



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2007년09월14일

(11) 등록번호 10-0758570

(24) 등록일자 2007년09월07일

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2005-0029732

(22) 출원일자 2005년04월09일

심사청구일자 2005년04월15일

(65) 공개번호 10-2006-0047152

공개일자 2006년05월18일

(30) 우선권주장

60/561,193 2004년04월09일 미국(US)

11/097,810 2005년04월01일 미국(US)

(56) 선행기술조사문현

국내 공개특허공보 특2002-0077445호(2002.10.11)
1부

(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 25 항

(73) 특허권자

에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드

미합중국 펜실베니아주 18195-1501 알렌타운시 해
밀턴 블라바아드 7201

(72) 발명자

아민 칼릴

미국 일리노이주 다우어즈 그로브 펜너 플레이스
6813

리우 준

미국 일리노이주 네이퍼빌 레이크우드 서클 1035

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성기, 김진희

심사관 : 조준배

(54) 과충전을 방지하는 전기화학 전지

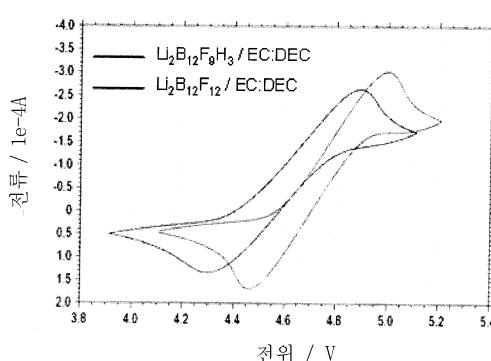
(57) 요 약

본 발명은 음극, 양극 및, 담체 또는 용매중에 담지된 과충전 방지 염으로 이루어진 전해질로 구성된, 과충전으로부터 손실을 입기 쉬운 전지의 개선에 관한 것이다. 대표적 과충전 방지 염은 하기 화학식으로 표시된다:

M_aQ

상기 화학식에서, M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 테트라알킬암모늄 또는 이미다졸륨기로 이루어진 군으로부터 선택된 전기화학적으로 안정한 양이온이고, Q는 보레이트 또는 헤테로보레이트 클러스터 음이온이고, a는 정수 1 또는 2이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

잡부나란 크리쉬나쿠마르

미국 펜실베니아주 18062 매컨지 레이스 스트리트
424

피터슨 브라이언 키이쓰

미국 펜실베니아주 18051 포겔스빌 매스터즈 힐 로
드 3049

댄트신 게너디

미국 펜실베니아주 18104 알렌타운 라타 스트리트
1968

(56) 선행기술조사문현

미국특허 제4331743호(1982.05.25) 1부

미국특허 제4020240호(1977.04.26) 1부

특허청구의 범위

청구항 1

음극(negative electrode), 양극(positive electrode) 및 전해질을 포함하는 전기화학 전지로서, 상기 전해질은 임계전위(threshold potential)보다 큰 전위에서 과충전 방지를 제공하는 염과 하나 이상의 유기 용매를 포함하고, 과충전 방지를 제공하는 상기 염은 하기 화학식 1의 염을 전해질 중에 사용된 전체 염의 1~100 중량%로 포함하는 전기화학 전지:

화학식 1

M_aQ

상기 화학식에서, M 은 전기화학적으로 안정한 양이온이고, Q 는 보레이트 클러스터 음이온 또는 헤테로보레이트 클러스터 음이온이고, a 는 1 또는 2이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 담체를 더 포함하고, 과충전 방지를 제공하는 염은 담체의 유전 상수와 함께 변화하는 전위에서 산화되는 것인 전지.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 전해질은 비가역적으로 산화가능한 염을 더 포함하는 것인 전지.

청구항 4

제1항에 있어서, M 은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 테트라알킬암모늄 및 이미다졸륨으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전지.

청구항 5

제1항에 있어서, M 은 리튬인 것인 전지.

청구항 6

제1항에 있어서, Q 는 화학식 $(B_{8-12}Z_{8-12})^{2-}$ [여기서, Z 는 F, H, Cl, Br 또는 (OR)(여기서, R은 H, 알킬, 플루오로알킬 또는 아릴임)임]의 클로소-보레이트 음이온, 화학식 $((R'R''R''')NB_{8-12}Z_{7-11})^{1-}$ [여기서, N은 B에 결합하고, 각각의 R' , R'' , R''' 은 독립적으로 수소, 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되고, Z 는 F, H, Cl, Br 또는 (OR)(여기서, R은 H, 알킬, 플루오로알킬 또는 아릴임)임]의 클로소-암모니오보레이트 음이온 조성물, 및 화학식 $(R''''CB_{7-11}Z_{7-11})^{1-}$ [여기서, R'''' 은 C에 결합하고, 수소, 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 중합체로 이루어진 군으로부터 선택되며; Z 는 F, H, Cl, Br 또는 (OR)(여기서, R은 H, 알킬, 플루오로알킬 또는 아릴임)임]의 클로소-모노카보레이트 음이온 조성물로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전지.

청구항 7

제6항에 있어서, Q 는 화학식 $(B_{8-12}Z_{8-12})^{2-}$ [여기서, Z 는 F, H, Cl, Br 또는 (OR)(여기서, R은 H, C_{1-8} 알킬 또는 C_{1-8} 플루오로알킬임)임]의 클로소-보레이트 음이온인 것인 전지.

청구항 8

제7항에 있어서, 아래첨자 a 는 2인 것인 전지.

청구항 9

제8항에 있어서, 과충전 방지를 제공하는 염은 $Li_2B_{10}H_{0-7}Z_{3-10}$ (여기서, Z 는 Cl 또는 OR임), $Li_2B_{10}Cl_{10}$, $Li_2B_{10}H_{1-}$

$\text{Li}_{2-5}\text{Cl}_{10-9}$, $\text{Li}_{2-5}\text{B}_{10}\text{Cl}_{5-9}(\text{OR})_{1-5}$, $\text{Li}_{2-5}\text{B}_{10}\text{H}_2\text{Cl}_{1-8}$, $\text{Li}_{2-5}\text{B}_{10}\text{H}_{0-7}(\text{OCH}_3)_{3-10}$, $\text{Li}_{2-5}\text{B}_{10}\text{Cl}_{8}(\text{OH})_2$, $\text{Li}_{2-5}\text{B}_{10}\text{Br}_{10}$, $\text{Li}_{2-5}\text{B}_8\text{Br}_8$, $\text{Li}_{2-5}\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$ 및 $\text{Li}_{2-5}\text{B}_{12}\text{I}_{12}$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전지.

청구항 10

제3항에 있어서, 비가역적으로 산화가능한 염은 리튬을 포함하는 것인 전지.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 비가역적으로 산화가능한 염은 리튬 퍼클로레이트, 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 헥사플루오로보레이트, 리튬 트리플루오로메틸설포네이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 테트라카시스(펜타플루오로페닐)보레이트, 리튬 브로마이드, 및 리튬 헥사플루오로안티모네이트, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)$ 및 리튬 비스(킬라토)보레이트 또는 이들의 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 전지.

청구항 12

제10항에 있어서, 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC), 에틸 프로필 카보네이트(EPC), 디프로필 카보네이트(DPC), 비스(트리플루오로에틸)카보네이트, 비스(펜타플루오로프로필)카보네이트, 트리플루오로에틸 메틸 카보네이트, 펜타플루오로에틸 메틸 카보네이트, 헵타플루오로프로필 메틸 카보네이트, 퍼플루오로부틸 메틸 카보네이트, 트리플루오로에틸 에틸 카보네이트, 펜타플루오로에틸 에틸 카보네이트, 헵타플루오로프로필 에틸 카보네이트, 퍼플루오로부틸 에틸 카보네이트, 플루오르화 올리고머, 메틸 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 설플란, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라히드로퓨란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란 디메톡시에탄, 트리글리, 디메틸비닐렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 클로로에틸렌 카보네이트, 테트라에틸렌글리콜, 디메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜, 설플, 감마-부티로락톤(GBL), 메틸 부티레이트, 에틸 부티레이트, 에틸 아세테이트, 감마-발레로락톤, 에틸 발레레이트, 2-메틸-테트라히드로퓨란, 3-메틸-2-옥사졸리디논, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 및 2-메틸-1,3-디옥솔란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 담체를 더 포함하는 것인 전지.

청구항 13

제4항에 있어서, 과충전 방지를 제공하는 염은 화학식 $\text{Li}_{2-5}\text{B}_{10}\text{F}_x\text{Z}_{10-x}$ 및 $\text{Li}_{2-5}\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ [여기서, x는 데카보네이트 염의 경우 3 이상이고, 도데카보네이트 염의 경우 5 이상이며, Z는 H, Cl, Br 또는 OR(여기서, R = H, C_{1-8} 알킬, 플루오로알킬 또는 아릴임)임]로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 리튬 플루오로보레이트인 것인 전지.

청구항 14

제13항에 있어서, 리튬 플루오로보레이트는 전지의 전압보다 0.1~2 볼트 높은 가역적 산화 전위를 갖는 것인 전지.

청구항 15

제14항에 있어서, 리튬 플루오로보레이트 염은 전지내에 존재하는 상기 비가역적으로 산화가능한 염 및 과충전 방지를 제공하는 상기 염의 총중량의 3~70중량%의 양으로 첨가되는 것인 전지.

청구항 16

제15항에 있어서, 비가역적으로 산화가능한 염은 리튬 퍼클로레이트, 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 헥사플루오로아르세네이트, 리튬 헥사플루오로보레이트, 리튬 트리플루오로메틸설포네이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 테트라카시스(펜타플루오로페닐)보레이트 리튬 브로마이드, 리튬 헥사플루오로안티모네이트, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)$ 리튬 비스(킬라토)보레이트, 리튬 비스(디카르복실산)보레이트, $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 및 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 또는 이들의 둘 이상의 혼합물로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 전지.

청구항 17

제15항에 있어서, 과충전 방지를 제공하는 염은 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ ($x=10, 11$ 및/또는 12), $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$ ($x=6, 7, 8, 9, 10, 11$ 및/또는 12), $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x(\text{OH})_{12-x}$ ($x=10$ 및/또는 11), $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{10}(\text{OH})_2$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_5\text{H}_7$ 및 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{Cl}_{10}$ 으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 것인 전지.

청구항 18

제17항에 있어서, 비양자성 유기 담체는 에틸렌 카보네이트(EC), 프로필렌 카보네이트(PC), 디메틸 카보네이트(DMC), 에틸 메틸 카보네이트(EMC), 디에틸 카보네이트(DEC), 메틸 프로필 카보네이트(MPC), 에틸 프로필 카보네이트(EPC), 디프로필 카보네이트(DPC), 비스(트리플루오로에틸)카보네이트, 비스(펜타플루오로프로필)카보네이트, 트리플루오로에틸 메틸 카보네이트, 펜타플루오로에틸 메틸 카보네이트, 헵타플루오로프로필 메틸 카보네이트, 퍼플루오로부틸 메틸 카보네이트, 트리플루오로에틸 에틸 카보네이트, 펜타플루오로에틸 에틸 카보네이트, 헵타플루오로프로필 에틸 카보네이트, 퍼플루오로부틸 에틸 카보네이트 등, 플루오르화 올리고머, 메틸 프로파이드, 부틸 프로파이드, 에틸 프로파이드, 셀룰란, 1,2-디에톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로퓨란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란 디메톡시에탄, 트리글리페인, 디메틸비닐렌 카보네이트, 비닐렌 카보네이트(VC), 비닐에틸렌 카보네이트(VEC), 클로로에틸렌 카보네이트, 테트라에틸렌글리콜, 디메틸에테르, 폴리에틸렌 글리콜, 셀룰란, 감마-부티로릭톤(GBL), 메틸 부티레이트, 에틸 부티레이트, 에틸 아세테이트, 감마-발레로락톤, 에틸 발레레이트, 2-메틸-테트라하이드로퓨란, 3-메틸-2-옥사졸리디논, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 및 2-메틸-1,3-디옥솔란으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 전지.

청구항 19

설계 전압을 갖고, 음극, 양극 및 전해질을 포함하는 전기화학 전지로서, 상기 전해질은 임계전위보다 큰 전위에서 가역적으로 산화 가능한 염과 하나 이상의 유기 용매를 포함하며, 또 과충전 방지를 제공하는 것인 전기화학 전지:

청구항 20

제19항에 있어서, 과충전 방지를 제공하는 상기 염은 산화/환원 운반자로서 작용하는 전지의 설계 전압보다 0.1 ~ 2 볼트 높은 가역적 산화 전위를 갖는 것인 전지.

청구항 21

제19항에 있어서, 과충전 방지를 제공하는 염은 화학식 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{X}_{10}$ 또는 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{X}_{12}$ (여기서, X = H, F, Cl, Br 또는 OH임)로 표시되는 염을 포함하는 것인 전지.

청구항 22

제21항에 있어서, 과충전 방지를 제공하는 염은 화학식 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{F}_{8-10}\text{Z}_{0-2}$ 또는 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{10-12}\text{Z}_{0-2}$ (여기서, Z는 H 또는 Cl임)로 표시되는 염을 포함하는 것인 전지.

청구항 23

제1항에 있어서, 음극은 탄소, 산화주석, 리튬화합물, 실리콘화합물 및 게르마늄화합물로 구성된 군으로부터 선택된 하나 이상의 부재를 포함하는 것인 전지.

청구항 24

제1항에 있어서, 양극은 리튬 전이금속/주족의 금속 착체 산화물을 포함하는 것인 전지.

청구항 25

음극, 양극 및 전해질을 포함하는 전기화학 전지로서, 상기 전해질은 임계전위보다 큰 전위에서 가역적으로 산화 가능하며 또 과충전 방지를 제공하는 염과 하나 이상의 비양자성 유기 용매를 포함하고, 상기 염은 하기 화학식의 염을 전해질 중에 사용된 전체 염의 1~100 중량%로 포함하는 전기화학 전지:

화학식 $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$

상기 식에서, x는 3 내지 12의 수이며, Z는 H이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

- <6> 관련 출원 상호 참조
- <7> 본 출원은 본원에 참고로 인용한 동일한 발명의 명칭의 미국 가출원 60/561,193(2004년 4월 9일)의 우선권 주장 출원이다.
- <8> 연방 정부 지원 연구 또는 개발에 관한 언급
- <9> 미국 정부는 ANL 승인 번호 85N14에 따라 본 발명에 대한 권리를 향유한다.
- <10> 1차 전지 및 2차 전지는 하나 이상의 전기화학 전지를 포함한다. 다수의 배터리는 리튬 이온 전지로도 알려진 리튬 전지를 포함하는데, 그 이유는 리튬의 환원 전위가 크고, 리튬 원소의 분자량이 작고, 전력 밀도가 높기 때문이다. 리튬 전지는 음극(negative electrode)으로서 금속 리튬을 함유하는 배터리 및 음극으로서 리튬 이온 호스트 재료를 함유하는 배터리를 의미한다. 2차 전지에 있어서, 리튬 양이온의 작은 크기 및 높은 이동성은 금속 재충전을 가능하게 해준다. 이들 잇점으로 인해 리튬 2차 배터리는 휴대용 전자 기기, 예를 들어 휴대폰 및 랩톱 컴퓨터에 이상적이다. 최근, 더 큰 크기의 리튬 배터리가 개발되고 있는데, 이는 하이브리드 전기 자동차 시장에서 사용하기 위한 것이다.
- <11> 리튬 2차 전지에서, 중요한 관심사 중 하나는 안전성, 구체적으로 과충전, 즉 완전히 충전된 전지에 과전압이 인가되는 상황에 의해 초래되는 안전성 문제이다. 금속 산화물 캐소드를 이용하는 리튬 전지의 과충전 시 한가지 위험은 산소가 분출될 수 있고 전지 내에 폭발성 혼합물이 생성될 수 있다는 점이다. 다른 위험으로는 리튬 전지가 과열되어 화재가 발생할 수 있다는 점이다.
- <12> 비수성형 리튬계 2차 전지의 경우, 과충전 문제를 해결하기 위해 2가지 방법이 개발되어 왔는데, 한가지 방법은 화학 반응을 이용하는 것이고, 다른 한가지 방법은 전자 회로를 이용하는 것이다. 화학 반응을 이용하는 방법은 전형적으로 완전히 충전된 전지 전압 바로 위에서 가역적으로 산화되는, 가역적인 산화/환원제로도 칭하는 산화 환원 운반자 첨가제(redox shuttle additive)와 관련되어 있다. 이어서, 첨가제는 그의 산화 상태로 전해질 용액을 가로질러 애노드로 이동하는데, 여기서 첨가제는 다시 그의 원래 상태로 환원된다. 전자 회로를 이용하는 방법은 활성화시 전지를 손상시키는데, 왕왕 영구적으로 손상시켜 버리기도 한다.
- <13> 하기 특허들은 리튬 2차 배터리 및 전기화학 전지의 대표적인 예를 기술하고 있는 것들이다:
- <14> US 5,763,119는 과충전 방지 수단이 구비된 비수성 리튬 2차 전지를 개시한다. 상기 특허의 배경 기술 부분에는 화학 반응을 이용하여 전지의 과충전을 방지하기 위한 기법이 제안되어 있는데, 전해질 용액에 가역적인 산화환원제의 첨가를 추천하고 있다. Fe, Ru 및 Ce 착체가 높은 산화-환원 전위 및 높은 전기화학적 안정성을 보유하는 것으로 기재되어 있으며, 따라서 이들을 4-볼트류 리튬 이온 2차 전지 위한 가역적인 산화/환원제로서 사용함을 개시하고 있다. 상기 특허에서 과충전 손상을 방지하기 위한 해결책은 금속 리튬 애노드, 리튬 코발트 산화물 캐소드, $LiPF_6$ 전해질 염 및 프로필렌 카르보네이트와 디메틸 카르보네이트의 혼합물로 구성되는 전지내에 산화환원 운반자 첨가제로서 치환된 벤젠, 예를 들어 디메톡시 플루오로 또는 브로모 벤젠의 첨가와 관련되어 있다.
- <15> US 6,004,698은 트리아졸, 이미다졸, 피라진, 시아노벤젠 및 치환된 1,2-디온의 알칼리 금속 염에 기초한 과충전 방지용 유기 산화환원 운반자 첨가제를 보유하는 고형 중합체 전해질 전기화학 저장 전지를 개시하고 있다. 이들 산화환원 운반자 첨가제의 임계 전위는 전형적으로 2.5~3.3 V 범위이다.
- <16> US 4,201,839는 알칼리 금속 함유 애노드, 고체 캐소드 및 전해질에 기초한 전기화학 전지를 개시하고 있는데, 이때 상기 전해질은 비양성자성 용매중에 담지된 클로소보란 화합물이다. 사용된 클로소보란의 화학식은 $Z_2B_nX_n$

및 ZCB_mX_n 인데, 이때 Z는 알칼리 금속이고, C는 탄소이며, R은 유기 수소 및 할로겐 원자로 구성되는 군으로부터 선택된 라디칼이며, B는 붕소이며, X는 수소 및 할로겐으로 구성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 치환체이며, m은 5~11의 정수이며, n은 6~12의 정수이다. 전기화학 전지에 사용된 클로소보란의 구체적으로 개시된 예로는 리튬 옥타브로모옥타보레이트, 리튬 데카클로로데카보레이트, 리튬 도데카클로로도데카보레이트 및 리튬 요오도데카보레이트를 들 수 있다.

<17> US 6,346,351는 염 및 용매 혼합물에 기초한 양극(positive electrode) 구조체에 대해 높은 상용성을 가진 재충전 가능한 전지를 위한 전해질 시스템을 개시한다. 리튬 테트라플루오로보레이트 및 리튬 헥사플루오로포스페이트는 염의 예이다. 용매의 예로는 에틸렌 카르보네이트, 디메틸 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트 등을 들 수 있다. 상기 특허의 배경 기술 부분에는, 용매 중에 혼입된 리튬 퍼클로레이트, 리튬 헥사플루오로아서네이트, 리튬 트리플루오로메틸설포네이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 브로마이드 및 리튬 헥사플루오로안티모네이트 전해질이 리튬 전지를 위한 공지된 전해질로서 개시되어 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

<18> 본 발명은 음극(negative electrode), 양극(positive electrode), 및 과충전 방지를 제공하는 염을 포함하는 전해질을 포함하는 전기화학 전지를 제공한다. 본 발명은 1차 및 2차 전지, 특히 과충전으로 인해 손상받기 쉬운 전기화학 전지에 유용하다. 과충전 방지를 제공하는 염(들)은 또한 본원에서 과충전 방지 염(들)이라고도 칭한다. 전해질은 과충전 방지를 제공하는 단지 하나 이상의 염을 포함할 수 있는데, 그 이유는 이들 구체예에서, 과충전 방지 염은 전류를 전달하기 위한 이온을 생성할 것이기 때문이다. 대안적인 구체예에서, 상기 전지의 전해질은 전류 전달용 이온을 생성하는 하나 이상의 비가역적으로 산화가능한 염을 추가로 포함할 수 있으나, 전해질 내에 존재하는 과충전 방지 염 또는 몇몇 다른 전지용 과충전 방지 수단, 예를 들어 산화환원 운반자 첨가제 또는 전자 회로가 없는 상황에서는 과충전에 취약할 것이다. 비가역적으로 산화가능한 염과 함께 사용되는 경우, 본 발명의 과충전 방지 염은 전류 전달 이온을 생성함으로써 상기 전지의 전도성에 기여할 수 있다. 전형적으로, 실험적으로 결정될 수 있는 과충전 방지 염의 유효량을 상기 염을 단독으로 사용하는 경우, 또는 상기 전지내 전해질중의 비가역적으로 산화가능한 염과 함께 사용되는 경우에 상기 전지 내에 첨가할 수 있다. 상기 전지가 완전히 충전되도록 하기 위해, 상기 과충전 방지 염의 가역적인 산화 전위(과충전 방지 전위)는 상기 전지의 설계 전압 이상의 0.1~2 볼트, 또는 0.1~1 볼트, 바람직하게는 0.1~0.5 볼트이어야만 한다. 상기 전지의 설계 전압은 상기 전지가 충전 및 재충전되도록 설계된 최대 전압이다.

<19> 과충전 방지를 제공하는 염(본원에서 과충전 방지 염이라고도 칭함)은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

화학식 1

<20>

M_aQ

<21>

상기 식 중, Q는 음이온이고, M은 Q가 상기 전지 중에서 가용성이거나 또는 상기 전지 중의 담체내에 담지되도록 할 수 있는 양이온이다. M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 테트라알킬암모늄 또는 이미다졸륨으로 구성되는 군으로부터 선택되고, Q는 보레이트 또는 헤테로보레이트 클러스터일 수 있으며, a는 정수 1 또는 2일 수 있다.

<22>

몇몇 구체예에서, 본 발명의 전지의 전해질은 전해질 용액/전극 계면을 가로지르는 이온의 이동에 의해 전류를 제공하는 담체(용액) 중에 비가역적으로 산화가능한 염을 추가로 포함할 수 있다. 비가역적으로 산화가능한 염으로는 리튬 염, 나트륨 염 및 망간 염 등을 들 수 있다. 예를 들어, 담체(전해질 용액) 중의 비가역적으로 산화가능한 리튬 염은 리튬 이온을 전극 재료 내로 또는 전극 재료로부터 이동시킬 수 있다. 몇몇 경우, 비가역적으로 산화가능한 나트륨 염은 나트륨 또는 나트륨 이온 전지에서 특히 유용하며, 비가역적으로 산화가능한 망간 염은 망간 또는 망간 이온 전지에서 특히 유용하다. 몇몇 구체예에서, 상기 비가역적으로 산화가능한 염과 함께 사용된 과충전 방지 염은 상기 비가역적으로 산화가능한 염과 동일한 양이온 및/또는 상기 전지내 하나 이상의 전극과 동일한 양이온을 보유하는 것이 바람직하다.

<23>

한 구체예에서, 상기 과충전 방지 염은 리튬 염에 의해 제공될 수 있으며, 상기 비가역적으로 산화가능한 염은 리튬 염, 예를 들어 전형적으로 저가인 리튬 헥사플루오로포스페이트일 수 있다. 전해질이 비가역적으로 산화가능한 리튬 염을 포함하는 경우, 상기 전지는 본원에서 리튬 또는 리튬 이온 전지라 칭할 수 있다. 상기 과충전 방지 염은 산화환원 운반자로서 작용함으로써 과충전시 비가역적인 전극 반응을 방지하며, 따라서 상기 전지의 용량과 전력 용량을 유지하며 전지의 수명을 연장시킨다. 과충전 방지를 제공하는 염은 3.2~5.0 볼트, 3.8~

4.8 볼트 또는 4.2~4.6 볼트(리튬에 대해 측정함)의 가역적인 산화 전위를 보유하도록 선택할 수 있다.

<24> 본 발명은 추가로 전지를 설계하는 방법을 제공하는데, 과충전 방지 전위를 선택하는 단계; 및 상기 선택된 과충전 방지 전위에 기초하여 과충전 방지 염과 담체를 선택하는 단계를 포함한다. 본 발명은 추가로 상기 과충전 방지 염의 과충전 방지 전위를 조정하기 위해 담체를 변화시키는 단계를 추가로 포함하는 방법을 제공한다. 본 발명은 추가로 상기 과충전 방지 염의 화학적 치환을 변화시키는 단계를 추가로 포함하는 전지의 설계 방법을 제공한다.

발명의 구성 및 작용

발명의 상세한 설명

<25> 본원에서 사용한 용어 "비가역적으로 산화가능한 염" 또는 이의 변형체는 과충전 방지 염 또는 과충전 방지를 위한 기타 수단의 부재하에 전지 내에서 전해질로 사용되는 경우 이롭지 못한 과충전에 취약한 염을 의미하는데, 그 이유는 이들 염은 가역적으로 산화되지 않거나, 또는 과충전을 방지할 만큼 충분한 속도로 가역적인 산화가 일어나지 않기 때문이다.

<26> 본원에서 사용한 용어 "배터리", "전기화학 전지" 및 "전지"는, 배터리가 수백개 이상의 전지를 포함할 수 있음에도 불구하고, 본원에서는 상호대체가능한 용어로 사용하였다. 전지는 화학 반응에 의해 전류를 생성하기 위해 사용된다. 또한, 본 발명의 전기화학 전지는 예를 들어 배터리, 연료 전지 및 울트라커패시터에 사용될 수 있다.

<27> 본원에서 사용한 용어 "담체"는 단일 용매 또는 2개 이상의 용매 또는 임의의 다른 재료, 예를 들어 중합체 주체의 혼합물을 의미하는 것으로 사용하였는데, 이들은 전해질 내에서 하나 이상의 염을 용해 및 해리시켜 전해질이 용해된 이온을 보유하도록 한다.

<28> 본원에서 사용한 용어 "전해질"은 본 발명의 과충전 방지 염을 함유하는 배터리의 일부분을 의미하는데, 임의로 하나 이상의 비가역적으로 산화가능한 염, 및 임의로 담체 및 기타 첨가제를 포함할 수 있다. 다른 첨가제로는 패시브 필름 형성 첨가제, 난연성 첨가제, 기타 산화환원 운반자 첨가제를 들 수 있다.

<29> 본원에서 사용한 용어 "전해질 염"은 전류 전달 이온으로 해리되는 염(들)을 의미하는 것으로 사용하였는데, 이는 비가역적으로 산화가능한 염 및/또는 본 발명의 과충전 방지 염을 포함할 수 있다.

<30> 본원에서 사용한 용어 "전해질 용액"은 담체 내에 용해된 본 발명의 하나 이상의 과충전 방지 염을 의미하는 것으로 사용하였는데, 이는 임의로 하나 이상의 비가역적인 전해질 염을 포함하며, 임의로 다른 첨가제를 포함한다.

<31> 본원에서 사용한 용어 "임계 전위"는 산화 전류가 순환 전압전류 실험에서 흐르기 시작하는 전위를 의미한다. 임계 전위는 가역적 산화/환원 전위를 아는 데에 있어서 유용한 기준이다.

<32> 3~5 볼트 또는 4 볼트류 전지는 전형적으로 약 3.2~5 볼트 범위의 전압에 걸쳐 작동한다. 현재 인기가 있는 리튬 이온 전지는 리튬 코발트 산화물 캐소드 및 흑연 애노드를 포함하고, 전형적으로 2.9~4.2 볼트의 설계 전압 범위에 걸쳐 작동한다. 방전후, 이들 전지는 필요에 따라 재충전할 수도 있다. 리튬 전지가 비가역적으로 산화된 염을 포함하는 이들의 경우, 전지가 과충전될 수 있는 기회가 있으며, 특히 전자 회로가 정상적으로 작동하지 않는 경우에 과충전될 수 있다. 전지의 과충전, 즉 전압이 상기 전지의 전압 등급 보다 약 0.1~2 볼트 범위 더 높게 계속되는 상황은 캐소드의 열화, 담체의 열화 및 상당량의 열 발생을 초래할 수 있으며, 결과적으로 폭발 반응을 야기할 수도 있다.

<33> 3~5 볼트, 및 특히 4 볼트류 전지에 사용될 수 있는 비가역적으로 산화가능한 염의 대표적인 예로는 리튬 염, 예를 들어 리튬 퍼클로레이트, 리튬 헥사플루오로포스페이트, 리튬 헥사플루오로아세네이트, 리튬 트리플루오로메틸설포네이트, 리튬 테트라플루오로보레이트, 리튬 테트라카이스(펜타플루오로페닐)보레이트, 리튬 브로마이드, 리튬 헥사플루오로안티모네이트, $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)$ 및 리튬 비스(킬레이토)보레이트, 예를 들어 $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$, 리튬 비스(디카르복실산)보레이트, $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 및 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 또는 이들 2개 이상의 혼합물을 들 수 있다.

<34> 본 발명은 "리튬 이온 전지" 또는 비가역적으로 산화가능한 염을 함유하는 전지를 특히 참조하여 기술될 수 있으나, 본 발명의 과충전 방지 염에 의해 제공되는 과충전 방지는 다른 전기화학 전지, 특히 비수성 전해질 및/

또는 상기 열거한 비가역적으로 산화가능한 염으로 작동되는 임의의 전지에서도 유용하다.

<36>

본 발명은 전지에서의 개선점에 관한 것인데, 상기 전지는 2차 전지일 수 있으며, 또한 3~5 볼트 또는 4 볼트 류 전지일 수 있다. 이들은 음극, 양극, 격막 및 전해질로 구성되며, 상기 전해질은 과충전 방지 염을 포함하며, 한 구체예에서는 담체내에 존재하는 과충전 방지 염을 포함한다. 상기 과충전 방지 염을 사용하여 과충전으로부터 전지를 보호할 수 있으며, 또한 전해질 염으로서 상기 전지의 전도성에 기여할 수 있다. 전해질 내에 하나 이상의 과충전 방지 염을 사용할 수 있다. 대안으로, 상기 전해질은 비가역적으로 산화가능한 염을 추가로 포함할 수 있다. 상기 비가역적으로 산화가능한 염은 전류 운반 이온으로 해리되는 염이지만, 과충전을 방지하기 위해 가역적으로 산화될 수 있는 능력은 없거나 거의 없으며, 상기 과충전 방지 염은 상기 전지의 충전 또는 재충전 중에 상기 전지가 과충전되지 않도록 해준다. 대안으로, 과충전 방지 염 및 비가역적으로 산화가능한 염은 모두 전류 운반 이온을 생성할 수 있고, 모두 전지의 충전 및 방전에 참여할 수 있다. 그러나, 상기 과충전 방지는 본 발명의 과충전 방지 염에 의해 실질적으로 제공될 것이다. 상기 과충전 방지 염은 전해질 중에 과충전 방지를 충분히 제공할 수 있는 양으로 사용될 것이다. 리튬 전지에 있어서, 과충전 방지 염의 음이온은 전형적으로 3.2~5.0 볼트, 바람직하게는 3.8~4.8 볼트 및 더 바람직하게는 4.2~4.6 볼트 사이의 가역적인 산화/환원 전위 대 리튬 금속을 나타내는 것이다. 다른 유형의 전지의 경우, 이를 값은 달라질 것이며, 음극 재료에 따라 상대적이다. 전지의 이롭지 못한 과충전을 방지하기 위해, 가역적인 산화/환원 전위(과충전 방지 전위)는 상기 전지의 설계 전압의 약 0.1~2 볼트 또는 0.1~1 볼트, 바람직하게는 0.1~0.5 볼트 이상이어야만 한다. 상기 과충전 방지 염의 가역적인 산화/환원 전위는 설계 전압 미만, 예를 들어 상기 전지의 설계 전압의 0.1~0.3 볼트 이하일 수도 있지만, 그런 염이 사용되는 경우, 상기 전지는 완전히 충전될 수 없다.

<37>

과충전이 방지되지 않는 전형적인 과충전 상황은 캐소드에서 파잉 반응을 초래하여 캐소드에 돌이킬 수 없는 손상을 줄 수 있다. 본 발명의 과충전 방지 염은 캐소드에 대한 돌이킬 수 없는 손상이 시작되는 전위 미만의 전위 및 바람직하게는 완전히 충전된 전지의 전위 이상의 전위에서 산화됨으로써 캐소드에서 파잉 반응을 방지한다. 과충전 방지 염이 산화된 후, 산화된 음이온은 애노드로 이동하여 과충전 방지 염은 가역적으로 환원된다. 과충전 방지 염이 충분히 존재하는 경우, 산화환원 반응은 과충전 상황에서도 애노드로 이동하는 산화된 음이온의 효과적인 운반자 및 캐소드로 이동하는 본래 형태의 환원된 음이온에 의해 계속 반복된다.

<38>

바람직한 과충전 방지 염은 리튬 보레이트 클러스터 염 및 바람직하게는 리튬 플루오로보레이트 클러스터 염인데, 이들은 3.2~5 볼트 범위 내의 가역적인 산화 전위 대 리튬 금속을 보유한다. 가역적인 산화/환원 전위가 3.8~4.8 볼트인 리튬 플루오로보레이트 클러스터 염 및 가역적인 산화/환원 전위가 4.2~4.6 볼트인 몇몇 염은 4 볼트 전지, 예를 들어 리튬 이온(전해질 염) 전지 내에서 과충전 방지를 위해 사용하기에 적합하다. 따라서, 전지 내에서 과충전 방지 염으로 사용하기에 적합한 리튬 염은 상기 전지의 설계 전압의 전위 보다 약간 높은 전위에서 가역적으로 산화되는 광범위한 염으로부터 선택된 것이다. 전형적으로, 상기 염의 가역적인 산화/환원 전위는 0.1~2 볼트이고, 바람직하게는 상기 전지의 설계 전압 보다 0.5 볼트 이하로 높다. 이는 전지 또는 배터리 내에서 용매 및 캐소드가 분해되고, 폭발성 혼합물이 생성될 수 있는 기회를 최소화시킨다.

<39>

본원에서 사용한 용어 "가역적으로 산화된 또는 가역적으로 환원된" 및 이의 변형 어구는 가역적인 또는 모의-가역적인 또는 유사-가역적인 반응을 한정하기 위해 사용한 것이다.

<40>

가역적인 산화/환원을 수행하는 대표적인 과충전 방지 염은 하기 화학식 1로 나타낼 수 있다.

<41>

화학식 1

<42>

M_aQ

<43>

상기 식 중, Q는 음이온이고, M은 Q가 용매 중에서 가용성이 되도록 할 수 있는 양이온이다. M은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 테트라알킬암모늄 또는 이미다졸륨으로 구성되는 군으로부터 선택되고, Q는 일가 또는 이가의 보레이트 또는 헤테로보레이트 클러스터 음이온일 수 있으며, a는 정수 1 또는 2일 수 있다. 상기 과충전 방지 염은 보충 전해질 염으로 작용할 수도 있는데, 예를 들어 M이 리튬인 경우, 과충전 방지 염은 리튬 이온 전지에서 보충 리튬 이온 전해질로 작용한다. 또한, 특정 과충전 방지 염의 경우, 제2 전해질 염은 불필요한데, 이는 동일한 염이 과충전 방지 염 및 전해질 염으로 사용될 수 있음을 의미한다. 본 발명에 따르면, 상기 과충전 방지 염은 전해질에 대한 첨가제로서 사용될 수 있거나, 또는 상기 과충전 방지 염 및 전해질 염 둘 다로 사용될 수 있다. 상기 과충전 방지 염은 단독으로 사용할 수도 있고, 본 발명의 2개 이상의 과충전 방지 염을 혼합하여 사용할 수도 있다. 상기 기 Q는 하기 보레이트(i) 및 헤테로보레이트(ii) 음이온으로부터 선택된다,

<44> (i) 화학식 $(B_{8-12}Z_{8-12})^{2-}$ 의 클로소-보레이트 음이온 조성물[식 중, Z는 F, H, Cl, Br 및/또는 (OR)(식 중, R은 H, 알킬, 플루오로알킬 또는 아릴임)임]. 상기 알킬 및 플루오로알킬 기는 C_{1-20} , C_{1-8} , 또는 C_{1-3} 을 포함할 수 있고, 플루오르화되는 경우, 분지형, 고리형 또는 직쇄형인 F_{1-42} 기를 보유할 수 있다. 아릴이라는 용어는 방향환계, 바람직하게는 5~20개의 고리 원자를 함유하는 방향환계를 의미한다. 상기 조성물은 8~12개의 봉소 원자로 이루어진 다면체 클러스터인데, 이때 각각의 봉소는 정의된 바와 같이 수소, 할로겐 원자, 히드록시기 또는 알콕시에 결합된다.

<45> (ii) 화학식 $((R'R''R''')NB_{8-12}Z_{7-11})^{1-}$ 의 클로소-암모니오보레이트 음이온 조성물[식 중, N은 B에 결합되어 있고, 각각의 R', R'', R'''은 할로겐, 알킬, 아릴 및/또는 중합체로 구성되는 군으로부터 독립적으로 선택되며, Z는 F, H, Cl, Br 또는 (OR)(식 중, R은 H, 알킬, 플루오로알킬 또는 아릴임)임]. 또한, 이들 음이온 조성물은 8~12개의 봉소 원자의 다면체 봉소 클러스터이며, 이때 봉소 원자중 하나는 암모니아기($NR'R''R'''$)에 결합되며, 나머지 봉소 원자에는 F, H, Cl, Br 및 OR 기가 결합된다. 이들 조성물에 대한 설명은 본원에 참고로 인용한 US 6,335,466 B1에 기재되어 있다. 알킬 및 플루오로알킬 기는 C_{1-20} , C_{1-8} 또는 C_{1-3} 을 함유할 수 있으며, 플루오르화되는 경우, 분지형, 고리형 또는 직쇄형인 F_{1-42} 를 보유할 수 있다. 아릴이라는 용어는 방향환계, 바람직하게는 5~20개의 고리 원자를 함유하는 방향환계를 의미한다. 중합체로는 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 글리콜 등을 들 수 있으며, 이들로 인해 음이온은 중합체 지지체에 결합될 수 있다.

<46> (iii) 화학식 $(R''''CB_{7-11}Z_{7-11})^{1-}$ 의 클로소-모노카르보레이트[식 중, R''''은 C에 결합되며, 수소, 알킬, 시클로알킬, 아릴 및 중합체로 구성되는 군으로부터 선택되며, Z는 F, H, Cl, Br 및/또는 (OR)(식 중, R은 H, 알킬, 플루오로알킬 또는 아릴임)임]. 또한, 이들 플루오르화된 클로소-모노카르보레이트 음이온 조성물은 7~11개의 봉소 원자 및 단일 탄소 원자를 포함하는 다면체 클러스터이다. 상기 음이온 조성물은 본원에 참고 인용한 US 6,130,357에 기재되어 있다. 알킬 및 플루오로알킬 기는 C_{1-20} , C_{1-8} 또는 C_{1-3} 을 함유할 수 있으며, 플루오르화되는 경우, 분지형, 고리형 또는 직쇄형인 F_{1-42} 를 보유할 수 있다. 아릴이라는 용어는 방향환계, 바람직하게는 5~20개의 고리 원자를 함유하는 방향환계를 의미한다. 중합체로는 폴리스티렌, 폴리에틸렌, 폴리에틸렌 글리콜 등을 들 수 있으며, 이들로 인해 음이온은 중합체 지지체에 결합될 수 있다.

<47> 금속 보레이트 및 헤테로보레이트의 특정 예로는 $Li_2B_{10}H_{0-7}Z_{10}$ (식 중, Z는 Cl, OR임)를 들 수 있다. 전형적으로, 대표적인 화합물은 $Li_2B_{10}Cl_{10}$, $Li_2B_{10}H_{1-5}Cl_{5-9}$, $Li_2B_{10}Cl_{5-9}(OR)_{1-5}$, $Li_2B_{10}H_2Cl_8$, $Li_2B_{10}H_{0-7}(OCH_3)_3$, $Li_2B_{10}Cl_8(OH)_2$, $Li_2B_{10}Br_{10}$, $Li_2B_8Br_8$, $Li_2B_{12}Cl_{12}$ 및 $Li_2B_{12}I_{12}$ 이다. 다른 양이온의 예로는 $Na_2B_{10}Cl_8(OH)_2$, $NaLiB_{10}H_2Cl_2$, $(Me_4N)_2B_{12}Cl_{12}$ 및 $MgB_{10}Cl_{10}$ 을 들 수 있다.

<48> 가역적인 산화/환원을 나타내는 상기 과충전 방지 염의 몇몇 구체예는 하기 화학식으로 표시되는 리튬 플루오로보레이트이다:

<49> $Li_2B_{10}F_xZ_{10-x}$ 및 $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$

<50> 상기 식 중, x는 1 이상 또는 데카보레이트 염의 경우 3 이상 또는 도데카보레이트 염의 경우 8 이상이다. Z는 H, Cl, Br 또는 OR(식 중, R은 C_{1-8} , 바람직하게는 C_{1-3} 알킬 또는 플루오로알킬임)이다. 첨자 x는 4~12, 7~12 또는 7~11이고, 염의 화합물인 경우, x는 4~12, 7~12 또는 7~11이다. 가장 바람직한 화합물은 $Li_2B_{12}F_{12}$ 및 $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$ (식 중, x는 6, 7, 8, 9, 10, 11 및 12이거나, 또는 x는 7, 8, 9, 10 및 11이고, $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$ 의 혼합물(식 중, x는 6, 7, 8, 9, 10, 11 및 12이거나, 또는 x는 7, 8, 9, 10 및 11임)이다. 예를 들어, $Li_2B_{12}F_8H_4$ 염의 혼합물은 $Li_2B_{12}F_xH_{12-x}$ (식 중, x는 주로 8이며, 소량은 x가 6, 7, 9, 10, 11 및 12임)를 의미한다.

<51> 첨자 "10-x" 및 "12-x"는 각각 "10 마이너스 x" 및 "12 마이너스 x"를 의미한다. 다른 모든 첨자에서 "-"는 범위를 나타내는데, 예를 들어 1-3은 1 내지 3을 의미한다.

<52> 리튬 플루오로보레이트 화합물의 구체예에는 $Li_2B_{12}F_{8-12}Z_{0-4}$ [식 중, Z는 Cl, Br, 또는 OR이고, 이 때 R은 C_{1-8} , 바람직하게는 C_{1-3} 임]가 포함된다. 통상적으로, 염은 $Li_2B_{10}F_{10}$, $Li_2B_{12}F_{12}$, $Li_2B_{12}F_{10-12}(OH)_{0-2}$, $Li_2B_{12}F_{10-12}(Cl)_2$,

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{8-10}(\text{H})_{0-2}$, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{8-12}(\text{OCF}_3)_{0-4}$, 및 $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{F}_{8-10}\text{Br}_{0-2}$ 를 포함한다.

- <53> 본 발명의 과충전 방지 염은 담체의 유전 상수에 따라 변하고, 및/또는 과충전 방지 염 상의 화학적 치환에 따라 변하는 전위에서 가역적으로 산화된다는 것을 발견하였다. 일부 구체예에서, 임계 전위 변화가 중요하다. 즉, 유전 상수의 매 단위 증가로, 임계 전위는 1 mV 이상, 또는 2 mV 이상, 또는 4 mV 이상, 또는 6 mV 이상, 또는 15 mV 이상 증가한다. 15~100의 유전 상수에 대해 임계 전위의 증가를 측정하였다. 과충전 방지 염과 임의로 담체를 전지 설계에 맞도록 할 수 있다. 과충전 방지 염의 임계 전위와 과충전 방지 전위(산화/환원 전위)는 과충전 방지 염(보레이트 클러스터 염) 상의 화학적 치환과 담체의 함수인 전해질 내에서의 이온의 용매화 에너지에 의해 결정된다. 예를 들어, 과충전 방지 염 상의 수소 또는 OH 기의 존재는 수소 또는 OH기 대신에 하나 이상의 플루오르 원자로 치환된 동일한 과충전 방지 염과 비교하여 임계 전위와 과충전 방지 전위(산화/환원 전위)를 낮추는 경향이 있다. 대안적으로, 수소 또는 OH기 또는 플루오르 대신에 염소 원자 또는 O-플루오로 알킬로 치환된 본 발명의 과충전 방지 염은 전해질 내의 과충전 방지 염의 임계 전위와 과충전 방지 전위(산화/환원 전위)를 증가시킬 수 있다. 또한, 테카보레이트염 대비 도데카보레이트염의 사용은 다양한 임계 전위 및 과충전 방지 전위(산화/환원 전위)를 제공할 수 있다.
- <54> 과충전 방지 염 선택에 있어서의 또 다른 인자는 전해질의 담체 내의 과충전 방지 염과 임의의 비가역적으로 산화가능한 염의 점도 차에 기인한 전해질 설계에 있다. 예를 들어, 리튬 클로로보레이트는 리튬 플루오로보레이트보다 전해질 용액에 더욱 높은 점도를 부여하는 경향이 있다.
- <55> 본 발명의 과충전 방지 염의 특징은 본 발명의 과충전 방지 염이 가역적으로 산화되는 전위가 담체의 유전 상수의 함수라는 것이다. 상이한 유전 상수 및/또는 점도의 담체를 선택하여, 전지 설계에 따라 상이한 전위에서 과충전 방지가 일어나도록 조정할 수 있다. 유전 상수와 점도는 어느 정도 관련될 수 있다. 다시 말하면, 항상 그런 것은 아니지만 통상적으로 용매의 유전 상수가 높을수록 점도가 높다. 담체(용매(들))의 유전 상수와 점도는 과충전 방지 염(들)의 용매화와 그 용매화 에너지에 영향을 준다. 용매화 에너지가 높으면 가역적 산화 반응에 대한 속도 상수가 낮아져서, 임계 전위가 더 높을 쪽으로 이동된다. 담체가 단일 용매인 경우, 용매의 유전 상수를 이용하여 담체에 대한 유전 상수를 개선할 수 있다. 담체는 2 이상의 용매 혼합물일 수 있다. 상이한 비율로 유전 상수가 다른 용매들을 혼합하여 유전 상수가 다른 담체를 얻을 수 있다. 전지를 완전히 충전시키기 위해서, 과충전 방지 전위는 전지의 설계 전압보다 0.1~2 볼트, 또는 0.1~1 볼트, 또는 바람직하게는 0.1~0.5 볼트 높아야 한다. 또한, 전지 용량 저하를 최소화하기 위해서, 과충전 방지 염의 임계 전위는 전지의 설계 전압보다 높아야 하며, 바람직하게는 전지의 설계 전압보다 약 0.1 V 이상 높아야 한다. 과충전 방지 염의 임계 전위가 전지의 설계 전압보다 높고, 과충전 방지 염이 전지의 설계 전압보다 0.1~2 볼트, 또는 0.1~1 볼트, 또는 바람직하게는 0.1~0.5 볼트 높은 범위에서 과충전을 방지하도록 용매(담체)를 선택할 수 있다.
- <56> 본 발명자들은, 염이 과충전 방지(산화/환원) 특성을 갖는지 여부를 측정하고 리튬 전지 설계를 보조하기 위한 간단한 테스트가 Pt 작동 전극 대비 리튬 기준 전극을 사용하여 표준 전해질 용매(3:7 중량비의 EC/DMC) 중의 리튬염 상에서 순환 전압전류 주사를 작동시키는 것을 포함하도록 하여 테스트를 실시하였다. 다른 염과 전지의 경우에는, 다른 기준 전극들을 사용해야 한다. 본 발명자들은, 특히 유용한 염은 적절한 과충전 방지 전위, 예컨대 전지의 설계 전압보다 0.1~2 볼트, 또는 0.1~1 볼트, 바람직하게는 0.1~0.5 볼트 높은 전위와, 통상적으로 Li에 대한 전압인 5 볼트 이하에서 산화 전류를 나타낼 것이라고 단정하였다. 산화 주사 후에 환원 주사를 실시하는 경우, 염은 본래의 산화 전위에서 거의 동일한 환원 전류를 나타낼 것이다. 전술한 바와 같이, 전지의 설계 전압 미만의 산화/환원 전위를 갖는 과충전 방지 염을 사용할 수 있지만, 그러한 염은 전지 성능을 제한할 수 있다.
- <57> 과충전 방지 염은 일반적으로 과충전을 방지하기에 충분한 유효량으로 전지, 구체적으로 전해질에 첨가된다. 과충전 방지 염 중 하나 이상을 전지 내의 전해질 염 100%로서 사용하거나, 또는 과충전 방지 염 중 하나 이상을 전지 내의 전해질의 일부로서 하나 이상의 비가역적으로 산화가능한 염에 첨가할 수 있다. 통상적으로 전지의 전해질 중에 사용된 전체 염의 1~100 중량%, 또는 1~99 중량%, 또는 1~95 중량%, 또는 3~70 중량%, 또는 10~30 중량%는 (가역적 산화/환원 전위를 갖는) 과충전 방지 염이고, 전지의 전해질에 첨가된다. 과충전 방지 염을 더 낮은 농도로 사용하면, 과충전 방지 염으로부터의 이온 이동이 전지 내의 산화환원 운반을 실시하기에 불충분할 수 있으며, 그 결과, 예컨대 리튬 이온 배터리에서 과량의 리튬을 캐소드로부터 이동시켜, 비가역적 구조 변화를 초래할 수 있는 가능성이 있다. 따라서, 전지의 방전 및 재충전 설계 속도가 높으면 더 높은 농도의 과충전 방지 염이 필요할 수 있다. 과충전 방지 염의 농도는 전지의 설계 매개변수이다.
- <58> 본 발명의 과충전 방지 염, 예를 들어 부분적으로 할로겐화된 리튬 염, 예컨대 예시된 리튬 플루오로도데카보레

이트는, 그 자체가 전해질 염으로서 유용하기 때문에 리튬 또는 리튬 이온 전지(리튬 전지)에서 사용되는 다수의 기타 산화환원 운반자 첨가제보다 유리하다. 이를 염은 비전해질 산화환원 운반자 첨가제와 대조적으로 리튬 이온 전지의 전체 용량 및 전력 용량에 영향을 주지 않으면서 부분적으로 할로겐화된 리튬 염의 농도를 급격히 증가시킨다.

<59> 본 발명의 전지 또는 배터리는 3~5 볼트의 리튬 2차 전지, 특히 4 볼트류 전지일 수 있다. 본 발명의 전지에 사용하기 위한 음극, 즉 애노드는 비흑연화 탄소, 천연 또는 인공 흑연 탄소, 산화주석, 리튬, 규소, 또는 게르마늄 화합물을 포함할 수 있다. 종래의 음극 조성물 중 임의의 조성물을 본 발명의 과충전 방지 염, 예컨대 리튬염, 특히 플루오르화된 리튬 도데카보로히드라이드 염과 함께 사용할 수 있다.

<60> 전지에 사용하기 위한 양극, 즉 캐소드는 전지 내에 사용된 임의의 공지된 조성물을 포함할 수 있다. 리튬 또는 리튬 이온 전지의 경우, 통상적으로 리튬 전이 금속/주족의 금속 착체 산화물이 양극으로서 사용된다. 그러한 전지에서의 캐소드는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{Met}_z\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$, LiFePO_4 , LiMn_2O_4 , LiFeO_2 , $\text{LiMet}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$, 산화바나듐, 또는 이의 2종 이상의 혼합물로 구성될 수 있으며, 상기에서 Met는 Al, Mg, Ti, B, Ga, Si, Ni, 또는 Co이고, $0 < x < 0.3$, $0 < z < 0.5$, $0 < y < 0.5$ 이다. 다른 구체예에서, 양극은 화학식 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-z}\text{Met}_y\text{O}_{4-m}\text{X}_n$ 의 스피넬 망간 산화물로 구성되고, 상기 Met는 Al, Mg, Ti, B, Ga, Si, Ni, 또는 Co이고, X는 S 또는 F이며, $0 < x < 0.3$, $0 < z < 0.5$, $0 < y < 0.5$, $0 < m < 0.5$ 및 $0 < n < 0.5$ 이다.

<61> 본 발명의 담체는 유기 또는 무기 담체일 수 있다. 담체는 비양성자성일 수 있다. 비양성자성 무기 담체는 SO_2 , SOCl_2 , SO_2Cl_2 등을 포함한다.

<62> 본 발명의 전지 및 배터리용의 비양성자성 유기 용매 또는 담체는 일반적으로 무수물이다. 전지 내에 전해질 시스템을 형성하는 공통 비양성자성 용매 또는 담체의 예는 디메틸 카르보네이트 (DMC), 에틸 메틸 카르보네이트 (EMC), 디에틸 카르보네이트 (DEC), 메틸 프로필 카르보네이트 (MPC), 에틸 프로필 카르보네이트 (EPC), 에틸렌 카르보네이트 (EC), 프로필렌 카르보네이트 (PC), 디프로필 카르보네이트 (DPC), 비스(트리플루오로에틸)카르보네이트, 비스(펜타플루오로프로필)카르보네이트, 트리플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 펜타플루오로에틸 메틸 카르보네이트, 헵타플루오로프로필 메틸 카르보네이트, 퍼플루오로부틸 메틸 카르보네이트, 트리플루오로에틸 에틸 카르보네이트, 헵타플루오로에틸 카르보네이트, 퍼플루오로부틸 에틸 카르보네이트 등, 플루오르화된 올리고머, 메틸 프로피오네이트, 부틸 프로피오네이트, 에틸 프로피오네이트, 셀폴란, 1,2-디메톡시에탄, 1,2-디에톡시에탄, 테트라하이드로푸란, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란 디메톡시에탄, 트리글리페인, 디메틸비닐렌 카르보네이트, 테트라에틸렌글리콜, 디메틸 에테르, 폴리에틸렌 글리콜, 셀폰, 및 감마-부티로락톤 (GBL), 비닐렌 카르보네이트, 클로로에틸렌 카르보네이트, 메틸 부티레이트, 에틸 부티레이트, 에틸 아세테이트, 감마-발레로락톤, 에틸 발리레이트, 2-메틸-테트라하이드로푸란, 3-메틸-2-옥사졸리디논, 1,3-디옥솔란, 4-메틸-1,3-디옥솔란, 비닐에틸렌 카르보네이트 및 2-메틸-1,3-디옥솔란 등이 있다.

<63> 통상적으로 전해질 내에 존재하는 염은 전해질 용액 1ℓ 당 0.3~1.2 mol의 양으로 존재한다; 그러나, 이보다 소량 또는 다량으로 사용하는 것도 가능하다.

<64> 본 발명의 전지의 또 다른 구체예에서, 전해질 시스템은 비양성자성 겔 중합체 담체/용매를 포함할 수 있다. 적절한 겔 중합체 담체/용매는 폴리에테르, 폴리에틸렌 옥시드, 폴리이미드, 폴리포스파진, 폴리아크릴로니트릴, 폴리실록산, 폴리에테르 그래프트된 폴리실록산, 전술한 것들의 유도체, 전술한 것들의 공중합체, 전술한 것들의 가교된 망 구조체, 전술한 것들의 블렌드 등을 포함하며, 여기에 적절한 이온성 전해질 염을 첨가한다. 리튬 전지에 사용된 다른 겔-중합체 담체/용매는 폴리프로필렌 옥시드, 폴리실록산, 셀폰화된 폴리이미드, 퍼플루오르화된 막(Nafion™ 수지), 디비닐 폴리에틸렌 글리콜, 폴리에틸렌 글리콜-비스-(메틸 아크릴레이트), 폴리에틸렌 글리콜-비스(메틸 메타크릴레이트), 전술한 것들의 유도체, 전술한 것들의 공중합체, 전술한 것들의 가교된 망 구조체로부터 유도된 중합체 매트릭스로부터 제조된 것들을 포함한다.

<65> 본 발명의 전지는 격막을 추가로 포함할 수 있다. 전지용 격막은 흔히 미세다공성 중합체 필름이다. 필름을 형성하기 위한 중합체의 예로는 나일론, 셀룰로스, 니트로셀룰로스, 폴리셀론, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 폴리부텐 등이 있다. 상기 언급된 중합체 담체 중 임의의 것을 격막으로 사용할 수 있다. 최근에, 세라믹 격막도 평가되고 있다.

<66> 전지는 특정 형상에 한정되지 않으며, 임의의 적절한 형상, 예컨대 원통형, 동전형, 사각형 또는 각주형을 취할 수 있다. 다수의 전지로 구성된 리튬 전지는 특정 용량에 한정되는 것은 아니며, 예컨대 소형 전기제품에 필요

한 용량에서부터 하이브리드 전기 차량 및 전기 차량에 필요한 용량에 이르기까지 임의의 적절한 용량을 가질 수 있다. 본 발명의 전지는 필요에 따라 당업자에게 공지된 추가의 과충전 방지 수단, 예컨대 산화환원 운반자 첨가제 또는 전자 회로를 추가로 포함할 수 있다.

<67> 하기 실시예는 본 발명의 각종 구체예를 예시하기 위해 제공된 것으로서, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것은 아니다.

<68> **실시예**

<69> 실시예 1 상이한 유전 상수를 갖는 용매의 제조

<70> EC(25°C에서의 유전 상수 89) 4 중량부, DEC(25°C에서의 유전 상수 2.8) 5 중량부 및 PC(25°C에서의 유전 상수 65) 2 중량부를 함께 혼합하여 유전 상수가 약 40인 용매 혼합물을 얻었고; EC 3 중량부와 DEC 7 중량부를 함께 혼합하여 유전 상수가 약 28인 용매 혼합물을 얻었다. 순수한 용매의 유전 상수는 문헌[Kang Xu, Chemical Reviews, 2004, 104, 4303-4417]으로부터 얻었으며, 용매 혼합물의 유전 상수는 용매 혼합물에 대한 혼합 법칙 [Lithium Batteries (Science and Technology), Glolam-Abbas Nazri and Gianfranco Pistoia (Eds.), Chapter 17, M. Nazri, Kluwer Academic Publishers (2004)]을 사용하여 추정하였다.

<71> 실시예 2 EC/DEC 중의 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 산화/환원

<72> 5 mV/s의 주사 속도로 EC/DEC(3:7) 용액 중의 0.4 M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 용액에서 순환 전압전류 실험을 실시하였다. Pt 원반(면적 = 0.02 cm^2)을 작동 전극으로 사용하였고, Li 박을 반대의 기준 전극으로 사용하였다. 얻은 결과는 도 1 및 표 1에 제시되어 있다. $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 전해질은 EC:DEC(3:7)에서의 임계 전위가 약 4.32 V이다. 임계 전위란, 순환 전압전류 실험에서 관찰된 0.1 mA cm^{-2} 의 산화 전류 밀도에 상응하는 전위로서 정의된다. 본 실시예에서 사용된 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 과충전 방지 염은 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 의 혼합물로서, 여기서 x는 주로 9이고, 소량으로서 x=6, 7, 8, 10, 11, 및 12이다.

<73> 실시예 3 EC/DEC 중의 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 의 산화/환원

<74> 5 mV/s의 주사 속도로 EC/DEC(3:7) 용액 중의 0.4 M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 용액에서 순환 전압전류 실험을 실시하였다. Pt 원반(면적 = 0.02 cm^2)을 작동 전극으로 사용하였고, Li 박을 반대의 기준 전극으로 사용하였다. 얻은 결과는 도 1에 제시되어 있다. $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 전해질은 EC:DEC(3:7)에서의 임계 전위가 약 4.5 V이다. 실시예 2 및 실시예 3의 데 이타에 근거하여, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 및 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 가 4 볼트 리튬 이온 전지에서 산화환원 운반자로서 적합하다고 예상할 수 있다. 또한, 본 실시예 및 실시예 2에 대한 임계 전위를 비교하면, $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 가 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 보다 임계 전위가 낮으며; 따라서 보레이트 클러스터 상에 플루오르 이온이 적을수록 임계 전위가 낮다는 것이 확인된다. 본 실시예에 사용된 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 과충전 방지 염은 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 의 혼합물로서, 여기서 x는 주로 12이고, 소량으로서 x=10 및 11이다.

<75> 실시예 4 PC/GBL 중의 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 산화/환원

<76> PC:GBL(1:1) 용액 중 0.4 M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 유사하게 순환 전압전류 실험을 실시하였다. $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 임계 전위는 표 1에서 확인되는 바와 같이 EC/DEC에서보다 PC/GBL에서 더 높았다. 본 실시예에서 사용된 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 과충전 방지 염은 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 의 혼합물로서, 여기서 x는 주로 9이고, 소량으로서 x=6, 7, 8, 10, 11, 및 12이다.

<77> 실시예 5 EC/PC 중의 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 산화/환원

<78> EC:PC(1:1) 용액 중 0.4 M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 유사하게 순환 전압전류 실험을 실시하였다. 얻은 결과는 표 1에 요약되어 있다. $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 임계 전위는 실시예 2 및 실시예 4와 비교하여 EC/PC에서 더 높았다. 본 실시예에서 사용된 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 과충전 방지 염은 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 의 혼합물로서, 여기서 x는 주로 9이고, 소량으로서 x=6, 7, 8, 10, 11, 및 12이다.

<79> 실시예 6 EC/DEC/PC 중의 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 산화/환원

<80> EC:DEC:PC(4:5:2) 용액 중 0.4 M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 용액을 사용한 것을 제외하고는 실시예 2와 유사하게 순환 전압전류 실험을 실시하였다. 얻은 결과는 표 1에 요약되어 있다. $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 임계 전위는 실시예 2와 비교하여 EC/DEC/PC에서 더 높았으나, 실시예 4 및 5에서보다는 낮았다. 본 실시예에서 사용된 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 과충전 방지 염은 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{x}\text{H}_{12-x}$ 의 혼합물로서, 여기서 x는 주로 9이고, 소량으로서 x=6, 7, 8, 10, 11, 및 12이다.

<81> 실시예 7 EC/DEC, EC/PC 및 EC/DEC/PC 중의 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 대시간전위차 측정

<82> 상이한 담체, 즉 EC:DEC (3:7), EC:PC (1:1) 및 EC:DEC:PC (4:5:2)에 용해된 0.4 M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 에서 대시간전위차 실험을 실시하였다. 1 mA cm^{-2} 의 일정한 전류 밀도를 실시예 2에 개시된 것과 유사한 전기화학 전지에 인가하였다. 작동 전극의 전위를 시간의 함수로서 기록하고, 상기 언급된 3가지 전해질 용액에 대한 결과는 도 2에 제시되어 있다. 전위는 용매 혼합물에 따라 상이한 값으로 안정화된다. EC:PC 용매 혼합물은 Li/Li^+ 에 대해 4.71 V의 최대 전위를 가지며, EC:DEC 용매 혼합물은 Li/Li^+ 에 대해 4.52 V에서 최저 전위를 갖는다. EC:DEC:PC 용매 혼합물은 Li/Li^+ 에 대해 4.58 V의 전위를 형성하였다. 본 실시예에서 사용된 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 과충전 방지 염은 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{x}\text{H}_{12-x}$ 의 혼합물로서, 여기서 x는 주로 9이고, 소량으로서 x=6, 7, 8, 10, 11, 및 12이다.

<83> 실시예 8 EC/DEC 및 EC/DEC/PC 중의 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 대시간전위차 측정

<84> 상이한 용매, 즉 EC:DEC (3:7) 및 EC:DEC:PC (4:5:2)에 용해된 0.4 M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 에서 대시간전위차 실험을 실시하였다. Li/Li^+ 에 대해 4.3 V의 일정한 전위를 실시예 2에 개시된 바와 유사한 전기화학 전지에 인가하고, 온도를 80°C에서 유지하였다. 전류를 시간의 함수로 기록하였으며, 도 3에 도시하였다. EC:DEC:PC 용매 혼합물과 비교하여 EC:DEC 용매 혼합물에서 더 높은 산화 전류가 관찰되었다. 본 실시예는 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 가, 유전 상수가 더 높은 EC:DEC:PC 용매 혼합물에서 산화되는 것보다 EC:DEC에서 더욱 쉽게 산화된다는 것을 보여준다. 본 실시예에서 사용된 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 과충전 방지 염은 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{x}\text{H}_{12-x}$ 의 혼합물로서, 여기서 x는 주로 9이고, 소량으로서 x=6, 7, 8, 10, 11, 및 12이다.

<85> 실시예 9 순환으로부터 얻은 산화/환원 전위

<86> 상기 실시예들에 제시된 결과를 기초로, 소정의 전해질 용액에 대한 산화/환원 전위를 예측하는 방법을 제공하고자 하였다. 용액 중의 플루오로 도데카보레이트 음이온은, 특정 전하를 포함하여 이후에 산화/환원 과정에서 변하는 구형 셀로서 설계하였다. 용매화 에너지에 대한 단순 Born 등식 (M. Born, Z. Phys., 1920, 1, 45)을 사용하여 용매에서의 변화에 따른 산화/환원 전위 이동에 대한 하기 식을 유도하였다.

$$\delta E(\alpha, \beta) = \frac{e^2 N_{av}}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{k_\beta} - \frac{1}{k_\alpha} \right) \left(\frac{z_2^2}{r_2} - \frac{z_1^2}{r_1} \right) = B \left(\frac{1}{k_\beta} - \frac{1}{k_\alpha} \right) \left(\frac{z_2^2}{r_2} - \frac{z_1^2}{r_1} \right).$$

<87>

<88> 상기 식에서, $\delta E(\alpha, \beta)$ 는 용매 α 로부터 용매 β 로 이동할 때 (상태 1에서 상태 2로 분자 또는 이온을 취하는) 산화/환원 과정의 전위 변화이고; e는 전자 전하량이고, N_{av} 는 아보가드로수이며, ϵ_0 은 자유 공간의 투과율이며, k_y 는 용매 y의 유전 상수이고, z_i 는 상태 i에서 산화/환원 종에서의 (복수의 전하량으로서의) 전하량이며, r_i 는 상태 i에서의 유효 Born 반경이며, B는 수치 7.20 eV-Å 또는 등가의 695 (kJ/mol)Å을 갖는다. 본 명세서에서와 같이, 유효 반경이 이온의 초기 상태 및 최종 상태에서 동일($r_1=r_2$)하다고 가정하는 것이 때로 유용하다. 실시예 2 내지 6에 개시된 바와 같은 각종 담체 중의 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 및 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 에 대해 실험적으로 측정된 임계 전위 데이터를 식에 대입하여 단일 유효 Born 반경($r_1=r_2=2.5\text{ \AA}$)을 측정하였다. 그 결과 얻은 식과 유효 Born 반경을 이용하여 용매 유전 상수 변화에 따른 플루오로 도데카보레이트 음이온의 임계 전위의 편차를 예측하였다. 도 4는 용매 유전 상수의 함수로서의 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 및 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 전해질의 임계 전위를 도시한다. 도 4의 곡선으로부터, 용매 또는 용매 혼합물의 유전 상수가 전해질 용액 중의 과충전 방지 염의 산화 전위에 영향을 주는 것이 확인된다. 따라서, 과충전 방지 염의 산화 전위를 조정하여 전지 설계를 최적화하기 위해 담체의 조성

을 변화시켜 담체의 유전 상수를 조정할 수 있다. 또한, 도 4는 임계 전위가 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{x}\text{H}_{12-x}$ 에서의 x에 따라 달라진다는 것을 보여준다.

<89> 비교예 1: 과충전 방지 첨가제로서의 1,2-디메톡시-4-브로모벤젠에 대한 용매 유전 상수의 영향

<90> 과충전 방지 산화환원 운반자 화합물로서 1,2-디메톡시-4-브로모벤젠의 사용은 US 5,763,119에 개시되어 있다. 0.1 M 4-브로모-1,2-디메톡시벤젠을 EC/DEC (3:7) (유전 상수 = 28) 중 1.0 M LiPF_6 용액 및 PC (유전 상수 ~65) 용액 중 1.0 M LiPF_6 용액에 첨가하였다. 실시예 2 내지 6에 개시된 바와 유사한 전기화학 전지에서 순환전압전류 실험을 실시하였다. 주사 속도는 20 mV/s이었다. EC/DEC 및 PC 함유 용매에서의 산화 임계 전위는 4.18 V였다. 용매 유전 상수는 산화 임계 전위에 영향을 미치지 않았다.

<91> 실시예 10 3:7 EC:DEC 중 0.4 M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 를 함유하는 리튬 이온 전지에서의 과충전

<92> 양극, 음극, 격막 및 전해질로 구성된 동전형 전지 배터리(직경 20 mm, 두께 3.2 mm)를 실온에서 제조하였다. 양극은 알루미늄박 전류 콜렉터 상에 $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (양극 활성 물질) 84 중량%, 카본 블랙(전도제) 4 중량%, SFG-6 흑연(전도제) 4 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드(결합제) 8 중량%로 구성되었다. 음극은 구리박 전류 콜렉터 상에 MAG-10 흑연(애노드 활성 물질) 92 중량%, 폴리비닐리덴 플루오라이드(결합제) 8 중량%로 구성되었다. 격막은 미세다공성 폴리프로필렌 필름인 CelgardTM 3501(셀가드 인코포레이티드에서 입수 가능)였다.

<93> 전해질은 3:7 중량비의 EC:DEC 중 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 0.4 M 용액이었다. 전지를 2 mA(1C-속도)의 일정 전류로 4.1 V 전압으로 충전하고 나서 2 mA(1C-속도)의 전류로 3V로 방전시켰다. 그 다음 2 mA(1C-속도)의 일정 전류로 4.1 V 이상의 전압으로 전지를 과충전하였다. 약 4.5 V에서 전압이 일정하는 유지되는 부분이 관찰되었다. 본 실시예에서 사용된 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 과충전 방지 염은 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{x}\text{H}_{12-x}$ 의 혼합물로서, 여기서 x는 주로 9이고, 소량으로서 x=6, 7, 8, 10, 11, 및 12이다.

<94> 실시예 11 4:5:2 EC:DEC:PC 중 0.4 M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 를 함유하는 리튬 이온 전지에서의 과충전.

<95> 전해질은 유전 상수가 ~40인 4:5:2 중량비의 EC:DEC:PC 중 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 0.4 M 용액으로 구성된 것을 제외하고는, 실시예 10의 절차에 따라 전지를 제조하고 충전하였다. 약 4.6 V에서 전압이 일정하는 유지되는 부분이 관찰되었다. 본 실시예에서 사용된 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 과충전 방지 염은 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{x}\text{H}_{12-x}$ 의 혼합물로서, 여기서 x는 주로 9이고, 소량으로서 x=6, 7, 8, 10, 11, 및 12이다.

<96> 실시예 12 EC:PC 중 0.4 M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 를 함유하는 리튬 이온 전지에서의 과충전.

<97> 전해질은 유전 상수가 ~74인 1:1 중량비의 EC:PC 중 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 0.4 M 용액으로 구성된 것을 제외하고는, 실시예 10의 절차에 따라 전지를 제조하고 충전하였다. 약 4.8 V에서 전압이 일정하는 유지되는 부분이 관찰되었다. 본 실시예에서 사용된 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 과충전 방지 염은 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{x}\text{H}_{12-x}$ 의 혼합물로서, 여기서 x는 주로 9이고, 소량으로서 x=6, 7, 8, 10, 11, 및 12이다.

【표 1】

<98>

상이한 담체내 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 및 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 의 임계 전위				
	EC:DEC (3:7)	EC:DEC:PC (4:5:2)	PC:GBL (1:1)	EC:PC (1:1)
측정된 유전 상수	28	40	54	74
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$	4.35	4.38	4.42	4.54
임계 전위				
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$	4.51	-----	4.66	-----
임계 전위				

<99>

비교예 2

<100> LiPF₆을 사용한 리튬 2차 전지의 과충전 평가

<101> 에틸렌 카보네이트(EC) 및 에틸 메틸 카보네이트의 3:7 중량 혼합물중에 전해질로서 0.4 몰의 리튬 헥사플루오로포스페이트 용액을 갖고, LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 캐소드 대 흑연 애노드를 사용한 4 볼트류 리튬 전지의 순환 특성을 측정하였다. 0.67 mA/cm²의 전류 밀도에서 일정한 전류 충전 및 방전을 사용하여 전지를 3 볼트~5.5 볼트에서 순환시켰다. 이 전지의 설계 전압은 약 4.3 볼트이었다. 이는 보통 과충전 상태가 되기 쉬운 통상적인 리튬 전지이다.

<102> 도 5는 통상 사용되는 전지 전화용 리튬계 전지내 리튬 전해질 염인 리튬 헥사플루오로포스페이트가 과충전 방지를 제공하지 않음을 보여준다. 10 mA의 전류 밀도에서 및 단지 6 순환 후에, 전지 용량이 완전히 떨어져서 전지는 더 이상 충전 또는 방전을 할 수 없게 되었다.

<103> 결과는 또한 연속적으로 과충전될 경우, 전지가 약 50~60 시간 후에 완전히 작동이 멈춤을 보여준다. 리튬 염, 리튬 헥사플루오로포스페이트는 가역적으로 산화가능하지 않으므로, 계속되는 과충전은 캐소드의 파괴로부터 오는 비가역적 용량 손실을 일으킨다.

<104> 실시예 13: 3 중량%의 Li₂B₁₂F₁₂를 포함하는 LiPF₆을 사용한 리튬 2차 전지의 평가

<105> 3 중량%의 Li₂B₁₂F₁₂(평균 10~12의 불소 원자)를 첨가하여 그것이 전지에 약간의 과충전 방지를 제공하는지를 측정한 것 이외에는 비교예 2의 절차를 반복하였다. 총 염에 대해 LiPF₆/EC:EMC(3:7)+3 중량%의 Li₂B₁₂F₁₂ 첨가제를 전해질로서 갖고, LiNi_{0.8}Co_{0.15}Al_{0.05}O₂ 대 흑연을 사용한 전지의 순환 특성을 측정하였다. 0.67 mA/cm²의 전류 밀도에서 일정한 전류 충전(10 mA) 및 방전을 사용하여 전지를 3 볼트~5.5 볼트에서 순환시켰다. 결과는 도 6에 도시한다.

<106> 도 6은 전지가 실패 없이 90 시간 내내 효율적으로 순환되었음을 보여준다. 그러나, 약간의 과충전 방지가 제공되기는 하였으나, 전해질내에 리튬 도데카플루오로보레이트 염이 전지 설계용 완전 가역 산화/환원 운반자를 제공하기에는 불충분하게 존재함을 시사하는 용량의 약간의 감소가 있었다.

<107> 실시예 14: Li₂B₁₂F₁₂를 포함하는 LiPF₆ 염을 사용한 리튬 2차 전지의 염 평가

<108> 1.2 M의 LiPF₆/EC:DEC(1:1) 용액을 상당하는 부피의 0.4 M의 Li₂B₁₂F₁₂/EC:DMC(3:7) 용액과 혼합한 것을 제외하고, 실시예 13의 절차를 반복하였다. 여기서, Li₂B₁₂F₁₂ 첨가제는 전체 염 혼합물의 ~50 중량%에 해당한다. 0.67 mA/cm²의 전류 밀도에서 일정한 전류 충전(10 mA) 및 방전을 사용하여 전지를 3 볼트~5.5 볼트에서 순환시켰다. 결과는 도 7에 도시한다.

<109> 도 7의 결과는, LiPF₆ 전해질중 0.2 M의 Li₂B₁₂F₁₂을 사용할 경우, 과충전 방지 염의 산화로 인해, 전지는 5.5 볼트의 설정 전압으로 과충전될 수 없고, 4.6 볼트 부근에서 평편한 플래토가 관찰됨을 보여준다. 이러한 전지 설계로 인해, LiPF₆ 염을 사용한 리튬 2차 전지내 Li₂B₁₂F₁₂ 염을 사용하면 과충전 방지를 제공되어, 과충전 상태 동안 산화환원 운반자에 영향을 주기 충분한 양으로 존재한다.

<110> 실시예 15

<111> 전해질이 3:7 EC:DMC중 0.4M의 Li₂B₁₂F₁₂로 이루어진 것을 제외하고, 실시예 13의 절차를 반복하였다. 0.67 mA/cm²의 전류 밀도에서 일정한 전류(10 mA) 충전 및 방전을 사용하여 전지를 3 볼트~5.5 볼트에서 순환시켰다. 결과는 도 8에 도시한다.

<112> 도 8의 결과는, 3:7 EC:DMC중 0.4M 의 Li₂B₁₂F₁₂를 사용할 경우, 첨가제의 산화로 인해, 전지는 5.5 볼트의 설정 전압으로 과충전될 수 없고, 4.6 볼트 부근에서 평편한 플래토가 관찰됨을 보여준다. 결과는 유일한 전해질 염으로서 Li₂B₁₂F₁₂는 리튬 이온 전지를 충전 및 방전시키기에 충분함을 보여준다.

<113> 실시예 16: 다양한 리튬계 염의 전압전류 시험

<114> 다양한 리튬 보레이트 클러스터 염들을 전지, 예컨대, 리튬 이온 전지내에서 과충전 방지를 제공하는 적합한 후

보인지를 결정할 목적으로, 이들을 실시예 3의 절차에 따라 시험하였다.

【표 2】

<115>

리튬 전해질의 산화 전위		
화합물	분자량	산화 전위 $E_{1/2}(V)$ 대 Li; (가역성; 있음/없음/측정하지 않음)
$Li_2B_{12}Cl_{12}$	569.5	>5.3(측정하지 않음)
$Li_2B_{12}F_{12}$	371.6	4.9;(있음)
$Li_2B_{12}F_xH_{12-x}$ ($x \geq 10$)	353.6	4.7;(있음)
평균 $x=11$		
$Li_2B_{12}F_xCl_{12-x}$ ($x \geq 10$)	388.1	5.1;(있음)
평균 $x=11$		
$Li_2B_{12}F_xH_{12-x}$ ($x \geq 10$)	~353.6	4.2;(있음)
평균 $x=11$		
5% 함유		
$Li_2B_{12}F_x(OH)_{12-x}$ ($x=10, 11$)		
$B_{12}F_{10}(OH)_2^{2-}$		
$Li_2B_{12}F_5H_7$	248	4.6;(있음)
$Li_2B_{12}F_3H_9$	212	4.5;(없음)
$B_{10}Cl_{10}^{2-}$ *		4.1;(있음)
* $B_{10}Cl_{10}^{2-}$ 는 문현값		

<116>

표 2의 결과는 다수의 리튬 보레이트 클러스터 염이 과충전 첨가제로서 사용하기에 아주 적합함을 보여준다. 염 $Li_2B_{12}F_3H_9$ 를 제외하고는 모두 가역적 산화/환원 특성을 나타내었다. 이 염내 할로겐의 농도가 너무 낮은 것으로 여겨진다. 예컨대, 염 $Li_2B_{12}F_3H_7$ 은 유사한 산화 전위를 보였지만, 더욱 가역적이었다.

<117>

요약하면, 실시예들은 설계 범위가 3~5 볼트류인 전지내 전압에서 가역적으로 산화가능한 과충전 방지 염을 혼입함으로써 전지 및 배터리에 과충전 방지를 부여할 수 있음을 보여준다.

<118>

실시예들은 또한 과충전 방지 염이 충분한 양으로 존재할 경우, 이들은 연속 적 산화환원 운반자로 작용하여 용량 또는 전력 가능출력의 큰 감소 없이 과충전 부하를 제공할 수 있음을 보여준다. 더 소량의 과충전 방지 염도 약간의 과충전 방지를 제공하지만, 전지내에 충분한 농도로 존재하지 않을 경우, 특히 전지가 고전류 밀도로 작동할 경우, 연속적 산화환원 운반자로서 작용할 수 없다. 실시예 2~13은 또한 이를 염들이 비교예 1에 나타낸 기타의 산화환원 운반자 첨가제들과는 달리, 과충전 방지의 전위가 담체의 유전 상수를 기준으로 하여 조정되도록 함을 보여준다.

발명의 효과

<119>

본 발명은 음극, 양극, 및 과충전 방지를 제공하는 염을 포함하는 전해질을 포함하는 전기화학 전지를 제공한다. 따라서, 본 발명은 1차 및 2차 전지, 특히 과충전으로 인해 손상받기 쉬운 전기화학 전지에 유용하다.

도면의 간단한 설명

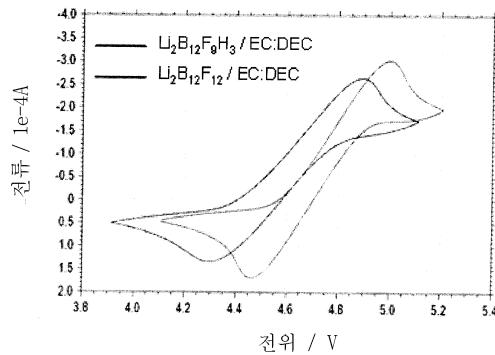
<1>

도 1은 EC:DEC (3:7) 중에서 $Li_2B_{12}F_9H_3$ 및 $Li_2B_{12}F_{12}$ 의 전압전류도이다. 주사 속도는 5 mV/초였다.

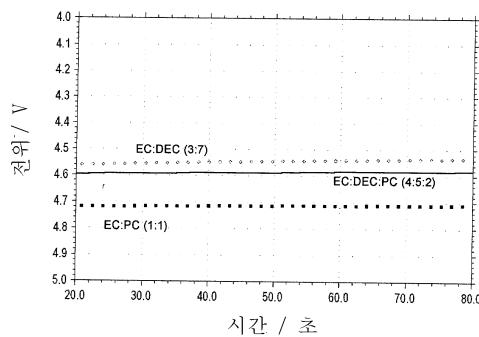
- <2> 도 2는 EC/DEC, EC/PC 및 EC/DEC/PC 중에서 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 에 대한 1 mA cm^{-2} 에서의 대시간전위도이다.
- <3> 도 3은 EC/DEC, EC/PC 및 EC/DEC/PC 중에서 4.3 V 및 80°C에서 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 의 대시간전위도이다.
- <4> 도 4는 $\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}^{2-}$ 의 x 및 유전 상수의 함수로서 전해질 임계 전위를 나타낸다.
- <5> 도 5~도 8은 상이한 전해질 용액을 가진 전지의 과충전 순환 특성 플롯을 나타낸다.

도면

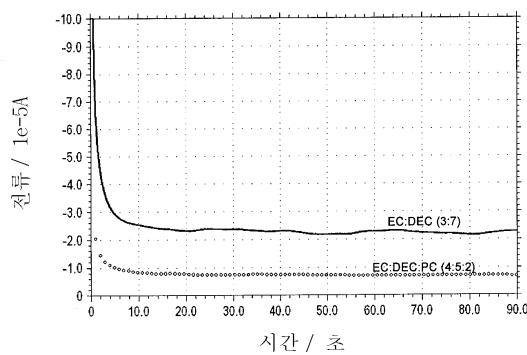
도면1



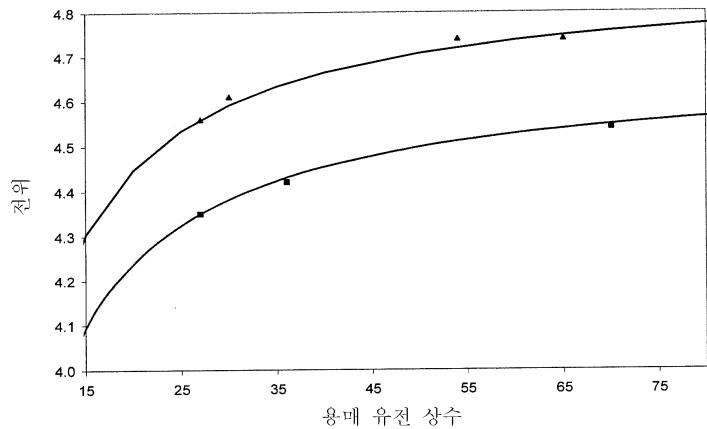
도면2



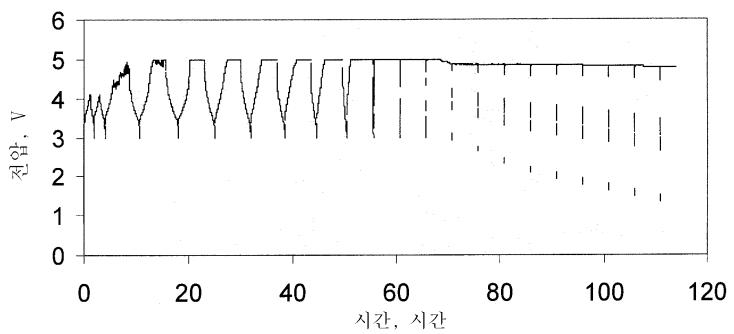
도면3



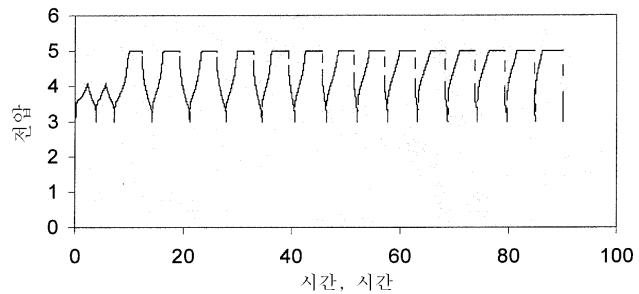
도면4



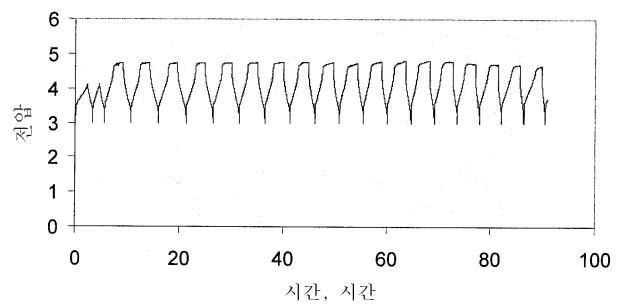
도면5



도면6



도면7



도면8

