(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0001372
(43) 공개일자 2017년01월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/66 (2006.01) *C25D 1/04* (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 4/661 (2013.01)
C25D 1/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0091274
(22) 출원일자 2015년06월26일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
엘에스엠트론 주식회사
경기도 안양시 동안구 엘에스로 127 (호계동)
(72) 발명자
김대영
경기도 용인시 수지구 신수로783번길 22, 101-1205 (동천동, 영풍아파트)
김승민
경기도 오산시 양산로 460, 105동 1902호 (양산동, 세마e-편한세상아파트)
(74) 대리인
특허법인필앤온지

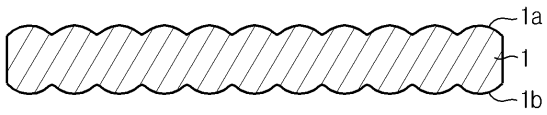
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 **리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지**

(57) 요 약

본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박은, 리튬 이차전지의 음극 집전체로서 적용되는 리튬 이차전지용 전해동박으로서, 항복 강도가 30kgf/㎟ 내지 60kgf/㎟ 이고, 표면적비가 1 내지 3 이며, 중량편차는 3% 이하인 것에 해당한다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/052 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

리튬 이차전지의 음극 집전체로서 적용되는 리튬 이차전지용 전해동박에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해동박은,

항복 강도가 30kgf/㎟ 내지 60kgf/㎟ 이고, 표면적비가 1 내지 3 이며, 중량편차는 3% 이하인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해동박은,

표면조도가 Rz 기준으로 0.2㎛ 내지 2㎛ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해동박은,

연신율이 3% 이상인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 리튬 이차전지용 전해동박은,

두께가 3㎛ 내지 30㎛ 인 것을 특징으로 하는 리튬 이차전지용 전해동박.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 리튬 이차전지용 전해동박이 음극 집전체로 적용된 리튬 이차전지.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것으로서, 좀 더 구체적으로는 항복 강도, 표면적비 및 중량편차가 일정 범위로 제한됨으로써 향상된 물성을 갖는 리튬 이차전지용 전해동박 및 이를 포함하는 리튬 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬 이차전지는 여타의 이차전지에 비해 상대적으로 에너지 밀도가 높고, 작동전압이 높을 뿐만 아니라 우수한 보존 및 수명특성을 보이는 등 많은 장점이 있어 개인용 컴퓨터, 캠코더, 휴대용 전화기, 휴대용 CD 플레이어, PDA 등 각종 휴대용 전자기기에 널리 사용되고 있다.

[0003] 일반적으로 리튬 이차전지는 전해질을 사이에 두고 배치된 양극 및 음극을 포함하는 구조를 가지며, 상기 양극은 양극 집전체에 양극 활물질이 부착된 구조를 가지고, 상기 음극은 음극 집전체에 음극 활물질이 부착된 구조를 갖는다.

[0004] 리튬 이차전지에 있어서 음극 집전체의 소재로는 주로 전해 동박이 사용되는데, 이 경우 설비조건을 엄격하게

컨트롤 하지 않으면 MD 버클스(MD(Machine Direction) Buckles) 불량이 다수 발생하는 문제점이 있다.

[0005] MD 버클스 불량이라 함은, 제박 이 후 권취된 동박에 나타나는 MD(machine Direction) 방향으로 발생하는 요철 형태의 결함을 의미한다.

[0006] 이러한 MD 버클스 불량은 납품 시에 고객사로부터 반품의 사유가 되며, 활물질 코팅 시에 코팅편차 및 활물질 탈리 불량을 발생시킬 수 있다.

[0007] 현재까지 밝혀진 MD 버클스 불량 발생의 원인들 중, 재료적인 원인으로는 중량편차와 관련이 있는 것으로 알려져 있으나, 동박의 경우에는 중량편차를 엄격하게 제어함에도 불구하고 MD 버클스 불량이 적지 않게 발생하고 있어 이를 해결할 수 있는 방안이 요구되는 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은, 상술한 문제점을 고려하여 창안된 것으로서, 동박이 갖는 여러 인자들의 조절을 통해 우수한 물성을 갖는 리튬 이차전지용 전해동박을 얻도록 하는 것을 일 목적으로 한다.

[0009] 다만, 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 과제에 제한되지 않으며, 위에서 언급되지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래에 기재된 발명의 설명으로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명자들은 상술한 기술적 과제를 해결하기 위해 연구를 진행한 결과, 항복 강도, 표면적비 및 중량편차가 일정 범위 내로 잘 조절됨으로써, 특히 MD 버클스 불량의 유무의 측면에서 우수한 물성을 갖는 리튬 이차전지용 전해동박을 얻기에 이르렀다.

[0011] 이처럼 우수한 물성을 갖는 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박은, 리튬 이차전지의 음극 집전체로서 적용되는 리튬 이차전지용 전해동박으로서, 항복 강도가 30kgf/mm^2 내지 60kgf/mm^2 이고, 표면적비가 1 내지 3 이며, 중량편차는 3% 이하인 것에 해당한다.

[0012] 한편, 상기 리튬 이차전지용 전해동박은, 표면조도가 Rz 기준으로 0.2㎛ 내지 2㎛ 범위일 수 있다.

[0013] 상기 리튬 이차전지용 전해동박은, 연신율이 3% 이상일 수 있다.

[0014] 상기 리튬 이차전지용 전해동박은, 두께가 3㎛ 내지 30㎛ 범위일 수 있다.

[0015] 한편, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지는, 상술한 리튬 이차전지용 전해동박이 음극 집전체로 적용된 것이다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박의 제조방법은, 항복 강도가 30kgf/mm^2 내지 60kgf/mm^2 이고, 표면적비가 1 내지 3 이며, 중량편차는 3% 이하인 리튬 이차전지용 전해동박의 제조방법으로서, (a) 황산동 수용액을 제조하는 단계; (b) 상기 황산동 수용액에 0.1ppm 내지 3ppm 의 티오요소계 화합물, 5ppm 미만의 염소, 50ppm 이하의 TOC를 첨가하는 단계; 및 (c) 10ASD 내지 80ASD 의 전류밀도로 드럼상에 동박을 전착시키되, 중량편차가 3% 이내가 되도록 조절하는 단계;를 포함한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 일 측면에 따르면, MD 버클스 불량이 발생하지 않는 리튬 이차전지용 전해동박을 얻을 수 있으며, 이로써 리튬 이차전지용 전해동박을 이용하여 제조된 리튬 이차전지의 성능을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 본 명세서에 첨부되는 다음의 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시하는 것이며, 후술되는 발명의 상세한 설명과 함께 본 발명의 기술사상을 더욱 이해시키는 역할을 하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되어서는 아니 된다.

도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박을 나타내는 단면도이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박의 표면에 코팅 층이 형성된 상태를 나타내는 단면도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 바람직한 실시예를 상세히 설명하기로 한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니 되며, 발명자는 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다. 따라서, 본 명세서에 기재된 실시예와 도면에 도시된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일부 실시예에 불과할 뿐이고 본 발명의 기술적 사상을 모두 대변하는 것은 아니므로, 본 출원시점에 있어서 이들을 대체할 수 있는 다양한 균등물과 변형예들이 있을 수 있음을 이해하여야 한다.

[0020] 먼저, 도 1을 참조하여 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박을 설명하기로 한다.

[0021] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박을 나타내는 단면도이다.

[0022] 도 1에 도시된 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 리튬 이차전지의 음극 집전체로 사용되는 것이 바람직하다. 즉, 리튬 이차전지에 있어서, 음극 활물질과 결합되는 음극 집전체로는 전해동박이 사용되는 것이 바람직하다.

[0023] 반면, 리튬 이차전지의 제조에 있어서, 양극 활물질과 결합되는 양극 집전체로는 알루미늄(Al)으로 이루어진 박(foil)이 사용되는 것이 일반적이다.

[0024] 이에 따라, 본 발명에 있어서는, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)이 리튬 이차전지에 적용되는 음극 집전체에 해당하는 경우를 예로 들어 설명하기로 한다.

[0025] 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, MD 버클스 불량(제박 이 후 권취된 동박에 나타나는 MD(Machine Direction) 방향으로 발생하는 요철 형태의 결함)으로 인해 활물질 코팅 시에 코팅편차 및 활물질 탈리 현상에 따른 불량이 발생되는 것을 방지하기 위해 제조 과정에서 그 항복 강도, 표면적비 및 중량편차가 일정 범위로 제한된다.

[0026] 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)은, 전해조 내에 회전드럼 및 드럼에 대해 소정간격을 갖고 위치하는 양극판을 포함하는 구조의 제박기를 이용하여 제조된다.

[0027] 이러한 제박기를 이용한 제박 과정에 있어서 사용되는 도금액(전해액)에 들어가는 첨가액의 양을 일정 범위 내로 조절함으로써 전해동박이 갖는 항복 강도 및 표면적비를 제어하고, 드럼 상에 동박을 전착시키는 과정에서 중량이 벗어난 부분에 차폐판을 설치하거나 보조양극을 설치하는 것에 의해 중량편차를 일정 수준 이내로 제어할 수 있다.

[0028] 본 발명에 있어서, 상기 도금액(전해액)에 들어가는 첨가액의 양은, 티오요소계 화합물의 농도가 0.1ppm 내지 3ppm 범위, 염소의 농도가 5ppm 미만, TOC(Total organic carbon)의 농도가 50ppm 이하가 되도록 조절되며, 이처럼 첨가액의 양을 조절하여 전해동박을 제조함으로써 항복 강도가 30kgf/mm^2 이상 60kgf/mm^2 이하, 표면적비(측정된 실제 표면적/측정 단위 면적)가 1 이상 3 이하인 전해동박을 얻을 수 있다.

[0029] 한편, 본 발명에 있어서, 상기 중량편차는 3% 이하로 제어되는 것이 바람직하다.

[0030] 이처럼, 항복 강도, 표면적비 및 중량편차가 일정 수준 이내로 제한된 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이찬전지용 전해동박(1)은 MD 버클스 불량 발생을 방지하여 활물질 코팅 시의 코팅 편차 발생이나 활물질 탈리 현상의 발생으로 인한 제품 불량을 방지할 수 있게 된다.

[0031] 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 항복 강도가 30kgf/mm^2 미만이면 전해동박의 권취 시에 소성변형으로 인한 MD 버클스 불량 발생 현상이 가속화 될 수 있고, 반대로 항복 강도가 60kgf/mm^2을 초과하면 MD 버클스 불량이 발생되지는 않으나 전해동박 자체의 취성이 강해 상용 동박으로 사용이 불가능하게 되는 문제점이 있다.

[0032] 또한, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 표면적비(표면적/측정면적)가 1 미만인 경우에는 활물질과 전해동박 표면(1a) 간의 슬립 현상 발생으로 인해 공기층이 유입되 MD 버클스 불량 발생의 위험이 커지게 되어 문제이고, 반대로 표면적비가 3 초과인 경우에는 에어 트레핑(Air trapping) 현상으로 인한 MD 버클스 불량 발생이 가속화

될 수 있다. 여기서, 에어 트레핑 현상이라 함은, 동박 권취시에 동박의 표면특성, 설비조건에 의해 동박의 층 사이로 공기층이 혼입되는 것을 의미한다.

[0033] 한편, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 중량편차가 3%를 초과하는 경우에는, 앞서 언급한 표면적비가 3을 초과하는 경우와 마찬가지로 에어 트레핑 현상으로 인한 MD 버클스 불량 발생이 가속화 될 수 있다.

[0034] 상기 항복 강도, 표면적비 및 중량편차에 따른 전해동박의 MD 버클스 불량 발생 유무나 찢어짐 발생 유무에 대해서는 실험예와 비교예를 통해 상세히 후술하기로 한다.

[0035] 한편, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)이 갖는 표면조도는, Rz(십점평균거칠기)를 기준으로 대략 0.2㎛ 내지 2㎛ 범위인 것이 바람직하다.

[0036] 상기 표면조도가 대략 0.2㎛ 미만인 경우에는 전해동박과 활물질 간의 밀착성이 저하되는 문제점이 있으며, 이처럼 전해동박과 활물질 간의 밀착성 저하가 발생되면 리튬 이차전지의 사용 과정에서 활물질 탈리 현상이 발생될 위험이 커지게 된다.

[0037] 반대로 상기 표면조도가 대략 2㎛를 초과하는 경우에는 높은 조도로 인해 전해동박의 표면(1a)에 활물질의 균일한 코팅이 이루어질 수 없는 문제점이 있으며, 이처럼 활물질의 균일한 코팅이 이루어지지 않는 경우에는 제조된 리튬 이차전지의 방전용량 유지율이 저하될 수 있다.

[0038] 또한, 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 연신율은 대략 3% 이상인 것이 바람직하다.

[0039] 전해동박이 갖는 연신율이 대략 3% 미만으로 낮은 경우에는 리튬 이차전지 셀의 조립 공정에서 전해동박이 적용된 집전체가 파단될 우려가 크다는 문제점이 있다.

[0040] 상기 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 두께의 경우, 대략 3㎛ 내지 30㎛ 범위인 것이 바람직하다.

[0041] 전해동박의 두께가 대략 3㎛ 미만을 너무 얇은 경우에는 전지 제조공정에서 전해동박의 핸들링(handling)이 어려울 수 있고, 반대로 전해동박의 두께가 대략 30㎛를 초과하는 경우에는 전해동박이 집전체로 사용되었을 때 집전체의 두께로 인한 체적 증가로 인해 고용량의 전지를 제조하기가 곤란해 지는 문제점이 있다.

[0042] 한편, 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박(1)은 그 표면(1a)에 형성된 보호 층(2)을 구비할 수 있다.

[0043] 상기 보호 층(2)은, 리튬 이차전지용 전해동박(1)의 방청 처리를 위해 전해동박의 표면(1a)에 선택적으로 형성되는 것으로서, 크롬산염(Chromate), BTA(Benzotriazole) 및 실란 커플링(Silane coupling)제 중 선택된 적어도 어느 하나로 이루어질 수 있다.

[0044] 상기 보호 층(2)은, 리튬 이차전지용 전해동박(1)에 대한 방청 특성뿐만 아니라, 내열 특성 및/또는 활물질과의 결합력 증대 특성을 부여하는 역할 또한 할 수 있다.

[0045] 다음은, 아래 표 1을 참조하여, 본 발명의 실시예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박의 제조공정 및 실시예/비교예에 따른 리튬 이차전지용 전해동박의 제조조건에 대해서 설명하기로 한다.

[0046] **본 발명의 실시예에 따른 제조공정**

[0047] 전해조 내에 회전드럼 및 드럼에 대해 소정간격을 갖고 위치하는 양극판을 포함하는 구조의 제박기를 이용하여 동박을 제조하였다. 전해도금에 이용되는 전해액으로는 황산동을 이용하되, 황산동에 첨가되는 첨가제로는 티오요소(TU), 염소(Cl) 및 TOC를 함유하는 티오요소계 화합물을 첨가제로 하였다. 상기 티오요소계 화합물을 이루는 각 구성성분의 농도는, 티오요소는 0.1 ~ 3ppm 범위, 염소는 5ppm 미만, TOC는 50ppm 미만으로 조절하였다.

[0048] 전해도금을 통한 동박의 전착을 통한 원박의 제조는, 10ASD ~ 80ASD 범위의 전류밀도로 드럼상에 동박을 전착시킴으로써 이루어졌으며, 이 때 중량편차의 제어는 중량이 벗어난 부분에 차폐판을 설치하거나 보조양극을 설치하는 방식에 의해 이루어졌다.

[0049] **실시예/비교예에 따른 제조조건**

[0050] 실시예, 비교예 모두 드럼의 폭이 1,400mm 인 제박조를 이용하였으며, 구리(Cu) 70g/L, 황산 80g/L 및 전해액 온도 55℃, 전류밀도 55A/dm^2의 조건에서 아래의 표 1에 명시된 제조조건에 따라 8㎛ 두께의 전해동박을 제조하였다.

[0051] 또한, 제조된 전해동박을 3,000m 길이로 권취 후 MD 버클스 불량 발생 유무를 확인하였다.

[0052] **측정 방법**

[0053] (1). 항복 강도: UTM을 이용하여 측정하였으며, 표점거리는 5cm로 하였음. 이때, 크로스헤드 스피드(crosshead speed)는 50mm/min 으로 하였음. 측정에 사용된 시편은 폭 12.7mm 로 절단하여 사용되었음.

[0054] (2). 표면적비: Kyence 사의 3D Laser Scanning Microscope(VK-X100)을 이용하여 측정하였음.

[0055] (여기서, 표면적비는 측정면을 대상으로 하여 3차원으로 측정된 실표면적을 해당 면에 대해 측정한 영열을 평면으로 보았을 때의 면적(측정 단위 면적)으로 나눈 값에 해당하는 것임. 또한, 상기 실표면적이라 함은, 동박 시료의 제1면(1a) 중 측정 영역을 3D 현미경으로 3차원적으로 측정하여 얻어진 면적이며, 구체적으로는 3D 현미경의 렌즈를 Z축 방향으로 이동시켜 초점을 이동시킴으로써 얻어진 면적임. 즉, 상기 표면적비는, 상기 노출 면이 갖는 실표면적 대비 측정 단위면적의 비(Ratio)에 해당하는 것임)

[0056] (3). 중량편차: L(좌),R(우),C(중앙) 3 부분을 10cm×10cm 로 절단하여 (최대중량-최소중량)/(평균중량)×100 을 중량편차로 정의하였음.

표 1

[0057]

	티오요소(TU)	염소(Cl)	TOC	SPS	Gelatin	HEC	비고
실시예 1	0.5	3	38	-	-	-	
실시예 2	3	3	42	-	-	-	
실시예 3	1.5	3	43	-	-	-	
실시예 4	1	3	42	-	-	-	
비교예 1	-	-	45	2	2	2	
비교예 2	4	3	44	-	-	-	
비교예 3	0.5	3	43	2	2	2	
비교예 4	1.5	3	75				
비교예 5	1.5	8	42	-	-	-	
비교예 6	1.5	3	41	-	-	-	차폐처리 X

** 첨가제 농도 단위: ppm

[0058] 한편, 아래의 표 2를 참조하면, 표 1에 나타난 실시예 1 내지 4에 전해동박의 물성 및 비교예 1 내지 6에 따른 전해동박의 물성이 나타나 있으며, 또한 각각의 실시예/비교예에 있어서 MD 버클스 불량 발생 유무가 나타나 있다.

표 2

	항복강도 Kgf/mm²	표면적비(표면적/면적)	중량편차 %	MD Line
실시예 1	33	2.5	2.8	X
실시예 2	58	1.3	1.5	X
실시예 3	50	1.5	2.2	X
실시예 4	40	1.8	2.5	X
비교예 1	**27**	1.4	2.4	O
비교예 2	**62**	1.2	2.6	X [찢김]
비교예 3	32	**0.9**	2.8	O
비교예 4	41	**3.1**	2.7	O
비교예 5	42	**3.4**	2.6	O
비교예 6	40	1.8	**3.4**	O

[0059]

[0060] 상기 표 2의 실시예 1과 비교예 1을 상호 비교해 보면 전해동박의 항복 강도가 30kgf/㎟미만으로 나타나는 경우에는 MD 버클스 불량 발생이 나타나는 것을 알 수 있으며, 마찬가지로 실시예 2와 비교예 2를 상호 비교해 보면 전해동박의 항복 강도가 60kgf/㎟ 초과로 나타나는 경우에는 MD 버클스 불량이 나타나지는 않지만 전해동박의 권취과정에서 전해동박에 찢김 현상이 발생되는 것을 알 수 있다.

[0061] 다음으로, 표 2의 실시예 2와 비교예 3을 상호 비교해 보면 전해동박의 표면적비가 1 미만으로 나타나는 경우에는 MD 버클스 불량이 나타나는 것을 알 수 있으며, 마찬가지로 실시예 1과 비교예 4 및 5를 상호 비교해 보면 전해동박의 표면적 비가 3을 초과하는 것으로 나타나는 경우에는 MD 버클스 불량이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0062] 또한, 표 2의 실시예 1 및 4와 비교예 6을 상호 비교해 보면 전해동박의 중량편차가 3을 초과하는 경우에는 MD 버클스 불량이 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0063] 따라서, 이러한 결과를 토대로 종합적으로 판단해 보면, 리튬 이차전지용 전해동박이 갖는 항복강도가 30kgf/㎟ 내지 60kgf/㎟ 이고, 표면적비는 1 내지 3 이며, 중량편차는 3% 이하로 나타나는 경우에 MD 버클스 불량 발생이 없고, 권취 시의 동박의 찢김 현상 또한 없는 품질이 우수한 리튬 이차전지용 전해동박을 얻을 수 있음을 알 수 있다.

[0064] 이상에서 본 발명은 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 본 발명은 이것에 의해 한정되지 않으며 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 본 발명의 기술사상과 아래에 기재될 특허청구범위의 균등범위 내에서 다양한 수정 및 변형이 가능함은 물론이다.

부호의 설명

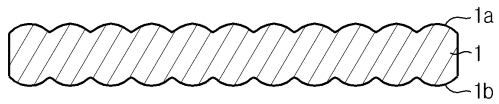
[0065] 1: 리튬 이차전지용 전해동박

1a: 동박 표면

2: 보호 층

도면

도면1



도면2

