(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년10월12일
(11) 등록번호 10-1558861
(24) 등록일자 2015년10월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0567 (2010.01) *H01M 2/02* (2015.01)
H01M 4/485 (2010.01)
(21) 출원번호 10-2013-0080985
(22) 출원일자 2013년07월10일
심사청구일자 2013년07월10일
(65) 공개번호 10-2014-0008264
(43) 공개일자 2014년01월21일
(30) 우선권주장
1020120075153 2012년07월10일 대한민국(KR)
1020120075818 2012년07월12일 대한민국(KR)
(56) 선행기술조사문헌
KR100744835 B1*
KR1020110010516 A*
KR1020080112977 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
(72) 발명자
안경호
대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)
이철행
대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
손창규

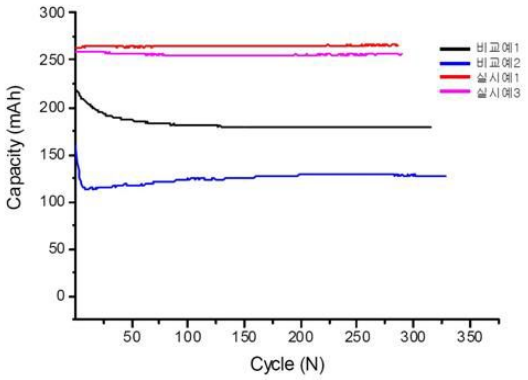
전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 **전해액 첨가제를 포함하는 이차전지**

(57) 요 약

본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막으로 구성된 전극조립체 및 전해액을 포함하는 이차전지로서, 상기 음극은 리튬 티타늄 산화물(Lithium Titanium Oxide: LTO)을 음극 활물질로 포함하고, 상기 전해액은 첨가제로서 포스페이트계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지를 제공한다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

양두경

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

전종호

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

김유석

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

김민정

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

이정훈

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

정이진

대전 유성구 문지로 188, LG화학기술연구원 내 (문지동)

명 세 서

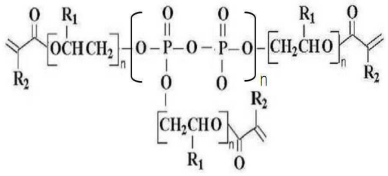
청구범위

청구항 1

양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막으로 구성된 전극조립체 및 전해액을 포함하는 이차전지로서,

상기 음극은 리튬 티타늄 산화물(Lithium Titanium Oxide: LTO)을 음극 활물질로 포함하고,

상기 전해액은 첨가제로서 하기 화학식 2로 표시되는 파이로포스페이트계 아크릴레이트, 및 포스페이트계 우레탄 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 30 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지:



(2)

상기 화학식 2에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 또는 F이고, n은 1 내지 20의 정수이다.

청구항 2

삭제

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 전해액은 포스페이트계 화합물과 중합 가능한 다관능성 화합물을 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 4

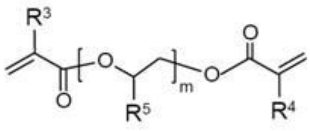
제 3 항에 있어서, 상기 다관능성 화합물은 (메타)아크릴산 에스테르계 화합물, 불포화카르본산계 화합물, 및 비닐계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 에스테르계 화합물은 분자 내 아크릴레이트기가 2 개 이상 포함된 (메타)아크릴레이트계 화합물인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 상기 (메타)아크릴레이트계 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 단량체 또는 그것의 올리고머인 것을 특징으로 하는 이차전지:



(3)

상기 식에서, R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환의 C_1-C_4의 알킬기이고, m은 1 ~ 20의 정수이다.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 상기 (메타)아크릴산 에스테르계 화합물은 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(diethylene glycol diacrylate; Di(EG)DA), 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(diethylene glycol dimethacrylate; Di(EG)DM, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate; EGDM), 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트(dipropylene diacrylate; Di(PG)DA), 디프로필렌글리콜 디메타크릴레이트(dipropylene glycol dimethacrylate; Di(PG)DM), 에틸렌글리콜 디비닐 에테르(ethylene glycol divinyl ether; EGDVE), 에톡실레이티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated(6) trimethylolpropane triacrylate; ETMPTA), 디에틸렌글리콜 디비닐 에테르(diethylene glycol divinyl ether; Di(EG)DVE), 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(triethylene glycol dimethacrylate; Tri(EG)DM), 디펜타에리쓰리톨 펜타아크릴레이트(dipentaerythritol pentaacrylate; DPentA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate, TMPTA), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate, TMPTM), 프로폭실레이티드(3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(propoxylated(3) trimethylolpropane triacrylate; PO(3)TMPTA), 프로폭실레이티드(6) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(propoxylated(6) trimethylopropane triacrylate; PO(6)TMPTA), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(poly (ethylene glycol) diacrylate, PA1) 및 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) dimethaacrylate)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 8

삭제

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 포스페이트계 화합물과 중합 가능한 다관능성 화합물은 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 1 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 전해액은 액체 전해액, 또는 겔 폴리머 전해액인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 전해액은 액체 전해액인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 12

제 11 항에 있어서, 상기 액체 전해액에는 전해액(가소제) 및 리튬염이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 13

제 10 항에 있어서, 상기 전해액은 겔 폴리머 전해액이고, 첨가제는 가교제로서 반응하는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 상기 겔 폴리머 전해액에는 중합개시제, 전해액(가소제) 및 리튬염이 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 15

제 12 항 또는 제 14 항에 있어서, 상기 리튬염은 전해액에 포함되는 고형분 전체 중량을 기준으로 1 내지 30 중량%로 포함되어 있는 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 16

제 1 항에 있어서, 상기 이차전지는 리튬 이온 폴리머 전지인 것을 특징으로 하는 이차전지.

청구항 17

제 16 항에 따른 이차전지의 제조방법으로서,

(a) 전극조립체를 전지케이스에 장착하는 단계;

(b) 포스페이트계 화합물, 중합개시제, 전해질 및 리튬염을 포함하는 혼합액을 전지케이스 내부로 주액하고 밀봉하는 단계; 및

(c) 포스페이트계 화합물을 중합하여 겔 폴리머 전해액을 형성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조되는 것을 특징으로 하는 이차전지의 제조방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서, 상기 단계 (c)는,

(c1) 전지를 열 경화, 전자 빔 또는 감마선 조사에 의한 광경화, 또는 30 내지 80 ℃ 에서 안정화 반응을 시켜 포스페이트계 화합물을 중합하는 단계;

(c2) 전지를 활성화하는 화성(formation) 단계 및 활성화된 전지를 안정화시키는 에이징(aging) 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지의 제조방법.

청구항 19

제 1 항에 따른 이차전지를 단위전지로 포함하는 것을 특징으로 하는 전지모듈.

청구항 20

제 19 항에 따른 전지모듈을 포함하는 것을 특징으로 하는 전지팩.

청구항 21

제 20 항에 따른 전지팩을 포함하는 것을 특징으로 하는 디바이스.

청구항 22

제 21 항에 있어서, 상기 디바이스는 전기자동차, 하이브리드 전기자동차, 플러그-인 하이브리드 전기자동차, 또는 전력저장용 시스템인 것을 특징으로 하는 디바이스.

청구항 23

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막으로 구성된 전극조립체 및 전해액을 포함하는 이차전지로서, 상기 음극은 리튬 티타늄 산화물(Lithium Titanium Oxide: LTO)을 음극 활물질로 포함하고, 상기 전해액은 첨가제로서 포스페이트계 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 이차전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 모바일 기기에 대한 기술 개발과 수요가 증가함에 따라 에너지원으로서의 이차전지에 대해 수요가 급격히 증가하고 있고, 그러한 이차전지 중에서도 높은 에너지 밀도와 작동 전위를 나타내고, 사이클 수명이 길며, 자기방전율이 낮은 리튬 이차전지가 상용화되어 널리 사용되고 있다.

[0003] 또한, 최근에는 환경문제에 대한 관심이 커짐에 따라 대기오염의 주요 원인의 하나인 가솔린 차량, 디젤 차량 등 화석연료를 사용하는 차량을 대체할 수 있는 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 이러한 전기자동차(EV), 하이브리드 전기자동차(HEV) 등의 동력원으로는 주로 니켈 수소 금속(Ni-MH) 이차전지가 사용되고 있지만, 높은 에너지 밀도, 높은 방전 전압 및 출력 안정성의 리튬 이차전지를 사용하는 연구가 활발히 진행되고 있으며, 일부 상용화 되어 있다.

[0004] 일반적으로, 리튬 이차전지는 전해액의 형태에 따라, 액체 전해액을 그대로 포함하고 있는 리튬 이온 전지와,

액체 전해액이 겔과 같은 형태로 포함되어 있는 리튬 이온 폴리머 전지, 및 고체 전해질의 리튬 폴리머 전지로 분류되기도 한다. 특히, 리튬 이온 폴리머 전지(또는 겔 폴리머 전지)는 액체 전해액에 비하여 누액 가능성이 낮아 안전성이 높고, 전지 형상의 초박화 및 경량화가 가능하다는 등의 많은 장점을 가지고 있어서 그것의 사용량이 증가하고 있다.

[0005] 리튬 이온 전지의 경우, 전극 집전체 상에 각각 활물질이 도포되어 있는 양극과 음극 사이에 다공성의 분리막이 개재된 전극조립체에 리튬염을 포함하는 액체 전해액을 함침시켜 제조한다.

[0006] 한편, 리튬 이온 폴리머 전지의 경우, 전해액을 함침하는 기재의 형태에 따라 비가교형 고분자 전지 제조방식과 직접 가교형 고분자 전지 제조방식으로 나뉜다. 고분자 기재 물질로는, 라디칼 중합 반응성이 우수한 아크릴레이트계, 메타크릴레이트계 물질과, 전기전도도가 우수한 에테르계 물질 등이 주로 사용되고 있다. 특히, 후자의 직접 가교형 고분자 전지 제조방식은 전극판과 다공성 분리막의 젤리-롤 또는 스택형 전극조립체를 파우치에 넣고, 열에 의해 중합 가능한 PEO(polyethylene oxide)계 단량체 또는 올리고머 가교제와 전해액 조성물을 주입한 후, 열로 경화시켜 전지를 제조하는 방법이다. 이러한 전지는 종래의 리튬 이온 전지의 극판 및 분리막을 그대로 사용하는 등 제조공정 상에 장점을 가지나, 가교제가 경화되지 않아 전해질 내에 잔존하는 등의 문제로 인해 점도가 증가하여 균일한 함침이 어려워지고, 따라서 전지 특성을 크게 저하시키는 문제가 있다.

[0007] 한편, 현재 리튬 이차전지용 음극으로는 카본계 물질이 주로 사용되고 있다. 그러나, 상기 카본계 물질은 리튬 대비 0V의 낮은 전위를 가짐으로써, 전해액을 환원시켜 가스를 발생시키는 문제점이 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여, 전위가 상대적으로 높은 리튬 티타늄 산화물(LTO)을 음극 활물질로 사용하기도 한다.

[0008] 그러나, 이러한 LTO를 사용하는 경우에는 LTO가 일종의 촉매로 작용하여 활성화 단계 및 충방전 과정에서 수소 가스를 다량 발생시켜 이차전지의 안전성을 저하시키는 요인이 된다.

[0009] 따라서, 전지의 제반 성능을 유지하면서도 상기 문제를 해결함으로써 전지의 안전성을 확보할 수 있는 기술에 대한 필요성이 높은 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점과 과거로부터 요청되어온 기술적 과제를 해결하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 본 출원의 발명자들은 심도 있는 연구와 다양한 실험을 거듭한 끝에, 음극 활물질로서 리튬 티타늄 산화물(Lithium Titanium Oxide: LTO)을, 전해액 첨가제로서 포스페이트계 화합물을 포함하는 이차전지를 사용하는 경우, 소망하는 효과를 달성할 수 있는 것을 확인하고, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

과제의 해결 수단

[0012] 따라서, 본 발명은 양극, 음극 및 상기 양극과 음극 사이에 개재되는 분리막으로 구성된 전극조립체 및 전해액을 포함하는 이차전지로서, 상기 음극은 리튬 티타늄 산화물(Lithium Titanium Oxide: LTO)을 음극 활물질로 포함하고, 상기 전해액은 첨가제로서 포스페이트계 화합물을 포함하는 이차전지를 제공한다.

[0013] 하나의 구체적인 예에서, 상기 전해액은 그 종류가 액체, 겔, 고체 등 모두 가능하고 한정되지 아니하나, 상세하게는, 액체 전해액, 또는 겔 폴리머 전해액일 수 있다.

[0014] 상기 전해액이 액체 전해액인 경우, 앞서 설명한 바와 같이, 상기 음극 활물질과 전해액의 부반응으로 전해액의 분해가 촉진되어 가스가 발생할 수 있고, 이러한 가스로 인하여 이차전지의 스웰링 현상 또는 폭발 등의 안전성 문제가 발생할 수 있다. 이에, 본 발명에 따른 이차전지는 포스페이트계 화합물이 첨가된 액체 전해액을 사용하여 상기 문제점을 해결하고 있다.

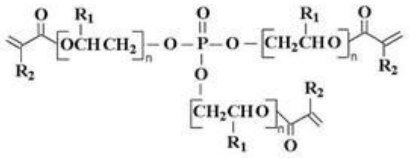
[0015] 한편, 상기 전해액이 겔 폴리머 전해액인 경우, 상기 포스페이트계 화합물 첨가제는 가교제로서 반응하여 겔 폴리머 전해액에 포함됨으로써, 우수한 사이클 특성을 가지면서도, 전극 계면 안정화에 의하여 고온 저장시 가스 발생으로 인한 두께 팽창 현상을 크게 억제하여, 궁극적으로 전지의 수명 및 안전성이 크게 향상되는 효과를 가진다.

[0016] 이 경우 상기 포스페이트계 화합물이 라디칼(radical)과 반응성이 우수하여, 중합 반응의 진척도 향상을 통해

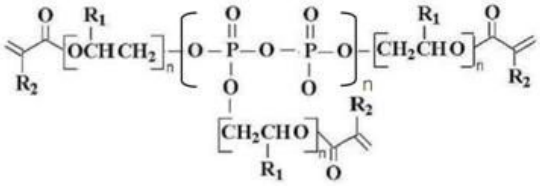
최종 전해액의 전기화학적 안정성 향상을 도모하는 것으로 추측된다. 더욱이, 음극 활물질로 사용하는 리튬 티타늄 산화물이 소정의 촉매로 작용하여 포스페이트계 화합물의 가교 중합을 촉진시킬 수 있으므로, 상기 효과를 극대화할 수 있다.

[0017] 특히, 겔 폴리머 전해액의 경우, 반복적인 충방전시, 전극과 접촉하는 전해액의 접촉 부위가 감소하므로 전극과 접촉하는 전해액의 접촉 부위 감소로 인한 전극과 전해액과의 부반응 억제, 겔 폴리머 형태에 기인된 증기압 감소 등으로 인해 두께 팽창 현상을 억제할 수 있다.

[0018] 하나의 예로, 상기 포스페이트계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 포스페이트계 아크릴레이트 및 하기 화학식 2로 표시되는 파이로포스페이트계 아크릴레이트, 및 포스페이트계 우레탄 아크릴레이트로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상일 수 있다.

[0019] 

(1)

[0020] 

(2)

[0021] 상기 화학식 1 및 2에서, R_1 및 R_2는 각각 독립적으로 수소, 메틸기, 또는 F이고, n은 1 내지 20의 정수이다.

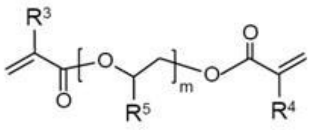
[0022] 상기 전해액은 포스페이트계 화합물과 중합 가능한 다관능성 화합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0023] 전해액 첨가제로서 상기 포스페이트계 화합물과 중합 가능한 다관능성 화합물을 함께 사용하는 경우, 각 물질의 전기화학적 특성과 기계적 특성을 상호 보완할 수 있어, 전지의 제반 특성이 더욱 향상될 수 있다.

[0024] 특히, 상기 포스페이트계 화합물과 중합 가능한 다관능성 화합물을 함께 사용하여 겔 폴리머 전해액을 제조하면 더욱 탄력적인 물성이 얻어질 수 있다. 즉, 리튬 이온을 잘 배위할 수 있는 구조를 통해 우수한 결합력를 나타내는 포스페이트계 화합물과 우수한 탄력성의 다관능성 화합물을 함께 가교 중합하여, 각 물질의 전기화학적 특성과 기계적 특성을 상호 보완할 수 있는 것이다.

[0025] 하나의 예로, 상기 다관능성 화합물은 (메타)아크릴산 에스테르계 화합물, 불포화카르본산계 화합물, 및 비닐계 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1 종 이상일 수 있다.

[0026] 상기 (메타)아크릴산 에스테르계 화합물은 분자 내 아크릴레이트기가 2 개 이상 포함된 (메타)아크릴레이트계 화합물일 수 있고, 이러한 (메타)아크릴레이트계 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 단량체 또는 그것의 올리고머일 수 있다.

[0027] 

(3)

[0028] 상기 식에서, R^3, R^4 및 R^5는 각각 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환의 C_1-C_4의 알킬기이고, m은 1 ~ 20의 정수이다.

[0029] 또한, 상기 (메타)아크릴산 에스테르계 화합물은 디에틸렌글리콜 디아크릴레이트(diethylene glycol diacrylate; Di(EG)DA), 디에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(diethylene glycol dimethacrylate; Di(EG)DM, 에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(ethylene glycol dimethacrylate; EGDM), 디프로필렌글리콜 디아크릴레이트(dipropylene diacrylate; Di(PG)DA), 디프로필렌글리콜 디메타크릴레이트(dipropylene glycol dimethacrylate; Di(PG)DM), 에틸렌글리콜 디비닐 에테르(ethylene glycol divinyl ether; EGDVE), 에톡실레이

티드 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(ethoxylated(6) trimethylolpropane triacrylate; ETMPTA), 디에틸렌 글리콜 디비닐 에테르(diethylene glycol divinyl ether; Di(EG)DVE), 트리에틸렌 글리콜 디메타크릴레이트(triethylene glycol dimethacrylate; Tri(EG)DM), 디펜타에리쓰리톨 펜타아크릴레이트(dipentaerythritol pentaacrylate; DPentA), 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(trimethylolpropane triacrylate, TMPTA), 트리메틸올프로판 트리메타크릴레이트(trimethylolpropane trimethacrylate, TMPTM), 프로폭실레이티드(3) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(propoxylated(3) trimethylolpropane triacrylate; PO(3)TMPTA), 프로폭실레이티드(6) 트리메틸올프로판 트리아크릴레이트(propoxylated(6) trimethylopropane triacrylate; PO(6)TMPTA), 폴리에틸렌글리콜 디아크릴레이트(poly (ethylene glycol) diacrylate, PA1) 및 폴리에틸렌글리콜 디메타크릴레이트(poly(ethylene glycol) dimethaacrylate)로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있으나, 상기 화합물만으로 제한되는 것은 아니다.

[0030] 상기 다관능성 화합물은 포스페이트계 화합물과 다양한 형태의 공중합체, 예를 들어, 랜덤 코폴리머, 블록 코폴리머, 그라프트 코폴리머 등을 형성할 수 있음은 물론이다.

[0031] 이러한 포스페이트계 화합물과 중합 가능한 다관능성 화합물은 전해액 전체 중량을 기준으로 0.1 내지 1 중량%로 포함될 수 있고, 상세하게는 0.1 내지 0.5 중량%로 포함될 수 있다.

[0032] 상기 포스페이트계 화합물은 전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 30 중량%로 포함되어 있을 수 있고, 상세하게는 0.01 내지 20 중량%로 포함될 수 있다.

[0033] 상기 전해액이 액체 전해액일 때, 상기 포스페이트계 화합물의 함량이 너무 적은 경우에는, 충분한 안전성 향상 효과를 발휘할 수 없고, 반대로 지나치게 많은 경우에는, 안전성은 향상되지만, 상대적으로 리튬염의 함량이 적어지므로 전체적인 전지의 특성이 저하될 수 있다.

[0034] 한편, 상기 전해액이 겔 폴리머 전해액일 때, 상기 포스페이트계 화합물의 함량이 너무 적은 경우에는, 겔 폴리머 형성이 용이하지 않게 되어 액상의 전해액을 사용할 때에 발생하는 전지의 부품 현상의 문제점이 현저히 나타날 수 있을 뿐만 아니라, 소정의 두께를 가진 기재의 제조가 어려울 수 있고, 반대로 지나치게 많은 경우에는, 겔 폴리머의 치밀도 증가로 인해 리튬 이온 전달 속도가 감소되어 리튬이 석출됨에 따라 전지 성능이 저하될 뿐만 아니라, 점도가 증가하여 해당 부위에의 균일한 도포가 어려울 수 있다.

[0035] 이는 포스페이트계 화합물에 상기 다관능성 화합물이 첨가되는 경우에도 마찬가지이다. 즉, 포스페이트계 화합물과 상기 다관능성 화합물의 전체 중량은 전해액 전체 중량을 기준으로 0.01 내지 30 중량%로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 0.1 내지 5 중량%로 포함될 수 있다.

[0036] 상기 전해액에는, 또한, 예를 들어, 전해액(가소제) 및 리튬염이 포함되어 있을 수 있고, 겔 폴리머 전해액인 경우에는 중합개시제가 추가로 포함되어 있을 수 있다.

[0037] 상기 전해액은 가소제로서의 역할도 병행하며, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리디논, 프로필렌 카보네이트(PC), 에틸렌 카보네이트(EC), 부틸렌 카보네이트(BC), 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 에틸메틸 카보네이트(EMC), 감마-부틸로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라히드록시 프랑(franc), 2-메틸 테트라하이드로푸란, 디메틸술폭시드, 1,3-디옥소란, 포름아미드, 디메틸포름아미드, 디옥소란, 아세토니트릴, 니트로메탄, 포름산 메틸, 초산메틸, 인산 트리에스테르, 트리메톡시 메탄, 디옥소란 유도체, 설포란, 메틸 설포란, 1,3-디메틸-2-이미다졸리디논, 프로필렌 카보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다. 이들은 하나 또는 둘 이상의 혼합 형태로 사용될 수 있다.

[0038] 상기 리튬염은 비수계 전해액에 용해되어 리튬 이온이 해리되는 물질로서, 예를 들어, LiCl, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiB_{10}Cl_{10}$, $LiPF_6$, $LiCF_3SO_3$, $LiCF_3CO_2$, $LiAsF_6$, $LiSbF_6$, $LiAlCl_4$, CH_3SO_3Li, CF_3SO_3Li, $(CF_3SO_2)_2NLi$, 클로로 보란 리튬, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등이 사용될 수 있다. 이들은 하나 또는 둘 이상의 혼합 형태로 사용될 수 있다.

[0039] 이러한 리튬염은 전해액에 포함되는 전체 고형분 대비 0.01 내지 30 중량% 함량으로 포함될 수 있으며, 구체적으로는 0.1 내지 20 중량%의 함량으로 포함될 수 있다.

[0040] 상기 중합개시제로는, 예를 들어, 2,2-아조비스(2-시아노부탄), 2,2-아조비스(메틸부티로니트릴), 2,2'-아조이소부티로니트릴(AIBN), 아조비스디메틸-발레로니트릴(AMVN) 등의 아조(azo) 계열의 화합물과 벤조일 과산화물, 아세틸 과산화물, 디라우릴 과산화물, 디-t-부틸 과산화물(Di-tert-butyl peroxide), 산화된 큐밀 과산화물, 과

산화수소 등의 과산화물(peroxy) 계열의 화합물, 히드로과산화물류 등이 사용될 수 있으며, 구체적으로, AIBN, 2,2‘-Azobis(2,4-dimethyl valronitrile) (V65), Di-(4-tertbutylcyclohexyl)-peroxydicarbonate (DBC) 등이 사용될 수 있다.

[0041] 상기 중합개시제는 40 내지 80℃의 소정의 온도에서 분해하여 라디칼을 형성하고, 자유라디칼 중합에 의해 모노머와 반응하여 겔 폴리머 전해질을 형성할 수 있다. 일반적으로 자유라디칼 중합은 반응성이 강한 일시적인 분자들 또는 활성점이 형성되는 개시반응, 활성 연쇄 말단에 단량체가 부가되어 다시 사슬 끝에 활성점이 형성되는 성장반응, 활성점을 다른 분자들에게 이동시키는 연쇄 이동 반응, 활성 연쇄 중심이 파괴되는 정지반응의 과정을 통해 행해진다. 한편, 중합개시제를 사용하지 않고 중합할 수도 있음은 물론이다.

[0042] 또한, 상기 전해액에는 충방전 특성, 난연성 등의 개선을 목적으로, 예를 들어, 피리딘, 트리에틸포스파이트, 트리에탄올아민, 환상 에테르, 에틸렌 디아민, n-글라임(glyme), 헥사 인산 트리 아미드, 니트로벤젠 유도체, 유황, 퀴논 이민 염료, N-치환 옥사졸리디논, N,N-치환 이미다졸리딘, 에틸렌 글리콜 디알킬 에테르, 암모늄염, 피롤, 2-메톡시 에탄올, 삼염화 알루미늄 등이 첨가될 수도 있다. 경우에 따라서는, 불연성을 부여하기 위하여, 사염화탄소, 삼불화에틸렌 등의 할로겐 함유 용매를 더 포함시킬 수도 있고, 고온 보존 특성을 향상시키기 위하여 이산화탄산 가스를 더 포함시킬 수도 있다.

[0043] 한편, 본 발명에 따른 이차전지는, 리튬 이온 전지일 수 있고, 상기 리튬 이온 전지는, 전극조립체를 전지케이스에 장착한 후, 포스페이트계 화합물, 전해액 및 리튬염을 포함하는 혼합액을 전지케이스 내부로 주액하고 밀봉한 후, 전지를 활성화하는 화성(formation) 단계 및 활성화된 전지를 안정화시키는 에이징(aging) 단계를 통해 제조될 수 있다.

[0044] 다만, 겔 폴리머 전해액인 경우 젤반응 이후 활성화 공정을 진행하는 반면, 첨가제로 사용될 경우 젤반응은 생략되고, Wetting과 충전/방전을 통해 피막형성을 유도하는 방법을 고려해야 한하며, 모노머가 전기화학적 분해 반응을 일으킬 수 있는 전위까지 충전하고, degas를 진행하는 방법을 기본으로 한다.

[0045] 상기 화성(formation)단계는 충방전을 반복함으로써 전지를 활성화하는 공정이고 또한, 상기 에이징(aging) 단계는 상기 화성 단계에서 활성화된 전지를 소정 시간 방치함으로써 안정화시키는 공정이다.

[0046] 상기 화성 단계과 에이징 단계의 조건은 특별히 제한되지 않으며, 당 업계에 공지되어 있는 통상의 범위에서 조절 가능하다.

[0047] 구체적인 예에서, 전지케이스에 상기 혼합액이 골고루 함침되도록 주액(1차 주액) 후 일정시간(예를 들어, 10시간) 동안 방치한 다음, 활성화를 위해 전지를 충전한다. 활성화 충전 단계에서, 음극의 보호막 형성시 발생하는 가스를 제거한다. 그런 다음, 일정시간(예를 들어, 12 시간) 동안의 방치, 활성화 충전 등을 재차 행하여 최종적으로 전지를 제조할 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명에 따른 이차전지는 리튬 이온 폴리머 전지일 수 있고, 상기 리튬 이온 폴리머 전지는, 상세하게는

[0049] (a) 전극조립체를 전지케이스에 장착하는 단계;

[0050] (b) 포스페이트계 화합물, 중합개시제, 전해액 및 리튬염을 포함하는 혼합액을 전지케이스 내부로 주액하고 밀봉하는 단계; 및

[0051] (c) 포스페이트계 화합물을 중합하여 겔 폴리머 전해질 형성하는 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다.

[0052] 구체적으로, 상기 단계 (c)는,

[0053] (c1) 전지를 열 경화, 전자 빔 또는 감마선 조사에 의한 광경화, 또는 30 내지 80℃ 에서 안정화 반응을 시켜 포스페이트계 화합물을 중합하는 단계;

[0054] (c2) 전지를 활성화하는 화성(formation) 단계 및 활성화된 전지를 안정화시키는 에이징(aging) 단계를 포함할 수 있다.

[0055] 상기 가교 중합 반응은 구체적으로, 비활성 조건(inert condition)에서 수행될 수 있다. 이에 따라, 비활성 분위기에서 라디칼 소멸제인 대기 중 산소와 라디칼(radical)의 반응이 근본적으로 차단되므로, 미반응 단량체가 거의 존재하지 않을 정도로 중합 반응 진척도(extent of reaction)를 증대시킬 수 있다. 따라서, 다량의 미반응 단량체가 전지 내부에 잔존함으로써 초래되는 충방전 성능 저하를 방지할 수 있다.

[0056] 상기 비활성 분위기 조건은 특별히 제한되지 않는 바, 공지의 반응성이 낮은 기체가 사용할 수 있으며, 예를 들어, 질소, 아르곤, 헬륨 및 크세논으로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상이 사용될 수 있다.

[0057] 상기 가교 중합 반응에 의해 포스페이트계 화합물이 서로 결합함으로써 3차원 망상 구조의 가교 고분자(cross-linking polymer)가 형성되며, 상기 고분자에 전해액이 균일하게 함침된다.

[0058] 상기 가교 고분자 전해질은 전기화학적으로 안정하므로 충방전이 반복되더라도 전지 내부에서 손상되지 않고 안정적으로 존재할 수 있으므로, 전지 안전성을 향상시킬 수 있고, 연신 및 굽힘 특성 등 기계적 물성이 우수하다. 또한 전해액 내 리튬 이온이 극성을 띠는 겔 폴리머 전해질을 통해 지속적으로 이동 및 전달되므로 전지의 성능 저하가 최소화될 수 있다

[0059] 상기 화성 단계와 에이징 단계는 상기에서 설명한 바와 동일하고, 상기 화성단계에서는, 충전시 양극으로 사용되는 리튬 금속 산화물로부터 나온 리튬 이온이 음극으로 사용되는 카본 전극으로 이동하여 삽입되고, 이때 반응성이 강한 리튬과 카본 음극이 반응하여 형성된 Li_2CO_3, LiO, LiOH 등의 화합물이 음극 표면에 고체 전해질 계면(solid electrolyte interface: SEI) 피막을 형성하는데 이 경우, 미반응한 가교제를 추가로 반응시킬 수 있다.

[0060] 구체적인 예에서, 전지케이스에 상기 혼합액이 골고루 함침되도록 주액(1차 주액) 후 일정시간(예를 들어, 3 시간) 동안 방치한 다음, 상기와 같은 조건으로 열중합을 행하고, 활성화를 위해 전지를 충전한다. 활성화 충전 단계에서, 음극의 보호막 형성시 발생하는 가스를 제거하고, 혼합액 일정량을 2차 주액하여 보충한다. 그런 다음, 일정시간(예를 들어, 12 시간) 동안의 방치, 활성화 충전 등을 재차 행하여 최종적으로 전지를 제조할 수 있다.

[0061] 일반적으로, 이차전지는 양극과 음극 사이에 분리막이 개재된 전극조립체에 전해액이 포함되도록 구성하여 제조된다.

[0062] 상기 양극은, 예를 들어, 양극 집전체 상에 양극 활물질, 도전제 및 바인더의 혼합물을 도포한 후 건조 및 프레싱하여 제조되며, 필요에 따라서는, 상기 혼합물에 충진제를 더 첨가하기도 한다.

[0063] 상기 양극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛ 두께로 만든다. 이러한 양극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것 등이 사용될 수 있다. 집전체는 그것의 표면에 미세한 요철을 형성하여 양극 활물질의 접착력을 높일 수도 있으며, 필름, 시트, 호일, 네트, 다공질체, 발포체, 부직포체 등 다양한 형태가 가능하다.

[0064] 상기 양극 활물질은 리튬 코발트 산화물($LiCoO_2$), 리튬 니켈 산화물($LiNiO_2$) 등의 층상 화합물이나 1 또는 그 이상의 전이금속으로 치환된 화합물; 화학식 $Li_{1+x}Mn_{2-x}O_4$ (여기서, x 는 0 ~ 0.33 임), $LiMnO_3$, $LiMn_2O_3$, $LiMnO_2$ 등의 리튬 망간 산화물; 리튬 동 산화물(Li_2CuO_2); LiV_3O_8, $LiFe_3O_4$, V_2O_5, $Cu_2V_2O_7$ 등의 바나듐 산화물; 화학식 $LiNi_{1-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Mn, Al, Cu, Fe, Mg, B 또는 Ga 이고, x = 0.01 ~ 0.3 임)으로 표현되는 Ni 사이트형 리튬 니켈 산화물; 화학식 $LiMn_{2-x}M_xO_2$ (여기서, M = Co, Ni, Fe, Cr, Zn 또는 Ta 이고, x = 0.01 ~ 0.1 임) 또는 $Li_2Mn_3MO_8$ (여기서, M = Fe, Co, Ni, Cu 또는 Zn 임)으로 표현되는 리튬 망간 복합 산화물; 화학식의 Li 일부가 알칼리토금속 이온으로 치환된 $LiMn_2O_4$; 디설파이드 화합물; $Fe_2(MoO_4)_3$ 등을 들 수 있지만, 이들만으로 한정되는 것은 아니다.

[0065] 상기 도전제는 통상적으로 양극 활물질을 포함한 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 도전제는 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 천연 흑연이나 인조 흑연 등의 흑연; 카본블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸 블랙, 채널 블랙, 퍼네이스 블랙, 램프 블랙, 서머 블랙 등의 카본블랙; 탄소 섬유나 금속 섬유 등의 도전성 섬유; 불화 카본, 알루미늄, 니켈 분말 등의 금속 분말; 산화아연, 티탄산 칼륨 등의 도전성 위스키; 산화 티탄 등의 도전성 금속 산화물; 폴리페닐렌 유도체 등의 도전성 소재 등이 사용될 수 있다.

[0066] 상기 바인더는 활물질과 도전제 등의 결합과 집전체에 대한 결합에 조력하는 성분으로서, 통상적으로 양극 활물질을 포함하는 혼합물 전체 중량을 기준으로 1 내지 50 중량%로 첨가된다. 이러한 바인더의 예로는, 폴리불화비닐리덴, 폴리비닐알코올, 카르복시메틸셀룰로우즈(CMC), 전분, 히드록시프로필셀룰로우즈, 재생 셀룰로우즈,

폴리비닐피롤리돈, 테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌-프로필렌-디엔 테르 폴리머(EPDM), 술폰화 EPDM, 스티렌 브티렌 고무, 불소 고무, 다양한 공중합체 등을 들 수 있다.

[0067] 상기 충진제는 양극의 팽창을 억제하는 성분으로서 선택적으로 사용되며, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 섬유상 재료라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 올리핀계 중합체; 유리섬유, 탄소섬유 등의 섬유상 물질이 사용된다.

[0068] 상기 음극은 음극 집전체 상에 음극 활물질을 도포, 건조하여 제작되며, 필요에 따라, 앞서 설명한 바와 같은 성분들이 더 포함될 수도 있다.

[0069] 상기 음극 집전체는 일반적으로 3 내지 500 ㎛ 두께로 만들어진다. 이러한 음극 집전체는, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가진 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 예를 들어, 구리, 스테인리스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 구리나 스테인리스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 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.

[0070] 상기 음극 활물질로는, 앞서 설명한 바와 같이 리튬 티타늄 산화물 을 사용할 수 있다.

[0071] 이러한 리튬 티타늄 산화물은 구체적으로는, $Li_4Ti_5O_{12}$, $LiTi_2O_4$ 또는 그것의 혼합물일 수 있고, 더욱 구체적으로는 $Li_4Ti_5O_{12}$일 수 있다.

[0072] 또한, 추가적으로, 난흑연화 탄소, 흑연계 탄소 등의 탄소; $Li_xFe_2O_3(0\leq x\leq 1)$, $Li_xWO_2(0\leq x\leq 1)$, $Sn_xMe_{1-x}Me'_yO_z$ (Me: Mn, Fe, Pb, Ge; Me' : Al, B, P, Si, 주기율표의 1족, 2족, 3족 원소, 할로겐; $0<x\leq 1$; $1\leq y\leq 3$; $1\leq z\leq 8$) 등의 금속 복합 산화물; 리튬 금속; 리튬 합금; 규소계 합금; 주석계 합금; SnO, SnO_2, 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, and Bi_2O_5 등의 금속 산화물; 폴리아세틸렌 등의 도전성 고분자; Li-Co-Ni 계 재료 등을 혼합하여 사용할 수 있다.

[0073] 본 발명에 따른 이차전지는 다양한 형태로 제조될 수 있는 바, 예를 들어, 전극조립체는 젤리-롤형, 스택형, 스택/폴딩형 등으로 제작될 수 있으며, 전지의 형태는 원통형 캔, 각형 캔 또는 금속층과 수지층을 포함하는 라미네이트 시트의 전지케이스 등에 내장되어 있는 형태일 수 있다. 이는 당업계에 널리 공지되어 있으므로 이에 대한 자세한 설명은 생략한다.

[0074] 상기 이차전지는 리튬 이차전지일 수 있다.

[0075] 이러한 이차전지는 소형 전자기기뿐만 아니라, 하기에서 설명하는 바와 같이 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다

[0076] 본 발명은 상기 이차전지를 단위전지로 포함하는 전지모듈을 제공하고, 상기 전지모듈을 포함하는 전지팩을 제공한다.

[0077] 상기 전지팩은 고온 안정성 및 긴 사이클 특성과 높은 레이트 특성 등이 요구되는 중대형 디바이스의 전원으로 사용될 수 있다.

[0078] 상기 중대형 디바이스의 구체적인 예로는 전지적 모터에 의해 동력을 받아 움직이는 파워 툴(power tool); 전기자동차(Electric Vehicle, EV), 하이브리드 전기자동차(Hybrid Electric Vehicle, HEV), 플러그-인 하이브리드 전기자동차(Plug-in Hybrid Electric Vehicle, PHEV) 등을 포함하는 전기차; 전기 자전거(E-bike), 전기 스쿠터(E-scooter)를 포함하는 전기 이륜차; 전기 골프 카트(electric golf cart); 전력저장용 시스템 등을 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

발명의 효과

[0079] 이상의 설명과 같이 본 발명에 따른 이차전지는 리튬 티타늄 산화물(Lithium Titanium Oxide: LTO)을 음극 활물질로 사용하고, 첨가제로서 포스페이트계 화합물을 포함하는 전해액을 사용하므로, 전극 계면 안정화에 의하여 가스 방출 및 부산물 발생을 방지할 수 있어 우수한 안전성을 나타낼 뿐만 아니라, 수명 특성 및 고출력 특성이 향상될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0080] 도 1는 실험예 2에 따른 45℃ 챔버에서의 사이클 특성을 비교한 그래프이다; 및

도 2는 실험예 3에 따른 60℃ 챔버에서의 고온저장 수명에 대한 gas발생 정도를 비교한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0081] 이하에서는 실시예를 통해 본 발명의 내용을 상술하지만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범주가 그것에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0082] <실시예 1>

[0083] 음극 활물질($Li_{1.33}Ti_{1.67}O_4$), 도전재(Denka black), 바인더(PVdF)를 95: 2.5: 2.5 의 중량비로 NMP에 넣고 믹싱하여 음극 합제를 제조하고, 20 ㎛ 두께의 구리 호일에 상기 음극 합제를 60 ㎛ 두께로 코팅한 후, 압연 및 건조하여 음극을 제조하였다.

[0084] 또한, 양극으로는 $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$를 활물질로 사용하고 도전재(Denka black), 바인더(PVdF)를 각각 95: 2.5: 2.5 의 중량비로 NMP에 넣고 믹싱한 후 20 ㎛ 두께의 알루미늄 호일에 코팅하고, 압연 및 건조하여 양극을 제조하였다.

[0085] 이렇게 제조된 음극과 양극 사이에 분리막으로서 폴리에틸렌 막(Celgard, 두께: 20 ㎛)을 개재한 후, EC/EMC = 1/2 (vol%) 용매에 $LiPF_6$가 1M로 녹아 있고, 포스페이트계 물질로서 포스페이트계 아크릴레이트(화학식 1에서 R_1은 H, n은 1)가 전해액 전체 중량을 기준으로 5 중량% 첨가된 액체 전해액을 주입하여, 파우치 전지를 제조하였다.

[0086] <실시예 2>

[0087] 상기 실시예 1에서, 포스페이트계 물질로 파이로포스페이트계 아크릴레이트(화학식 2에서 R_1은 H, n은 1)를 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치 전지를 제조하였다.

[0088] <실시예 3>

[0089] 상기 실시예 1에서, 전해액에 다관능성 화합물로 디펜타에리쓰리톨 펜타아크릴레이트(dipentaerythritol pentaacrylate; DPentA)를 용매 중량을 기준으로 0.2 중량%를 추가로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치 전지를 제조하였다.

[0090] <실시예 4>

[0091] 상기 실시예 2에서, 전해액에 다관능성 화합물로 디펜타에리쓰리톨 펜타아크릴레이트(dipentaerythritol pentaacrylate; DPentA)를 용매 중량을 기준으로 0.2 중량%를 추가로 첨가한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 파우치 전지를 제조하였다.

[0092] <실시예 5>

[0093] 상기 실시예 1에서, 전해액 주입하고, 중합 개시제로 2,2'-아조이소부티로니트릴(AIBN)을 용매 중량을 기준으로 0.1 중량%를 첨가한 후, 70도, 5 시간의 고온 반응을 진행하여 겔 폴리머 전해액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치 전지를 제조하였다.

[0094] <실시예 6>

[0095] 상기 실시예 2에서, 액체 전해액 주입하고, 중합 개시제로 2,2'-아조이소부티로니트릴(AIBN)을 용매 중량을 기준으로 0.1 중량%를 첨가한 후, 70도, 5시간의 고온 반응을 진행하여 겔 폴리머 전해액을 제조한 것을 제외하고는 실시예 2와 동일한 방법으로 파우치 전지를 제조하였다.

[0096] <비교예 1>

[0097] 상기 실시예 1에서, 포스페이트계 아크릴레이트(화학식 1에서 R_1은 H, n은 1)가 첨가되지 않은 전해액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 파우치 전지를 제조하였다.

[0098] <비교예 2>

[0099] 상기 실시예 6에서, 포스페이트계 아크릴레이트(화학식 1에서 R_1은 H, n은 1)를 40 중량% 첨가하여 주액한 것 이외에 실시예 6과 동일한 방법으로 파우치 전지를 제조하였다.

[0100] <실험예 1>

[0101] 상기 실시예 1 내지 6 및 비교예 1, 2에서 제조된 전지(설계용량: 265mAh)를 2.75 V 에서 포메이션 한 뒤, 2.75V - 1.6V 로 C-rate 충방전을 진행한 후 방전용량을 확인하여, 그 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0102] 표 1

	방전 용량
실시예 1	259mAh
실시예 2	255mAh
실시예 3	256mAh
실시예 4	252mAh
실시예 5	255mAh
실시예 6	256mAh
비교예 1	250mAh
비교예 2	230mAh

[0103] <실험예 2>

[0104] 상기 실시예 1, 3 및 비교예 1, 2에서 제조된 전지를 45℃ 챔버에서 1.6 V ~ 2.75 V 구간에서 5 C로 충방전을 실시하면서 사이클 특성을 측정하여, 그 결과를 하기 도 1에 나타내었다.

[0105] <실험예 3>

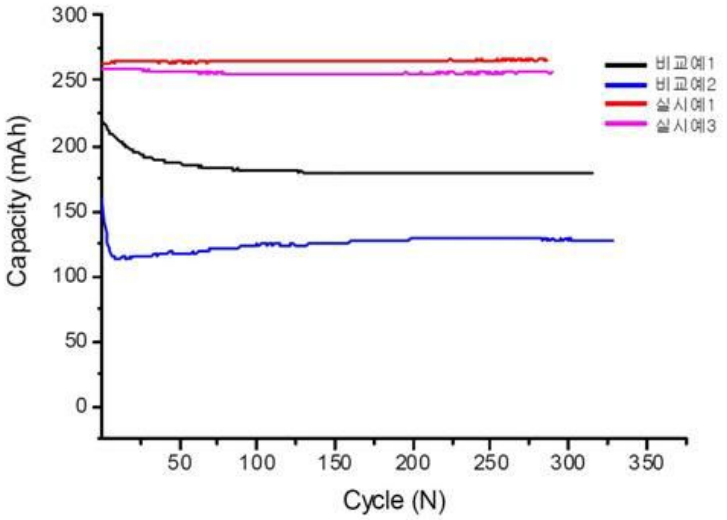
[0106] 상기 실시예 1, 3 및 비교예 1, 2에서 제조된 전지(설계용량: 265mAh)를 2.75 V 에서 포메이션한 뒤 SOC 100%상태에서 60도의 고온에서 저장한 후 부반응에 의한 gas발생 정도를 확인하여, 그 결과를 하기 도 2에 나타내었다.

[0107] 하기 도 2 및 3에 따르면 비교예 1의 전지의 경우 지나치게 가스발생량이 많고, 비교예 2의 전지의 경우 사이클 특성이 현저히 저하되나, 본 발명에 따른 실시예 1 내지 6의 전지의 경우 우수한 사이클 특성을 나타내면서도 가스 발생량이 낮아 우수한 안전성을 확보할 수 있다.

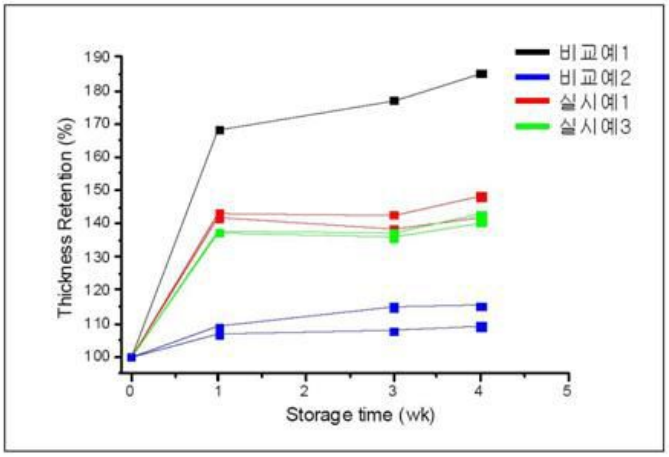
[0108] 본 발명이 속한 분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기 내용을 바탕으로 본 발명의 범주 내에서 다양한 응용 및 변형을 행하는 것이 가능할 것이다.

도면

도면1


Capacity (mAh)
Cycle (N)
비교예1
비교예2
실시예1
실시예3

도면2


Thickness Retention (%)
Storage time (wk)
비교예1
비교예2
실시예1
실시예3