

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일

2023년 5월 4일 (04.05.2023)



(10) 국제공개번호

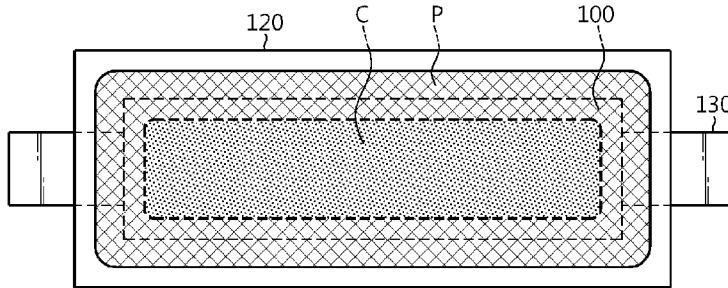
WO 2023/075574 A1

- (51) 국제특허분류: H01M 10/058 (2010.01) H01M 10/0565 (2010.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2022/016946
- (22) 국제출원일: 2022년 11월 1일 (01.11.2022)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보: 10-2021-0148315 2021년 11월 1일 (01.11.2021) KR
- (71) 출원인: 주식회사 엘지에너지솔루션 (LG ENERGY SOLUTION, LTD.) [KR/KR]; 07335 서울특별시 영등포구 여의대로 108, 타워1, Seoul (KR).
- (72) 발명자: 류지훈 (RYU, Ji-Hoon); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 윤여민 (YOON, Yeo-Min); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 이수림 (LEE, Su-Rim); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR). 조성주 (CHO, Sung-Ju); 34122 대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학기술연구원, Daejeon (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 필앤온지 (PHIL & ONZI INT'L PATENT & LAW FIRM); 06643 서울특별시 서초구 서초중앙로 36, 3층, Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG,

(54) Title: METHOD OF PREPARING GEL POLYMER ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY AND GEL POLYMER ELECTROLYTE SECONDARY BATTERY PREPARED THEREBY

(54) 발명의 명칭: 젤 폴리머 전해질 이차전지의 제조방법 및 이에 의해 제조된 젤 폴리머 전해질 이차전지

10



(57) Abstract: A secondary battery according to the present invention has a structure in which a liquid electrolyte is maintained as a liquid phase in an inner core portion, without gelation due to crosslinking, and the core portion is surrounded by an outer portion gelled as a result of crosslinking to a predetermined degree or higher of crosslinking. These structural features enhance ionic conductivity and mechanical properties, so that both the strength and safety of the battery are increased. In addition, the liquid electrolyte is confined by the gel polymer electrolyte and thus is prevented from being leaked. Furthermore, the secondary battery according to the present invention can be prepared by a simple method of applying a method of gelling only the outer portion of the electrode assembly by controlling the gelation degree of the electrolyte according to the oxygen concentration gradient in the electrode assembly. Accordingly, there is no need to prepare a separate apparatus or equipment line for performing a crosslinking step, so that the process efficiency is not adversely affected.

(57) 요약서: 본 발명에 따른 이차 전지는 내부 코어부에 가교에 의해 겔화되지 않고 액상으로 유지되는 액체 전해질이 포함되어 있고 상기 코어부는 소정 가교도 이상으로 가교되어 겔화된 외곽부에 의해 둘러싸여진 구조를 갖는다. 이러한 구조적 특징으로부터 이온 전도도가 개선되며, 기계적인 물성이 개선되어 전지의 강성 및 안전성이 모두 개선되는 효과가 있다. 또한, 액체 전해질이 젤 고분자 전해질에 의해서 가두어지게 되어 액체 전해질의 누액이 방지되는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 이차 전지는 전극 조립체 내 산소 농도의 구배에 따라서 전해질의 겔화 정도를 제어하여 전극 조립체 외곽부만을 겔화시키는 방법을 적용하는 간이한 방법으로 제조될 수 있다. 이에 가교 단계를 수행하기 위한 별도의 장치나 설비 라인을 마련할 필요가 없어 공정 효율성에 악영향을 미치지 않는다.

WO 2023/075574 A1

ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM),
유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME,
MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR),
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

명세서

발명의 명칭: 겔 폴리머 전해질 이차전지의 제조방법 및 이에 의해 제조된 겔 폴리머 전해질 이차전지

기술분야

- [1] 본 출원은 2021년 11월 1일에 출원된 한국특허출원 제10-2021-0148315호에 기초한 우선권을 주장한다. 본 발명은 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지의 제조방법 및 이에 의해 제조된 겔 폴리머 전해질 이차전지에 관한 것이다.

[2]

배경기술

- [3] 최근 에너지 저장 기술에 대한 관심이 갈수록 높아지고 있다. 특히, 휴대폰, 캠코더 및 노트북 PC, 나아가서는 전기 자동차의 에너지까지 적용분야가 확대되면서 전기화학소자의 연구와 개발에 대한 노력이 점점 구체화되고 있다. 전기화학소자는 이러한 에너지 저장 기술 분야 중에서 가장 주목받고 있는 분야이고 그 중에서도 충방전이 가능한 이차전지에 대한 관심이 대두되고 있다.
- [4] 현재 적용되고 있는 이차전지 중에서 1990년대 초에 개발된 리튬 이차전지는 수용액 전해액을 사용하는 Ni-MH, Ni-Cd, 황산-납 전지 등의 재래식 전지에 비해서 작동 전압이 높고 에너지 밀도가 월등히 크다는 장점으로 각광을 받고 있다.
- [5] 이러한 리튬 이차전지는 전용되는 전해질에 따라 액체 전해질을 사용하는 리튬 이온전지와 폴리머 전해질을 사용하는 리튬 폴리머 전지로 나눌 수 있다.
- [6] 리튬 이온전지는 고용량이라는 장점이 있으나 리튬염을 함유한 액체 전해질을 사용하기 때문에 누액 및 폭발의 위험성이 있고, 이를 대비하고자 전지 설계가 복잡해지는 단점이 있다.
- [7] 반면에, 리튬 폴리머 전지는 전해질로 고체 폴리머 전해질이나 전해액이 함유된 겔 폴리머 전해질을 사용하기 때문에 안전성이 향상되며 동시에 유연성을 가질 수 있다. 이에 따라, 소형 또는 박막형 전지 등 다양한 형태로 개발할 수 있다. 겔 고분자 전해질은 제조 방식에 따라서 코팅형과 주액형으로 나눌 수 있다. 주액형 겔 고분자 전해질은 셀(cell)에 가교 모노머를 포함하는 액상 전해액을 주액하고 전극 조립체를 상기 액상 전해액으로 고르게 함침시키고(wetting) 가교 공정을 진행하는 방식으로 제조될 수 있다. 상기 가교 동안 상기 전해액은 매트릭스를 형성하여 흐름성이 없는 겔 상태의 전해질로 변화된다.
- [8] 이러한 겔 전해질은 전해질의 흐름성이 없어 내열 안전성 및 누액 문제가 없으며, 셀의 강도를 개선시켜 외부 충격에 강하여 물리적 안전성이 높은 장점이 있으나, 이온 전도성이 액체 전해질에 비해 이온 전도성이 낮고, 저항이 높다.

이에 액상의 전해질만 사용하는 경우에 비해서 수명특성이 낮은 경향이 있다. 이에 겔 고분자 전해질의 이온 전도도 향상을 목적으로 하는 개발이 요청되고 있다.

[9]

발명의 상세한 설명 기술적 과제

[10] 본 발명은 겔 폴리머 전해질을 포함하며 이온 전도도가 높은 이차 전지를 제공하는 것을 목적으로 한다. 또한, 본 발명은 라디칼 열 개시 반응을 이용한 주액식 겔 폴리머 전해질을 포함하는 이차 전지의 제조 방법에 있어서, 제조된 겔 폴리머 전해질의 이온 전도도를 향상시키는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 본 발명의 다른 목적 및 장점들은 특허청구범위에 기재된 수단 또는 방법 및 이의 조합에 의해 실현될 수 있음을 쉽게 알 수 있을 것이다.

[11]

과제 해결 수단

[12] 본 발명의 제1 측면은 겔 폴리머 전해질을 포함하는 이차 전지 제조 방법이며, 상기 방법은 (S10) 전극 조립체를 전지 케이스 수납하는 단계; (S20) 상기 전지 케이스 내에 겔 고분자 전해질 형성용 조성물을 주입하는 단계; (S30) 상기 전지 케이스를 대기 분위기 하에서 1차 밀봉하고 에이징 하는 단계; (S40) 상기 1차 밀봉을 해제하고 디개싱하는 단계; 및 (S50) 상기 (S40) 단계의 결과물에 대해서 가교 반응을 진행시키는 단계;를 포함하며, 상기 이차 전지는 상기 전해질의 일부가 소정 가교도 이상으로 가교된 겔 폴리머 전해질을 포함하며, 전지의 중심에서 외부로 갈수록 가교도가 증가하는 것이다.

[13] 본 발명의 제2 측면은 상기 제1 측면에 있어서, 상기 (S40) 단계는 산소의 농도가 20vol% 미만인 기체 분위기 하에서 수행되거나, 90vol% 이상의 질소(N₂) 분위기 하에서 수행되거나 또는 90vol% 이상의 불활성 기체의 분위기 하에서 수행되는 것이다.

[14] 본 발명의 제3 측면은, 상기 제1 또는 제2 측면에 있어서, 상기 이차 전지는 상기 전해질의 가교도가 낮은 중심부, 및 상기 중심부를 둘러싸고 있으며 중심부에 비해서 높은 가교도를 나타내는 겔 폴리머 전해질을 포함하는 외곽부를 포함하는 것이다.

[15] 본 발명의 제4 측면은, 상기 제1 내지 제3 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물은 리튬염; 비수계 유기 용매; 중합 개시제; 및 중합성 단량체, 올리고머 및 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 중합성 화합물;을 포함하는 것이다.

[16] 본 발명의 제5 측면은, 상기 제1 내지 제4 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 (S30) 단계 수행 전 전지 케이스 내에 산소를 더 주입하는 공정이 추가적으로 수행되는 것이다.

- [17] 본 발명의 제6 측면은, 상기 제1 내지 제5 측면 중 어느 하나에 있어서, 제1항에 있어서, 상기 (S30) 단계의 에이징 공정은 상온 내지 45°C 이상의 온도에서 수행되는 것이다.
- [18] 본 발명의 제7 측면은, 상기 제1 내지 제6 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 (S40)의 디개싱은 밀봉 해제 전 전지의 부피 100vol% 대비 75vol% 내지 90vol%의 부피를 유지하는 범위 내에서 수행되는 것이다.
- [19] 본 발명의 제8 측면은, 상기 제1 내지 제7 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 (S50) 단계의 가교 반응은 60°C 이상의 온도에서 수행되는 것이다.
- [20] 본 발명의 제9 측면은, 상기 제1 내지 제8 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 (S50) 단계 진행 이후 활성화 공정이 더 수행되는 것이다.
- [21] 본 발명의 제10 측면은 이차 전지에 대한 것으로서, 상기 이차 전지는 제1 내지 제9 측면 중 어느 하나에 따른 방법에 의해서 제조되며, 전지 내부에서 외부로 갈수록 겔 폴리머 전해질의 가교도가 단계적 또는 점진적으로 상승하며, 가교도가 낮은 겔 폴리머 전해질을 포함하는 중심부, 및 상기 중심부를 둘러싸고 있으며 중심부보다 높은 가교도를 갖는 겔 폴리머 전해질을 포함하는 외곽부를 포함하는 것이다.
- [22] 본 발명의 제11 측면은, 상기 제10 측면에 있어서, 상기 외곽부는 가교도가 80중량% 이상이며, 중심부는 가교도가 80중량% 미만인 것이다.
- [23] 본 발명의 제12 측면은, 상기 제10 내지 제11 측면 중 어느 하나에 있어서, 상기 중심부는 가교도가 40중량% 미만인 것이다.

[24]

발명의 효과

- [25] 본 발명에 따른 이차 전지는 내부 코어부에 가교에 의해 겔화되지 않고 액상으로 유지되는 액체 전해질이 포함되어 있고 상기 코어부는 소정 가교도 이상으로 가교되어 겔화된 외곽부에 의해 둘러싸여진 구조를 갖는다. 이러한 구조적 특징으로부터 이온 전도도가 개선되며, 기계적인 물성이 개선되어 전지의 강성 및 안전성이 모두 개선되는 효과가 있다. 또한, 액체 전해질이 겔 고분자 전해질에 의해서 가두어지게 되어 액체 전해질의 누액이 방지되는 효과가 있다. 또한, 본 발명에 따른 이차 전지는 전극 조립체 내 산소 농도의 구배에 따라서 전해질의 겔화 정도를 제어하여 전극 조립체 외곽부만을 겔화시키는 방법을 적용하는 간이한 방법으로 제조될 수 있다. 이에 가교 단계를 수행하기 위한 별도의 장치나 설비 라인을 마련한 필요가 없어 공정 효율성에 악영향을 미치지 않는다.

[26]

도면의 간단한 설명

- [27] 본 명세서에 첨부되는 도면들은 본 발명의 바람직한 실시예를 예시한 것이며, 전술한 발명의 내용과 함께 본 발명의 기술 사상을 더욱 잘 이해시키는 역할을

하는 것이므로, 본 발명은 그러한 도면에 기재된 사항에만 한정되어 해석되는 것은 아니다. 한편, 본 명세서에 수록된 도면에서의 요소의 형상, 크기, 축척 또는 비율 등은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해서 과장될 수 있다.

[28] 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차 전지의 단면도를 나타낸 것이다.

[29] 도 2 및 도 3은 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차 전지의 제조 방법에 대한 것으로서 디개싱에 의해서 겔화 단계 수행 전 전극 조립체 외곽부의 산소 농도를 중심부보다 낮게 조절하는 것을 도식화하여 나타낸 것이다.

[30]

발명의 실시를 위한 형태

[31] 이하 본 발명의 구현예를 상세히 설명한다. 이에 앞서, 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이거나 사전적인 의미로 한정해서 해석되어서는 아니되며, 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 실시예에 기재된 구성은 본 발명의 가장 바람직한 일 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.

[32]

[33] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 '포함한다(include, comprise)', '갖는다(have)' 또는 '구비한다'고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[34]

[35] 또한, 본원 명세서 전체에서 사용되는 용어 '약', '실질적으로' 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용 오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로서 사용되고 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.

[36]

[37] 본원 명세서 전체에서, 'A 및/또는 B'의 기재는 'A 또는 B 또는 이들 모두'를 의미한다.

[38]

[39] 이어지는 상세한 설명에서 사용된 특정한 용어는 편의를 위한 것이지 제한적인 것은 아니다. '우', '좌', '상면' 및 '하면'의 단어들은 참조가 이루어진 도면들에서의 방향을 나타낸다. '내측으로' 및 '외측으로'의 단어들은 각각 지정된 장치, 시스템 및 그 부재들의 기하학적 중심을 향하거나 그로부터 멀어지는 방향을 나타낸다.

'전방', '후방', '상방', '하방' 및 그 관련 단어 및 어구들은 참조가 이루어진 도면에서의 위치들 및 방위들을 나타내며 제한적이어서는 안된다. 이러한 용어들은 위에서 열거된 단어, 그 파생어 및 유사한 의미의 단어들을 포함한다.

[40]

[41] 다음으로 첨부된 도면을 바탕으로 본원 발명에 대해서 더욱 상세하게 설명한다.

[42]

본 발명에 따른 이차 전지는 음극, 분리막 및 양극이 각각 독립적으로 하나 이상 포함되며, 상기 음극과 양극 사이는 분리막에 의해서 전기적으로 절연되도록 음극, 분리막 및 양극이 순차적으로 적층된 전극 조립체를 포함한다. 또한, 상기 이차 전지는 전해질을 포함하며, 상기 전극 조립체는 상기 전해질에 의해서 함침되어 있는 것이다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전지는 내부로부터 외곽으로 갈수록 전해질의 가교도가 증가하는 모양을 갖는 것이다.

[43]

본 발명의 일 실시양태에 있어서, 전극 조립체의 중심부는 상기 전극 조립체에 함침되어 있는 상기 전해질의 가교도가 상대적으로 낮고, 유동성을 갖는 것이며, 상기 외곽부는 상기 전극 조립체에 함침되어 있는 상기 전해질이 중심부보다 높은 가교도를 나타내는 것으로서 매우 낮은 유동성을 갖거나 유동성을 나타내지 않는 것이다. 상기 중심부는 상기 외곽부에 의해서 둘러싸여 있어 상기 중심부에 존재하는 가교도가 낮은 전해질은 가교도가 높은 전해질에 의해서 캡슐화되어 있어 전극 조립체 외부로 방출되지 않는 상태로 존재한다.

[44]

[45]

한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전극 조립체는 상기 중심부에서 상기 외곽부로 갈수록 가교도가 증가하는 전이부를 포함할 수 있다. 상기 전이부는 상기 중심부와 외곽부 사이에 존재할 수 있으며 상기 전해질의 가교도가 상기 중심부보다 높고 상기 외곽부보다 낮을 수 있다. 또 다르게는, 상기 전이부는 중심부와 외곽부와 구분되는 영역이 아니라 중심부의 임의의 지점부터 외곽부의 임의의 지점까지 가교도가 변화되는 영역을 의미할 수 있다. 다시 말하여, 본 발명의 상기 전극 조립체는 중심부 및 상기 중심부를 둘러싸는 외곽부를 포함하며, 상기 중심부는 외곽부에 비해서 상대적으로 전해질의 가교도가 낮은 부분이고, 상기 외곽부는 상기 중심부에 비해서 상대적으로 전해질의 가교도가 높은 부분이며, 상기 중심부에서 외곽부로 갈수록 가교도가 증가하는 영역인 전이부를 포함할 수 있다. 도 1은 본 발명의 일 실시양태에 따른 이차 전지(10)의 단면도를 나타낸 것이다. 상기 단면도는 전극 조립체의 적층 방향과 평행한 방향의 단면을 예시적으로 나타낸 것이다. 이를 참조하면 상기 전지는 전극 조립체(100)가 내장된 전지 케이스(120)를 포함한다. 상기 전극 조립체는 각각 하나 이상의 음극 및 양극이 분리막을 개재하여 순차적으로 적층되어 있는 것으로, 상기 음극 및/또는 양극에서 인출된 전극 탭(130)을 포함한다. 또한, 상기 전지는 전해질이 포함되어 있으며 상기 전극 조립체가

상기 전해질로 함침되어 있다. 상기 전극 조립체의 중심부(C)는 전해질이 가교도가 낮고 유동성을 갖는 것이다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 중심부의 전해질은 점도가 0 cP 내지 10 cP 를 나타낼 수 있다. 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서 상기 중심부는 가교도가 80중량% 미만 바람직하게는 40중량% 미만의 범위를 나타낼 수 있다.

[46]

[47] 한편, 상기 중심부는 외곽부(P)로 둘러싸여져 있으며 상기 외곽부는 전해질의 가교도가 중심부보다 상대적으로 높은 것으로서 바람직하게는 유동성을 나타내지 않는 것이다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 외곽부의 전해질은 80중량% 내지 100중량%의 가교도를 나타낼 수 있다. 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 외곽부는 가교도가 80중량% 내지 100중량%을 나타내고, 상기 중심부는 가교도가 80중량% 미만, 또는 40중량% 미만을 나타낼 수 있다.

[48]

또는, 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 전극 조립체는 중심부, 전이부 및 외곽부를 포함하며, 이때, 상기 외곽부와 중심부는 가교도의 차이가 10중량% 이상, 20중량% 이상, 30중량% 이상, 40 중량% 이상 또는 50중량% 이상을 나타낼 수 있으며, 상기 중심부와 외곽부 사이에 중심부보다 가교도가 높고 외곽부보다 가교도가 낮은 전이부가 포함될 수 있다.

[49]

[50] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 가교도는 전극 조립체의 각각 외곽부 및 중심부에서 채취된 각 전해질에 대해서 NMR 분석을 통해 탄소 이중 결합 피크로부터 미반응된 중합성 화합물의 잔존량을 확인하고, 이를 바탕으로 하기 수식 1에 대입하여 채취된 전해질 시료 중 미반응된 중합성 화합물의 비율을 계산하는 방법으로 확인할 수 있다.

[51]

[52] [수식 1]

[53]
$$\text{가교도(중량\%)} = 100 - \left\{ \frac{\text{미반응 중합성 화합물의 양}}{\text{채취된 전해질 시료의 양}} \right\} \times 100$$

[54]

[55] 한편, 상기 NMR은 예를 들어, 1D Normal NMR(One Dimensional Normal Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)의 방법에 의해서 측정될 수 있다. 구체적으로 Burker 700MHz NMR 분석기를 이용하고, 시료용 용매로는 Acetone-d₆ 이 사용될 수 있으며, 측정 조건은 1H NMR(zg 30), ns=32, d1=3sec로 측정될 수 있다.

[56]

또한, 결과의 분석은 1H NMR spectrum에서 가장 volatile하지 않은 Ethylene carbonate(EC) 피크를 기준으로 하여 100으로 고정시킨 후, 각 시료의 acrylate double bond 피크의 적분값을 구하고 reference 시료의 acrylate double bond area를 100으로 normalization하여 상대적인 area 값을 산출하여 계산될 수 있다.

[57]

- [58] 그러나, 특별히 상기 방법만으로 한정되는 것은 아니다.
- [59] 다르게는 채취된 전해질 시료의 최초 무게를 측정 한 후, 이를 ASTM D 2765에 따라서 135°C의 데칼린 용액에 담가 4시간동안 끓인 후 남은 무게를 측정하여, 최초 무게 대비 남은 건조 무게의 비율로 계산될 수 있다.
- [60]
- [61] 한편, 상기 점도는 Brookfield digital viscometer(RV DV2T)와 같은 점도계를 사용하여 측정될 수 있다. 구체적으로 상기 점도 측정은 측정 대상과 점도계에 연결된 스피들(spindle)이 접촉하도록 한 후 토크(Torque)가 20%(±1%)되는 rpm 조건에서 측정될 수 있다. 한편, 본 발명에 있어서, 상기 외곽부와 중심부의 경계선, 또는 외곽부와 전이부의 경계선, 또는 전이부와 중심부의 경계선(들)은 전극 조립체의 길이, 폭 또는 두께 등의 치수나 비율에 따른 특정 위치에 의해서 정하여지는 것이 아니라 전해질의 가교 정도에 의해서 정하여 지는 것이다.
- [62] 이에 본 발명의 구체적인 일 실시양태에 있어서, 전극 조립체의 외측으로부터 내부 중심 방향으로 향하여 80% 이상의 가교도를 나타내는 부분을 외곽부로 하며 상기 외곽부로 둘러싸이며 80% 미만의 가교도를 나타내는 부분을 중심부로 할 수 있다.
- [63] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전지에서 전극 조립체의 외부인 전지 케이스의 빈 공간은 전해질로 충전되어 있을 수 있다. 이를 이하 충전부라고 설명한다. 이와 같이 전지 케이스를 충전하고 있는 전해질은 겔화되어 있는 것으로서 상기 외곽부와 나누어지 지지 않고 일체 불가분으로 결합되어 있는 모양으로 형성될 수 있다. 본 발명에 따른 이차 전지는 아래 설명하는 바와 같이 전지 케이스에 전극 조립체를 넣고 이후 겔 조성물을 전지 케이스 내에 주입한 후에 겔화 단계를 거침으로써 제조될 수 있는 것으로서 그 결과 전극 조립체의 외곽부가 상기 충전부와 연결되어 일체화된 상태로 형성될 수 있다.
- [64] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전이부는 전극 조립체의 외부까지 연장되어 충전부 일부를 차지할 수 있다. 즉, 본 발명에 있어서 상기 중심부는 전극 조립체 내에 배치되며 상기 중심부는 전이부로 둘러싸이고 전이부는 외곽부로 둘러싸여져 있는 것으로서 결과적으로 상기 액체 상태의 전해질이 상기 케이스와 직접적으로 접촉하지 않도록 배치되어 있을 수 있다. 도 1은 전이부가 전극 조립체의 외부 경계를 넘어 충전부 일부를 차지하고 있는 모양을 도식화하여 나타낸 것이다.
- [65] 본 발명에 있어서, 상기 양극은 양극 집전체 및 상기 양극 집전체의 적어도 일측 표면 또는 양측 표면 상에 형성된 양극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 양극 활물질층은 양극 합재를 포함하며, 상기 양극 합재는 양극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 상기 양극 합재는 양극에 함침되는 전해질은 포함하지 않는 것으로 설명한다. 본 발명에 있어서, 상기 양극 활물질층은 복수의 기공을 포함하는 다공성 특성을 갖는 것으로서 상기 기공은

전술한 바와 같이 전해질로 충전되며 상기 전해질은 해당 기공이 전극 조립체 중 어느 부분에 위치하는지에 따라서 가교도가 낮아 유동성을 나타내거나 가교도가 높아 유동성을 나타내지 않는 고체 상태를 가질 수 있다.

- [66] 상기 양극 집전체는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것 등이 사용될 수 있다.
- [67] 상기 양극 활물질은 리튬의 가역적인 인터칼레이션 및 디인터칼레이션이 가능한 화합물로서, 구체적으로는 코발트, 망간, 니켈 또는 알루미늄과 같은 1종 이상의 금속과 리튬을 포함하는 리튬 복합금속 산화물을 포함할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 리튬 복합금속 산화물은 리튬-망간계 산화물(예를 들면, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 등), 리튬-코발트계 산화물(예를 들면, LiCoO_2 등), 리튬-니켈계 산화물(예를 들면, LiNiO_2 등), 리튬-니켈-망간계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y < 1$), $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z < 2$) 등), 리튬-니켈-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiNi}_{1-y_1}\text{Co}_{y_1}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y_1 < 1$) 등), 리튬-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{LiCo}_{1-y_2}\text{Mn}_{y_2}\text{O}_2$ (여기에서, $0 < y_2 < 1$), $\text{LiMn}_{2-z_1}\text{Co}_{z_1}\text{O}_4$ (여기에서, $0 < z_1 < 2$) 등), 리튬-니켈-망간-코발트계 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_p\text{Co}_q\text{Mn}_r)\text{O}_2$ (여기에서, $0 < p < 1$, $0 < q < 1$, $0 < r < 1$, $p+q+r=1$) 또는 $\text{Li}(\text{Ni}_{p_1}\text{Co}_{q_1}\text{Mn}_{r_2})\text{O}_4$ (여기에서, $0 < p_1 < 2$, $0 < q_1 < 2$, $0 < r_2 < 2$, $p_1+q_1+r_2=2$) 등), 또는 리튬-니켈-코발트-전이금속(M) 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{p_2}\text{Co}_{q_2}\text{Mn}_{r_3}\text{M}_{s_2})\text{O}_2$ (여기에서, M은 Al, Fe, V, Cr, Ti, Ta, Mg 및 Mo로 이루어지는 군으로부터 선택되고, p_2, q_2, r_3 및 s_2 는 각각 독립적인 원소들의 원자분율로서, $0 < p_2 < 1$, $0 < q_2 < 1$, $0 < r_3 < 1$, $0 < s_2 < 1$, $p_2+q_2+r_3+s_2=1$ 이다)) 등을 들 수 있으며, 이들 중 어느 하나 또는 둘 이상의 화합물이 포함될 수 있다.
- [68] 이 중에서도 전지의 용량 특성 및 안정성을 높일 수 있다는 점에서 상기 리튬 복합금속 산화물은 LiCoO_2 , LiMnO_2 , LiNiO_2 , 리튬 니켈망간코발트 산화물(예를 들면 $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2})\text{O}_2$, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.7}\text{Mn}_{0.15}\text{Co}_{0.15})\text{O}_2$ 및 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1})\text{O}_2$ 등), 또는 리튬 니켈코발트알루미늄 산화물(예를 들면, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$ 등)일 수 있다.
- [69] 상기 양극 활물질은 양극 합제 100 중량% 대비 50 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [70] 상기 바인더는 상기 양극 활물질과 도전재 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 합제 100 중량% 중 1 내지 30 중량%로 포함될 수 있다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르모노머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 다양한

공중합체 등을 들 수 있다.

- [71] 상기 도전재는 통상적으로 양극 합제 중 고형분의 전체 중량을 기준으로 0.5중량% 내지 30중량%, 예를 들어 1 중량% 내지 30 중량%로 첨가될 수 있다.
- [72] 이러한 도전재는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.
- [73] 본 발명에 있어서, 상기 음극은 음극 집전체 및 상기 음극 집전체의 적어도 일측 표면 또는 양측 표면 상에 형성된 음극 활물질층을 포함할 수 있다. 상기 음극 활물질층은 음극 합제를 포함하며, 상기 음극 합제는 음극 활물질, 바인더 및 도전재를 포함할 수 있다. 본 명세서에서 상기 음극 합제는 음극에 함침되는 전해질은 포함하지 않는 것으로 설명한다. 본 발명에 있어서, 상기 음극 활물질층은 복수의 기공을 포함하는 다공성 특성을 갖는 것으로서 상기 기공은 전술한 바와 같이 전해질로 충전되며 상기 전해질은 해당 기공이 전극 조립체 중 어느 부분에 위치하는지에 따라서 유동성이 있는 액체 상태를 나타내거나 소정 가교도를 갖고 유동성을 나타내지 않는 고체 상태를 가질 수 있다.
- [74]
- [75] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 μm 내지 500 μm 의 두께를 가질 수 있다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면 처리한 것, 알루미늄-카드뮴 합금 등이 사용될 수 있다. 또한, 양극 집전체와 마찬가지로, 표면에 미세한 요철을 형성하여 음극 활물질의 결합력을 강화시킬 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태로 사용될 수 있다.
- [76] 또한, 상기 음극 활물질은 리튬 금속, 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질, 금속 또는 이들 금속과 리튬의 합금, 금속 복합 산화물, 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질, 및 전이 금속 산화물로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.
- [77] 상기 리튬 이온을 가역적으로 인터칼레이션/디인터칼레이션할 수 있는 탄소 물질로는, 리튬 이온 이차전지에서 일반적으로 사용되는 탄소계 음극 활물질이라면 특별히 제한 없이 사용할 수 있으며, 그 대표적인 예로는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들을 함께 사용할 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 인편상 (flake), 구형 또는 섬유형의 천연 흑연 또는 인조 흑연과

같은 흑연을 들 수 있고, 상기 비정질 탄소의 예로는 소프트 카본(soft carbon: 저온 소성 탄소) 또는 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 피치 탄화물, 소성된 코크스 등을 들 수 있다.

- [78] 상기 금속 복합 산화물로는 PbO , PbO_2 , Pb_2O_3 , Pb_3O_4 , Sb_2O_3 , Sb_2O_4 , Sb_2O_5 , GeO , GeO_2 , Bi_2O_3 , Bi_2O_4 , Bi_2O_5 , $Li_xFe_2O_3(0 \leq x \leq 1)$, $Li_xWO_2(0 \leq x \leq 1)$, 및 $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me': Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로젠; $0 < x \leq 1$; $1 \leq y \leq 3$; $1 \leq z \leq 8$) 로 이루어진 군에서 선택되는 것이 사용될 수 있다.
- [79] 상기 리튬을 도프 및 탈도프할 수 있는 물질로는 Si, $SiO_x(0 < x < 2)$, Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택되는 원소이며, Sn은 아님) 등을 들 수 있고, 또한 이들 중 적어도 하나와 SiO_2 를 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 원소 Y로는 Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, Rf, V, Nb, Ta, Db, Cr, Mo, W, Sg, Tc, Re, Bh, Fe, Pb, Ru, Os, Hs, Rh, Ir, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, B, Al, Ga, Sn, In, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 및 이들의 조합으로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [80] 상기 전이 금속 산화물로는 리튬 함유 티타늄 복합 산화물(LTO), 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등을 들 수 있다.
- [81] 상기 음극 활물질은 음극 합제 100 중량% 중 50 중량% 내지 99중량%로 포함될 수 있다.
- [82] 상기 바인더는 도전재, 활물질 및 집전체 간의 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 음극 합제 100중량% 중 1 내지 30 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로오즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로오즈, 재생 셀룰로오즈, 폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 폴리머(EPDM), 술폰화-EPDM, 스티렌-부타디엔 고무, 불소 고무, 이들의 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.
- [83] 상기 도전재는 음극 활물질의 도전성을 더욱 향상시키기 위한 성분으로서, 음극 합제 100 중량% 중 0.5 중량% 내지 30중량% 예를 들어 1 중량% 내지 20 중량%로 첨가될 수 있다. 이러한 도전재는 양극 제조 시 사용된 도전재와 동일하거나, 상이한 것을 사용할 수 있으며, 예를 들어, 카본블랙, 아세틸렌 블랙(또는 덴카 블랙), 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼니스 블랙, 램프 블랙, 또는 서멀 블랙 등의 탄소 분말; 결정구조가 매우 발달된 천연 흑연, 인조흑연, 또는 그라파이트 등의 흑연 분말; 탄소 함유나 금속 함유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스커; 산화티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

- [84] 상기 분리막은 양 전극의 내부 단락을 차단하고 전해질을 함침하는 역할을 하는 것으로, 고분자 필름 및 고분자 부직포 등의 절연성의 다공성 시트를 포함할 수 있다. 예를 들어 상기 고분자 필름은 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 분리막 조성물을 제조한 다음, 상기 분리막 조성물을 전극 상부에 직접 코팅 및 건조하여 분리막 필름을 형성하거나, 상기 분리막 조성물을 지지체 상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리된 분리막 필름을 전극 상부에 라미네이션하여 형성할 수 있다.
- [85] 상기 분리막은 통상적으로 사용되는 다공성 고분자 필름, 예를 들어 에틸렌 단독중합체, 프로필렌 단독중합체, 에틸렌/부텐 공중합체, 에틸렌/헥센 공중합체 및 에틸렌/메타크릴레이트 공중합체 등과 같은 폴리올레핀계 고분자로 제조한 다공성 고분자 필름을 단독으로 또는 이들을 적층하여 사용할 수 있으며, 또는 통상적인 다공성 부직포, 예를 들어 고흡점의 유리 섬유, 폴리에틸렌테레프탈레이트 섬유 등으로 된 고분자 부직포를 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [86] 이때, 상기 다공성 분리막의 기공 직경은 일반적으로 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 이고, 기공도는 5vol% 내지 95vol%일 수 있다. 또한, 상기 다공성 분리막의 두께는 일반적으로 $5\mu\text{m}$ 내지 $300\mu\text{m}$ 범위일 수 있다.
- [87] 본 발명에 있어서, 상기 분리막은 복수의 기공을 포함하는 다공성 특성을 갖는 것으로서 상기 기공은 전술한 바와 같이 전해질로 충전되며 상기 전해질은 해당 기공이 전극 조립체 중 어느 부분에 위치하는지에 따라서 유동성이 있는 액체 상태를 나타내거나 소정 가교도를 갖고 유동성을 나타내지 않는 고체 상태를 가질 수 있다.
- [88] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 분리막은 표면에 무기물 입자 및 바인더 수지 재료를 포함하는 유기/무기 복합 다공성 코팅층을 포함할 수 있다. 상기 무기물 입자는 $0.01\mu\text{m}$ 내지 $2\mu\text{m}$ 의 입자 직경을 가질 수 있으며, 전지의 구동 전위에서 산화 및/또는 환원 반응을 하지 않는 전기화학적으로 안정적인 것이면 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어 상기 무기물 입자로는 BaTiO_3 , $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ (PZT), $\text{Pb}_{1-x}\text{La}_x\text{Zr}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ (PLZT, 여기서, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 임), $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$ - PbTiO_3 (PMN-PT), 하프니아(HfO_2), SrTiO_3 , SnO_2 , CeO_2 , MgO , NiO , CaO , ZnO , ZrO_2 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , SiC , TiO_2 , 보헤마이트, 산화 알루미늄 및 수산화 알루미늄으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 한편, 상기 전지 케이스는 특별한 재질이나 형태로 한정되는 것은 아니며, 예를 들어 금속 캔을 사용한 원통형이나 각형일 수 있다. 또는 파우치 필름이 사용된 파우치(pouch)형일 수 있다. 또는 코인(coin) 형태 등의 케이스도 사용될 수 있다.
- [89]
- [90] 이차 전지의 제조 방법
- [91] 다음으로 본원 발명에 따른 이차 전지를 제조하는 방법에 대해서 설명한다.
- [92] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 이차 전지의 제조 방법은

- [93] (S10) 전극 조립체를 전지 케이스에 수납하는 단계;
- [94] (S20) 상기 전지 케이스 내에 겔 고분자 전해질 형성용 조성물을 주입하는 단계;
- [95] (S30) 상기 전지 케이스를 상압 조건(대기 분위기)에서 1차밀봉하는 단계; 및
- [96] (S40) 상기 1차밀봉을 해제하고 디개싱하는 단계; 및
- [97] (S50) 상기 (S40) 단계의 결과물에 대해서 가교 반응을 진행시키는 단계;를 포함한다.
- [98] 우선, 전극 조립체를 제조한 다음, 이를 전지 케이스에 수납한다(S10).
- [99] 상기 전극 조립체는 본 발명에 따른 이차 전지에 대해서 기술한 바와 같다. 이에 설명의 편의를 위해서 중복 기재하지 않는다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전극 조립체는 전지의 사용 목적이나 용도에 따라 권취되어 젤리-롤 형태로 준비되거나 스택형 또는 스택-폴딩형으로 준비될 수 있다.
- [100]
- [101] 다음으로, 상기 전극 조립체가 수납된 전지 케이스 내에 겔 폴리머 전해질용 조성물을 주액한다(S20).
- [102]
- [103] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물은 (a) 리튬염; (b) 비수계 유기 용매; (c) 중합 개시제; 및 (d) 중합성 단량체, 올리고머 및 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 중합성 화합물;을 포함할 수 있다.
- [104]
- [105] **리튬염**
- [106] 상기 리튬염은 리튬 이차 전지 내에서 전해질 염으로서 사용되는 것으로, 이온을 전달하기 위한 매개체로서 사용되는 것이다. 통상적으로, 리튬염은 양이온으로 Li^+ 를 포함하고, 음이온으로는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, BF_4^- , ClO_4^- , AlO_4^- , AlCl_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , AsF_6^- , $\text{BF}_2\text{C}_2\text{O}_4^-$, BC_4O_8^- , $(\text{CF}_3)_2\text{PF}_4^-$, $(\text{CF}_3)_3\text{PF}_3^-$, $(\text{CF}_3)_4\text{PF}_2^-$, $(\text{CF}_3)_5\text{PF}^-$, $(\text{CF}_3)_6\text{P}^-$, CF_3SO_3^- , $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_3^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $(\text{F}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, $\text{CF}_3\text{CF}_2(\text{CF}_3)_2\text{CO}^-$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{CH}^-$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_3^-$, CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , SCN^- 및 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [107] 상기 리튬염은 1종 또는 필요에 따라서 2종 이상을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 리튬염은 통상적으로 사용가능한 범위 내에서 적절히 변경할 수 있으나, 최적의 전극 표면의 부식 방지용 피막 형성 효과를 얻기 위하여, 겔 폴리머 전해질용 조성물 내에 0.5M 내지 2M, 구체적으로 0.9M 내지 1.5M 농도로 포함될 수 있다.
- [108] 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물은 0.5M 이상의 리튬염을 포함함으로써, 고율 충방전 시 리튬 이온의 고갈에 의한 저항을 감소시킬 수 있다. 더욱이, 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물에서 상기 전해질염의 농도가 상기 범위를 만족하는 경우, 겔 폴리머 전해질용 조성물 중에 존재하는 리튬 양이온의 증가로 인해 높은 리튬 양이온 (Li^+)의 이온전달 특성 (즉, 양이온 수송률 (transference

number))을 확보할 수 있고, 리튬 이온의 확산 저항 감소 효과를 달성하여 사이클 용량 특성 향상 효과를 구현할 수 있다.

[109]

[110] 비수계 유기 용매

[111] 상기 비수계 유기 용매는 이차전지의 충방전 과정에서 산화 반응 등에 의한 분해가 최소화될 수 있고, 첨가제와 함께 목적하는 특성을 발휘할 수 있는 것이라면 제한이 없다. 예를 들면 카보네이트계 유기용매, 에테르계 유기용매 또는 에스테르계 유기용매 등을 각각 단독으로 또는 2종 이상 혼합하여 사용할 수 있다.

[112] 상기 유기용매 중 카보네이트계 유기용매는 환형 카보네이트계 유기용매 및 선형 카보네이트계 유기용매 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

구체적으로, 상기 환형 카보네이트계 유기용매는 에틸렌 카보네이트(ethylene carbonate, EC), 프로필렌 카보네이트(propylene carbonate, PC), 1,2-부틸렌 카보네이트, 2,3-부틸렌 카보네이트, 1,2-펜틸렌카보네이트, 2,3-펜틸렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트, 비닐에틸렌 카보네이트 및 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 구체적으로 고유전율을 가지는 에틸렌 카보네이트와 에틸렌 카보네이트에 비하여 상대적으로 저융점을 가지는 프로필렌 카보네이트의 혼합 용매를 포함할 수 있다.

[113] 또한, 상기 선형 카보네이트계 유기용매는 저점도 및 저유전율을 가지는 용매로서, 디메틸 카보네이트(dimethyl carbonate, DMC), 디에틸 카보네이트(diethyl carbonate, DEC), 디프로필 카보네이트, 에틸메틸 카보네이트(EMC), 메틸프로필 카보네이트 및 에틸프로필 카보네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 보다 구체적으로 디메틸 카보네이트를 포함할 수 있다.

[114] 상기 에테르계 유기용매는 디메틸에테르, 디에틸에테르, 디프로필 에테르, 메틸에틸에테르, 메틸프로필 에테르 및 에틸프로필 에테르로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[115] 상기 에스테르계 유기용매는 선형 에스테르계 유기용매 및 환형 에스테르계 유기용매로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

[116] 상기 선형 에스테르계 유기용매는 그 구체적인 예로 메틸 아세테이트, 에틸 아세테이트, 프로필 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 프로필 프로피오네이트, 및 부틸 프로피오네이트로 이루어진 군으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물 등이 대표적으로 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[117] 상기 환형 에스테르계 유기용매는 그 구체적인 예로 γ -부티로락톤, γ -발레로락톤, γ -카프로락톤, σ -발레로락톤 및 ϵ -카프로락톤으로 이루어진

균으로부터 선택되는 어느 하나 또는 이들 중 2종 이상의 혼합물을 사용할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

- [118] 상기 에스테르계 용매 중에서 환형 카보네이트계 화합물은 고점도의 유기용매로서 유전율이 높아 전해질 내의 리튬염을 잘 해리시키므로 바람직하게 사용될 수 있으며, 이러한 환형 카보네이트계 화합물에 디메틸 카보네이트 및 디에틸 카보네이트와 같은 저점도, 저유전율 선형 카보네이트계 화합물 및 선형 에스테르계 화합물을 적당한 비율로 혼합하여 사용하면 높은 전기 전도율을 갖는 겔 폴리머 전해질을 만들 수 있어 더욱 바람직하게 사용될 수 있다.
- [119]
- [120] **중합 개시제**
- [121] 상기 중합 개시제는 당업계에 알려진 통상적인 열 또는 광 중합 개시제가 사용될 수 있다. 예를 들면, 상기 중합 개시제는 열에 의해 분해되어 라디칼을 형성하고, 자유라디칼 중합에 의해 전술한 가교제와 반응하여 겔 폴리머 전해질을 형성할 수 있다.
- [122] 더욱 구체적으로, 상기 중합 개시제의 비제한적인 예로는 벤조일 퍼옥사이드(benzoyl peroxide), 아세틸 퍼옥사이드(acetyl peroxide), 디라우릴 퍼옥사이드(dilauryl peroxide), 디-tert-부틸 퍼옥사이드(di-tert-butylperoxide), t-부틸 퍼옥시-2-에틸-헥사노에이트(t-butyl peroxy-2-ethyl-hexanoate), 큐밀 하이드로퍼옥사이드(cumyl hydroperoxide) 및 하이드로젠 퍼옥사이드(hydrogen peroxide) 등의 유기과산화물류나 히드로과산화물류와 2,2'-아조비스(2-시아노부탄), 2,2'-아조비스(메틸부티로니트릴), 2,2'-아조비스(이소부티로니트릴)(AIBN; 2,2'-Azobis(iso-butyronitrile)) 및 2,2'-아조비스디메틸-발레로니트릴(AMVN; 2,2'-Azobisdimethyl-Valeronitrile)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상 아조 화합물류 등이 있으나, 이에 한정하지 않는다.
- [123] 상기 중합 개시제는 전지 내에서 열, 비제한적인 예로 30°C 내지 100°C의 열에 의해 분해되거나 상온(5°C 내지 30°C)에서 분해되어 라디칼을 형성하고, 자유라디칼 중합에 의해 중합성 올리고머가 아크릴레이트계 화합물과 반응하여 겔 폴리머 전해질을 형성할 수 있다.
- [124] 상기 중합 개시제는 중합성 화합물 100 중량부를 기준으로 하여 0.01 내지 20 중량부, 구체적으로 0.1 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.
- [125] 상기 중합 개시제가 0.01 내지 20 중량부 범위 내인 경우, 겔 고분자 전환율을 높여 겔 고분자 전해질 특성이 확보할 수 있고, 프리-겔 반응을 방지하여, 전극에 대한 전해액의 웨팅성을 향상시킬 수 있다.
- [126]
- [127] **중합성 화합물**
- [128] 상기 중합성 화합물인 중합성 단량체, 올리고머 또는 코폴리머는 구조 내에

중합 반응이 일어날 수 있는 비닐기, 에폭시기, 알릴(allyl)기 및 (메타)아크릴기로 이루어진 군에서 선택되는 중합성 관능기를 가지며, 중합 또는 가교에 의하여 겔상으로 변화될 수 있는 화합물로서, 통상적인 겔 폴리머 전해질 제조용 중합성 단량체, 올리고머 또는 코폴리머로 사용하고 있는 것이면 특별히 제한하지 않는다.

- [129] 이 중에서, 상기 중합성 단량체는 비제한적인 예로, 테트라에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(tetraethylene glycoldiacrylate), 폴리 에틸렌 글리콜 디아크릴레이트(Poly ethylene glycol diacrylate, 분자량 50~20,000), 1,4-부탄디올 디아크릴레이트(1,4-butanediol diacrylate), 1,6-헥산디올 디아크릴레이트(1,6-hexandioldiacrylate), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate), 트리메틸올 프로판 에톡시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane ethoxylate triacrylate), 트리메틸올 프로판 프로폭시레이트 트리아크릴레이트(trimethylolpropane propoxylate triacrylate), 디트리메틸올프로판 테트라아크릴레이트(ditrimethylolpropane tetraacrylate), 펜타에리트리톨 테트라아크릴레이트(pentaerythritol tetraacrylate), 펜타에리트리톨 에톡시레이트 테트라아크릴레이트(pentaerythritol ethoxylate tetraacrylate), 디펜타에리트리톨 펜타아크릴레이트(dipentaerythritol pentaacrylate), 디펜타에리트리톨 헥사아크릴레이트(dipentaerythritol hexaacrylate), 폴리에틸렌글리콜 디글리시딜 에테르(poly(ethylene glycol) diglycidylether), 1,5-헥사디엔 디에폭사이드(1,5-hexadiene diepoxide), 글리세롤 프로폭시레이트 트리글리시딜 에테르(glycerol propoxylate triglycidyl ether), 비닐시클로헥센 디옥사이드(vinylcyclohexene dioxide), 1,2,7,8-디에폭시옥탄(1,2,7,8-diepoxyoctane), 4-비닐시클로헥센 디옥사이드(4-vinylcyclohexene dioxide), 부틸 글리시딜 에테르(butyl glycidyl ether), 디글리시딜 1,2-시클로헥산디카복실레이트(diglycidyl 1,2-cyclohexanedicarboxylate), 에틸렌 글리콜 디글리시딜 에테르(ethylene glycol diglycidyl ether), 글리세롤트리글리시딜 에테르(glycerol triglycidyl ether), 글리시딜 메타크릴레이트(glycidyl methacrylate) 등이 있으나, 이에 한정하지 않으며, 이들 화합물은 단독으로 또는 2종 이상을 혼합하여 사용할 수 있다.
- [130] 또한, 상기 코폴리머는 그 대표적인 예로서 알릴 1,1,2,2-테트라플루오로에틸 에테르(TFE)-(2,2,2-트리플루오로 에틸 아크릴레이트) 코폴리머, TFE-비닐 아세테이트 코폴리머, TFE-(2-비닐-1,3-디옥소란) 코폴리머, TFE-비닐 메타크릴레이트 코폴리머, TFE-아크릴로니트릴 코폴리머, TFE-비닐 아크릴레이트 코폴리머, TFE-메틸 아크릴레이트 코폴리머, TFE-메틸 메타크릴레이트(MMA) 코폴리머 및 TFE-2,2,2-트리플루오로 에틸 아크릴레이트(FA) 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상을 들 수 있다.

- [131] 상기 중합성 화합물은 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 0.01 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 중합성 화합물의 함량이 10 중량%를 초과하면 겔 폴리머 전해질용 조성물을 전지 내에 주액하는 도중 겔화가 너무 빨리 일어나거나 너무 조밀하게 되어 저항이 큰 겔이 얻어지는 단점이 있고, 반대로 중합성 화합물의 함량이 0.01 중량% 미만이면 겔화가 잘 이루어지지 않는 문제가 발생할 수 있다.
- [132]
- [133] **첨가제**
- [134] 또한, 본 발명의 겔 폴리머 전해질용 조성물은 겔 폴리머 전해질 제조 시에 고출력의 환경에서 분해되어 음극 붕괴가 유발되는 것을 방지하거나, 저온 고율방전 특성, 고온 안정성, 과충전 방지, 고온 저장 시 팽윤 개선 효과 등을 더욱 향상시키기 위하여, 필요에 따라 전극 표면에 보다 안정한 이온전도성 피막을 형성할 수 있는 부가적 첨가제를 추가로 포함할 수 있다.
- [135] 구체적으로, 상기 부가적 첨가제는 그 대표적인 예로 설통계 화합물, 설펜계 화합물, 설펜계 화합물, 설펜계 화합물, 할로겐 치환된 카보네이트계 화합물, 니트릴계 화합물, 환형 카보네이트계 화합물, 포스페이트계 화합물, 보레이트계 화합물, 및 리튬염계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 제1 첨가제를 포함할 수 있다.
- [136] 상기 설통계 화합물은 1,3-프로판 설통(PS), 1,4-부탄 설통, 에텐설통, 1,3-프로펜 설통(PRS), 1,4-부텐 설통, 및 1-메틸-1,3-프로펜 설통으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있으며, 이는 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 0.3 중량% 내지 5 중량%, 구체적으로 1 중량% 내지 5 중량%로 포함될 수 있다. 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물 중에 설통계 화합물의 함량이 5 중량%를 초과하는 경우, 전극 표면에 지나치게 두꺼운 피막이 형성되어 저항 증가와 출력 열화가 발생할 수 있고, 겔 폴리머 전해질용 조성물 중 과량의 첨가제의 의한 저항이 증가되어, 출력 특성이 열화될 수 있다.
- [137] 상기 설펜계 화합물로는 에틸렌 설펜, 메틸 에틸렌 설펜, 에틸 에틸렌 설펜, 4,5-디메틸 에틸렌 설펜, 4,5-디에틸 에틸렌 설펜, 프로필렌 설펜, 4,5-디메틸 프로필렌 설펜, 4,5-디에틸 프로필렌 설펜, 4,6-디메틸 프로필렌 설펜, 4,6-디에틸 프로필렌 설펜, 및 1,3-부틸렌 글리콜 설펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 3 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [138] 상기 설펜계 화합물로는 디비닐설펜, 디메틸 설펜, 디에틸 설펜, 메틸에틸 설펜, 및 메틸비닐 설펜으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 3 중량% 이하로 포함될 수 있다.

- [139] 상기 설페이트계 화합물은 에틸렌 설페이트(Ethylene Sulfate; Esa), 트리메틸렌설페이트 (Trimethylenesulfate; TMS), 또는 메틸트리메틸렌설페이트 (Methyl trimethylene sulfate; MTMS)을 들 수 있으며, 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 3 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [140] 또한, 상기 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물은 플루오로에틸렌 카보네이트(FEC))를 들 수 있으며, 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 5 중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물 중에 할로젠 치환된 카보네이트계 화합물의 함량이 5 중량%를 초과하는 경우, 셀 팽윤 성능이 열화될 수 있다.
- [141] 또한, 상기 니트릴계 화합물은 숙시노니트릴, 아디포니트릴(Adn), 아세토니트릴, 프로피오니트릴, 부티로니트릴, 발레로니트릴, 카프릴로니트릴, 헵탄니트릴, 싸이클로펜탄 카보니트릴, 싸이클로헥산카보니트릴, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로벤조니트릴, 다이플루오로벤조니트릴, 트리플루오로벤조니트릴, 페닐아세토니트릴, 2-플루오로페닐아세토니트릴, 및 4-플루오로페닐아세토니트릴로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나 이상의 화합물을 들 수 있다.
- [142] 상기 환형 카보네이트계 화합물은 비닐렌카보네이트(VC) 또는 비닐에틸렌 카보네이트를 들 수 있으며, 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 3 중량% 이하로 포함할 수 있다. 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물 중에 환형 카보네이트계 화합물의 함량이 3 중량%를 초과하는 경우, 셀 팽윤 억제 성능이 열화될 수 있다.
- [143] 상기 포스페이트계 화합물은 리튬 디플루오로(비스옥살라토)포스페이트, 리튬 디플루오로포스페이트, 테트라메틸 트리메틸 실릴 포스페이트, 트리메틸 실릴 포스파이트, 트리스(2,2,2-트리플루오로에틸) 포스페이트 및 트리스(트리플루오로에틸) 포스파이트로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [144] 상기 보레이트계 화합물은 리튬 옥살리디플루오로보레이트를 들 수 있으며, 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 3 중량% 이하로 포함될 수 있다.
- [145] 상기 리튬염계 화합물은 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물에 포함되는 리튬염과 상이한 화합물로서, LiPO_2F_2 , LiODFB , LiBOB (리튬 비스옥살레이트보레이트($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) 및 LiBF_4 로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 화합물을 들 수 있으며, 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 3중량% 이하로 포함할 수 있다.
- [146] 상기 부가적 첨가제들은 2 종 이상이 혼합되어 겔 폴리머 전해질용 조성물 전체 중량을 기준으로 20 중량% 이하, 구체적으로 0.1 중량% 내지 10 중량%로 포함될 수 있다. 상기 부가적 첨가제의 함량이 0.01 중량% 보다 적으면 전지의 저온 출력 개선 및 고온 저장 특성 및 고온 수명 특성 개선의 효과가 미미하고, 부가적

첨가제들의 함량이 20 중량%를 초과하면 전지의 충방전시 겔 폴리머 전해질용 조성물 내의 부반응이 과도하게 발생할 가능성이 있다. 특히, 고온에서 충분히 분해되지 못하여, 상온에서 겔 폴리머 전해질용 조성물 내에서 미반응물 또는 석출된 채로 존재하고 있을 수 있다. 이에 따라 이차전지의 수명 또는 저항특성이 저하되는 부반응이 발생될 수 있다.

[147]

[148] 다음으로, 상기 전지 케이스를 대기 분위기 하에서 1차 밀봉하고 에이징 한다(S30). 상기 밀봉은 후술하는 에이징 공정 중 전해액이 전지 케이스 외부로 누출되지 않도록 하는 정도이면 충분하다. 이와 같이 상기 전지 케이스가 대기 분위기에서 밀봉됨으로써 전지 내부는 공기가 잔존되어 있는 상태로 밀봉되며, 상기 공기는 약 21vol%의 산소를 포함할 수 있다. 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 1차 밀봉을 수행하기 전 상기 전지 케이스 내부의 산소 농도를 대기 수준 이상, 즉 21vol% 이상으로 높이기 위해서 전지 케이스 내에 산소를 더 주입하는 공정을 수행할 수 있다. 한편, 상기 1차 밀봉에 있어서 압력 범위는 특별히 한정될 필요는 없으며 예를 들어서 상압 조건에서 수행될 수 있다.

[149] 상기 1차 밀봉 이후 에이징 단계를 수행할 수 있다. 상기 에이징에 의해서 전극 조립체가 상기 조성물에 의해 충분히 함침될 수 있으며 전극 조립체 전체에 걸쳐 균일하게 함침이 이루어질 수 있다. 또한, 상기 에이징시 전지가 일정한 위치에서 안정적으로 유지됨으로써 전극 조립체 전체에 걸쳐서 산소의 농도가 균일해질 수 있다. 상기 에이징은 특별히 한정되는 것은 아니나 수시간 ~ 수일 이내로 수행될 수 있다. 예를 들어 72시간 이내로 수행될 수 있다. 한편, 일반적인 액체 전해질은 에이징 효과를 높이기 위해 고온(60°C 이상) 적용도 하지만 겔 폴리머의 경우 pre-gel 발생의 우려가 있어 상기 에이징은 상온 내지 45°C의 범위에서 수행되는 것이 바람직하다.

[150] 한편, 산소(O₂)는 라디칼이 발생하는 경우, 라디칼 퀀팅(radical quenching)을 통해 고분자 단량체의 연쇄 반응(chain reaction)을 억제할 수 있다. 이에 상기 에이징 단계가 산소의 존재 하에서 수행됨으로써 에이징 단계에서는 라디칼 반응에 의한 중합 반응이 억제될 수 있으며 그 결과 상기 조성물이 겔화되지 않고 액상 조성물의 상태로 유지되므로 전극 조립체 전체에 걸쳐 상기 조성물에 의한 고른 웨팅 상태를 달성할 수 있다. 도 2는 1차 밀봉된 전지 내에서 산소(300)가 고르게 분포하고 있는 모양을 개략적으로 도식화하여 나타낸 것이다.

[151]

[152] 이후, 상기 전극 조립체 외곽부와 중심부에 산소 농도 구배를 발생시킨다(S40). 상기 (S40) 단계는 전극 조립체 중심부에서의 산소 농도가 외곽부에서의 산소 농도보다 높은 상태가 되도록 하는 것이다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 (S40) 단계는 상기 (S30) 단계가 수행된 결과물인 이차 전지를 다시 개봉하고 디개싱(degassing, 탈기)을 하는 방법으로 수행될 수 있다. 예를 들어

상기 개봉은 도 2의 점선(A) 부분을 절취하는 방식으로 이루어질 수 있다. 도 3은 디개싱에 의해서 산소 농도 구배가 발생된 모양을 나타낸 것이다.

[153]

[154] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 디개싱은 밀봉 해제 전, 전지의 부피 100% 대비 75% 내지 90%의 부피를 유지하는 범위 내에서 수행될 수 있다. 통상적으로 디개싱은 에이징 공정에서 발생된 기체를 되도록이면 최대한 제거하기 위해서 밀봉 해제 전 전지의 부피 100% 대비 70%의 이하의 부피가 되도록 디개싱을 수행한다. 반면 본 발명은 전지 내부에 소정의 산소 농도를 유지하기 위해서 상기 범위를 만족하는 조건에서 디개싱을 수행한다. 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 전지의 부피는 외장재로 둘러싸인 공간의 전체 부피를 의미하고, 외장재로 둘러싸인 전지 내부의 중 빈 공간을 제외한 것은 아니다.

[155] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 디개싱 후 전지의 부피는 1차 밀봉 직후(에이징 진행 전, 즉 가스 발생 전) 전지의 부피보다는 클 수 있다.

[156] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 밀봉 해제 전 전지의 부피는 발생하는 가스의 양에 따라서 전지별로 차이가 있을 수 있다. 예를 들어 전해액의 종류, 전해액 중 첨가제 성분의 종류, 전극 활물질 등 전지 재료의 종류, 에이징 시간 및 온도 등에 의해서 가스의 발생량이 좌우될 수 있다. 다만, 정량적인 가스 발생량 및 가스 제거량을 산출하고 적용하기 보다는, 에이징 공정시 발생된 가스를 모두 제거하지 않고 소정량 전지 내부에 유지시킴으로써 전지 내부에 산소를 잔존시킬 수 있다는 관점에서 상기 범위 내로 디개싱을 진행한다. 이러한 디개싱 공정에 따라서 중심부에는 산소가 일부 유지되고, 외부와 통하는 경로의 길이가 상대적으로 짧고 가스 배출이 용이한 외곽부는 디개싱 효율이 더 높으므로 이후 가교 공정을 통해서 중심부의 가교도를 낮게 유지하고 상기 외곽부의 가교도는 중심부에 비해서 높게 유지될 수 있다.

[157] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 전지의 양산의 경우에는 양산 전 설계된 전지의 에이징시 가스 발생량과 가스 배출에 따른 부피 변화량을 미리 측정하여 상기 범위 부피 변화율 범위 내로 디개싱이 수행되도록 공정을 제어할 수 있다.

[158]

[159] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 적어도 상기 디개싱 공정, 또는 상기 개봉 및 디개싱 공정은 산소 농도가 대기보다 낮은 기체 분위기 하에서 수행될 수 있다. 예를 들어 상기 공정은 산소의 농도가 20vol% 미만인 기체 분위기 하에서 수행되거나, 90vol% 이상의 질소(N₂) 분위기 하에서 수행되거나 또는 90vol% 이상의 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 제논 등의 불활성 기체의 분위기 하에서 수행될 수 있다. 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 개봉 및 디개싱, 또는 적어도 디개싱 공정이 상기와 같은 기체 분위기 하에서 수행되는 경우 전극 조립체 내부에서 외부로 방출되는 산소에 의해서 외곽부의 가교 반응이 방해받지 않을 수 있다. 이에 중심부의 가교도는 상대적으로 낮으며, 또한,

외곽부의 가교도는 상대적으로 높은 전지를 제조할 수 있다.

[160]

[161] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 디개싱 공정 수행 후 다음의 가교 반응 진행 전 전지 케이스는 다시 밀봉(2차 밀봉)될 수 있다. 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 2차 밀봉 공정은 전술한 바와 같이 산소의 농도가 20vol% 미만인 기체 분위기 하에서 수행되거나, 90vol% 이상의 질소(N₂) 분위기 하에서 수행되거나 또는 90vol% 이상의 헬륨, 네온, 아르곤, 크립톤, 제논 등의 불활성 기체의 분위기 하에서 수행될 수 있다.

[162]

[163] 다음으로, 상기 전지에 열을 인가하여 가교 반응을 진행시킨다(S50). 상기 가교 반응은 상기 전지를 가열 장치 내에 배치하고 가열하는 방식으로 진행할 수 있다. 이와 같이 전지 외부에서 인가된 열이 전지 내부로 순차적으로 전도되면서 상기 전해질 조성물이 전지의 외부에서 내부 방향으로 연속적으로 겔화되기 시작한다. 그러나, 상기 전지는 내/외부 산소 농도 구배가 형성되어 있는 것으로서 전지의 외부는 내부에 비해서 상대적으로 겔화 반응이 잘 일어나지만 산소의 농도가 상대적으로 높은 전지의 내부는 산소의 라디칼 퀀팅(radical quenching) 기능에 의해 고분자 단량체의 연쇄 반응(chain reaction), 즉 겔화 반응이 억제된다. 즉, 전지의 중심부는 전해질이 겔화되지 않고 액상으로 유지되는 등 가교도가 상대적으로 낮고, 상기 중심부를 둘러싼 외곽부는 소정 가교도 이상으로 가교되어 겔 폴리머 전해질이 된다.

[164] 본 발명의 일 실시양태에 있어서 가교 반응은 60°C 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 또한, 바람직하게는 60°C 이상 75°C 이하의 범위내에서 수행될 수 있다. 상기 온도가 60°C 에 미치지 못하는 경우에는 가교 반응이 개시되지 않으며, 75°C를 초과하는 경우에는 전해질 첨가제의 분해가 초래될 수 있다.

[165] 한편, 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 가열 장치는 전지가 장입되기 전에 미리 소정 온도로 예열되어 있을 수 있다. 이 경우 전극 조립체 외곽부에 빠르게 열이 전달되어 외곽부의 겔화를 더욱 촉진할 수 있다.

[166] 이와 같이 본 발명의 이차 전지 제조 방법은 이차 전지의 외부와 내부에 산소 농도 구배를 형성시켜서 산소 농도가 낮은 외곽부는 가교 반응이 충분히 진행되도록 하고 산소 농도가 높은 중심부는 가교를 억제하여 전지 내부에 전해질이 가교도가 낮아 유동성을 갖는 상태로 유지되는 중심부를 형성하도록 한다. 즉, 본 발명의 제조 방법은 전지의 중심부와 외곽부의 산소 농도 차이를 이용하여 겔 조성물의 가교도를 다르게 함으로써, 최종적으로 전지 중심부에는 액체 전해질이 rich하고 전지 외곽부에는 겔 전해질이 rich 하게 하여 전지의 내구성과 안전성을 동시에 향상시킬 수 있다.

[167]

[168] 본 발명의 리튬 이차전지 제조 방법에 있어서, 상기 (S50) 단계의 가교 반응은 60°C 내지 75°C에서 5시간 내지 24시간 동안 수행될 수 있다. 예를 들어, 상기

(S50) 단계는 약 70°C에서 약 5시간 동안 진행될 수 있다.

[169]

[170] 본 발명의 일 실시양태에 있어서, 상기 (S50) 단계 이후에 1회 또는 2회 이상의 활성화 공정이 더 수행될 수 있다. 또한, 상기 활성화 공정을 수행한 후에는 전지 내부에 발생된 가스를 제거하는 디개싱(degassing) 공정을 추가적으로 수행할 수 있다. 상기 활성화 공정이 복수회 수행되는 경우에는 전체 활성화 공정이 종료된 이후나 또는 각 활성화 공정이 사이에서 디개싱 공정이 수행될 수 있다.

[171]

한편, 상기 전지의 활성화 공정은 공지의 방법으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 전지에 대해서 1회 이상의 충방전 공정을 적용할 수 있다. 구체적인 일 실시양태에 있어서, 상기 활성화 공정은 0.2C-rate로 SOC 60% 이상의 범위까지 충전하는 단계를 포함할 수 있다. 한편, 상기 추가적인 디개싱 공정은 대기압 대비 -85kPa 내지 -95kPa의 압력, 또는 -90kPa 내지 -95kPa의 감압 조건으로 수초 내지 수분 가압하여 전지 케이스 내 잔존하는 가스를 제거할 수 있다. 예를 들어 상기 추가적인 디개싱 공정은 약 10초 동안 수행될 수 있다.

[172]

[173] 상기 설명된 바와 같이, 본원 발명에 따른 제조 방법을 통해 수득된 이차 전지는 중심부는 각교도가 낮은 전해질이 포함되어 있으며, 상기 중심부는 소정 가교도 이상으로 가교되어 있는 겔 전해질 형태의 외곽부에 의해서 봉입된(encapsulated) 형태를 가질 수 있다.

[174]

[175] 본 발명에 있어서, 이차전지는 리튬 이차전지가 바람직하며, 상기 리튬 이차전지의 비제한적인 예로는 리튬 금속 이차전지, 리튬 이온 이차전지, 리튬 폴리머 이차전지 또는 리튬 이온 폴리머 이차전지 등이 있다.

[176]

[177] 이하, 본 발명을 구체적으로 설명하기 위해 실시예를 들어 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명에 따른 실시예는 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 발명의 실시예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다.

[178]

[179] **(1) 실시예 1 내지 실시예 2**

[180] **(전극조립체 제조)**

[181]

양극 활물질로 $(\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2; \text{NCM})$ 94 중량%, 도전제로 카본 블랙(carbon black) 3 중량%, 바인더로 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF) 3 중량%를 용매인 N-메틸-2-피롤리돈(NMP)에 첨가하여 양극 활물질 슬러리(고형분 함량 50%)를 제조하였다. 상기 양극 활물질 슬러리를 두께가 20 μm 정도의 양극 집전체인 알루미늄(Al) 박막에 도포하고, 건조하여 양극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 양극을 제조하였다.

- [182] 음극 활물질로 탄소 분말(인조흑연 90%, 천연흑연 10% 중량비로 혼합), 바인더로 PVDF, 도전재로 카본 블랙(carbon black)을 각각 96 중량%, 3 중량% 및 1중량%로 하여 용매인 NMP에 첨가하여 음극 활물질 슬러리 (고형분 함량 80%)를 제조하였다. 상기 음극 활물질 슬러리를 두께가 10 μ m의 음극 집전체인 구리(Cu) 박막에 도포하고, 건조하여 음극을 제조한 후, 롤 프레스(roll press)를 실시하여 음극을 제조하였다.
- [183] 상기 양극, 음극 및 폴리프로필렌/폴리에틸렌/폴리프로필렌 (PP/PE/PP) 3층으로 이루어진 분리막을 순차적으로 적층하여 스택 타입의 전극조립체를 제조하였다. 제조된 전극 조립체는 양극이 20개가 적층된 것이다.
- [184]
- [185] (겔 폴리머 전해질용 조성물 제조)
- [186] 에틸렌 카보네이트(EC): 에틸메틸카보네이트(EMC) = 30 : 70 (부피비)의 조성을 갖는 비수계 유기 용매에 LiPF₆를 1.0M이 되도록 용해시켜 비수 전해액 96.96g을 준비하였다. 상기 비수 전해액에 중합성 화합물로 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트를 겔 폴리머 전해질용 조성물 100 중량% 기준으로 5 중량%와 중합 개시제로 AIBN을 겔 폴리머 전해질용 조성물 100 중량% 기준 0.02 중량%을 첨가하여 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조하였다.
- [187]
- [188] (리튬 이차전지의 제조)
- [189] 파우치 타입의 전지 케이스 내에 상기 전극조립체를 삽입하고, 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물을 주액하였다. 이어서, 상기 전지 케이스를 상압 하에서 밀봉하였다. 상기 밀봉은 파우치의 실링부를 140 °C에서 2초간 가압하는 방식으로 수행하였다. 상기 전지 케이스를 실링한 후에 상온에서 3일 동안 휴지하였다. 다음으로 상기 전지 케이스를 개봉하고 디개싱(1차)하였으며, 이후 다시 밀봉하였다. 마지막으로, 상기 전지를 가열 챔버에 배치하고 5시간 동안 70°C에서 가열하여 열 중합된 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다. 상기 1차 디개싱 조건(가압 압력 및 가압 시간)은 아래 [표 1]과 같았다.
- [190] 한편, 상기 1차 디개싱 공정 이후 0.2C 로 SOC 60%까지 충전하고 전지 케이스를 개봉하여 -95kPa의 감압 조건에서 10초 동안 탈기(추가 디개싱)하였다.
- [191]
- [192] (2) 실시예 3
- [193] 상기 실시예 1 및 2와 동일한 방법으로 전극 조립체 및 겔 폴리머 전해질용 조성물을 제조하였다.
- [194] 상기 전지 케이스 내에 상기 전극조립체를 삽입하고, 상기 겔 폴리머 전해질용 조성물을 주액하였다. 이어서, 상기 전지 케이스를 상압 하에서 밀봉하였다. 상기 밀봉은 파우치의 실링부를 140 °C에서 2초간 가압하는 방식으로 수행하였다. 상기 전지 케이스를 실링한 후에 상온에서 3일 동안 휴지하였다. 다음으로 헬륨

분위기 하에서 상기 전지 케이스를 개봉하고 디개싱(1차)하였다. 이후 다시 밀봉하였다. 마지막으로, 상기 전지를 가열 챔버에 배치하고 5시간 동안 70°C에서 가열하여 열 중합된 겔 폴리머 전해질을 포함하는 리튬 이차전지를 제조하였다. 상기 1차 디개싱 조건(가압 압력 및 가압 시간)은 아래 [표 1]과 같았다.

[195] 한편, 상기 1차 디개싱 공정 이후 0.2C 로 SOC 60%까지 충전하고 전지 케이스를 개봉하여 -95kPa의 감압 조건에서 10초 동안 탈기(추가 디개싱)하였다.

[196]

[197] **(3) 비교예 1**

[198] 1차 디개싱 단계에서 가압 압력을 95kPa로 하고, 시간을 30분으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

[199]

[200] **(4) 비교예 2**

[201] 1차 디개싱을 수행하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다.

[202]

[203] [표1]

	비교예1	비교예2	실시예 1	실시예 2	실시예 3
1차 디개싱 시간	30	X	10	30	30
1차 디개싱 압력(kPa)	95	X	95	85	85
1차 디개싱 후 전지의 부피(탈기 전 전지 부피 100% 대비)	68	100	82	85	84
셀 내부 가교도 (%)	98	65	75	79	78
셀 외부 가교도 (%)	100	83	97	95	98

[204] [표2]

	비교예1	비교예2	실시예 1	실시예 2	실시예 3
저항 (mOhm)	4.5	3.4	3.7	3.9	4.0
수명 (%, 100cycle)	94.3	99.2	97.7	97.1	96.4
셀 강성 (%)	100	70.3	94.8	91.3	94.3
Nail (Pass/Total)	3/3	0/3	3/3	3/3	3/3

[205] ** Stiffness: 비교예 1의 cell Stiffness를 100%로 하여 환산한 수치이며, 실제 측정 단위는 gf/mm이다.

[206] (5) 실험예

[207] 5-1) 실험예 1: 공정별 가교도 측정방법

[208] 상기 실시예 1 내지 3, 비교예 1 내지 2에서 제조된 리튬 이차 전지의 가교도를 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

[209] 각 전지의 전지 케이스를 개봉한 후 전극 조립체를 수득하고 이를 외곽부와 중심부로 분해하여 전해질 시료를 채취하였다. 상기 채취된 각 시료를 아세톤(Acetone d-6)에 넣고 상온에서 1시간 정도 shaking 한 후 여과하여 전극 활물질이나 도전재 등 불순물을 제거하고 여과액을 얻었다. 상기 여과액에 대해서 NMR 분석을 통해 탄소 이중 결합 피크 데이터로부터 미반응 중합성 화합물의 잔존량을 측정하였으며, 이를 채취된 전해질 시료의 양과 대비하여 아래 수식 1에 따라 가교도를 계산하였다.

[210]

[211] [수식 1]

[212] $\text{가교도}(\%) = 100 - (\text{미반응 중합성 화합물의 양} / \text{채취된 전해질 시료의 양}) \times 100$

[213]

[214] 상기 NMR 분석은 1D Normal NMR(One Dimensional Normal Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy)의 방법에 의해서 측정되었다. 상기 NMR 측정은 Burker 700MHz NMR 분석기를 이용하고, 시료를 Acetone-d₆에 녹인 후 사용하였다. 측정 조건은 ¹H NMR(zg 30), ns=32, d1=3sec로 하였다. ¹H NMR spectrum에서 가장 volatile하지 않은 Ethylene carbonate(EC) 피크를 기준으로 하여 100으로 고정시킨 후, 각 시료의 acrylate double bond 피크의 적분값을 구하였다. 그리고 reference 시료의 acrylate double bond area를 100으로 normalization하여 상대적인 area 값을 계산하였으며 그 결과를 정리하여 상기 표에 기재하였다.

[215]

[216] 5-2) 실험예 2: 리튬 이차 전지의 stiffness 측정 및 산정방법

[217] 비교예 1에 따른 리튬 이차 전지의 stiffness를 전지 중앙부에 대하여, Texture

analyzer Ball type 장비를 이용하여, 속도 10mm/min, 거리 1.2mm, Trigger force : 50g로 측정하였다.

[218] 이 후, 비교예 1의 stiffness를 100%로 하여 다른 실험값들의 stiffness를 산정하였다.

[219]

[220] **5-3) 실험예 3: 못 관통 테스트에 따른 안전성 평가**

[221] 실시예 1 내지 실시예 2 및 비교예 1 내지 비교예 2에서 제조된 리튬 이차전지를 상온에서 4.4V에서 만충전 한 후, GB/T 조건(못 직경 2.5mm, 관통속도 6 m/min)로 못 관통 실험을 진행하였다. 이에 대한 결과를 상기 [표 2]에 나타내었다.

[222]

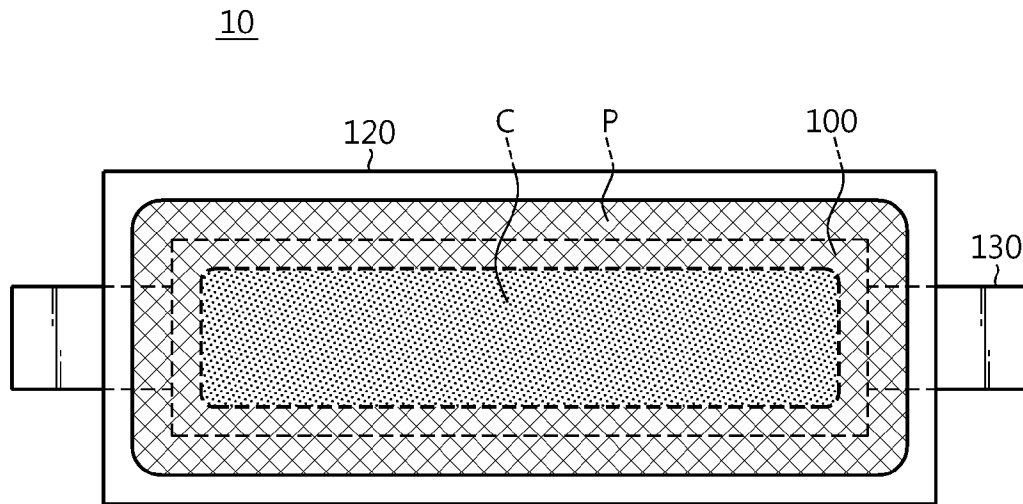
[223] 상기 [표 2]에서 알 수 있는 바와 같이, 상대적으로 낮은 압력 및 긴 시간동안 디개싱이 실시된 실시예 1 및 상대적으로 높은 압력과 짧은 시간 동안 디개싱이 실시된 실시예 2가 성능의 측면에서 다른 실시예 및 비교예에 비해서 저항 특성 및 수명 특성이 우수한 것을 확인할 수 있었다. 또한, 실시예 1 및 실시예 2는 전극 조립체의 기계적 특성도 다른 실험예에 비해서 우수하였다. 또한, 실시예 3의 경우 불활성 기체 분위기 하에서 개봉-디개싱-재밀봉이 수행되어 이에 따라 외곽부의 가교도가 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라서 이온 전도도 및 수명 특성은 전지 구동에 충분한 수준으로 확보되었으며 동시에 기계적 강도가 더욱 개선된 것이 확인되었다.

청구범위

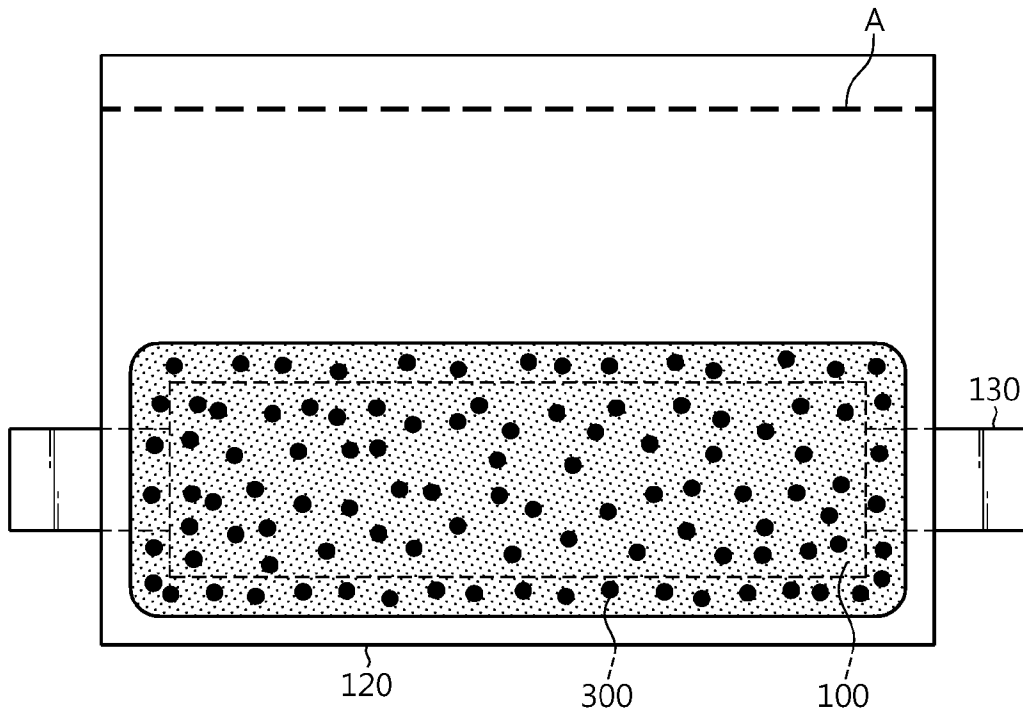
- [청구항 1] 젤 폴리머 전해질을 포함하는 이차 전지 제조 방법이며, 상기 방법은
 (S10) 전극 조립체를 전지 케이스 수납하는 단계;
 (S20) 상기 전지 케이스 내에 젤 고분자 전해질 형성용 조성물을 주입하는 단계;
 (S30) 상기 전지 케이스를 대기 분위기 하에서 1차 밀봉하고 에이징 하는 단계;
 (S40) 상기 1차 밀봉을 해제하고 디개싱하는 단계; 및
 (S50) 상기 (S40) 단계의 결과물에 대해서 가교 반응을 진행시키는 단계;를 포함하며,
 상기 이차 전지는 상기 전해질의 일부가 소정 가교도 이상으로 가교된 젤 폴리머 전해질을 포함하며, 전지의 중심에서 외부로 갈수록 가교도가 증가하는 것인 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
 상기 (S40) 단계는 산소의 농도가 20vol% 미만인 기체 분위기 하에서 수행되거나, 90vol% 이상의 질소(N₂) 분위기 하에서 수행되거나 또는 90vol% 이상의 불활성 기체의 분위기 하에서 수행되는 것인 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
 상기 이차 전지는 상기 전해질의 가교도가 낮은 중심부, 및 상기 중심부를 둘러싸고 있으며 중심부에 비해서 높은 가교도를 나타내는 젤 폴리머 전해질을 포함하는 외곽부를 포함하는 것인 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
 상기 젤 폴리머 전해질용 조성물은 리튬염; 비수계 유기 용매; 중합 개시제; 및 중합성 단량체, 올리고머 및 코폴리머로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 중합성 화합물;을 포함하는 것인 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
 상기 (S30) 단계 수행 전 전지 케이스 내에 산소를 더 주입하는 공정이 추가적으로 수행되는 것인 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
 상기 (S30) 단계의 에이징 공정은 상온 내지 45°C 이상의 온도에서 수행되는 것인 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 7] 제1항에 있어서,
 상기 (S40)의 디개싱은 밀봉 해제 전 전지의 부피 100vol% 대비 75vol% 내지 90vol%의 부피를 유지하는 범위 내에서 수행되는 것인 이차 전지의

- 제조 방법.
- [청구항 8] 제1항에 있어서,
상기 (S50) 단계의 가교 반응은 60°C 이상의 온도에서 수행되는 것인 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 9] 제1항에 있어서,
상기 (S50) 단계 진행 이후 활성화 공정이 더 수행되는 것인 이차 전지의 제조 방법.
- [청구항 10] 제1항에 따른 방법에 의해서 제조되며,
전지 내부에서 외부로 갈수록 겔 폴리머 전해질의 가교도가 단계적 또는 점진적으로 상승하며, 가교도가 낮은 겔 폴리머 전해질을 포함하는 중심부, 및 상기 중심부를 둘러싸고 있으며 중심부보다 높은 가교도를 갖는 겔 폴리머 전해질을 포함하는 외곽부를 포함하는 것인 이차 전지.
- [청구항 11] 제10항에 있어서,
상기 외곽부는 가교도가 80중량% 이상이며, 중심부는 가교도가 80중량% 미만인 것인 이차 전지.
- [청구항 12] 제10항에 있어서,
상기 중심부는 가교도가 40중량% 미만인 것인 이차 전지.

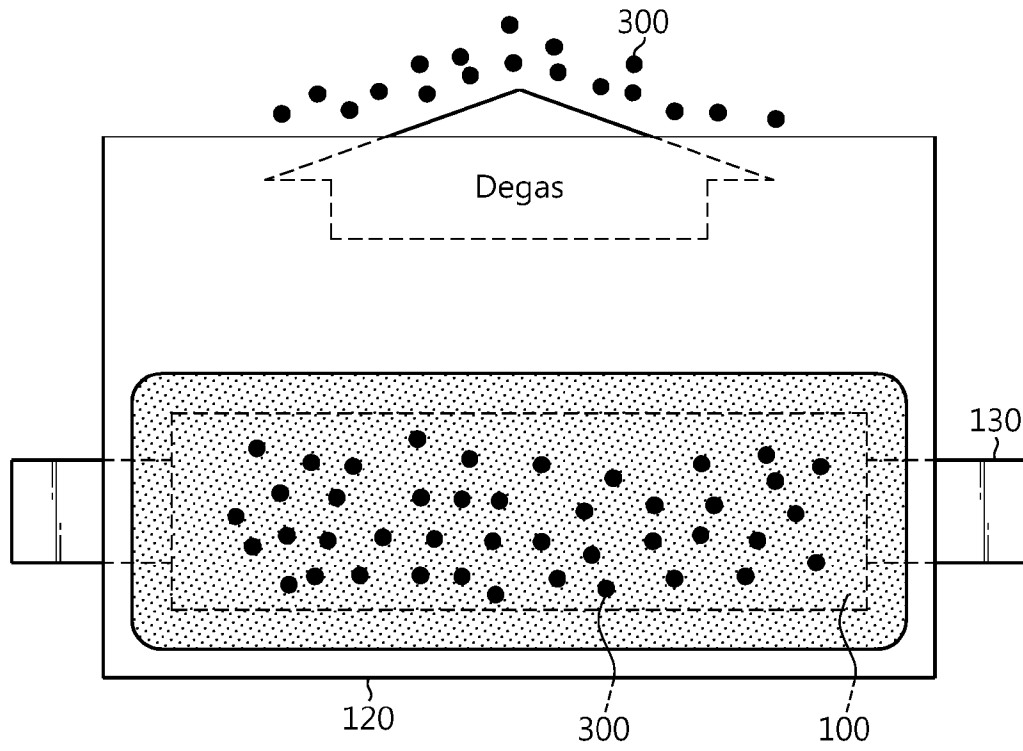
[도1]



[도2]



[도3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2022/016946

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 10/058(2010.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) H01M 10/058(2010.01); B29C 35/00(2006.01); H01G 11/56(2013.01); H01G 9/20(2006.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 4/82(2006.01); H01M 50/10(2021.01) Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models: IPC as above Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 이차전지(secondary battery), 겔 폴리머 전해질(gel polymer electrolyte), 가교도 (degree of crosslinking), 디게싱(degassing), 산소(oxygen)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-2019-0112656 A (LG CHEM, LTD.) 07 October 2019 (2019-10-07) See paragraphs [0081], [0157], [0175]-[0181], [0184] and [0196]; claim 1; and figure 1.	1-12
A	KR 10-2013914 B1 (LG CHEM, LTD.) 23 August 2019 (2019-08-23) See paragraphs [0014]-[0016]; claim 14; and figures 1-12.	1-12
A	JP 2018-107120 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05) See claim 1; and figures 1-3.	1-12
A	US 2009-0246635 A1 (TAKANO, Yasuo et al.) 01 October 2009 (2009-10-01) See paragraphs [0042]-[0046].	1-12
A	KR 10-2020-0099891 A (UBATT INC. et al.) 25 August 2020 (2020-08-25) See paragraphs [0049]-[0054].	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 14 February 2023		Date of mailing of the international search report 14 February 2023
Name and mailing address of the ISA/KR Korean Intellectual Property Office Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsaro, Seo-gu, Daejeon 35208 Facsimile No. +82-42-481-8578		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2022/016946

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2019-0112656 A	07 October 2019	CN 111344889 A	26 June 2020
		EP 3699993 A1	26 August 2020
		EP 3699993 A4	27 January 2021
		KR 10-2255539 B1	25 May 2021
		US 11114698 B2	07 September 2021
		US 2020-0365933 A1	19 November 2020
		WO 2019-190128 A1	03 October 2019
KR 10-2013914 B1	23 August 2019	CN 108140884 A	08 June 2018
		CN 108140884 B	20 July 2021
		EP 3327852 A1	30 May 2018
		EP 3327852 A4	30 May 2018
		EP 3327852 B1	30 October 2019
		JP 2018-527706 A	20 September 2018
		JP 6727621 B2	22 July 2020
		KR 10-2017-0055644 A	22 May 2017
		US 11063294 B2	13 July 2021
		US 2018-0254522 A1	06 September 2018
		WO 2017-082618 A1	18 May 2017
JP 2018-107120 A	05 July 2018	CN 110140252 A	16 August 2019
		JP 7004545 B2	21 January 2022
		KR 10-2019-0097070 A	20 August 2019
		US 2021-0135273 A1	06 May 2021
		WO 2018-123458 A1	05 July 2018
US 2009-0246635 A1	01 October 2009	CN 100524902 C	05 August 2009
		CN 101156259 A	02 April 2008
		JP 2006-278235 A	12 October 2006
		JP 4822726 B2	24 November 2011
		KR 10-0960779 B1	01 June 2010
		KR 10-2008-0003793 A	08 January 2008
		US 8354188 B2	15 January 2013
		WO 2006-112206 A1	26 October 2006
KR 10-2020-0099891 A	25 August 2020	CN 113424352 A	21 September 2021
		US 2022-0123361 A1	21 April 2022
		WO 2020-167022 A1	20 August 2020

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC)) H01M 10/058(2010.01)i; H01M 10/0565(2010.01)i		
B. 조사된 분야 조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재) H01M 10/058(2010.01); B29C 35/00(2006.01); H01G 11/56(2013.01); H01G 9/20(2006.01); H01M 4/58(2010.01); H01M 4/62(2006.01); H01M 4/82(2006.01); H01M 50/10(2021.01) 조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌 한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC 국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우)) eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 이차전지(secondary battery), 젤 폴리머 전해질(gel polymer electrolyte), 가교도(degree of crosslinking), 디개싱(degassing), 산소(oxygen)		
C. 관련 문헌		
카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	KR 10-2019-0112656 A (주식회사 엘지화학) 2019.10.07 단락 [0081], [0157], [0175]-[0181], [0184], [0196]; 청구항 1; 및 도면 1.	1-12
A	KR 10-2013914 B1 (주식회사 엘지화학) 2019.08.23 단락 [0014]-[0016]; 청구항 14; 및 도면 1-12.	1-12
A	JP 2018-107120 A (DAI ICHI KOGYO SEIYAKU CO., LTD.) 2018.07.05 청구항 1; 및 도면 1-3.	1-12
A	US 2009-0246635 A1 (YASUO TAKANO 등) 2009.10.01 단락 [0042]-[0046].	1-12
A	KR 10-2020-0099891 A (주식회사 유넷 등) 2020.08.25 단락 [0049]-[0054].	1-12
<input type="checkbox"/> 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다. <input checked="" type="checkbox"/> 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.		
* 인용된 문헌의 특별 카테고리: “A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌 “D” 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌 “E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌 “L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌 “O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌 “P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌		
국제조사의 실제 완료일 2023년02월14일(14.02.2023)		국제조사보고서 발송일 2023년02월14일(14.02.2023)
ISA/KR의 명칭 및 우편주소 대한민국 특허청 (35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대 전청사) 팩스 번호 +82-42-481-8578		심사관 김연경 전화번호 +82-42-481-3325

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2019-0112656 A	2019/10/07	CN 111344889 A	2020/06/26
		EP 3699993 A1	2020/08/26
		EP 3699993 A4	2021/01/27
		KR 10-2255539 B1	2021/05/25
		US 11114698 B2	2021/09/07
		US 2020-0365933 A1	2020/11/19
		WO 2019-190128 A1	2019/10/03
KR 10-2013914 B1	2019/08/23	CN 108140884 A	2018/06/08
		CN 108140884 B	2021/07/20
		EP 3327852 A1	2018/05/30
		EP 3327852 A4	2018/05/30
		EP 3327852 B1	2019/10/30
		JP 2018-527706 A	2018/09/20
		JP 6727621 B2	2020/07/22
		KR 10-2017-0055644 A	2017/05/22
		US 11063294 B2	2021/07/13
		US 2018-0254522 A1	2018/09/06
		WO 2017-082618 A1	2017/05/18
JP 2018-107120 A	2018/07/05	CN 110140252 A	2019/08/16
		JP 7004545 B2	2022/01/21
		KR 10-2019-0097070 A	2019/08/20
		US 2021-0135273 A1	2021/05/06
		WO 2018-123458 A1	2018/07/05
US 2009-0246635 A1	2009/10/01	CN 100524902 C	2009/08/05
		CN 101156259 A	2008/04/02
		JP 2006-278235 A	2006/10/12
		JP 4822726 B2	2011/11/24
		KR 10-0960779 B1	2010/06/01
		KR 10-2008-0003793 A	2008/01/08
		US 8354188 B2	2013/01/15
WO 2006-112206 A1	2006/10/26		
KR 10-2020-0099891 A	2020/08/25	CN 113424352 A	2021/09/21
		US 2022-0123361 A1	2022/04/21
		WO 2020-167022 A1	2020/08/20