



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월26일  
(11) 등록번호 10-2436817  
(24) 등록일자 2022년08월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
HO1M 4/1395 (2010.01) HO1M 10/052 (2010.01)  
HO1M 4/04 (2006.01) HO1M 4/134 (2010.01)  
HO1M 4/38 (2006.01) HO1M 4/62 (2006.01)  
HO1M 4/80 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
HO1M 4/1395 (2013.01)  
HO1M 10/052 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0023023  
(22) 출원일자 2020년02월25일  
심사청구일자 2020년02월25일  
(65) 공개번호 10-2021-0108159  
(43) 공개일자 2021년09월02일  
(56) 선행기술조사문헌  
KR1020190000324 A  
논문 1  
논문 2  
KR1020190044482 A

(73) 특허권자  
포항공과대학교 산학협력단  
경상북도 포항시 남구 청암로 77 (지곡동)  
(72) 발명자  
박수진  
경상북도 포항시 남구 지곡로 155, 4동 301호 (지곡동, 교수아파트)  
송우진  
경상북도 포항시 남구 중섬로 71-6, 해오름빌 4층 303호  
(74) 대리인  
특허법인태백

전체 청구항 수 : 총 10 항

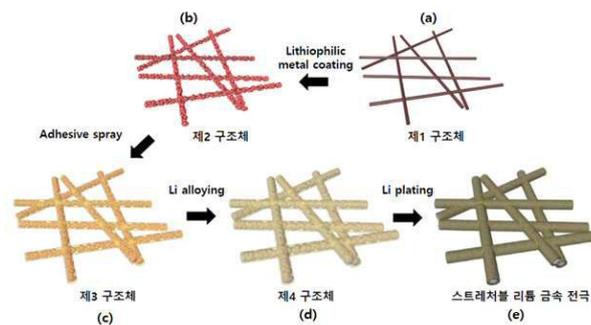
심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 **고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법 및 이를 이용하여 제조한 스트레처블 리튬 금속 전극**

(57) 요약

본 발명은 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법 및 이를 이용하여 제조한 스트레처블 리튬 금속 전극에 관한 것으로, 연신성 공중합체를 이용하여 다공성 매트 구조를 갖는 구조체에 리튬친화성 금속(Lithiophilic metal)으로 코팅하고 바인더를 도포한 후 리튬을 합금화 및 플레이팅을 수행하여 얻은 리튬 금속 전극은 100% 인장 후 면 저항이  $2\Omega/\text{cm}^2$  이하이고, 100번의 반복 연신 과정 (100% 인장) 이후 복원력이 90% 이상인 경우의 면 저항이  $5\Omega/\text{cm}^2$  이하의 물성 값이고, 300회의 수명특성 동안 쿨롱효율이 95% 이상이며, 과전압이 50 mV 이하인 전기화학 성질을 갖는 고연신 및 저저항성을 갖는 바, 고용량의 스트레처블 리튬 금속 전지에 널리 적용될 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

*H01M 4/0452* (2013.01)

*H01M 4/0461* (2013.01)

*H01M 4/134* (2013.01)

*H01M 4/382* (2013.01)

*H01M 4/621* (2013.01)

*H01M 4/806* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711093871
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발
연구과제명	고에너지밀도/고출력 저반응성 리튬 구조체 요소기술개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한국전기연구원
연구기간	2019.04.27 ~ 2020.02.26

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

(a) 유기용매에 녹여진 연신성 공중합체를 다공성 매트 구조를 갖는 제1 구조체로 제조하는 단계;  
 (b) 상기 제1 구조체에 리튬친화성 금속(Lithiophilic metal)을 코팅하여 제2 구조체로 제조하는 단계;  
 (c) 상기 제2 구조체에 바인더를 도포하여 제3 구조체를 제조하는 단계;  
 (d) 상기 제3 구조체에 리튬을 합금화(alloying) 하여 제4 구조체를 제조하는 단계; 및  
 (e) 상기 제4 구조체에 리튬을 플레이팅(plating) 하여 스트레처블 리튬 금속 전극을 제조하는 단계;를 포함하  
 고,  
 전극을 100% 인장 후 면 저항이  $2 \Omega/\text{cm}^2$  이하이며, 100번의 반복 연신과정 (100% 인장) 이후 복원력이 90% 이  
 상인 경우의 면 저항이  $5 \Omega/\text{cm}^2$  이하의 물성 값이고, 300 회의 수명특성 동안 쿨롱 효율이 95% 이상이며, 과전  
 압이 50 mV 이하인 전기화학 성질을 갖는, 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,  
 상기 유기용매는 톨루엔(Toluene), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran), 클로로포름(chloroform), 메틸피롤리  
 돈 (N-Methyl-2-pyrrolidone), 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이  
 상인 것을 특징으로 하는, 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,  
 상기 연신성 공중합체는 폴리(스티렌-부타디엔-스티렌)(PS-b-PB-b-PS)(SBS),  
 폴리(스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌)(SEBS), 폴리(스티렌-이소프렌-스티렌) (SIS), 폴리 아크릴산 (olyacrylic  
 acid), 폴리마닐 알코올 (polyvinyl alcohol), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (poly(vinylidene fluoride)) 및  
 폴리에틸렌옥사이드 (polyethyelene oxide)로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 고  
 연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,  
 상기 다공성 매트 구조는 전기방사법(electrospinning method)으로 제조하여 50 내지 95%의 기공율을 갖는 것을  
 특징으로 하는, 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,  
 상기 리튬친화성 금속은 알루미늄, 마그네슘, 나트륨, 은, 금, 주석, 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택된  
 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

상기 바인더는 폴리(스티렌-부타디엔-스티렌)(PS-b-PB-b-PS)(SBS), 폴리(스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌)(SEBS), 폴리(스티렌-이소프렌-스티렌) (SIS), 폴리 아크릴산 (olyacrylic acid), 폴리바이닐 알코올 (polyvinyl alcohol), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (poly(vinylidene fluoride)) 및 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylene oxide) 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

상기 (d) 단계에서 리튬 합금화(alloying)는 0.01 내지 5 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도 조건에서 0.2 내지 100 시간 동안 전기화학증착법(ECD)으로 수행하는 것을 특징으로 하는, 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

상기 (e) 단계에서 리튬 플레이팅(plating)는 0.1 내지 5 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도 조건에서 1 내지 50시간 동안 전기화학증착법(ECD)로 수행하는 것을 특징으로 하는, 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법.

**청구항 9**

제 1 항 내지 제 8 항 중에서 선택된 어느 한 항의 방법으로 제조된 전극으로서, 상기 전극을 100% 인장 후 면 저항이 2 Ω/cm<sup>2</sup> 이하이며, 100번의 반복 연신과정 (100% 인장) 이후 복원력이 90% 이상인 경우의 면 저항이 5 Ω/cm<sup>2</sup> 이하의 물성 값이고, 300 회의 수명특성 동안 쿨롱 효율이 95% 이상이며, 과전압이 50 mV 이하인 전기화학 성질을 갖는, 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극.

**청구항 10**

제 9 항의 스트레처블 리튬 금속 전극을 포함하는 스트레처블 리튬 금속전지.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001]

본 발명은 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법 및 이를 이용하여 제조한 스트레처블 리튬 금속 전극에 관한 것으로, 연신성 공중합체를 이용하여 다공성 매트 구조를 갖는 구조체에 리튬친화성 금속(Lithiophilic metal)으로 코팅하고 바인더를 도포한 후 리튬을 합금화 및 플레이팅을 수행하여 얻은 리튬 금속 전극은 100% 연신 기준 100 번의 반복 연신과정 이후 복원력이 90%이상인 경우의 면 저항이 5 Ω/cm<sup>2</sup> 이하의 물성 값을 갖는다. 더불어, 300 회의 수명특성 동안 쿨롱효율이 95% 이상이며, 과전압이 50 mV 이하인 전기화학 성질을 갖는바 고연신 및 저항성으로 고용량의 스트레처블 리튬 금속 전지에 널리 적용될 수 있다.

**배경 기술**

- [0003] 전기, 전자, 통신 및 컴퓨터 산업이 급속히 발전함에 따라 고용량 전지에 대한 요구가 갈수록 증가하고 있다. 이와 같은 요구에 부응하여 고에너지 밀도를 갖는 음극으로서 리튬 금속 또는 리튬 합금을 음극으로 이용한 리튬 금속 이차전지가 주목 받고 있다.
- [0004] 최근, 전자 피부, 변형 가능한 전자기기 및 웨어러블 디바이스에 대한 관심 증가로 인해 유연 및 연신 가능한 전극에 대한 연구가 큰 관심을 받고 있다. 유연성/신축성 전극은 낮은 크리프(creep) 특성, 마모저항성, 박리저항성, 낮은 가격, 쉬운 공정방법 등 다양한 조건이 요구되지만 가장 중요한 2가지 요구조건은 금속과 같은 높은 전기 전도성과 다양한 형태와 크기의 변형에서도 견딜 수 있는 높은 유연성 및 신축성이다.
- [0005] 대표적으로 스트레처블 리튬 금속 전극은 리튬 금속을 기반으로 하는 연신성, 유연성 전극 소재를 의미하는데, 소형 각형 이차전지를 넘어 더 높은 에너지 밀도 및 출력 밀도를 요구하는 중대형 이차전지가 주목받고 있으며 낮은 작동 전압, 높은 용량을 지니는 리튬 금속을 이를 위해 음극으로써 도입하고 있다.
- [0006] 그러나 리튬 금속의 경우 연속적인 충방전 과정에서 수지상 성장으로 인해 상용화에 문제가 되고 있었고, 리튬 금속의 전극으로부터 고립, 내부의 전해액 고갈로 인한 효율성 및 내부 단락으로 인한 화재위험성 등 안정성 측면에서 한계가 있었다. 이에 리튬의 수지상 성장을 억제하고 안정한 리튬 전착 및 탈리를 위해 수많은 구조체 및 소재 개발을 통해 물리적/화학적으로 전지 안정성을 높이는 연구가 진행되고 있다.
- [0007] 이처럼 현재까지 고효율/고안정 리튬 금속 음극 개발과 유연 및 연신 가능한 전극들을 제조하기 위한 많은 연구들이 있었지만, 종래 제조방법 보다 경제적이면서 중대형 플렉서블 전지에도 적용할 수 있는 유연 및 연신 가능한 고용량전극을 제조할 수 있는 방안이 여전히 요구되는 실정이다.

**선행기술문헌**

**특허문헌**

- [0009] (특허문헌 0001) 1. 대한민국등록특허 제10-2005060호 (2019.01.23. 공개)

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

- [0010] 본 발명의 목적은 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법을 제공하는 데에 있다.
- [0011] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법으로 제조된 스트레처블 리튬 금속 전극 및 이를 포함하는 스트레처블 리튬 금속 전극을 제공하는 데에 있다.

**과제의 해결 수단**

- [0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 (a) 유기용매에 녹여진 연신성 공중합체를 다공성 매트 구조를 갖는 제1 구조체로 제조하는 단계; (b) 상기 제1 구조체에 리튬친화성 금속(Lithiophilic metal)을 코팅하여 제2 구조체로 제조하는 단계; (c) 상기 제2 구조체에 바인더를 도포하여 제3 구조체를 제조하는 단계; (d) 상기 제3 구조체에 리튬을 합금화(alloying) 하여 제4 구조체를 제조하는 단계; (e) 상기 제4 구조체에 리튬을 플레이팅(plating) 하여 스트레처블 리튬 금속 전극 제조하는 단계를 포함하는, 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법을 제공한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된, 100% 인장 후 면 저항이  $2 \Omega/\text{cm}^2$  이하이다. 더불어, 100 번의 반복 연신과정 (100% 인장) 이후 복원력이 90% 이상인 경우의 면 저항이  $5 \Omega/\text{cm}^2$  이하의 물성 값이고, 300회의 수명특성 동안 쿨롱효율이 95% 이상이며, 과전압이 50 mV 이하인 전기화학 성질을 갖는, 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극을 제공한다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극을 포함하는 스트레처블 리튬 금속전지를 제공한다.

**발명의 효과**

- [0017] 본 발명에 따라 제조된 스트레처블 리튬 금속 전극은 다공성 매트 구조체를 갖기에 필름 또는 2 차원 구조에 비해 상대적으로 복원력 및 변형 안정성이 우수하다.
- [0018] 또한, 전기화학적 측면에서 구조체의 기공 사이로 리튬 이온의 이동을 원활하게 도와 주어 고출력 특성을 지닐 뿐만 아니라 추후 리튬 금속을 전착할시 구조적 안정성을 향상시킨다. 또한, 본 발명에 따른 제조방법은 리튬 친화성 금속을 사용하기에 안정하고 고밀도 리튬 전착 형상으로 인한 에너지 밀도 및 수명 향상, 리튬 금속의 전극의 낮은 과전압을 보인다.
- [0019] 따라서 본원발명에 따라 제조된 스트레처블 리튬 금속 전극은 고출력/고에너지의 스트레처블 리튬 금속전지로 제공될 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0020] 도 1은 본 발명에 따른 실시예 1의 스트레처블 리튬 금속 전극의 단면을 나타낸 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 제조방법의 각 단계별 구조체의 모습을 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 본 발명에 따라 제조된 스트레처블 리튬 금속 음극을 포함하는 실시예 2의 리튬 이차 전지의 단면도를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조된 제3 구조체에 대한 주사전자현미경을 통해 구조체의 표면을 확인한 도면이다.
- 도 5는 실시예 1, 비교예 1 및 비교예 2에서 제조한 제 3구조체에 대한 연신율을 측정 한 결과이다.
- 도 6은 실시예 2, 비교예 3 및 비교예 4의 리튬 전지에 대한 전기화학적 수명 특성을 측정 한 결과이다.
- 도 7은 실시예 1, 비교예 1 및 2에서 제조된 대칭 구조의 스트레처블 리튬 금속 전극을 음극으로 사용 시 수명 연장 여부를 측정 한 결과이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0021] 이하에서는 본 발명은 구체적으로 설명한다.
- [0022] 본 발명자들은 연신성 공중합체를 이용하여 다공성 매트 구조를 갖는 구조체에 리튬친화성 금속(Lithiophilic metal)으로 코팅하고 바인더를 도포한 후 리튬을 전기화학적으로 합금화 및 플레이팅을 수행하여 얻은 리튬 금속 전극의 경우 100% 연신 후 면 저항이  $2 \Omega/\text{cm}^2$  이하로 고연신 및 저저항성을 갖으며, 높은 리튬 전착 밀도 및 낮은 과전압을 갖는 바, 장수명/고용량의 스트레처블 리튬 금속 전지를 제공할 수 있다는 것을 알게 되어 본 발명을 완성하였다.
- [0024] 본 발명은 (a) 유기용매에 녹여진 연신성 공중합체를 다공성 매트 구조를 갖는 제1 구조체로 제조하는 단계; (b) 상기 제1 구조체에 리튬친화성 금속(Lithiophilic metal)을 코팅하여 제2 구조체로 제조하는 단계; (c) 상기 제2 구조체에 바인더를 도포하여 제3 구조체를 제조하는 단계; (d) 상기 제3 구조체에 리튬을 합금화(alloying) 하여 제4 구조체를 제조하는 단계; 및 (e) 상기 제4 구조체에 리튬을 플레이팅(plating) 하여 스트레처블 리튬 금속 전극을 제조하는 단계를 포함하는 고연신 및 저저항을 갖는 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조방법을 제공한다. 도 2는 본 발명에 따른 제조방법에 따라 제조 시 각 단계별 구조체의 모습을 나타낸 것이다.
- [0025] 상기 (a) 단계는 신축성이 있는 다공성 매트 구조를 갖는 제1 구조체로 제조하는 단계이다. (a) 단계에서 다공성 매트 구조는 기공을 가지는 섬유형태 구조를 의미하는 것으로, 전기방사법(electrospinning)을 통해 제조된 것으로, 기공은 50 내지 95% 기공율을 갖는 것이 바람직하다. 기공율이 50% 미만인 경우 리튬 금속 저장량의 한계가 있고 95% 초과인 경우 구조체 안정성의 한계가 있다.
- [0026] 이때 상기 전기방사법은 습도 25% 이하, 온도 20도 이상의 조건에서 수행하는 것이 바람직하다. 습도 25% 이상인 경우 섬유 형태의 구조체를 제작하는 데 한계가 있고, 온도 20도 이하인 경우 유기 용매의 휘발성의 한계가 있기에 상기 범위 내에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 유기용매는 톨루엔(Toluene), 테트라히드로푸란(tetrahydrofuran), 클로로포름(chloroform), 메틸피롤리

돈 (N-Methyl-2-pyrrolidone), 및 디메틸포름아미드(dimethylformamide)로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 테트라히드로푸란일 수 있다. 이는 높은 용해도 및 휘발성의 이유에서이다.

[0028] 상기 연신성 공중합체는 폴리(스티렌-부타디엔-스티렌)(PS-b-PB-b-PS)(SBS), 폴리(스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌)(SEBS), 폴리(스티렌-이소프렌-스티렌) (SIS) 폴리디메틸실록산 (polydimethylsiloxane), 폴리(아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌) ABS), 아크릴로니트릴-부타디엔 (AB) 및 천연 고무(natural rubber)로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으며, 보다 바람직하게는 폴리(스티렌-부타디엔-스티렌)(PS-b-PB-b-PS) 일 수 있다. 이는 높은 연신율 및 복원력, 용해도의 이유에서이다.

[0029] 본 발명에서 유기용매 80 내지 95 중량% 및 연신성 공중합체 5 내지 20 중량%를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 제조공정 내 높은 휘발성과 균일한 구조체 형성의 이유에서이다.

[0030] 다음으로 상기 (b) 단계는 상기 (a) 단계에서 제조한 다공성의 제1 구조체에 리튬친화성 금속(Lithiophilic metal)을 코팅하여 제2 구조체로 제조하는 단계이다.

[0031] 상기 리튬친화성 금속은 알루미늄, 마그네슘, 나트륨, 은, 금, 주석, 및 아연으로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 보다 바람직하게는 은(Ag) 일 수 있다. 은을 사용하는 경우 다른 금속에 비해 리튬 전착이 제어되어 낮은 과전압과 높은 전자전도도를 나타내기 때문이다.

[0032] 다음으로, 상기 (c) 단계는 제2 구조체에 바인더를 도포하는 단계이다.

[0033] 상기 바인더는 폴리(스티렌-부타디엔-스티렌)(PS-b-PB-b-PS)(SBS), 폴리(스티렌-에틸렌/부틸렌-스티렌)(SEBS), 폴리(스티렌-이소프렌-스티렌) (SIS), 폴리 아크릴산 (olyacrylic acid), 폴리바이닐 알코올 (polyvinyl alcohol), 폴리비닐리덴 플루오라이드 (poly(vinylidene fluoride)) 및 폴리에틸렌옥사이드 (polyethylen oxide) 로 이루어진 균으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 보다 바람직하게는 폴리(스티렌-부타디엔-스티렌)(PS-b-PB-b-PS)(SBS)일 수 있다. 이는 높은 연신성 및 접착성의 이유에서이다. 도 3에 나타난 바와 같이 다공성 매트 구조를 나타내는데, 섬유형태의 공중합체 내외부로 리튬친화성 금속이 은을 도입하고 바인더가 도포된 모습을 나타냈다. 바인더의 코팅은 구조체의 물리적, 전기화학적 특성의 안정성을 향상시킬 수 있다.

[0034] 다음으로, 상기 (c) 단계는 제3 구조체에 리튬을 합금화(alloying) 하는 단계이다. 본 발명에서 합금화란 리튬과 하나의 상을 형성하는 것을 의미하는 것이다.

[0035] 상기 리튬 합금화(alloying)는 0.01 내지 5 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도 조건에서 0.2 내지 100 시간 동안 전기화학증착법 (Chemical and electrochemical deposition, ECD)으로 수행하는 것이 바람직한데, 이는 균일한 리튬 합금화 및 완성도의 이유에서이다.

[0036] 끝으로, 상기 (e) 단계는 제4 구조체에 리튬을 플레이팅(plating) 하여 스트레처블 리튬 금속 전극을 제조하는 단계이다. 본 발명에서 리튬 플레이팅(plating)은 리튬 금속이 전기화학적으로 전착됨을 의미하는 것이다.

[0037] 상기 리튬 플레이팅(plating)은 0.1 내지 5 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도 조건에서 1 내지 50시간 동안 전기화학증착법 (Chemical and electrochemical deposition, ECD)으로 수행하는 것이 바람직한데, 이는 균일한 리튬 금속 전착 및 높은 밀도의 리튬 금속 제조의 이유에서이다.

[0039] 이렇게 본 발명에 따라 제조한 스트레처블 리튬 금속 전극은 100% 인장 후 면 저항이 2 Ω/cm<sup>2</sup> 이하이다. 더불어, 100 번의 반복 연신과정 (100% 인장) 이후 복원력이 90% 이상인 경우의 면 저항이 5Ω/cm<sup>2</sup> 이하의 물성 값이고, 300회의 수명특성 동안 쿨롱효율이 95% 이상이며, 과전압이 50mV 이하인 전기화학 성질을 갖는, 연신에 따른 낮은 저항 및 높은 연신율을 보임에 따라 장수명 동안 안정적인 수명 특성을 나타낼 수 있다. 이에 본 발명에 따른 스트레처블 리튬 금속 전극은 중대형 플렉서블 전지에도 널리 적용될 수 있다.

[0041] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로, 본 발명의 요지에 따라 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되지 않는다는 것은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 있어서 자명할 것이다.

[0043] <실시예 1> 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조

[0044] 연신성 공중합체인 SBS 공중합체 10 중량%를 테트라하이드로푸란과 이메틸포름아미드이 3 : 1 중량비로 혼합된

유기용매 90 중량%에 혼합하여 녹였다. 연신성 공중합체를 녹인 유기 용매에 19 kV의 전압을 인가하여 전기방사 방법으로 제1 구조체를 제조하였다((a) 단계). 상기 제1 구조체를 15 중량%의 은(Ag) 이온 유기용액에 담궈 리튬 친화성 금속인 은이 코팅된 제2 구조체를 제조하였다((b) 단계). 다음으로, 제2 구조체에 스프레이 방법으로 1 중량%의 SBS 공중합체가 포함된 테트라하이드로푸란 유기 용액(바인더에 해당함)을 코팅시켜 제3 구조체를 제조하였다((c) 단계). 이렇게 얻은 제3 구조체에 대하여 0.1 mA/cm<sup>2</sup> 전류밀도 조건에서 10 시간 동안 전기화학 반응을 일으켜 리튬과 은을 합금화하여 제4 구조체를 제조하였다((d) 단계). 끝으로, 제4 구조체를 0.1 mA/cm<sup>2</sup> 전류 밀도 조건에서 40 시간 동안 전기화학 반응을 다시 진행하여 최종적으로 스트레처블 리튬 금속 전극인 제5 구조체를 제조하였다((e) 단계).

**[0046] <비교예 1> 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조**

[0047] 실시예 1과 동일하게 제조하되, (a) 단계에서 다공성 매트 구조가 아닌 일반 필름 형태의 구조체를 제조하여 스트레처블 리튬 금속 전극을 제조하였다. 이때 일반 필름의 재질은 연신성 공중합체인 SBS 공중합체로 제조된 것으로, 다공성 매트와 동일한 크기의 것을 사용하였으며 차이점은 기공이 거의 없는 것이다.

**[0049] <비교예 2> 스트레처블 리튬 금속 전극의 제조**

[0050] 실시예 1과 동일하게 제조하되, 바인더를 코팅하는 (c) 단계를 거치지 않고 스트레처블 리튬 금속 전극을 제조하였다.

**[0052] <실시예 2> 리튬 이차 전지의 제조**

[0053] 실시예 1의 스트레처블 리튬 금속 전극을 이용하여 리튬 이차 전지를 제조하였다.

[0054] 구체적으로 실시예 1의 스트레처블 리튬 금속 전극을 음극으로 사용하였다. 양극의 경우 실시예 1의 제 2구조체에 바인더 이외에 리튬 전이금속산화물인 리튬코발트산화물(Lithium cobalt oxide)인 양극재와 카본 블랙(carbon black)인 도전제를 추가로 혼합하고 에어 브러쉬를 활용하여 혼합물을 10 cm의 높이에서 1.5 ml/min의 분사 속도의 스프레이 방법((c) 단계 해당)으로 표면을 코팅하여 양극으로 사용하였다. 이때 전해질은 환형 카보네이트(에틸렌카보네이트와 프로필렌 카보네이트 1:1 중량 비율로 포함됨)가 혼합된 용매에 10중량% 플루오르에틸렌 카보네이트(첨가제)와 1몰의 리튬 헥사플루오로포스페이트를 성분으로 하는 액체전해질과 폴리프로필렌 다공성 고분자필름을 분리막으로 하여 도 3의 리튬 이차 전지를 제조하였다.

**[0056] <비교예 3> 리튬 이차 전지의 제조**

[0057] 실시예 2와 동일한 양극, 전해질 및 분리막을 사용하여 리튬 이차 전지를 제조하되, 음극으로 비교예 1의 스트레처블 리튬 금속 전극을 사용하였다.

**[0059] <비교예 4> 리튬 이차 전지의 제조**

[0060] 실시예 2와 동일한 양극, 전해질 및 분리막을 사용하여 리튬 이차 전지를 제조하되, 음극으로 비교예 2의 스트레처블 리튬 금속 전극을 사용하였다.

**[0062] <실험예 1> 연신율 측정**

[0063] 상기 실시예 1, 비교예 1 및 2의 전극에 대해 인장강도 방법으로 최대 연신율을 도그 본(dog bone)의 형태를 갖는 시편으로 가공하고 범용 시험기를 활용하여 5 mm/min의 연신 속도 조건에서 측정하였다(도 5 참조). 참고로, 연신율은 제3 구조체를 기준으로 하여 측정하였다.

[0064] 측정 결과, 실시예 1은 약 900%의 연신율을 보여주었고, 비교예 1은 약 850%의 연신율을 보여주었고, 비교예 2는 약 750%의 연신율을 보여주었다. 상기 결과로부터 본 발명에 따른 다공성 매트 구조는 바인더의 역할을 향상 시킴을 확인하였고, 바인더의 경우에는 구조적 안정성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

**[0066] <실험예 2> 저항성 측정**

[0067] 상기 실시예 1, 비교예 1 내지 3의 전극에 대해 디지털멀티미터로 두 탐침의 거리를 1 cm로 고정시킨 후 연신 전과 100% 연신 후의 저항의 비율 ( $R/R_0 = \text{측정저항}/\text{초기저항}$ )을 각각 측정하였다(표 1 참조).

표 1

구분	실시예 1	비교예 1	비교예 2
연신 전	1	1	1
100% 연신 후(횡수: 50)	1.2	2.9	15
100% 연신 후(횡수: 100)	2.2	5.3	80

[0068]

[0069]

[0071]

[0072]

[0073]

[0075]

[0076]

[0077]

[0078]

[0080]

[0082]

측정 결과, 비교예 1 대비 다공성 구조체의 넓은 면적을 활용하여 저항 안정성을 높여주었고 비교예 2 대비 바인더가 전반적인 구조 안정성을 향상함을 확인할 수 있었다.

**<실험예 3> 전기화학적 수명 특성**

상기 실시예 2, 비교예 3 및 4의 전지에 대해 배터리 충방전 사이클러를 이용하여 정전류 인가방법으로 온도 25 °C 조건에서 전기화학적 특성을 측정하였다(도 6 참조).

측정 결과, 실시예 2는 300회 이상의 수명안정성과 평균 95%의 쿨롱효율 보여주었고, 비교예 3은 약 100회 정도의 수명안정성과 평균 93%의 쿨롱효율을 보여주었고, 비교예 4는 약 40회의 수명안정성과 평균 90%의 쿨롱효율을 보여주었다. 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 다공성 매트 구조는 장수명 안정성에 기여함을 확인하였고, 바인더의 경우에는 높은 쿨롱효율 및 수명 안정성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

**<실험예 4> 수명에 따른 과전압 양상 확인**

상기 실시예 1, 비교예 1 및 2의 전극에 대해 배터리 충방전 사이클러를 이용하여 정전류 인가방법으로 온도 25 °C 조건에서 수명연장 여부를 확인하였다(도 7 참조).

측정 결과, 실시예 1은 300 시간 측정 시 약 20 mV의 과전압을 보여주었고, 비교예 1은 300 시간 측정 시 약 60 mV의 과전압 보여주었고, 비교예 2는 150 시간 측정 시 전지 고장 양상을 보여주었다.

이러한 결과로부터 본 발명에 따른 다공성 매트 구조는 높은 기공도로 인해 리튬 양이온의 이동을 원활하게 하여 낮은 과전압 형성에 기여함을 확인하였고, 바인더의 경우에는 리튬친화성 금속의 접착을 잘 유지함으로써 수명 및 전압 안정성을 향상시킬 수 있음을 확인할 수 있었다.

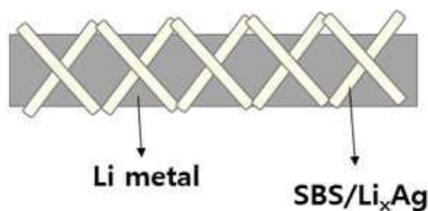
따라서, 본 발명에 따른 스트레처블 리튬 금속 전극은 연신에 따른 낮은 저항 및 높은 연신율을 보임에 따라 장수명 동안 안정적인 수명 특성을 나타내기에, 중대형 플렉서블 전지에도 널리 적용될 수 있다.

이상으로 본 발명의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시예일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

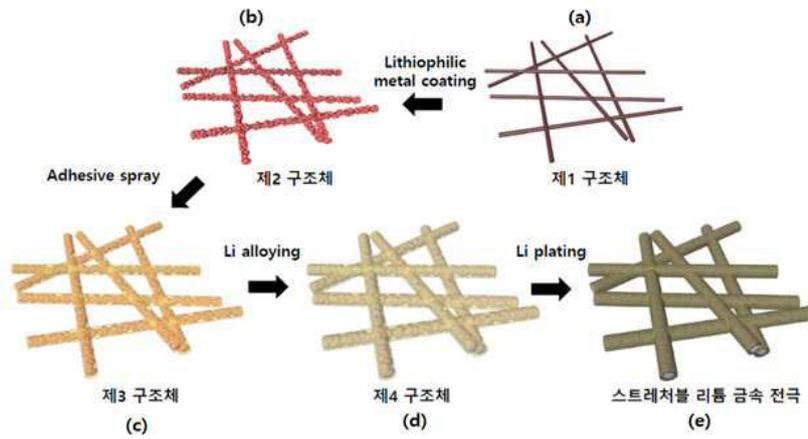
**도면**

**도면1**

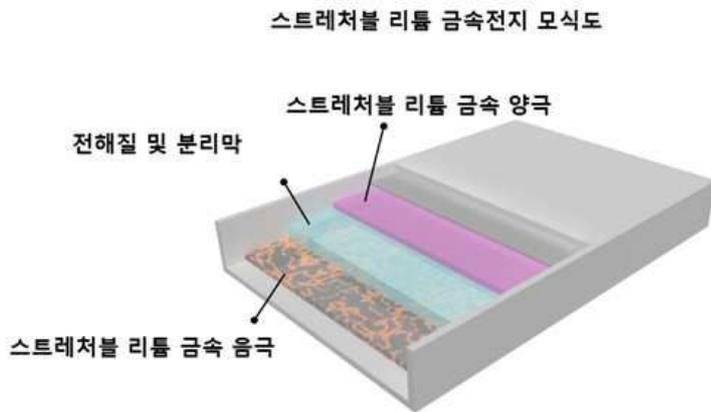
스트레처블 리튬 금속 전극 단면도



도면2

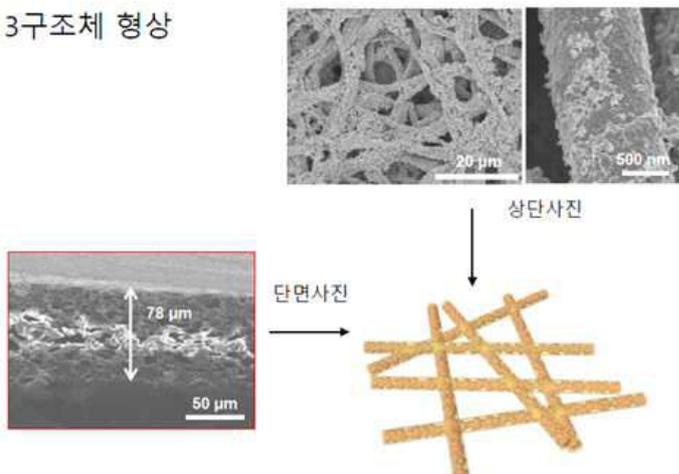


도면3

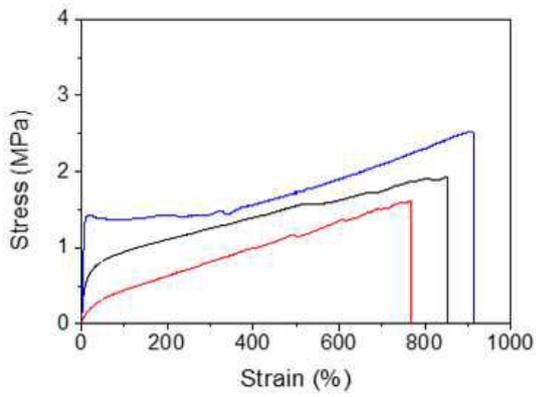


도면4

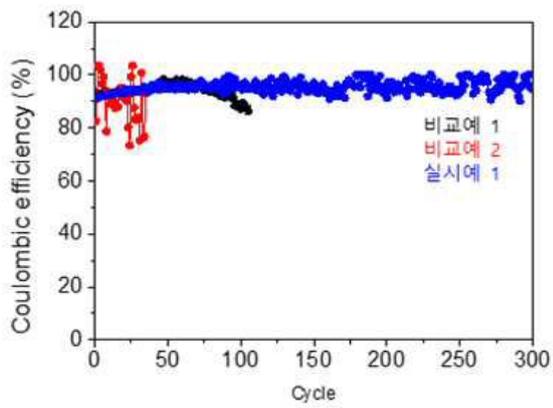
제 3구조체 형상



도면5



도면6



도면7

