



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0069747
(43) 공개일자 2011년06월23일

(51) Int. Cl.

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01) H01M 10/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7029873

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년07월02일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년12월31일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/049534

(87) 국제공개번호 WO 2010/003069

국제공개일자 2010년01월07일

(30) 우선권주장

61/077,927 2008년07월03일 미국(US)

(71) 출원인

보드 오브 거버너즈 포 하이어 에듀케이션, 스테이트 오브 로드아일랜드 앤드 프로비던스 플랜테이션즈

미국 02908 로드아일랜드주 프로비던스 워싱턴 스트리트 80

(72) 발명자

러츠트 브렛

미국 로드아일랜드주 02879 웨이크필드 레전드락 로드 145

양 리

미국 로드아일랜드주 02881 킹스톤 킹스타운로드 2900 아파트먼트 디425

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

하영옥

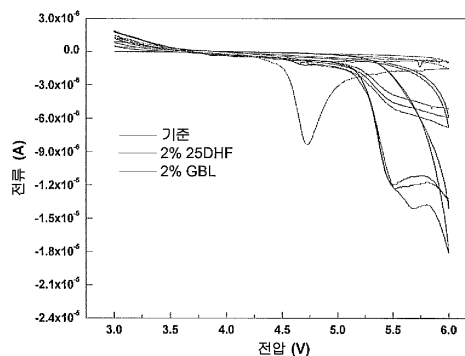
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 전해질 첨가제를 이용한 리튬 이온 전지에서의 전해질 산화의 억제

(57) 요약

리튬 이온 전지에 사용되는 리튬 이온 전지 전해질로서, 상기 전해질은 유기 카보네이트, 에테르 또는 에스테르 용제의 혼합물에 용해된 LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 또는 관련 염과 함께 저농도의 산화적으로 불안정한 첨가제를 포함하여 상기 첨가제가 캐소드 입자의 표면과 반응하여 캐소드에 의한 전해질의 산화를 방지하는 패시베이션막을 생성한다. 상기 첨가제는 2,3-디히드로푸란(2,3-DHF), 2,5-디히드로푸란(2,5-DHF), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐트리메톡시실란(VTMS), 디메틸비닐렌 카보네이트(DMVC) 및 γ -비자이로락톤에서 선택되는 중합성 유기분자, 또는 관련 불포화 에테르, 에스테르 또는 카보네이트이다.

대표도 - 도1



첨가제 유무에 따른 전해질의 애노드 안정성

(72) 발명자

쉬 명칭

미국 로드아일랜드주 02881 킹스톤 킹스타운로드
2900 아파트먼트 에프631

샤오 양

미국 애리조나주 85718 투스콘 이스트리버로드 200
아파트먼트 에프16

특허청구의 범위

청구항 1

리튬 이온 전지에 사용되는 리튬 이온 전지 전해질로서:

유기 카보네이트, 에테르 또는 에스테르 용제의 혼합물에 용해된 LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 또는 관련 염과 함께 저농도의 산화적으로 불안정한 첨가제를 포함하여 상기 첨가제가 캐소드 입자의 표면과 반응하여 캐소드에 의한 전해질의 산화를 방지하는 패시베이션막을 생성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 전해질.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 첨가제는 2,3-디히드로푸란(2,3-DHF), 2,5-디히드로푸란(2,5-DHF), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐트리메톡시실란(VTMS), 디메틸비닐렌 카보네이트(DMVC) 및 γ -부티로락톤, 또는 관련 불포화 에테르, 에스테르 또는 카보네이트에서 선택되는 중합성 유기분자인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 전해질.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 첨가제 농도는 0.01~10중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 전해질.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 첨가제 농도는 0.05~5중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 전해질.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 첨가제는 티타늄 테트라메톡시드, 티타늄 테트라에톡시드, 티타늄 테트라이소프로폭시드, 알루미늄 트리메톡시드, 알루미늄 트리에톡시드, 알루미늄 트리이소프로폭시드, 트리메틸보레이트, 트리에틸보레이트, 트리이소프로필 보레이트, 테트라메틸 오르토실리케이트, 테트라에틸 오르토실리케이트, 테트라이소프로필 오르토실리케이트, 및 관련된 티타늄 테트라알콕시드, 트리알킬 보레이트, 알루미늄 트리알콕시드 및 테트라알킬 오르토실리케이트로 이루어진 군에서 선택되는 무기분자인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 전해질.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 첨가제 농도는 0.01~10중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 전해질.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 첨가제 농도는 0.05~5중량%인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 전해질.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 첨가제는 상기 캐소드 입자의 표면과 선택적으로 반응하여 새로운 캐소드 전해질 계면을 생성하는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 전해질.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 활성 캐소드 재료는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiN}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 및 관련 재료로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 전해질.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 애노드 재료는 흑연, 및 기타 관련 형태의 탄소, 실리콘, 실리콘/흑연 복합재료, 리튬 금속 및 리튬 합금인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지 전해질.

청구항 11

애노드;

캐소드;

유기 카보네이트, 에테르 또는 에스테르 용제의 혼합물에 용해된 LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 또는 관련 염과 함께 저농도의 산화적으로 불안정한 첨가제를 포함하여 상기 첨가제가 캐소드 입자의 표면과 반응하여 상기 캐소드에 의한 전해질의 산화를 방지하는 패시베이션막을 생성하는 전해질을 포함하는 리튬 이온 전지로서:

상기 첨가제는 2,3-디히드로푸란(2,3-DHF), 2,5-디히드로푸란(2,5-DHF), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐트리메톡시실란(VTMS) 및 γ -부티로락톤에서 선택되는 중합성 유기분자인 것을 특징으로 하는 리튬 이온 전지.

청구항 12

리튬 이온 전지를 사이클링하여 캐소드 상에 보호막을 생성하는 방법으로서:

외부 컨테이너를 제공하여 상기 리튬 이온 전지를 유지하는 공정,

입자 표면을 갖는 캐소드를 제공하는 공정,

애노드를 제공하는 공정,

세퍼레이터를 제공하는 공정을 포함하고;

전해질은 유기 카보네이트, 에테르 또는 에스테르 용제의 혼합물에 용해된 LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 또는 관련 염과 함께 저농도의 산화적으로 불안정한 첨가제를 포함하여 상기 리튬 이온 전지의 사이클링시 상기 첨가제가 캐소드 입자의 표면과 반응하여 상기 캐소드 표면 상에 상기 캐소드에 의한 전해질의 산화를 방지하는 패시베이션막을 생성하는 것을 특징으로 하는 보호막 생성방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 첨가제는 2,3-디히드로푸란(2,3-DHF), 2,5-디히드로푸란(2,5-DHF), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐트리메톡시실란(VTMS), 디메틸비닐렌 카보네이트(DMVC) 및 γ -부티로락톤, 또는 관련 불포화 에테르, 에스테르 또는 카보네이트에서 선택되는 중합성 유기분자인 것을 특징으로 하는 보호막 생성방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 세퍼레이터는 다공질 폴리에틸렌 또는 폴리프로필렌인 것을 특징으로 하는 보호막 생성방법.

명세서

기술분야

[0001] (우선권 정보)

[0002] 본 출원은 그 전체를 인용한 2008년 7월 3일에 출원한 미국 가출원번호 제61/077,927호의 이익을 주장한다.

[0003] 본 발명은 리튬 이온 전지에 사용되는 리튬 이온 전지 전해질에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 수년간, 니켈-카드뮴은 무선통신에서 모바일 컴퓨팅까지의 휴대용 기기에 적합한 유일한 전지였다. 1990년대 초에는 니켈 금속 하이브리드 및 리튬 이온이 알려지면서 고객의 지지를 얻기 위해서 고분분투하였다. 최근에는 리튬 이온이 빠르게 성장하고 있으며 가장 촉망받는 화학 전지이다.

[0005] 소비자 제품에 있어서 가장 일반적인 형태의 리튬 이온 전지는 흑연질 탄소 애노드, 리튬화 코발트 산화물 (LiCoO_2) 캐소드, 및 에틸렌 카보네이트(EC)를 포함하는 카보네이트 용제의 혼합물 중의 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)로 이루어진 전해질을 함유한다.

[0006] 넓은 온도 범위에 걸친 리튬 이온 전지의 가장 한계적인 구동 문제는 전해질 그 자체이다. 예를 들면, 리튬 이온 전지 성능은 조작 온도가 -10°C 이하로 내려감에 따라 저하하고 또한 60°C 를 초과하는 온도에서도 열화한다.

[0007] 일반적인 리튬 이온 전지 전해질은 에틸렌 카보네이트(EC)와 디메틸 카보네이트(DMC), 디에틸 카보네이트(DEC) 및 에틸메틸 카보네이트(EMC)와 같은 각종 직쇄상 카보네이트의 용제 혼합물 중의 LiPF_6 염으로부터 얻어진다. EC 및 LiPF_6 은 가장 상업적으로 입수가능한 전해질 포물레이션으로 알려져 있다. 이 2개의 전해질은 리튬 이온 전지의 온도 한계를 결정한다.

[0008] 리튬 이온 전지는 가장 폭넓게 사용되는 휴대 전원 중 하나이다. 그러나, 특히 승온된 온도($>50^\circ\text{C}$)에서의 보관 또는 장기간 사용시에 전력 및 용량이 손실되어 전기 자동차(EV) 및 하이브리드 전기 자동차(HEV) 용도의 리튬 이온 전지(LIB)로의 적용에는 한계가 있다. 이러한 성능 열화는 LiPF_6 의 열적 불안정성 및 전해질의 전극 재료 표면과의 반응과 관련된 경우가 많다. 이것에 의해 리튬 이온 전지용 대체 전해질의 개발이 촉구되어 왔다.

[0009] 리튬 이온 전지에 있어서 가장 폭넓게 사용된 리튬염은 리튬 헥사플루오로포스페이트(LiPF_6)이다. 그러나, LiPF_6 은 열적으로 또는 가수분해적으로 안정성이 부족하여 이상적이지 않다. 가장 폭넓게 검토된 리튬 이온 전지 전해질용의 "대체" 염 중 하나가 리튬 비스옥살레이토보레이트($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiBOB)이다. LiBOB계 전해질을 함유하는 리튬 이온 전지는 용량 저감이 거의 없이 70°C 까지 구동되는 것이 보고되어 있다. 그러나, 일반적인 카보네이트 용제에서의 LiBOB의 용해성 부족 및 저온에서의 LiBOB 전해질의 성능 부족에 의해서 LiBOB의 사용은 한정되어 있었다. LiBOB계 전해질은 옥살레이트 부위의 개환 반응과 삼방정계 보레이트의 형성에 의해서 애노드 표면 상에 안정한 고체 전해질 계면(SEI)을 생성하는 것이 보고되어 있다.

발명의 내용

[0010] 차세대 EV, HEV 또는 PHEV용 리튬 이온 전지의 개발은 개선된 전해질의 개발을 요구하고 있었다. 전해질의 개선은 현재 입수가능한 염/용제 조합의 특성을 개선하는 새로운 염, 새로운 용제 또는 새로운 첨가제의 개발로부터 이루어졌다.

[0011] 본 발명은 리튬 이온 전지에 사용되는 리튬 이온 전지 전해질에 관한 것이다. 상기 전해질은 유기 카보네이트, 에테르 또는 에스테르 용제의 혼합물에 용해된 LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 또는 관련 염과 함께 저농도의 산화적으로 불안정한 첨가제를 포함하여 상기 첨가제가 캐소드 입자의 표면과 반응하여 캐소드에 의한 전해질의 산화를 방지하는 패시베이션막을 생성한다.

[0012] 2종의 캐소드막 형성 첨가제가 개발되어 왔다. 제 1종의 첨가제로는 양이온 중합을 행할 수 있는 유기분자를 들 수 있다. 이러한 종류의 첨가제로는 2,3-디히드로푸란(2,3-DHF), 2,5-디히드로푸란(2,5-DHF), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐트리메톡시실란(VTMS) 및 γ -부티로락톤을 들 수 있다. 제 2종의 첨가제로는 캐소드 표면과 반응하여 표면 구조를 변경시킬 수 있는 유기 가용성 무기 시약을 들 수 있다.

[0013] 본 발명의 이들 목적과 기타 목적, 특성 및 이점은 첨부한 도면에서 설명한 바와 같이 하기 바람직한 실시형태의 상세한 설명에 의해 명백해진다.

도면의 간단한 설명

- [0014] 도 1은 첨가제 유무에 따른 전해질의 애노드 안정성을 나타내는 도면이고;
 도 2는 전해질의 유무에 따른 전해질의 사이클링 성능을 나타내는 도면이고;
 도 3은 캐소드의 EIS 임피던스를 나타내는 도면이고;
 도 4는 사이클링된 캐소드의 XPS 스펙트럼의 차트이고; 또한
 도 5는 사이클링된 캐소드의 FTIR-ATR 스펙트럼이다.

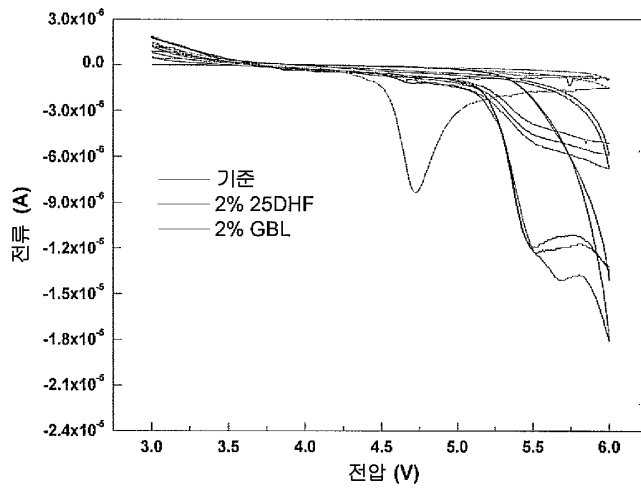
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 2종의 캐소드막 형성 첨가제가 개발되어 왔고, 캐소드 중합을 행할 수 있는 유기분자를 포함한 이러한 종류의 첨가제로는 2,3-디히드로푸란(2,3-DHF), 2,5-디히드로푸란(2,5-DHF), 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐트리메톡시실란(VTMS), 디메틸비닐렌 카보네이트(DMVC) 및 γ -부티로락톤, 또는 관련된 불포화 에테르류, 에스테르류 또는 카보네이트류를 들 수 있다. 제 2종의 첨가제로는 캐소드 표면과 반응하여 표면 구조를 변경시킬 수 있는 유기 가용성 무기 시약을 들 수 있다.
- [0016] 리튬 이온 전지에 있어서의 애노드의 환원 전위는 리튬 이온 전지에 있어서의 일반적인 전해질(염 및 용제)을 환원시키기에 충분히 높다. 그러나, 최초 수회 충전 사이클 동안 애노드 표면 상에 고체 전해질 계면(SEI)이 생성되어 전해질이 더욱 환원되는 것이 억제된다. 애노드막 형성 첨가제가 리튬 이온 전지 전해질에 있어서 폭넓게 연구되어 왔다. 상기 첨가제는 애노드의 표면 상에서 환원되어 더욱 안정한 애노드 SEI를 형성한다. 캐소드막 형성 첨가제에 대한 연구는 더욱 주목받지 못하고 있다. 리튬 이온 전지에 있어서의 VC(애노드막 형성 첨가제)를 연구하면서, VC도 캐소드의 표면 상에서 반응하는 것을 주목하였다. 캐소드에 의한 VC의 산화에 의해 캐소드 입자의 표면 상에 폴리에테르, 폴리카보네이트 및 폴리(VC)로 이루어진 유기 폴리머막이 형성되는 것이 IR 분광법에 의해 증명되었다(도 1 참조).
- [0017] LiPF_6 /카보네이트 전해질은 비활성 전극의 존재 하에서 4.5V 초과시 산화적으로 안정하다. 그러나, 활성 캐소드 재료(LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{O}_2$, LiFePO_4 , 및 관련 재료)는 저전위에서 전해질의 산화를 촉진시킨다. 그러므로, 애노드 SEI에 의해 전해질의 환원을 억제하는 것과 동일한 방식으로, 바람직하게는 산화되어 캐소드 SEI를 형성함으로써 캐소드와 전해질의 산화반응을 억제하는 첨가제가 개발되어 왔다. 캐소드 SEI는 전해질의 더욱 산화를 방지하여 캐소드가 더욱 높은 전압으로 사이클링되게 하는 패시베이션층으로서 작용한다.
- [0018] 막형성 첨가제의 유무에 따른 LiPF_6 /카보네이트 전해질의 순환 전압전류법에 있어서 제 1 사이클 후에 상기 첨가제를 함유하는 전해질은 산화반응이 일어나기 전에 더욱 높은 전압으로 사이클링될 수 있는 것을 볼 수 있다(도 2 참조). 2,3-디히드로푸란을 함유하는 샘플에 대한 산화 개시는 기준 전해질 보다 1V 정도 더 높다. 3.0V~4.5V(vs Li) 사이에서 사이클링된 리튬 이온 코인셀에 대해 예비 조사를 행했다. 상기 코인셀은 20°C에서 C/20 충방전 속도 사이클에 이은 C/10 충방전 속도 사이클에서 즉시 사이클링되었다. VC, 2,3-DHF 또는 2,5-DHF를 3원의 전해질에 첨가함으로써 캐소드 고체 전해질 계면(SEI)이 형성되어 4.5V로 사이클링된 셀의 용량유지가 현저히 증가한다(도 3, 표 1 참조). 0.1% 2,5-DHF를 첨가함으로써 20사이클 후의 용량 저하가 50% 저감된다. 이것에 의해, 첨가제가 캐소드 상에 패시베이션층을 형성할 수 있어 고전압에서의 사이클 수명이 개선되는 것이 확인된다.
- [0019] 첨가제의 유무에 따른 전해질의 애노드 안정성
- [0020] 도 1로부터, 최초 스캔시 기준 전해질은 유리상 탄소 전극 상의 리튬 금속에 대해서 5.2V 근방에서 애노드 안정성을 갖는 반면, 2%의 2,5-DHF를 첨가함으로써 전압 임계가 4.75V로 낮아지는 것을 알 수 있다. 그러나, 2%의 2,5-DHF를 함유하는 전해질은 다음 스캔시(6.0V 이하) 현저한 감응전류 없이 높은 애노드 안정성을 갖는다. 상기 2,5-DHF는 최초 스캔에서 전기화학적 구동력 하에 분해되어 전극 상에 유효가교된 PEO형 표면막을 형성할 수 있다. 이것은 2,5-DHF의 첨가에 의해 유리상 탄소 전극 표면이 부동태화되어 전극의 더욱 산화를 방지하는 것을 강하게 시사한다. 2% GBL를 첨가한 경우에도 마찬가지로 보호 표면막이 형성되기 때문에 기준 전해질에 비하여 분해 전류가 작아진다.
- [0021] 바인더로서의 층상 $\text{Li}_{1.17}\text{Mn}_{0.58}\text{Ni}_{0.25}\text{O}_2$, PVDF의 연구

- [0022] 사이클링 성능
- [0023] 도 2에서 알 수 있듯이, 0.5% 2,5-DHF 및 1% GBL의 첨가에 의해 기준 전해질 보다 사이클링 성능이 우수했다. 첨가제를 함유하는 셀은 첨가제를 함유하지 않은 셀보다 5.0V로의 사이클링시 더욱 높은 용량을 갖는다.
- [0024] 전기화학적 임피던스 분광법(EIS)
- [0025] 사이클링된 하프셀의 EIS 임피던스를 도 3에 나타낸다. 기준 셀이 0.5% 2,5-DHF 또는 1% GBL을 함유하는 셀보다 임피던스가 더 크다. 이것은 캐소드 표면 상에서의 전해질 산화를 억제하는 첨가제와 일치한다.
- [0026] 사이클링된 캐소드의 X선 광전자 분광법(XPS)
- [0027] 도 4에 프레쉬, PEC 및 사이클링된 캐소드의 XPS 스펙트럼을 나타낸다.
- [0028] C1s 스펙트럼으로부터, 프레쉬 캐소드는 PVDF(290.3eV에서 C-F이고 또한 285.7eV에서 C-H), 도전성 탄소 및 리튬 카보네이트(Li_2CO_3)로 이루어진 것을 알 수 있다. 기준 전해질의 존재 하에서의 셀의 사이클링시, C=O에 대한 289eV 및 C-O에 대한 286eV에서 폴리에틸렌 카보네이트(PEC)의 농도가 현저히 증가하였다. 이러한 표면 PEC는 전해질의 산화의 결과로서 형성된다.
- [0029] O1s 스펙트럼에서도 현저한 차이가 관찰되었다. 프레쉬 캐소드는 금속 산화물(529.5eV) 및 Li_2CO_3 (531.5eV)로 주로 이루어진다. PEC는 C-O(533.5eV) 및 C=O(531.8eV)로 이루어진다. 기준 전해질을 가진 사이클링된 셀로부터 추출된 캐소드는 주로 PEC로 이루어진 표면막을 포함하고, C-O의 강도는 C=O보다 높다. 2,5-DHF 또는 GBL이 첨가된 셀은 금속 산화물(529.5eV)과 Li_2CO_3 으로부터의 C=O의 강도가 더욱 높아 얇은 표면막인 것을 시사한다. 또한, 상기 셀은 PEC의 상대 농도가 낮다.
- [0030] F1s 스펙트럼으로부터, 687.7eV에서의 PVDF에 대해 강한 신호가 관찰된다. 첨가제의 조합의 여부에 따라 F 함유종의 구조에 다소 변화가 있다.
- [0031] 사이클링된 캐소드의 FTIR-ATR
- [0032] 도 5에 프레쉬 캐소드 및 사이클링된 캐소드의 FTIR-ATR 스펙트럼을 나타낸다. PVDF는 모든 캐소드에 대해 지배적인 신호이다. 기준 캐소드에 있어서, 1250cm^{-1} 에서는 PVDF에 영향을 받지만, 1740cm^{-1} 에서 PEC 신호가 가장 강한 것을 볼 수 있다. PEC의 농도는 2,5-DHF 또는 GBL의 첨가시 저하된다. 이것은 첨가제가 전해질의 산화를 억제한다는 것과 일치하며, 이들 첨가제를 조합함으로써 셀을 5.0V vs Li과 같은 고전압으로 사이클링시킬 수 있다는 것을 시사한다.
- [0033] 일반적으로, 통상의 리튬 전지는 흑연, 또는 기타 관련 형태의 탄소, 실리콘, 실리콘/흑연 복합재료, 리튬 금속 및 리튬 합금으로 이루어진 애노드를 포함한다. 활성 캐소드 재료는 LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$, 및 관련 재료로 이루어진 군에서 선택될 수 있다.
- [0034] 첨가제는 티타늄 테트라메톡시드, 티타늄 테트라에톡시드, 티타늄 테트라이소프로폭시드, 알루미늄 트리메톡시드, 알루미늄 트리에톡시드, 알루미늄 트라이소프로폭시드, 트리메틸보레이트, 트리에틸보레이트, 트라이소프로필 보레이트, 테트라메틸 오르토실리케이트, 테트라에틸 오르토실리케이트, 테트라이소프로필 오르토실리케이트, 및 관련된 티타늄 테트라알콕시드, 트리알킬 보레이트, 알루미늄 트리알콕시드 및 테트라알킬 오르토실리케이트로 이루어진 군에서 선택되는 무기 분자이어도 좋다. 첨가제는 캐소드 입자의 표면과 선택적으로 반응하여 신규한 캐소드 전해질 계면을 형성한다. 첨가제는 일반적으로 0.01~10중량%, 바람직하게는 0.05~5.00중량%의 범위 내이다.
- [0035] 리튬 이온 전지는 일반적으로 다공질 폴리에틸렌 또는 다공질 폴리프로필렌인 세퍼레이터를 갖는다. 세퍼레이터는 2개의 전극을 물리적으로 분리시켜 이온 전도를 행하면서 전기 전도를 방지한다. 전지의 나머지 부분은 산업상 표준인 것들이다.
- [0036] 본 발명에 대해서 수개의 바람직한 실시형태를 나타내어 설명하였지만, 본 발명의 정신 및 내용을 벗어나지 않는 범위내에서 그 형태 및 상세에 대해서 각종 변화, 생략 및 첨가를 행할 수 있다.

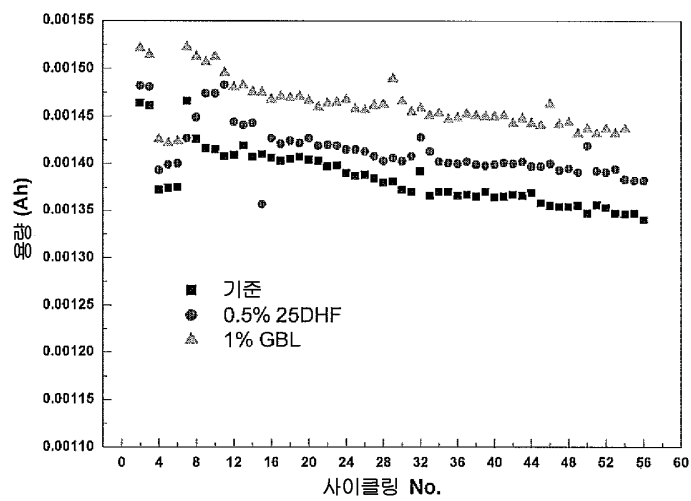
도면

도면1



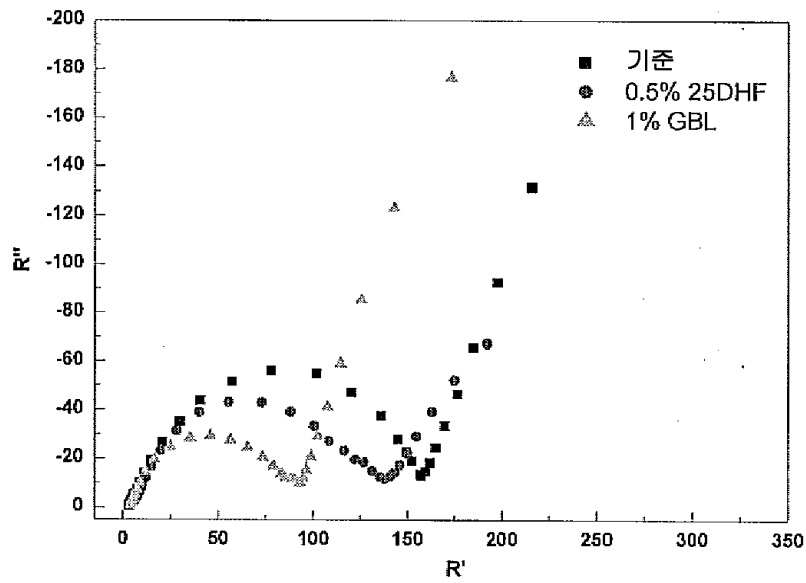
첨가제 유무에 따른 전해질의 애노드 안정성

도면2



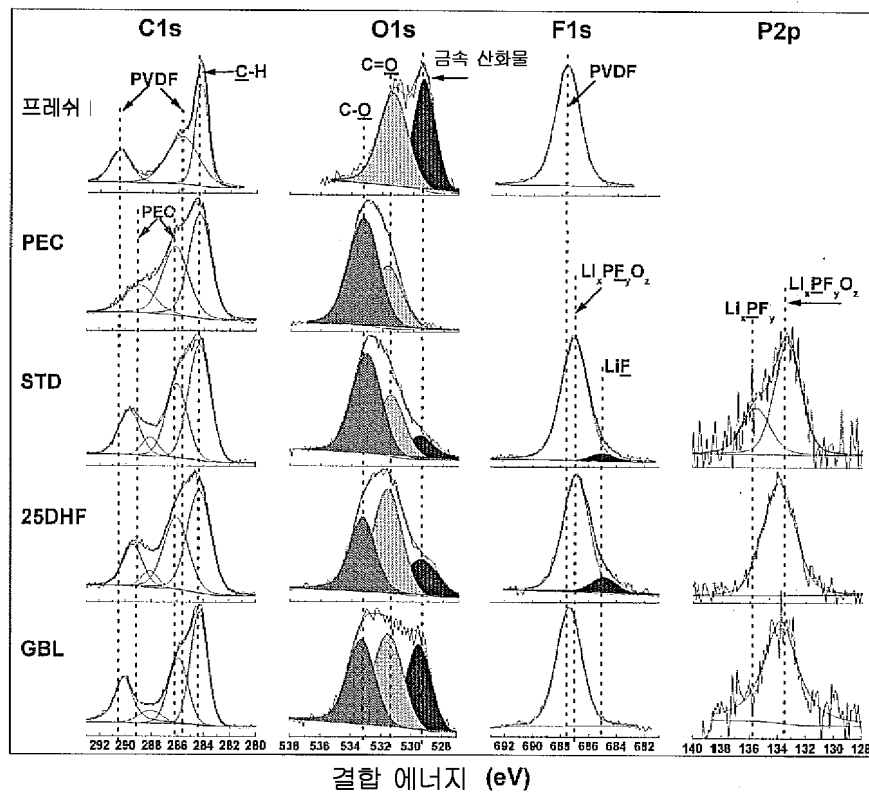
첨가제 유무에 따른 전해질의 사이클링 성능

도면3



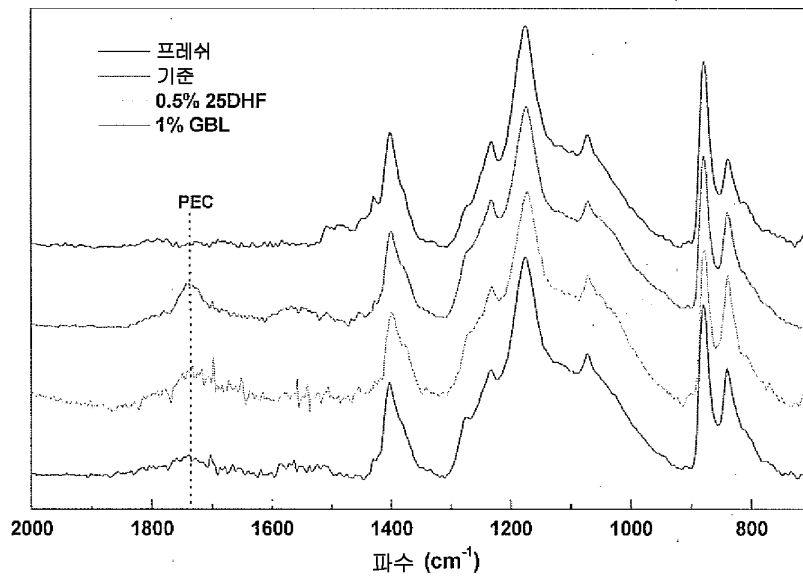
캐소드의 EIS 임피던스

도면4



사이클링된 캐소드의 XPS 스펙트럼

도면5



사이클링된 캐소드의 FTIR-ATR 스펙트럼