



(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 201826592 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 07 月 16 日

(21)申請案號：106129755 (22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 31 日

(51)Int. Cl. : *H01M2/16 (2006.01)* *H01M4/136 (2010.01)*  
*H01M4/38 (2006.01)* *H01M4/583 (2010.01)*  
*H01M4/62 (2006.01)* *H01M10/0525(2010.01)*

(30)優先權：2016/08/31 美國 62/381,782  
2017/02/20 美國 62/460,985

(71)申請人：威廉馬歇爾萊斯大學(美國) WILLIAM MARSH RICE UNIVERSITY (US)  
美國

(72)發明人：圖爾 詹姆斯 M TOUR, JAMES M. (US)；薩爾瓦鐵拉 羅德里戈 維勒加斯  
SALVATIERRA, RODRIGO VILLEGAS (BR)；洛佩斯希爾瓦 格拉迪斯 安娜  
希 LOPEZ SILVA, GLADYS ANAHI (MX)

(74)代理人：閻啟泰；林景郁

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：25 項 圖式數：29 共 104 頁

## (54)名稱

用於電池之陽極、陰極及隔板，以及其製造和使用方法

ANODES, CATHODES, AND SEPARATORS FOR BATTERIES AND METHODS TO MAKE AND USE SAME

## (57)摘要

本發明係關於用於電池(電化學能量儲存裝置)之陽極、陰極及隔板。該等陽極為具有經鋰化之碳膜(如用於 Li 金屬陽極之枝晶抑制劑及保護塗層)之 Li 金屬陽極(Li-MWCNT)。該等陰極為經硫化之碳陰極。該等隔板為經石墨烯奈米帶塗佈(經 GNR 塗佈)(或改質)之隔板。本發明包括此等者中之單獨每一者(以及彼此的組合及與其他陽極、陰極及隔板的組合)及單獨(及組合地)製造此等者中之每一者的方法。本發明進一步包括一種使用以下各者中之至少一者的電池：(a)呈該陽極/陰極/隔板配置的具有經鋰化之碳膜之該陽極，(b)該經硫化之碳陰極，及(c)經 GNR 改質之隔板。舉例而言，全電池可包括與該 Li-MWCNT 陽極組合之該經硫化之碳陰極，或全電池可包括與其他陽極(諸如 GCNT-Li 陽極)組合之該經硫化之碳陰極。

Anodes, cathodes, and separators for batteries (electrochemical energy storage devices). The anodes are Li metal anodes having lithiated carbon films (Li-MWCNT) (as dendrite suppressors and protective coatings for the Li metal anodes). The cathodes are sulfurized carbon cathodes. The separators are graphene nanoribbon-coated (GNR-coated) (or modified) separators. The invention includes each of these separately (as well as in combination both with each other and with other anodes, cathodes, and separators) and the methods of making each of these separately (and in combination). The invention further includes a battery that uses at least one of (a) the anode having a lithiated carbon film, (b) the sulfurized carbon cathode, and (a)the GNR-modified separator in the anode/cathode/separator arrangement. For instance, a full battery can include the sulfurized carbon cathode in combination with the Li-MWCNT anode or a full battery can include the sulfurized carbon cathode in combination with other anodes (such as a GCNT-Li anode).

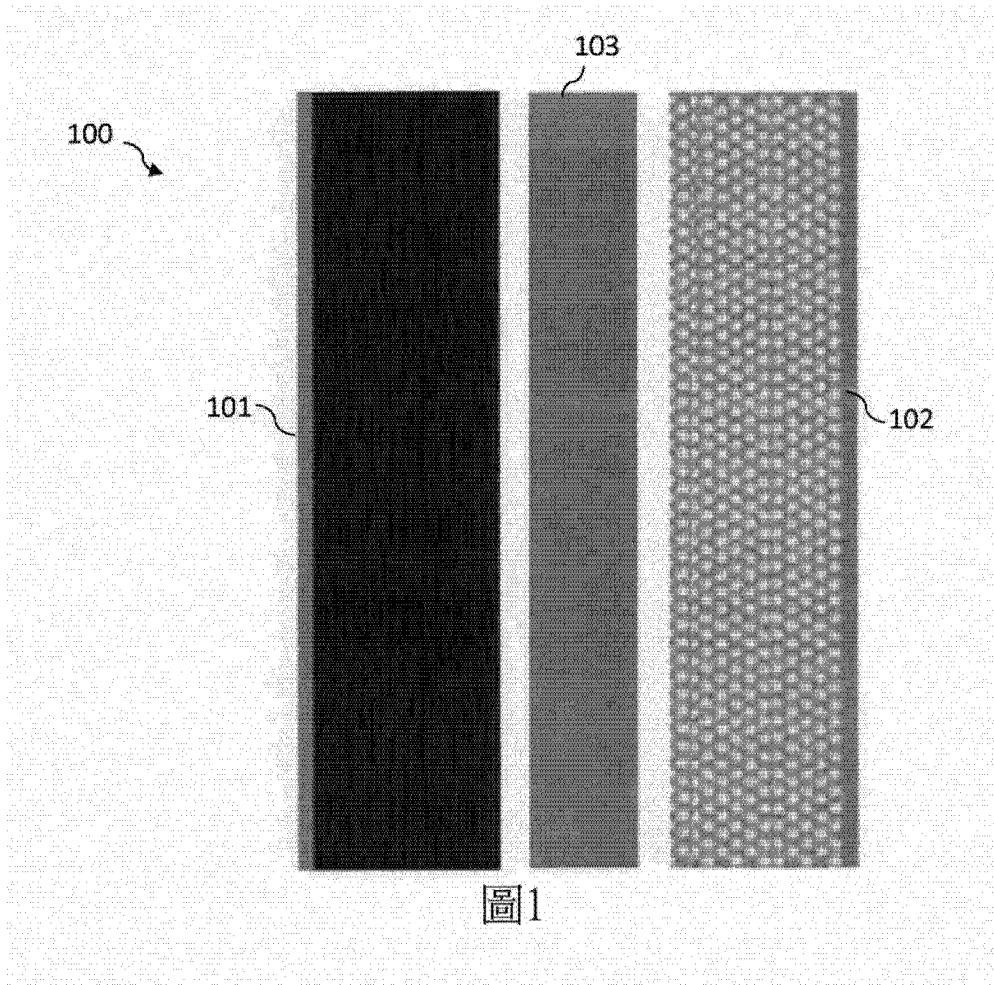
指定代表圖：

符號簡單說明：

101 . . . 陽極/Li 枝晶

102 . . . 陰極

103 . . . 隔板/電池



# 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】

用於電池之陽極、陰極及隔板，以及其製造和使用方法

ANODES, CATHODES, AND SEPARATORS FOR BATTERIES AND  
METHODS TO MAKE AND USE SAME

## 【相關專利申請案之交叉參考】

【0001】 本申請案主張 2016 年 8 月 31 日申請之題為「作為高濃縮電解質中之穩定高容量陰極的經硫化之碳 (Sulfurized Carbon As Stable High Capacity Cathodes In High Concentrated Electrolytes)」之美國專利申請案 62/381,782 及 2017 年 2 月 20 日申請之題為「用於電池之陽極、陰極及隔板，以及其製造和使用方法 (Anode, Cathodes, and Separators For Batteries And Methods To Make And Use Same)」之美國專利申請案 62/460,985 的優先權，該等專利申請案由本發明之擁有者共同擁有。本專利申請案出於所有目的特此以全文引用之方式併入。

## 【技術領域】

【0002】 本發明係關於用於電池 (電化學能量儲存裝置) 之陽極、陰極及隔板，且更特定言之係關於 (a) 具有經鋰化之碳膜 (如用於 Li 金屬陽極之枝晶抑制劑及保護塗層) 之 Li 金屬陽極，(b) 經硫化之碳陰極，(c) 經石墨烯奈米帶 (graphene nanoribbon; GNR) 塗佈 (或改質) 之隔板。此包括此等陽極、陰極及隔板中之每一者之製造方法及諸如在電池中單獨或彼此組合地使用此等者中之每一者的方法。

## 政府利益

【0003】 本發明係在政府支持下藉由美國國防部空軍科學研究局授予之授權號 FA9550-14-1-0111 及 FA9550-12-1-0035 而完成。美國政府擁有本發明之某些權利。

## 【先前技術】

【0004】 鋰離子電池為當今選擇用於電子裝置及電動車輛之能量儲存裝置技術。由於其在 1991 年商業化，因此鋰離子電池(lithium-ion battery; LIB)使得無線電子裝置徹底改變了全球通信。將近三十年後，LIB 被預期為促進可再生能量整合至電網中，以及允許負擔得起的電輸送。[Goodenough 2013; Noorden 2014; Dunn 2011; J. Zhang 2017]。然而，此等應用需要 LIB 無法滿足之能量儲存容量，即使達至理論能量密度亦如此。因此，具有較高能量密度之新的電池化學物質已吸引科學界之注意。正在努力開發具有較高能量密度之新的電池化學物質，諸如鋰-空氣(Li-O<sub>2</sub>)及鋰-硫(Li-S)，同時亦解決關於純鋰(通常被稱作金屬鋰)之電流限制。鋰-空氣(Li-O<sub>2</sub>)及鋰-硫(Li-S)體系已展示出極大前景，此係因為能量密度比 LIB 之能量密度高近似一個數量級。[Noorden 2014; Bruce 2011; Girishkumar 2010; Manthiram 2015; Armand 2008]。

【0005】 在 Li-空氣及 Li-硫電池中，正電極或陰極與作為負電極或陽極之 Li 耦合。[Bruce 2011]Li 金屬(與鋰離子= Li<sup>+</sup>相反)擁有所有可能陽極材料之最高理論比容量(3860 mAh g<sup>-1</sup>)及最低電化學電位(相對於標準氫電極-3.040 V)中之一者[Xu 2014]；遠超過當前在 LIB 中使用之石墨陽極。雖然 Li 金屬在 1980 年代晚期作為陽極材料而得以充分研究，但與其使

用相關聯之安全問題及電池之短暫壽命妨礙了其商業化。Li 金屬最終被石墨及鋰離子替代。[Goodenough 2013; Xu 2014; Whittingham 2012]。隨著對能量儲存之需要日益增長，已重新開始嘗試克服 Li 金屬陽極之安全及壽命問題。

**【0006】** Li 金屬陽極之主要挑戰為其傾向於在充電過程期間形成晶鬚及針狀結構，其通常被稱作「枝晶 (dendrite)」。此等枝晶可隔離 Li、縮短電池壽命或滲透穿過隔板，從而形成內部短路。枝晶之形成與 Li 與電解質之間的反應性有關；Li 之低電化學電位使得其表面上之電解質有可能瞬時減少，從而產生鈍化層或固體電解質界面 (solid electrolyte interface; SEI)。此 SEI 層典型地為不均質的，且由於在充電-放電循環期間之體積變化而可易於斷裂，此促進枝晶由於破裂而生長以及促進產生無電 (dead) Li (經電隔離之 Li)。[Xu 2014; Cohen 2000; Lin 12017].

**【0007】** 因此，儘管有此等優點，但在商用電池中使用 Li 金屬之實際應用已受到與在重複的充電/放電循環後之 Li 枝晶生長相關聯的安全問題阻礙。與電解質接觸之 Li 形成不均質固體電解質相界，除了進行之寄生反應之外，該不均質固體電解質相界為任何電流密度之枝晶形成提供長晶部位。此等問題導致低庫侖效率，在陽極與界面層之間形成間隙，電解質耗盡及可能產生火災及爆炸之短路。

**【0008】** 已嘗試的用以抑制 Li 形成之不同方法可劃分成三種不同類別。第一類別係基於電解質組成物之改質以改良離子輸送及因此 SEI 之屬性。[Qian 2015; Besenhard 1993; Ding 12013; Osaka 1997; Li 2015; Jin 2015; Ding II 2013]。第二類別涉及充當障壁以阻止枝晶增長而不損害離子輸送之

固體電解質的開發。[*Bates 1993; Zhou 2016; Wang 2017*]。第三類別集中於藉由形成將控制 Li 沉積之保護層來保護界面 Li-電解質。[*Zheng 2014; Lee 2015; Kim 2015; Kozen 2015; Li 2016*]。為了確保 Li 均質沉積，此保護層需要為機械强度高、化學穩定的，且能夠控制 Li 離子之流動。已使用及證實不同的碳材料、金屬氧化物及聚合物以形成防止 Li 枝晶形成之穩定保護層。然而，在大多數情況下，需要集電器及複雜製造方法，且在大多數情況下，仍導致在陽極與保護層之間形成間隙，從而導致枝晶形成。

**【0009】** 另一受關注策略為將三維 (three dimensional ; 3D) 多孔構架用作 Li 金屬之主結構。在此方法中，在 3D 結構中電沉積 Li 金屬，其中該 3D 結構容納且分佈於多孔構架之空置體積中，此減小了局部電流密度且使 Li 枝晶形成最小化。[*Zhang 2016; Yang 2015; Y. Zhang 2017; Lin 2016; Liu 2016; Lin II 2017; Y. Zhang II 2017; Tour PCT '052 Application*]。架構或 3D 構架暗示藉由包括構架組件之質量或體積來減小 Li 金屬陽極之重量或體積容量。Li 枝晶抑制之理想構架結構將涉及具有用於 Li 沉積之均質導電表面的高表面積、低密度材料，其將使 Li 金屬陽極之重量容量最大化。另外，需要 Li 電鍍/剝離之非彎曲路徑以用於可逆操作及高速率應用。

**【0010】** 另外，需要經改良高容量陰極，以便實現具有經改良能量密度及較低成本效益之電池。需要開發鋰離子電池 (lithium ion battery ; LIB) 之高容量陰極以達成具有經改良能量密度之電池。諸如鋰化金屬氧化物 (例如， $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiFePO}_4$  及其類似者) 之市售陰極呈現較低重量容量。然而，此類陰極在充電/放電過程期間顯示高電壓操作 (相對於  $\text{Li/Li}^+ > 3$  V)，從而產生相比於其他電池技術具有相對較高能量密度之電池。

【0011】 較新的陰極（諸如基於元素硫之彼等陰極）可產生高得多的能量密度，此係因為用以存儲 Li 離子之比容量相比於鋰化金屬氧化物陰極（ $< 200 \text{ mAh g}^{-1}$ ）高得多（ $1675 \text{ mAh g}^{-1}$ ），即使硫之電壓操作較低（相對於 Li/Li<sup>+</sup>約 2.1 V）亦如此。

【0012】 當與金屬氧化物陰極相比時，考慮到硫陰極之成本、低毒性及豐度，硫陰極亦尤其有吸引力。然而，由硫陰極提出之挑戰為控制及抑制「穿梭（shuttle）」效應，硫之鋰化物種（即，多硫化鋰）（亦即，在其端部處鍵結至鋰離子的硫之直鏈，Li<sub>x</sub>S<sub>y</sub>，其中  $x = 2$ ， $y = 4$  至 8）可藉由該穿梭效應溶解於電池電解質中。

【0013】 此外，多硫化 Li 溶解至電解質具有兩個主要有害影響：一個影響為其耗盡來自陰極之硫含量，且第二個影響為在 Li 金屬陽極之表面上方存在多硫化 Li 之累積反應。此兩個因素導致 Li-S 電池之容量快速下降同時電阻增大，以鋰化/脫鋰化（delithiate）陰極。

【0014】 用以減輕多硫化 Li 溶解之方法已集中於四個主要策略：（1）用以減緩/阻止多硫化 Li 擴散之化學/物理阻擋障壁，（2）用以抑制多硫化 Li 溶解之經塗佈硫粒子，（3）固體電解質，及（4）經硫化之碳物種。在此等選項當中，經硫化之碳物種涉及硫與碳物種之間的化學共價鍵結，其中元素硫不再存在。

【0015】 隔板大體上為用以保持陽極與陰極電分離同時仍允許在其間輸送離子電荷載流子之多孔隔膜。亦需要經改良或經改質之隔板以改良循環穩定性且減少電池中之自放電效應。隔板之表面改質防止非所要材料在電池之陽極與陰極之間擴散。

**【發明內容】**

**【0016】** 本發明包括新的陽極及用於改質 Li 金屬表面從而實現其在鋰金屬電池中之安全使用的新製程。改質包括藉由多壁碳奈米管 (multi-walled carbon nanotube; MWCNT) (或石墨烯奈米帶、單壁奈米管，或超薄碳膜) 自支撐薄膜 (「Li-MWCNT」及替代地「Li-MWCNT」及「rLi」) 及電解質塗佈 Li 金屬表面。(「rLi」(即，「紅色鋰(red lithium)」)指示 MWCNT 由於鋰化 (摻雜) 製程而獲取暗紅色)。薄膜之厚度典型地為 20 微米至 80 微米，但其可按需要更薄或更厚。此薄膜塗層變成藉由 Li 金屬與 MWCNT 膜之間的表面反應驅動之 Li 表面之頂部上的經鋰化之碳奈米管層。整個 MWCNT 薄膜接著變得經 Li 金屬摻雜。接著，經 Li 摻雜之 MWCNT 變成在放電後朝向陰極噴射 Li 離子之表面。經 Li 摻雜之 MWCNT 層保護下伏 Li 金屬免受寄生反應，從而防止在 Li 之表面上形成具有  $1 \text{ mA cm}^{-2}$  及  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  之實際電流密度及高面積容量 (諸如  $2 \text{ mAh cm}^{-2}$  及  $4 \text{ mAh cm}^{-2}$ ) 的枝晶。與鋰金屬直接接觸之鋰化 MWCNT 層亦消除固體電解質相界層與 Li 金屬陽極之間的電位間隙或不均質性，此係因為藉由摻雜方法將 MWCNT 層靜電牽拉至鋰金屬，從而進一步降低枝晶形成之可能性及庫侖效率之損耗。

**【0017】** 因此，Li-MWCNT 尤其保護鋰遠離 Li-S 電池中之電解質及多硫化鋰。Li-MWCNT 亦可用於鋰-空氣 ( $\text{LiO}_2$ ) 電池中以保護鋰遠離溶解氧。

**【0018】** 在一些具體實例中，本發明涵蓋全電池及藉由將陽極與作為穩定高容量陰極之經硫化之碳組合的新製程。在一些具體實例中，本發明



包括全電池 (full battery ; FB)，其將 GCNT-Li 陽極與具有高硫含量 (高達 60 wt%) 之經硫化之碳 (sulfurized carbon ; SC) 陰極組合。此得到具有 2.15 V 之操作電壓、高能量密度 ( $752 \text{ Wh kg}^{-1}$  總電極，總電極= GCNT-Li + SC + 黏合劑)、高面積容量 ( $2 \text{ mAh cm}^{-2}$ ) 及良好循環特性 (在 >500 循環下 80% 保持性) 的穩定裝置，且該系統不含會導致嚴重容量衰減之多硫化 Li 及枝晶。在一些具體實例中，本發明之全電池亦包括高濃度電解質。在一些具體實例中，本發明之陰極亦包括額外添加劑，諸如石墨烯奈米帶 (graphene nanoribbon ; GNR) (SC/GNR)。

【0019】 本發明進一步包括新的隔板及用於製造具有薄石墨烯奈米帶 (graphene nanoribbon ; GNR) 塗層之隔板的新製程。此薄塗層亦可由 MWCNT、單壁碳奈米管 (single-walled carbon nanotube ; SWCNT) 或石墨烯製成，石墨烯不呈帶狀，並非石墨烯氧化物或可形成障壁以防止硫物種遷移穿過隔膜的其他形式之碳。此處，帶被定義為具有至少 3:1 之長度對寬度縱橫比。

【0020】 本發明進一步包括電池及其使用方法，該等電池包括上文所描述之陽極、陰極及隔板中之一或多者。

【0021】 大體而言，在一個具體實例中，本發明之特徵在於一種鋰金屬陽極，其包括藉由經鋰化之碳材料塗佈之鋰金屬。

【0022】 大體而言，在另一具體實例中，本發明之特徵在於一種陰極，其包括經硫化之碳陰極。

【0023】 大體而言，在另一具體實例中，本發明之特徵在於一種經 GNR 改質之隔板，其包括藉由 GNR 層塗佈之聚合物材料。該經 GNR 改質

之隔板可操作以用作電池中之隔板。

**【0024】** 大體而言，在另一具體實例中，本發明之特徵在於一種電池，其包括陽極、陰極及定位於該陽極與該陰極之間的隔板。該電池包含選自由以下各者組成之群的組件：(a) 鋰金屬陽極，其包括藉由經鋰化之碳材料塗佈之鋰金屬；(b) 陰極，其包括經硫化之碳陰極；(c) 經 GNR 改質之隔板，其包括藉由 GNR 層塗佈之聚合物材料，其中該經 GNR 改質之隔板可操作以用作電池中之隔板；及 (d) 其組合。

**【0025】** 本發明之實施可包括以下特徵中之一或多者：

**【0026】** 該電池可包括鋰金屬陽極，該鋰金屬陽極包括藉由經鋰化之碳材料塗佈之鋰金屬。

**【0027】** 該電池可包括 (a) 鋰金屬陽極，其包括藉由經鋰化之碳材料塗佈之鋰金屬，及 (b) 陰極，其包括經硫化之碳陰極。

**【0028】** 該電池可包括 (a) 鋰金屬陽極，其包括藉由經鋰化之碳材料塗佈之鋰金屬，(b) 陰極，其包括經硫化之碳陰極，及 (c) 經 GNR 改質之隔板，其包括藉由 GNR 層塗佈之聚合物材料，其中該經 GNR 改質之隔板可操作以用作電池中之隔板。

**【0029】** 該電池可包括陰極，該陰極包括經硫化之碳陰極。

**【0030】** 該電池可包括 (a) 陰極，其包括經硫化之碳陰極，及 (b) 經 GNR 改質之隔板，其包括藉由 GNR 層塗佈之聚合物材料，其中該經 GNR 改質之隔板可操作以用作電池中之隔板。

**【0031】** 該電池可包括經 GNR 改質之隔板，其包括藉由 GNR 層塗佈之聚合物材料，其中該經 GNR 改質之隔板可操作以用作電池中之隔板。

【0032】 大體而言，在另一具體實例中，本發明之特徵在於一種方法，其包括製造鋰金屬陽極。該方法包括選擇具有表面之鋰金屬。該方法進一步包括藉由碳材料及電解質塗佈該鋰金屬之該表面。該方法進一步包括執行涉及該鋰金屬、碳材料及該電解質之反應以在該鋰金屬之頂部上形成鋰化層。

【0033】 大體而言，在另一具體實例中，本發明之特徵在於一種方法，其包括製造經硫化之碳陰極。

【0034】 大體而言，在另一具體實例中，本發明之特徵在於一種方法，其包括選擇可操作以用作電池中之隔板的聚合物材料，及藉由添加 GNR 層而改質該聚合物材料以形成經 GNR 改質之隔板。

【0035】 大體而言，在另一具體實例中，本發明之特徵在於一種形成電池之方法，其包括組合陽極、陰極及定位於該陽極與陰極之間的隔板之步驟。該方法進一步包括選自由以下各者組成之群的步驟：

(a) 製造如上文所闡述之鋰金屬陽極，(b) 製造如上文所闡述之經硫化之碳陰極；(c) 製造如上文所闡述之經 GNR 改質之隔板；及 (d) 其組合。

【0036】 本發明之實施可包括以下特徵中之一或多者：

【0037】 在形成電池之方法中，可藉由製造如上文所闡述之鋰金屬陽極來製造陽極。

【0038】 在形成電池之方法中，(a) 可藉由製造如上文所闡述之鋰金屬陽極來製造陽極，且 (b) 可藉由製造如上文所闡述之經硫化之碳陰極來製造陰極。

【0039】 在形成電池之方法中，(a) 可藉由製造如上文所闡述之鋰金屬陽極來製造陽極，(b) 可藉由製造如上文所闡述之經硫化之碳陰極來製造陰極，且 (c) 可如上文所闡述製造經 GNR 改質之隔板。

【0040】 在形成電池之方法中，可藉由製造如上文所闡述之經硫化之碳陰極來製造陰極。

【0041】 在形成電池之方法中，(a) 可藉由製造如上文所闡述之經硫化之碳陰極來製造陰極，且 (b) 可如上文所闡述製造經 GNR 改質之隔板。

【0042】 在形成電池之方法中，可如上文所闡述製造經 GNR 改質之隔板。

【0043】 大體而言，在另一具體實例中，本發明之特徵在於一種形成電池之方法，其包括組合陽極、陰極及定位於該陽極與該陰極之間的隔板之步驟。該電池包含選自由以下各者組成之群的組件：(a) 鋰金屬陽極，其包括藉由經鋰化之碳材料塗佈之鋰金屬；(b) 陰極，其包括經硫化之碳陰極；(c) 經 GNR 改質之隔板，其包括藉由 GNR 層塗佈之聚合物材料，其中該經 GNR 改質之隔板可操作以用作電池中之隔板；及 (d) 其組合。

【0044】 本發明之實施可包括以下特徵中之一或多者：

【0045】 形成電池之方法可包括鋰金屬陽極，該鋰金屬陽極包括藉由經鋰化之碳材料塗佈之鋰金屬。

【0046】 形成電池之方法可包括 (a) 鋰金屬陽極，其包括藉由經鋰化之碳材料塗佈之鋰金屬，及 (b) 陰極，其包括經硫化之碳陰極。

【0047】 形成電池之方法可包括 (a) 鋰金屬陽極，其包括藉由經鋰化之碳材料塗佈之鋰金屬，(b) 陰極，其包括經硫化之碳陰極，及 (c) 經

GNR 改質之隔板，其包括藉由 GNR 層塗佈之聚合物材料，其中經 GNR 改質之隔板可操作以用作電池中之隔板。

【0048】 形成電池之方法可包括陰極，該陰極包括經硫化之碳陰極。

【0049】 形成電池之方法可包括 (a) 陰極，其包括經硫化之碳陰極，及 (b) 經 GNR 改質之隔板，其包括藉由 GNR 層塗佈之聚合物材料，其中該經 GNR 改質之隔板可操作以用作電池中之隔板。

【0050】 形成電池之方法可包括經 GNR 改質之隔板，該經 GNR 改質之隔板包括藉由 GNR 層塗佈之聚合物材料，其中該經 GNR 改質之隔板可操作以用作電池中之隔板。

【0051】 本發明之實施可包括以下特徵中之一或多者：

【0052】 鋰金屬可呈鋰箔形式。

【0053】 碳材料可包括多壁碳奈米管。

【0054】 該多壁碳奈米管可呈巴克紙 (bucky paper) 形式。

【0055】 碳材料可包括石墨烯奈米帶。

【0056】 奈米帶可呈經過濾奈米帶紙形式。

【0057】 碳材料可選自由以下各者組成之群：多壁碳奈米管、單壁碳奈米管、少壁 (few-walled) 碳奈米管、石墨烯奈米帶、石墨烯氧化物、石墨烯氧化物奈米帶、天然石墨 (graphoil)、石墨烯奈米片、石墨、活性碳、經熱處理之瀝青、非晶碳、碳黑及其混合物。

【0058】 碳材料可藉由聚合物進一步處理以使碳材料更具可撓性而不開裂。

【0059】 聚合物可包括聚二甲基矽氧烷。

【0060】 聚合物可選自由以下各者組成之群：聚二甲基矽氧烷、聚胺酯、熱塑性聚胺甲酸酯、聚丁二烯、聚(苯乙烯丁二烯)、聚(苯乙烯丁二烯苯乙烯)、聚丙烯腈、聚苯胺、聚氟化體系、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(乙二醇)、聚(環氧乙烷)、聚丙烯酸酯、乙烯聚合物、鏈式生長聚合物、階段生長聚合物、縮合聚合物及其混合物。

【0061】 電解質可選自由以下各者組成之群：雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺鋰 (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ; LiTFSI)、二甲氧乙烷 (dimethoxyethane ; DME) 及 1,3-二氧戊環 (dioxolane ; DOL), 以及其混合物。

【0062】 電解質可包括在呈 1:1 比率之二甲氧乙烷 (dimethoxyethane ; DME) 與 1,3-二氧戊環 (dioxolane ; DOL) 中之 1 mol L<sup>-1</sup> 雙 ( 三 氟 甲 烷 磺 醯 基 ) 醯 亞 胺 鋰 ( lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ; LiTFSI) 的混合物。

【0063】 電解質可為離子液體或離子液體與有機溶劑之混合物。

【0064】 電解質可由溶劑中之鹽形成。該鹽可選自由以下各者組成之群：六氟磷酸鋰、過氯酸鋰、雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰、雙(乙二酸)硼酸鋰、四氟硼酸鋰，及其組合。溶劑可選自由以下各者組成之群：碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸仲丁酯、碳酸乙烯仲乙酯、碳酸二甲酯、甲基乙基碳酸酯、二乙醚碳酸酯、四乙二醇二甲醚及其組合。

【0065】 在方法之初始階段中，電解質可置放於碳材料及鋰金屬上或置放於碳材料與鋰金屬之間。

【0066】 電解質可呈高濃度。

【0067】 電解質可為二甲氧乙烷 (dimethoxyethane ; DME) 中之 0.5 mol/L 與 10 mol/L 之間的雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide ; LIFSI)。

【0068】 電解質可為二甲氧乙烷 (dimethoxyethane ; DME) 中之 2 mol/L 與 8 mol/L 之間的雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide ; LIFSI)。

【0069】 電解質可為二甲氧乙烷 (dimethoxyethane ; DME) 中之 3 mol/L 與 5 mol/L 之間的雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide ; LIFSI)。

【0070】 電解質可為二甲氧乙烷 (dimethoxyethane ; DME) 中之 4 mol/L 雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide ; LIFSI)。

【0071】 電解質可與陽極組合地添加至電池。

【0072】 電解質可為二甲氧乙烷 (dimethoxyethane ; DME) 中之 0.5 mol/L 與 10 mol/L 之間的雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide ; LIFSI)。

【0073】 鋰金屬可摻雜碳材料。

【0074】 碳材料之顏色可變成紅色或銀色。

【0075】 碳材料可操作以抑制鋰金屬陽極之鋰枝晶形成。

【0076】 經摻雜碳材料可變成注入至電解質中且接著注入至陰極中之鋰離子的源。

【0077】 鋰金屬可為金屬 Li 箔。經摻雜碳材料可充當 SEI 層與金屬 Li 箔之間的緩衝劑。

- 【0078】 緩衝劑可消除 SEI 層與金屬 Li 箔之間的任何間隙形成。
- 【0079】 鋰金屬、碳材料及電解質可為電池之部分。
- 【0080】 鋰金屬、碳材料及電解質可為電池陽極之部分。
- 【0081】 電池可包括硫陰極。
- 【0082】 經硫化之碳陰極可包括硫、碳及經熱處理之聚丙烯腈。
- 【0083】 經硫化之碳陰極可包括呈約 47 wt%與約 60 wt%之間之量之硫。
- 【0084】 經硫化之碳陰極中之硫的量可在約 47 wt%與約 57 wt%之間。
- 【0085】 經硫化之碳陰極中之硫的量可在約 55 wt%與約 60 wt%之間。
- 【0086】 陰極可不含元素硫。
- 【0087】 陰極可包括為導電填充劑之碳添加劑。
- 【0088】 碳添加劑可選自由以下各者組成之群：碳黑、石墨烯、碳奈米管、石墨烯奈米帶及其組合。
- 【0089】 製造經硫化之碳陰極之方法可包括藉由碳源熱處理元素硫。
- 【0090】 碳源可包括 PAN。
- 【0091】 熱處理之步驟可在存在添加劑之情況下進行。
- 【0092】 添加劑可選自由以下各者組成之群：碳黑、石墨烯、碳奈米管、石墨烯奈米帶及其組合。
- 【0093】 熱處理之步驟可在至少約 100°C 之溫度下進行。
- 【0094】 熱處理之步驟可在至少約 450°C 之溫度下進行。



【0095】 熱處理之步驟可進行至少約 3 個小時。

【0096】 製造經硫化之碳陰極之方法可包括形成包括元素硫、碳源及添加劑之粉末。製造經硫化之碳陰極之方法可包括在至少約 450°C 之溫度下熱處理粉末至少三個小時。

【0097】 碳源可包括 PAN。添加劑可包括石墨烯奈米帶。

【0098】 經硫化之碳陰極可為自石墨烯層生長之奈米管的無縫混成物之部分。

【0099】 聚合物材料可包括聚丙烯 (polypropylene ; PP) 及聚乙烯 (polyethylene ; PE) 中之至少一者。

【0100】 大體而言，在另一具體實例中，本發明之特徵在於一種用以形成陽極之方法，其包括選擇具有表面之鋰金屬。該方法進一步包括藉由碳材料及電解質塗佈該鋰金屬之該表面。該方法進一步包括藉由用來自該鋰金屬之鋰鋰化該碳材料來形成經鋰化之碳材料。

【0101】 本發明之實施可包括以下特徵中之一或多者：

【0102】 該方法可進一步包括繼續鋰化該碳材料之步驟，直至鋰金屬中不存在剩餘的鋰為止。經鋰化之碳材料可為陽極。

【0103】 大體而言，在另一具體實例中，本發明之特徵在於一種鋰金屬陽極。鋰金屬係藉由薄膜材料及電解質塗佈。

【0104】 前文已相當廣泛地概述本發明之特徵及技術優點，以便可更好理解如下的本發明之詳細描述。下文將描述本發明之額外特徵及優點，該等額外特徵及優點形成本發明之申請專利範圍之主題。熟習此項技術者應瞭解，所揭示之概念及具體具體實例可易於用作修改或設計用於進行本

發明之相同目的之其他結構的基礎。熟習此項技術者亦應意識到，此類等效構造不脫離如在所附申請專利範圍中所闡述的本發明之精神及範疇。

**【0105】** 亦應理解，本發明之應用不受構造之細節及以下描述中所闡述或圖式中所說明之組件之配置限制。本發明能夠具有其他具體實例且能夠以各種方式加以實踐或進行。此外，應理解，本文中所使用的措詞及術語係出於描述目的且不應被視為限制性的。

### **【圖式簡單說明】**

**【0106】** 圖 1 為可利用本文中所揭示之新的陽極、陰極及隔板中之一或多者的電池中之陽極、陰極及隔板之配置的圖。

**【0107】** 圖 2A 至圖 2B 為可利用本文中所揭示之新的陽極、陰極及隔板中之一或多者的本發明之一具體實例之說明。圖 2A 說明在放電/充電循環之放電部分期間的具體實例。圖 2B 說明在放電/充電循環之充電部分期間的具體實例。

**【0108】** 圖 3 為歸因於枝晶而具有短路路徑之先前技術電池的圖。

**【0109】** 圖 4A 至圖 4D 為在 Li 電鍍/剝離循環之後的未經改質及鋰化之 MWCNT 經改質 Li 箔表面的 SEM 影像。圖 4A 至圖 4B 分別為 (a) 原始 Li 表面之低放大率影像及 (b) Li-MWCNT 表面之低放大率影像。圖 4C 至圖 4D 分別為 (c) 原始 Li 表面之高放大率影像及 (d) Li-MWCNT 表面之高放大率影像。枝晶 401 展示於圖 4C 中。

**【0110】** 圖 5 為展示 Li-MWCNT 與裸 Li 對稱單元 (cell) 針對 2 mAh  $\text{cm}^{-2}$  之總容量在 1 mA  $\text{cm}^{-2}$  之電流密度下之循環穩定性之比較的圖式。

**【0111】** 圖 6 為展示裸 Li 與 Li-MWCNT 在 2 mA  $\text{cm}^{-2}$  之電流密度及

4 mAh cm<sup>-2</sup> 之總容量下之循環穩定性之比較的圖式。將 2 mg S 以多硫化鋰 (Li<sub>2</sub>S<sub>6</sub>) 形式添加至電解質以用於耐化學性測試。

【0112】 圖 7 為展示裸 Li 701 與 Li-MWCNT 702 針對 4 mAh cm<sup>-2</sup> 之總容量 (電流密度為 1 mAh cm<sup>-2</sup> 至 5 Ah cm<sup>-2</sup>) 之速率效能的圖式。

【0113】 圖 8 為展示作為薄膜之其他碳奈米材料之電鍍/剝離測試的圖式, 該等碳奈米材料即 CNT 801-MWCNT 70 nm 至 80 nm 直徑 (NTL 複合物); SWCNT 802-HiPco 單壁 CNT (萊斯 (Rice)); GO 803-石墨烯氧化物 (AZ 電子件/EMD 默克 (Merck)); 及 GNR 804-原始石墨烯奈米帶 (AZ 電子工業/EMD 默克 (Merck))。

【0114】 圖 9A 為展示在不同放電時段內在本發明之陽極中使用之經鋰化之碳層之原位拉曼量測的圖式。

【0115】 圖 9B 為展示在不同充電時段內在本發明之陽極中使用之經鋰化之碳層之原位拉曼量測的圖式。

【0116】 圖 10A 至圖 10B 為具有分別在電鍍鋰之前及之後的經鋰化之碳奈米管膜之不鏽鋼基板的說明。

【0117】 圖 11A 至圖 11E 為展示具有在電鍍鋰之後的經鋰化之碳奈米管膜之不鏽鋼基板的 SEM 影像。

【0118】 圖 12 為展示在不同時間 (3 h、6 h 及 15 h) 處理之 SC/GNR 及元素硫/碳 (硫/C) 陰極之熱解重量曲線的圖式。

【0119】 圖 13 為展示在不同時間 (3 h、6 h 及 15 h) 使用 DME 中之 4 mol L<sup>-1</sup> LiFSI 來處理之 SC/GNR 之恆電流充電/放電曲線的圖式。

【0120】 圖 14A 至圖 14B 為分別展示 SC/GNR-3 h、SC/GNR-6 h 及

SC/GNR-15 h 之循環穩定性及庫侖效率。

【0121】 圖 15 為展示在不同電解質中測試之 SC/GNR-6 h 之恆電流充電/放電曲線的圖式。

【0122】 圖 16 為展示電池之放電/充電循環之恆電流充電/放電曲線（充電和放電部分）的圖式，該電池具有（a）陽極，其具有 Li 箔/經鋰化之碳膜，及（b）經硫化之碳陰極。

【0123】 圖 17 為展示用於以不同循環速率產生圖 16 中之曲線之電池之速率測試的圖式。圖 17 展示整個單元之速率效能（0.2 C 至 60 C）。

【0124】 圖 18 為經 GNR 塗佈之隔板之說明。

【0125】 圖 19 為經 GNR 塗佈之隔板之 SEM 影像。

【0126】 圖 20 為在利用基於元素硫之陰極時比較標準隔板與經 GNR 塗佈之隔板之間的循環穩定性之圖式。

【0127】 圖 21A 至圖 21D 為分別在時間 0 分鐘、30 分鐘、60 分鐘及 180 分鐘處所拍攝以展示多硫化 Li 隨時間擴散之標準隔板的像片。

【0128】 圖 22A 至圖 22D 為分別在時間 0 分鐘、30 分鐘、60 分鐘及 180 分鐘處所拍攝以展示多硫化 Li 隨時間擴散之經 GNR 塗佈之隔板的像片。

【0129】 圖 23A 至圖 23F 為與具有 GCNT-Li 陽極及 SC 陰極之全電池（full battery；FB）有關之圖式及影像。圖 23A 為展示在  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$  下 4 M LiFSI/DME 中之 GCNT-Li 及 SC 陰極半單元之 CV 的圖式。圖 23B 為展示在 0.1 C 以及  $2 \text{ mAh cm}^{-2}$  之面積容量下 FB 之恆電流充電/放電曲線的圖式。圖 23C 為對 LED 供電之 FB 原型之像片。圖 23D 為展示 FB 之依序速率效

能測試 (0.2 C 至 9 C) 及循環穩定性的圖式。插圖展示速率及穩定性測試之 CE (%)。參考藍色虛線被設定成 99.9%。圖 23E 為展示 FB 在 8 h 及 1 週之後的自放電 (self-discharge ; SD) 測試的圖式，其展示在斷路時段期間及之後的充電曲線後接連續放電曲線。該插圖展示 SD 測試之電壓相對於容量。圖 23F 為展示考慮到陽極及陰極活性材料 (Li 及 S) 之經組合質量及全部電極質量 (包括黏合劑、碳添加劑、GCNT、過量 Li) (不包括集電器) 之 GCNT-Li/SC FB 之拉貢曲線的圖式。

【0130】 圖 24A 至圖 24C 為由藉由經 Li 摻雜之 MWCNT 膜 (Li-MWCNT) 塗佈之 Li 金屬組成之電極之製造的示意圖及影像。圖 24A 展示 Li-MWCNT 電極之製造製程，其包括藉由高濃縮電解質潤濕 MWCNT 膜且抵靠 Li 箔按壓 MWCNT 膜以摻雜碳奈米管。圖 24B 為在藉由 Li (暗紅色) 摻雜之後的 MWCNT 膜之像片。圖 24C 為 MWCNT 之自發鋰化及對應氧化還原反應之方案。

【0131】 圖 25A 至圖 25C 展示 Li-MWCNT 膜之形態。圖 25A 展示特徵為 SEM 之原始 MWCNT 膜之形態。圖 25B 至圖 25C 展示特徵為 SEM 之經 Li 摻雜之 MWCNT 膜之形態。

【0132】 圖 26A 至圖 26B 為分別展示 MWCNT 及 Li-MWCNT 之電子順磁共振 (electron paramagnetic resonance ; EPR) 及拉曼光譜法的圖式。在 Li 剝離/電鍍之不同階段，在 Li-MWCNT 對稱單元中採用拉曼光譜法 (532 nm) 以研究 MWCNT 結構變化。

【0133】 圖 27 為展示 Li-MWCNT/SC 電池在不同電流密度 (循環穩定性) 下之循環的圖式。

【0134】 圖 28A 至圖 28D 為展示交替速率測試之圖式。圖 28A 為展示 Li-MWCNT/SC 全電池之單次放電的圖式。圖 28B 至圖 28D 為展示電流相對於時間之變化的圖式。

【0135】 圖 29A 至圖 29B 為展示具有 Li-MWCNT 作為陽極且具有 S（經硫化之碳）作為陰極之全單元之電化學特徵化的圖式。圖 29A 為展示基於陰極及陽極-陰極重量之拉貢曲線的圖式。圖 29B 為展示電化學阻抗光譜之圖式。

### 【實施方式】

【0136】 本發明係針對用於經改良電池（電化學能量儲存裝置）之陽極、陰極及隔板，且更特定言之係針對（a）具有經鋰化之碳膜（如用於 Li 金屬陽極之枝晶抑制劑及保護塗層）之 Li 金屬陽極，（b）經硫化之碳陰極，（c）經 GNR 塗佈之隔板。此包括每一者之製造方法及此等者中之每一者諸如在電池中單獨或彼此組合地使用之方法。

【0137】 如本文中所使用，「經鋰化之碳膜（lithiated carbon film）」為碳膜，鋰鍵結至該碳膜或摻雜有該碳膜中之碳材料。另外，當鍵結至碳材料時，作為鋰金屬或鋰離子之鋰可呈 0 或+1 氧化態。

【0138】 圖 1 為可利用本文中所揭示之新的陽極、陰極及隔板中之一或多者的電池 103 中之陽極 101、陰極 102 及隔板 103 之配置的圖。隔板 103 使陽極 101 與陰極 102 電絕緣，但可在陽極 101 與陰極 102 之間輸送離子。

【0139】 圖 2A 至圖 2B 為具有陽極 201、陰極 202 及隔板 203 之電池 200 的說明。陽極 201、陰極 202 及隔板 203 中之一或多者可為本文中所

揭示之陽極、陰極或隔板。在圖 2A 中，展示在放電/充電循環之放電部分期間的電池 200。負載 204 提供用以如箭頭 205 所展示自陽極 201 流動至陰極 202 之電子流，其中電流如箭頭 206 所展示自陰極 202 流動至陽極 201。

【0140】 圖 2B 說明在放電/充電循環之充電部分期間的電池 200。充電器 207 提供用以如箭頭 208 所展示自陰極 202 流動至陽極 201 之電子流，其中電流如箭頭 209 所展示自陽極 201 流動至陰極 202。舉例而言，當陽極 201 為具有鋰化 MWCNT 膜之 Li 金屬陽極（如本文中所描述）時，咸信形成 MWCNT 自由基陰離子及鋰陽離子，且在放電後，Li 陽離子移動至陰極。

【0141】 如上文所提及，圖 1 及圖 2A 至圖 2B 中所展示之電池可單獨或彼此組合地用於此處所描述之陽極、陰極及隔板中。此種做法之一個優點為（例如）防止枝晶在陽極上生長，此生長會使電池短路。舉例而言，如圖 3 中所展示，在電池 300 中之先前技術陽極 301、陰極 302 及隔板 303 的組合中，已形成有滲透隔板 303 從而產生短路路徑 305 之枝晶 304。

### 具有經鋰化之碳膜之陽極

【0142】 作為一實例，本發明表明鋰化 MWCNT 可充當有效地保護 Li 表面抵禦寄生反應且抑制 Li 枝晶在 Li 箔之表面上形成的層。作為一實例，藉由使用電解質（二甲氧乙烷中之  $4 \text{ mol L}^{-1}$  雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide; LIFSI)) 接觸 Li 表面及 MWCNT 膜來達成 MWCNT 膜之鋰化。鋰化反應為自發的（在少於 30 分鐘內完成），且 MWCNT 由於鋰化（摻雜）製程而變成紅色。咸信，經鋰化之碳層可充當離子/電子輸送介質，從而介導 Li 電鍍及剝離製程，因此抑制枝晶且使 Li 顯現經改質表面，該經改質表面對於與液體電解質進行之寄生反應較耐化

學性。藉由 2032 硬幣電池組態中之兩個 Li 箔之間的 Li 電鍍/剝離實驗來觀測枝晶抑制能力。圖 4A 至圖 4D 展示 Li 表面及經鋰化 MWCNT 改質之 Li 表面 (Li-MWCNT) 在相同條件下進行相同數目個循環 (連續 Li 電鍍/剝離) 之後的掃描電子顯微術 (scanning electron microscopy ; SEM) 影像。由於非均質 Li 沉積而在無保護 Li 箔 (圖 4C) 中清晰地觀測到 Li 枝晶 101。Li-MWCNT 表面不展示 Li 枝晶之符號, 實際上 Li 遍及鋰化 CNT 層均勻分佈。

【0143】 使用硫陰極常用的電解質來研究剝離/電鍍製程, 該電解質為: 呈 1:1 比率之二甲氧乙烷 (dimethoxyethane ; DME) 與 1,3-二氧戊環 (dioxolane ; DOL) 中之 1 M 雙(三氟甲烷磺醯基)醯亞胺鋰 (lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ; LiTFSI)。此外, 為了研究抵禦寄生反應之保護, 使用添加有呈多硫化鋰 ( $\text{Li}_2\text{S}_6$ ) 形式之 S 的相同電解質。控制實驗由相同條件下之裸 Li 箔組成。在電解質中不使用用於保護 Li 之添加劑硝酸鋰 ( $\text{LiNO}_3$ )。

【0144】 圖 5 至圖 6 展示針對  $4 \text{ mAh cm}^{-2}$  之總容量在  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  之電流密度下的循環效能。在圖 5 中, 曲線 501 至 502 分別展示 Li-MWCNT 與裸 Li 對稱單元之循環穩定性的比較, 且插圖 503 展示曲線 501 至 502 之放大部分。裸 Li 之對稱單元展示大於 Li-MWCNT (相對於  $\text{Li}^+/\text{Li} < 40 \text{ mV}$ ) 之 Li 剝離/電鍍過電位 (相對於  $\text{Li}^+/\text{Li} > 40 \text{ mV}$ )。裸 Li 單元之電壓特徵展示可歸因於可能的枝晶誘發之輕微短路的波動。在圖 6 中, 曲線 601 至 602 分別針對 Li-MWCNT 及裸 Li。將 2 mg S 以多硫化鋰 ( $\text{Li}_2\text{S}_6$ ) 形式添加至電解質以用於耐化學性測試。對稱單元暴露於  $\text{LiS}_x$  以模擬 Li-S 電池之化學



環境。裸 Li 之單元展示大於 Li-MWCNT (相對於  $\text{Li}^+/\text{Li} < 110 \text{ mV}$ ) 之 Li 剝離/電鍍過電位 (相對於  $\text{Li}^+/\text{Li} > 300 \text{ mV}$ )。Li-MWCNT 之電壓平台受到較多界定且較穩定，此指示枝晶形成之抑制。Li-MWCNT 展現小於裸 Li 之剝離/電鍍過電位 (小約 16 倍)。另外，裸 Li 陽極在幾個循環之後展示較多電壓波動，此波動可歸因於 Li 枝晶之形成及 Li 箔與界面層之間間隙增大，同時 Li-MWCNT 陽極維持恆定電壓特徵。當硫呈現於電解質中時，觀測到相同行為，從而模擬 Li-S 電池之化學環境。

**【0145】** 儘管已發現多硫化鋰藉由形成強 SEI 層而改良 Li 之穩定性，但裸 Li 陽極仍展現電壓特徵之波動及較大過電位，從而指示 Li-MWCNT 之增強的耐化學性。研究在不同電流密度下之循環穩定性，Li-MWCNT 展現小於裸 Li 之過電位及少於裸 Li 之波動 (圖 7)。圖 8 展示在使用單壁碳奈米管 802 以及石墨烯氧化物 803 及石墨烯奈米帶 804 時之比較。石墨烯奈米帶可良好地工作，其幾乎等效於 MWCNT 801。亦可使用單壁與 MWCNT 之混合物，以及化學縮短或機械縮短的版本，或雙壁或三壁碳奈米管版本。

**【0146】** 對於本發明之某些陽極，MWCNT 膜製備被如下執行：使用尖端超音波處理將原始 MWCNT (直徑 = 70 nm 至 80 nm；M 級；奈米技術實驗室公司 (NanoTech Labs, Inc.)) 分散於 A-甲基-2-吡咯啉酮 (西格瑪-奧德里奇 (Sigma-Aldrich)) 中。替代地，可在水與 2-丙醇混合物 (分別以 4:1 體積比例比率) 中達成 MWCNT 之分散。經由多孔鋁隔膜真空過濾均質分散液以產生均質膜 ( $1.5 \text{ mg/cm}^2$ )，該均質膜通常被稱作巴克紙。為了獲得自支撐膜，將鋁溶解於 1 N 氫氧化鈉溶液中。

【0147】 對於本發明之某些陽極，在填充有氫氣之手套工作箱中進行 Li 塗佈；將 DME (西格瑪-奧德里奇 (Sigma-Aldrich)) 中之 25  $\mu\text{L}$  4 M LiFSI (奧克伍德產品公司 (Oakwoods Products, Inc.)) 置放於 Li 箔 (厚度= 0.45 mm, MTI 公司) 上，繼之以 MWCNT 膜。在反應之前藉由刮擦表面以移除氧化物層來清潔 Li 箔表面。添加 4 M LiFSI 之另一 25  $\mu\text{L}$  部分，繼之以具有與第一 Li 箔相同的厚度之第二 Li 箔。在 30 分鐘之後，移除上部 Li 箔，從而導致 Li 箔由鋰化 MWCNT 膜覆蓋。參見圖 4B 及圖 4D。

【0148】 對於關於本發明之某些具體實例的電池總成，為了研究 Li 剝離/電鍍，藉由將 Li-MWCNT 電極組裝至 2032 型硬幣電池中來製備對稱單元。所採用之電解質為呈 1:1 比率之 DME 與 DOL (西格瑪-奧德里奇 (Sigma-Aldrich)) 中之 1 M LiTFSI (西格瑪-奧德里奇 (Sigma-Aldrich)) 或 DME 中之 4 M LiFSI。所使用之隔板為格德 (Celgard) K2045。作為對照，組裝使用經新近刮擦之 Li 箔的對稱單元。將恆定電流施加於電極，且隨時間記錄電位及庫侖效率。

【0149】 對於此等具體實例，已發現，MWCNT 膜較佳良好地附接至 Li 表面。另外，MWCNT 膜在鋰化之後可能變脆。此外，儘管不需要，但高濃縮電解質有助於 MWCNT 之鋰化製程。

【0150】 在本發明之其他陽極中，可使用不同碳奈米材料 (單壁 CNT、石墨烯氧化物、石墨烯奈米帶、高孔隙率超薄石墨膜、多孔超薄導電膜)。對於此等替代碳材料，石墨烯奈米帶似乎在此等所選者當中提供最佳效能，且其亦似乎與使用 MWCNT 之情況一樣好。

【0151】 另外，在本發明之其他具體實例中，可將具有 MWCNT 之

薄且多孔的聚合物塗層（諸如聚二甲基矽氧烷（polydimethylsiloxane；PDMS））塗佈至 MWCNT 膜上以使其較具可撓性和可摺疊性（其大體上對於大型電池、滾動電極及可撓性電池係所要的）。

**【0152】** 本發明將實現下一代高能量密度電池（諸如金屬可充電硫及氧電池）所需之進階電池技術中之純 Li 金屬陽極的安全使用。藉由用簡單製造製程解決鋰枝晶形成，可安全地提供較多能量儲存之電池的製造將為可能的。另外，製造製程係簡單的，且允許可擴展生產。此保護（緩衝）層亦可用於保護其他類型之金屬電極，諸如鈉，或鉀，或鎂，或硫，或硒。

**【0153】** 此外，經鋰化之碳膜不僅為保護層，其亦幫助介導鋰化（電鍍及剝離反應）。圖 9A 展示在放電期間在 0 分鐘至 50 分鐘之時段內（每 10 分鐘）的經鋰化之碳奈米管之原位拉曼量測，其揭露 C-C 模式之頻率變化（大致在  $1580\text{ cm}^{-1}$  下，即在  $1569\text{ cm}^{-1}$  及  $1608\text{ cm}^{-1}$  下之峰值）。圖 9B 展示在充電期間在 0 分鐘至 50 分鐘之相同時段內（每 10 分鐘）的經鋰化之碳奈米管之原位拉曼量測，其揭露 C-C 模式之頻率變化（大致在  $1580\text{ cm}^{-1}$  下，即在  $1585\text{ cm}^{-1}$  及  $1610\text{ cm}^{-1}$  下之峰值）。此等者指示經鋰化之碳奈米管參與鋰化/去鋰化反應。

**【0154】** 圖 10A 至圖 10B 為具有分別在電鍍鋰之前及之後的經鋰化之碳奈米管膜 1002 之不鏽鋼基板 1001 的說明。針對  $8\text{ mAh}$  之總量在  $4\text{ mAh}$  每  $\text{cm}^2$  下藉由鋰電鍍經鋰化之碳奈米管膜 1002（如圖 10A 中所說明）。圖 11A 至圖 11E 為具有在針對  $8\text{ mAh}$  之總量在  $4\text{ mAh}$  每  $\text{cm}^2$  下電鍍鋰之後的經鋰化之碳奈米管膜 1002 之不鏽鋼基板 1001 的 SEM 影像。圖 11A 展示不鏽鋼基板。圖 11C 展示經鋰化之碳奈米管膜 1002 之進一步放大頂部。圖 11D

展示示出 CNT 1103 之進一步放大部分。此等者指示，如圖 10B 中所展示，經電鍍 Li 金屬 1003 主要位於經鋰化之碳奈米管膜 1102 之下。

【0155】 在本發明之其他具體實例中，MWCNT 墊可定位於不具有鋰之陽極上。以電化學方式或藉由蒸發，可將 Li 層塗覆於 MWCNT 層頂上，該 Li 層可擴散至 MWCNT 層之底側。在一些具體實例中，藉由用電解質進行初始或後續處理可有助於擴散通過 MWCNT 層。

【0156】 除了簡單製造製程之外，本發明亦具有優於先前技術之優點，該等優點包括：使用介導鋰化進行 Li 枝晶抑制；在充電/放電循環期間藉由 MWCNT 來介導 Li 沉積；及產生均勻分佈 Li 金屬沉積之離子/電子導電/保護層。

【0157】 應進一步注意，在極端放電中，所有鋰金屬可終止於經鋰化之碳材料中，使得在鋰碳材料之下不存在剩餘鋰金屬（諸如鋰箔）。此類經鋰化之碳材料（不具有任何下伏鋰金屬）在本發明中可用作陽極。

### 經硫化之碳陰極

【0158】 本發明之其他具體實例利用經硫化之碳陰極。陰極可進一步包括高濃度之電解質。陰極亦可進一步包括額外添加劑，諸如石墨烯奈米帶（graphene nanoribbon；GNR）（SC/GNR）。

【0159】 陰極可具有大於約 50 wt% 之硫含量（例如，相對於不包括集電器之質量貢獻之電極質量，S 質量在約 47 wt% 與約 56 wt% 之間）。陰極之硫含量可缺少任何元素硫。陰極之硫含量可含有最小量之元素硫。

【0160】 陰極可與大於約  $1 \text{ mol L}^{-1}$ （例如，約  $4 \text{ mol L}^{-1}$ ）之電解質濃度相關聯。陰極可與各種類型之電解質相關聯。電解質可包括商用電解質，

諸如碳酸仲乙酯:碳酸二乙酯中之六氟磷酸鋰 (EC:DEC 中之  $\text{LiPF}_6$ )、二甲氧乙烷中之雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰，及其組合。

**【0161】** 陰極可包括為導電填充劑之各種類型的碳添加劑。舉例而言，在一些具體實例中，添加劑可為碳黑、石墨烯、碳奈米管、石墨烯奈米帶，以及其他者。

**【0162】** 可藉由各種方法製造陰極。舉例而言，在一些具體實例中，可藉由用碳源（例如，PAN）熱處理元素硫來製造本發明之陰極。在一些具體實例中，亦可在存在諸如 GNR 之添加劑的情況下進行熱處理。在一些具體實例中，可在大於約  $100^\circ\text{C}$ （例如，約  $450^\circ\text{C}$  及更高）之溫度下進行熱處理。在更具體具體實例中，可藉由在密封容器及惰性氛圍中緩慢熱處理元素硫、PAN 及 GNR（諸如在  $450^\circ\text{C}$  下）來製造陰極。最終材料可具有約 55 wt% 至約 60 wt% 之 S 質量。

**【0163】** 舉例而言，經硫化之碳陰極可被如下製備：可藉由以 55:11:1 之質量比例研磨元素硫、PAN（西格瑪-奧德里奇（Sigma-Aldrich），150000 分子量）及 GNR 10 分鐘來製備粉末。接著在  $450^\circ\text{C}$  下在密封管中對粉末進行熱處理。首先，將粉末裝載至氧化鋁舟皿中。將氧化鋁舟皿插入於管中，且將管抽空以移除空氣。接著，藉由氫氣填充管，直至其達至室壓為止。此時，密封管。以  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  之速率進行自室溫（ $25^\circ\text{C}$ ）至  $450^\circ\text{C}$  之加熱。在  $450^\circ\text{C}$  下熱處理 3 h 至 15 h，且接著使混合物冷卻至室溫。

**【0164】** 舉例而言，若此經硫化之碳陰極應包括於電池總成中，則此可進一步如下執行：可藉由 80 wt% SC/GNR、10 wt% 碳黑（黑珍珠 2000）及作為黏合劑之 10 wt% 聚偏二氟乙烯（polyvinylidene fluoride；PVDF）將

電極製備為漿料。遍及鋼箔塗佈漿料，且在 60°C 下使其真空乾燥 12 個小時。半單元作為硬幣電池 (2032) 組裝在手套工作箱 (氧及水含量 < 2 ppm) 內部，其具有作為隔板之格德 (Celgard) K2045 及作為相對電極及參考電極 (兩個電極組態) 之 Li 箔。電解質可為 EC:DEC 中之 1 mol L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> 或 DME 中之 4 mol L<sup>-1</sup> LiFSI。可在 0.1 C (其僅被視為用以計算電流密度之硫質量) 以及 1 V 至 3 V 之電壓限制 (相對於 Li/Li+) 下測試充電-放電。

**【0165】** 陰極可具有各種有利的屬性。舉例而言，在一些具體實例中，陰極在連續充電/放電循環期間顯示極穩定行為 (亦即，循環內最小容量損耗) 且在不同電解質中顯示相容性，其中在高濃度電解質中觀測到較佳效能 (亦即，高容量及穩定性)。在更具體具體實例中，本發明之陰極能夠使用共同商用電解質 (例如，EC:DEC 中之 1 mol L<sup>-1</sup> LiPF<sub>6</sub> (碳酸仲乙酯:碳酸二乙酯中之六氟磷酸鋰)) 遞送 704 mAh g<sup>-1</sup> 之容量，且使用高濃度電解質 (例如，二甲氧乙烷中之 4 mol L<sup>-1</sup> 雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰) 遞送 1050 mAh g<sup>-1</sup> 之容量。

**【0166】** 另外，經硫化之碳陰極中之碳可為自石墨烯層生長之奈米管的無縫混成物之部分，該石墨烯層在 2016 年 9 月 27 日頒予 Tour 等人之美國專利第 9,455,094 號中得以揭示及教示 (「'094 Tour 專利」)。亦參見附錄 A 第 7 頁處 (論述若干共同擁有的專利申請案，包括美國專利申請案第 2014/0313636 號，該美國專利申請案頒予為 '094 Tour 專利)。

**【0167】** 所產生之含 GNR 陰極 (SC/GNR) 可充當高效陰極而無與典型元素硫陰極相關聯之問題。根據熱解重量 (thermogravimetric; TG) 曲線 (圖 12)，此陰極具體實例中之硫物種對應於材料質量之 55% 至 60%。

【0168】 根據文獻，經硫化之碳物種中之硫被認為主要由小的硫鏈 ( $S_2$ - $S_3$ ) 組成，該等硫鏈化學鍵結至藉由分解 PAN 而產生之  $sp^2$  碳晶格，因此抑制多硫化 Li 溶解。圖 12 中之 TG 曲線 (曲線 1201 至 1203) 展示元素硫不存在於 SC/GNR 樣品中。歸因於 C-S 物種之鍵結斷裂，在  $700^\circ\text{C}$  之後觀測到質量損耗 (見於曲線 1201 至 1203 中)。對於比較，在圖 12 之同一圖式中 (在曲線 1204 中) 呈現硫與碳黑 (黑珍珠 2000) 之混合物，以展示歸因於元素硫之質量損耗在低得多的溫度 (亦即，約  $300^\circ\text{C}$ ) 下發生。

【0169】 S、PAN 及 GNR 之熱處理時間在 3 個小時至 15 個小時之間變化。根據圖 12，加熱時間並不顯著影響 SC/GNR 中之 S 的量，只要加熱時間不比三個小時快得多即可，否則硫在與 PAN 反應之前可能昇華。

【0170】 然而，使用在 3 個小時、6 個小時及 15 個小時熱處理時間下產生之 SC/GNR 陰極 (SC/GNR-3 h、SC/GNR-6 h 及 SC/GNR-15 h) 的半單元電池之容量呈現極為不同的電化學行為，如在圖 13 中所觀測。曲線 1301 至 1303 分別為 SC/GNR-3 h、SC/GNR-6 h 及 SC/GNR-15 h 之恆電流充電曲線。曲線 1304 至 1306 分別為 SC/GNR-3 h、SC/GNR-6 h 及 SC/GNR-15 h 之恆電流放電曲線。

【0171】 在作為電解質之  $4 \text{ mol L}^{-1}$  LiFSI (二甲氧乙烷 (dimethoxyethane; DME) 中之雙(氟磺醯基)醯亞胺鎂) 中進行測試。樣品 SC/GNR-15 h 之容量 (約  $600 \text{ mAh g}^{-1}$ ) 小於樣品 SC/GNR-3 h/6 h (約  $1000 \text{ mAh g}^{-1}$ )。此等測試之循環穩定性及庫侖效率 (coulombic efficiency; CE) 分別呈現於圖 14A 至圖 14B 之圖式中。三角形 1401、圓形 1402 及正方形 1403 分別反映 SC/GNR-3 h、SC/GNR-6 h 及 SC/GNR-15 h 之循環穩定性。

深色正方形 **1404**、三角形 **1405** 及淺色正方形 **1406** 分別反映 SC/GNR-3 h、SC/GNR-6 h 及 SC/GNR-15 h 之庫侖效率。

【0172】 與樣品 SC/GNR-3 h 相比，樣品 SC/GNR-6 h 及 SC/GNR-15 h 在連續循環期間呈現穩定行為。參見圖 **14A**。此亦以 CE 表達。參見圖 **14B**。SC/GNR 樣品呈現高 CE：在 SC/GNR-15 h 中達成 99.99% 且在 SC/GNR-6 h 中達成 99.9%。樣品 SC/GNR-6 h 在此等樣品當中呈現穩定性與容量之間的最佳折衷。

【0173】 使用樣品 SC/GNR-6 h 而在共同商用電解質（由  $1 \text{ mol L}^{-1}$  LiPF<sub>6</sub>（六氟磷酸鋰）組成）中測試陰極之相容性，且將效能與高濃度電解質（DME 中之  $4 \text{ mol L}^{-1}$  LiFSI）相比較。參見圖 **15**（展示分別在電解質 EC:DEC 及 DME 中測試之 SC/GNR-6 h 的恆電流充電曲線 **1501** 至 **1502**，且進一步展示分別在電解質 EC:DEC 及 DME 中測試之 SC/GNR-6 h 的恆電流放電充電曲線 **1503** 至 **1504**）。該比較表明，在相同速率（ $0.1 \text{ C}$ ，其中  $1 \text{ C} = 1675 \text{ mA g}^{-1}$ ）下測試之情況下，此陰極材料具有比商用電解質高 42% 之高濃縮電解質容量（與  $700 \text{ mAh g}^{-1}$  相比為約  $1000 \text{ mAh g}^{-1}$ ）。此強調高電解質濃度之進展。

【0174】 圖 **16** 為展示電池之放電/充電循環之放電及充電部分的圖式，該電池具有（a）陽極，其具有 Li 箔/經鋰化之碳膜，及（b）經硫化之碳陰極。Li 箔係自商用 Li 金屬一次性電池（Energizer Ultimate Lithium®）提取，且具有約  $130 \mu\text{m}$  之厚度。Li 金屬在  $4 \text{ mol L}^{-1}$  LiFSI/DME 電解質（二甲氧乙烷中之雙（氟磺醯基）醯亞胺鋰鹽）中與經硫化之碳（sulfurized-carbon；SC）陰極配對。



【0175】 曲線 1601 為在第一循環期間之放電曲線。曲線 1602 反映後續放電曲線（自約 3 伏至 1 伏特，其中比容量為約  $800 \text{ mAh g}^{-1}$ ）。曲線 1603 反映後續放電曲線（自約 1 伏至 3 伏特，其中比容量同樣為大約  $800 \text{ mAh g}^{-1}$ ）。此電池中之相同陰極及陽極亦可在其他濃度（0.5 M 至 10 M）、Li 鹽及其他電解質組成物下操作。

【0176】 圖 17 為展示用於以不同循環速率產生圖 16 中之曲線之相同電池之速率測試的圖式。曲線 1701 至 1705 分別對應於 0.2C、0.6C、3C、13C 及 60C 之循環速率，其中 C 表示一小時時段內的完全充電。因此，循環速率 0.2C、0.6C、3C、13C 及 60C 分別對應於以下時段內之完全充電：5 個小時、100 分鐘、20 分鐘、大於 4.6 分鐘及 1 分鐘。曲線中之空心圓對應於循環之放電速率，且曲線中之實心正方形對應於循環之充電速率。

【0177】 經硫化之碳陰極具有各種效用。舉例而言，需要具有高容量及最佳速率效能之陽極及陰極以組成具有與當前技術相比高得多的能量密度之電池。在一些具體實例中，具有高濃度電解質之經硫化之碳陰極的相容性及最佳效能使其與高容量及諸如 Li 金屬陽極之進階陽極相容，從而允許替換兩個陽極之可能性。

【0178】 此外，經硫化之碳陰極之製造方法較為便捷，進而允許陰極之可擴展生產。在一些具體實例中，所得材料亦具有高比例之 S（約 55 wt% 至約 60 wt%）及 N（12 wt%），此可在其他催化應用中受關注。

【0179】 經硫化之碳陰極藉由使用在存在高電解質濃度之情況下共價鍵結至碳之硫的調配物組合來解決與陰極有關之問題。

【0180】 經硫化之碳陰極補充了陽極中之許多進展，從而提供電池組

態中必需的另一半。經硫化之碳陰極表明，若所使用之電解質的濃度比文獻中之其他者典型地所揭示之濃度高得多，則共價硫碳物種可得到穩定高容量陰極。

【0181】 在一些具體實例中，此類高濃度之電解質連同硫基陰極之使用產生增強的效應。

【0182】 在一些具體實例中，經硫化之碳陰極可結合申請人之整體無縫石墨烯-碳奈米管混成物電極（graphene-carbon nanotube hybrid electrode；GCNT）使用，以得到陰極中之 GCNT 的最佳屬性，如先前所揭示之受益於 GCNT 之陽極。[參見例如，*Tour '052 申請案*及 *Tour '636 申請案*]。在一些具體實例中，經硫化之碳陰極亦可結合超高表面積碳（例如，由瀝青及 KOH 活化製成之 uGil-900）使用，以得到經瀝青衍生之陰極的最佳屬性，正如先前所揭示之受益於經瀝青衍生之陽極。[參見，例如，*Tour PCT '950 申請案*]。

【0183】 在一些具體實例中，經硫化之碳陰極之高濃度電解質類似於已展示為對於 Li-GCNT 陽極良好工作之電解質濃度及類型[例如，*Tour PCT '052 申請案*]及經 Li-瀝青衍生之陽極[例如，*Tour PCT '950 申請案*]。由此，在一些具體實例中，經硫化之碳陰極補充前述系統，視需要，現准許該等經硫化之碳陰極作為陰極及陽極兩者一致地工作。

【0184】 在利用 GCNT 電極之一些具體實例中，可藉由本發明之方法經由使用硫、PAN 及 GCNT（在具有或不具有 GNR 之情況下）來製造經硫化之碳陰極。在利用經瀝青衍生之電極的一些具體實例中，可接著藉由使用硫、PAN 及來自瀝青之 KOH 活化的 uGil-900 高表面積碳（在具有或

不具有 GNR 之情況下) 來製造經硫化之碳陰極。

**【0185】** 在一些具體實例中，包括小比例之元素 S 對 SC/GNR 可增大經硫化之碳陰極之總容量。在一些具體實例中，可利用除 GNR 以外的添加劑。在一些具體實例中，添加劑可包括(但不限於)碳奈米管、石墨烯、碳黑及其組合。在一些具體實例中，在經硫化之碳之製備期間可包括 Se 與 S 之混合物。在一些具體實例中，在具有或不具有 GNR 添加劑之情況下，GCNT 與 PAN 及 S 之使用可為有效的。在一些具體實例中，在具有或不具有 GNR 之情況下，諸如 uGil900 之超高表面積碳可結合 PAN 及 S 使用。在一些具體實例中，硫含量為約 55 wt% 至約 60 wt%，從而使得經硫化之碳陰極中之 S 的總含量為約 45 wt% 至約 50 wt% (包括黏合劑及碳添加劑)，此減小了陰極之總容量。在一些具體實例中，放電之電壓(約 2 V) 相比於元素硫陰極更不平坦，即使其穩定得多亦如此。

### 經 GNR 改質之隔板

**【0186】** 利用隔板以保持陰極與陽極彼此電絕緣，但允許在其內輸送電解質及離子。標準隔板係由諸如聚丙烯 (polypropylene; PP) 及聚乙烯 (polyethylene; PE) 之材料製成。

**【0187】** 本發明可利用在一側或兩側上具有塗層之隔板，該塗層進一步選擇性地允許或組織材料自一側移動至另一側(亦即，自陽極側移動至陰極側，或反之亦然)。如圖 18 中所展示，可藉由添加石墨烯奈米帶 (graphene nanoribbon; GNR) 層 1802 以得到輕型經 GNR 塗佈之隔板 1802 來改進此類隔板 1801。圖 19 為經 GNR 塗佈之隔板之 SEM 影像。雖然在經 GNR 塗佈之隔板 1800 之一側上說明石墨烯奈米帶層 1802，但可在兩側

上提供此類層。在一些具體實例中，經 GNR 塗佈之隔板 **1802** 定向於電池內，諸如當陰極為經硫化之碳陰極或基於元素硫之陰極時，該電池具有面向陰極之石墨烯奈米帶層。

**【0188】** 經 GNR 塗佈之隔板被如下製造：經由 10 min 之尖端超音波處理將原始 GNR (AZ 電子材料 (AZ Electronic Materials)) 分散於 A-甲基-2-吡咯啉酮 (A-methyl-2-pyrrolidone; NMP) 中。接著，經由格德 (Celgard) 隔板真空過濾分散液，且在 60°C 下使其真空乾燥 12 h。此製造方法使得大規模應用係可能的，且可僅藉由改變分散液中之 GNR 濃度來產生具有不同厚度的經 GNR 塗佈之隔板。

**【0189】** 此類經 GNR 塗佈之隔板減少了非所需材料自電池之一側橫穿至另一側的擴散 (諸如來自穿過隔板橫穿至陽極之硫基陰極的多硫化鋰)。另外，GNR 之電導性提供再活化經截獲材料之新的電子路徑，因此改良容量保持性。此意謂，因為 GNR 係導電的，因此其可將電子轉移至經截留物種 (多硫化鋰及硫化鋰)。在未再活化此等經截斷材料之情況下，將觀測到  $\text{Li}_2\text{S}$  在循環之後的嚴重聚結，且容量保持性將實際上類似於不具有經塗佈隔板之單元。

**【0190】** 圖 20 為在利用基於元素硫之陰極時比較標準隔板 (展示充電及放電之曲線 **2001**) 與經 GNR 塗佈之隔板 (展示充電及放電之曲線 **2002**) 之間的循環穩定性之圖式。此類曲線展示，在 100 個循環之後，使用標準隔板之容量已自大約  $800 \text{ mAh g}^{-1}$  降至  $400 \text{ mAh g}^{-1}$ ，而使用經 GNR 塗佈之隔板的容量已藉由經 GNR 塗佈之隔板自大約 900 降至 800。曲線 **2003** 為標準隔板及經 GNR 塗佈之隔板兩者之庫侖效率，以反映此等庫侖效率保持相

同而無關於所利用之隔板。圖 20 之此圖式因此展示在基於元素硫之陰極的經 GNR 改質之隔板之情況下的經改良循環穩定性。經改良經 GNR 改質之隔板同樣可用於上文所描述之經硫化之碳 (sulfurized-carbon ; SC)。

【0191】 圖 21A 至圖 21D 為分別在時間 0 分鐘、30 分鐘、60 分鐘及 180 分鐘處所拍攝以展示多硫化 Li 隨時間擴散之標準隔板的像片。圖 22A 至圖 22D 為分別在時間 0 分鐘、30 分鐘、60 分鐘及 180 分鐘處所拍攝以展示多硫化 Li 隨時間擴散之經 GNR 塗佈之隔板的像片。在時間零 (展示於圖 21A 及圖 22A 中) 處, 此等圖反映 (a) 在設備之左側 1702, DME-DOL 中之 LiTFSI (1 M) 及  $\text{LiNO}_3$  (0.16 M) 的相對透明流體, 及 (b) 在設備之右側 1701, DME-DOL 中之  $\text{Li}_2\text{S}_6$  (1M)、LiTFSI (1M) 及  $\text{LiNO}_3$  (0.16 M) 的相對深色流體。此等設備之差異為, 圖 21A 至圖 21D 之設備利用標準 (或未經改質) 隔板 2103, 而圖 22A 至圖 22D 之設備利用經 GNR 改質之隔板 2203。如自以下各者顯而易見, 對於具有經 GNR 改質之隔板 (用於圖 22A 至圖 22D 中) 的設備, 擴散速率減小: (b) 將圖 21B 與圖 22B 相比較 (兩者皆係在時間  $t = 30$  分鐘處拍攝), (c) 將圖 21C 與圖 22C 相比較 (兩者皆係在時間  $t = 60$  分鐘處拍攝), 及 (d) 將圖 21D 與圖 22D 相比較 (兩者皆係在時間  $t = 180$  分鐘處拍攝)。

【0192】 藉由減小此類非所需材料 (諸如硫或鋰化多硫化物) 之擴散, 此較好地實現此類材料在陰極及陽極 (諸如硫基陰極) 中之使用。

## 電池

【0193】 可利用利用本文中所描述之經改良陽極、陰極及隔板及其改質中之一或多者的電池。在一些具體實例中, 該電池包括具有經鋰化之碳

膜之陽極、經硫化之碳陰極及經 GNR 改質之隔板。在其他具體實例中，電池按需要藉由其他標準/商用組件補充該三者中之僅兩者（亦即，具有經鋰化之碳膜之陽極及經硫化之碳陰極；具有經鋰化之碳膜之陽極及經 GNR 改質之隔板；或經硫化之碳陰極及經 GNR 改質之隔板）。在另其他具體實例中，電池具有該三者中之僅一者（具有經鋰化之碳膜之陽極、經硫化之碳陰極及經 GNR 改質之隔板）。

### 具有 GCNT-Li 陽極及經硫化之碳陰極之 FB

【0194】 全電池 (full battery; FB) 係藉由將 GCNT-Li 陽極[Zhu 2012; Lin 2015]與經硫化之碳陰極組合來組裝。

【0195】 對於石墨烯-碳奈米管製備，GCNT 之製備類似於先前所報告之方法。[Zhu 2012; Lin 2015]。首先，使用如在別處所報告之 CVD 方法使經伯納爾 (Bernal) 堆疊之多層石墨烯生長於銅箔 (25  $\mu\text{m}$ ) 上。[Sun 2012]。在石墨烯/Cu 箔上方以石墨烯/Fe (1 nm) /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3 nm) 次序藉由電子束蒸發而沉積用於 CNT 生長之催化劑。在 750°C 下使用水輔助 CVD 方法於減小之壓力下進行 CNT 生長。首先，在 25 托 (210 sccm H<sub>2</sub>、2 sccm C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 及藉由經由超純水對 200 sccm H<sub>2</sub> 進行起泡而產生之水蒸氣) 下，藉由使用藉由熱絲 (0.25 mm W 線，10 A，30 W) 表面上之 H<sub>2</sub> 分解而原位產生的原子氫 (H•) 來活化催化劑 30 s。在活化催化劑 30 s 之後，壓力減小至 8.3 托，且生長進行 15 min。

【0196】 對於 Li 至 GCNT 中/自 GCNT 之電化學電鍍/剝離，使用 GCNT 基板及 Li 箔作為相對電極及參考電極兩者而在 2032 硬幣型單元中執行電化學反應。GCNT 基板為具有約 2 cm<sup>2</sup> 之總面積的圓形。所使用之電解

質為 1,2-二甲氧乙烷 (dimethoxyethane ; DME) 中之 4 M 雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide ; LiFSI) (奧克伍德公司 (Oakwood Inc.))。在 100°C 下使 LiFSI 鹽真空乾燥 (<20 托) 24 h，且經由 Na 條蒸餾 DME。藉由以下步驟來預鋰化 (prelithiate) GCNT 基板：將一滴電解質置放於 GCNT 之表面上，抵靠 GCNT 平緩地按壓 Li 硬幣，且使 Li 硬幣在頂部上 3 h。發現在預處理期間添加過量電解質溶液歸因於 GCNT 與 Li 之間的不良接觸而得到無效的預鋰化。在預鋰化之後，使用與在預鋰化中所使用之 Li 晶片相同的 Li 晶片將 GCNT 組裝於硬幣電池中。

**【0197】** 對於經硫化之碳陰極製備，藉由在存在過量元素硫之情況下分解聚丙烯腈 (PAN) (西格瑪-奧德里奇 (Sigma-Aldrich)，Mw 150k) 來製備經硫化之碳陰極。使用研鉢及研杵以 55:11:1 之質量比將 PAN、S 及石墨烯奈米帶 (graphene nanoribbon ; GNR) (EMD-默克 (Merck)) 研磨在一起。(GNR 改良了最終材料之導電性)。在氫氣氛圍 (1 atm) 中以 5°C min<sup>-1</sup> 之速率將所得粉末自室溫加熱至 450°C。在 6 h 之後，不經純化即移除並使用經硫化之碳粉末。經硫化之碳粉末具有大致 60 wt% S。藉由以 8:1:1 之質量比例將 SC 粉末與碳黑 (黑珍珠 2000 (Black Pearls 2000)，卡博特 (Cabot) 公司) 及聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride ; PVDF，(西格瑪-奧德里奇 (Sigma-Aldrich)) 混合來製備經硫化之碳陰極，從而產生電極中 48 wt% 的總 S 含量。典型質量負載為 1 cm<sup>2</sup> 電極中 4 mg 至 5 mg。

**【0198】** 對於全電池總成，藉由使用 4 M LiFSI/DME 電解質及格德 (Celgard) K2045 作為隔板而組合 GCNT-Li 及經硫化之碳陰極來組裝 FB。電極為約 1cm<sup>2</sup>。GCNT-Li 之面積容量被設定成匹配經硫化之碳陰極之第一

循環的 30%不可逆容量損耗。

【0199】 藉由此總成，可獲得將無枝晶 GCNT-Li 陽極與 S 含量為約 60 wt%之經硫化之碳陰極匹配的 FB。藉由添加黏合劑及碳添加劑，陰極中之 S 含量減小至 48 wt%。基於經硫化之碳之陰極具有由於元素硫 ( $S_8$ ) 陰極之優點，諸如與不同電解質高度相容且不存在多硫化 Li 擴散[Wei 2015]；後者一般導致元素硫陰極中隨循環之容量衰減[Yang 2013]。

【0200】 圖 23A 展示 GCNT-Li 及經硫化之碳陰極（第三循環）半單元之循環伏安圖（cyclic voltammogram；CV），該等 GCNT-Li 及經硫化之碳陰極各自具有約  $2 \text{ mAh cm}^{-2}$  之總面積容量。經硫化之碳陰極半單元之第一循環（曲線 2301）具有 83%之 CE，且 GCNT-Li 陽極半單元之第一循環（曲線 2302）具有 85%之平均 CE，此兩者皆需要來自 FB 中之陽極之稍微過量的 Li。圖 22B 中之 FB 之恆電流充電/放電曲線（分別為曲線 2303 至 2304）展示自 2.1 V 擴展至 1.7 V 之放電曲線 2304。基於 S 質量之比容量極接近半單元中所觀測到之比容量。

【0201】 圖 22C 中展示基於 GCNT-Li/SC 之袋狀 FB 2305。該 FB 可以 0.2 C 至 9 C（分別為曲線 2306 至 2310）之不同速率（1 C = 1/放電時間（h））持續循環。在 1 C 以及約 80%容量保持性（曲線 2311）及接近 99.9%之 CE（插圖 2312 中之曲線 2313）下獲得超過 500 個循環之循環穩定性。

【0202】 如圖 22E 中所展示，亦在 FB 中測試自放電（self-discharge；SD），其中甚至在 1 週之後亦可達成 2.15 V 之穩定電壓（曲線 2315）。（曲線 2314 為前 8 h 之電壓）。分別在 SD 之 8 h 及 1 週之後量測到 94%及 81%之容量保持性（展示於插入圖 2318 之曲線 2316 至 2317 中）。最終，在圖



23F 中計算及呈現一系列能量及功率密度之拉貢曲線（分別為 FB（活性材料）及 FB（全電極）之曲線 2319 至 2320）。

【0203】 在最低功率密度下，GCNT-Li/SC 全單元之能量密度為  $1423 \text{ Wh kg}^{-1} \text{ active materials}$  ( $752 \text{ Wh kg}^{-1} \text{ total electrodes}$ )，其中 active materials 僅 = Li + S，且 total electrodes = GCNT-Li + 經硫化之碳 + 碳添加劑 + 黏合劑。相對於活性材料 (Li-S) 之質量，此 GCNT-Li/SC 全單元比 Li-S 全單元中所見之能量密度高 3 倍 [Jin 2016]。此外，該資料在與具有  $310 \text{ Wh kg}^{-1} \text{ active material}$  ( $220 \text{ Wh kg}^{-1} \text{ total electrodes}$ ) [Zhang 2006] 之商用 LIB 效能相比時呈現出吸引力，其中 active materials = graphite +  $\text{LiCoO}_2$ ; total electrodes = 石墨 +  $\text{LiCoO}_2$  + 碳添加劑 + 黏合劑。

【0204】 然而，與商用單元之決定性比較在此階段係困難的，此係因為商用單元係兩側及堆疊式的，其經設計以最小化集電器及包裝材料之貢獻。

【0205】 在非最佳化裝置中，達成  $234 \text{ Wh/L}_{\text{total electrodes}}$  之體積能量密度。在 500 個循環之後，在全單元電極中不存在枝晶狀或苔狀 Li。此等結果表示無多硫化 Li 且無枝晶電池之顯著成就。

【0206】 本發明因此達成歸因於近理論 Li 儲存容量之優良能量密度且充當高濃度電解質中之所表明經硫化之碳||GCNT-Li 全單元產生安全、穩定且高效能電池之基礎。

### 具有 Li-MWCNT 陽極及經硫化之碳陰極之 FB

【0207】 藉由將 Li-MWCNT 陽極與經硫化之碳陰極組合來組裝全電池 (full battery; FB)。

【0208】 對於 MWCNT 膜製備，藉由將 MWCNT (NTL, C 級, 70 nm 至 80 nm 直徑) 分散於 N-甲基吡咯啉酮 (NMP) 中來製備自支撐碳奈米管膜。不經進一步純化即按原樣使用 MWCNT。使用尖端超音波處理將 MWCNT (68mg) 分散於 NMP (250mL) 中；經由多孔 Al 隔膜 (9 cm 直徑) 真空過濾所製備之分散液。在表面上截留 MWCNT 從而形成 MWCNT 膜。藉由甲醇沖洗此所得膜且在 70°C 下使其乾燥過夜。稍後在室溫下使用 HF (2.5 v/v%) 及 HCl (2.5 v/v%) 之蝕刻水溶液來溶解 Al 膜。在 Al 完全溶解之後，自溶液移除 MWCNT 膜，藉由水及乙醇對其沖洗，且在 70°C 下使其乾燥過夜。多孔 Al 隔膜係先前藉由在上文所提及之蝕刻水溶液中蝕刻商用 Al 箔 (60 μm 厚度，飛世爾科技公司 (Fisher Scientific Inc.)) 大致 10 min 而製備。

【0209】 對於鋰化 MWCNT 製備，使用來自 MTI 公司之 Li 金屬箔 (1.6 cm 直徑晶片，230 μm 厚度)，或自金霸王公司 (Duracell Inc.) 之終極鋰 AA 電池 (Ultimate Lithium AA battery) 提取 Li 金屬箔 (25 cm×3.5 cm，130 μm 厚)。在使用 Li 箔之前藉由刮擦表面直至呈現光亮金屬表面為止來清潔 Li 箔。藉由將 MWCNT 膜置放於藉由二甲氧乙烷 (dimethoxyethane；DME) 中之 50 μL 4 M 雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide；LiFSI) 潤濕的兩個 Li 箔之間而產生鋰化 MWCNT 膜 (Li-MWCNT)。鋰化製程大致花費 10 min，且其可藉由 CNT 膜所獲取之淡紅色而觀察到。

【0210】 對於經硫化之碳製備，藉由以 55:11:1 (分別為 S: PAN: GNR) 之質量比研磨聚丙烯腈 (polyacrylonitrile；PAN) (西格瑪-奧德里奇

(Sigma-Aldrich), Mw 150k)、元素硫 ( $S_8$ ) 及石墨烯奈米帶 (GNR, EMD-默克 (Merck)) 來製備經硫化之碳粉末。在氫氣氛圍 (1 atm) 下在  $450^\circ\text{C}$  下以  $5^\circ\text{C min}^{-2}$  之加熱速率加熱混合物 6 h。在熱處理之後，不經進一步純化即使用所得經硫化之碳粉末。藉由熱解重量分析 (thermogravimetric analysis; TGA) 在經硫化之碳粉末中量測到約 60 wt% 之 S 含量。藉由在 NMP 中以 8:1:1 之質量比混合 SC、碳黑 (黑珍珠 2000 (Black Pearls 2000), 卡博特 (Cabot) 公司) 及聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride; PVDF, (西格瑪-奧德里奇 (Sigma-Aldrich)) 來製備陰極漿料。該漿料用於塗佈不鏽鋼箔 ( $30\ \mu\text{m}$  厚,  $40\ \text{mg cm}^{-2}$ ) 或經碳塗佈之 Al 箔 ( $10\ \mu\text{m}$ ,  $5.5\ \text{mg cm}^{-2}$ , MTI 公司)。經硫化之碳陰極之典型質量負載為 3 mg 至 5 mg 每  $\text{cm}^{-2}$ , 其中最終 S 含量為 47 wt% 至 57 wt%。

【0211】 圖 24A 展示 Li-MWCNT 電極 2404 之製造製程，其包括藉由高濃縮電解質 2403 潤濕 MWCNT 膜 2402 且抵靠 Li 箔 2401 按壓 MWCNT 膜以摻雜碳奈米管。在鋰化反應之後，MWCNT 薄膜變成紅色。該紅色係歸因於經 Li 摻雜之 MWCNT。完成反應至少花費 10 min。僅在高濃度之電解質的情況下可觀測到紅色。此 Li 箔改質係可擴展的。經 Li 摻雜之 MWCNT 充當 Li 箔之保護層。經 Li 摻雜之 MWCNT 充當增強型固體電解質相界 (solid electrolyte interphase; SEI) 層。

【0212】 圖 28B 為在藉由 Li (暗紅色) 摻雜之後的 MWCNT 膜之像片。同樣，由於鋰化反應，MWCNT 變成紅色。紅色顏色僅在存在可用的 Li 箔表面之情況下呈現。

【0213】 圖 28C 為 MWCNT 之自發鋰化及對應氧化還原反應之方

案。能量圖表明，用於減少 MWCNT 之驅動力係基於 Li 金屬（相對於真空 -2.9 eV）與 MWCNT（相對於真空 -5 eV）之有關於真空（功函數）的費米（Fermi）能階之差。由於每種金屬（Li 及 MWCNT）之費米能階之差而產生電壓電位。電子自具有最高費米能階之金屬（Li -2.9 eV）流動。當兩種金屬接觸時，反應發生。當兩個費米能階平衡時，反應結束。高濃縮之電解質實現最大鋰化。同一反應不可能僅使用純（乾燥）Li 箔之 1 M 電解質。

【0214】 圖 25A 至圖 25C 展示 Li-MWCNT 膜之形態。圖 25A 展示特徵為 SEM 之原始 MWCNT 膜之形態。圖 25B 至圖 25C 展示特徵為 SEM 之經 Li 摻雜之 MWCNT 膜之形態。MWCNT 之形態不受 MWCNT 之鋰化影響。由於鋰化，MWCNT 看起來較膨脹。鋰化產生緊密的 MWCNT 層。MWCNT 薄膜之墊結構不受鋰化影響。

【0215】 圖 26A 至圖 26B 為分別展示 MWCNT 及 Li-MWCNT 之電子順磁共振（electron paramagnetic resonance；EPR）及拉曼光譜法的圖式。在 Li 剝離/電鍍之不同階段，在 Li-MWCNT 對稱單元中採用拉曼光譜法（532 nm）以研究 MWCNT 結構變化。

【0216】 對於圖 26A，EPR 量測闡明經 Li 摻雜之 MWCNT 的性質。原始 MWCNT 之 EPR（曲線 2601）指示 MWCNT 樣品之高純度（未觀測到信號）。經 Li 摻雜之 MWCNT 之 EPR（曲線 2602）產生高強度峰值。g 因數 1.988 指示藉由 MWCNT 減少誘發之穩定自由基的形成。g 因數（1.988）遠非自由電子體系所預期之因數（ $g = 2.0023$ ）。經 Li 摻雜之 MWCNT 中之電子可處於較局部化電子狀態。

【0217】 對於圖 26B，經 Li 摻雜之 MWCNT 之拉曼光譜（曲線 2603）

呈現低強度之 sp 碳模式 (D, G, 2D)。隨著經 Li 摻雜之 MWCNT 形成而更改 MWCNT 鍵結結構之性質。(曲線 2604 及 2605 分別針對 Li 金屬及 MWCNT)。拉曼光譜證實 EPR 及 XPS 資料。

【0218】 如上文所論述，圖 5 至圖 6 展示在將裸 Li 與 Li-MWCNT 對稱單元相比較時針對  $4 \text{ mAh cm}^{-2}$  之總容量在  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  之電流密度下的循環效能。在圖 5 中，裸 Li 單元之電壓特徵展示可歸因於可能的枝晶誘發之輕微短路的波動。在圖 6 中，Li-MWCNT 之電壓平台受到較多界定且較穩定，此指示枝晶形成之抑制。

【0219】 圖 7 為展示針對  $2 \text{ mAh cm}^{-2}$  之總容量 (電流密度為  $1 \text{ mAh cm}^{-2}$  至  $5 \text{ Ah cm}^{-2}$ ) 之速率效能的圖式。曲線 701 至 702 分別針對 Li-MWCNT 及裸 Li。裸 Li 之對稱單元在不同電流密度下展示大於 Li-MWCNT 之 Li 剝離/電鍍過電位。在回至  $2 \text{ mA cm}^{-2}$  之後，裸 Li 單元過電位高出約 2.7 倍。在 Li-MWCNT 單元之情況下，過電位大致相同。

【0220】 圖 27 展示 Li-MWCNT/SC (「rLi/SC」) 電池在不同電流密度 (循環穩定性) 下之循環，其中曲線 2701 至 2704 分別對應於在 0.4 C、1 C、2 C 及 3 C (C/D) 下之 rLi/SC。以相同速率執行充電及放電。實例「在 1 C 下之 rLi/SC (C/D)」意謂在相同電流密度下執行充電及放電，從而分別實現在大致 1 h 內之完全充電及放電。

【0221】 圖 28A 至圖 28D 為展示交替速率測試之圖式。圖 28A 為展示 rLi/SC 全電池之單次放電的圖式，其中持續交替電流密度，在 0.1C 電流密度處開始 10 分鐘，接著在較高電流密度下放電 10 s (曲線 2801 至 2803 分別為初始電流密度之 20 倍、40 倍或 60 倍)，接著在 0.1C 下回至初始速

率，直至電池達至截止下限（1 V）為止。在交替速率測試之間在 0.4C 下 3 次循環（充電及放電）電池。圖 28B 至圖 28D 為展示電流相對於時間之變化的圖式（分別為原始電流密度之 20 倍、40 倍或 60 倍）。

【0222】 圖 16 至圖 17 及圖 29A 至圖 29B 為展示具有 Li-MWCNT 作為陽極且具有 S（經硫化之碳）作為陰極之全單元之電化學特徵化的圖式。

【0223】 圖 16 為展示恆電流充電/放電曲線之圖式。該等曲線係針對全單元。圖 16 展示高可逆容量（基於 S 質量為約  $1000 \text{ mAh g}^{-1}$ ）、第一循環下之較低不可逆容量（約 30%）、1.9 V 下之平均平坦放電電壓，且展示僅第一循環呈現較低電壓（約 1.5 V）。較低電壓與經硫化之碳陰極中之硫物種的活化有關。電荷擴展至 3 V（在 2.3 V 下之平坦電壓）。

【0224】 圖 17 為展示全單元之速率效能（0.2C 至 60C）的圖式。曲線 1701 至 1705 分別針對 0.2C、0.6C、3C、13C 及 60C。此展示 0.2 C 至 60 C 之速率係可能的。在高速率測試之後可恢復較低速率。圖 17 亦展示長期穩定性（亦即，電池將運行至最終呈遞為止）。

【0225】 圖 29A 為展示基於陰極及陽極-陰極重量之拉貢曲線的圖式。依據陰極活性材料之質量（S 質量（曲線 2901）、經硫化之碳電極之質量（曲線 2902）及兩個電極（陽極+陰極，包括集電器）之質量（曲線 2903）而計算能量及功率密度。電池具有高功率及能量密度容量（對假設陰極電流收集器之兩側經塗佈之  $340 \text{ Wh kg}^{-1}$  全單元的預計）。考慮全質量（包括集電器）以用於計算。

【0226】 圖 29B 為展示電化學阻抗光譜之圖式（其中曲線 2904 自 0 Q 至 48 Q 之放大部分展示於插圖 2905 中）。經由實驗資料裝配等效電路。此

揭露低內部電阻（約 8 Q）及低電荷轉移電阻（約 13 Q）。

**【0227】** 雖然已展示且描述本發明之具體實例，但熟習此項技術者可在不脫離本發明之精神或教示之情況下對其進行修改。本文中所提供之具體實例及實例僅為例示性的，且不意欲為限制性的。本文中所揭示之本發明之許多變化及修改係可能的且在本發明之範疇內。因此，其他具體實例係在以下申請專利範圍之範疇內。保護之範疇不受上文所闡明之描述限制。

**【0228】** 本文中所引用之所有專利、專利申請案及公開案的揭示內容之全文特此以引用之方式併入本文中，其在一定程度上對本文中所闡述之內容提供例示性、程序化或其他細節補充。

**【0229】** 濃度、量及其他數值資料在本文中可以用範圍格式來呈現。應理解，此範圍格式僅係出於便利及簡潔目的而使用，且因此應以靈活方式解釋為不僅包括如該範圍之界限所明確敘述之數值，且亦包括該範圍內所涵蓋之所有個別數值或子範圍，如同各數值及子範圍被明確敘述一樣。舉例而言，大致 1 至大致 4.5 之數值範圍應解釋為不僅包括 1 至大致 4.5 之明確敘述界限，且亦包括諸如 2、3、4 之個別數字及諸如 1 至 3、2 至 4 等子範圍。相同原理適用於僅列舉一個數值之範圍，諸如「小於大致 4.5」，其應解釋為包括上文所敘述之所有值及範圍。另外，無論考慮正描述之範圍之廣度或特性如何，此解釋都應適用。

**【0230】** 除非另外定義，否則本文中所使用之所有技術及科學術語具有與本發明主題所屬領域之一般熟習此項技術者通常所理解相同的含義。儘管在本發明主題之實踐或測試中可使用與本文中所描述之方法、裝置及材料類似或等效之任何方法、裝置及材料，但現描述代表性方法、

裝置及材料。

【0231】 遵循存在已久的專利法公約，在用於本申請案（包括申請專利範圍）中時，術語「一」意謂「一或多個」。

【0232】 除非另外指示，否則本說明書及申請專利範圍中所使用之表達成分數量、反應條件等之所有數字應理解為在所有情況下皆由術語「約」修飾。因此，除非有相反指示，否則本說明書及所附申請專利範圍中所闡述之數值參數為近似值，其可視本發明主題設法獲得之所要屬性而變化。

【0233】 如本文中所使用，當提及值或質量、重量、時間、體積濃度或百分比之量時，術語「約」意謂涵蓋指定量在一些具體實例中 $\pm 20\%$ 、在一些具體實例中 $\pm 10\%$ 、在一些具體實例中 $\pm 5\%$ 、在一些具體實例中 $\pm 1\%$ 、在一些具體實例中 $\pm 0.5\%$ 且在一些具體實例中 $\pm 0.1\%$ 之變化，此係因為此等變化適於執行所揭示之方法。

【0234】 如本文中所使用，當用於實體清單之上下文中時，術語「和/或」指實體單獨存在或組合地存在。因此，舉例而言，短語「A、B、C和/或D」個別地包括A、B、C及D，且亦包括A、B、C及D之任何及所有組合及子組合。

### 參考文獻

【0235】 Tour J. M. 等人，美國專利第 9,455,094 號，「Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Materials And Use As Electrodes」，2016年9月27日頒予。（「'094 Tour 專利」）。

【0236】 Tour J. M. 等人，Vertically Aligned Carbon Nanotube Arrays As Electrodes, PCT 國際專利公開案第 WO/2017/011052 號，2016年4月25日申



請 (「*Tour PCT '052* 申請案」)。

【0237】 Tour J. M.等人, High Surface Area Porous Carbon Materials As Electrodes, PCT 國際專利公開案第 WO/2017/062950 號, 2015 年 10 月 8 日申請 (「*Tour PCT '950* 申請案」)。

【0238】 Tour J. M.等人, Graphene-Carbon Nanotube Hybrid Materials And Use As Electrodes, 美國專利公開案第 20140313636 號, 2014 年 10 月 23 日公開 (「*Tour '636* 申請案」)。

【0239】 Eustace, D. J.等人, Li/TiS<sub>2</sub> Current Producing System. 美國專利第 4,416,960 號, 1983 年 11 月 22 日頒予 (「*Eustace '960* 專利」)。

【0240】 Armand, M.等人, Building Better Batteries. *Nature* **2008**, 451 (7179), 652 至 657 (「*Armand 2008*」)。

【0241】 Aurbach, D.等人, A Short Review of Failure Mechanisms of Lithium Metal and Lithiated Graphite Anodes in Liquid Electrolyte Solutions. *Solid State Ionics* **2002**, 148, 405 至 416 (「*Aurbach 2002*」)

【0242】 Bai, P.等人, Transition of Lithium Growth Mechanisms in Liquid Electrolytes. *Energy Environ. Sci.* **2016**, 9, 3221 至 3229 (「*Bai 2016*」)。

【0243】 Bates, J. B. 等人, Fabrication and Characterization of Amorphous Lithium Electrolyte Thin Films and Rechargeable Thin-Film Batteries. *J. Power Sources* **1993**, 43 (1-3), 103 至 110 (「*Bates 1993*」)。

【0244】 Besenhard, J. O.等人, Inorganic Film-Forming Electrolyte Additives Improving the Cycling Behaviour of Metallic Lithium Electrodes and the Self-Discharge of Carbon-Lithium Electrodes. *J. Power Sources* **1993**, 44

(1-3), 413 至 420 (「*Besenhard 1993*」)。

【0245】 Bouchet, R., Batteries: A Stable Lithium Metal Interface. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *9*, 572 至 573 (「*Bouchet 2014*」)。

【0246】 Bruce, P. G.等人, Li-O<sub>2</sub> and Li-S Batteries with High Energy Storage. *Nat. Mater.* **2011**, *11* (2), 172 至 172 (「*Bruce 2011*」)。

【0247】 Claye, A. S.等人, Solid-State Electrochemistry of the Li Single Wall Carbon Nanotube System. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2845 至 2852 (「*Claye 2000*」)。

【0248】 Cohen, Y. S.等人, Micromorphological Studies of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions Using in Situ Atomic Force Microscopy. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (51), 12282 至 12291 (「*Cohen 2000*」)。

【0249】 Crowther, O.等人, Effect of Electrolyte Composition on Lithium Dendrite Growth. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155*, A806 至 A811 (「*Crowther 2008*」)。

【0250】 Ding, F.等人, Effects of Carbonate Solvents and Lithium Salts on Morphology and Coulombic Efficiency of Lithium Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, *160* (10), A1894 至 A1901 (「*Ding I 2013*」)。

【0251】 Ding, F. 等人, Dendrite-Free Lithium Deposition via Self-Healing Electrostatic Shield Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (11), 4450 至 4456 (「*Ding II 2013*」)。

【0252】 Dresselhaus, M. S.等人, Raman Spectroscopy on Isolated Single Wall Carbon Nanotubes. *Carbon* **2002**, *40*, 2043 至 2061 (「*Dresselhaus*」)。

2002」)。

【0253】 Dunn, B.; Kamath, H.等人, Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices. *Science* (80). **2011**, 334 (6058), 928 至 935 (「Dunn 2011」)。

【0254】 Ebbesen, T. W.等人, Electrical Conductivity of Individual Carbon Nanotubes. *Nature* **1996**, 382, 54 至 56 (「Ebbesen 1996」)。

【0255】 Evarts, E. C., Lithium Batteries: To the Limits of Lithium. *Nature* **2015**, 526, S93 至 S95 (「Evarts 2015」)。

【0256】 Goodenough, J. B.等人, The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135 (4), 1167 至 1176 (「Goodenough 2013」)。

【0257】 Girishkumar, G. 等人, Lithium-Air Battery: Promise and Challenges. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1 (14), 2193 至 2203 (「Girishkumar 2010」)。

【0258】 Hao, X.等人, Ultrastrong Polyoxazole Nanofiber Membranes for Dendrite-Proof and Heat-Resistant Battery Separators. *Nano Lett.* **2016**, 16, 2981 至 2987 (「Hao 2016」)。

【0259】 Hirai, T. 等人, Effect of Additives on Lithium Cycling Efficiency. *J. Electrochem. Soc.* **1994**, 141, 2300 至 2305 (「Hirai 1994」)。

【0260】 Jin, F.等人, Efficient Activation of High-Loading Sulfur by Small CNTs Confined Inside a Large CNT for High-Capacity and High-Rate Lithium-Sulfur Batteries. *Nano Lett.* **2015**, acs.nanolett.5b04105 (「Jin 2015」)。

【0261】 Jin, S.等人, Covalently Connected Carbon Nanostructures for Current Collectors in Both the Cathode and Anode of Li-S Batteries. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 9094 至 9102 (「*Jin 2016*」)。

【0262】 Kim, J. S.等人, Controlled Lithium Dendrite Growth by a Synergistic Effect of Multilayered Graphene Coating and an Electrolyte Additive. *Chem. Mater.* **2015**, 27 (8), 27802787 (「*Kim 2015*」)。

【0263】 Kozen, A. C.;等人, Next-Generation Lithium Metal Anode Engineering via Atomic Layer Deposition. *ACS Nano* **2015**, 9 (6), 5884 至 5892 (「*Kozen 2015*」)。

【0264】 Landi, B. J.等人, Carbon Nanotubes for Lithium Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2009**, 2, 638 至 654 (「*Landi 2009*」)。

【0265】 Landi, B. J.等人, Lithium Ion Capacity of Single Wall Carbon Nanotube Paper Electrodes. *J. Phys. Chem. C* **2008**, 112, 7509 至 7515 (「*Landi 2008*」)。

【0266】 Lee, H.;等人, Simple Composite Protective Layer Coating That Enhances the Cycling Stability of Lithium Metal Batteries. *J. Power Sources* **2015**, 284, 103 至 108 (「*Lee 2015*」)。

【0267】 Li, F.等人, Identification of the Constituents of Double-Walled Carbon Nanotubes Using Raman Spectra Taken with Different Laser-Excitation Energies. *J. Mater. Res.* **2003**, 18, 1251 至 1258 (「*Li 2003*」)。

【0268】 Li, N. W.等人, An Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Stable Lithium Metal Anodes. *Adv. Mater.* **2016**, 28 (9), 1853 至 1858 (「*Li*」)。

2016」)。

【0269】 Li, W., The Synergetic Effect of Lithium Polysulfide and Lithium Nitrate to Prevent Lithium Dendrite Growth. *Nat. Commun.* **2015**, 6 (5 月), 7436 (「Li 2015」)。

【0270】 Liang, Z.等人, Composite Lithium Metal Anode by Melt Infusion of Lithium into a 3D Conducting Scaffold with Lithiophilic Coating. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2016**, 113, 2862 至 2867 (「Liang 2016」)。

【0271】 Lin, D. 等人, Reviving the Lithium Metal Anode for High-Energy Batteries. *Nat. Publ. Gr.* 2017, 12 (3), 194 至 206 (「Lin 12017」)。

【0272】 Lin, D.等人, Three-Dimensional Stable Lithium Metal Anode with Nanoscale Lithium Islands Embedded in Ionically Conductive Solid Matrix. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, 114, 4613 至 4618 (「Lin II 2017」)。

【0273】 Lin, D. 等人, Layered Reduced Graphene Oxide with Nanoscale Interlayer Gaps as a Stable Host for Lithium Metal Anodes. *Nat. Nanotechnol.* **2016**, 11, 626 至 632 (「Lin 2016」)。

【0274】 Lin, J. 等人, 3-Dimensional Graphene Carbon Nanotube Carpet-Based Microsupercapacitors with High Electrochemical Performance. *Nano Lett.* **2013**, 13, 72 至 78 (「Lin 2015」)。

【0275】 Liu, Y.等人, An Artificial Solid Electrolyte Interphase with High Li-Ion Conductivity, Mechanical Strength, and Flexibility for Stable Lithium Metal Anodes. *Adv. Mater.* **2017**, 29, 1605531 (「Liu 2017」)。

【0276】 Liu, Y.等人, Lithium-Coated Polymeric Matrix as a Minimum

Volume-Change and Dendrite-Free Lithium Metal Anode. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 10992 (「*Liu 2016*」)。

【0277】 Lu, Y.等人, Stable Lithium Electrodeposition in Liquid and Nanoporous Solid Electrolytes. *Nat. Mater.* **2014**, *13*, 961 至 969 (「*Lu 2014*」)。

【0278】 Mahmood, N.等人, Nanostructured Anode Materials for Lithium Ion Batteries: Progress, Challenge and Perspective. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6*, 1600374 (「*Mahmood 2016*」)。

【0279】 Manthiram, A.等人, Lithium-Sulfur Batteries: Progress and Prospects. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (12), 1980 至 2006 (「*Manthiram 2015*」)。

【0280】 Noorden, R. Van, The Rechargeable Revolution: A Better Battery. *Nature* **2014**, *507*, 2628 (「*Noorden 2014*」)。

【0281】 Osaka, T., Surface Characterization of Electrodeposited Lithium Anode with Enhanced Cycleability Obtained by CO<sub>2</sub> Addition. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (5), 1709 (「*Osaka 1997*」)。

【0282】 Peigney, A.等人, Specific Surface Area of Carbon Nanotubes and Bundles of Carbon Nanotubes. *Carbon* **2001**, *39*, 507 至 514 (「*Peigney 2001*」)。

【0283】 Qian, J.等人, High Rate and Stable Cycling of Lithium Metal Anode. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6362 (「*Qian 2015*」)。

【0284】 Ren, Z. F.等人, Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass. *Science* **1998**, *282*, 1105 至 1107 (「*Ren 1998*」)。

【0285】 Roy, P.等人, Nanostructured Anode Materials for Lithium Ion

Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 2454 至 2484 (「Roy 2015」)。

【0286】 Salvatierra, R. V.等人, Graphene Carbon Nanotube Carpets Grown Using Binary Catalysts for High-Performance Lithium-Ion Capacitors. *ACS Nano* **2017**, *11*, 2724 至 2733 (「Salvatierra 2017」)。

【0287】 Sun, Z. 等人, Large-Area Bernal-Stacked Bi-, Tri-, and Tetralayer Graphene. *ACS Nano* **2012**, *6*, 9790 至 9796 (「Sun 2012」)。

【0288】 Thess, A. 等人, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science* **1996**, *273*, 483 至 487 (「Thess 1996」)。

【0289】 Tung, S.-O. 等人, A Dendrite-Suppressing Composite Ion Conductor from Aramid Nanofibres. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6152 (「Tung 2015」)。

【0290】 Wang, C. 等人, Suppression of Lithium-Dendrite Formation by Using LAGP-PEO (LiTFSI) Composite Solid Electrolyte and Lithium Metal Anode Modified by PEO (LiTFSI) in All-Solid-State Lithium Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, acsami.7b00336 (「Wang 2017」)。

【0291】 Wei, S. 等人, Metal-Sulfur Battery Cathodes Based on Pan-Sulfur Composites. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 12143 至 12152 (「Wei 2015」)。

【0292】 Whittingham, M. S., History, Evolution, and Future Status of Energy Storage. *Proc. IEEE* **2012**, *100* (Special Centennial Issue), 1518 至 1534 (「Whittingham 2012」)。

【0293】 Xu, W. 等人, Lithium Metal Anodes for Rechargeable Batteries.

*Energy Environ. Sci.* **2014**, 7 (2), 513 至 537 (「Xu 2014」)。

【0294】 Yan, K.等人, Selective Deposition and Stable Encapsulation of Lithium through Heterogeneous Seeded Growth. *Nat. Energy* **2016**, 1, 16010 (「Yan 2016」)。

【0295】 Yang, C.-P.等人, Accommodating Lithium into 3D Current Collectors with a Submicron Skeleton Towards Long-Life Lithium Metal Anodes. *Nat. Commun.* **2015**, 6, 8058 (「Yang 2015」)。

【0296】 Yang, Y.等人, Nanostructured Sulfur Cathodes. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42, 3018 至 3032 (「Yang 2013」)。

【0297】 Yazami, R.等人, A Reversible Graphite-Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators. *J. Power Sources* **1983**, 9, 365 至 371 (「Yazami 1983」)。

【0298】 Zhang, H. 等人, Three-Dimensional Bicontinuous Ultrafast-Charge and -Discharge Bulk Battery Electrodes. *Nat. Nanotechnol.* **2011**, 6, 277 至 281 (「Zhang 2011」)。

【0299】 Zhang, J.-G.等人, *Lithium Metal Anodes and Rechargeable Lithium Metal Batteries*, 第一版; Hull, R.等人, 編著; Springer International Publishing, 2017 (「J. Zhang 2017」)。

【0300】 Zhang, R.等人, Conductive Nanostructured Scaffolds Render Low Local Current Density to Inhibit Lithium Dendrite Growth. *Adv. Mater.* **2016**, 28, 2155 至 2162 (「Zhang 2016」)。

【0301】 Zhang, S. S.等人, Charge and Discharge Characteristics of a



Commercial LiCoO<sub>2</sub>-Based 18650 Li-Ion Battery. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1403 至 1409 (「*Zhang 2006*」)。

【0302】 Zhang, Y. 等人, High-Capacity, Low-Tortuosity, and Channel-Guided Lithium Metal Anode. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 3584 至 3589 (「*Y. Zhang I 2017*」)。

【0303】 Zhang, Y.等人, A Carbon-Based 3d Current Collector with Surface Protection for Li Metal Anode. *Nano Res.* **2017**, *10*, 1356 至 1365 (「*Y. Zhang II 2017*」)。

【0304】 Zheng, G.等人, Interconnected Hollow Carbon Nanospheres for Stable Lithium Metal Anodes. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *advance on (8)*, 618 至 623 (「*Zheng 2014*」)。

【0305】 Zhou, W.等人, Plating a Dendrite-Free Lithium Anode with a Polymer/Ceramic/Polymer Sandwich Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (30), 9385 至 9388 (「*Zhou 2016*」)。

【0306】 Zhu, Y.等人, A Seamless Three-Dimensional Carbon Nanotube Graphene Hybrid Material. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1225 (「*Zhu 2012*」)。

### 【符號說明】

【0307】

無

# 發明摘要

## 【發明名稱】

用於電池之陽極、陰極及隔板，以及其製造和使用方法

ANODES, CATHODES, AND SEPARATORS FOR BATTERIES AND  
METHODS TO MAKE AND USE SAME

## 【中文】

本發明係關於用於電池（電化學能量儲存裝置）之陽極、陰極及隔板。該等陽極為具有經鋰化之碳膜（如用於 Li 金屬陽極之枝晶抑制劑及保護塗層）之 Li 金屬陽極（Li-MWCNT）。該等陰極為經硫化之碳陰極。該等隔板為經石墨烯奈米帶塗佈（經 GNR 塗佈）（或改質）之隔板。本發明包括此等者中之單獨每一者（以及彼此的組合及與其他陽極、陰極及隔板的組合）及單獨（及組合地）製造此等者中之每一者的方法。本發明進一步包括一種使用以下各者中之至少一者的電池：(a) 呈該陽極/陰極/隔板配置的具有經鋰化之碳膜之該陽極，(b) 該經硫化之碳陰極，及 (c) 經 GNR 改質之隔板。舉例而言，全電池可包括與該 Li-MWCNT 陽極組合之該經硫化之碳陰極，或全電池可包括與其他陽極（諸如 GCNT-Li 陽極）組合之該經硫化之碳陰極。

## 【英文】

Anodes, cathodes, and separators for batteries (electrochemical energy storage devices). The anodes are Li metal anodes having lithiated carbon films (Li-MWCNT) (as dendrite suppressors and protective coatings for the Li metal anodes). The cathodes are sulfurized carbon cathodes. The separators are

graphene nanoribbon-coated (GNR-coated) (or modified) separators. The invention includes each of these separately (as well as in combination both with each other and with other anodes, cathodes, and separators) and the methods of making each of these separately (and in combination). The invention further includes a battery that uses at least one of (a) the anode having a lithiated carbon film, (b) the sulfurized carbon cathode, and (a) the GNR-modified separator in the anode/cathode/separator arrangement. For instance, a full battery can include the sulfurized carbon cathode in combination with the Li-MWCNT anode or a full battery can include the sulfurized carbon cathode in combination with other anodes (such as a GCNT-Li anode).

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（ 1 ）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

101：陽極/Li 枝晶

102：陰極

103：隔板/電池

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

## 申請專利範圍

1. 一種鋰金屬陽極，其包含藉由經鋰化之碳材料塗佈之鋰金屬。
2. 一種陰極，其包含經硫化之碳陰極。
3. 一種經 GNR 改質之隔板，其包含藉由 GNRs 層塗佈之聚合物材料，其中該經 GNR 改質之隔板可操作以用作電池中之隔板。
4. 一種電池，其包含陽極、陰極及定位於該陽極與該陰極之間的隔板，其中該電池包含選自由以下各者組成之群的組件：
  - (a) 陽極，其包含如申請專利範圍第 1 項之鋰金屬陽極；
  - (b) 陰極，其包含如申請專利範圍第 2 項之經硫化之碳陰極；
  - (c) 隔板，其包含如申請專利範圍第 3 項之經 GNR 改質之隔板；及
  - (d) 其組合。
5. 一種方法，其包含製造鋰金屬陽極，其中該方法包括以下步驟：
  - (a) 選擇具有表面之鋰金屬；
  - (b) 藉由碳材料及電解質塗佈該鋰金屬之該表面，
  - (c) 執行涉及該鋰金屬、該碳材料及該電解質之反應，以在該鋰金屬之該表面上形成鋰化層。
6. 一種方法，其包含製造經硫化之碳陰極。
7. 一種方法，其包含選擇可操作以用作電池中之隔板的聚合物材料，及藉由添加 GNRs 層而改質該聚合物材料，以形成經 GNR 改質之隔板。
8. 一種形成電池之方法，其包含組合陽極、陰極及定位於該陽極與該陰極之間的隔板之步驟，其中該方法包含選自由以下各者組成之群的步驟：

- (a) 製造如申請專利範圍第 5 項之鋰金屬陽極；
  - (b) 製造如申請專利範圍第 6 項之經硫化之碳陰極；
  - (c) 製造如申請專利範圍第 7 項之經 GNR 改質之隔板；及
  - (d) 其組合。
9. 一種形成電池之方法，其包含組合陽極、陰極及定位於該陽極與該陰極之間的隔板之步驟，其中該電池包含選自由以下各者組成之群的組件：
- (a) 陽極，其包含如申請專利範圍第 1 項之鋰金屬陽極；
  - (b) 陰極，其包含如申請專利範圍第 2 項之經硫化之碳陰極；
  - (c) 隔板，其包含如申請專利範圍第 3 項之經 GNR 改質之隔板；及
  - (d) 其組合。
10. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該碳材料包含多壁碳奈米管。
11. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該碳材料係選自由以下各者組成之群：多壁碳奈米管、單壁碳奈米管、少壁碳奈米管、石墨烯奈米帶、石墨烯氧化物、石墨烯氧化物奈米帶、天然石墨、石墨烯奈米片、石墨、活性碳、經熱處理之瀝青、非晶碳、碳黑及其混合物。
12. 如申請專利範圍第 11 項之方法，其中該等碳材料藉由聚合物經進一步處理，以使該等碳材料更具可撓性而不開裂，其中該聚合物係選自由以下各者組成之群：聚二甲基矽氧烷、聚胺酯、熱塑性聚胺甲酸酯、聚丁二烯、聚(苯乙烯丁二烯)、聚(苯乙烯丁二烯苯乙烯)、聚丙烯腈、聚苯胺、聚氟化體系、聚(甲基丙烯酸甲酯)、聚(乙二醇)、聚(環氧乙烷)、聚丙烯酸酯、乙烯聚合物、鏈式生長聚合物、階段生長聚合物、縮合

聚合物及其混合物。

13. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該鋰金屬摻雜該碳材料。
14. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該碳材料變成紅色或銀色。
15. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中該碳材料可操作以抑制該鋰金屬陽極之鋰枝晶形成。
16. 如申請專利範圍第 5 項之方法，其中涉及該鋰金屬、該碳材料及該電解質，以在該鋰金屬之該表面上形成該鋰化層之反應包含固態反應。
17. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該經硫化之碳陰極包含硫、碳及經熱處理之聚丙烯腈。
18. 如申請專利範圍第 2 項之陰極或如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該經硫化之碳陰極包含在約 47 wt%與約 60 wt%之間之量之硫。
19. 如申請專利範圍第 2 項之陰極或如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該陰極包含為導電填充劑之碳添加劑。
20. 如申請專利範圍第 19 項之陰極或如申請專利範圍第 19 項之方法，其中該碳添加劑係選自由以下各者組成之群：碳黑、石墨烯、碳奈米管、石墨烯奈米帶及其組合。
21. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該製造該經硫化之碳陰極之方法包含藉由碳源熱處理元素硫。
22. 如申請專利範圍第 21 項之方法，其中該熱處理之步驟係在存在添加劑之情況下進行。
23. 如申請專利範圍第 6 項之方法，其中該製造該經硫化之碳陰極之方法包含：

- (a) 形成包含元素硫、碳源及添加劑之粉末；
  - (b) 在至少約 450°C 之溫度下熱處理該粉末至少三個小時。
24. 如申請專利範圍第 7 項之方法，其中該等聚合物材料包含聚丙烯 (PP) 及聚乙烯 (PE) 中之至少一者。
25. 一種用以形成陽極之方法，其包含：
- (a) 選擇具有表面之鋰金屬；
  - (b) 藉由碳材料及電解質塗佈該鋰金屬之該表面；以及
  - (c) 藉由用來自該鋰金屬之鋰來鋰化該碳材料，以形成經鋰化之碳材料。

































































































能測試 (0.2 C 至 9 C) 及循環穩定性的圖式。插圖展示速率及穩定性測試之 CE (%)。參考藍色虛線被設定成 99.9%。圖 23E 為展示 FB 在 8 h 及 1 週之後的自放電 (self-discharge ; SD) 測試的圖式，其展示在斷路時段期間及之後的充電曲線後接連續放電曲線。該插圖展示 SD 測試之電壓相對於容量。圖 23F 為展示考慮到陽極及陰極活性材料 (Li 及 S) 之經組合質量及全部電極質量 (包括黏合劑、碳添加劑、GCNT、過量 Li) (不包括集電器) 之 GCNT-Li/SC FB 之拉貢曲線的圖式。

【0130】 圖 24A 至圖 24C 為由藉由經 Li 摻雜之 MWCNT 膜 (Li-MWCNT) 塗佈之 Li 金屬組成之電極之製造的示意圖及影像。圖 24A 展示 Li-MWCNT 電極之製造製程，其包括藉由高濃縮電解質潤濕 MWCNT 膜且抵靠 Li 箔按壓 MWCNT 膜以摻雜碳奈米管。圖 24B 為在藉由 Li (暗紅色) 摻雜之後的 MWCNT 膜之像片。圖 24C 為 MWCNT 之自發鋰化及對應氧化還原反應之方案。

【0131】 圖 25A 至圖 25C 展示 Li-MWCNT 膜之形態。圖 25A 展示特徵為 SEM 之原始 MWCNT 膜之形態。圖 29B 至圖 29C 展示特徵為 SEM 之經 Li 摻雜之 MWCNT 膜之形態。

【0132】 圖 26A 至圖 26B 為分別展示 MWCNT 及 Li-MWCNT 之電子順磁共振 (electron paramagnetic resonance ; EPR) 及拉曼光譜法的圖式。在 Li 剝離/電鍍之不同階段，在 Li-MWCNT 對稱單元中採用拉曼光譜法(532 nm) 以研究 MWCNT 結構變化。

【0133】 圖 27 為展示 Li-MWCNT/SC 電池在不同電流密度 (循環穩定性) 下之循環的圖式。

【0134】 圖 28A 至圖 28D 為展示交替速率測試之圖式。圖 28A 為展示 Li-MWCNT/SC 全電池之單次放電的圖式。圖 28B 至圖 28D 為展示電流相對於時間之變化的圖式。

【0135】 圖 29A 至圖 29B 為展示具有 Li-MWCNT 作為陽極且具有 S（經硫化之碳）作為陰極之全單元之電化學特徵化的圖式。圖 29A 為展示基於陰極及陽極-陰極重量之拉貢曲線的圖式。圖 29B 為展示電化學阻抗光譜之圖式。

### 【實施方式】

【0136】 本發明係針對用於經改良電池（電化學能量儲存裝置）之陽極、陰極及隔板，且更特定言之係針對（a）具有經鋰化之碳膜（如用於 Li 金屬陽極之枝晶抑制劑及保護塗層）之 Li 金屬陽極，（b）經硫化之碳陰極，（c）經 GNR 塗佈之隔板。此包括每一者之製造方法及此等者中之每一者諸如在電池中單獨或彼此組合地使用之方法。

【0137】 如本文中所使用，「經鋰化之碳膜（lithiated carbon film）」為碳膜，鋰鍵結至該碳膜或摻雜有該碳膜中之碳材料。另外，當鍵結至碳材料時，作為鋰金屬或鋰離子之鋰可呈 0 或+1 氧化態。

【0138】 圖 1 為可利用本文中所揭示之新的陽極、陰極及隔板中之一或多者的電池 100 中之陽極 101、陰極 102 及隔板 103 之配置的圖。隔板 103 使陽極 101 與陰極 102 電絕緣，但可在陽極 101 與陰極 102 之間輸送離子。

【0139】 圖 2A 至圖 2B 為具有陽極 201、陰極 202 及隔板 203 之電池 200 的說明。陽極 201、陰極 202 及隔板 203 中之一或多者可為本文中所

質為 1,2-二甲氧乙烷 (dimethoxyethane ; DME) 中之 4 M 雙(氟磺醯基)醯亞胺鋰 (lithium bis(fluorosulfonyl)imide ; LiFSI) (奧克伍德公司 (Oakwood Inc.))。在 100°C 下使 LiFSI 鹽真空乾燥 (<20 托) 24 h，且經由 Na 條蒸餾 DME。藉由以下步驟來預鋰化 (prelithiate) GCNT 基板：將一滴電解質置放於 GCNT 之表面上，抵靠 GCNT 平緩地按壓 Li 硬幣，且使 Li 硬幣在頂部上 3 h。發現在預處理期間添加過量電解質溶液歸因於 GCNT 與 Li 之間的不良接觸而得到無效的預鋰化。在預鋰化之後，使用與在預鋰化中所使用之 Li 晶片相同的 Li 晶片將 GCNT 組裝於硬幣電池中。

**【0197】** 對於經硫化之碳陰極製備，藉由在存在過量元素硫之情況下分解聚丙烯腈 (PAN) (西格瑪-奧德里奇 (Sigma-Aldrich)，Mw 150k) 來製備經硫化之碳陰極。使用研鉢及研杵以 55:11:1 之質量比將 PAN、S 及石墨奈米帶 (graphene nanoribbon ; GNR) (EMD-默克 (Merck)) 研磨在一起。(GNR 改良了最終材料之導電性)。在氫氣氛圍 (1 atm) 中以 5°C min<sup>-1</sup> 之速率將所得粉末自室溫加熱至 450°C。在 6 h 之後，不經純化即移除並使用經硫化之碳粉末。經硫化之碳粉末具有大致 60 wt% S。藉由以 8:1:1 之質量比例將 SC 粉末與碳黑 (黑珍珠 2000 (Black Pearls 2000)，卡博特 (Cabot) 公司) 及聚偏二氟乙烯 (polyvinylidene fluoride ; PVDF，(西格瑪-奧德里奇 (Sigma-Aldrich)) 混合來製備經硫化之碳陰極，從而產生電極中 48 wt% 的總 S 含量。典型質量負載為 1 cm<sup>2</sup> 電極中 4 mg 至 5 mg。

**【0198】** 對於全電池總成，藉由使用 4 M LiFSI/DME 電解質及格德 (Celgard) K2045 作為隔板而組合 GCNT-Li 及經硫化之碳陰極來組裝 FB。電極為約 1cm<sup>2</sup>。GCNT-Li 之面積容量被設定成匹配經硫化之碳陰極之第一

循環的 30%不可逆容量損耗。

【0199】 藉由此總成，可獲得將無枝晶 GCNT-Li 陽極與 S 含量為約 60 wt%之經硫化之碳陰極匹配的 FB。藉由添加黏合劑及碳添加劑，陰極中之 S 含量減小至 48 wt%。基於經硫化之碳之陰極具有由於元素硫 ( $S_8$ ) 陰極之優點，諸如與不同電解質高度相容且不存在多硫化 Li 擴散[Wei 2015]；後者一般導致元素硫陰極中隨循環之容量衰減[Yang 2013]。

【0200】 圖 23A 展示 GCNT-Li 及經硫化之碳陰極（第三循環）半單元之循環伏安圖（cyclic voltammogram；CV），該等 GCNT-Li 及經硫化之碳陰極各自具有約  $2 \text{ mAh cm}^{-2}$  之總面積容量。經硫化之碳陰極半單元之第一循環（曲線 2301）具有 83%之 CE，且 GCNT-Li 陽極半單元之第一循環（曲線 2302）具有 85%之平均 CE，此兩者皆需要來自 FB 中之陽極之稍微過量的 Li。圖 22B 中之 FB 之恆電流充電/放電曲線（分別為曲線 2303 至 2304）展示自 2.1 V 擴展至 1.7 V 之放電曲線 2304。基於 S 質量之比容量極接近半單元中所觀測到之比容量。

【0201】 圖 22C 中展示基於 GCNT-Li/SC 之袋狀 FB 2305。該 FB 可以 0.2 C 至 9 C（分別為曲線 2306 至 2310）之不同速率（1 C = 1/放電時間（h））持續循環。在 1 C 以及約 80%容量保持性（曲線 2311）及接近 99.9%之 CE（插圖 2312 中之曲線 2313）下獲得超過 500 個循環之循環穩定性。

【0202】 如圖 22E 中所展示，亦在 FB 中測試自放電（self-discharge；SD），其中甚至在 1 週之後亦可達成 2.15 V 之穩定電壓（曲線 2315）。（曲線 2314 為前 8 h 之電壓）。分別在 SD 之 8 h 及 1 週之後量測到 94%及 81%之容量保持性（展示於插圖 2318 之曲線 2316 至 2317 中）。最終，在圖 23F

Commercial LiCoO<sub>2</sub>-Based 18650 Li-Ion Battery. *J. Power Sources* **2006**, *160*, 1403 至 1409 (「*Zhang 2006*」)。

【0302】 Zhang, Y. 等人, High-Capacity, Low-Tortuosity, and Channel-Guided Lithium Metal Anode. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2017**, *114*, 3584 至 3589 (「*Y. Zhang I 2017*」)。

【0303】 Zhang, Y.等人, A Carbon-Based 3d Current Collector with Surface Protection for Li Metal Anode. *Nano Res.* **2017**, *10*, 1356 至 1365 (「*Y. Zhang II 2017*」)。

【0304】 Zheng, G.等人, Interconnected Hollow Carbon Nanospheres for Stable Lithium Metal Anodes. *Nat. Nanotechnol.* **2014**, *advance on* (8), 618 至 623 (「*Zheng 2014*」)。

【0305】 Zhou, W.等人, Plating a Dendrite-Free Lithium Anode with a Polymer/Ceramic/Polymer Sandwich Electrolyte. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (30), 9385 至 9388 (「*Zhou 2016*」)。

【0306】 Zhu, Y.等人, A Seamless Three-Dimensional Carbon Nanotube Graphene Hybrid Material. *Nat. Commun.* **2012**, *3*, 1225 (「*Zhu 2012*」)。

### 【符號說明】

#### 【0307】

100 : 電池	101 : 陽極
102 : 陰極	103 : 隔板
200 : 電池	201 : 陽極
202 : 陰極	203 : 隔板

204 : 負載	205 : 箭頭
206 : 箭頭	207 : 充電器
208 : 箭頭	209 : 箭頭
300 : 電池	301 : 陽極
302 : 陰極	303 : 隔板
304 : 枝晶	305 : 短路路徑
401 : 枝晶	501 : 曲線
502 : 曲線	503 : 插圖
601 : 曲線	602 : 曲線
701 : 裸 Li	702 : Li-MWCNT
801 : CNT	802 : SWCNT
803 : GO	804 : GNR
1001 : 不鏽鋼基板	1002 : 經鋰化之碳奈米管膜
1003 : 經電鍍 Li 金屬	1103 : CNTs
1201-1204 : 曲線	1301-1306 : 曲線
1401 : 三角形	1402 : 圓形
1403 : 正方形	1404 : 深色正方形
1405 : 三角形	1406 : 淺色正方形
1501-1502 : 恆電流充電曲線	1503-1504 : 恆電流放電充電曲線
1601-1603 : 曲線	1701-1705 : 曲線
1800 : 經 GNR 塗佈之隔板	1801 : 隔板
1802 : GNRs/經 GNR 塗佈之隔板	2001-2003 : 曲線



- |                |                    |
|----------------|--------------------|
| 2103 : 隔板      | 2203 : 經 GNR 改質之隔板 |
| 2301-2304 : 曲線 | 2305 : 袋狀 FB       |
| 2306-2311 : 曲線 | 2312 : 插圖          |
| 2313 : 曲線      | 2315-2317 : 曲線     |
| 2318 : 插圖      | 2319-2320 : 曲線     |
| 2401 : Li 箔    | 2402 : MWCNT 膜     |
| 2403 : 電解質     | 2404 : Li-MWCNT 電極 |
| 2601-2603 : 曲線 | 2701-2704 : 曲線     |
| 2801-2803 : 曲線 | 2901-2904 : 曲線     |
| 2905 : 插圖      |                    |