



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년01월08일
 (11) 등록번호 10-0793010
 (24) 등록일자 2008년01월02일

(51) Int. Cl.
H01M 10/38 (2006.01) *H01M 10/40* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0016613
 (22) 출원일자 2007년02월16일
 심사청구일자 2007년02월16일
 (56) 선행기술조사문헌
 Electrochemistry Communications
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
 에스케이에너지 주식회사
 서울 종로구 서린동 99
 (72) 발명자
 민재윤
 대전 서구 월평3동 황실아파트 115동 701호
 오전근
 대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 305동 801호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

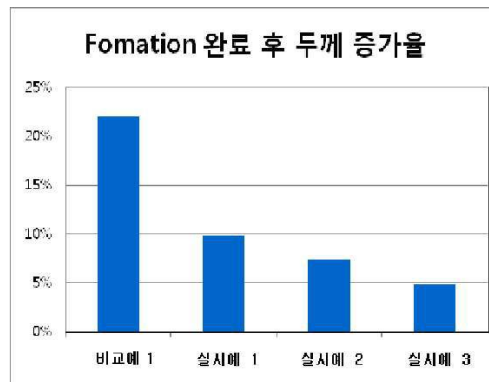
심사관 : 최병철

(54) 리튬이차전지의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 전지의 충방전 특성, 수명특성 및 온도 특성 개선의 효과가 있는 리튬이차전지를 제조하는 방법에 관한 것으로, 양극판과 음극판에 세퍼레이터를 개재시켜 전극 조립체를 제조하는 단계; 상기 전극 조립체를 케이스에 내장한 후, 첨가제가 포함된 전해액을 주입하고 상기 케이스를 밀봉하는 단계; 상기 밀봉된 케이스에 초기 충전을 행하여 충전시 발생하는 가스를 제거하는 단계; 및 상기 케이스를 포메이션(formation)하는 단계를 포함하며, 상기 첨가제는 $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$, 3,9-디비닐-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, $\text{LiBC}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 폴리(에틸렌 글리콜)보레이트 및 이들로부터 유도된 유도체, 할로겐으로 치환된 카보네이트, 및 비닐 실란으로부터 선택된 1종 이상이고, 상기 초기 충전은 전지용량의 50~100 % 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 제조 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자	(56) 선행기술조사문헌
이은주	KR1020000042002 A
대전광역시 서구 월평동 244번지 우림 필유 301호	KR1020030044258 A
고태곤	KR1020060087333 A
충남 천안시 성거읍 저리아늬한빌아파트 104동 10 9호	US20060134527 A1

특허청구의 범위

청구항 1

양극판과 음극판에 세퍼레이터를 개재시켜 전극 조립체를 제조하는 단계;

상기 전극 조립체를 케이스에 내장한 후, 첨가제가 포함된 전해액을 주입하고 상기 케이스를 밀봉하는 단계;

상기 밀봉된 케이스에 초기 충전을 행하여 충전시 발생하는 가스를 제거하는 단계; 및

상기 케이스를 포메이션(formation)하는 단계를 포함하며,

상기 첨가제는 $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$, 3,9-디비닐-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, $\text{LiBC}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 폴리(에틸렌 글리콜)보레이트 및 이들로부터 유도된 유도체, 할로젠으로 치환된 카보네이트, 및 비닐 실란으로부터 선택된 1종 이상이고,

상기 초기 충전은 전지용량의 50~100 % 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 초기 충전은 0.1~1 C의 전류, 3.6~4.4 V의 전압의 조건에서 진행되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 케이스는 별도의 가스방이 연결통로를 통하여 연결된 형태로 이루어진 것이며, 상기 초기 충전에 의하여 발생된 가스가 상기 가스방으로 배출된 후 상기 연결통로를 열압착하여 밀봉하고 상기 가스방을 제거함으로써 가스를 제거하는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 첨가제는 최종 전해액을 기준으로 0.1~10중량% 첨가되는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <3> 본 발명은 리튬이차전지의 제조방법에 관한 것으로, 좀더 상세하게는 전지의 충방전 특성, 수명특성 및 온도 특성 개선의 효과가 있는 리튬이차전지를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <4> 최근 캠코더, 휴대폰, 노트북 등 휴대용 전자제품의 소형화, 경량화 및 고기능화에 따라, 장시간 사용 가능하며, 가볍고, 신뢰성 높은 고성능의 소형 전지들의 요청이 강조되고 있는데, 이러한 요구에 상응하여 많은 관심과 각광을 받고 있는 것이 바로 리튬이차전지이다.
- <5> 리튬이차전지는 전해질의 종류에 따라 리튬금속전지, 리튬이온전지 및 리튬 폴리머전지로 나눌 수 있으며, 전극 조립체를 밀봉하는 외장재의 종류에 따라 각형전지, 원통형전지, 파우치형 전지로 나뉜다. 파우치 전지는 리튬 폴리머 이차전지에서 많이 사용되고 있으며, 그 제조방법은 다음과 같다.
- <6> 우선, 양극 및 음극 활물질이 집전체의 양면에 도포된 극판을 만들고, 이를 세퍼레이터를 개재하고 적층하여 바이셀 라미네이션 공정을 통하여 전극 조립체를 만든다. 이 전극 조립체에서 가소제를 추출하고, 상기 전극 조립체의 리드들에 탭을 용접하여 파우치 케이스에 내장한다. 파우치 케이스에 전극 조립체를 수납한 후에는 케이스의 전극 수납부 내로 전해액을 주입하여 전극 조립체에 전해액이 함침되도록 한다.
- <7> 전해액 주입 공정이 끝난 후에는 파우치 덮개를 덮어 그 가장자리를 1차로 접합(sealing)시킨다. 전지를 안정화시키기 위한 에이징(Aging) 공정을 거친 후, 충전심도 10% 이하로 초기 충전(pre-charging)을 실시한다. 초기

충전은 전지의 과충전 등으로 인해 케이스 내부에 가스가 발생하여 케이스가 과열되는 것을 방지하기 위한 것으로, 이 공정을 통하여 과우치 케이스 내부에 가스가 생성되게 된다. 생성된 가스는 개봉되거나 절개된 배출구를 통하여 제거되며, 가스 배출부위는 다시 열융착되어 밀봉된다. 상기와 같이 전극 수납부의 가스를 배출시키고, 그 배출통로를 열융착시키는 공정을 흔히 디가싱(Degassing) 공정이라 한다. 최근에는 각형전지에서도 음극 수계바인더인 SBR/CMC계를 적용함에 따라 디가싱 공정을 하는 경우가 많으며 주액을 여러 차례에 걸쳐 나누어 넣는 방법도 적용되고 있다.

<8> 한편, 리튬이차전지는 초기 충전시 정극으로 사용되는 리튬금속산화물로부터 나온 리튬이온이 부극으로 사용되는 탄소(결정질 또는 비결정질) 전극으로 이동하여 부극의 탄소에 삽입되게 되며, 이때 리튬은 탄소 부극과 반응하여 Li_2CO_3 , Li_2O , LiOH 등을 형성하게 되고, 이것들은 부극의 표면에 고체 전해질 계면막(SEI: Solid Electrolyte Interface)이라고 하는 얇은 막을 형성하게 되는데, 이것은 이온 및 전하 이동에 영향을 미침으로써 전지의 성능변화를 초래하는 주요인자 중 하나로서, 형성되는 막의 성질은 전해액으로 사용되는 용매의 종류는 물론 첨가제의 특성에 따라 크게 달라지는 것으로 알려져 있다.

<9> 리튬이차전지를 장시간 연속해서 사용하거나 고온에 방치하면 가스가 발생하여 전지가 부풀어오르는 스웰링(swelling)현상이 나타나게 되는데, 이때 발생하는 가스의 양은 SEI막의 상태에 따라 좌우되는 것으로 알려져 있으며, 따라서 고온에서 발생할 수 있는 스웰링 현상을 방지하기 위해서는 SEI막을 안정하게 형성되도록 유도되는 기술이 요구되며, 이를 해결하기 위한 방법으로 전해질에 $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$, 3,9-디비닐-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, $\text{LiBC}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 폴리(에틸렌 글리콜)보레이트 및 이들로부터 유도된 유도체, 할로겐으로 치환된 카보네이트, 비닐 실란 등의 음극 SEI 개선 첨가제를 첨가하여 리튬이차전지의 고온수명 개선을 도모하는 방법이 알려져 있다.

<10> 그러나, 상기된 음극 SEI 개선 첨가제는 일반적으로 사용되어온 비닐렌카보네이트(VC: Vinylene carbonate)나 비닐에틸렌 카보네이트(VEC: Vinyl ethylene carbonate)와 같은 첨가제들에 비하여 환원성이 작기 때문에, 음극 전압을 더 낮추어야 환원이 진행될 수 있다. 따라서, 종래의 디가싱 공정과 같이 10% 이하의 수준으로 초기 충전 후 가스를 제거하는 경우에는 첨가제가 100% 환원되지 않아, 이후 진행되는 포메이션(Formation) 공정에서 추가로 가스가 발생하여 스웰링(swelling)을 초래하는 문제점이 있었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<11> 본 발명은 상기와 같은 종래 기술의 문제점을 해결하고자 안출된 것으로서, 리튬이차전지의 고온수명 개선을 위한 음극 SEI개선 첨가제를 사용하면서, 심도 초기 충전을 진행하여 포메이션(Formation) 공정 이후 발생하는 스웰링(Swelling) 현상을 최소화함으로써, 충방전 특성, 수명특성 및 온도 특성이 우수한 리튬이차전지를 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

<12> 이를 위한 본 발명은, 양극판과 음극판에 세퍼레이터를 개재시켜 전극 조립체를 제조하는 단계; 상기 전극 조립체를 케이스에 내장한 후, 첨가제가 포함된 전해액을 주입하고 상기 케이스를 밀봉하는 단계; 상기 밀봉된 전극 조립체에 초기 충전을 행하여 충전시 발생하는 가스를 제거하는 단계; 및 상기 전극 조립체를 포메이션하는 단계를 포함하며, 상기 첨가제는 $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$, 3,9-디비닐-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, $\text{LiBC}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 폴리(에틸렌 글리콜)보레이트 및 이들로부터 유도된 유도체, 할로겐으로 치환된 카보네이트, 및 비닐 실란으로부터 선택된 1종 이상이고, 상기 초기 충전은 전지용량의 50~100 % 범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 리튬이차전지의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 구성 및 작용

<13> 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명하도록 한다.

<14> 본 발명은 고온수명의 개선을 위하여 SEI개선 첨가제를 리튬이차전지의 전해질에 첨가한 경우에 포메이션(formation) 단계에서 스웰링(swelling) 현상이 발생하는 문제를 해결하기 위해, 전지 용량의 50~100 %로 초기 충전하여 가스를 배출시키는 단계를 포함하는 리튬이차전지의 제조방법에 관한 것이다.

<15> 우선, 양극판과 음극판에 세퍼레이터를 개재시켜 전극 조립체를 제조하는 단계에 있어서, 상기 전극조립체는 양극/음극 활물질 및 집전체를 포함하는 것으로, 당해 기술 분야의 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다. 일례로, 양극/음극 활물질을 이용하여 음극 필름 및 양극 필름을 각각 제조하고, 또한 절연체인 분리막 필름을 제조한다. 그 후, 양극/음극 필름을 전처리하여 코팅 및 건조하고, 상기 제조된 양극/음극 필름을 집전체에 도

포하여 절연체인 분리막과 함께 감거나 적층하여 전지를 제조한다. 이때 사용되는 양극/음극 활물질, 집전체 및 분리막 제조시 사용되는 물질은 당해 업계에서 통상적으로 사용되는 것일 수 있다.

- <16> 상기 전극 조립체를 케이스에 내장한 후, 첨가제가 포함된 전해액을 주입하고 상기 케이스를 밀봉하는 단계에 있어서, 상기 케이스는 전지의 포장을 위한 외장재로 사용되는 것으로 각형과 파우치형이 사용될 수 있다. 상기 케이스가 파우치형인 경우에는 알루미늄 라미네이트 파우치가 사용될 수 있는데, 상기 알루미늄 라미네이트 파우치는 나일론-알루미늄-폴리프로필렌 층으로 구성된 약 100 μ m 두께의 필름으로, 160~210 $^{\circ}$ C의 열과 1~3 kgf/cm³ 범위의 압력에 의해 열융착됨으로써 밀봉된다.
- <17> 본 발명에 따른 리튬이차전지의 제조방법에 사용되는 전해액은 카보네이트계 용매로서 EC(Ethylene carbonate), DMC(Dimethyl carbonate), EMC(Ethylmethyl carbonate), PC(Propylene carbonate) 및 DEC(Diethyl carbonate)로부터 선택된 1종 이상의 용매가 단독 또는 혼합되어 사용될 수 있으며, 리튬염으로는 통상적으로 리튬이차전지에 사용되는 LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiN(SO₂CF₃)₂, Li₂B₁₂F₉H₃ 및 LiN(SO₂CF₂CF₃)₂로부터 선택된 1종 이상이 0.5~1.5 M의 농도로 사용된다.
- <18> 또한 본 발명에 따른 리튬이차전지의 제조방법에 있어서, 상기 전해질에 첨가되는 첨가제는 음극 SEI를 개선하여 고온방치 시 ASI(area specified impedance)가 증가되는 현상을 억제하기 위해서 사용된다. 이러한 첨가제로는 LiF₂BC₂O₄, 3,9-디비닐-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, LiBC(C₂O₄)₂, 폴리(에틸렌 글리콜)보레이트 및 이들로부터 유도된 유도체, 할로겐으로 치환된 카보네이트, 및 비닐 실란 등을 들 수 있으며, 이들 첨가제는 단독으로, 또는 2종 이상이 혼합된 형태로 사용될 수 있다.
- <19> 상기 첨가제의 양은 최종 전해액 기준으로 0.1~10.0 중량%, 바람직하게는 0.5~3.0 중량%의 양으로 첨가된다. 첨가제의 양이 0.1 중량% 보다 적으면 고온수명 개선의 효과가 없으며, 10.0 중량%보다 많으면 초기 충전(precharging)시 가스 발생량이 너무 많아 전극 표면에서 균일하게 충전되지 않는 문제가 있다.
- <20> 상기 첨가제들을 사용한 경우에 고온수명 개선의 효과는 있으나, 일반적인 첨가제들에 비하여 낮은 환원성을 갖기 때문에, 종래의 경우와 같이 전지 용량의 10% 이하의 낮은 수준으로 초기 충전을 진행하는 경우에는, 포메이션(formation) 공정에서 스웰링 현상이 발생하여 초기 저항이 증가하고 수납공간에 들어가지 않는 문제가 있다. 따라서 상기 첨가제들을 사용하는 본 발명의 경우에는 후술하는 바와 같은 심도 초기 충전의 과정이 필수적으로 요구된다.
- <21> 전해액이 주입되고 밀봉된 전극조립체에 전해액이 전극에 골고루 분포될 수 있는 시간을 제공하기 위하여 초기 충전 이전에 72 시간 이하의 에이징(Aging) 과정이 진행될 수 있다. 이 경우 에이징(Aging)은 상압, 20~60 $^{\circ}$ C의 조건에서 진행된다.
- <22> 초기 충전(pre-charging)은 전극조립체의 전극단자를 이용하여 전극조립체를 1차적으로 충전함으로써 전지 내부의 가스를 미리 발생시켜 제거함과 동시에 활물질을 활성화시키기 위한 단계로서, 일반적으로 가스 제거를 위한 초기 충전은 공정 시간 단축을 위해 리튬이차전지 용량의 10% 이하까지만 진행되나, 본 발명의 경우에는 상기 첨가제의 낮은 환원성을 극복하기 위하여 전지용량의 50~100%에 해당하는 심도 초기 충전을 진행한다.
- <23> 가스 제거(Degassing) 단계는 초기 충전에 의하여 발생된 전지의 내부 가스를 제거하는 방법으로서, 전지를 개봉하거나 케이스의 일부를 절단하고 -750 mmHg의 진공상태를 10초간 가한 후, 개봉된 케이스 부분을 열로 접합하고, 상압으로 만드는 단계로 구성된다.
- <24> 한편, 전극조립체를 수용하는 케이스에 연결된 가스방을 이용하여 가스를 제거할 수도 있는데, 초기 충전으로 발생된 가스를 가스방으로 배출시킨 후 연결통로를 실링하고 가스방을 절단함으로써 가스를 제거할 수 있다.
- <25> 포메이션(formation) 단계는 방전 상태의 리튬이차전지를 충전시켜 활성화시키는 공정으로서, 일반적으로 0.2C의 전류로 만충전 한 후 에이징(Aging)을 하면서 개로전압(OCV:open circuit voltage) 불량을 검출하고, 이 후 다시 만방전하여 방전용량을 측정하는 다음, 출하를 위해 용량의 50%로 충전하는 방식으로 진행되나, 본 발명에서는 이에 한정되지 않으며, 공지된 다양한 포메이션 공정의 형태가 사용될 수 있다.
- <26> 초기 충전이 전지 용량의 100%까지 진행된 경우에는, 상기 포메이션 공정 중에서 0.2C로 만충전 하는 공정이 생략되고, 바로 에이징을 통한 OCV불량 검출 공정으로 넘어가게 된다.
- <27> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 상세히 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로

본 발명의 범위가 하기 실시예에 의하여 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

<28> **실시예 1**

<29> 양극 활물질은 스피넬 LiMn_2O_4 를 사용하였고, 양극용 도전재료는 아세틸렌블랙을 사용하였으며, 음극활물질로는 흑연을 사용하였다. 전해액은 EC와 EMC를 3:7의 비율로 적용한 유기용매에 1M의 LiPF_6 염을 용해시켜 사용하였다. 양극용 바인더로는 PVDF(polyvinylidene fluoride)를, 음극용 바인더로는 SBR/CMC(styrene butadiene rubber/carboxy methyl cellulose)을 사용하였으며, 파우치는 알루미늄으로 이루어진 것을 사용하였고 파우치의 두께는 120um였다. 세퍼레이터로는 폴리에틸렌 세퍼레이터를 사용하였다.

<30> 양극 극판을 제조하기 위하여 바인더 용액(NMP(N-methyl pyrrolidone)용매 내에 10 중량%의 바인더 함유)에 양극 활물질 및 도전제, 바인더를 94:3:3 중량비가 되도록 첨가하여 혼합한 후, 로딩(loading) 수준이 $23\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 극판을 제조하였다. 음극 극판을 제조하기 위하여 CMC(carboxy methyl cellulose) 수용액(수용액 내에 10중량%의 CMC 함유)에 음극 활물질 및 SBR(styrene butadiene rubber), CMC(carboxy methyl cellulose)를 97.5:1.5:1 중량비로 첨가하여 혼합한 후, 로딩(loading) 수준이 $10\text{mg}/\text{cm}^2$ 인 극판을 제조하였다.

<31> 제조된 양극판과 음극판에 세퍼레이터를 개재시켜 권취 압축함으로써 전극 조립체를 제조하였다. 상기 전극 조립체를 케이스에 내장한 후, EC(ethylene carbonate):EMC(ethylmethyl carbonate)가 3:7 중량비인 조성의 용매에 전해염으로서 LiPF_6 를 1.0M이 되도록 용해시키고 여기에 첨가제인 $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$ 를 최종 전해액 기준 3.0 중량% 혼합한 용액을 전해액으로 사용하여 전지에 주입한 후 케이스를 밀봉하였다.

<32> 전극조립체의 양극판 및 음극판에 설치 부착된 전극단자를 이용하여 전극조립체를 초기 충전하였다. 초기 충전은 정전류정전압 충전으로, 전류는 0.1~1 C, 전압은 3.6~4.4 V의 조건에서 실시되었으며, 전지 용량의 50%까지 초기 충전하였다.

<33> 초기 충전에 의하여 발생된 가스가 가스방 연결통로를 통하여 가스방으로 배출된 후, 상기 연결통로를 열융착하고 가스방을 절단하였으며, 이후 만충전-만방전-50% 충전의 방법으로 포메이션시켜 전지를 제조하였다. 제조된 전지에 대하여 포메이션 전과 후의 두께 변화를 측정하여 그 증가율을 도 1에 나타내었다.

<34> **실시예 2**

<35> 전지 용량의 70%까지 초기 충전하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다. 제조된 전지에 대하여 포메이션 전과 후의 두께 변화를 측정하여 그 증가율을 도 1에 나타내었다.

<36> **실시예 3**

<37> 전지 용량의 100%까지 초기 충전하고, 포메이션시 만충전 과정을 생략하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다. 제조된 전지에 대하여 포메이션 전과 후의 두께 변화를 측정하여 그 증가율을 도 1에 나타내었다.

<38> 또한, 제조된 전지에 대하여 55℃ 고온 방치 실험을 실시하고 2주마다 ASI(area specified impedance)를 측정하여 시간경과에 따른 ASI 변화를 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

<39> **비교예 1**

<40> 전지 용량의 10%까지만 초기 충전하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 전지를 제조하였다. 제조된 전지에 대하여 포메이션 전과 후의 두께 변화를 측정하여 그 증가율을 도 1에 나타내었다.

<41> **비교예 2**

<42> 첨가제로서 VC(vinylene carbonate)를 최종 전해액을 기준으로 3.0 중량% 첨가한 것을 제외하고 실시예 3과 동일한 방법을 전지를 제조하였다. 제조된 전지에 대하여 55℃ 고온 방치 실험을 실시하고 2주마다 ASI(area specified impedance)를 측정하여 시간경과에 따른 ASI 변화를 관찰하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

<43> 도 1에 나타나는 바와 같이, 전지용량의 10% 까지 초기 충전된 종래의 제조방법에 의한 리튬이차전지의 경우에는 초기 두께의 약 22%까지 두께가 증가하였으나, 본 발명의 제조방법에 따라 50~100%의 초기 충전 과정을 거친 리튬이차전지의 경우에는 초기 전지 두께의 10% 미만의 두께 증가를 보였다. 즉, 종래의 제조방법에 의한 전지에 비하여 가스방출에 의한 스웰링(swelling) 현상이 현저하기 개선되었음을 알 수 있다.

<44> 또한 도 2에 나타난 바와 같이, 동일하게 전지 용량의 100%까지 초기 충전하여 가스를 제거한 경우라고 하더라도, 첨가제로서 본 발명에 사용되는 $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$, 3,9-디비닐-2,4,8,10-테트라옥사스피로[5,5]운데칸, $\text{LiBC}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, 폴리(에틸렌 글리콜)보레이트 및 이들로부터 유도된 유도체, 할로젠으로 치환된 카보네이트, 비닐 실란 등의 첨가제가 아닌, 종래에 사용된 VC(vinylene carbonate)나 VEC(vinyl ethylene carbonate)를 첨가제로 사용한 경우에는 고온방치 시 전극 간의 간격이 벌어지게 되어 ASI(area specified impedance)가 증가되는 현상이 두드러지게 나타났다. 즉, 본 발명에 따른 제조방법에 의하여 $\text{LiF}_2\text{BC}_2\text{O}_4$ 첨가제를 사용한 리튬이차전지의 경우, VC(vinylene carbonate) 등의 첨가제를 사용하여 제조된 종래의 리튬이차전지에 비하여 고온에서의 수명특성이 우수함을 알 수 있다.

발명의 효과

<45> 상기 실시예로부터 알 수 있는 바와 같이, VC(vinylene carbonate) 또는 VEC(vinyl ethylene carbonate)를 첨가제로 사용하고 10% 이하의 수준으로 초기 충전하여 가스를 제거하는 기존 방식에 비하여, 음극의 SEI막 형성에 작용하는 고온수명 개선용 첨가제를 사용하고, 50~100 %의 심도 초기 충전으로 가스를 제거하는 본 발명에 따른 제조방법을 적용하여 리튬이차전지를 제조하는 경우, 전지 고온수명이 향상될 뿐만 아니라, 가스의 추가발생에 의한 스웰링(Swelling) 현상이 효과적으로 제거되는 효과가 있다.

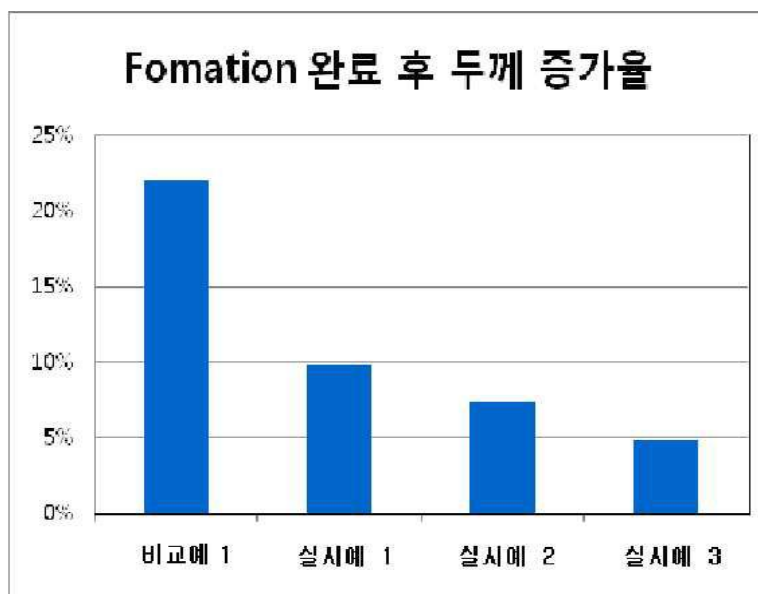
도면의 간단한 설명

<1> 도 1은 본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 리튬이차전지 및 종래의 방법에 의하여 제조된 리튬이차전지의 두께의 증가율을 나타내는 그래프이다.

<2> 도 2는 본 발명에 따른 방법에 의하여 제조된 리튬이차전지 및 종래의 첨가제를 사용하여 제조된 리튬이차전지의 고온방치시 시간경과에 따른 ASI(area specified impedance)의 증가를 나타내는 그래프이다.

도면

도면1



도면2

