



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0047661
(43) 공개일자 2020년05월07일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/056 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01) H01M 10/0569 (2010.01)
H01M 10/0585 (2010.01) H01M 4/133 (2010.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
H01M 10/056 (2013.01)
H01M 10/0525 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2020-7009577</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2018년11월27일
심사청구일자 2020년04월02일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2020년04월02일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/JP2018/043459</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2019/142502
국제공개일자 2019년07월25일</p> <p>(30) 우선권주장
JP-P-2018-006896 2018년01월19일 일본(JP)</p> | <p>(71) 출원인
가부시끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼
일본국 도쿄도 치요다쿠 마루노우치 1초메 6반 6고</p> <p>(72) 발명자
우네모토 아츠시
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내
우에다 스구루
일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
문두현</p> |
|--|--|

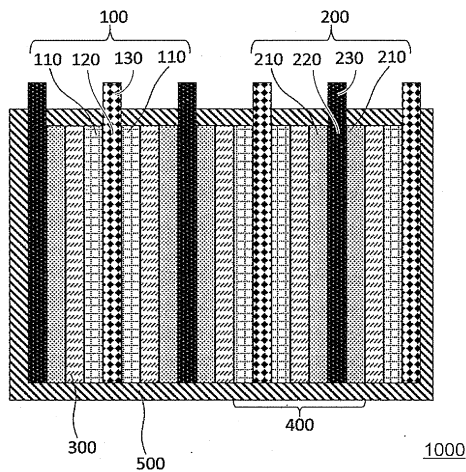
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 음극, 반이차 전지, 이차 전지

(57) 요약

이차 전지 중의 음극의 용량을 향상시킨다. 비수전해액 및 음극 활물질을 포함하는 음극으로서, 비수전해액의 환원 분해 전위는 상기 음극 활물질의 전지 반응 전위 이하이며, 음극에 있어서의 상기 음극 활물질의 함유량은 76wt% 이상인 음극. 비수전해액은, 에테르계 용매 및 용매화 전해질염의 혼합물과 저점도 유기 용매를 갖고, 혼합물 및 저점도 유기 용매의 총합에 대한 저점도 유기 용매의 혼합은 80wt%보다 작은 음극, 에테르계 용매는 테트라글라이름을 갖는 음극이어도 된다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 10/054 (2013.01)
H01M 10/0569 (2013.01)
H01M 10/0585 (2013.01)
H01M 4/133 (2013.01)
H01M 2300/0028 (2013.01)
H01M 2300/0068 (2013.01)
H01M 2300/0085 (2013.01)

(72) 발명자

이이지마 아츠시

일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시
끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내

다나카 아키히데

일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시
끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내

가와지 준

일본국 도쿄도 지요다쿠 마루노우치 1-6-6 가부시
끼가이샤 히다치 세이사꾸쇼 내

명세서

청구범위

청구항 1

비수전해액 및 음극 활물질을 포함하는 음극으로서,
상기 비수전해액의 환원 분해 전위는 상기 음극 활물질의 전지 반응 전위 이하이며,
상기 음극에 있어서의 상기 음극 활물질의 함유량은 76wt% 이상인 음극.

청구항 2

제1항에 있어서,
상기 비수전해액은, 에테르계 용매 및 용매화 전해질염의 혼합물과 저점도 유기 용매를 갖고,
상기 혼합물 및 상기 저점도 유기 용매의 총합에 대한 상기 저점도 유기 용매의 혼합은 80wt%보다 작은 음극.

청구항 3

제2항에 있어서,
상기 에테르계 용매는 테트라클라임을 갖는 음극.

청구항 4

제2항에 있어서,
상기 저점도 유기 용매는 탄산프로필렌을 갖는 음극.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 비수전해액은 음극 계면 안정화제를 갖는 음극.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 음극에 있어서의 상기 음극 활물질의 함유량은 88wt% 이상인 음극.

청구항 7

제1항에 있어서,
상기 음극 활물질은 흑연을 갖는 음극.

청구항 8

제1항의 음극과,
상기 음극 상에 형성된 반고체 전해질층을 갖는 반이차 전지.

청구항 9

제1항의 음극과,
양극과,
상기 양극 및 상기 음극 사이에 형성된 반고체 전해질층을 갖는 이차 전지.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 음극, 양극 전지, 이차 전지에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 비수용매에 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르가 포함되는 종래 기술로서, 특허문헌 1에는 이하의 내용이 개시되어 있다. 비수전해질에 포함되는 비수용매는, 에틸렌카보네이트(EC)와, 프로필렌카보네이트(PC)와, γ -부티로락톤(BL)과, 비닐렌카보네이트, 비닐에틸렌카보네이트, 에틸렌설파이트, 페닐에틸렌카보네이트, 12-크라운-4 및 테트라에틸렌글리콜디메틸에테르로 이루어지는 군에서 선택되는 1종류 이상의 용매로 이루어지는 제4 성분을 포함하고, 상기 비수용매 전체에 대한 EC, PC, BL 및 상기 제4 성분의 비율(체적%)을 각각 x, y, z, p로 했을 때, $15 \leq x \leq 50$, $2 \leq y \leq 35$, $30 \leq z \leq 85$, $0 < p \leq 5$ 를 충족시키는 것을 특징으로 한다.

선행기술문헌

특허문헌

[0003] (특허문헌 0001) 일본국 특개2002-15771호 공보

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 특허문헌 1과 같이 제4 성분의 함유량이 적으면, 비수용매의 환원 분해 전위가 음극 활물질의 전지 반응 전위보다 커지고, 비수용매 중의 용매 분자가 우선적으로 리튬 이온에 배위한다. 그러므로, 리튬 이온에 배위하지 않는 음극 활물질에 대하여 불안정한 비수용매가 포함된다. 이때, 음극의 용량을 높이기 위해 음극 내의 음극 활물질의 함유량을 증가시키면, 음극 활물질의 총표면적이 커져, 음극 활물질에 대하여 불안정한 비수용매의 분해 반응이 촉진되기 때문에, 이차 전지 중의 음극의 용량이 저하할 가능성이 있다.

[0005] 본 발명은, 이차 전지 중의 음극의 용량을 향상시키는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 과제를 해결하기 위한 본 발명의 특징은, 예를 들면 이하와 같다.

[0007] 비수전해액 및 음극 활물질을 포함하는 음극으로서, 비수전해액의 환원 분해 전위는 상기 음극 활물질의 전지 반응 전위 이하이며, 음극에 있어서의 상기 음극 활물질의 함유량은 76wt% 이상인 음극.

[0008] 본 명세서에서는 본원의 우선권의 기초가 되는 일본국 특허출원 번호 2018-006896호의 개시 내용을 포함한다.

발명의 효과

[0009] 본 발명에 따라 이차 전지 중의 음극의 용량을 향상할 수 있다. 상기한 것 이외의 과제, 구성 및 효과는 이하의 실시형태의 설명에 의해 분명해진다.

도면의 간단한 설명

[0010] 도 1은 이차 전지의 단면도.

도 2는 실시예 및 비교예의 구성 및 결과.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0011] 이하, 도면 등을 이용하여, 본 발명의 실시형태에 대해서 설명한다. 이하의 설명은 본 발명의 내용의 구체예를 나타내는 것이며, 본 발명이 이들 설명에 한정되는 것이 아니고, 본 명세서에 개시되는 기술적 사상의 범위 내에 있어서 당업자에 의한 다양한 변경 및 수정이 가능하다. 또한, 본 발명을 설명하기 위한 모든 도면에 있어

서, 동일한 기능을 갖는 것은, 동일한 부호를 부여하고, 그 반복되는 설명은 생략할 경우가 있다.

- [0012] 본 명세서에 기재되는 「~」는, 그 전후에 기재되는 수치를 하한값 및 상한값으로서 포함하는 의미로 사용한다. 본 명세서에 단계적으로 기재되어 있는 수치 범위에 있어서, 하나의 수치 범위에서 기재된 상한값 또는 하한값은, 다른 단계적으로 기재되어 있는 상한값 또는 하한값으로 치환해도 된다. 본 명세서에 기재되는 수치 범위의 상한값 또는 하한값은, 실시예 중에 나타나 있는 값으로 치환해도 된다.
- [0013] 본 명세서에서는, 이차 전지로서 리튬 이온 이차 전지를 예로 하여 설명한다. 리튬 이온 이차 전지란, 전해질 중에 있어서의 전극에의 리튬 이온의 흡장·방출에 의해, 전기 에너지를 저장 또는 이용 가능하게 하는 전기 화학 디바이스이다. 이것은, 리튬 이온 전지, 비수전해액 이차 전지, 비수전해액 이차 전지의 다른 명칭으로 불리고 있으며, 어느 전지도 본 발명의 대상이다. 본 발명의 기술적 사상은, 나트륨 이온 이차 전지, 마그네슘 이온 이차 전지, 칼슘 이온 이차 전지, 아연 이차 전지, 알루미늄 이온 이차 전지 등에 대해서도 적용할 수 있다.
- [0014] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따른 이차 전지의 단면도이다. 도 1은 적층형의 이차 전지이며, 이차 전지(1000)는, 양극(100), 음극(200), 외장체(500) 및 절연층(300)을 갖는다. 외장체(500)는, 절연층(300), 양극(100), 음극(200)을 수용한다. 외장체(500)의 재료로서는, 알루미늄, 스테인리스강, 니켈 도금강 등, 비수전해액에 대하여 내식성이 있는 재료에서 선택할 수 있다. 본 발명은, 권회형(捲回型)의 이차 전지에도 적용할 수 있다.
- [0015] 이차 전지(1000) 내에서 양극(100), 절연층(300), 음극(200)으로 구성되는 전극체(400)가 적층되어 있다. 양극(100) 또는 음극(200)을 전극 또는 이차 전지용 전극이라고 할 경우가 있다. 양극(100), 음극(200), 또는 절연층(300)을 이차 전지용 시트라고 할 경우가 있다. 절연층(300) 및 양극(100) 또는 음극(200)이 일체 구조로 되어 있는 것을 반이차 전지라고 할 경우가 있다.
- [0016] 양극(100)은, 양극 집전체(120) 및 양극 합제층(110)을 갖는다. 양극 집전체(120)의 양면에 양극 합제층(110)이 형성되어 있다. 음극(200)은, 음극 집전체(220) 및 음극 합제층(210)을 갖는다. 음극 집전체(220)의 양면에 음극 합제층(210)이 형성되어 있다. 양극 합제층(110) 또는 음극 합제층(210)을 전극 합제층, 양극 집전체(120) 또는 음극 집전체(220)를 전극 집전체라고 할 경우가 있다.
- [0017] 양극 집전체(120)는 양극 탭부(130)를 갖는다. 음극 집전체(220)는 음극 탭부(230)를 갖는다. 양극 탭부(130) 또는 음극 탭부(230)를 전극 탭부라고 할 경우가 있다. 전극 탭부에는 전극 합제층이 형성되어 있지 않다. 단, 이차 전지(1000)의 성능에 악영향을 주지 않는 범위에서 전극 탭부에 전극 합제층을 형성해도 된다. 양극 탭부(130) 및 음극 탭부(230)는, 외장체(500)의 외부에 돌출해 있으며, 돌출한 복수의 양극 탭부(130)끼리, 복수의 음극 탭부(230)끼리, 예를 들면 초음파 접합 등으로 접합됨으로써, 이차 전지(1000) 내에서 병렬 접속이 형성된다. 본 발명은, 이차 전지(1000) 중에서 전기적인 직렬 접속을 구성시킨 바이폴라형의 이차 전지에도 적용할 수 있다.
- [0018] 양극 합제층(110)은, 양극 활물질, 양극 도전제, 양극 바인더를 갖는다. 음극 합제층(210)은, 음극 활물질, 음극 도전제, 음극 바인더를 갖는다. 비수전해액 양극 활물질 또는 음극 활물질을 전극 활물질, 양극 도전제 또는 음극 도전제를 전극 도전제, 양극 바인더 또는 음극 바인더를 전극 바인더라고 할 경우가 있다.
- [0019] <전극 도전제>
- [0020] 전극 도전제는, 전극 합제층의 도전성을 향상시킨다. 전극 도전제로서는, 케첸 블랙, 아세틸렌 블랙, 흑연 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다.
- [0021] <전극 바인더>
- [0022] 전극 바인더는, 전극 중의 전극 활물질이나 전극 도전제 등을 결합시킨다. 전극 바인더로서는, 스티렌-부타디엔 고무, 카르복시메틸셀룰로오스, 폴리불화비닐리덴(PVDF) 및 이들 혼합물 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다.
- [0023] <양극 활물질>
- [0024] 양성 전위를 나타내는 양극 활물질은, 충전 과정에 있어서 리튬 이온이 탈리하고, 방전 과정에 있어서 음극 활물질로부터 탈리한 리튬 이온이 삽입된다. 양극 활물질로서, 전이 금속을 포함하는 리튬 복합 산화물이 바람직하고, 구체예로서는, LiMO_2 , Li 과잉 조성의 $\text{Li}[\text{LiM}]_2\text{O}_2$, $\text{Li}_2\text{M}_2\text{O}_4$, LiMPO_4 , LiMVO_x , LiMBO_3 , Li_2MSiO_4 (단, $\text{M}=\text{Co}$,

Ni, Mn, Fe, Cr, Zn, Ta, Al, Mg, Cu, Cd, Mo, Nb, W, Ru 등을 적어도 1종류 이상 포함함)를 들 수 있다. 또한, 이들 재료에 있어서의 산소의 일부를 불소 등, 다른 원소로 치환해도 된다. 또한, 황, TiS_2 , MoS_2 , Mo_6S_8 , $TiSe_2$ 등의 칼코게나이드나, V_2O_5 등의 바나듐계 산화물, FeF_3 등의 할라이드, 폴리 음이온을 구성하는 $Fe(MoO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$, $Li_3Fe_2(PO_4)_3$ 등, 퀴논계 유기 결정 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 또한, 화학 조성에 있어서의 리튬이나 음이온량은 상기 정비(定比) 조성에서 벗어나 있어도 된다.

[0025] <양극 집전체(120)>

[0026] 양극 집전체(120)로서, 두께가 1~100 μ m인 알루미늄박, 두께가 10~100 μ m, 공경(孔徑) 0.1~10mm의 구멍을 갖는 알루미늄계 천공박(穿孔箔), 익스팬드 메탈, 발포 금속판, 스테인리스강, 티타늄 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0027] <음극 활물질>

[0028] 비(卑)의 전위를 나타내는 음극 활물질은, 방전 과정에 있어서 리튬 이온이 탈리하고, 충전 과정에 있어서 양극 합제층(110) 중의 양극 활물질로부터 탈리한 리튬 이온이 삽입된다. 음극 활물질로서, 탄소계 재료(흑연, 이(易)흑연화 탄소 재료, 비정질 탄소 재료, 유기 결정, 활성탄 등), 도전성 고분자 재료(폴리아센, 폴리파라페닐렌, 폴리아닐린, 폴리아세틸렌 등), 리튬 복합 산화물(티탄산리튬: $Li_4Ti_5O_{12}$ 나 Li_2TiO_4 등), 금속 리튬, 리튬과 합금화하는 금속(알루미늄, 실리콘, 주석 등을 적어도 1종류 이상 포함함)이나 이들 산화물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0029] <음극 집전체(220)>

[0030] 음극 집전체(220)로서, 두께가 1~100 μ m인 구리박, 두께가 1~100 μ m, 공경 0.1~10mm인 구리계 천공박, 익스팬드 메탈, 발포 금속판, 스테인리스강, 티타늄, 니켈 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.

[0031] <전극>

[0032] 전극 활물질, 전극 도전제, 전극 바인더 및 유기 용매를 혼합한 전극 슬러리를, 닥터 블레이드법, 디핑법, 스프레이법 등의 도공(塗工) 방법에 의해 전극 집전체에 부착시킴으로써 전극 합제층이 제작된다. 그 후, 유기 용매를 제거하기 위해 전극 합제층을 건조하고, 롤 프레스에 의해 전극 합제층을 가압 형성함으로써 전극이 제작된다.

[0033] 외장체(500)의 비어 있는 1번이나 주액공(注液孔)으로부터 이차 전지(1000)에 비수전해액을 주입하고, 전극 합제층의 세공(細孔)에 비수전해액을 충전시켜도 된다. 이 경우, 반고체 전해질에 포함되는 담지(擔持) 입자를 요하지 않고, 전극 합제층 중의 전극 활물질이나 전극 도전제 등의 입자가 담지 입자로서 기능하여, 그것들의 입자가 비수전해액을 유지한다. 전극 합제층의 세공에 비수전해액을 충전하는 다른 방법으로서, 반고체 전해질, 전극 활물질, 전극 도전제, 전극 바인더를 혼합한 슬러리를 조제하고, 조제한 슬러리를 전극 집전체 상에 함께 도포(塗布)하는 방법 등이 있다.

[0034] 전극 합제층의 두께는, 전극 활물질의 평균 입경 이상으로 하는 것이 바람직하다. 전극 합제층의 두께가 작으면, 인접하는 전극 활물질간의 전자 전도성이 악화할 가능성이 있다. 전극 활물질 분말 중에 전극 합제층의 두께 이상의 평균 입경을 갖는 조립(粗粒)이 있을 경우, 체 분급, 풍류 분급 등에 의해 조립을 미리 제거하여, 전극 합제층의 두께 이하의 입자로 하는 것이 바람직하다.

[0035] <절연층(300)>

[0036] 절연층(300)은, 양극(100)과 음극(200) 사이에 이온을 전달시키는 매체가 된다. 절연층(300)은 전자의 절연체로서도 기능하여, 양극(100)과 음극(200)의 단락(短絡)을 방지한다. 절연층(300)은, 세퍼레이터 또는 반고체 전해질층을 갖는다. 절연층(300)으로서, 세퍼레이터 또는 반고체 전해질층을 병용해도 된다.

[0037] <세퍼레이터>

[0038] 세퍼레이터로서, 다공질 시트를 사용할 수 있다. 다공질 시트로서, 셀룰로오스, 셀룰로오스의 변성체(카르복시 메틸셀룰로오스(CMC), 히드록시프로필셀룰로오스(HPC) 등), 폴리에틸렌(폴리프로필렌(PP), 프로필렌의 공중합체 등), 폴리에스테르(폴리에틸렌테레프탈레이트(PET), 폴리에틸렌나프탈레이트(PEN), 폴리부틸렌테레프탈레이트(PBT) 등), 폴리아크릴로니트릴(PAN), 폴리아라미드, 폴리아미드이미드, 폴리아미드 등의 수지, 글래스 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들 재료를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다. 세퍼레이터를 양

극(100) 또는 음극(200)보다 대면적(大面積)으로 함으로써, 양극(100)과 음극(200)의 단락을 방지할 수 있다.

- [0039] 세퍼레이터 입자, 세퍼레이터 바인더, 및 용제를 갖는 세퍼레이터 형성용 혼합물을 전극 합제층에 도포함으로써, 세퍼레이터를 형성해도 된다. 세퍼레이터 형성용 혼합물을 상기의 다공질 시트에 도포해도 된다.
- [0040] 세퍼레이터 입자로서, γ -알루미나(Al_2O_3), 실리카(SiO_2), 지르코니아(ZrO_2) 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들 재료를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다. 세퍼레이터 입자의 평균 입자경은, 세퍼레이터의 두께의 1/100~1/2로 하는 것이 바람직하다. 세퍼레이터 바인더로서, 폴리에틸렌(PE), PP, 폴리테트라플루오로에틸렌(PTFE), 폴리불화비닐리덴(PVDF), 비닐리덴플루오라이드(VDF)와 헥사플루오로프로필렌(HFP)의 공중합체(PVdF-HFP), 스티렌부타디엔 고무(SBR), 폴리알킨산, 폴리아크릴산 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다. 이들 재료를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다. 용제로서, N-메틸피롤리돈(NMP), 물 등을 들 수 있지만, 이들에 한정되지 않는다.
- [0041] 절연층(300)으로서 세퍼레이터를 사용할 경우, 외장체(500)의 비어 있는 1번이나 주액공으로부터 이차 전지(1000)에 비수전해액을 주입함으로써, 세퍼레이터 중에 비수전해액이 충전된다.
- [0042] <반고체 전해질층>
- [0043] 반고체 전해질층은, 반고체 전해질 바인더 및 반고체 전해질을 갖는다. 반고체 전해질은, 담지 입자 및 비수전해액을 갖는다. 반고체 전해질은, 담지 입자의 집합체에 의해 형성되는 세공을 갖고, 그 중에 비수전해액이 유지되고 있다. 반고체 전해질 중에 비수전해액이 유지됨으로써, 반고체 전해질은 리튬 이온을 투과시킨다. 절연층(300)으로서 반고체 전해질층을 사용하고, 전극 합제층에 비수전해액이 충전될 경우, 이차 전지(1000)에 비수전해액의 주입은 불필요해진다. 절연층(300)이 세퍼레이터를 가질 경우 등, 외장체(500)의 비어 있는 1번이나 주액공으로부터 이차 전지(1000)에 비수전해액을 주입해도 된다.
- [0044] <담지 입자>
- [0045] 담지 입자로서는, 전기 화학적 안정성의 관점에서, 절연성 입자이며 비수전해액에 불용(不溶)인 것이 바람직하다. 담지 입자로서, 예를 들면, SiO_2 입자, Al_2O_3 입자, 세리아(CeO_2) 입자, ZrO_2 입자 등의 산화물 무기 입자를 바람직하게 사용할 수 있다. 담지 입자로서 고체 전해질을 사용해도 된다. 고체 전해질로서는, 예를 들면, Li-La-Zr-O 등의 산화물계 고체 전해질이나 $Li_{10}Ge_2P_{12}S_{12}$ 등의 황화물계 고체 전해질 등의 무기계 고체 전해질의 입자를 들 수 있다.
- [0046] 비수전해액의 유지량은 담지 입자의 비표면적에 비례한다고 생각되기 때문에, 담지 입자의 일차 입자의 평균 입경은, 1nm~10 μ m가 바람직하다. 담지 입자의 일차 입자의 평균 입경이 크면, 담지 입자가 충분한 양의 비수전해액을 적절히 유지할 수 없어 반고체 전해질의 형성이 곤란해질 가능성이 있다. 또한, 담지 입자의 일차 입자의 평균 입경이 작으면, 담지 입자간의 표면간력이 커져 담지 입자끼리 응집하기 쉬워져, 반고체 전해질의 형성이 곤란해질 가능성이 있다. 담지 입자의 일차 입자의 평균 입경은, 1~50nm가 보다 바람직하고, 1~10nm가 더 바람직하다. 담지 입자의 일차 입자의 평균 입경은, 레이저 산란법을 이용한 공지(公知)의 입경 분포 측정 장치를 사용하여 측정할 수 있다.
- [0047] <비수전해액>
- [0048] 비수전해액은, 비수용매, 임의의 저점도 유기 용매, 임의의 음극 계면 안정화제를 갖는다. 비수용매는, 유기 용매, 이온 액체 또는 이온 액체와 유사한 성질을 나타내는 에테르계 용매 및 용매화 전해질염의 혼합물(착체)을 갖는다. 유기 용매, 이온 액체 또는 에테르계 용매를 주(主)용매라고 할 경우가 있다. 이온 액체란, 상온(常溫)에서 양이온과 음이온으로 해리(解離)하는 화합물로서, 액체의 상태를 유지하는 것이다. 이온 액체는, 이온성 액체, 저융점 용융염 혹은 상온 용융염이라고 할 경우가 있다. 비수용매는, 대기 중에서의 안정성이나 이차 전지 내에서의 내열성의 관점에서, 저휘발성, 구체적으로는 실온에 있어서의 증기압이 150Pa 이하인 것이 바람직하지만, 이것에 한정되지 않는다.
- [0049] 전극 합제층에 비수전해액이 포함되어 있을 경우, 전극 합제층 중의 비수전해액의 함유량은 20~40vol%인 것이 바람직하다. 비수전해액의 함유량이 적을 경우, 전극 합제층 내부에서의 이온 전도 경로가 충분히 형성되지 않아 레이트 특성이 저하할 가능성이 있다. 또한, 비수전해액의 함유량이 많을 경우, 전극 합제층으로부터 비수전해액이 누출될 가능성이 있는 것에 더해, 전극 활물질이 불충분해져 에너지 밀도의 저하를 초래할 가능성이

있다.

- [0050] 반고체 전해질층 중의 비수전해액의 함유량은 70~90vol%인 것이 바람직하다. 비수전해액의 함유량이 작을 경우, 전극과 반고체 전해질층과의 계면 저항이 증가할 가능성이 있다. 또한, 비수전해액의 함유량이 클 경우, 반고체 전해질층으로부터 비수전해액이 누출되어 버릴 가능성이 있다.
- [0051] 비수용매로서, 에틸렌카보네이트(EC), 부틸렌카보네이트(BC), 디메틸카보네이트(DMC), 디에틸카보네이트(DEC), 메틸에틸카보네이트(MEC) 등의 탄산에스테르, γ -부티로락톤, 포름아미드, 디메틸포름아미드 등을 들 수 있다. 이들 비수용매를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다.
- [0052] 이온 액체는 양이온 및 음이온으로 구성된다. 이온 액체로서는, 양이온종에 따라, 이미다졸륨계, 암모늄계, 피롤리디늄계, 피페리디늄계, 피리디늄계, 모르폴리늄계, 포스포늄계, 셀포늄계 등으로 분류된다. 이미다졸륨계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, 1-부틸-3-메틸이미다졸륨(BMI) 등의 알킬이미다졸륨 양이온 등이 있다. 암모늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, 테트라아밀암모늄 등 외에, N,N,N-트리메틸-N-프로필암모늄 등의 알킬암모늄 양이온이 있다. 피롤리디늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, N-메틸-N-프로필피롤리디늄(Py13)이나 1-부틸-1-메틸피롤리디늄 등의 알킬피롤리디늄 양이온 등이 있다. 피페리디늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, N-메틸-N-프로필피페리디늄(PP13)이나 1-부틸-1-메틸피페리디늄 등의 알킬피페리디늄 양이온 등이 있다. 피리디늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, 1-부틸피리디늄이나 1-부틸-4-메틸피리디늄 등의 알킬피리디늄 양이온 등이 있다. 모르폴리늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, 4-에틸-4-메틸모르폴리늄 등의 알킬모르폴리늄 등이 있다. 포스포늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, 테트라부틸포스포늄이나 트리부틸메틸포스포늄 등의 알킬포스포늄 양이온 등이 있다. 셀포늄계 이온 액체를 구성하는 양이온에는, 예를 들면, 트리메틸셀포늄이나 트리부틸셀포늄 등의 알킬셀포늄 양이온 등이 있다. 이들 양이온과 쌍이 되는 음이온으로서는, 예를 들면, 비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(TFSI), 비스(플루오로설포닐)이미드, 테트라플루오로보레이트(BF₄), 헥사플루오로포스파이트(PF₆), 비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드(BETI), 트리플루오로메탄설포네이트(트리플레이트), 아세테이트, 디메틸포스파이트, 디시아나미드, 트리플루오로(트리플루오로메틸)보레이트 등이 있다. 이들 이온 액체를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다.
- [0053] 비수용매 또는 이온 액체에 전해질염을 포함해도 된다. 전해질염으로서, 용매에 균일하게 분산할 수 있는 것을 사용할 수 있다. 양이온이 리튬, 상기 음이온으로 이루어지는 것을 리튬염으로서 사용할 수 있고, 예를 들면, 리튬비스(플루오로설포닐)이미드(LiFSI), 리튬비스(트리플루오로메탄설포닐)이미드(LiTFSI), 리튬비스(펜타플루오로에탄설포닐)이미드(LiBETI), 리튬테트라플루오로보레이트(LiBF₄), 리튬헥사플루오로포스파이트(LiPF₆), 리튬트리플레이트 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 이들 전해질염을 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다.
- [0054] 에테르계 용매는, 용매화 전해질염과 용매화 이온 액체를 구성한다. 에테르계 용매로서, 이온 액체와 유사한 성질을 나타내는 공지의 글라이머(R-O(CH₂CH₂O)_n-R'(R, R'는 포화 탄화수소, n은 정수)로 표시되는 대칭 글리콜디에테르의 총칭)을 이용할 수 있다. 이온 전도성의 관점에서, 테트라글라이머(테트라에틸렌디메틸글리콜, G4), 트리글라이머(트리에틸렌글리콜디메틸에테르, G3), 펜타글라이머(펜타에틸렌글리콜디메틸에테르, G5), 헥사글라이머(헥사에틸렌글리콜디메틸에테르, G6)을 바람직하게 사용할 수 있다. 또한, 에테르계 용매로서, 크라운에테르((-CH₂-CH₂-O)_n(n은 정수)로 표시되는 대환상(大環狀) 에테르의 총칭)를 이용할 수 있다. 구체적으로는, 12-크라운-4, 15-크라운-5, 18-크라운-6, 디벤조-18-크라운-6 등을 바람직하게 사용할 수 있지만, 이것에 한하지 않는다. 이들 에테르계 용매를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다. 용매화 전해질염과 착체 구조를 형성할 수 있는 점에서, 테트라글라이머, 트리글라이머를 사용하는 것이 바람직하다.
- [0055] 용매화 전해질염으로서, LiFSI, LiTFSI, LiBETI 등의 리튬염을 이용할 수 있지만, 이것에 한하지 않는다. 비수용매로서, 에테르계 용매 및 용매화 전해질염의 혼합물을 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다.
- [0056] 비수전해액에 있어서의 주용매의 중량 비율은 특별히 한정되지 않지만, 전지 안정성 및 고속 충방전의 관점에서 비수전해액 중의 용매의 총합에 접하는 주용매의 중량 비율은 30~70wt%, 특히 40~60wt%, 더욱이는 45~55wt%인 것이 바람직하다.
- [0057] <저점도 유기 용매>
- [0058] 저점도 유기 용매는, 비수전해액의 점도를 낮추고, 이온 전도율을 향상시킨다. 비수전해액의 내부 저항은 크기

때문에, 저점도 유기 용매를 첨가하여 비수전해액의 이온 전도율을 높임으로써, 비수전해액의 내부 저항을 낮출 수 있다.

[0059] 저점도 유기 용매는, 예를 들면 에테르계 용매 및 용매화 전해질염의 혼합물의 25℃에 있어서의 점도 140Pa·s 보다 점도가 작은 용매인 것이 바람직하지만, 이것에 한정되지 않는다. 저점도 유기 용매로서, 탄산프로필렌(PC), 인산트리메틸(TMP), 감마부틸락톤(GBL), 탄산에틸렌(EC), 인산트리에틸(TEP), 아인산트리스(2,2,2-트리플루오로에틸)(TFP), 메틸포스포산디메틸(DMMP) 등을 들 수 있지만, 이것에 한정되지 않는다. 이들 저점도 유기 용매를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다. 저점도 유기 용매에 상기의 전해질염을 용해시켜도 된다.

[0060] <용매 성분과 음극 활물질량>

[0061] 음극(200)의 용량을 향상시키기 위해 음극(200) 중의 흑연 등의 음극 활물질량을 늘리면, 음극(200) 중의 음극 활물질의 총표면적이 커진다. 비수전해액 중의 용매 성분에 따라서는, 음극 활물질 표면에서의 용매 성분의 환원 분해 반응이 음극 계면 안정화제의 환원 분해 반응보다 빨라져, 음극(200)의 용량이 저하할 가능성이 있다. 용매 성분이란, 비수용매 및 임의의 저점도 유기 용매를 합한 것을 말한다.

[0062] 그래서, 비수전해액의 환원 분해 전위를 음극 활물질의 전지 반응 전위보다도 낮게 함으로써, 음극 활물질량을 76wt% 이상, 88wt% 이상, 94wt% 이상과 같이, 음극(200) 중의 음극 활물질량을 증대시켰을 경우에도, 음극(200)의 용량저하를 억제할 수 있다. 비수전해액의 환원 분해 전위란, 용매 성분의 환원 분해 전위를 의미한다. 음극 활물질량은 라만 분광 측정 등으로 측정할 수 있다. 비수전해액의 환원 분해 전위, 음극 활물질의 전지 반응 전위는, 사이클릭볼타메트리 측정 등으로 측정할 수 있다. 비수전해액으로서 테트라글라임을 갖는 것이 바람직하다. 테트라글라임은, 리튬 이온에 대하여 환원 안정성이 우수한 배위 구조를 취하기 때문이다.

[0063] 음극 활물질이 흑연일 경우, 음극 활물질의 전지 반응 전위는 0.5V 이하가 되기 때문에, 비수전해액의 환원 분해 전위를 0.5V 이하로 하는 것이 바람직하다. 환원 분해 전위는 0.5V 이하가 되는 용매 성분으로서, 비수용매에 이온 액체가 포함될 경우, 이온 액체로서 Py13TFSI, PP13TFSI 등을 들 수 있다. 비수용매가 에테르계 용매와 저점도 유기 용매와의 혼합 용매일 경우에는, 비수전해액의 중량에 대한 저점도 유기 용매의 혼합비는 80wt%보다 작고, 바람직하게는 70wt% 이하, 더 바람직하게는 50wt% 이하인 것이 바람직하다. 비수전해액의 중량에 대한 저점도 유기 용매의 혼합비는 NMR 측정 등으로부터 정량화할 수 있다. 비수전해액이 음극 계면 안정제를 가질 경우, 저점도 유기 용매의 혼합비를 산출할 때의 비수전해액의 중량으로서 음극 계면 안정제는 제외하는 것으로 한다. 저점도 유기 용매로서 PC를 사용하는 것이 바람직하다. PC는, 에테르계 용매와 용매화 전해질염과의 착체 구조를 흐뜨리지 않기 때문에, 이차 전지의 내부 저항을 낮춰, 음극(200)의 용량을 향상할 수 있다.

[0064] <음극 계면 안정화제>

[0065] 비수전해액에 음극 계면 안정화제를 포함함으로써 이차 전지의 레이트 특성의 향상이나 전지 수명을 향상할 수 있다. 음극 계면 안정화제의 첨가량은, 비수전해액의 중량에 대하여 30wt% 이하, 특히 10wt% 이하가 바람직하다. 30wt% 이하이면, 음극 계면 안정화제를 도입해도 에테르계 용매와 용매화 전해질염과의 용매화 구조를 크게 흐뜨리지 않는다. 음극 계면 안정화제로서, 비닐렌카보네이트(VC), 플루오로에틸렌카보네이트(FEC) 등을 들 수 있지만, 이들에 한하지 않는다. 이들 음극 계면 안정화제를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다.

[0066] <반고체 전해질 바인더>

[0067] 반고체 전해질 바인더는, 불소계의 수지가 호적(好適)하게 사용된다. 불소계의 수지로서는, PVDF나 P(VdF-HFP)가 호적하게 사용된다. 이들 반고체 전해질 바인더를 단독 또는 복수 조합하여 사용해도 된다. PVDF나 P(VdF-HFP)를 사용함으로써, 절연층(300)과 전극 집전체의 밀착성이 향상하기 때문에, 전지 성능이 향상한다.

[0068] <반고체 전해질>

[0069] 비수전해액이 담지 입자에 담지 또는 유지됨으로써 반고체 전해질이 구성된다. 반고체 전해질의 제작 방법으로서, 비수전해액과 담지 입자를 특정한 체적 비율로 혼합하고, 메탄올 등의 유기 용매를 첨가·혼합하여, 반고체 전해질의 슬러리를 조합한 후, 슬러리를 살레에 펼쳐, 유기 용매를 유거(溜去)하여 반고체 전해질의 분말을 얻는 것 등을 들 수 있다.

[0070] <반고체 전해질층>

- [0071] 반고체 전해질층의 제작 방법으로서, 반고체 전해질의 분말을 성형 다이스 등으로 펠렛상으로 압축 성형하는 방법이나, 반고체 전해질 바인더를 반고체 전해질의 분말에 첨가·혼합하여, 시트화하는 방법, 주용매에 음극 계면 안정화제를 더한 혼합 용액을 준비하고, 이것과 담지 입자를 소정비로 혼합한 후, 추가로 반고체 전해질 바인더를 더하여 혼합하고, 프레스하여 시트를 얻는 방법 등이 있다. 반고체 전해질에 반고체 전해질 바인더의 분말을 첨가·혼합함으로써, 유연성이 높은 시트상의 반고체 전해질층을 제작할 수 있다. 또한, 반고체 전해질에, 분산 용매에 반고체 전해질 바인더를 용해시킨 결합제의 용액을 첨가·혼합하고, 분산 용매를 유거함으로써, 반고체 전해질층을 제작할 수 있다. 반고체 전해질층은, 전극 상에 도포 및 건조함으로써 제작해도 된다.
- [0072] [실시예]
- [0073] 이하, 실시예를 들어 본 발명을 더 구체적으로 설명하지만, 본 발명은 이들 실시예에 한정되는 것이 아니다.
- [0074] <실시예 1>
- [0075] <반고체 전해질>
- [0076] G4와 LiTFSI가 몰비로 1:1이 되도록, 칭량하여 비커에 투입하고, 균일 용매가 될 때까지 혼합하여 리튬글라이믹 착체를 제작했다. 제작한 리튬글라이믹 착체에, 음극 계면 안정화제로서 VC의 중량이 리튬글라이믹 착체에 대하여 3wt%가 되도록 칭량하여 혼합 용매(비수전해액)를 제작했다. 혼합 용매와, 입자경 7nm의 흠드 실리카 나노 입자가 체적비 80:20이 되도록 칭량하고, 또한, 메탄올의 체적이 혼합 용매의 2배가 되는 양을 칭량하여, 교반자와 함께 비커에 투입하고, 스티러를 사용하여 600rpm으로 교반하여 균일한 혼합물을 얻었다. 이 혼합물을, 가지 모양 플라스크에 투입하고, 이베이퍼레이터를 사용하여, 100mbar, 60℃에서 3시간 걸쳐 건조했다. 건조 후 분말을, 100 μ m 메쉬의 체로 걸러 분말상의 반고체 전해질을 얻었다.
- [0077] <절연층(300)>
- [0078] 반고체 전해질의 분말과 PTFE가, 중량비 95:5가 되도록, 각각 칭량하여 유발(乳鉢)에 투입하고, 균일 혼합했다. 이 혼합물을, PTFE 시트를 개재하여 유압 프레스기에 세트하고, 400kgf / cm²로 프레스했다. 또한, 갭을 500으로 설정한 롤 프레스기로 압연하여, 두께 200 μ m의 시트상의 절연층(300)을 제작했다. 이것을 직경 16mm로 편칭하여, 고체 전해질로서 사용했다.
- [0079] <양극(100)>
- [0080] 양극(100)은, 금속 리튬박을, 직경 13mm로 편칭하여 사용했다.
- [0081] <음극(200)>
- [0082] 음극 활물질로서 흑연을 사용했다. 음극 도전제로서 아세틸렌 블랙을, 음극 바인더로서 N-메틸피롤리돈에 용해시킨 PVDF를 사용했다. 이들을 중량비가 88:2:10이 되도록 칭량하여 혼합하고, 음극 슬러리로 했다. 이것을 음극 집전체(220)인 스테인리스박 상에 도포하고, 80℃에서 2시간 건조하여 N-메틸피롤리돈을 제거하고, 음극(200)을 얻었다. 음극(200)을, 직경 13mm로 편칭하고, 일축 프레스함으로써, 양면 도공량 16.5mg / cm², 밀도 1.6g / cm³로 하는 음극(200)을 얻었다.
- [0083] <리튬 이온 이차 전지>
- [0084] 음극(200), 절연층(300), 직경 13mm로 편칭한 양극(100)을 적층하고, 2032형 코인 셀에 봉입하여 리튬 이온 이차 전지로 했다.
- [0085] <충전 용량>
- [0086] 측정 전압 범위는 2.7~4.2V로 하고, 충전은 정전류-정저전압 모드이고, 방전은 정전류 모드이며 리튬 이온 이차 전지를 동작시켜, 리튬 이온 이차 전지를 평가했다. 전류 밀도 120 μ A / cm²로 충방전하여 음극(200)의 충전 용량을 평가했다. 충전 용량이란, 리튬 이온이 음극(200) 중의 흑연 내에서 탈리하는 반응이다. 충전 용량은, 음극(200)에 포함되는 흑연 중량에 대하여 규격화했다.
- [0087] <음극 체적 용량>
- [0088] 전지 평가로 얻어진 용량을, 음극 합제층(210)의 체적으로 규격화하여 음극 체적 용량을 환산했다. 음극 체적은, 계측한 음극 합제층(210)의 두께와, 편칭한 전극 직경으로부터 계산했다.

- [0089] <실시에 2~13>
- [0090] 비수전해액 중의 주용매 및 저점도 유기 용매의 혼합 중량비 등을 도 2와 같이 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 했다.
- [0091] <비교예 1~8>
- [0092] 비수전해액 중의 주용매 및 저점도 유기 용매의 혼합 중량비 등을 도 2와 같이 한 것 이외는 실시예 1과 마찬가지로 했다.
- [0093] <결과와 고찰>
- [0094] 리튬글라임 착체 및 저점도 유기 용매로서 PC가 혼합된 비수용매를 사용하여, PC의 중량비가 크고, 음극 활물질량비가 큰 비교예 1과 비교예 2에서는, 충전 용량이 83mAh/g 이하, 음극 체적 용량이 130mAh/cm³ 이하였다. 이에 대하여, 상대적으로 저점도 유기 용매의 중량비가 작은 실시예 1~9에서는, 음극 활물질량비에 의하지 않고, 충전 용량이 335mAh/g 이상, 음극 체적 용량 440mAh/cm³ 이상으로 큰 값이었다.
- [0095] PC의 혼합비가 큰 비수전해액에서는, PC가 리튬 이온에 배위하여 안정된 리튬글라임 착체 구조를 흐뜨리고, 흑연에 대하여 불안정한 유리(遊離) 글라임 용매 분자가 생겨 안정성이 저하한 것이 생각된다. 실제로, 비교예의 전지에 있어서, 리튬 이온이 흑연 중에 삽입되는 반응인 방전 중, 비수전해액의 환원 분해 전위가 0.75V 부근에 부반응에 유래한다고 생각되는 플래토우가 출현했다. 한편, 이러한 플래토우는 실시예의 전지에서는 보이지 않고, 실시예에 있어서의 흑연 표면에서의 비수전해액의 환원 분해 전위는, 흑연의 전지 반응이 개시되는 0.5V(흑연의 전지 반응 전위) 이하임을 알 수 있었다.
- [0096] 또한, 전극 도공량을 16.5mAh/g으로 일정해지도록 음극(200)을 제작하고 있기 때문에, 음극 활물질량비가 클수록, 음극(200) 내의 음극 활물질의 총표면적이 커진다. 음극 활물질량비가 클수록, 충전 용량, 음극 체적 용량 모두 작아졌기 때문에, 음극 활물질의 총표면적이 큰 음극(200)에서는, 비수전해액의 분해 반응이 보다 촉진된 것을 시사하고 있다.
- [0097] 실시예 11~13과 같이, 비수전해액의 주용매로서 흑연에 대하여 안정된 Py13TFSI를 선택했을 경우, 음극 활물질량비에 의하지 않고, 충전 용량은 374mAh/g 이상, 음극 체적 용량은 503mAh/g 이상이며, 충전 반응 중, 전지 반응 이외의 플래토우는 출현하지 않았다. 이에 대하여, 비교예 3~7과 같이, 비수전해액의 주용매로서 흑연 표면에서의 비수전해액의 환원 분해 전위가 0.8V인 EMITFSI나, 비수전해액의 환원 분해 전위가 0.7V인 DEMETFSI를 사용했을 경우, 충전 용량은 183mAh/g 이하, 음극 체적 용량은 258mAh/g 이하이며, 각각의 환원 분해 전위에서, 주용매의 흑연 표면에서의 분해 반응이라고 생각되는 플래토우가 출현했다. 음극 활물질량비가 클수록 충전 용량, 음극 체적 용량이 작아진다는 경향이 보였기 때문에, G4를 주용매로 한 실시예와 마찬가지로, 표면적이 큰 음극(200) 표면에서는, 주용매의 분해 반응이 촉진되어 용량 저하로 이어지고 있는 것이 시사되었다.
- [0098] 이상으로부터, 음극(200)의 용량을 높이기 위해서는, 비수전해액에, 환원 분해 전위가 음극 활물질의 전지 반응 전위 이하인 용매 성분을 포함하는 것이 바람직하다. 즉, 저점도 유기 용매로서 PC 등을 이용했을 경우, PC의 혼합 중량비를 비수전해액의 총중량에 대하여 80wt%보다 작고, 특히 70wt% 이하, 더욱이는 50wt% 이하로 하는 것이 바람직하다. 또한, 주용매로서 Py13TFSI를 이용했을 경우, 음극(200)과 절연층(300)과의 계면에서의 환원 안정성이 도모되어 음극(200)의 용량을 향상할 수 있다. 반응 전위가 높은 양극 활물질과 조합하여, 전지로서의 용량을 높이기 위해서는, 이들 주용매를 포함하는 비수전해액을 사용하고, 음극(200)의 체적 용량이 440mAh/cm³ 이상이 되는 음극 활물질의 중량비를 84wt% 이상, 특히, 음극(200)의 체적 용량이 490mAh/cm³ 이상이 되는, 음극 활물질의 중량비를 88wt% 이상으로 하는 것이 바람직하다.

부호의 설명

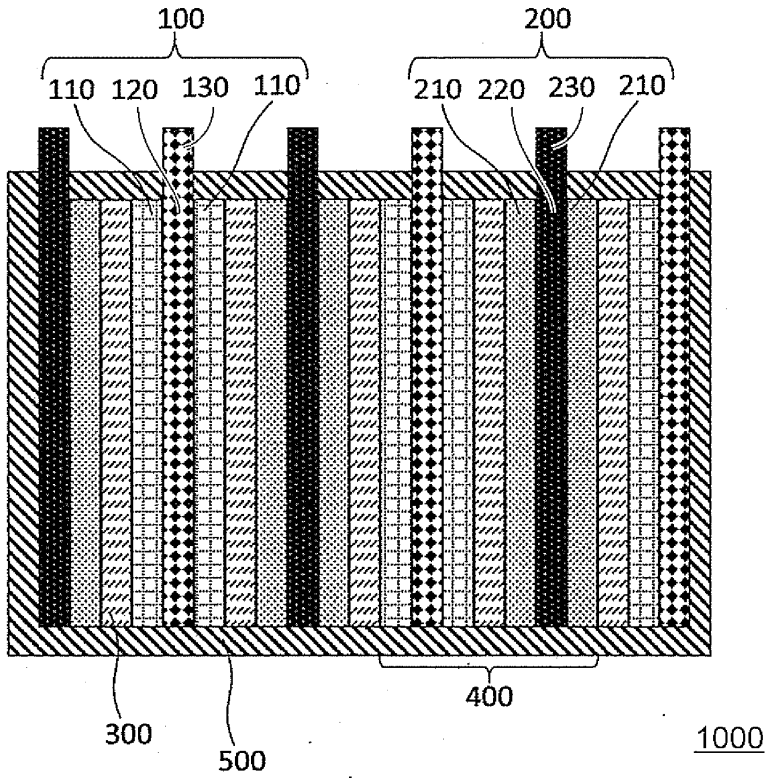
- [0099] 100: 양극 110: 양극 합제층
- 120: 양극 집전체 130: 양극 탭부
- 200: 음극 210: 음극 합제층
- 220: 음극 집전체 230: 음극 탭부
- 300: 절연층 400: 전극체

500: 외장체 1000: 이차 전지

본 명세서에서 인용한 모든 간행물, 특허 및 특허출원은 그대로 인용에 따라 본 명세서에 편입되는 것으로 한다.

도면

도면1



도면2

예	주용매 (A)	니염 (B)	A에 대한 B 농도 (mol/cm ³)	저점도 유기 용매 (C)	혼합 용량비 (A+B:C)	음극 계면 안정제 (D)	비수 전해액의 환원 분해 전위	음극 활물질량 비 (중량%)	음극 도전재량 비 (중량%)	음극 바인더량 비 (중량%)	총진 용량 (mAh/g)	음극 체적 용량 (mAh/cm ³)
실시예 1	G4	LiTFSI	2.8	무	-	VC	≤0.5V	88	2	10	350	490
실시예 2	G4	LiTFSI	2.8	PC	55.5:44.5	VC	≤0.5V	88	2	10	372	524
실시예 3	G4	LiTFSI	2.8	PC	30:70	VC	≤0.5V	88	2	10	358	504
실시예 4	G4	LiTFSI	2.8	TMP	53.8:46.2	VC	≤0.5V	88	2	10	348	490
실시예 5	G4	LiTFSI	2.8	TEP	57.0:43.0	VC	≤0.5V	88	2	10	362	51
실시예 6	G4	LiTFSI	2.8	PC	55.5:44.5	VC	≤0.5V	76	12	12	362	440
실시예 7	G4	LiTFSI	2.8	PC	55.5:44.5	VC	≤0.5V	84	6	10	373	501
실시예 8	G4	LiTFSI	2.8	PC	55.5:44.5	VC	≤0.5V	94	4	2	371	568
실시예 9	G4	LiTFSI	2.8	PC	55.5:44.5	VC	≤0.5V	98	2	0	335	525
실시예 10	G4	LiTFSI	2.8	PC	30:70	VC	≤0.5V	98	2	0	342	536
실시예 11	Py13TFSI	LiTFSI	1	무	-	VC	≤0.5V	84	6	10	374	503
실시예 12	Py13TFSI	LiTFSI	1	무	-	VC	≤0.5V	88	2	10	380	535
실시예 13	Py13TFSI	LiTFSI	1	무	-	VC	≤0.5V	98	2	0	388	608
비교예 1	G4	LiTFSI	2.8	PC	20:80	VC	0.75V	98	2	0	83	130
비교예 2	G4	LiTFSI	2.8	PC	5:95	VC	0.75V	98	2	0	0	0
비교예 3	EMITFSI	LiTFSI	1	무	-	VC	0.8V	88	2	10	77	108
비교예 4	EMITFSI	LiTFSI	1	무	-	VC	0.8V	98	2	0	17	27
비교예 5	DEMETFSI	LiTFSI	0.64	무	-	VC	0.7V	84	6	10	176	237
비교예 6	DEMETFSI	LiTFSI	0.64	무	-	VC	0.7V	88	2	10	183	258
비교예 7	DEMETFSI	LiTFSI	0.64	무	-	VC	0.7V	98	2	0	17	27