(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년10월16일
(11) 등록번호 10-1785638
(24) 등록일자 2017년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) *H01M 4/13* (2010.01)
H01M 4/139 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/0435 (2013.01)
H01M 10/052 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0085954
(22) 출원일자 2016년07월07일
심사청구일자 2016년07월07일
(56) 선행기술조사문헌
KR1020130116828 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
이용민
대전광역시 유성구 계룡로 38번길 96
유명현
대전광역시 유성구 농대로 55 대동빌리지 G동 3호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 **금속 전극의 표면 구조 제어를 위한 롤러를 이용한 패턴 형성 방법**

(57) 요 약

본 발명의 롤러를 이용한 금속 전극 표면의 패턴 형성 방법은 금속 전극의 표면에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 전극 표면에 패턴을 형성할 경우에 발생되는 뒤틀림, 찢어짐, 휘어짐 등의 요구되지 않는 변형의 방지에 효과적이며, 그럼에도 금속 전극 표면의 패턴 형성을 정밀하게 제어할 수 있는 장점이 있다. 따라서 상기 방법으로 제조된 금속 전극은 덴드라이트 형성 억제 효과가 뛰어난 장점이 있다.

(52) CPC특허분류
H01M 4/13 (2013.01)
H01M 4/139 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02P 70/54 (2015.11)

(72) 발명자
조인성
대전광역시 서구 정림로 55 우성아파트 116동 803호
박주남
대전광역시 대덕구 홍도로 123
전현규
충청남도 천안시 서북구 백석3로 69 주공그린빌11단지1차아파트 103호 706호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20158510050020
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국에너지기술평가원
연구사업명 에너지국제공동연구
연구과제명 덴드라이트 억제를 위한 이온분포제어형 전해질 및 미세패턴 전극기술 기반 리튬금속 이차전지 기술 개발
기 여 율 1/1
주관기관 한국전자통신연구원
연구기간 2015.11.01 ~ 2018.10.31

명 세 서

청구범위

청구항 1

복합전해질층이 표면에 형성된 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 금속 전극에 패턴을 형성하는 단계를 포함하며,

상기 금속 전극에 패턴을 형성하기 전에 복합전해질층이 전극 표면에 액상으로 잔류하는 것을 특징으로 하는 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 복합전해질층은 전해질 및 용매를 포함하는 복합 혼합액이 상기 금속 전극의 일면에 도포되어 형성되는 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 복합 혼합액은 상기 용매 100 중량부에 대하여 상기 전해질 0.1~100 중량부를 포함하는 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 복합전해질층의 면적당 함량은 1~300 $\mu\ell/cm^2$인 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

복합전해질층이 표면에 형성된 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 패턴을 형성한 후, 상기 복합전해질층에 자외선을 조사하고 중합시켜 고체고분자전해질층을 형성하는 단계를 포함하며, 상기 복합전해질층은 전해질, 용매, 경화성 화합물 및 광개시제를 포함하는 복합 혼합액이 금속 전극의 일면에 도포되어 형성되는 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 고체고분자전해질층의 평균두께는 1~100 ㎛인 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 복합 혼합액은 상기 용매 100 중량부에 대하여 상기 전해질 0.1~100 중량부, 상기 경화성 화합물 1~70 중량부 및 상기 광개시제 0.001~10 중량부를 포함하는 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 경화성 화합물은 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리아릴아이소시아누레이트, 디비닐벤젠, 비스비닐페닐에탄, 헥산디올디아크릴레이트, 디프로필렌글라이콜디아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 에톡실레이트트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 1,4-부

탄디올디비닐에테르, 1,6-헥산디올에테르, 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르, 트리(에틸렌글리콜)디비닐에테르, 테트라(에틸렌글리콜)디비닐에테르, 1,4-사이클로헥산디메탄올디비닐에테르 및 펜타에리스리톨트리알릴에테르 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하며,

상기 광개시제는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-[1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로판}디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(1-이미노-1-피롤리디노-2-에틸프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)-프로피온아미드] 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 9

제2항 내지 제8항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

상기 전해질은 리튬염, 나트륨염 및 칼륨염 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 알칼리금속염을 포함하며,

상기 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 감마부틸로락톤, 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 디메틸설폭사이드 중에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 금속 전극의 패턴 형성 방법.

청구항 10

제5항 내지 제8항에서 선택되는 어느 한 항의 금속 전극의 패턴 형성 방법으로 제조되는 전지용 금속 전극.

청구항 11

제10항의 전지용 금속 전극을 포함하는 전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속 전극의 표면 구조 제어를 위한 롤러를 이용한 패턴 형성 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 휴대 전화, 휴대용 컴퓨터 및 비디오 카메라 등과 같은 휴대형 무선기기의 경량화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동전원으로 사용되는 이차전지에 대해 수요가 증대되고 있어 이에 많은 비용 및 시간이 투자되고 있다.

[0004] 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 보장되어야하나, 기존 상용화된 이차전지의 성능으로 이러한 요구를 대응하기에는 한계가 있는 상황이다.

[0005] 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.

[0006] 그러나 이러한 리튬 이차전지를 포함하는 이차전지 분야는 그 이론 용량이 상대적으로 매우 높은 장점을 갖고 있음에도 충/방전 사이클이 거듭될수록 전지의 수명이 저하되는 치명적 문제가 존재한다. 구체적으로, 충/방전 시 금속 전극 표면에 금속이온의 산화환원에 의해 축적되어 금속 덴드라이트(dendrite)가 성장하고, 이들의 덴드라이트 또는 이들로부터 탈리된 덴드라이트 입자에 의해 전해질 분해 및 내부 단락의 발생으로 전지의 수명을 감소시킬 뿐만 아니라 폭발의 주원인이 되어 이를 억제할 수 있는 기술이 필요하다.

[0007] 덴드라이트 형성 현상은 충전 속도가 빠를수록, 용량이 클수록 더욱 빈번히 발생하므로, 자동차 등에 사용할 수 있도록 전지를 대용량화하는 것은 상당한 위험이 따른다.

[0008] 한국공개특허 제10-2012-0053180호에는 금속 전극 상에 패턴을 형성함으로써, 덴드라이트 성장을 억제시키고자 하는 기술이 공지되어 있다. 구체적으로 상기 기술은 마이크로 사이즈로 패턴화된 실리콘 기판에 금속으로 전도성을 부여한 음극 집전체의 움폭 들어간 철부에만 음극으로서 리튬을 전착시켜 전지의 충/방전 시 덴

드라이트 성장을 실리콘 기판의 철부의 내부에 최소화시키는 기술이다. 그러나 이러한 방법은 복잡하고 많은 공정과 고도의 기술이 요구되므로, 공정의 효율성이 극히 떨어지는 한계가 있다. 이에 따라 덴드라이트 형성 억제 또한 그다지 괄목한 정도로 향상되지 않아 효과적이지 못하다.

[0009] 한편 금속 전극의 표면에 직접적으로 물리적 힘을 가하여 패턴을 형성하는 전극의 패턴형성 기술이 있다. 예컨대 금속 전극의 표면 위에 스템프를 위치시키고 기계적인 압력을 가하는 공정으로서, 이 과정에서 금속 전극과 스템프가 원활하게 분리되지 않아 금속 전극에 요구 패턴 구조가 그대로 형성되지 못하는 치명적인 문제가 존재한다. 구체적으로, 금속 전극에 요구 패턴의 반대 형상을 가지는 스템프로 금속 전극에 물리적 힘을 가할 경우, 스템프에 의해 금속 전극에 형성되는 패턴의 바깥 테두리 부분부터 전단응력 등의 가해지는 힘의 백터가 다름으로 인하여 금속 전극에 뒤틀림, 찢어짐, 휘어짐 등의 요구되지 않는 변형이 발생하게 된다.

[0010] 따라서 금속 전극의 표면에 직접적으로 물리적 힘을 가하여 전극 표면에 패턴을 형성할 경우, 원하는 패턴이 형성된 금속 전극이 제조되지 않을 뿐만 아니라, 연속적인 공정 자체가 불가능하여 공정의 효율성이 매우 떨어지는 문제가 존재한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2012-0053180호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명의 목적은 금속 전극의 표면에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 전극 표면에 패턴을 형성할 경우에 발생되는 부작용을 극소화하고, 정밀한 패턴 형성이 가능하여 덴드라이트 형성 억제 효과가 뛰어난 롤러를 이용한 금속 전극 표면의 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 구체적인 목적은 롤러를 이용하여 다수의 전극에 표면 패턴 형성을 일괄적으로 대량 처리할 수 있으며, 그럼에도 뒤틀림, 찢어짐, 휘어짐 등의 요구되지 않는 변형 발생 등에 따른 불량률을 극소화할 수 있는 롤러를 이용한 금속 전극 표면의 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 또한 본 발명의 구체적인 목적은 롤러를 이용하여 다수의 전극에 표면 패턴 형성을 일괄적으로 대량 처리할 수 있으며, 그럼에도 요구 패턴을 정밀하게 제어할 수 있는 롤러를 이용한 금속 전극 표면의 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 금속 전극의 표면 구조 제어를 위한 롤러를 이용한 패턴 형성 방법을 제공한다. 즉, 본 발명은 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.

[0018] 본 발명의 일 예에 따른 롤러를 이용한 금속 전극의 패턴 형성 방법의 첫 번째 양태는 복합전해질층이 표면에 형성된 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 금속 전극에 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.

[0019] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 복합전해질층은 전해질 및 용매를 포함하는 복합 혼합액이 상기 금속 전극의 일면에 도포되어 형성되는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 복합 혼합액은 크게 제한되지 않으며, 상기 용매 100 중량부에 대하여 상기 전해질 0.1~100 중량부를 포함할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 복합전해질층의 면적당 함량은 크게 제한되지 않으며, 1~300 $\mu\ell/cm^2$일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 예에 따른 롤러를 이용한 금속 전극의 패턴 형성 방법의 두 번째 양태는 복합전해질층이 표면에 형성된 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 패턴을 형성한 후, 상기 복합전해질층에 자외선을 조사하고 중합시켜 고체고분자전해질층을 형성하는 단계를 포함한다.

[0023] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 복합전해질층은 전해질, 용매, 경화성 화합물 및 광개시제를 포함하는 복합 혼합액이 금속 전극의 일면에 도포되어 형성되는 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 복합 혼합액은 크게 제한되지 않으며, 상기 용매 100 중량부에 대하여 상기 전해질 0.1~100 중량부, 상기 경화성 화합물 1~70 중량부 및 상기 광개시제 0.001~10 중량부를 포함할 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 경화성 화합물은 제한되지 않으며, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리아릴아이소시아누레이트, 디비닐벤젠, 비스비닐페닐에탄, 헥산디올디아크릴레이트, 디프로필렌글라이콜디아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 에톡실레이트트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 1,4-부탄디올디비닐에테르, 1,6-헥산디올에테르, 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르, 트리(에틸렌글리콜)디비닐에테르, 테트라(에틸렌글리콜)디비닐에테르, 1,4-사이클로헥산디메탄올디비닐에테르 및 펜타에리스리톨트리알릴에테르 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 광개시제는 제한되지 않으며, 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-[1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로판}디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(1-이미노-1-피롤리디노-2-에틸프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)-프로피온아미드] 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 전해질은 제한되지 않으며, 리튬염, 나트륨염 및 칼륨염 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 알칼리금속염을 포함할 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 용매는 제한되지 않으며, 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 감마부틸로락톤, 2-메틸테트라하이드로퓨란 및 디메틸설폭사이드 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 고체고분자전해질층의 평균두께는 크게 제한되지 않으며, 1~100 ㎛일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 금속 전극은 이차전지용 리튬 금속 전극일 수 있다.

발명의 효과

[0032] 본 발명의 롤러를 이용한 금속 전극 표면의 패턴 형성 방법은 롤러를 이용하여 다수의 전극에 표면 패턴 형성을 일괄적으로 대량 처리할 수 있는 공정임에도, 뒤틀림, 찢어짐, 휘어짐 등의 요구되지 않는 변형 발생 등에 따른 불량률을 극소화할 수 있는 효과가 있다.

[0033] 또한 본 발명의 롤러를 이용한 금속 전극 표면의 패턴 형성 방법은 롤러를 이용하여 다수의 전극에 표면 패턴 형성을 일괄적으로 대량 처리할 수 있는 공정임에도, 요구 패턴을 정밀하게 제어할 수 있는 롤러를 이용한 금속 전극 표면의 패턴 형성 방법을 제공하는 것이다.

[0034] 따라서 본 발명의 롤러를 이용한 금속 전극 표면의 패턴 형성 방법으로 제조된 금속 전극은 전지로 사용될 경우에 덴드라이트 형성 억제 효과가 뛰어난 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은 본 발명의 일 예에 따른 롤러의 예를 도시한 도면이다.

도 2는 실시예 1 및 비교예 1에 따른 금속 전극의 패턴 형성 방법을 도시한 개략도이다.

도 3은 실시예 1에 따른 표면처리된 금속 전극의 주사전자현미경 이미지로, a)는 약 150 배에서의 패턴화된 전극 단면, b)는 약 300 배에서의 패턴화된 전극 단면, c) 는 약 150 배에서의 패턴화된 전극 표면, d) 는 약 300 배에서의 패턴화된 전극 표면에 대한 이미지이다.

도 4는 실시예 2에 따른 금속 전극의 패턴 형성 방법을 도시한 개략도이다.

도 5는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2에 따른 금속 전극을 전지로 운용하여 충/방전에 따른 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 각각 다른 패턴을 가지는 롤러를 이용하여 패턴이 형성된 금속 전극의 구조 및 상기 구조를 가지는 금속 전극의 전류밀도를 각각 나타낸 그래프이다.

도 7은 실시예 3에 따른 금속 전극 및 금속 포일을 전지로 운용하여 충/방전에 따른 수명 특성을 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하 첨부한 도면들을 참조하여 금속 전극의 표면 구조 제어를 위한 롤러를 이용한 패턴 형성 방법을 상세히 설명한다.

[0038] 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.

[0039] 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.

[0040] 또한 본 발명에서 특별한 언급 없이 불분명하게 사용된 %의 단위는 중량%를 의미한다.

[0041] 또한 본 발명에서 언급하는 “자외선”은 자외선 파장 영역을 포함하는 광을 포함하여 해석될 수 있다.

[0043] 본 발명자는 금속 전극이 전지로 이용될 시 발생되는 덴드라이트 형성을 최소화하기 위하여 다양한 방법으로 전극에 패턴을 형성시키고자 연구하였으며, 그 과정에서 실질적으로 전극에 요구 패턴이 정밀하게 형성되지 않는 점 및 공정 효율이 매우 떨어지는 점이 주요 문제로서 인식되었다.

[0044] 상세하게, 스템프 등을 이용한 단방향 압착에 의한 패턴 형성 등의 비교적 간단한 방법으로도 뒤틀림, 찢어짐, 휘어짐 등의 요구되지 않는 변형이 빈번히 일어나는 치명적인 문제가 발생하였다.

[0045] 특히 공정 효율을 높이기 위한 연속 공정의 수단으로 롤러를 이용한 압착 및 회전에 의한 패턴 형성 방법에서는 상기 문제가 더욱 악화되어 전극 본래의 형태에 요구되는 패턴만 정밀하게 찍어낼 수 있는 실질적인 기술 대안의 필요함이 절실하였다.

[0046] 이에, 본 발명은 공정 효율이 우수하며, 정밀하게 전극의 표면 구조를 제어할 수 있는 롤러를 이용한 금속 전극의 패턴 형성 방법을 제공한다. 즉, 본 발명은 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.

[0047] 상기 롤러는 대상이 되는 금속 전극 상에 압착과 동시에 회전 운동하여 이동됨으로써, 금속 전극 상에 패턴을 형성할 수 있는 장치를 의미하며, 이는 이 분야에서 널리 공지되어 있으므로 이를 참고하여도 무방하다.

[0048] 상기 롤러는 도 1에 일 예로서 도시되어 있다. 상기 롤러의 직경(도 1의 a), 축 방향 길이(도 1의 b) 등은 금속 전극의 크기 또는 공정 규모에 따라 적절히 조절될 수 있으므로 제한되지 않는다. 또한 상기 롤러의 표면은 금속 전극에 요구 패턴을 형성되도록 다양한 패턴이 형성되어 있을 수 있으며, 이는 요구 패턴에 따라 적절하게 조절될 수 있다.

[0049] 구체적인 일 예로, 상기 롤러의 표면에 형성된 패턴은 원뿔형, 원추형, 원통형, 다각뿔형, 다면체형, 피라미드형, 역피라미드형, 상부가 평평한 면인 피라미드형(도 1의 좌측 하단 구조) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함하는 음각 또는 양각의 패턴일 수 있다. 상기 패턴은 동일하거나 동일하지 않은 제1패턴, 제2패턴, 제3패턴 등으로 다양하게 조합되어 형성될 수 있으며, 예컨대 2차원적인 시점, 즉, 패턴이 형성되는 전극 면 상부 방향에서 바라보는 기준으로, 점 패턴, 원 패턴, 다각형 패턴 등일 수 있다. 또한 상기 패턴은 동일하거나 동일하지 않은 각 패턴들이 밭고랑 구조, 선형 구조, 비선형 구조, 교차 구조, 수직 구조, 수평 구조, 사선 구조, 이들의 혼합 구조 등의 다양한 구조로 형성된 패턴일 수 있다. 이러한 롤러에 의한 물리적 힘이 가해져 형성되는 금속 전극의 패턴은 상술한 패턴과 양각/음각의 역 형상의 패턴으로 형성되므로, 금속 전극에 형성되는 패턴은 상술한 롤러의 표면에 형성된 패턴을 포함을 수 있다.

[0050] 구체적인 일 예로, 롤러 또는 금속 전극의 패턴 크기는 덴드라이트 형성을 최소화할 수 있는 크기라면

무방하며, 예컨대 0.001~10,000 ㎛, 구체적으로는 0.1~1,000 ㎛, 보다 구체적으로는 1~500 ㎛일 수 있다. 또한 바람직한 일 예로, 패턴과 패턴의 간격(예컨대 도 1의 h 또는 i)은 덴드라이트 형성을 최소화할 수 있는 크기라면 무방하며, 예컨대 상기 간격의 크기는 100 ㎛ 이하, 보다 바람직하게는 10 ㎛ 이하인 경우가 전극 표면의 전류밀도가 더 증가될 수 있다.

[0051] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 금속 전극은 전도체로서 전지에 사용될 수 있는 금속 전극이라면 무방하다. 예컨대 상기 금속 전극은 금속 포일; 금속 분말을 포함하여 제조된 전극; 도전재 및 바인더가 혼합되어 제조된 전극; 알루미늄, 니켈, 금, 은, 백금, 철, 탄소, 크롬 또는 망간을 포함하는 금속; 상기 금속을 2 종 이상 포함하는 합금; 또는 이들이 코팅되거나 적층된 집전체 등의 다양한 전극일 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 예에 따른 롤러를 이용한 금속 전극의 패턴 형성 방법의 첫 번째 양태는 복합전해질층이 표면에 형성된 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 금속 전극에 패턴을 형성하는 단계를 포함한다.

[0053] 상기 “복합전해질층이 표면에 형성된 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 금속 전극에 패턴을 형성”이라 함은 복합전해질층 상에 롤러가 금속 전극 상에서 압착 및 회전함으로써 물리적 힘이 가해짐에 따라 상기 복합전해질층 하부의 전극 상에도 그 힘이 전달되어 전극 상에 패턴(요철)이 형성되는 것을 의미한다.

[0054] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 복합전해질층은 전해질 및 용매를 포함하는 복합 혼합액이 상기 금속 전극의 일면에 도포되어 형성되는 것일 수 있다. 이때 상기 복합전해질층은 액상으로 금속 전극의 표면 상에 도포되어 존재할 수 있다.

[0055] 구체적으로, 상기 금속 전극의 표면처리 방법은 a) 금속 전극의 일면에 복합 혼합액을 도포하여 복합전해질층을 형성하는 단계 및 b) 상기 복합전해질층이 표면에 형성된 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 패턴을 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0056] 상기 복합 혼합액은 금속 전극의 표면에 복합전해질층을 형성함으로써, 롤러를 이용한 전극 표면의 패턴 형성 시, 롤러의 표면과 금속 전극의 표면 사이에서 발생되는 마찰력을 최소화 할 수 있음에 따라, 뒤틀림, 찢어짐, 휘어짐 등의 요구되지 않는 변형을 방지할 수 있는 효과가 있다.

[0057] 상세하게, 롤러를 이용한 물리적 힘에 의한 금속 전극의 표면 패턴 형성 공정은 요구 패턴 구조를 다수의 전극에 일괄적으로 대량 찍어낼 수 있는 공정으로, 연속 공정이 가능하여 공정 효율이 현저히 높은 장점이 있다. 그러나 상기 공정이 금속 전극 표면에 그대로 적용될 경우, 금속 전극의 표면과 롤러의 표면이 원활하게 분리되지 않아 요구 패턴이 형성되지 않을 수 있으며, 요구되지 않는 금속 전극의 변형을 유발할 수 있는 것은 물론, 이에 따라 연속 공정 자체가 불가능한 문제가 발생할 수 있다.

[0058] 반면, 상기 복합 혼합액이 금속 전극 표면에 도포되는 a) 단계를 거쳐 복합전해질층이 형성된 후에 상기 공정을 포함하는 b) 단계가 진행될 경우, 롤러의 표면과 금속 전극의 표면 사이에서 발생되는 마찰력을 최소화 할 수 있어, 뒤틀림, 찢어짐, 휘어짐 등의 요구되지 않는 변형을 미연에 방지할 수 있다. 따라서 불량률이 현저히 감소되며, 이에 따라 연속적인 패턴 형성 공정이 가능한 효과가 있다.

[0059] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 복합 혼합액은 전해질 및 용매를 포함할 수 있다. 이때 복합 혼합액의 조성비는 상기 효과가 구현될 수 있을 정도라면 용이하게 조절될 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 복합 혼합액은 상기 용매 100 중량부에 대하여 상기 전해질 0.1~100 중량부를 포함할 수 있다.

[0060] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 a) 단계는 금속 전극의 일면에 복합 혼합액을 도포하여 복합전해질층을 형성하는 단계이다. 복합 혼합액을 금속 전극 일면에 도포하는 방법은 공지된 다양한 코팅 방법을 이용할 수 있으므로 제한되지 않는다. 구체적인 일 예로, 상기 코팅 방법은 스프레이 코팅법, 스크린 프린팅법, 닥터 블레이드법, 그라비어 코팅법, 딥코팅법, 실크 프린터법, 페인팅법 또는 슬롯다이법 등일 수 있다. 또한 금속 전극의 크기는 요구되는 전지 용도에 따라 적절히 조절될 수 있으므로, 소형에서 대형에 이르기까지 다양한 크기를 가질 수 있다.

[0061] 바람직한 일 예에 있어서, 상기 복합전해질층의 면적당 함량은 상술한 효과가 나타날 수 있을 정도라면 크게 제한되지 않으나, 예컨대 1~300 ㎕/cm^2일 수 있다. 상기 복합전해질층이 상술한 범위를 만족할 경우, 공정상 상기 범위 미만에서 요구되지 않는 변형을 방지할 수 있는 효과가 나타나지 않을 수 있으며, 공정상 상기 범위 초과에서 금속 전극에 가해지는 힘의 방향 및 세기가 전극에 제대로 전달되지 않아 요구 패턴이 형성되지 않을 수 있다.

[0062] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 b) 단계는 복합전해질층이 표면에 형성된 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 패턴을 형성하는 단계이다. 상기 b) 단계의 패턴 형성 방법은 롤러의 직접 접촉에 의한 물리적 패턴 형성 방법이라면 공지된 다양한 방법들이 적용될 수 있다.

[0063] 특히 상기 a) 단계를 거쳐 금속 전극 표면에 복합전해질층이 형성됨에 따라, 3차원의 복잡한 패턴을 형성하기 위한 구조의 패턴을 가지는 롤러를 사용할 수 있으며, 그럼에도 부작용 없이 정밀하고 제어된 표면 구조를 전극에 형성할 수 있다. 이러한 롤러에 의한 물리적 패턴 형성 방법은 실리콘 집전체 등의 복잡한 패턴 생성 공정이 필요 없으며, 단지 롤러를 금속 전극 표면 상에 압착 및 회전시키는 간단한 공정이기 때문에 공정 효율이 매우 우수한 장점이 있다.

[0064] 상기 복합전해질층이 형성된 금속 전극의 표면은 높은 윤활 특성을 가짐으로써, 스템프와 금속 전극의 표면 사이에서 발생되는 마찰력을 최소화 할 수 있고, 따라서 뒤틀림, 찢어짐, 휘어짐 등의 요구되지 않는 변형을 방지할 수 있는 효과가 작용한다. 하지만 상기 복합전해질층은 전극 표면에 액상으로 잔류하는 상태이므로, 건조 유무에 따라 이후 세척하는 공정이 더 수반될 수 있다.

[0065] 상세하게, a) 단계 및 b) 단계를 거친 금속 전극의 표면에 잔류하는 복합전해질층이 건조되기 전에 전지 제조 공정이 진행되는 것이 바람직하다. 복합전해질층의 성분이 실제 전지 제조에서 사용되는 전해질과 동일하도록 a) 단계에서 조절될 수 있음에 따라 별도의 세척 공정이 수반되지 않을 수 있다. 다만, 복합전해질층이 건조된 후의 경우, 금속 전극 표면에 금속염 등의 전해질이 석출된 상태로 제조되어 전지에 악영향을 끼칠 수 있으므로, 이 경우에는 복합전해질층을 제거하는 단계를 포함하는 세척 공정이 더 수반될 수 있다.

[0066] 상술한 바와 같이, 정밀한 패턴 형성에 의한 덴드라이트 형성 억제 효과뿐만 아니라 후술하는 복합전해질층에 의해 덴드라이트 형성 억제 효과가 더 현저히 구현될 수 있다.

[0067] 상세하게, 후술하는 c) 단계가 더 수행되는 본 발명의 두 번째 양태는 금속 전극의 전지 운용 시 발생하는 덴드라이트 형성을 억제할 수 있는 효과가 보다 현저히 향상될 수 있다. 구체적으로, 본 발명의 첫 번째 양태 이후에 복합전해질층에 자외선을 조사하는 c) 단계가 더 진행됨으로써, 복합전해질층이 가교 반응을 하여 패턴이 형성된 금속 전극에 보다 치밀하고 견고한 층이 형성된다. 따라서 복합전해질층이 가교 반응하여 형성된 고체고분자전해질층에 의해 정밀한 패턴 구조의 형성에 따른 덴드라이트 형성 억제 효과가 보다 현저히 향상될 수 있다.

[0068] 본 발명의 두 번째 양태는 첫 번째 양태보다 더 진보된 것으로서, 복합전해질층이 고체고분자전해질층으로 견고하고 치밀하게 금속 전극 표면에 고착되므로, 액상의 복합전해질층의 건조 유무 및 세척 공정의 필요 없이 전지 제조에 그대로 적용될 수 있다. 즉, 두 번째 양태의 발명은 복합전해질층에 의해 전극 표면의 패턴 공정성을 보다 증대시킬 수 있으면서도 상기 복합전해질층을 그대로 이용하여 고체고분자전해질층을 쉽게 도입할 수 있으므로, 덴드라이트 형성 억제 및 부반응 억제 효과를 극대화 할 수 있는 매우 효율적인 공정이다.

[0069] 본 발명의 일 예에 따른 금속 전극의 표면처리 방법의 두 번째 양태는 복합전해질층이 표면에 형성된 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 패턴을 형성한 후, 상기 복합전해질층에 자외선을 조사하고 중합시켜 고체고분자전해질층을 형성하는 단계를 포함한다. 상기 “복합전해질층이 표면에 형성된 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 금속 전극에 패턴을 형성”이라 함은 복합전해질층 상에 롤러에 의해 물리적 힘이 가해짐에 따라 상기 복합전해질층 하부의 전극 상에도 그 힘이 전달되어 전극 상에 패턴(요철)이 형성되는 것을 의미한다.

[0070] 상기 복합전해질층은 전해질, 용매, 경화성 화합물 및 광개시제를 포함하는 복합 혼합액이 상기 금속 전극의 일면에 도포되어 형성되는 것일 수 있다. 이때 상기 복합전해질층은 액상으로 금속 전극의 표면 상에 도포되어 존재할 수 있다.

[0071] 구체적으로, 상기 금속 전극의 표면처리 방법은 a) 금속 전극의 일면에 복합 혼합액을 도포하여 복합전해질층을 형성하는 단계, b) 상기 복합전해질층이 표면에 형성된 금속 전극에 롤러에 의한 물리적 힘을 가하여 패턴을 형성하는 단계 및 c) 상기 복합전해질층에 자외선을 조사하고 중합시켜 고체고분자전해질층을 형성하는 단계를 포함할 수 있다. 이때 상기 a) 단계 및 상기 b) 단계는 앞서 전술한 첫 번째 양태의 금속 전극의 표면처리 방법에서의 a) 단계 및 b) 단계를 각각 포함하여 해석될 수 있다.

[0072] 본 발명의 두 번째 양태에서의 복합전해질층은 금속 전극의 표면에 패턴이 효과적으로 형성되도록 하는 효과뿐만 아니라, 이후 자외선 조사라는 간단한 공정만으로, 사용된 복합전해질층을 고분자화함으로써 덴드라이

트 형성 억제 특성까지 동시에 구현되는 효과를 가진다. 따라서 전지의 수명이 현저히 향상될 수 있다. 이는 자외선을 이용한 중합 반응을 유도하는 c) 단계가 더 수행됨으로써, 상기 복합전해질층은 가교 반응에 의해 전극 표면 상에 치밀하고 견고하게 고착되는 고상의 전해질층이 형성되는 것에 기인한다.

[0073] 본 발명의 첫 번째 양태와 마찬가지로 덴드라이트 형성 억제를 극대화하기 위한 3차원의 복잡한 패턴을 물리적인 공정으로 금속 전극 표면에 간단히 형성할 수 있다. 따라서 덴드라이트 형성 억제를 위한 전극의 표면 패턴 구조의 제어를 실질적인 공업화 및 상업화에 적용이 매우 용이한 장점이 있다.

[0074] 바람직한 일 예에 있어서, 상기 고체고분자전해질층의 평균두께는 상술한 효과가 나타날 수 있을 정도라면 크게 제한되지 않으나, 바람직하게는 1~100 ㎛ 범위, 보다 바람직하게는 5~30 ㎛ 범위일 수 있다. 상기 고체고분자전해질층이 상술한 두께를 만족할 경우, 전극 운용 시 전해물질과 직접 접촉하여 발생하는 부반응과 특히 덴드라이트 형성을 극소화할 수 있는 효과가 있다.

[0075] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 c) 단계의 자외선 세기 및 조사 시간은 복합전해질층의 중합 또는 가교가 완료될 수 있을 정도라면 자유롭게 조절 가능하며, 예컨대 각각 10~1,000 μW/cm^2 및 0.1~60 분일 수 있다. 이 외에도 자외선 파장 등의 구체적인 자외선 조사 조건은 복합전해질층의 조성비, 함량, 두께 등에 따라 적절히 조절될 수 있으므로 제한되지 않는다. 또한 상술한 수치 범위는 구체적인 예로서 이해를 돕기 위해 설명할 것일 뿐, 본 발명이 이에 제한되지 않음은 물론이다.

[0076] 상기 경화성 화합물 및 상기 광개시제의 함량비는 복합전해질층이 자외선에 의해 가교 또는 중합반응이 진행될 수 있을 정도 선에서 적절히 조절될 수 있다. 구체적인 일 예로, 복합전해질층 형성을 위한 복합 혼합액은 상기 용매 100 중량부에 대하여 상기 전해질 0.1~100 중량부, 상기 경화성 화합물 1~70 중량부 및 상기 광개시제 0.001~10 중량부를 포함할 수 있다.

[0077] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 경화성 화합물은 가교 또는 중합반응을 일으킬 수 있는 것이라면 제한없이 사용될 수 있다. 구체적인 일 예로, 경화성 화합물은 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리알릴시아누레이트, 트리아릴아이소시아누레이트, 디비닐벤젠, 비스비닐페닐에탄, 헥산디올디아크릴레이트, 디프로필렌글라이콜디아크릴레이트, 네오펜틸글라이콜디아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 에톡실레이트트리메틸올프로판트리아크릴레이트, 트리메틸올프로판트리메타아크릴레이트, 펜타에리트리톨테트라아크릴레이트, 디펜타에리트리톨헥사아크릴레이트, 1,4-부탄디올디비닐에테르, 1,6-헥산디올에테르, 디(에틸렌글리콜)디비닐에테르, 트리(에틸렌글리콜)디비닐에테르, 테트라(에틸렌글리콜)디비닐에테르, 1,4-사이클로헥산디메탄올디비닐에테르 및 펜타에리스리톨트리알릴에테르 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 광개시제는 자외선에 의해 가교 또는 중합반응을 개시할 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 구체적인 일 예로, 상기 광개시제는 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴, 2,2'-아조비스(N,N'-디메틸렌이소부티르아미딘)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(2-아미디노프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스{2-[1-(2-히드록시에틸)-2-이미다졸린-2-일]프로판}디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스(1-이미노-1-피롤리디노-2-에틸프로판)디히드로클로라이드, 2,2'-아조비스[2-메틸-N-(2-히드록시에틸)-프로피온아미드] 및 4,4'-아조비스(4-시아노발레르산) 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0079] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 전해질은 이차전지에서 전해 역할을 할 수 있는 것이라면 다양한 것들이 사용될 수 있으며, 예컨대 리튬염, 나트륨염 및 칼륨염 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상의 알칼리금속염을 포함할 수 있다. 하지만 이 외에도 다양한 전해질이 사용될 수 있으므로, 후술하는 리튬염, 나트륨염 또는 칼륨염에 본 발명이 제한되지 않음은 물론이다.

[0080] 상기 리튬염은 $LiClO_4$, $LiCF_3SO_3$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiN(CF_3SO_2)_2$, $LiPF_6$, LiSCN 및 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 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.

[0081] 본 발명의 일 예에 있어서, 상기 용매는 이차전지에서 사용될 수 있는 용매, 바람직하게는 비수성 용매라면 크게 제한되지 않는다. 예컨대 용매는 카보네이트계 화합물, 에스터계 화합물 또는 이들의 혼합물 등을 들 수 있다. 구체적인 일 예로, 용매는 에틸렌카보네이트, 프로필렌카보네이트, 디메틸카보네이트, 디에틸카보네이트, 디에틸렌카보네이트, 에틸메틸카보네이트, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 감마부틸로락톤, 2-메틸테트라하이

드로퓨란 및 디메틸설폭사이드 등에서 선택되는 어느 하나 또는 둘 이상을 포함할 수 있다.

[0082] 본 발명의 롤러를 이용한 금속 전극의 패턴 형성 방법은 덴드라이트 형성 문제가 발생할 수 있는 전극 및 이를 포함하는 전지라면 다양하게 적용될 수 있다. 예컨대 상기 전지는 일차전지, 이차전지, 연료전지 등의 다양한 전지에 사용될 수 있다. 구체적인 일 예로서, 일차전지는 아연-이산화망간 전지(알칼리), 아연-산화은 전지, 리튬-산화크롬 전지, 리튬-이산화망간 전지 등이 있다. 이차전지는 납축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈-수소 전지, 리튬이온 전지, 나트륨이온 전지, 칼륨이온 전지, 리튬-공기 전지, 리튬-황 전지, 나트륨-황 전지 등이 있다. 연료전지는 용융탄산염 연료 전지, 고체산화물 연료 전지, 인산형 연료전지, 고분자형 연료전지, 알칼리 연료 전지 등이 있다.

[0083] 상기 금속 전극은 이차전지용 리튬 금속 전극일 수 있다. 리튬 이차전지의 경우, 리튬 이온에 의한 덴드라이트 형성이 빈번히 발생하므로, 덴드라이트 형성 억제 등을 위한 패턴 형성이 수반될 수 있다. 따라서 리튬 금속 전극에 본 발명이 적용될 경우, 전극의 덴드라이트형성 억제 효율 및 제조 공정의 효율이 보다 현저히 증가될 수 있다. 하지만 이는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 한 형태로서 언급된 것일 뿐, 이에 본 발명이 제한되지 않음은 물론이다.

[0085] 이하 본 발명을 실시예를 통해 상세히 설명하나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 권리범위가 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

실 시 예 1

[0087] 리튬 금속 전극의 일면에 복합 혼합액을 도포하여 면적당 함량이 100 ㎕/cm^2가 되도록 복합전해질층을 형성하였다. 상기 복합전해질층 위에 도 1과 같은 롤러(a=2 cm, b=4 cm, c=100 ㎛, d=6.35 cm(2πr, 요철길이 포함), e=100 ㎛, f=6.28 cm(2πr), g=100 ㎛, h=400 cm, i=0 ㎛)를 위치시켜 물리적 힘을 가하여 도 3과 같은 표면 패턴이 형성된 리튬 금속 전극을 제조하였다.

[0088] 상기 복합 혼합액은 1.15 mol/ℓ 농도의 $LiPF_6$를 함유하는 용액이며, 상기 용액은 에틸렌카보네이트 30 부피% 및 에틸메틸카보네이트(ENCHEM Co. Ltd, Korea) 70 부피%를 포함한다.

[0089] 상기 표면 패턴이 형성된 리튬 금속 전극에 대한 이미지는 도 3에 도시되어 있다.

[0090] 또한 상기 표면 패턴이 형성된 리튬 금속 전극의 수명 특성을 평가하기 위해, 상기 전극을 이용하여 스와젤록(Swagelok) 형태의 이차전지를 제작하여 총 100 회 사이클에 대한 전지의 Capacity Retention을 측정하였다. 이의 결과는 도 5에 도시되어 있다.

[0091] 구체적으로, 전지의 양극은 전이금속산화물인 $LiMn_2O_4$(Iljin Materials, Korea) 90 중량%, 도전재(Super-P, Timcal) 5 중량% 및 폴리비닐리덴 플로오르(PVdF, KF-1300, Kureha) 5 중량%를 포함하도록 제작되었으며, 전극 코팅 두께는 87 ㎛, 면적당 중량은 14.75 mg/cm^2, 밀도는 1.69 g/cm^3로 설계되었다. 전해질로 상기 복합 혼합액을 사용하였고, 분리막으로는 유리섬유 여과종이(Glass Fibre Filter Paper, GF/D, Whatman)를 사용하였으며, 음극으로 상기 표면 패턴이 형성된 리튬 금속 전극을 사용하였다.

[0092] [비교예 1]

[0093] 실시예 1에서 복합 혼합액을 도포하지 않고 리튬 금속 전극에 그대로 표면 패턴을 형성한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하였다.

[0094] [비교예 2]

[0095] 실시예 1에서 복합 혼합액이 도포되지 않고 표면 패턴도 형성되지 않은 리튬 금속 전극을 실시예 1의 방법대로 이차전지를 제작하여 수명 특성을 측정하였다.

실 시 예 2

[0096] 실시예 1에서 복합 혼합액에 상기 복합 혼합액 100 중량부에 대하여 트리메틸올프로판트리아크릴레이트 5 중량부 및 2,2'-아조비스(2-메틸프로피오니트릴 0.05 중량부를 더 혼합한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일하게 수행하여 표면 패턴이 형성된 리튬 금속 전극을 제조하였다. 이어서 상기 표면 패턴이 형성된 리튬 금속 전극에 자외선 램프를 이용하여 350 μW/cm^2 세기로 365 nm 파장의 자외선을 10 분 동안 조사함으로써 중합 반응

을 유도하여 표면 패턴 및 고체고분자전해질층이 형성된 리튬 금속 전극을 제조하였다.

[0097] 상기 표면 패턴 및 고체고분자전해질층이 형성된 리튬 금속 전극의 수명 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 이차전지를 제작하여 수명 특성을 측정하였다.

[0099] 그 결과, 복합전해질층이 형성된 이후에 패턴을 형성한 실시예 1의 경우는 요구 패턴이 그대로 선명하게 형성되었다. 반면 복합전해질층을 형성하지 않고 패턴을 형성한 비교예 1의 경우는 패턴이 제대로 형성되지 않거나, 금속 전극 자체가 뒤틀리거나, 형성된 패턴이 분리되어 버려 금속 전극으로 사용 자체가 불가하였다.

[0100] 도 5는 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2에 따른 금속 전극을 전지로 운용하여 충/방전에 따른 수명 특성을 나타낸 그래프이다. 도 5에서, 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 2에 따른 전지의 수명이 40 사이클 이후부터 차이가 나타나기 시작하였다. 이어서 100 사이클 운용 시, 실시예 1의 경우는 초기 대비 90% 미만의 수명 특성이 나타난 반면, 실시예 2의 경우는 97% 이상의 수명 특성이 나타났다.

[0102] 도 6은 각각 다른 패턴을 가지는 롤러를 이용하여 패턴이 형성된 금속 전극의 구조 및 상기 구조를 가지는 금속 전극의 전류밀도를 각각 나타낸 그래프이다. 그 결과, 금속 전극 표면 구조 제어를 통한 전류밀도가 전극 표면이 아닌 패턴 내부로 높게 제어될 수 있음이 확인되었다.

실 시 예 3

[0104] 450 ㎛ 두께의 리튬 금속 포일의 일면 위에 도 1과 같은 롤러(a=2 cm, b=4 cm, c=100 ㎛, d=6.35 cm(2πr, 요철길이 포함), e=100 ㎛, f=6.28 cm(2πr), g=100 ㎛, h=400 cm, i=0 ㎛)를 위치시켜 물리적 힘을 가하여 도 3과 같은 표면 패턴이 형성된 리튬 금속 전극(A)을 제조하였다.

[0105] 또한 상기 표면 패턴이 형성된 리튬 금속 전극(A) 및 상기 리튬 금속 포일(Control)의 수명 특성을 실시예 1과 동일한 방법으로 평가하였다. 그 결과는 도 6에 도시되어 있으며, 롤러를 이용하여 패턴을 형성한 경우(A)가, 아무 처리되지 않은 경우(Control)보다 전지의 수명 특성이 현저히 차이나는 것을 확인할 수 있다.

부호의 설명

[0107] 10 : 금속 전극

20 : 복합전해질층

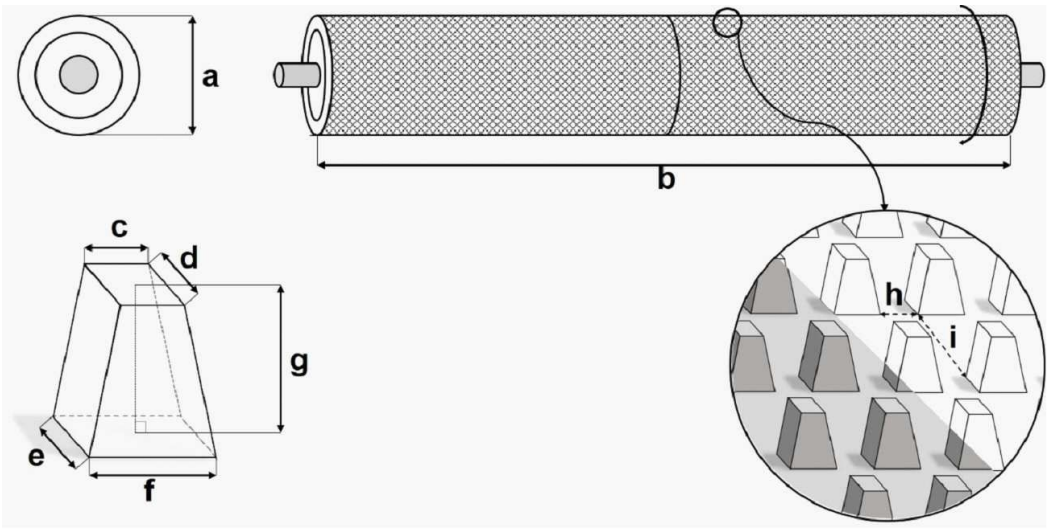
30 : 복합 혼합액

40 : 롤러

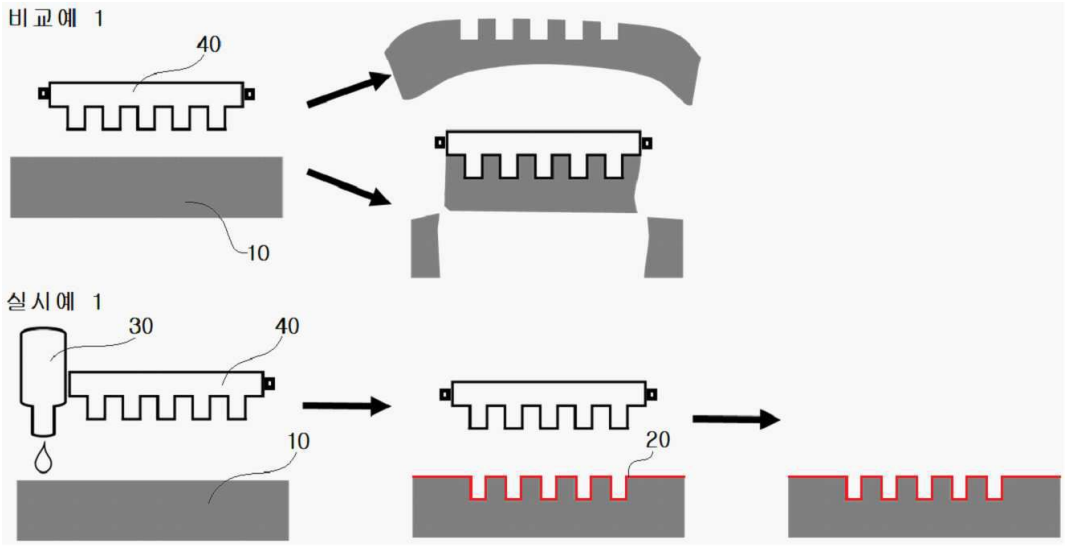
50 : 고체고분자전해질층

도면

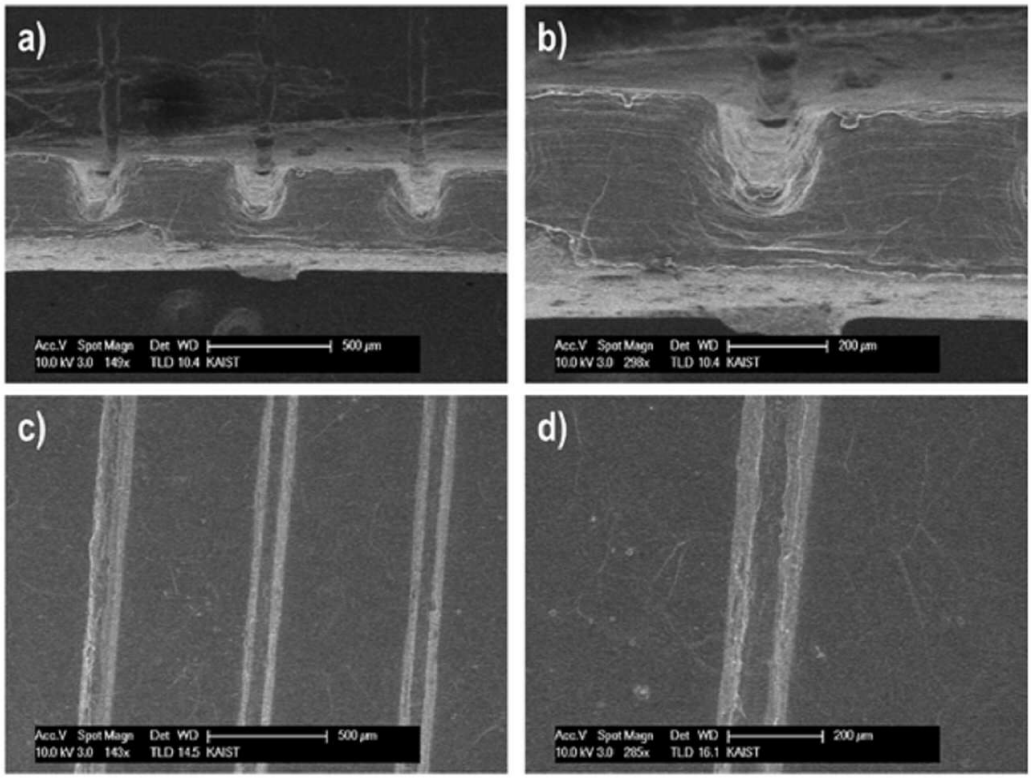
도면1



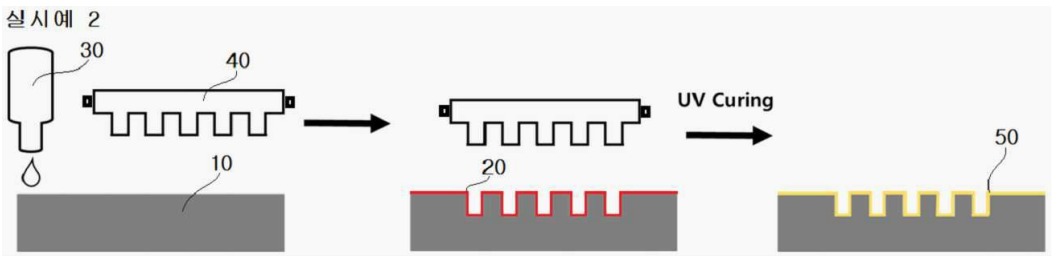
도면2



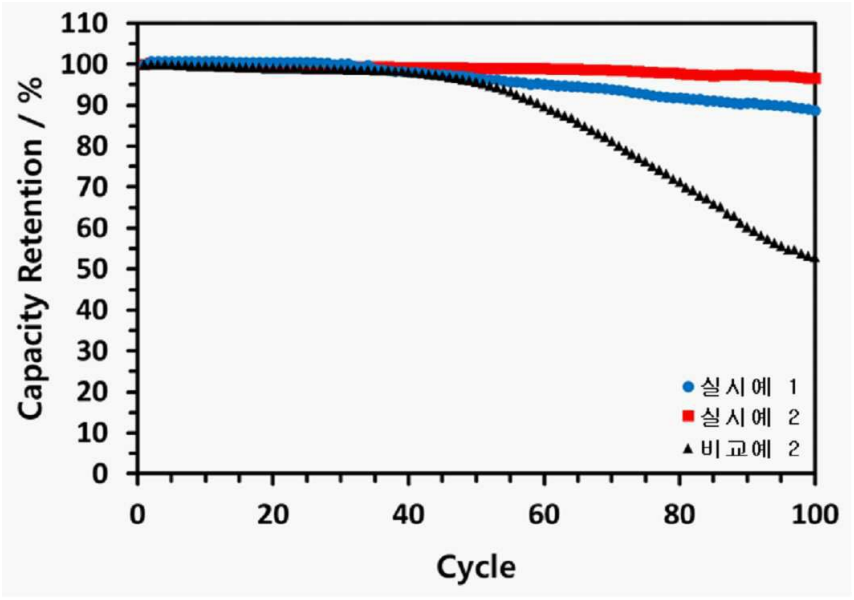
도면3



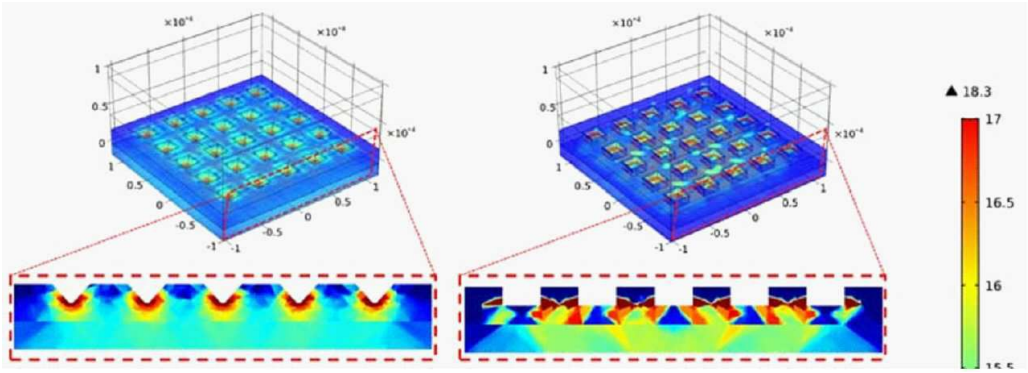
도면4



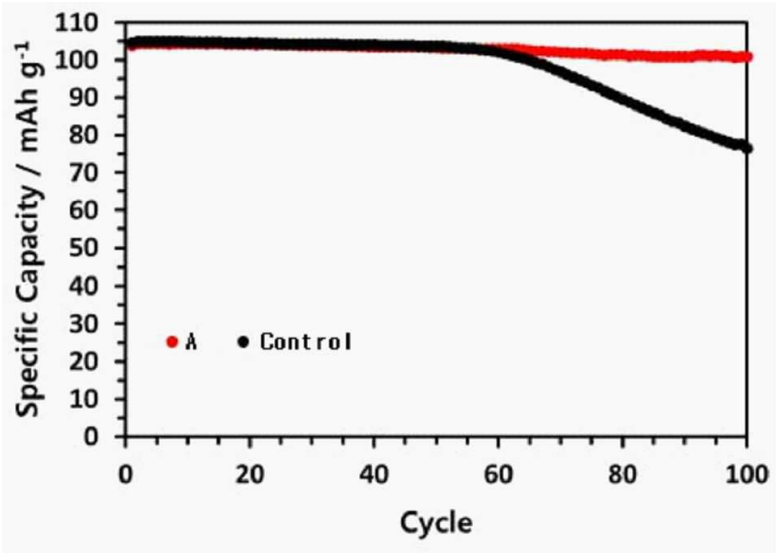
도면5


Capacity Retention / %
Cycle
실시예 1
실시예 2
비교예 2

도면6


18.3
17
16.5
16

도면7


Specific Capacity / mAh g-1
Cycle
A
Control