



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101595591 B

(45) 授权公告日 2012. 03. 21

(21) 申请号 200680017321. 6

H01M 10/42 (2006. 01)

(22) 申请日 2006. 05. 09

H01M 10/44 (2006. 01)

(30) 优先权数据

11/130, 849 2005. 05. 17 US

(56) 对比文件

CN 1930711 A, 2007. 03. 14, 摘要、说明书第 6 页第 1 段 - 第 14 页第 2 段, 实施例 18、附图 5.

(85) PCT 申请进入国家阶段日

2007. 11. 19

审查员 路忠琴

(86) PCT 申请的申请数据

PCT/US2006/017835 2006. 05. 09

(87) PCT 申请的公布数据

W02006/124389 EN 2006. 11. 23

(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

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 樊卫民 郭国清

(51) Int. Cl.

H01M 10/40 (2006. 01)

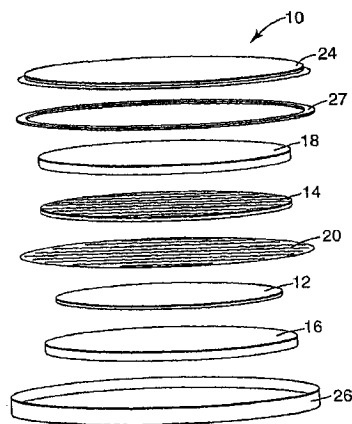
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 10 页

(54) 发明名称

用于可再充电的锂离子电池的 N- 氧化物氧化还原梭

(57) 摘要

本发明公开了可再充电的锂离子电池 (10), 其包含: 正极 (12); 负极 (14); 电荷携带电解质, 该电解质包含电荷携带介质和锂盐; 和溶于或可溶于电解质中的脂环族 N- 氧化物化合物。所述 N- 氧化物化合物具有的氧化电位高于正极的再充电电位, 并作为可循环的氧化还原化学梭为电池提供过充电保护。



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) 包括电荷携带介质和锂盐的电荷携带电解质;和
 - (d) 可循环的氧化还原化学学校,其包括溶于或可溶于电解质中的脂环族 N-氧化物化合物,并且所述氧化还原化学学校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 N-氧化物化合物包括哌啶环或吡咯烷环。
3. 如权利要求 1 所述的电池,其中 N-氧化物化合物在一个或多个环位置上被包含 1 至 4 个碳原子的一个或多个烷基取代。
4. 如权利要求 3 所述的电池,其中 N-氧化物化合物具有连接至位于该 N-氧化物化合物环氮原子的 α -位的环碳原子上的一个或多个烷基。
5. 如权利要求 4 所述的电池,其中 N-氧化物化合物具有连接至位于该 N-氧化物化合物环氮原子的 α -位的所有环碳原子上的烷基。
6. 如权利要求 1 所述的电池,其中 N-氧化物化合物在一个或多个环位置上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。
7. 如权利要求 1 所述的电池,其中脂环族 N-氧化物化合物包括 3-、4- 或 5- 取代 -2,2,6,6- 四烷基 -1- 哌啶基 N-氧化物或者 3- 或 4- 取代 -2,2,5,5- 四烷基 -1- 吡咯烷基 N-氧化物,其中烷基具有 1-4 个碳原子。
8. 如权利要求 1 所述的电池,其中 N-氧化物化合物包括:2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶基 N-氧化物、4- 氧代 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶基 N-氧化物、4- 甲氧基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶基 N-氧化物、4- 氰基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶基 N-氧化物、4- 氧基苯甲酰基 -2,2,6,6- 四甲基 -1- 哌啶基 N-氧化物、2,2,5,5- 四烷基 -3- 氰基 -1- 吡咯烷基 N-氧化物或其混合物。
9. 如权利要求 1 所述的电池,其中 N-氧化物化合物溶于电解质中。
10. 如权利要求 1 所述的电池,其中 N-氧化物化合物具有的氧化电位比正极的再充电电位高 0.3V 至 5V。
11. 如权利要求 1 所述的电池,其中 N-氧化物化合物具有的氧化电位比正极的再充电电位高 0.3V 至 0.6V。
12. 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使 N-氧化物化合物氧化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, N-氧化物化合物仍提供过充电保护。
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使 N-氧化物化合物氧化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 80 次充电 - 放电循环后, N-氧化物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 。

15. 如权利要求 1 所述的电池,其中负极包括石墨炭、锂金属或锂合金。

16. 如权利要求 1 所述的电池,其中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。

17. 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学校,其包括溶于电解质中的

2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基 N-氧化物、4-氧代-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基 N-氧化物、4-甲氧基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基 N-氧化物、4-氰基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基 N-氧化物、4-氧基苯甲酰基-2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基 N-氧化物、2,2,5,5-四烷基-3-氰基-1-吡咯烷基 N-氧化物或其混合物,并且所述氧化还原化学学校的氧化电位高于所述正极的再充电电位。

18. 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) 包括电荷携带介质和锂盐的电荷携带电解质;和

(d) 可循环的氧化还原化学学校,其包括溶于或可溶于电解质中的脂环族 N-氧化物化合物,并且所述氧化还原化学学校的氧化电位高于所述正极的再充电电位。

19. 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:穿过可再充电的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、锂盐和可循环的氧化还原化学学校的电荷携带电解质,所述氧化还原化学学校包括溶于电解质中的脂环族 N-氧化物化合物,并且所述氧化还原化学学校的氧化电位高于所述正极的再充电电位。

用于可再充电的锂离子电池的 N- 氧化物氧化还原梭

技术领域

[0001] 本发明涉及可再充电的锂离子电池的过充电保护。

背景技术

[0002] 正确设计和构造的可再充电的锂离子电池可显示出优秀的充电 - 放电循环寿命、极少或没有记忆效果、以及高特异性和容积性的能量。然而,锂离子电池的确具有一些缺点,包括不能在不降低循环寿命的情形下耐受再充电电位超过制造商推荐的充电电位端值;电池再充电电位超过推荐充电电位端值时的过热、着火或爆炸危险;和难以制备充分耐受电学和机械滥用的大电池供消费者应用。单个和互连(例如串联)锂离子电池通常引入了充电控制电子装置,以防止个体电池超过推荐的充电电位端值。这种线路增加了成本和复杂性,减少了锂离子电池和电池组在低成本大规模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。

[0003] 已经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。称为“氧化还原梭(redox shuttle)”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,该物质就可以在负极和正极之间重复运输电荷。还提出了作为保险丝或支路以提供单次或有限次数电池过充电保护的材料。

[0004] 出于各种目的,已经将 N- 氧化物化合物用于可再充电的锂离子电池。涉及所述用途的参考文献包括美国专利申请公开 US 2003/0044681 号(Morioka 等人)、US 2003/0096165 A1 号(Nakahara 等人)、US2004/0197664 A1 号(Iriyama 等人)和 US 2004/0248004 A1(Iwasa 等人);和日本已公开专利申请 2000-235867 号(Asahi Denka Kogyo KK)、2000-268861 号(Sanyo Electric Co., Ltd.)、2001-332296 号(Japan Storage Battery Co., Ltd.) 和 2003-132891 号(NEC Corp.)。

[0005] 涉及含氮化合物在可再充电锂离子电池中的用途的其它参考文献包括美国专利 6,544,691 B1 号(Guidotti) 以及美国专利申请公开 US2003/0099886 A1 号(Choy 等人' 886) 和 US 2003/0129499 A1 号(Choy 等人' 499)。

[0006] 发明概述

[0007] 在一方面,本发明提供了可再充电的锂离子电池,其包括:

[0008] (a) 具有再充电电位的正极;

[0009] (b) 负极;

[0010] (c) 包括电荷携带介质和锂盐的电荷携带电解质;和

[0011] (d) 可循环的氧化还原化学梭,其包括溶于或可溶于电解质中的脂环族 N- 氧化物化合物,并且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。

[0012] 在另一方面,本发明提供了制造可再充电的锂离子电池密封电池的方法,该方法包括将如下材料以任意顺序组装并封装到合适的壳内的步骤:

[0013] (a) 具有再充电电位的正极;

[0014] (b) 负极；

[0015] (c) 包括电荷携带介质和锂盐的电荷携带电解质；和

[0016] (d) 可循环的氧化还原化学学校，其包括溶于或可溶于电解质中的脂环族 N- 氧化物化合物，并且所述氧化还原化学学校的氧化电位高于所述正极的再充电电位。

[0017] 在还一方面，本发明提供了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电解质中的脂环族 N- 氧化物化合物，并且所述氧化还原化学学校的氧化电位高于所述正极的再充电电位。

[0018] 从下面的详述中将明白本发明的这些和其它方面。然而，在任意情况下，都不应该将上面的概述理解为对所主张的主题的限制，该主题仅由所附权利要求书限定，所述权利要求书可以在专利申请处理过程中被修改。

[0019] 附图简述

[0020] 图 1 是电化学电池的展开透视示意图。

[0021] 图 2 和图 3 分别表示在实施例 1 和实施例 2 电池的充电 - 放电试验中，两个时间跨度的连续充电 - 放电循环过程中的电池电位。

[0022] 图 4 至图 12 分别表示在实施例 3 至实施例 11 电池的充电 - 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。

[0023] 图 13A 表示在实施例 12 电池的充电 - 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。

[0024] 图 13B 表示实施例 12 电池的正极比容量作为循环次数的函数。

[0025] 图 13C 表示实施例 12 电池的电池电位作为正极比容量的函数。

[0026] 图 14A 表示在实施例 13 电池的充电 - 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。

[0027] 图 14B 表示实施例 13 电池的正极比容量作为循环次数的函数。

[0028] 图 14C 表示实施例 13 电池的电池电位作为正极比容量的函数。

[0029] 图 15 表示在实施例 14 电池的充电 - 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。

[0030] 图 16 表示比较例 8 电池充电试验的电池电位。

[0031] 发明详述

[0032] 短语“正极”指一对可再充电的锂离子电池电极中的一个，其在正常环境下和当电池完全充电时将具有最高的电位。本文中保留这个术语，用以指代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（例如由于电池过度放电）驱动而具有或显示出低于其它电极（负极）的电位。

[0033] 短语“负极”指一对可再充电的锂离子电池电子电极中的一个，其在正常环境下和当电池完全充电时将具有最低的电位。本文中保留这个术语，用以指代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（例如由于电池过度放电）驱动而具有或显示出高于其它电极（正极）的电位。

[0034] 短语“氧化还原化学学校”指电化学可逆的部分，其在将锂离子电池充电的过程中能

够在正极被氧化,迁移到负极,在负极被还原以再形成未氧化的(或较少氧化的)梭物质,并迁移回正极。

[0035] 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:构造包含正极、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/放电循环试验,并观察正极在第一放电循环中去锂化到锂水平相当于可用再充电电池容量的至少 90% 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。

[0036] 当结合氧化还原化学梭使用时,词语“可循环的”指如下材料,当暴露于足够氧化该材料(例如从中性到阳离子形式,或从较少氧化的状态到较多氧化的状态)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。

[0037] 术语“相”指在液体体系中存在的或者能够形成的均匀液体部分。术语“多个相”是指有多于一个相存在于多相液体体系中。当结合氧化还原化学梭和电解质的混合物使用时,术语“溶解的”和“可溶的”指当梭存在于或被添加到电解质中时,所述梭形成或将形成包含迁移电荷携带部分的单相溶液,所述电荷携带部分的量足够在充电电流速率足以在 10 小时或更少时间内充满包含所选正极、负极和电解质的锂离子电池时提供过充电保护。

[0038] 当结合氧化还原化学梭使用时,短语“氧化电位”指 E_{cv} 值。可以如下测量 E_{cv} :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碳工作电极、铜反电极和先前用于参比 Li/Li^+ 的非水 Ag/AgCl 参比电极测量电流 vs. 电压,并相对于 Li/Li^+ 确定观察到峰电流时的电位 V 上(即在扫描至更正极电位的过程中)和 V 下(即扫描至更负电位的过程中)。 E_{cv} 将是 $V_{\text{上}}$ 和 $V_{\text{下}}$ 的平均值。可以如下近似估计梭氧化电位(以提供“ E_{obs} ”值):构造包含梭的电池,进行充电-放电循环试验,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。可以用负极电位相对于 Li/Li^+ 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),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,可以预测氧化电位(例如对于 E_{cv} 未知的化合物)。

[0039] 所公开的锂离子电池中可以使用各种正极。一些正极可以使用广泛的 N-氧化物化合物,而具有相对高的再充电电位的其它正极材料只能使用具有适当更高氧化电位的小范围的 N-氧化物化合物。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 ELECTRO™ MAX 稳定化锂金属粉末,来自 FMCCorp., Gastonia, NC) 可以包括在所形成的正极内。还可以将锂掺入负极中,从而在最初的放电过程中,可提取的锂将可用于掺入正极中。根据正极材料的结构或组成,一些正极材料可以在许多电压

下充电,因此如果选择适当的形式和适当的电池运行条件,则它们可以被用作正极。当使用氧化电位为约 3.6 至约 4.0V 的 N-氧化物化合物时,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极合意的性能特征的电池。正极可以包括添加剂如炭黑、薄片石墨等,这对本领域技术人员将是熟知的。本领域技术人员将理解,正极可以是任意方便的形式,包括箔、板、棒、糊,或者作为通过在导电集电器或其它合适载体上形成正极材料涂层而制成的复合物形式。

[0040] 所公开的锂离子电池可以使用各种负极。代表性负极包括石墨炭,例如 (002) 晶体平面之间的间距 (d_{002}) 为 $3.45 \text{ \AA} > d_{002} > 3.354 \text{ \AA}$, 并且存在形式为例如粉末、薄片、纤维或球 (例如中间相碳微球) 的石墨炭; 锂金属; $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$; 名称为“用于锂电池组的电极” (ELECTRODE FOR ALITHIUM 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) 描述的锂合金组合物; Sn-Co 基无定型负极 (例如来自 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正极中。负极可以包含其它添加剂如炭黑,这对本领域技术人员将是熟知的。本领域技术人员将理解,负极可以是任意方便的形式,包括箔、板、棒、糊,或者作为通过在导电集电器或其它合适载体上形成负极材料涂层而制成的复合物形式。

[0041] 电解质在正极和负极之间提供了电荷携带途径,最初至少包含电荷携带介质和锂盐。电解质可以包括本领域技术人员熟知的其它添加剂。本领域技术人员将理解,电解质可以是任意方便的形式,包括液体和凝胶。

[0042] 电解质中可以使用各种电荷携带介质。示例介质是能够溶解足够量的锂盐和氧化还原化学梭的液体或凝胶,从而能够将合适量的电荷从正极运输到负极。能够在广泛的温度范围内使用示例性的电荷携带介质,所述温度范围例如约 -30°C 至约 70°C,而无需冷冻或煮沸,所述电荷携带介质在电池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、碳酸甲乙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙酯、氟代碳酸亚丙酯、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。

[0043] 电解质中可以使用各种锂盐。示例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,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。

[0044] 电解质还方便地包含溶解的氧化还原化学梭。然而,如果需要,可以将电解质配制成不含溶解的氧化还原化学梭,并将该电解质掺入到其正极或负极包含可溶氧化还原化学梭的电池中,所述化学梭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电解质中,从而一旦电池投入使用,电解质就包含溶解的氧化还原化学梭。

[0045] 所公开的锂离子电池中可以使用各种脂环族 N-氧化物氧化还原梭化合物。当试图在所述梭化合物的氧化电位以上给电池充电时,氧化的梭分子可将对应于所用充电电流

的电荷数量运输到负极,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。N-氧化物化合物不同于正极,其氧化电位不同于并高于(即更正极)正极再充电电位。N-氧化物化合物的氧化电位理想地只稍高于正极再充电电位,低于可能发生可逆电池损害的电位,并理想地低于可能发生电池过热或除气的电位。作为典型锂离子电池构造的一般数字指导,N-氧化物化合物的氧化电位可以例如比正极再充电电位高出例如约 0.3V 至约 5V;比正极再充电电位高出约 0.3 至约 1V;或者比正极再充电电位高出约 0.3 至约 0.6V。例如, LiFePO_4 正极的再充电电位为约 3.45V vs. Li/Li^+ ,用于该电极的示例性 N-氧化物化合物的氧化电位理想地为约 3.7 至约 4.5V vs. Li/Li^+ 。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极的再充电电位为约 2.8V vs. Li/Li^+ ,用于该电极的示例性 N-氧化物化合物的氧化电位理想地为约 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 正极的再充电电位为约 3.4V vs. Li/Li^+ ,用于该电极的示例性 N-氧化物化合物的氧化电位理想地为约 3.7 至约 4.4V vs. Li/Li^+ 。

[0046] N-氧化物化合物可以包含一个或多于一个脂环。例如,N-氧化物可以是杂环如哌啶环或吡咯烷环的一部分。N-氧化物化合物可以是未取代的,或者在一个或多个环位置上被取代,并且可以具有多于一个连接至环碳原子的取代基。示例性的取代基包括: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)和全卤代烷基(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。通过适当的配位取代,可以升高或降低 N-氧化物化合物的氧化电位,从而为所需的正极材料提供更好的再充电保护。N-氧化物化合物可以具有一个或多个连接至处于 N-氧化物部分邻位或 α -位的碳原子上的烷基,例如具有连接至两个 α -碳原子的烷基的四烷基脂环族 N-氧化物化合物。N-氧化物化合物可以是盐,例如包含金属阳离子络合物的盐、季铵盐或磷盐。N-氧化物化合物可以包含额外的取代基,只要所述额外取代基不会不适当地干扰 N-氧化物化合物的电荷携带能力、氧化电位、在电解质中的溶解度或稳定性。例如,所述 N-氧化物化合物理想地不含易于聚合的取代基(例如烯丙基)。特别优选的脂环族 N-氧化物化合物包括在 3,4 或 5 环位置上具有一个或多个取代基的 2,2,6,6-四烷基-1-哌啶基 N-氧化物化合物(TEMPO 化合物)和在 3 或 4 环位置上具有一个或多个取代基的 2,2,5,5-四烷基-1-吡咯烷基 N-氧化物化合物(PROXYL 化合物)。下面表 A 显示了几种示例性的脂环族 N-氧化物化合物及其氧化电位 E_{cv} (或者当标注时,它们的 E_{obs} 或 E_{calc} 值)。对于一些 E_{calc} 值,显示了平伏(equatorial)-轴(“e, a”)和平伏-平伏(“e, e”)构型两者的值:

[0047] 表 A:脂环族 N-氧化物化合物及其氧化电位

[0048]

名称	结构	氧化电位(V vs. Li/Li ⁺)
2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基 N-氧化物 (TEMPO)		3.53 (E _{cv}) 3.45 (E _{obs}) 3.56 (E _{calc})
4-氧代-TEMPO		3.67 (E _{cv}) 3.67 (E _{obs}) 3.82 (E _{calc})
4-甲氧基-TEMPO		3.60 (E _{cv}) 3.45 (E _{obs}) 3.54 (e, a); 3.63 (e, a) (E _{calc})
4-氰基-TEMPO		3.61 (E _{obs}) 3.72 (e, a); 3.73 (e, a) (E _{calc})
4-氧基苯甲酰基-TEMPO		3.58 (E _{obs})
2,2,5,5-四烷基-3-氰基-1-吡咯烷基 N-氧化物(3-氰基-PROXYL)		3.69 (E _{obs}) 3.86 (e, a); 3.88 (e, a) (E _{calc})
3-脲基-PROXYL		3.77 (E _{calc})
4-羧基-TEMPO		3.66 (E _{obs})

[0049] 其它示例性的 N-氧化物化合物包括但不限于: 3-氨基-TEMPO、3-羧基-TEMPO、3-氰基-TEMPO、3-(2-溴乙酰氨基)-TEMPO、3-羟基-TEMPO、3-(2-碘乙酰氨基)-TEMPO、3-甲氧基-TEMPO、4-苄氧基-TEMPO、4-羟基-TEMPO、4-氨基-TEMPO、4-(2-溴乙酰氨基)-TEMPO、4-(2-氯乙酰氨基)-TEMPO、4-(2-碘乙酰氨基)-TEMPO、4-脲基-TEMPO、4-甲基磺酰氧基-TEMPO、4-异硫氰酸根合-TEMPO、4-苯膦氧基-TEMPO、2,2,5,5-四甲基-1-吡咯烷基 N-氧化物 (PROXYL)、3-羟基-PROXYL、3-甲氧基-PROXYL、3-氨基-PROXYL、3-(2-溴乙酰氨基)-PROXYL、3-(2-碘乙酰氨基)-PROXYL 等。

[0050] 还可以使用相对于 Li/Li⁺ 具有不同电化学电位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可同时用于单个电池内。如果在许多充电/放电循环后,第一梭材料降级并失去其有效性,则第二梭材料(它不会在第一梭材料运行的同时被氧化)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。

[0051] 梭材料还能够为电池或一组串联电池提供过度放电保护,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度放电保护的氧化还原梭”(REDOX SHUTTLE FOR OVERDISCHARGE PROTECTION IN RECHARGEABLE LITHIUM-ION BATTERIES)。

[0052] N-氧化物化合物溶于或可溶于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:

$$[0053] \quad I_{\max} = FADC/d \quad [1]$$

[0054] 其中 F 是法拉第数, A 为电极面积, D 为梭材料的有效扩散常数(考虑梭的氧化形式和还原形式两者), C 为梭材料的总浓度, d 为电极之间的距离。为了获得大的梭电流,电解质应该为梭赋予大的扩散常数 D, 并支持高的梭浓度 C。因此理想地,所述电解质最初或最终包含充分溶解量的适当迁移的 N-氧化物化合物。梭扩散常数 D 通常随着电解质溶液的粘度降低而升高。电解质中 N-氧化物化合物的示例浓度为约 0.05M 至高至溶解限、大于 0.1M 至高至溶解限、约 0.2M 至高至溶解限或约 0.3M 至高至溶解限。在一些情况下,通过在电解质中掺入适当的共溶剂,可以提高 N-氧化物化合物的浓度。示例性共溶剂包括乙腈、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)、四氢呋喃及其组合。

[0055] 所公开的锂离子电池可以包括位于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)可以通过的孔状电池隔板。合适的隔板对本领域技术人员将是熟知的。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内,这对本领域技术人员将是熟知的。所公开的电池可以用于各种装置,包括便携式计算机、平板显示器、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规模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熟知的。

[0056] 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。

[0057] 实施例 1-14

[0058] 使用下列程序,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) 所示的程序合成)或中间相碳微球(“MCMB”, $3.45 \text{ \AA} > d_{002} > 3.354 \text{ \AA}$ 的石墨炭,获自 E-One/Moli Energy Canada, Maple Ridge, B. C., Canada)制造负极。将 100 份负极活性材料(即 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 MCMB)、5 份 KYNAR™ 301P 聚偏二氟乙烯(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球（购自 Zircoa, Inc., Solon, OH）的聚乙烯瓶中充分混合后，在集电器上把浆涂成薄膜（铝箔用于 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 负极，铜箔用于 MCMB 负极）。将所得经涂布的电极箔在 90℃ 风干过夜。使用精密冲床，从电极箔上切出直径 1.3cm 的单个电极圆片。使用 LiFePO_4 （购自 Phostech Lithium, Ste-Foy, Quebec, Canada）作为活性材料并使用铝箔集电器，以相同的方式制备正极。

[0059] 如下制备电解质：将下面表 1 所示摩尔量的所示 N- 氧化物化合物和 0.5M 所示锂盐溶于体积比为 1 : 2 : 1 : 2 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 N- 氧化物化合物。从 Chemetall Group of Dynamit Nobel AG, Troisdorf, Germany 获得二草酸根合硼酸锂（“LiBOB”），从 E-One/Moli Energy Canada 获得 LiPF_6 （由 Stella Chemifa Corp., Japan 制造）。从 E-One/Moli Energy Canada 获得电荷携带介质。

[0060] 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试验电池。图 1 显示 2325 硬币电池 10 的展开透视图。不锈钢帽 24 和耐氧化壳 26 被封装在电池内，分别作为负极端和正极端。如上所述，由涂布在铜箔集电器 18 上的 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 MCMB 形成负极 14，并如下所述预充电。如上所述，由涂布在铝箔集电器 16 上的 LiFePO_4 形成正极 12。隔板 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。垫圈 27 提供密封并分隔两个端。当拧拢电池时，形成紧紧挤压的堆叠体。

[0061] 为了给锂离子电池提供负极，给 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 MCMB 负极预充电 30% 或 50%，使酞酸盐电极相对锂金属具有 1.55V 的初始公知电位，使 MCMB 电极相对 Li 金属具有约 0.1V 的初始公知电位。如下运行预充电程序：以 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 MCMB 作为正极，锂金属作为负极，0.5M LiBOB 在体积比为 1 : 2 : 1 : 2 的 EC/DEC/PC/DMC 混合物中的溶液作为电解质，组装 2325 硬币电池。以足够在 10 小时内消耗电池容量的速率给电池放电 180 分钟或 300 分钟。这相当于给正极放电 30% 或 50%，以相当于 30% 或 50% 该电极总容量的量将锂掺入 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 MCMB 电极。将经部分放电的硬币电池在手套箱中拆开，取出 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 或 MCMB 电极，重新组装到梭试验电池中作为负极，无需进一步处理。将负极总容量选择为比正极总容量高约 60% 至 100%，从而在正极达到 E_{cp} 前，负极不会完全被锂充满。使用由 E-One/Moli Energy Canada 生产的计算机控制充电 - 放电试验单元，以“C/20”（20 小时充电，20 小时放电）、“C/10”（10 小时充电，10 小时放电）或“C/5”（5 小时充电，5 小时放电）的速率，在 30℃ 对组装的电池进行循环。

[0062] 在预充电前，由 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 制成的负极和由 LiFePO_4 制成的正极分别具有约 140mAh/g 的比容量。因此，140mA/g 比容量能够在 1 小时内将包含所述电极的完全充电电池放电，其代表该电池的“1C”速率。将这些电池放电至 1.0 或 1.3V，并充电至固定容量或者直至达到 3.40V 的高限。由于 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 的再充电电位接近 1.55V vs. Li/Li^+ ，所以 1.0、1.3 和 3.4V 电池电位相当于约 2.55、2.85 和 4.95V vs. Li/Li^+ 的电位。

[0063] 在预充电前，由 MCMB 制成的负极的比容量为约 300mA/g。因此，300mA/g 比容量能够在 1 小时内将包含所述电极的完全充电电池放电。基于正极容量，使用 C- 速率，将使

用这些 MCMB 负极和 140mAh/gLiFePO₄ 制备的电池充电和放电。因为 MCMB 负极的容量超过 LiFePO₄ 正极容量的两倍,所以参照负极容量的 C- 速率将小于参照正极容量的 C 速率的一半。将 MCMB 负极电池放电至 2.5V 并充电至固定容量,或者直到达到 4.0V 的上限。在这些电池中,当 LiFePO₄ 正极被完全充电时,MCMB 负极达到了约 0.07V vs. Li/Li⁺,因此相对 MCMB 的极限电位为约 4.00V vs. MCMB 或 4.07V vs. Li/Li⁺。

[0064] 下面表 1 显示梭试验电池循环结果。在每个实施例中,所述 N- 氧化物化合物提供了过充电保护,而无需独立的控制电子装置。“循环”栏的指示如“80+”表示在 80 次循环后,N- 氧化物化合物继续作为可循环的氧化还原梭起作用,充电 / 放电试验仍在继续。

[0065] 表 1

[0066] 使用脂环族 N- 氧化物梭化合物和 LiFePO₄ 正极的硬币电池循环性能

[0067]

实施 例号	梭 (浓度)	负极 (预充电 %)	锂盐	充电 / 放电 速率	循环
1	TEMPO (0.1M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (30% 预充电)	LiBOB	C/20	2
2	TEMPO (0.1M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (30% 预充电)	LiBOB	C/10	4
3	TEMPO (0.3M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (30% 预充电)	LiBOB	C/20	21
4	TEMPO (0.3M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (30% 预充电)	LiBOB	C/10	124
5	TEMPO (0.3M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (30% 预充电)	LiBOB	C/5	146
6	TEMPO (0.3M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (30% 预充电)	LiPF ₆	C/5	10
7	TEMPO (0.3M)	MCMB (30% 预充电)	LiBOB	C/20	4
8	TEMPO (0.3M)	MCMB (30% 预充电)	LiPF ₆	C/20	4
9	4- 氧代 -TEMPO (0.3M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 预充电)	LiBOB	C/20	32
10	4- 氧代 -TEMPO (0.3M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 预充电)	LiPF ₆	C/20	33
11	11- 甲氧基 -TEMPO (0.1M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 预充电)	LiBOB	C/10	80+
12	4- 氰基 -TEMPO (0.1M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 预充电)	LiBOB	C/10	83+
13	3- 氰基 -PROXYL (0.1M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 预充电)	LiBOB	C/10	80+
14	4- 羟基 -TEMPO 苯甲酸酯 (0.1M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 预充电)	LiBOB	C/10	80+
15	4- 羧基 -TEMPO (0.1M)	Li _{4/3} Ti _{5/3} O ₄ (50% 预充电)	LiBOB	C/10	8+

[0068] 图 2 和图 3 显示实施例 1 和实施例 2 电池 (0.1M 2,2,6,6-四甲基-1-哌啶基 N-氧化物, TEMPO) 的两个时间跨度的循环-循环电池电位。实施例 1 的电池在指示梭活性的电压平台消失前提供了两个循环, 实施例 2 的电池提供了 4 个循环。

[0069] 图 4 至图 6 分别表示实施例 3 至实施例 5 电池 (0.3M TEMPO) 的四个时间跨度 (在一些情况下为跨度之间的间隔) 的循环-循环电池电位。尽管使用了相同的 N-氧化物化合物和电极, 但更多 N-氧化物化合物溶解在电解质中, 观察到了改进的可循环性。在更快的充电/放电速率下梭循环性能明显改进, 其中在 C/20、C/10 和 C/5 充电/放电速率下分别观察到了 21、124 和 146 次循环。

[0070] 图 7 至图 9 分别表示实施例 6 至实施例 8 电池的四个时间跨度的循环-循环电池电位, 所述电池使用 0.3M TEMPO 以及负极和锂盐的各种组合。

[0071] 图 10 和图 11 表示实施例 9 和实施例 10 电池 (0.3M 4-氧代-TEMPO) 的四个时间跨度的循环-循环电池电位。在所选的梭浓度和充电/放电速率下, 两种电池均循环良好, 持续了高至约 32 个循环。

[0072] 图 12、图 13A、图 14A 和图 15 分别表示实施例 11 至实施例 14 电池的四个时间跨度的循环-循环电池电位, 这些电池分别使用 4-甲氧基-TEMPO、4-氰基-TEMPO、3-氰基-PROXYL 或 4-氧基苯甲酰基-TEMPO 的 0.1M 电解质溶液。在所选的梭浓度和充电/放电速率下, 所有这些电池均在 80 或更多次循环后继续良好地循环。

[0073] 图 13B 和图 14B 分别表示实施例 12 和实施例 13 电池的正极比容量 vs. 循环次数。图 13C 和图 14C 分别表示实施例 12 和实施例 13 电池的电池电位 vs. 正极比容量。如这些图表所示, 两种电池在重复循环后均具有极好的容量保持。

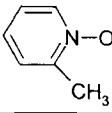
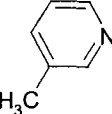
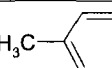
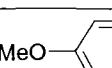
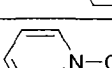
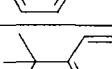
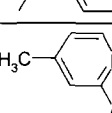
[0074] 比较例 1-7

[0075] 使用实施例 1 的方法, 按照实施例 1 组装 $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ 负极、 LiFePO_4 正极、各种 N-氧化物化合物在体积比为 1 : 2 : 1 : 2 的 PC/DMC/EC/DEC 电荷携带介质混合物中的溶液和 0.7M LiBOB 盐, 以 C/10 的充电/放电速率进行评价。受试的 N-氧化物化合物既没有提供梭行为, 也没有持续超过一次循环。结果示于下面表 2 中:

[0076] 表 2

[0077] 使用各种 N-氧化物化合物和 LiFePO_4 正极的硬币电池循环性能

[0078]

比较例号	N-氧化物化合物	结构	氧化电位(E_{obs})	行为
比较例 1	2-甲基吡啶 -N-氧化物		4.26	未循环
比较例 2	3-甲基吡啶 -N-氧化物		4.33	未循环
比较例 3	4-甲基吡啶 -N-氧化物		3.29	未循环
比较例 4	4-甲氧基吡啶-N-氧化物		4.85	1 次循环
比较例 5	吡啶-N-氧化物		4.30	1 次循环
比较例 6	4-叔丁基吡啶-N-氧化物		4.34	1 次循环
比较例 7	2,4-二甲基吡啶-N-氧化物		4.24	1 次循环

[0079] 比较例 8

[0080] 使用如同日本已公开专利申请 2001-332296 号 (Japan Storage Battery Co., Ltd.) 实施例 1 中所用的电极和电解质构造试验电池, 但基于上述硬币电池进行构造而非该专利申请所述的螺旋缠绕构造。正极由 LiCoO_2 制成。负极由石墨制成。将 1M LiPF_6 和 0.1M TEMPO 溶于由体积比 1 : 2 的 EC : DC 混合物制成的电荷携带介质中。 LiCoO_2 的再充电电位为约 4.1V vs. Li/Li^+ , 该值大于 TEMPO 氧化电位 (E_{cv} 3.53V vs. Li/Li^+)。以 C 速率给电池充电。结果示于图 16 中。如图 16 所示, 通过在正极再充电电位以下穿梭, TEMPO 没有为 LiCoO_2 正极提供过充电保护, 还阻止电池被完全充电。

[0081] 已经描述了本发明的许多实施方案。然而, 将理解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。

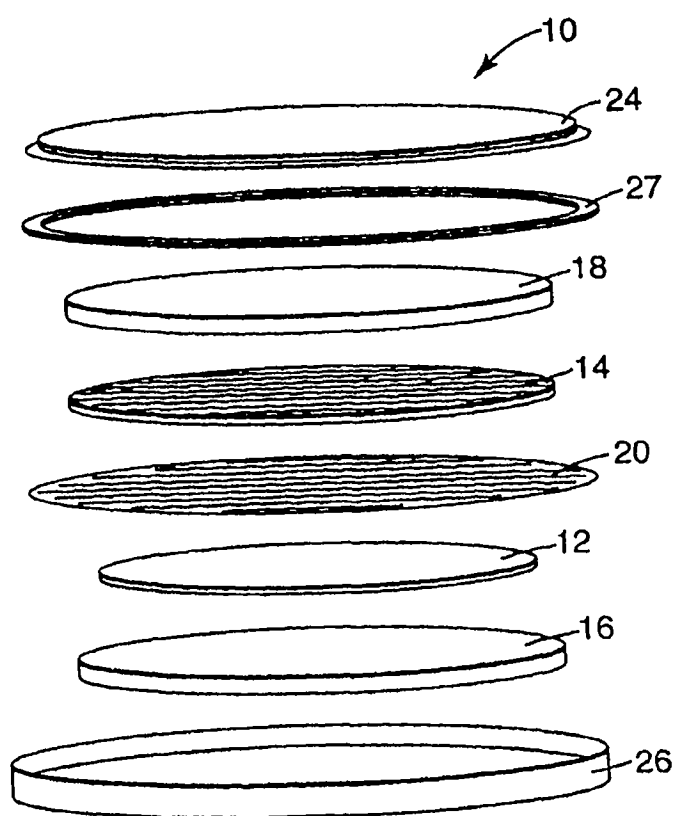


图1

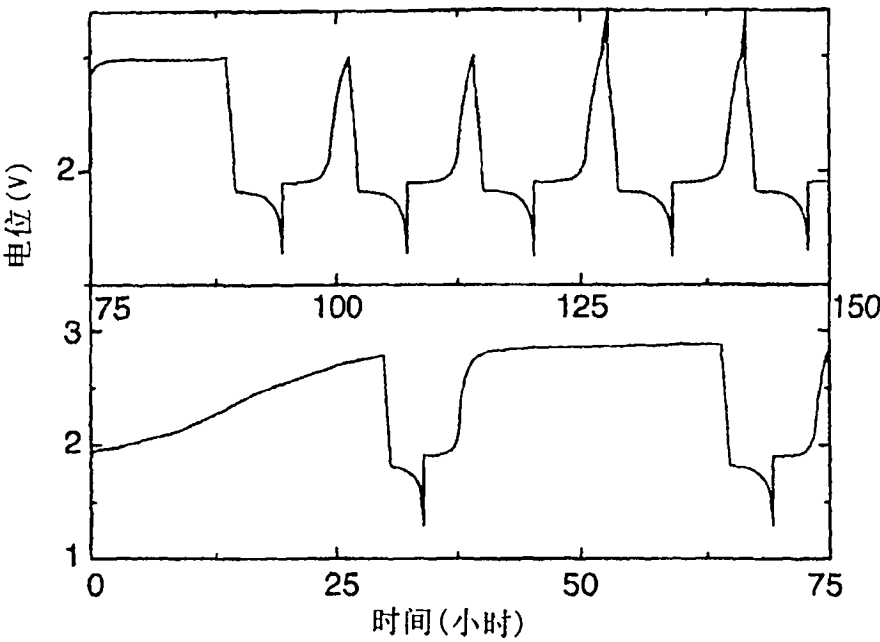


图2

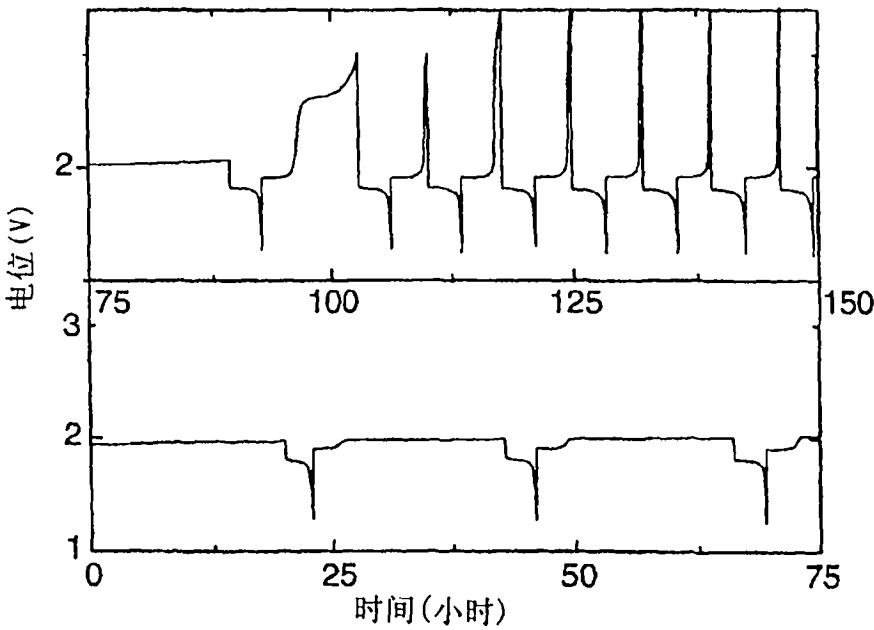


图3

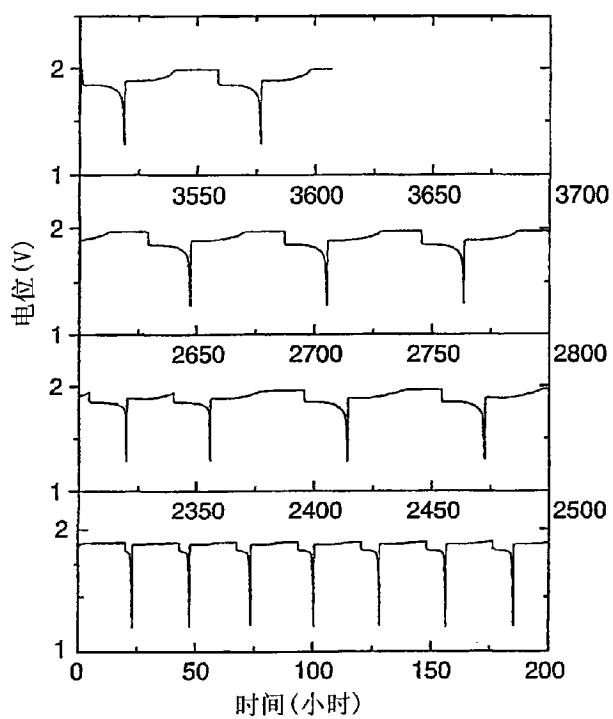


图4

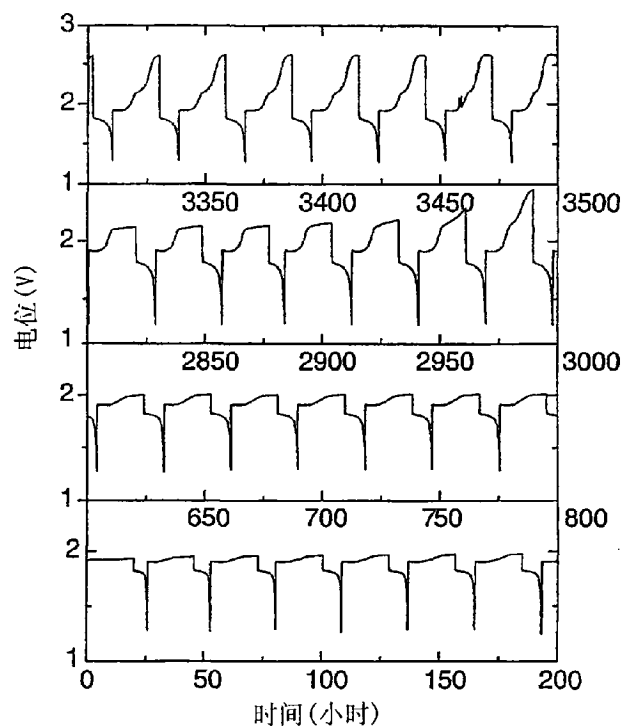


图5

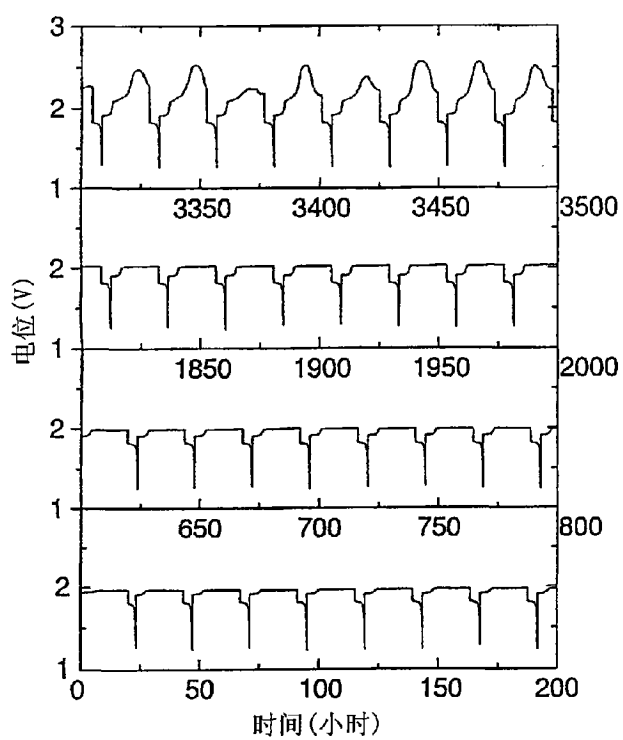


图6

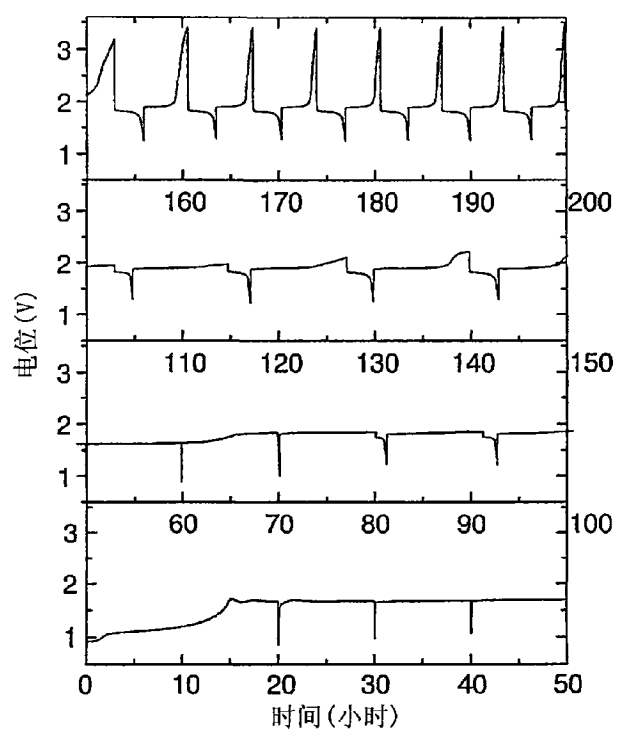


图7

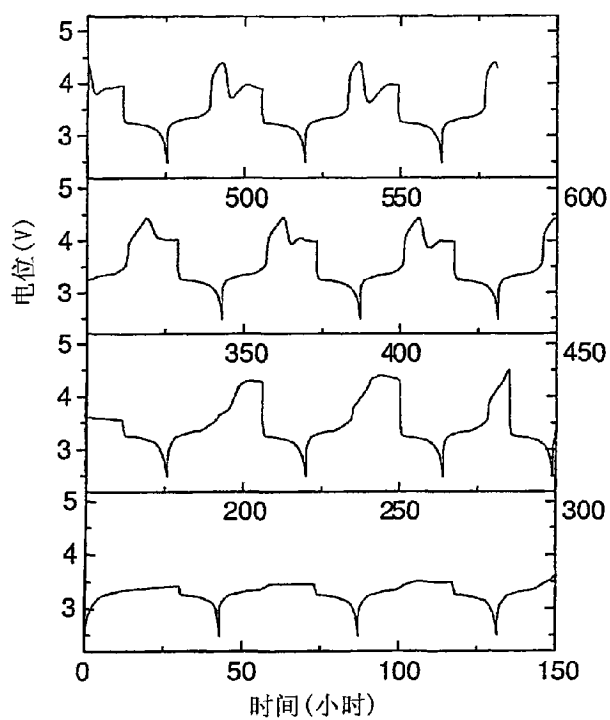


图8

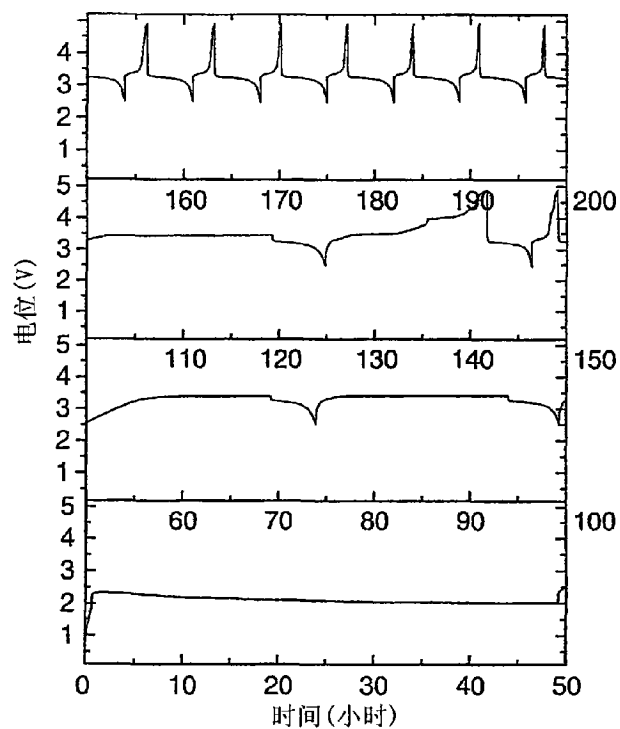


图9

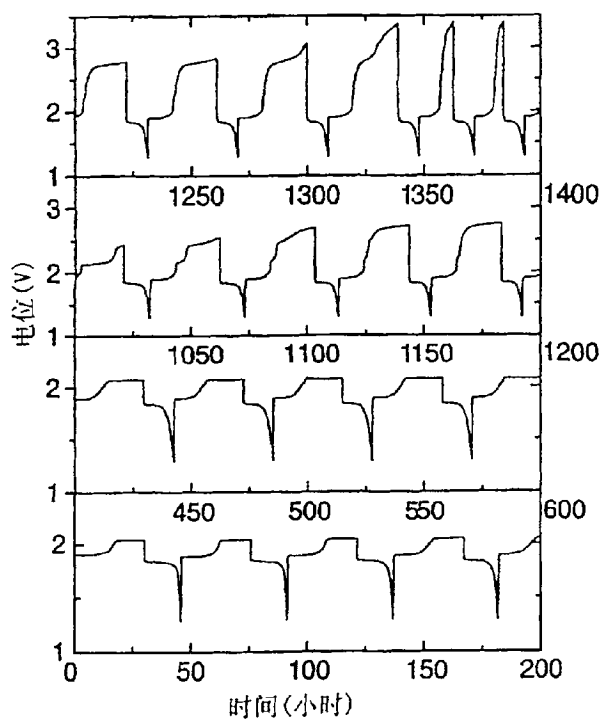


图10

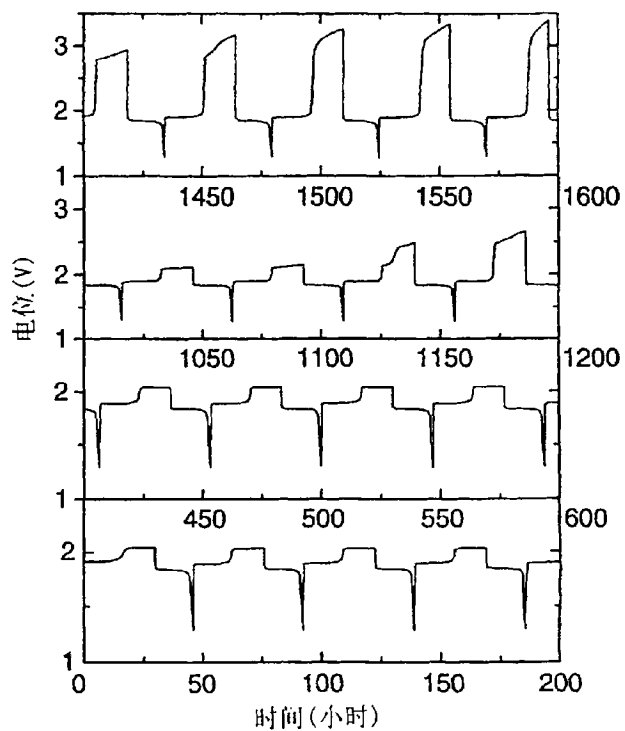


图11

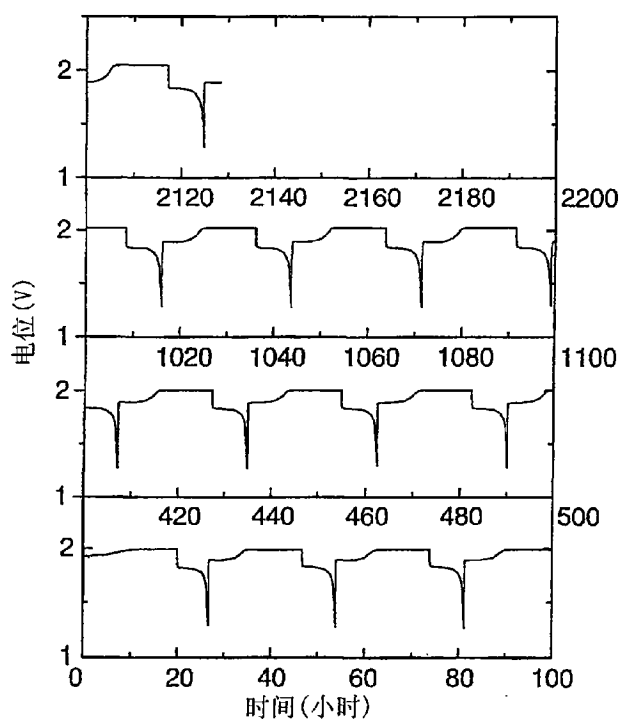


图12

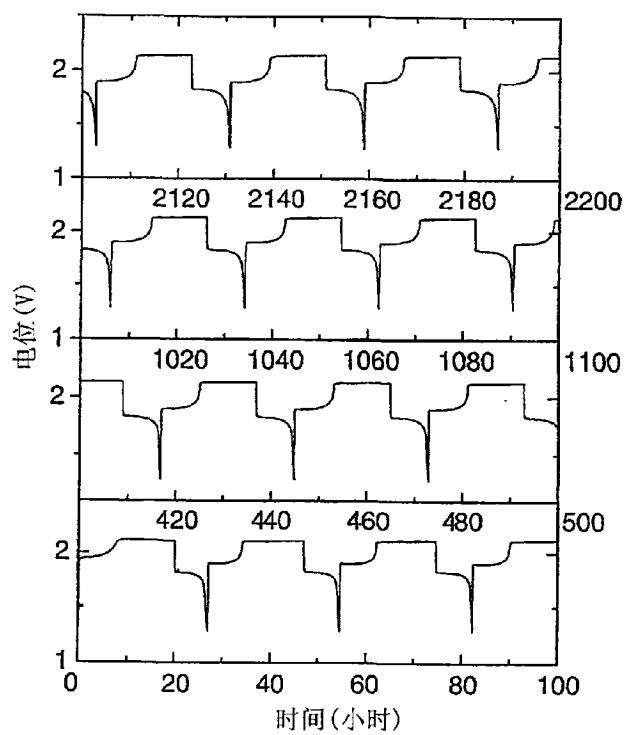


图13A

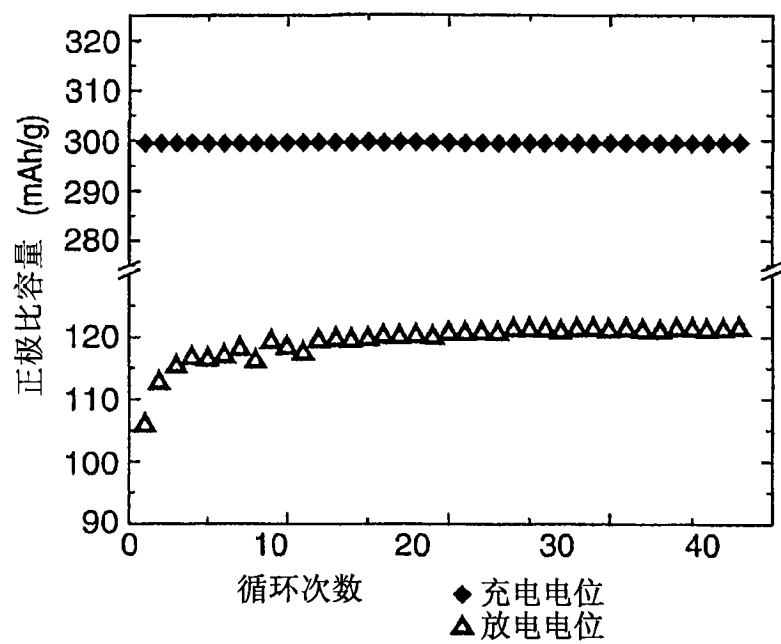


图13B

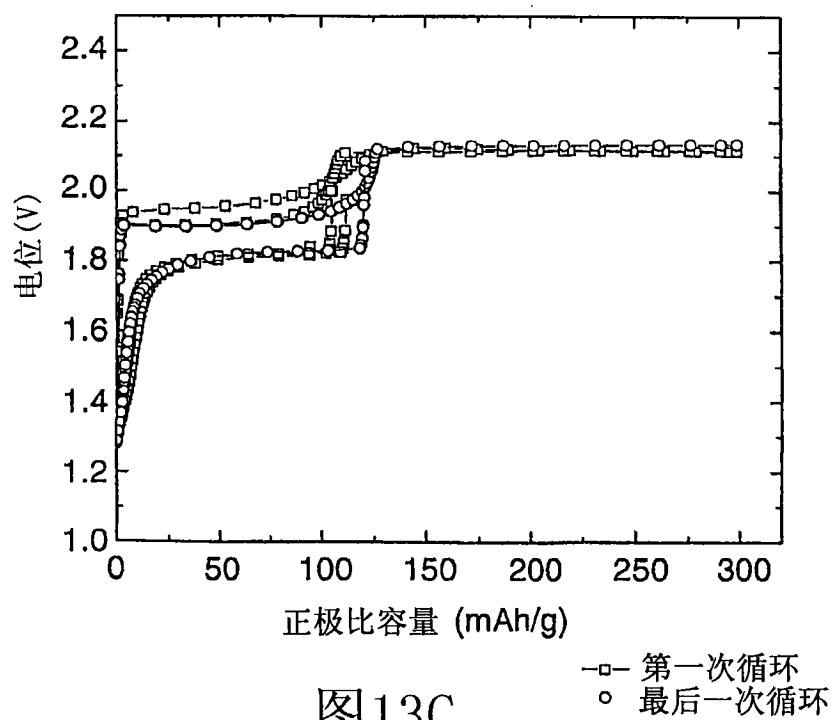


图13C

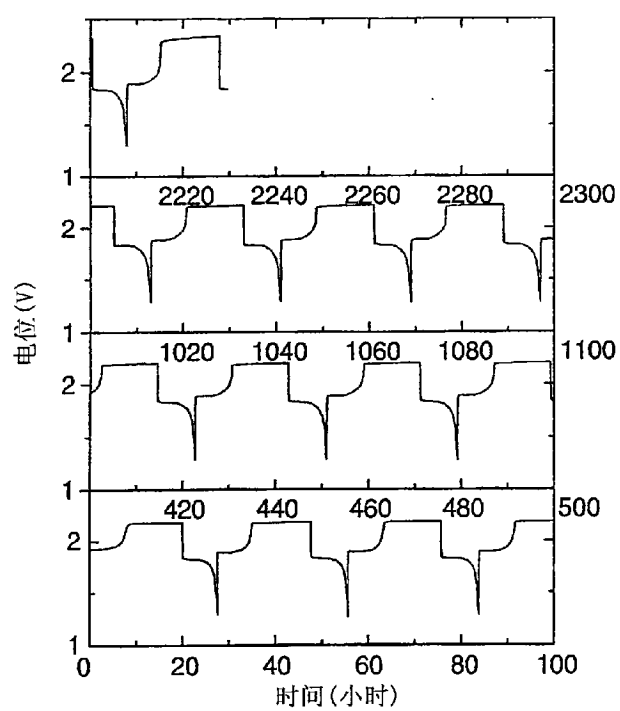


图14A

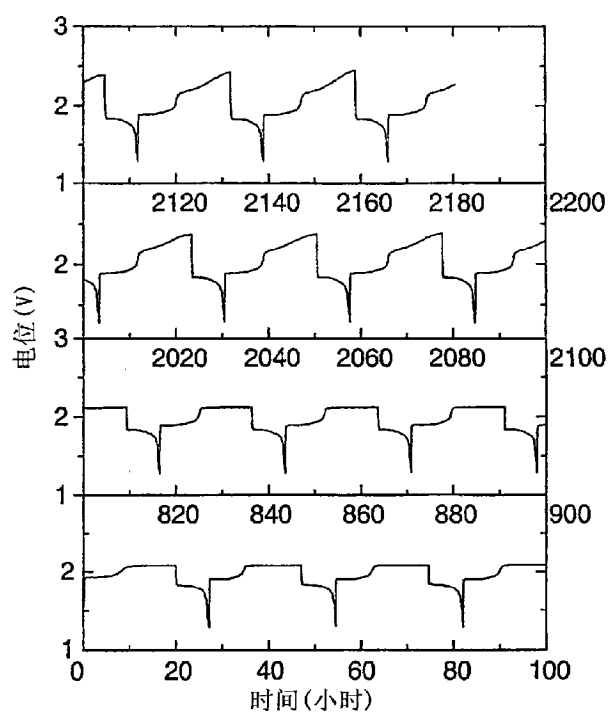


图15

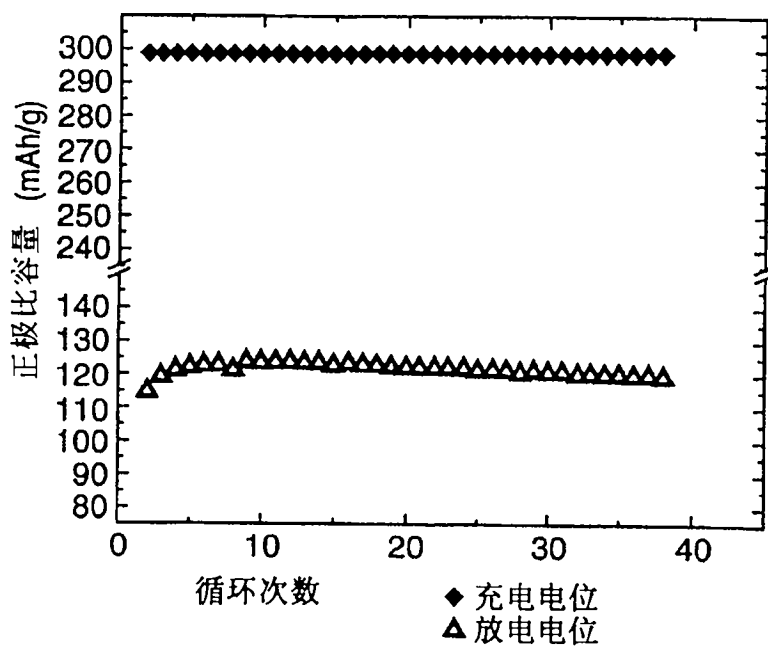


图14B

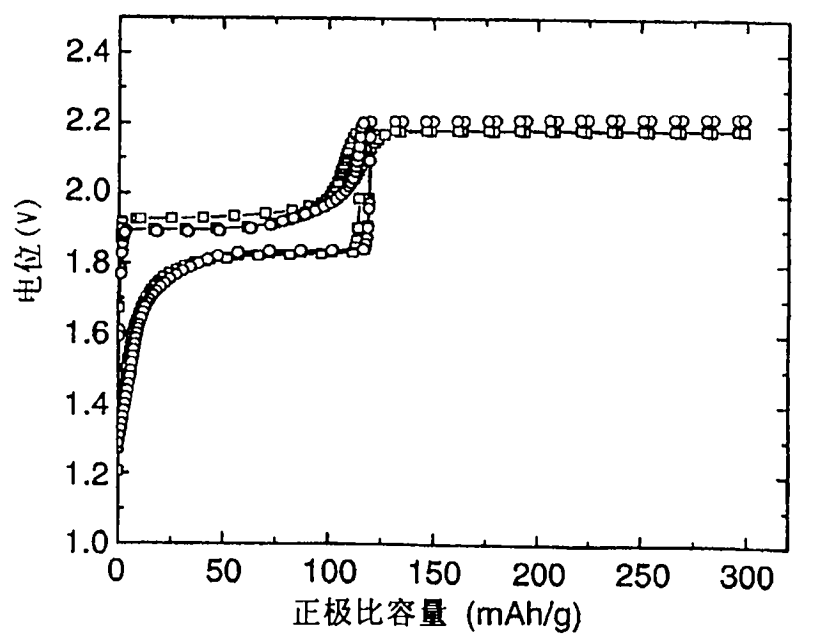


图14C

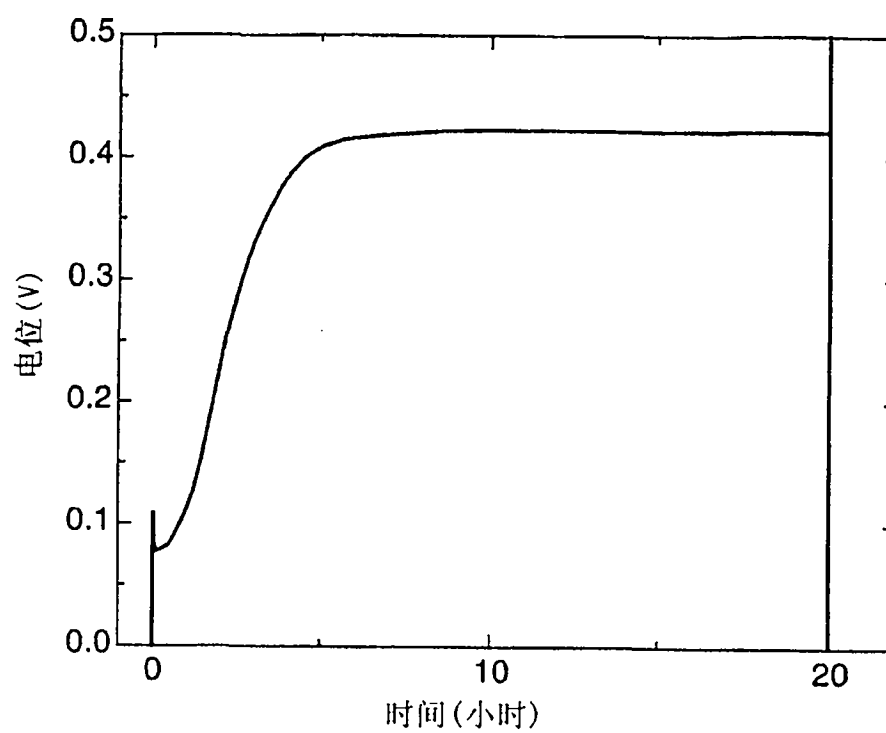


图16