



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년08월23일
(11) 등록번호 10-1299760
(24) 등록일자 2013년08월19일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01M 10/05 (2010.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2007-7026662</p> <p>(22) 출원일자(국제) 2006년05월15일
심사청구일자 2011년05월04일</p> <p>(85) 번역문제출일자 2007년11월16일</p> <p>(65) 공개번호 10-2008-0007610</p> <p>(43) 공개일자 2008년01월22일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2006/018655</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2006/124738
국제공개일자 2006년11월23일</p> <p>(30) 우선권주장
11/130,850 2005년05월17일 미국(US)</p> <p>(56) 선행기술조사문헌
US04869977 A*
US20040029017 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌</p> | <p>(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박
스 33427 쓰리엠 센터</p> <p>(72) 발명자
단, 제프리, 알.
캐나다 비3에이치 3제이5 노바 스코티아 할리팩스
사우스스트리트 6299
부르메스터, 클라우디아
독일 테-60487 프랑크푸르트 트라케너 스트라쎄 3
(뒷면에 계속)</p> <p>(74) 대리인
김영, 양영준</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 3 항

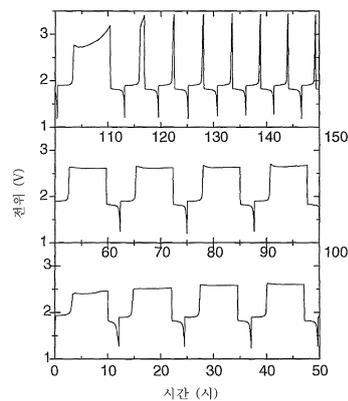
심사관 : 서상혁

(54) 발명의 명칭 재충전가능한 리튬 이온 전지용 치환 폐노티아진 산화환원서들

(57) 요약

재충전가능한 리튬 이온 전지는 양극과, 음극과, 전하 전달 매질 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질과, 전해질에 용해되거나 용해가능한 N-치환 또는 C-치환 폐노티아진 화합물을 포함한다. 치환 폐노티아진 화합물은 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 크며, 재생성의 화학적 산화환원 서들로서의 역할을 하여 전지에 과충전 보호를 제공한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

왕, 리차드, 엘.

캐나다 비3에이치 3제이5 노바 스코티아 할리팩스
코버그 로드6300 서 제임스 던 빌딩

라만나, 윌리엄, 엠.

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

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 재충전되는 전위를 갖는 양극;
- (b) 음극;
- (c) 전하 전달 매질 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질; 및
- (d) 10-메틸-페노티아진, 10-에틸-페노티아진, 3-클로로-10-에틸-페노티아진, 10-이소프로필-페노티아진, 2-퍼플루오로메틸-페노티아진, 10-아세틸-페노티아진, 2-시아노-10-퍼플루오로메틸설포닐-페노티아진, 2-메톡시-10-퍼플루오로메틸설포닐-페노티아진, 2-퍼플루오로메틸-10-퍼플루오로메틸설포닐-페노티아진, 10-퍼플루오로메틸-페노티아진, 10-퍼플루오로메틸설포닐-페노티아진, 10-(1,1,1,2,3,3)-헥사플루오로프로필-페노티아진 또는 이들의 혼합물을 포함하는 재생성의 화학적 산화환원 서틀

을 포함하고,

재충전되는 전위는, 제1 충전 사이클 동안, 이용가능한 재충전 전지 용량의 적어도 90%에 상응하는 리튬 수준으로 양극에서 리튬이 제거되는 전위인, 재충전가능한 리튬 이온 전지.

청구항 2

- (a) 재충전되는 전위를 가지며, LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, Li_xMnO_2 (여기서, x는 0.3 내지 0.4임) 또는 MnO_2 를 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) LiPF_6 , 리튬 비스(옥살라토)보레이트 또는 이들의 조합을 포함하는 리튬염, 및

- (iii) 전해질에 용해된 10-메틸-페노티아진, 10-에틸-페노티아진, 3-클로로-10-에틸-페노티아진 또는 10-아세틸-페노티아진 또는 이들의 혼합물을 포함하고 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큰 재생성의 화학적 산화환원 서틀

을 포함하는 전하 전달 전해질

을 포함하고, 재충전되는 전위는, 제1 충전 사이클 동안, 이용가능한 재충전 전지 용량의 적어도 90%에 상응하는 리튬 수준으로 양극에서 리튬이 제거되는 전위인, 재충전가능한 리튬 이온 전지.

청구항 3

전하 전달 매질, 리튬염, 및 10-메틸-페노티아진, 10-에틸-페노티아진, 3-클로로-10-에틸-페노티아진, 10-이소프로필-페노티아진, 2-퍼플루오로메틸-페노티아진, 10-아세틸-페노티아진, 2-시아노-10-퍼플루오로메틸설포닐-페노티아진, 2-메톡시-10-퍼플루오로메틸설포닐-페노티아진, 2-퍼플루오로메틸-10-퍼플루오로메틸설포닐-페노티아진, 10-퍼플루오로메틸-페노티아진, 10-퍼플루오로메틸설포닐-페노티아진, 10-(1,1,1,2,3,3)-헥사플루오로프로필-페노티아진 또는 이들의 혼합물을 포함하는 재생성의 화학적 산화환원 서틀을 포함하는 전하 전달 전해질을 포함하는 재충전가능한 리튬 이온 전지의 양극 및 음극에 걸쳐 충전 전류를 공급하는 단계를 포함하고, 재충전되는 전위는, 제1 충전 사이클 동안, 이용가능한 재충전 전지 용량의 적어도 90%에 상응하는 리튬 수준으로 양극에서 리튬이 제거되는 전위인, 과충전으로 인한 전지 손상을 화학적으로 제한하면서 리튬 이온 전지를 재충전하는 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

청구항 20

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 재충전가능한 리튬 이온 전지에서 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 전형적으로알칼리 전지와 같은 재충전이 가능하지 않은 배터리에 의해 동력을 받는다.

[0003] 다양한 화학적 부분이 재충전가능한 리튬 이온 전지에 과충전 보호를 제공하도록 제안되었다. "산화환원 서틀" 또는 "서틀"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] 페노티아진 화합물이 리튬 이온 전지에서 다양한 목적으로 사용되어 왔다. 그러한 사용을 포함하는 참고 문헌은 미국 특허 제4,869,977호 (코놀리(Connolly) 등) 및 미국 특허 제5,976,731호 (네고로(Negoro) 등)와, 일본 공개 특허 제5-295058호 (유아사 코포레이션(Yuasa Corp.)), 일본 공개 특허 제2001-15156호 (소니 코포레이션(Sony Corp.), '156) 및 일본 공개 특허 제2001-23687호 (소니 코포레이션, '687)를 포함한다.

발명의 개요

[0006] 일 태양에서, 본 발명은

[0007] (a) 재충전되는 전위를 갖는 양극;

[0008] (b) 음극;

[0009] (c) 전하 전달 매질 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질; 및

[0010] (d) 전해질에 용해되거나 용해가능한 N-치환 또는 C-치환 페노티아진 화합물을 포함하고, 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큰 재생성의 화학적 산화환원 서틀을 포함하는 재충전가능한 리튬 이온 전지를 제공한다.

[0011] 다른 태양에서, 본 발명은 재충전가능한 리튬 이온 밀봉 전지의 제조 방법을 제공하는데, 이 방법은

[0012] (a) 재충전되는 전위를 갖는 양극;

[0013] (b) 음극;

[0014] (c) 전하 전달 매질 및 리튬염을 포함하는 전하 전달 전해질; 및

[0015] (d) 전해질에 용해되거나 용해가능한 N-치환 또는 C-치환 페노티아진 화합물을 포함하고, 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큰 재생성의 화학적 산화환원 서틀을 임의의 순서로 조립하는 단계와, 이들을 적합한 케이스에 봉입하는 단계를 포함한다.

[0016] 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 N-치환 또는 C-치환 페노티아진 화합물을 포함하고 산화 전위가 양극의 재충전되는 전위보다 큰 재생성의 화학적 산화환원 서틀을 포함한다.

[0017] 본 발명의 이들 및 기타 태양은 하기의 상세한 설명으로부터 자명해질 것이다. 그러나, 어떠한 경우에도 상기

개요는 특허 청구된 기술적 요지를 한정하는 것으로 파악되어서는 아니되며, 보호 대상은 특허 절차의 수행 동안 보정될 수 있는 첨부된 청구의 범위에 의해서만 한정된다.

발명의 상세한 설명

- [0030] "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.
- [0031] "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 큰 전위로 되거나 그러한 전위를 나타내는 경우에도 모든 전지 작동 조건 하에서 동일한 물리적 전극을 계속하여 지칭한다.
- [0032] "화학적 산화환원 서플"이라는 용어는 리튬 이온 전지의 충전 동안 양극에서 산화되게 되고, 음극으로 이동하고, 음극에서 환원되게 되어 비산화된 (또는 덜 산화된) 서플 화학종을 재형성하고, 양극으로 다시 이동하는 전기화학적으로 가역성인 부분을 말한다.
- [0033] 양극과 관련하여 사용될 때, "재충전되는 전위"라는 용어는 양극, 리튬 금속 음극 및 전해질을 포함하지만 화학적 산화환원 서플은 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, 충전된 리튬 함유 구조를 갖는 몇몇 전극)에 있어서, 이 리튬 수준은 부분적 리튬 제거에 상응할 수도 있다.
- [0034] 화학적 산화환원 서플과 관련하여 사용될 때 "재생성"이라는 용어는 물질을 (예를 들어, 중성 형태로부터 양이온 형태로, 또는 덜 산화된 상태에서부터 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.
- [0035] "상"이라는 용어는 액체 시스템에 존재하거나 액체 시스템에서 형성될 수 있는 균질한 액체 부분을 말한다. "상들"이라는 용어는 하나 초과 상이 이종성 액체 시스템에 존재하는 것을 말한다. 화학적 산화환원 서플과 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 서플을 말한다.
- [0036] 화학적 산화환원 서플과 관련하여 사용될 때, "산화 전위"라는 용어는 E_{cv} 값을 말한다. 이 서플을 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. 서플 산화 전위는 이 서플을 포함하는 전지를 제작하고, 충전/방전 사이클링 시험을 수행하고, 충전 절차 동안 서플의 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. 서플 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 예측할 수도 있다.

- [0037] 다양한 양극이 개시된 리튬 이온 전지에 이용될 수도 있다. 몇몇 양극은 광범위한 페노티아진 화합물이 사용될 수도 있으며, 반면에 재충전 전위가 상대적으로 높은 다른 양극 재료는 산화 전위가 적합하게 더 높은 보다 좁은 범위의 페노티아진 화합물만 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), $\text{Li}_2 \text{FeS}_2$ (3.0 V vs.), $\text{Li}_2 \text{FeSiO}_4$ (Li/Li^+ 에 대하여 2.9 V), $\text{LiMn}_2 \text{O}_4$ (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), $\text{LiV}_3 \text{O}_3$ (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), $\text{V}_2 \text{O}_5$ (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 에프앤씨 코포레이션(FMC Corp.)으로부터의 렉트로(LECTRO)TM 맥스(MAX) 안정화 리튬 금속 분말)이 형성된 그대로 양극에 포함될 수도 있다. 추출성 리튬(extractible 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 페노티아진 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 복합체로서 존재할 수도 있다.
- [0038] 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; $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$; 발명의 명칭이 "리튬 배터리를 위한 전극(ELECTRODE FOR A LITHIUM BATTERY)"인 미국 특허 제6,203,944호 (터너(Turner), '944) 및 발명의 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 코포레이션으로부터의 넥셀라이언(NEXELION)TM 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 복합체로서 존재할 수도 있다.
- [0039] 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.
- [0040] 다양한 전하 전달 매질이 전해질에 이용될 수도 있다. 예시적인 매질로는 적당량의 전하가 양극으로부터 음극으로 수송될 수 있도록 충분한 양의 리튬염 및 화학적 산화환원 서플을 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 비등 없이 사용될 수 있으며, 전극 및 서플이 작동하는 전기화학적 범위(electrochemical window)에서 안정하다. 대표적인 전하 전달 매질은 에틸렌 카르보네이트, 프로필렌 카르보네이트, 다이메틸 카르보네이트, 다이에틸 카르보네이트, 에틸-메틸 카르보네이트, 부틸렌 카르보네이트, 비닐렌 카르보네이트, 플루오로에틸렌 카르보네이트, 플루오로프로필렌 카르보네이트, γ -부티로락톤, 메틸 다이플루오로아세테이트, 에틸 다이플루오로아세테이트

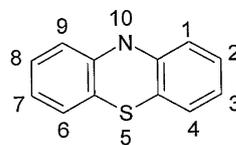
트, 다이메톡시에탄, 다이글라임 (비스(2-메톡시에틸) 에테르) 및 그 조합을 포함한다.

[0041] 다양한 리튬염이 전해질에서 이용될 수도 있다. 예시적 리튬염은 선택된 전하 전달 매질에서 안정하고 용해성이며, 선택된 리튬 이온 전지에서 잘 작동하고, LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , 리튬 비스(옥살라토)보레이트("LiBOB"), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 및 그 조합을 포함한다.

[0042] 또한 편리하게는, 전해질은 용해된 화학적 산화환원 서들을 포함한다. 그러나, 일단 전지가 사용되면 용해된 화학적 산화환원 서들을 전해질이 포함하도록, 전해질은 원할 경우 용해된 화학적 산화환원 서들을 포함함이 없이 조제되고, 양극 또는 음극이 전지 조립 후 또는 제1 충전-방전 사이클 동안 전해질 내로 용해될 수 있는 용해가능한 화학적 산화환원 서들을 포함하는 전지 내로 포함될 수도 있다.

[0043] 다양한 N-치환 및 C-치환 페노티아진 산화환원 서들 화합물 (때로, 이하에서 "치환 페노티아진 화합물"로 지칭됨)이 개시된 리튬 이온 전지에 이용될 수도 있다. 서들 화합물의 산화 전위보다 높게 전지를 충전시키려고 시도할 때, 산화된 서들 분자는 음극에 인가된 충전 전류에 상응하는 전하량을 전달하고, 따라서 전지 과충전을 방지한다. 특히 바람직한 서들 물질은 충분히 재생성이어서, 각각의 사이클 동안 이 물질을 산화시키기 위해 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. 치환 페노티아진 화합물은 양극과 상이하며, 양극 재충전 전위와 상이한 그리고 그보다 더 높은 (즉, 보다 양의) 산화 전위를 갖는다. 치환 페노티아진 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, 치환 페노티아진 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, LiFePO_4 양극은 재충전 전위가 Li/Li^+ 에 대하여 약 3.45 V이며, 그러한 전극에 사용할 예시적 치환 페노티아진 화합물은 바람직하게는 Li/Li^+ 에 대하여 산화 전위가 약 3.7 내지 약 4.5 V이다. $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 양극은 Li/Li^+ 에 대하여 재충전 전위가 대략 2.8 V이며, 그러한 전극에 사용할 예시적 페노티아진 화합물은 바람직하게는 Li/Li^+ 에 대하여 산화 전위가 약 3.1 내지 약 3.8 V이다. Li_xMnO_2 (여기서, x는 약 0.3 내지 0.4임) 및 MnO_2 양극은 Li/Li^+ 에 대하여 재충전 전위가 약 3.4 V이며, 그러한 전극에 사용할 예시적 페노티아진 화합물은 바람직하게는 Li/Li^+ 에 대하여 산화 전위가 약 3.7 내지 약 4.4 V이다.

[0044] 치환 페노티아진 화합물은 하기에 나타낸 고리 넘버링 시스템 (I)을 이용하여 설명할 수도 있다:



(I)

[0045]

[0046]

(I)

[0047] 치환 페노티아진 화합물은 N-치환 (즉, 이 화합물은 질소 원자 상에 치환체를 가짐) 또는 C-치환 (즉, 이 화합물은 고리의 탄소 원자 상에 치환체를 가짐)되며, 따라서 1 내지 4의 고리 위치 또는 6 내지 10의 고리 위치에서 치환될 수 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), 예를 들어 퍼할로알킬기(예를 들어, 1 내지 약 4개의 탄소 원자를 포함)를 포함한다. 다른 예시적 치환체는 아실(예를 들어, 아세틸), 아실옥시, 알콕아릴, 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 포스페녹시 기, 및 그 조합을 포함한다. 치환 페노티아진 화합물은 하나 이상의 기로 치환될 수 있다. 적절한 리간드 치환을 통하여, 치환 페노티아진 화합물의 산화 전위는 원하는 양극 재료에

있어서 보다 우수한 재충전 보호를 제공하기 위하여 상승시키거나 저하시킬 수 있다. 치환 페노티아진 화합물은 염, 예를 들어, 금속 양이온 착체를 포함하는 염, 4차 암모늄염 또는 포스포늄염일 수 있다. 치환 페노티아진 화합물은, 추가의 치환체가 페노티아진 화합물의 전자 전달 능력, 산화 전위, 전해질에서의 용해도 또는 안정성을 과도하게 방해하지 않는 한, 추가의 치환체를 포함할 수도 있다. 특히 바람직한 치환 페노티아진 화합물은 N-치환 화합물을 포함한다. 여러 예시적 페노티아진 화합물 및 그의 E_{obs} 값(그리고, 나타날 경우, 그의 E_{calc} 값)가 하기 표 A에 예시되어 있다:

표 A

페노티아진 화합물 및 그의 산화 전위

명칭	구조	산화 전위 (Li/Li ⁺ 에 대한 V)
2-(퍼플루오로메틸)-페노티아진		3.60 (E_{obs})
10-메틸-페노티아진(MPT)		3.47 (E_{obs}) 3.30 (E_{calc})
10-에틸-페노티아진(EPT)		3.47 (E_{obs}) 3.41 (E_{calc})
3-클로로-10-에틸-페노티아진(3-클로로EPT)		3.53 (E_{obs}) 3.50 (E_{calc})
10-아이소프로필-페노티아진(IPT)		3.50 (E_{obs})
10-아세틸-페노티아진(APT)		3.88 (E_{obs}) 3.59 (E_{calc})
10-퍼플루오로메틸-페노티아진		4.10 (E_{calc})
10-퍼플루오로메틸설포닐-페노티아진		4.48/4.50 (E_{calc})
2-메톡시-10-퍼플루오로메틸설포닐-페노티아진		4.45 (E_{calc})
2-퍼플루오로메틸-10-퍼플루오로메틸설포닐-페노티아진		4.71 (E_{calc})
2-시아노-10-퍼플루오로메틸설포닐-페노티아진		4.70 (E_{calc})
10-(1,1,1,2,3,3)-헥사플루오로프로필-페노티아진		4.05 (E_{calc})

[0048]

[0049]

다른 예시적 페노티아진 화합물은 2-클로로-10-메틸-페노티아진, 2-에틸-10-메틸-페노티아진, 3-브로모-10-에틸-페노티아진, 3-클로로-10-메틸-페노티아진, 3-요오도-10-메틸-페노티아진, 10-메틸-페노티아진-3-올, 10-메틸-페노티아진-3일아민, 2,10-다이메틸-페노티아진, 3,10-다이메틸-페노티아진, 3-메틸-10-에틸-페노티아진, 4,10-다이메틸-페노티아진, 3,7,10-트라이메틸-페노티아진, 10-(2-클로로에틸)-페노티아진, 10-포르밀-페노티아진, 10-메톡시-페노티아진, 10-메톡시메틸-페노티아진, 10-퍼플루오로에틸-페노티아진, 10-페닐-페노티아진, 10-프로피오닐-페노티아진, 및 10-메틸-페노티아진-4-카르복실산 등을 포함하지만, 이로 한정되는 것은

아니다.

[0050] Li⁺에 대하여 전기화학적 전위가 상이한 2종 이상의 서틀 물질의 혼합물이 또한 이용될 수도 있다. 예를 들어, 3.7 V에서 작용하는 제1 서틀 물질과, 3.9 V에서 작용하는 제2 서틀 물질 둘 모두가 단일 전지에 이용될 수 있다. 많은 충전/방전 사이클 후 제1 서틀 물질이 분해되어 그의 효과를 상실할 경우, 제2 서틀 물질(한편, 이는 제1 서틀 물질이 작용하는 동안 산화되지 않음)이 우세해져, 과충전 손상에 대한 안전성의 추가의 (비록 E_{cv}가 보다 높다 해도) 여지를 제공할 수 있다.

[0051] 서틀 물질은 발명의 명칭이 "재충전가능한 리튬 이온 배터리에서 과방전 보호를 위한 산화환원 서틀(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.

[0052] 치환 페노티아진 화합물은 의도되는 충전율에서 과충전 보호를 제공하기에 충분한 양으로 전해질에 용해되거나 용해가능하다. 문헌[Richardson et al., J. Electrochem. Soc. Vol. 143, 3992 (1996)]에 따르면, 단일하게 이온화된 서틀에 있어서의 최대 서틀 전류는 하기에 의해 주어진다:

[0053]
$$I_{\max} = F A D C/d, \quad [II]$$

[0054] 여기서, F는 패러데이 상수이며, A는 전극 면적이고, D는 서틀 화학종의 유효 확산 상수(서틀의 산화 및 환원된 형태 둘 모두를 고려함)이며, C는 서틀 화학종의 총 농도이고, d는 전극들 사이의 거리이다. 큰 서틀 전류를 얻기 위하여, 전해질은 큰 확산 상수 D를 서틀에 부여하고 큰 서틀 농도 C를 유지하여야 한다. 그와 같이, 전해질은 바람직하게는 처음에 또는 결국에는 용해된 막대한 양의 적절히 이동성인 치환 페노티아진 화합물을 포함한다. 서틀 확산 상수 D는 일반적으로 전해질 용액 점도가 감소함에 따라 증가할 것이다. 전해질 중 치환 페노티아진 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. 페노티아진 화합물의 농도는 몇몇 경우 전해질에 적합한 공용매를 포함시킴으로써 증가시킬 수도 있다. 예시적인 공용매는 아세토니트릴, 벤젠, 에테르(예를 들어, 다이메틸 에테르), 에스테르(예를 들어, 에틸 아세테이트 또는 메틸 아세테이트), 락톤(예를 들어, 감마-부티로락톤), 피리딘, 테트라하이드로푸란, 톨루엔 및 그 조합을 포함한다.

[0055] 개시된 리튬 이온 전지는 양극과 음극 사이에 배치된 다공성 전지 분리막을 포함할 수도 있는데, 이를 통해 전하 전달 화학종(산화된 또는 환원된 서틀 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 쉘, 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. 재충전가능한 리튬 이온 전지의 제작 및 사용에 관한 추가의 상세한 사항은 당업계의 숙련자에게 친숙할 것이다.

[0056] 본 발명은 하기 예시적 실시예에서 추가로 예시되며, 여기서 모든 부 및 백분율은 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.

[0057] 실시예 1

[0058] 하기 절차를 이용하여 음극을 Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ (문헌[K.M. Colbow, R.R. Haering and J.R. Dahn, "Structure and Electrochemistry of the Spinel Oxides LiTi₂O₄ and Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄", J. Power Sources, 26, 397-402 (1989)]에 예시된 절차에 따라 합성함)로 제조하였다. 100부의 음극 활성 재료(즉, Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄), 5부의 카이나르(KYNAR)TM 301P 폴리비닐리덴 플루오라이드 (미국 펜실베이니아주 필라델피아 소재의 아토피나 케미칼즈(Atofina Chemicals)로부터 구매가능함) 및 5부의 슈퍼(SUPER) STM 카본 블랙(Carbon Black) (벨기에 테르터 소재의 엠엠 카본(MMM Carbon)으로부터 구매가능함)을 N-메틸피롤리디논과 함께 혼합하여 슬러리를 형성하였다. 지르코아(ZIRCOA)TM 6.35 mm 직경 산화지르코늄 줄무늬 모양 중속 구체 매체(banded satellite spherical media)

(미국 오하이오주 솔론 소재의 지르코아, 인크.(Zircoa, Inc.)로부터 구매가능함)의 구체를 포함하는 폴리에틸렌 병에서의 완전한 혼합 후, 슬러리를 알루미늄 호일 집전체 상에 얇은 필름으로 코팅하였다. 생성된 코팅 전극 호일을 90℃에서 하룻밤 공기 중에서 건조시켰다. 개개의 1.3 cm 직경의 전극 디스크를 정밀 펀치를 사용하여 전극 호일로부터 절단하였다. 양극은 활성 재료로서 LiFePO_4 (캐나다 퀘벡주 스테-포이 소재의 포스텍 리튬 (Phostech Lithium)으로부터 구매가능함)를 사용하여 동일한 방법으로 제조하였다.

[0059] 전해질은 0.1 M의 10-메틸-페노티아진("MPT") 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. MPT는 시그마-알드리치 컴퍼니(Sigma-Aldrich Co.) (미국 위스콘신주 밀워키 소재)로부터 획득하였다. 리튬 비스옥살라토보레이트("LiBOB")는 독일 트로이스도르프 소재의 케메탈 그룹 오브 다이내미트 노벨 아게(Chemetall Group of Dynamit Nobel AG)로부터 획득하고, LiPF_6 (일본 소재의 스텔라 케미파 코포레이션(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.

[0060] 동전형 시험 전지는 문헌[A. M. Wilson and J. R. Dahn, J. Electrochem. 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 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 로부터 형성시켰다. 양극(12)은 상기에 설명한 바와 같이 알루미늄 호일 집전체(16) 상에 코팅된 LiFePO_4 로부터 형성시켰다. 분리막(20)은 두께가 25 마이크로미터이고 전해질로 습윤된 셀가드(CELGARD)TM 2500번 미공성 재료로부터 형성시켰다. 몇몇 전지에 있어서 (하기에 나타냄), 전지는 서로 맞대어(back-to-back) 배치된 2개의 분리막을 사용하여 제조하였다. 개스킷(27)에 의해 밀봉체가 제공되고 2개의 단자가 분리되었다. 전지를 폐쇄식으로 크립핑(crimped)할 때 단단히 압착된 스택(stack)이 형성되었다. 전지는 대략적으로 "균형잡힌" 형상으로 조립하는데, 즉 음극 용량은 양극 용량과 동일하다.

[0061] 조립된 전지는 이-원/몰리 에너지 캐나다에 의해 제조된 컴퓨터 제어식 충전-방전 시험 유닛을 사용하여 "C/10" (10시간의 충전 및 10시간의 방전), "C/5" (5시간의 충전 및 5시간의 방전), "C/2" (2시간의 충전 및 2시간의 방전) 또는 "C" (1시간의 충전 및 1시간의 방전)의 충전 및 방전율을 이용하여 30℃에서 사이클링하였다. 음극 ($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$)은 비용량(specific capacity)이 약 140 mAh/g이었다. 음극 용량은 양극 용량의 약 130%가 되도록 선택하여, 충전 이어서 과충전 동안 양극에서는 리튬이 고갈되고 (따라서 E_{cv} 에 도달 및 이를 초월함), 반면에 음극은 Li/Li^+ 에 대하여 여전히 1.55 V의 평탄역 전위에 남아있는 것을 보장한다. 140 mA/g의 비전류는 그러한 전극들을 포함하는 완전히 충전된 전지를 1시간 내에 방전시킬 수 있으며, 그러한 전지에 대하여 "1C"의 충전 및 방전율로 나타낸다. 이들 전지들은 1.0 또는 1.3 V로 방전시키며, 고정된 용량으로 또는 3.40 V의 상한 컷 오프에 도달할 때까지 충전시켰다. $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 는 Li/Li^+ 에 대하여 거의 1.55 V의 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.

[0062] 셔틀 시험 전지 사이클링 결과가 하기 표 1에 예시되어 있다. "사이클" 컬럼에서 "142+"와 같은 표시는 치환 페노티아진 화합물이 142 사이클 후에 재생성 산화환원 셔틀로서 계속하여 기능하며, 충전/방전 시험이 진행 중임을 나타낸다. "OC"라는 표시는 충전을 100%의 경과된 사이클 시간 동안 수행하였음을 나타내며, 상기 시간을 지나면 양극에서 이용가능한 리튬이 완전히 고갈된다. "OD"라는 표시는 방전을 100%의 경과된 사이클 시간 동안 수행하였음을 나타내며, 상기 시간을 지나면 양극이 이용가능한 리튬으로 완전히 충전된다.

표 1

0.1 M MPT, LiFePO₄ 양극 및 Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 음극을 사용한 30°C에서의 동전형 전지 사이클링 성능

실행 번호	도면	리튬염	분리막	충전/방전율	과충전(OC)/과방전(OD)	사이클
1-1	2a	LiBOB	2	C/10	OC	142+
1-2	2b	LiPF ₆	2	C/10	OC	62+
1-3	3a	LiBOB	1	C/10	OC/OD	73 OD 76 OC
1-4	3b	LiPF ₆	1	C/10	OC/OD	52+
1-5	4a	LiBOB	2	C/5	OC	153
1-6	4b	LiPF ₆	2	C/5	OC	128
1-7	5a	LiBOB	2	C/5	OC/OD	21 OD 30 OC
1-8	5b	LiPF ₆	2	C/5	OC/OD*	54
1-9	6	LiBOB	2	C/2	OC/OD	34 OD 63 OC
1-10	-	LiPF ₆	1	C/2	OC	134
1-11	-	LiPF ₆	1	C	OC	133

* 과방전은 단지 가끔 일어난다.

[0063]

[0064] 표 1의 결과는, 치환 페노티아진 화합물 MPT가 다양한 충전을 및 방전율에서 재충전가능한 리튬 이온 전지에서 과충전 및 과방전 보호를 제공함을 나타낸다. 각각의 실행에서, 과충전 및 과방전 보호는 별도의 제어용 전자기기를 필요로 하지 않고도 얻어졌다.

[0065]

실시예 2

[0066]

실시예 1의 방법을 사용하여, 조립된 전지를 C/10, C/5, C/2, "C 1.5" (1.5시간의 충전 및 1.5시간의 방전) 또는 C의 충전 및 방전율을 이용하여 55 °C에서 사이클링시켰다. 셔틀 시험 전지 사이클링 결과가 하기 표 2에 예시되어 있다:

표 2

0.1 M MPT, LiFePO₄ 양극 및 Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 음극을 사용한 55 °C에서의 동전형 전지 사이클링 성능

실행 번호	도면	리튬염	분리막	충전/방전율	과충전(OC)/과방전(OD)	사이클
2-1	7a	LiBOB	2	C/10	OC	69
2-2	7b	LiPF ₆	2	C/10	OC	32
2-3	8a	LiBOB	2	C/10	OC/OD	33 OD 35 OC
2-4	8b	LiPF ₆	2	C/10	OC/OD	26
2-5	9a	LiBOB	2	C/5	OC	97
2-6	9b	LiPF ₆	2	C/5	OC	31
2-7	10	LiBOB	2	C/5	OC/OD	21 OC 30 OD
2-8	11	LiBOB	2	C	OC	35
2-9	12	LiBOB	2	C	OC/OD	13 OD 21 OC
2-10	13	LiBOB	2	1.5 C	OC/OD	22 OD 48 OC
2-11	-	LiPF ₆	1	C/2	OC	44+
2-12	-	LiPF ₆	1	C/2	OC/OD	26 OD 19 OC
2-13	-	LiPF ₆	1	C	OC/OD	13 OD 2 OD

[0067]

[0068] 표 2의 결과는, MPT가 고온에서 그리고 다양한 충전을 및 방전율에서 재충전가능한 리튬 이온 전지에서 과충전 및 과방전 보호를 제공함을 나타낸다.

[0069]

실시예 3

[0070]

실시예 1의 일반적인 방법을 사용하여, 실시예 1에서 이용한 Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 음극 재료 대신, 음극 슬러리에서 100부의 메조카본 마이크로비드 ("MCMB", 3.45 > d₀₀₂ > 3.354 Å를 가지며, 캐나다 브리티시 컬럼비아주 메이플 리지 소재의 이-원/몰리 에너지 캐나다로부터 획득되는 흑연 탄소)를 사용하여 동전형 시험 전지를 제조하였다. MCMB 슬러리를 구리 호일 집전체 상에 코팅하여 비용량이 약 300 mAh/g인 음극을 제조하였다. 따라서, 300 mA/g의 비전류는 그러한 전극을 포함하는 완전히 충전된 전지를 1시간 이내에 방전시킬 수 있었다. 이들 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 언급되

는 C-충전 및 방전율은 양극 용량에 대하여 언급되는 것의 1/2 미만이다. 전지는 2.5 V로 방전시키며, 고정된 용량으로 충전시키거나 4.9 V의 상한 컷오프에 도달할 때까지 충전시켰다. 이들 전지에서, MCMB 음극은 LiFePO_4 양극이 완전히 충전되게 될 때 Li/Li^+ 에 대하여 약 0.07 V에 도달하며, 따라서 MCMB에 대한 컷오프 전위는 대략적으로 MCMB에 대하여 4.9 V, 또는 Li/Li^+ 에 대하여 4.97 V이다. 서틀 시험 전지 사이클링 결과가 하기 표 3에 예시되어 있다:

표 3

0.1 M MPT, LiFePO_4 양극 및 MCMB 음극을 사용한 30°C에서의 동전형 전지 사이클링 성능

실행 번호	도면	리튬염	분리막	충전/방전율	과충전(OC)/과방전(OD)	사이클
3-1	14a	0.7 M LiBOB	1	C/10	OC	13
3-2	14b	0.5 M LiPF_6	2	C/10	OC	56

[0071]

[0072] 표 3의 결과는 MPT가 MCMB 음극을 포함하는 재충전가능한 리튬 이온 전지에서 과충전 및 과방전 보호를 제공할 수 있다.

[0073] 실시예 4

[0074] 실시예 1 및 실시예 3의 일반적인 방법을 사용하여, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 또는 MCMB 음극과, MPT 대신 10-아세틸-페노티아진(APT)을 사용하여 동전형 시험 전지를 제조하였다. 서틀 시험 전지 사이클링 결과가 하기 표 4에 예시되어 있다:

표 4

0.1 M APT, LiFePO_4 양극 및 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 또는 MCMB 음극을 사용한 30°C에서의 동전형 전지 사이클링 성능

실행 번호	도면	음극	리튬염	분리막	충전/방전율	과충전(OC)/과방전(OD)	사이클
4-1	15a	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.7 M LiBOB	2	C/10	OC	114
4-2	15b	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5 M LiPF_6	2	C/10	OC	13
4-3	16	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5 M LiBOB	2	C/10	OC/OD	6*
4-4	17a	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5 M LiBOB	2	C/5	OC	108
4-5	17b	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5 M LiPF_6	2	C/5	OC	9
4-6	18	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5 M LiBOB	2	C/5	OC/OD	49, OD 없음
4-7	19	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5 M LiBOB	2	C/2	OC	32
4-8	20a	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5 M LiBOB	2	C/2	OC/OD	83, OD 없음
4-9	20b	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5 M LiPF_6	2	C/2	OC/OD	4, OD 없음
4-10	21a	MCMB	0.7 M LiBOB	1	C/10	OC	1
4-11	21b	MCMB	0.5 M LiPF_6	2	C/10	OC	7
4-12	22	MCMB	0.5 M LiPF_6	2	C/5	OC	6
4-13	23	MCMB	0.5 M LiPF_6	2	C/2	OC	14

[0075]

* 제2 사이클은 100시간의 과충전 기간을 포함함.

[0076] 표 4의 결과는 APT가 다양한 충전율 및 방전율에서 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 및 MCMB 음극을 포함하는 재충전가능한 리튬 이온 전지에서 과충전 및 과방전 보호를 제공할 수 있다. 실행 번호 4-6, 4-8 및 4-9에서, 전지는 전지를 과충전 및 과방전시키려고 하는 조건 하에 사이클링하였지만, 과방전은 관찰되지 않았다.

[0077] 실시예 5

[0078] 실시예 1 및 실시예 3의 일반적인 방법을 사용하여, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 또는 MCMB 음극, 0.7 M LiBOB, 단일 분리막, 및 MPT 대신 다양한 치환 페노티아진 화합물을 사용하여 동전형 시험 전지를 제조하였다. 서틀 시험 전지를 C/10의 충전 및 방전율에서 과충전으로 사이클링하였다. 사이클링 결과가 하기 표 5에 예시되어 있다.

표 5

다양한 치환 페노티아진, LiFePO₄ 양극 및 Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 또는 MCMB 음극을 사용한 30°C에서의 동전형

전지 사이클링 성능

실행 번호	도면	치환 페노티아진 화합물	음극	사이클
5-1	24	2- (트라이플루오로메틸)- 페노티아진	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄	12
5-2	25a	10-에틸- 페노티아진(EPT)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄	109+
5-3	25b	10-에틸- 페노티아진(EPT)	MCMB	18
5-4	26a	3-클로로-10-에틸- 페노티아진(3-클로로- EPT)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄	118+
5-5	26b	3-클로로-10-에틸- 페노티아진(3-클로로- EPT)	MCMB	32
5-6	27a	10-아이소프로필- 페노티아진(IPT)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄	114+
5-7	27b	10-아이소프로필- 페노티아진(IPT)	MCMB	7

[0079]

[0080] 표 5의 결과는 0.1 M의 2-(트라이플루오로메틸)-페노티아진, 10-에틸-페노티아진(EPT), 3-클로로-10-에틸-페노티아진(3-클로로-EPT) 또는 10-아이소프로필-페노티아진(IPT)을 포함하는 전해질 용액 모두가 재충전가능한 리튬 이온 전지를 과충전으로부터 성공적으로 보호한다는 것을 나타낸다.

[0081] 비교예 1

[0082] 실시예 1의 방법을 사용하여, Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 음극, LiFePO₄ 양극, 0.7 M LiBOB, 단일 분리막, 및 MPT 대신 페노티아진을 사용하여 동전형 시험 전지를 제조하였다. 전지를 C/10의 충전 및 방전율에서 과충전으로 사이클링하였다. 사이클링 결과가 도 28에 도시되어 있다. 도 28에 도시되어 있는 바와 같이, 페노티아진은 LiCoO₂ 양극에 대하여 과충전 보호를 제공하지 않았으며, 전지가 완전히 충전되지 못하게 하였다.

[0083] 비교예 2

[0084] 실시예 1의 방법을 사용하여, LiCoO₂ 양극 및 전해질에 용해된 0.1 M MPT를 포함하도록 하여 동전형 시험 전지를 제작하였다. LiCoO₂는 재충전 전위가 Li/Li⁺에 대하여 약 4.1 V였으며, 이 값은 MPT 산화 전위(Li/Li⁺에 대하여 E_{obs} 3.47 V)보다 크다. 전지를 C/10의 충전 및 방전율에서 충전시켰다. 그 결과가 도 29에 도시되어 있다. 도 29에 도시되어 있는 바와 같이, MPT는 LiCoO₂ 양극에 대하여 과충전 보호를 제공하지 않았으며, 양극의 재충전 전위 미만으로 셔틀링함으로써 전지가 완전히 충전되지 못하게 하였다.

[0085] 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

[0018] 도 1은 전기화학 전지의 개략적인 분해 사시도.

[0019] 도 2a, 도 2b, 도 3a, 도 3b, 도 4a, 도 4b, 도 5a, 도 5b 및 도 6은 각각 실시예 1의 실행 번호 1-1 내지 1-9의 전지의 충전-방전 시험에서 4개의 시간 범위에 있어서 연속적인 충전-방전 사이클 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.

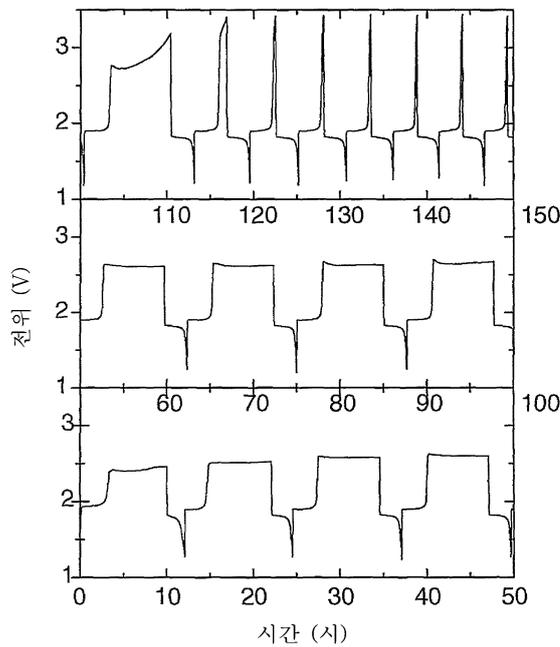
[0020] 도 7a, 도 7b, 도 8a, 도 8b, 도 9a, 도 9b 및 도 10은 각각 실시예 2의 실행 번호 2-1 내지 2-7의 전지의 충전-방전 시험에서 4개의 시간 범위에 있어서 연속적인 충전-방전 사이클 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.

[0021] 도 11 및 도 12는 각각 실시예 2의 실행 번호 2-8 내지 2-9의 전지의 충전-방전 시험에 있어서 연속적인 충전-방전 사이클 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.

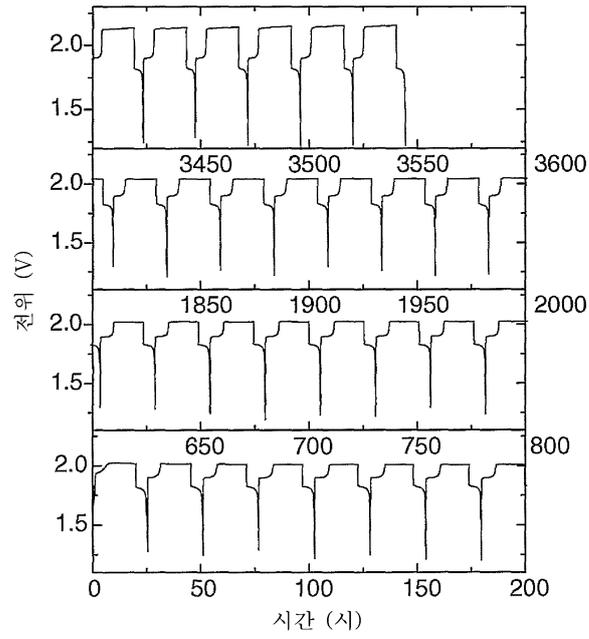
- [0022] 도 13은 실시예 2의 실행 번호 2-10의 전지의 충전-방전 시험에서 3개의 시간 범위에 있어서 연속적인 충전-방전 사이클 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.
- [0023] 도 14a 및 도 14b는 각각 실시예 3의 실행 번호 3-1 및 3-2의 전지의 충전-방전 시험에서 4개의 시간 범위에 있어서 연속적인 충전-방전 사이클 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.
- [0024] 도 15a, 도 15b, 도 16, 도 17a, 도 17b, 도 18, 도 19 및 도 20a는 각각 실시예 4의 실행 번호 4-1 내지 4-8의 전지의 충전-방전 시험에서 4개의 시간 범위에 있어서 연속적인 충전-방전 사이클 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.
- [0025] 도 20b, 도 21a, 도 21b, 도 22 및 도 23은 각각 실시예 4의 실행 번호 4-9 내지 4-13의 전지의 충전-방전 시험에 있어서 연속적인 충전-방전 사이클 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.
- [0026] 도 24, 도 25a, 도 25b, 도 26a, 도 26b 및 도 27a는 각각 실시예 5의 실행 번호 5-1 내지 5-6의 전지의 충전-방전 시험에서 4개의 시간 범위에 있어서 연속적인 충전-방전 사이클 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.
- [0027] 도 27b는 실시예 5의 실행 번호 5-7의 전지의 충전-방전 시험에 있어서 연속적인 충전-방전 사이클 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.
- [0028] 도 28b는 비교예 1의 전지의 충전-방전 시험에 있어서 연속적인 충전-방전 사이클 동안의 전지 전위를 도시하는 도면.
- [0029] 도 29는 비교예 2의 전지의 충전 시험에 있어서의 전지 전위를 도시하는 도면.

도면

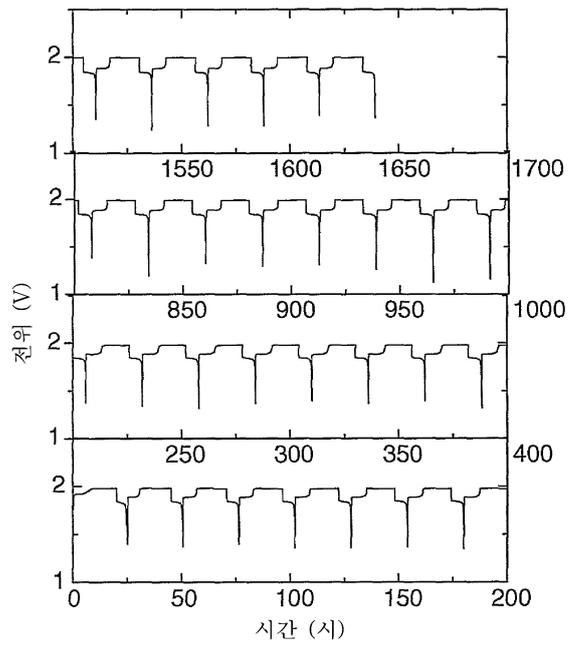
도면1



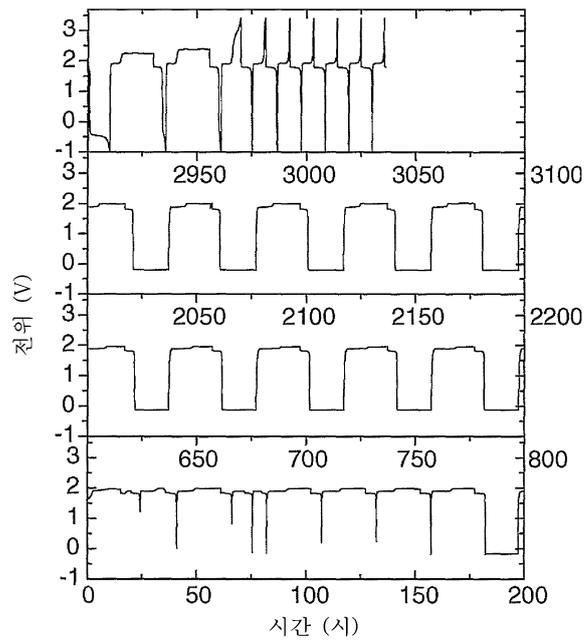
도면2A



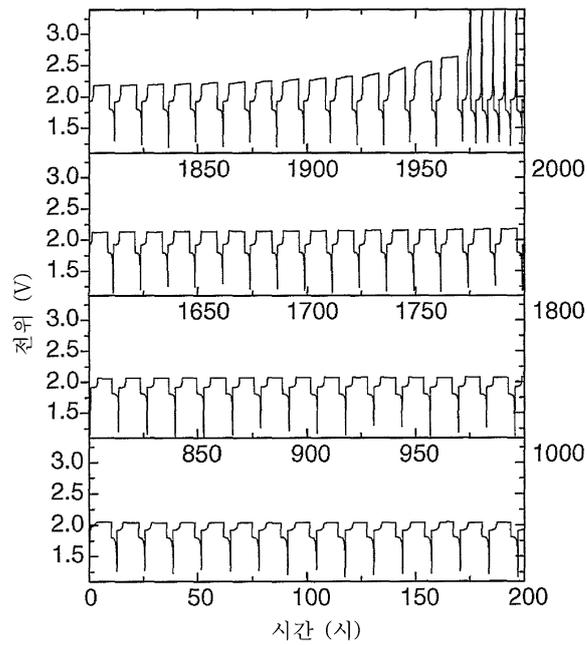
도면2B



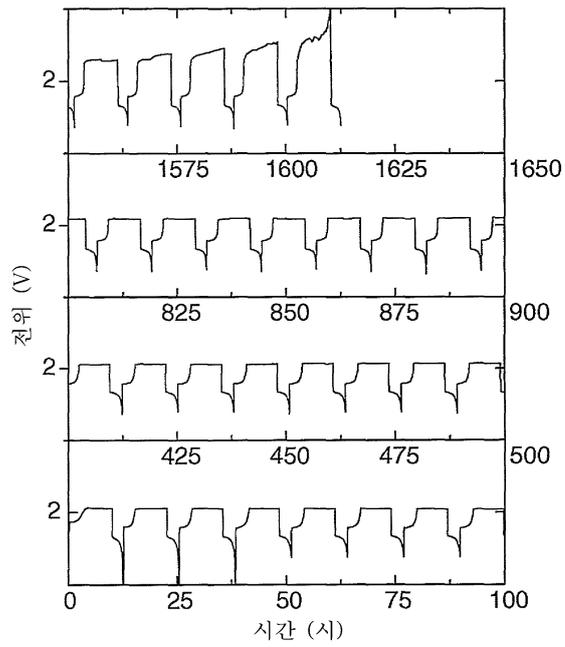
도면3A



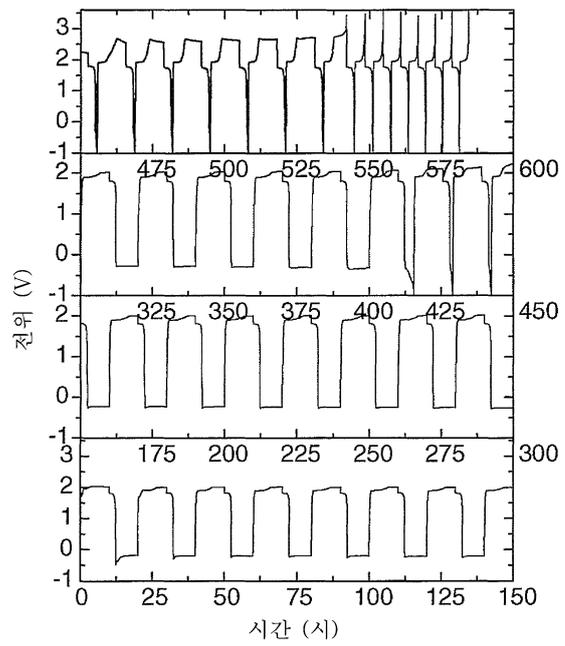
도면4A



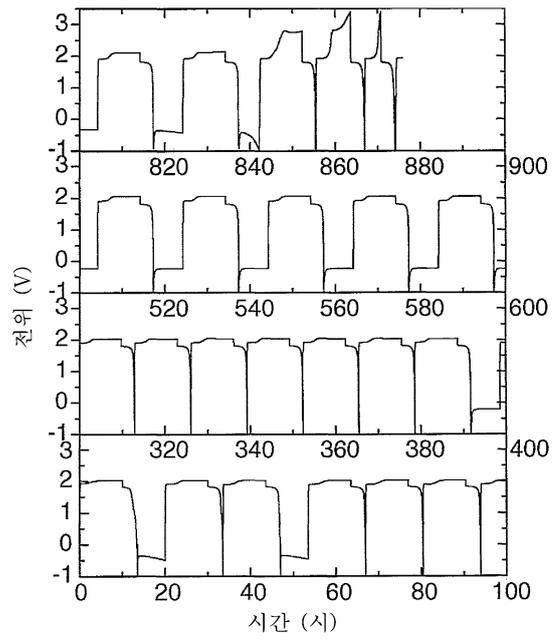
도면4B



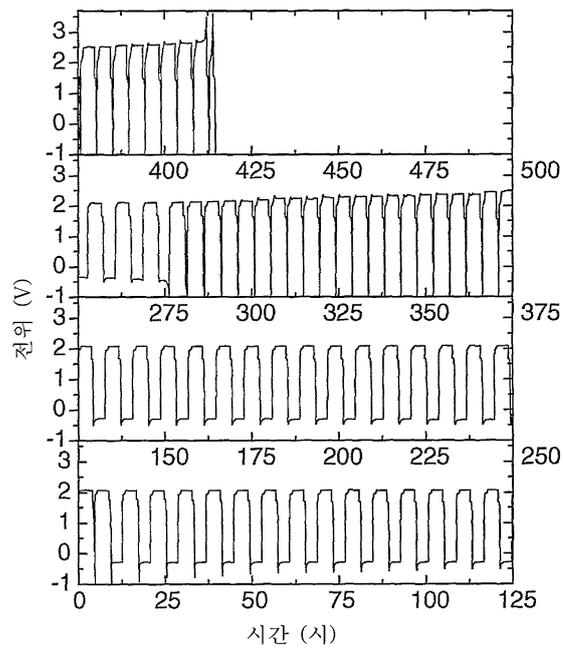
도면5A



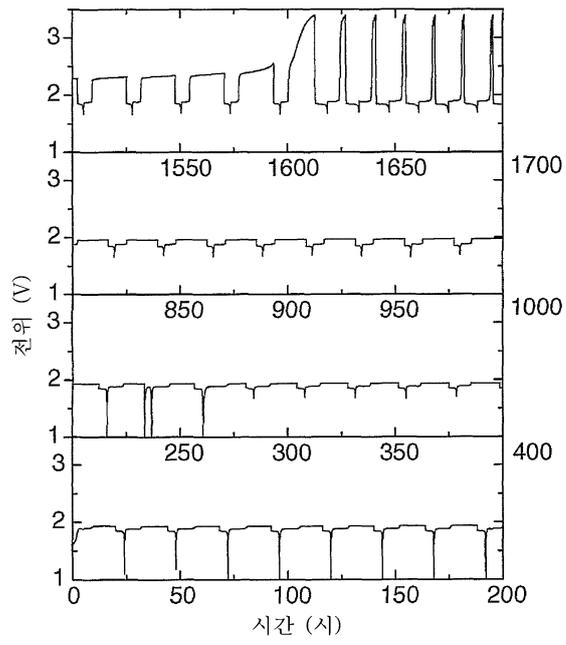
도면5B



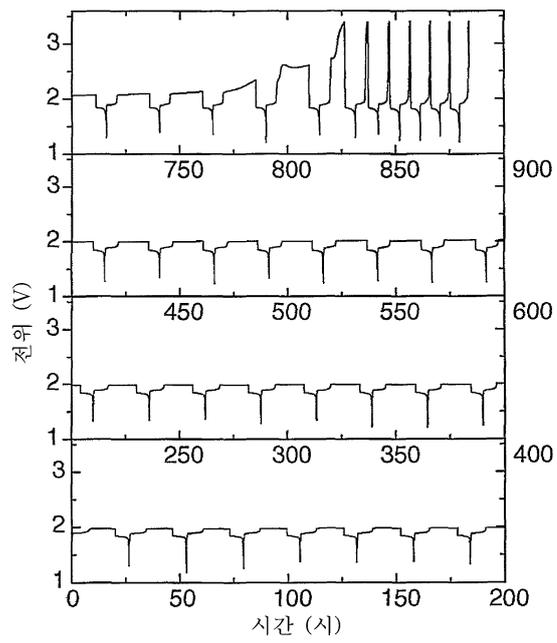
도면6



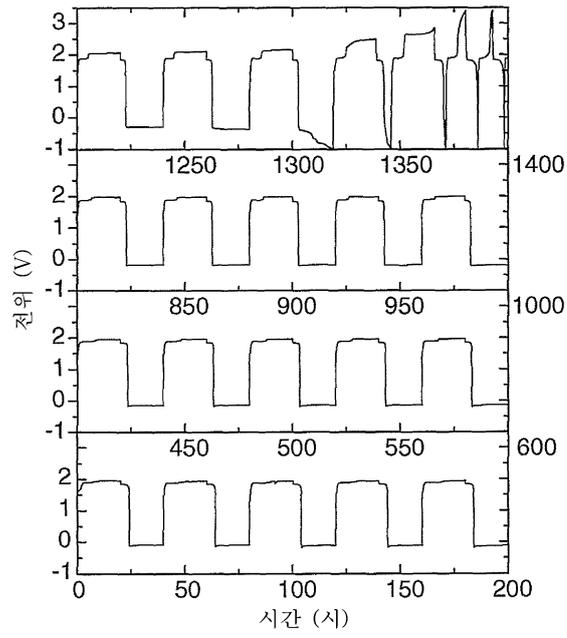
도면7A



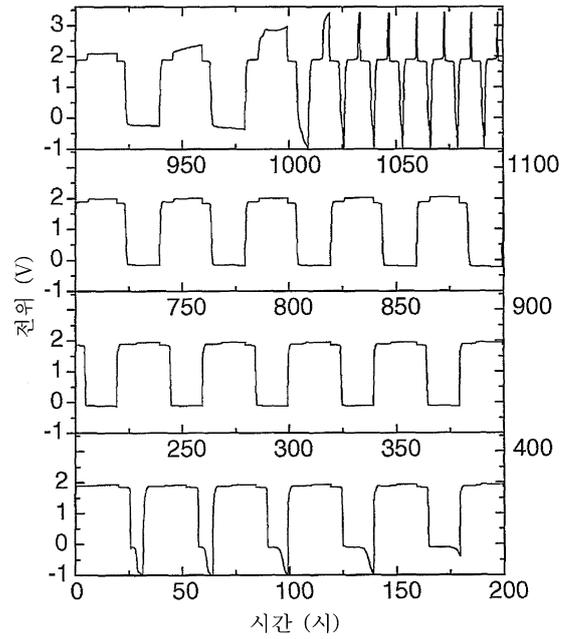
도면7B



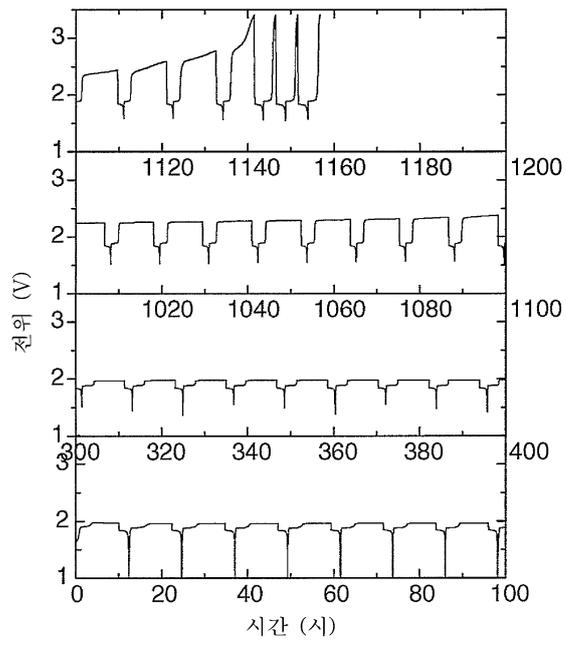
도면8A



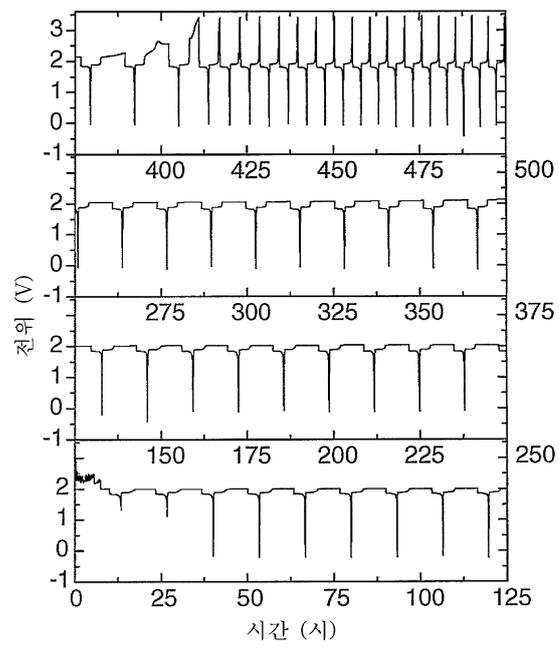
도면8B



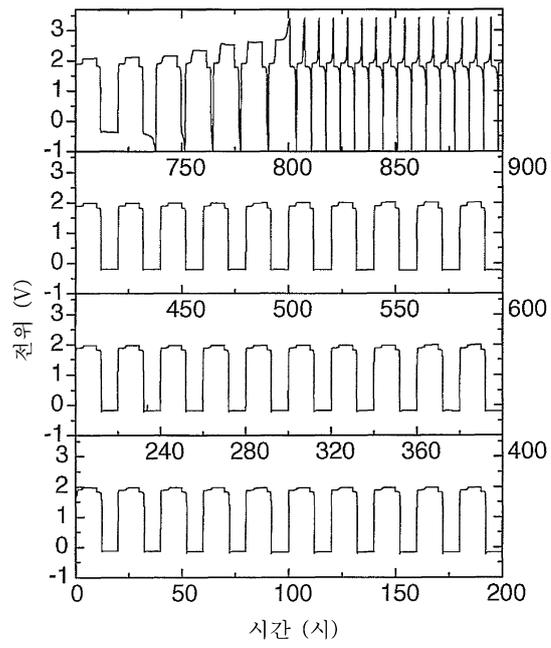
도면9A



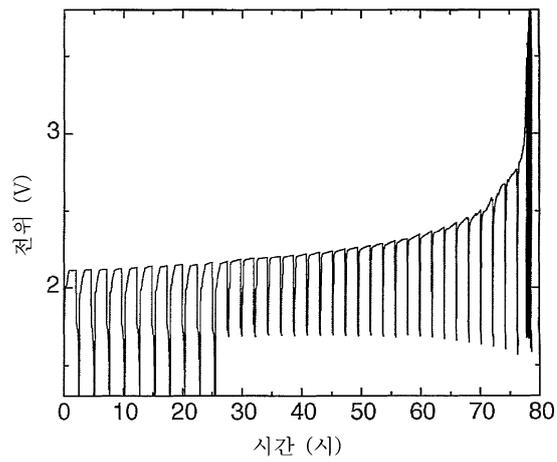
도면9B



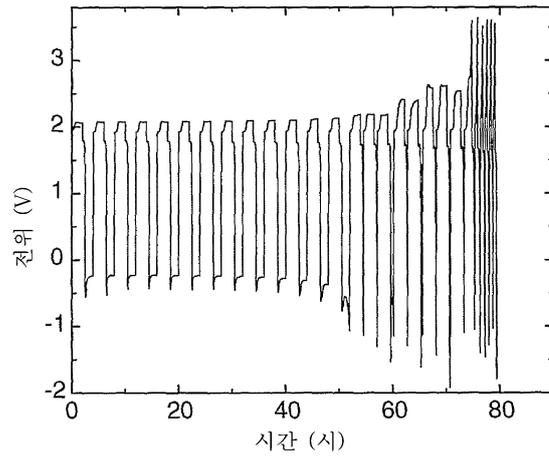
도면10



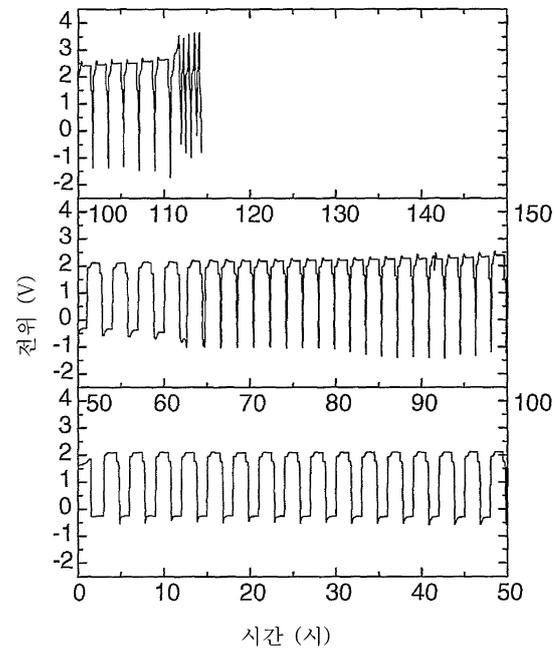
도면11



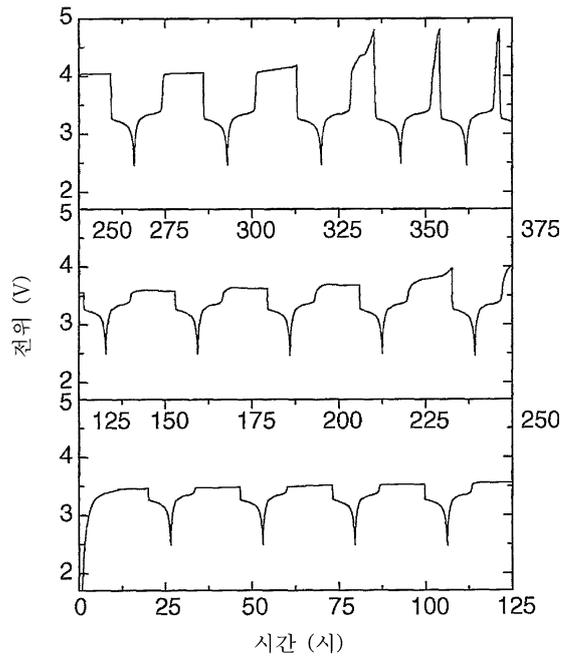
도면12



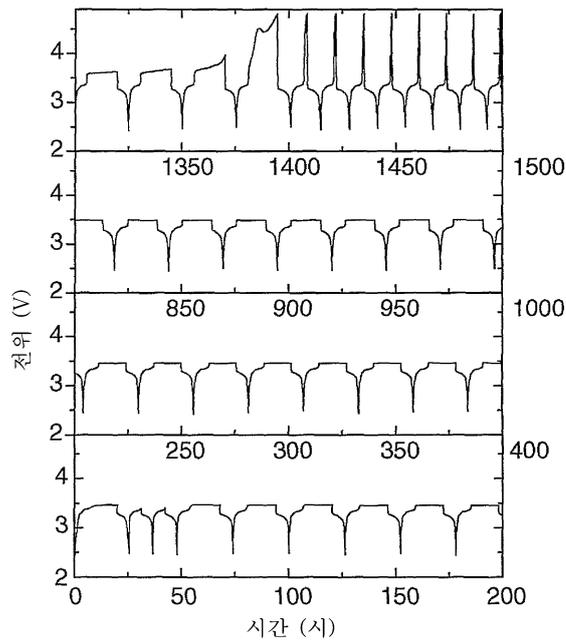
도면13



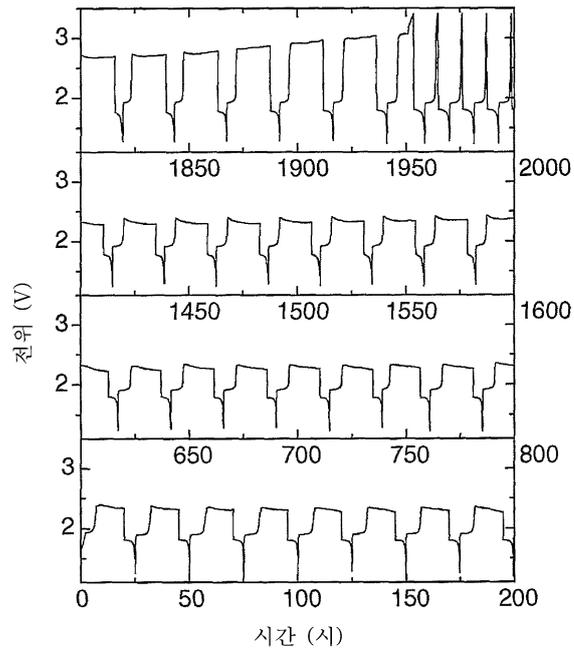
도면14A



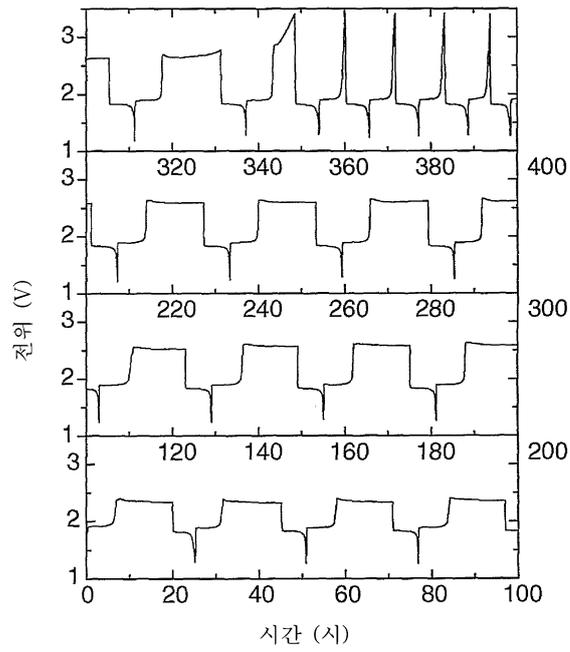
도면14B



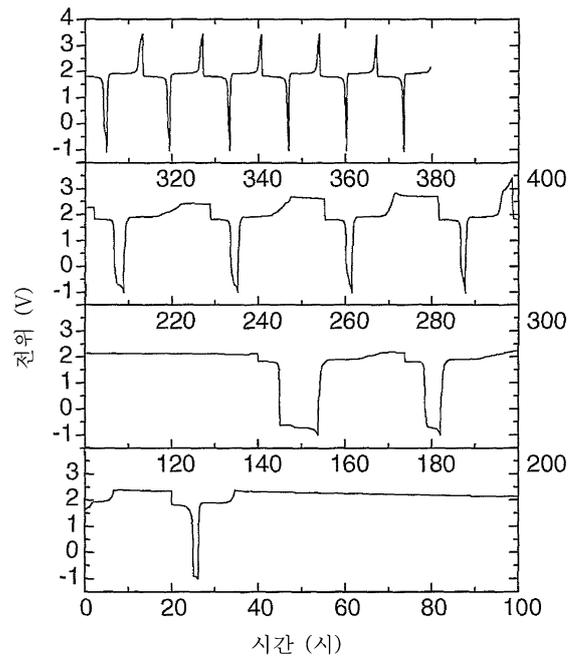
도면15A



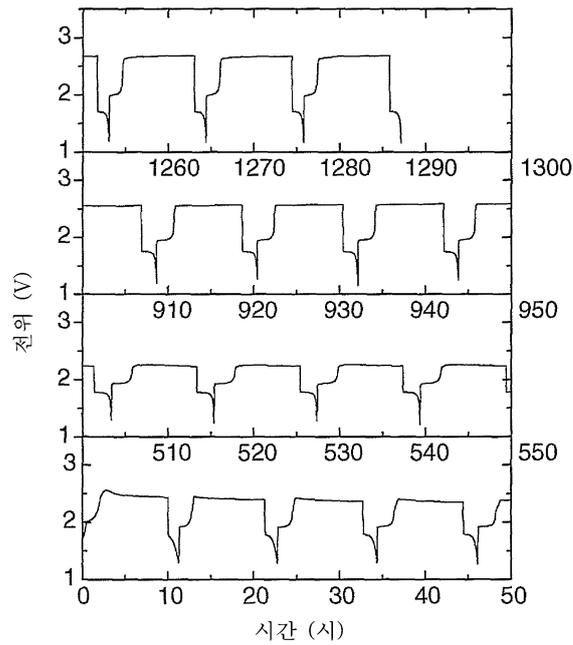
도면15B



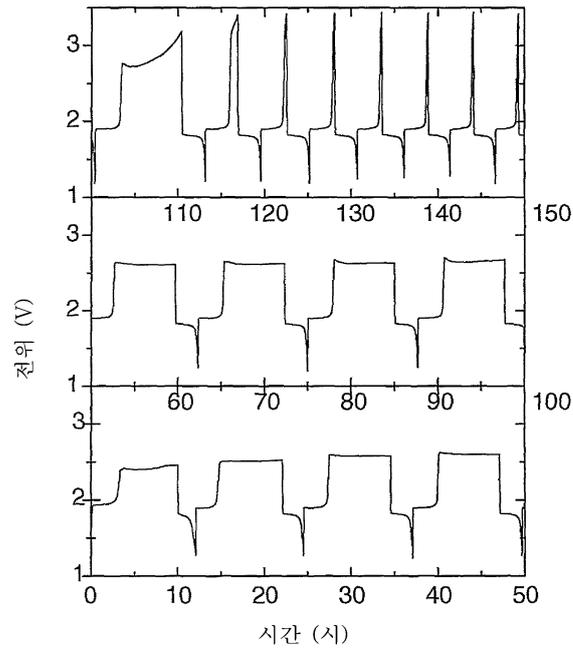
도면16



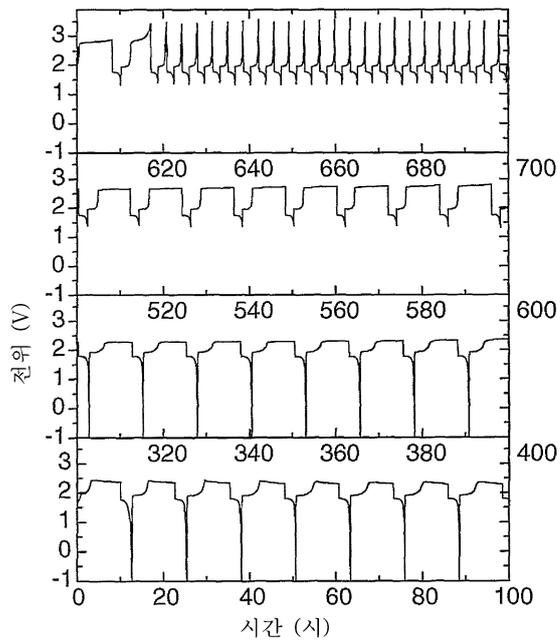
도면17A



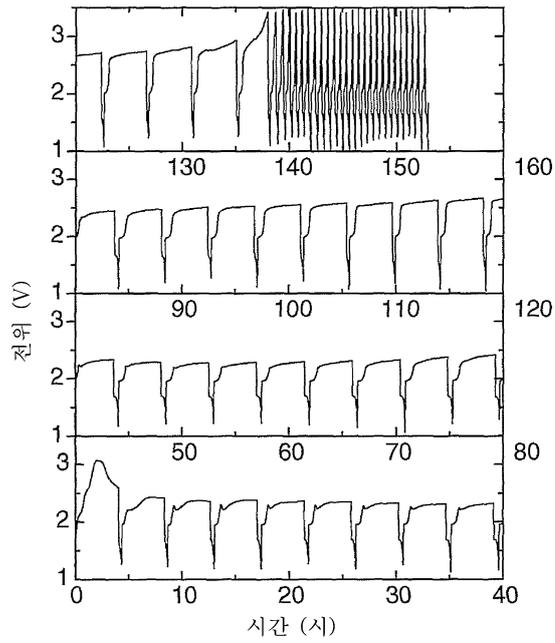
도면17B



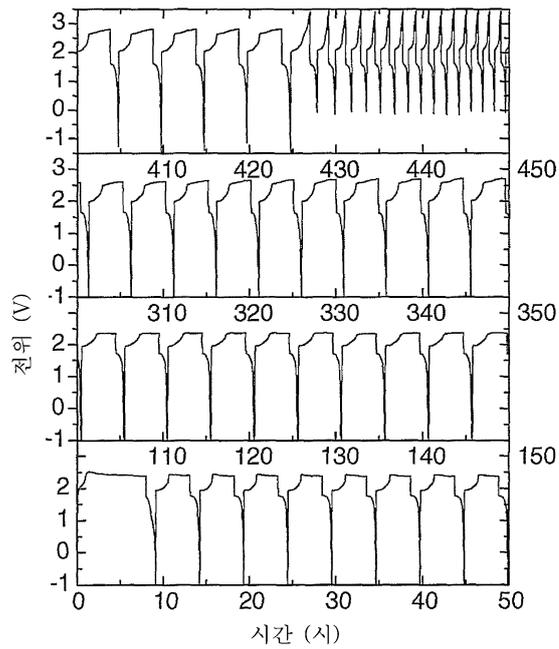
도면18



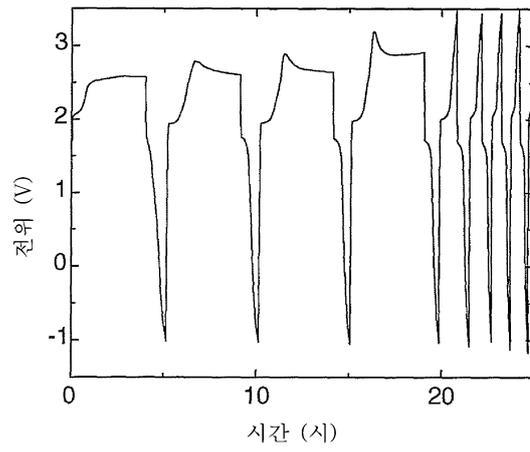
도면19



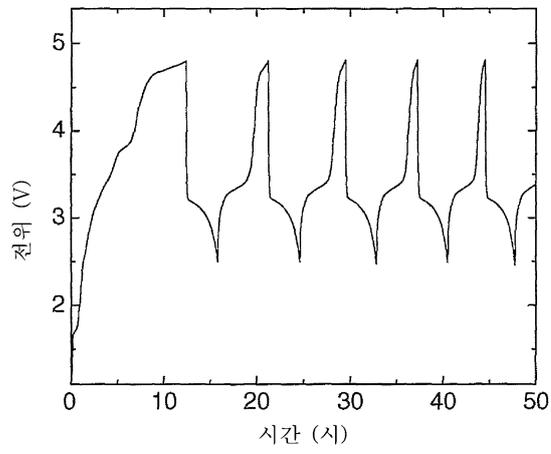
도면20A



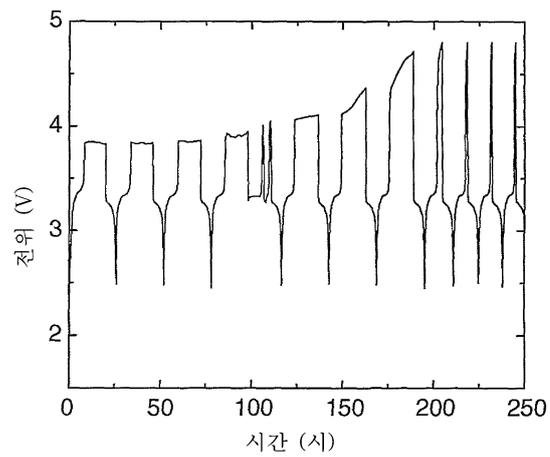
도면20B



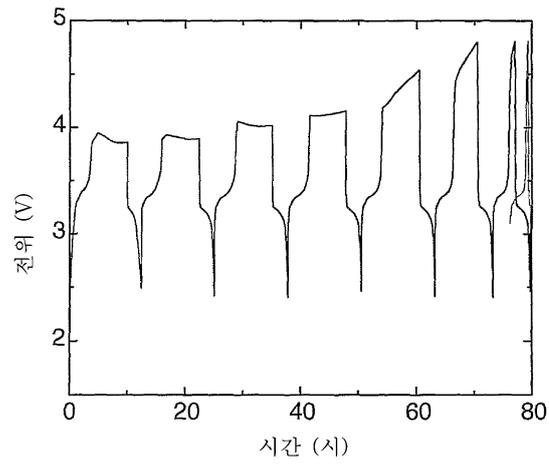
도면21A



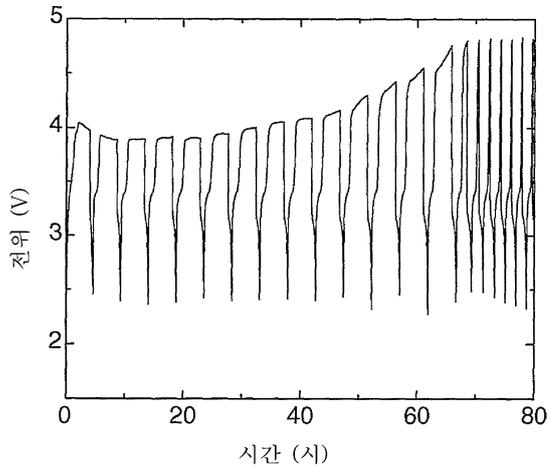
도면21B



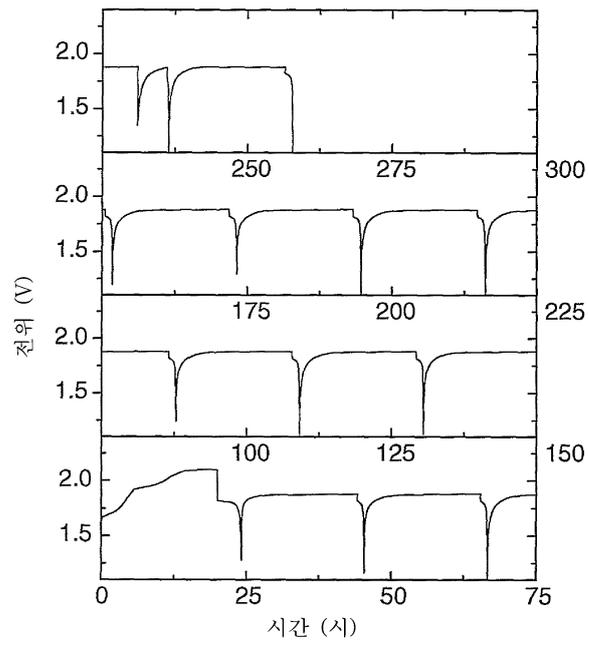
도면22



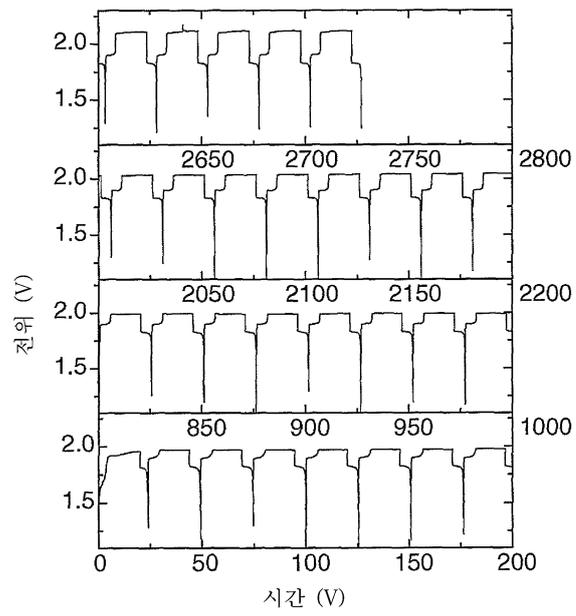
도면23



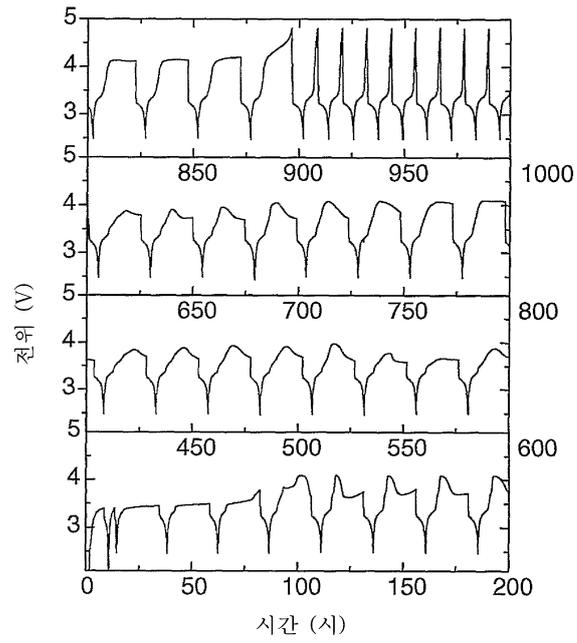
도면24



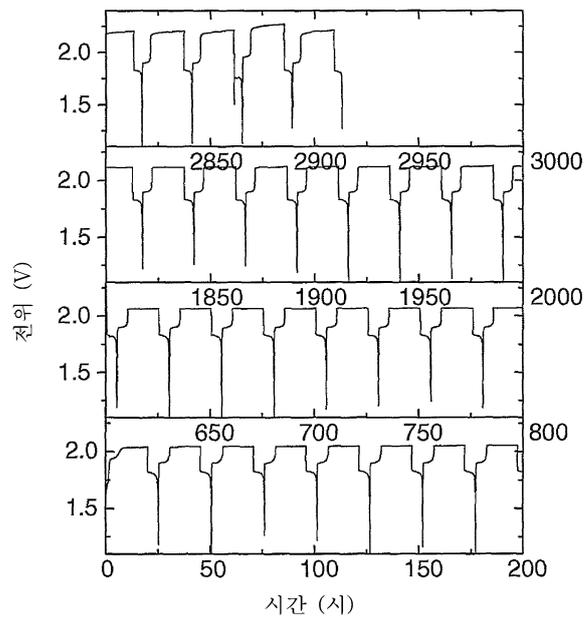
도면25A



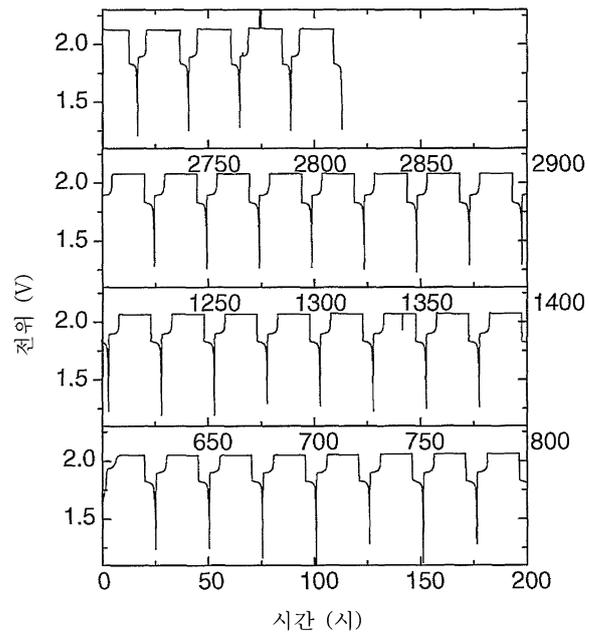
도면25B



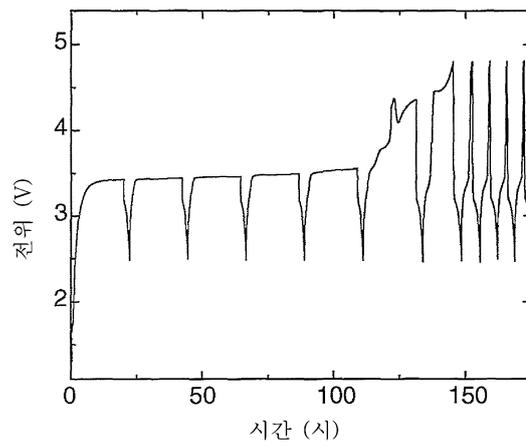
도면26A



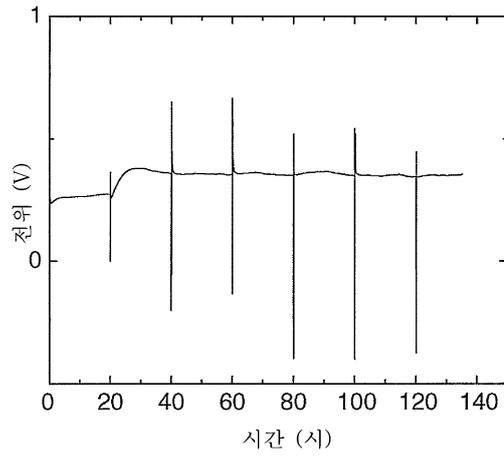
도면27A



도면27B



도면28



도면29

