(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0023196
(43) 공개일자 2021년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/04 (2006.01) *H01B 1/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/0404 (2013.01)
H01B 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-0103061
(22) 출원일자 2019년08월22일
심사청구일자 2019년08월22일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
이상영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김승혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김주명
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

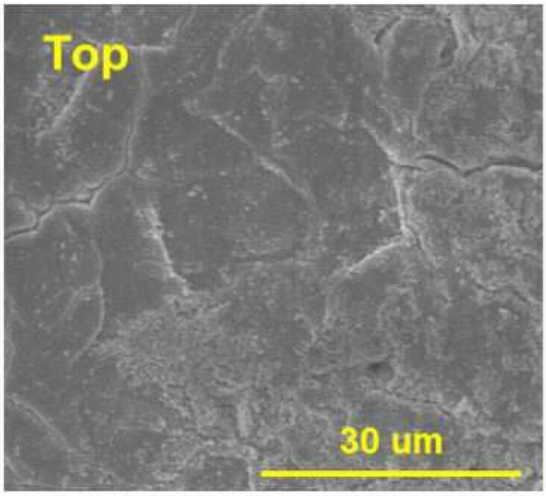
전체 청구항 수 : 총 16 항

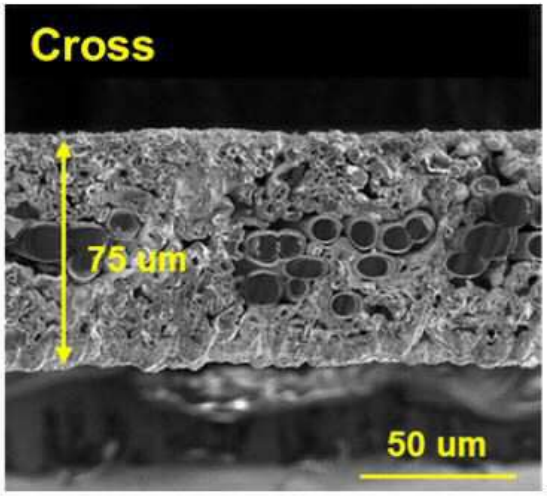
(54) 발명의 명칭 **삼차원 구조 전극 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 삼차원 구조 전극 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 제1 금속으로 코팅된 고분자 섬유를 포함하는 다공성 집전체; 및 상기 다공성 집전체 상에 증착된 제2 금속;을 포함하는 것인, 삼차원 구조 전극을 제공한다.

대 표 도 - 도1





(52) CPC특허분류
H01B 5/14 (2020.05)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711082194
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명 결정질 실리콘 태양전지-프린터블 이차전지 기반 모노리틱 유연 전원 시스템 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2019.01.20 ~ 2020.01.19
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711083062
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 포스트 리튬전지 및 혜테로콜로이드 화학 기반 고성능/자유형상 프린터블 전원시스템
기 여 율 1/2
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2019.03.01 ~ 2020.02.29

명 세 서

청구범위

청구항 1

제1 금속으로 코팅된 고분자 섬유를 포함하는 다공성 집전체; 및

상기 다공성 집전체 상에 증착된 제2 금속;을 포함하는 것인,

삼차원 구조 전극.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 금속은, 구리(Cu), 니켈(Ni), 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

삼차원 구조 전극.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 고분자 섬유를 이루는 고분자는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴 헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

삼차원 구조 전극.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 제2 금속은, 리튬(Li), 나트륨(Na), 아연(Zn) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

삼차원 구조 전극.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 다공성 집전체는, 10 ㎛ 내지 30 ㎛ 크기의 기공을 포함하는 것인,

삼차원 구조 전극.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 다공성 집전체는, 40 % 내지 70 %의 기공도를 갖는 것인,

삼차원 구조 전극.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 다공성 집전체는, 상기 고분자 섬유와 상기 제1 금속을 중량비 1 : 0.1 내지 1로 포함하는 것인,

삼차원 구조 전극.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 다공성 집전체와 상기 제2 금속은 중량비 1 : 0.01 내지 1로 포함되는 것인,

삼차원 구조 전극.

청구항 9

고분자 섬유를 제1 금속으로 코팅하여 다공성 집전체를 형성시키는 단계; 및

상기 다공성 집전체 상에 제2 금속을 증착시키는 단계;를 포함하고,

상기 증착은 전기화학적 방식으로 수행되는 것인,

삼차원 구조 전극의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 고분자 섬유를 이루는 고분자는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴 헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

삼차원 구조 전극의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 제1 금속은, 구리(Cu), 니켈(Ni), 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

삼차원 구조 전극의 제조방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 제2 금속은, 리튬(Li), 나트륨(Na), 아연(Zn) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것인,

삼차원 구조 전극의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 제1 금속은, 상기 제2 금속의 핵 형성 중심으로 작용하는 것인,

삼차원 구조 전극의 제조방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 코팅은, 스퍼터링 공정, 무전해 도금 공정, E-spinning 공정 및 Evaporation 공정으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 공정을 사용하여 수행되는 것인,

삼차원 구조 전극의 제조방법.

청구항 15

제9항에 있어서,

상기 증착은, 충방전기를 사용하여 수행되는 것인,

삼차원 구조 전극의 제조방법.

청구항 16

제1항 내지 제8항 중 어느 하나의 삼차원 구조 전극; 또는 제9항 내지 제15항 중 하나의 제조방법에 의해 제조된 삼차원 구조 전극;을 음극으로 포함하는,

이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 삼차원 구조 전극 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 스마트폰, 태블릿 PC, 고성능 노트북 PC 등의 IT 전자 기기에 대한 시장 수요의 증가와 더불어, 지구 온난화 및 자원 고갈에 대한 대책의 일환으로, 전기 자동차, 스마트 그리드(Smart Grid)와 같은 대용량 전력 저장 장치에 대한 요구가 크게 늘어나면서, 이차 전지를 비롯한 전기 화학 소자에 대한 수요는 급격히 증가하고 있다.

[0004] 특히, 리튬 이차 전지는 우수한 사이클 수명 및 높은 에너지 밀도로 인하여, 가장 주목받는 전기화학 소자로, 고출력 및 고용량에 대한 요구에 부합하기 위해 다양한 연구들이 진행되고 있다.

[0005] 한편, 고에너지 밀도 전지를 구현하기 위해서는, 고용량 전극물질이 요구되며, 특히, 양극과 음극 사이의 전위

차가 커야 한다.

[0006] 리튬 이차 전지의 경우, 리튬 금속은 매우 높은 이론 용량(3,860 mAh/g)과 낮은 작동 전압 (-3.04 V vs. SHE)으로 인해 차세대 고에너지 밀도 음극 물질로 각광받고 있다.

[0007] 그러나 리튬 금속 음극은 충방전 과정 중 덴드라이트(dendrite)와 비활성 리튬(데드 리튬)이 성장하며, 극심한 전극 부피변화가 발생하여 수명특성 열화를 야기시키는 문제점이 있다. 또한, 전해질과의 반응으로 생긴 SEI 층이 충방전 과정에서 손상되어 지속적으로 전해질 및 리튬이온이 소모되며, 낮은 쿨롱 효율을 보인다.

[0008] 이에 따라, 리튬 금속 호스트를 사용하는 방식들이 제시되었으며, 균일한 전도도를 갖는 호스트를 통해 금속 전극의 국부적인 전류 밀도를 낮추어 덴드라이트(dendrite)를 억제하고, 수명 특성을 향상시켜 리튬 금속 음극의 사용 가능성을 높였다.

[0009] 현재까지 보고된 호스트 물질들은 카본 또는 금속 물질을 사용한 삼차원 다공성 집전체 형태를 띄며, 이러한 집전체에 전기화학적 증착 방식, 압연방식, 용융된 리튬 금속을 주입하는 방식에 의해 리튬 금속 음극이 제조되고 있다.

[0010] 그러나 이러한 호스트를 사용한 리튬 금속 음극은 대부분 두껍거나 무거운 특성을 가지기 때문에 부피 및 중량당 에너지 밀도를 만족시키는 경우가 거의 없어 전지에 실질적으로 사용되기에는 어려움이 있었다.

[0011] 또한, 이들은 기계적 유연성의 한계가 있어, 플렉시블 전지의 전극으로 활용되기에 한계가 있었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 부피 및 중량 당 에너지 밀도가 높고, 수명 특성이 향상되며, 기계적 물성과 유연성을 동시에 확보할 수 있는 삼차원 구조의 전극 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0014] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 일 측면은, 제1 금속으로 코팅된 고분자 섬유를 포함하는 다공성 집전체; 및 상기 다공성 집전체 상에 증착된 제2 금속;을 포함하는 것인, 삼차원 구조 전극을 제공한다.

[0017] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 금속은, 구리(Cu), 니켈(Ni), 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자 섬유를 이루는 고분자는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 제2 금속은, 리튬(Li), 나트륨(Na), 아연(Zn) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 다공성 집전체는, 10 ㎛ 내지 30 ㎛ 크기의 기공을 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 다공성 집전체는, 40 % 내지 70 %의 기공도를 갖는 것일 수 있다.

[0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 다공성 집전체는, 상기 고분자 섬유와 상기 제1 금속을 중량비 1 : 0.1 내지 1로 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 다공성 집전체와 상기 제2 금속은 중량비 1 : 0.01 내지 1로 포함되는 것일 수 있

다.

[0024] 본 발명의 다른 측면은, 고분자 섬유를 제1 금속으로 코팅하여 다공성 집전체를 형성시키는 단계; 및 상기 다공성 집전체 상에 제2 금속을 증착시키는 단계;를 포함하고, 상기 증착은 전기화학적 방식으로 수행되는 것인, 삼차원 구조 전극의 제조방법을 제공한다.

[0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자 섬유를 이루는 고분자는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 금속은, 구리(Cu), 니켈(Ni), 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 일 실시형태에 따르면, 상기 제2 금속은, 리튬(Li), 나트륨(Na), 아연(Zn) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 금속은, 상기 제2 금속의 핵 형성 중심으로 작용하는 것일 수 있다.

[0029] 일 실시형태에 따르면, 상기 코팅은, 스퍼터링 공정, 무전해 도금 공정, E-spinning 공정 및 Evaporation 공정으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 공정을 사용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0030] 일 실시형태에 따르면, 상기 증착은, 충방전기를 사용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 삼차원 구조 전극; 또는 상기 제조방법에 의해 제조된 삼차원 구조 전극;을 음극으로 포함하는, 이차전지를 제공한다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 삼차원 구조 전극은, 고분자 섬유에 금속이 코팅된 형태의 다공성 집전체에 전기화학적 방식으로 금속이 증착된 것으로, 부피 및 중량 당 에너지 밀도가 높아 전지의 고에너지 밀도 구현이 가능하며, 덴드라이트(dendrite) 및 부피 팽창이 억제되어 전지의 수명 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

[0034] 또한, 기계적 물성과 유연성이 동시에 확보되어 플렉시블 전지에 적용될 수 있으며, 균일한 전도도를 가짐과 동시에 다공성으로 인해 빠른 율속에서도 큰 저항 없이 구동이 가능하여 전지의 출력 특성을 향상시킬 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은, 본 발명 실시예에 따른 삼차원 다공성 전극의 표면 및 단면의 SEM 이미지이다.

도 2는, 상기 실험예에 따른 실시예 및 비교예의 시간 경과에 따른 전압의 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0038] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0039] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속

하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0040] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0041] 이하, 본 발명의 삼차원 구조 전극 및 이의 제조 방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0043] 본 발명의 일 측면은, 제1 금속으로 코팅된 고분자 섬유를 포함하는 다공성 집전체; 및 상기 다공성 집전체 상에 증착된 제2 금속;을 포함하는 것인, 삼차원 구조 전극을 제공한다.

[0044] 본 발명에 따른 삼차원 구조 전극은, 제1 금속으로 코팅된 고분자 섬유를 포함하는 다공성 전도성 집전체를 호스트 물질로 하여, 활물질로 작용할 수 있는 제2 금속이 증착 된 것으로, 부피 및 중량 당 에너지 밀도가 높고, 기계적 물성과 유연성이 동시에 확보될 수 있는 특징이 있다.

[0046] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 금속은, 구리(Cu), 니켈(Ni), 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0047] 상기 제1 금속은, 다공성 집전체에 전도성을 부여할 수 있고, 제2 금속 증착 시 핵 형성 중심으로 작용하여 전극의 기계적 물성과 유연성을 확보할 수 있다.

[0049] 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자 섬유를 이루는 고분자는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0050] 상기 고분자 섬유는, 제1 금속으로 코팅되어 다공성 집전체를 형성하며, 형성된 다공성 집전체는 부피 및 중량은 감소되고 표면적은 증가되어 부피 및 중량 당 에너지 밀도를 증가시킨다.

[0051] 또한, 상기 고분자 섬유는, 다공성 집전체에 유연성을 부여하며, 이를 통해 전극의 유연성이 확보된다.

[0053] 일 실시형태에 따르면, 상기 제2 금속은, 리튬(Li), 나트륨(Na), 아연(Zn) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0054] 상기 제2 금속은 전극의 활물질로 작용될 수 있고, 제2 금속의 함량 조절에 의해 전지의 NP ratio를 조절할 수 있으며, 이를 통해 전지의 에너지 밀도, 수명 특성 등을 조절할 수 있다.

[0055] 일 실시형태에 따르면, 상기 제2 금속은, 전기화학적 방식으로 증착된 것일 수 있다.

[0056] 일례로, 상기 제2 금속을 전기화학적 방식으로 증착할 경우, 전류 밀도 및 시간을 조절하여 증착되는 제2 금속의 양을 조절할 수 있으며, 이를 통해 궁극적으로 전지의 에너지 밀도, 수명 특성 등을 조절할 수 있다.

[0058] 본 발명에 따른 다공성 집전체는, 전도성을 나타내며, 내부의 기공을 포함하고 있는 특징이 있다.

[0059] 상기 집전체의 다공성은, 전극의 국부적인 전류 밀도(current density)를 낮추어 덴드라이트(dendrite)가 억제되는 효과를 가져오며, 전극의 싸이클(cycle)이 진행되는 동안 전극의 부피 변화를 억제하여 전극의 수명을 향상시킨다.

[0060] 또한, 집전체의 다공성으로 인해, 빠른 율속에서도 큰 저항 없이 전지의 구동이 가능하여 높은 출력 특성을 얻을 수 있다.

[0062] 일 실시형태에 따르면, 상기 다공성 집전체는, 10 ㎛ 내지 30 ㎛ 크기의 기공을 포함하는 것일 수 있다.

[0063] 바람직하게는, 상기 다공성 집전체는 10 ㎛ 내지 25 ㎛ 크기의 기공을 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는, 15 ㎛ 내지 25 ㎛ 크기의 기공을 포함할 수 있으며, 더욱더 바람직하게는, 15 ㎛ 내지 20 ㎛ 크기의 기공을 포함할 수 있다.

[0064] 만일, 상기 다공성 집전체에 포함된 기공의 크기가, 10 ㎛ 미만일 경우, 증착되는 제2 금속의 양이 적어 에너지 밀도의 손실을 야기할 수 있고, 30 ㎛를 초과할 경우 전극의 기계적 강도가 저하될 수 있고, 표면적 감소로 인해 빠른 율속에서 사용시 부반응이 생길 수 있다.

[0066] 일 실시형태에 따르면, 상기 다공성 집전체는, 40 % 내지 70 %의 기공도를 갖는 것일 수 있다.

[0067] 만일, 상기 다공성 집전체의 기공도가 40 % 미만일 경우, 부피 및 중량 당 에너지 밀도가 감소될 수 있으며, 70 %를 초과할 경우 전극의 기계적 강도가 저하될 수 있고, 덴드라이트(dendrite) 억제 효과가 저해될 수 있다.

[0069] 일 실시형태에 따르면, 상기 다공성 집전체는, 상기 고분자 섬유와 상기 제1 금속을 중량비 1 : 0.1 내지 1로 포함하는 것일 수 있다.

[0070] 바람직하게는, 상기 다공성 집전체는, 상기 고분자 섬유와 상기 제1 금속을 중량비 1 : 0.25 내지 1로 포함할 수 있고, 더욱 바람직하게는, 중량비 1 : 0.25 내지 0.75로 포함할 수 있으며, 더욱더 바람직하게는, 중량비 1 : 0.25 내지 0.5로 포함할 수 있다.

[0071] 만일, 상기 다공성 집전체에 포함된 상기 고분자 섬유에 대하여, 상기 제1 금속이 상기 중량비 미만으로 포함될 경우, 균일한 전자전도도가 형성되지 않을 수 있다.

[0072] 또한, 상기 다공성 집전체에 포함된 상기 고분자 섬유에 대하여, 상기 제1 금속이 상기 중량비를 초과하여 포함될 경우, 다공성 집전체 무게가 증가함에 따라 중량 당 에너지 밀도가 감소될 수 있다.

[0074] 일 실시형태에 따르면, 상기 다공성 집전체와 상기 제2 금속은 중량비 1 : 0.01 내지 1로 포함되는 것일 수 있다.

[0075] 바람직하게는, 상기 다공성 집전체와 상기 제2 금속은 중량비 1 : 0.05 내지 1로 포함될 수 있고, 더욱 바람직하게는, 중량비 1 : 0.1 내지 1로 포함될 수 있으며, 더욱더 바람직하게는, 중량비 1 : 0.5 내지 1로 포함될 수 있다.

[0076] 만일, 상기 다공성 집전체에 대하여, 상기 제2 금속이 상기 중량비 미만으로 포함될 경우 에너지 밀도가 감소할 수 있고, 상기 다공성 집전체에 대하여 상기 제2 금속이 상기 중량비를 초과하여 포함될 경우, 덴드라이트 억제 효과가 감소될 수 있다.

[0078] 본 발명에 따른 삼차원 다공성 전극은, 종래 구리 집전체를 사용하는 전극과 비교하여, 약 1/8 정도의 중량을 가지고 있어, 중량 당 에너지 밀도가 현저히 향상된다.

[0079] 또한, 구리 집전체를 사용하는 전극은 싸이클(cycle)이 진행되는 동안 극심한 부피 변화가 발생하여 수명 특성 열화가 야기되는 반면, 본 발명에 따른 삼차원 다공성 전극은 다공성으로 인해 싸이클(cycle)이 진행되어도 전극의 부피 변화가 일어나지 않는 장점이 있다.

[0081] 일 실시형태에 따르면, 본 발명에 따른 삼차원 구조 전극은, 플렉시블 전극일 수 있다.

[0083] 본 발명의 다른 측면은, 고분자 섬유를 제1 금속으로 코팅하여 다공성 집전체를 형성시키는 단계; 및 상기 다공성 집전체 상에 제2 금속을 증착시키는 단계;를 포함하고, 상기 증착은 전기화학적 방식으로 수행되는 것인, 삼차원 구조 전극의 제조방법을 제공한다.

[0084] 본 발명에 따른 삼차원 구조 전극의 제조 방법은, 다공성 집전체에 제2 금속을 전기화학적 방식으로 증착함으로써, 제2 금속의 함량 조절이 용이하며, 이를 통해 전지의 NP ratio, 에너지 밀도 등의 조절이 용이한 장점이 있다.

[0085] 일례로, 전기화학적 방식이 아닌 압연 방식 또는 금속 용융 후 주입하는 방식을 사용할 경우, 호스트 물질에 포함된 금속의 양을 조절하는데 어려움이 있고, 과도한 양의 금속이 주입될 경우 실질적인 에너지 밀도가 감소되는 문제점이 발생한다.

[0087] 일 실시형태에 따르면, 상기 고분자 섬유를 이루는 고분자는, 폴리에틸렌테레프탈레이트, 폴리이미드, 폴리아미드, 폴리술폰, 폴리비닐리덴플루오라이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리에테르이미드, 폴리비닐알코올, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리아크릴산, 폴리비닐피롤리돈, 아가로즈, 알지네이트, 폴리비닐리덴헥사플로로프로필렌, 폴리우레탄, 폴리피롤, 폴리 3,4-에틸렌디옥시티오펜, 폴리아닐린 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0088] 상기 고분자 섬유는, 제1 금속으로 코팅되어 다공성 집전체를 형성하며, 형성된 다공성 집전체는 부피 및 중량은 감소되고 표면적은 증가되어 부피 및 중량 당 에너지 밀도를 증가시킨다.

[0089] 또한, 상기 고분자 섬유는, 다공성 집전체에 유연성을 부여하며, 이를 통해 전극의 유연성이 확보된다.

[0091] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 금속은, 구리(Cu), 니켈(Ni), 은(Ag) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0092] 상기 제1 금속은, 다공성 집전체에 전도성을 부여할 수 있고, 제2 금속 증착 시 핵 형성 중심으로 작용하여 전극의 기계적 물성과 유연성을 확보할 수 있다.

[0093]

[0094] 일 실시형태에 따르면, 상기 제2 금속은, 리튬(Li), 나트륨(Na), 아연(Zn) 및 알루미늄(Al)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0095] 상기 제2 금속은 전극의 활물질로 작용될 수 있고, 제2 금속의 함량 조절에 의해 전지의 NP ratio를 조절할 수 있으며, 이를 통해 궁극적으로 전지의 에너지 밀도, 수명 특성 등을 조절할 수 있다.

[0097] 일 실시형태에 따르면, 상기 제1 금속은, 상기 제2 금속의 핵 형성 중심으로 작용하는 것일 수 있다.

[0098] 이를 통해, 제조된 삼차원 다공성 전극은 높은 기계적 물성과 함께 유연성을 얻을 수 있다.

[0100] 일 실시형태에 따르면, 상기 코팅은, 스퍼터링 공정, 무전해 도금 공정, E-spinning 공정 및 Evaporation 공정으로 이루어진 군으로부터 선택된 어느 하나의 공정을 사용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0102] 일 실시형태에 따르면, 상기 증착은, 충방전기를 사용하여 수행되는 것일 수 있다.

[0103] 일례로, 다공성 집천체, 상대전극 및 분리막으로 구성된 코인형 또는 파우치형 셀에 비수성 전해액을 주입한 뒤, 충방전기를 사용하여 제2 금속을 다공성 집전체에 증착할 수 있다.

[0104] 여기서, 상기 충반전기를 사용할 경우, 0.05 mA/cm^2의 낮은 전류밀도부터 10 mA/cm^2의 높은 전류밀도까지 전류밀

도를 다양하게 조절할 수 있고, 제2 금속의 증착량 또한 목적하는 바에 따라 다양하게 조절 가능하다.

[0106] 본 발명의 다른 측면은, 상기 삼차원 다공성 전극을 포함하는 전기화학 소자를 제공한다.

[0107] 상기 전기화학 소자는, 리튬이차전지, 수퍼커패시터(Super Capacitor), 리튬-황 전지, 나트륨 이온 전지, 리튬 공기전지, 징크-공기전지, 알루미늄-공기전지, 및 마그네슘 이온 전지를 포함하는 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0109] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 삼차원 구조 전극; 또는 상기 제조방법에 의해 제조된 삼차원 구조 전극;을 음극으로 포함하는, 이차전지를 제공한다.

[0110] 상기 이차전지는 본 발명에 따른 삼차원 구조 전극을 포함하여, 고에너지 밀도, 고용량이 확보될 수 있고, 수명 특성이 향상되며, 기계적 강도와 함께 유연성을 동시에 가질 수 있다

[0111] 일 실시형태에 따르면, 상기 이차전지는 리튬이차전지일 수 있다.

[0112] 일 실시형태에 따르면, 상기 이차전지는 플렉시블 전지일 수 있다.

[0114] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0115] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0117] **[실시예]**

[0118] 디옥솔란(Dioxolane, DOL) 및 디메톡시에탄(Dimethoxyethane, DME)이 1 : 1 부피비로 혼합된 유기용매에, 리튬 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI)의 농도가 1M이 되도록 용해하여 비수성 전해액을 제조하고, 이 전해액 대비 2 wt%의 질산리튬($LiNO_3$)을 추가로 용해하였다.

[0119] 삼차원 다공성 전극을 제조하기 위해, 폴리에틸렌테레프탈레이트 고분자 섬유에 구리 금속을 스퍼터링 공정으로 코팅하여, 다공성 집전체(작업 전극)를 제조하였다.

[0120] 상대 전극으로 리튬 금속을 준비하고, 분리막으로 폴리에틸렌(polyethylene, Tonen 20㎛)을 사용하였다.

[0121] 제조된 다공성 집전체(작업 전극), 상대 전극 및 분리막을 넣어 코인형 셀을 형성한 후, 제조된 비수성 전해액을 주입하고, 전기화학증착 방식으로 다공성 집전체에 리튬 금속을 증착하였다.

[0122] 구체적으로, 제조된 코인형 셀에서, 충방전기를 사용하여, 1 mA/cm^2 및 2 mA/cm^2의 전류 속도로, 각각 5 mAh/cm^2 양의 리튬 금속을 다공성 집전체에 전기화학증착하여 삼차원 다공성 전극을 제조하였다.

[0123] 제조된 삼차원 다공성 전극의 표면과 단면의 형태를 주사 전자 현미경 (Scanning Electron Microscope, SEM)을 통해 관찰하였다.

[0125] 도 1은, 본 발명 실시예에 따른 삼차원 다공성 전극의 표면 및 단면의 SEM 이미지이다.

[0126] 도 1을 참조하면, 삼차원 다공성 전극의 표면에는 리튬 금속이 증착된 것을 확인할 수 있고, 단면에는 수십 ㎛ 범위의 기공이 형성되어 있는 것을 확인할 수 있다.

[0128] **[비교예]**

[0129] 작업 전극으로 다공성 집전체를 사용하는 대신 구리 집전체를 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법을 사용하여 리튬 금속 이차 전지를 제조하였다.

[0131] **[실험예]**

[0132] 상기 실시예와 비교예에서 제조된 전극의 저항 및 수명 특성을 평가하기 위하여, 방전 깊이(DOD) 50% ($2.5mAh/cm^2$)로 증착된 리튬 금속-리튬 금속 셀의 평가를 진행하였다.

[0134] 도 2는, 상기 실험예에 따른 실시예 및 비교예의 시간 경과에 따른 전압의 변화를 나타낸 그래프이다.

[0135] 도 2를 참조하면, 구리 집전체를 사용한 비교예 전극의 경우 급격하게 저항이 커지면서 낮은 수명 특성을 보이는 반면, 다공성 집전체를 사용한 실시예 전극의 경우 낮은 저항과 향상된 수명 특성을 나타냄을 확인할 수 있다.

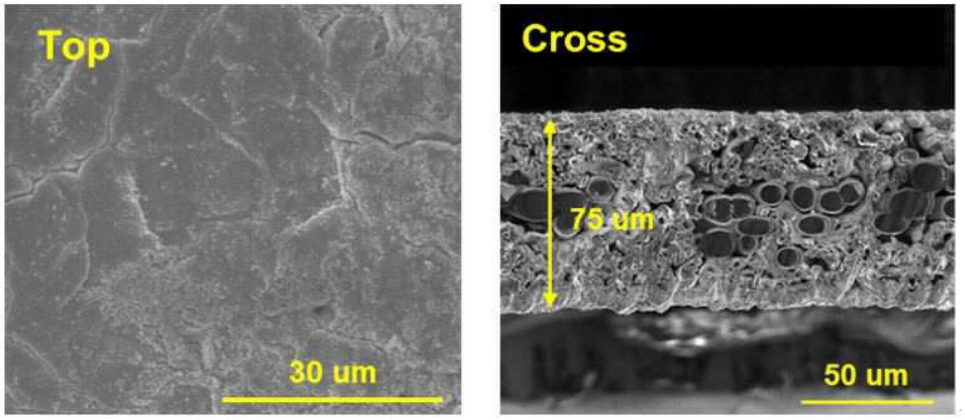
[0136] 특히, 전류 속도가 높을수록 이러한 차이가 더 크게 나타났으며, 이를 통해 다공성 집전체의 높은 출력 특성을 확인할 수 있다.

[0137] 이는, 리튬 금속이 증착된 다공성 집전체가 덴드라이트(dendrite)를 억제하고, 리튬 금속의 Stripping/Plating 시의 부피 변화를 억제할 수 있기 때문인 것으로 해석된다.

[0139] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

도면1



도면2

