(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0006202
(43) 공개일자 2018년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/0562 (2010.01) *H01M 10/0585* (2010.01)
H01M 10/42 (2014.01) *H01M 4/13* (2010.01)
(52) CPC특허분류
H01M 10/0562 (2013.01)
H01M 10/0585 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0087037
(22) 출원일자 2016년07월08일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
주식회사 엘지화학
서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
임성윤
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
권지윤
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정순성

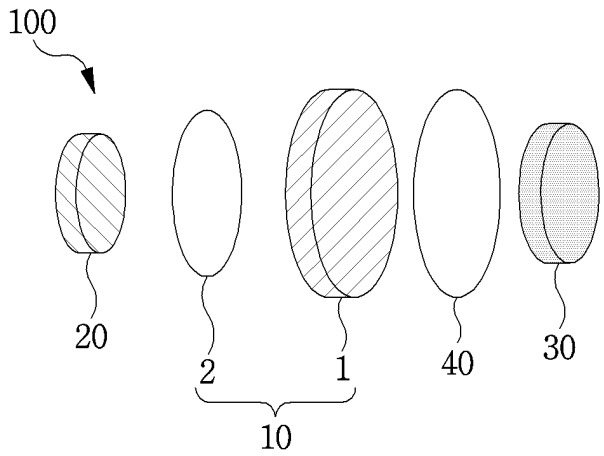
전체 청구항 수 : 총 21 항

(54) 발명의 명칭 **다층 전해질 셀, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 및 이의 제조 방법**

(57) 요 약

본 발명은 다층 전해질 셀, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 및 이의 제조 방법에 관한 기술로, 보다 상세하게는, 다공성 구조 베이스에 이온성 액체가 포함되는 세라믹 고체 전해질 및 액체 전해질이 포함된 폴리머 코팅층을 적층함으로써, 전해질이 다층으로 구성된 다층 전해질 셀, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
H01M 10/4235 (2013.01)
H01M 4/13 (2013.01)
Y02E 60/122 (2013.01)
Y02P 70/54 (2015.11)
(72) 발명자
김석구
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
하회진
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원
김영식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술대학교
최현지
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술대학교
김재광
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술대학교
허성우
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술대학교

명 세 서

청구범위

청구항 1

세라믹 고체 전해질;

상기 세라믹 고체 전해질 일 측에 위치하는 양극;

상기 세라믹 고체 전해질 타 측에 위치하는 음극; 및

상기 세라믹 고체 전해질과 상기 음극 사이에 형성되는 폴리머 코팅층;을 포함하고,

그리고, 상기 세라믹 고체 전해질은 다공성 구조 베이스에 이온성 액체가 포함되는 것을 특징으로 하는,

다층 전해질 셀.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다공성 구조 베이스는,

$LiTiO_3$(LLTO), $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$(LTAP), $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO) 및 $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_xSi_y(PO_4)_{3-y}$(여기서, $0<x<1$, $0<y<1$)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 무기 세라믹과 테플론계 바인더를 포함하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)인 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 이온성 액체는,

1-Ethyl-3-methyl imidazolium, 1-Butyl-3-methyl imidazolium, 1-Butyl-1-methyl pyrrolidinium, 1-Methyl-1-proply piperidinium, bis (trifluoromethylsulfonyl) imide(TFSI) 및 trifluoromethanesulfonate 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양극은,

$xLi_2MnP_{3+(1-x)}LiMO_2$(여기서, $0<x<0.5$, M=Ni, Co, Mn), $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$ 및 Li_2CoPO_4F 중 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 폴리머 코팅층은,

폴리머 고분자, 액체 전해질, 리튬염 및 개시제 중 어느 하나 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 폴리머 고분자는 ETPTA(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), PEO(poly ethylene oxide), PAN(polyacrylonitrile), PVDF(poly vinylidene fluoride) 및 PMMA(poly methyl methacrylate) 중 어느 하나를 포함하고, 상기 액체 전해질은 에테르계 액체 전해질 및 카보네이트계 액체 전해질 중 어느 하나를 포함하고, 상기 리튬염은 LiPFSi, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$ 및 $Li(CF_3SO_2)2N$ 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 개시제는 2-히드록시(Hydroxy)-2-메틸 프로피오페논(Methyl Propiophenone)을 포함하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항의 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지.

청구항 9

(a) 음극 상부에 폴리머 코팅층을 형성하는 단계;

(b) 양극 상부에 세라믹 고체 전해질을 적층하는 단계; 및

(c) 상기 세라믹 고체 전해질과 상기 음극 사이에 폴리머 코팅층이 위치하도록 상기 세라믹 고체 전해질과 상기 음극을 적층하는 단계;를 포함하는,

다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 (a) 단계는,

(a1) 폴리머 고분자, 액체 전해질, 리튬염 및 개시제 중 어느 하나 이상을 혼합하여 폴리머 코팅액을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,

다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 (a1) 단계는,

상기 폴리머 고분자, 상기 액체 전해질 및 상기 리튬염을 혼합하여 전해질 혼합액을 제조하는 단계; 및

상기 전해질 혼합액에 상기 개시제를 혼합하여 코팅액을 제조하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,

다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 (a1) 단계는,

상기 폴리머 고분자는 40 내지 60 중량%, 상기 액체 전해질은 20 내지 40 중량% 및 상기 리튬염은 5 내지 20 중량%의 비율로 혼합하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 (a1) 단계는,

상기 개시제는 상기 전해질 혼합액 중량의 0.5 내지 1.5%의 중량 비로 혼합하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

청구항 14

제9항에 있어서,

상기 (b) 단계는,

(b1) 다공성 구조 베이스를 제조하는 단계;

(b2) 상기 다공성 구조 베이스에 이온성 액체를 함침시켜 세라믹 고체 전해질을 제조하는 단계; 및

(b3) 세라믹 고체 전해질을 양극 상부에 적층하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,

다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 (b1) 단계는,

세라믹 전구체를 열처리하여 세라믹 분말을 합성하는 단계;

상기 세라믹 분말, 전구체 및 바인더 중 어느 하나 이상을 습식 혼합하여 혼합액을 제조하는 단계;

상기 혼합액을 분무 건조하여 혼합 분말을 생성하는 단계;

상기 혼합 분말을 압축하는 단계; 및

상기 혼합 분말을 열처리하여 다공성 구조 베이스를 형성하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는,

다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 세라믹 분말을 합성하는 단계는,

700 내지 900℃ 온도에서 상기 세라믹 전구체를 열처리하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

상기 혼합액을 제조하는 단계는,

볼 밀, 로드 밀, 진동식 밀, 원심 충격 밀, 비드 밀 및 마멸(attrition) 밀 중 어느 하나를 이용하여 15시간 내지 25시간 동안 혼합하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

청구항 18

제15항에 있어서,

상기 혼합 분말을 생성하는 단계는,

100 내지 200℃의 온도에서 분무 건조하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

청구항 19

제15항에 있어서,

상기 혼합 분말을 압축하는 단계는,

상기 혼합 분말 및 분말 전구체를 혼합하여 압축하는 단계; 및

압축된 상기 혼합 분말 및 상기 분말 전구체를 냉간 등방압에 의해 압축하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 혼합 분말 및 상기 분말 전구체를 혼합하여 압축하는 단계는,

20 내지 50 MPa의 압력으로 압축하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 압축된 상기 혼합 분말 및 상기 분말 전구체를 냉간 등방압에 의해 압축하는 단계는,

1500 내지 2500kg/㎠의 압력으로 압축하는 것을 특징으로 하는, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다층 전해질 셀, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 및 이의 제조 방법에 관한 기술로, 보다 상세

하게는, 다공성 구조 베이스에 이온성 액체가 포함되는 세라믹 고체 전해질 및 액체 전해질이 포함된 폴리머 코팅층을 적층함으로써, 전해질이 다층으로 구성된 다층 전해질 셀, 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 최근 노트북, 핸드폰 등 휴대용 전자 기기의 사용이 급격히 증가함에 따라 이들 기기에 전원을 공급하기 위한 이차전지 기술 또한 많은 관심을 받고 있다. 이들 기기의 성능이 발달하면서 전력 소비량 또한 증가하게 되었고, 그에 따라 고용량, 고전압의 배터리에 대한 필요성 또한 대두되고 있다. 따라서 기존 이차전지의 단점을 보완하고 고성능, 고효율의 배터리를 설계하기 위한 많은 공학자들의 노력을 바탕으로 이차전지의 성능이 상당수준 향상되었으나, 여전히 많은 한계점을 드러내고 있는 것이 현실이다.

[0004] 리튬이온 이차전지의 구조는 음극 활물질, 양극 활물질 및 전해액의 3대 요소로 되어 있다. 리튬 이온이 양극으로부터 음극으로, 음극으로부터 양극으로 이동함으로써 전지 작용이 진행된다.

[0005] 전해질 부분은 리튬이온 전도체로만 기능한다. 널리 사용되고 있는 리튬이온 이차전지에서는 비 양성자(proton)성 유기용매에 리튬염을 용해시킨 전해질 용액이 사용되고 있다.

[0006] 그러나, 액체 전해질은 높은 이온 전도도를 나타낸다는 장점을 가지고 있으나, 기본적으로 산 용액으로서 환경적으로 바람직하지 못하며 누액에 따른 위험성을 내포하고 있다. 또한, 음극 전해질과 양극 전해질이 분리되지 않아 전기화학적으로 안전하지 않고, 반 전지 테스트(half cell test)가 불가능한 문제점이 있다.

[0007] 따라서, 액체 전해질의 문제점을 극복하기 위하여 고체 전해질에 대한 연구가 활발해 졌으나, 종래 고체 전해질은 전극과 고체 전해질 간의 점 접촉으로 인하여 계면 저항이 높고 이온전도도가 낮은 문제점이 있다.

[0008] 아울러, 전기자동차 및 전력 저장 등의 시장선점을 위해서는 리튬 이온전지의 고전압 및 고용량화 전지 기술이 반드시 확보되어야 하며 이를 위해서는 고전압 양극 개발이 필수적이다.

[0009] 그러나, 종래 이차 전지의 경우, 양극 및 음극 모두를 안정시킬 수 있기 위해 동일한 조성물로 이루어진 양극 및 음극 전해질이 포함됨으로써, 리튬 이차 전지에 사용할 수 있는 양극 활물질의 범위가 한정적이고, 고전압 양극을 사용할 수 없는 문제점이 있다.

[0010] 또한, 종래 리튬 이차 전지는 동일한 조성물의 양극 및 음극 전해질을 사용함으로써, 전해질로 인한 부가적인 문제점 및 양극의 특성을 극대화할 수 없어 고전압 양극의 정확한 특성을 파악할 수 없는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0012] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1422908호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 상기와 같은 문제점을 해결하기 위하여 음극 전해질을 포함하는 폴리머 코팅층을 음극 표면에 형성시키고, 양극 전해질이 포함된 세라믹 고체 전해질을 양극과 접합시킴으로써, 각 전극 전해질이 물리적으로 분리된 다층 전해질 셀을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0014] 또한, 세라믹 고체 전해질과 폴리머 코팅층이 물리적으로 분리됨으로써, 양극 물질이 음극에 침투되는 것을 방지하고, 고전압/고용량 양극 활물질의 정확한 특성 파악이 용이하며, 고전압/고용량 양극 전해질을 포함할 수 있는 다층 전해질 셀을 제공하는데 그 목적이 있다.

[0015] 그리고, 세라믹 고체 전해질에 양극 전해질이 포함됨으로써, 양극과 세라믹 고체 전해질 사이 고분자 전해질층의 생략이 가능하고, 두께가 얇고 상대적으로 제조 단가가 저렴하여 경제적인 다층 전해질 셀을 제공하는데 그

목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명의 실시예에 따른 다층 전해질 셀은, 세라믹 고체 전해질, 상기 세라믹 고체 전해질 일 측에 위치하는 양극, 상기 세라믹 고체 전해질 타 측에 위치하는 음극 및 상기 세라믹 고체 전해질과 상기 음극 사이에 형성되는 폴리머 코팅층을 포함하고, 그리고, 상기 세라믹 고체 전해질은 다공성 구조 베이스에 이온성 액체가 포함할 수 있다.

[0018] 바람직하게는, 상기 다공성 구조 베이스는, $LiTiO_3$(LLTO), $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$(LTAP), $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO) 및 $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_xSi_y(PO_4)_{3-y}$(여기서, 0<x<1, 0<y<1)로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 무기 세라믹과 테플론계 바인더를 포함할 수 있다.

[0019] 바람직하게는, 상기 바인더는 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVDF)일 수 있다.

[0020] 바람직하게는, 상기 이온성 액체는, 1-Ethyl-3-methyl imidazolium, 1-Butyl-3-methyl imidazolium, 1-Butyl-1-methyl pyrrolidinium, 1-Methyl-1-proply piperidinium, bis (trifluoromethylsulfonyl) imide(TFSI) 및 trifluoromethanesulfonate 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0021] 바람직하게는, 상기 양극은, $xLi_2MnP_{3+(1-x)}LiMO_2$(여기서, 0<x<0.5, M=Ni, Co, Mn), $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$ 및 Li_2CoPO_4F 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0022] 바람직하게는, 상기 폴리머 코팅층은, 폴리머 고분자, 액체 전해질, 리튬염 및 개시제 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0023] 바람직하게는, 상기 폴리머 고분자는 ETPTA(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), PEO(poly ethylene oxide), PAN(polyacrylonitrile), PVDF(poly vinylidene fluoride) 및 PMMA(poly methyl methacrylate) 중 어느 하나를 포함하고, 상기 액체 전해질은 에테르계 액체 전해질 및 카보네이트계 액체 전해질 중 어느 하나를 포함하고, 상기 리튬염은 LiPFSi, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$ 및 $Li(CF_3SO_2)2N$ 중 어느 하나 이상을 포함하고, 상기 개시제는 2-히드록시(Hydroxy)-2-메틸 프로피오페논(Methyl Propiophenone)을 포함할 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법은, (a) 음극 상부에 폴리머 코팅층을 형성하는 단계; (b) 양극 상부에 세라믹 고체 전해질을 적층하는 단계; 및 (c) 상기 세라믹 고체 전해질과 상기 음극 사이에 폴리머 코팅층이 위치하도록 상기 세라믹 고체 전해질과 상기 음극을 적층하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0025] 바람직하게는, 상기 (a) 단계는, (a1) 폴리머 고분자, 액체 전해질, 리튬염 및 개시제 중 어느 하나 이상을 혼합하여 폴리머 코팅액을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0026] 바람직하게는, 상기 (a1) 단계는, 상기 폴리머 고분자, 상기 액체 전해질 및 상기 리튬염을 혼합하여 전해질 혼합액을 제조하는 단계; 및 상기 전해질 혼합액에 상기 개시제를 혼합하여 코팅액을 제조하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0027] 바람직하게는, 상기 (a1) 단계는, 상기 폴리머 고분자는 40 내지 60 중량%, 상기 액체 전해질은 20 내지 40 중량% 및 상기 리튬염은 5 내지 20 중량%의 비율로 혼합할 수 있다.

[0028] 바람직하게는, 상기 (a1) 단계는, 상기 개시제는 상기 전해질 혼합액 중량의 0.5 내지 1.5%의 중량비로 혼합할 수 있다.

[0029] 바람직하게는, 상기 (b) 단계는, (b1) 다공성 구조 베이스를 제조하는 단계; (b2) 상기 다공성 구조 베이스에 이온성 액체를 함침시켜 세라믹 고체 전해질을 제조하는 단계; 및 (b3) 세라믹 고체 전해질을 양극 상부에 적층하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0030] 바람직하게는, 상기 (b1) 단계는, 세라믹 전구체를 열처리하여 세라믹 분말을 합성하는 단계; 상기 세라믹 분말, 전구체 및 바인더 중 어느 하나 이상을 습식 혼합하여 혼합액을 제조하는 단계; 상기 혼합액을 분무 건조하여 혼합 분말을 생성하는 단계; 상기 혼합 분말을 압축하는 단계; 및 상기 혼합 분말을 열처리하여 다공성 구

조 베이스를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0031] 바람직하게는, 상기 세라믹 분말을 합성하는 단계는, 700 내지 900℃ 온도에서 상기 세라믹 전구체를 열처리할 수 있다.

[0032] 바람직하게는, 상기 혼합액을 제조하는 단계는, 볼 밀, 로드 밀, 진동식 밀, 원심 충격 밀, 비드 밀 및 마멸(attrition) 밀 중 어느 하나를 이용하여 15시간 내지 25시간 동안 혼합할 수 있다.

[0033] 바람직하게는, 상기 혼합 분말을 생성하는 단계는, 100 내지 200℃의 온도에서 분무 건조할 수 있다.

[0034] 바람직하게는, 상기 혼합 분말을 압축하는 단계는, 상기 혼합 분말 및 분말 전구체를 혼합하여 압축하는 단계; 및 압축된 상기 혼합 분말 및 상기 분말 전구체를 냉간 등방압에 의해 압축하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0035] 바람직하게는, 상기 혼합 분말 및 상기 분말 전구체를 혼합하여 압축하는 단계는, 20 내지 50 MPa의 압력으로 압축할 수 있다.

[0036] 바람직하게는, 상기 압축된 상기 혼합 분말 및 상기 분말 전구체를 냉간 등방압에 의해 압축하는 단계는, 1500 내지 2500kg/㎠의 압력으로 압축할 수 있다.

발명의 효과

[0038] 전술한 본 발명의 과제 해결 수단에 의하면, 다공성 구조 베이스에 이온성 액체를 함침시킴으로써, 세라믹 고체 전해질과 양극 사이 계면저항을 감소시키고, 이온전도도를 증가시키는 효과가 있다.

[0039] 또한, 세라믹 고체 전해질 일 측에 폴리머 코팅층이 적층되어 다층 전해질을 형성함으로써, 양극과 세라믹 고체 전해질을 포함하는 양극부, 음극과 폴리머 코팅층을 포함하는 음극부로 분리 가능하고, 양극의 특성을 파악하는데 전해질로 인한 부가적인 문제점을 최소화 할 수 있는 효과가 있다.

[0040] 아울러, 양극부와 음극부를 물리적으로 분리시킴으로써, 각 전극 활물질이 영향을 미치지 않아 각 전극에 적합한 전해질을 선택적으로 사용할 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0042] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 전해질 셀을 나타내는 분해도이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 전해질 셀을 개략적으로 나타내는 단면도이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법을 도식화한 도면이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법 순서도이다.

도 5는 세라믹 분말과 전구체의 비율에 따른 세라믹 고체 전해질의 SEM분석 사진이다.

도 6은 상기 본 발명에 의해 제조된 다공성 세라믹 고체 전해질을 포함하는 다층 전해질 셀과 기공이 없는 세라믹 고체 전해질을 포함하는 다층 전해질 셀의 성능 비교 실험 결과이다.

도 7은 액체 전해질, 세라믹 고체 전해질, 다공성 세라믹 고체 전해질에 따른 고전압 양극 성능 비교 실험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0043] 본 발명을 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하면 다음과 같다. 여기서, 반복되는 설명, 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있는 공지 기능 및 구성에 대한 상세한 설명은 생략한다. 본 발명의 실시형태는 당 업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 완전하게 설명하기 위해서 제공되는 것이다. 따라서, 도면에서의 요소들의 형상 및 크기 등은 보다 명확한 설명을 위하여 과장될 수 있다.

[0044] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0045] 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예를 제시한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 용

이하게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 실시예에 의해 본 발명의 내용이 한정되는 것은 아니다.

[0047] **<다층 전해질 셀>**

[0048] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 전해질 셀(100)을 나타내는 분해도이다. 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 전해질 셀(100)을 나타낸 단면도이다. 도 1 및 도 2을 참조하면, 본 발명에 따른 다층 전해질 셀(100)은 세라믹 고체 전해질(10), 세라믹 고체 전해질(10) 일 측에 위치하는 양극(20), 세라믹 고체 전해질(10) 타 측에 위치하는 음극(30) 및 세라믹 고체 전해질(10)과 음극(30) 사이에 형성되는 폴리머 코팅층(40)을 포함하고, 그리고, 세라믹 고체 전해질(10)은 다공성 구조 베이스(1)에 이온성 액체(2)가 포함될 수 있다.

[0049] 여기서, 세라믹 고체 전해질(10) 및 양극(20)을 포함하여 양극부라 하고, 폴리머 코팅층(40) 및 음극(30)을 포함하여 음극부라 할 수 있다.

[0050] 세라믹 고체 전해질(10)은 일반적으로 이차 전지의 분리막(separate) 및 전해질 역할을 할 수 있으며, 분리막은 양극(20)과 음극(30)을 분리하는 역할을 하고, 전해질은 양극(20)과 음극(30)의 이온 이동을 가능하게 하는 중간 매개체역할을 할 수 있다. 따라서, 세라믹 고체 전해질(10)은 분리막 역할을 하고, 리튬이온이 통과될 수 있는 다공성 구조 베이스(1)와 전해질 역할을 하는 이온성 액체(2)를 포함할 수 있다.

[0051] 다공성 구조 베이스(1)는 리튬이온을 확산시키기 위해 이온전도율이 높고, 전기화학적 안정성이 우수한 물질이 사용될 수 있다. 예를 들어, 황화물, 산화물 및 인화물 등의 무기 세라믹으로 제조될 수 있다. 황화물계 무기 세라믹으로는 Li_2S-P_2S_5, Li_2S-P_2S_5-Li_4SiO_4, Li_2S-Ga_2S_3-GeS_2, Li_2S-Sb_2S_3-GeS_2, $Li_{3.25}$-$Ge_{0.25}$-$P_{0.75}S_4$ (Thio-LISICON)등이 있으며, 이온전도도가 높고 수분과의 반응성이 크다. 산화물계 무기 세라믹으로는 $(La,Li)TiO_3$(LLTO)((La,Li)=La 및 Li), $Li_6La_2CaTa_2O_{12}$, $Li_6La_2ANb_2O_{12}$(A=Ca 또는 Sr), $Li_2Nd_3TeSbO_{12}$, $Li_3BO_{2.5}N_{0.5}$, Li_9SiAlO_8 등이 있고, 인화물계 무기 세라믹으로는 $Li_{1+x}Al_xGe_{2-x}(PO_4)_3$(LAGP), $Li_{1+x}Al_xTi_{2-x}(PO_4)_3$(LATP), $Li_{1+x}Ti_{2-x}Al_xSi_y(PO_4)_{3-y}$, $LiAl_xZr_{2-x}(PO_4)_3$, $Li_7La_3Zr_2O_{12}$(LLZO), $LiTi_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ 등이 있다(여기서, $0<x<1$, $0<y<1$).

[0052] 여기서, 황화물계 고체전해질은 유기 전해액 대비 전극 활물질과 고체 전해질의 계면저항이 높고, 물과 반응해 황화수소가 발생하기 때문에 습도의 제어가 반드시 필요하다. 그러나, 산화물계와 인화물계 고체전해질은 안정한 화합물이며 전극 및 분리막의 코팅재료로 사용 가능할 수 있다. 또한, 격자 결함을 가지고 있어 이온이 이동할 수 있는 통로가 형성되어 높은 이온 전도성을 가지고 있다. 따라서, 본 발명에서 바람직하게는 LATP 또는 LLZO를 사용할 수 있다.

[0053] 또한, 다공성 구조 베이스(1)는 바인더로서 테플론계 물질, 예컨대 PVDF(poly vinylidene fluoride)를 포함할 수 있다. PVDF는 유연한 기계적 성질을 가지므로 고체 세라믹 전해질에 포함되어 얇아도 유연하고 이온전도도가 우수한 전해질을 제조할 수 있다.

[0054] 이온성 액체(2)는 양극(20)에 안정적인 액체로 다공성 구조 베이스(1)에 함침되어 세라믹 고체 전해질(10)과 양극(20)의 계면 저항을 감소시키는 효과가 있다. 또한, 고전압 양극(20)사용 시, 다공성 구조 베이스(1) 분해로 인한 전지 특성 저하를 방지할 수 있다.

[0055] 여기서, 이온성 액체(2)는 고전압 전해질로 1-Ethyl-3-methyl imidazolium, 1-Butyl-3-methyl imidazolium, 1-Butyl-1-methyl pyrrolidinium, 1-Methyl-1-proply piperidinium, bis (trifluoromethylsulfonyl) imide(TFSI) 및 trifluoromethanesulfonate 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0056] 종래 양극 전해질은 전해질의 전기화학적 안전창이 약 4.5V로 4.8V 이상의 고전압 양극과 함께 사용될 경우 이차 전지 작동에 문제가 있을 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 이온성 액체(2)는 이차 전지에서 고전압 양극과 사용할 경우, 전기화학적 안전창의 범위가 증가하고, 열 및 화학적으로 안정하며 고이온 전도성을 가지는 효과가 있을 수 있다.

[0057] 또한, 고전압 전해질을 사용함으로써, 이차 전지의 전기화학적 안정성을 확보할 수 있고, 전해질의 산화 분해를 방지하며, 양극 활물질의 용해를 억제하는 효과가 있을 수 있다.

[0059] 양극(20)은 일반적으로 이차 전지에서 외부 도선으로부터 전자를 받아 양극 활물질이 환원되는 반응을 일으키는 역할을 한다. 본 발명에 따른 다층 전해질 셀(100)에 사용되는 양극(20)은 고전압 양극 물질을 포함할 수 있고,

예를 들어, $xLi_2MnP_{3+(1-x)}LiMO_2$(여기서, 0<x<0.5, M=Ni, Co, Mn), $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$, $LiCoPO_4$, $LiNiPO_4$ 및 Li_2CoPO_4F 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0060] 여기서, 고전압 양극(20)이란 4.8V이상의 고전압에서 산화/환원 반응으로 전자가 이동할 때, 안정된 Li이온의 삽입/탈리가 가능한 양극물질을 의미할 수 있다.

[0061] 본 발명에 따른 다층 전해질 셀(100)은 물리적으로 양극부와 음극부로 나눠질 수 있기 때문에 양극(20)과 음극(30)에 각각 다른 전해질을 사용할 수 있고, 이에 따라 세라믹 고체 전해질(10)에 고전압 양극 전해질을 함침시킬 수 있으며 고전압 양극(20)의 특성을 테스트할 수 있는 효과가 있다.

[0062] 예를 들어, 종래 액체 전해질 및 고전압 양극을 포함하는 이차 전지와 본 발명에 의한 세라믹 고체 전해질(10) 및 고전압 양극(20)을 포함하는 다층 전해질 셀(100)의 특성 테스트 결과, 본 발명에 따른 다층 전해질 셀(100)의 경우, 음극(30) 표면에 망간이 형성되지 않는다. 즉, 양극 전해질의 부반응이 일어나지 않아 종래의 이차 전지보다 사이클 특성이 더 우수하다.

[0064] 음극(30)은 일반적으로 양극(20)에서 나온 리튬이온을 가역적으로 흡수/방출함으로써, 이차 전지에서 산화 반응을 일으키는 역할을 한다. 아울러, 음극(30)은 리튬 금속을 포함할 수 있다. 리튬 금속은 -3V의 낮은 산화/환원 전위를 갖는 원소이며, 용량과 작동 전압에 의해 결정되는 에너지 밀도가 우수한 특성을 가지고있다.

[0066] 폴리머 코팅층(40)은 음극(30)과 세라믹 고체 전해질(10) 사이 계면 저항을 감소시키는 역할로, 폴리머 코팅층(40)은 폴리머 고분자, 액체 전해질, 리튬염 및 개시제 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 여기서, 폴리머 고분자는 폴리머 코팅층(40)의 지지체 역할을 하는 것으로 ETPTA(ethoxylated trimethylolpropane triacrylate), PEO(poly ethylene oxide), PAN(polyacrylonitrile), PVDF(poly vinylidene fluoride) 및 PMMA(poly methyl methacrylate) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0067] 또한, 액체 전해질은 에테르계 액체 전해질 및 카보네이트계 액체 전해질 중 어느 하나를 포함할 수 있다. 액체 전해질에 의해 세라믹 고체 전해질(10)과 음극(30) 사이 계면 저항이 감소될 수 있다. 또한, 에텔르계 및 카보네이트계 액체 전해질을 포함함으로써 리튬과 세라믹 고체 전해질(10) 사이의 직접적인 부반응을 억제할 수 있는 효과가 있다. 아울러, 카보네이트계 전해질은 EC(ethylene carbonate), DMC(dimethyl carbonate) 및 DEC(Diethyl carbonate) 중 어느 하나를 포함할 수 있고, 에테르계 전해질은 DME(dimethyl ether), Diglycol methyl ether, Triethylene glycol dimethyl ether 및 TEGDME(Tetraethylene glycol dimethyl ether) 중 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0068] 나아가, 카보네이트계 전해질은 내압성이 뛰어나 높은 압력에서도 화학적/전기적 안정성을 유지할 수 있는 효과가 있다. 에테르계 전해질은 고상의 방전 생성물로 인해 전극 표면에 부동태 막이 형성되는 것을 방지하고, 부동태 막에 의해 전해질의 불용해성이 일어나 충전에 의해 산화반응이 얼어나지 않아 전극과 전해질 사이의 계면 특성을 저하시키는 문제점을 해결할 수 있는 효과가 있다.

[0069] 리튬염은 LiPFSi, $LiPF_6$, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiBF_4$, $LiCF_3SO_3$ 및 $Li(CF_3SO_2)2N$ 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있고, 개시제는 2-히드록시(Hydroxy)-2-메틸 프로피오페논(Methyl Propiophenone)을 포함할 수 있다. 리튬염에 의해 폴리머 코팅층(40)은 전도도를 가질 수 있으며, 이차 전지 구동 시 폴리머 코팅층(40)이 리튬 이온의 이동 통로 역할을 할 수 있는 효과가 있다.

[0070] 여기서, 폴리머 코팅층(40)은 세라믹 고체 전해질(10)과 양극(20) 사이에 위치될 수 있다. 이 때, 폴리머 코팅층(40)에 포함되는 액체 전해질은 양극 전해질로써, 1-Ethyl-3-methyl imidazolium, 1-Butyl-3-methyl imidazolium, 1-Butyl-1-methyl pyrrolidinium, 1-Methyl-1-proply piperidinium, bis(trifluoromethylsulfonyl) imide(TFSI) 및 trifluoromethanesulfonate 중 어느 하나 이상을 포함할 수 있다. 아울러, 세라믹 고체 전해질(10)과 양극(20) 사이 계면 저항을 감소시킬 수 있는 효과가 있다.

[0072] **<다층 전해질 셀을 포함하는 이차전지>**

[0073] 본 발명의 일 실시예에 따른 다층 전해질 셀(100)을 포함하는 이차 전지는 상기 본 발명의 일 실시예에 따른 다

층 전해질 셀(100)을 포함할 수 있다. 즉, 다층 전해질 셀(100), 음극 집전체 및 양극 집전체를 포함할 수 있다.

[0074] 양극 집전체는 일반적으로 양극(20) 상부에 위치되는 구성으로, 양극 활물질의 전기화학반응에 의해 생성된 전자를 모으는 역할을 할 수 있다.

[0075] 음극 집전체는 일반적으로 음극(30) 상부에 위치되는 구성으로, 전기화학반응에 필요한 전자를 공급하는 역할을 할 수 있다.

[0076] 또한, 양극 집전체 및 음극 집전체는 다층 전해질 셀(100)에 화학적 변화를 유발하지 않으면서 도전성을 가지는 것이라면 특별히 제한되는 것은 아니며, 기존의 공지된 조성물을 사용하기 때문에 그에 대한 상세한설명은 생략하기로 한다.

[0078] **<다층 전해질 셀을 포함하는 이차 전지 제조 방법>**

[0079] 도 3은 본 발명의 일 실시예에 의한 다층 전해질 셀(100)을 포함하는 이차 전지 제조 방법을 도식화한 도면이다. 도 4는 본 발명의 일 실시예에 의한 다층 전해질 셀(100)을 포함하는 이차 전지 제조 방법 순서도이다. 도 3 및 도 4를 참조하면, 본 발명에 따른 다층 전해질 셀(100)을 포함하는 이차 전지 제조 방법은 (a) 음극(30) 상부에 폴리머 코팅층(40)을 형성하는 단계(S100), (b) 양극(20) 상부에 세라믹 고체 전해질(10)을 적층하는 단계 및 (c) 세라믹 고체 전해질(10)과 음극(30) 사이에 폴리머 코팅층(40)이 위치하도록 세라믹 고체 전해질(10)과 음극(30)을 적층하는 단계를 포함할 수 있다.

[0080] (a)단계는, 음극부를 준비하는 단계로 (a1) 폴리머 고분자, 액체 전해질, 리튬염 및 개시제 중 어느 하나 이상을 혼합하여 폴리머 코팅액을 제조하는 단계(S110) 및 (a2) 폴리머 코팅액을 음극(30)에 도포한 후 경화시켜 폴리머 코팅층(40)을 형성하는 단계(S120)를 포함할 수 있다.

[0081] 나아가, (a1)단계는 폴리머 고분자, 액체 전해질 및 리튬염을 혼합하여 전해질 혼합액을 제조하는 단계(S111) 및 전해질 혼합액에 개시제를 혼합하여 코팅액을 제조하는 단계(S112)를 포함할 수 있다.

[0082] 아울러, S111단계에서, 폴리머 고분자, 액체 전해질 및 리튬염의 혼합비율은 폴리머 고분자는 40 내지 60 중량%, 액체 전해질은 20 내지 40 중량% 및 리튬염은 5 내지 20 중량%의 비율로 혼합하여 전해질 혼합액을 제조할 수 있다.

[0083] 여기서, 액체 전해질은 음극 전해질로써, 세라믹 고체 전해질(10)과 음극(30) 사이 계면 저항 감소 및 부반응을 억제하는 역할을 할 수 있다.

[0084] 또한, 전해질 혼합액에 혼합되는 개시제는 전해질 혼합액 중량의 0.5 내지 1.5%의 중량 비로 혼합할 수 있다.

[0085] 이 때, 개시제는 자외선 개시제로 S112 단계에서 음극(30)에 폴리머 코팅층을 도포한 후 자외선을 조사하여 경화시킬 수 있다.

[0087] (b)단계는 양극부를 준비하는 단계로, (b1) 다공성 구조 베이스(1)를 제조하는 단계(S210), (b2) 다공성 구조 베이스(1)에 이온성 액체(2)를 함침시켜 세라믹 고체 전해질(10)을 제조하는 단계(S220) 및 (b3) 세라믹 고체 전해질(10)을 양극(20) 상부에 적층하는 단계(S230)를 포함할 수 있다.

[0088] 여기서, (b2)단계 이후, 양극(20) 상부에 폴리머 코팅층(40)을 형성하는 단계(S240)를 더 포함할 수 있다. 양극(20) 표면에 폴리머 코팅액을 도포한 후 자외선 경화를 통해 폴리머 코팅층(40)이 형성될 수 있다. 이 때, 폴리머 코팅층(40)에는 양극 전해질이 포함됨으로써, 양극(20)과 세라믹 고체 전해질(10) 사이 계면 저항을 감소시킬 수 있음을 유의한다.

[0089] (b1) 단계는, 세라믹 전구체를 열처리하여 세라믹 분말을 합성하는 단계(S211), 세라믹 분말, 전구체 및 바인더 중 어느 하나 이상을 습식 혼합하여 혼합액을 제조하는 단계(S212), 혼합액을 분무 건조하여 혼합 분말을 생성하는 단계(S213), 혼합 분말을 압축하는 단계(S214) 및 혼합 분말을 열처리하여 다공성 구조 베이스(1)를 형성하는 단계(S215)를 포함할 수 있다.

[0090] S211단계는 다공성 구조 베이스(1)의 기초가 되는 세라믹 분말을 생성 및 합성하는 단계로, 700℃ 내지 900℃ 온도에서 상기 세라믹 전구체를 열처리하여 세라믹 분말을 합성할 수 있다. 세라믹 분말의 조성물은 리튬, 티타

늄, 알루미늄, 인산 및 지르코늄 중 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다.

[0092] S212단계는 다공성 구조 베이스(1)의 기공률을 조절하는 단계로, 세라믹 분말과 전구체의 비율에 의해 다공성 구조 베이스(1)의 기공률을 조절할 수 있다. 전구체를 열처리하게 되면 전구체에 포함된 기체성분이 승화되어 기공이 발생하게 된다. 따라서, 전구체의 비율이 증가할수록 기공 발생량이 증가하게 된다. 도 5를 참조하면, 도 5a는 세라믹 분말과 전구체의 비율이 3:1로 혼합된 혼합액을 사용하여 생성된 다공성 구조 베이스(1)의 SEM 사진이고, 다공성 구조 베이스(1)의 기공률은 8 내지 15%로 형성될 수 있다. 그리고, 도 5b는 세라믹 분말과 전구체의 비율이 1:1로 혼합된 혼합액을 사용하여 생성된 다공성 구조 베이스(1)의 SEM사진이고, 다공성 구조 베이스(1)의 기공률은 30 내지 45%로 형성될 수 있다. 결과적으로, 세라믹 분말의 비율이 감소할수록 다공성 구조 베이스(1)의 기공률이 증가하고, 다공성 구조 베이스(1)에 함침되는 이온성 액체(2)의 양도 증가하여, 세라믹 고체 전해질(10)과 양극(20) 또는 세라믹 고체 전해질(10)과 음극(30) 사이 계면 저항이 감소하게 된다. 즉, 이온성 액체(2)에 의해 셀 전체의 저항이 줄어드는 효과가 있다.

[0093] 따라서, 본 발명에 따른 세라믹 분말과 전구체는 3:1 내지 1:1 비율로 혼합될 수 있고, 다공성 구조 베이스(1)의 기공률은 8% 내지 45%라는 것을 유의한다. 기공률이 8% 이하일 경우, 이온성 액체(2)가 다공성 구조 베이스(1)에 함침되지 않아 세라믹 고체 전해질(10)과 음극(30) 또는 세라믹 고체 전해질(10)과 양극(20) 사이 계면 저항이 증가하고 부반응이 발생할 수 있는 문제점이 있다.

[0094] 아울러, S212단계에서 혼합액은 볼 밀, 로드 밀, 진동식 밀, 원심 충격 밀, 비드 밀 및 마멸(attrition) 밀 중 어느 하나를 이용하여 15시간 내지 25시간 동안 혼합할 수 있다.

[0096] S213단계는 혼합액을 분말화 하는 단계로, 100℃ 내지 200℃의 온도에서 분무 건조할 수 있다. 혼합액을 분무 건조함으로써, 생성되는 분말의 크기를 조절할 수 있다. 이 때, 분무 건조는 열풍건조법, 분무건조법, 동결건조법 및 가열건조법 중 어느 하나에 의해 혼합액을 분말화 할 수 있다. 좀 더 상세하게는, 혼합액을 크기 및 액적이 일정한 유속으로 고온에서 분무됨으로써, 분무와 동시에 분말화될 수 있다.

[0098] S214단계는 혼합 분말 및 분말 전구체를 혼합하여 압축하는 단계 및 압축된 상기 혼합 분말 및 분말 전구체를 냉간 등방압에 의해 압축하는 단계를 포함할 수 있다. 압축 및 냉간 등방압함으로써 다공성 구조 베이스(1)의 두께 조절이 가능하고, 별도의 커팅 및 성형 공정을 필요로하지 않는다는 점을 유의한다.

[0099] 아울러, S214단계에서 압축은 20 내지 50 MPa의 압력으로 압축될 수 있고, 냉간 등방압은 1500 내지 2500kg/㎠의 압력으로 압축될 수 있다.

[0101] S215단계는 압축된 혼합 분말 및 분말 전구체를 700℃ 내지 900℃의 온도에서 2시간 내지 4시간 동안 열처리함으로써, 분말 전구체에 남아있는 기체 성분을 승화시켜 기공률을 증가시킬 수 있다.

[0103] S220단계는 다공성 구조 베이스(1)에 이온성 액체(2)를 도포한 후, 진공 상태를 유지함으로써, 다공성 구조 베이스(1)에 이온성 액체(2)를 함침시킬 수 있다. 함침된 이온성 액체(2)에 의해 세라믹 고체 전해질(10) 내주 점저항 및 세라믹 고체 전해질(10)과 양극(20), 음극(30) 사이 계면 저항이 감소될 수 있음을 유의한다.

[0105] (c)단계는 양극부와 음극부를 적층하는 단계로, 세라믹 고체 전해질(10)과 폴리머 코팅층(40)이 적층되어 다층 구조가 형성됨으로써, 양극부 물질이 음극부로 이동하는 것을 방지하고, 양극부와 음극부로 분해하여 양극부 및 음극부 조성물의 특성을 파악할 수 있음을 유의한다.

[0107] **<실험예 1>**

[0108] 도 6는 상기 본 발명에 의해 제조된 다공성 세라믹 고체 전해질을 포함하는 다층 전해질 셀과 기공이 없는 세라

믹 고체 전해질을 포함하는 다층 전해질 셀의 성능 비교 실험 결과이다.

[0109] 도 6을 참조하면, 세라믹 고체 전해질에 기공이 형성됨으로써, 셀 구동 속도 향상이 가능하며 사이클 특성이 우수해진다. 또한, 0.025 내지 0.033 C-rate에서 0.066 C-rate로 셀 구동 속도가 개선되는 것을 알 수 있고, 사이클이 진행됨에 따라 용량 저하가 줄어들며 가역적인 용량 확보가 가능한 것을 알 수 있다.

[0111] **<실험예 2>**

[0112] 도 7은 액체 전해질, 세라믹 고체 전해질, 다공성 세라믹 고체 전해질에 따른 고전압 양극 성능 비교 실험 결과이다.

[0113] 도 7을 참조하면, 다공성 세라믹 고체 전해질은 이온성 액체의 함침으로 인해, 셀 구동 속도 향상이 가능하며 우수한 사이클 특성을 보인다. 좀 더 상세하게는, 13번째 사이클 진행 시, 방전 용량이 233.42에서 233.26mAh/g로 액체 전해질에 비해 가역적인 용량 확보가 가능하다.

[0115] 상기 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 당업계에서 통상의 지식을 가진 자라면 이하의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역을 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

부호의 설명

[0117] 1: 다공성 구조 베이스

2: 이온성 액체

10: 세라믹 고체 전해질

20: 양극

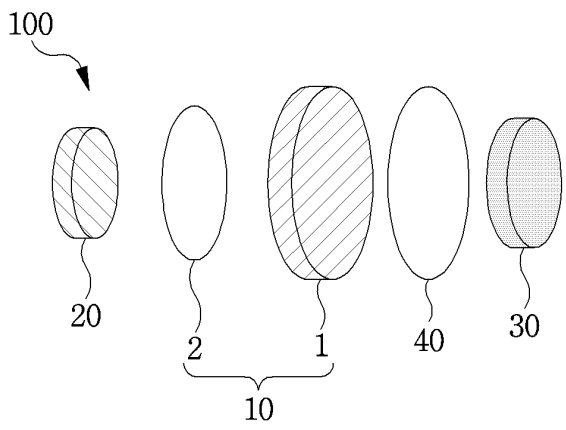
30: 음극

40: 폴리머 코팅층

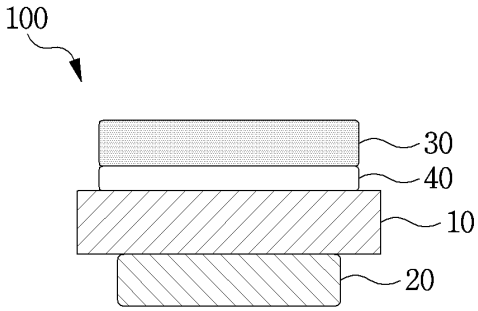
100: 다층 전해질 셀

도면

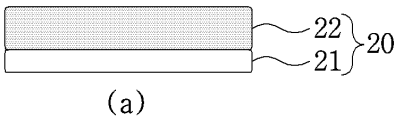
도면1



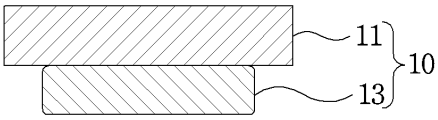
도면2



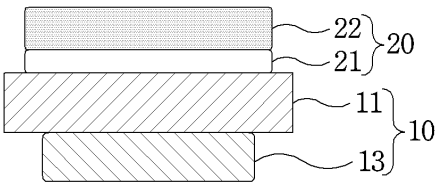
도면3



(a)

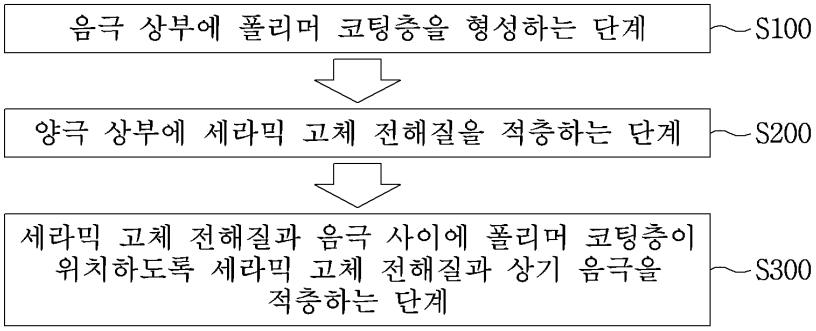


(b)

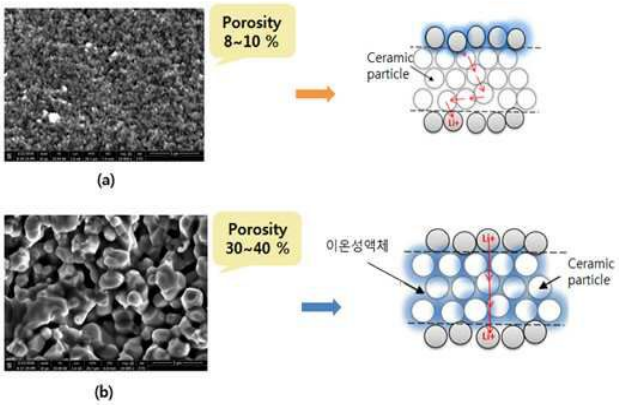


(c)

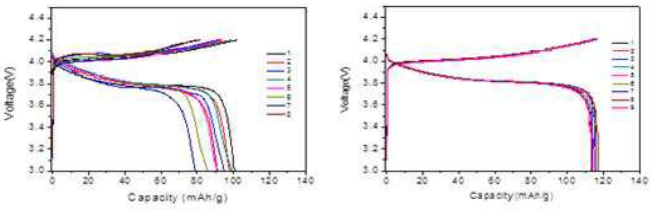
도면4



도면5

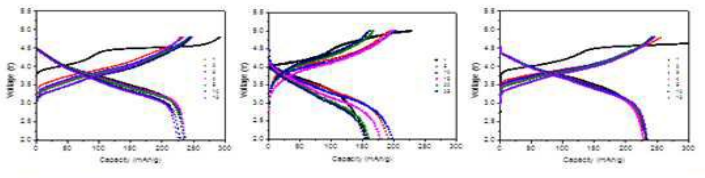


도면6



Cathode	$LiCoO_2$ (layer structure)	
Electrolyte	MEC 모델 1 1M $LiPF_6$ in EC, DMC / LTAP / LiTFSI in $Py_{14}TFSI$	MEC 모델 3 Polymer coating layer / Porous LTAP / LiTFSI in $Py_{14}TFSI$
Cut-off V.	4.2 V ~ 3.0 V at 0.066 C-rate	

도면7



Cathode	Li rich layer oxide ($Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.53}Co_{0.13}O_2$)		
Electrolyte	액체 전해질 1M $LiPF_6$ in EC : DMC (1:1)	MEC 모델 1 액체전해질/ LTAP / LiTFSI in $Py_{14}TFSI$	MEC 모델 3 Polymer coating layer/ Porous LTAP / 이온성액체
Cut-off V.	4.8 V ~ 2.0 V at 0.05 C-rate	4.8 V ~ 2.0 V at 0.033 C-rate	4.8 V ~ 2.0 V at 0.05 C-rate