



등록특허 10-2204167



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월19일
(11) 등록번호 10-2204167
(24) 등록일자 2021년01월12일

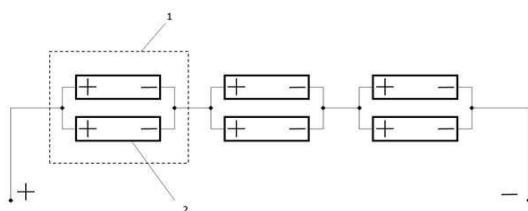
- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 10/0567*
(2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) *H01M 10/44* (2006.01)
H01M 10/48 (2021.01) *H01M 4/131* (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/587* (2010.01)
H01M 50/543 (2021.01)
- (52) CPC특허분류
H01M 10/0525 (2013.01)
H01M 10/0567 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7012759
(22) 출원일자(국제) 2017년10월25일
심사청구일자 2020년08월11일
(85) 번역문제출일자 2019년05월02일
(65) 공개번호 10-2019-0075945
(43) 공개일자 2019년07월01일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2017/107583
(87) 국제공개번호 WO 2018/077174
국제공개일자 2018년05월03일
- (30) 우선권주장
15/338,456 2016년10월31일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
CN205406647 U
(뒷면에 계속)
- 전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 김영재

(54) 발명의 명칭 전력 장치 시동용 전지 모듈

(57) 요 약

본 발명은 자동차, 보트, 트럭 및 트랙터와 같은 옥외 전력 장치의 엔진을 시동하기 위한 전지 모듈을 제공한다. 본 발명의 전지 모듈은 저온에서 고성능을 나타내고, 약 5초의 펄스 방전 주기에 걸쳐, -30°C에서 측정한 상기 전지 모듈의 최대 펄스 방전 전류가, 25°C에서 측정된 최대 펄스 방전 전류의 15% 이상이다. 또한, 본 발명의 전지 모듈은 실온 및 고온에서 낮은 자기 방전율을 갖는다. 7개월 동안 실온 저장 후의 전지 모듈의 용량 유지율은 초기 용량의 85% 이상이다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류

H01M 10/425 (2013.01)
H01M 10/44 (2013.01)
H01M 10/486 (2021.01)
H01M 4/131 (2013.01)
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 4/366 (2013.01)
H01M 4/505 (2013.01)
H01M 4/587 (2013.01)
H01M 50/543 (2021.01)

(56) 선행기술조사문헌

US20140087264 A1
US20150046013 A1
US20180108937 A1
WO2016017079 A1

명세서

청구범위

청구항 1

전력 장치의 엔진을 시동하기 위한 전지 모듈로서,

상호 연결된 복수(plurality)의 리튬이온 전지 셀을 포함하고,

상기 리튬이온 전지 셀은 각각 독립적으로, 캐소드, 애노드, 상기 캐소드와 상기 애노드 사이에 삽입된 세퍼레이터 및 전해질을 포함하고,

상기 캐소드는 캐소드 집전체, 및 캐소드 물질, 바인더 물질 및 도전제를 포함하는 캐소드 전극층을 포함하며,

상기 애노드는 애노드 집전체, 및 애노드 물질, 바인더 물질 및 도전제를 포함하는 애노드 전극층을 포함하고,

상기 캐소드 물질은 코어 및 켈 구조를 갖는 코어-켈 복합체를 포함하거나, 코어-켈 복합체이며,

상기 코어는, LiMn_2O_4 , $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 리튬 전이 금속 산화물을 포함하고, 여기서 상기 x는 각각 독립적으로 0.3 내지 0.8; y는 각각 독립적으로 0 내지 0.45; z는 각각 독립적으로 0 내지 0.2이고,

상기 켈은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 리튬 전이 금속 산화물을 포함하고, 여기서 상기 x는 각각 독립적으로 0.3 내지 0.8; y는 각각 독립적으로 0.1 내지 0.45; z는 각각 독립적으로 0 내지 0.2이며;

상기 전해질은 유기 용매, 리튬염, 및 디에틸스틸베스트롤, 부탄술톤, 비닐렌 카보네이트, 디메틸 설파이드 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 첨가제(additive)를 포함하고; 및

상기 첨가제의 양은, 상기 전해질의 총 중량을 기준으로, 0.1 중량% 내지 2 중량%인, 전지 모듈.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 코어의 직경이 $5\mu\text{m}$ 내지 $45\mu\text{m}$ 이고, 상기 켈의 두께가 $3\mu\text{m}$ 내지 $15\mu\text{m}$ 인, 전지 모듈.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 켈의 두께에 대한 상기 코어의 직경의 비가 5.7 내지 12.6인, 전지 모듈.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 코어 내 리튬 전이 금속 산화물이, Fe, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si, Ge, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 도핑(doping) 원소로 도핑된, 전지 모듈.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 켈 내 리튬 전이 금속 산화물이, Fe, Ni, Mn, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si, Ge, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 도핑 원소로 도핑된, 전지 모듈.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 도핑 원소가 A1인, 전지 모듈.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 도핑 원소가, 상기 캐소드 전극층의 총 중량을 기준으로, 2 중량% 미만의 양으로 존재하는, 전지 모듈.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 도핑 원소의 함량이 상기 셀의 외부 표면으로부터 상기 코어 내부까지 점차적으로 감소하는, 전지 모듈.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 코어 및 셀은, 각각 독립적으로 2 이상의 리튬 전이 금속 산화물을 포함하는, 전지 모듈.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 코어 및 셀 내 2 이상의 리튬 전이 금속 산화물은 서로 상이한, 전지 모듈.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 2 이상의 리튬 전이 금속 산화물이 코어 위에 균일하게 분포되지 않는, 전지 모듈.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 캐소드 물질의 입자 크기 D50이 $10\mu\text{m}$ 내지 $50\mu\text{m}$ 인, 전지 모듈.

청구항 13

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층의 도전체가 카본 나노 튜브 및 그래핀을 포함하는, 전지 모듈.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 캐소드 물질 및 상기 애노드 물질의 양은, 상기 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로, 각각 독립적으로 80 중량% 내지 95 중량%이고,

상기 캐소드 전극층 및 애노드 전극층의 상기 도전체 및 상기 바인더 물질의 양은, 상기 캐소드 전극층 또는 상기 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로, 각각 독립적으로 3 중량% 내지 10 중량%인, 전지 모듈.

청구항 15

제1항에 있어서,

상기 캐소드 전극층 및 상기 애노드 전극층의 밀도가, 각각 독립적으로 1.0 g/cm^3 내지 6.5 g/cm^3 인, 전지 모듈.

청구항 16

제1항에 있어서,

상기 첨가제는 디에틸스틸베스트롤 및 비닐렌 카보네이트인, 전지 모듈.

청구항 17

제1항에 있어서,

상기 디에틸스틸베스트를 및 비닐렌 카보네이트의 양은, 상기 전해질의 총 중량을 기준으로, 각각 0.5 중량% 및 1.5 중량%인, 전지 모듈.

청구항 18

제1항에 있어서,

상기 세퍼레이터는 200° C 이상의 녹는점을 갖는, 전지 모듈.

청구항 19

제1항에 있어서,

상기 세퍼레이터는, 다공성 기재 물질, 및 상기 다공성 기재 물질의 일면 또는 양면에 코팅된 보호 다공성 층을 포함하고,

상기 보호 다공성 층은 바인더 물질 및 무기 필러(filler)를 포함하며, 상기 무기 필러는 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , BaO_x , ZnO , CaCO_3 , TiN , AlN 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, x 는 1 또는 2인, 전지 모듈.

청구항 20

제1항에 있어서,

상기 리튬이온 전지 셀이, 각각 독립적으로 상기 캐소드에 커플링된 제1 전도 템, 및 상기 애노드에 커플링된 제2 전도 템을 포함하고, 상기 제1 전도 템 및 제2 전도 템 각각의 폭(width)이 독립적으로 2cm를 초과하는, 전지 모듈.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 전지 모듈에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 자동차, 트럭, 보트 및 발전기, 산업용 엔진 및 트랙터와 같은 산업용 기계 및 농기계 등의 기타 용도의 엔진을 시동하는데 사용되는 리튬이온 전지 모듈에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

리튬이온 전지(LIB)는 지난 20년간 핸드폰 및 랩탑 컴퓨터와 같은 휴대용 전자 장치의 광범위한 응용 분야에서 많은 주목을 받아왔다. 전기자동차(EV) 및 그리드 에너지 저장장치(grid energy storage) 시장의 급속한 발전으로 인해, 고성능, 저비용의 LIB는 현재 대규모 및 고출력 에너지 저장 장치에 대한 유망한 옵션 중 하나이다.

[0003]

일반적으로, 리튬이온 전지는 세퍼레이터, 캐소드 및 애노드를 포함한다. 현재, 전극은 활성 전극 물질, 도전체 및 바인더 물질의 분말을 적절한 용매에 분산시킴으로써 제조된다. 분산액이 구리 또는 알루미늄 금속 호일과 같은 접전체 상에 코팅될 수 있고, 그 후 승운에서 건조시켜 용매를 제거한다. 이어서, 캐소드 시트 및 애노드 시트가 캐소드와 애노드를 분리하는 세퍼레이터와 적층되거나 압연(rolled)되어 전지를 형성한다.

[0004]

옥외 전력 장치의 내연기관(internal combustion engine)의 전력에 따라, 요구되는 피크 전류는 약 수백 A 내지 대략 1000A일 수 있다. 납 축전지(Lead-acid battery)는 차량, 트럭, 버스 등의 내연기관의 시동에 널리 사용된다. 그러나, 이러한 납 축전지는 높은 자기-방전율(self-discharge rate)을 갖기 때문에 바람직하지 않다. 시동 전지가 장시간 사용되지 않으면, 전지가 열화되어 엔진을 시동할 수 없다. 이러한 문제는 납 축전지를 고온에서 보관할 때 더욱 심각해질 수 있는데, 이는 온도가 올라감에 따라 자기-방전율이 높아지기 때문이다.

[0005]

납 축전지에 빈번히 발생하는 또 다른 문제가 있는데, 이는 전지가 저온에서 충분한 전력을 공급하지 못할 수

있다는 것이다. 비상차량을 시동하거나, 제설기를 시동하는 경우와 같이 엔진을 시동해야 하는 긴급상황이 있는 경우, 추가 문제가 발생한다. 또한 납 축전지는 무겁고, 납 축전지로부터 전해질 누출의 위험이 있다는 단점이 있다. 따라서, 대체(alternative) 시동 전지가 요구되고 있다.

[0006] 미국 특허 출원 제 20160233694 A1 호에는 내연기관의 시동을 거는데 사용되는 리튬이온 전지 팩이 기재되어 있다. 전지 팩은 외부 하우징(outer housing); 외부 하우징에 내장된 복수의 전지 셀; 및 외부 하우징 내에 내장되고 상기 복수의 전지 셀에 커플링(coupling)된 충전 회로를 포함하며, 복수의 전지 셀은 NMC(니켈, 망간, 코발트) 전지 및/또는 리튬 철 인산염 전지(lithium iron phosphate battery)일 수 있다. 그러나 이 전지 팩은, 극도로 추운 환경과 같은 다양한 온도 환경에서 요구되는 전력을 만족시킬 수 있는 어떠한 구성도 포함하고 있지 않다.

[0007] 중국 특허 출원 제 105161768 A 호에는 리튬 철 인산염(LiFePO₄)으로 제조된 캐소드를 포함하는 차량 시동 전지가 기재되어 있다. 시동 전지는 병렬 또는 직렬로 연결된 적어도 4개의 LiFePO₄ 전지 셀을 포함한다. 그러나 이 시동 전지는 추운 날씨에 잘 작동되지 않을 수 있는데, 이는 영하 10°C 미만과 같은 저온에서 LiFePO₄의 방전 성능이 열화되기 때문이다.

[0008] 중국 특허 출원 제 103427110 A 호에는 리튬 바나듐 인산염(lithium vanadium phosphate)로 제조된 캐소드를 포함하는 차량 시동 전지가 기재되어 있다. 이 시동 전지는 -40°C와 같은 저온의 환경에서도 사용될 수 있다. 하지만 저온 조건에서 사용될 수 있다는 것을 제외하고는 시동 전지의 전기화학적 성능에 대한 언급이 없다. 성능 데이터가 부족하여 이러한 전지에 대해 포괄적으로 이해하는 것이 제한된다. 게다가, 리튬 바나듐 인산염의 대규모 생산 기술은 잘 입증되지 않아 상업적으로 생산하는데에 상당한 어려움이 있다. 또한, LiMn₂O₄ 및 LiFePO₄와 같은 보다 저렴한 물질과 비교하여, 리튬 바나듐 인산염 캐소드 물질은 상대적으로 고비용이라는 단점이 있다.

[0009] 전술한 관점에서, 자동차, 보트, 트럭 및 트랙터와 같은 옥외 전력 장치의 엔진을 시동하기 위해 즉시 전력을 공급할 수 있는, 보다 신뢰성 있는 장치를 개발할 필요가 있다.

발명의 내용

[0010] 전술한 필요성은 본 명세서에 개시된 다양한 측면 및 구현예에 의해 충족된다.

[0011] 본 발명은, 외부 하우징(outer housing), 외부 하우징에 내장된 상호 연결된 복수(plurality)의 리튬이온 전지 셀, 및 각 리튬이온 전지 셀의 충전 및/또는 방전 전압을 조절하기 위해 각각의 리튬이온 전지 셀에 커플링(coupling)된 전압 조절 장치를 포함하는 전지 모듈을 제공하며, 약 5초의 펄스 방전 주기에 걸쳐 -30°C에서 측정된 상기 전지 모듈의 최대 펄스 방전 전류가 25°C에서 측정된 최대 펄스 방전 전류의 15% 이상이다.

[0012] 일부 구현예에서, 리튬이온 전지 셀은 전극 조립체 및 전해질을 포함하고, 상기 전극 조립체는 하나 이상의 애노드, 하나 이상의 캐소드, 및 하나 이상의 애노드와 하나 이상의 캐소드 사이에 삽입된 하나 이상의 세퍼레이터를 포함하며, 상기 하나 이상의 애노드는 애노드 집전체, 및 애노드 물질, 바인더 물질, 및 도전제를 포함하는 애노드 전극층을 포함하고, 상기 하나 이상의 캐소드는 캐소드 집전체, 및 캐소드 물질, 바인더 물질, 및 도전제를 포함하는 캐소드 전극층을 포함한다.

[0013] 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_xMn_yO₂, Li_{1+x}Ni_xMn_{-y}Co_{1-x-y}O₂, LiNi_xCo_yAl_zO₂, LiV₂O₅, LiTiS₂, LiMoS₂, LiMnO₂, LiCrO₂, LiMn₂O₄, 이들의 복합체(composite), 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 선택되고, 각 x는 독립적으로 0.3 내지 0.8이고, 각 y는 돋립적으로 0 내지 0.45이고; 각 z는 돋립적으로 0 내지 0.2이다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질의 입자 크기 D50은 약 10μm 내지 약 50μm이다.

[0014] 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 Li/Mn 비(ratio)가 0.5 이상인 스피넬(spinel)형 리튬 망간 산화물이다.

[0015] 일부 구현예에서, 캐소드 물질은, Fe, Ni, Mn, Co, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si, Ge, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 도핑(doping) 원소를 포함하는 도핑된 캐소드 물질이다. 일부 구현예에서, 도핑 원소는, 도핑된 캐소드 물질의 총 중량을 기준으로, 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%의 양으로 존재한다.

[0016] 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 코어와 셀을 포함하는 코어-셀 구조를 갖고, 상기 코어와 셀 각각은 LiCoO₂,

LiNiO_2 , $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+z}\text{Ni}_x\text{Mn}_{y-z}\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 , 이들의 복합체(composite), 및 이들의 조합으로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되고, 각 x 는 독립적으로 0.3 내지 0.8이고, 각 y 는 독립적으로 0 내지 0.45이고; 각 z 는 독립적으로 0 내지 0.2이다. 일부 구현예에서, 셸의 두께에 대한 코어의 직경의 비가 약 10 내지 약 25이다. 일부 구현예에서, 코어-쉘 구조의 코어는, Fe, Ni, Mn, Co, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si, Ge, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 도핑(doping) 원소를 포함하는 도핑된 캐소드 물질이다.

[0017] 일부 구현예에서, 애노드 물질은 흑연, 천연 흑연 미립자(natural graphite particulate), 합성 흑연 미립자(synthetic graphite particulate), 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 카본(mesophase carbon), Sn 미립자, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 미립자, Si 미립자, Si-C 복합 미립자 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다. 일부 구현예에서, 각 캐소드 층 및 각 애노드 층의 도전제는, 캐소드 층 또는 애노드 층의 총 중량을 기준으로 약 4 중량% 내지 약 10 중량%로 존재한다.

[0018] 일부 구현예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각의 밀도는 독립적으로 약 1.0 g/cm^3 내지 약 6.5 g/cm^3 이다. 일부 구현예에서, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각의 두께는 독립적으로 약 $1.0 \mu\text{m}$ 내지 약 $25 \mu\text{m}$ 이다.

[0019] 일부 구현예에서, 하나 이상의 캐소드는 극성 유기 용매가 없고, 상기 극성 유기 용매는 메틸 프로필 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 에틸 프로필 케톤, 디이소부틸 케톤, 아세토페논, N-메틸-2-페롤리돈, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 디메틸 셀록사이드, 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다.

[0020] 일부 구현예에서, 전극 조립체의 수분 함량은, 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 20 중량ppm 미만이다.

[0021] 일부 구현예에서, 전해질은, 비닐렌 카보네이트, 디에틸스틸베스트롤, 부탄술톤, 디메틸 셀파이드, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 첨가제(additive)를 포함한다. 일부 구현예에서, 첨가제는 전해질의 총 중량 또는 부피를 기준으로, 약 0.5% 내지 약 5%의 중량 또는 부피로 존재한다.

[0022] 일부 구현예에서, 리튬이온 전지 셀 각각은, 캐소드에 커플링된 제1 전도 탭 및 애노드에 커플링된 제2 전도 탭을 독립적으로 포함하고, 제1 전도 탭 및 제2 전도 탭 각각의 폭(width)은 독립적으로 2cm를 초과한다.

[0023] 일부 구현예에서, 55°C에서 7일 동안 보관한 후의 전지모듈의 용량 유지율은 초기 용량의 50% 이상이다.

[0024] 일부 구현예에서, 전지모듈은 각 리튬이온 전지 셀에 연결된 온도 센서를 포함하는 안전 모듈(safety module)을 추가로 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도1은 실시예 1의 전지 모듈에서의 리튬이온 전지 셀의 직렬-병렬 접속에 대한 개략도(schematic diagram)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

일반 정의

[0027] "전극(electrode)"라는 용어는, "캐소드" 또는 "애노드"를 의미한다.

[0028] "양극(positive electrode)"라는 용어는, 캐소드와 호환되어 사용된다. 마찬가지로, "음극(negative electrode)"라는 용어는, 애노드와 호환되어 사용된다.

[0029] "바인더 물질(binder material)"이라는 용어는, 캐소드 물질 또는 애노드 물질과 같은 활성 전극 물질과 도전제를 제 위치로 고정하는데 사용되는 화학 물질 또는 물질을 의미한다.

[0030] "집전체(current collector)"라는 용어는, 2차 전지를 방전 또는 충전하는 동안 전극에 전류가 흐르는 것을 유지하기 위해, 활성 전극 물질 및 화학적으로 비활성인 고전자 전도체를 코팅하기 위한 지지체를 의미한다.

[0031] "충방전율(C rate)"이라는 용어는, 셀 또는 전지의 총 저장용량을 Ah 또는 mAh로 표현한 셀 또는 전지의 충전 또는 방전율을 의미한다. 예를 들어, 1C는 1시간 내에 저장된 에너지 모두를 사용하는 것을 의미한다. 0.1C는 1시간 동안 10 중량%의 에너지를 사용하거나 10시간 이내에 모든 에너지를 사용하는 것을 의미한다. 5C는 12분 안에 모든 에너지를 사용하는 것을 의미한다.

- [0032] "용량(capacity)"라는 용어는, 전지 셀이나 전지 모듈같은 전기화학적 셀에 저장된 총 전하량을 의미하며, 이는 유지될 수 있다. 용량은 보통 암페어시(Ah) 단위로 표현된다.
- [0033] "전기화학적 셀"라는 용어는, 화학 에너지를 전기 에너지 또는 전자 에너지로 변환시켜 다시 화학 에너지로 변환시키는 장치를 의미한다. 전기화학적 셀의 예로는 일차 전지(primary batteries), 이차 전지(secondary batteries), 리튬 전지(lithium batteries), 및 리튬이온 전지(lithium-ion batteries) 등이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0034] "암페어시(Ah)"라는 용어는, 전지의 저장 용량을 명시하는데 사용되는 단위를 의미한다. 예를 들어 1Ah 용량의 전지는 1시간 동안 1 암페어의 전류를 공급할 수 있으며 2시간 동안 0.5A를 공급할 수 있다. 따라서 1Ah는 3,600 쿠лон의 전하와 같다. 유사하게, "미니암페어시(mAh)"라는 용어도 전지의 저장 용량의 단위를 말하며, 이는 1/1000 암페어시이다.
- [0035] "슬러리(slurry)"라는 용어는, 용매 내 금속 물질의 분산액을 의미한다.
- [0036] "도포된(applied)" 또는 "도포하는(applying)"이라는 용어는, 표면상에 물질을 깔거나 펼치는 행위를 의미한다.
- [0037] "닥터 블레이딩(doctor blading)"이란 용어는, 경질 또는 연질 기판상에 큰 면적의 막을 가공하는 공정을 의미한다. 가변적인 습윤층 두께의 증착(deposition)이 가능하게 하는, 코팅 블레이드와 코팅 표면 사이의 조정 가능한 캡 폭에 의해 코팅 두께가 제어될 수 있다.
- [0038] "트랜스퍼 코팅(transfer coating)" 또는 "롤 코팅(roll coating)"이라는 용어는, 경질 또는 연질 기판상에 큰 면적의 막을 가공하는 공정을 의미한다. 코팅 롤러의 표면으로부터, 코팅을 가압하여 전사함으로써 기판 상에 슬러리가 도포된다. 코팅 두께는 계량 블레이드와 코팅 롤러의 표면 사이의 조정 가능한 캡 폭에 의해 제어 될 수 있으며, 이는 가변적인 습윤층 두께로 증착되는 것이 가능하게 한다. 미터링 롤 시스템(metering roll system)에서, 코팅의 두께는 미터링 롤러와 코팅 사이의 간격을 조정하여 제어된다.
- [0039] "전지 사이클 수명(battery cycle life)"라는 용어는, 전지의 공칭 용량(nominal capacity)이 초기 정격 용량의 80% 이하로 떨어지기 전에 전지가 수행할 수 있는 완전 충전/방전 사이클의 수를 의미한다.
- [0040] "방전 전류(discharging current)"라는 용어는, 전기화학적 셀이 방전되는 전류를 의미한다. 방전 전류는 암페어 단위로 표현될 수 있다.
- [0041] "최대 펄스 방전 전류(maximum pulse discharging current)"라는 용어는, 완전 충전 상태의 전기화학적 셀이, 3초, 5초 또는 10초와 같은 짧은 시간 간격으로, 12V 또는 24V과 같은 공칭 전압 또는 전기화학적 셀의 공칭 전압(nominal voltage)보다 높은 전압에서 방전될 수 있는, 최대 전류(maximum current)를 의미한다.
- [0042] "최대 펄스 방전율(maximum pulse discharging rate)"라는 용어는, 완전 충전 상태의 전기화학적 셀이, 3초, 5초 또는 10초와 같은 짧은 시간 간격으로, 12V 또는 24V과 같은 공칭 전압(nominal voltage) 또는 전기화학적 셀의 공칭 전압보다 높은 전압에서 방전될 수 있는 경우의 최대 방전율을 의미한다.
- [0043] "연속 방전율(continuous discharging rate)"라는 용어는, 완전 충전 상태의 전기화학적 셀이 12V 또는 24V와 같은 공칭 전압 또는 전기화학적 셀의 공칭 전압(nominal voltage)보다 높은 전압에서 방전될 수 있는 경우의 최대 방전율(maximum rate)을 의미한다.
- [0044] "공칭 전압(nominal voltage)"이라는 용어는, 셀이 로딩될 때 셀의 단자를 가로지르는 (정격(rated)) 전압을 의미하고, 구체적으로는 셀의 방전 곡선의 플래토(plateau)의 평균 전압을 의미한다.
- [0045] "충전 전류(charging current)"라는 용어는, 가용 용량을 회복하기 위한 전지 충전에 적용되는 전류를 의미한다.
- [0046] "최대 충전율(maximum charging rate)"이라는 용어는, 완전 방전 상태의 전기화학적 셀이 전기화학적 셀의 상한 전압 및 전기화학적 셀의 공칭 용량의 80% 이상의 용량에 도달하도록 충전되는 경우의 최대 충전율을 의미한다.
- [0047] "공칭 용량(nominal capacity)"이라는 용어는, 전지 셀 또는 전지 모듈에 이론적으로 저장될 수 있는 최대 전하를 의미한다.
- [0048] "전극 조립체(electrode assembly)"라는 용어는, 하나 이상의 양극, 하나 이상의 음극, 양극과 음극 사이에 삽입된 하나 이상의 세퍼레이터를 포함하는 구조를 의미한다.

- [0049] "실온"이라는 용어는 약 18°C 내지 약 30°C, 예를 들어 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 또는 30°C의 실내 온도를 의미한다. 일부 구현예에서, 실온은 약 20 °C +/- 1 °C 또는 +/- 2 °C 또는 +/- 3 °C의 온도를 의미한다. 다른 구현예에서, 실온은 약 22°C 또는 약 25°C의 온도를 의미한다.
- [0050] 하기 명세서에서, 본 명세서에 개시된 모든 수는 "약" 또는 "대략"이라는 단어가 해당 수와 함께 사용되는지 여부에 관계 없이 대략적인 값이다. 그 수들은 1%, 2%, 5% 또는 때로는 10-20% 정도 차이가 있을 수 있다. 하한(R^L) 및 상한(R^U)을 갖는 수치 범위가 개시될 때마다, 그 범위 내에 있는 임의의 수가 구체적으로 개시된다. 특히, 범위 내의 다음의 수치가 구체적으로 개시된다: $R=R^L+k*(R^U-R^L)$, 이 때 k는 1% 증가율을 갖는 1% 내지 100% 범위의 변수이며, 즉 k는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, ..., 50%, 51%, 52%, ..., 95%, 96%, 97%, 98%, 99% 또는 100%이다. 게다가, 상기에서 정의된 두 개의 R 수치에 의해 정의된 임의의 수치 범위도 구체적으로 개시된다.
- [0051] 본 발명은, 외부 하우징; 외부 하우징에 내장된, 상호 연결된 복수의 리튬이온 전지 셀; 및 각 리튬이온 전지 셀의 충전 및/또는 방전 전압을 조절하기 위해 각각의 리튬이온 전지 셀에 커플링된 전압 조절 장치를 포함하는 전지 모듈을 제공하며, 약 5초의 펄스 방전 주기에 걸쳐, -30°C에서 측정한 상기 전지 모듈의 최대 펄스 방전 전류가, 25°C에서 측정된 최대 펄스 방전 전류의 15% 이상이다.
- [0052] 다른 구현예에서, 약 5초의 펄스 방전 주기에 걸쳐, -30°C에서 측정한 본 발명의 전지 모듈의 최대 펄스 방전 전류가, 25°C에서 측정된 최대 펄스 방전 전류의 17%, 18%, 19%, 20%, 25%, 또는 30% 이상이다.
- [0053] 현재, 납 축전지는 일반적으로 표준 차량 전지 및 다른 전력 장치에 계속해서 사용되고 있다. 그러나, 납 축전지의 단점에는 높은 자기 방전, 추운 날씨에서의 열악한 성능, 및 시간이 흘러감에 따른 심각한 성능 저하가 포함된다. 현재, 리튬이온 전지는, 연소 기관 시동 어플리케이션을 위한 납 축전지의 잠재적인 대체재로 간주된다. 지금까지, 자기 방전율이 낮고 저온에서 고성능을 나타내는 리튬이온 전지는 선행문헌에 기술되어 있지 않다. 허용되는 작동 온도의 범위가 확장된다면, 리튬이온 전지의 유용성이 커질 수 있다.
- [0054] 일부 구현예에서, 리튬이온 전지 셀은 하나 이상의 애노드, 하나 이상의 캐소드, 및 하나 이상의 애노드와 하나 이상의 캐소드 사이에 삽입된 하나 이상의 세퍼레이터를 포함하며, 상기 하나 이상의 애노드는 애노드 집전체, 및 애노드 물질, 바인더 물질, 및 도전체를 포함하는 애노드 전극층을 포함하고, 상기 하나 이상의 캐소드는 캐소드 집전체, 및 캐소드 물질, 바인더 물질, 및 도전체를 포함하는 캐소드 전극층을 포함한다.
- [0055] 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 LiCoO_2 (LCO), LiNiO_2 (LNO), $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{-y}\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , LiMn_2O_4 (LMO), 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 각 x는 독립적으로 0.3 내지 0.8이고; 각 y는 독립적으로 0.1 내지 0.45이고; 각 z는 독립적으로 0 내지 0.2이다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{-y}\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, LiMnO_2 , LiMn_2O_4 , 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되고, 여기서 각 x는 독립적으로 0.4 내지 0.6이고; 각 y는 독립적으로 0.2 내지 0.4이고; 각 z는 독립적으로 0 내지 0.1이다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-y}\text{O}_4$ 이고, 여기서 각 x는 0 내지 0.2이고, 각 y는 0 내지 0.15이다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 Li/Mn 비가 0.5 이상인 리튬 망간 산화물이다. 다른 구현예에서, 캐소드 물질은 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiV_2O_5 , LiTiS_2 , LiMoS_2 , LiMnO_2 , LiCrO_2 , 또는 LiMn_2O_4 가 아니다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$ (NMC333), $\text{LiNi}_{0.4}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC442), $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC532), $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC622), $\text{LiNi}_{0.8}\text{Mn}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ (NMC811), 또는 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (NCA)이다. 추가 구현예에서, 캐소드 물질은 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{O}_2$, $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{-y}\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$, 또는 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$ 가 아니고, 여기서 각 x는 독립적으로 0.3 내지 0.8이고, 각 y는 독립적으로 0.1 내지 0.45이고, 각 z는 0 내지 0.2이다.
- [0056] 다양한 캐소드 물질 중에서, Ni, Mn 및 Co를 함유하는 리튬 3원 전이 금속(lithium ternary transition metal)은 단위 중량 당 고용량을 갖는다. 반면에, LMO는 원료로서 풍부하고, 저렴한 비용이며, 안전한 대안인 망간을 사용한다는 이점이 있다.
- [0057] 일반적으로, 엔진 시동 어플리케이션을 위한 전지 모듈은 엔진에 근접하게 설치되고 유지된다. 따라서, 시동 전지는 고온에서 작동될 수 있어야 한다. LMO는 고온에서 용량이 줄어들고, 사이클 성능이 떨어지는 문제가 있는데, 이는 망간이 전해질에 용해되기 때문이다. 또한, 인터칼레이션(intercalation) 및 디인터칼레이션(deintercalation) 과정 중에 발생하는 LMO의 상전이는 결정 구조의 왜곡을 초래하여 LMO의 구조적 완전성에 영

향을 미친다. 낮은 온도에서, 전극과 전해질의 전도성이 낮아진다. 따라서, 기계 엔진에 전력을 공급하기 위해서는, 고온 및 저온에서 우수한 전기화학적 성능을 가지는 캐소드 물질로 LMO를 사용하는 전지 모듈이 필요하다.

[0058] 고온에서 용량 감소를 억제하고, 사이클 안정성을 개선하기 위해, 캐소드 물질이 도핑 원소로 도핑될 수 있다. 도핑된 캐소드 재료는 높은 구조적 안정성을 갖는다. 따라서, 특히 고온에서 망간이 전해질로 용해되는 것이 감소하고, 극한의 온도에서 LMO와 같은 리튬이온 전지의 성능이 향상된다. 일부 구현예에서, 도핑된 캐소드 물질을 포함하는 캐소드는 저온(0°C ~ -30°C)에서 향상된 전기 전도도를 갖는다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 Fe, Ni, Mn, Co, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si, Ge, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 도핑 원소를 포함한다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 Fe, Ni, Mn, Co, Al, Mg, Zn, 및 Ti로부터 선택되는 적어도 하나의 도핑 원소로부터 도핑된다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si, 및 Ge로부터 선택되는 적어도 하나의 도핑 원소로부터 도핑된다. 다른 구현예에서, 도핑 원소는 Fe, Ni, Mn, Co, Al, Mg, Zn 또는 Ti가 아니다. 또 다른 구현예에서, 도핑 원소는, La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si 또는 Ge가 아니다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 Fe, Ni, Mn, Co, Al, Mg, Zn, Ag, Cr, Co, Cu, Ti 및 Zr로부터 선택되는 2 이상의 상이한 원소로 도핑된다. 추가 구현예에서, 캐소드 물질은 Fe, Ni, Mn, Co, Al, Mg, Zn, 및 Ti로부터 선택되는 2 이상의 상이한 원소로 도핑된다.

[0059] 도핑 원소의 양이 너무 많으면, 캐소드 물질의 결정 구조가 실질적으로 변화되어, 충전 및 방전시 캐소드 물질의 구조적 안정성에 영향을 미치게 된다. 일부 구현예에서, 도핑 원소는, 도핑된 캐소드 물질의 총 중량을 기준으로, 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 4.5 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 4 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 3.5 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 3.0 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 2.5 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 2 중량%, 약 1 중량 내지 약 5 중량%, 약 1 중량% 내지 약 4 중량%, 약 1 중량% 내지 약 3 중량%, 약 1.5 중량% 내지 약 4 중량%, 약 1.5 중량% 내지 약 3 중량%, 약 2 중량% 내지 약 4 중량% 또는 약 2 중량% 내지 약 3 중량%의 양으로 존재한다. 일부 구현예에서, 도핑 원소는, 도핑된 캐소드 물질의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 미만, 4.5 중량% 미만, 4 중량% 미만, 3.5 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2.5 중량% 미만, 2 중량% 미만, 1.5 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만의 양으로 존재한다. 일부 구현예에서, 도핑 원소는, 도핑된 캐소드 물질의 총 중량을 기준으로, 0.5 중량% 초과, 1 중량% 초과, 1.5 중량% 초과, 2 중량% 초과, 2.5 중량% 초과, 3 중량% 초과, 3.5 중량% 초과, 4 중량% 초과, 또는 4.5 중량% 초과하는 양으로 존재한다.

[0060] 일부 구현예에서, 도핑 원소는, 캐소드 전극층의 총 중량을 기준으로, 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 4 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%, 또는 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%의 양으로 존재한다. 일부 구현예에서, 도핑 원소는, 캐소드 전극층의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 미만, 4 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2 중량% 미만, 또는 1 중량% 미만의 양으로 존재한다. 일부 구현예에서, 도핑 원소는, 캐소드 전극층의 총 중량을 기준으로, 0.1 중량% 초과, 0.5 중량% 초과, 1 중량% 초과, 2 중량% 초과, 3 중량% 초과, 또는 4 중량%를 초과하는 양으로 존재한다.

[0061] 코어-쉘 구조를 갖는 캐소드 물질도, 고온에서 Mn 이온이 전해질로 용해되는 것과 용량이 감소되는 것을 억제할 수 있다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 코어-쉘 구조를 갖는 코어-쉘 복합체이거나 이를 포함하고, 여기서, 코어 및 쉘은, 각각 독립적으로 LiCoO₂, LiNiO₂, LiNi_xMn_yO₂, Li_{1+z}Ni_xMn_yCo_{1-x-y}O₂, LiNi_xCo_yAl_zO₂, LiV₂O₅, LiTiS₂, LiMoS₂, LiMnO₂, LiCrO₂, LiMn₂O₄, 및 이들의 조합으로 구성되고, 각 x는 독립적으로 0.3 내지 0.8; 각 y는 독립적으로 0.1 내지 0.45; 각 z는 독립적으로 0 내지 0.2인, 군으로부터 선택되는 리튬 전이 금속 산화물을 포함한다. 다른 구현예에서, 코어 및 쉘은 각각 독립적으로 둘 이상의 리튬 전이 금속 산화물을 포함한다. 코어 및 쉘의 상기 둘 이상의 리튬 전이 금속 산화물은 동일할 수 있고, 상이할 수도 있으며 부분적으로 다를 수도 있다. 일부 구현예에서, 상기 둘 이상의 리튬 전이 금속 산화물은 코어 위에 균일하게 분포된다. 일부 구현예에서, 상기 둘 이상의 리튬 전이 금속 산화물은 코어 위에 균일하게 분포되지 않는다.

[0062] 일부 구현예에서, 코어 및 쉘의 리튬 전이 금속 산화물 각각은, Fe, Ni, Mn, Co, Al, Mg, Zn, Ti, La, Ce, Sn, Zr, Ru, Si, Ge, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 도핑 원소로 독립적으로 도핑된다.

[0063] 일부 구현예에서, 캐소드 물질의 코어의 직경은 약 5 μm 내지 약 45 μm, 약 5 μm 내지 약 40 μm, 약 5 μm 내지 약 35 μm, 약 5 μm 내지 약 30 μm, 약 5 μm 내지 약 25 μm, 약 10 μm 내지 약 50 μm, 약 10 μm 내지 약 45 μm, 약 10 μm 내지 약 40 μm, 약 10 μm 내지 약 35 μm, 약 10 μm 내지 30 μm, 15 μm 내지 45 μm, 15 μm 내지 30 μm, 15 μm 내지 25 μm, 20 μm 내지 50 μm, 20 μm 내지 40 μm, 약 20 μm 내지 약 30 μm, 또는 약 20 μm 내지 약 35 μm이다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질의 코어의 직경은 50 μm 미만, 40 μm 미만, 30 μm 미만 또는 20 μm 미만이다. 일부 구현예

에서, 캐소드 물질의 코어의 직경은 $10\mu\text{m}$ 초과, $20\mu\text{m}$ 초과, $30\mu\text{m}$ 초과 또는 $40\mu\text{m}$ 초과이다.

[0064] 캐소드 물질의 웰의 두께가 너무 크면, 리튬이온의 전도성이 감소될 것이다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질의 웰의 두께는, 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$, 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $4.5\mu\text{m}$, 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $4\mu\text{m}$, 약 $0.1\mu\text{m}$ 내지 약 $3\mu\text{m}$, 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$, 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $4\mu\text{m}$, 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $3\mu\text{m}$, 약 $0.5\mu\text{m}$ 내지 약 $2\mu\text{m}$, 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$, 또는 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $3\mu\text{m}$ 일 수 있다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질의 웰의 두께는 $5\mu\text{m}$ 미만, $4.5\mu\text{m}$ 미만, $4\mu\text{m}$ 미만, $3.5\mu\text{m}$ 미만, $3\mu\text{m}$ 미만, $2.5\mu\text{m}$ 미만, $2\mu\text{m}$ 미만 또는 $1.5\mu\text{m}$ 미만이다. 일부 구현예에서, 캐소드 재료의 웰의 두께는 $0.1\mu\text{m}$ 초과, $0.5\mu\text{m}$ 초과, $1\mu\text{m}$ 초과, $1.5\mu\text{m}$ 초과, $2\mu\text{m}$ 초과, $2.5\mu\text{m}$ 초과, $3\mu\text{m}$ 초과, $3.5\mu\text{m}$ 이상, $4\mu\text{m}$ 이상 또는 $4.5\mu\text{m}$ 이상이다.

[0065] 일부 구현예에서, 웰의 두께에 대한 코어의 직경의 비율은 약 5 내지 약 25, 약 5 내지 약 20, 약 5 내지 약 15, 약 5 내지 약 12, 약 5 내지 약 10, 약 10 내지 약 25, 약 10 내지 약 20, 약 10 내지 약 15, 또는 약 12 내지 약 20이다. 일부 구현예에서, 웰의 두께에 대한 코어의 직경의 비율은 25 미만, 20 미만, 15 미만, 또는 12 미만이다. 일부 구현예에서, 웰의 두께에 대한 코어의 직경의 비율은 10 초과, 12 초과, 15 초과 또는 20을 초과한다.

[0066] 일부 구현예에서, 캐소드 물질은 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $45\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $35\mu\text{m}$, 약 $10\mu\text{m}$ 내지 약 $30\mu\text{m}$, 약 $15\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 약 $15\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$, 약 $20\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 약 $25\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 약 $25\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$, 약 $15\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$, 또는 약 $20\mu\text{m}$ 내지 약 $40\mu\text{m}$ 의 입자 크기 D50을 갖는다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질의 입자 크기 D50은 $50\mu\text{m}$ 미만, $45\mu\text{m}$ 미만, $40\mu\text{m}$ 미만, $35\mu\text{m}$ 미만, $30\mu\text{m}$ 미만, $25\mu\text{m}$ 미만, 또는 $20\mu\text{m}$ 미만이다. 일부 구현예에서, 캐소드 물질의 입자 크기 D50은 $10\mu\text{m}$ 초과, $15\mu\text{m}$ 초과, $20\mu\text{m}$ 초과, $25\mu\text{m}$ 초과, $30\mu\text{m}$ 초과, $35\mu\text{m}$ 초과 또는 $40\mu\text{m}$ 초과이다. 캐소드 물질의 입자 크기가 작을수록, 캐소드의 리튬이온 수송 경로가 짧아지므로 전지의 충/방전 능력이 향상된다. 그러나, 캐소드 물질의 입자 크기가 클수록, 전해질과의 반응이 적어져서 고온에서의 전지 안정성이 향상되므로, 전해질로 Mn 이온이 용해되는 것이 감소된다.

[0067] 일부 구현예에서, 캐소드 물질의 입자 크기 D10은 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $20\mu\text{m}$, 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $3\mu\text{m}$ 내지 약 $8\mu\text{m}$, 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $1\mu\text{m}$ 내지 약 $8\mu\text{m}$, $1\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$, 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $10\mu\text{m}$, 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $5\mu\text{m}$, 또는 약 $2\mu\text{m}$ 내지 약 $8\mu\text{m}$ 이다.

[0068] 일부 구현예에서, 캐소드 물질의 입자 크기 D90은 약 $20\mu\text{m}$ 내지 약 $80\mu\text{m}$, 약 $30\mu\text{m}$ 내지 약 $80\mu\text{m}$, 약 $40\mu\text{m}$ 내지 약 $80\mu\text{m}$, 약 $50\mu\text{m}$ 내지 약 $80\mu\text{m}$, 약 $30\mu\text{m}$ 내지 약 $70\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$ 내지 약 $60\mu\text{m}$, 약 $20\mu\text{m}$ 내지 약 $50\mu\text{m}$, 약 $20\mu\text{m}$ 내지 약 $60\mu\text{m}$, 또는 약 $40\mu\text{m}$ 내지 약 $60\mu\text{m}$ 이다.

[0069] 애노드 물질의 특성은 전지의 결과 전압에 영향을 미치는데, 이는 전압이 캐소드와 애노드의 반-셀 전위(half-cell potential) 사이의 차이이기 때문이다. 일부 구현예에서, 애노드 물질은 흑연, 천연 흑연 미립자(natural graphite particulate), 합성 흑연 미립자(synthetic graphite particulate), 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 카본(mesophase carbon), Sn(tin) 미립자, Li₄Ti₅O₁₂(LTO) 미립자, Si 미립자, Si-C 복합 미립자 및 이들의 조합으로 구성된 군에서 선택된다. 다른 구현예에서, 애노드 물질은 천연 흑연 미립자(natural graphite particulate), 합성 흑연 미립자(synthetic graphite particulate), 하드 카본(hard carbon), 메조페이스 카본(mesophase carbon), Sn(tin) 미립자, Li₄Ti₅O₁₂(LTO) 미립자, Si 미립자, 또는 Si-C 복합 미립자가 아니다.

[0070] 일부 구현예에서, 각 캐소드 물질 및 애노드 물질의 양은, 캐소드 전극총 또는 애노드 전극총의 총 중량을 기준으로, 독립적으로 50 중량% 이상, 55 중량% 이상, 60 중량% 이상, 65 중량% 이상, 70 중량% 이상, 75 중량% 이상, 80 중량% 이상, 85 중량% 이상, 90 중량% 이상, 또는 95 중량% 이상이다. 일부 구현예에서, 각 캐소드 물질 및 애노드 물질의 양은, 캐소드 전극총 또는 애노드 전극총의 총 중량을 기준으로, 독립적으로 50 중량% 이하, 55 중량% 이하, 60 중량% 이하, 65 중량% 이하, 70 중량% 이하, 75 중량% 이하, 80 중량% 이하, 85 중량% 이하, 90 중량% 이하, 또는 95 중량% 이하이다.

[0071] 일부 구현예에서, 캐소드 물질의 양은, 캐소드 전극총의 총 중량을 기준으로, 50 중량% 내지 95 중량%, 70 중량% 내지 95 중량%, 70 중량% 내지 92 중량%, 75 중량% 내지 90 중량%, 80 중량% 내지 95 중량%, 80 중량% 및 90 중량%, 85 중량% 내지 95 중량%, 85 중량% 내지 90 중량%, 또는 90 중량% 내지 95 중량%이다.

[0072] 전극총내의 도전제나 바인더 물질같은 다른 구성요소도 시간 경과에 따라 리튬이온 전지의 성능에 다른 속도로

영향을 미칠 것이다. 전극층의 도전체는 전극의 전기 전도성(electrically-conducting property)를 향상시키기 위한 것이다. 일부 구현예에서, 도전체는 카본, 카본 블랙, 흑연, 팽창 흑연, 그래핀, 그래핀 나노플레이트렛(graphene nanoplatelets), 카본 섬유, 카본 나노 섬유, 흑연화 카본 플레이크(graphitized carbon flake), 카본 튜브, 카본 나노튜브, 활성탄(activated carbon), 메조포러스 카본(mesoporous carbon) 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택된다. 특정 구현예에서, 도전체는 카본, 카본 블랙, 흑연, 팽창 흑연, 그래핀, 그래핀 나노플레이트렛(graphene nanoplatelets), 카본 섬유, 카본 나노 섬유, 흑연화 카본 플레이크(graphitized carbon flake), 카본 튜브, 카본 나노튜브, 활성탄(activated carbon), 또는 메조포러스 카본(mesoporous carbon)이 아니다.

[0073] 전극층 내 바인더 물질은, 집전체 상에 활성 전극 물질과 도전체를 함께 결합시키는 역할을 수행한다. 일부 구현예에서, 바인더 물질은 독립적으로 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 카복시메틸 셀룰로오스(CMC), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴로니트릴, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)-헥사플루오로프로펜(PVDF-HFP), 라텍스, LA132, LA133, 알긴산 염, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 일부 구현예에서, 알긴산 염은 Na, Li, K, Ca, NH₄, Mg, Al 또는 이들의 조합으로부터 선택된 양이온을 포함한다.

[0074] 일부 구현예에서, 바인더 물질은 SBR, CMC, PAA, 알긴산 염 또는 이들의 조합이다. 일부 구현예에서, 바인더 물질은 아크릴로니트릴 공중합체이다. 일부 구현예에서, 바인더 물질은 폴리아크릴로니트릴이다. 일부 구현예에서, 바인더 물질은, 스티렌-부타디엔 고무(SBR), 카복시메틸 셀룰로오스(CMC), 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF), 아크릴로니트릴 공중합체, 폴리아크릴산(PAA), 폴리아크릴로니트릴, 폴리(비닐리덴 플루오라이드)-헥사플루오로프로펜(PVDF-HFP), 라텍스, LA132, LA133, 또는 알긴산 염이 아니다.

[0075] 일부 구현예에서, 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층 내 각 도전체 및 바인더 물질의 양은, 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로 하여, 독립적으로 1 중량% 이상, 2 중량% 이상, 3 중량% 이상, 4 중량% 이상, 5 중량% 이상, 6 중량% 이상, 7 중량% 이상, 8 중량% 이상, 9 중량% 이상, 10 중량% 이상, 15 중량% 이상, 20 중량% 이상, 25 중량% 이상, 30 중량% 이상, 35 중량% 이상, 40 중량% 이상, 45 중량% 이상, 또는 50 중량% 이상이다. 일부 구현예에서, 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층 내 각 도전체 및 바인더 물질의 양은, 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로 하여, 독립적으로 1 중량% 이하, 2 중량% 이하, 3 중량% 이하, 4 중량% 이하, 5 중량% 이하, 6 중량% 이하, 7 중량% 이하, 8 중량% 이하, 9 중량% 이하, 10 중량% 이하, 15 중량% 이하, 20 중량% 이하, 25 중량% 이하, 30 중량% 이하, 35 중량% 이하, 40 중량% 이하, 45 중량% 이하, 또는 50 중량% 이하이다.

[0076] 일부 구현예에서, 각 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 내 도전체의 양은, 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로, 약 0.05 중량% 내지 약 0.5 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.25 중량% 내지 약 2.5 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 7.5 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%, 약 2 중량% 내지 약 10 중량%, 약 2 중량% 내지 약 7.5 중량%, 약 2 중량% 내지 약 5 중량%, 약 3 중량% 내지 약 7 중량%, 약 4 중량% 내지 약 10 중량%, 약 4 중량% 내지 약 8 중량%, 약 4 중량% 내지 약 6 중량%, 또는 약 5 중량% 내지 약 10 중량%이다.

[0077] 일부 구현예에서, 각 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 내 바인더 물질의 양은, 캐소드 전극층 또는 애노드 전극층의 총 중량을 기준으로, 약 1 중량% 내지 약 8 중량%, 약 1 중량% 내지 약 6 중량%, 약 1 중량% 내지 약 5 중량%, 약 1 중량% 내지 3 중량%, 약 1.5 중량% 내지 약 3 중량%, 약 2.5 중량% 내지 5 중량%, 약 2.5 중량% 내지 약 4.5 중량%, 약 2.5 중량% 내지 4 중량%, 약 3.7 중량% 내지 약 7.5 중량%, 약 5 중량% 내지 약 10 중량%, 약 7.5 중량% 내지 약 12.5 중량%, 약 10 중량% 내지 약 20 중량% 또는 약 17.5 중량% 내지 약 25 중량%이다.

[0078] 집전체는 활성 전극 물질의 전기화학적 반응에 의해 생성된 전자를 모으거나 전기화학적 반응에 필요한 전자를 공급하는 역할을 한다. 일부 구현예에서, 호일, 시트 또는 필름의 형태일 수 있는, 양극 및 음극의 집전체 각각은 독립적으로 스테인리스 스틸, 티타늄, 니켈, 알루미늄, 구리 또는 전기 전도성 수지이다. 일부 구현예에서, 양극의 집전체는 알루미늄 박막이다. 일부 구현예에서 음극의 집전체는 구리 박막이다. 일부 구현예에서 집전체의 표면이 미리 처리(pre-treat)되지 않는다.

[0079] 일부 구현예에서, 집전체의 두께가 약 6μm 내지 약 30μm인데, 이는 두께는 전지 내의 집전체가 차지하는 부피 및 활성 전극 물질의 양에 영향을 미칠 수 있어서 전지의 용량에 영향을 미치기 때문이다.

- [0080] 슬러리가 집전체 상에 도포되어 집전체 상에 코팅된 막이 형성될 수 있다. 모든 극성 유기 용매가 슬러리에 사용되는 용매가 될 수 있다. 극성 유기 용매의 예로 메틸 프로필 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 에틸 프로필 케톤, 디이소부틸 케톤, 아세토페논, N-메틸-2-파롤리돈(NMP), 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 디메틸 셀록사이드 등이 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0081] 수성 용매도 슬러리를 제조하는데 사용될 수 있다. 휘발성 유기 화합물의 배출을 줄이고, 처리 효율을 높이기 위해 수계(aqueous-based) 공정으로 전환하는 것이 바람직할 수 있다. 일부 구현예에서, 슬러리에 사용되는 용매는 주성분으로 물을 함유하고, 물 이외에 부성분으로 알코올, 저지방족 케톤, 저알킬 아세테이트 등의 휘발성 용매를 함유한다. 일부 구현예에서, 물의 양은, 물 및 물 이외의 용매의 총량의, 50% 이상, 55% 이상, 60% 이상, 65% 이상, 70% 이상, 75% 이상, 80% 이상, 85% 이상, 90% 이상, 또는 95% 이상이다. 일부 구현예에서, 물의 양은, 물 및 물 이외의 용매의 총량의, 55% 이하, 60% 이하, 65% 이하, 70% 이하, 75% 이하, 80% 이하, 85% 이하, 90% 이하, 또는 95% 이하이다. 일부 구현예에서, 용매는 물로만 구성되며, 즉 용매 중 물의 비율이 100 부피%이다.
- [0082] 부성분으로 어떠한 수호화성(water-miscible) 용매도 사용될 수 있다. 부성분(즉, 물 이외의 용매)의 예는 알코올, 저지방족 케톤, 저알킬 아세테이트 및 이들의 조합을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 알코올의 예는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, 부탄올 및 이들의 조합과 같은 C₁-C₄ 알코올을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 저지방족 케톤의 예는 아세톤, 디메틸 케톤 및 메틸 에틸 케톤을 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다. 저알킬 아세테이트의 예는 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트 및 프로필 아세테이트를 포함하나 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0083] 본 발명의 장점중 하나는, 캐소드 슬러리의 조성(formulation)이 계면 활성제의 사용 없이도 물에서 입자의 응집을 방지하고, 집전체 상에 코팅할 때 캐소드 슬러리의 급속 건조(rapid drying)를 가능하게 한다는 것이다. NMP와 같은 기존의 용매를 물로 바꾸어 사용하면, 캐소드 슬러리 성분의 입자가 응집될 수 있다. 모든 성분의 표면 장력은 혼화성(compatibility)을 향상시키기 위해 최대한 낮아야 한다. 입자의 응집은 고온 및 저온에서의 전지의 전기화학적 성능에 영향을 미칠 수 있다. 이러한 문제를 해결하기 위해, 캐소드 슬러리의 표면 장력을 낮추기 위해 분산제를 첨가하는 방법 같은 다양한 방법이 제안되어왔다. 일부 구현예에서, 캐소드 슬러리는 첨가제를 포함하지 않는다. 일부 구현예에서, 캐소드 슬러리는 비이온성 계면 활성제, 음이온성 계면 활성제, 양이온성 계면 활성제, 양성 계면 활성제와 같은 계면 활성제를 포함하지 않는다.
- [0084] 캐소드 슬러리의 용매로 물을 사용하는 것은 NMP를 용매로 사용하는 것보다 환경 친화적이다. 일부 구현예에서, 하나 이상의 캐소드는, 메틸 프로필 케톤, 메틸 이소부틸 케톤, 에틸 프로필 케톤, 디이소부틸 케톤, 아세토페논, NMP, 아세톤, 테트라하이드로퓨란, 디메틸포름아미드, 아세토니트릴, 디메틸 셀록사이드 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되는 극성 유기 용매를 포함하지 않는다.
- [0085] 코팅된 전극을 건조시킨 후, 건조된 전극을 캘린더링 롤(calendering roll), 다이(die)가 있는 프레스 또는 다른 적절한 처리 장치로 가압하여 전극을 원하는 두께로 압축할 수 있다. 전극 두께에 따른 리튬이온의 이동 속도는 전력을 제한한다. 전극 두께가 낮을 경우, 충방전시의 리튬이온 확산 거리가 감소될 수 있다. 일부 구현예에서는, 캐소드 전극층 및 애노드 전극층 각각의 두께가 독립적으로 약 1.0μm 내지 약 40μm 또는 약 1.0μm 내지 약 25μm이다.
- [0086] 전극층의 유효 이온 전도도는 기공(pore) 부피 분율이 감소됨에 따라 빠르게 감소하는 것으로 여겨지는데, 이는 기공이 이온 전도성 전해질로 채워지기 때문이다. 따라서, 용량을 희생시키지 않고, 활성 물질의 부피 분율을 최적화할 수 있는 것이 중요하다. 일부 구현예에서, 집전체 상의 캐소드 전극층 및 애노드 전극층의 밀도는 독립적으로, 약 1.0g/cm³ 내지 약 6.5g/cm³, 약 1.0g/cm³ 내지 약 5.0g/cm³, 약 1.0g/cm³ 내지 약 4.0g/cm³, 약 1.0g/cm³ 내지 약 3.5g/cm³, 약 1.0g/cm³ 내지 약 3.0g/cm³, 약 1.0g/cm³ 내지 약 2.0g/cm³, 약 2.0g/cm³ 내지 약 5.0g/cm³, 약 2.0g/cm³ 내지 약 4.0g/cm³, 약 3.0g/cm³ 내지 약 5.0g/cm³, 또는 약 3.0g/cm³ 내지 약 6.0g/cm³이다. 일부 구현예에서, 집전체 상의 캐소드 전극층의 밀도는 약 1.0g/cm³ 내지 약 3.5g/cm³이다. 이러한 밀도를 갖는 전극층은 전극 내에 원하는 다공성을 도입하여, 이온 수송을 촉진시킨다.
- [0087] 전지는 음극, 양극 및 음극과 양극 사이에 위치한 세퍼레이터를 포함할 수 있다. 세퍼레이터는 전기 절연성을 가져야하고, 리튬이온을 투과시켜 양극과 음극 사이의 이온 수송을 보장할 수 있어야 한다. 일부 구현예에서, 세퍼레이터는 직포 또는 부직포 폴리머 섬유, 천연 섬유, 탄소 섬유, 유리 섬유 또는 세라믹 섬유를 포함할 수

있다. 일부 구현예에서, 세퍼레이터는 직포 또는 부직포 폴리머 섬유를 포함한다.

[0088] 일부 구현예에서, 직포 또는 부직포 섬유는 폴리올레핀, 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 저밀도 폴리에틸렌, 초고분자량 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리프로필렌/폴리에틸렌 공중합체, 폴리부틸렌, 폴리펜텐, 폴리아세탈, 폴리아미드, 폴리카보네이트, 폴리이미드, 폴리에테르에테르 케톤, 폴리설톤, 폴리페닐렌 옥시드, 폴리페닐렌 살파이드, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리옥시메틸렌, 폴리비닐 피롤리돈, 폴리에스테르, 폴리에틸렌 테레프탈레이트, 폴리부틸렌 테레프탈레이트, 폴리에틸렌 나프탈렌, 폴리부틸렌 나프탈레이트 또는 이들의 조합으로 제조된다.

[0089] 일부 구현예에서, 세퍼레이터는 100°C 이상, 120°C 이상, 140°C 이상, 160°C 이상, 180°C 이상, 200°C 이상 또는 250°C 이상의 녹는점을 갖는다. 높은 녹는점을 갖는 세퍼레이터는 높은 열적 안정성을 나타낸다.

[0090] 일부 구현예에서, 세퍼레이터는 약 1.0 μm 내지 약 40 μm , 또는 약 1.0 μm 내지 약 25 μm 의 두께를 갖는다. 세퍼레이터가 얇을수록 전지 팩의 충전 밀도가 높아지는데, 이는 같은 부피에서 더 많은 양의 에너지가 저장될 수 있기 때문이다.

[0091] 일부 구현예에서, 세퍼레이터의 평균 기공 크기는, 약 1nm 내지 약 350nm, 약 1nm 내지 약 100nm, 약 20nm 내지 약 100nm, 약 40nm 내지 약 350nm, 약 40nm 내지 약 80 nm, 약 50nm 내지 약 80nm, 약 0.1 μm 내지 약 70 μm , 약 1 μm 내지 약 60 μm , 약 1 μm 내지 약 50 μm , 약 1 μm 내지 약 40 μm 일 수 있다. 약 1 μm 내지 약 30 μm , 약 1 μm 내지 약 20 μm , 약 1 μm 내지 약 10 μm , 약 1 μm 내지 약 5 μm , 또는 약 1 μm 내지 약 3 μm 일 수 있다. 높은 평균 기공 크기를 갖는 세퍼레이터는 양호한 이온 투과성을 갖는 전지를 산출할 수 있다.

[0092] 부직포는 공지의 방법으로 제조될 수 있다. 적합한 공정엔 건식 공정(dry process), 스핀 본드 공정(spun bond process), 수침 공정(water needle process), 스펀 레이스 공정(spun lace process), 습식 공정(wet process), 용융취입 공정(melt-blown process) 등이 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 일부 구현예에서, 세퍼레이터는 건식 스트레칭 공정(dry stretching process), 습식 공정(wet laid process), 건식 공정(dry laid process) 또는 전기방사 공정(electrospinning process)에 의해 형성된다. 다른 실시예에서, 세퍼레이터 막은 다공성 다층 막이다.

[0093] 세퍼레이터는 코팅 또는 비코팅 형태일 수 있다. 일부 구현예에서, 세퍼레이터는 코팅되고, 다공성 기재 물질과 이 다공성 기재 물질의 일면 또는 양면에 코팅 된 보호 다공성 층을 포함하며, 상기 보호 다공성 층은 바인더 물질 및 무기 필러(filler)를 포함한다. 일부 구현예에서, 무기 필러는 Al₂O₃, SiO₂, TiO₂, ZrO₂, BaO_x, ZnO, CaCO₃, TiN, AlN 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택되며, 여기서 x는 1 또는 2이다. 일부 구현예에서, 세퍼레이터는 코팅되지 않고, 보호 다공성 층을 포함하지 않는다.

[0094] 전극 조립체에 용해된 리튬 염을 포함하는 전해질을 첨가한다. 전극과 접촉하는 전해질은 반대 극성의 전극 사이의 세퍼레이터를 통해 이온 전도성을 제공한다. 전극 조립체 및 전해질은 적절한 용기(container) 내에 밀봉된다.

[0095] 일부 구현예에서, 리튬이온 전지 셀은 파우치 전지 셀이다. 파우치 전지는 파우치 내에 밀봉된 전지 구조를 포함한다. 다양한 용기가 당업계에 공지되어 있다. 일부 구현예에서, 용기는 알루미늄 호일 백이다. 알루미늄 호일을 사용함으로써 파우치 물질이 적절한 형태가 될 수 있고, 기계적 강도를 가질 수 있다. 일반적으로, 알루미늄 호일의 각 측면은 하나 이상의 중합체 층으로 덮여있다. 플렉시블한 파우치가 리튬 전지의 용기로 사용될 때, 캔을 용기로 사용할 때 보다, 생성된 전지(resulting battery)의 두께가 실질적으로 감소되었다. 또한, 같은 부피에서 더 많은 전극을 함유할 수 있다. 이는, 전지의 전력 저장 용량을 증가시킨다. 전지는 용기의 플렉시블한 특성에 의해 원하는 모양으로 쉽게 제조될 수 있다. 따라서 파우치 전지는 높은 에너지 출력을 갖는 전지 팩의 컴팩트한 디자인을 제공해줄 수 있다. 다른 구현예에서, 리튬이온 전지 셀은 원통형 전지 셀이다.

[0096] 원하는 전지 용량을 달성하기 위해, 전지는 10 내지 100개의 양극 플레이트를 포함하도록 디자인될 수 있다. 일부 구현예에서, 파우치 전지 내 양극 플레이트 수는 약 15 내지 약 80, 약 15 내지 약 60, 약 20 내지 약 70, 약 20 내지 약 50, 약 25 내지 약 60, 약 25 내지 약 50, 또는 약 20 내지 약 50이다. 양극 및 음극은 교차 패턴(alternating pattern)으로 적층된다.

[0097] 일부 구현예에서, 전지 모듈 내 각 리튬이온 전지 셀의 용량은 약 5Ah 내지 약 30Ah, 약 5Ah 내지 약 25Ah, 약 5Ah 내지 약 20Ah, 약 5Ah 내지 약 15Ah, 약 7.5Ah 내지 약 20Ah, 약 7.5Ah 내지 약 15Ah, 약 10Ah 내지 약 15Ah 또는 약 9Ah 내지 약 12Ah이다. 일부 구현예에서, 각 리튬이온 전지 셀은 5Ah 이상, 8Ah 이상, 10Ah 이상

또는 15Ah 이상의 용량을 갖는다.

[0098] 차량의 내연 기관의 전력에 따라, 요구되는 퍼크 전류는 100A에서 약 1,000A 일 수 있다. 이러한 고출력 특성 및 고전류 특성을 실현하기 위해서는, 최대한 전지의 내부 저항(internal resistance)을 감소시키는게 중요하다. 리튬이온 전지 셀의 집전체는 파우치로부터 연장되는 전도 탭(conductive tab)에 전기적으로 연결된다. 일부 구현예에서, 집전체 탭을 원하는 위치에 남겨두고 집전체의 원치 않는 부분을 제거하기 위해 커팅 공정(cutting process)이 사용될 수 있다. 다른 구현예에서, 전극 호일이 전극에 용접되어 집전체 탭으로서 작용할 수 있다. 일부 구현예에서, 전도 탭은 용접에 의해 양극 및 음극 집전체의 코팅되지 않은 부분에 부착될 수 있다. 적합한 용접 방법에는 초음파 용접, 레이저 용접 및 스포트 용접이 있으나 이에 제한되는 것은 아니다. 일부 구현예에서, 양극용 전도 탭은 알루미늄 또는 알루미늄 합금으로 형성될 수 있고, 음극용 전도 탭은 니켈 또는 니켈 합금으로 형성될 수 있다. 파우치가 밀봉될 때, 전도 탭이 리튬이온 전지 셀을 외부 회로에 연결하는데 사용될 수 있다. 저항을 줄이고 높은 전류 흐름이 가능하려면 보다 넓은 탭을 갖는 것이 바람직하다.

[0099] 일부 구현예에서, 캐소드 및 애노드의 전도 탭 각각의 폭은 독립적으로 약 2cm 내지 약 7cm, 약 2cm 내지 약 6cm, 약 2cm 내지 약 5cm, 약 2cm 내지 약 4cm, 약 3cm 내지 약 7cm, 약 3cm 내지 약 6cm, 또는 약 3cm 내지 약 4.5cm이다. 일부 구현예에서, 캐소드 및 애노드의 전도 탭 각각의 폭은 독립적으로 2cm 초과, 2.5cm 초과, 3cm 초과, 3.5cm 초과 또는 4cm 초과다. 다른 실시 예에서, 캐소드 및 애노드의 전도 탭 각각의 폭은 독립적으로 7cm 미만, 6cm 미만, 5.5cm 미만, 5cm 미만 또는 4.5cm 미만이다.

[0100] 전도 탭과 파우치 전지 내 양극 및 음극 집전체의 코팅되지 않은 부분 사이의 연결 지점(connection point)이 많기 때문에, 탭을 통한 전류 흐름에 대한 임피던스가 감소된다. 원통형 전지의 일부 디자인은 캐소드 및 애노드 각각에 대해 오직 하나의 집전체 탭을 갖는다. 집전체 탭이 많아질수록, 셀 임피던스를 낮추고 전체 셀 성능을 향상시킬 수 있다. 이러한 이유 때문에, 임피던스를 감소시키기 위해 젤리 롤(jelly roll)이 권선(winding) 당 하나의 집전체 탭을 갖는 것이 바람직하다. 그러나, 집전체 탭을 정렬하려면 롤 자체가 정확하게 감겨져야 하기 때문에, 압연된(rolled) 젤리 롤 내 집전체 탭의 정렬은 어려운 작업인 것으로 판명되었다. 따라서, 복수의 집전체 탭을 갖는 원통형 전지의 제조 공정은 고가이고 복잡하다.

[0101] 수분은 리튬이온 전지 생산공정에서 엄격하게 제어될 필요가 있는 중요한 요소 중 하나이다. 수분 함량이 높은 전지는 전기화학적 성능의 심각한 감쇄를 초래하고, 전지의 안정성에 영향을 끼친다.

[0102] 건조된 전극 조립체와 리튬이온 전지 셀의 수분 함량은 엄격하게 제어되어야 한다. 전지에 너무 많은 수분이 존재하면, Mn의 용해속도가 증가하는데, 이는 전해질 용액에 HF가 형성되기 때문이다. 본 발명의 전극 조립체는 특히 낮은 수분 함량을 갖고, 이는 리튬이온 전지의 신뢰성 있는 성능에 기여한다. 일부 구현예에서, 건조된 전극 조립체 내 수분 함량은, 건조된 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 약 5 중량ppm 내지 약 50 중량ppm, 약 5 중량ppm 내지 약 40 중량ppm, 약 5 중량ppm 내지 약 30 중량ppm, 약 5 중량ppm 내지 약 20 중량ppm, 약 5 중량ppm 내지 약 10 중량ppm, 약 3 중량ppm 내지 약 30 중량ppm, 약 3 중량ppm 내지 약 20 중량ppm 또는 약 3 중량ppm 내지 약 10 중량ppm이다.

[0103] 일부 구현예에서, 건조된 전극 조립체 내의 수분 함량은, 건조된 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 50 중량ppm 미만, 40 중량ppm 미만, 30 중량ppm 미만, 20 중량ppm 미만, 19 중량ppm 미만, 18 중량ppm 미만, 17 중량ppm 미만, 16 중량ppm 미만, 15 중량ppm 미만, 14 중량ppm 미만, 13 중량ppm 미만, 12 중량ppm 미만, 11 중량ppm 미만, 10 중량ppm 미만, 9 중량ppm 미만, 8 중량ppm 미만, 7 중량ppm 미만, 6 중량ppm 미만, 또는 5 중량ppm 미만의 양으로 존재할 수 있다. 일부 구현예에서, 본 명세서에 개시된 건조된 전극 조립체는, 건조된 전극 조립체의 총 중량을 기준으로, 약 20 중량ppm 이하의 수분 농도를 갖는다.

[0104] 전극 조립체는 전해질을 채우기 전에 건조된다. 일부 구현예에서, 전극 조립체는, 진공하에 약 70°C 내지 약 155°C의 온도에서 건조될 수 있다. 일부 구현예에서, 전극 조립체는, 진공하에 약 80°C 이상, 약 90°C 이상, 약 100°C 이상, 약 110°C 이상, 약 120°C 이상 또는 약 130°C의 온도에서 건조될 수 있다.

[0105] 일부 구현예에서, 전극 조립체는 대기압 하에서 건조된다. 일부 구현예에서, 진공 상태에서 건조가 수행된다. 일부 구현예에서, 진공 상태는 약 1×10^{-4} Pa 내지 약 5×10^{-4} Pa, 약 1×10^{-4} Pa 내지 약 2.5×10^{-4} Pa, 약 1×10^{-4} Pa 내지 약 1×10^{-4} Pa, 약 1×10^{-4} Pa 내지 약 5×10^{-3} Pa, 약 1×10^{-4} Pa 내지 약 1×10^{-3} Pa, 약 1×10^{-3} Pa 내지 약 5×10^{-4} Pa, 약 1×10^{-3} Pa 내지 약 1×10^{-4} Pa, 또는 약 1×10^{-3} Pa 내지 약 5×10^{-3} Pa의 압력으로 유지된다..

[0106] 예정된 건조 시간 후, 건조 챔버는 가스 유입 밸브를 통해 건조 공기 또는 비활성 가스를 함유하는 가스 저장소

로 직접적으로 배기(vent)된다. 가스 충전으로 건조 챔버의 수증기 제거를 향상시킬 수 있어서, 이는 전극 조립체의 수분 제거 효율을 증가시키고 건조 사이클을 단축시킨다. 일부 구현예에서, 가스 저장소는 질소 가스 실린더이다. 특정 실시예에서, 비활성 가스는 헬륨, 아르곤, 네온, 크립톤, 제논, 질소, 이산화탄소 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 일부 실시예에서, 건조 공기 또는 비활성 가스의 수분 함량은 10 중량ppm 이하, 5 중량ppm 이하의 레벨로 유지된다.

[0107] 일부 구현예에서, 건조 공기 또는 불활성 가스는 건조 챔버에 들어가기 전에 예열된다. 일부 구현예에서, 건조 공기 또는 불활성 가스의 온도는 약 70°C 내지 약 130°C, 약 70°C 내지 약 110°C, 약 70°C 내지 약 100°C, 약 70°C 내지 약 90°C, 약 70°C 내지 약 80°C, 또는 약 80°C 내지 약 155°C일 수 있다.

[0108] 일부 구현예에서, 건조 공기 또는 불활성 가스는, 약 30초 내지 약 2시간, 약 1분 내지 약 1시간, 약 5분 내지 약 30분, 약 5분 내지 약 15분, 또는 약 5분 내지 약 10분 동안 건조 챔버에 머무른다.

[0109] 리튬이온 전지는 넓은 온도 범위에서 작동될 수 있어야 한다. 저온에선 이온 수송 특성이 제한되고, Li⁺의 탈용매화가 느리기 때문에, 리튬이온 전지의 작동에 장애가 있을 수 있다. 일부 구현예에서, 전해질은 카보네이트계, 에스테르계, 에테르계 또는 기타 비양성자성 용매로부터 선택된 비수성 유기 용매이다. 넓은 온도 범위에서 성공적으로 작동하는 한 가지 이유는 높은 이온 전도도, 낮은 점도, 낮은 어는점 및 높은 끓는점과 같은 용매의 기본 특성에 있다.

[0110] 카보네이트계 용매의 예로는 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 디프로필 카보네이트(DPC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC), 에틸 프로필 카보네이트(EPC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 부틸렌 카보네이트(BC), 메틸 프로필 카보네이트(MC) 및 이들의 조합이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 에스테르계 용매의 예로는 메틸 아세테이트, 메틸 프로파노에이트, 에틸 아세테이트, n-프로필 아세테이트, 디메틸 아세테이트, 메틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트 및 이들의 조합이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 에테르계 용매의 예로는 디부틸 에테르, 테트라글리페, 디글리페, 디메톡시 에탄, 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로퓨란 및 이들의 조합이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 기타 비양성자성 용매의 예로는 메틸 브로마이드, 에틸 브로마이드, 메틸 포르메이트, 아세토니트릴, 디메틸 셀록사이드, 디메틸 포름아미드, N-메틸-2-피롤리돈 및 이들의 조합이 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다. 비수성 유기 용매는 단독으로 또는 혼합물로 사용될 수 있다. 유기 용매가 혼합물로 사용되는 경우, 원하는 전지의 성능에 따라 혼합 비율이 제어될 수 있다.

[0111] 일부 구현예에서, 전해질 조성물은 전해질 및 그 안에 용해된 리튬 염을 포함한다. 리튬 염은 비수성 유기 용매에 용해되어 재충전 가능한 리튬 전지에 리튬이온을 공급한다. 상기 전해질은 LiPF₆, LiBF₄, LiSbF₆, LiAsF₆, LiClO₄, LiCl, LiI, LiB(C₂O₄)₂, LiSO₃CF₃, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂CF₂CF₃)₂, LiC₄F₉SO₃, 또는 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 리튬 염을 포함할 수 있다. 리튬 염은 약 0.1M 내지 약 2.0M의 농도로 사용될 수 있다. 전해질 내의 리튬 염에 의해 야기되는 어는점 내림 때문에, -30°C와 같이 더욱 혹독한 온도 조건이 전해질 조성물에 의해 관리될 수 있다.

[0112] 일부 구현예에서, 전해질 조성물은 비닐렌 카보네이트, 디에틸스틸베스트롤, 부탄술톤, 디메틸 셀파이드 등의 하나 이상의 첨가제를 추가로 포함한다. 일부 구현예에서, 첨가제의 총량은, 전해질의 총 중량을 기준으로 하여, 약 0.1 중량% 내지 약 10 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 8 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 6 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 4 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 3 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 2 중량%, 약 0.1 중량% 내지 약 1 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 5 중량%, 약 0.5 중량% 내지 약 3 중량%, 약 1 중량% 내지 약 5 중량%, 또는 약 1 중량% 내지 약 3 중량%이다. 일부 구현예에서, 첨가제의 총량은, 전해질의 총 중량을 기준으로, 5 중량% 미만, 4 중량% 미만, 3 중량% 미만, 2 중량% 미만 또는 1 중량% 미만이다. 일부 구현예에서, 첨가제의 총량은, 전해질의 총 중량을 기준으로, 0.5 중량% 초과, 1 중량% 초과, 2 중량% 초과, 3 중량% 초과 또는 4 중량% 초과이다. 하나 이상의 첨가제는 LMO 캐소드 물질의 안정성을 증가시키기 위해서 전극 표면 상에 보호층을 형성함에 따른 고전류 작동 조건 하에서 전극 표면을 보호하는데 사용될 수 있고, 그로써 Mn 이온이 전해질 내로 용해되는 것을 억제한다.

[0113] 전지 모듈은 서로 전기적으로 연결된 복수의 리튬이온 전지 셀을 포함한다. 고출력, 대용량 및 고전압을 제공할 수 있는 구조로 리튬이온 전지 셀이 연결되는 한, 리튬이온 전지 셀의 연결방법은 특별히 제한되지 않는다. 리튬이온 전지 셀은 전압 및 저장 용량 요건에 따라 서로 병렬, 직렬 또는 직병렬로 연결될 수 있다. 일부 구현예에서, 리튬이온 전지 셀은 직렬 구조로 연결된다. 다른 구현예에서, 리튬이온 전지 셀은 병렬 구조로 연결된다.

또 다른 구현예에서, 리튬이온 전지 셀은 직병렬 구조로 연결된다.

[0114] 개별 리튬이온 전지 셀의 전압 및 전류보다 더 많은 부하 전압 및 부하 전류가 필요할 수 있다. 필요한 부하 전압 및 전류를 달성하기 위해 원하는 수의 리튬이온 전지 셀을 직병렬 구조으로 조합할 수 있다. 리튬이온 전지 셀의 수가 특별히 제한되지 않는다. 예를 들어, 리튬이온 전지 셀의 개수는 2 ~ 20 개일 수 있다.

[0115] 필요한 부하 전압에 따라 직렬로 연결된 셀의 수가 결정된다. 일부 구현예에서, 전지 모듈은 서로 직렬로 연결된 3~40 개의 리튬이온 전지 셀을 포함한다. 일부 구현예에서, 직렬 연결된 셀의 수는 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 또는 그 이상이다. 일부 구현예에서, 완전 충전 상태의 전지 모듈의 개방 회로 전압(open circuit voltage)은 약 12V, 약 24V, 약 36V, 약 48V, 약 60V, 약 72V, 약 80V 또는 약 96V이다.

[0116] 연속 방전율과 주어진 연속 작동 시간에 필요한 총 암페어시에 따라 병렬로 연결된 셀의 수가 결정된다. 일부 구현예에서, 전지 모듈은 서로 병렬로 연결된 2 내지 10 개의 리튬이온 전지 셀을 포함한다. 일부 구현예에서, 병렬로 연결된 셀의 수는 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 또는 그 이상이다.

[0117] 전압 조절 장치(voltage regulating device)는, 각 리튬이온 전지 셀의 충전 및/또는 방전 전압을 소정의 전압 레벨로 조절하기 위해 각 리튬이온 전지 셀에 커플링된다. 일부 구현예에서, 전압 조절 장치도 외부 하우징에 내장되어있다. 일부 구현예에서, 복수의 상호 연결된 리튬이온 전지 셀은 약 12V, 약 24V, 약 36V, 약 48V, 약 60V, 약 72V, 약 80V 또는 약 96V의 공칭 작동 전압을 갖는다.

[0118] 전압 조절 장치의 작동 전류는 200A 내지 600A이다. 일부 구현예에서, 전압 조절 장치의 작동 전류는 200A 초과, 300A 초과, 400A 초과, 500A 초과, 600A 초과 또는 1,000A 초과이다.

[0119] 일부 구현예에서, 복수의 상호 연결된 리튬이온 전지 셀은 각 리튬이온 전지 셀에 연결된 온도 센서를 포함하는 안전 모듈을 포함한다. 안전 모듈은 각 리튬이온 전지 셀의 온도를 모니터링한다. 리튬이온 전지 셀의 모니터링된 온도가 임계 온도, 예를 들어 80°C에 도달하면, 전지 보호 회로는 전지 모듈의 과열을 방지하기 위해 전지로 또는 전지에서 흐르는 전류를 방지한다.

[0120] 복수의 상호 연결된 리튬이온 전지 셀은, 복수의 상호 연결된 리튬이온 전지 셀의 하나 이상의 애노드와 전기적으로 접촉하는 제1 부분과 외부 하우징의 주변부(periphery)를 넘어 뻗어있는 제2 부분을 포함하는 음극 전기 단자와, 복수의 상호 연결된 리튬이온 전지 셀의 하나 이상의 캐소드와 전기적으로 접촉하는 제1부분과 외부 하우징의 주변부를 넘어 뻗어있는 제2부분을 포함하는 양극 전기 단자를 포함한다. 음극 및 양극 전기 단자가 높은 전류 부하를 견딜 수 있고 전지 모듈의 단자와 외부 회로가 확실히 접촉할 수 있게 하는 것이 유리할 것이다. 즉, 고전류에 견딜 수 있는 단자를 얻기 위해서는, 저항율이 낮고 전도성이 높은 재료가 바람직하다. 이러한 목적에 적합한 재료는 구리, 황동, 알루미늄, 스테인리스 스틸, 이들의 합금 또는 기타 유사한 높은 전도성을 가지고 저항이 낮은 물질을 포함한다.

[0121] 일반적으로, 전기 단자는 원통형이고 상부가 편평하다. 단자의 원통형 벽은 전지 클램프를 수용하기에 충분한 원주(circumference)와 깊이를 갖는다. 일부 구현예에서, 단자는 상호간 연결을 고정하는 나사산(screw thread)을 갖는다. 일부 구현예에서, 전기 단자는 1cm^2 이상, 2cm^2 이상, 3cm^2 이상, 4cm^2 이상, 5cm^2 이상, 6cm^2 이상, 7.5cm^2 이상, 또는 9cm^2 이상의 단면적(cross-sectional area)을 갖는다. 다른 구현예에서, 전기 단자는 4 이상의 면을 갖는 다각형 단면을 갖는데, 예를 들어 직사각형, 오각형, 육각형 또는 팔각형 형상이 있다.

[0122] 지금까지, 리튬이온 전지의 저온에서의 작동을 향상시키기 위한 노력이 제한적이었다. 본 발명의 전지 모듈은 실온 및 저온에서 양호한 방전 특성을 갖는다. 일부 구현예에서, 전지 모듈은, 25°C에서 5°C 초과, 7.5°C 초과, 10°C 초과, 12.5°C 초과, 15°C 초과, 20°C 초과, 30°C 초과, 40°C 초과 또는 50°C를 초과하는 방전율로 연속적으로 방전할 수 있다.

[0123] 일부 구현예에서, 전지 모듈은, 25°C의 온도와 약 5초의 펄스 방전 주기에서, 10°C 이상, 15°C 이상, 30°C 이상, 45°C 이상, 또는 50°C 이상의 최대 방전율을 갖는다.

[0124] 저온에서 엔진을 시동할 때, 시동기는 전지 모듈에서 많은 양의 전류를 끌어낸다. 본 발명의 전지 모듈은 저온에서 높은 방전율로 방전할 수 있다. 일부 구현예에서, 전지 모듈은 -20°C에서 2°C 초과, 4°C 초과, 6°C 초과, 8°C 초과, 10°C 초과, 15°C 초과 또는 20°C를 초과하는 방전율로 연속적으로 방전할 수 있다. 일부 구현예에서, 전지 모듈은 -30°C에서 1°C 초과, 2°C 초과, 또는 3°C를 초과하는 방전율로 연속적으로 방전할 수 있다.

- [0125] 다른 구현예에서, 전지 모듈은, -20°C의 온도와 약 5초의 펄스 방전 주기에서, 4 C 이상, 6 C 이상, 8 C 이상, 10 C 이상, 15 C 이상, 또는 20 C 이상의 최대 방전율을 갖는다. 또 다른 구현예에서, 전지 모듈은, -30°C의 온도와 약 5초의 펄스 방전 주기에서, 1 C 이상, 3 C 이상, 5 C 이상, 7 C 이상, 10 C 이상, 15 C 이상, 또는 20 C 이상의 최대 방전율을 갖는다.
- [0126] 일부 구현예에서, 전지 모듈은 25°C에서 2 C 초과, 3 C 초과, 4 C 초과, 5 C 초과, 10 C 초과, 15 C 초과, 또는 20 C를 초과하는 최대 충전율을 갖는다. 일부 구현예에서, 전지 모듈은 -20°C에서 1 C 초과, 2 C 초과, 3 C 초과, 4 C 초과, 5 C 초과, 10 C 초과, 15 C 초과, 또는 20 C를 초과하는 최대 충전율을 갖는다. 일부 구현예에서, -30°C에서 0.25 C 초과, 0.5 C 초과, 1 C 초과 또는 2 C를 초과하는 최대 충전율을 갖는다.
- [0127] 일부 구현예에서, 각각의 리튬이온 전지 셀은 5 Ah 이상, 8 Ah 이상, 10 Ah 이상, 15 Ah 이상 또는 20 Ah 이상의 용량을 갖는다.
- [0128] 본 발명은 긴 사이클 수명 및 저온 충전/방전 어플리케이션을 위해 설계되고, 잔디 트랙터, 제설기 또는 기타 유사한 유형의 장비(이에 제한되지 않음)와 같은 옥외 전력 장비의 내연 기관용 시동 시스템에 관한 것이다.
- [0129] 전지 모듈의 용량 유지율은 보관 시간과 보관 온도에 따라 달라지며 장기간 사용하지 않으면 급속히 떨어진다. 본 발명의 전지 모듈의 용량 유지율은 장기간 동안 비교적 일정하게 유지된다. 일부 구현예에서, 전지 모듈의 용량 유지율은, 7 개월동안 실온 저장한 후에, 그 초기 용량의 80% 이상, 85% 이상, 또는 90% 이상이다.
- [0130] 전지를 고온에서 보관하면 자기-방전이 가속된다. 본 발명의 전지 모듈은 고온에서 1주간 보관한 후에 초기 용량의 50% 이상을 유지하는 양호한 용량 유지율을 나타낸다. 일부 구현예에서, 전지 모듈의 용량 유지율은, 55°C에서 7일 동안 저장한 후에, 초기 용량의 50% 이상, 60% 이상, 또는 70% 이상이다.
- [0131] 내연 기관의 시동은 일반적으로 고전류가 필요하므로 높은 전력이 필요하다. 일부 구현예에서, 본 발명의 전지 모듈은, 25°C에서 250W/L 이상, 350W/L 이상, 480W/L 이상, 또는 950W/L의 부피 전력 밀도(volumetric power density)를 갖는다.
- [0132] 다른 측면에서, 본 발명은, 외부 하우징; 외부 하우징에 내장된 복수의 상호 연결된 리튬이온 전지 셀; 각 리튬이온 전지 셀의 충전 및/또는 방전 전압을 조절하기 위해 각 리튬이온 전지 셀에 커플링된 전압 조절 장치를 포함하는 전지 모듈에 대한 발명이며, 여기서, 전지 모듈의 용량 유지율은, 55°C에서 7일 동안 저장한 후에, 그 초기 용량의 50% 이상, 60% 이상, 또는 70% 이상이다.
- [0133] 일부 구현예에서, 각 리튬이온 전지 셀은 5 Ah 이상, 8 Ah 이상, 10 Ah 이상 또는 15 Ah 이상의 용량을 갖는다.
- [0134] 일부 구현예에서, 전지 모듈의 용량 유지율은, 7개월 동안 실온 저장한 후에, 그 초기 용량의 80% 이상, 85% 이상, 또는 90% 이상이다.
- [0135] 본 발명은 외부 하우징; 상기 외부 하우징에 내장된 복수의 상호 연결된 리튬이온 전지 셀; 및 각 리튬이온 전지 셀의 충전 및/또는 방전 전압을 조절하기 위해 각 리튬이온 전지 셀에 커플링된 전압 조절 장치를 포함하는 전지 모듈에 대한 발명이며, 여기서, 전지 모듈의 최대 방전율은, 25°C의 온도와 약 5초의 펄스 방전 주기에서, 10 C 이상, 15 C 이상, 20 C 이상, 30 C 이상, 40 C 이상, 50 C 이상이다.
- [0136] 본 발명의 전지 모듈은 유휴시(idle)에 스위치 OFF되는 내연 기관이 재시동 될 수 있는 하이브리드 자동차의 스타트-스탑 어플리케이션에 사용될 수 있다. 본 발명의 전지 모듈은 또한 가속을 위한 약간의 전력 공급(power supply)을 제공한다. 또한 차량의 속도를 줄이거나 정지해야하는 경우, 회생 제동(regenerative braking)이 전지 모듈을 충전하는 데 사용되어 연료를 절약한다. 일부 구현예에서, 스타트-스탑 어플리케이션에 사용하기 위한 전지 모듈은 약 12V 내지 약 96V 또는 약 12V 내지 약 48V의 작동 전압을 갖는다. 일부 구현예들에서, 스타트-스탑 어플리케이션용 전지 모듈은 약 12V, 약 24V, 약 36V, 약 48V, 약 60V, 약 72V, 약 84V 또는 약 96V의 작동 전압을 갖는다.
- [0137] 다음의 실시예는 본 발명의 구현예를 예시하기 위해 제공되지만, 본 발명을 기재된 특정 구현예로 제한하려는 것은 아니다. 달리 지시하지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다. 모든 수치는 근사값이다. 수치범위가 주어질 때, 언급된 범위를 벗어나는 구현예가 여전히 본 발명의 범위 내에 있을 수 있다는 것을 이해해야 한다. 각 실시예에 기재된 특정 세부사항은 본 발명의 필수적인 특징으로 해석되어서는 안된다.
- [0138] 실시예

[0139] 실시예 1A) 양극의 제조

캐소드 물질로서 13 μm 의 입자 크기 D50을 갖는 92 중량%의 LMO(LiMn₂O₄, HuaGuan HengYuan LiTech Co. Ltd., Qingdao, China), 도전제로서 4 중량%의 카본 블랙(SuperP; Timcal Ltd, Bodio, Switzerland) 및 바인더 물질로서 4 중량%의 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF; Solef® 5130, Solvay S.A., Belgium)를 혼합하고, 고형분(solid content)이 50 중량%인 슬러리가 형성되도록 N-methyl-2-pyrrolidone (NMP; 99% 이상의 순도, Sigma-Aldrich, USA)에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 유성식 교반 혼합기(planetary stirring mixer)로 균질화하였다.

[0142] 면적 밀도(area density)가 약 40 mg/cm²인 트랜스퍼 코터를 사용하여, 두께 20 μm 의 알루미늄 호일의 양면상에 균질화된 슬러리를 코팅하였다. 트랜스퍼 코터의 서브모듈로서 약 4미터/분의 컨베이어 속도의 24미터 길이의 컨베이어 열풍 건조 오븐으로 알루미늄 호일상의 코팅된 막을 6분 동안 건조시켜, 양극을 수득하였다. 온도 프로그래밍 오븐을 통해 온도가 서서히 65°C의 입구 온도에서 80°C의 출구 온도까지 점차 상승하는 제어 가능한 온도 변화가 가능했다. 이어서, 전극을 가압하여 코팅의 밀도를 증가시켰고, 밀도는 2.98g/cm³이었다.

B) 음극의 제조

[0144] 90 중량%의 하드 카본(HC; 99.5%의 순도, Ruifute Technology Ltd., Shenzhen, Guangdong, China), 바인더로서 1.5 중량%의 카복실메틸 셀룰로오스(CMC, BSH-12, DKS Co. Ltd., Japan), 3.5 중량%의 SBR(AL-2001, NIPPON A&L INC., Japan), 도전제로서 5 중량%의 카본 블랙을 혼합하고, 고형분이 50 중량%인 다른 슬러리가 형성되도록 탈이온수에 분산시켜 음극 슬러리를 제조하였다. 이 슬러리를, 면적 밀도가 약 15mg/cm²인 트랜스퍼 코터를 이용하여 두께 9 μm 의 구리 호일의 양면상에 코팅하였다. 약 10 미터/분의 컨베이어 속도로 작동되는 24미터 길이의 컨베이어 열풍 건조기로 구리 호일상에 코팅된 막을 약 50°C에서 2.4분 동안 건조시켜 음극을 얻었다. 이어서, 전극을 가압하여 코팅의 밀도를 증가시켰고 밀도는 1.8g/cm³이었다.

C) 전극 조립체의 조립

[0146] 생성된 캐소드 막 및 애노드 막을 각각의 전극 판으로 절단하여, 캐소드 및 애노드 각각을 제조하는 데 사용하였다. 폭 3cm, 길이 2cm 및 두께 0.5mm의 알루미늄으로 만들어진 전도 템을 양극의 코팅되지 않은 부분에 초음파로 용접하였다. 마찬가지로, 양극의 전도 템과 동일한 크기의 니켈로 만들어진 전도 템을 음극의 코팅되지 않은 부분에 초음파로 용접하였다. 상기 양극 및 음극 판은 세페레이터를 통해 교대로 적층되었다. 양극판(20 시트), 음극판(21 시트) 및 연속적으로 세페레이터 시트를 적층하여 전극 조립체를 구성하였다. 세페레이터는 두께 35 μm 의 부직포로 만들어진 세라믹 코팅된 PET 미세다공성막(SEPARION, Evonik Industries, Germany)이었다. 전극 조립체를 글로브 박스 내 진공 오븐에서 10×10³Pa의 압력과 102°C의 온도로 3시간 동안 건조시켰다. 이어서, 건조 챔버를 5 중량ppm의 수분 함량 및 85°C의 온도의, 고온의 건조한 질소로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조한 질소를 건조 챔버에서 5분 동안 유지시켰다. 이러한 사이클을 10번 반복하였다.

D) 파우치 타입 전지의 조립

[0148] 알루미늄-플라스틱 라미네이트 막으로 만들어진 케이스에 건조된 전극 조립체를 패키징하여 파우치 셀을 조립하였다. 수분 및 산소 함량이 1 중량ppm 미만인 고순도 아르곤 분위기에서, 패킹된 전극이 들어있는 케이스에 전해질을 채웠다. 전해질은, 에틸렌 카보네이트(EC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC) 및 디메틸 카보네이트(DMC)를 1 : 1 : 1의 부피비로 혼합된 용매 혼합물에 LiPF₆(1.0M)를 첨가하고, 첨가제로서 비닐렌 카보네이트(VC)를 첨가하여 제조하였다. 첨가된 비닐렌 카보네이트의 양은, 전해질의 총 중량을 기준으로, 1.5 중량%이었다. 전해질 충전 후, 파우치 셀을 진공 밀봉한 후 정사각형 형태의 펀치 툴링(punch tooling)을 사용하여 기계적으로 가압하였다.

E) 전지 모듈의 조립

[0150] 전지 모듈은 6개의 파우치 셀로 구성되며, 셀은 도1과 같이 직렬/병렬 구조로 연결되었다. 플러스 전압 출력 단자와マイ너스 전압 출력 단자 사이에, 2개의 병렬 연결된 셀 (2)의 세 그룹 (1)을 직렬로 연결하였다. 플라스틱 하우징에 상호 연결된 리튬이온 전지 셀을 내장하였고, 이 하우징은 상기 하우징으로부터 돌출하고, 외부에

노출된 음극 및 양극 단자를 가진다. 각 단자의 단면적은 1.7cm^2 이었다. 전지 모듈의 공칭 전압(nominal voltage)가 12V이었다.

[0151] F) 전극 조립체의 수분 함량 측정

[0152] 전극 조립체 내 수분 함량을 칼-피셔(Karl-fisher) 적정으로 측정하였다. 아르곤 가스가 충전된 글로브 박스(glove box)에서 $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 의 작은 조각으로 전극 조립체를 절단하였다. $1\text{cm} \times 1\text{cm}$ 크기의 절단된 전극 조립체를 샘플 바이알(vial)에 침투하였다. 이어서, 칼 피셔(Karl Fischer) 전량분석 수분 측정기(831 KF 전량기, 메트롬, 스위스)를 사용하는 칼 피셔 적정을 위한 적정 용기에, 침투된 전극 조립체를 넣었다. 측정을 3회 반복하여 평균값을 구하였다. 전극 조립체의 수분 함량을 표 4에 나타내었다.

[0153] 실시예 2

[0154] 전기화학적 측정

[0155] I) 공칭 용량(Nominal capacity)

[0156] 실시예 1에서 제조된 리튬이온 전지 셀을 3.0V ~ 4.2V 사이의 전지 테스터(BTS-5V20A, 중국 Neware Electronics Co. Ltd)상에서 25 °C에서 C/2의 전류 밀도에서 정전류 방식으로 테스트하였다. 공칭 용량은 약 9.6 Ah이었다.

[0157] 실시예 1에서 제조된 전지 모듈을 25 °C의 온도, C/2의 전류 밀도에서 9.0V ~ 12.6V 사이의 전지 테스터(CT-4001-15V300A-NA, Neware Electronics Co. Ltd, China)로 테스트하였다. 공칭 용량은 약 19.8 Ah이었다.

[0158] II) 실온에서의 충전 성능

[0159] 전지 모듈을 먼저 12.6V로 완전히 충전시킨 후, 25°C의 온도, C/2의 전류 밀도에서 9.0V로 방전시켰다. 완전 방전된 전지 모듈을 소정의 전류 밀도에서 12.6V까지 충전시켰고, 25°C의 온도, C/2의 전류 밀도에서 전지 테스터를 사용하여 방전 용량을 측정하였다. 이러한 과정을, 최대 충전율이 확인될 때까지 다양한 충전 전류 밀도로 완전히 방전된 전지 모듈을 충전시키면서 반복하였다. 최대 충전율은 약 3.8 C이었다.

[0160] III) 실온에서의 방전 성능

[0161] 상이한 전류 밀도에서 전지 모듈을 방전시킴으로써 얻은 방전 곡선을 비교함으로써 전지 모듈의 방전 용량을 결정하였다. 전지 모듈을 먼저 완전히 방전시킨 후 25°C의 온도, C/2의 전류 밀도에서 12.6V로 충전시켰다. 25°C의 온도에서 완전 충전된 전지 모듈을 소정의 전류 밀도에서 9.0V까지 방전시켰고, 전지 테스터를 사용하여 이의 방전 용량을 측정하였다. 이러한 과정을, 연속 방전율 및 최대 펄스 방전율이 확인될 때까지 다양한 방전 전류 밀도로 완전히 충전된 전지 모듈을 방전하면서 반복하였다.

[0162] 전지 모듈의 연속 방전율은 11.5 C이었다. 약 5초의 펄스 방전 기간 동안 전지 모듈의 최대 방전율은 약 35 C이었다. 전지 모듈의 부피는 약 3.5 L이었고 대용 부피 전력 밀도(volumetric power density)는 약 780 W/L이었다.

[0163] IV) 저온 방전 성능

[0164] 25°C의 온도, C/2의 전류 밀도에서 전지 모듈을 완전히 충전시켰다. 그 후, 온도 챔버(T-HWS-150U, Tianyi Instrument and Equipment Co. Ltd., Dongguan, China)로 전지 모듈을 위치시켰고, 24시간 동안 -30°C의 온도를 유지하였다. 전지 테스터(CT-4001-15V300A-NA, Neware Electronics Co. Ltd, China)를 사용하여, -30°C의 온도에서 약 5초의 펄스 방전 주기에 걸쳐 상이한 전류 밀도로 모듈을 9.0V까지 방전시켜 전지 모듈의 최대 방전율을 측정하였다. 최대 방전율은 7 C(~138A)이었다.

[0165] V) 고온 및 실온에서 보관 후 용량 감소

[0166] 25°C의 온도, C/2의 전류 밀도에서 전지 모듈을 완전히 충전하였다. 그 후, 온도 챔버(T-HWS-150U, Tianyi Instrument and Equipment Co. Ltd., Dongguan, China)로 전지 모듈을 위치시켰고, 7일 동안 55°C의 온도를 유지하였다. 챔버의 상대 습도를 40%로 유지하였다. 그 후 전지 모듈을 약 25°C로 냉각시켰고, 2/C의 전류 밀도에서 9.0V까지 방전시켰다. 55°C에서 7일 동안 저장한 후의 용량은 약 16Ah였고, 용량 유지율은 그 초기 용량의 약 81%이었다.

[0167] 25°C의 온도, C/2의 전류 밀도에서 전지 모듈을 완전히 충전시켰다. 그 후, 온도 챔버로 전지 모듈을 위치시켰

고, 7개월 동안 25°C의 온도를 유지하였다. 챔버의 상대 습도를 40%로 유지하였다. 그 후 2/C의 전류 밀도에서 9.0V까지 방전시켰다. 25°C에서 7개월 동안 저장한 후의 용량은 약 17.4Ah였고, 용량 유지율은 그 초기 용량의 약 88%이었다.

[0168] 실시예 3

A) 양극의 제조

캐소드 물질로서 17 μm 의 입자 크기 D50을 갖는 65 중량%의 LMO(LiMn₂O₄, HuaGuan HengYuan LiTech Co. Ltd., Qingdao, China) 및 17 μm 의 입자 크기 D50을 갖는 25 중량%의 LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ (NMC333)(TLM 310, Xinxiang Tianli Energy Co. Ltd., China), 도전제로서 5.5 중량%의 카본 블랙(SuperP; Timcal Ltd, Bodio, Switzerland) 및 바인더 물질로서 1.5 중량%의 폴리아크릴산(PAA, #181285, Sigma-Aldrich, US) 및 3 중량%의 폴리아크릴로니트릴(LA 132, Chengdu Indigo Power Sources Co., Ltd., China)을 혼합하고, 고형분(solid content)이 50 중량%인 슬러리가 형성되도록 탈이온수에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 유성식 교반 혼합기(planetary stirring mixer)로 균질화하였다.

[0171] 면적 밀도(area density)가 약 40 mg/cm²인 트랜스퍼 코터를 사용하여, 두께 20 μm 의 알루미늄 호일의 양면상에 균질화된 슬러리를 코팅하였다. 트랜스퍼 코터의 서브모듈로서 약 4미터/분의 컨베이어 속도의 24미터 길이의 컨베이어 열풍 건조 오븐으로 알루미늄 호일상의 코팅된 막을 4분 동안 건조시켜, 양극을 수득하였다. 온도 프로그래밍 오븐을 통해 온도가 서서히 65°C의 입구 온도에서 80°C의 출구 온도까지 점차 상승하는 제어 가능한 온도 변화가 가능했다. 이어서, 전극을 가압하여 코팅의 밀도를 증가시켰고, 밀도는 3.05g/cm³이었다.

B) 음극의 제조

[0172] 하드 카본 대신 천연 흑연을 애노드 물질로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법으로 음극을 제조하였고, 구리 호일 상의 코팅된 막은 2.4분 대신 2.6분 동안 건조시켰고, 전극의 코팅의 밀도는 1.8g/cm³ 대신 1.9g/cm³이었다.

C) 전극 조립체의 조립

[0173] 생성된 캐소드 막 및 애노드 막을 각각의 전극 판으로 절단하여, 캐소드 및 애노드 각각을 제조하는 데 사용하였다. 폭 4cm, 길이 2cm 및 두께 0.5mm의 알루미늄으로 만들어진 전도 텁을 양극의 코팅되지 않은 부분에 초음파로 용접하였다. 마찬가지로, 양극의 전도 텁과 동일한 크기의 니켈로 만들어진 전도 텁을 음극의 코팅되지 않은 부분에 초음파로 용접하였다. 상기 양극 및 음극 판은 세페레이터를 통해 교대로 적층되었다. 양극판(20 시트), 음극판(21 시트) 및 연속적으로 세페레이터 시트를 적층하여 전극 조립체를 구성하였다. 세페레이터는 두께 20 μm 의 코팅되지 않은 부직포 PET 섬유(MITSUBISHI PAPER MILLS LTD, Japan)이었다. 전극 조립체를 글로브 박스 내 진공 오븐에서 10×10³Pa의 압력과 100°C의 온도로 3시간 동안 건조시켰다. 이어서, 건조 챔버를 5 중량ppm의 수분 함량 및 85°C의 온도의, 고온의 건조한 질소로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조한 질소를 건조 챔버에서 5분 동안 유지시켰다. 이러한 사이클을 10번 반복하였다.

D) 파우치 타입 전지의 조립

[0174] 1.5 중량%의 VC 대신 0.5 중량%의 디에틸스틸베스트롤(DES)를 전해질 첨가제로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 방법으로 파우치 셀을 조립하였다.

E) 전지 모듈의 조립

[0175] 전지 모듈은 직렬로 연결된 7개의 파우치 셀로 구성되었다. 플라스틱 하우징에 상호 연결된 리튬이온 전지 셀을 내장하였고, 이 하우징은 상기 하우징으로부터 돌출하고, 외부에 노출된 음극 및 양극 단자를 가졌다. 각 단자의 단면적은 1.2cm²이었다. 전지 모듈의 공칭 전압(nominal voltage)가 24V이었다.

[0180] 실시예 4

전기화학적 측정

I) 공칭 용량(Nominal capacity)

- [0183] 실시예 3에서 제조된 리튬이온 전지 셀의 평균 공칭 용량을 실시예 2에서 기재된 방법에 따라 테스트하였다. 평균 공칭 용량은 약 10.8 Ah이었다.
- [0184] 실시예 3에서 제조된 전지 모듈은, 25°C의 온도, C/2의 전류 밀도에서 21V ~ 29.4V 사이의 전지 테스터(CT-4001-30V200A-NA, Neware Electronics Co. Ltd, China)로 테스트하였다. 공칭 용량은 약 10.8 Ah이었다.
- [0185] II) 실온에서의 충전 성능
- [0186] 전지 모듈을 우선 12.6V로 완전히 충전시킨 후 9V로 방전시킨 것 대신에 29.4V까지 완전히 충전시킨 후 21V로 방전시킨 것을 제외하고는 전지 모듈의 충전 성능을 실시예 2에 기재된 방법에 의해 테스트하였다. 최대 충전율은 약 4.5 C이었다.
- [0187] III) 실온에서의 방전 성능
- [0188] 전지 모듈이 우선 9V로 완전히 방전된 후 12.6V로 충전된 것 대신에 우선 21V까지 완전히 방전 된 후 29.4V로 충전된 것을 제외하고는 전지 모듈의 방전 성능을 실시예 2에 기재된 방법에 의해 테스트하였다.
- [0189] 전지 모듈의 연속 방전율은 13.7 C이었다. 약 5초의 펄스 방전 기간의 전지 모듈의 최대 방전율은 약 28.5 C이었다. 전지 모듈의 부피는 약 3.5 L이었고 대용 부피 전력 밀도(volumetric power density)는 약 1,015 W/L이었다.
- [0190] IV) 저온 방전 성능
- [0191] 상이한 전류 밀도로 모듈을 9V까지 방전시켜서 전지 모듈의 최대 방전율을 측정한 것 대신 상이한 전류 밀도로 모듈을 21V까지 방전시켜서 전지 모듈의 최대 방전율을 측정한 것을 제외하고는 전지 모듈의 저온 방전 성능을 실시예 2에 기재된 방법에 의해 테스트하였다. 최대 방전율은 5.4 C(~58.3A)이었다.
- V) 고온 및 실온에서 보관 후 용량 감소
- [0193] 보관 후에 완전히 충전된 전지 모듈이 9V 대신 21V로 방전된 것을 제외하고는 실시예 2에 기재된 방법에 의해 고온 및 실온에서 보관 후의 용량 유지율을 테스트하였다.
- [0194] 55°C에서 7일 동안 저장한 후의 용량은 약 7.35Ah이었고, 용량 유지율은 그 초기 용량의 약 68%이었다. 25°C에서 7개월 동안 저장한 후의 용량은 약 10.4Ah이었고, 용량 유지율은 그 초기 용량의 약 96%이었다.
- [0195] 실시예 5
- A) 캐소드 물질의 제조
- [0197] LiMn₂O₄(LMO)(HuaGuan HengYuan LiTech Co. Ltd., Qingdao, China) 분말, Li₂CO₃(Tianqi Lithium, Shenzhen, China) 및 MgO(99% 초파하는 순도, Sigma-Aldrich, US)를 혼합하고, 수득한 혼합물을 18시간 동안 900°C에서 소성하여, 미립자 캐소드 물질인 Mg-도핑된 스피넬 리튬 망간 산화물을 제조하였다. LiMn₂O₄, Li₂CO₃ 및 MgO의 혼합 비율은 원하는 도핑 양에 따라 다양할 수 있다. 소성물을 제트 밀(LNJ-6A, Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd., Sichuan, China)로 약 1시간 동안 분쇄하고, 분쇄물을 270-메쉬 체에 통과시켜 약 2.5 중량%의 Mg로 도핑된 캐소드 물질을 수득하였다. 수득한 캐소드 물질은 약 40μm의 입자 크기 D50을 갖는다.
- B) 양극의 제조
- [0199] 캐소드 물질로서 88 중량%의 Mg로 도핑된 LiMn₂O₄, 도전제로서 6 중량%의 카본 블랙(SuperP; Timcal Ltd, Bodio, Switzerland) 및 바인더 물질로서 3 중량%의 폴리아크릴산(PAA, #181285, Sigma-Aldrich, US) 및 3 중량%의 폴리아크릴로니트릴(LA 132, Chengdu Indigo Power Sources Co., Ltd., China)을 혼합하고, 고형분(solid content)이 50 중량%인 슬러리가 형성되도록 탈이온수에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 유성식 교반 혼합기(planetary stirring mixer)로 균질화하였다.
- [0200] 면적 밀도(area density)가 약 40 mg/cm²인 트랜스퍼 코터를 사용하여, 두께 20μm의 알루미늄 호일의 양면상에 균질화된 슬러리를 코팅하였다. 트랜스퍼 코터의 서브모듈로서 약 4.5미터/분의 컨베이어 속도의 24미터 길이의 컨베이어 열풍 건조 오븐으로 알루미늄 호일상의 코팅된 막을 4분 동안 건조시켜, 양극을 수득하였다. 온도 프로그래밍 오븐을 통해 온도가 서서히 65°C의 입구 온도에서 80°C의 출구 온도까지 점차 상승하는 제어 가능한 온도 변화가 가능했다. 이어서, 전극을 가압하여 코팅의 밀도를 증가시켰고, 밀도는 3.15g/cm³이었다.

[0201] C) 음극의 제조

실시예 1에 기재된 방법으로 음극을 제조하였다.

[0203] D) 전극 조립체의 조립

생성된 캐소드 막 및 애노드 막을 각각의 전극 판으로 절단하여, 캐소드 및 애노드 각각을 제조하는 데 사용하였다. 폭 4.5cm, 길이 2cm 및 두께 0.5mm의 알루미늄으로 만들어진 전도 텁을 양극의 코팅되지 않은 부분에 초음파로 용접하였다. 마찬가지로, 양극의 전도 텁과 동일한 크기의 니켈로 만들어진 전도 텁을 음극의 코팅되지 않은 부분에 초음파로 용접하였다. 상기 양극 및 음극 판은 세페레이터를 통해 교대로 적층된다. 양극판(28 시트), 음극판(29 시트) 및 연속적으로 세페레이터 시트를 적층하여 전극 조립체를 구성하였다. 세페레이터는 두께 $30\mu\text{m}$ 의 세라믹 코팅된 PET 미세다공성막 세페레이터(MITSUBISHI PAPER MILLS LTD, Japan)이었다. 전극 조립체를 글로브 박스 내 진공 오븐에서 $10 \times 10^3 \text{ Pa}$ 의 압력과 100°C 의 온도로 3시간 동안 건조시켰다. 이어서, 건조 챔버를 5 중량ppm의 수분 함량 및 85°C 의 온도의, 고온의 건조한 질소로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조한 질소를 건조 챔버에서 5분 동안 유지시켰다. 이러한 사이클을 10번 반복하였다.

[0205] E) 파우치 타입 전지의 조립

1.5 중량%의 VC 대신 0.5 중량%의 디에틸스틸베스트롤(DES)과 1.5 중량%의 VC를 전해질 첨가제로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1에 기재된 방법으로 파우치 셀을 조립하였다.

[0207] F) 전지 모듈의 조립

전지 모듈은 직렬로 연결된 3개의 파우치 셀로 구성되었다. 플라스틱 하우징에 상호 연결된 리튬이온 전지 셀을 내장하였고, 이 하우징은 상기 하우징으로부터 돌출하고, 외부에 노출된 음극 및 양극 단자를 가졌다. 각 단자의 단면적은 1.8cm^2 이었다. 전지 모듈의 공칭 전압(nominal voltage)가 12V이었다.

[0209] 실시예 6

[0210] 전기화학적 측정

[0211] I) 공칭 용량(Nominal capacity)

실시예 5에서 제조된 리튬이온 전지 셀과 전지 모듈을 실시예 2에 기재된 방법에 의해 테스트하였다. 리튬이온 전지 셀과 전지 모듈의 평균 공칭 용량은 약 12.5Ah이었다.

[0213] II) 실온에서의 충전 성능

전지 모듈의 충전 성능을 실시예 2에 기재된 방법에 의해 테스트하였다. 최대 충전율은 약 5.7C이었다.

[0215] III) 실온에서의 방전 성능

전지 모듈의 방전 성능을 실시예 2에 기재된 방법에 의해 테스트하였다.

전지 모듈의 연속 방전율은 15.8 C이었다. 약 5초의 펄스 방전 기간 동안 전지 모듈의 최대 방전율은 약 48.5 C이었다. 전지 모듈의 부피는 약 2 L이었고 대용 부피 전력 밀도(volumetric power density)는 약 1,185 W/L이었다.

[0218] IV) 저온 방전 성능

전지 모듈의 저온 방전 성능을 실시예 2에 기재된 방법에 의해 테스트하였다. 최대 방전율은 9.7 C(~121.3A)이었다.

[0220] V) 고온 및 실온에서 보관 후 용량 감소

고온 및 실온에서 보관 후의 용량 유지율을 실시예 2에 기재된 방법에 의해 테스트하였다. 55°C 에서 7일 동안 저장한 후의 용량은 약 11.13Ah이었고, 용량 유지율은 그 초기 용량의 약 89%이었다. 25°C 에서 7개월 동안 저장한 후의 용량은 약 11.3Ah이었고, 용량 유지율은 그 초기 용량의 약 90.4%이었다.

[0222] 실시예 7

[0223] A) 코어-셀 캐소드 물질의 제조

[0224] 코어-쉘 캐소드 물질의 코어는 $\text{Li}_{1.01}\text{Ni}_{0.53}\text{Mn}_{0.30}\text{Co}_{0.17}\text{O}_2$ (NMC532)이었고, 이는 공침법으로 제조되었다. 코어-쉘 캐소드 물질의 쉘은 $\text{Li}_{0.97}\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.32}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 이었고. 이는 코어의 표면에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 침전물을 형성하여 전구체를 형성하고, 전구체를 Li_2CO_3 (Tianqi Lithium, Shenzhen, China)와 혼합하여 혼합물을 얻은 다음 900°C에서 상기 혼합물을 소성하여 제조하였다. 소성물을 제트 밀(LNJ-6A, Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd., Sichuan, China)로 약 1시간 동안 분쇄하고, 분쇄물을 270-메쉬 체에 통과시켜 약 38 μm 의 입자 크기 D50을 갖는 캐소드 물질을 수득하였다. 코어-쉘 캐소드 물질의 알루미늄 함량은 쉘의 외부 표면으로부터 내부 코어까지 차츰 감소한다. 쉘의 두께는 약 3 μm 이었다.

B) 양극의 제조

[0225] 캐소드 물질로서 88 중량%의 상기 제조된 코어-쉘 캐소드 물질, 도전제로서 6 중량%의 카본 블랙(SuperP; Timcal Ltd, Bodio, Switzerland) 및 바인더 물질로서 6 중량%의 폴리아크릴로니트릴(LA 132, Chengdu Indigo Power Sources Co., Ltd., China)을 혼합하고, 고형분(solid content)이 50 중량%인 슬러리를 형성되도록 틸이 온수에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 유성식 교반 혼합기(planetary stirring mixer)로 균질화하였다.

[0226] 면적 밀도(area density)가 약 40 mg/cm^2 인 트랜스퍼 코터를 사용하여, 두께 20 μm 의 알루미늄 호일의 양면상에 균질화된 슬러리를 코팅하였다. 트랜스퍼 코터의 서브모듈로서 약 4.4미터/분의 컨베이어 속도의 24미터 길이의 컨베이어 열풍 건조 오븐으로 알루미늄 호일상의 코팅된 막을 5.5분 동안 건조시켜, 양극을 수득하였다. 온도 프로그래밍 오븐을 통해 온도가 서서히 70°C의 입구 온도에서 85°C의 출구 온도까지 점차 상승하는 제어 가능한 온도 변화가 가능했다. 이어서, 전극을 가압하여 코팅의 밀도를 증가시켰고, 밀도는 3g/ cm^3 이었다.

C) 음극의 제조

[0227] 실시예 1에 기재된 방법으로 음극을 제조하였다.

D) 전극 조립체의 조립

[0228] 생성된 캐소드 막 및 애노드 막을 각각의 전극 판으로 절단하여, 캐소드 및 애노드 각각을 제조하는 데 사용하였다. 폭 4.5cm, 길이 2cm 및 두께 0.5mm의 알루미늄으로 만들어진 전도 텁을 양극의 코팅되지 않은 부분에 초음파로 용접하였다. 마찬가지로, 양극의 전도 텁과 동일한 크기의 니켈로 만들어진 전도 텁을 음극의 코팅되지 않은 부분에 초음파로 용접하였다. 상기 양극 및 음극 판은 세페레이터를 통해 교대로 적층되었다. 양극판(26 시트), 음극판(27 시트) 및 연속적으로 세페레이터 시트를 적층하여 전극 조립체를 구성하였다. 세페레이터는 두께 30 μm 의 세라믹 코팅된 PET 미세다공성막 세페레이터(MITSUBISHI PAPER MILLS LTD, Japan)이었다. 전극 조립체를 글로브 박스 내 진공 오븐에서 $9 \times 10^3 \text{ Pa}$ 의 압력과 100°C의 온도로 6시간 동안 건조시켰다. 이어서, 건조 챔버를 5 중량ppm의 수분 함량 및 85°C의 온도의, 고온의 건조한 질소로 채웠다. 건조 챔버를 배기하기 전에 고온의 건조한 질소를 건조 챔버에서 5분 동안 유지시켰다. 이러한 사이클을 10번 반복하였다.

E) 파우치 타입 전지의 조립

[0229] 파우치 셀을 실시예 5에 기재된 방법으로 조립하였다.

F) 전지 모듈의 조립

[0230] 전지 모듈은 직렬로 연결된 3개의 파우치 셀로 구성되었다. 플라스틱 하우징에 상호 연결된 리튬이온 전지 셀을 내장하였고, 이 하우징은 상기 하우징으로부터 돌출하고, 외부에 노출된 음극 및 양극 단자를 가졌다. 각 단자의 단면적은 2.4 cm^2 이었다. 전지 모듈의 공칭 전압(nominal voltage)가 12V이었다.

실시예 8

전기화학적 측정

I) 공칭 용량(Nominal capacity)

[0231] 실시예 7에서 제조된 리튬이온 전지 셀과 전지 모듈을 실시예 2에 기재된 방법에 의해 테스트하였다. 리튬이온 전지 셀과 전지 모듈의 평균 공칭 용량은 약 11.5Ah이었다.

[0240] II) 실온에서의 충전 성능

[0241] 실시예 2에 기재된 방법에 의해 전지 모듈의 충전 성능을 테스트하였다. 최대 충전율은 약 5.1C이었다.

[0242] III) 실온에서의 방전 성능

[0243] 실시예 2에 기재된 방법에 의해 전지 모듈의 방전 성능을 테스트하였다.

[0244] 전지 모듈의 연속 방전율은 13 C이었다. 약 5초의 펄스 방전 기간 동안 전지 모듈의 최대 방전율은 약 51.3 C이었다. 전지 모듈의 부피는 약 2 L이었고 대응 부피 전력 밀도(volumetric power density)는 약 945 W/L이었다.

[0245] IV) 저온 방전 성능

[0246] 실시예 2에 기재된 방법에 의해 전지 모듈의 저온 방전 성능을 테스트하였다. 최대 방전율은 8.2 C(~94.4A)이었다.

[0247] V) 고온 및 실온에서 보관 후 용량 감소

[0248] 실시예 2에 기재된 방법에 의해 고온 및 실온에서 보관 후의 용량 유지율을 테스트하였다.

[0249] 55°C에서 7일 동안 저장한 후의 용량은 약 8.21 Ah였고, 용량 유지율은 그 초기 용량의 약 83%이었다. 25°C에서 7개월 동안 저장한 후의 용량은 약 10.4A였고, 용량 유지율은 그 초기 용량의 약 90.4%이었다.

[0250] 실시예 9

[0251] 캐소드 물질로서 입자 크기가 35 μm 인 91 중량%의 LiMn₂O₄ (LMO), 도전제로서 5 중량%의 카본 블랙(SuperP; Timcal Ltd, Bodio, Switzerland) 및 바인더 물질로서 4 중량%의 폴리아크릴로니트릴(LA 132, Chengdu Indigo Power Sources Co., Ltd., China)을 혼합하고, 고형분(solid content)이 50 중량%인 슬러리가 형성되도록 틸이 온수에 분산시켜 양극 슬러리를 제조하였다. 슬러리를 유성식 교반 혼합기(planetary stirring mixer)로 균질화하였다.

[0252] 실시예 1에 기재된 방법에 따라 슬러리를 코팅하고 건조하여 양극을 제조하였다.

[0253] 실시예 10[0254] A) 캐소드 물질의 제조

[0255] LiMn₂O₄(LMO)(HuaGuan HengYuan LiTech Co. Ltd., Qingdao, China) 분말, Li₂CO₃(Tianqi Lithium, Shenzhen, China) 및 CoO₂(99% 초과하는 순도, Sigma-Aldrich, US)를 혼합하고, 수득한 혼합물을 3.5시간 동안 750°C에서 소성하여, 미립자 캐소드 물질인 Co-도핑된 스피넬 리튬 망간 산화물을 제조하였다. LiMn₂O₄, Li₂CO₃ 및 CoO₂의 혼합 비율은 원하는 도핑 양에 따라 다양할 수 있다. 소성물을 제트 밀(LNJ-6A, Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd., Sichuan, China)로 약 1시간 동안 분쇄하고, 분쇄물을 270-매쉬 체에 통과시켜 약 2 중량%의 Co로 도핑된 캐소드 물질을 수득하였다. 수득한 캐소드 물질은 약 31 μm 의 입자 크기 D50을 갖는다.

[0256] B) 양극의 제조

[0257] 실시예 9의 LMO 대신 실시예 10의 캐소드 물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 9에 기재된 방법에 의해 양극을 제조하였다.

[0258] 실시예 11[0259] A) 캐소드 물질의 제조

[0260] LiMn₂O₄(LMO)(HuaGuan HengYuan LiTech Co. Ltd., Qingdao, China) 분말, Li₂CO₃(Tianqi Lithium, Shenzhen, China) 및 Al₂O₃(99% 초과하는 순도, Sigma-Aldrich, US)를 혼합하고, 수득한 혼합물을 3시간 동안 850°C에서 소성하여, 미립자 캐소드 물질인 Al-도핑된 스피넬 리튬 망간 산화물을 제조하였다. LiMn₂O₄, Li₂CO₃ 및 Al₂O₃의 혼합 비율은 원하는 도핑 양에 따라 다양할 수 있다. 소성물을 제트 밀(LNJ-6A, Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd., Sichuan, China)로 약 1.5시간 동안 분쇄하고, 분쇄물을 270-매쉬 체에 통과시켜 약 2.5 중량%의 Al로 도핑된 캐소드 물질을 수득한다. 수득한 캐소드 물질은 약 27 μm 의 입자 크기 D50을 갖는다.

[0261] B) 양극의 제조

- [0262] 실시예 9의 LMO 대신 실시예 11의 캐소드 물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 9에 기재된 방법에 의해 양극을 제조하였다.
- [0263] 실시예 12
- [0264] A) 캐소드 물질의 제조
- [0265] 코어-쉘 캐소드 물질의 코어는 LiMn_2O_4 였고, 이는 공침법으로 제조되었다. 코어-쉘 캐소드 물질의 쉘은 Al_2O_3 이었고. 이는 코어의 표면에 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 침전물을 형성하여 전구체를 형성하고, 전구체를 Li_2CO_3 (Tianqi Lithium, Shenzhen, China)와 혼합하여 혼합물을 얻은 다음 850°C 에서 상기 혼합물을 소성하여 제조하였다. 소성물을 제트 밀(LNJ-6A, Mianyang Liuneng Powder Equipment Co., Ltd., Sichuan, China)로 약 1시간 동안 분쇄하고, 분쇄물을 270-메쉬 체에 통과시켜 약 $40\mu\text{m}$ 의 입자 크기 D50을 갖는 캐소드 물질을 수득하였다. 코어-쉘 캐소드 물질의 알루미늄 함량은 쉘의 외부 표면으로부터 내부 코어까지 차츰 감소한다. 쉘의 두께는 약 $2\mu\text{m}$ 이었다.
- [0266] B) 양극의 제조
- [0267] 실시예 9의 LMO 대신 실시예 12의 캐소드 물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 9에 기재된 방법에 의해 양극을 제조하였다.
- [0268] 실시예 13
- [0269] A) 캐소드 물질의 제조
- [0270] 실시예 12의 LMO 대신 $40\mu\text{m}$ 의 입자 크기 D50을 갖는 2.5 중량%의 Mg-도핑된 LMO를 사용한 것을 제외하고는 실시예 12에 기재된 방법으로 코어-쉘 캐소드 물질을 제조하였다.
- [0271] B) 양극의 제조
- [0272] 실시예 9의 LMO 대신 실시예 13의 캐소드 물질을 사용한 것을 제외하고는 실시예 9에 기재된 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0273] 실시예 14
- [0274] A) 음극의 제조
- [0275] 하드 카본 대신 LTO를 애노드 물질로 사용한 것을 제외하고는 실시예 1에 기재된 방법으로 음극을 제조하였다.
- [0276] B) 양극의 제조
- [0277] 실시예 9에 기재된 방법으로 양극을 제조하였다.
- [0278] 실시예 9 내지 13의 음극의 제조
- [0279] 실시예 1에 기재된 방법으로 음극을 제조하였다.
- [0280] 실시예 9 내지 14의 전극 조립체의 조립
- [0281] 실시예 3에 기재된 방법으로 전극 조립체를 제조하였다.
- [0282] 실시예 9 내지 14의 파우치 타입 전지의 조립
- [0283] 실시예 5에 기재된 방법으로 파우치 타입 전지를 제조하였다.
- [0284] 실시예 9 내지 14의 전지 모듈의 조립
- [0285] 실시예 1에 기재된 방법으로 전지 모듈을 제조하였다.
- [0286] 실시예 2 내지 14의 전극 조립체의 수분 함량 측정
- [0287] 실시예 1에 기재된 방법으로 전극 조립체의 수분 함량을 측정하였다.
- [0288] 비교예 1
- [0289] A) 양극의 제조
- [0290] 2.5 중량%의 Mg로 도핑된 LMO 대신 6 중량%의 Mg로 도핑된 LMO를 캐소드 물질로 사용한 것을 제외하고는 실시예

5에 기재된 방법으로 양극을 제조하였다.

[0291] B) 전극 조립체 및 전지 모듈의 조립

[0292] 실시예 5에 기재된 방법으로 전극 조립체 및 전지 모듈을 제조하였다.

[0293] 비교예 2

[0294] 코어-셀 캐소드 물질의 셀의 두께가 $2\mu\text{m}$ 대신 $0.4\mu\text{m}$ 인 것을 제외하고는 실시예 12에 기재된 방법으로 양극을 제조하였다.

[0295] 비교예 3

[0296] 코어-셀 캐소드 물질의 셀의 두께가 $2\mu\text{m}$ 대신 $5.5\mu\text{m}$ 인 것을 제외하고는 실시예 12에 기재된 방법으로 양극을 제조하였다.

[0297] 비교예 4

[0298] 표 1에 기재된 전극 물질의 중량 백분율을 사용한 것을 제외하고는 실시예 9에 기재된 방법으로 양극을 제조하였다.

[0299] 비교예 5

[0300] 표 3에 기재된 건조 조건을 사용한 것을 제외하고는 실시예 9에 기재된 방법으로 전극 조립체를 제조하였다.

[0301] 비교예 6

[0302] 0.5 중량%의 DES 및 1.5 중량%의 VC 대신 2 중량%의 DES 및 4 중량%의 VC를 전해질 첨가제로 사용한 것을 제외하고는 실시예 9에 기재된 방법으로 파우치 타입 전지를 제조하였다.

[0303] 비교예 7

[0304] 양극과 음극의 전도 텁의 폭이 4cm 대신 1.5cm 인 것을 제외하고는 실시예 9에 기재된 방법으로 전극 조립체를 제조하였다.

[0305] 비교예 5 내지 7의 양극의 제조

[0306] 실시예 9에 기재된 방법으로 양극을 제조하였다.

[0307] 비교예 1 내지 7의 음극의 제조

[0308] 실시예 1에 기재된 방법으로 음극을 제조하였다.

[0309] 비교예 2 내지 4 및 6의 전극 조립체의 조립

[0310] 실시예 3에 기재된 방법으로 전극 조립체를 제조하였다.

[0311] 비교예 1 내지 5 및 7의 파우치 타입 전지의 조립

[0312] 실시예 5에 기재된 방법으로 파우치 타입 전지를 제조하였다.

[0313] 비교예 2 내지 7의 전지 모듈의 조립

[0314] 실시예 1에 기재된 방법으로 전지 모듈을 제조하였다.

[0315] 실시예 9 내지 14 및 비교예 1 내지 7의 리튬이온 전지 셀의 전기화학적 측정

[0316] 실시예 1에 기재된 방법으로 리튬이온 전지 셀의 평균 공칭 용량을 측정하였다.

[0317] 실시예 9 내지 14 및 비교예 1 내지 7의 전지 모듈의 전기화학적 측정

[0318] 실시예 1에 기재된 방법으로 전지 모듈의 전기화학적 성능을 측정하였다.

[0319] 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 7의 캐소드 전극층 및 애노드 전극층의 조성을 하기 표 1 및 2에 각각 나타내었다. 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 7의 전극 조립체의 건조 조건을 하기 표 3에 나타내었다. 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 7의 전극 조립체, 전해질 첨가제의 조성 및 리튬이온 전지 셀의 용량의 파라미터를 하기 표 4에 나타내었다. 실시예 1 내지 14 및 비교예 1 내지 7의 전지 모듈의 전지 연결 구조 및 전기화학적

측정을 하기 표 5에 나타내었다.

[0320] 실시예 1 내지 14의 전지 모듈은 -30°C에서 현저히 향상된 방전 특성을 나타내고, 저온 저장 후 옥외 전력 장치의 엔진 시동에 충분한 전력을 가진다. 또한, 실온에서의 전지 모듈의 충방전율 성능과 순환력(cyclability)이 감소되지 않는다.

[0321] 실시예 1 내지 14의 전지 모듈은 고온 저장 및 장기간 미사용 후 옥외 전력 장치의 엔진을 시동하는데 충분한 전력을 가진다.

표 1

	캐소드 전극층의 성분						도전제	바인더 물질	전극 물질의 중량%		
	캐소드 물질			코어-쉘 캐소드 재료의 쉘	쉘의 두께(μm)	캐소드 물질			캐소드 물질	도전제	바인더 물질
	D50 (μm)	도판트 (dopant)	도판트의 중량%			캐소드 물질					
실시예 1	LMO	13	/	/	/	/	카본 블랙	PVDF	92	4	4
실시예 3	LMO+NMC333	17	/	/	/	/	카본 블랙	PAA+LA132	90	5.5	4.5
실시예 5	LMO	40	Mg	2.5	/	/	카본 블랙	PAA+LA132	88	6	6
실시예 7	NMC532	38	/	/	<chem>Li0.97Ni0.5Mn0.52Co0.15Al0.03O2</chem>	3	카본 블랙	LA132	88	6	6
실시예 9	LMO	35	/	/	/	/	카본 블랙	LA132	91	5	4
실시예 10	LMO	31	Co	2	/	/	카본 블랙	LA132	91	5	4
실시예 11	LMO	27	Al	2.5	/	/	카본 블랙	LA132	91	5	4
실시예 12	LMO	40	/	/	<chem>Al2O3</chem>	2	카본 블랙	LA132	91	5	4
실시예 13	LMO	40	Mg	2.5	<chem>Al2O3</chem>	2	카본 블랙	LA132	91	5	4
실시예 14	LMO	35	/	/	/	/	카본 블랙	LA132	91	5	4
비교예 1	LMO	40	Mg	6	/	/	카본 블랙	PAA+LA132	88	6	6
비교예 2	LMO	40	/	/	<chem>Al2O3</chem>	0.4	카본 블랙	LA132	91	5	4
비교예 3	LMO	40	/	/	<chem>Al2O3</chem>	5.5	카본 블랙	LA132	91	5	4
비교예 4	LMO	35	/	/	/	/	카본 블랙	LA132	93.5	1.5	5
비교예 5	LMO	35	/	/	/	/	카본 블랙	LA132	91	5	4
비교예 6	LMO	35	/	/	/	/	카본 블랙	LA132	91	5	4
비교예 7	LMO	35	/	/	/	/	카본 블랙	LA132	91	5	4

표 2

	애노드 전극층의 성분					
	전극 물질			전극 물질의 중량%		
	애노드 물질	도전제	바인더 물질	애노드 물질	도전제	바인더 물질
실시예 1, 5, 7, 9-13 및 비교예 1-7	하드 카본	카본 블랙	CMC+SBR	90	5	5
실시예 3	천연 흑연	카본 블랙	CMC+SBR	90	5	5
실시예 14	LTO	카본 블랙	CMC+SBR	90	5	5

표 3

	전극 조립체 건조 조건						
	진공 건조			가스 충전		사이 클 수	총 시간 (시간)
	압력 (Pa)	온도 (°C)	시간 (시간)	가스 온도 (°C)	시간 (분)		
실시예 1	10,000	102	3	85	5	10	30.8
실시예 3, 5, 9-14, 비교예 1-4, 6-7	10,000	100	3	85	5	10	30.8
실시예 7	9,000	100	6	85	5	10	60.8
비교예 5	1,000	75	2	100	10	10	21.7

표 4

	전지 셀						
	전극 조립체			전해질		공정 용량(Ah)	
	전도 텁의 치수	수분 함량 (ppm)	첨가제	첨가제의 증량%			
길이 (cm)	폭 (cm)	두께 (mm)					
실시예 1	2	3	0.5	13	VC	1.5	9.6
실시예 3	2	4	0.5	15	DES	0.5	10.8
실시예 5	2	4.5	0.5	18	DES+VC	0.5+1.5	12.5
실시예 7	2	4.5	0.5	7	DES+VC	0.5+1.5	11.5
실시예 9	2	4	0.5	14	DES+VC	0.5+1.5	10
실시예 10	2	4	0.5	17	DES+VC	0.5+1.5	9.2
실시예 11	2	4	0.5	18	DES+VC	0.5+1.5	8.9
실시예 12	2	4	0.5	14	DES+VC	0.5+1.5	10
실시예 13	2	4	0.5	15	DES+VC	0.5+1.5	9.6
실시예 14	2	4	0.5	12	DES+VC	0.5+1.5	5.1
비교예 1	2	4.5	0.5	17	DES+VC	0.5+1.5	9.8
비교예 2	2	4	0.5	15	DES+VC	0.5+1.5	9.2
비교예 3	2	4	0.5	18	DES+VC	0.5+1.5	10.2
비교예 4	2	4	0.5	16	DES+VC	0.5+1.5	9.2
비교예 5	2	4	0.5	102	DES+VC	0.5+1.5	9.1
비교예 6	2	4	0.5	16	DES+VC	2+4	10.4
비교예 7	2	1.5	0.5	17	DES+VC	0.5+1.5	9.7

[0325]

표 5

전지 연결 구조	전지 모듈										
	공정 전압 (V)	테스트 전압 (V)	전기화학적 측정					저장 후 용량 유지율(%)			
			정격 용량 (Ah)	최대 충전율 (C)	최대 방전율 (C) [1]	연속 방전율 (C) [2]	최대 방전율 [C] [2]				
실시예 1-2	도 1	12	9-12.6	19.8	3.8	35	11.5	7	20	81	88
실시예 3-4	직렬연결된 7개의 전지	24	21-29.4	10.8	4.5	28.5	13.7	5.4	18.9	68	96
실시예 5-6	직렬연결된 3개의 전지	12	9-12.6	12.5	5.7	48.5	15.8	9.7	20	89	90.4
실시예 7-8	직렬연결된 3개의 전지	12	9-12.6	11.5	5.1	51.3	13	8.2	16	83	90.4
실시예 9	도 1	12	9-12.6	20	5.2	39	9.7	6.8	17.4	82	87
실시예 10	도 1	12	9-12.6	18.4	6.5	41	11.5	8.8	21.5	91	86
실시예 11	도 1	12	9-12.6	17.8	6.1	37	12.3	8.1	21.9	90	86
실시예 12	도 1	12	9-12.6	20	4.4	25	8.9	5.25	21.0	90	90
실시예 13	도 1	12	9-12.6	19.2	4.6	27	7.8	7.3	27.1	95	89
실시예 14	도 1	12	9-12.6	10.2	11.2	72	49	38.4	53.3	73.5	87
비교예 1	직렬연결된 3개의 전지	12	9-12.6	9.8	3.2	43.5	7.7	3.3	7.6	51	64
비교예 2	도 1	12	9-12.6	18.4	4.5	36	8.1	3.7	10.3	62.5	71
비교예 3	도 1	12	9-12.6	20.4	2.7	19.2	5.9	1.4	7.3	92	89
비교예 4	도 1	12	9-12.6	18.4	3	13.9	4.7	0.9	6.5	80	79
비교예 5	도 1	12	9-12.6	18.2	3.3	26.4	7.7	2.9	11.0	37	49
비교예 6	도 1	12	9-12.6	20.8	4.9	33	8.4	2.7	8.2	61	74.3
비교예 7	도 1	12	9-12.6	19.4	2.7	12.5	3.5	0.76	6.1	87	83

[0326]

[0327] 본 발명은 제한된 수의 구현예와 관련하여 기재되었지만, 본 발명의 일 구현예의 특정한 특징이 다른 구현예에 그대로 적용되어서는 안된다. 기재된 구현예들로부터 변형 및 수정이 존재한다. 청구된 청구범위는 본 발명의 범위 내에 있는 모든 변형 및 변경을 포함하고자 한다.

도면

도면1

