



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103178244 B

(45) 授权公告日 2016. 03. 16

(21) 申请号 201210005251. X

H01G 9/145(2006. 01)

(22) 申请日 2012. 01. 06

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

100148213 2011. 12. 23 TW

CN 101079510 A, 2007. 11. 28,

CN 101079510 A, 2007. 11. 28,

CN 101935072 A, 2011. 01. 05,

CN 101425572 A, 2009. 05. 06,

TW 200950191 A1, 2009. 12. 01,

CN 101937994 A, 2011. 01. 05,

TW 200612591 A, 2006. 04. 16,

(73) 专利权人 财团法人工业技术研究院

地址 中国台湾新竹县竹东镇中兴路四段  
195 号

(72) 发明人 黄震宇 蔡丽端 李俊龙

审查员 焦玉娜

(74) 专利代理机构 北京律诚同业知识产权代理  
有限公司 11006

代理人 梁挥 祁建国

(51) Int. Cl.

H01M 4/38(2006. 01)

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 4/58(2010. 01)

H01M 4/131(2010. 01)

H01M 4/133(2010. 01)

H01M 4/134(2010. 01)

H01M 4/136(2010. 01)

H01M 10/052(2010. 01)

H01G 9/042(2006. 01)

权利要求书2页 说明书10页 附图9页

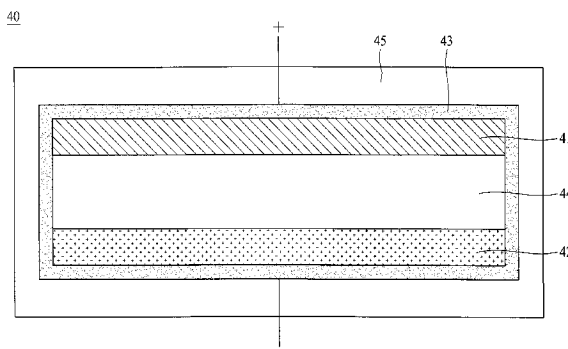
(54) 发明名称

混合型储能元件

(57) 摘要

本发明公开一混合型储能元件, 具有开放式多孔碳材与至少一含锂无机化合物的一正极; 一负极; 一非水系含锂电解液。该含锂无机化合物包括符合以下通式者:  $Li_xA_y(D_tO_z)$ , 其中 Li 是锂, A 是一过渡金属, D 是选自以下群组: 硅、磷、硼、硫、钒、钼及钨, O 是氧, 其中 x、y、t、z 为化学计量, 并为大于零的任意数; 化学计量 x、y、t、z 的范围包括  $0 < x \leq 4, 1 \leq y \leq 2, 1 \leq t \leq 3, 3 \leq z \leq 12$ , 其中 y、t、以及 z 为整数。

CN 103178244 B



1. 一混合型储能元件,包括:

一正极,包括一开放式多孔碳材与至少一含锂无机化合物,其中该含锂无机化合物包括符合以下通式者: $\text{Li}_x\text{A}_y(\text{D}_t\text{O}_z)$ ,其中Li是锂,A是一过渡金属,D是选自以下群组:硅、磷、硼、硫、钒、钼及钨,0是氧,其中x、y、t、z为化学计量, $0 < x \leq 4$ , $1 \leq y \leq 2$ , $1 \leq t \leq 3$ , $3 \leq z \leq 12$ ,且y、t以及z为整数;该开放式多孔碳材包括一活性碳,该活性碳具有一表面积介于2300至3500 $\text{m}^2/\text{g}$ 之间;

一负极;以及

一非水系含锂电解液。

2. 根据权利要求1所述的元件,其特征在于,该含锂无机化合物进一步包括 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ 。

3. 根据权利要求2所述的元件,其特征在于,该开放式多孔碳材与含锂过渡金属无机化合物的重量比例包括一范围从1:10至10:1。

4. 根据权利要求1所述的元件,其特征在于,该非水系含锂电解液含有一溶剂是选自以下群组的至少其中之一:碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙烯酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧环戊烷、四氢呋喃、环丁砜、乙腈。

5. 根据权利要求1所述的元件,其特征在于,该非水系含锂电解液含有一可解离盐类选自以下群组的至少其中之一: $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 。

6. 根据权利要求1所述的混合型储能元件,其特征在于,更包括一隔离层,介于该正极与该负极之间。

7. 根据权利要求6所述的混合型储能元件,其特征在于,该隔离层是选自以下群组的至少其中之一:聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚氧乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氟乙烯、聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)、聚四氟乙烯的单一或复合物的多孔质高分子、高分子/无机复合物、天然纤维、合成纤维、天然纤维/合成纤维复合物。

8. 一封闭式混合型储能元件,包括:

一正极,包括一开放式多孔碳材与至少一含锂无机化合物,其中该含锂无机化合物包括符合以下通式者: $\text{Li}_x\text{A}_y(\text{D}_t\text{O}_z)$ ,其中Li是锂,A是一过渡金属,D是选自以下群组:硅、磷、硼、硫、钒、钼及钨,0是氧,其中x、y、t、z为化学计量, $0 < x \leq 4$ , $1 \leq y \leq 2$ , $1 \leq t \leq 3$ , $3 \leq z \leq 12$ ,且y、t以及z为整数;该开放式多孔碳材包括一活性碳,该活性碳具有一表面积介于2300至3500 $\text{m}^2/\text{g}$ 之间;

一负极;

一非水系含锂电解液,其中该电解液中的锂离子输送于该正极与该负极之间;以及

一容器,盛装该正极、该负极与该非水系含锂电解液。

9. 根据权利要求8所述的封闭式混合型储能元件,其特征在于,该含锂无机化合物进一步包括 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ 。

10. 根据权利要求9所述的封闭式混合型储能元件,其特征在于,该开放式多孔碳材与含锂过渡金属无机化合物的重量比例包括一范围从1:10至10:1。

11. 根据权利要求8所述的封闭式混合型储能元件,其特征在于,该非水系含锂电解液含有一溶剂是选自以下群组的至少其中之一:碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯

酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙烯酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧环戊烷、四氢呋喃、环丁砜、乙腈。

12. 根据权利要求 8 所述的封闭式混合型储能元件,其特征在于,该非水系含锂电解液含有一可解离盐类选自以下群组的至少其中之一:LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiPF<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>。

13. 根据权利要求 8 所述的封闭式混合型储能元件,其特征在于,更包括一隔离层,介于该正极与该负极之间。

14. 根据权利要求 13 所述的混合型储能元件,其特征在于,该隔离层是选自以下群组的至少其中之一:聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚氧乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氟乙烯、聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)、聚四氟乙烯的单一或复合物的多孔质高分子、高分子/无机复合物、天然纤维、合成纤维、天然纤维/合成纤维复合物。

15. 一混合型储能元件,包括:

一正极,包括一开放式多孔碳材与至少一含锂无机化合物,其中该含锂无机化合物包括符合以下通式者:Li<sub>x</sub>A<sub>y</sub>(D<sub>t</sub>O<sub>z</sub>),其中 Li 是锂, A 是一过渡金属, D 是选自以下群组:硅、磷、硼、硫、钒、钼及钨, O 是氧,其中 x、y、t、z 为化学计量,0 < x ≤ 4, 1 ≤ y ≤ 2, 1 ≤ t ≤ 3, 3 ≤ z ≤ 12, 且 y、t 以及 z 为整数;

一负极,负极材料采用一多孔蚀刻铝箔;以及

一非水系含锂电解液。

16. 根据权利要求 15 所述的元件,其特征在于,该开放式多孔碳材包括一活性碳。

17. 根据权利要求 16 所述的元件,其特征在于,该活性碳具有一表面积介于 1500 至 3500m<sup>2</sup>/g 之间。

18. 根据权利要求 15 所述的元件,其特征在于,该含锂无机化合物进一步包括 LiFeSO<sub>4</sub>F。

19. 根据权利要求 18 所述的元件,其特征在于,该开放式多孔碳材与含锂过渡金属无机化合物的重量比例包括一范围从 1:10 至 10:1。

20. 根据权利要求 15 所述的元件,其特征在于,该非水系含锂电解液含有一溶剂是选自以下群组的至少其中之一:碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙烯酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧环戊烷、四氢呋喃、环丁砜、乙腈。

21. 根据权利要求 15 所述的元件,其特征在于,该非水系含锂电解液含有一可解离盐类选自以下群组的至少其中之一:LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiB(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>2</sub>、LiBF<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiPF<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>。

22. 根据权利要求 15 所述的混合型储能元件,其特征在于,更包括一隔离层,介于该正极与该负极之间。

23. 根据权利要求 22 所述的混合型储能元件,其特征在于,该隔离层是选自以下群组的至少其中之一:聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚氧乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氟乙烯、聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)、聚四氟乙烯的单一或复合物的多孔质高分子、高分子/无机复合物、天然纤维、合成纤维、天然纤维/合成纤维复合物。

## 混合型储能元件

### 技术领域

[0001] 本发明关于一混合型储能元件。

### 背景技术

[0002] 为因应未来绿色环保的能源开发,举凡混合电动车的启动辅助与煞车能量回充需要瞬间高功率输出输入,以及风力及太阳能发电系统中需要因应风力或光量强弱进行缓冲调节,以确保电源长期供给稳定化及寿命延长,储能元件面临兼具高能量、高功率、长寿命的挑战。虽然近年来锂离子二次电池藉由电极设计变更及材料,积极往高功率化进行改良,但目前所能提供的功率性能与元件寿命仍有待改善。在另一方面,对既有电双层的超级电容器而言,因其独特的连续高功率能力及长效寿命为电池所无法相比拟,在高功率与长寿命诉求的系统应用端相较于电池而言更具潜力,若能补其不足以提升储能元件的能量密度,将有助于储能元件体积的小型化与储能元件使用寿命的延长,大幅提高在应用端的实用性。

[0003] 由于电容器储存能量正比于电容量与工作电压,为了提升储能元件的可工作电压,相较于既有正负极采用相同材料设计的对称型电双层电容器,现今多数皆采取正极与负极不同材料的混合不对称型设计;对于电容量的提升,相较于既有电双层电容电极,氧化还原电极通常是具有更高电容量的电极材料。因此近年来电极研发趋势走向不对称型以及氧化还原材料的设计。

[0004] 举例说明,不对称设计采用一极为行物理吸附/脱附的活性碳材(AC),另一极采用能够行锂离子电化学嵌入/释出的材料。由于活性碳材所产生的电容量仅由离子吸附/脱附的物理反应决定,元件整体的电容量受限于此点,无法使元件获得高能量。

[0005] 又,例如一包括活性碳与含锂过渡金属氧化物的正极,而以能进行锂嵌入/释出的碳材为负极的有机电解质元件。若使用对锂离子具备电化学吸附或嵌入反应能力的碳材为负极时,由于碳材与锂离子的嵌入反应电位相当接近于 $0V$  vs  $Li/Li^+$ ,在快速充电过程中很容易造成锂金属以树突状(dendrite)沉积在碳材表面,进而刺穿隔离膜而发生短路,造成元件的安全性顾虑。图1显示不同材料相对于 $Li/Li^+$ 的反应电位。其中活性碳/锂嵌入碳材( $LiC_6$ )的正负极组合虽然显示接近 $4.0V$ 的元件最高(Maximum, Max.)工作电压,但由于该锂嵌入碳材( $LiC_6$ )反应电位太接近锂金属还原电位,虽然该负极电容量高达 $372mAh/g$ ,在快速充电时不可避免地将造成锂金属沉积在碳材表面。图1另显示使用 $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO)作为负极材料者,由于其反应电位约为 $1.5V$  vs  $Li/Li^+$ ,如此一来压缩了与活性碳所搭配形成的元件最高(Maximum, Max.)工作电压,况且该负极电容量仅有 $160mAh/g$ ,无法达到高能量的效果。

[0006] 因此,本发明将公开一新的储能元件,具有高电容量的正极,亦即不只进行电双层物理性吸附/脱附反应;以及具有高电容量与高安全性的负极,即不产生锂沉积现象,以达到高能量、小体积、长寿命的目的。

## 发明内容

[0007] 本发明的一目的为公开一混合型储能元件,包括:一正极,包括一开放式多孔碳材与至少一含锂无机化合物,其中该含锂无机化合物包括符合以下通式者: $\text{Li}_x\text{A}_y(\text{D}_t\text{O}_z)$ ,其中Li是锂,A是一过渡金属,D是选自以下群组:硅、磷、硼、硫、钒、钼及钨,0是氧,其中x、y、t、z为化学计量,并为大于零的任意数;一负极;以及一非水系含锂电解液。

[0008] 化学计量x、y、t、z的范围包括 $0 < x \leq 4, 1 \leq y \leq 2, 1 \leq t \leq 3, 3 \leq z \leq 12$ ,且y、t、以及z为整数。

[0009] 该开放式多孔碳材包括一高表面积活性碳。

[0010] 该高表面积活性碳具有一表面积介于1500至3500 $\text{m}^2/\text{g}$ 之间。

[0011] 该含锂无机化合物进一步包括 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ 。

[0012] 该开放式多孔碳材与含锂过渡金属无机化合物的重量比例包括一范围从1:10至10:1。

[0013] 该非水系含锂电解液含有一溶剂是选自以下群组:碳酸丙烯酯(propylene carbonate, PC)、碳酸乙烯酯(ethylene carbonate, EC)、氟代碳酸乙烯酯(fluoroethylene carbonate, FEC)、碳酸二甲酯(dimethyl carbonate, DMC)、碳酸二乙酯(diethyl carbonate, DEC)、碳酸甲乙酯(ethyl methyl carbonate, EMC)、碳酸亚乙烯酯(vinylene carbonate, VC)、 $\gamma$ -丁内酯( $\gamma$ -butyrolactone, GBL)、1,2-二甲氧基乙烷(1,2-dimethoxyethane, DME)、1,3-二氧环戊烷(1,3-dioxolane, DOL)、四氢呋喃(tetrahydrofuran, THF)、环丁砜(sulfolane)、乙腈(acetonitrile)、以及其组合。

[0014] 该非水系含锂电解液含有一可解离盐类选自以下群组: $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、以及其组合。

[0015] 更包括一隔离层,介于该正极与该负极之间。

[0016] 该隔离层是选自以下群组:聚乙烯(polyethylene, PE)、聚丙烯(polypropylene, PP)、聚对苯二甲酸乙二酯(poly(ethylene terephthalate), PET)、聚氧乙烯(poly(ethylene oxide), PEO)、聚丙烯腈(polyacrylonitrile, PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯(poly(methyl methacrylate), PMMA)、聚偏二氟乙烯(poly(vinylidene fluoride), PVDF)、聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯)(poly(vinylidene fluoride co-hexafluoropropylene), PVDF-co-HFP)、聚四氟乙烯(poly(tetrafluoroethylene), PTFE)等单一或其复合物的多孔质高分子、高分子/无机复合物、天然纤维、合成纤维、天然纤维/合成纤维复合物、以及其组合。

[0017] 本发明还公开一种一封闭式混合型储能元件,包括:一正极,包括一开放式多孔碳材与至少一含锂无机化合物,其中该含锂无机化合物包括符合以下通式者: $\text{Li}_x\text{A}_y(\text{D}_t\text{O}_z)$ ,其中Li是锂,A是一过渡金属,D是选自以下群组:硅、磷、硼、硫、钒、钼及钨,0是氧,其中x、y、t、z为化学计量,并为大于零的任意数;一负极;一非水系含锂电解液,其中该电解液中的锂离子输送于该正极与该负极之间;以及一容器,盛装该正极、该负极、与该非水系含锂电解液。

[0018] 化学计量x、y、t、z的范围包括 $0 < x \leq 4, 1 \leq y \leq 2, 1 \leq t \leq 3, 3 \leq z \leq 12$ ,且y、t、以及z为整数。

- [0019] 该开放式多孔碳材包括一高表面积活性碳。
- [0020] 该高表面积活性碳具有一表面积介于  $1500$  至  $3500\text{m}^2/\text{g}$  之间。
- [0021] 该含锂无机化合物进一步包括  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ 。
- [0022] 该开放式多孔碳材与含锂过渡金属无机化合物的重量比例包括一范围从  $1:10$  至  $10:1$ 。
- [0023] 该非水系含锂电解液含有一溶剂是选自以下群组：碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙烯酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧环戊烷、四氢呋喃、环丁砜、乙腈、以及其组合。
- [0024] 该非水系含锂电解液含有一可解离盐类选自以下群组： $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、以及其组合。
- [0025] 更包括一隔离层，介于该正极与该负极之间。
- [0026] 该隔离层是选自以下群组：聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚氧乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氟乙烯、聚（偏二氟乙烯-六氟丙烯）、聚四氟乙烯等单一或其复合物的多孔质高分子、高分子/无机复合物、天然纤维、合成纤维、天然纤维/合成纤维复合物、以及其组合。
- [0027] 本发明还公开了一种一混合型储能元件，包括：一正极，包括一开放式多孔碳材与至少一含锂无机化合物，其中该含锂无机化合物包括符合以下通式者： $\text{Li}_x\text{A}_y(\text{D}_t\text{O}_z)$ ，其中 Li 是锂，A 是一过渡金属，D 是选自以下群组：硅、磷、硼、硫、钒、钼及钨，O 是氧，其中 x、y、t、z 为化学计量，并为大于零的任意数；一负极，包括一铝材；以及一非水系含锂电解液。
- [0028] 化学计量 x、y、t、z 的范围包括  $0 < x \leq 4$ ， $1 \leq y \leq 2$ ， $1 \leq t \leq 3$ ， $3 \leq z \leq 12$ ，且 y、t、以及 z 为整数。
- [0029] 该铝材包括一多孔铝。
- [0030] 该开放式多孔碳材包括一高表面积活性碳。
- [0031] 该高表面积活性碳具有一表面积介于  $1500$  至  $3500\text{m}^2/\text{g}$  之间。
- [0032] 该含锂无机化合物进一步包括  $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ 。
- [0033] 该开放式多孔碳材与含锂过渡金属无机化合物的重量比例包括一范围从  $1:10$  至  $10:1$ 。
- [0034] 该非水系含锂电解液含有一溶剂是选自以下群组：碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、氟代碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸亚乙烯酯、 $\gamma$ -丁内酯、1,2-二甲氧基乙烷、1,3-二氧环戊烷、四氢呋喃、环丁砜、乙腈、以及其组合。
- [0035] 该非水系含锂电解液含有一可解离盐类选自以下群组： $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、以及其组合。
- [0036] 更包括一隔离层，介于该正极与该负极之间。
- [0037] 该隔离层是选自以下群组：聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、聚氧乙烯、聚丙烯腈、聚甲基丙烯酸甲酯、聚偏二氟乙烯、聚（偏二氟乙烯-六氟丙烯）、聚四氟乙烯等单一或其复合物的多孔质高分子、高分子/无机复合物、天然纤维、合成纤维、天然纤维/合成纤维复合物、以及其组合。

[0038] 为有效使元件工作电压提高,又同时能确保元件的高安全性,因此本发明在负极方面包括反应电位在 0.2 ~ 0.5V vs. Li/Li<sup>+</sup>之间的高电容量、质轻的多孔铝材(理论电容量 993mAh/g)。在正极材料方面,透过引入一个可在低于高表面积碳材的开路电位或高表面积碳材的开路电位范围内释出锂离子的化合物,在充电时由该化合物进行锂离子释出的去锂氧化反应,使负极与锂进行合金化达到高电容量的功效,之后可由高表面积碳材与阴离子进行可逆吸附/脱附反应以及该含锂化合物与部分锂离子进行可逆氧化/还原反应,以达到高电容量、高能量、高充放电循环效率的性能。

[0039] 为了让本发明的上述目的、特征、及优点更明显易懂,下文特列举较佳实施例与比较例,并配合附图详加说明。

### 附图说明

[0040] 图 1 显示活性碳(AC)正极与下列负极:活性碳(AC)、Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>(LTO)、锂嵌入碳材(LiC<sub>6</sub>)的电化学反应电位及工作电压;

[0041] 图 2A 显示一混合型储能元件的充电过程;

[0042] 图 2B 显示一混合型储能元件的放电过程;

[0043] 图 3 是本发明一实施例的储能元件充放电过程的电压对时间示意图;

[0044] 图 4 为本发明一实施例的封闭式混合型储能元件;

[0045] 图 5 是本发明实施例的含有不同正极材料(LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>、LiFeBO<sub>3</sub>)与含铝负极组合的元件电容量对电压示意图;

[0046] 图 6 显示本发明实施例的不同正极活性材料(活性碳(Activated carbon, AC)、LiCoO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、LiFePO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>、LiFeBO<sub>3</sub>)充电时电容量对电位(V vs. Li/Li<sup>+</sup>)示意图;

[0047] 图 7 显示本发明实施例与比较例的元件正负极材料与特性列表;以及

[0048] 图 8 显示本发明一实施例的充放电循环次数对电容量示意图。

[0049] 附图标记说明

- [0050] 10 混合型储能元件
- [0051] 11 正极
- [0052] 12 负极
- [0053] 13 溶剂
- [0054] 14 外接电路
- [0055] 15 锂离子
- [0056] 16 阴离子
- [0057] 40 封闭式混合型储能元件
- [0058] 41 正极
- [0059] 42 负极
- [0060] 43 电解液
- [0061] 44 隔离层
- [0062] 45 容器

### 具体实施方式

[0063] 图 2A 显示一混合型储能元件 10 的充电过程:该正极 11 进行氧化反应释出锂离子 15 并吸附阴离子 16,该氧化反应相应产生的电子由外接电路 14 传递到该负极 12。该负极 12 接收该外接电路 14 的电子与锂离子 15 结合进行还原反应。图 2B 显示一混合型储能元件 10 的放电过程:该负极 12 进行氧化反应释出部分锂离子 15,该氧化反应相应产生的电子由外接电路 14 传递到该正极 11。该正极 11 进行还原反应,接收该外接电路 14 的电子与部分锂离子 15 结合并释出所吸附的阴离子 16。电解液内部藉由阴离子 16 及锂离子 15 的流通完成内电路的电子传递。参照图 2A 及图 2B,本发明所公开的一混合型储能元件,具有正极 11 与负极 12 为不同材料的不对称型结构,该正极 11 包括一开放式多孔碳材以及一含锂无机化合物,该含锂无机化合物为具有在 3.5V vs. Li/Li<sup>+</sup> 以下能释出 50% 以上锂离子的能力者,且该开放式多孔碳材不限于活性碳。参见图 3,本发明的混合型储能元件的充放电过程包括两阶段:第一阶段为定电流充电的前段区域 I,在此阶段正极 11 含有的含锂无机化合物所释出的锂离子用来与负极 12 材料反应使其锂化,故标示为锂化用电容量;第二阶段为定电流充电的后段区域 II 与定电压充电区域 III 以及定电流放电区域 IV,在此第二阶段正极 11 含有的开放式多孔碳材与非水系含锂电解液中的阴离子进行可逆物理吸附/脱附作用以及该含锂无机化合物中部分锂离子进行可逆氧化/还原反应,故此第二阶段包括区域 II、区域 III、区域 IV 标示为充放电可用电容量。

[0064] 本发明的混合型储能元件可为开放式或封闭式,其更可进一步包括一隔离层,配置于正极与负极之间以避免正极与负极直接接触而产生短路。图 4 为本发明一实施例的封闭式混合型储能元件 40,包括一正极 41、一负极 42、一隔离层 44、一电解液 43,以及一容器 45。其中该正极 41、该负极 42、以及该隔离层 44 浸润于该电解液 43 中。一容器 45 盛装上述组成,并于该正极 41 与该负极 42 分别引出导线,作为外部电路的连接点。该导线引出端可位于该封闭式混合型储能元件 40 的相同侧或不同侧。

[0065] 在本发明一实施例中,该含锂无机化合物的选择基于以下指标:具有在 3.5V vs. Li/Li<sup>+</sup> 以下能释出 50% 以上锂离子的能力者。因为开放式多孔碳材中的高表面积碳材开路电位是在 2.7 ~ 3.5V vs. Li/Li<sup>+</sup> 之间,且其可在自开路电位以上至电化学电位 4.5V vs. Li/Li<sup>+</sup> 区间内进行对阴离子可逆的吸附/脱附反应,因此选择化合物以具有在进行阴离子吸附之前或在进行阴离子吸附初期者可释出锂离子者为佳,此时所释出的锂离子可作为使负极锂化用,以锂离子释出电位小于 3.5V vs. Li/Li<sup>+</sup> 者为佳,特别又以具有在 3.5V vs. Li/Li<sup>+</sup> 以下能释出 50% 以上锂离子的能力者最为适合。如此一来,可使元件在充放电过程保有宽广的阴离子吸附/脱附反应电位区间而不至于降低可用电容量,而对于该含锂无机化合物而言,由于仅牵涉部分锂离子的氧化/还原反应而非造成化合物整体结构的改变,因此可保有高度的可逆性并具备优异的循环效率。

[0066] 基于上述理由,正极 11 的含锂无机化合物的锂离子在 2.0 ~ 4.5V vs. Li/Li<sup>+</sup> 区间内能够进行嵌入/释出反应者为 LiCoO<sub>2</sub> (3.9V vs. Li/Li<sup>+</sup>); LiNiO<sub>2</sub> (3.8V vs. Li/Li<sup>+</sup>); LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (4.0V vs. Li/Li<sup>+</sup>); LiFePO<sub>4</sub> (3.4V vs. Li/Li<sup>+</sup>); Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub> (2.8V vs. Li/Li<sup>+</sup>); LiFeBO<sub>3</sub> (2.9V vs. Li/Li<sup>+</sup>); LiFeSO<sub>4</sub>F: (3.6V vs. Li/Li<sup>+</sup>); Li<sub>2</sub>FeP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (3.5V vs. Li/Li<sup>+</sup>); Li<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (3.6V vs. Li/Li<sup>+</sup>); Li<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (3.0V vs. Li/Li<sup>+</sup>); Li<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>(WO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (3.0V vs. Li/Li<sup>+</sup>); Li<sub>4</sub>Fe(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (2.4V vs. Li/Li<sup>+</sup>) 等或其组合,且不以此为限,若使用较高电化学电位者,会造成正极 11 进行阴离子吸附/脱附反应的区间缩减而降低可用电容量与能量密度,因此其中以具有低电



化学氧化反应电位的化合物较为适合,例如涉及  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{V}^{2+}/\text{V}^{3+}$ 、 $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ 、 $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ 、 $\text{Nb}^{3+}/\text{Nb}^{4+}$ 、 $\text{Nb}^{4+}/\text{Nb}^{5+}$ 、 $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{4+}$  等价态转换的化合物。较佳地,以  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiFeBO}_3$ 、 $\text{LiFeSO}_4\text{F}$ 、 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{WO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_4\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3$  等涉及  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  电化学氧化反应的含锂化合物最为适合。本发明一实施例中正极 11 材料所包括高表面积碳材与含锂无机化合物的重量比例可为 1:20 ~ 20:1,若重量比例低于 1:20,则可逆电容量过低,若重量比例高于 20:1,则无法产生明显的电容量提升效果,因此较佳的比例为 1:10 ~ 10:1。

[0067] 储能元件负极欲达高电容量的方法包括利用金属或非金属与锂之间的合金化反应,锂化/去锂化反应主要在特定的电化学电位下进行,诸如  $\text{Bi}(0.8\text{V vs. Li/Li}^+)$ ;  $\text{Sb}(0.9\text{V vs. Li/Li}^+)$ ;  $\text{Sn}(0.5\text{V vs. Li/Li}^+)$ ;  $\text{Si}(0.4\text{V vs. Li/Li}^+)$ ;  $\text{Al}(0.3\text{V vs. Li/Li}^+)$ ;  $\text{In}(0.6\text{V vs. Li/Li}^+)$ 。然而以上的合金化反应通常伴随着剧烈的体积膨胀,使活性物质脱离电极并丧失良好的电子传导能力,造成可循环寿命不佳,因此必须在电极中引入具备良好导电网络与足以吸纳体积变化的缓冲结构来进行改善。本发明所公开的混合型储能元件的负极 12 包括了对锂离子具备电化学活性的多孔铝材,该多孔构造旨在吸收剧烈体积膨胀的机械应力,铝材本身为具有良好导电性的金属材料,可以使电极活性物质在无需添加导电剂的情况下即可形成具有良好的导电网络或集电体,若直接用铝箔作电极也可省去分散涂布干燥碾压等繁杂的电极制作程序。由于铝材质量轻,相较于重金属元素更能有效提升元件能量密度。本发明一实施例中的铝负极具备低锂化/去锂化反应电化学电位(0.3V vs.  $\text{Li/Li}^+$ )并具有高安全性(不易沉积锂金属),此外本发明实施例中的锂化铝负极具有高电容量。

[0068] 在上述的诸多含锂过渡金属无机化合物中,其中含有  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiFeBO}_3$  的正极与含铝材的负极的元件组合,其元件电容量对电压如图 5 所示:  $\text{LiFePO}_4/\text{Al}$ (正/负极材料)的电极组合在 3.15V 开始已具有一释出锂离子的主要电位平台,  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{Al}$ (正/负极材料)的电极组合在 2.32V 开始具有释出锂离子的能力,  $\text{LiFeBO}_3/\text{Al}$ (正/负极材料)的电极组合在 2.67V 开始具有释出锂离子的能力,亦即,当正极采用该含锂过渡金属无机化合物时,为确保所释出的锂离子具有实际使负极进行锂化的能力,必须使元件工作电压操作在高于前述锂离子开始释出的电位。含有前述化合物的正极与含铝材的负极组合所分别对应可使用的元件工作电压下限值为:  $\text{LiFePO}_4/\text{Al}$ (3.2V)、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4/\text{Al}$ (2.4V)、 $\text{LiFeBO}_3/\text{Al}$ (2.7V); 反观  $\text{LiCoO}_2/\text{Al}$ (正/负极材料)的电极组合在 3.58V 才开始具有释出锂离子的能力,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Al}$ (正/负极材料)的电极组合则在 3.64V 才开始具有释出锂离子的能力,因此所分别对应可使用的元件工作电压下限值为:  $\text{LiCoO}_2/\text{Al}$ (3.6V)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4/\text{Al}$ (3.7V),相对地限缩了元件的可工作电压区间。换言之,采用  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiFeBO}_3$  者可具有较宽广的工作电压区间。

[0069] 图 6 为各种活性材料在充电时电容量与电化学电位的变化关系。其中活性碳可吸附阴离子的程度随不同电位而改变,而  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  与  $\text{LiFeBO}_3$  则在低于活性碳开始吸附阴离子前的电位即已具有锂离子释出能力。由图 6 可知,使用  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  与  $\text{LiFeBO}_3$  当作正极材料能使元件保有更宽广的阴离子吸附/脱附反应电位区间,以及更高的可用电容量。

[0070] 综上所述,本发明实施例中的混合型储能元件至少具有一正极 11、一负极 12、以及一非水系含锂电解液。该正极 11 包括一高表面积碳材,与至少一含锂无机化合物,其中该含锂无机化合物包括符合以下通式者:  $\text{Li}_x\text{A}_y(\text{D}_t\text{O}_z)$ , 其中 Li 是锂, A 是一过渡金属, D 是选自以下群组: 硅、磷、硼、硫、钒、钼及钨, O 是氧, 其中 x、y、t、z 为化学计量, 并为大于零的任

意数；一负极；以及一非水系含锂电解液。由于过渡金属在氧化还原反应中有不同价态转换，因此在锂离子嵌入 / 释出的过程中化学计量  $x$  符合  $0 < x \leq 4$ ，且包括非整数；而化学计量  $y$ 、 $t$ 、 $z$  符合  $1 \leq y \leq 2$ ， $1 \leq t \leq 3$ ， $3 \leq z \leq 12$ ，其中  $y$ 、 $t$ 、 $z$  为整数。该正极 11 的高表面积碳材为一高表面积活性碳，具有一表面积介于  $1500$  至  $3500\text{m}^2/\text{g}$  之间。

[0071] 本发明的混合型储能元件可为开放式或封闭式，其更可进一步包括一隔离层，配置于正极与负极之间以避免正极与负极直接接触而产生短路。该隔离层可选自于聚乙烯 (polyethylene, PE)、聚丙烯 (polypropylene, PP)、聚对苯二甲酸乙二酯 (poly(ethylene terephthalate), PET)、聚氧乙烯 (poly(ethylene oxide), PEO)、聚丙烯腈 (polyacrylonitrile, PAN)、聚甲基丙烯酸甲酯 (poly(methyl methacrylate), PMMA)、聚偏二氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride), PVDF)、聚(偏二氟乙烯-六氟丙烯) (poly(vinylidene fluoride co-hexafluoropropylene), PVDF-co-HFP)、聚四氟乙烯 (poly(tetrafluoroethylene), PTFE) 等单一或其复合物的多孔质高分子、高分子 / 无机复合物、天然纤维、合成纤维、天然纤维 / 合成纤维复合物、以及其组合。

[0072] 该混合型储能元件电解液包括溶剂与可解离产生锂离子与阴离子的盐类。溶剂可选自碳酸丙烯酯 (propylene carbonate, PC)、碳酸乙烯酯 (ethylene carbonate, EC)、氟代碳酸乙烯酯 (fluoroethylene carbonate, FEC)、碳酸二甲酯 (dimethyl carbonate, DMC)、碳酸二乙酯 (diethyl carbonate, DEC)、碳酸甲乙酯 (ethyl methyl carbonate, EMC)、碳酸亚乙烯酯 (vinylene carbonate, VC)、 $\gamma$ -丁内酯 ( $\gamma$ -butyrolactone, GBL)、1,2-二甲氧基乙烷 (1,2-dimethoxyethane, DME)、1,3-二氧环戊烷 (1,3-dioxolane, DOL)、四氢呋喃 (tetrahydrofuran, THF)、环丁砜 (sulfolane)、乙腈 (acetonitrile) 等非水系溶剂以及其组合。可解离产生锂离子与阴离子的盐类可选自  $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$  等以及其组合。

[0073] 本发明电极材料电化学性能评估方法为将活性材料与导电碳与粘结剂混合涂布于基材后，搭配电解液进行充放电测试。其中导电碳可选自于碳黑、石墨、碳纤维等以及其组合，粘结剂可选自于聚偏二氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride), PVDF)、聚四氟乙烯 (poly(tetrafluoroethylene), PTFE)、羧甲基纤维素 (carboxymethyl cellulose, CMC)、苯乙烯丁二烯橡胶 (styrene butadiene rubber, SBR)、乙烯丙烯二烯单体橡胶 (ethylene propylene diene monomer rubber, EPDM rubber)、聚丙烯酸酯 (polyacrylate)、聚亚酰胺 (polyimide)、聚乙烯醇 (poly(vinyl alcohol), PVA)、聚乙烯吡咯烷酮 (polyvinylpyrrolidone, PVP) 等以及其组合。

[0074] 实施例 1

[0075] 含锂过渡金属无机化合物的电化学验证

[0076] 采用  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiFeBO}_3$ 、活性碳为活性材料，并添加碳黑、石墨、碳纤维等导电碳与粘结剂混合涂布于一铝箔上作为正极，负极材料采用锂金属，并可进一步以一隔离层 (PP/PE) 设置于正极与负极间，搭配含  $1\text{M LiPF}_6$  (EC/EMC) 的电解液组成元件，元件以定电流充电至  $4.3\text{V}$ ，作为可释出锂离子的总电容量。并计算在  $3.5\text{V Li/Li}^+$  以下所贡献的电容量与百分比。

[0077] 由图 6 中所示，活性碳的充电过程在  $3.5\text{V vs. Li/Li}^+$  以下可贡献的电容量百分比为 27%，图 6 中各含锂过渡金属无机化合物在  $3.5\text{V vs. Li/Li}^+$  以下由锂离子释出所贡

献的容量百分比分别为  $\text{LiCoO}_2$ :0.03%、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ :0.09%、 $\text{LiFePO}_4$ :93.7%、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ :73%、 $\text{LiFeBO}_3$ :69%，由此可见  $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 、 $\text{LiFeBO}_3$  在 3.5V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$  以下由锂离子释出所贡献的容量百分比可产生大于 50% 的功效。

[0078] 实施例 2

[0079] 活性碳 +  $\text{LiFePO}_4$ / 多孔铝箔的不对称电极结构

[0080] 采用表面积为  $2350 \sim 3000\text{m}^2/\text{g}$  的活性碳与  $\text{LiFePO}_4$ ，以重量比 5:1 的比例进行复合，并添加碳黑、石墨、碳纤维等导电碳与粘结剂混合涂布于一铝箔上作为正极。负极材料采用一多孔蚀刻铝箔，并可进一步以一隔离层 (PP/PE) 设置于正极与负极间，搭配含 1M  $\text{LiPF}_6$  (EC/EMC) 的电解液组成元件，可工作电压范围为 3.2 ~ 4.0V。

[0081] 元件以 0.1mA 定电流充电至 4.0V 后，在 4.0V 维持定电压，再以 0.1mA 定电流放电至 3.2V 的方式进行验证。在 3.2 ~ 4.0V 的电压范围进行充放电时，以正、负极总体积为基准计算放电容量与能量密度，所得到的放电容量是  $28.5\text{F}/\text{cm}^3$ ，能量密度是 17.8Wh/L。

[0082] 实施例 3

[0083] 活性碳 +  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ / 多孔铝箔的不对称电极结构

[0084] 采用表面积为  $2350 \sim 3500\text{m}^2/\text{g}$  的活性碳与  $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$  以重量比 5:1 的比例进行复合，并添加碳黑、石墨、碳纤维等导电碳与粘结剂混合涂布于一铝箔上作为正极。负极材料采用一多孔蚀刻铝箔，并可进一步以一隔离层 (PP/PE) 设置于正极与负极间，搭配含 1M  $\text{LiPF}_6$  (EC/EMC) 的电解液组成元件，可工作电压范围为 2.4 ~ 4.0V。

[0085] 元件以 0.1mA 定电流充电至 4.0V 后，在 4.0V 维持定电压，再以 0.1mA 定电流放电至 2.4V 的方式进行验证。在 2.4 ~ 4.0V 的电压范围进行充放电时，以正、负极总体积为基准计算放电容量与能量密度，所得到的放电容量是  $39.2\text{F}/\text{cm}^3$ ，能量密度是 29.7Wh/L。

[0086] 实施例 4

[0087] 活性碳 +  $\text{LiFeBO}_3$ / 多孔铝箔的不对称电极结构

[0088] 采用表面积为  $2300 \sim 3200\text{m}^2/\text{g}$  的活性碳与  $\text{LiFeBO}_3$  以重量比 5:1 的比例进行复合，并添加碳黑、石墨、碳纤维等导电碳与粘结剂混合涂布于一铝箔上作为正极。负极材料采用一多孔蚀刻铝箔，并可进一步以一隔离层 (PP/PE) 设置于正极与负极间，搭配含 1M  $\text{LiPF}_6$  (EC/EMC) 的电解液组成元件，可工作电压范围为 2.7 ~ 4.0V。

[0089] 元件以 0.1mA 定电流充电至 4.0V 后，在 4.0V 维持定电压，再以 0.1mA 定电流放电至 2.7V 的方式进行验证。在 2.7 ~ 4.0V 的电压范围进行充放电时，以正、负极总体积为基准计算放电容量与能量密度，所得到的放电容量是  $32.9\text{F}/\text{cm}^3$ ，能量密度是 27.9Wh/L。

[0090] 比较例 1

[0091] 活性碳 / 活性碳的对称电极结构

[0092] 采用表面积为  $1800 \sim 2800\text{m}^2/\text{g}$  的活性碳添加碳黑、石墨、碳纤维等导电碳与粘结剂混合涂布于一铝箔上，以此相同材料作为正极与负极，并可进一步以一隔离层 (天然纤维 / 合成纤维复合物) 设置于正极与负极间，搭配含 1M  $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NPF}_6$  (PC) 的电解液组成元件，可工作电压范围为 0 ~ 2.5V。

[0093] 元件以 0.1mA 定电流充电至 2.5V 后，在 2.5V 维持定电压，再以 0.1mA 定电流放电至 0V 的方式进行验证。在 0 ~ 2.5V 的电压范围进行充放电时，以正、负极总体积为基准计算放电容量与能量密度，所得到的放电容量是  $9.3\text{F}/\text{cm}^3$ ，能量密度是 7.2Wh/L。

[0094] 比较例 2

[0095] 活性炭 / 多孔铝箔的不对称电极结构

[0096] 采用表面积为 2350 ~ 3000m<sup>2</sup>/g 的活性炭添加碳黑、石墨、碳纤维等导电碳与粘结剂混合涂布于一铝箔上作为正极。负极材料采用一多孔蚀刻铝箔,并可进一步以一隔离层 (PP/PE) 设置于正极与负极间,搭配含 1M LiPF<sub>6</sub>(EC/EMC) 的电解液组成元件,可工作电压范围为 3.2 ~ 4.0V。

[0097] 元件以 0.1mA 定电流充电至 4.0V 后,在 4.0V 维持定电压,再以 0.1mA 定电流放电至 3.2V 的方式进行验证。在 3.2 ~ 4.0V 的电压范围进行充放电时,以正、负极总体积为基准计算放电电容量与能量密度,所得到的放电电容量是 22.5F/cm<sup>3</sup>,能量密度是 13.9Wh/L。

[0098] 比较例 3

[0099] 活性炭 +LiCoO<sub>2</sub>/ 多孔铝箔的不对称电极结构

[0100] 采用表面积为 2100 ~ 2800m<sup>2</sup>/g 的活性炭与 LiCoO<sub>2</sub>以重量比 5:1 的设计比例进行复合,并添加碳黑、石墨、碳纤维等导电碳与粘结剂混合涂布于一铝箔上作为正极。负极材料采用一多孔蚀刻铝箔,并可进一步以一隔离层 (PP/PE) 设置于正极与负极间,搭配含 1M LiPF<sub>6</sub>(EC/EMC) 的电解液组成元件,可工作电压范围为 3.6 ~ 4.0V。

[0101] 元件以 0.1mA 定电流充电至 4.0V 后,在 4.0V 维持定电压,再以 0.1mA 定电流放电至 3.6V 的方式进行验证。在 3.6 ~ 4.0V 的电压范围进行充放电时,以正、负极总体积为基准计算放电电容量与能量密度,所得到的放电电容量是 23.6F/cm<sup>3</sup>,能量密度是 5.7Wh/L。

[0102] 比较例 4

[0103] 活性炭 +LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ 多孔铝箔的不对称电极结构

[0104] 采用表面积为 2000 ~ 2900m<sup>2</sup>/g 的活性炭与 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>以重量比 5:1 的设计比例进行复合,并添加碳黑、石墨、碳纤维等导电碳与粘结剂混合涂布于一铝箔上作为正极。负极材料采用一多孔蚀刻铝箔,并可进一步以一隔离层 (PP/PE) 设置于正极与负极间,搭配含 1M LiPF<sub>6</sub>(EC/EMC) 的电解液组成元件,可工作电压范围为 3.7 ~ 4.0V。

[0105] 元件以 0.1mA 定电流充电至 4.0V 后,在 4.0V 维持定电压,再以 0.1mA 定电流放电至 3.7V 的方式进行验证。在 3.7 ~ 4.0V 的电压范围进行充放电时,以正、负极总体积为基准计算放电电容量与能量密度,所得到的放电电容量是 16.9F/cm<sup>3</sup>,能量密度是 3.6Wh/L。

[0106] 图 7 为实施例 2 至 4 与比较例 1 至 4 的正负极材料与元件特性列表。其中不对称电极设计明显具有较高电容量。比较例 2 为一对照组,亦即正极只具有活性炭,比较例 3 与比较例 4 于正极具有活性炭与含锂无机化合物 LiCoO<sub>2</sub>与 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,其电容量与比较例 2 相仿,但由于 LiCoO<sub>2</sub>与 LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>去锂化电位较高,压缩实际充放电可用工作电压区间,故能量密度低;相对地,实施例 2 正极含有的 LiFePO<sub>4</sub>、实施例 3 正极含有的 Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>以及实施例 4 正极含有的 LiFeBO<sub>3</sub>都具有低去锂化电位的特性,不但实际充放电可用工作电压区间较为宽广且锂离子可进行高效率的可逆氧化 / 还原反应,故能够达到较高的电容量与能量密度。

[0107] 参照图 7 的实施例 2 至 4,本发明所提出正极包括一高表面积碳材与 LiFePO<sub>4</sub>、Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>、LiFeBO<sub>3</sub>含锂无机化合物,搭配负极为一多孔铝箔的设计,搭配包括溶剂与可解离产生锂离子与阴离子的盐类的电解液,可获得较其他比较例更高放电电容量与更高能量密度的功效。

[0108] 实施例 5

[0109] 活性碳 +  $\text{LiFePO}_4$ / 多孔铝箔的不对称电极结构

[0110] 采用表面积为  $1500 \sim 2000 \text{m}^2/\text{g}$  的活性碳与  $\text{LiFePO}_4$  以重量比 1:10 的设计比例进行复合, 并添加碳黑、石墨、碳纤维等导电碳与粘结剂混合涂布于一铝箔上作为正极。负极材料采用一多孔蚀刻铝箔, 并可进一步以一隔离层 (PP/PE) 设置于正极与负极间, 搭配含  $1\text{M LiPF}_6(\text{EC}/\text{EMC})$  的电解液组成元件, 可工作电压范围为  $3.2 \sim 4.0\text{V}$ 。元件以  $0.4\text{mA}$  定电流充电至  $4.0\text{V}$  后, 在  $4.0\text{V}$  维持定电压, 再以  $0.4\text{mA}$  定电流放电至  $3.2\text{V}$  的方式进行验证。

[0111] 由图 8 的结果显示, 在  $3.2 \sim 4.0\text{V}$  的电压范围进行充放电时, 在经 400 次循环后的电容量维持率约为初期的 96%。因此由以上结果显示, 本发明除具有高电容量与高能量的特性, 亦具有优异的充放电循环特性。综上所述, 本发明的一目的为公开一开放式或封闭式混合型储能元件, 包括一正极, 该正极具有一开放式多孔碳材与至少一含锂无机化合物, 其中该含锂无机化合物包括符合以下通式者:  $\text{Li}_x\text{A}_y(\text{D}_t\text{O}_z)$ , 其中 Li 是锂, A 是一过渡金属, D 是选自以下群组: 硅、磷、硼、硫、钒、钼及钨, O 是氧, 其中 x、y、t、z 为化学计量, 并为大于零的任意数; 一负极; 以及一非水系含锂电解液。该等混合型储能元件更进一步包括一隔离层, 置于该正极与该负极之间, 以避免正极与负极直接接触而产生短路。为有效使元件工作电压提高, 又同时能确保元件的高安全性, 因此本发明在负极方面包括反应电位在  $0.2 \sim 0.5\text{V vs. Li/Li}^+$  之间的高电容量、质轻的多孔铝材。在正极材料方面, 透过引入一个可在低于高表面积碳材的开路电位或高表面积碳材的开路电位范围内释出锂离子的化合物, 在充电时由该化合物进行锂离子释出的去锂氧化反应, 使负极与锂进行合金化达到高电容量的功效, 之后由高表面积碳材与阴离子进行可逆吸附 / 脱附反应以及该含锂化合物与部分锂离子进行可逆氧化 / 还原反应, 以达到高电容量、高能量、高充放电循环效率的性能。

[0112] 本发明的技术内容及技术特点已公开如上, 然而本领域技术人员仍可能基于本发明的教示及公开而作种种不背离本发明精神的替换及修饰。因此, 本发明的保护范围应不限于具体实施方式的公开, 而应包括各种不背离本发明的替换及修饰, 并为以权利要求书为准。

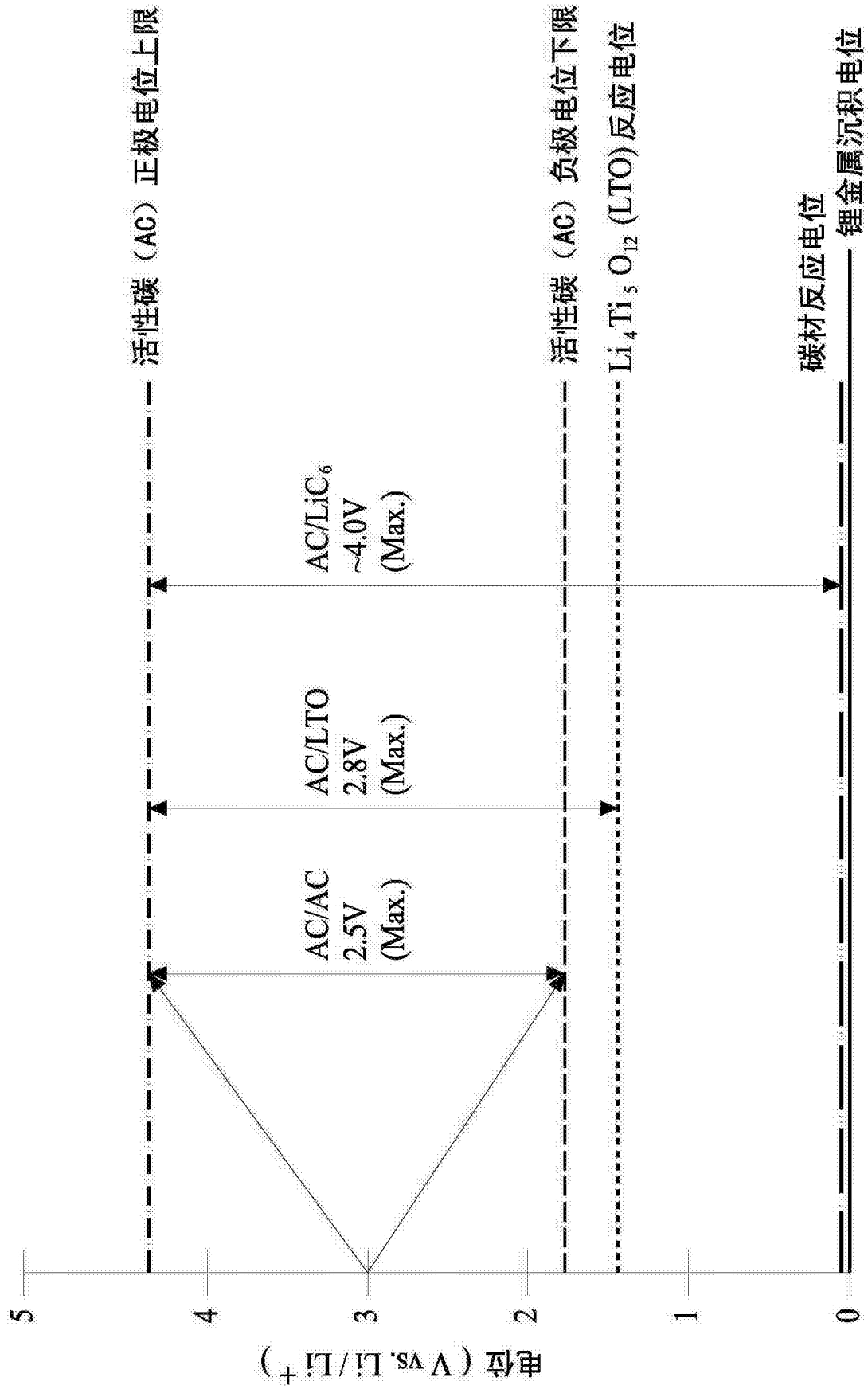


图 1

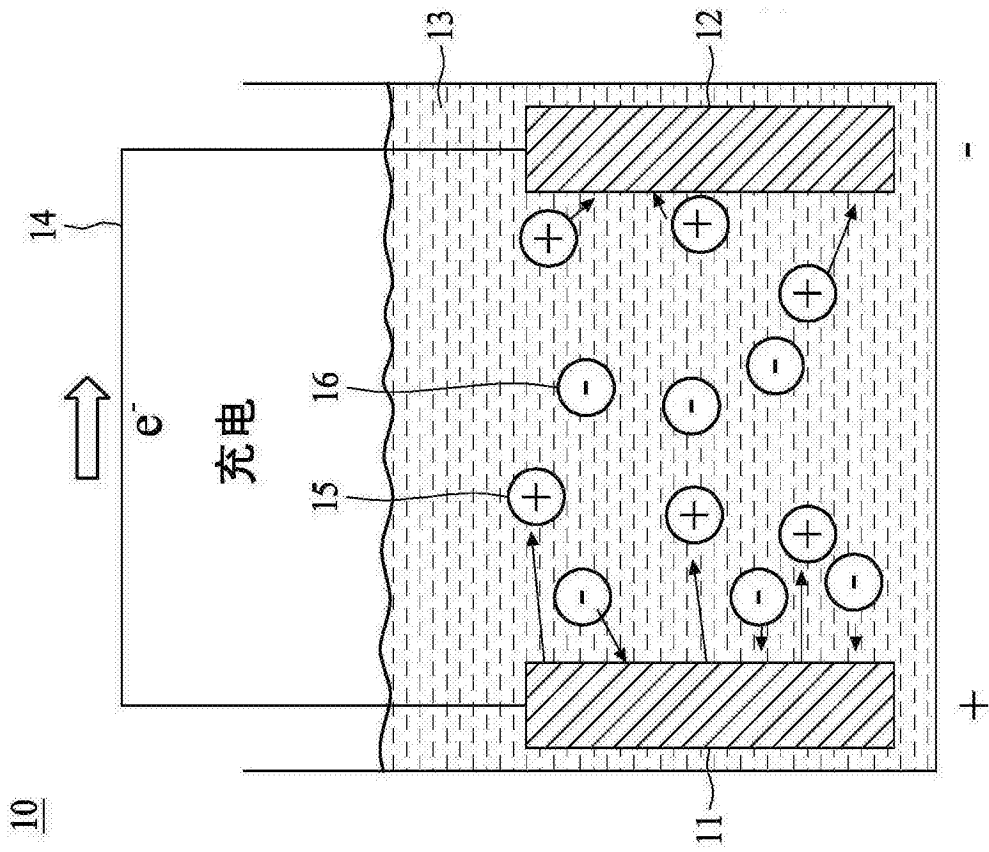


图 2A

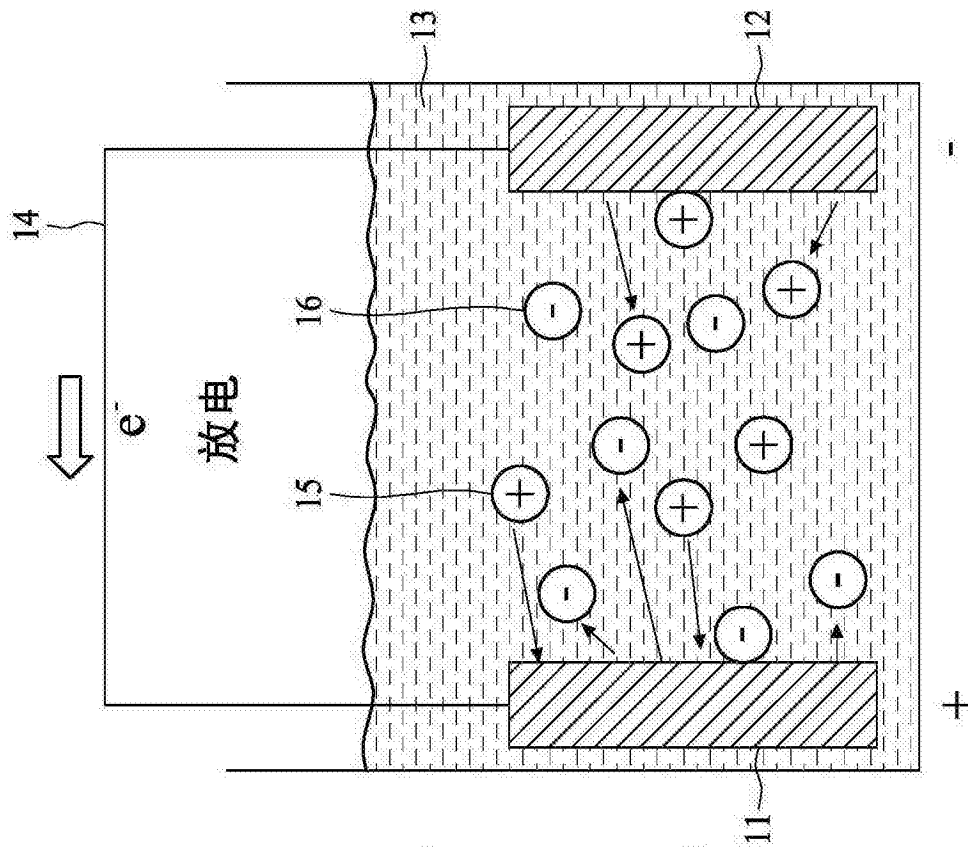


图 2B



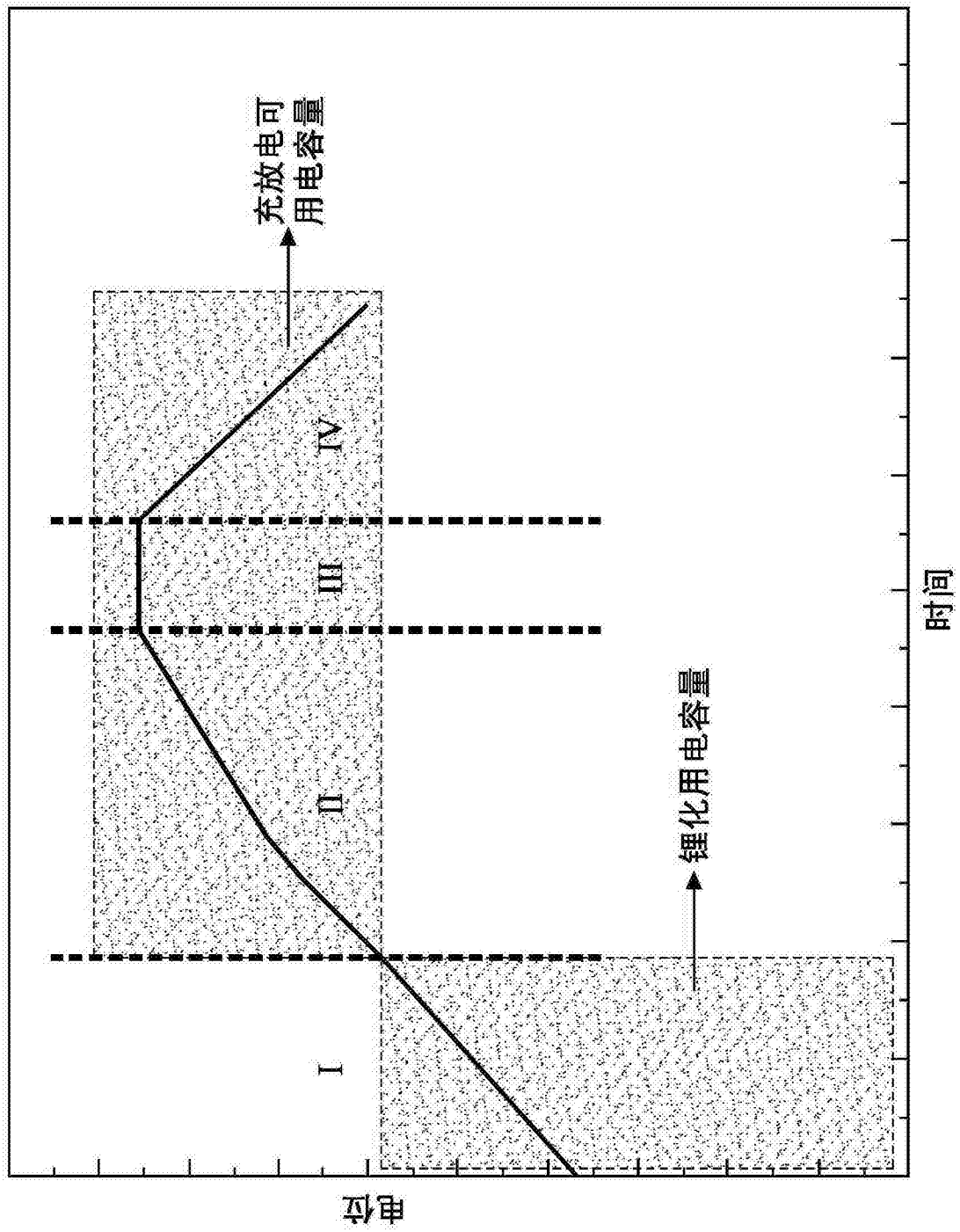


图 3

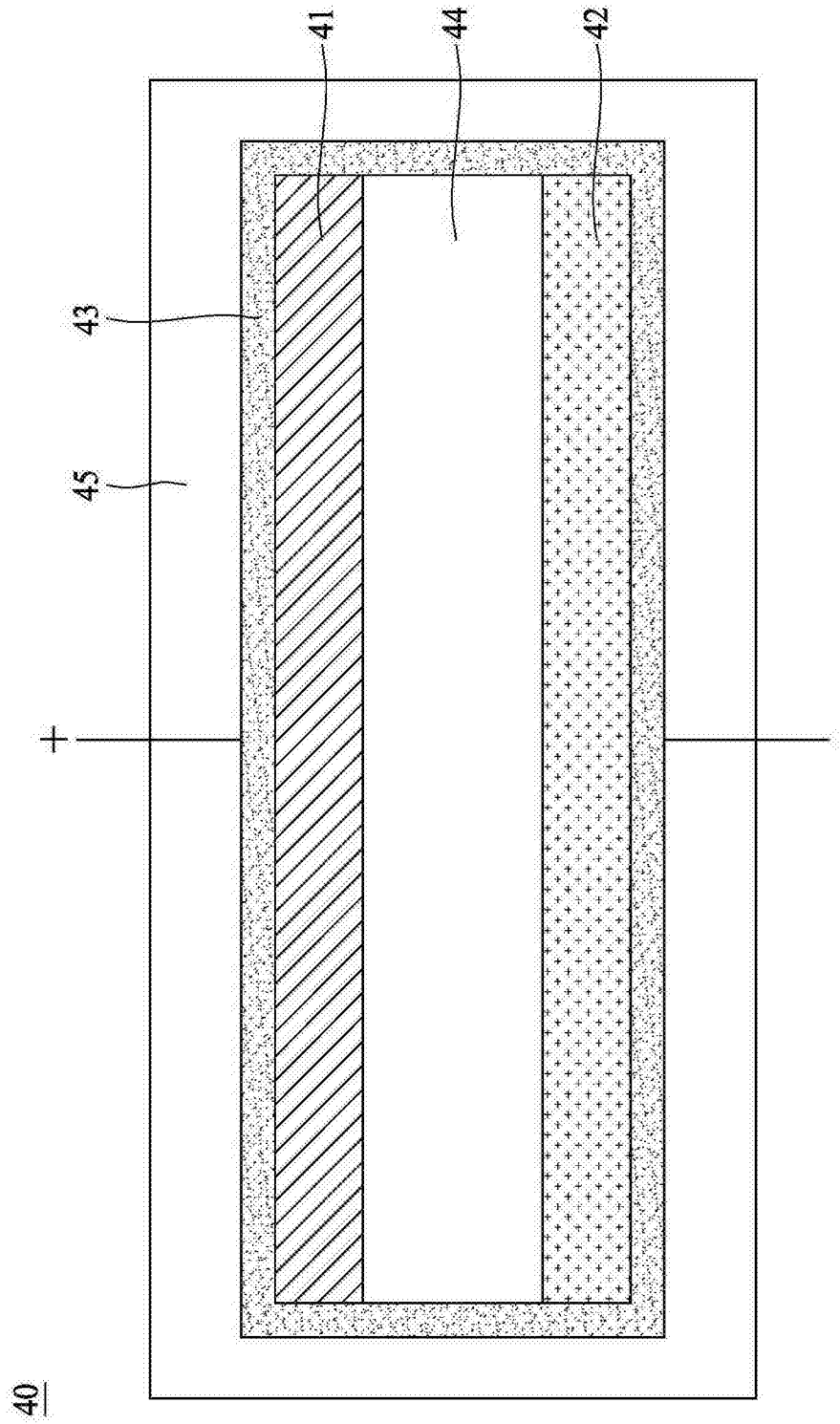


图 4

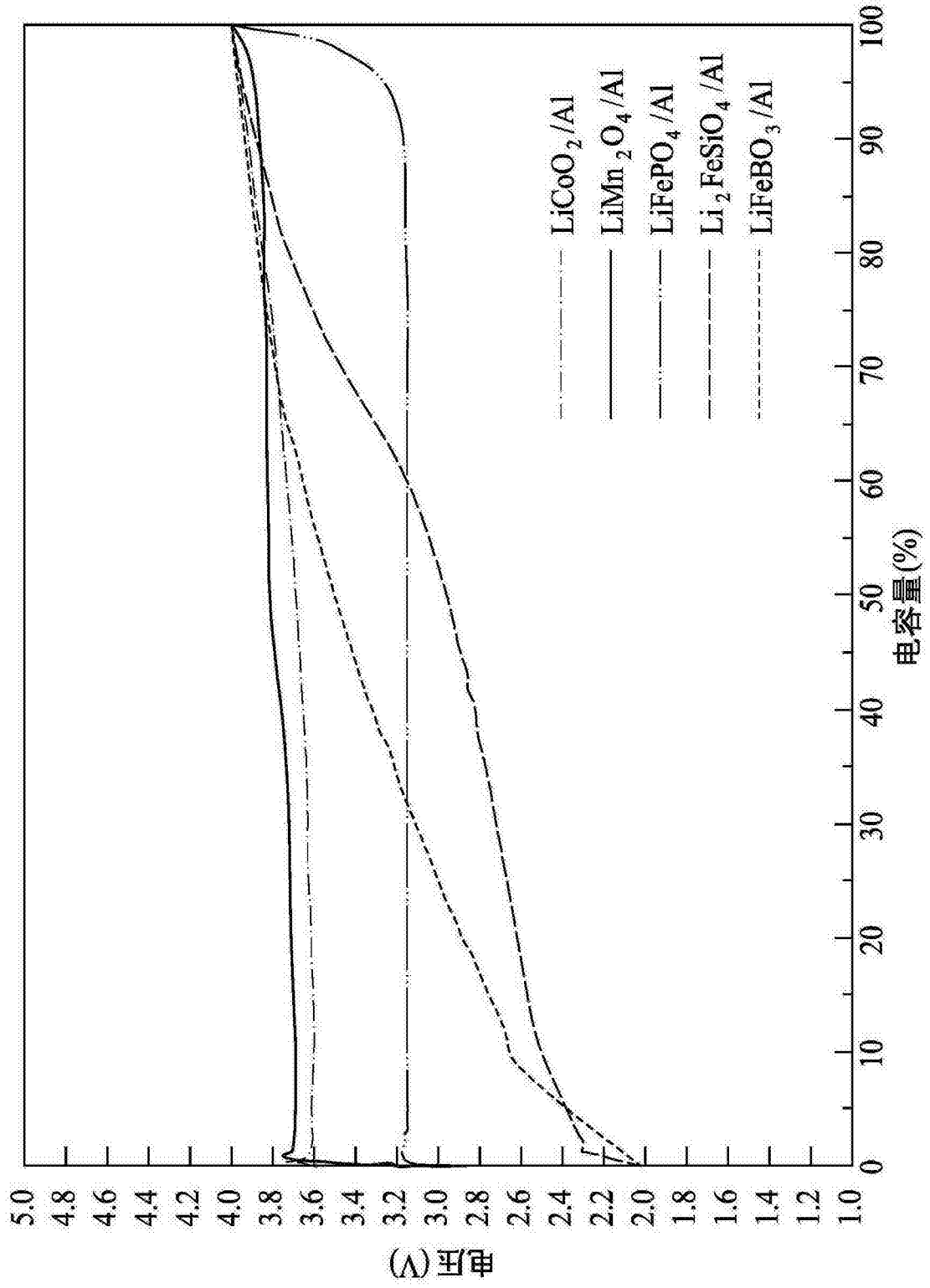


图 5

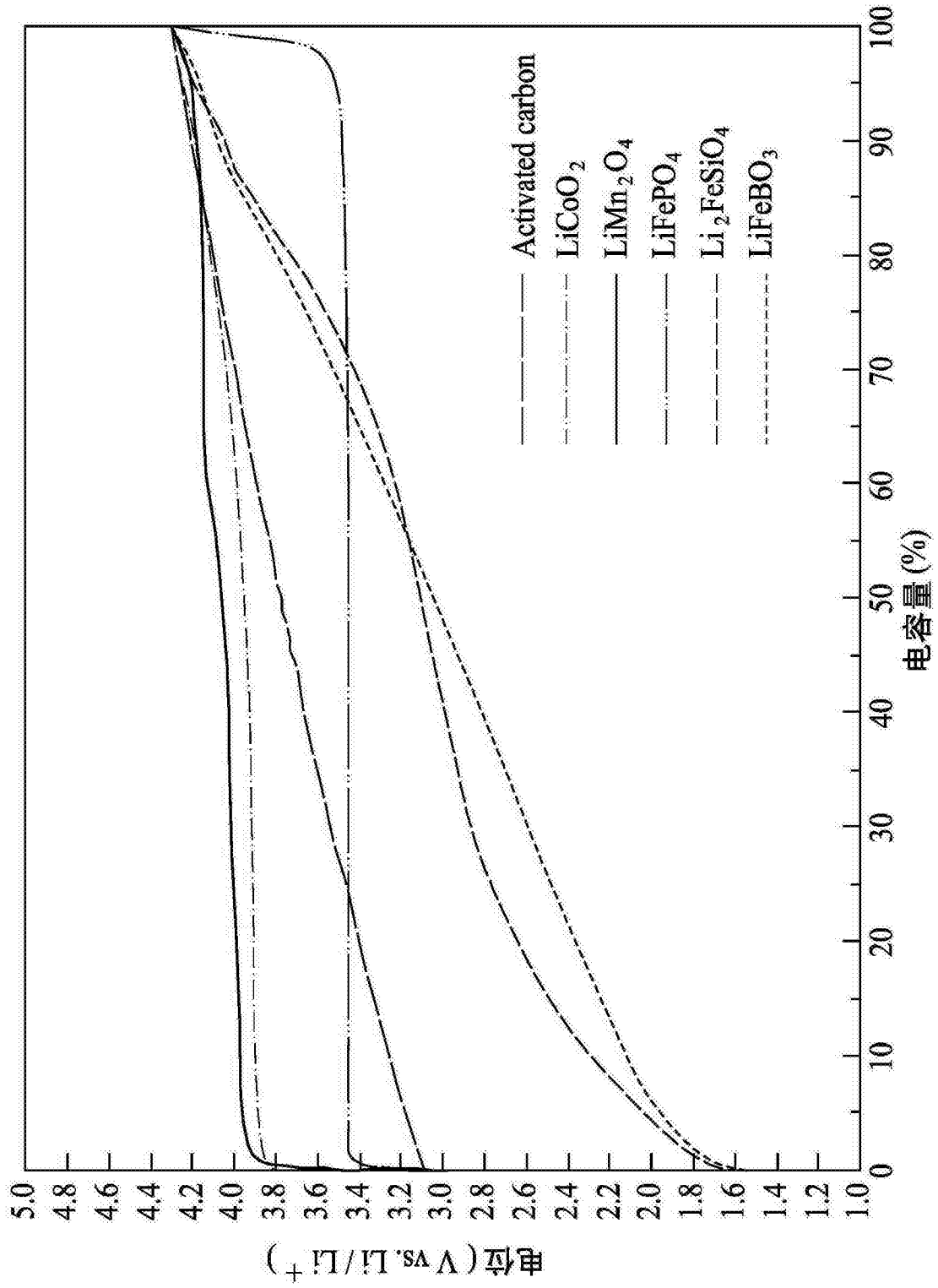


图 6

编号	正极	负极	电压范围 (V)	容量 (F/cm <sup>3</sup> )	能量密度 (Wh/L)
实施例 2	活性炭 +LiFePO <sub>4</sub>	多孔铝箔	3.2~4.0	28.5	17.8
实施例 3	活性炭 +Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	多孔铝箔	2.4~4.0	39.2	29.7
实施例 4	活性炭 +LiFeBO <sub>3</sub>	多孔铝箔	2.7~4.0	32.9	27.9
比较例 1	活性炭	活性炭	0.0~2.5	9.3	7.2
比较例 2	活性炭	多孔铝箔	3.2~4.0	22.5	13.9
比较例 3	活性炭 + LiCoO <sub>2</sub>	多孔铝箔	3.6~4.0	23.6	5.7
比较例 4	活性炭 + LiMn <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	多孔铝箔	3.7~4.0	16.9	3.6

图 7

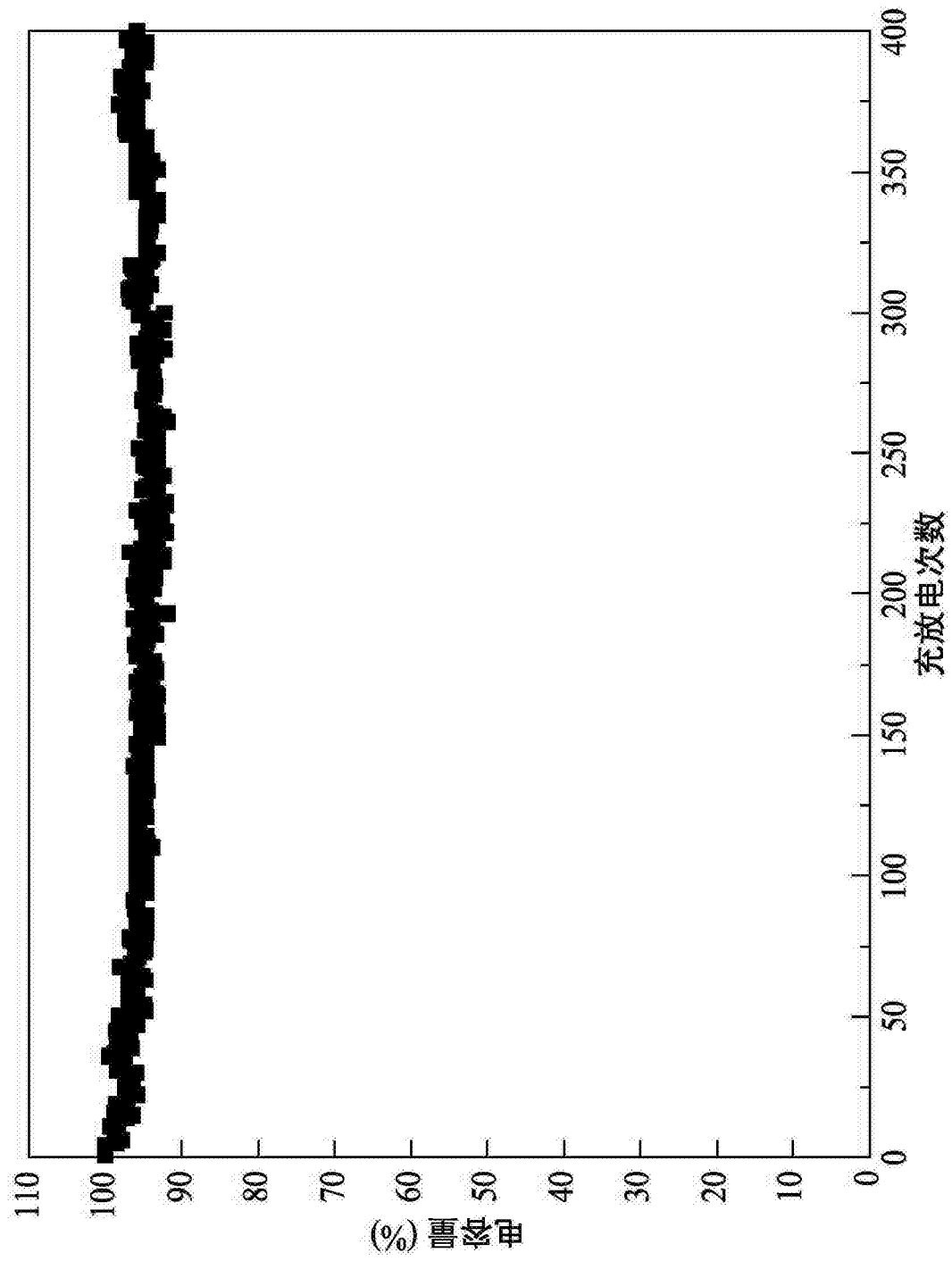


图 8