

(21)申請案號：099129469

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 01 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/133 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(71)申請人：宋健民 (中華民國) SUNG, CHIEN MIN (TW)

新北市淡水區中正路 32 巷 4 號

(72)發明人：宋健民 SUNG, CHIEN MIN (TW)

(74)代理人：蘇建太；陳聰浩；蘇清澤

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：3 共 16 頁

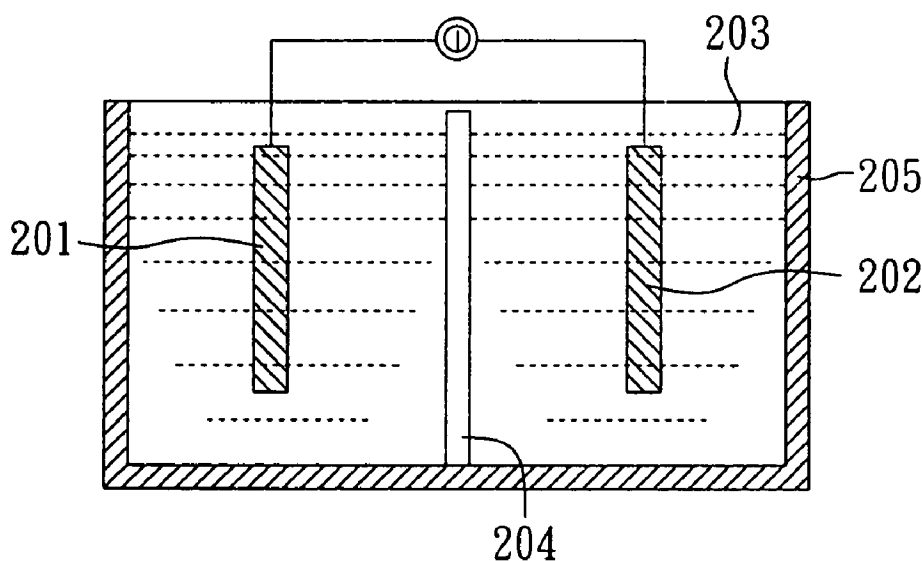
(54)名稱

鋰離子電池

LI-ION BATTERY

(57)摘要

本發明係有關於一種鋰離子電池，包括：一正極；一負極；以及一鋰離子電解質，係與該正極與該負極接觸，其中，該負極係具有一石墨烯多層結構，該石墨烯多層結構係包括複數之二維片狀石墨烯層與交錯其間之複數金屬鎳層，且鋰離子係更充裕地嵌入及脫出該些石墨烯層之層與層間。



201：正極

202：負極

203：鋰離子電解質

204：隔離膜

205：殼體

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

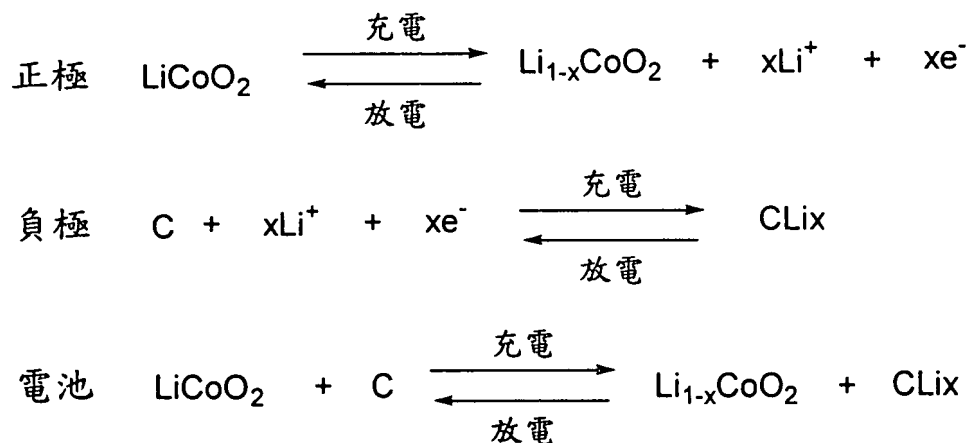
本發明係關於一種鋰離子電池，尤指一種負極具有石墨烯多層結構之鋰離子電池，以提升電池放電速度。

【先前技術】

近年來，隨著如行動電話、筆記型電腦、攝錄影機、電動車等產品之普及，具有充電功能之二次電池已廣泛應用做為一種能量供應裝置。目前市場上常見之二次電池主要可分為鎳鎘電池、鎳氫電池、鋰離子電池、及鋰高分子電池。

其中，鋰離子電池是從鋰金屬二次電池改良而來，其負極材料主要為碳。在充電過程中，鋰離子係嵌入負極的層狀結構中，而無鋰金屬的析出，故可大幅改善安全性的問題。此外，相較於其它二次電池，鋰離子電池具有高能量密度、效率高、壽命長、工作電壓較高、及放電特性穩定等優點，故已廣泛應用於各種裝置中。

一般而言，鋰離子電池係包含一正極、一負極、一隔離板、及一鋰離子電解質，其中，正極材料多採用鈷酸鋰，而負極係以石墨粉材壓製而成。此外，一般鋰離子電池之電池原理如下式所示：



因此，當鋰離子電池放電時，負極對內是為一陽極，正極則為陰極。

然而，對目前所使用之鋰離子電池而言，由於負極所使用之石墨粉材之石墨結晶僅有數微米，故鋰離子嵌入或脫出時必須不斷繞道，以致擴散的速率極慢，並造成充電不足及放電不快的缺點。

由於目前的鋰離子電池受限於鋰離子進出層狀電極的速度，以致於儲存量及加速度都不能符合更大的要求。因此，目前亟需發展一種鋰離子電池，其可改善鋰離子進出層狀電極之速度，以達到提升鋰離子電池充放電效率之目的。

【發明內容】

本發明之主要目的係在提供一種鋰離子電池，其負極係具有一石墨烯多層結構，而達到提升鋰離子充放電效率之目的。

為達成上述目的，本發明之鋰離子電池，包括：一正極；一負極；以及一鋰離子電解質，係與該正極與該負極

接觸，其中，該負極係具有一石墨烯多層結構，該石墨烯多層結構係包括複數石墨烯層，且鋰離子係嵌入及脫出該些石墨烯層之層與層間。

相較於以往使用石墨粉材壓製所形成之鋰離子電池負極，本發明之鋰離子電池負極因具有石墨烯多層結構，故鋰離子可大量儲存於石墨烯之層與層間。理論上，本發明之鋰離子電池負極之鋰儲存量可達碳原子數的六分之一，即形成 LiC_6 的介穩定化合物。此外，若石墨烯兩面均儲存鋰，則可達到 LiC_3 之濃度。再者，石墨烯多層結構結晶度較高，故鋰離子進出時無須繞道，故可快速由負極擴散，而提升放電效率。

此外，本發明之鋰離子電池可更包括一隔離膜，係設於該正極與該負極之間。同時，鋰離子電解質可為本技術領域常用之含鋰離子之電解質，且亦可為一非水性電解質。

再者，於本發明之鋰離子電池中，石墨烯多層結構可更包括複數鎳層，且該些鎳層與該些石墨烯層係交錯疊置。

於本發明之鋰離子電池中，石墨烯層之層與層間可更包括複數鈉離子、複數鉀離子、或複數鈉離子及鉀離子。較佳為，石墨烯層之層與層間係包括複數鈉原子。因金屬離子較大，故藉由將鈉離子、及/或鉀離子吸附於石墨烯層與層間，可增加石墨烯層與層間之間距，而提升鋰離子之移動速率，並強化電池之容量及電壓。

此外，於本發明之鋰離子電池中，正極之材料及結構並無特殊限制，可為本技術領域常用之正極，如鋰鈷、鋳、

鐵或磷的氧化物。較佳為，正極可具有一多層結構，且鋰離子係嵌入及脫出正極之多層結構之層與層間。據此，本發明之鋰離子電池之正極材料可為滑石、葉臘石、或黏土礦物等具有層狀結構之氧化物。其中，黏土礦物可為蒙脫石(Montmorillonite)、高嶺石(Kaolinite)、伊利石(Illite)、或膨潤石(Smectite)等。於本發明之鋰離子電池中，因正極亦採用具有層狀結構之材料，亦可提升鋰離子之移動速率，且達到儲存鋰離子之目的。

於本發明之鋰離子電池中，負極厚度並無特殊限制，較佳係介於 $50\text{ }\mu\text{m}$ 至 $1000\text{ }\mu\text{m}$ 之間，且更佳係介於 $50\text{ }\mu\text{m}$ 至 $500\text{ }\mu\text{m}$ 之間。

除了上述鋰離子電池外，本發明更利用石墨烯之多層結構，以用於儲存原子或離子。因此，本發明之石墨烯多層結構之層與層間，除了可儲存鋰離子外，更可儲存其他原子或離子，如鉀、鈉、氫等。於儲存氫的情形下，係先形成石墨夾雜物(Graphite Intercalated Compound, GIC)，即石墨烯層間摻雜有鋰、鈉、鉀等容易失去電子之金屬離子(夾雜物)。由於這些金屬離子會吸引氫分子，故可利用夾雜物毛細力(Capillary Force)把氫氣吸入，且金屬離子甚至可核氫氣化合成氫化物(Metal hydride，如LiH)。若於石墨烯層之層與層間同時儲存鋰離子與氫，則可形成鋰離子電池與氫氣推進燃料電池之鋰氫複合電池。當加熱至約 50°C ，則可先釋出氫氣，而後才釋出鋰離子。

另一方面，除了上述鋰氫複合電池，本發明更可利用石墨烯之多層結構以應用於氫氣燃料電池。首先，係將石墨烯多層結構泡在溫暖的濃酸中(如硫酸或王水)，這時酸氣(如 SO_2)會撬開石墨而擠進其間隙，而形成石墨夾雜物。而後，把氫氣加壓注入石墨夾雜物後，氫分子會被酸氣吸引(如 $\text{SO}_2 + \text{H}_2$)。此吸滿氫氣的石墨烯多層結構在受熱時會分解出氫氣，成為燃料電池的動力。

【實施方式】

以下係藉由特定的具體實施例說明本發明之實施方式，熟習此技藝之人士可由本說明書所揭示之內容輕易地了解本發明之其他優點與功效。本發明亦可藉由其他不同的具體實施例加以施行或應用，本說明書中的各項細節亦可基於不同觀點與應用，在不悖離本發明之精神下進行各種修飾與變更。

實施例1-製作石墨烯層

本實施例之石墨烯層係以固態生長法製造，其大致製作方法係如下所述。

首先，於一石英片上塗佈形成一高純度石墨粉層，並將此塗佈有石墨粉層之石英片置於一管狀鍋爐中，此鍋爐之真空度約 10^{-5} 托耳。

而後，於 1200°C 溫度下熱處理該塗佈有石墨粉層之石英片，使該石墨粉層形成石墨膜。待鍋爐慢慢冷卻後，可

將披覆在石英片上之石墨膜從冷卻之石英片上撕下，而得到本實施例之含有層疊之多數層石墨烯層。

經由上述製程，本實施例所得之具石墨烯多層結構之石墨膜係如圖1A所示，其包括複數石墨烯層101。

實施例2-製作石墨烯層

本實施例之石墨烯層係以固態生長法製造，其大致製作方法係如下所述。

首先，於一薄鎳片上塗佈高純度石墨粉，並將此塗佈有石墨粉之薄鎳片置於一管狀鍋爐中，此鍋爐之真空度約 10^{-5} 托耳。在此，薄鎳片係做為一將石墨粉轉化為石墨烯之化劑。

而後，於 1200°C 溫度下，石墨粉經鎳片催化會重組成具近連續晶格之石墨烯層，而披覆在鎳薄片的兩側，而於鎳薄片兩側形成石墨膜。待鍋爐慢慢冷卻後，可將披覆在鎳薄片兩側之石墨膜從冷卻之鎳薄片上撕下，而得到本實施例之具石墨烯多層結構之石墨膜。

經由上述製程，本實施例所得之具石墨烯多層結構之石墨膜係如圖1B所示，其包括複數石墨烯層101($3\ \mu\text{m}$)、及複數鎳層102，其中鎳層102與石墨烯層101係交錯疊置。

實施例3-製作石墨烯層

本實施例之具石墨烯多層結構之石墨膜之製作方法係與實施例2相同，除了形成石墨膜後，更進行移除鎳層之製程。

在此，係將實施例2之具鎳層與石墨烯層交錯疊置之石墨膜丟到酸(如硫酸、硝酸、或鹽酸)中浸泡，以把金屬觸媒溶掉。經清洗後，則得到本實施例之具石墨烯多層結構之石墨膜，其結構係與實施例1所製得之石墨膜結構相似，亦包括複數石墨烯層101，如圖1A所示。

實施例4-製作摻雜鈉或鉀離子石墨烯層

本實施例之具石墨烯多層結構之石墨膜之製作方法係與實施例3相同，除了於移除鎳層後，更進行摻雜鈉離子之製程。

在此，係於惰性氣體氣氛下，將實施例3之具多層石墨烯層疊置之石墨膜與浸入含鈉離子或鉀離子之電解液反應，則鈉離子或鉀離子會被吸收至石墨烯層間，而撐開石墨烯層之層與層間之間隙。

因此，本實施例所得之具石墨烯多層結構之石墨膜，其石墨烯層之層與層間更插入有複數鈉或鉀離子，使得層間之距離加大，可提供鋰離子更充裕之移動空間。

實施例5-鋰離子電池

本實施例之鋰離子電池可採用一般本技術領域已知之製作方法所製成，故除了負極製作方法外，其他製作流程不再贅述。

本實施例之鋰離子電池係由實施例3所製成之具石墨烯多層結構之石墨膜所製成。在此，係取實施例3之石墨膜，以放電線(Wire-EDM)的火花切割，將石墨膜切割以做為鋰離子電池之負極。而本實施例採用滑石做為正極材料。

於所準備之正極與負極插置一隔離膜，而後將鋰離子電解質注入於正極與負極間，則可形成一鋰離子電池。

在此，本實施例所製得之鋰離子電池係如圖2所示，其包括：一正極201；一負極202；以及一鋰離子電解質203，係與正極201與負極202接觸。其中，負極202係具有一石墨烯多層結構，該石墨烯多層結構係包括複數石墨烯層，且鋰離子係嵌入及脫出石墨烯層之層與層間。

此外，本實施例之鋰離子電池更包括一隔離膜204，係設於正極201與負極202之間。

為更佳清楚了解本實施例之鋰離子電池負極儲存鋰之情形，圖3係為石墨烯層構造及鋰離子存放於其間之示意圖。如圖3所示，鋰離子302係存放於石墨烯層301之層與層間。理論上，鋰儲存量可達碳原子數的六分之一，而形成 LiC_6 的介穩定化合物。

實施例6-鋰離子電池

本實施例之鋰離子電池之結構與製作方法係與實施例5相同，除了係採用實施例4所製成之摻雜有鈉離子之具石墨烯多層結構之石墨膜做為負極材料。

上述實施例僅係為了方便說明而舉例而已，本發明所主張之權利範圍自應以申請專利範圍所述為準，而非僅限於上述實施例。

【圖式簡單說明】

圖1A係本發明之具多層石墨烯層之石墨膜之示意圖。

圖 1B 係本發明之具多層鎳層與石墨烯層交錯疊置之石墨膜之示意圖。

圖 2 係本發明實施例 5 之鋰離子電池之示意圖。

圖 3 係石墨烯層構造及鋰離子存放於其間之示意圖。

【主要元件符號說明】

101	石墨烯層	102	鎳層
201	正極	202	負極
203	鋰離子電解質	204	隔離膜
205	殼體	301	石墨烯層
302	鋰離子		

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 99/12P469

※申請日： 99. 9. 01

※IPC 分類： H01M 4/133 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

一、發明名稱： (中文/英文)

鋰離子電池/Li-ion battery

二、中文發明摘要：

本發明係有關於一種鋰離子電池，包括：一正極；一負極；以及一鋰離子電解質，係與該正極與該負極接觸，其中，該負極係具有一石墨烯多層結構，該石墨烯多層結構係包括複數之二維片狀石墨烯層與交錯其間之複數金屬鎳層，且鋰離子係更充裕地嵌入及脫出該些石墨烯層之層與層間。

三、英文發明摘要：

The present invention relates to a Li-ion battery, which comprises: a positive electrode; a negative electrode; and a Li-ion electrolyte contacting with the positive electrode and the negative electrode, wherein the negative electrode has a graphene multi-layered structure, the graphene multi-layered structure comprises plural 2D graphene layers, and plural Ni layers interposed between the 2D graphene layers, and Li-ions completely intercalate or de-intercalate between the graphene layers.

七、申請專利範圍：

1. 一種鋰離子電池，包括：

一正極；

一負極；以及

一鋰離子電解質，係與該正極與該負極接觸；

其中，該負極係具有一石墨烯多層結構，該石墨烯多層結構係包括複數石墨烯層，且鋰離子係嵌入及脫出該些石墨烯層之層與層間。

2. 如申請專利範圍第1項所述之鋰離子電池，更包括一隔離膜，係設於該正極與該負極之間。

3. 如申請專利範圍第1項所述之鋰離子電池，其中該石墨烯多層結構更包括複數鎳層，且該些鎳層與該些石墨烯層係交錯疊置。

4. 如申請專利範圍第1項所述之鋰離子電池，其中該些石墨烯層之層與層間更包括複數鈉離子、複數鉀離子、或複數鈉原子及鉀原子。

5. 如申請專利範圍第1項所述之鋰離子電池，其中該些石墨烯層之層與層間更包括複數鈉離子。

6. 如申請專利範圍第1項所述之鋰離子電池，其中該正極係具有一多層結構，且鋰離子係嵌入及脫出該正極之多層結構之層與層間。

7. 如申請專利範圍第1項所述之鋰離子電池，其中該正極之材料係為滑石、葉臘石、或黏土礦物。

8. 如申請專利範圍第7項所述之鋰離子電池，其中黏土礦物係為蒙脫石(Montmorillonite)、高嶺石(Kaolinite)、伊利石(Illite)、或膨潤石(Smectite)。

9. 如申請專利範圍第1項所述之鋰離子電池，其中該負極之厚度係介於 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 至 $1000\text{ }\mu\text{ m}$ 之間。

10. 如申請專利範圍第1項所述之鋰離子電池，其中該負極之厚度係介於 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 至 $500\text{ }\mu\text{ m}$ 之間。

八、圖式 (請見下頁)：

8. 如申請專利範圍第7項所述之鋰離子電池，其中黏土礦物係為蒙脫石(Montmorillonite)、高嶺石(Kaolinite)、伊利石(Illite)、或膨潤石(Smectite)。

9. 如申請專利範圍第1項所述之鋰離子電池，其中該負極之厚度係介於 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 至 $1000\text{ }\mu\text{ m}$ 之間。

10. 如申請專利範圍第1項所述之鋰離子電池，其中該負極之厚度係介於 $50\text{ }\mu\text{ m}$ 至 $500\text{ }\mu\text{ m}$ 之間。

八、圖式 (請見下頁)：

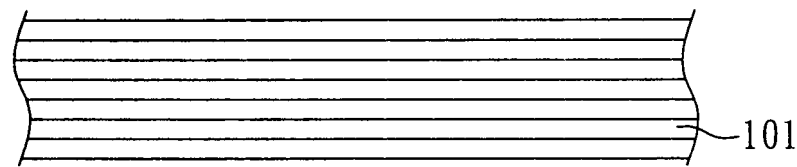


圖 1A

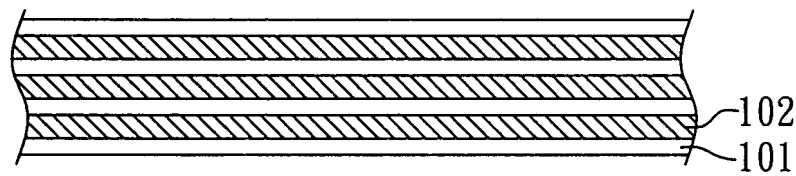


圖 1B

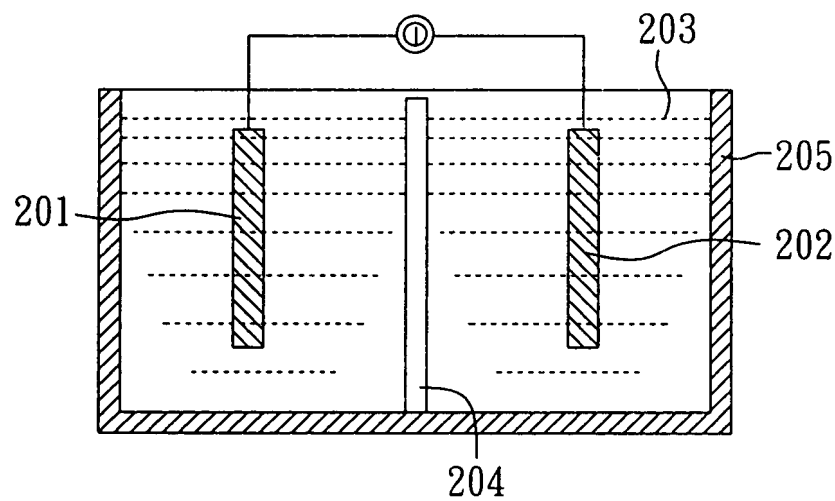


圖 2

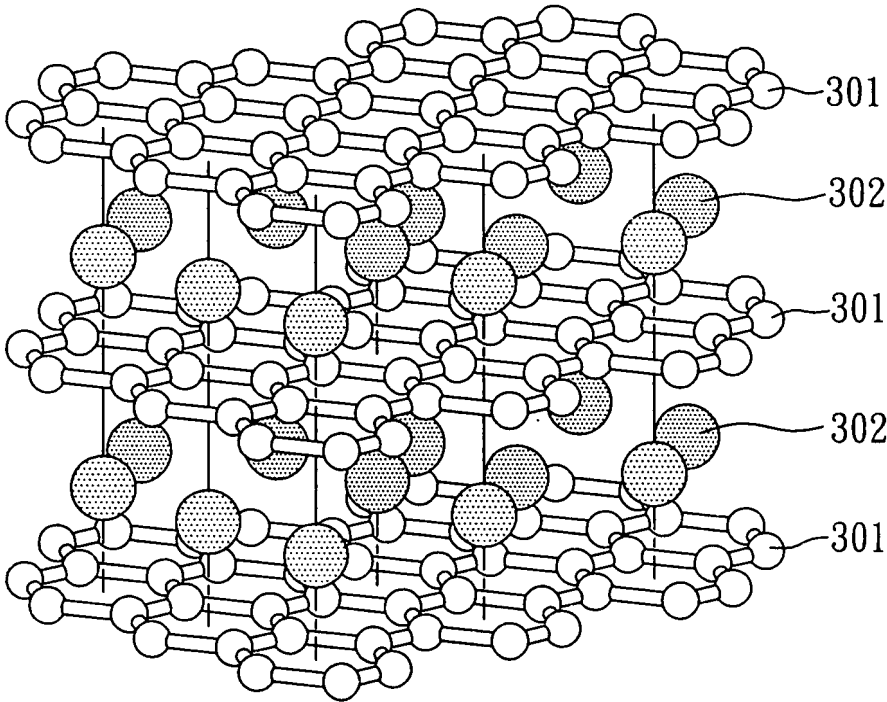


圖 3

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：圖（ 2 ）。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

201	正極	202	負極
203	鋰離子電解質	204	隔離膜
205	殼體		

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。