



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0081055
(43) 공개일자 2013년07월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)

H01M 4/66 (2006.01) H01M 10/052 (2010.01)

(21) 출원번호 10-2012-0002019

(22) 출원일자 2012년01월06일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

삼성에스디아이 주식회사

경기 용인시 기흥구 공세동 428-5

(72) 발명자

한승훈

경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5

차준규

경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

리엔목특허법인

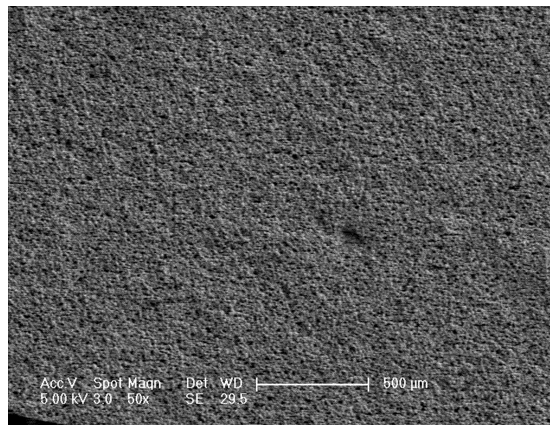
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 리튬 전지용 양극 소재, 이로부터 얻어지는 양극 및 상기 양극을 채용한 리튬 전지

(57) 요약

리튬 전지용 양극 소재, 이로부터 얻어지는 양극 및 상기 양극을 채용한 리튬 전지가 개시된다. 상기 리튬 전지용 양극 소재는 양극 활물질, 수계 바인더, 및 삼산화 텅스텐(WO_3)을 포함함으로써, 알루미늄 기재의 부식을 방지하는 동시에 높은 전기 전도 특성을 가질 수 있다. 상기 양극 소재를 포함하는 양극을 리튬 전지에 채용함으로써 극판 저항 감소 및 높은 율특성과 수명 특성을 확보할 수 있다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

정혜선

경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5

김기준

경기도 용인시 기흥구 공세동 428-5

특허청구의 범위

청구항 1

양극 활물질, 수계 바인더, 및 삼산화 텅스텐(WO_3)을 포함하는 리튬 전지용 양극 소재.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 삼산화 텅스텐(WO_3)의 평균입경이 10nm 내지 5 μm 인 리튬 전지용 양극 소재.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 삼산화 텅스텐(WO_3)의 함량이 양극 활물질 100 중량부에 대하여 0.001 내지 50 중량부인 리튬 전지용 양극 소재.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양극 활물질은 리튬코발트계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 및 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 리튬 전지용 양극 소재.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수계 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, 부틸고무, 불소고무, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 및 그 염, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시수지, 프로필렌과 탄소수 2 내지 8의 올레핀의 중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함하는 리튬 전지용 양극 소재.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 수계 바인더의 함량이 양극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부인 리튬 전지용 양극 소재.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 양극 소재가 도전제를 더 포함하는 리튬 전지용 양극 소재.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 도전제가 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 금속 분말, 금속 섬유 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함하는 리튬 전지용 양극 소재.

청구항 9

강알칼리에 대하여 부식성을 가지는 금속 기재; 및

상기 금속 기재의 적어도 일면에 배치되는, 제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 양극 소재를 포함하는 양극층;을 포함하는 리튬 전지용 양극.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 금속 기재는 알루미늄 기재인 리튬 전지용 양극.

청구항 11

제9항에 따른 양극;

음극 활물질을 포함하고, 상기 양극에 대향하여 배치되는 음극; 및

상기 양극 및 음극 사이에 배치되는 전해질;을 포함하는 리튬 전지.

명세서

기술분야

[0001] 리튬 전지용 양극 소재, 이로부터 얻어지는 양극 및 상기 양극을 채용한 리튬 전지에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 리튬 이차 전지는 리튬 이온의 삽입 및 탈리가 가능한 활물질을 포함한 양극과 음극 사이에 유기 전해액 또는 폴리머 전해액을 충전시킨 상태에서 리튬 이온이 양극 및 음극에서 삽입/탈리 될 때의 산화, 환원 반응에 의해 전기 에너지를 생산한다.

[0003] 리튬 이차 전지의 양극 활물질로는 예를 들면, 리튬 코발트 산화물(LiCoO_2), 리튬 니켈 산화물(LiNiO_2), 또는 리튬 니켈 코발트 망간 산화물($\text{Li}[\text{NiCoMn}]_2$, $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]_2$) 등과 같이 리튬 이온의 인터칼레이션이 가능한 구조를 가진 리튬과 전이금속으로 이루어진 산화물을 사용할 수 있다.

[0004] 리튬 이차 전지용 양극 활물질과 수계용 바인더를 사용하여 양극 극판을 제작할 경우, 양극 활물질 중 미반응의 알칼리 금속 이온 또는 물에 해리된 알칼리 금속 이온의 영향으로 pH를 현저하게 상승시켜 강한 염기성을 띠게 된다.

[0005] 이러한 강한 염기성을 갖는 수계용 양극 활물질 슬러리를 알루미늄 전극 기재 위에 코팅할 경우, 높은 pH로 인하여 알루미늄 전극 기재가 부식되어 H_2 가스가 발생하게 되고, 극판에 핀홀이 다량으로 발생하며, 극판의 내부 저항을 상승시키는 문제점이 발생한다.

[0006] 따라서, 알루미늄 기재의 부식을 방지할 수 있는 새로운 수계용 양극 소재가 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 일 측면은 강알칼리에 대하여 부식성을 가지는 금속 기재, 예를 들어 알루미늄 기재의 부식을 방지할 수 있는 리튬 전지용 양극 소재를 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명의 다른 측면은 상기 양극 소재를 포함하는 양극을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명의 또 다른 측면은 상기 양극을 포함하는 리튬 전지를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명의 일 측면에서는, 양극 활물질, 수계 바인더, 및 삼산화 텅스텐(WO_3)을 포함하는 리튬 전지용 양극 소재가 제공된다.

[0011] 일 실시예에 따르면, 상기 삼산화 텅스텐(WO_3)의 평균입경이 10nm 내지 $5\mu\text{m}$ 일 수 있다.

- [0012] 일 실시예에 따르면, 상기 삼산화 텅스텐(WO_3)의 함량이 양극 활물질 100 중량부에 대하여 0.001 내지 50 중량부일 수 있다.
- [0013] 일 실시예에 따르면, 상기 양극 활물질은 리튬코발트계 산화물, 리튬니켈코발트망간계 산화물, 및 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0014] 일 실시예에 따르면, 상기 수계 바인더는 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, 부틸고무, 불소고무, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 및 그 염, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로하이드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리비닐피리딘, 클로로설펜화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시수지, 프로필렌과 탄소수 2 내지 8의 올레핀의 중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체, 및 이들의 조합으로부터 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0015] 일 실시예에 따르면, 상기 수계 바인더의 함량이 양극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부일 수 있다.
- [0016] 일 실시예에 따르면, 상기 양극 소재가 선택적으로 도전제를 더 포함할 수 있다. 여기서, 상기 도전제가 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 금속 분말, 금속 섬유 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 다른 측면에서는,
- [0018] 강알칼리에 대하여 부식성을 가지는 금속 기재; 및
- [0019] 상기 금속 기재의 적어도 일면에 배치되는, 상기 양극 소재를 포함하는 양극층;을 포함하는 리튬 전지용 양극이 제공된다.
- [0020] 본 발명의 또 다른 측면에서는,
- [0021] 상기 양극;
- [0022] 음극 활물질을 포함하고, 상기 양극에 대하여 배치되는 음극; 및
- [0023] 상기 양극 및 음극 사이에 배치되는 전해질;을 포함하는 리튬 전지가 제공된다.

발명의 효과

- [0024] 상기 리튬 전지의 양극 소재는 알루미늄 기재의 부식을 방지하는 동시에 높은 전기 전도 특성을 갖는다. 상기 양극 소재를 포함하는 양극을 리튬 전지에 채용함으로써 극판 저항 감소 및 높은 출력성과 수명 특성을 확보할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0025] 도 1은 일 실시예에 따른 리튬 전지의 개략적인 구조를 나타낸 개략도이다.
- 도 2는 실시예 3에서 제조된 양극판 표면에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진 측정 결과이다.
- 도 3은 비교예 1에서 제조된 양극판 표면에 대한 주사전자현미경(SEM) 사진 측정 결과이다.
- 도 4는 실시예 6 내지 10 및 비교예 5의 리튬 전지에 대한 임피던스 측정 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하에서 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기로 한다.
- [0027] 일 구현예에 따른 리튬 전지용 양극 소재는 양극 활물질, 수계 바인더 및 삼산화 텅스텐(WO_3)을 포함한다. 상기 양극 소재는 용매로서 물을 사용할 수 있는 수계 양극 소재이다.
- [0028] 일반적으로 리튬 전지의 양극 구조에서 집전체 역할을 하는 알루미늄 기재는 표면에 Al_2O_3 의 얇은 산화막이 존재하며, 이 산화피막은 중성의 수용액에서는 알루미늄 금속과 물과의 반응을 저해하기 때문에 수소 가스가 발생하

는 하기 반응식 1의 반응은 일어나지 않는다.

[0029] (반응식 1) $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$

[0030] 그러나, 알칼리성 수용액에서는 알루미늄 산화막이 하기 반응식 2의 반응이 일어나면서 알루미늄 이온으로 용액 중에 용출되고, 이에 따라 알루미늄 기재 표면에서는 하기 반응식 3의 반응이 일어나게 된다. 이때 발생한 수소 가스에 의하여 전극 표면에 핀홀이 발생하게 된다.

[0031] (반응식 2) $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \rightarrow 2\text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$

[0032] (반응식 3) $2\text{Al} + 6\text{OH}^- + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2[\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3\text{H}_2 \uparrow$

[0033] 상기 리튬 전지용 양극 소재는 삼산화 텅스텐(WO_3)을 포함하며, 이는 강한 산화제이기 때문에 상기 반응식 3의 반응이 억제되고, 하기 반응식 4와 같이 알루미늄 산화피막을 형성시키는 반응이 일어나도록 할 수 있다.

[0034] (반응식 4) $2\text{Al} + 3\text{WO}_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{WO}_2$

[0035] 이와 같이, 삼산화 텅스텐(WO_3)에 의하여 알루미늄의 부식이 방지됨으로써 극판에 핀홀 형성을 억제할 수 있으며, 이에 따라 전극 저항의 상승을 억제할 수가 있다. 또한, 삼산화 텅스텐(WO_3)은 전기비저항(Electrical resistivity)이 $19.25 \text{ n}\Omega\text{m}$ 로 낮아 양극 소재에 높은 전기 전도 특성을 부여할 수 있으므로, 극판 저항을 감소시킬 뿐만 아니라, 높은 유효성 및 수명 특성을 확보할 수 있다.

[0036] 이러한 삼산화 텅스텐은 입자크기가 특별히 한정되는 것은 아니나, 평균 입경인 $5 \mu\text{m}$ 이하인 입자 분말을 사용하는 것이 양극 활물질의 공극 사이에 삽입되어 극판 전체의 밀도를 향상시킬 수 있다는 점에서 바람직하다. 또한, 삼산화 텅스텐의 입자 크기는 물리적 분산 방법으로 높은 분산성을 구현할 수 있도록 10nm 이상인 것이 바람직하다. 상기 삼산화 텅스텐은 구체적으로 예를 들면, 평균입경이 5nm 내지 $1\mu\text{m}$, 보다 구체적으로는 10nm 내지 100nm 의 입자 분말을 사용할 수 있다.

[0037] 상기 양극 소재에서 삼산화 텅스텐의 함량은 특별히 한정되는 것은 아니나, 삼산화 텅스텐의 함량이 지나치게 낮으면 알루미늄 집전체의 부식을 방지하는 효과를 얻기가 어려울 수 있고, 함량이 지나치게 높으면 극판에서 상대적으로 양극 활물질의 비율이 줄어들게 되어 용량을 감소시킬 수 있으므로 이러한 점을 고려하여 결정될 수 있다. 일 실시예에 따르면, 삼산화 텅스텐의 함량은 양극 활물질 100 중량부에 대하여 0.001 내지 50 중량부일 수 있다. 예를 들어, 삼산화 텅스텐의 함량이 양극 활물질 100 중량부에 대하여 0.001 내지 30 중량부, 0.01 내지 20 중량부, 0.1 내지 10 중량부, 1 내지 10 중량부, 1 내지 5 중량부, 또는 1 내지 3 중량부일 수 있다.

[0038] 상기 양극 소재는 양극 활물질로서 수계 바인더 및 수계 용매에 취약하지 않고 금속 이온이 용출되지 않는 것이라면 당해 기술분야에서 이용가능한 모든 양극 활물질을 사용할 수 있다. 예를 들어, 리튬코발트계 산화물, 리튬니켈코발트계 망간산화물, 리튬니켈코발트알루미늄계 산화물 등의 양극 활물질을 1종 이상 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되는 것은 아니다. 또한, 상기 양극 활물질의 예들은 필요에 따라 1종 이상의 이종 원소로 도핑될 수 있다.

[0039] 구체적으로 예를 들면, $\text{Li}_a\text{A}_{1-b}\text{B}_b\text{D}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, 및 $0 \leq b \leq 0.5$ 이다); $\text{Li}_a\text{E}_{1-b}\text{B}_b\text{O}_{2-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{LiE}_{2-b}\text{B}_b\text{O}_{4-c}\text{D}_c$ (상기 식에서, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Co}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{D}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a \leq 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_a$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_{1-b-c}\text{Mn}_b\text{B}_c\text{O}_{2-a}\text{F}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.5$, $0 \leq c \leq 0.05$, $0 < a < 2$ 이다); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{E}_c\text{G}_d\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0.001 \leq d \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{Ni}_b\text{Co}_c\text{Mn}_d\text{GeO}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0 \leq b \leq 0.9$, $0 \leq c \leq 0.5$, $0 \leq d \leq 0.5$, $0.001 \leq e \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{NiG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq 1.8$, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); $\text{Li}_a\text{CoG}_b\text{O}_2$ (상기 식에서, $0.90 \leq a \leq$

1.8, $0.001 \leq b \leq 0.1$ 이다.); QO_2 ; QS_2 ; $LiQS_2$; V_2O_5 ; LiV_2O_5 ; $LiIO_2$; $LiNiVO_4$; $Li_{(3-f)}J_2(PO_4)_3$ ($0 \leq f \leq 2$)의 화학식 중 어느 하나로 표현되는 화합물을 사용할 수 있다:

- [0040] 상기 화학식에 있어서, A는 Ni, Co 또는 이들의 조합이고; B는 Al, Ni, Co, Mn, Cr, Fe, Mg, Sr, V, 희토류 원소 또는 이들의 조합이고; D는 O, F, S, P, 또는 이들의 조합이고; E는 Co, Mn, 또는 이들의 조합이고; F는 F, S, P, 또는 이들의 조합이고; G는 Al, Cr, Mn, Fe, Mg, La, Ce, Sr, V, 또는 이들의 조합이고; Q는 Ti, Mo, Mn, 또는 이들의 조합이고; I는 Cr, V, Fe, Sc, Y, 또는 이들의 조합이며; J는 V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, 또는 이들의 조합이다.
- [0041] 상기 화합물은 표면에 코팅층을 갖는 것도 사용할 수 있고, 상기 화합물과 코팅층을 갖는 화합물을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 코팅층은 코팅 원소의 옥사이드, 하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시하이드록사이드, 코팅 원소의 옥시카보네이트, 또는 코팅 원소의 하이드록시카보네이트의 코팅 원소 화합물을 포함할 수 있다. 이들 코팅층을 이루는 화합물은 비정질 또는 결정질일 수 있다. 상기 코팅층에 포함되는 코팅 원소로는 Mg, Al, Co, K, Na, Ca, Si, Ti, V, Sn, Ge, Ga, B, As, Zr 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다. 코팅층 형성 공정은 상기 화합물에 이러한 원소들을 사용하여 양극 활물질의 물성에 악영향을 주지 않는 방법(예를 들어 기상반응, 스프레이 코팅, 침지법 등)으로 코팅할 수 있으면 어떠한 코팅 방법을 사용하여도 무방하며, 이에 대하여는 당해 분야에 종사하는 사람들에게 잘 이해될 수 있는 내용이므로 자세한 설명은 생략하기로 한다.
- [0042] 예를 들어, $LiNiO_2$, $LiCoO_2$, $LiNi_{1-x}Mn_xO_2$ ($0 < x < 1$), $LiNi_{1-x-y}Co_xMn_yO_2$ ($0 \leq x \leq 0.5$, $0 \leq y \leq 0.5$), $LiFeO_2$, V_2O_5 , TiS , MoS 등이 사용될 수 있다.
- [0043] 상기 양극 소재는 수계 시스템이므로 물을 용매로 사용할 수 있는 수계 바인더를 포함한다. 수계 바인더는 NMP(N-methyl-pyrrolidone)와 같은 비수계 바인더와 달리 수분이 있어도 무방하므로 드라이룸(dry room)이 필요 없고, 리사이클(recycle) 처리공정이 필요 없기 때문에 친환경적이며, 양산 설비를 단축시킬 수 있는 장점을 갖는다. 또한, 수계 바인더는 전극 소재의 비표면적에 크게 영향을 받지 않는 결착 메커니즘을 가지고 있기 때문에 비표면적이 큰 여러 소재에 적용될 수 있으며, 전해액과의 반응성이 낮아 안정성(발열) 측면에서도 유리하다.
- [0044] 이러한 수계 바인더로는 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시에틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, 부틸고무, 불소고무, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 및 그 염, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시수지, 프로필렌과 탄소수 2 내지 8의 올레핀의 중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체, 또는 이들의 조합을 포함할 수 있으나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 수계 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0045] 상기 수계 바인더는 분산된 양극 활물질 입자간의 결착력과 양극 활물질 입자와 집전체와의 결착력을 부여할 수 있도록 적절한 함량 범위에서 사용될 수 있으며, 특별히 한정되는 것은 아니다. 예를 들어, 양극 활물질 100 중량부에 대하여 0.1 내지 10 중량부의 범위로 사용될 수 있다. 구체적으로는 양극 활물질 100 중량부에 대하여 0.5 내지 5 중량부, 보다 구체적으로는 1 내지 3 중량부의 범위일 수 있다.
- [0046] 상기 양극 소재는 도전제를 추가적으로 포함할 수 있다. 상기 도전제는 상기 양극 소재의 도전성을 향상시키는 역할을 한다. 상기 도전제로는 예를 들어 천연 흑연, 인조 흑연, 카본 블랙, 아세틸렌 블랙, 케첸블랙, 탄소섬유, 탄소나노튜브, 금속 분말, 금속 섬유 및 전도성 고분자로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 하나를 사용할 수 있으며, 이들 도전제를 단독 또는 2 이상 혼합하여 사용하는 것이 가능하다. 그러나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 도전제로 사용될 수 있는 것이라면 모두 가능하다.
- [0047] 이와 같은 양극 소재는 알루미늄 기재와 같은 집전체의 부식을 억제시킬 뿐만 아니라 높은 전기 전도 특성을 부여할 수 있으므로, 극판 저항을 감소시키고, 높은 율특성 및 수명 특성을 확보할 수 있다.
- [0048] 다른 구현예에 따른 리튬 전지용 양극은, 강알칼리에 대하여 부식성을 가지는 금속 기재; 및 상기 금속 기재의 적어도 일면에 배치되는, 상기 양극 소재를 포함하는 양극층;을 포함한다.
- [0049] 상기 양극에서 금속 기재는 집전체 역할을 하는 것으로, 당해 전지에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 높은 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되지 않고 사용할 수 있다. 예를 들어, 스테인레스 스틸, 알루미늄, 니켈, 티탄, 소성 탄소, 또는 알루미늄이나 스테인레스 스틸의 표면에 카본, 니켈, 티탄, 은 등으로 표면처리한 것

등이 사용될 수 있다. 이 중 강알칼리에 의하여 부식되는 금속 기재의 예로는 알루미늄 기재를 들 수 있으며, 이 경우 상기 양극 소재를 적용함으로써 효과적으로 알루미늄 기재의 부식을 방지할 수 있다. 상기 금속 기재의 두께는 3 내지 500 μm 범위일 수 있으나, 특별히 한정되는 것은 아니다.

[0050] 상기 양극은 예를 들어 상기 양극 소재를 포함하는 슬러리 조성물을 일정한 형상으로 성형되거나, 상기 슬러리 조성물을 알루미늄박 등의 금속 기재에 도포함으로써 제조될 수 있다.

[0051] 구체적으로, 상술한 양극 소재를 포함하는 슬러리 조성물을 금속 기재 상에 직접 코팅 및 건조시켜 양극층을 형성할 수 있다. 다르게는, 상기 슬러리 조성물을 별도의 지지체 상에 캐스팅한 다음, 상기 지지체로부터 박리하여 얻은 필름을 금속 기재 상에 라미네이션하여 양극층을 제조할 수 있다. 상기 양극은 상기에서 열거한 형태에 한정되는 것은 아니고 상기 형태 이외의 형태일 수 있다.

[0052] 또 다른 구현예에 다른 리튬 전지는 상기 양극을 포함한다. 예를 들어, 상기 리튬 전지는 상술한 양극 소재를 포함하는 양극; 음극 활물질을 포함하고, 상기 양극에 대하여 배치되는 음극; 및 상기 양극 및 음극 사이에 배치되는 전해질;을 포함할 수 있다. 상기 리튬전지는 예를 들어 다음과 같이 제조될 수 있다.

[0053] 먼저, 상기의 양극 제조과정에 따라 양극이 제조될 수 있다.

[0054] 상기 음극은 음극활물질, 바인더 및 선택적으로 도전체를 용매 중에 혼합하여 음극 슬러리 조성물을 제조한 후, 이를 일정한 형상으로 성형하거나, 동박(copper foil) 등의 금속 집전체 상에 직접 코팅 및 건조되어 음극판이 제조될 수 있다. 다르게는, 상기 음극 슬러리 조성물이 별도의 지지체상에 캐스팅된 다음, 상기 지지체로부터 박리된 필름이 금속 집전체상에 라미네이션되어 음극판이 제조될 수 있다. 상기 음극슬러리 조성물은 선택적으로 결합제를 더 포함할 수 있다.

[0055] 상기 음극 활물질은 리튬의 흡장/방출이 가능한 화합물로서 당해 기술분야에서 음극 활물질로 사용가능한 것이 라면 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 리튬 금속, 리튬 합금, 리튬과 합금이 가능한 금속 또는 상기 금속의 산화물, 전이금속 산화물, 탄소재, 그래파이트, 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.

[0056] 예를 들어, 상기 전이금속 산화물은 바나듐 산화물, 리튬 바나듐 산화물 등일 수 있다.

[0057] 예를 들어, 상기 리튬과 합금이 가능한 금속 또는 상기 금속의 산화물은 Si, SiO_x ($0 < x \leq 2$), Si-Y 합금(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 원소이며, Si은 아님), Sn, SnO_2 , Sn-Y(상기 Y는 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 13족 원소, 14족 원소, 전이금속, 희토류 원소 또는 이들의 조합 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, Ti, Ge, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, Po, 또는 이들의 조합일 수 있다.

[0058] 예를 들어, 탄소재 및/또는 그래파이트는 결정질 탄소, 비정질 탄소 또는 이들의 혼합물일 수 있다. 상기 결정질 탄소의 예로는 무정형, 판상, 린편상(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.

[0059] 음극 슬러리 조성물에서 도전체, 바인더 및 용매는 상기 양극슬러리 조성물의 경우와 동일한 것을 사용하거나 다른 것을 사용할 수 있다. 상기 용매는 물 또는 유기용매일 수 있다. 상기 바인더는 수계 또는 비수계 바인더일 수 있다.

[0060] 예를 들어, 음극 슬러리를 바인더로는 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴레이티드 스티렌-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔 고무, 아크릴로니트릴-부타디엔-스티렌 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 히드록시메틸셀룰로오스, 히드록시프로필셀룰로오스, 히드록시프로필메틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리부타디엔, 부틸고무, 불소고무, 폴리에틸렌옥사이드, 폴리비닐알콜, 폴리아크릴산 및 그 염, 폴리비닐피롤리돈, 폴리에피크로로히드린, 폴리포스파젠, 폴리아크릴로니트릴, 폴리스티렌, 폴리비닐피리딘, 클로로설폰화폴리에틸렌, 라텍스, 폴리에스테르수지, 아크릴수지, 페놀수지, 에폭시수지, 프로필렌과 탄소수 2 내지 8의 올레핀의 중합체, (메타)아크릴산과 (메타)아크릴산알킬에스테르의 공중합체, 비닐리덴 플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리메틸메타크릴레이트, 또는 이들의 조합 등이 사용될 수 있다. 그러나, 반드시 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 바인더로 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수

있다.

- [0061] 예를 들어, 상기 용매로는 N-메틸피롤리돈, 아세톤 또는 물 등이 사용될 수 있으나, 이들로 한정되지 않으며 당해 기술분야에서 사용될 수 있는 것이라면 모두 사용될 수 있다.
- [0062] 상기, 음극 활물질, 도전제, 바인더 및 용매의 함량은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 수준이다. 리튬 전지의 용도 및 구성에 따라 상기 도전제, 바인더 및 용매 중 하나 이상이 생략될 수 있다.
- [0063] 상기 양극과 음극은 세퍼레이터에 의해 분리될 수 있으며, 상기 세퍼레이터는 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 사용될 수 있다. 전해질의 이온 이동에 대하여 저저항이면서 전해액 흡습 능력이 우수한 것이 사용될 수 있다. 예를 들어, 유리 섬유, 폴리에스테르, 테프론, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE) 또는 이들의 조합물 중에서 선택된 것으로서, 부직포 또는 직포 형태이어도 무방하다. 예를 들어, 리튬이온전지에는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등과 같은 권취 가능한 세퍼레이터가 사용되며, 리튬이온폴리머전지에는 유기전해액 함침 능력이 우수한 세퍼레이터가 사용될 수 있다. 예를 들어, 상기 세퍼레이터는 하기 방법에 따라 제조될 수 있다. 상기 세퍼레이터는 기공 직경이 0.01 ~ 10 μm 이고, 두께는 일반적으로 5 ~ 300 μm 인 것을 사용할 수 있다.
- [0064] 고분자 수지, 충전제 및 용매를 혼합하여 세퍼레이터 조성물이 준비된다. 상기 세퍼레이터 조성물이 전극 상부에 직접 코팅 및 건조되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다. 또는, 상기 세퍼레이터 조성물이 지지체상에 캐스팅 및 건조된 후, 상기 지지체로부터 박리시킨 세퍼레이터 필름이 전극 상부에 라미네이션되어 세퍼레이터가 형성될 수 있다.
- [0065] 상기 세퍼레이터 제조에 사용되는 고분자 수지는 특별히 한정되지 않으며, 전극판의 결합제에 사용되는 물질들이 모두 사용될 수 있다. 예를 들어, 비닐리덴플루오라이드/헥사플루오로프로필렌 코폴리머, 폴리비닐리덴플루오라이드(PVDF), 폴리아크릴로니트릴, 폴리메틸메타크릴레이트 또는 이들의 혼합물 등이 사용될 수 있다.
- [0066] 양극과 음극 사이에 배치되는 전해질은 리튬염 함유 비수계 전해질일 수 있다. 상기 비수 전해질은 비수 전해액, 비수 전해액, 고체 전해질, 무기 고체 전해질 등이 사용된다.
- [0067] 상기 비수 전해액으로는, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, 프로필렌 카르보네이트, 에틸렌 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 디에틸 카르보네이트, 감마-부티로 락톤, 1,2-디메톡시 에탄, 테트라하이드록시 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 카르보네이트 유도체, 테트라하이드로푸란 유도체, 에테르, 피로피온산 메틸, 프로피온산 에틸 등의 비양자성 유기용매가 사용될 수 있다.
- [0068] 상기 유기 고체 전해질로는, 예를 들어, 폴리에틸렌 유도체, 폴리에틸렌 옥사이드 유도체, 폴리프로필렌 옥사이드 유도체, 인산 에스테르 폴리머, 폴리 에지테이션 리신(agitation lysine), 폴리에스테르 술파이드, 폴리비닐알코올, 폴리 불화 비닐리덴, 이온성 해리기를 포함하는 중합체 등이 사용될 수 있다.
- [0069] 상기 무기 고체 전해질로는, 예를 들어, Li_3N , LiI , Li_5NI_2 , $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$, LiSiO_4 , $\text{LiSiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, Li_2SiS_3 , Li_4SiO_4 , $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ 등의 Li의 질화물, 할로젠화물, 황산염 등이 사용될 수 있다.
- [0070] 상기 리튬염은 리튬 전지에서 통상적으로 사용되는 것이라면 모두 다 사용가능하며, 상기 비수계 전해질에 용해되기 좋은 물질로서, 예를 들어, LiCl , LiBr , LiI , LiClO_4 , LiBF_4 , $\text{LiB}_{10}\text{Cl}_{10}$, LiPF_6 , LiCF_3SO_3 , LiCF_3CO_2 , LiAsF_6 , LiSbF_6 , LiAlCl_4 , $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$, 리튬클로로보레이트, 저급 지방족 카르본산 리튬, 4 페닐 붕산 리튬, 이미드 등의 물질을 하나 이상 사용할 수 있다.
- [0071] 리튬 전지는 사용하는 세퍼레이터와 전해질의 종류에 따라 리튬 이온 전지, 리튬 이온 폴리머 전지 및 리튬 폴리머 전지로 분류될 수 있고, 형태에 따라 원통형, 각형, 코인형, 파우치형 등으로 분류될 수 있으며, 사이즈에 따라 벌크 타입과 박막 타입으로 나눌 수 있다. 또한 리튬 일차 전지 및 리튬 이차 전지 모두 가능하다.
- [0072] 이들 전지의 제조방법은 이 분야에 널리 알려져 있으므로 상세한 설명은 생략한다.
- [0073] 도 1에 본 발명의 일구현예에 따른 리튬 전지의 대표적인 구조를 개략적으로 도시한 것이다.
- [0074] 도 1을 참조하여, 상기 리튬 전지(30)는 양극(23), 음극(22) 및 상기 양극(23)과 음극(22) 사이에 배치된 세퍼레이터(24)를 포함한다. 상술한 양극(23), 음극(22) 및 세퍼레이터(24)가 와인딩되거나 접혀서 전지 용기(25)에

수용된다. 이어서, 상기 전지 용기(25)에 전해질이 주입되고 봉입 부재(26)로 밀봉되어 리튬 전지(30)가 완성될 수 있다. 상기 전지 용기(25)는 원통형, 각형, 박막형 등일 수 있다. 상기 리튬 전지는 리튬 이온 전지일 수 있다.

[0075] 상기 리튬 전지는 기존의 휴대폰, 휴대용 컴퓨터 등의 용도 외에, 전기차량(Electric Vehicle)과 같은 고용량, 고출력 및 고온 구동이 요구되는 용도에도 적합하며, 기존의 내연기관, 연료전지, 슈퍼커패시터 등과 결합하여 하이브리드차량(Hybrid Vehicle) 등에도 사용될 수 있다. 또한, 상기 리튬전지는 고출력, 고전압 및 고온 구동이 요구되는 기타 모든 용도에 사용될 수 있다.

[0076] 이하의 실시예 및 비교예를 통하여 예시적인 구현예들이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예는 기술적 사상을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0077] 실시예 1

[0078] $\text{Li}[\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}]\text{O}_2$ 분말 480g, 아세틸렌 블랙 10g, 카르복시메틸셀룰로오스 5g, 평균입경 90nm의 WO_3 나노분말 0.48g 및 물 90g을 혼합기(mixer)에 투입하고 혼합하여 혼합물을 얻었다. 상기 혼합물에 물 210g 및 아크릴계 공중합 에멀전(일본, 제온사, AX-4069) 12.5g을 투입하고 혼합하여 양극슬러리 조성물을 제조하였다.

[0079] 상기 양극슬러리 조성물을 두께 $15\mu\text{m}$ 알루미늄 기판 상에 바코터를 사용하여 $110\mu\text{m}$ 두께로 코팅하고, 110°C 의 오븐에서 10분간 건조시켜 양극을 제조하였다.

[0080] 실시예 2

[0081] WO_3 2.4g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극슬러리 조성물 및 양극을 제조하였다.

[0082] 실시예 3

[0083] WO_3 4.8g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극슬러리 조성물 및 양극을 제조하였다.

[0084] 실시예 4

[0085] WO_3 14.4g을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극슬러리 조성물 및 양극을 제조하였다.

[0086] 실시예 5

[0087] WO_3 를 48g 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극슬러리 조성물 및 양극을 제조하였다.

[0088] 비교예 1

[0089] WO_3 를 첨가하지 않은 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극슬러리 조성물 및 양극을 제조하였다.

[0090] 비교예 2

[0091] WO_3 대신 MoO_3 를 4.8g 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극슬러리 조성물 및 양극을 제조하였다

[0092] 비교예 3

[0093] WO_3 대신 MoO_3 를 24g 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극슬러리 조성물 및 양극을 제조하였다

[0094] 비교예 4

[0095] WO_3 대신 MoO_3 를 48g 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 양극슬러리 조성물 및 양극을 제조하였다

[0096] (리튬 전지 half cell의 제조)

[0097] 실시예 6

[0098] 실시예 1에서 제조된 양극판을 사용하여 지름 20mm의 코인셀(CR2032 type)을 제조하였다.

[0099] 셀 제조시 대극으로 리튬금속을 사용하고, PTFE 격리막(separator)과 전해질로는 EC(에틸렌카보네이트):DEC(디에틸카보네이트)(3:7 부피비) 혼합 용매에 1.3M LiPF₆이 용해된 것을 사용하여 CR-2032 규격의 코인 셀을 제조하였다.

[0100] 실시예 7-10

[0101] 실시예 2-5에서 제조된 양극판을 각각 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 코인 셀을 제조하였다.

[0102] 비교예 5-8

[0103] 비교예 1-4에서 제조된 양극판을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 코인 셀을 제조하였다.

[0104] 평가예 1: 양극판 표면의 외관 평가

[0105] 상기 실시예 3 및 비교예 1에서 제조된 양극판 표면에 대하여 주사전자현미경(SEM) 사진을 측정하여 도 2 및 3에 각각 나타내었다.

[0106] 도 2에서 보여지는 바와 같이 실시예 3의 양극판은 표면에 기공이나 균열이 없었으나, 도 3에서 보여지는 바와 같이 비교예 1의 양극판은 표면에 기공 및 균열이 발생하였다.

[0107] 이를 통하여 WO₃의 첨가에 의하여 알루미늄의 부식이 억제된 것으로 판단되었다.

[0108] 평가예 2: 비저항(resistivity) 측정

[0109] 비저항 측정을 위하여 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 4에서 제조된 양극판을 두께 방향으로 비저항 측정기(CIS사)를 사용하여 측정하였다. 측정 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

[0110] 상기 양극판들 각각은 집전체의 두께 15 μ m 및 양극활물질층의 두께 60 내지 180 μ m 로서, 양극판 전체 두께 75 내지 195 μ m 및 면적 3.14cm²이며, 반지름이 1cm인 원형 샘플을 사용하였다.

표 1

	비저항[$\Omega \cdot m$]
실시예 1	46.4
실시예 2	40.8
실시예 3	19.6
실시예 4	24.3
실시예 5	37.1
비교예 1	62.7
비교예 2	48.1
비교예 3	27.9
비교예 4	34.4

[0112] 상기 표 1에서 보여지는 바와 같이 실시예 1 내지 5는 비교예 1에 비하여 비저항이 감소하였다. 상기 결과를 통하여, WO₃를 일정량 이상 넣은 실시예에서는 비저항이 감소하는 결과를 확인할 수 있었다. 다시 말해, WO₃를 첨가한 양극판은 WO₃를 첨가하지 않은 양극판에 비하여 전기전도도가 더 크게 나타났다.

[0113] 또한 MoO₃를 사용한 비교예 2-4의 경우는 WO₃에 비해 보다 많은 양(5배)을 넣어야 부식을 방지할 수 있으며 저항도 WO₃에 비해 큰 결과를 나타내었다.

[0114] 평가예 3: 임피던스(impedance) 측정

[0115] 실시예 6 내지 10 및 비교예 5의 코인 셀에 대하여 임피던스 분석기(Material Mates 7260 impedance analyzer)를 사용하여 2-프로브(probe)법으로 상기 리튬전지의 임피던스를 측정하였다. 주파수 범위는 100kHz 내지 10mHz, Va(sinus amplitude)는 10mV, Pw(period bdeofre the measurement at each frequency)는 0.1 이었다.

측정결과는 도 4에 나타내었다.

[0116] 도 4의 그래프에서 보여지는 바와 같이 실시예 6 내지 10의 리튬전지는 비교예 5에 비하여 감소된 임피던스를 보여주었다. 특히, 실시예 8 내지 9의 리튬전지는 비교예 5에 비하여 임피던스가 현저히 감소되었다.

[0117] 평가예 4: 충방전 특성 평가

[0118] 상기 실시예 6 내지 10 및 비교예 5-8에서 제조된 상기 코인셀을 25℃에서 리튬 금속 대비 3.0~4.2V의 전압 범위에서 4.4mA/g(1.0C rate)의 정전류로 100회 충방전시켰다. 상기 상온 충방전 측정 결과를 하기 표 2에 나타내었다. 용량유지율은 하기 수학적 식 1로 표시된다.

[0119] <수학적 식 1>

[0120] 용량유지율[%] = $[100^{\text{th}}$ 사이클에서의 방전용량/ 1^{st} 사이클에서의 방전용량] × 100

표 2

[0121]

	용량유지율[%]
실시예 6	81.4
실시예 7	85.6
실시예 8	94.3
실시예 9	90.9
실시예 10	87.0
비교예 5	78.9
비교예 6	80.7
비교예 7	85.4
비교예 8	78.1

[0122] 상기 표 1에 보여지는 바와 같이, 실시예 6 내지 10의 리튬전지는 비교예 5-8의 리튬전지에 비하여 향상된 사이클 특성(용량 유지율)을 보여주었다.

[0123] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

부호의 설명

[0124] 30: 리튬 전지

22: 음극

23: 양극

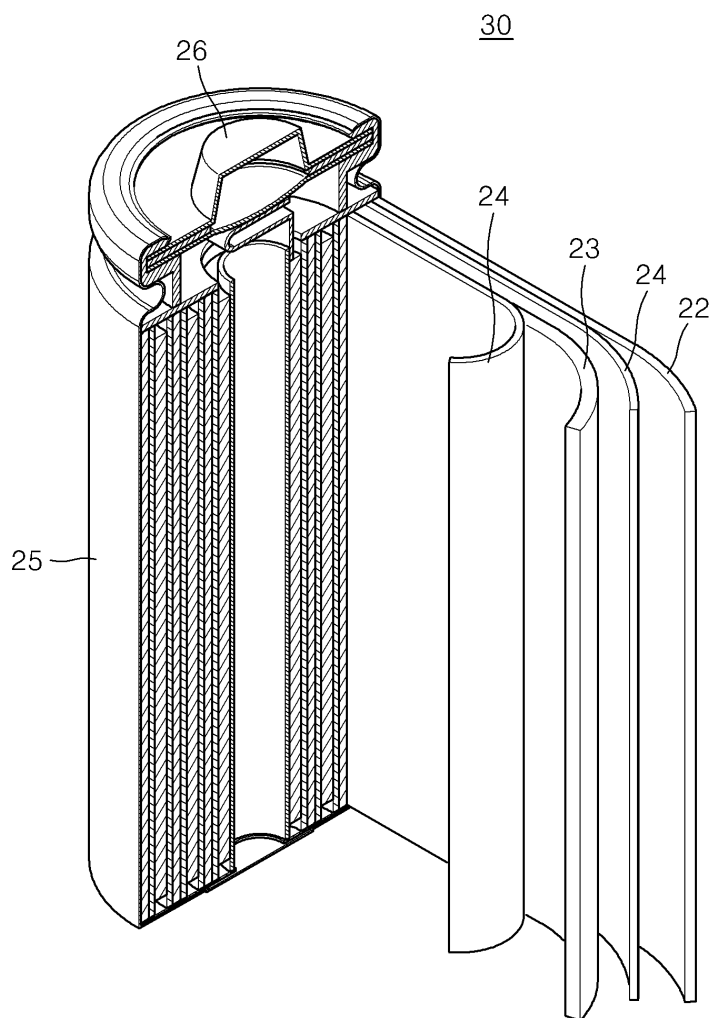
24: 세퍼레이터

25: 전지 용기

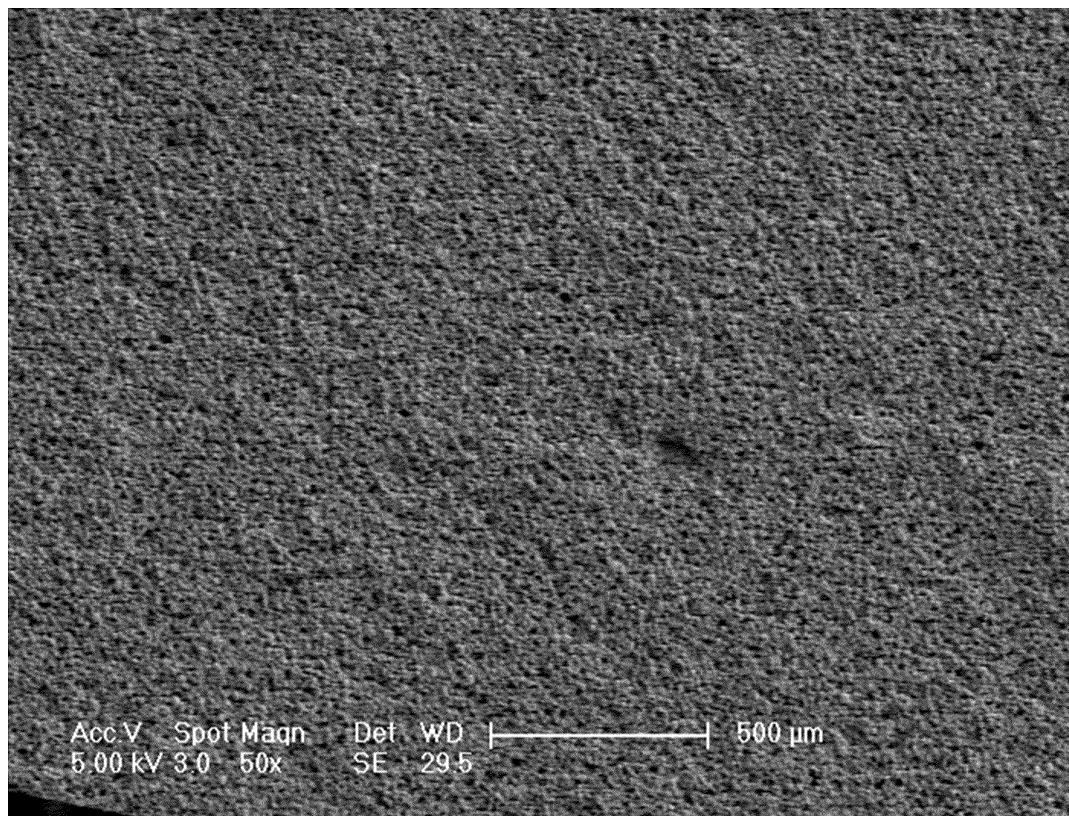
26: 봉입 부재

도면

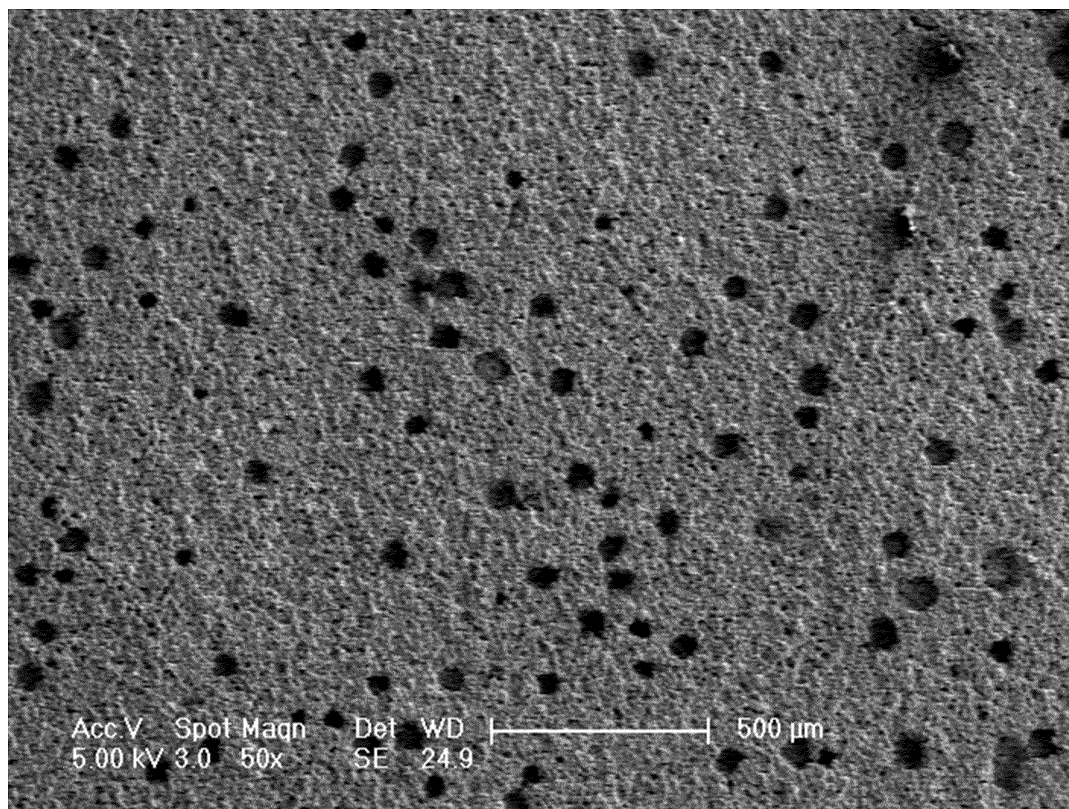
도면1



도면2



도면3



도면4

