



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I462367 B

(45)公告日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 21 日

(21)申請案號：098104332

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 02 月 11 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/654 (2014.01)**H01M10/42 (2006.01)*

(30)優先權：2008/02/12 美國

61/027,963

(71)申請人：3 M新設資產公司(美國) 3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY (US)

美國

傑佛瑞 R. 戴恩(加拿大) DAHN, JEFFREY R. (CA)

加拿大

(72)發明人：拉馬那 威廉 馬力歐 LAMANNA, WILLAIM MARIO (US)；江俊偉 JIANG, JUNWEI (CN)；布林斯琪 麥可 約翰 BULINSKI, MICHAEL JOHN (US)；摩斯爾奇克 李 MOSHURCHAK, LEE (CA)；戴恩 傑佛瑞 雷門 DAHN, JEFFREY RAYMOND (CA)；菲 菲特 譚 PHAM, PHAT TAN (US)；王 瑞查德 連誠 WANG, RICHARD LIANGCHEN (CA)

(74)代理人：陳長文；簡秀如

(56)參考文獻：

JP 2003-203673A

審查人員：陳澄安

申請專利範圍項數：17 項 圖式數：12 共 52 頁

(54)名稱

用於高壓陰極之氧化還原梭

REDOX SHUTTLES FOR HIGH VOLTAGE CATHODES

(57)摘要

本發明提供對於可再充電式電化學鋰離子電池之過量充電保護。所提供之電池中之電解質含有可循環氧化還原梭分子，其可在具有高壓陰極材料之電池中運作。

Overcharge protection is provided for rechargeable electrochemical lithium-ion cells. The electrolyte in the provided cells contains a cyclable redox shuttle molecule that can operate in cells with high voltage cathode materials.

(無元件符號說明)

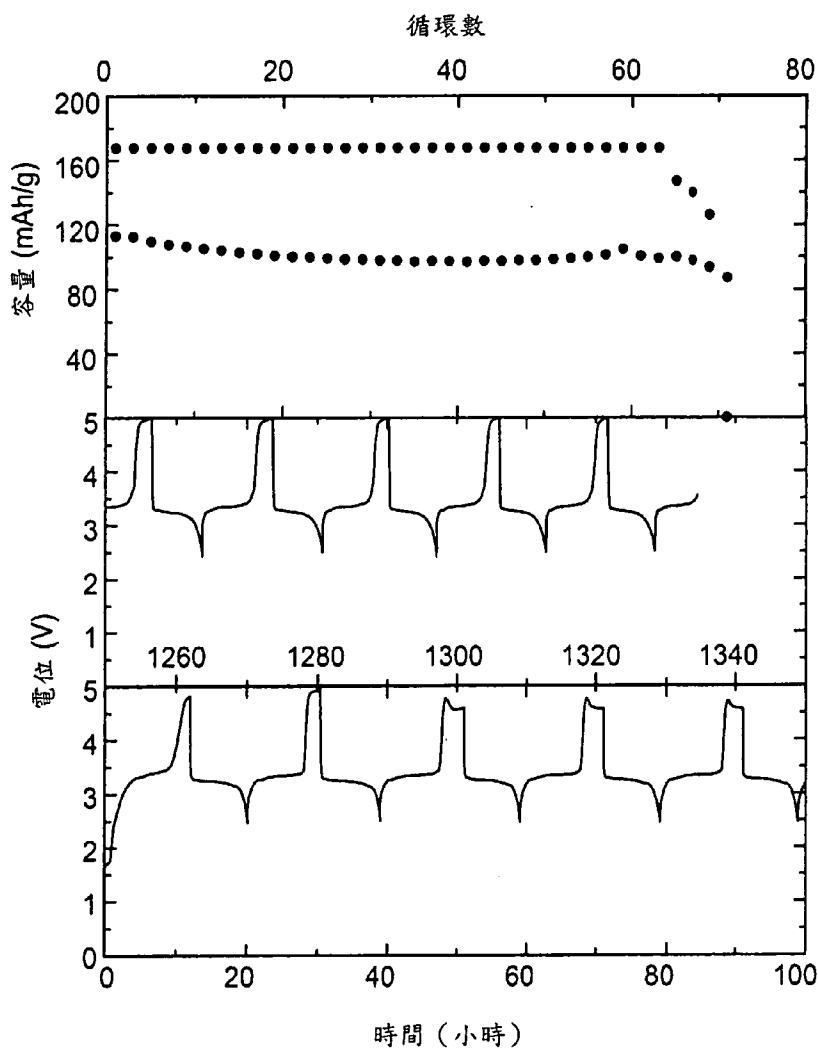
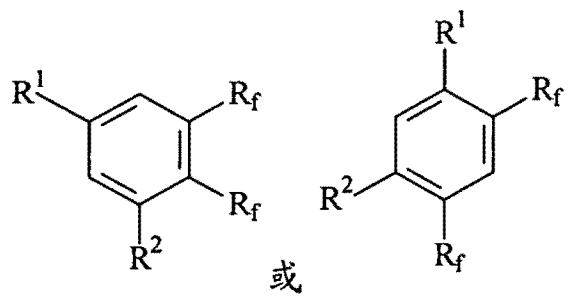


圖3



公告本**發明專利說明書**

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：98/04332

※申請日：98.2.11

※IPC 分類：H01M 1/054(2014.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

用於高壓陰極之氧化還原梭

REDOX SHUTTLES FOR HIGH VOLTAGE CATHODES

二、中文發明摘要：

本發明提供對於可再充電式電化學鋰離子電池之過量充電保護。所提供之電池中之電解質含有可循環氧化還原梭分子，其可在具有高壓陰極材料之電池中運作。

三、英文發明摘要：

Overcharge protection is provided for rechargeable electrochemical lithium-ion cells. The electrolyte in the provided cells contains a cyclable redox shuttle molecule that can operate in cells with high voltage cathode materials.

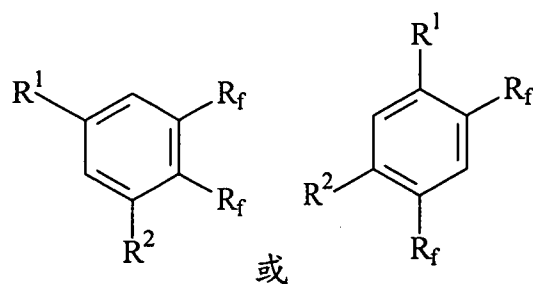
四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第 (3) 圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明提供對於可再充電式電化學鋰離子電池之過量充電保護。

【先前技術】

當經正確設計及構建時，可再充電式鋰離子電池可展現優良充電-放電循環壽命，很少記憶效應或無記憶效應，及高比體積能量。然而，鋰離子電池確實具有一些缺陷，包括不能在不降低循環壽命之情況下容許再充電至超過製造商推薦之充電電位限度的電位；過熱之危險，或再充電至超過所推薦充電電位限度之電位之電池的不利熱事件；及製造對於消費者應用而言對電氣及機械誤用具有足夠容許度之大電池的困難。單個及連接式(例如，串接式)鋰離子電池通常併有電荷控制電子設備來防止個別電池超過所推薦充電電位限度且維持電池間之電荷平衡。此電路增加成本及複雜性且阻礙鋰離子電池及電池組在低成本大眾市場電裝置及電子裝置(諸如手電筒、收音機、CD播放器及其類似物)中的使用。

【發明內容】

需要在高壓下操作且可對鋰離子電化學電池及電池組提供過量充電保護的穩定、高效、化學氧化還原梭。該等梭之可用性可使得實現可再充電式鋰離子電池組之低成本大眾市場應用以及加速在動力工具及插入式複合電動車中之應用。

在一態樣中，提供一種可再充電式電化學電池，其包括：一正電極，其具有至少一種具有再充電電位之電活性材料；一負電極；載荷電解質，其包含載荷介質及電解質鹽；及一可循環氧化還原化學梭，其包含經至少一個第三烷基及至少一個鹵化烷氧基取代之芳族化合物，該梭溶於或可溶於該電解質中且具有高於該正電極之電活性材料之至少一者的再充電電位之氧化電位。

在另一態樣中，提供一種可再充電式電化學電池，其包括：一正電極，其具有至少一種具有再充電電位之電活性材料；一負電極；載荷電解質，其包含載荷介質及電解質鹽；及一可循環氧化還原化學梭，其包含經烷氧基取代之氟萘化合物，該梭溶於或可溶於該電解質中且具有高於該正電極之電活性材料之至少一者的再充電電位之氧化電位。

在另一態樣中，提供一種可再充電式鋰離子電池，其包括：一正電極，其具有至少一種具有再充電電位之電活性材料且該電活性材料包含 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 MnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ；混合有鋰的鎳、鈷及鋁之金屬氧化物(NCA)；混合有鋰的錳、鎳及鈷之金屬氧化物(MNC)；以上各物之組合；或其摻雜形式；一負電極，其包含石墨碳、鋰金屬、鈦酸鋰或鋰合金；及載荷電解質，其包括載荷介質(包含碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸仲乙烯酯、碳酸甲乙酯(ethyl methyl carbonate)，或其組合)、具有高

離子電導率之鋰鹽；及一可循環氧化還原化學梭，其係選自經至少一個第三烷基及至少一個鹵化烷氧基取代之芳族化合物、經烷氧基取代之氟苯化合物、八氟苯或其組合，其中該梭係溶於或可溶於該電解質中且其中該梭具有高於該正電極之電活性材料之至少一者的再充電電位之氧化電位。

此外，提供一種製造可再充電式電化學電池之方法，其包括提供一電池，該電池含有一正電極(其具有至少一種具有再充電電位之電活性材料)及一負電極；及於該電池中添加載荷電解質(其包含載荷介質及電解質鹽)，及一可循環氧化還原化學梭，該梭係選自經至少一個第三烷基及至少一個鹵化烷氧基取代之芳族化合物、經烷氧基取代之氟苯化合物或其組合，其中該梭係溶於或可溶於該電解質中且其中該梭具有高於該正電極之電活性材料之至少一者的再充電電位之氧化電位。

最後，提供一種電解質溶液，其包括載荷介質、電解質鹽及一可循環氧化還原化學梭，該梭選自經至少一個第三烷基及至少一個鹵化烷氧基取代之芳族化合物、經烷氧基取代之氟苯化合物或其組合，其中該氧化還原化學梭具有相對於 Li/Li^+ 為約3.7 V至約4.8 V之可逆氧化電位。

如本文中所用：

「一」與「至少一」可互換使用，意謂所描述之要素之一或更多者；

「充電」係指對電池提供電化學能之過程；

「去鋰化」係指自電極材料移除鋰之過程；

「放電」係指自電池移除電化學能之過程，例如當使用該電池進行所需工作時；

「電化學活性材料」或「電活性材料」係指可經歷電化學鋰化及去鋰化，或以其他方式儲存電化學能之材料；

「鋰化」係指對電極材料添加鋰之過程；且

「主要正電極材料」係指在包括多種正電極材料之正電極內載運最大容量之正電極材料。

所提供之電化學電池及併有該等電池之鋰離子電池組展現一或多種理想之效能特徵，諸如高初始容量、高平均電壓，及在重複充電-放電循環後良好之容量保持。另外，所提供之電池在高溫使用期間並不放出大量熱，進而改良電池組安全性，因為其係經過量充電保護。在一些實施例中，所揭示之組合物展現若干種或甚至所有該等優勢。

上文[發明內容]並不意欲描述本發明之每一實施之各揭示實施例。下文之[圖式簡單說明]及[實施方式]更特定例示說明性實施例。

【實施方式】

數值範圍之列舉包括彼範圍內之所有數字(例如1至5包括1、1.5、2、2.75、3、3.80、4及5)。本文中假定所有的數目皆由術語「約」修飾。

片語「正電極」係指在正常情況下一對可再充電式電池電極中之一者，且其在電池經完全充電時將具有最高電位。吾人保持該術語來指代在所有電池工作條件下之同一

實體電極，即使該電極暫時地(例如，由於電池過量放電)驅動至或展現低於另一(負)電極電位之電位。

片語「負電極」係指在正常情況下一對可再充電式電池電極中之一者，且其在電池經完全充電時具有最低電位。本文之此術語係指在所有電池工作條件下之同一實體電極，即使該電極暫時地(例如，由於電池過量放電)驅動至或展現高於另一(正)電極電位之電位。

「氧化還原化學梭」係指一電化學可逆部分，其在電化學電池之充電過程中可在正電極處經氧化，遷移至負電極，在負電極處經還原以重新形成未經氧化(或較少氧化)之梭物質，且遷移回正電極。

當「再充電電位」之使用涉及鋰離子電池之正電極時，「再充電電位」係指一相對於 Li/Li^+ 所量測之 E_{cp} 值(以伏特計)，該量測係藉由構建一含有正電極、鋰金屬負電極及不含氧化還原化學梭之電解質之電池，進行充電/放電循環測試及觀察第一次充電循環期間正電極經去鋰化至一相當於可用再充電電池容量之至少90%之鋰含量時的電位而進行。對於一些正電極(例如 LiFePO_4)而言，此鋰含量可相當於近乎完全去鋰化。對於其他正電極(例如，一些具有層狀含鋰結構之電極)而言，此鋰含量可相當於部分去鋰化。

「可循環」與氧化還原化學梭一起使用時係指一種材料，當該材料暴露在足以使該材料氧化(例如，自中性形式變為陽離子形式，或自較低氧化狀態變為較高氧化狀

態)之充電電壓下且處於等於100%電池容量之過量充電電流中時，其將為含有所選正電極之電池提供至少2次、至少10次、至少15次、至少25次、至少40次、至少50次或甚至更多次循環之過量充電保護。過量充電保護意謂併有梭之電池之比容量在重複循環後保有該電池之初始容量至多約50%、至多約60%、至多約70%、至多80%或甚至至多約90%。

「相」係指在液體系統中存在或可形成之均質液體部分。術語「多相」係指在異質液體系統中有一相以上存在。當術語「溶解」及「可溶解」之使用涉及氧化還原化學梭與電解質之混合物時，其係指一梭當存在於或經添加至電解質中時形成或將形成含有移動載荷部分之溶液，其中該梭之存在或添加量係足以以充電電流速率提供過量充電保護，而該充電電流速率足以在20小時內或更少時間內將含有所選正電極、負電極及電解質之鋰離子電池完全充電。

當片語「氧化電位」之使用涉及氧化還原化學梭時，其係指一值 E_{cv} (以伏特計)。 E_{cv} 可藉由使該梭溶解於所選電解質中；使用循環伏安法(CV)及鉑或玻璃碳工作電極、鋰或銅反電極及先前提及 Li/Li^+ 之鋰或非水性 $Ag/AgCl$ 參考電極來量測電流對電壓之曲線；及相對於 Li/Li^+ 測定觀察到峰電流時之電位 $V_{\perp}$ (亦即，在掃描至更大正值電位期間)及 $V_{\neg}$ (亦即，在掃描至更小負值電位期間)來量測 E_{cv} 。 E_{cv} 將為 $V_{\perp}$ 與 $V_{\neg}$ 之平均值。藉由構建一含有梭之電池，進行充電/

放電循環測試，及在充電次序過程中觀察指示梭氧化及還原發生之電壓平台之電位來近似估算梭氧化電位(以提供「 E_{obs} 」值)。藉由負電極電位相對於 Li/Li^+ 之量可修正所觀察之結果進而提供相對於 Li/Li^+ 之 E_{obs} 值。使用來自Gaussian, Inc.諸如GAUSSIAN 03之模型化軟體可估計梭氧化電位(以提供「 $E_{計算}$ 」值)以藉由使模型電離電位與所量測化合物之氧化及還原電位及鋰離子電池行為相互關聯來預測氧化電位(例如，對於 E_{cv} 未知之化合物)。

在本發明之一態樣中，提供一種可再充電式電化學電池，其包括：一正電極，其具有至少一種具有再充電電位之電活性材料；一負電極；載荷電解質，其包含載荷介質及電解質鹽；及一可循環氧化還原化學梭，其包含經至少一個第三烷基及至少一個鹵化烷氧基取代之芳族化合物，該梭係溶於或可溶於該電解質中且具有高於該正電極之電活性材料之至少一者的再充電電位之氧化電位。

對於此態樣之梭而言，第三烷基可具有式 $-CR_3$ ，其中各R基獨立地具有至多10個、至多6個、至多4個、至多2個或1個碳原子。例示性第三烷基可例如具有至多12個、至多10個、至多8個、至多6個、5個或4個碳原子。該梭較佳含有至少兩個第三烷基，其可相同或不同。若第三烷基位於同一芳環(例如苯環)上，則其可(例如)彼此以鄰位、間位或對位定位。

鹵化烷氧基可具有式 $-OR'$ ，其中 R' 為具有至多10個、至多6個、至多4個、至多3個、至多2個或1個碳原子之鹵化

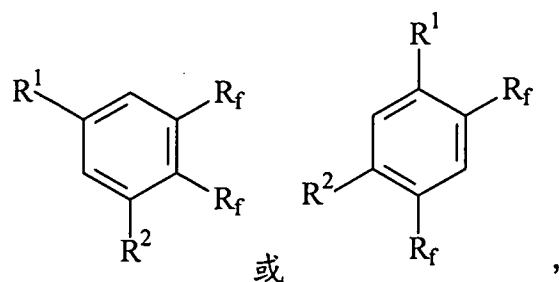
烷基。R'可視情況在烷基鏈中含有鏈狀醚氧原子。例示性鹵化烷氧基可(例如)具有1至10、1至6、2至6、1至4、1至3或1個碳原子。該梭較佳可含有至少兩個可相同或不同之鹵化烷氧基，且倘若其緊密接近則可連接形成一環。若烷氧基位於同一芳環上，則其可(例如)彼此以鄰位、間位或對位定位。在一較佳實施例中，鹵化烷氧基之鹵素可為氟。鹵化烷氧基最佳可經部分氟化(亦即其經氟鹵化，但較佳在氧原子之 α 位保留一或多個C-H鍵)。尤其較佳之部分氟化烷氧基包括： $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 及 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 。

例示性梭可(例如)含有1至3個稠合或連接之芳環。各芳環可(例如)為碳環。該等芳環之實例包括苯、萘、菲、蒽、聯苯及其類似物。以僅含有一個芳環之梭為較佳且在該等狀況下芳環較佳含有至少一個直接與該芳環鍵結之氮原子。

在一或多個梭芳環上或在一或多個第三烷基或一或多個鹵化烷氧基上可存在其他取代基，其限制條件為該等取代基不會不當干擾所需結果。受取代基影響之因素之實例包括梭之載荷容量、氧化電位或穩定性。該等取代基之存在與否及一或多個第三烷基與一或多個鹵化烷氧基之相對定位可影響該等因素。舉例而言，吸電子基團可使梭氧化電位升高且供電子基團可使其降低。不受理論所束縛，當第三烷基與鹵化烷氧基在一芳環上彼此以鄰位定位時，則在一些實施例中對於其他與該鹵化烷氧基呈鄰位之環原子而

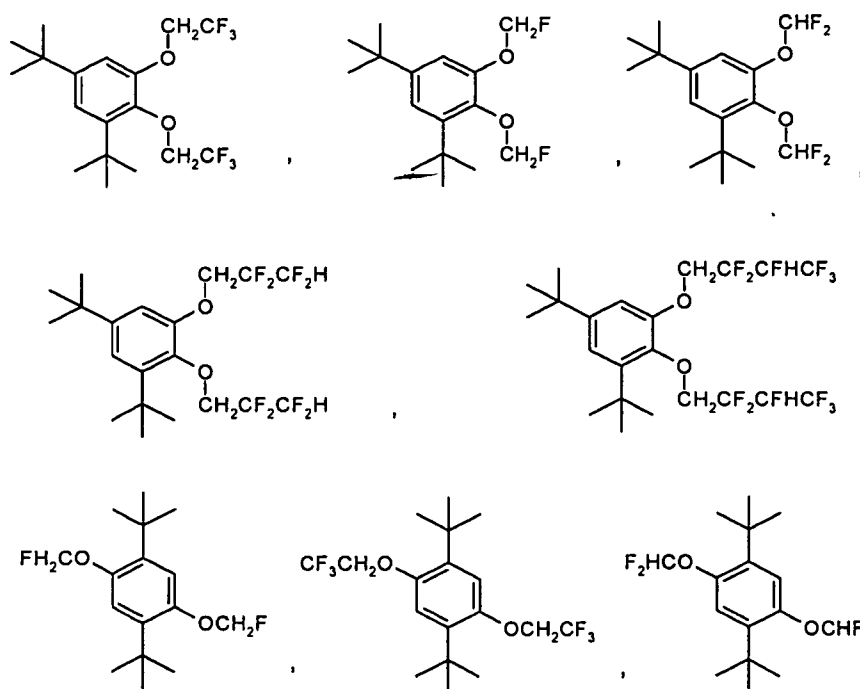
言未經取代或經體積比第三烷基小之取代基取代可為理想的。該梭亦可呈鹽之形式，但較佳在未氧化狀態下不帶電。

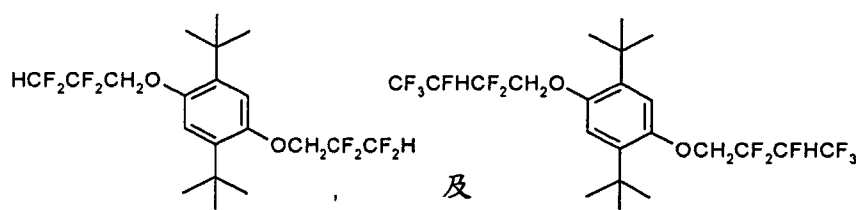
在一些實施例中，所提供之電化學電池可包含具有下式之梭化合物：



其中 R^1 及 R^2 可各自獨立地為 H 或具有 4-12 個碳原子之第三烷基，其中 R^1 或 R^2 之至少一者為第三烷基，其中各 R_f 可獨立地為 H 或具有式 $-OR'$ 之鹵化烷氧基，其中 R' 為具有至多 10 個碳原子之鹵化烷基，且其中至少一個 R_f 為鹵化烷氧基。

較佳之梭包括：





所提供之氧化還原梭可由此項技術中熟知之方法製備。舉例而言，含有至少一個第三烷基及至少一個羥基之芳族化合物可在氫基氧原子處經鹵化烷基化劑進行烷基化從而使羥基轉化成鹵化烷氧基。適用之鹵化烷基化劑包括且不限於： FCH_2I 、 FCH_2Br 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}_f'$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}_f'$ 及 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}_f'$ ，其中 R_f' 可為全氟烷基。當可得時， $\text{ROSO}_2\text{R}_f'$ 型之鹵化烷基化劑（其中 R 為鹵化烷基且 R_f' 為全氟化烷基）為較佳，因為其作為鹵化烷基化劑具有優異之反應性。該等磺酸酯可由部分鹵化之醇與全氟烷磺醯氯、全氟烷磺醯氯及全氟烷磺酸酐之反應製備，如 T. Briza 等人，*J. Fluorine Chem.*, **129** (4), 235-247 (2008)；M. Hanack 等人，*J. Org. Chem.*, **54**, 1432-1435 (1989)；及 L. Z. Gandelsman 等人，*J. Org. Chem. USSR*, **14**, 808 (1978) 中所述。或者，含有至少一個第三烷基及至少一個甲氧基之芳族化合物可藉由與自由基引發劑（諸如過氧化二苯甲醯）及氯化劑（諸如 CuCl_2 或 PCl_5 ）反應而在甲氧基上經單氯化。必要時，隨後可使用標準氟/氯交換化學（諸如藉由與 KF 或氟化四丁基銨反應）將結合至芳環之所得 ClCH_2O -基團轉化為 FCH_2O -基團。適用於製備芳族 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{F}$ 化合物之 O 親核體之單氟甲基化作用的替代方法描述於 G. K. Surya Prakash 等人，*Organic Letters*, **10**

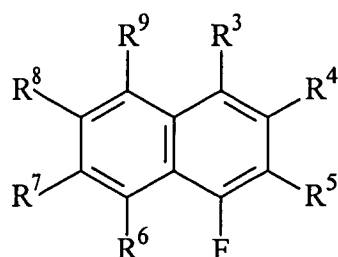
(4), 557-560 (2008)中。另一合成方法係自含有至少一個鹵化烷氧基之芳族化合物(其可藉由類似於上述方法之方法自苯酚及苯甲醚及其他羥基化或甲氧基化芳族化合物製備)開始, 且使該芳族化合物與第三醇(諸如第三丁醇)或異烯烴(諸如異丁烯)在酸存在下反應以經由熟知之親電子芳族取代化學將一或多個第三烷基添加至芳環中。

在另一實施例中, 提供一種可再充電式電化學電池, 其包括: 一正電極, 其具有至少一種具有再充電電位之電活性材料; 一負電極; 載荷電解質, 其包含載荷介質及電解質鹽; 及一可循環氧化還原化學梭, 其包含經烷氧基取代之氟萘化合物, 該梭溶於或可溶於該電解質中且具有高於該正電極之電活性材料之至少一者的再充電電位之氧化電位。

經烷氧基取代之氟萘化合物可含有直接與芳環結合之總計1至約4個烷氧基、通常1至2個烷氧基。該或該等烷氧基可具有式-OR', 其中R'可為具有至多10個、至多6個、至多4個、至多3個、至多2個或1個碳原子之烷基。例示性烷氧基可(例如)具有1至10、1至6、2至6、1至4、1至3或1個碳原子。典型之烷氧基為甲氧基或乙氧基。R'可視情況經部分氟化且可另外在烷基鏈中含有鏈狀醚氧原子。一些梭可含有兩個或至少兩個烷氧基, 其可相同或不同。該或該等烷氧基可佔據萘環上任何可用(非橋頭)位置且任何兩個烷氧基可連接以形成環, 其限制條件為其緊密接近。未由烷氧基佔據之萘環位置可由H或F佔據, 其限制條件為在芳

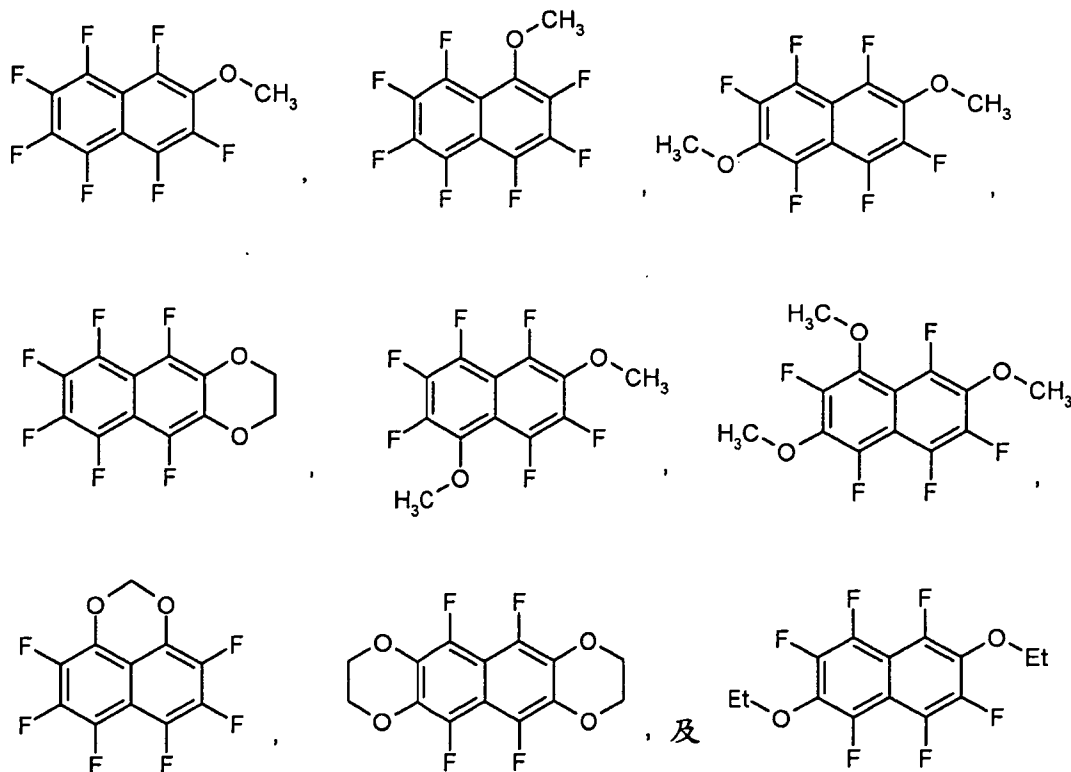
環上僅存在兩個氫。通常，在芳環上可僅存在一個氫且最佳在芳環上不存在氫。在後者之狀況下，所有未由烷氧基佔據之萘環位置皆由氟佔據。

在一些實施例中，所提供之電化學電池可包含具有下式之梭化合物：



其中 R^3 至 R^9 可獨立地為 F 或 O-R 且其中 R 為具有 1 個至約 4 個碳原子之烷基，且其中各對 R^4 與 R^5 ； R^7 與 R^8 ；及 / 或 R^3 與 R^9 可獨立地形成具有結構 -O-R-O- 之環，其中 R 為具有 1 個至約 4 個碳原子之伸烷基部分。

較佳經烷氧基取代之氟萘梭包括：



經烷氧基取代之氟萘化合物可由此項技術中所熟知之方法製備。舉例而言，可使含有一或多個直接與芳環結合之羥基的氟化萘化合物與適當烷基化劑(諸如硫酸二甲酯或硫酸二乙酯及其類似物)及鹼反應以形成相應經烷氧基取代之氟萘化合物。或者，可使高度氟化之萘化合物(諸如八氟萘及其類似物)與適當金屬醇鹽(諸如醇鋰、醇鈉或醇鉀及其類似物)反應以使芳環上任何一至四個氟取代基經相應醇鹽取代基置換。在某些狀況下，可由於存在相轉移催化劑(諸如冠醚或第四銨鹽及其類似物)而促進後一反應。

在所揭示之鋰離子電池中可使用各種正電極材料。代表性正電極材料及其近似再充電電位可包括： LiCoO_2 (相對於 Li/Li^+ 為 4.4 V)、 FeS_2 (相對於 Li/Li^+ 為 3.0 V)、 LiCoPO_4 (相對於 Li/Li^+ 為 4.8 V)、 LiFePO_4 (相對於 Li/Li^+ 為 3.45 V)、 Li_2FeS_2 (相對於 Li/Li^+ 為 3.0 V)、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (相對於 Li/Li^+ 為 2.9 V)、 LiMn_2O_4 (相對於 Li/Li^+ 為 4.1 V)、 LiMnPO_4 (相對於 Li/Li^+ 為 4.1 V)、 LiNiPO_4 (相對於 Li/Li^+ 為 5.1 V)、 LiV_3O_8 (相對於 Li/Li^+ 為 3.7 V)、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ (相對於 Li/Li^+ 為 3.0 V)、 LiVOPO_4 (相對於 Li/Li^+ 為 4.15 V)、 LiVOPO_4F (相對於 Li/Li^+ 為 4.3 V)、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (相對於 Li/Li^+ 為 4.1 V(2 Li)或 4.6 V(3 Li))、 MnO_2 (相對於 Li/Li^+ 為 3.4 V)、 MoS_3 (相對於 Li/Li^+ 為 2.5 V)、 S (相對於 Li/Li^+ 為 2.4 V)、 TiS_2 (相對於 Li/Li^+ 為 2.5 V)、 TiS_3 (相對於 Li/Li^+ 為 2.5 V)、 V_2O_5 (相對於 Li/Li^+ 為 3.6 V)、 V_6O_{13} (相對於 Li/Li^+ 為

3.0 V)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (相對於 Li/Li^+ 為4.7 V)，及其組合。在其他實施例中，混合有鋰的鎳、鈷及鋁之金屬氧化物(NCA)；或混合有鋰的錳、鎳及鈷之金屬氧化物(MNC)；及其摻雜形式可適用作所提供之電池中之正電極。其他適用之正電極包括混合有鋰的金屬氧化物電極，諸如美國專利第5,858,324號、第5,900,385號(皆為Dahn等人)及第6,964,828號(Lu等人)中所述之電極。粉末狀鋰(例如，來自FMC Corp., Gastonia, NC之LECTRO MAX穩定化鋰金屬粉末)可包括在所形成之正電極中。亦可將鋰併入負電極中以使得在最初放電過程中，可提取之鋰將可用來併入正電極中。一些正電極材料可視其結構或組成而定在多種電壓下充電，且因此可用作正電極(若所選適當形式及適當電池工作條件)。當與所提供之具有大於約4.0 V(相對於 Li/Li^+)之氧化電位的氧化還原梭化合物一起使用時，由(例如) LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 Li_xMnO_2 (其中x為約0.3至約0.4，且例如藉由將電解二氧化錳與 LiOH 之化學計量混合物加熱至約 300°C 至約 400°C 而製得)或 MnO_2 (例如藉由將電解二氧化錳熱處理至約 350°C 而製得)製成之電極可提供具有理想效能特徵之電池。可與該等電極一起提供理想效能特徵之例示性氧化還原梭包括八氟萘、經烷氧基取代之氟萘及包含經至少一個第三烷基及至少一個鹵化烷氧基取代之芳族化合物之梭(如上所述)。

當與所提供之具有約4.2 V至約4.6 V(相對於 Li/Li^+)之氧化電位的氧化還原梭化合物一起使用時，由 LiMn_2O_4 、

LiMnPO_4 、 LiVOPO_4 及 $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 製成之電極可提供具有理想效能特徵之電池。當與所提供之具有大於4.6 V、大於4.8 V、大於5.0 V或甚至大於5.2 V之氧化電位的氧化還原梭化合物一起使用時，由 LiCoO_2 、 LiCoPO_4 及 LiNiPO_4 製成之電極可提供具有理想效能特徵之電池。正電極可含有熟習此項技術者所熟知之添加劑，例如碳黑、片狀石墨及其類似物。如熟習此項技術者所瞭解，正電極可為任何便利之形式，包括：箔片、板狀物、桿狀物、糊狀物或由在導電集電器或其他適合之支撐物上形成正電極材料之塗層而製成的複合物。

在某些狀況下，如（例如）美國專利公開案第2007/0178370號(Amine等人)中所述，使用具有不同再充電電壓之不同正電極材料之混合物製造正電極可為理想的。在該種狀況下，所提供之氧化還原梭所具有之氧化電位可大於該混合物之正電極材料之至少一者的再充電電壓。通常所提供之氧化還原梭所具有之氧化電位可大於主要正電極材料（亦即，在所製造正電極內載運最大容量之正電極材料）之再充電電壓。

在所揭示之鋰離子電池中可使用各種負電極。代表性負電極包括：石墨碳，例如(002)結晶平面之間之距離 d_{002} 為 $3.45 \text{ \AA} > d_{002} > 3.354 \text{ \AA}$ 且以諸如粉末、薄片、纖維或球形（例如介穩相碳微珠）形式存在之石墨碳；鋰金屬； $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$ ；於美國專利第6,203,944號及第6,436,578號、第6,699,336號（全部為Turner等人），美國專利第6,255,017

號 (Turner)，美國專利公開案第 2005/0031957 號、第 2007/0128517 號及第 2008/0206641 號(全部為 Christensen 等人)，美國專利公開案第 2006/0046144 號 (Obrovac)，美國專利公開案第 2007/0020521 號、第 2007/0020522 號及第 2007/0020528 號(全部為 Obrovac 等人)，美國專利公開案第 2004/0121234 號及第 2007/0148544 號(皆為 Le)中所述之鋰合金化合物；基於 Sn-Co 之奈米結構負電極(例如來自 Sony Corp. 之 NEXELION 混合式鋰離子電池中之負電極)；及其組合。鋰合金化合物包括鋰與諸如 Ag、Au、Mg、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、C、Si、Sb 及 Bi 之活性金屬之組合。其可包括非晶混合物或鋰與活性金屬之混合物與其他非活性材料的組合且其可具有多於一相。可使用含有可提取鋰之負電極(例如，鋰金屬電極、可提取鋰合金電極或含有粉末狀鋰之電極)以使得在最初放電過程中，可提取之鋰將併入正電極中。負電極可含有熟習此項技術者所熟知之添加劑，例如導電稀釋劑及黏合劑。如熟習此項技術者所瞭解，負電極可為任何便利形式，包括：箔片、板狀物、桿狀物、糊狀物或由在導電集電器或其他適合之支撐物上形成負電極材料之塗層而製成的複合物。

該電解質在正電極與負電極之間提供一載荷路徑，且最初至少含有載荷介質及電解質鹽。電解質可包括熟習此項技術者所熟知之其他添加劑。熟習此項技術者應瞭解，電解質可呈任何便利形式，包括液體、凝膠及無水聚合物。

在電解質中可使用各種載荷介質。例示性介質為液體或凝膠，其能夠溶解足夠量之鋰鹽及氧化還原化學梭以使得可將適合量之電荷自正電極轉移至負電極。可在無凝固或沸騰之情況下在寬泛溫度範圍(例如，約 -30°C 至約 80°C)內使用例示性載荷介質，且其在電池電極及梭工作之電化學電位窗中為穩定的。代表性載荷介質包括：碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸丁二酯、碳酸仲乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸乙烯基仲乙酯、氟代碳酸丙烯酯、 γ -丁內酯、二氟乙酸甲酯、二氟乙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二乙二醇二甲醚(雙(2-甲氧基乙基)醚)及其組合。

多種鋰鹽可用於鋰或鋰離子電池之電解質中。例示性鋰鹽為穩定的且可溶於所選之載荷介質中，提供高離子電導率，且與所選之鋰離子電池化學進行良好。該等鋰鹽包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、雙(草酸基)硼酸鋰(「 LiBOB 」)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 及其組合。在其他類型電化學電池中，可使用含有除鋰以外之陽離子(諸如鈉、鎂、鋁、第四銨、二烷基咪唑鎗、烷基吡啶鎗、二烷基吡咯啶鎗及其類似離子)的鹽。

亦可使用多種電解質添加劑作為鈍化劑、氣體抑止劑、穩定劑或阻燃劑等等。該等添加劑通常可以相對低濃度(小於10重量%(wt%)、小於5重量%或小於1重量%)添加至調配電解質中以改良電化學電池之效能、穩定性及/或安全性或氧化還原梭之穩定性。常見添加劑包括(但不限

於)VC(碳酸伸乙烯酯)、ES(環硫乙烷)、FEC(氟代碳酸乙
烯酯)、1,3-丙烯磺內酯、乙烯磺內酯、1,4-丁烯磺內酯、
VEC(碳酸乙伸乙酯)、CO₂、SO₂、12-冠-4、18-冠-6、
兒茶酚碳酸酯、 α -溴- γ -丁內酯、氯甲酸甲酯、2-乙醯氧
基-4,4-二甲基-4-丁內酯、丁二醯亞胺、肉桂酸甲酯。其
他電解質添加劑係描述於美國專利第7,026,074號(Chen等
人)及美國專利公開案第2007/0092802號(Ahn等人)中。

電解質可含有溶解之氧化還原化學梭。亦可使電解質經
調配而不含溶解之氧化還原化學梭且將其併入一電池中，
其中該電池之正電極或負電極或分隔物含有在電池組裝後
或在第一充電-放電循環過程中可溶解於該電解質中之可
溶解氧化還原化學梭，以使得一旦該電池經交付使用，則
電解質將含有溶解之氧化還原化學梭。調配電解質中溶解
梭之最佳濃度可取決於許多因素，包括充電速率、放電速
率、梭在調配電解質中之溶解度、電池操作之周圍溫度、
梭之擴散係數、梭在過量充電條件下之穩定性及梭在正常
使用條件下之所需壽命。通常在調配電解質中所溶解之氧
化還原化學梭之濃度為約0.005 M至約0.50 M，或約0.05 M
至約0.25 M。

所提供之氧化還原梭化合物可用於所揭示之鋰離子電池
或電化學電池中。當嘗試在高於梭化合物氧化電位下充電
電池時，經氧化之梭分子將載運一對應所施加之充電電流
之電荷量至負電極，因此防止電池過量充電。在一些實施
例中，梭材料可充分循環以便在C/10之速率及足以使該材

料氧化之充電電壓下及在各循環過程中等於電池容量100%之過量充電電流下提供至少10次、至少15次、至少25次、至少40次、至少50次或甚至更多次循環之過量充電保護。在其他實施例中，梭材料可充分循環以便在其他循環速率(諸如C/5、C/2、C、C2及其他速度)下提供至少10次、至少15次、至少25次、至少40次、至少50次或甚至更多次循環之過量充電保護。過量充電保護意謂併有梭之電池之比容量在重複循環後保有該電池之初始容量至多約50%、至多約60%、至多約70%、至多80%或甚至至多約90%。所提供之梭化合物可與正電極不同且可具有與主要正電極材料再充電電位不同且更高(亦即更大正值)之氧化電位。氧化電位可恰好略高於主要正電極材料再充電電位，低於可能發生不可逆電池損壞之電位，且希望低於可能發生過量電池受熱或放氣之電位。作為典型鋰離子電池構造之一般數值指導，氧化還原梭化合物可(例如)具有高於正電極再充電電位約0.1 V至約2.0 V；高於正電極再充電電位約0.2 V至約1.0 V；或高於正電極再充電電位約0.3 V至約0.6 V之氧化電位。舉例而言， LiCoO_2 正電極具有相對於 Li/Li^+ 為約4.4 V之再充電電位。供該等電極使用之例示性氧化還原梭化合物應具有相對於 Li/Li^+ 為約4.6 V至約5.4 V之氧化電位。 LiFePO_4 正電極具有相對於 Li/Li^+ 為約3.45 V之再充電電位，且希望供該等電極使用之例示性氧化還原梭化合物具有相對於 Li/Li^+ 為約3.6至約4.5 V之氧化電位。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正電極具有相對於 Li/Li^+ 為約2.8 V之再充

電電位，且希望供該等電極使用之例示性氧化還原梭化合物具有相對於 Li/Li^+ 為約3.0 V至約3.8 V之氧化電位。 Li_xMnO_2 (其中x為約0.3至約0.4)及 MnO_2 正電極具有相對於 Li/Li^+ 為約3.4 V之再充電電位，且希望供該等電極使用之例示性氧化還原梭化合物具有相對於 Li/Li^+ 為約3.7 V至約4.4 V之氧化電位。

所揭示之電化學電池可用於各種裝置中，包括攜帶型電腦、平板顯示器(tablet display)、個人數位助理、行動電話、電動裝置(例如，個人或家用電器及車輛)、儀器、照明裝置(例如，手電筒)及加熱裝置。可將一或多個本發明電化學電池組合以提供電池包。熟習此項技術者熟知關於構建及使用所提供之鋰離子電池及電池包之更多細節。

藉由以下實例進一步說明本發明之目的及優勢，但不應將在該等實例中所述之特定材料及其量以及其他條件及細節視為不當地限制本發明。

實例

八氟萘係獲自Aldrich Chemical且原樣使用。2-甲氧基七氟萘係如下文製備實例中所述合成。用於陽極製造之介穩相碳微珠(MCMB)係獲自E-One/Moli Energy Canada, Maple Ridge, B.C., Canada。用於陰極製造之 LiFePO_4 係獲自Phostech Lithium, Quebec, Canada。碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)及碳酸二甲酯(DMC)係獲自Ferro Corp.之精細化學品部門(Fine Chemicals Division), Zachary, LA, 且 LiPF_6 (購自Stella, Japan)係獲自E-One/Moli Energy。雙草

酸基硼酸鋰(LiBOB)係獲自 Chemetall(Germany)。所有溶劑皆為高純度電池級且在使用前經3A分子篩乾燥。

在標準3電極電池中使用由0.1 M 梭、0.5 M LiPF_6 及以體積計1:2:1:2之EC:DEC:PC:DMC組成之電解質及100毫伏/秒之掃描速率記錄循環伏安圖。

鈕扣型測試電池(Coin-type test cell)係如 A. M. Wilson, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (2), 326-332 (1995)中所述在2325鈕扣電池硬體中形成。鈕扣電池係用自上文所得之陰極電極及Li金屬陽極在2325型(直徑23 mm且厚度2.5 mm)鈕扣電池硬體中於乾燥室內製造。將CELGARD #2400微孔聚丙烯膜(Celgard Inc., Charlotte, NC)用作分隔物。反電極為Li金屬箔。電解質為EC/DEC(以體積計1:2)中之0.75 M LiPF_6 ，其中添加有約0.13 M之氧化還原梭。藉由捲邊將電池密封。

MCMB負電極係使用以下程序製造。將10重量份之活性材料、1重量份之聚偏二氟乙烯(PVDF)及1重量份之SUPER S碳黑(MMM Carbon, Tertre, Belgium)與N-甲基吡咯啉酮(NMP)混合以形成漿料。在含有若干7 mm直徑之 ZrO_2 混合介質之聚乙烯瓶中廣泛混合後，將該漿料以薄膜形式塗佈於銅箔集電器上。將電極在90°C下於空氣中乾燥隔夜。使用一精確衝壓機自電極箔上切割1.3 cm直徑之個別電極圓盤。 LiFePO_4 正電極係以同樣的方式製造，且將其塗佈於鋁箔上。

使用由E-One/Moli Energy生產之電腦控制充電器進行電

池組充電-放電循環。使用本文中「C速率」量度之恆定電流使電池充電及放電。對於 LiFePO_4 而言，採取1C速率為140 mA/g且對於MCMB而言，採取1C速率為280 mA/g。將MCMB/ LiFePO_4 電池放電至2.5 V且充電達固定容量或直至達到4.9 V。選擇充電放電速率為C/10。所有電池以近似「平衡」之組態(亦即負電極容量等於正電極容量)組裝。所有電池以負電極中具有20%至30%超額容量之方式構建，以使得在過量充電過程中，在負電極完全鋰化之前，正電極完全去鋰化。此組態防止在穿梭機制起始前發生鋰電鍍於負電極上之可能性。

製備實例1-合成2-甲氧基七氟萘

將八氟萘(12 g, 0.044 mol)、甲氧化鈉(2.4 g, 0.0448 mol)及無水甲醇合併於配備有回流冷凝器及乾燥氮氣起泡器之100 mL圓底燒瓶中。混合物經回流6小時。取樣且藉由GC-FID分析。在6小時時轉化為2-甲氧基七氟萘之轉化率為35%。添加額外之2.0 g甲氧化鈉且將混合物再回流6小時。額外之甲氧化物及反應時間並未增加轉化至產物之轉化率。接著將不溶性固體在室溫下過濾且使粗產物自甲醇水溶液中再結晶。使用己烷作為溶離劑藉由二氧化矽急驟管柱層析來進一步純化產物。獲得總計0.5 g高純產物。藉由GC/MS驗證結構，且根據GC-FID純度為99.7%。

製備實例2-製備1,4-雙(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-二-第三丁基苯

將2,5-二-第三丁基氫醌(3.23 g, 0.014 mol)、碳酸鉀(粉

末狀，325目，4.4 g，0.032 mol)、三-正丁基胺(0.2 g，0.0011 mol)及30 g丙酮溶劑合併於100 mL 3頸圓底燒瓶中。該燒瓶配備有頂置式攪拌器、熱電偶、加料漏斗、冷水冷凝器、加熱套及乾燥氮氣起泡器。經2小時時期逐滴添加2,2,2-三氟乙基九氟丁磺酸鹽(12.5 g，0.032 mol，Aldrich)，同時在58°C下加熱該反應混合物。攪拌24小時後，在58°C下添加80 mL水且隨後停止攪拌且移除加熱。將在室溫下下層相中結晶之產物使用真空過濾自液體中過濾。隨後將粗產物自甲醇/水中再結晶，產生根據GC-FID純度為99.5%之樣品。隨後將產物溶於15 mL庚烷中，隨後將庚烷蒸餾離開產物以共沸移除痕量之水。藉由GC/MS證實所要產物之質量且最終樣品之純度不變，為99.5%。

製備實例3-製備1,4-雙(2,2,3,3-四氟丙氧基)-2,5-二-第三丁基苯：

諸如1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸2,2,3,3-四氟丙酯之磺酸酯係藉由部分鹵化醇與全氟烷磺醯氟之反應而製備，如L. Z. Gandelsman等人，*J. Org. Chem. USSR*, 14, 808 (1978)中所述。

將2,5-二-第三丁基氫醌(30.0 g，0.135 mol)、碳酸鉀(Aldrich，325目粉末，49.6 g，0.36 mol)、1,1,2,2,3,3,4,4,4-九氟丁烷-1-磺酸2,2,3,3-四氟丙酯(150 g，0.36 mol)、溴化四丁基銨(1 g，0.003 mol)及150 mL丙酮合併於600 mL Parr壓力反應器中。溫度設定為75°C。反應進程由GC-FID監控48小時時期。轉化至產物之轉化率達到75%，此時未

觀察到進一步進程。隨後將反應混合物轉移至1 L圓底燒瓶中，其中添加200 mL水且攪拌混合物以使鹽溶解。將所形成之結晶產物自液體中過濾且自丙酮中再結晶，得到根據GC為99.7%之純度。藉由將產物溶於500 mL庚烷中且將庚烷/水共沸物蒸餾離開產物來移除殘餘水。藉由GC/MS證實所要產物之分子量且根據GC-FID最終產物之純度為99.7%。

循環結果

下文之實例展示對於經受實際充電及放電速率之電池而言梭重複起作用。表1列出製造且測試之電池。圖1展示實例1之電池之充電-放電循環行為。此電池使用MCMB負電極、 LiFePO_4 正電極及如表1中所述之電解質A。該電池在30°C下以C/10之速率循環。儘管該電池之放電容量隨著充電-放電循環數略有降低，但該梭藉由提供40次以上循環之穩定充電容量及如在下圖及中圖中由4.6 V(相對於 Li/Li^+ 為約4.7 V)下之延伸過量充電平台所示之穩定梭效應而繼續適當地起作用。

表1.所測試電池之清單。電解質A、B、C及D係在表格腳註中描述。

實例	T (°C)	C-速率	電解質及梭	正電極質量 (mg)	每次循環之過量充電%	負
1	30	C/10	A-是	6.845	50	MCMB
2	30	C/10	B-是	7.178	100	MCMB
3	30	C/10	A-是	7.593	50	MCMB
4	30	C/10	C-是	7.593	50	MCMB
5	30	C/10	D-是	7.593	50	MCMB

電解質：(OFN=八氟萘，MHFN=2-甲氧基七氟萘)

A-0.5 M LiBOB PC:DMC:EC:DEC 1:2:1:2+0.110 M OFN

B-0.5 M LiPF₆ PC:DMC:EC:DEC 1:2:1:2+0.110 M OFN

C-0.5 M LiBOB PC:DMC:EC:DEC 1:2:1:2+0.109 M MHFN

D-0.5 M LiPF₆ PC:DMC:EC:DEC 1:2:1:2+0.109 M MHFN

圖2展示實例2之電池之充電-放電循環行為。此電池使用MCMB負電極、LiFePO₄正電極及如表1中所述之電解質B。該電池在30°C下以C/10之速率循環。該梭藉由提供16次以上循環之穩定充電容量(上圖)及如在下圖及中圖中由4.6 V(相對於Li/Li⁺為約4.7 V)下之延伸過量充電平台所示之穩定梭效應而適當地起作用。

圖3展示實例3之電池之充電-放電循環行為。此電池使用MCMB負電極、LiFePO₄正電極及如表1中所述之電解質A。該電池在30°C下以C/10之速率循環。該梭藉由提供65次以上循環之穩定充電容量(上圖)及如在下圖及中圖中由4.6 V(相對於Li/Li⁺為約4.7 V)下之延伸過量充電平台所示之穩定梭效應而適當地起作用。

圖4展示實例4之電池之充電-放電循環行為。此電池使用MCMB負電極、LiFePO₄正電極及如表1中所述之電解質C。該電池在30°C下以C/10之速率循環。該梭藉由提供30次以上循環之穩定充電容量(上圖)及如在下圖及中圖中由4.5 V(相對於Li/Li⁺為約4.6 V)下之延伸過量充電平台所示之穩定梭效應而適當地起作用。

圖5展示實例5之電池之充電-放電循環行為。此電池使

用 MCMB 負電極、 LiFePO_4 正電極及如表 1 中所述之電解質 D。該電池在 30°C 下以 C/10 之速率循環。即使放電容量隨著循環數而緩慢降低，但該梭藉由提供 50 次以上循環之穩定充電容量(上圖)及如在下圖及中圖中由 4.5 V(相對於 Li/Li^+ 為約 4.6 V)下之延伸過量充電平台所示之穩定梭效應而適當地起作用。

1,4-雙(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-二-第三丁基苯之循環伏安法：

如圖 6 及圖 7 中所示，此實例顯示 1,4-雙(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-二-第三丁基苯(根據製備實例 2 中所述之程序製得)在相對於 Li/Li^+ 為約 4.25 V 之電位下經歷可逆電化學氧化。電化學可逆性係藉由約 4.25 V 之氧化及還原波之高對稱性而證實且指示在循環伏安法實驗之時段內梭之中性及氧化(自由基陽離子)形式之穩定性。出於比較目的，展示 1,4-二-第三丁基-2,5-二甲氧基苯(比較實例 1)之相應 CV，該化合物結構與 1,4-雙(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-二-第三丁基苯(實例 6)類似，且已知其為供具有 3.92 V 氧化電位之 LiFePO_4 電池使用之高度穩定氧化還原梭。在該兩種狀況下之 CV 形狀驚人地相似，其中例外為由於在兩個烷氧基上之吸電子氟取代基之作用，1,4-雙(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-二-第三丁基苯之 CV 向較高電壓移動約 0.33 V。期望 1,4-雙(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-二-第三丁基苯之較高氧化電位使其適用於較高電壓陰極，如 LiMn_2O_4 或 LiMnPO_4 。如圖 7 中可見，1,4-雙(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-

二-第三丁基苯或1,4-二-第三丁基-2,5-二甲氧基苯皆未經歷降至約0.20 V(相對於Li/Li⁺)之任何顯著降低，表明兩種分子皆對於鋰離子電池組之充電陽極常見之低電位穩定。在圖6與圖7中，可見若電壓經驅動至過大正值，則1,4-雙(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-二-第三丁基苯與1,4-二-第三丁基-2,5-二甲氧基苯最終經歷第二不可逆氧化。對於1,4-雙(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-二-第三丁基苯而言，截止電位(超出其即開始發生不可逆氧化)為相對於Li/Li⁺約4.7 V。因此此材料在Li離子電池組中之有效使用可需要將正電極之電壓上限設定為小於4.7 V(相對於Li/Li⁺)以防止梭分解。

1,4-雙(2,2,3,3-四氟丙氧基)-2,5-二-第三丁基苯之循環伏安法：

如圖8及圖9中所示，此實例顯示1,4-雙(2,2,3,3-四氟丙氧基)-2,5-二-第三丁基苯(根據製備實例3中所述之程序製得)在相對於Li/Li⁺為4.31 V之電位下經歷可逆電化學氧化。電化學可逆性係藉由約4.31 V之氧化及還原波之高對稱性而證實且指示在循環伏安法實驗之時段內梭之中性及氧化(自由基陽離子)形式之穩定性。期望1,4-雙(2,2,3,3-四氟丙氧基)-2,5-二-第三丁基苯之相對高氧化電位使其適用於高壓陰極，如LiMn₂O₄或LiMnPO₄。如圖9中可見，1,4-雙(2,2,3,3-四氟丙氧基)-2,5-二-第三丁基苯對於降至約0.50 V(相對於Li/Li⁺)而言為穩定的。在圖8與圖9中，可見1,4-雙(2,2,3,3-四氟丙氧基)-2,5-二-第三丁基苯在高於約4.7 V(相對於Li/Li⁺)之電位下經歷第二不可逆氧化。因此此材

料在Li離子電池組中之有效使用可需要將正電極之電壓上限設定為小於4.7 V(相對於Li/Li⁺)以防止梭分解。

圖 10 展示含有梭添加劑 1,4-雙(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-二-第三丁基苯之 LiFePO₄/Li 金屬鈕扣電池在最初 5 次循環中電池電位(V)對時間之圖。鈕扣電池在前兩次循環中係以 C/5 速率自 2.4 V 循環至 3.8 V。自第三循環起，將電池充電至 4.4 V 之截止電壓或直至總充電時間達到 10 小時。隨後當以上兩個條件之一出現時，使電池轉向放電過程。舉例而言，在第三循環中，電池充電電壓達到約 4.35 V(相對於Li)之平台期。穿梭平台持續約 2 小時且隨後電池電壓增加至 4.4 V 之截止電壓。在圖 10 中之第四及第五循環中，使電池總共充電 10 小時且電池穿梭平台在約 4.35 V(相對於Li)下保持平穩。該平穩電壓平台可歸因於過量電荷藉由氧化還原梭經由電解質之有效穿梭且為在過量充電條件下其在電池中有效性及穩定性之量度。穩定電壓平台展示梭添加劑係連續地在 LiFePO₄ 電極表面上氧化且在 Li 陽極表面上還原而無顯著分解。

圖 11 展示含有相同梭添加劑 1,4-雙(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-二-第三丁基苯之 LiFePO₄/Li 電池之電池電壓對時間之圖。循環資料來自於圖 10 中之相同電池，但記錄更長時段及更多過量充電循環。如在圖中由箭頭所示，在 390 小時(28 次循環)後充電/放電速率自 C/5 降至 C/10 速率。在各循環過程中，電池在 C/5 速率下展示約 4.35 V 之穩定穿梭電壓平台及在 C/10 速率下展示約 4.30 V 之穩定穿梭電壓平

台。迄今該梭已經受31次循環而無顯著效能降低。

圖 12 展示含有梭添加劑 1,4-雙(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-二-第三丁基苯之兩種個別電池在循環過程中之電池充電及放電容量。兩種電池在約 130 mAh/g 下皆供應極穩定之放電容量。充電容量穩定在約 300 mAh/g。對於每一循環在約 4.3 V 下之過量充電容量經計算為 170 mAh/g，其為電池放電容量之約 130%。該資料表明在每一循環中電池經充電至實際電池容量之約 130%。歷經 30 次循環過程，電池已過量充電總計將近實際電池容量之 4,000% 而無梭或電池效能之顯著降低。

在不悖離本發明之範疇及精神的情況下，對本發明之各種修改及變更對熟習此項技術者而言將變得顯而易見。應瞭解本發明並不意欲不當地受限於本文所闡明之說明性實施例及實例，且此等實例及實施例僅作為實例呈現，其中本發明之範疇意欲僅受限於本文如下闡明之申請專利範圍。

【圖式簡單說明】

圖 1 為所提供之電化學電池之一實施例的循環數對充電/放電容量 (mAh/g) (上圖) 及時間 (h) 對電位 (V) (下圖) 之圖。

圖 2 為所提供之電化學電池之另一實施例的循環數對充電/放電容量 (mAh/g) (上圖) 及時間 (h) 對電位 (V) (下圖) 之圖。

圖 3 為所提供之電化學電池之另一實施例的循環數對充電/放電容量 (mAh/g) (上圖) 及時間 (h) 對電位 (V) (下圖) 之

圖。

圖 4 為所提供之電化學電池之另一實施例的循環數對充電/放電容量 (mAh/g) (上圖) 及時間 (h) 對電位 (V) (下圖) 之圖。

圖 5 為所提供之電化學電池之另一實施例的循環數對充電/放電容量 (mAh/g) (上圖) 及時間 (h) 對電位 (V) (下圖) 之圖。

圖 6 為所提供之氧化還原化學梭之一實施例及一比較實例在相對於 Li/Li^+ 為 2.5 V 至 5.0 V 下的循環伏安圖 (CV) 曲線。

圖 7 為所提供之氧化還原化學梭之一實施例及一比較實例在相對於 Li/Li^+ 為 0 至 5 V 下的 CV 曲線。

圖 8 為所提供之氧化還原化學梭之一實施例在相對於 Li/Li^+ 為 3.0 V 至 4.8 V 下的 CV 曲線。

圖 9 為所提供之氧化還原化學梭之一實施例在相對於 Li/Li^+ 為 0 至 5 V 下的 CV 曲線。

圖 10 為所提供之電化學電池之一實施例的電池電位 (V) 對時間 (h) 之最初 5 個充電/放電循環之圖。

圖 11 為所提供之電化學電池之一實施例的電池電位 (V) 對時間 (h) 之圖。

圖 12 為所提供之電化學電池之一實施例的充電/放電比容量 (mAh/g) 對循環數之圖。

七、申請專利範圍：

P.1-5

1. 一種可再充電式電化學電池，其包含：

一正電極，其具有至少一種具有再充電電位之電活性材料；

一負電極；

載荷電解質，其包含載荷介質及電解質鹽；及

一可循環氧化還原化學梭，其包含經至少一個第三烷基及至少一個鹵化烷氧基取代之芳族化合物，該梭溶於或可溶於該電解質中且具有高於該正電極主要電活性材料之該等電活性材料之至少一者的該再充電電位之氧化電位。

2. 如請求項1之電池，其中至少一個烷氧基包含氟化烷氧基。

3. 如請求項2之電池，其中該氟化烷氧基係經部分氟化。

4. 如請求項3之電池，其中該部分氟化烷氧基包含一個至四個碳原子。

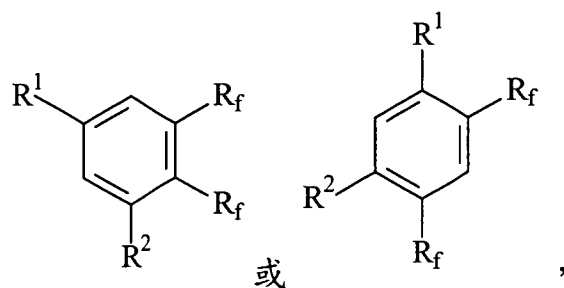
5. 如請求項4之電池，其中該或該等部分氟化烷氧基係選自 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 及 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 。

6. 如請求項1之電池，其中該芳族化合物包含單一芳族環，其具有至少一個直接鍵結至該芳族環之氫原子。

7. 如請求項1之電池，其中該芳族化合物係經至少兩個第三烷基及至少兩個鹵化烷氧基取代。

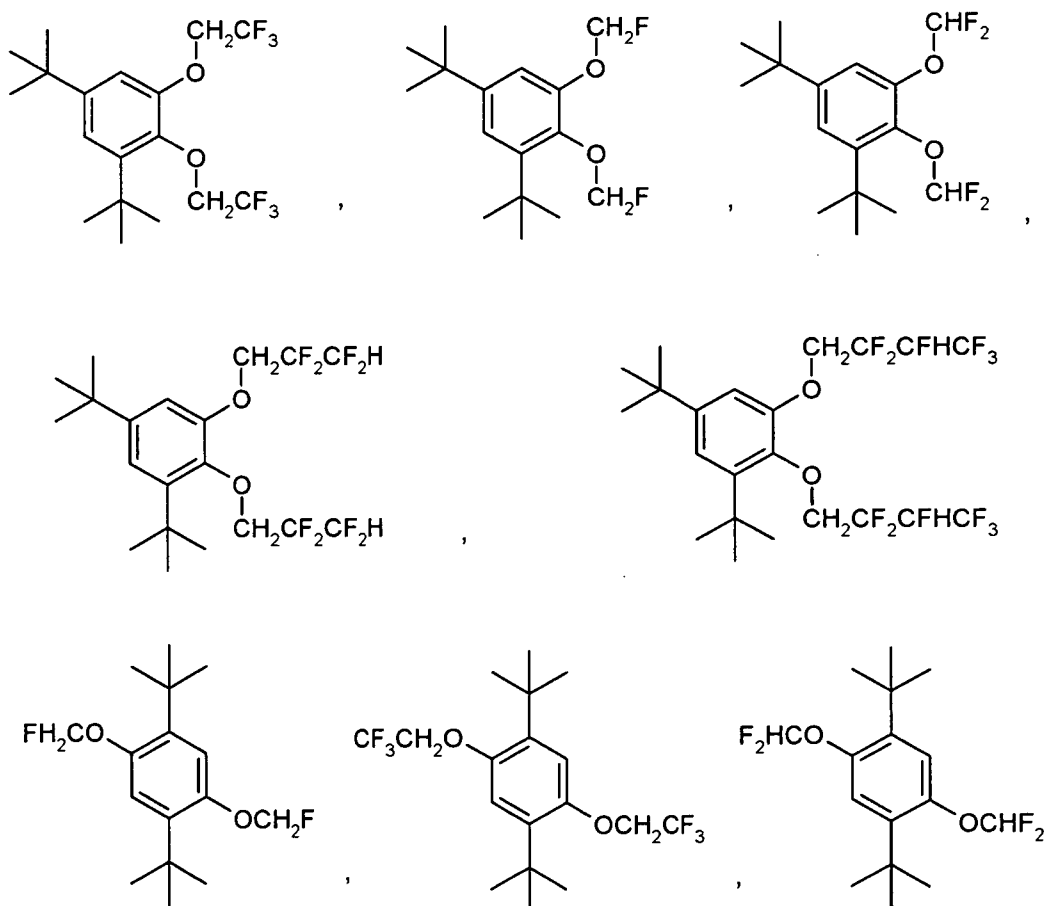
8. 如請求項1之電池，其中至少一個第三烷基包含丁基。

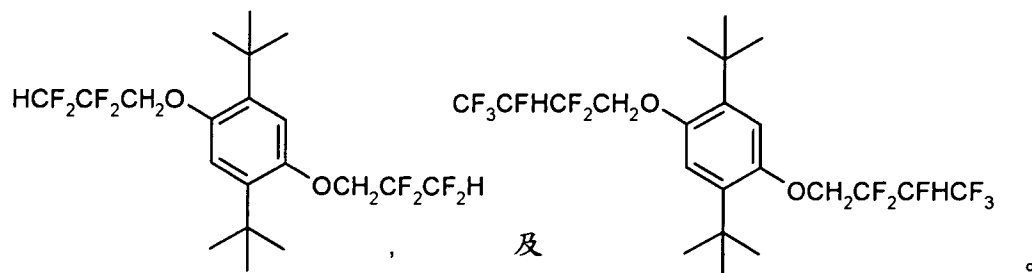
9. 如請求項1之電池，其中該梭包含具有下式之化合物：



其中 R^1 及 R^2 可各自獨立地為 H 或具有 4 至 12 個碳原子之第三烷基，其中 R^1 或 R^2 中之至少一者為第三烷基，其中各 R_f 可獨立地為 H 或具有式 $-OR'$ 之鹵化烷氧基，其中 R' 為具有至多 10 個碳原子之鹵化烷基，且其中至少一個 R_f 為鹵化烷氧基。

10. 如請求項9之電池，其中該梭係選自：





11. 如請求項1之電池，其中該正電極之該等電活性材料之至少一者具有相對於 Li/Li^+ 大於或等於4.0 V之再充電電位。

12. 一種可再充電式鋰離子電池，其包含：

一正電極，其具有至少一種具有再充電電位之電活性材料，且該電活性材料包含 LiFePO_4 ； $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ ； MnO_2 ； LiMn_2O_4 ； LiMnPO_4 ； LiCoO_2 ； $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ；混合有鋰之鎳、鈷及鋁之金屬氧化物；混合有鋰之錳、鎳及鈷之金屬氧化物；以上各物之組合；或其摻雜形式；

一負電極，其包含石墨碳、鋰金屬、鈦酸鋰或鋰合金；及

載荷電解質，其包含：

載荷介質，其包含碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸伸乙烯酯、碳酸甲乙酯或其組合；

具有高離子電導率之鋰鹽；及

一可循環氧化還原化學梭，其係選自經至少一個第三烷基及至少一個鹵化烷氧基取代之芳族化合物，其中該梭係溶於或可溶於該電解質中且其中該梭具有高於該正

電極之該等電活性材料之至少一者的該再充電電位之氧化電位。

13. 如請求項12之電池，其中該鋰鹽係選自 LiPF_6 、雙(草酸基)硼酸鋰、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 及其組合。

14. 一種製造可再充電式電化學電池之方法，其包含：

提供一電池，該電池含有一正電極及一負電極，該正電極具有至少一種具有再充電電位之電活性材料；及

於該電池中添加包含載荷介質及電解質鹽之載荷電解質，及一可循環氧化還原化學梭，該梭係選自經至少一個第三烷基及至少一個鹵化烷氧基取代之芳族化合物，其中該梭係溶於或可溶於該電解質中且其中該梭具有高於該正電極之該等電活性材料之至少一者的該再充電電位之氧化電位。

15. 一種電解質溶液，其包含載荷介質、電解質鹽及一可循環氧化還原化學梭，該梭係選自經至少一個第三烷基及至少一個鹵化烷氧基取代之芳族化合物，其中該氧化還原化學梭具有相對於 Li/Li^+ 為約3.7 V至約4.8 V之可逆氧化電位。

16. 如請求項15之電解質，其中該氧化還原化學梭可在鋰離子電池中在C/10之速率及足以使該梭氧化成其自由基陽離子之充電電壓及在各循環期間等於該電池容量100%之過量充電電流下提供至少10次充電/放電循環之過量充電保護。

- 17. 一種電子裝置，其包含如請求項1至13中任一項之電化學電池。

八、圖式：

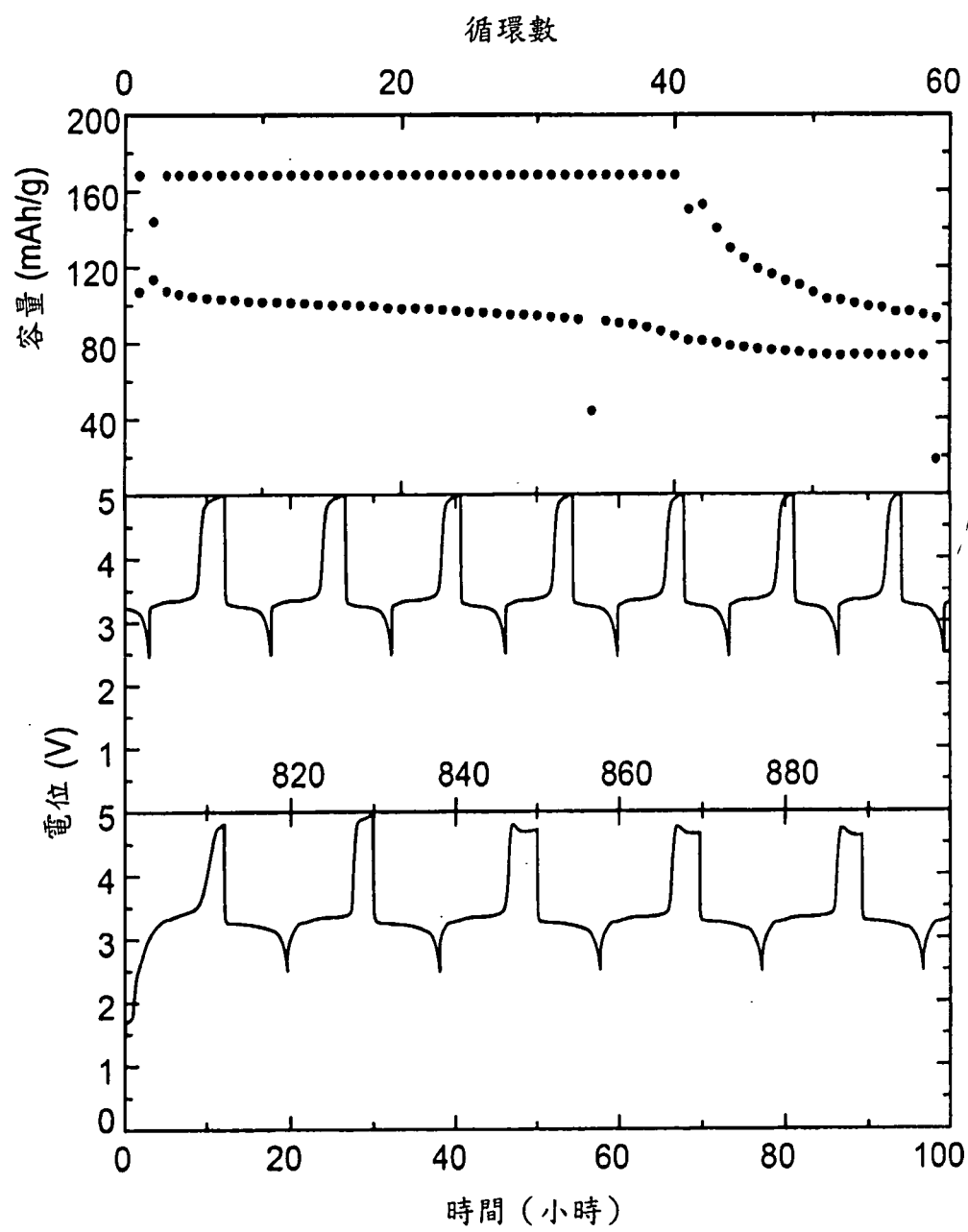


圖 1

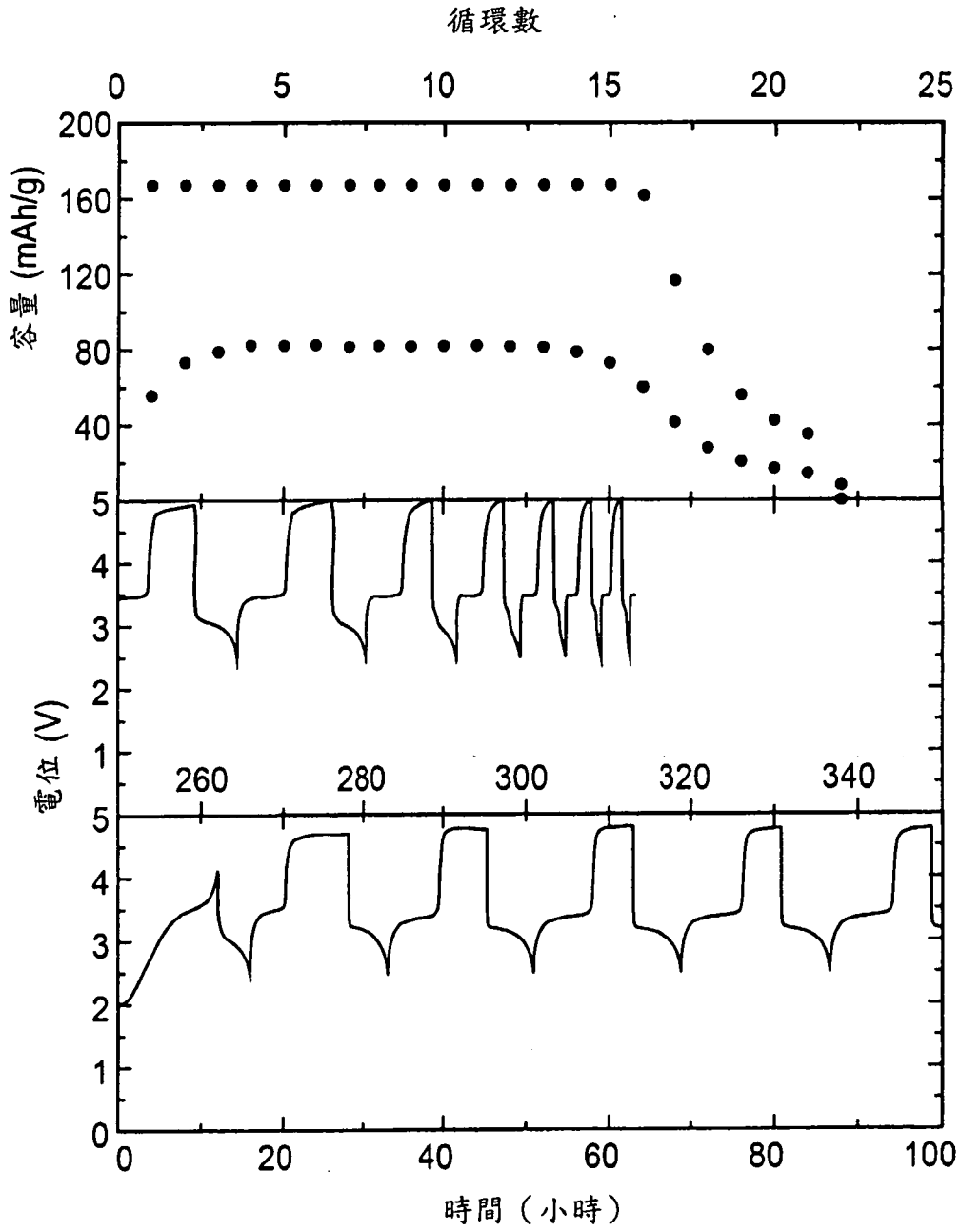


圖2

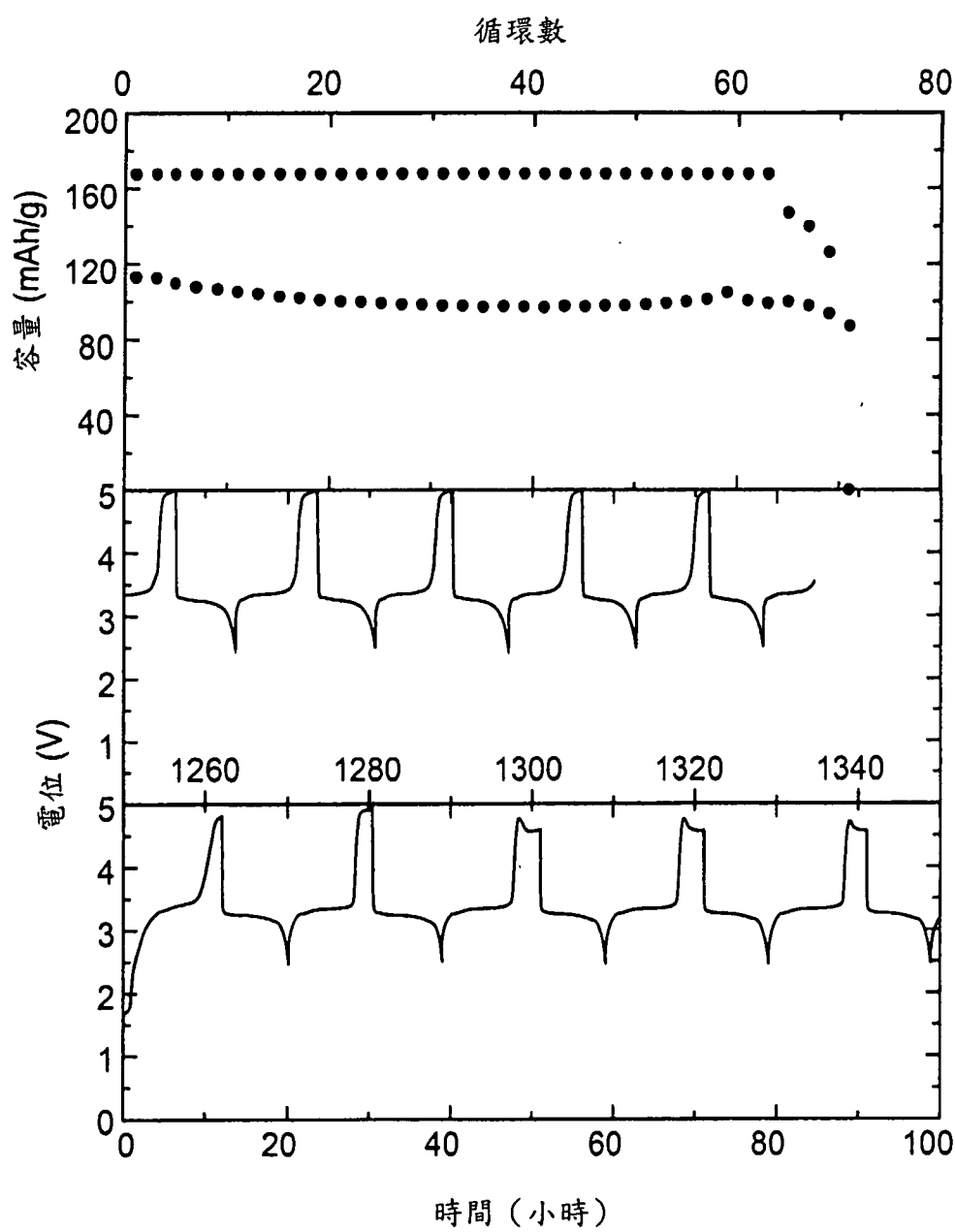


圖3

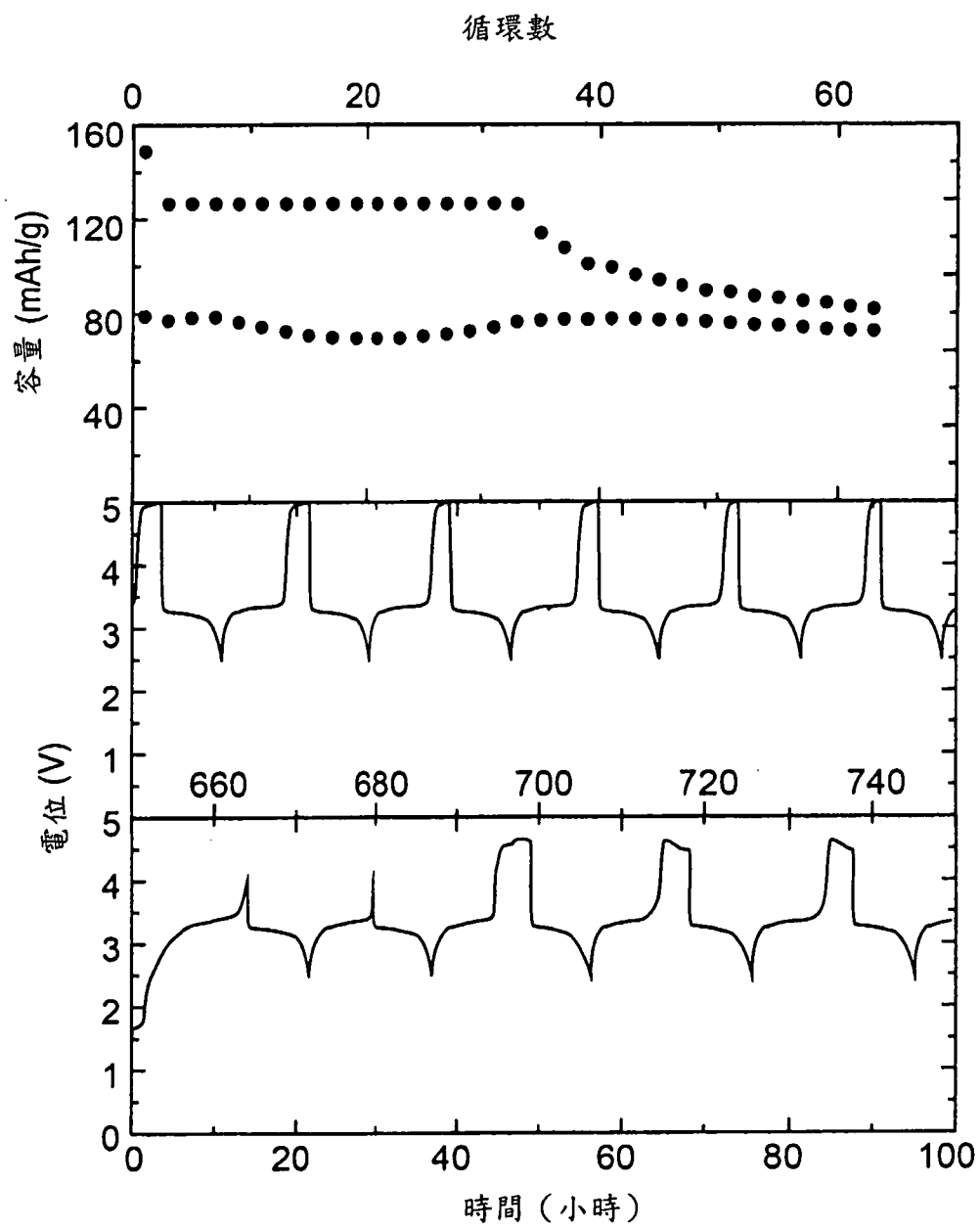


圖4

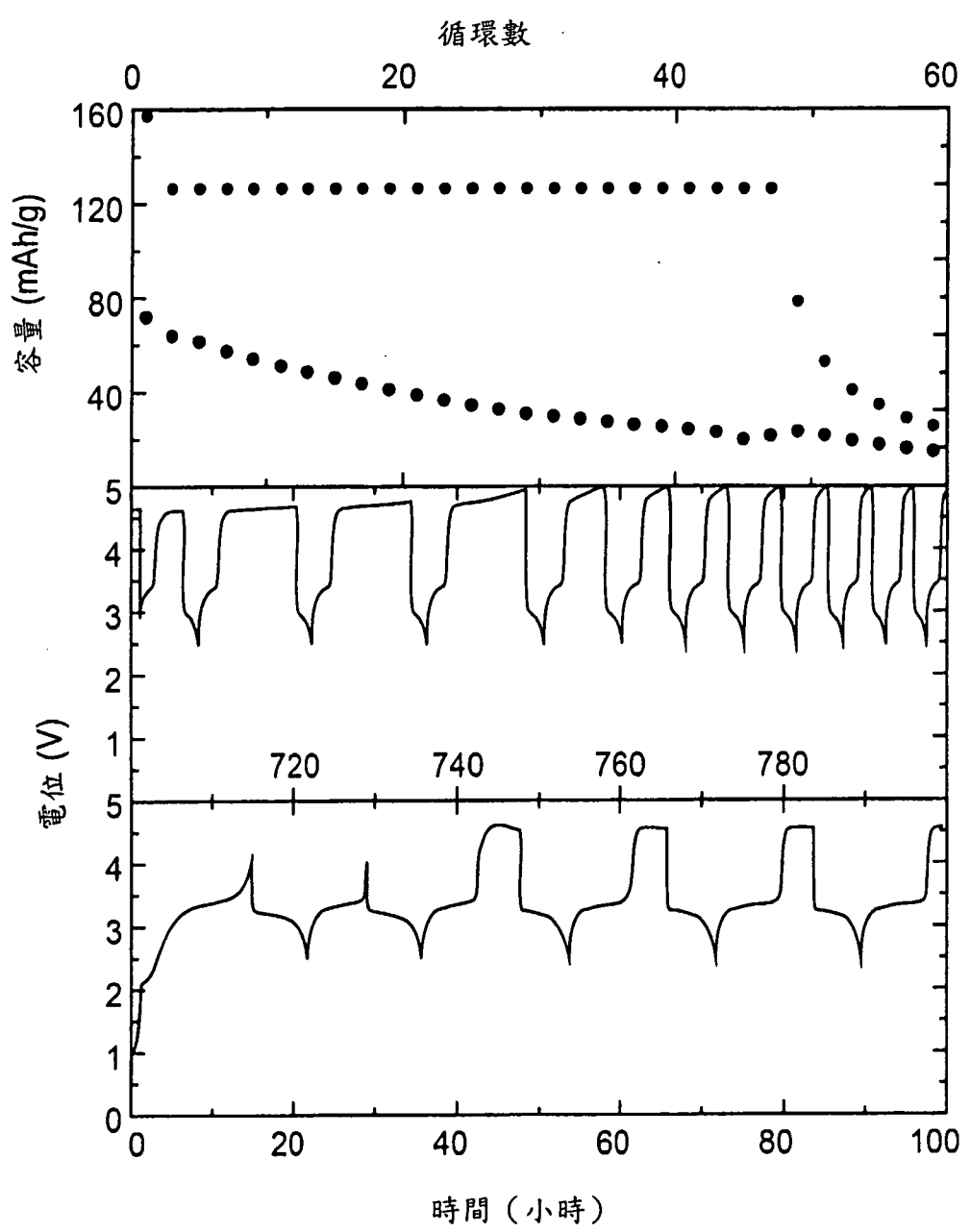


圖5

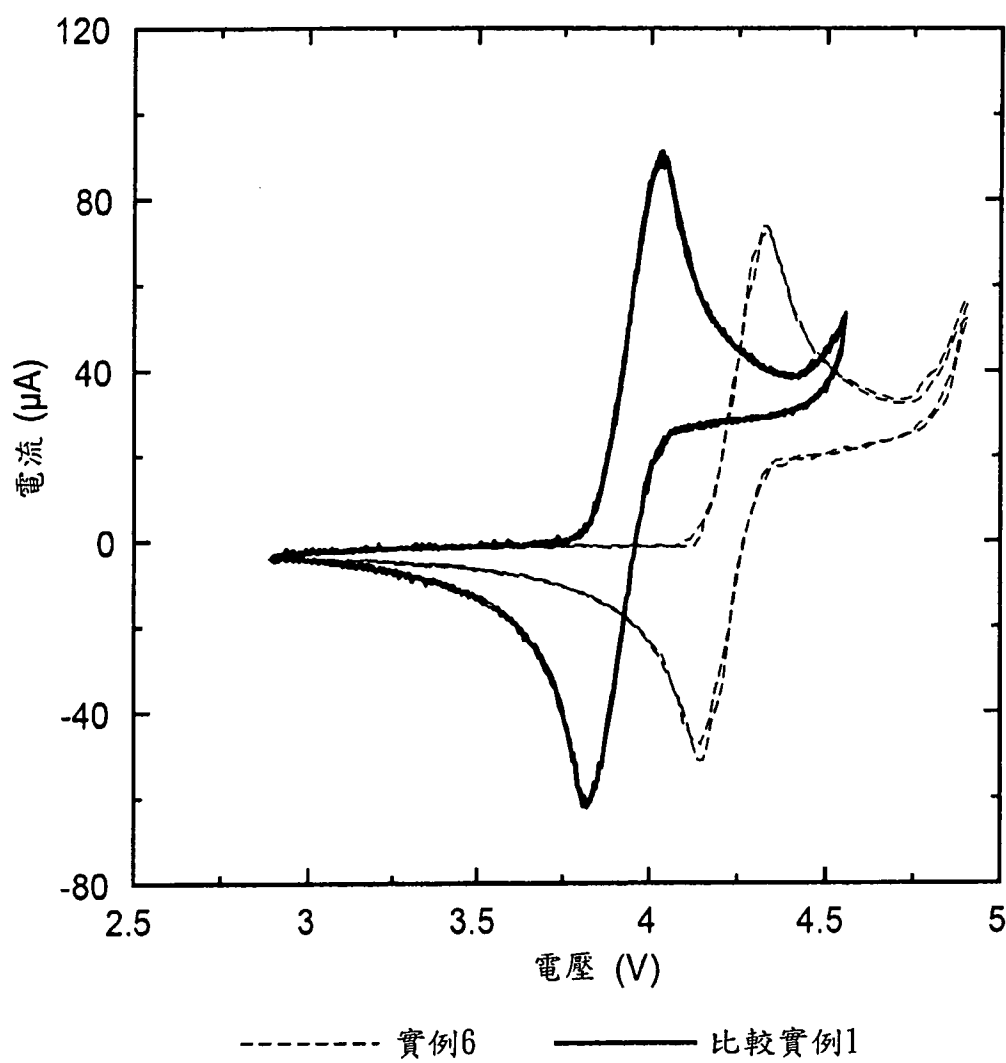


圖6

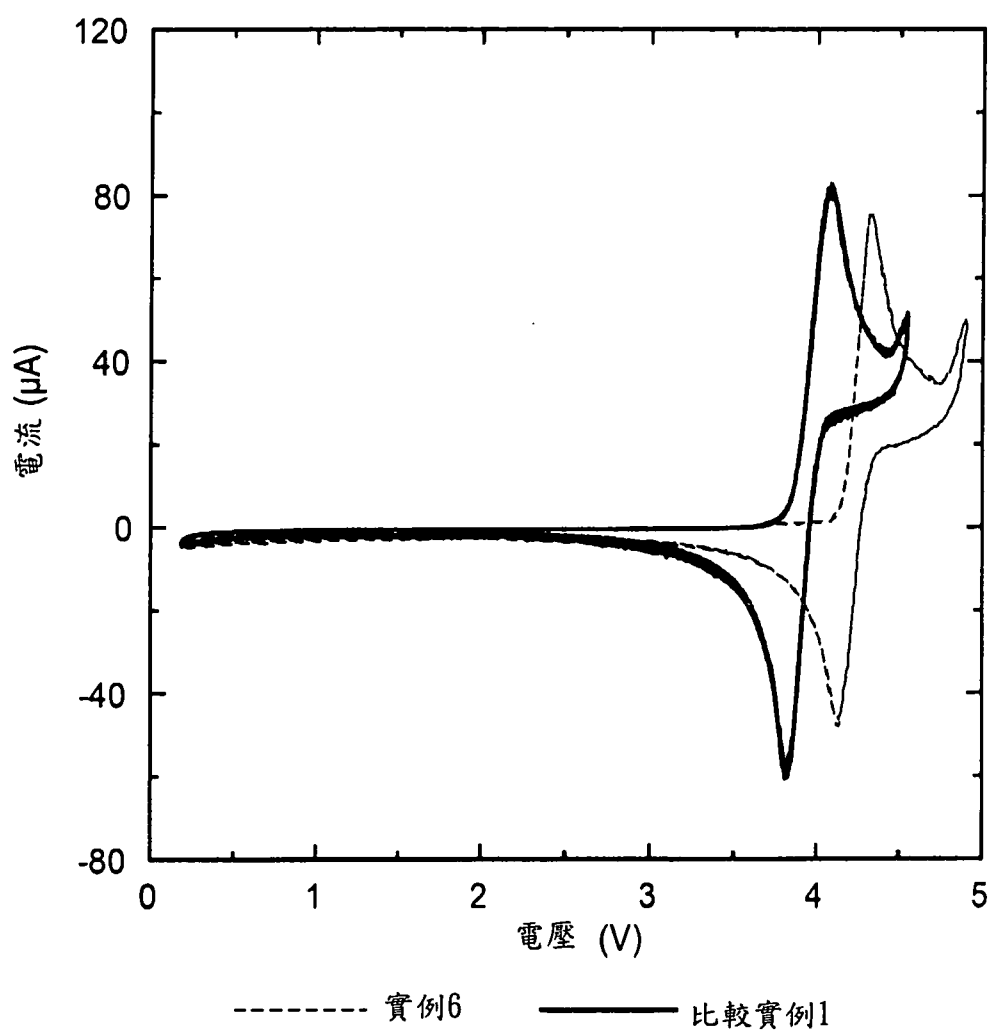


圖7

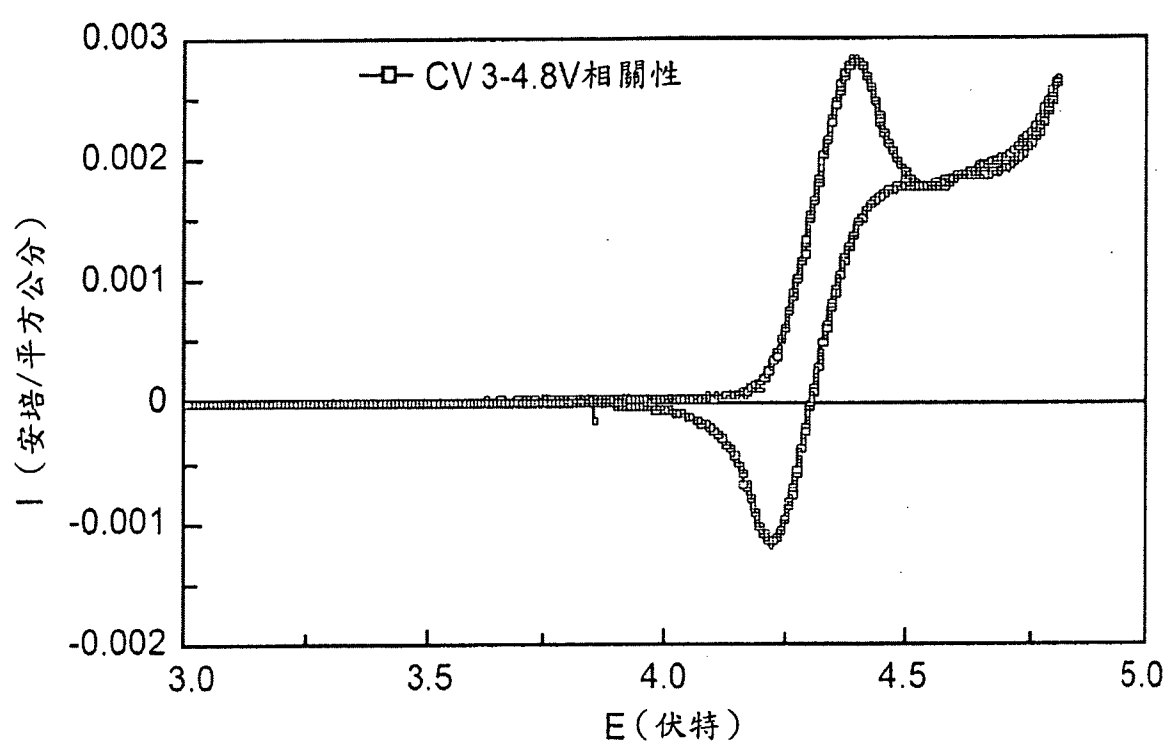


圖8

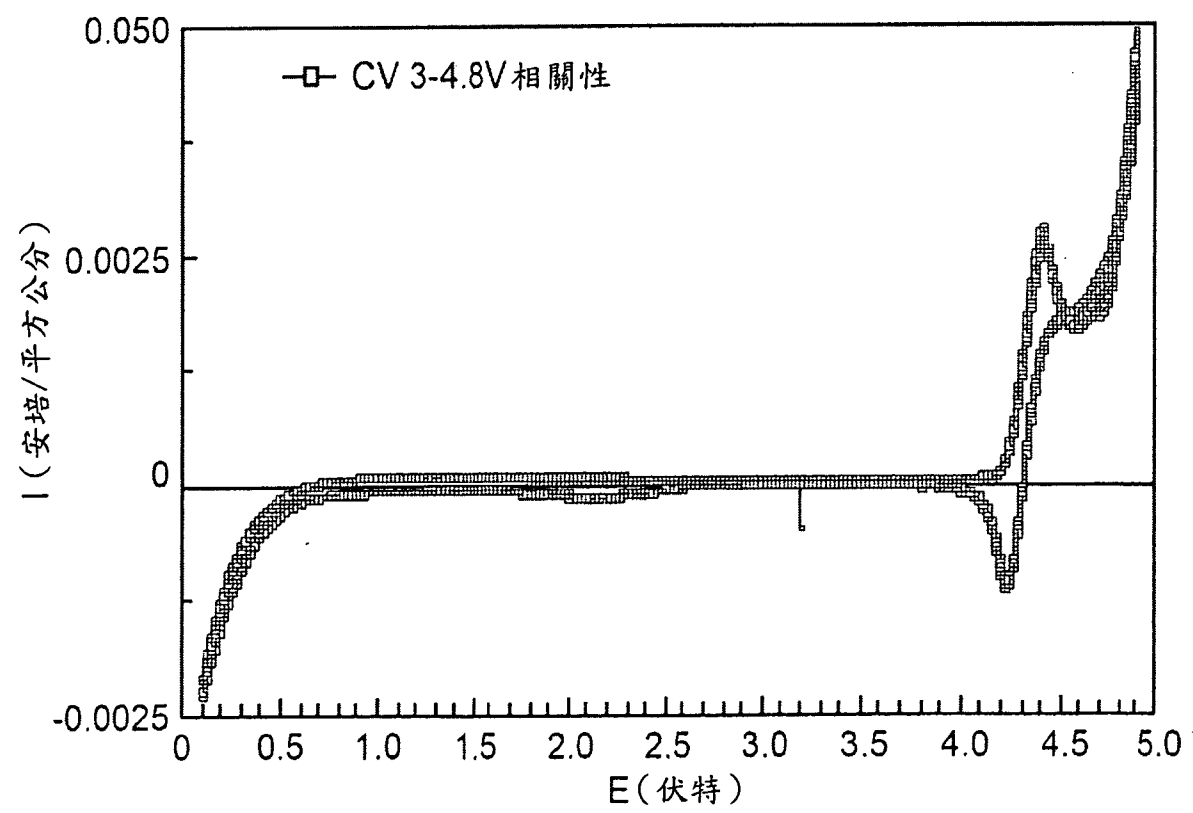


圖9

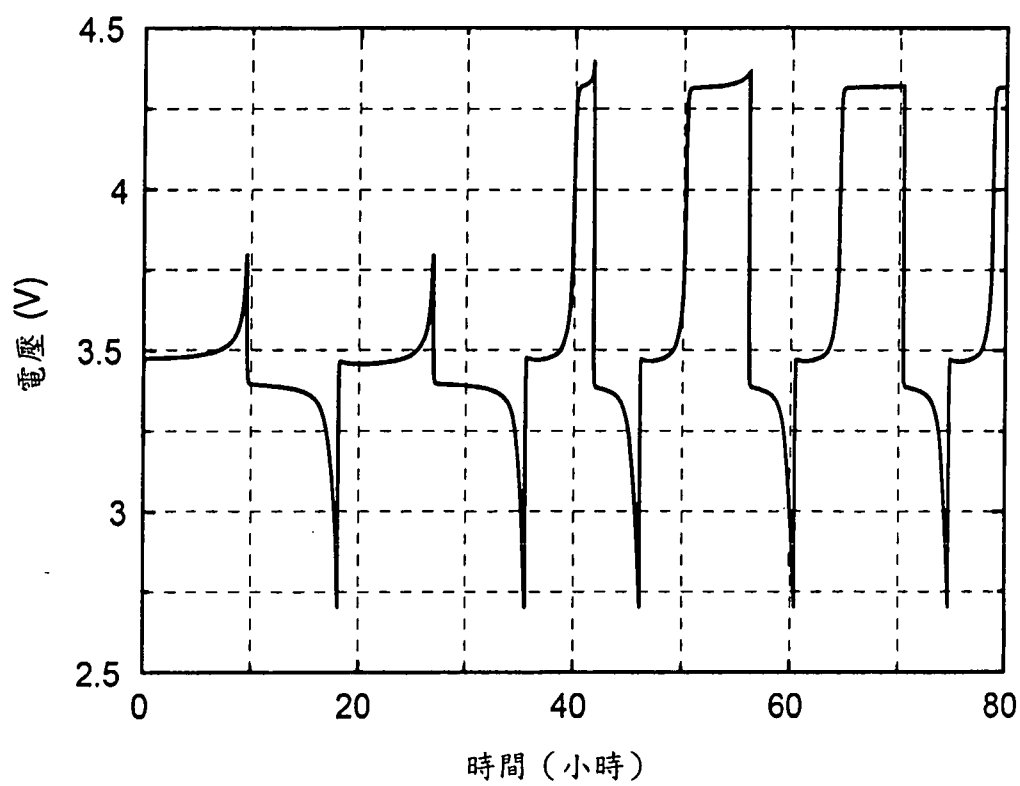


圖 10

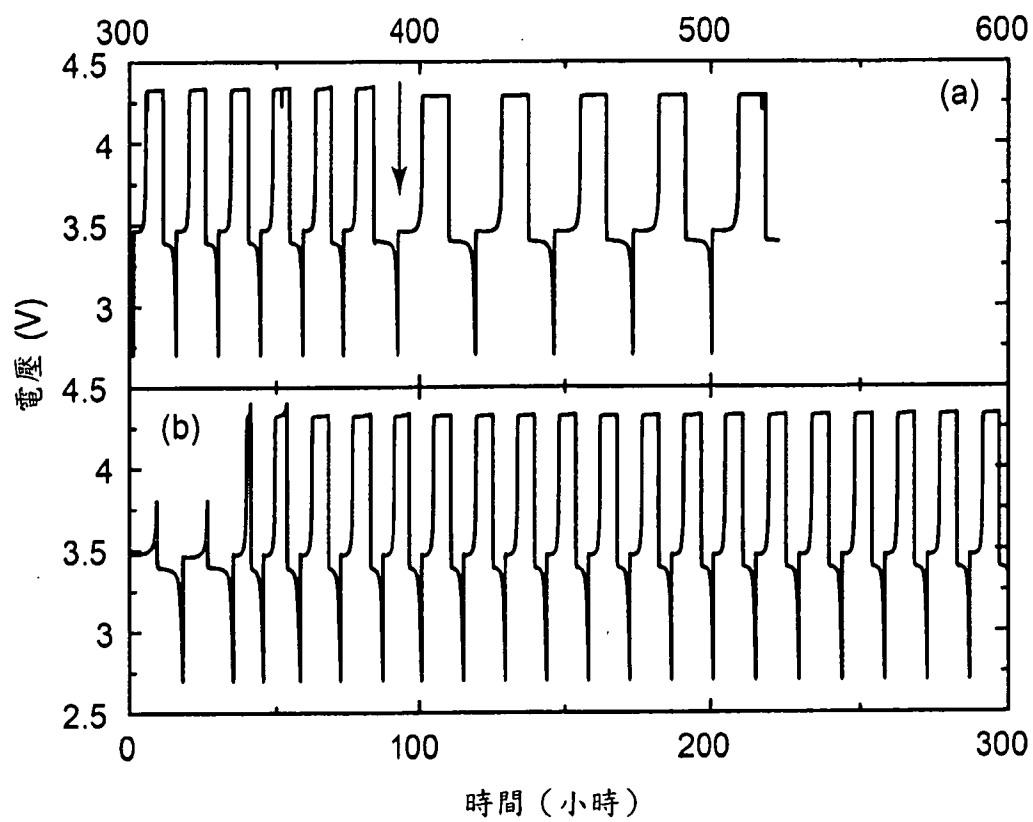


圖11

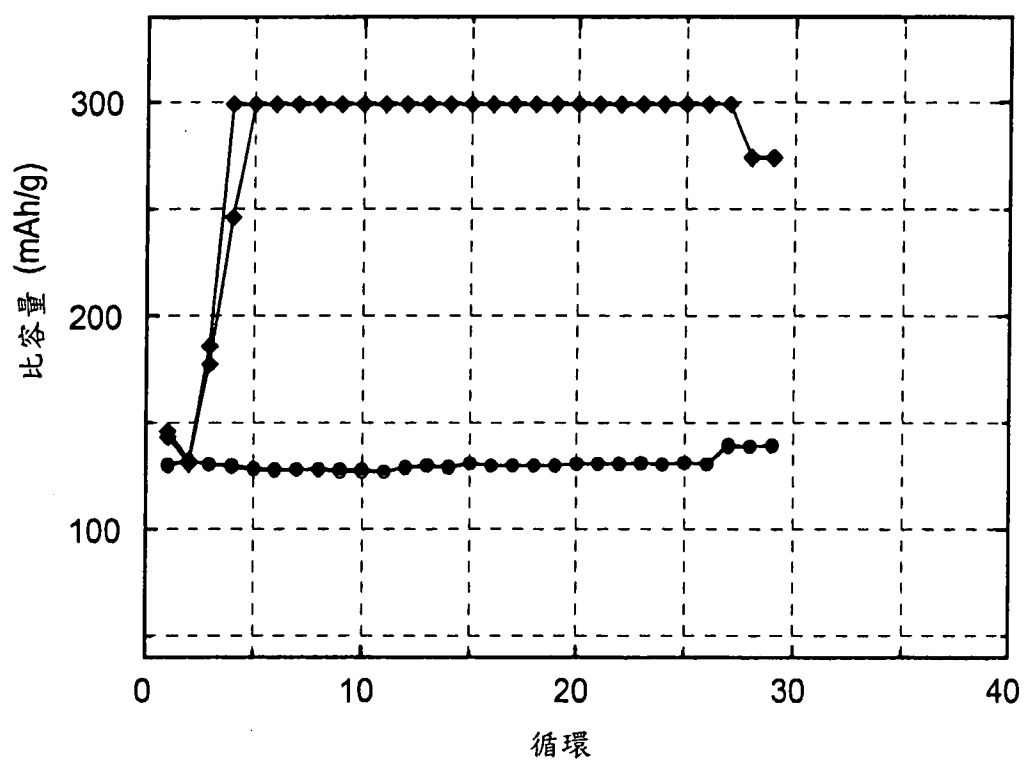


圖12