

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6389552号  
(P6389552)

(45) 発行日 平成30年9月12日(2018.9.12)

(24) 登録日 平成30年8月24日(2018.8.24)

(51) Int.Cl. F I  
**HO 1 M 2/16 (2006.01)** HO 1 M 2/16 L  
 HO 1 M 2/16 M

請求項の数 5 (全 14 頁)

(21) 出願番号	特願2017-164502 (P2017-164502)	(73) 特許権者	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8月29日 (2017.8.29)	(73) 特許権者	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
(65) 公開番号	特開2018-41725 (P2018-41725A)	(74) 代理人	110002262 T R Y 国際特許業務法人
(43) 公開日	平成30年3月15日 (2018.3.15)	(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
審査請求日	平成29年8月29日 (2017.8.29)	(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
(31) 優先権主張番号	201610799889.3	(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
(32) 優先日	平成28年8月31日 (2016.8.31)		最終頁に続く
(33) 優先権主張国	中国 (CN)		

(54) 【発明の名称】 リチウム-硫黄電池用隔膜の製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

隔膜基底を提供するステップ及び隔膜基底の一つの表面に機能層を形成するステップを含むリチウム - 硫黄電池用隔膜の製造方法において、

前記隔膜基底の一つの表面に機能層を形成するステップは、

前記隔膜基底の表面に第一カーボンナノチューブ層を敷設するサブステップ、

複数の二酸化マンガンのナノ粒子及び複数の酸化グラフェンシートを提供して、前記複数の二酸化マンガンのナノ粒子及び前記複数の酸化グラフェンシートを溶剤に分散し、混合物を形成して、第一カーボンナノチューブ層の表面に混合物を均一的に沈積して、第一酸化グラフェン複合層を形成するサブステップ、

前記第一酸化グラフェン複合層の表面に第二カーボンナノチューブ層を敷設するサブステップ、及び

前記第二カーボンナノチューブ層の表面に、第二酸化グラフェン複合層を形成するサブステップを含むことを特徴とするリチウム - 硫黄電池用隔膜の製造方法。

【請求項2】

前記隔膜基底の表面に第一カーボンナノチューブ層を敷設するサブステップにおいて、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カーボンナノチューブフィルムを直接に前記隔膜基底の表面に敷設して、第一カーボンナノチューブ層を形成することを特徴とする、請求項1に記載のリチウム - 硫黄電池用隔膜の製造方法。

【請求項3】

何度も前記第一酸化グラフェン複合層の表面に第二カーボンナノチューブ層を敷設するサブステップ及び前記第二カーボンナノチューブ層の表面に、第二酸化グラフェン複合層を形成するサブステップを繰り返して、前記機能層に交替で積層して設置される複数層のカーボンナノチューブ層及び複数層の酸化グラフェン複合層を含ませることを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄電池用隔膜の製造方法。

【請求項 4】

第一カーボンナノチューブ層の表面に混合物を均一的に沈積して、第一酸化グラフェン複合層を形成するサブステップは、混合物をビュレットの方式又は傾けて投入する方式により、前記第一カーボンナノチューブ層の表面に均一的に沈積して、該混合物を前記第一カーボンナノチューブ層に浸漬させ、該混合物を加熱して、該混合物の中の溶剤を除去して、前記第一カーボンナノチューブ層の表面に前記第一酸化グラフェン複合層を形成することを特徴とする、請求項 1 に記載のリチウム - 硫黄電池用隔膜の製造方法。

10

【請求項 5】

前記二酸化マンガンのナノ粒子が前記カーボンナノチューブ層の中に浸透することなく、前記カーボンナノチューブ層がカーボンナノチューブのみからなる構造であることを特徴とする、請求項 4 に記載のリチウム - 硫黄電池用隔膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、リチウム - 硫黄電池用隔膜の製造方法に関し、特にカーボンナノチューブフィルムに基づくリチウム - 硫黄電池用隔膜の製造方法に関する。

20

【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  $S_8 + 16Li^+ + 16e^{-1} = 8Li_2S$  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  $1672 \text{ mA h / g}$  に達する。また、単体硫黄が環境にもたらず汚染が小さく、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。

30

【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、且つ自由のリチウムイオンが電極の間を便利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。

【先行技術文献】

【特許文献】

【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】

40

【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】

しかしながら、従来技術のリチウム - 硫黄電池用隔膜の製造方法により製造されたリチウム - 硫黄電池用隔膜は、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、

50

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 - 硫黄電池用隔膜の製造方法を提供する必要がある。該製造方法により製造されたリチウム - 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することを確保でき、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。

【0008】

リチウム - 硫黄電池用隔膜の製造方法は、隔膜基底を提供するステップ及び隔膜基底の10  
一つの表面に機能層を形成するステップを含む。隔膜基底の一つの表面に機能層を形成するステップは、隔膜基底の表面に第一カーボンナノチューブ層を敷設するサブステップ、複数の二酸化マンガンのナノ粒子及び複数の酸化グラフェンシートを提供して、複数の二酸化マンガンのナノ粒子及び複数の酸化グラフェンシートを溶剤に分散し、混合物を形成して、第一カーボンナノチューブ層の表面に混合物を均一的に沈積して、第一酸化グラフェン複合層を形成するサブステップ、第一酸化グラフェン複合層の表面に第二カーボンナノチューブ層を敷設するサブステップ、及び第二カーボンナノチューブ層の表面に、第二酸化グラフェン複合層を形成するサブステップを含む。

【0009】

隔膜基底の表面に第一カーボンナノチューブ層を敷設するサブステップにおいて、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カーボンナノチューブフィルムを直接に前記隔膜基底の表面に敷設して、第一カーボンナノチューブ層を形成する。 20

【0010】

何度も第一酸化グラフェン複合層の表面に第二カーボンナノチューブ層を敷設するサブステップ及び第二カーボンナノチューブ層の表面に、第二酸化グラフェン複合層を形成するサブステップを繰り返して、機能層に交替で積層して設置される複数層のカーボンナノチューブ層及び複数層の酸化グラフェン複合層を含ませる。

【0011】

第一カーボンナノチューブ層の表面に混合物を均一的に沈積して、第一酸化グラフェン複合層を形成するサブステップは、混合物をピュレットの方式又は傾けて投入する方式により、第一カーボンナノチューブ層の表面に均一的に沈積して、混合物を前記第一カーボンナノチューブ層に浸漬させ、混合物を加熱して、混合物の中の溶剤を去除して、第一カーボンナノチューブ層の表面に第一酸化グラフェン複合層を形成する。 30

【0012】

二酸化マンガンのナノ粒子がカーボンナノチューブ層の中に浸透することなく、カーボンナノチューブ層がカーボンナノチューブのみからなる構造である。

【発明の効果】

【0013】

本発明に係るリチウム - 硫黄電池用隔膜の製造方法により、製造されたリチウム - 硫黄電池用隔膜は、隔膜基底の一つの表面に酸化グラフェンシート、二酸化マンガンのナノ粒子及びカーボンナノチューブ層からなる機能層が敷設される。酸化グラフェンシート及び二酸化マンガンのナノ粒子における酸素を含む機能原子団が多硫化物へ強い化学吸着力を有して、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の行き来を避けることができる。また、カーボンナノチューブ層が優れた機械性及び導電性を有する。従って、リチウム - 硫黄電池用隔膜は、リチウム - 硫黄電池の電気化学反応の活性及びリチウムイオンが順調に行き来できることを確保できるとともに、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の行き来を避けることができる。そして、カーボンナノチューブ層の質量が軽いので、リチウム - 硫黄電池のエネルギー密度に影響をもたらさない。 40

【図面の簡単な説明】

【0014】

【図 1】本発明の実施例 1 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 1 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】本発明の実施例 1 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 4】本発明の実施例 1 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 5】本発明の実施例 1 に係るリチウム - 硫黄電池用隔膜におけるカーボンナノチューブ層の電子顕微鏡写真である。

【図 6】本発明の実施例 2 に係るリチウム - 硫黄電池用隔膜の構造を示す図である。

10

【図 7】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 8】本発明の実施例 a に係るリチウム - 硫黄電池の、異なるサイクルインデックスのもとでの充放電電圧特性曲線である。

【図 9】本発明の実施例 a に係るリチウム - 硫黄電池の、異なる倍率のもとでの充放電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 - 硫黄電池の、倍率テストした後、0.5C の充放電倍率のもとでの循環テスト結果である。

【図 11】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、1C の充放電倍率のもとでの循環テスト結果である。

20

【図 12】本発明の実施例 a に係るリチウム - 硫黄電池の、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。

【図 13】本発明の比較例 b に係るリチウム - 硫黄電池の、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 1 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、隔膜基底 110 及び機能層 120 を含む。隔膜基底 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二つの表面を有する。機能層 120 は、隔膜基底 110 の対向して設置される二つの表面の中の少なくとも一つの表面を覆う。本実施例において、機能層 120 は、隔膜基底 110 の少なくとも一つの表面を覆う。

30

【0017】

隔膜基底 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。隔膜基底 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、隔膜基底 110 は、複数の微孔を有するポリエチレンフィルムであり、微孔の直径が 1 マイクロメートルであり、厚さが 20 マイクロメートルである。

【0018】

機能層 120 の厚さは、1 ~ 3 マイクロメートルであることが好ましい。図 2 は、本実施例に係るリチウム - 硫黄電池用隔膜における機能層 120 の断面の形貌を示す図である。図 2 から見れば、機能層の厚さは、2 マイクロメートルであることが分かる。

40

【0019】

図 3 を参照すると、機能層 120 は、少なくとも二層の酸化グラフェン複合層 122 及び少なくとも二層のカーボンナノチューブ層 124 を含む。少なくとも二層の酸化グラフェン複合層 122 及び少なくとも二層のカーボンナノチューブ層 124 は、隔膜基底 110 の少なくとも一つの表面に交替で積層して設置される。その中には、少なくとも二層のカーボンナノチューブ層 124 における一層のカーボンナノチューブ層 124 は、隔膜基底 110 と直接に接触される。酸化グラフェン複合層 122 は、複数の酸化グラフェンシ

50

ート1222及び複数の二酸化マンガ ( $MnO_2$ ) のナノ粒子1224を含む。複数の酸化グラフェンシート1222は、カーボンナノチューブ層124の表面に敷設され、複数の酸化グラフェンシート1222が互いに接合する。複数の二酸化マンガンのナノ粒子1224は、酸化グラフェンシート1222に均一的に吸着され、且つ複数の二酸化マンガンのナノ粒子1224は、カーボンナノチューブ層124と酸化グラフェンシート1222とが形成する挟層に嵌め込まれる。好ましくは、酸化グラフェン複合層122の数量がカーボンナノチューブ層124の数量と同じである。酸化グラフェン複合層122及びカーボンナノチューブ層124の数量は、8~12層であることが好ましい。酸化グラフェン複合層122及びカーボンナノチューブ層124の数量が多過ぎると、機能層120の厚さが大き過ぎ、リチウム-硫黄電池のエネルギー密度が小さくなる。酸化グラフェン複合層122及びカーボンナノチューブ層124の数量が少な過ぎると、リチウム-硫黄電池用隔膜10の電気化学反応の活性が良くなり、及び多硫化物の行き来する効果を抑えることができない。本実施例において、機能層120は、交替で積層して設置される十層の酸化グラフェン複合層122及び十層のカーボンナノチューブ層124を含む。

10

#### 【0020】

図4を参照すると、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120の表面の形貌を示す図である。図3から見れば、二酸化マンガンのナノ粒子1224が機能層120の表面に均一的に分布され、且つ機能層120がカーボンナノチューブ層124を平らに覆うことが分かる。これによって、酸化グラフェンシート1222及び二酸化マンガンのナノ粒子1224が機能層120の中に均一的に分布されることが説明される。

20

#### 【0021】

複数の二酸化マンガンのナノ粒子1224の直径は、5~10ナノメートルであることが好ましい。複数の二酸化マンガンのナノ粒子1224と酸化グラフェンシート1222との重量比が1:2~1:1であることが好ましい。本実施例において、複数の二酸化マンガンのナノ粒子1224と酸化グラフェンシート1222との重量比は1:1である。

#### 【0022】

複数の二酸化マンガンのナノ粒子1224が分子間力で複数の酸化グラフェンシート1222に吸着されるので、吸着力が強い。また、二酸化マンガンのナノ粒子1224のサイズが小さく、酸化グラフェンシート1222のサイズが大きく、且つ機械強度が優れる。そして、カーボンナノチューブ層124がカーボンナノチューブのみからなる構造であり、且つカーボンナノチューブ層124における微孔の直径が小さく、一般的に数十ナノメートルだけである。従って、二酸化マンガンのナノ粒子1224は、酸化グラフェンシート1222にしっかりと吸着されることができ、且つ複合構造が積層されたカーボンナノチューブ層に固定されるので、二酸化マンガンのナノ粒子1224がカーボンナノチューブ層の微孔の中を自由に移動できない。

30

#### 【0023】

カーボンナノチューブ層124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された二層のカーボンナノチューブフィルムを含む。カーボンナノチューブ層124が少なくとも二層のカーボンナノチューブフィルムを含む時に、少なくとも二層のカーボンナノチューブフィルムが、互いに交差し、積層して設置され、交差して形成された角度が制限されない。好ましくは、交差して形成された角度が90度である。少なくとも二層のカーボンナノチューブフィルムが分子間力で緊密的に結合する。本実施例において、図5を参照すると、カーボンナノチューブ層124は、二層のカーボンナノチューブフィルムを含み、二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。

40

#### 【0024】

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。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。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(S

50

uperaligned 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。

【0025】

本発明の実施例に係るリチウム - 硫黄電池用隔膜10は、隔膜基底110の一つの表面に機能層120が敷設される。機能層120は、酸化グラフェン複合層122及びカーボンナノチューブ層124からなる挟層構造である。酸化グラフェン複合層122は、複数の酸化グラフェンシート1222及び複数の二酸化マンガンのナノ粒子1224を含み、酸化グラフェンシート1222及び二酸化マンガンのナノ粒子1224における酸素を含む機能原子団が多硫化物へ強い化学吸着力を有して、カーボンナノチューブ層が優れた機械性及び導電性を有する。従って、リチウム - 硫黄電池用隔膜10は、リチウム - 硫黄電池の電気化学反応の活性を確保できるとともに、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の行き来を避けることができる。

【0026】

図6を参照すると、本発明の実施例2は、リチウム - 硫黄電池用隔膜20を提供する。リチウム - 硫黄電池用隔膜20は、実施例1におけるリチウム - 硫黄電池用隔膜10と基本的に同じであり、その違いは、本実施例において、隔膜基底110の対向して設置された二つの表面に機能層120が覆われる。即ち、隔膜基底110は、二つの機能層120の間に設置される。

【0027】

本発明の実施例3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。

【0028】

ステップS1：隔膜基底を提供する。

【0029】

ステップS2：隔膜基底の一つの表面に機能層を形成して、機能層を形成する方法が下記のサブステップを含む。

【0030】

サブステップS21：隔膜基底の表面に第一カーボンナノチューブ層を敷設する。

【0031】

サブステップS22：複数の二酸化マンガンのナノ粒子及び複数の酸化グラフェンシートを提供して、複数の二酸化マンガンのナノ粒子及び複数の酸化グラフェンシートを溶剤に分散し、混合物を形成して、第一カーボンナノチューブ層の表面に混合物を均一的に沈積して、第一酸化グラフェン複合層を形成する。

【0032】

サブステップS23：第一酸化グラフェン複合層の表面に第二カーボンナノチューブ層を敷設する。

【0033】

サブステップS24：第二カーボンナノチューブ層の表面に、第二酸化グラフェン複合層を形成する。

【0034】

ステップS1において、隔膜基底は、リチウム - 硫黄電池が通常使用する隔膜を採用する。好ましくは、隔膜基底が複数の微孔を有するポリオレフィンフィルムである。隔膜基底は、例えば、ポリプロピレンフィルム、ポリエチレン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、隔膜基底は

10

20

30

40

50

、複数の微孔を有するポリエチレンフィルムであり、微孔の直径が1マイクロメートルであり、厚さが20マイクロメートルである。

【0035】

ステップS2において、複数の二酸化マンガンのナノ粒子の直径が5~10ナノメートルであることが好ましい。溶剤がアルコール、イソプロピルアルコール等の揮発しやすい非極性の溶剤であることが好ましい。本実施例において、溶剤がアルコールである。

【0036】

第一カーボンナノチューブ層又は第二カーボンナノチューブ層は、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された二層のカーボンナノチューブフィルムである。第一カーボンナノチューブ層又は第二カーボンナノチューブ層が一層のカーボンナノチューブフィルムである時に、隣接する第一カーボンナノチューブ層及び第二カーボンナノチューブ層が交差して設置され、交差して形成された角度が90度であることが好ましい。第一カーボンナノチューブ層又は第二カーボンナノチューブ層が少なくとも積層された二層のカーボンナノチューブフィルムである時に、少なくとも積層された二層のカーボンナノチューブフィルムが分子間力で緊密的に結合している。好ましくは、少なくとも積層された二層のカーボンナノチューブフィルムが交差して設置され、交差して形成された角度が制限されない。より好ましくは、少なくとも積層された二層のカーボンナノチューブフィルムが交差して設置され、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、第一カーボンナノチューブ層及び第二カーボンナノチューブ層は、それぞれ二層のカーボンナノチューブフィルムを含み、二層のカーボンナノチューブフィルムが交差し、積層して設置され、交差して形成された角度が90度である。

【0037】

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。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。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 (Superaligned array of carbon nanotubes, 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。

【0038】

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。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。ステップ(c)では、触媒層が形成された基材を700~900の空気中で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。

【0039】

隔膜基底の表面に第一カーボンナノチューブ層を敷設するステップにおいて、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カーボンナノチューブフィルムを隔膜基底の表面に直接に敷設する。第一カーボンナノチューブ層が二層又は二層以上の積層し、交差されたカーボンナノチューブフィルムを含む時に、まず、隔膜基底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。その後、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交差させ、上記のようなステップを繰り返して、二層又は二層以上の交差し、積層されたカーボンナノチューブフィルムを含むカーボンナノチューブ層を獲得する。本実施例において、まず、隔膜基底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。その後、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が、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する。

10

**【0040】**

第一酸化グラフェン複合層の表面に第二カーボンナノチューブ層を敷設する方法は、隔膜基底の表面に第一カーボンナノチューブ層を敷設する方法と同じである。

**【0041】**

ステップ21において、隔膜基底の表面に第一カーボンナノチューブ層を敷設する前に、更に、隔膜基底を平らなガラスに固定するステップを含む。

20

**【0042】**

ステップ22において、超音波式分散、又は攪拌などの方法により、複数の二酸化マンガンナノ粒子及び複数の酸化グラフェンシートを溶剤に均一的に分散させ、混合物を形成する。複数の二酸化マンガンナノ粒子と複数の酸化グラフェンシートとの質量比が1:2~1:1であることが好ましい。本実施例において、5mgの二酸化マンガンナノ粒子及び5mgの複数の酸化グラフェンシートを40mLのアルコールの中に分散して、30分間超音波式分散する。

**【0043】**

混合物を第一カーボンナノチューブ層の表面に均一的に沈積して、第一酸化グラフェン複合層を形成する方法は、下記のステップを含む。混合物をピュレットの方式又は徐々に傾けて投入する方式等により、第一カーボンナノチューブ層の表面に均一的に沈積して、混合物を第一カーボンナノチューブ層に浸漬させ、混合物を加熱して、混合物の中の溶剤を除去して、第一カーボンナノチューブ層の表面に第一酸化グラフェン複合層を形成する。

30

**【0044】**

攪拌又は超音波式分散などの方法により、複数の二酸化マンガンナノ粒子を分子間力で複数の酸化グラフェンシートに吸着させることで、吸着力が強く、また、二酸化マンガンナノ粒子のサイズが小さく、酸化グラフェンシートのサイズが大きく、且つ機械強度が優れる。そして、カーボンナノチューブ層がカーボンナノチューブのみからなる構造であり、カーボンナノチューブ層における微孔の直径が小さく、一般的に数十ナノメートルだけである。従って、二酸化マンガンナノ粒子は、酸化グラフェンシートにしっかりと吸着することができ、且つ複合構造が積層されたカーボンナノチューブ層に固定されるので、二酸化マンガンナノ粒子がカーボンナノチューブ層の微孔の中を自由に移動できない。二酸化マンガンナノ粒子は、酸化グラフェンシートに均一的に吸着され、且つ二酸化マンガンナノ粒子は、カーボンナノチューブ層と酸化グラフェンシートとが形成する挟層に嵌め込まれる。

40

**【0045】**

勿論、何度もステップS23及びステップS24を繰り返して、機能層に交替で積層して設置される複数層のカーボンナノチューブ層及び複数層の酸化グラフェン複合層を含ませる。好ましくは、このステップを7度~11度も繰り返す。

50

## 【0046】

本実施例において、ステップS23及びステップS24を9度も繰り返して、機能層を形成する。機能層は、交替で積層して設置される十層のカーボンナノチューブ層及び十層の酸化グラフェン複合層を含む。具体的には、第一酸化グラフェン複合層の表面に第二カーボンナノチューブ層を敷設して、第二カーボンナノチューブ層の表面に第二酸化グラフェン複合層を敷設して、第二酸化グラフェン複合層の表面に第三カーボンナノチューブ層を敷設して、第三カーボンナノチューブ層の表面に第三酸化グラフェン複合層を敷設して、これによって類推して、隔膜基底に十層のカーボンナノチューブ層を形成して、且つ各層のカーボンナノチューブ層に酸化グラフェン複合層を均一的に沈積する。

## 【0047】

本発明の実施例4は、リチウム-硫黄電池用隔膜の製造方法を提供する。本実施例のリチウム-硫黄電池用隔膜の製造方法は、実施例3のリチウム-硫黄電池用隔膜の製造方法と基本的に同じである。異なることは、隔膜基底の対向する二つの表面に機能層を形成することである。機能層の形成する方法は、実施例3の機能層の形成する方法と同じである。

## 【0048】

本発明の実施例5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極片であり、硫黄の質量が陽極極片の質量の60wt%~80wt%であり、陰極が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極片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。

## 【0049】

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極片を陽極として、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する。その中には、陽極極片における硫黄の質量が75%を占める。具体的には、電解液は、1モルのリチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド(LiTFSI)を、添加剤とする0.2モルのLiNO<sub>3</sub>を含む1,3-ジオキソラン(DOL)とジメチルエーテル(DME)との混合液に溶解することにより、形成された溶液である。その中には、1,3-ジオキソラン(DOL)とジメチルエーテル(DME)との体積比が1:1である。

## 【0050】

本実施例のリチウム-硫黄電池用隔膜は、隔膜基底及び機能層を含む。隔膜基底は、厚さが20マイクロメートルであるポリエチレンフィルムであり、機能層は、十層の酸化グラフェンシート及び十層のカーボンナノチューブ層を含み、十層の酸化グラフェンシート及び十層のカーボンナノチューブ層が隔膜基底の一つの表面に交替で積層して設置される。複数の二酸化マンガンナノ粒子は、酸化グラフェンシートに吸着され、且つ複数の二酸化マンガンナノ粒子は、カーボンナノチューブ層と酸化グラフェンシートとが形成する挟層に嵌め込まれる。カーボンナノチューブ層は、積層し、垂直に交差して設置された十枚のカーボンナノチューブフィルムからなる。

## 【0051】

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、厚さが20マイクロメートルであるポリエチレンフィルムを採用するだけである。

## 【0052】

図7を参照すると、本実施例aのリチウム-硫黄電池は、0.5Cの一定の速度で充電して、200回の充放電した後、リチウム-硫黄電池の比容量が654mAh/g(相

10

20

30

40

50

対極片)以上を保持する。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、200回の充放電した後、リチウム - 硫黄電池の比容量が316 mA h / g ( 相対極片 ) だけである。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ということが説明される。

#### 【0053】

図8参照すると、本実施例 a のリチウム - 硫黄電池は、0.5 C の充放電倍率のもとで、それぞれ1回 ( 1 t h )、50回 ( 50 t h )、100回 ( 100 t h )、200回 ( 200 t h ) も循環した後の充放電電圧特性曲線である。図8から見れば、リチウム - 硫黄電池が200回 ( 200 t h ) も循環した後の放電容量の保持率は、80.4%であり、且つ1回 ( 1 s t )、50回 ( 50 t h )、100回 ( 100 t h )、200回 ( 200 t h ) も循環した後、リチウム - 硫黄電池は、2.35 V 及び 2.10 V のもとで、それぞれ安定である放電プラトー ( d i s c h a r g e p l a t e a u s ) を有することが分かる。実施例 a のリチウム - 硫黄電池用隔膜が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、陽極極片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ということが説明される。従って、リチウム - 硫黄電池の循環の安定性及び容量の保持率を大きく改善することができる。

10

#### 【0054】

図9を参照すると、本実施例 a のリチウム - 硫黄電池の倍率特性のテスト結果である。倍率特性のテストは、二つの部分に分けられ、第一部分が速く充電し、遅く放電する過程である。即ち、0.5 C の一定の速度で放電し、それぞれ0.2 C、0.5 C、1 C、5 C、7 C 及び 10 C の速度で充電する。図から見れば、高い倍率に充電する時に、リチウム - 硫黄電池の放電容量が高く依然として保持され、容量の減衰が小さいことが分かる。第二部分が速く充電し、速く放電する過程である。図から見れば、高倍率に放電する時に、リチウム - 硫黄電池の容量が優れた保持率を依然として保持し、且つ低倍率に再び循環する時に容量のリカバリーレートが高いことが分かる。これによって、リチウム - 硫黄電池は、優れた電気化学特性を有する。

20

#### 【0055】

図10を参照すると、本実施例 a のリチウム - 硫黄電池が倍率テストした後、0.5 C の充放電倍率のもとで、再び100回も循環する。図から見れば、高倍率で充放電するテストをした後、リチウム - 硫黄電池の循環安定性が顕著に減衰することを表現しなく、0.5 C の充放電倍率のもとで、再び100回も循環した後、容量が700 mA h / g 以上を依然として保持することができることが分かる。

30

#### 【0056】

図11を参照すると、本実施例 a のリチウム - 硫黄電池が1 C の一定の充放電倍率で、2500回も循環した後、リチウム - 硫黄電池の放電容量が293 mA h / g に達することができ、クーロン効率が98.8%以上を保持する。本実施例 a のリチウム - 硫黄電池は、優れた充放電循環能力を有することが説明される。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、容量が顕著に減衰して、700回も循環する時に、内部が短絡して、且つそのクーロン効率が低くなく、実施例 1 のリチウム - 硫黄電池と比べて、顕著な変動を有する。

40

#### 【0057】

図12及び図13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12から見れば、20日放置した後、実施例 a のリチウム - 硫黄電池が優れた安定性を有して、20日放置した後の放電容量が元の放電容量の93.0%以上に達することができ、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。図13から見れば、比較例 b のリチウム - 硫黄電池が20日放置した後の放電容量が元の放電容量と比べて、顕著な減衰を有して、ひどい自己放電現象を表現して、且つ100回のテスト過程において、顕著な活性化の過程を有するが、その放電容量が依然として高くないことが分かる。実施例 a のリチウム - 硫黄電池

50

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。

【 0 0 5 8 】

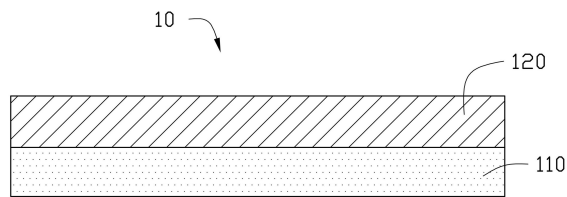
本発明のリチウム - 硫黄電池用隔膜の製造方法は、コストが低く、操作が簡単であり、大規模に生産しやすい。

【符号の説明】

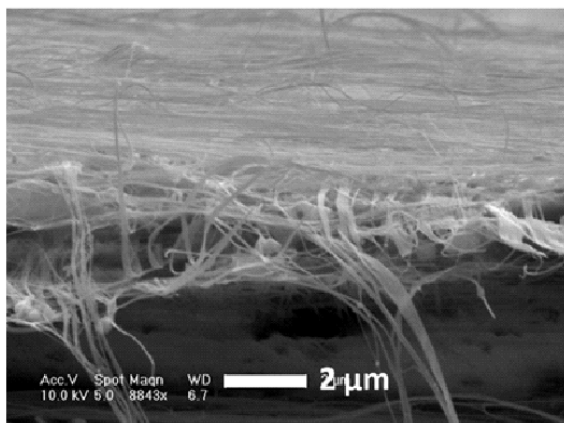
【 0 0 5 9 】

- 1 0 リチウム - 硫黄電池用隔膜
- 1 1 0 隔膜基底
- 1 2 0 機能層
- 1 2 2 酸化グラフェン複合層
- 1 2 4 カーボンナノチューブ層
- 1 2 2 2 酸化グラフェンシート
- 1 2 2 4 二酸化マンガンのナノ粒子

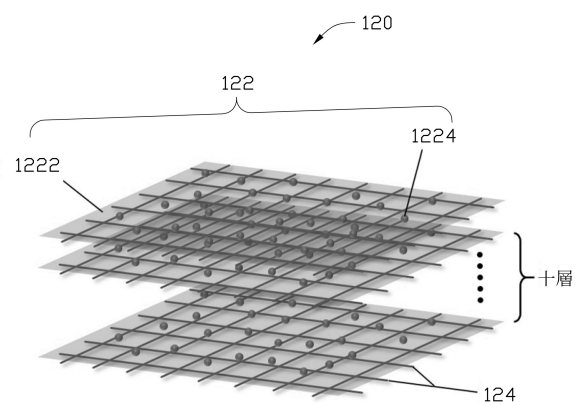
【 図 1 】



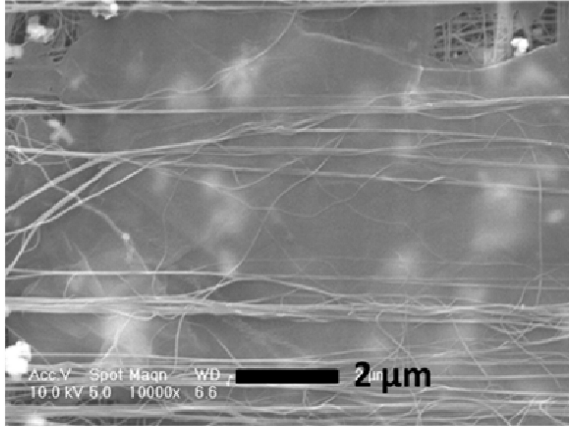
【 図 2 】



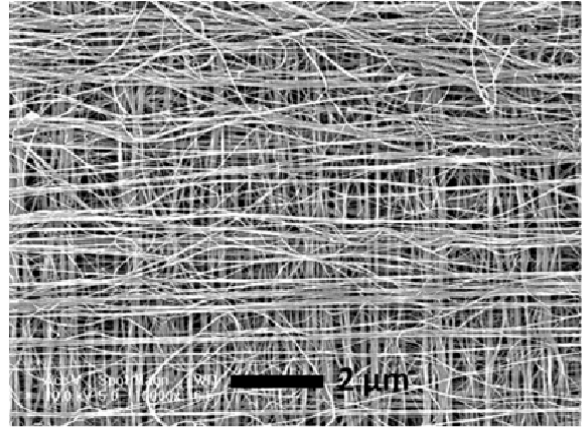
【 図 3 】



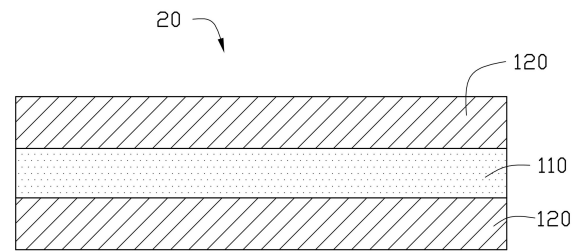
【図4】



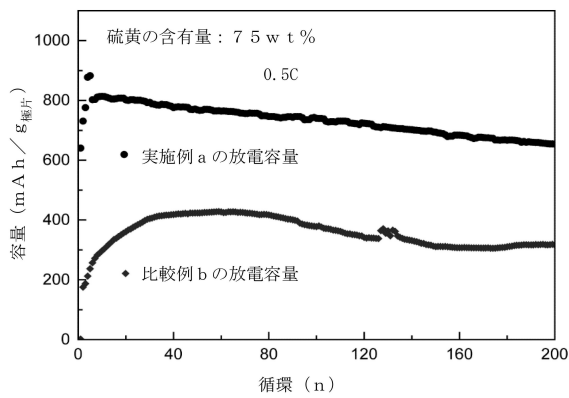
【図5】



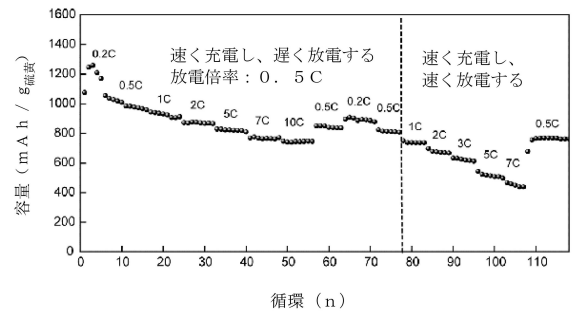
【図6】



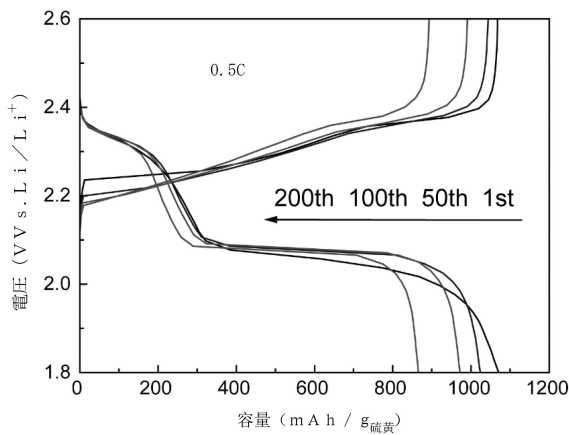
【図7】



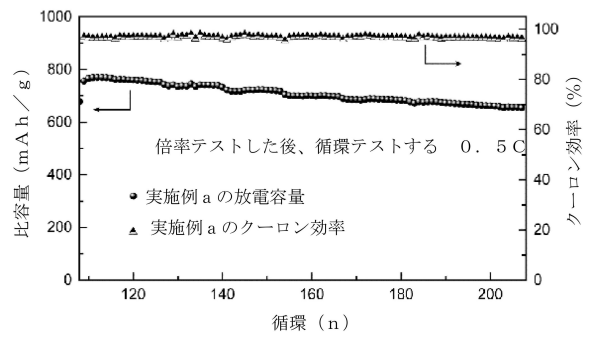
【図9】



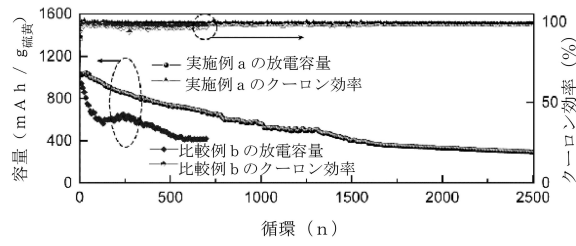
【図8】



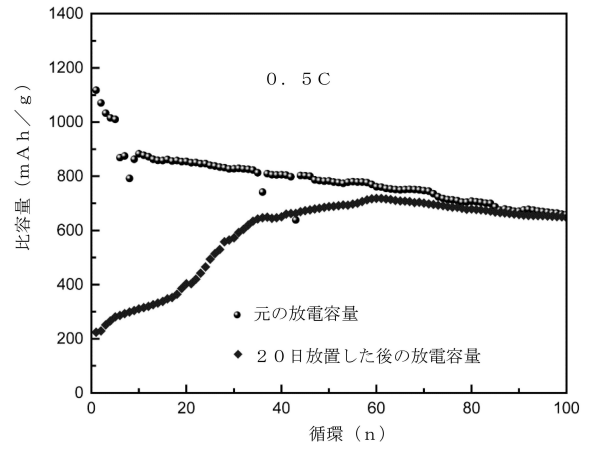
【図10】



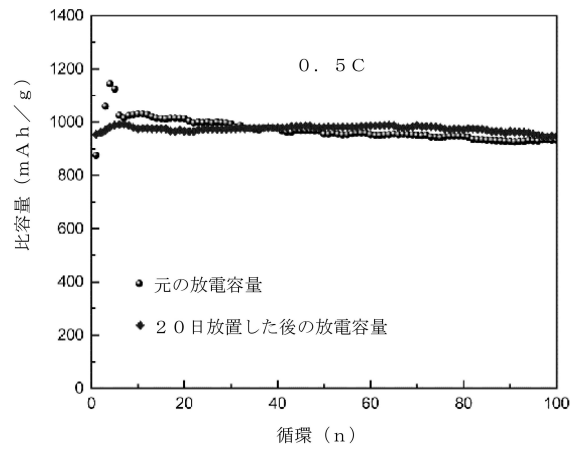
【図 1 1】



【図 1 3】



【図 1 2】



---

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

審査官 立木 林

(56)参考文献 国際公開第2015/088451(WO, A1)  
中国特許出願公開第105280867(CN, A)  
中国特許出願公開第105350054(CN, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)  
H01M 2/14 - 2/18