/27
		JP 2016-529657 A	2016/09/23
		JP 6203399 B2	2017/09/27
		KR 10-2016-0066057 A	2016/06/10
		US 2016-0164071 A1	2016/06/09
		WO 2015-108268 A1	2015/07/23
CN 105118958 A	2015/12/02	없음	
JP 2014-060015 A	2014/04/03	없음	