

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. (45) 공고일자 2006년10월20일
HOIM 4/36 (2006.01) (11) 등록번호 10-0637117
(24) 등록일자 2006년10월16일

(21) 출원번호 10-2000-0009385 (65) 공개번호 10-2001-0084375
(22) 출원일자 2000년02월25일 (43) 공개일자 2001년09월06일

(73) 특허권자 삼성에스디아이 주식회사
경기 수원시 영통구 신동 575

(72) 발명자 박완우
충청남도 천안시 신방동 신동아아파트102동1209호

(74) 대리인 리엔목특허법인
이혜영

(56) 선행기술조사문헌 10255764
05824434
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 최병철

(54) 리튬 2차전지용 집전체의 표면처리 조성물 및 이를 이용한 표면처리방법

요약

본 발명은 리튬 2차전지용 집전체의 표면처리 조성물과 이를 이용한 표면처리방법을 개시한다. 상기 표면처리 조성물은 도전제, 결합제, 분산제 및 용매를 포함하는데, 상기 도전제가 산화주석, 산화인듐주석, 산화티탄 및 산화안티몬으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 산화물이고, 그 함량이 조성물의 총중량을 기준으로 하여 0.5 내지 2중량%인 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따르면, 도전성이 우수한 금속 산화물을 집전체 표면에 코팅함으로써 집전체와 활물질층간의 계면저항이 감소하여 이온전도도와 고율 특성이 향상되고, 집전체와 활물질층간의 결합력이 증가하여 전지 수명이 향상된다. 이밖에도 집전체 표면에 형성된 도전막의 두께가 감소되어 상대적으로 캐소드 및 애노드 극판의 용량을 증가시킴으로써 중량당 에너지 밀도와 체적 에너지 밀도가 향상된다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 리튬 2차전지용 집전체의 표면처리조성물과 이를 이용하여 표면처리하는 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하기로는 고율 특성 및 수명이 향상될 뿐만 아니라 고용량화된 리튬 2차전지용 집전체의 표면처리시 사용되는 조성물과 이 조성물을 이용한 집전체의 표면처리방법에 관한 것이다.

리튬 2차전지는 전해질의 종류에 따라서 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온 전지와 고체형 전해질을 사용하는 리튬 이온 폴리머 전지로 나눌 수 있다. 이와 같이 리튬 이온 폴리머 전지는 고체형 전해질을 사용하므로 전해액이 누출될 염려가 적고, 가공성이 우수하여 배터리팩으로 만들 수 있다. 그리고 무게가 가볍고 부피가 적으며 자체 방전율도 아주 작다. 이와 같은 특성으로 말미암아 리튬 이온 폴리머 전지는 리튬 이온 전지에 비하여 안전할 뿐만 아니라 소형 및 대형 전지로 제작하기가 용이하다.

한편, 리튬 2차전지는 통상적으로 캐소드, 세퍼레이터 및 애노드를 포함하여 이루어진다. 이 때 상기 캐소드와 애노드는 각각의 집전체 상부에 활물질 조성물을 도포하여 활물질층을 형성함으로써 제조된다. 이렇게 얻어진 캐소드, 애노드 및 세퍼레이터를 열 또는 압력을 이용하여 라미네이팅함으로써 형성된다.

상기 방법에 따르면, 집전체에 대한 활물질층의 결합력이 약하고, 집전체와 활물질층간의 계면저항이 상승되어 여러 가지 문제점을 발생시킨다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 집전체의 양 면에 통상적인 결합제와 도전제를 포함하는 조성물을 코팅한 다음, 건조 및 열처리하여 표면처리막을 형성하는 방법이 제안되었다.

상기 도전제로는 도전성 네트워크를 형성할 수 있는 탄소 재료를 사용하며, 결합제로서 도전성 폴리머를 이용하는 것이 통상적이다. 그런데, 이 방법에 따르면, 도전성 얼룩이 생기고 사용중 결합제의 결합력이 저하되면서 도전성이 부분적으로 저하되고 그 저항 분극이 증대하여 소정의 방전전압에 있어서 방전용량의 저하를 일으킨다. 또한, 충방전 사이클이 반복될 때 초기 비가역 용량이 커서 성능이 저하되면서 수명이 열화되는 문제점이 있다. 특히, 결합제로서 폴리비닐알콜, 폴리비닐피롤리돈 등과 같은 도전성 폴리머를 이용하는 경우에는 표면처리막 두께가 10 내지 30 μ m로 두꺼운 편이어서 전지의 용량을 높이는 데 한계가 있다는 문제점이 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상기 문제점을 해결하여 집전체와 활물질층간의 이온전도도를 향상시켜 계면저항을 줄이고 집전체와 활물질층간의 결합력을 개선하여 전지 수명을 향상시키고 동시에 집전체상의 표면처리막 두께가 감소되어 고용량화될 수 있는 리튬 2차전지용 전극 집전체의 표면처리 조성물을 제공하는 것이다.

본 발명이 이루고자 하는 다른 기술적 과제는 상기 표면처리 조성물을 이용하여 집전체를 표면처리하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 첫번째 과제를 이루기 위하여 본 발명에서는, 도전제, 결합제, 분산제 및 용매를 포함하는 리튬 2차전지용 전극 집전체의 표면처리 조성물에 있어서,

상기 도전제가 산화주석, 산화인듐주석, 산화티탄 및 산화안티몬으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 산화물이고,

그 함량이 조성물의 총중량을 기준으로 하여 0.5 내지 2중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 전극 집전체의 표면처리 조성물을 제공한다.

본 발명의 두번째 기술적 과제는, (a) 전극 집전체를 산 또는 염기 수용액으로 세정하고, 증류수와 유기용매로 세척한 다음, 건조하는 단계;

(b) 세정된 집전체상에, 산화주석, 산화인듐주석(indium tin oxide), 산화티탄 및 산화안티몬으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 도전제, 결합제, 분산제 및 용매를 포함하는 표면처리 조성물을 코팅하는 단계; 및

(c) 상기 결과물을 100 내지 200 $^{\circ}$ C에서 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 전극 집전체의 표면처리 방법에 의하여 이루어진다.

본 발명의 특징은 집전체 표면 상부에 산화주석 등과 같은 도전제를 포함하는 도전층을 형성하여 집전체와 활물질층간의 결합력을 향상시키는 동시에 전기전도도를 개선하여 계면저항을 줄임으로써 전지의 수명과 용량 특성을 개선하고자 하는 것이다.

본 발명의 전극 집전체의 표면처리 조성물은 산화주석, 산화티탄, 인듐이 도핑된 산화주석(indium tin oxide: ITO), 산화안티몬중에서 선택된 도전제, 결합제, 분산제 및 용매를 함유하고 있다. 여기에서 도전제의 함량은 조성물의 총중량을 기준으로 하여 0.5 내지 2중량%인 것이 바람직하다.

상기 분산제로는 아세틸 아세톤, 등을 이용하며, 그 함량은 표면처리조성물에서 사용하는 통상적인 수준으로서, 조성물의 총중량을 기준으로 하여 0.5 내지 2중량%인 것이 바람직하다. 그리고 상기 결합제로는 $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$ 및 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ (단, R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기임)로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 이용하는데, 그중에서도 지르코늄 부톡사이드를 이용하는 것이 바람직하다. 그리고 결합제의 함량은 조성물의 총중량을 기준으로 하여 1 내지 5중량%인 것이 바람직하다.

상기 용매는 메탄올, 에탄올, 이소프로필알콜 등과 같은 알콜류 용매, 증류수 또는 그 혼합용매를 사용한다.

이하, 본 발명에 따른 표면처리 조성물을 이용하여 전극 집전체에 표면처리하는 방법을 살펴보기로 한다.

먼저, 집전체를 산 또는 알칼리 수용액으로 세정한다. 이 때 집전체가 캐소드 집전체인 알루미늄 박막인 경우는 알칼리 수용액, 예를 들어 5% NaOH 수용액 또는 KOH 수용액을 사용하여 세정하며, 집전체가 애노드 집전체인 구리 박막인 경우는 산 수용액, 예를 들어 2M HCl 수용액을 사용하여 세정한다. 여기에서 상기 집전체는 천공 메탈 박막(perforated metal foil) 또는 금속 강망 박막(extended metal foil)중 어느 하나로 이루어진다.

이어서, 산 또는 알칼리 수용액으로 세정된 집전체를 증류수로 세척한 다음, 아세톤 등과 같은 유기용매를 이용하여 더 세척한다. 이와 같이 세정된 집전체를 건조한다. 이 때 건조방법은 특별히 한정되지는 않으나, 공기를 이용하여 건조하는 것이 통상적이다.

이와 별도로, 표면 처리 조성물의 총중량을 기준으로 하여 0.5 내지 2중량%의 도전제, 1 내지 5중량%의 결합제, 0.5 내지 2중량%의 분산제 및 그 나머지의 용매를 혼합하여 표면 처리 조성물을 준비한다. 여기에서 상기 각 성분들의 혼합과정은 볼밀(ball-mill)에서 이루어지는 것이 보다 효과적이다.

그리고 나서, 얻어진 표면 처리 조성물을 상기 건조된 캐소드 집전체와 애노드 집전체의 양 면에 각각 코팅한 다음, 이를 열처리함으로써 양 면에 표면 처리막이 형성된 집전체가 완성된다. 여기에서 표면 처리 조성물의 코팅방법은 특별히 한정되지는 않으나, 스프레이 코팅법을 사용한다.

상기 열처리과정은 열풍기 또는 램프를 이용하여 100 내지 200℃ 범위를 유지하도록 한다. 이 때 열처리온도가 200℃를 초과하는 경우에는 집전체로서 구리 박막을 사용하는 경우에는 구리 박막이 연성이 생기므로 바람직하지 못하다.

상술한 과정에 따라 얻어진 캐소드 집전체와 애노드 집전체 상에 각각의 활물질 조성물을 직접적으로 코팅하거나 캐스팅하여 캐소드와 애노드를 제조한다. 이렇게 얻어진 캐소드와 애노드에 세퍼레이터를 개재한 다음, 실리콘 고무 재질 또는 스테인레스 핫 롤로 라미네이팅한다. 이어서, 상기 결과물을 활성화공정, 탭용접공정 및 패키징공정을 거침으로써 리튬 이온 전지 또는 리튬 이온 폴리머 전지를 완성한다.

이하, 본 발명을 하기 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 실시예로만 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

캐소드 집전체인 두께가 20 μm 인 알루미늄 호일 표면을 다음과 같이 정제하였다. 알루미늄 호일을 먼저 5% 수산화나트륨 수용액에 15초동안 담근 다음, 이를 증류수로 세척하였다. 이후, 아세톤으로 세척한 다음, 에어 드라이하였다.

이와 별도로, 아세틸 아세톤 2g과 에탄올 272g에 지르코늄 n-부톡사이드 4g, 산화주석 2g을 부가한 다음, 이를 1시간동안 혼합하여 표면처리 조성물을 준비하였다. 이 표면 처리 조성물을 상기 과정을 거친 알루미늄 박막 상부에 1-2 μ m의 두께로 스프레이 코팅한 다음, 열풍기를 이용하여 약 150 $^{\circ}$ C에서 건조함으로써 캐소드 집전체의 표면처리를 실시하였다.

한편, 애노드 집전체인 구리 박막을 2M HCl 수용액에 5초동안 담금 다음, 증류수로 세척하였다. 이어서, 이를 아세톤으로 세척한 다음, 에어드라이하였다.

그 후, 캐소드의 경우와 마찬가지로 구리 박막상에 상기 표면 처리 조성물을 1-2 μ m의 두께로 스프레이 코팅한 다음, 열풍기를 이용하여 약 150 $^{\circ}$ C에서 건조함으로써 애노드 집전체의 표면처리를 실시하였다.

표면처리된 알루미늄 박막과 구리 박막 상부에, 캐소드 활물질 조성물과 애노드 활물질 조성물을 각각 캐스팅한 다음, 건조하여 캐소드와 애노드를 제조하였다. 여기에서 캐소드 활물질 조성물은 LiMn_2O_4 1000g과 카본블랙 50g을 혼합한 다음, 여기에 폴리비닐리덴플루오라이드 123g, NMP 500g, 아세톤 700g 및 디부틸프탈산 230g의 혼합물을 부가하여 충분히 혼합하여 제조하였다. 그리고 애노드 활물질 조성물은 그래파이트 1000g과 폴리비닐리덴플루오라이드 120g, NMP 500g, 아세톤 700g을 충분히 혼합하여 제조하였다.

그 후, 얻어진 캐소드, 애노드 및 고분자 전해질을 스테인레스 핫 롤(stainless hot roll)을 이용하여 라미네이팅하였다. 이어서, 상기 결과물에 유기 전해액을 함침시키고 활성화공정, 탭용접공정 및 패키징 공정을 거침으로써 리튬 이온 폴리머 전지를 완성하였다.

실시예 2

표면처리 조성물 제조시 산화주석 대신 ITO가 사용된 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법에 따라 실시하였다.

비교예

두께 20 μ m의 알루미늄 박막을 적당한 크기로 자른 다음, 그 표면을 세척하였다. 여기에서 알루미늄 박막 표면의 세척 방법은 먼저 알루미늄 박막을 5% NaOH 수용액에 15초동안 담근 다음, 증류수와 아세톤으로 순차적으로 세척하는 것이다. 그리고 나서, 공기를 이용하여 건조하였다.

세정된 알루미늄 박막에 표면 처리 조성물을 두께 10 내지 15 μ m 두께로 스프레이 코팅하였다. 여기에서 표면처리 조성물은 폴리비닐알콜 10g, SP 블랙 5g, 계면활성제(triton, Aldrich사) 0.2g를 볼밀에서 1시간동안 혼합한 다음, 여기에 메탄올 50g과 증류수 50g을 부가하여 제조하였다.

이와 별도로, 두께 20 μ m의 구리 박막을 적당한 크기로 자른 다음, 그 표면을 세척하였다. 여기에서 구리 박막의 표면 세척 방법은 먼저 알루미늄 박막을 2M HCl 수용액에 5초동안 담근 다음, 증류수와 아세톤으로 순차적으로 세척하는 것이다. 그리고 나서, 공기를 이용하여 건조하였다.

상술한 방법에 따라 세정된 구리 박막에 표면 처리 조성물을 두께 10 내지 15 μ m 두께로 스프레이 코팅하였다.

표면처리된 알루미늄 박막과 구리 박막 상부에, 캐소드 활물질 조성물과 애노드 활물질 조성물을 각각 캐스팅한 다음, 건조하여 캐소드와 애노드를 제조하였다. 여기에서 캐소드 활물질 조성물은 LiMn_2O_4 1000g과 카본블랙 50g을 혼합한 다음, 여기에 폴리비닐렌플루오라이드 123g, NMP 500g, 아세톤 700g 및 디부틸프탈산 230g의 혼합물을 부가하여 충분히 혼합하여 제조하였다. 그리고 애노드 활물질 조성물은 그래파이트 1000g과 폴리비닐렌플루오라이드 120g, NMP 500g, 아세톤 700g을 충분히 혼합하여 제조하였다.

그 후, 얻어진 캐소드, 애노드 및 고분자 고체 전해질을 스테인레스 핫 롤(stainless hot roll)을 이용하여 라미네이팅하였다. 이어서, 상기 결과물에 유기 전해액을 함침시키고 활성화공정, 탭용접공정 및 패키징 공정을 거침으로써 리튬 이온 폴리머 전지를 완성하였다.

상기 실시예 1-2 및 비교예에 따라 제조된 리튬 이온 폴리머 전지의 이온전도도, 고율 특성 및 수명 특성을 측정하였다.

측정 결과, 실시예 1-2에 따라 제조된 리튬 이온 폴리머 전지는 비교예의 경우에 비하여 이온전도도와 고율 특성이 우수함을 알 수 있었다. 이는 집전체의 양 면 상부에 도전성이 우수한 산화주석층을 형성함으로써 극판간의 계면저항이 감소되었기 때문이다. 또한, 실시예 1-2의 리튬 이온 폴리머 전지는 집전체에 대한 활물질층의 결합력이 향상됨으로써 전지 수명이 개선되었다.

한편, 상기 실시예 1-2과 비교예에 따라 제조된 리튬 이온 폴리머 전지의 중량당 에너지 밀도를 조사하였다.

그 결과, 실시예 1-2에 따라 제조된 리튬 이온 폴리머 전지는 비교예의 경우에 비하여 중량 에너지 밀도가 30% 이상 향상되었다. 이는 상술한 바와 같이 실시예 1-2에 따른 표면처리막의 두께가 1-2 μm 로서 비교예의 경우(표면처리막의 두께: 10-15 μm)에 비하여 매우 감소하고, 이로써 상대적으로 캐소드와 애노드의 극판 용량이 높아지기 때문이다.

발명의 효과

본 발명에 따르면, 도전성이 우수한 금속 산화물을 집전체 표면에 코팅함으로써 집전체와 활물질층간의 계면저항이 감소하여 이온전도도와 고율 특성이 향상되고, 집전체와 활물질층간의 결합력이 증가하여 전지 수명이 향상된다. 이밖에도 집전체 표면에 형성된 도전막의 두께가 감소되어 상대적으로 캐소드 및 애노드 극판의 용량을 증가시킴으로써 중량당 에너지 밀도와 체적 에너지 밀도가 향상된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

도전제, 결합제, 분산제 및 용매를 포함하는 리튬 2차전지용 전극 집전체의 표면처리 조성물에 있어서,

상기 도전제가 산화주석, 인듐이 도핑된 산화주석, 산화티탄 및 산화안티몬으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 산화물이고,

그 함량이 조성물의 총중량을 기준으로 하여 0.5 내지 2중량%이고,

상기 분산제가 아세틸 아세톤이고, 상기 분산제의 함량이 조성물의 총중량을 기준으로 하여 0.5 내지 2중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 전극 집전체의 표면처리 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 결합제가 $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$ 및 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ (단, R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기임)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상이고,

그 함량이 조성물의 총중량을 기준으로 하여 1 내지 5중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 전극 집전체의 표면처리 조성물.

청구항 3.

삭제

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 용매가 알콜, 증류수 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 전극 집전체의 표면처리 조성물.

청구항 5.

- (a) 전극 집전체를 산 또는 염기 수용액으로 세정하고, 증류수와 유기용매로 세척한 다음, 건조하는 단계;
- (b) 세정된 집전체상에, 산화주석, 산화인듐주석(indium tin oxide), 산화티탄 및 산화안티몬으로 이루어진 균으로부터 선택된 하나 이상의 도전제, 결합제, 분산제 및 용매를 포함하는 표면처리 조성물을 코팅하는 단계; 및
- (c) 상기 결과물을 100 내지 200℃에서 열처리하는 단계를 포함하고,

상기 분산제가 아세틸 아세톤이고, 상기 분산제의 함량이 조성물의 총중량을 기준으로 하여 0.5 내지 2중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 전극 집전체의 표면처리 방법.

청구항 6.

제5항에 있어서, 상기 도전제의 함량이 조성물의 총중량을 기준으로 하여 0.5 내지 2중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 전극 집전체의 표면처리 방법.

청구항 7.

삭제

청구항 8.

제5항에 있어서, 상기 결합제가 $\text{Si}(\text{OR})_4$, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, $\text{Sn}(\text{OR})_4$ 및 $\text{Zr}(\text{OR})_4$ (단, R은 탄소수 1 내지 4의 알킬기임)로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 하나 이상이고, 그 함량이 조성물의 총중량을 기준으로 하여 1 내지 5중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 전극 집전체의 표면처리 방법.

청구항 9.

제5항에 있어서, 상기 용매가 알콜, 증류수 또는 그 혼합물인 것을 특징으로 하는 리튬 2차전지용 전극 집전체의 표면처리 방법.