

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2018-206752

(P2018-206752A)

(43) 公開日 平成30年12月27日 (2018. 12. 27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
H O 1 M 2/16 (2006.01)	H O 1 M 2/16 M	5 H O 2 1
H O 1 M 10/0566 (2010.01)	H O 1 M 2/16 L	5 H O 2 9
H O 1 M 10/052 (2010.01)	H O 1 M 10/0566	
	H O 1 M 10/052	

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-222617 (P2017-222617)	(71) 出願人	598098331 ツインファ ユニバーシティ 中華人民共和国 ベイジン 100084 、 ハイダン ディストリクト
(22) 出願日	平成29年11月20日 (2017. 11. 20)	(71) 出願人	500080546 鴻海精密工業股▲ふん▼有限公司 台湾新北市土城區中山路66號
(31) 優先権主張番号	201710417608.8	(74) 代理人	110002262 T R Y 国際特許業務法人
(32) 優先日	平成29年6月5日 (2017.6.5)	(72) 発明者	孔 維邦 中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
(33) 優先権主張国	中国 (CN)	(72) 発明者	王 佳平 中華人民共和国北京市海淀区清華園一号
		(72) 発明者	姜 開利 中華人民共和国北京市海淀区清華園一号 最終頁に続く

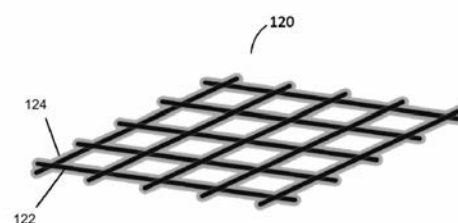
(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄電池用隔膜及びリチウム-硫黄電池

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 リチウム-硫黄電池用隔膜の提供。

【解決手段】 リチウム-硫黄電池用隔膜は、隔膜基板及び少なくとも一つの機能層120を含む。隔膜基板が第一表面及び第一表面と対向して設置される第二表面を有して、少なくとも一つの機能層が第一表面及び第二表面の中の少なくとも一つの表面に積層して設置される。少なくとも一つの機能層が、カーボンナノチューブ層122及び酸化ハフニウムの被覆層124を含み、カーボンナノチューブ層が複数のカーボンナノチューブを含み、酸化ハフニウムの被覆層が複数の酸化ハフニウムのナノスケールの粒子を含み、複数の酸化ハフニウムのナノスケールの粒子が複数のカーボンナノチューブの表面に吸着される。

【選択図】 図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

隔膜基板及び少なくとも一つの機能層を含み、該隔膜基板が第一表面及び該第一表面と対向して設置される第二表面を有し、前記少なくとも一つの機能層が前記第一表面及び第二表面の中の少なくとも一つの表面に積層して設置されるリチウム－硫黄電池用隔膜において、前記少なくとも一つの機能層が、カーボンナノチューブ層及び酸化ハフニウムの被覆層を含み、前記カーボンナノチューブ層が複数のカーボンナノチューブを含み、前記酸化ハフニウムの被覆層が複数の酸化ハフニウムのナノスケールの粒子を含み、該複数の酸化ハフニウムのナノスケールの粒子が前記複数のカーボンナノチューブの表面に吸着されることを特徴とするリチウム－硫黄電池用隔膜。

10

【請求項 2】

前記複数のカーボンナノチューブの表面に均一的に連続する欠陥を含み、前記複数の酸化ハフニウムのナノスケールの粒子が前記欠陥に吸着され、且つ前記カーボンナノチューブの表面に連続する酸化ハフニウムの被覆層が形成されることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム－硫黄電池用隔膜。

【請求項 3】

前記カーボンナノチューブ層は、積層し、交差して設置された少なくとも二層のカーボンナノチューブフィルムを含み、該カーボンナノチューブフィルムが複数のカーボンナノチューブを含み、該複数のカーボンナノチューブが、同じ方向に沿って配列されていることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム－硫黄電池用隔膜。

20

【請求項 4】

前記酸化ハフニウムの被覆層の厚さは、1.0～5.0 ナノメートルであることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム－硫黄電池用隔膜。

【請求項 5】

リチウム－硫黄電池は、陽極、陰極、隔膜及び電解液を含み、該隔膜が前記陽極と前記陰極との間に設置され、前記隔膜が請求項 1～4 のいずれか一項のリチウム－硫黄電池用隔膜であることを特徴とするリチウム－硫黄電池。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

30

本発明は、リチウム－硫黄電池用隔膜及びリチウム－硫黄電池に関し、特にカーボンナノチューブフィルムに基づくリチウム－硫黄電池用隔膜及びリチウム－硫黄電池に関する。

【背景技術】

【0002】

リチウム－硫黄電池は、単体硫黄を陽極として、金属のリチウムを陰極とする。放電する時に、陰極は、リチウムが電子を失って、リチウムイオンになる反応が起こる。陽極は、硫黄がリチウムイオン及び電子と反応して、硫化物を生成する反応が起こる。その反応方程式が $S_8 + 16Li^+ + 16e^- = 8Li_2S$ である。多くの電子の転移する反応が起こるので、リチウム－硫黄電池は、高い理論比容量を有して、比容量が 1672 mAh/g に達する。また、単体硫黄が環境にもたらす汚染が小さく、毒が無くて、コストが低く、原料の取得が容易である特徴を有するので、リチウム－硫黄電池は、広く注目される。

40

【0003】

隔膜は、リチウム－硫黄電池における一つの重要な構造であり、リチウム－硫黄電池の内部の短絡を防止し、且つリチウムイオンが電極の間を自由に輸送されるように、陽極と陰極を分離することに用いられる。隔膜は、通常、ポリプロピレン／ポリエチレン（PP／PE）等の非極性のフィルムである。

【先行技術文献】

【特許文献】

50

【0004】

【特許文献1】中国特許出願公開第101239712号明細書

【非特許文献】

【0005】

【非特許文献1】Kaili Jiang、Qunqing Li、Shoushan Fan、“Spinning continuous carbon nanotube yarns”、Nature、2002年、第419巻、p. 801

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

10

しかしながら、リチウム－硫黄電池の放電過程において、生成した多硫化物が高い極性を有し、電解液に溶解しやすいので、隔膜は、多硫化物の拡散を抑えにくく、多硫化物が陽極と陰極との間を行き来し、陽極の硫黄を含む構造が破壊されることを引き起こす。上記の隔膜の欠点は、リチウム－硫黄電池の循環安定性が良くなく、実際の比容量が低く、倍率特性が良くない等の問題を引き起こす。

【課題を解決するための手段】

【0007】

これによって、リチウム－硫黄電池用隔膜及びリチウム－硫黄電池用隔膜を利用するリチウム－硫黄電池を提供する必要がある。リチウム－硫黄電池用隔膜は、リチウム－硫黄電池の充放電過程において、リチウムイオンが順調に輸送されることを確保でき、且つ多硫化物の拡散を抑えることができ、多硫化物が陽極と陰極との間を行き来することを防止することができる。

20

【0008】

リチウム－硫黄電池用隔膜は、隔膜基板及び少なくとも一つの機能層を含む。隔膜基板が第一表面及び該第一表面と対向して設置される第二表面を有する。少なくとも一つの機能層が第一表面及び第二表面の少なくとも一つの表面に積層して設置される。少なくとも一つの機能層が、カーボンナノチューブ層及び酸化ハフニウムの被覆層を含み、カーボンナノチューブ層が複数のカーボンナノチューブを含み、酸化ハフニウムの被覆層が複数の酸化ハフニウムのナノスケールの粒子を含み、複数の酸化ハフニウムのナノスケールの粒子が複数のカーボンナノチューブの表面に吸着される。

30

【0009】

複数のカーボンナノチューブの表面に均一的に連続する欠陥を含み、複数の酸化ハフニウムのナノスケールの粒子が欠陥に吸着され、且つカーボンナノチューブの表面に連続する酸化ハフニウムの被覆層が形成される。

【0010】

カーボンナノチューブ層は、積層し、交差して設置された少なくとも二層のカーボンナノチューブフィルムを含み、カーボンナノチューブフィルムが複数のカーボンナノチューブを含み、複数のカーボンナノチューブが、同じ方向に沿って配列されている。

【0011】

酸化ハフニウムの被覆層の厚さは、1.0～5.0ナノメートルである。

40

【0012】

リチウム－硫黄電池は、陽極、陰極、隔膜及び電解液を含み、隔膜が陽極と陰極との間に設置され、隔膜が上記のリチウム－硫黄電池用隔膜である。

【発明の効果】

【0013】

本発明に係るリチウム－硫黄電池用隔膜及びリチウム－硫黄電池は、隔膜基板の少なくとも一つの表面に、カーボンナノチューブ層及び酸化ハフニウムの被覆層からなる機能層が設置される。カーボンナノチューブ層が複数の微孔を有し、導電するものであるので、カーボンナノチューブ層及び酸化ハフニウムの被覆層が多硫化物とリチウム－硫黄電池用隔膜との間の接触面積を増加できる。従って、リチウム－硫黄電池用隔膜の表面の吸着反

50

応を促進して、且つ、酸化ハフニウムの被覆層が多硫化物に対して、優れた表面触媒吸着能力を有する。これによって、本発明に係るリチウム－硫黄電池用隔膜は、多硫化物の拡散を防止でき、多硫化物が陽極と陰極との間を行き来することを避け、防止できる。

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図1】本発明の実施例に係るリチウム－硫黄電池用隔膜の構造を示す図である。

【図2】本発明の実施例に係るリチウム－硫黄電池用隔膜における機能層の表面の形貌を示す図である。

【図3】本発明の実施例に係るリチウム－硫黄電池用隔膜における機能層の断面の形貌を示す図である。

【図4】本発明の実施例に係るリチウム－硫黄電池用隔膜における機能層の構造を示す図である。

【図5】本発明の実施例aに係るリチウム－硫黄電池及び比較例bに係るリチウム－硫黄電池の定電流の充放電循環テスト結果である。

【図6】本発明の実施例aに係るリチウム－硫黄電池における、異なる電流密度のもとでの充放電電圧特性曲線である。

【図7】本発明の比較例bに係るリチウム－硫黄電池における、異なる電流密度のもとでの充放電電圧特性曲線である。

【図8】本発明の実施例aに係るリチウム－硫黄電池における、異なる倍率のもとでの充放電循環テスト結果である。

【図9】本発明の実施例aに係るリチウム－硫黄電池及び比較例bに係るリチウム－硫黄電池における、0.2Cの充放電倍率のもとでの循環テスト結果である。

【図10】本発明の実施例aに係るリチウム－硫黄電池及び比較例bに係るリチウム－硫黄電池における、20日放置した前と後の自己放電テストの対比結果である。

【0015】

以下、図面を参照して、本発明の実施例について説明する。

【0016】

図1を参照すると、本発明の実施例は、リチウム－硫黄電池用隔膜10を提供する。リチウム－硫黄電池用隔膜10は、隔膜基板110及び少なくとも一つの機能層120を含む。隔膜基板110は、所定の厚さを有するフィルムであり、対向して設置される第一表面及び第二表面を有する。少なくとも一つの機能層120は、隔膜基板110の対向して設置される第一表面及び第二表面の中の少なくとも一つの表面に設置される。リチウム－硫黄電池用隔膜10が複数の機能層120を含む時に、複数の機能層120が隔膜基板110の対向して設置される第一表面及び第二表面の中の少なくとも一つの表面に積層して設置される。

【0017】

隔膜基板110は、複数の微孔を有するポリオレフィンフィルムである。隔膜基板110は、例えば、ポリプロピレン（PP）フィルム、ポリエチレン（PE）フィルム又はポリプロピレンフィルムとポリエチレンフィルムとの複合フィルム等である。本実施例において、隔膜基板110は、複数の微孔を有するポリエチレンフィルムであり、ポリエチレンフィルムの厚さが20マイクロメートルである。

【0018】

機能層120の数量は、実際の応用によって選択できる。第一表面及び第二表面に機能層120が設置される時に、第一表面に設置される機能層の数量と第二表面に設置される機能層の数量とが等しくてもよく、等しくなくてもよい。好ましくは、第一表面に設置される機能層の数量と第二表面に設置される機能層の数量が5層～15層である。第一表面及び第二表面の中の一つの表面に機能層が設置される時に、機能層の数量は5～15層であることが好ましい。本実施例において、機能層の数量は10層であり、10層の機能層が隔膜基板110の第一表面に積層して設置される。

【0019】

図2は、機能層120の電子顕微写真である。図2から見れば、機能層120が平らな、複数の微孔を有する構造であり、微孔の直径が1～3マイクロメートルであり、各々の機能層120の厚さが0.1～0.3マイクロメートルであることが分かる。図3は、本発明の実施例に係るリチウム-硫黄電池用隔膜における機能層の断面の形貌を示す図である。図3から見れば、本発明の実施例における10層の機能層120の厚さは、1.5マイクロメートルであることが分かる。

【0020】

図4を参照すると、各々の機能層120は、カーボンナノチューブ層122及び酸化ハフニウム(HfO₂)の被覆層124を含む。カーボンナノチューブ層122は、複数のカーボンナノチューブを含む。酸化ハフニウム(HfO₂)の被覆層124は、複数のHfO₂のナノスケールの粒子を含み、複数のHfO₂のナノスケールの粒子が複数のカーボンナノチューブの表面に吸着される。複数のHfO₂のナノスケールの粒子の直径は、1～5ナノメートルであることが好ましい。本実施例において、HfO₂のナノスケールの粒子の直径が3ナノメートルである。好ましくは、複数のカーボンナノチューブの表面に均一的に連続する欠陥を有することである。即ち、複数のカーボンナノチューブのすべての表面に欠陥を有して、複数のHfO₂のナノスケールの粒子は、欠陥に吸着され、カーボンナノチューブの表面に連続するHfO₂の被覆層が形成される。複数のカーボンナノチューブの表面の欠陥は、カーボンナノチューブの表面の複数の凹部であり、複数の凹部が均一的に連続して分布する点状の凹部又は線状の凹部である。これらの欠陥がカーボンナノチューブの表面をエッチングする方法によって形成される。カーボンナノチューブの表面の欠陥が更に例えば、酸素を含む機能原子団などの機能原子団を含み、これらの機能原子団は、Hf源の前駆体をカーボンナノチューブの表面に吸着させることに便利であるとともに、中間機能層の電解液の浸潤性を高め、極性の多硫化物を吸着することにも便利である。

【0021】

カーボンナノチューブ層122は、複数の微孔を有する構造であることが好ましい。カーボンナノチューブ層122は、一層のカーボンナノチューブフィルム又は少なくとも積層し、交差して設置された二層のカーボンナノチューブフィルムからなる。好ましくは、カーボンナノチューブ層122が少なくとも交差し、積層して設置された二層のドローン構造カーボンナノチューブフィルム(drawn carbon nanotube film)を含み、或いは、少なくとも交差し、積層して設置された二層のドローン構造カーボンナノチューブフィルムからなる。ドローン構造カーボンナノチューブフィルムは、複数のカーボンナノチューブからなる。ドローン構造カーボンナノチューブフィルムにおける大多数のカーボンナノチューブは、分子間力で端と端が接続されている。ドローン構造カーボンナノチューブフィルムは、超配列カーボンナノチューブアレイ(Super aligned array of carbon nanotubes, 非特許文献1を参照)から引き出して得られ、自立構造を有したものである。カーボンナノチューブフィルムにおいて、複数のカーボンナノチューブは、カーボンナノチューブフィルムを引き出す方向に沿って、且つ、同じ方向に沿って配列されている。微視的には、カーボンナノチューブフィルムにおいて、同じ方向に沿って配列された複数のカーボンナノチューブ以外に、該同じ方向に沿っておらずランダムな方向を向いたカーボンナノチューブも存在している。ここで、該ランダムな方向を向いたカーボンナノチューブは、同じ方向に沿って配列された複数のカーボンナノチューブと比べて、割合は小さい。カーボンナノチューブフィルムの数量が少な過ぎる場合、リチウム-硫黄電池用隔膜が硫黄の体積交換に優れた機械支持を提供できず、導電経路が短いので、多硫化物の吸着及び転化することに適さない。カーボンナノチューブフィルムの数量が多過ぎる場合、各々のカーボンナノチューブの表面にHfO₂のナノスケールの粒子が吸着されることを確保しにくいので、反応過程に生成された多硫化物が行き来することをよく制御できない。好ましくは、カーボンナノチューブ層12は2層～4層のカーボンナノチューブフィルムが積層し、交差して設置され、交差して形成された角度が90度である。本実施例において、機能層120におけるカ

ーボンナノチューブ層 122 は、2 層のドローン構造カーボンナノチューブフィルムが積層し、交差して設置され、一層のカーボンナノチューブフィルムにおけるカーボンナノチューブともう一層のカーボンナノチューブフィルムにおけるカーボンナノチューブが交差して形成された角度が 90 度である。

【0022】

HfO₂ の被覆層 124 の厚さが薄過ぎる場合、反応過程に生成された多硫化物の行き来する効果をよく抑えることができない。HfO₂ の被覆層 124 の厚さが厚過ぎる場合、HfO₂ の被覆層 124 の絶縁性は、電極反応の動力学が低くなることを引き起こして、リチウム-硫黄電池の隔膜の電気化学の反応活性を悪くさせる。好ましくは、HfO₂ の被覆層 124 の厚さが 1.0～5.0 ナノメートルである。より好ましくは、HfO₂ の被覆層 124 の厚さが 2.5～3.5 ナノメートルである。本実施例において、HfO₂ の被覆層 124 の厚さが 3 ナノメートルである。

10

【0023】

機能層 120 の面積密度が 0.08～0.10 mg/cm² である。面積密度とは、1 平方センチメートルごとの機能層の重量である。本実施例において、機能層 120 の面積密度が 0.087 mg/cm² である。

【0024】

HfO₂ の被覆層 124 及び分散するカーボンナノチューブ導電格子網は、機能層及び溶剤の表面相互作用を改善できる。1.5 μL の脱イオン水を機能層 120 に滴り落ちる時に、機能層 120 が脱イオン水との接触角度が 13.4° だけであるので、機能層 120 が優れた濡れ性を有して、活性物質と電解質との間の電気化学反応の活性部位を増加できるとともに、高極性の多硫化物が機能層 120 に効果的に吸着されるので、多硫化物が陽極と陰極との間を行き来することを避けることができる。

20

【0025】

本発明の実施例に係るリチウム-硫黄電池用隔膜 10 は、隔膜基板 110 の一つの表面に機能層 120 が敷設される。機能層 120 は、カーボンナノチューブ層 122 及び HfO₂ の被覆層 124 からなる。導電するカーボンナノチューブ層 122 が非常に大きな比表面積を有するので、HfO₂ のナノスケールの粒子をカーボンナノチューブ層 122 に均一的に沈積させる。それとともに、リチウム-硫黄電池用隔膜が多硫化物を吸着する能力、及び多硫化物が転化する時の電荷転移を、効果的に加速できる。HfO₂ の被覆層 124 が多硫化物に対して優れた表面触媒吸着能力を有する。そのほかに、良く分散するカーボンナノチューブ導電格子網及び極めて薄い HfO₂ の被覆層 124 が多硫化物とリチウム-硫黄電池用隔膜との間の接触面積を増加できるので、リチウム-硫黄電池用隔膜の表面吸着反応を促進する。従って、リチウム-硫黄電池用隔膜 10 は、多硫化物の拡散を防止でき、多硫化物が陽極と陰極との間を行き来することを避けることができる。

30

【0026】

本発明は、リチウム-硫黄電池用隔膜の製造方法を提供する。リチウム-硫黄電池用隔膜の製造方法は、下記のステップを含む。

【0027】

ステップ S1：隔膜基板 110 を提供して、隔膜基板 110 が第一表面及び第一表面と対向して設置される第二表面を含む。

40

【0028】

ステップ S2：第一表面及び第二表面の中の少なくとも一つの表面に少なくとも一つの機能層 120 を形成して、少なくとも一つの機能層を形成する方法が下記のステップを含む。

【0029】

ステップ S21：カーボンナノチューブ層 122 を提供して、カーボンナノチューブ層 122 が複数のカーボンナノチューブを含む。

【0030】

ステップ S22：カーボンナノチューブ層 122 をエッチングして、複数のカーボンナ

50

ノチューブの表面に均一的に連続する欠陥を形成させる。

【0031】

ステップS23：原子層沈積法によって、複数のカーボンナノチューブの各々のカーボンナノチューブの表面に位置する、均一的に連続する欠陥に、連続するHfO₂の被覆層を形成する。

【0032】

ステップS2において、隔膜基板110に少なくとも一つの機能層120を直接的に敷設して、アルコールで少なくとも一つの機能層120を浸潤して、少なくとも一つの機能層120と隔膜基板110とを結合させる。

【0033】

少なくとも一つの機能層120が複数の機能層を含む時に、複数の機能層が積層して設置される。

【0034】

ステップS21において、更にカーボンナノチューブ層122を支持基板に敷設することを含む。支持基板がガラス、金属フレーム又は所定の距離をあける少なくとも二つの支持体などを含む。勿論、カーボンナノチューブ層122を支持基板に敷設する時に、機能層の形成する方法は、更に、ステップS23において形成されたカーボンナノチューブー酸化ハフニウムの複合層を支持基板から分離すること、を含む。本実施例において、カーボンナノチューブ層122を金属フレームに敷設して、レーザー切断方法でステップS23において形成されたカーボンナノチューブー酸化ハフニウムの複合層を金属フレームから分離する。

【0035】

カーボンナノチューブ層122は、一層のカーボンナノチューブフィルム又は少なくとも積層し、交差して設置された二層のカーボンナノチューブフィルムである。カーボンナノチューブフィルムは、引き伸ばす工具を採用して、超配列カーボンナノチューブアレイから引き伸ばして獲得されたものである。カーボンナノチューブフィルムが超配列カーボンナノチューブアレイから引き伸ばした後、支持基板に直接的に敷設する。具体的には、超配列カーボンナノチューブアレイの製造方法は、化学気相堆積法を採用する。該製造方法は、次のステップを含む。ステップ(a)では、平らな基材を提供し、該基材はP型のシリコン基材、N型のシリコン基材及び酸化層が形成されたシリコン基材のいずれか一種である。本実施例において、4インチのシリコン基材を選択することが好ましい。ステップ(b)では、基材の表面に、均一的に触媒層を形成する。該触媒層の材料は鉄、コバルト、ニッケル及びその2種以上の合金のいずれか一種である。本実施例において、該触媒層の材料は鉄である。ステップ(c)では、触媒層が形成された基材を700℃～900℃の空気で30分～90分間アニーリングする。ステップ(d)では、アニーリングされた基材を反応炉に置き、保護ガスで500℃～740℃の温度で加熱した後で、カーボンを含むガスを導入して、5分～30分間反応を行って、超配列カーボンナノチューブアレイを成長させることができる。該カーボンナノチューブアレイは、互いに平行し、基材に垂直に生長する複数のカーボンナノチューブからなる。該カーボンナノチューブアレイの高さは300マイクロメートル以上であり、カーボンナノチューブの直径が10～20ナノメートルである。具体的な製造方法は、特許文献1を参照する。

【0036】

本実施例において、カーボンナノチューブ層が5層のカーボンナノチューブフィルムを含み、5層のカーボンナノチューブフィルムが積層し、垂直に交差して設置される。具体的には、まず、金属フレームの表面に第一カーボンナノチューブフィルムを敷設する。次に、第一カーボンナノチューブフィルムの表面に第二カーボンナノチューブフィルムを敷設して、第一カーボンナノチューブフィルムにおけるカーボンナノチューブの配列方向を第二カーボンナノチューブフィルムにおけるカーボンナノチューブの配列方向と垂直させる。カーボンナノチューブフィルムを積層し且つ垂直に交差されて、5層が設置されるまで、前記のステップを何度も繰り返す。

10

20

30

40

50

【0037】

ステップ22において、好ましくは、反応性イオンでカーボンナノチューブ層122をエッチングする。反応性イオンエッチングが酸素プラズマ又はアルゴンガスプラズマなどを採用する。反応性イオンエッチングは、酸素プラズマを採用することが好ましい。酸素の流量が30～50 s c c mであり、圧力が5～15 Paであり、パワーが15～25 Wであり、作用時間が5～15秒であることが好ましい。本実施例において、酸素プラズマを採用して、反応性イオンエッチングをして、酸素の流量が40 s c c mであり、圧力が10 Paであり、パワーが20 Wであり、作用時間が10秒であることが好ましい。

【0038】

酸素プラズマでエッチングをする時に、カーボンナノチューブ層122を反応性イオンエッチング装置に置き、反応性イオンエッチング装置に酸素プラズマの前駆体を導入して、酸素プラズマの前駆体は、流量が30～50 s c c mであり、圧力が5～15 Paであり、パワーが15～25 Wである条件のもとで、酸素プラズマを形成する。酸素プラズマがカーボンナノチューブ層を5～15秒衝撃することで、カーボンナノチューブ層における複数のカーボンナノチューブの表面に均一的に連続する欠陥を形成できる。酸素プラズマでエッチングをする時に、複数のカーボンナノチューブの表面に物理欠陥を形成するとともに、複数のカーボンナノチューブの表面に酸素を含む機能原子団を、均一的に形成できる。これらの酸素を含む機能原子団は、H f 源の前駆体をカーボンナノチューブの表面に吸着させることに便利であるとともに、機能層の電解液の浸潤性を高め、極性の多硫化物を吸着することにも便利である。

【0039】

ステップ23において、原子層沈積法によって、複数のカーボンナノチューブの各々のカーボンナノチューブの表面に、H f O₂の被覆層を形成する方法は、下記のステップを含む。

【0040】

ステップ231：カーボンナノチューブ層を沈積室に置く。

【0041】

ステップ232：沈積室にH f 源の前駆体を導入して、一時反応した後、沈積室を真空にする。

【0042】

ステップ233：沈積室に酸素源の前駆体を導入して、一時反応した後、沈積室を真空にして、カーボンナノチューブ層の複数のカーボンナノチューブの表面に一回りのH f O₂の沈積層を形成する。

【0043】

ステップ234：ステップ232及びステップ233を何度も繰り返す。

【0044】

ステップ232において、H f 源の前駆体は、H f C l₄の気体であることが好ましい。沈積室にH f 源の前駆体を導入して、反応時間は、0.3秒～0.7秒であることが好ましく、沈積室を真空にする時間は、1秒～3秒であることが好ましい。

【0045】

ステップ233において、酸素源の前駆体は、水蒸気であることが好ましい。沈積室に酸素源の前駆体を導入して、反応時間は、0.1～0.4秒であることが好ましく、沈積室を真空にする時間は、0.5秒～2秒であることが好ましい。

【0046】

H f 源の前駆体及び酸素源の前駆体は、キャリアーガスによって、沈積室に導入する。キャリアーガスは、高純度な窒素ガス又はアルゴンガスを含む。キャリアーガスの流量が150～300 s c c mであることが好ましい。

【0047】

ステップ234において、ステップ232及びステップ233は、17回～21回も繰り返すことが好ましく、18回り～22回りのH f O₂の沈積層を獲得して、毎回りのH

HfO_2 の沈積層の厚さは、 $0.1 \sim 0.2$ ナノメートルであることが好ましい。

【0048】

本実施例において、キャリアガスが高純度な窒素ガスであり、キャリアガスの流量が 200 sccm であり、 HfCl_4 の気体をキャリアガスによって、沈積室に導入して、カーボンナノチューブ層を HfCl_4 の気体に 0.5 秒暴露させ、 2 秒間真空にする。水蒸気をキャリアガスによって、沈積室に導入して、 0.25 秒反応して、厚さが $0.1 \sim 0.2$ ナノメートルである一回りの HfO_2 の沈積層を獲得して、上記のステップを 21 回繰り返す。

【0049】

本実施例において、隔膜基板 110 の対向して設置された二つの表面の中の一つの表面に 10 層の機能層を積層して設置する。ある実施例において、隔膜基板 110 の対向して設置された二つの表面にそれぞれ機能層 120 を設置する。

【0050】

本発明は、リチウム-硫黄電池を提供する。リチウム-硫黄電池は、陽極、陰極、隔膜及び電解液を含み、隔膜が陽極と陰極との間に設置される。その中には、陽極が硫黄-カーボンナノチューブ複合電極であり、硫黄の質量が陽極電極の質量の $65 \text{ wt} \% \sim 70 \text{ wt} \%$ であり、硫黄の面積密度が $1.80 \sim 2.10 \text{ mg/cm}^2$ である。陰極は、金属のリチウムシートである。カーボンナノチューブが優れた柔軟性、長径比及び導電性を有するので、硫黄-カーボンナノチューブ複合電極が接着剤及び集電体を採用する必要はなく、リチウム-硫黄電池のエネルギー密度を高めることができる。隔膜は、上記のリチウム-硫黄電池用隔膜 10 を採用し、ここで、詳しく説明しない。電解液は、リチウム-硫黄電池の通常の電解液を採用する。

【0051】

硫黄-カーボンナノチューブ複合電極の製造方法は、下記のステップを含む。酸化されたカーボンナノチューブを製造する。酸化されたカーボンナノチューブ及び硫黄の粉末を溶液の中に分散して、超音波式分散方法により、しばらくして分散する。真空の環境のもとで、濾過し、乾燥処理して、硫黄-カーボンナノチューブ複合フィルムを獲得する。硫黄-カーボンナノチューブ複合フィルムを熱処理して、硫黄-カーボンナノチューブ複合電極を獲得する。

【0052】

本実施例において、カーボンナノチューブアレイを $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{SO}_4$ (重量比が $3:1$) の混合溶液の中に置き、混合溶液を 80°C まで加熱して、該温度のもとで 4 時間保持して、酸化されたカーボンナノチューブを獲得する。酸化されたカーボンナノチューブ及び硫黄の粉末をアルコール/水の中に分散して、 1000 W のパワーのもとで、超音波式分散方法により、 30 分間分散する。真空の環境のもとで、濾過し、且つ 50°C で乾燥処理して、硫黄-カーボンナノチューブ複合フィルムを獲得する。硫黄-カーボンナノチューブ複合フィルムをステンレスの反応装置に置き、 155°C で 8 時間熱処理する。

【0053】

実施例 a:

リチウム-硫黄電池は、硫黄-カーボンナノチューブ複合電極を陽極として、金属のリチウムシートを陰極として、下記の方法により形成される溶液を電解液として、上記リチウム-硫黄電池の隔膜を隔膜とする。その中には、陽極電極における硫黄の質量が $65 \text{ wt} \%$ を占める。具体的には、電解液は、 0.2 Mol/L の LiNO_3 を、 1 Mol/L のリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド (LiTFSI) に添加することにより、形成された溶液である。

【0054】

本実施例のリチウム-硫黄電池用隔膜は、隔膜基板及び十層の機能層を含み、十層の機能層が隔膜基板の一つの表面に積層して設置される。隔膜基板は、ポリプロピレンフィルムである。各々の機能層は、カーボンナノチューブ層及び HfO_2 の被覆層を含む。カーボンナノチューブ層は、二層のドローン構造カーボンナノチューブフィルムが積層し、垂

直に交差して設置され、 HfO_2 の被覆層は、厚さが2.0～3.0ナノメートルである。

【0055】

比較例b：

比較例bのリチウム－硫黄電池は、上記実施例aのリチウム－硫黄電池と基本的に同じである。異なることは、比較例bのリチウム－硫黄電池用隔膜は、ポリプロピレンフィルムを採用するだけである。

【0056】

図5を参照すると、本実施例aのリチウム－硫黄電池は、1Cの一定の速度で充放電して、500回の充放電をした後、リチウム－硫黄電池の比容量が721mAh/gであり、容量保持率が67.8%である。比較例bのリチウム－硫黄電池は、同じテスト条件のもとで、150回の充放電をした後、リチウム－硫黄電池の比容量が600mAh/gだけである。第280回の充放電をした時に、リチウム－硫黄電池が短絡した。比較例bのリチウム－硫黄電池と比べて、本実施例aのリチウム－硫黄電池の容量及び容量保持率が高くなることが説明される。

【0057】

図6を参照すると、本実施例aのリチウム－硫黄電池は、異なる電流密度のもとの充放電電圧特性曲線である。図から見れば、リチウム－硫黄電池の放電過程が2.35V（環－ S_8 が鎖状の多硫化物に転化する）及び2.10V（多硫化物が $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ に転化する）の二つの放電プラトー（discharge plateaus）を有することが分かる。実施例aのリチウム－硫黄電池用隔膜は、充放電反応過程において、多硫化物の行き来する効果を抑えることができ、陽極電極における活性物質の硫黄の損失を避けることができ、且つリチウム－硫黄電池の電気化学反応活性を高めることができることが説明される。図から見れば、電流密度の増加につれて、電極は安定するプラトーを表現することが分かる。異なる電流密度のもとで、電極の極化現象が小さく、電気化学の動力学が高められることが説明される。図7を参照すると、比較例bのリチウム－硫黄電池は、異なる電流密度のもとの充放電電圧特性曲線である。図から見れば、電流密度が2Cまで増加する時に、主なプラトーがひどく下がることが分かる。大多数の多硫化物が電解質の中に溶解して、高電流密度のもとで、多硫化物が $\text{Li}_2\text{S}_2/\text{Li}_2\text{S}$ に転化することがほとんど行わないことが説明される。

【0058】

図8を参照すると、本実施例a及び比較例bのリチウム－硫黄電池の倍率特性のテスト結果である。図から見れば、電流密度が0.2C、0.5C、1C、2C、3C及び5Cである時に、本実施例aにおけるリチウム－硫黄電池の相応する放電容量がそれぞれ1255mAh/g、1107mAh/g、1014mAh/g、970mAh/g、918mAh/g及び800mAh/gであることが分かる。本実施例aにおけるリチウム－硫黄電池の容量及び容量の保持率が比較例bのリチウム－硫黄電池の容量及び容量の保持率より高いことが説明される。

【0059】

図9を参照すると、本実施例a及び比較例bのリチウム－硫黄電池が0.2Cの充放電倍率のもとの循環テスト曲線である。図から見れば、本実施例aのリチウム－硫黄電池の容量が循環回数の増加につれて、顕著に減衰することを表現することはなく、100回循環した後、容量が974mAh/gであり、容量保持率が88%に達する。これに対して、比較例bのリチウム－硫黄電池の容量が循環回数の増加につれて、顕著な減衰を表現し、100回循環した後、容量が582mAh/gであり、容量保持率が50%だけである。

【0060】

図10を参照すると、実施例aのリチウム－硫黄電池及び比較例bのリチウム－硫黄電池の自己放電のテスト結果である。図10から見れば、20日放置した後、実施例aのリチウム－硫黄電池が0.2Cの充放電倍率のもとで、20回充放電循環した後、放電容量

保持率が90.8%であり、且つ100回の循環過程において、優れた安定性を表現することが分かる。同じテストの条件のもとで、比較例bのリチウム－硫黄電池の放電容量が元の放電容量の64.5%であり、顕著な減衰を有して、ひどい自己放電現象を表現することが分かる。実施例aのリチウム－硫黄電池は、基本的に自己放電現象が無く、比較例bのリチウム－硫黄電池は、自己放電現象がひどいことが説明される。

【0061】

本発明のリチウム－硫黄電池用隔膜の製造方法は、コストが低く、操作が簡単であり、大規模に生産しやすい。

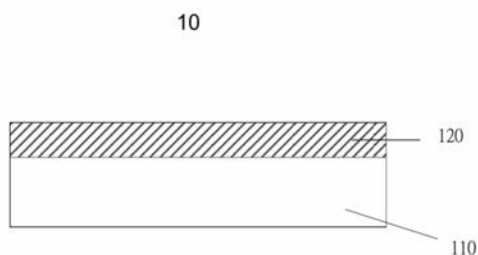
【符号の説明】

【0062】

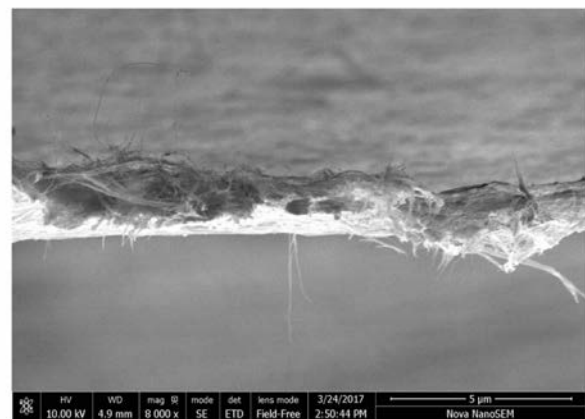
- 10 リチウム－硫黄電池用隔膜
- 110 隔膜基板
- 120 機能層
- 122 カーボンナノチューブ層
- 124 酸化ハフニウム (HfO_2) の被覆層

10

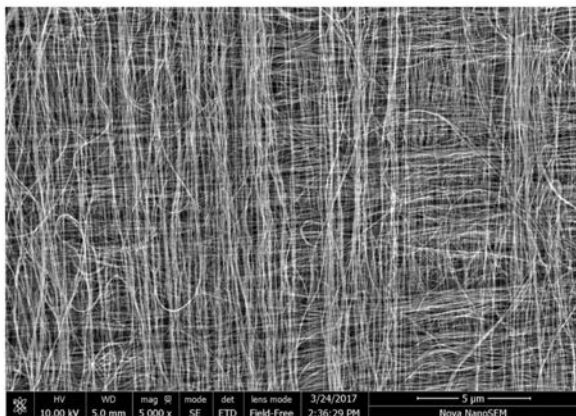
【図1】



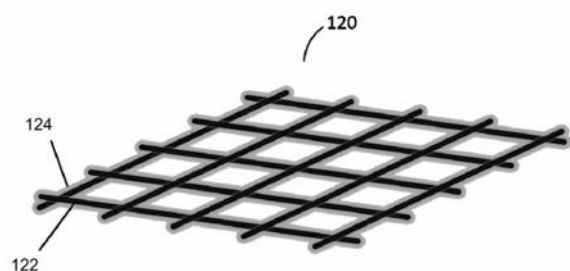
【図3】



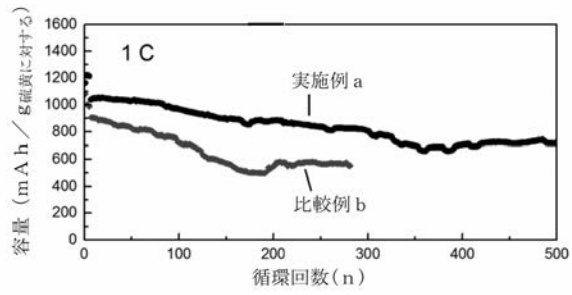
【図2】



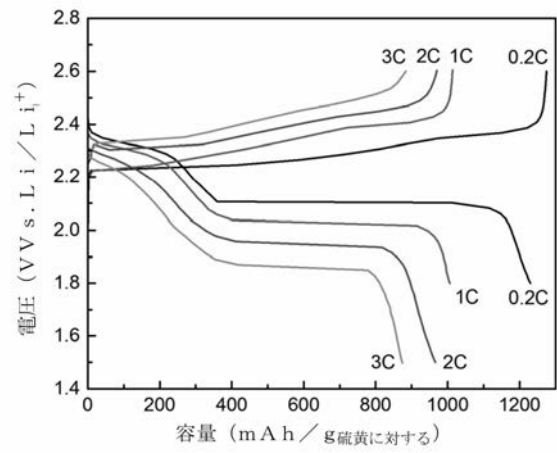
【図4】



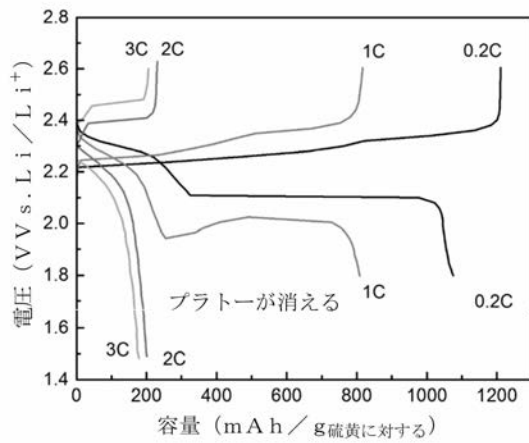
【図 5】



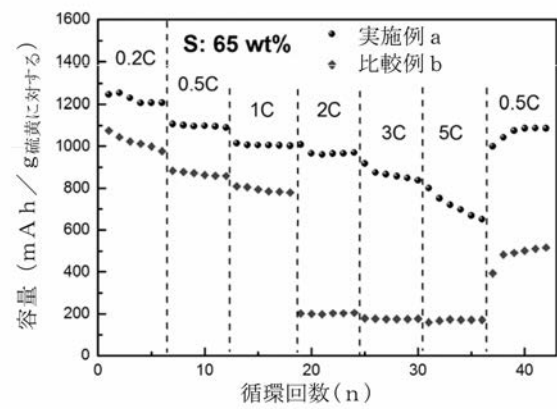
【図 6】



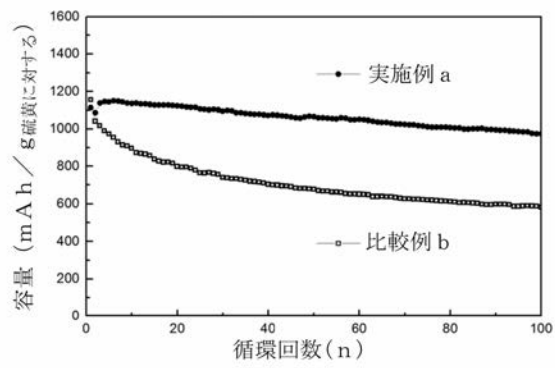
【図 7】



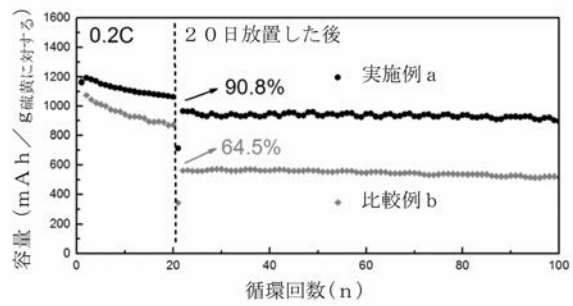
【図 8】



【図 9】



【図 10】



フロントページの続き

(72)発明者 ▲ハン▼ 守善

中華人民共和国北京市海淀区清華園一号

Fターム(参考) 5H021 CC04 EE01 EE21 EE22 HH03

5H029 AJ05 AK05 AL12 AM01 AM07 DJ04 EJ04 EJ05 HJ04