

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580017936.4

[45] 授权公告日 2009 年 4 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100481586C

[22] 申请日 2005.3.31

[21] 申请号 200580017936.4

[30] 优先权

[32] 2004.4.1 [33] US [31] 60/558,368

[86] 国际申请 PCT/US2005/010993 2005.3.31

[87] 国际公布 WO2005/099024 英 2005.10.20

[85] 进入国家阶段日期 2006.12.1

[73] 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 杰弗里·R·达恩 陈 军

克劳迪娅·布尔梅斯特

[56] 参考文献

CN1290974A 2001.4.11

JP7-302614A 1995.11.14

CN1326237A 2001.12.12

EP1361622A1 2003.11.12

审查员 马珊珊

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责
任公司

代理人 郇春艳 郭国清

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 13 页

[54] 发明名称

用于可再充电锂离子电池的氧化还原对

[57] 摘要

一种氧化还原化学对，其包括被至少一个叔碳有机基团和至少一个烷氧基取代的芳香化合物(例如，2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯)，它能在可再充电的锂离子电池中提供反复过充电保护。

1. 一种锂离子电池电解液，其包括电荷传输介质、锂盐和可循环的氧化还原化学对，可循环的氧化还原化学对包括用至少一个叔碳有机基团和至少一个烷氧基取代的芳香化合物。

2. 如权利要求 1 所述的电解液，其中每次循环中在足以将化学对氧化到其自由基正离子的充电电压和过充电电荷流等效于 100% 的电池容量时，经过至少 100 次充电-放电循环后，所述氧化还原化学对在锂离子电池中仍能提供过充电保护。

3. 如权利要求 1 所述的电解液，其中所述氧化还原化学对相对 Li/Li^+ 的电化学电势为 3.7~4.7 V。

4. 如权利要求 1 所述的电解液，其中每次循环中在足以将化学对氧化到其自由基正离子的充电电压和过充电电荷流等效于 100% 的电池容量时，经过至少 20 次充电-放电循环后，所述氧化还原化学对在锂离子电池中仍能提供过充电保护。

5. 一种可再充电的锂离子电池，其包括负极；正极；和包含电荷传输介质、锂盐和可循环的氧化还原化学对的电解液，可循环的氧化还原化学对包括被至少一个叔碳有机基团和至少一个烷氧基取代的芳香化合物，并且相对 Li/Li^+ 的电化学电势大于所述正极材料的电化学电势。

6. 如权利要求 5 所述的可再充电的锂离子电池，其中所述芳香化合物被至少两个叔碳基团和至少两个烷氧基取代，每个叔碳基团独立地具有高达 12 个碳原子，每个烷氧基独立地具有高达 10 个碳原子。

7. 如权利要求 5 所述的可再充电的锂离子电池，其中所述正极具有再充电平顶值，所述氧化还原化学对其氧化还原电势高于所述正极

再充电平顶值 0.3~0.6 V。

用于可再充电锂离子电池的氧化还原对

相交申请的交叉参考

本申请要求在2004年4月1日提交的临时申请60/558,368的申请日的权益，在此引入该临时申请作为参考。

发明领域

本发明涉及可再充电锂离子电池中的过充电保护。

背景

当适当地设计并构建锂离子电池时，锂离子电池能够表现出优异的充电-放电循环寿命，较小或没有记忆效应，和较高的比能量和体积能量。然而，锂离子电池的确有一些缺点，包括在不损害循环寿命的前提下不能承受再充电到高于制造商推荐的充电电势的电势，在电池再充电到高于推荐的充电电势的电势时具有过热、燃烧或爆炸危险，和难于制造对于在用户应用中的电气和机械误用具有足够承受能力的大电池。单个和连接的(例如，串联)锂离子电池通常与充电控制电子装置复合使用，以防止各电池超过推荐的充电电势。这种电路增加了锂离子电池和电池组的成本和复杂性，也限制了它们在低成本大产量的市售电气和电子装置如手电筒、收音机、CD播放器等中的用途。相反，这些低成本装置通常由不可再充电的电池组如碱性电池供电。

已经提出各种化学部分来对可再充电的锂离子电池进行过充电保护。被称作"氧化还原对"或"对"的化学部分在理论上可提供可氧化的和可还原的电荷-传输物种，而一旦充电电势到达所需值，这种物种就可以反复在负极和正极间传输电荷。已经提出了用作能够提供一次或有限次电池过充电保护的保险丝或分流器的材料。关于可再充电的锂离子电池添加剂或可再充电的锂离子电池结构的参考文献包括美国专利

4,857,423 (Abraham 等人'423), 4,888,255 (Yoshimitsu 等人), 4,935,316 (Redey), 5,278,000 (Huang 等人), 5,536,599 (Alamgir 等人), 5,709,968 (Shimizu), 5,763,119 (Adachi), 5,858,573 (Abraham 等人'573), 5,879,834 (Mao), 5,882,812 (Visco 等人'812), 6,004,698 (Richardson 等人'698), 6,045,952 (Kerr 等人), 6,074,776 (Mao 等人), 6,074,777 (Reimers 等人), 6,228,516 B1 (Denton, III 等人), 6,248,481 B1 (Visco 等人'481), 6,387,571 B1 (Lain 等人), 6,596,439 B1 (Tsukamoto 等人)和 6,503,662 B1 (Hamamoto 等人); 美国专利申请公开 US 2002/0001756 A1 (Hamamoto 等人'756), US 2003/0068561 A1 (Okahara 等人), US 2004/0028996 A1 (Hamamoto 等人'996)和 US 2004/0121239 A1 (Abe 等人); 欧洲专利 EP 0 776 058 B1 (Moli Energy (1990) Ltd.); 日本公开专利申请 4-055585 (Fuji Electro Chemical Co. Ltd.), 5-036439 (Sony Corp.), 5-258771 (Fuji Denko, Co. Ltd.), 6-338347 (Sony Corp.), 7-302614 (Sony Corp.), 8-115745 (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 9-050822 (Sony Corp.), 10-050342 (Sony Corp.), 10-321258 (NEC Moli Energy Canada, Ltd.), 2000-058116 (Sanyo Electric Co. Ltd.), 2000-058117 (Sanyo Electric Co. Ltd.), 2000-156243 (Sony Corp.), 2000-228215 (Sanyo Electric Co. Ltd.), 2000-251932 (Sony Corp.), 2000-277147 (Sony Corp.)和 2001-2103645 (Mitsubishi Chemicals Corp.); PCT 公开专利申请 WO 01/29920 A1 (Richardson 等人'920)和 WO 03/081697 A1 (Goh 等人); K. M. Abraham 等人, J. Electrochem. Soc., 137, 1856 (1988); L. Redey, The Electrochemical Society Fall Meeting, Chicago, Illinois, Extended Abstracts, 88-2 (October 9-14, 1988); K. M. Colbow 等人, J. Power Sources 26, 397-402 (1989); S.R. Narayanan 等人, J. Electrochem. Soc., 138, 2224 (1991); M. N. Golovin 等人, J. Electrochem. Soc., 139, 5 (1992); NTIS Funding Report No. 17908, Optimization of Electrolyte Batteries, Principal Investigator K. M. Abraham, Eic Laboratory, Inc., (1992); A.M. Wilson 等人, J. Electrochem. Soc., 142, 326-332 (1995); T. J. Richardson 等人, J. Electrochem. Soc., 143, 3992-96 (1996); "NEW TECHNOLOGY: Rechargeable Cell Overcharge Protection", Battery &

EV Technology, 21, 3 (Feb1, 1997); M. Adachi 等人, J. Electrochem. Soc. 146, 1256 (1999); T. D. Hatchard 等人, Electrochemical and Solid-State Letters, 3 (7) 305-308 (2000), D.D. MacNeil 等人, A DSC Comparison of Various Cathodes for Li-ion Batteries, J. Power Sources, 108 (1-2): 8-14 (2002), D. Y. Lee 等人, Korean Journal of Chemical Engineering, 19, 645 (2002), Xu 等人, Electrochemical and Solid-State Letters, 5 (11) A259-A262 (2002)和 Xu 等人, Electrochemical and Solid-State Letters, 6 (6) A117-A120 (2003)。

发明概述

对一些已经提出的氧化还原对进行分析, 表明当处于反复过充电条件时, 它们可能降低或损失效力, 因此可能提供不充分的反复过充电保护。此外, 一些提出的氧化还原对具有最适于特定锂离子电池化学的氧化电势, 但对于其他锂离子电池化学的适应性较弱。

在一个方面中, 本发明提供一种锂离子电池电解液, 其包括电荷传输介质、锂盐和可循环的氧化还原化学对, 可循环的氧化还原化学对包括被至少一个叔碳有机基团和至少一个烷氧基取代的芳香化合物。

在另一个方面中, 本发明提供可再充电的锂离子电池, 其包括负极; 正极; 和包含电荷传输介质、锂盐和可循环的氧化还原化学对的电解液, 可循环的氧化还原化学对包括被至少一个叔碳有机基团和至少一个烷氧基取代的芳香化合物, 并且相对 Li/Li^+ 的电化学电势大于正极材料的电化学电势。

所述氧化还原化学对的示例性实施方案已经表现出优异的反复过充电稳定性。相对 Li/Li^+ 的电势约 3.7~约 4.0 V 的氧化还原化学对实施方案特别适于基于 LiFePO_4 正极的可再充电的电池。因此, 在另一个方面中, 本发明提供可再充电的锂离子电池, 其包括负极、包含 LiFePO_4

的正极、电解液和可循环的氧化还原化学对，可循环的氧化还原化学对包括被至少一个叔碳有机基团和至少一个烷氧基取代的芳香化合物，并且相对 Li/Li^+ 的电化学电势大于 LiFePO_4 的电化学电势。

从下面的详细说明中将更清楚本发明的这些和其他方面。然而，上述概述决不应解释成对所要求保护主题的限制，所要求保护的主体仅由可在审查中修改的所附权利要求限定。

附图简述

图 1a 是表明实施例 1 电池的容量对循环次数(上平面)和电池电势对阴极比容量(下平面)的曲线图。

图 1b 是表明比较例 1 电池的容量对循环次数和电池电势对阴极比容量的曲线图。

图 2a 是表明实施例 2 电池的容量对循环次数和电池电势对阴极比容量的曲线图。

图 2b 是表明比较例 2 电池的容量对循环次数和电池电势对阴极比容量的曲线图。

图 3a 是表明实施例 3 电池的容量对循环次数和电池电势对阴极比容量的曲线图。

图 3b 是表明比较例 3 电池的容量对循环次数和电池电势对阴极比容量的曲线图。

图 3c 是表明实施例 3 电解液体系中单相区的三角形图。

图 4a 是表明实施例 4 电池的容量对循环次数和电池电势对阴极比容量的曲线图。

图 4b 是表明比较例 4 电池的容量对循环次数和电池电势对阴极比容量的曲线图。

图 5 是表明实施例 5 电池的容量对循环次数和电池电势对阴极比容量的曲线图。

图 6 是表明实施例 6 电池的容量对循环次数和电池电势对阴极比容量的曲线图。

图 7a 是表明实施例 7 电池的容量对循环次数和电池电势对阴极比容量的曲线图。

图 7b 是表明实施例 7 电池充电-放电测试的 4 个不同时间间隔的连续充电-放电循环中电池电势的曲线图。

图 8a 是表明实施例 8 电池的容量对循环次数和电池电势对阴极比容量的曲线图。

图 8b 是表明实施例 8 电池充电-放电测试的 4 个不同时间间隔的连续充电-放电循环中电池电势的曲线图。

图 9 是电化学电池的分解立体示意图。

图 10 是表明在各种电解液溶液中实施例 1 化学对溶解度的曲线图。

图 11 是表明实施例 12 电池的电势随充电电流增大的曲线图。

图 12 和图 13 是表明实施例 12 电池的放电容量对循环次数的曲线图。

图 14 是表明实施例 12 电池的容量对循环次数的曲线图。

在各附图中相同的附图标记代表相同元件。附图中的元件不是按比例绘制的。

详细说明

术语"负极"指一对可再充电的锂离子电池电极中的一个电极,在正常情况下和当电池完全充电时,负极具有最低电势。即使该电极临时地(例如,由于电池过放电的原因)被驱动到或表现出高于其他(正)电极的电势,但在所有电池操作条件下,该术语仍用于指同一物理电极。

术语"正极"指一对可再充电的锂离子电池电极中的一个电极,在正常情况下和当电池完全充电时,正极具有最高电势。即使该电极临时地(例如,由于电池过放电的原因)被驱动到或表现出低于其他(负)电极的电势,但在所有电池操作条件下,该术语仍用于指同一物理电极。

术语"氧化还原化学对(redox chemical shuttle)"指一种电化学可逆部分,在锂离子电池充电过程中,它能在电池的正极氧化,迁移到

电池的负极,在负极还原重新变成未氧化(或低氧化的)化学对,并迁移回到正极。

氧化还原化学对中所用的术语"可循环的"指这样的一种化学对,当受到足以将化学对氧化到其自由基正离子的充电电压和过充电电荷流等效于 100%的电池容量时,它提供至少两次循环的过充电保护。

术语"被至少一个叔碳有机基团取代"指芳香化合物具有通过叔碳原子(即,通过碳原子与其他 3 个碳原子键合)与有机基团键合的环原子。叔碳有机基团例如可以是式- CR_3 ,其中 R 具有高达 10 个碳原子,高达 6 个碳原子,高达 4 个碳原子,高达 3 个碳原子,高达 2 个碳原子或 1 个碳原子的烷基。

术语"被至少一个烷氧基取代..."指芳香化合物具有通过氧原子与烷氧基键合的环原子。烷氧基例如可以是式- OR' ,其中 R' 是具有高达 10 个碳原子,高达 6 个碳原子,高达 4 个碳原子,高达 3 个碳原子,高达 2 个碳原子或 1 个碳原子的烷基。

根据文献(Richardson 等人, J. Electrochem. Soc. Vol. 143, 3992 (1996)),单一离子化化学对的最大化学对电流为

$$I_{\max} = F A D C/d, \quad [1]$$

其中 F 是法拉第(Faraday)数, A 是电极面积, D 是化学对的有效扩散常数(考虑化学对的氧化和还原形式), C 是化学对的总浓度,和 d 是电极间的距离。为得到较大化学对电流,电解液应对化学对提供较大扩散常数 D 并支持较高化学对浓度 C。化学对扩散常数通常随电解液溶液粘度降低而增大。各种电荷传输介质可以用于电解液中。示例性介质是能够溶解足量锂盐和氧化还原化学对的液体或凝胶,从而适合量的电荷可从正极输送到负极。示例性电荷传输介质可在很宽温度范围内应用,例如,从约-30°C 到约 70°C,而不会冻结或沸腾,并在电池电极和化学对运行的电化学窗口中是稳定的。代表性电荷传输介

质包括碳酸亚乙酯, 碳酸亚丙酯, 碳酸二甲酯, 碳酸二乙酯, 碳酸乙基-甲基酯, 碳酸亚丁酯, 碳酸亚乙烯酯, 碳酸亚氟乙酯, 碳酸亚氟丙酯, γ -丁内酯, 二氟乙酸甲基酯, 二氟乙酸乙基酯, 二甲氧基乙烷, 二甘醇二甲醚(二(2-甲氧基乙基)醚)和其组合。

各种锂盐可以用于电解液中。示例性锂盐是稳定的, 并且溶于选择的电荷传输介质中, 并且在选择的锂离子电池中作用良好, 包括 LiPF_6 , LiBF_4 , LiClO_4 , 二(草酸根)硼酸锂(LiBOB), $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$, LiAsF_6 , $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 和其组合。

各种氧化还原化学对可以用于电解液中。示例性化学对其氧化还原电势略高于电池的所需充电电势。作为常见数值指导, 化学对例如具有高于正极再充电平顶值的氧化还原电势约 0.3~约 0.6 V, 例如, 相对 Li/Li^+ 为约 3.7~约 4.7 V, 相对 Li/Li^+ 为约 3.7~约 4.4 V, 相对 Li/Li^+ 为约 3.7~约 4.2 V, 或相对 Li/Li^+ 为约 3.7~约 4.0 V。例如, LiFePO_4 正极其再充电平顶值相对 Li/Li^+ 为约 3.45V, 这种电极用的示例性化学对其氧化还原电势相对 Li/Li^+ 可为约 3.75~约 4.05 V。相似地, LiMnPO_4 和 LiMn_2O_4 电极其再充电平顶值相对 Li/Li^+ 为约 4.1 V, 这种电极用的示例性化学对其氧化还原电势相对 Li/Li^+ 可为约 4.4~约 4.7 V。如果试图将电池充电高于化学对的氧化还原电势, 那么氧化的化学对分子将相应于施加的充电电流的电荷量传输到负极, 从而防止电池过充电。每次循环中在足以将化学对氧化到其自由基正离子的充电电压和过充电电荷流等效于 100% 的电池容量时, 特别优选的化学对可充分循环, 以提供至少 10 次, 至少 15 次, 至少 20 次, 至少 35 次, 至少 50 次或至少 100 次循环的过充电保护。

化学对含有被至少一个叔碳有机基团和至少一个烷氧基取代的芳香化合物。如上所述, 叔碳有机基团可以是式 $-\text{CR}_3$, 其中每个 R 基团独立地具有高达 10 个, 高达 6 个, 高达 4 个, 高达 2 个或 1 个碳原子。示例性叔碳有机基团可以例如具有高达 12 个, 高达 10 个, 高达 8 个,

高达 6 个, 5 个或 4 个碳原子。一些化学对可以含有相同或不同的两个或至少两个叔碳有机基团。如果位于同一芳香环(例如, 苯环)上, 叔碳有机基团可以例如相互处于邻位、间位或对位。

如上所述, 烷氧基可以是式-OR', 其中 R'是具有高达 10 个, 高达 6 个, 高达 4 个, 高达 3 个, 高达 2 个, 或 1 个碳原子的烷基。示例性烷氧基可以例如具有 1~10 个, 1~6 个, 2~6 个, 1~4 个, 1~3 个或 1 个碳原子。一些化学对可以含有相同或不同的两个或至少两个烷氧基。如果位于同一芳香环上, 烷氧基可以例如相互处于邻位、间位或对位。

示例性化学对可以例如含有 1~3 个稠合或连接的芳香环。每个芳香环可以例如是碳环的。这种芳香环的例子包括苯, 萘, 蒽, 联苯等。

其他取代基可以存在于化学对的芳香环上, 或存在于叔碳有机基团或烷氧基上, 只要这种取代基不会不适当地干扰各种因素, 如化学对的电荷-传输能力、氧化电势或稳定性。有或没有这种取代基以及叔碳有机基团和烷氧基的相对位置可能影响这些因素。例如, 吸电子基团可以提高化学对氧化电势, 供电子基团可以使其降低。尽管不限于理论, 但在一些实施方案中, 取代基如卤素原子(例如, 氯原子), 氨基, 伯碳有机基团(例如, 甲基), 仲碳有机基团(例如, 异丙基)或容易聚合的基团(例如, 烯丙基)可降低稳定性, 因此希望化学对没有或基本上没有这些取代基中的任一种或全部。尽管不限于理论, 在一些实施方案中, 体积比叔碳有机基团小并可以在电池操作条件下用反应性降低的部分替代环氢原子的取代基(例如, 硝基, 氰基, 烷基酯基团, 或其他已知的吸电子基团)可以提高稳定性, 因而可以有利地使用这样的化学对: 其具有 4 个或更少, 3 个或更少, 2 个或更少, 1 个或没有环氢原子, 其余环位置被一个或多个这种取代基和叔碳有机基团和烷氧基等占据。尽管不限于理论, 但当叔碳有机基团和烷氧基在芳香环上相互处于邻位时, 在一些实施方案中, 需要与烷氧基处于邻位的其它环原子不被取代或被体积比叔碳有机基团小的取代基取代。化学对也可以

是盐的形式。

代表性化学对包括取代的茴香醚(或甲氧基苯), 如 2-叔丁基-茴香醚, 3-叔丁基-茴香醚, 4-叔丁基-茴香醚, 1-硝基-3-叔丁基-2-甲氧基苯, 1-氰基-3-叔丁基-2-甲氧基苯, 1,4-二-叔丁基-2-甲氧基苯, 5-叔丁基-1,3-二硝基-2-甲氧基苯, 1,3,5-三叔丁基-2-甲氧基苯和 2-叔戊基-茴香醚; 取代的二烷氧基苯, 如 2-叔丁基-1,4-二甲氧基苯, 2,3-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯, 2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯, 2,5-二-叔戊基-1,4-二甲氧基苯, 2,5-二-叔丁基-3,6-二-硝基-1,4-二甲氧基苯, 2,5-二-叔丁基-3,6-二-氰基-1,4-二甲氧基苯, 2,5-二-叔丁基-1,4-二乙氧基苯, 4-叔丁基-1,2-二甲氧基苯, 4,5-二-叔丁基-1,2-二甲氧基苯, 4,5-二-叔戊基-1,2-二甲氧基苯和 4,5-二-叔丁基-1,2-二乙氧基苯; 和取代的烷氧基萘, 如 4,8-二-叔丁基-1,5-二甲氧基萘。

也可以使用相对 Li/Li^+ 具有不同电化学电势的两种或多种化学对的混合物。例如, 第一化学对在 3.8V 下操作, 第二化学对在 3.9V 下操作, 它们可以用在单个电池中。如果在多次充电/放电循环后, 第一化学对退化并失去效力, 那么第二化学对(当操作第一化学对时, 其没有同时被氧化形成其自由基正离子)可以起作用, 并提供防止过充电的其他安全区域(尽管更高电势)。

化学对也可以对电池或串联电池的电池组提供过放电保护, 如在 2004 年 4 月 1 日提交的临时申请 60/558,509 中所述, 其标题为"REDOX SHUTTLE FOR OVERDISCHARGE PROTECTION IN RECHARGEABLE LITHIUM-ION BATTERIES", 其公开内容在这里引入作为参考。

通过加入适合的助溶剂可以提高化学对电解液的溶解度。示例性助溶剂包括与含有环状酯基电解液的 Li 离子电池相容的芳香族材料。代表性助溶剂包括甲苯, 环丁砜, 二甲氧基乙烷和其组合。电解液可

以包括本领域技术人员熟悉的其他添加剂。

各种负极和正极可用于本发明的锂离子电池中。代表性负极包括 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ；美国专利 6,203,944 (Turner '944)，6,255,017 (Turner '017)，6,436,578 (Turner 等人'578)，6,664,004 (Krause 等人'004)和 6,699,336 (Turner 等人'336)；美国专利申请公开 2003/0211390 A1 (Dahn 等人'390)，2004/0131936 A1 (Turner 等人)和 2005/0031957 A1 (Christensen 等人)；2004 年 9 月 1 日提交的未决美国专利申请 10/962,703 中所述的锂合金组合物；石墨碳，例如，(002)晶面间距 d_{002} 为 $3.45\text{\AA} > d_{002} > 3.354\text{\AA}$ 并以诸如粉末，薄片，纤维或球(例如，介孔碳微球)存在的那些；本领域技术人员熟悉的其他材料；和其组合。代表性正极包括 LiFePO_4 ， LiMnPO_4 ， LiMn_2O_4 ， LiCoPO_4 ，和 LiCoO_2 ；美国专利 5,858,324 (Dahn 等人'324)，5,900,385 (Dahn 等人'385)，6,143,268 (Dahn 等人'268)和 6,680,145 (Obrovac 等人'145)；美国专利申请公开 2003/0027048 A1 (Lu 等人)，2004/0121234 A1 (Le)和 2004/0179993 A1 (Dahn 等人'993)；2003 年 11 月 26 日提交的未决美国专利申请 10/723,511，2004 年 9 月 1 日提交的 10/962,70 和 2005 年 2 月 7 日提交的 11/052,323 中所述的锂过渡金属氧化物；其组合和本领域技术人员熟悉的其他材料。在一些实施方案中，可以优选的是，正极相对 Li/Li^+ 的再充电平顶值约 3.45V，如 LiFePO_4 ，或相对 Li/Li^+ 的再充电平顶值约 4.1 V，如 LiMnPO_4 或 LiMn_2O_4 。负极或正极可以含有如本领域技术人员熟悉的添加剂，例如，负极用碳黑，正极用碳黑、片状石墨等。

所公开的电池可用于各种装置中，包括便携式计算机、平板显示器、个人数字助手、移动电话、电动装置(例如，个人或家用器具和交通工具)，仪器，照明装置(例如，手电筒)和加热装置。所公开的电池特别适用于低成本大产量的市售电气和电子装置如手电筒，收音机，CD 播放器等，而它们此前通常由不可再充电的电池如碱性电池供电。关于电解液的用途以及可再充电锂离子电池的结构和用途的详细情况本领域技术人员是熟悉的。

在下面示例性的实施例中进一步阐明本发明，其中除非另有所指，所有份数和百分数都按重量计。

实施例 1-6 和比较例 1-4

使用下面过程，从 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ (根据 K. M. Colbow, R. R. Haering 和 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)所示的过程合成)或从介孔碳微球("MCMB", $3.45\text{\AA} > d_{002} > 3.354\text{\AA}$ 的石墨碳，从 E-One/Moli Energy Canada, Maple Ridge, B.C., Canada 得到)制造负极。将 100 份负极活性材料(即, $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 MCMB), 5 份 KYNARTM 301P 聚偏二氟乙烯(购自 Atofina Chemicals, Philadelphia, PA)和 5 份 SUPER STM 碳黑(购自 MMM Carbon, Tertre, Belgium)与 N-甲基吡咯烷酮混合，形成浆料。在含有 ZIRCOATM 6.35 mm 直径的氧化锆带状附属(banded satellite)球形介质的球(购自 Zircoa, Inc., Solon, OH)的聚乙烯瓶中充分混合后，浆料在铜箔集电器上涂覆成薄膜。得到的涂覆的电极箔在 90°C 中风干过夜。使用精密打孔机从电极箔上切下 1.3 cm 直径的电极圆盘。使用 LiFePO_4 (购自 Phostech Lithium, Ste-Foy, Quebec, Canada)作用活性材料，按相同方式制造正极，除了将涂层涂覆到铝箔上。

通过将表 1 所示各组分混合在一起制备电解液，使用的锂盐选自二草酸硼酸锂("LiBOB", 购自 Chemetall Group of Dynamit Nobel AG, Troisdorf, Germany)和 LiPF_6 (由 Stella Chemifa Corp., Japan 制造，并从 E-ONE/Moli Energy 得到)。电解液也含有电荷传输介质，其选自碳酸亚乙酯("EC", 从 E-ONE/Moli Energy 得到)，碳酸亚丙酯("PC", 从 E-ONE/Moli Energy 得到)，碳酸二乙酯("DEC", 从 E-ONE/Moli Energy 得到)和碳酸二甲酯("DMC", 从 E-ONE/Moli Energy 得到)。电解液 C 还含有甲苯(购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI)，作为增溶助剂。各种量的可循环的氧化还原化学对 2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯

(CAS No. 7323-63-9, 购自 Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, Catalog No. S661066)可选择地被加到各电解液中。

按 A.M. Wilson 和 J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 142, 326-332 (1995)中所述, 在 2325 钮扣电池硬件中构建钮扣型测试电池。2325 钮扣电池 10 的分解立体示意图如图 9 所示。不锈钢盖 24 和耐氧化箱 26 容纳电池, 并分别充当负端子和正端子。如上所述, 从涂覆在铜箔集电器 18 上的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 MCMB 形成负极 14。如上所述, 从涂覆在铝箔集电器 16 上的 LiFePO_4 形成正极 12。从 25 微米厚的 CELGARDTM No. 2500 微孔材料形成隔板 20, 并用电解液润湿。垫圈 27 用于密封并使这两个端子分离。当电池卷曲闭合时, 形成紧压的叠层。除非另有所指, 所有电池都组装成大致"平衡"结构, 即负极容量等于正极容量。使用 E-ONE/Moli Energy 生产的计算机控制的充电-放电测试单元, 以 "C/5" (5 小时充电和 5 小时放电)或"C/2" (2 小时充电和 2 小时放电)的速率, 在 30°C 或 55°C 下使组装的电池循环。从 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 制造的负极和从 LiFePO_4 制造的正极其比容量都为 140 mAh/g。140 mA/g 的比电流使完全充电的电极在 1 小时内放电, 140 mA/g 代表这些电极的"1C"速率。这些电池放电到 1.0 或 1.3 V, 并充电到固定容量, 或直到上限达到 2.65V。由于 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 相对 Li/Li^+ 的平顶电势接近 1.56 V, 所以相对 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 的截止电势为 1.0、1.3 和 2.65 V 相应于相对 Li/Li^+ 的电势为约 2.56, 2.86 和 4.21 V。从 MCMB 制造的负极其比容量为 280mAh/g。因此, 280 mA/g 的比电流使完全充电的电极在 1 小时内放电, 280 mA/g 代表这些 MCMB 电极的 1C 速率。参照正极的 C-速率对使用 LiFePO_4 正极和 MCMB 负极的电池充电和放电, 但由于电池中的平衡电极结构, 参考负极的 C-速率几乎相同。MCMB 负极电池放电到 2.5 V, 并充电到固定容量, 或直到上限达到 4.0 V。由于平衡电极结构, 当 LiFePO_4 完全充电时, MCMB 电极相对 Li/Li^+ 达到 0.0V, 因此对 MCMB 的 4.0 V 截止电势相当于相对 Li/Li^+ 的约 4.0 V。

表 1 和图 1a~图 6 示出了结果。

表 1

实施例号或比较例号	负极	电解液	是否有化学对? (浓度)	温度 (°C)	充电/放电 速率	正极质量 (mg)	%过充电
1	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.7 M LiBOB EC: DEC 1: 2	有(0.088 M)	30	C/5	10.38	150
比较例 1	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.7 M LiBOB EC: DEC 1: 2	无	30	C/5	9.62	无化学对
2	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.7 M LiBOB EC: DEC 1: 2	有(0.088 M)	55	C/5	8.96	150
比较例 2	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.7 M LiBOB EC: DEC 1: 2	无	55	C/5	8.96	无化学对
3	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	1 M LiPF_6 PC: DMC: 甲苯 1: 2: 1	有(0.22 M)	30	C/5	8.96	150
比较例 3	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	1 M LiPF_6 PC: DMC: 甲苯 1: 2: 1	无	30	C/5	8.96	无化学对
4	MCMB	0.7 M LiBOB PC: DMC 1: 2	有(0.088 M)	30	C/2	5.895	100
比较例 4	MCMB	0.7 M LiBOB PC: DMC 1: 2	无	30	C/2	5.314	无化学对
5	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	1 M LiPF_6 EC: DEC 1: 2	有(0.088 M)	30	C/5	11.23	50
6	MCMB	1 M LiPF_6 EC: DEC 1: 2	有(0.088 M)	30	C/5	9.83	75

图 1a 和图 1b 中的上平面分别表明在测试过程中实施例 1 电池和比较例 1 电池的充电(曲线"C")和放电(曲线"D")阴极容量。通常,对于含有过充电化学对的电池而言,优选平坦且大大分开的 C 和 D 曲线。下平面分别表明在测试过程中实施例 1 电池和比较例 1 电池的电势对比阴极容量的迭加图。通常,优选在充电电压下没有过冲(即,电压峰值)和平坦平顶值(即,电压曲线的斜率较小或没有斜率)。实施例 1 和比较例 1 电池使用 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 负极, LiFePO_4 正极和 LiBOB 基电解液。电池在 30°C 下以 C/5 速率循环。比较例 1 电池(图 1b 所示)在其电解液中不含化学对。在充电中电池电压升到超过 2.4 V。相比而言,实施例 1 电池(图 1a 所示)在电解液中含有化学对,在过充电中,其电压保持在约 2.4 V (由图 1a 下平面中 2.4 V 的平坦平顶值证实)。在化学对阶段开始时,实施例 1 电池电势暂时升到超过 2.4 V。据信这是由于正极和负极容量略微失衡引起的。在这种情况下,负极容量略微过小。然而,在多次循环后观察到稳定的化学对效应。

图 2a 和图 2b 表明实施例 2 电池和比较例 2 电池的充电-放电循环行为。这些电池与实施例 1 和比较例 1 中的那些相似,但使用了更平衡的电极结构,并在 55°C 下循环。比较例 2 电池(图 2b 所示)在其电解液中不含化学对。在充电中电池电压升到超过 2.4 V。相比而言,实施例 2 电池(图 2a 所示)在电解液中含有化学对,在过充电中,其电压保持在约 2.4 V。即使在 55°C 下也能保持化学对效应,没有出现在图 1a 中观察到的失衡引起的初始电压峰值。

图 3a 和图 3b 表明实施例 3 电池和比较例 3 电池的充电-放电循环行为。这些电池与实施例 2 和比较例 2 中的那些相似,但使用了含有甲苯助溶剂和更高化学对浓度的 LiPF_6 基电解液。电池在 30°C 下循环。比较例 3 电池(图 3b 所示)在其电解液中不含化学对。在充电中电池电压升到超过 2.4 V。相比而言,实施例 3 电池(图 3a 所示)在电解液中含有化学对,在过充电中,其电压保持在约 2.4 V。即使电解液中存在甲苯,且 0.22 M 化学对浓度基本上大于 2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯在

实施例 1 和实施例 2 电解液中的约 0.09 M 的最大室温溶解度, 也能保持化学对效应。图 3c 的右下角阴影区表明了单相电解液体系, 其从 1.3 M LiPF_6 PC: DMC 1: 2、甲苯和 2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯的混合物形成。在该区域中, 加入甲苯可以提高 2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯在所述电解液中的溶解度。

图 4a 和图 4b 表明实施例 4 电池和比较例 4 电池的充电-放电循环行为。这些电池使用 MCMB 负极、 LiFePO_4 正极和 LiBOB 基电解液。这些电池在 30°C 下以 C/2 速率循环。比较例 4 电池(图 4b 所示)在其电解液中不含化学对。在充电中电池电压可升到超过 4.0 V。相比而言, 实施例 4 电池(图 4a 所示)在电解液中含有化学对, 在过充电中, 其电压保持在约 3.9 V。即使在 C/2 速率也可保持化学对效应。

图 5 表明实施例 5 电池的充电-放电循环行为。该电池使用 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 负极、 LiFePO_4 正极和 LiPF_6 基电解液。该电池在 30°C 下以 C/5 速率循环。尽管电池的放电容量随充电-放电循环次数增多而下降, 但是化学对继续正常发挥作用, 提供稳定的充电容量(上平面)和稳定的化学对效应, 由在下平面中延伸的过充电平顶值 2.4 V (相对 Li/Li^+ 约 3.9 V)表明。

图 6 表明实施例 6 电池的充电-放电循环行为。该电池使用 MCMB 负极、 LiFePO_4 正极和 LiPF_6 基电解液。该电池在 30°C 下以 C/5 速率循环。尽管电池的放电容量随充电-放电循环次数增多而下降, 但是化学对继续正常发挥作用, 提供稳定的充电容量(上平面)和稳定的化学对效应, 由在下平面中对 Li/Li^+ 的延伸的过充电平顶值约 3.9 V 表明。

实施例 7

使用 "C/2.5" (2.5 小时充电和放电速率) 测试循环分析按实施例 4 制造的 2325 钮扣电池。结果列于图 7a 和图 7b 中, 图 7b 表明在测试过程中 4 个时间间隔的逐次循环的电池电势。即使在 200 次循环后化学对

也表现出优异的稳定性，并在 1440 小时后也继续提供相对平坦的充电电压平顶值。在得到图 7a 和图 7b 后，继续监测电池。电池可以超过 3000 小时循环，化学对继续表现出优异的稳定性并提供相对平坦的充电平顶值。

实施例 8

使用提供紧密密封的两步卷曲过程制备与实施例 1 电池相似的 2325 钮扣电池。该电池使用 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 负极，含有在 1: 2: 1: 2 摩尔比的 PC: DMC: EC: DEC 混合物中的 0.8 M LiBOB 作为电解液。电池在 55°C 下进行过充电/放电测试。结果列于图 8a 和图 8b 中，证实在 45 个循环和约 1200 小时后具有优异的化学对稳定性。

实施例 9-11 和比较例 5

在 LiFePO_4 /石墨和 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 钮扣电池中测试各种化学对分子(从 Aldrich Chemical Co.得到,使用时未进一步纯化)。从 Phostech Lithium 得到实施例 1 的 LiFePO_4 ，从 NEI Corp.(Piscataway, NJ, USA) 得到 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 。所用的石墨是在接近 2650°C 下热处理的介孔碳微球(MCMB)。电极从活性材料 10wt.% Super S 碳黑(MMM Carbon, Belgium)和 10wt.% PVDF 粘合剂制造。 LiFePO_4 和 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 电极涂覆在铝箔上，MCMB 电极涂覆在铜箔上。使用 20%容量过量的负极，以确保当 Li 离子电池到达相应于 Li_0FePO_4 的完全充电状态时，负极具有对 Li/Li^+ 的稳定的和已知的电势。电解液是在体积比 1: 2: 1: 2 的 PC: DMC: EC: DEC 混合物中的 0.7 M LiBOB。加入浓度为 0.1M 的化学对分子。使用相应于正常再充电的电流在 10 小时内(C/10)将钮扣电池充电到正常充电容量的 200% (100%过充电)，或直到达到指定的上限电势(通常相对 Li/Li^+ 为 4.9V)，已先到为准，进行测试，直到化学对停止起作用。使用 4 种化学对，即 1,3,5-三叔丁基-2-甲氧基苯(实施例 9)，5-叔丁基-1,3-二硝基-2-甲氧基苯(实施例 10)，2-叔丁基-4,6-二硝基-5-甲基茴香醚(实施例 11)和 4-叔丁基-2,6-二氨基茴香醚(比较例 10)。钮扣电池的测试结果列于表 2 中：

表 2

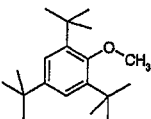
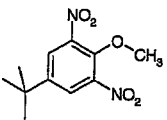
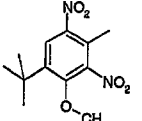
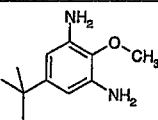
实施例号或 比较例号	化学对分子	电势 V, Li/Li ⁺	循环
9		4.4	3
10		4.9	2
11		4.9	2
比较例 5		4.4	0

表 2 的结果表明各种取代基的作用。与实施例 10 比较,在选择的电池化学中,加入的供电子氨基取代基的数量和位置明显阻止了取代的茴香醚作为化学对。

实施例 12

图 10 表明 2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯在 LiPF₆ 或 LiBOB 锂盐溶解在 1: 2 (体积)的 PC: DEC 混合物、1: 2 的 EC: DEC 混合物、1: 2 的 PC: DMC 混合物或 1: 1 的 PC: DMC 混合物中所成的各种摩尔浓度的溶液中的最大溶解度。在充分混合后,目测溶解度极限值。图 10 表明在所有情况下,随锂盐浓度增大化学对溶解度下降,在相同摩尔浓度的 LiPF₆ 或 LiBOB 溶液中化学对溶解度没有明显不同。

使用在 1: 2 PC: DEC 中的 0.2 M 2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯和 0.5 M LiBOB 制造的钮扣电池进行进一步测试。将电池充电到相应于化学对运行(即,化学对在 LiFePO₄ 正极氧化的电势,在这种情况下相对 Li/Li⁺电势为约 3.9 V)时的电压平顶值,随后提高电流。图 11 表明 I_{max} (参见上式 1)为 3.0 mA~3.5 mA。对于这种电池,化学对仅被离子化,

初始估计的电极面积为 1.3 cm^2 ，初始估计的电极间距由 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 的隔板限定。基于对所用电流的化学对电势的测量，有效扩散常数 D 估计为约 $7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ，化学对传输的最大电流密度估计为约 $2.3 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 。使用环状伏安法，化学对扩散常数确定为 $1.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。通过认识到隔板不是 100%带孔的并且它的孔表现出环面(即，各孔没有提供通过隔板的直线通道)，可以理解估计的和实际的化学对扩散常数的差异。因此，有效面积小于 1.3 cm^2 ，有效长度大于 $25 \text{ }\mu\text{m}$ 。

进行进一步测试以分析在延伸的化学对保护的过充电测试中高达 $1/3 I_{\text{max}}$ 的电流。图 12 表明对于含有在 1: 2 PC: DEC 中 0.2 M 2,5-二叔丁基-1,4-二甲氧基苯和 0.5 M LiBOB 的 LiFePO_4 /石墨电池，在延伸循环中电势对时间的曲线图，其中每次循环 100%过充电。化学对平顶值接近 3.9 V，因为当 Li 离子钮扣电池完全充电时，石墨电极相对 Li/Li^+ 接近 0 V。充电电流为 0.55 mA，对于这种电池的电极而言相应于约 C/2 速率。在 200 次充电放电循环后化学对继续很好地发挥作用。图 13 表明在 1.1 mA 充电电流时电势对时间的曲线图，对于这种电池的电极而言相应于约 C-速率。在这种情况下，化学对能够保护过充电约 190 次循环，然后在下几次循环中化学对效应消失。在接近过充电保护结束时，化学对平顶值慢慢上升，最终快速增大。当所用的电流降低到 C/10 时，化学对效应再次出现，表明在电池中仍保持明显浓度的化学对分子。在高 C 速率时化学对效应丧失可能是由于 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 负极在到达完全放电状态之前下降到其平顶电势(1.55 V)以下。

使用微量热法分析化学对保护的过充电或过放电过程中产生的热量，发现与电源供应到电池的功率($I \times V$ ，其中 I 是电流， V 是电压)有关。使用对 18650 电池已知的热参数，据估计，在化学对保护的过充电中，在电流大于约 400 mA 下充电将使电池温度高于 50°C ，除非对电池主动冷却。

图 14 表明在 C/2 和 C 充电速率下对于图 12 和图 13 所示的电池以

及对于使用 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 电极制造的相似电池的放电容量对循环次数的曲线图。在每种情况下，观察到极好的容量保持。

上面描述了本发明的许多实施方案。然而，应该理解，可以在本发明的精神和范围内做出各种变化。因此，其他实施方案在所附权利要求范围内。

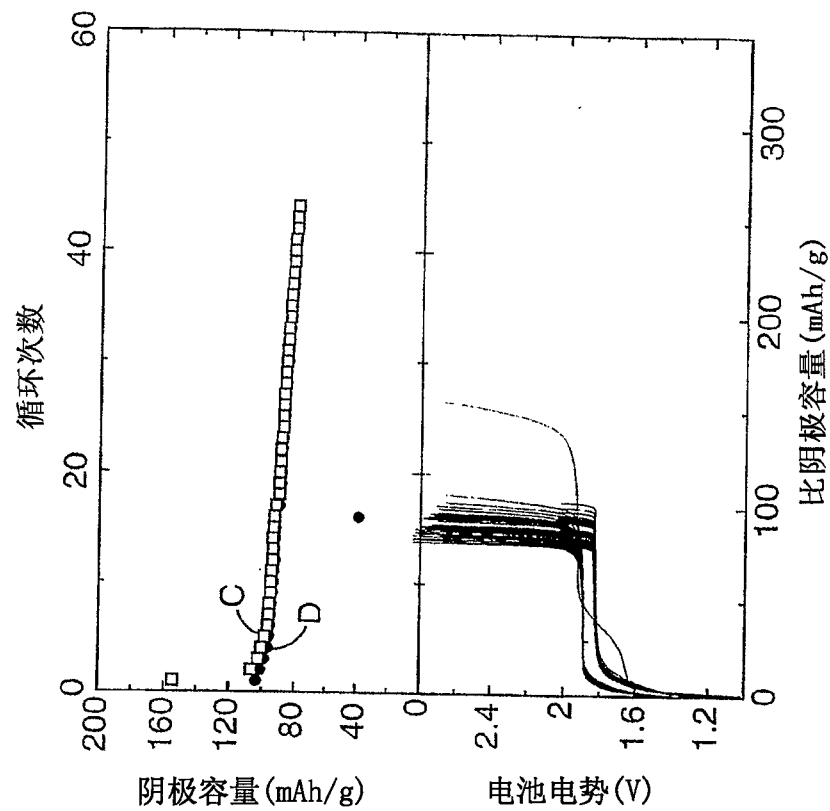


图1b

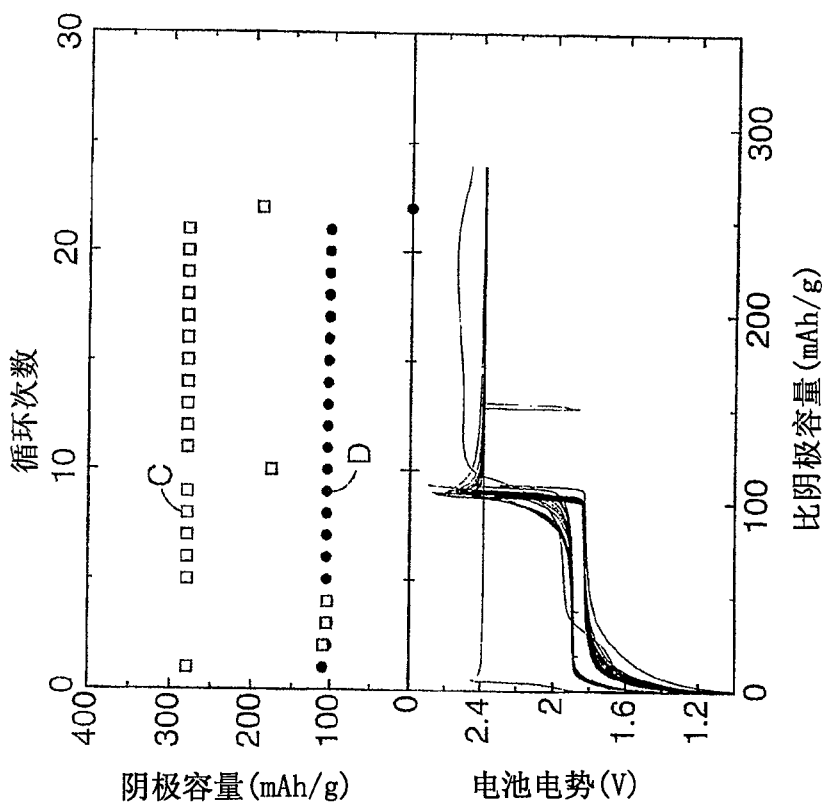


图1a

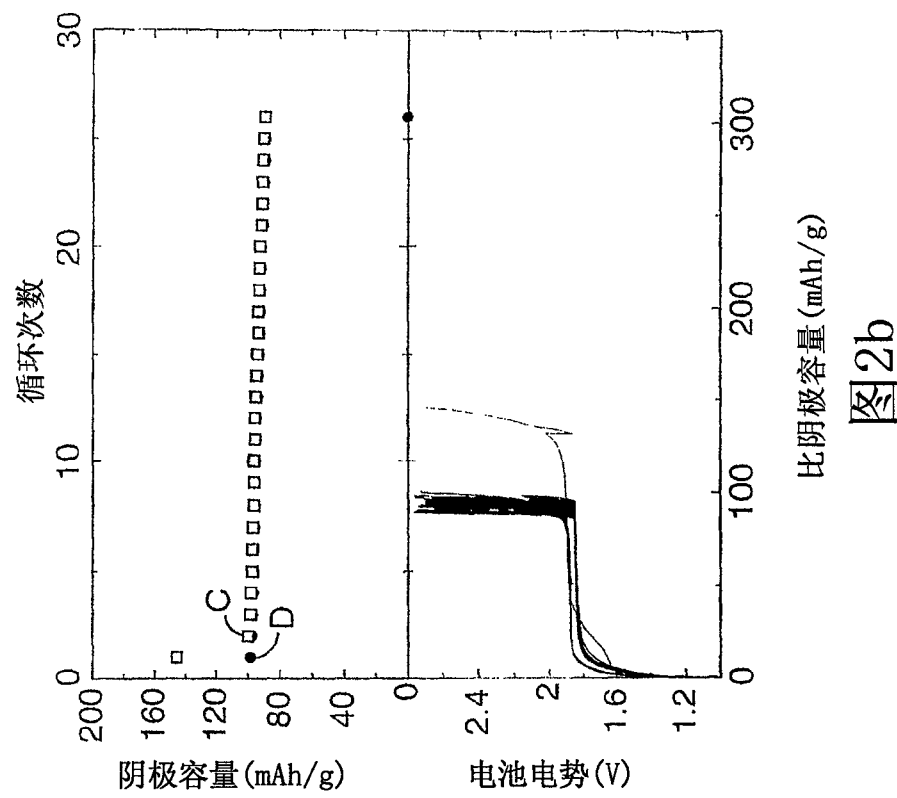


图2b

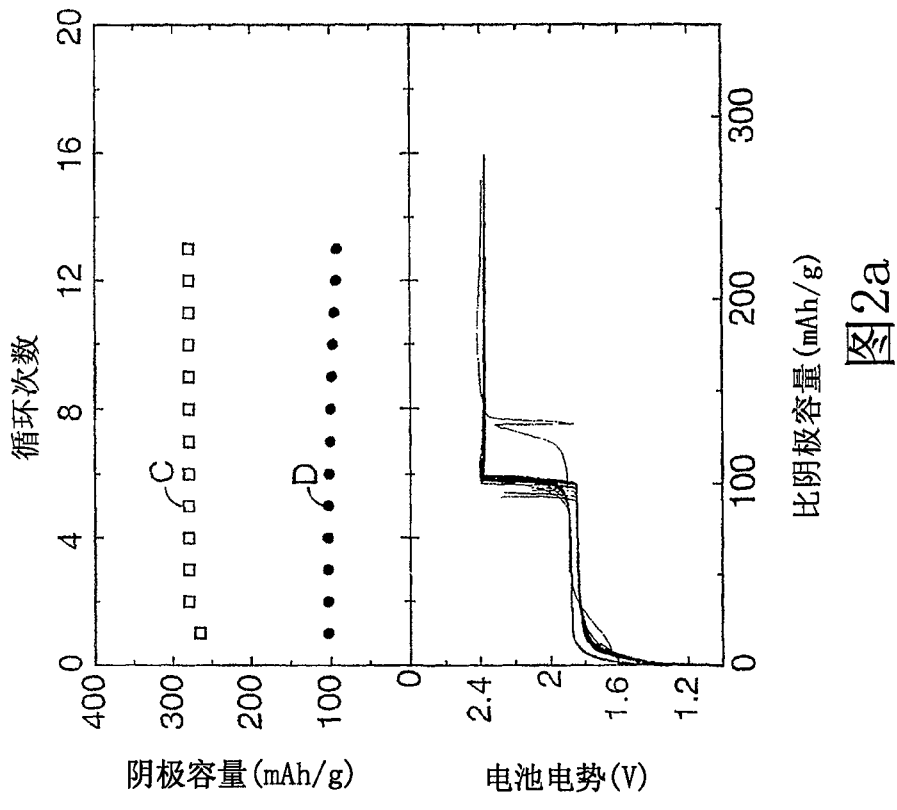


图2a

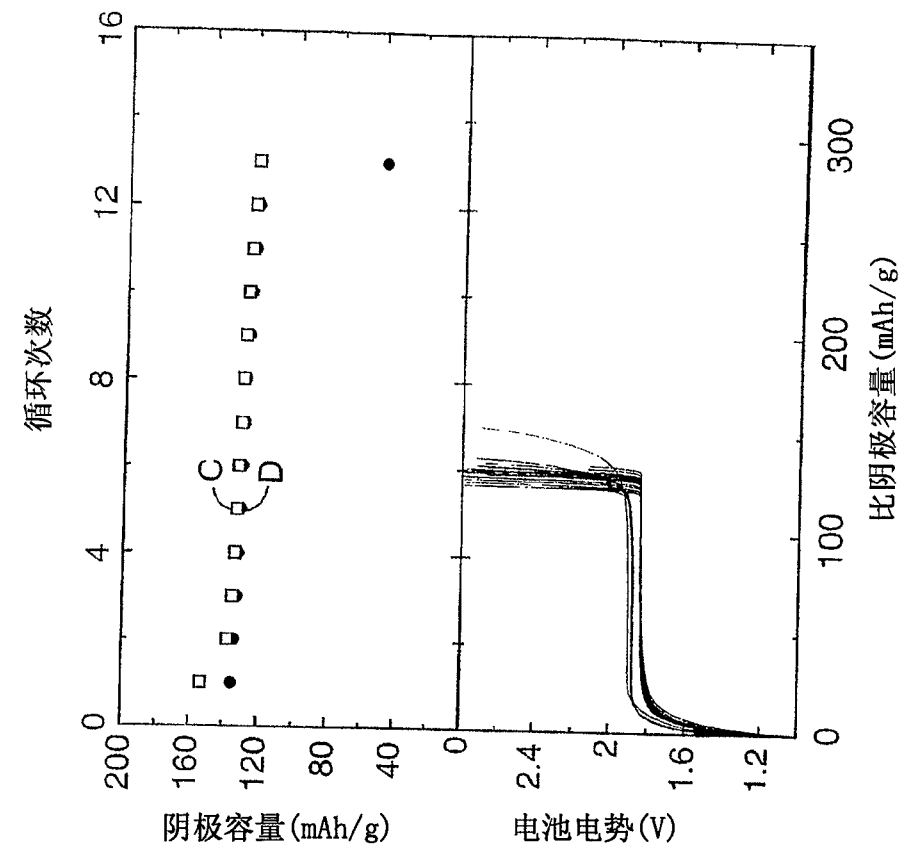


图3a

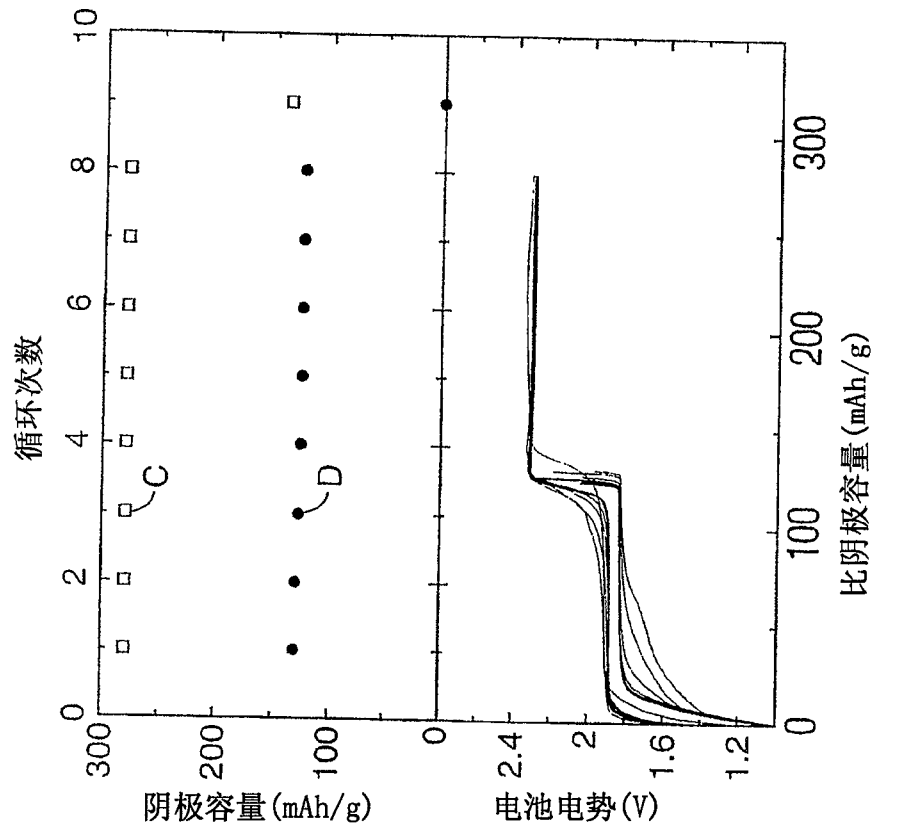


图3b

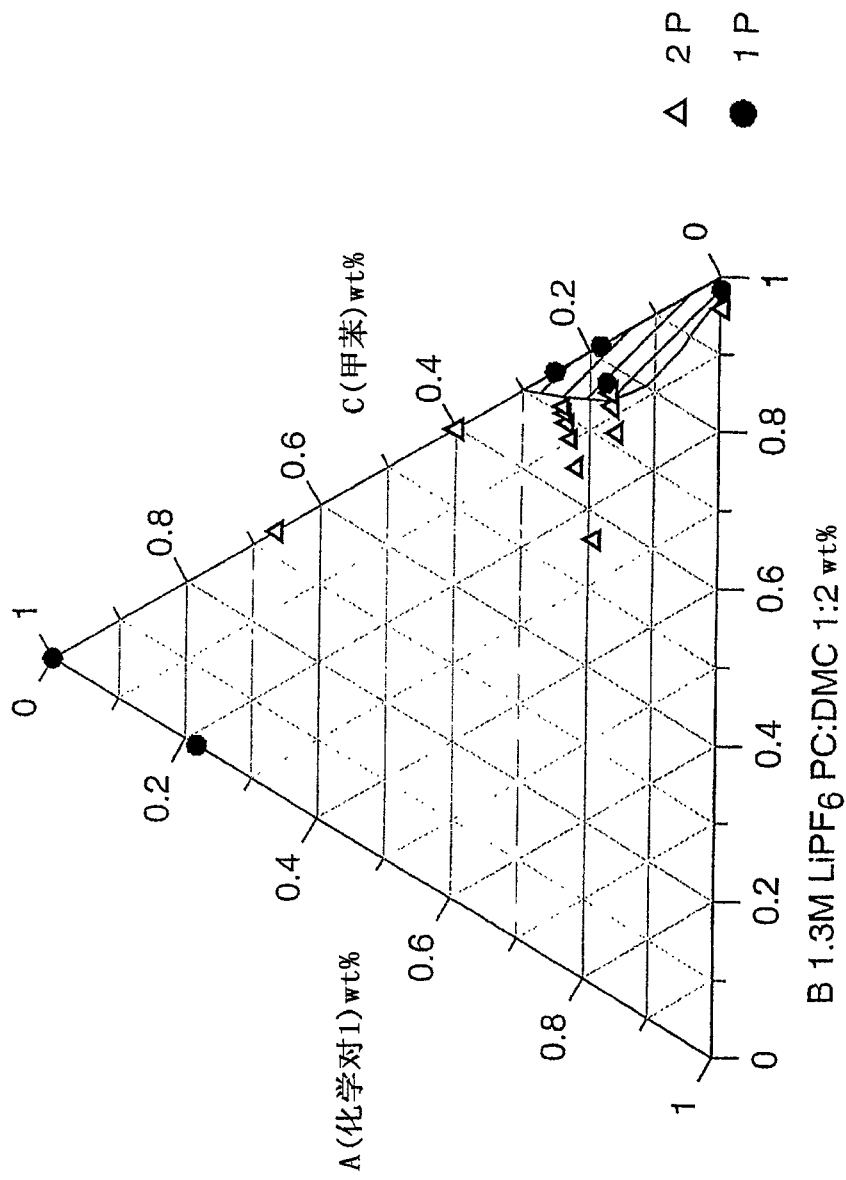


图3c

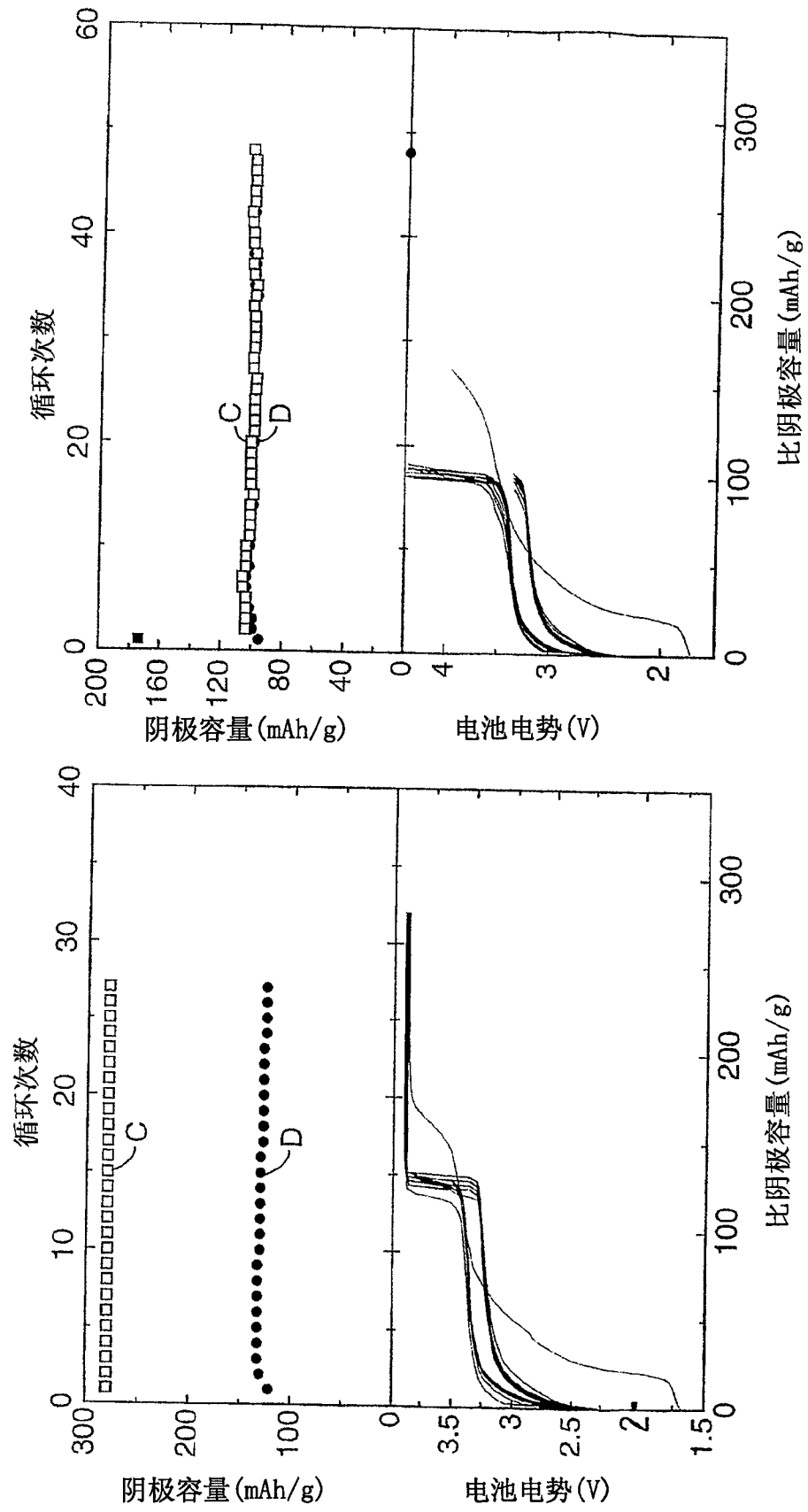


图4b

图4a

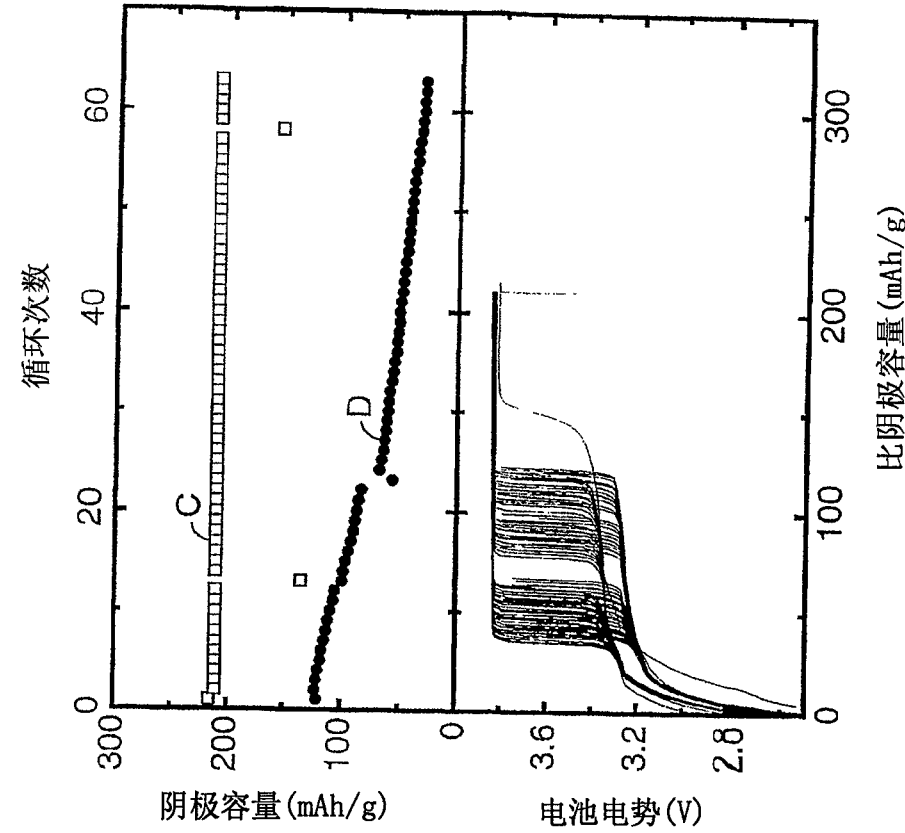


图6

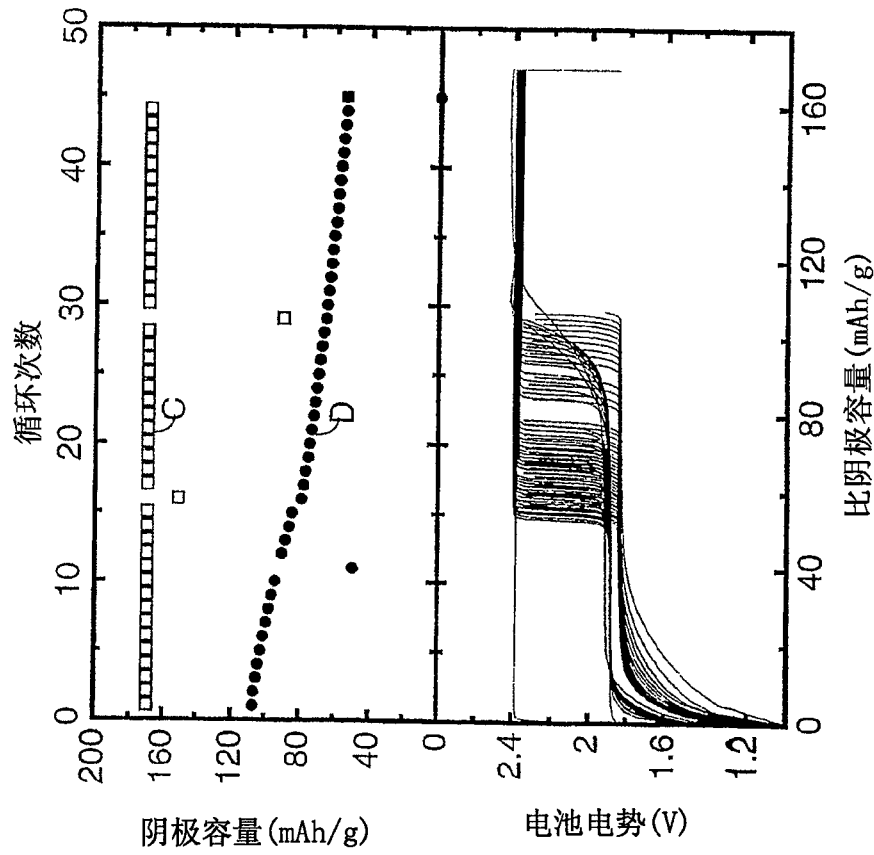


图5

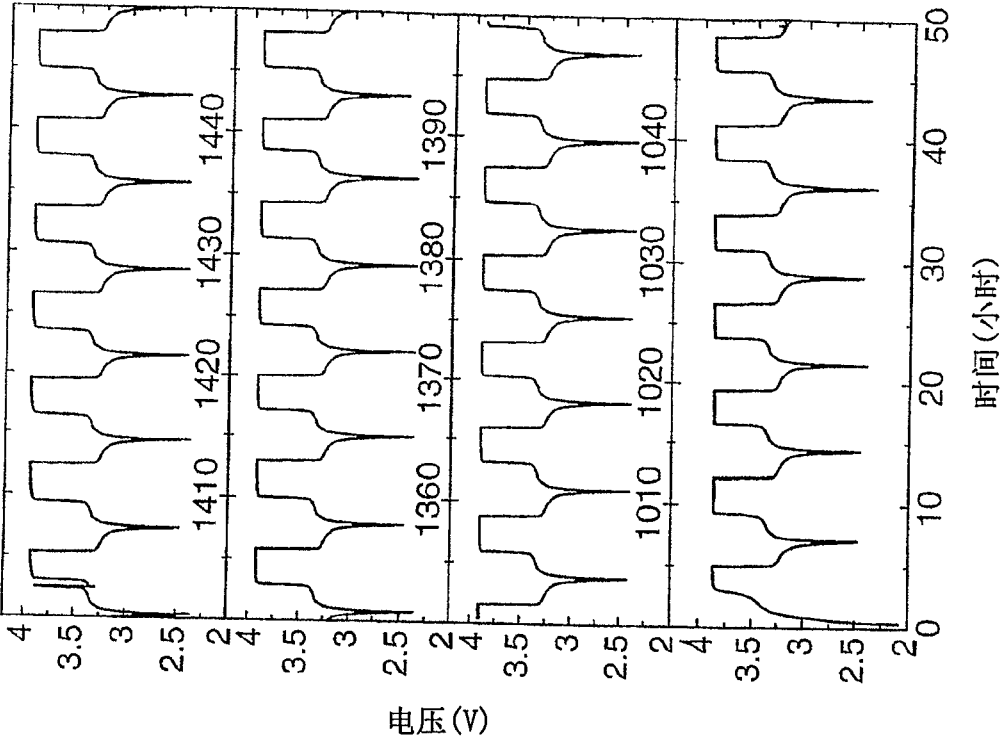


图7b

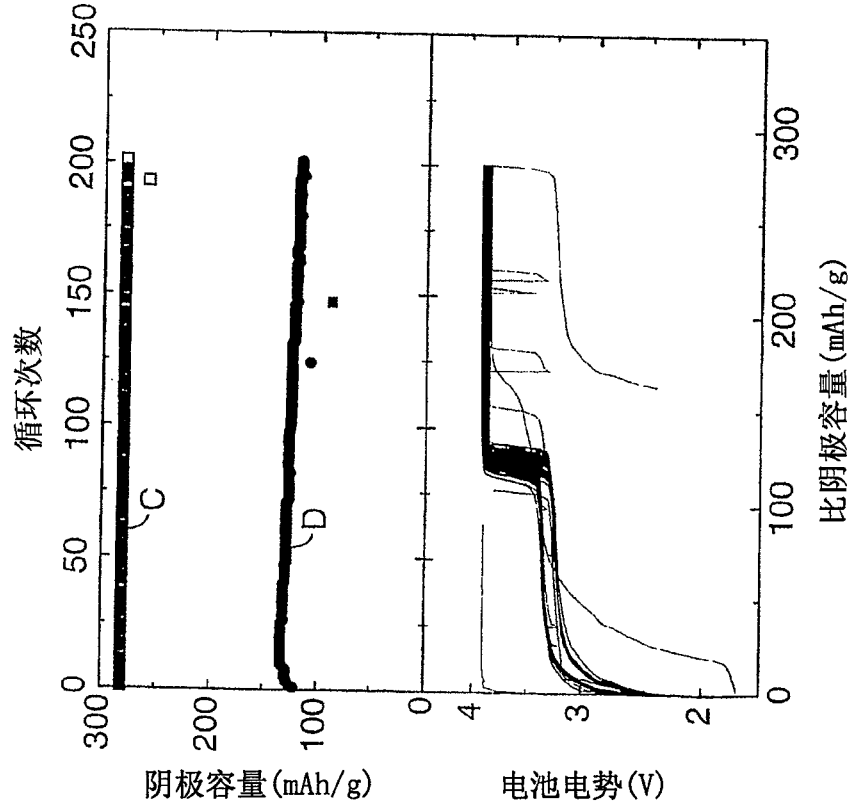
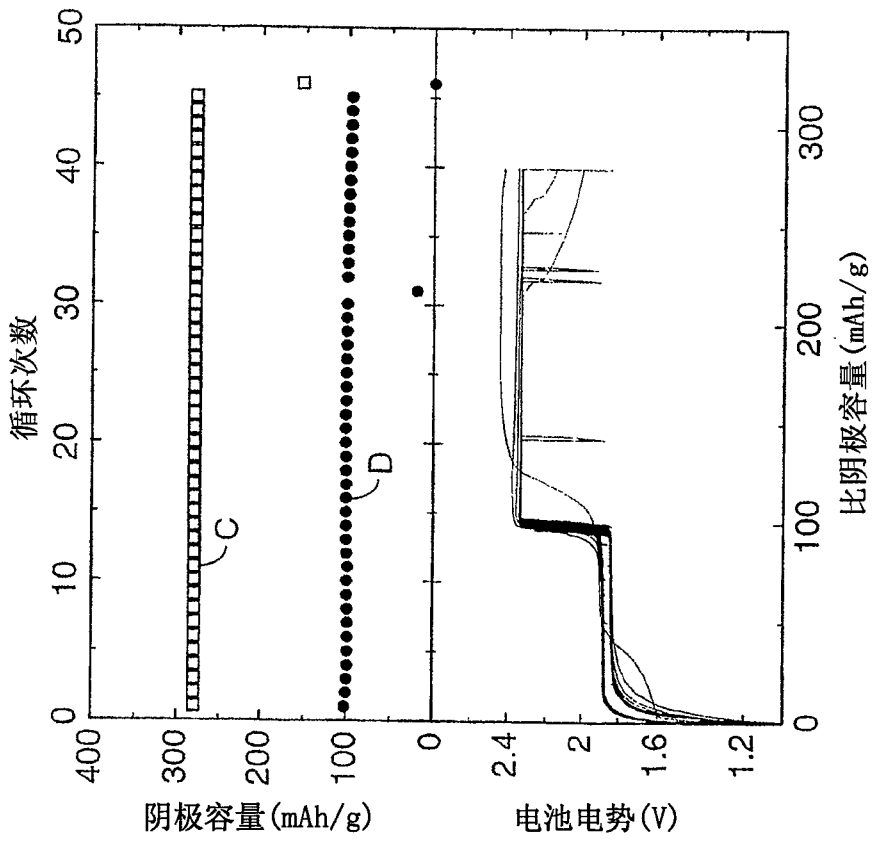
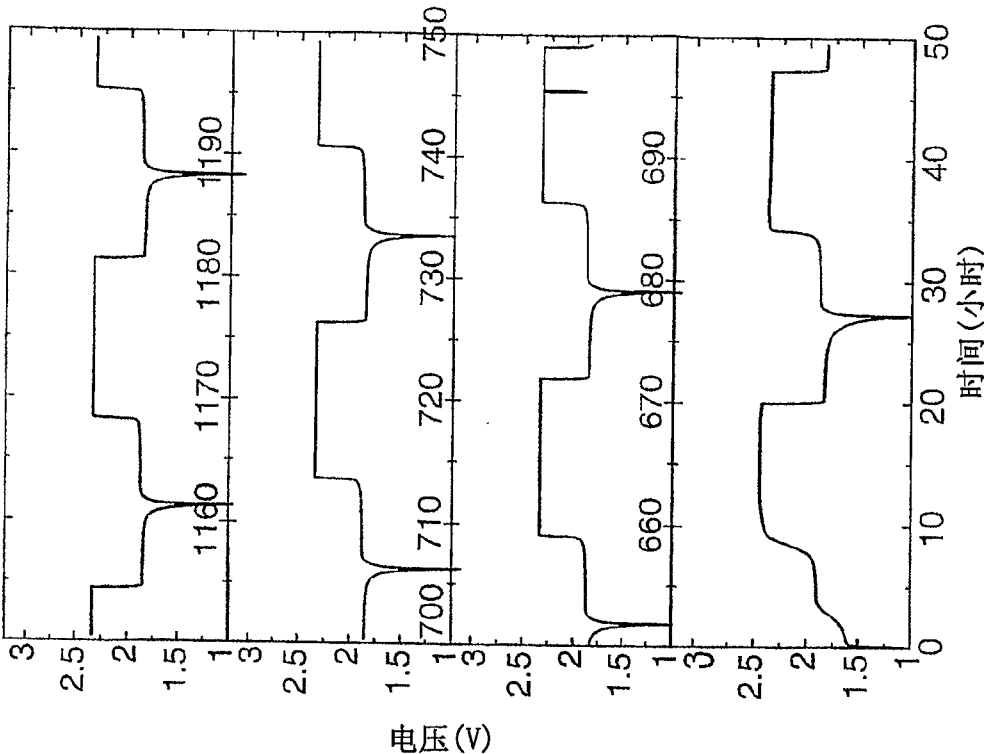


图7a



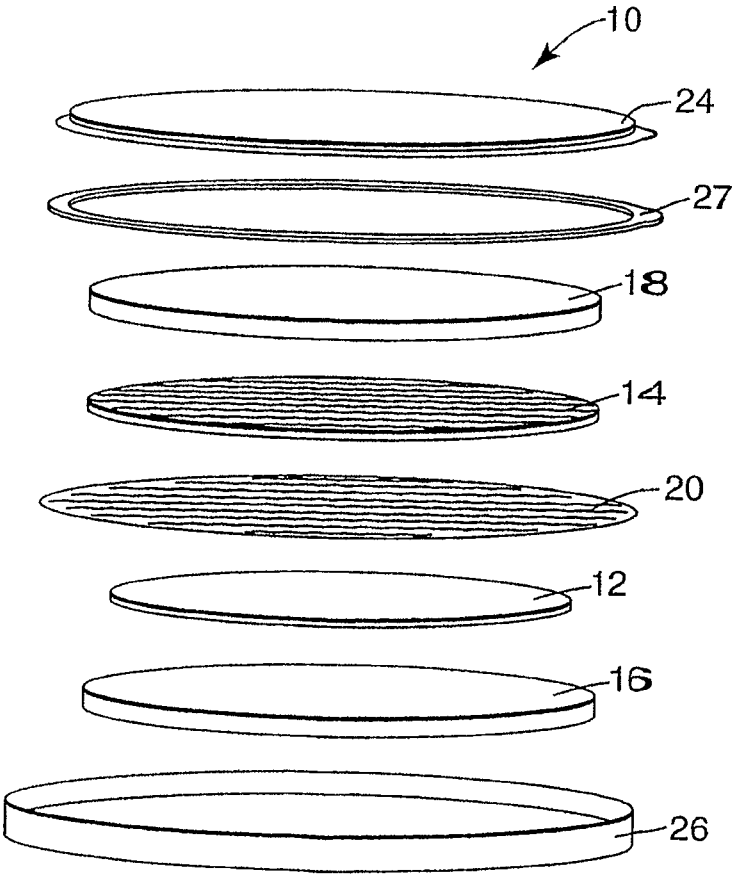


图9

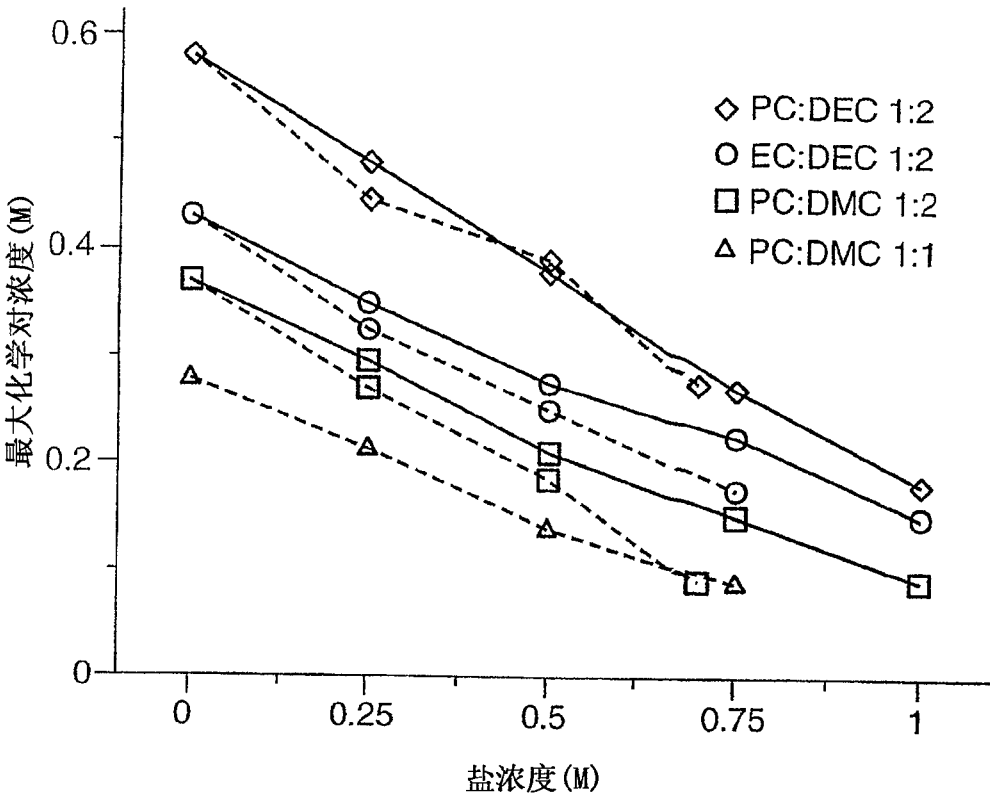


图10

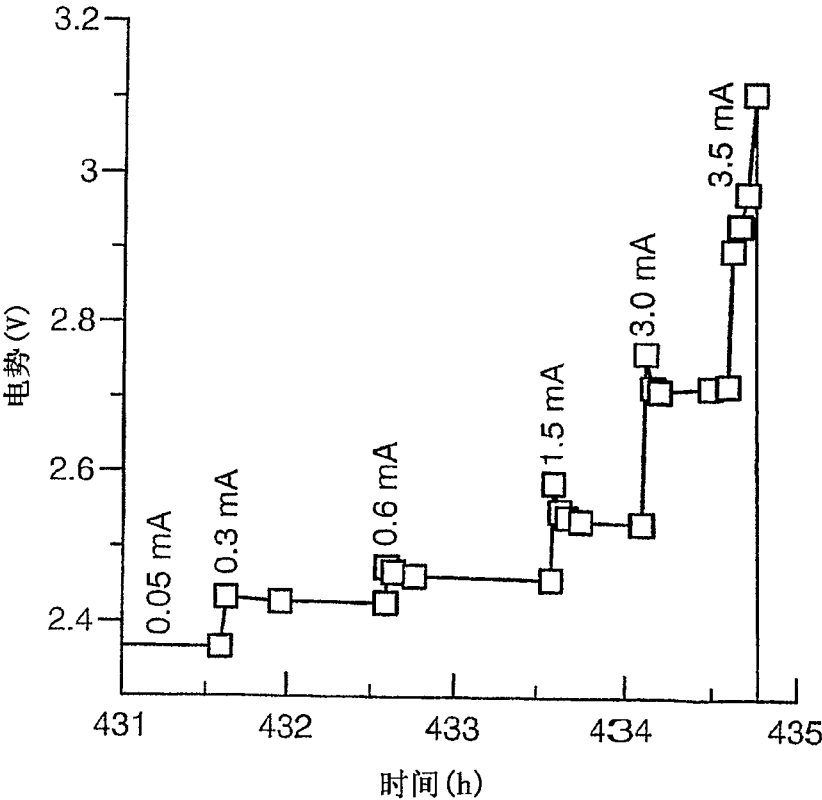


图11

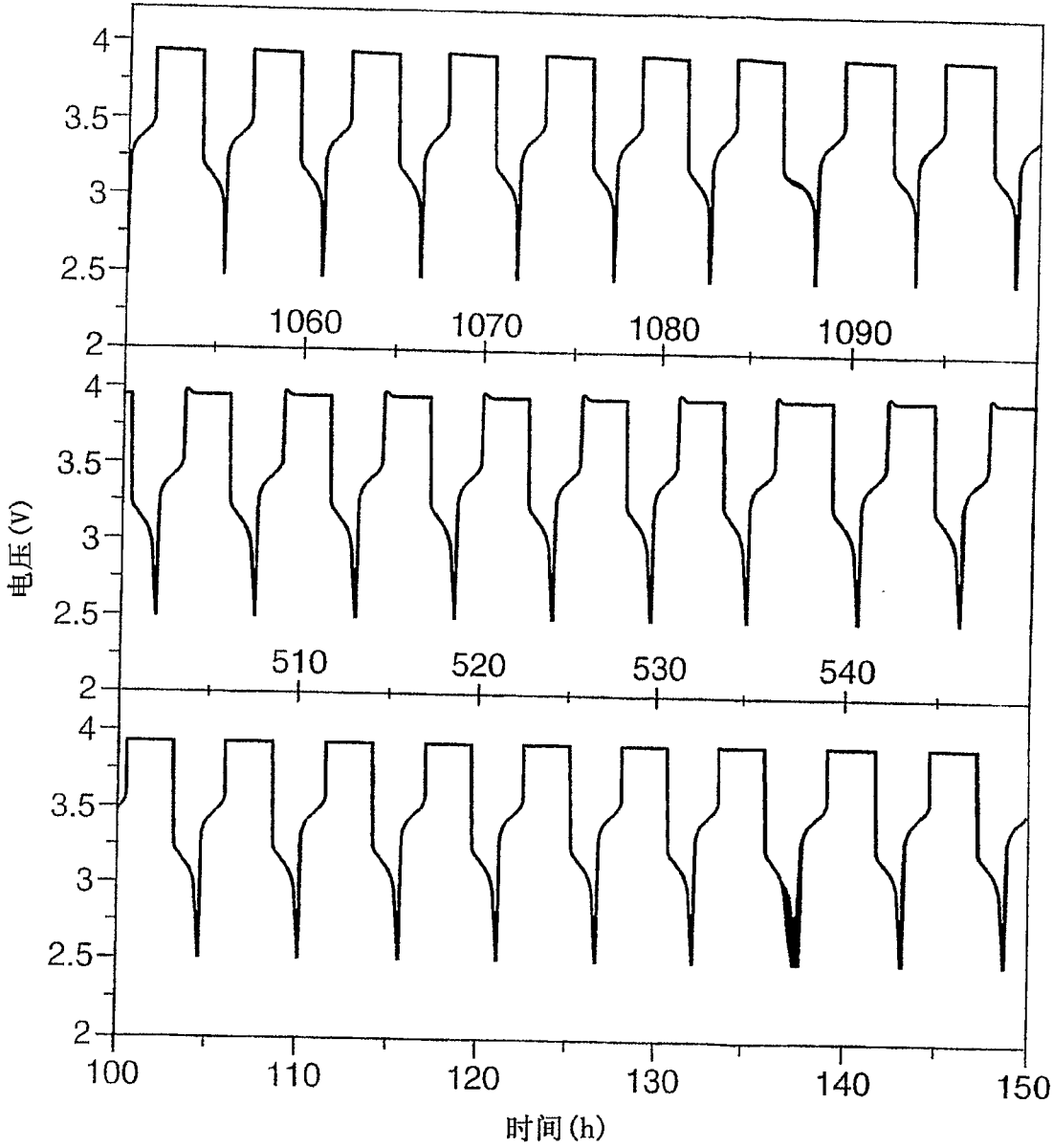


图12

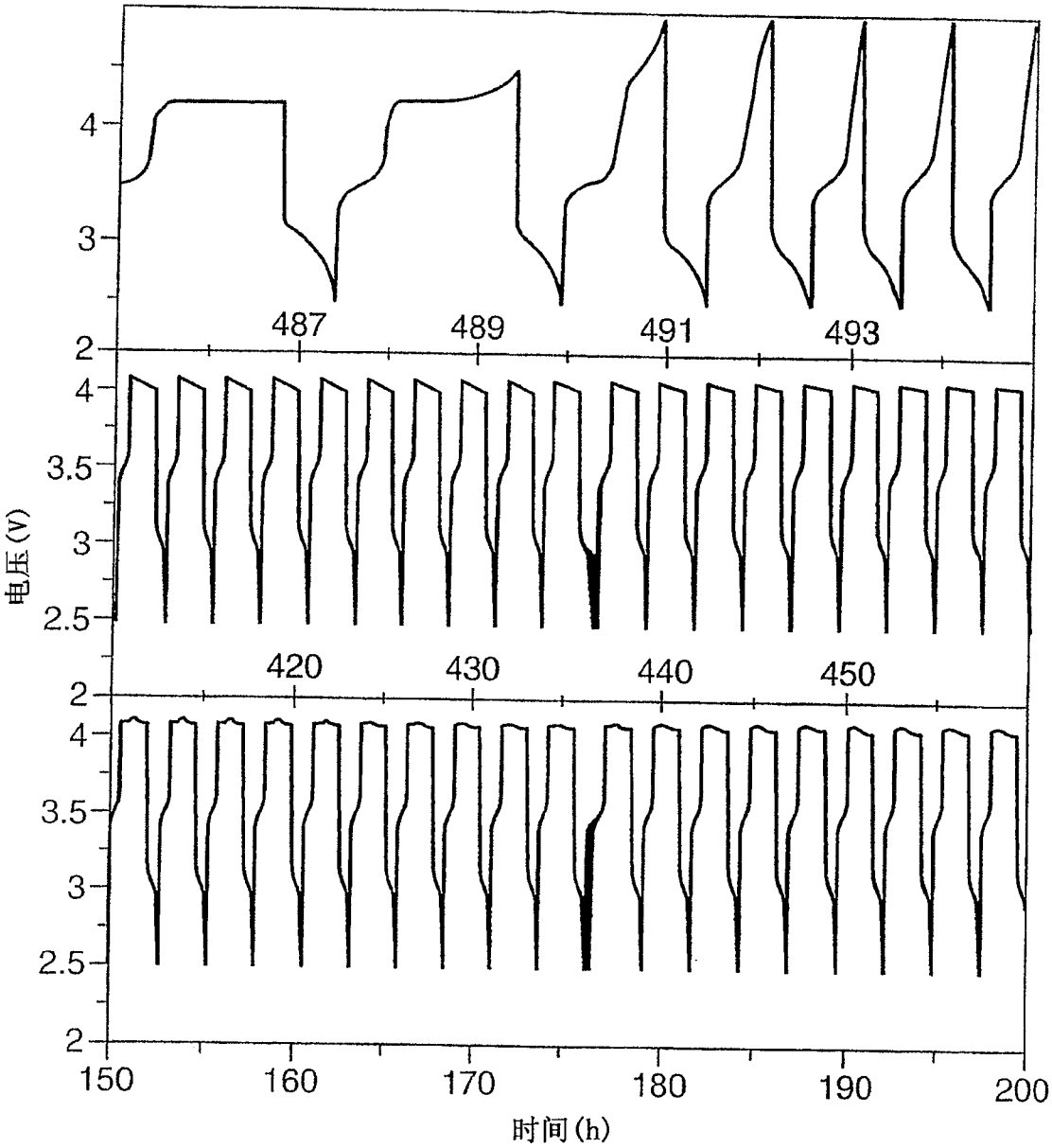


图13

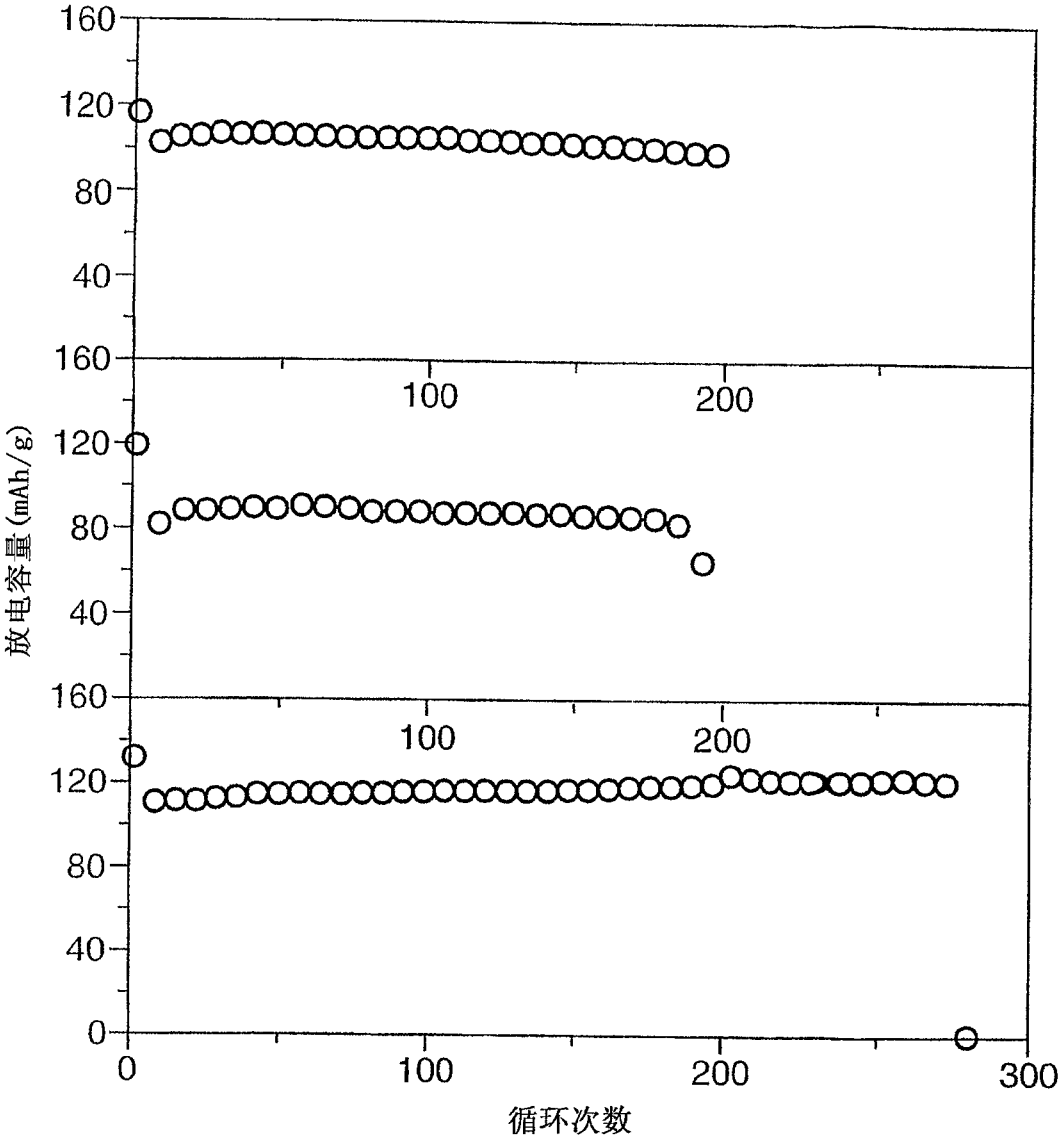


图14