

(19)대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.⁷
H01M 10/40

(45) 공고일자 2005년11월22일
(11) 등록번호 10-0529487
(24) 등록일자 2005년11월11일

(21) 출원번호	10-2000-7001509	(65) 공개번호	10-2001-0022904
(22) 출원일자	2000년02월14일	(43) 공개일자	2001년03월26일
번역문 제출일자	2000년02월14일		
(86) 국제출원번호	PCT/GB1998/002416	(87) 국제공개번호	WO 1999/09606
국제출원일자	1998년08월11일	국제공개일자	1999년02월25일

(81) 지정국

국내특허 : 영국, 일본, 대한민국, 미국,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스,

(30) 우선권주장 9717220.9 1997년08월15일 영국(GB)

(73) 특허권자 에이이에이 테크놀로지 배터리 시스템즈 리미티드
영국 옥스포드셔 옥스11 0큐제이 디드코트 하웰 329

(72) 발명자 니트로빈존
영국옥스110알에이옥스포드셔밀턴윌로우레인15

레인마이클조나단
영국옥스145디엑스옥스포드셔에이빙턴오프우드웨이11

(74) 대리인 이병호
김영관
홍동오

심사관 : 김성수

(54) 충전지용 전해질

요약

충전하는 동안의 전압이 3.8V를 초과하는 충전지에서 사용하기 위한 전해질은 α 수소가 없거나 이를 분자의 이온화된 형태에 기한 손실에 대해 분자 기하구조에 의해 입체적으로 안정화시킨 치환된 방향족 분자를 포함하는 산화-환원 시약을 함유한다. 이러한 시약은 과충전 동안 산화-환원 셔틀(shuttle)로서 작용할 수 있고, 전지의 손상을 억제하며 리튬 이온 전지의 과충전 동안 금속 리튬의 침착을 방지하지만, 충전 또는 방전 동안 전지의 정상 작동에는 영향을 미치지 않는다. 이러한 분자 중의 하나는 헥사에틸벤젠이다.

대표도

도 1

색인어

충전지, 산화-환원 시약, 헥사에틸벤젠, 전해질, 리튬 이온 전지.

명세서

본 발명은 충전지용, 특히 이로써 제한되지는 않으나, 리튬 전지 또는 리튬 이온 전지용 전해질에 관한 것이다.

리튬 헥사플루오로포스페이트와 같은 리튬 염을 포함하는 유기 전해질, 리튬 이온이 삽입될 수 있고 이황화티탄 또는 산화코발트리튬과 같은 삽입 물질로 이루어진 양극 및 금속 리튬 또는 리튬 합금("리튬 전지"), 또는 흑연과 같은 상이한 삽입 물질("리튬 이온 전지")로 이루어진 음극이 도입된 충전지는 공지되어 있다. 이러한 전지가 과충전되는 경우, 성능이 저하될 수 있는데, 이는 유기 용매가 산화되거나 금속 리튬이 리튬 이온 전지내에서 침착되는 것과 같이 전극이 변화하는 것에 기인한다. 과충전은 배터리내의 각각의 전지의 전압을 모니터링하고, 성능저하가 발생할 수 있는 한계 전압 미만으로 유지 시킴으로써 방지할 수 있다.

보안적 또는 대안적 연구법은, 전지 정상압을 초과하는 전압 내지 성능저하가 발생하는 전압 미만에서 산화되는 산화-환원 시약을 전해질내에 도입시키는 것이다. 예를 들어, 미국 특허원 제744 344호(W.K. Behl)에는 요오드화리튬(약 2.8V에서 산화됨)의 사용에 대해 언급하고 있으며, 브롬화리튬(리튬에 대해 약 3.5V에서 산화됨)을 유기 전해질 첨가제로서 사용하여 과충전 보호하는 것에 대해 기재되어 있고; 유럽 특허공보 제0 319 182 B호(EIC Labs/Abraham et al)에는 이를 위해 약 1.7 내지 3.7V의 범위에서 리튬에 대한 산화-환원 전위를 갖는 메탈로센, 예를 들어, 산화-환원 전위가 3.05 내지 3.38V인 페로센을 사용하는 것에 대해 기재되어 있다. 그러나, 이러한 산화-환원 시약은 정상 충전지 전압이 3.8V를 초과하는 전지에서 사용하기에는 적당하지 않다.

본 발명에 따라, 충전하는 동안의 전압이 3.8V를 초과하는 충전지에서 사용하기 위한, α 양성자가 부재하거나, 당해 α 양성자가, 분자의 이온화된 형태로부터의 손실에 대해 분자 기하구조에 의해 안정화된, 치환된 방향족 분자를 포함하는 산화-환원 시약을 함유하는 전해질이 제공된다.

용어 α 양성자는 방향족 환에 인접한 탄소원자에 부착된 양성자를 말한다. 예를 들어, 방향족 분자는 화학식 $C_6R^1R^2R^3R^4R^5R^6$ 의 치환된 벤젠[여기서, a) R^1 내지 R^6 은 트리할로메틸 그룹, C_2 내지 C_{10} 알킬 그룹 및 할로젠 치환된 C_2 내지 C_{10} 알킬 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되거나, b) R^1 내지 R^5 는 (a)에서 기재한 바와 같고, R^6 은 H 또는 할로젠이다]일 수 있다.

삭제

삭제

바람직한 양태에서, R^1 내지 R^6 은 모두 C_2 내지 C_5 알킬 그룹, 바람직하게는 에틸 그룹이다.

이러한 산화-환원 시약이 산화되는 전압은, 치환체의 성질에 따라 가변적이거나, Li/Li^+ 에 대해 3.8 내지 5.0V의 값을 가질 수 있다. 산화된 형태가 양이온인 경우, 모든 경쟁적 반응이 진행되기에 앞서 원래의 비이온화된 형태로 다시 환원되는 반대편 전극으로 전해질을 통해 확산할 수 있을 정도로 충분히 안정적이어야 한다.

전해질은 기타 성분, 특히 염 및 유기 액체 또는 중합체를 포함한다. 예를 들어, 전해질은, 예를 들어, 에틸렌 카보네이트, 프로필렌 카보네이트, 디에틸카보네이트 및/또는 디메틸카보네이트와 같은 유기 카보네이트의 혼합물을 포함하는 용매 중의 리튬 헥사플루오로포스페이트(1mol) 용액을 포함할 수 있다. 또는, 당해 전해질은 겔형 고체 전해질을 형성하는, 비닐

리텐 플루오라이드로 주로 이루어진 중합체를 프로필렌 카보네이트와 같은 가소제 및 과염소산리튬과 같은 염과 함께 포함할 수 있다. 두 경우 모두에서, 산화-환원 시약은 기타 유기 성분내에 충분히 용해되어야 하고, 전 두께의 전해질을 통해서 확산될 수 있어야 한다.

또한, 본 발명은 상기의 전해질을 포함하는 충전지를 제공한다. 이러한 전지에서, 활성 양극 물질은, 적어도 부분적으로 4.0V를 초과하는 범위에서 작용하는 LiCoO_2 , LiNiO_2 , LiMnO_2 또는 LiMn_2O_4 , 또는 이러한 산화물의 혼합물, 또는 혼합된 산화물로 이루어지는 것이 통상적이다. 활성 음극 물질은 금속 리튬일 수 있지만, 흑연 탄소(리튬에 삽입되어 LiC_6 을 형성함)를 사용하는 것이 바람직한데, 이는 금속 리튬의 전위 위해요소를 방지할 수 있기 때문이다.

본 발명은 첨부한 도면들을 참조하면서 실시예를 통해 추가로 보다 구체적으로 기술할 것이다:

도 1은 산화-환원 시약 함유 및 비함유 전해질의 순환 전압전류도를 도시한 것이고;

도 2는 산화-환원 시약 함유 및 비함유 시험 전지에 대해 제1 충전/방전 주기 동안 충전에 따른 전지 전압의 변화를 도시한 것이고;

도 3은 반복되는 과충전 후에 상기 시험 전지에 대한 주기수에 따른 저장된 충전의 변화를 도시한 것이다.

도 1에 관해 언급하자면, 직경 $7\mu\text{m}$ 의 탄소 섬유 전극, 및 기준 전극으로서도 작용하는 리튬 금속 호일 상대 전극을 갖는 실험 전지를 사용하여 25cm^3 의 플라스크내에서 주기적 전압전류법을 수행한다. 전극간에 적용된 전압은 1V/s 속도로 3V 내지 5V로 스위칭시키고, 전류를 증폭시킨 다음, 측정한다. 양쪽 시험 모두에서, 전해질은 프로필렌 카보네이트 및 디에틸 카보네이트(PC, DEC)와 같은 유기 카보네이트와 1mol/L의 LiPF_6 와의 혼합물이다. 한 시험에서, 헥사에틸벤젠을 첨가제로서 0.01mol/L로 첨가하나, 나머지 시험에서는 첨가하지 않는다.

그래프에서 점선은 두 시험에 대한 전압에 따른 전류의 변화를 표시하고, 실선은 두 전류간의 차이를 도시한다. 4.5V 근처에서 산화 피크가 존재하고 역 스위칭상에서 대략적으로 동일한 전압에서의 환원 피크와 관련되어 있음이 이러한 차이로부터 명백하다. 이러한 역 피크는 헥사에틸벤젠의 산화가 가역적이고, 산화된(양이온) 형태가 이러한 전해질내에서 약 1초 이상 동안 안정함을 보여준다.

시험 전지는 음극으로서 구리 호일위에 피복된 탄소, 양극으로서 LiCoO_2 및 알루미늄 호일위에 피복된 탄소, 결합제로서 폴리비닐리덴 플루오라이드(PVdF)를 포함하고, 각각의 호일의 양면에 부착된 피복물을 사용하여 제조된다. 호일에 대한 전기적 접촉은 피복물을 조금 제거하고, 알루미늄 호일에 알루미늄 표지를, 구리 호일에 니켈 표지를 점 용접(spot welding)시킴으로써 달성된다. 이어서, 음극 및 양극 물질의 직사각형 스트립을 둘 사이에 분리 물질 시트를 넣고 나선형으로 감은 다음, 염기에 대한 절연물을 갖는 금속캔내에 집어 넣는다. 각각의 전지는 이론적 용량이 1400mAh이다. 이어서, 전압전류 측정에서 사용한 것과 유사한 액체 전해질을 사용하여 부분 진공하에 전지를 충전시킴으로써 기포가 남는 것을 방지한다. 절반의 전지에서는 유기 카보네이트/ LiPF_6 전해질은 첨가제를 함유하지 않고, 나머지 전지는 0.005 내지 0.1mol/L 농도의 헥사에틸벤젠도 함유한다; 거동이 도 2 및 도 3에 도시되어 있는 전지 A에서, 헥사에틸벤젠은 0.058mol/L이다.

도 2를 참조하면서, 첨가제를 함유하는 전지 A 및 첨가제를 함유하지 않는 전지 B에 대해 제1 충전 및 방전 주기가 도시되어 있다. 이러한 주기는 C/10 속도, 즉 140mA로 2.75 내지 4.2V의 전압 범위내에서 수행되고, 4.2V에서 2시간 유지시킨다. 그래프는 첨가제가 제1 주기 동안에 전지 거동에 영향을 거의 미치지 않음을 나타낸다.

이어서, 전지 A 및 B를 2.75 내지 4.2V에서 270mA로 11.5회 충전 및 방전 주기에 적용시켜 이들을 최종적으로 충전시킨다. 충전 후의 전지 B의 용량은 이의 이론치의 115%에서 106%로 점진적으로 감소하고, 이의 전류 효율은 약 94.5%에서 약 97%로 점진적으로 증가한다. 전지 A는 유사하게 거동하는데, 충전 후의 이의 용량은 약 113%에서 107%로 감소하고, 이의 전류 효율은 약 98.3%에서 약 99.3%의 정제 상태로 효율적으로 증가한다.

이어서, 전지 A 및 B를 과충전시키고, 4.0 내지 5.0V의 전압내에서 270mA로 18시간 동안 순환시킨다. 전지 B를 250회 순환시키고, 전지 A를 150회 순환시킨다. 전지를 과충전시킨 다음, 2.75V 및 4.2V의 한계 전압을 재부과시킨다. 전지 A

및 B의 이러한 연속 주기 동안에 전지 용량을 도시한 도 3을 참조한다; 전지 A에 있어서는 충전시 용량은 방전시 용량보다 약간 높은 반면, 전지 B에 있어서는 방전시 용량이 약간 높다. 전지 B의 순환은 12회 주기 후에 종결되고, 전지 A는 200회 주기를 초과하도록 순환한다.

전지 A의 전해질에서 산화-환원 첨가제 또는 헥사에틸벤젠의 존재는, 과충전될 경우, 전지의 성능을 현저하게 강화시킬 이 도 3에 기재된 결과로부터 분명하다. 반면에, 반복된 과충전 후에 전지 B의 용량은 이의 이론치의 5% 미만으로 감소되고, 전지 A는 이의 용량 손실에 있어서 훨씬 적다.

이러한 산화-환원 첨가제 함유 및 비함유의 기타 전지에 대해 유사한 시험을 수행한다. 정상 작동시, 첨가제는 전지 성능을 저하시키지 않음을 보여주는 상기의 결과가 동일하게 수득된다. 과충전 동안 또는 후의 전지의 성능은 동일하지는 않은데, 이는 과충전되는 방식에 부분적으로나마 의존하고 있는 것 같다. 특히, 방전된 상태(2.75V)로부터 곧바로 5.0V 한계까지 과충전되는 경우, 과충전의 정도(이론적 충전의 백분율로 표시됨)는 중요한 고려의 대상이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

리튬 염을 유기 용매 중의 용액 상태로 포함하고, α 양성자가 존재하고 당해 α 양성자가, 분자의 이온화된 형태로 인한 손실에 대해 분자 기하구조에 의해 안정화된, 치환된 방향족 분자를 포함하는 산화-환원 시약을 포함하는, 충전하는 동안의 전압이 3.8V를 초과하는 리튬 또는 리튬 이온 충전지에서 사용하기 위한 전해질.

청구항 2.

리튬 염을 유기 용매 중의 용액 상태로 포함하고, 화학식 $C_6R^1R^2R^3R^4R^5R^6$ 의 치환된 벤젠[여기서, a) R^1 내지 R^6 은 트리할로메틸 그룹, C_2 내지 C_{10} 알킬 그룹 및 할로젠 치환된 C_2 내지 C_{10} 알킬 그룹으로 이루어진 그룹으로부터 선택되거나, b) R^1 내지 R^5 은 (a)에서 기재한 바와 같고, R^6 은 H 또는 할로젠이다]을 포함하는 산화-환원 시약을 포함함으로써, α 양성자가 부재하거나, 분자의 이온화된 형태로 인한 손실에 대해 분자 기하구조에 의해 안정화된, 충전하는 동안의 전압이 3.8V를 초과하는 리튬 또는 리튬 이온 충전지에서 사용하기 위한 전해질.

청구항 3.

제2항에 있어서, R^1 내지 R^6 이 모두 C_2 내지 C_5 알킬 그룹인 전해질.

청구항 4.

제3항에 있어서, R^1 내지 R^6 이 모두 에틸 그룹인 전해질.

청구항 5.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 산화-환원 시약의 농도가 0.005 내지 0.1mol/L인 전해질.

청구항 6.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 용매가 하나 이상의 유기 카보네이트를 포함하는 전해질.

청구항 7.

제1항 내지 제4항 중의 어느 한 항에 있어서, 유기 중합체를 추가로 포함하여 겔형 고체를 형성하는 전해질.

청구항 8.

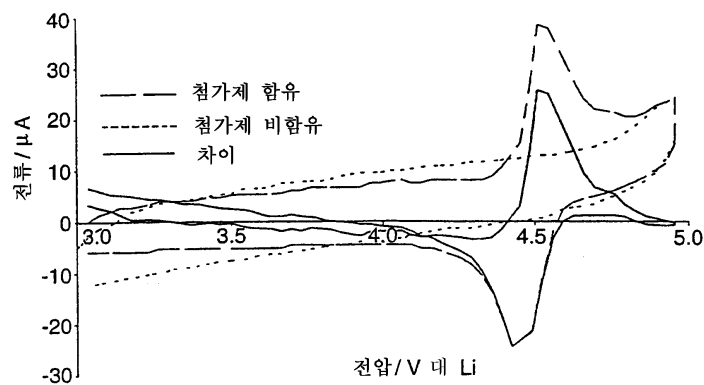
제1항 또는 제2항에 따르는 전해질을 포함하는 충전지.

청구항 9.

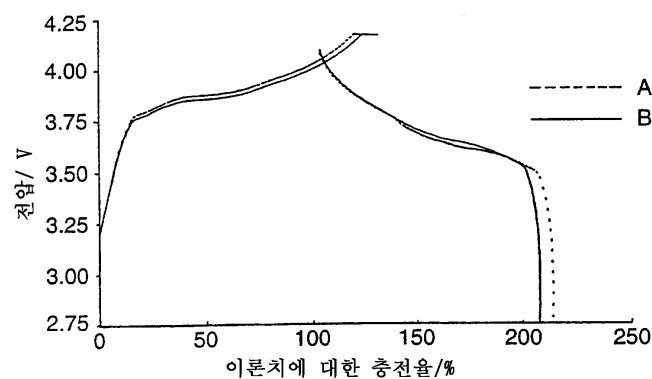
제8항에 있어서, 탄소를 포함하는 음극과 전이금속의 산화물을 포함하는 양극을 포함하여, 리튬 이온을 음극의 탄소와 양극의 산화물 둘다에 가역적으로 삽입할 수 있고, 음극과 양극이 전해질에 의해 분리되어 있는 충전지.

도면

도면1



도면2



도면3

