



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0050376
 (43) 공개일자 2017년05월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
C25D 3/38 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01)

(52) CPC특허분류
H01M 4/661 (2013.01)
C25D 1/04 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0151845
 (22) 출원일자 2015년10월30일
 심사청구일자 없음

(71) 출원인
엘에스엠트론 주식회사
 경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동)

(72) 발명자
채영욱
 경기도 안산시 상록구 건건8길 10, 114동 1405호
 (건건동, 건건e-편한세상아파트)

김대영
 경기도 용인시 수지구 신수로783번길 22, 101동
 1205호(동천동, 영풍아파트)

김선화
 서울특별시 동작구 사당로26길 106-12, 2층 (사당동)

(74) 대리인
특허법인천문

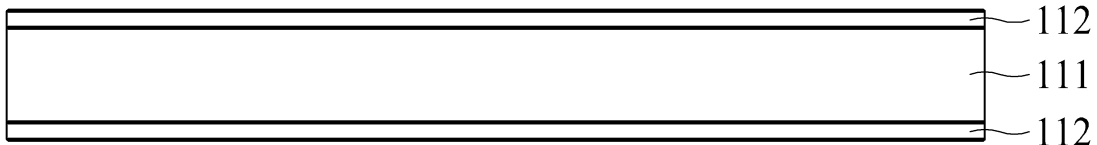
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **전해동박, 그 제조방법, 그것을 포함하는 전극, 및 그것을 포함하는 이차전지**

(57) 요약

전극 제조에 있어서 허용되는 수준의 휨(curl of permissible level)만을 갖는 고강도의 전해동박, 그 제조방법, 그것을 포함한 전극, 및 그것을 포함한 이차전지가 개시된다. 본 발명의 매트면(M-면) 및 샤이니면(S-면)을 갖는 전해동박은 40 kgf/mm² 이상의 상온인장강도 및 상기 상온인장강도의 90% 이상의 고온인장강도를 갖고, 상기 매트면의 평균 그레인(grain) 사이즈는 0.5 내지 0.9 μm이고, 상기 샤이니면의 평균 그레인 사이즈는 0.95μm 이하이며, 상기 매트면의 평균 그레인 사이즈와 상기 샤이니면의 평균 그레인 사이즈의 차이는 0.3μm 이하이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C25D 3/38 (2013.01)

H01M 10/052 (2013.01)

H01M 4/133 (2013.01)

Y02E 60/122 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

매트면(M-면) 및 사이니면(S-면)을 갖는 전해동박(110)에 있어서,

구리막(111); 및

상기 구리막(111) 상의 보호층(112)을 포함하며,

상기 전해동박(110)은 40 kgf/mm^2 이상의 상온인장강도 및 상기 상온인장강도의 90% 이상의 고온인장강도를 갖고 - 상기 고온인장강도는 190℃에서 1시간 열처리 후 측정된 인장강도로 정의됨 -,

상기 매트면의 평균 그레인(grain) 사이즈는 0.5 내지 $0.9 \mu\text{m}$ 이고,

상기 사이니면의 평균 그레인 사이즈는 $0.95 \mu\text{m}$ 이하이며,

상기 매트면의 평균 그레인 사이즈와 상기 사이니면의 평균 그레인 사이즈의 차이는 $0.3 \mu\text{m}$ 이하인 것을 특징으로 하는,

전해동박(110).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 전해동박(110)은 4 내지 $35 \mu\text{m}$ 의 두께를 갖는 것을 특징으로 하는,

전해동박(110).

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 전해동박(110)은 2% 이상의 연신율을 갖는 것을 특징으로 하는,

전해동박(110).

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 매트면과 상기 사이니면 각각은 0.5 내지 $2 \mu\text{m}$ 의 10점 평균조도(ten-point mean roughness: R_{zJ1S})를 갖는 것을 특징으로 하는,

전해동박(110).

청구항 5

제1항에 있어서,

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

전해동박(110).

청구항 6

구리막(111)을 형성하는 단계; 및

상기 구리막(111) 상에 보호층(112)을 형성하는 단계를 포함하되,

상기 구리막(111)을 형성하는 단계는,

전해액(20) 내에서 서로 이격되게 배치된 보조양극(31)과 회전음극드럼(40)을 통전시킴으로써 상기 회전음극드럼(40) 상에 초기 구리막을 전착시키는 단계; 및

상기 전해액(20) 내에서 서로 이격되게 배치된 양극판(32)과 상기 회전음극드럼(40)을 통전시킴으로써 상기 구리막(111)을 완성하는 단계를 포함하고,

상기 전해액(20)은 50 내지 100 g/L의 구리, 70 내지 130 g/L의 황산, 및 1 내지 5 ppm의 티오요소계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는,

전해동박(110)의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 보조양극(31)에 의해 제공되는 전류밀도가 상기 양극판(32)에 의해 제공되는 전류밀도보다 2배 이상 큰 것을 특징으로 하는,

전해동박(110)의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 전해액(20)은 염소를 더 포함하되, 상기 전해액(20) 내 상기 염소의 함량은 10 ppm 이하인 것을 특징으로 하는,

전해동박(110)의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 보호층(112) 형성 단계는 상기 구리막(111)을 크롬산염, 벤조트리아졸 및 실란 화합물 중 적어도 하나를 포함하는 방청액(anticorrosion solution)(60)에 침지시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는,

전해동박(110)의 제조방법.

청구항 10

매트면 및 샤이니면을 갖는 전해동박(110);

상기 전해동박(110)의 상기 매트면과 상기 샤이니면 중 적어도 하나 상의 활물질층(120)을 포함하되,

상기 전해동박(110)은 40 kgf/mm^2 이상의 상온인장강도 및 상기 상온인장강도의 90% 이상의 고온인장강도를 갖고 - 상기 고온인장강도는 190℃에서 1시간 열처리 후 측정된 인장강도로 정의됨 -,

상기 매트면의 평균 그레인 사이즈는 0.5 내지 0.9 μm 이고,

상기 샤이니면의 평균 그레인 사이즈는 0.95 μm 이하이며,

상기 매트면의 평균 그레인 사이즈와 상기 샤이니면의 평균 그레인 사이즈의 차이는 0.3 μm 이하인 것을 특징으로 하는,

전극(100).

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 활물질층(120)은 탄소와 금속의 복합체로 형성된 것을 특징으로 하는,

전극(100).

청구항 12

제11항에 있어서,
 상기 금속은 Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni, 및 Fe 중 적어도 하나를 포함하는,
 전극(100).

청구항 13

양극(cathode);
 음극(anode)(100);
 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 음극(100)은,
 매트면 및 샤이니면을 갖는 전해동박(110); 및
 상기 전해동박(110)의 상기 매트면과 상기 샤이니면 중 적어도 하나 상의 활물질층(120)을 포함하고,
 상기 전해동박(110)은 40 kgf/mm² 이상의 상온인장강도 및 상기 상온인장강도의 90% 이상의 고온인장강도를 갖
 고 - 상기 고온인장강도는 190℃에서 1시간 열처리 후 측정된 인장강도로 정의됨 -,
 상기 매트면의 평균 그레인 사이즈는 0.5 내지 0.9 μm이고,
 상기 샤이니면의 평균 그레인 사이즈는 0.95μm 이하이며,
 상기 매트면의 평균 그레인 사이즈와 상기 샤이니면의 평균 그레인 사이즈의 차이는 0.3μm 이하인 것을 특징으
 로 하는,
 이차전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 전해동박, 그 제조방법, 그것을 포함하는 전극, 및 그것을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 이차전지는 전기 에너지를 화학 에너지의 형태로 바꾸어 저장하였다가 전기가 필요할 때 상기 화학 에너지를 전 기 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 이차전지가 높은 충전/방전 용량을 가져야 한다. 따라서, 고용량의 리튬 이차전지에 대한 수요자 요구(needs)를 만족시키기 위한 연구가 진행되고 있다.
- [0006] 리튬 이차전지의 용량을 증가시키기 위한 하나의 방법으로서, 탄소 활물질에 Si 또는 Sn이 첨가된 복합 활물질을 이차전지의 음극 제조시 전해동박 상에 도포되는 활물질로서 사용하는 것이 제안되었다. 그러나, 이와 같은 복합 활물질은 리튬 이차전지가 충전 또는 방전될 때 발생하는 열로 인해 급격히 그리고 심하게 팽창하게 된다.

리튬 이차전지의 음극 제조에 이용되는 통상의 전해동박은 단지 30 내지 35 kgf/mm²의 상온인장강도만을 가질 뿐만 아니라 고온에서는 그 인장강도가 더욱 저하되기 때문에, 이와 같은 복합 활물질의 심한 팽창은 전해동박의 파단을 야기한다.

[0007] 따라서, 상기 복합 활물질의 팽창을 충분히 견딜 수 있는 고강도 전해동박의 개발이 요구되었다. 현재까지 제안된 고강도 전해동박의 제조방법들 중 가장 유력한 방법은 티오요소(thiourea)계 화합물을 첨가제로서 포함하는 전해액을 이용하는 것이다.

[0008] 그러나, 티오요소계 화합물을 포함하는 전해액을 이용하여 전해동박을 제조할 경우, 전해동박의 심각한 휨(curl)이 야기된다. 이와 같은 전해동박의 휨은, 리튬 이차전지의 음극 제조에 일반적으로 사용되는 전해동박과 같이 10 μ m 이하의 얇은 두께를 갖는 전해동박에서 더욱 심하게 나타난다. 이와 같은 전해동박의 휨은 전극 제조 시 전해동박 핸들링을 곤란하게 할 뿐만 아니라, 심지어는 활물질 코팅 자체를 불가능하게 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서, 본 발명은 위와 같은 관련 기술의 제한 및 단점들에 기인한 문제점들을 방지할 수 있는 전해동박, 그 제조방법, 그것을 포함하는 전극, 및 그것을 포함하는 이차전지에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 관점은, 전극 제조에 있어서 허용되는 수준의 휨(curl of permissible level)만을 갖는 고강도의 전해동박을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 관점은, 전극 제조에 있어서 허용되는 수준의 휨만을 갖는 고강도의 전해동박을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 관점은, 고용량의 이차전지를 담보할 수 있을 뿐만 아니라, 이차전지의 충전 및 방전시 발생되는 열에도 잘 견딜 수 있는 전극을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 관점은, 고용량, 장수명, 고신뢰성의 이차전지를 제공하는 것이다.

[0014] 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

[0015] 위와 같은 본 발명의 일 관점에 따라, 매트면(M-면) 및 사이니면(S-면)을 갖는 전해동박으로서, 구리막; 및 상기 구리막 상의 보호층을 포함하며, 상기 전해동박은 40 kgf/mm² 이상의 상온인장강도 및 상기 상온인장강도의 90% 이상의 고온인장강도를 갖고 - 상기 고온인장강도는 190℃에서 1시간 열처리 후 측정된 인장강도로 정의됨 -, 상기 매트면의 평균 그레인(grain) 사이즈는 0.5 내지 0.9 μ m이고, 상기 사이니면의 평균 그레인 사이즈는 0.95 μ m 이하이며, 상기 매트면의 평균 그레인 사이즈와 상기 사이니면의 평균 그레인 사이즈의 차이는 0.3 μ m 이하인 것을 특징으로 하는, 전해동박이 제공된다.

[0016] 본 발명의 다른 관점에 따라, 구리막을 형성하는 단계; 및 상기 구리막 상에 보호층을 형성하는 단계를 포함하되, 상기 구리막을 형성하는 단계는, 전해액 내에서 서로 이격되게 배치된 보조양극과 회전음극드럼을 통전시킴으로써 상기 회전음극드럼 상에 초기 구리막을 전착시키는 단계; 및 상기 전해액 내에서 서로 이격되게 배치된 양극판과 상기 회전음극드럼을 통전시킴으로써 상기 구리막을 완성하는 단계를 포함하고, 상기 보조양극에 의해 제공되는 전류밀도가 상기 양극판에 의해 제공되는 전류밀도보다 2배 이상 크며, 상기 전해액은 50 내지 100 g/L의 구리, 70 내지 130 g/L의 황산, 및 1 내지 5 ppm의 티오요소계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는, 전해동박의 제조방법이 제공된다.

[0017] 본 발명의 또 다른 관점에 따라, 매트면 및 사이니면을 갖는 전해동박; 상기 전해동박의 상기 매트면과 상기 사이니면 중 적어도 하나 상의 활물질층을 포함하되, 상기 전해동박은 40 kgf/mm² 이상의 상온인장강도 및 상기 상온인장강도의 90% 이상의 고온인장강도를 갖고 - 상기 고온인장강도는 190℃에서 1시간 열처리 후 측정된 인장강도로 정의됨 -, 상기 매트면의 평균 그레인 사이즈는 0.5 내지 0.9 μ m이고, 상기 사이니면의 평균 그레인 사이즈는 0.95 μ m 이하이며, 상기 매트면의 평균 그레인 사이즈와 상기 사이니면의 평균 그레인 사이즈의 차이는 0.3 μ m 이하인 것을 특징으로 하는, 전극이 제공된다.

[0018] 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, 매트면 및 사이니면을 갖는 전해동박; 및 상기 전해동박의 상기 매트면과 상기 사이니면 중 적어도 하나 상의 활물질층을 포함하고, 상기 전해동박은 40 kgf/mm² 이상의 상온인장강도 및 상기 상온인장강도의 90% 이상의 고온인장강도를 갖고 - 상기 고온인장강도는 190℃에서 1시간 열처리 후 측정된 인장강도로 정의됨 -, 상기 매트면의 평균 그레인 사이즈는 0.5 내지 0.9 μm이고, 상기 사이니면의 평균 그레인 사이즈는 0.95μm 이하이며, 상기 매트면의 평균 그레인 사이즈와 상기 사이니면의 평균 그레인 사이즈의 차이는 0.3μm 이하인 것을 특징으로 하는, 이차전지가 제공된다.

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

발명의 효과

[0020] 본 발명에 의하면, 40 kgf/mm² 이상의 높은 상온인장강도를 가질 뿐만 아니라 상기 상온인장강도의 90% 이상의 높은 고온인장강도를 갖는 전해동박이 제조될 수 있다. 또한, 본 발명의 전해동박은 이와 같이 높은 상온인장강도 및 고온인장강도를 가짐과 동시에 전극 제조에 있어서 허용되는 수준의 휨(curl of permissible level)만을 갖는다.

[0021] 따라서, 이차전지의 용량 증가를 위하여 채택되는 특정 활물질이 이차전지의 충전 및 방전시 발생하는 열에 의해 급격히 그리고 심하게 팽창한다고 하더라도 전해동박의 과단에 의한 이차전지 손상이 방지될 수 있을 뿐만 아니라, 이차전지용 전극을 제조하기 위하여 본 발명의 전해동박 상에 활물질을 코팅할 때 전해동박의 휨으로 인한 작업성 저하가 방지될 수 있다.

[0022] 결과적으로, 본 발명에 의하면, 고용량, 장수명, 고신뢰성의 이차전지가 제공될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0023] 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 전해동박의 단면도이고,
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이고,
- 도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 전해동박의 제조 장치를 보여주고,
- 도 4는 실시예 3에 의해 제조된 전해동박의 매트면 및 사이니면의 EBSD(Electron BackScattered Diffraction) 사진이고,
- 도 5는 실시예 3에 의해 제조된 전해동박으로부터 얻어진 샘플의 사진이고,
- 도 6은 비교예 2에 의해 제조된 전해동박의 매트면 및 사이니면의 EBSD 사진이며,
- 도 7은 비교예 2에 의해 제조된 전해동박으로부터 얻어진 샘플의 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0024] 이하에서는 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세하게 설명한다.

[0025] 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.

[0026] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 전해동박(110)의 단면도이다.

[0027] 도 1에 예시된 바와 같이, 본 발명의 전해동박(110)은 구리막(copper film: 111) 및 상기 구리막(111) 상의 보호층(112)을 포함한다.

[0028] 본 발명에 의하면, 상기 구리막(111)은 전기도금을 통해 회전음극드럼 상에 형성될 수 있으며, 상기 회전음극드

럼과 접촉하였던 면[일명 “샤이니면(Shiny surface)” 또는 “S-면”]과 그 반대 편의 면[일명 “매트면(Matte surface)” 또는 “M-면”]을 갖는다. 본 발명의 구리막(111)은 99중량% 이상의 구리를 포함할 수 있다.

- [0029] 도 1에 예시된 전해동박(110)에서는 상기 보호층(112)이 상기 구리막(111)의 양 면들 상에 형성되어 있으나, 본 발명이 이것으로 한정되는 것은 아니며 상기 구리막(111)의 일 면 상에만 상기 보호층(112)이 형성되어 있을 수도 있다.
- [0030] 상기 보호층(112)은 방청물질(anticorrosion material)이 상기 구리막(111) 상에 코팅 또는 전착됨으로써 형성된다. 상기 방청물질은 크롬산염(chromate), 벤조트리아졸(benzotriazole: BTA) 및 실란 화합물(silane compound) 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 상기 보호층(112)은 상기 구리막(111)의 산화 및 부식을 방지하고 내열성을 향상시킴으로써 상기 전해동박(110) 자체의 수명은 물론이고 이것을 포함하는 이차전지의 수명을 연장시킨다.
- [0031] 본 명세서에서는, 상기 구리막(111)의 샤이니면 및 매트면에 각각 인접한 전해동박(110)의 면들[즉, 보호층(112)의 면들]도 샤이니면 및 매트면으로 각각 지칭된다. 즉, 본 발명의 전해동박(110)은 매트면(M-면) 및 샤이니면(S-면)을 갖는다.
- [0032] 전해동박(110)의 매트면이 샤이니면에 비해 더 높은 조도를 갖는 것이 일반적이기는 하지만 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며, 상기 매트면의 조도가 샤이니면의 조도와 유사할 수 있다. 특히, 전해동박(110)의 양면에 활물질을 코팅하기 위해서는 양면의 표면적 비를 동일하게 유지하는 것이 이차전지의 안정성을 위해 가장 이상적이다. 따라서, 전해동박(110)의 매트면과 샤이니면은 동일 또는 유사한 10점 평균조도(R_{zJIS})를 갖는 것이 바람직하다.
- [0033] 한편, 각 면의 표면조도가 너무 낮으면 전해동박(110)과 활물질 간의 밀착력이 떨어지고, 각 면의 표면조도가 너무 높으면 활물질의 코팅이 원활하게 이루어지지 않으므로, 전해동박(110)의 매트면과 샤이니면은 0.5 내지 2 μm 의 10점 평균조도(R_{zJIS})를 갖는 것이 바람직하다.
- [0034] 본 발명의 전해동박(110)은 40 kgf/mm^2 이상의 상온인장강도 및 상기 상온인장강도의 90% 이상의 고온인장강도를 갖는다. 본 명세서에서 사용되는 용어 “상온인장강도”는 상온(room temperature)에서 측정되는 인장강도를 의미하고, 용어 “고온인장강도”는 190℃에서 1시간 동안 열처리 후 측정되는 인장강도를 의미한다. 고온인장강도가 상온인장강도의 90% 이상이 되어야 롤프레스 공정 및/또는 건조 공정 중에 연화가 발생하지 않고 주름 발생으로 인한 핸들링성 저하가 방지될 수 있다.
- [0035] 이와 같이 높은 상온인장강도 및 고온인장강도를 갖는 본 발명의 전해동박(110)은, 이차전지 용량을 증가시킬 수 있는 활물질(예를 들어, 탄소 활물질에 Si 또는 Sn이 첨가된 복합 활물질)이 이차전지의 충전 및/또는 방전 시 심하게 팽창한다고 하더라도 상기 활물질의 열팽창을 충분히 견딜 수 있다.
- [0036] 전술한 바와 같이, 고강도 전해동박은 휘어지려는 강한 경향을 일반적으로 갖고 있는데, 본 출원인은 이러한 전해동박의 휨 경향이 전해동박의 샤이니면과 매트면의 그레인(grain) 사이즈와 깊은 관련이 있음을 발견하였다. 즉, 전해동박의 샤이니면과 매트면의 그레인(grain) 사이즈 차이가 클수록 전해동박의 휨이 더욱 심해짐이 발견되었다.
- [0037] 따라서, 본 발명의 전해동박(110)은, 상기 매트면의 평균 그레인 사이즈가 0.5 내지 0.9 μm 이고, 상기 샤이니면의 평균 그레인 사이즈가 0.95 μm 이하이며, 상기 매트면의 평균 그레인 사이즈와 상기 샤이니면의 평균 그레인 사이즈의 차이는 0.3 μm 이하인 것을 특징으로 한다.
- [0038] 결국, 본 발명의 전해동박(110)은 높은 상온인장강도 및 고온인장강도를 가짐과 동시에 전극 제조에 있어서 허용되는 수준의 휨만을 갖는다. 따라서, 본 발명의 전해동박(110)은 이차전지의 고용량을 담보할 수 있는 활물질의 열팽창에 충분히 견딜 수 있어 이차전지의 수명 및 신뢰성을 향상시킬 수 있을 뿐만 아니라, 이차전지용 전극을 제조하기 위하여 본 발명의 전해동박(110) 상에 활물질을 코팅할 때 전해동박(110)의 휨으로 인한 작업성 저하가 방지될 수 있다.
- [0039] 본 발명의 일 실시예에 따른 전해동박(110)은 4 내지 35 μm , 바람직하게는 4 내지 10 μm 의 두께를 가질 수 있다. 4 μm 미만의 두께를 갖는 전해동박(110)은 작업성 저하를 야기한다. 반면, 35 μm 를 초과하는 전해동박(110)으로 이차전지를 제조할 경우 두꺼운 전해동박(110)으로 인해 고용량 구현이 어려워진다.
- [0040] 본 발명의 일 실시예에 따른 전해동박(110)은 2% 이상의 연신율을 가질 수 있다. 상기 연신율이 2% 미만이면,

활물질의 팽창 및 수축시 상기 전해동박(110)의 파단이 야기될 위험이 있다.

- [0041] 이하에서는, 본 발명의 전해동박(110)을 포함하는 전극(100) 및 이 전극(100)을 포함하는 이차전지에 대하여 구체적으로 설명한다.
- [0042] 리튬 이온 이차전지는, 충전 시 리튬 이온을 음극으로 제공하는 양극(cathode), 방전 시 리튬 이온을 양극으로 제공하는 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 무의하게 소모되는 것을 방지하기 위하여 상기 양극과 음극을 전기적으로 절연시켜 주는 분리막(separator)을 포함한다.
- [0043] 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극의 단면도이다.
- [0044] 도 2에 예시된 바와 같이, 본 발명의 일 실시예에 따른 이차전지용 전극(100)은 상술한 본 발명의 실시예들 중 어느 하나의 전해동박(110) 및 활물질층(120)을 포함한다.
- [0045] 도 2는 상기 전해동박(110)의 양 면들 모두 위에 형성된 활물질층(120)을 예시하고 있으나, 본 발명이 이에 국한되는 것은 아니며, 상기 활물질층(120)은 상기 전해동박(110)의 일 면 상에만 형성될 수도 있다.
- [0046] 리튬 이차전지에 있어서, 양극 활물질과 결합되는 양극 집전체로서는 알루미늄 호일(foil)이 사용되고 음극 활물질과 결합되는 음극 집전체로서는 전해동박(110)이 사용되는 것이 일반적이다.
- [0047] 본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 이차전지용 전극(100)은 음극이고, 상기 전해동박(110)은 음극 집전체로 사용되며, 상기 활물질층(120)은 음극 활물질을 포함한다.
- [0048] 이차전지의 고용량을 담보하기 위하여, 본 발명의 상기 활물질층(120)은 탄소와 금속의 복합체로 형성될 수 있다. 상기 금속은, 예를 들어 Si, Ge, Sn, Li, Zn, Mg, Cd, Ce, Ni, 및 Fe 중 적어도 하나, 바람직하게는 Si 및 /또는 Sn을 포함할 수 있다.
- [0049] 한편, 이차전지의 충방전이 반복됨에 따라 활물질층(120)의 수축 및 팽창이 번갈아 발생하고, 이것은 상기 활물질층(120)과 상기 전해동박(110)의 분리를 유발하여 이차전지의 충방전 효율을 저하시킨다. 따라서, 이차전지가 일정 수준 이상의 용량 유지율 및 수명을 확보하기 위해서는(즉, 이차전지의 충방전 효율 저하를 억제하기 위해서는), 상기 전해동박(110)이 상기 활물질에 대하여 우수한 코팅성을 가짐으로써 상기 전해동박(110)과 활물질층(120)의 접착 강도가 높아야 한다. 따라서, 상기 전해동박(110)의 사이니면 및 매트면 각각은 0.5 내지 2 μm 의 10점 평균조도(R_{zjis})를 갖는 것이 바람직하다.
- [0050] 이하에서는, 도 3을 참조하여 본 발명의 전해동박(110)의 제조방법을 구체적으로 설명한다.
- [0051] 본 발명의 전해동박(110) 제조방법은, 구리막(111)을 형성하는 단계 및 상기 구리막(111) 상에 보호층(112)을 형성하는 단계를 포함한다.
- [0052] 본 발명의 구리막(111)은 도 3에 예시된 전기도금 장치로 형성될 수 있다. 즉, 전해액(10)에 담겨있는 전해액(20) 내에서 서로 이격되게 배치된 보조양극(31)과 회전음극드럼(40)의 통전에 의해 상기 회전음극드럼(40) 상에 초기 구리막이 전착된다. 이어서, 상기 회전음극드럼(40)이 회전함에 따라, 상기 초기 구리막이 전착된 회전음극드럼(40) 부분이 양극관(32)과 마주보게 되고, 상기 양극관(32)과 상기 회전음극드럼(40)의 통전에 의해 구리막(111)이 완성된다. 도 3에 예시된 바와 같이, 전해액(20) 내에서 상기 회전음극드럼(40)으로부터 이격되게 배치된 상기 양극관(32)은 서로 전기적으로 절연된 제1 및 제2 양극관들(32a, 32b)을 포함할 수 있다.
- [0053] 본 발명에 의하면, 상기 보조전극(31)과 회전음극드럼(40) 사이의 통전을 통해 최종 구리막(111)의 사이니면 및 전해동박(110)의 사이니면의 그레이н 사이즈를 제어함으로써, 상기 전해동박(110)의 사이니면과 매트면의 그레이н 사이즈 차이를 최소화한다. 더욱 구체적으로는, 양극관(32)과는 별개로 보조전극(31)을 초기 전착부 근처에 설치하고, 이 보조전극(31)을 통해 상대적으로 큰 전류밀도, 즉 상기 양극관(32)에 의해 제공되는 전류밀도보다 2 배 이상 큰 전류밀도를 가함으로써 전해동박(110)의 사이니면의 그레이н 사이즈를 0.95 μm 이하로 줄일 수 있다.
- [0054] 예를 들어, 상기 보조양극(31)에 의해 제공되는 전류밀도는 100 내지 400 A/dm^2 이고, 상기 양극관(32)에 의해 제공되는 전류밀도는 20 내지 80 A/dm^2 일 수 있다.
- [0055] 상기 전해액(20)은 50 내지 100 g/L의 구리, 70 내지 130 g/L의 황산, 및 1 내지 5 ppm의 티오요소계 화합물을 포함할 수 있다. 티오요소계 화합물을 포함하는 전해액(20)을 이용하여 구리막(111)을 형성함으로써 고강도 전

해동박(110)의 제조가 가능하다. 만약 상기 전해액(20)이 염소를 더 포함할 경우, 상기 전해액(20) 내 상기 염소의 함량은 10 ppm 이하로 관리되어야 한다. 상기 염소 함량이 10 ppm을 초과할 경우, 샤이니면의 그레인 사이즈가 충분히 작게 형성될 수 없게 되고, 그 결과, 허용 가능 범위를 넘어서는 전해동박의 휨이 야기된다.

[0056] 상기 보호층(112) 형성 단계는 침지조(50)에 담겨 있는 방청액(anticorrosion solution)(60)에 상기 구리막(111)을 침지시킴으로써 수행될 수 있다. 상기 구리막(111)은 상기 방청액(60)에 침지될 때 상기 방청액(60) 내에 배치된 가이드 롤(guide roll)(70)에 의해 안내될 수 있다.

[0057] 전술한 바와 같이, 상기 방청액(60)은 크롬산염, 벤조트리아졸 및 실란 화합물 중 적어도 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 1 내지 10 g/L의 중크롬산 칼륨 용액에 상기 구리막(111)을 상온에서 2 내지 20초 침지시킴으로써 상기 보호층(112)을 형성할 수 있다.

[0058] 이와 같이 제조된 본 발명의 전해동박(110)의 경우, 상기 매트면의 평균 그레인 사이즈가 0.5 내지 0.9 μm이고, 상기 샤이니면의 평균 그레인 사이즈가 0.95μm 이하이며, 상기 매트면의 평균 그레인 사이즈와 상기 샤이니면의 평균 그레인 사이즈의 차이는 0.3μm 이하이다.

[0059] 위와 같은 방법을 통해 제조된 본 발명의 전해동박(110)의 일면 또는 양면 상에, 금속과 탄소의 복합체로 이루어진 음극 활물질을 통상의 방법을 통해 코팅함으로써 본 발명의 이차전지용 전극(즉, 음극)이 제조될 수 있으며, 상기 이차전지용 전극(음극)과 함께 통상의 양극, 전해질, 및 분리막을 이용하여 리튬 이차전지를 제조할 수 있다.

[0061] 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.

[0063] 실시예 1

[0064] 전해액 내에서 보조양극과 회전음극드럼 사이의 통전에 의해 초기 구리막이 형성되고, 전해액 내에서 양극판과 상기 회전음극드럼 사이의 통전에 의해 최종 구리막이 형성되었다. 상기 보조양극에 의해 제공되는 전류밀도는 200 A/dm²이었고, 상기 양극판에 의해 제공되는 전류밀도는 35 A/dm²이었다. 상기 전해액 내에서, 구리 농도는 70±10 g/L로 유지되었고, 황산 농도는 80±10 g/L로 유지되었고, 티오요소계 화합물의 농도는 2 ppm으로 유지되었으며, 염소 농도는 10 ppm으로 유지되었다. 상기 구리막 형성 단계 중에, 상기 전해액은 약 55℃로 유지되었다. 이어서, 상기 최종 구리막을 5g/L의 중크롬산 칼륨 용액에 상온에서 10초 동안 침지시킨 후 건조공정을 수행하여 상기 구리막의 양 면들 상에 보호층들을 형성함으로써 전해동박을 완성하였다.

[0065] 실시예 2

[0066] 상기 양극판에 의해 제공되는 전류밀도가 45 A/dm²이었다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해동박을 완성하였다.

[0067] 실시예 3

[0068] 상기 양극판에 의해 제공되는 전류밀도가 55 A/dm²이었다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해동박을 완성하였다.

[0069] 비교예 1

[0070] 상기 보조양극에 의해 제공되는 전류밀도가 50 A/dm²이었다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해동박을 완성하였다.

[0071] 비교예 2

[0072] 상기 양극판에 의해 제공되는 전류밀도가 55 A/dm²이었다는 것을 제외하고는, 비교예 1과 동일한 방법으로 전해동박을 완성하였다.

[0073] 비교예 3

[0074] 상기 전해액 내 상기 염소 농도가 15 ppm으로 유지되었다는 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 전해 동박을 완성하였다.

[0076] 위와 같이 제조된 실시예 1-3 및 비교예 1-3의 전해동박들의 매트면 및 샤이니면 각각의 평균 그레인 사이즈 및 그 차이, 상온인장강도, 고온인장강도, 및 휨 정도를 아래의 방법으로 각각 측정하였고, 그 결과를 표 1에 나타내었다.

[0078] * 평균 그레인 사이즈

[0079] 전해동박의 폭 방향으로 5cm×5cm의 샘플 5개를 취하였다. 이어서, 상온에서 EBSD(Electron BackScattered Diffraction)를 이용하여 각 샘플의 매트면 및 샤이니면을 분석하여 그레인 사이즈를 구하였고, 샘플들의 그레인 사이즈를 산술평균함으로써 전해동박의 매트면 및 샤이니면의 평균 그레인 사이즈를 각각 구하였다.

[0080] 도 4는 실시예 3에 의해 제조된 전해동박의 매트면 및 샤이니면의 EBSD(Electron BackScattered Diffraction) 사진들이고, 도 6은 비교예 2에 의해 제조된 전해동박의 매트면 및 샤이니면의 EBSD 사진들이다.

[0081] * 상온인장강도 및 고온인장강도

[0082] 상온에서 IPC-TM-650 Test Method Manual에 규정된 방법을 통해 만능재료시험기(Universal Testing Machine: UTM)를 이용하여 전해동박의 상온인장강도를 각각 측정하였다. 이어서, 상기 전해동박을 190℃에서 1시간 동안 열처리한 후 동일한 방법을 통해 상기 열처리된 전해동박의 인장강도를 측정하였다.

[0083] * 휨(Cur1) 정도

[0084] 전해동박으로부터 전폭(TD 방향)×30cm(MD 방향)의 샘플을 취한 후, 매트면이 상면이 되도록 상기 샘플을 테이블에 올려놓았다. 이어서, 상기 샘플의 4개 꼭지점들의 상기 테이블로부터의 높이를 각각 측정한 후 이 값들을 산술평균함으로써 전해동박의 휨 정도를 구하였다.

[0085] 도 5 및 도 7은 실시예 3 및 비교예 2에 의해 제조된 전해동박들의 휨 정도를 각각 보여주는 사진들이다.

표 1

[0087]

	실시예1	실시예2	실시예3	비교예1	비교예2	비교예3
보조양극(A/dm ²)	200	200	200	50	50	200
양극판(A/dm ²)	35	45	55	35	55	35
염소 농도(ppm)	10	10	10	10	10	15
M면 평균 그레인 사이즈 (μm)	0.70	0.63	0.52	0.70	0.57	0.73
S면 평균 그레인 사이즈 (μm)	0.93	0.84	0.68	1.01	0.97	1.05
평균 그레인 사이즈 차이 (μm)	0.23	0.21	0.16	0.31	0.40	0.32
상온인장강도 (kgf/mm ²)	44	53	65	41	60	43
고온인장강도 (kgf/mm ²)	40	49	60	38	56	39
휨(cur1) 정도 (mm)	12	13	15	측정불가 (완전말림)	측정불가 (완전말림)	측정불가 (완전말림)

[0089] 위 표 1로부터, 보조전극에 의해 제공되는 전류밀도가 양극판에 의해 제공되는 전류밀도의 2배 미만인 경우(비교예 1 및 2)는 물론이고 전해액 내 염소 이온의 농도가 10 ppm을 초과한 경우(비교예 3)에도, 샤이니면(S면)의 평균 그레인 사이즈가 0.95μm를 초과하였을 뿐만 아니라, 샤이니면과 매트면의 그레인 사이즈 차이도 0.3μm

를 초과하였고, 그 결과, 전해동박의 휨 정도가 측정 불가능할 정도로 전해동박이 완전히 말려버림을 알 수 있다.

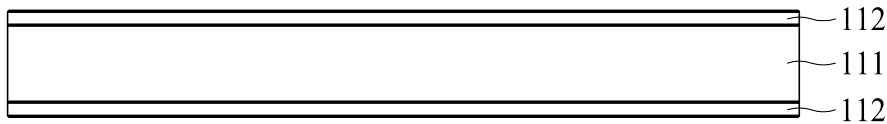
부호의 설명

- 10: 전해조 20: 전해액
- 31: 보조양극 32: 양극판
- 40: 회전음극드럼 50: 침지조
- 60: 방청액 70: 가이드 롤
- 100: 이차전지 전극 110: 전해동박
- 111: 구리막 112: 보호층
- 120: 활물질층

도면

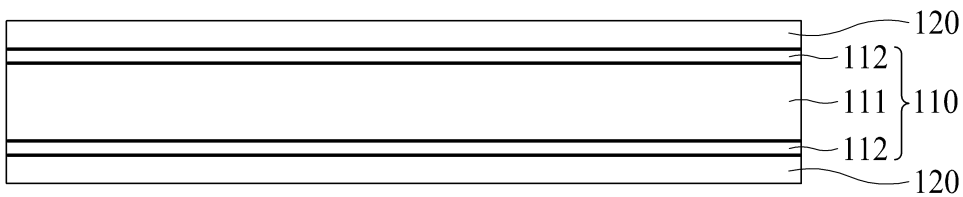
도면1

110

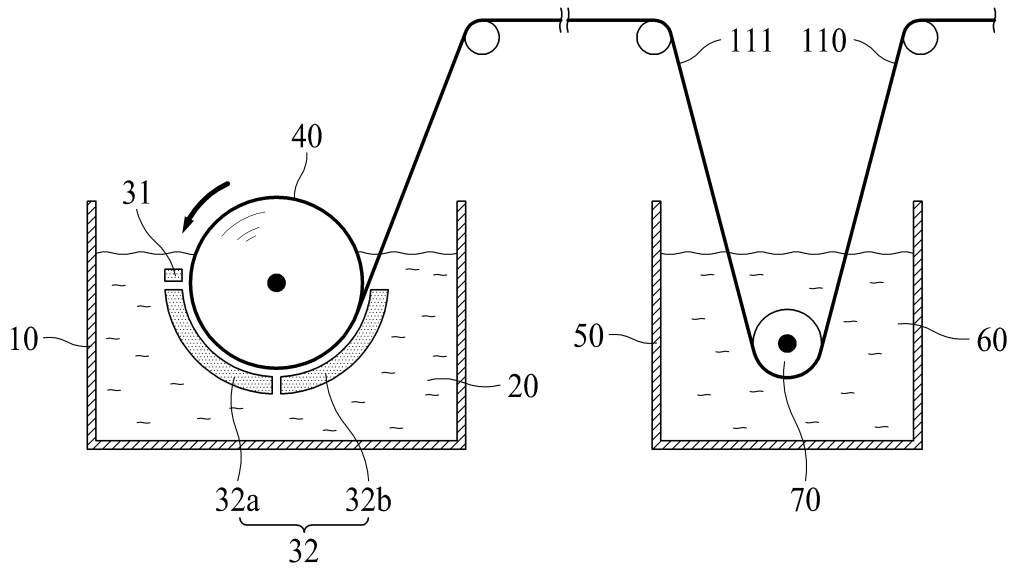


도면2

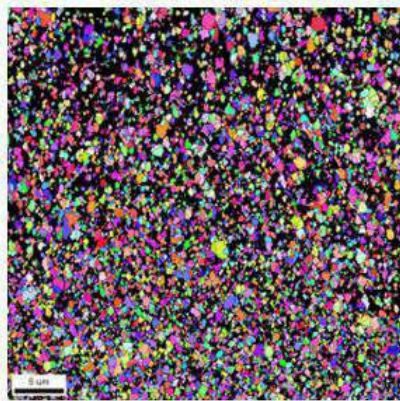
100



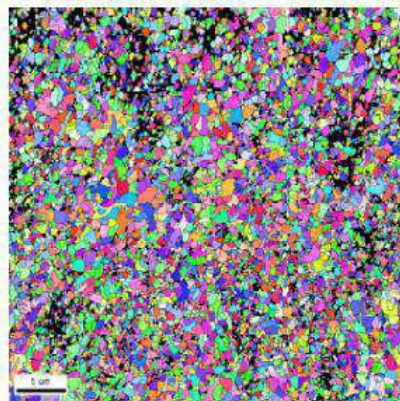
도면3



도면4

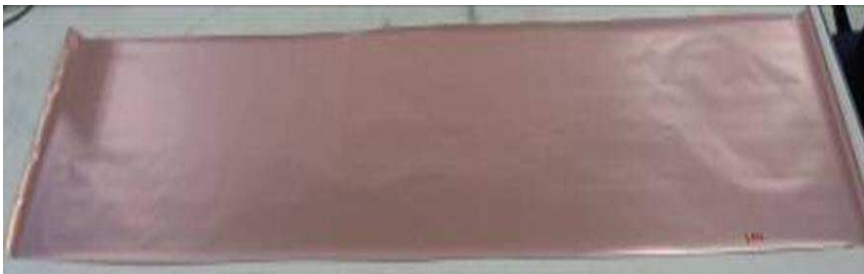


(M-면 : 0.52 μ m)

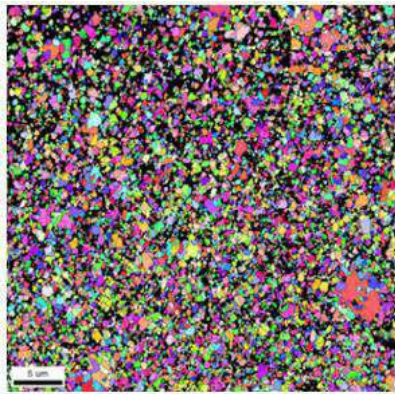


(S-면 : 0.68 μ m)

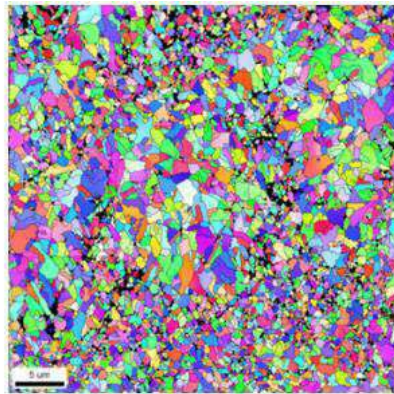
도면5



도면6



(M-면: $0.57\mu\text{m}$)



(S-면: $0.97\mu\text{m}$)

도면7

