



(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 201221473 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：100136854

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 11 日

(51)Int. Cl.：

C01B31/08 (2006.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M4/1393 (2010.01)

H01G9/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/12 美國

61/392,158

(71)申請人：亞奎尼能源公司(美國) AQUION ENERGY INC. (US)

美國

(72)發明人：懷特亞瑞 傑 WHITACRE, JAY (US)；夏恩貝 席艾哈 SHANBHAG, SNEHA (IN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：39 項 圖式數：4 共 35 頁

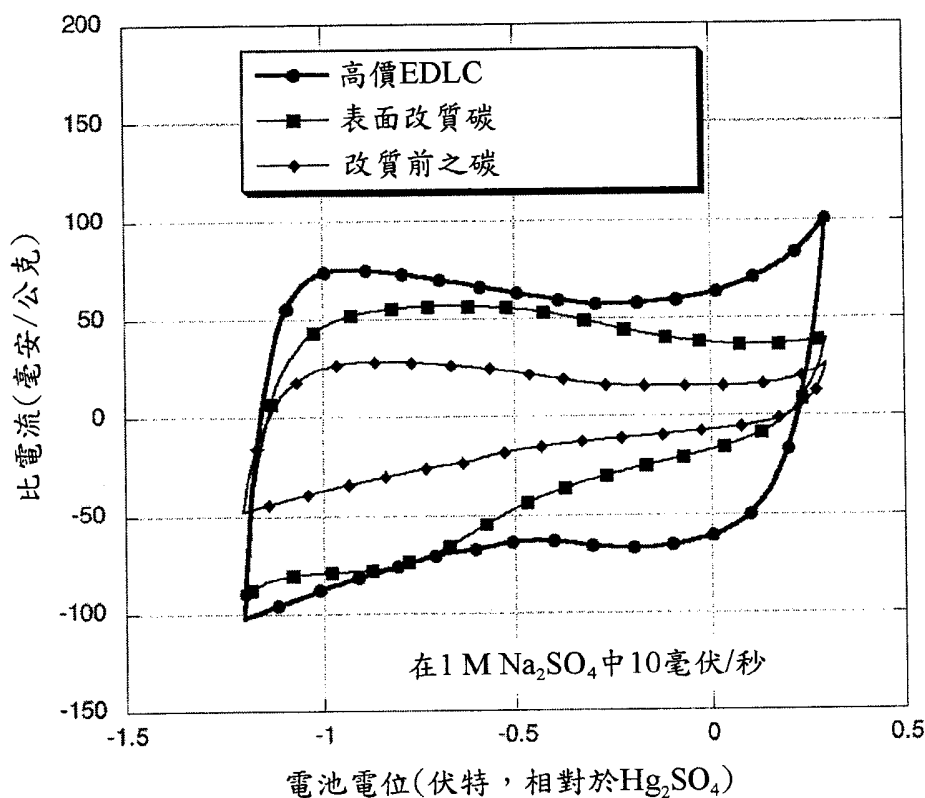
(54)名稱

具有表面改質化學性質之活性碳

ACTIVATED CARBON WITH SURFACE MODIFIED CHEMISTRY

(57)摘要

本發明提供一種能量儲存裝置，其包括：包含活性碳之陽極電極，該活性碳具有向該活性碳提供準電容性質之含氮表面基團；陰極電極；隔板；及電解質。





(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 201221473 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：100136854

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 10 月 11 日

(51)Int. Cl.：

C01B31/08 (2006.01)

H01M4/133 (2010.01)

H01M4/1393 (2010.01)

H01G9/04 (2006.01)

(30)優先權：2010/10/12 美國

61/392,158

(71)申請人：亞奎尼能源公司(美國) AQUION ENERGY INC. (US)

美國

(72)發明人：懷特亞瑞 傑 WHITACRE, JAY (US)；夏恩貝 席艾哈 SHANBHAG, SNEHA (IN)

(74)代理人：陳長文

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：39 項 圖式數：4 共 35 頁

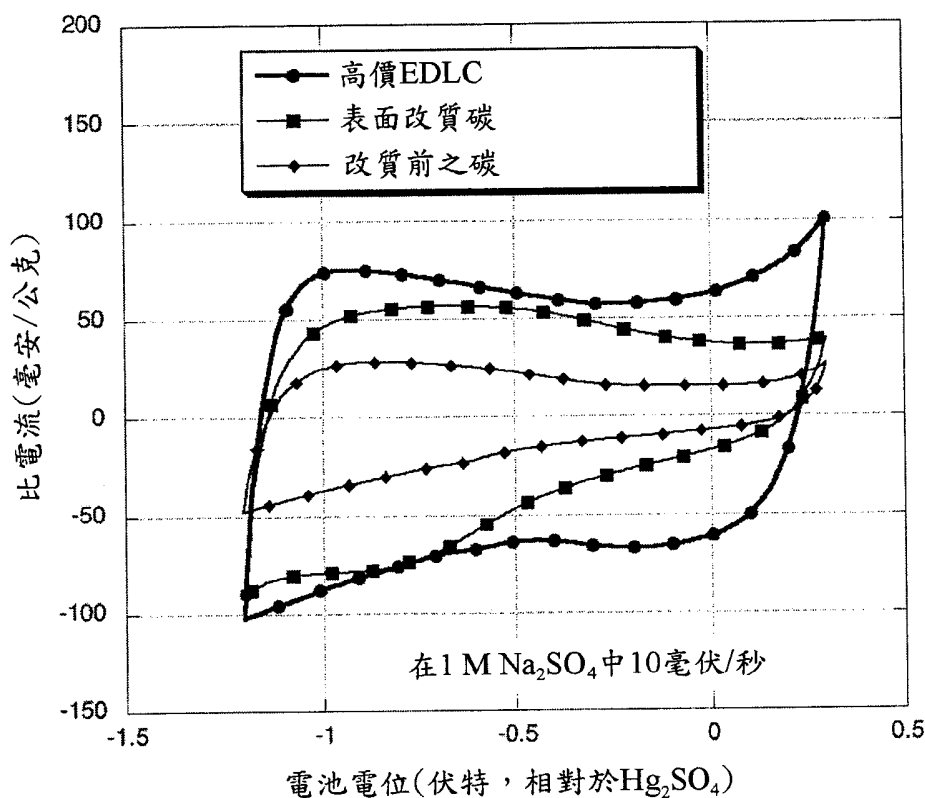
(54)名稱

具有表面改質化學性質之活性碳

ACTIVATED CARBON WITH SURFACE MODIFIED CHEMISTRY

(57)摘要

本發明提供一種能量儲存裝置，其包括：包含活性碳之陽極電極，該活性碳具有向該活性碳提供準電容性質之含氮表面基團；陰極電極；隔板；及電解質。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於電化學電池且特定言之關於混合式能量儲存裝置。

[相關專利申請案之交叉參考]

本申請案主張2010年10月12日申請之美國臨時專利申請案第61/392,158號之優先權權益，該文獻以全文引用的方式併入本文中。

【先前技術】

小型可再生能源收集及動力產生技術(諸如太陽能電池陣列、風力機、微型史特林引擎(micro sterling engine)及固體氧化物燃料電池)正處於高速發展中，且對於中等規模的二次(可再充電)能量儲存能力存在相當強的需求。用於此等固定應用之電池通常儲存介於1 kWh與50 kWh之間的能量(視應用而定)且在歷史上基於鉛酸(Pb酸)化學物質。深循環式鉛酸電池組係組裝於分佈式動力產生點且已知可維持1年至10年(視典型工作循環而定)。雖然此等電池較好地起作用而足以支持此應用，但存在與其使用相關的大量問題，包括：環境上不清潔之鉛及酸之大量使用(據估計，僅在美國，鉛酸技術導致每年逾100,000公噸之鉛釋放至環境中)、若保持在中等充電狀態或日常循環至深度放電位準則效能明顯降低、需要日常保養以維持效能，及執行必要的再循環程式。強烈需要置換如汽車工業所使用之鉛酸化學物質。遺憾地是，迄今為止，替代性電池化

學物質之經濟性使此成為毫無吸引力之選項。

儘管電池技術已取得所有最新的進展，但仍沒有鉛酸化學物質之低成本之清潔替代物。此大部分係由於鉛酸電池比其他化學物質明顯便宜之事實(\$200/kWh)，且目前集中於開發用於運輸應用的更高能量之系統(其本質上比鉛酸電池明顯更昂貴)。

【發明內容】

一實施例係關於一種能量儲存裝置，其包括：包含活性碳之陽極電極，該活性碳具有向該活性碳提供準電容性質之含氮表面基團；陰極電極；隔板；及電解質。

另一實施例係關於一種包括以下步驟之方法：於酸中浸泡活性碳以形成比電容比浸泡之前之活性碳增加至少50%的經浸泡之活性碳，及自經浸泡之活性碳形成用於二次混合式水性能量儲存裝置之陽極電極。

【實施方式】

本發明實施例之混合式電化學能量儲存系統包括耦接有活性電極之雙層電容器電極。在此等系統中，電容器電極經由電極(雙層)表面上之鈉陽離子之可逆性非法拉第反應及/或準電容儲存電荷，而活性電極在過渡金屬氧化物中經歷可逆性法拉第反應，從而使Na陽離子類似於電池之Na陽離子嵌入及脫嵌。

Li基系統之實例已由Wang等人描述，其使用尖晶石結構LiMn₂O₄電池電極、活性碳電容器電極及水性Li₂SO₄電解質。Wang等人，*Electrochemistry Communications*, 7:1138-

42(2005)。在此系統中，負陽極電極經由活性碳電極表面上之Li離子之可逆性非法拉第反應儲存電荷。正陰極電極使用尖晶石 LiMn_2O_4 中之Li離子嵌入/脫嵌之可逆性法拉第反應。

引出本發明之實施例為二次混合式水性能量儲存裝置及製造二次混合式水性能量儲存裝置之低成本方法。本發明者已發現於酸中浸泡小比表面積的活性碳會大大增加小比表面積的活性碳之比電容，諸如增至120 F/g以上。實際上，已獲得50%至100%之比電容增加。此結果為出乎意料的，因為一般公認用於能量儲存裝置之電極材料之比電容的增加與電極材料比表面積之相應增加成正比。由於比電容因於酸中浸泡小比表面積的活性碳而有此出乎意料之增加，因此本發明之實施例使得使用便宜的、比表面積相對小的活性碳材料而不使用較昂貴的、比表面積較大的、電雙層電容器(EDLC)等級的活性碳材料來製造混合式電化學儲存裝置成為可能。舉例而言，本發明之一實施例使得在由產生自木材、煤或椰子前驅物的經處理之活性碳製造之陽極電極中能獲得大比電容，該活性碳通常具有如藉由BET方法所測定小於 $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ (通常為 $600 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $800 \text{ m}^2/\text{g}$)之最終比表面積。此與由較昂貴的EDLC等級活性碳形成之習知陽極形成對比，後述活性碳通常具有如藉由BET方法所測定為 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 或更大之最終比表面積(諸如在 $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ 至 $3000 \text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之最終比表面積)，且通常具有較小比電容。此外，本發明不限於自產生自木材、煤或椰子

的經處理之活性碳形成電極，而可用以自產生自其他來源的經處理之活性碳形成電極，而不需要選擇具有 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ 以上之比表面積之活性碳材料。此外，具有極大比表面積之習知雙層EDCL等級的活性碳材料通常係藉由化學活化昂貴的前驅物材料，諸如藉由以氫氧化鉀或另一鹼性蝕刻介質化學蝕刻聚合物前驅物來製得。相比之下，本發明之實施例利用較低成本的前驅物材料及物理性活化，諸如在二氧化碳及/或蒸汽環境中加熱前驅物材料以形成具有小於 $1200\text{ m}^2/\text{g}$ (諸如小於 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ 且通常在 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內)之比表面積之活性碳材料。本發明之實施例之一個非限制性益處為活性碳製造成本之降低。特定言之，可在低於 $\$5/\text{kg}$ 下製造具有大比電容(例如 120 F/g 以上)且具有在 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $800\text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之比表面積之活性碳。相比之下，具有在 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 範圍內之比表面積的習知EDCL等級活性碳之成本可能超過 $\$50/\text{kg}$ 。

以X射線光電子分析(XPS)對所浸泡之活性碳表面的分析顯示活性碳表面富集有含氮表面基團。雖然不受任何理論限制，但本發明者咸信此等含氮表面基團向活性碳提供準電容性質。準電容經由法拉第化學過程(例如電子交換、離子吸附、凡得瓦爾力鍵結(van der Waals bonding)等)間接儲存電荷，但其電行為如同電容器之電行為。亦即，類似於電容器，經浸泡之活性碳之電極電位幾乎線性地隨著表面覆蓋率(隨著電化學反應期間傳遞之電荷)變化。實例為限於電極表面上之單層的電極反應受表面覆蓋率影響。

以下表1概括未洗活性碳及經硝酸洗滌之活性碳之XPS分析的結果。因為所量測之光發射電子之電流與分析體積中之原子密度成正比，所以存在於樣品之表面的元素之原子百分比可藉由對各元素之曲線下面積求積分且確定各元素對總光發射電流之相對貢獻來計算。由表中可見，在硝酸中洗滌活性碳會增加活性碳表面上之氮及氧含量。氮含量增加0至0.5原子百分比。氮含量較佳高於0.1原子百分比(例如0.1至0.5原子百分比)。更佳地，藉由延長洗滌之持續時間及/或藉由增加硝酸濃度，使氮含量高於0.25原子百分比，包括1原子百分比或更高，諸如1至10原子百分比(例如2至4原子百分比)。氧含量自7.5原子百分比增加至約17原子百分比。氧含量較佳高於10原子百分比。另外，表1亦表明硝酸洗滌自活性碳移除表面金屬。

表1. 活性碳表面上之元素之原子百分比濃度

	元素	C	O	N	Si	K	Ca
樣品							
未洗活性碳		90.35	7.5	0	0.21	1.04	0.72
經HNO ₃ 洗滌之活性碳		78.6	16.94	0.5	3.92	0	0

圖1展示未洗活性碳及經硝酸洗滌之活性碳之XPS掃描結果。因為各元素之電子結構為獨特的，因此測定一或多個光發射電子之能量允許識別其所源自之元素。圖1中之結合能範圍經選擇以噴射與氮1s軌域相關之光電子。圖1顯示硝酸洗滌後，氮表面基團存在兩個不同峰，此指示在活性碳上可能存在兩類氮表面基團。此等基團之結合能對

應於C-N鍵及NO₃。此表明經硝酸洗滌之活性碳之表面可包括鍵結之氮及表面吸附之硝酸鹽。此外，經硝酸浸泡之活性碳顯示親水性質，其可能歸因於C-N及NO₃基團。

圖2展示未洗活性碳及經硝酸洗滌之活性碳之另一XPS掃描結果。圖2中之結合能範圍，與圖1對比，經選擇以噴射與氧1s軌域相關之光電子。圖2展示氧峰之強度隨著硝酸洗滌而增加。圖2包括來自兩個經硝酸洗滌之活性碳樣品之資料(亦即兩個峰)以顯示重複性。強度之增加指示硝酸洗滌會增加表面氧基團之量。亦即，硝酸氧化活性碳之表面。活性碳表面上形成之含氧表面基團可包括硝酸根、羧基、羥基、內酯及羰基中之一或多者。活性碳上之羧基、羥基及內酯之表面含量的範圍可為(A)羧基 0.13 mmol/g 至 0.34 mmol/g，(B)羥基 0.10 mmol/g 至 0.28 mmol/g，及(C)內酯 0.25 mmol/g 至 0.44 mmol/g。

圖3A展示不同類型之活性碳之循環伏安圖。電流-電壓(CV)包跡線(envelope)內之面積與由每單位質量材料儲存之能量成正比。定標(scaled)木材基型、實驗室尺寸木材基型、煤基型及椰子基型均為表面經改質之小表面積的活性碳，且未經處理之高價EDLC為未改質之極大表面積的活性碳(>2500 m²/g)。亦包括未經處理之木材基樣品用於比較。圖3B為圖3A之詳圖，其展示在氮表面改質之前(菱形)及之後(正方形)木材基物理性活性碳、及EDLC碳(環形)的循環伏安圖。能夠看出對於相對於Hg₂SO₄低於-0.5 V之電位，表面經改質之小表面積的活性碳與未經改質之表

面積大得多的活性碳的儲存能量幾乎相同。亦即，此等資料顯示經改質之小表面積的碳能夠在所關注之較低電位範圍內儲存與具有接近 $3000\text{ m}^2/\text{g}$ 之表面積之高價EDLC碳相比相似的能量。所有資料係在 $1\text{ M Na}_2\text{SO}_4$ (pH值為6.5至7)中以10毫伏/秒之掃描速率收集。此外，循環伏安圖之不對稱形狀表明準電容行為。

另外，圖3C展示硝酸洗滌使得表面電容增加至少50%，諸如增加50%至100%。舉例而言，表面(比)電容可自60至80 F/g增加至110至200 F/g，包括110至150 F/g及130至200 F/g，諸如至少120 F/g。如圖3C中所示，木材基、物理性活性碳(菱形)之比電容在氮表面改質之後(正方形)增加，且接近EDLC碳(環形)之比電容。

不希望受特定理論限制，本發明者咸信，藉由BET方法測定，較小表面積的活性碳(諸如具有小於 $1000\text{ m}^2/\text{g}$ (通常為 $600\text{ m}^2/\text{g}$ 至 $800\text{ m}^2/\text{g}$)之表面積的物理性活性碳)具有與EDLC活性碳相比較大(亦即較寬)之表面孔隙。較大孔隙可更好地使用位於孔隙中之氮基團以提供120 F/g或更大的比電容增加。此使每單位表面積的比電容之值為至少 $0.1\text{ F}/\text{m}^2$ ，諸如至少 $0.2\text{ F}/\text{m}^2$ ，例如 0.1 至 $0.35\text{ F}/\text{m}^2$ ，包括 0.12 至 $0.33\text{ F}/\text{m}^2$ ，諸如 0.2 至 $0.25\text{ F}/\text{m}^2$ 。

本發明實施例之二次(可再充電)能量儲存系統包含表面經處理之活化陽極(亦即負)電極、碳陽極側集電器、陰極(亦即正)電極、陰極側集電器、隔板及含鹼金屬離子或鹼土金屬離子(例如Na、Li、Mg、K及/或Ca)水性電解質。能

夠可逆地嵌入/脫嵌Na離子(或其他鹼金屬陽離子或鹼土金屬陽離子，諸如Li、Mg、K及/或Ca)之任何材料均可用作活性陰極材料。

如圖4中之例示性裝置之示意圖所示，陰極側集電器1與陰極電極3接觸。陰極電極3與電解質溶液5接觸，電解質溶液5亦與陽極電極9接觸。隔板7位於電解質溶液5中、介於陰極電極3與陽極電極9之間的一處。陽極電極亦與陽極側集電器11接觸。在圖4中，展示例示性裝置之組件彼此不接觸。以此種方式展示該裝置以清楚指示電解質溶液相對於兩電極的存在。然而，在實際實施例中，陰極電極3與隔板7接觸，隔板7與陽極電極9接觸。

個別裝置組件可如下由各種材料製成。

陽極

儘管陽極一般可包含能夠經由表面吸附/脫吸(經由電化學雙層反應及/或準電容反應(亦即部分電荷轉移表面相互作用))可逆地儲存Na離子(及/或其他鹼金屬或鹼土金屬離子)之任何材料且在所需電壓範圍內具有足夠電容，但根據本發明之實施例的陽極由酸洗活性碳製成。較佳地，使用有機及/或無機含氮酸，諸如硝酸。可使用之其他酸包括(但不限於)硫酸、鹽酸、磷酸及其組合。酸較佳具有2 mol/l與12 mol/l之間的水溶液濃度。根據一態樣，浸泡活性碳持續至少1小時，諸如1至36小時，例如1至10小時。視情況，可在浸泡期間攪動活性碳。此外，在於酸中浸泡之後，可於氧氣或空氣中在大於或等於100°C之溫度下乾

燥陽極電極，諸如在 100°C 至 200°C 下持續1至10小時。若有需要，則在洗滌之後，可以去離子水沖洗活性碳以增加pH值至5至8。

視情況，陽極電極可呈複合陽極之形式，該複合陽極包含酸洗活性碳、大表面積的導電稀釋劑(諸如導電等級石墨、碳黑(諸如乙炔黑)、非反應性金屬及/或導電聚合物)、黏合劑(諸如PTFE)、以PVC為主之複合物(包括PVC-SiO₂複合物)、以纖維素為主之材料、PVDF、其他非反應性非腐蝕性聚合物材料或其組合、增塑劑及/或填充劑。複合陽極可藉由將酸洗活性碳之一部分與導電稀釋劑及/或高分子黏合劑混合且將混合物壓製成片(pellet)來形成。在某些實施例中，複合陽極電極可由約50至90重量%酸洗活性碳之混合物形成，混合物之剩餘部分包含稀釋劑、黏合劑、增塑劑及/或填充劑中之一或多者之組合。舉例而言，在某些實施例中，複合陽極電極可由約80重量%活性碳、約10至15重量%稀釋劑(諸如碳黑)及約5至10重量%黏合劑(諸如PTFE)形成。

一或多種其他功能性材料可視情況添加至複合陽極中以增加電容及置換高分子黏合劑。此等視情況選用之材料包括(但不限於)Zn、Pb、水合NaMnO₂(水鈉錳礦)及水合Na_{0.44}MnO₂(斜方晶隧道結構)。

陰極電極一般將具有在約80至1600 μm 範圍內之厚度。通常，陽極將具有等於或大於110 F/g(例如110至150 F/g)之比電容及藉由BET方法測定等於或小於1000 m^2/g (例如

600至800 m²/g)之比面積。

陰極

包含過渡金屬氧化物、硫化物、磷酸鹽或氟化物之任何適合材料均可用作能夠可逆地嵌入/脫嵌鹼金屬及/或鹼土金屬離子(諸如Na離子)的活性陰極材料。在本發明之實施例中適用作活性陰極材料的材料在用作活性陰極材料之前較佳含有鹼金屬原子, 諸如鈉、鋰或兩者。活性陰極材料不必含有原形態(亦即, 在用於能量儲存裝置之前)之Na及/或Li。然而, 對於使用Na基電解質之裝置, 來自電解質之Na陽離子應能在能量儲存裝置之操作期間藉由嵌入而併入至活性陰極材料中。因此, 可在本發明之實施例中用作陰極的材料包含不必含有原形態之鈉、但能夠在能量儲存裝置之放電/充電循環期間使鈉離子可逆性嵌入/脫嵌而無大超電位損耗的材料。

在活性陰極材料在使用之前含有鹼金屬原子(較佳Na或Li)的實施例中, 此等原子中之一些或全部在首次電池充電循環期間脫嵌。來自鈉基電解質之鹼金屬陽離子(極大多數為Na陽離子)在電池放電期間再嵌入。此不同於需要嵌入電極反向於活性碳的幾乎所有混合式電容器系統。在大部分系統中, 來自電解質之陽離子在充電循環期間被吸附於陽極上。同時, 電解質中之對抗陰離子(諸如氫離子)嵌入活性陰極材料內, 從而保持電解質溶液中之電荷平衡、但使離子濃度降低。在放電期間, 陽極釋放陽離子且陰極釋放陰離子, 從而保持電解質溶液中之電荷平衡、但

使離子濃度升高。此為與本發明之實施例中之裝置不同的操作模式，在後者中氫離子或其他陰離子較佳不嵌入陰極活性材料中及/或不存在於裝置中。以下實例說明適用於Na嵌入之陰極組合物。然而，亦可使用適用於Li、K或鹼土金屬嵌入之陰極。

適合的活性陰極材料在使用期間可具有以下通式： $A_xM_yO_z$ ，其中A為Na或Na與Li、K、Be、Mg及Ca中之一或多者之混合物，其中x在使用前在0至1(包括0、1)之範圍內及在使用中在0至10(包括0、10)之範圍內；M包含任一種或多種過渡金屬，其中y在1至3(包括1、3)之範圍內，較佳在1.5至2.5(包括1.5、2.5)之範圍內；且O為氧，其中z在2至7(包括2、7)之範圍內，較佳在3.5至4.5(包括3.5、4.5)之範圍內。

在具有通式 $A_xM_yO_z$ 之一些活性陰極材料中，Na離子在能量儲存裝置之放電/充電循環期間可逆性地嵌入/脫嵌。因此，裝置在使用中時，活性陰極材料式中之數x變化。

在具有通式 $A_xM_yO_z$ 之某些活性陰極材料中，A包含視情況與Li組合之至少50原子%(at%)之Na、K、Be、Mg或Ca中之至少一或多者；M包含任何一或多種過渡金屬；O為氧；x之範圍在使用前為3.5至4.5及在使用中為1至10；y之範圍為8.5至9.5且z之範圍為17.5至18.5。在此等實施例中，A較佳包含至少51原子%Na(諸如至少75原子%Na)及0至49原子%(諸如0至25原子%)Li、K、Be、Mg或Ca；M包含Mn、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、V或Sc中之一或多者；x在

使用前為約4且在使用中在0至10之範圍內；y為約9且z為約18。

在具有通式 $A_xM_yO_z$ 之某些活性陰極材料中，A包含Na或至少80原子%之Na與Li、K、Be、Mg及Ca中之一或多者之混合物。在此等實施例中，較佳地，x在使用前為約1且在使用中在0至約1.5之範圍內。在某些較佳活性陰極材料中，M包含Mn、Ti、Fe、Co、Ni、Cu及V中之一或多者，且可摻有(小於20原子%，諸如0.1至10原子%；例如3至6原子%)Al、Mg、Ga、In、Cu、Zn及Ni中之一或多者。

適合的活性陰極材料之一般類別包括(但不限於)：分層/斜方晶 $NaMO_2$ (水鈉錳礦)、以立方尖晶石為主之錳酸鹽(例如 MO_2 ，諸如以 λ - MnO_2 為主之材料，其中M為Mn，例如在使用前為 $Li_xM_2O_4$ (其中 $1 \leq x < 1.1$)及在使用中為 $Na_2Mn_2O_4$)、 $Na_2M_3O_7$ 系統、 $NaMPO_4$ 系統、 $NaM_2(PO_4)_3$ 系統、 Na_2MPO_4F 系統及隧道結構 $Na_{0.44}MO_2$ ，其中所有式中之M包含至少一種過渡金屬。雖然Co、Ni、Cr、V、Ti、Cu、Zr、Nb、W、Mo(及其他)或其組合可用於全部地或部分地置換Mn、Fe或其組合，但典型過渡金屬可為Mn或Fe(出於成本及環境原因)。在本發明之實施例中，Mn為較佳過渡金屬。在某些實施例中，陰極電極可包含呈均質或接近均質之混合物或在陰極電極內分層的多種活性陰極材料。

在某些實施例中，初始活性陰極材料包含視情況摻有一或多種金屬(諸如Li或Al)的 $NaMnO_2$ (水鈉錳礦結構)。

在某些實施例中，初始活性陰極材料包含視情況摻有一

或多種金屬(諸如Li或Al)的以 λ - MnO_2 (亦即，氧化錳之立方同形)為主之材料。

在此等實施例中，立方尖晶石 λ - MnO_2 可藉由首先形成含鋰氧化錳(諸如錳酸鋰(例如立方尖晶石 LiMn_2O_4)或其非化學計量變異體)來形成。在使用立方尖晶石 λ - MnO_2 活性陰極材料之實施例中，可用電化學或化學方法自立方尖晶石 LiMn_2O_4 中萃取大部分或全部Li以形成立方尖晶石 λ - MnO_2 型材料(亦即具有1:2 Mn:O比率及/或Mn可經另一種金屬取代及/或亦含有鹼金屬及/或Mn:O比率不剛好為1:2之材料)。此萃取可作為初始裝置充電循環之一部分發生。在該等情況下，Li離子在首次充電循環期間自原形態立方尖晶石 LiMn_2O_4 中脫嵌。放電時，來自電解質之Na離子嵌入立方尖晶石 λ - MnO_2 中。同樣地，在操作期間活性陰極材料之式為 $\text{Na}_y\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ (視情況摻有一或多種如上所述之其他金屬，較佳為Al)，其中 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 且 $x + y \leq 1.1$ 。數值 $x + y$ 較佳經由充電/放電循環自約0(完全充電)至約1(完全放電)改變。然而，完全放電期間可使用大於1之值。此外，可使用任何其他適合的形成方法。每2個Mn及4個O原子具有超過1個Li的非化學計量 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 材料可用作初始材料，自其可形成立方尖晶石 λ - MnO_2 (其中例如 $1 \leq x < 1.1$)。因此，立方尖晶石 λ -錳酸鹽可具有式 $\text{Al}_z\text{Li}_x\text{Mn}_{2-z}\text{O}_4$ (其中在使用前 $1 \leq x < 1.1$ 且 $0 \leq z < 0.1$)，及式 $\text{Al}_z\text{Li}_x\text{Na}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$ (其中在使用中 $0 \leq x < 1.1$ 、 $0 \leq y < 1$ 、 $0 \leq x + y < 1.1$ 且 $0 \leq z < 0.1$)(且其中Al可經另一摻雜劑取代)。

在某些實施例中，初始陰極材料包含視情況摻有一或多種金屬(諸如Li或Al)的 $\text{Na}_2\text{Mn}_3\text{O}_7$ 。

在某些實施例中，初始陰極材料包含視情況摻有一或多種金屬(諸如Li或Al)的 $\text{Na}_2\text{FePO}_4\text{F}$ 。

在某些實施例中，陰極材料包含視情況摻有一或多種金屬(諸如Li或Al)的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 。此活性陰極材料可藉由將 Na_2CO_3 與 Mn_2O_3 以適當莫耳比充分混合且在例如約 800°C 下燒製來製備。在燒製期間併入此材料內之Na含量之水準決定Mn之氧化態及其如何與 O_2 局部鍵結。已證明此材料對於非水電解質中之 Na_xMnO_2 在 $0.33 < x < 0.66$ 之間循環。

陰極電極視情況可呈複合陰極形式，該複合陰極包含一或多種活性陰極材料、大表面積的導電稀釋劑(諸如導電等級石墨、碳黑(諸如乙炔黑)、非反應性金屬及/或導電聚合物)、黏合劑、增塑劑及/或填充劑。例示性黏合劑可包含聚四氟乙烯(PTFE)、以聚氯乙烯(PVC)為主之複合物(包括PVC- SiO_2 複合物)、以纖維素為主之材料、聚偏二氟乙烯(PVDF)、水合水鈉錳礦(當活性陰極材料包含另一種材料時)、其他非反應性非腐蝕性聚合物材料或其組合。複合陰極可藉由將一或多種較佳活性陰極材料之一部分與導電稀釋劑及/或高分子黏合劑混合且將混合物壓製成片來形成。在某些實施例中，複合陰極電極可由約50至90重量%活性陰極材料之混合物形成，混合物之剩餘部分包含稀釋劑、黏合劑、增塑劑及/或填充劑中之一或多者之組合。舉例而言，在某些實施例中，複合陰極電極可由約80

重量%活性陰極材料、約10至15重量%稀釋劑(諸如碳黑)及約5至10重量%黏合劑(諸如PTFE)形成。

一或多種其他功能性材料可視情況添加至複合陰極中以增加電容及置換高分子黏合劑。此等視情況選用之材料包括(但不限於): Zn、Pb、水合 NaMnO_2 (水鈉錳礦)及水合 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (斜方晶隧道結構)。在將水合 NaMnO_2 (水鈉錳礦)及/或水合 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ (斜方晶隧道結構)添加至複合陰極的情況下, 所得裝置具有雙功能性材料複合陰極。陰極電極一般將具有在約40至800 μm 範圍內之厚度。陰極電極較佳不含有活性碳(或含有少於0.5重量%活性碳)。

集電器

在本發明之實施例中, 陰極及陽極材料可黏著於集電器上。對於最佳效能而言, 需要在操作電位下導電且在電解質(如下所述含有Na陽離子之水溶液)中耐腐蝕的集電器。

舉例而言, 陽極集電器在約-1.2至-0.5 V範圍內相對於標準 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 參考電極必須具有穩定性, 因為此範圍為使用期間電化學電池之陽極暴露一半的標稱電位範圍。陰極集電器在約0.1至0.7 V範圍內相對於標準 $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ 參考電極必須具有穩定性。

適合用於陽極側之未經塗佈的集電器材料包括不鏽鋼、Ni、NiCr合金、Al、Ti、Cu、Pb及Pb合金、耐火金屬及貴金屬。

適合用於陰極側之未經塗佈的集電器材料包括不鏽鋼、Ni、NiCr合金、Ti、Pb氧化物(PbO_x)及貴金屬。

集電器可包含固體箔或網格材料。

另一方法為將適當金屬(諸如Al)之金屬箔集電器塗上薄鈍化層，此鈍化層不會腐蝕且保護其所沈積之箔。該等耐腐蝕層可為(但不限於)TiN、CrN、C、CN、NiZr、NiCr、Mo、Ti、Ta、Pt、Pd、Zr、W、FeN、CoN等。此等經塗佈之集電器可用於電池之陽極側及/或陰極側。在一實施例中，陰極集電器包含塗有TiN、FeN、C或CN之Al箔。可藉由此項技術中已知之任何方法(諸如(但不限於)物理氣相沈積(諸如濺鍍)、化學氣相沈積、電沈積、噴射沈積或層壓)完成塗佈。

電解質

本發明之實施例提供二次(可再充電)能量儲存系統，其使用水基(水溶液)電解質，諸如Na基水溶液電解質。此容許使用厚得多之電極、便宜得多之隔板及集電器材料，及有利的且對環境更友善之電極及電解質鹽材料。此外，本發明之實施例之能量儲存系統可在露天環境下組裝，從而使製造成本明顯降低。

適用於本發明之實施例的電解質包含完全溶於水中的鹽。舉例而言，電解質可包含選自由以下組成之群之至少一種陰離子的0.1 M至10 M溶液： SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 CO_3^{2-} 、 Cl^- 及/或 OH^- 。因此，含有Na陽離子之鹽可包括(但不限於) Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NaClO_4 、 Na_3PO_4 、 Na_2CO_3 、 NaCl 及 NaOH 或其組合。

在某些實施例中，電解質溶液可實質上不含鈉。在此等

情況下，上列陰離子之鹽中的陽離子可為除鈉以外之鹼金屬(諸如Li或K)或鹼土金屬(諸如Ca或Mg)陽離子。因此，含有除Na以外之鹼金屬陽離子之鹽可包括(但不限於) Li_2SO_4 、 LiNO_3 、 LiClO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_2CO_3 、 LiCl 及 LiOH 、 K_2SO_4 、 KNO_3 、 KClO_4 、 K_3PO_4 、 K_2CO_3 、 KCl 及 KOH 。例示性含鹼土金屬陽離子之鹽可包括 CaSO_4 、 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$ 、 CaCO_3 及 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 、 MgSO_4 、 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ 、 MgCO_3 及 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 。實質上不含Na之電解質溶液可由該等鹽之任何組合製得。在其他實施例中，電解質溶液可包含含有Na陽離子之鹽與一或多種含有非Na陽離子之鹽的溶液。

視能量儲存裝置之所要效能特徵及與較高鹽濃度相關之降解/效能限制機制而定，在 100°C 下， Na_2SO_4 於水中的莫耳濃度範圍較佳為約0.05 M至3 M，諸如約0.1至1 M。其他鹽之類似範圍較佳。

不同鹽之摻合物(諸如含鈉鹽與鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、銻系元素鹽、鋁鹽及鋅鹽中之一或多者之摻合物)可產生最佳化系統。該種摻合物可提供具有鈉陽離子及一或多個選自由以下組成之群之陽離子的電解質：鹼金屬(諸如Li或K)、鹼土金屬(諸如Mg及Ca)、銻系元素、鋁及鋅陽離子。

電解質之pH值視情況可藉由添加一些其他 OH^- 離子物質以使得電解質溶液更具鹼性(例如添加 NaOH 、其他含有 OH^- 之鹽)或藉由添加一些其他 OH^- 濃度影響化合物(諸如

H₂SO₄，以使得電解質溶液更具酸性)來改變。電解質之pH值影響電池之電壓穩定性窗之範圍(相對於參考電極)且亦會對活性陰極材料之穩定性及降解具有影響且可抑制質子(H⁺)嵌入，其可在活性陰極材料容量損失及電池降解中起作用。在某些情況下，pH值可增至11至13，進而使得不同活性陰極材料穩定(比在中性pH 7下穩定)。在某些實施例中，pH值可在約3至13之範圍內，諸如在約3與6之間或在6與8之間，諸如在6.5與7.5之間，或在約8與13之間。

電解質溶液視情況含有減緩活性陰極材料(諸如水鈉鋳礦材料)之降解的添加劑。例示性添加劑可為(但不限於)用量足以建立在0.1 mM至100 mM範圍內之濃度的Na₂HPO₄。

隔板

可用於本發明之實施例的隔板可包含棉薄片、PVC(聚氯乙烯)、PE(聚乙烯)、玻璃纖維或任何其他適合材料。

雖然前文參考特定較佳實施例，但應理解本發明不限於此。一般熟習此項技術者應想到，可對所揭示之實施例進行各種修改，且此等修改意欲在本發明之範疇內。本文中引用之所有公開案、專利申請案及專利以全文引用的方式併入本文中。

【圖式簡單說明】

圖1展示比較未洗活性碳與經硝酸洗滌之活性碳之表面氮含量的XPS圖。

圖2展示比較未洗活性碳與經硝酸洗滌之活性碳之表面氧含量的XPS圖。

圖3A及圖3B展示比較未洗活性碳與經硝酸洗滌之活性碳之能量儲存效能的循環伏安圖(cyclic voltammagram)。圖3C為比較未洗活性碳與經硝酸洗滌之活性碳之比電容效能的比容量(單位為F/g)與電壓之關係圖。

圖4為根據本發明之一實施例之二次能量儲存裝置的示意圖。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|--------|
| 1 | 陰極側集電器 |
| 3 | 陰極電極 |
| 5 | 電解質溶液 |
| 7 | 隔板 |
| 9 | 陽極電極 |
| 11 | 陽極側集電器 |

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 100136854

※ 申請日：

100. 10. 11

※IPC 分類：C01B 31/08 (2006.01)

H01M 4/133 (2006.01)

4/133 (2006.01)

H01B 9/64 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

具有表面改質化學性質之活性碳

ACTIVATED CARBON WITH SURFACE MODIFIED CHEMISTRY

二、中文發明摘要：

本發明提供一種能量儲存裝置，其包括：包含活性碳之陽極電極，該活性碳具有向該活性碳提供準電容性質之含氮表面基團；陰極電極；隔板；及電解質。

三、英文發明摘要：

An energy storage device including an anode electrode comprising activated carbon with nitrogen containing surface groups that provide pseudocapacitive properties to the activated carbon, a cathode electrode, a separator, and an electrolyte.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於能量儲存裝置之陽極電極，其包含活性碳，該活性碳具有向該活性碳提供準電容性質之含氮表面基團，其中該活性碳具有藉由BET方法測定為1000平方公尺/公克或更小之比表面積及在以鹼陽離子為主之水性電解質中大於120法拉第/公克之比電容。
2. 如請求項1之電極，其中該活性碳具有600至800 m^2/g 之該比表面積、大於或等於130法拉第/公克之該比電容、及至少0.1 F/m^2 之每單位表面積的比電容。
3. 如請求項2之電極，其中該活性碳具有130至200法拉第/公克之該比電容及0.1至0.35 F/m^2 之每單位表面積的比電容。
4. 如請求項1之電極，其中該活性碳具有藉由BET方法測定為600平方公尺/公克或更小之比表面積。
5. 如請求項1之電極，其中該等含氮表面基團包含C-N或C- NO_3 中之至少一者。
6. 如請求項1之電極，其中該活性碳之表面上之氮含量高於0.25原子百分比。
7. 如請求項6之電極，其中該活性碳之該表面上之該氮含量為1至10原子百分比。
8. 如請求項1之電極，其中：

該活性碳包含於硝酸中浸泡之活性碳；且

該活性碳包含一或多個選自由以下組成之群之表面基團：硝基、C-N、羧基、羥基、內酯及羰基。

9. 如請求項1之電極，其中：

該陽極電極位於混合式能量儲存裝置中，該混合式能量儲存裝置進一步包含陰極電極、隔板及以鹼金屬陽離子為主之水性電解質；

該陰極電極在操作中可逆地嵌入鹼金屬陽離子；且

該陽極電極包含經由該陽極電極之表面上的鹼金屬陽離子之可逆性非法拉第反應儲存電荷的電容電極，或經歷與該陽極電極之表面上的鹼金屬陽離子之部分電荷轉移表面相互作用的準電容電極。

10. 如請求項9之電極，其中：

該裝置包含二次混合式水性能量儲存裝置；

該陰極電極在操作中可逆地嵌入鈉陽離子；

該陰極電極不含有活性碳；

該裝置中之初始活性陰極電極材料包含含有鹼金屬之活性陰極電極材料，其在該裝置之初始充電期間使鹼金屬離子脫嵌；且

該電解質包含含有鈉陽離子且具有6.5至7.5之pH值之水性電解質。

11. 如請求項10之電極，其中該活性陰極電極材料包含經摻雜或未摻雜之立方尖晶石 λ - MnO_2 型材料。

12. 如請求項11之電極，其中該經摻雜或未摻雜之立方尖晶石 λ - MnO_2 型材料係藉由提供錳酸鋰立方尖晶石材料且隨後在該初始充電期間移除至少一部分該鋰以形成該 λ - MnO_2 型材料來形成。

13. 如請求項11之電極，其中該經摻雜或未摻雜之立方尖晶石 λ - MnO_2 型材料係藉由提供錳酸鋰立方尖晶石材料、用化學或電化學方法移除至少一部分該鋰及進行化學或電化學離子交換以將鈉插入該 λ - MnO_2 型材料之鹼金屬位點來形成。

14. 如請求項10之電極，其中該初始活性陰極電極材料包含：

經摻雜或未摻雜之 $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 材料，其中M包含至少一種過渡金屬；或

經摻雜或未摻雜之隧道結構 $\text{Na}_{0.44}\text{MO}_2$ 材料，其中M包含至少一種過渡金屬。

15. 如請求項9之電極，其中該電解質包含溶合於水中之 Na_2SO_4 ，且起初不包括鋰離子。

16. 如請求項1之電極，其中該陽極電極具有藉由BET方法測定為200至800平方公尺/公克之該比表面積及130至200法拉第/公克之該比電容。

17. 如請求項1之電極，其中該活性碳包含物理性活性碳。

18. 一種方法，其包含：

在酸中浸泡活性碳以形成比電容與該活性碳在浸泡之前相比增加至少50%之經浸泡之活性碳；及

自該經浸泡之活性碳形成用於二次混合式水性能量儲存裝置之陽極電極。

19. 如請求項18之方法，其中該酸係選自由以下組成之群：

硝酸、硫酸、鹽酸、磷酸及其組合；且

在浸泡之後在大於或等於100℃之溫度下於氧氣或空氣中乾燥該陽極電極。

20. 如請求項19之方法，其中該酸包含硝酸。
21. 如請求項20之方法，其中該酸具有2 mol/l與12 mol/l之間的水溶液濃度。
22. 如請求項18之方法，其中該活性碳具有藉由BET方法測定為1000平方公尺/公克或更小之比表面積。
23. 如請求項22之方法，其中該活性碳具有藉由BET方法測定為600平方公尺/公克或更小之比表面積。
24. 如請求項18之方法，其中該經浸泡之活性碳在該浸泡期間被氧化且該活性碳包含一或多個選自由以下組成之群之表面基團：硝基、C-N、羧基、羥基、內酯及羰基。
25. 如請求項18之方法，其中該經浸泡之活性碳之該比電容在包含溶合於水中之 Na_2SO_4 的中性pH值電解質中自小於80法拉第/公克增加至大於120法拉第/公克。
26. 如請求項18之方法，其中該活性碳包含木材基、椰子基或煤基物理性活性碳。
27. 如請求項18之方法，其中浸泡進行至少1小時。
28. 如請求項18之方法，其進一步包含在該浸泡期間攪動該活性碳及該酸。
29. 如請求項18之方法，其中該二次混合式水性能量儲存裝置進一步包含：

陰極電極，其在操作中可逆地嵌入鹼陽離子；

隔板；及

該鹼陽離子，其含有水性電解質。

30. 如請求項29之方法，其進一步包含在該裝置之初始充電期間使鹼金屬離子自包含含有鹼金屬之活性陰極電極材料的初始活性陰極電極材料脫嵌。
31. 如請求項30之方法，其中該活性陰極電極材料包含經摻雜或未摻雜之立方尖晶石 λ - MnO_2 型材料，該電解質具有6.5至7.5之pH值，且該等鹼陽離子包含鈉陽離子。
32. 如請求項31之方法，其進一步包含藉由提供錳酸鋰立方尖晶石材料且隨後在該初始充電期間移除至少一部分該鋰以形成該 λ - MnO_2 型材料來形成該經摻雜或未摻雜之立方尖晶石 λ - MnO_2 型材料。
33. 如請求項31之方法，其進一步包含藉由提供錳酸鋰立方尖晶石材料、用化學或電化學方法移除至少一部分該鋰及進行化學或電化學離子交換以將鈉插入該 λ - MnO_2 型材料之鹼金屬位點來形成該經摻雜或未摻雜之立方尖晶石 λ - MnO_2 型材料。
34. 如請求項30之方法，其中該初始活性陰極電極材料包含：經摻雜或未摻雜之 $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$ 材料，其中M包含至少一種過渡金屬；或經摻雜或未摻雜之隧道結構 $\text{Na}_{0.44}\text{MO}_2$ 材料，其中M包含至少一種過渡金屬。
35. 如請求項30之方法，其中該電解質包含溶合於水中之 Na_2SO_4 ，且起初不包括鋰離子。
36. 如請求項18之方法，其中該活性碳具有藉由BET方法測定為1000平方公尺/公克或更小之比表面積、在以鹼陽離

子為主之水性電解質中大於120法拉第/公克之比電容及至少 0.1 F/m^2 之每單位表面積的比電容。

37. 一種能量儲存裝置，其包含：陽極電極，其包含活性碳，該活性碳具有向該活性碳提供準電容性質之含氮表面基團；陰極電極；隔板；及以鹼陽離子為主之水性電解質；

其中該活性碳具有藉由BET方法測定為1000平方公尺/公克或更小之比表面積及在以鹼陽離子為主之水性電解質中大於120法拉第/公克之比電容。

38. 一種製造電極之方法，其包含：

形成比表面積小於 $1200 \text{ m}^2/\text{g}$ 之活性碳；

處理該活性碳以於其上形成氮表面基團，其中該活性碳之表面上之氮含量為1至10原子百分比；及

在電極中形成具有至少 0.1 F/m^2 之每單位表面積的比電容的該活性碳。

39. 如請求項38之方法，其進一步包含將該電極置放於能量儲存裝置中，該能量儲存裝置進一步包含陰極電極、隔板及以鹼子為主之水性電解質，其中該電極包含在該以鹼陽離子為主之水性電解質中具有至少 0.1 F/m^2 之每單位表面積的比電容的陽極電極。

八、圖式：

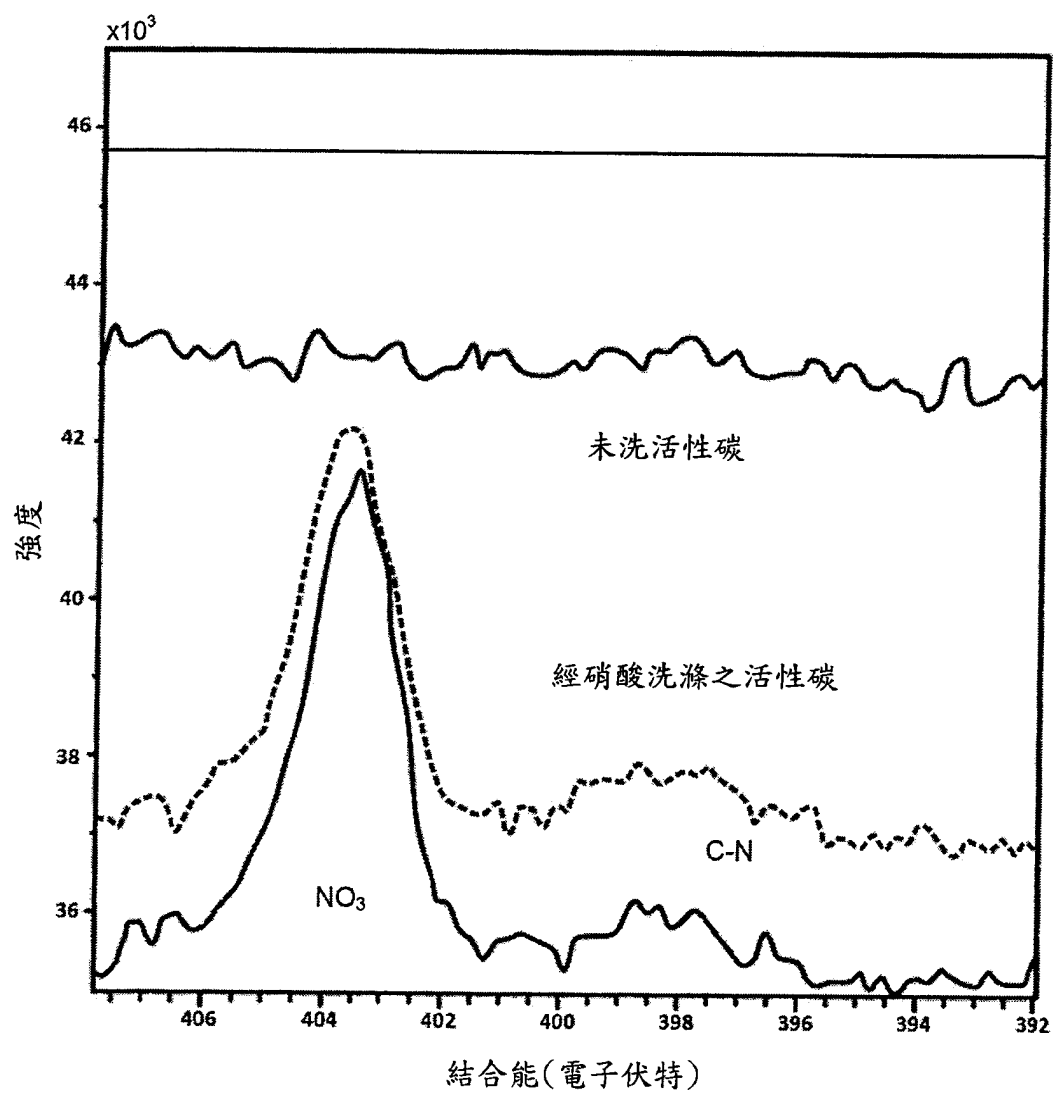


圖 1

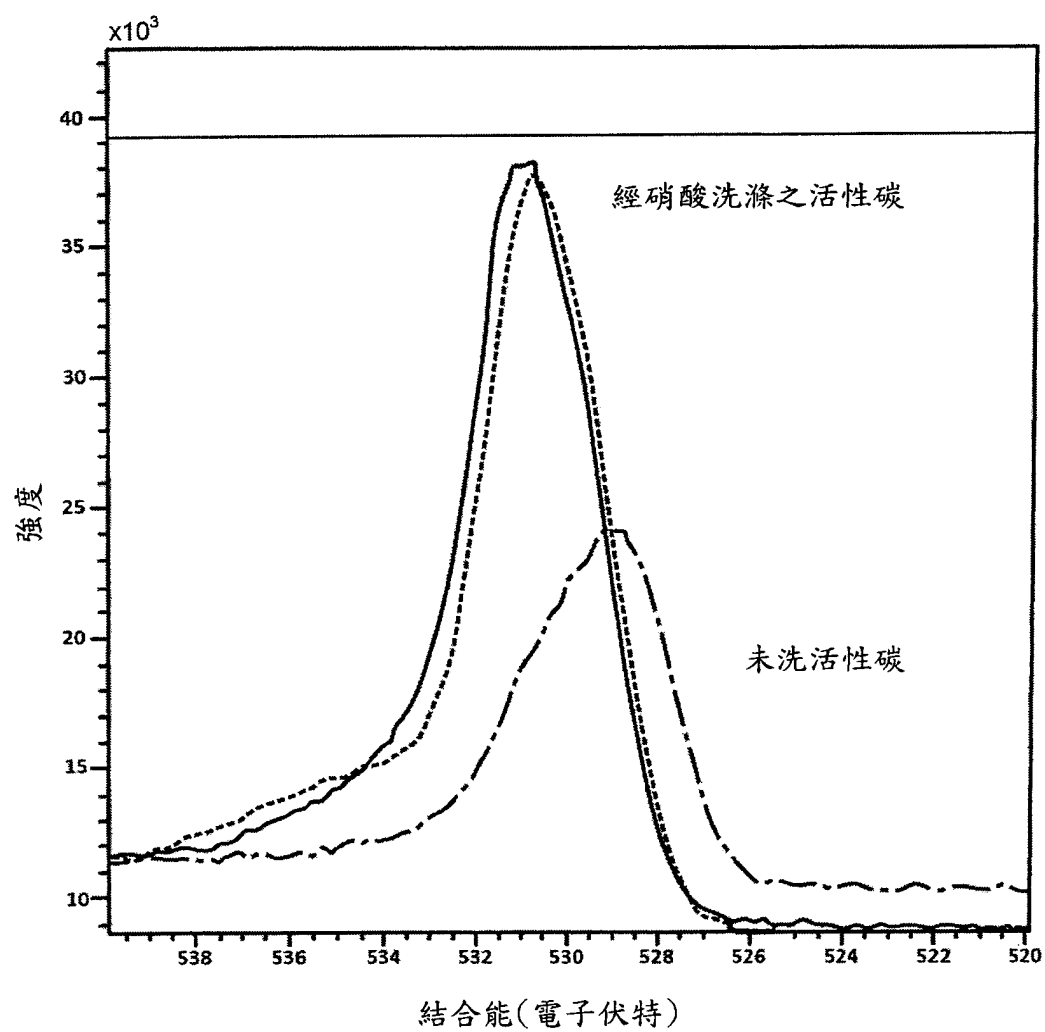


圖2

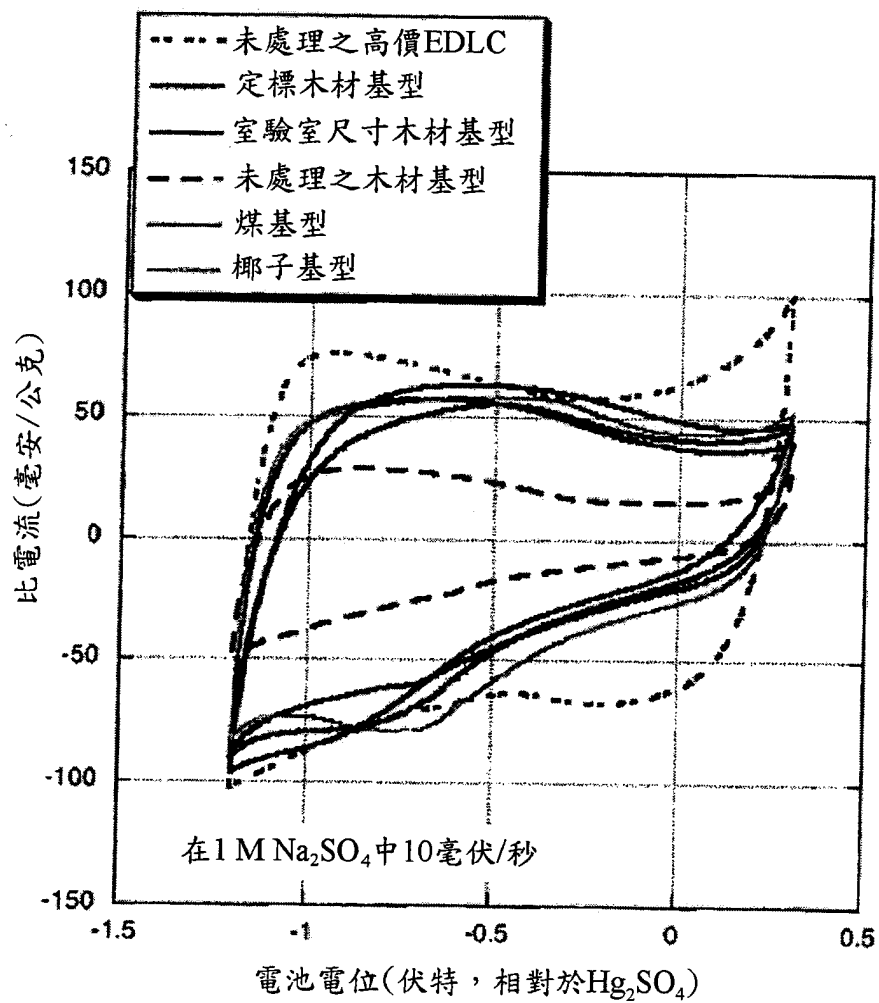


圖 3A

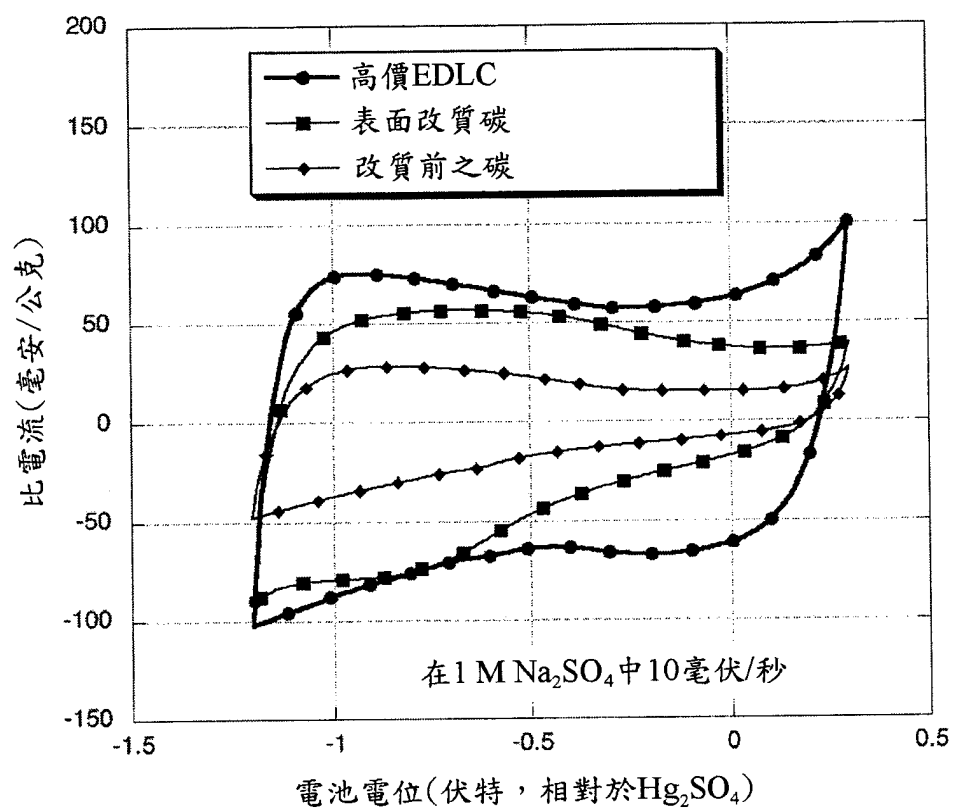


圖3B

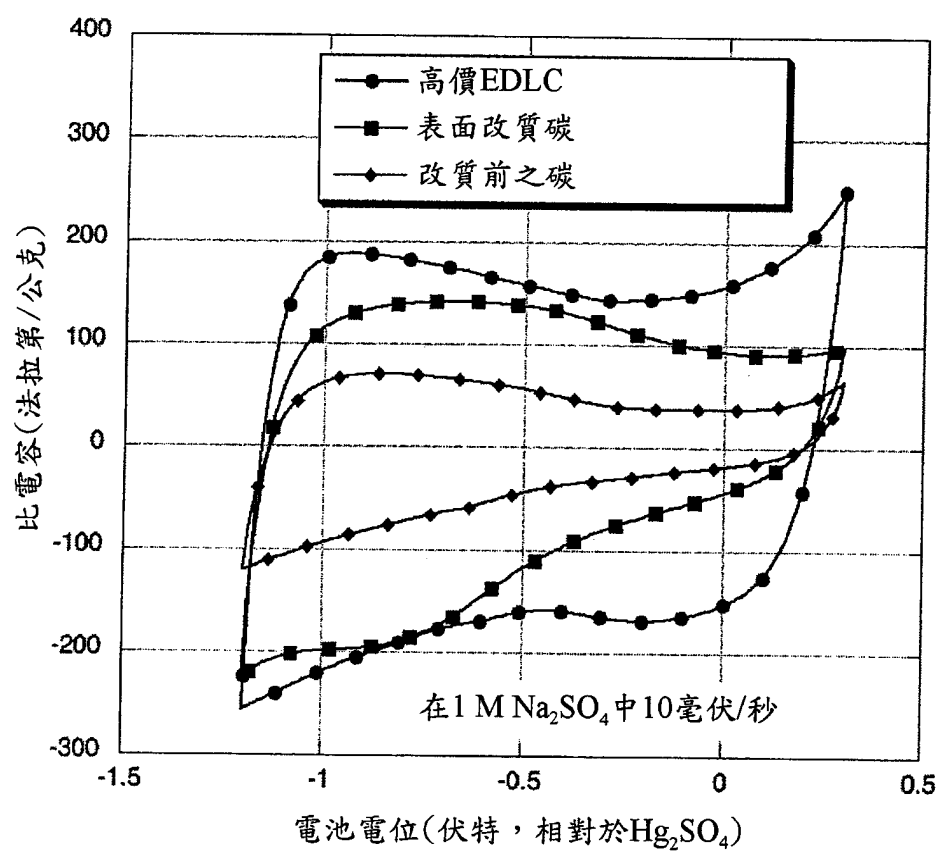


圖 3C

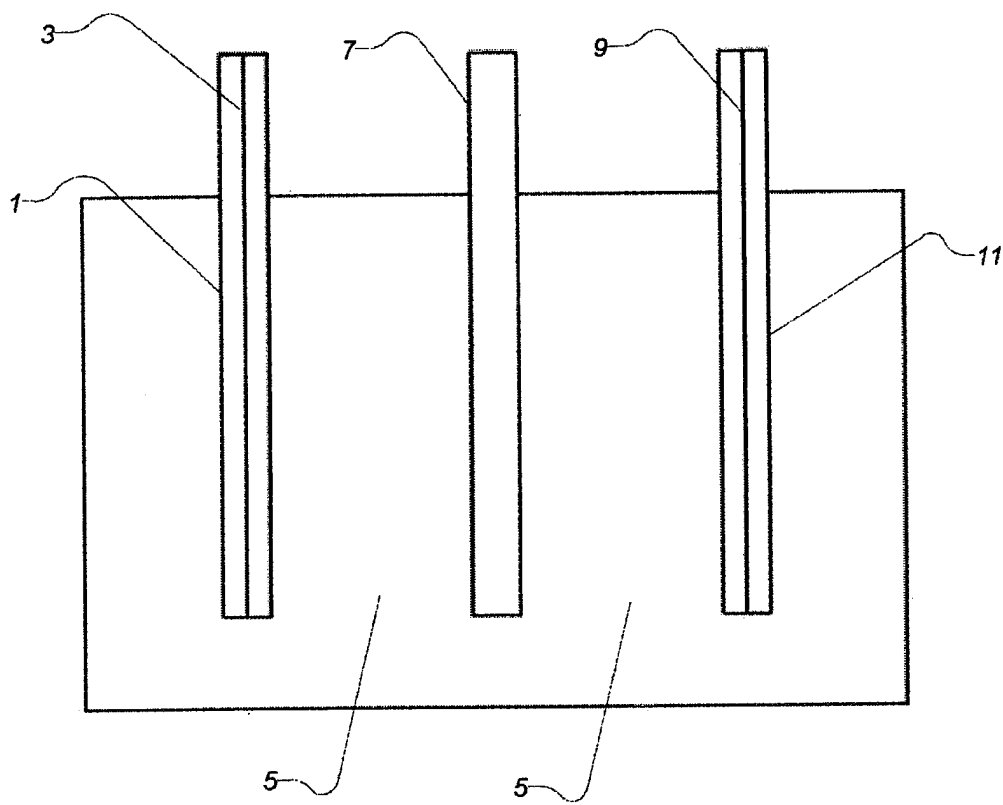


圖4

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(3B)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

(無元件符號說明)

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)