



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0112680
(43) 공개일자 2024년07월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/74 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/02 (2006.01) H01M 4/13 (2010.01)
H01M 4/66 (2006.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/74 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0004981

(22) 출원일자 2023년01월12일

심사청구일자 2023년01월12일

(71) 출원인
인하대학교 산학협력단

인천광역시 미추홀구 인하로 100(용현동, 인하대학교)

에스볼트에너지테크놀로지코리아 유한회사

서울특별시 성북구 안암로 145, 706-3호, 611-2호, 611-4호(안암동5가, 고려대학교 산학관)

(72) 발명자

김용선

인천광역시 미추홀구 인하로 100 인하대 신소재공학

김은지

인천광역시 미추홀구 인하로 100 인하대 신소재공학

손동언

서울특별시 성북구 안암로 145 (안암동 5가, 고려대학교 산학관) 611-4호

(74) 대리인

특허법인테헤란

전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 메쉬 적층체를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 이차전지

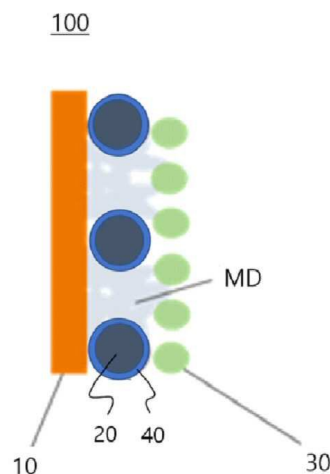
(57) 요약

본 발명은 이차전지용 음극에 관한 것이다. 상기 이차전지용 음극은 제 1 메쉬(mesh)와 제 2 메쉬를 포함한다. 상기 제 2 메쉬는 상기 제 1 메쉬 상에 적층된다. 상기 제 2 메쉬는 상기 제 1 메쉬와 규격이 상이하다.

본 발명에 따른 이차전지용 음극은 별도의 활물질을 사용하지 않고 금속 이온 자체의 전착 및 탈착을 통해 구동되는 금속 음극에서, 전착 및 탈착 간 음극의 두께 변화를 최소화할 수 있으며 금속 전착물이 수지상으로 돌출하여 양극과 음극 간 단락을 유발하는 것을 최소화할 수 있다.

따라서, 본 발명은 신뢰성 및 안전성이 향상된 이차전지를 제공할 수 있다.

대표도 - 도2



(52) CPC특허분류

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/667 (2013.01)

H01M 2004/027 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711168572

과제번호 2020R1A2C1003286

부처명 과학기술정보통신부

과제관리(전문)기관명 한국연구재단

연구사업명 개인기초연구(과기정통부)

연구과제명 리튬 전착 계면 물성 및 이의 제어를 통해 집전체의 배후 공간을 활용하는 전극 구조 연구

기 여 율 1/1

과제수행기관명 인하대학교

연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 메쉬(mesh); 및

상기 제 1 메쉬 상에 배치되며 상기 제 1 메쉬와 규격이 상이한 제 2 메쉬;를 포함하는 이차전지용 음극.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 메쉬가 상기 제 1 메쉬 대비 그물눈의 수가 많은 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

전극 집전체;를 더 포함하며,

상기 제 1 메쉬가 상기 제 2 메쉬 대비 상기 전극 집전체에 근접 배치된 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

$n-2$ 개의 제 n 메쉬;를 더 포함하며,

상기 제 n 메쉬가 상기 제 2 메쉬 대비 그물눈의 수가 많고,

상기 제 2 메쉬가 상기 제 n 메쉬 대비 상기 전극 집전체에 근접 배치되며, 이 때, n 은 3 내지 5의 자연수인 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 제 n 메쉬는 상기 n 의 값이 커질수록,

상기 전극 집전체에서 원거리 배치되며 그물눈의 수가 많아지는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

금속 이온의 전착을 유도하는 전착유도층;을 더 포함하며,

상기 전착유도층이 상기 제 1 메쉬와 상기 제 2 메쉬의 사이에 배치된 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 전착유도층이 상기 제 1 메쉬에 표면에 코팅되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 8

제 6 항에 있어서,

상기 전착유도층은 금속산화물, 금속, 실리콘 및 황 중에서 선택된 어느 하나의 소재로 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 메쉬와 상기 제 2 메쉬는 폴리머 소재로 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 10

제 4 항에 있어서,

상기 제 n 메쉬는 폴리머 소재로 이루어진 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

음극 활물질을 더 포함하지 않는 것을 특징으로 하는 이차전지용 음극.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 따른 음극, 양극 및 상기 음극과 상기 양극의 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 이차전지.

청구항 13

제 12 항에 따른 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈.

청구항 14

제 13 항에 따른 전지모듈을 포함하는 전지팩.

청구항 15

제 14 항에 따른 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속 이온이 금속 상태로 전착되는 형태의 금속 음극을 활용하기 위한 것으로 메쉬 적층체를 포함하는 음극 및 이를 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가하고, 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라, 이차전지는 모바일 기기용 에너지 저장매체로서 뿐만 아니라 전기자동차, 전력저장장치 등의 중대형 디바이스용 에너지 저장매체로도 활발히 사용되고 있다.

[0003] 이러한 이차전지 중 리튬 이차전지는 양극과 음극의 사이에 개재된 고분자 분리막을 포함하는 전극조립체에 전해질이 함침되어 있는 것이 통상적이다. 상기 양극 및 상기 음극은 통상 금속박을 집전체로 사용하여 각각의 활물질이 그 위에 도포된 구조를 갖는다. 통상적으로 전극 활물질은 분말 형태로 제조되어 바인더 물질과 함께 슬러리 형태로 집전체에 도포된다.

[0004] 상기 리튬 이차전지의 양극 활물질로는 리튬 금속산화물이 사용되고 있으며, 음극 활물질로는 리튬의 삽입/탈리가 가능한 흑연 등이 대표적으로 적용되어 왔다.

[0005] 그러나, 이러한 흑연을 이용한 음극은 흑연 자체의 부피 및 무게로 인해서, 음극에서의 부피 및 무게가 증가하게 되고, 이로부터 전지의 부피당 및 무게당 에너지 저장 밀도 측면에서의 손실이 발생하고, 이로 인해 리튬 이차전지의 에너지밀도에 있어서도 한계가 발생하게 된다.

[0006] 또한 리튬이 흑연 결정 구조의 층간에 삽입 탈리되는 반응 속도의 한계로 인해, 이를 음극 활물질로 활용하는

전지의 구동 속도, 즉 충전 속도 및 출력에 있어서 제약이 가해진다.

- [0007] 이에 실리콘(Si), 게리마늄(Ge) 또는 안티몬(Sb)과 같은 무기물계 활물질이 연구되고 있다. 그 중 실리콘계 음극 활물질은 매우 큰 리튬 결합력을 갖는 바, 3580 mAh/g 이라는 높은 이론 용량을 발휘할 수 있다.
- [0008] 하지만, 상기 실리콘계 음극 활물질은 리튬의 삽입/탈리, 즉, 전지의 충방전시 큰 부피 변화를 야기하여 미분화(pulverization)가 나타나고, 집전체로부터 탈리됨에 따라 활물질 간 접촉누설(contact loss)이 발생할 수 있었다. 상기 실리콘계 음극 활물질로 음극을 구성한 리튬 이차전지는 높은 전하 용량에 따른 장점에도 불구하고 낮은 사이클 수명 특성 및 용량 유지율을 나타내는 단점이 있었다.
- [0009] 별도의 음극 활물질 없이 금속 이온 자체로 전착 및 탈착되는 금속음극은 가장 단순한 음극 형태이며 에너지 밀도 측면에서 유리하나, 상기 금속음극은 금속 이온이 전착되었다가 양극으로 이동하는 과정, 즉 전지의 충방전 과정에서, 금속의 전착 및 탈착 상태의 차이에 해당되는 부피만큼의 전극의 부피 변화가 반복적으로 발생하게 된다. 이는 전지 형상의 왜곡 및 내구성 문제를 유발할 수 있다.
- [0010] 또한, 상기 금속음극의 경우, 전류의 불균일한 분포로 인하여 전착된 금속이 점차 수지상의 형태로 발달되는 양상이 통상적으로 관찰되며, 특히 리튬 이차전지의 경우 이러한 수지상의 성장이 지속되어 분리막을 뚫고 양극과 음극 간 단락을 유발하는데, 이는 전지의 발열 및 발화 등 안전성에 관련된 문제를 야기하게 된다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0011] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2019-0073777호 (2019.06.27)

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0012] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [0013] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 이종(異種) 규격의 메쉬 적층체를 집전체 상에 배치하게 되면 전착 및 탈착 간 음극의 두께 변화를 최소화할 수 있고 금속 전착물이 수지상으로 돌출하여 양극과 음극 간 단락을 유발하는 것을 최소화할 수 있음을 확인하고 본 발명을 완성하였다.
- [0014] 본 발명은 별도의 음극 활물질을 비포함하고 금속 자체의 전착 및 탈착을 통해 구동하며 안정적 구동이 가능한 이차전지용 음극을 제공하고자 한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 신뢰성 및 안전성이 향상된 이차전지를 제공하고자 한다.
- [0017] 발명의 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0018] 본 발명에 따른 이차전지용 음극은 제 1 메쉬(mesh)와 제 2 메쉬를 포함한다. 상기 제 2 메쉬는 상기 제 1 메쉬 상에 적층된다. 상기 제 2 메쉬는 상기 제 1 메쉬와 규격이 상이하며, 예를 들어, 상기 제 2 메쉬는 상기 제 1 메쉬에 비해 그물눈의 수가 많을 수 있다.
- [0019] 상기 음극은 전극 집전체를 더 포함한다. 위의 예에서, 그물눈의 수가 상대적으로 적은 상기 제 1 메쉬가 상기 제 2 메쉬에 비해 상기 전극 집전체에 근접하게 배치될 수 있다.
- [0020] 상기 음극은 금속 이온의 전착을 유도하는 전착유도층을 더 포함할 수 있으며, 이 때, 상기 전착유도층은 상기 제 1 메쉬와 상기 제 2 메쉬의 사이에 배치될 수 있다. 예를 들어, 상기 전착유도층은 상기 제 1 메쉬에 표면에 코팅되어 있을 수 있다. 상기 전착유도층은 금속산화물, 금속, 실리콘 및 황 중에서 선택된 어느 하나의 소재로

이루어질 수 있다.

[0021] 상기 제 1 메쉬와 상기 제 2 메쉬는 폴리머 소재로 이루어진 것일 수 있다.

[0022] 상기 음극은 $n-2$ 개의 제 n 메쉬를 더 포함할 수 있다. 이 때 n 은 3 이상의 자연수이며, 예를 들어 3 내지 5의 범위 내의 자연수일 수 있다. 예를 들어, 상기 제 n 메쉬는 상기 제 2 메쉬 대비 그물눈의 수가 많을 수 있고, 이 경우 상기 제 2 메쉬는 상기 제 n 메쉬 대비 상기 전극 집전체에 근접 배치될 수 있다.

[0023] 상기 제 n 메쉬는 상기 n 의 값이 커질수록 상기 전극 집전체에서 원거리 배치될 수 있으며 그물눈의 수는 많아질 수 있다. 예를 들어, 상기 n 의 값이 5일 인 경우, 상기 음극은 제 3 메쉬, 제 4 메쉬, 제 5 메쉬를 더 포함할 수 있으며, 이 때, 상기 전극 집전체에서 멀어지는 순서로 상기 제 3 메쉬, 상기 제 4 메쉬, 상기 제 5 메쉬가 적층될 수 있으며, 그물눈의 수는 상기 제 5 메쉬, 상기 제 4 메쉬, 상기 제 3 메쉬의 순서로 많아질 수 있다.

[0024] 다시 말하면, 상기 제 3 메쉬는 상기 제 4 메쉬에 비해 상기 전극 집전체에 근접 배치될 수 있는 반면에 상대적으로 그물눈의 수가 적어질 수 있으며, 마찬가지로 상기 제 4 메쉬는 상기 제 5 메쉬에 비해 상기 전극 집전체에 근접 배치될 수 있는 반면에 상대적으로 그물눈의 수가 적어질 수 있다.

[0025] 상기 제 n 메쉬는 폴리머 소재로 이루어진 것일 수 있다.

[0026] 한편, 본 발명에 따른 이차전지는 상기 음극, 양극 및 상기 음극과 상기 양극의 사이에 개재되는 분리막을 포함한다.

[0027] 본 발명에 따른 전지모듈은 상기 이차전지를 단위전지로 포함한다.

[0028] 본 발명에 따른 전지팩은 상기 전지모듈을 포함한다. 상기 전지팩은 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따른 이차전지용 음극은 별도의 음극 활물질을 비포함하며 금속 이온 자체의 전착 및 탈착을 통해 구동되는 금속 음극으로서, 이종(異種) 규격의 메쉬 적층체를 포함하는 것에 의해 전착 및 탈착 간 음극의 두께 변화를 최소화할 수 있으며 금속 전착물이 수지상으로 돌출하여 양극과 음극 간 단락을 유발하는 것을 최소화할 수 있다. 이에, 본 발명은 별도의 음극 활물질을 비포함하고 금속 자체의 전착 및 탈착을 통해 구동하며 안정적 구동이 가능한 이차전지용 음극을 제공할 수 있다.

[0030] 본 발명에 따른 이차전지는 이종(異種) 규격의 메쉬 적층체를 포함하여 안정적 구동이 가능한 금속음극을 사용함으로써 종래의 금속음극 대비 신뢰성 및 안전성이 향상된 이차전지를 제공할 수 있다.

[0031] 발명에 따른 효과는 이상에서 예시된 내용에 의해 제한되지 않으며, 더욱 다양한 효과들이 본 명세서 내에 포함되어 있다.

도면의 간단한 설명

[0032] 도 1은 본 발명의 일례에 따른 음극의 모식도이다.

도 2는 본 발명의 일례에 따른 음극 단면의 모식도이다.

도 3은 종래의 일반적 형태의 리튬 금속음극(비교예 1)의 코인 하프셀에서의 사이클 구동 성능에 관한 것이다.

도 4는 본 발명의 일례에 따른 음극(실시예 1)의 코인 하프셀에서의 사이클 구동 성능에 관한 것이다.

도 5는 비교예들의 코인셀을 100 사이클 구동 후 해체하여 분리막의 상태를 관찰한 것이다.

도 6은 실시예들의 코인셀을 100 사이클 구동 후 해체하여 분리막의 상태를 관찰한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0033] 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 실시예들은 발명의 개시가 완전하도록 하며, 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다.

[0034] 비록 제 1, 제 2 등이 다양한 구성요소들을 서술하기 위해서 사용되나, 이들 구성요소들은 이들 용어에 의해 제

한되지 않음은 물론이다. 이들 용어들은 단지 하나의 구성요소를 다른 구성요소와 구별하기 위하여 사용하는 것이다. 따라서, 이하에서 언급되는 제 1 구성요소는 본 발명의 기술적 사상 내에서 제 2 구성요소일 수도 있음은 물론이다.

- [0035] 본 명세서에서, A 내지 B는 A 이상 내지 B 이하인 것으로 정의한다.
- [0036] 본 명세서에서, “A 및 B 중 적어도 하나”는 A 또는 B 또는 A와 B의 조합을 모두 포함하는 개념이다.
- [0038] 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명에 따른 이차전지용 음극은 별도의 음극 활물질을 비포함하며 금속 이온 자체의 전착 및 탈착을 통해 구동되는 금속 음극으로서, 이종(異種) 규격의 메쉬 적층체를 포함한다.
- [0039] 이렇게 이종(異種) 규격의 메쉬 적층체를 포함하는 것에 의해 본 발명에 따른 음극은 전착 및 탈착 간 음극의 두께 변화를 최소화할 수 있으며 금속 전착물이 수지상으로 돌출하여 양극과 음극 간 단락을 유발하는 것을 최소화할 수 있다.
- [0040] 상기 메쉬 적층체는 제 1 메쉬(mesh)와 제 2 메쉬를 포함하며, 상기 제 2 메쉬는 상기 제 1 메쉬 상에 적층된다. 상기 제 2 메쉬는 상기 제 1 메쉬와 규격이 상이하며, 이종 규격은 메쉬 번호(mesh No.)가 상이한 것을 의미한다. 메쉬 번호가 클수록 망의 크기가 작아지고 그물눈의 수가 많아지기 때문에, 메쉬 번호가 클수록 촘촘한 그물망임을 의미한다.
- [0041] 상기 제 1 메쉬의 규격은 메쉬 번호(#) 10 내지 500 의 사이에서 자유롭게 선택할 수 있다. 또한, 상기 제 2 메쉬의 규격은 메쉬 번호(#) 10 내지 500 의 사이에서 자유롭게 선택할 수 있다.
- [0042] 예를 들어, 상기 제 2 메쉬는 상기 제 1 메쉬에 비해 그물눈의 수가 많은 것일 수 있다. 위의 예에서, 상기 제 1 메쉬는 전착 금속을 수용할 충분한 공간 확보를 위해 메쉬 번호(#) 20 내지 100 의 범위에서 선택될 수 있고, 상기 제 2 메쉬는 금속 전착물이 수지상으로 돌출되는 것을 방해하는 효과를 충분히 얻기 위해 상기 제 1 메쉬에 비해 촘촘한 메쉬 번호(#) 30 내지 300 의 범위에서 선택될 수 있다.
- [0043] 상기 음극은 전극 집전체를 더 포함한다. 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 마이크로미터 이상 내지 500 마이크로미터 이하의 두께로 만든 금속 박이며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다.
- [0044] 위의 예에서, 그물눈의 수가 상대적으로 적은 상기 제 1 메쉬가 상기 제 2 메쉬에 비해 상기 음극 집전체에 근접하게 배치될 수 있다. 다시 말하면, 상기 음극 집전체 상에 상기 이종 규격의 메쉬 적층체가 배치된 때, 상기 음극 집전체에서 멀어지는 방향으로 그물눈의 수가 증가하도록 이종 규격의 메쉬들을 배치시킬 수 있다. 즉, 상기 음극 집전체에서 멀어지는 방향으로 메쉬 번호가 증가하도록 상기 메쉬 적층체를 디자인할 수 있다.
- [0045] 이 경우, 금속 이온의 전착이 음극의 가장 안쪽 영역에서 이루어지고 상기 제 1 메쉬의 그물눈들의 사이 공간이 금속 이온의 전착을 위한 공간으로 활용되어 전착과 탈착 간 음극의 두께 변화를 방지할 수 있는 효과가 있다.
- [0046] 또한, 전착된 금속이 수지상으로 발달되어도 그 성장이 상기 제 2 메쉬에 의해 방해됨으로써 양극과 음극 간 단락을 예방할 수 있는 효과가 있다. 따라서, 본 발명에 따른 음극을 포함하는 이차전지는 종래의 금속음극 대비 안정적인 구동이 가능해지고 내부 단락에 의한 발열 및 발화 사고 예방이 가능한 장점이 있다.
- [0047] 상기 음극은 금속 이온의 전착을 유도하는 전착유도층을 더 포함할 수 있으며, 이 때, 상기 전착유도층은 상기 제 1 메쉬와 상기 제 2 메쉬의 사이에 배치될 수 있다. 예를 들어, 상기 전착유도층은 상기 제 1 메쉬에 표면에 코팅되어 있는 코팅층일 수 있으며, 예를 들어, 금속산화물, 금속, 실리콘 및 황 중에서 선택된 어느 하나의 소재로 이루어질 수 있다. 위의 예에서, 상기 전착유도층은 상기 제 1 메쉬의 그물눈들 사이의 공간에 금속이온의 전착을 유도하는 역할을 할 수 있다.
- [0048] 상기 제 1 메쉬와 상기 제 2 메쉬를 구성하는 소재는 특별한 제한이 없지만, 전극의 경량화 및 무게당 에너지밀도의 확보 및 전극의 제조 공정의 용이성을 위해 가볍고 유연한 폴리머 소재가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리머로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 나일론, PVA, PVC, 테프론 수지 등을 들 수 있다.
- [0049] 본 발명의 음극에 사용되는 그물망은 다양한 재질 및 규격의 상용 제품들을 활용할 수 있으므로 필요에 따라 다

양한 규격의 음극 구조를 제작할 수 있고, 저가에 대량으로 조달이 가능하며, 폴리머 소재를 활용함으로써 경량의 금속음극 제작 측면에서도 유리한 효과가 있다.

- [0050] 상기 음극은 $n-2$ 개의 제 n 메쉬를 더 포함할 수 있다. 이 때 n 은 3 이상의 자연수이며, 예를 들어 3 내지 5의 범위 내의 자연수일 수 있다. 앞서 설명한 것처럼, 상기 음극 집전체를 기준으로 멀어지는 방향에 번호가 큰 메쉬들이 배치되도록 메쉬 적층체를 디자인할 수 있으며, 이 경우, 상기 제 n 메쉬는 상기 제 2 메쉬 대비 그물눈의 수가 많을 수 있고, 상기 제 2 메쉬는 상기 제 n 메쉬 대비 상기 음극 집전체에 근접 배치될 수 있다.
- [0051] 상기 제 n 메쉬는 상기 n 의 값이 커질수록 상기 음극 집전체에서 원거리 배치될 수 있으며 그물눈의 수가 많은 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 n 의 값이 5인 경우, 상기 음극은 제 3 메쉬, 제 4 메쉬, 제 5 메쉬를 더 포함할 수 있으며, 이 때, 상기 음극 집전체에서 멀어지는 순서로 상기 제 3 메쉬, 상기 제 4 메쉬, 상기 제 5 메쉬가 적층될 수 있으며, 상기 제 5 메쉬, 상기 제 4 메쉬, 상기 제 3 메쉬의 순서로 그물눈의 수가 많아질 수 있다.
- [0052] 다시 말하면, 상기 제 3 메쉬는 상기 제 4 메쉬에 비해 상기 전극 집전체에 근접 배치될 수 있는 반면에 상대적으로 그물눈의 수가 적어질 수 있으며, 마찬가지로 상기 제 4 메쉬는 상기 제 5 메쉬에 비해 상기 전극 집전체에 근접 배치될 수 있는 반면에 상대적으로 그물눈의 수가 적어질 수 있다.
- [0053] 상기 제 n 메쉬는 폴리머 소재로 이루어진 것일 수 있다. 예를 들어, 상기 폴리머로는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 나일론, PVA, PVC, 테프론 수지 등을 들 수 있다.
- [0054] 예를 들어, 상기 음극은 하기 (a) 단계 내지 (d) 단계의 순서대로 제작될 수 있다.
- [0055] (a) 단계는 전도성 금속 박판형 집전체를 준비하는 단계이며,
- [0056] (b) 단계는 규격이 상이한 복수의 메쉬들을 준비하는 단계이고,
- [0057] (c) 단계는 상기 복수의 메쉬들 중 메쉬 번호가 가장 작은 제 1 메쉬의 표면을 금속 이온의 전착을 유도하는 코팅 물질로 표면 처리하는 단계이며,
- [0058] 상기 코팅 물질은 금속의 전착을 유도할 수 있는 특성을 갖는 물질이며, 바람직하게는 산화아연, 산화망간, 산화코발트, 산화니켈 등의 금속 산화물 또는 알루미늄, 마그네슘, 인듐, 은, 금, 리튬, 나트륨 등의 금속 재질일 수 있으며, 그 외에 전착을 활성화하는 것으로 알려진 실리콘, 황 등의 재질일 수 있다.
- [0059] (d) 단계는 상기 (c) 단계에서 표면 처리된 제 1 메쉬를 상기 집전체 상에 배치시키고, 상기 제 1 메쉬 상에 메쉬 번호가 커지는 순서대로 메쉬들을 적층하는 단계이다.
- [0060] 도 1은 본 발명의 일례에 따른 음극의 모식도이다. 또한, 도 2는 본 발명의 일례에 따른 음극 단면의 모식도이다. 이하에서는, 이들 도면을 참조하여, 본 발명의 일례에 따라 도시된 음극(100)을 보다 상세히 설명하겠지만, 이들 도면은 2개의 메쉬들의 적층체를 예시한 것으로 본 발명의 일 실시예일 뿐, 본 발명의 권리범위가 이들 도면에 도시된 내용으로만 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 도 1을 참조하면, 음극(100)은 음극 집전체(10), 제 1 메쉬(20), 제 2 메쉬(30)를 포함하며, 별도의 음극 활물질을 포함하지 않는다. 음극 집전체(10)는 전도성 금속 박막일 수 있다.
- [0062] 음극 집전체(10) 상에는 제 1 메쉬(20)가 배치되며, 제 1 메쉬(20) 상에는 제 2 메쉬(30)가 배치된다. 제 1 메쉬(20)와 제 2 메쉬(30)를 포함하는 메쉬 적층체를 음극 집전체(10) 상에 적층함으로써 음극(100)을 완성할 수 있다.
- [0063] 제 1 메쉬(20)는 금속 이온의 전착을 유도하는 코팅물질로 전착유도 표면처리(S)되며, 도 2를 참조하면, 전착유도층(40)이 제 1 메쉬(20)의 표면에 배치되어 제 1 메쉬(20)와 제 2 메쉬(30)의 사이에 배치될 수 있다.
- [0064] 도 1에 도시된 것과 같이, 제 2 메쉬(30)로는 제 1 메쉬(20) 대비 그물눈의 수가 더 많고 단위면적당 촘촘한 것으로서, 상술한 것과 같이 제 1 메쉬(20)에 비해 메쉬 번호가 더 큰 것이 사용될 수 있다. 제 2 메쉬(30)는 제 1 메쉬(20)와 달리 전착유도 표면처리(S)가 되어 있지 않다. 정리하면, 제 2 메쉬(30)는 제 1 메쉬(20)에 비해 그물눈의 수가 많고 전착유도 표면처리(S)가 되어 있지 않은 점에서 제 1 메쉬(20)와 차이가 있다.
- [0065] 도 2를 참조하면, 음극(100)은 제 1 메쉬(10)가 금속의 수용 공간을 제공하여 제 1 메쉬(10)의 사에 금속전착층(MD)이 형성될 수 있다. 음극(100)은 제 2 메쉬(30)에 의해 전착 금속의 수지상 돌출을 억제하는 효과를 기대할 수 있다. 금속전착층(MD)은 음극 집전체(10)와 제 2 메쉬(30)의 사이의 공간으로서 제 1 메쉬(20)의 표면에 형

성된 전착유도층(40)들의 사이에 배치될 수 있다.

- [0067] 본 발명은 또한, 상기 음극을 포함하는 이차전지를 제공한다.
- [0068] 예를 들어, 본 발명은 상기 음극, 리튬 금속 산화물 또는 리튬 금속 인산화물 중 적어도 하나를 포함하는 양극, 상기 음극과 상기 양극의 사이에 개재되는 분리막을 포함하는 전극조립체에 리튬염 함유 비수계 전해액이 함침되어 있는 이차전지를 제공할 수 있다.
- [0069] 이러한 이차전지는, 충전 시 양극의 리튬 이온이 전해액을 통하여 음극으로 이동하고, 전자는 외부 회로를 통하여 음극으로 이동한다. 음극에서 리튬이온이 환원되고, 환원된 리튬은 음극에 저장되며, 이 과정에서 전지에 에너지가 저장된다. 방전 시에는 다시 음극으로부터 양극으로 리튬 이온 및 전자의 이동이 이루어지며, 충전 시 저장되었던 에너지를 이 때 사용하게 된다.
- [0070] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전재 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조하여 제조될 수 있으며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충전제를 더 첨가할 수도 있다.
- [0071] 상기 양극의 리튬 금속 산화물은, 예를 들어, LiMO_2 ($\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$), $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.3$) 및 $\text{LiNi}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Al}, \text{Cu}, \text{Fe}, \text{Mg}, \text{B}$ 및 Ga 중 적어도 하나일 수 있고, $0.01 \leq x \leq 0.3$ 이다) 중 적어도 하나일 수 있고,
- [0072] 상기 리튬 금속 인산화물의 비제한적인 예로는 LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mn}$) 를 들 수 있다.
- [0073] 상기 리튬 금속산화물의 구체예로 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_2$ ($a+b+c=1$), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 및 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 등을 들 수 있고, 상기 리튬 금속 인산화물의 구체예로 LiFePO_4 , LiMnPO_4 및 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들 만으로 한정되는 것은 아니다.
- [0074] 상기 도전재는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 페네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [0075] 상기 바인더는 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다.
- [0076] 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [0077] 상기 충전제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.
- [0078] 본 발명에 따른 양극은 상기와 같은 화합물들을 포함하는 양극 합제를 NMP 등의 용매에 혼합하여 만들어진 슬러리를 양극 집전체 상에 도포한 후 건조 및 압연하여 제조될 수 있다.
- [0079] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 마이크로미터 이상 내지 500 마이크로미터 이하의 두께로 만들어진다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다. 양극 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접촉력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.
- [0080] 상기 분리막은 양극과 음극 사이에 개재되며, 높은 이온 투과도와 기계적 강도를 가지는 절연성의 얇은 박막이

사용될 수 있다. 분리막의 기공 직경은 일반적으로 0.01 마이크로미터 이상 내지 10 마이크로미터 이하이고, 두께는 일반적으로 5 마이크로미터 이상 내지 300 마이크로미터 이하일 수 있다.

[0081] 이러한 분리막으로는, 예를 들어, 내화학적 및 소수성의 폴리프로필렌 등의 올레핀계 폴리머; 유리섬유 또는 폴리에틸렌 등으로 만들어진 시트나 부직포 등이 사용될 수 있다. 전해질로서 폴리머 등의 고체 전해질이 사용되는 경우에는 고체 전해질이 분리막을 겸할 수도 있다.

[0082] 상기 리튬염 함유 비수계 전해액은 전해액과 리튬염으로 이루어져 있으며, 상기 전해액으로는 비수계 유기용매, 유기 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용될 수 있다.

[0083] 상기 비수계 유기용매로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폰, 1,3-디옥소런, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소런, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소런 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 피로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.

[0084] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐 알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.

[0085] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로겐화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.

[0086] 상기 리튬염은 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르복산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다.

[0087] 또한, 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라이름(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사업화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄소 가스를 더 포함시킬 수도 있으며, FEC(Fluoro-Ethylene carbonate), PRS(Propene sultone), FPC(Fluoro-Propylene carbonate) 등을 더 포함시킬 수 있다.

[0088] 본 발명은, 상기 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩, 및 상기 전지팩을 전원으로 포함하는 디바이스를 제공한다.

[0089] 이 때, 상기 디바이스의 구체적인 예로는, 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0090] 이하의 실시예, 비교예 및 실험예에서 본 발명의 내용을 보다 구체적으로 설명하지만, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[0092] <실시예 1>

[0093] 메쉬 번호 #40 규격의 상용 폴리에틸렌 그물망의 표면을 상용 실버페이스트를 사용하여 은 나노 입자로 코팅 및 건조하여, 친리튬성 표면 특성을 갖는 제 1 메쉬를 준비하였다. 6 μm 두께의 상용 리튬 이온 전지용 구리 집전체를 준비하고, 상기 제 1 메쉬를 적층하였다.

[0094] 메쉬 번호 #100 규격의 상용 폴리에틸렌 그물망을 제 2 메쉬로 사용하기위해 준비하였다. 제 2 메쉬는 별도의 표면처리를 하지 않았다. 제 2 메쉬를 상기의 제 1 메쉬 위에 적층하였다.

[0095] 상기와 같이 집전체, 제 1 메쉬, 제 2 메쉬가 적층된 구조를 음극으로 사용하여 2032 규격의 리튬이온전지 코인 하프셀을 제작하였다. 집전체, 제 1 메쉬, 제 2 메쉬는 모두 직경 14 mm의 원형으로 펀칭하여 사용하였다. 대극으로는 0.5 mm 두께의 리튬금속을 사용하였다.

[0096] 상기의 코인셀을 25℃의 온도에서 1 mA/cm²의 전류로 2시간 충전 및 2시간 방전의 충방전 사이클을 반복하여 싸이클 성능을 평가하였다.

[0098] <실시에 2>

[0099] 상기의 실시예 1과 동일한 방식으로 제작하되, 메쉬 번호 #150 규격의 제 3 메쉬를 추가로 적층하였다. 그 외의 제작 및 평가 방법은 실시예 1과 동일하다.

[0101] <비교예 1>

[0102] 실시예 1에 사용된 제 1 메쉬 및 제 2 메쉬의 사용 없이, 구리 집전체 만으로 음극을 구성하였다. 그 외의 제작 및 평가 방법은 실시예 1과 동일하다.

[0104] <비교예 2>

[0105] 상기의 실시예 1과 동일하게 제작하되, 구리 집전체와 제 1 메쉬 만을 사용하여 음극을 구성하였다. 즉, 추가 그물망(제 2 메쉬, 제 3 메쉬 등)을 사용하지 않았다. 그 외의 제작 및 평가 방법은 실시예 1과 동일하다.

[0107] <비교예 3>

[0108] 상기의 실시예 1과 동일하게 제작하되, 제 1 메쉬의 표면코팅을 생략하였다. 그 외의 제작 및 평가 방법은 실시예 1과 동일하다.

[0110] (실험예 1 : 200 싸이클 구동 후 내부 단락 여부 비교)

[0111] 실시예 및 비교예의 조건으로 제작된 코인셀을 200 싸이클 구동을 실시 비교하였으며, 도 3은 종래의 일반적 형태의 리튬 금속음극(비교예 1)의 코인 하프셀에서의 싸이클 구동 성능에 관한 것이고, 도 4는 본 발명의 일례에 따른 음극(실시예 1)의 코인 하프셀에서의 싸이클 구동 성능에 관한 것이다.

[0112] 도 3 을 참조하면, 비교예 1의 경우 전착 금속의 수지상 성장에 의한 전지의 단락 또는 전극 두께 변화에 의한 불안정한 구동 특성이 관찰되는 반면, 도 4에서와 같이 실시예 1의 경우 지속적으로 정상 구동이 가능하였다.

[0113] 전지의 내부 단락으로 인한 이상 작동이 발생하는 싸이클 시점에 대하여 관찰 후 그 결과를 아래의 표 1에 정리하였다. 아래 표에서 제시한 숫자는 단락이 발생하는 싸이클 횟수를 나타내며, 200 싸이클 동안 내부 단락에 의한 이상 거동이 발생하지 않은 경우는 X로 표기하였다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	비교예 1	비교예 2	비교예 3
1	X	X	148	188	평가불가
2	X	X	135	156	X
3	195	X	120	169	평가불가

[0115] 실험예 1의 결과로부터, 본 발명의 실시예가 전지의 내부 단락 발생을 지연하는 효과가 있음을 확인할 수 있다. 비교예 3의 경우도 내부 단락을 방지하는 효과가 일부 관찰되었지만 불안정한 충방전 프로파일로 인해 정상적 셀 구동이 어려웠으며, 따라서 실시예와 비교하여 개선 효과를 측정할 수 없었다.

[0117] (실험예 2 : 100 사이클 구동 후 분리막 상태 비교)

[0118] 비교예 및 실시예의 코인셀을 100 사이클 구동 후 해체하여 분리막의 상태를 관찰하였고, 이를 도 5 및 도 6에 나타내었다.

[0119] 비교예 1 내지 3의 경우는 모두 음극으로부터 돌출한 상당량의 리튬이 분리막에 상당량 침착된 상태를 확인할 수 있다(도 5 참조). 이는 음극으로부터 돌출하여 성장한 리튬이 분리막에 침투하여 발생하는 것으로, 분리막의 손상 및 이로 인한 전지의 내부 단락 발생 위험이 클 것임을 나타낸다.

[0120] 반면, 실시예 1 및 2는 모두 깨끗한 분리막의 표면을 관찰할 수 있으며(도 6), 이로부터 본 발명의 음극 구조를 적용함으로써 전지의 내부 단락 위험성을 줄이는 효과가 있음을 확인 가능하다.

[0122] (실험예 3 : 100 사이클 구동 전후 전극 두께 변화 비교)

[0123] 본 발명의 음극 구조는 수지상 리튬의 돌출을 억제하는 효과와 함께, 리튬의 수용 공간을 확보함으로써 리튬의 전착 및 탈착 여부에 관계없이 음전극의 두께를 일정하게 유지하는 효과를 기대할 수 있다.

[0124] 이의 확인을 위하여, 실시예 및 비교예의 전극 두께를 각각 사이클 구동 전 및 100 사이클 구동 후 측정하여, 전극의 두께 변화를 비교하고 그 결과를 아래의 표 2에 정리하였다.

표 2

	처음 음극 두께 (μm)	100 사이클 후 음극 두께 (μm)	두께 변화량 (μm)	두께 변화율 (%)
실시예 1	234	240	6	2.6
실시예 2	295	298	3	1.1
비교예 1	6	112	106	1766.7
비교예 2	185	208	23	12.4
비교예 3	228	277	49	21.5

[0126] 실험예 3의 결과로부터, 본 발명의 실시예는 비교예 대비 음극의 두께 변화를 억제하는 효과가 우수하며, 이로부터 전지 내부 전극의 불안정한 두께 변화 및 이로부터 유발될 수 있는 전지의 내부 변형 및 성능 저하를 예방하는 효과를 기대할 수 있음이 확인된다.

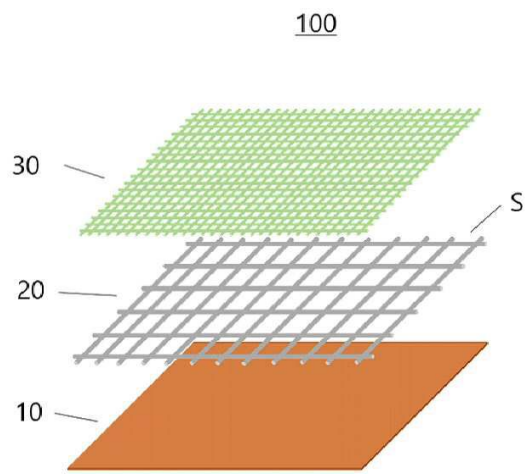
[0128] 이상 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 설명하였으나, 본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

부호의 설명

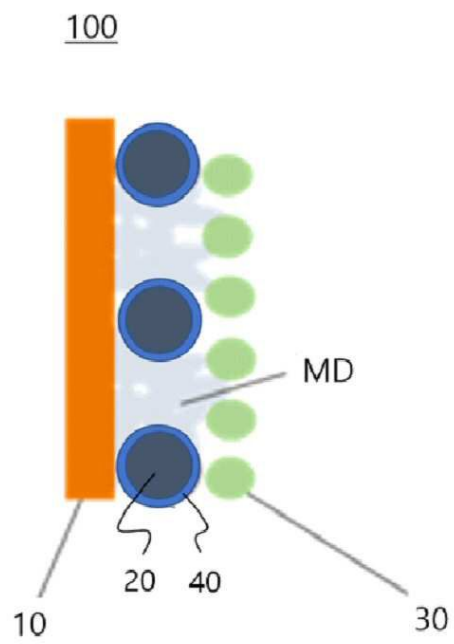
- [0129]**
- 100 : 음극
 - 10 : 음극 집전체
 - 20 : 제1 메쉬
 - 30 : 제2 메쉬
 - 40 : 전착유도층
 - S : 전착유도 표면처리
 - MD : 금속전착층

도면

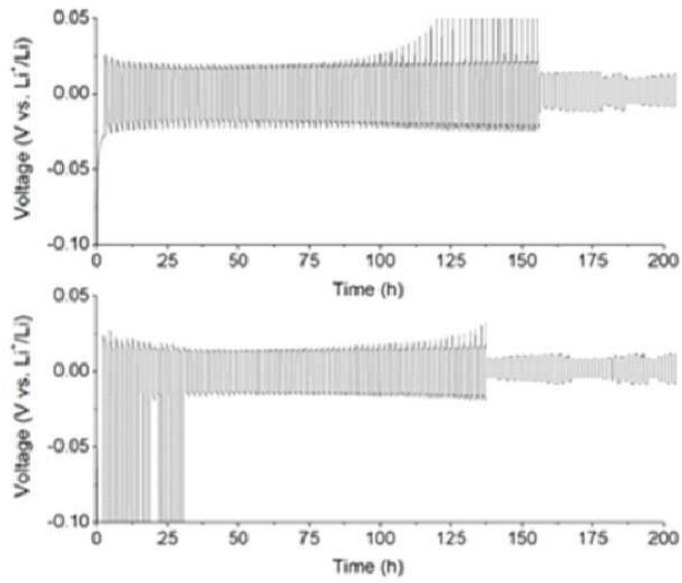
도면1



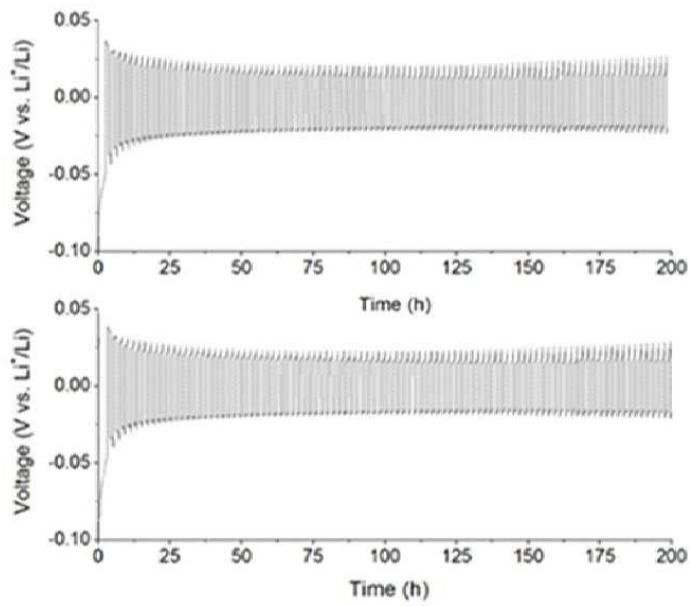
도면2



도면3



도면4



도면5



도면6

