



(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 201618370 A

(43)公開日：中華民國 105 (2016) 年 05 月 16 日

(21)申請案號：104126680

(22)申請日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 17 日

(51)Int. Cl. : *H01M12/06 (2006.01)*

(30)優先權：2014/08/15 美國

62/037,698

(71)申請人：新加坡國立大學(新加坡) NATIONAL UNIVERSITY OF SINGAPORE (SG)
新加坡

(72)發明人：王慶 WANG, QING (CN)；朱允廣 ZHU, YUNGUANG (CN)

(74)代理人：葉璟宗；卓俊傑

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：13 項 圖式數：5 共 32 頁

(54)名稱

電池系統

A BATTERY SYSTEM

(57)摘要

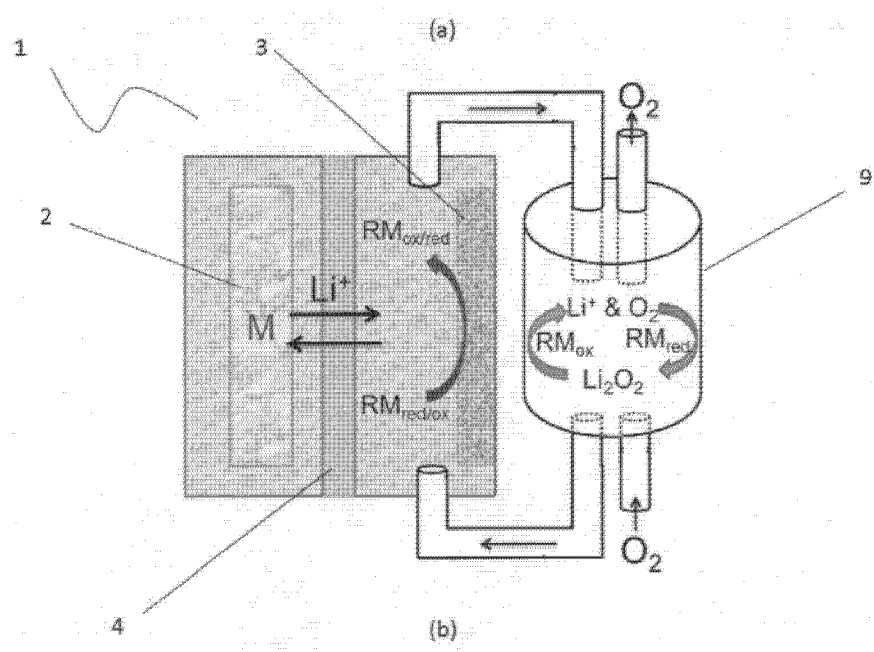
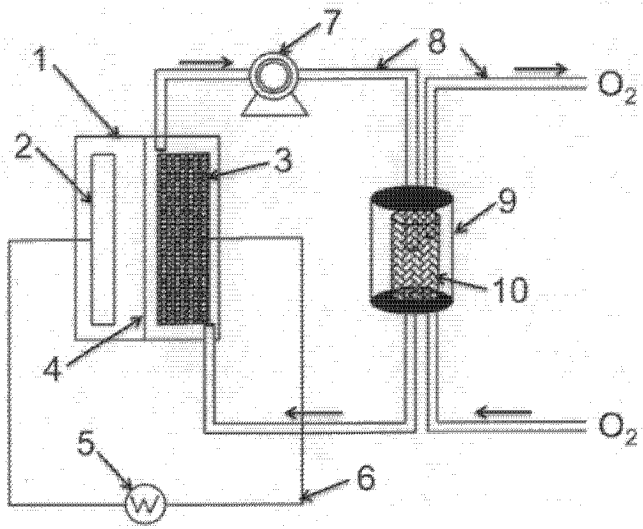
本發明是關於電池且更尤其關於電池系統。更特定言之，本發明關於金屬-空氣類電池系統。在本發明之一態樣中，提供一種電池系統，所述系統包括(a)包括金屬陽極及陰極集電器之電池，所述金屬陽極及所述陰極集電器由分隔物隔開；(d)氣體擴散貯槽；以及(e)於所述陰極集電器與所述氣體擴散貯槽之間的電解質，所述電解質包括氧化還原分子。

The present invention relates to batteries and more particularly to battery systems. More particularly, the present invention relates to metal-air based battery systems. In an aspect of the present invention, there is provided a battery system, the system comprising (a) a cell comprising a metal anode and a cathode current collector, the metal anode and the cathode current collector separated by a separator; (d) a gas diffusion tank; and (e) an electrolyte between the cathode current collector and the gas diffusion tank, the electrolyte comprising redox molecules.

指定代表圖：

符號簡單說明：

- 1 . . . 電池堆疊
- 2 . . . 金屬陽極
- 3 . . . 陰極集電器
- 4 . . . 分隔物膜
- 5 . . . 負載
- 7 . . . 泵
- 9 . . . 氣體擴散貯槽
- 10 . . . 多孔基質



【圖1】

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電池系統

【英文發明名稱】

A BATTERY SYSTEM

【0001】 本申請案主張 2014 年 8 月 15 日申請之美國臨時申請案第 62/037,698 號之益處，其全部內容以引用的方式併入本文中。

【技術領域】

【0002】 本發明是關於電池且更尤其關於電池系統。更特定言之，本發明關於金屬-空氣類電池系統。仍更特定言之，本發明涉及具有高能量密度、高庫侖效率（coulombic efficiency）、低電壓遲滯（voltage hysteresis）以及良好循環穩定性之基於氧化還原液流系統（redox flow system）的金屬-空氣電池系統。產物之可逆形成及分解基於以氧之反應為目標的可逆氧化還原達成，其大為降低了過電位，不需使用貴電催化劑（noble electrocatalyst），且緩解金屬-氧產物在氣體擴散電極中的堵塞。

【先前技術】

【0003】 隨著對高密度能量儲存之需要增加，已提議各種電化學能量儲存技術，其中咸信鋰-氧（Li-O₂）電池為最有前景的解決方

案之一。Li-O₂ 電池自空氣「呼吸」氧作為反應物，極大促進重力能量密度且降低電池成本。因此，Li-O₂ 電池最近已吸引全世界的大量關注。儘管具有極大前景，但 Li-O₂ 電池在其變為下一代能量儲存用之可信溶液之前面臨若干重要問題，例如，在 O₂⁻ 自由基存在下非質子電解質及電極之穩定性、經 Li₂O₂ 鈍化之催化劑的有效性、適應 Li₂O₂ 同時允許獲得 O₂ 及 Li⁺ 之陰極微觀結構以及延長循環後鋰陽極之可循環性等。雖然已在尋找穩定電極及有效氧電催化劑方面進行深入研究，但仍存在與因氣體擴散陰極中不溶性 Li₂O₂ 所致的表面鈍化及孔堵塞相關的挑戰。這嚴重削弱往返能效且限制電池之可達成容量。最近，引入氧化還原催化劑以藉由使用溶解於電解質中之氧化還原介質來減小用於氧還原反應或氧析出反應 (evolution reaction) 之過電位。在電解質中之 Li⁺ 存在下，這些可溶性氧化還原活性物質可還原 O₂ 而形成 Li₂O₂，或氧化 Li₂O₂ 而釋放氧。由於「催化劑」存在於電解質中，因此緩解表面鈍化之不良影響。相比之下，關於 O₂ 的這些氧化還原催化反應本質上相似於最近針對鋰離子電池材料提議之「氧化還原目標 (redox targeting)」反應。在適合的氧化還原介質存在於電解質中之情況下，電池材料可在不連接至集電器之情況下經由可逆化學鋰化 (lithiation) 及去鋰化來充電與放電，其直觀地產生新穎電池系統：氧化還原液流鋰離子電池 (redox flow lithium-ion battery, RFLB)。已展示具有循環陰極電解液之鋰-空氣燃料電池系統。亦已提出一種使用用於氧還原反應之水性陰極電解液中之可溶性催化劑的液流系統，其原則上產生氧化還原液流 Li-O₂ 初級電池 (primary cell)。

【0004】 然而，金屬-氧（特定言之， Li-O_2 ）電池遭受兩個關鍵問題：（a）不佳的可循環性及（b）低能效。

【0005】 雖然鋰離子電池已經廣泛使用且為最先進之電源，但相對低的能量密度（實際上約 160 Wh/kg ）使鋰離子電池與汽油相比在諸如電動車輛之其他應用方面無競爭力。因此，鋰-空氣電池（其理論能量密度幾乎為鋰離子電池之 10 倍）已吸引世界之極大關注。雖然有前景，但鋰-空氣電池遭受低鋰利用率良率、低能效、不佳的循環壽命以及低功率容量，因此限制其實際應用。為了克服這些問題，研究人員已嘗試設計中孔陰極集電器或研發極佳的催化劑。然而，所有這些研發由於效能不令人滿意而無法實際使用。

【0006】 因而，需要改良的電池單元或電池系統。

【0007】 在本說明書中對明顯先前已出版文獻之列舉或論述不一定應視為承認所述文獻為目前先進技術之一部分或為公共常識。

【0008】 本文所提及之任何文獻以全文引用的方式併入本文中。

【發明內容】

【0009】 在本發明之一態樣中，提供一種電池系統，所述系統包括（a）包括金屬陽極及陰極集電器之電池，所述金屬陽極及所述陰極集電器由分隔物隔開；（d）氣體擴散貯槽（gas diffusion tank，GDT）；以及（e）於所述陰極集電器與所述氣體擴散貯槽之間的電解質，所述電解質包括氧化還原分子。

【0010】 有利地，氣體擴散貯槽與電池在空間上分開，這避免陰極之鈍化及孔堵塞。又，本發明經由氣體擴散貯槽中之氧化還原

目標反應實現放電產物之可逆形成及分解。

【0011】 較佳地，對於氧還原反應，合適的氧化還原分子包含醌衍生物，諸如 2,5- 二第三丁基 -1,4- 苯醌 (2,5-Di-tert-butyl-1,4-benzoquinone, DTBBQ)。對於氧析出反應，合適的氧化還原分子包含芳族胺衍生物，諸如三-{4-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-苯基}-胺 (tris-{4-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-phenyl}-amine, TMPPA)；啡嗪衍生物，諸如 5,10- 二氫 -5,10- 二甲基啡嗪 (5,10-Dihydro-5,10-dimethyl phenazine, DH-DMPA)；啡噻嗪衍生物 (Phenothiazine derivative)，諸如 10H- 啡噻嗪 (10H-phenothiazine)；喹喔啉 (quinoxaline)，諸如 2,3,6-三甲基喹喔啉；碘(I₂)、啡噻嗪/啡噻嗪(phenothiazine/phenoaxozine)、2,2,5,5-四甲基-4-哌啶-1-烴氧 (2,2,5,5-tetramethyl-4-piperidin-1-oxyl, TEMPO)、金屬酞菁、四硫富瓦烯 (tetrathiafulvene, TTF)、四氰基對醌二甲烷 (Tetracyanoquinodimethane, TCNQ)、N,N,N,N,-四甲基苯二胺 (N,N,N,N,-tetramethylphenylenediamine, TMPD)。

【0012】 較佳地，電解質中氧化還原分子之濃度為約 5 mM 至 5 M。

【0013】 較佳地，分隔物僅選擇性地允許金屬離子通過。分隔物可為自包括以下各者之群組中選出的任一者：鋰化納菲膜 (lithiated Nafion) 或其複合膜及鋰離子導電陶瓷膜。

【0014】 較佳地，金屬陽極中之金屬為自包括以下各者之群組中選出的任何金屬：鋰、鉀、鈣、鋁、鋅以及鎂。更佳地，金屬陽極為鋰類的，且可為經碳酸伸乙烯酯預處理之鋰箔。

【0015】 較佳地，集電器包括多孔基板。在一實施例中，多孔基

板可為碳氈 (carbon felt)。

【0016】較佳地，系統更包括泵，其泵送 (pump) 電池與貯槽之間的電解液。在一實施例中，所述泵可為蠕動泵 (peristaltic pump)。

【0017】氣體擴散貯槽中之氣體可為任何空氣，包含乾燥空氣。較佳地，氣體擴散貯槽中之氣體為氧氣且氣體擴散貯槽中之氧壓為 1 個大氣壓。

【0018】有利地，為了克服現有技術面對的問題，此處已開發且展示本發明氧化還原液流金屬-氧電池系統。在本發明中，電力的產生及氧的反應是獨立的，兩者藉由溶解於電解質中之氧化還原分子來橋聯。因此，大為緩解了由陰極之表面鈍化及孔堵塞引起的過電位。這個系統的設計成功地解決習知金屬-空氣系統面臨的重要問題，且為高能量金屬-空氣電池系統之商業化開闢新道路。

【圖式簡單說明】

【0019】為了本發明可經全面理解且易於付諸實踐，現將僅藉助於本發明之較佳實施例之非限制性實例描述，所述描述參考隨附例示性圖式。

在圖式中：

圖 1. (a) 及 (b) 展示根據本發明之一實施例的電池系統。

圖 2. (a) 四乙二醇二甲醚 (Tetraethyleneglycoldimethylether, TEGDME) 中之乙基紫精二高氯酸鹽 (Ethyl viologendiperchlorate, EV) 及 LiI 之循環伏安圖。掃描速率為 0.10 伏/秒 (V/s)。標示 Li_2O_2 之氧化還原電位以用於參考。(b) 前 3

個循環中的氧化還原液流鋰-氧電池 (redox flow lithium-oxygen battery, RFLOB) 之放電曲線/充電曲線。電流密度 0.05 毫安/平方公分 (mA/cm^2)。(c) RFLOB 初級電池之放電曲線, 其展示在 10 mM 的 EV^{2+} 存在下之高鋰陽極使用率。電流密度為 0.125 毫安/平方公分。(d) 在不同循環數目下使用 PVDF-納菲膜的 RFLOB 之放電曲線/充電曲線及庫侖效率。電流密度為 0.125 毫安/平方公分。電解質為含有 10 mM EV^{2+} /10 mM I^- 之 TEGDME 中的 1.0 M 雙(三氟甲烷)磺醯亞胺鋰 (lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide, LiTFSI), 其在 (b)、(c) 中體積為 8 毫升且 (d) 中 4 毫升。

圖 3. Li 1s 及 O 1s 譜之 X 射線光發射光譜法 (X-ray photoemission spectroscopy, XPS) 量測值及對應峰去捲積。上圖及下圖分別顯示氣體擴散貯槽中之放電物質及充電物質的圖。

圖 4. (a-b) 場發射掃描電子顯微法 (Field emission scanning electron microscopy, FESEM) 影像, 其展示鎳發泡體在氣體擴散貯槽中放電 (a) 及再充電 (b) 之後的形態演進。插圖說明鎳發泡體表面上 Li_2O_2 之形成及分解。(c-d) 穿透電子顯微術 (Transmission electron microscopy, TEM) 及高解析度 TEM 影像, 其展示 Li_2O_2 之聚結奈米粒子 (c) 及晶格條紋 (d)。

圖 S1. 各種掃描速率 (0.2 伏/秒、0.1 伏/秒、0.05 伏/秒、0.02 伏/秒、0.01 伏/秒) 下 1 M LiTFSI-TEGDME 電解質中 5 mM EV (a) 及 5 mM LiI (b) 之 CV 曲線。(c) 具有 PVDF-納菲膜之靜態電池 (static cell) 中 5 mM EV 及 5 mM LiI 之充電曲線/放電曲線。電流密度為 0.05 毫安/平方公分。

圖 S2. 與 $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{I}_2$ (a) 及 $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{I}_3^-$ 系統 (b) 之相互作用相關

的電子密度差值圖 (Electron density difference map)。Isovalues： $|0.0012 \text{ a.u.}|$ 。 I_2 及 I_3^- 吸附於平行吸附幾何結構之 Li_2O_2 (0001) 表面上。藍色區域及黃色區域分別對應於電子密度扣除區域 (deduction region) 及增強區域。

圖 S3.在電解質中不存在氧化還原介質下 RFLOB 之充電曲線及放電曲線。電流密度為 0.05 毫安/平方公分。

圖 S4.沈積於氣體擴散貯槽中之鎳發泡體上的放電產物之 XRD 圖案。除自鎳發泡體之繞射峰之外，清晰識別到自 Li_2O_2 之繞射峰 (JCPDS，檔案號 01-074-0115)。

圖 S5.SEM 相片展示如圖 2 的 c 中指示之電池在完全放電之前 (a) 及完全放電之後 (b) 的原始鎳發泡體之形態。

【實施方式】

【0020】 在本發明中，我們展現一種氧化還原液流鋰-氧電池之新穎設計。藉助於可逆氧化還原目標反應， Li_2O_2 之形成及分解可以可逆地達成而不在與電極隔開的貯槽中使用貴催化劑，其可大為緩解不溶性 Li_2O_2 之孔堵塞影響且顯著降低成本。藉由這一新穎工作原理，若使用適當電解質及氧化還原分子，則鋰金屬可容易地經由諸如鋁、鋅、鎂等其他金屬置換，以便可構建氧化還原液流金屬-空氣電池。此處在一非限制性實例中使用鋰。

【0021】 請參考圖 1，提供一種電力產生氧化還原液流金屬-空氣電池系統，其具有電池或電池堆疊 1，所述電池或電池堆疊 1 具有金屬陽極 2、陰極集電器 3 以及分隔物膜 4。陰極集電器可為多孔集電器且陰極隔室可填充有含氧化還原分子之電解質。分隔物膜

可防止氧化還原分子跨越且允許鋰離子通過。電池堆疊 1 構成藉由膜隔開的鋰金屬陽極及碳氈陰極（2 公分x2 公分）。氣體擴散貯槽（gas diffusion tank，GDT）經由泵連接至陰極隔室。在放電過程中，氧流入貯槽且經還原而形成 Li_2O_2 ，同時含氧化還原介質及 Li^+ 之電解液在氣體擴散貯槽與電池之間循環。在放電過程中，陽極隔室中之鋰金屬氧化成 Li^+ 。同時，陰極隔室中之經氧化的氧化還原分子 1（ RM^1_{ox} ）將在多孔集電器 3 上還原成 RM^1_{red} 。隨後，後者將藉助於泵 7 流入氣體擴散貯槽 9 中。在一實施例中，氣體擴散貯槽 9 為氧氣（ O_2 ）擴散貯槽。在貯槽 9 中， RM^1_{red} 將進一步還原 O_2 成 O_2^- ， O_2^- 將與 Li^+ 反應形成 Li_2O_2 。在上述過程中， RM^1_{red} 將氧化成 RM^1_{ox} ，其隨後將流回電池組件中且開始新循環。上述過程將繼續直至鋰金屬用完。

【0022】 在充電過程期間， Li^+ 在陽極隔室中經電鍍。同時，經還原之氧化還原分子 2（ RM^2_{red} ）將在多孔集電器 3 上氧化成 RM^2_{ox} 。隨後，後者將藉助於泵 7 流入 O_2 擴散貯槽 9 中。在 O_2 擴散貯槽 9 中， RM^2_{ox} 將進一步氧化 Li_2O_2 形成 Li^+ 及 O_2 。在這一過程期間， RM^2_{ox} 還原回 RM^2_{red} ，其隨後將流回電池組件中且開始新循環。充電過程將繼續直至所有 Li_2O_2 用完。

【0023】 O_2 擴散貯槽 9 中之多孔基質 10 用於改良貯槽中之化學反應位點。電源供應器或負載 5 用於在充電過程期間提供電且在放電過程期間消耗電。

【0024】 將詳細描述本發明且對應的電化學反應及化學反應展示於下文實例中。

實例

材料及方法

1. 材料

【0025】 以四乙二醇二甲醚 (Tetraethyleneglycoldimethylether, TEGDME, 99%, 西格瑪-奧德里奇 (Sigma-Aldrich)) 及雙(三氟甲烷)磺醯亞胺鋰 (lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide, LiTFSI, 西格瑪-奧德里奇) 用作製備電解質之溶劑及鋰鹽。乙基紫精二高氯酸鹽 (Ethyl viologendiperchlorate, EV, 98%, 西格瑪-奧德里奇) 及 LiI (99%, 西格瑪-奧德里奇) 分別用作氧還原反應及氧析出反應用之氧化還原介質。碳酸仲乙烯酯 (Vinylene carbonate, VC, 97%, 西格瑪-奧德里奇) 用於鈍化 Li 金屬且促進鋰表面上固體電解質界面 (solid electrolyte interface, SEI) 膜之形成。使用之前, 將所有上述化學物質儲存於氬氣填充手套箱中而不暴露於空氣。

2. RFLOB 電池組裝

【0026】 藉由在含 5 體積% VC 之 1M LiTFSI-TEGDME 電解質中浸沒 24 小時來預處理鋰箔且其用作陽極。碳氈用作陰極集電器。藉由在由不鏽鋼製成之電池堆疊中包夾鋰箔及碳氈製造電化電池, 其中兩個電極由塞爾佳 2300 分隔物 (Celgard 2300 separator) 隔開。電極尺寸為 2 公分×2 公分。氣體擴散貯槽 (GDT) 由裝載有鋁發泡體之玻璃瓶製成以建構氣體擴散層且提供用於 Li_2O_2 之沈積位點。或者, 貯槽中之多孔基質可為具有針對 O_2 及氧化還原電解質之良好化學穩定性之任何高表面材料, 諸如玻璃纖維、塑膠等。製備 8 毫升電解質且將其轉移入氣體擴散貯槽中, 其中所述 8 毫升電解質由 1M LiTFSI-TEGDME 中之 10mMLiI 及 10mM EV

組成。氣體擴散貯槽具有分別用於電解液及氧之入口及出口，且與電化電池連接。電解液藉由蠕動泵在電池與貯槽之間循環。藉由 PVDF-納菲膜替代塞爾佳分隔物製造用於循環測試之電池。為了加速測試，使用由 1M LiTFSI-TEGDME 中之 10mM LiI 及 10mM EV 組成的 4 毫升電解質。PVDF-納菲膜之製備及評估將報導於其他地方，因為其超出這一研究之範疇。

3. 電化學量測

【0027】藉由不同掃描速率（0.01 伏/秒、0.02 伏/秒、0.05 伏/秒、0.1 伏/秒、0.2 伏/秒）下之三電極系統量測兩個氧化還原分子之循環伏安圖。鋰金屬用作相對電極及參考電極，且鉑盤用作工作電極。在恆電流模式，不同電流密度下測試電池。所有上述電化學量測在自動實驗室電化學工作站（Autolab electrochemical workstation）（瑞士萬通（MetrohmAutolab），PGSTAT302N）上執行。

4. 表徵

【0028】在蔡司超 40 場效掃描電子顯微鏡（Zeiss Supra 40 field-effect scanning electron microscope）上獲得場發射掃描電子顯微法（FESEM）影像。在 FESEM 量測之前，自氣體擴散貯槽取出鎳發泡體且藉由乙腈洗滌三次，隨後在真空烘箱中在 80°C 下乾燥 24 小時。藉由 JEOL 3010F 記錄高解析度穿透電子顯微術（High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM）影像。在乙腈中洗滌鎳發泡體樣本三次且超音波處理 20 分鐘。收集懸浮液且滴至銅網篩上以用於 TEM 量測。在奎托斯分析性軸超 DLD 光譜儀（Kratos Analytical Axis Ultra DLD Spectrometer）上執行 X 射線光電子光譜（X-ray photoelectron spectroscopy, XPS）分析。

在製備及轉移過程期間藉由氬氣保護所有樣本。藉由具有 $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 埃) 源之粉末繞射儀 (布魯克 D8 高級繞射儀系統 (Bruker D8 Advanced Diffractometer System)) 量測粉末 X 射線繞射 (Powder X-ray diffraction, XRD) 圖案。在具有氬氣之手套箱中藉由開普頓膜 (Kapton film) 密封樣本，且隨後轉移至外部以進行 XRD 量測。

5. 計算方法

【0029】 採用二維厚塊模型模擬穩定 Li_2O_2 (0 0 0 1) 表面。藉由使用於 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 中實施之平面波技術 (plane-wave technique) 執行第一原理計算。已使用藉由佩卓-布克-俄夫函數 (Perdew-Burke-Ernzerhoffunctional) 之廣義梯度近似 (generalized gradient approximation) 來描述所有計算中之交換校正電位。使用綴加投影波電位 (Projector-augmented wave potential) 描述電子-離子相互作用且截斷能 (cutoff energy) 設定成 400 電子伏特。

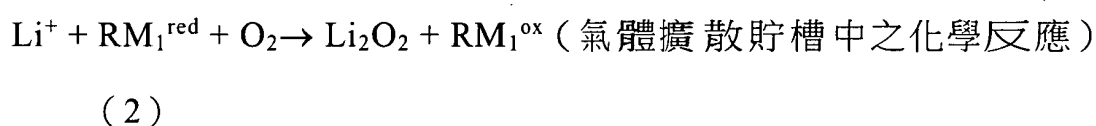
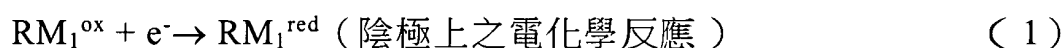
【0030】 一般而言，應注意這兩種分子在操作後彼此將不發生化學反應。在放電期間，兩種分子將隨後在電池中被還原成 I^- 及 EV^+ 。類似地，在充電期間，兩種分子將隨後被氧化成 EV^{2+} 及 I_2 。因此， I_2 與 EV^+ 不太可能共同存在於陰極電解液中而引起兩者之間的反應。

【0031】 作為初步概念驗證研究，在以下因素經最佳化之前，我們不試圖研究流速及其他操作參數對整體裝置效能之影響：首先 PVDF-納菲膜為電阻性的，其補償大 IR 位降 (IR drop)。其次， I_2 與 Li_2O_2 之間的遲緩反應及電極上之 I^- 造成充電期間過電位之大量

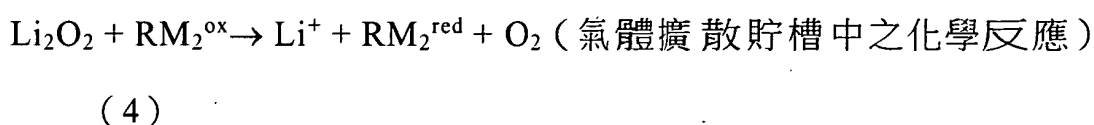
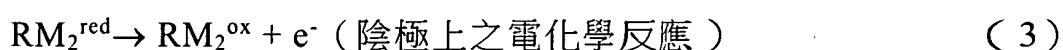
損失。因此，放電電流密度/充電電流密度相對較低。

6. 討論

【0032】 在本申請案中，我們展現一種新的可實施解決方案：可再充電氧化還原液流 Li-O₂ 電池(redox flow Li-O₂ battery, RFL OB) 以解決非水性 Li-O₂ 電池面臨的重要問題。如圖 1 中所說明，RFLOB 具有連接至電化電池堆疊之氣體擴散貯槽 (GDT)。電解液藉由蠕動泵在貯槽與電池之間循環，其中我們首次同時引入兩個不同氧化還原介質以分別催化放電及充電過程期間的 O₂ 還原反應及析出反應。因此，已完全避免在陰極上使用習知電催化劑。氣體擴散貯槽填充有多孔材料，允許易於獲得氧化還原流體及 O₂，其中經由進氣口及出氣口保持 O₂ 壓力恆定。在放電過程期間，氧化還原介質 RM₁ 在陰極經還原且流入氣體擴散貯槽，其中其在 Li⁺存在下經 O₂ 氧化：



【0033】 在這一過程中，Li₂O₂ 形成且沈積於氣體擴散貯槽之多孔基質中。隨後，經再生的 RM₁ 流回電池以用於第二輪反應。在充電過程期間，另一氧化還原介質 RM₂ 在陰極經氧化且流入氣體擴散貯槽，其中其經 Li₂O₂ 還原，釋放 O₂：



【0034】 由於 Li₂O₂ 之形成出現於貯槽中，因此基本上避免了陰極

之表面鈍化及孔堵塞。理論上，若足夠的 Li 金屬用於陽極隔室中，則電池之容量 (capacity) 將僅受氣體擴散貯槽之尺寸限制。另外，由於氧化還原介質一般具有快速反應動力學，因此即使在不具有習知 Li-O₂ 電池中不可或缺的電催化劑之情況下，低成本碳氈可用作陰極集電器。因而，可研發「無催化劑」Li-O₂ 電池，其不同於習知 Li-O₂ 電池。

【0035】非質子性溶劑中 Li₂O₂ 之氧化還原電位為約 2.96 伏對 Li/Li⁺。考慮到乙基紫精 (ethyl viologen, EV) 及碘化物之氧化還原電位 (EV⁺/EV²⁺ 為約 2.65 伏且 I⁻/I₃⁻/I₂ 為約 3.10 伏/3.70 伏 (圖 2 的 a)，僅高於 Li₂O₂ 之電位)，這兩種氧化還原物質分別識別為用於 RFLOB 中氧還原反應及氧析出反應之介質。介質與 Li₂O₂ 之間的電位差提供經由氧化還原目標反應形成及分解 Li₂O₂ 之必需熱力學驅動力，其中 EV⁺ 之較低電位在放電過程期間實現 O₂ 之還原，形成 Li₂O₂ (反應 2)，同時三碘化物或碘之相對正電位在充電過程期間有助於氧化 Li₂O₂ (反應 4)。已在靜態電池中測試兩種氧化還原介質且其展示良好可逆性 (圖 S1)。

【0036】在一實施例中，藉由填充有由四乙二醇二甲醚 (TEGDME) 中之 10mM EV²⁺/10mM I⁻ 及 1.0M 雙(三氟甲烷)磺醯亞胺鋰 (LiTFSI) 組成的 8 毫升氧化還原電解質之氣體擴散貯槽製造 RFLOB。貯槽中 O₂ 壓力保持在 1 個大氣壓。經碳酸伸乙烯酯預處理之鋰箔用作電化電池中之陽極以排除與氧化還原介質之反應，因為 Celgard® 分隔物無法阻擋氧化還原介質之跨越。電池以恆電流模式放電及充電，且電壓曲線展示於圖 2 的 b 中。在第一放電過程中，僅觀察到約 2.70 伏之單一電壓平穩段，其與 EV²⁺

之還原匹配。然而，應注意 EV^{2+} 至 EV^+ 之理論放電電容僅為約 2mAh 時，大為擴展的電容（此處電池電容控制在 6mAh）表示氣體擴散貯槽中 O_2 經 EV^+ 還原，形成稍後揭露之 EV^{2+} 及 Li_2O_2 。隨後，經再生的 EV^{2+} 流回電池且開始第二輪還原，同時產生電。理論上，上述放電過程可進行直到陽極中之 Li 金屬用完且達到電池之理論特定能量。舉例而言，在非受限的放電過程中，在 10mM EV^{2+} 存在下，接近 80% 鋰以相對低的過電位損失（overpotential loss）轉化成 Li_2O_2 （圖 2 的 c），其提供製造低成本及極高能量密度的 Li- O_2 初級電池之方式。

【0037】 在充電過程中，兩個電壓梯級（voltage step）出現於約 3.55 伏及約 3.75 伏（圖 2 的 b）。未觀察到 EV^+ 之氧化，因為大部分 EV^+ 已由貯槽中之過剩 O_2 氧化成 EV^{2+} 。因此，電池電壓直接增至在充電後氧化 I^- 至 I_3^- 之量，其中 I_3^- 與 Li_2O_2 之間的反應似乎極有限，因為在這一電壓下之電容擴展（capacity extension）相當小。此後，電壓穩定上升直至其達至第二電壓平穩段。在電解質中逐漸積聚棕色，表明產生愈來愈多的多碘化合物（polyiodide）。高電壓平穩段對應於 I_3^- 進一步氧化成高階多碘化合物且最終氧化成碘。高電壓下之經擴展電容表示碘與 Li_2O_2 之間的反應為有效的，其導致後者之氧化且釋放 O_2 。

【0038】 Li_2O_2 與 I_2 之間的電荷轉移過程由理論計算證實。圖 S3 表示平行吸附幾何結構中之 Li_2O_2 （0001）表面上 I_3^- 及 I_2 之電子密度差值圖，其中藍色區域及黃色區域分別對應於電子密度扣除區域及增強區域。顯而易見地，存在自 Li_2O_2 至 I_3^- 與 I_2 之電子轉移傾向。藉由巴德充電計算（Bader charge calculation）來定量電

荷轉移對於 $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{I}_2$ 為 0.49 e^- (相對於 $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{I}_3^-$ 之電荷轉移), 表示與後者相比, 前者中有更多的有效電子轉移。

【0039】 在後續放電過程中, 由於三碘化物或碘在電解質中還原, 短電壓平穩段出現於約 3.30 伏。此後, 電池電壓穩定保持於約 2.70 伏, 展現 EV 之良好可逆性。為了排除來自陰極上溶解之 O_2 直接還原的電容, 亦在不存在兩種氧化還原介質下測試電池(圖 S2)。顯而易見地, 鑒於電容極低, 陰極上溶解之 O_2 之反應對整體電池電容的作用為可忽略的。一般而言, 應注意這兩種分子在操作後彼此將不發生化學反應。在放電期間, 兩種分子將隨後在電池中被還原成 I^- 及 EV^+ 。類似地, 在充電期間, 兩種分子將隨後被氧化成 EV^{2+} 及 I_2 。因此, I_2 與 EV^+ 不太可能共同存在於陰極電解液中而引起兩者之間的反應。

【0040】 上述結果為極令人鼓舞的, 因為 Li_2O_2 之沈積主要出現於氣體擴散貯槽中, 其本質上避免電池中陰極之鈍化及孔堵塞, 即使在不存在催化劑下, 在前三個循環中達成具有相對低過電位之極穩定電壓曲線。為了證明 Li_2O_2 在氣體擴散貯槽中形成及分解, 使用 X 射線光電子光譜 (XPS) 研究在放電及充電結束時形成於貯槽中之物質之 Li 及 O 的化學狀態。與 Li-F 鍵相關的信號 (56.6 電子伏特) 呈現於所有樣本中 (圖 3), 可能來自殘餘的 LiTFSI。在放電之後的鋰 1s 譜中清晰可見 Li-O-O-Li 之峰 (55.0 電子伏特), 而其充電之後幾乎消失。 Li_2O_2 之存在進一步由 O 1s 譜證實, 其中明顯觀察到歸因於來自 LiTFSI 之 O 1s (532.3 電子伏特) 與在 Li_2O_2 中的 Li-O-O-Li (531.2 電子伏特) 的兩個較大峰。隨後, 後者在充電之後消失, 與 Li 1s 譜一致。為了證實氣體擴散貯槽中

在鎳發泡體上形成 Li_2O_2 ，在完全放電之後對樣本進行 XRD 量測。如圖 S4 中展示之繞射圖，清晰可見 Li_2O_2 之特徵峰，諸如 (101)、(100)。這些峰與來自鎳基板之峰對比寬度相對較寬，表明所形成 Li_2O_2 之奈米結晶性質。另外，亦可見一些次要峰，其可歸因於 LiOH 相及 Li_2CO_3 相。這些副產物可在於空氣中執行的樣本轉移和/或 XRD 量測期間合理地引入。藉由掃描及透射率電子顯微鏡量測進一步證實 XPS 及 XRD 結果。

【0041】如圖 4 中展示之 SEM 影像，放電之後原始鎳發泡體之光滑表面（圖 S5 的 a）由聚結粒子層覆蓋（圖 4 的 a），其充電之後幾乎消失，僅留下少量殘餘物（圖 4 的 b）。若粒子為 Li_2O_2 ，則這與 XPS 量測值一致。亦在完全放電之後檢查圖 2 的 c 中之電池，其中我們期望更多的產物將形成於氣體擴散貯槽中。如圖 S5 的 b 中顯示，不出人意料地，在鎳發泡體上觀察到更厚微粒沈澱層。粒子呈圓形且直徑為 10 奈米至 20 奈米（圖 4 的 c），其在本質上為如高解析度 TEM 揭示之結晶體。清晰地識別到 Li_2O_2 之 (101) 晶體平面及 (100) 晶體平面之晶格條紋（圖 4 的 d），其中晶格面距 (*d-spacing*) 分別為 0.25 奈米及 0.27 奈米。這明確證實放電之後形成 Li_2O_2 。

【0042】上述結果已有說服力地證實 RFLOB 之工作原理。為了評定電池長期循環之活力，儘管其已經最佳化且存在幾個待解決之其他重要問題（諸如鋰陽極之不佳可循環性），我們在受控制放電電容（ Li_2O_2 與氧化還原分子比為 1:1）下測試上述 RFLOB 電池之循環效能。使用 PVDF-納菲複合膜保護鋰陽極在長循環過程中重複剝離及電鍍後免受氧化還原介質及溶解的 O_2 之侵蝕。如圖 2 的

d 中展示之電壓曲線，由於膜上較大 IR 位降，因此觀察到相對大的過電位。引起關注地，隨著循環數目增加，電池之過電位逐漸降低，很大程度上由循環過程中膜之減小的電阻引起。在前 30 次循環中充電容量不劣化。實際上，由於膜之導電性改良，充電容量在第 10 循環後隨著庫侖效率達至幾乎 100%而甚至增強（圖 2 的 d）。

【0043】 作為初步概念驗證研究，在以下因素經最佳化之前，我們不試圖研究流速及其他操作參數對整體裝置效能之影響：首先 PVDF-納菲膜為電阻性的，其補償大 IR 位降。其次， I_2 與 Li_2O_2 之間的遲緩反應及電極上之 I^- 造成充電期間過電位之主要損失。因此，放電電流密度/充電電流密度相對較低。

【0044】 上述結果提供有力證據且協調地驗證 RFLOB 之功能。亦即，藉由氧化還原介質之輔助，放電產物 Li_2O_2 可遠端形成於氣體擴散貯槽中且可逆地在充電過程中氧化而不沈積至電池內部之陰極上。 Li_2O_2 的這些解耦反應為避開習知 $Li-O_2$ 電池面臨的問題提供極大靈活性。在新操作模式下基本上避免了由 Li_2O_2 沈澱產生的陰極之表面鈍化及孔堵塞，其在習知電池中為不可避免的。雖然充電過程期間過電位持續，但理論上即使在不存在電催化劑下，難耐的大電壓遲滯可藉由使用適合的氧化還原介質緩和，另一方面亦預期其改良電池之循環穩定性。另外，陰極之容量可藉由僅放大氣體擴散貯槽之尺寸擴展，然而其受習知 $Li-O_2$ 電池中陰極之孔隙體積及沈積於其上之催化劑限制。另外，由於氣體擴散貯槽中 O_2 之反應與電極相距較遠，因此電池對於空氣之耐受性將同樣增強。

【0045】雖然將 RFLOB 研發成用於高級大規模能量儲存之可行裝置中為有前景的，但將必須進一步降低大電壓遲滯。在本發明研究中，三碘化物與 Li_2O_2 及電阻性 Li^+ -導電膜之間的停滯反應表示充電過程期間大過電位的主要原因。需要具有與 Li_2O_2 氧化匹配的電位之更快氧化還原介質以加快反應。另外，氣體擴散貯槽中三相界面之最佳化有助於 O_2 與 Li^+ 之反應，且亦需要更有效地利用體積以適應 Li_2O_2 。具有沈積 Li_2O_2 之良好親和力及優良耐化學性之高度多孔低重量材料將為理想選擇。我們目前實行上述態樣以將 RFLOB 研發成對於用於大規模能量儲存應用之 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池之低成本及耐久性替代物。

【0046】與當前金屬-氧電池相比，本發明大為減少使用貴催化劑、顯著降低過電位或偏光且避免陰極之孔堵塞，以致較低成本、更高能效以及改良電容。

【0047】儘管在前述描述中已經描述了本申請案之較佳實施例，但於所屬領域中具有常識之技術人員應理解，可以進行設計或構造的細節中的許多變化或修改而不脫離本申請案。

【符號說明】

【0048】

- 1：電池堆疊
- 2：金屬陽極
- 3：陰極集電器
- 4：分隔物膜
- 5：負載

7：泵

9：氣體擴散貯槽

10：多孔基質



申請日: 104.8.17

申請日:

IPC分類:

201618370

【發明摘要】

【中文發明名稱】

電池系統

H01M 12/06 (200601)

【英文發明名稱】

A BATTERY SYSTEM

【中文】

本發明是關於電池且更尤其關於電池系統。更特定言之，本發明關於金屬-空氣類電池系統。在本發明之一態樣中，提供一種電池系統，所述系統包括（a）包括金屬陽極及陰極集電器之電池，所述金屬陽極及所述陰極集電器由分隔物隔開；（d）氣體擴散貯槽；以及（e）於所述陰極集電器與所述氣體擴散貯槽之間的電解質，所述電解質包括氧化還原分子。

【英文】

The present invention relates to batteries and more particularly to battery systems. More particularly, the present invention relates to metal-air based battery systems. In an aspect of the present invention, there is provided a battery system, the system comprising (a) a cell comprising a metal anode and a cathode current collector, the metal anode and the cathode current collector separated by a separator; (d) a gas diffusion tank; and (e) an electrolyte between the cathode current collector and the gas diffusion tank, the electrolyte comprising redox molecules.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1：電池堆疊
- 2：金屬陽極
- 3：陰極集電器
- 4：分隔物膜
- 5：負載
- 7：泵
- 9：氣體擴散貯槽
- 10：多孔基質

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種電池系統，所述電池系統包括：

(a) 電池，包括金屬陽極及陰極集電器，所述金屬陽極及所述陰極集電器由分隔物隔開；

(b) 氣體擴散貯槽；以及

(c) 電解質，在所述陰極集電器與所述氣體擴散貯槽之間，所述電解質包括氧化還原分子。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之電池系統，其中所述氧化還原分子可為由包括以下各者之群組中選出的任何分子：醌衍生物、芳族胺衍生物、啡嗪衍生物、啡噻嗪衍生物以及喹喔啉。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項中的任一項所述之電池系統，其中所述電解質中所述氧化還原分子之濃度為約 5mM 至 5M。

【第4項】 如前述申請專利範圍中任一項所述之電池系統，其中所述分隔物僅選擇性地允許金屬離子通過。

【第5項】 如前述申請專利範圍中任一項所述之電池系統，其中所述分隔物為由包括以下各者之群組中選出的任一者：鋰化的納菲膜或其複合膜及鋰離子導電陶瓷膜。

【第6項】 如前述申請專利範圍中任一項所述之電池系統，其中所述金屬陽極中之金屬為由包括以下各者之群組中選出的任何金屬：鋰、鉀、鈣、鋁、鋅以及鎂。

【第7項】 如申請專利範圍第 6 項所述之電池系統，其中所述鋰金屬電極為經碳酸伸乙烯酯預處理之鋰箔。

【第8項】 如申請專利範圍第 7 項所述之電池系統，其中所述鋰金

屬電極更包括 PVDF-納菲複合膜。

【第9項】 如前述申請專利範圍中任一項所述之電池系統，其中所述陰極集電器包括多孔導電基質。

【第10項】 如申請專利範圍第 9 項所述之電池系統，其中所述多孔基板為碳氈。

【第11項】 如前述申請專利範圍中任一項所述之電池系統，其更包括泵，所述泵泵送所述陰極集電器與所述貯槽之間的所述電解液。

【第12項】 如申請專利範圍第 11 項所述之電池系統，其中所述泵為蠕動泵。

【第13項】 如前述申請專利範圍中任一項所述之電池系統，其中所述氣體擴散貯槽中之氣體為氧氣，且所述氣體擴散貯槽中之氧壓為 1 個大氣壓。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電池系統

【英文發明名稱】

A BATTERY SYSTEM

【0001】 本申請案主張 2014 年 8 月 15 日申請之美國臨時申請案第 62/037,698 號之益處，其全部內容以引用的方式併入本文中。

【技術領域】

【0002】 本發明是關於電池且更尤其關於電池系統。更特定言之，本發明關於金屬-空氣類電池系統。仍更特定言之，本發明涉及具有高能量密度、高庫侖效率（coulombic efficiency）、低電壓遲滯（voltage hysteresis）以及良好循環穩定性之基於氧化還原液流系統（redox flow system）的金屬-空氣電池系統。產物之可逆形成及分解基於以氧之反應為目標的可逆氧化還原達成，其大為降低了過電位，不需使用貴電催化劑（noble electrocatalyst），且緩解金屬-氧產物在氣體擴散電極中的堵塞。

【先前技術】

【0003】 隨著對高密度能量儲存之需要增加，已提議各種電化學能量儲存技術，其中咸信鋰-氧（Li-O₂）電池為最有前景的解決方

案之一。 Li-O_2 電池自空氣「呼吸」氧作為反應物，極大促進重力能量密度且降低電池成本。因此， Li-O_2 電池最近已吸引全世界的大量關注。儘管具有極大前景，但 Li-O_2 電池在其變為下一代能量儲存用之可信溶液之前面臨若干重要問題，例如，在 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 自由基存在下非質子電解質及電極之穩定性、經 Li_2O_2 鈍化之催化劑的有效性、適應 Li_2O_2 同時允許獲得 O_2 及 Li^+ 之陰極微觀結構以及延長循環後鋰陽極之可循環性等。雖然已在尋找穩定電極及有效氧電催化劑方面進行深入研究，但仍存在與因氣體擴散陰極中不溶性 Li_2O_2 所致的表面鈍化及孔堵塞相關的挑戰。這嚴重削弱往返能效且限制電池之可達成容量。最近，引入氧化還原催化劑以藉由使用溶解於電解質中之氧化還原介質來減小用於氧還原反應或氧析出反應 (evolution reaction) 之過電位。在電解質中之 Li^+ 存在下，這些可溶性氧化還原活性物質可還原 O_2 而形成 Li_2O_2 ，或氧化 Li_2O_2 而釋放氧。由於「催化劑」存在於電解質中，因此緩解表面鈍化之不良影響。相比之下，關於 O_2 的這些氧化還原催化反應本質上相似於最近針對鋰離子電池材料提議之「氧化還原目標 (redox targeting)」反應。在適合的氧化還原介質存在於電解質中之情況下，電池材料可在不連接至集電器之情況下經由可逆化學鋰化 (lithiation) 及去鋰化來充電與放電，其直觀地產生新穎電池系統：氧化還原液流鋰離子電池 (redox flow lithium-ion battery, RFLB)。已展示具有循環陰極電解液之鋰-空氣燃料電池系統。亦已提出一種使用用於氧還原反應之水性陰極電解液中之可溶性催化劑的液流系統，其原則上產生氧化還原液流 Li-O_2 初級電池 (primary cell)。

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

【0004】然而，金屬-氧（特定言之， Li-O_2 ）電池遭受兩個關鍵問題：（a）不佳的可循環性及（b）低能效。

【0005】雖然鋰離子電池已經廣泛使用且為最先進之電源，但相對低的能量密度（實際上約 160 Wh/kg ）使鋰離子電池與汽油相比在諸如電動車輛之其他應用方面無競爭力。因此，鋰-空氣電池（其理論能量密度幾乎為鋰離子電池之 10 倍）已吸引世界之極大關注。雖然有前景，但鋰-空氣電池遭受低鋰利用率良率、低能效、不佳的循環壽命以及低功率容量，因此限制其實際應用。為了克服這些問題，研究人員已嘗試設計中孔陰極集電器或研發極佳的催化劑。然而，所有這些研發由於效能不令人滿意而無法實際使用。

【0006】因而，需要改良的電池單元或電池系統。

【0007】在本說明書中對明顯先前已出版文獻之列舉或論述不一定應視為承認所述文獻為目前先進技術之一部分或為公共常識。

【0008】本文所提及之任何文獻以全文引用的方式併入本文中。

【發明內容】

【0009】在本發明之一態樣中，提供一種電池系統，所述系統包括（a）包括金屬陽極及陰極集電器之電池，所述金屬陽極及所述陰極集電器由分隔物隔開；（d）氣體擴散貯槽（gas diffusion tank，GDT）；以及（e）於所述陰極集電器與所述氣體擴散貯槽之間的電解質，所述電解質包括氧化還原分子。

【0010】有利地，氣體擴散貯槽與電池在空間上分開，這避免陰極之鈍化及孔堵塞。又，本發明經由氣體擴散貯槽中之氧化還原

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

目標反應實現放電產物之可逆形成及分解。

【0011】較佳地，對於氧還原反應，合適的氧化還原分子包含醌衍生物，諸如 2,5-二第三丁基-1,4-苯醌 (2,5-Di-tert-butyl-1,4-benzoquinone, DTBBQ)。對於氧析出反應，合適的氧化還原分子包含芳族胺衍生物，諸如三-{4-[2-(2-甲氧基乙氧基)乙氧基]-苯基}-胺 (tris-{4-[2-(2-methoxyethoxy)ethoxy]-phenyl}-amine, TMPPA)；啡嗪衍生物，諸如 5,10-二氫-5,10-二甲基啡嗪 (5,10-Dihydro-5,10-dimethyl phenazine, DH-DMPA)；啡噻嗪衍生物 (Phenothiazine derivative)，諸如 10H-啡噻嗪 (10H-phenothiazine)；喹喔啉 (quinoxaline)，諸如 2,3,6-三甲基喹喔啉 (2,3,6-trimethylquinoxaline)；碘 (I_2)、啡噻嗪/啡噁嗪 (phenothiazine/phenoxazine)、2,2,5,5-四甲基-4-哌啶-1-烴氧 (2,2,5,5-tetramethyl-4-piperidine-1-oxyl, TEMPO)、金屬酞菁、四硫富瓦烯 (tetrathiafulvalene, TTF)、四氰基對醌二甲烷 (Tetracyanoquinodimethane, TCNQ)、N,N,N,N-四甲基苯二胺 (N,N,N,N-tetramethylphenylenediamine, TMPD)。

【0012】較佳地，電解質中氧化還原分子之濃度為約 5 mM 至 5 M。

【0013】較佳地，分隔物僅選擇性地允許金屬離子通過。分隔物可為自包括以下各者之群組中選出的任一者：鋰化納菲膜 (lithiated Nafion) 或其複合膜及鋰離子導電陶瓷膜。

【0014】較佳地，金屬陽極中之金屬為自包括以下各者之群組中選出的任何金屬：鋰、鉀、鈣、鋁、鋅以及鎂。更佳地，金屬陽極為鋰類的，且可為經碳酸伸乙烯酯預處理之鋰箔。

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

【0015】 較佳地，集電器包括多孔基板。在一實施例中，多孔基板可為碳氈（carbon felt）。

【0016】 較佳地，系統更包括泵，其泵送（pump）電池與貯槽之間的電解液。在一實施例中，所述泵可為蠕動泵（peristaltic pump）。

【0017】 氣體擴散貯槽中之氣體可為任何空氣，包含乾燥空氣。較佳地，氣體擴散貯槽中之氣體為氧氣且氣體擴散貯槽中之氧壓為 1 個大氣壓。

【0018】 有利地，為了克服現有技術面對的問題，此處已開發且展示本發明氧化還原液流金屬-氧電池系統。在本發明中，電力的產生及氧的反應是獨立的，兩者藉由溶解於電解質中之氧化還原分子來橋聯。因此，大為緩解了由陰極之表面鈍化及孔堵塞引起的過電位。這個系統的設計成功地解決習知金屬-空氣系統面臨的重要問題，且為高能量金屬-空氣電池系統之商業化開闢新道路。

【圖式簡單說明】

【0019】 為了本發明可經全面理解且易於付諸實踐，現將僅藉助於本發明之較佳實施例之非限制性實例描述，所述描述參考隨附例示性圖式。

在圖式中：

圖 1. (a) 及 (b) 展示根據本發明之一實施例的電池系統。

圖 2.(a) 四乙二醇二甲醚（Tetraethyleneglycoldimethylether，TEGDME）中之乙基紫精二高氯酸鹽（Ethylviologendiperchlorate，EV）及 LiI 之循環伏安圖。掃描速率為 0.10

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

伏/秒 (V/s)。標示 Li_2O_2 之氧化還原電位以用於參考。(b) 前 3 個循環中的氧化還原液流鋰-氧電池 (redox flow lithium-oxygen battery, RFLOB) 之放電曲線/充電曲線。電流密度 0.05 毫安/平方公分 (mA/cm^2)。(c) RFLOB 初級電池之放電曲線, 其展示在 10 mM 的 EV^{2+} 存在下之高鋰陽極使用率。電流密度為 0.125 毫安/平方公分。(d) 在不同循環數目下使用 PVDF-納菲膜的 RFLOB 之放電曲線/充電曲線及庫侖效率。電流密度為 0.125 毫安/平方公分。電解質為含有 10 mM EV^{2+} /10 mM Li^+ 之 TEGDME 中的 1.0 M 雙(三氟甲烷)磺醯亞胺鋰 (lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide, LiTFSI), 其在 (b)、(c) 中體積為 8 毫升且 (d) 中 4 毫升。

圖 3. Li 1s 及 O 1s 譜之 X 射線光發射光譜法 (X-ray photoemission spectroscopy, XPS) 量測值及對應峰去捲積。上圖及下圖分別顯示氣體擴散貯槽中之放電物質及充電物質的圖。

圖 4. (a-b) 場發射掃描電子顯微法 (Field emission scanning electron microscopy, FESEM) 影像, 其展示鎳發泡體在氣體擴散貯槽中放電 (a) 及再充電 (b) 之後的形態演進。插圖說明鎳發泡體表面上 Li_2O_2 之形成及分解。(c-d) 穿透電子顯微術 (Transmission electron microscopy, TEM) 及高解析度 TEM 影像, 其展示 Li_2O_2 之聚結奈米粒子 (c) 及晶格條紋 (d)。

圖 5. 各種掃描速率 (0.2 伏/秒、0.1 伏/秒、0.05 伏/秒、0.02 伏/秒、0.01 伏/秒) 下 1 M LiTFSI-TEGDME 電解質中 5 mM EV^{2+} (a) 及 5 mM LiI (b) 之 CV 曲線。(c) 具有 PVDF-納菲膜之靜態電池 (static cell) 中 5 mM EV^{2+} 及 5 mM LiI 之充電曲線/放電曲線。電流密度為 0.05 毫安/平方公分。

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

圖 6.與 $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{I}_2$ (a) 及 $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{I}_3$ -系統 (b) 之相互作用相關的電子密度差值圖 (Electron density difference map)。Isovalues : $|0.0012\text{a.u.}|$ 。 I_2 及 I_3 吸附於平行吸附幾何結構之 Li_2O_2 (0001) 表面上。區域 11 及區域 12 分別對應於電子密度扣除區域 (deduction region) 及增強區域。

圖 7.在電解質中不存在氧化還原介質下 RFLOB 之充電曲線及放電曲線。電流密度為 0.05 毫安/平方公分。

圖 8.沈積於氣體擴散貯槽中之鎳發泡體上的放電產物之 XRD 圖案。除自鎳發泡體之繞射峰之外，清晰識別到自 Li_2O_2 之繞射峰 (JCPDS，檔案號 01-074-0115)。

圖 9.SEM 相片展示如圖 2 的 c 中指示之電池在完全放電之前 (a) 及完全放電之後 (b) 的原始鎳發泡體之形態。

【實施方式】

【0020】 在本發明中，我們展現一種氧化還原液流鋰-氧電池之新穎設計。藉助於可逆氧化還原目標反應， Li_2O_2 之形成及分解可以可逆地達成而不在與電極隔開的貯槽中使用貴催化劑，其可大為緩解不溶性 Li_2O_2 之孔堵塞影響且顯著降低成本。藉由這一新穎工作原理，若使用適當電解質及氧化還原分子，則鋰金屬可容易地經由諸如鋁、鋅、鎂等其他金屬置換，以便可構建氧化還原液流金屬-空氣電池。此處在一非限制性實例中使用鋰。

【0021】 請參考圖 1，提供一種電力產生氧化還原液流金屬-空氣電池系統，其具有電池或電池堆疊 1，所述電池或電池堆疊 1 具有金屬陽極 2、陰極集電器 3 以及分隔物膜 4 和電路 6 與泵送系統 8。

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

陰極集電器可為多孔集電器且陰極隔室可填充有含氧化還原分子之電解質。分隔物膜可防止氧化還原分子跨越且允許鋰離子通過。電池堆疊 1 構成藉由膜隔開的鋰金屬陽極及碳氈陰極(2 公分×2 公分)。氣體擴散貯槽(gas diffusion tank, GDT)經由泵連接至陰極隔室。在放電過程中,氧流入貯槽且經還原而形成 Li_2O_2 , 同時含氧化還原介質及 Li^+ 之電解液在氣體擴散貯槽與電池之間循環。在放電過程中,陽極隔室中之鋰金屬氧化成 Li^+ 。同時,陰極隔室中之經氧化的氧化還原分子(RM^1_{ox})將在多孔集電器 3 上還原成 RM^1_{red} 。隨後,後者將藉助於泵 7 流入氣體擴散貯槽 9 中。在一實施例中,氣體擴散貯槽 9 為氧氣(O_2)擴散貯槽。在貯槽 9 中, RM^1_{red} 將進一步還原 O_2 成 O_2^- , O_2^- 將與 Li^+ 反應形成 Li_2O_2 。在上述過程中, RM^1_{red} 將氧化成 RM^1_{ox} ,其隨後將流回電池組件中且開始新循環。上述過程將繼續直至鋰金屬用完。

【0022】在充電過程期間, Li^+ 在陽極隔室中經電鍍。同時,經還原之氧化還原分子(RM^2_{red})將在多孔集電器 3 上氧化成 RM^2_{ox} 。隨後,後者將藉助於泵 7 流入 O_2 擴散貯槽 9 中。在 O_2 擴散貯槽 9 中, RM^2_{ox} 將進一步氧化 Li_2O_2 形成 Li^+ 及 O_2 。在這一過程期間, RM^2_{ox} 還原回 RM^2_{red} ,其隨後將流回電池組件中且開始新循環。充電過程將繼續直至所有 Li_2O_2 用完。

【0023】 O_2 擴散貯槽 9 中之多孔基質 10 用於改良貯槽中之化學反應位點。電源供應器或負載 5 用於在充電過程期間提供電且在放電過程期間消耗電。

【0024】將詳細描述本發明且對應的電化學反應及化學反應展示於下文實例中。

實例

材料及方法

1. 材料

【0025】以四乙二醇二甲醚 (Tetraethyleneglycoldimethylether, TEGDME, 99%, 西格瑪-奧德里奇 (Sigma-Aldrich)) 及雙(三氟甲烷)磺醯亞胺鋰 (lithium bis(trifluoromethane)sulfonimide, LiTFSI, 西格瑪-奧德里奇) 用作製備電解質之溶劑及鋰鹽。乙基紫精二高氯酸鹽 (Ethyl viologendipерchlorate, EV, 98%, 西格瑪-奧德里奇) 及 LiI (99%, 西格瑪-奧德里奇) 分別用作氧還原反應及氧析出反應用之氧化還原介質。碳酸伸乙烯酯 (Vinylene carbonate, VC, 97%, 西格瑪-奧德里奇) 用於鈍化 Li 金屬且促進鋰表面上固體電解質界面 (solid electrolyte interface, SEI) 膜之形成。使用之前, 將所有上述化學物質儲存於氬氣填充手套箱中而不暴露於空氣。

2. RFLOB 電池組裝

【0026】藉由在含 5 體積% VC 之 1M LiTFSI-TEGDME 電解質中浸沒 24 小時來預處理鋰箔且其用作陽極。碳氈用作陰極集電器。藉由在由不鏽鋼製成之電池堆疊中包夾鋰箔及碳氈製造電化電池, 其中兩個電極由塞爾佳 2300 分隔物 (Celgard 2300 separator) 隔開。電極尺寸為 2 公分×2 公分。氣體擴散貯槽 (GDT) 由裝載有鎳發泡體之玻璃瓶製成以建構氣體擴散層且提供用於 Li_2O_2 之沈積位點。或者, 貯槽中之多孔基質可為具有針對 O_2 及氧化還原電解質之良好化學穩定性之任何高表面材料, 諸如玻璃纖維、塑膠等。製備 8 毫升電解質且將其轉移入氣體擴散貯槽中, 其中所

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

述 8 毫升電解質由 1M LiTFSI-TEGDME 中之 10mMLiI 及 10mM EV 組成。氣體擴散貯槽具有分別用於電解液及氧之入口及出口，且與電化電池連接。電解液藉由蠕動泵在電池與貯槽之間循環。藉由 PVDF-納菲膜替代塞爾佳分隔物製造用於循環測試之電池。為了加速測試，使用由 1M LiTFSI-TEGDME 中之 10mM LiI 及 10mM EV 組成的 4 毫升電解質。PVDF-納菲膜之製備及評估將報導於其他地方，因為其超出這一研究之範疇。

3. 電化學量測

【0027】藉由不同掃描速率（0.01 伏/秒、0.02 伏/秒、0.05 伏/秒、0.1 伏/秒、0.2 伏/秒）下之三電極系統量測兩個氧化還原分子之循環伏安圖。鋰金屬用作相對電極及參考電極，且鉑盤用作工作電極。在恆電流模式，不同電流密度下測試電池。所有上述電化學量測在自動實驗室電化學工作站（Autolab electrochemical workstation）（瑞士萬通（MetrohmAutolab），PGSTAT302N）上執行。

4. 表徵

【0028】在蔡司超 40 場效掃描電子顯微鏡（Zeiss Supra 40 field-effect scanning electron microscope）上獲得場發射掃描電子顯微法（FESEM）影像。在 FESEM 量測之前，自氣體擴散貯槽取出鎳發泡體且藉由乙腈洗滌三次，隨後在真空烘箱中在 80°C 下乾燥 24 小時。藉由 JEOL 3010F 記錄高解析度穿透電子顯微術（High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM）影像。在乙腈中洗滌鎳發泡體樣本三次且超音波處理 20 分鐘。收集懸浮液且滴至銅網篩上以用於 TEM 量測。在奎托斯分析性軸超 DLD 光譜儀（Kratos Analytical Axis Ultra DLD Spectrometer）上執行 X

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

射線光電子光譜 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) 分析。在製備及轉移過程期間藉由氬氣保護所有樣本。藉由具有 $\text{CuK}\alpha$ (1.5418 埃) 源之粉末繞射儀 (布魯克 D8 高級繞射儀系統 (Bruker D8 Advanced Diffractometer System)) 量測粉末 X 射線繞射 (Powder X-ray diffraction, XRD) 圖案。在具有氬氣之手套箱中藉由開普頓膜 (Kapton film) 密封樣本，且隨後轉移至外部以進行 XRD 量測。

5. 計算方法

【0029】 採用二維厚塊模型模擬穩定 Li_2O_2 (0 0 0 1) 表面。藉由使用於 VASP (Vienna *ab initio* simulation package) 中實施之平面波技術 (plane-wave technique) 執行第一原理計算。已使用藉由佩卓-布克-俄夫函數 (Perdew-Burke-Ernzerhoffunctional) 之廣義梯度近似 (generalized gradient approximation) 來描述所有計算中之交換校正電位。使用綴加投影波電位 (Projector-augmented wave potential) 描述電子-離子相互作用且截斷能 (cutoff energy) 設定成 400 電子伏特。

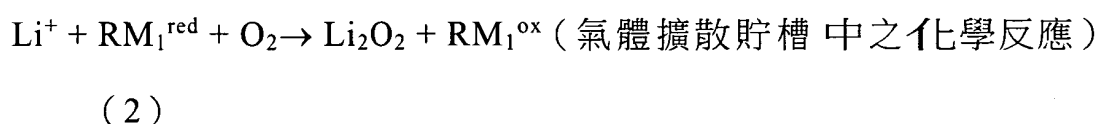
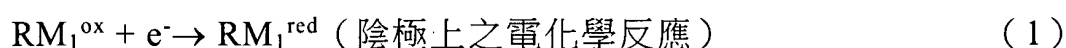
【0030】 一般而言，應注意這兩種分子在操作後彼此將不發生化學反應。在放電期間，兩種分子將隨後在電池中被還原成 I^- 及 EV^+ 。類似地，在充電期間，兩種分子將隨後被氧化成 EV^{2+} 及 I_2 。因此， I_2 與 EV^+ 不太可能共同存在於陰極電解液中而引起兩者之間的反應。

【0031】 作為初步概念驗證研究，在以下因素經最佳化之前，我們不試圖研究流速及其他操作參數對整體裝置效能之影響：首先 PVDF-納菲膜為電阻性的，其補償大 IR 位降 (IR drop)。其次， I_2

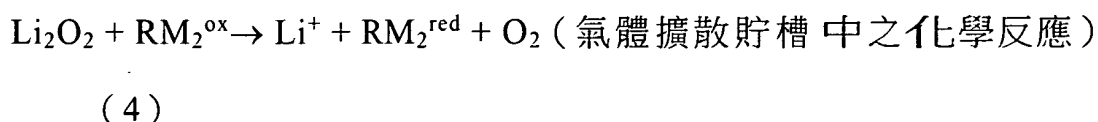
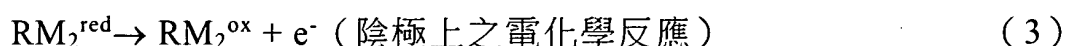
與 Li_2O_2 之間的遲緩反應及電極上之 I^- 造成充電期間過電位之大量損失。因此，放電電流密度/充電電流密度相對較低。

6. 討論

【0032】 在本申請案中，我們展現一種新的可實施解決方案：可再充電氧化還原液流 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池 (redox flow $\text{Li}-\text{O}_2$ battery, RFLOB) 以解決非水性 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池面臨的重要問題。如圖 1 中所說明，RFLOB 具有連接至電化電池堆疊之氣體擴散貯槽 (GDT)。電解液藉由蠕動泵在貯槽與電池之間循環，其中我們首次同時引入兩個不同氧化還原介質以分別催化放電及充電過程期間的 O_2 還原反應及析出反應。因此，已完全避免在陰極上使用習知電催化劑。氣體擴散貯槽填充有多孔材料，允許易於獲得氧化還原流體及 O_2 ，其中經由進氣口及出氣口保持 O_2 壓力恆定。在放電過程期間，氧化還原介質 RM_1 在陰極經還原且流入氣體擴散貯槽，其中其在 Li^+ 存在下經 O_2 氧化：



【0033】 在這一過程中， Li_2O_2 形成且沈積於氣體擴散貯槽之多孔基質中。隨後，經再生的 RM_1 流回電池以用於第二輪反應。在充電過程期間，另一氧化還原介質 RM_2 在陰極經氧化且流入氣體擴散貯槽，其中其經 Li_2O_2 還原，釋放 O_2 ：



為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

【0034】由於 Li_2O_2 之形成出現於貯槽中，因此基本上避免了陰極之表面鈍化及孔堵塞。理論上，若足夠的 Li 金屬用於陽極隔室中，則電池之容量 (capacity) 將僅受氣體擴散貯槽之尺寸限制。另外，由於氧化還原介質一般具有快速反應動力學，因此即使在不具有習知 Li- O_2 電池中不可或缺的電催化劑之情況下，低成本碳氈可用作陰極集電器。因而，可研發「無催化劑」Li- O_2 電池，其不同於習知 Li- O_2 電池。

【0035】非質子性溶劑中 Li_2O_2 之氧化還原電位為約 2.96 伏對 Li/Li⁺。考慮到乙基紫精二高氯酸鹽 (ethyl viologendipерchlorate, EV) 及碘化物之氧化還原電位 (EV⁺/EV²⁺ 為約 2.65 伏且 I⁻/I₃⁻/I₂ 為約 3.10 伏/3.70 伏 (圖 2 的 a)，僅高於 Li_2O_2 之電位)，這兩種氧化還原物質分別識別為用於 RFLOB 中氧還原反應及氧析出反應之介質。介質與 Li_2O_2 之間的電位差提供經由氧化還原目標反應形成及分解 Li_2O_2 之必需熱力學驅動力，其中 EV⁺ 之較低電位在放電過程期間實現 O_2 之還原，形成 Li_2O_2 (反應 2)，同時三碘化物或碘之相對正電位在充電過程期間有助於氧化 Li_2O_2 (反應 4)。已在靜態電池中測試兩種氧化還原介質且其展示良好可逆性 (圖 5)。

【0036】在一實施例中，藉由填充有由四乙二醇二甲醚 (TEGDME) 中之 10mM EV²⁺/10mM I⁻ 及 1.0M 雙(三氟甲烷)磺醯亞胺鋰 (LiTFSI) 組成的 8 毫升氧化還原電解質之氣體擴散貯槽製造 RFLOB。貯槽中 O_2 壓力保持在 1 個大氣壓。經碳酸伸乙烯酯預處理之鋰箔用作電化電池中之陽極以排除與氧化還原介質之反應，因為 Celgard® 分隔物無法阻擋氧化還原介質之跨越。電池以恆電流模式放電及充電，且電壓曲線展示於圖 2 的 b 中。在第一

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

放電過程中，僅觀察到約 2.70 伏之單一電壓平穩段，其與 EV^{2+} 之還原匹配。然而，應注意 EV^{2+} 至 EV^+ 之理論放電電容僅為約 2mAh 時，大為擴展的電容（此處電池電容控制在 6mAh）表示氣體擴散貯槽中 O_2 經 EV^+ 還原，形成稍後揭露之 EV^{2+} 及 Li_2O_2 。隨後，經再生的 EV^{2+} 流回電池且開始第二輪還原，同時產生電。理論上，上述放電過程可進行直到陽極中之 Li 金屬用完且達到電池之理論特定能量。舉例而言，在非受限的放電過程中，在 10mM EV^{2+} 存在下，接近 80% 鋰以相對低的過電位損失（overpotential loss）轉化成 Li_2O_2 （圖 2 的 c），其提供製造低成本及極高能量密度的 Li- O_2 初級電池之方式。

【0037】在充電過程中，兩個電壓梯級（voltage step）出現於約 3.55 伏及約 3.75 伏（圖 2 的 b）。未觀察到 EV^+ 之氧化，因為大部分 EV^+ 已由貯槽中之過剩 O_2 氧化成 EV^{2+} 。因此，電池電壓直接增至在充電後氧化 I^- 至 I_3^- 之量，其中 I_3^- 與 Li_2O_2 之間的反應似乎極有限，因為在這一電壓下之電容擴展（capacity extension）相當小。此後，電壓穩定上升直至其達至第二電壓平穩段。在電解質中逐漸積聚棕色，表明產生愈來愈多的多碘化合物（polyiodide）。高電壓平穩段對應於 I_3^- 進一步氧化成高階多碘化合物且最終氧化成碘。高電壓下之經擴展電容表示碘與 Li_2O_2 之間的反應為有效的，其導致 Li_2O_2 之氧化且釋放 O_2 。

【0038】 Li_2O_2 與 I_2 之間的電荷轉移過程由理論計算證實。圖 6 表示平行吸附幾何結構中之 Li_2O_2 （0001）表面上 I_3^- 及 I_2 之電子密度差值圖，其中區域 11 及區域 12 分別對應於電子密度扣除區域及增強區域。顯而易見地，存在自 Li_2O_2 至 I_3^- 與 I_2 之電子轉移傾

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

向。藉由巴德充電計算 (Bader charge calculation) 來定量電荷轉移對於 $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{I}_2$ 為 0.49 e^- (相對於 $\text{Li}_2\text{O}_2/\text{I}_3^-$ 之電荷轉移), 表示與後者相比, 前者中有更多的有效電子轉移。

【0039】 在後續放電過程中, 由於三碘化物或碘在電解質中還原, 短電壓平穩段出現於約 3.30 伏。此後, 電池電壓穩定保持於約 2.70 伏, 展現 EV 之良好可逆性。為了排除來自陰極上溶解之 O_2 直接還原的電容, 亦在不存在兩種氧化還原介質下測試電池(圖 7)。顯而易見地, 鑒於電容極低, 陰極上溶解之 O_2 之反應對整體電池電容的作用為可忽略的。一般而言, 應注意這兩種分子在操作後彼此將不發生化學反應。在放電期間, 兩種分子將隨後在電池中被還原成 I^- 及 EV^+ 。類似地, 在充電期間, 兩種分子將隨後被氧化成 EV^{2+} 及 I_2 。因此, I_2 與 EV^+ 不太可能共同存在於陰極電解液中而引起兩者之間的反應。

【0040】 上述結果為極令人鼓舞的, 因為 Li_2O_2 之沈積主要出現於氣體擴散貯槽中, 其本質上避免電池中陰極之鈍化及孔堵塞, 即使在不存在催化劑下, 在前三個循環中達成具有相對低過電位之極穩定電壓曲線。為了證明 Li_2O_2 在氣體擴散貯槽中形成及分解, 使用 X 射線光電子光譜 (XPS) 研究在放電及充電結束時形成於貯槽中之物質之 Li 及 O 的化學狀態。與 Li-F 鍵相關的信號 (56.6 電子伏特) 呈現於所有樣本中 (圖 3), 可能來自殘餘的 LiTFSI。在放電之後的鋰 1s 譜中清晰可見 Li-O-O-Li 之峰 (55.0 電子伏特), 而其充電之後幾乎消失。 Li_2O_2 之存在進一步由 O 1s 譜證實, 其中明顯觀察到歸因於來自 LiTFSI 之 O 1s (532.3 電子伏特) 與在 Li_2O_2 中的 Li-O-O-Li (531.2 電子伏特) 的兩個較大峰。隨後,

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

Li-O-O-Li 的峰在充電之後消失，與 Li 1s 譜一致。為了證實氣體擴散貯槽中在鎳發泡體上形成 Li_2O_2 ，在完全放電之後對樣本進行 XRD 量測。如圖 8 中展示之繞射圖，清晰可見 Li_2O_2 之特徵峰，諸如 (101)、(100)。這些峰與來自鎳基板之峰對比寬度相對較寬，表明所形成 Li_2O_2 之奈米結晶性質。另外，亦可見一些次要峰，其可歸因於 LiOH 相及 Li_2CO_3 相。這些副產物可在於空氣中執行的樣本轉移和/或 XRD 量測期間合理地引入。藉由掃描及透射率電子顯微鏡量測進一步證實 XPS 及 XRD 結果。

【0041】如圖 4 中展示之 SEM 影像，放電之後原始鎳發泡體之光滑表面（圖 9 的 a）由聚結粒子層覆蓋（圖 4 的 a），其充電之後幾乎消失，僅留下少量殘餘物（圖 4 的 b）。若粒子為 Li_2O_2 ，則這與 XPS 量測值一致。亦在完全放電之後檢查圖 2 的 c 中之電池，其中我們期望更多的產物將形成於氣體擴散貯槽中。如圖 9 的 b 中顯示，不出人意料地，在鎳發泡體上觀察到更厚微粒沈澱層。粒子呈圓形且直徑為 10 奈米至 20 奈米（圖 4 的 c），其在本質上為如高解析度 TEM 揭示之結晶體。清晰地識別到 Li_2O_2 之 (101) 晶體平面及 (100) 晶體平面之晶格條紋（圖 4 的 d），其中晶格面距 (*d*-spacing) 分別為 0.25 奈米及 0.27 奈米。這明確證實放電之後形成 Li_2O_2 。

【0042】上述結果已有說服力地證實 RFLOB 之工作原理。為了評定電池長期循環之活力，儘管其已經最佳化且存在幾個待解決之其他重要問題（諸如鋰陽極之不佳可循環性），我們在受控制放電電容（ Li_2O_2 與氧化還原分子比為 1:1）下測試上述 RFLOB 電池之循環效能。使用 PVDF-納菲複合膜保護鋰陽極在長循環過程中重

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

複剝離及電鍍後免受氧化還原介質及溶解的 O_2 之侵蝕。如圖 2 的 d' 中展示之電壓曲線，由於膜上較大 IR 位降，因此觀察到相對大的過電位。引起關注地，隨著循環數目增加，電池之過電位逐漸降低，很大程度上由循環過程中膜之減小的電阻引起。在前 30 次循環中充電容量不劣化。實際上，由於膜之導電性改良，充電容量在第 10 循環後隨著庫侖效率達至幾乎 100% 而甚至增強（圖 2 的 d）。

【0043】 作為初步概念驗證研究，在以下因素經最佳化之前，我們不試圖研究流速及其他操作參數對整體裝置效能之影響：首先 PVDF-納菲膜為電阻性的，其補償大 IR 位降。其次， I_2 與 Li_2O_2 之間的遲緩反應及電極上之 I^- 造成充電期間過電位之主要損失。因此，放電電流密度/充電電流密度相對較低。

【0044】 上述結果提供有力證據且協調地驗證 RFLOB 之功能。亦即，藉由氧化還原介質之輔助，放電產物 Li_2O_2 可遠端形成於氣體擴散貯槽中且可逆地在充電過程中氧化而不沈積至電池內部之陰極上。 Li_2O_2 的這些解耦反應為避開習知 $Li-O_2$ 電池面臨的問題提供極大靈活性。在新操作模式下基本上避免了由 Li_2O_2 沈澱產生的陰極之表面鈍化及孔堵塞，其在習知電池中為不可避免的。雖然充電過程期間過電位持續，但理論上即使在不存在電催化劑下，難耐的大電壓遲滯可藉由使用適合的氧化還原介質緩和，另一方面亦預期其改良電池之循環穩定性。另外，陰極之容量可藉由僅放大氣體擴散貯槽之尺寸擴展，然而其受習知 $Li-O_2$ 電池中陰極之孔隙體積及沈積於其上之催化劑限制。另外，由於氣體擴散貯槽中 O_2 之反應與電極相距較遠，因此電池對於空氣之耐受性將同樣

增強。

【0045】雖然將 RFLOB 研發成用於高級大規模能量儲存之可行裝置中為有前景的，但將必須進一步降低大電壓遲滯。在本發明研究中，三碘化物與 Li_2O_2 及電阻性 Li^+ -導電膜之間的停滯反應表示充電過程期間大過電位的主要原因。需要具有與 Li_2O_2 氧化匹配的電位之更快氧化還原介質以加快反應。另外，氣體擴散貯槽中三相界面之最佳化有助於 O_2 與 Li^+ 之反應，且亦需要更有效地利用體積以適應 Li_2O_2 。具有沈積 Li_2O_2 之良好親和力及優良耐化學性之高度多孔低重量材料將為理想選擇。我們目前實行上述態樣以將 RFLOB 研發成對於用於大規模能量儲存應用之 $\text{Li}-\text{O}_2$ 電池之低成本及耐久性替代物。

【0046】與當前金屬-氧電池相比，本發明大為減少使用貴催化劑、顯著降低過電位或偏光且避免陰極之孔堵塞，以致較低成本、更高能效以及改良電容。

【0047】儘管在前述描述中已經描述了本申請案之較佳實施例，但於所屬領域中具有常識之技術人員應理解，可以進行設計或構造的細節中的許多變化或修改而不脫離本申請案。

【符號說明】

【0048】

- 1：電池堆疊
- 2：金屬陽極
- 3：陰極集電器
- 4：分隔物膜

為第 104126680 號中文說明書無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

5：負載

6：電路

7：泵

8：泵送系統

9：氣體擴散貯槽

10：多孔基質

11、12：區域



申請日: 2 月 16 日

IPC分類:

【發明摘要】**【中文發明名稱】**

電池系統

【英文發明名稱】

A BATTERY SYSTEM

【中文】

本發明是關於電池且更尤其關於電池系統。更特定言之，本發明關於金屬-空氣類電池系統。在本發明之一態樣中，提供一種電池系統，所述系統包括（a）包括金屬陽極及陰極集電器之電池，所述金屬陽極及所述陰極集電器由分隔物隔開；（d）氣體擴散貯槽；以及（e）於所述陰極集電器與所述氣體擴散貯槽之間的電解質，所述電解質包括氧化還原分子。

【英文】

The present invention relates to batteries and more particularly to battery systems. More particularly, the present invention relates to metal-air based battery systems. In an aspect of the present invention, there is provided a battery system, the system comprising (a) a cell comprising a metal anode and a cathode current collector, the metal anode and the cathode current collector separated by a separator; (d) a gas diffusion tank; and (e) an electrolyte between the cathode current collector and the gas diffusion tank, the electrolyte comprising redox molecules.

為第 104126680 號中文摘要無劃線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

【指定代表圖】圖1的(a)。

【代表圖之符號簡單說明】

- 1：電池堆疊
- 2：金屬陽極
- 3：陰極集電器
- 4：分隔物膜
- 5：負載
- 6：電路
- 7：泵
- 8：泵送系統
- 9：氣體擴散貯槽
- 10：多孔基質

【特徵化學式】

無

【發明申請專利範圍】

【第1項】 一種電池系統，所述電池系統包括：

(a) 電池，包括金屬陽極及陰極集電器，所述金屬陽極及所述陰極集電器由分隔物隔開；

(b) 氣體擴散貯槽；以及

(c) 電解質，在所述陰極集電器與所述氣體擴散貯槽之間，所述電解質包括氧化還原分子。

【第2項】 如申請專利範圍第 1 項所述之電池系統，其中所述氧化還原分子為由包括以下各者之群組中選出的任何分子：醌衍生物、芳族胺衍生物、啡嗪衍生物、啡噻嗪衍生物以及喹喔啉。

【第3項】 如申請專利範圍第 1 項或第 2 項所述之電池系統，其中所述電解質中所述氧化還原分子之濃度為約 5mM 至 5M。

【第4項】 如申請專利範圍第 1 項所述之電池系統，其中所述分隔物僅選擇性地允許金屬離子通過。

【第5項】 如申請專利範圍第 1 項所述之電池系統，其中所述分隔物為由包括以下各者之群組中選出的任一者：鋰化的納菲膜或其複合膜及鋰離子導電陶瓷膜。

【第6項】 如申請專利範圍第 1 項所述之電池系統，其中所述金屬陽極中之金屬為由包括以下各者之群組中選出的任何金屬：鋰、鉀、鈣、鋁、鋅以及鎂。

【第7項】 如申請專利範圍第 6 項所述之電池系統，其中包括鋰的所述金屬陽極為經碳酸仲乙烯酯預處理之鋰箔。

【第8項】 如申請專利範圍第 7 項所述之電池系統，其中包括鋰的所述金屬陽極更包括 PVDF-納菲複合膜。

為第 104126680 號中文專利範圍無刪線修正本

修正日期:104 年 12 月 16 日

【第9項】 如申請專利範圍第 1 項所述之電池系統，其中所述陰極集電器包括多孔導電基質。

【第10項】 如申請專利範圍第 9 項所述之電池系統，其中所述多孔導電基質為碳氈。

【第11項】 如申請專利範圍第 1 項所述之電池系統，其更包括泵，所述泵泵送所述陰極集電器與所述氣體擴散貯槽之間的所述電解質。

【第12項】 如申請專利範圍第 11 項所述之電池系統，其中所述泵為蠕動泵。

【第13項】 如申請專利範圍第 1 項所述之電池系統，其中所述氣體擴散貯槽中之氣體為氧氣，且所述氣體擴散貯槽中之氧壓為 1 個大氣壓。

