

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200580017959.5

[51] Int. Cl.

H01M 10/40 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 4/48 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

[45] 授权公告日 2009 年 7 月 22 日

[11] 授权公告号 CN 100517856C

[22] 申请日 2005.3.31

[21] 申请号 200580017959.5

[30] 优先权

[32] 2004.4.1 [33] US [31] 60/558,509

[86] 国际申请 PCT/US2005/010903 2005.3.31

[87] 国际公布 WO2005/099025 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

[56] 参考文献

CN1280130A 2001.1.17

EP1361622A1 2003.11.12

EP1160905A2 2001.12.5

JP7302614A 1995.11.14

审查员 张晓琳

[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 郁春艳 郭国清

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 7 页

[54] 发明名称

用于可再充电锂离子电池中过放电保护的氧化还原对

[57] 摘要

一种串联的可再充电的锂离子电池的电池组，每个电池包括负极；负极集电器；正极；正极集电器；和包括电荷传输介质、锂盐和可循环的氧化还原化学对的电解液。负极具有比正极更大的不可逆第一次循环容量损失，并且在电池被放电到电池反转态时，被驱动到比正极高的电势。化学对的电势高于正极最大正常操作电势，并在过放电过程中防止负极电势达到更高和更具破坏性的正值。集电器的锂合金电势低于负极最小正常操作电势。电池组从化学角度限制或消除了因反复过放电引起的电池损害，可以在没有电子过放电保护电路的情况下运行。

1. 一种包括多个串联的可再充电的锂离子电池的电池组，每个电池包括负极；负极集电器；正极；正极集电器；和包括电荷传输介质、锂盐和可循环的氧化还原化学对的电解液，其中所述负极具有比正极更大的不可逆第一次循环容量损失，所述氧化还原化学对其电化学电势高于正极电势，且包含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，所述负极集电器的锂合金电势低于负极电势。

2. 如权利要求 1 所述的电池组，其中所述多个电池能够被放电到 0 V，并且可再充电多次，而没有不可逆地降低任一电池的再充电容量。

3. 如权利要求 1 所述的电池组，包括至少一个较弱电池，其再充电容量比至少一个其他电池低，和其中当所述多个电池被放电到 0 V 时，所述较弱电池负极电势增大，但不会超过所述化学对的氧化电势。

4. 如权利要求 1 所述的电池组，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，并且在每次循环中放电到 0 V 的电池组电势时，在至少 5 次充电-放电循环后，所述氧化还原化学对仍能对所述电池组提供过放电保护。

5. 如权利要求 1 所述的电池组，其中所述负极集电器其溶解电势高于所述化学对的还原电势。

6. 如权利要求 1 所述的电池组，其中所述负极集电器和正极集电器由相同材料制成。

7. 如权利要求 1 所述的电池组，其中所述氧化还原化学对相对 Li/Li^+ 的电化学电势为 3.7~4.2 V。

8. 如权利要求 1 所述的电池组，其是可更换的电池组形式，而没有电子过放电或电子过充电保护电路。

9. 一种电气装置，其包括 a) 电气负载和 b) 包括多个串联的可再充电的锂离子电池的电池组，每个电池包括负极；负极集电器；正极；正极集电器；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，其中所述负极具有比正极更大的不可逆第一次循环容量损失，所述氧化还原化学对的电势高于正极电势，且包含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，和所述负极集电器的锂合金电势低于负极电势。

用于可再充电锂离子电池中过放电保护的氧化还原对

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60/558,509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放电保护。

背景

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"化学对"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 (Feb 1, 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, 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

尽管过充电保护经常是可再充电锂离子电池和电池组设计中的重要因素,但是过放电也是关心的问题,尤其是对于含有串联电池的电池组而言。如果这种电池组中的所有电池具有相同容量,那么在放电

过程中,它们应当在大约相同时间到达 0 V。然而,有时一个电池比其他电池弱,那么较弱电池在其余电池到达 0 电势之前被驱动到负电势。取决于在正极和负极的不可逆容量损失,较弱电池的放电可能使正极被驱动到比负极更负的反常电势,或负极可被驱动到比正极更正的反常电势。任一种条件都可以称作"反转"。当电池反转时,负极的电势比正极的更正。在严重反转的情况下,较弱电池的负极或其支撑电荷收集器可能永久失效,电解液可能分解,从而限制了电池的后续循环寿命,或电池组可能着火或爆炸。为降低这些危险,可再充电的锂离子电池和电池组(或它们相关的装置或充电器)可以包括控制电子装置以防止过放电。这些控制电子装置可能极昂贵,因而对于诸如手电筒、便携式盒式播放器、收音机等低成本设备是不适合的。然而,这类设备的用户可能倾向于使它们运行直到电池完全放电,此时串联中的较弱电池可能被驱动到反转态。

一些参考文献已经讨论了使用化学部分提供过放电保护。例如,日本公开专利申请 5-258771 认为,可以使用与锂-石墨负极反应形成锂-石墨-层间化合物的钴络合物来对电池进行过放电保护。据说由于钴络合物"比锂金属电势高得多,而比锂-石墨-层间化合物高得少",所以形成层间化合物。这种络合物在由负极特性和其相对于锂金属的电势所限定的电化学范围进行操作。在一般的锂离子电池中,这种范围极小,例如 0.1 V 或更小。

T.J. Richardson 等人在 J. Electrochem. Soc., 143, 3992-96 (1996) 中也讨论了过放电保护。Richardson 等人认为,"具有锂或 Li-碳电极的电池体系中的氧化还原对过放电保护需要移动的添加剂,其在电势低于 Li/Li^+ 或 Li^+/LiC_n 时是还原的,并且对于正极不反应。不可能找到这种添加剂"。

本发明使用在由正极特性限定的电化学范围内操作的氧化还原对添加剂,其可以在串联电池中提供过放电保护。这种电化学范围具有

相对较宽的窗口，从而可以使用已知的和新发现的氧化还原对添加剂。使用的负极具有比正极更大的不可逆第一次循环容量，从而如果电池被驱动到反转，那么负极的电势高于正极的。因此，在过放电中，负极的电势增加。然而，化学对将负极电势限制到略高于正极电势的值，并防止负极达到更高和更具破坏性的电势。还使用负极集电器，其锂合金电势低于负极电势。这防止了在 Li 离子电池的再充电过程中集电器捕获锂。得到的电池组从化学角度限制或消除了因反复过放电引起的电池损害，即使在较弱电池中的负极被驱动到比正极电势更正的值时也如此。

在一个方面中，本发明提供一种包括多个串联可再充电锂离子电池的电池组，每个电池包括负极；负极集电器；正极；正极集电器；和包括电荷传输介质、锂盐和可循环的氧化还原化学对的电解液，其中负极具有比正极更大的不可逆第一次循环容量损失，氧化还原化学对其电势高于正极电势，和负极集电器其锂合金电势低于负极电势。在另一个任选实施方案中，调节电极平衡(通过使用比正极容量更大的负极)，从而化学对可以提供过充电保护。即使在包括有意变差的电池的电池组中在数百次严重的过充电/过放电循环后，所述电池组的示例性实施方案也表现出优异的容量保持性和再充电能力。

在另一个方面中，本发明提供一种电气装置，其包括电气负载(例如，电子电路、马达、照明源或热源)和上述电池组。所述装置的示例性实施方案可以没有电子过放电(并且任选地没有电子过充电)保护电路。

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以在审查中修改的所附权利要求限定。

附图简述

图 1 是表明在过充电和过放电过程中电压对容量的曲线图。

图 2 是表明实施例 1 电池组(上平面)和其 3 个电池(其余平面)在 2~5 次测试循环中电池组和电池电势(即, 电池组和电池端子电压)对阴极比容量的四个平面曲线图。

图 3 是表明实施例 1 电池组和其 3 个电池在 220 次循环后的电势对阴极比容量的四个平面曲线图。

图 4 是表明比较例 1 电池组和其 3 个电池在 2~5 次循环过程中电势对阴极比容量的四个平面曲线图。

图 5 是表明比较例 1 电池组和其 3 个电池在 6~11 次循环过程中电势对阴极比容量的四个平面曲线图。

图 6 是表明比较例 1 电池组和其 3 个电池在 100 次循环后电势对阴极比容量的四个平面曲线图。

图 7 是两个平面曲线图,其比较了比较例 1 电池组(上平面)和实施例 1 电池组(下平面)作为充电-放电循环次数函数的放电容量。

图 8 是表明实施例 2 电池组(上平面)和其 3 个电池(其余平面)在 70~74 次测试循环过程中电池组和电池电势对阴极比容量的四个平面曲线图。

图 9 是表明实施例 3 电池组和其较弱(中间平面)和较强(下平面)电池在 1~2 次测试循环过程中电池组和电池电势对阴极比容量的三个平面曲线图。

图 10 是表明实施例 3 电池组和其较弱和较强电池在 100~101 次循环过程中电势对阴极比容量的三个平面曲线图。

图 11 是表明实施例 3 电池的充电和放电容量对循环次数的曲线图。

图 12 是电化学电池的分解立体示意图。

图 13 是电池组的截面视图。

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，在所有电池操作条件下，该术语也用于指同一物理电极。

术语"正极"指一对可再充电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，在所有电池操作条件下，该术语也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，并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"不可逆第一次循环容量损失"指可再充电锂离子电池中电极初始容量的一部分在电池的第一次充电-放电循环中不可逆地损失。

集电器中所用的术语"锂合金电势"指在低于此电势下集电器可以与锂发生明显反应而在集电器上形成含锂合金时的电势。

集电器中所用的术语"溶解电势"指在高于此电势下集电器可以明显溶解在电解液中或与其反应时的电势。

化学对的操作示意性地表明在图 1 中，纵轴是 LiFePO_4 正极和负

极(未指定)的电势(相对于 Li 金属), 横轴是容量。曲线 P_C 示出在充电过程中的正极电势, 和曲线 P_D 示出在放电过程中的正极电势。曲线 N_C 示出在充电过程中的负极电势, 曲线 N_D 示出在放电过程中的负极电势。在放电过程中的电池端子电压是曲线 P_D 和 N_D 间的垂直差, 或 $V_{\text{正极}} - V_{\text{负极}}$ 。括号 CL 所示的容量差代表负极不可逆第一次循环容量损失, 其通常由于在电池第一次充电过程中在负极粒子表面上形成的钝化或固态电解液相间层中锂原子的消耗而增大。一些电池中正极也表现出不可逆第一次循环容量损失, 但 LiFePO_4 电极通常没有表现出明显量的这种容量损失。当存在一种损失时, 选择电极, 使得负极具有比正极更大的不可逆第一次循环容量损失。

任选使用比正极容量更大的负极, 从而得到具有过充电保护和过放电保护的电池。所示的方框 NA 代表在电池操作中电池达不到的区域。在达到该区域之前所有的锂都被从正极除去。

在初始充当和随后的再充电过程中, 两个电极都遵循它们的 V 相对于容量的曲线, 同时移到图 1 右侧。当正极到达点 A 时, 不再能从正极提取出锂, 它的电势急剧上升。虚线 OC_1 代表没有化学对时的正极电势。实线 OC_2 代表有化学对时的正极电势。化学对氧化, 氧化的化学对分子迁移到负极(在那里还原), 传输相应于所用充电电流的电荷量, 防止电池过充电。

在放电过程中, 两个电极都遵循它们的 V 相对于容量的曲线, 同时移到图 1 左侧。负极在点 B 耗光锂, 相应于它的不可逆第一次循环容量损失。因为正极还没有达到它自己的不可逆第一次循环容量损失, 负极电势急剧上升。如果对电池隔离操作, 并通过负载放电, 那么电池端子电压将在点 C 到达 0 V, 放电终止。然而, 如果电池是串联电池组的一部分, 并且串联组中其他电池具有剩余容量, 那么其他电池将通过所述电池驱动放电电流, 迫使负极电势比正极高。虚线 OD_1 代表没有化学对时的负极电势。如果负极达到相对 Li/Li^+ 约 5 V 的电势, 那

么电解液分解变得不可控，负极会发生不可逆地损坏，或电池可能着火或爆炸。实线 OD_2 代表有化学对时的负极电势。化学对在负极表面氧化，其电势比正极高，等于化学对电势。氧化的化学对分子迁移到正极，其电势比负极低。氧化的化学对分子在正极表面还原，传输相应于驱动放电电流的电荷量，防止电池进一步过放电。当有化学对时，负极电势可能不会高于化学对电势(点 D 所示)。在延伸放电过程中，化学对防止负极电势达到电解液分解可能发生的水平。

各种负极可以用于本发明的锂离子电池组中。代表性负极包括 $Li_{4/3}Ti_{5/3}O_4$ ；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 $3.45\text{\AA} > d_{002} > 3.354\text{\AA}$ 并以粉末、薄片、纤维或球(例如，介孔碳微球)等形式存在的那些；本领域技术人员熟悉的其他材料；和其组合。

各种集电器可用于本发明的锂离子电池组中。通常负极和正极承载在集电器上，其中集电器用作载体。集电器也可以是相邻的材料，例如，锂离子钮扣电池的外壳。各种排列都可起作用，只要负极和正极适于与其相关的集电器电接触。

一些指导可以有助于选择负极集电器。为防止在再充电过程中捕获锂，负极集电器的锂合金电势低于负极的电势。因此，负极集电器的选择部分地受负极选择的指导。为阻碍或防止在过放电过程中集电器溶解，有帮助的是使用溶解电势高于化学对还原电势的负极集电器。因此，负极集电器的选择也部分地受到化学对选择的指导。

代表性负极集电器包括铝, 铜, 不锈钢(例如, 300 系列和 400 系列不锈钢), 钛, 钽, 铌, INCONEL™ 镍铬合金(购自 International Nickel Co.), 其组合和本领域技术人员熟悉的其他材料。铝的锂合金电势相对 Li 约 0.3 V。大多数其他所列材料被认为锂合金电势低于 0 V。铜被认为溶解电势低于约 4.0 V。大多数其他所列材料被认为溶解电势高于 4.0 V。集电器可以是单块, 其可以具有组成不同于下层集电器材料组成的表面或暴露层。铝看起来可以提供特别好的性能。

当负极具有比正极更大的不可逆第一次循环容量损失时, 在过放电过程中正极通常保持在较高电势。它的集电器将被保持在几乎相同的较高电势, 并且在再充电过程中不易捕获锂或不易在过放电过程中溶解。因而对于选择正极集电器有较少限制。代表性正极集电器包括铝, 不锈钢(例如, 300 系列和 400 系列不锈钢), 钛, 钽, 铌, INCONEL 合金, 其组合和本领域技术人员熟悉的其他材料。

各种正极可用于本发明的锂离子电池中。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。

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。

可以任选负极和正极容量, 以提供过量负极容量。这样能使化学对提供过充电保护。推荐约 10~约 20%过量的负极容量。需要时可以使用更少或更多的过量负极容量。

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)，其组合和本领域技术人员熟悉的其他材料。

各种锂盐可用于本发明的锂离子电池中。示例性锂盐是稳定的，并且溶于选择的电荷传输介质中，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， $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ ， $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ ， LiAsF_6 ， $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ，其组合和本领域技术人员熟悉的其他材料。

各种氧化还原化学对可用于本发明的锂离子电池中。化学对的电化学电势高于(例如，略高于)正极的电势。因此化学对的选择部分地受到正极选择的指导。作为常用数值指导，化学对例如具有高于正极电势约 0.3~约 0.6 V 的氧化还原电势，例如，相对 Li/Li^+ 约 3.7~约 4.7 V，相对 Li/Li^+ 约 3.7~约 4.4 V，相对 Li/Li^+ 约 3.7~约 4.2 V，或相对 Li/Li^+ 约 3.7~约 4.0 V。例如， LiFePO_4 正极的再充电平顶值相对 Li/Li^+ 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 电极的再充电平顶值相对 Li/Li^+ 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。

可以使用各种已知的和新发现的化学对。一种示例性化学对亚类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。

叔碳有机基团可以是式- 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。此亚类中的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。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。此亚类中的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。此亚类中的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，如化学对电荷传输能力，氧化电势或稳定性。此亚类中的化学对也可以是盐的形式。这种亚类进一步公开在同一天提交的共同未决的申请(代理机构卷号 59512US004)中，标题为" REDOX SHUTTLE FOR RECHARGEABLE LITHIUM-ION CELL"，其公开内容在这里引入作为参考。

另外的取代基可存在于化学对芳香环上或烷氧基或烷基中，只要这些另外的取代基不会不适当地干扰化学对电荷传输能力，氧化电势或稳定性。一些示例性化学对实施方案不包括容易聚合的环取代基(例如，烯丙基)或卤原子。化学对也可以是盐的形式。

可使用的其他化学对亚类包括例如美国专利 5,526,599 (Alamgir 等人)中所述的金属茂；例如美国专利 6,045,952 (Kerr 等人)和 5,763,119 (Adachi)中所述的茴香醚和二茴香醚；例如美国专利 5,763,119 (Adachi)，5,709,968 (Shimizu)，PCT 公开申请 WO 01/29920 A1 (Richardson 等人'920)和日本专利申请公开 2004/234948 (Iwao)中所述的

卤化芳香物；例如美国专利 6,503,662 (Hamamoto 等人'662)和美国专利申请公开 2004/0121239 (Abe 等人)中所述的叔烷基取代的苯；例如 PCT 公开申请 WO 01/29920 A1 (Richardson 等人'920)中所述的二甲氧基苯，卤化甲氧基苯，取代的苯并二噁唑或亚甲二氧基苯，烷基聚醚和取代的嘧啶；例如美国专利 6,387,571 (Lain 等人)中所述的高度取代的芳香物；例如日本专利申请公开 2004/063112 (Kenji 等人)中所述的取代的联苯；例如日本专利申请公开 2000/058117 (Masatoshi 等人)中所述的芳香醚和三联苯衍生物；例如日本专利申请公开 2002/260730 (Takao 等人)中所述的氨基甲酸基取代的芳香物；例如美国专利 6,004,698 (Richardson 等人'698)和日本专利申请公开 06/338347 (Momoe 等人)中所述的含氮芳香物；例如美国专利 5,858,573 (Abraham 等人)和日本专利申请公开 2004/349132 (Masahiro 等人)和 07/302614 (Ryuichi 等人)中所述的噻蒎；和例如美国专利 5,882,812 (Visco 等人)中所述的硫基化合物。

可以使用的其他化学对亚类包括在第四段中所列参考文献中所述的其他氧化还原化学对分子，和本领域技术人员已知的或在下文中将已知的作为可再充电的锂离子电池中的氧化还原化学对的分子。

可以使用的化学对包括茴香醚，取代的茴香醚(或甲氧基苯)，如 2-甲基茴香醚，2-乙基茴香醚，2-叔丁基-茴香醚，3-叔丁基-茴香醚，4-叔丁基-茴香醚，2-溴茴香醚，4-溴茴香醚，2,4,6-三溴茴香醚，3,5-二氯茴香醚，2,4,6-三氯茴香醚，4-溴-2-氟茴香醚，1-环丙基-2-甲氧基苯，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-(苄氧基)-4-溴-2-甲氧基苯，1,3,5-三叔丁基-2-甲氧基苯，1-[(2-乙基己基)氧]-4-甲氧基苯，1-十六烷基氧-4-甲氧基苯，1-(((乙氧基羰基)氧)亚氨基)甲基)-4-甲氧基苯和 2-叔戊基-茴香醚；烷氧基取代的邻苯二甲酸酯如 4-甲氧基邻苯二甲酸酯；烷氧基取代的儿茶酚，如 3-甲氧基儿茶酚；取代的二烷氧基苯，如 2-甲基-1,4-二甲氧基苯，2,3-二甲基-1,4-二甲氧基苯，2,5-

二甲基-1,4-二甲氧基苯, 2,6-二甲基-1,4-二甲氧基苯, 2,3,6-三甲基-1,2-二甲氧基苯, 2,3,5,6-四甲基-1,4-二甲氧基苯, 4-甲基-1,2-二甲氧基苯, 2,3,5,6-四甲基-1,4-二甲氧基苯, 2-乙基-1,4-二甲氧基苯, 2,3-二乙基-1,4-二甲氧基苯, 2,5-二乙基-1,4-二甲氧基苯, 2,6-二乙基-1,4-二甲氧基苯, 2,3,6-三乙基-1,2-二甲氧基苯, 2,3,5,6-四乙基-1,4-二甲氧基苯, 4-乙基-1,2-二甲氧基苯, 2,5-二异丙基-1,4-二甲氧基苯, 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-1,4-二甲氧基苯, 2,5-二-叔丁基-1,4-二乙氧基苯, 2,5-二环己基-1,4-二甲氧基苯, 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; 取代的烷氧基萘, 如 4,8-二-叔丁基-1,5-二甲氧基萘; 多环化合物, 如 1-(3-(2,4-环戊二烯-1-亚基)-1-丁烯基)-4-甲氧基苯, 9,10-二甲氧基-1,4: 5,8-二甲烷-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢蒎和 9,10-二甲氧基-1,4: 5,8-二乙烷-1,2,3,4,5,6,7,8-八氢蒎; 和盐, 如 3-氨基-正十二烷基-4-甲氧基苯-磺酰胺和 3-甲氧基苄溴。

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, 没有同时被氧化形成其自由基正离子)可以起作用, 并提供防止过充电或过放电的其他安全区域(尽管更高电势)。

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, 其组合和本领域技术人员熟悉的其他材料。电解液可以包括本领域技术人员熟悉的其他添加剂。

通常所公开的电池组中的每个电池含有相同组分。然而，这不是必需的。因此，可以例如在不同电池中使用不同负极，在不同电池中使用不同负极或正极集电器等来制造所公开的电池组。

所公开的电池组可用于各种装置中，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。所公开的电池组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。关于所公开的电池组的结构和用途的详细情况对于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 和比较例 1

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)制造负极。将 100 份 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ，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 直径的氧化锆球的人造球形介质(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 下风干过夜。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)作为活性材料，按相同方式制造正极。

通过混合锂盐二草酸硼酸锂("LiBOB", 购自 Chemetall Group of Dynamit Nobel AG, Troisdorf, Germany)和电荷传输介质碳酸亚丙酯("PC", 从 E-ONE/Moli Energy 得到)和碳酸二甲酯("DMC", 从 E-ONE/Moli Energy 得到), 其量足以提供 LiBOB 在 1: 2 PC: DMC 混合物中的 0.8 M 溶液, 从而制备电解液。将足以提供 0.08 M 溶液的量的氧化还原化学对 2,5-二-叔丁基-1,4-二甲氧基苯(CAS No. 7323-63-9, 购自 Aldrich Chemical Co., Catalog No. S661066)加到组装实施例 1 电池组所用的电解液中。在组装比较例 1 电池组所用的电解液中没有加入化学对。

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 12 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, 从涂覆在铝箔集电器 18 上的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 形成负极 14。如上所述, 从涂覆在铝箔集电器 16 上的 LiFePO_4 形成正极 12。从 25 微米厚度的 CELGARD™ 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。通过串联放置多个锂离子电池, 可以组装电池组。图 13 是从两个串联 2325 钮扣电池制造的电池 13 的剖视图, 其部件按图 12 标号。

使用其电解液含有化学对的三个 2325 钮扣电池组装实施例 1 的电池组。如图 1 所示, 所有电池的负极容量都比正极容量大。将两个电池构建成略失衡的结构, 即负极容量略超过正极容量。将一个电池有意组装成极失衡的结构, 即正极容量仅为正常电池正极容量的约 2/3。后一电池称作"较弱电池"。按相同方式组装比较例 1 电池组, 具有相似的较弱电池, 但在所有电池中均使用不含化学对的电解液。

$\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 负极和两个较强电池的 LiFePO_4 正极比容量都为 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 代表含有这些电极的电池的"1C"速率。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/4" (4 小时充电和 4 小时放电)的速率,在 30°C 下使组装的电池组循环,其中充电到电池电势约 7 V,放电到 0 V。各电池的预期充电截止电势相对 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 为约 2.34 V。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 2.34 V 相应于相对 Li/Li^+ 的电势约 3.9 V。

图 2 是表明实施例 1 电池组(上平面)和其 3 个电池(其余平面)在 2~5 个次测试循环中电池组和电池电势(即,电池组和电池端子电压)对阴极比容量的四个平面曲线图。下数第二个平面表明较弱弱电池的行为。较弱弱电池在测试过程中经过历了过充电和过放电,其余电池在测试过程中经过历了充电和放电。除非另有所指,将测试循环称作"过充电/过放电"循环,应该理解,所述过充电和过放电主要涉及到较弱弱电池。在所示循环中各次循环间具有较小的水平迁移。这被认为主要是由所用仪器和测量软件造成的人为因素,而不是实际电池性能中的材料造成的迁移。较弱差电池的容量比其他两个电池更低,如由在过充电/过放电循环过程中较弱弱电池电压变形点间的相对较短的水平距离 C_w 所示。在每次循环中化学对用于保持较弱弱电池的正极和负极电势。这由每次循环结束时延伸的平坦电压平顶值 P_C 和 P_D 所示。由于在较弱弱电池完全放电后两个较强电池的继续放电,迫使较弱弱电池的负极被迫反转(其电势比正极高)。这由负极电池电势的平顶值 P_D 所示。在图 2 的电池组电势图(上平面)中也可观察到较弱电池负极反转的出现,接近额外容量区域 C_E 。通过使用化学对,在放电过程中安全地得到额外容量区 C_E 。

图 3 表明 220 次循环后实施例 1 电池组和电池的电势。图 3 中横轴(和在后续相似的一些图中)以与图 2 不同的比例绘制。化学对继续允许较弱电池反转和完全电池放电。上平面图表明实施例 1 电池组尽管在严格的测试条件下也基本上保持其容量。

图 4 表明在 2~5 次循环中比较例 1 电池组和电池的电势。下数第二个平面表明较弱电池的行为。图 4 中纵轴(和在后续相似的一些图中)以与图 2 和图 3 不同的比例绘制。较弱电池没有表现出图 2 所示的化学对引起的平坦电压平顶值 P_C 和 P_D 。在过充电过程中, 比较例 1 较弱电池被驱动到比实施例 1 较弱电池更高的电势, 在过放电过程中, 比较例 1 较弱电池被驱动到比实施例 1 较弱电池更低的电势。在过放电时观察到的电池电势达到约 -1.2 V, 表明负极电势比正极电势高约 1.2 V。因为 LiFePO_4 的电势为约 3.5 V, 因此在过放电时, 负极电势达到相对 Li/Li^+ 约 4.7 V。这种明显高的电势使电解液在 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 中氧化, 从而电解液分解。

图 5 表明在 6~11 次循环中比较例 1 电池组和电池的电势。在过充电过程中较弱电池继续被驱动到高电势, 而在过放电中被驱动到低电势。在过充电时, 较弱电池电势达到约 3.0 V, 或相对 Li/Li^+ 约 4.5 V。这种明显高的电势使电解液在 LiFePO_4 中氧化, 从而电解液分解。在过放电过程中, 较弱电池继续被驱动到足够低的电势, 使电解液在 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 中氧化, 从而电解液分解。

图 6 表明在 100 次循环后比较例 1 电池组和电池的电势。电池已经失衡, 其中前述在下平面中所示的较强电池现已被驱动到基本上反转。电池电势降低到低于 -3 V, 表明负极电势比正极电势高 3.0 V 以上或相对 Li/Li^+ 6.5 V 以上。此时, 电解液急剧分解。

图 7 是两个平面曲线图, 比较了在 3.0 V~0 V 间测试循环之后比较例 1 电池组(上平面)和实施例 1 电池组(下平面)的放电容量。比较例 1 电池组在约 100 次循环后基本上失去其全部容量, 而实施例 1 电池组在 220 次循环后仍可使用。

实施例 2

使用实施例 1 的一般方法, 用两个较强电池和一个较弱电池组装

三个电池的电池组，但是在电解液中使用锂盐 LiPF_6 (由 Stella Chemifa Corp., Japan 制造，从 E-ONE/Moli Energy 得到)而不是 LiBOB 。图 8 是表明实施例 2 电池组(上平面)和其 3 个电池(其余平面)在 70~74 次循环后电池组和电池电势对阴极比容量的四个平面曲线图。下数第二个平面表明较弱电池的行为。化学对提供过充电和过放电保护，并允许较弱电池的负极被驱动到反转，同时防止负极到达破坏性的高电势。

上数第二个平面在图形左侧包括高和低电压峰值。这些是因为仅测量两个电池的电势和电池组作为整体的电势，并使用这些值计算第三个电池的电势所造成的测量人为因素。在形成整套测量值所需的时间内，电池和电池组电势快速变化。这产生影响计算第三个电池电势的时间误差。实际电池电势被认为比所示的更稳定。

实施例 3

使用实施例 1 的一般方法，从两个已经历过过充电/过放电循环的使用过的电池组装两个电池的电池组。每个电池使用在铜集电器上的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 负极和在铝集电器上的 LiFePO_4 正极。第一个电池已经在 2.4~0 V 间以 "C/2" (2 小时充电和 2 小时放电)速率循环了 57 次，其中在每个充电循环中 100%过充电(即，过充电电荷流等效于 100%的电池容量)，然后以 "C/5" (5 小时充电和 5 小时放电)速率再循环 10 次。第二个电池已经在 2.4~0 V 间以 C/4 速率循环了 10 次，其中在每个充电循环中 100%过充电。部分地由于它们不同的循环历史，这些电池具有了不同的容量，第二个电池表现出更差的行为。电池被组装成两个电池的电池组，并在 4.6~0 V 间循环。图 9 是表明实施例 3 电池组和其较弱(中间平面)和较强(下平面)电池在 1~2 次循环过程中电池组和电池电势对阴极比容量的三个平面曲线图。图 10 是表明实施例 3 电池组和其较弱和较强电池在 100~101 次循环过程中电势对阴极比容量的三个平面曲线图。如中间平面图所示，化学对提供过充电和过放电保护，并允许较弱电池的负极被驱动到反转，同时防止负极到达破坏性的高电势。图 11 是表明实施例 3 电池组的充电和放电容量对循环次数的曲线图。

曲线 $C_{4.6}$ 表明在充电到 4.6 V 后电池组的充电容量。曲线 D_0 表明在放电到 0 V 后电池组的放电容量。曲线 $D_{1.5}$ 表明在放电到 1.5 V 后电池组的放电容量。如图 11 所示, 在超过 100 次循环后, 电池能够继续很好地发挥作用, 尽管是由以前已被滥用循环的电池构建。

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的范围内。

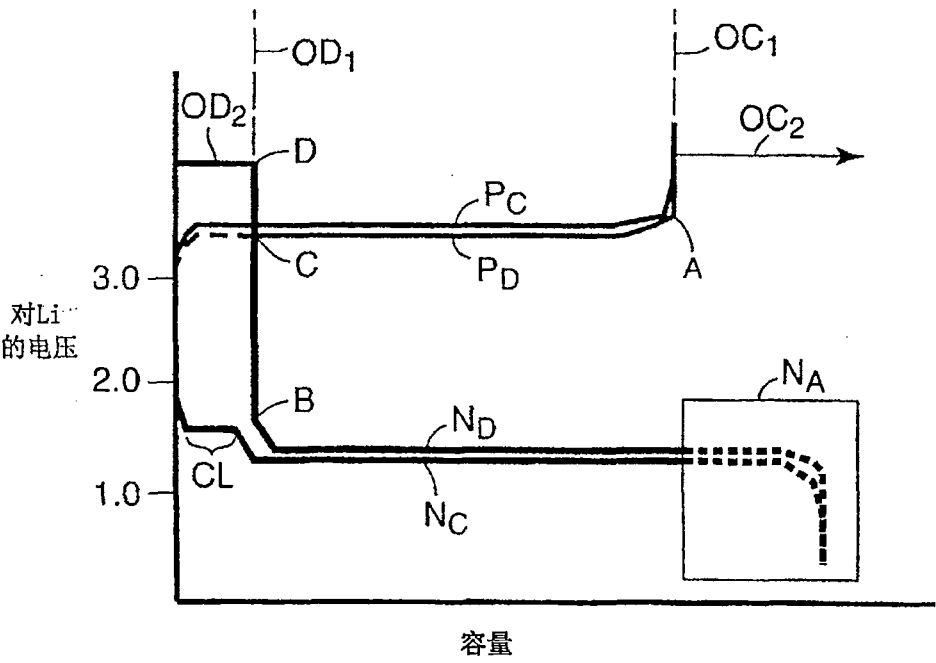


图1

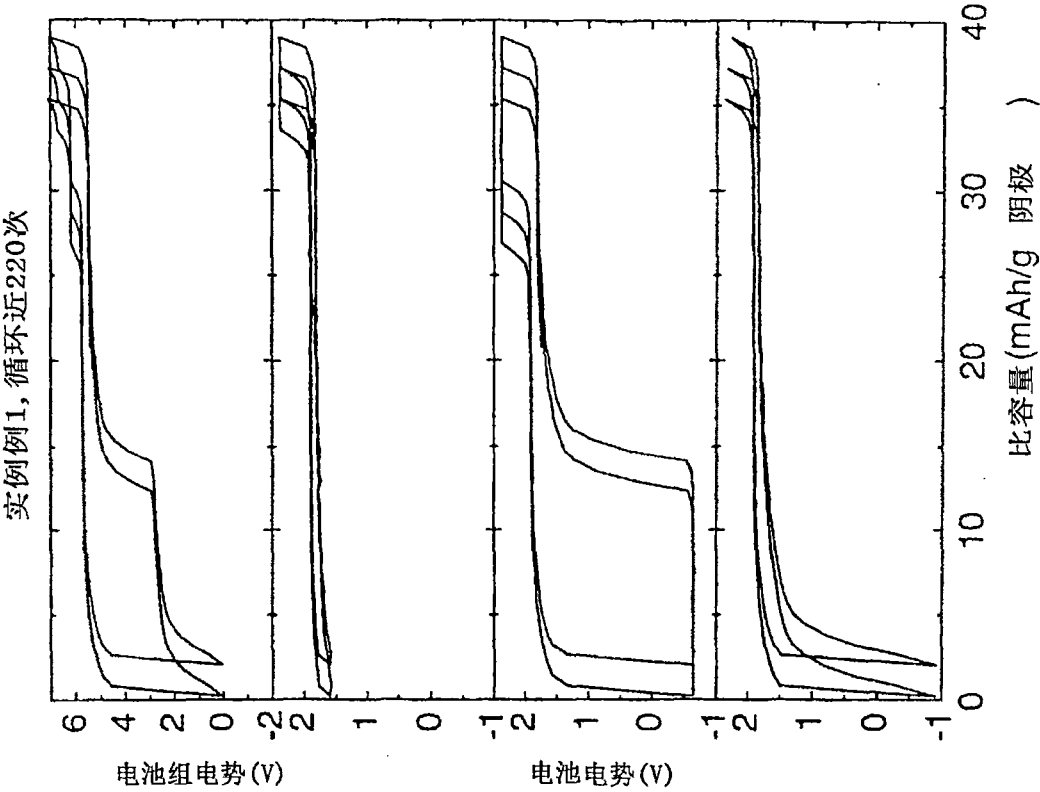


图3

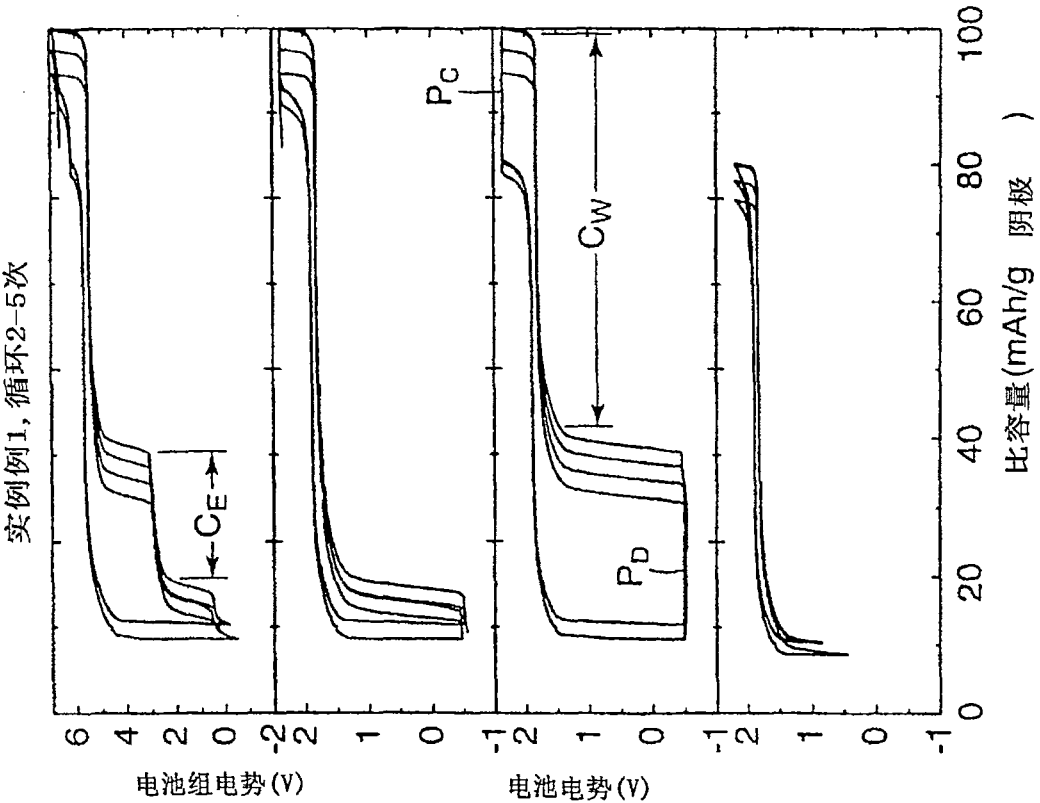


图2

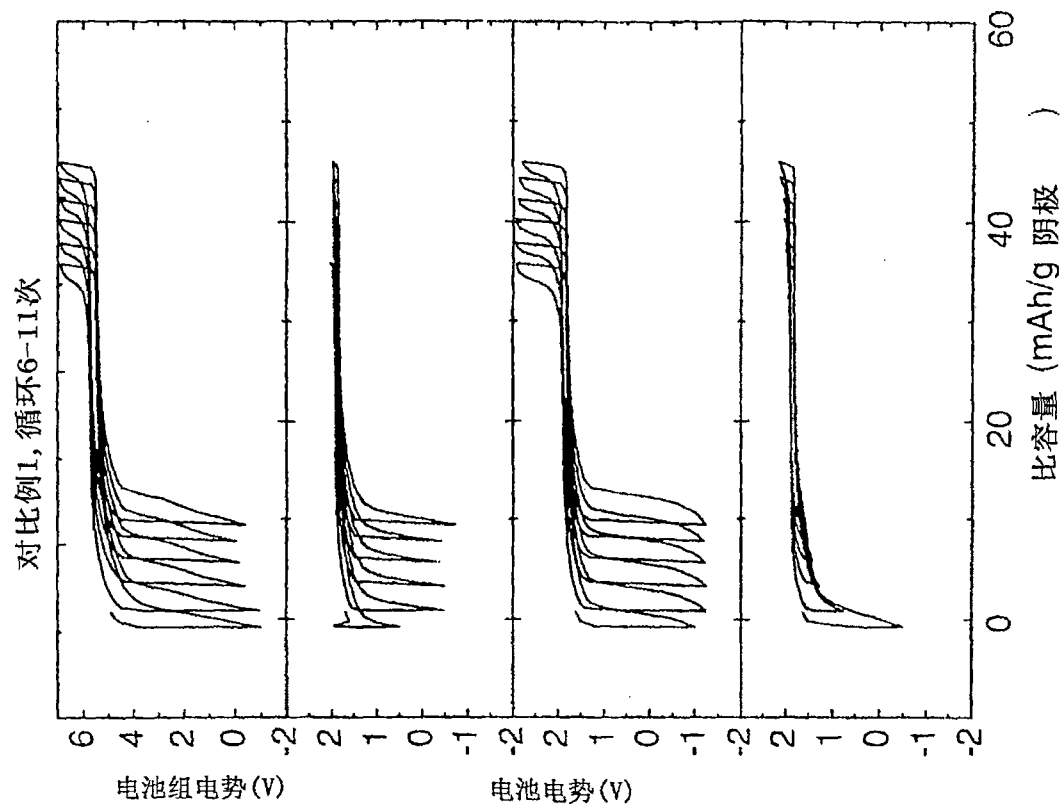


图5

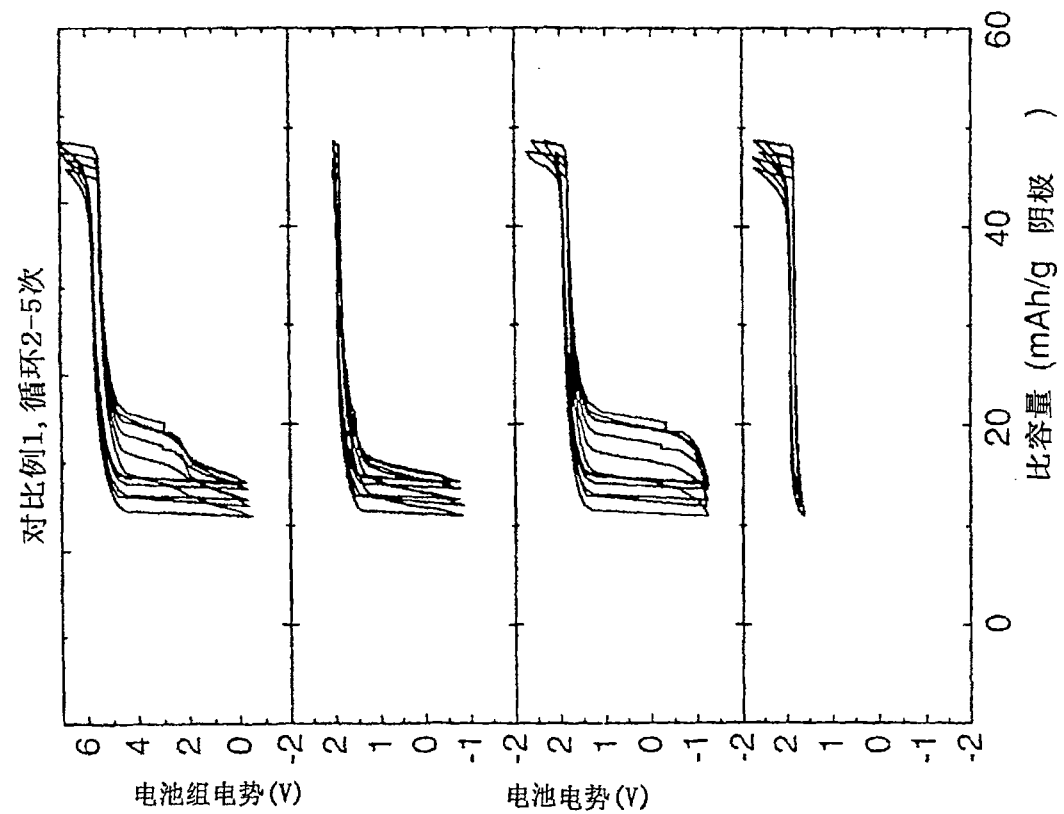


图4

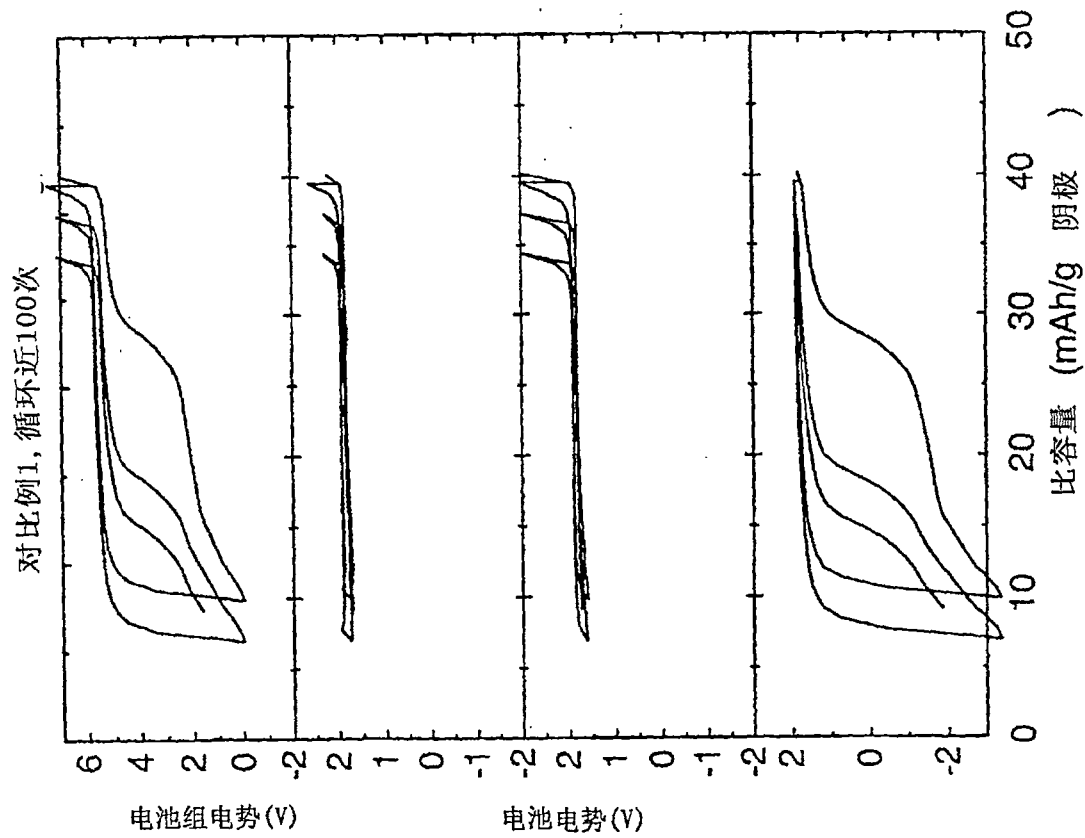


图6

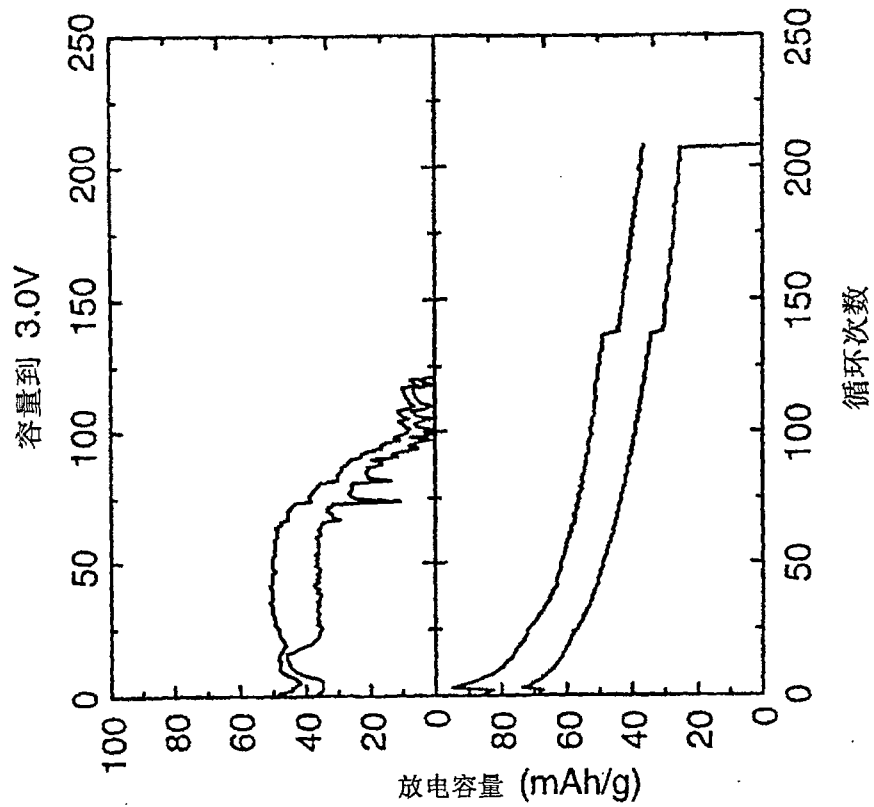


图7

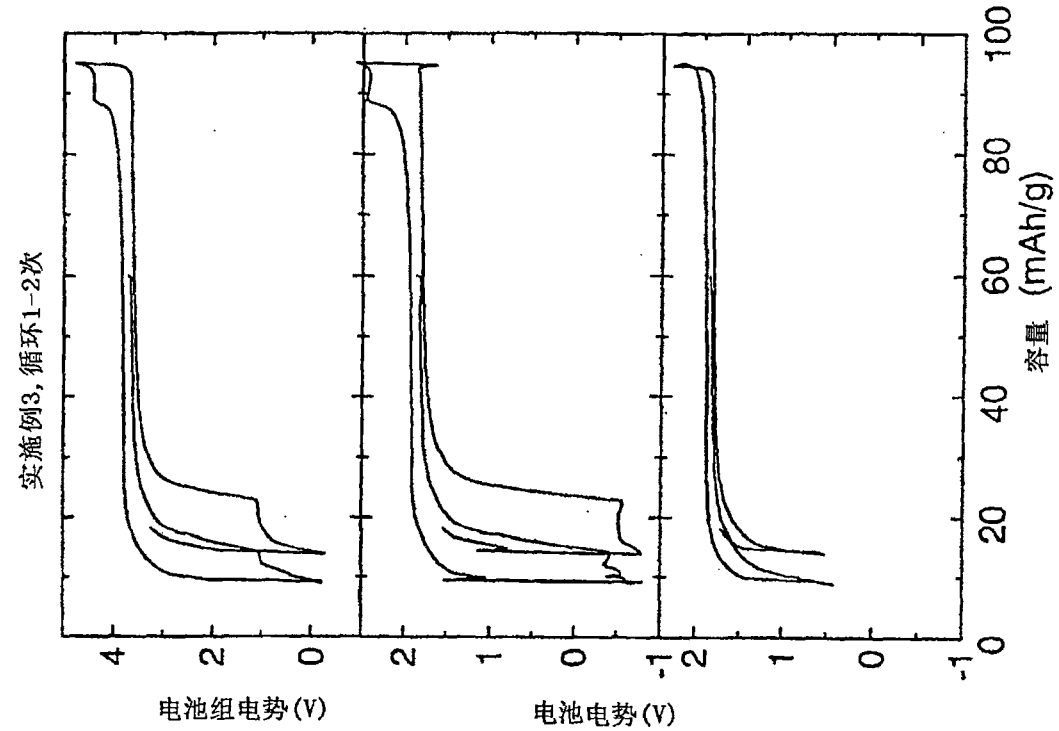


图8

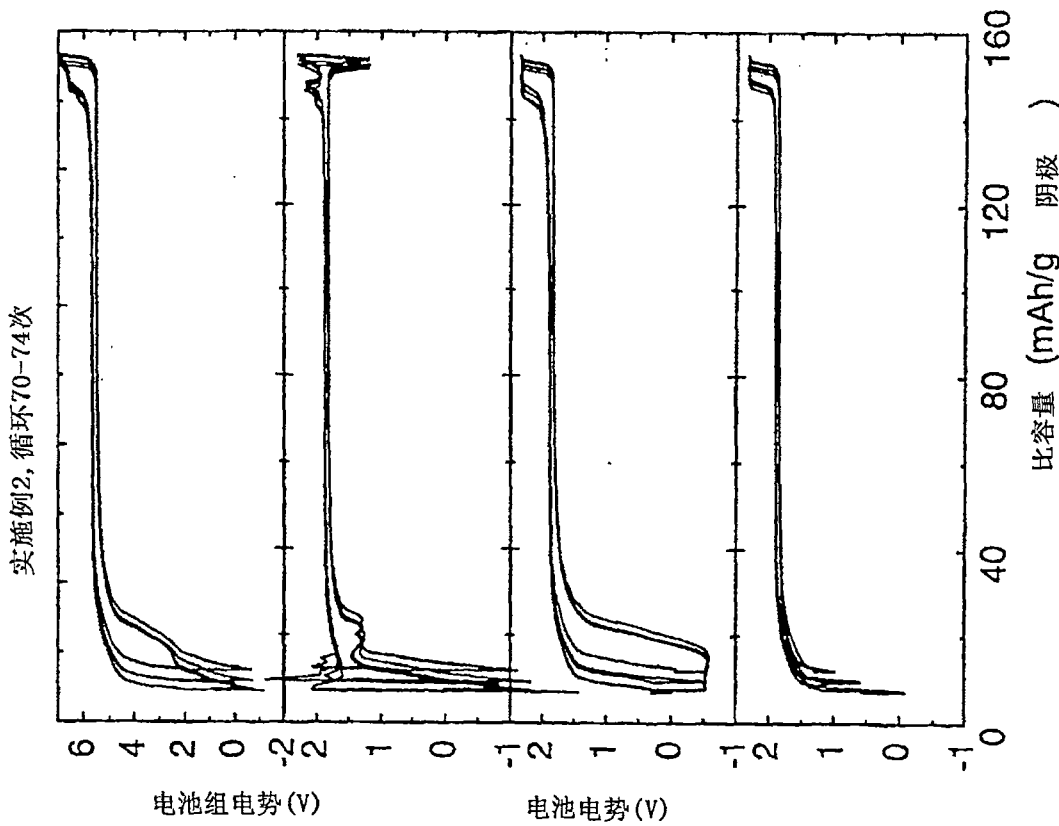
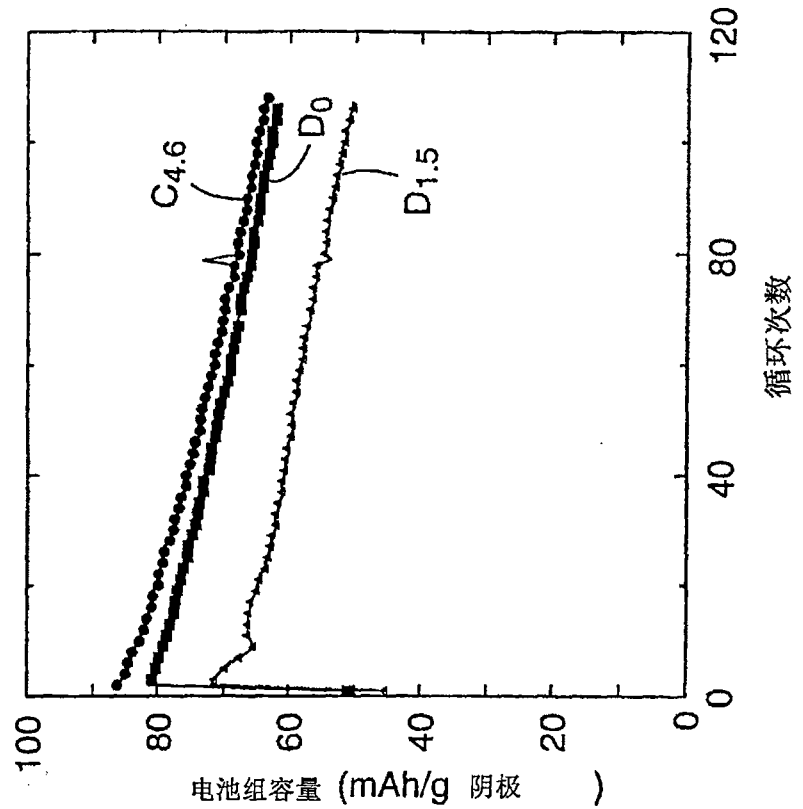
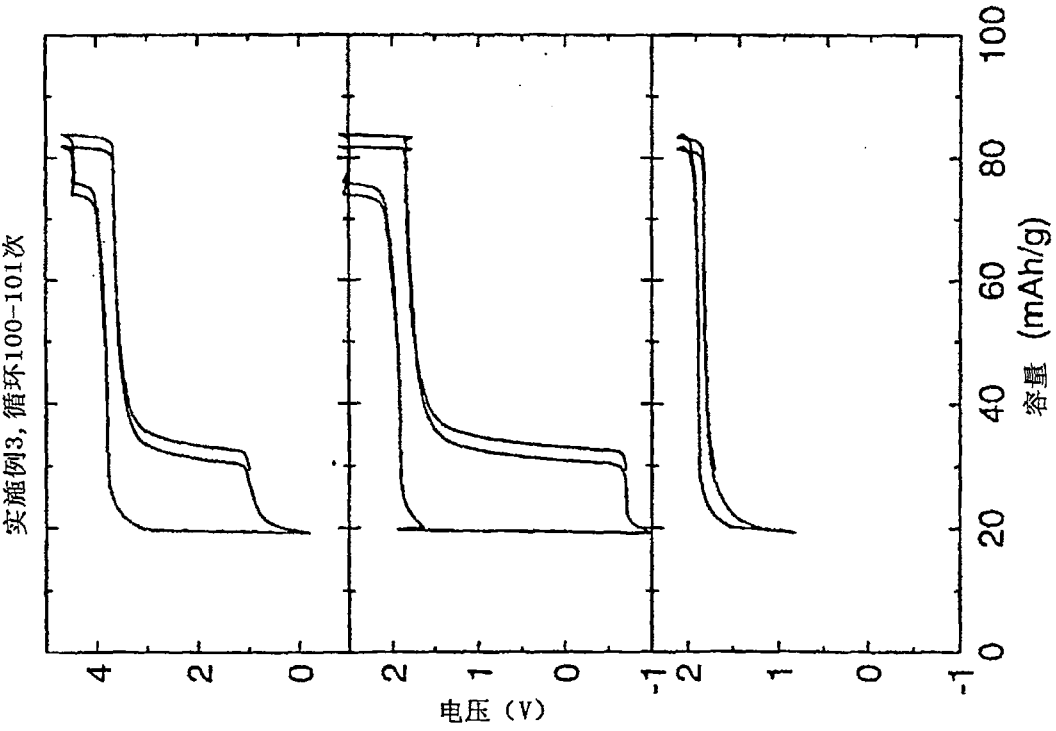


图9



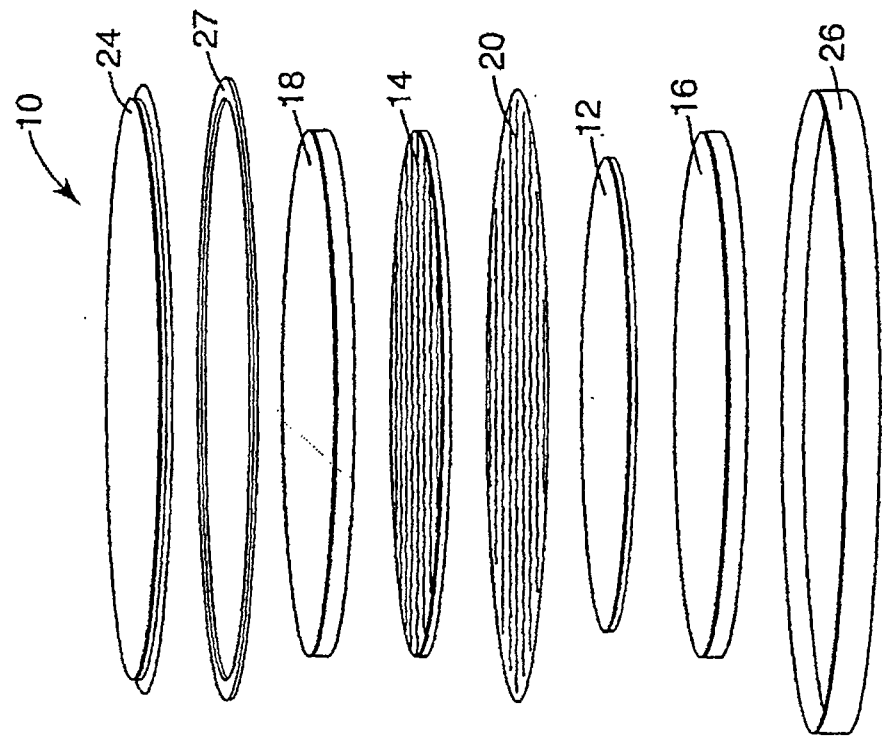


图12

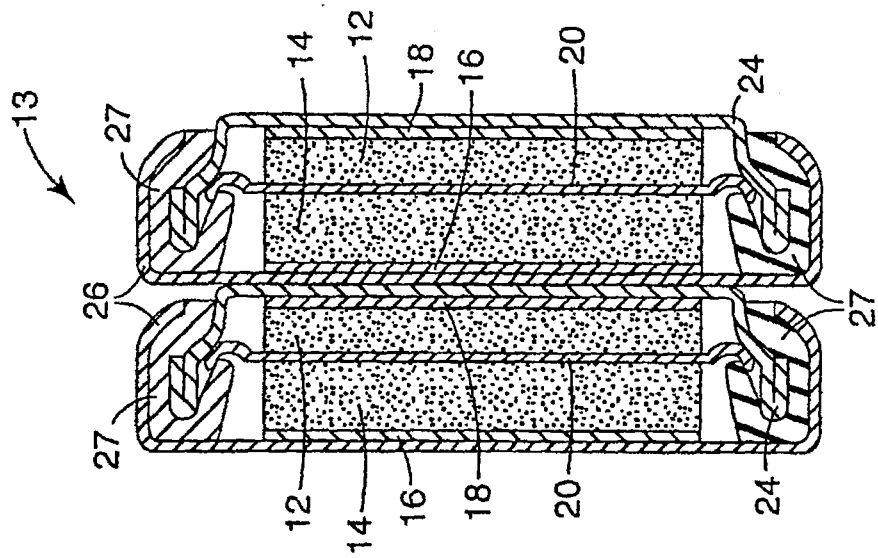


图13