

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200680017320.1

[45] 授权公告日 2009 年 9 月 30 日

[11] 授权公告号 CN 100546093C

[22] 申请日 2006.5.15

[21] 申请号 200680017320.1

[30] 优先权

[32] 2005.5.17 [33] US [31] 11/130,850

[86] 国际申请 PCT/US2006/018655 2006.5.15

[87] 国际公布 WO2006/124738 英 2006.11.23

[85] 进入国家阶段日期 2007.11.19

[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

克劳迪娅·布尔梅斯特 王良琛

威廉·M·拉曼纳

[56] 参考文献

US4869977A 1989.9.26

EP0827230A 1998.3.4

WO01/29920A 2001.4.26

US6004698A 1999.12.21

EP0825663A 1998.2.25

审查员 王维佳

[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 樊卫民 郭国清

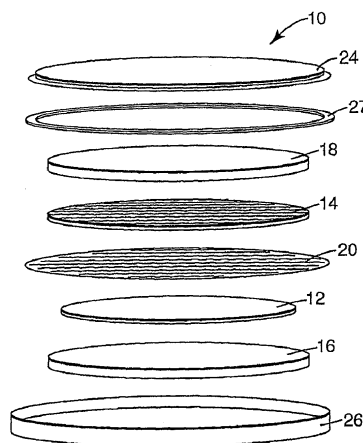
权利要求书 4 页 说明书 20 页 附图 22 页

[54] 发明名称

可再充电的锂离子电池及其制造和保护方法

[57] 摘要

本发明公开了可再充电的锂离子电池，其包含：正极，负极，包含电荷携带介质和锂盐的电荷携带电解质，和溶于或可溶于所述电解质中的 N-取代或 C-取代的吩噻嗪化合物。所述取代吩噻嗪化合物的氧化电位高于所述正极的再充电电位，并可用作提供电池过充电保护的可循环的氧化还原电学校。



1. 一种可再充电的锂离子电池，其包括：
 - (a) 具有再充电电位的正极；
 - (b) 负极；
 - (c) 电荷携带电解质，其包括电荷携带介质和锂盐；和
 - (d) 可循环的氧化还原化学物种，其包括溶于或可溶于所述电解质中的 N-取代或 C-取代的吩噻嗪化合物，其中所述氧化还原化学物种的氧化电位高于所述正极的再充电电位。
2. 如权利要求 1 所述的电池，其中所述吩噻嗪化合物在其氮原子上被取代。
3. 如权利要求 1 所述的电池，其中所述吩噻嗪化合物在一个或多个环碳原子上被取代。
4. 如权利要求 1 所述的电池，其中所述吩噻嗪化合物被一个或多个包含 1 至 4 个碳原子的烷基取代。
5. 如权利要求 1 所述的电池，其中所述吩噻嗪化合物被一个或多个下列基团取代：酰基、酰氧基、烷芳基、烷氧基、乙酰氨基、酰氨基、氨基、芳基、芳烷基、烷基羧基、芳基羧基、烷基磺酰基、苯甲酰基、氨基甲酰基、脲基、羧基、氰基、甲酰基、卤素、卤代乙酰氨基、卤代酰基、卤代烷基磺酰基、卤代芳基、羟基、异硫氰酸根合、甲基磺酰氧基、硝基、氧基、氧基苯甲酰基、或苯膦氧基、或其组合。
6. 如权利要求 1 所述的电池，其中所述吩噻嗪化合物包括：10-甲基-吩噻嗪、10-乙基-吩噻嗪、3-氯-10-乙基-吩噻嗪、10-异丙基-吩噻嗪、或 10-乙酰基-吩噻嗪或其混合物。

7. 如权利要求 1 所述的电池, 其中所述吩噻嗪化合物包括: 2-全氟甲基-吩噻嗪、2-氯-10-甲基-吩噻嗪、2-乙基-10-甲基-吩噻嗪、3-溴-10-乙基-吩噻嗪、3-氯-10-甲基-吩噻嗪、3-碘-10-甲基-吩噻嗪、10-甲基-吩噻嗪-3-酚、10-甲基-吩噻嗪-3-基胺、2,10-二甲基-吩噻嗪、3,10-二甲基-吩噻嗪、3-甲基-10-乙基-吩噻嗪、4,10-二甲基-吩噻嗪、3,7,10-三甲基-吩噻嗪、10-(2-氯乙基)-吩噻嗪、10-甲酰基-吩噻嗪、10-甲氧基-吩噻嗪、10-甲氧基甲基-吩噻嗪、10-苯基-吩噻嗪、10-丙酰基-吩噻嗪、10-甲基-吩噻嗪-4-羧酸或其混合物。

8. 如权利要求 1 所述的电池, 其中所述吩噻嗪化合物包括: 2-氰基-10-全氟甲基磺酰基-吩噻嗪、2-甲氧基-10-全氟甲基磺酰基-吩噻嗪、2-全氟甲基-10-全氟甲基磺酰基-吩噻嗪、10-全氟甲基-吩噻嗪、10-全氟甲基磺酰基-吩噻嗪、10-(1,1,1,2,3,3)-六氟丙基-吩噻嗪或其混合物。

9. 如权利要求 1 所述的电池, 其中所述吩噻嗪化合物溶于所述电解质中。

10. 如权利要求 9 所述的电池, 其中所述电解质包括共溶剂。

11. 如权利要求 1 所述的电池, 其中所述吩噻嗪化合物具有的氧化电位比所述正极的再充电电位高 0.3V 至 5V。

12. 如权利要求 1 所述的电池, 其中所述吩噻嗪化合物具有的氧化电位比所述正极的再充电电位高 0.3V 至 0.6V。

13. 如权利要求 1 所述的电池, 其中在每次循环过程均处于足以氧化所述吩噻嗪化合物的充电电压和相当于 100% 电池容量的过充电电荷流的情形下, 在至少 30 次充电-放电循环后, 所述吩噻嗪化合物仍提供过充电保护。

14. 如权利要求 1 所述的电池, 其中在每次循环过程均处于足以氧化所述吩噻嗪化合物的充电电压和在相当于 100% 电池容量的过充电电荷流的情形下, 在至少 80 次充电-放电循环后, 所述吩噻嗪化合物仍提供过充电保护。

15. 如权利要求 1 所述的电池, 其中所述正极包括: LiFePO_4 ; $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; Li_xMnO_2 , 其中 x 为 0.3 至 0.4; 或 MnO_2 。

16. 如权利要求 1 所述的电池, 其中所述负极包括石墨炭、锂金属或锂合金。

17. 如权利要求 1 所述的电池, 其中所述电荷携带介质包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或其组合。

18. 一种可再充电的锂离子电池, 其包括:

- (a) 具有再充电电位的正极, 其包括: LiFePO_4 ; $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$; Li_xMnO_2 , 其中 x 为 0.3 至 0.4; 或 MnO_2 ;
- (b) 负极, 其包括石墨炭、锂金属或锂合金; 和
- (c) 电荷携带电解质, 其包括:
 - (i) 电荷携带介质, 其包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯或其组合;
 - (ii) 锂盐, 其包括 LiPF_6 、双(草酸根合)硼酸锂或其组合; 和
 - (iii) 可循环的氧化还原化学物种, 其包括溶于所述电解质中的 10-甲基-吩噻嗪、10-乙基-吩噻嗪、3-氯-10-乙基-吩噻嗪、或 10-乙酰基-吩噻嗪或其混合物, 其中所述氧化还原化学物种的氧化电位高于所述正极的再充电电位。

19. 一种用于制造可再充电的锂离子密封电池的方法, 该方法包括以任意顺序组装下列材料并将其封闭在合适的壳内的步骤:

- (a) 具有再充电电位的正极;

(b) 负极；

(c) 电荷携带电解质，其包括电荷携带介质和锂盐；和

(d) 可循环的氧化还原化学梭，其包括溶于或可溶于所述电解质中的 N-取代或 C-取代的吩噻嗪化合物，其中所述氧化还原化学梭的氧化电位高于所述正极的再充电电位。

20. 一种对锂离子电池再充电同时化学限制由于过充电所致的电池损坏的方法，该方法包括：穿过可再充电锂离子电池的正极和负极供应充电电流，该电池包含含有电荷携带介质、锂盐和可循环氧化还原化学梭的电荷携带电解质，所述氧化还原化学梭包括溶于所述电解质中的 N-取代或 C-取代的吩噻嗪化合物，其中所述氧化还原化学梭的氧化电位高于所述正极的再充电电位。

可再充电的锂离子电池及其制造和保护方法

技术领域

本发明涉及可再充电的锂离子电池及其制造和保护方法。

背景技术

当正确设计和构造时，可再充电的锂离子电池能够显示出优秀的充电-放电循环寿命、较少或没有记忆效果、以及高度特异性和体积能。然而，锂离子电池的确具有一些缺点，包括不能耐受再充电至电位超过制造商推荐的充电终止电压，而不降低循环寿命；电池再充电至电位超过推荐充电终止电压时的过热、着火或爆炸的危险；和难以制备具有用于消费者应用的电学和机械滥用的充分耐受性的大电池。单个和互连(例如串联)锂离子电池通常包括充电控制电子学，以防止个体电池超过所述推荐的充电终止电压。这种线路增加了成本和复杂性，并减少了锂离子电池和电池组在低成本大市场电学和电子装置如手电筒、收音机、CD 播放器等中的用途。作为替代，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应能量。

已经有人提出各种化学材料来为可再充电的锂离子电池提供过充电保护。被称为“氧化还原梭(redox shuttles)”或“梭”的化学材料在理论上可以提供可氧化和可还原的电荷运输物质，一旦充电电位达到所需值，该物质就可以在所述负极和正极之间重复运输电荷。还有人已经提出了起到保险丝或支路作用以提供单次或有限次电池过充电保护的材料。

出于各种目的，已经将吩噻嗪化合物用于锂离子电池。涉及所述用途的参考文献包括美国专利 4,869,977 号(Connolly 等人)和 5,976,731 号(Negoro 等人)，以及日本公开专利申请 5-295058 号(Yuasa Corp.)、

2001-15156 号(Sony Corp. '156)和 2001-23687 号(Sony Corp. '687)。

发明内容

在一方面，本发明提供了可再充电的锂离子电池，其包括：

- (a) 具有再充电电位的正极；
- (b) 负极；
- (c) 电荷携带电解质，其包括电荷携带介质和锂盐；和
- (d) 可循环的氧化还原化学学校，其包括溶于或可溶于所述电解质中的 N-取代或 C-取代的吩噻嗪化合物，且其所具有的氧化电位高于所述正极的再充电电位。

在另一方面，本发明提供了制造可再充电的锂离子密封电池的方法，该方法包括以任意顺序组装下列材料并将其包装在合适的壳内的步骤：

- (a) 具有再充电电位的正极；
- (b) 负极；
- (c) 电荷携带电解质，其包括电荷携带介质和锂盐；和
- (d) 可循环的氧化还原化学学校，其包括溶于或可溶于所述电解质中的 N-取代或 C-取代的吩噻嗪化合物，且其所具有的氧化电位高于所述正极的再充电电位。

在还一方面，本发明提供了给锂离子电池再充电、同时化学限制由于过充电所致的电池损坏的方法，该方法包括穿过可再充电锂离子电池的正极和负极供应充电电流，该电池包含电荷携带电解质。所述电荷携带电解质包括电荷携带介质、锂盐和可循环的氧化还原化学学校，该氧化还原化学学校包括溶于所述电解质中的 N-取代或 C-取代的吩噻嗪化合物，且其所具有的氧化电位高于所述正极的再充电电位。

从下面的详述中将明白本发明的这些和其它方面。然而，在任何情况下，都不应该将上面的概述理解为对主题提出的权利要求的限制，

该主题仅由所附权利要求书定义，权利要求书可以在专利申请处理过程中被修改。

附图说明

图 1 是电化学电池的透视示意图。

图 2a、图 2b、图 3a、图 3b、图 4a、图 4b、图 5a、图 5b 和图 6 分别表示在实施例 1 运行编号 1-1 至 1-9 电池充电-放电试验中，四个时间跨度的连续充电-放电循环过程中的电池电位。

图 7a、图 7b、图 8a、图 8b、图 9a、图 9b 和图 10 分别表示在实施例 2 运行编号 2-1 至 2-7 电池充电-放电试验中，四个时间跨度的连续充电-放电循环过程中的电池电位。

图 11 和图 12 分别表示实施例 2 运行编号 2-8 和 2-9 电池充电-放电试验的连续充电-放电循环过程中的电池电位。

图 13 表示在实施例 2 运行编号 2-10 电池充电-放电试验中，三个时间跨度的连续充电-放电循环过程中的电池电位。

图 14a 和图 14b 分别表示在实施例 3 运行编号 3-1 至 3-2 电池充电-放电试验中，四个时间跨度的连续充电-放电循环过程中的电池电位。

图 15a、图 15b、图 16、图 17a、图 17b、图 18、图 19 和图 20a 分别表示在实施例 4 运行编号 4-1 至 4-8 电池充电-放电试验中，四个时间跨度的连续充电-放电循环过程中的电池电位。

图 20b、图 21a、图 21b、图 22 和图 23 分别表示实施例 4 运行编号 4-9 至 4-13 电池充电-放电试验的连续充电-放电循环过程中的电池电位。

图 24、图 25a、图 25b、图 26a、图 26b 和图 27a 分别表示在实施例 5 运行编号 5-1 至 5-6 电池充电-放电试验中，四个时间跨度的连续充电-放电循环过程中的电池电位。

图 27b 表示实施例 5 运行编号 5-7 电池充电-放电试验的连续充电-放电循环过程中的电池电位。

图 28 表示比较例 1 电池充电-放电试验的连续充电-放电循环过程中的电池电位。

图 29 表示比较例 2 电池充电试验的电池电位。

发明详述

短语“正极”指一对可再充电的锂离子电池的电极中的一个，其在正常环境下和当电池被完全充电时将具有最高的电位。本发明的发明人保留这个术语以表示在所有电池运行条件下的相同物理电极，即使所述电极被临时(例如由于电池过放电)驱动至或显示出低于其它电极(负极)的电位。

短语“负极”指一对可再充电的锂离子电池的电极中的一个，其在正常环境下和当电池被完全充电时将具有最低的电位。本发明的发明人保留这个术语以表示在所有电池运行条件下的相同物理电极，即使所述电极被临时(例如由于电池过放电)驱动至或显示出高于其它电极(正极)的电位。

短语“氧化还原化学梭”指电化学可逆的部分，其在将锂离子电池充电的过程中能够在所述正极被氧化，迁移到所述负极，在所述负极被还原以再形成未氧化的(或较低氧化的)梭物质，并迁移回到所述正极。

当结合正极使用时，短语“再充电电位”指通过如下方法相对于 Li/Li^+ 测量的 E_{cp} 值，所述方法为：构造包含所述正极、锂金属负极和电解质但不含氧化还原化学梭的电池，运行充电/放电循环测试，并观察正极在第一充电循环中去锂化到锂水平相当于至少 90% 可用再充电电池容量时的电位。对于一些正极(例如 LiFePO_4)，所述锂水平可以相当于大约全部去锂化(例如到达 Li_0FePO_4)。对于其它正极(例如具有层状含锂结构的一些电极)，所述锂水平可以相当于部分去锂化。

当结合氧化还原化学梭使用时，词语“可循环的”指如下材料，当暴露于足以氧化该材料(例如从中性到阳离子形式，或从较低氧化的

状态到较高氧化的状态)的充电电压时和处于相当于 100%电池容量的过充电电荷流时, 该材料将为包含所选正极的电池提供至少两个过充电保护循环。

术语“相”指存在或者能够形成于液体体系中的均相液体部分。术语“多种相”指多于一种相存在于异相液体体系中。当结合氧化还原化学盐和电解质的混合物使用时, 术语“溶解的”和“可溶的”指当存在于或添加到所述电解质中时, 梭形成或者将形成包含可移动电荷携带材料的单相溶液, 所述可移动电荷携带材料的量足够在完全充电的电流速率下在 10 小时或更少时间内对包含所选正极、负极和电解质的锂离子电池时提供过充电保护。

当结合氧化还原化学盐使用时, 短语“氧化电位”指 E_{cv} 值。可以通过如下方式测量 E_{cv} , 所述方式为: 将所述梭溶于所选的电解质中, 使用循环伏安法和铂或玻璃化炭黑工作电极、铜计数 (copper counter) 电极和以前已经参比过 Li/Li^+ 的非水 $Ag/AgCl$ 参比电极测量相对于电压的电流流动, 并相对于 Li/Li^+ 测定观察到峰电流流动时的电位 $V_{\uparrow}$ (即在扫描至更正电位的过程中) 和 $V_{\downarrow}$ (即扫描至更负电位的过程中)。 E_{cv} 将是 $V_{\uparrow}$ 和 $V_{\downarrow}$ 的平均值。可以如下近似估计梭氧化电位 (以提供 “ E_{obs} ” 值): 构造包含所述梭的电池, 进行充电-放电循环测试, 并在充电序列过程中观察指示发生梭氧化和还原的电压平台。可以用相对于 Li/Li^+ 的负极电位的量校正所观察的结果, 以提供相对于 Li/Li^+ 的 E_{obs} 值。使用建模软件如来自 Gaussian Inc. 的 GAUSSIAN 03™ 可以估计梭氧化电位 (以提供 “ E_{calc} ” 值), 以通过将模型离子化电位与所测化合物的氧化电位和锂离子电池行为关联, 预测氧化电位 (例如对于 E_{cv} 未知的化合物)。

在所公开的锂离子电池中可以使用各种正极。一些正极可以与广泛的吩噻嗪化合物一起使用, 而具有相对高的再充电电位的其它正极材料只能使用较小范围内具有适当较高氧化电位的吩噻嗪化合物。代

表性正极及其近似再充电电位包括： FeS_2 (3.0V Vs. Li/Li^+)、 LiCoPO_4 (4.8V Vs. Li/Li^+)、 LiFePO_4 (3.45V Vs. Li/Li^+)、 Li_2FeS_2 (3.0V Vs. Li/Li^+)、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (2.9V Vs. Li/Li^+)、 LiMn_2O_4 (4.1V Vs. Li/Li^+)、 LiMnPO_4 (4.1V Vs. Li/Li^+)、 LiNiPO_4 (5.1V Vs. Li/Li^+)、 LiV_3O_8 (3.7V Vs. Li/Li^+)、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ (3.0V Vs. Li/Li^+)、 LiVOPO_4 (4.15V Vs. Li/Li^+)、 LiVOPO_4F (4.3V Vs. Li/Li^+)、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (4.1V(2Li) 或 4.6V(3Li) Vs. Li/Li^+)、 MnO_2 (3.4V Vs. Li/Li^+)、 MoS_3 (2.5V Vs. Li/Li^+)、硫(2.4V Vs. Li/Li^+)、 TiS_2 (2.5V Vs. Li/Li^+)、 TiS_3 (2.5V Vs. Li/Li^+)、 V_2O_5 (3.6V Vs. Li/Li^+)、 V_6O_{13} (3.0V Vs. Li/Li^+)及其组合。粉状锂(例如 $\text{LECTRO}^{\text{TM}}$ MAX 稳定化锂金属粉末, 得自 FMC Corp., Gastonia, NC)可以包括在所形成的正极内。还可以将锂掺入所述负极中, 从而在最初的放电过程中, 可提取的锂将可用于掺入到所述正极中。根据它们的结构或组成, 一些正极材料可以在许多电压下充电, 并且因此如果选择适当的形式和适当的电池运行条件, 它们可以被用作正极。当与具有氧化电位为约 3.6 至约 4.0V 的吩噻嗪化合物一起使用时, 由 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 Li_xMnO_2 (其中 x 为约 0.3 至约 0.4, 例如通过将电解二氧化锰与 LiOH 的化学计量混合物加热到约 300 至约 400°C 而制得)或 MnO_2 (例如通过将电解二氧化锰热处理到约 350°C 而制得)制成的电极能够提供具有尤其理想的性能特征的电池。所述正极可以包括本领域技术人员公知的添加剂, 如炭黑、薄片石墨等。如本领域技术人员将理解的是, 所述正极可以是任何方便的形式, 包括箔、盘、棒、糊, 或者作为通过在导电集电器或其它合适载体上形成所述正极材料的涂层而制成的复合物。

在公开的锂离子电池中可以使用各种负极。代表性负极包括石墨炭, 例如那些具有在 (002) 晶体平面之间的间距 (d_{002}) 为 $3.45\text{\AA} > d_{002} > 3.354\text{\AA}$, 并且存在形式例如粉末、薄片、纤维或球(例如中炭微珠)的石墨炭; 锂金属; $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$; 在名称为“用于锂电池组的电极”(ELECTRODE FOR A LITHIUM BATTERY)的美国专利 6,203,944 号(Turner '944)和名称为“电极材料和组合物”(ELECTRODE

MATERIAL AND COMPOSITIONS)的 PCT 公开专利申请 WO 00103444 号(Turner PCT)中描述的锂合金组合物; Sn-Co 基无定型负极(例如得自 Sony Corp.的 NEXELION™混杂锂离子电池组的负极);及其组合。可以使用包含可提取锂的负极(例如锂金属电极、可提取的锂合金电极或包含粉状锂的电极),从而可提取的锂将在初次放电过程中掺入到所述正极中。所述负极可以包含本领域技术人员公知的添加剂如炭黑。如本领域技术人员将理解的是,所述负极可以是任何方便的形式,包括箔、盘、棒、糊,或者作为通过在导电集电器或其它合适载体上形成所述负极材料的涂层而制成的复合物。

电解质在所述正极和负极之间提供了电荷携带途径,并且最初至少包含电荷携带介质和锂盐。所述电解质可以包括本领域技术人员公知的其它添加剂。如本领域技术人员将理解的是,所述电解质可以是任何方便的形式,包括液体和凝胶。

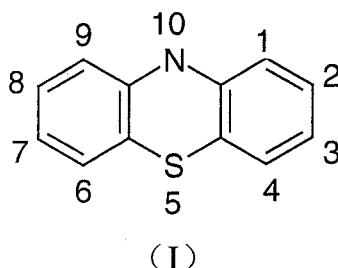
所述电解质可以使用各种电荷携带介质。示例性的介质是能够溶解足够数量的锂盐和氧化还原化学的液体或凝胶,从而能够将适当数量的电荷从所述正极运输到负极。示例性的电荷携带介质能够在广泛的温度范围内,例如约-30℃至约 70℃使用,而无需冷冻或煮沸,所述电荷携带介质在电极和梭运行的电化学窗内是稳定的。代表性电荷携带介质包括碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸氟乙烯酯、碳酸氟丙烯酯、 γ -丁内酯、二氟乙酯甲酯、二氟乙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚(双(2-甲氧基乙基)醚)及其组合。

所述电解质可以使用各种锂盐。示例性的锂盐在所选的电荷携带介质中是稳定和可溶的,并在所选的锂离子电池中运行良好,并且其包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、双(草酸根合(oxalato))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 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 及其组合。

所述电解质还方便地包含溶解的氧化还原化学物种。然而，如果需要，可以配制所述电解质而不含溶解的氧化还原化学物种，并将电解质掺入到其正极或负极包含可溶氧化还原化学物种的电池中，所述化学物种能够在电池组装后或者在第一次充电-放电循环过程中溶解到所述电解质中，从而一旦电池投入使用，所述电解质就将包含溶解的氧化还原化学物种。

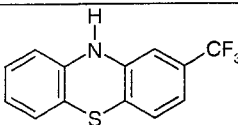
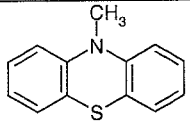
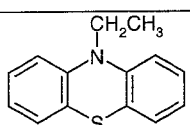
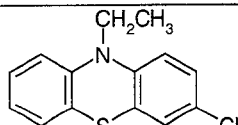
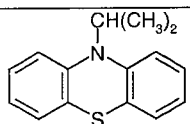
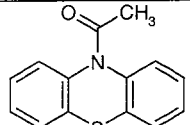
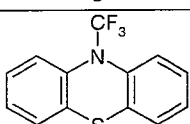
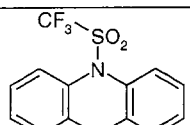
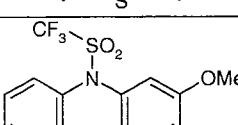
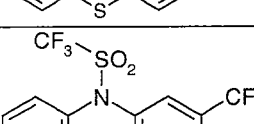
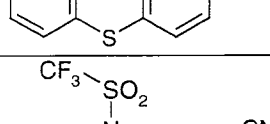
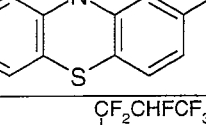
在所公开的锂离子电池中可以使用各种 N-取代和 C-取代的吩噻嗪氧化还原梭化合物(下文有时称为“取代吩噻嗪化合物”)。当尝试在所述梭化合物的氧化电位以上给电池充电时，氧化的梭化合物可将对应于所用充电电流的电荷数量运输到所述负极，从而防止电池过充电。尤其优选的梭材料是如下材料：在每次循环过程中，当充电电压足以氧化所述材料和过充电电荷流相当于 100% 电池容量时，该材料可充分循环以提供至少 10 次、至少 15 次、至少 30 次、至少 50 次、至少 80 次或至少 100 次过充电保护循环。所述取代吩噻嗪化合物不同于所述正极，并具有不同于并高于(即更正)所述正极再充电电位的氧化电位。希望所述取代吩噻嗪化合物的氧化电位只稍高于所述正极的再充电电位，低于可能发生可逆电池损害的电位，并希望低于可能发生电池过热或排气的电位。作为典型锂离子电池构造的一般数字导向，所述取代吩噻嗪化合物具有的氧化电位可以例如比所述正极再充电电位高出例如约 0.3V 至约 5V；比所述正极再充电电位高出约 0.3 至约 1V；或者比所述正极再充电电位高出约 0.3 至约 0.6V。例如， LiFePO_4 正极具有的再充电电位为约 3.45V Vs. Li/Li^+ ，希望用于该电极的示例性取代吩噻嗪化合物具有的氧化电位为约 3.7 至约 4.5V Vs. Li/Li^+ 。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极具有的再充电电位为约 2.8V Vs. Li/Li^+ ，希望用于该电极的示例性取代吩噻嗪化合物具有的氧化电位为约 3.1 至约 3.8V Vs. Li/Li^+ 。 Li_xMnO_2 (其中 x 为约 0.3 至 0.4)和 MnO_2 正极具有的再充电电位为约 3.4V Vs. Li/Li^+ ，希望用于该电极的示例性取代吩噻嗪化合物具有的氧化电位为约 3.7 至约 4.4V Vs. Li/Li^+ 。

可以使用下示环编号体系(I)描述所述取代吩噻嗪化合物:



所述取代吩噻嗪化合物是 N-取代的(即它们在氮原子上具有取代基)或 C-取代的(即它们在环碳原子上具有取代基), 并因此可以在 1 至 4 或 6 至 10 的环位置处被取代。示例性取代基包括: 烷基(包含例如 1 至约 4 个碳原子, 例如甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基、仲丁基或叔丁基)、卤代烷基(包含例如 1 至约 4 个碳原子)如全卤代烷基(包含例如 1 至约 4 个碳原子)。其它示例性取代基包括: 酰基(例如乙酰基)、酰氧基、烷芳基、烷氧基、乙酰氨基、酰氨基、氨基、芳基、芳烷基、烷基羧基、芳基羧基、烷基磺酰基、苯甲酰基、氨基甲酰基、脲基、羧基、氰基、甲酰基、卤素、卤代乙酰氨基、卤代酰基(例如全氟酰基)、卤代烷基磺酰基(例如全氟烷基磺酰基)、卤代芳基(例如全氟芳基)、羟基、异硫氰酸根合、甲基磺酰氧基、硝基、氧基、氧基苯甲酰基(oxybenzoyl)或苯膦氧基(phosphenoxy)及其组合。所述取代吩噻嗪化合物可以被一个或多于一个基团取代。通过适当的配体取代, 可以升高或降低所述取代吩噻嗪化合物的氧化电位, 以为所需的正极材料提供更好的再充电保护。所述取代吩噻嗪化合物可以是盐, 例如包含金属阳离子络合物的盐、季铵盐或磷盐。所述取代吩噻嗪化合物可以包含另外的取代基, 只要所述另外取代基不会不适当地干扰所述吩噻嗪化合物的电荷携带能力、氧化电位、在所述电解质中的溶解度或稳定性。特别优选的取代吩噻嗪化合物包括 N-取代的化合物。下面表 A 显示了几种示例性吩噻嗪化合物及其 E_{obs} 值(以及当标注时, 它们的 E_{calc} 值):

表 A: 吩噻嗪化合物及其氧化电位

名称	结构	氧化电位 (V vs. Li/Li ⁺)
2-(全氟甲基)-吩噻嗪		3.60 (Eobs)
10-甲基-吩噻嗪(MPT)		3.47 (Eobs) 3.30 (Ecalc)
10-乙基-吩噻嗪(EPT)		3.47 (Eobs) 3.41 (Ecalc)
3-氯-10-乙基-吩噻嗪(3-氯 EPT)		3.53 (Eobs) 3.50 (Ecalc)
10-异丙基-吩噻嗪(IPT)		3.50 (Eobs)
10-乙酰基-吩噻嗪(APT)		3.88 (Eobs) 3.59 (Ecalc)
10-全氟甲基-吩噻嗪		4.10 (Ecalc)
10-全氟甲基磺酰基-吩噻嗪		4.48/4.50 (Ecalc)
2-甲氧基-10-全氟甲基磺酰基-吩噻嗪		4.45 (Ecalc)
2-全氟甲基-10-全氟甲基磺酰基-吩噻嗪		4.71 (Ecalc)
2-氰基-10-全氟甲基磺酰基-吩噻嗪		4.70 (Ecalc)
10-(1,1,1,2,3,3)-六氟丙基-吩噻嗪		4.05 (Ecalc)

其它示例性吩噻嗪化合物包括但不限于：2-氯-10-甲基-吩噻嗪、2-乙基-10-甲基-吩噻嗪、3-溴-10-乙基-吩噻嗪、3-氯-10-甲基-吩噻嗪、3-碘-10-甲基-吩噻嗪、10-甲基-吩噻嗪-3-酚、10-甲基-吩噻嗪-3-基胺、2,10-二甲基-吩噻嗪、3,10-二甲基-吩噻嗪、3-甲基-10-乙基-吩噻嗪、4,10-二甲基-吩噻嗪、3,7,10-三甲基-吩噻嗪、10-(2-氯乙基)-吩噻嗪、10-甲酰基-吩噻嗪、10-甲氧基-吩噻嗪、10-甲氧基甲基-吩噻嗪、10-全氟乙基-吩噻嗪、10-苯基-吩噻嗪、10-丙酰基-吩噻嗪、10-甲基-吩噻嗪-4-羧酸等。

还可以使用具有不同电化学电位 vs. Li/Li^+ 的两种或多种梭材料的混合物。例如，在 3.7V 下运行的第一梭材料和在 3.9V 下运行的第二梭材料两者均可用于单个电池内。如果在许多充电/放电循环后，所述第一梭材料降级并失去其有效性，则所述第二梭材料(它将不会在第一梭材料运行时的同时被氧化)能够接替并提供对抗过充电破坏的进一步(虽然 E_{cv} 较高)安全性极限。

所述梭材料还能够为电池或一组串联电池的电池组提供过充电保护，如 2005 年 3 月 31 日提交的共同未决美国专利申请系列号 11/095,185 中的进一步描述，发明名称为“用于可再充电的锂离子电池组的过充电保护的氧化还原梭”(REDOX SHUTTLE FOR OVERCHARGE PROTECTION IN RECHARGEABLE LITHIUM-ION BATTERIES)。

所述取代吩噻嗪化合物溶于或可溶于所述电解质中的量足够在预期充电速率下提供过充电保护。根据文献(Richardson 等人, J. Electrochem. Soc, 第 143 卷, 3992(1996)), 由下式给出单个离子化梭的最大梭电流：

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

其中 F 是法拉第数, A 为电极面积, D 为所述梭物质的有效扩散常数(考虑所述梭的氧化形式和还原形式两者), C 为所述梭物质的总浓度, 和

d 为电极之间的距离。为了获得大的梭电流，所述电解质应该为所述梭提供大的扩散常数 D，并支持高的梭浓度 C。因此希望所述电解质最初或最终包含充分溶解数量的适当可移动的取代吩噻嗪化合物。所述梭的扩散常数 D 通常将随着所述电解质溶液的粘度降低而升高。在所述电解质中的取代吩噻嗪化合物的典型浓度为约 0.05M 到高至溶解限、大于 0.1M 到高至溶解限、约 0.2M 到高至溶解限或约 0.3M 到高至溶解限。在一些情况下，通过在所述电解质中掺入适当的共溶剂，可以提高所述吩噻嗪化合物的浓度。典型的共溶剂包括乙腈、苯、醚(例如二甲醚)、酯(例如乙酸乙酯或乙酸甲酯)、内酯(例如 γ -丁内酯)、吡啶、四氢呋喃、甲苯及其组合。

所公开的锂离子电池可以包括位于所述正极和负极之间并且电荷携带材料(包括氧化或还原的梭化合物)可以通过的多孔电池隔膜。合适的隔膜对本领域技术人员将是公知的。所公开的电池可以密封在合适的壳内，例如在成对圆柱形金属壳内，如硬币型电池、在延长的圆柱形 AAA、AA、C 或 D 电池壳内、或者在可代替的电池组包装内，这对本领域技术人员将是公知的。所公开的电池可以用于各种装置，包括便携式计算机、写字板显示器、个人数字助手、移动电话、机动装置(例如个人或家庭用具和车辆)、仪器、照明装置(例如手电筒)和加热装置。所公开的电池在低成本大市场电学和电子装置中特别有用，例如手电筒、收音机、CD 播放器等，此前这些装置通常由不可再充电的电池组如碱性电池供应能量。关于可再充电锂离子电池的构造和用途的其它细节对本领域技术人员中将是公知的。

在下面的说明性实施例中进一步说明了本发明，除非另有说明，实施例中的所有份数和百分比均为按重量计。

实施例 1

使用下列过程，由 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ (根据 K.M. Colbow、R.R. Haering 和 J.R. Dahn, “尖晶石氧化物 LiTi_2O_4 和 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 的结构和电化学”

(Structure and Electrochemistry of the Spinel Oxides) J Power Sources, 26,397-402(1989)所示的过程合成)制造负极。将 100 份负极活性材料(即 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$)、5 份 KYNAR™ 301P 聚二氟乙烯(购自 Atofina Chemicals, Philadelphia, PA)和 5 份 SUPER S™ 炭黑(购自 MMM Carbon, Tertre, Belgium)与 N-甲基吡咯烷酮混合,以形成浆。当在包含 ZIRCO A™ 6.35mm 直径氧化锆条饰卫星球形介质的珠(购自 Zircoa, Inc., Solon, OH)的聚乙烯瓶中充分混合后,在铝箔集电器上把所述浆涂成薄膜。将所得的经涂布的电极箔在 90℃ 风干过夜。使用精密冲床,从所述电极箔上切下直径 1.3cm 的单个电极圆片。使用 LiFePO_4 (购自 Phostech Lithium, Ste-Foy, Quebec, Canada)作为活性材料,以相同的方式制备正极。

如下制备电解质:将 0.1M 10-甲基-吩噻嗪(“MPT”)和 0.5M 所示锂盐溶于体积比为 1:2:1:2 的 PC/DMC/EC/DEC 的电荷携带介质碳酸亚丙酯(“PC”)、碳酸二甲酯(“DMC”)、碳酸亚乙酯(“EC”)和碳酸二乙酯(“DEC”)中,以形成单相电解质溶液。从 Sigma-Aldrich Co.(Milwaukee, WI)获得 MPT。从 Chemetall Group of Dynamit Nobel AG, Troisdorf, Germany 获得二草酸硼酸锂(“LiBOB”),和从 E-One/Moli Energy Canada 获得 LiPF_6 (由 Stella Chemifa Corp., Japan 制造)。从 E-One/Moli Energy Canada 获得所述电荷携带介质。

按 A. M. Wilson 和 J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc, 142, 326-332(1995)所述,在 2325 硬币电池硬件上构建硬币型实验电池。图 1 显示 2325 硬币电池 10 的分解透视示意图。不锈钢帽 24 和耐氧化壳 26 被封闭在所述电池内,分别用作负极端和正极端。如上所述,由涂布在铜箔集电器 18 上的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 形成负极 14。如上所述,由涂布在铝箔集电器 16 上的 LiFePO_4 形成正极 12。隔膜 20 由厚度为 25 微米的 CELGARD™ No. 2500 微孔材料形成,并用电解质润湿。对于一些电池(下面说明),使用背对背放置的两个隔膜制备所述电池。垫圈 27 提供密封并分隔两个末端。当拧拢电池时,形成紧紧挤压的堆叠体。以近似“平衡”的结构组装所述电池,也就是说所述负极容量等于所述正

极容量。

使用由 E-One/Moli Energy Canada 生产的计算机控制充电-放电实验单元, 用 “C/10” (10 小时充电, 10 小时放电)、“C/5” (5 小时充电, 5 小时放电)、“C/2” (2 小时充电, 2 小时放电)或 “C” (1 小时充电, 1 小时放电)的速率, 在 30°C 下循环组装的电池。负极($\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$)的电容率为约 140mAh/g。将所述负极容量选择为所述正极容量的约 130%, 以保证在充电后的过充电的过程中, 所述正极将耗尽锂(并因此达到并超过 E_{cv}), 同时所述负极保持在其平稳电位, 即 1.55V Vs Li/Li^+ 。140mA/g 电容率能够在一小时内将包含所述电极的完全充电的电池放电, 并将表现该电池的 “1C” 速率。这些电池放电 1.0 或 1.3V, 并被充电至固定容量或者直至达到 3.40V 的高限。由于 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 具有的再充电电位接近 1.55V Vs. Li/Li^+ , 所以 1.0、1.3 和 2.65V 电池电位相当于约 2.55、2.85 和 4.95V Vs. Li/Li^+ 的电位。

下面表 1 显示梭实验电池循环结果。在 “循环” 栏中的指示如 “142+” 表示在 142 次循环后, 所述取代吩噻嗪化合物继续作为可循环的氧化还原梭起作用, 并且充电/放电实验仍在继续。指示 “OC” 表示充电运行了 100%流逝循环时间, 然后所述正极完全耗尽了可利用的锂。指示 “OD” 表示放电运行了 100%流逝循环时间, 然后正极完全充满了可利用的锂。

表 1
使用 0.1M MPT、LiFePO₄ 正极和 Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 负极
的硬币电池在 30℃ 的循环性能

运行 编号	附图	锂盐	隔膜	充电/放电 速率	过充电(OC)/ 过放电(OD)	循环
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	73OD 76OC
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	21OD 30OC
1-8	5b	LiPF ₆	2	C/5	OC/OD*	54
1-9	6	LiBOB	2	C/2	OC/OD	34OD 63OC
1-10	-	LiPF ₆	1	C/2	OC	134
1-11	-	LiPF ₆	1	C	OC	133

* 只偶尔发生过放电

表 1 的结果显示, 在各种充电和放电速率下, 所述取代吩噻嗪化合物 MPT 均为可再充电的锂离子电池提供了过充电和过放电保护。在每次运行中, 均获得了过充电和过放电保护, 而无需独立的控制电子学。

实施例 2

使用实施例 1 的方法, 在 55℃ 使用 C/10、C/5、C/2、“C1.5”(1.5 小时充电, 1.5 小时放电)或 C 速率循环组装的电池。下面表 2 显示梭实验电池循环结果:

表 2
使用 0.1M MPT、 LiFePO_4 正极和 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 负极的
硬币电池在 55℃ 的循环性能

运行编号	附图	锂盐	隔膜	充电/放电速率	过充电(OC)/ 过放电(OD)	循环
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	33OD 35OC
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	21OC 30OD
2-8	11	LiBOB	2	C	OC	35
2-9	12	LiBOB	2	C	OC/OD	13OD 21OC
2-10	13	LiBOB	2	1.5C	OC/OD	22OD 48OC
2-11	-	LiPF_6	1	C/2	OC	44+
2-12	-	LiPF_6	1	C/2	OC/OD	26OD 19OC
2-13	-	LiPF_6	1	C	OC/OD	13OD 2OD

表 2 的结果显示, 在升高的温度以及各种充电和放电速率下, MPT 均为可再充电的锂离子电池提供了过充电和过放电保护。

实施例 3

使用实施例 1 的通用方法，使用 100 份中炭微珠(“MCMB”， $3.45\text{\AA} > d_{002} > 3.354\text{\AA}$ 的石墨炭，得自 E-One/Moli Energy Canada, Maple Ridge, B.C., Canada)的负极浆溶液代替实施例 1 所用的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 负极材料，来制备硬币型实验电池。将 MCMB 浆涂布到铜箔集电器上，以制备电容率为约 300mAh/g 的负极。因此，300mAh/g 电容率能够在一小时内将包含所述电极的完全充电电池放电。基于所述正极容量，使用 C-速率，将使用这些 MCMB 负极和 140mAh/g LiFePO_4 正极制备的电池充电和放电。因为 MCMB 负极的容量比 LiFePO_4 正极的容量大两倍，所以参照所述负极容量的 C-速率将小于参照所述正极容量的 C 速率的一半大。将所述电池放电至 2.5V 并充电至固定容量，或者直到达到 4.9V 的截止值。在这些电池中，当所述 LiFePO_4 正极被完全充电并因此相对 MCMB 的截止电位为约 4.9V Vs. MCMB 或 4.97V Vs. Li/Li^+ 时，所述 MCMB 负极达到了约 0.07V Vs. Li/Li^+ 。下面表 3 显示所述梭实验电池循环结果。

表 3

使用 0.1M MPT、 LiFePO_4 正极和 MCMB 负极的硬币电池在 30℃ 下的循环性能

运行编号	附图	锂盐	隔膜	充电/放电 速率	过充电(OC)/ 过放电(OD)	循环
3-1	14a	0.7M LiBOB	1	C/10	OC	13
3-2	14b	0.5M LiPF_6	2	C/10	OC	56

表 3 的结果显示，MPT 为包含 MCMB 负极的可再充电锂离子电池提供了过充电和过放电保护。

实施例 4

使用实施例 1 和实施例 3 的通用方法，使用 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 MCMB 负极和 10-乙酰基-吩噻嗪(APT)代替 MPT，来制备硬币型实验电池。下

面表 4 显示梭实验电池循环结果。

表 4

使用 0.1M APT、 LiFePO_4 正极和 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 MCMB 负极的
硬币电池在 30°C 下的循环性能

运行编号	附图	负极	锂盐	隔膜	充电/放电速率	过充电(OC)/ 过放电(OD)	循环
4-1	15a	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.7M LiBOB	2	C/10	OC	114
4-2	15b	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5M LiPF_6	2	C/10	OC	13
4-3	16	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5M LiBOB	2	C/10	OC/OD	6*
4-4	17a	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5M LiBOB	2	C/5	OC	108
4-5	17b	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5M LiPF_6	2	C/5	OC	9
4-6	18	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5M LiBOB	2	C/5	OC/OD	49 无 OD
4-7	19	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5M LiBOB	2	C/2	OC	32
4-8	20a	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5M LiBOB	2	C/2	OC/OD	83 无 OD
4-9	20b	$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$	0.5M LiPF_6	2	C/2	OC/OD	4 无 OD
4-10	21a	MCMB	0.5M LiBOB	1	C/10	OC	1
4-11	21b	MCMB	0.5M LiPF_6	2	C/10	OC	7
4-12	22	MCMB	0.5M LiPF_6	2	C/5	OC	3
4-13	23	MCMB	0.5M LiPF_6	2	C/2	OC	14

* 第二次循环包括 100 小时过充电时间。

表 4 的结果显示，在各种充电和放电速率下，APT 均为包含 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 和 MCMB 负极的可再充电锂离子电池提供了过充电和过放电保护。在运行编号 4-6、4-8 和 4-9 中，所述电池在将使所述电池过充电和过放电的条件下循环，但并没有观察到过放电。

实施例 5

使用实施例 1 和实施例 3 的通用方法，使用 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 MCMB 负极、0.7M LiBOB、单个隔膜和各种取代吩噻嗪化合物代替 MPT，来

制备硬币型实验电池。以 C/10 的速率循环梭实验电池以过充电。下面表 5 显示循环结果。

表 5
使用各种取代吩噻嗪、LiFePO₄ 正极和 Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 或 MCMB 负极的硬币电池在 30℃ 下的循环性能

运行编号	附图	取代吩噻嗪化合物	负极	循环
5-1	24	2-(三氟甲基)-吩噻嗪	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄	12
5-2	25a	10-乙基-吩噻嗪(EPT)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄	109+
5-3	25b	10-乙基-吩噻嗪(EPT)	MCMB	18
5-4	26a	3-氯-10-乙基-吩噻嗪(3-氯-EPT)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄	118+
5-5	26b	3-氯-10-乙基-吩噻嗪(3-氯-EPT)	MCMB	32
5-6	27a	10-异丙基-吩噻嗪(IPT)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄	114+
5-7	27b	10-异丙基-吩噻嗪(IPT)	MCMB	7

表 5 的结果显示，包含 0.1M 2-(三氟甲基)-吩噻嗪、10-乙基-吩噻嗪(EPT)、3-氯-10-乙基-吩噻嗪(3-氯-EPT)或 10-异丙基-吩噻嗪(IPT)的电解质溶液全部成功地保护可再充电的锂离子电池避免过充电。

比较例 1

使用实施例 1 的方法，使用 Li_{4/3}Ti_{5/3}O₄ 负极、LiFePO₄ 正极、0.7M LiBOB、单个隔膜和吩噻嗪代替 MPT，来制备硬币型实验电池。以 C/10 的速率循环所述电池以过充电。循环结果示于图 28 中。如图 28 所示，吩噻嗪没有为所述 LiCoO₂ 正极提供过充电保护，并且还阻止电池被完全充电。

比较例 2

使用实施例 1 的方法，使用 LiCoO₂ 正极和包含溶于所述电解质中的 0.1M MPT 构造硬币型实验电池。LiCoO₂ 具有的再充电电位为约 4.1V Vs. Li/Li⁺，该值大于 MPT 氧化电位(E_{obs} 3.47V Vs. Li/Li⁺)。以 C/10

的速率给所述电池充电。结果示于图 29 中。如图 29 所示，通过穿梭于所述正极再充电电位以下，MPT 没有为所述 LiCoO_2 正极提供过充电保护，并且还阻止电池被完全充电。

已经描述了本发明的许多实施方案。然而，将理解的是在不背离本发明精神和范围的情况下，可以进行各种修改。因此，其它实施方案也在下列权利要求书的范围内。

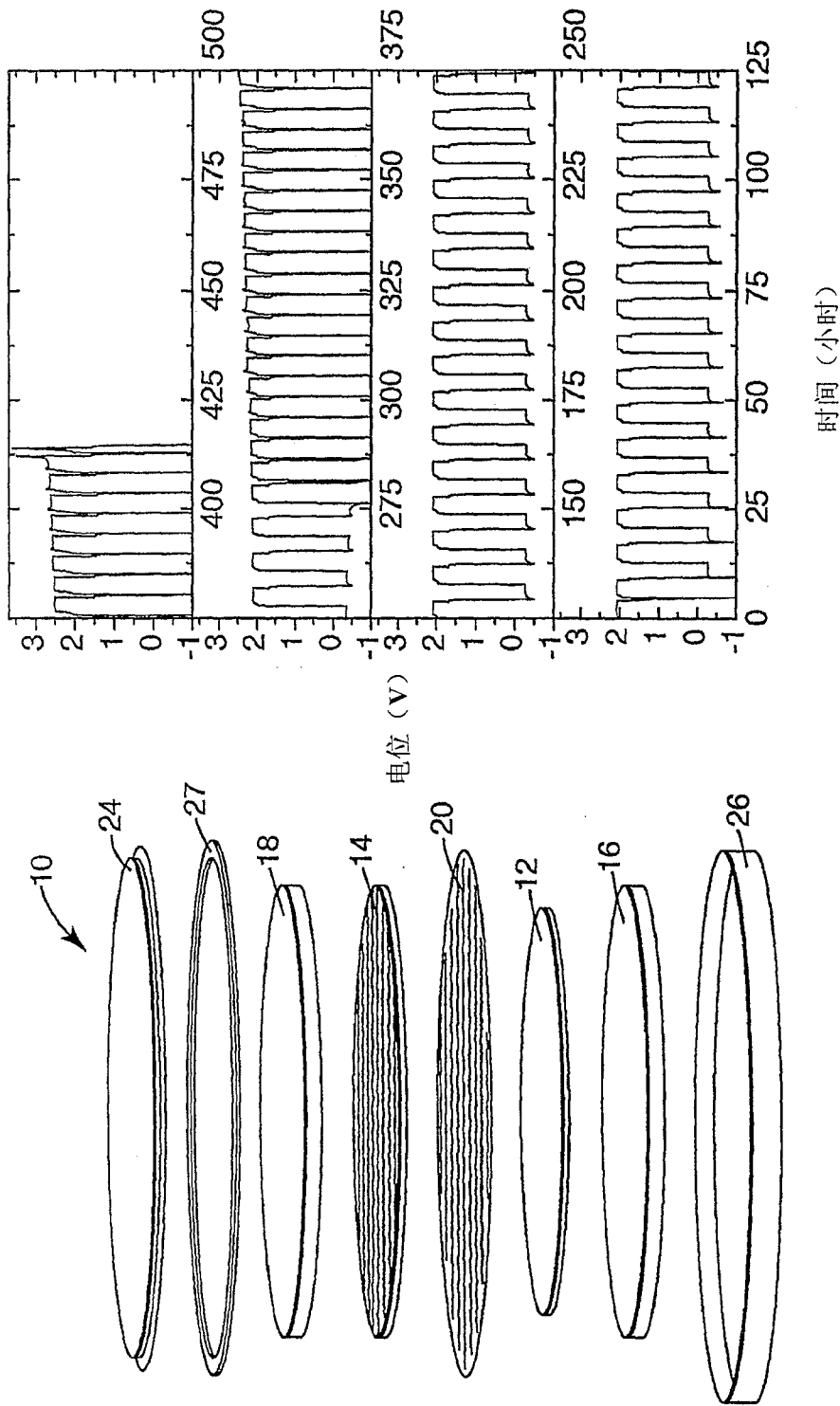


图1

图6

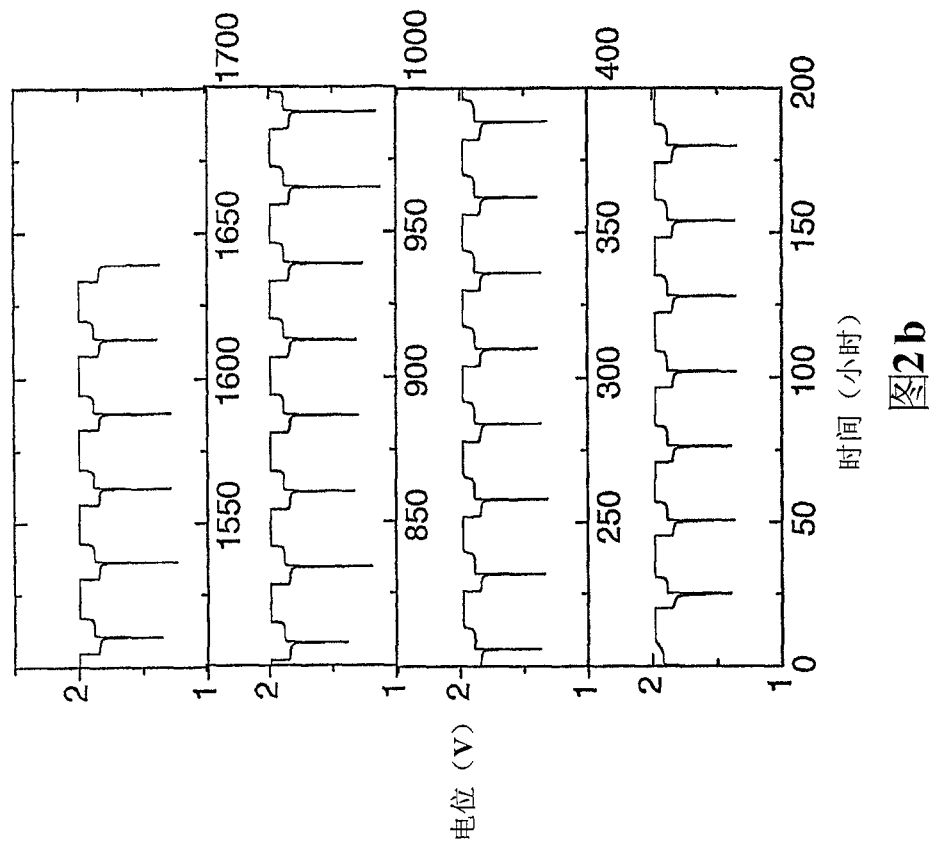


图2a

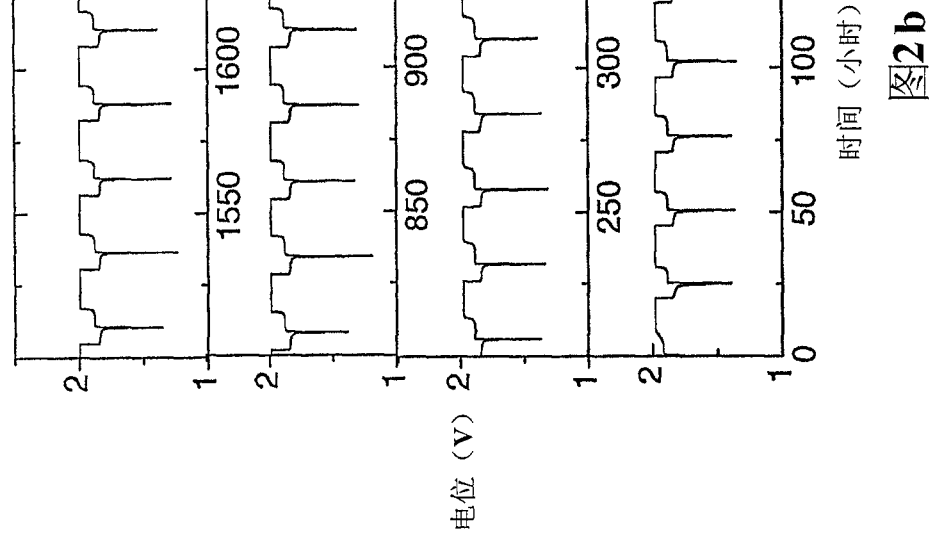


图2b

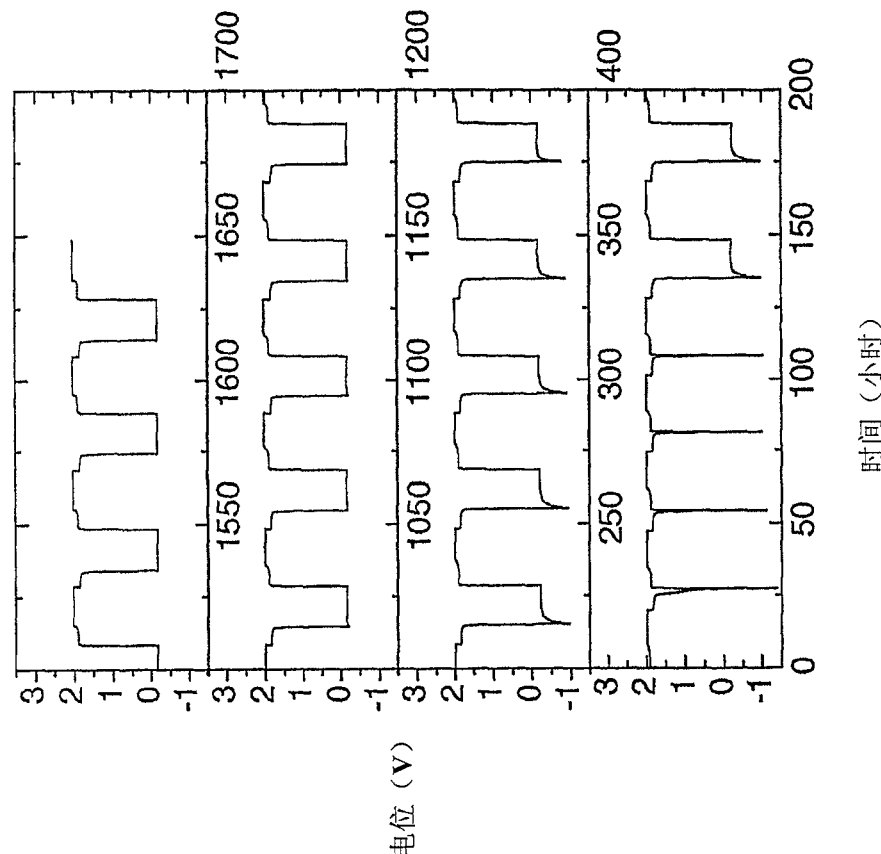


图 3a

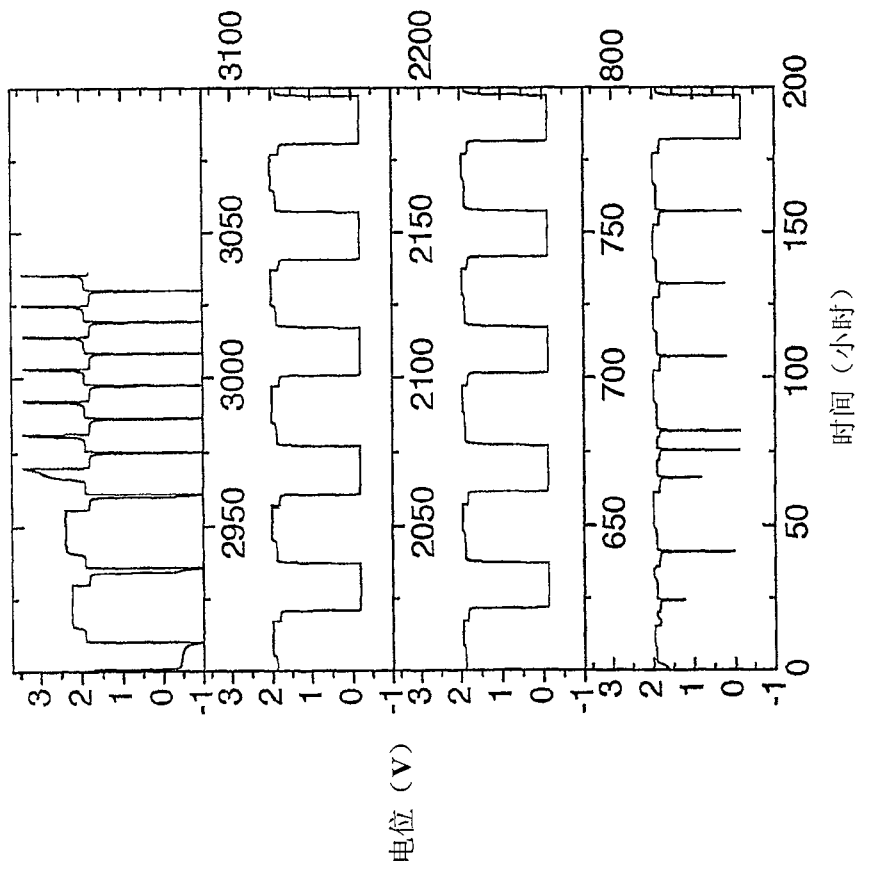


图 3b

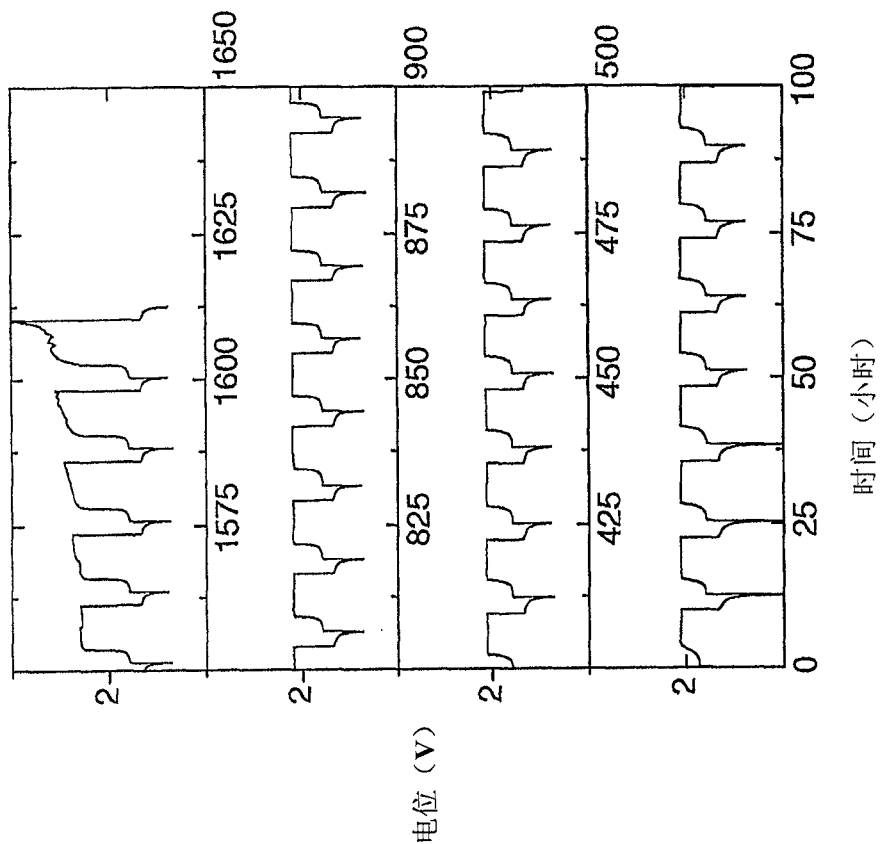


图4a

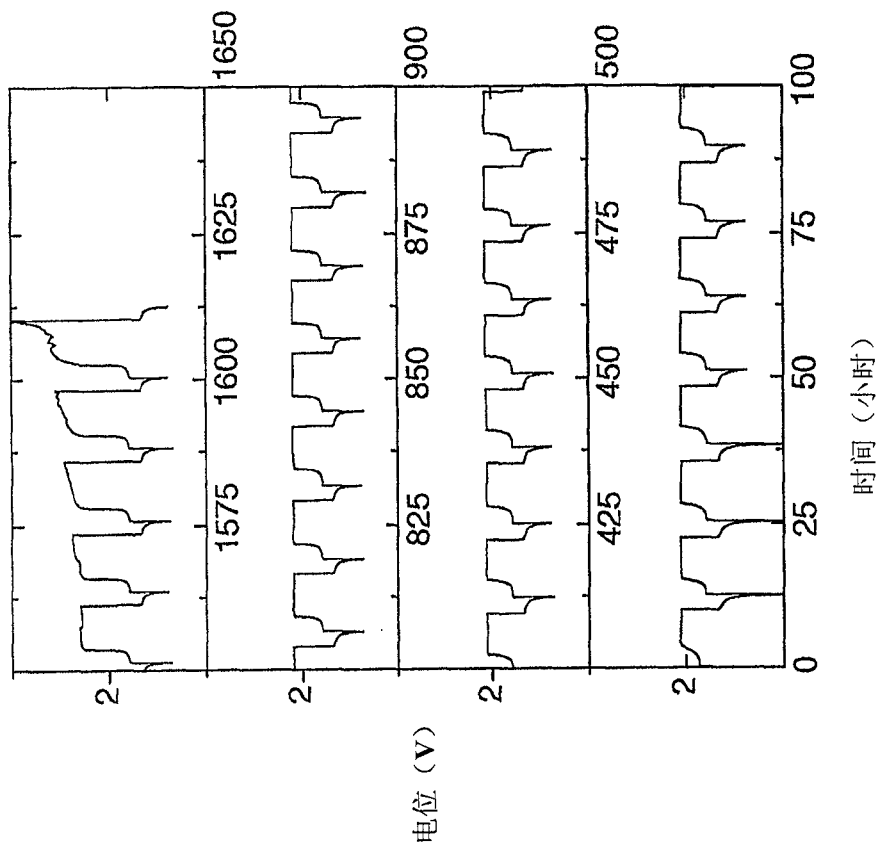


图4b

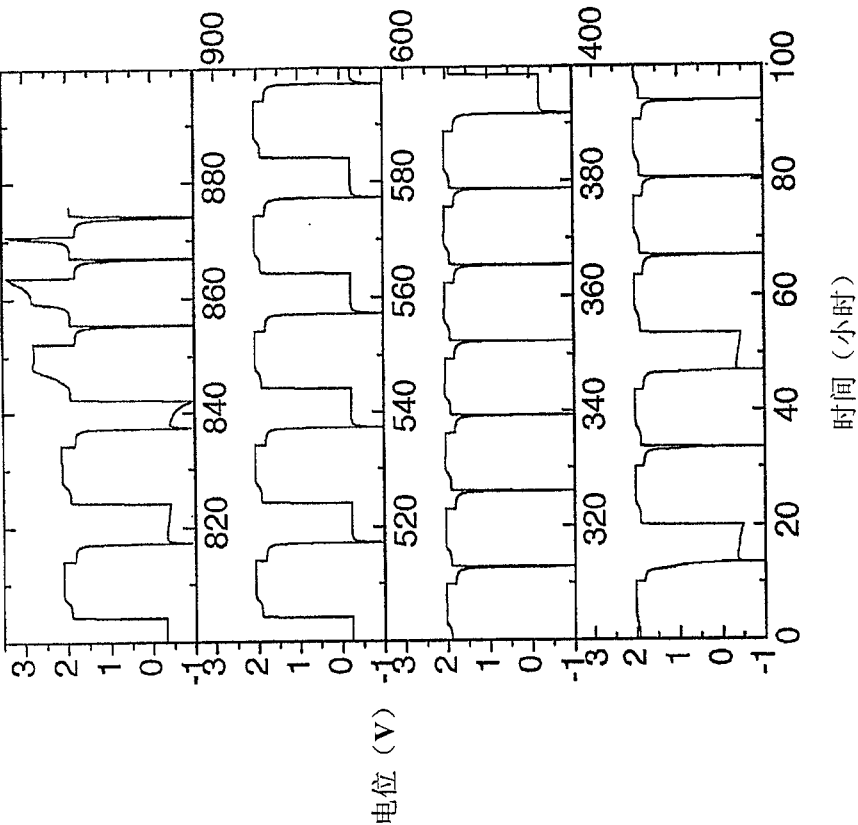


图5a

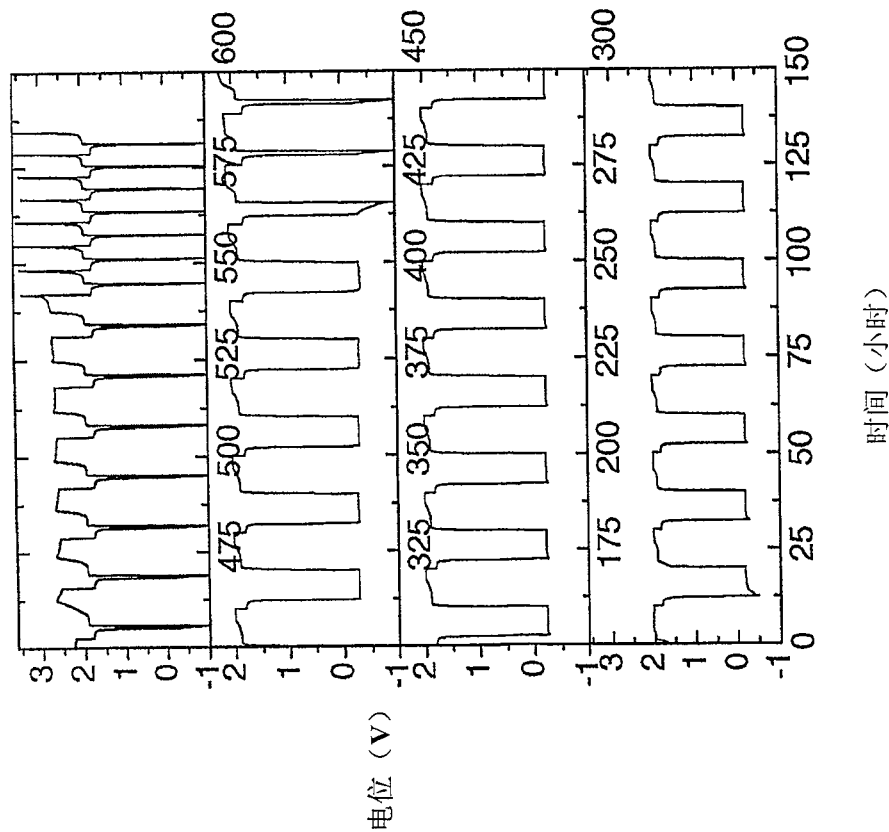


图5b

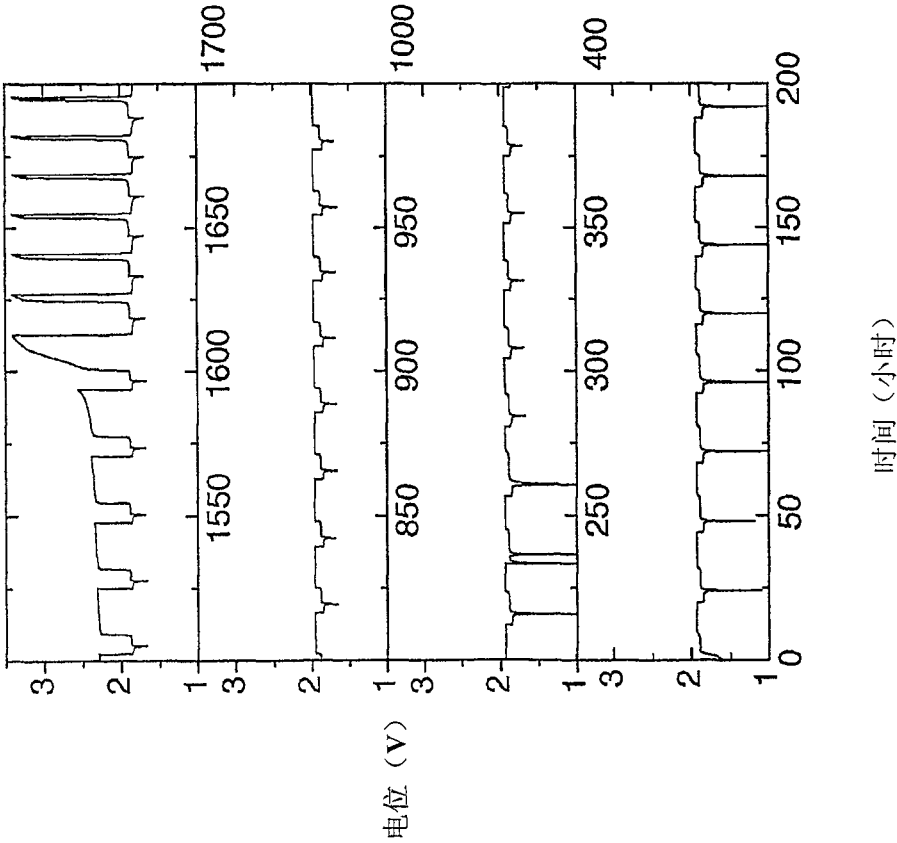


图7a

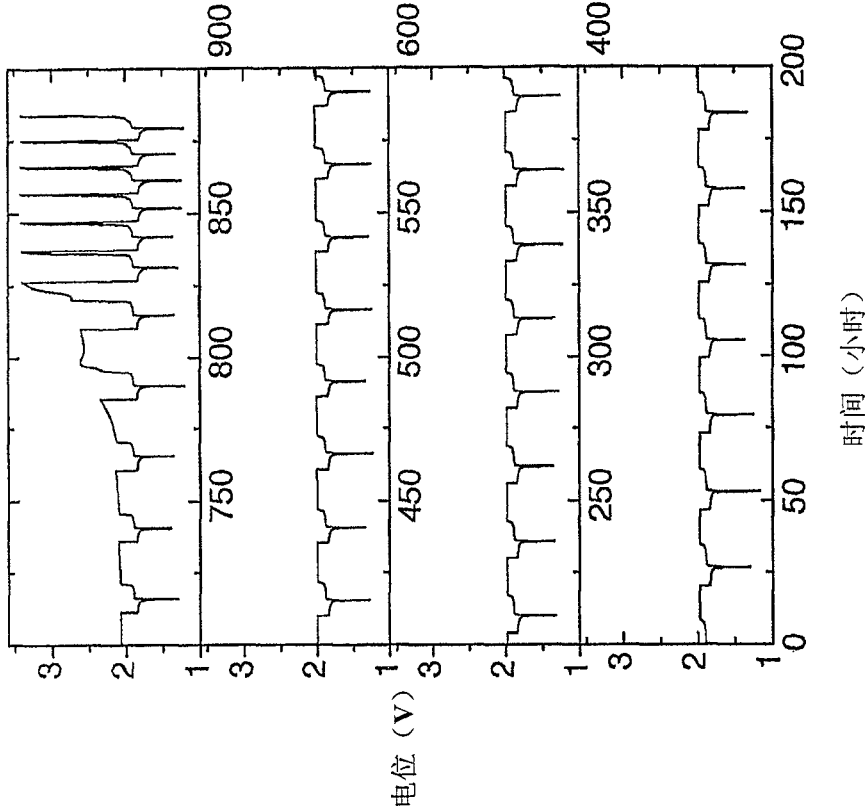


图7b

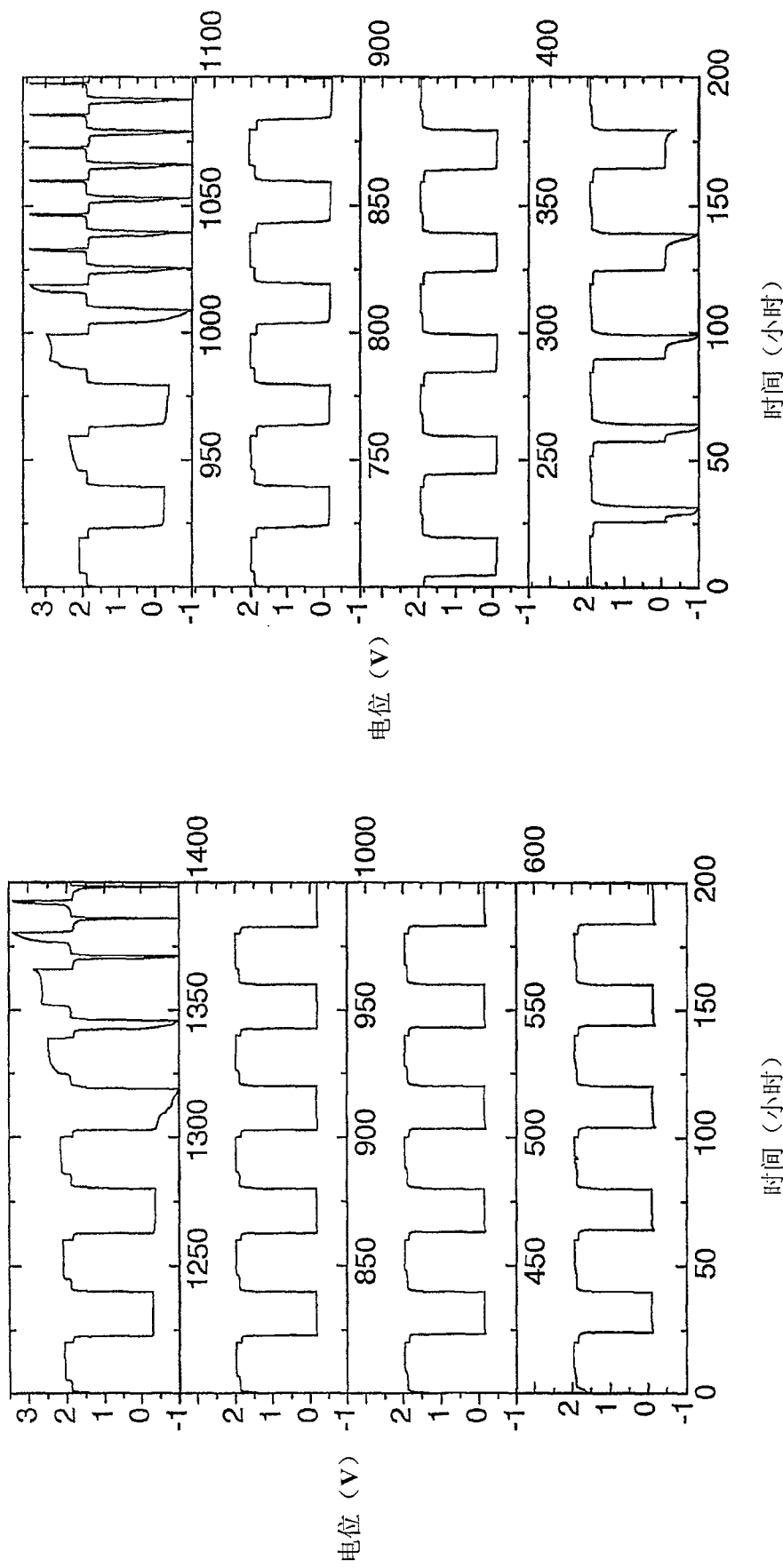


图8a

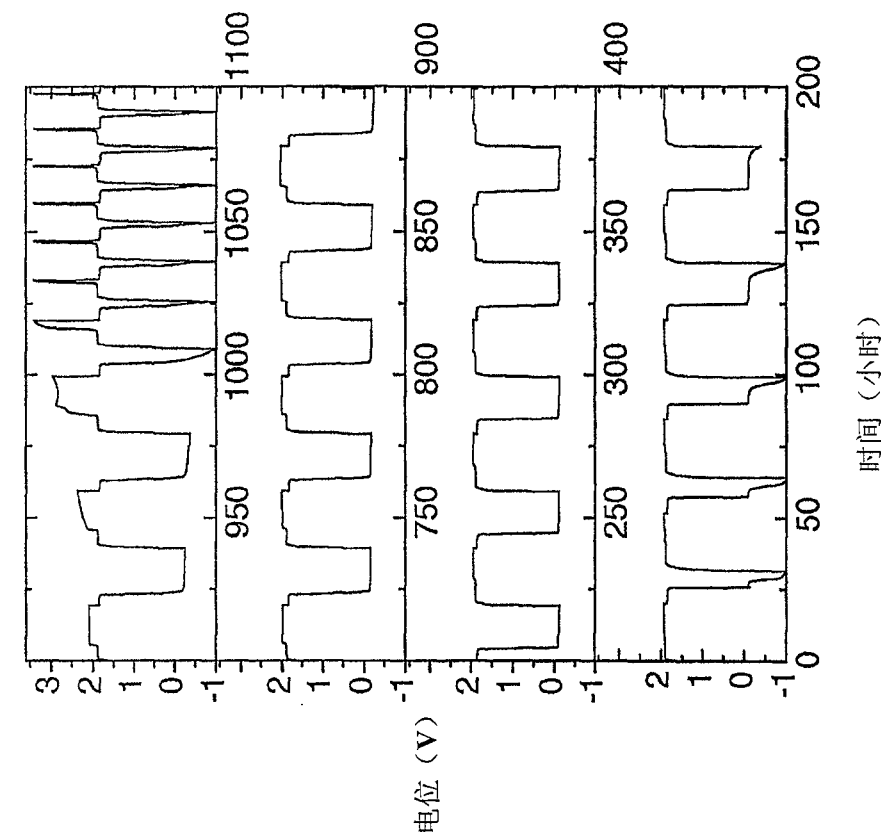


图8b

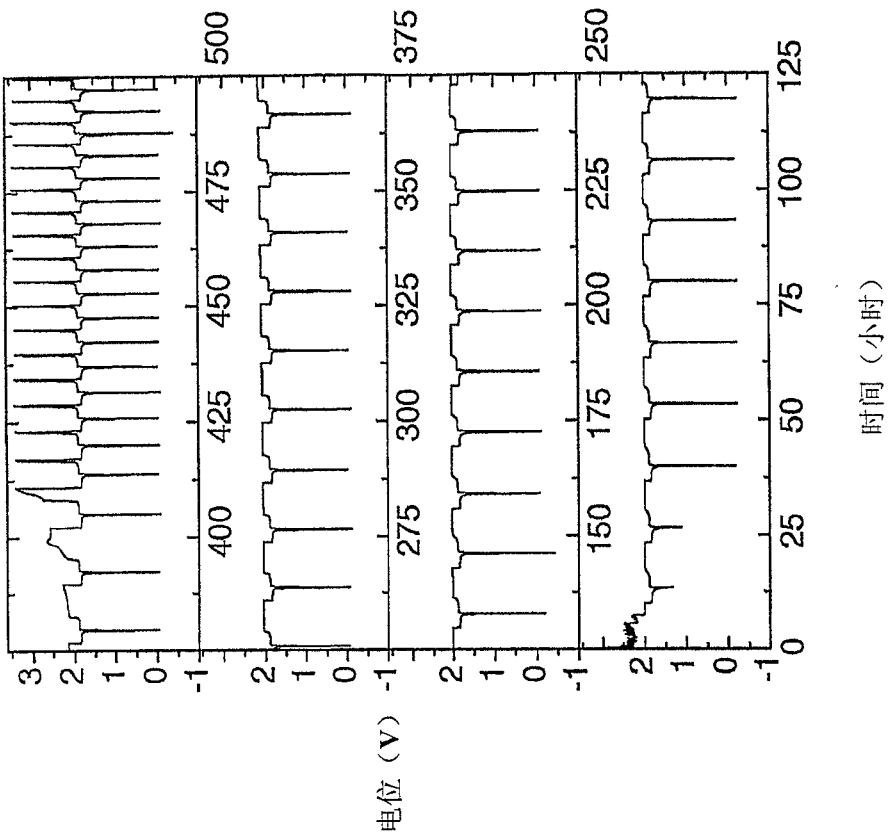


图9a

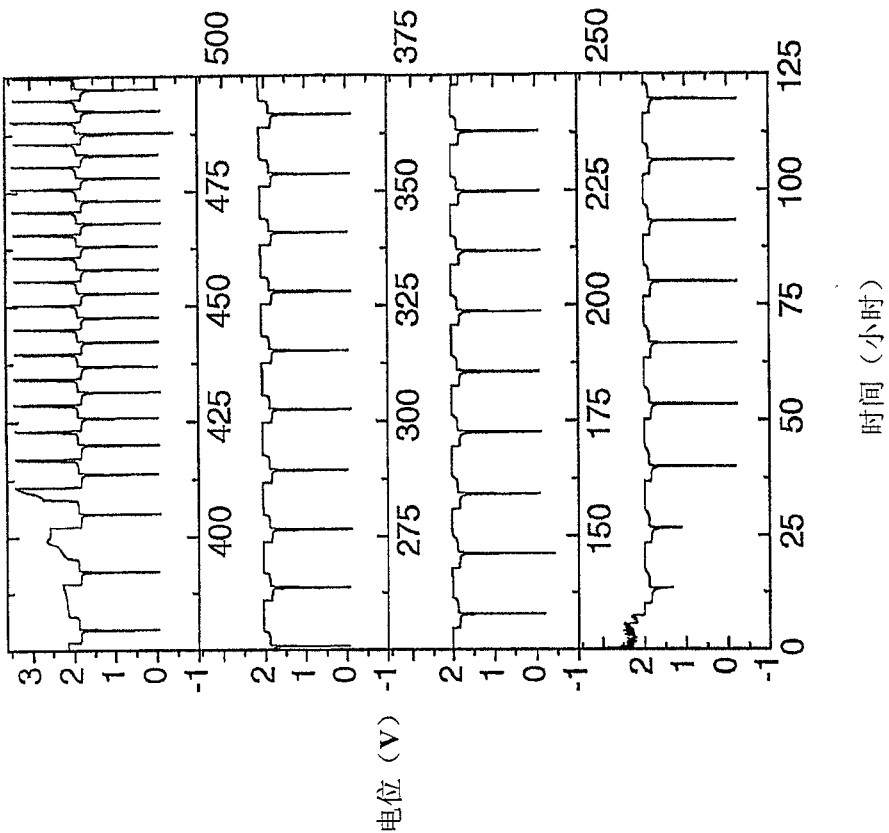


图9b

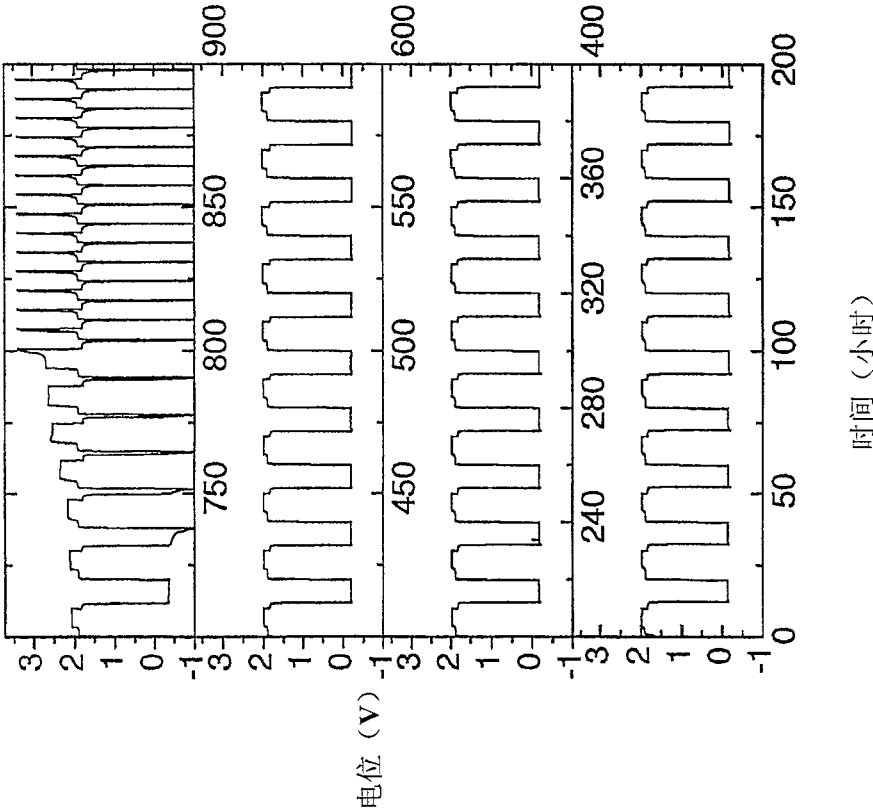


图10

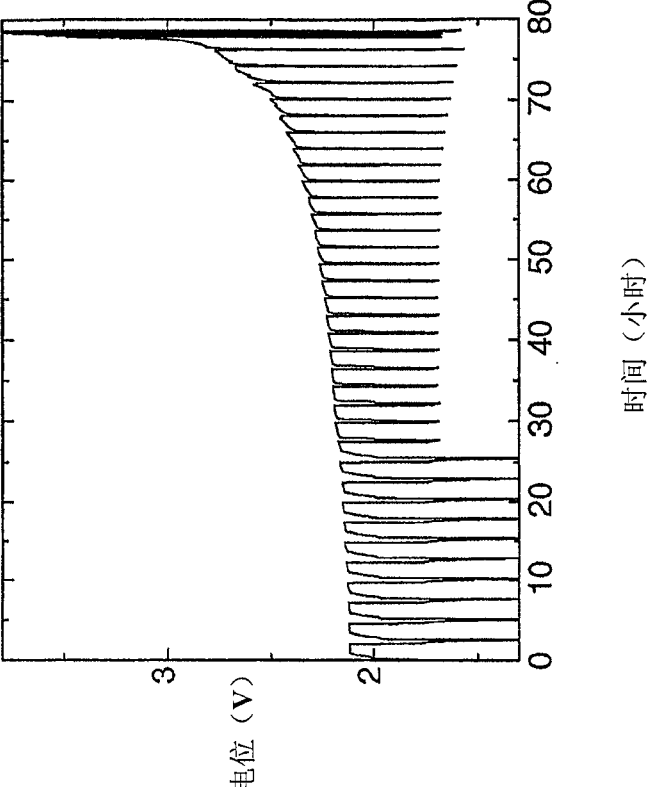


图11

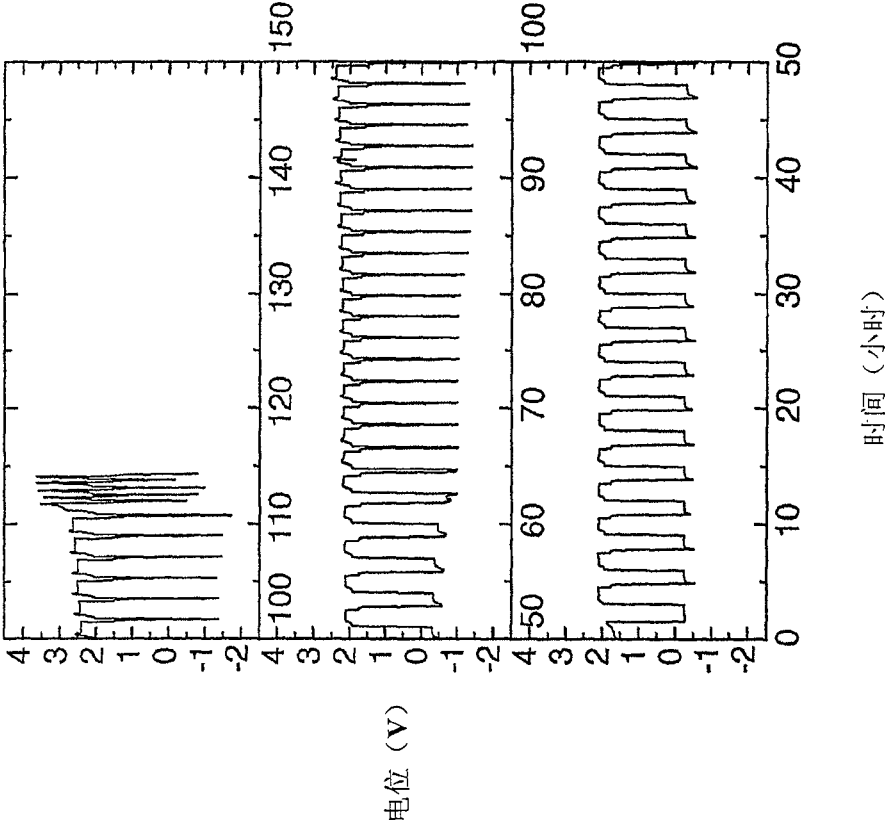


图12

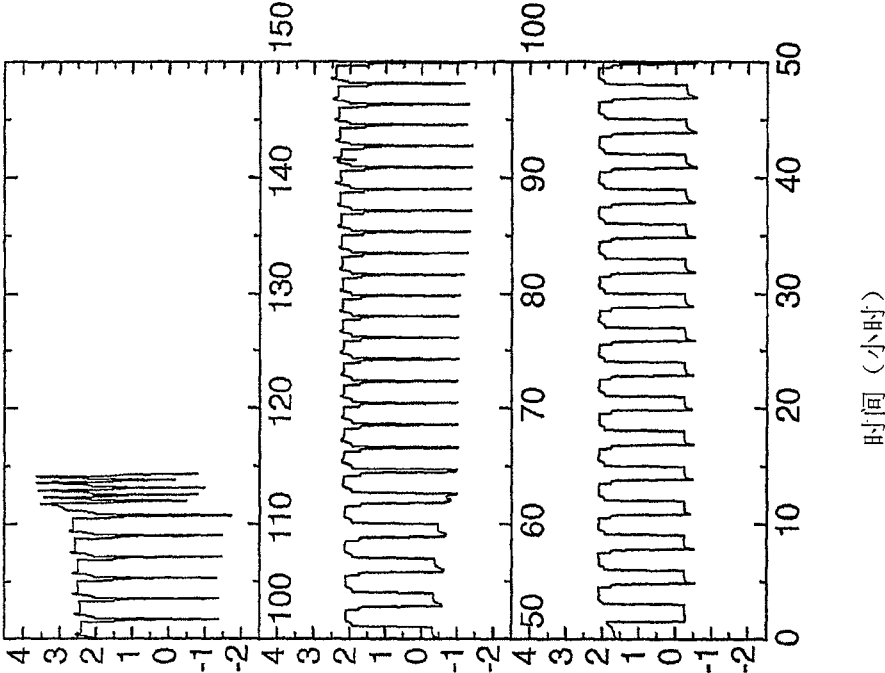


图13

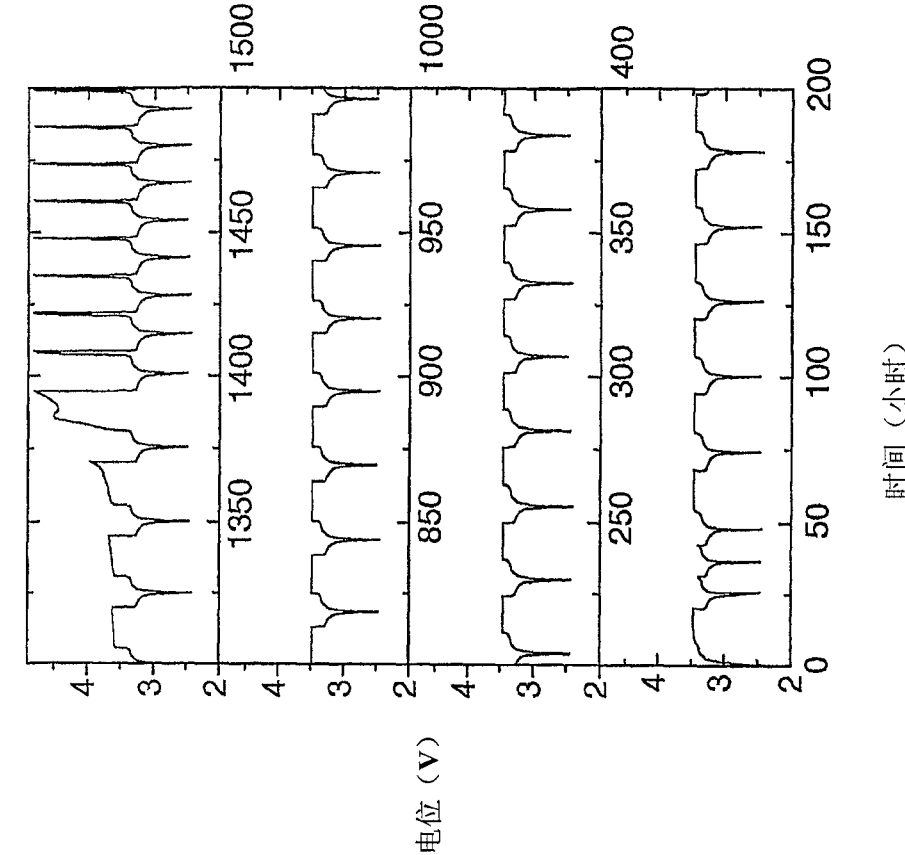


图14a

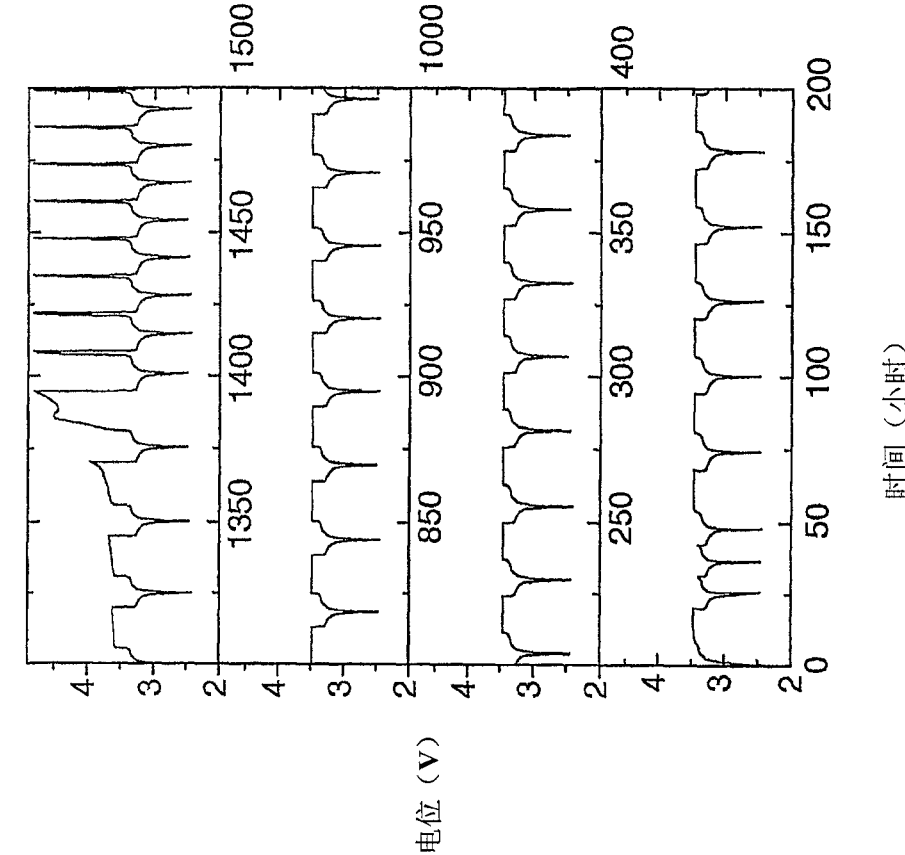


图14b

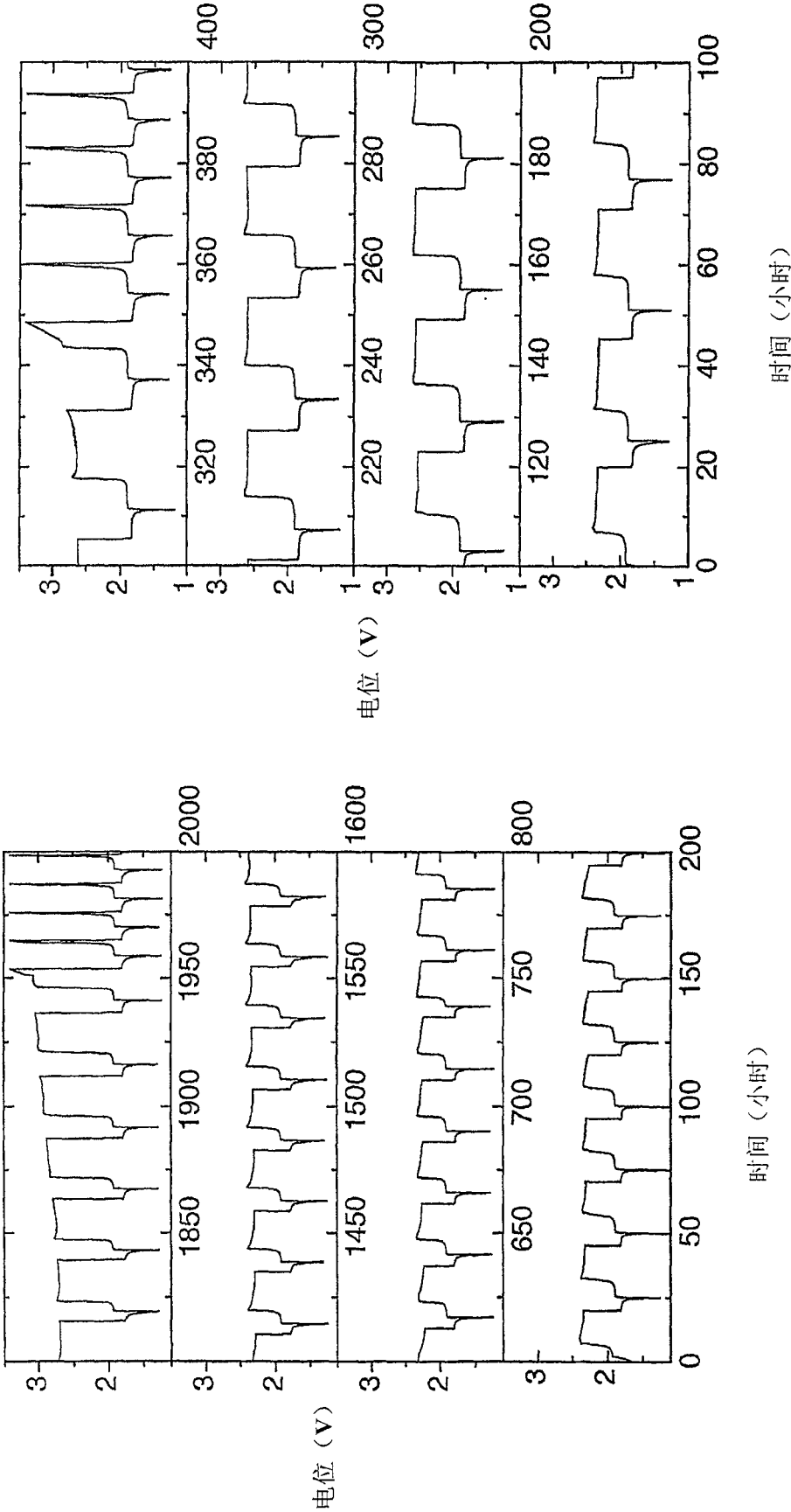


图15a

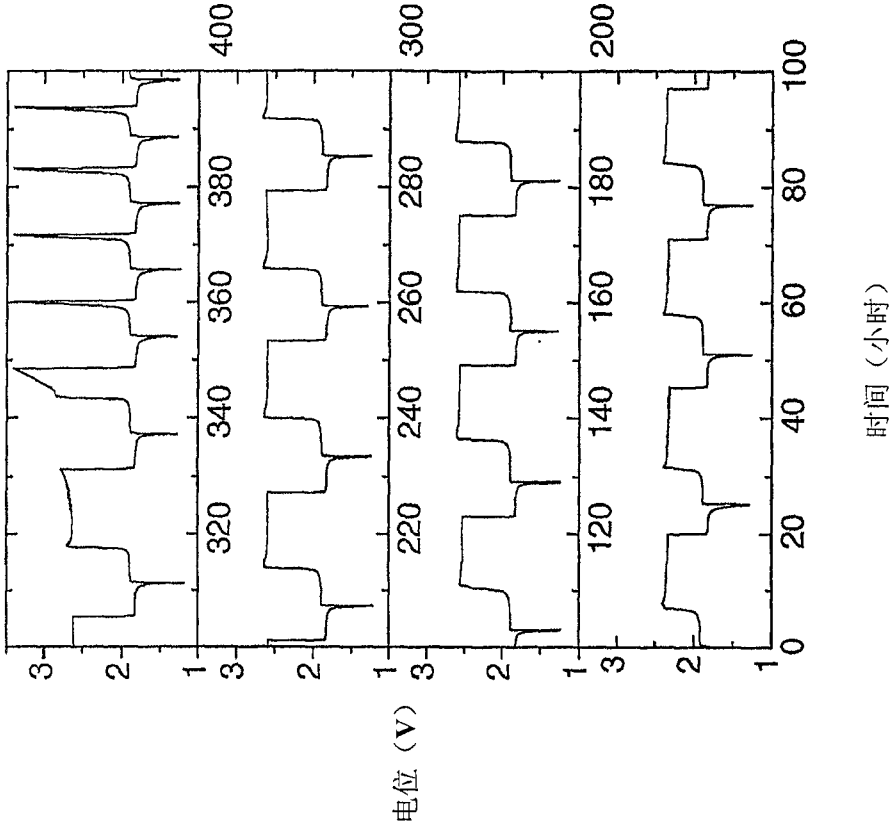


图15b

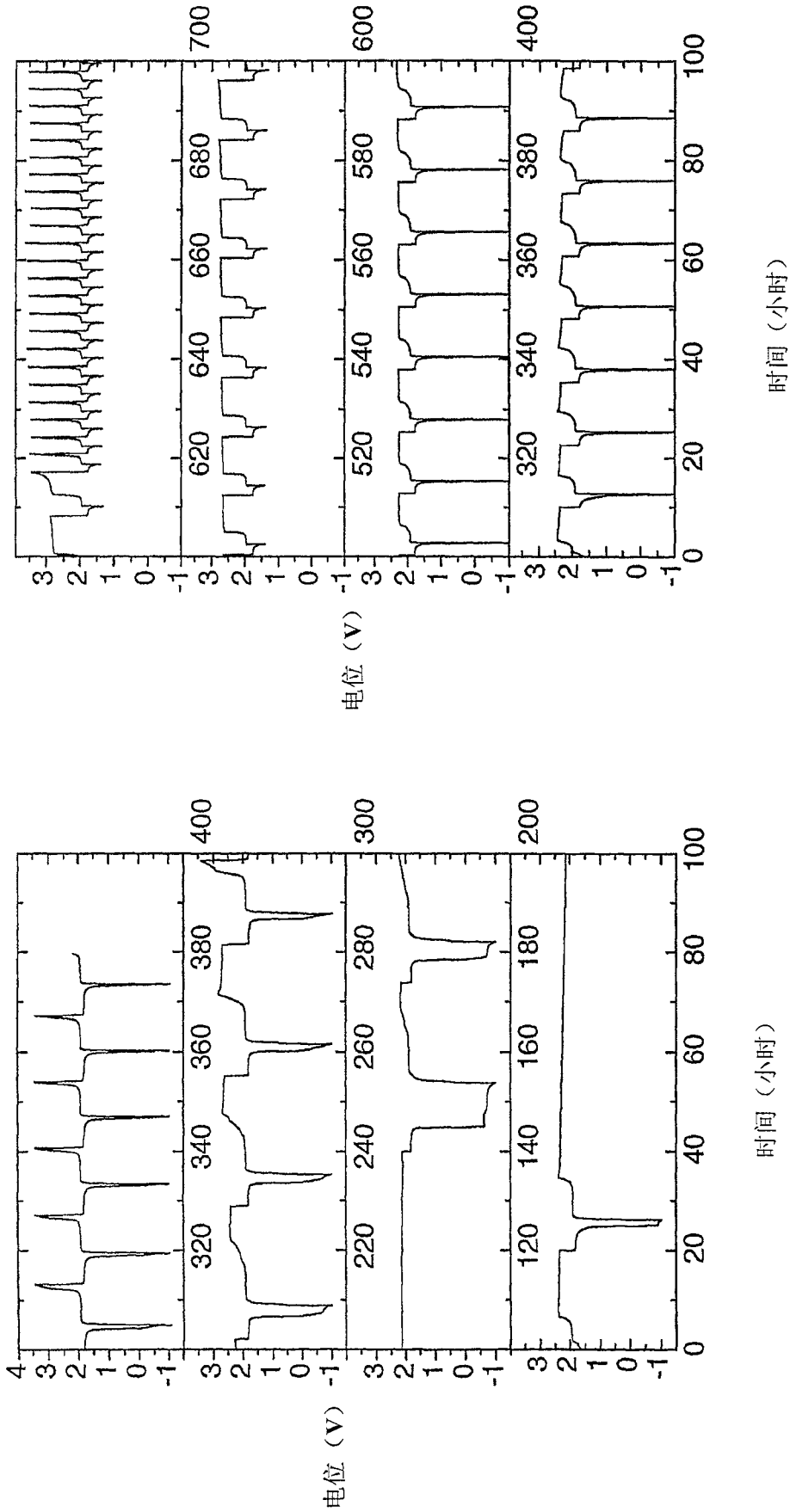


图16

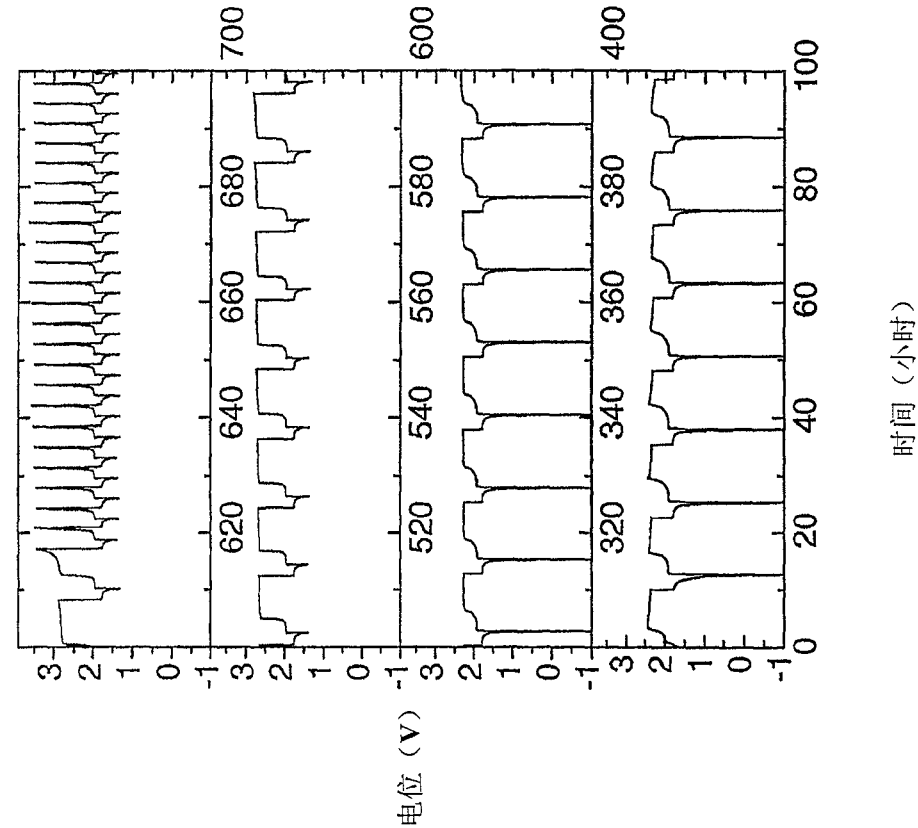


图18

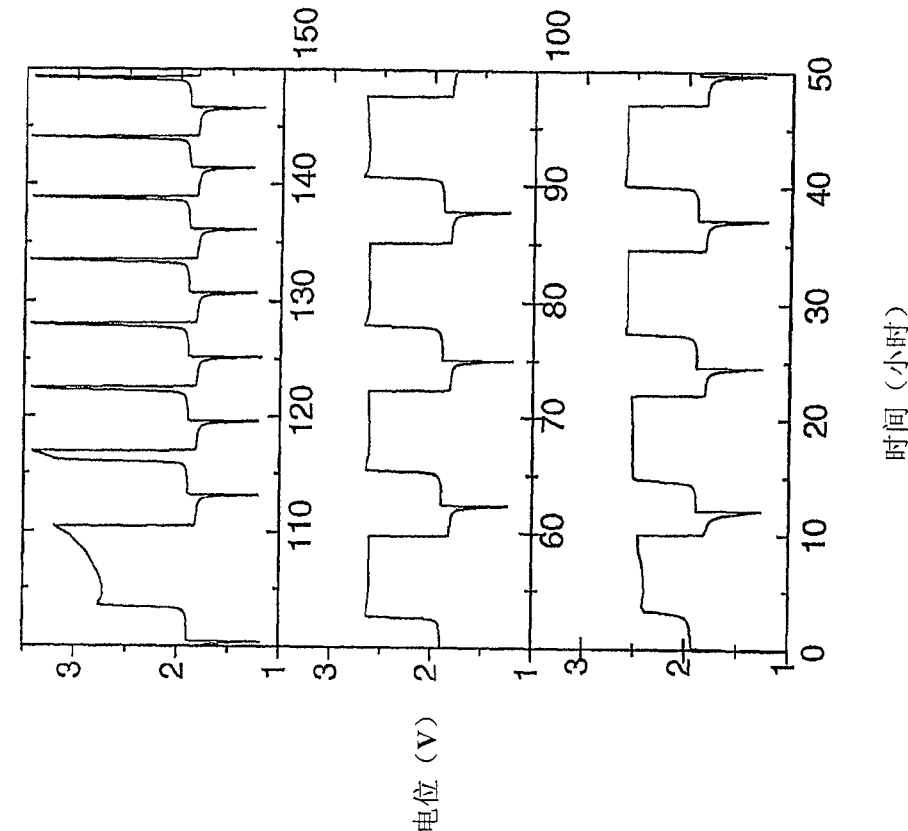


图17a

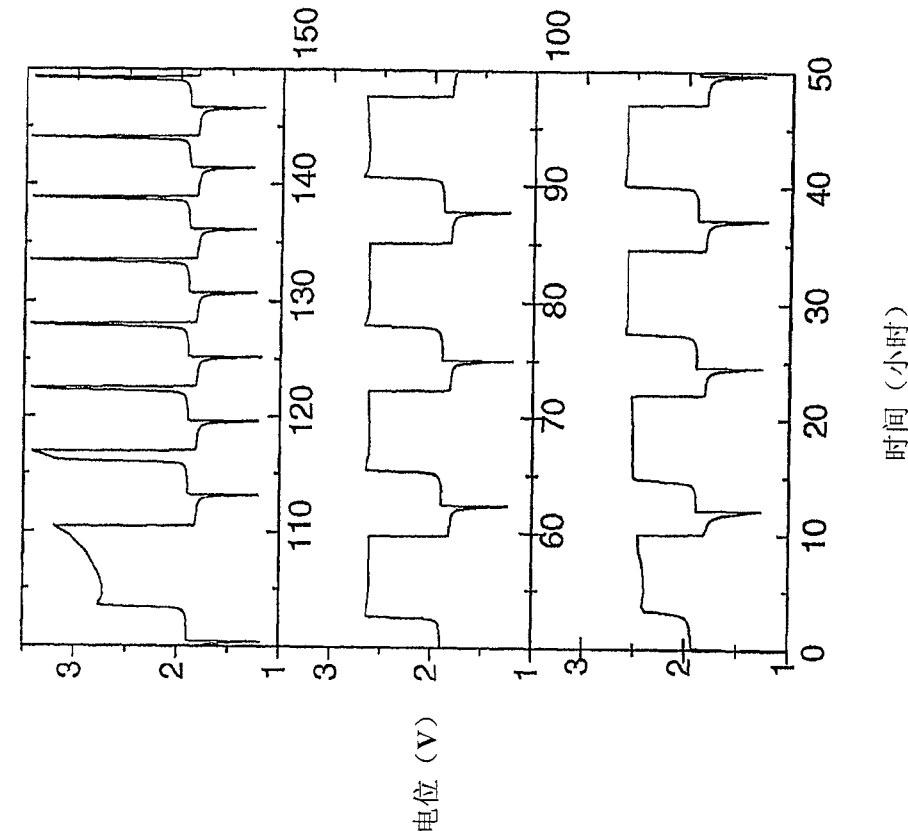


图17b

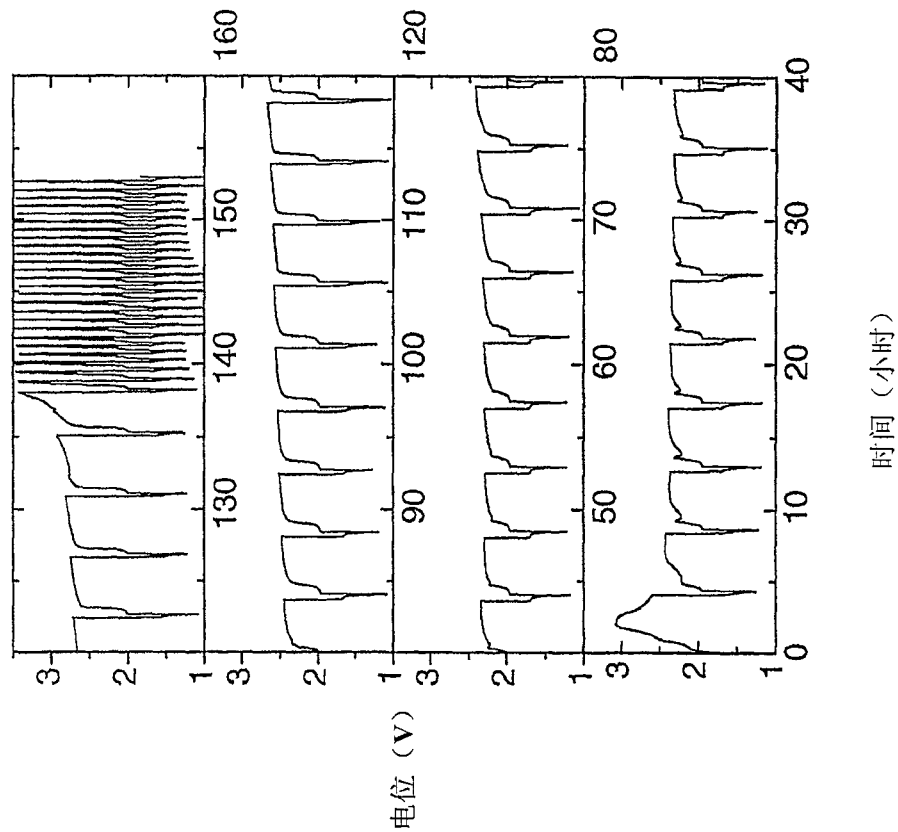


图19

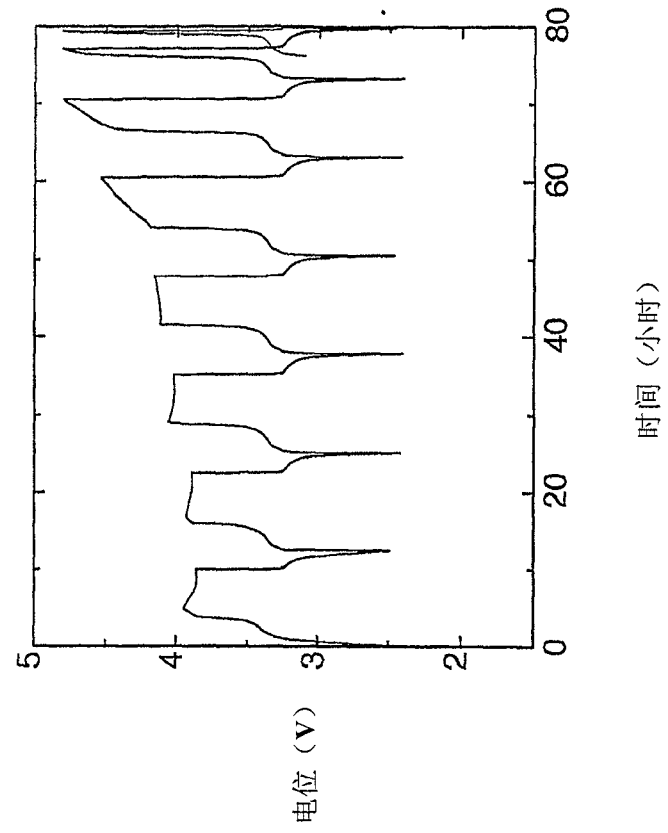


图22

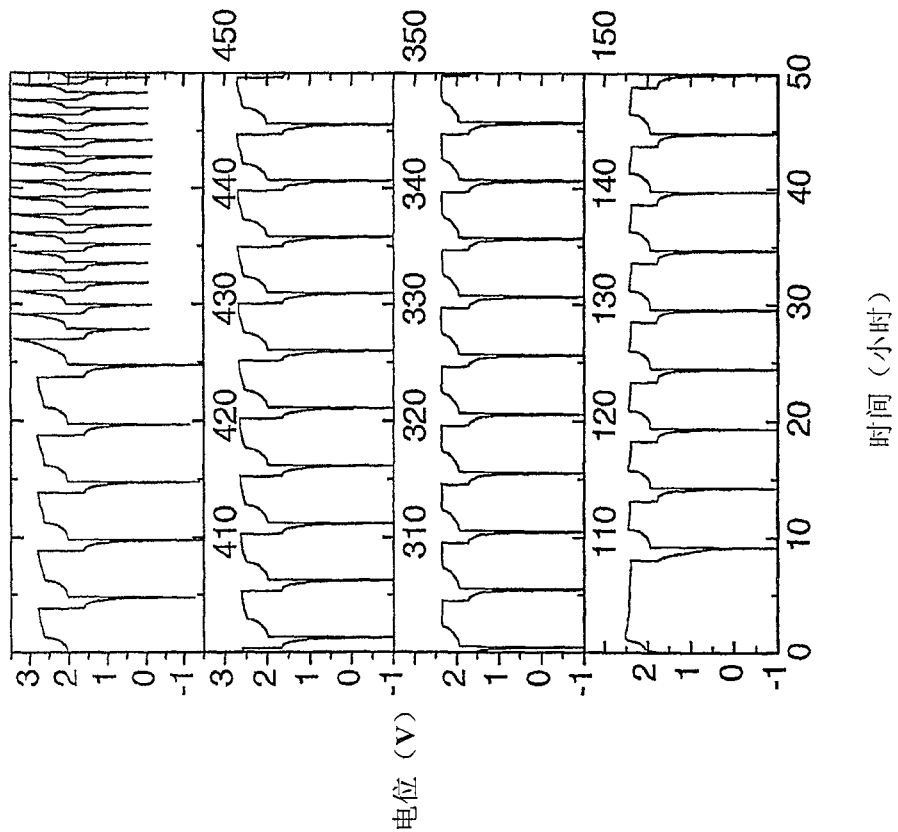


图20a

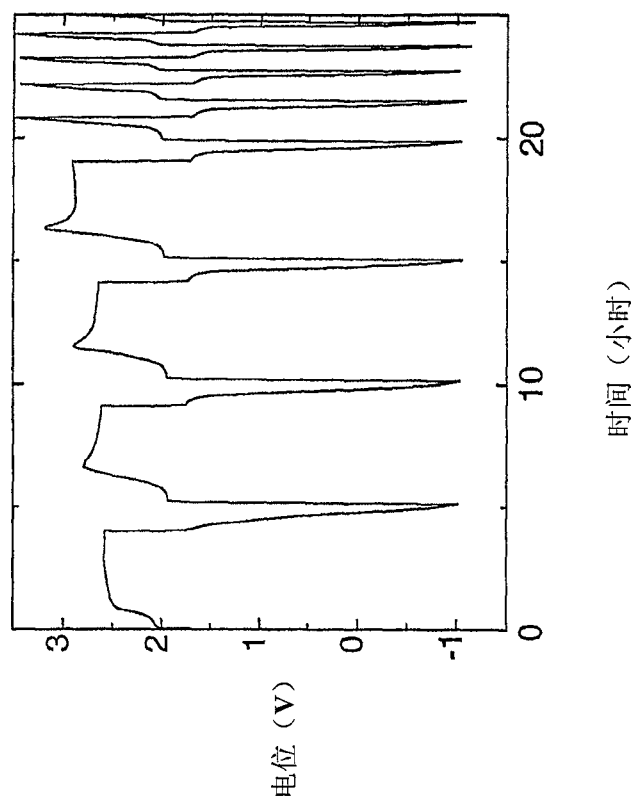


图20b

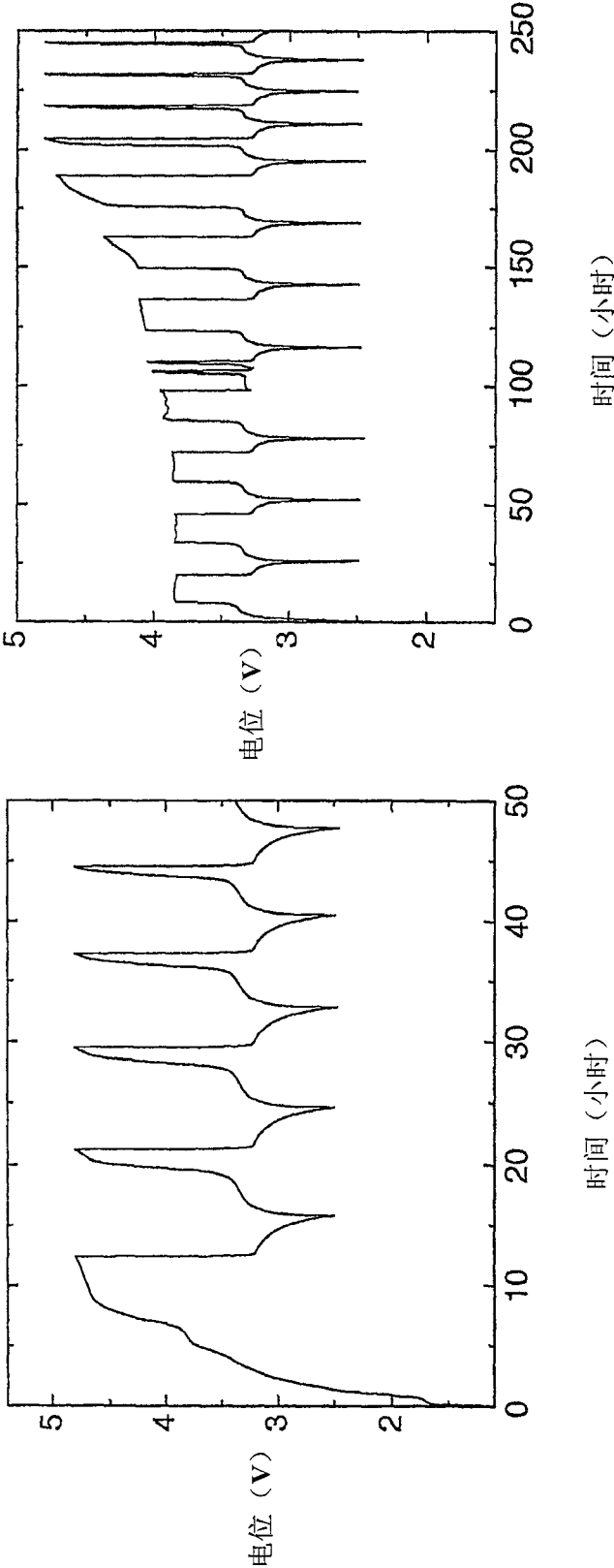


图21a

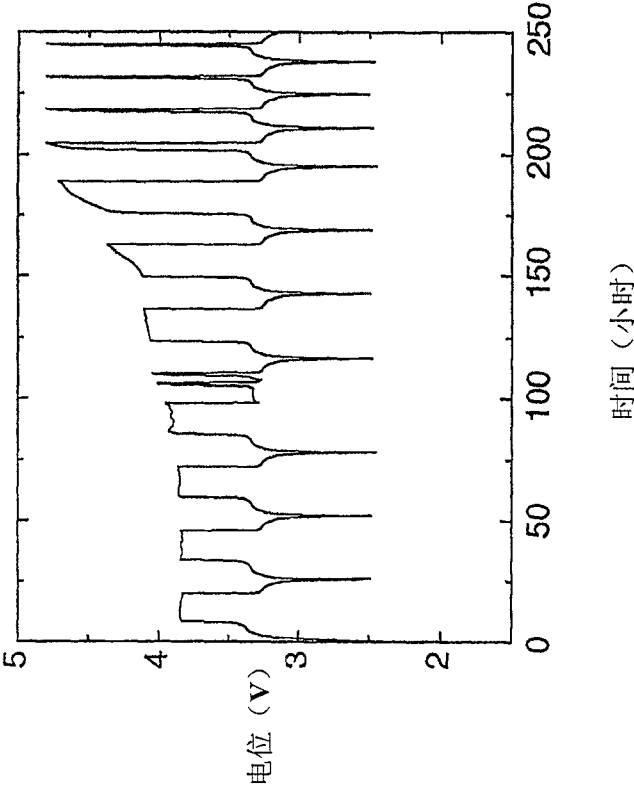


图21b

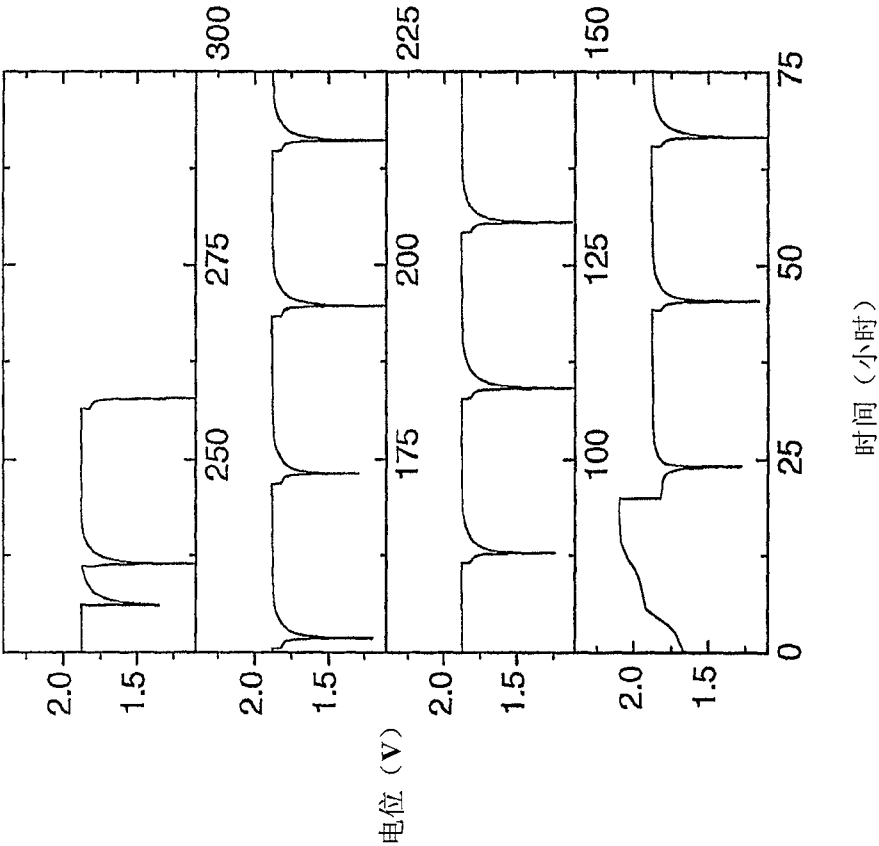


图23

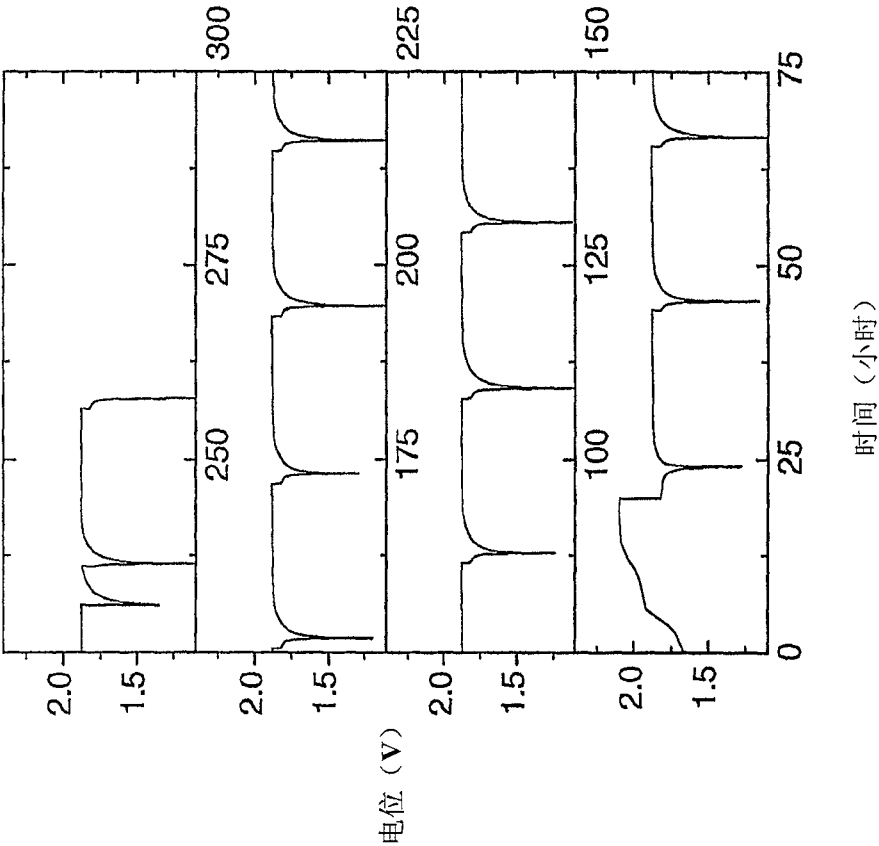


图24

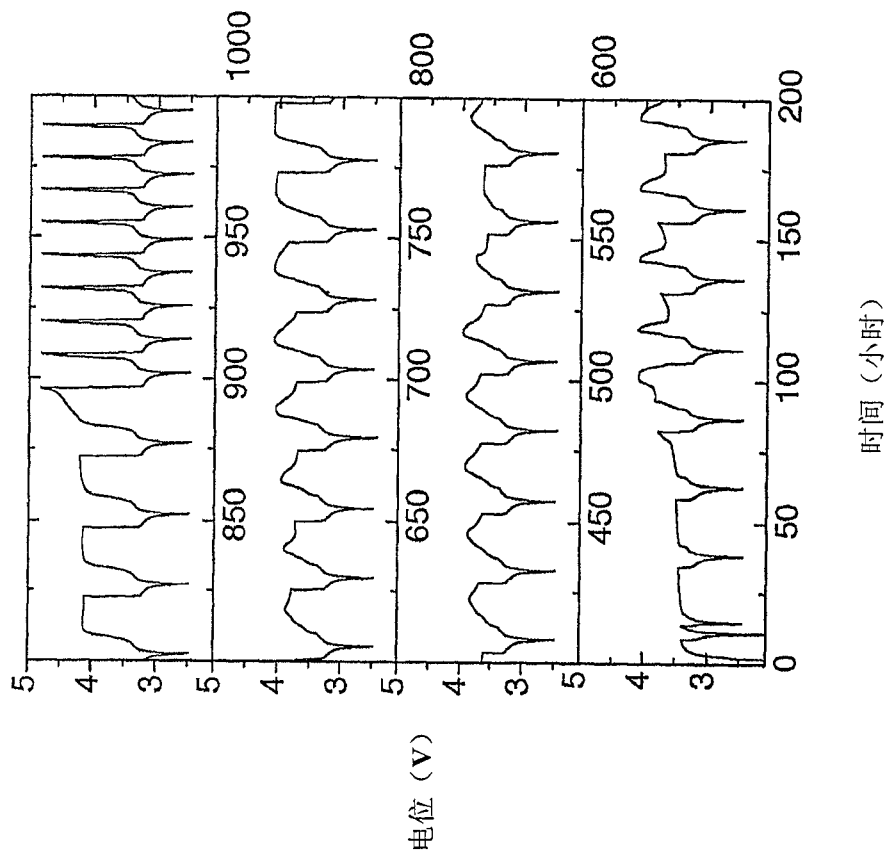


图25 a

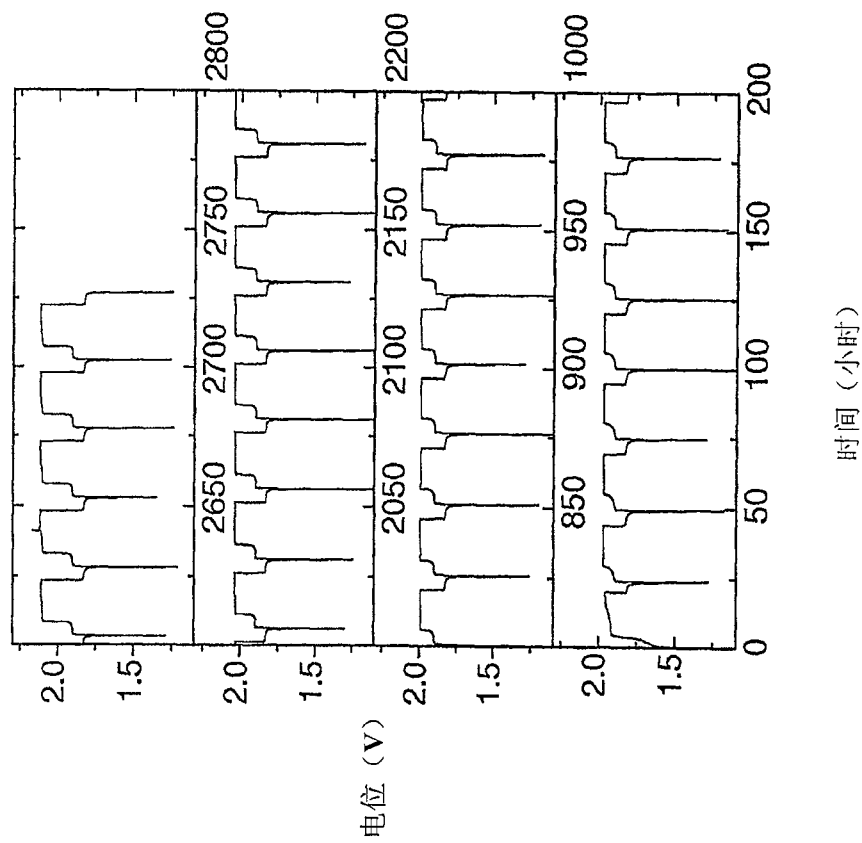


图25 b

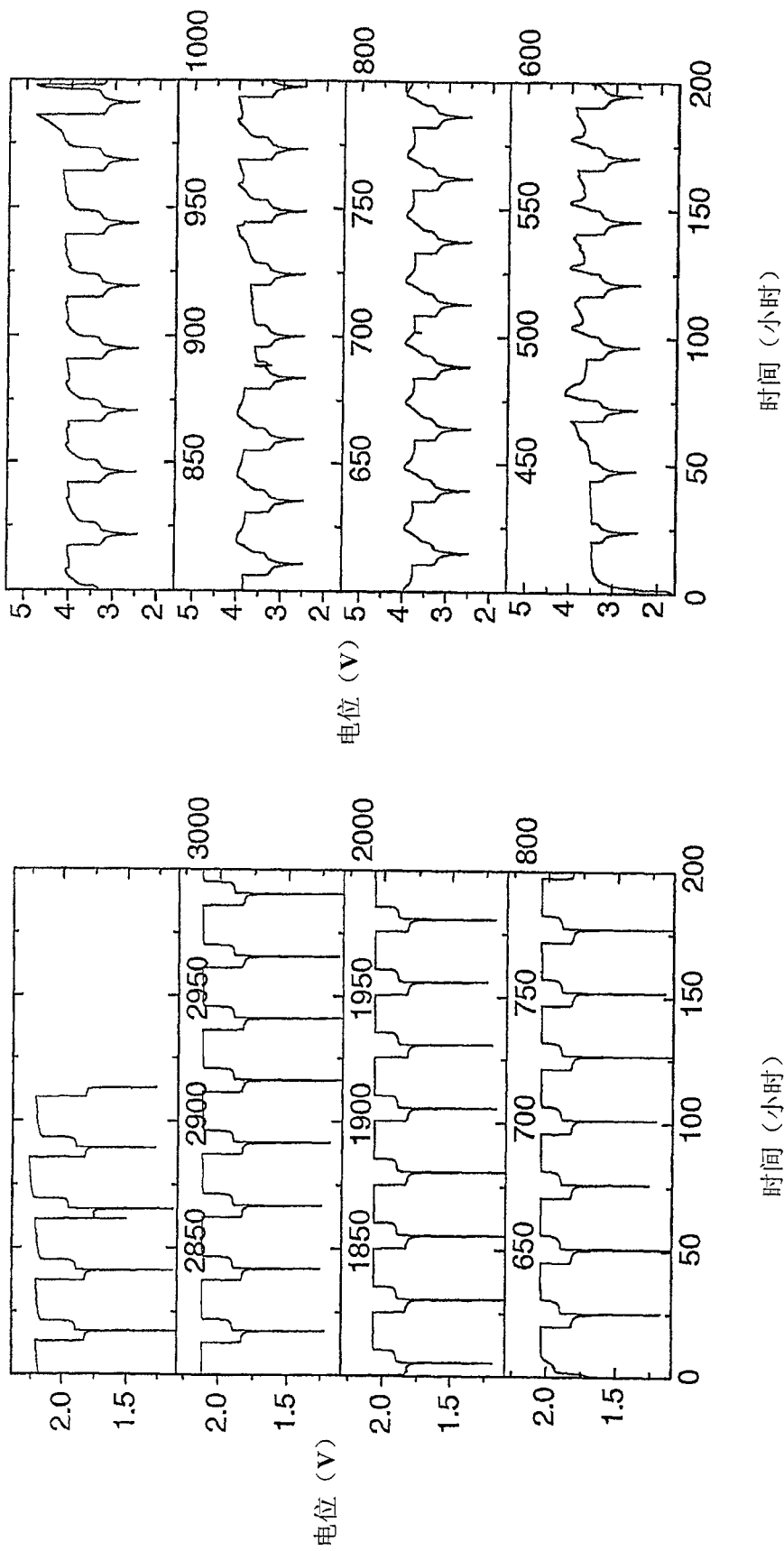


图26a

图26b

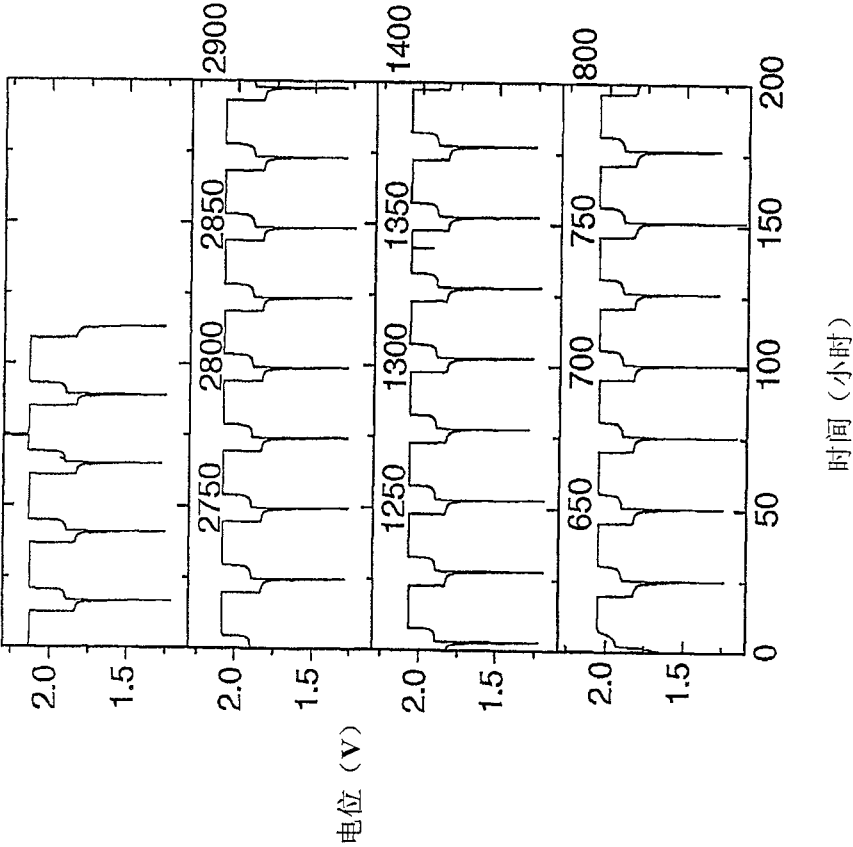


图27a

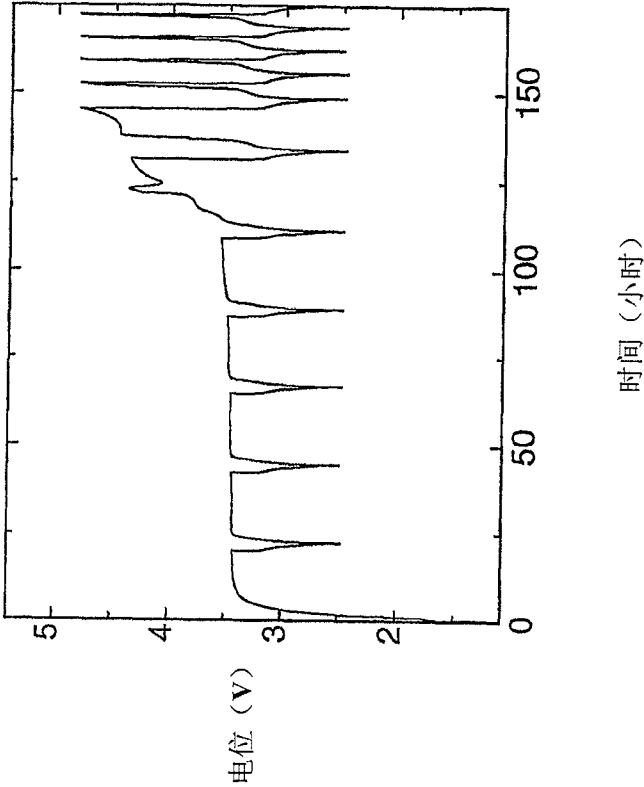


图27b

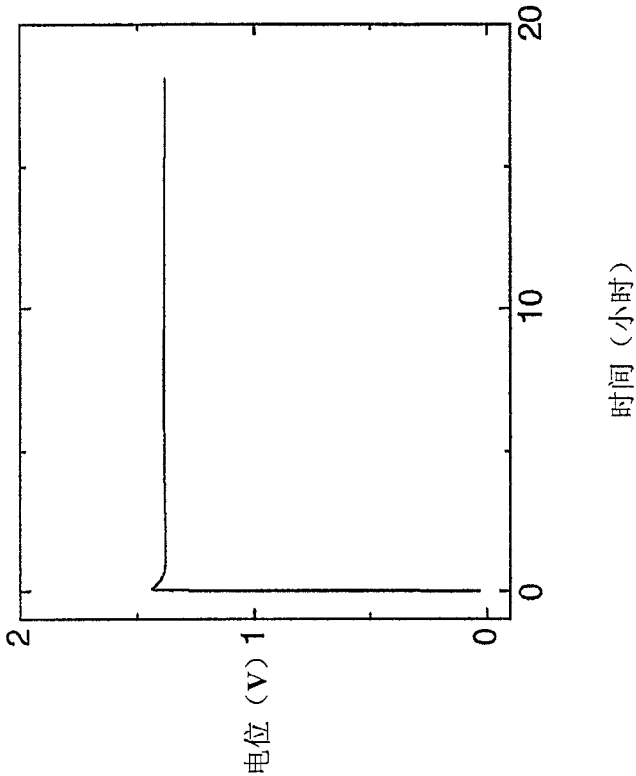


图28

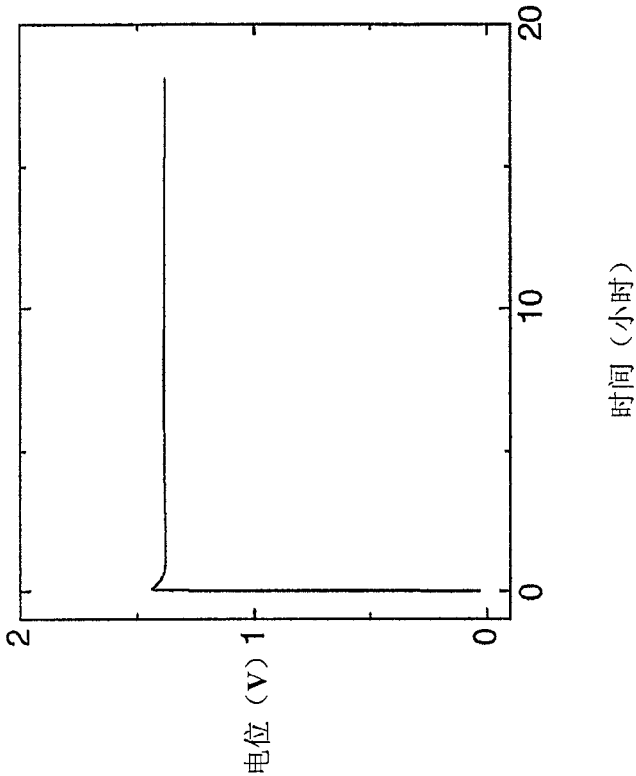


图29