



(21)申請案號：099132786

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/133 (2010.01)**

**H01M4/136 (2010.01)**

**H01M10/052 (2010.01)**

(30)優先權：2009/10/15 美國

12/579,563

(71)申請人：諾基亞股份有限公司 (芬蘭) NOKIA CORPORATION (FI)

芬蘭

(72)發明人：魏迪 WEI, DI (CN)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：6 共 31 頁

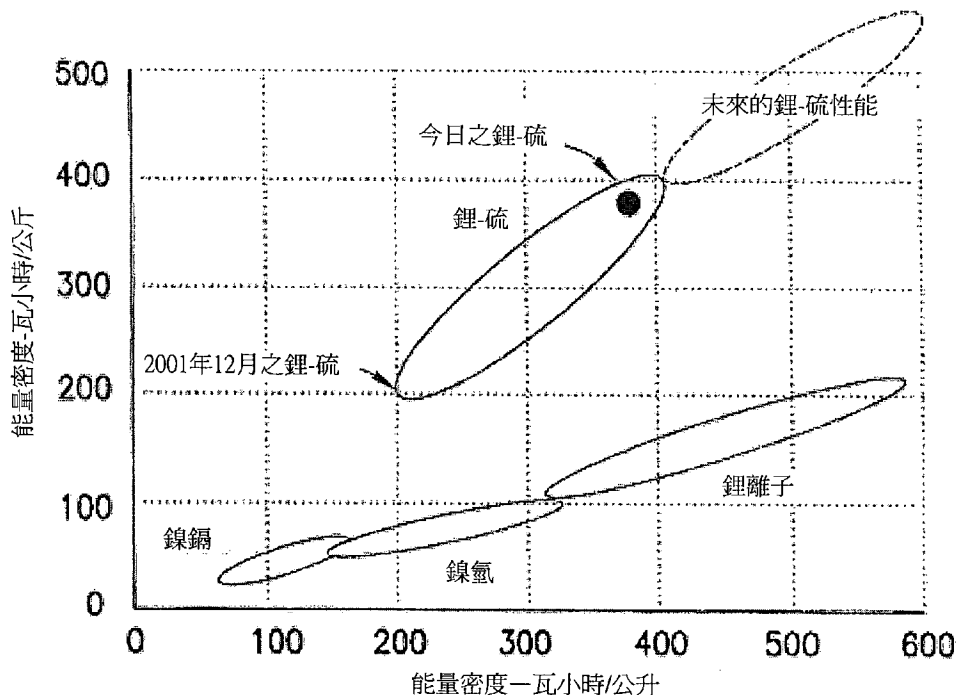
(54)名稱

奈米結構之鋰-硫電池及其製造方法

NANO-STRUCTURED LITHIUM-SULFUR BATTERY AND METHOD OF MAKING SAME

(57)摘要

一裝置，其包含具有一個第一表面之一種第一導電性基材(如一金屬箔材)；自第一表面延伸之多個導電柄(如奈米碳管)；在碳柄周圍之一種電絕緣塗層(如硫)；一種第二導電性基材(如一種氧化鋁箔)；及配置在第一導電性基材的第一表面與第二導電性基材之間之一種電解質(如一種聚合物電解質)。在不同的實施例中：硫的配置厚度約為 3 奈米+/-1 奈米；柄的密度使得其間的間隙係介於輸送通過電解質之離子直徑的 2 至 200 倍之間；及在電解質內存在一分離層，其所具有的孔隙度可讓該等離子通過。亦詳述塗覆有奈米碳管的箔材之製造方法。





(21)申請案號：099132786

(22)申請日：中華民國 99 (2010) 年 09 月 28 日

(51)Int. Cl. : **H01M4/133 (2010.01)**

**H01M4/136 (2010.01)**

**H01M10/052 (2010.01)**

(30)優先權：2009/10/15 美國

12/579,563

(71)申請人：諾基亞股份有限公司 (芬蘭) NOKIA CORPORATION (FI)

芬蘭

(72)發明人：魏迪 WEI, DI (CN)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：21 項 圖式數：6 共 31 頁

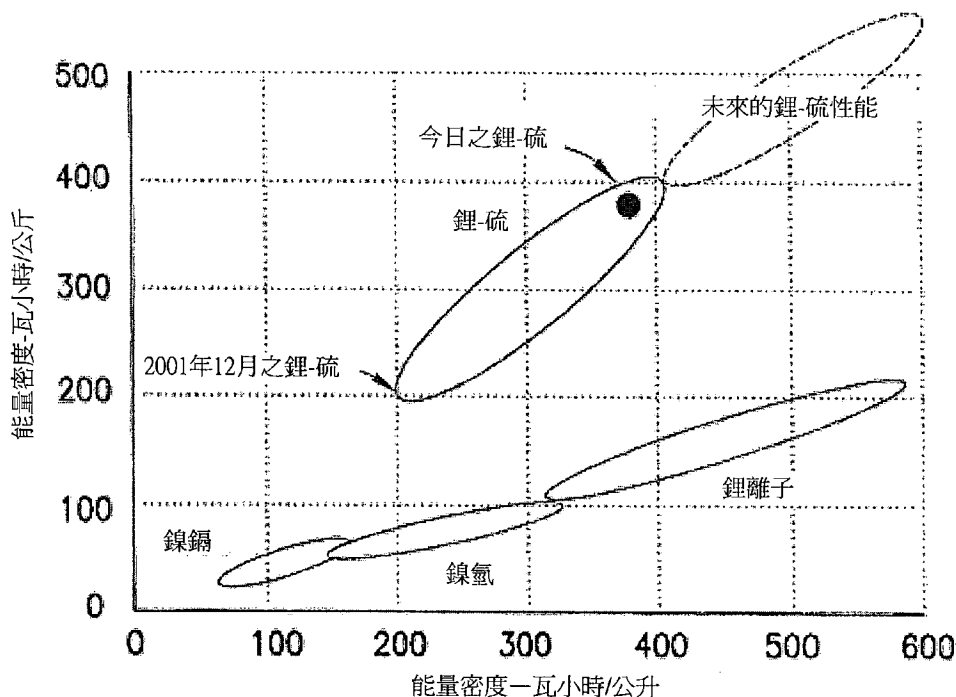
(54)名稱

奈米結構之鋰-硫電池及其製造方法

NANO-STRUCTURED LITHIUM-SULFUR BATTERY AND METHOD OF MAKING SAME

(57)摘要

一裝置，其包含具有一個第一表面之一種第一導電性基材(如一金屬箔材)；自第一表面延伸之多個導電柄(如奈米碳管)；在碳柄周圍之一種電絕緣塗層(如硫)；一種第二導電性基材(如一種氧化鋁箔)；及配置在第一導電性基材的第一表面與第二導電性基材之間之一種電解質(如一種聚合物電解質)。在不同的實施例中：硫的配置厚度約為 3 奈米+/-1 奈米；柄的密度使得其間的間隙係介於輸送通過電解質之離子直徑的 2 至 200 倍之間；及在電解質內存在一分離層，其所具有的孔隙度可讓該等離子通過。亦詳述塗覆有奈米碳管的箔材之製造方法。



## 六、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

相關申請案之交互引述

本申請案之相關標的係有關於在標題為“用於在撓性基材上製造碳奈米結構之一種方法及包含撓性碳奈米結構電極之能量儲存裝置(A Process for Producing Carbon Nanostructure on a Flexible Substrate, and Energy Storage Devices 包含ing Flexible Carbon Nanostructure Electrodes)”之共有與共審查中的第12/319,933號美國專利申請案(於2009年1月13日提出申請)所揭露之標的，其內容在此併入本案以為參考資料如同在此完整地引述。

技術領域

本發明之例示性與非限制性實施例整體係有關於電能儲存裝置及製造該裝置之方法，及更詳細地係有關於鋰-硫電池及其組件。

### 【先前技術】

背景

對於現代電池之一些要求包括高能量密度(電容與電壓之乘積)以減少重量及/或空間；進行眾多充電/放電循環以延長壽命之能力；及極少或全無記憶效應，藉此較後期循環所提供的電位係與仍為新電池時的較早期循環類似。

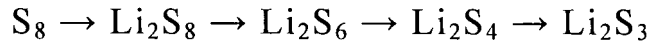
鋰-硫電池具有由鋰所製成的一個電極及由硫所製成的另一個電極。但硫係一種絕緣材料(硫本身在25°C為 $5 \times 10^{-30}$ 西門子/公分)，為增進一些電池製作之導電度，硫電

極係與碳複合以作為電池陰極。如同習用的鋰離子電池，電池的充電與放電涉及一種電解質中的鋰離子在二個電極之間之移動。

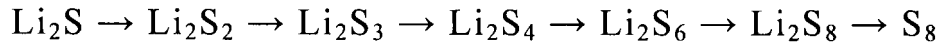
因為離子在電極被吸收之方式，鋰-硫電池的理論電容係遠高於鋰離子電池。例如，在硫電極中之各個硫原子可接收2個鋰離子，而在鋰離子電池中之每個基質原子僅可接收0.5至0.7個鋰離子。

利用鋰-硫(Li-S)電池的較高理論電容之材料的製造，一直是項挑戰。硫係一種絕緣材料之事實，使得電子與離子難以在硫電極被捕獲或逃離捕獲。因此雖然各個硫原子理論上可接收2個鋰離子，事實上通常僅鄰近該材料表面的硫原子接受鋰離子。另一問題在於硫與鋰離子結合及最後形成硫化二鋰，其亦形成數種稱作多硫化物的中間產物。其等溶於電池的液態電解質中及最後可沉積在電池的其他區域，而在該處其等可阻斷充電與放電。歸因於此，先前技術之鋰硫電池可在僅數打的循環之後即完全停止。

在傳統的鋰離子電池中，電荷儲存能力係固有地限制於約300毫安培-小時/克，及就本案發明者所知，所觀察到之具高功率特性的最大電容量約為180毫安培-小時/克。鋰硫電池的運作方式係與鋰離子電池相當不同。更詳細地，氧化還原對，其一般為一化學物種藉由獲得電子而還原之傾向及就鋰硫電池而言係由放電反應 $S_8 \rightarrow Li_2S_8 \rightarrow Li_2S_6 \rightarrow Li_2S_4 \rightarrow Li_2S_3 \rightarrow Li_2S_2 \rightarrow Li_2S$ 所說明。當電池放電時，多硫化物係依序在陽極表面上還原：



當電池充電時，硫的聚合物通過一個多孔性擴散分離器而在標稱陰極形成：



就鋰+/鋰而言，該氧化還原對接近2.2伏特，該電位僅約為習用正電極所展現的2/3。然而，其係藉由非拓撲‘吸收’方法所提供1675毫安培小時/克之非常高的理論電容而彌補。

更詳細地，鋰-硫電池中之化學程序包括在放電期間鋰係自陽極表面溶解(及納入多硫化物中)，及當充電時鋰則鍍回至標稱陽極上。其係與其中鋰離子嵌入陽極與陰極中之習用鋰離子電池相反，及該項差別容許鋰-硫配置展現理論上顯著較高的鋰儲存密度。相較於嵌入式電池諸如鋰離子類型，鋰-硫電池有機會提供顯著較高的能量密度。假設完全反應成為 $Li_2S$ ，在一重量或體積基礎上之數值可分別趨近2,500瓦小時/公斤或2,800瓦小時/公升。

實際上，如上所提及的各種問題阻止完全反應形成 $Li_2S$ 。然而，目前商品化鋰-硫電池之性能仍優於如第1圖所示之習用鋰離子電池，至少在沿著垂直軸所繪製的質量能量密度方面。預期鋰-硫技術之增進將遵循該虛線，其中鋰-硫在沿著第1圖的水平軸所示之體積能量密度方面之表現，亦將優於鋰離子電池。

迄今，已使用各種的碳-硫複合物以增進鋰-硫電池性能，但因接觸面積的規模而有其等之限制。典型所報導之中等功率的電容係介於300與550毫安培-小時/克之間，諸如

述於P. T. Cunningham、S. A. Johnson及E. J. Cairns於期刊“J. ELECTROCHEM. SOC.”第119期(1972年)第1448頁乙文。為因應許多重大的挑戰，已在材料設計諸如新的電解質[如見J. H. Shin與E. J. Cairns於期刊“J. ELECTROCHEM. SOC.”第155期(2008年)第A368頁乙文]及用於鋰陽極的保護膜[如見 K. I. Chung、W. S. Kim及Y. K. Choi於期刊“J. ELECTROANAL. SOC.”第566期(2004年)第263頁乙文]研發出新進展。依據J. R. Akridge、Y. V. Mikhaylik及N. White於期刊“SOLID STATE ION”第175期(2004年)第243頁乙文，電解質改質作用、添加劑與陽極保護作用之組合已獲得一些具希望的結果。困難之處仍大部分在於陰極，而在該方面之缺少突破進展，已導致其中所有硫化物皆為可溶之一些電池組態。最近，已證實以硫/中孔碳材料為主之陰極可大幅地克服該等挑戰，及展現安定、高、可逆電容(高達1,320毫安培小時/克)以及良好的功率性質與循環效率[如見X. Ji、K. T. Lee及L. F. Nazar於期刊“NATURE MATERIALS”第8期(2009年)第500頁乙文]。

鋰-硫電池所儲存的能量可能比鋰離子電池多數倍，但一直都過於昂貴、不安全及不可靠而無法商品化。如下列例示性實施例中所示，藉由奈米技術改善該等電池之設計可克服該等問題，及將能量密度大幅增進的鋰-硫電池運用至可攜式電子設備以及能量需求高的應用諸如電動車上。

## 【發明內容】

### 發明概要

藉由使用本發明的例示性實施例，克服前述與其他的

問題及實現其他優點。

在本發明之例示性實施例的第一方面，係提供一裝置(如用於一種捲式或撓性電池之一陽極或陰極)，其包括：包含一個第一表面之一種第一導電性基材；自第一導電性基材的第一表面延伸之多個導電柄；在導電柄周圍的一種電絕緣塗層；一種第二導電性基材；及配置在第一導電性基材的第一表面與第二導電性基材之間之一種電解質。

在本發明之例示性實施例的第二方面係提供一種方法，其包括：在一導電性基材的一表面上塗覆一催化劑；在經催化劑塗覆的表面上生長一層奈米碳管，及在所生長的奈米碳管上施用一種電絕緣塗層。

在本發明之例示性實施例的第三方面係提供一裝置，其包括：包含一個第一表面之第一撓性導電構件；自第一撓性導電構件的第一表面延伸之多個導電柄；在碳柄周圍之一種電絕緣塗層；第二撓性導電構件；及配置在第一撓性導電構件的第一表面與第二撓性導電構件之間之一種電解質。在一實施例中，第一與第二撓性導電構件中之各者係一種獨特的金屬箔材，該箔材例如包含鋁、金或銅中之至少一者。

本發明的該等與其他方面係詳細地說明如下。

圖式簡單說明

第1圖係比較一種鋰-硫(Li-S)電池與其他電池技術的體積與重力能量密度之一圖表，及顯示本發明的實施例所屬之“未來鋰-硫性能”。

第2圖係如本發明的一例示性實施例之一個鋰-硫電池陰極的一部分之放大示意截面圖，該陰極包含經硫塗覆的對齊奈米碳管。

第3a-b圖係第3a圖之稀疏生長的奈米碳管及第3b圖之如該等教導的一實施例之經硫塗覆的奈米碳管之SEM影像圖。

第4圖係如本發明之一例示性實施例的一種鋰-硫電池之一示意截面圖，為求完整亦顯示一個負載/電荷電位與橋接電路。

第5圖係如該等教導使用一種聚合物電解質的一種撓性鋰-硫電池之示意透視展開圖。

第6圖係如本發明的例示性實施例之一邏輯流程圖，其說明一種方法之運作及執行包含在一電腦可讀記憶體上的電腦程式指令之結果。

## 【實施方式】

較佳實施例之詳細說明

在此所詳述的實施例係述及對於上所詳述的鋰-硫電池問題之一個例示性奈米技術解決辦法。如此述例示性實施例之碳奈米結構顯著地增加陰極有效面積及作用為一種硫容器。

就簡要綜述而言，硫係塗覆在一種撓性金屬基材上所形成之眾多或‘成林’的對齊奈米碳管周圍。依此方式，高比例的硫原子鄰近導電性碳，使其等容易接近電子與鋰離子。奈米碳管亦有助於處理多硫化物，其可藉阻止高次數的再充電而造成鋰-硫電池過早失效。碳管有效地截留多硫

化物直至其等完全轉化為硫化二鋰為止，硫化二鋰係在充電/再充電循環中正常地處理，及因此多硫化物不致於累積至造成鋰-硫電池在數個循環後失效之程度。以對於多硫化物具有親和力之一種聚合物塗覆碳，亦有助於留置多硫化物。更詳細地，可使用末端帶有硫醇的導電性聚合物/共軛分子(如鄰氫硫苯胺)將多硫化物留置，而不犧牲電導度。如見：Jui-Ming Yeh、Kuan-Yeh Huang、Su-Yin Lin、Yu-Yao Wu、Chao-Chen Huang及 Shir-Joe Liou於期刊“JOURNAL OF NANOTECHNOLOGY”第2009期(2009年)第217469頁乙文。該等實施例提供高重力電容與理論能量密度比習用鋰離子系統高至多5倍之可能性。

該等教導的例示性實施例包括高度有序的互相交織複合物或層，其顯示趨近該等高重力電容之可行性。導電的對齊奈米碳管森林，精確地將絕緣的硫奈米填料之生成約束在其空間內及經由絕緣性硫產生實質的電接點。該構造提供使用鋰-碳對於硫的反應性之入/出，及動力學抑制作用係在經塗覆的奈米碳管之結構內擴散，因此碳的吸附性質有助於截留氧化還原期間所形成的多硫化物。就一變化而言，在碳表面具有一種聚合物改質作用，其進一步提供阻滯該等大型陰離子擴散離開電極之一化學梯度，因而促進更完全的反應。

現在更詳細地說明本發明的例示性但非限制性實施例。就第2圖而言，其顯示包含經硫206塗覆的對齊奈米碳管204之鋰-硫電池陰極202的一截面放大圖。奈米碳管係延

伸自一種第一導電性基材208諸如例如鋁(Al)、銅(Cu)或金(Au)的一個第一表面208a。在一實施例中，該第一導電性基材係撓性的，如同一層常用的鋁箔。藉由如該等教導之一電池製造所用的適當清潔作用，常用的鋁箔本身可作為第一導電性基材。碳並非必需為管狀，其等同等地可為出自第一導電性基材208的固態突出物，但所生長的奈米碳管係用於施行本發明的該部分之一種目前可取得的構造。一般而言，如導電柄之該等詞，其可為碳或其他導電性材料的固態桿或空心管。為了說明之方便，下列實例係指碳柄。眾多的該等碳柄204係以一廣泛對齊的方式自第一表面208a延伸，如同森林中的樹或組成地毯的毛叢之纖維一般。碳柄204係以大致垂直於表面208a之方式延伸。在此所用之‘大致垂直’一詞係指就一大批緊密排列的柄平均而言為垂直，諸如第3a-b圖的顯微圖所示，其中個別的柄可能稍有別於真正垂直。可藉由已知的大量生產技術製造成林的對齊碳柄204以及硫塗層206，以形成整體電極。

在一實施例中，在碳柄周圍之硫206的厚度約為3奈米 $\pm$ 約1奈米，該厚度沿著該柄的全長204a延伸及係如索引數碼206a所示。即使該硫層206的厚度並非均一，有一層硫實質上塗覆自表面208a延伸之各柄的全長204a。3奈米 $\pm$ 1奈米之最大厚度確保硫被覆層206的絕緣性質不會造成下伏碳柄204的導電性質無效；儘管硫的絕緣性質，當電池運作(充電或放電)時仍促成離子與經塗覆的柄結合。如自下列所詳述之用於施用該硫塗層206之方法中明顯可見，在第一導

電性基材208之第一表面208a上的硫厚度206c一般係與沿著碳柄204的長度204a之厚度206a相近，而硫塗層在碳柄204的長度204a所延伸之厚度206b亦相近。沿著碳柄204的長度204a之硫厚度明顯地較為重要，因為沿著柄204的長度204a之相對表面積，係遠超過經由沿著基材208本身的硫厚度206c或沿著碳柄頂端示為206b的硫厚度可取得者。碳柄204係彼此間隔，藉此在施用所欲厚度206a的硫塗層206之後，就所有柄平均而言，其間間隙210係至少為二個鋰離子的直徑(或在整體電池中的陽極與陰極之間攜帶電荷之任一離子)及較佳不高過2個數量級以上。其確保與離基材208最遠之經塗覆的柄204的一部分結合之一離子，不會阻斷離子與同一柄與鄰近的柄下方區域結合之移動性。

就該等柄以奈米管形式體現之情況而言，平均直徑(若標的奈米管係多層壁則為最外層壁之直徑)較佳位於自10至100奈米之範圍，及鄰近的多層壁奈米碳管之間間距係位於自20至500奈米之範圍(略小於單壁奈米管)。在奈米碳管陣列中，鋰離子不僅可嵌入多層壁奈米碳管內，亦嵌入鄰近的多層壁或單壁奈米碳管之間間隙中。因此多層壁奈米碳管陣列的嵌入密度係顯著高於石墨。可調整奈米碳管周圍之硫塗層的厚度，但最小厚度應為2至3奈米左右(大於鋰離子直徑)。鋰原子的原子半徑為152皮米，而溶解的鋰離子之直徑應小於1奈米。經塗覆的柄之間間隙應至少大於鋰離子直徑，亦即1奈米。

第3a與3b圖係掃描式電子顯微鏡SEM影像圖。第3a圖

係自下伏基材延伸之稀疏生長的奈米碳管之一個解析度較高的影像圖。第3b圖係類似於該等以示意方式示於第2圖者之其上具有一硫塗層之該等類似的奈米碳管之解析度略低的影像圖。參照該影像圖左下方的標度，經塗覆的柄之透視圖顯示經塗覆的柄之間隔夠遠，藉此直徑約為1.48埃及附著在各個經塗覆的柄之頂端附近之鋰離子，不會妨礙其他鋰陽離子移動朝向該等相同或鄰近之經塗覆的柄之較內側範圍。第3b圖說明平均間隙210約為30奈米，或比2個鋰離子的直徑大1個數量級。

成林的對齊導電柄將硫奈米填料之生長精確地約束在其空間內，及產生與絕緣性硫之實質的電接點。硫塗層206係使得個別的柄204仍然明顯(如在第3b圖中之充分的解析度下)，雖然在實際的實施例中歸因於製造精密度的實際限制，在塗覆之後當然有些對或束的碳柄204可能無法個別地分開。在第3a-b圖的高解析度影像圖中所示在柄對齊與間隔方面之不精密度，說明平均間隔與厚度方為用於設計一特定電池性能之實用數值。設計師一旦選擇沿著碳柄204的長度之所欲的硫厚度206a之後，製造商則可自經塗覆的柄之間之間隙210的間隔限制，得知在基材208上生長的碳柄204之所需密度。若塗層206太厚或碳柄204過於密集，碳柄204之大部分或所有的長度將因硫的絕緣性質而無法供離子附著。

第4圖係以示意形式說明如本發明的一實施例之一種鋰-硫電池400。碳柄/硫陰極402係與第2圖所示者類似，其

中第一導電性基材408在電池充電模式中係電流流入其中的一個電荷收集器，及當電池處於放電模式時係電流自其流出的一個電荷儲存媒體。在第4圖實施例中，第一導電性基材係一種撓性金屬箔。亦顯示具有一硫塗層406之碳柄404，其係自第一導電性基材408的第一表面408a延伸。

陽極係一種第二導電性基材420，其在第4圖實施例中係一種撓性鋰箔。在其等之間配置一種電解質430，其係供鋰離子440移動。如第4圖所說明，存在一種有孔的分離層432，鋰離子440可通過該分離層，而習用電解質430係位於該分離層432任一側。

為求完整起見，第4圖亦顯示一個橋接電路450，其經由一負載460(在放電452之情況)或電位460(在充電454之情況)而將陰極402的一個第一端403與陽極420的一個第二端421偶合。陰極402、陽極420、電解質430及分離層432皆配置在一個諸如塑膠或纖維或其他非導電性材料的護罩470內，及終端403、421穿透護罩470而與個別的陰極402及陽極420電接觸。該電池然後配置在一主機裝置內，該主機裝置經由終端403、421而在負載及/或電荷電位460與電池有實際的橋接電路偶合作用。

當在電路450中有一負載460時，電子形式的電流係沿著如所示放電方向452自陰極402流至陽極420。在陽極420累積的電子吸引與陰極402之經塗覆的柄404/406附著之鋰離子440。該等鋰離子440移動通過電解質430及通過分離層432及受到陽極420之較高濃度的電子之吸引，在此之同時

歸因於電子通過橋接電路450及依放電方向452自陰極402移動至陽極420，故在陰極402留置該等離子440之電子濃度遞減。

當在電路450中之460施用一電位之充電過程中，發生放電過程之反轉。在該情況下，電流係沿著如所示的充電方向454自陽極420流至陰極402。在陰極402累積的電子吸引鋰離子440。該等鋰離子440係源自陽極420及通過電解質430與通過分離層432。電子係依充電方向454沿著橋接電路450而自陽極420移動至陰極402。在陰極之較高濃度的電子402以及同時在陽極420之留置該等離子440的電子濃度之遞減，驅使陽離子440通過電解質430。一旦該等陽離子440到達陰極402，其等與陰極402之經塗覆的柄404/406附著，經塗覆的柄404/406所提供之供連接的表面積係實質上大於第一導電性基材402的第一表面408a單獨所提供者。

以示意方式示於第4圖之鋰-硫電池的各種實施例，係包括下列之任一組合。第一導電性基材可為一種撓性金屬箔材，諸如例如鋁、鐵、不鏽鋼、銅或金或以其中任一或多者製成或合鑄之導電性化合物。該導電柄可為固態桿或空心管，及可為碳或其他一些導電性材料。在導電性/碳柄周圍之電絕緣塗層406可為硫或自其所製成的化合物或其他絕緣材料，其在陽離子直徑水平的精密度能以所需厚度配置，藉此，該等柄一般藉由鄰近柄之間隙而彼此分離(惟預期製造上的不精密度)。電解質430可為含有自由離子之任一物質及作用為一種導電性介質，及該電解質例如

可為一種鋰鹽與下列一種聚合物之複合物：碳酸伸乙酯(EC)、碳酸二伸乙酯(DC)及碳酸伸丙酯(PC)。任擇地，電解質可為一種室溫離子性液態電解質。該室溫離子性液態電解質可包含1-丁基、3-甲基咪唑氯化物([BMIM][Cl])、1-25%的纖維素及一種鋰鹽。分離層432例如可為由聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、該二者的一組合物所製成的一種多微孔式塑膠膜或為紙。電解質430可配置在分離層432/塑膠膜的表面。第二導電性基材可為例如鋰金屬氧化物，諸如例如鋰鈷氧化物(LiCoO<sub>2</sub>)、鋰錳氧化物(LiMnO<sub>4</sub>)、鋰鎳氧化物(LiNiO<sub>2</sub>)及磷酸鋰鐵(LiFePO<sub>4</sub>)。

應察知在第2與4圖的說明中之陽極與陰極的特定實施例係例示性；納入該等教導之其他配置可在陽極位置具有自第一基材延伸之經塗覆的碳管及在陰極位置具有氧化鋰基材。

第5圖說明如該等教導之以撓性基材製成的一種鋰-硫電池的特定實施例，其等然後捲起及以來自陽極與陰極的導線密封以與第4圖之於其中施用負載或電荷電位的橋接電路450連接。在該特定實施例中，所具有的一種奈米碳-硫電極層502之構造係與第4圖所述的陰極402類似。鄰近該奈米碳-硫電極層502係一種聚合物電解質層530/532，其例如可類似於第4圖之在任一側配置電解質材料430的分離層432。接著是一個鋰箔陽極層520，其構造類似於第4圖之陽極420。鄰近鋰箔陽極層520係一個電流收集層545，及其係用於收集電荷之導電性高於層520之一層。另有一絕緣體層

546與一包裝層547(亦為絕緣)，當組裝的各層如第5圖所示包裹時，其等係分別形成電池500的最外層與最內層。

不論以諸如第5圖所示之一種捲式多層裝置500或其他方式施行，具有聚合物電解質之本發明的實施例所提供之一種硫-鋰電池，係具有相較於先前技術而言之增進的能量儲存量。該種鋰-硫電池可運用在可攜式裝置諸如行動電話或其他個人電子裝置(如個人數位助理(PDA)、手提式/筆記型/掌上型電腦、影像捕獲裝置諸如數位相機、遊戲裝置、音樂儲存與播放裝置及網際網路裝置)以及運載工具諸如汽車、飛機、船艇等。其等係實例，而非侷限可運用如該等教導的一種鋰-硫賈法尼(galvanic)電池之不同實施例之用途。

現在參照第6圖說明製造如上述教導的鋰-硫電池之一種例示性方法，尤其製造具有延伸的導電柄之第一基材及該導電柄上具有硫塗層。該例示性方法在導電性基材諸如例如一種撓性金屬箔材上採用成長型奈米碳管作為導電柄。第6圖係一邏輯流程圖，其說明如本發明的例示性實施例之一種方法之運作及執行電腦程式指令之結果。

該例示性方法可分成三個主要步驟：在方塊610中，係在一導電性基材的一表面上塗覆一催化劑；在方塊620中，係在經催化劑塗覆的表面上生長一層奈米碳管；及在方塊630中，係在所生長的奈米碳管上施用一種電絕緣塗層(如硫)。第6圖的其他部分係一例示性實施例的特定施行細節。可將第6圖中所示的各方塊視為方法步驟，及/或視為

控制執行該方法的實際製造機械之電腦程式碼運作所產生之操作，及/或視為建構用於控制實際製造機械進行相關功能之多個偶合邏輯電路元件。

在一實施例中，該導電性基材係一種撓性金屬箔材諸如鋁、金或銅，如方塊622中所見。例如，將商品化之10微米厚的鋁箔切割，及連續使用丙酮與異丙醇音波處理5分鐘而加以清潔，接著以去離子水沖洗及在氮氣流下乾燥(如使用一氮氣槍)。在一實施例中，該催化劑包含以數奈米厚的薄膜形式配置在清潔後的箔材表面之鐵。如方塊612中所見，注意到鐵膜厚度係小於其上塗覆催化劑之10微米厚的金屬箔基材厚度之1/100。可使用濺鍍作用將鐵膜配置在清潔後的箔材上，諸如例如在50瓦的功率水平與 $2 \times 10^{-6}$ 毫巴的基壓使用一種DC濺鍍系統。

在一實施例中，使用電漿增強化學氣相沉積(PECVD)，例如使用經由德國黑措根拉特(Herzogenrath)的愛思強(AixtronAG)股份有限公司取得之一系統)，在經催化劑塗覆的表面上生長一層的多層壁奈米碳管。在一個實際的實施例中，在一個阻抗加熱式石墨階段，在一個石英真空室中完成奈米碳管的生長作用。生長溫度係藉由與石墨階段的表面附著之熱電偶所控制。生長作用可視為包括如方塊624所示的二個階段：催化性奈米顆粒的種晶形成作用，及自種晶之管生長作用。就種晶形成作用的第一階段而言，在配置鐵膜催化劑之後，將試樣置於石英室中的石墨階段上，然後將該石英室抽真空至0.2毫巴。該試樣然後與氮氣

( $\text{NH}_3$ ，流速為每分鐘200標準立方公分(sccm))加熱至480 $^{\circ}\text{C}$ ，及在該溫度退火2分鐘。退火之後在箔材上發現催化性奈米顆粒，其係攸關最終奈米碳管的低溫生長作用。其完成種晶形成階段。

就管的生長階段而言，在種晶形成階段的退火作用之後，將石墨階段的溫度迅速上升至530 $^{\circ}\text{C}$ 。停止氮氣流，及供應乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ )(流速為200sccm)作為奈米碳管生長作用之碳原料。然後將室壓力維持在10毫巴。在15分鐘的生長期間之後，將乙炔與加熱作用關掉，藉由氮氣(流速為200sccm)將試樣冷卻至室溫。15分鐘的生長作用產生如自箔材基材表面測得之長度為70微米之對齊與密集排列的多層壁奈米碳管。當然，可藉由使用上述製程及改變第二階段中的生長時間，而獲得不同長度的奈米碳管(如自數百奈米至100微米左右之範圍)。

管密度係依最終電池中的離子直徑(依其他導電性箔材的材料而定)及絕緣被覆層/硫的厚度(及因為對於離子穿透經塗覆的奈米管之間間隙之操作限制而當然包括奈米管本身的直徑)而定。對於適當的奈米管密度之例示性指引係如上參照第2圖顯示，及有關測定該密度的最終目標之一般性說明亦示於第6圖的方塊626。

第三個主要步驟則為在所生長的奈米碳管上施用一種電絕緣塗層，該塗層例如包含硫，其亦於方塊622中提及。在實際的實施例中，在該步驟中使用純的硫(預期存在可忽略量的污染物)，但亦可使用含硫化合物諸如例如芳族多硫

三環化合物。如方塊632所示，將硫研磨成細粉末及灑在所生長的奈米碳管上，將整個箔材總成加熱至160°C，其將硫以一塗層形式熔合至對齊的奈米碳管。如將理解者，將粉末狀硫熔合在多個奈米管上，可能使得沿著幾個奈米管長度的特定部分未塗覆到，及因此奈米管係實質上以硫塗層塗覆，而“實質上”係指以所有奈米管的外表面總體而言之至少95%(及更佳98%)在其上具有一硫基塗層。

為求完整起見，在方塊634中，藉由在一護罩內在相對於一種第二導電性基材之表面上配置經塗覆的奈米管而形成電池，及在護罩內之延伸經塗覆的奈米管之該表面與第二導電性基材之間配置一種電解質，及亦提供位於護罩外之第一與第二導電端及其等通過護罩而分別與第一與第二導電性基材電偶合。下線製造商然後將所形成的電池配置在一種主機裝置諸如例如行動電話、筆記型電腦或一運載工具(車、船、飛機)中，在其中一負載與一電壓電位中之至少一者係經由一橋接電路與第一端及與第二端偶合。該橋接電路本身係主機裝置之一部分。

詳述於上之本發明的例示性實施例，提供一種具有增進的能量密度之撓性奈米結構的鋰-硫電池之技術效應。以上述教導為基礎之該種電池展現優於習用電池之優點，至少在一重量或體積基礎上之功率密度係分別地高於任一傳統的鋰或鋰離子電池(及在一些實施例中顯著地較高)，及相較於習用電池而言延長電池壽命，其技術效應將其中可經濟使用一種賈法尼(galvanic)電池之實際應用延伸超過多功

能可攜式電子設備，而至電力需求較高的裝置諸如電動車(就給定之單位重量的較高功率密度而言汽車、船艇及可能飛機)。

吾等要求可有利地使用本發明的各種非限制性與例示性實施例之特性，無需對應地使用其他所述及的特性(如經塗覆的導電柄可在所述的電池之外發現其他一些實際應用)，及在此所詳述的各種選擇性特性可個別地或以任一組合群而組合成為在此所詳述之本發明的較廣部分。因此，前述說明應僅視為本發明的原理、教導及例示性實施例之闡釋而非其限制。

### 【圖式簡單說明】

第1圖係比較一種鋰-硫(Li-S)電池與其他電池技術的體積與重力能量密度之一圖表，及顯示本發明的實施例所屬之“未來鋰-硫性能”。

第2圖係如本發明的一例示性實施例之一個鋰-硫電池陰極的一部分之放大示意截面圖，該陰極包含經硫塗覆的對齊奈米碳管。

第3a-b圖係第3a圖之稀疏生長的奈米碳管及第3b圖之如該等教導的一實施例之經硫塗覆的奈米碳管之SEM影像圖。

第4圖係如本發明之一例示性實施例的一種鋰-硫電池之一示意截面圖，為求完整亦顯示一個負載/電荷電位與橋接電路。

第5圖係如該等教導使用一種聚合物電解質的一種撓性鋰-硫電池之示意透視展開圖。

第6圖係如本發明的例示性實施例之一邏輯流程圖，其說明一種方法之運作及執行包含在一電腦可讀記憶體上的電腦程式指令之結果。

**【主要元件符號說明】**

202... 鋰-硫電池陰極	432... 分離層
204... 對齊奈米碳管	440... 鋰離子
204a... 柄長度	450... 橋接電路
206... 硫	460... 負載/電位
206a, 206c... 硫厚度	470... 護罩
206b... 硫塗層厚度	452... 放電
208... 第一導電性基材	454... 充電
208a, 408a... 第一表面	500... 電池
210... 間隙	502... 奈米碳-硫電極層
400... 鋰-硫電池	520... 鋰箔陽極層
402... 碳柄/硫陰極	530, 532... 聚合物電解質層
403... 第一端	545... 電流收集層
404... 碳柄	546... 絕緣體層
406... 硫塗層	547... 包裝層
408... 第一導電性基材	610, 612... 方塊
420... 第二導電性基材	620, 622, 624, 626... 方塊
421... 第二端	630, 632, 634... 方塊
430... 電解質	

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：99132786

※申請日：99.9.18

※IPC 分類：H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

奈米結構之鋰-硫電池及其製造方法/NANO-STRUCTURED  
LITHIUM-SULFUR BATTERY AND METHOD OF MAKING SAME

## 二、中文發明摘要：

一裝置，其包含具有一個第一表面之一種第一導電性基材(如一金屬箔材)；自第一表面延伸之多個導電柄(如奈米碳管)；在碳柄周圍之一種電絕緣塗層(如硫)；一種第二導電性基材(如一種氧化鋰箔)；及配置在第一導電性基材的第一表面與第二導電性基材之間之一種電解質(如一種聚合物電解質)。在不同的實施例中：硫的配置厚度約為3奈米 $\pm$ 1奈米；柄的密度使得其間間隙係介於輸送通過電解質之離子直徑的2至200倍之間；及在電解質內存在一分離層，其所具有的孔隙度可讓該等離子通過。亦詳述塗覆有奈米碳管的箔材之製造方法。

## 三、英文發明摘要：

An apparatus comprises a first conductive substrate (e.g., a metal foil) having a first surface; a plurality of conductive stalks (e.g., carbon nano-tubes) extending from the first surface; an electrically insulating coating (e.g., sulfur) about the carbon stalks; a second conductive substrate (e.g., a lithium oxide foil); and an electrolyte (e.g., a polymer electrolyte) disposed between the first surface of the first conductive substrate and the second conductive substrate. In various embodiments: the sulfur is disposed at a thickness of about 3 nanometers  $\pm$  1 nanometer; the stalks are at a density such that a gap between them as is between 2 and 200 diameters of an ion transported through the electrolyte; and there is a separator layer within the electrolyte having a porosity amenable to passage by such ions. Also detailed is a method for making the foil with the coated carbon nano-tubes.

## 七、申請專利範圍：

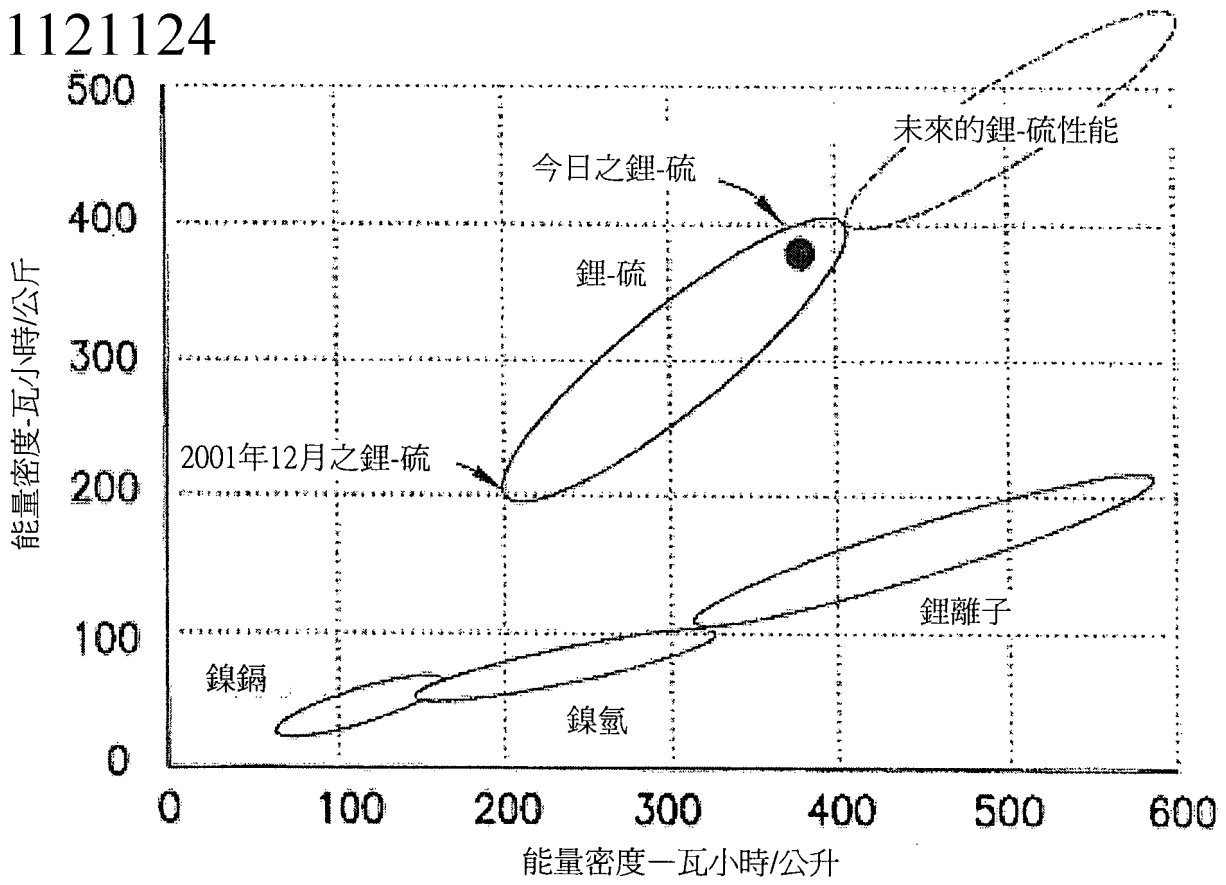
1. 一種裝置，其包含：
  - 包含一個第一表面之一種第一導電性基材；
  - 自第一導電性基材的第一表面延伸之多個導電柄；
  - 在導電柄周圍之一種電絕緣塗層；
  - 一種第二導電性基材；及
  - 配置在第一導電性基材的第一表面與第二導電性基材之間之一種電解質。
2. 如申請專利範圍第1項之裝置，其中該導電柄包含碳且自第一表面大致垂直地延伸。
3. 如申請專利範圍第1或2項中任一項之裝置，其中該電絕緣塗層包含配置厚度約3奈米之硫。
4. 如申請專利範圍第3項之裝置，其中該多個導電柄的配置密度係使得在其周圍已施用導電性塗層之該等柄之間間隙係介於一離子直徑的約2至200倍之間，當該裝置作為一種賈法尼(galvanic)電池運作時，該離子在第二導電性基材之間通過並受到電吸引而與經塗覆的柄附著。
5. 如申請專利範圍第3項之裝置，其中該第二導電性基材之各者係包含一種鋰的氧化物。
6. 如申請專利範圍第5項之裝置，進一步包含一分離層，在該分離層上沿著其對置表面配置該電解質，該分離層所具有的孔隙度可讓在第一導電性基材與第二導電性基材之間移動的離子通過。

7. 如申請專利範圍第6項之裝置，其中該電解質包含一種聚合物。
8. 如申請專利範圍第2項之裝置，其中該導電性碳柄包含直接與第一基材的第一表面附著之奈米碳管。
9. 如申請專利範圍第1項之裝置，其中該裝置包含與一橋接電路組合之一電池，該橋接電路將第一基材的一個第一端與第二基材的一個第二端電偶合，及在該橋接電路內配置用於該電池的放電或充電之一負載與一電壓電位中之至少一者。
10. 一種方法，其包含：
  - 在一導電性基材的一表面上塗覆一催化劑；
  - 在經催化劑塗覆的表面上生長一層奈米碳管，及
  - 在所生長的奈米碳管上施用一種電絕緣塗層。
11. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該導電性基材係一種第一導電性基材，及該方法在施用電絕緣塗層之後進一步包含：
  - 在一護罩內，相對於一種第二導電性基材而配置該表面；
  - 在該護罩內將一種電解質配置在該表面與第二導電性基材之間；及
  - 藉由提供位於該護罩外之通過該護罩而與第一導電性基材電偶合的第一導電端，以及位於該護罩外之通過該護罩而與第二導電性基材電偶合的第二導電端，而形成一電池。

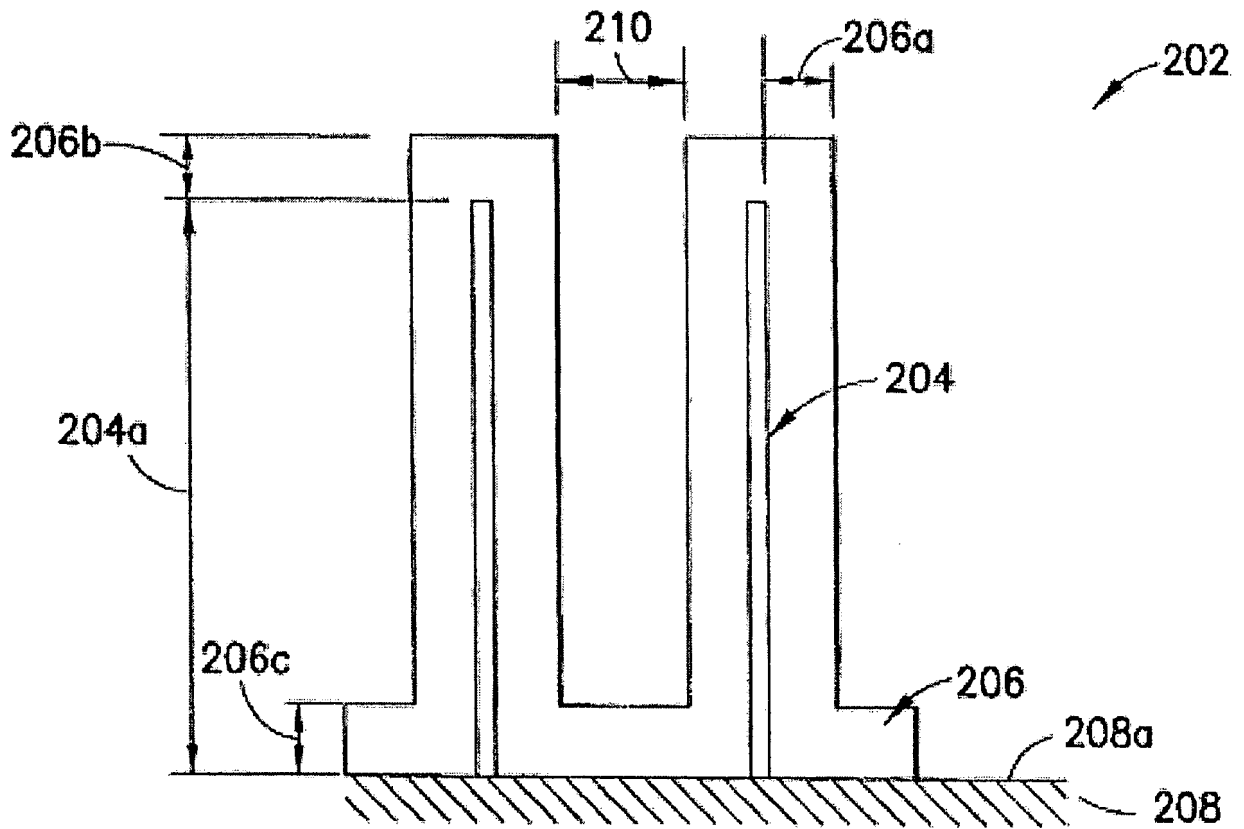
12. 如申請專利範圍第10或11項中任一項之方法，其中在其上塗覆有催化劑之該導電性基材包含一種包含鋁、銅與金中之至少一者之撓性箔材，及該電絕緣被覆層包含硫。
13. 如申請專利範圍第10或11項中任一項之方法，其中該催化劑包含鐵，及該催化劑的塗覆作用包含在真空中濺鍍一鐵膜至最終厚度不超過其上塗覆有催化劑的導電性基材厚度之約1/100。
14. 如申請專利範圍第10項之方法，其中在該經催化劑塗覆的表面上生長奈米碳管層之作用，係包含第一階段之催化性奈米顆粒的種晶形成作用，及第二階段之自所形成的種晶之管生長作用，其中該管的生長方向係大致垂直於該導電性基材之經催化劑塗覆的表面。
15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中該第一階段包含在置於氮氣流入其中的一加熱真空室中之該經催化劑塗覆的導電性基材上使用電漿增強化學氣相沉積，及之後將該經催化劑塗覆的導電性基材退火，以在該經塗覆的表面上形成催化性奈米顆粒。
16. 如申請專利範圍第14或15項中任一項之方法，其中該第二階段包含將一種碳原料氣體流入一加熱室，而具有該催化性奈米顆粒之經催化劑塗覆的導電性基材係配置在該室中。
17. 如申請專利範圍第10或11項中任一項之方法，其中該電絕緣塗層的施用作用係包含將包含硫之粉末配置在該所生長的奈米管上，及加熱以將所配置的粉末與奈米碳

管熔合。

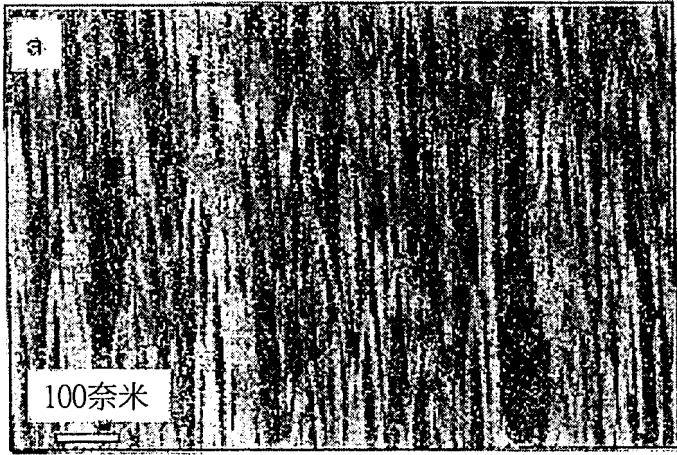
18. 如申請專利範圍第11項之方法，其進一步包括將該電池配置在一主機裝置內，及經由主機裝置之一橋接電路將一負載與一電壓電位中之至少一者與該第一與第二端偶合。
19. 如申請專利範圍第11項之方法，其中所生長的奈米碳管層在該表面的配置密度係使得在其上具有電絕緣塗層的奈米碳管之間的間隙係介於一離子直徑的約2至200倍之間，當該電池運作時，該離子在第二導電性基材之間通過及受到電吸引而與經塗覆的奈米碳管附著。
20. 如申請專利範圍第10項之方法，其中該電絕緣塗層包含配置厚度約3奈米之硫。
21. 一種裝置，其包含：
  - 包含一個第一表面之第一撓性導電構件；
  - 自第一撓性導電構件的第一表面延伸之多個導電柄；
  - 在碳柄周圍之一種電絕緣塗層；
  - 第二撓性導電構件；及
  - 配置在第一撓性導電構件的第一表面與第二撓性導電構件之間之一種電解質。



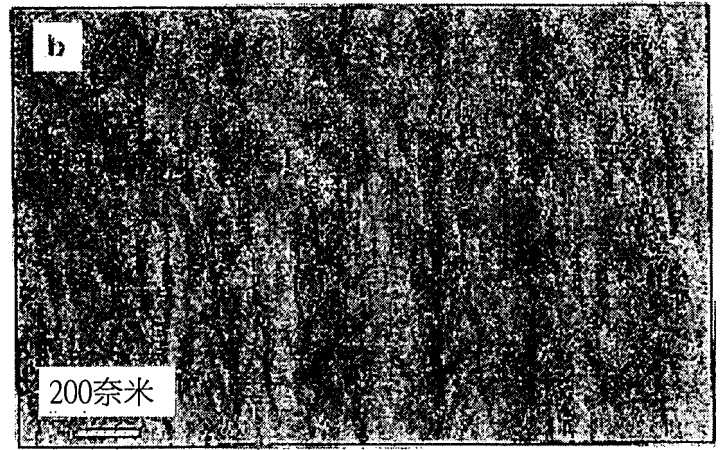
第 1 圖



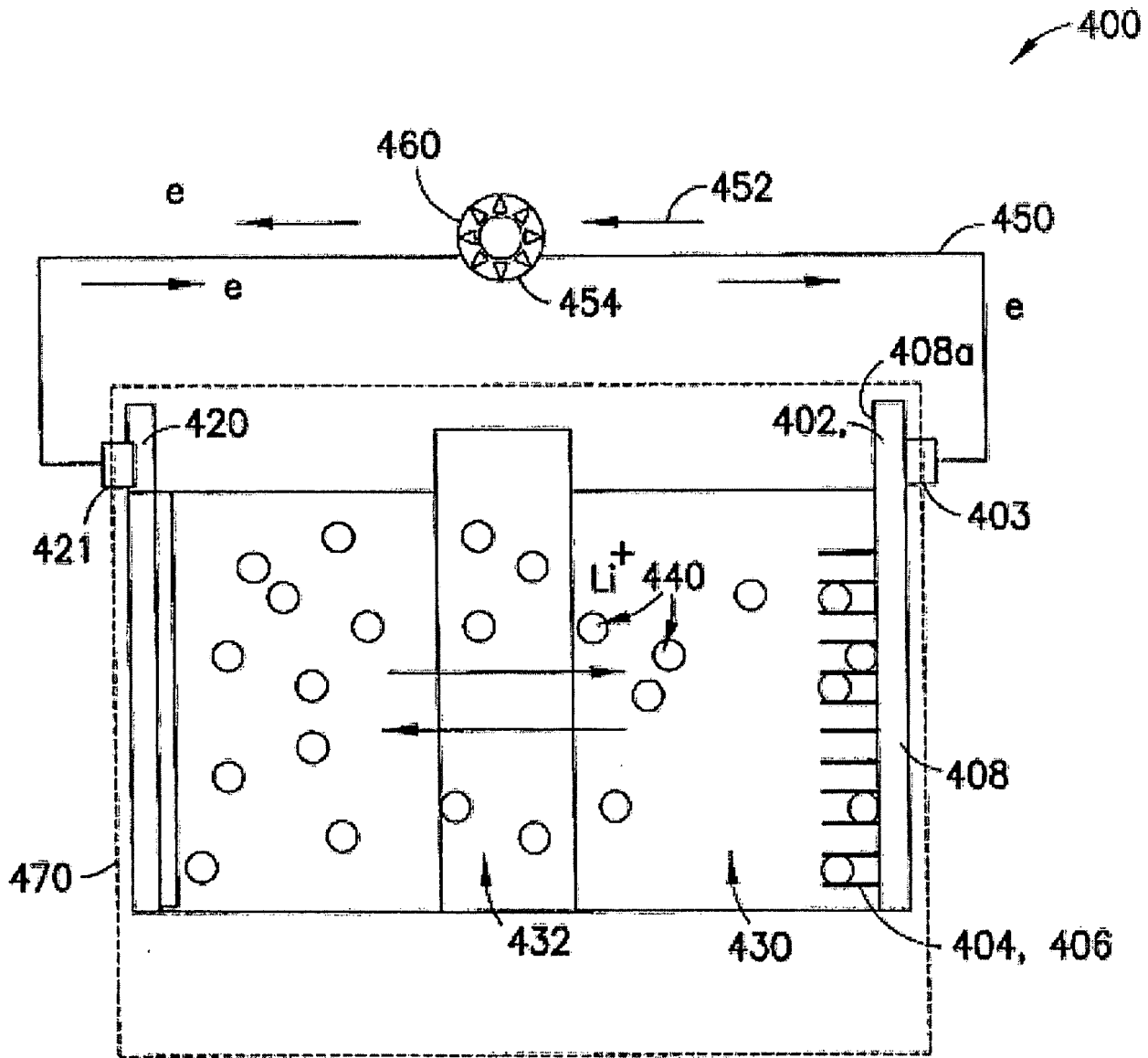
第 2 圖



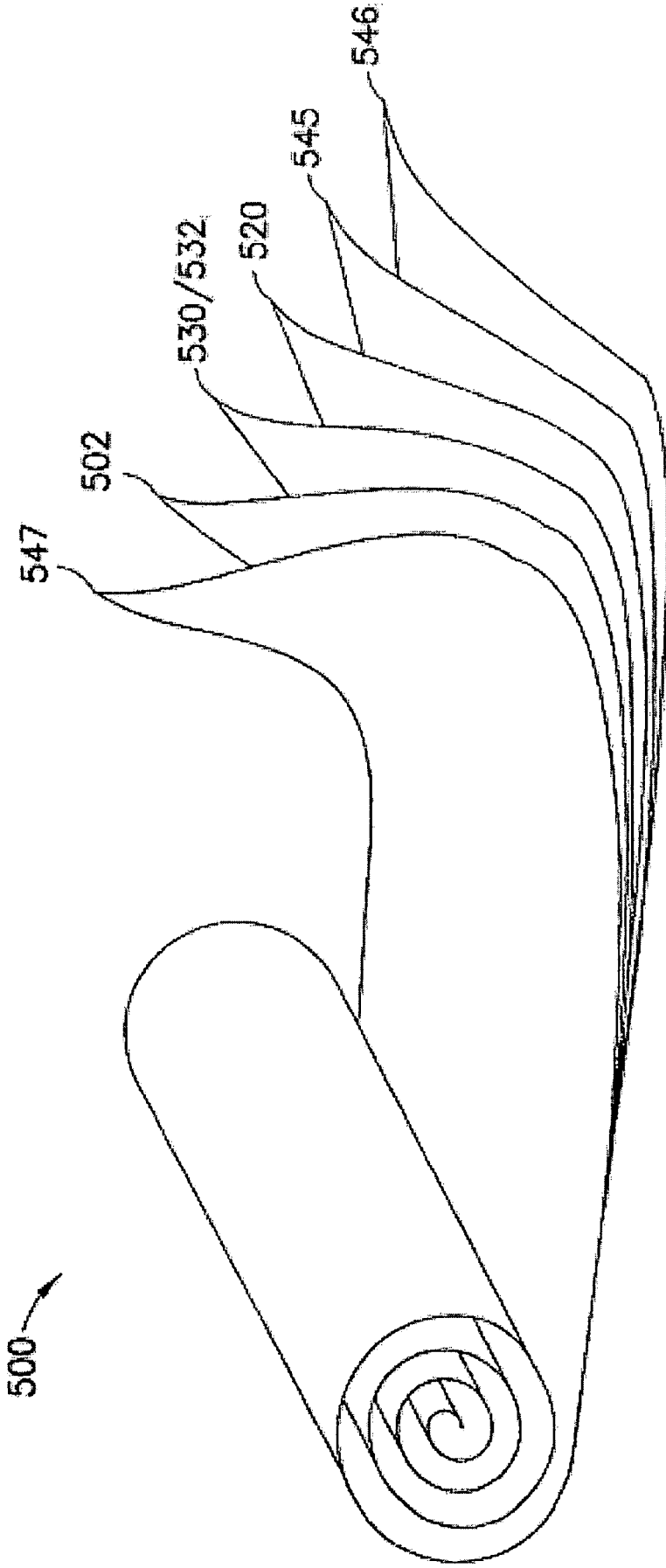
第 3a 圖



第 3b 圖



第 4 圖



第 5 圖

201121124 導電性基材的一表面上塗覆一種催化劑 610

612  
催化劑為鐵，塗覆作用係藉由濺鍍至最終厚度小於或等於導電性  
基材厚度之約1/100

620  
在經催化劑塗覆的表面上生長一層的奈米碳管

622  
撓性箔材為鋁、銅及/或金；塗層為硫

624  
生長作用為第一階段之催化性奈米顆粒的種晶形成作用  
(PE- CVD) + 第二階段之自種晶之管生長作用(碳原料氣體)

626  
奈米管的密度係使得在方塊630的塗覆作用後之一間隙容許離子  
沿著奈米碳管長度之滲透作用

630  
在所生長的奈米碳管上施用一種電絕緣塗層(硫)

632  
將硫基粉末灑奈米管上及加熱熔合

634  
藉由在一護罩內將該表面配置相對於一種第二導電性基材；及  
在護罩內在該表面與第二導電性基材之間配置一種電解質；及  
亦提供位於護罩外之第一與第二導電端及其等通過護罩而分別  
與第一與第二導電性基材電耦合

第 6 圖

**四、指定代表圖：**

(一)本案指定代表圖為：第 ( 1 ) 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：**