



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105556714 B

(45)授权公告日 2020.09.18

(21)申请号 201480051745.9

所

(22)申请日 2014.09.29

(72)发明人 保地和郎 久保达也 境哲男

(65)同一申请的已公布的文献号

小岛敏胜

申请公布号 CN 105556714 A

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

(43)申请公布日 2016.05.04

公司 11227

(30)优先权数据

代理人 蔡胜有 冷永华

2013-209173 2013.10.04 JP

(51)Int.Cl.

2014-063581 2014.03.26 JP

H01M 4/38(2006.01)

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

H01M 4/36(2006.01)

2016.03.18

H01M 4/62(2006.01)

(86)PCT国际申请的申请数据

(56)对比文件

PCT/JP2014/075919 2014.09.29

JP 特开2011-28948 A,2011.02.10

(87)PCT国际申请的公布数据

CN 101962452 A,2011.02.02

W02015/050086 JA 2015.04.09

CN 102382329 A,2012.03.21

(73)专利权人 住友橡胶工业株式会社

CN 1922256 A,2007.02.28

地址 日本兵库县神户市

审查员 成慧明

专利权人 独立行政法人产业技术综合研究

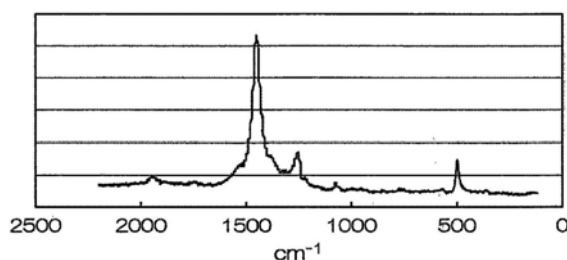
权利要求书3页 说明书27页 附图2页

(54)发明名称

硫系正极活性材料和锂离子二次电池

(57)摘要

本发明旨在提供包含碳/硫结构的正极活性材料,所述碳/硫结构在拉曼光谱中在约 500cm^{-1} 、约 1250cm^{-1} 和约 1450cm^{-1} 处具有拉曼位移峰。通过使用这种正极活性材料,可大大改善锂离子二次电池的循环特性。



1. 一种硫系正极活性材料的制造方法,其包括如下步骤:

在未硫化的二烯橡胶中将硫和以下中的至少一种进行配混,基于100份的所述二烯橡胶,硫的配混比例为不低于250质量份并且不超过2000质量份:

(1) 基于100质量份的所述二烯橡胶,1质量份至60质量份的硫化促进剂,和

(2) 基于100质量份的所述二烯橡胶,2质量份至60质量份的导电粉,

在非氧化性气氛中在300℃至550℃下热处理经配混的混合物,以及除去未反应的硫,

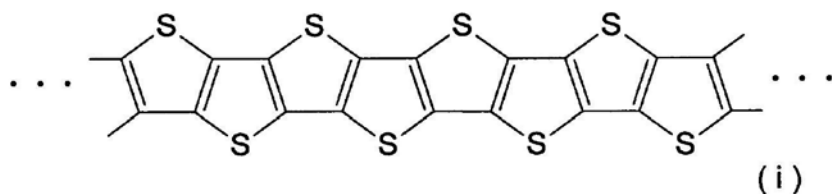
所述正极活性材料包含碳-硫结构,所述碳-硫结构在拉曼光谱中在约500 cm^{-1} 、约1250 cm^{-1} 和约1450 cm^{-1} 处具有拉曼位移峰,

其中,所述碳-硫结构构成三维网络,并且单质硫被封闭在这种网络中。

2. 根据权利要求1所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述碳-硫结构在拉曼光谱中还在约1940 cm^{-1} 处具有拉曼位移峰。

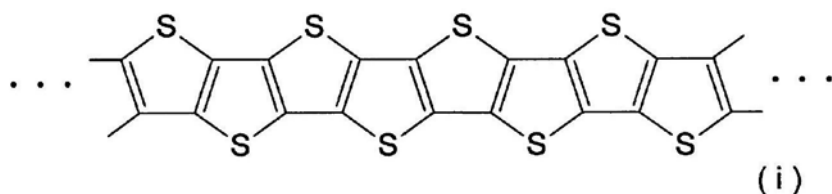
3. 根据权利要求1所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述碳-硫结构是由式(i)表示的化合物:

[化学式1]



4. 根据权利要求2所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述碳-硫结构是由式(i)表示的化合物:

[化学式1]



5. 根据权利要求1至4中任一项所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述硫系正极活性材料包含导电粉。

6. 根据权利要求1所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述硫系正极活性材料包含导电粉。

7. 根据权利要求5所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述导电粉是具有石墨结构的碳材料。

8. 根据权利要求6所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述导电粉是具有石墨结构的碳材料。

9. 根据权利要求1至4、6至8中任一项所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述硫系正极活性材料中硫的总含量不低于50质量%。

10. 根据权利要求1所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述硫系正极活性材料

中硫的总含量不低于50质量%。

11. 根据权利要求5所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述硫系正极活性材料中硫的总含量不低于50质量%。

12. 根据权利要求1至4、6至8、10至11中任一项所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述硫系正极活性材料中氢的含量不高于1.6质量%。

13. 根据权利要求1所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述硫系正极活性材料中氢的含量不高于1.6质量%。

14. 根据权利要求5所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述硫系正极活性材料中氢的含量不高于1.6质量%。

15. 根据权利要求9所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述硫系正极活性材料中氢的含量不高于1.6质量%。

16. 根据权利要求1至4、6至8、10至11、13至15中任一项所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中在FT-IR光谱中峰存在于约 917cm^{-1} 、约 1042cm^{-1} 、约 1149cm^{-1} 、约 1214cm^{-1} 、约 1388cm^{-1} 、约 1415cm^{-1} 和约 1439cm^{-1} 处。

17. 根据权利要求1所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中在FT-IR光谱中峰存在于约 917cm^{-1} 、约 1042cm^{-1} 、约 1149cm^{-1} 、约 1214cm^{-1} 、约 1388cm^{-1} 、约 1415cm^{-1} 和约 1439cm^{-1} 处。

18. 根据权利要求5所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中在FT-IR光谱中峰存在于约 917cm^{-1} 、约 1042cm^{-1} 、约 1149cm^{-1} 、约 1214cm^{-1} 、约 1388cm^{-1} 、约 1415cm^{-1} 和约 1439cm^{-1} 处。

19. 根据权利要求9所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中在FT-IR光谱中峰存在于约 917cm^{-1} 、约 1042cm^{-1} 、约 1149cm^{-1} 、约 1214cm^{-1} 、约 1388cm^{-1} 、约 1415cm^{-1} 和约 1439cm^{-1} 处。

20. 根据权利要求12所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中在FT-IR光谱中峰存在于约 917cm^{-1} 、约 1042cm^{-1} 、约 1149cm^{-1} 、约 1214cm^{-1} 、约 1388cm^{-1} 、约 1415cm^{-1} 和约 1439cm^{-1} 处。

21. 一种硫系正极活性材料的制造方法,其特征在于:

在未硫化的二烯橡胶中将硫和以下中的至少一种进行配混,基于100份的所述二烯橡胶,硫的配混比例为不低于250质量份并且不超过2000质量份:

(1) 基于100质量份的所述二烯橡胶,1质量份至60质量份的硫化促进剂,和

(2) 基于100质量份的所述二烯橡胶,2质量份至60质量份的导电粉,

在非氧化性气氛中在 300°C 至 550°C 下热处理经配混的混合物,以及除去未反应的硫,

其中,碳-硫结构构成三维网络,并且单质硫被封闭在这种网络中。

22. 根据权利要求21所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中所述硫化促进剂是二硫代氨基甲酸盐化合物。

23. 根据权利要求21所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中基于100质量份的二烯橡胶,硫的配混比例不低于250质量份。

24. 根据权利要求22所述的硫系正极活性材料的制造方法,其中基于100质量份的二烯橡胶,硫的配混比例不低于250质量份。

25. 根据权利要求21至24中任一项所述的硫系正极活性材料的制造方法,其通过非氧化性气氛中的热处理来制备。

26. 一种锂离子二次电池的制造方法,其特征在于包含根据权利要求1至25中任一项所

述的硫系正极活性材料的制造方法制造硫系正极活性材料的步骤、和使用所获得的硫系正极活性材料制造锂离子二次电池的步骤。

硫系正极活性材料和锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及可以用作锂离子二次电池的正极活性材料的新的硫系正极活性材料，以及使用这种硫系正极活性材料的锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 因为锂离子二次电池(一种非水电解质二次电池)是充放电容量大的轻型电池,所以其已被主要用作便携式电子设备的电池。另外,还预期将锂离子二次电池投入用作电动车辆(例如电动汽车)的电池。通常,配混有稀有金属(例如钴或镍)的材料用作锂离子二次电池的正极活性材料。但是,由于稀有金属的分布量少,并非总是容易获得以及另外价格昂贵,所以需要使用代替稀有金属的材料的正极活性材料。

[0003] 已知使用单质硫作为正极活性材料的技术。即,在单质硫用作正极活性材料的情况下,与稀有金属相比,这种硫容易获得而且价廉,并且具有另一个优势:可以使锂离子二次电池的充放电容量比目前状态还大。例如,已知使用硫作为正极活性材料的锂离子二次电池可以获得为使用作为一般正极材料的钴酸锂的锂离子二次电池的约6倍的充放电容量。

[0004] 但是,使用单质硫作为正极活性材料的锂离子二次电池存在经过重复充放电后充放电容量劣化的问题。即,在放电时单质硫可能与锂生成化合物,并且因为生成的化合物可溶于锂离子二次电池的非水电解质(例如,碳酸亚乙酯和碳酸二甲酯等)中,所以由于硫溶出到电解质中导致充放电容量经过重复充放电后而逐渐地降低。

[0005] 下文中,防止与重复充放电相关的充放电容量降低的特性被称为“循环特性”。认识到,虽然充放电容量降低程度较大并且容量保持率较低的锂离子二次电池在循环特性方面较差,但是充放电容量降低程度较小并且容量保持率较高的锂离子二次电池在循环特性方面优良。为了通过防止硫溶出到电解质中来改善循环特性,已提出了包含硫以及除硫之外的材料(例如碳材料)的正极活性材料(下文中也称为“硫系正极活性材料”)。

[0006] 例如,专利文献1公开了使用其中硫与碳骨架键合的多硫化碳作为硫系正极活性材料的技术。多硫化碳是硫被添加至直链不饱和聚合物并且通过例如所谓的硫化反应热处理聚异戊二烯和硫来合成的物质。与使用单质硫的情况相比,通过使用包含这种多硫化碳的硫系正极活性材料,可以在一定程度上改善锂离子二次电池的循环特性。

[0007] 但是,这种效果有限制并且无法充分地改善锂离子二次电池的循环特性。认为这是因为在放电时硫与锂键合,并且认为在多硫化碳中CS-SC键或S-S-S键被断开然后聚合物被切断所致。

[0008] 因此,为了改善循环特性,已考虑向聚异戊二烯添加聚丙烯腈(见专利文献1和2等)。但是,根据发明人的研究,即使添加聚丙烯腈,从中获得的效果也有限并且仍然无法充分地改善锂离子二次电池的循环特性。

[0009] 在专利文献3中,描述了通过使用包含多环芳烃的碳源化合物来固定硫从而防止硫溶出,在所述多环芳烃中稠合有3个或更多个六元环。但是,从中获得的效果也有限并且

期望进一步改善。

[0010] 现有技术文献

[0011] 专利文献

[0012] 专利文献1:JP 2002-154815 A

[0013] 专利文献2:JP 2012-150933 A

[0014] 专利文献3:JP 2013-161653 A

发明内容

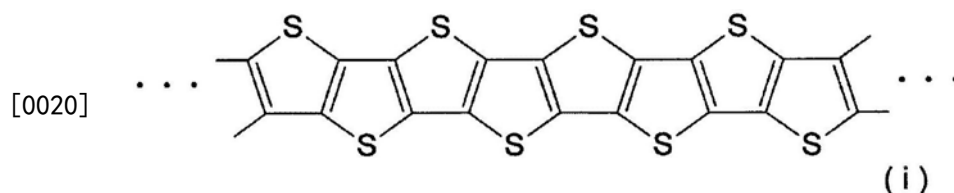
[0015] 本发明要解决的问题

[0016] 本发明的一个目的是提供可以极大地改善锂离子二次电池的循环特性的新的硫系正极活性材料,以及使用所述硫系正极活性材料的锂离子二次电池。

[0017] 解决问题的手段

[0018] 本发明是包含碳-硫结构的正极活性材料,所述碳-硫结构在拉曼光谱中在约 500cm^{-1} 、约 1250cm^{-1} 和约 1450cm^{-1} 处具有拉曼位移峰。认为碳-硫结构具有其中稠合并且连接有噻吩环的长链聚合物噻吩并苯(thienoacene)结构,如式(i)所表示的:

[0019] [化学式1]



[0021] 即,认为在约 500cm^{-1} 处的拉曼位移峰归因于噻吩的面内弯曲,在约 1250cm^{-1} 处的拉曼位移峰归因于噻吩环中C-C的面内弯曲,在约 1450cm^{-1} 处的拉曼位移峰归因于噻吩中C=C的伸缩。

[0022] 以前从没报道过通过用具有上述噻吩并苯结构的长链聚合物碳-硫结构估定硫来防止由于硫的溶出导致的充放电容量降低的技术,其是一种新尝试。另外,因为噻吩并苯在其分子中具有有助于电子导电性的共轭结构,所以上述碳-硫结构可以适合用作形成正极活性材料的材料。

[0023] 另外,碳-硫结构的聚合物并不是简单的直链而是构成三维网络并且还具有将单质硫封闭并且固定在这种网络中的功能。因此,除了上述碳-硫结构自身通过在其分子中并入大量的硫来构成外,可以使锂离子二次电池的充放电容量足够大,并且比之前更可靠地防止上述分子中的硫和封闭在该网络中的单质硫二者的溶出,以使得能够极大改善锂离子二次电池的循环特性。

[0024] 本发明是硫系正极活性材料,其通过如下步骤获得:

[0025] 在未硫化的二烯橡胶中将硫和以下中的至少一种进行配混:

[0026] (1) 基于100质量份的二烯橡胶,1质量份至60质量份的硫化促进剂,和

[0027] (2) 基于100质量份的二烯橡胶,2质量份至60质量份的导电粉,以及

[0028] 热处理经配混的混合物。

[0029] 除了能被广泛使用、容易获得并且价廉的事实外,二烯橡胶具有与硫的高反应性以及用于并入硫的高双键含量。因此,通过在比常规硫化使用的更高温度下热处理未硫化

的橡胶和硫,产生了具有上述长链聚合物噻吩并苯结构的碳-硫结构并且可以在分子中并入大量硫。同时,产生的碳-硫结构构成了如上所解释的三维网络,并且可以封闭和固定单质硫。

[0030] 硫化促进剂促进上述反应并且允许二烯橡胶并入更大量的硫,另外,认为硫化促进剂在放电时通过防止聚合物断裂起到改善锂离子二次电池的循环特性的作用。另一方面,认为导电粉通过改善硫系正极活性材料内的导电性能来提高与锂离子的反应性,从而起到改善锂离子二次电池的循环特性的作用。

[0031] 注意为了获得上述效果,在(1)的情况下,基于100质量份的二烯橡胶,硫化促进剂的配混比例需要为1质量份至60质量份。如果硫化促进剂的配混比例低于上述范围,则无法获得根据上述机理通过配混硫化促进剂来改善锂离子二次电池循环特性的效果。

[0032] 另一方面,反之,如果硫化促进剂的配混比例超过上述范围,则无法获得改善锂离子二次电池循环特性的效果。认为这是因为过量硫化促进剂倾向于产生容易溶解或溶出的小分子量成分,所述过量硫化促进剂扰乱通过二烯橡胶与硫的反应形成的碳-硫结构的聚合物结构。另一方面,在上述范围内的硫化促进剂配混比例可以成功地引起通过配混硫化促进剂所获得的上述效果,并且可以极大地改善锂离子二次电池的循环特性。

[0033] 在(2)的情况下,基于100份的二烯橡胶,导电粉的配混比例需要为2质量份至60质量份。如果配混比例低于上述范围,则无法获得根据上述机理通过配混导电粉来改善锂离子二次电池循环特性的效果。

[0034] 另一方面,如果导电粉的配混比例超过上述范围,则含硫结构的量变得相当小并且因此锂离子二次电池的充放电容量变小。另一方面,在上述范围内的导电粉配混比例可以成功地引起通过配混导电粉所获得的上述效果,同时保持锂离子二次电池的充放电容量足够大,并且可以改善锂离子二次电池的循环特性。

[0035] 本发明是锂离子二次电池,其特征在于包含本发明的上述硫系正极活性材料。由于上述硫系正极活性材料的功能,本发明的锂离子二次电池具有优异的充放电容量与循环特性。

[0036] 发明效果

[0037] 根据本发明,可提供可以极大改善锂离子二次电池的循环特性的新硫系正极活性材料,以及使用所述硫系正极活性材料的锂离子二次电池。

附图说明

[0038] 图1是示意性说明本发明实施例中用于产生硫系正极活性材料的反应设备的剖视图。

[0039] 图2是示出实施例1的硫系正极活性材料的拉曼光谱分析结果的曲线图。

[0040] 图3是示出实施例22的硫系正极活性材料的拉曼光谱分析结果的曲线图。

[0041] 图4是示出实施例1的硫系正极活性材料的FT-IR光谱分析结果的曲线图。

具体实施方式

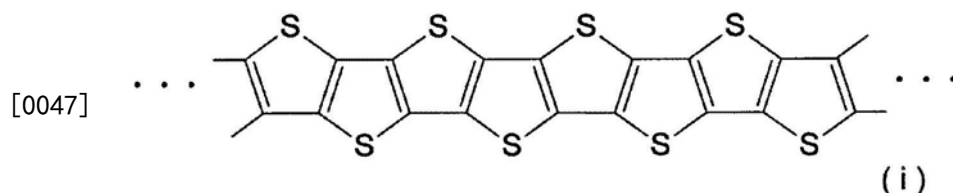
[0042] <<硫系正极活性材料>>

[0043] <碳-硫结构>

[0044] 本发明的硫系正极活性材料的特征在于包含碳-硫结构(例如图2所示),所述碳-硫结构在拉曼光谱中约 500cm^{-1} 、约 1250cm^{-1} 和约 1450cm^{-1} 处具有拉曼位移峰。

[0045] 图2的光谱与六元环石墨结构中出现的在约 1350cm^{-1} 处称为D带以及在约 1590cm^{-1} 处称为G带的光谱不同,但是与文献[Chem.Phys.Chem2009,10,第3069-3076页]中描述的噻吩并苯的光谱相似。因此,认为上述体现拉曼光谱的碳-硫结构具有其中稠合并且连接有噻吩环的长链聚合物噻吩并苯结构,如式(i)所表示的:

[0046] [化学式1]



[0048] <硫系正极活性材料>

[0049] 如上所述,本发明的硫系正极活性材料优选通过将单质硫封闭在上述碳-硫结构网络内来构成。还优选本发明的硫系正极活性材料包含导电粉。

[0050] 通过这些组成,可以进一步提高锂离子二次电池的充放电容量。本发明的硫系正极活性材料可通过如下步骤获得:

[0051] 在未硫化的二烯橡胶中将硫和以下中的至少一种进行配混:

[0052] (1) 基于100质量份的二烯橡胶,1质量份至60质量份的硫化促进剂,以及

[0053] (2) 基于100质量份的二烯橡胶,2质量份至60质量份的导电粉,以及

[0054] 热处理经配混的混合物。

[0055] <二烯橡胶>

[0056] 除了被广泛使用、容易获得并且价廉的事实外,二烯橡胶具有与硫的高反应性以及用于并入硫的高双键含量。因此,在比常规硫化使用的更高温度下通过热处理未硫化的二烯橡胶和硫,产生了具有由上述式(i)表示的长链聚合物噻吩并苯结构的碳-硫结构并且可以在分子中并入大量硫。同时,产生的碳-硫结构构成了上述三维网络,可以封闭并且固定单质硫。

[0057] 这种二烯橡胶的实例包括天然橡胶、异戊二烯橡胶、丁二烯橡胶等并且可适当地使用其中的一种或更多种。其中,特别优选天然橡胶和高顺式聚丁二烯橡胶。因为这两种橡胶倾向于具有分子链缠绕的不规则结构,从而通过使得相邻分子链之间的分子间作用力相对较小而几乎不引起结晶,因此可以改善碳-硫结构并进而改善硫系正极活性材料的柔韧性和加工性。

[0058] 特别优选使用丁二烯橡胶(例如高顺式聚丁二烯橡胶)以进一步使碳-硫结构的结构均匀。使用这种丁二烯橡胶形成的碳-硫结构与源自天然橡胶的不同,可以以存在约 1940cm^{-1} 处的拉曼位移峰以及约 1400cm^{-1} 和约 1550cm^{-1} 处的拉曼位移峰极小将其区分开。

[0059] 即,尽管源自天然橡胶的碳-硫结构基本上由噻吩并苯结构构成,但是部分地包含石墨结构,因此结构的一部分是不规则的,源自丁二烯橡胶的碳-硫结构不包含这种石墨结构,因此其结构是均匀的并且具有特别优异的上述效果。

[0060] <硫>

[0061] 可使用各种形式的硫,例如粉状硫、沉淀硫、不溶硫、胶体硫等。应注意从均匀分散

至二烯橡胶中的角度来看,可适合使用作为细粒的胶体硫。

[0062] 基于100份的二烯橡胶,硫的配混比例优选为不低于250质量份,进一步优选不低于500质量份,特别优选不低于800质量份,并且另一方面,优选不超过2000质量份,特别优选不超过1500质量份。如果硫的配混比例低于这个范围,则无法充分地改善锂离子二次电池的充放电容量或循环特性。

[0063] 另一方面,如果硫的配混比例超过上述范围,则无法获得进一步的效果,此外,过量的硫变成浪费并且可导致硫系正极活性材料的成本增加。

[0064] <硫化促进剂>

[0065] 通过上述机理起到改善锂离子二次电池循环特性作用的各种硫化促进剂中的任一种可以用作硫化促进剂。

[0066] 此类硫化促进剂的实例包括硫脲硫化促进剂、胍硫化促进剂、噻唑硫化促进剂、次磺酰胺硫化促进剂、秋兰姆硫化促进剂、二硫代氨基甲酸盐硫化促进剂、黄原酸盐硫化促进剂等中的一种或更多种。秋兰姆化合物的实例包括二硫化四甲基秋兰姆(TT)、二硫化四乙基秋兰姆(TET)、二硫化四丁基秋兰姆(TBT)、二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆(TOT-N)、一硫化四甲基秋兰姆(TS)、四硫化双五亚甲基秋兰姆(TRA)等中的一种或更多种。

[0067] 优选其中任意末端取代基基团为线性烷基(例如TT、TET、TBT和TS)的化合物作为秋兰姆化合物。关于二硫代氨基甲酸盐化合物,优选其锌盐。二硫代氨基甲酸盐的锌盐的实例包括二乙基二硫代氨基甲酸锌(EZ)、二丁基二硫代氨基甲酸锌(BZ)、二甲基二硫代氨基甲酸锌(PZ)、N-乙基-N-苯基二硫代氨基甲酸锌(PX)等中的一种或更多种。

[0068] 通过选择并且使用这些化合物作为硫化促进剂,可形成硫系正极活性材料,所述硫系正极活性材料不仅在改善锂离子二次电池的循环特性方面而且在改善其充放电容量方面的效果优异。

[0069] <导电粉>

[0070] 通过上述提到的机理起到改善锂离子二次电池循环特性作用的各种导电粉中的任一种可以用作导电粉。特别优选具有石墨结构的碳材料作为导电粉。

[0071] 这种碳材料的实例包括具有稠合芳环结构的一种或更多种碳材料,例如炭黑、石墨、碳纳米管(CNT)、碳纤维(CF)、石墨烯、富勒烯等。具有杂环结构(例如含氮杂环结构)的导电粉也可用作导电粉。

[0072] 其中,优选炭黑,因为其便宜并且可分散性优异。另外,少量的CNT或石墨烯可与炭黑组合。根据这种组合,可以进一步改善锂离子二次电池的循环特性而没有极大地提高成本。基于导电粉的总量,CNT或石墨烯的组合量优选为8质量%至12质量%。

[0073] <硫化促进剂和导电粉的配混比例>

[0074] 在(1)的情况下,如上所述,基于100质量份的二烯橡胶,硫化促进剂的配混比例需要为1质量份至60质量份。如果硫化促进剂的配混比例低于这个范围,则无法获得根据上述机理通过配混硫化促进剂改善锂离子二次电池循环特性的效果。

[0075] 另一方面,反之,如果硫化促进剂的配混比例超过上述范围,则无法获得改善锂离子二次电池循环特性的效果。认为这是因为过量硫化促进剂倾向于产生容易溶解或溶出的小分子量组分,所述过量硫化促进剂扰乱通过二烯橡胶与硫的反应形成的碳-硫结构的聚合物结构。另一方面,在上述范围内的硫化促进剂配混比例可以成功地引起通过配混硫化

促进剂获得的上述效果,并且可以极大地改善锂离子二次电池的循环特性。

[0076] 考虑到进一步改善这种效果以及锂离子二次电池的充放电容量,在上述范围内,基于100质量份的二烯橡胶,硫化促进剂的配混比例优选为10质量份至30质量份。当以上述配混比例将导电粉与硫化促进剂组合时,可以进一步改善锂离子二次电池的循环特性。在这种情况下,基于100质量份的二烯橡胶,导电粉的配混比例优选为2质量份至60质量份。

[0077] 如果导电粉的配混比例低于这个范围,则不能充分地获得通过将导电粉与硫化促进剂组合来进一步改善锂离子二次电池循环特性的效果。另一方面,如果导电粉的配混比例超过上述范围,则含硫结构的量变得相当小并且因此锂离子二次电池的充放电容量可变小。

[0078] 另一方面,在上述范围内的导电粉配混比例可以进一步改善锂离子二次电池的循环特性同时保持锂离子二次电池的充放电容量足够大。另外,考虑到进一步改善这种效果,在上述范围内,基于100质量份的二烯橡胶,待组合的导电粉的配混比例优选为10质量份至40质量份。

[0079] 在单独使用(2)导电粉的情况下,基于100质量份的二烯橡胶,其配混比例需要为2质量份至60质量份。如果导电粉的配混比例低于这个范围,则无法获得根据上述提到的机理通过配混导电粉来改善锂离子二次电池循环特性的效果。

[0080] 另一方面,如果导电粉的配混比例超过上述范围,则含硫结构变得相当小并且因此锂离子二次电池的充放电容量变小。另一方面,在上述范围内的导电粉配混比例可以成功地引起通过配混导电粉而获得的上述效果同时保持锂离子二次电池的充放电容量足够大,并且可以改善锂离子二次电池的循环特性。

[0081] 另外,考虑到进一步改善这种效果,在上述范围内,基于100质量份的二烯橡胶,导电粉的配混比例优选为不低于5质量份,特别优选不低于10质量份,并且优选不高于40质量份,特别优选不高于30质量份。在(1)和(2)的两种情况下,如果导电性优良的CNT或石墨烯单独使用或者与炭黑组合使用作为导电粉,与单独使用炭黑的情况相比,则可以在上述范围内使作为整体的导电粉的配混比例尽可能小。

[0082] <硫系正极活性材料的生产>

[0083] 在比常规硫化使用的更高温度下通过热处理以给定比例包含每种上述组分的橡胶组合物,生成了具有由上述式(i)表示的长链聚合物噻吩并苯结构的碳-硫结构以及通过用生成的碳-硫结构来封闭并且固定单质硫生产了本发明的硫系正极活性材料。

[0084] 优选在非氧化性气氛中进行热处理,因为可以防止组分的氧化劣化或过度的热分解,并且可以形成在改善锂离子二次电池的充放电容量或循环特性的效果方面优异的硫系正极活性材料。具体地,可在惰性气体气氛(例如氮气或氩气)下热处理橡胶组合物。热处理的温度无特别限制,但是优选不低于300℃,特别优选不低于350℃并且优选不高于550℃,特别优选不高于450℃。

[0085] 如果温度低于这个范围,则上述反应不充分并且无法使足够量的硫并入二烯橡胶中,这可导致锂离子二次电池的充放电容量降低或循环特性劣化。另一方面,如果热处理的温度超过上述范围,则二烯橡胶中的-C-C-键容易分解,这可导致碳-硫结构进而硫系正极活性材料的产率降低,或者锂离子二次电池的充放电容量降低。

[0086] 另一方面,在上述范围内的热处理温度使得能够以高产率生产锂离子二次电池的

硫系正极活性材料,所述锂离子二次电池具有大的充放电容量以及优良的循环特性。也可以通过在连续式设备(例如双螺杆挤出机)中捏合橡胶组合物的同时热处理橡胶组合物来生产硫系正极活性材料。

[0087] 在所生产的硫系正极活性材料中,未被并入碳-硫结构的分子中或者未被封闭于网络中的所谓未反应的硫可能残留(例如在热处理时升华的硫被冷却并且沉积的情况)。需要除去这种未反应的硫,因为其导致循环特性劣化。用于除去未反应的硫的方法的实例包括在减压下通过加热除去,通过暖风除去,通过用溶剂清洗除去等。应注意,当除去未反应的硫时被封闭于碳-硫结构网络中的单质硫未被除去。

[0088] 将生产的硫系正极活性材料粉碎为预定的晶粒尺寸并将其分类为适合用于生产正极的颗粒。应注意,在上述使用双螺杆挤出机的热处理方法中,由于在捏合时的剪切,也可以同时粉碎所生产的硫系正极活性材料。

[0089] <硫系正极活性材料的特性>

[0090] 经由上述热处理生产的硫系正极活性材料主要由上述式(i)表示的碳-硫结构构成,并且随着并入碳-硫结构的分子中或者被封闭于网络中的硫的总含量增加,锂离子二次电池的循环特性倾向于被改善。因此,优选硫系正极活性材料中硫的总含量尽可能大。根据元素分析的硫总含量优选为不低于50质量%。还优选氢的含量不高于1.6质量%,特别是不高于1.0质量%。

[0091] 任意上述条件对于噻吩并苯的形成很重要,如果未满足这些条件,则构成硫系正极活性材料的碳-硫结构的链长倾向于较短。因而,并入碳-硫结构的分子中的硫量变小,或者无法形成足够尺寸的网络以封闭单质硫,或者使碳-硫结构的导电性劣化。因此,可能使锂离子二次电池的充放电容量降低。另外,可能无法充分地防止硫溶出到电解质中并且可能使循环特性劣化。

[0092] 另一方面,通过使硫和/或氢的含量在上述范围内并且形成具有足够链长的碳-硫结构,可以进一步改善锂离子二次电池的循环特性同时保持锂离子二次电池的充放电容量足够大。而且,优选硫系正极活性材料满足以下特性。

[0093] 在FT-IR光谱中,峰存在于约 917cm^{-1} 、约 1042cm^{-1} 、约 1149cm^{-1} 、约 1214cm^{-1} 、约 1388cm^{-1} 、约 1415cm^{-1} 和约 1439cm^{-1} 处。

[0094] 应注意,在配混具有石墨结构的碳材料作为导电粉的情况下,虽然构成碳材料的碳可以将硫含量降低至低于上述范围,但是仍然可以带来改善锂离子二次电池循环特性的效果。但是,在这种情况下,为了保持改善锂离子二次电池循环特性的效果,硫的含量优选为不低于45质量%。

[0095] <<锂离子二次电池>>

[0096] 本发明的锂离子二次电池的特征在于包含本发明的上述硫系正极活性材料。由于包含本发明的硫系正极活性材料作为正极活性材料,本发明的这种锂离子二次电池具有大的充放电容量并且循环特性优异。

[0097] <正极>

[0098] 可以以与常规方式相同的方式形成正极,只是使用上述硫系正极活性材料作为正极活性材料。例如,将本发明的微粒状硫系正极活性材料与导电添加剂、粘合剂和溶剂混合以制备膏状正极活性材料,然后将正极活性材料施用在集电体上并且干燥以形成正极。

[0099] 另外,也可使用研钵等将本发明的硫系正极活性材料与导电添加剂、粘合剂和少量的溶剂一起捏合,并且使经捏合的混合物形成薄膜形状,然后使用压力机等压靠集电体以形成正极。

[0100] (导电添加剂)

[0101] 导电添加剂的实例包括气相生长碳纤维(Vapor Grown Carbon Fibers:VGCF)、碳粉、炭黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴导电黑(KB)、石墨、在正极电位下稳定的金属(例如铝和钛等)细粉中的一种或更多种。

[0102] (粘合剂)

[0103] 粘合剂的实例包括聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、丁苯橡胶(SBR)、聚酰亚胺(PI)、聚酰胺-酰亚胺(PAI)、羧甲基纤维素(CMC)、聚氯乙烯(PVC)、甲基丙烯酸树脂(PMA)、聚丙烯腈(PAN)、改性聚苯醚(PPO)、聚环氧乙烷(PEO)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等中的一种或更多种。

[0104] (溶剂)

[0105] 溶剂的实例包括N-甲基-2-吡咯烷酮、N,N-二甲基甲醛、醇、水等中的一种或更多种。

[0106] (配混比例)

[0107] 每种上述组分的配混比例并无特别限制,但是例如,基于100质量份的硫系正极活性材料,优选配混20质量份至100质量份的导电添加剂、10质量份至20质量份的粘合剂以及适量溶剂。

[0108] (集电体)

[0109] 关于集电体,可使用通常用作锂离子二次电池正极的那些。集电体的实例包括铝箔、铝网、穿孔铝片材、铝膨胀片材、不锈钢箔、不锈钢网、穿孔不锈钢片材、不锈钢膨胀片材、发泡镍、镍非织造物、铜箔、铜网、穿孔铜片材、铜膨胀片材、钛箔、钛网、碳非织造物、碳织造物等。

[0110] 其中,碳非织造物集电体和/或碳织造物集电体由具有高石墨化程度的碳构成,适用于硫系正极活性材料的集电体,因为其不包含氢并且对硫的反应性低。至于具有高石墨化程度的碳纤维的原料,可使用构成碳纤维材料的各种类型的沥青(即,石油、煤、煤焦油等的副产物),或聚丙烯腈纤维(PNA)等。

[0111] <负极>

[0112] 构成具有正极的锂离子二次电池的负极的负极材料的实例包括已知的负极材料例如金属锂、碳系材料例如石墨、硅系材料例如硅薄膜、合金系材料例如铜-锡或钴-锡等。特别地,在使用不包含锂的材料(例如碳系材料、硅系材料、合金系材料等)作为负极材料的情况下,不太可能发生由产生枝晶导致的正极和负极之间的短路,并且可以延长锂离子二次电池的寿命。

[0113] 优选硅系材料,其是高容量负极材料。其中,特别优选硅薄膜,其可以使电极的厚度更薄并且在单位体积容量方面是有利的。但是,在使不含锂的负极材料与本发明的正极组合使用的情况下,正极和负极均不包含锂,因此预掺杂处理变得必需,在所述预掺杂处理中,锂插入负极和正极任一者中,或者插入两者中。

[0114] 对于预掺杂的方法,可以使用公知的方法。例如,在负极中掺杂有锂的情况下,可

以给出以下方法:电解掺杂方法,其中使用金属锂作为对电极来组装半电池,然后电解掺杂锂;和涂敷预掺杂方法,其中掺杂通过如下完成:将金属锂箔施用在电极上,然后使电极以具有施用的金属锂箔的状态置于电解液内来向电极扩散锂。

[0115] 另外,在正极中预掺杂有锂的另一种情况下,可使用上述电解掺杂方法。

[0116] <电解质>

[0117] 关于待用于锂离子二次电池的正极和负极二者中的电解质,可使用其中使充当电解质的碱金属盐溶解于有机溶剂中的那些。

[0118] 有机溶剂的实例包括选自非水溶剂中的至少一种,所述非水溶剂例如为碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、二甲醚、 γ -丁内酯、乙腈等。电解质的实例包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiI 、 LiClO_4 等。

[0119] 电解质的浓度可为约0.5摩尔/升至1.7摩尔/升。应注意,电解质并不限于液体形式。例如,在锂离子二次电池为锂聚合物二次电池的情况下,电解质为固体形式(例如,聚合物凝胶形式)。除了上述负极、正极和电解质外,锂离子二次电池另外还可以配备有其他元件,例如隔板等。

[0120] 隔板介于正极和负极之间,因此既允许正极和负极之间的离子运动,又起到防止正极和负极彼此内部短路的功能。当锂离子二次电池为密闭类型时,需要隔板保持电解液的功能。关于隔板,优选使用厚度薄的并且微孔或非织造形的薄膜,所述薄膜由材料例如聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈、芳族聚酰胺、聚酰亚胺、纤维素、玻璃等制成。

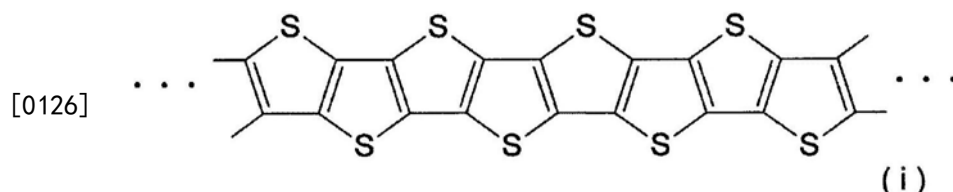
[0121] 锂离子二次电池的构型并无特别限制,而是可以形成为各种各样的构型,例如圆筒型、层合型、硬币型、纽扣型等。本发明的优选实施方案如下。

[0122] [1]一种正极活性材料,其包含碳-硫结构,所述碳-硫结构在拉曼光谱中在约 500cm^{-1} 、约 1250cm^{-1} 和约 1450cm^{-1} 处具有拉曼位移峰。

[0123] [2][1]的正极活性材料,其中所述碳-硫结构在拉曼光谱中还在约 1940cm^{-1} 处具有拉曼位移峰。

[0124] [3][1]或[2]的正极活性材料,其中所述碳-硫结构是由式(i)表示的化合物。

[0125] [化学式1]



[0127] [4][1]至[3]中任一项的正极活性材料,其中单质硫被封闭在所述碳-硫结构中。

[0128] [5][1]至[4]中任一项的正极活性材料,其包含导电粉。

[0129] [6][5]的正极活性材料,其中所述导电粉是具有石墨结构的碳材料。

[0130] [7][1]至[6]中任一项的正极活性材料,其中硫的总含量不低于50质量份%。

[0131] [8][1]至[7]中任一项的正极活性材料,其中氢含量不高于1.6质量份%,优选不高于1.0质量份%。

[0132] [9][1]至[8]中任一项的硫系正极活性材料,其中在FT-IR光谱中峰存在于约 917cm^{-1} 、约 1042cm^{-1} 、约 1149cm^{-1} 、约 1214cm^{-1} 、约 1388cm^{-1} 、约 1415cm^{-1} 和约 1439cm^{-1} 处。

[0133] [10][1]至[9]中任一项的硫系正极活性材料,其通过如下步骤获得:

[0134] 在未硫化的二烯橡胶中将硫和以下中的至少一种进行配混：

[0135] (1) 基于100质量份的二烯橡胶,1质量份至60质量份、优选10质量份至30质量份的硫化促进剂,和

[0136] (2) 基于100质量份的二烯橡胶,2质量份至60质量份、优选10质量份至40质量份的导电粉,以及

[0137] 热处理混合物。

[0138] [11]一种硫系正极活性材料,其特征在于通过如下步骤获得：

[0139] 在未硫化的二烯橡胶中将硫和以下中的至少一种进行配混：

[0140] (1) 基于100质量份的二烯橡胶,1质量份至60质量份、优选10质量份至30质量份的硫化促进剂,和

[0141] (2) 基于100质量份的二烯橡胶,2质量份至60质量份、优选10质量份至40质量份的导电粉,以及

[0142] 热处理混合物。

[0143] [12][11]的硫系正极活性材料,其中所述硫化促进剂是二硫代氨基甲酸盐化合物。

[0144] [13][11]或[12]的硫系正极活性材料,其中基于100质量份的二烯橡胶,硫的配混比例为250质量份至2000质量份,优选500质量份至2000质量份,更优选800质量份至1500质量份。

[0145] [14][11]至[13]中任一项的硫系正极活性材料,其通过非氧化性气氛下热处理来制得。

[0146] [15]一种锂离子二次电池,其特征在于包含[1]至[14]中任一项的硫系正极活性材料。

[0147] 实施例

[0148] <<实施例1>>

[0149] <硫系正极活性材料的生产>

[0150] (橡胶组合物的制备)

[0151] 使用高顺式丁二烯橡胶[由Ube Industries,Ltd.制造的UBEPOL(注册商标)BR150L,顺式1,4键含量:98质量%,二烯橡胶I]作为二烯橡胶,使用由TSURUMI CHEMICAL INDUSTRY CO.,LTD.制造的胶体硫作为硫并且使用二乙基二硫代氨基甲酸锌[由OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.制造的Nocceler(注册商标)EZ]作为硫化促进剂。

[0152] 向100质量份的上述高顺式丁二烯橡胶,配混1000质量份的胶体硫和25质量份的硫化促进剂,并且使用捏合测试装置[由Moriyama Company,Ltd.制造的MIX-LABO]捏合经配混的混合物以制备橡胶组合物。

[0153] (反应设备)

[0154] 使用图1所示的反应设备对橡胶组合物进行热处理。反应设备1包括:内径为50毫米、高度为300毫米并且由石英玻璃制成的反应容器3,其形成为有底的圆筒形以容纳橡胶组合物2并且对其进行热处理;用于闭合反应容器3的上部开口的硅树脂栓4;用于贯穿栓4的氧化铝管5和两根玻璃管6、7;和用于从底面加热反应容器3的电炉8。

[0155] 以这样的长度形成氧化铝管5使得其下部从栓4到达反应容器3底部包含的橡胶组

合物2并且热电偶9通过氧化铝管5的内部插入。氧化铝管5用作热电偶9的保护管。热电偶9的前端在被氧化铝管5的封闭前端保护的同时插入橡胶组合物2中,作用是测量橡胶组合物2的温度。热电偶9的输出是电炉8的温度控制器10(如图中实线箭头所示)的输入,并且温度控制器10起到基于来自热电偶9的输入来控制电炉8的加热温度的功能。

[0156] 形成玻璃管6、7使得其底端自栓4向下突出3毫米。另外,反应容器3的上部自电炉8突出以被暴露于大气中。因此,由于加热反应容器3而由橡胶组合物产生的硫蒸气上升至反应容器3的上部(如图中长短虚线箭头所示),然后在被冷却至落下并且回流时转变成液滴,如图中虚线箭头所示。因此,反应系统中的硫没有通过玻璃管7泄露到外面。

[0157] 玻璃管6被从图中没有示出的气体供应系统连续地供应有氩气。玻璃管7被连接至包含氢氧化钠水溶液11的捕集浴12。自反应容器3经过玻璃管7向外面移动的废气在通过捕集浴12中的氢氧化钠水溶液11后被释放到外面。因此,即使废气中包含自硫化反应产生的硫化氢气体,也可通过用氢氧化钠水溶液中和而从中除去硫化氢气体。

[0158] (热处理)

[0159] 在热处理过程中,在开始以80ml/分钟的流速连续不断地从气体供应系统向其底部装有橡胶组合物2的反应容器3供应氩气30分钟后,开始用电炉8加热。升温速率为5℃/分钟。因为当橡胶组合物的温度变为200℃时开始产生气体,所以继续加热同时调整氩气的流速以使废气的流速变得尽可能恒定。

[0160] 当橡胶组合物2的温度到达450℃时,在保持450℃的温度的同时进行热处理2个小时。然后,在调整氩气的流速的同时在氩气气氛下将橡胶组合物2自然冷却至25℃,然后从反应容器3中取出反应产物(源自橡胶组合物)。

[0161] (除去未反应的硫)

[0162] 在研钵中将反应产物粉碎,将2g经粉碎的产物放入玻璃管式炉中并且在进行真空抽吸的同时在200℃加热3小时以生产硫系正极活性材料,在硫系正极活性材料中未反应的硫被除去。升温速率为10℃/分钟。

[0163] <锂离子二次电池的制备>

[0164] (正极)

[0165] 向3mg上述生产的硫系正极活性材料中添加2.7mg作为导电添加剂的乙炔黑、0.3g作为粘合剂的聚四氟乙烯以及适量己烷,然后在玛瑙研钵中将混合物捏合直至混合物变成薄膜形为止。然后将研钵中薄膜形的全部量的捏合产物放在作为集电体的被冲压成直径为14毫米的圆并且网粗糙度为#100的铝网上,在用台式压力机挤压配合之后,在100℃下干燥薄膜3小时以形成正极。

[0166] (负极)

[0167] 将厚度为0.5毫米的金属锂箔[由Honjo Metal Co.,Ltd.制造]冲压成直径为14毫米的圆并且制备为负极。

[0168] (电解质)

[0169] 使用其中LiPF₆溶解在碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯的混合溶剂中的非水电解质作为电解质。碳酸亚乙酯和碳酸二乙酯的体积比为1:1。LiPF₆的浓度为1.0摩尔/升。

[0170] (锂离子二次电池)

[0171] 使用上述正极、负极和电解质在干燥室内制备硬币型锂离子二次电池。具体地,将

由厚度为25微米的聚丙烯微孔膜和厚度为500微米的玻璃非制造过滤器组成的隔板[由Celgard制造的Celgard(注册商标)2400]包夹在正极和负极之间以形成电极组合体电池。

[0172] 然后,将形成的电极组合体电池放置在由不锈钢容器制成的电池外壳(用于CR2032型硬币电池的构件,HOSEN Co.,Ltd.的产品)中并且向其中添加电解液。之后,用折边机将电池外壳气密密封,从而获得硬币型锂离子二次电池。

[0173] <<实施例2>>

[0174] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是使用25质量份的异丙基黄原酸锌[由OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.制造的Nocceler ZIX-0]作为橡胶组合物生产中的硫化促进剂。

[0175] <<实施例3>>

[0176] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是使用25质量份的N,N-二乙硫脲[由OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.生产的Nocceler EUR]作为橡胶组合物生产中的硫化促进剂。

[0177] <<实施例4>>

[0178] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是使用25质量份的一硫化四甲基秋兰姆[由OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.生产的Nocceler TS]作为橡胶组合物生产中的硫化促进剂。

[0179] <<实施例5>>

[0180] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是使用25质量份的四硫化双五亚甲基秋兰姆[由OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.制造的Nocceler TRA]作为橡胶组合物生产中的硫化促进剂。

[0181] <<实施例6>>

[0182] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是使用25质量份的N-乙基-N-苯基二硫代氨基甲酸锌[由OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.制造的Nocceler PX]作为橡胶组合物生产中的硫化促进剂。

[0183] <<对比例1>>

[0184] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是在橡胶组合物生产中未配混硫化促进剂。

[0185] <<充放电容量以及容量保持率的测量>>

[0186] 关于实施例和对比例中制备的每种硬币型锂离子二次电池,在30℃的测试温度条件下以相当于每1g正极活性材料33.3mA的电流值进行充放电。

[0187] 放电截止电压为1.0V,充电截止电压为3.0V。重复充放电25次,测量每一次放电容量(mAh/g)并且将第二次放电时的放电容量(mAh/g)当作初始容量。初始容量越大,锂离子二次电池的充放电容量就越大并且这被评价为优选的。另外,根据第10次放电时的充放电容量DC10(mAh/g)与第20次放电时的充放电容量DC20(mAh/g),通过式(a)计算容量保持率(%)。

[0188]
$$\text{容量保持率(\%)} = \frac{DC_{20} \text{ (mAh/g)}}{DC_{10} \text{ (mAh/g)}} \times 100 \quad (a)$$

[0189] 如上所述,可以说容量保持率越高,锂离子二次电池的循环特性就越优异。认为容量保持率不低于75%的实施例和对比例是令人满意的,并且认为容量保持率低于75%的那些是有缺陷的。

[0190] <<元素分析>>

[0191] 对实施例和对比例中生产的硫系正极活性材料进行元素分析。

[0192] 关于碳、氢和氮,根据由Elementar Analysensysteme GmbH.制造的全自动元素分析设备vario MICRO cube测量的质量大小,基于硫系正极活性材料总量计算质量比(%)。关于硫,根据由Dionex Corporation制造的离子色谱仪设备DX-320使用其同公司制造的柱(IonPac AS12A)测量的质量大小,基于硫系正极活性材料总量计算质量比作为硫的总含量。

[0193] 上述结果示于表1和2中。

[0194] [表1]

[0195]

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4
质量份				
二烯橡胶I	100	100	100	100
硫	1000	1000	1000	1000
硫化促进剂				
EZ	25	-	-	-
ZIX-O	-	25	-	-
EUR	-	-	25	-
TS	-	-	-	25
TRA	-	-	-	-
PX	-	-	-	-
评价				
放电容量 (mAh/g)				
第1次	1052	809	439	1086
第2次	687	418	172	709
第10次	492	342	151	508
第20次	411	288	150	425
容量保持率 (%)	84	84	99	86
元素分析 (%)				
C	35.43	38.30	41.97	40.78
H	0.23	0.26	0.16	0.11
N	0.04	0.11	0.17	0.08
S	57.29	58.58	57.53	59.13

[0196]

[表2]

	实施例5	实施例6	对比例1
质量份			
二烯橡胶I	100	100	100
硫	1000	1000	1000
硫化促进剂			
EZ	-	-	-
ZIX-O	-	-	-
EUR	-	-	-
TS	-	-	-
TRA	25	-	-
PX	-	25	-
评价			
放电容量 (mAh/g)			
第1次	533	1021	626
第2次	248	673	320
第10次	199	471	242
第20次	184	394	180
容量保持率 (%)	92	84	74
元素分析 (%)			
C	40.15	37.28	43.30
H	0.05	0.24	0.36
N	0.28	0.10	0.01
S	59.03	58.07	54.30

[0197]

[0198] 根据示于表1和2中的对比例1和实施例1至6的结果,发现通过在二烯橡胶和硫中进一步配混硫化促进剂,增加了硫的并入量并且可以使硫的总含量在不低于50质量%的范围内尽可能多,可以使氢的含量在不高于1.6质量%的范围内尽可能少,从而可以获得与对

比例1相比能够改善锂离子二次电池的容量保持率(即循环特性)的硫系正极活性材料。

[0199] 根据实施例1至6的结果,还发现,为了进一步改善锂离子二次电池的循环特性并且也改善充放电容量,优选有选择地使用二硫代氨基甲酸盐化合物,特别是其锌盐或者秋兰姆化合物作为硫化促进剂。

[0200] <<拉曼光谱分析>>

[0201] 关于实施例1中生产的硫系正极活性材料,在激发波长 $\lambda=532\text{nm}$ 、光栅:600gr/mm、分辨率: 2cm^{-1} 的条件下使用由Nanophoton Corporation制造的激光拉曼显微镜RAMAN-11进行拉曼光谱分析。

[0202] 结果示于图2中。图2在纵轴上示出相对强度以及在横轴上示出拉曼位移(cm^{-1})。根据图2,确认实施例1中生产的硫系正极活性材料在约 500cm^{-1} 、约 1250cm^{-1} 、约 1450cm^{-1} 和约 1940cm^{-1} 处具有拉曼位移峰,这个结果合理地对应于上述元素分析的结果,即,并入了大量的硫并且减少了氢。

[0203] 另外,如上所述,图2中的光谱与称为D带和G带的光谱不同,但是与文献(Chem.Phys.Chem 2009,10,第3069-3076页)中描述的噻吩并苯的光谱相似,因此认为实施例1中生产的硫系正极活性材料的主要组分碳-硫结构具有由上述式(i)表示的噻吩并苯结构,所述D带和G带分别在作为六元环的石墨结构中出现约 1350cm^{-1} 和约 1590cm^{-1} 处。

[0204] 另外,虽然没有示出,但是确认在其他实施例中显示出相似的结果。但是,应注意因为图3示出了下文描述的使用天然橡胶作为二烯橡胶的实施例22在约 1940cm^{-1} 处没有峰而是在约 1400cm^{-1} 和约 1550cm^{-1} 处具有峰,所以认为实施例22基本上由噻吩并苯结构构成,但部分地包含石墨结构。

[0205] <<FT-IR光谱分析>>

[0206] 关于实施例1中生产的硫系正极活性材料,在分辨率: 4cm^{-1} 、积分数量:100、测量范围: 400cm^{-1} 至 4000cm^{-1} 的条件下使用由SHIMADZU CORPORATION制造的傅里叶变换红外分光光度计IRAffinity-1进行FT-IR光谱分析。结果示于图4中。

[0207] 根据图4,确认实施例1中生产的硫系正极活性材料在FT-IR光谱中在约 917cm^{-1} 、约 1042cm^{-1} 、约 1149cm^{-1} 、约 1214cm^{-1} 、约 1388cm^{-1} 、约 1415cm^{-1} 和约 1439cm^{-1} 处具有峰,这个结果合理地对应于上述元素分析的结果,即,并入了大量的硫并且减少了氢。

[0208] 另外,虽然没有示出其他的实施例,但是去人在其他实施例中显示出相似的结果。

[0209] <<实施例7至10和对比例2>>

[0210] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是基于100质量份的二烯橡胶,作为硫化促进剂的Nocceler EZ的量为1质量份(实施例7)、10质量份(实施例8)、50质量份(实施例9)、60质量份(实施例10)和100质量份(对比例2)。

[0211] 对上述实施例和对比例中的每一个进行每种上述测试以评价其特性。所述结果与实施例1和对比例1的结果一起示于表3和4中。

[0212] [表3]

[0213]

	对比例1	实施例7	实施例8	实施例1
质量份				
二烯橡胶I	100	100	100	100
硫	1000	1000	1000	1000
硫化促进剂				
EZ	-	1	10	25
评价				
放电容量 (mAh/g)				
第1次	626	841	997	1052
第2次	320	549	652	687
第10次	242	393	461	492
第20次	180	329	386	411
容量保持率 (%)	74	84	84	84
元素分析 (%)				
C	43.30	42.87	39.60	35.43
H	0.36	0.36	0.33	0.23
N	0.01	0.01	0.04	0.04
S	54.30	53.76	54.91	57.29

[0214] [表4]

	实施例9	实施例10	对比例2
质量份			
二烯橡胶I	100	100	100
硫	1000	1000	1000
硫化促进剂			
EZ	50	60	100
评价			
放电容量 (mAh/g)			
第1次	897	865	832
第2次	568	504	462
第10次	419	393	387
第20次	342	305	287
容量保持率 (%)	82	78	74
元素分析 (%)			
C	35.22	34.88	30.62
H	0.31	0.37	0.37
N	0.04	0.05	0.03
S	53.11	51.89	49.52

[0216] 根据示于表3和4中的实施例1和7至10以及对比例1和2的结果,发现为了改善锂离子二次电池的容量保持率(即,循环特性),基于100质量份的二烯橡胶,硫化促进剂的配混比例需要为1质量份至60质量份,并且考虑到进一步改善这种效果并且还改善锂离子二次电池的充放电容量,在上述范围内,配混比例优选为不低于10质量份至并且优选不高于30质量份。

[0217] <<实施例11>>

[0218] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是基于100质量份的二烯橡胶,硫的量为250质量份,并且基于100质量份的二烯橡胶,作为硫化促进剂的Nocceler EZ的量为6.25质量份。

[0219] <<实施例12>>

[0220] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是基于100质量份的二烯橡胶,硫的量为500质量份,并且基于100质量份的二烯橡胶,作为硫化促进剂的Nocceler EZ的量为12.5质量份。

[0221] 对两个实施例进行每种上述测试以评价其特性。所述结果与实施例1的结果一起示于表5中。

[0222] [表5]

	实施例11	实施例12	实施例1
质量份			
二烯橡胶I	100	100	100
硫	250	500	1000
硫化促进剂			
EZ	6.25	12.5	25
评价			
放电容量 (mAh/g)			
第1次	16	623	1052
第2次	7	345	687
第10次	5	267	492
第20次	5	212	411
容量保持率 (%)	100	79	84
元素分析 (%)			
C	52.55	42.08	35.43
H	1.62	0.46	0.23
N	0.03	0.03	0.04
S	43.66	54.09	57.29

[0224] 根据示于表5中的实施例1、11和12的结果,发现为了改善锂离子二次电池的充放电容量或循环特性,硫的配混比例优选为不低于250质量份。

[0225] <<实施例13至18>>

[0226] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二

次电池,只是基于100质量份的二烯橡胶,以2质量份(实施例13)、10质量份(实施例14)、20质量份(实施例15)、30质量份(实施例16)、40质量份(实施例17)和60质量份(实施例18)的量配混作为导电粉的炭黑[乙炔黑,由DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA制造的Denka black(注册商标),炭黑i]。

[0227] 对每个上述实施例进行每种上述测试以评价其特性。该结果与实施例1的结果一起示于表6和7中。

[0228] [表6]

	实施例1	实施例13	实施例14	实施例15
质量份				
二烯橡胶I	100	100	100	100
硫	1000	1000	1000	1000
硫化促进剂				
EZ	25	25	25	25
炭黑i	-	2	10	20
评价				
放电容量 (mAh/g)				
第1次	1052	1046	985	919
第2次	687	686	640	594
第10次	492	482	475	457
第20次	411	414	407	402
容量保持率 (%)	84	86	86	88
元素分析 (%)				
C	35.43	36.28	39.68	43.92
H	0.23	0.23	0.24	0.24
N	0.04	0.04	0.05	0.06
S	57.29	56.78	54.76	52.22

[0230] [表7]

	实施例16	实施例17	实施例18
质量份			
二烯橡胶I	100	100	100
硫	1000	1000	1000
硫化促进剂			
EZ	25	25	25
炭黑i	30	40	60
评价			
放电容量 (mAh/g)			
[0231] 第1次	773	707	657
第2次	437	389	338
第10次	312	275	226
第20次	287	256	207
容量保持率 (%)	92	93	92
元素分析 (%)			
C	48.27	49.96	53.86
H	0.30	0.34	0.36
N	0.05	0.05	0.04
S	47.85	45.67	41.60

[0232] 根据示于表6和7中的实施例1、13至18的结果,发现通过使用炭黑一起作为硫化促进剂可以进一步改善锂离子二次电池的循环特性,同时防止充放电容量降低,并且为此目的,基于100质量份的二烯橡胶,炭黑的配混比例优选为不低于2质量份,特别优选不低于20质量份并且优选不高于60质量份,特别优选不高于40质量份。

[0233] <<实施例19>>

[0234] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是基于100质量份的二烯橡胶,以20质量份的量配混作为导电粉的炭黑[由Mitsubishi Chemical Corporation制造的DIABLACK(注册商标)I,炭黑ii],该炭黑与实施例13至18中使用的炭黑不同。

[0235] <<实施例20>>

[0236] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是基于100质量份的二烯橡胶,以20质量份的量配混作为导电粉的炭黑[由Mitsubishi Chemical Corporation制造的DIABLACK E,炭黑iii],该炭黑与实施例13至18中使用的炭黑不同。

[0237] <<实施例21>>

[0238] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是基于100质量份的二烯橡胶,配混18质量份的炭黑i和2质量份的CNT(由Nanocyl生产的NC7000)作为导电粉,该炭黑与实施例13至18中使用的炭黑相同。

[0239] 对每个上述实施例进行每种上述测试以评价其特性。该结果与实施例15的结果一起示于表8中。

[0240] [表8]

	实施例15	实施例19	实施例20	实施例21
质量份				
二烯橡胶I	100	100	100	100
硫	1000	1000	1000	1000
硫化促进剂				
EZ	25	25	25	25
炭黑i	20	-	-	18
炭黑ii	-	20	-	-
炭黑iii	-	-	20	-
CNT	-	-	-	2
评价				
放电容量 (mAh/g)				
第1次	919	911	972	903
第2次	594	596	641	588
第10次	457	449	506	469
第20次	402	395	445	430
容量保持率 (%)	88	88	88	92
元素分析 (%)				
C	43.92	43.88	44.23	44.00
H	0.24	0.24	0.23	0.26
N	0.06	0.06	0.06	0.05
S	52.22	52.34	51.03	55.22

[0242] 根据示于表8中的实施例15和19至21的结果,发现多种炭黑可以用作导电粉,并且如果少量的CNT和炭黑一起使用,则可以进一步改善锂离子二次电池的循环特性而成本不会极大地增加。

[0243] <<实施例22>>

[0244] 以与实施例15相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二

次电池,只是配混100质量份的天然橡胶(TSR20,二烯橡胶II)作为二烯橡胶。

[0245] 对上述实施例22进行每种上述测试以评价其特性。该结果与实施例15的结果一起示于表9中。

[0246] [表9]

	实施例15	实施例22
质量份		
二烯橡胶I	100	-
二烯橡胶II	-	100
硫	1000	1000
硫化促进剂		
EZ	25	25
炭黑i	20	20
评价		
放电容量 (mAh/g)		
第1次	919	965
第2次	594	600
第10次	457	453
第20次	402	390
容量保持率 (%)	88	86
元素分析(%)		
C	43.92	42.88
H	0.24	0.18
N	0.06	0.21
S	52.22	53.01

[0248] 根据示于表9中的实施例15和22的结果,发现天然橡胶和高顺式聚丁二烯橡胶优选作为二烯橡胶,并且就容量保持率而言,其中使用高顺式聚丁二烯橡胶的实施例15比其中使用天然橡胶的实施例22更优选。根据示于上述图2和3中的结果明显的是,看起来是因

为与使用天然橡胶作为二烯橡胶的碳-硫结构相比,使用高顺式聚丁二烯橡胶作为二烯橡胶的碳-硫结构更均匀。

[0249] <<实施例23至28>>

[0250] 以与实施例1相同的方式制备橡胶组合物、硫系正极活性材料和硬币型锂离子二次电池,只是基于100质量份的二烯橡胶,以2质量份(实施例23)、10质量份(实施例24)、20质量份(实施例25)、30质量份(实施例26)、40质量份(实施例27)和60质量份(实施例28)的量配混作为导电粉的炭黑[乙炔黑,由DENKI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA制造的Denka black(注册商标),炭黑i],替代二乙基二硫代氨基甲酸锌作为硫化促进剂。

[0251] 对每个上述实施例进行每种上述测试以评价其特性。所述结果与对比例1的结果一起示于表10和11中。

[0252] [表10]

	对比例1	实施例23	实施例24	实施例25
质量份				
二烯橡胶I	100	100	100	100
硫	1000	1000	1000	1000
炭黑i	-	2	10	20
评价				
放电容量 (mAh/g)				
第1次	626	616	606	585
第2次	320	316	312	303
第10次	242	245	248	253
第20次	180	196	213	245
容量保持率 (%)	74	80	86	97
元素分析(%)				
C	43.30	45.15	46.99	50.68
H	0.36	0.40	0.44	0.51
N	0.01	0.02	0.03	0.04
S	54.30	52.59	50.88	47.45

[0254] [表11]

	实施例26	实施例27	实施例28
质量份			
二烯橡胶I	100	100	100
硫	1000	1000	1000
炭黑i	30	40	60
评价			
放电容量 (mAh/g)			
第1次	542	503	431
第2次	281	262	224
第10次	232	217	189
第20次	225	210	186
容量保持率 (%)	97	97	98
元素分析 (%)			
C	54.21	55.97	57.72
H	0.53	0.54	0.57
N	0.05	0.07	0.06
S	44.02	42.11	40.19

[0256] 根据示于表10和11中的对比例1和实施例23至28的结果,发现与对比例1相比,通过向二烯橡胶和硫中进一步配混导电粉改善了硫系正极活性材料的导电性,提高了与锂离子的反应性,而且可以获得改善了锂离子二次电池循环特性的硫系正极活性材料。

[0257] 另外,根据实施例23至28的结果,发现为了通过成功地呈现经由配混导电粉而获得的上述效果来改善锂离子二次电池的循环特性同时防止锂离子二次电池的充放电容量降低,基于100质量份的二烯橡胶,导电粉的配混比例需要为2质量份至60质量份,并且在这个范围内,优选为不低于5质量份并且优选不高于30质量份。

[0258] 附图标记说明

[0259] 1 反应设备

[0260] 2 橡胶组合物

[0261] 3 反应容器

[0262] 4 盖子

- [0263] 5 氧化铝管
- [0264] 6,7 玻璃管
- [0265] 8 电炉
- [0266] 9 热电偶
- [0267] 10 温度控制器
- [0268] 11 氢氧化钠水溶液
- [0269] 12 捕集浴

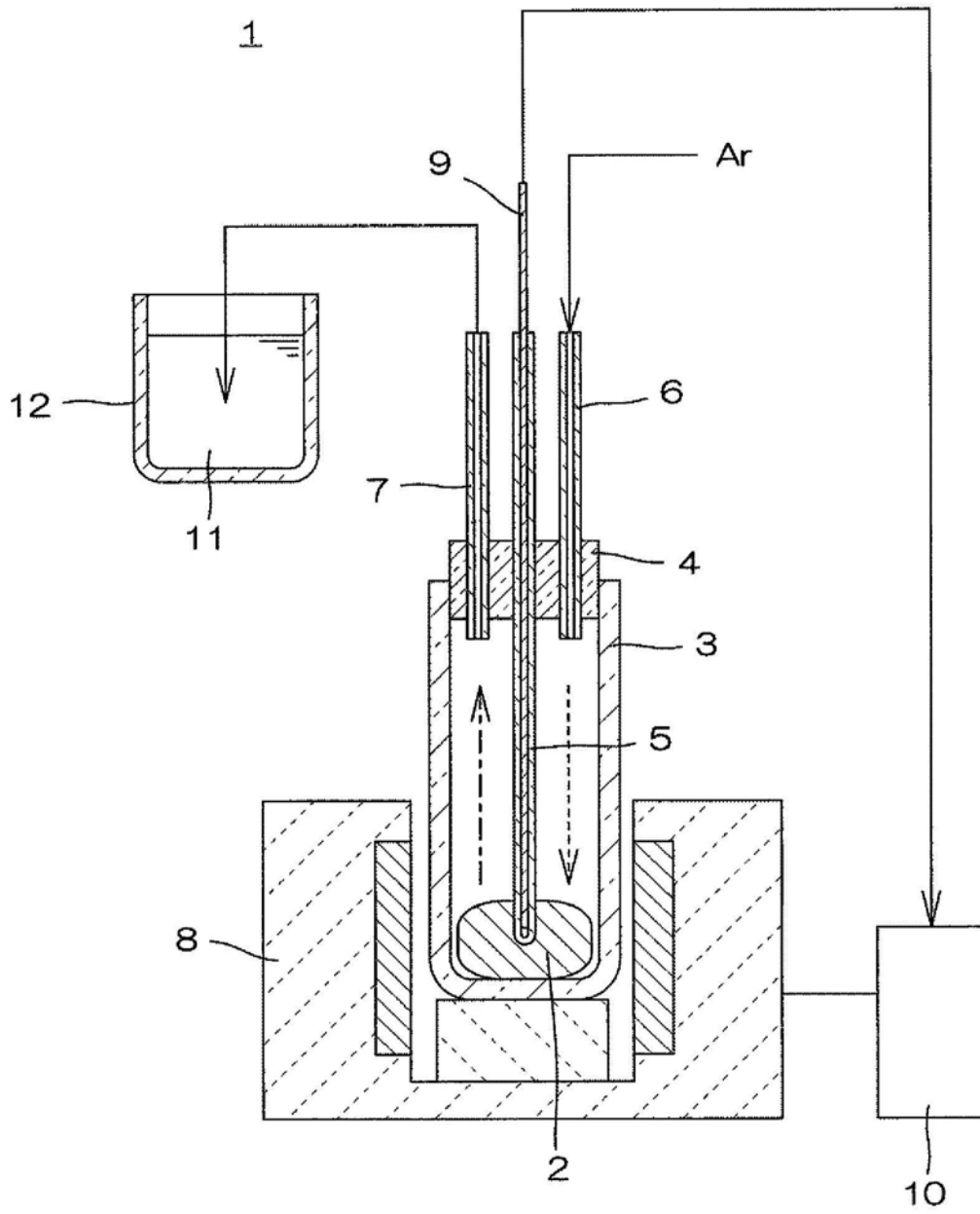


图1

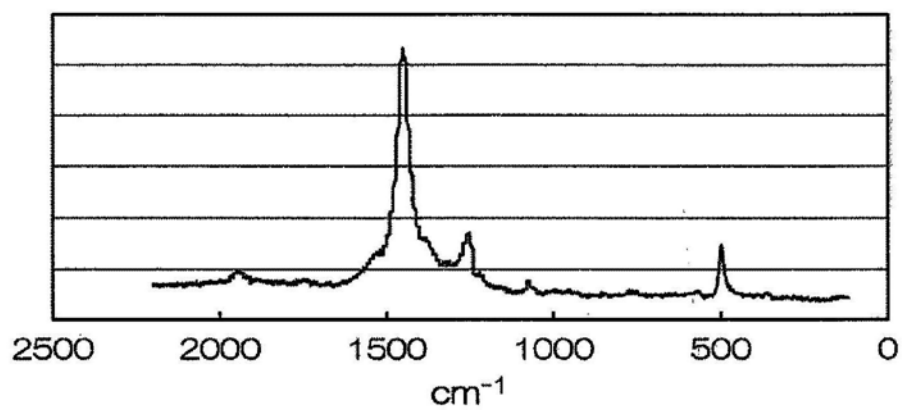


图2

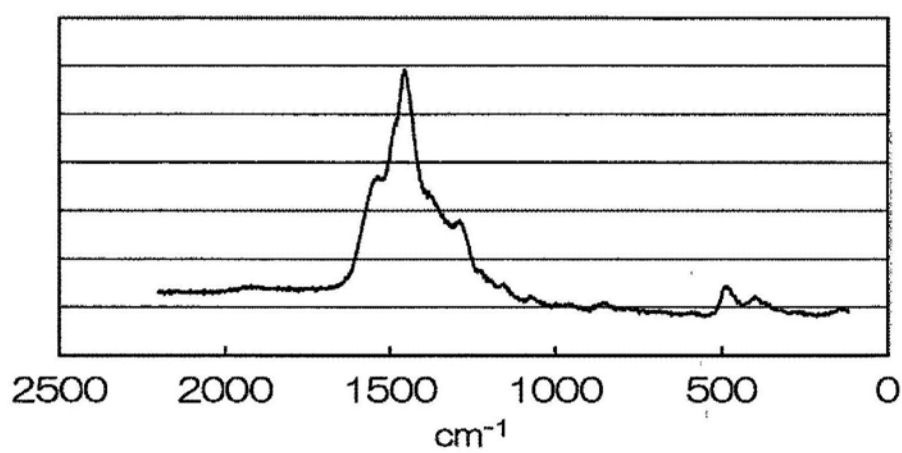


图3

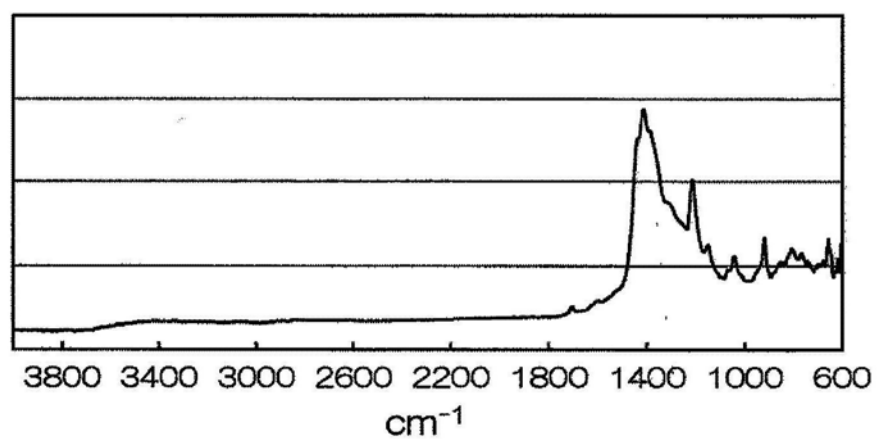


图4