

公告本

申請日期	2015.2.1
案 號	20112106
類 別	H01M 4/48

A4
C4

506154

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書

一、發明 名稱	中 文	二重陽離子可充電式電化學電池單元
	英 文	"DUAL CATION RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL BATTERY CELL"
二、發明 人	姓 名	葛倫 G. 艾麥圖奇 GLENN G. AMATUCCI
	國 籍	美國
	住、居所	美國新澤西州皮派克市赫蘭街27號
三、申請人	姓 名 (名稱)	美商泰克迪亞科技公司 TELCORDIA TECHNOLOGIES, INC.
	國 籍	美國
	住、居所 (事務所)	美國新澤西州莫利斯唐市南街445號
	代 表 人 姓 名	大衛 A. 海 DAVID A. HEY

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C 分類：

A6
B6

本案已向：

國（地區）

申請專利，申請日期：

案號：

，☐有 ☐無主張優先權

美國

2000年05月24日

09/577,643

☒有☐無主張優先權

有關微生物已寄存於：

，寄存日期：

，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝
訂
線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(1)

發明背景

本發明係關於高電壓、高容量可充電電化學電池單元，該電池單元包括正極、負極、及具有包括電池操作過程中之一對可在各電極處分別進行氧化還原之不同可移動陽離子類之加入電解質之分隔材。尤其，本發明關於可充電電池單元之製備及利用，該電池包括在電池循環過程中，主要與第一對陽離子類進行氧化還原反應之多價電極材料，其一多價係在電池電解質中，但第二種陽離子類主要在電池之另一電極處反應。此等同時之氧化還原反應可在電池操作過程中，使每一離子之多電子轉移，明顯的增加電池容量而不損及高電壓之輸出。

現今市場上小型化、輕重量可充電電池主要為插入鋰之電池，尤其是Li-離子電池，其以鋰電極及電解質成分材料輕重量之觀點，可提供明顯之比容量，亦即每單位電池重量之可由電池儲存且傳輸之能量。鋰之高反應性對於提供包含之可能包括鋰金屬或合金，或插入鋰材料之負電池電極意外之低電位產生額外之效益，至於另一優點，為各種金屬氧化物、硫化物或氟化物材料均可在高電位下與鋰反應，因而使其可在所得高電壓電池單元中用作正電極。

然而，輕重量及高電壓操作對所得此等可充電電池之比能量密度有利之影響會因影響電池操作之移動鋰陽離子為單價，且因此可視同每一使用之Li⁺離子僅操作轉移單一電子之限制，而受到損害。

考量電池容量與電荷移轉離子價之依存性，增加電化學

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

製

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明(2)

電池容量之另一方法邏輯上會包含使用多價反應性成分。該方法已在美國專利5,601,949號中考量，然而，以多價陽離子取代單價鋰，以得到較高容量之插入電池單元實際之成功率並不高。此種電池之失敗明顯的係起因於許多原因，並非只是其至少部分為明顯較大尺寸之可防止影響加在負極組合物中之多價離子，如本專利說明書中提及之石墨或碳材料。

對於影響多價離子電池操作之另一因素為反應材料之鈍化層，稱之為固體/電解質介面(SEI)，且一般為還原之副產物，例如電解質陽離子氧化物、氟化物、碳酸鹽等，其係在第一次循環充電過程中，於負電池電極之表面上形成。雖然一般 Li^+ 離子插入電池之 Li^+ 離子可擴散經過SEI層，與負極接觸且在還原，多價陽離子無法依此方式擴散，且明顯受制於負極處之基本氧化還原反應之分離。雖然可能發生多價陽離子之部分還原，但在固定較高電位之鈍性層反應產物下發生反應，因此降低電極間之電位差異，因而降低操作電池電壓。

因此，多價電化學電池成分在增加電池容量之實際利用需要導入與電池電極間之移動多價陽離子類簡易傳輸不同之機構。本發明提供此種新穎及有效之機構，以改善利用多價電池成分之容量。

發明概要

依本發明製造之可充電電化學電池包括正極組件、負極組件、及離子傳輸及電子隔絕之插入之分隔材組件。插在

五、發明說明 (3)

電極組件間且包含者為包括多價陽離子類之電解質，該電解質較好為可提供多價陽離子如 Y^{3+} ， La^{3+} ， Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Ba^{2+} ，或 Sr^{2+} 溶質之非水性溶液。正極組件包括活性材料，如過渡金屬氧化物、硫化物、氟化物或氟化碳，其可在電池操作過程中之插入、合金、吸附等之可逆氧化反應中參與作用且釋出多價陽離子。負極組件包括活性材料，其提供電池操作過程中，可以可逆的釋入電解質溶劑中且參與作用之第二種、高反應性、負極作用之陽離子類源，且較好為鹼金屬，如 Li^+ ， Na^+ ， K^+ ， Rb^+ ，或 Cs^+ 。該負極活性材料可為鹼金屬、鹼金屬合金、或可加入鹼金屬之碳材料，例如焦炭、硬質碳、或石墨。

本發明電池之一具體例包括正極組件 V_2O_5 、負極組件 $LiSi$ 、及吸飽在硼矽酸鹽玻纖分隔材薄膜中之碳酸乙烯酯 (EC) 及碳酸二甲酯 (DMC) 之 2 : 1 混合物中之 0.5 M $Y(ClO_4)_3$ 電解質。電池開始充電過程中，電解質之 Y^{3+} 離子移到正電極處之可逆反應中，同時負極釋出之 Li^+ 離子進入電解質之 EC : DMC 溶劑中。主要由於物理性的接近相對高濃度之 Y^{3+} 離子與較高總電位加入之正電極，此等反應最主要者為其各電極。

電池充電時，反應依一般方式會傾向可逆，亦即正電極 Y^{3+} 離子之去加入或其他釋出，且二陽離子類在負極處還原。然而，由於負極之表面會快速形成鈍化產物，因此僅 Li^+ 離子可擴散經過 SEI 層，到達 $LiSi$ 負極材料，且在對 SHE 理論 -3.0 V 之電位下還原。除較大之施加電壓外，負

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

極之鈍化層可防止留在電解質溶液中之 Y^{3+} 離子還原，因此可維持低的負極相對電位，且得到電池之高操作電壓。

製造積層聚合物電解電池電極組件之步驟在實務上已廣泛的用作本發明電池電極之製備，如美國專利第5,460,904號中所述。依此方式，正極組件可藉由將28份之可加入多價陽離子之活性材料(例如各氧化釩及氧化鈷之任一種，較好為毫微米材料之形式)及6份之導電碳分散在包括有機溶液(例如在28份丙酮中，含約15份結合劑聚合物、如聚(氟化亞乙烯-共-六氟丙烯))及23份聚合物之一級可塑劑(例如酞酸二丁酯)之基質組合物中輕易的製備。

將該組合物澆鑄成層狀物，且在切割成電池製造所需尺寸之前，先於室溫下空氣烘乾成薄膜。再將薄膜樣品積層至導電電流收集器組件上，隨後積層至另一電極與分隔材組件上。經積層之組件經常在添加電解質溶液之前，再以對聚合物惰性之溶劑(如二乙醚)萃取加入之可塑劑。雖然市售電池較好以全部積層之電極分隔材組件製造，但實驗用實驗室模型可更輕易的組立，以試驗Swagelok試驗電池，該電池基本上與物理壓力型電池單元極相似，如典型之"鈕扣型"電池。後一類之電池構造可充分的用於本發明。

附圖之簡要敘述

本發明將參考附圖敘述，其中：

圖1為本發明之積層電池單元剖面之圖示表示；

圖2為追蹤先前技藝之單一單價陽離子電池獨特之循環

五、發明說明 (5)

電壓及比電容之圖；

圖 3 為追蹤單一多價陽離子電池獨特之循環電壓及比電容之圖；

圖 4 為追蹤本發明二重陽離子電池具體例中之獨特循環電壓及比電容之圖；及

圖 5 為追蹤本發明二重陽離子電池另一具體例中之獨特循環電壓及比電容之圖。

發明說明

如圖 1 中所見，本發明中所用電池單元構造 10 包括(較好如上述美國專利第 5,460,904 號中所述組件之積層組合之形式)正極組件 13、負極組件 17、含電池電解質之插入分隔材組件 15。結合各正及負極組件之現行收集材組件 11、19 可提供電池用之電路連接，如延伸之封端片 12、16。針對實驗室試驗目的，可在分隔材組件 15 中裝置中間電極，如銀線 14，以建立各正及負半電極類似參考用之電位。

通常，正電極 13 包括含可加入或吸收多價電解質陽離子(例如鹼土族之陽離子)之毫微米尺寸活性材料(如過渡金屬氧化物，例如 V_2O_5 ， MnO_2 ，或 Co_3O_4)分散液之亞乙烯系共聚物基質。負平衡離子電極 17 包括可以可逆電鍍、合金、加入或另與其反應之毫微米材料化合物、或簡單之金屬箔之類似共聚物基質分散液，且因此可提供單價陽離子(如 Li、Na 或其他鹼金屬)源。分隔材 15 同樣的可為聚合物薄膜，如參考說明書中之敘述，或可包括廣用之微孔隙

五、發明說明(6)

薄膜或簡易之玻纖墊，其任一種均可吸收非水性電解質，如0.5至2 M之含多價陽離子化合物之環狀與非環狀碳酸酯溶劑混合物之溶液。該電解質另可包括小量之對負極有益，且可以依放電態製造電池之單價鹼金屬鹽。

藉由選用之Ag電極14建立之參考數據提供一般單獨測定各電極選用之組合物成分之電解質活性之裝置。依此方式，可確認有效之電極及電解質之結合。例如，該參考電極對於確認電解質電池機構有幫助，其中之多價陽離子類(例如 Y^{3+})對於鈍化之鹼金屬負極並無法接受，且因此在該電極處無法電鍍或還原，以進行電池充電，除非施加大幅超過理論上所需之電壓。依同樣之方式，決定單一陽離子電池中之鈍化負極之可接近表面處之半電池中發生之 Y^{3+} 陽離子之高正極還原反應係反應下列列舉之電池呈現之基本上無效之最終電壓水準。

在製造加鈷電池單元中，選用之電池組合物及成分一般係依標準Swagelok試驗電池裝組立，其中之具有其中吸飽電解質之分隔材組件之正及負電極組件係壓在相反之電流收集材保護組件間，以達到基本薄膜間之接近。組立後，各試驗電池與在每克活性材料約7.6 mA之預定循環速率下，依靜態電流(galvanostatic)模式操作之MacPile自動循環控制/數據紀錄系統排列於電路中，得到試驗電池獨特特徵之電壓/電容輪廓。

依前面之敘述，下列實例將提供熟習本技藝者對本發明之實務有效之成分與組合物結合選擇之導引。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(7)

實例 I

鋰插入試驗電池係如先前技藝之單一單價陽離子電池單元中達到之操作電壓水準及容量之比較例般製備。正極澆鑄成一層包括 28 重量份之毫微米尺寸之 V_2O_5 、6 份之導電碳黑(MMM 超級 P)、15 份之聚(亞乙烯氟-共-六氟丙烯)(Elf Atochem, Kynar 2801)、及含在 28 份丙酮中之 23 份酞酸二乙酯可塑劑之組合物。該層在 22°C 下烘乾約 0.5 小時，形成自支撐薄膜，且自薄膜切割 1 平方公分之盤，得到包括約 4 至 10 毫克活性材料之電極組件，亦即 V_2O_5 。為了依先前技藝之積層電池構造之方式將電解質導入電池中，因此以二乙醚自電極盤組件萃取可塑劑。

同樣的自與正極類似之組合物澆鑄層製備 LiSi 之負極組件，但以 Si 取代 V_2O_5 。將一段烘乾萃取之層鋪在一段鋰箔之上，且自複合材料切割電極組件盤。表面積大於約 0.5 平方米/克之 LiSi 合金於短時間內自動的於電極盤組件處就地形成。

在實質上無水之狀態下 (-80°C 露點)，依 Swagelok 試驗電池阻立成具有浸飽 1M 之含 LiClO_4 之碳酸乙烯酯(EC)及碳酸二甲酯(DMC)之 2:1 混合物之電解質溶液之硼矽酸鹽玻纖墊插入盤之電極組件。該電池再於具有自動試驗控制器/紀錄器之電路中循環數段時間，此期間放電過程中，正極處加入之 Li^+ 電解質陽離子反應及再充電過程中，於負極處之還原均依一般方式重複。對紀錄之數據作圖，包括電池之二電極輸出電壓，及顯示約為 125 mAh/g 之一般比

五、發明說明(8)

電容，得到圖2中所述之獨特之紀錄。

實例II

包括單一多離子電池單元之第二個比較例係依實例I之方式，利用實例I之正極組件及包括毫微米尺寸之 YSi_2 粉末狀活性材料製備。電解質為0.5 M含 $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$ 之EC：DMC 2：1混合物之溶液。

Y^{3+} 陽離子半電池反應在各正及負極處之檢測以半參考電極14之協助，證明在正極處具有明確之加入或吸收，且在負極處具有明確之還原或合金，因而可確定電池中可逆多價 Y^{3+} 陽離子之活性。然而，不幸的是單一多價陽離子負極材料反應之電壓對於正極反應太高，以至於無法在電極間建立明顯的電壓差異，該差異為提供電池單元中最終操作電壓水準所需之差異。該缺點在圖3中所述之循環電壓差異上相當的明顯，其顯示實質上需增加之電池容量，但僅使用少許電壓輸出。

實例III

本發明包含之電池單元，亦即包括至少包含依多價之二重陽離子之電池一般係依前面實例之方式製備，包括各正極及負極材料在放電循環段過程中，可加入或吸收多價陽離子，如釷、鐳或鹼土金屬。或再充電循環段過程中，以較小或活性更高之第二種陽離子(通常為單價鹼金屬)還原、電鍍或合金。合併此種電極材料中，電解質提供多價陽離子，且可立即加入電解質溶液中形成第二種陽離子。

尤其是，該二重陽離子電池之正極組件包括實例I之 V_2O_5

五、發明說明(9)

毫微米材料，且負極組件包括該實例之LiSi。因此，雖然電池之活性電極材料可如先前技藝般，用在本發明之電池構造中，但意外的對所用電解質陽離子會造成極大之差異。依據本發明，電解質之陽離子係經選擇成為二重陽離子結合之多價陽離子，但期望之陽離子一般為負極組合物之單價陽離子成分。本實例中，電解質為 $Y(ClO_4)_3$ 之0.5 M溶液。圖4中敘述微量之電池循環電壓，且顯示達到約250 mAh/g之明顯的比電容，同時所得操作電壓相當穩定且在約3至3.5 V之間。

本發明之二重陽離子電池之理論操作模式明顯的依下列一般之方法，其中在電池放電過程中，正極處會釋出電解質溶液中之多價 Y^{3+} 陽離子，同時 Li^+ 陽離子由負極進入溶液中，且在電池再充電過程中， Y^{3+} 多價陽離子類在進入電解質溶液中，同時在負極處還原 Li^+ 陽離子，且電鍍或合金，以維持對SHE約-3 V之安定低電壓電池數據。

其一類陽離子之反應主要在一電極處，同時相配合之陽離子類之反應主要係在另一電極處之操作模式已在各階段之可逆循環下，以樣品電池電極之一系列能量分散光譜儀(EDS)分析得到證明。由此等EDS試驗結果，各電極主要陽離子反應之確定為正極處之Y/V比與電池放電極再充電之程度相符。

實例IV

本發明二重陽離子電池之另一具體例係以支撐在鎳上之金屬鋰之負極組件、包括 Co_3O_4 活性材料之正極組件、及

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

0.5 M含 $Y(ClO_4)_3$ 之電解質溶液。該電池所得之結果與實例 III 之電池類似。

實例 V

本發明又另一具體例係以支撐在不銹鋼上之金屬鋰之負極組件、包括如實例 III 中之 V_2O_5 活性材料之正極組件、及 0.33 M含 $Y(CF_3SO_3)_3$ 之電解質溶液。如圖 5 中所述電池循環特性之追蹤確認該二重陽離子構造電池之高電壓安定性及改善之容量。類似之電池限於單價構造，亦即使用包括熔於碳酸丙烯酯中之 $NaClO_4$ 電解質，且僅提供約 90 mAh/g 之活性容量。

需了解熟習本技藝者在研讀前述之敘述及實例後，將使本發明之其他具體例及改變會變得顯而易見，且該具體例及改變同樣的均包含在本發明所列附屬申請專利範圍之範圍中。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

四、中文發明摘要 (發明之名稱： 二重陽離子可充電式電化學電池單元)

本發明係關於一種具有高操作電壓及明顯增加之特定容量之可充電電池單元(10)，該電池單元包括正極組件(13)、負極組件(17)、及含有包括含多價陽離子溶質之非水性溶劑溶液之電解質加入分隔材組件(15)。正電極組件包括可重複使用且在電池操作過程中釋出反應多價陽離子類之活性材料，但負極之活性材料同時重複釋入，且由電解質溶劑取出單價陽離子。較好，陽離子類為鹼土金屬，如 Y^{3+} ，及鹼金屬如 Li^{+} 。

英文發明摘要 (發明之名稱： "DUAL CATION RECHARGEABLE ELECTROCHEMICAL BATTERY CELL")

A rechargeable battery cell (10) having high operating voltage and significantly increased specific capacity comprises a positive electrode member (13), a negative electrode member (17), and an interposed separator member (15) containing an electrolyte comprising a solution of a polyvalent cation solute in a non-aqueous solvent. The positive electrode member comprises an active material which reversibly takes up and releases the reactive polyvalent cation species during operation of the cell while the active material of the negative electrode contemporaneously reversibly releases into and takes up from the electrolyte solvent a monovalent cation species. Preferred cation species are those of alkaline earth metals, such as Y^{3+} , and alkali metals, such as Li^{+} .

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

1. 一種可充電式電池單元，該電池單元包括正極組件、負極組件、與配置在其間且含電解質之分隔材組件，其特點為
 - a) 該電解質包括溶於非水性溶劑中之可提供多價陽離子類之溶液；
 - b) 該正極組件包括在該電池操作過程中，可以可逆的進行且釋出該多價陽離子類之活性材料；及
 - c) 該負極組件包括在該電池操作過程中，可以可逆的將第二種陽離子類釋入溶劑中且進行之活性材料。
2. 如申請專利範圍第1項之電池單元，其特徵為：
 - a) 該多價陽離子類係選自包含釷、鐳及鹼土金屬；及
 - b) 該第二種陽離子類係選自鹼金屬。
3. 如申請專利範圍第2項之電池單元，其中該正極活性材料係選自過渡金屬氧化物、硫化物、氟化物及氟化碳。
4. 如申請專利範圍第3項之電池單元，其中該正極活性材料係選自釩、錳及鈷之氧化物。
5. 如申請專利範圍第2項之電池單元，其中該負極活性材料係選自鹼金屬、鹼金屬合金及可以加入鹼金屬陽離子之碳材料。
6. 如申請專利範圍第5項之電池單元，其中該負極活性材料係選自鋰、鈉、鋰合金、及鈉合金。
7. 如申請專利範圍第2項之電池單元，其中該多價陽離子類係選自包含 Y^{3+} ， La^{3+} ， Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Ba^{2+} ，或 Sr^{2+} ，且

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

六、申請專利範圍

該第二種陽離子類係選自包含 Li^+ ， Na^+ ， K^+ ， Rb^+ 及 Cs^+ 。

8. 一種電池單元，該電池單元可以藉由充電及放電可逆的操作，且包括正極組件、負極組件、與配置在其間且含電解質之分隔材組件，其特點為該電池操作過程中，

a) 該電解質包括含有不同濃度之至少二種反應陽離子類之非水性溶劑；

b) 第一種該陽離子類主要係在該正極組件處反應；及

c) 其他該陽離子類主要係在該負極組件處反應。

9. 如申請專利範圍第8項之電池單元，其特徵為

a) 該第一類陽離子為選自 Y^{3+} ， La^{3+} ，及鹼土金屬陽離子之多價陽離子；及

b) 該另一類陽離子為選自包含鹼金屬陽離子之單價陽離子。

10. 如申請專利範圍第8項之電池單元，其特徵為

a) 該電池放電過程中，該第一類陽離子於該正極反應中加到該溶劑中，且其他該陽離子類於該負極反應中釋入該溶劑中；及

b) 該電池充電過程中，該第一類陽離子於該正極反應中釋入該溶劑中，且該其他類之陽離子係於該負極反應中由該溶劑抓取。

11. 如申請專利範圍第8項之電池單元，其中該第一陽離子類係選自包含 Y^{3+} ， La^{3+} ， Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Ba^{2+} ，或 Sr^{2+} ，且該其他類陽離子係選自包含 Li^+ ， Na^+ ， K^+ ， Rb^+ 及 Cs^+ 。

第090112106號專利申請案
中文圖式修正本(91年7月)

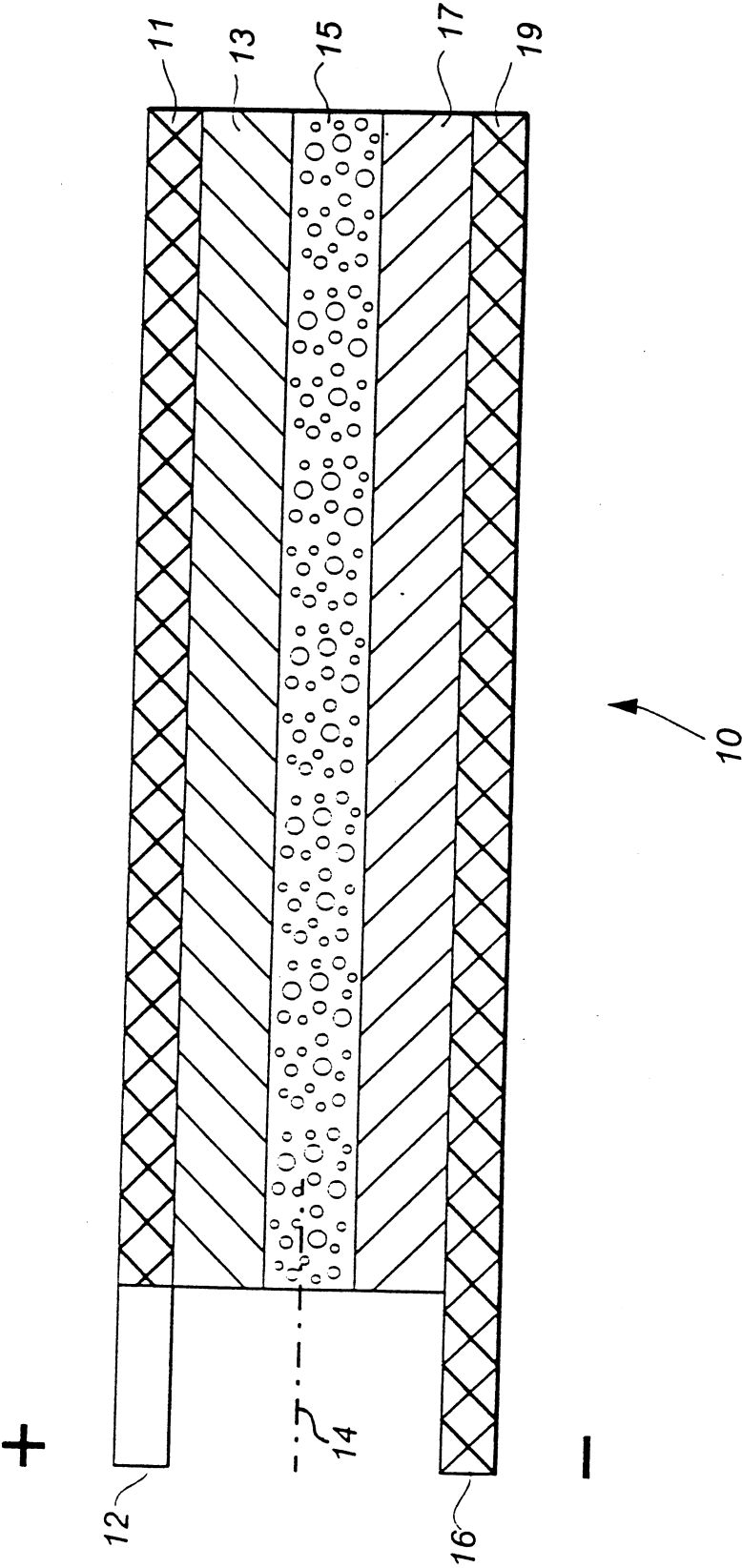


圖 1

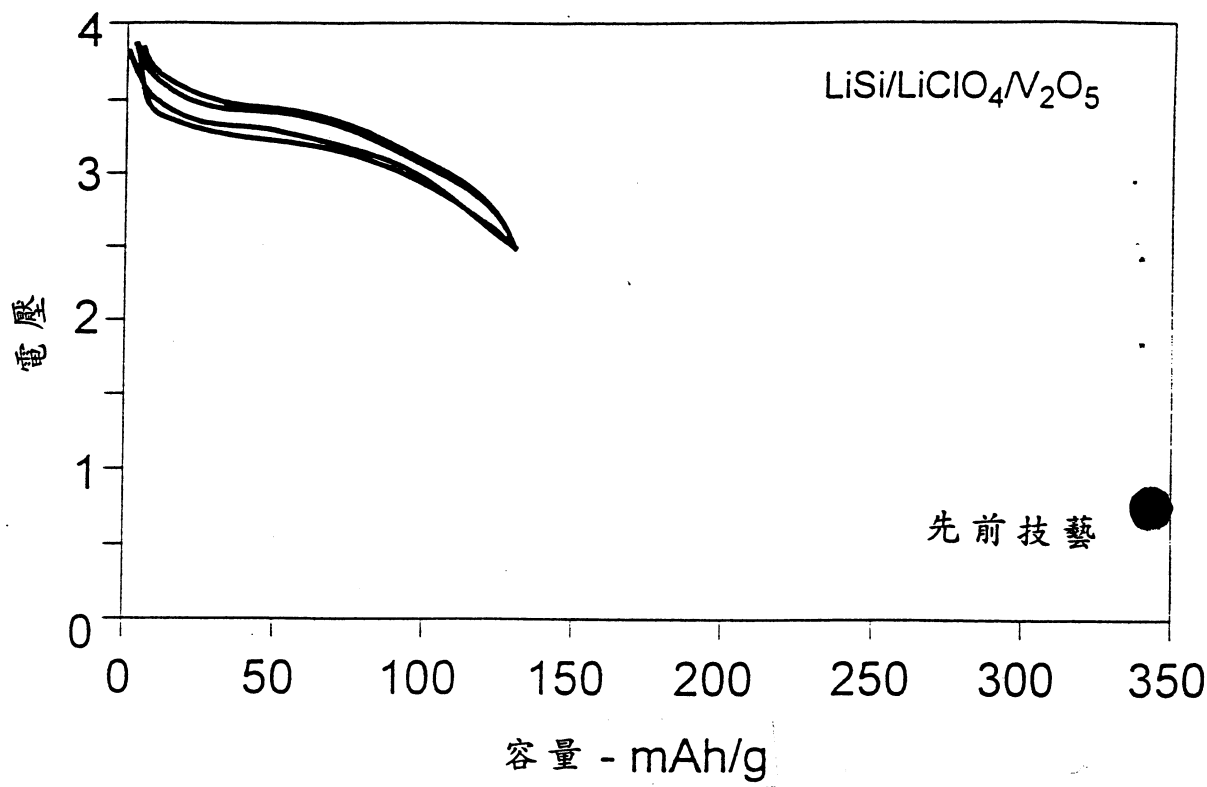


圖 2

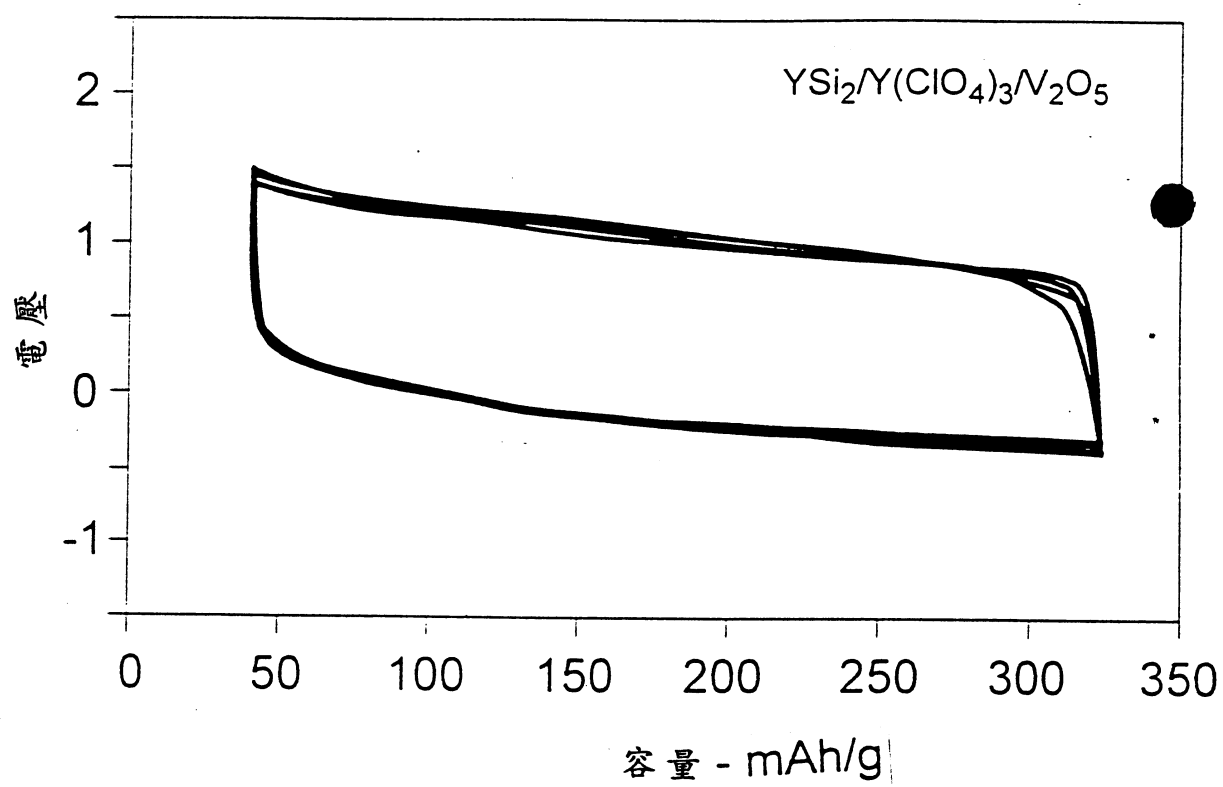


圖 3

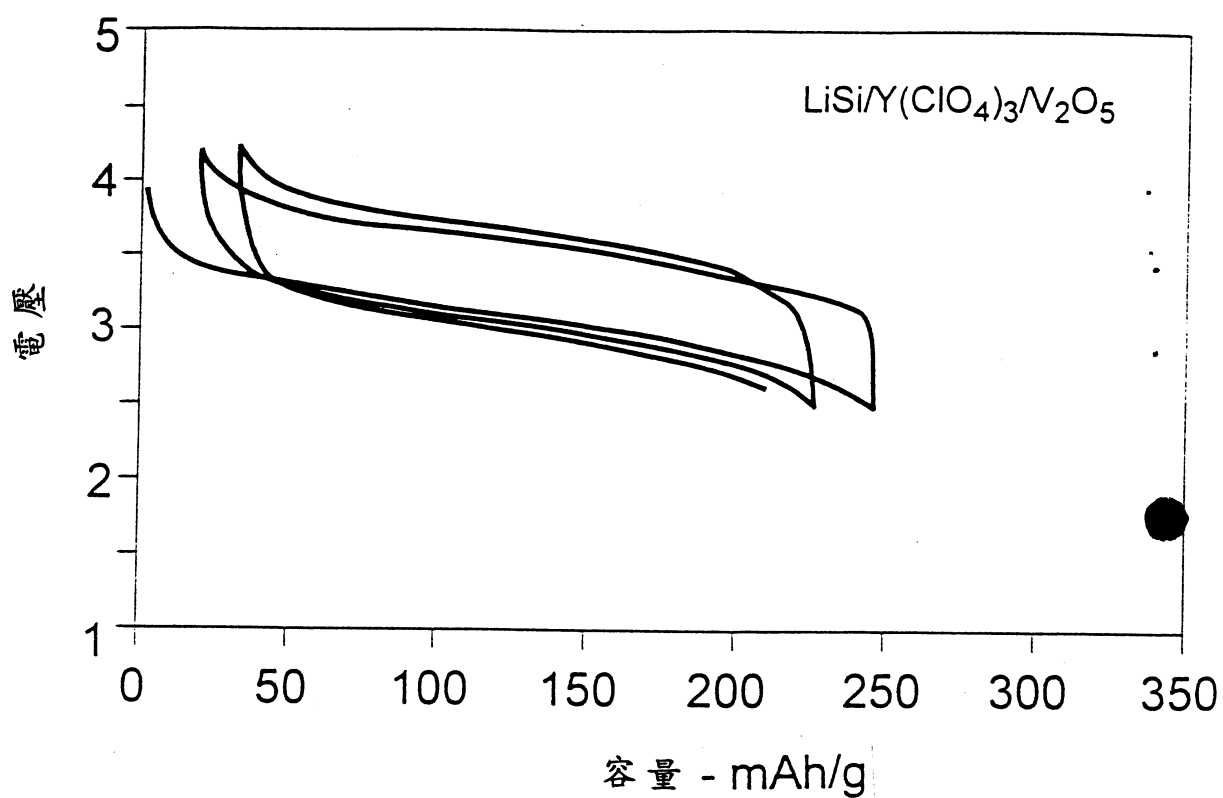


圖 4

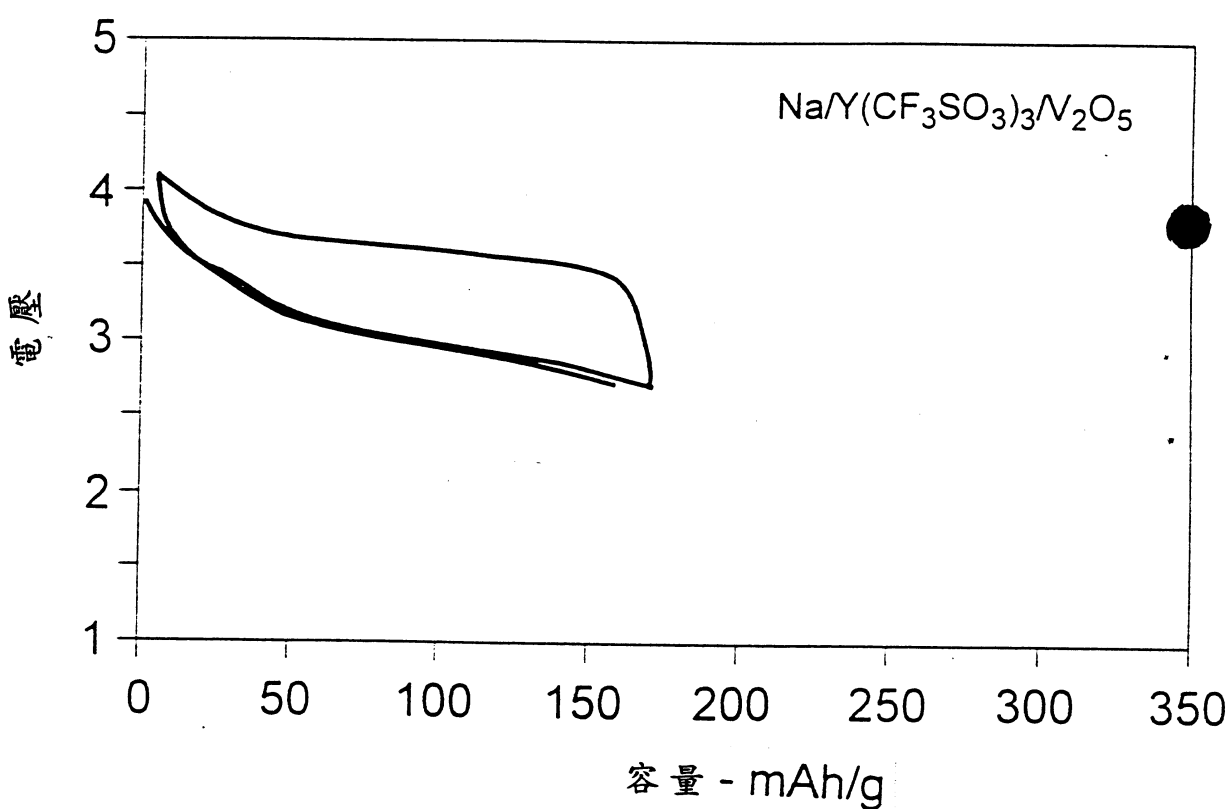


圖 5