



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 (11)證書號數：TW I634691 B

(45)公告日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：103111078 (22)申請日：中華民國 103 (2014) 年 03 月 25 日

(51)Int. Cl. : H01M10/44 (2006.01) H01M10/052 (2010.01)

(30)優先權：2013/03/25 歐洲專利局 13160777.2

2013/10/15 英國 1318214.2

(71)申請人：歐希斯能源有限公司 (英國) OXIS ENERGY LIMITED (GB)

英國

(72)發明人：卡巴西克 盧卡茲 P KABACIK, LUKASZ P (GB)

(74)代理人：憚軼群；陳文郎

(56)參考文獻：

TW 201312831A

CN 1930711A

CN 101479911A

審查人員：吳容銘

申請專利範圍項數：11 項 圖式數：3 共 17 頁

(54)名稱

鋰硫電池之充電方法 (二)

A METHOD OF CHARGING A LITHIUM-SULPHUR CELL

(57)摘要

一種鋰硫電池之充電方法，該方法包含：在充電期間，監測電池之電壓 V ，其為時間 t 或電容 Q 的函數；於電池在充電的第一階段與第二階段之間轉換的電壓區域內，測定電池參考電容 Q_{ref} ，在該參考電容下的 dV/dt 或 dV/dQ 為最大值；以及當電池電容達到 $a \cdot Q_{ref}$ 時終止充電，其中 a 為 1.1 到 1.4。

A method for charging a lithium-sulphur cell, said method comprising: monitoring the voltage, V , of a cell during charge as a function of time, t , or capacity, Q , determining, in a voltage region in which the cell transitions between the first stage and second stage of charge, the reference capacity, Q_{ref} , of the cell at which dV/dt or dV/dQ is at a maximum, terminating charge when the capacity of the cell reaches $a \cdot Q_{ref}$, where a is 1.1 to 1.4.

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)

鋰硫電池之充電方法(二)

A METHOD OF CHARGING A LITHIUM-SULPHUR CELL

【技術領域】

發明領域

[0001]本發明係關於一種鋰硫電池組之充電方法。本發明亦關於一種用於鋰硫電池組之充電的電池組管理系統。

【先前技術】

背景

[0002]典型的鋰硫電池包含由鋰金屬或鋰金屬合金形成的一陽極(負極)，及由元素硫或其他電活性硫材料形成之一陰極(正極)。硫或其他電活性含硫材料可與例如碳的導電材料混合，以改善導電材料的導電性。一般而言，研磨碳及硫並接著與溶劑及黏合劑混合成爲一漿料。將此漿料施加至一集電器並接著乾燥以移除溶劑。壓延所獲得之結構以形成複合結構，將此複合結構切割成所欲形狀以形成陰極。將分隔件置於陰極上且將鋰陽極置於分隔件上。接著將電解質注入此組裝電池中以濕潤陰極和分隔件。

[0003]鋰硫電池爲二次電池。當鋰硫電池放電時，在陰極的硫以二階段方式還原。在第一階段中，硫（例如元素硫）還原成多硫化物種類， S_n^{2-} ($n \geq 2$)。這些種類通常可溶於電解質內。在放電的第二階段中，多硫化物種類還原成硫化鋰， Li_2S ，其一般沉積在陽極表面。

[0004] 當電池充電時，隨著硫化鋰氧化成多硫化鋰並接著氧化成鋰和硫，二階段機制逆向發生。此二階段機制在鋰硫電池之放電及充電分布曲線皆可看到。因此，當鋰硫電池充電時，電壓一般會通過電池在充電第一階段及第二階段之間轉換的反曲點。

[0005] 鋰硫電池為二次電池且可經由施與外部電流而(再)充電。一般而言，電池係充電至固定之截止電壓，例如 2.45 V。然而，隨著一段延長時間的重覆循環，電池電容可能消退。當然，經過一定數目的循環後，因為電池的內電阻增加而可能不再有可能使電池充電至固定之截止電壓。藉由重覆對電池充電至所選定之截止電壓，此電池最後可能會重覆地過量充電。如此對電池的長壽能有不利影響，因為非所欲之化學反應可能導致例如電池電極及／或電解質之損害。

[0006] 基於前述，理想的是避免過量-充電鋰硫電池。WO 2007/111988描述一種用於決定鋰硫電池何時完全充電的方法。具體而言，此參考文獻描述將例如硝酸鋰的N-O添加物添加至電池的電解質。根據此參考文獻的第16頁第29到31行，此添加物可有效地提供在瀕臨完全充電時電壓急劇增加的充電曲線圖。因此，若在充電期間監測電池電壓，一旦觀察到電壓快速增加，即可終止充電。一旦第二階段充電完成，在超過界於上述二階段充電之間的反曲點的電壓下發生電壓急劇增加。

[0007] WO 2007/111988的方法倚賴當電池達到完全電

組的裝置。較佳地，此系統包括一鋰硫蓄電池組。

[0019]在一較佳的實施例中，鋰硫電池藉由在固定電流之下提供電能來充電。可提供電流以致能在30分鐘至12小時的時間範圍內充電電池，較佳為8到10小時。此電流可在0.1到3 mA/cm²的電流密度範圍下提供，較佳地為0.1到0.3 mA/cm²。作為在固定電流下充電之另一選擇，也可能將鋰硫電池充電至一固定電壓直到達到相關電容。適當的電壓範圍為2.4 V到3.0V。

[0020]此電化學電池可為任何適合之鋰硫電池。此電池一般包括一陽極、一陰極，一電解質及有利地置於此陽極與此陰極之間的一多孔性分隔件。此陽極可由鋰金屬或鋰金屬合金形成。較佳地，此陽極為金屬箔電極，例如鋰箔電極。此鋰箔可由鋰金屬或鋰金屬合金形成。

[0021]此電化學電池的陰極包括電活性硫材料及導電材料之混合物。此混合物形成電活性層，其可被放置以與集電器接觸。

[0022]電活性硫材料及導電材料的混合物可以存在於溶劑(例如水或有機溶劑)中之漿料的形式施用至集電器。溶劑可接著被移除且所獲得之結構被壓延以形成複合結構，該複合結構被切割成所欲之形狀以形成陰極。一分隔件可被放置於該陰極上且鋰陽極被置於該分隔件上。電解質可接著被注入此組裝電池以濕潤該陰極和分隔件。

[0023]電活性硫材料可包含元素硫、以硫為主的有機化合物、以硫為主的無機化合物及含硫聚合物。較佳地，使

用元素硫。

[0024] 固體導電材料可為任何適當的導電材料。較佳地，此固體導電材料可由碳形成。例子包括碳黑、碳纖維及奈米碳管。其他適合材料包括金屬(例如薄片、屑及粉末)及導電聚合物。較佳地，採用碳黑。

[0025] 電活性硫材料(例如元素硫)相對於導電材料(例如碳)的重量比為1到30：1；較佳地為2到8：1，更佳地為5到7：1。

[0026] 電活性硫材料及導電材料的混合物可為一顆粒狀混合物。此混合物可具有50奈米至20微米之平均粒子大小，較佳地為100奈米至5微米。

[0027] 電活性硫材料及導電材料的混合物(亦即為電活性層)可選擇性地包括一黏合劑。適合的黏合劑可由例如下述物質中至少一者形成：聚氧乙烯、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、乙烯-丙烯-二烯橡膠、甲基丙烯酸酯(例如紫外光可固化甲基丙烯酸酯)和二乙烯基酯(例如熱可固化二乙烯基酯)。

[0028] 如上所討論，電化學電池的陰極可進一步包含與電活性硫材料及固體導電材料之混合物接觸的集電器。例如，將電活性硫材料及固體導電材料之混合物沉積在集電器上。分隔件亦設置於電化學電池之陽極和陰極之間。例如，分隔件可與電活性硫材料及固體導電材料之混合物接觸，接著與集電器接觸。

[0029] 適合的集電器包括金屬基材，如金屬或金屬合金

形成的箔、片或網。在一較佳的實施例中，集電器為鋁箔。

[0030]分隔件可為允許離子在電池電極間移動的任何適當之多孔性基材。基材的孔洞率應至少30%，較佳地至少為50%，例如，在60%以上。適當之分隔件包括聚合物材料形成之網狀物。適當的聚合物包括聚丙烯、尼龍和聚乙烯。特佳為非織聚丙烯。有可能應用多層分隔件。

[0031]較佳地，此電解質包含至少一鋰鹽及至少一有機溶劑。適當的鋰鹽包括下述中至少一者：六氟磷酸鋰(LiPF_6)、六氟砷酸鋰(LiAsF_6)、過氯酸鋰(LiClO_4)、雙三氟甲基磺醯亞胺鋰($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$)、氟硼酸鋰及三氟甲基磺酸鋰($\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$)。較佳地，此鋰鹽為三氟甲基磺酸鋰。

[0032]適當的有機溶劑為四氫呋喃、2-甲基四氫呋喃、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、丙基丙酸甲酯、丙基丙酸乙酯、乙酸甲酯、二甲氧基乙烷、1,3-二氧戊環、二甘醇二甲醚(二乙二醇二甲醚)、四乙二醇二甲醚、碳酸亞乙酯、碳酸亞丙酯、 γ -丁內酯、二氧戊環、六甲基磷酰胺、吡啶、二甲亞砷、磷酸三丁酯、磷酸三甲基、N,N,N,N-四乙基磺醯胺和砷及其等之混合物。較佳地，此有機溶劑為砷及砷之混合物。砷的例子是二甲砷及環丁砷。環丁砷可作為唯一溶劑或與例如其他砷組合應用。

[0033]用於電解質之有機溶劑應能夠溶解例如具有化學式 S_n^{2-} 的多硫化種類類，其中 $n=2$ 到12，該等多硫化種類類形成於當電池放電期間電活性硫材料減少時。

[0034]電解質中之鋰鹽濃度較佳為0.1到5M，更佳地為

0.5到3M，例如1M。鋰鹽較佳的存在濃度為至少70％飽和度，較佳地為至少80％飽和度，更佳地為至少90％飽和度，例如95％到99％飽和度。

[0035]在一實施例中，電解質包含三氟甲基磺酸鋰及環丁砜。

[0036]電解質相對於電活性硫材料與導電材料之總量的重重比為1-15：1，較佳地為2-9：1，更佳地為6-8：1。

【圖式簡單說明】

[0037]圖1描繪出鋰硫電池充電期間隨著時間的電壓變化。

[0038]圖2描繪出圖1電池隨著時間之 dV/dt 變化。

[0039]圖3描繪出電池隨著時間之 d^2V/dt^2 變化。

【實施方式】

實施例

[0040]在此實施例中，在充電期間監測電池的電壓 V ，其為時間(t)之函數。於圖1中將電壓繪製為時間的函數。自圖1可看出，在界於約2.2 V到2.4 V期間，電池在界於充電的第一階段及第二階段之間轉換。在此區域內，電池的參考電容 Q_{ref} ，是藉由計算在這些點範圍之 dV/dt 。在 dV/dt 為最大值且 d^2V/dt^2 為零之點，測定電池的參考電容 Q_{ref} (參見圖2及3)。界於放電第一階段及第二階段間之間有反曲點。在此實施例中，當電容達到 $1.25Q_{ref}$ 時，終止電池的充電。此過程可於電池的每一充電循環都重覆。以此方式，根據在所討論的充電循環的電池的特殊特性(例如充電分布曲

線)，終止電壓將被測定。如此降低過量充電的危險，因為終止電壓將依賴電容消退的程度而變化。

【符號說明】

(無)

圖式

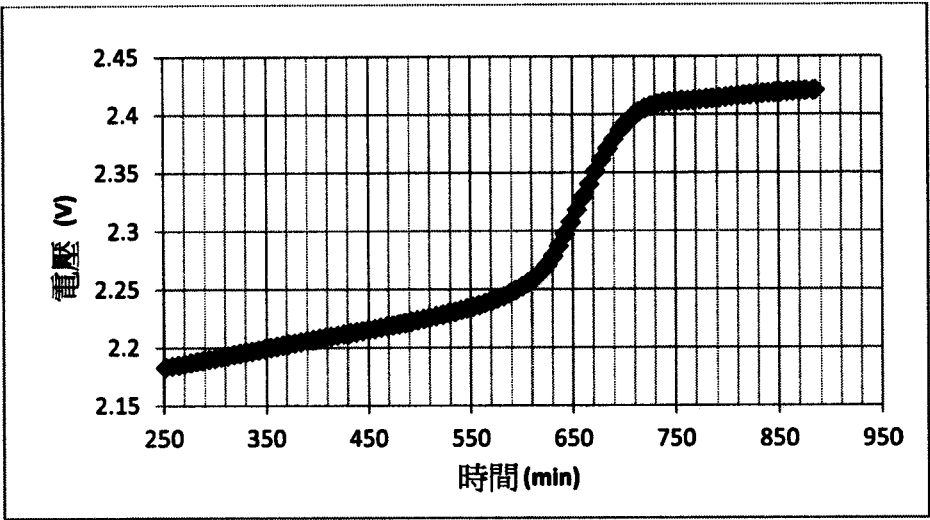


圖1

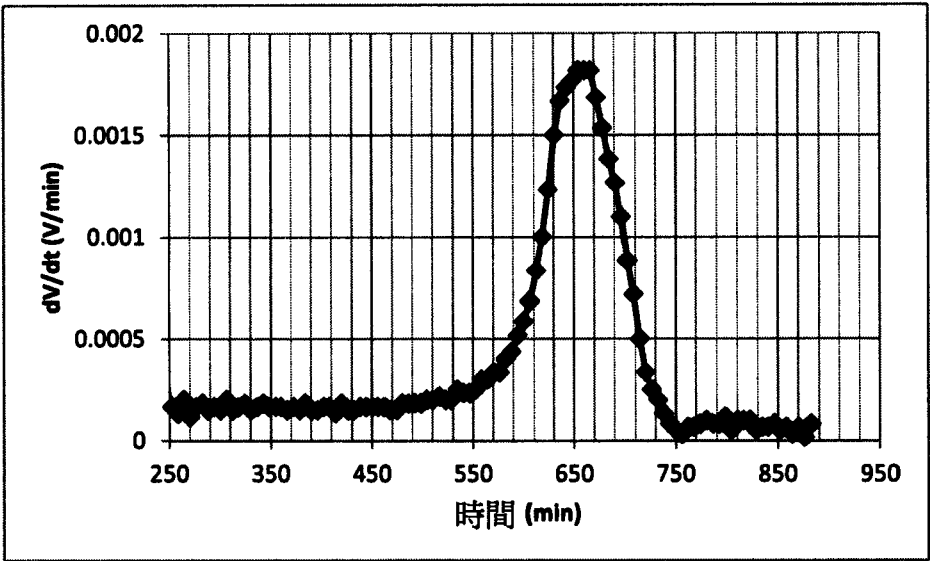


圖2

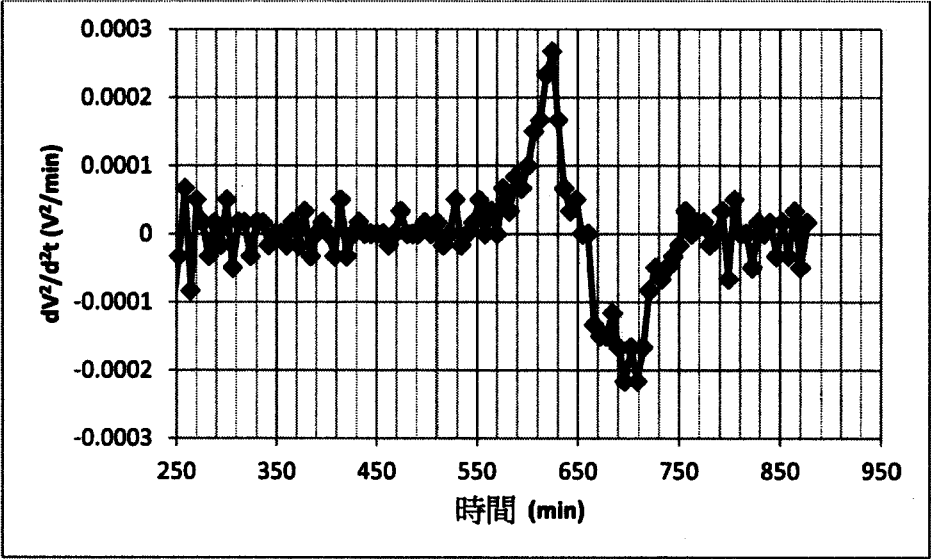


圖3

容時，電池電壓的急劇增加。然而，並非所有的鋰硫電池均表現出如此之充電分布曲線。

【發明內容】

發明概要

[0008]根據本發明，提供一種鋰硫電池之充電方法，該方法包含：

在充電期間，監測電池之電壓 V ，其為時間 t 或電容 Q 的函數，

於電池在充電的第一階段與第二階段之間轉換的電壓區域內，測定電池參考電容 Q_{ref} ，在該參考電容下的 dV/dt 或 dV/dQ 為最大值，

當電池電容達到 $a \cdot Q_{ref}$ 時終止充電，其中 a 為1.1到1.4。

[0009]較佳地， a 為1.2到1.3，更佳地為1.25。

[0010]當鋰硫電池放電時，存在於陰極的硫以二階段方式還原。尤其，在放電第一階段中，硫首先還原成多硫化物種類， S_n^{2-} ($n \geq 2$)。這些種類通常可溶於電解質內。在放電的第二階段中，多硫化物種類還原成硫化鋰， Li_2S ，其沉積在陽極表面。

[0011]當電池充電時，隨著硫化鋰氧化成多硫化鋰並接著氧化成鋰和硫，二階段機制逆向發生。此二階段機制在鋰硫電池之放電及充電分布曲線皆可看到。因此，當鋰硫電池充電時，其電壓隨著時間通過當電池在充電的第一階段及第二階段之間轉換的反曲點。圖1是鋰硫電池的充電分布曲線，顯示出介於充電的二階段之間的反曲點。

[0012] 在本發明中，藉由測定 dV/dt 或 dV/dQ 為最大值之下的電容，測定反曲點處的參考電容 Q_{ref} 。反曲點發生於電池在第一階段及第二階段之間轉換的電壓區域。因此，當電池趨近完全充電時，反曲點不會發生超出充電的第二階段之外。相反地，反曲點是發生在界於充電的第一階段及第二階段之間的有利參考點，由此參考點可測定電池在特定充電循環之終止電壓。一般而言，當相當比例的陰極硫材料(例如元素硫)仍溶解於電解質(例如多硫化物)時，反曲點生成。較佳地，當至少80%，更佳地為至少90%，又更佳的為至少95%的陰極硫材料溶解於電解質(例如多硫化物)時，反曲點生成。溶解於溶液中的陰極硫材料的百分比可藉由習知方法，例如由電池內殘餘固體硫的量來測定，以引用作為陰極材料之硫材料的初始量的百分比表示。

[0013] 在一較佳實施例中，在電壓小於2.4 V時，測定 dV/dt 或 dV/dQ 為最大值之下的點。一般而言，電池在界於1.5 V到2.4 V之間的放電的第一階段及第二階段之間轉換，較佳為1.8 V到 2.38 V，更佳為1.9 V到2.35 V，例如，2.0 V到 2.35 V。因此，在這些電壓範圍內有利地計算出 dV/dt 或 dV/dQ 數值。在一實施例中， dV/dt 或 dV/dQ 的數值是在這些電壓範圍內之選定點下計算。為免生疑慮，在 dV/dt 或 dV/dQ 為最大值下的電池電容 Q_{ref} ，可藉由於此技術領域已知的方法測定。例如，在使用固定電流充電之電池的情況下，藉由時間乘以電流可測定電池電容 Q 。因此，即使測定 dV/dQ ， Q_{ref} 數值能夠容易地計算。

[0014]在一實施例中，當電池電壓增加到例如2.4或更低的數值，較佳為2.38 V或更低的數值，更佳為2.35 V或更低的數值時，藉由計算充電循環之 dV/dt 或 dV/dQ 測定參考電容 Q_{ref} 。在一實施例中，當電池電壓由例如1.5 V或更高的數值來增加，較佳為由1.8 V或更高的數值來增加，更佳地為由1.9 V或更高的數值來增加，例如由2.0 V或更高的數值來增加，藉由計算充電循環之 dV/dt 或 dV/dQ 測定參考電容 Q_{ref} 。在一較佳實施例中，藉由至少在1.5 V至2.4 V的選定電壓範圍內計算 dV/dt 或 dV/dQ ，較佳地為1.8 V到2.38 V，更佳地為1.9 V到2.35 V，甚至更佳地由2.0 V到2.35 V，又更佳地為2.1 V到2.35 V，例如2.2 V到2.35 V，測定參考電容 Q_{ref} 。在一實施例中，藉由例如在2.25 V至2.35 V的選定電壓範圍內計算 dV/dt 或 dV/dQ ，測定參考電容 Q_{ref} 。 dV/dt 或 dV/dQ 的數值可於一範圍內之選定點測定，以及 dV/dt 或 dV/dQ 之最大值可自這些選定點測定或計算得到。

[0015]因為參考電容 Q_{ref} 將依賴電池的特定充電循環而變化，電池的截止電壓將依賴電池的電流或同期特性（例如電壓相對於時間充電分布曲線）而變化。例如，當電池老化時，電池的特性（例如電壓相對於時間充電分布曲線）可能改變且結果，利用本發明方法測定的 Q_{ref} 數值及截止或終止點亦將改變。因為截止點可於每一個別充電循環期間，依賴電池的電流或同期特性來測定，因此能夠降低使用本發明方法的過量充電電池的危險。有利地，如此降低電容消退的危險。相對地，在充電鋰硫電池的傳統方法中，不

顧電池的充電特性及電池已經歷的電容消退程度，將電池充電至一預定電壓或電容。因此，過量充電電池的危險是顯著的，特別是當電池老化時。

[0016]在本發明一實施例中，理想的是在多點計算 dV/dt 或 dV/dQ ，例如在選定的電壓範圍內。也可測定 d^2V/dt^2 或 d^2V/dQ^2 的數值以確定何時 d^2V/dt^2 或 d^2V/dQ^2 為零，以致能確認 dV/dt 或 dV/dQ 確實為最大值。較佳地，當 dV/dt 或 dV/dQ 為最大值且 d^2V/dt^2 或 d^2V/dQ^2 為零時，終止充電。在一實施例中，當 dV/dt 係最大值且 d^2V/dt^2 為零時，終止充電。在另一實施例中，當 dV/dQ 為最大值且 d^2V/dQ^2 為零時，終止充電。為免生疑義， dV/dt 或 dV/dQ 為最大值且 d^2V/dt^2 或 d^2V/dQ^2 為零時的點，發生在如上述所討論之電池在充電的第一階段與第二階段之間轉換時。

[0017]在本發明之另一方面，提供一種用於實現上述方法的電池組管理系統。在又另一方面中，提供一種用於鋰硫電池組之電池組管理系統，該系統包含：

用於在充電期間監測電池之電壓 V 的裝置，該電壓為時間 t 或電容 Q 的函數；

用於電池在充電的第一階段與第二階段之間轉換的電壓區域內，測定電池參考電容 Q_{ref} 的裝置，在該參考電容下的 dV/dt 或 dV/dQ 為最大值；以及

用於當電池電容達到 $a \cdot Q_r$ 時終止充電的裝置，其中 a 為 1.1 到 1.4。

[0018]本系統可另外包括用於耦合此系統至鋰硫電池

I634691

發明摘要

※ 申請案號：103111078

※ 申請日：103/03/25

※ I P C 分類：H01M 10/44 (2006.01)
H01M 10/052 (2010.01)

【發明名稱】(中文/英文)

鋰硫電池之充電方法(二)

A METHOD OF CHARGING A LITHIUM-SULPHUR CELL

【中文】

一種鋰硫電池之充電方法，該方法包含：

在充電期間，監測電池之電壓 V ，其為時間 t 或電容 Q 的函數；

於電池在充電的第一階段與第二階段之間轉換的電壓區域內，測定電池參考電容 Q_{ref} ，在該參考電容下的 dV/dt 或 dV/dQ 為最大值；以及

當電池電容達到 $a \cdot Q_{ref}$ 時終止充電，其中 a 為 1.1 到 1.4。

【英文】

A method for charging a lithium-sulphur cell, said method comprising:

monitoring the voltage, V , of a cell during charge as a function of time, t , or capacity, Q ,

determining, in a voltage region in which the cell transitions between the first stage and second stage of charge, the reference capacity, Q_{ref} , of the cell at which dV/dt or dV/dQ is at a maximum,

terminating charge when the capacity of the cell reaches $a \cdot Q_{ref}$, where a is 1.1 to 1.4.

申請專利範圍

1. 一種鋰硫電池之充電方法，該方法包含：

在充電期間，監測電池之電壓 V ，其為時間 t 或電容 Q 的函數；

於該電池在充電的第一階段與第二階段之間轉換的電壓區域內，測定該電池的參考電容 Q_{ref} ，在該參考電容下的 dV/dt 或 dV/dQ 為最大值；以及

當該電池的該電容達到 $a*Q_{ref}$ 時終止充電，其中 a 為 1.1 到 1.4，及

其中參考電容 Q_{ref} 係藉由在該電池界於充電的第一階段與第二階段之間的轉換之間的該電壓區域內，在 dV/dt 或 dV/dQ 為最大值且 d^2V/dt^2 或 d^2V/dQ^2 為零之點計算來測定。

2. 如請求項 1 之方法，其中 a 為 1.2 到 1.3。
3. 如請求項 1 之方法，其中 a 為 1.25。
4. 如請求項 1 或 2 之方法，其中該電池界於充電之第一階段與第二階段之間的轉換的該電壓區域為 1.5 V 到 2.4 V。
5. 如請求項 4 之方法，其中該電池界於充電的第一階段與第二階段之間的轉換之該電壓區域為 1.9 V 到 2.35 V。
6. 如請求項 1 之方法，其中參考電容 Q_{ref} 是藉由在 1.5 V 到 2.4V 之選定電壓範圍內，計算 dV/dt 或 dV/dQ 來測定。

7. 如請求項 6 之方法，其中參考電容 Q_{ref} 是藉由在 1.9 V 到 2.35 V 之選定電壓範圍內，計算 dV/dt 或 dV/dQ 來測定。
8. 如請求項 1 之方法，其在至少 2 個鋰硫電池的充電循環中重覆，或者其在每一個鋰硫電池的充電循環都重覆。
9. 一種用於鋰硫電池組之電池組管理系統，該系統包含：
 - 用於在充電期間監測電池之電壓 V 的裝置，該電壓為時間 t 或電容 Q 的函數；
 - 用於該電池在充電的第一階段與第二階段之間轉換的電壓區域內，測定該電池的參考電容 Q_{ref} 的裝置，在該參考電容下的 dV/dt 為最大值；以及
 - 用於當該電池的該電容達到 $a \cdot Q_f$ 時，終止充電的裝置，其中 a 為 1.1 到 1.4，及
 - 其中參考電容 Q_{ref} 係藉由在該電池界於充電的第一階段與第二階段之間的轉換之間的該電壓區域內，在 dV/dt 或 dV/dQ 為最大值且 d^2V/dt^2 或 d^2V/dQ^2 為零之點計算來測定。
10. 如請求項 9 之系統，其另外包括用於耦合該系統至一鋰硫電池組的裝置。
11. 如請求項 10 之系統，其包含一鋰硫電池組。

【代表圖】

【本案指定代表圖】：第()圖

【本代表圖之符號簡單說明】：

(無)

【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】：

(無)