



(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 I855996 B

(45)公告日：中華民國 113 (2024) 年 09 月 21 日

(21)申請案號：107126886

(22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 08 月 02 日

(51)Int. Cl. : H01M4/66 (2006.01)

H01M10/0563(2010.01)

H01M10/0583(2010.01)

(30)優先權：2017/08/04 芬蘭

20175712

(71)申請人：芬蘭商博比特電池有限公司 (芬蘭) BROADBIT BATTERIES OY (FI)

芬蘭

(72)發明人：科瓦奇 安德拉斯 KOVACS, ANDRAS (HU)；羅伊德 大衛 LLOYD, DAVID

(GB)；布朗 大衛 保羅 BROWN, DAVID PAUL (US)

(74)代理人：洪武雄；陳昭誠

(56)參考文獻：

CN 101779316A

EP 2999037A1

US 2012/0077082A1

審查人員：葉猷全

申請專利範圍項數：24 項 圖式數：6 共 33 頁

(54)名稱

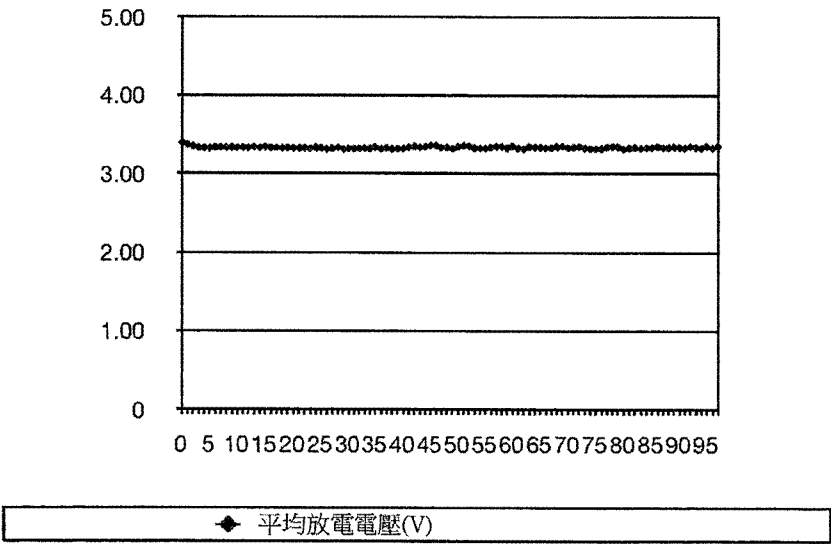
用於高能量電池使用的改良式電化學單元

(57)摘要

本發明提供一種用於可再充電電化學單元的組件和結構以及包含上述組件和結構的任一者之具有 SO₂ 溶劑系電解質的電化學單元。陰極可包含一種以上元素過渡金屬及/或一種以上部分氧化的過渡金屬。上述 SO₂ 溶劑系電解質可包含含鹵化物的鹽添加劑作為 SEI 形成添加劑。陽極集電器可包含覆碳金屬、兩種以上金屬的合金或兩種以上金屬的覆碳合金。電化學單元可包含過量的不溶解/固體鹼金屬鹵化物。上述組件、結構及單元可用於裝置中。

Components and structures for a rechargeable electrochemical cell and an electrochemical cell having an SO₂ solvent based electrolyte comprising any of said components and structures is provided. The cathode may comprise one or more elemental transition metals and/or one or more partially oxidized transition metals. The SO₂ solvent based electrolyte may comprise a halide-containing salt additive as an SEI-forming additive. The anode current collector may comprise a carbon coated metal, an alloy of two or more metals or a carbon coated alloy of two or more metals. The electrochemical cell may comprise excess non-dissolved/solid alkali halides. The components, structures and cell may be used in a device.

指定代表圖：



【第4圖】

發明摘要

【發明名稱】(中文/英文)

用於高能量電池使用的改良式電化學單元

IMPROVED ELECTROCHEMICAL CELLS FOR
HIGH-ENERGY BATTERY USE

【中文】

本發明提供一種用於可再充電電化學單元的組件和結構以及包含上述組件和結構的任一者之具有 SO_2 溶劑系電解質的電化學單元。陰極可包含一種以上元素過渡金屬及/或一種以上部分氧化的過渡金屬。上述 SO_2 溶劑系電解質可包含含鹵化物的鹽添加劑作為 SEI 形成添加劑。陽極集電器可包含覆碳金屬、兩種以上金屬的合金或兩種以上金屬的覆碳合金。電化學單元可包含過量的不溶解/固體鹼金屬鹵化物。上述組件、結構及單元可用於裝置中。

【英文】

Components and structures for a rechargeable electrochemical cell and an electrochemical cell having an SO₂ solvent based electrolyte comprising any of said components and structures is provided. The cathode may comprise one or more elemental transition metals and/or one or more partially oxidized transition metals. The SO₂ solvent based electrolyte may comprise a halide-containing salt additive as an SEI-forming additive. The anode current collector may comprise a carbon coated metal, an alloy of two or more metals or a carbon coated alloy of two or more metals. The electrochemical cell may comprise excess non-dissolved/solid alkali halides. The components, structures and cell may be used in a device.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第（ 4 ）圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

該代表圖無元件符號及其代表之意義。

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

本案無化學式。

發明專利說明書

(本說明書格式，順序，請勿任意更動)

【發明名稱】(中文/英文)

用於高能量電池使用的改良式電化學單元

IMPROVED ELECTROCHEMICAL CELLS FOR
HIGH-ENERGY BATTERY USE

【技術領域】

【0001】 本發明關於一種可再充電的電化學單元。特別是，本發明涉及一種利用支持高能量密度的新穎鹽陰極和鹽-金屬陰極的上述單元，該陰極可與 SO_2 系電解質一起使用。

【先前技術】

【0002】 高性能和低成本的電化學單元，例如電池，係對例如移動電子、能量產生和分配以及運輸中的許多應用有利。可進一步提高電池性能的發明係有利於工業和商業。

[先前技術文獻]

[非專利文獻]

【0003】

[非專利文獻 1] DOI: 10.1038/srep12827

[非專利文獻 2] DOI: 10.1002/adfm.201304156

[專利文獻]

【0004】

[專利文獻 1] Patent number DE 10 2012 203 019 A1

【發明內容】

【0005】 本發明改進可再充電(二次)電化學單元的現有技術。利用金屬鈉陽極的電池單元的基礎已奠定於 FI 20150270。本發明揭示在電池單元、基礎電化學單元結構、其中公開的操作原理和性能等各方面的重大改進，例如更高的電池電壓和更高的庫侖效率(Coulombic efficiency)，並且還適用於改善其他電池化學族的性能。本發明的目的係揭示用於例如二次高能量電池的高性能電化學單元。本發明裝置的特徵在於申請專利範圍中提出的內容。

【0006】 根據本發明之第一態樣，揭示一種用於陰極的可再充電電化學單元。該陰極可用於充電狀態組裝、放電狀態組裝及/或半充電(半放電)狀態組裝的可再充電電化學單元。使用該陰極的單元可含有 SO_2 溶劑系電解質。該陰極可包含一種以上鹼金屬鹵化物。在一種以上鹼金屬鹵化物中之鹼金屬可為例如鋰、鈉、鉀、銣、鉍及/或鈾。一種以上鹼金屬鹵化物的鹼金屬鹵化物可為氟化物、氯化物、溴化物、碘化物及/或砷化物(astatide)，陰極的鹼金屬鹵化物例如可為 NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 或該等之任意混合物。根據本發明可包含其他鹼金屬鹵化物。陰極可含有一種以上過渡金屬化合物。一種以上過渡金屬可為部分氧化的過渡金屬。一種以上部分氧化的過渡金屬可為一種以上部分氧化的過渡金屬化合物之型式。一種以上部分氧化的過渡金屬化合物可為一種以上部分氧化的過渡金屬鹵化物。一種以上部分氧化的過渡金屬鹵化

物可採用 M_yX 型式，其中，M 是部分氧化的過渡金屬，X 是鹵化物及 y 是 M/X 的比率，使得所述過渡金屬處於部分氧化狀態。一種以上部分氧化的過渡金屬鹵化物例如可為 Cu_yBr 、 Cu_yI 、 Cu_yCl 、 Cu_yF (其中 y 大於 0.5)或該等之任意混合物。過渡金屬化合物可完全氧化。一種以上完全氧化的過渡金屬化合物可為過渡金屬鹵化物。過渡金屬鹵化物可完全氧化。完全氧化的過渡金屬鹵化物例如可為 $CuBr_2$ 、 CuI_2 、 $CuCl_2$ 、 CuF_2 或該等之組合。根據本發明可包含其他過渡金屬鹵化物(完全氧化的及部分氧化的)。過渡金屬鹵化物可單獨使用，或者是與鹼金屬鹵化物一起或組合使用。鹼金屬鹵化物可單獨使用，或者是與過渡金屬鹵化物一起或組合使用。陰極可進一步包含一種以上元素及/或部分氧化的過渡金屬或複數種元素的混合物及/或部分氧化的過渡金屬。該一種以上元素及/或部分氧化的過渡金屬可為鹼金屬及/或過渡金屬鹵化物的補充。元素過渡金屬可為元素銅。根據本發明可包含其他元素過渡金屬。元素過渡金屬之例包含但不限定於，例如，鈦、鈷、釩、鉻、錳、鐵、鈷、鎳、鋅、鈮、銨、鈹、鐳、鈾、銀、鎘、鎳、鉛、鋁、鎢、鎳、銻、銻、鉍、鉑、金、汞、銻、鈉、銻、鎳、銻、銻、銻及/或銻。根據本發明銻、銻、銻、銻、銻、銻和銻亦可視為元素過渡金屬。一種以上部分氧化的過渡金屬可為一種以上部分氧化的過渡金屬化合物 M_yA 的一種以上成分，其中 M 是部分氧化的過渡金屬，A 是氧化劑及 y 是 M/A 的比率，使得所述過渡金屬可處於部

分氧化狀態。A 例如可為氧、氮、硫、銻或氰化物或該等之任意組合。部分氧化的過渡金屬化合物之例包含但不限定於 Sc_xA 、 Ti_yA 、 V_yA 、 Cr_yA 、 Mn_yA 、 Fe_yA 、 Co_yA 、 Ni_yA 、 Cu_yA 、 Zn_yA ，其中，A 例如可為氧(從而形成氧化物)、氮(從而形成氮化物)、硫(從而形成硫化物)、銻(從而形成銻化物)或氰(從而形成氰化物)或該等之任意組合。過渡金屬化合物 M_yA 之 M 可為 Cu。過渡金屬化合物 M_yA 之 A 可為 O。過渡金屬化合物 M_yA 之 y 可大於 1，在此例中，過渡金屬化合物是部分氧化的過渡金屬化合物。過渡金屬化合物 M_yA 可為 Cu_yO ，其中，y 大於 1，在此例中，過渡金屬化合物是部分氧化的過渡金屬化合物。根據本發明包含其他完全或部分氧化的過渡金屬以及完全或部分氧化的過渡金屬化合物。陰極可包含多個完全或部分氧化的過渡金屬及/或完全或部分氧化的過渡金屬化合物及該等之任意組合。在組裝時陰極的製備狀態下，鹼金屬鹵化物：過渡金屬莫耳比可為高於 1:0 的任何比率。較佳比率是至少 1:1。更佳比率為介於 1:1 至 5:1 之間。

【0007】根據本發明之第二態樣，揭示一種 SO_2 溶劑系電解質，其係包含含鹵化物的鹽添加劑。含鹵化物的鹽添加劑可為含氟鹽添加劑。含氟鹽添加劑例如可為 Na-DFOB(二氟草酸硼酸鈉)、Li-DFOB(二氟草酸硼酸鋰)、Na-三氟甲磺酸鹽(三氟甲磺酸鈉)、Li-三氟甲磺酸鹽(三氟甲磺酸鋰)或該等之組合。根據本發明可包含其他含鹵化物的鹽添加劑。

【0008】根據本發明之第三態樣，揭示一種 SO_2 溶劑系電解質，其係包含鹼金屬電解質鹽的混合物。鹼金屬鹽可為鋰及/或鈉電解質鹽。電解質鹽可包含 LiAlCl_4 及 NaAlCl_4 之混合物。根據本發明可包含其他鹼金屬電解質鹽。

【0009】根據本發明之第四態樣，揭示一種用於可再充電電化學單元之陽極集電器，其係包含覆碳金屬、兩種以上金屬的合金或兩種以上金屬的覆碳合金。該覆碳金屬陽極集電器可為覆碳鋁。該包含兩種以上金屬的合金之集電器可為銅鎳合金。根據本發明可包含其他覆碳金屬。根據本發明可包含合金的其他合金。

【0010】根據本發明之第五態樣，揭示一種電化學單元，其係包含本發明之第一態樣的任何所述陰極，其中，電解質至少部分為 SO_2 溶劑系。

【0011】根據本發明之第六態樣，揭示一種電化學單元，其係包含本發明第二態樣及/或第三態樣的任何所述電解質、及/或本發明第一態樣之任何所述陰極、及/或本發明之第四態樣之任何所述陽極集電器。

【0012】根據本發明之第七態樣，一種以上不溶解/固體鹼金屬鹵化物可被添加至單元。例如，在包含含有 NaCl 的電極之單元的情況下，可將過量的 NaCl 添加至處於固體狀態且不溶解於電解質的單元中。不溶解/固體鹼金屬鹵化物例如可為 NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI ，根據本發明可包含其他不溶解/固體鹼金屬鹵

化物。

【0013】根據本發明之第八態樣，係關於本發明第二態樣及/或第三態樣的任何所述電解質、及/或本發明第一態樣之任何所述陰極、及/或及/或本發明之第四態樣之任何所述陽極集電器在裝置的用途。該裝置例如可為電子裝置、電氣裝置、行動裝置、送電裝置或儲能裝置。電子裝置之例包含例如計算裝置及通訊裝置。電氣裝置之例包含例如電動工具、馬達及機器人。行動裝置之例包含例如電動汽車。儲能裝置之例包含例如電池、電池組、用於例如備用電源或能源、本地、區(district)或區域(regional)電力或能源電網、不間斷電源的能源和電力儲存單元。送電裝置之例包含例如引擎啟動器電池。裝置可為本發明之電化學單元與一種以上利用電化學單元提供的電力及/或能量的組件之組合。裝置可為用於向電化學單元供應電力及/或能量的充電裝置。

【0014】任何所述的電化學單元可以充電、半充電、放電狀態組裝，當單元被組裝時，陽極集電器基本上可不包含鹼金屬。在放電或半充電狀態組裝，一種以上鹼金屬可在充電期間以金屬型式沉積在陽極集電器。所述沉積可在單元的第 1 次充電期間發生。所述第 1 次充電可在單元被組裝後發生。在充電為半充電狀態組裝中，當單元被組裝時，陽極集電器可包含沉積物或鹼金屬層。

【0015】在此， SO_2 溶劑系電解質應被理解為用於含有 SO_2 作為重要成分的電化學單元之任何電解質，較佳為

所用的溶劑材料的至少 10%莫耳莫耳分率，更佳為至少 25%莫耳分率，又更佳為至少 50%莫耳分率。根據本發明可含有 SO_2 的其他莫耳分率。

【0016】 在本發明之實施例中，單元係具有選自 NaF 、 LiF 、 NaCl 、 LiCl 、 NaBr 、 LiBr 、 NaI 、 LiI 或該等之混合物的鹼鹵化物鹽系陰極。根據本發明可含有其他鹼鹵化物。鹼鹵化物係至少包含鹼金屬及鹵素的化合物。鹼金屬之例包含鋰、鈉、鉀、銣、鉍及銻。鹵化物之例包含氟、氯、溴、碘及碲。

【0017】 在此，鹼鹵化物鹽系陰極應被理解為用於可包含一種以上鹼鹵化物鹽作為重要成分的電化學單元之任何陰極，較佳為所用的陰極材料的至少 1%莫耳分率，更佳為至少 5%莫耳分率，又更佳為至少 10%莫耳分率，再更佳為至少 20%莫耳分率。根據本發明可包含鹼鹵化物鹽的其他莫耳分率。

【0018】 鹼鹵化物鹽系陰極可使用為放電狀態組裝活性成分，亦即，單元在組裝時可為放電狀態。此等單元稱為“放電狀態組裝”單元。陰極可使用為充電狀態組裝活性成分，亦即，單元在組裝時可為充電狀態。陰極可使用為半充電(半放電)狀態組裝活性成分，亦即，單元在組裝時可為半充電或半放電狀態。在此，半充電與半放電相等。此等單元稱為“半放電狀態組裝”或“半充電狀態組裝”單元。單元可包含使用本文揭示的其他添加劑來提升單元效率、電壓和能量密度。

【0019】 在本發明之一實施例中，陽極集電器包含合金。合金可為 Cu-Ni 合金。根據本發明可包含其他合金。集電器亦可用作為例如陽極的機械支撐。當陽極集電器上沒有明顯的陽極材料，例如，當單元處於放電狀態時，集電器可用作為機械支撐。當在單元中陽極材料單獨不具有足夠的機械完整性時，集電器可用作為機械支撐。

【0020】 令人驚訝地發現，在整個充電循環期間 Cu-Ni 合金陽極集電器在 SO₂ 系電解質中是穩定的，即使單元長時間處於充電狀態，仍可作為有效且強大的集電器/機械支撐。重要的是，與例如純 Ni 基底的情況相比，Na-基底 (Na-over-substrate) 沉積產生更平滑的表面。其結果提升單元操作的庫侖效率和壽命。已經發現 Cu-Ni 合金基底材料甚至適用於可逆的 Li-基底 (Li-over-substrate) 沉積，因而開啟了在已揭示之電池單元中使用 Li 系鹽的可能性。可能的 Cu: Ni 比率為 10:90 至 90:10 之間，更佳為 20:80 至 80:20 之間，又更佳為 40:60 至 60:40 之間，最佳為約 55:45，亦被稱為康士坦合金 (Constantan)。除了或代替 Cu 及 Ni 以外，根據本發明亦可包含其他合金成分。

【0021】 在本發明之一實施例中，陽極集電器包含覆碳金屬。覆碳金屬可為鋁。令人驚訝地發現，覆碳鋁陽極集電器在 SO₂ 系電解質中是穩定的，並且在充電循環期間促進可逆的金屬 Na-基底沉積及 Li-基底沉積。

【0022】 在本發明之一實施例中，陰極活性材料可包含 Li 系鹽。相應地，電解質鹽可包含 LiAlCl₄。電解質可

為 SO_2 系。當電解質為 SO_2 系時，對應的電化學單元可為 SO_2 電解質系。配方可為 $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$ ，其中， x 較佳為 1 與 5 之間，更佳為 1.5 與 3 之間，又更佳為 1.8 與 2.2 之間，最佳為約 2。在本發明之一實施例中，電解質鹽亦可包含 NaAlCl_4 。已發現在電解質中存在 NaAlCl_4 可提升 Li 沉積的平滑度及可逆性。 $\text{LiAlCl}_4 : \text{NaAlCl}_4$ 的莫耳比較佳為介在 10 : 90 與 99.999 : 0.001 之間，更佳為在 90 : 10 與 95 : 5 之間。根據本發明可包含其他過渡金屬系電解質鹽。根據本發明可包含其他電解質鹽之比率。根據本發明可包含電解質鹽比率的上下限的其他組合。

【0023】 在本發明之一實施例中，電解質亦可包含含氟鹽作為添加劑。含氟鹽添加劑可作用為 SEI 形成添加劑。添加劑可調整介於陽極及電解質之間的 SEI。已經發現含氟鹽添加劑的存在改善本發明揭示之電池單元的庫侖效率及壽命。 Na-DFOB (二氟草酸硼酸鈉)、 Li-DFOB (二氟草酸硼酸鋰)、 Na-三氟甲磺酸鹽 (三氟甲磺酸鈉)或 Li-三氟甲磺酸鹽 (三氟甲磺酸鋰)特別適合於含氟鹽添加劑。不受理論束縛，含氟鹽添加劑被認為在鹼鹵化物陰極的最初充電期間提升陽極 SEI。含氟鹽添加劑的濃度較佳為在電解質質量的 0.0001% 與 5% 之間，更佳為在電解質質量的 0.1% 與 3% 之間，最佳為在電解質質量的 0.5% 與 2% 之間。根據本發明可包含含氟鹽添加劑的其他濃度。根據本發明可包含含氟鹽添加劑濃度限值的其他組合。

【0024】 在本發明之一實施例中，皆適用於可再充電

電化學單元之陰極包含一種以上鹼金屬鹵化物及一種以上過渡金屬。此等可為放電狀態組裝活性成分。鹼金屬鹵化物可選自 LiF、LiC、LiBr、LiI、NaF、NaCl、NaBr、NaI、或該等的任意混合物。一種以上過渡金屬可為過渡金屬的混合物或合金。在一實施例中，過渡金屬是元素銅。根據本發明可包含他鹼金屬鹵化物。根據本發明可包含其他過渡金屬及其合金。

【0025】 SEI(固態電解質界面)可為陽極 SEI 或陰極 SEI。SEI 在此定義為允許目標離子通過但不允許一種以上其他材料/分子通過的膜或層。此等阻擋/過濾的材料可包括與電極(陽極及/或陰極)或其他電池材料/組件(例如集電器)反應的材料，或者除此之外對電極、電極材料或其他電池材料/組件，例如，集電器或集電器材料產生不利影響的材料。

【0026】 為了避免疑義，SEI 形成及/或增強材料、膜或層是本身形成 SEI 的材料、膜或層，作為 SEI 前體與現有的 SEI 結合或以其他方式增強 SEI 的功能。

【0027】 為了避免疑義，陽離子導電材料、膜或層是允許陽離子，例如鹼金屬離子遷移穿過材料、膜或層的材料、膜或層。

【0028】 為了避免疑義，陽極或陰極集電器亦可作用為支撐結構/機械支撐。

【0029】 根據本發明之一實施例，電化學單元可包含前述陰極組態、SO₂系電解質、含氟鹽及/或 NaAlCl₄之電

解質添加劑、及陽極側之 Cu-Ni 合金集電器。

【圖式簡單說明】

【0030】第 1 圖顯示根據本發明的充電狀態或半充電狀態之電化學單元的橫剖面，該電化學單元具有陽極(1)、陰極(2)、電解質(3)，並且亦可包含一種以上 SEI 層(4)、陽極集電器(5)及/或陰極集電器(6)。

【0031】第 2 圖顯示根據本發明的放電狀態之電化學單元的橫剖面，該電化學單元具有陰極(2)、電解質(3)，並且亦可包含一種以上 SEI 層(4)、陽極集電器(5)及/或陰極集電器(6)。

【0032】第 3 圖顯示採用 NaCl 系陰極及普通康士坦合金(plain Constantan)金屬箔陽極基底之單元的平均放電電壓演變。橫軸表示循環次數。採用的電解質是 $\text{NaAlCl}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ 。工作電極的幾何面積為 2.5 cm^2 。

【0033】第 4 圖顯示採用 $2\text{NaCl}:\text{Cu}$ 配方系陰極及 Na 金屬陽極之單元的平均放電電壓演變。橫軸表示循環次數。採用的電解質是 $\text{NaAlCl}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ 。工作電極的幾何面積為 2.5 cm^2 。

【0034】第 5 圖顯示採用 $2\text{NaCl}:\text{Cu}$ 配方系陰極及 Na 金屬陽極之單元的單一循環電壓演變。採用的電解質是 $\text{NaAlCl}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ 。工作電極的幾何面積為 2.5 cm^2 。

【0035】第 6 圖顯示採用 $2\text{LiF}:\text{Cu}$ 配方系陰極及 Li 金屬陽極之單元的單一循環電壓演變。採用的電解質是含有 1wt%LiDFOB 添加劑的 $\text{LiAlCl}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ 。工作電極的幾何

面積為 2.5 cm^2 。

【實施方式】

【0036】 在此參考附圖揭示本發明的詳細實施例。下述段落記載與高能量密度電池單元相關的改進，其中電解質為 SO_2 系溶劑。

【0037】 揭示一種用於放電狀態組裝或半充電狀態組裝之可再充電電化學單元的陰極，該陰極具有包含一種以上元素過渡金屬及/或一種以上部分氧化的過渡金屬的 SO_2 溶劑系電解質。一種以上部分氧化的過渡金屬中之至少一種可為部分氧化的過渡金屬化合物的成分。一種以上部分氧化的過渡金屬化合物中之至少一種可為 M_yA 型式，其中，M 是部分氧化的過渡金屬，A 是氧化劑以及 y 是 M/A 的比率，使得所述過渡金屬處於部分氧化狀態。一種以上氧化劑 A 中之至少一種可為氧、氮、硫、銻氰化物或該等之任意組合。一種以上部分氧化的過渡金屬化合物中之至少一種可為氧化物、硫化物、鹵化物、氰化物、氮化物或該等之任意組合。一種以上過渡金屬鹵化物中之至少一種可包含 Cu_yBr 、 Cu_yI 、 Cu_yCl 、 Cu_yF ，其中，y 大於 0.5 或該等之任意組合。一種以上部分氧化的過渡金屬氧化物中之至少一種可包含 Cu_yO ，其中，y 大於 1。一種以上元素過渡金屬中之至少一種可包含 Cu。陰極可進一步包含一種以上鹼金屬鹵化物。一種以上鹼金屬鹵化物可包含 NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 或該等之任意組合。在組裝時，鹼金屬鹵化物：過渡金屬化合物莫耳比可

大於 1 : 0。

【0038】 揭示一種 SO_2 溶劑系電解質，其包含作為 SEI 形成添加劑的含鹵化物的鹽添加劑。含鹵化物的鹽添加劑可包含含氟鹽添加劑。含氟鹽添加劑可包含 Na-DFOB(二氟草酸硼酸鈉)、Li-DFOB(二氟草酸硼酸鋰)、Na-三氟甲磺酸鹽(三氟甲磺酸鈉)或 Li-三氟甲磺酸鹽(三氟甲磺酸鋰)或者是該等之組合。

【0039】 揭示一種 SO_2 溶劑系電解質，其包含鹼金屬電解質鹽的混合物。鹼金屬電解質鹽可為鋰及鈉電解質鹽。電解質鹽可包含 LiAlCl_4 及 NaAlCl_4 之混合物。

【0040】 揭示一種用於可再充電電化學單元之陽極集電器，該陽極集電器具有包含覆碳金屬、兩種以上金屬的合金或兩種以上金屬的覆碳合金之 SO_2 溶劑系電解質。覆碳金屬可包含覆碳鋁及/或其中合金包含銅鎳合金。

【0041】 揭示一種電化學單元，其至少具有陰極、陽極及包括任何所述電解質的電解質，及/或任何所述陰極及/或任何所述陽極集電器。

【0042】 揭示一種電化學單元，其至少包含所述陽極、所述電解質與陰極。陰極可包含一種以上元素過渡金屬及/或一種以上部分氧化的過渡金屬。該一種以上部分氧化的過渡金屬中之至少一種可為部分氧化的過渡金屬化合物的成分。該一種以上部分氧化的過渡金屬化合物中之至少一種可為 M_yA 型式，其中，M 是部分氧化的過渡金屬，A 是氧化劑及 y 是 M/A 的比率，使得所述過渡金屬處於部分氧

化狀態。該一種以上氧化劑 A 中之至少一種可為氧、氮、硫、銻或氰化物或該等之任意組合。該一種以上部分氧化的過渡金屬化合物中之至少一種可為氧化物、硫化物、鹵化物、氰化物、氮化物或該等之任意組合。該一種以上過渡金屬鹵化物中之至少一種可包含 Cu_yBr 、 Cu_yI 、 Cu_yCl 、 Cu_yF ，其中， y 大於 0.5 或該等之任意組合。該一種以上部分氧化的過渡金屬氧化物中之至少一種可包含 Cu_yO ，其中， y 大於 1。該一種以上元素過渡金屬中之至少一種可包含 Cu。該陰極可進一步包含一種以上鹼金屬鹵化物。該一種以上鹼金屬鹵化物可包含 NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 或該等之任意組合，在組裝時，鹼金屬鹵化物：過渡金屬化合物莫耳比可大於 1:0。 SO_2 溶劑系電解質可包含作為 SEI 形成添加劑的含鹵化物的鹽添加劑。含鹵化物的鹽添加劑可包含含氟鹽添加劑。含氟鹽添加劑可包含 Na-DFOB(二氟草酸硼酸鈉)、Li-DFOB(二氟草酸硼酸鋰)、Na-三氟甲磺酸鹽(三氟甲磺酸鈉)或 Li-三氟甲磺酸鹽(三氟甲磺酸鋰)或該等之組合。 SO_2 溶劑系電解質可包含鹼金屬電解質鹽的混合物。鹼金屬電解質鹽可為鋰及鈉電解質鹽。電解質鹽可包含 LiAlCl_4 及 NaAlCl_4 的混合物。一種以上過量的不溶解/固體鹼金屬鹵化物可被添加至單元。過量的不溶解/固體鹼金屬鹵化物可包含 NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 或該等之任意混合物。單元可進一步包含介於陽極集電器及陰極之間的間隔件/隔離件。

【0043】 揭示一種電化學單元，其至少具有陰極、陽極及包含 SO_2 溶劑系電解質的電解質；及任何所述陰極及/或陽極集電器。

【0044】 揭示任何所述電化學單元，其中，一種以上過量的不溶解/固體鹼金屬鹵化物被添加至單元。過量的不溶解/固體鹼金屬鹵化物可包含 NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 或該等之任意混合物。單元可進一步包含位於陽極集電器及陰極之間的間隔件/隔離件。

【0045】 揭示任何所述電解質、任何所述陰極、任何所述陽極集電器及/或任何所述電化學單元在裝置的用途。揭示所述陽極集電器及/或任何所述電化學單元在裝置的用途。

【0046】 第 1 圖顯示根據本發明的充電狀態或半充電狀態之電化學單元實施例的橫剖面，該電化學單元具有陽極(1)、陰極(2)、電解質(3)，並且亦可包含一種以上 SEI 層(4)、陽極集電器(5)及/或陰極集電器(6)。單元可另外具有間隔件及/或隔離件(7，未圖示)，其係位於任何陽極(1)、陽極集電器(5)、SEI 層 4a 或 SEI 層 4b 與任何陰極(2)、陰極集電器(6)、SEI 層 4b、SEI 層 4c 或 SEI 層 4d 之間。根據本發明可顯示 0、1、2、3 或 4SEI 層。

【0047】 第 2 圖顯示根據本發明的放電狀態或半充電狀態之電化學單元實施例的橫剖面，該電化學單元具有陰極(2)、電解質(3)，並且亦可包含一種以上 SEI 層(4)、陽極集電器(5)及/或陰極集電器(6)。單元可另外包含間隔件

及/或隔離件(7)，在此該間隔件及/或隔離件(7)顯示位於 SEI 層 4a 及 SEI 層 4b 之間，但亦可位於任何陽極集電器(5)、SEI 層 4a 或 SEI 層 4b 與任何陰極(2)、陰極集電器(6)、SEI 層 4b、SEI 層 4c 或 SEI 層 4d 之間。根據本發明可顯示 0、1、2、3 或 4 SEI 層。間隔件/隔離件可用於為陽極騰出在充電期間成長的空間。間隔件/隔離件可用於物理地隔開陽極與陰極及/或與其相關的 SEI 層。間隔件/隔離件可用於為電解質騰出存在於單元內部的空間。根據本發明之一實施例，間隔件/隔離件可由多孔材料構成，或者是包含大量的空隙空間。空隙空件的部分較佳為大於 10%，更佳為大於 20%，又更佳為大於 40%，再更佳為大於 60%，又再更佳為大於 70%，最佳為大於 80%。間隔件/隔離件可包含任何與電解質相容的材料。間隔件/隔離可包含纖維素及/或 SiO_2 。根據本發明可包含用於間隔件/隔離件的其他材料。

【0048】根據本發明可包含示於第 1 及 2 圖之單元結構的任何組合。第 1 及 2 圖中之任何組件 1 至 7 可與根據本發明之另一組件重疊(overlap)或混雜(intermingle)。

【0049】令人驚訝地發現，LiCl 可在包含使用 $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$ 型電解質的單元之電池單元中用作為可逆的活性陰極材料。藉由注入 LiCl 至碳系骨架而構建出 LiCl 系陰極。在循環此等 LiCl 活性陰極材料型的電池單元時，相對於 LiCl 質量，已獲得接近 90% 的理論 600mAh/g 放電容量。

【0050】 在 LiCl 系陰極與 $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$ 型電解質的例子中，所需充電電壓相對於 Li/Li^+ 參考值可在 4.4 至 4.6V 的範圍。在 FI 20150270 已揭示 NaCl 陰極材料的用途，係與陽極基底結合而促進金屬 Na 在陽極側的沉積。由於樹枝狀鋰沉積的趨勢，已知用於金屬鋰沉積的等效方法是有問題的。已經驚訝地發現了幾種互補方法，即使在 $\text{LiAlCl}_4 \cdot x\text{SO}_2$ 型電解質中也能達成高度可逆的無枝晶金屬 Li 鋰沉積。首先，令人驚訝地發現，在整個充電循環中， Cu-Ni 合金在 SO_2 系電解質中是穩定的，並且相對於 Ni 基底的情況， Na -基底和 Li -基底沉積產生更平滑的表面。此結果提升單元操作的庫侖效率和更佳的壽命。可能的 $\text{Cu}:\text{Ni}$ 比率為 10:90 至 90:10 之間，更佳為 20:80 至 80:20 之間，又更佳為 40:60 至 60:40 之間，最佳為約 55:45，亦被稱為康士坦合金。除了或代替 Cu 及 Ni 以外，根據本發明亦可包含其他合金成分。作為 Cu-Ni 合金的替代品，已經發現在整個充電循環期間覆碳金屬和合金在 SO_2 系電解質中也是穩定的，並且在此等 SO_2 系電解質中，覆碳金屬和合金基底上的 Na -基底和 Li -基底沉積足夠平滑，以實現穩定的單元循環。特別是，鋁及鋁合金已被發現在整個充電循環期間在 SO_2 系電解質中是穩定的，並且在此等 SO_2 系電解質中，覆碳金屬和合金基底上的 Na -基底和 Li -基底沉積足夠平滑，以實現穩定的單元循環。由於成本較低且質量較輕，鋁系基底比 Cu-Ni 合金更具優勢。其次，令人驚訝地發現，存在於電解質中之鈉鹽，例如 NaAlCl_4 ，提升

Li 沉積的平滑度及可逆性。不受理論束縛，電解質的 NaAlCl_4 含量導致在充電初期平滑的金屬 Na 的初始沉積，提升了後續金屬 Li 沉積的平滑性和可逆性。可能的 LiAlCl_4 : NaAlCl_4 的莫耳比在 10 : 90 與 99.999 : 0.001 之間，更佳為在 90 : 10 與 95 : 5 之間。第三，已發現含氟鹽添加劑的存在提升本發明所揭示之電池單元的庫侖效率和壽命。不受理論束縛，含氟鹽添加劑被認為在鹼-鹵化物陰極 SEI 的初始充電期間改善陽極。特佳的鹽添加劑為 Na-DFOB(二氟草酸硼酸鈉)、Li-DFOB(二氟草酸硼酸鋰)、Na-三氟甲磺酸鹽 (三氟甲磺酸鈉)或 Li-三氟甲磺酸鹽(三氟甲磺酸鋰)。含氟鹽添加劑可較佳以 0.0001%至 5%之間的質量比，更佳以 0.1%至 3%之間的質量比，最佳以 0.5%至 2%之間的質量比添加至電解質。為了在陽極側實現金屬 Li 的合適沉積和循環，上述三個發現可單獨使用或以任何組合使用。

【0051】 其他鹼鹽系陰極可藉由分別注入 NaF、LiF、NaBr、LiBr、NaI、LiI 或此等之混合物至碳系骨架而類似地建構出 NaCl 或 LiCl。在 NaCl 或 LiCl 系陰極的情況中，在充電時於電解質中產生溶解的 Cl_2 及 SO_2Cl_2 的混合物。在 NaBr 或 LiBr 系陰極的情況中，在充電時於電解質中主要產生溶解的 Br_2 ，並且單元循環的庫侖效率低於 NaCl 或 LiCl 系陰極的情況。在 NaI 或 LiI 系陰極的情況中，在充電時於電解質中主要產生溶解的 I_2 ，並且單元循環的庫侖效率亦低於 NaCl 或 LiCl 系陰極的情況。在 NaF 或 LiF 系

陰極的情況中，在充電時於電解質中產生溶解的 Cl_2 及 SO_2Cl_2 的混合物，並且 AlCl_4^- 電解質鹽陰離子係相應地通過從陰極鹽吸收 F^- 而轉換成 AlCl_3F^- 。因此， NaF 或 LiF 的可充電量受到可用的 AlCl_4^- 電解質鹽的限制。較佳的鹼鹵化物陰極材料係基於 NaCl/LiCl ，或 NaCl/LiCl 與 NaF/LiF 之間的混合物。

【0052】進一步發現，在含有陰極的鹼性鹽中添加某些過渡金屬後，此等金屬有利於在充電循環期間氯化物、及/或氟化物、及/或溴化物、及/或碘化物的吸收，並且允許高度可逆的後續電池循環。不受理論束縛，應當理解，此等金屬添加劑除去或減少了藉由電解質吸收氧化的鹵化物之必要性，並且進一步開啟鹼-氟化物系陰極組成物的用途可能性。在過渡金屬中，已發現元素銅是特佳的陰極成分。不受理論束縛，銅的有用角色被認為是由於其在+1 氧化銅鹵化物(例如， CuF 、 CuCl 、 CuBr 或 CuI)及+2 氧化銅鹵化物(例如 CuF_2 、 CuCl_2 、 CuBr_2 或 CuI_2)元素之間可逆的轉換能力，而不是在 SO_2 系電解質中在陽極側還原成元素銅。第 3 及 4 圖顯示單元電壓的差異取決於銅的存在，強調存在銅的不同單元化學操作。令人驚訝地發現， SO_2 系電解質促進從元素銅開始的此等可逆轉換反應，允許在放電狀態之單元的組裝。由於先前已知的轉換型陰極系電池單元能量效率低且容量衰減快，因此所得電池單元的高往返能量效率在 90 至 95% 的範圍內，並且其非常高的循環穩定性是特別令人驚訝的態樣。第 5 圖顯示包含 2NaCl ：

Cu 陰極、金屬 Na 陽極之單元的單元電壓演變。第 6 圖顯示包含 2 LiF : Cu 陰極、金屬 Li 陽極之單元的單元電壓演變。對應第 6 圖的單元放電數據顯示出充分地利用 2LiF : Cu 陰極的理論容量的可行性。根據本發明，SO₂ 系電解質可包含 NaAlCl₄·xSO₂ 或 LiAlCl₄·xSO₂ 配方，或該等之任何混合物。陰極活性材料可由鹼-鹵化物：銅較佳為 1 : 1 至 10 : 1 莫耳比之間的範圍，更佳為 1.5 : 1 至 3 : 1 莫耳比之間的範圍，最佳為 1.9 : 1 至 2.1 : 1 之間的範圍組成。在其他過渡金屬與其他鹼-鹵化物的情況中，鹼-鹵化物：銅的較佳莫耳比可與銅的情況相同。

【0053】 放電狀態組裝的另一種建構方法是在充電狀態建立單元。例如，令人驚訝地發現，鋰系電池亦可在充電狀態下使用已經包含金屬鋰的陽極及包含過渡金屬鹵化物的陰極組裝。過渡金屬例如可為銅。根據本發明亦可包含其他過渡金屬。例如，銅-氟化物(CuF₂)可注入至導電碳骨架而形成包含的 CuF₂ 陰極。根據本發明亦可包含其他過渡金屬鹵化物。在組裝期間，該金屬鋰陽極可為已具有沉積物或鋰金屬層的陽極集電器。充電狀態單元可操作與已被使用於放電狀態的單元結構的相同電解質。根據本發明亦包含任何所述的陽極集電器。

[實施例]

【0054】 電解質的製備

實施例 1

根據 [1] 合成出 NaAlCl₄·2SO₂ 電解質。LiAlCl₄·2SO₂

電解質使用相同的方法，除了使用 LiCl 前驅物而不是 NaCl 。

【0055】 實施例 2

具有期望的 $\text{NaAlCl}_4 : \text{LiAlCl}_4$ 比之電解質係藉由以相對應的比率混合 $\text{NaAlCl}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ 及 $\text{LiAlCl}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ 電解質而製備。特別是， $\text{NaAlCl}_4 : \text{LiAlCl}_4$ 比為 1 : 10 係被用於 Li 系單元。

【0056】 實施例 3

具有 LiDFOB 添加劑的電解質係藉由將 1wt% 的 LiDFOB 混合制實施例 1 及 2 的電解質中而製備。具有 NaDFOB 、Li 三氟甲磺酸鹽或 Na 三氟甲磺酸鹽添加劑的電解質亦類似地製備。

【0057】 活性材料的製備

實施例 4

鹼金屬鹵化物材料系陰極係藉由製造 NaCl 、 LiCl 、 NaBr 、 LiBr 、 NaI 或 LiI 的甲醇飽和溶液，將多孔碳分散至該飽和溶液中，並且蒸發溶劑而製備。在 NaF 及 LiF 的情況中，使用碳酸丙烯酯而不是甲醇。

【0058】 實施例 5

為了獲得基於鹼金屬鹵化物：銅配方之陰極材料，根據 [2] 之方法，將銅從溶解在乙醇中的硝酸銅注入至實施例 4 的材料中。調整銅前驅物的量以獲得鹼金屬鹵化物和銅之間為 2 : 1 莫耳比。

【0059】 陽極的製備

實施例 6

電極由 94wt% 的實施例 4 及 5 的活性材料和 6wt% 的 PTFE 的混合物製備。根據 [3] 的乾壓方法，將混合物乾壓至覆碳的鋁集電器上。

【0060】可再充電電池的製備

實施例 7

製備可再充電 NaCl 活性材料系電池，其具有康士坦合金陽極集電器、浸泡在 $\text{NaAlCl}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ 電解質中之厚度 200 微米的玻璃微纖維隔離件、以及通過實施例 4 及 6 中所述的方法獲得的 NaCl 系陰極的。由此實施例製備出的電池顯示出第 3 圖所示的平均放電電壓演變。

【0061】實施例 8

製備可再充電 $2\text{NaCl} : \text{Cu}$ 活性材料配方系電池，其具有金屬 Na 陽極、浸泡在 $\text{NaAlCl}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ 電解質中之厚度 200 微米的玻璃微纖維隔離件、以及通過實施例 4、5 及 6 中所述的方法獲得的 $2\text{NaCl} : \text{Cu}$ 配方系陰極。由此實施例製備出的電池顯示出第 4 圖所示的平均放電電壓演變，並且一個充放電循環的電壓演變的細節如第 5 圖所示。

【0062】實施例 9

製備可再充電 $2\text{LiF} : \text{Cu}$ 活性材料配方系電池，其具有金屬 Li 陽極、浸泡在 $\text{LiAlCl}_4 \cdot 2\text{SO}_2$ 電解質及 1wt% 的 LiDFOB 添加劑之厚度 200 微米的玻璃微纖維隔離件、以及通過實施例 4、5 及 6 中所述的方法獲得的 $2\text{LiF} : \text{Cu}$ 配方系陰極。第 6 圖顯示本實施例所製備的電池之 1 個充放

電循環的電壓演進。

【符號說明】

【0063】

- 1 陽極
- 2 陰極
- 3 電解質
- 4 SEI 層
- 5 陽極集電器
- 6 陰極集電器
- 7 間隔件或隔離件
- 4a、4b、4c、4d SEI 層

申請專利範圍

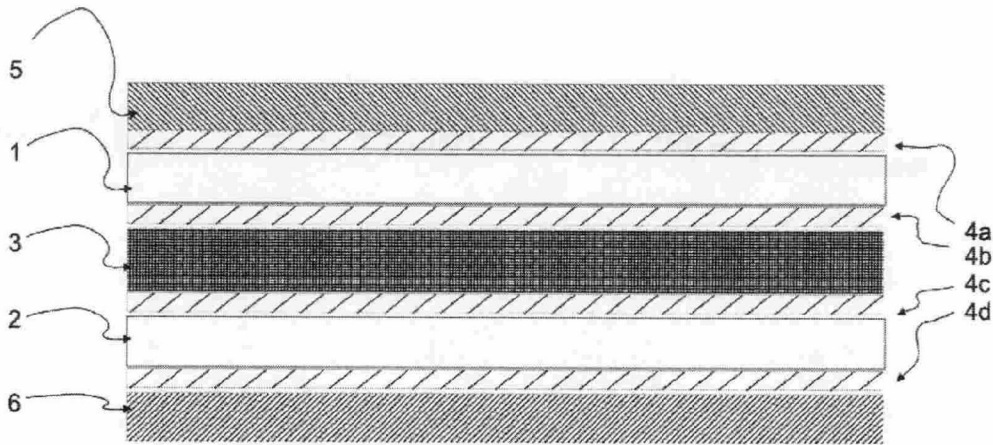
1. 一種用於可再充電電化學單元之陽極集電器，係具有包含覆碳金屬、兩種以上金屬的合金或兩種以上金屬的覆碳合金之 SO_2 溶劑系電解質，其中，一種以上鹼金屬可在充電期間以金屬型式可逆地沉積在該陽極集電器。
2. 如申請專利範圍第 1 項所述之陽極集電器，其中，該覆碳金屬包含覆碳鋁及/或其中該合金包含銅鎳合金。
3. 一種電化學單元，係至少包含申請專利範圍第 1 或 2 項所述之陽極集電器及電解質、以及陰極。
4. 如申請專利範圍第 3 項所述之電化學單元，其中，該陰極包含一種以上元素過渡金屬及/或一種以上部分氧化的過渡金屬。
5. 如申請專利範圍第 4 項所述之電化學單元，其中，該一種以上部分氧化的過渡金屬中的至少一種是部分氧化的過渡金屬化合物中存在的化合物成分。
6. 如申請專利範圍第 5 項所述之電化學單元，其中，該一種以上部分氧化的過渡金屬化合物中的至少一種是 M_yA 型式，其中， M 是部分氧化的過渡金屬， A 是氧化劑以及 y 是 M/A 的比率，使得所述過渡金屬處於部分氧化狀態。
7. 如申請專利範圍第 6 項所述之電化學單元，其中，該一種以上氧化劑 A 中之至少一種是氧、氮、硫、銻或氰化物或該等之任意組合。
8. 如申請專利範圍第 5 項所述之電化學單元，其中，該一種以上部分氧化的過渡金屬化合物中的至少一種是

氧化物、硫化物、鹵化物、氰化物、氮化物或該等之任意組合。

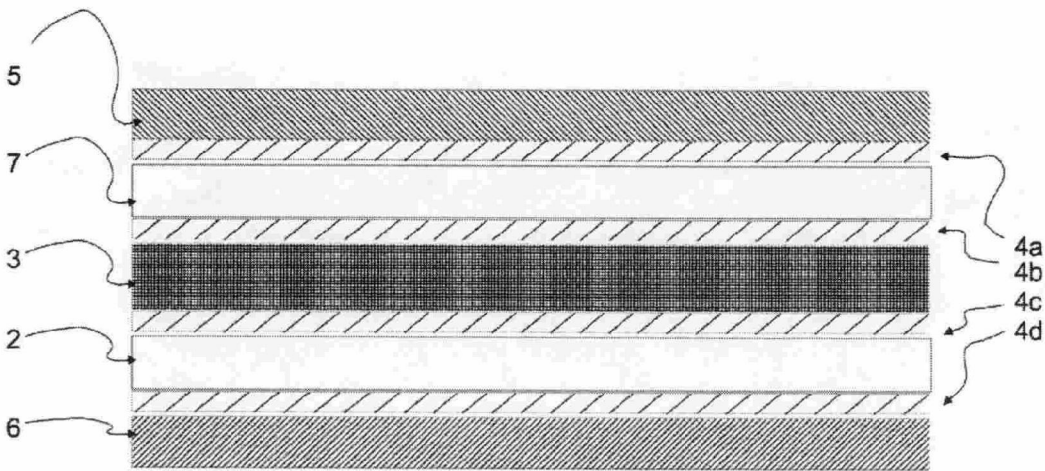
9. 如申請專利範圍第 8 項所述之電化學單元，其中，該一種以上部分氧化的過渡金屬化合物中之至少一種包含 Cu_yBr 、 Cu_yI 、 Cu_yCl 、 Cu_yF ，其中， y 大於 0.5；或該等之任意組合。
10. 如申請專利範圍第 8 項所述之電化學單元，其中，該一種以上部分氧化的過渡金屬化合物中之至少一種包含 Cu_yO ，其中， y 大於 1。
11. 如申請專利範圍第 4 項所述之電化學單元，其中，該一種以上元素過渡金屬中之至少一種包含 Cu 。
12. 如申請專利範圍第 5 項所述之電化學單元，其中，該陰極進一步包含一種以上鹼金屬鹵化物。
13. 如申請專利範圍第 12 項所述之電化學單元，其中，該一種以上鹼金屬鹵化物包含 NaF 、 NaCl 、 NaBr 、 NaI 、 LiF 、 LiCl 、 LiBr 、 LiI 或該等之任意組合。
14. 如申請專利範圍第 12 項所述之電化學單元，其中，在組裝時，該鹼金屬鹵化物：該一種以上部分氧化的過渡金屬化合物的莫耳比係大於 1：0。
15. 如申請專利範圍第 3 項所述之電化學單元，其中，該 SO_2 溶劑系電解質包含含鹵化物的鹽添加劑作為 SEI 形成添加劑。
16. 如申請專利範圍第 15 項所述之電化學單元，其中，該含鹵化物的鹽添加劑包含含氟鹽添加劑。

17. 如申請專利範圍第 16 項所述之電化學單元，其中，該含氟鹽添加劑包含 Na-DFOB(二氟草酸硼酸鈉)、Li-DFOB(二氟草酸硼酸鋰)、三氟甲磺酸鈉、或三氟甲磺酸鋰或其組合。
18. 如申請專利範圍第 3 項所述之電化學單元，其中，該 SO₂ 溶劑系電解質包含鹼金屬電解質鹽的混合物。
19. 如申請專利範圍第 18 項所述之電化學單元，其中，該鹼金屬電解質鹽是鋰及鈉電解質鹽。
20. 如申請專利範圍第 19 項所述之電化學單元，其中，該電解質鹽包含 LiAlCl₄ 及 NaAlCl₄ 的混合物。
21. 如申請專利範圍第 12 項所述之電化學單元，其中，過量的該一種以上鹼金屬鹵化物係添加至該單元，以形成一種以上不溶解固體鹼金屬鹵化物。
22. 如申請專利範圍第 21 項所述之電化學單元，其中，該過量的該一種以上不溶解固體鹼金屬鹵化物係包含 NaF、NaCl、NaBr、NaI、LiF、LiCl、LiBr、LiI 或該等之任意混合物。
23. 如申請專利範圍第 21 項所述之電化學單元，其中，該單元進一步包含介於該陽極集電器及該陰極之間的間隔件及/或隔離件。
24. 一種申請專利範圍第 1 或 2 項所述之陽極集電器及/或申請專利範圍第 3 至 23 項中任一項所述之電化學單元在電子裝置、電氣裝置、行動裝置、送電裝置或儲能裝置中的用途。

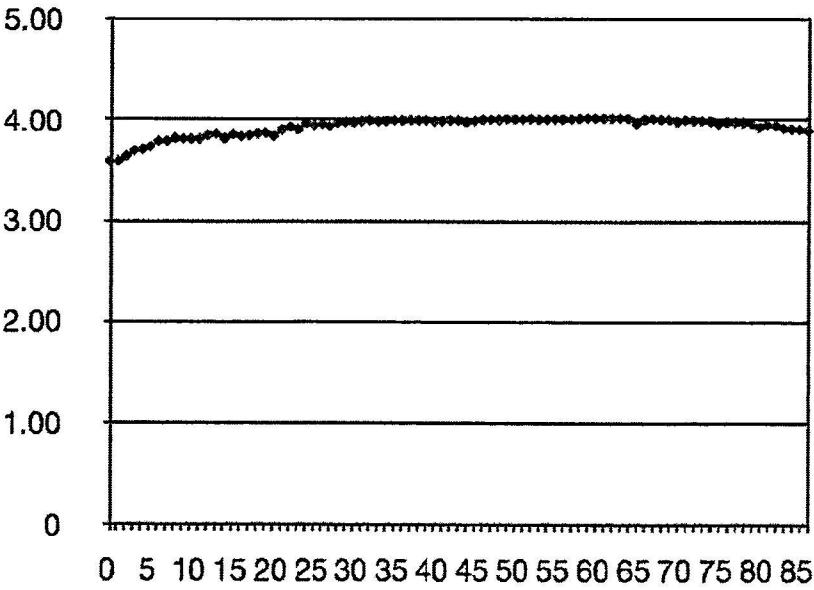
【發明圖式】



【第1圖】

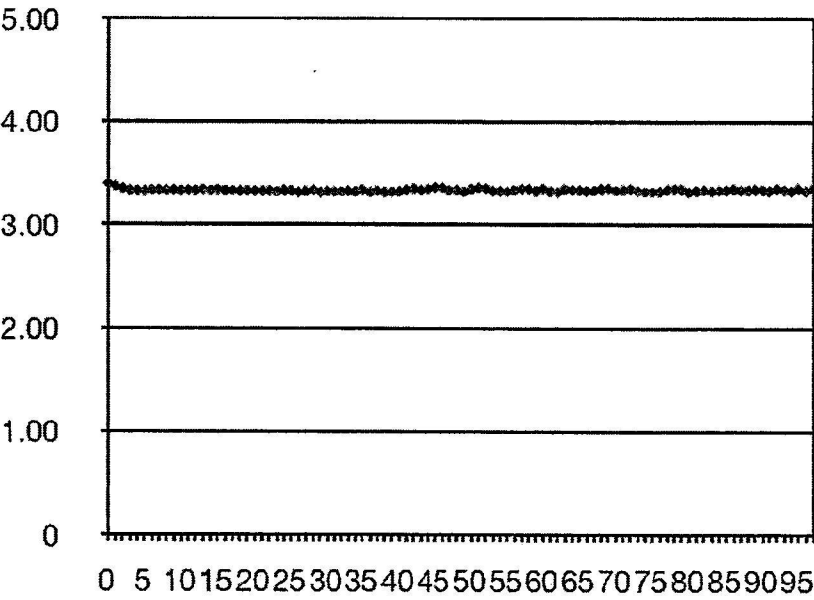


【第2圖】



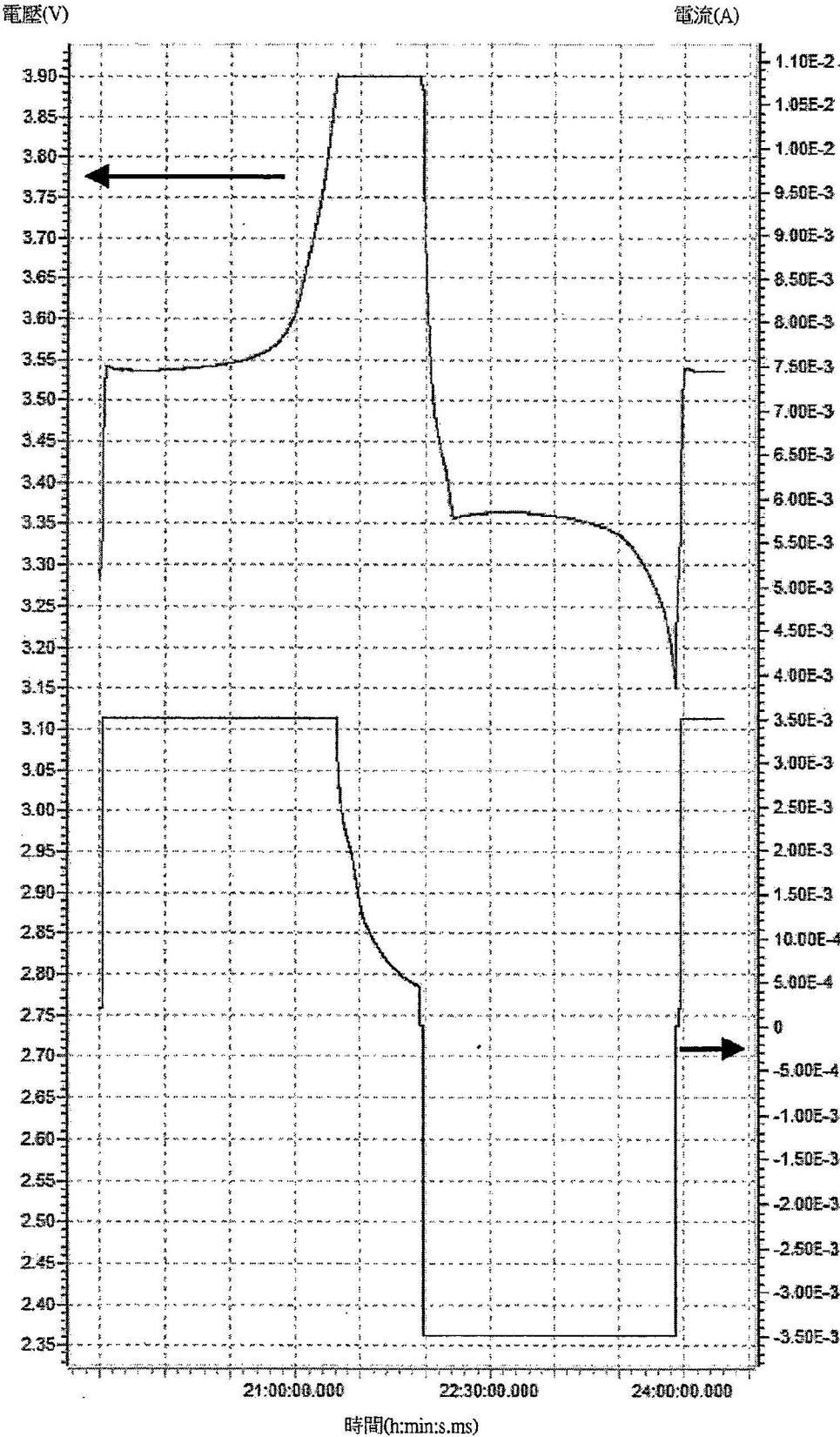
◆ 平均放電電壓(V)

【第3圖】

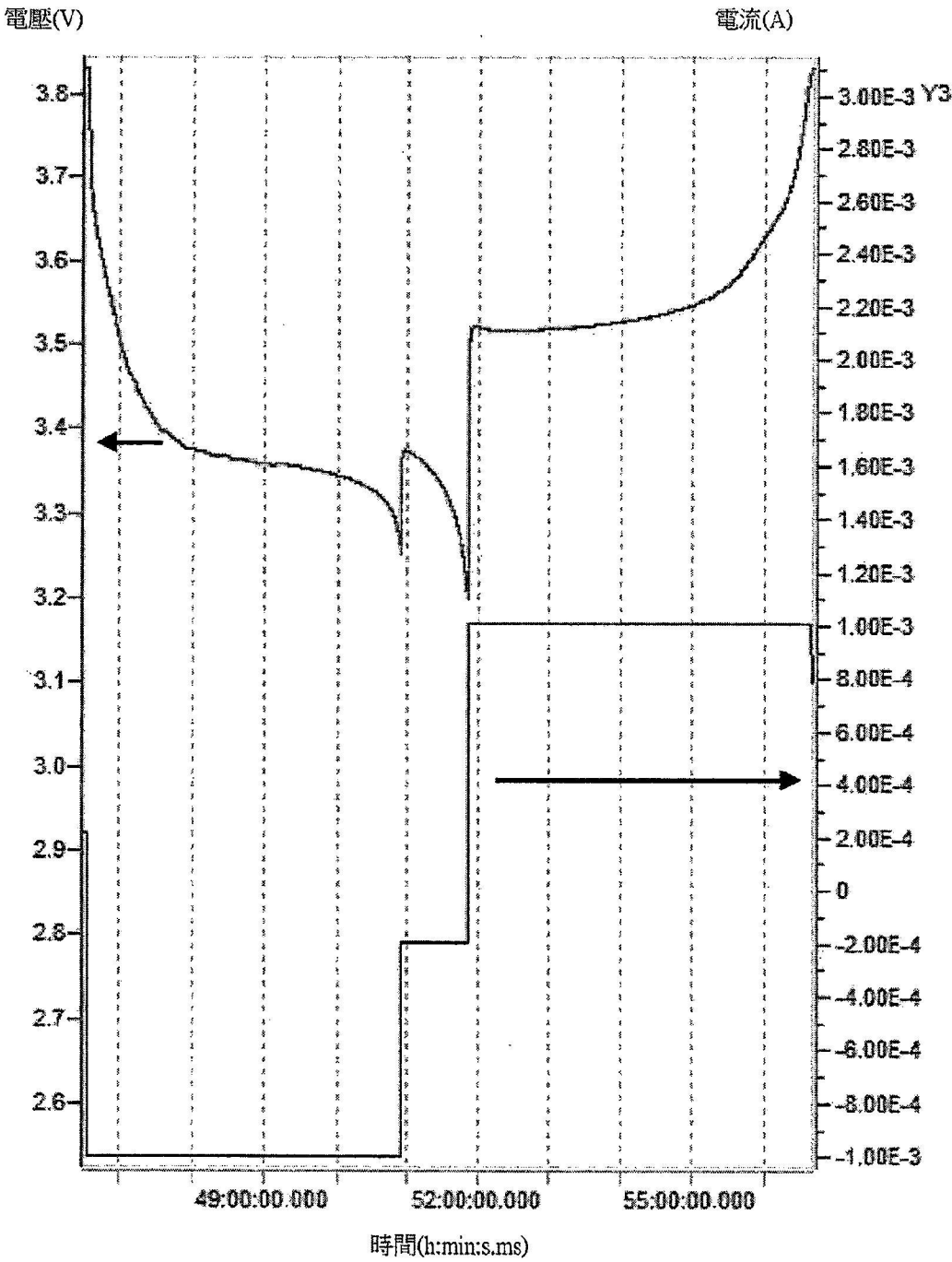


◆ 平均放電電壓(V)

【第4圖】



【第5圖】



【第6圖】