

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/08 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510076226.0

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100530811C

[22] 申请日 2005.4.8

[21] 申请号 200510076226.0

[30] 优先权

[32] 2004.4.9 [33] US [31] 60/561193

[32] 2005.4.1 [33] US [31] 11/097810

[73] 专利权人 气体产品与化学公司

地址 美国宾夕法尼亚州

[72] 发明人 K·艾明 柳俊 K·詹布纳塔恩

B·K·彼得森 G·丹特辛

[56] 参考文献

US5763119A 1998.6.9

US4201839A 1980.5.6

CN1274962A 2000.11.29

US6346351B1 2002.2.12

审查员 朱科

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 韦欣华 段晓玲

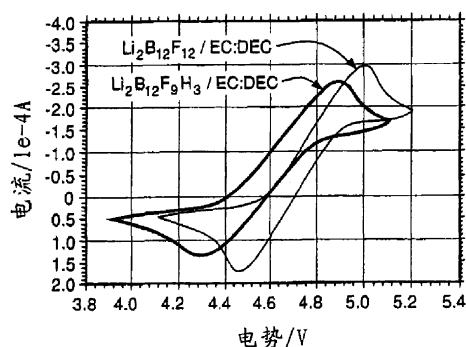
权利要求书 1 页 说明书 18 页 附图 4 页

[54] 发明名称

电化学电池的过充电保护

[57] 摘要

本发明涉及对通常易于受到过充电损害的电池的改进,该电池包括负电极、正电极和电解质,所述电解质包括包含在载体或溶剂中的过充电保护盐。代表性的过充电保护盐由化学式: M_aQ 表示,其中 M 为选自碱金属、碱土金属、四烷基季铵盐或咪唑鎓构成的组中的电化学稳定的阳离子, Q 为硼酸或杂硼酸簇阴离子,并且 a 为 1 或 2。



1、一种电化学电池，包括负电极、正电极和电解质，所述负电极包括非石墨化碳、自然或人造石墨碳、氧化锡、锂、硅或锗化合物，所述电解质包括惰性质子有机载体和提供过充电保护的盐，其中所述提供过充电保护的盐是选自由化学式： $\text{Li}_2\text{B}_{10}\text{F}_x\text{Z}_{10-x}$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Z}_{12-x}$ 代表的化合物构成的组中的氟代硼酸锂，其中对十硼酸酯的盐来说 x 至少为 3，且对十二硼酸酯的盐来说 x 至少为 5， Z 代表 H、Cl、Br 或 OR，其中 $R=\text{H}$ 、 C_{1-8} 烷基、氟代烷基或芳基，所述氟代硼酸锂具有高于电池电压 0.1 至 2V 的可逆氧化电势，所述添加的氟代硼酸锂占所述电解质中使用盐的总重量的 3 至 70wt%。

2、权利要求 1 的电池，其中提供过充电保护的盐在随着载体的介电常数变化的电势下氧化。

3、权利要求 1 的电池，其中所述电解质还包括不可逆氧化盐。

4、权利要求 3 的电池，其中所述不可逆氧化盐选自由高氯酸锂、六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、六氟硼酸锂、三氟甲基磺酸锂、四氟硼酸锂、四联（五氟苯基）硼酸锂、溴化锂、六氟锑酸锂、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)_2$ 和二（螯合）硼酸锂或其任何两种或更多种的混合物构成的组。

5、权利要求 1 的电池，其中该载体选自由碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、二甲基碳酸酯、乙基甲基碳酸酯、二乙基碳酸酯、甲基丙基碳酸酯、乙基丙基碳酸酯、二丙基碳酸酯、双（三氟乙基）碳酸酯、双（五氟丙基）碳酸酯、三氟乙基甲基碳酸酯、五氟乙基甲基碳酸酯、七氟丙基甲基碳酸酯、全氟丁基甲基碳酸酯、三氟乙基乙基碳酸酯、五氟乙基乙基碳酸酯、七氟丙基乙基碳酸酯、全氟丁基乙基碳酸酯、氟化的低聚物、丙酸甲酯、丙酸丁酯、丙酸乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、三甘醇二甲醚、二甲基亚乙烯基碳酸酯、亚乙烯基碳酸酯、乙烯基亚乙基碳酸酯、氯亚乙基碳酸酯、四甘醇、二甲基醚、聚乙二醇、砜、 γ -丁内酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯、 γ -戊内酯、戊酸乙酯、2-甲基-四氢呋喃、3-甲基-2-唑烷酮和 2-甲基-1,3-二氧戊环构成的组。

6、权利要求 1 的电池，其中该载体是环丁砜。

7、权利要求 4 的电池，其中该不可逆氧化盐是六氟磷酸锂。

8、权利要求 5 的电池，其中该惰性质子有机载体是亚乙烯基碳酸酯。

电化学电池的过充电保护

相关申请的交叉参考

本申请要求享有 2004 年 4 月 9 日申请的相同发明名称的美国专利申请号为 No.60/561193 的优先权，并在此参考该优先权的内容。

关于联邦发起的研究或开发的声明

美国政府享有 ANL 协议 No.85N14 的权利。

背景技术

原电池组和二次电池组包括一个或多个电化学电池。由于锂的还原电压大、元素锂的分子量低和能量密度高，许多电池组包含锂电池，如公知的锂离子电池。锂电池指的是含有金属锂作为负电极的电池和含有锂离子基质材料作为负电极的电池。对二次电池来说，锂阳离子的体积小和运动性高使得快速充电称为可能。这些优点使得锂二次电池用于便携式电子装置，如手机和膝上型计算机是理想的。最近，发展了更大尺寸锂电池并应用于混合电动车辆市场。

在锂二次电池中，最重要的关注点之一是安全以及，特别地，由过充电状态导致的安全问题，也就是满充电电池的过电压的应用。过充电使用金属氧化物阴极的锂电池的一个危险是放出氧气并且在电池中产生爆炸性混合物。另一个危险是电池过热并且导致燃烧。

在非水型的锂基二次电池情况下，已经开发了两种处理过充电的方法；一个方法是使用化学反应，另一方法是利用电子电路。所述化学方法典型地包括往复氧化还原添加剂（redox shuttle additive）也称为可逆氧化/还原试剂的添加，该添加剂仅在高于满充电电池电压下可逆地氧化。然后，添加剂以其氧化态迁移穿过电解质溶液到达阳极以在阳极还原回其原始状态。电子电路典型地会在活化时使电池失去作用，有时是永久地失去作用。

以下专利是锂二次电池和电化学电池的代表。

US5763119 公开了具有过充电保护的非水锂二次电池。在该专利的背景技术中建议使用化学反应以防止电池过充电，其中推荐在电解质溶液中添加可逆氧化还原试剂。描述 Fe、Ru 和 Ce 复合物具有高的氧化-还原电压和高的电化

学稳定性,从而,将 Fe、Ru 和 Ce 复合物用于 4V 类锂离子二次电池的可逆氧化/还原试剂。在 119 页用于防止过充电危害的溶液包括添加取代苯,例如二甲氧基氟苯或二甲氧基溴苯作为电池的往复氧化还原添加剂,该电池包括锂金属阳极、锂钴氧化物阴极、 LiPF_6 电解质盐和碳酸亚丙酯和二甲基碳酸酯的混合物。

US6004698 公开了具有用于过充电保护的有机往复氧化还原添加剂的固体聚合物电解质电化学蓄电池,该添加剂基于三唑、咪唑、吡嗪、苯甲腈和取代的 1,2-二酮的碱金属盐。这些往复氧化还原添加剂的阈电势典型地为 2.5V 至 3.3V 范围。

US4201839 公开了基于含有碱金属阳极、固体阴极和电解质的电化学电池,其中电解质为包含在惰性质子溶剂中的闭合式硼烷(closoborane)化合物。使用的闭合式硼烷的化学式为 $\text{Z}_2\text{B}_n\text{X}_n$ 和 ZCB_mX_m , 其中 Z 为碱金属, C 为碳, R 为选自包括有机氢和卤素原子的组中的基团, B 为硼, X 为选自由氢和卤素组成的组中的一个或多个取代基, m 为 5 至 11 的整数, n 为 6 至 12 的整数。关于电化学电池中使用的闭合式硼烷电解质特别公开的实施例包括八溴辛硼酸锂、十氯十硼酸锂、十二氯十二硼酸锂和碘化十硼酸锂。

US6346351 公开了用于可充电电池的电解质体系,该电解质体系基于盐和溶剂混合物具有与正电极结构较高的兼容性。四氟硼酸锂和六氟磷酸锂是盐的例子。溶剂的实施例包括碳酸亚乙酯、二甲基碳酸酯、碳酸亚丙酯等等。在背景技术中公开了用于锂电池的公知电解质,该电解质包括溶解在溶剂中的高氯酸锂、六氟砷酸锂、三氟甲基磺酸锂、四氟硼酸锂、溴化锂和六氟锑酸锂。

发明概述

本发明提供一种包括负电极、正电极和含有提供过充电保护的盐的电解质。本发明用于原电池和二次电池,特别是易于受过充电危害的电池。在此提供过充电保护的盐或者盐类也称为过充电保护盐或者盐类。该电解质可以包括提供过充电保护的仅一种或多种盐类,原因是对于这些实施例过充电保护盐类也产生载流的离子。在对比实施例中,电池的电解质还可以包括一个或者多个不可逆氧化的盐类,该盐类产生载流的离子,但是电解质中没有过充电保护盐或者为电池准备其它过充电保护措施,如往复氧化还原添加剂或者电子电路时,容易过充电。当使用不可逆氧化的盐时,本发明的过充电保护盐通过产生

载流的离子可以有助于电池的导电性。典型地，可以通过实验测定有效量的过充电保护盐添加到电池中，该保护盐可以单独使用或者与电池的电解质中不可逆氧化的盐结合使用。考虑到对电池满充电，过充电保护盐的可逆氧化电势（过充电保护电势）应当为 0.1 至 2V 或 0.1 至 1V，优选为比电池的设计电压高 0.1 至 0.5V。电池的设计电压为设计电池充电和再充电到达的最大电压。

提供过充电保护的盐（在此也称为过充电保护盐）可以由化学式 M_aQ 表示，其中 Q 为阴离子，M 为阳离子，这使得 Q 在电池中是可溶的或者在电池的载体中被运载。M 选自碱金属、碱土金属、四烷基季铵盐或咪唑鎓(imidazolium)构成的组，以及 Q 为硼酸根或杂硼酸簇盐以及 a 为 1 或 2 的整数。

在一些实施方式中，本发明的电池电解质还包括在载体（溶剂）中的不可逆氧化盐（nonreversibly oxidizable salt），该盐通过离子穿过电解质溶液/电极界面来提供电流。不可逆氧化盐包括锂盐、钠盐和镁盐等等。例如，载体（电解质溶液）中的不可逆氧化锂盐使得锂离子运动进入电极材料或者从电极材料中运动出来。同样地，不可逆氧化钠盐特别地用于钠或钠离子电池，以及不可逆氧化镁盐特别地用于镁或镁离子电池。在一些实施方式中，优选使用过充电保护盐类与具有相同的阳离子的不可逆氧化盐类一起作为不可逆氧化盐，和/或相同的阳离子作为电池中一个或多个电极。

在一个实施方式中，过充电保护盐为锂盐，以及不可逆氧化盐为锂盐，例如代表性的低廉成本的六氟磷酸锂。当电解质包括不可逆氧化锂盐时，这里将该电池称为锂或锂离子电池。过充电保护盐起到往复氧化还原剂的作用，从而防止了过充电时的不可逆电极反应，从而维持电池的容量和功率容量；并延长电池寿命。可以选择提供过充电保护的盐具有相对锂测得的可逆氧化电势在 3.2 至 5.0V 之间、在 3.8 至 4.8V 之间、或在 4.2 至 4.6V 之间。

本发明还提供设计电池的方法，包括选择过充电保护电势的步骤；和根据所述过充电保护电势选择过充电保护盐和载体的步骤。本发明还提供进一步包括改变载体以适应所述过充电保护盐的过充电保护电势的步骤的方法。本发明还提供一种设计电池的方法，该方法包括改变所述过充电保护盐的化学取代基的步骤。

附图简述

图 1 是 $Li_2B_{12}F_9H_3$ 和 $Li_2B_{12}F_{12}$ 在 EC: DEC(3:7)中的循环伏安图，扫描速

度为 5mV/秒。

图 2 是 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 在 EC/DEC、EC/PC 和 EC/DEC/PC 中在 1mAcm^{-2} 的计时电位分析。

图 3 是 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 在 EC/DEC、EC/PC 和 EC/DEC/PC 中在 4.3V 和 80C 下的计时电位分析。

图 4 示出电解质阈电势作为介电常数和在 $\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}^{2-}$ 中 x 的函数图。

图 5-8 是具有不同电解质溶液的电池的过充电循环性能图。

发明详述

术语“不可逆氧化盐”或其变体指的是盐类，当将其用作没有过充电保护盐或没有其它过充电保护措施的电质的电解质时，该盐类易于收到危害性的过充电影响，这是因为他们不能可逆地氧化或不能在足够速率下可逆地氧化以阻止过充电。

术语“电池组”、“电化学电池”和“电池”在此交替使用，尽管电池组包括一个至数百或更多电池。电池通过化学反应产生电流。此外，例如，本发明的电化学电池可以在电池组、燃料电池和超电容器中使用。

术语“载体”指的是单种溶剂或两种或多种溶剂或其它材料的混合物，例如，聚合物骨架 (backbone) 使得电解质中的一种或多种盐类溶解或解离，从而电解质包含溶剂化的离子。

术语“电解质”意思是电池中含有本发明中过充电保护盐类的部分，任意包括一种或多种不可逆氧化盐，和任意包括载体和其它添加剂。其它添加剂包括形成钝化膜的添加剂、阻燃添加剂、其它往复氧化还原添加剂。

术语“电解质盐”指的是解离为载流的离子的盐或盐类，以及可以包括不可逆氧化盐类和/或本发明的过充电保护盐类。

术语“电解质溶液”指的是溶解在载体中本发明的一种或多种过充电保护盐类，任意包括一种或多种不可逆电解质盐类，和任意包括其它添加剂。

“阈电势”指的是在循环伏安试验中氧化电流开始流动的电势。阈电势对了解可逆氧化/还原电势是有用的标准。

3 至 5V 类，或 4V 类电池典型地在约 3.2V 至 5V 的电压范围内工作。目前一种普通的锂离子电池包括锂钴氧化物阴极和石墨阳极并且具有典型地在 2.9V 至 4.2V 的设计电压范围内工作。在放电后，如果需要，可以对这些电池

再充电。在这些锂电池包括不可逆氧化盐的情况下，有可能对电池过充电，特别在电子电路失效的情况下。对电池过充电，也就是，产生相比电池的额定电压高超过约 0.1 至 2V 的持续电压，导致阳极老化、载体老化和产生大量热，这会导致爆炸反应。

用于该 3 到 5V 以及尤其是 4V 类电池时，具有代表性的不可逆氧化盐包括锂盐，如高氯酸锂、六氟磷酸锂、六氟砷酸锂、三氟甲基磺酸锂、四氟硼酸锂、四联（五氟苯基）硼酸锂、溴化锂、六氟锑酸锂、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_2\text{CF}_3)$ 和二（螯合）硼酸锂如 $\text{Li}[(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{B}]$ 、二羧酸硼酸锂、 $\text{LiBF}_3\text{C}_2\text{F}_5$ 和 $\text{LiPF}_3(\text{CF}_2\text{CF}_3)_3$ 或其两种或多种的混合物。

特别参照“锂离子电池”或含有不可逆氧化锂盐的电池来描述本发明；然而，本发明的过充电保护盐类提供的过充电保护在其它电化学电池中是有用的，特别是采用非水电解质、和/或使用上述列出的不可逆氧化盐工作的任何电池。

本发明目的是电池内部改进，该电池可以是二次电池，以及可以是包括负电极、正电极、隔膜和电解质的 3 至 5V 类以及特别是 4V 类电池，在一个实施方式中，所述电解质包括载体中的过充电保护盐。过充电保护盐可以用于保护电池免于过充电并且可以作为电解质盐以促进电池的导电性。一种或多种过充电保护盐可以用于电解质中。作为选择，电解质还包括不可逆氧化盐。不可逆氧化盐是解离成载流离子的盐，并且不太可能或不能可逆氧化以阻止过充电，并且过充电保护盐在电池充电或再充电中防止电池过充电。作为选择，过充电保护盐和不可逆氧化盐都可以产生载流离子，并且都可以参与到电池的充电和放电中；然而过充电保护基本上通过过充电保护盐提供。在电解质中以充分提供过充电保护的量使用过充电保护盐。对锂电池来说，过充电保护盐的阴离子相对于锂金属在 3.2 至 5.0V 之间典型地显示出可逆氧化/还原电势，优选在 3.8 和 4.8V 之间，更优选在 4.2 和 4.6V 之间。对于其它电池类型，这些数值会不同并且与负电极材料有关。为了防止有害的电池过充电，可逆氧化/还原电势（过充电保护电势）应当比电池的设计电压高约 0.1 至 2V 或 0.1 至 1V，优选 0.1 至 0.5V。尽管过充电保护盐的可逆氧化/还原电势可以比电池的设计电压低，如比电池的设计电压低 0.1 至 0.3V，因而断定如果使用这种盐，那么电池不能满充电。

没有过充电保护的典型的过充电条件导致在阴极过量反应，这会导致不可逆地损害阴极。该过充电保护盐通过在低于不可逆损害阴极发生的电势下氧化来防止阴极上的过反应，以及优选在高于满充电电池的电势下。在氧化过充电保护盐后，氧化阴离子能够迁移到阳极并在此可逆地还原过充电保护盐。当过充电保护盐含有充足的量时，在过充电条件中不断地重复氧化还原过程，并伴随着氧化阴离子移动到阳极和还原阴离子为原始形式以迁移到阴极的有效往复。

优选的过充电保护盐为硼酸锂络离子盐类并且优选氟硼酸锂络离子盐类，其相对于锂金属具有在 3.2V 和 5V 范围内的可逆氧化/还原电势。该氟硼酸锂络离子盐类适合用于 4V 电池中的过充电保护，例如锂离子（电解质盐）电池，其中该氟硼酸锂络离子盐类具有可逆氧化/还原电势在 3.8 和 4.8V 之间和其中的一些盐类具有从 4.2 到 4.6V 的可逆氧化/还原电势。从而，适于用作电池中过充电保护盐类的锂盐类为选自在稍微高于电池的设计电压下可逆氧化的广泛范围的盐类。典型地，盐的可逆氧化/还原电势比电池的设计电压高 0.1 至 2V，优选不大于 0.5V。这减少了在电池或电池组中溶剂和阴极分解和产生爆炸性混合物的机会。

术语“可逆氧化或可逆还原”及其变体用于定义可逆的或伪可逆的或准可逆的反应。

代表性的能够经受可逆氧化/还原的过充电保护盐类包括以下化学式代表的化合物：



其中 Q 为阴离子，M 为阳离子，这使得 Q 在溶剂可溶。M 选自由碱金属、碱土金属、四烷基季铵盐或咪唑鎓(imidazolium)构成的组，Q 为单价或双价的硼酸根或杂硼酸根簇阴离子，a 可为 1 或 2。过充电保护盐充当辅助电解质盐，例如当 M 为锂，过充电保护盐在锂离子电池中充当辅助锂离子电解质。此外，对于某些过充电保护盐来说，不需要第二种电解质盐，这意味着可以使用相同的盐作为过充电保护盐和电解质盐。根据应用过充电保护盐可以用作电解质的添加剂或用作过充电保护盐和电解质盐。过充电保护盐可以单独使用或者用作本发明的两种或多种过充电保护盐类的混合物。基团 Q 选自下面硼酸盐 (i) 和杂硼酸盐 (ii 和 iii) 阴离子。

i) 化学式 $(B_{8-12}Z_{8-12})^2$ 的闭合式-硼酸盐阴离子组分, 其中 Z 为 F、H、Cl、Br 和/或 OR, 其中 R 为 H、烷基、氟代烷基或芳基。烷基和氟代烷基包括 C_{1-20} 、 C_{1-8} 或 C_{1-3} , 如果氟化物具有 F_{1-42} , 那么所述基团为支链、环链或直链。术语芳基指的是芳香环体系, 优选包括 5 至 20 个环原子。该组合物为由 8 至 12 个硼原子组成的多面簇, 其中如同定义的那样每个硼与氢、卤素原子、羟基或烷氧基基团连接。

ii) 化学式 $((R'R''R''')NB_{8-12}Z_{7-11})^1$ 的闭合式-硼酸铵盐阴离子组分, 其中 N 与 B 结合, 每个 R'、R''、R''' 分别选自由氢、烷基、芳基和/或聚合物构成的组, Z 为 F、H、Cl、Br 或 OR, 其中 R 为氢、烷基、氟代烷基或芳基。这些阴离子组分也为 8 至 12 硼原子的多面硼簇, 在此其中的一个硼原子与铵基团(NR'R''R''')连接, 同时 F、H、Cl、Br 或 OR 与剩余的硼原子连接。在 US6335466 B1 中可以看到这些组分的描述, 在此参考 US6335466。烷基和氟代烷基包括 C_{1-20} 、 C_{1-8} 或 C_{1-3} , 如果氟化物为 F_{1-42} , 那么所述基团为支链、环链或直链。术语芳基指的是芳香环体系, 优选包括 5 至 20 个环形原子。聚合物包括聚苯乙烯、聚乙烯、聚乙二醇等等, 其将阴离子结合到聚合体的载体上。

iii) 化学式 $(R''''CB_{7-11}Z_{7-11})^1$ 的闭合式-一元硼酸盐阴离子组分, 其中 R'''' 与碳结合, 并选自由氢、烷基、环烷基、芳基和聚合物构成的组, Z 为 F、H、Cl、Br 和/或 OR, 其中 R 为氢、烷基、氟代烷基或芳基。这些氟化的闭合式-一元硼酸盐阴离子组分包括 7-11 个硼原子和单个碳原子, 也为多面络合物。在 US6130357 中可以看到这些阴离子组分的描述, 在此参考 US6130357。烷基和氟代烷基包括 C_{1-20} 、 C_{1-8} 或 C_{1-3} , 如果氟化的为 F_{1-42} , 那么基团为支链、环链或直链。术语芳基指的是芳香环体系, 优选包括 5 至 20 个环形原子。聚合物包括聚苯乙烯、聚乙烯、聚乙二醇等等, 其将阴离子结合到聚合体的载体上。

金属硼酸锂和杂硼酸锂化合物的具体实例包括 $Li_2B_{10}H_{0.7}Z_{10}$, 其中 Z 为 Cl、OR。典型地, 代表性化合物为 $Li_2B_{10}Cl_{10}$ 、 $Li_2B_{10}H_{1.5}Cl_{5.9}$ 、 $Li_2B_{10}Cl_{5.9}(OR)_{1.5}$ 、 $Li_2B_{10}H_2Cl_8$ 、 $Li_2B_{10}H_{0.7}(OCH_3)_3$ 、 $Li_2B_{10}Cl_8(OH)_2$ 、 $Li_2B_{10}Br_{10}$ 、 $Li_2B_8Br_8$ 、 $Li_2B_{12}Cl_{12}$ 和 $Li_2B_{12}I_{12}$ 。其它阳离子的例子包括 $Na_2B_{10}Cl_8(OH)_2$ 、 $NaLiB_{10}H_2Cl_2$ 、 $(Me_4N)_2B_{12}Cl_{12}$ 和 $MgB_{10}Cl_{10}$ 。

显示可逆氧化/还原的过充电保护盐类的一些实施方式为化学式: $Li_2B_{10}F_xZ_{10-x}$ 和 $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$ 代表的氟硼酸锂, 其中对十硼酸盐来说 x 至少为 1

或至少为 3, 或对十二硼酸盐来说 x 至少为 5 或至少为 8。Z 代表 H、Cl、Br 或 OR, 其中 $R=H$, C_{1-8} , 优选为 C_{1-3} 烷基或氟代烷基。下标 x 为 4 至 12、7 至 12 或 7 至 11。最优选的化合物为 $Li_2B_{12}F_{12}$, 以及 $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$, 在其中 x 为 6、7、8、9、10、11 和 12 或者 x 为 7、8、9、10 和 11 或 $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$ 的混合物, 其中 x 为 6、7、8、9、10、11 和 12 或者 x 为 7、8、9、10 和 11。例如, $Li_2B_{12}F_8H_4$ 盐的混合物指的是 $Li_2B_{12}F_xZ_{12-x}$, 其中大多数 x 等于 8 而仅有少量 $x = 6、7、9、10、11$ 和 12。

下标 “10- x ” 和 “12- x ” 分别指的是 “10 减去 x ” 和 “12 减去 x ”。所有其它具有 “-” 的下标都指的是范围, 例如 1-3 指的是 1 至 3。

氟硼酸锂化合物的实例包括 $Li_2B_{12}F_{8-12}Z_{0-4}$, 其中 Z 为 Cl、Br 或 OR, 其中 R 为 C_{1-8} , 优选为 C_{1-3} 。典型地, 该盐类包括 $Li_2B_{10}F_{10}$ 、 $Li_2B_{12}F_{12}$ 、 $Li_2B_{12}F_{10-12}(OH)_{0-2}$ 、 $Li_2B_{12}F_{10-12}(Cl)_2$ 、 $Li_2B_{12}F_{8-10}(H)_{0-2}$ 、 $Li_2B_{12}F_{8-12}(OCF_3)_{0-4}$ 和 $Li_2B_{10}F_{8-10}Br_{0-2}$ 。

发现本发明的过充电保护盐在某电势下可逆地氧化, 该电势随着载体的介电常数变化和/或随着过充电保护盐的化学取代基变化。在一些实施方式中, 阈电势的变化是显著的, 也就是介电常数每增加一个单位, 阈电势就增加大于或等于 1mV, 或者大于或等于 2mV, 或大于或等于 6mV 或者大于或等于 15mV。对于这些阈电势中的增加在介电常数 15 至 100 之间测定。过充电保护盐和任意的载体应当适应电池设计。通过过充电保护盐(硼酸簇盐)的化学取代基, 和起载体作用的电解质中的离子溶剂化能, 来测定过充电保护盐的阈电势和过充电保护电势(氧化/还原电势)。例如, 与被一个或多个氟原子取代而不是氢或 OH 基取代的相同过充电保护盐相比, 过充电保护盐中氢或 OH 基的存在有助于降低阈电势和过充电保护电势(氧化/还原电势)。作为选择, 被卤素原子或 O-氟代烷基取代而不是被氢或 OH 基或氟取代的本发明过充电保护盐, 能够增加阈电势和电解质中过充电保护盐的过充电保护电势(氧化/还原电势)。此外, 使用十硼酸盐盐类—十二硼酸盐盐类可以提供不同的阈电势和过充电保护电势(氧化/还原电势)。

过充电保护盐选择的另一因素在于电解质设计, 这是因为过充电保护盐和电解质的载体中任意不可逆氧化盐的粘度不同。例如, 与氟硼酸锂相比氯硼酸锂可以赋予电解质更高的粘度。

本发明的过充电保护盐的特性为电势是载体介电常数的函数, 在该电势下

本发明的过充电保护盐可逆地氧化。根据电池设计,通过选择不同介电常数和/或粘度的载体,可以在不同电势下发生过充电保护。介电常数和粘度在某种程度上相关,也就是,典型地而不经常,溶剂的介电常数越高,粘度就越高。载体(溶剂)的介电常数和粘度影响过充电保护盐的溶剂化和它(它们)的溶剂化能。对可逆氧化反应来说溶剂化能越高导致速率常数越低,这使得阈电势越高。如果载体是单分子溶剂,则载体的介电常数能够接近于使用的该溶剂的介电常数。载体可以是两种或多种溶剂的混合物。通过混合不同比率的不同介电常数的溶剂来制备不同介电常数的载体。考虑到电池的满充电,过充电保护电势应当比电池的设计电压高 0.1 至 2V 或 0.1 至 1V,优选 0.1 至 0.5V。此外,为了消除电池容量降低,过充电保护盐的阈电势应当比电池的设计电压高,优选比电池的设计电压高大于或等于约 0.1V。这样选择溶剂(载体)以使得过充电保护盐的阈电势比电池的设计电压高,并且使得过充电保护盐在比电池的设计电压高 0.1 至 2V 间或 0.1 至 1V 间,或优选高 0.1 至 0.5V 间提供过充电保护。

我们决定采用单一实验来测定盐是否具有可逆过充电保护(氧化/还原)性能并且帮助锂电池的设计,该实验包括在标准电解质溶液(重量比为 3:7 的 EC/DMC)中使用 Pt 工作电极相对锂参比电极以对锂盐进行循环伏安扫描。对于其它盐类和电池,应当使用其它参比电极。我们已经判定特别有用的盐在适合的过充电保护电势下显示出氧化电流,例如,比电池的设计电压高 0.1 至 2V 或 0.1 至 1V,或优选 0.1 至 0.5V 以及代表性的相对 Li 在 5V 以下。当氧化扫描接着进行还原扫描时,该盐在初始氧化电势下显示出几乎相等的还原电流。如前所述,可以使用氧化/还原电势比电池的设计电压低的过充电保护盐,但是这种盐限制了电池性能。

将过充电保护盐以通常满足提供过充电保护的有效量添加到电池中,具体添加到电解质中。在电池中可以使用一个或多个过充电保护盐作为 100%的电解质盐,或者可以将一个或多个过充电保护盐添加到一个或多个不可逆氧化盐以作为电池中电解质的一部分。典型地占电池电解质中使用盐的总重量的从 1 至 100%、或 1 至 99%、或 1 至 95%、或 3 至 70%、或约 10%至 30%的范围为过充电保护盐(具有可逆氧化/还原电势),并且添加到电池的电解质中。使用低浓度水平的过充电保护盐类时,有可能来自过充电保护盐的离子迁移在电池中不能充分地产生往复氧化还原,从而,例如在锂离子电池中,过量锂也从

阴极迁移, 导致不可逆结构变化。从而, 在电池放电和再充电的设计速率高时, 需要较高浓度水平的过充电保护盐。过充电保护盐的浓度水平是一种用于电池的设计参数。

本发明的过充电保护盐, 例如, 部分卤化的锂盐, 如氟代十二硼酸锂具有的优势比锂或锂离子电池(锂电池)中使用的很多其它往复氧化还原添加剂的高, 这是因为这些盐本身用作电解质盐类。这使得这些部分卤化的锂盐浓度相比非电解质往复氧化还原添加剂的显著地增大, 而且不会影响锂离子电池的整个容量和功率容量。

本发明的电池或电池组可以是 3 至 5V 内的锂二次电池, 特别地为 4V 类电池。本发明电池中使用的负电极或阳极包括非石墨化碳、自然或人造石墨碳、氧化锡、锂、硅或锗化合物。任何常规的负电极组分可以与本发明的过充电保护盐, 结合使用该过充电保护盐为例如锂盐, 特别为氟化十二硼酸锂盐类。

电池中使用的正电极或阴极可以包括任何公知的电池中使用的组分。对于锂或锂离子电池来说, 典型地, 使用锂过渡金属/主族金属复合氧化物作为正电极。这种电池中的阴极可以包括 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_y\text{Met}_z\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.3}\text{O}_2$ 、 LiFePO_4 、 LiMn_2O_4 、 LiFeO_2 、 $\text{LiMet}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、钒氧化物这些或任意两种或更多种的混合物, 其中 Met 为 Al、Mg、Ti、B、Ga、Si、Ni 或 Co, 其中 $0 < x < 0.3$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 。在其它实施方式中, 正电极包括化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-z}\text{Met}_y\text{O}_{4-m}\text{X}_n$ 的尖晶石锰氧化物, 其中 Met 为 Al、Mg、Ti、B、Ga、Si、Ni 或 Co, X 为 S 或 F, 并且其中 $0 < x < 0.3$ 、 $0 < z < 0.5$ 、 $0 < y < 0.5$ 、 $0 < m < 0.5$ 和 $0 < n < 0.5$ 。

本发明的载体可以是有机或无机载体。该载体可以是惰性质子溶剂。惰性质子无机载体包括 SO_2 、 SOCl_2 、 SO_2Cl_2 等等。

本发明电池或电池组的惰性质子有机溶剂或载体通常为无水的。用于形成电池中电解质体系的普通的惰性质子溶剂或载体的实例包括二甲基碳酸酯(DMC)、乙基甲基碳酸酯(EMC)、二乙基碳酸酯(DEC)、甲基丙基碳酸酯(MPC)、乙基丙基碳酸酯(EPC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、二丙基碳酸酯(DPC)、双(三氟乙基)碳酸酯、双(五氟丙基)碳酸酯、三氟乙基甲基碳酸酯、五氟乙基甲基碳酸酯、七氟丙基甲基碳酸酯、全氟丁基甲基碳酸酯、三氟乙基乙基碳酸酯、五氟乙基乙基碳酸酯、七氟丙基乙基碳酸酯、

全氟丁基乙基碳酸酯等，氟化的低聚物、丙酸甲酯、丙酸丁酯、丙酸乙酯、环丁砜 (sulfolane)、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、四氢呋喃、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环二甲氧基乙烷、三甘醇二甲醚、二甲基亚乙烯基碳酸酯、四甘醇、二甲基醚、聚乙二醇、砜、和 γ -丁内酯 (GBL)、亚乙烯基碳酸酯、氯亚乙基碳酸酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、乙酸乙酯、 γ -戊内酯、戊酸乙酯、2-甲基-四氢呋喃、3-甲基-2-唑烷酮、1,3-二氧戊环、4-甲基-1,3-二氧戊环、乙烯基亚乙基碳酸酯 (vinylethylene carbonate) 和 2-甲基-1,3-二氧戊环。

典型地电解质中含有的盐类的量为电解质溶液的 0.3 至 1.2mol/L；并且较小或较大都是可以的。

在本发明的另一实施方式中，电解质体系包括惰性质子凝胶聚合物载体/溶剂。适合的凝胶聚合物载体/溶剂包括聚醚、聚环氧乙烷、聚酰亚胺、聚磷腈 (polyphosphazine)、聚丙烯腈、聚硅氧烷、聚醚节枝聚硅氧烷、上述化合物的衍生物、上述化合物的共聚物、上述化合物的交联和网络结构、上述化合物的混合物等等，其中添加适量离子电解质盐。锂电池中使用的其它凝胶聚合物载体/溶剂包括由聚合物基质制备的化合物，该聚合物基质选自聚环氧丙烷、聚硅氧烷、磺化聚酰亚胺、全氟化薄膜 (Nafion™ 树脂)、联乙烯聚乙二醇 (divinyl polyethylene glycol)、聚乙二醇-双- (丙烯酸甲酯)、聚乙二醇-双- (甲基丙烯酸甲酯)、上述化合物的衍生物、上述化合物的共聚物和上述化合物的交联和网络结构。

本发明的电池还包括隔膜。用于电池的隔膜通常为微孔聚合物薄膜。形成薄膜的聚合物实例包括：尼龙、纤维素、硝化纤维、聚砜、聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚丙烯、聚乙烯、聚丁烯等等、上述列出的任何聚合物都可以作为隔膜。最近，已经对陶瓷隔膜进行了鉴定。

电池不局限于特殊形状，可以采用任何适合的形状如圆柱形、硬币形、方形、或棱柱形。由多个电池组成的锂电池也不局限于特殊容量，且可以采用任何适合的容量，例如，从小设备需要的容量到混合电动和电动车辆需要的容量。如果需要，本发明的电池还包括另外的过充电保护装置，例如本领域公知的往复氧化还原添加剂或电子电路。

提供下面的实施例以阐明本发明的各种实施方式但是不局限于其中的范围。

实施例

实施例 1: 不同介电常数溶剂的制备

4 重量份 EC (在 25°C 下介电常数为 89), 5 重量份 DEC (在 25°C 下介电常数为 2.8) 和 2 重量份 PC (在 25°C 下介电常数为 65) 混合在一起以获得介电常数约为 40 的混合溶剂; 3 重量份 EC 和 7 重量份 DEC 混合在一起以获得介电常数约为 28 的混合溶剂。纯溶剂的介电常数从文献[Kang Xu, Chemical Reviews, 2004, 104, 4303-4417]中查找到, 并且使用混合溶剂的混合规则[锂电池(科学与技术), Glolam- Abbas Nazri 和 Glanfranco Pistoia (Eds.) 第 17 章, M.Nazri, Kluwer Academic Publishers (2004)]来估算得出混合溶剂的介电常数。

实施例 2: 在 EC/DEC 中 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的氧化/还原

在 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的 EC: DEC (3: 7) 溶液中以扫描速率 5mV/s 进行循环伏安实验。Pt 盘 (面积等于 0.02 cm^2) 用作工作电极, 且 Li 箔用作对电极和参比电极。图 1 和表 1 示出获得的结果。 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 电解质的阈电势在 EC: DEC (3: 7) 溶剂中约为 4.32V。这里定义阈电势为与循环伏安实验中观察到的氧化电流密度 0.1mA cm^{-2} 相对应的电势。这个实施例中使用的该 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 过充电保护盐为 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 的混合物, 其中 x 绝大多数等于 9 仅有少量 x=6、7、8、10、11 和 12。

实施例 3: 在 EC/DEC 中 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的氧化/还原

在 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的 EC: DEC (3: 7) 溶液中以扫描速率 5mV/s 进行循环伏安实验。Pt 盘 (面积等于 0.02 cm^2) 用作工作电极, 且 Li 箔用作对电极和参比电极。图 1 示出获得的结果。 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 电解质的阈电势在 EC: DEC (3: 7) 溶剂中约为 4.5V。根据实施例 2 和 3 的数据, 然后, 期望 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 都可以适合用作 4V 锂离子电池的往复氧化还原剂。此外, 与本实施例的阈电势相比, 实施例 2 表明 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 比 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的阈电势低; 从而, 硼酸盐络合物中具有更少氟可以提供较低的阈电势。该实施例中使用的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 过充电保护盐为的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 混合物, 其中 x 绝大多数等于 12 仅有少量 x=10 和 11。

实施例 4: 在 PC/GBL 中 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的氧化/还原

与实施例 2 相似进行在循环伏安实验, 除了使用 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的 PC: GBL (1: 1) 溶液。 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 在 PC/GBL 中的阈电势高于表 1 示出的在 EC/DEC

中的电势。该实施例中使用的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 过充电保护盐为 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 的混合物, 其中 x 绝大多数等于 9 仅有少量 $x=6, 7, 8, 10, 11$ 和 12。

实施例 5: 在 EC/PC 中 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的氧化/还原

与实施例 2 相似进行在循环伏安实验, 除了使用 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的 EC: PC (1: 1) 溶液。表 1 总结出所得到的结果。与实施例 2 和 4 相比 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 在 EC/PC 中的阈电势较高。该实施例中使用的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 过充电保护盐为 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 混合物, 其中 x 绝大多数等于 9 仅有少量 $x=6, 7, 8, 10, 11$ 和 12。

实施例 6: 在 EC/DEC/PC 中 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的氧化/还原

与实施例 2 相似进行在循环伏安实验, 除了使用 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的 EC: DEC: PC (4: 5: 2) 溶液。表 1 总结出所得到的结果。与实施例 2 相比 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 在 EC/DEC/PC 中的阈电势较高, 但是低于实施例 4 和 5 中的电势。该实施例中使用的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 过充电保护盐为 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 的混合物, 其中 x 绝大多数等于 9 仅有少量 $x=6, 7, 8, 10, 11$ 和 12。

实施例 7: 在 EC/DEC、EC/PC 和 EC/DEC/PC 中 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的计时电势分析

溶解于不同载体: EC: DEC (3: 7)、EC: PC (1: 1) 和 EC: DEC: PC (4: 5: 2) 的 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 中进行计时电势分析实验。与实施例 2 描述的相似对电化学电池施加恒电流密度 1mA cm^{-2} 。记录工作电极的电势作为时间的函数, 并且图 2 示出上述三种电解质溶液的结果。根据混合溶剂电势稳定于不同的值。EC: PC 混合溶剂相对 Li/Li^+ 具有最高的电势 4.71V, EC: DEC 混合物相对 Li/Li^+ 具有最低的电势 4.52V。EC: DEC: PC 混合溶剂相对 Li/Li^+ 产生电势 4.58V。该实施例中使用的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 过充电保护盐为 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 的混合物, 其中 x 绝大多数等于 9 仅有少量 $x=6, 7, 8, 10, 11$ 和 12。

实施例 8: 在 EC/DEC 和 EC/DEC/PC 中 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的计时电势分析

溶解于不同溶剂: EC: DEC (3: 7) 和 EC: DEC: PC (4: 5: 2) 的 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 中进行计时电势分析实验。与实施例 2 描述的相似对电化学电池施加相对 Li/Li^+ 的恒电势 4.3V, 温度维持在 80°C 。记录电流作为时间的函数, 并且电流在图 3 示出。相比 EC: DEC: PC 混合溶剂在 EC: DEC 混合溶剂中观察到较高的氧化电流。该实施例表明相比在较高介电常数 EC: DEC: PC 中,

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 在 EC: DEC 中更容易氧化。该实施例中使用的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 过充电保护盐为 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 的混合物, 其中 x 绝大多数等于 9 仅有少量 $x=6$ 、7、8、10、11 和 12。

实施例 9: 通过计算得到氧化还原电势

根据上述实施例示出的结果, 力图提供一种在给定电解质溶液中氧化/还原电势的方法。溶液中的氟代十二硼酸盐阴离子作为获得一定电荷的球壳模型, 该电荷然后在氧化/还原过程中变化。使用溶剂化能的简化的波恩等式 (BornEquation) (M.Born, Z. Phys., 1920, 1, 45) 以得出在变化的溶剂中氧化/还原电势转换的等式,

$$\delta E(\alpha, \beta) = \frac{e^2 N_{av}}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{k_\beta} - \frac{1}{k_\alpha} \right) \left(\frac{z_2^2}{r_2} - \frac{z_1^2}{r_1} \right) = B \left(\frac{1}{k_\beta} - \frac{1}{k_\alpha} \right) \left(\frac{z_2^2}{r_2} - \frac{z_1^2}{r_1} \right)$$

其中 $\delta E(\alpha, \beta)$ 为从溶液 α 移动到溶液 β 时氧化/还原过程 (其从状态 1 到状态 2 携带分子或离子) 中的电势变化; e 为电子电荷, N_{av} 为 Avagadro 常数, ϵ_0 为自由空间的介电常数, K_γ 是溶剂 γ 的介电常数, Z_i 是在状态 i 氧化/还原态的)核素的电荷 (多个电子电荷的和), r_i 是在状态 i 的有效波恩半径, B 为数值 $7.20\text{eV}\cdot\text{\AA}$ 或等同于 $695 (\text{kJ/mol}) \cdot \text{\AA}$ 。如同在此所作的, 假定离子有效半径在初始和最后状态相等: $r_1=r_2$ 有时是有用的。通过等式满足电势数值来得出单个有效波恩半径 ($r_1=r_2=2.5 \text{ \AA}$), 其中该电势数值通过 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 在上述实施例 2-6 的各种载体中试验测得。得到的等式和有效波恩半径用于预知在溶剂介电常数变化中氟代十二硼酸盐阴离子的阈电势变化。图 4 示出 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 电解质的阈电势作为溶剂介电常数的函数。根据图 4 的曲线, 示出一种溶剂或混合溶剂的介电常数对电解质溶液中过充电保护盐的氧化电势产生的影响。从而载体的介电常数可通过改变载体的组成来调整以调整过充电保护盐的氧化电势从而使电池设计优化。此外, 图 4 示出随着 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 中 x 的阈电势变化。

比较例 1: 在 1,2-二-甲氧基-4-溴-苯作为过充电保护添加剂时溶剂电介质的影响

US 5763119 中公开了使用 1,2-二-甲氧基-4-溴-苯作为过充电保护往复氧化

还原化合物。0.1M 4-溴-1,2-二甲氧基-苯添加到 1.0M LiPF_6 的 EC/DEC (3: 7) (介电常数=28) 溶液中和添加到 1.0M LiPF_6 的 PC (介电常数~65) 溶液中。与所述实施例 2-6 之一相似在电化学电池中进行循环伏安实验。扫描速率为 20mV/s。在 EC/DEC 和 PC 溶剂中的氧化阈电势都为 4.18V。溶剂电介质对氧化阈电势没有影响。

实施例 10: 在含有 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的 3: 7 EC: DEC 的锂离子电池中的过充电

在室温制备由正电极、负电极、隔膜和电解质组成的硬币型 (直径 20mm, 厚 3.2mm) 单元电池。正电极由 84wt% $\text{LiCo}_{0.8}\text{Ni}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ (正电极活性材料)、4wt% 碳黑 (导电剂)、4wt% SFG-6 石墨 (导电剂)、8wt% 聚偏氟乙烯 (粘结剂) 在铝箔集流体上组成。负电极由 92wt% MAG-10 石墨 (负电极活性材料)、8wt% 聚偏氟乙烯 (粘结剂) 在铜箔集流体上组成。隔膜为 Celgard™3501、(可从 Celgard 公司购买) 微孔聚丙烯薄膜。

电解质为 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的重量比为 3: 7 的 EC: DEC 溶液。在恒电流 2mA (1C-速率) 下对电池充电至 4.1V 电压, 接着在 2mA (1C-速率) 电流下放电至 3V。然后在恒电流 2mA (1C-速率) 下对电池过充电到高于 4.1V 电压。在约 4.5V 观察到电压平台。该实施例中使用的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 过充电保护盐为 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 的混合物, 其中 x 绝大多数等于 9 仅有少量 x=6、7、8、10、11 和 12。

实施例 11: 在含有 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的 4: 5: 2 EC: DEC: PC 的锂离子电池中的过充电

根据实施例 10 的步骤制备电池和对电池充电, 除了电解质由 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的重量比 4: 5: 2 EC: DEC: PC 溶液组成, EC: DEC: PC 溶液具有介电常数~40。在约 4.6V 观察到电压平台。该实施例中使用的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 过充电保护盐为 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 的混合物, 其中 x 绝大多数等于 9 仅有少量 x=6、7、8、10、11 和 12。

实施例 12: 在 EC: PC 中含 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的锂离子电池的过充电

根据实施例 10 的步骤制备电池和对电池充电, 除了电解质由 0.4M $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的重量比 1: 1 的 EC: PC 溶液组成, EC: PC 具有介电常数~74。在约 4.8V 观察到电压平台。该实施例中使用的 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 过充电保护盐为

$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ 的混合物, 其中 x 绝大多数等于 9 仅有少量 $x=6、7、8、10、11$ 和 12。

表 1 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 在不同载体中的阈电势

表 1

	EC: DEC (3: 7)	EC: DEC: PC (4: 5: 2)	PC: GBL (1: 1)	EC: PC (1: 1)
估算的介电常数	28	40	54	74
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_9\text{H}_3$ 的阈电势	4.35	4.38	4.42	4.54
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 的阈电势	4.51	——	4.66	——

比较例 2: 具有 LiPF_6 的锂二次电池的过充电评价

测定 4V 类锂电池的循环性能, 该锂电池使用 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 阴极相对石墨阳极, 并且具有 0.4 摩尔六氟磷酸锂在重量比 3: 7 碳酸乙烯酯 (EC) 和乙基甲基碳酸混合溶液中的电解质。电池在电流密度 $0.67\text{mA}/\text{cm}^2$ 下在 3V 和 5.5V 之间进行恒电流充电和放电循环。该电池的设计电压约为 4.3V。锂电池通常易于过充电的条件是典型的, 对于普通锂电池容易受到过充电条件影响是代表性的。

图 5 示出通常用于手机中的锂基电池中的锂电解质六氟磷酸锂不提供过充电保护。在 10mA 电流下并且仅循环 6 次后电池容量完全衰减并且电池不能进一步充电和放电。

结果还示出当连续过充电时, 在约 50 至 60 小时后电池完全失效。锂盐、六氟磷酸锂不能可逆的氧化并且持续过充电导致不可逆容量从阴极的破坏中损失。

实施例 13: 包括 3wt% $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 并含有 LiPF_6 的锂二次电池的评价

重复对比例 2 的步骤, 除了添加 3wt% $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ (氟原子平均值为 10-12) 以测定其是否对电池提供过充电保护。测定电池的循环性能, 该锂电池使用 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 阴极相对石墨阳极, 并且具有 $\text{LiPF}_6/\text{EC: EMC}$ (3: 7) 和占盐总重量 3wt% $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 添加剂的电解质。电池在 3V 和 5.5V 之间进行恒电流 (10mA) 充电和在电流密度 $0.67\text{mA}/\text{cm}^2$ 下放电的循环。结果示于图 6 中。

图 6 示出电池在 90 小时中有效地循环而没有失效。然而, 容量的某些损失表明尽管提供了某些过充电保护, 但是在电解质中十二氟代硼酸锂不能充分

地向电池设计提供完全可逆的氧化/还原往复。

实施例 14：包括 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 并含有 LiPF_6 的锂二次电池的盐评价

重复实施例 13 的步骤，除了 $1.2\text{M LiPF}_6/\text{EC}:\text{DEC}$ (1: 1) 溶液与等体积的 $0.4\text{M Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}/\text{EC}:\text{EMC}$ (3: 7) 溶液混合。这里 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 添加剂占盐混合物总重量的 $\sim 50\text{wt}\%$ 。电池在 3V 和 5.5V 之间进行恒电流 (10mA) 充电和电流密度 $0.67\text{mA}/\text{cm}^2$ 下放电的循环。结果示于图 7 中。

图 7 中的结果示出当在 LiPF_6 电解质中使用 $0.2\text{M Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 时，电池不能过充电至定电压 5.5V，并且由于过充电保护盐的氧化反应在 4.6V 附近观察到平坦的平台。对该电池设计，在 LiPF_6 锂二次电池中使用 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 盐提供过充电保护并且在过充电条件下含有充分影响往复氧化还原的量。

实施例 15

重复实施例 13 的步骤，除了电解质包括在 $\text{EC}:\text{DMC}$ 为 3: 7 中的 $0.4\text{M Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 。电池在 3V 和 5.5V 之间进行恒电流 (10mA) 充电和电流密度 $0.67\text{mA}/\text{cm}^2$ 下放电的循环。结果示于图 8 中。

图 8 中的结果示出当使用在 $\text{EC}:\text{DMC}$ 为 3: 7 中的 $0.4\text{M Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 溶液时，电池不能过充电至设定电压 5.5V，并且由于添加剂的氧化反应在 4.6V 附近观察到平坦的平台。结果还示出 $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$ 作为唯一的电解质盐能够充分地使锂电池充电和放电。

实施例 16：各种锂基盐类的伏安测试

根据实施例 3 的步骤测试各种硼酸簇锂盐类以测定它们是否是合适的在电池中提供过充电保护的选择物例如，锂离子电池中。

表 2:

锂电解质的氧化电势

化合物	分子量 wt	氧化电势 $E_{1/2}$ (V) 对 Li; (可逆; 是/否/不检测(nd))
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{Cl}_{12}$	569.5	>5.3 (不检测)
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_{12}$	371.6	4.9; (是)
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ ($x \geq 10$) 平均 x 等于 11	353.6	4.7; (是)
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{Cl}_{12-x}$ ($x \geq 10$) 平均 x 等于 11	388.1	5.1; (是)
$\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x\text{H}_{12-x}$ ($x \geq 10$), 平均 x 等于 11, 并含有 5% $\text{Li}_2\text{B}_{12}\text{F}_x(\text{OH})_{12-x}$ ($x=10, 11$)	~ 353.6	4.2; (是)

$B_{12}F_{10}(OH)_2^{2-}$		
$Li_2B_{12}F_5H_7$	248	4.6; (是)
$Li_2B_{12}F_3H_9$	212	4.5; (否)
$B_{10}Cl_{10}^{2-}$		4.1; (是)

$B_{10}Cl_{10}^{2-}$ 为文献值

表 2 的结果示出一些硼酸簇锂盐很好地适合用作过充电添加剂。除了 $Li_2B_{12}F_3H_9$ 其它的所有盐都显示出可逆的氧化/还原性能。认为该盐中卤素的含量太低。例如盐 $Li_2B_{12}F_5H_7$ 虽然显示出相似的氧化电势但是可逆性更多。

总之，实施例表明通过加入过充电保护盐可以对电池和蓄电池施加过充电保护，该过充电保护盐在 3-5V 类电池的设计电压范围内可以可逆地氧化。

实施例还示出含有充分量的过充电保护盐可以充当连续的往复氧化还原剂，从而提供过充电保护而不会显著地降低容量，或功率电容。较少量的过充电保护盐提供某些过充电保护，但是如果电池中含有不充足浓度，那么不能作为连续地往复氧化还原剂，特别地如果在较高电流密度下操作电池。实施例 2-13 还示出这些盐，不同于其它比较例 1 中示出的往复氧化还原添加剂，可以根据载体的介电常数调整过充电保护的电势。

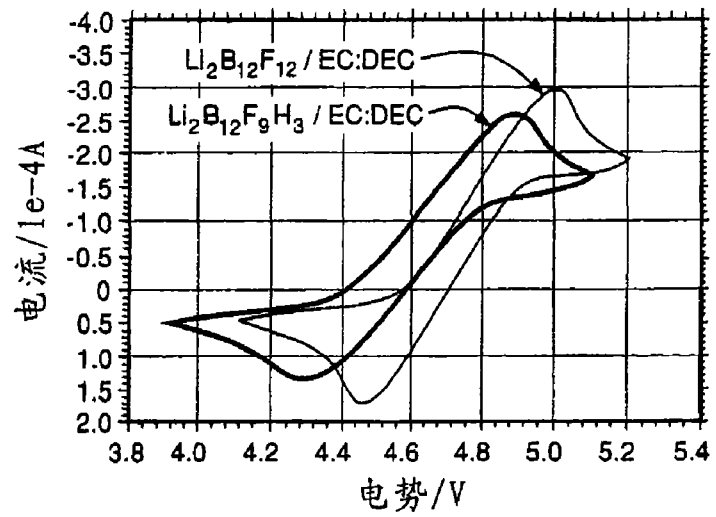


图 1

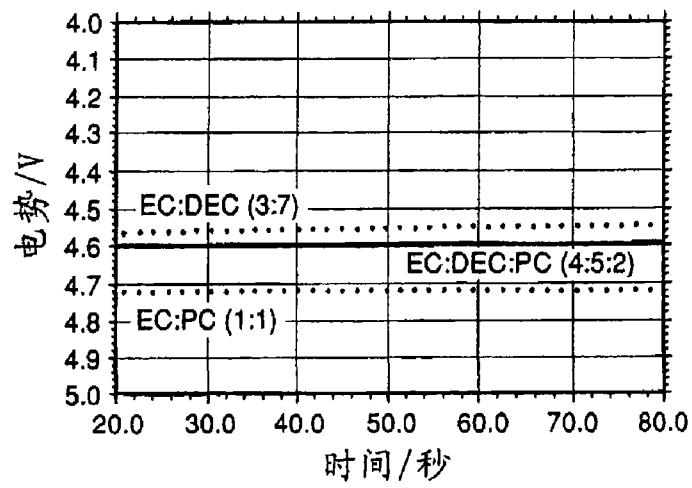


图 2

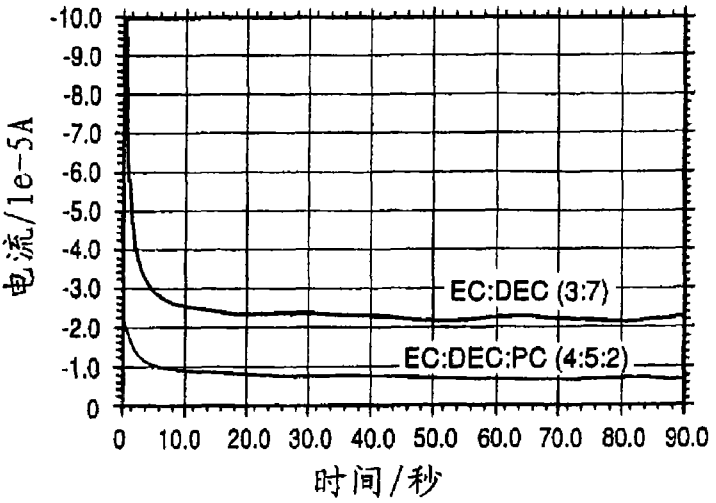


图 3

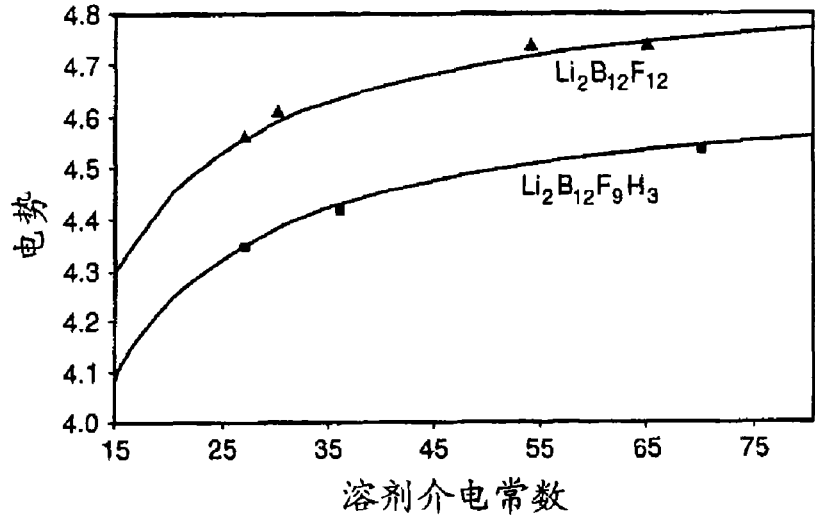


图 4

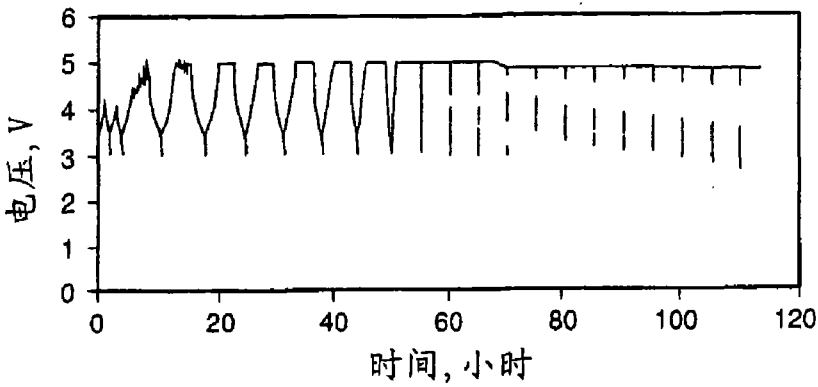


图 5

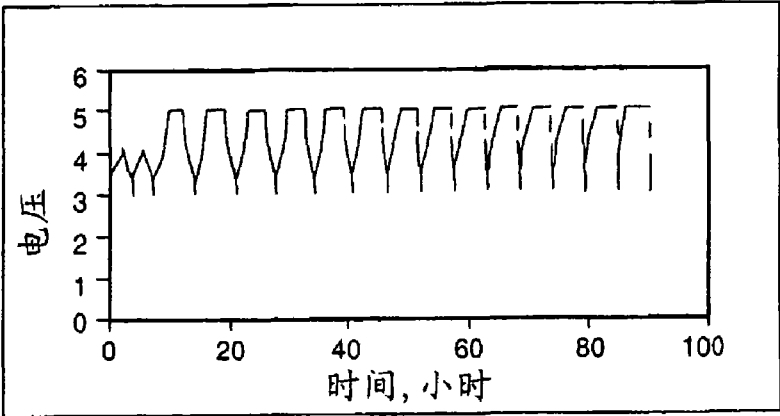


图 6

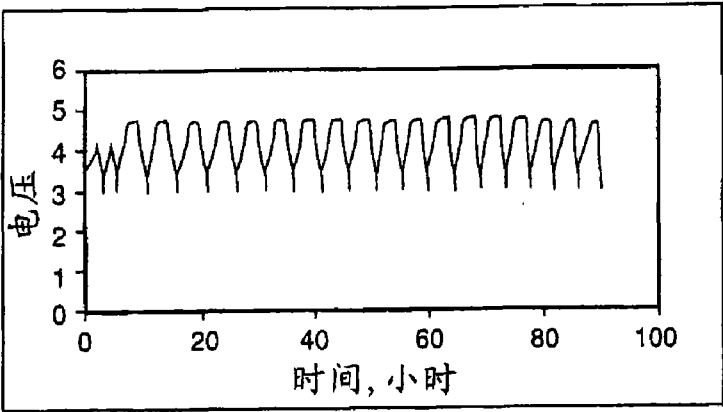


图 7

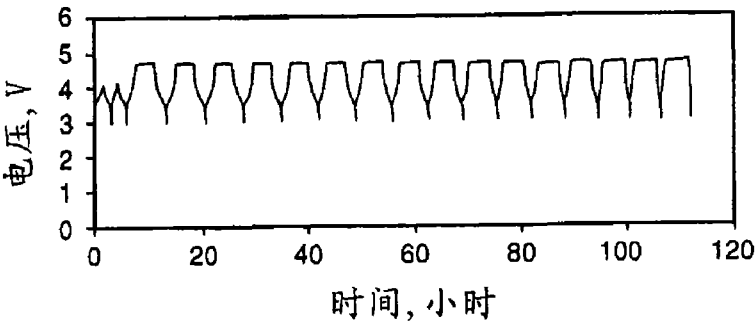


图 8