

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[ 51 ] Int. Cl<sup>7</sup>

H01M 4/60

H01M 4/04 H01M 10/40



# [12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 00108176.4

[45] 授权公告日 2004 年 1 月 7 日

[11] 授权公告号 CN 1134080C

[22] 申请日 2000.4.26 [21] 申请号 00108176.4

[30] 优先权

[32] 1999. 4. 26 [33] JP [31] 117804/1999

[32] 1999. 5. 26 [33] JP [31] 146069/1999

[71] 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本国大阪府

[72] 发明人 中桐康司 美藤靖彦 松田宏梦

外邨正 丰口吉德

审查员 庞东成

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所

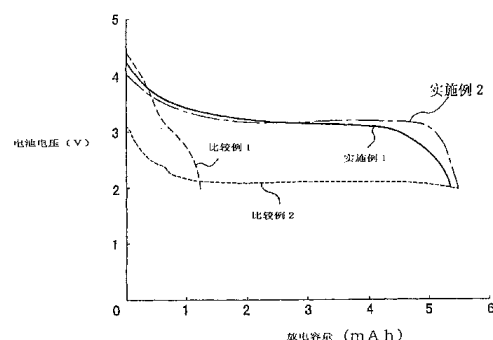
代理人 刘立平

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 4 页

[54] 发明名称 正极、其制造方法及利用该正极的  
锂电池

## [57] 摘要

本发明揭示了一种正极、其制造方法及使用该正极的锂电池，所述正极含有选自硫醇盐化合物或硫醇化合物中的至少一种的有机硫化物、选自硫及以下式(1)表示的硫化锂中的至少一种： $(\text{Li}_x\text{S})_n$ ……(1)式中， $0 < x \leq 2$ ， $n > 0$ 。使用本发明的正极与以往的锂电池比较，可以得到具有更大的容量，且具有更高电压的锂电池。再者，在本发明的正极中，充放电时可以减少正极活性物质从正极的扩散，其在充放电过程中放电容量的下降也小，从而使二次电池实现高的比能量。



ISSN 1008-4274

1. 一种正极, 所述正极含有选自硫醇盐化合物或硫醇化合物中的至少一种的金属配位体的有机硫化物、选自硫及以下式(1)表示的硫化锂中的至少一种:



式中,  $0 < x \leq 2$ ,  $n > 0$ 。

2. 如权利要求1所述的正极, 其特征在于, 所述正极含有导电性高分子。

3. 如权利要求1所述的正极, 其特征在于, 所述硫醇盐化合物为选自锂化的二硫化物、锂化的三硫化物及锂化的四硫化物中的至少一种。

4. 如权利要求1所述的正极, 其特征在于, 所述硫醇化合物为选自二硫化物、三硫化物及四硫化物中的至少一种。

5. 一种正极的制造方法, 所述正极的制造方法包括:

(a) 将含有选自硫醇盐化合物或硫醇化合物中的至少一种的金属配位体有机硫化物溶解于溶剂中, 得到溶液的工序;

(b) 将上述所得到的溶液与选自硫及以下式(1)表示的硫化锂的至少一种进行混合, 得到混合物的工序:



式中,  $0 < x \leq 2$ ,  $n > 0$ ; 及

(c) 将所得到的混合物涂布于导电基板上, 在惰性气体中或在真空中加热, 得到正极的工序。

6. 如权利要求5所述的正极的制造方法, 其特征在于, 在工序(c)中, 将所得到的混合物涂布于导电基板上, 在惰性气体中或在真空中加热, 得到正极。

7. 如权利要求5所述的正极的制造方法, 其特征在于, 在工序(b)之前有将导电高分子添加于在工序(a)中所得到的溶液中的工序。

8. 如权利要求5所述的正极的制造方法, 其特征在于, 在工序(c)之后, 可以包括对所得到的正极中的硫醇混合物及/或硫进行锂化的工序。

9. 如权利要求5所述的正极的制造方法, 其特征在于, 所述硫醇盐化合物为选自锂化的二硫化物、锂化的三硫化物及锂化的四硫化物中的至少一种。

10. 如权利要求5所述的正极的制造方法, 其特征在于, 所述硫醇化合物

为选自二硫化物、三硫化物及四硫化物中的至少一种。

11. 如权利要求 5 所述的正极的制造方法，其特征在于，所述溶剂为选自四氢呋喃、二甲基甲酰胺及 N-R-2-吡咯烷酮中的至少一种，其中，R 为氢原子或烷基。

12. 如权利要求 5 所述的正极的制造方法，其特征在于，所述溶剂为 N-R-2-吡咯烷酮，其中，R 为氢原子或烷基。

13. 如权利要求 1—4 之任一项所述的正极的用途，所述正极用于锂电池中，所述锂电池包括正极、负极及非水电解质。

## 正极、其制造方法及利用该正极的锂电池

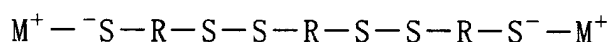
## 技术领域

本发明涉及一种锂电池及其制造方法，特别是，本发明涉及一种其正极中含有锂及硫的锂二次电池及其制造方法

## 背景技术

自 1971 年发现导电性的聚乙炔以来，由于将导电性高分子用于电极材料，即可期待获得重量轻、具有高比能量的电池、大面积的电子元件及使用微小电极的生化传感器等的电化学元件，所以，迄今为止，导电性高分子电极得到广泛研究。除了聚乙炔以外，作为其它的 $\pi$ 电子共轭系列的高分子电极材料，已有人开发出聚苯胺、聚吡咯、聚烯烃、聚噻吩等较为稳定的导电性高分子材料，并将这些高分子材料用于正极的锂二次电池的研制。这些电池的比能量据称在 40—80Wh/kg。

最近，美国第 4,833,048 号专利公报上提出一种有机二硫化物可望作为进一步提高其比能量的有机材料。该化合物最简单地可表示为  $M^+ - ^-S - R - S^- - M^+$ （R 为脂肪族或芳香族的有机基团，S 为硫， $M^+$  为质子或金属阳离子）。所述化合物藉由电解氧化，通过 S—S 键互相结合，形成如下式的聚合物。



如此生成的聚合物藉电解还原返回至原来的单体。组合供给、捕集阳离子（ $M^+$ ）的金属 M 和有机二硫系化合物的金属—硫二次电池则如前述美国专利所公开。

上述这些电池使用金属锂作为负极，其电池工作电压为 3—4V，比能量在 150Wh/kg 以上，所以，可以期待其具有与通常的二次电池不相上下、或更大的比能量。

另一方面，为了进一步获得高比能量化，充分发挥硫的高容量性，也有人研究将单质硫直接用于正极。美国第 5,523,179 号专利公报提出这一方案。据称，该电池使用金属锂为负极，其电池工作电压为 2V，比能量可高达 100—800Wh/kg。

然而，如对组装有上述有机二硫化物制电极的电池反复进行电解氧化（充电）的聚合物化及电解还原（放电）的单体化的氧化还原（充放电）反应，则

所述有机二硫化物存在其电极容量缓慢减少的问题。该问题的原因可以考虑如下。

对有机二硫化物进行氧化反应（充电），生成电绝缘的、且缺乏离子导电性的聚二硫化物。聚二硫化物缺少对电解质的溶解性。另一方面，所述聚二硫化物在因还原反应（放电）而单体化时所生成的有机二硫系化合物对电解质的溶解性大。因此，因还原反应（放电）而单质化的二硫化物溶解于部分电解质中，所述溶解的单质藉由氧化反应（充电）在不同于原电极位置的地方引起聚合物化现象。离开碳等的导电剂而聚合物化、并析出的聚二硫化物从电极内的电子、离子传导网络脱离，而不参与电极反应。这样，反复进行氧化还原反应，孤立脱出的聚二硫化物增加，其结果，电池容量缓慢下降。又，溶解性能大的有机二硫化物单体容易移动，易从正极扩散至隔膜或电解质内，或再扩散至负极一侧。

如此，在将含有有机二硫化物的电极用作正极的电池中，其充放电效率低下，或者，其充放电的循环寿命缩短。再者，在为了提高体积比能量，而将金属锂用于负极时，在电池的充放电循环中，在金属锂表面发生枝状结晶，存在着短路引起的发火等的危险的问题；或存在着充放电效率低下的问题。

另一方面，在为了提高电池容量而将单质硫用于正极的场合，电池工作电压低至 2V，甚或还有充放电循环特性恶化的问题。在将单质硫用于正极时，充放电循环特性的恶化可以认为是出于下述原因。

单质硫已知有多种同素异性体。环辛硫（ $S_8$ ）已知有 $\alpha$ 型（斜方晶）、 $\beta$ （单斜晶）、 $\gamma$ （单斜晶）的三种结构。环己硫（ $S_6$ ）为菱面体结构，其它据称尚有大的环状、链状及无定形等结构。即，可以明白，这些结构间的能量差别并不大，硫元素虽形成链，但仍处于不稳定的各种形态。将上述状态的硫粉末用作充放电的起始物质，反复进行放电（插入锂）及充电（脱出锂），则无法再现原始状态下的硫，而是分离出呈绝缘物的硫，无法进行电子的给予或锂离子的插入。

鉴于上述事实，本发明的第一个目的在于：提供一种正极，所述正极在室温下也可快速地进行氧化还原反应，而不会损害有机硫化物的电压特性、硫及硫化锂的高容量及高比能量。本发明的第二目的在于：提供一种高比能量的锂电池，所述高比能量的锂电池在充放电时，可以减少正极活性物质从正极内的扩散和分离，保持有机硫化物的电压特性及硫或硫化锂的高容量特性，具有 3V 级的平坦的放电电压。本发明的第三个目的在于：提供一种上述锂电池中使用

的正极的制造方法。

#### 发明内容

本发明系有关一种正极，所述正极含有选自硫醇盐化合物或硫醇化合物中的至少一种的有机硫化物、选自硫及以下式(1)表示的硫化锂的至少一种：



(式中， $0 < x \leq 2$ ， $n > 0$ )。

其中，较好的是，所述正极为含有选自硫醇盐化合物或硫醇化合物中的至少一种的有机硫化物、及以下式(1)表示的硫化锂：



(式中， $0 < x \leq 2$ ， $n > 0$ )。又，所述有机硫化物以金属配位体为宜。

有效的是，所述正极进一步含有导电性高分子。

有效的是，所述硫醇盐化合物为选自锂化的二硫化物、锂化的三硫化物及锂化的四硫化物中的至少一种。

有效的是，所述硫醇化合物为选自二硫化物、三硫化物及四硫化物中的至少一种。

再者，本发明系一种正极的制造方法，所述正极的制造方法包括：

(a) 将含有选自硫醇盐化合物或硫醇化合物中的至少一种的有机硫化物溶解于 N-R-2-吡咯烷酮(其中，R 为氢或烷基)，得到溶液的工序；

(b) 将上述所得到的溶液与选自硫及以下式(1)表示的硫化锂的至少一种进行混合，得到混合物的工序：



(式中， $0 < x \leq 2$ ， $n > 0$ )；及

(c) 将所得到的混合物涂布于导电基板上，在惰性气体中或在真空中加热，得到正极的工序。

有效的是，所述溶剂为选自四氢呋喃、二甲基甲酰胺及 N-R-2-吡咯烷酮(其中，R 为氢原子或烷基)的至少一种。

在上述制造方法中，有效的是，所述方法可以包括在工序(b)之前将导电性高分子添加于在工序(a)中所得到的溶液的工序。

又，有效的是，在工序(c)之后，可以包括对所得到的正极中的硫醇化合物及/或硫进行锂化的工序。

再者，本发明也涉及一种含有上述正极、负极及非水电解质的锂电池。这里，所述锂电池既可以是一次电池，也可以是二次电池，所述非水电解质包括

锂盐。

#### 附图说明

图 1 所示为对使用了本发明的实施例 1 及实施例 2 的正极的锂电池，以及对使用了比较例 1 及比较例 2 的正极的锂电池进行充放电时的第 5 循环的放电特性图。

图 2 所示为对使用了本发明的实施例 3 及实施例 4 的正极的锂电池，以及对使用了比较例 3 及比较例 4 的正极的锂电池进行充放电时的第 5 循环的放电特性图。

图 3 所示为使用了本发明的实施例 5 及比较例 5—8 的正极的锂二次电池的放电曲线图。

图 4 所示为使用了本发明的实施例 9，及比较例 9—12 的正极的锂二次电池的放电曲线图。

#### 具体实施方式

本发明系有关一种正极，所述正极含有选自硫醇盐化合物或硫醇化合物中的至少一种的有机硫化物、选自硫及以下式 (1) 表示的硫化锂的至少一种：



(式中， $0 < x \leq 2$ ， $n > 0$ )。

较好的是，本发明的锂电池的正极具有由选自活性物质的硫醇盐化合物及硫醇化合物中的至少一种和选自硫及硫化锂的至少一种所形成的无机—有机混合结构。所述无机—有机混合结构中，较好的是，二种活性物质以分子状态作均匀混合。

在具有上述无机—有机混合结构的正极中，硫醇化合物（单体）或硫醇盐化合物（单体）以分子状态与硫及/或硫化锂固定于正极中。由此，可以抑止硫醇化合物（单体）或硫醇盐化合物（单体）从正极扩散，或可抑止硫的分离。

这样，在保持硫或硫化锂高容量性能的同时，可以在硫醇化合物或硫醇盐化合物的电压下工作。即，将如上所述以分子状态均匀混合的活性物质用于正极，构成电池，则可以在保持所述电池 3v 级电压的同时，也可保持电池的高容量，反复进行充放电也不会降低电容量。即是说，可以得到充放电循环性能良好的锂电池。

又，在使用由硫醇盐化合物和硫化锂制得的正极，组装成电池时，由于其中的负极不必使用锂，所以，可以在不使用金属锂的情况下，使用其它材料的负极，由此，也可以避免因使用金属锂而带来的危险性及容量低下的问题。

以下,就本发明的正极成份及其制造方法作一说明,然后,再就含有该正极的锂电池作一说明。

### (1) 关于构成正极的成份

#### ① 硫醇化合物

作为本发明的有机硫化物之一的硫醇化合物,可以举出如有机二硫化物、有机三硫化物、有机四硫化物等。这些有机硫化物单体分子中所含有的硫原子数目各异,在充放电反应时,其结合状态在硫—硫键和硫—锂键之间发生变化。即,在硫醇化合物中,放电时硫—硫键开裂,生成硫—金属离子(锂,含质子)键,充电时再生成硫—硫键。

作为有机二硫化物,可以举出以下述通式(2)所表示的化合物:



(式中,R为脂肪族基或芳香族基,S为硫原子,y为1以上的整数,n为2以上的整数)。作为以通式(2)表示的化合物可以举出例如,二硫甘醇( $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{SH}$ )、2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑( $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}(\text{SH})_2$ )、s-三吡嗪-2,4,6-三硫醇( $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{S}_2$ )、7-甲基-2,6,8-三巯基嘌呤( $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_3$ )、4,5-二氨基-2,6-二巯基嘧啶( $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4\text{S}_2$ )等。上述任一种化合物皆可以直接使用市售产品。

又,也可以使用这样的化合物:所述化合物系含有将这些有机二硫化物用碘、铁氰化钾或过氧化氢等氧化剂聚合的有机二硫化物的二聚物或三聚物。除了使用氧化剂对有机二硫化物进行化学聚合之外,也可以不使用氧化剂,而用电解氧化法进行聚合。

#### ② 硫醇盐化合物

作为硫醇盐化合物,可以使用例如将上述硫醇化合物锂化后的盐。具体地,可以用丁基锂及苯基锂等的 $\text{R}\cdot\text{Li}$ (其中,R为脂肪族基或芳香族基)对作为原始物质的上述硫醇化合物进行锂化。由此,得到硫醇盐化合物。

这里,锂的硫醇盐化合物为由充电生成硫—硫键、放电再生成硫—锂键的具有硫—锂离子键的化合物。

又,在特别是用硫醇化合物和硫化锂构成正极之后,藉由第一次的放电或外加的化学处理,也可形成硫—锂键。此时,只要具有硫醇化合物和硫化锂以分子状态均一混合的无机—有机混合结构,则同样可获得上述特性。

#### ③ 硫醇化合物及硫醇盐化合物的金属配位体

硫醇化合物及硫醇盐化合物等的有机硫化物(以下,称为“SS”)的金属

配位体, 不仅其自身可以用作活性物质, 还可以防止所述 SS 或硫醇盐化合物或这些化合物与下述聚苯胺的复合物溶解于电解质之后, 从正极扩散。由此, 可以得到优异的充放电循环寿命。另外, 还可以得到更平坦的电压特性。

作为构成上述金属配位体的金属, 较好的是, 使用如 Cu、Ag、Au、Ni、Pd、Pt、Co、Rh、Ir、Cr、Mn 及 Fe 等、可发生离子化合价变化的金属。金属如离子的化合价可以发生变化, 则不仅对单体化及聚合物化的氧化还原反应, 且金属离子化合价变化自身亦包括于氧化还原反应内, 有助于增加充放电的容量。其中, 较好的是 Cu 及 Ag, 更好的是 Cu。

使用上述 SS 和含有所述金属的金属盐, 可以形成金属配位体, 作为形成金属配位体的盐, 可以使用如下所述的金属盐。

作为铜盐, 可以使用氯化铜、N,N-二乙基氨基甲酸铜 ( $((C_2H_5)_2NCSS)_2Cu$ ) 等的二价铜盐、用  $SO_2$  将氯化铜等还原后的一价铜盐等。又, 作为银盐, 可以使用硝酸银、N,N-二乙基氨基甲酸银 ( $((C_2H_5)_2NCSSAg)$ )、三氟甲磺酸银 ( $CF_3SO_3Ag$ )、及四氟硼酸银 ( $AgBF_4$ ) 等的一价银盐等。关于其它的金属盐, 也可使用同样的物质。

在由 SS 和金属盐形成配位体时, 如下述实施例所示, 有混合 SS 的乙醇溶液和金属盐的乙醇溶液的方法。但也可以使用其它的方法。可以将各种金属配位体混合使用, 也可以使用由二种以上的金属盐形成的金属配位体。

作为由 SS 和铜盐及银盐形成的配位体, 可以举出, 如使用 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑时所形成的  $CuAg(C_2HN_2S_3)_4$ 、使用二硫醇时所形成的  $CuAg(C_2H_2S_2)_4$ 、使用 s-三嗪-2,4,6-三硫醇时所形成的  $Cu_3Ag_3(C_3N_3S_3)_4$ 、使用 7-甲基-2,6,8-三巯基嘌呤时所形成的  $CuAg(C_6H_4N_4S_3)_4$  及使用 4,5-二氨基-2,6-二巯基嘧啶时所形成的  $CuAg(C_4H_4N_4S_2)_4$ 。

又, 也可对由硫醇化合物所形成的金属配位体进行化学处理, 使之锂化, 也可构成具有硫醇盐基的金属配位体。作为锂化处理方法, 可以举出: 在丁基锂及苯基锂等的  $R \cdot Li$  (其中, R 为脂肪族基或芳香族基) 溶液中的化学处理的方法, 及插入锂的电化学处理方法等。

#### ④ 硫 (单质)

本发明中的硫指单质的硫。所述硫纯度较好的是在 99.9% 以上。

又, 在本发明中, 是使用了粉末状态的硫, 但其粒径较好的是在  $10\mu m$  以下。

### ⑤ 硫化锂

硫化锂通常可以使用以下式(1)表示的硫化锂:



(式中,  $0 < x \leq 2$ ,  $n > 0$ )。

具体地, 可以举出例如,  $\text{Li}_2\text{S}$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_2$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_2\text{S}_8$  及  $\text{Li}_2\text{S}_{12}$  等。

这些硫化锂可以用例如硫酸锂的还原、硫化锂的氧化, 及硫的化学处理等的方法获得。其中, 作为可以固体状态稳定得到的物质, 以  $\text{Li}_2\text{S}$  及  $\text{Li}_2\text{S}_2$  为宜。其它, 也可使用在溶液中存在离子状态的多硫化物溶液。

又, 如上所述, 不仅可以含有在化学计量上呈稳定的硫化锂状态的硫, 而且也可以使用在链状硫中含有锂的、以不稳定状态存在的含锂硫。此时, 在式(1)中,  $n$  在 2 以上, 其上限并无特别的限制。在锂化具有环状结构的硫所得到的硫化锂中,  $n$  约为 8—20, 在锂化具有链状结构的硫所得到的硫化锂中,  $n$  为  $\infty$  (无限)。在本发明中, 硫化锂可以适当选用, 只要所述硫化锂在制作正极合剂时不游离并妨碍正极的制造即可。

上述硫化锂既可以分别单独使用, 也可以混合状态使用。又, 既可以在最初使用处于硫化锂状态下的硫化锂, 也可以使用将硫与上述金属配位体混合后, 进行锂化处理所得到的硫化锂。

在使用所述硫化锂时, 藉由将 SS 和硫化锂在液中以分子状态混合, 可以形成无机—有机混合结构。而且, 在含有具有如此结构正极的电池中, 在维持所述结构的同时进行充放电, 则可以在避免各种活性物质的扩散和分离, 保持其各自性能的同时, 实现良好的充放电循环特性。

作为硫及/或硫化锂对于上述 SS 及/或金属配位体的混合比率, 较好的是, 硫及/或硫化锂对于 1 重量份的 SS 及/或金属配位体为 0.1—10 重量份, 更好的是 0.5—5 重量份。

### ⑥ 导电性高分子

本发明的正极中可有效地混合有导电性高分子。作为上述导电性高分子, 可以举出例如, 聚苯胺、聚吡咯、聚烯烃、聚噻吩及聚乙炔等。这些导电性高分子以分子状态混合于 SS 及硫化锂中时, 可将所述成份作三维的混合。由此, 可以形成进一步互相络合的高次无机—高分子混合结构。所述无机—高分子混合结构可以将硫醇盐化合物和硫化锂特别强固地保持于正极内。从而, 不管是

针对硫醇盐化合物或硫化锂，皆可得到良好的充放电循环特性。

特别是，聚苯胺可以发挥导电性，但由于硫醇化合物或硫醇盐化合物可以起到聚苯胺的掺杂剂作用，形成复合体，所以，硫醇化合物及/或硫醇盐化合物、聚苯胺分子及硫化锂可以在三维空间相互作用。

作为聚苯胺，可以使用由化学聚合法或电解聚合法聚合苯胺或其衍生物所得到。特别是，由于处于脱杂状态的还原性聚苯胺，可以有效地捕集有机二硫化物单体而优先使用。聚苯胺的还原度（RDI）以将聚苯胺微量溶解于正甲基-2-吡咯烷酮溶液时的电子吸收光谱表示。即，用出现于 640nm 附近的长波长一侧的苯醌二亚胺结构起因的吸收峰强度（ $I_{640}$ ）和出现于 340nm 附近的短波长一侧的对位取代的苯结构起因的吸收峰强度（ $I_{340}$ ）之比（ $RDI = I_{640}/I_{340}$ ）。较好的是，使用 RDI 小于 0.5 的聚苯胺。

再有，较好的是，使用导电率在  $10^{-10}$  S/cm 以下的聚苯胺。

在和所述金属配位体同时使用 SS 及/或聚苯胺的场合，较好的是，对于 1 重量份金属配位体，使用 0.01-10 重量份的 SS 及/或聚苯胺。在混合 SS 及聚苯胺时，较好的是，对于 1 重量份的 SS，使用 0.01-10 重量份的聚苯胺。

#### ⑦ 电解质

本发明的正极中也可添加含有金属阳离子  $M^+$  的电解质。作为所述的电解质，较好的是前述 SS 及/或金属配位体难以扩散移动的、固体状或半固体状的高分子电解质。

作为所述高分子电解质，可以藉由将  $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$  及/或  $LiN(CF_3SO_2)_2$  等的锂盐溶解于聚环氧乙烷中得到。又，也可以首先将  $LiClO_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiPF_6$  及/或  $LiN(CF_3SO_2)_2$  等锂盐溶解于碳酸丙烯酯及/或碳酸乙烯酯等非水溶剂中，得到电解液，然后，用聚丙烯腈、聚偏二氟乙烯、聚丙烯酸或聚环氧乙烷等的高分子将上述电解液凝胶化，得到半固体状的高分子电解质。

#### ⑧ 有机粘结剂

再有，出于提高制膜性及膜的强度的目的，本发明的正极中也可添加如聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚乙烯吡啶、聚偏二氟乙烯等有机高分子粘结剂。出于进一步提高导电性的目的，还可以添加导电剂。这些导电性制剂可以举出如铅粉末、乙炔碳黑粉末、铅纤维等碳粉末或碳纤维。

此外，只要在不损害本发明的效果的范围之内，也可添加以往使用至今的各种添加剂等。

## (2) 关于正极的制造方法

在制造本发明的正极时，均匀混合硫醇盐化合物及/或硫醇化合物、溶解前述化合物的溶剂、及硫及/或硫化锂。这里所使用的溶剂以可溶解硫化锂的溶剂为宜。作为所述溶剂有：四氢呋喃，二甲基甲酰胺及 N-R-2-吡咯烷酮（其中，R 为氢原子或 CH<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>、C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> 等的烷基）。

本发明的正极的制造方法具体地，为包括下述工序的制造方法：

(a) 将含有选自硫醇盐化合物或硫醇化合物中的至少一种的有机硫化物溶解于溶剂，得到溶液的工序；

(b) 将上述所得到的溶液与选自硫及下式 (1) 表示的硫化锂的至少一种进行混合，得到混合物的工序：



(式中， $0 < x \leq 2$ ， $n > 0$ )；及

(c) 将所得到的混合物涂布于导电基板上，加热干燥，得到正极的工序。

有效的是，在上述 (c) 工序中，将所得到的混合物涂布于导电基板上，在惰性气体或在真空中加热，得到正极。

有效的是，上述方法可以包括在工序 (b) 之前将导电性高分子添加于在工序 (a) 中所得到的溶液的工序。又，有效的是，在工序 (c) 之后，可以包括对所得到的正极中的硫醇混合物及/或硫进行锂化的工序。

又，作为所述溶剂，较好的是 N-R-2-吡咯烷酮（其中，R 为氢原子或烷基）。

由此，本发明的正极的制造方法的一个较好的实施方式包括：

(a) 将含有选自硫醇盐化合物或硫醇化合物中的至少一种的有机硫化物溶解于 N-R-2-吡咯烷酮，得到溶液的工序；

(b) 将硫混合于上述所得到的溶液中的工序；

(c) 将所得到的混合物涂布于导电基板上，在惰性气体或真空中加热，得到正极的工序；及

(d) 对所制得的电极中的硫进行锂化处理的工序。

本发明的正极制造方法的又一个较好的实施方式包括：

(a) 将硫醇化合物溶解于 N-R-2-吡咯烷酮的工序；

(b) 将硫化锂混合于上述所得到的溶液中的工序；

(c) 将所得到的混合物涂布于导电基板上，在惰性气体或真空中加热，制作电极的工序；及

(d) 对所制得的电极中的硫醇化合物进行锂化处理的工序。

如上所述, 使用 N-R-2-吡咯烷酮作为溶剂, 即可以分子状态均匀混合硫醇化合物、硫醇盐化合物、硫、硫化锂及聚苯胺。由此, 容易获得具有均一组成的薄膜状或大面积形状的电极。作为 N-R-2-吡咯烷酮, 可以直接使用市售试剂。又, 较好的是, 用沸石吸附剂将市售的 N-R-2-吡咯烷酮中所含有的水分吸附、并降低至 20ppm 以下之后再使用。

又, 关于制造方法中所使用的条件等, 可以采用以往公知的条件。有关具体的操作等, 在下述实施例中说明。

### (3) 关于锂电池

本发明的锂电池可以藉由以往公知的方法制得上述正极、负极及非水电解质。作为非水电解质, 也可使用例如聚合物电解质。作为聚合物电解质, 也可以使用如上所述的电解质凝胶。再有, 本发明的锂电池可以是一次电池也可以是二次电池。

以下, 举实施例说明本发明, 但本发明并不限于这些实施例。

#### 实施例 1

将 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(以下, 简称为“DMcT”)进行锂化, 得到硫醇锂化合物(以下, 简称为“L-DMcT”)。所述的锂化系由将 DMcT 浸渍于正丁基锂的正己烷溶液(1.53 摩尔/L)1 小时进行。在该处理之后, 用正己烷充分洗净。所制得的 L-DMcT 1.3g、DMcT 0.2g、及硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 2g 溶解于 5g 四氢呋喃中。

接着, 将  $\text{LiBF}_4$  2.3g 溶解于碳酸丙烯酯 10.5g 和碳酸乙烯酯 7.9g 的混合溶剂中, 制得有机电解液。

对上述有机电解液添加聚丙烯腈粉末 3g, 加热至  $100^\circ\text{C}$ , 使所述聚丙烯腈溶解、凝胶之后, 用乙腈 20g 稀释, 制得电解质溶液。

将上述凝胶化电解质溶液 1g 和先前制得的四氢呋喃溶液 2g 及乙炔碳黑粉末 0.05g 进行混合, 得到混合浆料。将由氟树脂和乙炔碳黑制得的厚为  $50\mu\text{m}$  的多孔(质)碳质薄片切割成  $5\times 10\text{cm}$  大小, 将此混合浆料涂布于该多孔碳质薄片上之后, 在真空中  $60^\circ\text{C}$  下加热干燥。如此制得的电极 A 含有碳质薄片, 其厚度为  $75\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 1

将实施例 1 中制得的凝胶化电解质溶液 1g 和 DMcT 粉末 1g 及乙炔碳黑粉

末 0.05g 进行混合，得到混合浆料。将上述混合浆料如同实施例 1，涂布于多孔碳质薄片上，干燥。如此制得的电极 A' 含有碳质薄片，其厚度为 80 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 2

在 5g 二甲基甲酰胺中溶解硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 1g 和硫 0.7g 之后，再溶解 L-DMcT 1.5g。然后，将该溶液 2g 和乙炔碳黑 0.05g 一起，混合于实施例 1 中所制得的凝胶化电解质溶液 1g 中，得到混合浆料。将上述混合浆料如同实施例 1，涂布于多孔碳质薄片上，干燥。如此制得的电极 B 含有碳质薄片，其厚度为 85 $\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 2

将 1g 的硫粉末溶解于 5g 四氢呋喃中，然后，将该溶液和乙炔碳黑 0.05g 一起，混合于实施例 1 中所制得的凝胶化电解质溶液 1g 中，得到混合浆料。将上述混合浆料如同实施例 1，涂布于多孔碳质薄片上，干燥。如此制得的电极 B' 含有碳质薄片，其厚度为 77 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 3

将实施例 1 中所使用的 L-DMcT 1.5g 溶解于 10g N-甲基-2-吡咯烷酮（以下，简称为“NMP”）1 中。另一方面，将聚苯胺（日东电工株式会社制的酰替苯胺，以下简称为“PAn”）在碱溶液中脱杂后，用肼还原，得到脱杂还原状态的 PAn。该脱杂还原状态下的 PAn 的导电率为  $10^{-8}\text{S/cm}$ ，其 RDI 值为 0.28。将该脱杂还原状态的 PAn 粉末 1.0g 添加于先前制作的溶液中，得到青绿色粘稠的 (L-DMcT)-PAn-NMP 溶液。接着，将硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 2g 混合于该溶液中，得到粘稠涂料。将厚 30 $\mu\text{m}$  的钛箔集电体切割成  $5\times 8\text{cm}$  的大小。将先前制得的涂料涂布于该钛箔集电体上，于真空中 80 $^{\circ}\text{C}$  下干燥 2 小时。如此制得的电极 C 含有钛箔，其厚度为 53 $\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 3

将按实施例 3 的方法制得的 (L-DMcT)-PAn-NMP 溶液涂布于钛箔上，干燥。如此制得的电极 C' 含有钛箔，其厚度为 51 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 4

在如同实施例 3 的方法制得的青绿色粘稠的 (L-DMcT)-PAn-NMP 溶液中混合单质硫 2g，得到粘稠涂料。将上述涂料涂布于如同实施例 3 的钛箔集电体上，于真空中 80 $^{\circ}\text{C}$  下干燥 2 小时。然后，为锂化干燥后的电极，将该电极浸渍于正丁基锂的正己烷溶液（1.53 摩尔/L）中 30 分钟，进行处理。其后，用

正己烷充分洗净。如此制得的电极 D 含有钛箔，其厚度为  $61\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 4

将按实施例 3 的方法制得的 (L-DMcT) -Pan-NMP 溶液涂布于钛箔上，干燥之后，如同实施例 4，将该电极浸渍于正丁基锂的正己烷溶液 (1.53 摩尔/L) 中进行处理。如此制得的电极 D' 含有钛箔，其厚度为  $59\mu\text{m}$ 。

将上述实施例 1-4 的正极 A-D，及比较例 1-4 的正极 A'-D' 分别与 0.3mm 厚的金属锂负极及隔膜层组装，构成  $2\times 2\text{cm}$  见方的电池 A-D 及 A'-D'。隔膜层使用厚 0.6mm 的凝胶电解质。凝胶电解质系将溶解了 1M 的  $\text{LiBF}_4$ 、以容积比 1:1 混合的碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯的混合溶液 20.7g 用 3.0g 的聚丙烯腈凝胶化而制得。将这些电池在  $20^\circ\text{C}$ 、0.2mA 的稳定电流及 4.65-2.0V 的范围内，反复进行充放电。测得各个充放电循环中的放电容量，根据所述放电容量伴随充放电循环的进行而减少的程度，评价充放电循环特性。其结果示于表 1。

表 1

|            |    | 放 电 容 量 (mAh) |     |     |     |
|------------|----|---------------|-----|-----|-----|
| 充放电 循环 (次) |    | 1             | 5   | 50  | 100 |
| 电 池        | A  | 5.4           | 5.4 | 5.3 | 5.3 |
|            | A' | 1.4           | 1.2 | 0.4 | 0.2 |
|            | B  | 5.5           | 5.5 | 5.3 | 5.2 |
|            | B' | 5.4           | 4.3 | 3.5 | 1.0 |
|            | C  | 5.7           | 5.6 | 5.6 | 5.6 |
|            | C' | 1.5           | 1.4 | 1.2 | 1.0 |
|            | D  | 5.5           | 5.4 | 5.3 | 5.3 |
|            | D' | 1.4           | 1.2 | 1.0 | 0.8 |

从表 1 可见，本发明实施例的锂二次电池与比较例的锂二次电池比较起来，其放电容量大，又，伴随充放电循环的进行，其放电容量的减少也小。

图 1 显示使用实施例 1 及 2、以及比较例 1 及 2 的电极 A、B、A' 及 B' 相对充放电第 5 个循环时的放电容量的放电电压。横轴表示放电容量 (单位: mAh)，纵轴表示电池电压 (单位: V)。根据图 1，使用本发明的电极构成的电池 A 及 B，其放电容量即使增加，也显示了较为平坦的放电电压，其放电电压从 3.5V 附近向 2.5V 附近缓缓下降。另一方面，比较例的电池 A' 在与放电容量增加的

同时，其放电电压急剧下降。另外，电池 B' 的放电容量虽大，但在 2V 附近的放电电压显示平坦的趋势。

图 2 显示使用实施例 3 及 4、以及比较例 3 及 4 的电极的电池 C、D、C' 及 D' 之充放电第 5 个循环时的放电电压。从图中可见，本发明的锂二次电池在 3.5—2.5V 间保持较为平坦的电压，具有高容量的良好效果。

如上所述，从表 1 及图 1 及图 2 可以明白，本发明的锂二次电池在保持 3.5 级电压的同时，也可保持高容量，反复进行充放电也不会导致电容量降低，即，本发明电池的充放电循环特性良好。

又，在上述实施例中，负极使用了金属锂，但由于本发明的锂二次电池的正极活性物质最初即含有锂，所以，即使使用不含有碳等的锂的负极构成电池，也不会失去上述特性。

又，在实施例中，作为硫醇锂化合物是使用 DMcT 作为原始物质，但使用其它有机二硫化物及有机三硫化物、有机四硫化物，及其它的硫醇化合物或它们的混合物作为原始原料，也可获得同样的效果。

再有，在实施例中，导电高分子是使用了聚苯胺，但也可使用其它的如聚吡咯、聚烯烃、聚噻吩、聚乙炔或它们的混合物。

又，在对硫醇化合物及单质硫进行锂化处理时；是使用了丁基锂，但也可以不使用丁基锂，而是使用苯基锂，或采用其它方法取代，也可获得同样效果。

如上所述，根据本发明，可以制得高比能量的锂二次电池，所述电池在充放电过程中可以减轻正极活性物质从正极内的扩散和分离，可以保持硫醇锂化合物的电压特性和硫化锂的高容量特性，具有有机二硫化物的 3 级的平坦的放电电压。

#### 实施例 5

将 0.76g(6 毫摩尔)的碘溶解于 50ml 的乙醇中，配制得到溶液 a，将 1.02g(6 毫摩尔)的氯化铜二水合物 ( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 溶解于 25ml 的乙醇中，配制得到溶液 b。混合溶液 a 和 b，配制得到混合溶液 c。再将 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑(以下，简称为“DMcT”) 1.8g(12 毫摩尔)溶解于 50ml 的乙醇，配制得到溶液 d。混合溶液 d 和先前配制的溶液 c，生成红橙色配位体的固态物质。离心分离含有该固态物的液体，取出固态物之后，该固态物用热酒精洗净数次。最后，用乙醚洗净固态物，真空干燥，得到铜离子上配位有 2 分子的 DMcT 的配位体  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{HN}_2\text{S}_3)_2$ (以下，简称为“DMcT-Cu”)。

粉碎混合所述 DMcT-Cu 粉末 1g、硫（单质）1g、乙炔碳黑粉末 0.25g 及丙烯腈/丙烯酸甲酯共聚物粉末（共聚摩尔比=95/5，数均分子量：400,000）0.15g。另一方面，将 1M 的  $\text{LiBF}_4$  及 0.5M 的  $\text{LiPF}_6$  溶解于碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯的混合溶剂（容积比 1:1）中，制得电解液。

将所述电解液 3.0g 添加于上述混合物中，混练，得到的混合物在 75℃ 下以热压辊压延。最后，压延的上述混合物压附于厚 30 $\mu\text{m}$  的钛箔集电体上。如此制得的电极含有钛箔，其厚度为 55 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 6

将 0.76g（6 毫摩尔）的碘溶解于 50ml 的乙醇，配制得到溶液 a，将 0.51g（3 毫摩尔）的硝酸银及 0.51g（3 毫摩尔）的氯化铜二水合物（ $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ）溶解于 25ml 的乙醇中，配制得到溶液 b。混合溶液 a 和 b，配制得混合溶液 c。再将 S-三嗪-2,4,6-三硫醇（以下，简称为“TTA”）2.1g（12 毫摩尔）溶解于 50ml 乙醇，配制得到溶液 d。混合溶液 d 和先前配制的溶液 c，进行如同 DMcT 的操作，得到在银离子及铜离子上配位有 TTA 的配位体  $\text{Cu}_3\text{Ag}_3(\text{C}_3\text{N}_3\text{S}_3)_4$ （以下，简称为“TTA-CuAg”）。

接着，将 2.3g 的  $\text{LiBF}_4$  溶解于碳酸丙烯酯 10.5g 和碳酸乙烯酯 7.9g 的混合溶剂中，制得有机电解液。再对上述有机电解液添加 3.0g 的聚丙烯腈粉末，于 100℃ 加热，使聚丙烯腈溶解后凝胶化，然后，用 20g 乙腈稀释，制得凝胶化的电解质溶液。

又，将硫化锂  $\text{Li}_2\text{S}$  1g 和硫 S 0.7g 溶解于 5g 四氢呋喃，制得聚二硫化物溶液。

混合上述凝胶化电解质溶液 1g、聚二硫化物 1g、TTA-CuAg 粉末 1g 及乙炔碳黑 0.05g，制得混合浆料。将由氟树脂和乙炔碳黑制得的厚为 50 $\mu\text{m}$  的多孔碳质薄片切割成 5×10cm 大小，将上述混合浆料涂布于该多孔碳质薄片上之后，在真空中 70℃ 加热干燥。如此制得的电极 A 含有碳质薄片，其厚度为 58 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 7

将 0.36g（2 毫摩尔）的氯化钯（ $\text{PdCl}_2$ ）溶解于 30ml 含有 0.15g 的氯化钾（KCl）的水溶液中，配制得到溶液 a，将 0.6g（4 毫摩尔）的 DMcT 溶解于 50ml 的乙醇中，配制得到溶液 b。混合溶液 a 和 b，形成深茶色的固态配位体。离心分离含有该固态物的液体，取出固态物之后，该固态物用热酒精洗净数次。最后，乙醚洗净固态物，真空干燥，得到钯离子上配位有 2 分子的 DMcT

的配位体  $\text{Pd}(\text{C}_2\text{HN}_2\text{S}_3)_2$  (以下, 简称为“DMcT-Pd”)。

粉碎混合所述 DMcT-Pd 粉末 0.5g、实施例 5 中所制得的 DMcT-Cu 粉末 0.5g、硫(单质) 1g、乙炔碳黑粉末 0.25g 及丙烯腈/丙烯酸甲酯共聚物粉末(共聚摩尔比=95/5, 数均分子量: 400,000) 0.15g。另一方面, 将含有实施例 1 中制得的 1M 的  $\text{LiBF}_4$  及 0.5M 的  $\text{LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯的混合溶剂(容积比 1: 1) 电解液 3.0g 添加于上述混合物中, 混练。所得到的混合物在 75℃ 用热压辊压延。最后, 压延的上述混合物压附于厚 30 $\mu\text{m}$  的钛箔集电体上。如此制得的电极含有钛箔, 其厚度为 53 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 8

将 DMcT-Cu 粉末浸渍于正丁基锂的正己烷溶液(1.53 摩尔/L) 中锂化处理 30 分钟。然后, 粉末用正己烷充分洗净。由此, 得到其中 -S-H 基团改变为 -S-Li 基团的  $\text{Cu}(\text{C}_2\text{LiN}_2\text{S}_3)_2$  (以下, 简称为“L-DMcT-Cu”)。混合所述 L-DMcT-Cu 粉末 1g、在实施例 6 中所制得的凝胶化电解质溶液 1g 及聚硫化物溶液 1g、乙炔碳黑 0.05g, 得到混合浆料。将上述混合浆料涂布于该多孔碳质薄片上之后, 在真空中 70℃ 下加热。如此制得的电极 A 含有碳质薄片, 其厚度为 54 $\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 5

除不含有单质硫粉末之外, 其它如同实施例 5, 得到厚 55 $\mu\text{m}$  的复合电极。

#### 比较例 6

除了不含有单质硫粉末, 使用 DMcT1g 取代 DMcT-Cu 之外, 其它如同实施例 5, 得到厚 52 $\mu\text{m}$  的复合电极。

#### 比较例 7

除了不含有 DMcT-Cu 之外, 其它如同实施例 5, 得到厚 54 $\mu\text{m}$  的复合电极。

#### 比较例 8

除了不含有聚硫化物之外, 其它如同实施例 6, 得到厚 55 $\mu\text{m}$  的复合电极。

以下, 就各个电极的电极性能进行评价。将上述实施例 5—8 及比较例 5—8 中所制得的电极作为正极, 将厚 0.3mm 的金属锂用作负极, 构成 2×2cm 见方的电池。隔膜层使用厚 0.3mm 的凝胶电解质。凝胶电解质系将溶解了 1M 的  $\text{LiBF}_4$  的、容积比为 1: 1 混合的碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯的混合溶液 20.7g 用 3.0g 的聚丙烯腈凝胶化而制得。将这些电池在 20℃ 下、1mA 的稳定电流及 4.35-1.0 的范围内, 反复进行充放电。测得各个充放电循环的放电容量, 根据

伴随充放电循环的进行的放电容量的减少的程度，评价充放电循环特性。其结果示于表 2。又，示于实施例 5 及比较例 5—8 的正极用的电池的充放电第 5 循环的放电曲线示于图 3。其中横轴表示放电容量（单位：mAh），纵轴表示电池电压（单位：V）。

表 2

|          | 放 电 容 量 (mAh) |     |     |     |
|----------|---------------|-----|-----|-----|
| 充放电循环(次) | 1             | 5   | 50  | 100 |
| 实施例 5    | 5.4           | 5.3 | 5.1 | 5.1 |
| 实施例 6    | 5.2           | 5.1 | 5.1 | 4.9 |
| 实施例 7    | 5.3           | 5.2 | 5.1 | 5.0 |
| 实施例 8    | 4.9           | 4.9 | 4.8 | 4.8 |
| 比较例 5    | 1.5           | 1.4 | 1.2 | 1.2 |
| 比较例 6    | 1.3           | 1.0 | 0.9 | 0.8 |
| 比较例 7    | 4.1           | 3.9 | 3.6 | 3.0 |
| 比较例 8    | 1.3           | 1.2 | 1.1 | 1.0 |

从上可见，使用本发明实施例的电极的电池与使用比较例的电极的电池比较起来，其放电容量伴随充放电循环的进行的降低较小。又，图 3 显示使用本发明的电极构成的电池的放电容量大，电池电压高，放电电压较为平坦，然而，使用比较例电极的电池则显示其放电容量小，放电电压缓缓降低，即使在高容量下也显示较低的放电电压。

#### 实施例 9

将聚苯胺（日东电工株式会社制的酰替苯胺，以下简称为“PAn”）在碱溶液中脱杂后，用肼还原，得到脱杂还原状态的 PAn。该脱杂还原状态下的 PAn 的导电率为  $10^{-8}\text{S/cm}$ ，其 RDI 值为 0.26。将 DMcT1.5g 添加于 NMP10g 中，得到溶液 a。对该溶液 a 添加先前制得的脱杂还原状态的 Pan 粉末 1.0g，得到青绿色粘稠的（L-DMcT）-PAn-NMP 溶液。

接着，将二价无水氯化铜（ $\text{CuCl}_2$ ）0.35g、硫（单质）1.5g 及 NMP5g 添加于先前制得的（DMcT）-PAn-NMP 溶液中，得到粘稠的涂料。

将厚  $30\mu\text{m}$  的钛箔集电体切割成  $5\times 8\text{cm}$  的大小。将先前制得的涂料涂布于该钛箔集电体上，于真空中  $80^\circ\text{C}$  下干燥 2 小时。如此制得的电极 C 因含有钛箔，

其厚度为 51 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 10

将 TTA 1.8g 溶解于 10g NMP 之后, 添加在实施例 9 中所制得的脱杂还原状态的 PAn 粉末 1.0g, 得到青绿色粘稠的 TTA-PAn-NMP 溶液 a。接着, 将二价无水氯化铜 ( $\text{CuCl}_2$ ) 0.18g 和三氟甲磺酸银 ( $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$ ) 0.6g 溶解于 5g 的 NMP 中, 得到溶液 b。又, 将硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 1g 及硫 S 0.7g 溶解于 5g 的四氢呋喃中, 制得聚二硫化物溶液 c。

混合这些溶液 a、b 及 c, 得到粘稠的涂料。如同实施例 9, 将涂料涂布于钛箔集电体上, 干燥。如此制得的电极 C 含有钛箔, 其厚度为 49 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 11

将 DMcT 1.8g 溶解于 10g NMP 之后, 添加在实施例 9 中所制得的脱杂还原状态的 PAn 粉末 1.0g, 得到青绿色粘稠的 DMcT-PAn-NMP 溶液 a。接着, 将氯化钯 ( $\text{PdCl}_2$ ) 0.18g 溶解于 5g 的 NMP 中, 得到溶液 b。又, 将二价无水氯化铜 ( $\text{CuCl}_2$ ) 0.18g 溶解于 5g 的 NMP 中, 得到溶液 c。将溶液 b 添加至溶液 a 中, 充分混合, 得到混合溶液。再在此混合溶液中加入溶液 c, 再度充分混合。所述混合溶液中加入 1.0g 的硫, 得到粘稠的涂料。

如同实施例 9, 将涂料涂布于钛箔集电体上, 干燥。如此制得的电极含有钛箔, 其厚度为 52 $\mu\text{m}$ 。

#### 实施例 12

将 DMcT-Cu 粉末浸渍于正丁基锂的正己烷溶液 (1.53 摩尔/L) 中, 作锂化处理 30 分钟。然后, 粉末用正己烷充分洗净。由此, 得到其中 -S-H 基团改变为 -S-Li 基团的  $\text{C}_2\text{LiN}_2\text{S}_3$  (以下, 简称为 “L-DMcT”)。把 L-DMcT 1.8g 溶解于 NMP 10g 后、添加在实施例 9 中所制得的脱杂还原状态的 PAn 粉末 1.0g, 得到青绿色的粘稠的 L-DMcT-PAn-NMP 溶液 a。

然后, 将二价的无水氯化铜 ( $\text{CuCl}_2$ ) 0.35g 溶解于 5g 的 NMP 中, 得到溶液 b。将硫化锂 ( $\text{Li}_2\text{S}$ ) 1g 和硫 0.7g 溶解于 5g 四氢呋喃中, 制得聚二硫化物溶液 c。

混合这些溶液 a、b 及 c, 得到粘稠的涂料。如同实施例 5, 将上述涂料涂布于钛箔上, 干燥。如此制得的电极 H 含有钛箔, 其厚度为 50 $\mu\text{m}$ 。

#### 比较例 9

除不含有单质硫粉末之外, 其它如同实施例 9, 得到厚 49 $\mu\text{m}$  的复合电极。

## 比较例 10

除了不含有聚硫化物溶液之外，其它如同实施例 10，得到厚 50 $\mu$ m 的复合电极。

## 比较例 11

除了不含有单质硫粉末之外，其它如同实施例 11，得到厚 51 $\mu$ m 的复合电极。

## 比较例 12

除了不含有聚硫化物溶液之外，其它如同实施例 12，得到厚 52 $\mu$ m 的复合电极。

以下，就各个电极的电极性能进行评价。将上述实施例 9—12 及比较例 9—12 中所制得的电极作为正极，将厚 0.3mm 的金属锂用作负极，构成 2×2cm 见方的电池。隔膜层使用厚 0.2mm 的凝胶电解质。凝胶电解质系将溶解了 1M 的 LiBF<sub>4</sub> 及 0.3M 的 LiBF<sub>6</sub>、容积比为 1:1 混合的碳酸丙烯酯和碳酸乙烯酯的混合溶液 20.7g 用 3.0g 的聚丙烯腈凝胶化而制得。将这些电池在 20℃ 下、1mA 的稳定电流及 4.35-1.0V 的范围内，反复进行充放电。测得各个充放电循环的放电容量(单位: mAh)，根据伴随充放电循环的进行的放电容量的减少的程度，评价充放电循环特性。其结果示于表 3。又，示于实施例 9 及比较例 9—12 的正极的电池的充放电第 5 循环的放电曲线示于图 4。其中横轴表示放电容量(单位: mAh)，纵轴表示电池电压(单位: V)。

表 3

|          | 放 电 容 量 (mAh) |     |     |     |
|----------|---------------|-----|-----|-----|
| 充放电循环(次) | 1             | 5   | 50  | 100 |
| 实施例 9    | 5.0           | 5.0 | 4.9 | 4.9 |
| 实施例 10   | 4.9           | 4.9 | 4.8 | 4.7 |
| 实施例 11   | 5.1           | 5.1 | 5.0 | 4.9 |
| 实施例 12   | 4.8           | 4.8 | 4.7 | 4.7 |
| 比较例 9    | 1.5           | 1.4 | 1.1 | 1.0 |
| 比较例 10   | 1.4           | 1.3 | 1.2 | 1.0 |
| 比较例 11   | 1.5           | 1.4 | 1.2 | 0.9 |
| 比较例 12   | 1.4           | 1.3 | 1.0 | 0.8 |

从上可见，使用本发明实施例的电极的电池与使用比较例的电极的电池比较起来，其放电容量伴随充放电循环的进行的降低较小。又，图3显示使用本发明的电极构成的电池的放电容量大，电池电压高，放电电压较为平坦，然而，使用比较例电极的电池则显示较小的放电容量。

即，从表2及表3以及图3及图4可以明白，本发明的锂二次电池在保持3V级电压的同时，也可保持高容量，反复进行充放电也不会导致电容量降低，即，本发明电池的充放电循环特性良好。

又，在本实施例中，作为金属配位体、含锂的金属配位体使用了以DmcT及TTA为原始原料的物质，但也可使用其它的有机硫化物。又，在锂化处理中，使用了丁基锂，但使用其它化学试剂，采用其它方法进行处理也可收到同样的效果。

又，在本发明的正极的制造方法中。使用了NMP，这些化合物可以将市售的试剂直接使用、或藉由沸石吸附剂吸附其中水分至20ppm以下后使用。另外，其它也可使用吡咯烷酮、N-乙基-2-吡咯烷酮、N-丁基-2-吡咯烷酮等。

再有，在本发明的实施例中，作为电极的集电体，使用了如上所述的钛箔、碳质薄片，但也可使用如铝、铜、不锈钢等金属箔，如聚苯胺及聚吡咯等的导电高分子薄膜，或涂敷或被覆有导电高分子薄膜的金属箔及碳质薄片。

本发明的复合电极与以往的二次电池比较，可以赋予电池以更大的容量，且具有更高的电压。再者，本发明的复合电极可以提供一种高比能量的二次电池，所述二次电池在充放电时可以减少正极活性物质从正极的扩散，其在充放电过程中放电容量的下降也小。

再有，在本发明实施例中仅列举了适用于电池的例子，但，如将本发明的复合电极用作对极，则可以得到现色、退色速度较快的电子元件及响应速度较快的葡萄糖检测器等生化检测器。又，本发明的正极也可用于构成写入、读取速度较快的电化学模拟存储器。

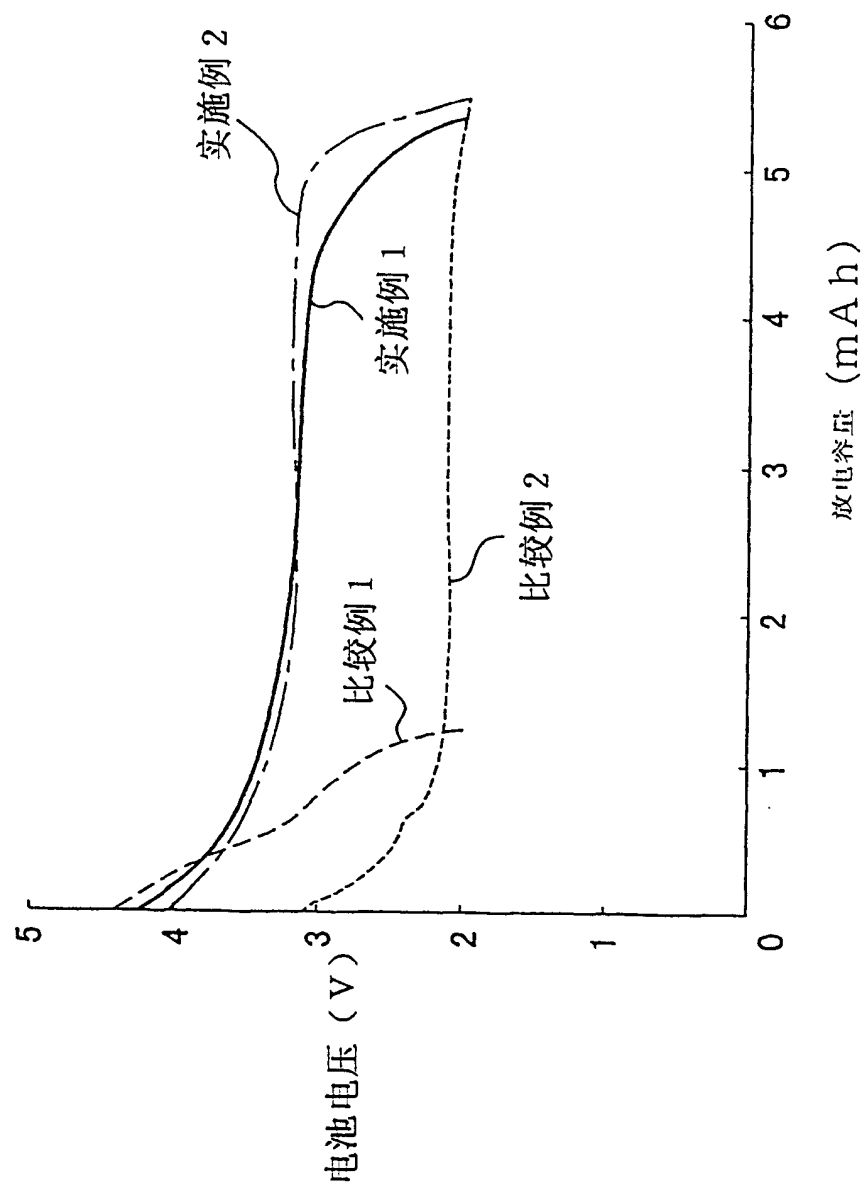


图 1

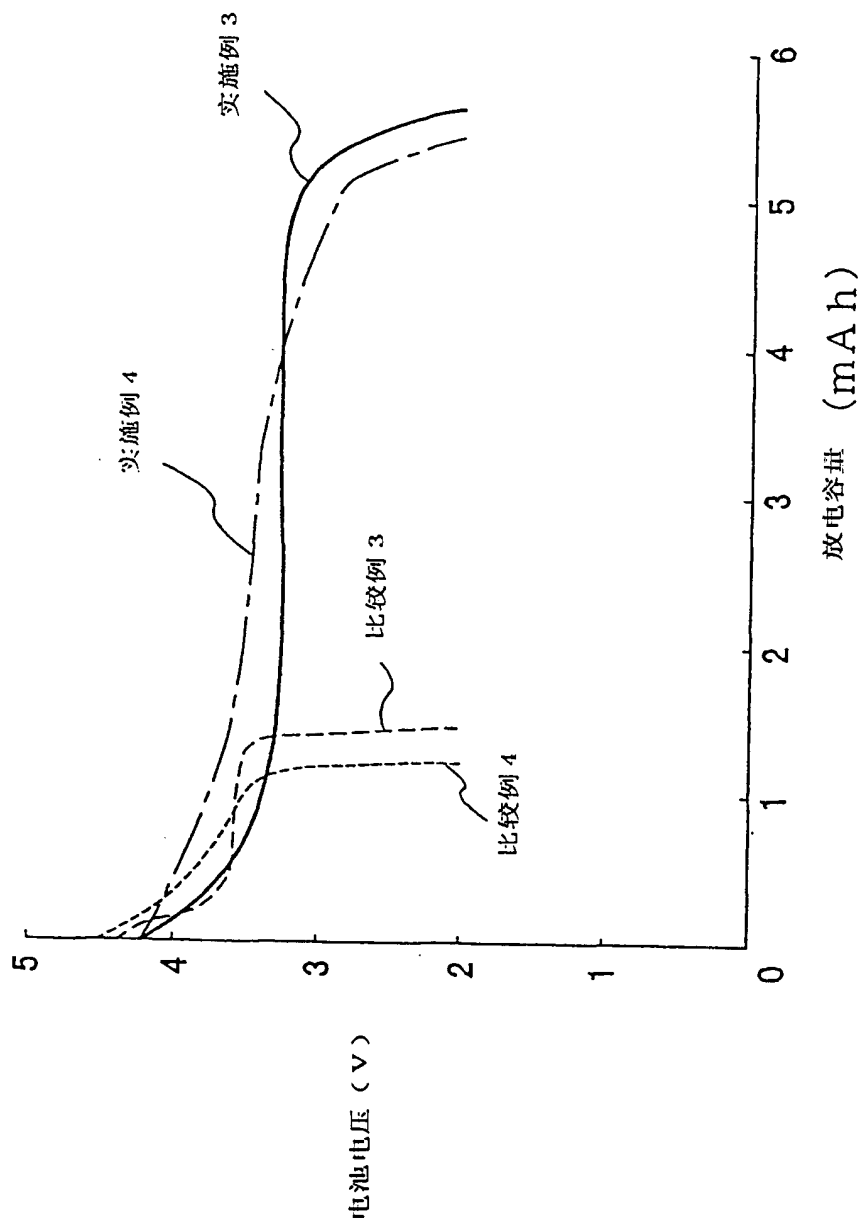


图 2

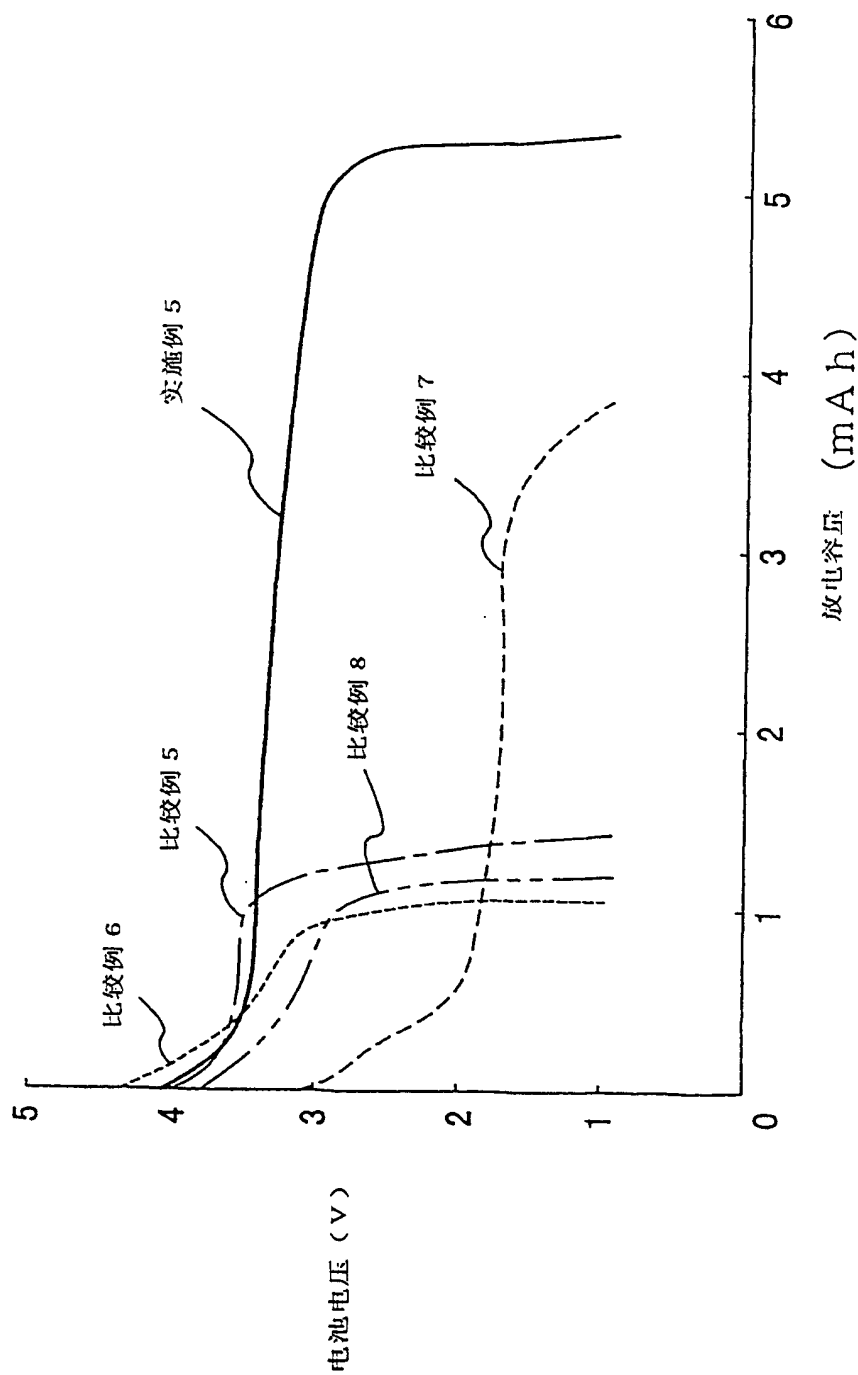


图 3

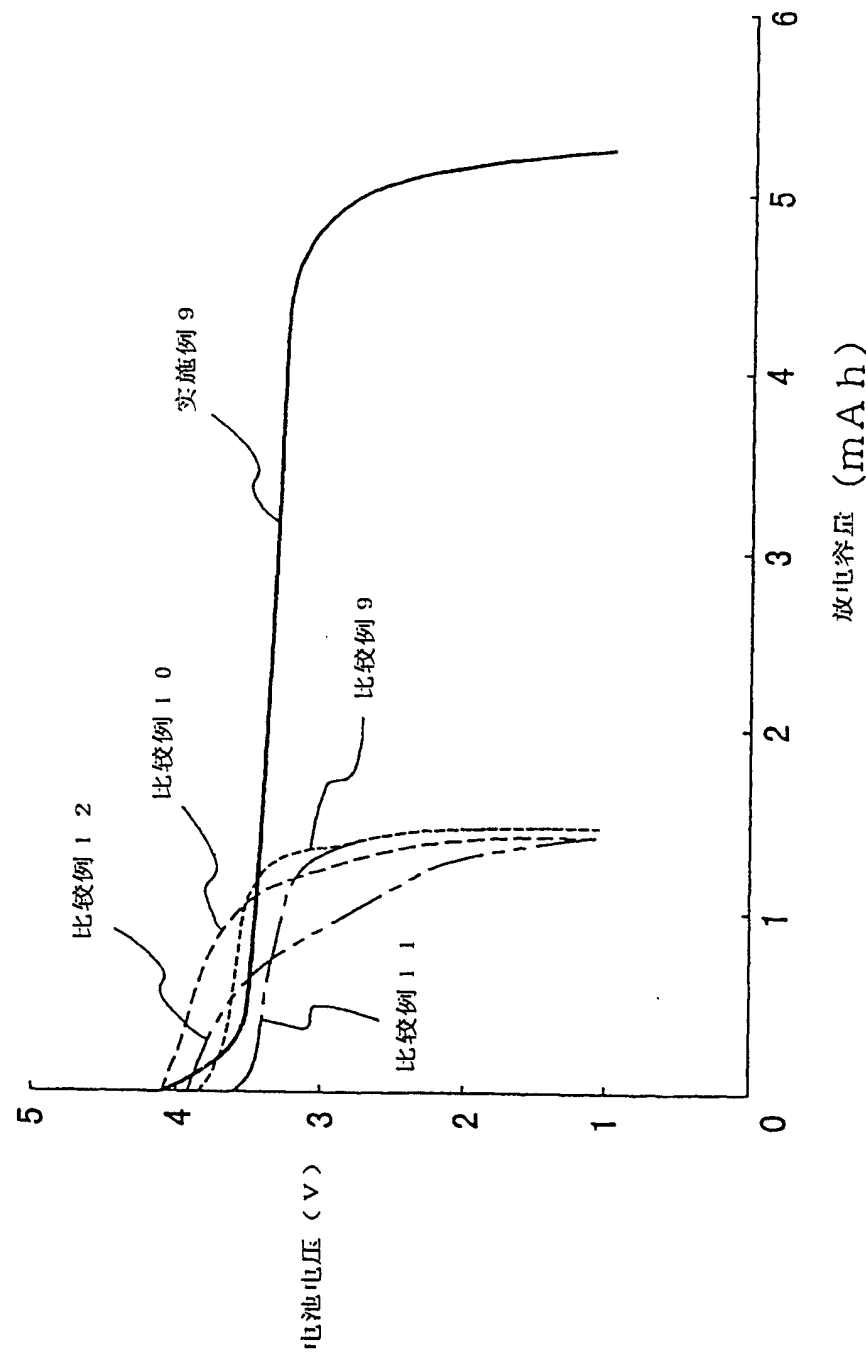


图 4