



(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 201530871 A

(43)公開日：中華民國 104 (2015) 年 08 月 01 日

(21)申請案號：103137429

(22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 10 月 29 日

(51)Int. Cl. : H01M4/13 (2010.01)

H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2013/12/18 日本

2013-261070

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

日本

(72)發明人：福田義朗 FUKUDA, YOSHIAKI (JP)；野末竜弘 NOZUE, TATSUHIRO (JP)；塚原

尚希 TSUKAHARA, NAOKI (JP)；村上裕彦 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：2 項 圖式數：3 共 15 頁

(54)名稱

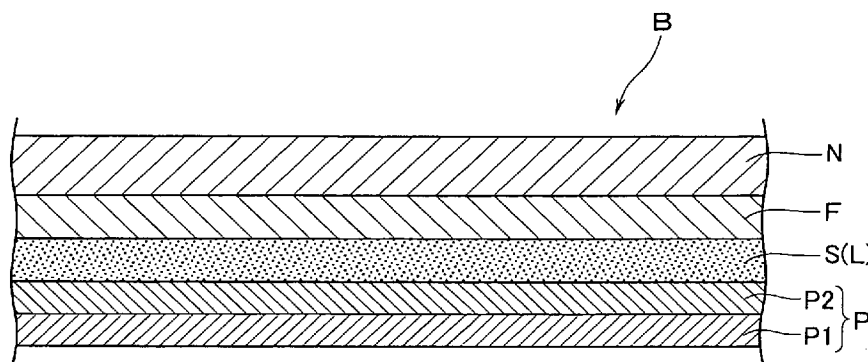
鋰硫二次電池

(57)摘要

本發明係提供一種可抑制溶出於電解液的多硫化物之朝向負極的擴散，而可抑制充放電容量的降低之鋰硫二次電池。

本發明的鋰硫二次電池，係具備有：具有包含硫之正極活性物質的正極(P)、具有包含鋰之負極活性物質的負極(N)、以及配置於正極與負極之間並保持電解液(L)的間隔物(S)，於間隔物與正極之間以及間隔物與負極之間的至少一方，配置具有磺基之高分子不織布(F)。

第 1 圖



B . . . 鋰硫二次電池

P . . . 正極

F . . . 高分子不織布

N . . . 負極

L . . . 電解液

S . . . 間隔物

P1 . . . 集電體

P2 . . . 正極活性物質層

發明摘要

※申請案號：103137429

※申請日：103 年 10 月 29 日

※IPC 分類：

【發明名稱】(中文/英文)

H01M 4/03 (2010.01)

鋰硫二次電池

H01M 10/052 (2010.01)

【中文】

本發明係提供一種可抑制溶出於電解液的多硫化物之朝向負極的擴散，而可抑制充放電容量的降低之鋰硫二次電池。

本發明的鋰硫二次電池，係具備有：具有包含硫之正極活性物質的正極（P）、具有包含鋰之負極活性物質的負極（N）、以及配置於正極與負極之間並保持電解液（L）的間隔物（S），於間隔物與正極之間以及間隔物與負極之間的至少一方，配置具有磺基之高分子不織布（F）。

【英文】

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第(1)圖。

【本代表圖之符號簡單說明】：

B：鋰硫二次電池

P：正極

F：高分子不織布

N：負極

L：電解液

S：間隔物

P1：集電體

P2：正極活性物質層

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：無

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】(中文/英文)

鋰硫二次電池

【技術領域】

[0001] 本發明係關於一種鋰硫二次電池。

【先前技術】

[0002] 鋰二次電池係由於具有高能量密度，因此不僅行動電話或個人電腦等之行動機器等，亦擴大適用於油電混合車、電動車、電力儲藏蓄電系統等。作為如此之鋰二次電池的其中一種，近年來，藉由鋰與硫之反應而進行充放電的鋰硫二次電池係備受矚目。於例如專利文獻 1 中可得知：鋰硫二次電池，係具備有：具有包含硫之正極活性物質的正極、具有包含鋰之負極活性物質的負極、以及配置於正極與負極之間並保持電解液的間隔物。

[0003] 另一方面，於例如專利文獻 2 中可得知：為了增加有助於電池反應之硫量，係於正極之集電體表面，使複數根奈米碳管配向於與該表面正交的方向上，並以硫覆蓋奈米碳管之各表面而成者。

[0004] 在此，於鋰硫二次電池之正極中，係藉由重複進行下述過程而進行充放電反應，亦即是：使硫(S_8)與鋰以多階段進行反應，且進行反應直至最終為 Li_2S 的過

程、與從 Li_2S 返回至 S_8 的過程。雖在充放電反應的中途會生成被稱為多硫化物 (Li_2S_x : $x=2 \sim 8$) 的反應物，但 Li_2S_6 或 Li_2S_4 係非常容易溶出於電解液。於上述專利文獻 1 中，雖係以高分子不織布或樹脂製微多孔薄膜構成間隔物，但是如此一來，溶出於電解液的多硫化物會透過間隔物而朝向負極擴散。擴散至負極側的多硫化物係對於充放電反應並無助益，且會使正極之硫量減少，因此，會導致充放電容量的降低。進而，若多硫化物與負極的鋰產生反應，則不會促進充電反應(引起所謂氧化還原梭現象)，充放電效率亦會降低。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[0005]

[專利文獻 1]日本特開 2013-114920 號公報

[專利文獻 2]國際公開第 2012/070184 號說明書

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

[0006] 本發明係為有鑑於以上之觀點所進行者，其課題係在於提供一種可抑制溶出於電解液之多硫化物之朝向負極的擴散，且可抑制充放電容量的降低之鋰硫二次電池。

[用以解決課題之手段]

[0007] 為了解決上述課題，本發明之鋰硫二次電池，係具備有：具有包含硫之正極活性物質的正極、具有包含鋰之負極活性物質的負極、以及配置於正極與負極之間並保持電解液的間隔物，其特徵為，於間隔物與正極之間及間隔物與負極之間的至少一方，配置具有磺基之高分子不織布。另外，間隔物與具有磺基之高分子不織布係可相接，亦可相分離有特定的距離。此外，高分子不織布係為聚丙烯製或聚乙烯製。

[0008] 在此，間隔物由於係會容許多硫化物之通過，因此若在正極所生成的多硫化物溶出於電解液，則多硫化物會透過間隔物而擴散至負極側，並起因於正極之硫量的減少而引起充放電容量的降低。因此，本發明者們係進行努力研究而發現下述知識：亦即是，具有磺基之高分子不織布，係在容許鋰離子之通過的同時也會抑制多硫化物之通過。於本發明中，係由於將此具有磺基之高分子不織布配置於間隔物之正極側及負極側的至少一方，因此可抑制溶出於電解液的多硫化物擴散至負極的情形，而可抑制充放電容量的降低。

[0009] 本發明係較理想為適用於下述情況，亦即是：正極，係具備有：集電體、於集電體表面配向於與該表面正交的方向上的複數根奈米碳管，且以硫覆蓋奈米碳管之各表面而成。於此情況，相較於將硫塗佈於集電體表面者，硫量係變多，雖然多硫化物會更加容易溶出於電解液，但若適用本發明，則可有效地抑制朝向負極側之多硫

化物的擴散。

【圖式簡單說明】

[0010]

[第 1 圖]係展示本發明之實施形態的鋰硫二次電池之構造的模式剖面圖。

[第 2 圖]係為對於第 1 圖所示的正極作擴大展示之模式剖面圖。

[第 3 圖]係為對於用以確認本發明的效果之實驗結果(放電容量維持率之循環特性)作展示之圖表。

【實施方式】

[0011] 於第 1 圖中，B 係鋰硫二次電池，鋰硫二次電池 B，係具備有：具有包含硫之正極活性物質的正極 P、具有包含鋰之負極活性物質的負極 N、以及配置於此等正極 P 與負極 N 之間並保持電解液 L 的間隔物 S。

[0012] 參照第 2 圖，正極 P，係具備有：正極集電體 P1、與形成於正極集電體 P1 之表面的正極活性物質層 P2。正極集電體 P1，例如，係具有基體 1、以 5~50nm 之膜厚形成於基體 1 之表面的底膜(亦稱為「阻隔膜」)2、以及以 0.5~5nm 之膜厚形成於底膜 2 之上的觸媒層 3。作為基體 1，例如，可使用由 Ni、Cu 或 Pt 所構成的金屬箔或金屬網。底膜 2，係用以提昇基體 1 與後述之奈米碳管 4 的密著性者，其係例如由從 Al、Ti、V、

Ta、Mo 及 W 所選出的至少 1 種之金屬或該金屬之氮化物所構成。觸媒層 3，係例如由從 Ni、Fe 或 Co 所選出的至少 1 種之金屬所構成。正極活性物質層 P2，係由正極集電體 P1 之表面、配向於與該表面正交的方向上地而成長的複數根奈米碳管 4、以及覆蓋奈米碳管 4 之各表面整體的硫 5 所構成。以硫 5 所覆蓋的奈米碳管 4 彼此間係具有間隙，而成為使後述之電解液 L 流入此間隙。

[0013] 在此，考慮電池特性，奈米碳管 4 之各者，係例如長度為 $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ 之範圍內且直徑為 $5 \sim 50 \text{nm}$ 之範圍內的高縱橫比者為有利，並且較理想為以使每單位面積的密度成為 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$ 根/ cm^2 之範圍內的方式成長。而，覆蓋各奈米碳管 4 表面整體的硫 5 之厚度，較理想係設為例如 $1 \sim 3 \text{nm}$ 之範圍。

[0014] 上述正極 P，係可藉由以下的方法形成。亦即是，於身為基體 1 之 Ni 箔的表面，依序形成作為底膜 2 之 Al 膜與作為觸媒層 3 之 Ni 膜而得到正極集電體 P1。作為底膜 2 與觸媒層 3 之形成方法，例如，可使用周知的電子束蒸鍍法、濺鍍法、使用有包含觸媒金屬的化合物之溶液的浸漬法，因此，在此係省略詳細的說明。藉由將所得到的正極集電體 P1 設置於周知的 CVD 裝置之處理室內，並將包含原料氣體及稀釋氣體的混合氣體在 $100 \text{Pa} \sim$ 大氣壓之作動壓力下供給至處理室內，將正極集電體 P1 加熱至 $600 \sim 800^\circ\text{C}$ 之溫度，而使奈米碳管 4 於集電體 P1 的表面與該表面正交配向地成長。作為用以使奈米碳管 4

成長的 CVD 法，係可使用熱 CVD 法、電漿 CVD 法、熱燈絲 CVD 法。作為原料氣體，例如，係可使用甲烷、乙烯、乙炔等之烴、或甲醇、乙醇等之醇，此外，作為稀釋氣體，係可使用氮、氬或氫。此外，原料氣體及稀釋氣體的流量，係可因應處理室之容積而適當設定，例如，原料氣體的流量，係可設定為 $10 \sim 500 \text{ sccm}$ 之範圍內，稀釋氣體的流量，係可設定為 $100 \sim 5000 \text{ sccm}$ 之範圍內。遍及奈米碳管 4 所成長的區域整體地從其上方撒布具有 $1 \sim 100 \mu\text{m}$ 之範圍的粒徑之顆粒狀的硫，將正極集電體 P1 設置於管狀爐內，並加熱至硫的熔點 (113°C) 以上之 $120 \sim 180^\circ\text{C}$ 的溫度而使硫熔融。若在空氣中進行加熱，則由於溶解後的硫會與空氣中的水分產生反應而生成二氧化硫，因此較理想為在 Ar 或 He 等之惰性氣體環境中或者真空中進行加熱。熔融後的硫係流入奈米碳管 4 彼此間的間隙，使奈米碳管 4 之各者的表面整體被硫 5 覆蓋，於相鄰接的奈米碳管 4 彼此間係存在有間隙(參照第 2 圖)。此時，可因應奈米碳管 4 的密度，而設定上述配置之硫的重量。例如，於奈米碳管 4 之成長密度為 $1 \times 10^{10} \sim 1 \times 10^{12}$ 根/ cm^2 的情況中，較理想為將硫的重量設定為奈米碳管 4 之重量的 0.7 倍 $\sim$ 3 倍。如此方式所形成的正極 P，係成為奈米碳管 4 之每單位面積的硫 5 之重量(含浸量)為 $2.0 \text{ mg}/\text{cm}^2$ 以上者。

[0015] 作為上述負極 N，例如，除 Li 單體以外，亦可使用 Li 與 Al 或 In 之合金，或摻雜有鋰離子之 Si、

SiO、Sn、SnO₂ 或者硬碳。

[0016] 上述間隔物 S，係以聚乙烯或聚丙烯等之樹脂製的多孔質膜或不織布所構成，而成為可透過電解液 L 在正極 P 與負極 N 之間傳導鋰離子(Li⁺)。

[0017] 在此，於上述正極 P 處，在將硫與鋰以多階段進行反應的中途會生成多硫化物。多硫化物(尤其，Li₂S₄ 或 Li₂S₆)係容易溶出於電解液 L，上述間隔物 S 係容許多硫化物的通過。因此，溶出於電解液 L 的多硫化物係通過間隔物 S 而擴散至負極側，且會起因於正極之硫量的減少而引起容量降低。因而，如何抑制多硫化物之朝向負極側的擴散一事係為重要。

[0018] 因此，本發明者們進行不斷努力探討而發現下述知識：亦即是，具有磺基之高分子不織布，係在容許鋰離子之通過的同時，也會抑制多硫化物之通過。而，如第 1 圖所示般地，於間隔物 S 與負極 N 之間配置具有磺基之高分子不織布 F。作為高分子不織布 F 係可使用聚丙烯製或聚乙烯製者。若採用此種之構造，則由於溶出於電解液 L 之多硫化物係難以通過高分子不織布 F，因此可抑制多硫化物之朝向負極側的擴散，而可抑制充放電容量的降低。

[0019] 電解液 L 係包含電解質與將電解質溶解的溶劑，作為電解質，係可使用周知之雙(三氟甲烷磺醯基)鹽亞胺鋰(以下稱為「LiTFSI」)、LiPF₆、LiBF₄ 等。此外，作為溶劑係可使用周知者，例如，可使用由四氫呋喃、甘 s

醇二甲醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚、四甘醇二甲醚、二乙氧乙烷(DEE)、二甲氧乙烷(DME)等之醚類當中選出的至少 1 種。此外，為了使放電曲線安定，較理想為將二噁啉(DOL)與上述所選出的至少 1 種進行混合。例如，於使用二乙氧乙烷與二噁啉之混合液作為溶劑的情況中，可將二乙氧乙烷與二噁啉之混合比設定為 9：1。此外，亦可為了於負極表面形成在容許鋰離子之通過的同時亦會抑制多硫化物之通過的被膜，而於電解液 L 中添加硝酸鋰。

[0020] 接著，為了確認本發明之效果而進行了實驗。於本實驗中，首先，以下述的方式製成正極 P。亦即是，將基體 1 設為直徑 14mm ϕ 、厚度 0.020mm 之 Ni 箔，於 Ni 箔 1 上藉由電子束蒸鍍法以 15nm 之膜厚形成身為底膜 2 之 Al 膜，於 Al 膜 2 上藉由電子束蒸鍍法以 5nm 之膜厚形成身為觸媒層 3 之 Fe 膜，而得到正極集電體 P1。將所得到的正極集電體 P1 載置於熱 CVD 裝置之處理室內，將乙炔 200sccm 與氮 1000sccm 供給至處理室內，以作動壓力：1 大氣壓、溫度：750℃、成長時間：10 分鐘的條件，使奈米碳管 4 以 800 μ m 之長度垂直配向於正極集電體 P1 表面地成長。藉由於奈米碳管 4 上配置顆粒狀之硫，並將此配置於管狀爐內，且在 Ar 環境下以 120℃ 進行加熱 5 分鐘，來以硫 5 覆蓋奈米碳管 4，而製作出正極 P。於此正極 P 處，奈米碳管 4 之每單位面積的硫 5 之重量(含浸量)係為 4mg/cm²。將負極 N 設為直徑

15mm ϕ 、厚度 0.6mm 之金屬鋰，將間隔物 S 設為聚丙烯製之多孔質膜。使此等正極 P 與負極 N 隔著間隔物 S 而相互對向，於間隔物 S 與負極 N 之間配置具有磺基之聚丙烯製不織布 F，並於間隔物 S 保持電解液 L，而製作出鋰硫二次電池之硬幣電池。在此，電解液 L，係使用使身為電解質之 LiTFSI 溶解於二乙氧乙烷 (DEE) 與二噁啉(DOL)之混合液(混合比 9：1)中，而將濃度調整成 1mol/l，並添加了 1%之硝酸鋰者。將如此方式製作出的硬幣電池作為發明品。此外，除了取代具有磺基之聚丙烯製不織布 F 而配置不具有磺基之聚丙烯製不織布以外，以與上述發明品相同的方式，而製作出硬幣電池，將此作為比較品 1。進而，除了不配置不織布 F 以外，以與上述發明品相同的方式，而製作出的硬幣電池，將此作為比較品 2。將針對此等發明品及比較品 1、2 而以放電電流密度為 0.5mA/cm² 來進行充放電測定後之放電容量維持率(將第 2 次循環之放電容量設為 100%)，分別展示於第 3 圖中。依據此，可確認到：發明品係較比較品 1、2 而更可抑制充放電容量的降低。可以推測到，此係因為，藉由具有磺基之聚丙烯製不織布 F，係可抑制多硫化物之朝向負極側的擴散之故。另一方面，可確認到：相較於比較品 2，比較品 1 之充放電容量的降低係為更大。可以推測到，此係因為，起因於配置不具有磺基之聚丙烯製不織布而使鋰離子之傳導度降低之故。

[0021] 以上，雖針對本發明之實施形態進行了說 s

明，但本發明並不限定於上述形態。鋰硫二次電池的形狀並無特別限定，除上述硬幣電池以外，亦可為鈕扣型、薄片型、層積型、圓筒型等。此外，於上述實施形態中，雖以於間隔物 S 與負極 N 之間配置不織布 F 的情況為例進行了說明，但亦可於間隔物 S 與正極 P 之間配置不織布。再者，例如，於對於電解液之硫溶出量為多的情況中，亦可於間隔物 S 與正極 P 之間以及間隔物 S 與負極 N 之間的雙方皆配置不織布。

【符號說明】

[0022]

B：鋰硫二次電池

P：正極

N：負極

L：電解液

P1：集電體

1：基體

4：奈米碳管

5：硫

申請專利範圍

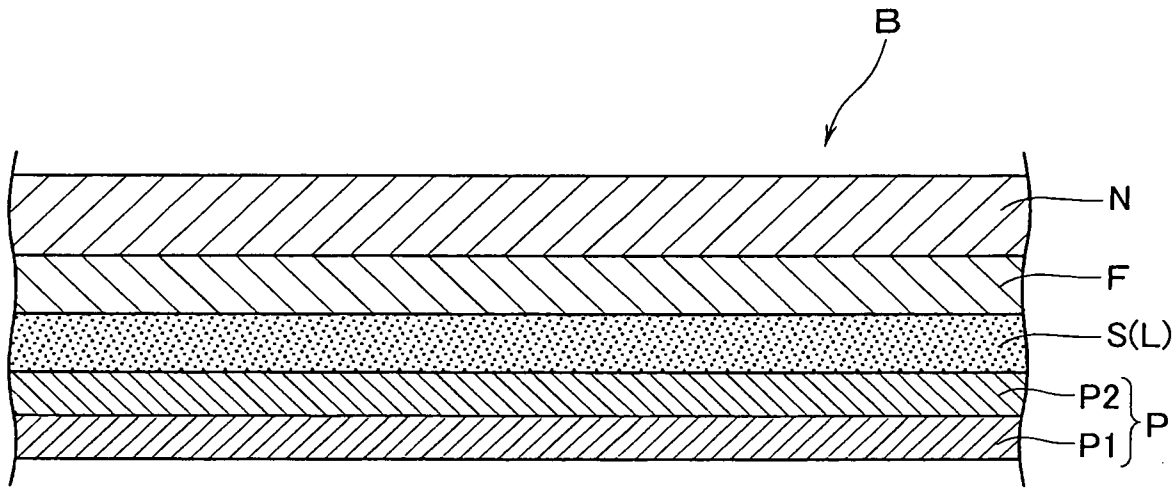
1.一種鋰硫二次電池，其係具備有：具有包含硫之正極活性物質的正極、具有包含鋰之負極活性物質的負極、以及配置於正極與負極之間並保持電解液的間隔物，其特徵為，

於間隔物與正極之間以及間隔物與負極之間的至少一方，配置具有磺基之高分子不織布。

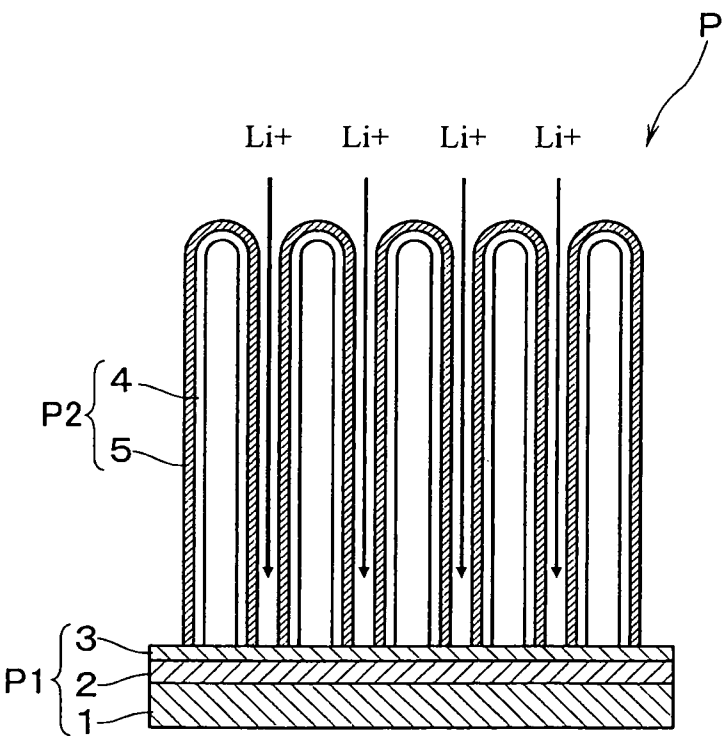
2.如申請專利範圍第 1 項所記載之鋰硫二次電池，其中，前述正極，係具備有：集電體、與於集電體之表面，配向於與該表面正交的方向上的複數根奈米碳管，且以使於相鄰接之奈米碳管彼此間存在有特定間隙的方式，來以硫覆蓋奈米碳管之各表面而成。

圖式

第 1 圖



第 2 圖



第 3 圖

