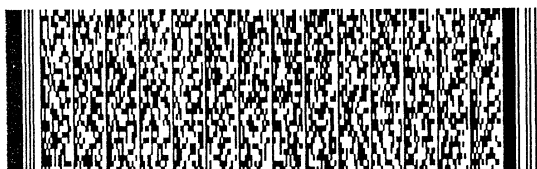


申請日期： 92-09-15	IPC分類
申請案號： 92125291	H01M10/40

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 200415810

一、 發明名稱	中 文	以氰取代的噻吩類作為電解質添加劑之非水性可再充電的鋰電池之過度充電保護方法
	英 文	Overcharge protection of nonaqueous rechargeable lithium batteries by cyano-substituted thiophenes as electrolyte additives
發明人 (共3人)	姓 名 (中文)	1. 歐羅夫 2. 克史帝 3. 巴拉芝
	姓 名 (英文)	1. Ralph OTTERSTEDT 2. Stephan KIRCHMEYER 3. Lutz BRASSAT
	國 籍 (中英文)	1. 2. 3.
	住居所 (中 文)	1. 德國卡斯拉市安漢街8號 2. 德國利佛可生城伊斯特街45號 3. 德國利佛可生城海門街36號
	住居所 (英 文)	1. Am Heiligen Grabe 8, 38640 Goslar, Germany 2. Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 45, 51375 Leverkusen, Germany 3. Heymannstr. 36, 51373 Leverkusen, Germany
三、 申請人 (共1人)	名稱或 姓 名 (中文)	1. 史達克有限公司
	名稱或 姓 名 (英文)	1. H. C. Starck GmbH
	國 籍 (中英文)	1. 德國 DE
	住居所 (營業所) (中 文)	1. 德國古斯樂區史力克街78-91號 (本地址與前向貴局申請者相同)
	住居所 (營業所) (英 文)	1. Im Schleeke 78-91, 38642 Goslar, Germany
	代表人 (中文)	1. 紀格德、葛延斯
	代表人 (英文)	1. Dr. Gernard Gille、Dr. Jens Grunert



一、本案已向

國家(地區)申請專利	申請日期	案號	主張專利法第二十四條第一項優先權
德國 DE	2002/09/16	10244589.3	有

二、☐主張專利法第二十五條之一第一項優先權：

申請案號：
日期：

無

三、主

日期：

四、☐有

寄存國家：
寄存機構：
寄存日期：
寄存號碼：

無

☐有關微生物已寄存於國內(本局所指定之寄存機構)：

寄存機構：
寄存日期：
寄存號碼：

無

☐熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。



五、發明說明（1）

發明背景

發明領域

本發明涉及使用特別的電解質添加劑，來防護非水溶液可再充電的鋰電池的過度充電，以及含有這些添加劑的

5 鋰電池。

技術背景

對具有增進的高能量密度的可再充電的電池的需求，導致了對可再充電的鋰電池的開發。雖然使用鋰可導致高
10 能量密度，高電池電壓和良好的貯存期限，但它也帶來了安全方面的問題，具體地說，這種含有鋰金屬或鋰合金作為陽極材料的電池體系，由於安全問題而僅限於在原電池和小尺寸的電池中使用。

一種特定類型的鋰電池，即所謂鋰離子或可傾型式的
15 鋰電池，自 1993 年以來已在市面出售。因為它配置鋰金屬或鋰合金作為陽極，所以它是許多用戶中電子用件優選的可再充電的能源。鋰離子電池用兩種不同的嵌入化合物作為活性的陽極或陰極材料。基於 LiCoO_2 和前期石墨碳作為電極材料的 3.6 伏鋰離子電池已有市售品。大量其他
20 鋰過渡金屬氧化物適宜用作陰極材料，例如 LiNiO_2 和 LiMn_2O_4 。大量含碳化合物也適宜用作陽極材料，包括焦炭和純石墨。上述產物使用非水溶液電解質，後者是由導電鹽諸如 LiBF_4 或 LiPF_6 以及溶劑混合物例如碳酸亞乙基酯、碳酸亞丙基酯、碳酸二乙酯和碳酸乙基甲基酯所組成

五、發明說明（2）

的混合物所組成的。

像這裏所使用的，術語“陽極材料”和“陰極材料”涉及在電池放電過程電化學活性材料的電化學官能度（按定義，氧化反應在陽極發生，還原反應在陰極發生）。

- 5 鋰電池對誤用、特別是過度充電很敏感，過度充電即在重新充電過程中超過了最大的安全電池電壓。在可再充電的鋰電池的過度充電過程中，有比只在最大安全電池電壓下進行充電過程中更多的鋰被從活性陰極材料中提取，按此，一定有更多的鋰被引入陽極材料中。由於過度充電
- 10 的結果，兩種電極都變得對熱較少穩定。陽極變得較不穩定是由於反應活性鋰金屬的結合或沈積。隨著鋰被增多地抽取，陰極也變得對分解和失去氧的反應敏感。過度充電也會導致電池的發熱，因為提供的電能的大部份不是被貯存而是被散逸了。在過度充電過程中，活性材料熱穩定性的降低結合提供的電能通過散逸使電池發熱，可導致電池
- 15 的熱擊穿和著火。

- 電池充電時通常電子裝備能使電池的過度充電得以防止。但無論如何，許多電池製造商已決定進一步在每個電池中引入安全設置來改進對過度充電的防護，以應付充電
- 20 器失靈或失控事件。在本文中敘述了現行的一些方法。

例如，US-A 4,943,497 描述了一種內部斷開裝置，一旦電池內部的壓力超過某給定值時，它立即斷開電源。各種產生氣體的試劑可被用來產生足夠的氣體，以便在過度充電事件中在某給定電壓值以上時觸發這種斷開裝置。

五、發明說明（3）

另一種方法包括在電池中引入能在過度充電時限制充電電流或充電電壓的裝置。例如，可以用一種具有正溫度係數的電阻器（PTC 電阻器），它的電阻隨著電池中溫度的增加而急劇增大，從而限制了充電電流（US-A 5,783,326）。

上述方法的缺點是電池需要額外的元件從而在技術上使電池複雜化，於是使電池更貴。這樣，已經在技術設計中尋求無需額外元件即可限制充電電流的可能性。

JP-A 2000 077 061 在其上下文中描述了一種雙陽極層，它包含導電層和含有導電的添加劑的層，一種粘合劑以及一種在過度充電時發生分解的物質，它使得過度充電時與陽極的電接觸被破壞，於是電池的內阻增加。

在 EP-A 1,035,612 中，基於鹽的化合物被用作添加劑來改進電化學電池的性質。在發生過度充電事件時，所選擇的添加劑的存在能在陰極上導致薄膜的形成。這種膜以可以控制的方式在斷開應答之後與陰極反應，從而通過內部的自動放電降低了“超電勢”。

進一步，已經提議用一些有氧化還原活性的添加劑於可再充電的鋰電池中，以防止電池過度充電。為此目的，這種添加劑必須能夠在某給定電壓以上經受可逆的氧化/還原反應，即添加劑的氧化後或還原後的物種必須是化學上穩定的。一些苯衍生物被提議作為合適的添加劑（EP-A 0 746 050；JP-A 07 302 614）。

WO 01/03226 描述了其 HOMO 能為-8.5 至-11.0eV、

五、發明說明（4）

LUMO 能為 -0.135 至 3.5eV 的有機化合物，作為合適的材料來保證非水溶液二次電池傑出的安全性和長效的可靠性。

其他在電池本身內限制充電電流的可能性包括，往可
5 再充電的鋰電池的電解質中，加入小量合適的可聚合單體
添加劑，以防止它發生過度充電。這種添加劑在高於電池
的最大安全電池電壓、即在過度充電時，會發生聚合反應
並形成嵌段聚合物膜，後者會增加電池的內阻。像在用
PTC 電阻器的情況那樣，充電電流可被充份限制從而防護
10 電池進一步發生過度充電。EP-A 0 759 641 提及用聯苯作
為優選的添加劑，它在試驗溫度為 21°C、最大安全電池電
壓為 4.2 伏時能保證提供滿意的過度充電防護，並對迴圈
壽命沒有負面影響。

US-A 6 033 797 描述了使用類似的可聚合的單體添加
15 劑，再次優選聯苯，作為產生氣體的試劑，用於一些鋰離
子電池的過度充電事件中來觸發內部電路斷開裝置。

EP-A 0 878 861 同樣描述了使用可聚合的添加劑，把
已過度充電的電池“自動地”放電至安全的荷電狀態。得到
的導電聚合物首先形成一種離子-嵌段薄膜並因此而增加
20 了電池的內阻。然而，當足夠的聚合物形成從而橋接了陽
極和陰極之間的間隙時，這種電導性聚合物會引起溫和的
內部短路，後者導致緩慢和安全的自動放電。除聯苯以
外，呋喃和 3-氯噻吩也是這裏優選的添加劑。

使用可聚合的電解質添加劑來防護過度充電的進一步

五、發明說明(5)

的方法，可以在文獻中找到。例如，描述了使用可聚合的電解質添加劑，後者在過度充電時產生充分的熱，使電池在達到危險的負荷狀態之前把隔膜熔化(參看 EP-A 746 050)。在 JP-A 11 097 059 和 JP-A 09 232 001 中，曾嘗試
5 優選使用 2-甲基-1,3-丁二烯、苯乙烯或溴苯和芳香族化合物諸如萘、蒽和菲等，在過度充電過程中通過聚合反應來防護電池。

● 使用聯苯衍生物作為可聚合的添加劑的缺點是，一方面，它們不適宜用於最大安全電池電壓值高於 4.2 伏的電池以所期望的方式使用：另一方面，它們在即使稍為升高的溫度條件下也不適用。在這裏的上下文中，US-A 6 704 777 公開了一種可聚合的添加劑，它適宜在具有較高電壓和/或升高溫度的條件下使用，這種添加劑為苯基-R-苯基型化合物，其中的 R 是一種脂肪烴或氟取代的聯苯化合物；還有 3-噻吩基乙腈。
10 15

● 然而，迄今所用的添加劑都有這樣的缺點，即它們在僅僅稍高於 4.2 伏的安全電池電壓值、即以所期望的方式使用的最大安全電池電壓值時，就顯示出不可逆效應，因而使電池在即使稍為過度充電後就變成完全無用了。

20 進一步，在迄今使用的許多添加劑的情況下，在第一次充電迴圈過程中存在高的不可逆電容的事實也是一個缺點。

這樣，在可再充電的鋰電池中就需要這樣的電解質添加劑，它可在較高溫度下適宜使用，在第一次充電迴圈過

五、發明說明 (6)

程中具有低的不可逆電容，並且只在較高的電壓條件，具體地說是在遠高於以期望的方式使用的最大安全電池電壓條件下才會顯示出它們的不可逆效應，但這一效應是及時開始於電池發生熱擊穿之前。

- 5 這樣，目的在於提供或找出電解質添加劑，它能滿足這些要求，並提供含有這些電解質添加劑的鋰電池。

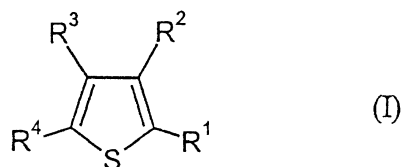
● 發明概述

- 10 令人驚奇地，現已發現被至少一個氯基取代的噻吩類，在鋰電池過度充電的陰極材料上反應，這時的電壓值已在按期望的方式使用的最大安全電池電壓以上，並大大減慢了電壓的進一步增加，從而實現了對不可逆的過度充電的防護。

- 15 這樣，本發明涉及一種以最大安全電池電壓按所期望的方式使用的可再充電的鋰電池，它包含：

- 陽極，它含有一種材料，優選基本上由這種材料所組成，該材料能夠結合鋰離子並再次釋出它們，
- 陰極，它含有一種材料，優選基本上由這種材料所組成，該材料能夠釋出鋰離子並再次結合它們，
- 20 ● 隔膜
- 非水溶液電解質，它主要含有一種或多種溶劑和/或一種或多種導電鹽，供選擇地埋置在聚合物凝膠基質中，其特徵為這種非水溶液電解質另外還含有一種具有下列通式 (I) 的噻吩：

五、發明說明(7)



其中

R^1 至 R^4 彼此獨立地是 H, C_1 - C_{18} -烷基, C_1 - C_{18} -鹵代烷基,

5 C_1 - C_{18} -烷氧基, C_1 - C_{18} -鹵代烷氧基, 鹵素或擬鹵素,

優選彼此獨立地是 H, C_1 - C_6 -烷基, C_1 - C_6 -氟代烷基,

C_1 - C_6 -烷氧基, C_1 - C_6 -氟代烷氧基, F, Cl 或 CN, 特別優

選彼此獨立地是 H, 前提條件是基團 R^1 至 R^4 中至

10 少有一個是 CN。

附圖簡述

圖 1 顯示在充電至 4.3 伏, 並進一步在 IC 充電以後
電池電壓 U 變化的比較。在圖中, 電池電壓 U 以伏特為
15 單位對以秒 (s) 為單位的时间作圖。曲線 1 至 5 在每種
情況下相應於電池電壓的變化情況。

發明詳述

在本發明的上下文中, C_1 - C_6 -烷基代表線型或帶支鏈
20 的烷基, 其中有甲基, 乙基, 正丙基, 異丙基, 正丁基,
叔丁基, 仲丁基, 正戊基, 1-甲基丁基, 2-甲基丁基, 3-
甲基丁基, 1-乙基丙基, 1, 1-二甲基丙基, 1, 2-二甲基

五、發明說明(8)

丙基，2，2-二甲基丙基或正己基被示例提及。C₁-C₁₈-烷基除此以外還有，例如，正庚基，正辛基，2-乙基己基，正壬基，正癸基，正十一碳烷基，正十二碳烷基，正十三碳烷基，正十四碳烷基，正十六碳烷基或正十八碳烷基。

- 5 在本發明的上下文中，C₁-C₆-氟代烷基代表，例如，有上面敘述過的 C₁-C₆ 烷基的單氟代、多氟代至全氟代的形式，C₁-C₁₈-鹵代烷基除此以外還代表同樣在前面敘述過的 C₁-C₁₈-烷基被 F、Cl、Br 或 I 單取代或多取代的形式，也有可能不同的鹵素取代基存在於一個烷基中。C₁-C₆-烷氧基，C₁-C₆-氟代烷氧基和 C₁-C₁₈-烷氧基，C₁-C₁₈-鹵代烷氧基有，例如，由上述相應的烷基/鹵代烷基衍生的烷氧基，即通過氧基把它們鍵合到噻吩上。在本發明的上下文中，鹵素應理解為意指 F、Cl、Br 或 I 以及擬鹵素是指，例如，CN（氰基），SCN 或 OCN。上面列舉的化合物是
- 10 用來作為本發明的示例說明，而不應被認為是定義。

- 按照本發明，聚合物凝膠基質應理解為，例如，是一種聚合物電解質。合適的聚合物電解質有極性和非極性的聚合物以及它們的混合物，諸如例如聚環氧乙烷（PEO），聚（甲氧基-乙氧乙氧基磷腈）（MEEP），供
- 20 選擇地可用聚環氧乙烷（PEO）交聯（PEO 交聯的 MEEP），聚（甲基丙烯酸甲酯）（PMMA），聚丙烯腈（PAN）或聚（1，1-二氟乙烯）（PVdF）。

按照本發明，可以把一種或多種導電鹽埋置在聚合物凝膠基質中而無需溶劑，或者這種聚合物凝膠基質可被用

五、發明說明（9）

來“塑化”液體電解質，即用來宏觀地固定電解質。非極性聚合物和極性聚合物的兩相混合物，諸如例如苯乙烯/丁二烯橡膠和丙烯腈/丁二烯橡膠（SBR-NBR）的混合物，或者芯/殼聚合物，諸如例如聚（乙烯基吡咯烷酮）芯和聚丁二烯殼，均適宜用作聚合物凝膠基質。

本發明優選涉及一種可再充電的鋰電池，其特徵為非水溶液電解質中含有按體積計 0.01 至 10%、特別優選按體積計 1 至 7%、更特別優選按體積計 2 至 5%的具有式（I）的噻吩。

10 按照本發明，這種可再充電的鋰電池的陽極優選基本上包含：

- 金屬鋰或
- 含金屬鋰的合金或
- 與碳相似，供選擇地是石墨或非石墨材料或
- 15 ● 基於碳的材料，其中除碳以外還進一步包含非金屬組分，或
- 硼、碳、氮的三元化合物或
- 主族和副族元素的氧化物或硫化物。

在本發明的上下文中，含金屬鋰的合金可以是鋰和選
20 自 Al、Sn、Mg、Bi、Pb、Sb、In、Mn、Cd 中的至少一種元素所形成的合金；與碳相似，供選擇地是石墨或非石墨材料應被理解為意指，例如，諸如焦炭、熱解碳、天然石墨、合成石墨、中期碳微珠、石墨化的中間相內孢囊、氣相成長的碳、玻璃化炭黑、碳纖維、例如含有聚丙烯腈的

五、發明說明 (10)

碳、瀝青、纖維素或氣相成長的碳、無定形碳、由有機物質烘烤形成的碳、碳納米管、炭黑、煅燒的瀝青、煅燒的焦炭、以及煅燒的合成和天然的聚合物。在本發明的上下文中，進一步包含非金屬組份的基於碳的材料除碳以外還
 5 可含有，例如，選自 O、B、P、N、S、SiC、B₄C 等進一步的非金屬組份，其含量可達按重量計的 10%，並且 BC₂N 可被提及用來作為硼、碳、氮三元化合物的實例。

按照本發明，這種可再充電的鋰電池的陰極優選主要包含一種或多種過渡金屬硫屬元素化物或一種或多種由鋰
 10 和一種或多種過渡金屬和/或主族金屬組成的混合氧化物。

在本發明的上下文中，過渡金屬的硫屬元素化物，諸如 TiS₂、MoS₂、Co₂S₅、V₂O₅、MnO₂ 或 CoO₂ 以及混合氧化物、諸如 LiMnO₂、LiMn₂O₄、LiCoO₂、LiNiO₂、LiNi₁₋
 15 _xCo_xO₂、LiMn_{2-a}X¹_aO₄、LiMn_{2-a-b}X¹_aY¹_bO₄、LiMn_{1-c-}
_dX²_cY²_dO₂ 或 Li_eCo_fV_{1-f}O_g、可被提及作為陰極材料的實例，

其中，

x 值為 0 至 1，

20 X¹ 和 Y¹ 可以相同或不同，並且是選自 Na、Zr、Cu、Zn、

Al、Ni、Co、Mg、Ti、Fe、Cr、V、Nb、和 Ta，

a 和 b 的值為 0 至 2，前提條件是 a 和 b 的總和是 0 至 2 的一個數值，

X² 和 Y² 可以相同或不同，並且是選自 Al、Mn、Co、

五、發明說明 (11)

Mg、Ti、Fe、Cu、Ag、Ga、In、Sn、Cr、V、Nb 和 Ta，

c 和 d 是 0 至 1 的一個值，前提條件是 c 和 d 的總和是 0 至 1 的一個值，

5 e 是 0 至 1.2 的一個值，

f 是 0.9 至 0.98 的一個值，

g 是 2 至 2.3 的一個值。

在本發明的上下文中，作為陰極材料的特別優選的混合氧化物有 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 或 LiNi_{1-x-}

10 $z\text{Co}_x\text{Mn}_z\text{O}_2$ ，

其中

x 值為 0.05 至 0.5，

g 值為 0 至 0.3，

z 值為 0 至 0.5，

15 陰極材料也可以是上述這些化合物相互形成的混合物，或這些化合物與其他由鋰和過渡金屬和/或主族金屬的混合氧化物所形成的混合物。

按照本發明的這種可再充電的鋰電池的隔膜優選是多孔性聚合物膜或多孔性玻璃，在這裏的上下文中多孔性應
20 被理解為可滲透的。

所述隔膜可以是具有所謂關閉功能的裝置，即可防護過熱。當超過某一給定溫度，即所謂關閉溫度時，隔膜即在其微孔結構部份被破壞，例如由於熔化而失去其可滲透性，於是電池的內阻增加。這樣，電池過熱和導致的負面

五、發明說明（12）

結果即被不可逆地避免。

能在本發明可再充電的鋰電池中用作隔膜的多孔聚合物膜的實例，有聚烯烴類，諸如聚丙烯或聚乙烯；用玻璃棉可被提及作為多孔玻璃隔膜的實例。

- 5 本發明可再充電的鋰電池的非水溶液電解質，優選包含一種或多種選自碳酸的酯類、羧酸的酯類和腈類、內酯類、醚類、烷烴或全氟代烷烴的溶劑，以及一種或多種選自下列化合物的導電鹽類：LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆、LiClO₄、全氟代羧酸、全氟代烷基磺酸或芳基磺酸的鋰鹽、雙氟代烷基磺酰亞胺的鋰鹽、三氟烷基磺酰基甲基化鋰、氟代烷基磷酸鋰、雙（草酸根合）硼酸鋰、雙[（水楊酸根合）硼酸]鋰、或者包含上述這些化合物供選擇地埋置在聚合物凝膠基質中。
- 10

- 特別優選地，這種非水溶液電解質包含，作為一種溶劑，碳酸亞乙基酯、碳酸亞丙基酯、碳酸二乙基酯、碳酸二甲基酯、碳酸乙基甲基酯或碳酸亞乙烯基酯或由至少兩種上述碳酸酯類所組成的混合物。
- 15

- 優選的導電鹽除 LiBF₄、LiPF₆、LiAsF₆ 和 LiClO₄ 以外，還有例如全氟代的羧酸或磺酸的鋰鹽，諸如 CF₃CO₂Li 和 CF₃SO₃Li，氟代烷基磷酸鋰諸如 Li[(C₂F₅)₃PF₃]，雙氟代烷基磺酰亞胺鋰諸如 Li[N(SO₂C_nH_{2n+1-p}F_p)(SO₂C_nH_{2n+1-q}F_q)]，三氟烷基磺酰基甲基化鋰諸如 Li[C(SO₂C_nH_{2n+1-p}F_p)(SO₂C_nH_{2n+1-q}F_q)(SO₂C_nH_{2n+1-r}F_r)]，
- 20

五、發明說明（13）

其中

n 在各別基團中，彼此獨立地是 1 至 4 的一個整數，
p、q 和 r，彼此獨立地是 1 至 9 的整數，前提條件是 p、q
和 r 在每種情況下都不能大於 $2n+1$ 。

- 5 本發明優選涉及一種可再充電的鋰電池，它具有以期望的方式使用的 4 伏或更高的最大安全電池電壓。

有益地是，不可逆防護過度充電僅僅在以期望的方式
使用時電壓在最大安全電池電壓以上時才開始起作用，也
涉及電壓低於安全電池電壓時的情況。通式 (I) 的噻吩
10 類與本發明可再充電的鋰電池的已過度充電的陰極材料起
反應，優選在電壓為 4.7 伏或更高時，更優選在 4.85 伏或
更高時，特別優選在 4.9 伏或更高時，結果使電壓的進一
步增加大為減慢。因此，保證了安全電池電壓具有充裕的
餘地，從而只有當完全地過度充電時電池才會實際上變成
15 無用，而不會像在已知的防護體系中那樣，只要電壓稍為
高於安全電池電壓就使電池受到不可逆的損害或甚至使電
池完全無用。

令人驚奇地，除此以外還進一步發現充電/放電過程
的可逆性，並沒有因為加入噻吩類化合物而在第一次迴圈
20 中受到很大損害。

曾經設想，本發明可再充電的鋰電池中的添加劑不是
顯示它們的防護電池過度充電的效果及通過聚合反應的結
果，而是以另外的方式經受一種不可逆的化學反應，優選
被氧化，該反應是在比前面部份更精確的某電壓值發生

五、發明說明（14）

的，它的優點是這種化學反應，優選氧化反應不能在升高的溫度下被非故意的引發。由於這一結果，本發明的可再充電的鋰電池，就也能經受得住較高的溫度，並且能在這種溫度條件下使用而沒有任何困難。它的過熱防護可通過

5 上面已經闡明的隔膜의 斷開功能以受控制的方式獨立地給予保證。

● 上述設想是用來闡明本發明，因而不應被認為是對本發明概念的限制。本發明令人驚奇之處是，例如，3-氰基噻吩（它是通式（I）的噻吩類中特別優選的一種）的氧化電位在文獻中給出的值為 5.75 伏。測量是在乙腈中在鉑電極上，對飽和甘汞電極（2.46 伏）進行的，相應於對鋰電極是 5.75 伏（參看 A.F. Diaz 和 J.Bargon 著“導電聚合物的電化學合成”[（“Electrochemical synthesis of conducting Polymers”，Hand book of conducting Polymers）]，載於導電聚合物手冊，第一卷；T.A. Skotheim 編；Marcel Dekker, New York 和 Basle 1986，第 81-115 頁）。然而令人驚奇地，已經發現，在本發明的可再充電的鋰電池中，氧化反應是在所希望的 4.7 伏或更高、更優選 4.85 伏或更高、最優選 4.9 伏或更高的電壓範圍內開始發生的，從而防護了電池的過度充電。

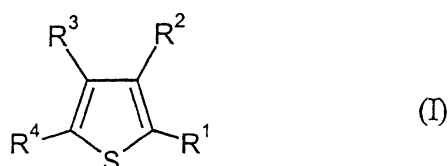
10 15 20

● 這樣，具有通式（I）的噻吩類化合物，就令人驚奇地適宜作為防護可再充電的鋰電池過度充電的電解質添加劑。

這樣，本發明進一步涉及具有下列通式（I）的噻吩

五、發明說明 (15)

類化合物，



其中 R¹ 至 R⁴ 的意義已在前面描述過，

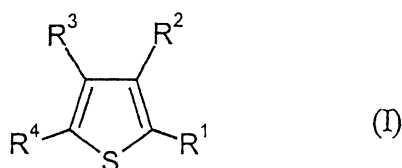
- ⁵ 把它用作非水溶液電解質的添加劑，來防護以期望方式使用的具有最大安全電池電壓的可再充電的鋰電池、優選那些具有 4 伏或更高的最大安全電池電壓的上述鋰電池以期望方式使用時的過度充電。

10 本發明進一步涉及防護以期望方式使用的具有最大安全電池電壓的可再充電的鋰電池過度充電的方法，它包括：

- 陽極，它包含一種材料，優選基本由該種材料所組成，該材料能夠結合鋰離子並再釋出它們，
- 陰極，它包含一種材料，優選基本上由該種材料組成，該材料能夠釋出鋰離子並再結合它們，
- 一種隔膜，
- 一種非水溶液電解質，它主要包含一種或多種溶劑和一種或多種導電鹽，供選擇地埋置在聚合物凝膠基質中，其特徵為把一種具有通式 (I) 的噻吩，

20

五、發明說明 (16)



其中的 R^1 至 R^4 具有前面敘述過的意義，

加到上述非水溶液電解質中，該種噻吩當電池以期望的方式使用，而電壓大於電池的最大安全電池電壓時會遭受一種化學反應，結果制止了電池的過度充電。

設想具有通式 (I) 的噻吩在上述電壓條件下，遭受的化學反應優選是一種氧化反應。

這是一種優選的方法，其特徵為具有通式 (I) 的噻吩被加入到電解質中的量，按體積計算為 0.01 至 10%，
 10 優選按體積計算為 1 至 7%，特別優選的量，按體積計算為 2 至 5%。

這種方法進一步被優選用來防護以期望方式使用時，具有的最大安全電池電壓為 4 伏或更高的可再充電的鋰電池的過度充電。

15 這是一種進一步地優選方法，其特徵為具有通式 (I) 的噻吩遭受化學反應時，其電壓值為 4.7 伏或更高，更優選 4.85 伏或更高，特別優選 4.9 伏或更高。上述和下述電壓值涉及在 1 摩爾的鋰離子溶液中可逆的鋰電極的電勢。

20 作為化學反應的結果，電池的內阻在到達這一電壓值時增加到這樣一種程度，以致不可能再發生進一步的大幅

五、發明說明 (17)

度電壓增加，因此也不可能進一步發生大幅度電池的充電。這樣，本發明的鋰電池就有效地防止了過度充電，後者例如由於一開始時所描述的理由，可能會導致電池被擊穿並著火。

5 本發明將進一步通過以下非限制性的實施例來描述。

實施例

在氬氣手套箱中按以下方法來產生一個類似電池的電池，後者由 T 形 0.5" PTFE (即聚四氟乙烯/聚四氟乙烯醚
10 共聚體) 導管連接器、在鋼上的鋰陽極、在鋼上的鋰鎳鈷氧化物陰極膜、玻璃棉隔膜和非水溶液電解質所組成，導管連接器的三個埠帶有螺紋 (套接)，後者帶有 3 個螺旋連接器和 PTFE 密封圈：

在鋼上的鋰陽極是通過用鋼筒的端面從 0.38 毫米厚的鋰箔上壓出而獲得的，鋼筒的側表面用惰性薄膜 (聚丙烯)
15 纏繞，並把它精確地連接到 T 形導管的管口上。陰極膜是通過在研鉢中混合按重量計 85% 的鋰鎳鈷氧化物 [LiNi_{0.8}CO_{0.2}O₂]、按重量計 10% 的 Super Carbon Black[®] 和按重量計 5% 的 Hostaflon 粉、並把所說的混合物在一台三
20 輥滾軋機上碾壓，從而給出自承架的約 100 微米厚的薄膜。從這種膜上可衝壓出含 20 毫克活性材料、直徑為 12 毫米的陰極。

使用的電解質是市售的電解質 (Merck LP71)，它是由六氟磷酸鋰在碳酸亞乙基酯、碳酸二乙酯和碳酸二甲酯

五、發明說明 (18)

的 1:1:1 混合物中形成的 1M 溶液所組成的。在下面描述的每種情況下都把電解質添加劑[具有通式 (I) 的噻吩]以所述的數量加到這種電解質中。

電池的組裝是把鋼筒推進套接管孔中並用螺旋連接器
5 和密封圈鎖定它，該鋼筒的側表面已用惰性薄膜纏繞。然後插入陰極膜並用玻璃棉隔膜複蓋。然後通過套接的對面管口引入帶有鋰陽極的鋼筒，並把它推至隔膜處。此外，引入約 1 毫升帶有電解質添加劑的電解質，並使隔膜中不含氣體，通過有力地壓緊兩個互相對著的鋼筒在陽極、隔
10 膜和陰極之間建立最初的接觸。陽極鋼筒已在這位置上螺緊。第三個管口進一步用鋼筒封閉，從而沒有氣泡被保留在上清液電解質中。

採用以下的實驗操作來測定電解質添加劑開始起反應時的電壓，並顯示出它的防止過度充電的效果：

15 在 0.4C 把上述電池恒電流充電（以恒定的電流）至 4.3 伏，然後在 4.3 伏恒電位重新充電（以恒定的電壓）至 0.04C。然後把電池以 1C 的充電速率恒電流過度充電，並描繪電池電壓變化的圖形。

為測定第一次迴圈的可逆性，電池以 C/15 充電至 4.3
20 伏並在每種情況下放電至 3.0 伏。比放電量對比蓄電量的比率即可標示出第一次迴圈的可逆性。

上述 XC 是有關比蓄電量和比放電量的電流，即，它是獨立於電極的實際質量的。1/X 是為達到電池的最大蓄電量（在選定的最終電壓）所必需使用的電流的時間。

五、發明說明 (19)

C/15 按此就意味著使電極充電到所需電壓的電流要用 15 小時。電流 0.04C 意味著要通過這一電流值 25 小時才能達到在指定電壓達到最大的蓄電量。

5 實施例 1 (供比較的實施例)

在下面的實施例 1 中，電解質中不含電解質添加劑。

如上述方法產生三個電池，充電到 4.3V 然後恒壓地在 4.3V 重新充電至 0.04C。然後進一步的充電是恒流地在 1C 實施。電池電壓在 12 分鐘過程中急劇地增加至 5.3 伏
10 (參看圖 1 中的曲線 1)。

按上述方法再產生三個電池，以 C/15 充電至 4.3 伏，然後在 4.3 伏恒壓地重新充電至 0.04C 並以 C/15 再放電。在第一次迴圈中可逆性為 95.0%。

15 實施例 2 (供比較的實施例)

在下面的供比較的實施例 2 中，電解質中包含按體積計 2% 的 3-氯噻吩。按上述方法產生三個電池，充電到 4.3 伏，並在 4.3 伏恒壓地重新充電至 0.04C。然後在 1C 實施恒流地進一步充電。電池電壓急劇地增加到 4.55 伏。曲線
20 然後變得平緩，出現一個小的最大值以後電池電壓再次緩慢地增加 (參看圖 1 中的曲線 2)。

按上面的方法再產生三個電池，在 C/15 充電到 4.3 伏，在 4.3 伏恒壓地重新充電至 0.04C 並再在 C/15 放電。在第一次迴圈中的可逆性為 93.5%。

五、發明說明 (20)

實施例 3 (按照本發明)

在下面按照本發明的實施例 3 中，電解質含有按體積計算 5% 的噻吩-3-腈。

- 5 按上面的方法產生三個電池，充電至 4.3 伏，再在 4.3 伏恒壓地重新充電至 0.04C。然後再在 1C 進一步實施恒流充電。電池電壓增加至 4.95 伏並保持在這一水平上 (參看圖 1 中的曲線 3)。

- 10 按上面的方法再產生三個電池，在 C/15 充電至 4.3 伏，在 4.3 伏恒壓地重新充電至 0.04C 並再在 C/15 放電。在第一次迴圈中的可逆性為 92.7%。

實施例 4 (按照本發明)

- 15 在下面按照本發明的實施例 4 中，電解質含有按體積計算 2% 的噻吩-2-腈。

- 20 按上述方法產生三個電池，充電至 4.3 伏，並在 4.3 伏恒壓地重新充電至 0.04C。然後進一步實施在 1C 的恒流充電。電池電壓急劇地增加至 5.15 伏。然後曲線變平緩，存在一個小的最大值，然後電池電壓僅僅緩慢地再次增加 (參看圖 1 中的曲線 4)。

- 按上述方法再產生三個電池，在 C/15 充電至 4.3 伏，在 4.3 伏恒壓地重新充電至 0.04C 並在 C/15 再放電。在第一次迴圈中的可逆性為 88.7%。

五、發明說明 (21)

實施例 5 (供比較的實施例) :

在下面供比較的實施例 5 中，電解質含有按體積計算 5% 的噻吩-3-乙腈 (US-A6,074,777)。

按上述方法產生三個電池，充電至 4.3 伏並在 4.3 伏
5 恒壓地重新充電至 0.04C。然後進一步實施在 1C 的恒流充電。在 8 分鐘過程中電池電壓急劇地增加至 5.3 伏 (參看圖 1 中的曲線 5)。

按上述方法再產生三個電池，在 C/15 充電至 4.3
10 伏，在 4.3 伏恒壓地重新充電至 0.04C 並在 C/15 放電。在第一次迴圈中的可逆性為 94.0%。

本發明可參照圖 1 進一步描述。圖 1 顯示出充電至
4.3 伏並在 1C 進一步充電以後電池電壓 U 變化的比較。
在圖中電池電壓 U 以 V (伏特數) 對時間 t (以秒計) 作
圖。曲線 1 至 5 在每種情況下相應於實施例 1 至 5 中含不
15 同添加劑情況的電池的電池電壓的變化：

● 曲線 1：不含添加劑 (實施例 1)

曲線 2：含按體積計 2% 的 3-氯噻吩 (實施例 2)

曲線 3：含按體積計 5% 的噻吩-3-腈 (實施例 3)

曲線 4：含按體積計 2% 的噻吩-2-腈 (實施例 4)

20 曲線 5：含按體積計 5% 的噻吩-3-乙腈 (實施例 5)

雖然為了說明的目的在前面詳盡地描述了本發明，但應理解這種詳盡描述只是為了說明的目的，因此本領域的技術人員仍可做出各種變化而無需偏離本發明的精神和範圍，後者只應由權利要求來限定。

四、中文發明摘要（發明之名稱： 以氰取代的噻吩類作為電解質添加劑之非水性
可再充電的鋰電池之過度充電保護方法 ）

本發明涉及用氰基取代的噻吩類作為電解質添加劑來防護
非水溶液、可再充電的鋰電池過度充電，並涉及含有這些添加
劑的鋰電池。

英文發明摘要（發明之名稱： ）

Overcharge protection of nonaqueous rechargeable lithium batteries by cyano-
substituted thiophenes as electrolyte additives

A b s t r a c t

The invention relates to the use of cyano-substituted thiophenes as electrolyte additives for protecting nonaqueous, rechargeable lithium batteries from overcharging, and lithium batteries comprising these additives.

六、申請專利範圍

1. 一種以期望的方式使用時具有最大安全電池電壓的可再充電的鋰電池，它含有：

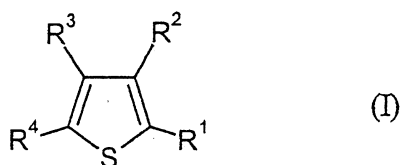
包含能夠結合鋰離子並再釋出它們的材料的陽極，

- 5 包含能夠釋出鋰離子並再結合它們的材料的陰極，

隔膜，

含有一種或多種溶劑和一種或多種導電鹽的非水溶液電解質，供選擇地埋置在聚合物凝膠基質中，

- 10 其特徵為這種非水溶液電解質中還另外含有一種具有下列通式 (I) 的噻吩：



其中

- 15 R^1 至 R^4 彼此獨立地是 H、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 鹵代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ 鹵代烷氧基、鹵素或擬鹵素、前提條件是基團 R^1 至 R^4 中至少有一個是 CN 基。

2. 如申請專利範圍第 1 項的可再充電的鋰電池，其特徵為 R^1 至 R^4 彼此獨立地是 H、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -氟代烷基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -烷氧基、 $\text{C}_1\text{-C}_6$ -氟代烷氧基、F、Cl 或 CN，前提條件是 R^1 至 R^4 中至少有一個是 CN 基。
- 20

六、申請專利範圍

3. 如申請專利範圍第 1 項的可再充電的鋰電池，其特徵為 R^1 至 R^4 彼此獨立是 H，前提條件是 R^1 至 R^4 中至少有一個是 CN 基。
- 5 4. 如申請專利範圍第 1 項的可再充電的鋰電池，其特徵為非水溶液電解質中所含的通式為 (I) 的噻吩的量按體積計算為 0.01 至 10%。
5. 如申請專利範圍第 1 項的可再充電的鋰電池，其特徵為非水溶液電解質中所含的通式為 (I) 的噻吩的量按體積計算為 2 至 5%。
- 10 6. 如申請專利範圍第 1 項的可再充電的鋰電池，其特徵為陽極包含：
- 金屬鋰或
- 含金屬鋰的合金或
- 供選擇地似碳的石墨或非石墨材料或
- 15 基於碳的材料，它進一步含有除碳以外的非金屬組份，或
- 硼、碳或氮的三元化合物或
- 主族或副族元素的氧化物或硫化物。
- 20 7. 如申請專利範圍第 1 項的可再充電的鋰電池，其特徵為陰極含有一種或多種過渡金屬硫屬元素化物或一種或多種由鋰和一種或多種過渡金屬和/或主族金屬組成的混合的氧化物。
8. 如申請專利範圍第 1 項的可再充電的鋰電池，其特徵為陰極包含 $\text{LiNi}_{1-x}\text{CO}_x\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{CO}_x\text{Al}_y\text{O}_2$ 或 LiNi_{1-}

六、申請專利範圍



其中：

x 的值為 0.05 至 0.5，

y 的值為 0 至 0.3，

5 z 的值為 0 至 0.5，

或這些物質相互形成的混合物，或這些物質與由鋰和過渡金屬和/或主族金屬的混合氧化物所形成的混合物。

9. 如申請專利範圍第 1 項的可再充電的鋰電池，其特徵
10 為隔膜是一種多孔的聚合物膜或多孔玻璃。

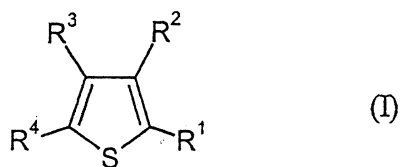
10. 如申請專利範圍第 1 項的可再充電的鋰電池，其特徵
為非水溶液電解質含有一種或多種選自碳酸酯類、羧
酸酯類或腈類、內酯類、醚類、烷烴類和全氟代烷烴
類的溶劑，以及一種或多種選自 LiBF_4 ， LiPF_6 ，
15 LiAsF_6 ， LiClO_4 ，全氟羧酸和全氟烷磺酸或芳基磺酸
的鋰鹽，雙氟代烷基磺酰基亞胺鋰，三氟烷基磺酰基
甲基化鋰，氟代烷基磷酸鋰，雙（草酸根合）硼酸鋰
和雙[（水楊酸根合）硼酸]鋰這類導電鹽，所述鹽可
供選擇地埋置在聚合物凝膠基質中。

20 11. 如申請專利範圍第 1 項的可再充電的鋰電池，其特徵
為非水溶液電解質中含有作為溶劑的碳酸亞乙酯、碳
酸亞丙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸乙基甲基
酯、或碳酸亞乙烯基酯或者由至少兩種上述酯類所形
成的混合物。

六、申請專利範圍

12. 如申請專利範圍第 1 項的可再充電的鋰電池，其特徵為以期望的方式使用時的最大安全電池電壓為 4 伏或更高。

5 13. 一種防止以期望的方式使用時具有最大安全電池電壓的可再充電的鋰電池過度充電的方法，它包括加入具有下列通式 (I) 的噻吩類作為非水溶液電解質的添加劑：



10

其中 R^1 至 R^4 的意義與在如申請專利範圍第 1 項中的相同。

14. 如申請專利範圍第 13 項的方法，其特徵為這種可再充電的鋰電池以期望的方式使用時，具有 4 伏或更高的最大安全電池電壓。

15. 一種防護以期望的方式使用時具有最大安全電池電壓的可再充電的鋰電池過度充電的方法，該電池包括

基本上由能夠結合鋰離子並再釋出它們的材料所組成的陽極，即一個由能夠結合鋰離子並再釋出它們的材料所組成的陽極，

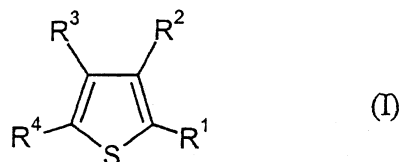
一個含有能夠釋出鋰離子並再結合它們的材料陰極，

一個隔膜，

六、申請專利範圍

一種含有一種或多種溶劑和一種或多種導電鹽的非水溶液電解質，後者可供選擇地埋置在聚合物凝膠基質中，

5 所述防護方法包括往非水溶液電解質中加入一種具有下式 (I) 的噻吩：



10 其中 R¹ 至 R⁴ 的意義已在申請專利範圍第 1 項中描述過；該噻吩化合物當電池以期望的方式使用，電壓大於其最大安全電池電壓時，會經歷一種化學反應，其結果是電池的過度充電被抵制。

16. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其特徵為通式 (I) 的噻吩被加入到電解質中的量，按體積計算為 0.01 至 10%。

15 17. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其特徵為通式 (I) 的噻吩被加入到電解質中的量，按體積計算為 2 至 5%。

18. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其特徵為以期望的方式使用時，電池的最大安全電池電壓為 4 伏或更高。

20 19. 如申請專利範圍第 15 項的方法，其特徵為具有通式 (I) 的噻吩遭受化學反應時的電壓為 4.7 伏或更高。

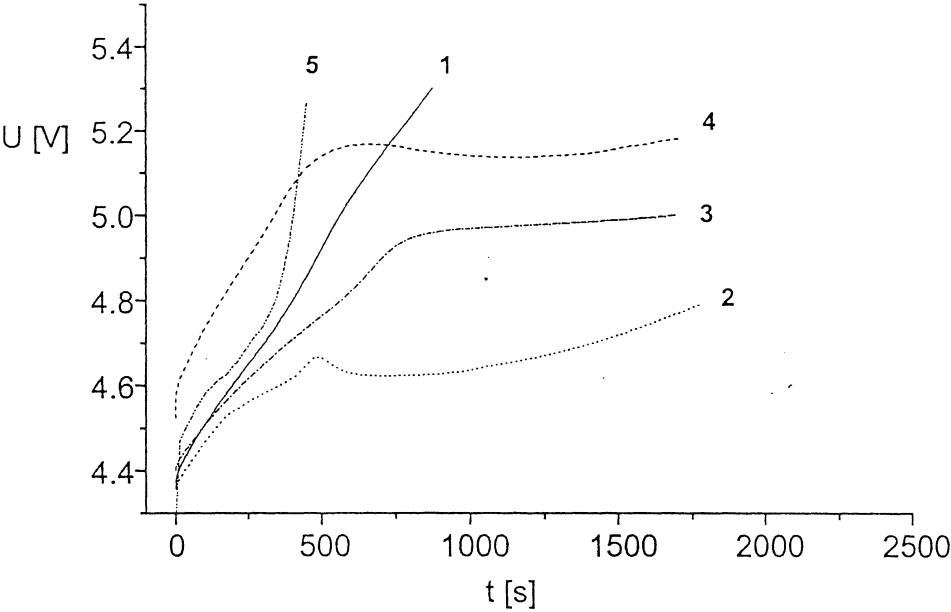


圖 1

(一)、本案指定代表圖爲：第 1 圖

(二)、本代表圖之元件代表符號簡單說明：

無

本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的
化學式：

無