



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월23일
(11) 등록번호 10-1299880
(24) 등록일자 2013년08월19일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
H01M 10/05 (2010.01) *H01M 10/42* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2007-7026663
- (22) 출원일자(국제) 2006년05월09일
심사청구일자 2011년05월03일
- (85) 번역문제출일자 2007년11월16일
- (65) 공개번호 10-2008-0007468
- (43) 공개일자 2008년01월21일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2006/017835
- (87) 국제공개번호 WO 2006/124389
국제공개일자 2006년11월23일
- (30) 우선권주장
11/130,849 2005년05월17일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
JP2001283920 A*
US20040029017 A1*
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로페티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터
- (72) 발명자
단, 제프리, 알.
캐나다 비3에이치 3제이5 노바 스코티아 할리팩스
사우스스트리트 6299
- 부르메스터, 클라우디아
독일 60487 프랑크푸르트 암 마인 트라케너 스트
라쎄 3
- (74) 대리인
김영, 양영준

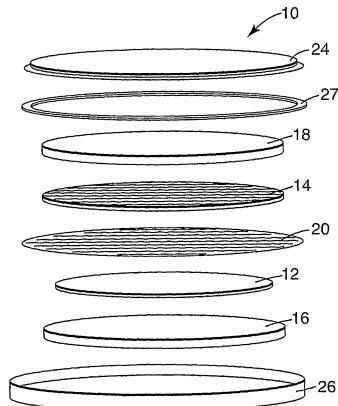
전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 서상혁

(54) 발명의 명칭 재충전가능한 리튬 이온 전지용 N-옥사이드 산화환원 셔틀

(57) 요약

재충전가능한 리튬 이온 전지(10)는 양극(12)과, 음극(14)과, 전하 전달 매질 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질과, 전해질에 용해되거나 용해가능한 지황족 N-옥사이드 화합물을 포함한다. N-옥사이드 화합물은 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 크며, 재생성의 화학적 산화환원 셔틀로서의 역할을 하여 전지에 과충전 보호를 제공한다.

대 표 도 - 도1

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) LiCoPO₄, LiFePO₄, Li₂FeS₂, Li₂FeSiO₄, LiMnPO₄, LiNiPO₄, LiV₂OPO₄F, Li₃V₂(PO₄)₃ 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 재충전되는 전위를 갖는 양극;
- (b) 음극;
- (c) 전하 전달 매질 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질; 및
- (d) 전해질에 용해되거나 용해가능한 지환족 N-옥사이드 화합물을 포함하고 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큰 재생성의 화학적 산화환원 셔틀

을 포함하는 재충전가능한 리튬 이온 전지.

청구항 2

- (a) 재충전되는 전위를 가지며, LiFePO₄, Li₂FeSiO₄ 또는 이들의 조합을 포함하는 양극;
- (b) 흑연 탄소, 리튬 금속 또는 리튬 합금을 포함하는 음극;
- (c) (i) 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트 또는 이들의 조합을 포함하는 전하 전달 매질,
- (ii) LiPF₆, 리튬 비스(옥살라토)보레이트 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬염, 및
- (iii) 전해질에 용해된 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐 N-옥사이드 (TEMPO), 4-옥소-TEMPO, 4-메톡시-TEMPO, 4-시아노-TEMPO, 4-옥시벤조일-TEMPO, 2,2,5,5-테트라알킬-3-시아노-1-피롤리디닐 N-옥사이드 또는 이들의 혼합물을 포함하고 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큰 재생성의 화학적 산화환원 셔틀

을 포함하는 전하 전달 전해질

을 포함하는, 재충전가능한 리튬 이온 전지.

청구항 3

- (a) LiCoPO₄, LiFePO₄, Li₂FeS₂, Li₂FeSiO₄, LiMnPO₄, LiNiPO₄, LiV₂OPO₄F, Li₃V₂(PO₄)₃ 및 이들의 조합으로부터 선택되는, 재충전되는 전위를 갖는 양극;
- (b) 음극;
- (c) 전하 전달 매질 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질; 및
- (d) 전해질에 용해되거나 용해가능한 지환족 N-옥사이드 화합물을 포함하고 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큰 재생성의 화학적 산화환원 셔틀

을 임의의 순서로 조립하는 단계와,

이들을 케이스에 봉입하는 단계

를 포함하는, 재충전가능한 리튬 이온 밀봉 전지의 제조 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 재충전가능한 리튬 이온 전지에서의 과충전 보호에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 재충전가능한 리튬 이온 전지는 적당하게 설계되고 제작될 때 충전-방전 수명(cycle life)이 우수하며, 메모리 효과(memory effect)가 거의 없거나 전혀 없고, 비에너지 및 부피 에너지가 높을 수 있다. 그러나, 리튬 이온 전지는 수명 저하 없이 제조자가 권고하는 충전 전위 한계보다 큰 전위로의 재충전을 허용하지 못하는 것, 충전 전위의 권고된 한계보다 큰 전위로 재충전되는 전지에 있어서의 과열, 화재 또는 폭발의 위험, 및 소비자의 전기적 및 기계적 오용에 대하여 허용 범위(tolerance)가 충분한 대형 전지의 제조의 어려움을 비롯한 몇몇 결점이 있다. 하나의 및 연결된(예를 들어, 직렬 연결된) 리튬 이온 전지는 전형적으로 충전 제어용 전자 기기를 포함하여 개개의 전지가 충전 전위의 권고된 한계를 초과하지 못하도록 한다. 이 회로에 의해 비용 및 복잡성이 부가되며, 저가의 대량 판매 시장용 전기 및 전자 장치, 예를 들어 회중 전등, 라디오 및 CD 플레이어 등에의 리튬 이온 전지 및 배터리의 사용이 방해되었다. 대신, 이들 저가의 장치는 전형적으로 알칼리 전지와 같은 재충전이 가능하지 않은 배터리에 의해 동력을 받는다.
- [0003] 다양한 화학적 부분이 재충전가능한 리튬 이온 전지에 과충전 보호를 제공하도록 제안되었다. "산화환원 셔틀" 또는 "셔틀"로 칭해지는 화학적 부분은 이론상 산화가능하고 환원가능한 전하 수송 화학종을 제공할 수도 있으며, 이 화학종은 일단 충전 전위가 원하는 값에 도달하면 음극과 양극 사이에서 전하를 반복적으로 수송할 수도 있다. 한번 또는 제한된 시간의 전지 과충전 보호를 제공하는 퓨즈(fuse) 또는 분로(shunt)로서 기능하는 재료도 제안되었다.
- [0004] N-옥사이드 화합물이 재충전가능한 리튬 이온 전지에서 다양한 목적으로 사용되어 왔다. 그러한 사용을 포함하는 참고 문헌은 미국 특허 공개 제2003/0044681호 (모리오카(Morioka) 등), 미국 특허 공개 제2003/0096165 A1호 (나카하라(Nakahara) 등), 미국 특허 공개 제2004/0197664 A1호 (이리야마(Iriyama) 등) 및 미국 특허 공개 제2004/0248004 A1호 (이와사(Iwasa) 등)와, 일본 공개 특허 제2000-235867호 (아사히 덴카 고교 가부시끼가이샤(Asahi Denka Kogyo KK)), 일본 공개 특허 제2000-268861호 (산요 일렉트릭 컴퍼니, 리미티드(Sanyo Electric Co., Ltd.)), 일본 공개 특허 제2001-332296호 (저팬 스토리지 배터리 컴퍼니, 리미티드(Japan Storage Battery Co., Ltd.)) 및 일본 공개 특허 제2003-132891호 (엔이씨 코포레이션(NEC Corp.))를 포함한다.
- [0005] 재충전가능한 리튬 이온 전지에서의 질소 함유 화합물의 사용과 관련된 다른 참고 문헌은 미국 특허 제6,544,691 B1호 (구이도티(Guidotti)) 및 미국 특허 공개 제2003/0099886 A1호 (초이(Choy) 등 '886) 및 미국 특허 공개 제2003/0129499 A1호 (초이 등 '499)를 포함한다.
- [0006] 발명의 개요
- [0007] 일 태양에서, 본 발명은
- [0008] (a) 재충전되는 전위를 갖는 양극;
- [0009] (b) 음극;
- [0010] (c) 전하 전달 매질 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질; 및
- [0011] (d) 전해질에 용해되거나 용해가능한 지환족 N-옥사이드 화합물을 포함하고, 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큰 재생성의 화학적 산화환원 셔틀을 포함하는 재충전가능한 리튬 이온 전지를 제공한다.
- [0012] 다른 태양에서, 본 발명은 재충전가능한 리튬 이온 밀봉 전지의 제조 방법을 제공하는데, 이 방법은
- [0013] (a) 재충전되는 전위를 갖는 양극;
- [0014] (b) 음극;
- [0015] (c) 전하 전달 매질 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질; 및
- [0016] (d) 전해질에 용해되거나 용해가능한 지환족 N-옥사이드 화합물을 포함하고, 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큰 재생성의 화학적 산화환원 셔틀을 임의의 순서로 조립하는 단계와, 이들을 적합한 케이스에 봉입하는 단계를 포함한다.
- [0017] 또 다른 태양에서, 본 발명은 과충전으로 인한 전지 손상을 화학적으로 제한하면서 리튬 이온 전지를 재충전하는 방법을 제공하는데, 이 방법은 전하 전달 전해질을 포함하는 재충전가능한 리튬 이온 전지의 양극 및 음극에 걸쳐 충전 전류를 공급하는 단계를 포함한다. 전하 전달 전해질은 전하 전달 매질과, 리튬염과, 전해질에 용해되는 지환족 N-옥사이드 화합물을 포함하고 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큰 재생성의 화학적 산화

환원 셔틀을 포함한다.

- [0018] 본 발명의 이들 및 기타 태양은 하기의 상세한 설명으로부터 자명해질 것이다. 그러나, 어떠한 경우에도 상기 개요는 특히 청구된 기술적 요지를 한정하는 것으로 파악되어서는 아니되며, 보호 대상은 특히 절차의 수행 동안 보정될 수 있는 첨부된 청구의 범위에 의해서만 한정된다.

발명의 상세한 설명

- [0029] "양극"이라는 용어는 통상적인 환경 하에서 그리고 전지가 완전히 충전될 때 최고 전위를 갖는 재충전가능한 리튬 이온 전지의 한 쌍의 전극 중 하나를 말한다. 이 용어는, 심지어 그러한 전극이 (예를 들어, 전지 과방전으로 인하여) 일시적으로 다른 전극(음극)의 전위보다 낮은 전위로 구동되거나 그러한 전위를 나타내는 경우에도 모든 전지 작동 조건 하에서 동일한 물리적 전극을 계속하여 지칭한다.

- [0030] "음극"이라는 용어는 통상적인 환경 하에서 그리고 전지가 완전히 충전될 때 최저 전위를 갖는 재충전가능한 리튬 이온 전지의 한 쌍의 전극 중 하나를 말한다. 이 용어는, 심지어 그러한 전극이 (예를 들어, 전지 과방전으로 인하여) 일시적으로 다른 전극(양극)의 전위보다 높은 전위로 되거나 그러한 전위를 나타내는 경우에도 모든 전지 작동 조건 하에서 동일한 물리적 전극을 계속하여 지칭한다.

- [0031] "화학적 산화환원 셔틀"이라는 용어는 리튬 이온 전지의 충전 동안 양극에서 산화되게 되고, 음극으로 이동하고, 음극에서 환원되게 되어 비산화된 (또는 덜 산화된) 셔틀 화학종을 재형성하고, 양극으로 다시 이동하는 전기화학적으로 가역성인 부분을 말한다.

- [0032] 양극과 관련하여 사용될 때, "재충전되는 전위"라는 용어는 양극, 리튬 금속 음극 및 전해질을 포함하지만 화학적 산화환원 셔틀은 포함하지 않는 전지를 제작하고, 충전/방전 사이클링 시험을 수행하고, 제1 충전 사이클 동안, 이용가능한 재충전 전지 용량의 적어도 90%에 상응하는 리튬 수준으로 양극에서 리튬이 제거되게 되는 전위를 관찰함으로써 Li/Li^+ 와 관련하여 측정되는 E_{cp} 값을 말한다. 몇몇 양극 (예를 들어, LiFePO_4)에 있어서, 이 리튬 수준은 대략 완전한 리튬 제거 (예를 들어, Li_0FePO_4)에 상응할 수도 있다. 다른 양극 (예를 들어, 충화된 리튬 함유 구조를 갖는 몇몇 전극)에 있어서, 이 리튬 수준은 부분적 리튬 제거에 상응할 수도 있다.

- [0033] 화학적 산화환원 셔틀과 관련하여 사용될 때 "재생성"이라는 용어는 물질을 (예를 들어, 중성 형태로부터 양이온 형태로, 또는 덜 산화된 상태로부터 더 산화된 상태로) 산화시키기에 충분한 충전 전압에 노출될 때 그리고 100%의 전지 용량과 등가인 과충전 전하 흐름에서 선택된 양극을 포함하는 전지에 대하여 적어도 2 사이클의 과충전 보호를 제공하는 물질을 말한다.

- [0034] "상"이라는 용어는 액체 시스템에 존재하거나 액체 시스템에서 형성될 수 있는 균질한 액체 부분을 말한다. "상들"이라는 용어는 하나 초과의 상이 이종성 액체 시스템에 존재하는 것을 말한다. 화학적 산화환원 셔틀과 전해질의 혼합물과 관련하여 사용될 때, "용해된" 및 "용해가능한"이라는 용어는, 전해질에 존재하거나 전해질에 첨가될 때, 선택된 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이온 전지를 10시간 이하의 시간 내에 완전히 충전하기에 충분한 충전 전류 속도에서 과충전 보호를 제공하기에 충분한 양으로 이동성 전하 전달 부분을 포함하는 단일 상 용액을 형성하거나 형성할 셔틀을 말한다.

- [0035] 화학적 산화환원 셔틀과 관련하여 사용될 때, "산화 전위"라는 용어는 E_{cv} 값을 말한다. 이 셔틀을 선택된 전해질에 용해시키고, 순환 전압-전류법 및 백금 또는 유리질 탄소 작업 전극, 구리 상대 전극, 및 Li/Li^+ 에 대하여 이전에 기준화한 비수성 Ag/AgCl 기준 전극을 사용하여 전류 흐름 대 전압을 측정하고, 전위 V_{up} (즉, 보다 큰 양의 전위로의 스캔 동안) 및 V_{down} (즉, 보다 큰 음의 전위로의 스캔 동안)을 Li/Li^+ 와 관련하여 결정함으로써 E_{cv} 를 측정할 수도 있으며, 여기서 최고 전류 흐름이 관찰된다. E_{cv} 는 V_{up} 과 V_{down} 의 평균이다. 셔틀 산화 전위는 이 셔틀을 포함하는 전지를 제작하고, 충전/방전 사이클링 시험을 수행하고, 충전 절차 동안 셔틀의 산화 및 환원을 나타내는 전압 평탄역이 생기는 전위를 관찰함으로써 (" E_{obs} " 값을 제공하도록) 근접하게 추정할 수도 있다. 관찰된 결과는 음극 전위 대 Li/Li^+ 의 양으로 보정하여 Li/Li^+ 와 관련한 E_{obs} 값을 제공할 수도 있다. 셔틀 산화 전위는 가우시안 인크.(Gaussian Inc.)로부터의 가우시안(GAUSSIAN) 03™과 같은 모델링 소프트웨어를 사용하여 (" E_{calc} "를 제공하도록) 근사치를 구하여, 모델의 이온화 전위를 측정되는 화합물의 산화 전위 및 리튬

이온 전지 거동에 대하여 상관시킴으로써 (예를 들어, E_{cv} 가 공지되지 않은 화합물에 대하여) 산화 전위를 예측 할 수도 있다.

[0036] 다양한 양극이 개시된 리튬 이온 전지에 이용될 수도 있다. 몇몇 양극은 광범위한 N-옥사이드 화합물과 함께 사용될 수도 있으며, 반면에 재충전 전위가 상대적으로 높은 다른 양극 재료는 단지 산화 전위가 적합하게 더 높은 보다 좁은 범위의 N-옥사이드 화합물만 함께 사용가능할 수 있다. 대표적인 양극 및 그의 대략적인 재충전 전위는 FeS_2 (Li/Li^+ 에 대하여 3.0 V), LiCoPO_4 (Li/Li^+ 에 대하여 4.8 V), LiFePO_4 (Li/Li^+ 에 대하여 3.45 V), Li_2FeS_2 (Li/Li^+ 에 대하여 3.0 V), $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (Li/Li^+ 에 대하여 2.9 V), LiMn_2O_4 (Li/Li^+ 에 대하여 4.1 V), LiMnPO_4 (Li/Li^+ 에 대하여 4.1 V), LiNiPO_4 (Li/Li^+ 에 대하여 5.1 V), LiV_3O_8 (Li/Li^+ 에 대하여 3.7 V), $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ (Li/Li^+ 에 대하여 3.0 V), LiVOPO_4 (Li/Li^+ 에 대하여 4.15 V), LiVOPO_4F (Li/Li^+ 에 대하여 4.3 V), $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (Li/Li^+ 에 대하여 4.1 V (2 Li) 또는 4.6 V (3 Li)), MnO_2 (Li/Li^+ 에 대하여 3.4 V), MoS_3 (Li/Li^+ 에 대하여 2.5 V), 황 (Li/Li^+ 에 대하여 2.4 V), TiS_2 (Li/Li^+ 에 대하여 2.5 V), TiS_3 (Li/Li^+ 에 대하여 2.5 V), V_2O_5 (Li/Li^+ 에 대하여 3.6 V), V_6O_{13} (Li/Li^+ 에 대하여 3.0 V), 및 그 조합을 포함한다. 분말형 리튬 (예를 들어, 미국 노스캐롤라이나주 가스토니아 소재의 에프엠씨 코포레이션(FMC Corp.)으로부터의 렉트로(LECTRO)™ 맥스(MAX) 안정화 리튬 금속 분말)이 형성된 그대로 양극에 포함될 수도 있다. 추출성 리튬(extractable lithium)이 초기 방전 동안 양극 내로 포함되도록 리튬이 음극 내로 또한 포함될 수도 있다. 몇몇 양극 재료는 그의 구조 또는 조성에 따라 다수의 전압에서 충전될 수도 있으며, 따라서 적절한 형태 및 적절한 전지 작동 조건이 선택될 경우 양극으로서 사용될 수도 있다. LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, Li_xMnO_2 (여기서, x는 약 0.3 내지 약 0.4이며, 예를 들어 전기 분해성 이산화망간 및 LiOH 의 화학량론적 혼합물을 약 300 내지 약 400°C로 가열함으로써 제조됨) 또는 MnO_2 (예를 들어, 전기 분해성 이산화망간을 약 350°C로 열처리하여 제조됨)로부터 제조된 전극은 산화 전위가 약 3.6 내지 약 4.0 V인 N-옥사이드 화합물과 함께 사용될 때 특히 바람직한 성능 특성을 갖는 전지를 제공할 수 있다. 양극은 당업계의 숙련자에게 친숙한 첨가제, 예를 들어 카본 블랙 및 박편형 흑연 등을 포함할 수도 있다. 당업계의 숙련자에 의해 진가가 인정되듯이, 양극은 호일, 플레이트, 로드(rod), 페이스트를 비롯한 임의의 편리한 형태이거나, 전도성 집전체 또는 기타 적합한 지지체 상에 양극 재료의 코팅을 형성함으로써 제조되는 복합재로서 존재할 수도 있다.

[0037] 다양한 음극이 개시된 리튬 이온 전지에 이용될 수도 있다. 대표적인 음극은 흑연 탄소, 예를 들어 결정면들 (002) 상의 이격 거리, d_{002} 가 $3.45\text{\AA} > d_{002} > 3.354\text{\AA}$ 이고, 분말, 박편, 섬유 또는 구체 (예를 들어, 메조카본 (mesocarbon) 마이크로비드) 형태로 존재하는 것; 리튬 금속; $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$; 별명의 명칭이 "리튬 배터리용 전극 (ELECTRODE FOR A LITHIUM BATTERY)"인 미국 특허 제6,203,944호 (터너(Turner), '944) 및 별명의 명칭이 "전극 재료 및 조성물(ELECTRODE MATERIAL AND COMPOSITIONS)"인 국제특허공개 WO 00103444호 (터너 PCT)에 기재된 리튬 합금 조성물; Sn-Co-기재의 비결정질 음극 (예를 들어, 소니 코포레이션(Sony Corp.)으로부터의 넥세라이언(NEXELION)™ 하이브리드 리튬 이온 배터리에서의 음극); 및 그 조합을 포함한다. 추출성 리튬이 초기 방전 동안 양극 내로 포함되도록 추출성 리튬을 포함하는 음극 (예를 들어, 리튬 금속 전극, 추출성 리튬 합금 전극, 또는 분말형 리튬을 포함하는 전극)이 이용될 수도 있다. 음극은 당업계의 숙련자에게 친숙한 첨가제, 예를 들어 카본 블랙을 포함할 수도 있다. 당업계의 숙련자에 의해 진가가 인정되는 바와 같이, 음극은 호일, 플레이트, 로드, 페이스트를 비롯한 임의의 편리한 형태이거나, 전도성 집전체 또는 기타 적합한 지지체 상에 음극 재료의 코팅을 형성함으로써 제조되는 복합재로서 존재할 수도 있다.

[0038] 전해질은 양극과 음극 사이에 전하 전달 경로를 제공하며, 적어도 전하 전달 매질 및 리튬염을 처음에 포함한다. 전해질은 당업계의 숙련자에게 친숙한 다른 첨가제를 포함할 수도 있다. 당업계의 숙련자에 의해 진가가 인정되는 바와 같이, 전해질은 액체 및 젤을 비롯한 임의의 편리한 형태일 수도 있다.

[0039] 다양한 전하 전달 매질이 전해질에 이용될 수도 있다. 예시적인 매질로는 적당량의 전하가 양극으로부터 음극으로 수송될 수 있도록 충분한 양의 리튬염 및 화학적 산화환원 셔틀을 가용화할 수 있는 액체 또는 젤이 있다. 예시적인 전하 전달 매질은 광범위한 온도 범위에 걸쳐, 예를 들어 약 -30°C 내지 약 70°C에 걸쳐 결빙 또는 비 등 없이 사용될 수 있으며, 전극 및 셔틀이 작동하는 전기화학적 범위(electrochemical window)에서 안정하다. 대표적인 전하 전달 매질은 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카

르보네이트, 에틸-메틸 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트, 플루오로프로필렌 카르보네이트, γ -부티로락톤, 메틸 다이플루오로아세테이트, 에틸 다이플루오로아세테이트, 다이메톡시에탄, 다이글라임 (비스(2-메톡시에틸) 에테르) 및 그 조합을 포함한다.

[0040] 다양한 리튬염이 전해질에서 이용될 수도 있다. 예시적 리튬염은 선택된 전하 전달 매질에서 안정하고 용해성이며, 선택된 리튬 이온 전지에서 잘 작동하고, LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, 리튬 비스(옥살라토)보레이트("LiBOB"), LiN(CF₃SO₂)₂, LiN(C₂F₅SO₂)₂, LiAsF₆, LiC(CF₃SO₂)₃ 및 그 조합을 포함한다.

[0041] 또한 편리하게는, 전해질은 용해된 화학적 산화환원 셔틀을 포함한다. 그러나, 전해질은 원할 경우 용해된 화학적 산화환원 셔틀을 포함함이 없이 조제되고, 전지 조립 후 또는 제1 충전-방전 사이클 동안 전해질 내로 용해될 수 있는 용해가능한 화학적 산화환원 셔틀을 포함하는 양극 또는 음극이 전지 내로 포함될 수도 있어서, 일단 전지가 사용되면 전해질이 용해된 화학적 산화환원 셔틀을 포함할 수 있다.

[0042] 다양한 지환족 N-옥사이드 산화환원 셔틀 화합물이 개시된 리튬 이온 전지에서 이용될 수도 있다. 셔틀 화합물의 산화 전위보다 높게 전지를 충전시키려고 시도할 때, 산화된 셔틀 분자는 음극에 인가된 충전 전류에 상응하는 전하량을 전달하고, 따라서 전지 과충전을 방지한다. 특히 바람직한 셔틀 물질은 충분히 재생성이어서, 각각의 사이클 동안 이 물질을 산화시키기에 충분한 충전 전압에서 그리고 100%의 전지 용량에 대하여 등가인 과충전 전하 흐름에서 적어도 10, 적어도 15, 적어도 30, 적어도 50, 적어도 80 또는 적어도 100 사이클의 과충전 보호를 제공한다. N-옥사이드 화합물은 양극과 상이하며, 양극 재충전 전위와 상이한 그리고 그보다 더 높은 (즉, 보다 양의) 산화 전위를 갖는다. N-옥사이드 화합물 산화 전위는 바람직하게는 양극 재충전 전위보다 단지 약간 더 높고, 비가역적 전지 손상이 일어날 수도 있는 전위보다 낮으며, 바람직하게는 과도한 전지 가열 또는 기체 제거가 일어날 수도 있는 전위보다 낮다. 전형적인 리튬 이온 전지 제작에 대한 일반적인 수치상의 지침으로서, N-옥사이드 화합물은 예를 들어 양극 재충전 전위보다 약 0.3 V 내지 약 5 V 더 큰 산화 전위, 양극 재충전 전위보다 약 0.3 내지 약 1 V 더 큰 산화 전위, 또는 양극 재충전 전위보다 약 0.3 내지 약 0.6 V 더 큰 산화 전위를 가질 수도 있다. 예를 들어, LiFePO₄ 양극은 재충전 전위가 Li/ Li⁺에 대하여 약 3.45 V이며, 그러한 전극에 사용할 예시적 N-옥사이드 화합물은 바람직하게는 Li/ Li⁺에 대하여 산화 전위가 약 3.7 내지 약 4.5 V이다. Li₂FeSiO₄ 양극은 Li/Li⁺에 대하여 재충전 전위가 대략 2.8 V이며, 그러한 전극에 사용할 예시적 N-옥사이드 화합물은 바람직하게는 Li/ Li⁺에 대하여 산화 전위가 약 3.1 내지 약 3.8 V이다. Li_xMnO₂ (여기서, x는 약 0.3 내지 0.4임) 및 MnO₂ 양극은 Li/Li⁺에 대하여 재충전 전위가 약 3.4 V이며, 그러한 전극에 사용할 예시적 N-옥사이드 화합물은 바람직하게는 Li/ Li⁺에 대하여 산화 전위가 약 3.7 내지 약 4.4 V이다.

[0043] N-옥사이드 화합물은 하나 이상의 지환족 고리를 포함할 수도 있다. 예를 들어, N-옥사이드 부분은 헤테로사이클릭 고리, 예를 들어 피페리디닐 또는 피롤리디닐 고리의 일부분일 수도 있다. N-옥사이드 화합물은 비치환되거나 하나 이상의 고리 위치에서 치환될 수도 있으며, 고리 탄소 원자에 부착된 하나 초과의 치환기를 가질 수도 있다. 예시적 치환체는 알킬기(예를 들어, 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 포함, 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 부틸, sec-부틸 또는 tert-부틸 기), 할로알킬기(예를 들어, 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 포함), 및 퍼할로알킬기(예를 들어, 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 포함)를 포함한다. 다른 예시적 치환체는 아실(예를 들어, 아세틸), 아실옥시, 알크아릴, 알콕시, 아세트아미도, 아미도, 아미노, 아릴, 아르알킬, 알킬 카르복실, 아릴 카르복실, 알킬설포닐, 벤조일, 카르바모일, 카르브아미도, 카르복시, 시아노, 포르밀, 할로, 할로아세트아미도, 할로아실(예를 들어, 퍼플루오로아실), 할로알킬설포닐(예를 들어, 퍼플루오로알킬설포닐), 할로아릴(예를 들어, 퍼플루오로아릴), 하이드록실, 아이소티오시아나토, 메틸설포닐옥실, 니트로, 옥소, 옥시벤조일 또는 포스펜옥시 기, 및 그 조합을 포함한다. 적절한 리간드 치환을 통하여, N-옥사이드 화합물의 산화 전위는 원하는 양극 재료에 있어서 보다 우수한 재충전 보호를 제공하기 위하여 상승시키거나 저하시킬 수 있다. N-옥사이드 화합물은 N-옥사이드 부분에 인접하거나 상기 부분에 대하여 알파 위치인 탄소 원자에 부착된 하나 이상의 알킬기를 가질 수도 있으며, 예를 들어, 테트라알킬 지환족 N-옥사이드 화합물은 둘 모두의 α -탄소 원자에 부착된 알킬기를 갖는다. N-옥사이드 화합물은 염, 예를 들어, 금속 양이온 착체를 포함하는 염, 4차 암모늄염 또는 포스포늄염일 수 있다. N-옥사이드 화합물은, 추가의 치환체가 N-옥사이드 화합물의 전하 전달 능력, 산화 전위, 전해질에서의 용해도 또는 안정성을 과도하게 방해하지 않는 한, 추가의 치환체를 포함할 수도 있다. 예를 들어, N-옥사이드 화합물은 바람직하게는 손쉽게 중합가능한 치환체 (예를 들어, 알릴기)

를 포함하지 않는다. 특히 바람직한 지환족 N-옥사이드는 3, 4, 또는 5의 고리 위치에서 치환체(들)를 갖는 2,2,6,6-테트라알킬-1-피페리디닐 N-옥사이드 화합물(TEMPO 화합물), 및 3 또는 4의 고리 위치에서 치환체(들)를 갖는 2,2,5,5-테트라알킬-1-피롤리디닐 N-옥사이드 화합물(PROXYL 화합물)을 포함한다. 여러 예시적 지환족 N-옥사이드 화합물 및 그의 산화 전위 E_{cv} (또는 나타낸 경우, 그의 E_{obs} 또는 E_{calc} 값)가 하기 표 A에 예시되어 있다. 몇몇 E_{calc} 기재 사항에 있어서, 적도방향, 축방향("e, a")과, 적도방향, 적도방향("e, e") 둘 모두의 형태에 있어서의 값이 예시되어 있다:

표 A

지환족 N-옥사이드 화합물 및 그의 산화 전위

명칭	구조	산화 전위 (Li/Li ⁺ 에 대한 V)
2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐 N-옥사이드(TEMPO)		3.53 (E_{cv}) 3.45 (E_{obs}) 3.56 (E_{calc})
4-옥소-TEMPO		3.67 (E_{cv}) 3.67 (E_{obs}) 3.82 (E_{calc})
4-메톡시-TEMPO		3.60 (E_{cv}) 3.45 (E_{obs}) 3.54 (e, a); 3.63 (e, a) (E_{calc})
4-시아노-TEMPO		3.61 (E_{obs}) 3.72 (e, a); 3.73 (e, a) (E_{calc})
4-옥시벤조일-TEMPO		3.58 (E_{obs})
2,2,5,5-테트라알킬-3-시아노-1-피롤리디닐 N-옥사이드(3-시아노-PROXYL)		3.69 (E_{obs}) 3.86 (e, a); 3.88 (e, a) (E_{calc})
3-카르브아미도-PROXYL		3.77 (E_{calc})
4-카르복시-TEMPO		3.66 (E_{obs})

[0044]

[0045] 다른 예시적 N-옥사이드 화합물은 3-아미노-TEMPO, 3-카르복시-TEMPO, 3-시아노-TEMPO, 3-(2-브로모아세트아미도)-TEMPO, 3-하이드록시-TEMPO, 3-(2-요오도아세트아미도)-TEMPO, 3-메톡시-TEMPO, 4-벤질옥시-TEMPO, 4-하이드록시-TEMPO, 4-아미노-TEMPO, 4-(2-브로모아세트아미도)-TEMPO, 4-(2-클로로아세트아미도)-TEMPO, 4-(2-요오도아세트아미도)-TEMPO, 4-카르브아미도-TEMPO, 4-메틸설포닐옥시-TEMPO, 4-아이소티오시아나토-TEMPO, 4-포스폰옥시-TEMPO, 2,2,5,5-테트라메틸-1-피롤리디닐 N-옥사이드 (PROXYL), 3-하이드록시-PROXYL, 3-메톡시-PROXYL, 3-아미노-PROXYL, 3-(2-브로모아세트아미도)-PROXYL, 3-(2-요오도아세트아미도)-PROXYL 등을 포함하지만, 이로 한정되는 것은 아니다.

[0046] Li⁺에 대하여 전기화학적 전위가 상이한 2종 이상의 셔틀 물질의 혼합물이 또한 이용될 수도 있다. 예를 들어, 3.7 V에서 작용하는 제1 셔틀 물질과, 3.9 V에서 작용하는 제2 셔틀 물질 둘 모두가 단일 전지에 이용될 수 있다. 많은 충전/방전 사이클 후 제1 셔틀 물질이 분해되어 그의 효과를 상실할 경우, 제2 셔틀 물질(한편, 이는

제1 셔틀 물질이 작용하는 동안 산화되지 않음)이 우세해져, 과충전 손상에 대한 안전성의 추가의 (비록 E_{cv} 가 보다 높다 해도) 여지를 제공할 수 있다.

[0047] 셔틀 물질은 발명의 명칭이 "재충전 가능한 리튬 이온 배터리에서 과방전 보호를 위한 산화환원 셔틀(REDOX SHUTTLE FOR OVERDISCHARGE PROTECTION IN RECHARGEABLE LITHIUM-ION BATTERIES)"이고, 2005년 3월 31일자로 출원되고 공히 계류 중인 미국 특허 출원 제11/095,185호에 추가로 기재되어 있는 바와 같이, 전지, 또는 직렬 연결된 전지의 배터리에 대한 과방전 보호를 또한 제공할 수 있다.

[0048] N-옥사이드 화합물은 의도되는 충전율에서 과충전 보호를 제공하기에 충분한 양으로 전해질에 용해되거나 용해 가능하다. 문헌[Richardson et al., J. Electrochem. Soc. Vol. 143, 3992 (1996)]에 따르면, 단일하게 이온화된 셔틀에 있어서의 최대 셔틀 전류는 하기에 의해 주어진다:

$$I_{\max} = F A D C/d, [1]$$

[0049] 여기서, F는 패러데이 상수이며, A는 전극 면적이고, D는 셔틀 화학종의 유효 확산 상수(셔틀의 산화 및 환원된 형태 둘 모두를 고려함)이며, C는 셔틀 화학종의 총 농도이고, d는 전극들 사이의 거리이다. 큰 셔틀 전류를 얻기 위하여, 전해질은 큰 확산 상수 D를 셔틀에 부여하고 큰 셔틀 농도 C를 유지하여야 한다. 그와 같이, 전해질은 바람직하게는 처음에 또는 결국에는 용해된 막대한 양의 적절히 이동성인 N-옥사이드 화합물을 포함한다. 셔틀 확산 상수 D는 일반적으로 전해질 용액 점도가 감소함에 따라 증가할 것이다. 전해질 중 N-옥사이드 화합물의 예시적 농도는 약 0.05 M에서 용해도 한계치까지, 0.1 M 초과에서 용해도 한계치까지, 약 0.2 M에서 용해도 한계치까지, 또는 약 0.3 M에서 용해도 한계치까지이다. N-옥사이드 화합물의 농도는 몇몇 경우 전해질에 적합한 공용매를 포함시킴으로써 증가시킬 수도 있다. 예시적인 공용매는 아세토니트릴, 에테르(예를 들어, 다이메틸 에테르), 에스테르(예를 들어, 에틸 아세테이트 또는 메틸 아세테이트), 락톤(예를 들어, 감마-부티로락톤), 테트라하이드로푸란 및 그 조합을 포함한다.

[0050] 개시된 리튬 이온 전지는 양극과 음극 사이에 배치된 다공성 전지 분리막을 포함할 수도 있는데, 이를 통해 전하 전달 화학종(산화된 또는 환원된 셔틀 화합물을 포함함)이 통과할 수도 있다. 적합한 분리막은 당업계의 숙련자에게 친숙할 것이다. 당업계의 숙련자에게 친숙한 바와 같이, 개시된 전지는 적합한 케이스, 예를 들어 정합형 원통형 금속 웰, 예를 들어 동전형 전지, 긴 원통형 AAA, AA, C 또는 D 전지 케이싱, 또는 대체가능한 배터리 팩(pack)에 밀봉될 수 있다. 개시된 전지는 휴대용 컴퓨터, 태블릿 디스플레이(tablet display), 개인 휴대 단말기(personal digital assistant), 이동 전화, 전동 장치(예를 들어, 개인용 또는 가정용 기구 및 운반 수단(vehicle)), 기계, 조명 장치(예를 들어, 회중 전등) 및 가열 장치를 비롯한 다양한 장치에서 사용될 수도 있다. 개시된 전지는, 지금까지 알칼리 전지와 같은 재충전이 가능하지 않은 배터리에 의해 대체로 동력을 받는 회중 전등, 라디오 및 CD 플레이어 등과 같은 저비용의 대량 판매 시장용 전기 및 전자 장치에서 특히 유용할 수도 있다. 재충전 가능한 리튬 이온 전지의 제작 및 사용에 관한 추가의 상세한 사항은 당업계의 숙련자에게 친숙할 것이다.

[0051] 본 발명은 하기 예시적 실시예에서 추가로 예시되며, 여기서 모든 부 및 백분율은 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.

실시예 1-14

[0052] 하기 절차를 이용하여 음극을 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ (문헌[K.M. Colbow, R.R. Haering and J.R. Dahn, "Structure and Electrochemistry of the Spinel Oxides LiTi_2O_4 and $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ", J. Power Sources, 26, 397-402 (1989)]에 예시된 절차에 따라 합성함), 또는 메조카본 마이크로비드("MCMB", $3.45 > d_{002} > 3.354 \text{ \AA}$ 이고 캐나다 브리티시 컬럼비아주 메이플 리지 소재의 이-원/몰리 에너지 캐나다(E-One/Moli Energy Canada)로부터 획득되는 흑연탄소)로 제조하였다. 100부의 음극 활성 재료(즉, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 또는 MCMB), 5부의 카이나르(KYNAR)TM 301P 폴리비닐리덴 플루오라이드(미국 웬실베니아주 필라델피아 소재의 아토피나 케미칼즈(Atofina Chemicals)로부터 구매가능함) 및 5부의 슈퍼(SUPER) STTM 카본 블랙(Carbon Black) (벨기에 테르터 소재의 엠엠엠 카본(MMM Carbon)으로부터 구매가능함)을 N-메틸피롤리디논과 함께 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 지르코아(ZIRCOA)TM 6.35 mm 직경 산화지르코늄 줄무늬 모양 종속 구체(banded satellite spherical media) (미국 오하이오주 솔론 소재의 지르코아, 인크.(Zircoa, Inc.)로부터 구매가능함)의 구체를 포함하는 폴리에틸렌 병에서의 완전한 혼합 후, 슬러리를 집전체 ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 음극의 경우 알루미늄 호일, 그리고 MCMB 음극의 경우 구리 호일) 상에 얇은 필름으로 코팅하였다. 생성된 코팅 전극 호일을 90°C에서 하룻밤 공기 중에서 건조시켰다. 개개의 1.3

cm 직경의 전극 디스크를 정밀 편치를 사용하여 전극 호일로부터 절단하였다. 양극은 활성 재료로서 LiFePO₄(캐나다 케벡주 스테-포이 소재의 포스텍 리튬(Phostech Lithium)으로부터 구매가능함)와 알루미늄 호일 집전체를 사용하여 동일한 방법으로 제조하였다.

[0055] 전해질은 하기 표 1에 지시된 몰량의 지시된 N-옥사이드 화합물 및 0.5 M의 지시된 리튬염을 1:2:1:2의 PC/DMC/EC/DEC의 부피비의 전하 전달 매질인 프로필렌 카르보네이트("PC"), 다이메틸 카르보네이트("DMC"), 에틸렌 카르보네이트("EC") 및 다이에틸 카르보네이트("DEC")에 용해시켜 단일 상 전해질 용액을 형성함으로써 제조하였다. N-옥사이드 화합물은 시그마-알드리치 컴퍼니(Sigma-Aldrich Co.) (미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 획득하였다. 리튬 비스옥살라토보레이트("LiBOB")는 독일 트로이스도르프 소재의 케메탈 그룹 오브 다이나미트 노벨 아게(Chemetall Group of Dynamit Nobel AG)로부터 획득하고, LiPF₆(일본 소재의 스텔라 케미파코포레이션(Stella Chemifa Corp.)에 의해 제조됨)은 이-원/몰리 에너지 캐나다(E-One/Moli Energy Canada)로부터 획득하였다. 전하 전달 매질은 이-원/몰리 에너지 캐나다로부터 획득하였다.

[0056] 동전형 시험 전지는 문헌[A. M. Wilson and J. R. Dahn, J. Electrochim. Soc., 142, 326-332 (1995)]에 기재된 바와 같이, 2325 동전형 전지 하드웨어에 내장하였다. 2325 동전형 전지(10)의 개략적인 분해 사시도가 도 1에 도시되어 있다. 스테인레스 강 캡(24) 및 내산화성 케이스(26)는 전지를 봉입하며, 각각 음극 단자 및 양극 단자로서의 역할을 하였다. 음극(14)은 상기에 설명한 바와 같이 구리 호일 집전체(18) 상에 코팅된 Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 또는 MCMB로부터 형성시키고, 하기에 설명하는 바와 같이 사전 충전시켰다. 양극(12)은 상기에 설명한 바와 같이 알루미늄 호일 집전체(16) 상에 코팅된 LiFePO₄로부터 형성시켰다. 분리막(20)은 두께가 25 마이크로미터이고 전해질로 습윤된 셀가드(CELGARD)TM 2500번 미공정 재료로부터 형성시켰다. 개스킷(27)에 의해 밀봉재가 제공되고 2개의 단자가 분리되었다. 전지를 폐쇄식으로 크립핑(crimped)할 때 단단히 압착된 스택(stack)이 형성되었다.

[0057] Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 또는 MCMB 음극은, Li 금속에 대하여 MCMB 전극에 있어서 약 0.1 V, 그리고 티타네이트 전극에 있어서 1.55 V의 처음에 공지된 전위를 Li 이온 전지의 음극에 제공하기 위하여 30% 또는 50% 사전 충전시켰다. 사전 충전 절차는 하기와 같이 수행하였다: 2325 동전형 전지는 Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 또는 MCMB를 양극으로, 리튬 금속을 음극으로, 그리고 1:2:1:2의 부피비의 EC/DEC/PC/DMC 혼합물 중 0.5M LiBOB를 전해질로 하여 조립하였다. 전지는 전지 용량이 10시간 내에 소모되게 하기에 충분한 방전율로 180 또는 300분 동안 방전시켰다. 이는 양극의 30% 또는 50% 방전에 상응하는 것이며, 이것에 의해 리튬은 Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 또는 MCMB 전극 내로 그러한 전극의 총 용량의 30% 또는 50%와 동일한 양으로 포함되었다. 부분적으로 방전된 동전형 전지는, 추가의 처리 없이 글러브 박스에서 분해하고, Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 또는 MCMB 전극을 제거하고, 셔틀 시험 전지에서 음극으로서 재조립하였다. 양극이 E_{cp}에 도달하기 전에 음극이 리튬으로 완전히 채워지지 않도록 음극의 총 용량은 양극의 총 용량보다 약 60% 내지 100% 더 크게 선택한다. 조립된 전지는 이-원/몰리 에너지 캐나다에 의해 제조된 컴퓨터 제어식 충전-방전 시험 유닛을 사용하여 "C/20" (20시간의 충전 및 20시간의 방전), "C/10" (10시간의 충전 및 10시간의 방전), 또는 "C/5" (5시간의 충전 및 5시간의 방전)의 충전 및 방전율을 이용하여 30°C에서 사이클링하였다.

[0058] Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄로 제조된 음극 및 LiFePO₄로 제조된 양극은 각각 사전 충전 전의 비용량이 약 140 mAh/g이었다. 따라서, 140 mA/g의 비전류는 그러한 전극들을 포함하는 완전히 충전된 전지를 1시간 내에 방전시킬 수 있으며, 그러한 전지에 대하여 "1C"의 충전 및 방전율로 나타낸다. 이를 전지들은 1.0 또는 1.3 V로 방전시키며, 고정된 용량으로 또는 3.4 V의 상한 컷오프에 도달할 때까지 충전시켰다. Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄는 Li / Li⁺에 대하여 거의 1.55 V의 재충전 전위를 갖기 때문에, 1.0, 1.3 및 3.4 V의 전지 전위는 Li / Li⁺에 대하여 약 2.55, 2.85 및 4.95 V의 전위에 상응한다.

[0059] MCMB로 제조된 음극은 사전 충전 전의 비용량이 약 300 mAh/g이었다. 따라서, 300 mA/g의 비전류는 그러한 전극을 포함하는 완전히 충전된 전지를 1시간 이내에 방전시킬 수 있었다. 이를 MCMB 음극 및 140 mAh/g의 LiFePO₄ 양극을 사용하여 제조한 전지는 양극 용량에 기초하여 C-충전 및 방전율을 사용하여 충전 및 방전시켰다. MCMB 음극은 LiFePO₄ 양극의 용량의 2배를 초과하기 때문에, 음극 용량에 대하여 언급되는 C-충전 및 방전율은 양극 용량에 대하여 언급되는 것의 1/2 미만이 된다. MCMB 음극 전지는 2.5 V로 방전시키며, 고정된 용량

으로 또는 4.0 V의 상한 컷오프에 도달할 때까지 충전시켰다. 이를 전지에서, MCMB 음극은 LiFePO₄ 양극이 완전히 충전되게 될 때 Li/ Li⁺에 대하여 약 0.07 V에 도달하며, 따라서 MCMB에 대한 컷오프 전위는 대략적으로 MCMB에 대하여 4.00 V, 또는 Li/ Li⁺에 대하여 4.07 V이다.

[0060] 셔틀 시험 전지 사이클링 결과가 하기 표 1에 예시되어 있다. 각각의 실시예에서, 열거된 N-옥사이드 화합물은 별도의 제어용 전자 기기를 필요로 함이 없이 과충전 보호를 제공하였다. "사이클" 컬럼에서 "80+"와 같은 표시는 N-옥사이드 화합물이 80 사이클 후에 재생성 산화환원 셔틀로서 계속하여 기능하며, 충전/방전 시험이 진행 중임을 나타낸다.

표 1

지환족 N-옥사이드 셔틀 화합물 및 LiFePO₄ 양극을 사용한 동전형 전지 사이클링 성능

실시예 번호	셔틀 (농도)	음극 (사전 충전 %)	리튬염	충전/방전 율	사이클
1	TEMPO (0.1 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (30% 사전 충전)	LiBOB	C/20	2
2	TEMPO (0.1 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (30% 사전 충전)	LiBOB	C/10	4
3	TEMPO (0.3 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (30% 사전 충전)	LiBOB	C/20	21
4	TEMPO (0.3 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (30% 사전 충전)	LiBOB	C/10	124
5	TEMPO (0.3 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (30% 사전 충전)	LiBOB	C/5	146
6	TEMPO (0.3 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (30% 사전 충전)	LiPF ₆	C/5	10
7	TEMPO (0.3 M)	MCMB (30% 사전 충전)	LiBOB	C/20	4
8	TEMPO (0.3 M)	MCMB (30% 사전 충전)	LiPF ₆	C/20	4
9	4-옥소-TEMPO (0.3 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 사전 충전)	LiBOB	C/20	32
10	4-옥소-TEMPO (0.3 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 사전 충전)	LiPF ₆	C/20	33
11	4-페록시-TEMPO (0.1 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 사전 충전)	LiBOB	C/10	80+
12	4-시아노-TEMPO (0.1 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 사전 충전)	LiBOB	C/10	83+
13	3-시아노- PROXYL (0.1 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 사전 충전)	LiBOB	C/10	80+
14	4-하이드록시- TEMPO 벤조에이트 (0.1 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 사전 충전)	LiBOB	C/10	80+
15	4-카르복시- TEMPO (0.1 M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 사전 충전)	LiBOB	C/10	8+

[0061]

[0062] 도 2 및 도 3은 실시예 1 및 실시예 2의 전지 (0.1 M의 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리디닐 N-옥사이드, TEMPO)에 있어서 2개의 시간 범위에 있어서의 사이클마다의 전지 전위를 도시하고 있다. 실시예 1의 전지는 셔틀 활성이 소멸함을 나타내는 전압 평탄역 전에 2 사이클을 제공하였고, 실시예 2의 전지는 4 사이클을 제공하였다.

[0063]

도 4 내지 도 6은 각각 실시예 3 내지 실시예 5의 전지(0.3 M TEMPO)에 있어서 4개의 시간 범위 (몇몇 경우, 시간 범위들 사이의 간격)에 있어서의 사이클마다의 전지 전위를 도시하고 있다. 동일한 N-옥사이드 화합물 및 전극이 이용되었지만, 더 많은 N-옥사이드 화합물이 전해질에 용해되었으며, 개선된 재생성이 관찰되었다. 셔틀 사이클링 성능은 보다 빠른 충전율/방전율에서 명백하게 향상되었으며, 21, 124 및 146 사이클은 각각 C/20, C/10 및 C/5의 충전율/방전율에서 관찰되었다.

[0064]

도 7 내지 도 9는 각각 실시예 6 내지 실시예 8의 전지에 있어서 4개의 시간 범위에 있어서의 사이클마다의 전지 전위를 도시하고 있는데, 상기 전지에서는 0.3 M TEMPO, 및 음극과 리튬염의 다양한 조합이 이용되었다.

[0065]

도 10 및 도 11은 실시예 9 및 실시예 10의 전지 (0.3 M의 4-옥소-TEMPO)에 있어서 4개의 시간 범위에 있어서의 사이클마다의 전지 전위를 도시하고 있다. 두 전지 모두 선택된 셔틀 농도 및 충전율/방전율에서 최대 약 32 사이클까지 잘 사이클링되었다.

[0066]

도 12, 도 13A, 도 14A 및 도 15는 각각 실시예 11 내지 실시예 14의 전지에 있어서 4개의 시간 범위에 있어서

의 사이클마다의 전지 전위를 도시하고 있는데, 상기 전지 각각에서는 4-메톡시-TEMPO, 4-시아노-TEMPO, 3-시아노-PROXYL 또는 4-옥시벤조일-TEMPO의 0.1 M 전해질 용액이 이용되었다. 모든 이들 전지는 선택된 셔틀 농도 및 충전율/방전율에서 80 이상의 사이클 후에 계속하여 잘 사이클링되었다.

[0067] 도 13B 및 도 14B는 각각 실시예 12 및 실시예 13의 전지에 있어서의 사이클 수에 대한 양극 비용량을 도시하는 도면이다. 도 13C 및 도 14C는 각각 실시예 12 및 실시예 13의 전지에 있어서의 양극 비용량에 대한 전지 전위를 도시하는 도면이다. 이들 도면에 의해 나타내어지는 바와 같이, 두 전지 모두는 반복된 사이클링 후 매우 우수한 용량 유지성을 나타내었다.

비교예 1-7

[0069] 실시예 1의 방법을 사용하여, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 음극, LiFePO_4 양극, PC/DMC/EC/DEC 전하 전달 매질의 1:2:1:2의 부피 비의 혼합물 중 다양한 N-옥사이드 화합물의 0.1 M 용액, 및 0.7 M의 LiBOB 염을 실시예 1에서와 같이 조립하고, C/10의 충전율/방전율에서 평가하였다. 시험한 N-옥사이드 화합물은 셔틀 거동을 제공하지 않거나 1 사이클 이하를 지속시켰다. 그 결과가 하기 표 2에 나타내어져 있다:

표 2

다양한 N-옥사이드 화합물 및 LiFePO_4 양극을 사용한 동전형 전지 사이클링 성능

비교예 번호	N-옥사이드 화합물	구조	산화 전위 (E_{obs})	거동
비교예 1	2-페놀린-N-옥사이드		4.26	사이클링되지 않음
비교예 2	3-페놀린-N-옥사이드		4.33	사이클링되지 않음
비교예 3	4-페놀린-N-옥사이드		3.29	사이클링되지 않음
비교예 4	4-메톡시페리딘-N-옥사이드		4.85	1 사이클
비교예 5	페리딘-N-옥사이드		4.30	1 사이클
비교예 6	4-tert-부틸페리딘-N-옥사이드		4.34	1 사이클
비교예 7	2,4-다이메틸페리딘-N-옥사이드		4.24	1 사이클

[0070]

비교예 8

[0072] 시험 전지는, 일본 공개 특허 제2001-332296호 (저팬 스토리지 배터리 컴퍼니, 리미티드)의 실시예 1에서 이용된 것과 같은 전극 및 전해질을 사용하여 제작하되, 상기 일본 공개 특허에 설명된 나선형 권선 제작물이라기보다는 오히려 상기에 설명한 것과 같은 동전형 전지 제작물에 기초하였다. 양극을 LiCoO_2 로 제작하였다. 음극을 흑연으로부터 제조하였다. 1 M LiPF_6 및 0.1 M TEMPO는 부피로 1:2인 EC:DC의 혼합물로 제조한 전하 전달 매질에 용해시켰다. LiCoO_2 는 재충전 전위가 Li/Li^+ 에 대하여 약 4.1 V였으며, 이 값은 TEMPO 산화 전위 (Li/Li^+ 에 대하여 E_{cv} 3.53 V)보다 크다. 전지를 C의 충전율로 충전시켰다. 그 결과가 도 16에 도시되어 있다. 도 16에 도시되어 있는 바와 같이, TEMPO는 LiCoO_2 양극에 대하여 과충전 보호를 제공하지 않았으며, 양극의 재충전 전위 미만으로 셔틀링함으로써 전지가 완전히 충전되지 못하게 하였다.

[0073] 본 발명의 많은 실시 형태를 설명하였다. 그럼에도 불구하고, 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 다양한 변경이 이루어질 수도 있음이 이해될 것이다. 따라서, 다른 실시 형태들은 하기 청구의 범위의 범주 이내이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 전기화학 전지의 개략적인 분해 사시도.

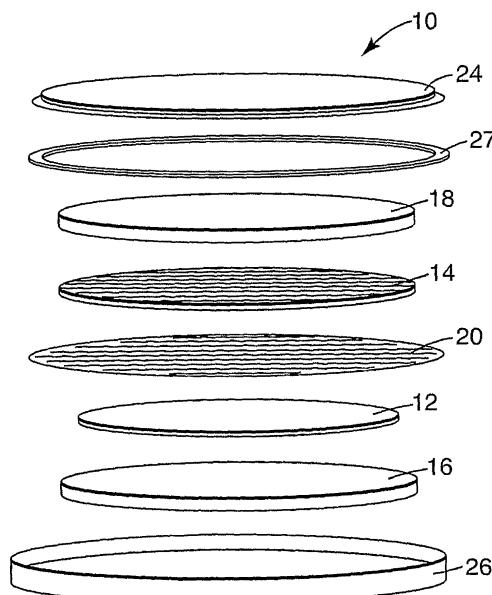
[0020] 도 2 및 도 3은 각각 실시예 1 및 실시예 2의 전지의 충전-방전 시험에서 2개의 시간 범위에 있어서 연속적인

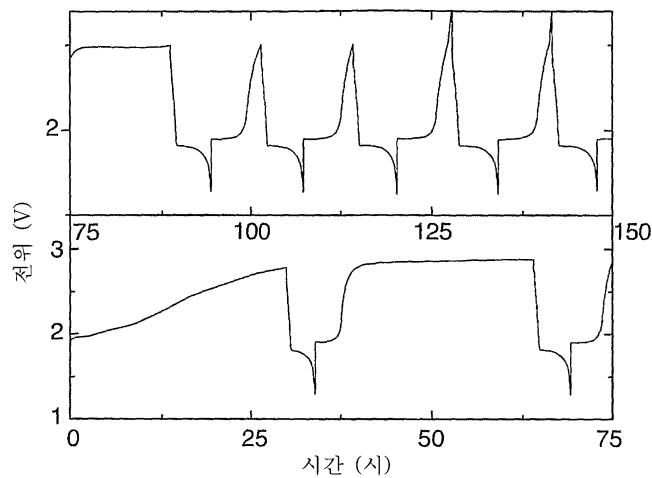
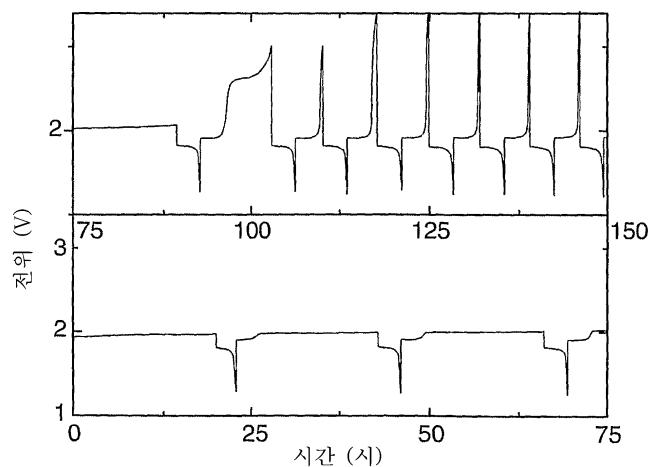
충전-방전 사이를 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.

- [0021] 도 4 내지 도 12는 각각 실시예 3 내지 실시예 11의 전지의 충전-방전 시험에서 4개의 시간 범위에 있어서 연속적인 충전-방전 사이를 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.
- [0022] 도 13A는 실시예 12의 전지의 충전-방전 시험에서 4개의 시간 범위에 있어서 연속적인 충전-방전 사이를 동안의 전지 전위를 도시하는 도면. 도 13B는 양극의 비용량을 실시예 12의 전지에 있어서의 사이를 수의 함수로서 도시하는 도면.
- [0023] 도 13C는 전지의 전위를 실시예 12의 전지에 있어서의 양극의 비용량의 함수로서 도시하는 도면.
- [0024] 도 14A는 실시예 13의 전지의 충전-방전 시험에서 4개의 시간 범위에 있어서 연속적인 충전-방전 사이를 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.
- [0025] 도 14B는 양극의 비용량을 실시예 13의 전지에 있어서의 사이를 수의 함수로서 도시하는 도면.
- [0026] 도 14C는 전지의 전위를 실시예 13의 전지에 있어서의 양극의 비용량의 함수로서 도시하는 도면.
- [0027] 도 15는 실시예 14의 전지의 충전-방전 시험에서 4개의 시간 범위에 있어서 연속적인 충전-방전 사이를 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.
- [0028] 도 16은 비교예 8의 전지의 충전 시험에 있어서의 전지 전위를 도시하는 도면.

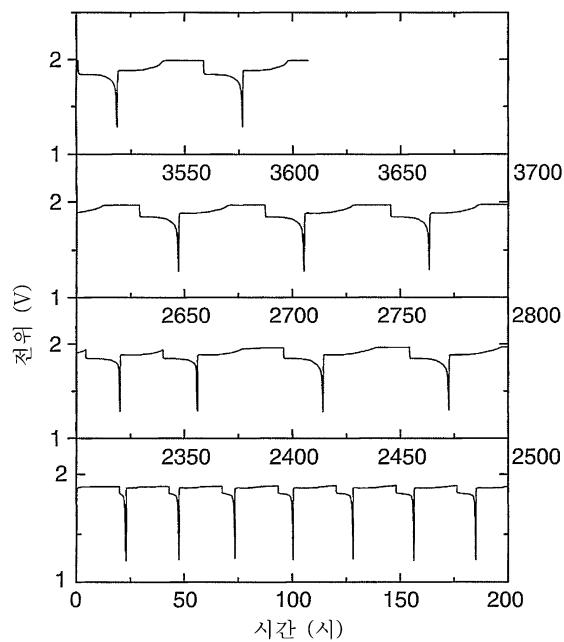
도면

도면1

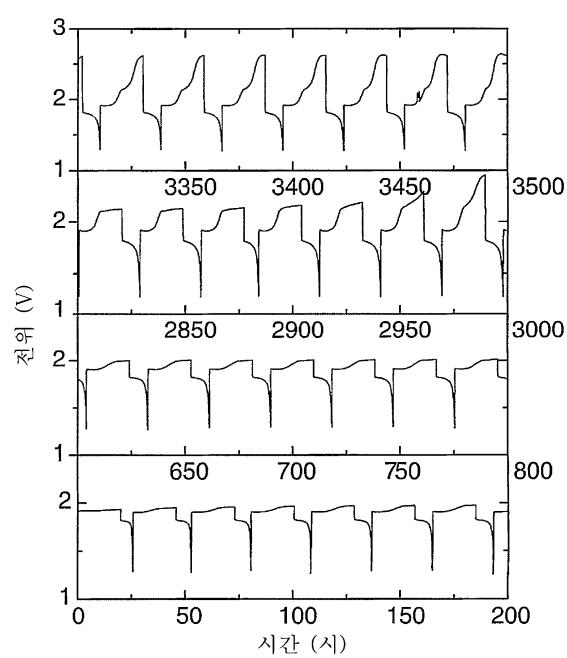


도면2**도면3**

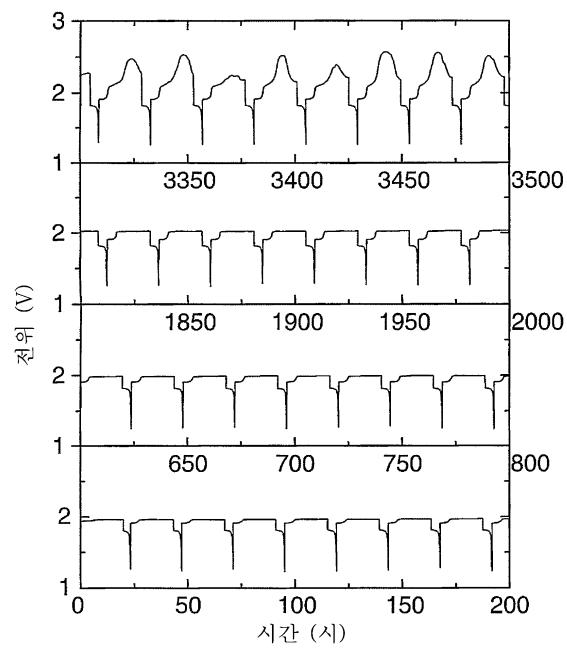
도면4



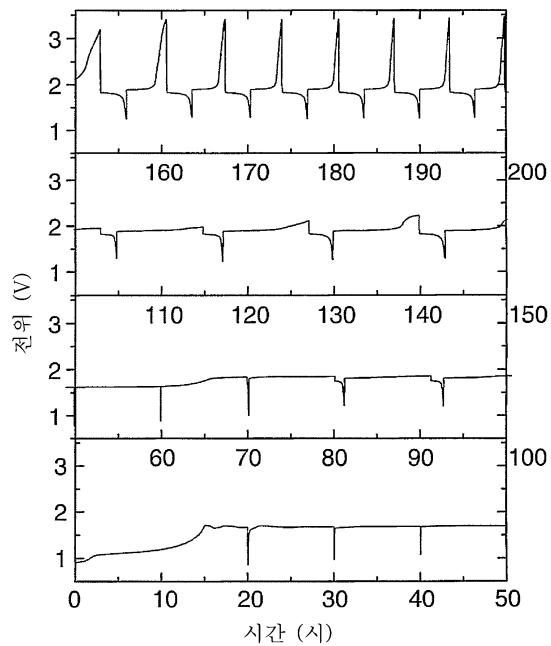
도면5



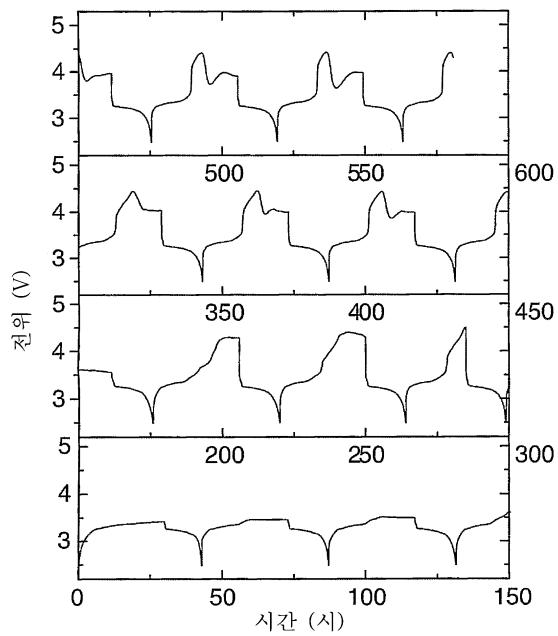
도면6



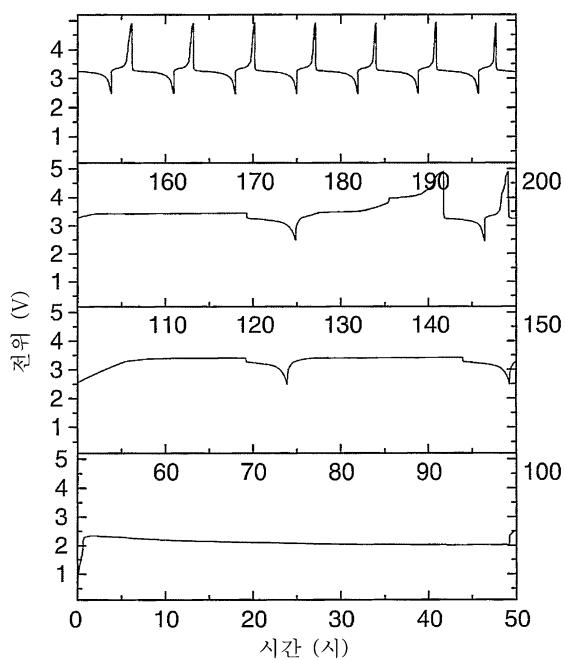
도면7



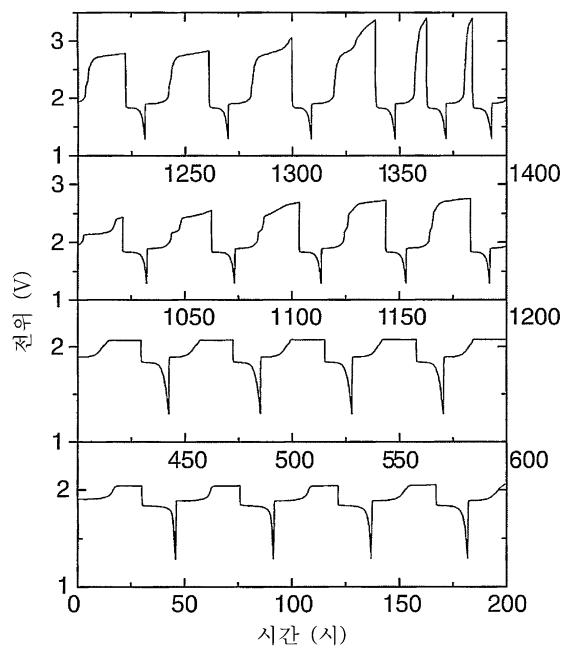
도면8



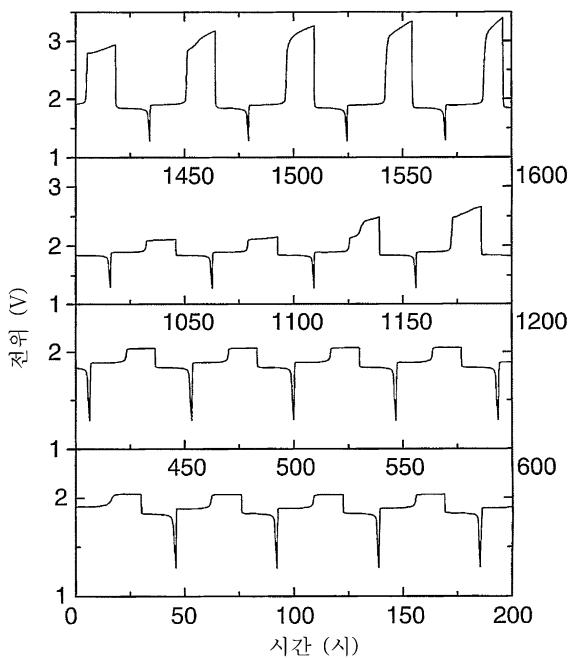
도면9



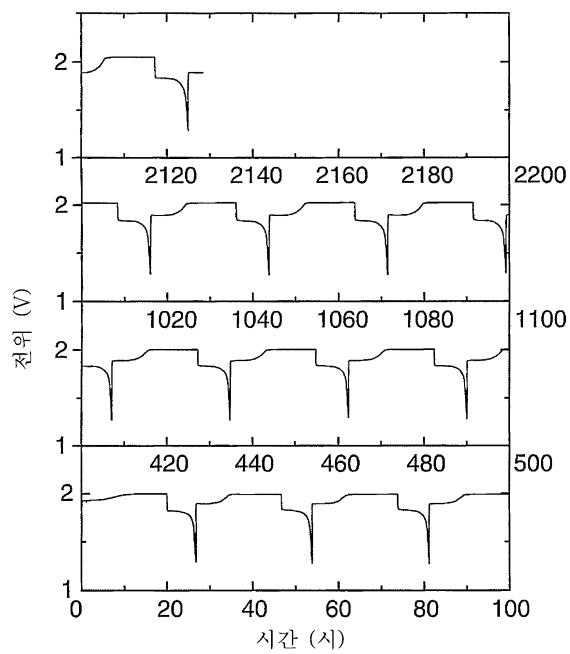
도면10



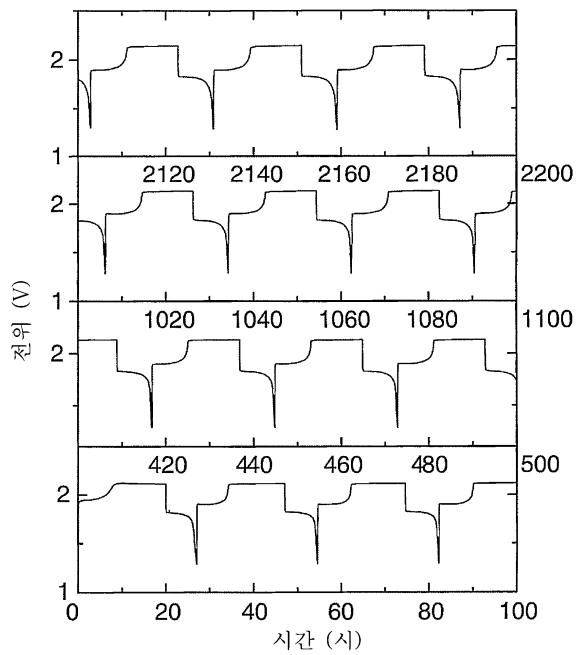
도면11



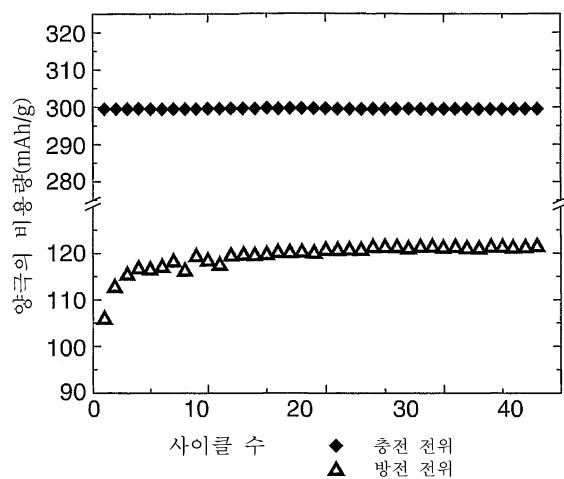
도면12



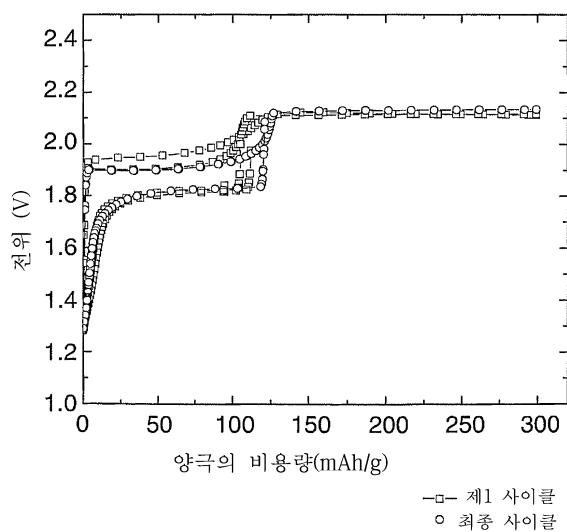
도면13A



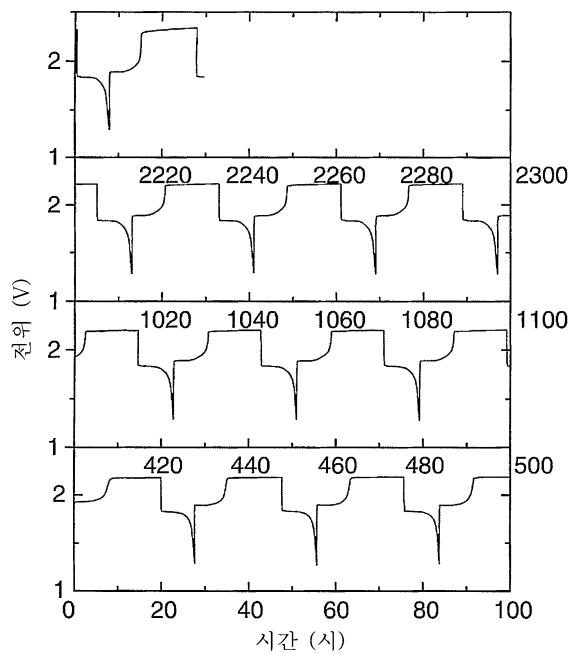
도면13B



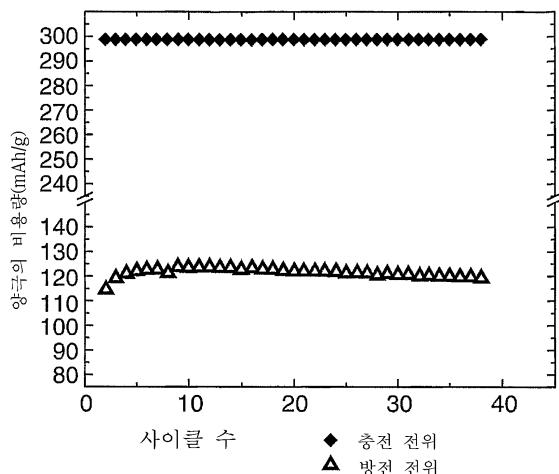
도면13C



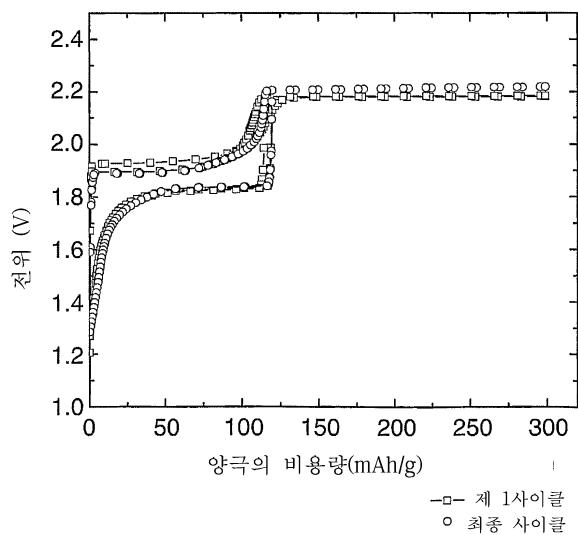
도면14A



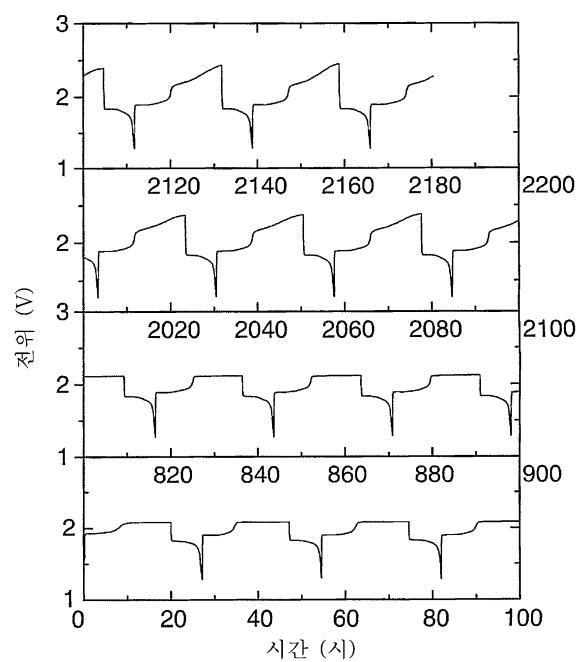
도면14B



도면14c



도면15



도면16

