



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0095975
(43) 공개일자 2012년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

H01M 10/0567 (2010.01) H01M 10/052 (2010.01)

H01M 6/16 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-7015323

(22) 출원일자(국제) 2009년11월16일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2012년06월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/064624

(87) 국제공개번호 WO 2011/059458

국제공개일자 2011년05월19일

(71) 출원인

다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨

미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040

(72) 발명자

탕 호우시앙

미국 미시건주 48642 미들랜드 이 채플 레인 402

크루퍼 윌리엄 제이

미국 미시건주 샌포드 더블유 바든 로드 230

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인

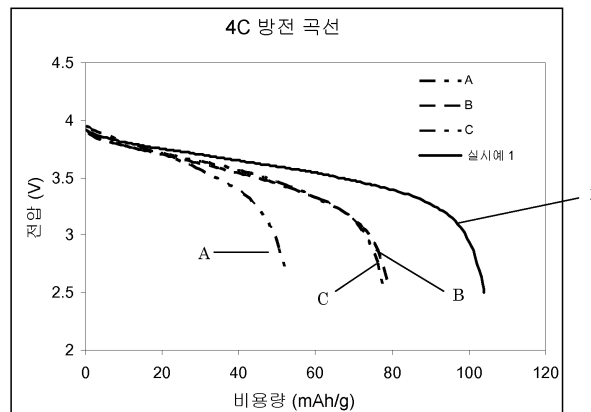
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 인-황 화합물을 함유하는 배터리 전해질 용액

(57) 요약

본 발명의 배터리 전해질 용액은 특정 인-황 화합물 0.001 내지 20중량%를 함유한다. 인-황 화합물은 고체 전해질 계면(SEI) 형성 물질로서 효과적으로 수행한다. 인-황 화합물은 배터리의 전기 특성에 불리한 효과를 거의 주지 않고, 몇몇 경우 실제로 배터리 성능을 향상시킨다. 상기 전해질 용액을 함유하는 배터리는 초기 형성 주기 동안 심지어 빠른 비율에서 충전되는 경우에도 강하고 안정한 SEI를 형성한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

웬카 래비 비

미국 미시건주 48640 미들랜드 시닉 드라이브 408

스트랜드 데이드레 앤

미국 미시건주 48640 미들랜드 화이트우드 2716

마글 피터 마이클

미국 미시건주 48640 미들랜드 바토 스트리트
5010

패즈토 앤드류 제이

미국 미시건주 48642 미들랜드 샤론 로드 3607

월슨 데이비드 알

미국 미시건주 48640 미들랜드 더블유 스튜어트
로드 1220

스태즈들 제레미 리차드

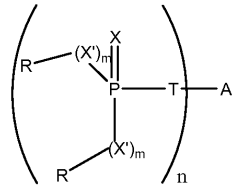
미국 미시건주 48609 새기노 로널드 드라이브
7181

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 리튬 염, 및 상기 리튬 염이 용해될 수 있는 비수성 용매를 포함하는 배터리 전해질 용액으로서, 전지 전해질 용액의 0.001 내지 20중량%가 하기 화학식 I의 구조로 표시되는 하나 이상의 인-황 첨가제인, 배터리 전해질 용액:

화학식 I



상기 식에서,

X는 산소 또는 황이고, T는 공유 결합, 산소 또는 황이되, 단 X 및 T 중 하나 이상은 황이고,

각각의 X'는 독립적으로 산소 또는 황이고,

각각의 m은 독립적으로, X'가 산소인 경우 0 또는 1이고, X'가 황인 경우 0, 1 또는 2이고,

n은 1 이상이고,

각각의 R은 독립적으로 비치환되거나 불활성적으로 치환된 하이드로카빌 기이거나, 또는 R 기들은 함께 비치환되거나 불활성적으로 치환된 2가 유기 기를 형성하고,

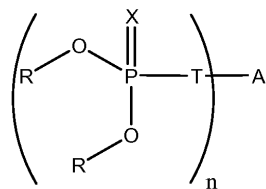
A는 유기 연결 기이다.

청구항 2

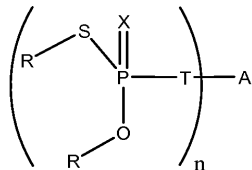
제 1 항에 있어서,

인-황 첨가제가 하기 화학식 VI, VII 및 VIII의 구조 중 어느 하나로 표시되는, 배터리 전해질 용액:

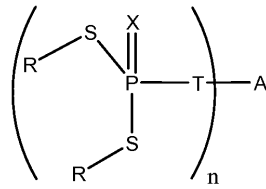
화학식 VI



화학식 VII



화학식 VIII



상기 식에서,

각각의 R은 독립적으로 비치환되거나 불활성적으로 치환된 하이드로카빌 기이거나, 또는 R 기들은 함께 비치환되거나 불활성적으로 치환된 2가 유기 기를 형성하고,

X는 산소 또는 황이고, T는 공유 결합, 산소 또는 황이되, 단 X 및 T 중 하나 이상은 황이고,

A는 유기 연결 기이고,

n은 1 이상이다.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

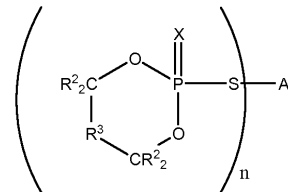
A 기가 벤질기의 탄소 원자를 통해 T 연결에 결합되는, 배터리 전해질 용액.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

인-황 화합물이 하기 화학식 IX의 구조로 표시되는, 배터리 전해질 용액:

화학식 IX



상기 식에서,

X는 산소 또는 황이고,

A는 유기 연결 기이고,

n은 1 이상이고,

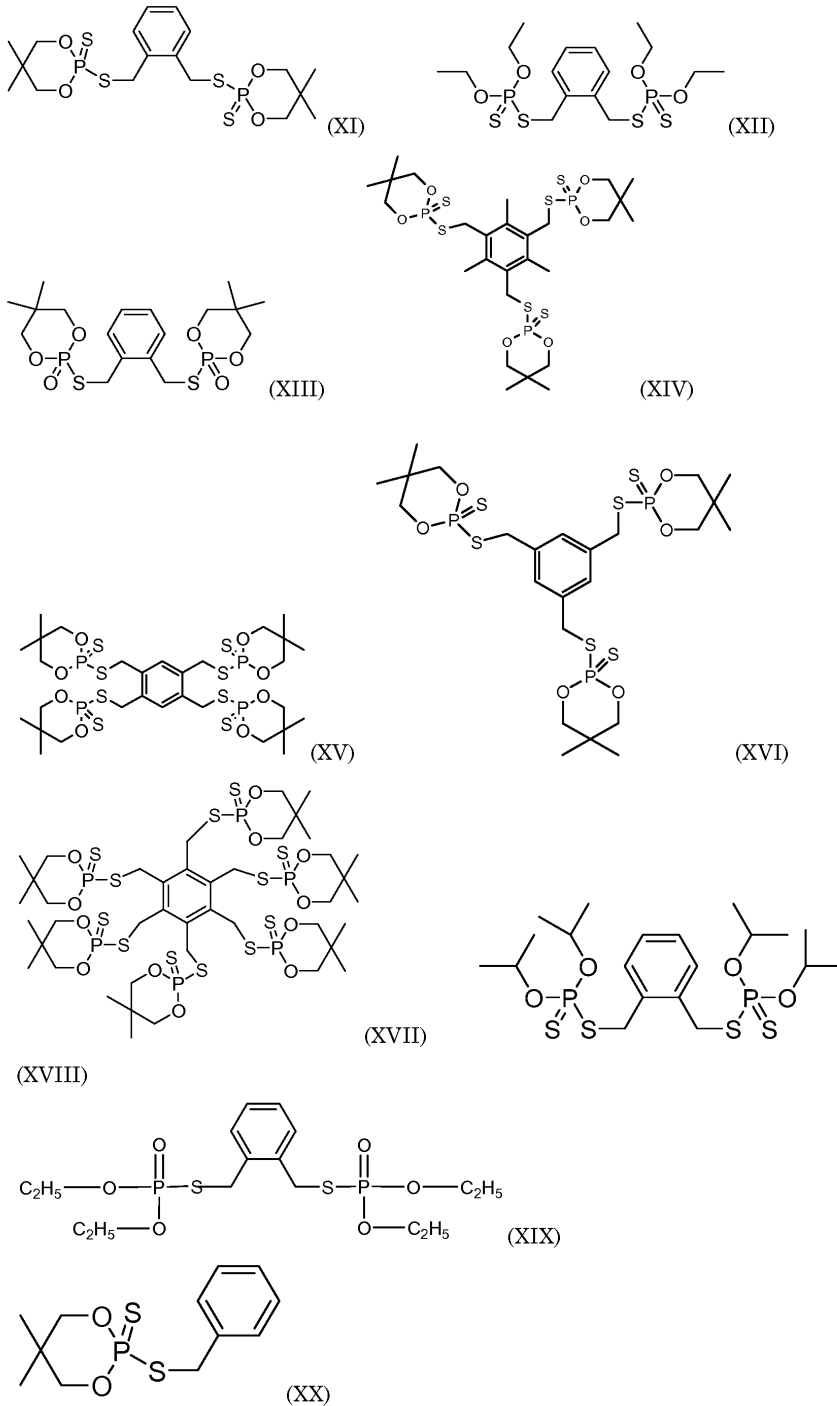
각각의 R²는 독립적으로 수소, 알킬 또는 불활성적으로 치환된 알킬이고,

R³은 공유 결합 또는 2가 연결 기이다.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

인-황 화합물이 하기 화학식 XI 내지 XX 중 어느 하나의 구조를 갖는, 배터리 전해질 용액:



청구항 6

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

용매가 선형 알킬 카보네이트, 환형 카보네이트, 에스터, 알킬 에터, 니트릴, 설펜, 설펜란, 실록산 및 설토
으로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 물질을 포함하는, 배터리 전해질 용액.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

용매가 하나 이상의 선형 알킬 카보네이트, 하나 이상의 환형 카보네이트 또는 이들의 혼합물을 포함하는, 배
터리 전해질 용액.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

리튬 염이 LiPF_6 , LiClO_4 , LiBF_4 , LiAsF_6 , LiCF_3SO_3 및 $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 중 하나 이상인, 배터리 전해질 용액.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

용액이 캐소드 보호제, 리튬 염 안정화제, 리튬 침착 향상제, 이온 용매화 개선제, 부식 억제제, 습윤제 및 점도 감소제로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 다른 첨가제를 추가로 포함하는, 배터리 전해질 용액.

청구항 10

애노드, 캐소드, 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 세퍼레이터, 및 상기 애노드와 캐소드에 접촉하는 전해질 용액을 포함하는 전기 배터리로서, 이때 전해질 용액이 제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 따른 배터리 전해질 용액인, 전기 배터리.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 전기 배터리가 2차 배터리인, 전기 배터리.

청구항 12

제 10 항 또는 제 11 항에 있어서,

상기 전기 배터리가 리튬 이온, 리튬 황, 리튬 금속 또는 리튬 중합체 배터리인, 전기 배터리.

명세서

기술 분야

[0001] 본 발명은 첨가제로서 인-황 화합물을 함유하는 비수성 전해질 용액에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 리튬 배터리는 차량 및 다양한 유형의 전자 장치에 대한 1차 배터리 및 2차 배터리로서 광범위하게 사용된다. 이러한 배터리는 높은 에너지 및 전력 밀도를 갖는 경향이 있고, 그러한 이유로 여러 용도에 유리하다. 리튬 배터리에 사용되는 전해질은 일반적으로 유기 용매 또는 유기 용매의 혼합물 중 리튬 염의 고 유전율 용액이다.

[0003] 리튬 배터리가 충전되는 경우, 특정 성분이 분해되고 리튬 종과 반응하여 애노드의 표면 상에 코팅물을 형성할 수 있다. 이러한 코팅물은 고체 전해질 계면 또는 SEI로서 알려져 있다.

[0004] 잘 형성된 SEI가 배터리 성능에 매우 중요하다. SEI를 형성하는 분해 반응은 애노드로부터 전자 공급을 필요로 한다. SEI가 형성된 후 전자 공급이 계속 유효한 경우, 전해질 용액을 통해 분해 반응이 전개되어 배터리 성능이 손상될 수 있다. 따라서, 나머지 전해질을 보호하기 위해서, SEI는 우수한 전자 절연체이어야 한다. 동시에, 배터리의 작동이 애노드와 캐소드 사이의 Li 이온의 왕복 수송에 의존하므로, SEI는 리튬 이온의 우수한 전도체이어야 한다. SEI는 이러한 Li 이온의 움직임을 차단해서는 안되고, 따라서 Li 이온이 전해질로부터 애노드의 표면으로 움직임에 따라 SEI를 통해 용이하게 이동하도록 허용해야 한다. SEI가 배터리 성능에 관여하는 중요한 역할로 인해, 초기 충전 과정은 대개 안정하고 강한 SEI의 형성을 촉진하기 위한 방식으로 수행된다.

[0005] 또한, 전해질 용액에 SEI 형성을 촉진하는 첨가제를 포함시키는 것이 일반적이다. 이러한 유형의 다수의 첨가제는 장(Zhang)의 문헌{"A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries", J. Power Sources 162 (2006) 1379-1394}에 기재되어 있다. 대부분의 이들 첨가제는 중합할 수 있는 비닐기를 함유한

다. 다른 유형은 황-함유 환원제, 예컨대 SO_2 , 폴리설피드, 에틸렌 설피드 및 프로필렌 설피드와 같은 환형 알킬 설피드, 및 아릴 설피드를 포함한다. 라디칼 음이온 소거제가 유용하다. 이들은 이산화탄소, 다이알킬 피로카보네이트, 카복실 페놀, 방향족 에스터 및 무수물, 석신이미드, N-벤질옥시 카보닐옥시 석신이미드, 및 다양한 붕소 화합물과 같은 물질을 포함한다. 또 다른 유형의 SEI 촉진제는 애노드의 탄소 표면에 대해 강한 친화도를 갖는다. 이러한 예로는 할로겐화된 유기 화합물, 폴리다이메틸실록산 및 실란을 들 수 있다. 또한, 알칼리 금속 염이 SEI 형성을 향상시키기 위한 시도로 첨가되어 왔다. 이러한 SEI 첨가제의 대부분은 상당한 단점을 갖는다. 몇몇은 충전 또는 방전 동안 기체를 생성시킬 수 있는 휘발 물질 또는 기체이다. 다른 것은 배터리 성능을 손상시킨다. 또 다른 것은 고 농도에만 효과적이다. 이들 대부분은 우수한 SEI를 형성하기 위해 형성 주기 동안 배터리가 어느 정도 서서히 충전될 것을 요구한다.

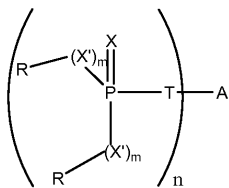
[0006] 안정하고 강한 SEI를 형성하고, 우수한 배터리 성능을 제공하며, 초기 배터리 충전 주기가 빠른 비율로 수행되게 하는 배터리 전해질 용액을 제공하는 것이 바람직하다.

[0007] 리튬 배터리에 대한 또 다른 관심사는 유기 전해질 용액이 특정 환경하에 발열 폭주 반응에 관여하거나 또는 심지어 연소를 시작할 수 있다는 것이다. 리튬 배터리는 과충전, 과방전, 단락 상태, 및 기계적 또는 열적 남용으로 인하여 불이 붙을 수 있는 것으로 알려져 있다. 배터리 수명의 상당한 손실을 비롯한 다른 문제가 연소 없이 발생할 수 있다. 따라서, 리튬 배터리의 전해질 용액에 첨가제를 혼입하여 전해질을 안정화시키는 데 일조해왔다. 다수의 인 화합물이 배터리 전해질 용액용 난연제 또는 "열 폭주 억제제(thermal runaway inhibitor)"로서 제시되어 왔다. 이들은 다양한 포스핀 옥사이드(O:PR_3), 포스피니트(P(OR)R_2), 포스포니트(P(OR)R), 포스피트(P(OR)_3), 포스피네이트(O:P(OR)R_2), 포스포네이트($\text{O:P(OR)}_2\text{R}$), 포스페이트(O:P(OR)_3) 및 포스파젠($-\text{N=PR}_2-$)_n 화합물을 포함한다.

발명의 내용

[0008] 하나의 양태에서, 본 발명은 하나 이상의 리튬 염, 및 상기 리튬 염이 용해될 수 있는 비수성 용매를 포함하는 배터리 전해질 용액으로서, 배터리 전해질 용액의 0.001 내지 20중량%가 하기 화학식 I의 구조로 표시되는 하나 이상의 인-황 첨가제인 배터리 전해질 용액이다:

[0009] [화학식 I]



[0010]

[0011] 상기 식에서,

[0012] X는 산소 또는 황이고, T는 공유 결합, 산소 또는 황이되, 단 X 및 T 중 하나 이상은 황이고,

[0013] 각각의 X'는 독립적으로 산소 또는 황이고,

[0014] 각각의 m은 독립적으로, X'가 산소인 경우 0 또는 1이고, X'가 황인 경우 0, 1 또는 2이고,

[0015] n은 1 이상이고, 바람직하게는 2 이상이고,

[0016] 각각의 R은 독립적으로 비치환되거나 불활성적으로 치환된 하이드로카빌 기이거나, 또는 R 기들은 함께 비치환되거나 불활성적으로 치환된 2가 유기 기를 형성하고,

[0017] A는 유기 연결 기이다.

[0018] 화학식 I의 구조에 따른 인-황 화합물은 리튬 배터리에 대해 매우 효과적인 SEI 촉진제인 것으로 밝혀졌다. 이들은 배터리 전해질 용액 내에서 심지어 낮은 농도에서도 효과적이다. 이러한 인-황 화합물의 존재는 배터리가 형성 주기 동안 10C 정도의 충방전율(C-rate)에서 순환되도록 허용한다. 또한, 인-황 첨가제는 배터리 성능에 불리한 효과를 거의 주지 않거나 전혀 주지 않는 것으로 밝혀졌고, 배터리 용량 이용율, 방전율 능력 및/또는 배터리의 주기 안정성을 더욱 증가시킬 수 있다.

[0019] 또한, 본 발명은 애노드, 캐소드, 상기 애노드와 캐소드 사이에 배치된 세퍼레이터, 및 상기 애노드와 캐소드에 접촉하는 비수성 배터리 전해질 용액을 포함하는 전기 배터리로서, 이때 배터리 전해질 용액은 하나 이상의 리튬 염, 및 상기 리튬 염이 용해될 수 있는 비수성 용매를 포함하고, 배터리 전해질 용액의 약 0.001 내지 20중량%는 화학식 I의 구조에 따른 하나 이상의 인-황 화합물이다.

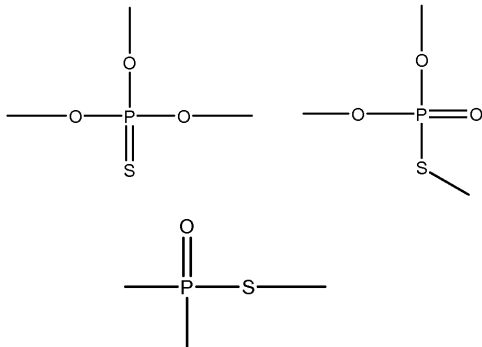
도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 본 발명(실시예 1)에 따른 배터리 및 3개의 비교용 배터리에 대한 4C 방전 곡선의 그래프이다.
 도 2는 본 발명(실시예 2)에 따른 배터리 및 3개의 비교용 배터리에 대한 4C 방전 곡선의 그래프이다.
 도 3은 본 발명(실시예 3)에 따른 배터리 및 3개의 비교용 배터리에 대한 4C 방전 곡선의 그래프이다.
 도 4는 본 발명(실시예 4)에 따른 배터리 및 3개의 비교용 배터리에 대한 4C 방전 곡선의 그래프이다.
 도 5는 본 발명(실시예 5)에 따른 배터리 및 2개의 비교용 배터리에 대해 100회 충전/방전 주기에 따른 보존 용량을 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021] 인-황 첨가제는 하나 이상, 바람직하게는 둘 이상의 황 또는 산소 원자에 결합된 인 원자를 함유하되, 이들 원자 중 하나 이상이 황 원자인 하나 이상의 인-황 기를 갖는 것을 특징으로 한다. 상기 기는 단일 황 원자, 예컨대 하기 유형들(화학식 II의 구조)의 잔기를 함유할 수 있다:

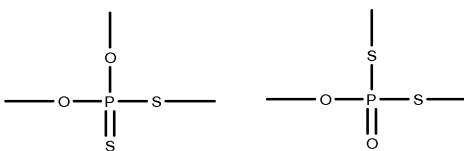
[0022] [화학식 II]



[0023]

[0024] 인-황 기는 인 원자에 결합된 두 개의 황 원자, 예컨대 하기 유형들(화학식 III의 구조)의 잔기를 함유할 수 있다:

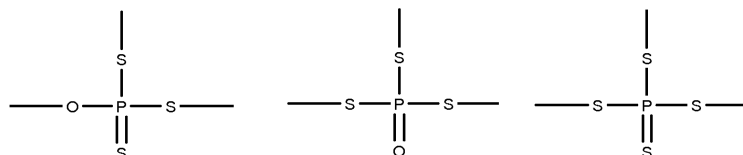
[0025] [화학식 III]



[0026]

[0027] 인-황 기는 하기 화학식 IV의 구조로 나타난 바와 같은, 인 원자에 결합된 3개 또는 4개의 황 원자를 함유할 수 있다:

[0028] [화학식 IV]

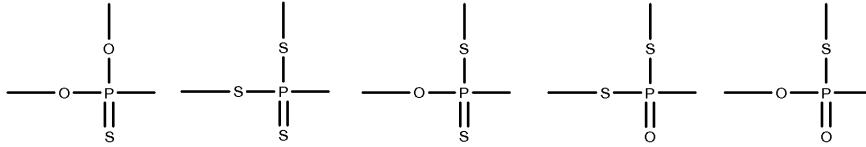


[0029]

[0030] 또한, 인-황 기는 인 원자가 (상기 기재된 A 기 및/또는 R 기의) 탄소 원자에 직접적으로 결합된, 예컨대 하

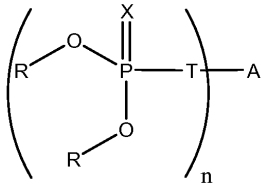
기 화학식 V의 구조로 나타낸 바와 같은 잔기를 포함한다:

[화학식 V]

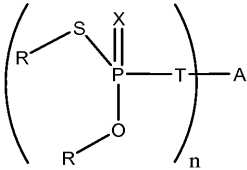


따라서, 적합한 인-황 첨가제의 유용한 특정 유형은 하기 화학식 VI, VII 및 VIII의 구조로 표시될 수 있다:

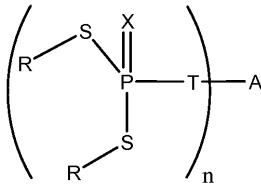
[화학식 VI]



[화학식 VII]



[화학식 VIII]



상기 식에서,

R, X, T, A 및 n은 상기 기재된 바와 같고,

X 및 T 중 하나 이상은 황이다.

화학식 I, VI, VII 및 VIII의 구조에서, T는 바람직하게는 산소 또는 황이고, 가장 바람직하게는 황이다. X는 바람직하게는 황이고, n은 바람직하게는 2 이상이다.

화학식 I, VI, VII 또는 VIII의 구조에서, R 기는 예를 들면 비치환되거나 불활성적으로 치환된 지방족, 치환족 또는 방향족 기일 수 있다.

본 발명에서, "불활성" 치환기는 첨가제의 SEI-형성성을 유의적으로 방해하지 않는 것이다. 오직 불활성적으로 치환기만을 함유하는 화합물을 "불활성적으로 치환된"이라 부른다. 불활성적으로 치환기는 예를 들면 에터, 에스터, 카보닐 또는 옥시란 기 등과 같은 산소-함유 기일 수 있다. 불활성적으로 치환기는 1급, 2급 또는 3급 아민 기, 이민 기, 아마이드 기 또는 니트로 기와 같은 질소-함유 기일 수 있다. 불활성적으로 치환기는 황, 인 등과 같은 다른 헤테로 원자를 함유할 수 있다.

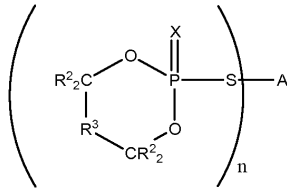
본 발명에서 하이드로카빌 기는 오직 수소 및 탄소 원자만을 함유하는 기이다. 하이드로카빌 기는 지방족, 치환족, 방향족, 또는 이들 유형의 둘 이상의 몇몇 조합물일 수 있다.

화학식 I, II 또는 III의 구조에서 R 기는 바람직하게는 비치환되거나 불활성적으로 치환된 저급 알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, 2급-부틸, 3급-부틸 등이다. 다른 바람직한 실시양태에서, 2개의 R 기는 함께예를 들면 하기 화학식 IX의 구조로 나타낸 바와 같이, 각각 $-(X')_m-P-(X')_m-$

, -O-P-O-, -S-P-O- 또는 -S-P-S-연결과 함께 고리 구조를 완성하는 2가 유기 라디칼을 형성한다.

특히 바람직한 인-황 첨가제는 하기 화학식 IX의 구조로 표시되는 화합물이다:

[화학식 IX]



상기 식에서,

X, n 및 A는 상기 기재된 바와 같고(X는 바람직하게는 황이다),

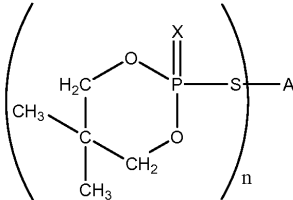
각각의 R^2 는 독립적으로 수소, 알킬 또는 불활성적으로 치환된 알킬이고,

R^3 은 공유 결합 또는 2가 연결 기이다.

화학식 IX의 구조에서, R^2 기는 바람직하게는 수소 또는 저급 알킬이고, 보다 바람직하게는 수소이다. R^3 은 바람직하게는 직쇄 또는 분지쇄 하이드로카빌 기, -O- 또는 공유 결합이다. 보다 바람직한 R^3 기는 R^2 C 기에 직접적으로 결합된 탄소 원자들 또는 탄소 원자 상에 같은자리(gem)-이중 치환된 하이드로카빌 기이다. 가장 바람직하게는, R^3 기는 다이알킬-치환된 메틸렌으로서, R^3 기가 (다이메틸)메틸렌인 경우이다.

특히 바람직한 인-황 첨가제의 유형은 하기 화학식 X의 구조로 표시된다:

[화학식 X]



상기 식에서,

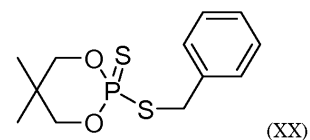
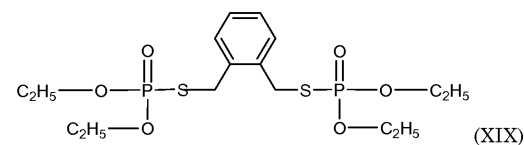
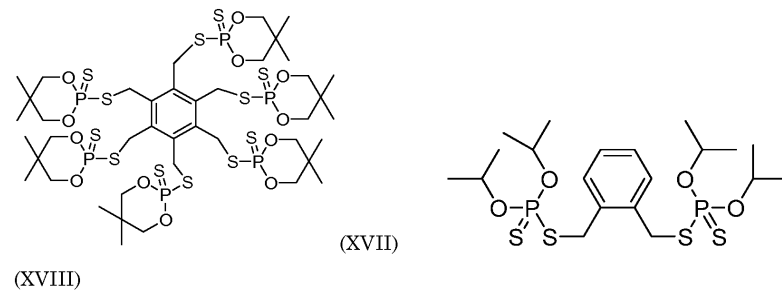
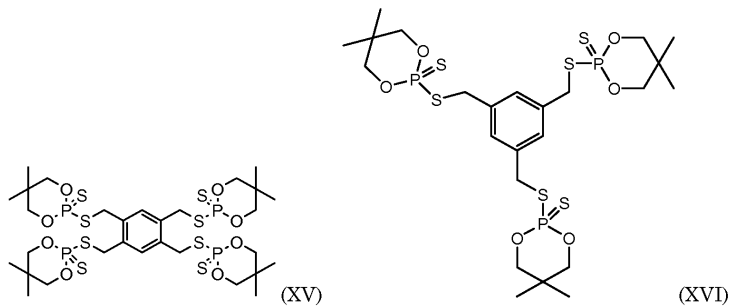
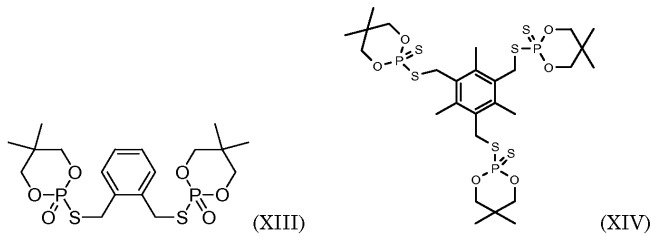
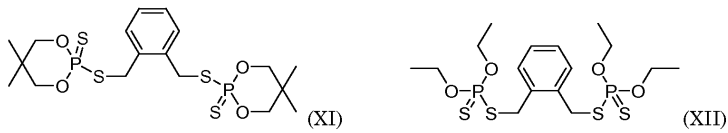
X, n 및 A는 상기 기재된 바와 같다.

X는 바람직하게는 황이다.

화학식 I, VI, VII, VIII, IX 및 X의 구조에서 A 기는 유기 연결 기이다. 유기 연결 기는 다양한 가능한 구조를 가질 수 있다. 유기 연결 기는 -T-연결(화학식 I, VI, VII 및 VIII의 구조에서) 또는 -S-원자(화학식 IX 및 X의 구조에서)에 공유 결합된다. -T- 또는 -S-연결은 유기 연결 기 A 상의 탄소 원자 또는 헤테로 원자에 결합할 수 있지만, 바람직하게는 탄소 원자에 결합한다. 그러한 탄소 원자는 바람직하게는 1차 또는 2차 탄소 원자이고(즉, 2개 이하의 다른 탄소 원자에 결합한다), 덜 바람직하게는 3차 탄소 원자이다(즉, 3개의 다른 탄소 원자에 결합한 것).

한가지 유형의 유기 연결 기 A는 비치환되거나 불활성적으로 치환된 하이드로카빌 기이다. 유기 연결 기 A는 임의의 수의 탄소 원자를 함유할 수 있지만, 인 원자 당 분자량이 약 1000 달톤을 초과하지 않는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 약 750 달톤을 초과하지 않고, 특히 500 달톤 미만이다. 인-황 첨가제는 5 내지 50 중량% 이상의 황을 함유할 수 있다. 유기 연결 기 A는 지방족(선형 또는 분지형), 지환족, 방향족, 또는 이들의 몇몇 조합물일 수 있다. 유기 연결 기 A의 원자가는 n과 같다.

화학식 I, VI, VII, VIII, IX 및 X의 구조에 대해 한 가지 바람직한 연결 기 A의 유형은 벤질기의 탄소 원자를 통해 -T- 또는 -S-연결(경우에 따라)에 결합된다. 이러한 유형의 A 기를 함유하는 인-황 첨가제의 특정 예는 하기 화학식 XI 내지 XX의 구조로 나타내었다:



[0065]

[0066]

[0067]

[0068]

[0069]

[0070]

또한, 인-황 기는 A 기의 방향족 고리에 직접적으로 결합될 수 있다.

추가로 적합한 인-황 화합물은 본원에서 참고로서 인용된 국제 특허 출원 공개 제 WO 08/88487 호에 기재되어 있다.

인-황 화합물은 배터리 전해질 용액의 총 중량의 약 0.001 내지 20%를 구성할 수 있다. 인-황 화합물은 바람직하게는 배터리 전해질 용액의 총 중량의 5% 이하, 보다 바람직하게는 2% 이하를 구성한다. 특히 바람직한 양은 배터리 전해질 용액의 총 중량의 0.5% 이하이다. 바람직한 하한 양은 총 전해질 용액 중량의 0.01% 이상이고, 보다 바람직한 양은 0.1% 이상이다.

전지 전해질 용액의 다른 주요 성분은 리튬 염 및 리튬 염을 위한 비수성 용매이다.

리튬 염은 무기 리튬 염, 예컨대 LiAsF_6 , LiPF_6 , LiBF_4 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$, LiClO_4 , LiBrO_4 및 LiIO_4 , 및 유기 리튬 염, 예컨대 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, LiSO_3CH_3 , $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 및 LiSO_3CF_3 을 비롯하여, 배터리 용도에 적합한 임의의

것일 수 있다. LiPF_6 , $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$, LiBF_4 , LiAsF_6 및 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 가 바람직한 유형이고, LiPF_6 이 특히 바람직한 리튬 염이다.

[0071] 리튬 염은 적합하게는 전해질 용액의 0.5 몰/리터 이상, 바람직하게는 0.75 몰/리터 이상, 3 몰/리터 이하, 보다 바람직하게는 1.5 몰/리터 이하의 농도로 존재한다.

[0072] 비수성 용매는, 예를 들면 하나 이상의 선형 알킬 카보네이트, 환형 카보네이트, 환형 에스터, 선형 에스터, 환형 에터, 알킬 에터, 니트릴, 설펜, 설펜란, 설펜산 및 설펜을 들 수 있다. 상기 유형의 임의의 둘 이상의 혼합물을 사용할 수 있다. 환형 에스터, 선형 알킬 카보네이트 및 환형 카보네이트가 비수성 용매의 바람직한 유형이다.

[0073] 적합한 선형 알킬 카보네이트는 다이메틸 카보네이트, 다이에틸 카보네이트, 메틸 에틸 카보네이트 등을 들 수 있다. 적합한 환형 카보네이트는 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 뷰틸렌 카보네이트 등을 들 수 있다. 적합한 환형 에스터는, 예를 들면 γ -뷰티로락톤 및 γ -발레로락톤을 들 수 있다. 환형 에터는 테트라하이드로퓨란, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란 등을 들 수 있다. 알킬 에터는 다이메톡시에테인, 다에톡시에테인 등을 들 수 있다. 니트릴은 모노니트릴, 예컨대 아세토니트릴 및 프로피오니트릴, 다이니트릴, 예컨대 글루타로니트릴, 및 이들의 유도체를 들 수 있다. 설펜은 대칭 설펜, 예컨대 다이메틸 설펜, 다이에틸 설펜 등, 비대칭 설펜, 예컨대 에틸 메틸 설펜, 프로필 메틸 설펜 등, 및 상기 설펜의 유도체, 특히 플루오르화된 이들의 유도체를 들 수 있다. 설펜란은 테트라메틸렌 설펜란 등을 들 수 있다.

[0074] 일부 바람직한 용매 혼합물은 15:85 내지 40:60 중량 비율의 환형 카보네이트와 선형 알킬 카보네이트의 혼합물; 20:80 내지 60:40 중량 비율의 환형 카보네이트/환형 에스터 혼합물; 20 내지 48:50 내지 78:2 내지 20 중량 비율의 환형 카보네이트/환형 에스터/선형 알킬 카보네이트 혼합물; 70:30 내지 98:2 중량 비율의 환형 에스터/선형 알킬 카보네이트 혼합물을 들 수 있다.

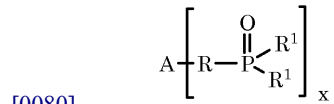
[0075] 특히 관심있는 용매 혼합물은 15:85 내지 40:60 중량 비율의 에틸렌 카보네이트와 프로필렌 카보네이트의 혼합물; 15:85 내지 40:60 중량 비율의 에틸렌 카보네이트와 다이메틸 카보네이트의 혼합물; 20 내지 48:50 내지 78:2 내지 20 중량 비율의 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트 및 다이메틸 카보네이트의 혼합물; 15:85 내지 40:60 중량 비율의 에틸렌 카보네이트와 에틸 메틸 카보네이트의 혼합물; 및 15:85 내지 40:60 중량 비율의 프로필렌 카보네이트와 다이메틸 카보네이트의 혼합물이다.

[0076] 상기 언급한 성분 외에도 다양한 다른 첨가제가 배터리 전해질 용액에 존재할 수 있다. 이들은, 예를 들면 흑연 전극의 표면에서 고체 전해질 계면 형성을 촉진하는 첨가제; 다양한 캐소드 보호제; 리튬 염 안정화제; 리튬 침착 향상제; 이온 용매화 개선제; 부식 억제제; 습윤제 및 점도 감소제를 들 수 있다. 이러한 유형의 다수의 첨가제가 문헌{"A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries", J. Power Sources 162 (2006) 1379-1394}에서 장에 의해 기재되어 있다.

[0077] 적합한 캐소드 보호제는 N,N-다이에틸아미노트라이메틸실란 및 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 와 같은 물질을 포함한다. 리튬 염 안정화제는 LiF , 트리스(2,2,2-트라이플루오로에틸)포스피트, 1-메틸-2-피롤리딘, 플루오르화된 카바메이트 및 헥사메틸포스포르아미드를 포함한다. 리튬 침착 향상제의 예는 이산화황, 폴리설펜, 이산화탄소, 계면 활성제, 예컨대 테트라알킬암모늄 클로라이드, 퍼플루오로옥테인설포네이트의 리튬 및 테트라에틸암모늄 염, 다양한 퍼플루오로폴리에터 등을 들 수 있다. 다양한 보레이트, 붕소 및 보를 화합물과 마찬가지로, 크라운 에터는 적합한 이온 용매화 개선제일 수 있다. $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 및 $\text{LiF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 는 알루미늄 부식 억제제의 예이다. 사이클로헥세인, 트라이알킬 포스페이트 및 특정 카복실산 에스터는 습윤제 및 점도 감소제로서 유용하다. $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 와 같은 몇몇 물질은 배터리 전해질 용액에서 복합적인 기능을 수행할 수 있다.

[0078] 또한, 열 안정성 및/또는 난연성을 부여하는 물질이 배터리 전해질 용액에 존재할 수 있다. 이러한 물질의 예는 다양한 포스핀 옥사이드($\text{O}:\text{PR}_3$), 포스피나이트($\text{P}(\text{OR})\text{R}_2$), 포스포나이트($\text{P}(\text{OR})_2\text{R}$), 포스피트($\text{P}(\text{OR})_3$), 포스피네이트($\text{O}:\text{P}(\text{OR})\text{R}_2$), 포스포네이트($\text{O}:\text{P}(\text{OR})_2\text{R}$), 포스페이트($\text{O}:\text{P}(\text{OR})_3$) 및 포스파젠($-\text{N}=\text{PR}_2-$) $_n$ 화합물을 들 수 있다. 하나의 적합한 난연제는 하기 화학식 XXI의 구조로 표시되는 방향족 인 화합물이다:

[0079] [화학식 XXI]



[0080]

[0081] 상기 식에서,

[0082] A는 하나 이상의 방향족 고리를 함유하는 라디칼이고,

[0083] 각각의 R은 독립적으로 1, 2 또는 3개의 탄소 원자를 함유할 수 있고, A 기의 방향족 고리의 탄소 원자에 직접적으로 결합된 알킬렌 다이아디칼이고,

[0084] 각각의 R¹은 독립적으로 수소, 할로젠, OH, 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 하이드로카빌 기 또는 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕실 기이거나, 인 원자에 부착된 두 개의 R¹ 기는 함께 인 원자를 포함한 고리 구조를 형성할 수 있고,

[0085] x는 2 이상이다.

[0086] 다양한 다른 첨가제들은 함께 배터리 전해질 용액의 총 중량의 20% 이하, 바람직하게는 10% 이하를 구성할 수 있다.

[0087] 전지 전해질 용액은 리튬 염, 인-황 화합물 및 사용될 수 있는 임의의 다른 첨가제를 비수성 용매에 용해시키거나 분산시킴으로써 편리하게 제조된다. 혼합 순서는 일반적으로 중요하지 않다. 생성된 배터리 전해질 용액의 물 함량은 가능한 한 낮아야 한다. 50 ppm 이하의 물 함량이 바람직하고, 보다 바람직한 물 함량은 30 ppm 이하이다. 다양한 성분들을 개별적으로 건조시킨 후 전해질 용액을 형성시킬 수 있고/있거나, 제형화된 전해질 용액을 건조시켜 잔여 물을 제거할 수 있다. 선택된 건조 방법은 전해질 용액의 다양한 성분들을 열화시키거나 분해시켜서는 안되고, 또한 상기 성분들 간에 어떠한 바람직하지 않은 반응도 촉진시켜서는 안 된다. 분자체와 같은 건조제와 마찬가지로, 열적 방법 및/또는 진공 처리가 사용될 수 있다.

[0088] 본 발명의 배터리 전해질 용액을 함유하는 배터리는 임의의 유용한 구조일 수 있다. 전형적인 배터리 구조는 이온이 전해질 용액을 통해 애노드와 캐소드 사이를 이동할 수 있도록 애노드와 캐소드 사이에 삽입된 전해질 용액 및 세퍼레이터와 함께, 애노드 및 캐소드를 포함한다. 조립체는 일반적으로 케이스(case)로 포장된다. 배터리의 형태는 제한되지 않는다. 예를 들면, 배터리는 나선식-권취 시트 전극과 세퍼레이터를 함유하는 원통형일 수 있고, 배터리는 펠릿 전극과 세퍼레이터의 조합을 포함하는 뒤집는 구조(inside-out structure)를 갖는 원통형일 수 있고, 배터리는 중첩된 전극 및 세퍼레이터를 함유하는 판형일 수 있다.

[0089] 적합한 애노드 물질은, 예를 들면 탄소질 물질, 예컨대 천연 또는 인공 흑연, 탄화된 피치, 탄소 섬유, 흑연화된 메조상 미소구, 퍼네스 블랙(furnace black), 아세틸렌 블랙, 및 다양한 다른 흑연화된 물질을 들 수 있다. 탄소질 물질은 결합제, 예컨대 폴리(비닐리덴 플루오라이드), 폴리테트라플루오로에틸렌, 스타이렌-부타다이엔 공중합체, 아이소프렌 고무, 폴리(비닐 아세테이트), 폴리(에틸 메타크릴레이트), 폴리에틸렌 또는 니트로셀룰로오스를 사용하여 함께 결합될 수 있다. 적합한 탄소질 애노드 및 이를 제작하는 방법은 예를 들면 미국 특허 제 7,169,511 호에 기재되어 있다.

[0090] 다른 적합한 애노드 물질은 리튬 금속, 리튬 합금 및 다른 리튬 화합물, 예컨대 리튬 티타네이트 애노드를 포함한다.

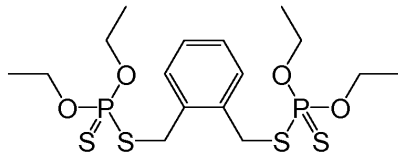
[0091] 적합한 캐소드 물질은 무기 화합물, 예컨대 전이 금속 산화물, 전이 금속/리튬 복합체 산화물, 리튬/전이 금속 복합체 포스페이트, 전이 금속 셀피드, 금속 산화물, 및 전이 금속 실리케이트를 포함한다. 전이 금속 산화물의 예는 MnO, V₂O₅, V₆O₁₃ 및 TiO₂를 들 수 있다. 전이 금속/리튬 복합체 산화물은 기본 조성이 대략 LiCoO₂인 리튬/코발트 복합체 산화물, 기본 조성이 대략 LiNiO₂인 리튬/니켈 복합체 산화물, 및 기본 조성이 대략 LiMn₂O₄ 또는 LiMnO₂인 리튬/망간 복합체 산화물을 들 수 있다. 이들 각각의 경우, 코발트, 니켈 또는 망간의 일부는 1 또는 2개의 금속, 예컨대 Al, Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mg, Ga 또는 Zr로 대체될 수 있다. 리튬/전이 금속 복합체 포스페이트는 리튬 철 포스페이트, 리튬 망간 포스페이트, 리튬 코발트 포스페이트, 리튬 철 망간 포스페이트 등을 들 수 있다. 유용한 금속 산화물의 예는 SnO₂ 및 SiO₂를 들 수 있다.

유용한 금속 실리케이트의 예는 리튬 철 오르쏘실리케이트를 들 수 있다.

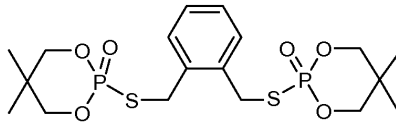
- [0092] 전극은 각각 일반적으로 집전 장치와 전기 접촉하거나 집전 장치 상에 형성된다. 애노드에 적합한 집전 장치는 금속 또는 금속 합금, 예컨대 구리, 구리 합금, 니켈, 니켈 합금, 스테인레스 스틸 등이다. 캐소드에 적합한 집전 장치는 알루미늄, 티타늄, 탄탈륨, 이들 둘 이상의 합금 등을 들 수 있다.
- [0093] 세퍼레이터는 애노드와 캐소드 사이에 삽입되어 애노드 및 캐소드가 서로 접촉하여 단락되는 것을 방지한다. 세퍼레이터는 편리하게는 비전도성 물질이다. 이것은 작업 조건하에 전해질 용액 또는 전해질 용액의 임의의 성분과 반응하거나 그 안에서 용해되어서는 안 된다. 일반적으로 중합체 세퍼레이터가 적합하다. 세퍼레이터를 형성하는데 적합한 중합체의 예는 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 폴리뷰텐-1, 폴리-3-메틸펜텐, 폴리-4-메틸펜텐, 에틸렌-프로필렌 공중합체, 폴리테트라플루오로에틸렌, 폴리스타이렌, 폴리메틸메타크릴레이트, 폴리다이메틸실록산, 폴리에테실폰 등을 들 수 있다.
- [0094] 전해질 용액은 세퍼레이터를 통해 투과될 수 있어야 한다. 이러한 이유로, 세퍼레이터는 일반적으로 다공성이고, 다공성 시트, 부직물 또는 직물 등의 형태이다. 세퍼레이터의 공극율은 일반적으로 20% 이상 내지 90% 만큼 높게 달한다. 바람직한 공극율은 30 내지 75%이다. 공극은 일반적으로 가장 긴 단면적 치수가 0.5 마이크로 이하, 바람직하게는 0.05 마이크로 이하이다. 세퍼레이터는 전형적으로 1 마이크로 이상의 두께이고, 50 마이크로 이하의 두께일 수 있다. 바람직한 두께는 5 내지 30 마이크로이다.
- [0095] 전지는 바람직하게는 2차 (재충전) 리튬 배터리이다. 그러한 배터리에서, 방전 반응은 애노드로부터 전해질 용액으로의 리튬 이온의 용해 또는 탈리튬치환반응 및 캐소드로의 리튬 이온의 동시 혼입을 포함한다. 반대로, 충전 반응은 전해질 용액으로부터 애노드로의 리튬 이온의 혼입을 포함한다. 충전시에, 리튬 이온은 애노드 면에서 환원되고, 동시에, 캐소드 물질 중 리튬 이온이 전해질 용액으로 용해된다.
- [0096] 인-황 화합물은 심지어 배터리 전해질 용액 중 매우 적은 농도로 존재하는 경우에도 효과적인 SEI 촉진제이다. 본 발명의 중요한 장점은 심지어 높은 충전율을 사용하는 경우에도 강하고 안정한 SEI가 종종 초기 배터리 주기 동안 형성된다는 것이다. 리튬 배터리에 대한 초기 형성 주기는 대개 1C 미만과 같이 낮은 비율에서 수행된다(여기서, "C"는 1 시간 내에 배터리의 설계 용량을 충전하거나 방전하는 충방전율(current rate)을 나타낸다). 통상적인 배터리의 경우, 이러한 비율은 종종 C/10 이하이다. 그러나, 본 발명의 인-황 화합물이 전해질 용액에 존재하는 경우, 상당히 빠른 충전/방전 비율을 SEI가 형성될 때 형성 주기 동안 사용할 수 있고, 심지어 비교적 높은 충전/방전 비율을 사용하는 경우에도 안정하고 강한 SEI가 형성되는 것으로 밝혀졌다. 따라서, 예를 들면 초기 형성 주기는 1C 이상의 비율에서 수행될 수 있고, 종종 2 내지 5C 이상의 비율에서 수행될 수 있다. 이는 초기 SEI 형성을 수행하는데 필요한 시간을 상당히 감소시킨다. 또한, 다수의 경우 강하고 안정한 SEI 형성은 인-황 화합물이 부재하는 경우와 비교하여 배터리 용량 이용율, 방전율 능력 및/또는 배터리의 주기 안정성을 증가시킨다.
- [0097] 본 발명의 배터리는 산업 용도, 예컨대 전기 차량, 하이브리드 전기 차량, 플러그인(plug-in) 하이브리드 전기 차량, 항공우주 산업, 전기-자전거 등에서 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 배터리는 그 중에서도 다수의 전기 및 전자 장치, 예컨대 컴퓨터, 카메라, 비디오 카메라, 휴대폰, PDA, MP3 및 다른 뮤직 플레이어, 텔레비전, 장난감, 비디오 게임 플레이어, 가전 제품, 전동 공구, 의학 장치, 예컨대 심박조절기 및 세동제거기를 작동하는데 유용하다.
- [0098] 하기 실시예는 본 발명의 범위를 제한하기 보다 본 발명을 설명하기 위해 제공된다. 모든 부 및 비율은 달리 지시되지 않는 한 중량 기준이다.

[0099] 하기 인-황 화합물을 하기 실시예에서 첨가제로서 평가하였다.

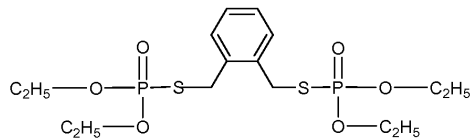
화합물 1



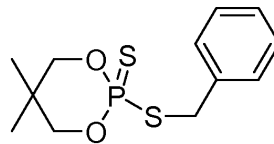
화합물 2



화합물 3



화합물 4



[0100]

[0101] 실시예 1 내지 4 및 비교용 샘플 A 내지 C

[0102] LiCoO₂ 캐소드, 메소카본 마이크로비드(Mesocarbon Microbead, MCMB) 흑연 애노드 및 폴리올레핀 세퍼레이터를 갖는 2025 버튼 전지에 에틸렌 카보네이트와 디에틸 카보네이트의 혼합물 50/50부피 중 LiPF₆의 1.0 M 용액으로 구성된 대조용 배터리 전해질 용액을 혼합하였다. 상기 전지를 4C 비율로 초기에 충전시켜 SEI를 형성한 후, 같은 비율로 전압이 2.5 V로 떨어질 때까지 방전시켰다. 버튼 전지를 비교용 배터리 A로서 지정하였다. 형성 주기를 완료한 후, 형성 주기 후 주변 온도에서 5개의 4C 주기를 사용하여 비교용 배터리 A에 대한 4C 방전 곡선을 생성시켰다. 이 시험으로부터의 대표적인 방전 곡선을 도 1 내지 4 각각에서 곡선 "A"로서 나타내었다. 마코르(Maccor) 4000 배터리 시험기를 사용하여 배터리 주기를 수행하였다.

[0103] C/10 비율에서 배터리를 충전한 후 방전함으로써 형성 주기를 수행하는 것을 제외하고는, 비교용 배터리 A와 동일한 방식으로 비교용 배터리 B를 만들고 시험하였다. 이 시험으로부터의 대표적인 방전 곡선을 도 1 내지 4 각각에서 곡선 "B"로서 나타내었다.

[0104] 전지 전해질 용액이 공지된 SEI 촉진제인 비닐리덴 카보네이트 3중량%를 함유하는 것을 제외하고는, 비교용 배터리 A와 동일한 방식으로 비교용 배터리 C를 만들고 시험하였다. 이 시험으로부터의 대표적인 방전 곡선을 도 1 내지 4 각각에서 곡선 "C"로서 나타내었다.

[0105] 전해질 용액이 화합물 1을 3중량% 함유하는 것을 제외하고는, 비교용 배터리 A와 동일한 방식으로 배터리 실시예 1을 만들고 시험하였다. 이 시험으로부터의 대표적인 방전 곡선을 도 1에서 곡선 1로서 나타내었다.

[0106] 전해질 용액이 화합물 2를 3중량% 함유하는 것을 제외하고는, 비교용 배터리 A와 동일한 방식으로 배터리 실시예 2를 만들고 시험하였다. 이 시험으로부터의 대표적인 방전 곡선을 도 2에서 곡선 2로서 나타내었다.

[0107] 전해질 용액이 화합물 3을 3중량% 함유하는 것을 제외하고는, 비교용 배터리 A와 동일한 방식으로 배터리 실시예 3을 만들고 시험하였다. 이 시험으로부터의 대표적인 방전 곡선을 도 3에서 곡선 3으로서 나타내었다.

[0108] 전해질 용액이 화합물 1을 1.5중량% 함유하고, 초기 형성 충전/방전 주기를 C/10의 비율로 수행하는 것을 제외하고는, 비교용 배터리 A와 동일한 방식으로 배터리 실시예 4를 만들고 시험하였다. 형성 주기 후 4C 충전/방전 비율에서 5 주기 동안 배터리를 시험하였다. 이 시험으로부터의 대표적인 방전 곡선을 도 4에서 곡선 4로서 나타내었다.

[0109] 도 1 내지 4에서 방전 곡선은 전극 물질(이 경우 LiCoO₂ 캐소드)의 총량으로 정규화된 이행된 충전 용량 또는 이른바 "비용량(specific capacity)"에 대해, 배터리가 소모됨에 따라 배터리에 의해 생성된 전압 변화를 나타낸다. 목적하는 성능은 가능한 한 상기 전지가 비전압 윈도우(이 경우 2.5 내지 4.2 V) 내에서 소모되도록 많은 비용량을 배터리가 이행하는 것이다. 도 1 내지 4에서, 곡선 A는 비교용 배터리 A(이는 SEI-형성 첨가제 없이 대조용 전해질 용액을 함유한다)에 의해 생성된 전압이 약 50 내지 55 mAh/g 비용량을 이행한 후 2.5

V로 떨어지는 것을 나타낸다.

[0110] 비교용 배터리 B는 보다 잘 수행된다. 곡선 B는 비교용 배터리 B에 의해 생성된 전압이 약 80 mAh/g 비용량을 이행한 후 2.5 V로 떨어지는 것을 나타낸다. 이는 비교용 배터리 A와 비교하여 더 느린 초기 충전율에 기인하고, 따라서 초기 충전율에 대한 배터리 성능의 감도를 설명한다. 비교용 배터리 A와 비교하여 더 나은 성능은 보다 낮은 초기 충전율에서 보다 강한 SEI 형성에 기인한다.

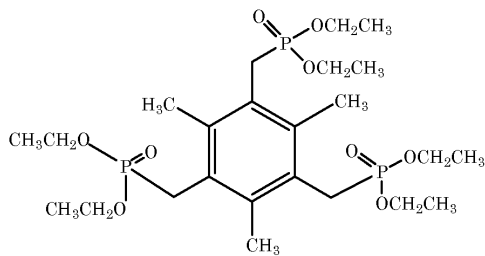
[0111] 비교용 배터리 C는 비교용 배터리 A와 유사하게 수행하고, 이는 SEI 촉진제(비닐리덴 카보네이트)의 존재가 보다 나은 성능을 제공할 수 있고, 다소 높은 초기 충전율이 사용되도록 허용함을 증명한다.

[0112] 전지 실시예 1은 이러한 방전 시험에 대해 비교용 배터리 A, B 및 C 중 임의의 것보다 훨씬 우수하게 수행된다. 4C 방전율에서, 100 mAh/g 초과 비용량이 전압 윈도우 내에서 배터리에 의해 이행된다. 이러한 뛰어난 성능은 매우 강하고 안정한 SEI의 형성에 기인한다.

[0113] 전지 실시예 2는 배터리 실시예 1과 유사하게 수행하였다. 배터리 실시예 3은 방전 시험에 대해 배터리 실시예 1 및 2가 한 것보다 단지 약간 불리하게 수행되었지만, 비교용 배터리 A, B 또는 C보다 상당히 우수하였다. 배터리 실시예 3은 전압 윈도우 내에서 약 90 mAh/g 비용량을 이행하였다. SEI 촉진제를 덜 함유하고 다르게 충전된 배터리 실시예 4는 전압 윈도우 내에서 약 110 mAh/g 비용량을 이행하여 무엇보다 가장 우수하게 수행하였다.

[0114] 실시예 5 및 비교용 배터리 D 및 E

[0115] 전지 실시예 5 및 비교용 배터리 D 및 E를 이전 실시예에 기재된 것과 동일한 일반적인 방식으로 만들었다. 각 배터리에 대해 2벌 샘플을 만들었다. 비교용 배터리 D는 비교용 배터리 A와 동일한 전해질을 함유하는 대조군이다. 비교용 배터리 E의 전해질은 하기 구조식을 갖는 방향족 인 화합물 5중량%를 추가로 함유하였다:



[0116]

[0117] 이러한 방향족 인 화합물은 난연제 첨가제로서 작용하는 것으로 여겨진다.

[0118] 전지 실시예 5는 5중량%의 동일한 방향족 인 첨가제 + 0.2중량%의 화합물 4를 함유한다.

[0119] 모든 배터리를 초기에 C/10 충전율에서 충전한 후 전압이 2.5 V로 떨어질 때까지 상기 비율에서 방전시켰다.

[0120] 각각의 배터리 5 및 비교용 배터리 D 및 E 중 하나의 샘플을 아르곤 글러브 박스에서 (초기 충전 후) 분해하였다. 애노드를 제거하고, X-선 광자 분광학에 의한 표면 분석을 위해 밀봉된 병에서 포장하였다. 225 와트 (14 kV, 15 mA)의 X-선 공급원 전력에서 단색광 Al K α X-선 공급원(1486.6 eV)을 갖는 크라토스 아시스 (Kratos Axis) 165 X-선 광자 분광기를 사용하여 분석하였다. 80 eV의 통과 에너지에서 자석 렌즈 모드로 측량 스펙트럼을 기록하였고, 40 eV의 통과 에너지에서 고분해능 스펙트럼을 획득하였다. 샘플 표면에 대해 90°의 이탈 각도에서 모든 스펙트럼을 획득하였다. 분광기 바닥과 무관하게 샘플은 부유하였다. CASA XPS 버전 2.3.13 소프트웨어를 사용하여 데이터를 분석하였다.

[0121] 3개의 배터리로부터의 애노드의 표면 조성을 하기 표 1에 나타내었다:

표 1

[0122]

	원소, 원자%								
전지	C(1s)	F(1s)	Li(1s)	O(1s)	P(2p)	S(2p)	Si(2p)	Co(2p)	Na(1s)
D*	12.5	53.1	17.6	9.0	2.5	ND	5.3	ND	0.8
E*	7.7	49.8	21.5	12.3	3.5	ND	5.2	ND	0.4
5	22.2	27.6	14.7	26.7	8.6	0.2	ND	ND	ND
*본 발명의 실시예가 아님. ND-측정되지 않음									

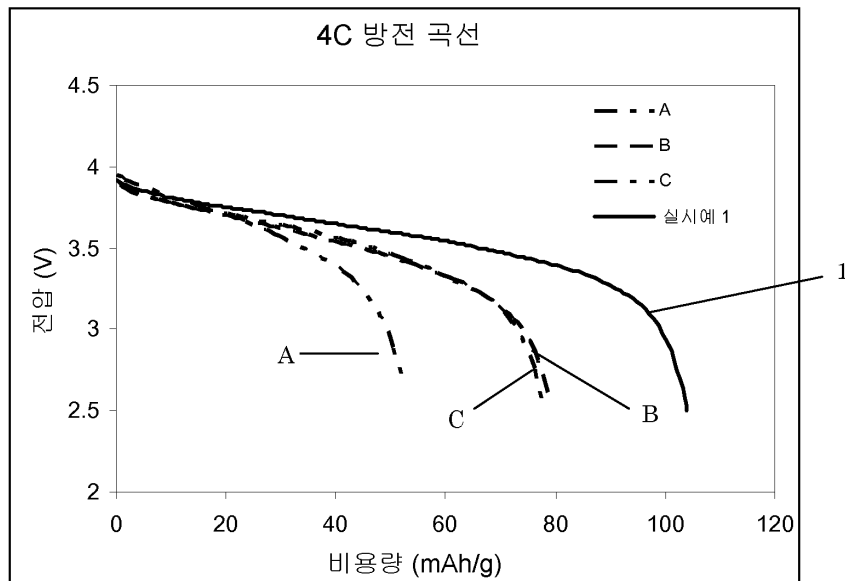
[0123] 표 1의 결과는 인-황 화합물의 존재가 애노드의 표면 조성에 유의차를 초래한다는 것을 보여준다. 특히, 탄소, 산소 및 인의 비율은 모두 상당히 증가한 반면, 플루오르의 양은 대략 반 만큼 감소하였다. 비교용 배터리 D 및 E로부터의 애노드에서 검출된 규소는 오염에 기인한다. 이러한 데이터는 매우 적은 양의 인-황 화합물이 SEI 형성에 대해 매우 유의적인 효과를 갖는다는 것을 보여준다.

[0124] 각각의 배터리 5 및 비교용 배터리 D 및 E의 다른 샘플을 100 주기가 완료될 때까지 1C 방전/충전 비율에서 충전/방전 주기 처리하였다. 배터리의 이론 용량 부하량에 대한 방전 용량 보존율을 도 5에 그래프로 나타내었다.

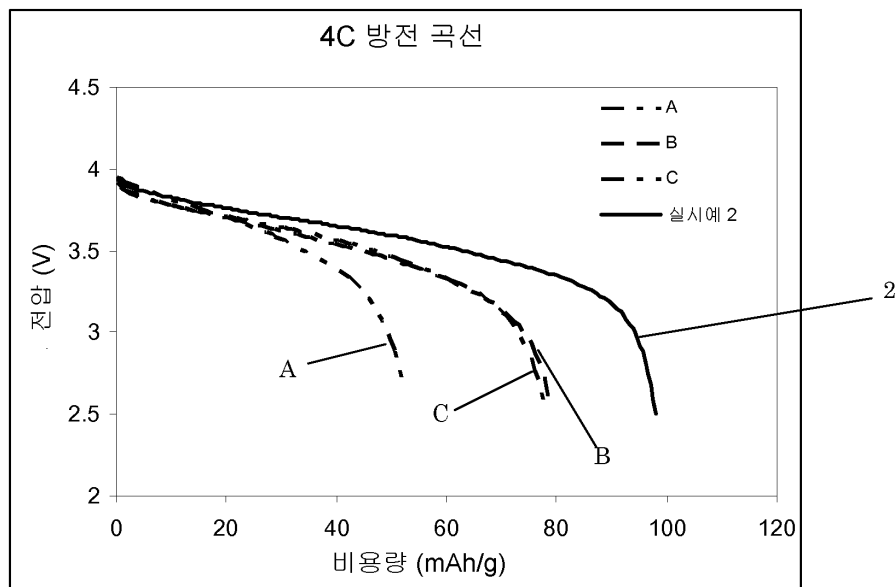
[0125] 도 5로부터 알 수 있는 바와 같이, 대조군 배터리(비교용 배터리 D)는 100 주기 동안 주기 후에 초기 용량의 약 78%를 보존하였다. 방향족 인 화합물의 첨가는 역효과를 갖고, 비교용 배터리 E는 단지 그의 용량의 60%만을 보존하였다. 그러나, 겨우 인-황 화합물 0.2%를 함유하는 배터리 5는 심지어 이 시험에서 성능을 손상시키는 방향족 인 화합물을 함유할지라도 100 주기 후에 그의 용량의 약 92%를 보존하였다.

도면

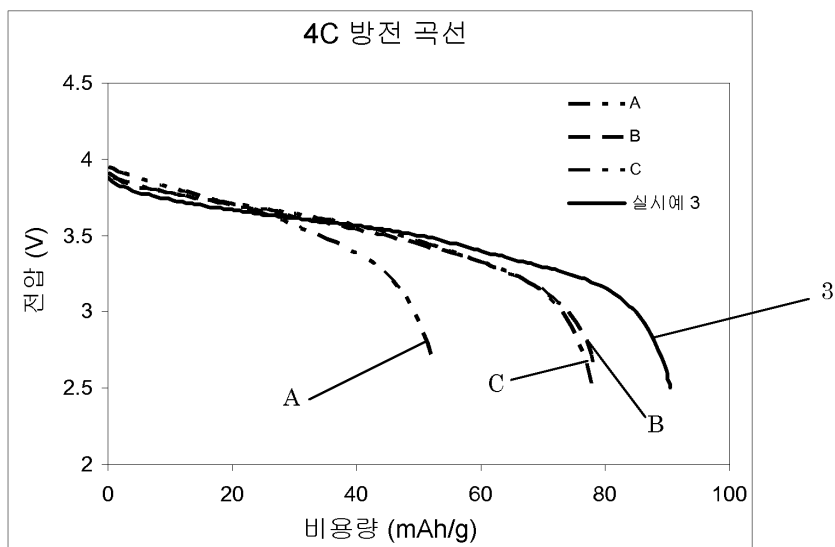
도면1



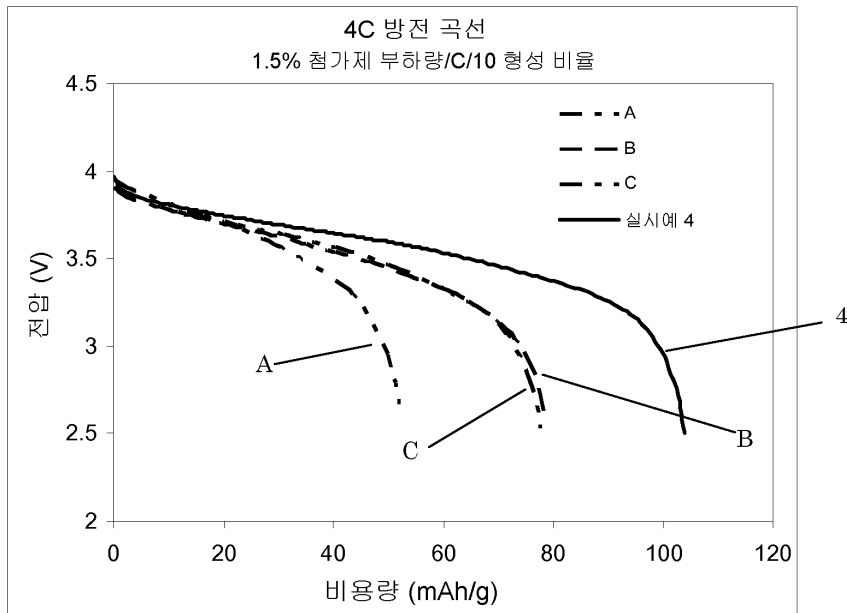
도면2



도면3



도면4



도면5

