



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201618359 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：103138190

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 11 月 04 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/583 (2010.01)

H01M10/04 (2006.01)

H01G11/84 (2013.01)

(71)申請人：有量科技股份有限公司 (中華民國) AMITA TECHNOLOGIES INC LTD. (TW)
桃園市龜山區茶專路 6 號

(72)發明人：程敬義 CHERNG, JING-YIH (TW)；黃炳照 HWANG, BING-JOE (TW)；王炫富
WANG, HSUAN-FU (TW)；蘇威年 SU, WEI-NIEN (TW)；郭昭延 KUO, CHAO-
YEN (TW)

(74)代理人：謝佩玲；王耀華

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：14 項 圖式數：15 共 32 頁

(54)名稱

鋰離子儲能元件及其製造方法

LITHIUM IONIC ENERGY STORAGE ELEMENT AND METHOD FOR MAKING THE SAME

(57)摘要

本發明提供一種鋰離子儲能元件，其包括正極，正極包含第一集電片及位於第一集電片上的正極活性物質；負極，其包含第二集電片及位於第二集電片上的負極活性物質，負極活性物質係選自由含碳材料、Si 合金及 Sn 合金所組成的族群；以及電解質，其中正極活性物質包含鋰離子提供者及正極框架活性物質，該鋰離子提供者為過氧化鋰、氧化鋰或兩者之混合物。本發明亦有關一種鋰離子儲能元件的製造方法。

The invention provides a lithium ionic energy storage element comprising a positive electrode having a first current collector and a positive electrode active substance provided on the first current collector; a negative electrode having a second current collector and a negative electrode active substance provided on the second current collector, wherein the negative electrode active substance is selected from a group consisting of carbon materials, Si alloy and Sn alloy; and an electrolyte, wherein the positive electrode active substance comprises a lithium ion donor including lithium peroxide, lithium oxide or the mixture thereof and a positive electrode frame active substance. The invention also relates to a method for making a lithium ionic energy storage element.

指定代表圖：

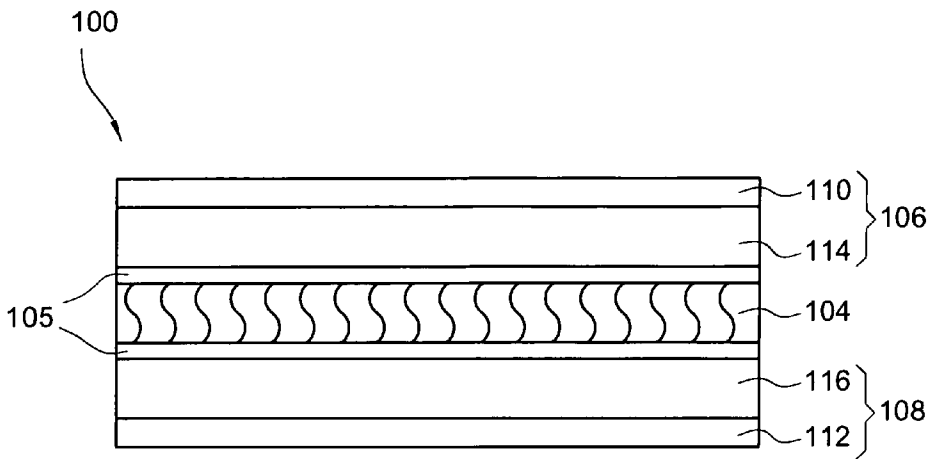


圖1

- 符號簡單說明：
- 100 . . . 單元電池結構
 - 104 . . . 多孔性隔離膜
 - 105 . . . 黏著劑
 - 106 . . . 正極
 - 108 . . . 負極
 - 110 . . . 第一集電片
 - 112 . . . 第二集電片
 - 114 . . . 正極活性物質
 - 116 . . . 負極活性物質



申請日: 103. 11. 04

IPC分類:

201618359

【發明摘要】

【中文發明名稱】 鋰離子儲能元件及其製造方法

【英文發明名稱】 Lithium ionic energy storage element and method
for making the sameH01M 4/583 (2010.01)
H01M 60/04 (2006.01)
H01G 11/84 (2013.01)

【中文】

本發明提供一種鋰離子儲能元件，其包括正極，正極包含第一集電片及位於第一集電片上的正極活性物質；負極，其包含第二集電片及位於第二集電片上的負極活性物質，負極活性物質係選自由含碳材料、Si合金及Sn合金所組成的族群；以及電解質，其中正極活性物質包含鋰離子提供者及正極框架活性物質，該鋰離子提供者為過氧化鋰、氧化鋰或兩者之混合物。本發明亦有關一種鋰離子儲能元件的製造方法。

【英文】

The invention provides a lithium ionic energy storage element comprising a positive electrode having a first current collector and a positive electrode active substance provided on the first current collector; a negative electrode having a second current collector and a negative electrode active substance provided on the second current collector, wherein the negative electrode active substance is selected from a group consisting of carbon materials, Si alloy and Sn alloy; and an electrolyte, wherein the positive electrode active substance comprises a lithium ion donor including lithium peroxide, lithium oxide or the mixture thereof and a positive electrode frame active substance. The invention also relates to a method for making a lithium ionic energy storage element.

【指定代表圖】 圖1

【代表圖之符號簡單說明】

100單元電池結構

104多孔性隔離膜

105黏著劑

106正極

108負極

110第一集電片

112第二集電片

114正極活性物質

116負極活性物質

【特徵化學式】

【發明說明書】

【中文發明名稱】 鋰離子儲能元件及其製造方法

【英文發明名稱】 Lithium ionic energy storage element and method
for making the same

【技術領域】

【0001】 本發明係與鋰離子儲能元件有關，特別有關於正極活性物質包含鋰離子提供者及正極框架活性物質之鋰離子儲能元件。

【先前技術】

【0002】 在眾多的儲能技術中，鋰離子電池由於具有能量密度大、循環壽命長、重量輕、無污染等優點，被認為是下一代高效可攜式化學電源。目前已經廣泛的用於數位相機、智慧手機、筆記型電腦等方面。隨著鋰離子電池能量密度的進一步提升，其應用領域擴大。隨著可移動電子設備對高容量、長壽命電池需求的日益增長，人們對鋰離子電池的性能提出了更高的要求。

【0003】 鋰離子電池通常包含負極、電解質及正極。鋰離子電池的正極活性物質不僅作為電極材料參與電化學反應，而且可作為鋰源，正極活性物質通常是含有鋰原子嵌入其中的鋰金屬氧化物。目前市場上常用的鋰金屬氧化物為鈷酸鋰、鎳酸鋰及錳酸鋰等。然而，上述鋰金屬氧化物於重複充放電後，無一能展示高起始電容量、高熱穩定性及好的電容量維持性的適當組合特性。

【0004】 鋰離子電池受限於其正極鋰金屬氧化物的單位電容量，而無法展示高的單位電容量。因此，如果要提高鋰電池的單位電容量，必

需增加鋰的來源。一般作法以鋰金屬作為鋰源均勻的塗佈於負極，或以第三極的方式電鍍於負極，由於鋰金屬非常的活潑，以上兩種工法非常困難不容易執行，同時也不容易均勻分佈。

【0005】 由於鋰金屬有安全性及穩定性等缺點，因此目前商業化的鋰離子二次電池只能使用含有鋰離子的正極材料與可儲存鋰離子的負極材料作為工作系統。由於近年來，能源需求快速提升，鋰離子二次電池的能量密度勢必得再提升，尤其正極材料可說是整個電池的核心。然而，受限於正極材料結構上的穩定性及鋰離子的可嵌出量，克電容量的提升已達瓶頸。

【0006】 有人提出一些材料例如 FeF_3 、 FePO_4 及 V_2O_5 等，它們具有良好的電容量及較高的平台電壓，是提升能量密度的候選材料。然而卻礙於本身不含鋰離子而須與鋰金屬搭配，只適用於半電池測試，無法使用於全電池中，限制了正極材料的選擇性。

【0007】 有鑑於此，本發明人為改善並解決上述之缺失，乃特潛心研究並配合學理之運用，終於提出一種設計合理且有效改善上述缺失之本發明。

【發明內容】

【0008】 本發明之一目的，在於提供一種鋰離子儲能元件，藉由使用包含鋰離子提供者及正極框架活性物質的正極活性物質，可展示高的單位電容量。

【0009】 為了達成上述之目的，本發明係一種鋰離子儲能元件，其包括正極，正極包含第一集電片及位於第一集電片上的正極活性物質；負極，其包含第二集電片及位於第二集電片上的負極活性物質，

負極活性物質係選自由含碳材料、Si合金及Sn合金所組成之族群；以及電解質，其中正極活性物質包含鋰離子提供者及正極框架活性物質，鋰離子提供者為過氧化鋰、氧化鋰或兩者之混合物。

【0010】 本發明係有關一種鋰離子儲能元件的製造方法，首先將過氧化鋰；正極框架活性物質，例如二氧化鈦；及黏著劑，例如聚偏氟乙烯（PVDF）以一定的重量比混合，並將其分散於N-甲基-2-吡咯烷酮而得到漿料。然後將上述漿料倒在鋁箔上，使用刮刀塗佈機將漿料塗佈成膜。將塗佈好的的電極置入在80~90℃的烘箱中去除溶劑，然後升溫至120~130℃烘乾一段時間，由此製備過氧化鋰/二氧化鈦極片。為了增加過氧化鋰的導電度，可添加導電碳，例如super P碳黑、KS6石墨或兩者之組合。

【0011】 使用上述製備的過氧化鋰/二氧化鈦極片、作為負極的石墨化中間相碳微球（MCMB）及多孔性隔離膜，將在碳酸亞乙酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的混合體積比為1:1的混合溶液中溶解有1M濃度的 LiPF_6 的電解質，注入上述過氧化鋰極片和負極之間，由此製作全電池。

【0012】 本發明另有關一種鋰離子儲能元件的製造方法，首先將過氧化鋰；正極框架活性物質，例如碳硫複合物；及黏著劑例如（CMC）以一定的重量比混合，並將其分散於N-甲基-2-吡咯烷酮而得到漿料。然後將上述漿料倒在鋁箔上，使用刮刀塗佈機將漿料塗佈成膜。將塗佈好的的電極置入在80~90℃的烘箱中去除溶劑，然後升溫至120~130℃烘乾一段時間，由此製備過氧化鋰/碳硫複合物極片。為了增加過氧化鋰的導電度，可添加導電碳，例如super P碳黑、KS6石墨或兩者之組合。KS6石墨或兩者之組合。

【0013】 使用上述製備的過氧化鋰/碳硫複合物極片、作為負極的硬碳及多孔性隔離膜，將在四乙二醇二甲醚（TEGDME）和1,3-二氧戊烷（DOL）的混合體積比為1:1的混合溶液中溶解有1M濃度的雙三氟甲基磺酸亞鹽胺鋰的電解質，注入上述過氧化鋰極片和負極之間，由此製作全電池。

【0014】 相較於習知含有鋰金屬氧化物的鋰離子電池，本發明之鋰離子儲能元件，藉由使用含有過氧化鋰及正極框架活性物質的正極活性物質，利用電化學充電的方式將過氧化鋰及/或氧化鋰分解，產生鋰離子，之後便可在正極框架活性物質、負極活性物質之全電池中反覆的嵌入與嵌出，可展示高的單位電容量。

【圖式簡單說明】

【0015】 圖1係顯示根據本發明之一實施例的鋰離子電池之單元電池結構。

【0016】 圖2為本發明過氧化鋰之半電池充放電之電壓對電容量的第1循環曲線圖。

【0017】 圖3為本發明過氧化鋰之半電池充放電之電壓對電容量的第2和3循環曲線圖。

【0018】 圖4係本發明過氧化鋰於不同導電碳比例下之半電池充放電之電壓對電容量的第1循環曲線圖。

【0019】 圖5係過氧化鋰和導電碳不同比例下之循環電位掃描。

【0020】 圖6係顯示不同電流密度對於過氧化鋰之電壓對電容量的影響。

【0021】 圖7為過氧化鋰/二氧化鈦對Li/Li⁺之半電池預置鋰充放電曲線。

- 【0022】 圖8為預置鋰階段後的二氧化鈦的充放電曲線。
- 【0023】 圖9為過氧化鋰/二氧化鈦對石墨化中間相碳微球（MCMB）之全電池預置鋰充放電曲線。
- 【0024】 圖10為預置鋰階段後的二氧化鈦的充放電曲線。
- 【0025】 圖11係顯示具有去除氧氣的過氧化鋰/二氧化鈦對石墨化中間相碳微球（MCMB）之全電池預置鋰充放電曲線。
- 【0026】 圖12為具有去除氧氣的預置鋰階段後的二氧化鈦的充放電曲線。
- 【0027】 圖13係顯示過氧化鋰在醚類電解質中相對於鋰金屬於2~4.3V進行的半電池的充放電曲線。
- 【0028】 圖14係顯示碳硫複合物電極組成半電池的充放電曲線。
- 【0029】 圖15係過氧化鋰/碳硫複合物對 Li/Li^+ 之半電池預置鋰充放電曲線。
- 【實施方式】
- 【0030】 有關本發明之詳細說明及技術內容，配合圖式說明如下，所附圖式僅提供參考與說明用，並非用來對本發明加以限制者。
- 【0031】 圖1係顯示根據本發明之一實施例的鋰離子儲能元件之單元電池結構。本實施例之鋰離子儲能元件包含複數個單元電池結構100，每一單元電池結構100包含多孔性隔離膜104夾置在正極106及負極108之間。多孔性隔離膜104係塗佈黏著劑105增加電池結構100的元件彼此之間的連接性。正極106包含第一集電片110及位於第一集電片110上的正極活性物質114，及負極108包含第二集電片112及位於第二集電片112上的負極活性物質116。正極活性

物質114包含鋰離子提供者及正極框架活性物質，其中鋰離子提供者可為過氧化鋰，正極框架活性物質例如銳鈦礦相二氧化鈦或碳硫複合物。碳硫複合物中硫碳比例為5~7:3~5。過氧化鋰/二氧化鈦系統之負極活性物質116為含碳材料例如石墨化中間相碳微球（MCMC）。過氧化鋰/碳硫複合物系統之負極活性物質116可為含碳材料例如硬碳。本發明之鋰離子提供者可為過氧化鋰，但不限於過氧化鋰，例如氧化鋰亦可適用。或者，將過氧化鋰與氧化鋰混合使用。另外，正極框架活性物質也可以選擇含碳材料，如此正、負極皆為含碳材料而形成鋰離子電容。具有高的質量比容量的氟碳（ CF_x ）材料亦適合作為本發明之正極框架活性物質。具有極高的理論電容量的Si合金或Sn合金也適合作為本發明之負極活性物質116。

【0032】適合過氧化鋰/二氧化鈦系統的電解質可為含有鋰鹽例如 $LiPF_6$ 、 $LiClO_4$ 或 $LiBF_4$ 及有機溶劑，例如選自由碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯及碳酸二乙酯構成之組群。適合過氧化鋰/碳硫複合物系統的電解質可為四乙二醇二甲醚（TEGDME）和1,3-二氧戊烷（DOL）的混合體積比為1:1的混合溶液中溶解有1M濃度的雙三氟甲基磺酸亞醯胺鋰。

【0033】本實施例之單元電池結構100的充放電模式，當充電至適當電位時，包含過氧化鋰之正極活性物質114被分解而生成鋰離子與氧氣，事先將鋰離子嵌入作為負極108的含碳材料中。當放電時，位於負極108的鋰離子經由電解液擴散至正極106並嵌入正極活性物質中，之後便可進行正常的充放電操作。

【0034】首先進行過氧化鋰的電性探討，本發明欲利用電化學充電的方式

將過氧化鋰分解而產生鋰離子，之後便可在不含鋰離子正、負極材料之全電池中反覆的嵌入嵌出。由於過氧化鋰的導電度不高，可添加導電碳以增加過氧化鋰的導電度。

【0035】 本發明提供一種鋰離子儲能元件的製造方法，首先將過氧化鋰和二氧化鈦、導電碳（super P碳黑、KS6石墨或兩者之組合）及聚偏氟乙烯（PVDF）以一定的重量比混合，並將其分散於N-甲基-2-吡咯烷酮（NMP）而得到漿料。然後將上述漿料倒在鋁箔上，使用刮刀塗佈機將漿料塗佈成膜。將塗佈好的電極置入在80°C的烘箱中去除溶劑6小時，然後升溫至120°C烘乾4至6小時，由此製備過氧化鋰/二氧化鈦極片。

【0036】 使用上述製備的過氧化鋰/二氧化鈦極片、作為負極的石墨化中間相碳微球（MCMB）及多孔性隔離膜，將在碳酸亞乙酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的混合體積比為1:1的混合溶液中溶解有1M濃度的 LiPF_6 的電解質，注入上述過氧化鋰極片和負極之間，由此製作全電池。本發明的正極活性物質中之鋰離子提供者可為過氧化鋰，但不限於過氧化鋰，例如氧化鋰亦可適用。或者，將過氧化鋰與氧化鋰混合使用。另外，正極框架活性物質也可以選擇含碳材料，如此正、負極皆為含碳材料而形成鋰離子電容。具有高的質量比容量的氟碳材料亦適合作為本發明之正極框架活性物質。具有極高的理論電容量的Si合金或Sn合金也適合作為本發明之負極活性物質116。

【0037】 本發明另外提供一種鋰離子儲能元件的製造方法，首先將過氧化鋰和正極框架活性物質，例如碳硫複合物、導電碳（super P碳黑、KS6石墨或兩者之組合）及黏著劑例如（CMC）以一定的重量

比混合，並將其分散於N-甲基-2-吡咯烷酮而得到漿料。然後將上述漿料倒在鋁箔上，使用刮刀塗佈機將漿料塗佈成膜。將塗佈好的電極置入在80~90℃的烘箱中去除溶劑，然後升溫至120~130℃烘乾一段時間，由此製備過氧化鋰/碳硫複合物極片。本發明的正極活性物質中之鋰離子提供者可為過氧化鋰，但不限於過氧化鋰，例如氧化鋰亦可適用。或者，將過氧化鋰與氧化鋰混合使用。另外，正極框架活性物質也可以選擇含碳材料，如此正、負極皆為含碳材料而形成鋰離子電容。具有高的質量比容量的氟碳材料亦適合作為本發明之正極框架活性物質。具有極高的理論電容量的Si合金或Sn合金也適合作為本發明之負極活性物質116。負極皆為含碳材料而形成鋰離子電容。具有高的質量比容量的氟碳材料亦適合作為本發明之正極框架活性物質。具有極高的理論電容量的Si合金或Sn合金也適合作為本發明之負極活性物質116。

【0038】 使用上述製備的過氧化鋰/碳硫複合物極片、作為負極的硬碳及多孔性隔離膜，將在四乙二醇二甲醚（TEGDME）和1,3-二氧戊烷（DOL）的混合體積比為1:1的混合溶液中溶解有1M濃度的雙三氟甲基磺酸亞醯胺鋰的電解質，注入上述過氧化鋰極片和負極之間，由此製作全電池。

【0039】 （性能測試）

【0040】 圖2為本發明過氧化鋰之半電池充放電之電壓對電容量的第1循環曲線圖。圖3為本發明過氧化鋰之半電池充放電之電壓對電容量的第2和3循環曲線圖。操作條件如下：將過氧化鋰、碳黑（super P）及聚偏氟乙烯（PVDF）分別以10:80:10的重量比混合

所製備的正極，與將在碳酸亞乙酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的混合體積比為1:1的混合溶液中溶解有1M濃度的 LiPF_6 的電解質，注入多孔性隔離膜中組成半電池。充放電電流為100mA/g過氧化鋰，充放電電壓為2~4.6V。

【0041】圖4係本發明過氧化鋰於不同導電碳比例下之半電池充放電之電壓對電容量的第1循環曲線圖。操作條件如下：將過氧化鋰、導電碳（super P碳黑：KS6石墨=1：1）及聚偏氟乙烯（PVDF）分別以X:Y:10的重量比混合所製備的正極，其中X=80、60、45、30、10，以及Y=10、30、45、60、80與將在碳酸亞乙酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的混合體積比為1:1的混合溶液中溶解有1M濃度的 LiPF_6 的電解質，注入多孔性隔離膜中組成半電池。充放電電流為10mA/g過氧化鋰，充放電電壓為2~4.8V。

【0042】圖5係過氧化鋰和導電碳不同比例下之循環電位掃描。操作條件如下：掃描速率為0.4mV/s，過氧化鋰：導電碳=X：Y，其中X：Y為10：80及30：60。碳酸亞乙酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的混合體積比為1:1的混合溶液中溶解有1M濃度的 LiPF_6 的電解質之循環電位掃描的電流在不同電壓下皆為0mA。

【0043】圖6係顯示不同電流密度對於過氧化鋰之電壓對電容量的影響。操作條件如下：將過氧化鋰、導電碳（super P碳黑：KS6石墨=1：1）及聚偏氟乙烯（PVDF）分別以30:60:10的重量比混合所製備的正極，與將在碳酸亞乙酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）的混合體積比為1:1的混合溶液中溶解有1M濃度的 LiPF_6 的電解質，注入多孔性隔離膜中組成半電池。充放電電流分別為10mA/g過氧化鋰、30mA/g過氧化鋰及50mA/g過氧化鋰，充放電電壓為2~4.8V。

【0044】 以上說明過氧化鋰、導電碳及黏著劑之間的搭配，以及電流密度對過氧化鋰充放電的影響。然而，正極端的過氧化鋰屬一次性功能性材料，即只能進行一次充電分解。因此，在放電過程中，需另有活性物質接收從負極擴散至正極的鋰離子，例如銳鈦礦相二氧化鈦或碳硫複合物。

【0045】 本發明將起始過氧化鋰充電分解出鋰離子擴散至負極以及放電鋰離子從負極擴散至正極分別稱為預置鋰充電階段及預置鋰放電階段，而後續鋰電池在二氧化鈦正極與負極進行嵌入嵌出則為真正工作系統。

【0046】 請參考圖7及圖8，圖7為過氧化鋰/二氧化鈦對Li/Li⁺之半電池預置鋰充放電曲線，以及圖8為預置鋰階段後的二氧化鈦的充放電曲線。在預置鋰充電階段，先對過氧化鋰以50mA/g_{Li2O2}的電流密度充電至4.8V對Li/Li⁺，而在預置鋰的放電階段及後續的充放電則對二氧化鈦以0.1C（1C=335mAh/g）於1~3V對Li/Li⁺的範圍進行充放電，其半電池充放電曲線如圖7及圖8所示。圖7中分為過氧化鋰充電曲線（預置鋰充電階段）及二氧化鈦放電曲線（預置鋰放電階段），預置鋰充電階段的電容量為365mA/g_{Li2O2}，而預置鋰放電階段有1.8V和2.7V兩個放電平台，2.7V平台的電容量約為100mAh/g_{TiO2}，其可能為氧化還原反應或是過氧化鋰的再生成，在本系統中視為副反應，即多出的電容量並非屬二氧化鈦所有。此外，在將由副反應貢獻之電容量扣除後得到的電容量約為280mAh/g_{TiO2}。

【0047】 接著，請參考圖9及圖10。圖9為過氧化鋰/二氧化鈦對石墨化中間相碳微球（MCMB）之全電池預置鋰充放電曲線，以及圖10為預

置鋰階段後的二氧化鈦的充放電曲線。於此實驗中使用負極為MCMB，其塗佈粉末重量比例為活性物質：super P碳黑：KS石墨：黏著劑為70：7.5：7.5：15，而正極材料的過氧化鋰、導電碳、黏著劑及二氧化鈦則相對MCMB粉末重以A/C比率=1的方式塗佈。相對於MCMB的電容量，計算出過氧化鋰、super P碳黑、KS石墨之重量各為0.4219g（22%），而PVDF及二氧化鈦之重量分別為0.1406g（7%）及0.4858g（27%）。在預置鋰充電階段，先對過氧化鋰以 $50\text{mA/g}_{\text{Li2O2}}$ 的電流密度充電至4.8V對MCMB，而在預置鋰的放電階段及後續的充放電則對二氧化鈦以0.1C（1C=335mAh/g）於0~3V對MCMB的範圍進行充放電，其全電池充放電曲線如圖9及圖10所示。

【0048】由上述，可知預置鋰離子於正極的方法確實可行，但是過程中會產生氧氣，而影響電化學的表現。因此，氧氣的去除對鋰離子電池的性能表現是重要的。在大型鋰電池如鋁箔軟包電池的製作過程中，會進行活化動作，即注入電解質後進行首圈充放電以形成負極的固態電解質介面膜，此時電解質會部分裂解，利用抽真空方式將電解質抽出後再注入新的電解質，即可進行正常充放電。圖11係顯示具有去除氧氣的過氧化鋰/二氧化鈦對石墨化中間相碳微球（MCMB）之全電池預置鋰充放電曲線，以及圖12為具有去除氧氣的預置鋰階段後的二氧化鈦的充放電曲線。從圖11尚無法看出去除氧氣後的效果，但從圖12後續二氧化鈦充放電過程中電容量並無劇烈衰退，可證實後續的充放電確實受到預置鋰放電階段的副反應影響，而副反應的源頭則為預置鋰充電過程過氧化鋰所分解出來的氧氣。

- 【0049】 另一實施例中，正極活性物質中之正極框架活性物質可使用碳硫複合物。將過氧化鋰與碳硫複合物混合，以取代鋰金屬，並利用硬碳作為負極組成全電池。由於鋰硫電池的電解質為醚類，本實施例使用過氧化鋰：導電碳：黏著劑=30：60：10之重量比，於1M雙三氟甲基磺酸亞醯胺鋰（LiTFSI）/四乙二醇二甲醚（TEGDME）：1,3-二氧戊烷（DOL）=1：1（v：v）以 $100\text{mA/g}_{\text{Li}_{202}}$ 的電流密度相對於鋰金屬於2~4.3V進行半電池測試，如圖13所示。選用充電截止電壓為4.3V，選用 $100\text{mA/g}_{\text{Li}_{202}}$ 進行充電大約9小時。可發現鋰硫電池電解質系統中的過氧化鋰分解過電位約為4.1V，且所得之電容量約為 $980\text{mAh/g}_{\text{Li}_{202}}$ 。
- 【0050】 圖14係顯示碳硫複合物電極組成半電池的充放電曲線。將碳硫複合物電極組成半電池，其中硫碳比例為5~7:3~5。之後以0.1C（ $1\text{C}=1672\text{mAh/g}_s$ ）的充放電速率於1.5~3V對Li/Li⁺進行充放電，充放電曲線如圖14所示。
- 【0051】 圖15係過氧化鋰/碳硫複合物對Li/Li⁺之半電池預置鋰充放電曲線。在確認過氧化鋰及碳硫複合物各別的電化學表現後，本實施例將上述兩種材料混合作成電極，製備電極時係以N-甲基-2-吡咯烷酮作為分散劑，並以 $100\text{mA/g}_{\text{Li}_{202}}$ 的電流密度在預置鋰充電階段對過氧化鋰進行充電至4.3V對Li/Li⁺，再以0.1C（ $1\text{C}=1672\text{mAh/g}_s$ ）對碳硫複合物進行預置鋰放電及後續的充放電。預置鋰充電階段與放電階段的充放電曲線，如圖15所示。
- 【0052】 本發明利用電化學充電的方式將過氧化鋰及/或氧化鋰分解，產生鋰離子，之後便可在正極框架活性物質、負極活性物質之全電池中反覆的嵌入與嵌出，可展示高的電容量。正極框架活性物質

可為銳鈦礦相二氧化鈦、碳硫複合物、含碳材料或氟碳材料，但
不限於此，只要是穩定性高及具有良好電容量的材料皆可適用。
甚至使用鋰金屬氧化物作為正極框架活性物質，與過氧化鋰及/
或氧化鋰結合作為正極活性物質，也可展示比單純使用鋰金屬氧
化物作為正極活性物質高的電容量。

【0053】 以上所述僅為本發明之較佳實施例，非用以限定本發明之專利範
圍，其他運用本發明之專利精神之等效變化，均應俱屬本發明之
專利範圍。

● 【符號說明】

【0054】 100單元電池結構

【0055】 104多孔性隔離膜

【0056】 105黏著劑

【0057】 106正極

【0058】 108負極

● 【0059】 110第一集電片

【0060】 112第二集電片

【0061】 114正極活性物質

【0062】 116負極活性物質

【主張利用生物材料】

【0063】

【發明申請專利範圍】

- 【第1項】 一種鋰離子儲能元件，包括：
- 一正極，其包含一第一集電片及位於該第一集電片上的一正極活性物質；
- 一負極，其包含一第二集電片及位於該第二集電片上的一負極活性物質，該負極活性物質係選自由一含碳材料、Si合金及Sn合金所組成之族群；以及
- 一電解質，位於該正極與該負極之間，其中該正極活性物質包含一鋰離子提供者及一正極框架活性物質，該鋰離子提供者為過氧化鋰、氧化鋰或兩者之混合物。
- 【第2項】 如請求項1所述之鋰離子儲能元件，其中該正極活性物質之該正極框架活性物質係選自由銳鈦礦相二氧化鈦、碳硫複合物、含碳材料及氟碳材料所組成之族群。
- 【第3項】 如請求項2所述之鋰離子儲能元件，其中該正極框架活性物質之碳硫複合物的硫碳比例為5~7:3~5。
- 【第4項】 如請求項1所述之鋰離子儲能元件，其中該正極框架活性物質係鋰金屬氧化物。
- 【第5項】 如請求項1所述之鋰離子儲能元件，其中該正極活性物質更包含一導電碳，該導電碳為super P碳黑、KS6石墨或兩者之組合。
- 【第6項】 一種鋰離子儲能元件的製造方法，包含以下步驟：
- (a) 將鋰離子提供者、正極框架活性物質及黏著劑分別以一定的重量比混合，並將其加入於一分散劑中而製備正極活性物質，

其中該鋰離子提供者為過氧化鋰、氧化鋰或兩者之混合物；

(b) 將該正極活性物質塗佈到一鋁箔成膜後，將塗佈好的電極烘乾，由此製備正極；及

(c) 使用該製備所得的正極、具有負極活性物質的負極及夾置於其中的一多孔性隔離膜，將電解質注入該正極和該負極之間，由此製作一鋰離子儲能元件。

【第7項】 如請求項6所述之鋰離子儲能元件的製造方法，更包含於注入電解質之後的首圈充放電所產生的氧氣去除步驟。

【第8項】 如請求項6所述之鋰離子儲能元件的製造方法，其中步驟(a)的正極框架活性物質係選自由銳鈦礦相二氧化鈦、碳硫複合物、含碳材料及氟碳材料所組成之族群。

【第9項】 如請求項6所述之鋰離子儲能元件的製造方法，其中步驟(a)的正極框架活性物質係鋰金屬氧化物。

【第10項】 如請求項6所述之鋰離子儲能元件的製造方法，其中步驟(a)更添加一導電碳以製作該正極活性物質，該導電碳為super P碳黑、KS6石墨或兩者之組合。

【第11項】 如請求項6所述之鋰離子儲能元件的製造方法，其中步驟(a)之黏著劑為聚偏氟乙烯或。

【第12項】 如請求項6所述之鋰離子儲能元件的製造方法，其中步驟(c)之負極活性物質係選自由石墨化中間相碳微球、硬碳、Si合金及Sn合金所組成之族群。

【第13項】 如請求項6所述之鋰離子儲能元件的製造方法，其中步驟(c)之電解質為在碳酸亞乙酯和碳酸二乙酯的混合體積比為1:1的混合溶液中溶解有1M濃度的 LiPF_6 ，或是在四乙二醇二甲醚和1,3-二氧戊烷的混合體積比為1:1的混合溶液中溶解有1M濃度的雙三氟

甲基磺酸亞醯胺鋰。

- 【第14項】 如請求項6所述之鋰離子儲能元件的製造方法，其中步驟（a）之分散劑為N-甲基-2-吡咯烷酮。

【發明圖式】

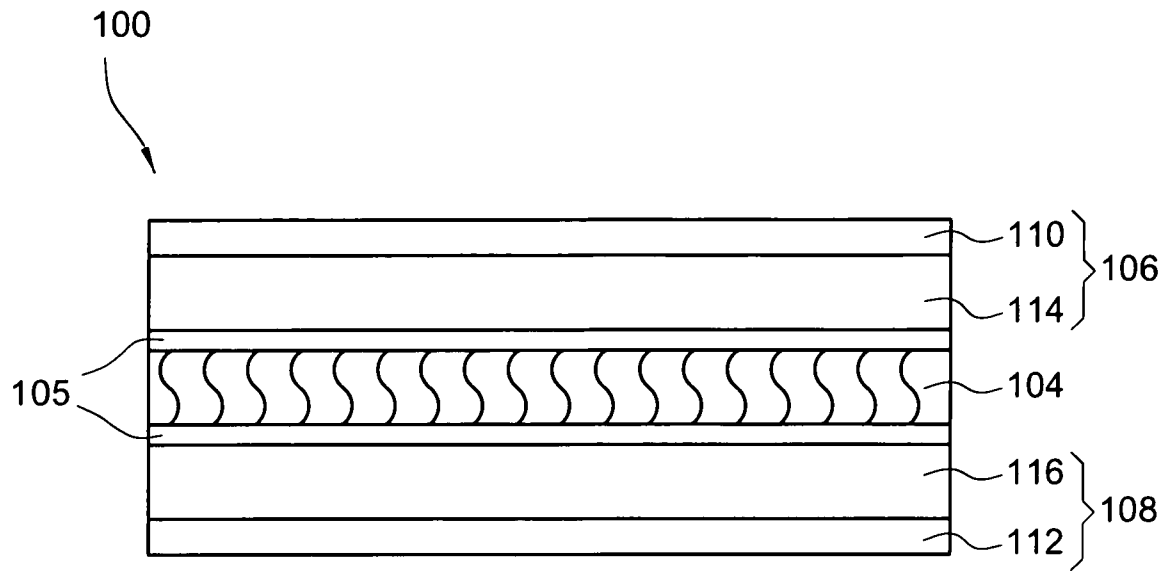


圖1

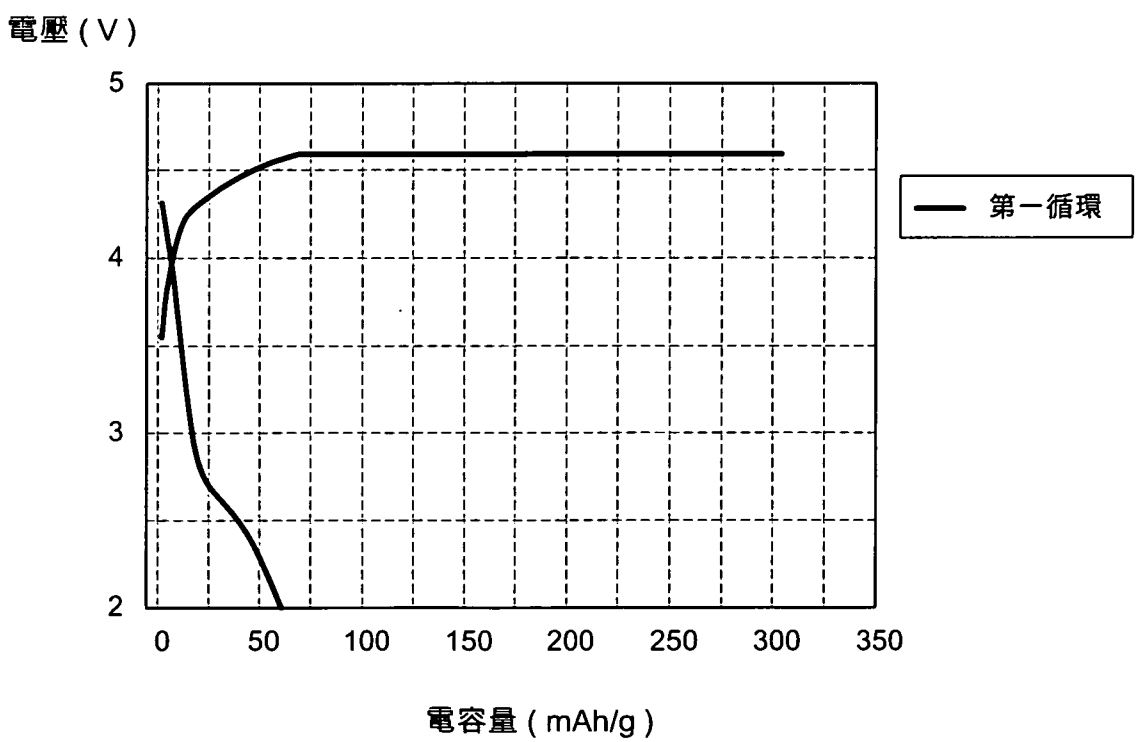


圖2

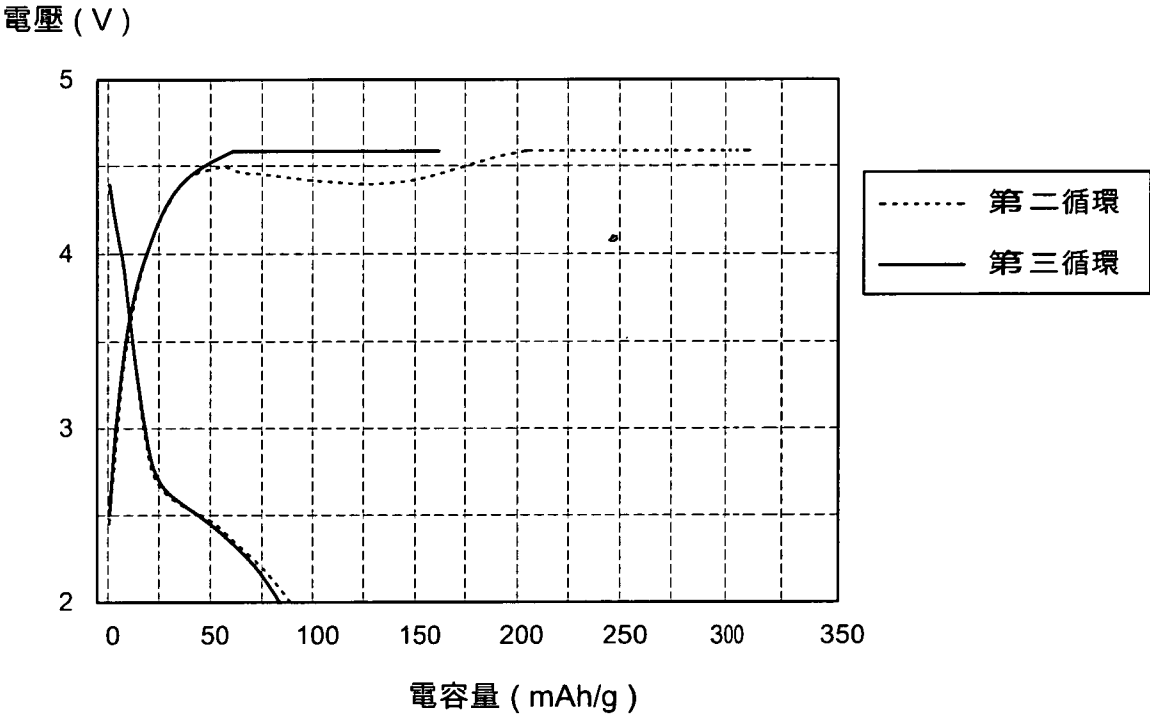


圖3

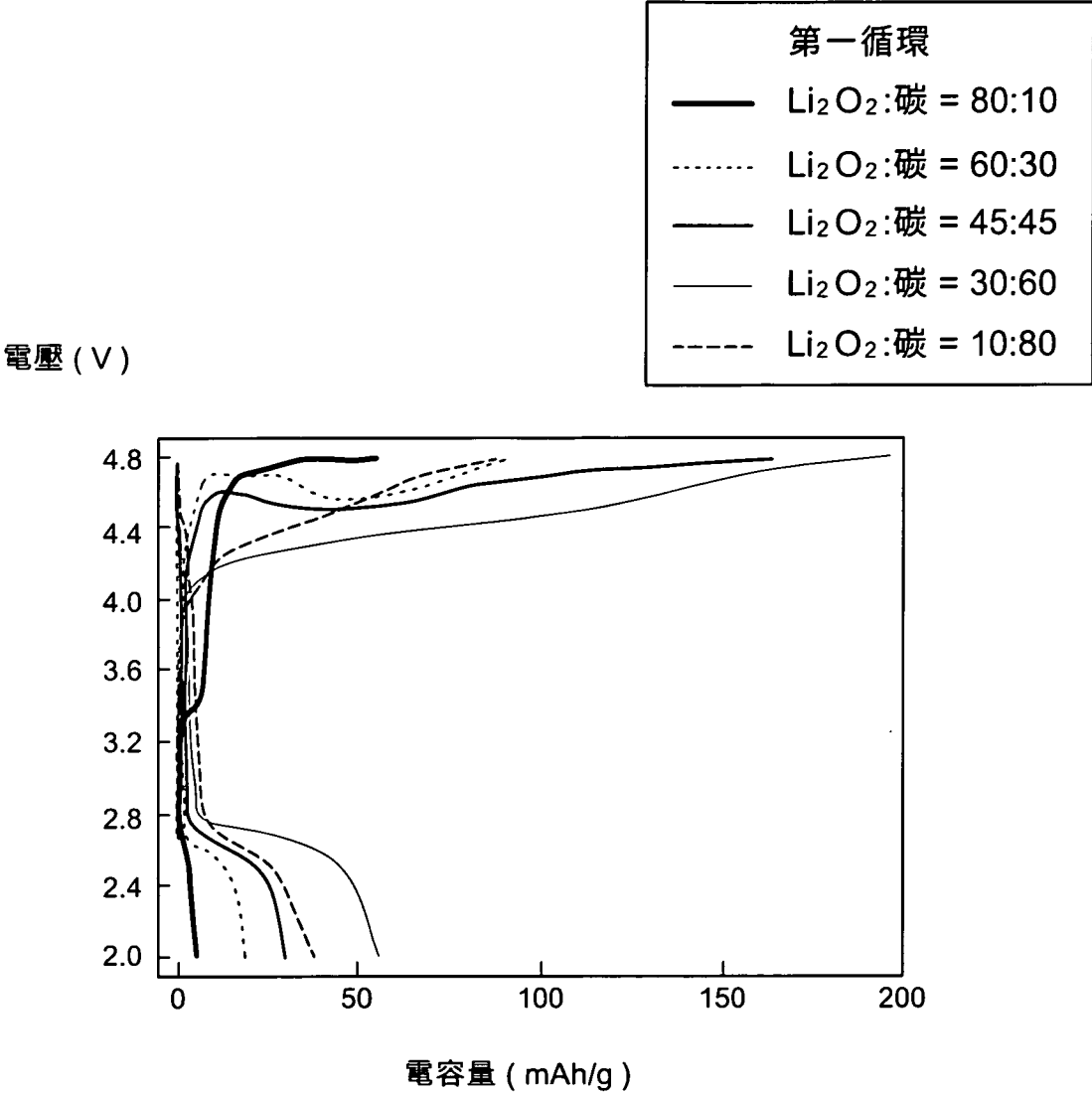


圖4

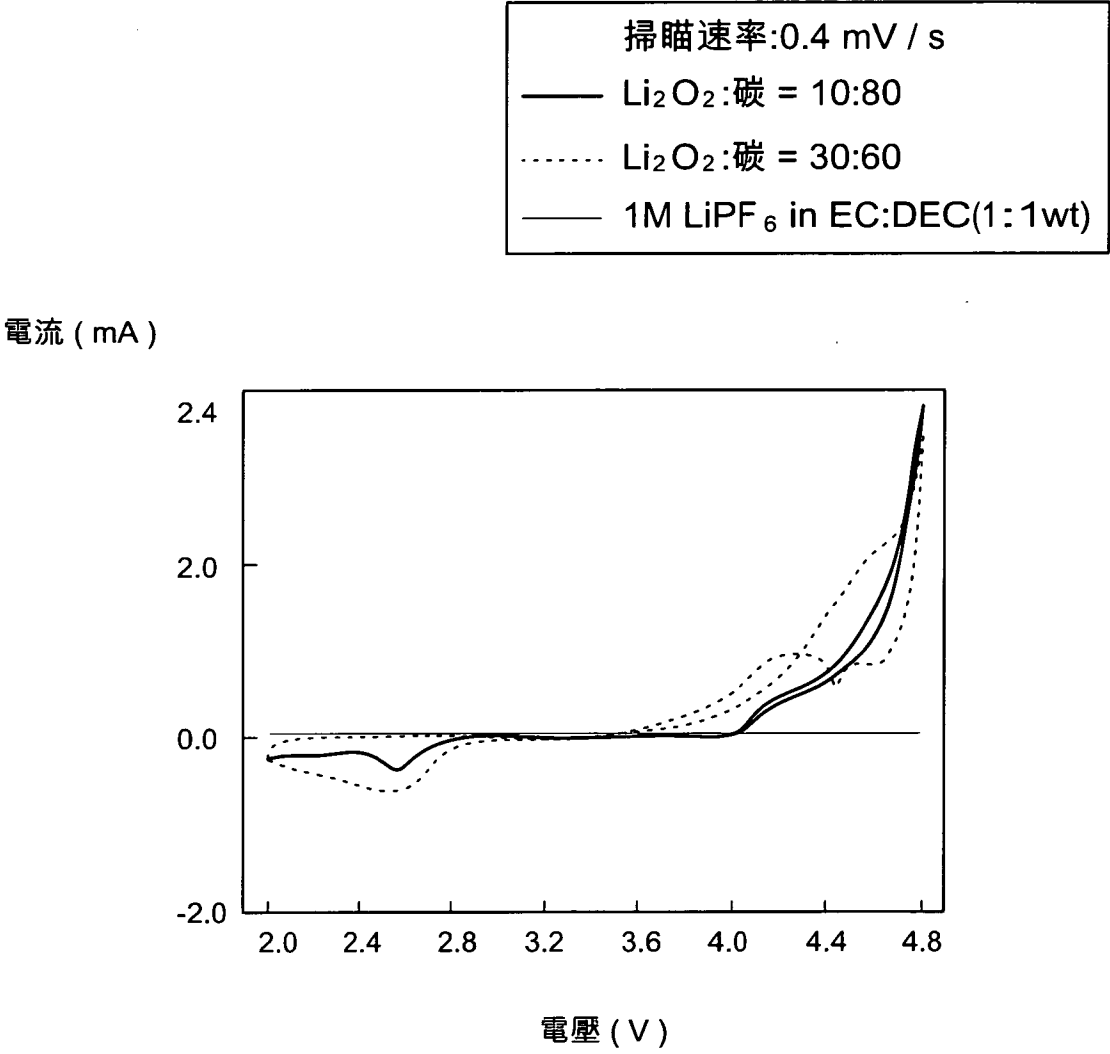


圖5

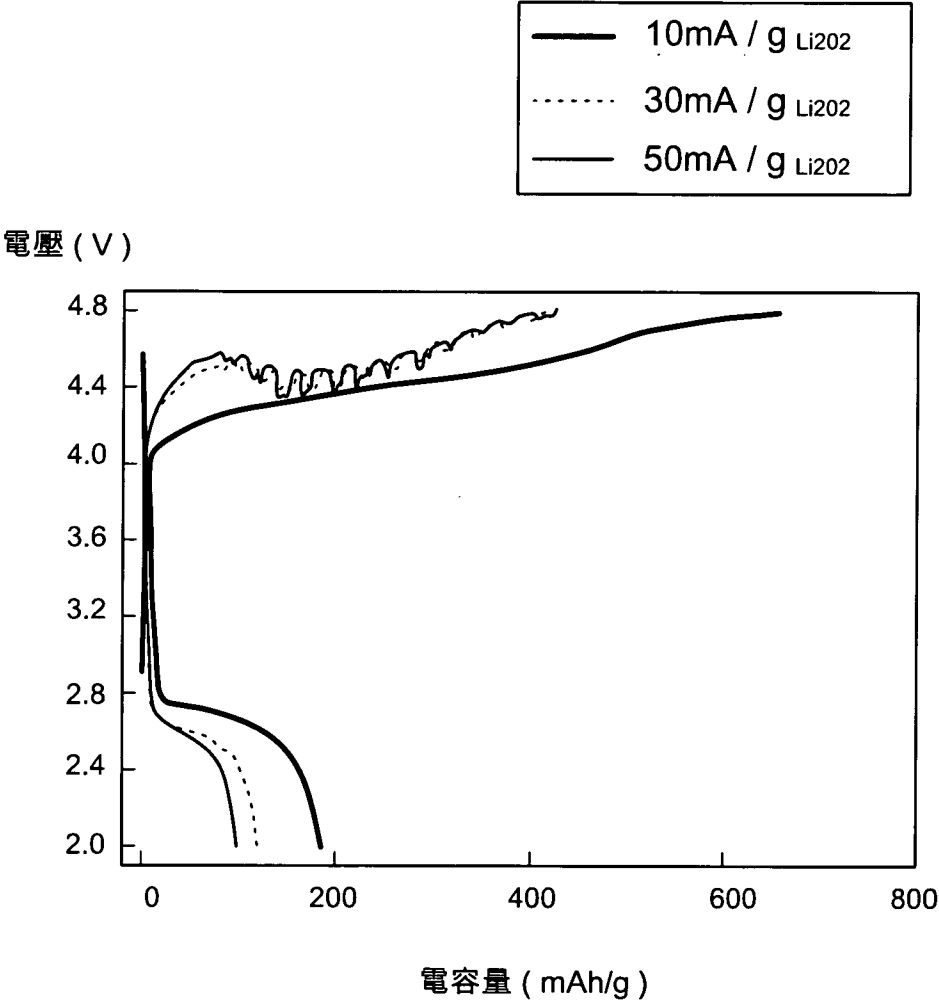


圖6

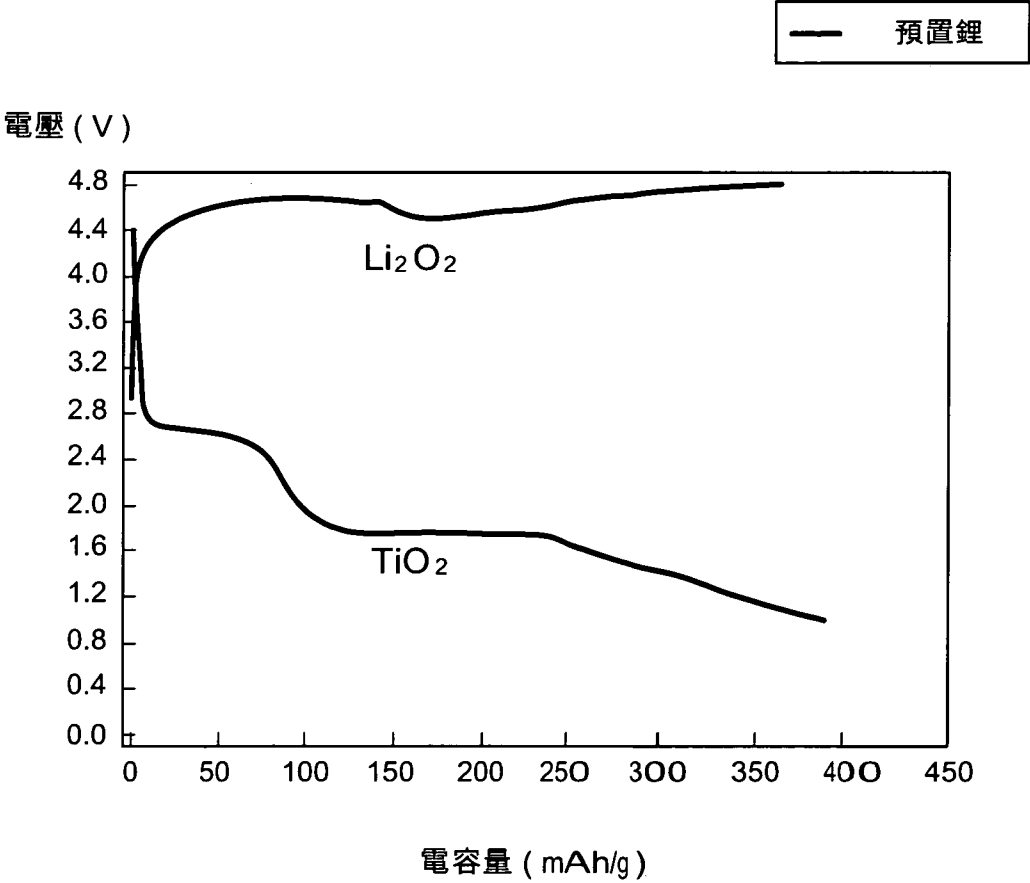


圖7

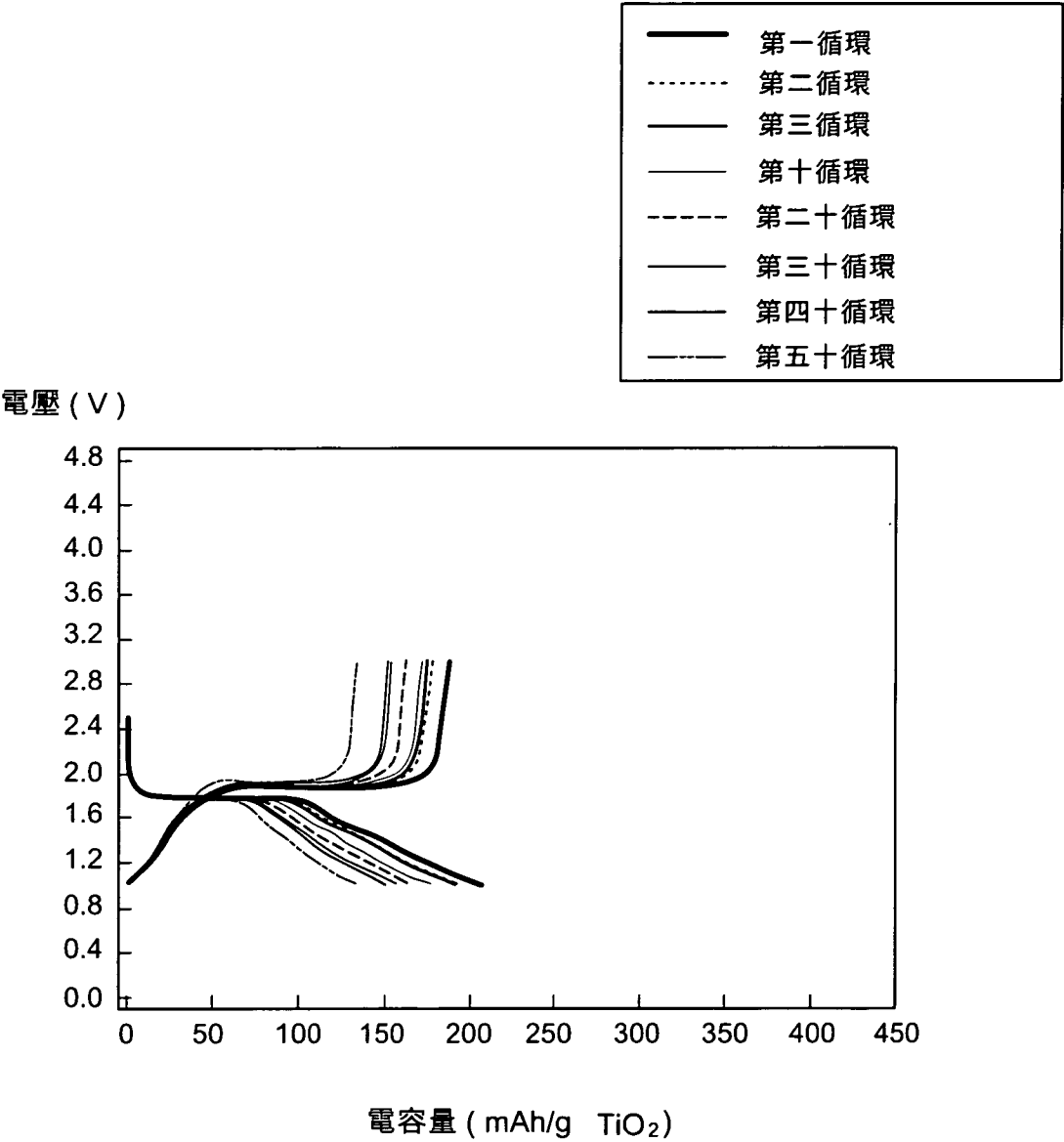


圖8

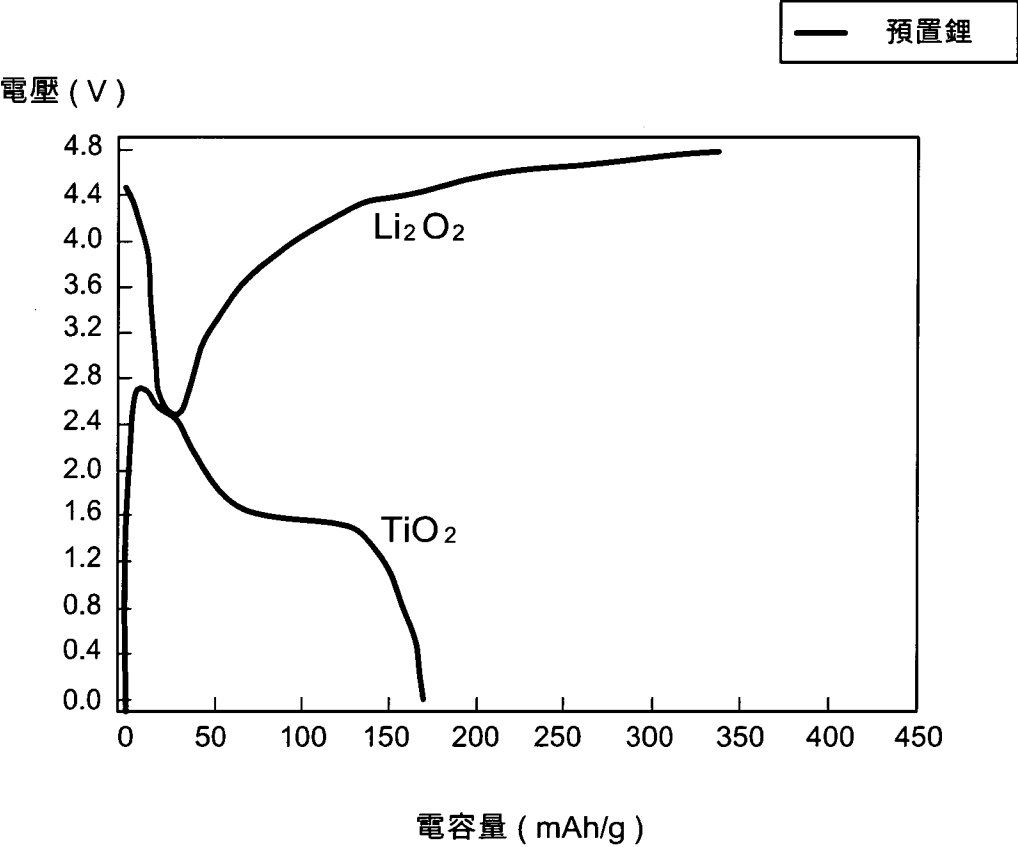


圖9

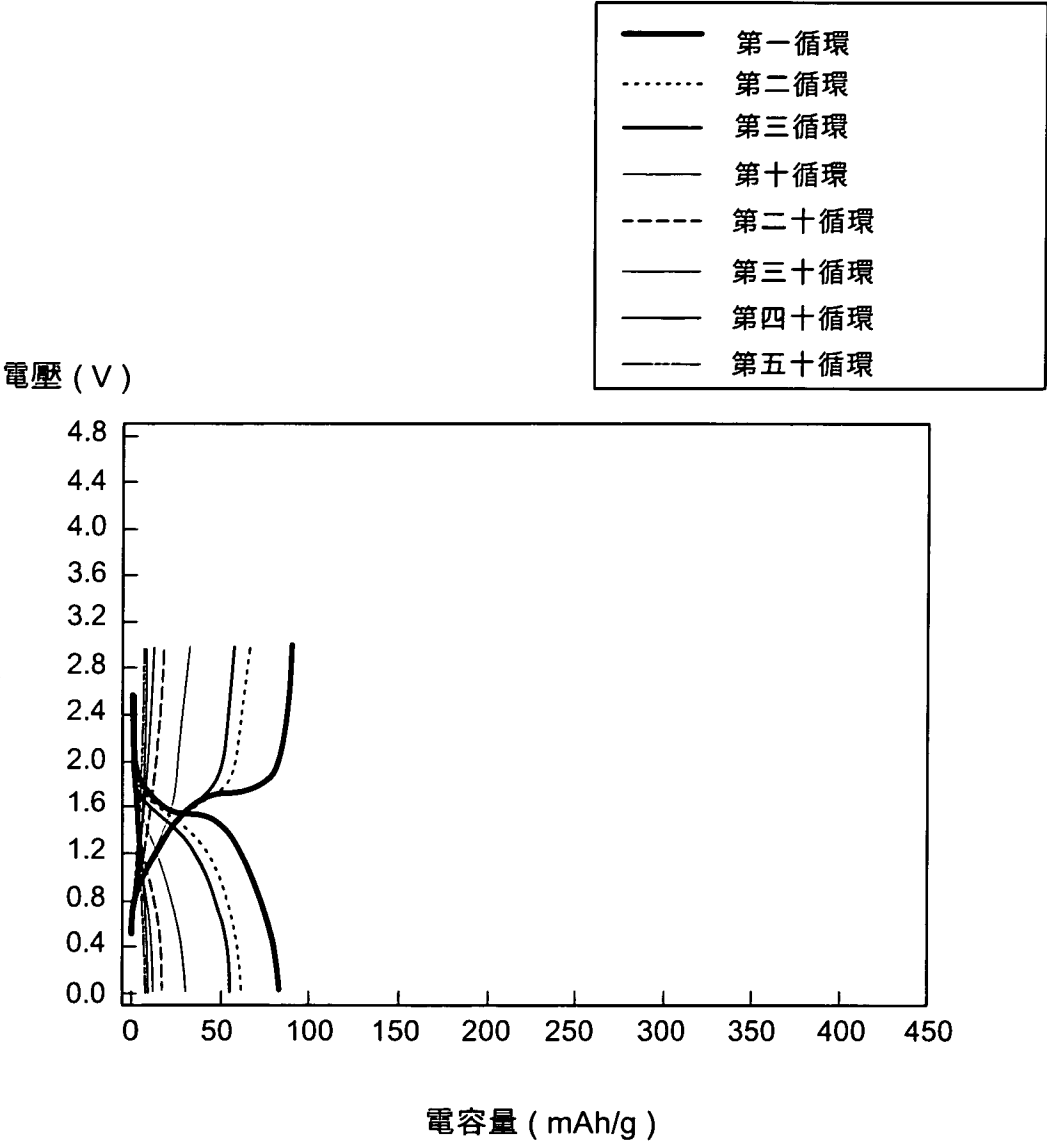


圖10

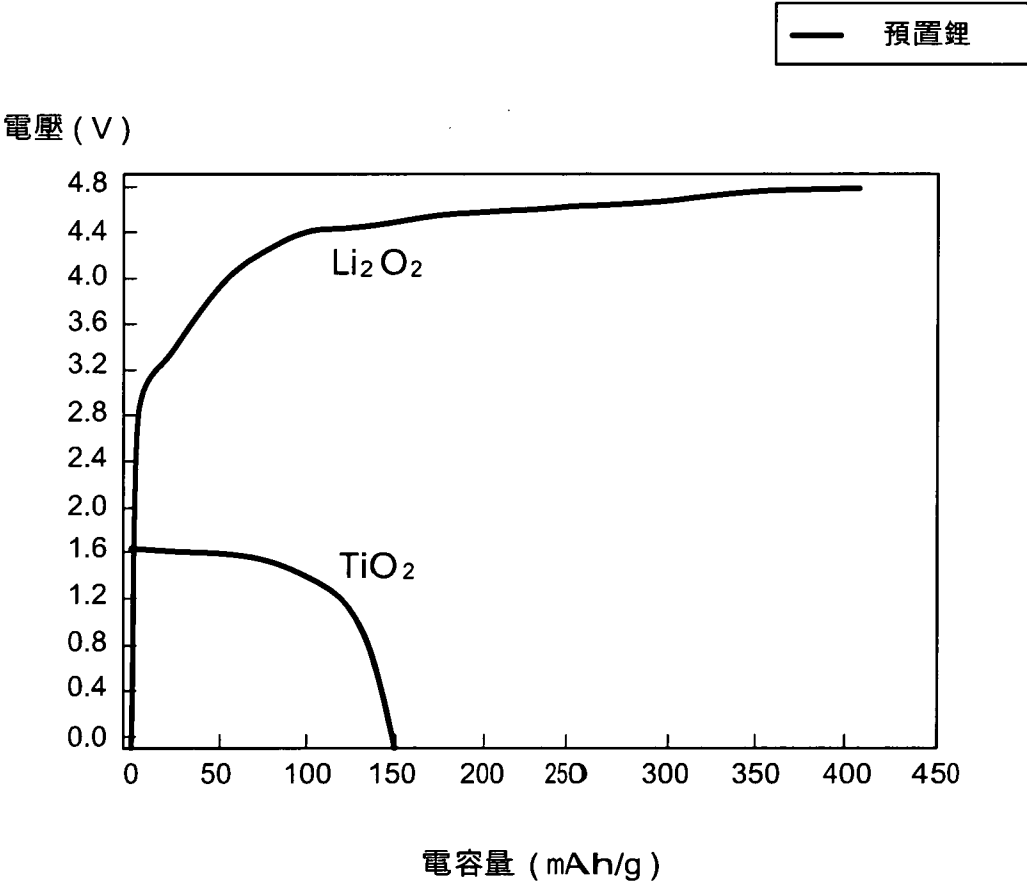


圖11

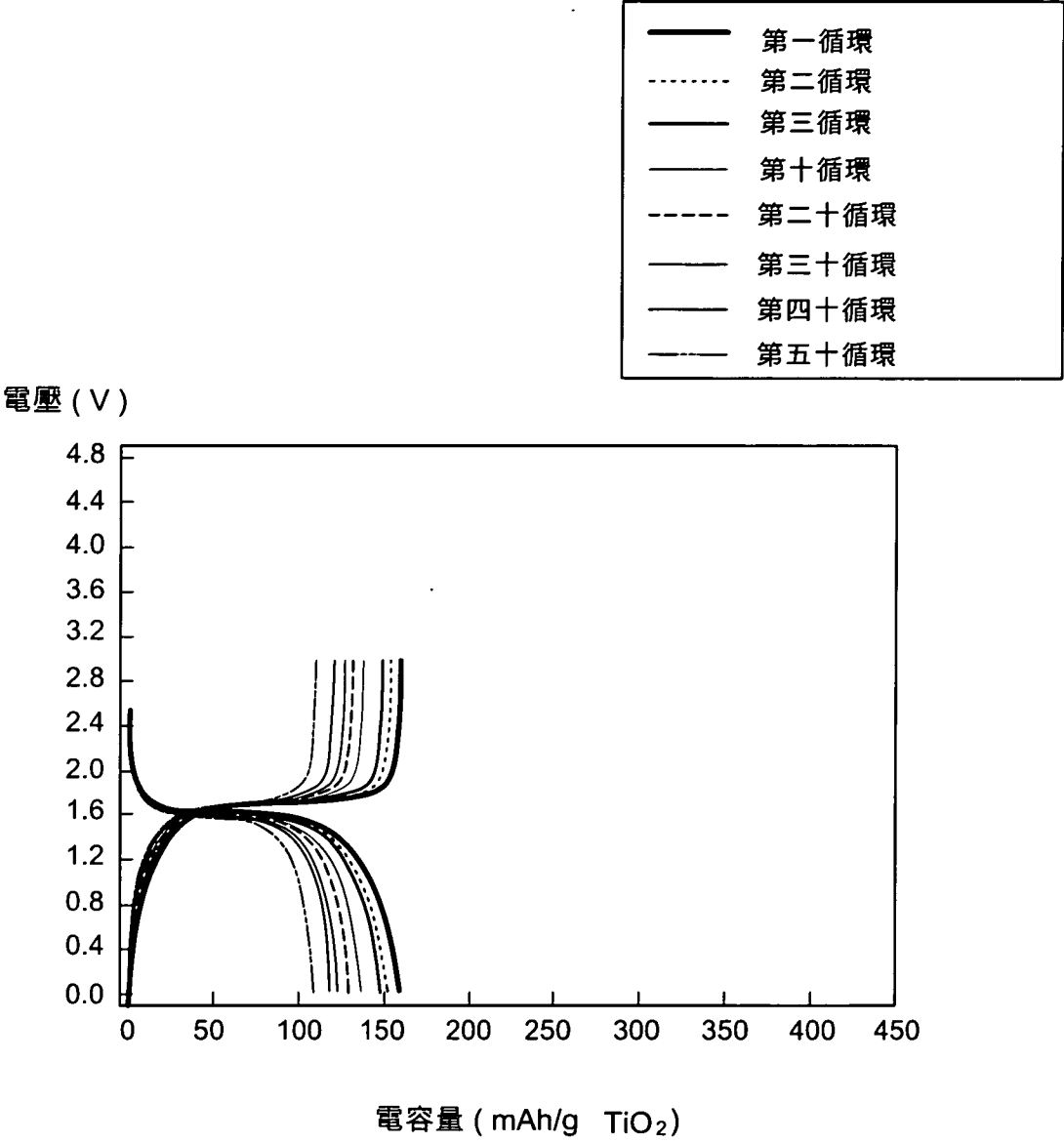


圖12

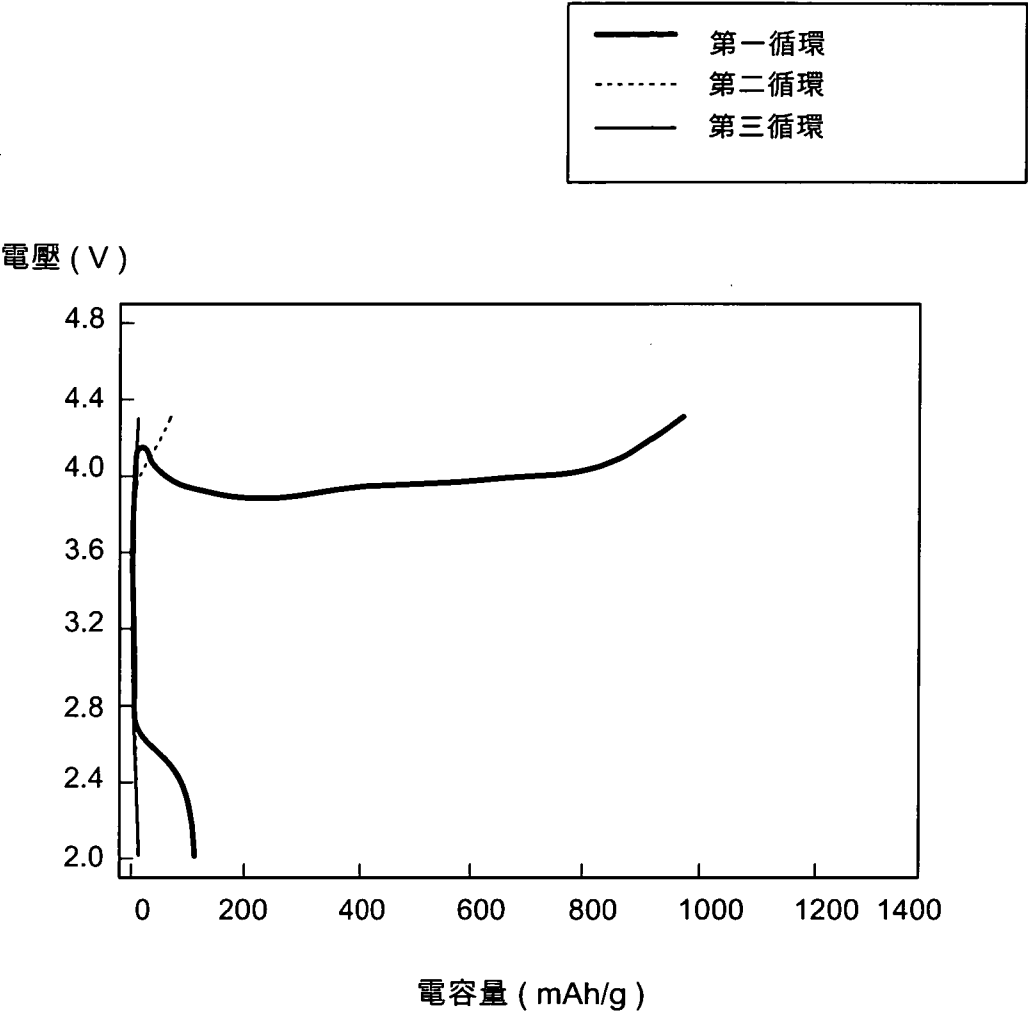


圖13

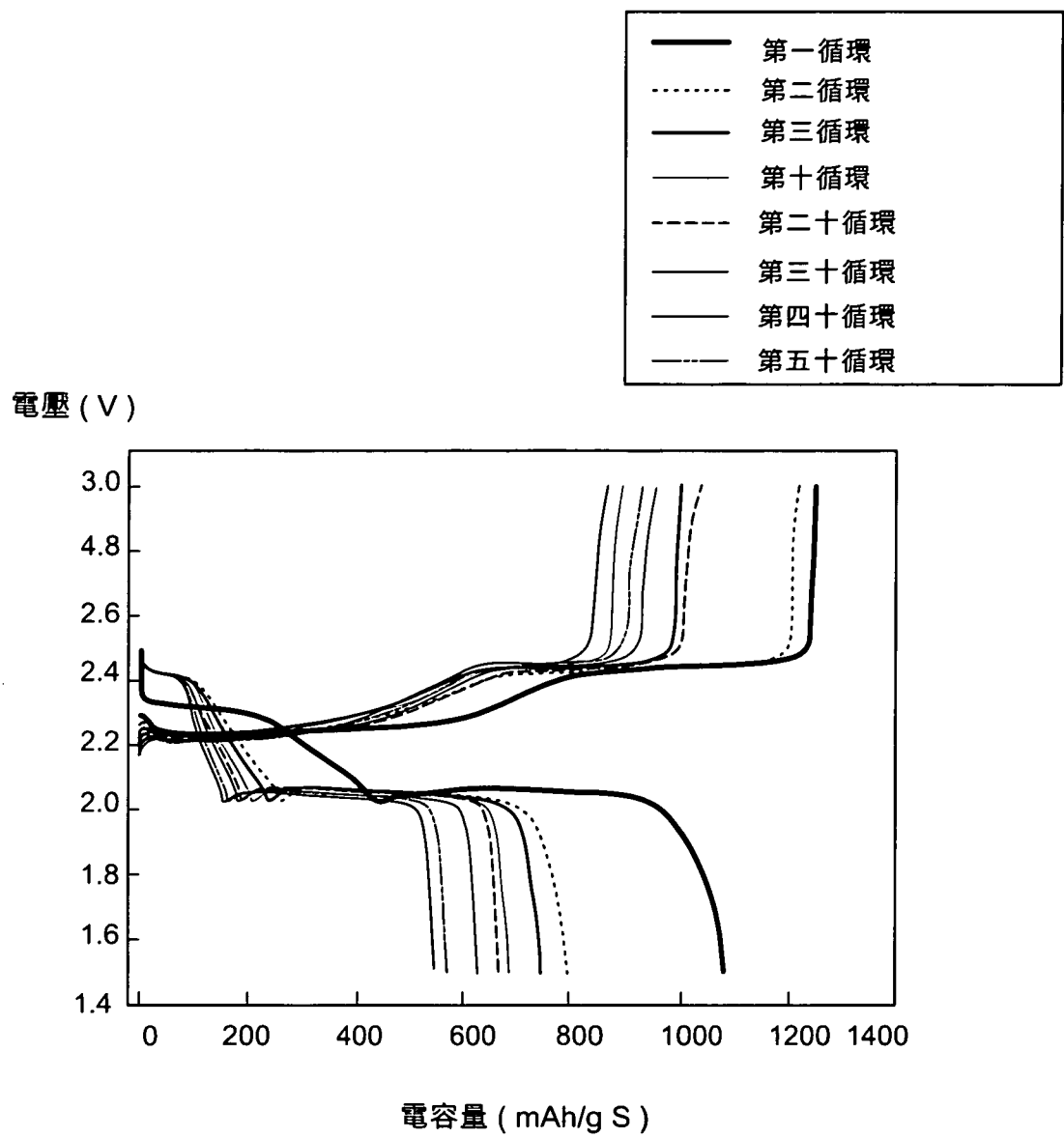


圖14

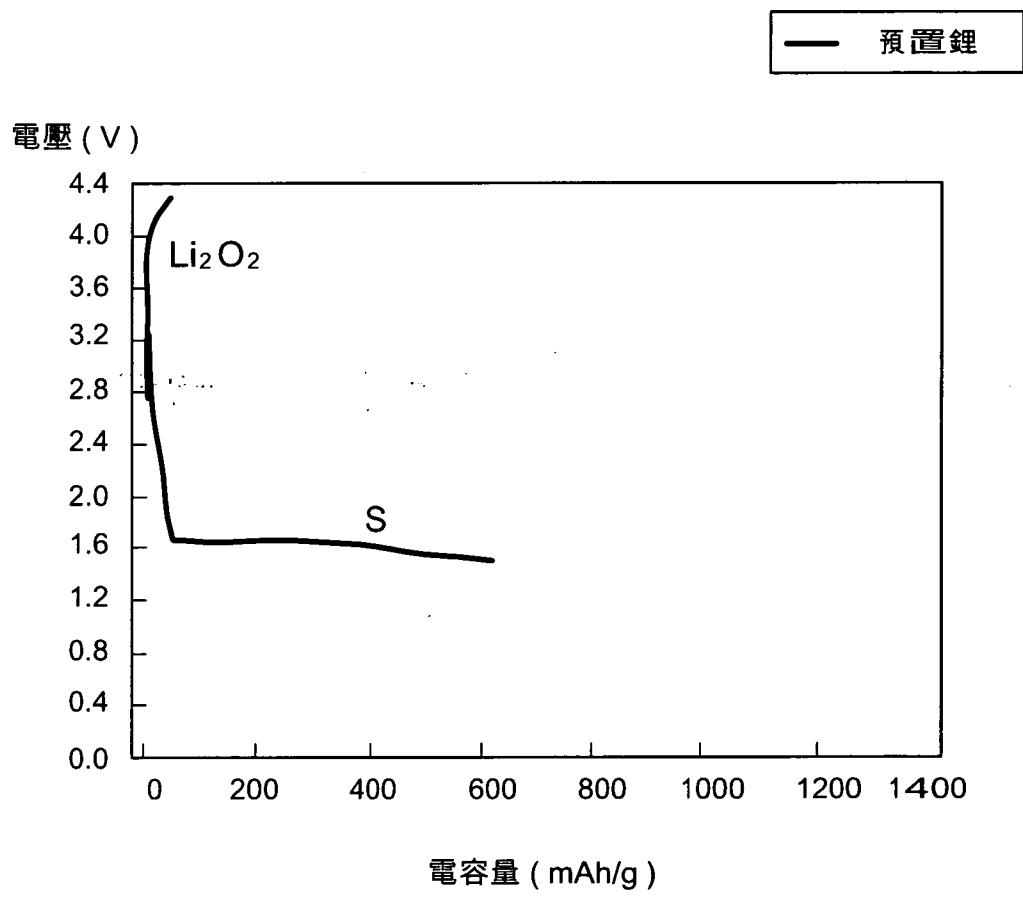


圖15