(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935810 A
(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201610959031.9

(22)申请日 2016.11.03

(30)优先权数据
2015-226719 2015.11.19 JP
2016-188137 2016.09.27 JP

(71)申请人 住友橡胶工业株式会社
地址 日本兵库县神户市中央区脇滨町3丁目6番9号
申请人 国立研究开发法人产业技术总合研究所

(72)发明人 久保达也 山野晃裕 山下直人 小岛敏胜 柳田昌宏

(74)专利代理机构 北京同立钧成知识产权代理有限公司 11205
代理人 陶敏 臧建明

(51)Int.Cl.
H01M 4/36(2006.01)
H01M 4/58(2010.01)
H01M 4/38(2006.01)
H01M 4/62(2006.01)
H01M 10/0525(2010.01)

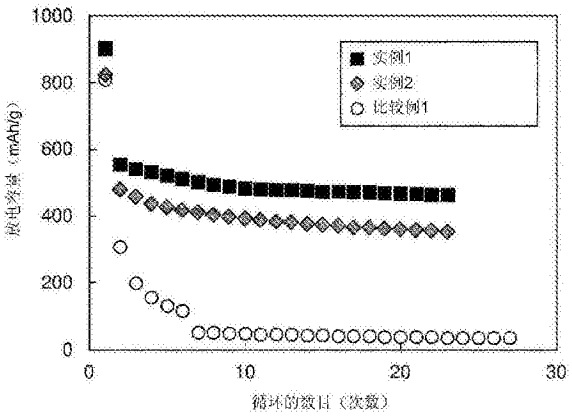
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

用于锂离子二次电池的正电极及锂离子二次电池

(57)摘要

本发明涉及一种用于锂离子二次电池的正电极及锂离子二次电池，所述正电极是使用作为廉价材料的橡胶来生产且能够增强锂离子二次电池的充电及放电容量以及循环利用性。在锂离子二次电池中，正电极包括集电器及形成在集电器的表面上的电极层，电极层包含活性材料、导电添加剂及经历热固化的热固性树脂粘结剂，且活性材料包含通过在非氧化气氛下对包含橡胶及硫的起始材料进行热处理所制备的硫系正电极活性材料。



CN 106935810 A

1.一种用于锂离子二次电池的正电极，其特征在于，包括集电器及形成在所述集电器的表面上的电极层，

其中所述电极层包含活性材料、导电添加剂及经历热固化的热固性树脂粘结剂，且

所述活性材料包含硫系正电极活性材料，所述硫系正电极活性材料是通过在非氧化气氛下对包含橡胶及硫的起始材料进行热处理来制备。

2.根据权利要求1所述的用于锂离子二次电池的正电极，其特征在于，所述热固性树脂粘结剂包含聚酰亚胺树脂及聚酰胺-酰亚胺树脂中的至少一者。

3.根据权利要求1或2所述的用于锂离子二次电池的正电极，其特征在于，以所述活性材料、所述导电添加剂、及所述热固性树脂粘结剂三种组分的总混配量计，在所述电极层中所述活性材料、所述导电添加剂、及所述热固性树脂粘结剂的混配比分别为按质量计30％至95％、按质量计2％至40％、以及按质量计3％至30％。

4.根据权利要求1所述的用于锂离子二次电池的正电极，其特征在于，制备所述硫系正电极活性材料时的热处理温度是250℃至550℃。

5.根据权利要求1所述的用于锂离子二次电池的正电极，其特征在于，所述硫系正电极活性材料的所述起始材料还包含硫化促进剂。

6.根据权利要求1所述的用于锂离子二次电池的正电极，其特征在于，所述硫系正电极活性材料的所述起始材料还包含导电碳材料。

7.根据权利要求6所述的用于锂离子二次电池的正电极，其特征在于，所述导电碳材料是具有石墨结构的碳材料。

8.根据权利要求6或7所述的用于锂离子二次电池的正电极，其特征在于，以所述橡胶的100质量份计，所述硫系正电极活性材料的所述起始材料包含250质量份至1500质量份的所述硫、3质量份至250质量份的硫化促进剂、以及5质量份至50质量份的所述导电碳材料。

9.根据权利要求1所述的用于锂离子二次电池的正电极，其特征在于，在所述硫系正电极活性材料中所述硫的总含量按质量计不少于50％。

10.一种锂离子二次电池，其特征在于，包括根据权利要求1至9中任一项所述的用于锂离子二次电池的正电极。

用于锂离子二次电池的正电极及锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于锂离子二次电池的正电极及使用所述正电极制成的锂离子二次电池。

背景技术

[0002] 由于锂离子二次电池(一种类型的非水电解质二次电池)重量轻且具有大的充电及放电容量,因此所述锂离子二次电池已主要用作便携式电子装置的电池。此外,期望锂离子二次电池作为用于例如电动汽车等机动车的电池的实际使用。一般来说,包含例如钴或镍等稀有金属的材料用作锂离子二次电池的正电极活性材料。然而,由于稀有金属的分布量小、不总是容易购得、及另外昂贵的事实,一直需要使用取代稀有金属的材料的正电极活性材料。

[0003] 已知一种使用元素硫作为正电极活性材料的技术。也就是,硫与稀有金属相比容易购得且价格低廉,并且具有进一步的优势:可使锂离子二次电池的充电及放电容量比当前状态更大。举例来说,已知使用硫作为正电极活性材料的锂离子二次电池可实现比使用作为一般正电极材料的锂钴氧化物的锂离子二次电池大约6倍的充电及放电容量。

[0004] 然而,使用元素硫作为正电极活性材料的锂离子二次电池具有电池容量经过重复充电及放电而劣化的问题。也就是,元素硫可能会在放电时产生具有锂的化合物,且由于所产生的化合物可溶于锂离子二次电池的非水电解质(例如,碳酸亚乙酯及碳酸二甲酯等)中,因此充电及放电容量因流出至所述电解质的硫而在经过重复充电及放电时逐渐减小。

[0005] 存在一种使用聚丙烯腈作为用于硫系正电极活性材料的起始材料的技术。然而,聚丙烯腈是相对昂贵的材料。此外,在使用用于正电极的这种正电极活性材料的锂离子二次电池中,例如充电及放电容量以及循环利用性等电池性能显著取决于起始聚丙烯腈粉末的品质(尤其粒径)。具有良好品质的聚丙烯腈更为昂贵。因此,难以提供一种具有大的充电及放电容量以及优异循环利用性的廉价锂离子二次电池。

[0006] 已知为通过防止硫流出至电解质中来提高循环利用性,将通过对硫及二烯橡胶一起进行热处理而制备的硫系正电极活性材料与作为粘结剂的含氟树脂混合,且将所述混合物用作正电极材料(WO 2015/050086)。然而,尚未获得充足的循环利用性。

发明内容

[0007] 在使用通过将硫系正电极活性材料与作为粘结剂的含氟树脂混合而制备的正电极材料的锂离子二次电池中,当重复进行充电及放电时,循环利用性降低,此被认为是因活性材料的膨胀而造成活性材料从集电器剥离或解吸附或者由导电添加剂形成的传导路径的切断所引起。本发明的目标是提供一种用于锂离子二次电池的正电极及使用所述正电极的锂离子二次电池,所述锂离子二次电池无以上所提及的此种缺点且展现出优异的充电及放电容量以及循环利用性。

[0008] 本发明人已进行了深入研究以解决以上所提及的问题,且因此已发现通过以下方

式所获得的硫系正电极活性材料提供一种用于展现出优异特性的锂离子二次电池的正电极：对橡胶及硫进行热处理，其中所述热处理是使用热固性树脂作为粘结剂以及使所述树脂固化来执行。本发明人已进行了进一步研究且已完成了本发明。

[0009] 也就是，本发明涉及：

[0010] [1]一种用于锂离子二次电池的正电极，所述锂离子二次电池包括集电器及形成在所述集电器的表面上的电极层，

[0011] 其中所述电极层包含活性材料、导电添加剂及经历热固化的热固性树脂粘结剂，且

[0012] 所述活性材料包含硫系正电极活性材料，所述硫系正电极活性材料是通过在非氧化气氛下对包含橡胶及硫的起始材料进行热处理来制备，

[0013] [2]根据以上[1]所述的用于锂离子二次电池的正电极，其中所述热固性树脂粘结剂包含聚酰亚胺树脂及聚酰胺-酰亚胺树脂中的至少一者，

[0014] [3]根据以上[1]或[2]所述的用于锂离子二次电池的正电极，其中以所述活性材料、所述导电添加剂及所述热固性树脂粘结剂的总混配量计，在所述电极层中所述活性材料、所述导电添加剂及所述热固性树脂粘结剂的混配比分别为按质量计30％至95％、按质量计2％至40％、及按质量计3％至30％，

[0015] [4]根据以上[1]至[3]中任一项所述的用于锂离子二次电池的正电极，其中在制备所述硫系正电极活性材料时的热处理温度是250℃至550℃。

[0016] [5]根据以上[1]至[4]中任一项所述的用于锂离子二次电池的正电极，其中所述硫系正电极活性材料的所述起始材料还包含硫化促进剂，

[0017] [6]根据以上[1]至[5]中任一项所述的用于锂离子二次电池的正电极，其中所述硫系正电极活性材料的所述起始材料还包含导电碳材料，

[0018] [7]根据以上[6]所述的用于锂离子二次电池的正电极，其中所述导电碳材料是具有石墨结构的碳材料，

[0019] [8]根据以上[6]或[7]所述的用于锂离子二次电池的正电极，其中以所述橡胶的100质量份(part by mass)计，所述硫系正电极活性材料的所述起始材料包含250质量份至1500质量份的硫、3质量份至250质量份的硫化促进剂、以及5质量份至50质量份的导电碳材料，

[0020] [9]根据以上[1]至[8]中任一项所述的用于锂离子二次电池的正电极，其中在所述硫系正电极活性材料中硫的总含量按质量计不少于50％，以及

[0021] [10]一种锂离子二次电池，包括根据以上[1]至[9]中任一项所述的用于锂离子二次电池的正电极。

[0022] 根据本发明，可提供一种新颖正电极及使用所述正电极制成的锂离子二次电池，所述正电极是使用作为廉价材料的橡胶来生产且能够增强锂离子二次电池的充电及放电容量以及循环利用性。

附图说明

[0023] 图1是示意性地说明用于生产实例中的硫系正电极活性材料的反应设备的剖视图。

[0024] 图2是示出在实例1及实例2以及比较例1中进行循环充电及放电的结果的曲线图。

具体实施方式

[0025] 下文详细地解释根据本发明的实施例的用于锂离子二次电池的正电极及锂离子二次电池。

[0026] ＜用于锂离子二次电池的正电极＞

[0027] 用于锂离子二次电池的正电极包括集电器及形成在所述集电器的表面上的电极层。

[0028] [集电器]

[0029] 可使用用于锂离子二次电池的正电极通常所用的集电器。此类集电器的实例包括铝箔、铝网、穿孔铝板、铝膨胀板(aluminum expanded sheet)、不锈钢箔、不锈钢网、穿孔不锈钢板、不锈钢膨胀板、发泡镍、无纺镍织物、铜箔、铜网、穿孔铜板、铜膨胀板、钛箔、钛网、无纺碳织物等。

[0030] 尤其由无纺碳织物和/或由具有高石墨化度的碳形成的编织碳织物制成的集电器可适合用作用于硫系正电极活性材料的集电器，因为不含氢且与硫的反应性低。用于具有高石墨化度的碳纤维的起始材料的实例包括作为用于碳纤维的材料的各种沥青(即，石油、煤、煤焦油等的副产物)、聚丙烯腈纤维(PAN)等。

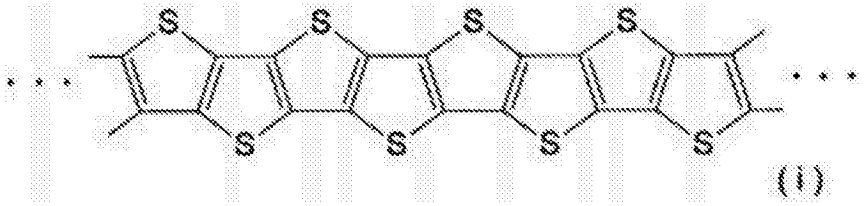
[0031] [电极层]

[0032] 电极层是通过以下方式形成在集电器的表面上的电极层：在非氧化气氛下在比热固性树脂粘结剂的固化温度高的温度下对用于电极层的包含活性材料、导电添加剂、及热固性树脂粘结剂的混合物进行热处理。

[0033] (活性材料)

[0034] 活性材料包含硫系正电极活性材料，所述硫系正电极活性材料是通过在非氧化气氛下对包含橡胶及硫的起始材料进行热处理来制备。活性材料优选为包含硫系正电极活性材料的活性材料。

[0035] 假定硫系正电极活性材料具有长链聚合物形式的二噻吩并噻吩(thienoacene)结构，所述长链聚合物通过噻吩环的缩合及连接形成且由以下式(i)表示。

[0036] 

[0037] 也就是，作为在激发波长λ＝532nm、光栅为600gr/mm、及分辨率为2cm^{-1}的条件下，以可购自纳米光子公司(Nanophoton Corporation)的激光拉曼显微镜(laser Raman microscope)RAMAN-11对硫系正电极活性材料进行拉曼光谱分析的结果，在拉曼位移为500cm^{-1}、1250cm^{-1}、及1450cm^{-1}左右处观察到峰值。尽管这些光谱与在6员环的石墨结构中所见的1350cm^{-1}左右的被称为D频带及1590cm^{-1}左右的被称为G频带的光谱不同，但当将这些光谱与在文献(化学物理化学，2009，10，3069-3076)中所述的二噻吩并噻吩光谱进行比较时，认为500cm^{-1}左右的峰值是衍生自噻吩的面内变形，1250cm^{-1}左右的峰值是衍生自噻吩

环的C-C面内变形，且1450cm^{-1}左右的峰值是衍生自噻吩的C-C伸缩。

[0038] 认为硫系正电极活性材料优选符合以下特征。也就是，在FT-IR光谱(在以下条件下，使用可购自岛津公司(Shimadzu Corporation)的傅立叶变换红外分光光度计(Fourier transform infrared spectrophotometer)IR Affinity-1，通过漫反射法测得：分辨率：4cm^{-1}、累积数目：100次、及测量范围：400cm^{-1}至4000cm^{-1})中，优选地在917cm^{-1}左右、约1042cm^{-1}、1149cm^{-1}左右、1214cm^{-1}左右、1388cm^{-1}左右、1415cm^{-1}左右、及1439cm^{-1}左右处存在峰值。

[0039] ＜＜橡胶＞＞

[0040] 橡胶的实例包括二烯橡胶，例如天然橡胶、异戊二烯橡胶、及丁二烯橡胶。所述橡胶可单独或以其两者或更多者的组合形式使用。其中，天然橡胶及高顺式聚丁二烯橡胶是尤其优选的。所述两种橡胶易于具有包含弯曲分子链的不规则结构，且相邻分子链之间的分子间力可相对较小，因而几乎不会造成结晶化。因此，不仅式(i)的结构主体而且硫系正电极活性材料的灵活性及可加工性可得以增强。

[0041] 可以认为使用尤其例如高顺式聚丁二烯橡胶等丁二烯橡胶对于使二噻吩并噻吩主体的结构更加均质化来说是优选的。此处，高顺式聚丁二烯橡胶是按质量计顺式-1，4键含量不少于95％的聚丁二烯橡胶。由此种高顺式聚丁二烯橡胶形成的硫系正电极活性材料在于：在拉曼光谱中，也存在拉曼位移为1940cm^{-1}左右的峰值，而与衍生自天然橡胶的硫系正电极活性材料不同，1400cm^{-1}左右的峰值及1550cm^{-1}左右的峰值非常小。

[0042] 衍生自天然橡胶的硫系正电极活性材料可被认为在二噻吩并噻吩结构的一部分中包含石墨结构，且因此所述结构的一部分可被认为是不均质的。与此同时，可以认为衍生自丁二烯橡胶的硫系正电极活性材料不包含此种石墨结构，且其结构被认为是均质的，且因此以上所提及的效果尤为优异。

[0043] 在实施例中，以非硫化状态提供所述橡胶作为用于硫系正电极活性材料的起始材料。

[0044] ＜＜硫＞＞

[0045] 可使用各种形式的硫，例如粉状硫、沉淀硫、不可溶性硫、胶态硫等。从硫向橡胶均匀扩散的角度看，适合使用精细颗粒的胶态硫。

[0046] 以橡胶的100质量份计，硫的混配比优选为不少于250质量份、更优选不少于300质量份。另一方面，尽管不存在硫的混配比的上限，但所述混配比通常不多于1500质量份、优选地不多于1000质量份。由于所述混配比处于以上所提及的范围内，因此存在充电及放电容量以及循环利用性能够完全增加的趋势。即使所述比率超过1500质量份，仍难以充分提高充电及放电容量或循环利用性，且存在不多于1500质量份的比率从成本的角度看为有利的趋势。

[0047] ＜＜硫化促进剂＞＞

[0048] 优选地，用于硫系正电极活性材料的起始材料还包含硫化促进剂。这是因为硫化促进剂可用于增强锂离子二次电池的循环利用性。

[0049] 硫化促进剂的实例包括硫脲系硫化促进剂、胍系硫化促进剂、噻唑系硫化促进剂、亚磺酰胺系硫化促进剂、秋兰姆系硫化促进剂、二硫代氨基甲酸酯系(dithiocarbamate-based)硫化促进剂、及黄原酸酯系硫化促进剂中的一者或多者。其中，秋兰姆化合物

(thiuram compound)的实例包括二硫化四甲基秋兰姆(tetramethylthiuram disulfide,TT)、二硫化四乙基秋兰姆(tetraethylthiuram disulfide,TET)、二硫化四丁基秋兰姆(tetrabutylthiuram disulfide,TBT)、二硫化四(2-乙基己基)秋兰姆(tetrakis(2-ethylhexyl)thiuram disulfide,TOT-N)、一硫化四甲基秋兰姆(tetramethylthiuram monosulfide,TS)、四硫化双五亚甲基秋兰姆(dipentamethylenethiuram tetrasulfide,TRA)等中的一者或多者。

[0050] 尤其优选作为秋兰姆化合物的是其中末端取代基中的任一者为直链烷基的二硫化四甲基秋兰姆、二硫化四乙基秋兰姆、二硫化四丁基秋兰姆、一硫化四甲基秋兰姆等。优选的二硫代氨基甲酸酯化合物是其锌盐。二硫代氨基甲酸的锌盐的实例包括二乙基二硫代氨基甲酸锌(zinc diethyldithiocarbamate,EZ)、二丁基二硫代氨基甲酸锌(zinc dibutyldithiocarbamate,BZ)、二甲基二硫代氨基甲酸锌(zinc dimethyldithiocarbamate,PZ)、N-乙基-N-苯基二硫代氨基甲酸锌(zinc N-ethyl-N-phenyldithiocarbamate,PX)等中的一者或多者。

[0051] 当这些化合物被选择并用作硫化促进剂时,可形成优异地展现出不仅增强充电及放电容量且增强循环利用性的效果的硫系正电极活性材料。

[0052] 当混配有硫化促进剂时,以橡胶的100质量份计,硫化促进剂的混配比优选不少于3质量份、更优选不少于10质量份。另一方面,所述混配比优选不多于250质量份、更优选不多于50质量份。当硫化促进剂的混配比处于以上所提及的范围内时,趋于增强锂离子二次电池的循环利用性。

[0053] ＜＜导电碳材料＞＞

[0054] 用于硫系正电极活性材料的起始材料还可包含导电碳材料。这是因为通过混配导电碳材料,可增强电导率。用于增强锂离子二次电池的循环利用性的各种导电碳材料中的任一者可用作导电碳材料。

[0055] 导电碳材料的实例包括具有稠和芳香环结构的一种或多种碳材料,例如碳黑、石墨、碳纳米管(carbon nanotube,CNT)、碳纤维(carbon fiber,CF)、石墨烯、富勒烯等。此外,具有含氮杂环环结构的导电碳材料也可用作导电碳材料。尤其优选作为导电碳材料的是具有石墨结构的碳材料,且其实例包括以上所提及的具有稠和芳香环结构的碳材料。

[0056] 其中,碳黑是优选的,因为碳黑价格低廉且可扩散性优异。而且,少量的碳纳米管或石墨烯可与碳黑组合。根据此种组合,锂离子二次电池的循环利用性可在不大幅增加成本的情况下进一步提高。以导电碳材料的总量计,碳纳米管或石墨烯的组合量优选按质量计不少于8%且按质量计不多于12%。

[0057] 当混配导电碳材料时,以橡胶的100质量份计,所述导电碳材料的混配比优选不少于5质量份、更优选不少于10质量份。另一方面,导电碳材料的混配比优选不多于50质量份、更优选不多于30质量份。当所述混配比处于所提及的范围内时,趋于实现通过混配导电碳材料来增强循环利用性,同时充分增强锂离子二次电池的充电及放电容量。

[0058] 此外,可以认为硫化促进剂用于通过将大量硫混入橡胶中以及防止在放电时切断聚合物来增强锂离子二次电池的循环利用性。另一方面,可以认为导电碳材料用于通过增强硫系正电极活性材料的电导率、从而提高与锂离子的反应性来增强锂离子二次电池的循环利用性。

[0059] ＜＜硫系正电极活性材料的制备＞＞

[0060] 橡胶用于各种用途，容易购得且价格低廉，并且与硫的反应性高，且具有高含量的用于将硫混入其中的双键。因此，可以认为通过在比惯常硫化的温度高的温度下对橡胶及硫进行热处理，可制备其中大量硫混入其分子中的硫系正电极活性材料。此外，假定当硫系正电极活性材料具有上式(i)的结构时，所述结构形成三维网络，从而将元素硫密封及固定。

[0061] 硫系正电极活性材料可通过以下方式来制备：将橡胶、硫、及视需要硫化促进剂与导电碳材料以给定混合比混合以产生起始材料，以及在比惯常硫化的温度高的温度下对起始材料进行热处理。

[0062] ＜＜热处理＞＞

[0063] 优选地，通过在非氧化气氛下进行热处理从而使得能够防止氧化劣化或所述组分的过度热分解来执行热处理。因此，可形成增强锂离子二次电池的充电及放电容量以及循环利用性的效果优异的硫系正电极活性材料。非氧化气氛意指实质上不含氧气的气氛。在非氧化气氛下进行加热的实例包括在填充有例如氮气或氩气等惰性气体的二氧化硅管中在惰性气氛下进行热处理。热处理的温度优选不少于250℃、更优选不少于300℃。另一方面，热处理温度优选不多于550℃、更优选不多于450℃。当热处理温度处于所提及的范围内时，存在在实施充分硫化反应的同时可防止起始化合物分解的趋势，此在实现锂离子二次电池的充足的充电及放电容量方面为有利的。

[0064] 用于热处理的时间段优选为2小时至6小时。当热处理时间处于所提及的范围内时，存在可充分推进热处理且可防止所述组分过度热分解的趋势。

[0065] 起始材料的混合及热处理也可通过在例如双螺杆挤出机等连续设备中对橡胶、硫等进行捏合的同时进行热处理来实施。

[0066] ＜＜未反应的硫的移除＞＞

[0067] 由于对热处理时升华的硫进行冷却而导致的沉积所引起的所谓未反应的硫可能会残留在所制备的硫系正电极活性材料中。移除此种未反应的硫是合意的，因为所述未反应的硫会导致循环利用性劣化。一种用于移除未反应的硫的方法的实例包括通过在减压下进行热处理来移除、通过暖风来移除、通过以溶剂进行洗涤来移除等。

[0068] (粉碎及分类)

[0069] 将硫系正电极活性材料粉碎成预定微粒大小，并将所述硫系正电极活性材料分类为适合用于生产正电极的颗粒。所述颗粒的优选粒径分布的中值粒径为约5μm至25μm。注意在以上所解释的使用双螺杆挤出机的热处理方法中，由于在捏合时进行剪切，因此也可同时将所生产的硫系正电极活性材料粉碎。

[0070] ＜＜硫系正电极活性材料＞＞

[0071] 在通过以上所提及的热处理而制备的硫系正电极活性材料中，当硫的总含量增加时，锂离子二次电池的循环利用性趋于提高。因此，尽可能大的硫的总含量为优选的。通过元素分析而得的硫的总含量优选按质量计不少于50％、更优选按质量计不少于51％、进一步优选按质量计不少于53％、更进一步优选按质量计不少于55％。此外，优选地，氢的含量按质量计不多于1.6％、尤其按质量计不多于1.0％。

[0072] 在其中将具有石墨结构的碳材料混配为导电碳材料的系统中，存在其中因构成碳

材料的碳的影响而硫含量低于所提及范围的情况。然而，仍可展现出增强锂离子二次电池的循环利用性的效果。在此种情况下，硫含量优选按质量计不少于45％，以维持增强锂离子二次电池的循环利用性的效果。

[0073] ＜＜导电添加剂＞＞

[0074] 导电添加剂的实例包括气相生长碳纤维(vapor grown carbon fiber，VGCF)、碳粉末、碳黑(carbon black，CB)、乙炔黑(acetylene black，AB)、科琴黑(KETJENBLACK，KB)、石墨、在正电极电势下稳定的金属(例如铝及钛)的精细粉末等。以上所述者中的一者或多者可用作导电添加剂。

[0075] (粘结剂)

[0076] 粘结剂用作用于将活性材料及导电添加剂固定至集电器的粘结试剂，且在本发明的实施例中，使用热固性树脂。通过使用热固性树脂作为粘结剂，不仅将活性材料及导电添加剂牢固地固定至集电器，且可防止活性材料因活性材料的膨胀而从集电器剥离并与集电器分离，并且防止由导电添加剂形成的导电路径被切断。

[0077] 粘结剂是包含聚酰亚胺树脂及聚酰胺-酰亚胺树脂中的至少一者的粘结剂。聚酰亚胺树脂及聚酰胺-酰亚胺树脂耐热性高且粘结特性高。因此，当所述粘结剂中包含聚酰亚胺树脂及聚酰胺-酰亚胺树脂时，可生产具有高耐热性及长使用寿命的正电极。聚酰亚胺树脂具有比聚酰胺-酰亚胺树脂高的耐热性及粘结特性，且因此优选地，所述粘结剂包含聚酰亚胺树脂。

[0078] 如果所述粘结剂中包含即使为少量的聚酰亚胺树脂及聚酰胺-酰亚胺树脂中的至少一者，则依据其含量而展现出以上所提及的效果。以整个粘结剂计，聚酰亚胺树脂及聚酰胺-酰亚胺树脂中的至少一者的含量优选按质量计不少于50％、更优选按质量计不少于70％、进一步优选按质量计不少于80％、更进一步优选按质量计不少于90％。从粘结特性的角度看，优选地，所述粘结剂是由聚酰亚胺树脂及聚酰胺-酰亚胺树脂中的至少一者组成的粘结剂。

[0079] (正电极的生产)

[0080] 一种生产正电极的方法包括涂布步骤及固化步骤。

[0081] 涂布步骤是以下步骤：将活性材料、导电添加剂及粘结剂混合以及视需要向其中添加溶剂等以产生浆料形式的用于电极层的混合物，以及将所述混合物施加在集电器的表面上。生产用于锂离子二次电池的电极通常所用的涂布方法中的任一者可适合用作涂布方法。此种涂布方法的实例包括辊涂法、浸涂法、刮刀涂布法、喷涂法、帘涂法等。

[0082] 溶剂的实例包括N-甲基-2-吡咯烷酮、N，N-二甲基甲醛、醇、水等中的一者或多者。

[0083] 关于活性材料、导电添加剂、及粘结剂的混配比，优选地，相对于活性材料、导电添加剂、及粘结剂这三种组分的总含量计，混配按质量计30％至95％的活性材料、按质量计2％至40％的导电添加剂、及按质量计3％至30％的粘结剂。活性材料的混配比更优选按质量计50％至95％、尤其按质量计70％至95％，导电添加剂的混配比更优选按质量计2％至30％、尤其按质量计2％至15％，且粘结剂的混配比更优选按质量计3％至20％、尤其按质量计3％至15％。

[0084] 电极层的涂布厚度优选为10μm至150μm。

[0085] 固化步骤是以下步骤：在比热固化树脂的固化温度高的温度下对用于电极层的混

合物进行热处理，所述混合物施加在集电器的表面上。热固性树脂粘结剂的固化可通过在比欲使用的热固性树脂的固化温度高的温度下施行热处理来实现。此种温度的代表性范围为例如120℃至350℃。此外，优选地，在非氧化气氛下实施热处理。非氧化气氛是实质上不包含氧气的气氛，例如在使氧气的分压降低为低至不会导致氧化反应的推进下的气氛、或例如氮气及氩气等惰性气体气氛。

[0086] 生产正电极的另一方法的实例是以下方法：在研钵等中将硫系正电极活性材料与导电添加剂、热固性树脂粘结剂、及少量的溶剂捏合；将所捏合产物模制成膜形式；以压力机等将所述膜压力粘结至集电器上；且，然后在比热固性树脂的固化温度高的温度下进行热处理。

[0087] 如此获得的正电极包括集电器及形成在所述集电器的表面上的电极层，且所述电极层是由活性材料、导电添加剂、及热定形热固性树脂粘结剂构成的电极层。在此正电极中，活性材料呈粉末形式，且通过粘结剂而被固定在集电器的表面上。活性材料粉末的粒径的中值粒径不多于25μm。

[0088] ＜锂离子二次电池＞

[0089] 在本发明的实施例中，锂离子二次电池是使用以上所提及的正电极制备的锂离子二次电池，且可通过常用方法，除使用正电极外还使用在此领域中常用的构件(即，使用负电极、电解质、及视需要还使用分隔物)来生产。锂离子二次电池的形状并不受特别限制，且锂离子二次电池可呈各种形状，例如圆柱形、层叠层型、硬币形、及按钮形。锂离子二次电池具有大的充电及放电容量，且循环利用性优异。

[0090] (负电极)

[0091] 负电极材料的实例包括已知的金属锂、例如石墨等碳系材料、例如硅薄膜等硅系材料、例如铜-锡或钴-锡等合金系材料等。在以上所提及的负电极材料中，在其中使用不包含锂的碳系材料、硅系材料、合金系材料等的情况下，从以下方面来看是有利的：较少可能发生由枝晶的产生而引起的正电极与负电极之间的短路。

[0092] 然而，在其中结合本发明实施例的正电极而使用不包含锂的负电极材料的情况下，正电极及负电极均不包含锂，且因此其中将锂插添至负电极或正电极两者中的任一者或插添至负电极及正电极两者中的预掺杂处理变得必要。对于一种预先掺杂锂的方法，可使用公知的方法。举例来说，在其中使负电极掺杂有锂的情况下，可给出插添锂的以下方法：以电解方式进行掺杂的方法，其中使用金属锂作为对电极且然后以电化学方式掺杂锂来组装半电池；以及应用预掺杂方法，其中通过将金属锂箔施加至电极上且然后使具有所施加金属锂箔的电极留置于电解溶液中而使锂扩散至所述电极来进行掺杂。此外，同样地在其中使正电极掺杂有锂的另一种情况下，可利用前面所提及的以电解方式进行掺杂的方法。

[0093] 作为高容量负电极材料的硅系材料优选作为不包含锂的负电极材料。其中，可使所述电极的厚度更薄且在每一体积的容量方面为有利的硅薄膜为特别优选的。

[0094] (电解质)

[0095] 关于欲用于锂离子二次电池上的电解质，可使用其中用作电解质的碱金属盐溶解于有机溶剂中的那些电解质。优选有机溶剂的实例包括选自非水溶剂中的至少一者，例如碳酸亚乙酯、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、及乙

腈。可用电解质的实例包括$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiAsF_6$、$LiCF_3SO_3$、LiI、$LiClO_4$等。电解质的浓度可为约0.5摩尔/升至1.7摩尔/升。注意所述电解质并不仅限于液体形式。举例来说，在其中锂离子二次电池为锂聚合物二次电池的情况下，所述电解质为固体形式(例如，聚合物凝胶的形式)

[0096] (分隔物)

[0097] 除以上所述的负电极、正电极、及电解质外，锂离子二次电池同样还可配备有其他构件，例如分隔物。分隔物介于正电极与负电极之间，从而不仅使得离子能够在正电极与负电极之间移动且用于防止正电极与负电极在内部使彼此短路。当锂离子二次电池为气密封闭型时，分隔物需要具有保存电解溶液的功能。关于分隔物，优选使用由以下材料制成的厚度薄且多微孔或无纺形膜：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。

[0098] ＜用语的解释＞

[0099] 循环利用性是锂离子二次电池的其中充电及放电容量随着重复充电及放电而减小的特性。充电及放电容量减小程度小的锂离子二次电池的循环利用性优异，且充电及放电容量减小程度大的锂离子二次电池的循环利用性差。

[0100] DSC代表差示扫描量热法(differential scanning calorimetry)。

[0101] 丁二烯橡胶的顺式-1,4键含量为整个丁二烯橡胶中的顺式-1,4键单元的量(质量%)，且可通过13C-NMR光谱来获得。

[0102] 实例

[0103] ＜用于测试的材料＞

[0104] 橡胶：高顺式丁二烯橡胶(宇部波尔(UBEPOL)(注册商标)BR150L，可购自宇部兴产有限公司(Ube Industries,Ltd.)，顺式-1,4键含量：按质量计98%)

[0105] 硫：胶态硫，可购自鹤见化学工业有限公司(Tsurumi Chemical Industry Co.,Ltd.)

[0106] 导电碳材料：乙炔黑(电化黑(Denka Black)，可购自电气化学工业股份有限公司(Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha))

[0107] 硫化促进剂：诺赛劳(NOCCELOR)TS(一硫化四甲基秋兰姆，可购自大内新光化工有限公司(OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO.,LTD.))

[0108] 导电添加剂：乙炔黑(电化黑(Denka Black)，可购自电气化学工业股份有限公司)

[0109] 粘结剂1(热固性树脂)：聚酰亚胺树脂(固化温度：200℃至250℃(DSC))

[0110] 粘结剂2(热塑性树脂)：聚偏二氟乙烯(可购自和光纯药工业有限公司(Wako Pure Chemical Industries,Ltd.))

[0111] 实例1

[0112] ＜硫系正电极活性材料的制备＞

[0113] 向100质量份丁二烯橡胶中混配1000质量份硫、25质量份硫化促进剂、及20质量份导电碳材料，且使用捏合测试装置[MIX-LABO，由本森山有限公司(Moriyama Company,Ltd.)制造]对所混配的混合物进行捏合以制备经捏合产物。将如此获得的经捏合产物手工切成不多于3mm的小片，以制备欲经历热处理的起始化合物。

[0114] (反应设备)

[0115] 使用如图1所说明的反应设备1对起始化合物进行热处理。反应设备1包括:反应容器3,反应容器3具有60mm的外径、50mm的内径、及300mm的高度,且由石英玻璃制成,所述石英玻璃被形成为平底圆柱形以对起始化合物2进行容纳及热处理;硅酮塞4,用于封闭反应容器3的上部开口;一个氧化铝保护管5(“氧化铝SSA-S”,可购自日陶(NIKKATO)公司,外径为4mm、内径为2mm、且长度为250mm)及气体引入管6及排气管7(两者均为“氧化铝SSA-S”,可购自日陶(NIKKATO)公司,外径为6mm、内径为4mm、且长度为150mm)的两个管,这三个管穿透塞4;以及电炉8(坩埚炉,开口宽度:80mm的直径,加热高度:100mm),用于从底面加热反应容器3。

[0116] 氧化铝保护管5被形成为此种长度以使得其下部从塞4触及容纳在反应容器3的底部中的起始化合物2,且热电偶9插入贯穿氧化铝保护管5的内部。氧化铝保护管5用作热电偶9的保护管。热电偶9的前端在由氧化铝保护管5的封闭前端加以保护的同时插入至起始化合物2中,且用于测量起始化合物2的温度。热电偶9的输出如由图示中的实线箭头所示被输入电炉8的温度控制器10中,且温度控制器10用于基于来自热电偶9的输入控制电炉8的加热温度。

[0117] 气体引入管6及排气管7被形成为使得其底端从塞4向下突出3mm。此外,反应容器3的上部从电炉8突出以暴露至大气。因此,由于反应容器3的加热而从起始化合物产生的硫的蒸汽如由图示中的长短虚线箭头所示上升至反应容器3的上部,且在被冷却的同时转变成液滴以如图示中的断线箭头所示滴下及回流。因此,反应系统中的硫不通过排气管7而泄漏至外部。

[0118] 从未被示出的气体供应系统对气体引入管6连续供以氩气。排气管7连接至容纳氢氧化钠的水溶液11的捕集溶池12。从反应容器3通过排气管7朝外部移动的排气在穿过捕集溶池12中的氢氧化钠的水溶液11之后释放至外部。因此,即使排气中包含由硫化反应产生的硫化氢气体,也能通过与氢氧化钠的水溶液发生中和而从排气中移除所述硫化氢气体。

[0119] [热处理步骤]

[0120] 在从气体供应系统以80ml/min的流速开始连续供应氩(Ar)气至在其底部中容置起始化合物2的反应容器3达30分钟之后,以电炉8开始进行加热。温度上升速率为5℃/min。由于在起始化合物的温度变为200℃时开始产生气体,因此连续进行加热同时调整氩气的流速以使得排气的流速变得尽可能恒定。当起始化合物2的温度达到450℃时,在维持温度为450℃的同时施行热处理两小时。然后,在氩气气氛下使反应产物自然冷却至25℃同时调整氩气的流速,且从反应容器3中取出反应产物。

[0121] [未反应的硫的移除]

[0122] 为了在热处理步骤之后移除残留在产物中的未反应的硫(自由元素硫),实施以下步骤。也就是,在研钵中粉碎反应产物,且将2g经粉碎产物放入玻璃管烘箱中并在250℃下加热三小时,同时施行真空抽吸以生产其中未反应的硫被移除(或仅含有痕量未反应的硫)的硫系正电极活性材料。温度上升速率为10℃/min。

[0123] <正电极>

[0124] 对以上所生产的硫系正电极活性材料、导电添加剂(乙炔黑)、及粘结剂(聚酰亚胺树脂)进行测量以使得其混配比变为硫系正电极活性材料:导电添加剂:粘结剂=87:3:10(%按质量计),并将硫系正电极活性材料、导电添加剂、及粘结剂放入容器中。在使用N-甲

基-2-吡咯烷酮(可购自岸田化学有限公司(Kishida Chemical Co.,Ltd.),电池级)作为扩散剂来调整混合物的粘度时,对混合物进行搅拌并以自转/公转混合机(ARE-250,可购自新基(Thinky)公司)进行混合以制备均匀的浆料。以施料器(以60μm的厚度)将所制备浆料施加至20μm厚的铝箔(集电器)上,然后以干燥器在250℃下进行3小时的加热以对粘结剂进行热固化。因此,获得实例1的正电极。

[0125] ＜负电极＞

[0126] 将厚度为500μm的金属锂箔(由本城金属有限公司(Honjo Metal Co.,Ltd.)制造)打孔成直径为14mm的圆以制备负电极。

[0127] ＜电解质＞

[0128] 使用其中$LiPF_6$已溶解于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。碳酸亚乙酯与碳酸二乙酯的体积比为1:1。$LiPF_6$的浓度为1.0摩尔/升。

[0129] ＜锂离子二次电池＞

[0130] 通过由具有25μm厚度的聚丙烯多微孔膜及具有500μm厚度的玻璃无纺过滤器组成的分隔物[卡尔格德(Celgard)(注册商标)2400,由卡尔格德公司制造],将以上正电极及负电极层叠在由不锈钢容器制成的电池壳体(例如,用于CR2032型硬币电池(荷森有限公司(HOSEN Co.,Ltd.)的产品)的构件)中,且向其中添加电解质溶液,然后以折边机进行气密密封,从而获得CR2032硬币型锂离子二次电池。所有操作均在干燥空间中执行。

[0131] 实例2

[0132] 除不使用导电碳材料及硫化促进剂外,以与实例1中相同的方式来制备实例2的正电极及使用所述正电极的锂离子二次电池。

[0133] 比较例1

[0134] 除使用聚偏二氟乙烯作为粘结剂外,以与实例1中相同的方式来制备比较例1的正电极及使用所述正电极的锂离子二次电池。应注意,由于聚偏二氟乙烯为热塑性树脂,因此在制备正电极的最终阶段进行加热时,将“在250℃下进行3小时的加热”变为“在150℃下进行10小时的加热”。

[0135] 比较例2

[0136] 除在对用于硫系正电极活性材料的起始材料进行热处理的步骤中将其最终温度变为600℃外,以与实例1中相同的方式来制备比较例2的正电极及使用所述正电极的锂离子二次电池。

[0137] 比较例3

[0138] 除在对用于硫系正电极活性材料的起始材料进行热处理的步骤中将其最终温度变为200℃外,以与实例1中相同的方式来制备比较例3的正电极及使用所述正电极的锂离子二次电池。

[0139] ＜充电及放电容量以及容量保持率的测量＞

[0140] 关于在实例1及实例2以及比较例1中制备的每一锂离子二次电池,对其充电及放电容量进行测量。具体来说,在测试温度为30℃的条件下,在每1g正电极活性材料等于250mA(对应于0.5C)的电流值下重复实施充电及放电。放电端电压为1.0V且充电端电压为3.0V。测量每一放电容量(mAh/g)。在图2中示出结果。

[0141] 第二次放电时的放电容量(mAh/g)被视为初始容量。初始容量越大,锂离子二次电

池的充电及放电容量越大，此被评估为优选的。此外，根据第十次放电时的放电容量DC_{10}(mAh/g)及第二十次放电时的放电容量DC_{20}(mAh/g)，通过式(a)来计算容量保持率(%)。

[0142] 容量保持率(%)＝(DC_{20}(mAh/g)/DC_{10}(mAh/g))×100 (a)

[0143] 可以说容量保持率越高，锂离子二次电池的循环利用性越优异。不少于90％的容量保持率被视为令人满意的。此外，容量保持率优选不少于95％。

[0144] ＜元素分析＞

[0145] 对在实例及比较例中生产的硫系正电极活性材料实施元素分析。关于碳、氢、氮、及硫，根据以可构自艾利蒙塔日本有限公司(Elementar Japan K.K)的全自动元素分析装置瓦里奥微立方(vario MICRO cube)测量的质量数量来计算以硫系正电极活性材料的总量计的质量比(%)。

[0146] 在表1中示出结果。

[0147] [表1]

[0148]

	实例		比较例		
	1	2	1	2	3
正电极活性材料					
配方 (质量份)					
橡胶	100	100	100	100	100
硫	1000	1000	1000	1000	1000
导电碳材料	20	-	20	20	20
硫化促进剂	25	-	25	25	25
热处理步骤的温度 （℃）	450	450	450	200	600
正电极					
配方 （%按质量计）					
正电极活性材料	87	87	87	87	87
导电添加剂	3	3	3	3	3
粘结剂1（热固性）	10	10	-	10	10
粘结剂2（热塑性）	-	-	10	-	-
加热（固化）温度（℃）	250	250	150	250	250
锂离子二次电池的评估					
放电容量（mAh/g）					
第1次	901	871	807	127	340
第2次	553	523	306	71	191
第10次	484	421	47	66	172
第20次	466	388	37	63	155
容量保持率（%）	96.3	92.2	78.9	95.5	90.1
元素分析（%）					
C	44.8	45.9	44.8	57.6	64.7
H	0.2	0.3	0.2	2.1	0.1
N	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1
S	55.8	53.7	55.8	40.5	32.9

[0149] 如从表1可以看出，在使用作为热固性树脂的聚酰亚胺树脂作为粘结剂的实例1的锂离子二次电池中，第20次(循环数目：20)时的放电容量维持为466mAh/g。与此同时，在使

用作为热塑性树脂的聚偏二氟乙烯作为粘结剂的比较例1的锂离子二次电池中，放电容量从初始阶段劣化，且在第20次(循环数目:20)时几乎无剩余。

[0150] 因此，实例1的锂离子二次电池与比较例1的锂离子二次电池相比具有显著改善的循环利用性。此外，实例1的放电容量及循环利用性两者均比实例2的放电容量及循环利用性更令人满意。可以认为，这是因为由于在制备正电极活性材料时添加硫化促进剂而将更多硫混入活性材料中，且还因为活性材料的电导率由于导电碳材料的添加而提高。

[0151] 实例1的硫的质量比为55.8％，而实例2的硫的质量比为53.7％。在比较例2中，在第20次(循环数目:20)时几乎未展现出放电容量，而比较例3的放电容量在第20次(循环数目:20)时为155mAh/g。因此，比较例2及比较例3的放电容量与实例1相比在很大程度上劣化。可以认为，这是因为在比较例2中，橡胶与硫的反应未充分进行，且所混入硫的量少，而在比较例3中，正电极活性材料被分解。

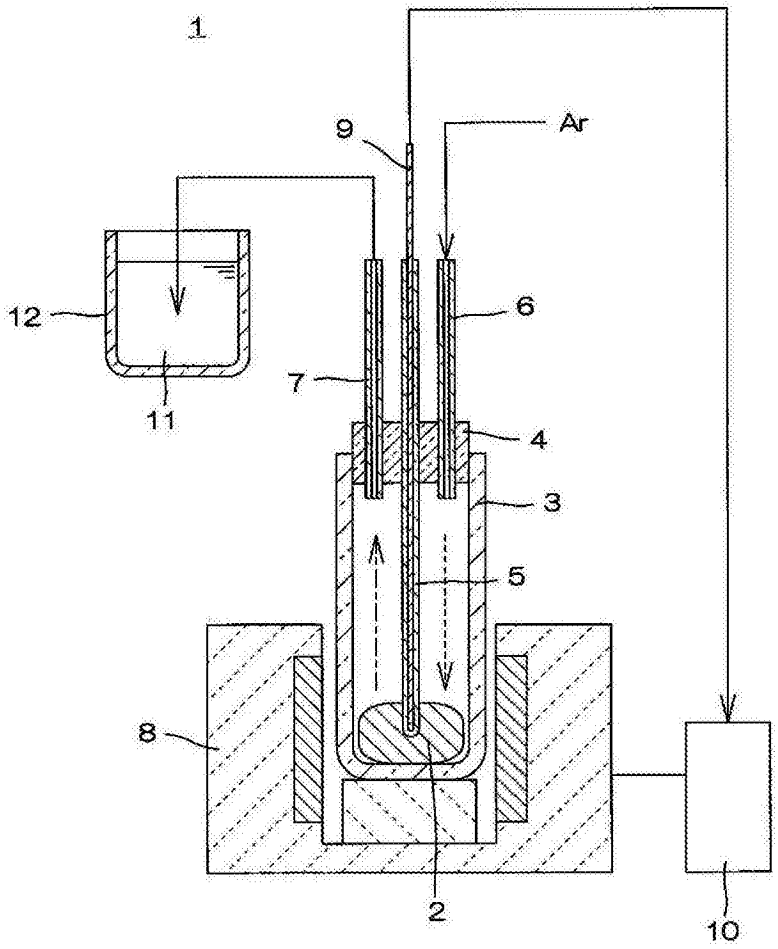

1
9
Ar
12
6
7
11
4
3
5
8
2
10

图1

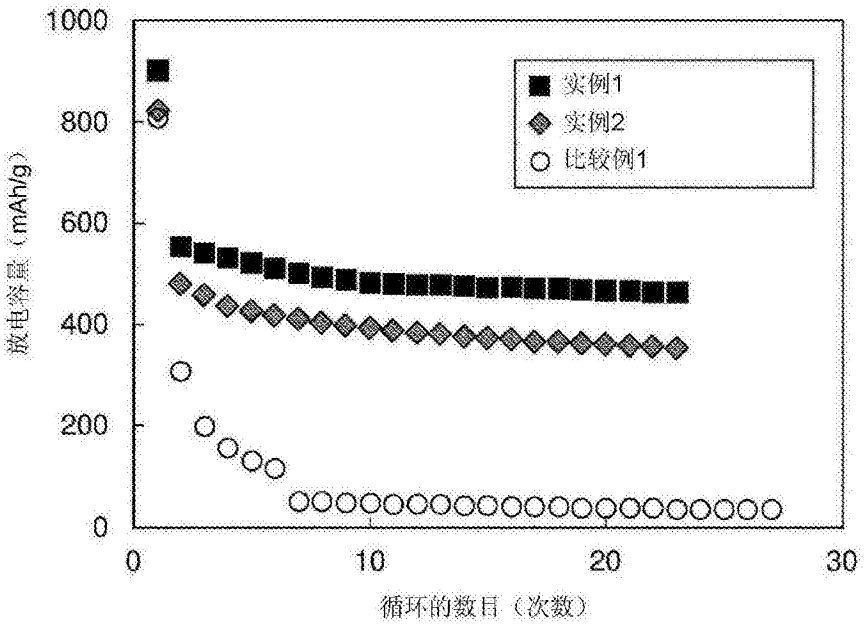

1000
800
600
400
200
0
0
10
20
30
放电容量（mAh/g）
循环的数目（次数）
实例1
实例2
比较例1

图2