



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월28일
 (11) 등록번호 10-1752032
 (24) 등록일자 2017년06월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 HO1M 4/70 (2006.01) HO1M 4/131 (2010.01)
 HO1M 4/136 (2010.01) HO1M 4/1391 (2010.01)
 HO1M 4/66 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7012886
 (22) 출원일자(국제) 2011년11월04일
 심사청구일자 2016년08월23일
 (85) 번역문제출일자 2013년05월20일
 (65) 공개번호 10-2013-0143057
 (43) 공개일자 2013년12월30일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2011/075473
 (87) 국제공개번호 WO 2012/063740
 국제공개일자 2012년05월18일

(30) 우선권주장
 JP-P-2010-253037 2010년11월11일 일본(JP)
 JP-P-2010-273955 2010년12월08일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌
 KR1019990083211 A*
 JP20000003835 A*
 KR1020000010214 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
맥크 가부시기가이샤
 일본국 효고켄 아마가사키시 크이세 미나미심마치
 3쵸메 4방 1고

(72) 발명자
아키야마, 다이사쿠
 일본, 6600832 효고, 아마가사키-시, 히가시하츠
 시마-초 1, 씨/오 맥크 컴패니 엘티디.
이시다, 테루카즈
 일본, 6600832 효고, 아마가사키-시, 히가시하츠
 시마-초 1, 씨/오 맥크 컴패니 엘티디.
 (뒷면에 계속)

(74) 대리인
허용록

전체 청구항 수 : 총 11 항

심사관 : 김유희

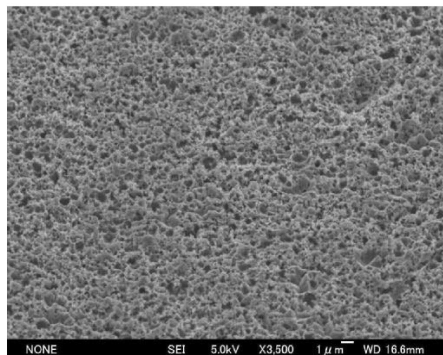
(54) 발명의 명칭 **비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법 및 비수전해질 이차전지용 캐소드의 제조 방법**

(57) 요약

활물질과 집전체 사이의 전자 전도성을 향상시킬 수 있는 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법과 비수전해질 이차전지용 캐소드의 제조 방법을 제공한다.

본 발명의 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법은, 알루미늄계 집전 기재의 표면을 에칭제에 의해 조화 처리하는 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법이고, 상기 에칭제가, 알칼리원과 양성 금속 이온을 포함하는 알칼리 수용액계 에칭제, 및 제2철 이온원과 제2구리 이온원과 망간 이온원과 무기산을 포함하는 제2철 이온 수용액계 에칭제에서 선택되는 일종 이상인 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도3



(72) 발명자

다카하시, 마사루

일본, 6600832 호고, 아мага사키-시, 히가시하츠시
마-초 1, 씨/오 맥크 컴패니 엘티디.

야구마, 노리코

일본, 6600832 호고, 아мага사키-시, 히가시하츠시
마-초 1, 씨/오 맥크 컴패니 엘티디.

오구시, 료

일본, 6600832 호고, 아мага사키-시, 히가시하츠시
마-초 1, 씨/오 맥크 컴패니 엘티디.

데구치, 유카리

일본, 6600832 호고, 아мага사키-시, 히가시하츠시
마-초 1, 씨/오 맥크 컴패니 엘티디.

명세서

청구범위

청구항 1

알루미늄계 집전 기재(基材)의 표면을 에칭제에 의해 조화 처리하는 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법으로,

상기 에칭제가, 알칼리원과 양성 금속 이온과 티오 화합물을 포함하는 알칼리 수용액계 에칭제, 및 제2철 이온원과 제2구리 이온원과 망간 이온원과 무기산을 포함하는 제2철 이온 수용액계 에칭제에서 선택되는 일종 이상인 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 에칭제가, 상기 알칼리 수용액계 에칭제인 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 알칼리 수용액계 에칭제 중의 상기 티오 화합물의 함유량이 0.05~25.0중량%인 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 티오 화합물이, 티오황산 이온 및 탄소수 1~7의 티오 화합물에서 선택되는 일종 이상인 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 알칼리 수용액계 에칭제가, 질산 이온을 더 포함하는 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 알루미늄계 집전 기재의 표면을 상기 알칼리 수용액계 에칭제로 조화 처리한 후, 질산 수용액, 황산 수용액, 및 황산과 과산화수소를 함유하는 수용액에서 선택되는 일종 이상의 수용액으로 조화면(粗化面)을 처리하는 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 알루미늄계 집전 기재의 표면을 상기 알칼리 수용액계 에칭제로 조화 처리한 후, 할로젠화수소산, 및 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속에서 선택되는 1종 이상의 금속의 수산화물을 포함하는 알칼리성 수용액에서 선택되는 일종 이상의 수용액으로 조화면을 처리하는 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 알루미늄계 집전 기재의 표면을 조화 처리할 때의 깊이 방향의 예칭량이 0.1~3.0 μ m인 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법.

청구항 10

알루미늄계 캐소드 집전체 상에 활물질층을 형성하는 비수전해질 이차전지용 캐소드의 제조 방법으로,

상기 알루미늄계 캐소드 집전체는, 제1항에 기재된 제조 방법에 의해 얻어진 캐소드 집전체이고,

상기 캐소드 집전체의 조화 처리한 표면 상에 상기 활물질층을 형성하는 비수전해질 이차전지용 캐소드의 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 활물질층이, 리튬 함유 천이 금속 화합물을 포함하는 비수전해질 이차전지용 캐소드의 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 리튬 함유 천이 금속 화합물이, 인산철리튬인 비수전해질 이차전지용 캐소드의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 리튬이온 이차전지 등의 비수전해질 이차전지에 사용되는 캐소드 집전체의 제조 방법 및 캐소드의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비수전해질 이차전지는, 중부하 방전을 견디고, 충전에 의한 반복 사용이 가능하기 때문에 포터블용 전원으로서는 휴대전화, 랩톱컴퓨터 등의 다양한 전자기기에 사용되고 있다. 이들 전자기기의 소형화 및 경량화가 빠르게 실현됨에 따라, 포터블용 전원으로서는 비수전해질 이차전지에 대해서도, 진일보의 소형화, 경량화 및 고에너지 밀도화의 요구가 높아지고 있다.

[0003] 또한 최근, 석유 자원의 가격 상승, 국제적인 지구환경 보호운동의 고조를 배경으로 하여, 전기자동차, 하이브리드 자동차, 연료전지 자동차 등이 주목받고 있고, 그 일부가 실용화되어 있다. 이들의 구동 시스템에는, 보조용 전원 등으로서 이차전지가 불가결하고, 특히 자동차의 급발진 및 급가속에 대응할 수 있는 고�출력 이차전지가 기대되고 있다. 이와 같은 배경에서, 이차전지 중에서 가장 에너지 밀도가 높으면서 고풍력을 발휘할 수 있는 비수전해질 이차전지가 유망시 되고 있다.

[0004] 이와 같은 요구를 충족할 수 있는 비수전해질 이차전지 중에서도, 특히 리튬이온 이차전지는, 높은 에너지 밀도를 얻을 수 있기 때문에 널리 사용되고, 시장도 현저하게 성장되어 있다.

[0005] 리튬이온 이차전지의 캐소드(cathode)는, 통상, 알루미늄 등으로 이루어지는 집전체 상에, 리튬코발트 산화물, 리튬니켈 산화물, 리튬망간 산화물, 리튬철 산화물, 인산철리튬 등의 리튬 함유 천이 금속 화합물을 포함하는 활물질층을 형성하여 얻어진다. 예를 들면, 하기의 특허문헌 1에는, 충방전에 따른 활물질의 팽창 수축 등에 의해 활물질과 집전체의 계면의 밀착성이 악화되는 것을 방지하기 위해, 집전체 표면을 염산 중에서 캐소드 산화하여 조화한 후, 그 조화면에 활물질층을 형성하는 캐소드의 제조 방법이 기재되어 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 일본국 공개특허공보 2008-210564호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 하지만, 종래의 캐소드의 제조 방법에서는, 활물질과 집전체 사이의 전자 전도성의 향상이 곤란한 것이 본 발명자들의 검토에 의해 판명되었다.

[0008] 본 발명은, 상기와 같은 종래의 문제점들을 해결하기 위하여, 활물질과 집전체 사이의 전자 전도성을 향상시킬 수 있는 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법과 비수전해질 이차전지용 캐소드의 제조 방법을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법은, 알루미늄계 집전 기재의 표면을 에칭제에 의해 조화 처리(roughening treatment)하는 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법이고, 상기 에칭제가, 알칼리원과 양성 금속 이온을 포함하는 알칼리 수용액계 에칭제, 및 제2철 이온원과 제2구리 이온원과 망간 이온원과 무기산을 포함하는 제2철 이온 수용액계 에칭제에서 선택되는 일종 이상인 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법이다.

[0010] 본 발명의 비수전해질 이차전지용 캐소드의 제조 방법은, 알루미늄계 캐소드 집전체 상에 활물질층을 형성하는 비수전해질 이차전지용 캐소드의 제조 방법이고, 상기 알루미늄계 캐소드 집전체가, 상기 본 발명의 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법에 의해 얻어진 캐소드 집전체이고, 상기 캐소드 집전체의 조화 처리한 표면 상에 상기 활물질층을 형성하는 비수전해질 이차전지용 캐소드의 제조 방법이다.

[0011] 또한, 상기 본 발명에 있어서의 "알루미늄"은, 알루미늄으로 이루어지는 것이어도 좋고, 알루미늄 합금으로 이루어지는 것이어도 좋다. 또한, 본 명세서에 있어서 "알루미늄"은, 알루미늄 또는 알루미늄 합금을 가리킨다.

발명의 효과

[0012] 본 발명의 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체의 제조 방법 및 비수전해질 이차전지용 캐소드의 제조 방법에 의하면, 특정의 에칭제로 알루미늄계 집전 기재의 표면을 조화 처리하기 때문에, 집전체와 활물질의 접촉 면적이 증가하는 것에 의해, 활물질과 집전체 사이의 전자 전도성을 향상시킬 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013] 도 1은 실시예 1의 집전체의 조화면을, 배율: 3500배, 촬영 각도: 45° 의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 2는 실시예 2의 집전체의 조화면을, 배율: 3500배, 촬영 각도: 45° 의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 3은 실시예 3의 집전체의 조화면을, 배율: 3500배, 촬영 각도: 45° 의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 4는 실시예 3의 집전체의 조화면을, 배율: 10000배, 촬영 각도: 바로 위의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 5는 실시예 3의 집전체의 단면을, 배율: 3500배의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 6은 실시예 4의 집전체의 조화면을, 배율: 3500배, 촬영 각도: 45° 의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 7은 실시예 5의 집전체의 조화면을, 배율: 3500배, 촬영 각도: 45° 의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 8은 비교예 1의 집전체 표면을, 배율: 3500배, 촬영 각도: 45° 의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진

이다.

도 9는 비교예 2의 집전체의 조화면을, 배율: 3500배, 촬영 각도: 45° 의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 10은 비교예 3의 집전체의 조화면을, 배율: 3500배, 촬영 각도: 45° 의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 11은 실시예 12의 집전체의 조화면을, 배율: 3500배, 촬영 각도: 45° 의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 12는 실시예 12의 집전체의 조화면을, 배율: 10000배, 촬영 각도: 바로 위의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 13은 실시예 12의 집전체의 단면을, 배율: 3500배의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 14는 실시예 13의 집전체의 조화면을, 배율: 3500배, 촬영 각도: 45° 의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 15는 실시예 13의 집전체의 조화면을, 배율: 10000배, 촬영 각도: 바로 위의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

도 16은 실시예 13의 집전체의 단면을, 배율: 3500배의 조건으로 촬영한 주사형 전자현미경 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0014] [알루미늄계 집전 기재]

[0015] 본 발명에 사용할 수 있는 알루미늄계 집전 기재(이하, 그냥 "기재(基材)"라고도 한다)는, 비수전해질 이차전지의 캐소드에 사용할 수 있는 한, 특히 한정되지 않고, 다양한 형상인 것을 사용할 수 있다. 예를 들면, 박막 형상, 익스팬디드 메탈(expanded metal) 형상, 펀칭 메탈 형상, 발포 메탈 형상, 메쉬 형상 등 형상의 기재를 사용할 수 있고, 균일한 조화면을 형성하는 관점에서는, 박막 형상의 기재가 바람직하다. 또한, 본 발명에 사용할 수 있는 기재의 두께는, 충분한 강도를 얻는 관점에서 10 μ m 이상이 바람직하고, 15 μ m 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 활물질의 충전량을 향상시키는 관점에서, 50 μ m 이하가 바람직하고, 30 μ m 이하가 더욱 바람직하다.

[0016] [에칭제]

[0017] 본 발명에서는, 기재를 조화 처리(roughening treatment)하는 에칭제로서, 상기 알칼리 수용액계 에칭제 및 상기 제2철 이온 수용액계 에칭제에서 선택되는 일종 이상을 사용한다. 본 발명에서는, 상기 특정의 에칭제로 알루미늄계 집전 기재의 표면을 조화 처리하기 때문에, 집전체와 활물질의 접촉 면적이 증가하고, 활물질과 집전체 사이의 전자 전도성을 향상시킬 수 있다. 전자 전도에 적합한 양호한 조화 형상을 얻는 관점에서는, 에칭제로서, 상기 알칼리 수용액계 에칭제를 사용하는 것이 바람직하다. 이하, 본 발명에 사용할 수 있는 에칭제의 각 성분에 대해 설명한다.

[0018] (알칼리 수용액계 에칭제)

[0019] 우선, 알칼리 수용액계 에칭제에 대해 설명한다. 알칼리 수용액계 에칭제는, 알칼리원과 양성 금속 이온을 포함하고, 필요에 따라 티오 화합물, 산화제, 각종 첨가제 등을 포함할 수 있다.

[0020] <알칼리원>

[0021] 알칼리원으로서, 특히 한정되지 않지만, 알루미늄의 용해성의 관점 및 비용 저감의 관점에서, NaOH, KOH가 바람직하다. 알칼리원의 함유량은, 양호한 조화 형상을 얻는 관점에서, 수산화물 이온으로서 0.60중량% 이상인 것이 바람직하고, 1.45중량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2.50중량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 적절한 조화 처리 속도를 얻는 관점에서, 알칼리원의 함유량은, 수산화물 이온으로서 22.80중량% 이하인 것이 바람직하고, 16.30중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 12.25중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0022] <양성 금속 이온>

[0023] 양성 금속 이온으로서, Al이온 이외이면 특히 한정되지 않고, Zn이온, Pb이온, Sn이온, Sb이온, Cd이온 등을 예시할 수 있고, 전자 전도에 적합한 양호한 조화 형상을 얻는 관점 및 환경부하를 줄이는 관점에서 Zn이온, Sn

이온이 바람직하고, Zn이온이 더욱 바람직하다. 양성 금속 이온의 함유량은, 전자 전도에 적합한 양호한 조화 형상을 얻는 관점에서, 0.2중량% 이상인 것이 바람직하고, 0.5중량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 1.0중량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 적절한 조화 처리 속도를 얻는 관점에서, 양성 금속 이온의 함유량은, 6.0중량% 이하인 것이 바람직하고, 4.4중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 3.5중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0024] 양성 금속 이온은, 양성 금속 이온원을 배합하는 것에 의해, 알칼리 수용액계 에칭제 중에 함유시킬 수 있다. 양성 금속 이온원의 예로서는, Zn이온원의 경우에는, 질산 아연, 붕산 아연, 염화아연, 황산 아연, 브롬화아연, 염기성 탄산 아연, 산화아연, 황화아연 등을 들 수 있다. 또한, Sn이온원의 경우에는, 염화 주석(IV), 염화 주석(II), 아세트산 주석(II), 브롬화 주석(II), 이인산 주석(II), 옥살산 주석(II), 산화 주석(II), 옥화 주석(II), 황산 주석(II), 황화 주석(IV), 스테아린산 주석(II) 등을 들 수 있다.

[0025] <티오 화합물>

[0026] 본 발명에 사용할 수 있는 알칼리 수용액계 에칭제에는, 치밀한 조화 처리를 하는 것에 의해, 전자 전도에 적합한 양호한 조화 형상을 얻는 관점에서 티오 화합물을 배합해도 좋다. 티오 화합물을 배합하는 경우, 동일한 관점에서, 티오 화합물의 함유량은, 0.05중량% 이상인 것이 바람직하고, 0.1중량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 0.2중량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 동일한 관점에서, 티오 화합물의 함유량은, 25.0중량% 이하인 것이 바람직하고, 20.0중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 15.0중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0027] 티오 화합물로서는, 특히 한정되지 않지만, 전자 전도에 적합한 양호한 조화 형상을 얻는 관점에서, 티오황산 이온 및 탄소수 1~7의 티오 화합물에서 선택되는 일종 이상인 것이 바람직하고, 티오황산 이온 및 탄소수 1~3의 티오 화합물에서 선택되는 일종 이상인 것이 더욱 바람직하다. 이 중, 티오황산 이온 등의 이온은, 그 이온원을 배합하는 것에 의해, 알칼리 수용액계 에칭제 중에 함유시킬 수 있다.

[0028] 상기 탄소수 1~7의 티오 화합물로서는, 티오요소(탄소수 1), 티오글리콜산 암모늄(탄소수 2), 티오글리콜산(탄소수 2), 티오글리세린(탄소수 3), L-티오프롤린(탄소수 4), 디티오디글리콜산(탄소수 4), β, β'-티오디프로피온산(탄소수 5), N,N-디에틸디티오카르바미산나트륨·3수화물(탄소수 5), 3,3'-디티오디프로피온산(탄소수 6), 3,3'-디티오디프로판올(탄소수 6), o-티오크레졸(탄소수 7), p- 티오크레졸(탄소수 7) 등을 들 수 있다.

[0029] <산화제>

[0030] 본 발명에 사용할 수 있는 알칼리 수용액계 에칭제에는, 알루미늄의 조화 처리 중에 알루미늄과의 치환 반응으로 기재 표면 상에 석출하는 양성 금속을 재용해시키기 위해, 산화제를 배합해도 좋다. 산화제를 배합하는 경우, 산화제의 함유량은, 양성 금속의 재용해성의 관점에서, 0.5중량% 이상인 것이 바람직하고, 1.0중량% 이상인 것이 더욱 바람직하고, 2.0중량% 이상인 것이 특히 바람직하다. 또한, 전자 전도에 적합한 양호한 조화 형상을 얻는 관점에서, 산화제의 함유량은, 10.0중량% 이하인 것이 바람직하고, 8.4중량% 이하인 것이 더욱 바람직하고, 6.0중량% 이하인 것이 특히 바람직하다.

[0031] 상기 산화제로서는 아염소산, 차아염소산 등의 염소산 및 이들의 염, 과망간산염, 크롬산염, 중크롬산염, 세륨(IV)염 등의 산화성 금속염류, 니트로기 함유 화합물, 과산화수소, 과황산염 등의 과산화물, 질산 이온 등을 들 수 있다. 이 중에서도, 알칼리 수용액계 에칭제 중에서의 안정성의 관점에서, 질산 이온이 바람직하다.

[0032] 질산 이온은, 질산 이온원을 배합하는 것에 의해, 알칼리 수용액계 에칭제 중에 함유시킬 수 있다. 질산 이온원의 예로서는, 질산, 질산 나트륨, 질산 칼륨, 질산 바륨, 질산 칼슘, 질산 암모늄, 질산 아연 등을 들 수 있다.

[0033] 본 발명에 사용할 수 있는 알칼리 수용액계 에칭제에는, 지문 등의 표면 오염물에 의한 조화의 얼룩을 방지하기 위해 계면활성제를 첨가해도 좋고, 필요에 따라 다른 첨가제를 첨가해도 좋다. 다른 첨가제로서는, 알루미늄의 용해에 따른 슬러지 발생을 억제하기 위한 첨가제, 예를 들면 모노에탄올아민, 디에탄올아민, 트리에탄올아민 등의 알칸올아민, 이미다졸 등의 아졸류, 구연산, 말산, 글루콘산 등의 옥시카르복실산 및 이들의 염 등을 예시할 수 있다. 이들 이외의 성분을 첨가하는 경우, 그 함유량은, 0.1~5중량% 정도인 것이 바람직하다.

[0034] 본 발명에 사용할 수 있는 알칼리 수용액계 에칭제는, 상기한 각 성분을 이온 교환수 등에 용해시키는 것에 의해 용이하게 조제할 수 있다.

[0035] (제2철 이온 수용액계 에칭제)

[0036] 다음으로, 제2철 이온 수용액계 에칭제에 대해 설명한다. 제2철 이온 수용액계 에칭제는, 제2철 이온원과 제2구리 이온원과 망간 이온원과 무기산을 포함하고, 필요에 따라 각종 첨가제 등을 포함할 수 있다.

- [0037] <제2철 이온원>
- [0038] 본 발명에 사용할 수 있는 제2철 이온 수용액계 에칭제에 있어서의 제2철 이온원은, 알루미늄을 산화하는 성분이다. 상기 제2철 이온원으로서, 질산 제2철, 황산 제2철, 염화 제2철 등을 들 수 있다. 상기 제2철 이온원 중에서는, 염화 제2철이 용해성에 우수하고, 저렴한 점에서 바람직하다.
- [0039] 상기 제2철 이온원의 함유량은, 철 이온으로서 1.5~9.0중량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 2.5~7.0중량%, 특히 바람직하게는 4.0~6.0중량%이다. 상기 함유량이 1.5중량% 이상이면, 알루미늄의 조화 속도(용해 속도)의 저하를 방지할 수 있다. 한편, 상기 함유량이 9.0중량% 이하이면, 조화 속도를 적정하게 유지할 수 있기 때문에, 균일한 조화가 가능해진다.
- [0040] <제2구리 이온원>
- [0041] 본 발명에 사용할 수 있는 제2철 이온 수용액계 에칭제에 있어서의 제2구리 이온원은, 처리 전의 기재 표면에 형성되어 있는 산화막을 신속히 제거하기 위한 성분이다. 상기 제2구리 이온원으로서, 황산 제2구리, 염화 제2구리, 질산 제2구리, 수산화 제2구리 등을 들 수 있다. 상기 제2구리 이온원 중에서는, 황산 제2구리가 저렴한 점에서 바람직하다.
- [0042] 제2구리 이온원의 함유량은, 구리 이온으로서 0.05~1.0중량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.10~0.8중량%, 특히 바람직하게는 0.15~0.4중량%이다. 상기 함유량이 0.05중량% 이상이면, 산화물층의 제거를 용이하게 할 수 있다. 한편, 상기 함유량이 1.0중량% 이하이면, 기재 표면에 있어서의 금속구리의 치환 석출을 방지할 수 있다.
- [0043] <망간 이온원>
- [0044] 본 발명에 사용할 수 있는 제2철 이온 수용액계 에칭제에 있어서의 망간 이온원은, 기재 표면을 얼룩 없이 균일하게 조화하기 위한 성분이다. 상기 망간 이온원으로서, 황산 망간, 염화 망간, 아세트산 망간, 불화 망간, 질산 망간 등을 들 수 있다. 상기 망간 이온원 중에서는, 황산 망간이나 염화 망간이 저렴한 등의 점에서 바람직하다.
- [0045] 망간 이온원의 함유량은, 망간 이온으로서 0.02~1.5중량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 0.06~0.6중량%, 특히 바람직하게는 0.10~0.5중량%이다. 상기 함유량이 0.02중량% 이상이면, 망간 이온원을 첨가하는 효과를 충분히 발휘시킬 수 있다. 한편, 상기 함유량이 1.5중량% 이하이면, 비용 저감이 용이해진다.
- [0046] <무기산>
- [0047] 본 발명에 사용할 수 있는 제2철 이온 수용액계 에칭제에 있어서의 무기산은, 제2철 이온에 의해 산화된 알루미늄을 용해시키는 성분이다. 상기 무기산으로서, 염산, 황산, 질산, 인산, 과염소산, 설파민산(sulfamic acid) 등을 들 수 있다. 상기 무기산 중에서는, 약취가 거의 없고, 저렴한 점에서 황산이 바람직하다.
- [0048] 상기 무기산의 함유량은, 5~30중량%인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 7~25중량%, 특히 바람직하게는 12~18중량%이다. 상기 함유량이 5중량% 이상이면, 알루미늄의 조화 속도(용해 속도)의 저하를 방지할 수 있다. 한편, 상기 함유량이 30중량% 이하이면, 액체 온도가 저하되었을 때의 알루미늄염의 결정 석출을 방지할 수 있기 때문에, 작업성을 향상시킬 수 있다.
- [0049] 본 발명에 사용할 수 있는 제2철 이온 수용액계 에칭제에는, 지문 등의 표면 오염물에 의한 조화의 얼룩을 방지하기 위해 계면활성제를 첨가해도 좋고, 필요에 따라 다른 첨가제를 첨가해도 좋다.
- [0050] 본 발명의 제2철 이온 수용액계 에칭제는, 상기한 각 성분을 이온 교환수 등에 용해시키는 것에 의해 용이하게 조제할 수 있다.
- [0051] 다음으로, 상술한 에칭제를 사용하여 기재의 표면을 조화 처리하는 방법을 설명한다. 우선, 알칼리 수용액계 에칭제를 사용하는 경우에 대해 설명한다.
- [0052] 알칼리 수용액계 에칭제를 사용하여 조화 처리할 때, 처리 대상물인 기재 표면에 기계유 등의 현저한 오염이 있는 경우에는, 탈지를 한 후, 상기 알칼리 수용액계 에칭제에 의한 조화 처리를 하면 좋다. 조화 처리 방법으로는, 침지, 스프레이 등에 의한 처리 방법을 들 수 있다. 처리 온도는 20~40℃가 바람직하고, 처리 시간은 10~300초 정도가 바람직하다. 상기 처리 후에는, 통상 수세, 건조가 진행된다.
- [0053] 본 발명에서는, 알칼리 수용액계 에칭제를 사용하여 조화 처리한 후에, 석출한 양성 금속의 제거를 목적으로 하

여 조화면을 산세정하는 것이 바람직하다. 산세정에 사용하는 산은 양성 금속을 용해할 수 있는 것이면 특히 한정되지 않지만, 특히, 질산 수용액, 황산 수용액, 및 황산과 과산화수소를 함유하는 수용액에서 선택되는 일종 이상의 수용액으로 조화면을 처리하는 것이 바람직하다. 기재 표면에 석출한 양성 금속의 제거와, 기재 표면의 재부동태화를 동시에 진행할 수 있기 때문에, 높은 전위에 대한 내산화성을 향상시킬 수 있기 때문이다. 상기 수용액의 처리로서는, 침지, 스프레이 등에 의한 처리를 들 수 있다. 처리 온도는 20~40℃가 바람직하고, 처리 시간은 5~40초 정도가 바람직하다. 상기 처리 후에는, 통상 수세, 건조가 진행된다.

[0054] 질산 수용액을 사용하는 경우에는, 양성 금속의 제거 성능과 알루미늄에 대한 부식성의 관점에서 질산의 농도가 5~65중량%인 것이 바람직하고, 25~45중량%인 것이 더욱 바람직하다. 황산 수용액을 사용하는 경우에는, 양성 금속의 제거 성능과 알루미늄에 대한 부식성의 관점에서 황산의 농도가 5~60중량%인 것이 바람직하고, 20~40중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0055] 황산과 과산화수소를 함유하는 수용액을 사용하는 경우에는, 양성 금속의 제거 성능과 알루미늄에 대한 부식성의 관점에서 황산의 농도가 5~60중량%인 것이 바람직하고, 20~40중량%인 것이 더욱 바람직하다. 동일한 관점에서 과산화수소의 농도가 1~40중량%인 것이 바람직하고, 5~30중량%인 것이 더욱 바람직하다.

[0056] 본 발명에서는, 상술한 산세정, 특히, 질산 수용액, 황산 수용액, 및 황산과 과산화수소를 함유하는 수용액에서 선택되는 일종 이상의 수용액으로 조화면을 처리한 후, 그 처리면을 캐소드산화 처리(알루미이트 처리)를 더해도 좋다. 상기 캐소드산화 처리를 하면, 높은 전위에 대한 내산화성을 더욱 향상시킬 수 있다.

[0057] 또한, 본 발명에서는, 알칼리 수용액계 에칭제를 사용하여 조화 처리한 후에, 염산, 브롬화수소산 등의 할로젠화수소산이나, 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속에서 선택되는 1종 이상의 금속의 수산화물을 포함하는 알카리성 수용액을 사용하여 조화면을 세정해도 좋다. 할로젠화수소산이나 알카리성 수용액에 의해 조화면을 세정하면, 조화면이 약간 에칭되기 때문에, 조화면의 형상을 제어할 수 있다. 이에 의해, 사용하는 캐소드 활물질 입자의 크기나 형상에 적합한 조화면 형상을 형성할 수 있다. 더욱 깊은 요부를 구비하는 조화면을 형성하기 위해서는, 할로젠화수소산으로 처리하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 알카리성 수용액은, 양성 금속 이온을 포함하지 않는 수용액이다.

[0058] 상기 할로젠화수소산에 의해 세정하는 경우에는, 조화면의 형상을 용이하게 제어하는 관점에서, 할로젠화수소의 농도가 1~35중량%인 할로젠화수소산을 사용하는 것이 바람직하다. 할로젠화수소산으로서, 비용의 관점 및 취급성의 관점에서 염산이 바람직하다.

[0059] 상기 할로젠화수소산에 의해 세정하는 경우, 처리 방법으로서, 침지, 스프레이 등에 의한 처리를 들 수 있다. 처리 온도는 20~40℃가 바람직하고, 처리 시간은 5~300초 정도가 바람직하다. 상기 처리 후에는, 통상 수세, 건조가 진행된다.

[0060] 상기 알카리성 수용액에 의해 세정하는 경우에는, 조화면의 형상을 용이하게 제어하는 관점에서, 수산화물의 농도가 1~48중량%의 알카리성 수용액을 사용하는 것이 바람직하다. 수산화물로서는, 비용의 관점 및 취급성의 관점에서 수산화 칼륨, 수산화 나트륨이 바람직하다.

[0061] 상기 알카리성 수용액에 의해 세정하는 경우, 처리 방법으로서, 침지, 스프레이 등에 의한 처리를 들 수 있다. 처리 온도는 20~40℃가 바람직하고, 처리 시간은 5~300초 정도가 바람직하다. 상기 처리 후에는, 통상 수세, 건조가 진행된다. 또한, 상기 알카리성 수용액으로 조화면을 세정하는 경우에는, 세정 후의 조화면을 더욱 산세정하는 것이 바람직하다. 상기 알칼리 수용액계 에칭제의 처리에 의해 석출한 양성 금속의 제거를 할 수 있기 때문이다. 상기 산세정에 사용하는 산이나 처리 조건 등은, 상술한 양성 금속의 제거를 목적으로 하여 진행하는 산세정의 경우와 동일하다.

[0062] 다음으로, 제2철 이온 수용액계 에칭제를 사용하는 경우에 대해 설명한다. 제2철 이온 수용액계 에칭제를 사용하는 경우에도, 처리 대상물인 기재 표면에 기계유 등의 현저한 오염이 있는 경우에는, 탈지를 한 후, 상기 제2철 이온 수용액계 에칭제에 의한 조화 처리를 하면 좋다. 조화 처리 방법으로서, 침지, 스프레이 등에 의한 처리 방법을 들 수 있다. 처리 온도는 20~30℃가 바람직하고, 처리 시간은 10~300초 정도가 바람직하다. 상기 처리 후에는, 통상 수세, 건조가 진행된다.

[0063] 제2철 이온 수용액계 에칭제를 사용하여 조화 처리하면, 기재 표면의 요철이 너무 잘게 되는 경우가 있지만, 그러한 경우에는, 농도 1~5중량% 정도의 수산화 나트륨 수용액으로 너무 잘게 된 부분만을 용해시켜 제거하면 된다. 이 경우, 수산화 나트륨 수용액으로 처리한 후, 표면에 남는 스머(smud)을, 희질산으로 용해 제거하는 것이 바람직하다. 기재를 조화한 후의 제2철 이온 수용액계 에칭제는, 수산화 나트륨, 수산화 칼슘 등을 첨가하여 중

화하는 것에 의해 용해되어 있는 알루미늄을 용이하게 응집, 침전시킬 수 있기 때문에, 폐액처리가 용이하다.

- [0064] 상기 알칼리 수용액계 에칭제 또는 제2철 이온 수용액계 에칭제를 사용한 조화 처리에 의해, 기재 표면이 요철 형상으로 조화된다. 이때의 알루미늄의 깊이 방향의 에칭량(용해량)은, 용해한 알루미늄의 중량, 비중 및 표면적으로부터 산출한 경우, 0.1~3.0 μm 인 것이 바람직하고, 0.2~2.5 μm 인 것이 더욱 바람직하고, 0.5~2.0 μm 인 것이 특히 바람직하다. 에칭량이 상기 범위 내이면, 전자 전도에 적합한 양호한 조화 형상을 얻을 수 있다. 에칭량은, 처리 온도나 처리 시간 등에 의해 조절할 수 있다.
- [0065] 또한, 본 발명에서는, 상기 알칼리 수용액계 에칭제 또는 제2철 이온 수용액계 에칭제를 사용하여 기재를 조화 처리할 때, 기재 표면 전체면을 조화 처리해도 좋고, 활물질층이 형성되는 면만 부분적으로 조화 처리해도 좋다.
- [0066] 또한, 본 발명에서는, 상기 알칼리 수용액계 에칭제에 의한 처리와, 제2철 이온 수용액계 에칭제에 의한 처리를 병용해도 좋다. 이 경우의 처리의 순번은 한정되지 않는다. 또한, 본 발명의 효과를 저해하지 않는 범위에서, 기타 에칭제에 의한 습식 에칭이나, 각종 건식 에칭을 병용해도 좋다.
- [0067] 상술한 조화 처리에 의해 얻어진 비수전해질 이차전지용 캐소드 집전체(이하, 그냥 "집전체"이라고도 한다)는, 그 조화 처리한 표면 상에 활물질층을 형성하는 것에 의해, 비수전해질 이차전지용 캐소드(이하, 그냥 "캐소드"라고도 한다)가 얻어진다. 이하, 캐소드의 제조 방법의 일 실시형태에 대해, 리튬이온 이차전지용 캐소드를 예로 설명한다.
- [0068] 리튬이온 이차전지용 캐소드의 활물질층을 구성하는 활물질은, 리튬을 흡장/방출할 수 있는 기능이 있는 한 특히 제한은 없지만, 금속 칼코게나이드계의 캐소드재료를 예시할 수 있다. 구체적으로는, 리튬코발트 산화물, 리튬니켈 산화물, 리튬망간 산화물, 리튬철 산화물, 리튬 함유 니켈 코발트 복합 산화물(2원계 캐소드재료), 리튬 함유 니켈 망간 코발트 복합 산화물(3원계 캐소드재료), 혹은 인산철리튬이나 인산 망간 리튬 등의 리튬 함유 올리빈형 전이 금속 인산염 등의 리튬 함유 전이 금속 화합물; 이산화 망간 등의 전이 금속 화합물; 불화흑연 등의 탄소질 재료 등을 사용할 수 있다. 더욱 구체적으로는, LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 , LiFePO_4 , 및 이들의 비화학양론적(non-stoichiometric) 화합물 및 이들에 포함되는 전이 금속의 일부를 다른 전이 금속으로 치환한 전이 금속 화합물, MnO_2 , TiS_2 , FeS_2 , Nb_3S_4 , Mo_3S_4 , CoS_2 , V_2O_5 , P_2O_5 , CrO_3 , V_3O_3 , TeO_2 , GeO_2 등을 사용할 수 있다. 이들은 1종을 단독으로 이용해도 좋고, 2종 이상을 병용해도 좋다. 이 중에서도, 열적 안정성, 용량, 출력 특성에 우수한 관점에서, 리튬 함유 전이 금속 화합물이 바람직하다. 또한, 인산철리튬은, 기타 리튬 함유 전이 금속 화합물에 비해, 전자 전도 저항이 높지만, 본 발명의 방법으로 얻어진 집전체를 사용하면, 인산철리튬을 포함하는 활물질과 집전체 사이의 전자 전도성을 향상시킬 수 있다. 즉, 인산철리튬과 같은 전자 전도 저항이 높은 활물질을 사용해도, 본 발명에 의하면, 집전체와 활물질의 접촉 면적이 증가하기 때문에, 활물질과 집전체 사이의 전자 전도성을 향상시킬 수 있다.
- [0069] 활물질층의 구성 재료로서, 전기 전도체를 사용할 수도 있다. 전기 전도체는, 사용하는 활물질의 충방전 전위에 있어서, 화학변화를 일으키지 않는 전자 전도성 재료이면 무엇이든 좋다. 예를 들면, 천연흑연(인편상의 흑연 등), 인조흑연 등의 그래파이트류, 아세틸렌블랙, 케첸블랙(ketjen black), 채널블랙, 퍼니스블랙, 램프블랙, 서멀블랙 등의 카본블랙류, 탄소섬유, 금속섬유 등의 전기 전도성 섬유류, 불화 카본, 알루미늄 등의 금속분말류, 산화 아연, 티탄산 칼륨 등의 전기 전도성 위스카(whisker)류, 산화 티탄 등의 전기 전도성 금속산화물류, 폴리페닐렌 유도체 등의 유기 전기 전도성 재료 등을 단독 또는 이들의 혼합물로서 포함시킬 수 있다. 이들의 전기 전도체 중에서는, 인조흑연, 아세틸렌블랙이 특히 바람직하다. 전기 전도체의 첨가량은, 특히 한정되지 않지만, 활물질 100중량부에 대해 1~50중량부가 바람직하고, 1~30중량부가 더욱 바람직하다.
- [0070] 집전체의 조화 처리면 상에 활물질층을 형성하는 방법은, 특히 한정되지 않고, 공지의 활물질층 형성 방법을 채용할 수 있지만, 예를 들면, 활물질과 전기 전도체와 바인더와 용제를 혼합한 슬러리를 조제하고, 이 슬러리를 집전체의 조화 처리한 표면 상에 도포/건조하는 것에 의해 형성하는 방법을 채용할 수 있다.
- [0071] 상기 바인더로서는, 캐소드의 형성용으로 사용되는 종래의 바인더를 모두 사용할 수 있지만, 폴리불화비닐리덴(PVDF), 폴리아미드이미드, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리메타크릴산메틸 등이 바람직하게 사용된다. 바인더의 함유량으로서, 활물질 100중량부에 대해 1~20중량부가 바람직하고, 1~10중량부가 더욱 바람직하다.
- [0072] 상기 용제로서는, 캐소드의 형성용으로 사용되는 종래의 용제를 모두 사용할 수 있고, 예를 들면 N-메틸-2-피롤

리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드, 메틸에틸케톤, 테트라하이드로퓨란, 아세톤, 에탄올, 아세트산에틸 등이 바람직하게 사용된다. 또한, 캐소드의 형성에 사용되는 종래 공지의 첨가제를 모두 슬러리에 첨가할 수 있다.

[0073] 상기 슬러리의 25℃에서의 점도는, 얻어지는 활물질층의 두께를 적정한 범위로 하는 관점에서, 1000mPa·s 이상이 바람직하고, 2000mPa·s 이상이 더욱 바람직하다. 또한, 집전체에 대한 도공성의 관점에서, 상기 점도는 15000mPa·s 이하가 바람직하고, 10000mPa·s 이하가 더욱 바람직하다. 또한, 활물질층의 두께는, 통상 1μm 이상, 바람직하게는 3μm 이상이고, 또한 통상 100μm 이하, 바람직하게는 80μm 이하, 특히 바람직하게는 60μm 이하이다.

[0074] 슬러리의 고형분 농도는, 바람직한 슬러리 점도의 관점에서, 20~60중량%가 바람직하고, 25~55중량%가 더욱 바람직하다.

[0075] 이상의 방법으로 얻어진 캐소드는, 리튬이온 이차전지의 제조 공정에서, 애노드(anode), 세퍼레이터와 함께 적층(또는 권취)된다. 그리고, 이 적층체(또는 권취체)에 전해액이나 폴리머 전해질 등을 주입하는 것에 의해, 리튬이온 이차전지가 제조된다.

[0076] 이상, 본 발명의 일 실시형태에 대해 설명했지만, 본 발명은 상기 실시형태에 한정되지 않는다. 예를 들면, 상기 실시형태에서는, 기재 상에 바로 활물질층을 형성하는 방법을 예로 설명했지만, 기재 상에 그래파이트 등으로 구성되는 중간층을 형성하고, 그 중간층 상에 활물질층을 형성해도 좋다.

[0077] 또한, 상기 실시형태에서는, 리튬이온 이차전지용 캐소드를 예로 설명했지만, 본 발명은, 집전체 표면 구조를 최적화하여, 집전체/활물질층(또는 중간층) 사이의 계면을 제어하는 것에 의해, 활물질과 집전체 사이의 전자전도성을 향상시키는 기술이고, 리튬이온 이차전지용 캐소드에 한정되지 않는다. 예를 들면, 마그네슘이온 이차전지나 칼슘이온 이차전지 등의 리튬이온 이차전지 이외의 비수전해질 이차전지용 캐소드에도 적용할 수 있다.

[0078] <실시예>

[0079] 다음으로, 본 발명의 실시예에 대해 비교예와 함께 설명한다. 단, 본 발명은 아래의 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0080] (집전체의 제작)

[0081] 우선, 표 1에 나타내는 조성의 수용액을 조제했다. 얻어진 수용액(30℃) 중에, JIS A1050H H18에 규정된 알루미늄박(두께 20μm)을 침지하여 요동시키고, 표 1에 나타내는 에칭량만큼 에칭한 후, 수세를 하고, 35중량%의 질산 수용액(30℃) 중에 침지하여, 20초간 요동시키고, 수세, 건조했다. 얻어진 집전체 중, 실시예 1~5 및 비교예 1~3의 집전체의 조화면에 대해, 주사형 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰했다. 그때의 SEM 사진을 도 1~10에 나타낸다. 실시예는 모두 균일하게 조화되어 있지만, 비교예 2 및 비교예 3은 요철 형상이 불균일했다.

표 1

	에칭제		깊이 방향의 에칭량
	성분	배합량(중량%)	
실시예1	NaOH	23.50(수산화물 이온으로서 10중량%)	1.0μm(2.70g/m ² 상당)
	염화아연 이온 교환수	4.17(아연 이온으로서 2중량%)	
		72.33	
실시예2	NaOH	23.50(수산화물 이온으로서 10중량%)	0.5μm(1.35g/m ² 상당)
	염화아연	4.17(아연 이온으로서 2중량%)	
	티오 글리코산	7.00	
	질산 나트륨 이온 교환수	5.50(질산 이온으로서 4중량%) 59.83	
실시예3	위와 동일	위와 동일	1.0μm(2.70g/m ² 상당)
실시예4	염화 제2철 6수화물	24.20(철 이온으로서 5중량%)	0.5μm(1.35g/m ² 상당)
	황산 제2철 5수화물	1.18(구리 이온으로서 0.3중량%)	
	황산 망간 1수화물	0.92(망간 이온으로서 0.3중량%)	
	황산 이온 교환수	15.00 58.70	
실시예5	위와 동일	위와 동일	1.0μm(2.70g/m ² 상당)

실시예6	KOH	8.50(수산화물 이온으로서 2.6중량%)	0.2 μ m(0.54g/m ² 상당)
	염화 제2주석 5수화물	3.10(주석 이온으로서 1.1중량%)	
	이온 교환수	88.40	
실시예7	위와 동일	위와 동일	2.0 μ m(5.40g/m ² 상당)
실시예8	NaOH	47.00(수산화물 이온으로서 20중량%)	0.5 μ m(1.35g/m ² 상당)
	염화 제2주석 5수화물	17.71(주석 이온으로서 6중량%)	
	티오 황산 나트륨	2.50(티오 황산 이온으로서 1.8중량%)	
	이온 교환수	32.79	
실시예9	위와 동일	위와 동일	1.0 μ m(2.70g/m ² 상당)
실시예10	KOH	33.00(수산화물 이온으로서 10중량%)	0.1 μ m(0.27g/m ² 상당)
	염화아연	0.42(아연 이온으로서 0.2중량%)	
	o-티오크레졸	5.00	
	이온 교환수	61.58	
실시예11	위와 동일	위와 동일	3.0 μ m(8.10g/m ² 상당)
비교예1	에칭 없음		
비교예2	NaOH	10.00	1.0 μ m(2.70g/m ² 상당)
	이온 교환수	90.00	
비교예3	NaOH	10.00	1.0 μ m(2.70g/m ² 상당)
	이온 교환수	90.00	

[0083] (캐소드의 제작)

[0084] 우선, LiMn₂O₄(64.0중량%)와 아세틸렌블랙(3.6중량%)과 폴리불화비닐리덴(4.0중량%)과 N-메틸-2-피롤리돈(28.4중량%)을 혼합하여 캐소드 활물질 슬러리를 조제했다. 그 다음, 상기 집전체의 조화면 상에 상기 슬러리를 도포하고, 건조하여, 집전체 상에 두께 60 μ m의 활물질층이 형성된 캐소드(14mm×20mm)을 얻었다. 또한, 얻어진 캐소드의 활물질층의 밀도는 2.4g/cm³였다.

[0085] (교류 임피던스의 측정)

[0086] SOLARTRON사에서 제조한 셀 테스트 시스템 147060BEC형을 이용하여, 25℃의 분위기에서, 상기 캐소드에 0.1Hz, 1.0Hz, 1kHz, 20kHz의 교류 전류를 인가하고, 그때의 교류 임피던스를 측정했다. 결과를 표 2에 나타낸다. 또한, 고주파영역의 교류 임피던스는, 활물질층 중의 이온 전도가 억제되기 때문에, 주로 전자 전도에 유래하는 저항의 영향을 받기 쉬워지는 경향이 있다.

표 2

[0087]

	0.1Hz	1.0Hz	1kHz	20kHz
실시예1	5.107 Ω	3.974 Ω	1.707 Ω	1.286 Ω
실시예2	5.015 Ω	3.841 Ω	1.537 Ω	1.094 Ω
실시예3	4.294 Ω	3.788 Ω	1.352 Ω	0.941 Ω
실시예4	5.058 Ω	4.006 Ω	1.629 Ω	1.212 Ω
실시예5	5.104 Ω	3.941 Ω	1.556 Ω	1.715 Ω
실시예6	5.118 Ω	4.003 Ω	1.764 Ω	1.225 Ω
실시예7	4.938 Ω	3.847 Ω	1.541 Ω	1.169 Ω
실시예8	4.985 Ω	3.830 Ω	1.494 Ω	1.099 Ω
실시예9	4.931 Ω	3.825 Ω	1.381 Ω	0.993 Ω
실시예10	5.084 Ω	4.104 Ω	1.717 Ω	1.296 Ω
실시예11	4.940 Ω	3.776 Ω	1.359 Ω	0.961 Ω
비교예1	5.201 Ω	4.229 Ω	1.902 Ω	1.375 Ω
비교예2	5.226 Ω	4.197 Ω	1.949 Ω	1.437 Ω
비교예3	5.183 Ω	4.078 Ω	1.852 Ω	1.306 Ω

[0088] 표 2에 나타내는 바와 같이, 1kHz 이상의 주파수 영역에 있어서, 실시예는 모두 비교예에 비해 교류 임피던스 값을 줄일 수 있었다.

[0089] (시험셀의 제작)

[0090] 우선, 메소 카본 마이크로 비즈(MCMB)(65.7중량%)와 아세틸렌블랙(1.4중량%)과 폴리불화비닐리덴(3.5중량%)과 N-메틸-2-피롤리돈(29.4중량%)을 혼합하여 애노드 활물질 슬러리를 조제했다. 그 다음, 두께 20 μ m의 압연 동박(표면처리 없음) 상에 상기 슬러리를 도포하고, 건조하여, 압연 동박 상에 두께 35 μ m의 활물질층이 형성된 애노드(14mm×21mm)를 얻었다. 또한, 얻어진 애노드의 활물질층의 밀도는 1.3g/cm³였다. 그 다음, 상기 애노드와, 상기 교류 임피던스 측정에 사용한 캐소드의 제작 방법과 동일한 방법으로 얻어진 캐소드와, 다공질 폴리에틸렌제의 세퍼레이터와, 에틸렌카보네이트(EC) 및 메틸에틸카보네이트(MEC)의 혼합 용매(용량비는 EC:MEC=3:7)에 1M의 LiPF₆을 용해시킨 전해액을 사용하여, 시험셀을 조립했다. 이때, 대향 면적(전극 유효 면적)은 2.8cm²로 하고, 외장재에는 알루미늄 라미네이트재를 사용했다.

[0091] (전류 정지법에 의한 내부 저항의 측정)

[0092] SOLARTRON사에서 제조한 셀 테스트 시스템 147060BEC형을 이용하여, 아래의 방법으로 내부 저항의 측정을 했다. 우선, 상기 시험셀을 완전 충전 상태로 한 후, 25℃의 분위에서 0.5C(2시간에 완전 방전하는 전류량) 부하의 방전을 하고, 방전 시작 12분 후에 방전을 정지하고, 이때의 전압 변화에 의해 셀의 내부 저항의 측정을 했다. 이때, 방전을 정지하는 동시에 순간적으로 전압이 회복하는 성분을 음 성분으로 하고, 그 후 완만하게 전압이 회복하는 성분을 평형 성분으로 하여, 이들의 합을 전류 정지법에 의한 내부 저항으로 했다. 결과를 표 3에 나타낸다. 또한, 음 성분은 주로 전자 전도에 유래하는 저항을 나타내고, 평형 성분은 주로 셀 내부의 이온 전도에 유래하는 저항을 나타내고 있다.

표 3

[0093]

	음 성분	평형 성분	전류 정지법에 의한 내부 저항
실시예1	3.92Ω	4.46Ω	8.38Ω
실시예2	3.71Ω	4.48Ω	8.19Ω
실시예3	3.61Ω	4.52Ω	8.13Ω
실시예4	3.89Ω	4.46Ω	8.35Ω
실시예5	3.83Ω	4.43Ω	8.26Ω
실시예6	3.97Ω	4.46Ω	8.43Ω
실시예7	3.79Ω	4.51Ω	8.30Ω
실시예8	3.82Ω	4.49Ω	8.31Ω
실시예9	3.66Ω	4.50Ω	8.16Ω
실시예10	3.92Ω	4.47Ω	8.39Ω
실시예11	3.71Ω	4.50Ω	8.21Ω
비교예1	4.39Ω	4.39Ω	8.78Ω
비교예2	4.00Ω	4.52Ω	8.52Ω
비교예3	4.12Ω	4.50Ω	8.62Ω

[0094] (모두 활물질로서 LiMn₂O₄를 사용)

[0095] 표 3에 나타내는 바와 같이, 실시예는 모두 비교예에 비해 음 성분의 저항값을 줄일 수 있었다. 이 결과로부터, 본 발명에 의하면, 활물질과 집전체 사이의 전자 전도성을 향상시킬 수 있음이 확인되었다.

[0096] 다음으로, 상기 실시예 및 비교예의 집전체를 사용하고, 또한 활물질로서 인산철리튬을 사용하여 셀의 내부 저항을 평가한 결과에 대해 설명한다.

[0097] 우선, 올리빈형 인산철리튬(56.3중량%)과 아세틸렌블랙(5.3중량%)과 폴리불화비닐리덴(4.6중량%)과 N-메틸-2-피롤리돈(33.8중량%)을 혼합하여 캐소드 활물질 슬러리를 조제했다. 그 다음, 상기 실시예 및 비교예의 각 집전체의 조화면 상에 상기 슬러리를 도포하고, 건조하여, 집전체 상에 두께 50 μ m의 활물질층이 형성된 캐소드(14mm×20mm)를 얻었다. 또한, 얻어진 캐소드의 활물질층의 밀도는 2.0g/cm³였다.

[0098] 이어서, 상기와 동일하게 시험셀을 제작하고, 상기와 동일하게 전류 정지법에 의한 내부 저항의 측정을 했다. 결과를 표 4에 나타낸다.

표 4

[0099]

	음 성분	평균 성분	전류 정지법에 의한 내부 저항
실시예1	5.92Ω	8.63Ω	14.55Ω
실시예2	5.33Ω	8.81Ω	14.14Ω
실시예3	5.19Ω	8.44Ω	13.63Ω
실시예4	5.63Ω	9.14Ω	14.77Ω
실시예5	5.57Ω	8.73Ω	14.30Ω
실시예6	6.71Ω	8.92Ω	15.63Ω
실시예7	5.42Ω	9.11Ω	14.53Ω
실시예8	5.61Ω	8.90Ω	14.51Ω
실시예9	5.24Ω	9.04Ω	14.28Ω
실시예10	7.89Ω	9.23Ω	17.12Ω
실시예11	5.41Ω	8.91Ω	14.32Ω
비교예1	24.00Ω	9.04Ω	33.04Ω
비교예2	43.41Ω	8.74Ω	52.15Ω
비교예3	25.36Ω	8.85Ω	34.21Ω

[0100]

(모두 활물질로서 올리빈형 인산철리튬을 사용)

[0101]

표 4에 나타내는 바와 같이, 실시예는 모두 비교예에 비해 음 성분의 저항값을 대폭으로 줄일 수 있었다. 이 결과로부터, 본 발명에 의하면, 활물질과 집전체 사이의 전자 전도성을 향상시킬 수 있음이 확인되었다.

[0102]

다음으로, 활물질로서 리튬 함유 니켈 망간 코발트 복합 산화물을 사용하여, 셀의 하이 레이트 방전 특성을 평가한 결과에 대해 설명한다.

[0103]

(실시예 12의 집전체의 제작)

[0104]

우선, 상술한 실시예 2와 동일한 조성의 수용액을 조제했다. 얻어진 수용액(30℃) 중에, JIS A1050H H18에 규정된 알루미늄박(두께 20μm)을 침지하여 요동시키고, 1.0μm(2.70g/m² 상당)의 에칭량만큼 에칭한 후, 수세를 진행했다. 그 다음, 25℃의 염산(염화수소 농도: 7중량%) 중에 침지하여, 30초간 요동시킨 후, 수세, 건조하여, 실시예 12의 집전체를 얻었다. 얻어진 실시예 12의 집전체의 조화면에 대해, 주사형 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰했다. 그때의 SEM 사진을 도 11~13에 나타낸다.

[0105]

(실시예 13의 집전체의 제작)

[0106]

우선, 상술한 실시예 2와 동일한 조성의 수용액을 조제했다. 얻어진 수용액(30℃) 중에, JIS A1050H H18에 규정된 알루미늄박(두께 20μm)을 침지하여 요동시키고, 1.0μm(2.70g/m² 상당)의 에칭량만큼 에칭한 후, 수세를 진행했다. 그 다음, 5중량%의 수산화 나트륨 수용액(25℃) 중에 침지하여, 2분간 요동시킨 후, 수세하고, 35중량%의 질산 수용액(30℃) 중에 더 침지하여, 20초간 요동시키고, 수세, 건조하여, 실시예 13의 집전체를 얻었다. 얻어진 실시예 13의 집전체의 조화면에 대해, 주사형 전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰했다. 그때의 SEM 사진을 도 14~16에 나타낸다.

[0107]

얻어진 실시예 12, 13의 집전체와, 상술한 실시예 3 및 비교예 1의 집전체를 사용하여 캐소드를 제작하고, 이를 사용하여 시험셀을 제작하여, 셀의 하이 레이트 방전 특성을 평가했다. 이하, 상세하게 나타낸다.

[0108]

(캐소드의 제작)

[0109]

LiNi_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3}O₂(42.8중량%)와 아세틸렌블랙(3.5중량%)과 폴리불화비닐리덴(3.5중량%)과 N-메틸-2-피롤리돈(50.2중량%)을 혼합하여 캐소드 활물질 슬러리를 조제했다. 그 다음, 상기 집전체를 펀칭가공에 의해 지름 10mm의 원반 형상으로 형성한 후, 그 조화면 상에 상기 슬러리를 도포하고, 건조하여, 집전체 상에 두께 20μm의 활물질층이 형성된 캐소드를 얻었다. 또한, 얻어진 캐소드의 활물질층의 밀도는 1.8g/cm³였다.

[0110]

(시험셀의 제작)

[0111]

애노드로서 금속 리튬으로 이루어는 원반 형상의 애노드(지름 16mm)를 준비하고, 이 애노드와, 상기 캐소드와, 다공질 폴리에틸렌제의 세퍼레이터와, 에틸렌카보네이트(EC) 및 디메틸카보네이트(DMC)의 혼합 용매(용량비는

EC:DMC=1:1)에 1M의 LiPF₆을 용해시킨 전해액을 사용하여, Hohsen Corporation에서 제조한 셀(상품명: HC 플랫 셀)에 도입하여, 시험셀을 제작했다.

[0112] (하이 레이트 방전 특성의 평가)

[0113] 상기 시험셀을 25℃의 분위기에서 8시간 방치한 후, 25℃의 분위기에서 표 5에 나타내는 사이클 1~사이클 7까지를 차례로 진행했다. 그리고, 하기의 식에 의해 5C, 10C 및 15C에 있어서의 방전 용량 유지율을 산출했다. 결과를 표 6에 나타낸다. 또한, 방전 용량 유지율의 산출에 사용한 사이클 1, 5~7의 방전 용량은, 각각의 사이클 중에 있어서 3회의 측정으로 얻어진 실측값의 평균값으로 했다.

[0114] 5C에 있어서의 방전 용량 유지율(%)=사이클 5에 있어서의 방전 용량/사이클 1에 있어서의 방전 용량×100

[0115] 10C에 있어서의 방전 용량 유지율(%)=사이클 6에 있어서의 방전 용량/사이클 1에 있어서의 방전 용량×100

[0116] 15C에 있어서의 방전 용량 유지율(%)=사이클 7에 있어서의 방전 용량/사이클 1에 있어서의 방전 용량×100

표 5

사이클 1	1/3C의 레이트로 4.2V까지 충전→10분간 정지→1/3C의 레이트로 2.7V까지 방전(이 방전시에 방전용량을 측정)→10분간 정지 이상의 조치를 3회 반복
사이클 2	1/3C의 레이트로 4.2V까지 충전→10분간 정지→1/2C의 레이트로 2.7V까지 방전(이 방전시에 방전용량을 측정)→10분간 정지 이상의 조치를 3회 반복
사이클 3	1/3C의 레이트로 4.2V까지 충전→10분간 정지→1C의 레이트로 2.7V까지 방전(이 방전시에 방전용량을 측정)→10분간 정지 이상의 조치를 3회 반복
사이클 4	1/3C의 레이트로 4.2V까지 충전→10분간 정지→3C의 레이트로 2.7V까지 방전(이 방전시에 방전용량을 측정)→10분간 정지 이상의 조치를 3회 반복
사이클 5	1/3C의 레이트로 4.2V까지 충전→10분간 정지→5C의 레이트로 2.7V까지 방전(이 방전시에 방전용량을 측정)→10분간 정지 이상의 조치를 3회 반복
사이클 6	1/3C의 레이트로 4.2V까지 충전→10분간 정지→10C의 레이트로 2.7V까지 방전(이 방전시에 방전용량을 측정)→10분간 정지 이상의 조치를 3회 반복
사이클 7	1/3C의 레이트로 4.2V까지 충전→10분간 정지→15C의 레이트로 2.7V까지 방전(이 방전시에 방전용량을 측정)→10분간 정지 이상의 조치를 3회 반복

[0117]

표 6

[0118]

	방전 용량 유지율(%)		
	5C	10C	15C
실시예3	70.3	57.6	48.1
실시예12	71.6	59.0	49.8
실시예13	71.2	58.8	49.6
비교예1	67.5	51.4	37.8

[0119]

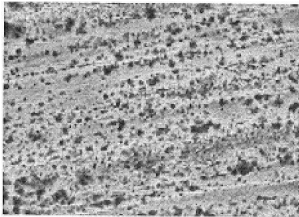
(모두 활물질로서 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ 를 사용)

[0120]

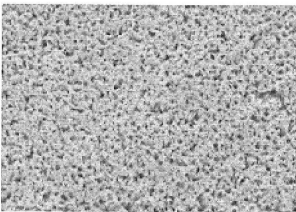
표 6에 나타내는 바와 같이, 실시예는 모두 비교예 1에 비해 대폭으로 방전 용량 유지율이 향상되었다. 이는, 실시예에서는 활물질과 집전체 사이의 전자 전도성이 향상되고, 집전 효율이 향상했기 때문인 것으로 추측된다.

도면

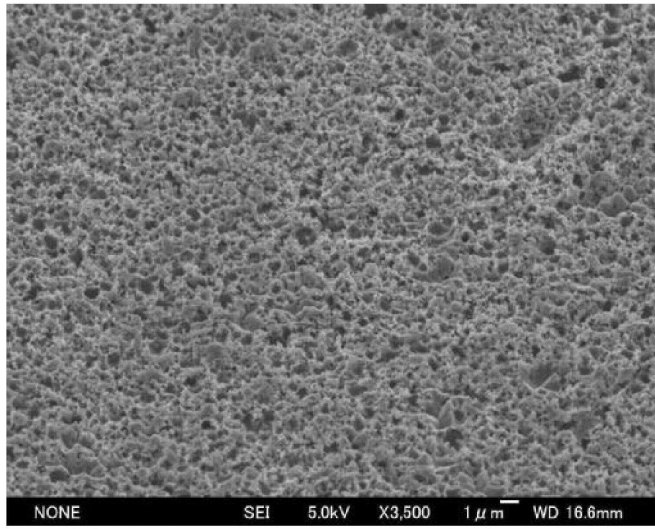
도면1



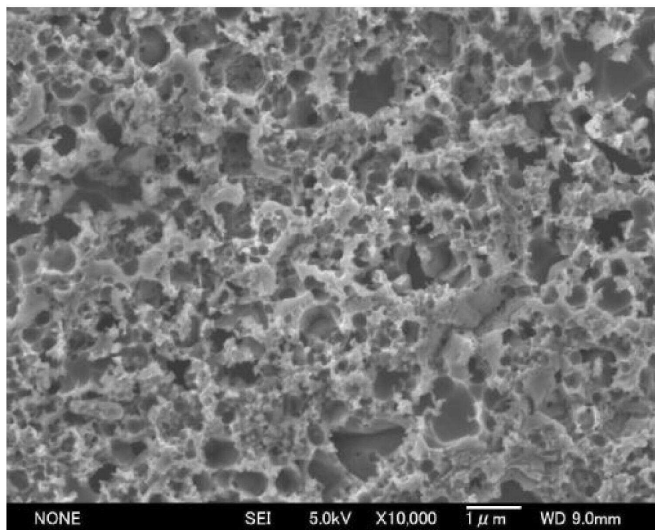
도면2



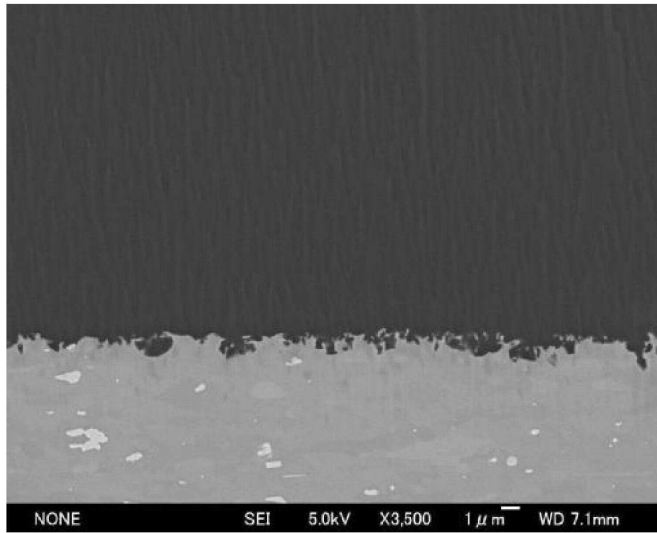
도면3



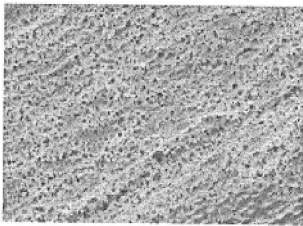
도면4



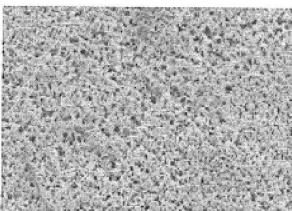
도면5



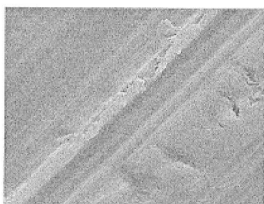
도면6



도면7



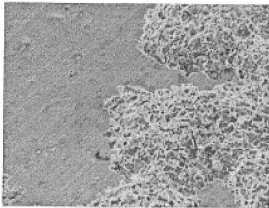
도면8



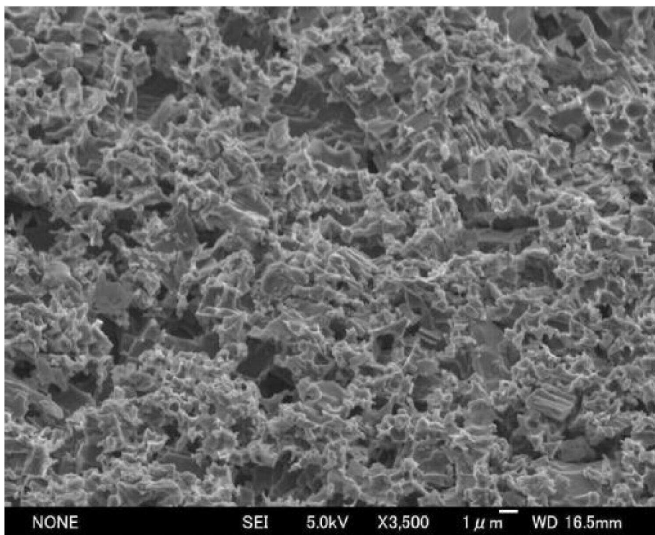
도면9



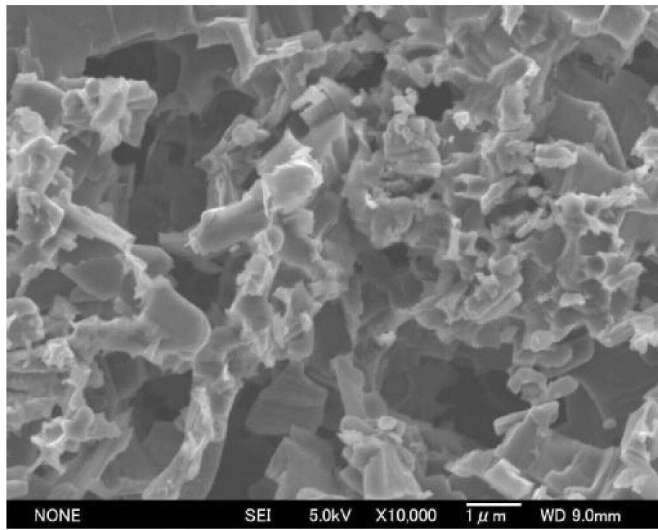
도면10



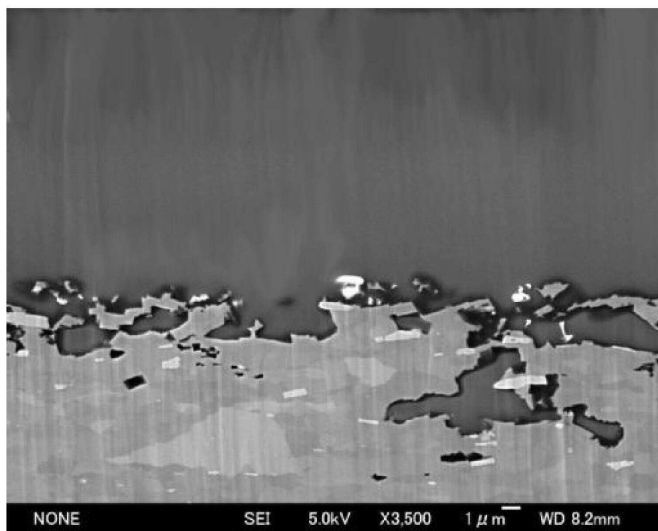
도면11



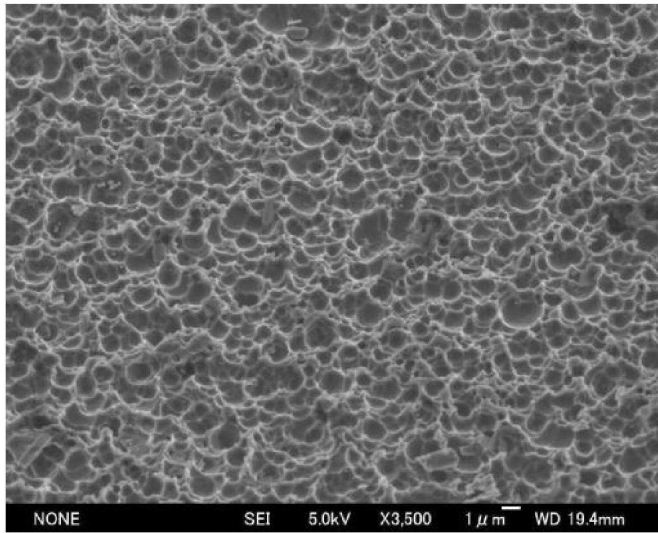
도면12



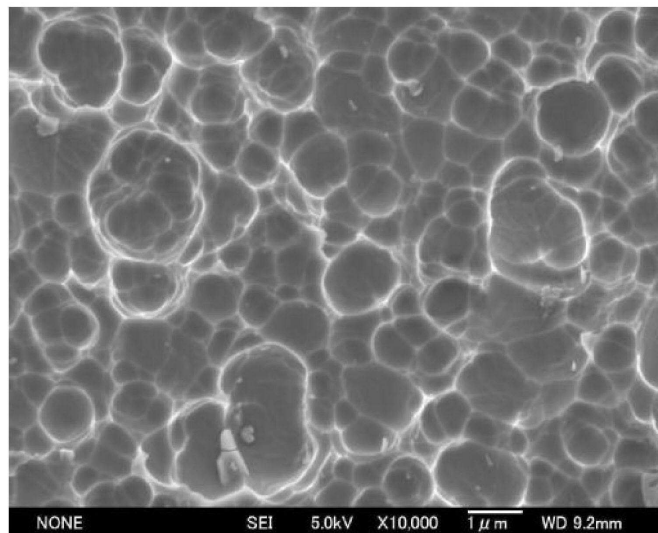
도면13



도면14



도면15



도면16

