



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0093054
(43) 공개일자 2008년10월17일

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01) *H01M 10/38* (2006.01)*H01M 4/02* (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-7019935

(22) 출원일자 2008년08월14일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2008년08월14일

(86) 국제출원번호 PCT/US2007/003174

국제출원일자 2007년02월05일

(87) 국제공개번호 WO 2007/097912

국제공개일자 2007년08월30일

(30) 우선권주장

60/743,314 2006년02월17일 미국(US)

(71) 출원인

쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터

(72) 별명자

왕, 리차드 엘.

캐나다 비3에이치 3제이5 노바 스코티아 할리팩스 코버그 로드 6300

부르메스터, 클라우디아

독일 64287 다클스타트 슈만스트라쎄 9

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

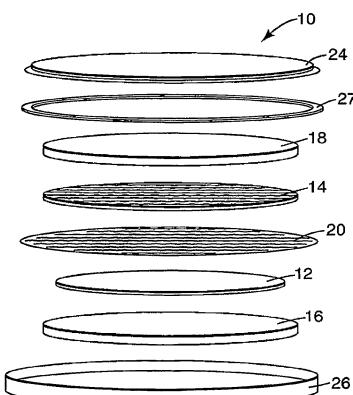
김영, 양영준

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 트라이페닐아민 산화환원 셔틀을 가진 재충전가능한 리튬 이온 전지

(57) 요 약

양극과, 음극과, 전하 전달 매질 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질과, 전해질에 용해되거나 용해가능한 트라이페닐아민 화합물을 포함하는 재충전가능한 리튬 이온 전지가 제공된다. 트라이페닐아민 화합물은 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 크며, 사이클링가능한 화학적 산화환원 셔틀로서의 역할을 하여 전지 과충전 방지를 제공한다. 재충전가능한 리튬 이온 전지를 제조하는 방법도 제공된다.

대 표 도 - 도1

(72) 발명자

라마나, 윌리엄 엠.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오
피스 박스 33427쓰리엠 센터

단, 제프리 알.

캐나다 비3에이치 3제이5 노바 스코티아 할리팩스
코버그 로드 6300

모슈르차크, 리

캐나다 비3에이치 3제이5 노바 스코티아 할리팩스
코버그 로드 6300

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 재충전되는 전위를 갖는 양극;
- (b) 음극;
- (c) 전하 전달 매질(charge carrying medium) 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질; 및
- (d) 불소-함유 또는 염소-함유 트라이페닐아민 화합물 또는 분자량이 500 초과인 트라이페닐아민 화합물을 포함하는 사이클링가능한 화학적 산화환원 셔틀 - 여기서, 상기 화학적 셔틀은 전해질에 용해되거나 용해가능하고, 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큼 -
을 포함하는 재충전가능한 리튬 이온 전지.

청구항 2

제1항에 있어서, 트라이페닐아민 화합물이 하나 이상의 할로겐 또는 트라이할로알킬 치환기로 치환되는 전지.

청구항 3

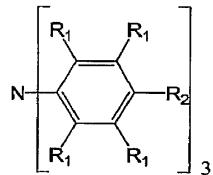
제2항에 있어서, 하나 이상의 할로겐기가 플루오로, 클로로 및 브로모로부터 선택되는 전지.

청구항 4

제3항에 있어서, 각각의 폐닐 고리가 같은 수의 동일한 할로겐으로 치환되는 전지.

청구항 5

제1항에 있어서, 사이클링가능한 화학적 산화환원 셔틀이 하기 화학식을 갖는 전지:



(여기서, 각 R₁은 독립적으로 H, F, Cl, Br 또는 할로알킬이며, 각 R₂는 독립적으로 H, F, Cl, Br, 알킬 또는 할로알킬임).

청구항 6

제5항에 있어서, R₁ 또는 R₂는 하나 이상의 F, Br, 트라이플루오로알킬, 또는 트라이브로모알킬 기를 포함하는 전지.

청구항 7

제1항에 있어서, 트라이페닐아민 화합물은 트리스(4-플루오로페닐)아민, 트리스(4-트라이플루오로메틸페닐)아민, 트리스(2,4,6-트라이플루오로페닐)아민, 트리스(4-메틸-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)아민, 트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)아민, 트리스(2,3,4,5,6-펜타플루오로페닐)아민, 트리스(4-트라이플루오로메틸-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)아민, 트리스(2,6-다이플루오로-4-브로모페닐)아민, 트리스(2,4,6-트라이브로모페닐)아민, 트리스(2,4,6-트라이클로로페닐)아민 또는 그 혼합물을 포함하는 전지.

청구항 8

제1항에 있어서, 트라이페닐아민 화합물은 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 약 0.1 V 내지 약 2.0 V 더 큰 전지.

청구항 9

제1항에 있어서, 트라이페닐아민 화합물은 트라이페닐아민 화합물을 산화시키기에 충분한 충전 전압에서 그리고 각 사이클 동안 전지 용량의 100%와 등가인 과충전 전하 흐름에서 적어도 25 충전-방전 사이클 후에 과충전 방지를 제공하는 전지.

청구항 10

제1항에 있어서, 트라이페닐아민 화합물은 에틸 라디칼에 대한 계산된 결합 에너지인 E_b (ER)가 1.8 eV 이하인 전지.

청구항 11

(a) 재충전되는 전위를 갖는 양극과;

(b) 흑연성 탄소, 리튬 금속, 또는 리튬 합금 화합물을 포함하는 음극과;

(c)(i) 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트, 에틸메틸 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 비닐에틸렌 카르보네이트, 또는 그 조합을 포함하는 전하 전달 매질;

(ii) LiPF_6 , 리튬 비스(옥살라토)보레이트, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$, $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$, $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$, 또는 그 조합을 포함하는 리튬염; 및

(iii) 트라이페닐아민 화합물을 포함하는 사이클링가능한 화학적 산화환원 셔틀을 포함하는 전하 전달 전해질을 포함하며,

여기서, 양극은 LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, LiMn_2O_4 , LiMnPO_4 , Li_xMnO_2 (여기서, x는 약 0.3 내지 약 0.4임), MnO_2 , LiVOPO_4 , $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$, LiV_3O_8 , 또는 $\text{LiVO}(\text{PO}_4)\text{F}$ 를 포함하고,

상기 화학적 셔틀은 전해질에 용해되거나 용해가능하며 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큰, 재충전 가능한 리튬 이온 전지.

청구항 12

(a) 재충전되는 전위를 갖는 양극;

(b) 음극;

(c) 전하 전달 매질 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질; 및

(d) 불소-함유 또는 염소-함유 트라이페닐아민 화합물 또는 분자량이 500 초과인 트라이페닐아민 화합물을 포함하는 사이클링가능한 화학적 산화환원 셔틀 - 여기서, 상기 화학적 셔틀은 전해질에 용해되거나 용해가능하고, 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큼 -

을 임의의 순서로 조립하는 단계 및 이들을 적합한 케이스에 봉입하는 단계를 포함하는, 제1항 내지 제10항 중 어느 한 항의 재충전가능한 리튬-이온 밀봉 전지를 제조하는 방법.

명세서

기술분야

<1>

본 발명은 재충전가능한 리튬 이온 전지에서의 과충전 방지에 관한 것이다.

배경기술

<2>

재충전가능한 리튬 이온 전지는, 적당하게 설계되고 구성될 때, 탁월한 충전-방전 사이클 수명을 나타내며, 메모리 효과(memory effect)를 거의 나타내지 않거나 전혀 나타내지 않고, 높은 비에너지 및 체적 에너지 (specific and volumetric energy)를 나타낼 수 있다. 그러나, 리튬 이온 전지는 사이클 수명의 열화 없이 제조자가 권고하는 충전 전위 한계보다 큰 전위로의 재충전을 허용할 수 없는 것, 권고된 충전 전위 한계보다 큰 전위로 재충전되는 전지에 있어서의 과열, 화재 또는 폭발의 위험, 및 소비자 응용에 있어서의 전기적 및 기계

적 오용에 대하여 충분한 허용 오차(tolerance)를 갖는 대형 전지의 제조의 어려움을 포함한 몇몇 결점을 갖는다. 단일 리튬 이온 전지 및 연결된(예를 들어, 직렬 연결된) 리튬 이온 전지는 전형적으로 충전 제어용 전자기기를 포함하여 개개의 전지가 권고된 충전 전위 한계를 초과하지 못하도록 한다. 이 회로에 의해 비용 및 복잡성이 부가되며, 저가의 대량 판매용 전기 및 전자 장치, 예를 들어 회중 전등, 음악 플레이어 등에서의 리튬 이온 전지 및 배터리의 사용이 방해되었다. 대신, 이를 저가의 장치는 전형적으로 알칼리 전지와 같은 재충전이 가능하지 않은 배터리에 의해 전력을 받는다.

<3> 발명의 개요

<4> 재충전 가능한 리튬-이온 전지에 과충전 방지를 부여하기 위해 다양한 화학적 부분(chemical moiety)이 제안되어 왔다. "산화환원 셔틀(redox shuttles)" 또는 "셔틀"로 표기되는 화학적 부분들은 일단 충전 전위가 원하는 값에 도달하면 음극과 양극 사이에서 전하를 반복적으로 수송할 수 있는 산화가능하고 환원가능한 전하 수송 화학종을 제공할 수 있다. 대조적으로, 1회 또는 제한된 횟수의 전지 과충전 방지를 제공하는 퓨즈(fuse) 또는 분로(shunt)로서 기능하는 재료가 또한 제안되었다.

<5> 본 발명은 일 태양에서 (a) 재충전되는 전위를 갖는 양극; (b) 음극; (c) 전하 전달 매질(charge carrying medium) 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질; 및 (d) 불소-함유 또는 염소-함유 트라이페닐아민 화합물 또는 분자량이 500 초파인 트라이페닐아민 화합물을 포함하는 사이클링가능(cyclable) 화학적 산화환원 셔틀을 포함하는 재충전 가능한 리튬 이온 전지를 제공하며, 여기서 상기 화학적 셔틀은 전해질에 용해되거나 용해가능하고 양극의 재충전되는 전위보다 큰 산화 전위를 갖는다.

<6> 본 발명은 다른 태양에서 (a) 재충전되는 전위를 갖는 양극과; (b) 흑연성 탄소, 리튬 금속 또는 리튬 합금 화합물을 포함하는 음극과; (c) (i) 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트, 에틸메틸 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 비닐에틸렌 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트 또는 그 조합을 포함하는 전하 전달 매질; (ii) LiPF₆, 리튬 비스(옥살라토)보레이트, LiN(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiC(SO₂CF₃)₃, 또는 그 조합을 포함하는 리튬염; 및 (iii) 트라이페닐아민 화합물을 포함하는 사이클링가능한 화학적 산화환원 셔틀을 포함하는 전하 전달 전해질을 포함하는 재충전 가능한 리튬 이온 전지를 제공하며, 여기서 양극은 LiFePO₄, Li₂FeSiO₄, LiMn₂O₄, LiMnPO₄, Li_xMnO₂(여기서, x는 약 0.3 내지 약 0.4 임), MnO₂, LiVOPO₄, Li₃V₂(PO₄)₃, LiV₃O₈, 또는 LiVO(PO₄)F를 포함하고; 화학적 셔틀은 전해질에 용해되거나 용해가능하며 양극의 재충전되는 전위보다 큰 산화 전위를 갖는다.

<7> 다른 태양에서, 본 발명은 (a) 재충전되는 전위를 갖는 양극; (b) 음극; (c) 전하 전달 매질 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질; 및 (d) 불소-함유 트라이페닐아민 화합물 또는 분자량이 500 초파인 트라이페닐아민 화합물을 포함하는 사이클링가능한 화학적 산화환원 셔틀을 임의의 순서로 조립하는 단계와, 이것을 적합한 케이스에 봉입하는 단계를 포함하는, 재충전 가능한 리튬 이온 밀봉 전지를 제조하는 방법을 제공하며, 여기서 화학적 셔틀은 전해질에 용해되거나 용해가능하고 양극의 재충전되는 전위보다 큰 산화 전위를 가지며 양극의 재충전되는 전위보다 큰 산화 전위를 갖는다.

<8> 또 다른 태양에서, 본 발명은 과충전으로 인한 전지 손상을 화학적으로 제한하면서 리튬 이온 전지를 재충전하는 방법을 제공하며, 이 방법은 전하 전달 전해질을 포함하는 재충전 가능한 리튬 이온 전지의 양극 및 음극을 가로질러 충전 전류를 공급하는 단계를 포함한다. 전하 전달 전해질은 전하 전달 매질과, 리튬염과, 전해질에 용해되는 하나 이상의 트라이페닐아민 화합물 또는 그 혼합물을 포함하는 사이클링가능한 화학적 산화환원 셔틀을 포함하며, 여기서 전해질은 양극의 재충전되는 전위보다 큰 산화 전위를 갖는다.

<9> 본 발명의 이들 및 기타 태양은 하기의 상세한 설명으로부터 자명해질 것이다. 그러나, 어떠한 경우에도 상기의 개요는 청구된 기술적 요지를 한정하는 것으로 해석되어서는 아니되며, 그 기술적 요지는 절차를 수행하는 동안 보정될 수도 있는 첨부된 청구의 범위에 의해서만 한정된다.

발명의 상세한 설명

<11> "양극"이라는 문구는 통상적인 환경 하에서 그리고 전지가 완전히 충전될 때 최고 전위를 갖는 재충전 가능한 리튬 이온 전지의 한 쌍의 전극 중 하나를 말한다. 이 용어는 그러한 전극이 (예를 들어, 전지 과방전으로 인하여) 일시적으로 다른 전극(음극)의 전위보다 낮은 전위로 되거나 그러한 전위를 나타낼지라도 모든 전지 작동 조건 하에서 동일한 물리적 전극을 지칭하는 것으로 유지된다.

- <12> "음극"이라는 문구는 통상적인 환경 하에서 그리고 전지가 완전히 충전될 때 최저 전위를 갖는 재충전가능한 리튬 이온 전지의 한 쌍의 전극 중 하나를 말한다. 본 명세서에서 이 용어는 그러한 전극이 (예를 들어, 전지 과방전으로 인하여) 일시적으로 다른 전극(양극)의 전위보다 큰 전위로 되거나 그러한 전위를 나타낼지라도 모든 전지 작동 조건 하에서 동일한 물리적 전극을 지칭한다.
- <13> "화학적 산화환원 셔틀"이라는 문구는 리튬 이온 전지의 충전 동안 양극에서 산화되게 되고, 음극으로 이동하고, 음극에서 환원되게 되어 비산화된 (또는 덜 산화된) 셔틀 화학종을 재형성하고, 양극으로 다시 이동하는 전기화학적으로 가역적인 부분을 말한다.
- <14> 양극과 관련하여 사용될 때, "재충전되는 전위"라는 문구는 양극, 리튬 금속 음극 및 화학적 산화환원 셔틀을 포함하지 않는 전해질을 포함하는 전지를 구성하고, 충전/방전 사이클링 시험을 수행하고, 제1 충전 사이클 동안, 이용가능한 재충전 전지 용량의 적어도 90%에 상응하는 리튬 수준으로 양극이 탈리튬화되게 되는 전위를 관찰함으로써 Li/Li^+ 와 관련하여 측정되는 값 E_{cp} (볼트 단위)를 말한다. 몇몇 양극 (예를 들어, LiFePO_4)에 있어서, 이 리튬 수준은 대략적으로 (예를 들어, Li_0FePO_4 로의) 완전한 탈리튬화 (예를 들어, Li_0FePO_4 로의 탈리튬화에 상응할 수도 있다. 다른 양극 (예를 들어, 리튬 함유 충상 구조를 갖는 몇몇 전극)에 있어서, 이 리튬 수준은 부분적 탈리튬화에 상응할 수도 있다.
- <15> 화학적 산화환원 셔틀과 관련하여 사용될 때 "사이클링가능한"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 방지를 제공하는 물질을 말한다.
- <16> "상"이라는 용어는 액체 시스템에 존재하거나 액체 시스템에서 형성될 수 있는 균질한 액체 부분을 말한다. "상들"이라는 용어는 하나 초과의 상이 비균질 액체 시스템에 존재하는 것을 말한다. 화학적 산화환원 셔틀과 전해질의 혼합물과 관련하여 사용될 때, "용해되는" 및 "용해가능한"이라는 용어는, 전해질에 존재하거나 전해질에 첨가될 때, 선택된 양극, 음극 및 전해질을 포함하는 리튬 이온 전지를 20시간 이하의 시간 내에 완전히 충전하기에 충분한 충전 전류 속도에서 과충전 방지를 제공하기에 충분한 양으로 이동성 전하 전달 부분을 포함하는 용액을 형성하거나 형성할 셔틀을 말한다.
- <17> 화학적 산화환원 셔틀과 관련하여 사용될 때, "산화 전위"라는 용어는 E_{cv} 값 (볼트 단위)을 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 전압에 대한 전류 흐름을 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 측정함으로써 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 구성하고, 충전/방전 사이클링 시험을 수행하고, 충전 시퀀스 (sequence) 동안 셔틀의 산화 및 환원을 나타내는 전압 평탄역이 생기는 전위를 관찰함으로써 (" E_{obs} " 값을 제공하도록) 근접하게 개산할 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) 03과 같은 모델링 소프트웨어를 사용하여 (" E_{calc} " 값을 제공하도록) 근사치를 구하여, 모델의 이온화 전위를 측정되는 화합물의 산화 및 환원 전위와 리튬 이온 전지 거동에 대하여 상관시킴으로써 (예를 들어, E_{cv} 가 공지되지 않은 화합물에 대하여) 산화 전위를 예측할 수도 있다.
- <18> 본 발명자들은 폴리아닐린이 리튬 이온 배터리의 양극에서 이용되어 왔으며, 방향족 화합물을 비롯한 질소-함유 유기 화합물들이 반복되는 사이클링시에 충전/방전 용량 손실을 감소시키기 위하여 몇몇 유형의 리튬 이온 배터리의 전해질에 첨가되어 왔음을 주목하였다. 그러나, 이들 화합물은 과방전으로부터 전지를 보호하기 위하여 다른 전해질 첨가제와 조합되거나 특정 전극을 포함하는 전지에서만 작용한다. 본 발명자들은 반복되는 충전/방전 사이클 동안 향상된 안전성 및 전지 성능을 제공하는 재료를 발견하였다.
- <19> 다양한 양극이 개시된 리튬 이온 전지에 이용될 수도 있다. 몇몇 양극은 광범위한 트라이페닐아민 화합물과 함께 사용될 수도 있으며, 반면에 재충전 전위가 상대적으로 높은 다른 양극 재료는 단지 산화 전위가 적합하게 더 높은 보다 좁은 범위의 트라이페닐아민 화합물과 함께 사용가능할 수 있다. 대표적인 양극 및 그의 대략적

인 재충전 전위는 LiCoO_2 (Li/Li^+ 에 대하여 4.4V), 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), LiVPO_4 (Li/Li^+ 에 대하여 4.15 V), LiVPO_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} (3.0 V vs. Li/Li^+ 에 대하여 3.0 V), 및 그 조합을 포함한다. 다른 유용한 양극은 미국 특허 제5,858,324호, 미국 특허 제5,900,385호, 및 미국 특허 제6,964,828호에 개시된 것과 같은 리튬 혼합 금속 산화물 전극을 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 포함가능해지도록 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. 예를 들어, 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 Li/Li^+ 에 대하여 산화 전위가 약 3.6 내지 약 4.0 V인 본 발명의 트라이페닐아민 화합물과 함께 사용될 때 바람직한 성능 특성을 갖는 전지를 제공할 수 있다. LiMn_2O_4 , LiMnPO_4 , LiVPO_4 , 및 $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 으로 만들어진 전극은 Li/Li^+ 에 대하여 산화 전위가 약 4.3 내지 약 4.6 V인 트라이페닐아민 화합물과 함께 사용될 때 바람직한 성능 특성을 갖는 전지를 제공할 수 있다. 양극은 당업자에게 친숙한 첨가제, 예를 들어 카본 블랙 및 편상 흑연 등을 포함할 수도 있다. 당업자에 의해 인식되는 바와 같이, 양극은 포일, 플레이트, 로드(rod), 페이스트를 비롯한 임의의 편리한 형태이거나, 전도성 집전체 또는 기타 적합한 지지체 상에 양극 재료의 코팅을 형성함으로써 제조되는 복합재로서 존재할 수도 있다.

<20>

다양한 음극이 개시된 리튬 이온 전지에 이용될 수도 있다. 대표적인 음극은 흑연성 탄소, 예를 들어 결정면들 (002) 상의 이격치, 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; $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$; 미국 특허 제6,203,944호 (터너 (Turner), '944) 및 국제특허 공개 WO 00103444호 (터너 PCT), 미국 가특허 출원 제60/702,361호, 미국 가특허 출원 제60/702,241호, 및 미국 가특허 출원 제60/702,244호(모두 오브로박(Obrovac) 등); 미국 가특허 출원 제60/743,075호 (레(Le))에 기재된 리튬 합금 화합물; Sn-Co-기재의 나노구조 음극 (예를 들어, 소니 코포레이션 (Sony Corp.)으로부터의 넥세라이언(NEXELION™) 하이브리드 리튬 이온 배터리에서의 음극); 및 그 조합을 포함한다. 리튬 합금 화합물은 리튬과, Ag, Au, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, C, Si, Sb, 및 Bi 와 같은 활성 금속과의 조합을 포함한다. 이들은 리튬 및 활성 금속과 다른 불활성 재료의 비결정성 혼합물 또는 혼합물 조합을 포함할 수 있으며 이들은 하나보다 많은 상을 가질 수 있다. 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 당업자에게 친숙한 첨가제, 예를 들어 전도성 희석제 및 결합제를 포함할 수도 있다. 당업자에 의해 인식되는 바와 같이, 음극은 포일, 플레이트, 로드, 페이스트를 비롯한 임의의 편리한 형태이거나, 전도성 집전체 또는 기타 적합한 지지체 상에 음극 재료의 코팅을 형성함으로써 제조되는 복합재로서 존재할 수도 있다.

<21>

전해질은 양극과 음극 사이에 전하 전달 경로를 제공하며, 적어도 전하 전달 매질 및 리튬염을 처음에 포함한다. 전해질은 당업자에게 친숙한 다른 첨가제를 포함할 수도 있다. 당업자에 의해 인식되는 바와 같이, 전해질은 액체 및 젤을 비롯한 임의의 편리한 형태일 수도 있다.

<22>

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 80°C에 걸쳐 결빙 또는 비 등 없이 사용될 수 있으며, 전지 전극 및 셔틀이 작동하는 전기화학적 범위(electrochemical window)에서 안정하다. 대표적인 전하 전달 매질은 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트, 에틸메틸 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트, 비닐에틸렌 카르보네이트, 플루오로프로필렌 카르보네이트, γ-부티로락톤, 메틸 다이플루오로아세테이트, 에틸 다이플루오로아세테이트, 다이메톡시에탄, 다이글라임 (비스(2-메톡시에틸) 에테르) 및 그 조합을 포함한다.

<23> 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(SO₂CF₃)₂, LiN(SO₂C₂F₅)₂, LiAsF₆, LiC(SO₂CF₃)₃ 및 그 조합을 포함한다.

<24> 또한 편리하게는, 전해질은 용해된 화학적 산화환원 셔틀을 포함한다. 일단 전지가 사용되면 용해된 화학적 산화환원 셔틀을 전해질이 포함하도록, 전해질은 또한 용해된 화학적 산화환원 셔틀을 포함함이 없이 조제되고, 양극 또는 음극이 전지 조립 후 또는 제1 충전-방전 사이클 동안 전해질 내로 용해될 수 있는 용해가능한 화학적 산화환원 셔틀을 포함하는 전지 내로 포함될 수 있다.

<25> 다양한 비치환 또는 치환 트라이페닐아민 화합물이 개시된 리튬 이온 전지에 이용될 수도 있다. 셔틀 화합물의 산화 전위보다 높게 전지를 충전시키려고 시도할 때, 산화된 셔틀 분자는 음극에 인가되는 충전 전류에 상응하는 전하량을 전달하고, 그에 따라 전지 과충전을 방지한다. 특히 바람직한 셔틀 물질은 충분히 사이클링가능하여서, 각각의 사이클을 동안 이 물질을 산화시키기에 충분한 충전 전압에서 그리고 100%의 전지 용량에 대하여 등가인 과충전 전하 흐름에서 적어도 10, 적어도 15, 적어도 25, 적어도 40, 적어도 50, 또는 그보다 훨씬 많은 사이클의 과충전 방지를 제공한다. 트라이페닐아민 화합물은 양극과 상이하며, 양극 재충전 전위와 상이한 그리고 그보다 더 높은 (즉, 보다 양의) 산화 전위를 갖는다. 트라이페닐아민 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 방출(outgassing)이 일어날 수도 있는 전위보다 낮다. 전형적인 리튬 이온 전지 구성에 대한 일반적인 수치상의 지침으로서, 트라이페닐아민 화합물은 예를 들어 양극 재충전 전위보다 약 0.1 V 내지 약 2.0 V 더 큰 산화 전위, 양극 재충전 전위보다 약 0.2 내지 약 1.0 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, LiCoO₂ 양극은 Li/Li⁺에 대하여 약 4.4 V의 재충전 전위를 갖는다. 그러한 전극에서 사용하기 위한 예시적 트라이페닐아민 화합물은 Li/Li⁺에 대하여 약 4.6 내지 약 5.4 V의 산화 전위를 가져야 한다. LiFePO₄ 양극은 재충전 전위가 Li/Li⁺에 대하여 약 3.45 V이며, 그러한 전극에서 사용하기 위한 예시적 트라이페닐아민 화합물은 바람직하게는 Li/Li⁺에 대하여 산화 전위가 약 3.6 내지 약 4.5 V이다. Li₂FeSiO₄ 양극은 Li/Li⁺에 대하여 재충전 전위가 대략 2.8 V이며, 그러한 전극에서 사용하기 위한 예시적 트라이페닐아민 화합물은 바람직하게는 Li/Li⁺에 대하여 산화 전위가 약 3.0 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 전극에서 사용하기 위한 예시적 트라이페닐아민 화합물은 바람직하게는 Li/Li⁺에 대하여 산화 전위가 약 3.7 내지 약 4.4 V이다.

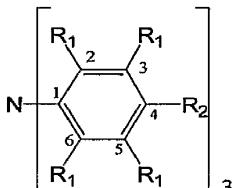
<26> 본 발명의 트라이페닐아민 화합물은 치환되거나 비치환될 수 있다. 본 발명의 치환된 트라이페닐아민 화합물은 방향족 고리중 적어도 하나에서 적어도 하나의 할로, 할로알킬, 알킬, 알콕시, 또는 다이알킬아미도 치환기를 포함할 수 있다. 할로 치환기는 플루오로, 브로모, 또는 클로로일 수 있다. 각 방향족 고리는 같은 수의 동일한 할로겐으로 치환될 수 있다. 할로알킬 치환기는 1 내지 4개의 탄소 원자를 가질 수 있으며 할로겐으로 고도로 치환된다. 고도로 치환된다는 것은 각 알킬기의 이용가능한 수소 원자 중 50%보다 많은 수소 원자가 할로겐으로 치환될 수 있음을 의미한다. 본 발명에서 유용한 할로알킬치환기의 예는 퍼할로알킬기(예를 들어, 트라이할로메틸, 펜타할로에틸, 헵타할로프로필 등) 및 고도로 할로겐화된 알킬 치환기(예를 들어, 다이할로메틸, 트라이할로에틸, 펜타할로프로필 등)를 포함한다. 알킬 치환기는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, sec-부틸, 아이소부틸, 및 tert-부틸 기를 포함할 수 있다. 알콕시 치환기는 메톡시, 에톡시, n-프로록시, 아이소프로록시, n-부톡시, sec-부톡시, 아이소부톡시, 및 tert-부톡시 기를 포함할 수 있다. 다이알킬아미도 치환기는 Me₂N- 및 Et₂N- 기를 포함할 수 있다. 트라이페닐아민 화합물의 방향족 고리는 1 내지 5개의

할로 또는 할로알킬 치환기로 독립적으로 치환될 수 있다. 당해 치환기는 각 고리에서 동일한 할로 또는 할로알킬 치환기 또는 상이한 할로 또는 할로알킬 치환기의 혼합물일 수 있다. 게다가 모든 치환기는 하나 또는 두 개의 고리 상에 있을 수 있고 다른 고리(들)는 치환되지 않은채 남아 있다. 트라이페닐아민 화합물의 세 개의 방향족 고리의 임의의 위치에서의 할로 또는 할로알킬의 치환의 임의의 조합이 가능하다. 임의의 두 개의 방향족 고리는 단일 결합, 산소 원자, 알킬렌기, 또는 알케닐렌기를 통해 함께 연결될 수 있다.

<27>

트라이페닐아민 화합물은 하기 화학식 I을 이용하여 설명될 수 있다:

화학식 I



<28>

<29> 화학식 I에서, 각 R_1 은 독립적으로 H, F, Cl, Br, 할로알킬, 알킬, 알콕시, 또는 다이알킬아미도일 수 있다. R_2 는 독립적으로 H, F, Cl, Br, 알킬, 또는 할로알킬일 수 있다. R_2 가 알킬일 때, 알킬기는 1 내지 4개의 탄소원자를 가질 수 있다. 보다 구체적으로 R_2 는 메틸, 에틸, 프로필, 아이소프로필, 부틸, 아이소부틸, 또는 tert-부틸일 수 있다. R_1 또는 R_2 기 중 적어도 하나가 H가 아닌 화학식 I의 트라이페닐아민은 치환된 트라이페닐아민으로 간주된다. 할로알킬기는 예를 들어, 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 함유할 수 있으며, 퍼할로알킬기를 포함할 수 있다. 방향족 고리에서의 치환은 2, 4, 및/또는 6 위치에 있을 수 있으며 하나의 고리에, 두 개의 고리에, 또는 세 개의 고리 모두에 있을 수 있다. 예를 들어, R_1 및 R_2 는 F 또는 하나 이상의 트라이플루오로알킬기일 수 있다. 다른 예에서, R_1 또는 R_2 는 Br 또는 하나 이상의 트라이브로모알킬기일 수 있다. 이들은 하나의 고리, 두 개의 고리 또는 심지어 세 개의 고리 모두의 2, 4, 또는 6-위치에 있고 다른 모든 R_1 또는 R_2 기는 H를 보유할 수 있다. 또는 하나의 고리는 하나, 두 개 또는 세 개의 F 또는 트라이플루오로알킬기를 함유하고 다른 두 개의 고리는 H만을 함유할 수 있다. 혼합된 할로 또는 할로알킬 치환기를 가진 트라이페닐아민이 또한 본 발명의 일부일 수 있다. H, F, Cl, Br, 할로알킬, 알킬, 알콕시, 또는 다이알킬아미도의 모든 다른 조합이 각 방향족 고리에서 가능하지만, 합성의 용이성은 필요한 방향족 출발 물질의 이용가능성에 의존할 수도 있다. 제한하고자 하는 것은 아니지만, 존재할 때, 알킬, 알콕시, 및 다이알킬아미도 치환기는 일반적으로 방향족 고리의 4-위치에 있다.

<30>

트라이페닐아민 화합물 중 몇몇은 구매가능하다. 다른 것들은 이전에 개시된 합성 경로에 의해 입수가능할 수도 있다. 본 발명에서 유용한 트라이아릴아민 화합물은 예를 들어, 아닐린 또는 다이페닐아민 유도체를 1 또는 2당량의 할로벤젠 화합물과 울만(Ullmann) 커플링시켜 제조될 수 있다(예를 들어, 문헌[Walter, J. Am. Chem. Soc., Vol. 77, 5999 (1955)] 및 문헌[Schmidt, et al., Chem. Berichte, Vol. 113, 577 (1980)] 참고). 헥사플루오로벤젠 및 아닐린 친핵체를 포함하는 친핵 치환 반응에 의해서도 본 발명에 유용한 트라이페닐아민이 생성되었다(문헌[Burdon, et al., J. Chem. Soc., 5017 (1964)] 참고). 다른 트라이페닐아민은 헥사메틸다이실라잔으로 폴리플루오로방향족 화합물을 아민화시킴으로써 입수가능할 수도 있다(문헌[Miller, et al., J. Fluorine Chem., Vol 75, 169 (1975)] 참고). 또 다른 트라이페닐아민은 트라이페닐아민의 할로겐화에 의해 제조될 수 있다(예를 들어, 문헌[Dapperheld, et al., Chem. Berichte, Vol. 124, 2557 (1991)] 참고).

<31>

표 II에는 많은 트라이페닐아민 화합물을 그들의 산화 전위, 환원 전위, 에틸 라디칼, ER과의 모델 반응에서 산화된 셔틀 분자의 에틸 라디칼 결합 에너지, $E_b(ER)$, 및 분자량과 함께 열거되어 있다. 산화 전위(볼트 단위)는 실험적으로 결정하거나($E_{obs}(V)$) 또는 문헌[Wang and Dahn, J. Electrochem. Soc., Vol. 153 (2), A445, 2006]의 공개된 방법을 이용하여 가우시안 03 소프트웨어(미국 코네티컷주 월링포드 소재의 가우시안, 인크.로부터 입수가능함)를 이용하여 계산하였다($E_{calc}(V)$). 환원 전위 $E_{red, calc}(V)$ 또한 동일한 방식으로 계산하였다.

<32>

결합 에너지인 $E_b(ER)$ 는 전기화학 전지에서의 셔틀 분자의 안정성에 관련되는 산화된 셔틀 분자의 상대적 반응성을 개선하도록 정해졌다. 표 I 및 II에 기재된 것과 같은 중성 셔틀 분자인 S의 경우, 그의 산화된 형태인 S^+

는 보다 큰 반응성을 가지며, 전기화학 전지에서의 셔틀의 안정성을 결정한다. 산화된 셔틀 분자인 S^+ 의 에틸라디칼(ER)과의 모델 반응의 에너지론:



<34> 은 베케(Becke)의 3 파라미터 하이브리드 함수(문헌[A. D. Becke, J. Chem. Phys., Vol. 98, 5648 (1993)] 참고) 및 전자 상관에 대한 리-양-파르(Lee-Yang-Parr) 함수(문헌[C. Lee, et al., Phys. Rev. B., Vol 37, 785 (1988)]참고)에 기초한 가우시안 03 컴퓨터 패키지를 이용하여 계산한다. 이용된 기본 세트는 전자 구조 이론에서 잘 알려진 6-31G(d, p)였다. 모델 반응의 생성물 $ER-S^+$ 의 총 전자 에너지인 $E_{el}(ER-S^+)$ 은 산화된 셔틀 분자의 상이한 원자들과의 결합부를 형성하는 ER에 대응하는 많은 국소 최소값(local minima)을 가질 수 있다. 산화된 셔틀 분자와 ER 사이의 가장 강한 상호작용은 총 전자 에너지가 그의 전체 최소값(global minimum)인 $\min\{E_{el}(ER-S^+)\}$ 에 도달하는 생성물 구성에 해당한다. 본 명세서에서 S^+ 와 ER의 결합 에너지 $E_b(ER)$ 는 하기로 정의된다:

$$<35> \quad E_b(ER) = E_{el}(S^+) + E_{el}(ER) - \min\{E_{el}(ER-S^+)\}. \quad (2)$$

<36> ER과 S^+ 둘 모두 개방 전자 구조를 가진 라디칼이기 때문에, 이들은 이들이 서로 근접할 때, 폐쇄된 $ER-S^+$ 구조를 형성할 때 결합해야 한다. 따라서, 조합된 시스템인 $ER-S^+$ 의 총 전자 에너지인 $\min\{E_{el}(ER-S^+)\}$ 는, 식 (2)에서 첫 번째 및 두 번째 항목의 합인 $E_{el}(S^+) + E_{el}(ER)$ 과 동일한, 분리된 라디칼 ER 및 S^+ 의 총 에너지보다 낮아야 한다. 이것은 식 (2)에 의해 정의된 결합 에너지가 양임을 의미한다. $E_b(ER)$ 가 커질수록, 전기화학 전지에서 산화된 셔틀 분자는 반응성이 더 높아지게 되고 상기 분자는 덜 안정해질 것이다.

<37> 많은 산화된 셔틀 분자의 (ER)과의 계산된 결합 에너지인 $E_b(ER)$ 를 음극으로서 흑연 또는 $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ 를 그리고 양극 물질로서 $LiFePO_4$ 를 사용하여 동전형 전지 실험에서 측정된 셔틀 분자 안정성과 비교하였다. 사이클링 안정성과, 실험 방법에 대한 상세 사항은 문헌[Buhrmester, et al., J. Electrochem. Soc., Vol 152, A290, 2005]에 개시된다. 여기에서, 셔틀의 안정성은 셔틀 작용이 중단되기 전에 셔틀에 의해 지속되는 100% 과충전 사이클의 수로 취해진다.

<38> 표 I에서, 19가지의 선택된 모델 셔틀 분자가 그들의 계산된 $E_b(ER)$, 그들의 측정된 안정성, 및 그들의 Li/Li^+ 에 대한 측정된 산화 전위(E)와 함께 열거된다. 여러 셔틀 분자에 있어서, 1, 2 및 3 전자 산화에 명백하게 상응하는 2 또는 3 산화 전위를 측정하였으며 이들 모두가 표 I에 열거되어 있다.

표 I

모델 셔틀 물질 및 특성

번호	화학적 산화환원 셔틀	구조	$E_b(ER)$ (eV)	지속된 사이클	E (V)
1	2,5-다이tert-부틸-1,4-다이메톡시벤젠		1.44	>300	3.92
2	3-클로로-10-에틸페노티아진 (3-클로로EPT)		1.66	>100	3.53
3	10-메틸-페노티아진		1.731	>100	3.47
4	3-클로로-10-시아노에틸페노티아진		1.732	1	3.71 4.42
5	헥사메틸-벤젠		1.91	7	4.2
6	2-브로모-4-플루오로-아니솔		1.94	1	4.7
7	1,4-다이메톡시벤젠		1.94	1	3.9 4.1
8	4-플루오로-1,2-다이메톡시벤젠		1.95	18	4.1
9	2,4,6-트라이-브로모-아니솔		1.95	1	4.9
10	티안트レン		1.95	2	4.0
11	1,3,5-tert-부틸-2-메톡시-벤젠		2.02	3	4.4
12	4-브로모-아니솔		2.11	1	4.4
13	9-메틸카르바졸		2.15	1	3.78 4.06 4.47
14	10-에틸페노티아진-5,5-다이옥사이드 (a)		2.26	5	4.18
15	아니솔		2.39	33	4.2

<39>

번호	화학적 산화환원 셔틀	구조	$E_b(ER)$ (eV)	지속된 사이클	E (V)
16	벤젠		2.79	2	4.8
17	10-에틸-3-니트로페노티아진-5-옥사이드 (b)		2.92	1	4.21 4.42 4.56
18	2,2,6,6-테트라메틸-사이클로헥사논		3.04	2	4.75
19	페리딘-N-옥사이드		3.69	1	4.30

(a) 계산된 셔틀은 10-에틸페노티아진-5,5-다이옥사이드임;

(b) 계산된 셔틀은 10-에틸페노티아진-5-옥사이드임.

<40>

각각의 산화된 모델 셔틀 분자와 에틸 라디칼인 ER 사이의 계산된 결합 에너지인 $E_b(ER)$ 가 표 I에 예시되어 있다. 결합 에너지인 $E_b(ER)$ 는 전기화학 전지에서 셔틀 분자의 안정성을 개선하기 위해 이용될 수 있으며; $E_b(E_R)$ 가 커질수록, 상기 분자는 전기화학 전지에서 덜 안정하게 될 것이다. 표 I의 데이터는, 최상의 셔틀이 약

1.8 eV 미만의 E_b (ER)를 가짐을 시사하고 있다.

<42>

트라이페닐아민 화합물의 산화 및 환원 전위는 양극 또는 음극에서 화학적 산화환원 셔틀로서의 그들의 유용성의 범위를 결정한다. 이전에 논의된 바와 같이, 화학적 셔틀의 산화 전위가 양극의 재충전 전위보다 약간 더 높은 것이 중요하다. 화학적 셔틀의 환원 전위는 중성 셔틀이 정상적인 전지 사이클링 또는 과충전 조건 하에서 환원되지 않는 것을 보장하기 위해 가장 많이 리튬화된 상태의 음극의 화학 전위(즉, 음극의 재충전 전위)보다 낮아야 한다. 많은 트라이페닐아민 화합물의 계산된 E_b (ER) 값이 산화환원 전위와 함께 표 II에 보고되어 있다. 낮은 E_b (ER) 값(약 1.8 eV 미만)은, 상기에 논의된 바와 같이 이들 분자가 아마도 그들의 산화 형태에서 안정성을 가지며 그들의 산화 및 환원 전위와 양립가능한 전극을 갖는 리튬 배터리에서 잠재적으로 유용한 화학적 산화환원 셔틀이어야 함을 시사하고 있다.

표 II

셔틀 화합물, 산화환원 전위, 및 에틸 라디칼 결합 에너지

번호	화학식	MW	화학명	E_{calc} (V)	E_{obs} (V)	$E_{\text{red, calc}}$ (V)	E_b (ER) (eV)
1	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$	245	트라이페닐아민	3.48	3.67		1.46
2	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_3$	299	트리스(4-플루오로페닐)아민	3.56		-0.04	
3	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{Br})_3$	482	트리스(4-브로모페닐)아민	3.73	3.86	0.01	1.34
4	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_3$	449	트리스(4-트라이플루오로메틸페닐)아민	3.99		0.14	1.42
5	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5\text{FBrF})_3$	590	트리스(2,6-다이플루오로-4-브로모페닐)아민	4.25		0.13	1.43
6	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3)_3$	407	트리스(2,4,6-트라이플루오로페닐)아민	4.31		-0.16	1.14
7	$\text{N}(\text{C}_6\text{F}_4\text{CH}_3)_3$	503	트리스(4-메틸-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)아민	4.51		0.16	1.44
8	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3)_3$	956	트리스(2,4,6-트라이브로모페닐)아민	4.53		0.48	1.59
9	$\text{N}(\text{C}_6\text{H}_2\text{Cl}_3)_3$	555	트리스(2,4,6-트라이클로로페닐)아민	4.54		0.25	1.22
10	$\text{N}(\text{C}_6\text{F}_4\text{H})_3$	461	트리스(2,3,5,6-테트라플루오로페닐)아민	4.71		0.39	1.87
11	$\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$	515	트리스(2,3,4,5,6-페타플루오로페닐)아민	4.74		0.44	1.58
12	$\text{N}(\text{C}_6\text{F}_4\text{CF}_3)_3$	665	트리스(4-트라이플루오로메틸-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)아민	5.29		1.06	1.83

<43>

<44> 다른 예시적 트라이페닐아민 화합물은 트리스(2,4-다이플루오로페닐)아민, (비스(4-플루오로페닐)2,4-다이플루오로페닐)아민, (비스(2,4다이플루오로페닐)4-플루오로페닐)아민, 트리스(2,4-다이클로로페닐)아민, (비스(4-다이클로로페닐)4-클로로페닐)아민, 트리스(2,4-다이브로모페닐)아민, (비스(4-브로모페닐)2,4-다이브로모페닐)아민, (비스(2,4-다이브로모페닐)4-브로모페닐)아민, 트리스(4-메톡시-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)아민, 트리스(4-다이메틸아미도-2,3,5,6-테트라플루오로페닐)아민 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

<45>

Li / Li^+ 에 대하여 상이한 전기화학 전위를 갖는 두 가지 이상의 셔틀 물질의 혼합물이 또한 이용될 수도 있다. 예를 들어, 3.7 V에서 작동하는 제1 셔틀 물질과 3.9 V에서 작동하는 제2 셔틀 물질은 둘 모두 단일 전지에서 이용될 수 있다. 많은 충전/방전 사이클 후 제1 셔틀 물질이 분해되어 그 유효성을 상실할 경우, (제1 셔틀 물질이 작동하는 동안 그 사이에 산화되지 않은) 제2 셔틀 물질이 (더 높은 E_{cv} 에도 불구하고) 과충전 손상에 대한 안전성의 추가적인 여유(margin)를 이어 받아 제공할 수 있다.

- <46> 셔틀 물질은 또한 미국 특허 출원 공개 제2005/0221168-A1호에 또한 개시된 바와 같이, 직렬 연결된 전지의 배터리 또는 전지에 과방전 보호를 제공할 수 있다.
- <47> 트라이페닐아민 화합물은 의도하는 충전 속도에서 과충전 방지를 제공하기에 충분한 양으로 전해질에 용해되어거나 용해가능할 수 있다. 문헌[Richardson, et al., J. Electrochem. Soc. Vol. 143, 3992 (1996)]에 따르면, 단일 이온화 셔틀을 위한 최대 셔틀 전류는 하기에 의해 주어진다:
- $$I_{\max} = F A D C/d, \quad (3)$$
- <48>
- <49> 여기서, F는 패러데이 상수(Faraday's number)이며, A는 전극 면적이고, D는 셔틀 화학종의 유효 확산 상수(셔틀의 산화 형태 및 환원 형태 둘 모두를 고려함)이며, C는 셔틀 화학종의 총 농도이고, d는 전극들 사이의 거리이다. 큰 셔틀 전류를 얻기 위하여, 전해질은 셔틀에 큰 확산 상수 D를 부여해야 하며 높은 셔틀 농도 C를 지지해야 한다. 따라서, 전해질은 바람직하게는 처음에 또는 최후에 충분한 용해된 양의 적절히 이동성인 트라이페닐아민 화합물을 함유한다. 셔틀 확산 상수 D는 일반적으로 전해질 용액 점도가 감소됨에 따라 증가할 것이다. 전해질 중 트라이페닐아민 화합물의 예시적 농도는 약 0.05 M 내지 용해도 한계, 0.1 M 초과 내지 용해도 한계, 약 0.2 M 내지 용해도 한계 또는 약 0.3 M 내지 용해도 한계이다. 몇몇 예에서, 트라이페닐아민 화합물 농도는 전해질에 적합한 공용매를 혼입함으로써 증가될 수 있다. 예시적 공용매는 아세토니트릴, 벤젠, 에테르(예를 들어, 다이메톡시에탄), 에스테르(예를 들어, 에틸 아세테이트 또는 메틸 아세테이트), 락톤(예를 들어, 감마-부티로락톤), 피리딘, 테트라하이드로푸란, 톨루엔 및 그 조합을 포함한다.
- <50> 개시된 리튬 이온 전지는, 양극과 음극 사이에 위치하며 전하 전달 화학종(산화 또는 환원된 셔틀 화합물 포함)이 통과할 수 있는 다공성 전지 분리판(cell separator)을 포함할 수 있다. 적합한 분리판은 당업자에게 친숙할 것이다. 개시된 전지는, 당업자에게 친숙한 바와 같이 적합한 케이스에, 예를 들어, 동전형 전지에서와 같이 정합 원통형 금속 쉘에, 긴 원통형 AAA, AA, C, 또는 D 전지 케이싱에, 또는 교체가능한 배터리 팩에 밀봉될 수 있다. 개시된 전지는 휴대용 컴퓨터, 태블릿 디스플레이(tablet display), 개인용 정보 단말기(personal digital assistant), 휴대폰, 전동 장치(motorized device)(예를 들어, 개인용 또는 가정용 전기 기구 및 차량), 기기, 조명 장치(예를 들어, 회중 전등), 및 가열 장치를 비롯한 다양한 장치에 이용될 수 있다. 개시된 전지는 지금까지는 알칼리 전지와 같은 재충전이 불가능한 배터리에 의해 일반적으로 동력을 받았던 회중전 등, 라디오, MP3 및 CD 플레이어 등과 같은 저가의 대량 판매용 전기 및 전자 장치에서 특히 유용할 수 있다. 재충전가능한 리튬 이온 전지의 구성 및 사용에 대한 추가의 상세 사항은 당업자에게 친숙할 것이다.
- <51> 본 발명은 하기의 비제한적인 예시적 실시예에서 추가로 예시되며, 여기서 모든 부와 백분율은 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.
- ### 실시예
- <52> 실시예 1 및 2
- <53> 하기 절차를 이용하여 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ (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)로 음극을 제조하였다. 100부의 음극 활성 물질(즉, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$), 5부의 키나르(KYNAR) 301P 폴리비닐리덴 플루오라이드(미국 펜실베니아주 필라델피아 소재의 아토피나 케미칼스(Atofina Chemicals)로부터 입수) 및 5부의 수퍼(SUPER) S™ 카본 블랙(Carbon Black)(벨기에 테르트레 소재의 엠엠엠카본(MMM Carbon)으로부터 입수)을 N-메틸파롤리디논과 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 지르코아(ZIRCOA) 6.35 mm 직경 산화지르코늄 밴드형 위성 구형 매질(zirconium oxide banded satellite spherical media)(미국 오하이오주 솔론 소재의 지르코아, 인크.(Zircoa, Inc.)로부터 입수)의 구체를 함유한 폴리에틸렌 병에서 완전히 혼합한 후, 슬러리를 구리 포일 집전체 상에 박막으로 코팅시켰다. 생성된 코팅된 전극 포일을 90°C에서 하룻밤 공기중에서 건조시켰다. 정밀 편치를 이용하여 1.3 cm 직경의 개별 전극 디스크를 전극 포일로부터 절단하였다. 활성 물질로서 LiFePO_4 (캐나다 퀘벡주 스테-포이 소재의 포스텍 리튬(Phostech Lithium)으로부터 입수)를 이용하고 집전체로서 알루미늄 포일을 이용하여 동일한 방식으로 양극을 제조하였다.
- <54> 1:2:1:2의 PC/DMC/ED/DEC의 부피비의 프로필렌 카르보네이트("PC"), 다이메틸 카르보네이트("DMC"), 에틸렌 카르보네이트("EC") 및 다이에틸 카르보네이트("DEC")의 전하 전달 매질에 표 III(하기)에 표시된 적절한 양의 리튬염을 용해시켜 정확한 농도의 염을 가진 전해질 용액을 형성시킴으로써 전해질을 제조하였다. 이어서 표 III

에 나타낸 표시된 화학적 산화환원 셔틀의 양을 전해질 용액에 첨가하여 원하는 농도에 도달하였다. 트라이페닐아민 셔틀 물질은 시그마-알드리치 컴퍼니(Sigma-Aldrich Co.) (미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 입수하였다. 리튬 비스(옥살로)보레이트("LiBOB")는 독일 트로이스도르프 소재의 케메탈 그룹 오브 다이나미트 노벨 아게(Chemetall Group of Dynamit Nobel AG)로부터 입수하였으며, LiPF₆은 일본 소재의 스텔라 케미파 코포레이션(Stella Chemifa Corp.)으로부터 입수하였다.

<55> 동전형 시험 전지는 문헌[A. M. Wilson and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 142, 326-332 (1995)]에 개시된 대로 2325 동전형 전지 하드웨어(미국 캘리포니아주 산타 아나 소재의 카가 유에스에이, 인크.(Kaga USA, Inc.)로부터 입수)를 이용하여 제조하였다. 2325 동전형 전지(10)의 개략적인 분해 사시도가 도 1에 도시되어 있다. 스테인레스강 캡(24) 및 내산화성 케이스(26)가 전지를 봉입하였고, 각각 음단자 및 양단자로서 역할하였다. 음극(14)은 상기에 설명된 바와 같이 구리 포일 집전체(18) 상에 코팅된 Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄로부터 형성하였다. 양극(12)은 상기에 설명된 바와 같이 알루미늄 포일 집전체(16) 상에 코팅된 LiFePO₄로부터 형성하였다. 분리판(20)은 25 마이크로미터 두께를 갖는 셀가드(CELGARD™) No. 2500 미세다공성 물질(미국 노스캐롤라이나주 샬로트 소재의 셀가드, 엘엘씨(Celgard, LLC)로부터 입수)로부터 형성하였으며, 화학적 산화환원 셔틀 물질을 함유한 전해질로 습윤시켰다. 몇몇 전지(하기에 나타냄)의 경우, 전지는 연속적으로 놓여진 두 개의 분리판을 이용하여 제조하였다. 개스킷(27)은 시일(seal)을 제공하였으며 두 단자를 분리시켰다. 전지를 크림핑 폐쇄시킨 때 단단히 압착된 적층체가 형성되었다.

<56> 조립된 전지를 이-원/몰리 에너지 캐나다(E-One/Moli Energy Canada)에 의해 제조된 컴퓨터 제어식 충전-방전 시험 유닛을 이용하여 "C/20" (20시간 충전 및 20시간 방전), "C/10" (10시간 충전 및 10시간 방전), 및 "C/5" (5시간 충전 및 5시간 방전) 충전 방전 속도를 이용하여 30°에서 사이클링하였다. 음극 (Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄)은 비용량이 약 140 mAh/g이었다. 충전 및 뒤이은 과충전 동안에 양극은 리튬이 고갈되는(그리고 따라서 E_{cv}에 도달하여 이를 지남) 반면에 음극은 Li/Li⁺에 대하여 1.55 V의 평탄역 전위에 남아 있는 것을 보장하기 위하여, 음극 용량을 양극 용량의 약 130%가 되도록 선택하였다. 140 mA/g 비전류는 그러한 전극을 포함한 완전히 충전된 전지를 한 시간 내에 방전시킬 수 있으며, 그러한 전지에 대해 "1C" 충전 방전 속도를 나타낼 것이다. 이들 전지를 1.0 또는 1.3 V까지 방전시켰으며, 고정된 용량까지 충전시키거나 3.40 V의 상한 컷오프(upper cutoff)에 도달할 때까지 충전시켰다. Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄는 Li / Li⁺에 대하여 1.55 V 근처의 재충전 전위를 갖기 때문에, 1.0, 1.3 및 2.65 V의 전지 전위는 Li / Li⁺에 대하여 약 2.55, 2.85, 및 4.95 V의 전위에 상응한다.

실시예 3 및 4

<58> 트라이페닐아민 대신 0.05 M 트리스(4-브로모페닐)아민을 이용한 것을 제외하고는, 실시예 1 및 2에서와 같이 전지와 전해질을 구성, 시험 및 조제하였다. 전지를 C/10 및 C/5로 사이클링하였다.

<59> 실시예 1-4에 있어서의 셔틀 시험 전지 사이클링 결과가 하기 표 III에 예시되어 있다.

표 III

동전형 전지 재료 및 사이클링 성능

실시예	셔틀	셔틀 농도	전해질 염 농도	충전/방전 속도	사이클
1	트라이페닐아민	0.7 M	0.5M LiBOB	C/20	7
2	트라이페닐아민	0.7 M	0.5M LiBOB	C/10	5
3	트리스(4-브로모페닐)아민	0.05 M	0.5M LiBOB	C/10	41
4	트리스(4-브로모페닐)아민	0.05 M	0.5M LiPF ₆	C/5	25

<60>

<61> 표 III의 결과는 선택된 트라이페닐아민 화합물이 여러 충전 및 방전 속도에서 재충전가능한 리튬 이온 전지에서 과충전 및 과방전 보호를 제공함을 보여준다. 각 실시예에서, 과충전 및 과방전 보호는 별도의 제어 전자 기기를 필요로 하지 않고 얻어졌다.

<62>

본 발명의 많은 실시 형태가 설명되었다. 본 발명의 구조 및 기능의 상세 사항과 함께 상기 설명 및 실시예에서 개시된 본 발명의 많은 특징 및 이점에서도, 개시 내용은 단지 예시적이라는 것이 이해될 것이다. 첨부된 청구의 범위를 표현하는 용어의 의미와 그들 구성 및 방법의 등가물에 의해 지시되는 전체 범위까지 본 발명의 원리 내에서 상세 사항에 변경이 이루어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

<10>

도 1은 전기화학 전지의 개략적인 분해 사시도.

도면

도면1

