



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101990721 B

(45) 授权公告日 2013.06.19

(21) 申请号 200980104721.4

H01M 10/42(2006.01)

(22) 申请日 2009.02.05

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

61/027,963 2008.02.12 US

CN 1430306 A, 2003.07.16, 第4页第11-12行, 第3页第2-6行, 第4页倒数第1行, 第5页第1-2, 20-21行, 第17-19页实施例.

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.08.10

CN 1430306 A, 2003.07.16, 第4页第11-12行, 第3页第2-6行, 第4页倒数第1行, 第5页第1-2, 20-21行, 第17-19页实施例.

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2009/033152 2009.02.05

WO 2006094069 A, 2006.09.08, 第8页第0022段, 第9页第0023段.

(87) PCT申请的公布数据

W02009/102604 EN 2009.08.20

WO 2005099024 A, 2005.10.20, 全文.

JP 203673 A, 2003.07.18, 全文.

(73) 专利权人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

专利权人 杰弗里·R·达恩

审查员 梁锦娟

(72) 发明人 杰弗里·R·达恩 威廉·M·拉曼纳

迈克尔·J·布林斯基 江俊伟

李·莫舒查 帕·T·彭

理查德·L·王

(74) 专利代理机构 中科专利商标代理有限责任

公司 11021

代理人 吴小明

(51) Int. Cl.

H01M 10/40(2006.01)

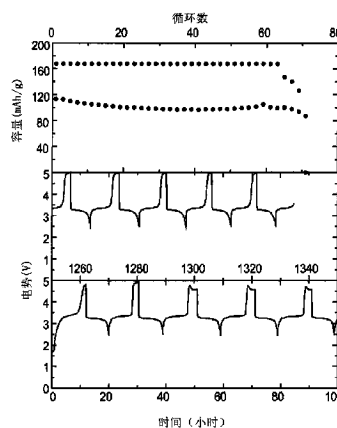
权利要求书3页 说明书15页 附图11页

(54) 发明名称

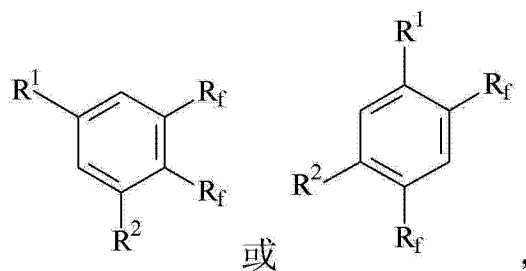
用于高电压阴极的氧化还原梭

(57) 摘要

本发明涉及为可再充电的电化学锂离子电池提供过充电保护。所提供的电池中的所述电解质含有可循环的氧化还原梭分子,所述氧化还原梭分子可在电池中与高电压阴极材料一起工作。

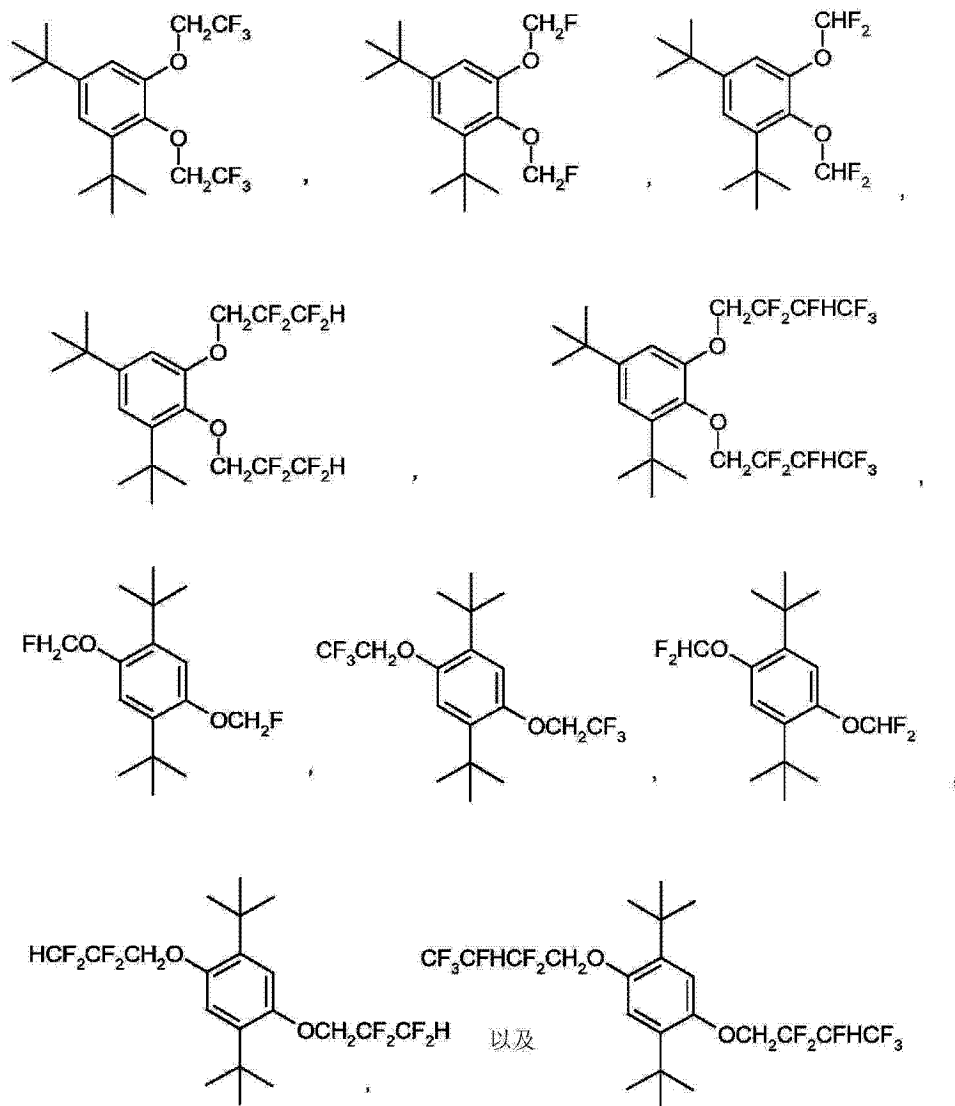


1. 一种可再充电的电化学电池,包括:
具有正极主要电活性材料的正极,所述正极主要电活性材料具有再充电电势;
负极;
包含电荷传输介质和电解质盐的电荷传输电解质;以及
可循环的氧化还原化学梭,所述氧化还原化学梭包含由至少一个叔烷基和至少一个卤代烷氧基取代的芳族化合物,溶于或可溶于所述电解质中并且具有的氧化电势高于所述正极主要电活性材料的再充电电势。
2. 根据权利要求1所述的电池,其中至少一种烷氧基包含氟化的烷氧基。
3. 根据权利要求2所述的电池,其中所述氟化的烷氧基是部分氟化的。
4. 根据权利要求3所述的电池,其中所述部分氟化的烷氧基包含一至四个碳原子。
5. 根据权利要求4所述的电池,其中所述部分氟化的烷氧基选自 $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OC}$
 $\text{H}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 和 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 。
6. 根据权利要求1所述的电池,其中所述芳族化合物包含单个芳环,其中至少一个氢原子直接键合至所述芳环上。
7. 根据权利要求1所述的电池,其中所述芳族化合物由至少两个叔烷基和至少两个卤代烷氧基取代。
8. 根据权利要求1所述的电池,其中至少一个叔烷基包含丁基。
9. 根据权利要求1所述的电池,其中所述化学梭包含具有下式的化合物:



其中 R^1 和 R^2 可各自独立地为 H 或具有四个至十二个碳原子的叔烷基,其中 R^1 或 R^2 中的至少一者为叔烷基,其中每个 R_f 可独立地为 H 或具有式 $-\text{OR}'$ 的卤代烷氧基,其中 R' 为具有最多 10 个碳原子的卤代烷基,并且其中至少一个 R_f 为卤代烷氧基。

10. 根据权利要求9所述的电池,其中所述化学梭选自



11. 根据权利要求 1 所述的电池,其中所述正极的至少一种电活性材料的再充电电势相对于 Li/Li^+ 大于或等于 4.0V。

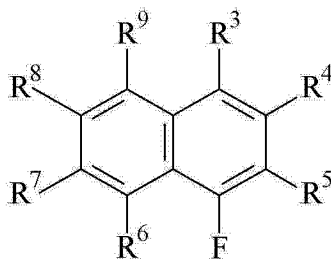
12. 一种可再充电的电化学电池,包括:

具有至少一种电活性材料的正极,所述电活性材料具有再充电电势;

负极;

包含电荷传输介质和电解质盐的电荷传输电解质;以及

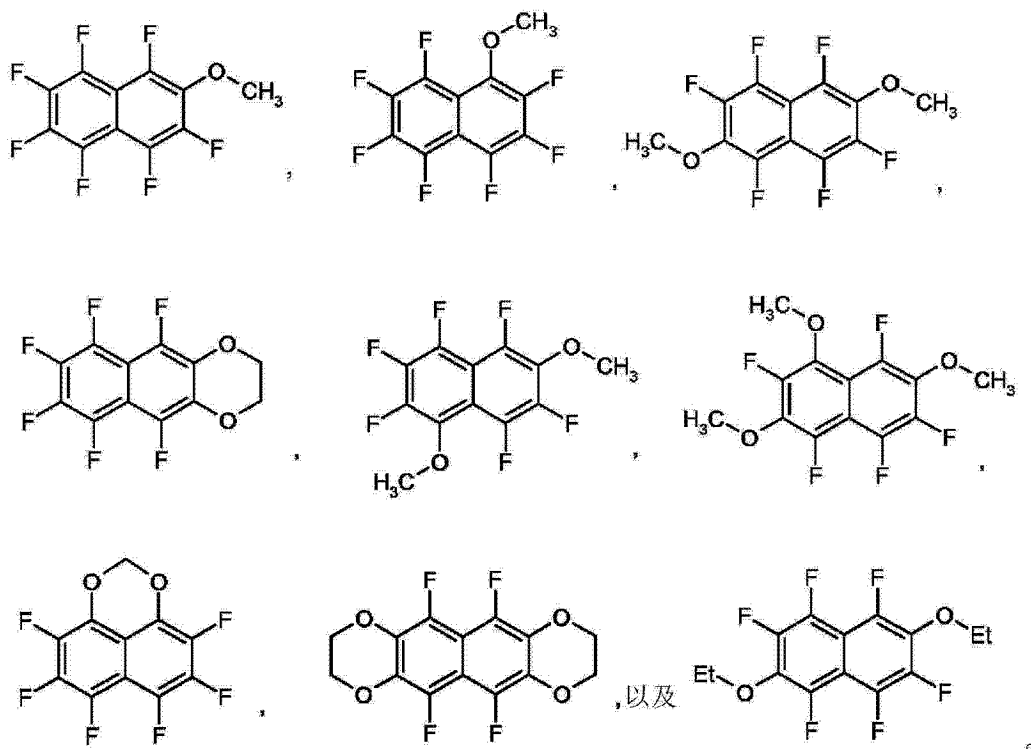
可循环的氧化还原化学,所述氧化还原化学包含烷氧基取代的氟萘化合物,溶于或可溶于所述电解质中并且具有的氧化电势高于所述正极的所述电活性材料中至少一种的再充电电势,所述化学具有下式:



其中 R^3 - R^9 可独立地为 F 或 $\text{O}-\text{R}$, 并且其中 R 为具有 1 至 4 个碳原子的烷基, 并且其中 R^4

和 R⁵; R⁷ 和 R⁸; 和 / 或 R³ 和 R⁹ 每对均可独立地形成结构 -O-R-O- 的环, 其中 R 为具有 1 至 4 个碳原子的亚烷基部分。

13. 根据权利要求 12 所述的电池,其中所述化学梭选自



14. 一种电解质溶液,所述电解质溶液包含电荷传输介质、电解质盐和可循环的氧化还原化学键,所述可循环的氧化还原化学键选自至少一个叔烷基和至少一个卤代烷氧基取代的芳族化合物、烷氧基取代的氟萘化合物或它们的组合,其中所述氧化还原化学键的可逆氧化电势相对于 Li/Li^+ 为 3.7V 至 4.8V。

15. 根据权利要求14所述的电解质,其中在每个循环过程中以C/10速率和足以使所述化学氧化成其自由基阳离子的充电电压以及相当于所述电池容量的100%的过充电电荷流的情况下,所述氧化还原化学在锂离子电池中提供至少10个充电-放电循环的过充电保护循环。

用于高电压阴极的氧化还原梭

[0001] 相关专利申请

[0002] 本专利申请要求提交于 2008 年 2 月 12 日的美国临时专利申请 No. 61/027, 963 的优先权, 藉此将该专利申请全文以引用的方式并入本文。

技术领域

[0003] 本发明涉及为可充电电化学锂离子电池提供过充电保护。

背景技术

[0004] 当恰当设计和构造时, 可充电锂离子电池可表现出极好的充电 - 放电循环寿命, 具有极少的记忆效应或无记忆效应, 以及高的比能量和体积能量。然而, 锂离子电池的确具有一些缺点, 包括不能在循环寿命不劣化的情况下耐受再充电至电势超过制造商推荐的充电终止电势; 电池再充电至电势超过推荐的充电终止电势时引起过热、不良热事件的危险; 和难于制造对在用户应用中电气和机械的滥用具有足够耐受能力的大电池。单个和连接的 (如串联的) 锂离子电池通常整合有充电控制电子器件, 以防止各个电池超过推荐的充电终止电势并保持电池间的电荷平衡。该电路增加了成本和复杂性, 并且使人们不愿意将锂离子电池和电池组用于低成本大量销售的电气和电子装置例如闪光灯、收音机、CD 播放器等中。

发明内容

[0005] 需要可在高电压下工作并可为锂离子电池电化学电池和电池组提供过充电保护的稳固的高性能化学氧化还原梭。这些氧化还原梭的可获得性可使得可充电锂离子电池组能低成本大量销售应用, 并加速在电动工具以及插入式混合动力电动汽车中的应用。

[0006] 在一个方面, 本发明提供了一种可再充电的电化学电池, 其包括: 具有至少一种电活性材料的正极, 该电活性材料具有再充电电势; 负极; 包含电荷传输介质和电解质盐的电荷传输电解质; 以及可循环的氧化还原化学梭, 该氧化还原化学梭包含由至少一个叔烷基和至少一个卤代烷氧基取代的芳族化合物, 溶于或可溶于电解质中并且具有的氧化电势高于所述正极至少一种电活性材料的再充电电势。

[0007] 在另一个方面, 本发明提供了一种可再充电的电化学电池, 其包括: 具有至少一种电活性材料的正极, 该电活性材料具有再充电电势; 负极; 包含电荷传输介质和电解质盐的电荷传输电解质; 以及可循环的氧化还原化学梭, 该氧化还原化学梭包含烷氧基取代的氟萘化合物, 溶于或可溶于电解质中并且具有的氧化电势高于所述正极至少一种电活性材料的再充电电势。

[0008] 在另一个方面, 本发明提供了一种可再充电的锂离子电池, 其包括: 具有至少一种电活性材料的正极, 该电活性材料具有再充电电势并包含 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 MnO_2 、 LiMn_2O_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、锂镍钴铝的混合金属氧化物 (NCA)、锂锰镍钴的混合金属氧化物 (MNC), 以上的组合, 或它们的掺杂形式; 包含石墨碳、锂金属、钛酸锂或锂合

金的负极；以及电荷传输电解质，其包括包含碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸甲乙酯或它们的组合的电荷传输介质以及具有高离子电导性的锂盐；以及可循环的氧化还原化学梭，其选自由至少一个叔烷基和至少一个卤代烷氧基取代的芳族化合物、烷氧基取代的氟萘化合物、八氟萘或它们的组合，其中该氧化还原梭溶于或可溶于所述电解质中，并且其中该氧化还原梭具有的氧化电势高于所述正极至少一种电活性材料的再充电电势。

[0009] 另外，本发明提供了一种制备可再充电的电化学电池的方法，其包括：提供一种具有正极和负极的电池，该正极具有至少一种电活性材料，该电活性材料具有再充电电势；将包含电荷传输介质和电解质盐的电荷传输电解质与可循环的氧化还原化学梭加入该电池，该可循环的氧化还原化学梭选自由至少一个叔烷基和至少一个卤代烷氧基取代的芳族化合物、烷氧基取代的氟萘化合物或它们的组合，其中该氧化还原梭溶于或可溶于所述电解质中，并且其中该氧化还原梭具有的氧化电势高于所述正极至少一种电活性材料的再充电电势。

[0010] 最后，本发明提供了一种电解质溶液，其包含电荷传输介质、电解质盐、可循环的氧化还原化学梭，该可循环的氧化还原化学梭选自由至少一个叔烷基和至少一个卤代烷氧基取代的芳族化合物、烷氧基取代的氟萘化合物或它们的组合，其中该氧化还原化学梭的可逆氧化电势相对于 Li/Li^+ 为约 3.7V 至约 4.8V。

[0011] 如本文所用：

[0012] “一个”、“一种”与“至少一种”可互换使用，意指一种或多种被描述的要素；

[0013] “充电”是指为电池提供电化学能量的过程；

[0014] “脱锂化”和“脱锂化反应”是指将锂从电极材料中移除的过程；

[0015] “放电”和“进行放电”是指移除电池中电化学能量的过程，例如使用电池进行所需的工作时；

[0016] “电化学活性材料”或“电活性材料”是指可以发生电化学锂化和脱锂化反应，或以其它方式存储电化学能量的材料；

[0017] “锂化”和“锂化反应”是指将锂添加到电极材料的过程；以及

[0018] “主要正极材料”是指在包括多种正极材料的正极内具有最大容量的正极材料。

[0019] 所提供的电化学电池以及组装了这些电池的锂离子电池组表现出一种或多种理想的性能特性，例如高初始容量、高平均电压以及重复充放电循环后良好的容量保持率。此外，由于电池受保护不会过充电，因此所提供的电池在高温使用期间不产生大量的热，从而改善了其安全性。在一些实施例中，所公开的组合物表现出这些优点中的若干种或甚至全部。

[0020] 以上内容并非意图描述本发明每种实施方式的每个公开实施例。附图说明和随后的具体实施方式更具体地对示例性实施例进行了举例说明。

附图说明

[0021] 图 1 为所提供的电化学电池的一个实施例的循环次数相对于充电 - 放电容量 (mAh/g) (上分图) 以及时间 (h) 相对于电势 (V) (下分图) 的曲线图。

[0022] 图 2 为所提供的电化学电池的另一个实施例的循环次数相对于充电 - 放电容量

(mAh/g) (上分图) 以及时间 (h) 相对于电势 (V) (下分图) 的曲线图。

[0023] 图 3 为所提供的电化学电池的另一个实施例的循环次数相对于充电 - 放电容量 (mAh/g) (上分图) 以及时间 (h) 相对于电势 (V) (下分图) 的曲线图。

[0024] 图 4 为所提供的电化学电池的另一个实施例的循环次数相对于充电 - 放电容量 (mAh/g) (上分图) 以及时间 (h) 相对于电势 (V) (下分图) 的曲线图。

[0025] 图 5 为所提供的电化学电池的另一个实施例的循环次数相对于充电 - 放电容量 (mAh/g) (上分图) 以及时间 (h) 相对于电势 (V) (下分图) 的曲线图。

[0026] 图 6 为所提供的氧化还原化学学校的一个实施例和比较例在相对于 Li/Li^+ 为 2.5 至 5.0V 时的循环伏安 (CV) 图。

[0027] 图 7 为所提供的氧化还原化学学校的一个实施例和比较例在相对于 Li/Li^+ 为 0 至 5V 时的 CV 图。

[0028] 图 8 为所提供的氧化还原化学学校的一个实施例在相对于 Li/Li^+ 为 3.0 至 4.8V 时的 CV 图。

[0029] 图 9 为所提供的氧化还原化学学校的一个实施例在相对于 Li/Li^+ 为 0 至 5V 时的 CV 图。

[0030] 图 10 为所提供的电化学电池的一个实施例在前 5 个充电 - 放电循环中电池电势 (V) 相对于时间 (h) 的曲线图。

[0031] 图 11 为所提供的电化学电池的一个实施例的电池电势 (V) 相对于时间 (h) 的曲线图。

[0032] 图 12 为所提供的电化学电池的一个实施例的充电 - 放电比容量 (mAh/g) 相对于循环次数的曲线图。

具体实施方式

[0033] 表述的数值范围包括包含在该范围内的所有数值 (例如, 1 至 5 包括 1、1.5、2、2.75、3、3.80、4 和 5)。本文所有数字均假定被术语“约”修饰。

[0034] 短语“正极”是指一对可充电电池电极中在正常环境下和当电池完全充满时具有最高电势的一个。我们保留这一术语来指在所有电池操作条件下的同一物理电极, 即使这一电极暂时地 (如, 由于电池过放电) 被迫达到或表现出低于另一电极 (负极) 电势的电势。

[0035] 短语“负极”是指一对可充电电池电极中在正常环境下和当电池完全充电时具有最低电势的一个。在本文这一术语是指在所有电池操作条件下的同一物理电极, 即使这一电极暂时 (如, 由于电池过放电) 被迫达到或表现出高于另一电极 (正极) 电势的电势。

[0036] “氧化还原化学学校”是指一种电化学可逆的部分, 在电化学电池充电过程中其可在正极处被氧化, 迁移至负极, 在负极处被还原重新变成非氧化的 (或较低氧化的) 化学学校材料, 然后迁移回正极。

[0037] 当就锂离子电池的正极而言使用时, “再充电电势”是指通过具有包含正极、锂金属负极和不含氧化还原化学学校的电解质的电池, 进行充电 / 放电循环测试, 然后观测第一个充电循环中正极脱锂至对应于可用充电电池容量的至少 90% 的锂含量时的电势, 相对 Li/Li^+ 测得的值 E_{cp} (单位为伏)。对于某些正极 (如 LiFePO_4), 此锂含量可对应于接近完

全脱锂。对于其他正极（如，某些具有分层的含锂结构的电极），此锂含量可对应于部分脱锂。

[0038] 当与氧化还原化学学校结合使用时，“可循环的”是指这样一种材料：当暴露于足以氧化该材料（如，从中性至阳离子形式，或从低氧化态至高氧化态）的充电电势时，并且在相当于 100% 电池容量的过充电电荷流下，它将对包含选定正极的电池提供至少 2 个、至少 10 个、至少 15 个、至少 25 个、至少 40 个、至少 50 个或甚至更多个循环的过充电保护。所谓过充电保护，其意指采用该化学学校的电池的比容量在反复循环后保持高达约 50%、高达约 60%、高达约 70%、高达约 80% 或甚至高达约 90% 的电池初始容量。

[0039] “相”是指存在于液体体系中的或可在液体体系中形成的均匀液体部分。术语“相”是指在非均相液体体系中存在不止一个相。当就氧化还原化学学校和电解质的混合物而言使用时，术语“溶于”和“可溶于”是指当存在于或加入电解质中时化学学校形成或将形成含有可移动的电荷传输部分的溶液，在足以在 20 小时或更少的时间内充满具有选定正极、负极和电解质的锂离子电池的充电电流速度下，所述电荷传输部分的量足以提供过充电保护。

[0040] 当就氧化还原化学学校而言使用时，短语“氧化电势”是指值 E_{cv} （单位为伏）。 E_{cv} 可通过这样测量：将所述化学学校溶于选定的电解质中，使用循环伏安法（CV）以及铂或玻璃碳工作电极、锂或铜反电极和此前已参比过 Li/Li^+ 的锂或非水 $Ag/AgCl$ 参比电极测量电流与电压的关系，然后测定相对于 Li/Li^+ ，观察到峰电流的电势 $V_{上}$ （即，在至更正的电势的扫描过程中）和 $V_{下}$ （即，在至更负的电势的扫描过程中）。 E_{cv} 将为 $V_{上}$ 和 $V_{下}$ 的平均值。通过构造含有该化学学校的电池，进行充电-放电循环测试，然后观测在充电序列中出现指示化学学校氧化和还原的电压平台时的电势，来近似地估计化学学校的氧化电势（以提供值“ $E_{观测}$ ”）。观测结果可用相对于 Li/Li^+ 的负极电势量进行校正以提供相对于 Li/Li^+ 的 $E_{观测}$ 值。化学学校的氧化电势可以使用建模软件例如得自 Gaussian Inc. 的 GAUSSIAN 03 估计（为了提供值“ $E_{计算}$ ”），以便通过将模型电离电势与测量化合物的氧化和还原电势及锂离子电池行为相关联来预测氧化电势（如，对于未知其 E_{cv} 的化合物）。

[0041] 在本发明的一个方面，本发明提供了一种可再充电的电化学电池，其包括：具有至少一种电活性材料的正极，该电活性材料具有再充电电势；负极；包含电荷传输介质和电解质盐的电荷传输电解质；以及可循环的氧化还原化学学校，该氧化还原化学学校包含由至少一个叔烷基和至少一个卤代烷氧基取代的芳族化合物，溶于或可溶于所述电解质中并且具有的氧化电势高于所述正极的至少一种电活性材料的再充电电势。

[0042] 就此方面的化学学校而言，叔烷基可具有式 $-CR_3$ ，其中各 R 基均独立地具有最多 10 个、最多 6 个、最多 4 个、最多 2 个或 1 个碳原子。示例性叔烷基可（例如）具有最多 12 个、最多 10 个、最多 8 个、最多 6 个、5 个或 4 个碳原子。优选地，该化学学校含有至少两个可相同或不同的叔烷基。如果位于相同的芳环（如苯环）上，则这些叔烷基可（例如）相互处于邻位、间位或对位。

[0043] 卤代烷氧基可具有式 $-OR'$ ，其中 R' 为具有最多 10 个、最多 6 个、最多 4 个、最多 3 个、最多 2 个或 1 个碳原子的卤代烷基。 R' 可任选地在烷基链中含有链接醚氧原子。示例性卤代烷氧基可（例如）具有 1 至 10 个、1 至 6 个、2 至 6 个、1 至 4 个、1 至 3 个或 1 个碳原子。该化学学校优选可含有至少两个可相同或不同的卤代烷氧基，这些卤代烷氧基在非常接近时可连接形成环。如果位于相同的芳环上，则这些烷氧基可（例如）相互处于邻位、

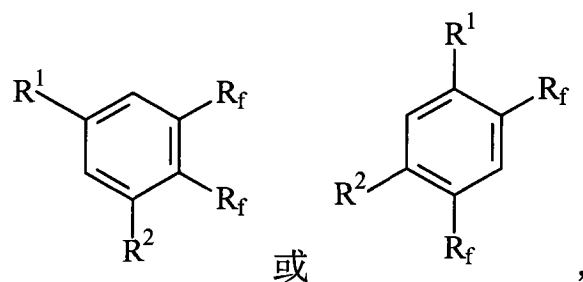
间位或对位。在一个优选的实施例中,所述卤代烷氧基的卤素可为氟。最优选地,该卤代烷氧基可部分氟化(即,其由氟进行卤代,但保留一个或多个 C-H 键,该 C-H 键优选在相对于氧原子的 α 位上)。尤其优选的部分氟化的烷氧基包括: $-\text{OCH}_2\text{F}$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{H}$ 和 $-\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{CFHCF}_3$ 。

[0044] 示例性的化学梭可(例如)含有 1 至 3 个稠合或连接的芳环。各芳环可(例如)均为碳环。此类芳环的例子包括苯、萘、菲、蒽、联苯等。仅含有一个芳环的化学梭是优选的,在此类情况下,芳环优选含有至少一个直接键合至芳环的氢原子。

[0045] 其他取代基可出现在该化学梭的一个或多个芳环上,或一个或多个叔烷基或卤代烷氧基上,只要此类取代基不会不当影响所期望的结果。受取代基影响的因素的例子包括化学梭的电荷传输能力、氧化电势或稳定性。此类取代基的存在或不存在以及叔烷基和卤代烷氧基的相对取向可影响此类因素。例如,吸电子基团可升高化学梭的氧化电势,而供电子基团可使其降低。尽管不受理论的约束,但是当叔烷基和卤代烷氧基在芳环上相互处于邻位时,则在一些实施例中,处于该卤代烷氧基基团邻位的另一环原子未被取代或由体积小于叔烷基的取代基取代可能是理想的。该化学梭还可为盐的形式,但是优选在未氧化状态下不带电荷。

[0046] 在一些实施例中,所提供的电化学电池可包含具有下式的化学梭化合物:

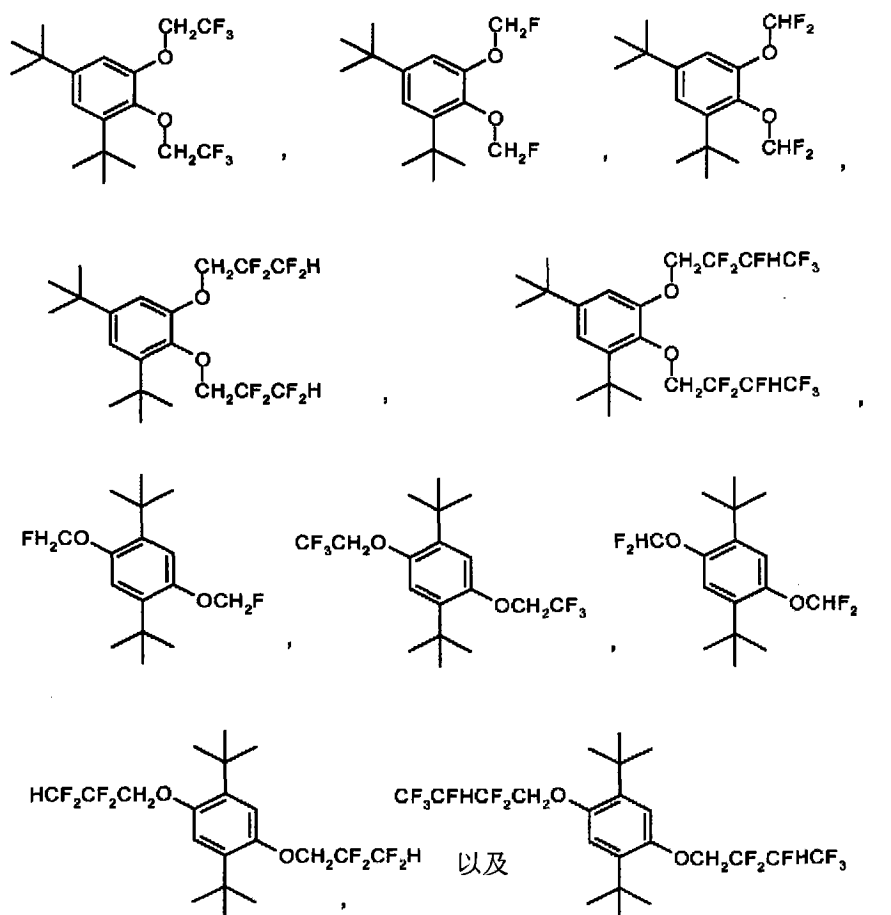
[0047]



[0048] 其中 R^1 和 R^2 可各自独立地为 H 或具有四至十二个碳原子的叔烷基,其中 R^1 或 R^2 中的至少一者为叔烷基,其中每个 R_f 可独立地为 H 或具有式 $-\text{OR}'$ 的卤代烷氧基,其中 R' 为具有最多 10 个碳原子的卤代烷基,并且其中至少一个 R_f 为卤代烷氧基。

[0049] 优选的化学梭包括:

[0050]



[0051] 所提供的氧化还原梭可通过本领域熟知的方法制备。例如,可用卤代烷化剂将含有至少一个叔烷基和至少一个羟基的芳族化合物在羟基氧原子处烷基化,以将羟基转化为卤代烷氧基。可用的卤代烷化剂包括(但不限于): FCH_2I 、 FCH_2Br 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}_f'$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CH}_3$ 、 $\text{HCF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}_f'$ 和 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{R}_f'$, 其中 R_f' 可为全氟烷基。如果可用,则优选 $\text{ROS}_2\text{R}_f'$ (其中 R 为卤代烷基,并且 R_f' 为全氟化烷基) 型卤代烷化剂,因为其作为卤代烷化剂时具有优异的反应性。这些磺酸酯可通过部分卤代的醇类与全氟烷烃磺酰氯化物、氟化物和和酸酐反应制备,如以下文献所描述:T. Briza 等人, J. Fluorine Chem., 129(4), 235-247 (2008); M. Hanack 等人, J. Org. Chem., 54, 1432-1435 (1989); 以及 L. Z. Gandelsman 等人, J. Org. Chem. USSR, 14, 808 (1978)。或者,含有至少一个叔烷基和至少一个甲氧基的芳族化合物可通过与诸如过氧化二苯甲酸之类的自由基引发剂和氯化剂(例如 CuCl_2 或 PCl_5) 反应而在甲氧基处单氯化。如果需要,可利用标准的氟/氯交换化学,例如通过与 KF 或四丁基氟化铵反应,使所得的结合至芳环上的 $\text{ClCH}_2\text{O}-$ 基团随后转化为 $\text{FCH}_2\text{O}-$ 基团。对可用于制备芳族 $-\text{O}-\text{CH}_2\text{F}$ 化合物的氧亲核试剂进行单氟甲基化的可供选择的方法在 G. K. Surya Prakash 等人, organic Letters, 10(4), 557-560 (2008) 中有所描述。另一种合成方法是从含有至少一个卤代烷氧基的芳族化合物(其可由酚和苯甲醚以及其他羟基化或甲氧基化的芳族化合物通过与上述方法类似的方法来制备)开始,然后在存在酸的情况下使该芳族化合物与叔醇(例如叔丁醇)或异烯烃(例如异丁烯)反应,以通过熟知的亲电芳族取代化学反应将一个或多个叔烷基添加至芳环上。

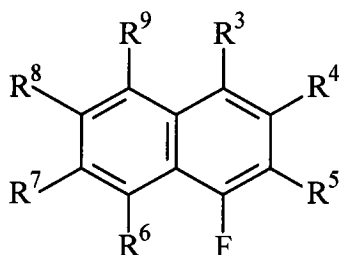
[0052] 在另一个实施例中,本发明提供了一种可再充电的电化学电池,其包括:具有至少

一种电活性材料的正极,该电活性材料具有再充电电势;负极;包含电荷传输介质和电解质盐的电荷传输电解质;以及可循环的氧化还原化学键,该氧化还原化学键包含烷氧基取代的氟萘化合物,溶于或可溶于所述电解质中并且具有的氧化电势高于所述正极至少一种电活性材料的再充电电势。

[0053] 烷氧基取代的氟萘化合物可含有直接键合至芳环上的总共 1 至约 4 个烷氧基基团(通常为 1 至 2 个烷氧基基团)。烷氧基可具有式 $-OR'$, 其中 R' 可为具有最多 10 个、最多 6 个、最多 4 个、最多 3 个、最多 2 个或 1 个碳原子的烷基。示例性烷氧基可(例如)具有 1 至 10 个、1 至 6 个、2 至 6 个、1 至 4 个、1 至 3 个或 1 个碳原子。典型的烷氧基为甲氧基或乙氧基。 R' 可任选地被部分氟化,并且还可在烷基链中含有链接醚氧原子。一些化学键可含有两种或至少两种可相同或不同的烷氧基。烷氧基可占据萘环上任何可用的(非桥头)位置,并且任何两个烷氧基可连接形成环,前提是两者非常接近。未被烷氧基占据的萘环位置可由 H 或 F 占据,前提是芳环上的氢不超过两个。通常,芳环上可仅具有一个氢,并且最优选芳环上不具有氢。在后一种情况下,所有未被烷氧基占据的萘环位置均被氟占据。

[0054] 在一些实施例中,所提供的电化学电池可包含具有下式的化学键化合物:

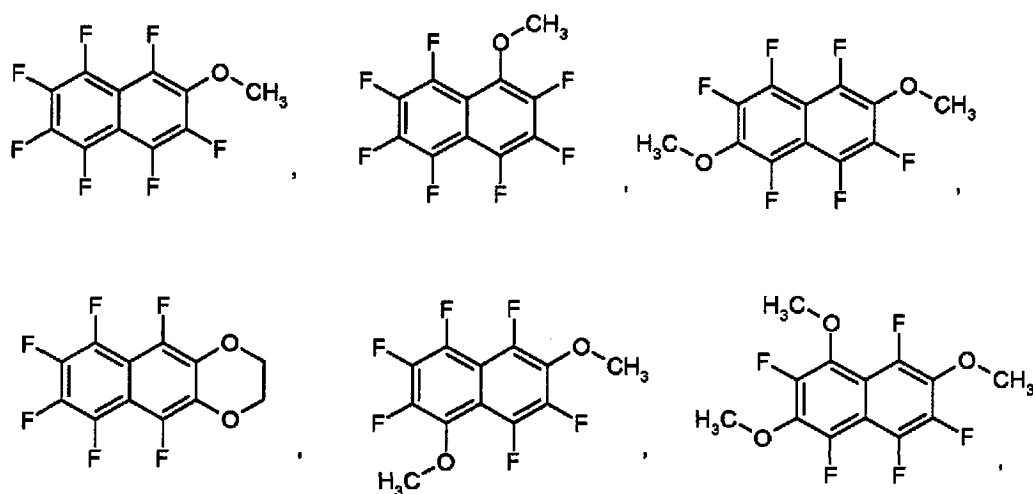
[0055]

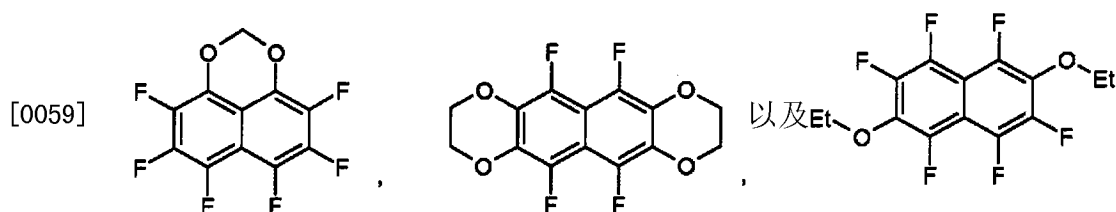


[0056] 其中 R^3-R^9 可独立地为 F 或 $O-R$, 并且其中 R 为具有 1 至约 4 个碳原子的烷基,并且其中 R^4 和 R^5 ; R^7 和 R^8 ; 和 / 或 R^3 和 R^9 每对均可独立地形成结构 $-O-R-O-$ 的环, 其中 R 为具有 1 至约 4 个碳原子的亚烷基部分。

[0057] 优选的烷氧基取代的氟萘化学键包括:

[0058]





[0060] 烷氧基取代的氟萘化合物可通过本领域熟知的方法来制备。例如,可使含有直接键合至芳环上的一个或多个羟基的氟化萘化合物与合适的烷化剂(例如硫酸二甲酯或硫酸二乙酯等)以及碱反应,形成对应的烷氧基取代的氟萘化合物。或者,可使高度氟化的萘化合物(例如八氟萘等)与合适的金属醇盐(例如醇锂、醇钠或醇钾等)反应,以在任意位置用对应的醇盐取代基置换芳环上的一至四个氟取代基。在一些情况下,相转移催化剂,例如冠醚或季铵盐等的存在可促进后一反应。

[0061] 在本发明所公开的锂离子电池中可使用多种正极材料。代表性正极材料及其近似再充电电势可包括 LiCoO_2 (相对于 Li/Li^+ 为 4.4V)、 FeS_2 (相对于 Li/Li^+ 为 3.0V)、 LiCoPO_4 (相对于 Li/Li^+ 为 4.8V)、 LiFePO_4 (相对于 Li/Li^+ 为 3.45V)、 Li_2FeS_2 (相对于 Li/Li^+ 为 3.0V)、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ (相对于 Li/Li^+ 为 2.9V)、 LiMn_2O_4 (相对于 Li/Li^+ 为 4.1V)、 LiMnPO_4 (相对于 Li/Li^+ 为 4.1V)、 LiNiPO_4 (相对于 Li/Li^+ 为 5.1V)、 LiV_3O_8 (相对于 Li/Li^+ 为 3.7V)、 $\text{LiV}_6\text{O}_{13}$ (相对于 Li/Li^+ 为 3.0V)、 LiVOPO_4 (相对于 Li/Li^+ 为 4.15V)、 LiVOPO_4F (相对于 Li/Li^+ 为 4.3V)、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (相对于 Li/Li^+ 为 4.1V(2Li) 或 4.6V(3Li))、 MnO_2 (相对于 Li/Li^+ 为 3.4V)、 MoS_3 (相对于 Li/Li^+ 为 2.5V)、硫(相对于 Li/Li^+ 为 2.4V)、 TiS_2 (相对于 Li/Li^+ 为 2.5V)、 TiS_3 (相对于 Li/Li^+ 为 2.5V)、 V_2O_5 (相对于 Li/Li^+ 为 3.6V)、 V_6O_{13} (相对于 Li/Li^+ 为 3.0V)、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ (相对于 Li/Li^+ 为 4.7V) 以及它们的组合。在其他实施例中,锂镍钴铝的混合金属氧化物(NCA);或锂锰镍钴的混合金属氧化物(MNC);或它们的掺杂形式可用作所提供的电池的正极。其他可用的正极包括锂混合的金属氧化物电极,例如美国专利 No. 5,858,324、5,900,385(均颁给 Dahn 等人)和 6,964,828(Lu 等人)中描述的那些。粉末状锂(如,得自 FMC Corp. (Gastonia, NC) 的 LECTRO MAX 稳定化锂金属粉末)可包含在所形成的正极中。锂也可掺入到负极中,使得可提取的锂将因在初始放电过程中掺入到正极中而可用。取决于它们的结构或组成,某些正极材料可以多个电压充电,因此如果选择适当的形式和适当的电池操作条件,则可用作正极。例如,由 LiFePO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 Li_xMnO_2 (其中 x 为约 0.3 至约 0.4,并且例如通过加热化学计量的电解二氧化锰和 LiOH 的混合物至约 300°C 至约 400°C 所制得)或 MnO_2 (例如通过热处理电解二氧化锰至约 350°C 所制得)制成的电极可提供当与所提供的氧化电势相对于 Li/Li^+ 大于约 4.0V 的氧化还原梭化合物一起使用时具有期望性能特性的电池。可为这些电极提供期望的性能特性的示例性氧化还原梭包括八氟萘、烷氧基取代的氟萘以及包含由至少一个叔烷基和至少一个卤代烷氧基取代的芳族化合物的化学梭(如上所述)。

[0062] 由 LiMn_2O_4 、 LiMnPO_4 、 LiVOPO_4 和 $\text{Li}_2\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 制成的电极可提供当与所提供的氧化电势相对于 Li/Li^+ 为约 4.2V 至约 4.6V 的氧化还原梭化合物一起使用时具有期望性能特性的电池。由 LiCoO_2 、 LiCoPO_4 和 LiNiPO_4 制成的电极可提供当与所提供的氧化电势大于 4.6V、大于 4.8V、大于 5.0V 或甚至大于 5.2V 的氧化还原梭化合物一起使用时具有期望性能特性的电池。正极可包含本领域内的技术人员所熟悉的添加剂,例如,炭黑、薄片石墨等。本领域

域内的技术人员将会理解,正极可为任何方便的形式,包括箔、板、棒、糊状物,或为通过在导电集电器或其他合适载体上形成正极材料涂层所制成的复合物。

[0063] 在一些情况下,例如如美国专利公布 No. 2007/0178370 (Amine 等人) 中所述,使用具有不同再充电电压的不同正极材料的混合物来制造正极可能是理想的。在这种情况下,所提供的氧化还原梭可具有大于混合物中至少一种正极材料的再充电电压的氧化电势。一般来讲,所提供的氧化还原梭可具有大于主要正极材料(即,在所制造的正极内具有最大容量的正极材料)的再充电电压的氧化电势。

[0064] 在本发明所公开的锂离子电池中可采用多种负极。代表性的负极包括石墨碳,例如(002)晶面之间的间距 d_{002} 为 $3.45\text{\AA} > d_{002} > 3.354\text{\AA}$,并以诸如粉末、薄片、纤维或球体(例如,中间相炭微球)之类的形式存在的那些;锂金属; $\text{Li}_{4/3}\text{Ti}_{5/3}\text{O}_4$;在美国专利 No. 6,203,944 和 6,436,578、6,699,336(均颁给 Turner 等人);美国专利 No. 6,255,017(Turner);美国专利公布 No. 2005/0031957、2007/0128517 和 2008/0206641(均颁给 Christensen 等人);美国专利公布 No. 2006/0046144(Obrovac);美国专利公布 No. 2007/0020521、2007/0020522 和 2007/0020528(均颁给 Obrovac 等人);美国专利公布 No. 2004/0121234 和 2007/0148544(均颁给 Le)中描述的锂合金化合物; Sn-Co 基纳米结构化负极(如,得自 SonyCorp. 的 NEXELION 混杂锂离子电池中的负极);以及它们的组合。锂合金化合物包括锂与活泼金属例如 Ag、Au、Mg、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Ge、Sn、Pb、C、Si、Sb 和 Bi 的组合。它们可包括锂和活泼金属与其他非活性材料的非晶态混合物或混合物的组合,并且它们可具有不止一个相。可使用含有可提取锂的负极(如,锂金属电极、可提取的锂合金电极或含有粉状锂的电极),以使得在初始放电过程中将可提取的锂掺入到正极中。负极可含有本领域内的技术人员所熟悉的添加剂,例如,导电稀释剂和粘结剂。本领域内的技术人员将会理解,负极可为任何方便的形式,包括箔、板、棒、糊状物,或为通过在导电集电器或其他合适载体上形成负极材料涂层所制成的复合物。

[0065] 电解质提供正极和负极之间的电荷传输途径,并且初始至少含有电荷传输介质和电解质盐。电解质可包括本领域内的技术人员熟悉的其他添加剂。本领域内的技术人员将认识到,电解质可为任何方便的形式,包括液体、凝胶和干聚合物。

[0066] 多种电荷传输介质可用于电解质中。示例的介质为能够溶解足够量的锂盐和氧化还原梭以使得可将适当量的电荷从正极传送至负极的液体或凝胶。示例性的电荷传输介质可在宽泛的温度范围(如约 -30°C 至约 80°C)内使用而不凝固或沸腾,并且在电池电极和梭工作的电化学窗内稳定。代表性的电荷传输介质包括碳酸乙二酯、碳酸丙二酯、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、碳酸氟乙烯酯、碳酸乙基乙二酯、碳酸氟丙烯酯、 γ -丁内酯、二氟乙酸甲酯、二氟乙酸乙酯、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚(二(2-甲氧基乙基)醚)以及它们的组合。

[0067] 锂或锂离子电池的电解质中可采用多种锂盐。示例性的锂盐在选定的电荷传输介质中稳定并可溶,具有高离子电导性,并且在所选锂离子电池化学中表现良好。这些锂盐包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、双(草酸根合)硼酸锂(“ LiBOB ”)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 LiAsF_6 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 以及它们的组合。在其他类型的电化学电池中,可采用含有除锂外的阳离子的盐,例如钠盐、镁盐、铝盐、季铵盐、二烷基咪唑鎓盐、烷基吡啶鎓盐、二烷基吡咯烷鎓盐等。

[0068] 还可采用多种电解质添加剂作为钝化剂、气体灭火剂、稳定剂或阻燃剂等。通常可将这些添加剂以相对较低的浓度（小于 10 重量%、小于 5 重量%或小于 1 重量%）添加至配制的电解质中，以改善电化学电池的性能、稳定性和 / 或安全性或氧化还原梭的稳定性。常用的添加剂包括（但不限于）VC（碳酸亚乙烯酯）、ES（亚硫酸乙烯酯）、FEC（碳酸氟乙烯酯）、1,3- 丙烯磺酸内酯、乙烯磺酸内酯、1,4- 丁烯磺酸内酯、VEC（碳酸乙烷基乙二酯）、 CO_2 、 SO_2 、12- 冠醚 -4、18- 冠醚 -6、邻苯二酚碳酸酯、 α - 溴 - γ - 丁内酯、氯甲酸甲酯、2- 乙酰氧基 -4,4, - 二甲基 -4- 丁内酯、琥珀酰亚胺和肉桂酸甲酯。另外的电解质添加剂在美国专利 No. 7,026,074 (Chen 等人) 和美国专利公布 No. 2007/0092802 (Ahn 等人) 中有所描述。

[0069] 该电解质可含有溶解的氧化还原化学梭。电解质也可配制成无溶解的氧化还原化学梭，并掺入在其正极或负极或隔板含有可溶性氧化还原化学梭的电池中，电池组装后或在第一个充电 - 放电循环中，化学梭可溶解在电解质中，以使得一旦电池投入使用，电解质将含有溶解的氧化还原化学梭。配制的电解质中溶解的化学梭的最佳浓度可取决于多种因素，包括充电速率、放电速率、化学梭在该配制的电解质中的溶解度、电池操作的环境温度、化学梭的扩散系数、化学梭在过充电条件下的稳定性以及对化学梭在正常使用条件下所要求的寿命。一般来讲，溶解的氧化还原化学梭在配制的电解质中的浓度介于约 0.005M 至约 0.50M 之间，或介于约 0.05M 至约 0.25M 之间。

[0070] 所提供的氧化还原梭化合物可用于本发明所公开的锂离子或电化学电池中。当试图将电池充电超过化学梭化合物的氧化电势时，氧化化学梭分子将相当于所施加充电电流的电荷量运载至负极，从而防止电池过充电。在一些实施例中，化学梭材料可在每个循环过程中，在以 C/10 速率以及充电电压足以氧化该材料并且过充电电荷流相当于电池容量的 100% 时，可充分循环以提供至少 10 个、至少 15 个、至少 25 个、至少 40 个、至少 50 个或甚至更多的过充电保护循环。在其他实施例中，化学梭材料可在其他循环速率例如 C/5、C/2、C、C2 等下，可充分循环以提供至少 10 个、至少 15 个、至少 25 个、至少 40 个、至少 50 个或甚至更多的过充电保护循环。所谓过充电保护，其意指掺入了该化学梭的电池的比容量在反复循环后保持高达约 50%、高达约 60%、高达约 70%、高达约 80% 或甚至高达约 90% 的电池初始容量。所提供的化学梭化合物可不同于正极，并且可具有不同于并高于（即，更正于）主要正极材料再充电电势的氧化电势。该氧化电势可正好稍高于主要正极材料的再充电电势，低于可能出现不可逆的电池损坏的电势，并且理想的是低于可能出现过度电池发热或渗气的电势。作为典型锂离子电池构造的一般数字指导，该氧化还原梭化合物的氧化电势可（例如）高于正极再充电电势约 0.1V 至约 2.0V；高于正极再充电电势约 0.2V 至约 1.0V；或高于正极再充电电势约 0.3V 至约 0.6V。例如， LiCoO_2 正极的再充电电势相对于 Li/Li^+ 为约 4.4V。与此类电极一起使用的示例性氧化还原梭化合物的氧化电势相对于 Li/Li^+ 应为约 4.6V 至约 5.4V。 LiFePO_4 正极的再充电电势相对于 Li/Li^+ 为约 3.45V，并且理想的是与此类电极一起使用的示例性氧化还原梭化合物的氧化电势相对于 Li/Li^+ 为约 3.6V 至约 4.5V。 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 正极的再充电电势相对于 Li/Li^+ 为约 2.8V，并且理想的是与此类电极一起使用的示例性氧化还原梭化合物的氧化电势相对于 Li/Li^+ 为约 3.0V 至约 3.8V。 Li_xMnO_2 （其中 x 为约 0.3 至约 0.4）和 MnO_2 正极的再充电电势相对于 Li/Li^+ 为约 3.4V，并且理想的是与此类电极一起使用的示例性氧化还原梭化合物的氧化电势相对于 Li/Li^+ 为

约 3.7V 至约 4.4V。

[0071] 本发明所公开的电化学电池可用于多种器件中,包括便携式计算机、平板显示器、个人数字助理、移动电话、电动化器件(例如,个人或家用电器和车辆)、器械、照明装置(如闪光灯)以及加热装置。本发明的一个或多个电化学电池可以组合形成电池组。有关所提供的锂离子电池和电池组的构造和用途的更多细节是本领域内的技术人员熟悉的。

[0072] 以下的实例进一步说明了本发明的目的和优点,但这些实例中列举的具体材料及其用量以及其他条件和细节不应当理解为对本发明的不当限制。

[0073] 实例

[0074] 八氟萘购自 Aldrich Chemical 并可直接使用。按以下制备实例所述方法合成 2-甲氧基七氟萘。用于制造阳极的中间相炭微球(MCMB)购自 E-One/Moli Energy Canada(Maple Ridge, B. C., Canada)。用于制造阴极的 LiFePO_4 可得自 Phostech Lithium(Quebec, Canada)。碳酸乙二酯(EC)、碳酸丙二酯(PC)以及碳酸二甲酯(DMC)购自 Ferro Corp., FineChemicals Division(Zachary, LA),而 LiPF_6 可得自 Stella, Japan)购自 E-One/Moli Energy。双草酸根合硼酸锂(LiBOB)购自 Chemetall(Germany)。所有溶剂均为高纯度电池级,并且在使用前经 3A 分子筛干燥。

[0075] 采用由 0.1M 化学梭、0.5M LiPF_6 和体积比为 1 : 2 : 1 : 2 的 EC/DEC/PC/DMC 组成的电解质以及 100mV/ 秒的扫描速度记录标准三电极电池中的循环伏安图。

[0076] 按 A. M. Wilson, J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 142(2), 326-332(1995) 中所述的方法将硬币型测试电池内置于 2325 硬币电池硬件中。用上述所得阴极电极和 2325 尺寸(直径为 23mm、厚度为 2.5mm)的硬币电池硬件中的锂金属阳极在干燥室中制造硬币电池。CELGARD#2400 微孔聚丙烯薄膜(Celgard Inc. (Charlotte, NC))用作隔板。反电极为锂金属箔。电解质为溶于 EC/DEC(体积比为 1 : 2)中的 0.75M LiPF_6 , 其中添加了大约 0.13M 的氧化还原梭。通过卷边将电池密封。

[0077] 采用以下工序制造 MCMB 的负极。将 10 重量份的活性材料、1 重量份的聚偏二氟乙烯(PVDF)以及 1 重量份的 SUPER S 炭黑(MMM Carbon(Tertre, Belgium))与 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合,以形成浆液。在装有若干直径为 7mm 的 ZrO_2 混合介质的聚乙烯瓶中充分混合后,将该浆液在铜箔集电器上涂覆成薄膜。将电极在 90°C 下风干过夜。使用精密冲压机从电极箔中切下单个 1.3cm 直径的电极盘。以相同方式制造 LiFePO_4 的正极,并将其涂覆到铝箔上。

[0078] 采用 E-One/Moli Energy 生产的计算机控制充电器进行电池的充电-放电循环。采用本文以“C-速率”计的恒定电流对电池进行充电和放电。对于 LiFePO_4 而言,将 1C 速率视为 140mA/g,而对于 MCMB 而言,将 1C 速率视为 280mA/g。将 MCMB/ LiFePO_4 电池放电至 2.5V 并充电至固定容量或达到 4.9V 为止。充电-放电速率选定为 C/10。以近似“平衡”的构造组装所有电池,即负极容量等于正极容量。所有电池均构造为负极中具有 20%至 30%的超容量,使得在过充电期间,正极在负极完全锂化前完全脱锂。此构造避免了在穿梭机制启动前出现锂镀在负极上的可能性。

[0079] 制备实例 1 : 2-甲氧基七氟萘的合成

[0080] 将八氟萘(12g, 0.044mol)、甲醇钠(2.4g, 0.0448mol)以及无水甲醇在配有回流冷凝器和干燥氮气鼓泡器的 100mL 圆底烧瓶中混合。使混合物回流六小时。取样,并用

GC-FID 分析样品。在六小时的时候,有 35% 转化为 2- 甲氧基七氟萘。加入额外的 2.0g 甲醇钠,然后使混合物再回流 6 小时。额外的甲醇盐和反应时间未提高产物转化率。然后在室温下将不溶解的固体过滤,并将粗产物在甲醇水溶液中重结晶。通过将己烷用作洗脱液的快速硅胶柱层析法进一步纯化产物。获得总共 0.5g 的高纯度产物。通过 GC/MS 验证结构,并通过 GC-FID 测得纯度为 99.7%。

[0081] 制备实例 2:1,4- 双 (2,2,2- 三氟乙氧基) -2,5- 二叔丁基苯的制备

[0082] 将 2,5- 二叔丁基对苯二酚 (3.23g,0.014mol)、碳酸钾 (粉末状,325 目,4.4g,0.032mol)、三正丁胺 (0.2g,0.0011mol) 以及 30g 丙酮溶剂在 100mL 三颈圆底烧瓶中混合。该烧瓶配备有顶置式搅拌器、热电偶、加料漏斗、冷水冷凝器、加热罩以及干燥氮气鼓泡器。在 2 小时的时间内逐滴添加 2,2,2- 全氟丁基磺酸三氟乙酯 (12.5g,0.032mol,Aldrich),同时在 58℃ 下加热反应混合物。搅拌 24 小时后,在 58℃ 下加入 80mL 水,然后停止搅拌并移除热源。采用真空过滤将在室温下于下相中结晶的产物从液体中过滤。然后将粗产物在甲醇 / 水中重结晶,经 GC-FID 测得所制备样品的纯度为 99.5%。然后将该产物溶解于 15mL 庚烷中,然后将该庚烷从产物中蒸馏除去,从而通过共沸除去痕量的水。通过 GC/MS 确定所需产物的质量,并且最终样品的纯度保持在 99.5%。

[0083] 制备实例 3:1,4- 双 (2,2,3,3- 四氟丙氧基) -2,5- 二叔丁基苯的制备:

[0084] 磺酸酯,例如 2,2,3,3- 四氟丙基 -1,1,2,2,3,3,4,4,4- 九氟丁烷 -1- 磺酸酯通过使部分卤代的醇类与全氟烷烃磺酰氟反应来制备,如 L. Z. Gandelsman 等人, J. Org. Chem. USSR, 14, 808 (1978) 所述。

[0085] 将 2,5- 二叔丁基对苯二酚 (30.0g,0.135mol)、碳酸钾 (Aldrich,325 目粉末,49.6g,0.36mol)、2,2,3,3- 四氟丙基 -1,1,2,2,3,3,4,4,4- 九氟丁烷 -1- 磺酸酯 (150g,0.36mol)、四丁基溴化铵 (1g,0.003mol) 以及 150mL 丙酮在 600mL 的 Parr 压力反应器中混合。将温度设定为 75℃。在 48 小时的时间段内通过 GC-FID 监测反应进展。产物转化率达 75%,此时未观察到反应进一步进行。然后将反应混合物转至已加有 200mL 水的 1L 圆底烧瓶中,搅拌混合物以溶解盐类。将形成的结晶产物从液体中过滤,并在丙酮中重结晶,GC 测得的纯度为 99.7%。通过将产物溶解在 500mL 庚烷中并从产物中蒸馏除去庚烷 / 水共沸物来除去残余的水。通过 GC/MS 确定所需产物的分子量,并且通过 GC-FID 测得终产物的纯度为 99.7%。

[0086] 循环结果

[0087] 以下实例显示,就经受实际充电和放电速率的电池而言,化学梭反复发挥作用。表 1 列出了制造和测试的电池。图 1 示出了实例 1 的电池的充电 - 放电循环行为。此电池使用 MCMB 负极、 LiFePO_4 正极和电解质 A,如表 1 所示。该电池在 30℃ 下以 C/10 速率循环。虽然电池的放电容量随充电 - 放电循环次数增多而稍微下降,但通过为超过 40 个循环提供稳定的充电容量和稳定的化学梭效应,化学梭继续正常发挥作用,稳定的化学梭效应可通过下分图和中间分图中在 4.6V 处 (相对于 Li/Li^+ 为大约 4.7V) 的延长的过充电平台表明。

[0088] 表 1. 测试电池列表。表的脚注中描述了电解质 A、B、C 和 D。

[0089]

实例	T (°C)	C-速率	电解质和 化学校	正极质量 (mg)	每个循环的 过充电百分比(%)	负极
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

[0090] 电解质：(OFN = 八氟萘、MHFN = 2- 甲氧基七氟萘)

[0091] A-0.5M LiBOBPC : DMC : EC : DEC 1 : 2 : 1 : 2+0.110M OFN

[0092] B-0.5M LiPF₆P₆ : DMC : EC : DEC 1 : 2 : 1 : 2+0.110M OFN

[0093] C-0.5M LiBOBPC : DMC : EC : DEC 1 : 2 : 1 : 2+0.109M MHFN

[0094] D-0.5M LiPF₆P₆ : DMC : EC : DEC 1 : 2 : 1 : 2+0.109M MHFN

[0095] 图 2 示出了实例 2 的电池的充电-放电循环行为。此电池使用 MCMB 负极、LiFePO₄ 正极和电解质 B, 如表 1 所示。该电池在 30°C 下以 C/10 速率循环。通过为超过 16 个循环提供稳定充电容量(上分图)和稳定的化学校效应, 化学校正常发挥作用, 稳定的化学校效应可通过下分图和中间分图中在 4.6V 处(相对于 Li/Li⁺ 为约 4.7V)的延长的过充电平台表明。

[0096] 图 3 示出了实例 3 的电池的充电-放电循环行为。此电池使用 MCMB 负极、LiFePO₄ 正极和电解质 A, 如表 1 所示。该电池在 30°C 下以 C/10 速率循环。通过为超过 65 个循环提供稳定充电容量(上分图)和稳定的化学校效应, 化学校正常发挥作用, 稳定的化学校效应可通过下分图和中间分图中在 4.6V 处(相对于 Li/Li⁺ 为约 4.7V)的延长的过充电平台表明。

[0097] 图 4 示出了实例 4 的电池的充电-放电循环行为。此电池使用 MCMB 负极、LiFePO₄ 正极和电解质 C, 如表 1 所示。该电池在 30°C 下以 C/10 速率循环。通过为超过 30 个循环提供稳定的充电容量(上分图)和稳定的化学校效应, 化学校正常发挥作用, 稳定的化学校效应可通过下分图和中间分图中在 4.5V 处(相对于 Li/Li⁺ 为约 4.6V)的延长的过充电平台所表示。

[0098] 图 5 示出了实例 5 的电池的充电-放电循环行为。此电池使用 MCMB 负极、LiFePO₄ 正极和电解质 D, 如表 1 所示。该电池在 30°C 下以 C/10 速率循环。虽然放电容量随循环次数增多而缓慢下降, 但通过为超过 50 个循环提供稳定的充电容量(上分图)和稳定的化学校效应, 化学校继续正常发挥作用, 稳定的化学校效应可通过下分图和中间分图中在 4.5V 处(相对于 Li/Li⁺ 为约 4.6V)的延长的过充电平台表明。

[0099] 1,4- 双 (2,2,2- 三氟乙氧基)-2,5- 二叔丁基苯的循环伏安法:

[0100] 此实例表明, 1,4- 双 (2,2,2- 三氟乙氧基)-2,5- 二叔丁基苯(根据制备实例 2 中所述工序制备)在相对于 Li/Li⁺ 为约 4.25V 的电势下发生可逆电化学氧化, 如图 6 和 7 所示。电化学可逆性通过约 4.25V 的氧化还原波的高对称性表明, 并且电化学可逆性是在循环伏安法实验的时框上对化学校的中性和氧化(自由基阳离子)形式的稳定性的指示。出于比较目的, 示出了 1,4- 二叔丁基-2,5- 二甲氧基苯(比较例 1)的对应 CV, 1,4- 二叔丁基-2,5- 二甲氧基苯的结构类似于 1,4- 双 (2,2,2- 三氟乙氧基)-2,5- 二叔丁基苯(实

例 6), 并且已知为用于氧化电势为 3.92V 的 LiFePO_4 电池中的高度稳定的氧化还原梭。两种情况中的 CV 形状极为相似, 不同的是, 1,4- 双 (2,2,2- 三氟乙氧基)-2,5- 二叔丁基苯的 CV 由于两个烷氧基上氟取代基的吸电子效应而偏移约 0.33V 至更高电压。1,4- 双 (2,2,2- 三氟乙氧基)-2,5- 二叔丁基苯的较高氧化电势预计使其适于与较高电压的阴极, 例如 LiMn_2O_4 或 LiMnPO_4 一起使用。从图 7 中可看出, 1,4- 双 (2,2,2- 三氟乙氧基)-2,5- 二叔丁基苯或 1,4- 二叔丁基-2,5- 二甲氧基苯均未发生任何相对于 Li/Li^+ 低至约 0.20V 的显著降低, 这表明两种分子对于锂离子电池的充电阳极处常见的低电势均是稳定的。从图 6 和 7 两者中均可看出, 如果迫使电压过正, 则 1,4- 双 (2,2,2- 三氟乙氧基)-2,5- 二叔丁基苯和 1,4- 二叔丁基-2,5- 二甲氧基苯最终发生第二次不可逆氧化。对于 1,4- 双 (2,2,2- 三氟乙氧基)-2,5- 二叔丁基苯而言, 截止电势相对于 Li/Li^+ 为约 4.7V, 超过此截止电势会开始发生不可逆氧化。因此, 在锂离子电池中有效利用此材料可能要求正极的电压上限设定为相对于 Li/Li^+ 小于 4.7V, 以防止化学梭分解。

[0101] 1,4- 双 (2,2,3,3- 四氟丙氧基)-2,5- 二叔丁基苯的循环伏安法:

[0102] 此实例表明, 1,4- 双 (2,2,3,3- 四氟丙氧基)-2,5- 二叔丁基苯 (根据制备实例 3 中所述工序制备) 在相对于 Li/Li^+ 为 4.31V 的电势下发生可逆电化学氧化, 如图 8 和 9 所示。电化学可逆性通过约 4.31V 的氧化还原波的高对称性表明, 并且电化学可逆性是在循环伏安法实验的时框上对化学梭的中性和氧化 (自由基阳离子) 形式的稳定性的指示。1,4- 双 (2,2,3,3- 四氟丙氧基)-2,5- 二叔丁基苯的相对较高氧化电势预计使其适于与较高电压阴极, 例如 LiMn_2O_4 或 LiMnPO_4 一起使用。从图 9 中可看出, 1,4- 双 (2,2,3,3- 四氟丙氧基)-2,5- 二叔丁基苯对于降低至相对于 Li/Li^+ 约 0.50V 是稳定的。从图 8 和 9 中可看出, 1,4- 双 (2,2,3,3- 四氟丙氧基)-2,5- 二叔丁基苯在电势相对于 Li/Li^+ 高于约 4.7V 时发生第二次不可逆氧化。因此, 在锂离子电池中有效利用此材料可能要求正极的电压上限设定为相对于 Li/Li^+ 小于 4.7V, 以防止化学梭分解。

[0103] 图 10 示出了 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 金属硬币电池的前 5 个循环中电池电势 (V) 相对于时间的曲线图, 该电池含有化学梭添加剂 1,4- 双 (2,2,2- 三氟乙氧基)-2,5- 二叔丁基苯。该硬币电池在前两个循环中以 C/5 速率在 2.4 至 3.8V 之间循环。从第三个循环开始, 对该电池充电至 4.4V 的截止电压或直到总充电时间达 10 小时为止。当上述两种情况中有一者发生时, 则将电池转入放电过程。例如, 在第三个循环中, 电池充电电压在相对于 Li/Li^+ 为约 4.35V 处抵达平台。该穿梭平台持续约 2 小时, 然后电池电压增加至 4.4V 的截止电压。在图 10 的第四和第五个循环中, 对电池充电共 10 小时, 并且电池穿梭平台在相对于 Li/Li^+ 为约 4.35V 处保持平稳。该平稳的电压平台可归因于过量电荷通过氧化还原梭在电解质中的有效穿梭, 并且是对其在过充电条件下在电池中有效性和稳定性的度量。该稳定的电压平台表明化学梭添加剂在无显著分解的情况下继续在 LiFePO_4 电极表面上氧化, 并在 Li 阳极表面还原。

[0104] 图 11 示出了 $\text{LiFePO}_4/\text{Li}$ 电池的电池电压相对于时间的曲线图, 该电池包含相同的化学梭添加剂 1,4- 双 (2,2,2- 三氟乙氧基)-2,5- 二叔丁基苯。循环数据来自图 10 中相同的电池, 但在更长的时框和更多的过充电循环中进行了记录。充电-放电速率在 390 小时 (28 个循环) 后从 C/5 降至 C/10, 如图中箭头所示。该电池在每个循环期间均表现出约 4.35V (C/5 速率) 和约 4.30V (C/10 速率) 的稳定穿梭电压平台。到目前为止, 该化学梭

已成功历经超过 31 个循环,而在性能方面无显著降低。

[0105] 图 12 示出两块单独的电池在循环期间的电池充电和放电容量,这两块电池包含化学梭添加剂 1,4-双(2,2,2-三氟乙氧基)-2,5-二叔丁基苯。这两块电池均输出非常稳定的约 130mAh/g 的放电容量。充电容量稳定在约 300mAh/g。经计算,在每个循环中约 4.3V 处的过充电容量为 170mAh/g,其为电池放电容量的约 130%。该数据表明电池在每个循环中被充电至实际电池容量的约 130%。在 30 个循环过程中,电池的过充电容量总共几乎达到实际电池容量的 4,000%,而不显著降解化学梭或降低电池性能。

[0106] 在不偏离本发明范围和实质的情况下,对本发明的各种修改和变动对于本领域技术人员而言是显而易见的。应当理解的是,本发明并非意图受本文中示出的示例性实施例和实例的不当限制,这些实例和实施例仅以举例的方式提供,本发明的范围仅旨在受本文示出的以下权利要求书的限制。

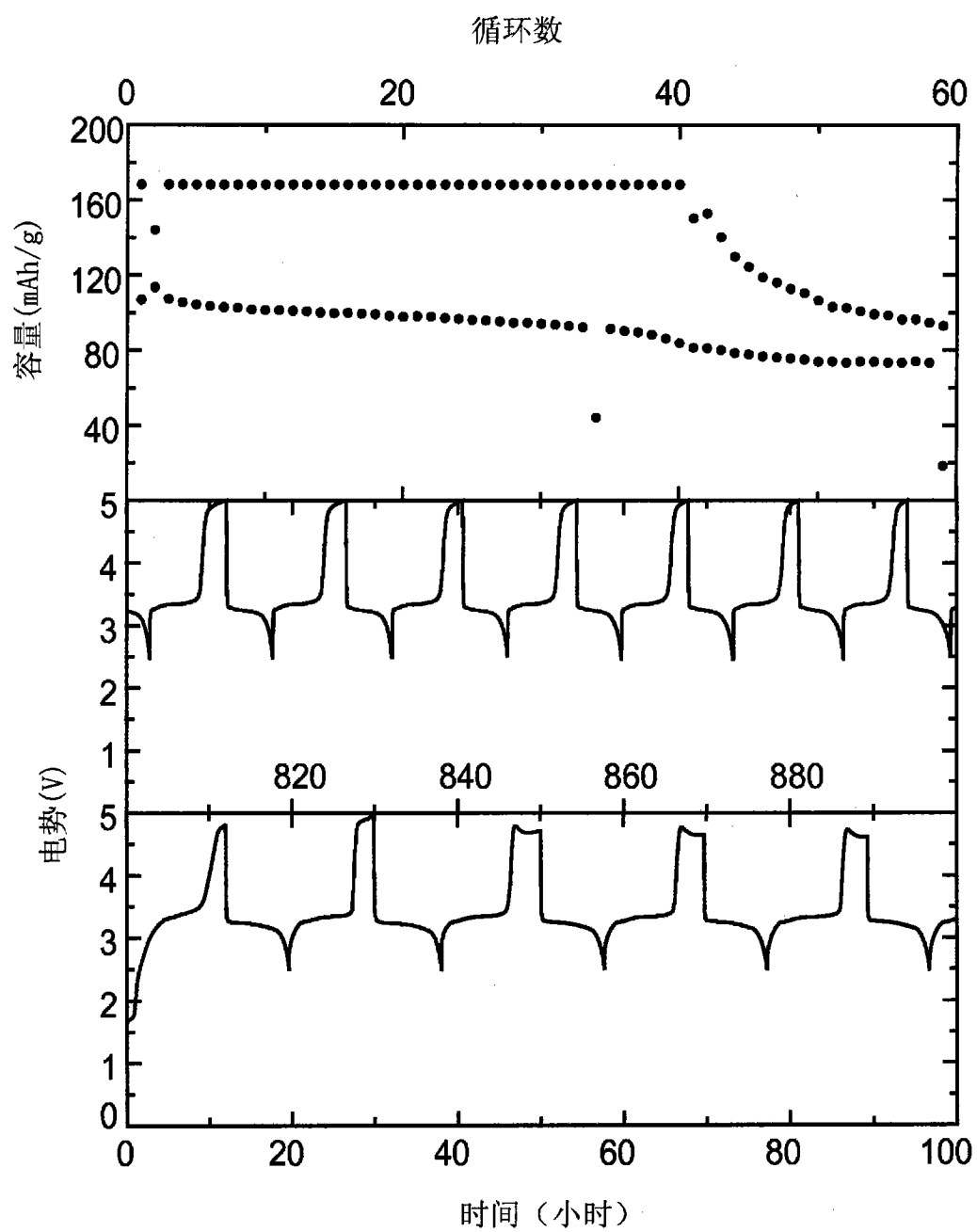


图 1

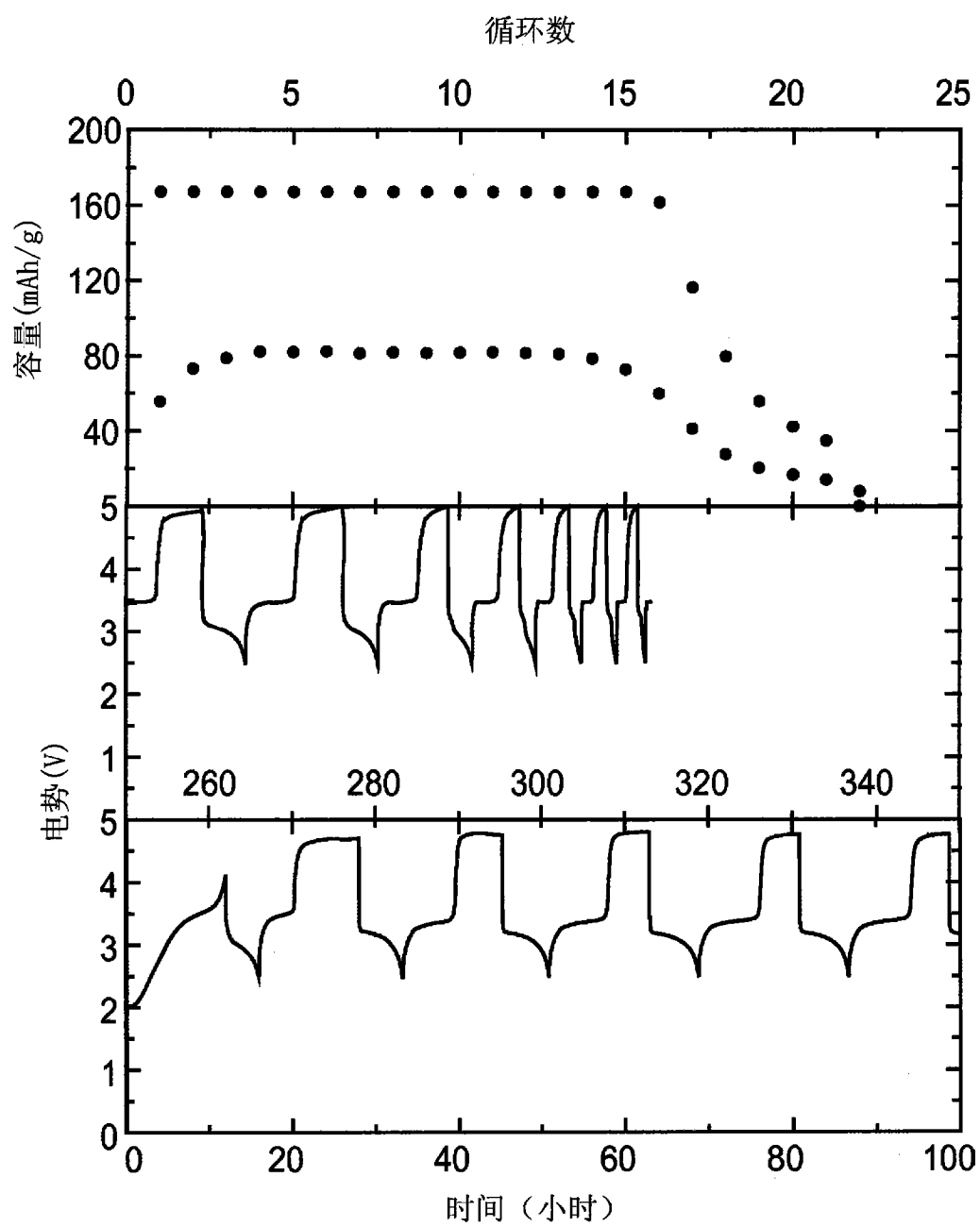


图 2

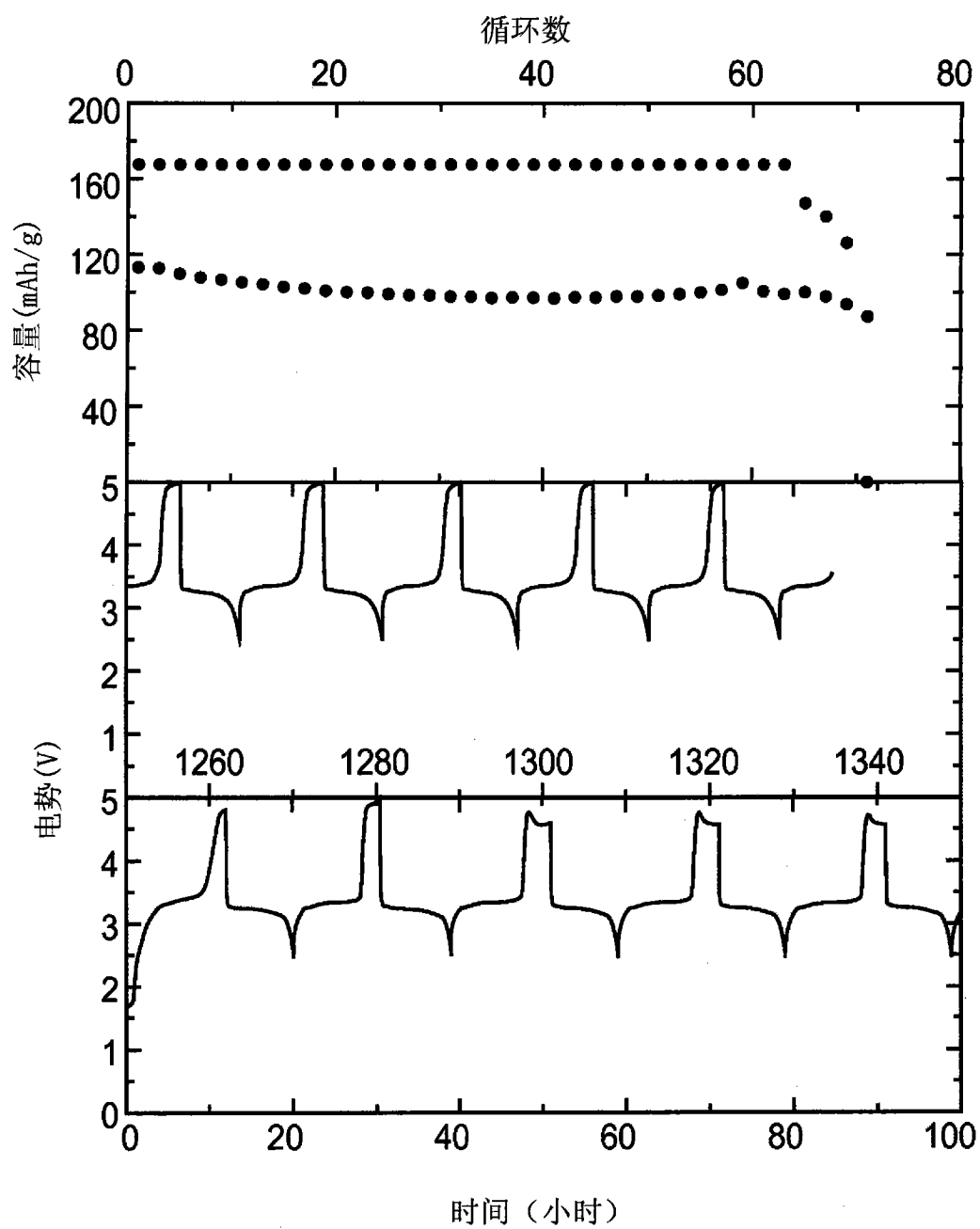


图 3

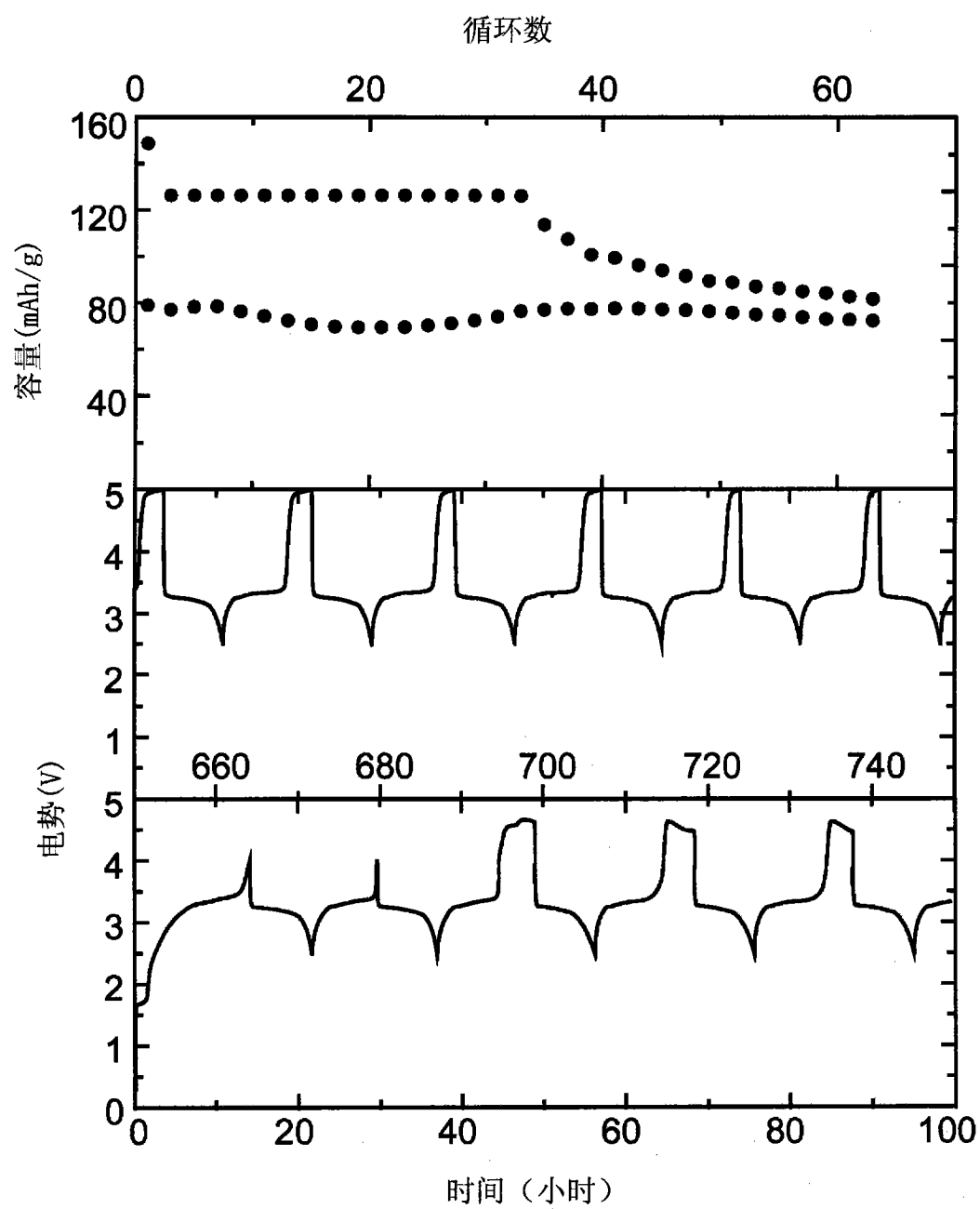


图 4

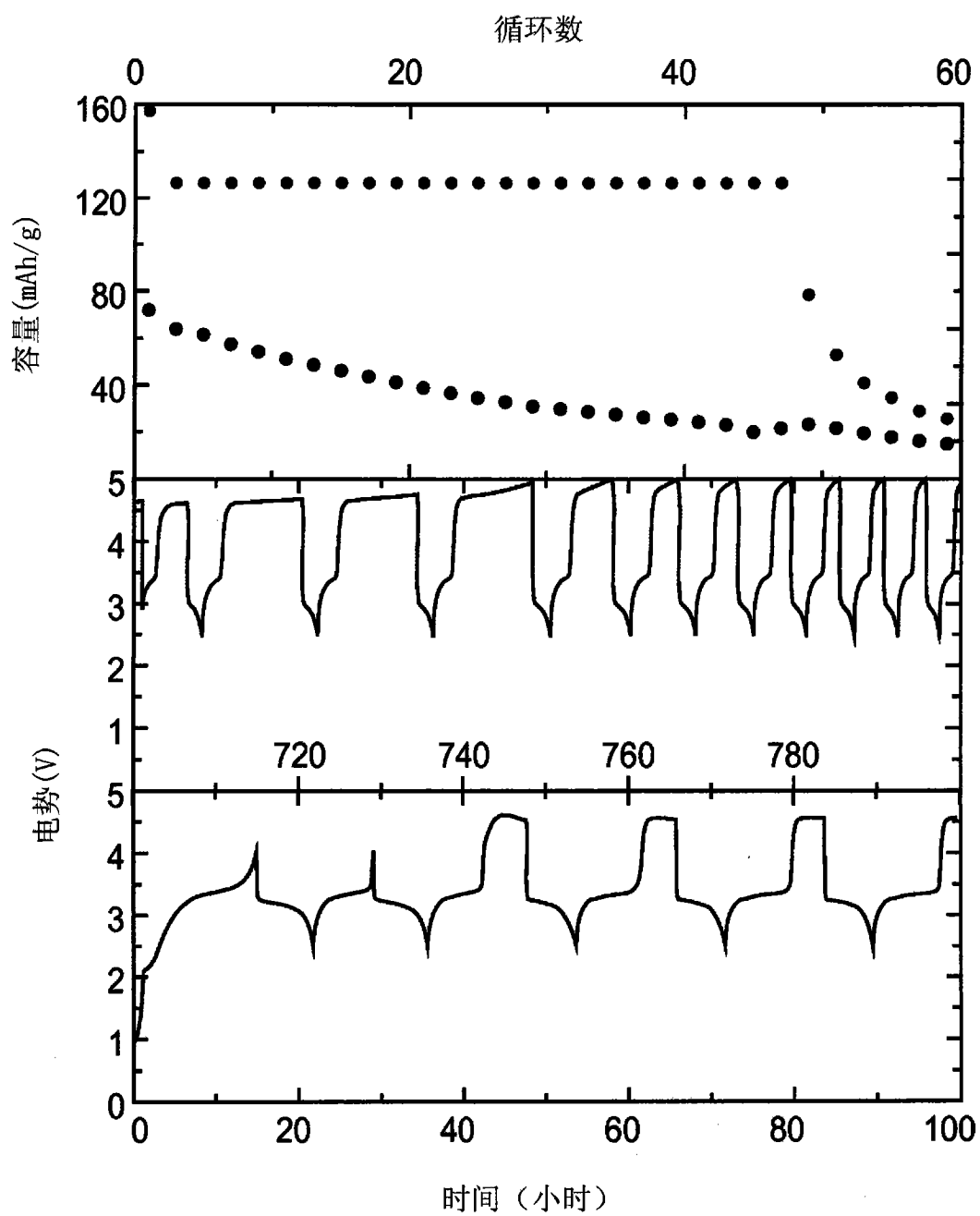


图 5

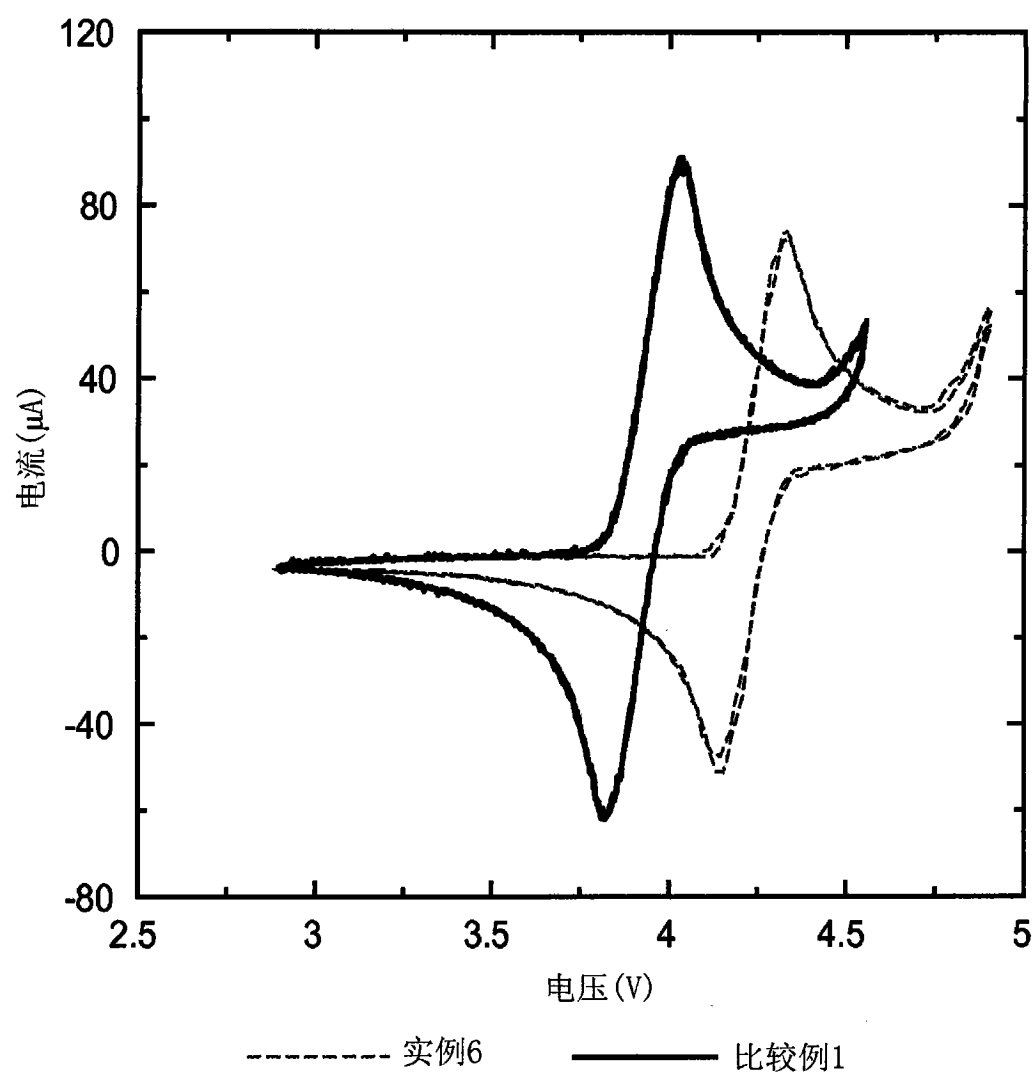


图 6

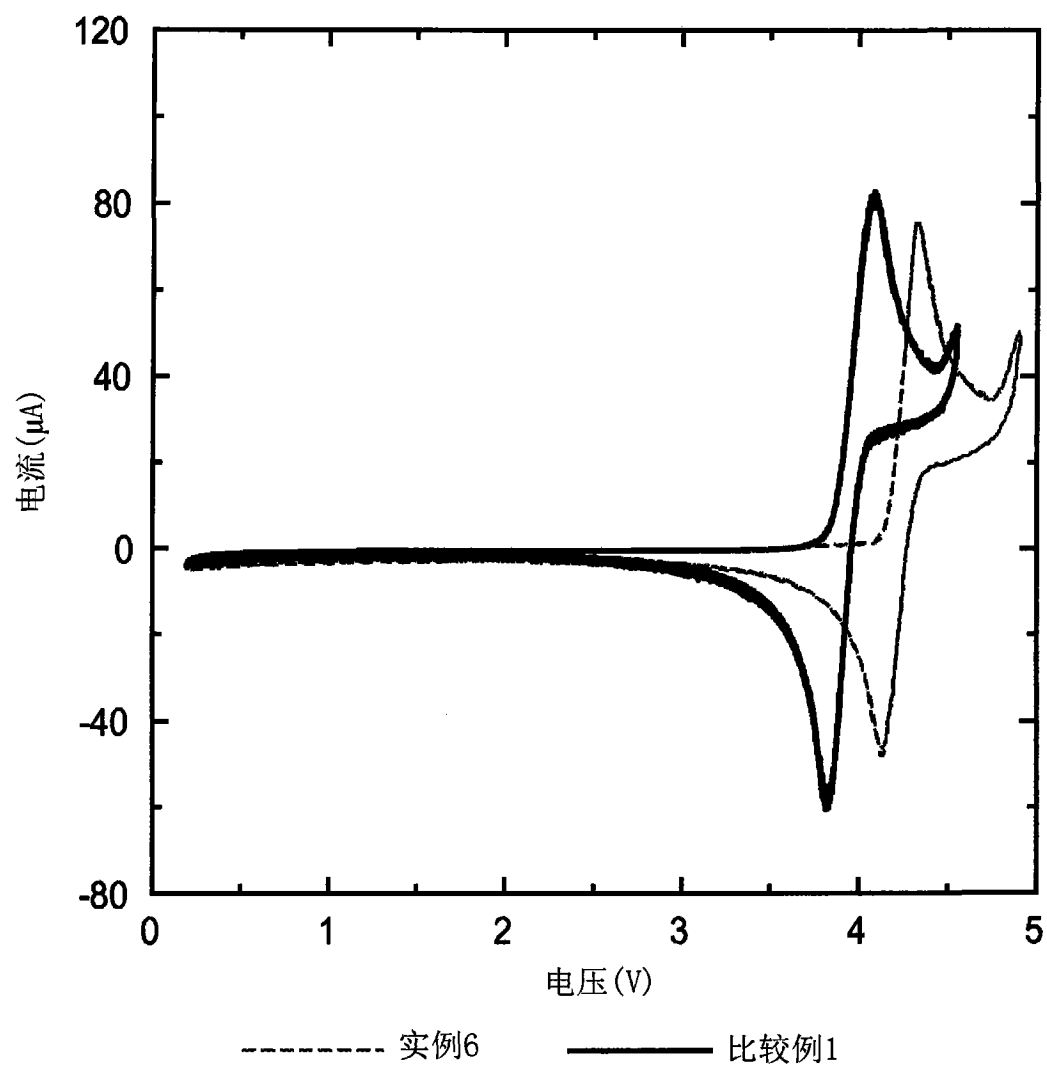


图 7

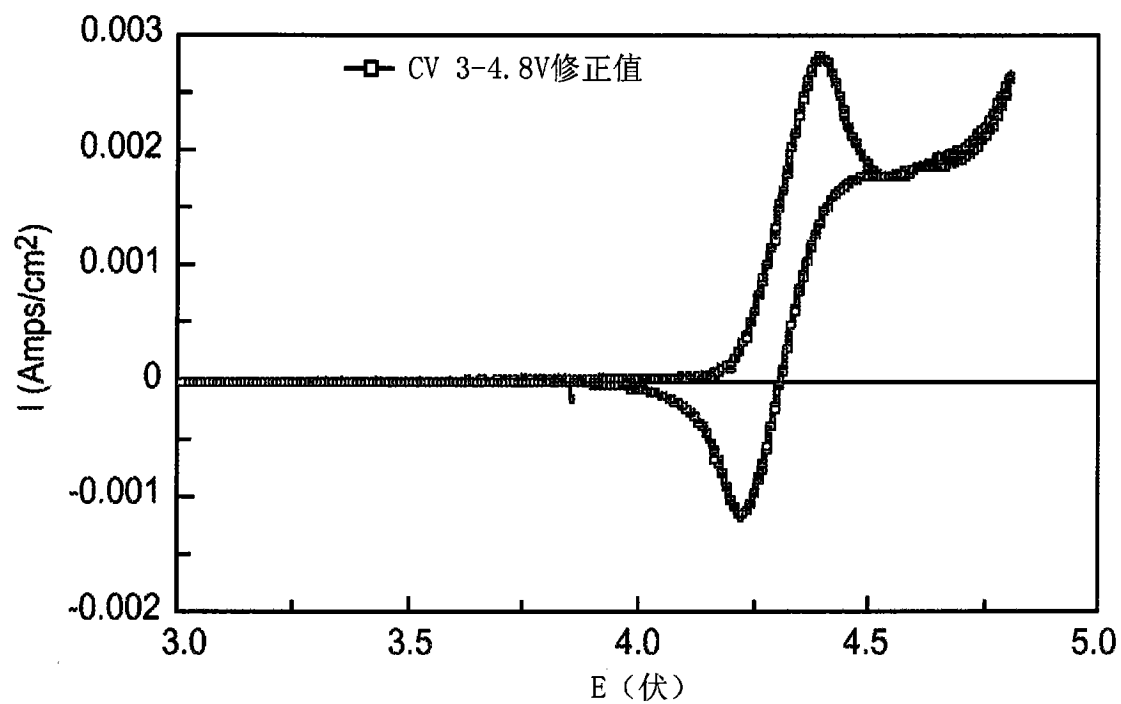


图 8

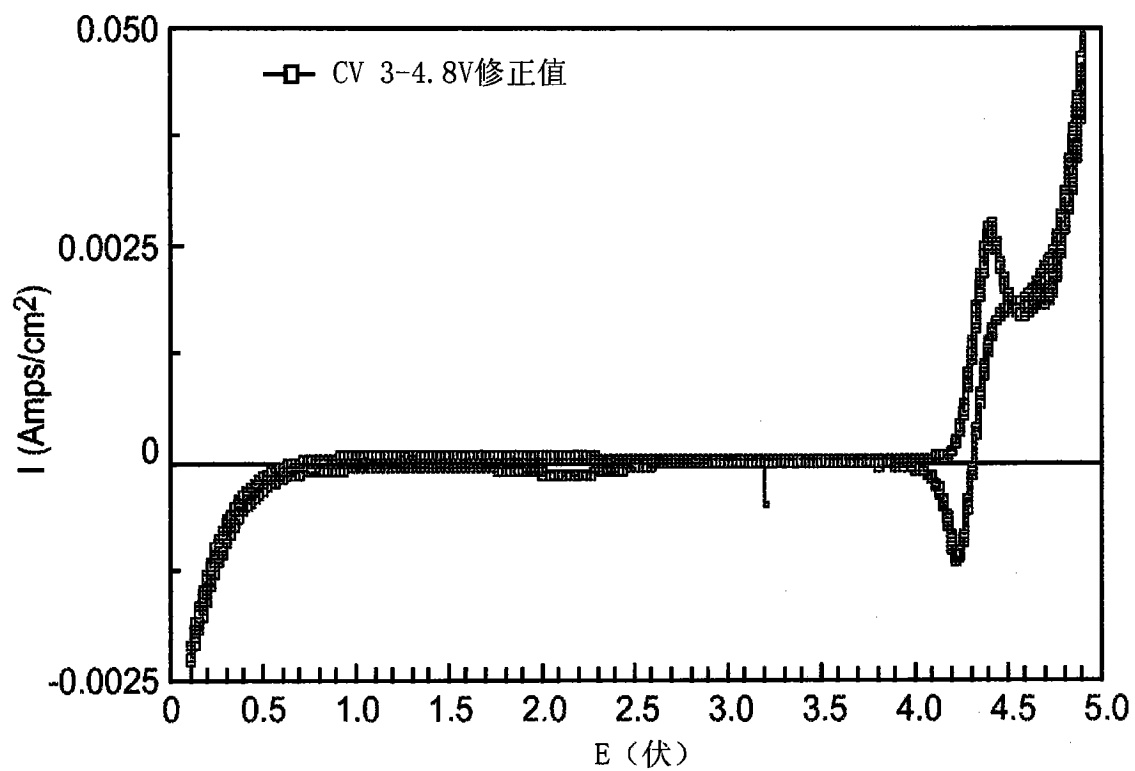


图 9

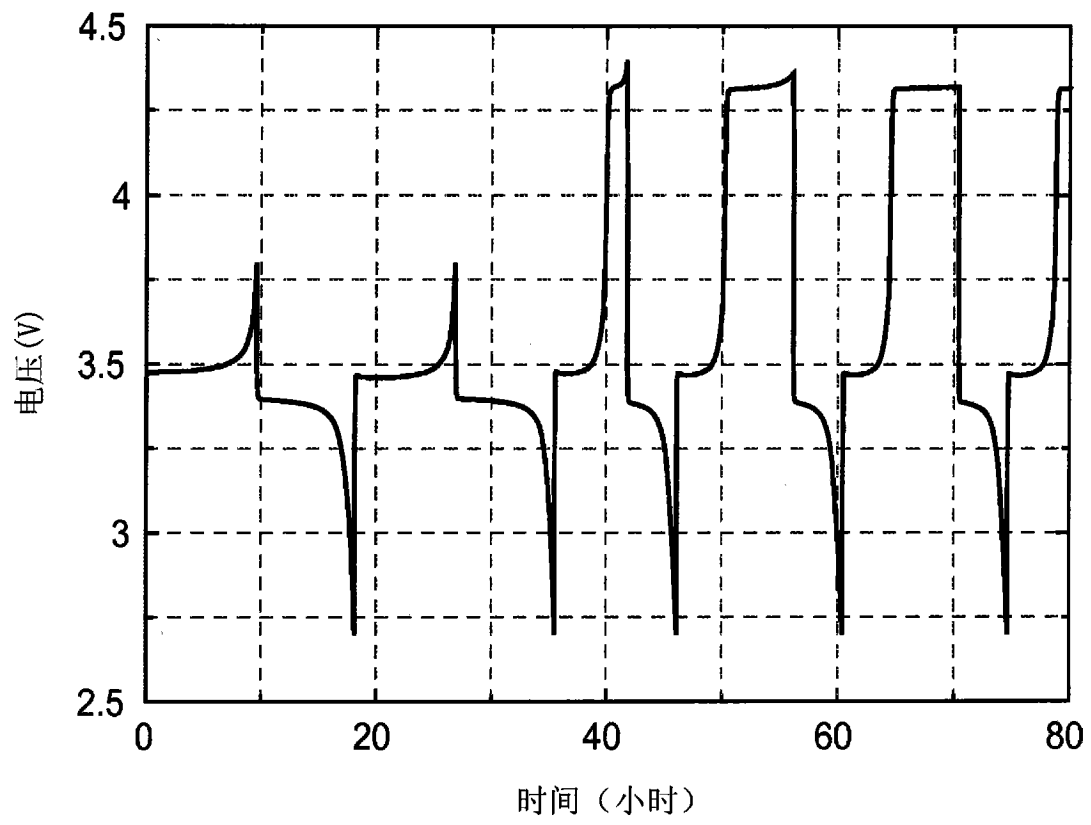


图 10

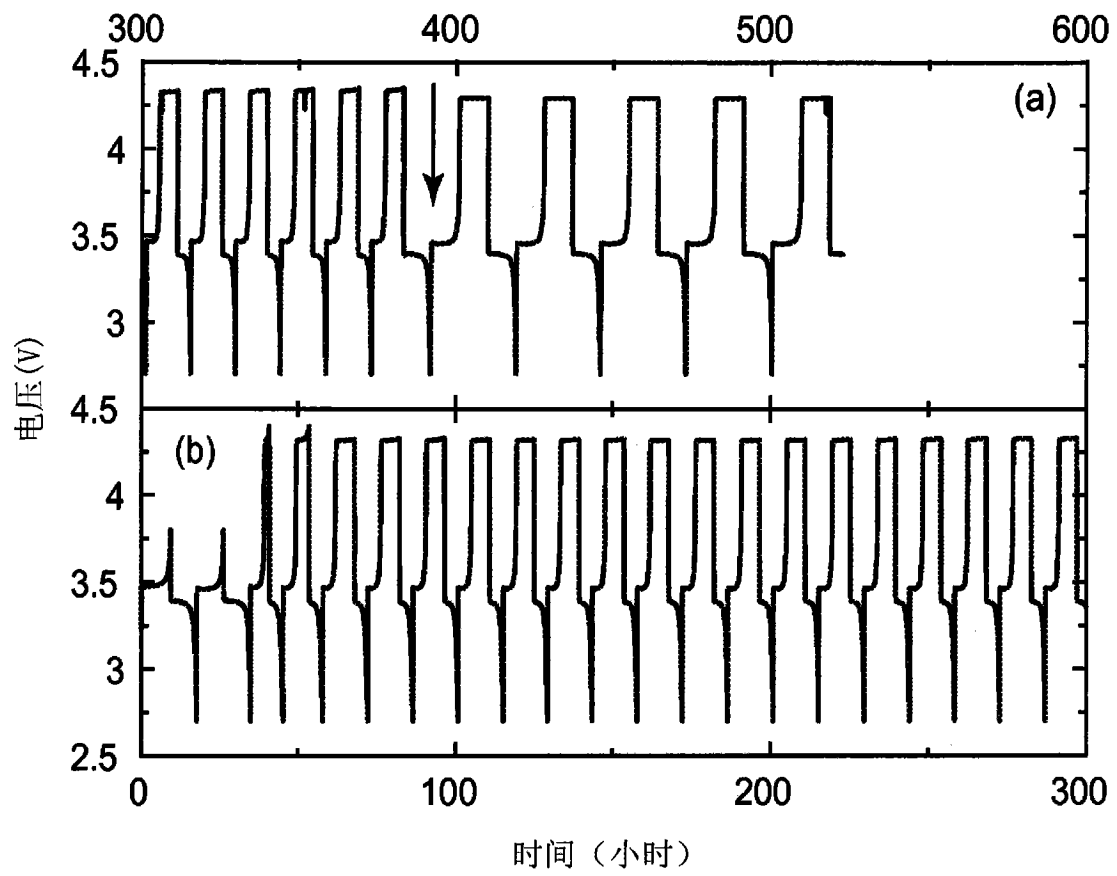


图 11

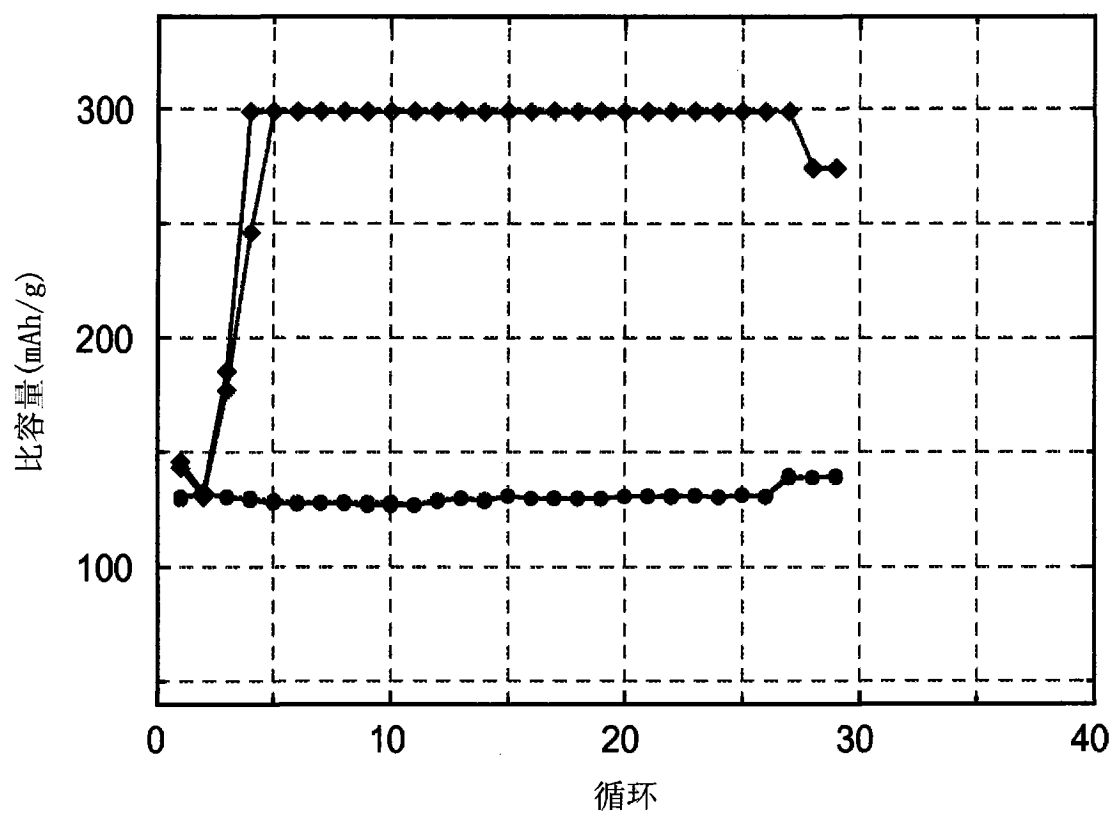


图 12