(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년01월27일
(11) 등록번호 10-1355259
(24) 등록일자 2014년01월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 4/60 (2006.01) *H01M 4/48* (2010.01)
B82Y 30/00 (2011.01)
(21) 출원번호 10-2009-7006116
(22) 출원일자(국제) 2007년09월05일
심사청구일자 2011년09월14일
(85) 번역문제출일자 2009년03월25일
(65) 공개번호 10-2009-0064549
(43) 공개일자 2009년06월19일
(86) 국제출원번호 PCT/IB2007/053578
(87) 국제공개번호 WO 2008/032240
국제공개일자 2008년03월20일
(30) 우선권주장
06120697.5 2006년09월14일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060094889 A*
US04547439 A*
JP05315188 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
다우 글로벌 테크놀로지스 엘엘씨
미국 48674 미시건주 미들랜드 다우 센터 2040
(72) 발명자
엑스날 아이반
스위스 체하-4452 이틴겐, 위베우메스트라쎄
왕 큉
스위스 체하-1024 에쿠블렌스, 체하 두 스탠드 4
(74) 대리인
제일특허법인

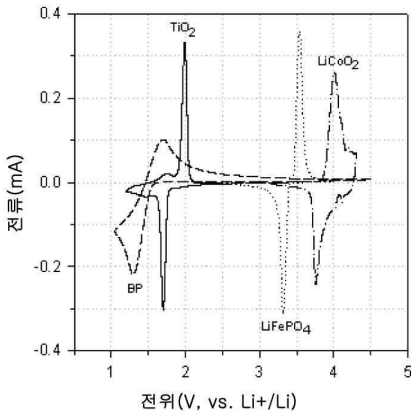
전체 청구항 수 : 총 8 항 심사관 : 조수익

(54) 발명의 명칭 **과충전 또는 방전 보호를 위한 리튬-이온 배터리**

(57) 요 약

본 발명은 양극 재료로 만든 제 1전극, 음극 재료로 만든 제 2전극 및 전해질을 포함하는 리튬-이온 배터리로서, 상기 리튬-이온 배터리가 산화 환원 분자들로 구성된 과충전/방전 보호 재료를 포함하고 있으며, 상기 산화 환원 분자들이 상기 음극 재료 보다 더 낮은 환원 전위를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 배터리에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



특허청구의 범위

청구항 1

양극 재료로 만든 제 1전극, 음극 재료로 만든 제 2전극 및 전해질을 포함하는 리튬-이온 배터리로서, 상기 리튬-이온 배터리가 산화 환원 분자로 구성된 과충전/방전 보호 재료를 포함하고 있으며, 상기 산화 환원 분자가 상기 음극 재료 보다 더 낮은 환원 전위를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 배터리.

청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 산화 환원 분자는 벤조페논 분자인 것을 특징으로 하는 리튬-이온 배터리.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 음극 재료는 TiO_2 인 것을 특징으로 하는 리튬-이온 배터리.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 음극 재료는 금속간 합금, 3D-나노구조의 금속 산화물(질화물, 황화물. 인화물, 불화물) 및 $Li_4Ti_5O_{12}$의 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 배터리.

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 양극 재료는 $LiFePO_4$인 것을 특징으로 하는 리튬-이온 배터리.

청구항 6

제 3항에 있어서, 상기 양극 재료는 $LiCoO_2$인 것을 특징으로 하는 리튬-이온 배터리.

청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 산화 환원 분자가 상기 전해질 속의 첨가제 형태인 것을 특징으로 하는 리튬-이온 배터리.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 산화 환원 분자가 세퍼레이터 내에 매설된 것을 특징으로 하는 리튬-이온 배터리.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 과충전/방전 보호를 포함하는 리튬-이온 배터리에 관한 것으로, 좀 더 상세하게는 산화 환원 분자들(redox molecules)로 구성되는 과충전 /방전 보호에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 리튬-이온이 알려진 것은 15년 이상되었다. 오늘날 그들은 특히 휴대용 전자기기의 전원 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 전극 재료로서 리튬 삽입 화합물을 사용할 때, 리튬-이온 배터리는 높은 에너지 밀도, 긴 사용 수명 및 낮은 자체 방전률 등에서 탁월한 기능을 보여주고 있다.

[0003] 그것의 성공에도 불구하고, 과충전 또는 과방전에 의해 유발되는 위험이 중요시되는 약국용 또는 소비자

조립 배터리(consumer-assembled batteries)용으로서 사용함에 있어서, 가혹한 조건 하에 단일 셀(single cell) 및 그것의 팩(pack:셀의 집합체)의 안전성이 여전히 큰 문제로 지적되고 있다. 과충전 보호 방법 중 하나로 전해질 속에 또는 세퍼레이터 속에 매설된 산화 환원 이동체(redox shuttles)를 사용하는 것이다. 상기한 셀이 과충전될 때, 상기 산화 환원 이동체는 특징적인 셀 전위가 얻어질 때 양극에서 산화되거나 또는 음극에서 환원되기 시작한다. 상기 이동 반응 제품들은 전해질을 통하여 상기 셀의 반대편으로 분산되고, 여기서 제2 전자-전이 반응(second electron-transfer reaction)이 이를 원래의 상태로 되돌린다. 그 전체 효과는 셀 전위 위에 제한을 가함으로써 그 셀의 황폐화를 방지하는 내부적 전환이다.

[0004] 양극 재료의 전위보다 더 높은 전위를 가지는 산화 환원 이동체(redox shuttles)에 초점을 둔 많은 연구들이 있어 왔다(우리는 그것을 소위 p-형 이동체(p-type shuttle)라고 한다). 도1(a)에 도시된 것과 같이, 충만한 탈리튬 양극 물질을 가진 과충전에서, 상기 산화 환원 분자들(S)은 양전극에서 산화되며, 그리고 그후 상기 산화된 종(oxidized species) (S^+)은 그들이 원래 상태로 환원되는 음전극으로 확산된다.

[0005] 그 결과, 상기 셀의 높은 전위는 상기 산화 환원 분자들에 의해 유지되며, 그리고 상기 전해질과 전극 재료에 가능한 손상이 방지된다. 메탈로센[3a-3c], 금속 복합체[3d], 방향족 분자[3e-3j,3m,3n], 페노티아젠 유도체[3k,3l], 2,2,6,6-테트라메틸-1-피페리딘일록시 (TEMPO)-유사 분자들[3l,3o], 전도 폴리머[4], 퍼플루오로보랜 클러스터 염[5] 등과 같은 수 많은 p-형 산화 환원 분자들이 실험되었으며, 여기서 오직 2,5-디-테르트-부틸-1,4-디메톡시벤젠만이 $LiFePO_4$를 기반으로 하는 리튬 이온 배터리의 장기간 사이클 사용에 유망하다[2,3h]. 4 V 클래스 양극 재료에 대해, 높은 전위 및 안정성을 달성하는 데 있어서의 어려움 때문에, 실용성 있는 이동체 분자는 지금까지 제안되지 않았다.

발명의 상세한 설명

[0006] 본 발명은 대안적인 과충전/방전 보호 시스템을 제공하는 데 목적이 있다. 이는 과충전 또는 방전의 어느 것에 대해서, 음극의 환원 전위보다 낮은 환원 전위를 가지는 산화 환원 분자들의 사용이 충분한 안전 수준을 제공하는 놀라운 효과에 기반하고 있다.

[0007] 좀 더 상세하게 본 발명은 양극 재료로 만든 제 1전극, 음극 재료로 만든 제 2전극 및 전해질을 포함하는 리튬-이온 배터리에 관한 것으로, 상기 리튬-이온 배터리가 산화 환원 분자들로 구성된 과충전/방전 보호 재료(물질)를 포함하고 있으며, 상기 산화 환원 분자들이 상기 음극 재료 보다 더 낮은 환원 전위를 가진다는 사실을 특징으로 한다.

[0008]

[0009] 본 발명의 바람직한 실시예들은 종속 청구항들 속에서 정의된다.

[0010] 종래 상태의 p-형 이동체(p-type shuttles)와 대비하여 본 발명에 따른 상기 이동체들은 본 발명의 명세서에서는 n-형 이동체(n-type shuttles)로 불리우며, 특히 다음의 여러 장점들을 제공한다 : 상기 이동체 분자들의 산화 전위가 충분히 높기 때문에, 어떠한 양극 재료도 배터리에 사용될 수 있다. 덧붙여 n-형 이동체 분자들의 사용은 또한 훨씬 더 좋은 안전성이 있는 분자들을 가지기 위한 새로운 기회를 열어 놓는다.

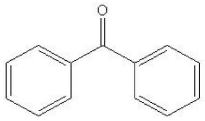
실 시 예

[0018] 도 1의 (b)에 도시(맨 우측에 도시한 그림 참조)한 것과 같이, 충분히 리튬화된 음극 재료로 과충전에 있어, 그것의 전위는 훨씬 더 감소되며, 그리고 상기 산화 환원 분자들(S)은 음전극에서 환원하기 시작한다.

[0019] 그후 환원된 종(S^-)은 상기 양전극으로 확산하며, 거기서 S가 재생된다. 이러한 전략에 있어, 상기 산화 환원 이동체 분자의 시작 환원 전위가 저장 중에 자체 방전을 방지하기 위하여 그리고 충전 중에 약간의 과전위를 허용하기 위하여 상기 음극 재료의 그것 보다 약간 더 낮아야만 하는 것을 제외하면, 그 같은 첨가물들을 위한 요구 사항들은 그들의 p-형 대응물과 유사하다.

[0020] 먼저 상기 산화 환원 이동체 분자는 그의 산화 및 환원된 형태들 양쪽에 있어 모든 셀 성분들을 향해 반응하지 않아야 한다; 둘째로 그것이 충분한 농도 속에 존재하여야만 하며, 그리고 적어도 상기 셀이 충전될 만큼 큰 이동 전류를 주도록 충분하게 높은 분산 확산계수(diffusion coefficient)을 가져야만 하며; 그리고 매우 중요한 것은 상기 분자가 충분히 안정적이거나 또는 오랜 기간 싸이클을 유지하도록 높은 가역성을 가져야 한다. 본 발명의 한 실시예는 벤조페논(BP)이 TiO_2/$LiFePO_4$ 및 TiO_2/$LiCoO_2$ 셀 속에 n-형 이동체로서 사용되는 것이 아래에서 기술되어진다.

[0021] 벤조페논(BP) 분자의 구조는 다음과 같이 나타내진다 :

[0022] 

[0023] 메조스코픽 아나타제(mesoscopic anatase) TiO_2 필름들(입자 크기 ~20 nm)이 보고된 방법[6]에 의해 F-도핑된 전도성 유리(FTO) 위에 마련되어졌다. $LiCoO_2$ (Degussa) 및 $LiFePO_4$ (ZSW) 필름들이 5 *wt.* % PVDF, 10~15 *wt.*%의 아세틸렌 블랙을 가진 분말들을 혼합하는 것 및 *N*-메틸-2-피롤리돈 (NMP)과 함께 휘저으므로써 준비되었다. 생성된 균질한 현탁액(slurry)이 FTO 상에 닥터-블레이드(doctor-blade)되었다. 상기 전해질은 0.66 M $LiClO_4$/PC+DME (2:1, w/w) 였다. 벤조페논(BP)은 플루카(Fluka)로부터 구입하였으며(>99.0%), 그리고 상기 전해질 속에 용해되었다. 전압측정(Voltammetric) 및 직류정전(galvanostatic) 측정은 PC-제어 오토랩PSTA30 전자화학 워크스테이숀(Eco Chimie)을 채용하였다..

[0024] 메조스코픽 아나타제 TiO_2 는 많은 논문들 속에서 리튬 이온 배터리들의 음극 재료로서 폭넓게 연구되어 왔다.[7] Li^+ 는 충전 중에 ~1.75 V (vs. Li^+/Li)에서 아나타제 TiO_2 의 격자 속에 삽입되었다. 도 2에서 보여지고 있는 싸이클릭 볼타모그램(cyclic voltammograms)과 같이 BP의 시작 환원 전위는 ~1.60 V이며, 이는 TiO_2 의 그것 보다 더 낮다. 그것은 상기 충분히 리튬화된 TiO_2 가 과충전됨에 따라 TiO_2 의 리튬 삽입 전위를 넘고, BP의 상기 환원 전위에 도달할 것으로 기대된다. 그 결과, BP는 음극 전류 콜렉터에서 환원될 것이며, 상기 환원된 종 BP^- 는 양전극으로 확산될 것이다. 전류 흐름의 모든 플럭스는 상기 이동체 분자에 의해 운반되기 때문에 상기 양극 재료 및 전해질은 안정된다. 전류측정 방법(voltammetric method)을 사용함으로써, 0.66 M $LiClO_4$/PC+DME (2:1) 전해질 속에 BP의 확산율은 ~1.1×10^{-6} cm^2/s 이 되는 것으로 예상되며[8] , 그것은 다른 이동체 분자들[3j,3k] 과 같은 정도이다.

[0025] 그리고, 상기 분자의 효과적인 충전 비국지화(efficient charge delocalization) 때문에(위의 BP 구조를 참조), BP의 상기 산화 전위는 상기 측정된 전위 범위 4.50 V (vs. Li^+/Li)를 훨씬 넘어설 정도로 매우 높다. 즉, 산화 환원 이동체 분자로서 BP가 사용될 때, 이러한 값보다 낮은 전위를 가진 양극 재료가 유효하게 된다. 도 2에서 보여지는 상기 싸이클릭 볼타모그램과 같이, 상기 전형적인 양극 재료 $LiFePO_4$ 및 $LiCoO_2$의 충전 전위들은 각기 3.45 및 3.90 V로서, 이러한 전위 영역 내에 완전하게 위치된다.

[0026] 도 3A은 연속적인 충전/방전 사이클 중에 TiO_2/$LiFePO_4$ 및 TiO_2/$LiCoO_2$ 가 충만한 셀들의 전류정전압(galvanostatic voltage) 프로파일을 나타내는 것으로서, 컷오프(cutoff : 전류가 끊김) 전압이 각기 1.90 및 2.30 V이다. 상기 전극 재료의 전위들과 일치하게, 충전 과정 동안 상기 전압 플래토우(voltage plateaus)가 TiO_2/$LiFePO_4$ 및 TiO_2/$LiCoO_2$ 셀일 때 각기 1.70 및 2.15 V 근처에 있다. 상기 셀들이 만충전에 도달할 때, 상기 단자 전압은 급격하게 증가한다.

[0027] 도 3B는 산화 환원 이동체로서 상기 전해질 내에 0.4 M BP의가 존재하는 상기 셀들의 전압 프로파일을 보

여준다. 상기 셀들이 과충전되면, 먼저 상기 셀 전압은 빠르게 증가한다. 상기 음전극들이 상기 이동체 전위에 도달하면, 일정한 전류가 계속해서 흐르면서 셀 전압이 고정된다. 상기 충전 과정의 제2 전압 플래토우(plateaus)가 $TiO_2/LiFePO_4$ 및 $TiO_2/LiCoO_2$ 셀일 때 각기 1.80 및 2.26 V 쯤 되는 것은 바로 BP의 효과적 작용을 나타낸다. 이는 또한 그것이 산화에 대해 충분히 안정적인 것과 같이, 상기 BP의 이용은 상기 양극 재료와 독립적임을 입증한다. 더욱이 상기 전해질 속의 BP의 존재는 셀 전압 및 용량에 거의 아무런 영향을 미치지 않는 것이 분명하고, 과충전 보호 중의 이동체 분자의 유효성을 나타낸다. 그러나, BP는 전기화학적으로 가역적이지 않기 때문에, 여기서는 장시간 방향전환 싸이클 중에 그것의 안정성을 시험하지는 않는다.

[0028] p-형 접근 방법과 유사하게, 상기 n-형 이동체는 또한 과방전 보호를 위해 사용될 수 있다. 리튬 이온 배터리에 대해, 상기 셀의 방전이 끝나면, 상기 양전극 전위의 가파른 하강의 결과로서 상기 단자 전압이 급격히 감소한다. 상기 충분히 리튬화된 양전극의 상기 전위가 상기 n-형 이동체 분자의 전위에 도달하면, 상기 분자는 환원을 시작하고, 과충전의 경우와 마찬가지로 상기 전극 전위는 고정된다.

[0029] 여러 형태의 음극 재료들, 특히 금속간 합금들, 3D-나노구조의 금속 산화물들(질화물들, 황화물들, 인화물들, 불화물들)[9], TiO_2, 및 $Li_4Ti_5O_{12}$.와 같은 고 리튬 삽입 전위들을 가진 음극 재료가 본 발명에서 사용될 수 있다.

[0030] 요약하면, n-형 산화 환원 이동체 분자들을 사용하는 새로운 과충전 보호 방안은 성공적인 것으로 입증되었다. 음극 재료로서 TiO_2 를 사용하며, 그리고 양극 재료로서 $LiFePO_4$ 및 $LiCoO_2$를 사용하는 것에 의해, 상기 벤조페논 분자는 상기 셀들의 과충전 중에 매우 우수한 이동체 기능을 보여주었다. 본 발명은 그러므로 리튬 이온 배터리에 있어 과충전(과방전) 보호를 달성하기 위한 매우 가능성 있는 대안을 제시한다.

산업상 이용 가능성

[0031] 본 발명은 양극 재료로 만든 제 1전극, 음극 재료로 만든 제 2전극 및 전해질을 포함하는 리튬-이온 배터리로서, 상기 리튬-이온 배터리가 산화 환원 분자들로 구성된 과충전/방전 보호 재료를 포함하고 있으며, 상기 산화 환원 분자들이 상기 음극 재료 보다 더 낮은 환원 전위를 가지는 것을 특징으로 하는 리튬-이온 배터리를 제공하며, 이로써 종래 상태의 p-형 이동체(p-type shuttles)와 대비하여 본 발명에 따른 상기 산화 환원 분자들의 이동체들은 본 발명의 명세서에서는 n-형 이동체(n-type shuttles)로 불리우며, 상기 이동체 분자들은 산화 전위가 충분히 높기 때문에, 어떠한 음극 재료도 배터리에 사용될 수 있고, 덧붙여 n-형 이동체 분자들의 사용은 또한 훨씬 더 좋은 안전성이 있는 분자들을 가지기 위한 새로운 기회를 열어 놓으므로써 과충전 또는 방전의 어느 것에 대해서 환원 전위를 가지는 산화 환원 분자들의 사용이 충분한 안전 수준을 제공하게 되는 등 여러 장점들을 제공한다.

[0032] 참고 문헌

[0033] 1. J. M. Tarascon and M. Armand, *Nature*, 2001, **414**, 359.

[0034] 2.J. R. Dahn, J. W. Jiang, L. Moshurchak, C. Buhrmester, and R. C. L. Wang, *Interface*, 2005, **15**, 27.

[0035] 3. (a) K. M. Abraham, D. M. Pasquariello, and E. B. Willstaedt, *J. Electrochem. Soc.*, 1990, **137**, 1856. (b) S. R. Narayanan, S. Surampudi, A. I. Attia, and C. P. Bankston, *J. Electrochem. Soc.*, 1991, **138**, 2224. (c) M. N. Golovin, D. P. Wilkinson, J. T. Dudley, D. Holonko, and S. Woo, *J. Electrochem. Soc.*, 1992, **139**, 5. (d) C. S. Cha, X. P. Ai, and H. X. Yang, *J. Power Sources*, 1995, **54**, 255 (e) T. J. Richardson and P. N. Ross, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 3992. (f) M. Adachi, K. Tanaka, and K. Sekai, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 1256. (g) F. Tran-Van, M. Provencher, Y. Choquette, and D. Delabouglise, *Electrochimica Acta*, 1999, **44**, 2789. (h) J. R. Dahn, J. W. Jiang, L. M. Moshurchak, M. D. Fleischauer, C. Buhrmester, and L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, A1283. (i) C. Buhrmester, J. Chen, L.

Moshurchak, J. W. Jiang, R. L. Wang, and J. R. Dahn, *J.Electrochem. Soc.*, 2005, **152**, A2390. (j) J. Chen, C. Buhrmester, and J. R. Dahn, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2005, **8**, A59. (k) C. Buhrmester, L. Moshurchak, R. L. Wang, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A288. (l) R. L. Wang, C. Buhrmester, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A445. (m) Y. Watanabe, H. Morimoto, and S. Tobishima, *J. Power Sources*, 2006, **154**, 246. (n) H. Lee, J. H. Lee, S. Ahn, H. J. Kim, and J. J. Cho, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2006, **9**, A307. (o) C. Buhrmester, L. M. Moshurchak, R. C. L. Wang, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 2006, **153**, A1800.

[0036] 4. (a) G. Y. Chen and T. J. Richardson, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2004, **7**, A23. (b) L. F. Xiao, X. P. Ai, Y. L. Cao, Y. D. Wang, and H. X. Yang, *Electrochem. Comm.*, 2005, **7**, 589. (c) G. Y. Chen, K. E. Thomas-Alyea, J. Newman, and T. J. Richardson, *Electrochimica Acta*, 2005, **50**, 4666. (d) G. Y. Chen and T. J. Richardson, *Electrochem. Solid State Lett.*, 2006, **9**, A24.

[0037] 5. G. Dantsin, K. Jambunathan, S. V. Ivanov, W. J. Casteel, K. Amine, J. Liu, A. N. Jansen, and Z. Chen, in *Proceedings of International Meeting on Lithium Batteries*, Abstract No. 393, Biarritz, France, June 18-23, 2006.

[0038] 6. C. J. Barbe, F. Arendse, P. Comte, M. Jirousek, F. Lenzmann, V. Shklover, and M. Gatzel, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1997, **80**, 3157.

[0039] 7. (a) S. Y. Huang, L. Kavan, I. Exnar, and M. Gatzel, *J. Electrochem. Soc.*, 1995, **142**, L142. (b) I. Exnar, L. Kavan, S. Y. Huang, and M. Gratzel, *J. Power Sources*, 1997, **68**, 720. (c) L. Kavan, A. Attia, F. Lenzmann, S. H. Elder, and M. Gratzel, *J. Electrochem. Soc.*, 2000, **147**, 2897. (d) J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 2000, **135**, 5. (e) M. Wagemaker, A. P. M. Kentgens, and F. M. Mulder, *Nature*, 2002, **418**, 397. (f) L. Kavan, M. Kalbac,M. Zukalova, I. Exnar, V. Lorenzen, R. Nesper, and M. Gratzel, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 477. (g) Y. G. Guo, Y. S. Hu, and J. Maier, *Chem. Comm.*, 2006, 2783.

[0040] 8. The reduction of BP is not electrochemically reversible. The diffussion coefficient of BP in the electrolyte was just estimated from the reduction peak current in comparision with the standard solution of ferrocene in acetonitrile using 0.1 M tetra-n-butylammonium perchlorate as supporting electrolyte.

[0041] 9. (a) M. Nishijima, N. Tadokoro, Y. Takeda, N. Imanishi, and O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.*, 1994, **141**, 2966. (b) P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, and J. M. Tarascon, *Nature*, 2000, **407**, 496. (c) V. Pralong, D. C. S. Souza, K. T. Leung, and L. F. Nazar, *Electrochem. Comm.*, 2002, **4**, 516. (d) S. C. Han, H. S. Kim, M. S. Song, J. H. Kim, H. J. Ahn, and J. Y. Lee, *J. Alloys Compd.*, 2003, **351**, 273. (e) H. Li, G. Richter, and J. Maier, *Adv. Mater.*, 2003, **15**, 736.

도면의 간단한 설명

[0011] 본 발명은 다음의 도면들에 의해 도시된 실예들을 가지고 좀더 구체적인 방법으로 아래에 개시된다.

[0012]

[0013] 도 1의 (a)는 p-형 이동체 분자들이 $E_{S+/S}>E_{+}$ 으로 양전극에서 산화되며 음전극에서 환원되는, 과충전 보호에 대한 리튬 이온 배터리를 위한 분자 이동체들의 작용 원리를 보여주는 개략적 모델의 도시 상태를 나타낸다.

[0014] 도 1의(b)는 n-형 이동체 분자들이 $E_{S/S-}<E_{-}$ 로서 음전극에서 환원되고, 양전극에서 산화되는 본 발명에 따른 모델을 나타내는 도면이다.

[0015] 도 2는 다양한 전극 재료들의 싸이클릭 볼타모그램(cyclic voltammograms)을 나타낸다. : TiO_2 (실선), $LiFePO_4$ (점선), 및$LiCoO_2$ (일점쇄선)이 0.66 M $LiClO_4$/PC+DME (2:1), 주사율 (scan rate) 0.1 V/s 의 전해질

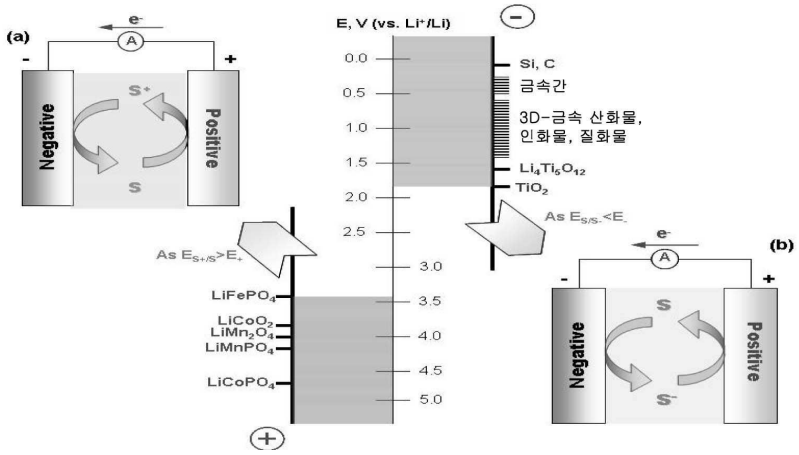
속에서 얻어졌다. 일점쇄선의 곡선은 전해질 속의 10 mM 벤조페논의 존재 속에 0.1 V/s의 주사율에서 백금 원판 전극(Pt disk electrode)으로 얻어졌다.

[0016] 도 3A는 전해질 속에서 0.4 M 벤조페논의 부재 속에 충전/방전 중 $TiO_2/LiCoO_2$ (실선) 및 $TiO_2/LiFePO_4$ (일점쇄선) 이 충만한 셀들의 직류정전압 (galvanostatic voltage) 프로파일을 나타낸다. 전해질은 0.66 M $LiClO_4$/PC+DME (2:1)이며, 전류 밀도는 0.05 mA/cm^2 이다.

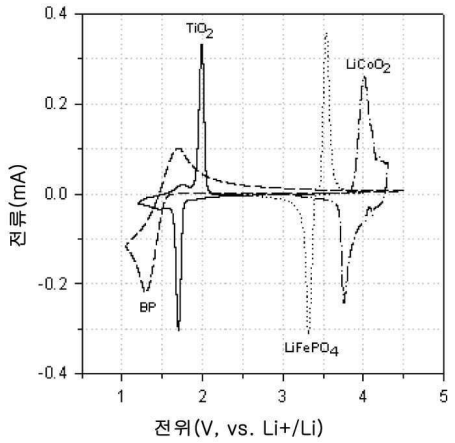
[0017] 도 3B는 전해질 속에서 0.4 M 벤조페논의 존재 속에 충전/방전 중 $TiO_2/LiCoO_2$ (실선) 및 $TiO_2/LiFePO_4$ (일점쇄선) 이 충만한 셀들의 직류정전압 프로파일을 나타낸다. 전해질은 0.66 M $LiClO_4$/PC+DME (2:1)이며, 전류 밀도는 0.05 mA/cm^2 이다.

도면

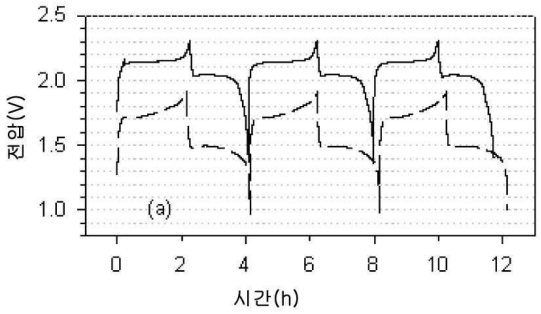
도면1



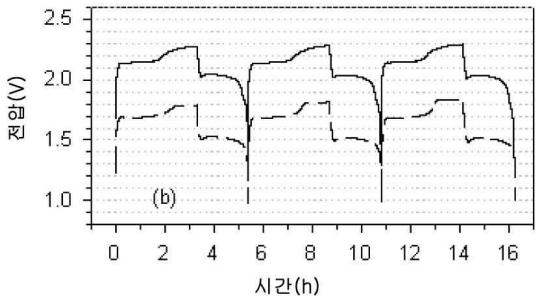
도면2



도면3a


2.5
2.0
1.5
1.0
전압(V)
(a)
0
2
4
6
8
10
12
시간(h)

도면3b


2.5
2.0
1.5
1.0
전압(V)
(b)
0
2
4
6
8
10
12
14
16
시간(h)