



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0000761
(43) 공개일자 2017년01월03일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) C25D 1/04 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) H01M 4/13 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 4/661 (2013.01)
C25D 1/04 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2016-0051890
(22) 출원일자 2016년04월28일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020150090000 2015년06월24일 대한민국(KR)</p> | <p>(71) 출원인
엘에스엠트론 주식회사
경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동)</p> <p>(72) 발명자
김대영
경기도 용인시 수지구 신수로783번길 22, 101동 1205호(동천동, 영풍아파트)
김승민
경기도 오산시 양산로 460, 105동 1902호(양산동, 세마이편한세상아파트)</p> <p>(74) 대리인
특허법인천문</p> |
|---|--|

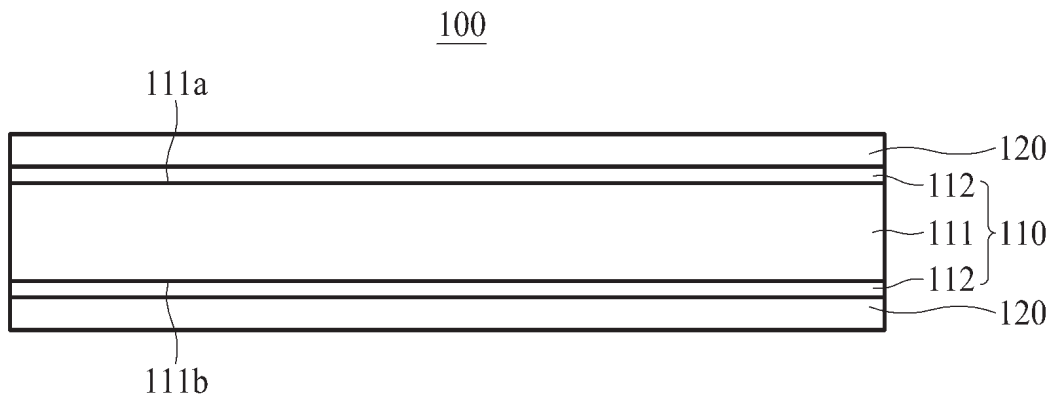
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 전해 동박, 그것을 포함하는 집전체, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법

(57) 요약

높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 전해 동박, 그것을 포함하는 집전체, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법이 개시된다. 본 발명의 전해 동박은 제1 면; 및 상기 제1 면의 반대 편의 제2 면을 포함하되, 상기 제1 및 제2 면들 각각은 10 내지 100 개의 피크 수 조도(peak count roughness: R_{pc})를 갖는다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/0525 (2013.01)

H01M 4/13 (2013.01)

H01M 4/667 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

제1 면(111a); 및

상기 제1 면(111a)의 반대 편의 제2 면(111b)을 포함하되,

상기 제1 및 제2 면들(111a, 111b) 각각은 10 내지 100 개의 피크 수 조도(peak count roughness: R_{pc})를 갖는

- 상기 제1 및 제2 면들(111a, 111b) 각각의 피크 수 조도(R_{pc})는 임의의 3개 지점들의 피크 수 조도(R_{pc})의 평균값이고, 상기 지점들 각각의 피크 수 조도(R_{pc})는 스틸-아이언 테스트 스케줄(SEP 1940) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일에서 4mm의 단위 샘플링 길이당 $0.5\mu m$ 의 상위 기준선(upper criteria line: C1) 위로 솟아 있는 유효 피크들의 개수이고, 상기 유효 피크들 중 이웃하는 유효 피크들 사이에는 $-0.5\mu m$ 의 하위 기준선(lower criteria line: C2)보다 깊은 적어도 하나의 골(valley)이 존재함 -,

이차전지용 전해동박.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 면들(111a, 111b)의 피크 수 조도(R_{pc}) 차이는 60개 이하인,

이차전지용 전해동박.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제1 및 제2 면들(111a, 111b) 각각은 $2\mu m$ 이하의 10점 평균조도(ten-point mean roughness: R_{z10})를 갖는,

이차전지용 전해동박.

청구항 4

제1항에 있어서,

3 내지 $20\mu m$ 의 두께 및 30 내지 60 kgf/mm^2 의 인장강도를 갖는,

이차전지용 전해동박.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 전해동박(111); 및

상기 전해동박 상의 보호층(112)을 포함하되,

상기 보호층(112)은 크롬산염, 벤조트리아졸 및 실란 화합물 중 적어도 하나를 포함하는,

이차전지용 집전체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 보호층(112)은 상기 전해동박(111)의 상기 제1 및 제2 면들(111a, 111b) 위에 형성된,

이차전지용 집전체.

청구항 7

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 전해동박(111)을 포함하는 집전체(110); 및

상기 집전체 상의 활물질층(120)을 포함하되,

상기 활물질층(120)은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물(MeO_x); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 포함하는,

이차전지용 전극.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 활물질층(120)은 Si를 포함하는,

이차전지용 전극.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 집전체(110)는 크롬산염, 벤조트리아졸 및 실란 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 보호층(112)을 더 포함하고,

상기 보호층(112)은 상기 전해동박(111)과 상기 활물질층(120) 사이에 배치된,

이차전지용 전극.

청구항 10

양극(cathode);

음극(anode)(100);

상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및

상기 양극과 상기 음극(100)을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함하되,

상기 음극(100)은,

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항의 전해동박(111)을 포함하는 집전체(110); 및

상기 집전체(110) 상의 활물질층(120)을 포함하는,

이차전지.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 집전체(110)는 크롬산염, 벤조트리아졸 및 실란 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 보호층(112)을 더 포함하고,

상기 보호층(112)은 상기 전해동박(111)과 상기 활물질층(120) 사이에 배치된,

이차전지.

청구항 12

전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼 상에 구리를 석출시키는 전해동박(111) 제조방법에 있어서,

구리 와이어를 열처리하는 단계;

상기 열처리된 구리 와이어를 산세하는 단계;

상기 산세된 구리 와이어를 상기 전해액에 투입하는 단계;

상기 구리 와이어가 상기 전해액에 투입된 상태에서 상기 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 전기 도금을 수행하는 단계; 및

상기 전기 도금 중에 상기 전해액으로부터 고형 불순물을 제거하기 위한 연속 여과를 수행하는 단계를 포함하는,

전해동박 제조방법.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 전기 도금 중에 상기 전해액 내의 유기 불순물 및 금속 불순물의 농도가 1g/L 이하 및 10g/L 이하로 각각 유지되는,

전해동박 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 구리 와이어의 열처리 단계는 600 내지 800℃에서 수행되는,

전해동박 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 전해액은 50 내지 100 g/L의 구리 이온, 50 내지 150 g/L의 황산, 50 ppm 이하의 염소 이온, 및 유기 첨가제를 포함하는,

전해동박 제조방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 유기 첨가제는 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 티오요소(thiourea)계 화합물, 또는 이들 중 2 이상의 혼합물인,

전해동박 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전해 동박, 그것을 포함하는 집전체, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 이차전지는 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 바꾸어 저장하였다가 전기가 필요할 때 상기 화학 에너지를 전기 에너지로 변환시킴으로써 전기를 발생시키는 에너지 변환 기기의 일종으로서, 재충전이 가능하다는 점에서 “충전식 전지(rechargeable battery)”로도 지칭된다.

[0003] 1회용의 일차전지에 비해 경제적으로 그리고 환경적으로 이점을 갖고 있는 이차전지로는 납 축전지, 니켈카드뮴 이차전지, 니켈수소 이차전지, 리튬 이차전지 등이 있다.

[0004] 리튬 이차전지는 다른 이차전지들에 비해 크기 및 중량 대비 상대적으로 많은 에너지를 저장할 수 있다.

따라서, 휴대성 및 이동성이 중요한 정보통신기기 분야의 경우 리튬 이차전지가 선호되고 있으며, 하이브리드 자동차 및 전기 자동차의 에너지 저장 장치로도 그 응용 범위가 확대되고 있다.

[0005] 리튬 이차전지는 충전과 방전을 하나의 주기로 하여 반복적으로 사용된다. 완전히 충전된 리튬 이차전지로 어떤 기기를 가동시킬 때, 상기 기기의 가동 시간을 늘리기 위해서는 상기 리튬 이온 이차전지가 높은 충전/방전 용량을 가져야 한다. 따라서, 리튬 이차전지의 충전/방전 용량에 대한 수요자의 나날이 높아지는 기대치(needs)를 만족시키기 위한 연구가 지속적으로 요구되고 있다.

[0006] 한편, 이차전지가 충분히 높은 충전/방전 용량을 갖고 있다고 하더라도 충전/방전 사이클이 반복됨에 따라 이차전지의 충전/방전 용량이 급격히 감소한다면(즉, 용량 유지율이 낮다면 또는 수명이 짧다면), 소비자는 이차전지를 빈번하게 교체할 필요가 있을 것이고, 그로 인해 소비자 불편 및 자원 낭비가 초래될 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 위와 같은 관련 기술의 제한 및 단점들에 기인한 문제점들을 방지할 수 있는 전해 동박, 그것을 포함하는 집전체, 그것을 포함하는 전극, 그것을 포함하는 이차전지, 및 그것의 제조방법에 관한 것이다.

[0008] 본 발명의 일 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 전해 동박을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 다른 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 집전체를 제공하는 것이다.

[0010] 본 발명의 또 다른 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 전극을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 또 다른 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 관점은, 높은 용량 유지율을 갖는 이차전지를 담보할 수 있는 전해 동박을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 위에서 언급된 본 발명의 관점들 외에도, 본 발명의 다른 특징 및 이점들이 이하에서 설명되거나, 그러한 설명으로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 위와 같은 본 발명의 일 관점에 따라, 제1 면; 및 상기 제1 면의 반대 편의 제2 면을 포함하되, 상기 제1 및 제2 면들 각각은 10 내지 100 개의 피크 수 조도(peak count roughness: R_{pc})를 갖는 - 상기 제1 및 제2 면들 각각의 피크 수 조도(R_{pc})는 임의의 3개 지점들의 피크 수 조도(R_{pc})의 평균값이고, 상기 지점들 각각의 피크 수 조도(R_{pc})는 스틸-아이언 테스트 스케줄(SEP 1940) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일에서 4mm의 단위 샘플링 길이당 0.5 μ m의 상위 기준선(upper criteria line: C1) 위로 솟아 있는 유효 피크들의 개수이고, 상기 유효 피크들 중 이웃하는 유효 피크들 사이에는 -0.5 μ m의 하위 기준선(lower criteria line: C2)보다 깊은 적어도 하나의 골(valley)이 존재함 -, 이차전지용 전해동박이 제공된다.

[0015] 본 발명의 다른 관점에 따라, 10 내지 100 개의 피크 수 조도(R_{pc})를 각각 갖는 제1 및 제2 면들을 포함하는 전해동박; 및 상기 전해동박 상의 보호층을 포함하되, 상기 보호층은 크롬산염, 벤조트리아졸 및 실란 화합물 중 적어도 하나를 포함하는, 이차전지용 집전체가 제공된다.

[0016] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 10 내지 100 개의 피크 수 조도(R_{pc})를 각각 갖는 제1 및 제2 면들을 포함하는 전해동박을 포함하는 집전체; 및 상기 집전체 상의 활물질층을 포함하되, 상기 활물질층은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물(MeO_x); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 포함하는, 이차전지용 전극이 제공된다.

[0017] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 양극(cathode); 음극(anode); 상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte); 및 상기 양극과 상기 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함하되, 상기 음극은, 10 내지 100 개의 피크 수 조도(R_{pc})를 각각 갖는 제1 및 제2 면들을 포함하는 전해동박을 포함하는 집전체; 및 상기 집전체 상의 활물질층을 포함하는, 이차전지가 제공된다.

[0018] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 전해액 내에 서로 이격되게 배치된 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 상기 회전 음극드럼 상에 구리를 석출시키는 전해동박 제조방법으로서, 구리 와이어를 열처리하는 단계; 상기 열처리된 구리 와이어를 산세하는 단계; 상기 산세된 구리 와이어를 상기 전해액에 투입하는 단계; 상기 구리 와이어가 상기 전해액에 투입된 상태에서 상기 양극판 및 회전 음극드럼을 통전시킴으로써 전기 도금을 수행하는 단계; 및 상기 전기 도금 중에 상기 전해액으로부터 고형 불순물을 제거하기 위한 연속 여과를 수행하는 단계를 포함하는, 전해동박 제조방법이 제공된다.

[0019] 위와 같은 본 발명에 대한 일반적 서술은 본 발명을 예시하거나 설명하기 위한 것일 뿐으로서, 본 발명의 권리범위를 제한하지 않는다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 충방전 사이클의 반복에도 불구하고 높은 충전/방전 용량을 오랫동안 유지할 수 있는 장수명의 이차전지가 제조될 수 있다. 따라서, 이차전지의 빈번한 교체로 인한 전자제품 소비자의 불편 및 자원 낭비를 최소화할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 첨부된 도면은 본 발명의 이해를 돕고 본 명세서의 일부를 구성하기 위한 것으로서, 본 발명의 실시예들을 예시하며, 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 원리들을 설명한다.

도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이고,

도 2는 스틸-아이언 테스트 스케줄(SEP 1940) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일을 예시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명한다.

[0023] 본 발명의 기술적 사상 및 범위를 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명의 다양한 변경 및 변형이 가능하다는 점은 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 특허청구범위에 기재된 발명 및 그 균등물의 범위 내에 드는 변경 및 변형을 모두 포함한다.

[0024] 리튬 이온 이차전지는, 양극(cathode), 음극(anode), 상기 양극과 음극 사이에서 리튬 이온이 이동할 수 있는 환경을 제공하는 전해질(electrolyte), 및 하나의 전극에서 발생된 전자가 이차전지 내부를 통해 다른 전극으로 이동함으로써 무익하게 소모되는 것을 방지하기 위하여 상기 양극과 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함한다.

[0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이다.

[0026] 도 1에 예시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극(100)은 집전체(110) 및 활물질층(120)을 포함한다. 도 1은 상기 집전체(110)의 상하면 모두 위에 형성된 활물질층(120)을 예시하고 있으나, 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며, 상기 활물질층(120)은 상기 집전체(110)의 일 면 상에만 형성될 수도 있다.

[0027] 리튬 이차전지에 있어서, 양극 활물질과 결합되는 양극 집전체로서는 알루미늄 호일(foil)이 사용되고 음극 활물질과 결합되는 음극 집전체로서는 동박이 사용되는 것이 일반적이다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이차전지용 전극(100)은 음극이고, 상기 집전체(110)는 음극 집전체이며, 상기 활물질층(120)은 음극 활물질을 포함한다.

[0029] 음극 집전체인 본 발명의 집전체(110)는 3 내지 20 μm 의 두께 및 30 내지 60 kgf/mm^2 의 인장강도를 갖는 전해동박(111)을 포함한다. 또한, 도 1에 예시된 바와 같이, 상기 집전체(110)는 상기 전해동박(111) 상의 보호층(112)을 더 포함할 수 있다. 도 1은 상기 전해동박(111)의 상하면 모두 위에 형성된 보호층(112)을 예시하고 있으나, 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며, 상기 보호층(112)은 상기 전해동박(111)의 일 면 상에만 형성될 수도 있다.

[0030] 본 발명의 전해동박(111)은 전기도금을 통해 회전 음극드럼 상에 형성될 수 있으며, 전기도금 과정에서 상기 회전 음극드럼과 접촉하였던 제1 면[일명 “샤이니 면(Shiny surface)”](111a) 및 상기 제1 면의 반대편의 제2 면[일명 “매트 면(Matte surface)”](111b)을 갖는다.

- [0031] 사이니 면(111a)이 매트 면(111b)에 비해 더 낮은 조도를 갖는 것이 일반적이기는 하지만 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며 사이니 면(111a)의 조도가 매트 면(111b)의 조도와 동일하거나 더 높을 수도 있다. 여기서, 사이니 면(111a)과 매트 면(111b)의 조도는 10점 평균조도(ten-point mean roughness: R_{zJIS})를 의미한다.
- [0032] 상기 활물질층(120)은, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물(MeO_x); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 활물질을 음극 활물질로서 포함한다.
- [0033] 이차전지의 충방전 용량을 증가시키기 위하여, Si를 소정량 포함한 음극 활물질들의 혼합물로 상기 활물질층(120)이 형성될 수 있다.
- [0034] 한편, 이차전지의 충방전이 반복됨에 따라 활물질층(120)의 수축 및 팽창이 번갈아 발생하고, 이것은 상기 활물질층(120)과 상기 집전체(110)의 분리를 유발하여 이차전지의 충방전 효율을 저하시킨다. 따라서, 이차전극이 일정 수준 이상의 용량 유지율 및 수명을 확보하기 위해서는(즉, 이차전지의 충방전 효율 저하를 억제하기 위해서는), 상기 집전체(110)가 상기 활물질에 대하여 우수한 코팅성을 가짐으로써 상기 집전체(110)와 활물질층(120)의 접촉 강도가 높아야 한다.
- [0035] 거시적 관점에서 볼 때, 상기 전해 동박(111)의 사이니 면(111a)과 매트 면(111b)의 10점 평균조도(R_{zJIS})가 작을수록, 상기 집전체(110)를 포함하는 이차전지의 충방전 효율이 대체로 덜 저하되는 경향이 있다.
- [0036] 따라서, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해 동박(111)의 사이니 면(111a)과 매트 면(111b) 각각은 $2\mu m$ 이하의 10점 평균조도(R_{zJIS})를 갖는다. 상기 사이니 면(111a) 또는 매트 면(111b)이 $2\mu m$ 를 초과하는 10점 평균조도(R_{zJIS})를 갖는다면 상기 집전체(110)와 활물질층(120) 사이의 접촉 균일성이 일정 수준에 미치지 못할 것이고, 따라서 이차전지가 업계에서 요구되는 90% 이상의 용량 유지율을 만족하지 못할 것이다.
- [0037] 그러나, 전해 동박(111)의 사이니 면(111a)과 매트 면(111b)이 $2\mu m$ 이하의 10점 평균조도(R_{zJIS})를 갖는다고 하더라도, 그러한 전해 동박(111)이 반드시 90% 이상의 이차전지 용량 유지율을 담보할 수 있는 것이 아님이 본 출원인에 의해 밝혀졌다. 즉, 전해 동박(111)의 사이니 면(111a)과 매트 면(111b)의 낮은 10점 평균조도(R_{zJIS}) (예를 들어, $2\mu m$ 이하)가 90% 이상의 이차전지 용량 유지율에 대한 충분 조건이 될 수 없다.
- [0038] 특히, 이차전지의 고용량화를 위하여 상기 활물질층(120)이 Si를 포함할 경우 전해 동박(111)의 10점 평균조도(R_{zJIS})와 이차전지의 용량 유지율 사이의 연관성이 더욱 낮은 것으로 드러났다.
- [0039] 본 출원인은, 연구를 거듭한 결과, 90% 이상의 용량 유지율을 안정적으로 확보함에 있어서 전해 동박(111)의 피크 수 조도(peak count roughness: R_{pc})가 중요한 인자임을 밝혀내었다.
- [0040] 이하에서는, 도 2를 참조하여 전해 동박(111)의 피크 수 조도(R_{pc})를 설명한다.
- [0041] 본 명세서에서 전해 동박(111)의 사이니 면(111a)과 매트 면(111b) 각각의 피크 수 조도(R_{pc})는 임의의 3개 지점들의 피크 수 조도(R_{pc})의 평균값을 지칭하며, 상기 지점들 각각의 피크 수 조도(R_{pc})는 스틸-아이언 테스트 스케줄(SEP 1940) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일에서 4mm의 단위 샘플링 길이당 $0.5\mu m$ 의 상위 기준선(upper criteria line: C1) 위로 솟아 있는 유효 피크들(P_1, P_2, P_3, P_4)의 개수이다. 이때, 상기 유효 피크들 중 이웃하는 유효 피크들 사이에는 $-0.5\mu m$ 의 하위 기준선(lower criteria line: C2)보다 깊은 적어도 하나의 골(valley)이 존재한다. 만약, 상위 기준선(C1) 위로 솟아 있는 이웃하는 피크들 사이에 $-0.5\mu m$ 의 하위 기준선(C2)보다 깊은 골이 하나도 존재하지 않는다면, 상기 이웃하는 피크들 모두가 피크 수 조도(R_{pc})의 측정에 이용되는 “유효 피크”가 될 수는 없으며, “유효 피크” 개수를 구함에 있어서 상기 피크들 중 상대적으로 더 낮은 피크는 무시된다.
- [0042] 본 발명에 의하면, 전해 동박(111)의 사이니 면(111a)과 매트 면(111b)은 10 내지 100 개(count)의 피크 수 조도(R_{pc})를 각각 갖는다.
- [0043] 상기 피크 수 조도(R_{pc})가 10개 미만인 경우 이차전지의 용량 유지율의 열화가 발생하는데, 이것은 이차전지의 충방전시 국부적으로 돌출된 산(mountain)에 응력이 집중되기 때문인 것으로 파악된다.

- [0044] 반면, 피크 수 조도(R_{pc})가 100개를 초과하는 경우에도 이차전지의 용량 유지율의 열화가 마찬가지로 발생하는데, 이것은 너무 많은 산들로 인해 상기 전해 동박(111) 상에 활물질이 균일하게 코팅되지 못하기 때문인 것으로 판단된다.
- [0045] 본 발명의 일 실시예에 의하면 상기 집전체(110)의 양 면들 모두에 활물질이 코팅되기 때문에, 상기 전해 동박(111)의 사이니 면(111a)과 매트 면(111b)의 피크 수 조도(R_{pc}) 차이는 60개 이하인 것이 바람직하다. 상기 피크 수 조도(R_{pc}) 차이가 60개를 초과하면 양 면들(111a, 111b)의 표면 형상의 차이로 인해 이차전지의 용량 유지율 열화가 발생한다.
- [0046] 전술한 바와 같이, 본 발명의 이차전지용 집전체(110)는 상기 전해 동박(111) 상의 보호층(112)을 더 포함할 수 있다. 상기 보호층(112)은 상기 전해 동박(111)의 방청 처리를 통해 형성될 수 있다. 즉, 본 발명의 전해 동박(111)은 그대로 집전체로서 사용될 수도 있지만, 크롬산염, 벤조트리아졸, 및/또는 실란계 화합물로 방청 처리(anticorrosion treatment)되는 것이 바람직하다. 이와 같은 방청 처리는 전해 동박(111)의 부식을 방지하고, 내열성을 향상시키며, 활물질층(120)과의 접착 강도를 높여 이차 전지의 충방전 효율 저하를 억제시킬 수 있다.
- [0047] 이하에서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 전해 동박의 제조방법을 구체적으로 설명한다.
- [0048] 상기 전해 동박(111)의 제조에 이용되는 제박기는 전해액이 담겨진 전해조, 상기 전해액 내에서 서로 이격되어 있는 회전 음극드럼 및 양극판을 포함한다.
- [0049] 50 내지 100 g/L의 구리 이온, 50 내지 150 g/L의 황산 및 50 ppm 이하의 염소 이온을 포함하는 전해액에 하이드록시에틸 셀룰로오스(HEC), 유기 황화물, 유기 질화물, 및/또는 티오요소(thiourea)계 화합물과 같은 유기 첨가제를 소량 첨가한 후, 10 내지 80 A/dm²의 전류밀도로 40 내지 60 °C에서 상기 회전 음극드럼 표면에 구리를 전착함으로써 전해 동박(111)을 제조한다.
- [0050] 상기 전해 동박(111)의 사이니 면(111a)의 10점 평균조도(R_{aJS}) 및 피크 수 조도(R_{pc})는 회전 음극드럼 표면(전기도금에 의해 구리가 석출되는 면)의 연마 정도에 의존한다.
- [0051] 본 발명에 의하면, 상기 사이니 면(111a)이 10 내지 100 개의 피크 수 조도(R_{pc}) 및 2 μ m 이하의 10점 평균조도(R_{aJS})를 갖도록 하기 위하여, #800 내지 #1500의 입도(Grit)를 갖는 연마 브러시로 상기 회전 음극드럼의 표면이 연마된다.
- [0052] 상기 전해 동박(111)의 매트 면(111b)의 10점 평균조도(R_{aJS}) 및 피크 수 조도(R_{pc})는 전기도금에 이용되는 전해액의 조성(특히, 유기 불순물 및 금속 불순물의 농도), 전기도금의 전류 밀도 등에 의존한다.
- [0053] 본 발명에 의하면, 상기 매트 면(111b)이 10 내지 100 개의 피크 수 조도(R_{pc}) 및 2 μ m 이하의 10점 평균조도(R_{aJS})를 갖도록 하기 위하여, 상기 전해액 내 유기 불순물 및 금속 불순물의 농도가 각각 1g/L 이하 및 10g/L 이하로 제어되며, 10 내지 80 A/dm²의 전류밀도로 상기 전기도금이 수행된다.
- [0054] 또한, 본 발명에 의하면, 상기 전해액 내 유기 불순물 및 금속 불순물의 농도를 각각 1g/L 이하 및 10g/L 이하로 제어하기 위하여, 고순도 구리 와이어를 전해액에 투입하기 전에 600 내지 800°C(예를 들어, 약 700°C)의 고온에서 열처리하여 유기물을 태운 후 황산 등의 산으로 산세(acid cleaning) 한다. 또한, 전기도금 중에 상기 전해액으로부터 유기 불순물 및 금속 불순물을 포함하는 고형 불순물을 제거하기 위한 연속 여과를 수행함으로써 상기 전해액 내의 유기 불순물 및 금속 불순물의 농도를 각각 1g/L 이하 및 10g/L 이하로 유지시킨다.
- [0055] 이어서, 크롬산염(chromate), 벤조트리아졸(benzotriazole: BTA), 및/또는 실란계 화합물(silane compound)을 이용한 방청 처리(anticorrosion treatment)를 통해 상기 전해 동박(111)의 사이니 면(111a) 및/또는 매트 면(111b) 상에 보호층(112)을 형성함으로써 본 발명의 집전체(110)를 제조할 수 있다.
- [0056] 예를 들어, 1 내지 10 g/L의 중크롬산 칼륨 용액에 상기 전해 동박(111)을 상온에서 2 내지 20초 침지시킴으로써 상기 보호층(112)을 형성할 수 있다.
- [0057] 이어서, 탄소; Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni 또는 Fe의 금속(Me); 상기 금속(Me)을 포함하는 합금; 상기 금속(Me)의 산화물(MeO_x); 및 상기 금속(Me)과 탄소의 복합체로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의

음극 활물질을 상기 집전체(110) 상에 코팅함으로써 본 발명의 이차전지용 전극(즉, 음극)을 제조한다.

[0058] 예를 들어, 탄소 100 중량부의 음극 활물질용 탄소에 1 내지 3 중량부의 스티렌부타디엔 고무(SBR) 및 1 내지 3 중량부의 카르복시메틸 셀룰로오스(CMC)를 혼합한 후 증류수를 용제로 사용하여 슬러리를 제조한다. 이어서, 닥터 블레이드를 이용하여 상기 집전체(110) 상에 20 내지 60 μ m 두께로 상기 슬러리를 도포하고, 110 내지 130℃에서 0.5 내지 1.5 ton/cm^2 의 압력으로 프레스한다.

[0059] 이상의 방법으로 제조된 본 발명의 이차전지용 전극(음극)과 함께 통상의 양극, 전해질, 및 분리막을 이용하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[0060] 이하에서는, 실시예들 및 비교예들을 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 다만, 하기의 실시예들은 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐으로, 본 발명의 권리범위가 이들 실시예들로 제한되지 않는다.

[0061] *** 전해 동박의 제조**

[0062] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4

[0063] i) 구리 와이어 열처리 여부/온도, ii) 전기 도금 수행시 연속 여과 수행 여부, 및/또는 iii) 회전 음극 드럼의 표면 연마에 이용된 연마 브러시의 입도를 아래의 표 1과 같이 변경한 것을 제외하고는 동일한 조건 하에서 전해 동박들을 각각 제조하였다.

[0064] 이어서, 상기 전해 동박들의 사이니 면 및 매트 면의 피크 수 조도(R_{pc})를 Mahr社의 Mahr surf M300 조도계를 이용하여 각각 측정하였고, 그 결과를 아래의 표 1에 나타내었다.

[0065] 전술한 바와 같이, 사이니 면과 매트 면 각각의 피크 수 조도(R_{pc})는 임의의 3개 지점들의 피크 수 조도(R_{pc})의 평균값이며, 상기 지점들 각각의 피크 수 조도(R_{pc})는 스틸-아이언 테스트 스케줄(SEP 1940) 규격에 따라 얻어진 표면 조도 프로파일에서 4mm의 단위 샘플링 길이당 0.5 μ m의 상위 기준선(C1) 위로 솟아 있는 유효 피크들의 개수이다.

[0066] 상위 기준선(C1) 위로 솟아 있는 이웃하는 피크들 사이에 -0.5 μ m의 하위 기준선(C2)보다 깊은 골이 하나도 존재하지 않는 경우에는, “유효 피크” 개수를 구함에 있어서 상기 피크들 중 상대적으로 더 낮은 피크는 무시되었다.

표 1

[0067]	구리 와이어 열처리 온도(℃)	연속 여과 수행 여부	연마 브러시 입도 (#)	매트 면의 R_{pc} (count)	사이니 면의 R_{pc} (count)	R_{pc} 차이 (count)
실시예1	720	○	1200	13	42	29
실시예2	700	○	1400	20	24	4
실시예3	680	○	800	39	98	59
실시예4	660	○	1000	98	89	9
비교예1	810	○	1600	8	9	1
비교예2	-	○	700	112	128	16
비교예3	-	×	1200	181	47	134
비교예4	670	○	600	47	139	92

[0068] *** 이차전지의 제조**

[0069] 실시예 5 내지 8 및 비교예 5 내지 8

[0070] 실시예 1 내지 4 및 비교예 1 내지 4의 전해 동박들을 10g/L의 중크롬산 칼륨 용액에 10초 동안 각각 침지시킴으로써 전해 동박 상에 보호층이 형성된 집전체들을 얻었다. 이어서, 음극 활물질용으로 시판되는 탄소 100 중량부에 SBR 2 중량부 및 CMC 2 중량부를 혼합한 후 증류수를 용제로 이용하여 슬러리를 제조하였다. 10cm의 폭을 갖는 상기 집전체들 상에 상기 슬러리를 닥터 블레이드를 이용하여 50 μ m의 두께로 각각 도포하고 120℃에서 건조시킨 후 1 ton/cm^2 의 압력으로 프레스함으로써 총8개의 이차전지용 음극들을 제조하였다.

[0071] 이와 같이 제조된 이차전지용 음극들 각각과 함께 전해액 및 이차전지용 양극을 이용하여 총8개의 이차전지들을

제조하였다. 상기 전해액과 양극은 아래와 같이 준비되었다.

[0072] 에틸렌카보네이트(EC) 및 에틸렌메틸카보네이트(EMC)를 1:2의 비율로 혼합한 비수성 유기용매에 용질로서 LiPF_6 를 1M 용해시킨 것을 기본 전해액으로 하고, 이 기본 전해액 99.5 중량%와 숙신산 무수물(succinic anhydride) 0.5 중량%를 혼합하여 상기 전해액을 제조하였다.

[0073] 또한, 리튬망간산화물($\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.85}\text{Al}_{0.05}\text{O}_4$)과 orthorhombic 결정구조의 리튬망간산화물(o- LiMnO_2)을 90:10(중량비)로 혼합하여 양극 활물질을 제조하였다. 상기 양극 활물질과 카본블랙을 결합제인 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF)와 85:10:5(중량비)로 유기용매인 NMP와 혼합하여 슬러리를 제조하였다. 상기 슬러리를 두께 20 μm 의 알라미늄 호일의 양면에 도포한 후 건조시킴으로써 상기 양극을 제조하였다.

[0074] 위와 같이 제조된 실시예 5 내지 8 및 비교예 5 내지 8의 이차전지들의 용량 유지율을 아래의 방법으로 측정하였고, 그 결과를 표 2에 나타내었다.

[0075] * 이차전지의 방전용량 유지율

[0076] 4.3V의 충전작동전압 및 3.4V의 방전작동전압으로 양극의 g당 용량을 측정하였고, 고온 수명을 평가하기 위하여 50℃에서 0.2 C의 전류밀도로 50회의 충/방전 실험을 수행하였으며, 방전용량 유지율을 아래의 식 1에 따라 산출하였다.

[0077] 식 1: 방전용량 유지율(%) = (50회차의 방전용량/1회차의 방전용량)×100

[0078] 참고로, 업계에서 요구되는 이차전지의 방전용량 유지율은 90% 이상이다.

표 2

[0079]	전해 동박 매트 면의 R_{pc} (count)	전해 동박 사이니 면의 R_{pc} (count)	전해 동박 양면들의 R_{pc} 차이 (count)	이차전지의 방전용량 유지율(%)
실시예5	13	42	29	95
실시예6	20	24	4	97
실시예7	39	98	59	93
실시예8	98	89	9	94
비교예5	8	9	1	84
비교예6	112	128	16	85
비교예7	181	47	134	85
비교예8	47	139	92	87

[0080] 위 표 2로부터, 전해 동박의 사이니 면과 매트 면 중 어느 하나라도 100개(count)를 초과하는 피크 수 조도(R_p)를 가질 경우 그러한 전해 동박을 이용하여 제조된 이차전지의 방전용량 유지율은 업계에서 요구되는 90% 이상을 만족시키지 못함을 알 수 있다(비교예 6-8). 너무 많은 산들로 인해 전해 동박 상에 활물질이 균일하게 코팅되지 못하였기 때문인 것으로 판단된다.

[0081] 또한, 전해 동박의 사이니 면과 매트 면이 10개 미만의 피크 수 조도(R_{pc})를 가질 경우 그러한 전해 동박을 이용하여 제조된 이차전지의 방전용량 유지율은 업계에서 요구되는 90% 이상을 만족시키지 못함을 알 수 있는데(비교예 5), 이것은 이차전지의 충방전시 국부적으로 돌출된 산에 응력이 집중되었기 때문인 것으로 파악된다.

부호의 설명

[0082] 100: 이차전지 전극 110: 집전체

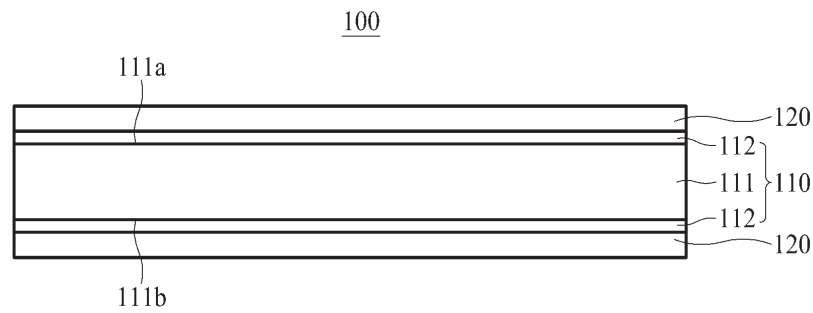
111: 전해 동박 111a: 제1 면(사이니 면)

111b: 제2 면(매트 면) 112: 보호층

120: 활물질층

도면

도면1



도면2

