



(21)申請案號：100126345

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 26 日

(51)Int. Cl. : *H01M10/0561(2010.01)*

H01M10/052 (2010.01)

H01M4/1397 (2010.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/58 (2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/26 日本

2010-167498

(71)申請人：愛發科股份有限公司 (日本) ULVAC, INC. (JP)

日本

(72)發明人：塚原尚希 TSUKAHARA, NAOKI (JP)；村上裕彥 MURAKAMI, HIROHIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

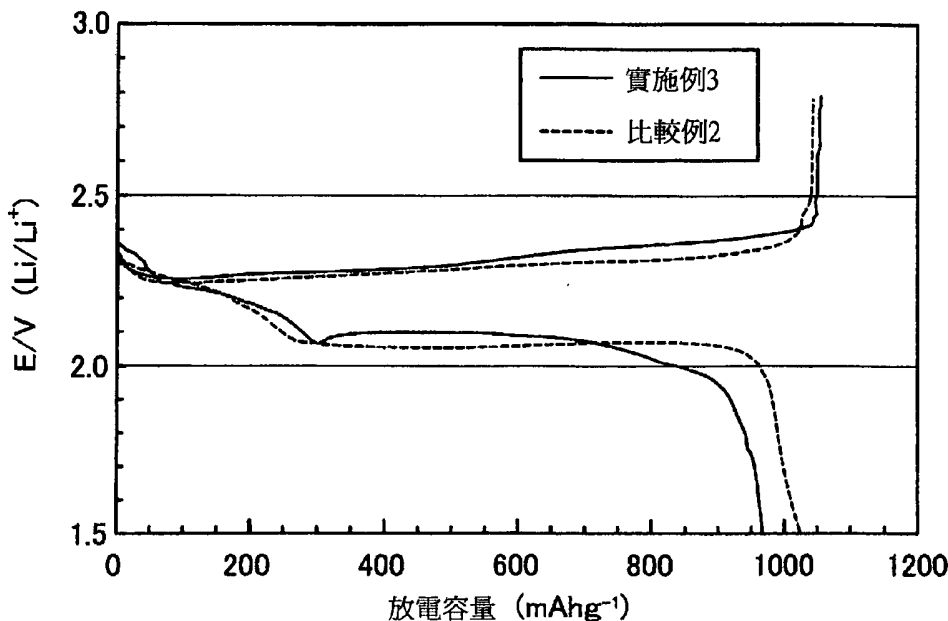
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 30 頁

(54)名稱

活性物質-電解質複合體及其製造方法，與全固體型鋰-硫蓄電池

(57)摘要

本發明的課題為提供電解液不會洩漏之電解質、活性物質-電解質複合體及其製造方法、使用該活性物質-電解質複合體而得之全固體型鋰-硫蓄電池。其解決手段為：由活性物質、導電輔助材、及黏結材以指定比例混合而得之電極材料，於在集電體上設有正極活性物質為單體硫或含鋰硫化物之電極材料之電極上，設有包含醚系有機溶劑、且由鋰離子傳導性電解液與膨潤性層狀黏土礦物的混合物而成的凝膠化電解質，並對該電極施加使該凝膠化電解質液化之強度的振動而成的活性物質-電解質複合體；使用該複合體而成的全固體型鋰-硫蓄電池。





(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 201225372 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 06 月 16 日

(21)申請案號：100126345

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 07 月 26 日

(51)Int. Cl.：

H01M10/0561(2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

H01M4/1397 (2010.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/58 (2010.01)

H01M4/62 (2006.01)

(30)優先權：2010/07/26 日本

2010-167498

(71)申請人：愛發科股份有限公司 (日本) ULVAC, INC. (JP)

日本

(72)發明人：塚原尚希 TSUKAHARA, NAOKI (JP)；村上裕彥 MURAKAMI, HIROHIKO (JP)

(74)代理人：林志剛

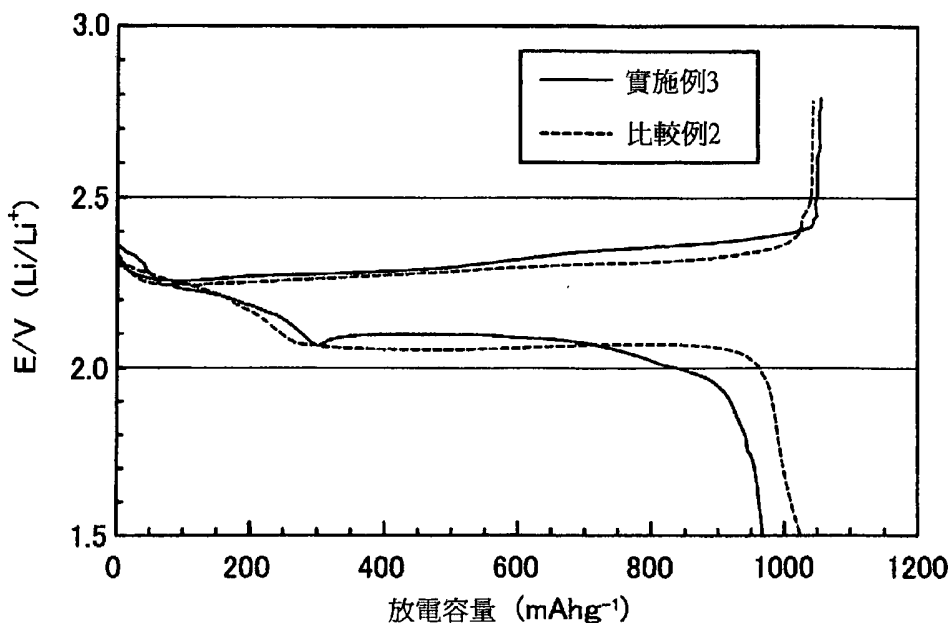
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：4 共 30 頁

(54)名稱

活性物質-電解質複合體及其製造方法，與全固體型鋰-硫蓄電池

(57)摘要

本發明的課題為提供電解液不會洩漏之電解質、活性物質-電解質複合體及其製造方法、使用該活性物質-電解質複合體而得之全固體型鋰-硫蓄電池。其解決手段為：由活性物質、導電輔助材、及黏結材以指定比例混合而得之電極材料，於在集電體上設有正極活性物質為單體硫或含鋰硫化物之電極材料之電極上，設有包含醚系有機溶劑、且由鋰離子傳導性電解液與膨潤性層狀黏土礦物的混合物而成的凝膠化電解質，並對該電極施加使該凝膠化電解質液化之強度的振動而成的活性物質-電解質複合體；使用該複合體而成的全固體型鋰-硫蓄電池。



六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於活性物質-電解質複合體及其製造方法、及全固體型鋰-硫蓄電池，特別是關於具有使用醚系有機溶劑之凝膠化電解質，且維持了電極活性物質粒子與電解質之接觸性的活性物質-電解質複合體及其製造方法、以及使用此活性物質-電解質複合體，在維持了電極活性物質粒子與電解質的接觸性之下提高安全性，並且抑制放電生成物之多硫化鋰及低硫化鋰向電解質中溶出的全固體型鋰-硫蓄電池。

【先前技術】

鋰離子蓄電池比起其他種類的電池，具有高能量密度、高出力等特徵，而多用於行動電話或筆記型電腦等的電池。又，近年來，以油電混合車或電動車的普及為目標進行的研究盛行，伴隨該油電混合車或電動車的研究，而謀求鋰離子蓄電池更加地高容量化。在如此之狀況下，將認為是高容量、低成本、環保的單體硫用於正極活性物質的鋰-硫蓄電池正受到矚目。單體硫的理論容量為1675mAh/g，已知比一般在鋰離子蓄電池使用的正極活性物質容量（例如、 LiCoO_2 ：約140mAh/g）具有更大的容量。

但是，將單體硫用於使用通常之有機系電解液的鋰離子蓄電池之正極活性物質時，會有（1）因單體硫（S）為

絕緣體，故爲了用作電極必需要大量的導電輔助材、（2）因在蓄電池的放電反應所產生之中間生成物的多硫化鋰（ Li_2S_x ： $x=2\sim 8$ ）可溶於電解液，正極活性物質的利用效率變得不佳，又，溶解後的多硫化鋰會與負極的 Li 金屬反應，引起自我放電，因而充放電循環特性變得不佳、（3）因過放電而生成的低硫化鋰（ Li_2S ）其爲絕緣、不溶性，故會堆積於正極上，其爲不可逆容量（irreversible capacity）的主要成因，因而循環特性變得不佳等問題。進一步，因使用有機電解液，會有產生電解液的洩漏/起火的可能性，安全性上亦有問題。

再者，使用一般鋰離子電池所用之碳酸酯系有機溶劑時，因多硫化鋰不會溶解，故認爲雖然能夠放電，但會變得無法充電（例如，參照專利文獻 1）。

又，爲了提高電極混合料的機械強度，且提高電解液的含浸性，已知有以電極混合料之全體重量爲基準而含有 5 重量%以下範圍之膨潤石（smectite）等黏土礦物的電極混合料，作爲含電極活性物質的電極混合料（例如，參照專利文獻 2）。此情況下，黏土礦物係含於電極混合料中，係用作漿料以提高機械強度、電解液之含浸性、並且提高電解液的濕潤性。

進一步地，已知有由將電解質溶解於有機化合物而得之電解液、藉由與該電解液混合以形成凝膠的高分子材料、與展現有膨潤性之層狀黏土化合物粒子的混合物而成之固體狀電解質（例如，參照專利文獻 3）。該技術中，爲

了形成凝膠，係使用聚偏二氟乙烯（PVdF）等高分子材料。

又進一步，在使用了有機系電解液的鋰離子蓄電池中，因電池漏液或電池的重複使用，由負極析出樹枝狀鋰（枝晶），故產生短路而引發起火現象等，其安全面受到指摘。考慮到鋰離子蓄電池會使用在各種用途，故必須更加重視漏液的抑制或安全性等。因此，如電池自體之構造的探討、不可燃電解液之開發、無機固體電解質之開發等的提高漏液之抑制或安全性等之鋰離子蓄電池的開發是為當務之急。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻 1]日本特開 2006-32143 號公報

[專利文獻 2]日本特開 2008-71757 號公報

[專利文獻 3]日本特開平 10-269844 號公報

【發明內容】

[發明所欲解決的課題]

本發明的課題在解決上述之習知技術的問題點，且在提供使用可防止電解液洩漏的凝膠化電解質、且可維持電極活性物質之粒子與電解質的接觸性之活性物質-電解質複合體及其製造方法、以及使用該複合體且安全性高、可提高循環特性之全固體型鋰-硫蓄電池。

[用以解決課題之手段]

有鑑於上述課題，本發明者等進行了關於在使用了醚系有機溶劑的電解液中添加如膨潤石之膨潤性層狀黏土礦物，以使電解液凝膠化（固體化）的探討，成功地使用凝膠化電解質維持了活性物質-電解質複合體的界面活性、並且抑制了放電生成物之多硫化鋰（ Li_2S_x ： $x=2\sim 8$ ）向電解質中溶出、並藉由將放電生成物持續保持於正極，以抑制與負極之Li金屬的反應（亦即、抑制自我放電），而實現了提高充放電循環特性，而完成本發明。

本發明之活性物質-電解質複合體，係為以指定比例混合活性物質、導電輔助材、及黏結材而得之電極材料，其特徵為：於在集電體上設有正極活性物質為單體硫或含鋰硫化物之電極材料之電極上，設有包含醚系有機溶劑、且由鋰離子傳導性電解液與膨潤性層狀黏土礦物的混合物而成的凝膠化電解質，並對該電極施加使該凝膠化電解質液化之強度的振動而成。

上述之活性物質-電解質複合體，其中膨潤性層狀黏土礦物為膨潤石系層狀黏土礦物、或雲母系層狀黏土礦物。

上述之活性物質-電解質複合體，其中含鋰硫化物為硫化鋰（ Li_2S ）。

本發明之活性物質-電解質複合體的製造方法，其特徵係：以指定比例混合活性物質、導電輔助材、及黏結材而得之電極材料，且於在集電體上設有正極活性物質為單

體硫或含鋰硫化物之電極材料而成之電極上，塗布包含醚系有機溶劑、且由鋰離子傳導性電解液與膨潤性層狀黏土礦物的混合物而成的凝膠化電解質，接著對經塗布有凝膠化電解質的電極施加使該凝膠化電解質液化之強度的振動，使凝膠化電解質液化而浸透入電極內，以製造活性物質-電解質複合體。

上述活性物質-電解質複合體之製造方法，其中膨潤性層狀黏土礦物為膨潤石系層狀黏土礦物、或雲母系層狀黏土礦物。

上述活性物質-電解質複合體之製造方法，其中含鋰硫化物為硫化鋰（ Li_2S ）。

本發明之全固體型鋰-硫蓄電池，其特徵為使用上述活性物質-電解質複合體。

上述全固體型鋰-硫蓄電池，其中活性物質-電解質複合體為正極活性物質-電解質複合體。

上述全固體型鋰-硫蓄電池，其中活性物質-電解質複合體為負極活性物質-電解質複合體。

上述全固體型鋰-硫蓄電池，其中活性物質-電解質複合體為正極活性物質-電解質複合體及負極活性物質-電解質複合體。

[發明之效果]

依照本發明，藉由使用將使用了醚系有機溶劑的電解液凝膠化而成的凝膠化電解質，可發揮能夠提供抑制電解

液的洩漏、且可在維持電極活性物質粒子與電解質的接觸性之下，提高安全性、並且抑制放電生成物之多硫化鋰及低硫化鋰向電解質中溶出的全固體型鋰-硫蓄電池的效果。

【實施方式】

以下，說明本發明的實施形態。

依照本發明之活性物質-電解質複合體的實施形態，該活性物質-電解質複合體係為以指定比例混合活性物質、導電輔助材、及黏結材而得之電極材料，於在集電體上設有正極活性物質為單體硫或含鋰硫化物（例如、硫化鋰： Li_2S ）之電極材料之電極上，設置包括醚系有機溶劑、且由鋰離子傳導性電解液、與由膨潤石系層狀黏土礦物及雲母系層狀黏土礦物中所選出之指定量的膨潤性層狀黏土礦物之混合物而成的凝膠化電解質，並對該電極施加使該凝膠化電解質液化之強度的物理振動而成者。只要係可使凝膠化電解質液化之程度的振動，則其振動方法並無特殊限制。例如，若以手持而施加振動、或以超音波等施加振動，則凝膠化電解質會液化，並向電極內浸透，而能夠包覆全體活性物質的周圍。另外，該活性物質-電解質複合體，可使用於正極亦可使用於負極。

上述活性物質係包含由單體硫（ S ）、硫化鋰（ Li_2S ）等含鋰硫化物中選出之已知正極活性物質；或者，由碳、碳黑等碳系物質、矽系物質、錫系物質、矽-碳系物質

、鋰鈦氧化物（例如、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 等）、Li金屬、Li-Al合金等中選出之已知負極活性物質。

作為導電輔助材者，只要在目標之鋰-硫蓄電池不產生化學變化、且係具有導電性的物質，即可使用，並無特殊限制。例如，能夠使用石墨、各種碳黑、導電性纖維、或銅粉末、鐵粉末等金屬粉末等。

作為黏結材者，只要在目標之鋰-硫蓄電池不產生化學變化、且具有作為黏結材之作用的物質，即可使用，並無特殊限制。例如，能夠使用聚偏二氟乙烯（PVdF）、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯（PTFE）等。

作為集電體者，只要在目標之鋰-硫蓄電池不產生化學變化、且具有導電性的物質，即可使用，並無特殊限制。例如，能夠使用由不鏽鋼、鋁、鎳、鈦等所選出之正極集電體；或者，由銅、不鏽鋼、鋁、鎳、鈦等所選出之負極集電體。

本發明中使用的凝膠化電解質，係如上述，為包含醚系有機溶劑、且由鋰離子傳導性電解液、與由膨潤石系層狀黏土礦物或雲母系層狀黏土礦物中所選出之指定量的膨潤性層狀黏土礦物之混合物而成者。此時，凝膠化電解質較佳係於有機溶劑中添加膨潤性層狀黏土礦物，且使該黏土礦物充分膨潤之後，將其如以下所述般添加於電解液中、或與電解質混合而製造，但並非受如此方法所限制，只要能夠製造本發明之凝膠化電解質，其添加順序並無限制。

作為上述醚系有機溶劑者，能夠使用鋰離子蓄電池所用之已知溶劑，並無特殊限制。例如，能夠使用 1,3-二氧環戊烷（DOL）、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、1,2-二甲氧基乙烷、二乙醚、1,2-二乙氧基乙烷、三伸乙甘醇二甲醚等。又，亦可混合 2 種以上之該等醚系有機溶劑來使用。

作為添加於電解液之有機溶劑的鋰鹽，可使用一般被使用者。例如，能夠使用由 LiClO_4 、 LiPF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiSbF_6 等所選出之電解質經溶解於有機溶劑者。

作為上述膨潤石系層狀黏土礦物者，只要係展現搖溶性者，即可使用，並無特殊限制。例如，能夠使用皂土、合成鋰皂石、水輝石、三水鋁石、綠泥石、高嶺石、禾樂石、葉蠟石、滑石、蒙脫石、蛭石、伊萊石、貝德石、矽鐵石、鉻膨潤石、及合成膨潤石（Co-op Chemical（股）製、商品名：Lucentite STN）等，較佳為水輝石、皂土、蒙脫石、合成膨潤石（Co-op Chemical（股）製、商品名：Lucentite STN）等。

作為上述雲母系層狀黏土礦物者，只要係展現搖溶性者，即可使用，並無特殊限制。例如，能夠使用雲母、脆雲母、白雲母、鈉雲母、金雲母、及黑雲母等，較佳為雲母等。

本發明所使用的膨潤性層狀黏土礦物，係藉由添加於溶劑而展現搖溶性之性質。所謂搖溶性，意指持續受到剪

切應力（振動）時，其黏度逐漸降低，而成爲液狀；又，當使其靜止時其黏度逐漸上昇，最終成爲固體狀的現象。本發明之目的係利用此搖溶性之性質，一開始先使凝膠化電解質液化，使凝膠化電解質散佈於電極全體，將活性物質之周圍充分包覆，與僅使用電解液時同樣地降低活性物質-電解質之界面的接觸電阻之後，藉由使其固體化，而提高安全性與提升電池性能。亦即、本發明係爲一邊對在集電體（例如、Al箔、Cu箔等）上設有包含電極活性物質的電極材料而成的電極施加超音波等物理振動，一邊使於電極表面塗布之凝膠化電解質向電極內部浸透，藉以將活性物質的表面全部以電解質均勻地包覆，實現活性物質-電解質界面之接觸電阻的減少、同時抑制放電生成物之多硫化鋰（ Li_2S_x ： $x=2\sim 8$ ）向電解質中溶出；且藉由將放電生成物持續保持於正極，抑制與負極之Li金屬的反應，藉以實現充放電循環特性的提高。

上述之鋰離子傳導性電解液與膨潤性層狀黏土礦物的混合比例，只要以能夠使電解液展現搖溶性的量作適當摻合即可。隨著膨潤性層狀黏土礦物增多，會逐漸固體化，變得不展現搖溶性，又，隨著膨潤性層狀黏土礦物變少，就越接近液體，因此會產生與使用電解液時相同的問題。例如，由搖溶性的觀點，膨潤性層狀黏土礦物的添加量較佳爲以此混合物的全重量爲基準，在2wt%~10wt%左右的範圍內。低於2wt%時會有不展現搖溶性的傾向，超過10wt%時，比起10wt%，會有進行凝膠化的傾向，而不展

現搖溶性。

依照本發明之活性物質-電解質複合體之製造方法的實施形態，該製造方法係在將上述活性物質、上述導電輔助材、及上述黏結材以指定比例（例如、重量比 45：45：10）混合而得之電極材料塗布於上述集電體上而成的電極上，塗布上述凝膠化電解質，接著對於經塗布凝膠化電解質的電極，施加使該凝膠化電解質液化之強度的上述振動（較佳為超音波振動），使液化後的凝膠化電解質向電極內均勻地浸透，並使活性物質的周圍以電解質包覆來製造。

上述活性物質、上述導電輔助材、及上述黏結材，係例如以如下的方式來摻合。導電輔助材係以正極全體重量為基準，混合 1~50wt%、較佳為混合 30~50wt%。低於 1wt%時無法發揮充分的導電性、超過 50wt%時會產生正極活性物質的量減少、容量變小的問題。黏結材係以正極全體重量為基準，混合 1~50wt%、較佳為混合 5~30wt%。低於 1wt%時，黏結能力會變低、超過 50wt%時會產生正極活性物質的量減少、容量變小的問題。

依照本發明之鋰-硫蓄電池的實施形態，該蓄電池係為使用上述凝膠化電解質者，使該凝膠化電解質浸透入集電體上的正極材料內，而用作正極複合體；及/或使該凝膠化電解質浸透入集電體上的負極材料內，而用作負極複合體。使用本發明之凝膠化電解質，因振動而液化的電解質會自動地浸透入於集電體之 Al 箔（正極）或 Cu 箔（負

極)塗布的正極(負極)材料內,電解質係包覆全部活性物質的周圍,藉此活性物質-電解質之界面的接觸電阻會降低,又,藉由抑制放電生成物之多硫化鋰(Li_2S_x : $x=2\sim 8$)向電解質中溶出、且將放電生成物持續保持於正極而抑制與負極之Li金屬反應,來提高充放電循環特性。

本發明之鋰-硫蓄電池中,為了防止正極與負極的短路,可用亦可不使用通常所使用的隔離膜。在使用的情況時,只要係通常已知之隔離膜即可。例如,能夠使用多孔質聚丙烯薄膜(Celgard公司製;商品名: Celgard#2400)等。

依照本發明,如圖1(a)所示,能夠將活性物質11、黏結材12、導電輔助材13以指定比例混合後之電極材料塗布於集電體14上,得到電極,並在該電極上,塗布含有有機溶劑,且由鋰離子傳導性電解液與膨潤性層狀黏土礦物構成之凝膠化電解質15,並藉由施加振動(例如、超音波振動等),來製造活性物質-電解質複合體(電極複合體)。能夠將經如此製造之活性物質-電解液複合體用作電極,且用已知的方法組裝鋰-硫蓄電池。藉由對凝膠化電解質施加振動,如圖1(a)所示,凝膠化電解質15會液化,並且包覆全部活性物質11的周圍。

另一方面,如圖1(b)所示,不對凝膠化電解質15施加振動時,塗布於電極上之凝膠化電解質15僅停滯於電極表面,而不浸透至內部,僅包覆表面層之活性物質

11 的周圍。因此，無法達成所期望的目的。圖 1 (b) 中之參照數字 11、12、13、及 14 係與圖 1 (a) 相同。

以下，列舉出實施例及比較例來具體說明本發明。

[實施例 1]

於醚系有機溶劑之 1,2-二甲氧基乙烷 (DME) 2g 中，添加膨潤性層狀黏土礦物之親油性合成膨潤石 (Co-op Chemical (股) 製、商品名：Lucentite STN) 100mg，使其充分膨潤。電解液係使用 3mol/L 的 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (DME : DOL=9 : 1vol%)。對上述經充分膨潤之含有膨潤石的二甲氧基乙烷溶液添加電解液 567mg，以製造凝膠化電解質。

[實施例 2]

對實施例 1 中製造的凝膠化電解質施加超音波振動。在施加振動的期間，凝膠化電解質會液化，停止振動，並藉由之後的放置，確認了其會凝膠化 (固體化)。

[實施例 3]

使用硫 (S) (Kishida 化學 (股) 製) 作為正極活性物質、使用乙炔黑 (AB) 作為導電輔助材、使用 PVdF 作為黏結材，且將該等以重量比 45 : 45 : 10 混合而得的正極材料塗布在集電體之 Al 箔上，而得到正極。將於實施例 1 中製造之凝膠化電解質塗布於正極表面上，並藉由施

加超音波振動，使凝膠化電解質液化，如圖 1 (a) 所示般浸透於正極內，以製造活性物質-電解質複合體。結果，如圖 1 (a) 所示，全部之活性物質的表面均以電解質包覆。將經如此製造之正極複合體用作正極、將使用 Li 金屬用作負極，而組裝 2032 型鋰-硫蓄電池，並進行充放電試驗。此情況時，充放電的電流值設為 $192.74\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (相當於 0.1C rate (充放電速率))、截止電壓設為 1.5-2.8V、重複進行充放電 43 循環。另外，因為係將單體硫用作正極，故由放電反應開始測定。

(比較例 1)

除了不施加超音波振動以外，係遵照實施例 3 記載的方法來組裝鋰-硫蓄電池，進行充放電試驗。此情況時，充放電的電流值設為 $190\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (相當於 0.1C rate)。

各自對於實施例 3 及比較例 1 製造之鋰-硫蓄電池探討第 1 循環之放電曲線後，比較例 1 的放電容量比實施例 3 的放電容量為低。因此，使用本發明之凝膠化電解質，並施加振動所製造的鋰-硫蓄電池，電解質充分地浸透入正極內，比起不施加振動而製造的鋰-硫蓄電池，可得到高能量密度。

(比較例 2)

電解液係使用 3mol/L 的 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (DME : DOL=9 : 1vol%)。除了隔離膜係使用多孔質聚丙烯薄膜

(Celgard 公司製；商品名：Celgard#2400) 以外，係遵照實施例 3 記載的方法來組裝鋰-硫蓄電池，進行充放電試驗。此情況時，充放電的電流值設為 $189.75\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (相當於 0.1C rate)，重複進行充放電 45 循環。另外，因為係將單體硫用作正極，故由放電反應開始測定。

將實施例 3 及比較例 2 中製造的鋰-硫蓄電池各自的第 1 循環之放電曲線示於圖 2。圖 2 中，縱軸為 E/V (Li/Li⁺)、橫軸為放電容量 (mAh/g (活性物質))。由圖 2 明顯可知，兩者之初期放電容量均為 1000mAh/g，可知得到高放電容量。

又，將以實施例 3 及比較例 2 中製造的鋰-硫蓄電池各自的重複循環特性而得的放電容量示於圖 3。圖 3 中，縱軸為放電容量 (mAh/g (活性物質))、橫軸為循環次數。由圖 3 明顯可知，20 循環以後，實施例 3 的放電容量變得比比較例 2 的放電容量更大，可知循環特性有所提高。

(比較例 3)

使用硫 (S) (Kishida 化學 (股) 製) 作為正極活性物質、使用乙炔黑 (AB) 作為導電輔助材、使用 PVdF 作為黏結材，且將該等以重量比 45 : 45 : 10 混合而得的正極材料塗布在集電體之 Al 箔上，而得到正極。使用經如此製造之正極，並使用 1mol/L 的 LiClO₄ (EC (碳酸伸乙酯) : DEC (碳酸二乙酯) = 1 : 1vol%) 之電解液、使用

多孔質聚丙烯薄膜 (Celgard#2400) 作為隔離膜、使用 Li 金屬作為負極，而組裝 2032 型鋰-硫蓄電池，並進行充放電試驗。此情況時，充放電的電流值設為 $355.08\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (相當於 0.1C rate)、截止電壓設為 1.4-3.0V，重複進行充放電 3 循環。另外，因為係將單體硫用作正極，故由放電反應開始測定。

將於比較例 3 製造之鋰-硫蓄電池的充放電曲線的第 1 循環 (1st)、第 2 循環 (2nd) 及第 3 循環 (3rd)，示於圖 4。圖 4 中，縱軸為 E/V (Li/Li⁺)、橫軸為放電容量 (mAh/g (活性物質))。由圖 4 明顯可知，使用碳酸酯系有機溶劑時雖能夠放電，但無法充電。

(比較例 4)

除了使用 1mol/L 的 LiPF₆ (EC:DEC=1:1vol%) 的電解液作為電解質以外，係用與比較例 3 相同的方法進行鋰-硫蓄電池的製造與充放電測定。結果，得到了與比較例 3 相同的結果。

因此，由以上的實施例及比較例可知，使用以醚系有機溶劑而得的凝膠化電解質，且施加振動來製造的鋰-硫蓄電池，電解質充分地浸透入正極內，且抑制了放電生成物之多硫化鋰 (Li₂S_x: x=2~8) 向電解質中溶出，因此能夠將放電生成物持續保持於正極而抑制與負極之 Li 金屬的反應，可得到高的充放電特性。

[實施例 4]

分別使用 1,3-二氧環戊烷、四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、1,4-二噁烷、二乙醚、1,2-二乙氧基乙烷、及三伸乙甘醇二甲醚作為醚系有機溶劑，以取代實施例 1 中使用的 1,2-二甲氧基乙烷，來製造凝膠化電解質，並遵照實施例 3 記載的方法製造鋰-硫蓄電池後，可知能夠得到與圖 2 及 3 所示結果相同的充放電曲線及放電容量。

[實施例 5]

除了使用 Li_2S 以取代實施例 3 中使用的正極活性物質之硫以外，遵照實施例 3 記載的方法製造鋰-硫蓄電池後，可知能夠得到與圖 2 及 3 所示結果相同的充放電曲線及放電容量。

[實施例 6]

本實施例中，改變實施例 1 中使用之合成膨潤石的添加量，遵照實施例 1 記載的方法，用以下 (1) ~ (7) 的摻合比例來製造電解質，並對於所得到之電解質，遵照實施例 2 來施加超音波振動，且觀察其狀態。以下之合成膨潤石添加量係為相對於所得之電解質重量的比例。

(1) 合成膨潤石 : 50 mg + DEC : 2 g + 電解液 : 567 mg (合成膨潤石添加量 : 1.91 wt%)

(2) 合成膨潤石 : 100 mg + DEC : 2 g + 電解液 : 567 mg (合成膨潤石添加量 : 3.75 wt%)

(3) 合成膨潤石 : 150mg+DEC : 2g+電解液 : 567mg (合成膨潤石添加量 : 5.52wt%)

(4) 合成膨潤石 : 200mg+DEC : 2g+電解液 : 567mg (合成膨潤石添加量 : 7.23wt%)

(5) 合成膨潤石 : 300mg+DEC : 2g+電解液 : 567mg (合成膨潤石添加量 : 10.5wt%)

(6) 合成膨潤石 : 450mg+DEC : 2g+電解液 : 567mg (合成膨潤石添加量 : 14.9wt%)

(7) 合成膨潤石 : 650mg+DEC : 2g+電解液 : 567mg (合成膨潤石添加量 : 20.2wt%)

上述製造物 (1) ~ (7) 當中，(1) 為液體狀態，觀察不到搖溶性，(2) 具有搖溶性，(3) 具有搖溶性，(4) 雖較上述 (3) 更進一步凝膠化，但仍有搖溶性，(5) 係較上述 (4) 更進一步凝膠化，幾乎接近固體，觀察不到搖溶性，(6) 係幾乎為固體，觀察不到搖溶性，(7) 係幾乎為固體，觀察不到搖溶性。

由上述 (1) ~ (7) 的結果加以考量，由搖溶性的觀點，膨潤性層狀黏土礦物的添加量較佳為 2wt%~10wt% 左右的範圍。

[實施例 7]

除了使用水輝石、皂土、蒙脫石以取代實施例 1 中使用合成膨潤石以外，遵照實施例 3 記載的方法來製造鋰-硫蓄電池後，可知能夠得到與圖 2 及 3 所示結果相同的充

放電曲線及放電容量。

[產業上之可利用性]

依照本發明，不需要複雜的製造過程，即可提供維持高的充放電循環特性且安全性提高的鋰-硫蓄電池，因此能夠利用於使用鋰-硫蓄電池的各種產業。

【圖式簡單說明】

圖 1 為用以說明使用本發明之活性物質-電解質複合體之電極的狀態之概略示意圖，(a) 為遵照本發明施加振動來製造的情況，(b) 為用以比較而不施加振動來製造的情況。

圖 2 為顯示實施例 3 及比較例 2 中製造的鋰-硫蓄電池各自的充放電曲線之曲線圖。

圖 3 為顯示實施例 3 及比較例 2 中製造的鋰-硫蓄電池於各自的重複循環特性中得到的放電容量曲線之曲線圖。

圖 4 為顯示比較例 3 中製造的鋰-硫蓄電池之充放電曲線之曲線圖。

【主要元件符號說明】

11：活性物質

12：黏結材

13：導電輔助材

14：集電體

15：凝膠化電解質

發明專利說明書

(本申請書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：100126345

H01M 10/0561 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

H01M 4/1397 (2010.01)

※申請日：100年07月26日

※IPC分類：

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

H01M 4/62 (2006.01)

活性物質-電解質複合體及其製造方法，與全固體型鋰-硫蓄電池

二、中文發明摘要：

本發明的課題為提供電解液不會洩漏之電解質、活性物質-電解質複合體及其製造方法、使用該活性物質-電解質複合體而得之全固體型鋰-硫蓄電池。

其解決手段為：由活性物質、導電輔助材、及黏結材以指定比例混合而得之電極材料，於在集電體上設有正極活性物質為單體硫或含鋰硫化物之電極材料之電極上，設有包含醚系有機溶劑、且由鋰離子傳導性電解液與膨潤性層狀黏土礦物的混合物而成的凝膠化電解質，並對該電極施加使該凝膠化電解質液化之強度的振動而成的活性物質-電解質複合體；使用該複合體而成的全固體型鋰-硫蓄電池。

三、英文發明摘要：

七、申請專利範圍：

1. 一種活性物質-電解質複合體，其係活性物質、導電輔助材、及黏結材以指定比例混合之電極材料，其特徵為：於在集電體上設有正極活性物質為單體硫或含鋰硫化物之電極材料之電極上，設有包含醚系有機溶劑、且由鋰離子傳導性電解液與膨潤性層狀黏土礦物的混合物而成的凝膠化電解質，並對該電極施加使該凝膠化電解質液化之強度的振動而成。

2. 如申請專利範圍第 1 項之活性物質-電解質複合體，其中膨潤性層狀黏土礦物係膨潤石系層狀黏土礦物、或雲母系層狀黏土礦物。

3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之活性物質-電解質複合體，其中含鋰硫化物為硫化鋰(Li_2S)。

4. 一種活性物質-電解質複合體之製造方法，其活性物質、導電輔助材、及黏結材以指定比例混合之電極材料，其特徵為：於在集電體上設有正極活性物質為單體硫或含鋰硫化物之電極材料而成之電極上，塗布包含醚系有機溶劑、且由鋰離子傳導性電解液與膨潤性層狀黏土礦物的混合物而成的凝膠化電解質，接著對經塗布有凝膠化電解質的電極施加使該凝膠化電解質液化之強度的振動，使凝膠化電解質液化而浸透入電極內，以製造活性物質-電解質複合體。

5. 如申請專利範圍第 4 項之活性物質-電解質複合體之製造方法，其中膨潤性層狀黏土礦物係膨潤石系層狀黏

土礦物、或雲母系層狀黏土礦物。

6.如申請專利範圍第 4 或 5 項之活性物質-電解質複合體之製造方法，其中含鋰硫化物為硫化鋰(Li_2S)。

7.一種全固體型鋰-硫蓄電池，其特徵為：係使用如申請專利範圍第 1 至 3 項中任一項之活性物質-電解質複合體而得。

8.一種全固體型鋰-硫蓄電池，其特徵為：係以如申請專利範圍第 7 項之活性物質-電解質複合體作為正極活性物質-電解質複合體。

9.一種全固體型鋰-硫蓄電池，其特徵為：係以如申請專利範圍第 7 項之活性物質-電解質複合體作為負極活性物質-電解質複合體。

10.一種全固體型鋰-硫蓄電池，其特徵為：係以如申請專利範圍第 7 項之活性物質-電解質複合體作為正極活性物質-電解質複合體及負極活性物質-電解質複合體。

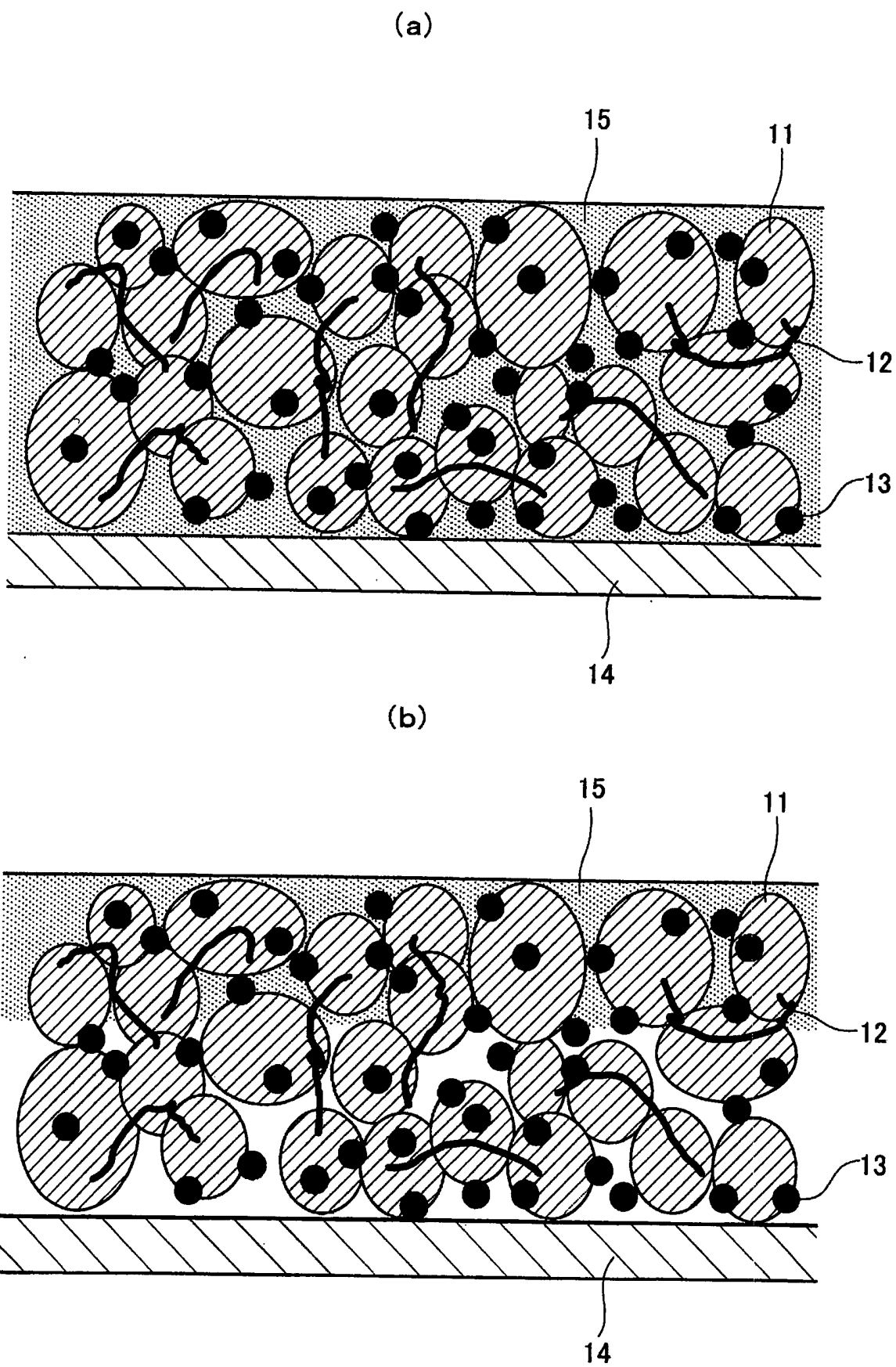


圖 1

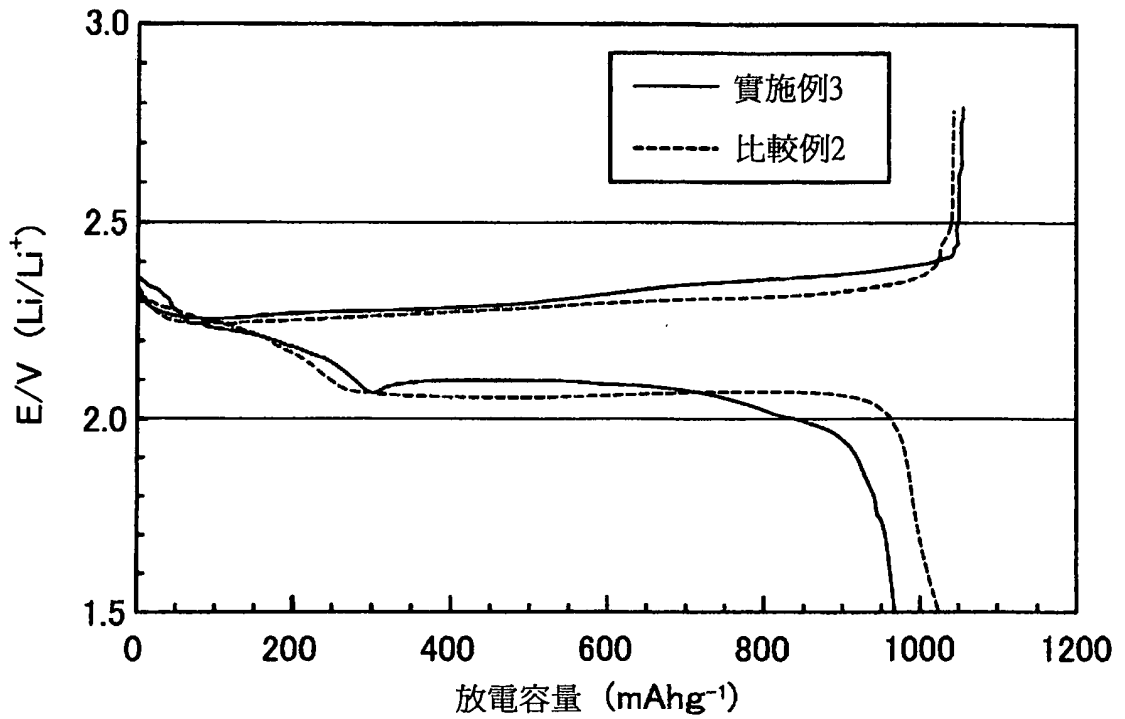


圖 2

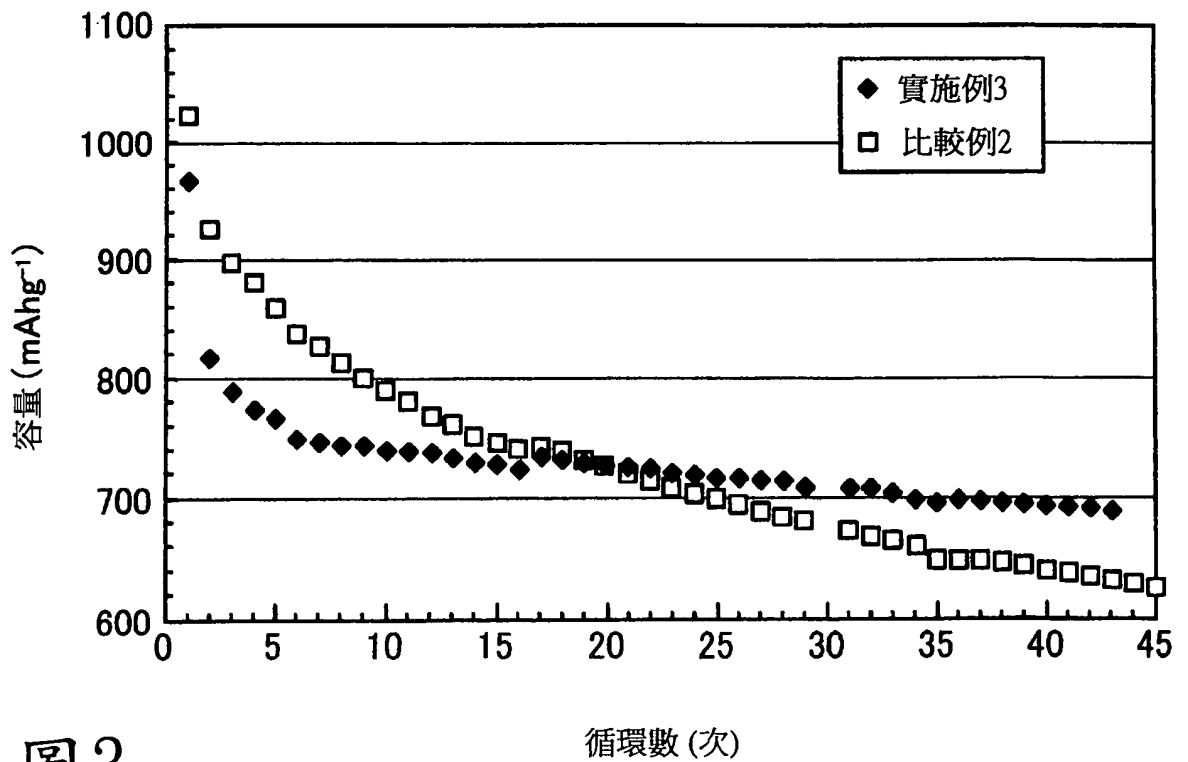


圖 3

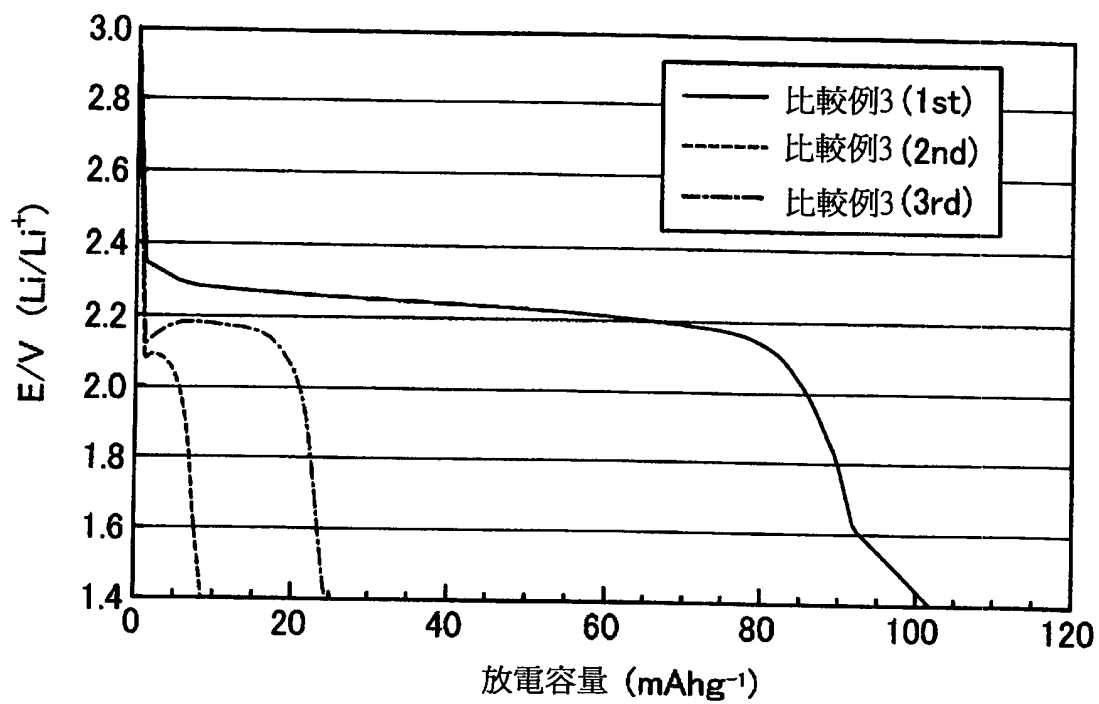


圖4

四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第(2)圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：無

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：無