(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월05일
(11) 등록번호 10-1457840
(24) 등록일자 2014년10월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/44 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7032012(분할)
(22) 출원일자(국제) 2007년03월22일
심사청구일자 2013년12월02일
(85) 번역문제출일자 2013년12월02일
(65) 공개번호 10-2014-0002083
(43) 공개일자 2014년01월07일
(62) 원출원 특허 10-2008-7025640
원출원일자(국제) 2007년03월22일
심사청구일자 2012년03월22일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/007219
(87) 국제공개번호 WO 2007/111988
국제공개일자 2007년10월04일
(30) 우선권주장
11/388,643 2006년03월23일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2001520447 A*
US20050156575 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
시온 파워 코퍼레이션
미국 아리조나주 85756 텍슨 엘비라 로드 2900 이.
(72) 발명자
미카이리크 유리 브이
미국 애리조나주 85748 투싼 이 코빙톤 스트리트 10255
(74) 대리인
제일특허법인

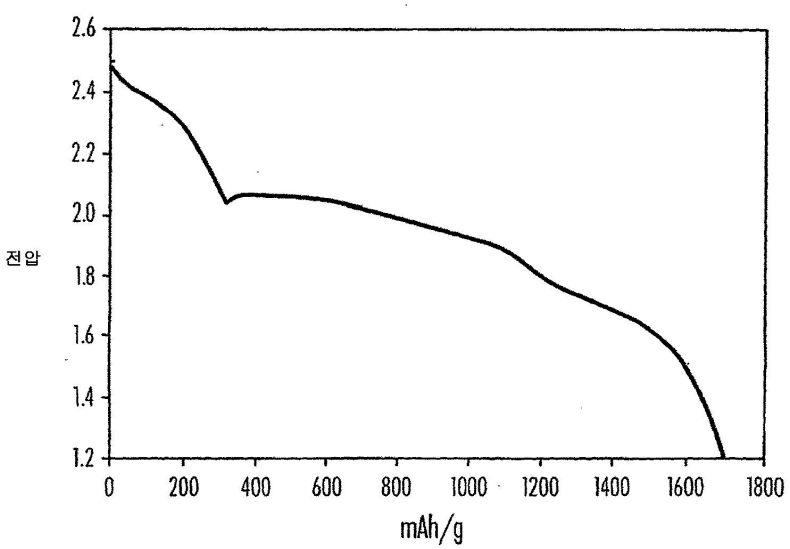
전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 김은진

(54) 발명의 명칭 **리튬 황 전지를 충전하는 방법**

(57) 요 약

리튬-황 전기화학 전지를 충전시키는 방법이 개시되며, 상기 리튬-황 전지는 전기 활성 황-함유 물질을 포함하는 캐쏘드, 리튬을 포함하는 애노드, 및 비수성 전해질을 포함한다. 또한 리튬-황 전지를 충전할 때 충전 종료를 결정하는 방법이 개시된다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

(A) 충전 동안 전지 전압을 모니터링하는 단계; 및

(B) 모니터링된 전압이 3.2 내지 3.7 V의 범위일 때 충전을 종료하는 단계

를 포함하는 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법으로서,

상기 전지는,

(a) 황을 포함하는 캐쏘드;

(b) 리튬을 포함하는 애노드; 및

(c) (i) 사이클릭 에테르 및 비사이클릭 에테르, 및 (ii) 리튬 니트레이트를 포함하는 전해질

을 포함하는, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 캐쏘드가 전기 활성 황-함유 물질을 포함하고, 상기 애노드가 리튬 포일을 포함하는, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 전해질이 비수성(nonaqueous)이고, 상기 하나 이상의 용매 각각이 비수성인, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 전지가 일정한(constant) 전류로 충전되는, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 리튬 니트레이트의 농도가 0.02m 내지 2.0m인, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 리튬 니트레이트의 농도가 0.1m 내지 2.0m인, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 7

제 3 항에 있어서,

상기 전해질이 하나 이상의 리튬 염을 추가로 포함하는, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 하나 이상의 리튬 염이 LiSCN, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiSO_3CF_3$, $LiSO_3CH_3$, $LiBF_4$, $LiB(Ph)_4$, $LiPF_6$, $LiC(SO_2CF_3)_3$, 및 $LiN(SO_2CF_3)_2$로 이루어진 군 중에서 하나 이상 선택되는, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종

료시키는 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 리튬 이미드의 농도가 0.2m 내지 2.0m인, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 10

제 2 항에 있어서,

상기 전기 활성 황-함유 물질이 원소 황을 포함하는, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 애노드가 리튬 금속을 포함하는, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 12

(A) 충전 동안 전지 전압을 모니터링하는 단계;

(B) 모니터링된 전압이 3.2 내지 3.7 V의 범위일 때 충전을 종료하는 단계

를 포함하는 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법으로서,

상기 전지는,

(a) 캐쏘드;

(b) 애노드; 및

(c) (i) 뷰틸에틸 에테르를 포함하는 하나 이상의 용매, (ii) 리튬 니트레이트를 포함하는 하나 이상의 N-O 첨가제, 및 (iii) 리튬 이미드를 포함하는 전해질

을 포함하되, 이때 상기 전해질은 비수성(nonaqueous)이고 하나 이상의 용매 각각은 비수성인,

리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 캐쏘드가 전기 활성 황-함유 물질을 포함하고, 상기 애노드가 리튬 포일을 포함하는, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

상기 전지가 일정한(constant) 전류로 충전되는, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 15

제 12 항에 있어서,

상기 리튬 니트레이트의 농도가 0.02m 내지 2.0m인, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

상기 리튬 니트레이트의 농도가 0.1m 내지 2.0m인, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 17

제 13 항에 있어서,

상기 전기 활성 황-함유 물질이 원소 황을 포함하는, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 18

제 12 항에 있어서,

상기 애노드가 리튬 금속을 포함하는, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

청구항 19

제 12 항에 있어서,

상기 리튬 이미드의 농도가 0.2m 내지 2.0m인, 리튬-황 전기 화학 전지의 충전을 종료시키는 방법.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 일반적으로, 본 발명은 전기화학 전지 및 배터리 분야, 및 전기화학 전지에 사용하기 위한 전해질에 관한 것이다. 보다 특히, 본 발명은 캐쏘드(cathode)가 바람직하게는 전기활성 황-함유 물질을 포함하고, 애노드(anode)가 바람직하게는 리튬을 포함하며, 높은 비율(백분율)의 이론적 방전 용량의 전달, 높은 충전-방전 효율 및/또는 낮은 자체 방전율을 나타내는, 전기화학 전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 최근 몇 년 사이에 리튬-함유 애노드를 갖는 높은 에너지 밀도의 배터리를 개발하는데 상당한 관심이 기울여지고 있다. 리튬 금속은, 예를 들어 리튬 삽입된 탄소 애노드와 같은 애노드 활성 물질(비-전기활성 물질의 존재는 애노드의 중량 및 용적을 증가시켜 애노드의 에너지 밀도를 감소시킨다)과 비교하여, 이의 가벼운 중량 및 높은 에너지 밀도 때문에 전기화학 전기의 애노드 활성 물질로서 특히 매력적이다. 리튬 금속 애노드 또는 리튬 금속을 포함하는 애노드의 사용은 리튬-이온, 니켈 금속 히드라이드 또는 니켈-카드뮴 전지와 같은 전지보다 중량이 가볍고 에너지 밀도가 높은 전지를 제작하는 기회를 제공한다. 이러한 특징은, 예를 들어 각각의 내용이 본원에 참조로 삽입되는 문헌[Linden, Handbook of Batteries, 1995, 2nd Edition, chapter 14, pp. 75-76, and chapter 36, p. 2, McGraw-Hill, New York], 및 미국 특허 제6,406,815호(Sandberg 등)에서 주목되는 바와 같이, 핸드폰 및 랩톱 컴퓨터와 같은 휴대용 전자 기구의 배터리에 대해 매우 바람직하다.

[0003] 박막 배터리 디자인은 중량이 가볍다는 점에서 휴대용 전자 기구에 특히 적합하며, 높은 표면적은 충전 시 높은 속도 성능 및 감소된 전류 밀도를 가능하게 한다. 박막 리튬 배터리의 제작을 위한 몇몇 유형의 캐쏘드 물질이 공지되어 있으며, 황-황 결합을 포함하는 캐쏘드 물질을 포함하며, 이러한 경우에 높은 에너지 용량 및 재충전 능이 황-황 결합의 전기화학 절단(환원을 통함) 및 재생(산화를 통함)으로부터 달성된다. 리튬 또는 나트륨 애노드를 갖는 전기화학 전지에 사용하기 위한 황-황 결합을 갖는 황-함유 캐쏘드 물질은 원소 황, 유기-황 또는 탄소-황 조성물을 포함한다.

[0004] 재충전가능한 리튬/황(Li/S) 전지를 위해, 전지 성능의 추가의 향상이 필요하다. 이상적으로, 전지는 많은 사이클에 걸쳐 실질적인 방전율에서 높은 이용성을 가져야 한다. 20분(3C) 내지 3시간(C/3)의 시간에 걸쳐 전지의 완전한 방전이 통상적으로 실질적인 방전율로 간주된다. 이용성, 자체 방전, 충전-방전 효율 및 과충전 보호와 같은 성능 및 특성의 개선을 위한 많은 접근법이 개발되었다.

[0005] 비수성 전기화학 전지의 리튬 애노드는, 전해질 시스템의 용매 및 용매에 용해된 물질, 예로 전해질 염 및 캐쏘드로부터 전해질에 들어가는 물질을 포함한 전지 성분들과의 반응으로부터 표면 필름을 전개시킨다. 캐쏘드로부터 전해질에 들어가는 물질은 캐쏘드 제형물의 성분 및 전지 방전 시 형성되는 캐쏘드의 환원 생성물을 포함할 수 있다. 황-함유 물질을 포함하는 캐쏘드를 갖는 전기화학 전지에서, 환원 생성물은 술파이드 및 폴리술파이드를 포함할 수 있다. 리튬 전극 상의 표면 필름의 조성 및 특징이 광범위하게 연구되었으며, 이들 연구 중 일부가 문헌[Aurbach, Nonaqueous Electrochemistry, Chapter 6, pages 289-366, Marcel Dekker, New York, 1999]에 요약되어 있다. 표면 필름은 문헌[Peled, J. Electrochem. Soc., 1979, vol. 126, pages 2047-2051]에서

고체 전해질 계면 (solid electrolyte interface: SEI)이라 불렸다.

[0006] SEI는 이의 조성에 따라 전기화학 전지의 기능에 바람직하거나 바람직하지 않은 효과를 가질 수 있다. 리튬 애노드를 포함하는 전기화학 전지에서 SEI의 바람직한 특성은, 리튬 이온에 전도성이며, 동시에 리튬 소모 반응, 예를 들어 전해질 염, 전해질 용매 또는 가용성 캐쏘드 환원(방전) 생성물과의 반응을 방지 또는 최소화하는 것을 포함한다. SEI의 바람직하지 않은 특성은 감소된 방전 전압 및 감소된 전지 용량을 포함할 수 있다. 황-함유 캐쏘드 물질로부터의 가용성 캐쏘드 환원 생성물은 리튬 애노드에 대해 매우 반응성인 것(이는 Li/S 전지에 형성된 어떠한 SEI도 통상 리튬 소모 반응을 방지하거나 최소화하는데 비효과적이라는 것을 나타내며, 이러한 반응은 종종 리튬 부식으로 불린다)으로 공지되어 있다.

[0007] Li/S 전지에서 리튬을 보호하기 위한 접근법이 미국 특허 제6,025,094호 (Visco 등); 미국 특허 제6,017,651호 및 제6,225,002호(Nimon 등); 및 미국 특허 출원 제09/721,578호 및 제 09/864,890호 (Skotheim 등)에 기술되어 있다.

[0008] Li/S 전지에서 황의 이용은, 특히 캐쏘드의 제형물, 방전율, 온도 및 전해질 조성을 포함한 다양한 인자에 의존적이다. 본원에 사용된 "100 % 이용률"(또한 "황 이용률"이라 불림)은, 전극의 모든 원소 황이 완전히 이용되는 경우 전극이 이에 처음에 존재하는 황의 g당 1675 mAh를 생성할 것이라고 가정한다. 하기 문헌이 황 이용에 대해 논의하고 교시하는 선행 기술의 참조문에 속한다:

[0009] (1) 미국 특허 제4,410,609호(Peled 등)는 THF 또는 THF/톨루엔 전해질 용매를 사용하는 Li/S 전지에서 단지 매우 낮은 방전율(단일 방전에 2개월)에서 약 90 %의 황 이용률의 달성을 청구한다.

[0010] (2) 문헌[Peled et al., J. Electrochem. Soc., 1989, vol. 136, pp. 1621-1625]은 디옥솔란 용매 혼합물 중에서 유사한 Li/S 전지가 0.1 mA/cm^2 및 0.01 mA/cm^2의 방전율에서 50 % 이하의 황 이용률을 달성한다는 것을 밝혔다.

[0011] (3) 미국 특허 제5,686,201호(Chu)는 30 ℃ 및 0.02 mA/cm^2의 낮은 방전율에서 54 % 이용률을 달성하는 중합체성 전해질을 갖는 Li/S 전지를 기술한다. 90 ℃에서는 0.1 mA/cm^2의 방전율에서 90 %의 이용률이 달성되었다.

[0012] (4) 미국 특허 제6,030,720호(Chu)는 0.09 mA/cm^2 (90 μA/cm^2) 및 0.5 mA/cm^2 (500 μA/cm^2)의 방전율에서 70회 초과의 사이클 동안 약 40 %의 황 이용률을 갖는 액체 전해질 Li/S 재충전 전지를 기술하고 있다. 또 다른 실시예(실시예 4)는 0.09 mA/cm^2의 낮은 방전율에서 35회 초과의 사이클에 걸쳐 60 %의 황 이용률을 기술하고 있다.

[0013] (5) 문헌[Cheon et al., J. Electrochem. Soc., 2003, vol. 150, pp. A800-A805]은 재충전가능한 Li/S 전지의 비율 능력 및 사이클 특성을 포함한 다양한 특성을 기술하고 있다. 도 5는 전해질로서 테트라글림(tetraglyme) 중의 0.05 M 리튬 트리플레이트를 사용하는 Li/S 전지에 대한 충전 및 방전 프로필을 보인다 (이로부터 충전-방전 효율이 평가될 수 있다). 0.26 mA/cm^2로 충전되고 0.26 mA/cm^2로 방전되는 전지에 대해 30번째 사이클에서의 충전-방전 효율은 약 67 %로 평가되고, 0.26 mA/cm^2로 충전되고 1.74 mA/cm^2로 방전되는 전지에 대해 30번째 사이클에서의 충전-방전 효율은 약 48 %로 평가된다. 이러한 동일한 전지의 황 이용률은 30번째 사이클에서 각각 37 % 및 28 %로 나타난다.

[0014] Li/S 전지를 포함한 많은 리튬-기초된 전기화학 전지는 전지에 외부 전류를 적용시킴으로써 재충전될 수 있다. 많은 리튬 재충전 전지를 재충전하기 위한 일반적 메카니즘이 문헌[Hossain, Handbook of Batteries, 1995, 2nd Edition, chapter 36, p. 1-28, McGraw-Hill, New York]에 기술되어 있으며, Li/S 전지에 대해서는 문헌[Mikhaylik et al., J. Electrochem. Soc., 2003, vol. 150, pp. A306-A311]에 기술되어 있다. 전지가 재충전되는 경우, 의도하지 않게 과충전될 수 있으며, 이는 많은 바람직하지 않은 반응, 예컨대 전지 전해질의 파괴, 전류 수집기의 부식, 전지 세퍼레이터(separator)의 분해 및 양극 또는 음극에 대한 비가역적 손상을 이끌 수 있다. 과충전 보호는, 예를 들면 문헌[Narayanan et al., J. Electrochem. Soc., 1991, vol. 138, pp. 2224-2229], [Golovin et al., J. Electrochem. Soc., 1992, vol. 139, pp. 5-10], 및 [Richardson et al., J. Electrochem. Soc., 1996, vol. 143, pp. 3992-3996]에서 기술되는 바와 같이, 리튬 전지에서 산화환원 셔틀 첨가물의 사용에 의해 제공되었다. 산화환원 셔틀 첨가물 종은 과충전 동안 캐쏘드에서 산화되고, 애노드 전극으로 확산되며, 여기서 최초 종으로 환원되고 다시 확산된다.

[0015] Li/S 전지에서, 예를 들어 미국 특허 제5,686,201호(Chu)에서 기술되는 바와 같이, 과충전 허용 또는 보호를 제공하는 고유한 산화환원 셔틀이 공지되어 있다. 문헌[Chu et al., Proceedings of the 12th Annual Battery Conference on Applications & Advances, 1997, pp. 133-134]은 Li/S 전지에서의 셔틀이 과충전을 제한하고, 134쪽의 도 4에서 설명되는 바와 같이 연장된 과충전 동안 전지 전압 유지 상수에 대한 예시를 제공한다고 기술한다.

[0016] 미국 특허 제5,882,812호(Visco 등)는 과충전에 의한 손상으로부터 재충전가능한 전기화학 에너지 전환 기구를 보호하는 방법을 기술하고 있다. 구체적으로, 이러한 기구는 (1) 음극; (2) 과충전 동안 하나 이상의 산화된 종으로 산화되는 하나 이상의 중간 종을 포함하는 양극; 및 (3) 산화 종이 환원되는 속도를 조절하여 과충전 보호가 제공되는 전압을 조절하는 튜닝 종(tuning species)을 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 과충전 동안 생성된 산화된 종은 음극으로 이동하며 여기서 산화된 종은 전형적 산화환원 셔틀에서와 같이 중간체 종으로 다시 환원된다. 과충전 보호 시스템은 많은 상이한 전지, 특히 알칼리 금속 음극을 갖는 전지{리튬/유기황 전지, 리튬/(무기 황) 전지, 리튬/(금속 산화물) 전지, 리튬/(금속 술파이드) 전지 및 탄소 애노드 전지를 포함}에 적용 가능한 것으로 기술되어 있다. 기술된 튜닝 종은 유기황 화합물, 및 표면 활성제를 포함하며, 이 표면 활성제는 유기보레이트, 예로 트리메틸보레이트, 보록신, 예로 트리메틸보록신; 인 함유 화합물(폴리포스파젠 및 포스페이트, 예로 Li_3PO_4를 포함); 카보네이트, 예로 Li_2CO_3; 질소 함유 화합물(니트레이트, 예로 $LiNO_3$를 포함); 및 유기질소 화합물, 예로 페닐히드라진을 포함한다.

[0017] 미국 특허 제6,136,477호 및 제6,210,839호(Gan 등)는 첫 번째 사이클의 비가역적 용량을 감소시키기 위한 리튬 이온 전지에서의 전해질에 대한 첨가물로서의 니트레이트 및 니트라이트를 기술하고 있다. 미국 특허 제6,060,184호(Gan 등)는, 예를 들어 SVO(은-바나듐 산화물) 양극을 갖는 알칼리 금속 전지에서 전류 펄스 방전 시 감소된 전압 지연 및 증가된 방전 전압을 제공하는 비수성 전해질을 위한 니트레이트 첨가물을 기술하고 있다.

[0018] 그러나, 전기화학 전지에서 산화환원 셔틀은 전지 특성에 바람직하지 못한 영향, 예를 들어 자체 방전을 이끄는 것으로 밝혀졌다. 문헌[Rao et al., J. Electrochem. Soc., 1981, vol. 128, pp. 942-945](이의 내용이 본원에 참조로 삽입됨)은 원소 황 불순물의 존재에 의한 Li/TiS_2 전지의 자체 방전(이는 산화환원 셔틀 메커니즘을 통해 작용한다)을 기술하고 있다. 황 불순물은 폴리술파이드 셔틀의 일부가 된다. 술파이드 이온 또는 낮은 쇄 폴리술파이드는 캐쏘드에서 전해질에 가용성인 보다 높은 폴리술파이드로 산화된다. 이러한 보다 높은 폴리술파이드는 전해질을 통해 애노드로 확산되며 여기서 이들은 보다 낮은 폴리술파이드로 환원되고 이어서 전해질을 통해 보다 높은 폴리술파이드로 재산화될 캐쏘드로 다시 확산된다. 이러한 산화환원 셔틀은 전지에서 연속한 전류 흐름을 야기시켜, 전지의 저장된 용량을 고갈시킨다. 이러한 현상이 자체 방전으로 불린다. 미국 특허 제4,816,358호(Holleck 등)는 불순물로서 황을 함유하는 캐쏘드를 포함하는 리튬 전지, 예로 Li/TiS_2 전지에서 자체 방전을 감소시키는 방법을 기술하고 있다. 이 방법은 안정한 술파이드를 형성하여 자체 방전을 감소시키도록 황 불순물과 반응하는 소거제, 예로 금속 또는 금속 이온을 사용한다.

[0019] 재충전가능한 배터리에 대해서, 충전을 종료하는 시점을 결정하는 것은 효과적인 충전, 배터리의 수명 및 안정성에 중요하다. 배터리의 충전 및 충전의 종료 시점의 결정에 대한 많은 방법이 공지되어 있다. 미국 특허 제5,900,718호(Tsenter) 및 미국 특허 제5,352,967호(Nutz 등)는 특히 니켈 배터리, 예로 니켈-카드뮴, 니켈-수소 및 니켈 금속-히드라이드에 유용한 충전 및 충전 종료 방법 중 일부를 요약한다. 종료 방법 중 두드러진 것은 델타 온도/델타 시간(dT/dt), 델타 전압/델타 시간(dV/dt)및 예정된 전압에서의 종료이다.

발명의 내용

[0020] 본 발명은 (1) 낮은 자체 방전율, (2) 높은 캐쏘드 이용율, (3) 높은 충전-방전 효율 및/또는 (4) 높은 비용량(specific capacity) 중 하나 이상을 나타내는 리튬/황 전기화학 전지를 위한 전해질을 제공한다. 상기 전해질 조성물은 약 0.02 m 내지 약 2.0 m의 농도의 하나 이상의 N-O 화합물을 포함한다. 놀랍게도, 본 발명의 N-O 전해질 첨가물을 포함하는 Li/S 전기화학 전지의 예시적 양태는 애노드의 리튬 금속과 전지 성분의 반응율이 낮고, 방전 용량이 개선되며, 충전-방전 효율이 높다.

[0021] 또한, 본 발명은 상기 전해질을 포함하는 전기화학 전지 및 배터리, 개선된 충전/방전 효율을 갖는 배터리, 및 상기 전해질을 포함하고/하거나 개선된 충전/방전 효율을 갖는 전지 또는 배터리를 충전하는 방법을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1은 실시예 4의 전지(□) 대 비교예 1의 전지(첨가물 없음) (●)의 방전을 도시한다.

도 2는 100 % 황 이용률을 보이는 실시예 24의 전지의 방전을 도시한다.

도 3은 첨가물 $LiNO_3$을 갖는 전지 (B)(실시예 16) 및 첨가물이 없는 전지 (A)에 대한 개방 전지 전압(OCV)을 나타낸다.

도 4는 사이클 횟수에 대한 충전-방전 효율을 도시한다: 비교예 1의 전지(첨가물 없음) (A); 실시예 1의 전지 (B); 실시예 12의 전지 (C); 실시예 4의 전지 (D); 및 실시예 5의 전지(E).

도 5는 5번째 충전 사이클에서의 충전 프로필을 도시한다: 비교예 1의 전지(첨가물 없음) (A); 실시예 1의 전지 (0.002 m $LiNO_3$) (B); 실시예 2의 전지(0.1 m $LiNO_3$) (C); 실시예 3의 전지(0.2 m $LiNO_3$) (D); 실시예 4의 전지 (0.4 m $LiNO_3$) (E); 및 실시예 5의 전지(1.55 m $LiNO_3$)(F).

도 6은 실시예 30의 전지(0.75m $LiNO_3$)에 대한 3번째 충전 사이클에서 비충전 용량에 대한 충전 프로파일 및 dV/dQ를 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 하나의 양상은 (a) 리튬을 포함하는 애노드; (b) 전기활성 황-함유 물질을 포함하는 캐쏘드; 및 (c) (i) 하나 이상의 용매; 및 (ii) 하나 이상의 N-O 첨가물을 포함하는 전해질을 포함하는 전기화학 전지를 제공한다. 바람직한 실시예에서, 전기활성 전지는 (a) 리튬을 포함하는 애노드; (b) 전기활성 황-함유 물질을 포함하는 캐쏘드, (c) (i) 하나 이상의 비수성 용매, (ii) 하나 이상의 N-O 첨가물을 포함하는 비수성 전해질을 포함한다.

[0024] 액체 전해질 리튬/황 전지는 통상적으로 리튬을 포함하는 애노드, 전기활성 황-함유 물질을 포함하는 캐쏘드, 비수성 전해질 및 애노드와 캐쏘드 사이에 배치된 세퍼레이터를 포함한다{미국 특허 제6,210,831호(Gorkovenko 등) 및 미국 특허 제5,919,587호(Mukherjee 등), 각각의 내용이 본원에 참조로 삽입됨}. 본 발명에 따른 전기화학 전지의 바람직한 애노드, 캐쏘드, 세퍼레이터, 전해질 및 전해질 첨가물에 대한 설명이 하기에 기술된다.

[0025] **애노드**

[0026] 애노드는 지정된 전기화학 전지 및 지정된 캐쏘드에 사용하기에 적합한 임의의 구조일 수 있다. 본 발명의 애노드를 위한 리튬을 포함한 적합한 애노드 활성 물질은, 리튬 금속, 예로 리튬 포일 및 플라스틱 필름과 같은 기판에 배치된 리튬, 및 리튬 합금, 예로 리튬-알루미늄 합금 및 리튬-주석 합금을 포함하지만 여기에 한정되지 않는다. 또한, 미국 특허 제09/721,578호 (Skotheim 등)(리튬 애노드를 설명하는 이의 기술이 본원에 참조로 삽입됨)에 기술된 바와 같은 다층 코팅물을 포함하는 리튬 애노드가 사용될 수도 있다.

[0027] **캐쏘드 활성층**

[0028] 본 발명에 따른 전지의 캐쏘드는 전기활성 황-함유 물질을 포함하는 캐쏘드 활성층을 포함한다. 전기활성 황-함유 물질을 포함하는 어떠한 캐쏘드 구조도 사용될 수 있지만, 바람직한 캐쏘드 활성층은 전류 수집기와 같은 기판에 코팅되어 복합 캐쏘드를 형성한다. 본원에 사용된 용어 "전기활성 황-함유 물질"은 임의 형태의 원소 황을 포함하는 캐쏘드 활성 물질을 의미하며, 여기서 전기화학 활성은 황-황 공유 결합의 파괴 또는 형성을 수반한다. 적합한 전기활성 황-함유 물질의 예는, 원소 황 및 황 원자와 탄소 원자 모두를 포함하는 유기 물질(이는 중합체이거나 아닐 수 있다)을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 적합한 유기 물질은 추가로 헤테로원자, 전도성 중합체 단편, 복합물 및 전도성 중합체를 포함하는 것을 포함한다.

[0029] 하나의 양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 원소 황을 포함한다. 또 다른 양태에서, 전기활성 황-함유 물질은 원소 황과 황-함유 중합체의 혼합물을 포함한다.

[0030] 적합한 황-함유 유기 중합체는, 미국 특허 제5,601,947호; 제5,690,702호; 제5,529,860호; 및 제6,117,590호 (양도인: Skotheim 등); 및 미국 특허 제6,201,100호(양도인: Gorkovenko 등)(각각의 내용이 전부 본원에 참조로 삽입됨)에 기술된 것을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0031] 본 발명의 전기활성 황-함유 캐쏘드는, 예를 들어 미국 특허 제5,919,587호(Mukherjee 등) 및 미국 특허 제

6,201,100호(Gorkovenko 등)(황-함유 캐쏘드를 기술하는 각각의 기술이 본원에 참조로 삽입됨)에 기술되어 있는 바와 같이, 전기활성 금속 칼코게나이드, 전기활성 전도성 중합체 및 이의 배합물을 추가로 포함할 수 있다.

[0032] 캐쏘드 활성층은, 예를 들어 미국 특허 제6,194,099호(Geronov 등) 및 미국 특허 제6,210,831호(Gorkovenko 등)(황-함유 캐쏘드를 기술하는 각각의 기술이 본원에 참조로 삽입됨)에 기술된 바와 같이 향상된 전자 전도성을 제공하기 위해 하나 이상의 전도성 충전제를 추가로 포함할 수 있다. 또한, 캐쏘드 활성층은 결합제를 포함할 수 있다. 결합제 물질의 선택은 매우 다양할 수 있다. 유용한 결합제는 배터리 전극 복합물의 프로세싱을 용이하게 하고 전극 제작 분야의 사람들에게 공지된 물질, 통상의 중합체 물질이다.

[0033] 캐쏘드 활성층은 본 발명의 하나 이상의 N-O 첨가물을 추가로 포함할 수 있다.

[0034] Li-S 전지에 대한 예로 도시되지만, 본 발명의 첨가물은 또한 다른 캐쏘드 활성 물질 화학 성질을 갖는 전지에 유용할 수 있다.

[0035] **세퍼레이터**

[0036] 본 발명의 전기화학 전지는, 비록 선택적이긴 하지만, 캐쏘드와 애노드 사이에 삽입된 세퍼레이터를 추가로 포함할 수 있다. 통상적으로, 세퍼레이터는 애노드 및 캐쏘드를 서로 분리시키거나 격리시키며 애노드와 캐쏘드 사이의 세퍼레이터를 통한 이온의 수송을 가능하게 하는 다공성의 비-전도성 또는 절연성 물질이다.

[0037] 다양한 세퍼레이터 재료가 당 기술 분야에 공지되어 있다. 적합한 고체 다공성 세퍼레이터 재료의 예는, 폴리올레핀, 예로 폴리에틸렌 및 폴리프로필렌, 유리 섬유 필터 페이퍼 및 세라믹 재료를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 본 발명에 사용하기에 적합한 세퍼레이터 및 세퍼레이터 재료에 대한 추가의 예는 미국 특허 제6,153,337호(Carlson 등)(세퍼레이터의 구조 및 세퍼레이터 물질에 대한 기술이 본원에 참조로 삽입됨)에 기술되어 있는 바와 같이 프리 스탠딩 필름으로서 또는 하나의 전극에 직접적인 코팅 적용에 의해 제공될 수 있는 미세다공성 슈도 뵈마이트층(pseudo-boehmite layer)을 포함하는 것이다. 본 발명의 첨가물은 세퍼레이터에 전지 조립 동안 가해지거나 코팅 과정에서 삽입될 수 있다. 약 5 μm 내지 약 50 μm, 바람직하게는 약 5 μm 내지 약 25 μm와 같은 다양한 두께의 세퍼레이터가 사용될 수 있다.

[0038] **전해질**

[0039] 전기화학 전지에 사용되는 전해질은 이온의 저장 및 전달을 위한 매질로서 작용하며, 고체 전해질 및 겔 전해질의 경우 이들 재료는 추가로 애노드와 캐쏘드 사이의 세퍼레이터 재료로서 작용할 수 있다. 이온을 저장 및 전달할 수 있는 어떠한 액체, 고체 또는 겔 물질도, 애노드와 캐쏘드에 대해 실질적으로 전기화학적으로 및 화학적으로 비반응성이고 애노드와 캐쏘드 사이의 리튬 이온의 수송을 용이하게 하는 한, 본 발명에서 전해질로서 사용될 수 있다. 또한, 전해질은 애노드와 캐쏘드 사이의 단락을 방지하기 위해 전자적으로 비-전도성이어야 한다.

[0040] 통상적으로, 전해질은 이온 전도성을 제공할 하나 이상의 이온성 전해질 염 및 하나 이상의 액체 전해질 용매, 겔 중합체 물질 또는 고체 중합체 물질을 포함한다. 본 발명의 실시에 유용한 액체 전해질 용매는 수성, 비수성 또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0041] 몇몇 실시예에서, 전해질은 비수성이고, 하나 이상의 용매 각각은 비수성이다. 몇몇 실시예에서, 전해질은 수성이고, 하나 이상의 전해질 용매 중 하나는 수성이다.

[0042] 본 발명에 사용하기에 적합한 비수성 전해질은, 액체 전해질, 겔 중합체 전해질 및 고체 중합체 전해질로 이루어진 군 중에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는 유기 전해질을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 리튬 배터리에 대한 비수성 전해질의 예는 문헌[Dominey, Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives, Chapter 4, pp. 137-165, Elsevier, Amsterdam (1994)]에 기술되어 있으며, 겔 중합체 전해질 및 고체 중합체 전해질의 예는 문헌[Alamgir et al., Lithium Batteries, New Materials, Developments and Perspectives, Chapter 3, pp. 93-136, Elsevier, Amsterdam (1994)]에 기술되어 있으며, 이들의 각각의 내용은 본원에 참조로 삽입된다.

[0043] 본 발명에 따른 비수성 전해질에 사용하기 위한 유기 용매는, 아세탈, 케탈, 술폰, 비사이클릭 (acyclic) 에테르, 사이클릭 에테르, 글림 (glyme), 폴리에테르, 디옥솔란, 이들의 치환된 형태, 및 이들의 블렌드와 같은 패밀리를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0044] 사용될 수 있는 비사이클릭 에테르의 예는, 디에틸 에테르, 디프로필 에테르, 디부틸 에테르, 부틸에틸 에테르,

디메톡시메탄, 트리메톡시메탄, 디메톡시에탄, 디에톡시에탄, 1,2-디메톡시프로판 및 1,3-디메톡시프로판을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0045] 사용될 수 있는 사이클릭 에테르의 예는, 테트라히드로푸란, 테트라히드로피란, 2-메틸테트라히드로푸란, 1,4-디옥산, 1,3-디옥소란 및 트리옥산을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0046] 사용될 수 있는 폴리에테르의 예는, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(디글림), 트리에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(트리글림), 테트라에틸렌 글리콜 디메틸 에테르(테트라글림), 고급 글림, 에틸렌 글리콜 디비닐에테르, 디에틸렌 글리콜 디비닐에테르, 트리에틸렌 글리콜 디비닐에테르, 디프로필렌 글리콜 디메틸렌 에테르 및 부틸렌 글리콜 에테르를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0047] 사용될 수 있는 술폰의 예는, 술포란, 3-메틸 술포란 및 3-술포렌을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0048] 특정 전지를 위한 용매의 특정한 선택은 에노드 및 캐쏘드의 조성, 및 캐쏘드의 전기활성 황-함유 물질의 방전 동안 생성되는 음이온의 리튬 염의 용해도를 포함한 수 개의 요인 중 하나 이상에 의존할 것이다. 단일 용매가 사용될 수 있지만, 비사이클릭 에테르, 글림 및 관련된 폴리에테르, 및 사이클릭 에테르, 예로 1,3-디옥솔란 중에서 선택되는 2개 이상의 용매를 포함하는 용매 혼합물이 바람직하다. 용매의 바람직한 혼합물은, 1,3-디옥솔란 및 디메톡시에탄, 1,3-디옥솔란 및 디에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 1,3-디옥솔란 및 트리에틸렌글리콜 디메틸 에테르, 및 1,3-디옥솔란 및 술폴란을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 바람직한 이성분 혼합물 중 2개 용매의 중량비는 약 5 : 95 내지 95 : 5로 다양할 수 있다. 디옥솔란을 포함하는 혼합물이 바람직하다. 디옥솔란을 40 중량% 초과로 포함하는 혼합물이 가장 바람직하다.

[0049] 용매 또는 용매 혼합물을 선택하는 추가 인자는, 특히 전지를 가득 찬 용량으로 충전하는 동안 고전압 안정성 및 용매의 편광을 포함한다. 고전압에서 안정성을 갖는 용매의 예는 부틸에틸 에테르, 디에톡시메탄 및 디에톡시에탄을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0050] 이온성 전해질 리튬 염은 이온 전도성을 증가시키기 위해 전해질에 가해질 수 있다. 본 발명에 사용하기 위한 이온성 전해질 리튬 염의 예는, LiSCN, LiBr, LiI, $LiClO_4$, $LiAsF_6$, $LiSO_3CF_3$, $LiSO_3CH_3$, $LiBF_4$, $LiB(Ph)_4$, $LiPF_6$, $LiC(SO_2CF_3)_3$ 및 $LiN(SO_2CF_3)_2$ 중 하나 이상을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 바람직한 이온성 전해질 리튬 염은 LiSCN, $LiSO_3CF_3$ 및 $LiN(SO_2CF_3)_2$이다. 용매 중의 이온성 리튬 염의 농도 범위는 약 0.2 m 내지 약 2.0 m(m은 용매 kg 당 mol이다)로 사용될 수 있다. 바람직한 농도는 약 0.5 m 내지 약 1.5 m이다. 용매에 이온성 리튬 염의 첨가는, Li/S 전지의 방전 시 형성된 리튬 술파이드 또는 폴리술파이드가 통상의 전해질에 이온 전도성을 제공하여 이온성 리튬 염의 첨가를 불필요하게 할 수 있다는 점에서 임의적이다.

[0051] 또한, 본 발명의 이온성 N-O 첨가물이, 예를 들어 무기 니트레이트, 유기 니트레이트 또는 무기 니트라이트인 경우, 이는 전해질에 대해 이온 전도성을 제공할 수 있어, 이 경우 어떠한 추가의 이온성 리튬 전해질 염도 필요하지 않을 수 있다. 몇몇 실시예에서, 전해질은 본 발명의 하나 이상의 용매 및 하나 이상의 N-O 첨가제를 포함한다.

[0052] **첨가물**

[0053] 본 발명의 전해질 중 첨가물로서 사용하기 위한 N-O 화합물은, 무기 니트레이트, 유기 니트레이트, 무기 니트라이트, 유기 니트라이트, 유기 니트로 화합물 및 기타 유기 N-O 화합물과 같은 패밀리를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0054] 사용될 수 있는 무기 니트레이트의 예는, 리튬 니트레이트, 칼륨 니트레이트, 세슘 니트레이트, 바륨 니트레이트 및 암모늄 니트레이트를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0055] 사용될 수 있는 유기 니트레이트의 예는, 디알킬 이미다졸륨 니트레이트, 구아니디늄 니트레이트, 이미다졸륨 니트레이트 및 피리디늄 니트레이트를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0056] 사용될 수 있는 무기 니트라이트의 예는, 리튬 니트라이트, 칼륨 니트라이트, 세슘 니트라이트 및 암모늄 니트라이트를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0057] 사용될 수 있는 유기 니트라이트의 예는, 에틸 니트라이트, 프로필 니트라이트, 부틸 니트라이트, 펜틸 니트라이트 및 옥틸 니트라이트를 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0058] 사용될 수 있는 유기 니트로 화합물의 예는, 니트로메탄, 니트로프로판, 니트로부탄, 니트로벤젠,

디니트로벤젠, 니트로톨루엔, 디니트로톨루엔, 니트로피리딘, 디니트로피리딘 및 디알킬 이미다졸륨을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0059] 사용될 수 있는 기타 유기 N-O 화합물의 예는, 피리딘 N-옥사이드, 알킬피리딘 N-옥사이드 및 테트라메틸 피페리딘 N-옥실(TEMPO)을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다.

[0060] 전해질 중 N-O 첨가물의 농도는 약 0.02 m 내지 약 2.0 m이다. 바람직한 농도는 약 0.1 m 내지 약 1.5 m이다. 가장 바람직한 농도는 0.2 m 내지 약 1.0 m이다. 추가된 리튬 염을 포함하지 않는 양태에 사용되는 경우 이온성 N-O 첨가물의 농도는 약 0.2 m 내지 약 2.0 m로 다양할 수 있다.

[0061] 비록 전지의 제작 동안 리튬/황 전지에 가해지는 전해질에 N-O 첨가물을 삽입하는 것이 바람직하지만, N-O 첨가물은 전해질에 들어갈 수 있는 다른 전지 성분의 일부로서 먼저 전지에 도입될 수 있다. N-O 첨가물은 액체, 겔 또는 고체 중합체 전해질에 도입될 수 있다. N-O 첨가물은, 충분한 농도로 전해질에 들어갈 수 있도록 포함되는 한, 제작 공정 중 캐쏘드 제형물로 또는 세퍼레이터로 도입될 수 있다. 따라서, 전지의 방전 및 충전 동안 캐쏘드 제형물 또는 세퍼레이터로 삽입되는 N-O 첨가물은 전해질에 용해될 것이다.

[0062] **이용률**

[0063] 본원에서 사용된 "이용률"은 전극 중의 원소 황이 완전히 사용되는 경우, 전극이 황 g당 1675 mAh(1675 mAh/황 g)를 생산할 것이라는 것을 가정한다. 즉, 100 % 이용률은 전지 중의 황 g당 1675 mAh/황 g에 상응하고, 90 % 이용률은 1507.5 mAh/황 g, 60 % 이용률은 1005 mAh/황 g, 50 % 이용률은 837.5 mAh/황 g에 상응한다.

[0064] 황 이용률은 특히 전지에 적용되는 방전 전류에 따라 변화한다. 예를 들어 1차 전지에 대해서 미국 특허 제4,410,609호 (Peled 등)에 기술되고, 2차 전지에 대해서는 미국 특허 제6,030,720호(Chu 등) 및 문헌[Cheon et al., J. Electrochem. Soc., 2003, vol. 150, pp. A800-A805]에 기술된 바와 같이, 낮은 방전율에서의 황 이용률은 높은 방전율에서 보다 높다.

[0065] 통상적으로, 본 발명의 2차 전지는 적어도 10회, 바람직하게는 적어도 20회, 보다 바람직하게는 적어도 50회 순환할 것이며, 각각의 사이클은 340 mA/황 g의 적당히 높은 방전 전류로 방전하는 경우(실시예의 846 cm^2 전지에 대해 0.41 mA/cm^2) 적어도 60 %의 황 이용률(사이클의 방전 상 동안 황 g당 1675 mAh의 생산부로 측정됨)을 갖는다. 이러한 방전율은 본 발명의 전지, 예로 실시예 2 내지 12의 전지에 대해 4시간 미만의 바람직한 방전 기간을 갖는다. 실시예 27 및 표 4에서 설명되는 바와 같이, 본 발명의 전지는 3600 mA(3495 mA/g)(4.26 mA/cm^2에 상당) 이하의 매우 높은 방전 전류에서 65 % 초과의 황 이용률을 제공한다. 이러한 방전 전류에서 이들 전지는 20분 미만 내에 완전히 방전된다(3C 등급).

[0066] 본 발명의 첨가물은 실시예에서 기술된 시험에서 이용률을 약 20 % 이상 증가시킨다. 통상적으로, 이용률의 증가는 방전율, N-O 첨가물 조성 및 N-O 첨가물 농도에 따라 약 20 % 내지 35 % 초과이다. 예를 들어, 실시예 2의 전지의 5번째 사이클의 방전 용량은 비교예 1의 전지와 비교하여 36 %의 이용률 증가를 나타낸다 (1226 mAh/g 대 901 mAh/g). 실시예 9, 실시예 13 및 실시예 19의 전지는 비교예 1의 전지와 비교하여 각각 24 %, 23 % 및 32 %의 이용률 증가를 나타낸다.

[0067] 본 발명의 첨가물은 일련의 첨가물의 농도에 걸쳐 황 이용률을 증가시킨다. 비록 저농도, 예로 0.1 m 미만이 사용될 수 있기는 하나, 향상된 황 이용률은 단지 저농도에서 제한된 수의 사이클 동안만 얻어질 수 있다.

[0068] **자체 방전율**

[0069] 주위 조건 하에서 장기간 저장하는 동안 배터리가 그 용량을 보유하는 것이 매우 바람직하다. 그러나, 배터리 저장은 통상적으로 종종 자체-방전율이라 불리는 전하 보유량의 손실을 야기한다. 본원에서 사용된 "자체 방전율"은 N번째 사이클에서의 전지의 방전 용량과 충전된 상태에서의 저장 기간 후 (N+1)번째 사이클에서의 방전 용량 사이의 차에 관한 것이다:

[0070] $$\text{자체 방전율 (\%)} = \frac{C^N - C^{N+1}}{C^N} \times 100\%$$

[0071] 상기 식에서, C는 전지의 N번째 사이클 방전 용량(mAh)이고, C^{N+1}은 저장 기간 후 전지의 (N+1)번째 사이클 방전 용량(mAh)이다.

[0072] 문헌[Linden, Handbook of Batteries, 2nd Edition, pp. 3.18-3.19, McGraw Hill, New York, 1995]에 요약되어 있는 바와 같이, 전하 보유량에 영향을 미치는 요인은, 예를 들어 저장 조건, 예로 온도, 저장 기간, 전지 디자인, 전기화학 시스템 및 방전 조건을 포함한다.

[0073] Li/S 전지의 저장 동안 자체 방전율을 감소시키는 한 가지 접근법이 미국 특허 제6,436,583호(Mikhaylik)에 기술되어 있으며, 이때 전해질은 하나 이상의 유기 술파이트를 포함한다. 자체 방전 억제 유기 술파이트는 새로운 전지에서 특히 효과적이나 전지 방전 동안 생성된 폴리술파이드와의 반응에 의해 제거될 수 있다.

[0074] 표 1에 요약되어 있는 바와 같이, 본원에서 기술된 실시예의 자체 방전율은, 5번째 방전 사이클(충전 후 2분)에서의 방전 용량을 약 25 ℃에서 24시간 동안 완전히 충전된 상태에서 저장한 후 측정된 6번째 방전 사이클에서의 용량과 비교함으로써 결정된다. 첨가물이 없는 비교예 1의 전지에 대해, 자체 방전율은(901-775) / 901 x 100 % = 14 %이다. 실시예 4의 전지에 대해, 자체 방전율은(1155-1109) / 1155 x 100 % = 4 %이다. 실시예 13의 전지에 대해, 자체 방전율은(1107-1023) / 1107 x 100 % = 7.6 %이다. 또한, N-O 첨가물의 포함에 의해 낮아진 자체 방전율의 결과로서 본 발명의 전지를 저장한 후 황 이용률이 높게 유지된다는 것을 표 1로부터 알 수 있다. 저장 후, 실시예 4, 5, 6 및 8의 전지는 적어도 60 %의 황 이용률을 나타내는 반면, 비교예 1의 전지는 단지 46 %의 황 이용률을 나타내었다.

[0075] 또한, 자체 방전율은 저장 동안 완전히 충전된 전지의 개방 전지 전압(OCV)을 측정함으로써 모니터링될 수 있다. 자체 방전에 의해 용량이 상실될 때 OCV가 떨어진다. 도 3에서 설명되는 바와 같이, 본 발명의 실시예 16의 전지는, 34번의 방전-충전 사이클 후 저장되었을 때 완전히 충전된 조건에서 30일 동안 저장 시 OCV의 변화가 적었으며, 이는 자체 방전율이 매우 낮다는 것을 나타낸다. 또한, 도 3에서 설명되는 바와 같이, 본 발명의 첨가물이 없는 전지는 동일한 조건 하에 저장 시 20시간 미만 내에 빠른 OCV 변화를 나타내며, 이는 높은 자체 방전율을 나타낸다.

[0076] **충전-방전 효율**

[0077] 본원에 사용된 용어 "충전-방전 효율"은 방전 시 얻어진 용량을 이전 충전 단계에서 공급된 용량으로 나눈 비율을 나타낸다. 달리 표현하면, 충전-방전 효율은 $C_{eff} = D_{n+1}/C_n$ x 100 % 이며, 여기서 D는 방전 용량이고, C는 충전 용량이며, n은 사이클 수이다. 본 발명의 첨가물은 Li/S 전지의 충전-방전 효율을 증가시킨다. 표 1(모두 4번째 충전 사이클 및 5번째 방전 사이클에서 측정됨)에 나타난 바와 같이, 예를 들어 첨가물이 리튬 니트레이트($LiNO_3$)인 실시예 4의 전지는 98.8 %의 충전-방전 효율을 나타내고, 첨가물이 없는 비교예 1의 전지는 단지 66.3 %의 충전-방전 효율을 나타낸다. 도 4에 설명되어 있는 바와 같이, 추가의 순환 동안 높은 충전-방전 효율이 유지된다.

[0078] 특정 이론에 구애됨이 없이, 특히 하기 이유로 우수한 충전-방전 효율이 달성된다. Li/S 전지에서 충전 공정 동안 술파이드 이온 또는 낮은 쇄 폴리술파이드는 캐쏘드에서 전해질에 가용성인 보다 높은 폴리술파이드로 산화된다. 이러한 보다 높은 폴리술파이드는 애노드로 확산되어 여기에서 보다 낮은 폴리술파이드로 환원되고, 다시 캐쏘드로 확산되어 재산화된다. 이러한 산화환원 셔틀은 전지에서 연속적인 전류 흐름을 일으켜, 전지 저장 용량을 감소시키고 충전-방전 효율을 낮춘다. 자체 방전 동안 유사한 산화환원 공정이 발생한다. 본 발명의 첨가물은 본질적으로 Li/S 전지에서 셔틀을 불활성화시켜 매우 높은 충전-방전 효율을 갖게 하는 것으로 믿어진다.

[0079] **전압에 의한 충전 종료**

[0080] 재충전 전지의 충전 공정에서, 과충전은 전지에 손상을 주고 시간을 낭비하기 때문에 전지가 완전히 충전되었을 때를 결정할 수 있는 것이 중요하다. 전지는 완전한 충전에 도달한 시점에서 온도 및 전압에 가파른 변화를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 충전이 끝날 때 리튬 이온 전지는, 문헌[Golovin et al., J. Electrochem. Soc., 1992, vol. 139, pp. 5-10]에 기술되어 있는 바와 같이, 전압이 가파르게 증가한다. 이와는 반대로, 도 5의 A에서 설명되어 있는 바와 같이, N-O 첨가물이 결여된 비교예 1의 Li/S 전지는 약 2.3 V에서 정체 상태에 도달하고 지속적인 충전으로 증가하지 않는 전압 프로필을 나타낸다. 이러한 곡선은, 예를 들어 골로빈(Golovin) 등에 의해 기술된 바와 같이, 산화환원 셔틀 첨가물이 첨가된 충전 하의 리튬 이온 전지에 대한 전압 곡선의 형태를 닮는다. 도 5의 C 내지 F에 설명되어 있는 바와 같이, N-O 첨가물을 포함하는 본 발명의 전지(실시예 2, 3, 4 및 5)는, 전지가 완전 용량에 도달했을 때 전압의 가파른 증가를 나타내는, 일정 전류로 충전 시의 전압 프로필을 나타낸다. N-O 첨가물을 포함하는 본 발명의 전지에서 전지가 완전 용량에 도달했을 때 전압의 신속한 증가는 충전 공정을 종료하는데 이용될 수 있다. 예를 들어, 전압의 신속한 증가 영역 내의 예정된 전압에서 충전 공정이 종료될 수 있다. 몇몇 실시예에서, 전지의 충전은, 전지의 전압이 약 2.25V 이상, 대안적으로 약 2.3V 이상

일 때 종료된다. 바람직한 실시예에서, 전지 충전은, 전지 전압이 약 2.35V 이상일 때 종료된다. 3.7V 이상의 셀의 충전을 종료하는 것은 일반적으로 전지에 대한 부지불식간의 손상이 발생하기 때문에 바람직하지 않다. 종료 전압은 특히 용매의 편광에 따라 좌우된다. 높은 편광을 갖는 전해질 용매는 고전압에서 더 안정하므로, 충전은, 예를 들어 3.2V 충전이 종료되는(실시예 31) 부틸에틸 에테르가 예시된 바와 같이 더 높은 전압에서 종료할 수 있다.

[0081] 본 발명의 하나의 방법에서, Li/S 전지는 (a) 일정 전류로 전기 에너지를 공급하고; (b) 충전 동안 전압을 모니터링하며; (c) 모니터링되는 전압이 약 2.35 V 내지 약 2.7 V의 범위일 때 충전을 종료함으로써 충전된다. 대안적인 실시예에서, 전지 전압이 약 2.35 내지 약 3.7V, 약 2.35 내지 3.5, 또는 약 2.35 내지 약 3.2V의 범위에 있을 때 종료된다. 다른 실시예에서, 전지의 충전은, 전지의 전압이 약 2.25 V 내지 약 3.7V의 범위, 대안적으로 약 2.3V 내지 약 3.5, 약 2.3 내지 약 3.2V 또는 약 2.3 내지 약 2.7V의 범위에 있을 때 종료된다. 상기 방법의 하나의 양태에서, 충전은 약 2.4 V 내지 약 2.6 V의 범위에서 종료된다. 상기 방법의 추가의 양태에서, 충전은 약 2.5 V에서 종료된다. 통상적으로, 충전은 약 1 내지 6시간 내에 전지를 충전하도록 일정 전류를 공급함으로써 수행된다. 실시예의 전지에 대해, 전류는 약 200 mA 내지 약 1200 mA, 또는 약 0.24 mA/cm^2 내지 약 1.44 mA/cm^2이다. 일정 전류의 공급은 통상적으로 1 내지 5 % 범위의 정확도로 제공된다; 즉, 전류는 ± 1 내지 5 %일 수 있다. 전압은 통상적으로, 특히 예를 들어 전류의 크기 및 충전의 길이에 따라, 약 10초부터 1초 미만의 간격으로 모니터링 단계에서 모니터링된다. 또 다른 충전 종료 방법에서, 전지는 예정된 전압으로 일전 전류로 충전되고; 충전 전류 밀도가 약 0.025 mA/cm^2 내지 약 0.01 mA/cm^2의 범위의 값이 될 때까지 이 전압에서 충전을 계속한다. 본 발명의 하나의 방법에서, Li/S 전지는 (a) 일정 전류로 전기 에너지를 공급하고; (b) 충전 동안 전압을 모니터링하며; (c) 모니터링 전압이 약 2.5 V일 때까지 일정 전류로 전기 에너지를 공급하고; (d) 충전 전류 밀도를 모니터링하면서 전지 전압을 약 2.5 V로 유지하며; (e) 충전 전류 밀도가 0.025 mA/cm^2 미만이 되었을 때 충전을 종료함으로써 충전된다. 본 발명의 또 다른 양태에서, 충전은 0.012 mA/cm^2 미만의 전류 밀도에서 종료된다. 실시예의 전지에서 0.025 mA/cm^2의 전류 밀도는 21 mA/황 g의 전류에 상응하고, 0.012 mA/cm^2의 전류 밀도는 10 mA/황 g의 전류에 상응한다.

[0082] 충전 차단을 결정할 전압의 사용이 충전 종료에 바람직하지만, 또한 델타 전압/델타 시간(dV/dt)도 사용될 수 있다. 예를 들어, 충전이 진행될 때 dV/dt는 완전 충전에서 빠르게 증가하며, 빠른 증가의 시점이 충전 종료를 위한 적합한 전자 기술과 함께 이용될 수 있다. 실시예 28에서 설명되는 바와 같이, dV/dt의 크기는 약 2.5 V에서 8배 초과로 증가하고, 2.5 V 초과에서는 크기가 더욱 높은 차수로 증가한다. 본 발명의 또 다른 방법에서, Li/S 전지는 (a) 일정 전류로 전기 에너지를 공급하고; (b) 충전 동안 전압을 모니터링하며; (c) 시간에 따른 전압의 변화율 (dV/dt)을 계산하고; (d) dV/dt가 5배 초과로 증가할 때 충전을 종료함으로써 충전된다. 또 다른 양태에서, 충전은 dV/dt의 값이 10 배 초과로 증가할 때 종료된다. N-O 첨가물이 결여된 Li/S 전지는 기복이 없는 전압 프로필과 함께, 전지의 과충전이 언제나 똑같이 발생하며, 또한 신뢰성이 적고 효과가 낮으며 정확성이 매우 낮을 수 있고 전지에 손상을 줄 수 있으며 보다 비용이 많이 드는 보다 복잡한 충전 종료 방법이 필요하다.

[0083] 상기 방법의 대안적인 실시예에서, 충전 종료점은 충전 동안 전지의 델타 전압/델타 비용량(dV/dQ)을 모니터링함으로써 결정된다. dV/dQ를 모니터링함으로써 전지 충전을 종료하는 한가지 장점은, 그 미분이 예를 들어 전지 크기, 전극 영역, 캐쏘드에서의 전해질 물질의 양, 또는 충전율과 같은 인자에 독립적이라는 것이다. 이들 인자는, 각 전지 구성에 대해 이상적으로 계산되어야 하는 미분(dV/dt)에 영향을 줄 수 있다. 본 발명의 전지에 대한 충전 프로파일 곡선의 예는 도 5에 도시된다. 충전 용량(Ah)에 대한 전압(V)을 보여주는 이들 곡선은, 충전 용량(Ah)에 대한 전압(V)이 황의 그램당 용량으로 공식화되는, 전지에서 전기활성 물질의 그램수만큼 Ah를 나눔으로써 비충전 용량(Q)에 대한 전압(Ah/g)으로 쉽게 변환될 수 있다는 것을 보여준다. dV/dt와 유사하게, 충전이 진행할 때 dV/dQ는 완전 충전으로 빠르게 증가한다. 이러한 빠른 증가점은 충전 종료에 대해 적절한 전자 기기로 사용될 수 있다. 실시예 30 및 본 발명의 일실시예에 대한 도 6에 도시된 바와 같이, dV/dQ의 크기는 적어도 40 Vg/Ah이다. 일실시예에서, 전지의 충전은, dV/dQ가 5 Vg/Ah 이상, 대안적으로 10 이상, 20 이상, 30 이상, 또는 40 이상일 때 종료된다. 다른 실시예에서, 전지 충전은, dV/dQ가 5 내지 40 Vg/Ah의 범위에 있을 때 종료된다. 일반적으로, dV/dQ, 또는 dV/dt의 값은 잡음으로 인해 때 이른 종료를 방지하기 위해 5보다 큰 값인 것으로 선택된다. 본 발명의 하나의 방법에서, Li/S 전지는 (a) 정전류로 전기 에너지를 공급함으로써, (b) 충전 동안 전압을 모니터링함으로써, (c) 비용량과의 전압의 변화율(dV/dQ)을 계산함으로써, (d) dV/dQ가 5 이상

일 때 충전을 종료함으로써 충전된다. 상기 방법의 다른 실시예에서, Li/S 전지의 충전은, (a) 충전 동안 전지 전압을 모니터링함으로써, (b) 비충전 용량에 대한 전압의 변화율을 계산함으로써, (c) dV/dQ가 5 내지 40 Vg/Ah의 범위에 있을 때 충전을 종료함으로써 종료된다.

[0084] 본 발명의 첨가물은 약 0.1 m 내지 약 2.0 m의 농도 범위에 걸쳐 완전 충전 시점에서 전압이 가파르게 증가하는 충전 프로필을 제공하는데 효과적이다. 하나의 양태에서, 본 발명의 첨가물의 농도는 약 0.1 m 내지 약 1.0 m이다. 바람직한 양태에서, 본 발명의 첨가물의 농도는 0.1 m 내지 0.5 m이다. 비록 저농도, 예를 들어 0.1 m 미만이 사용될 수 있지만, 완전 충전 시점에서 전압이 가파르게 증가하는 충전 프로필은 단지 제한된 수의 사이클에 대해서만 수득될 수 있다. Li-S 전지에 대한 예에 의해 예시되지만, 본 명세서에 기재된 충전 종료 방법은 또한 본 발명의 첨가제가 전지 충전 프로파일과 유사한 효과를 제공하는 다른 전지 화학 성질에 사용될 수 있다.

[0085] 특정 이론에 구애됨이 없이, 본 발명의 첨가물은 본질적으로 Li/S 전지의 셔틀을 불활성화시켜(멈추게 하여) 첨가물이 없는 Li/S 전지의 기복이 없는 전압 충전 프로필을 없애고 완전 충전 시점에서 가파른 전압 증가를 교체한다.

[0086] **전지 및 배터리**

[0087] 본 발명의 전지는 당업자에게 공지된 임의의 적합한 방식으로 다양한 크기 및 형태로 제조될 수 있다. 이들 배터리 디자인 형태는, 평면, 각기둥, 젤리 롤, w-폴드, 적층물 등을 포함하지만, 여기에 한정되지 않는다. 본 발명의 방법이 박막 전극에 이용하기에 특히 적합하지만, 두꺼운 필름 디자인에서도 유리할 수 있다. 달리, 미국 특허 제5,935,724호 및 제5,935,728호(Spillman 등)에 기술되어 있는 바와 같이, 저표면적 및 고표면적 영역 모두를 삽입하는 디자인이 젤리 롤 및 다른 형태에 삽입될 수 있다.

[0088] 박막 전극은 각기둥 디자인으로 배치될 수 있다. 중량을 유지하고자 하는 경우, 박막 배리어 물질, 예로 포일이 특히 바람직하다. 예를 들어, 밀폐된 외장 (casing)을 위한 적합한 배리어 물질, 전해질로 전지를 충전하는 방법 및 외장을 밀폐하는 방법을 기술하는 미국 특허 제190,426호(Thibault 등)(이의 기술이 본원에 참조로 삽입됨)가 각기둥 전지를 제조하는 방법을 기술한다. 각기둥 디자인으로 배치된 박막 전극을 사용하는 경우, 전극이 치수 안정성을 갖는 것이 중요하다.

[0089] 배터리는 임의의 크기 또는 형태일 수 있으며, 본 발명에 따른 하나 이상의 전지를 포함할 수 있다. 예를 들어, 미국 특허 제6,190,426호(Thibault 등)에 기술된 각기둥 전지 중 하나 이상을 연결하여 배터리를 형성할 수 있다. 하나 이상의 전지를 포함하는 배터리는, 예를 들어 미국 특허 제6,296,967호(Jacobs 등)에 기술되어 있는 바와 같이, 단단한 외장에 넣을 수 있다.

[0090] 본 발명의 수 개의 양태가 하기 실시예에 기술되며, 이들은 설명을 위한 것으로써 본 발명을 이에 제한하지 않는다.

[0091] 하기 실시예 및 비교예에서, 전지는 하기 방법으로 제조되었다. 캐쏘드는, 이소프로판올에 분산된, 원소 황 73 중량부, 전도성 탄소 22 중량부 및 폴리에틸렌 분말 5 중량부의 혼합물을 6 마이크론 두께의 전도성 탄소 코팅된 알루미늄/폴리에스테르 (PET) 필름 기판에 코팅하여 제조하였다. 건조시킨 후, 코팅된 캐쏘드 활성층 두께는 약 28 내지 29 마이크론이었다. 애노드는 두께가 약 50 마이크론인 리튬 포일이었다. 사용된 다공성 세퍼레이터는 9 마이크론 폴리올레핀 세퍼레이터였다. 상기 성분들을, 감기고 압축된 캐쏘드/세퍼레이터/애노드의 층을 갖는 구조물로 조립하고 액체 전해질을 갖는 포일 파우치(약 4.7 g)에 놓았다. 각기둥 전지는 약 846 cm^2의 전극 면적을 가졌다. 전지의 황 함량은 1725 mAh 용량(1675 mAh/g x 1.03 g)에 상응하는 1.03 g이었다. 전지를 포일 파우치에 밀폐시킨 후, 24시간 동안 저장한 후 재밀폐시켰다. 전지의 방전-충전 순환은, 1.8 V의 전압에서 방전 차단 및 2.5 V에서 충전 차단하면서(또는 이것이 처음으로 도달되는 경우 7시간 동안), 350 mA/200 mA에서 수행하였다. 350 mA의 방전율은 이러한 전지에 대해 0.414 mA/cm^2(350 mA/846 cm^2)이며, 200 mA의 충전율은 0.236 mA/cm^2(200 mA/846 cm^2)이다. 각각의 충전 및 방전 단계 후 중단은, 달리 명시가 없는 한, 2분이었다. 전지 평가를 위한 온도는 22 ℃ 내지 25 ℃였다. 하기 실시예 및 비교예는 Li/S 전지에서 평가된 전해질을 기술한다.

[0092] **비교예 1**

[0093] 전해질은 1,3-디옥솔란(DOL)과 디메톡시에탄(DME)의 50:50 중량비 혼합물 중의 리튬 비스(트리플루오로메틸술포닐) 이미드(리튬 이미드)의 0.5 m 용액이었다. 5번째 사이클에서의 방전 용량은 928 mAh이고 비용량은 901 mAh/황 g이었다. 후속한 충전 사이클(5번째 충전 사이클) 후, 방전(6번째 방전)하기 전에, 전지를 주위 온도(25 ℃)에서 24시간 동안 놔두었다. 6번째 사이클에서의 방전 용량은 799 mAh이고 비용량은 775 mAh/황 g이었다. 충

전 및 방전 단계는 각각의 단계 후 2분 정지와 함께 재개되었다. 7번째 사이클에서의 방전 용량은 933 mAh이고 비용량은 906 mAh/황 g이었다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/ 황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이러한 충전-방전 사이클은 15회 사이클이었으며 축적 용량은 14.1 Ah였다.

[0094] **실시예 1**

[0095] 0.002 m 농도의 리튬 니트레이트가 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 달리 표현하면, 리튬 니트레이트 0.002 m(0.14 g)을 DOL/DME 용매의 Kg 당 가하였다(0.14 mg/용매 g). 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 34회 사이클이었으며 축적 용량은 33.7 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 9회의 사이클을 달성하였다.

[0096] **실시예 2**

[0097] 0.1 m (6.9 mg/용매 g) 농도의 리튬 니트레이트가 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 33회 사이클이었으며 축적 용량은 37.1 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 25회의 사이클을 달성하였다.

[0098] **실시예 3**

[0099] 0.2 m (13.8 mg/용매 g) 농도의 리튬 니트레이트가 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 46회 사이클이었으며 축적 용량은 51.6 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 39회의 사이클을 달성하였다.

[0100] **실시예 4**

[0101] 0.4 m (27.6 mg/용매 g) 농도의 리튬 니트레이트가 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 63회 사이클이었으며 축적 용량은 69.2 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 50회의 사이클을 달성하였다.

[0102] **실시예 5**

[0103] 1.55 m (107 mg/용매 g) 농도의 리튬 니트레이트가 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 102회 사이클이었으며 축적 용량은 105.8 Ah였다. 이용률이 60 % (1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 70회의 사이클을 달성하였다.

[0104] **실시예 6**

[0105] 50:50 중량비의 DOL과 DME의 혼합물 중의 리튬 트리플루오로메틸 술포네이트 (리튬 트리플레이트)의 0.5 m 용액에 0.4 m(27.6 mg/용매 g) 농도의 리튬 니트레이트를 삽입하여 전해질을 제조하는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 54회 사이클이었으며 축적 용량은 56.6 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 35회의 사이클을 달성하였다.

[0106] **실시예 7**

[0107] 약 0.1 m(10 mg/용매 g) 농도의 칼륨 니트레이트가 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로

감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 28회 사이클이었으며 축적 용량은 30.3 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 26회의 사이클을 달성하였다.

[0108] **실시예 8**

[0109] 약 0.1 m (19 mg/용매 g) 농도의 세슘 니트레이트가 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 23회 사이클이었으며 축적 용량은 24.8 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 22회의 사이클을 달성하였다.

[0110] **실시예 9**

[0111] 0.013 m (1 mg/용매 g) 농도의 암모늄 니트레이트가 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 44회 사이클이었으며 축적 용량은 45.3 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 19회의 사이클을 달성하였다.

[0112] **실시예 10**

[0113] 0.02 m (2.4 mg/용매 g) 농도의 구아니듐 니트레이트가 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 36회 사이클이었으며 축적 용량은 35.5 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 10회의 사이클을 달성하였다.

[0114] **실시예 11**

[0115] 약 0.1 m (8 mg/용매 g) 농도의 칼륨 니트레이트(KNO_2)가 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 17회 사이클이었으며 축적 용량은 18.1 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 16회의 사이클을 달성하였다.

[0116] **실시예 12**

[0117] 0.4 m (73 mg/용매 g) 농도의 3,4-디니트로-톨루엔이 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 39회 사이클이었으며 축적 용량은 38.8 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 13회의 사이클을 달성하였다.

[0118] **실시예 13**

[0119] 0.4 m (24 mg/용매 g) 농도의 니트로메탄이 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 39회 사이클이었으며 축적 용량은 41.6 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 28회의 사이클을 달성하였다.

[0120] **실시예 14**

[0121] 0.02 m (1.2 mg/용매 g) 농도의 니트로메탄이 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 23회 사이클이었으며 축적 용량은 22.2 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 1회의 사이클을 달성하였다.

[0122] **실시예 15**

[0123] 0.5 m 농도의 리튬 니트레이트가 리튬 이미드 없이 전해질 용액으로서 DOL과 DME의 50/50 혼합물(50/50 중량비) 중에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 71회 사이클이었으며 축적 용량은 76.1 Ah였다. 이용률이 60 %(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 47회의 사이클을 달성하였다.

[0124] **실시예 16**

[0125] 1.24 m 농도의 리튬 니트레이트가 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.77 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 15회의 방전 및 충전 사이클에 대해서는 비교예 1의 절차에 따라 수행하였다. 15번째 충전 사이클 후, 전지는 16번째 방전 사이클 전에 8일 동안 25 ℃에서 저장하였다. 15번째 사이클에서 방전 용량은 1249 mAh(비용량 1213 mAh/황 g)이었으며, 16번째 사이클에서의 방전 용량은 1195 mAh(비용량 1160 mAh/황 g)이었다. 15번째 사이클에서의 황 이용률은 72.4 %이었으며, 16번째 사이클에서의 황 이용은 69.3 %이었다. 8일 저장 동안 자체 방전율은 (1249-1195) / 1249 x 100 % = 4.3 %이었다. 순환을 재개하고, 34번째 충전 사이클 후 전지를 30일 동안 저장하였다. 도 3은 30일의 저장 기간 동안 개방 전지 전압을 나타내며, 매우 적은 전압 변화를 나타낸다.

[0126] **실시예 17**

[0127] 0.4 m (35.6 mg/용매 g) 농도의 1-니트로프로판이 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 30회 사이클이었으며 축적 용량은 30.2 Ah였다. 이용률이 60%(1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 17회의 사이클을 달성하였다.

[0128] **실시예 18**

[0129] 0.09 m (14.0 mg/용매 g) 농도의 TEMPO(테트라메틸 피페리딘 N-옥실)이 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 19회 사이클이었으며 축적 용량은 17.8 Ah였다.

[0130] **실시예 19**

[0131] 0.12 m (20.8 mg/용매 g) 농도의 1-에틸-3-메틸이미다졸륨 니트레이트가 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 2 및 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 26회 사이클이었으며 축적 용량은 29.4 Ah였다. 이용률이 60 % (1005 mAh/황 g) 미만으로 떨어지기 전에 25회의 사이클을 달성하였다.

표 1

[0132]

황 이용률 및 비용량				
실시예	첨가물(몰랄 농도, m)	비용량 mAh/g (황 이용률)		
		5번째 사이클	6번째 사이클*	7번째 사이클
비교예 1	없음	901 (54 %)	775 (46 %)	906 (54 %)
실시예 1	$LiNO_3$ (0.002 m)	1065 (64 %)	848 (51 %)	1021 (61 %)
실시예 2	$LiNO_3$ (0.1 m)	1226(73%)	934(56%)	1215(73%)
실시예 3	$LiNO_3$ (0.2 m)	1196(71%)	1015(61%)	1200(72%)
실시예 4	$LiNO_3$ (0.4 m)	1155(68%)	1109(66%)	1158(69%)
실시예 5	$LiNO_3$ (1.55 m)	1106(66%)	1035(62%)	1102(66%)
실시예 6	$LiNO_3$ (0.4 m)	1129(67%)	1002(60%)	1077(64%)
실시예 7	KNO_3 (<0.1 m)	1098(66%)	847(51%)	1094(65%)

실시예 8	$CsNO_3$ (<0.1 m)	1084(65%)	824(49%)	1089(65%)
실시예 9	NH_4NO_3 (0.013 m)	1117(67%)	907(54%)	1122(67%)
실시예 10	구아니딘 니트레이트 (0.02 m)	1026 (61 %)	870 (52 %)	1009 (60 %)
실시예 11	KNO_2 (<0.1 m)	1067 (64 %)	833 (50 %)	1073 (64 %)
실시예 12	3,4-디니트로-톨루엔 (0.4 m)	1051 (63 %)	846 (51 %)	1026 (61 %)
실시예 13	니트로메탄 (0.4 m)	1107 (66 %)	1023 (61 %)	1128 (67 %)
실시예 14	니트로메탄 (0.02m)	996(59 %)	855(51 %)	992(59%)
실시예 15	$LiNO_3$(0.4 m)	1065 (64 %)	968 (58 %)	1106 (66 %)
실시예 17	1-니트로프로판 (0.4 m)	1053 (63 %)	949 (57 %)	1052 (63 %)
실시예 18	TEMPO (0.09m)	919(55%)	793(47%)	907(54%)
실시예 19	1-에틸-3-메틸이미다졸륨 니트레이트 (0.12 m)	1186 (71 %)	904 (54 %)	1171 (70 %)

[0133] *전지를 6번째 방전 사이클 전에 25 ℃에서 24시간 동안 저장하였다.

표 2

[0134]

충전-방전 효율				
실시예	첨가물(몰랄 농도, m)	충전 (mAh)	방전(mAh)	D5/C4
비교예 1	없음	1400	928	66.3 %
실시예 1	$LiNO_3$ (0.002 m)	1393	1097	78.8 %
실시예 2	$LiNO_3$ (0.1 m)	1345	1263	93.9 %
실시예 3	$LiNO_3$ (0.2 m)	1282	1232	96.1 %
실시예 4	$LiNO_3$ (0.4 m)	1204	1189	98.8 %
실시예 5	$LiNO_3$ (1.55 m)	1168	1139	97.6 %
실시예 6	$LiNO_3$ (0.4 m)	1200	1163	96.9 %
실시예 7	KNO_3 (<0.1 m)	1242	1131	91.0 %
실시예 8	$CsNO_3$ (<0.1 m)	1276	1117	87.5 %
실시예 9	NH_4NO_3 (0.013 m)	1386	1150	83.0 %
실시예 10	구아니딘 니트레이트 (0.02 m)	1400	1057	75.5 %
실시예 11	KNO_2 (<0.1 m)	1273	1099	86.3 %
실시예 12	3,4-디니트로-톨루엔 (0.4 m)	1163	1083	93.1 %
실시예 13	니트로메탄 (0.4 m)	1226	1140	93.0 %
실시예 14	니트로메탄 (0.02 m)	1400	1026	73.3 %
실시예 15	LiNO3 (0.4 m)	1150	1097	95.4 %
실시예 17	1-니트로프로판 (0.4 m)	1156	1085	93.9 %
실시예 18	TEMPO (0.09 m)	1400	947	67.6 %
실시예 19	1-에틸-3-메틸이미다졸륨 니트로레이트 (0.12 m)	1296	1222	94.3 %

[0135] **비교예 2**

[0136] 0.25 m 농도의 리튬 티오시아네이트(LiSCN)이 DOL 중의 리튬 이미드의 0.5 m 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 18회 사이클이었으며 축적 용량은 17.4 Ah였다.

[0137] **실시예 20**

[0138] 0.25 m (17.3 mg/용매 g) 농도의 리튬 니트레이트가 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 2의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 56회 사이클이었으며 축적 용량은 63 Ah였다.

[0139] **실시예 21**

[0140] 0.45 m (31.1 mg/용매 g) 농도의 리튬 니트레이트가 전해질 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 2의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 52회 사이클이었으며 축적 용량은 57.4 Ah였다.

[0141] **실시예 22**

[0142] 전해질 용매가 DOL 대신에 DOL과 DME의 80/20 중량비 혼합물이라는 것을 제외하고는, 전해질은 실시예 20의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 37회 사이클이었으며 축적 용량은 40 Ah였다.

[0143] **실시예 23**

[0144] 전해질 용매가 DOL 대신에 DOL과 DME의 80/20 중량비 혼합물이라는 것을 제외하고는, 전해질은 실시예 21의 전해질과 같았다. 전지의 순환은 비교예 1의 절차에 따라 수행하였으며, 그 결과가 표 3에 나타나 있다. 방전 용량이 900 mAh(874 mAh/황 g; 52 % 이용률)으로 감소될 때까지 충전-방전 사이클을 계속하였으며, 이는 63회 사이클이었으며 축적 용량은 68.6 Ah였다.

표 3

[0145]

실시예	첨가물(몰랄 농도, m)	전해질 용매	황 이용	충전-방전 효율
비교예 2	없음	DOL	54.5 %	80 %
실시예 20	$LiNO_3$ (0.25 m)	DOL	65.8 %	96.4 %
실시예 21	$LiNO_3$ (0.45 m)	DOL	66.6%	97.6 %
실시예 22	$LiNO_3$ (0.25 m)	DOL/DME	66.7%	97.7 %
실시예 23	$LiNO_3$ (0.45 m)	DOL/DME	66.7 %	97.8 %

[0146] **실시예 24**

[0147] 전해질 용액이 디옥솔란/트리글림 혼합물(50/50 중량비) 중의 리튬 니트레이트의 3.6 m 용액이라는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 방전-충전 순환은 각각 50 mA/50 mA에서 수행하였으며, 방전 차단은 1.2V이고 충전 차단은 2.5 V였다. 5번째 사이클에서의 방전 용량은 1725 mAh이고, 비용량은 1675 mAh/황 g이었으며, 이는 100 % 이용률을 나타낸다.

[0148] **실시예 25**

[0149] 전해질 용액이 디옥솔란/디글림 혼합물(50/50 중량비) 중의 리튬 니트레이트의 2.7 m 용액이라는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 방전-충전 순환은 각각 50 mA/50 mA에서 수행하였으며, 방전 차단은 1.2V이고 충전 차단은 2.5 V였다. 5번째 사이클에서의 방전 용량은 1520 mAh이고, 비용량은 1485 mAh/황 g이었으며, 이는 88.7 % 이용률을 나타낸다.

[0150] **실시예 26**

[0151] 전해질 용액이 디옥솔란/디메톡시에탄/트리글림 혼합물(50/25/25 중량비) 중의 리튬 니트레이트의 1.5 m 용액이라는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 전지의 방전-충전 순환은 각각 350 mA/200 mA에서 수행하였으며, 방전 차단은 1.8V이고 충전 차단은 2.5 V였다. 5번째 사이클에서의 방전 용량은 1316 mAh이고, 비용량은 1278 mAh/황 g이었으며, 이는 76.3 % 이용률을 나타낸다.

[0152] **실시예 27**

[0153] 0.75 m 농도의 리튬 니트레이트가 전해질로서 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.75 m 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 비교예 1의 방법에 의해 5회의 방전-충전 사이클을 각각 350 mA/200 mA에서 수행하였으며, 방전 차단은 1.8V이고 충전 차단은 2.5 V였다. 후속한 충전 사이클은 2.5 V의 차단까지 200 mA의 충전 전류로 수행하였다. 방전 사이클 6 내지 13회는 표 4에 나타낸 바와 같이 100 mA(사이클 6)부터 8400 mA(사이클 13)까지의 증가하는 방전 전류로 수행하였다. 황 이용은 3600 mA(3.6 A)의 매우 높은 방전율, 4.26 mA/cm^2의 전류 밀도에서도 65 % 초과로 높았다.

[0154] **실시예 28**

[0155] 0.75 m 농도의 리튬 니트레이트가 전해질로서 DOL과 DME의 50/50 혼합물 중의 리튬 이미드의 0.75 m 용액에 혼입되는 것을 제외하고는, 전해질은 비교예 1의 전해질과 같았다. 비교예 1의 방법에 의해 5회의 방전-충전 사이클을 각각 350 mA/200 mA에서 수행하였으며, 방전 차단은 1.8V이고 충전 차단은 2.5 V였다. 6번째 충전 사이클에서 200 mA의 충전 전류로 매 5분마다 전압을 측정하였으며, 시간에 따른 전압의 변화(dV/dt, volt/min)를 매 5분 간격에 대해 계산하였다. 전지의 전압이 약 2.4 V에 도달할 때까지 dV/dt의 값은 0.002 V/min 미만이었다. 전지의 전압이 약 2.5 V에 도달했을 때, dV/dt의 값이 0.017 V/min로 증가하였으며, 2.5 V dV/dt 이상에서는 약 0.18 V/min로 더욱 증가하였다.

표 4

[0156]

비용량 및 황 이용 대 방전 전류				
방전 전류(mA)	비방전 전류 (mA/g)	방전 전류 밀도 (mA/cm^2)	비용량 (mAh/g)	황 이용
100	97	0.12	1302	77.7 %
350	340	0.41	1218	72.7 %
600	583	0.71	1141	68.1 %
1200	1165	1.42	1184	70.7 %
2400	2330	2.84	1126	67.2 %
3600	3495	4.26	1107	66.1 %
6000	5825	7.29	854	51.0 %
8400	8155	9.93	702	41.9 %

[0157] **비교예 3**

[0158] 전해질은 순수한 DOL이었다. 전지를 1시간 동안 20 Ω의 일정한 외부 저항에서 방전시켰다. 이어서, 전지의 순환을 비교예 1의 절차에 따라 수행하였다. 5번째 사이클에서의 방전 용량은 845 mAh이고 비용량은 820 mAh/g으로 49 % 이용률을 나타내었다. 5번째 사이클의 충전-방전 효율은 60 %였다. 전지는 2.5 V 충전 전압 차단에 도달하지 못했다.

[0159] **실시예 29**

[0160] 0.1 m 농도의 피리디늄 니트레이트를 전해질 용액에 혼입한 것을 제외하고는 전해질은 비교예 3의 전해질과 같았다. 전지 시험은 비교예 3의 절차에 따라 수행하였다. 5번째 사이클에서의 방전 용량은 1074 mAh이고 비용량은 1042 mAh/g으로 62.2 % 이용률을 나타내었다. 5번째 사이클의 충전-방전 효율은 95.2 %였다. 전지는 2.5 V 충전 전압 차단에 도달하였다.

[0161] **실시예 30**

[0162] 전지는 약 1141 cm^2의 전극 영역으로 본 명세서에 설명된 방법에 의해 형성되었다. 전지의 황 담지량(loading)은 약 1.803g의 황 함유량에 대응하는 1.58 mg/cm^2이다. 0.75m의 농도에서 리튬 니트레이트가 DOL 및 DME의 50/50 혼합물에서 리튬 이미드의 0.75m 용액에 병합된다는 점을 제외하고, 전해질은 비교예 1의 전해질이다. 전지에서의 전해질의 양은 7.6g이다. 전지의 방전-충전 사이클링은 각각 50mA/50mA에서 수행된다. 처음 2개의 사이클에서, 방전 차단은 1.7V이고, 충전 차단은 2.8V이다. 제 3 사이클에서, 전지는 50mA에서 충전되고, dV/dQ가 40Vg/Ah를 초과할 때 충전이 종료된다. 전지의 비용량은 76%의 이용을 나타내는 1271 mAh/g이다. 전지의 비충전 용량에 대한 충전 프로파일 및 dV/dQ는 도 6에 도시된다.

[0163] **실시예 31**

[0164] 전지는, 전해질이 100% 부틸에틸 에테르에서 0.23m 리튬 니트레이트 및 0.24m 리튬 이미드의 용액이라는 점을 제외하고 실시예 30의 전지와 동일하다. 전지에서의 전해질 양은 7.6g이다. 전지는 25mA에서 1.2V로 방전되고, 25mA에서 3.2V의 방전 차단으로 충전된다. 5번째 사이클에서, 전지의 비용량은 804 mAh/g이다.

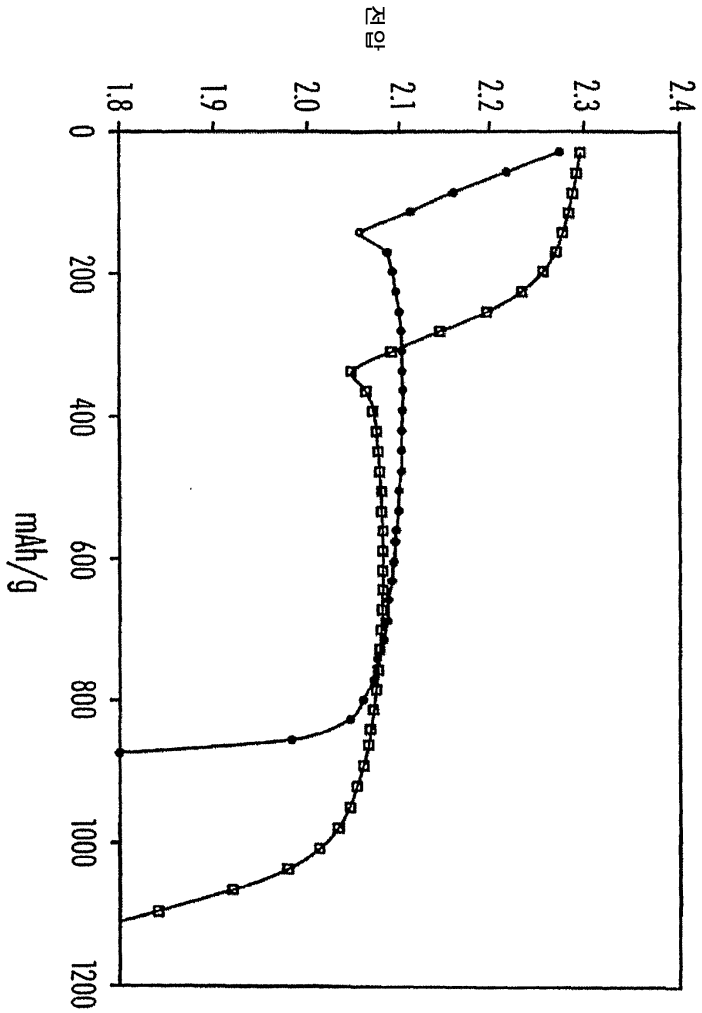
[0165] 본 발명을 이의 특정 양태 및 일반 양태를 참조하여 상세히 기술하였으나, 당업자에게 명백한 바와 같이, 본 발명의 취지 및 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 변화 및 변형을 가할 수 있다. 따라서, 본 발명은 본원에 기술된 양태로 제한되지 않으며, 첨부된 특허청구범위 및 이의 법적 등가물에 제시된다.

산업상 이용가능성

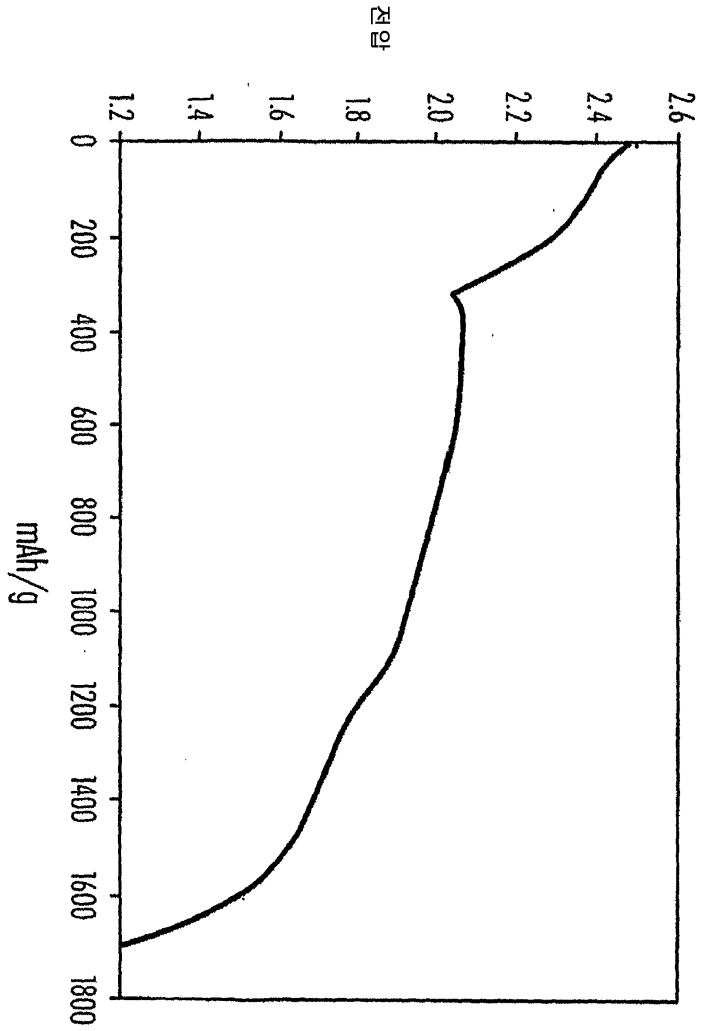
[0166] 상술한 바와 같이, 본 발명은 캐쏘드(cathode)가 바람직하게는 전기활성 황-함유 물질을 포함하고, 애노드(anode)가 바람직하게는 리튬을 포함하며, 높은 비율(백분율)의 이론적 방전 용량의 전달, 높은 충전-방전 효율 및/또는 낮은 자체 방전율을 나타내는, 전기화학 전지 등에 이용된다.

도면

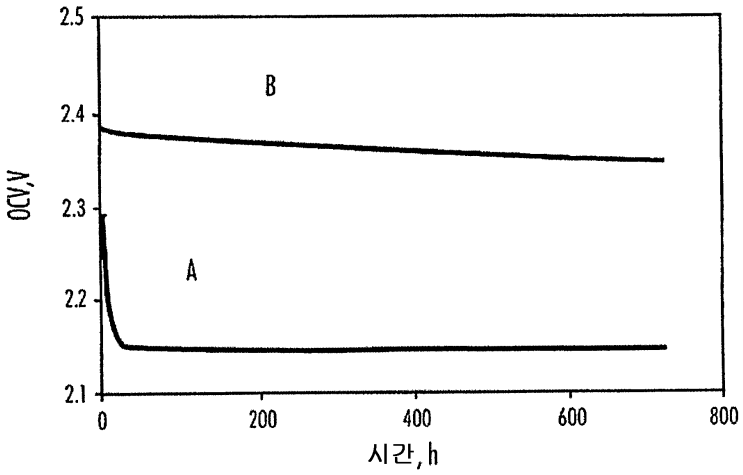
도면1



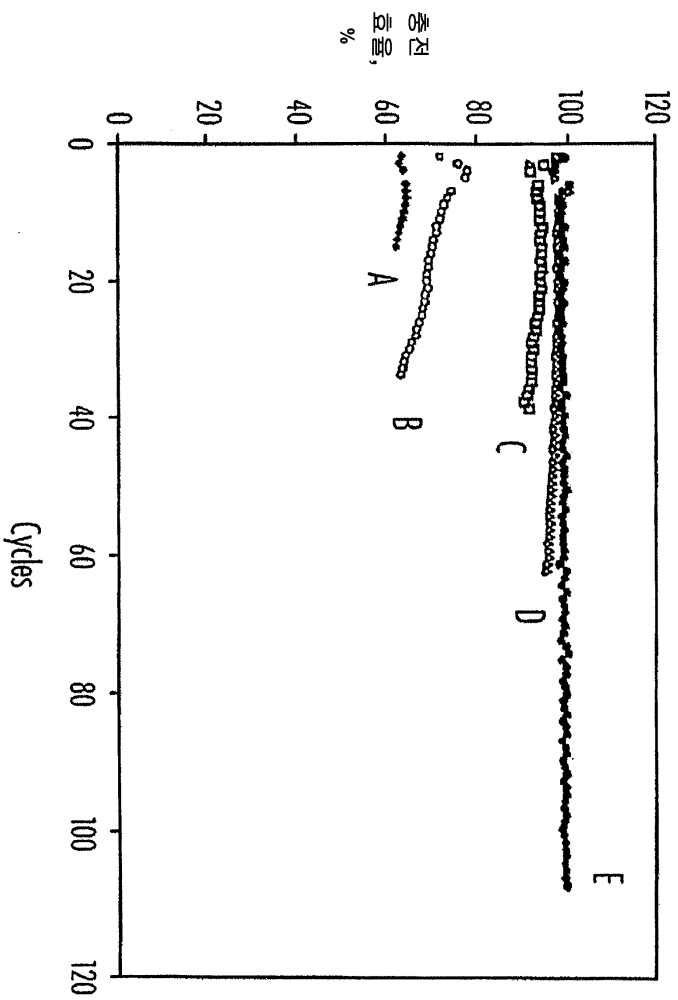
도면2


전압
1.2
1.4
1.6
1.8
2.0
2.2
2.4
2.6
0
200
400
600
800
1000
1200
1400
1600
1800
mAh/g

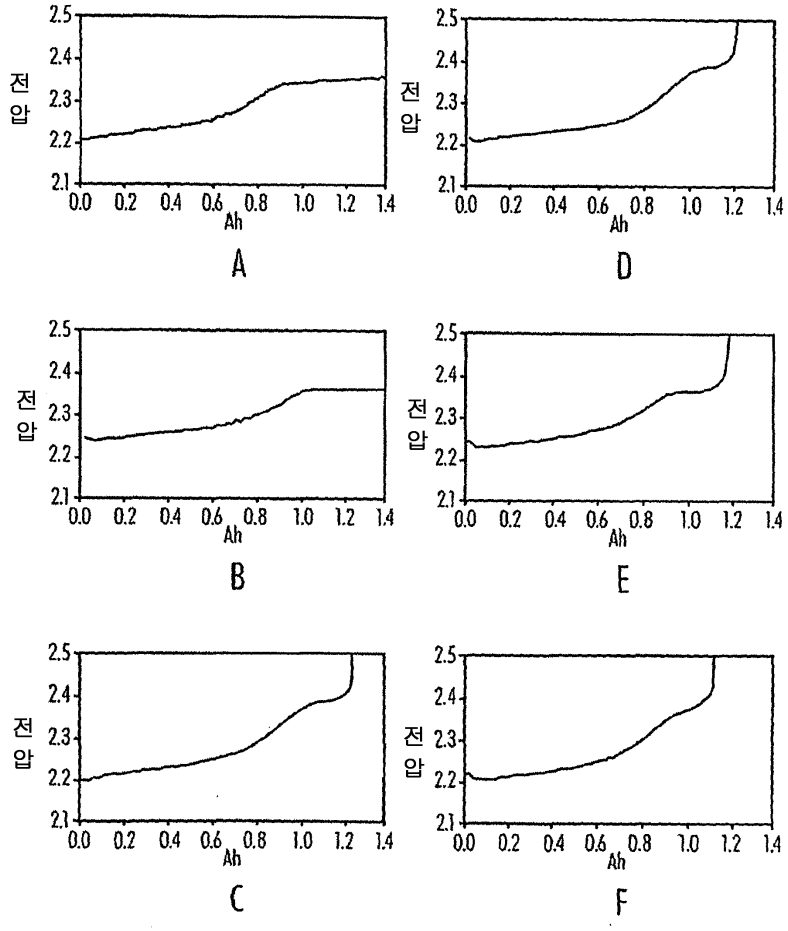
도면3


2.5
2.4
2.3
2.2
2.1
OCV
B
A
0
200
400
600
800
시간, h

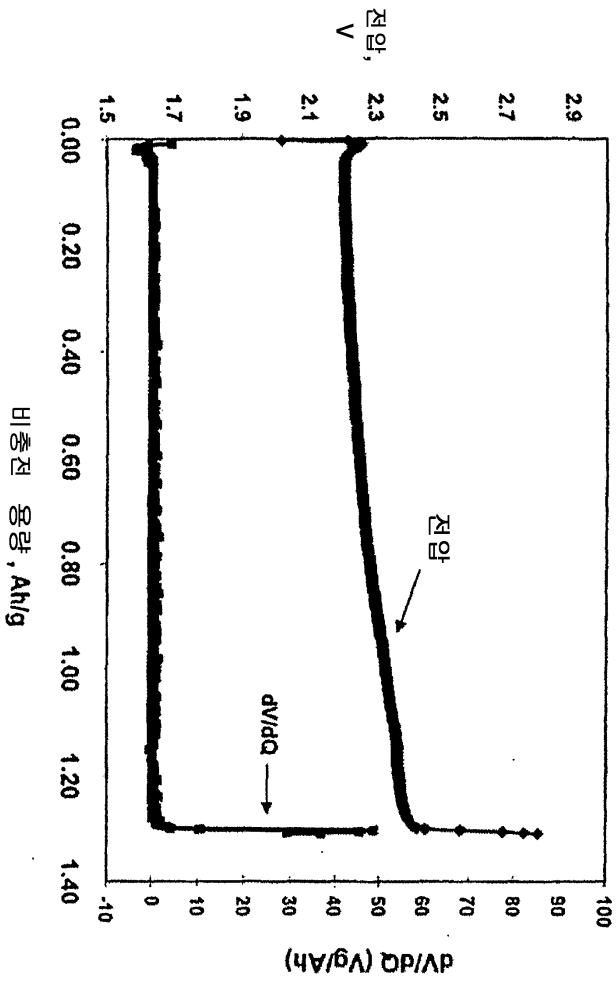
도면4



도면5



도면6


전압, V
1.5
1.7
1.9
2.1
2.3
2.5
2.7
2.9
0.00
0.20
0.40
0.60
0.80
1.00
1.20
1.40
비용전 용량, Ah/g
dV/dQ
전압
-10
0
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
dV/dQ (Vg/Ah)