

公告本

申請日期	91.3.19
案 號	91105211
類 別	H01M 4/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

565965

發明專利說明書

一、發明名稱	中 文	高容量可充電鋰電池單元之鍺氮化物電極材料
	英 文	GERMANIUM NITRIDE ELECTRODE MATERIAL FOR HIGH CAPACITY RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY CELL
二、發明人	姓 名	1.葛倫 G. 艾麥杜希 GLENN G. AMATUCCI 2.納莎黎 派瑞拉 NATHALIE PEREIRA
	國 籍	均美國 U.S.A.
三、申請人	住、居所	1.美國新澤西州皮派克市荷蘭街27號 27 HOLLAND AVENUE PEAPACK, NEW JERSEY 07977, U.S.A. 2.美國紐約州紐約市第九街617號3S公寓 617 9 TH AVENUE APT. 3S NEW YORK, NEW YORK 10036, U.S.A.
	代 表 人 姓 名	1.美商泰克迪亞科技公司 TELCORDIA TECHNOLOGIES, INC 2.美國魯特格斯大學 RUTGERS UNIVERSITY 1.2.皆美國 U.S.A. 1.美國新澤西州莫利斯唐市南街445號 445 SOUTH STREET, MORRISTOWN, NEW JERSEY 07960, U.S.A. 2.美國新澤西州新布魯恩斯威克市魯特格斯廣場3號 3 RUTGERS PLAZA, NEW BRUNSWICK, NEW JERSEY, 08901 U.S.A. 1.大衛 A. 海 DAVID A. HEY 2.威廉 T. 亞當 WILLIAM T. ADAMS

(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

2001年03月27日 09/817,986 ☒有 ☐無 主張優先權

有關微生物已寄存於：

寄存日期：

，寄存號碼：

裝

訂

線

五、發明說明(1)

發明背景

本發明與可充電式電化能源儲存系統有關，尤其是這種系統包含可反向插入、熔合或者可結合在一起，並且可在電能充電以及放電操作時釋放鋰離子的互補電極。在本發明的較佳具體實施例中，本發明包含高容量鋰電池單元，該單元包含可提供優異大量、穩定放電容量的鋅氮化物電極。

早期的可充電鋰電池單元主要依賴金屬鋰電極，但是這種電池單元的放電過程有缺點，尤其是會形成樹狀突造成單元內短路，導致電池的使用壽命受到限制並且潛藏危機。鋰與其他像是錫或鋁這些金屬熔合可以改善一些純鋰金屬所造成的危險情況，不過這些金屬在充放電過程中會有相當大的膨脹變動，這會導致內部粒子受損，最終造成損害到最初電池單元的容量。

像是石油焦炭、硬碳以及石墨這些含碳負電極材料已經過廣泛調查並且常用於鋰電池單元內，但是這些材料受限於體積容量並且存在有其他難題，像是會造成不穩定並且會劣化電解質成分。部分研究者轉向運用包含Sn、Si、Sb、Mg以及這類金屬氧化物的含鋰負電極，並且已經成功避免了含碳材料的缺點，不過卻鮮少顯著提到這些電池的使用壽命。

某些特殊的含鋰材料(像是非合金的過渡金屬氧化物以及過渡金屬的非結晶含鋰氮化物)也經過研究證實在容量穩定性以及電池電壓輸出方面非常成功，例如由Shodai等人在

五、發明說明(2)

第5,834,139號美國專利中提到的週期表後半段金屬，據報告這些金屬具有優良的容量以及充放電穩定性，不過輸出電壓顯著高於一般商業運用情況，更重要的是這些活性電極材料會在大氣中產生反應，並且需要小心注意放置在受控制的環境中才能正常使用。

發明概要

在本發明中發現將鍺氮化物(一般是 Ge_3N_4)的活性負電極材料與鋰離子來源的活性正電極材料結合在一起，以及在中間插入絕緣、離子導通分隔材料並納入典型無水電解質成分，這種可充電鋰電池單元展現出優異的充放電穩定性以及傑出的高容量特性。特別是當與廣泛使用的含碳電極材料比較起來，本發明的 Ge_3N_4 單元得到大約450 mAh/g的重量容量，超過石墨容量30%，而大約2370 mAh/cm³體積容量則令人驚訝的超過石墨740 mAh/cm³大約320%。

圖式之簡單說明

此後將參考圖式來說明本發明，其中：

圖1圖解說明運用本發明的傳統可充電電化能源儲存單元之剖面圖；

圖2呈現包含許多先前鋰合金負電極材料的電池單元之容量穩定性比較表；

圖3說明包含鋰鍺合金電極的可充電電池單元之特性電壓/容量圖；

圖4說明圖3的單元之點狀週期容量穩定性；

圖5說明包含本發明鍺氮化物具體實施例的可充電電池單

五、發明說明 (3)

元之特性電壓/容量圖；

圖6說明圖5的單元之點狀週期容量穩定性；

圖7說明本發明包含鍍氮化物電極的可充電鋰離子電池單元具體實施例之特性電壓/容量圖；以及

圖8為包含本發明具體實施例的鍍氮化物電極材料之開放結晶結構代表。

發明詳細說明

如圖1內所示，其中運用本發明的活性電極材料之可充電電池單元與目前常用的鋰電池單元具有相同的結構，在此方面，這種單元10包含一正電極構件13、一負電極構件17以及一內插的絕緣、離子導通內含電解質的分隔材料，該電解質通常是一或多種無水溶液內鋰鹽溶液的形式。正常伴隨個別電極的是導電流集極11、19，其有助於進出電池單元的循環電流之應用以及收回。

進一步，本發明的電極可用於任何通用電池單元製造型態中，例如以熟知的「鈕扣」電池為代表的剛性金屬外殼壓縮型態，或者最近研發的半剛性或彈性薄膜包覆積層成分聚合層型態，像是圖1內所表示的以及更特別的是第5,840,087號美國專利內所說明的，這種最新型積層聚合物電池單元運用於下列範例中，搭配廣為使用的壓縮Swagelok結構之實驗室測試電池單元。

範例 I

為了提供先前運用的無機電極材料之效率比較資料，所以用實驗室方式運用先前技藝製作許多測試電池單元，其

五、發明說明(4)

包含分散在聚合物接合層內的鋰金屬箔電極構件以及極性相反的電極構件(包含Li合金金屬或金屬氧化物，像是Sn、Al或SnO₂粉末)。在此主要測試構造中，鋰金屬的較大壓降當然歸咎於負電極構件17的金屬以及在試驗中包含正電極構件13的互補活性材料，每個測試的電極構件都在Swagelok測試單元內組合，具有飽含常用鋰單元電解質(例如1.0 M丙烯碳酸鹽內的LiClO₄溶液)的矽硼纖維之內插分隔構件15，Swagelok測試的不銹鋼壓縮塞構件則用來當成電流集極11、19。

在商業自動週期控制以及資料記錄裝置(例如MacPile控制器)內，每個測試單元循環率大約是14 mA/g，每個單元在經過一些充/放電週期之後的放電容量顯示在圖2內，儘管初始容量通常都超過1000 mAh/g，不過這每個都例證了這些先前負單元材料所展示出來迅速並且持續下降的操作容量。

範例 II

在具有滿足的放電容量穩定性之Li合金電極材料的研究之中，在單元中組合了鍍金屬的正電極13，並以前述方式進行測試，此單元展示出如圖3內所示有希望的特性電壓/容量週期圖，具有大約1800 mAh/g的初始電壓以及在較佳範圍內的操作電壓，不過在與其他合金電極材料搭配之後，很明顯從圖4內的點狀圖資料就可看出此單元會迅速退化。

範例 III

五、發明說明 (5)

在進一步對其他無機負電極成分進行這種研究時，無意間發現了本發明卓越的材料， Ge_3N_4 。在經過初次適當的利用指示之後，將製備出更佳的配方電極成分，其中重量的百分之65是一般的 Ge_3N_4 粉末(30-55 μm)、百分之6.5的 Super-P 導電碳、百分之10.5的 vinylidene fluoride hexafluoropropylene(88:12)異量分子聚合物以及百分之18的 dibutyl phthalate(DBP)塑性加強劑。將上述成分泡入丙酮中，並經過鑄造以及風乾後成為彈性薄膜層，並切下1 cm^2 的電極樣本，將該樣本浸泡入乙醚中萃取出DBP塑性加強劑、乾燥、然後當成正電極構件13與鎳支撐上類似尺寸的鋰箔負電極構件17以及矽硼玻璃纖維分隔構件15一起組合到 Swagelok 測試單元內。在將單元密封之前會將1.0 M LiPF_6 活性電解質溶液與EC:DMC以1:1方式混合加入組合的構件內。

該測試單元以14 mA/g等速循環並提供資料給圖5的電壓/容量圖，在與已知的無機電極材料比較起來，其顯示出在大約450 mAh/g的放電容量上有驚人的穩定性，如圖6內所示，這代表比傳統廣泛使用的石墨電極增加了35%。本發明 Ge_3N_4 電極材料所展現出大約2370 mAh/ cm^3 穩定的體積放電容量(大於石墨的體積容量一倍以上)當然非常適合用於製造小型用途裝置的能源儲存單元。

範例 IV

前述範例用來當成負電極構件17的 Ge_3N_4 電極層材料會與類似的鑄造聚合物層(當成負電極構件13的活性材料)組合來

五、發明說明 (6)

製造充電鋰離子電池單元，其中該聚合物層包含取代 Ge_3N_4 的尖晶石內插化合物 $\text{Li}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 。個別電極層的厚度，以及每個電極內活性材料的量都經過調整，以提供大約2:1尖晶石化合物的比例。所得到的單元會由電解質啟動並且經過測試，如範例III內所示，以產生圖7的特性電壓/容量圖圖樣。使用這種高鋰含量的正鋰電極材料，可有效解決在鋰離子電池單元初次充電期間有時會遇到的不可逆容量損失。

本發明的 Ge_3N_4 電極材料經過進一步研究之後將朝向決定包含此材料的穩定高容量鋰電池之主要成分，此最想要特質的來源指示來自於在單元操作期間， Ge_3N_4 活性電極成分的結晶結構之x射線繞射(XRD)研究。不像之前運用的金屬合金與含碳插入電極材料(例如廣泛使用的石墨電極成分)，這些材料會在放電期間讓鋰離子吸收到具有破壞性的物理膨脹，令人驚訝的 Ge_3N_4 材料就不會有這種傾向。這些XRD研究發現了金屬氮化物結晶中獨特的結構，像是圖8內所示的，看上去包含開放連結的六角配置氮原子82並穩定結合鎢原子84，以產生可在電池放電期間由游離的鋰離子迅速佔據之空隙空間86，這些空間大約是鋰離子的五倍大，因此氮結晶在許多鋰離子插入或其他吸收期間並不會受到任何應力的影響，藉此提供可穩定抵抗結構變形的高容量。

在鋰離子電池單元架構內使用本發明的 Ge_3N_4 電極材料以及之前已接受的正電極成分(例如包含像是 LiMn_2O_4 、

五、發明說明(7)

LiCoO₂、LiNiO₂等等這類內插化合物)，如此可提供類似令人印象深刻的結果並有希望戲劇性改善電池單元的效能與經濟效益。

吾人期望在前述說明以及範例之下，精通此技藝的人士都能了解到本發明的其他具體實施例以及變化，並且這些具體實施例以及變化都在本發明所公佈的申請專利範圍之領域內。

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 高容量可充電鋰電池單元之鍺氮化物電極材料)

本發明揭示一種高容量可充電鋰電池單元，該單元包含一正電極構件、一負電極構件以及一提供電解質的中間分隔構件，該電解質包含主要由鍺氮化物所組成的負活性電極材料。該鍺氮化物電極材料有效取代了含碳負電極材料，提供大約450 mAh/g顯著有所改善的穩定重量容量，並且體積容量超過石墨的一倍以上。

英文發明摘要(發明之名稱： GERMANIUM NITRIDE ELECTRODE MATERIAL FOR HIGH CAPACITY RECHARGEABLE LITHIUM BATTERY CELL)

A high capacity rechargeable lithium battery cell comprising a positive electrode member, a negative electrode member, and an interposed separator member providing an electrolyte comprises a negative active electrode material consisting essentially of germanium nitride. The germanium nitride electrode material effectively replaces carbonaceous negative electrode materials, providing significantly improved stable gravimetric capacity of about 450 mAh/g and volumetric capacity exceeding that of graphite by more than an order of magnitude.

六、申請專利範圍

1. 一種可充電電化能源儲存系統，包含一第一極性的第一電極構件、一與該第一極性相反的第二極性之第二電極構件以及一在該第一與第二電極構件之間提供一電解質的分隔構件，其中

該第一電極構件包含一結晶金屬氮化物，其具有一由開放式連結六角氮原子配置所構成的結構。

2. 如申請專利範圍第1項之能源儲存系統，其中該結晶金屬氮化物包含鍺氮化物。
3. 如申請專利範圍第1項之能源儲存系統，其中該第一電極構件包含一主要由 Ge_3N_4 構成的負極活性材料。
4. 如申請專利範圍第3項之能源儲存系統，其中該第二電極構件包含一由鋰游離金屬氧化物所構成的正極活性材料。
5. 如申請專利範圍第1項之能源儲存系統，其中該系統包含一鋰電池單元。
6. 如申請專利範圍第1項之能源儲存系統，其中該系統包含一鋰離子電池單元。
7. 一種可充電鋰電池單元，包含一正電極構件、一負電極構件以及一在該正與該負電極構件之間提供一電解質的分隔構件，其中

該負電極構件包含一含有鍺氮化物的負活性材料。

8. 如申請專利範圍第7項之電池單元，其中該負極活性材料主要由 Ge_3N_4 所構成。
9. 一種可充電電化電池單元，包含一含有正活性材料的第

六、申請專利範圍

一電極構件、一含有負活性材料的第二電極構件以及一在該第一與第二電極構件之間提供一電解質的絕緣與離子導通分隔構件，其中

該負電極構件包含一結晶金屬氮化物，其具有一由開放式連結六角氮原子配置所構成的結構。

10. 如申請專利範圍第9項之電池單元，其中該負極活性材料包含鎢氮化物。

11. 如申請專利範圍第10項之電池單元，其中該負極活性材料主要由 Ge_3N_4 所構成。

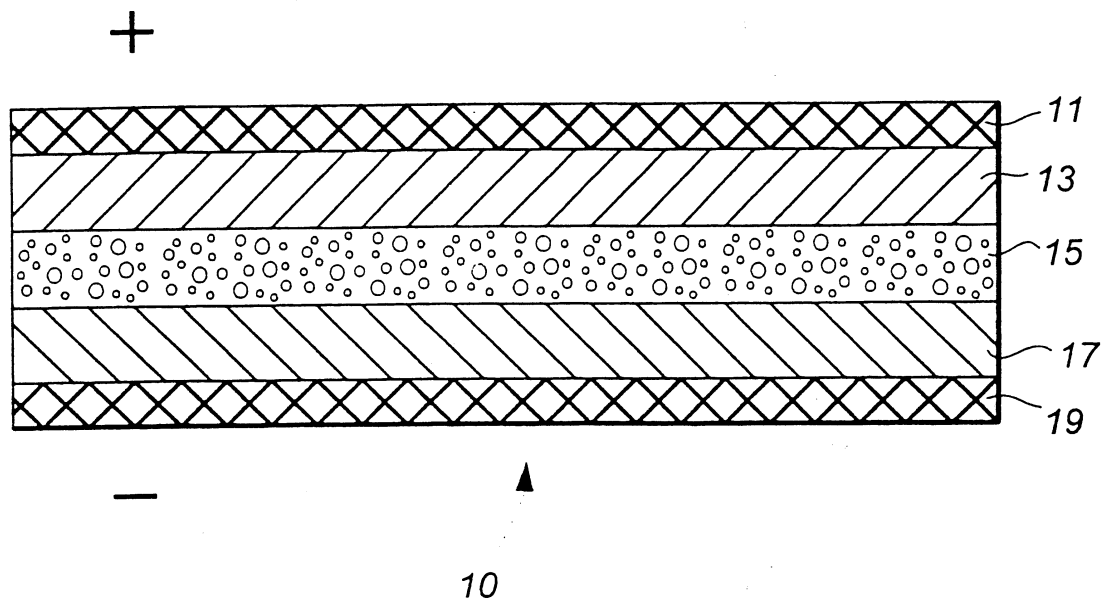


圖 1

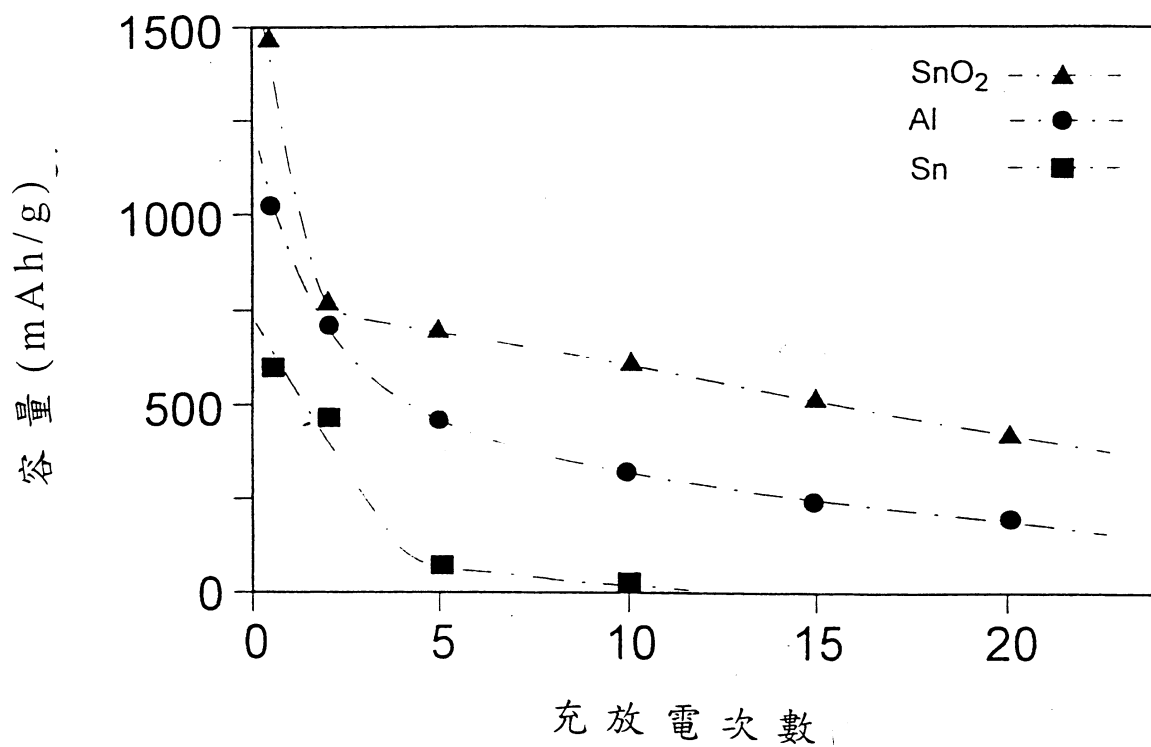


圖 2

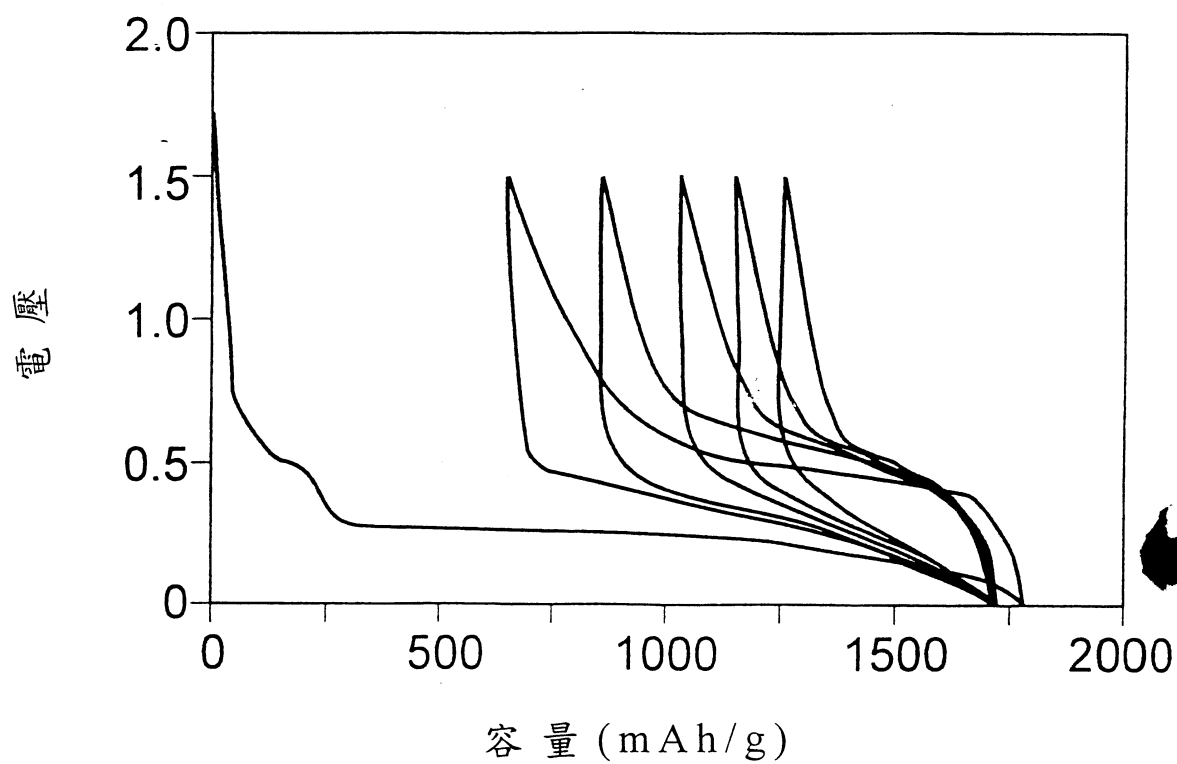


圖 3

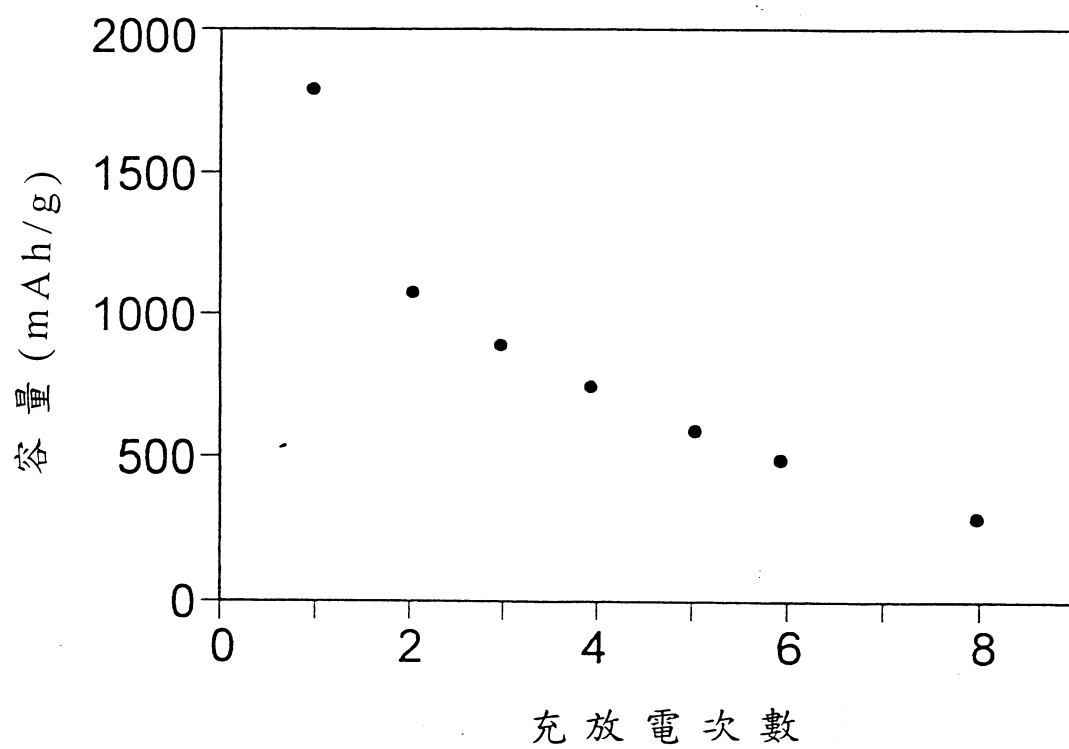


圖 4

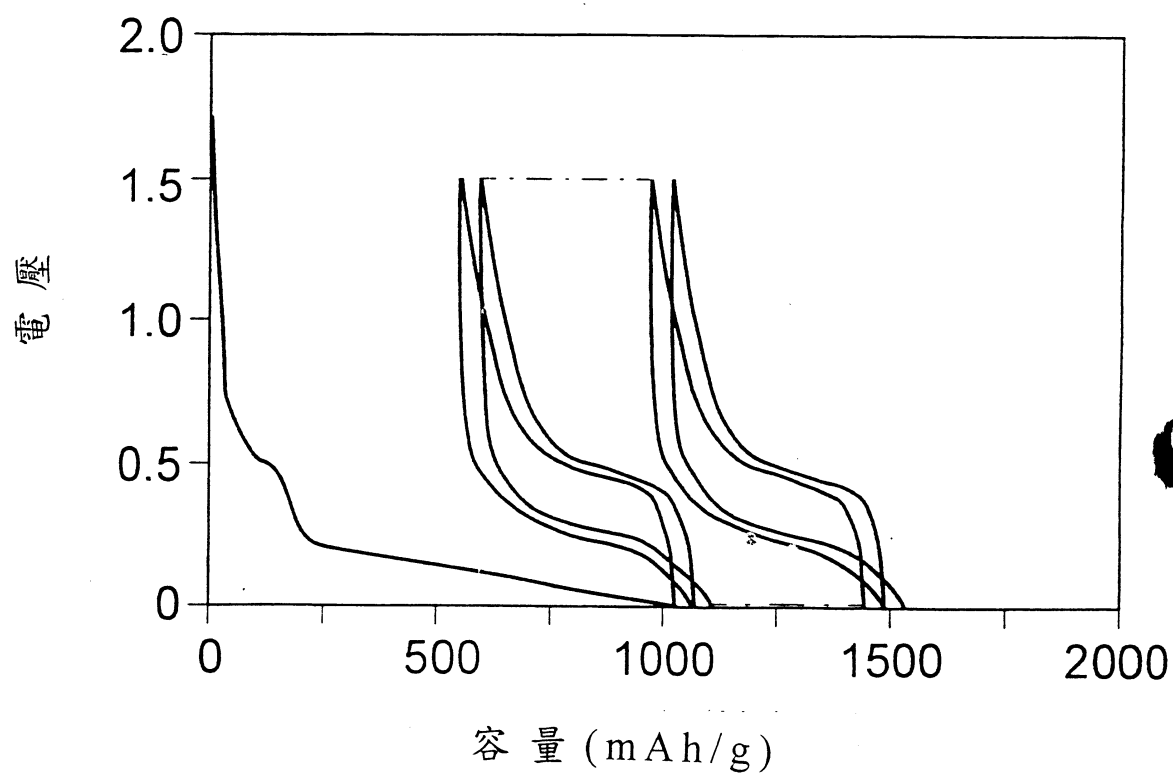


圖 5

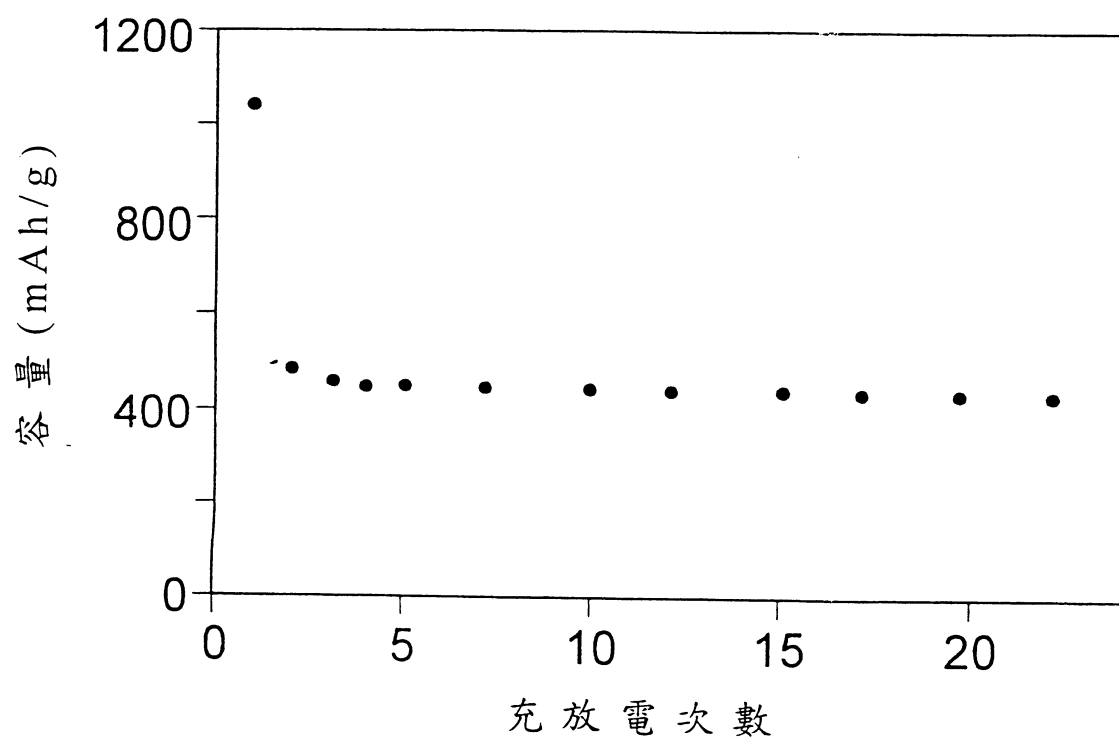


圖 6

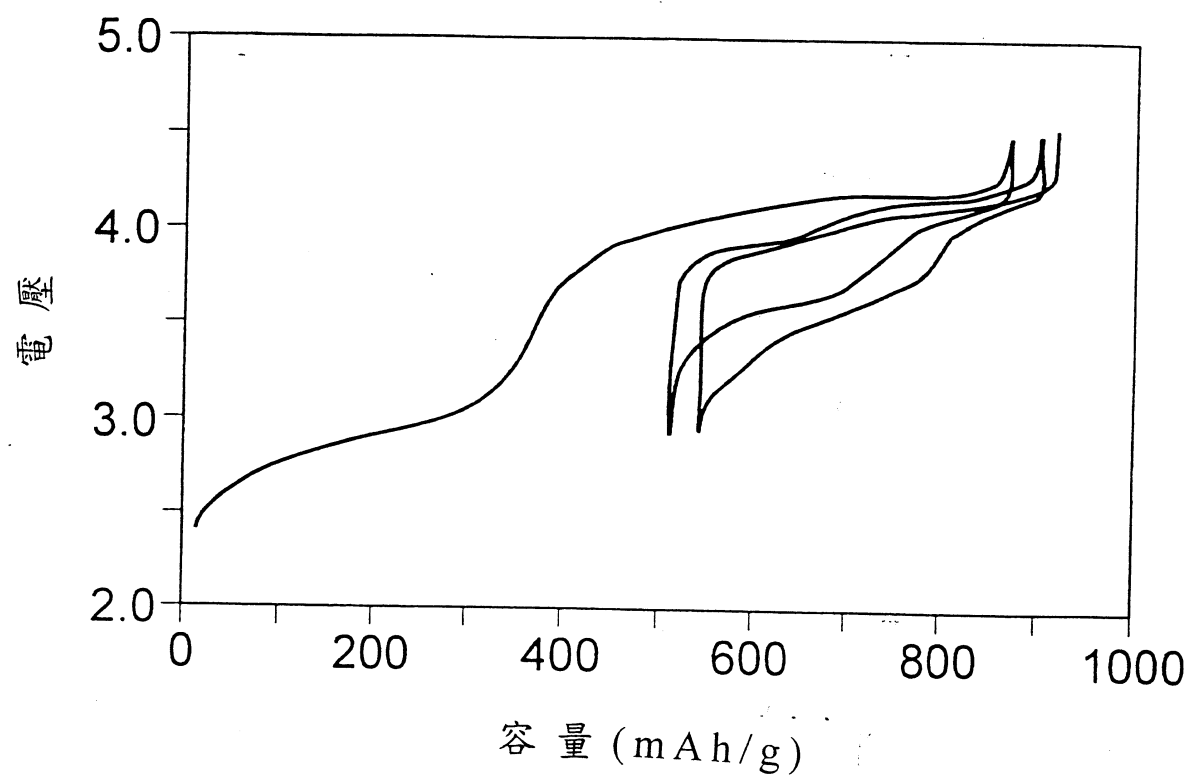


圖 7

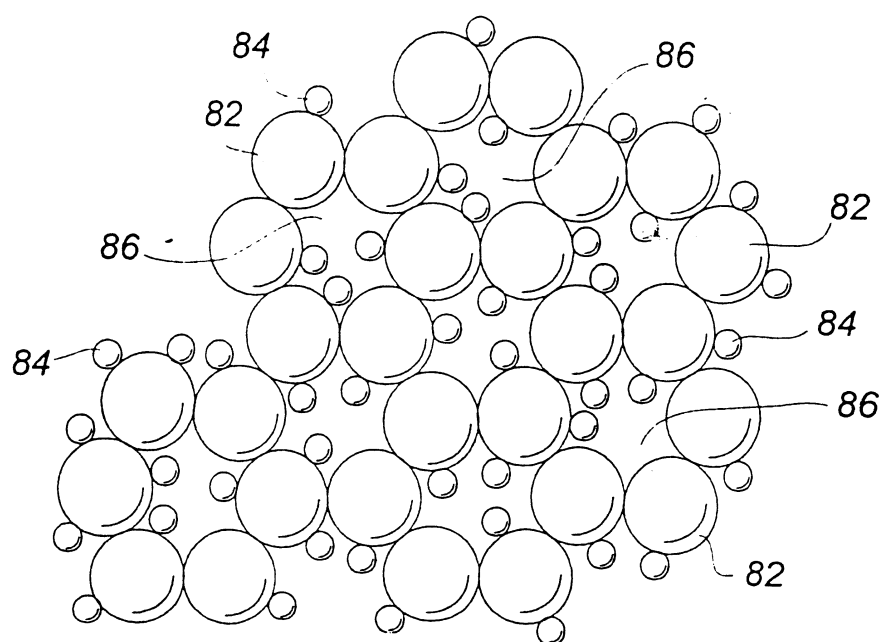


圖 8