



(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 201226316 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：100139702

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. : C01B31/26 (2006.01)

H01M4/36 (2006.01)

H01M4/13 (2010.01)

(30)優先權：2010/11/02 日本

2010-246059

(71)申請人：豐田自動織機股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI
(JP)

日本

獨立行政法人產業技術總合研究所 (日本) NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：幸琢寬 MIYUKI, TAKUHIRO (JP)；小島敏勝 KOJIMA, TOSHIKATSU (JP)；境哲
男 SAKAI, TETSUO (JP)；仲西正孝 NAKANISHI, MASATAKA (JP)；丹羽淳一
NIWA, JUNICHI (JP)；小島晶 KOJIMA, AKIRA (JP)；川澄一仁 KAWASUMI,
KAZUHITO (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：10 共 42 頁

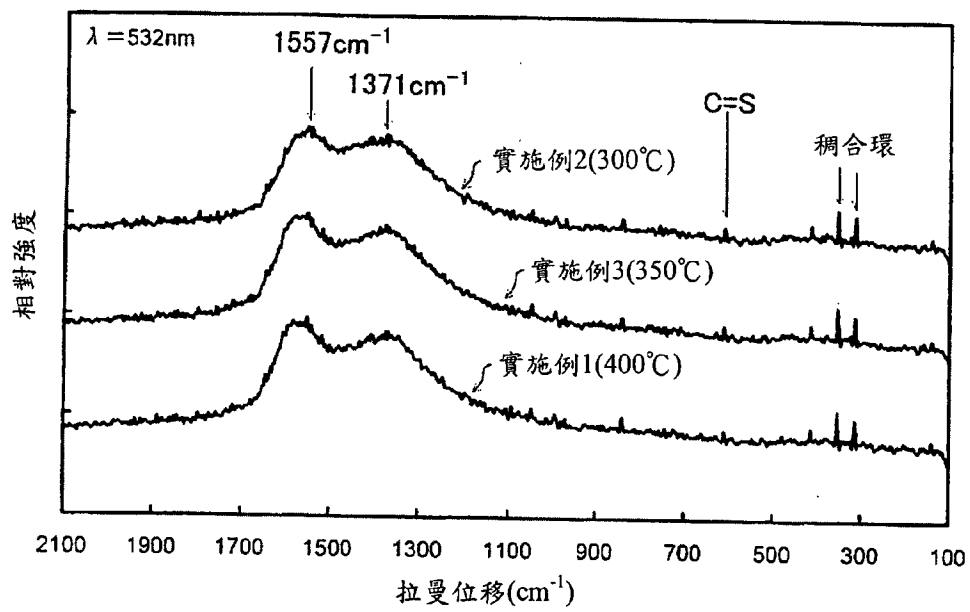
(54)名稱

硫系正極活性物質之製造方法、硫系正極活性物質及鋰離子二次電池用正極

METHOD OF PRODUCING SULFUR-BASED CATHODE ACTIVE MATERIAL, SULFUR-BASED
CATHODE ACTIVE MATERIAL AND POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY
BATTERY

(57)摘要

本發明提供一種方法，其係能以可易於取得之材料來製造得以提升鋰離子二次電池之充放電容量及循環特性之硫系正極活性物質。本發明中係由碳材與硫構成硫系正極活性物質之混合原料，並將該混合原料加熱至碳材的至少一部分與硫的至少一部分形成液體，其中該碳材為選自於包含煤炭瀝青、石油瀝青、中間相瀝青、柏油、煤焦油、煤焦油瀝青、稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青、及含有雜原子之稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青之群組的至少一種。





(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 201226316 A1

(43)公開日：中華民國 101 (2012) 年 07 月 01 日

(21)申請案號：100139702

(22)申請日：中華民國 100 (2011) 年 11 月 01 日

(51)Int. Cl. : C01B31/26 (2006.01)

H01M4/36 (2006.01)

H01M4/13 (2010.01)

(30)優先權：2010/11/02 日本

2010-246059

(71)申請人：豐田自動織機股份有限公司 (日本) KABUSHIKI KAISHA TOYOTA JIDOSHOKKI
(JP)

日本

獨立行政法人產業技術總合研究所 (日本) NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED
INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY (JP)

日本

(72)發明人：幸琢寬 MIYUKI, TAKUHIRO (JP)；小島敏勝 KOJIMA, TOSHIKATSU (JP)；境哲
男 SAKAI, TETSUO (JP)；仲西正孝 NAKANISHI, MASATAKA (JP)；丹羽淳一
NIWA, JUNICHI (JP)；小島晶 KOJIMA, AKIRA (JP)；川澄一仁 KAWASUMI,
KAZUHITO (JP)

(74)代理人：何金塗；丁國隆

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：12 項 圖式數：10 共 42 頁

(54)名稱

硫系正極活性物質之製造方法、硫系正極活性物質及鋰離子二次電池用正極

METHOD OF PRODUCING SULFUR-BASED CATHODE ACTIVE MATERIAL, SULFUR-BASED
CATHODE ACTIVE MATERIAL AND POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY
BATTERY

(57)摘要

本發明提供一種方法，其係能以可易於取得之材料來製造得以提升鋰離子二次電池之充放電容量及循環特性之硫系正極活性物質。本發明中係由碳材與硫構成硫系正極活性物質之混合原料，並將該混合原料加熱至碳材的至少一部分與硫的至少一部分形成液體，其中該碳材為選自於包含煤炭瀝青、石油瀝青、中間相瀝青、柏油、煤焦油、煤焦油瀝青、稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青、及含有雜原子之稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青之群組的至少一種。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係有關含碳材及硫之硫系正極活性物質之製造方法、硫系正極活性物質及含硫系正極活性物質之鋰離子二次電池用正極。

【先前技術】

屬非水電解質二次電池之一種的鋰離子二次電池係充放電容量大的電池，其主要是作為攜帶式電子裝置用電池使用。此外，鋰離子二次電池亦可望作為電動車用電池。

作為鋰離子二次電池之正極活性物質，一般含有鈷、鎳等稀有金屬。然而，此等金屬因其流通量少且昂貴，近來便需有一種使用此等稀有金屬之取代物質的正極活性物質。

已知有採用硫作為鋰離子二次電池之正極活性物質之技術。採用硫作為正極活性物質可增大鋰離子二次電池之充放電容量。例如，採用硫作為正極活性物質的鋰離子二次電池之充放電容量為，採用一般正極材料之鈷酸鋰正極材料的鋰離子二次電池之充放電容量的近乎六倍。

然而，在採用單質硫作為正極活性物質的鋰離子二次電池中，放電時會生成硫與鋰的化合物。該硫與鋰的化合物係可溶於鋰離子二次電池之非水系電解液(例如乙烯碳酸酯、二甲基碳酸酯等)中。因此，採用硫作為正極活性物質的鋰離子二次電池，會有重複進行充放電時

，因硫溶出至電解液中而逐漸劣化，而有電池容量降低的問題。

為抑制硫溶出至電解液中，則提出有一種在含硫之正極活性物質(以下稱為硫系正極活性物質)中摻混例如碳材等硫以外之材料之技術(例如參照專利文獻1)。

專利文獻1中介紹一種使用以碳與硫為主要構成要素的聚硫化碳作為硫系正極活性物質之技術。該聚硫化碳係為硫加成於直鏈狀不飽和聚合物中。根據專利文獻1，認為該硫系正極活性物質可抑制伴隨重複充放電而生之鋰離子二次電池之充放電容量的降低。以下，將伴隨重複充放電而導致充放電容量降低之鋰離子二次電池的特性稱為「循環特性」。該充放電容量降低較小的鋰離子二次電池係循環特性優良的鋰離子二次電池，而該充放電容量降低較大的鋰離子二次電池則為循環特性低劣的鋰離子二次電池。

然而，縱然利用專利文獻1所介紹的硫系正極活性物質，仍無法充分提高鋰離子二次電池的循環特性。茲認為此係因放電時硫與鋰形成鍵結，由此聚硫化碳中所含的 $-CS-CS-$ 鍵、 $-S-S-$ 鍵便被切斷而導致聚合物遭切斷所致。

本發明之發明人等發明出對聚丙烯腈與硫的混合物實施熱處理後所得之硫系正極活性物質(參照專利文獻2)。於正極使用該正極活性物質之鋰離子二次電池之充放電容量大，且於正極使用該正極活性物質之鋰離子二次電池其循環特性優良。

另一方面，聚丙烯腈係較為昂貴之材料。且，在正極使用該正極活性物質之鋰離子二次電池其充放電容量、循環特性等電池性能大多係由聚丙烯腈原料粉末的品質(特別是粒徑)所支配，且品質穩定的聚丙烯腈又更加昂貴。因此，根據專利文獻2所揭露之硫系正極活性物質，其有不易以廉價提供具有大充放電容量，且循環特性優良的鋰離子二次電池的問題。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

[專利文獻1]日本特開2002-154815號公報

[專利文獻2]國際公開2010/044437號

【發明內容】

[發明所欲解決之課題]

本發明係鑒於上述實情而完成，其目的在於提供一種硫系正極活性物質、該硫系正極活性物質之製造方法、及使用該硫系正極活性物質之鋰離子二次電池用正極，其中該硫系正極活性物質係用於利用可較易於取得之材料來提供具有大充放電容量，且循環特性優良的鋰離子二次電池。

[用以解決課題之手段]

本發明之發明人等致力進行研究的結果發現，使用煤炭瀝青、石油瀝青、中間相瀝青、柏油、煤焦油瀝青等碳材作為硫系正極活性物質之碳材，便能以可較易於取得之材料來製造可維持大充放電容量及優良循環特性的硫系正極活性物質。

亦即，解決上述課題之本發明的硫系正極活物質之製造方法，其特徵為包含將含有碳材與硫的混合原料加熱而製得被處理物之熱處理步驟，於該熱處理步驟中，係使該至少一部分的碳材與該至少一部分的硫形成液體，其中該碳材為選自包含煤炭瀝青、石油瀝青、中間相瀝青、柏油、煤焦油、煤焦油瀝青、稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青、及含有雜原子之稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青之群組的至少一種。

解決上述課題之本發明的硫系正極活物質，其特徵為包含碳(C)、硫(S)及多種多環芳香烴。

又，解決上述課題之本發明的硫系正極活物質為，依本發明之製造方法所製造之硫系正極活物質，其特徵為：於拉曼光譜中，主峰存在於拉曼位移 1557cm^{-1} 附近，且各個峰存在於 $200\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 範圍內的 1371cm^{-1} 、 1049cm^{-1} 、 994cm^{-1} 、 842cm^{-1} 、 612cm^{-1} 、 412cm^{-1} 、 354cm^{-1} 、 314cm^{-1} 附近。

解決上述課題之本發明的鋰離子二次電池用正極，其特徵為正極中含有本發明硫系正極活物質。

[發明之效果]

根據本發明的硫系正極活物質之製造方法，能以可較易於取得之材料來製造得以提升鋰離子二次電池之充放電容量及循環特性的硫系正極活性物質。

又根據本發明的硫系正極活物質及鋰離子二次電池用正極，可提升鋰離子二次電池之充放電容量及循環特

性。

【實施方式】

[實施發明之形態]

(硫系正極活物質之製造方法)

本發明的硫系正極活物質之製造方法(以下簡稱「本發明之製造方法」)中係採用碳材與硫作為硫系正極活物質的原料。其中，作為碳材係使用選自包含煤炭瀝青、石油瀝青、中間相瀝青(各向異性瀝青)、柏油、煤焦油、煤焦油瀝青、稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青、或含有雜原子之稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青之群組的至少一種。此等已知為含稠合多環芳香族之碳材。以下，將此等碳材稱為「瀝青系碳材」。

屬瀝青系碳材之一種的煤焦油係將煤炭高溫乾餾(煤炭乾餾)所得之黑色黏稠油狀液體。透過對煤炭進行精製、熱處理(聚合)，即可獲得煤炭瀝青。

柏油係黑褐色或黑色固體/半固體之可塑性物質。柏油可粗分為對石油(原油)進行減壓蒸餾時以蒸餾器殘留物形態所得者、與天然存在者。柏油係可溶於甲苯、二硫化碳等。透過對柏油進行精製、熱處理，即可獲得石油瀝青。

瀝青一般為無定形且於光學上呈各向同性(各向同性瀝青)。對各向同性瀝青在惰性氣體環境中實施熱處理，便可獲得光學上呈各向異性的瀝青(各向異性瀝青、中間相瀝青)。瀝青係部分可溶於苯、甲苯、二硫化碳等有

機溶劑。

瀝青系碳材為各種化合物之混合物，如上述含稠合多環芳香族。瀝青系碳材中所含之稠合多環芳香族可為單種或多種。舉例而言，屬瀝青系碳材之一種的煤炭瀝青的主成分為稠合多環芳香族。該稠合多環芳香族於環中，除碳與氫以外還可含氮、硫。因此，煤炭瀝青的主成分被認為係僅包含碳與氫之稠合多環芳香烴、與稠合環中含氮、硫等之芳香雜環化合物的混合物(即，多種多環芳香烴的混合物)。

本發明之製造方法包含將含有瀝青系碳材與硫的混合原料加熱之熱處理步驟。於該熱處理步驟中，係使瀝青系至少一部分的碳材與至少一部分的硫形成液體；換言之，於熱處理步驟中，係使至少一部分的瀝青系碳材與至少一部分的硫以液態接觸。因此，根據本發明之製造方法，可充分增大熱處理步驟中瀝青系碳材與硫的接觸面積，而能夠製得充分含硫並抑制硫釋離的硫系正極活物質。

此外，依本發明硫系正極活物質之製造方法所得之硫系正極活物質中，硫與瀝青系碳材係如何鍵結仍不明，茲推測可能係硫摻入瀝青系碳材的石墨烯層間，或稠合多環芳香族之環所含的氫被硫取代而形成C-S鍵所致。

熱處理步驟中的混合原料溫度只要是使瀝青系至少一部分的碳材與至少一部分的硫形成液體的溫度即可。此外，關於瀝青系碳材，較佳為使全部形成液體之溫度。再者，就硫而言，較佳為使全部形成液體之溫度，更

佳為一部分形成氣體而其餘形成液體之溫度(即，可進行回流之溫度)。熱處理步驟中的混合原料溫度較佳為 200°C 以上，更佳為 300°C 以上，再更佳為 350°C 以上。僅供參考，煤炭瀝青之軟化點為 $200\sim 350^{\circ}\text{C}$ 左右。因此，當採用煤炭瀝青作為瀝青系碳材時，係較佳以於 350°C 以上進行熱處理步驟。又，只要在 350°C 以上，則採用煤炭瀝青以外的瀝青系碳材時，亦可使瀝青系碳材的至少一部分軟化(液化)。

此外，熱處理步驟中的混合原料溫度若過高，則有時會使瀝青系碳材變性(石墨化)。此時，硫便無法充分摻入瀝青系碳材中。因此，熱處理步驟中的混合原料溫度較佳為低於瀝青系碳材的變性溫度之溫度。熱處理步驟中的混合原料溫度只要在 600°C 以下，則可抑制瀝青系碳材發生變性。熱處理步驟中的混合原料溫度更佳為 600°C 以下，再更佳為 500°C 以下。更且，若考量上述瀝青系碳材的軟化，則熱處理步驟中的混合原料溫度較佳為 200°C 以上 600°C 以下，更佳為 300°C 以上 500°C 以下，再更佳為 350°C 以上 500°C 以下。

於熱處理步驟中對硫進行回流時，只要將混合原料加熱至混合原料的一部分形成氣體、一部分形成液體即可。換言之，混合原料溫度只要是硫的汽化溫度以上之溫度即可。此處所謂「汽化」係指硫由液體或固體相變成氣體，可經由沸騰、蒸發、昇華任一種。僅供參考， α -硫(斜方硫，乃常溫附近最穩定之結構)的熔點為 112.8°C ， β -硫(單斜硫)的熔點為 119.6°C ， γ -硫(單斜硫)的熔點為

106.8℃；硫的沸點為444.7℃。但因硫的蒸氣壓高，若使混合原料溫度達150℃以上，則以目視亦可確認出硫蒸氣的生成。從而，混合原料溫度只要在150℃以上便可進行硫的回流。且，於熱處理步驟中對硫進行回流時，只要利用已知結構的回流裝置對硫進行回流即可。

於此，對於以何種氣體環境進行熱處理步驟並未特別侷限，惟較佳在不妨礙瀝青系碳材與硫鍵結的氣體環境(例如不含氫之氣體環境、非氧化性氣體環境)下進行。其原因在於，例如氣體環境中若存有氫時，因反應系統中的硫會與氫反應形成硫化氫，而有時會損失反應系統中的硫。又，此處所謂「非氧化性氣體環境」係包含不使氧化反應進行之程度的低氧氣濃度的減壓狀態、氮氣或氬氣等惰性氣體環境、硫氣體環境。

瀝青系碳材及硫的形狀、粒徑等並未特別侷限。其原因在於，在熱處理步驟中係使瀝青系碳材及硫以液態接觸，例如，縱然瀝青系碳材的粒徑不均勻或較大時，瀝青系碳材與硫仍可充分接觸。又，混合原料中的瀝青系碳材與硫較佳為均勻分散，但不均勻亦可。

熱處理步驟中的混合原料加熱時間依據加熱溫度而適當設定即可，並未特別限定。以上述較佳溫度將混合原料加熱時，較佳為加熱10分鐘~10小時左右，更佳為加熱30分鐘~6小時。

本發明的製造方法中，混合原料中的瀝青系碳材及硫的摻混比亦存有較佳範圍。其原因在於，相對於瀝青系碳材，硫的摻混量過小時，便無法使足量的硫摻入瀝

青系碳材中，而相對於瀝青系碳材，硫的摻混量過大時，則游離硫(單質硫)會大量殘留於硫系正極活性物質中而污染鋰離子二次電池內部，特別是電解液。以質量比言，混合原料中的瀝青系碳材及硫的摻混比較佳為1：0.5~1：10，更佳為1：1~1：7，特佳為1：2~1：5。

此外，硫相對於瀝青系碳材的摻混量過大時，在熱處理步驟中亦可將足量的硫摻入瀝青系碳材中。因此，相對瀝青系碳材摻混過量的硫時，透過由熱處理步驟後的被處理物將單質硫去除，即可抑制上述單質硫所造成的不良影響。詳言之，以質量比言，使混合原料中的碳材及硫的摻混比成為1：2~1：10時，對熱處理步驟後的被處理物一面進行減壓，一面以200℃~250℃進行加熱(單質硫去除步驟)，即可將足量的硫摻入瀝青系碳材中，並抑制殘留的單質硫所造成的不良影響。若不對熱處理步驟後的被處理物施行單質硫去除步驟時，只要將該被處理物直接用作硫系正極活性物質即可。再者，對熱處理步驟後的被處理物施行單質硫去除步驟時，則將單質硫去除步驟後的被處理物用作硫系正極活性物質即可。

混合原料可僅由瀝青系碳材及硫構成，也可摻混可與正極活性物質摻混的一般材料(例如導電助劑等)。

根據本發明之製造方法，以摻混硫來取代摻混鈷等稀有金屬作為正極活性物質之材料，即可較易於取得使鋰離子二次電池之充放電容量提升的正極活性物質，因此能以廉價進行製造。

且，瀝青系碳材為完全未經精製之材料，極為廉價

。由此，根據本發明之製造方法，相較於採用例如聚丙烯腈等碳材的情況，亦能以廉價製造硫系正極活性物質。

又，瀝青系碳材可經加熱後成為液狀。因此，瀝青系碳材及硫在熱處理步驟中便充分接觸，而毋需特別考量瀝青系碳材、硫之粒徑等。本發明製造方法藉此亦可以廉價製造硫系正極活性物質。

本發明製造方法若透過此等之共同作用，便能以廉價製造使鋰離子二次電池之充放電容量及循環特性得以提升的硫系正極活性物質。

(硫系正極活性物質)

本發明硫系正極活性物質可由本發明之製造方法來製造。本發明硫系正極活性物質係用於具有正極、負極及電解質之鋰離子二次電池用的正極。

本發明硫系正極活性物質含多種多環芳香烴。本說明書中所謂「多環芳香烴(PAH)」係指選自包含上述各種瀝青系碳材本身、上述各種瀝青系碳材所含之各種多環芳香烴、及作為此等之反應生成物之多環芳香烴的群組的至少一種碳材。換言之，本發明硫系正極活性物質含有充當原料之各種瀝青系碳材及/或各種瀝青系碳材之反應生成物作為多環芳香烴。

若對本發明硫系正極活性物質進行拉曼光譜分析，則主峰存在於拉曼位移 1557cm^{-1} 附近，且各個峰存在於 $200\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 範圍內的 1371cm^{-1} 、 1049cm^{-1} 、 994cm^{-1} 、 842cm^{-1} 、 612cm^{-1} 、 412cm^{-1} 、 354cm^{-1} 、 314cm^{-1} 附近。

本說明書中「主峰」係指拉曼光譜中所顯現的所有峰當中峰高最高的峰。此外，本發明硫系正極活性物質之拉曼光譜不同於上述專利文獻2之硫系正極活性物質之拉曼光譜。

對本發明硫系正極活性物質進行元素分析的結果係檢測出碳、氮及硫。又，視情況而檢測出少量的氧及氫。因此，本發明硫系正極活性物質除C、S以外，亦含氮、氧、硫化合物的至少一種作為雜質。

(鋰離子二次電池用正極)

本發明之鋰離子二次電池用正極含上述本發明硫系正極活性物質。該鋰離子二次電池用正極除正極活性物質以外，可製成與一般鋰離子二次電池用正極相同的結構。例如，本發明之鋰離子二次電池用正極可藉由將混有本發明之硫系正極活性物質、導電助劑、接著劑及溶劑的正極材料塗布於集電器而製作。

作為導電助劑，可例示氣相成長碳纖維(Vapor Grown Carbon Fiber: VGCF)、碳粉、碳黑(CB)、乙炔黑(AB)、科琴碳黑(Ketjen Black, KB)、石墨、於鋁/鈦等的正極電位下穩定之金屬之微粉等。作為接著劑可例示聚偏二氟乙烯(PolyVinylidene Difluoride: PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、苯乙烯-丁二烯橡膠(SBR)、聚醯亞胺(PI)、聚醯胺醯亞胺(PAI)、羧甲基纖維素(CMC)、聚氯乙烯(PVC)、甲基丙烯酸樹脂(PMA)、聚丙烯腈(PAN)、變性聚苯醚(PPO)、聚環氧乙烷(PEO)、聚乙烯、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等。作為溶劑可例示N-甲基-2-吡咯啉酮、

N,N-二甲基甲醯胺、醇類、水等。此等導電助劑、接著劑及溶劑可各自混合多種來使用。此等材料之摻混量並未別侷限，但較佳以例如相對硫系正極活性物質100質量份，摻混導電助劑20~100質量份左右、接著劑10~20質量份左右。再者，作為其他方法，亦可將本發明之硫系正極活性物質與上述導電助劑及接著劑的混合物以研鉢、衝壓機等揉合並製成薄膜狀，再用衝壓機等壓接於集電器，由此製造本發明之鋰離子二次電池用正極。

作為集電器，只要使用鋰離子二次電池用正極一般所採用者即可。舉例來說，作為集電器可例示鋁箔、鋁網、衝切鋁片(punching aluminum sheet)、鋁擴展薄片(aluminum expand sheet)、不鏽鋼箔、不鏽鋼網、衝切不鏽鋼片、不鏽鋼擴展薄片、發泡鎳、鎳不織布、銅箔、銅網、衝切銅片、銅擴展薄片、鈦箔、鈦網、碳不織布、碳織布等。其中包含高石墨化度的碳的碳不織布/織布集電器由於不含氫，且與硫的反應性低，因而適合作為硫系正極活性物質用之集電器。作為石墨化度高之碳纖維的原料可使用屬碳纖維之材料的各種瀝青(即石油、煤炭、煤焦油等之副產物)、或聚丙烯腈纖維(PAN)等。

本發明鋰離子二次電池用正極含上述本發明硫系正極活性物質作為正極活性物質。因此，使用本發明之鋰離子二次電池用正極的鋰離子二次電池，其充放電容量大、循環特性優良，並能以廉價製造。

(鋰離子二次電池)

以下，對正極使用本發明之硫系正極活性物質的鋰

離子二次電池的構造進行說明。以下，將正極使用本發明之硫系正極活性物質的鋰離子二次電池簡稱為「鋰離子二次電池」。此外，關於正極係如上所述。

(負極)

作為負極材料，可使用周知之金屬鋰、石墨等碳系材料、矽薄膜等矽系材料、銅-錫或鈷-錫等合金系材料。若使用不含鋰之材料，例如上述負極材料中的碳系材料、矽系材料、合金系材料等作為負極材料時，因不易產生樹枝狀結晶(dendrite)的生成所導致之正負極間的短路觀點來看係為有利。惟，將此等不含鋰之負極材料與本發明之正極組合使用時，正極與負極的任一方皆未含鋰。因此，便需要在負極與正極的任一者或兩者有預先將鋰嵌入的鋰預摻雜(predope)處理。作為鋰的預摻雜法，只要依循周知方法即可。例如，欲將鋰摻入負極時，可列舉透過電解摻雜法來嵌入鋰之方法、透過黏貼預摻雜法來嵌入鋰之方法，其中電解摻雜法中對電極係使用金屬鋰組成半電池，以電化學方式來摻雜鋰；黏貼預摻雜法則是將金屬鋰箔黏貼於電極後放置於電解液中，利用鋰向電極的擴散來進行摻雜。而欲將鋰摻入正極時，亦可利用上述電解摻雜法。

作為不含鋰之負極材料，特佳為屬高容量負極材料的矽系材料，其中更佳為電極厚度薄而有利於單位體積之容量的薄膜矽。

(電解質)

作為鋰離子二次電池所使用之電解質，可採用有機

溶劑中溶有鹼金屬鹽電解質者。作為有機溶劑，較佳為採用選自碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙基甲酯、二甲醚、 γ -丁內酯、乙腈等非水系溶劑的至少一種。作為電解質則可採用 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiI 、 LiClO_4 等。電解質的濃度只要為 $0.5\text{mol/l} \sim 1.7\text{mol/l}$ 左右即可。此外，電解質並非限於液態。譬如，當鋰離子二次電池為鋰高分子二次電池時，電解質係形成固態(例如高分子凝膠狀)。

(其他)

鋰離子二次電池除上述負極、正極、電解質以外，還可具備隔離板(separator)等構件。隔離板係介於正極與負極之間，允許離子在正極與負極之間移動，並防止正極與負極發生內部短路。鋰離子二次電池只要是密閉型，則隔離板亦需有保持電解液的功能。作為隔離板，較佳為採用以聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈、醯胺、聚醯亞胺、纖維素、玻璃等為材料之厚度薄、呈微多孔性或不織布狀的膜。鋰離子二次電池的形狀並未特別限定，可製成圓筒型、積層型、硬幣型等各種形狀。

[實施例]

以下，對本發明硫系正極活性物質之製造方法、硫系正極活性物質及鋰離子二次電池用正極具體進行說明。

(實施例1)

<硫系正極活性物質之製造>

[1]材料

以研鉢混合、粉碎煤炭瀝青粉末(各向同性瀝青，CAS編號65996-93-2)1g與硫粉5g，得混合原料。

[2]裝置

如第1圖所示，反應裝置1具備：反應容器2、蓋3、熱電偶4、氧化鋁保護管40、兩根氧化鋁管(氣體導入管5、氣體排出管6)、氫氣配管50、容納氫氣之氣槽51、收集配管60、容納氫氧化鈉水溶液61之收集槽62、電爐7、連接至電爐之控溫器70。

作為反應容器2，係使用形成有底筒狀的玻璃管(石英玻璃製)。在後述熱處理步驟中，反應容器2中容納有混合原料9。反應容器2的開口部係以具三個貫通孔的玻璃製蓋3密閉。一貫通孔安裝有容納熱電偶4的氧化鋁保護管40(氧化鋁SSA-S，NIKKATO股份有限公司製)，另一貫通孔安裝有氣體導入管5(氧化鋁SSA-S，NIKKATO股份有限公司製)，其餘一貫通孔則安裝有氣體排出管6(氧化鋁SSA-S，NIKKATO股份有限公司製)。此外，反應容器2係外徑60mm、內徑50mm、長300mm；氧化鋁保護管40係外徑4mm、內徑2mm、長250mm；氣體導入管5及氣體排出管6係外徑6mm、內徑4mm、長150mm。氣體導入管5及氣體排出管6的前端露出至蓋3的外部(反應容器2內)。此露出之部分的長度為3mm。氣體導入管5及氣體排出管6的前端在後述熱處理步驟中達略100℃以下。因此，熱處理步驟中所生成之硫蒸氣便未由氣體導入管5及氣體排出管6流出，而是返回(回流)至反應容器2中。

裝入氧化鋁保護管40之熱電偶4的前端可間接測定

反應容器2中的混合原料9的溫度。由熱電偶4測定之溫度係回授至電爐7的控溫器70。

氣體導入管5係連接氫氣配管50，氫氣配管50則與容納氫氣的氣槽51連接。氣體排出管6連接收集配管60的一端，收集配管60的另一端則插入收集槽62中的氫氧化鈉水溶液內。此外，收集配管60及收集槽62係後述熱處理步驟中所生成之硫化氫氣體的收集器(trap)。

[3]熱處理步驟

將容納有混合原料9之反應容器2收納於電爐7(坩堝爐，開口寬度 $\phi 80\text{mm}$ ，加熱高度 100mm)中。此時，將氫氣經由氣體導入管5導入反應容器2的內部，此時的氫氣流速為 100ml/分鐘 。自開始導入氫氣10分鐘後，持續導入氫氣，同時開始對反應容器2中的混合原料9加熱。此時的升溫速度為 5°C/分鐘 。在混合原料9達 100°C 的時間點，持續對混合原料9加熱，同時停止導入氫氣。混合原料9達約 200°C 時便產生氣體。在混合原料9達 330°C 的時間點停止加熱。停止加熱後，混合原料9的溫度會上升至 350°C ，隨後下降。因此，在此熱處理步驟中，混合原料係加熱至 350°C 。其後，使混合原料9自然冷卻，在混合原料9冷卻至室溫(約 25°C)的時間點由反應容器2取出生成物(即熱處理步驟後的被處理物)。再者，此時的加熱時間為 350°C 下約5分鐘，並對硫進行回流。

[4]單質硫去除步驟

為去除熱處理步驟後的被處理物中所殘留的單質硫(游離的硫)，則進行以下步驟。

以研鉢粉碎熱處理步驟後的被處理物。將粉碎物 2g 置入玻璃管爐(glass tube oven)，一面進行真空吸引一面以 200℃ 加熱 3 小時。此時的升溫速度為 10℃ / 分鐘。藉此步驟，熱處理步驟後的被處理物中所殘留的單質硫便蒸發而去除，製得不含(或大致不含)硫的實施例 1 硫系正極活性物質。

<鋰離子二次電池的製作>

[1]正極

對實施例 1 之硫系正極活性物質 3mg、乙炔黑 2.7mg 與聚四氟乙烯(PTFE)0.3mg 的混合物適量添加二甲苯，並以瑪瑙製研鉢揉合至呈薄膜狀，得薄膜狀正極材料。以衝壓機壓接此正極材料全部量至衝切成直徑 14mm 的圓形的鋁網，並以 100℃ 乾燥 3 小時。依此步驟，即得實施例 1 之鋰離子二次電池用正極。

[2]負極

作為負極，係將厚 500 μ m 的金屬鋰箔衝切成直徑 14mm 來使用。

[3]電解液

作為電解液，係採用碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯的混合溶劑中溶有 LiPF₆ 的非水電解質。碳酸乙烯酯與碳酸二乙酯係以質量比 1 : 1 混合。電解液中的 LiPF₆ 的濃度為 1.0mol/l。

[4]電池

利用 [1]、[2] 所得之正極及負極來製作內建電池(coin battery)。詳言之，係於乾燥室內，將包含厚 25 μ m

的聚丙烯微孔質膜的隔離板(Celgard2400)與厚500 μ m的玻璃不織布過濾器(nonwoven glass fabric filter)夾裝於正極與負極之間而製成電極體電池。將該電極體電池收納於由不鏽鋼容器構成的電池外殼(CR2032型內建電池用構件，寶泉股份有限公司製)內，再對電池外殼注入[3]中所得之電解液。以鉚接機(riveting machine)密合電池外殼，即得實施例1之鋰離子二次電池。

(實施例2)

實施例2之硫系正極活性物質之製造方法，除了在熱處理步驟中混合原料達250 $^{\circ}$ C的時間點停止加熱，並將混合原料加熱至300 $^{\circ}$ C以外，係與實施例1之製造方法相同。實施例2之硫系正極活性物質係由實施例2之硫系正極活性物質之製造方法所製造的硫系正極活性物質。實施例2之鋰離子二次電池用正極，除正極含有實施例2之硫系正極活性物質以外，係與實施例1之鋰離子二次電池用正極相同者。

(實施例3)

實施例3之硫系正極活性物質之製造方法，除了在熱處理步驟中混合原料達300 $^{\circ}$ C的時間點停止加熱，並將混合原料加熱至350 $^{\circ}$ C以外，係與實施例1之製造方法相同。實施例3之硫系正極活性物質係由實施例3之硫系正極活性物質之製造方法所製造的硫系正極活性物質。實施例3之鋰離子二次電池用正極，除正極含有實施例3之硫系正極活性物質以外，係與實施例1之鋰離子二次電池用正極相同者。

(實施例 4)

實施例 4 之硫系正極活性物質之製造方法，除未進行單質硫去除步驟以外，係與實施例 1 之製造方法相同。因此，在實施例 4 之硫系正極活性物質之製造方法中的熱處理步驟中，係將混合原料加熱至 400℃。實施例 4 之硫系正極活性物質係由實施例 4 硫系正極活性物質之製造方法所製造的硫系正極活性物質。實施例 4 之鋰離子二次電池用正極，除正極含有實施例 4 之硫系正極活性物質以外，係與實施例 1 之鋰離子二次電池用正極相同者。

(實施例 5)

實施例 5 之硫系正極活性物質之製造方法，除設混合原料中的煤炭瀝青與硫的摻混比為 1：1(質量比)，及未進行單質硫去除步驟以外，係與實施例 3 之製造方法相同。因此，在實施例 5 之硫系正極活性物質之製造方法中的熱處理步驟中，係將混合原料加熱至 350℃。實施例 5 之硫系正極活性物質，係由實施例 5 之硫系正極活性物質之製造方法所製造的硫系正極活性物質。

(實施例 6)

實施例 6 之硫系正極活性物質之製造方法，除未進行單質硫去除步驟以外，係與實施例 3 之製造方法相同。因此，在實施例 6 之硫系正極活性物質之製造方法中，係設混合原料中的煤炭瀝青與硫的摻混比為 1：5(質量比)，且於熱處理步驟中將混合原料加熱至 350℃。實施例 6 之硫系正極活性物質係由實施例 6 之硫系正極活性物質之製造方法所製造的硫系正極活性物質。

(實施例 7)

實施例 7 之硫系正極活性物質之製造方法，除未進行單質硫去除步驟以外，係與實施例 3 之製造方法相同。因此，在實施例 7 之硫系正極活性物質之製造方法中，係設混合原料中的煤炭瀝青與硫的摻混比為 1：10(質量比)，且於熱處理步驟中將混合原料加熱至 350℃。實施例 7 之硫系正極活性物質係由實施例 7 之硫系正極活性物質之製造方法所製造的硫系正極活性物質。

(比較例 1)

比較例 1 之鋰離子二次電池係使用單質硫作為正極活性物質。

比較例 1 之鋰離子二次電池中的正極材料為以質量比硫：乙炔黑：聚四氟乙烯=6：3：1 摻混硫、乙炔黑與聚四氟乙烯者。比較例 1 之鋰離子二次電池中的鋰離子二次電池用正極除電極材料以外，係以與實施例 1 之鋰離子二次電池用正極相同的材料及方法所製作。比較例 1 之鋰離子二次電池中的電解液，係使用在一種硫不易溶出之醚系溶劑，四乙二醇二甲醚(TEGDME)中，使作為鋰鹽之雙三氟甲烷磺醯亞胺化鋰(LiTFSI)溶解至成為 1mol/l 者。比較例 1 之鋰離子二次電池，除使用比較例 1 之鋰離子二次電池用正極、及使用上述電解液以外，係與實施例 1 之鋰離子二次電池用正極相同者。

[根據熱重量分析之硫系正極活性物質的分析]

測定實施例 3 之硫系正極活性物質、單質硫及單質煤炭瀝青的熱重量變化(TG)。作為測定裝置係利用 Rigaku

製熱分析儀(Thermo Plus TG8120)。詳言之，係以100ml/分鐘的流量供給高純度氮氣，同時將各試料由室溫起以10℃/分鐘的升溫速度加熱至550℃，並測定溫度與重量變化的關係，由此進行熱重量-示差熱分析(differential thermal analysis)。分析結果係示於第2圖。如第2圖所示，單質硫的重量從170℃附近便緩緩減少，超過200℃時即劇烈減少。煤炭瀝青及實施例3之硫系正極活性物質則均不易減少。於250℃~450℃附近，煤炭瀝青其重量更不易減少，於450℃以上，則實施例3之硫系正極活性物質其重量更不易減少。僅供參考，當由室溫加熱至550℃時，煤炭瀝青的重量減少約30%，實施例3之硫系正極活性物質的重量則減少約25%。如此，實施例3之硫系正極活性物質乃熱穩定性優良的化合物。此外，為僅去除硫系正極活性物質中所殘留的單質硫，較佳為在發生單質硫的重量減少，而未發生硫系正極活性物質及瀝青的重量減少的溫度下進行單質硫去除步驟。由上述結果可知，單質硫去除步驟較佳於170℃以上進行，更佳於185℃以上進行，特佳於200℃以上進行。又可知單質硫去除步驟較佳於300℃以下進行，更佳於270℃以下進行，特佳於250℃以下進行。且，茲認為單質硫去除步驟的特佳溫度為200℃~250℃。

[根據拉曼光譜分析之硫系正極活性物質的分析]

對實施例1~3之硫系正極活性物質進行拉曼光譜分析。係利用日本分光股份有限公司製RMP-320(激發波長 $\lambda=532\text{nm}$ ，光柵(grating):1800gr/mm，光學解析度： 3cm^{-1})

作為裝置。所得之拉曼光譜係示於第3圖。第3圖中的橫軸為拉曼位移(cm^{-1})，縱軸為相對強度。實施例1~3之硫系正極活性物質的主峰係存在於 1557cm^{-1} 附近，次於主峰之較大的峰則存在於 1371cm^{-1} 附近。更者，可知位於 $200\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 範圍內之主要的峰係存在於 1371cm^{-1} 、 1049cm^{-1} 、 994cm^{-1} 、 842cm^{-1} 、 612cm^{-1} 、 412cm^{-1} 、 354cm^{-1} 、 314cm^{-1} 附近。已知單質硫(S_8 硫)的峰存在於 $500\text{cm}^{-1}\sim 550\text{cm}^{-1}$ 附近，係非常強的峰。第3圖中未辨認出該 S_8 硫的峰，由此結果可認為在硫系正極活性物質中硫並未以 S_8 硫存在。因此可認為硫系正極活性物質的硫係以形成C-S鍵等鍵結的狀態存在，或以無法由拉曼光譜檢測出的非晶質狀態存在。

存在於 354cm^{-1} 附近及 314cm^{-1} 附近的峰，茲認為係來自於多環芳香族之共軛結構，此亦可由煤炭瀝青含有多環芳香族來證實。此外，認為 612cm^{-1} 附近的峰係來自於C=S鍵。

[根據X光繞射之硫系正極活性物質的分析]

對實施例5~7之硫系正極活性物質、單質煤炭瀝青、單質硫進行X光繞射分析。作為裝置係使用粉末X光繞射儀(MAC Science公司製，M06XCE)，測定條件為：CuK α 線，電壓：40kV，電流：100mA，掃描速度：4°/分，取樣：0.02°，累加次數：1次，繞射角(2 θ)：10°~60°。以X光繞射所得之繞射圖形係示於第4圖。單質硫的主峰係存在於22°附近，單質煤炭瀝青則存在於26°附近。實施例5之硫系正極活性物質(煤炭瀝青：硫=1：1)的峰為單峰，

存在於 26° 附近。實施例7之硫系正極活性物質(煤炭瀝青：硫=1：10)的主峰係存在於 22° 附近，實施例6之硫系正極活性物質(煤炭瀝青：硫=1：5)的主峰亦存在於 22° 附近。由此結果可知，在實施例5之硫系正極活性物質(煤炭瀝青：硫=1：1)中，硫完全摻入瀝青系碳材中。而且，可知實施例6之硫系正極活性物質(煤炭瀝青：硫=1：5)及實施例7之硫系正極活性物質(煤炭瀝青：硫=1：10)中有硫殘留，因此需進行上述單質硫去除步驟。又，由於實施例5之硫系正極活性物質(煤炭瀝青：硫=1：1)的硫含量較少，故可推測其充放電容量較小。因此，茲認為混合原料中的瀝青系碳材與硫的摻混比(質量比)較佳為以1：1以上1：5以下。且如上述，茲認為單質硫去除步驟的較佳溫度為 $200^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。由此，係認為在混合原料中摻混過量的硫，並於熱處理步驟後以 $200^{\circ}\text{C}\sim 250^{\circ}\text{C}$ 進行單質硫去除步驟，便能以高再現性製造可增大鋰離子二次電池之充放電容量的硫系正極活性物質。此處所謂「過量」，較佳成為瀝青系碳材：硫=1：2~1：10之範圍，更佳成為1：2~1：7之範圍，再更佳成為1：2~1：5之範圍。

[充放電容量測定試驗]

測定實施例1之鋰離子二次電池及比較例1之鋰離子二次電池的充放電容量。詳言之，係對實施例1之鋰離子二次電池及比較例1之鋰離子二次電池，以相當於每克正極活性物質50mA的電流值進行充放電。此時之放電終止電壓為1.0V，充電終止電壓為3.0V。對實施例1之鋰離子

二次電池重複進行充放電11次，對比較例1之鋰離子二次電池重複進行充放電10次。實施例1之鋰離子二次電池之充放電曲線係示於第5圖，比較例1之鋰離子二次電池之充放電曲線則示於第6圖。比較例1之鋰離子二次電池其初始容量(第1次充放電)大，但第2次充放電以後其容量便急遽下降；實施例1鋰離子二次電池其初始容量亦大，且第2次充放電以後容量下降少。由此結果可知，藉由對含有瀝青系碳材與硫之混合原料實施熱處理步驟所得之硫系正極活性物質，得以提升鋰離子二次電池之充放電容量及循環特性。

[循環試驗]

對實施例1~4之鋰離子二次電池於27℃下重複進行充放電。對實施例1之鋰離子二次電池進行60次循環之充放電，對實施例2之鋰離子二次電池進行14次循環之充放電，對實施例3之鋰離子二次電池進行6次循環之充放電，對實施例4之鋰離子二次電池則進行50次循環之充放電。詳言之，係重複進行充放電，首先以0.1C進行CC放電(低電流放電)至1.0V，其後之循環係為以0.1C進行CC充電至3.0V後，再以0.1C進行CC放電至1.0V。循環試驗的結果係示於第7圖~第10圖，且第7圖為實施例1之鋰離子二次電池之循環試驗的結果，第8圖為實施例2之鋰離子二次電池之循環試驗的結果，第9圖為實施例3之鋰離子二次電池之循環試驗的結果，第10圖則為實施例4之鋰離子二次電池之循環試驗的結果。

如第7圖~第10圖所示，實施例1~4之鋰離子二次電池

經循環後充放電容量仍大。亦即，所有實施例之1~4鋰離子二次電池其循環特性均優良。

此外，實施例1之鋰離子二次電池用正極的第1次放電容量(初始容量)為616.906(mAh/g)，第2次放電容量為415.838(mAh/g)；實施例2之鋰離子二次電池用正極的第1次放電容量(初始容量)為682.697(mAh/g)，第2次放電容量為254.477(mAh/g)；實施例3之鋰離子二次電池用正極的第1次放電容量(初始容量)為758.434(mAh/g)，第2次放電容量為490.029(mAh/g)；實施例4之鋰離子二次電池用正極的第1次放電容量(初始容量)為576.551(mAh/g)，第2次放電容量為385.014(mAh/g)。實施例1~4之鋰離子二次電池之充放電效率大致為1。

各鋰離子二次電池之充放電容量係為實施例3>實施例1>實施例4>實施例2之順序。由此結果可知，熱處理步驟中的混合原料溫度較佳為300℃以上400℃以下，更佳為350℃以上400℃以下，最佳為350℃。又可知藉由進行單質硫去除步驟，即可抑制充放電容量的下降。

【圖式簡單說明】

第1圖係圖解表示實施例硫系正極活性物質之製造方法所使用的反應裝置。

第2圖係表示對實施例3硫系正極活性物質、單質硫及單質煤炭瀝青進行熱重量分析之結果的圖表。

第3圖係表示對實施例1~3正極活性物質進行拉曼光譜分析之結果的圖表。

第4圖係表示對實施例5~7硫系正極活性物質、單質

煤炭瀝青、單質硫進行X光繞射之結果的圖表。

第5圖係表示實施例1鋰離子二次電池之充放電曲線的圖表。

第6圖係表示比較例1鋰離子二次電池之充放電曲線的圖表。

第7圖係表示實施例1鋰離子二次電池之循環試驗的結果的圖表。

第8圖係表示實施例2鋰離子二次電池之循環試驗的結果的圖表。

第9圖係表示實施例3鋰離子二次電池之循環試驗的結果的圖表。

第10圖係表示實施例4鋰離子二次電池之循環試驗的結果的圖表。

【主要元件符號說明】

- | | |
|----|-------|
| 1 | 反應裝置 |
| 2 | 反應容器 |
| 3 | 蓋 |
| 4 | 熱電偶 |
| 5 | 氣體導入管 |
| 6 | 氣體排出管 |
| 7 | 電爐 |
| 9 | 混合原料 |
| 40 | 熱電偶 |
| 50 | 氫氣配管 |
| 51 | 氣槽 |

60	收 集 配 管
61	氫 氧 化 鈉 水 溶 液
62	收 集 槽
70	控 溫 器

發明專利說明書

PD1118104(5)

(本說明書格式、順序，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：150131702

※申請日：150.11.1

※IPC 分類：

C01B 31/56

H01M 4/36

4/3

(2006.01)

(2006.01)

(2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

硫系正極活性物質之製造方法、硫系正極活性物質
及鋰離子二次電池用正極

METHOD OF PRODUCING SULFUR-BASED CATHODE ACTIVE
MATERIAL, SULFUR-BASED CATHODE ACTIVE MATERIAL AND
POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

二、中文發明摘要：

本發明提供一種方法，其係能以可易於取得之材料來製造得以提升鋰離子二次電池之充放電容量及循環特性之硫系正極活性物質。

本發明中係由碳材與硫構成硫系正極活性物質之混合原料，並將該混合原料加熱至碳材的至少一部分與硫的至少一部分形成液體，其中該碳材為選自於包含煤炭瀝青、石油瀝青、中間相瀝青、柏油、煤焦油、煤焦油瀝青、稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青、及含有雜原子之稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青之群組的至少一種。

三、英文發明摘要：

The present invention provides a method of producing the sulfur-based cathode active material, which could improve the charge and discharge electrical capacitance and the cycling characteristics of the lithium ion secondary battery and is made from materials which can be procured easily.

Blended materials for the sulfur-based cathode active material of the present invention comprise sulfur and at least one carbon material selected from a group consisting of coal pitch, petroleum pitch, mesophase pitch, asphalt, coal tar, coal tar pitch, the organic synthesis pitch obtained by polycondensation of the condensed polycyclic aromatic hydrocarbon compound, and the organic synthesis pitch obtained by polycondensation of the heteroatom containing condensed polycyclic aromatic hydrocarbon compound, and are heated to liquefy at least a part of the carbon material and at least a part of sulfur.

七、申請專利範圍：

1. 一種硫系正極活性物質，其特徵為包含碳(C)、硫(S)及多種多環芳香烴。
2. 如申請專利範圍第1項之硫系正極活性物質，其中至少一部分的前述C與至少一部分的前述S係彼此鍵結。
3. 如申請專利範圍第1或2項之硫系正極活性物質，其中，於拉曼光譜中，主峰存在於拉曼位移 1557cm^{-1} 附近，且各個峰存在於 $200\text{cm}^{-1}\sim 1800\text{cm}^{-1}$ 範圍內的 1371cm^{-1} 、 1049cm^{-1} 、 994cm^{-1} 、 842cm^{-1} 、 612cm^{-1} 、 412cm^{-1} 、 354cm^{-1} 、 314cm^{-1} 附近。
4. 如申請專利範圍第1至3項中任一項之硫系正極活性物質，其中前述多種多環芳香烴的至少一種係具有來自碳材之碳骨架，該碳材為選自包含煤炭瀝青、石油瀝青、中間相瀝青、柏油、煤焦油、煤焦油瀝青、稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青、及含有雜原子之稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青之群組的至少一種。
5. 一種硫系正極活性物質之製造方法，其特徵為包含將含有碳材與硫的混合原料加熱而製得被處理物之熱處理步驟，於該熱處理步驟中，係使該碳材的至少一部分與該硫的至少一部分形成液體，其中該碳材為選自包含煤炭瀝青、石油瀝青、中間相瀝青、柏油、煤焦油、煤焦油瀝青、稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青、及含有雜原子之稠合多環芳香烴化合物縮合聚合所得之有機合成瀝青之群組的至少一種。

- 6.如申請專利範圍第5項之硫系正極活性物質之製造方法，其中，於前述熱處理步驟中，對前述硫進行回流。
- 7.如申請專利範圍第5或6項之硫系正極活性物質之製造方法，其中，於前述熱處理步驟中，前述混合原料溫度為 500°C 以下。
- 8.如申請專利範圍第5至7項中任一項之硫系正極活性物質之製造方法，其中，於前述熱處理步驟中，前述混合原料溫度為 250°C 以上。
- 9.如申請專利範圍第5至8項中任一項之硫系正極活性物質之製造方法，其中前述混合原料中的前述碳材與前述硫的摻混比，以質量比為1：1~1：5。
- 10.如申請專利範圍第5至8項中任一項之硫系正極活性物質之製造方法，其中前述混合原料中的前述碳材與前述硫的摻混比，以質量比為1：2~1：10；

並包含對前述熱處理步驟後的前述被處理物一面進行減壓，一面以 200°C ~ 250°C 進行加熱之單質硫去除步驟。

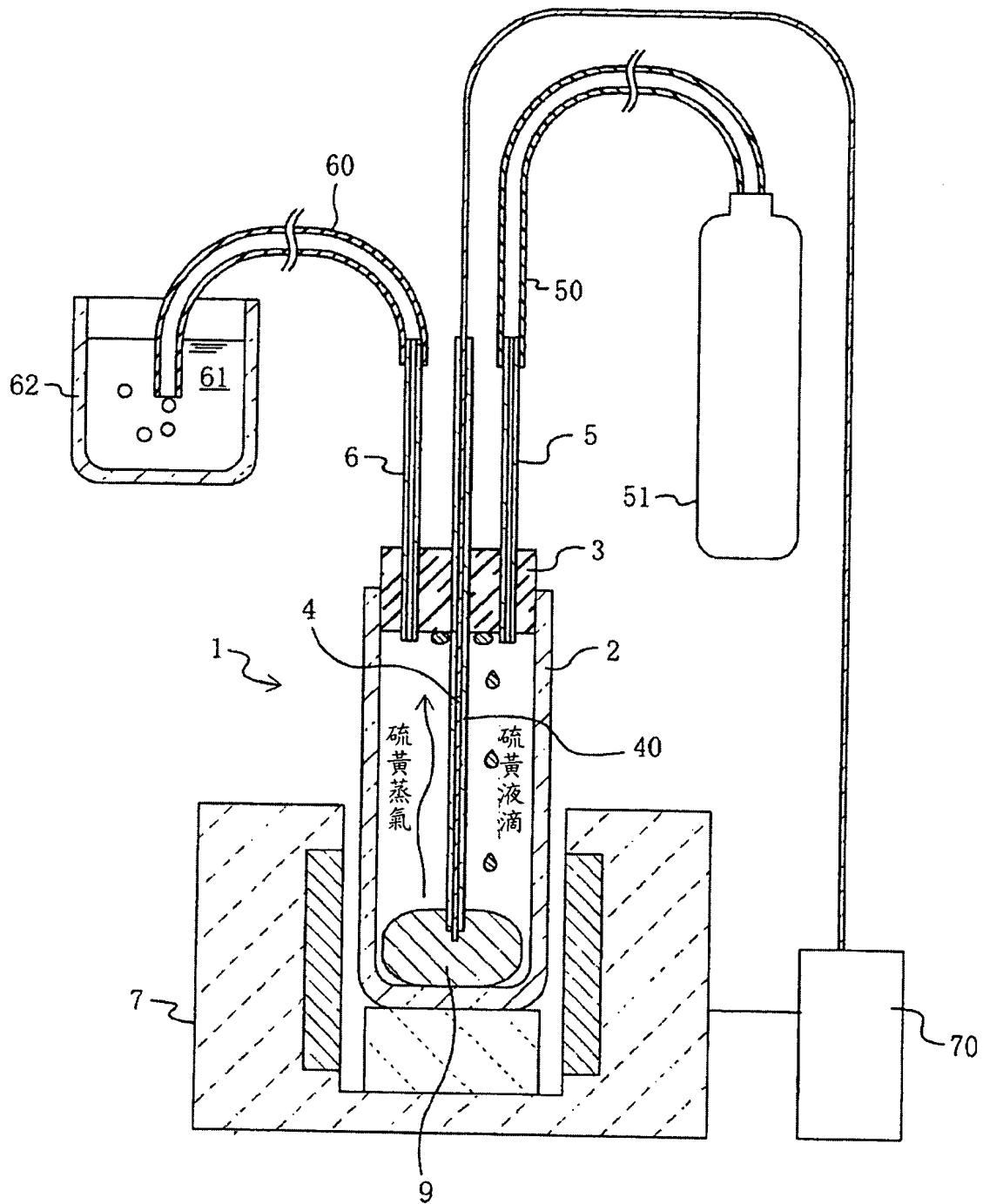
- 11.一種硫系正極活性物質，其特徵為以如申請專利範圍第5至10項中任一項之硫系正極活性物質之製造方法所製造；

於拉曼光譜中，主峰存在於拉曼位移 1557cm^{-1} 附近，且各個峰存在於 200cm^{-1} ~ 1800cm^{-1} 範圍內的 1371cm^{-1} 、 1049cm^{-1} 、 994cm^{-1} 、 842cm^{-1} 、 612cm^{-1} 、 412cm^{-1} 、 354cm^{-1} 、 314cm^{-1} 附近。

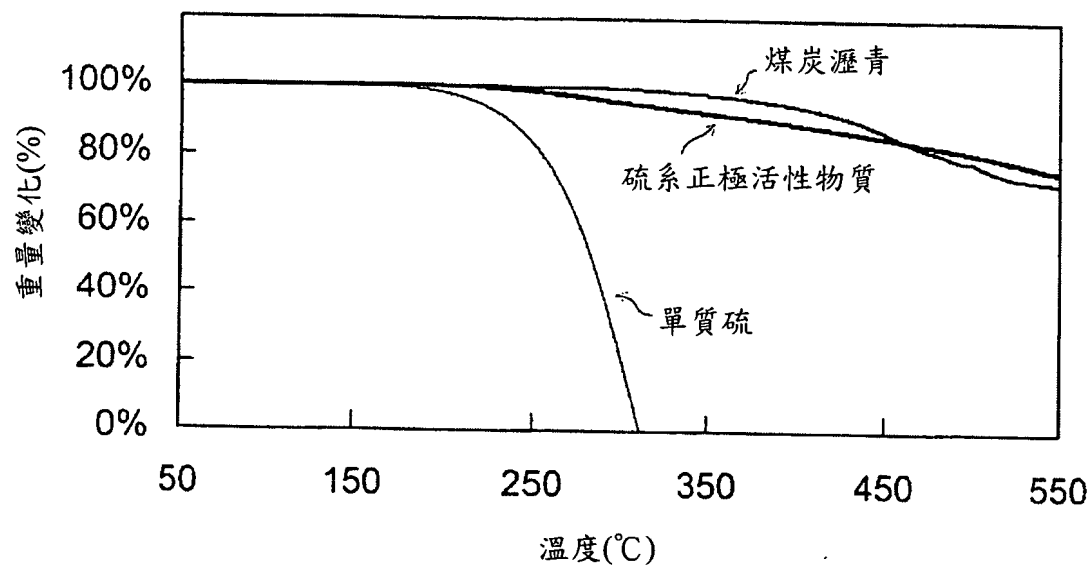
- 12.一種鋰離子二次電池用正極，其特徵為正極含有如申請專利範圍第1至4項、第11項中任一項之硫系正極活性物質。

八、圖式：

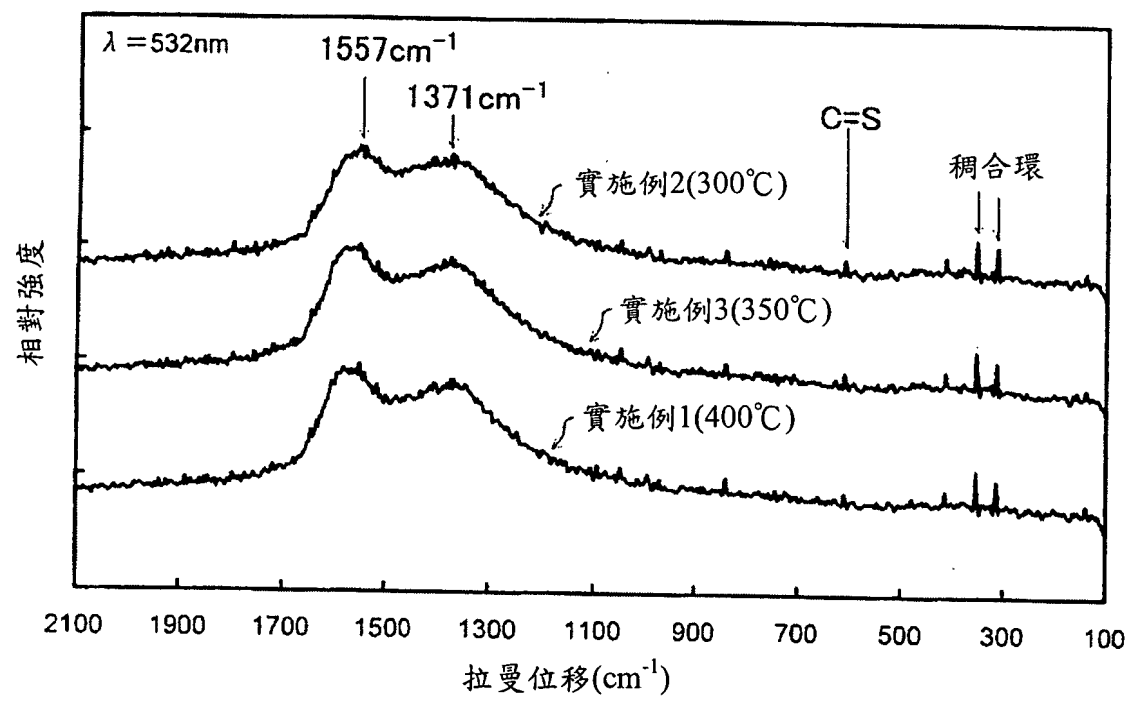
第 1 圖



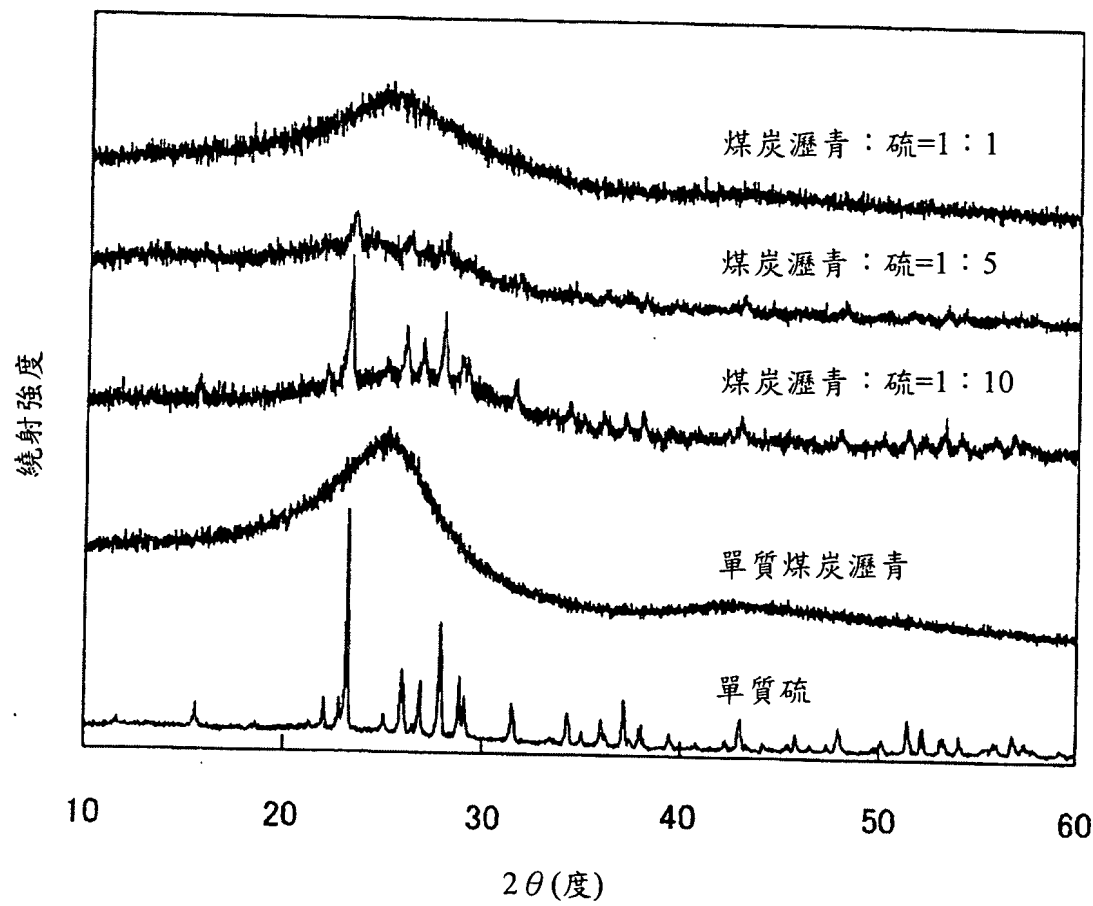
第 2 圖



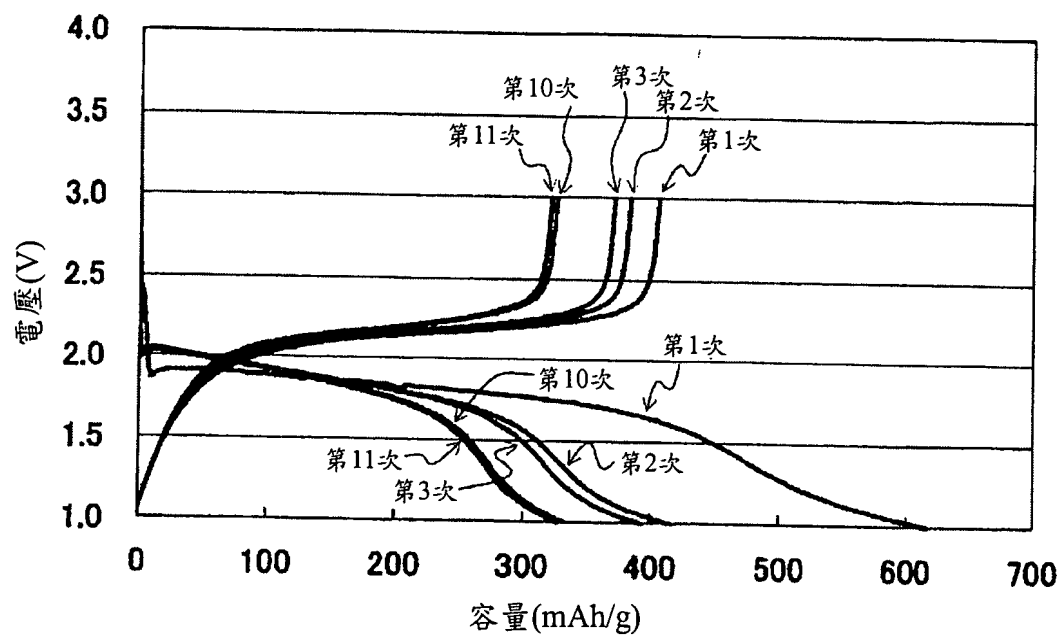
第 3 圖



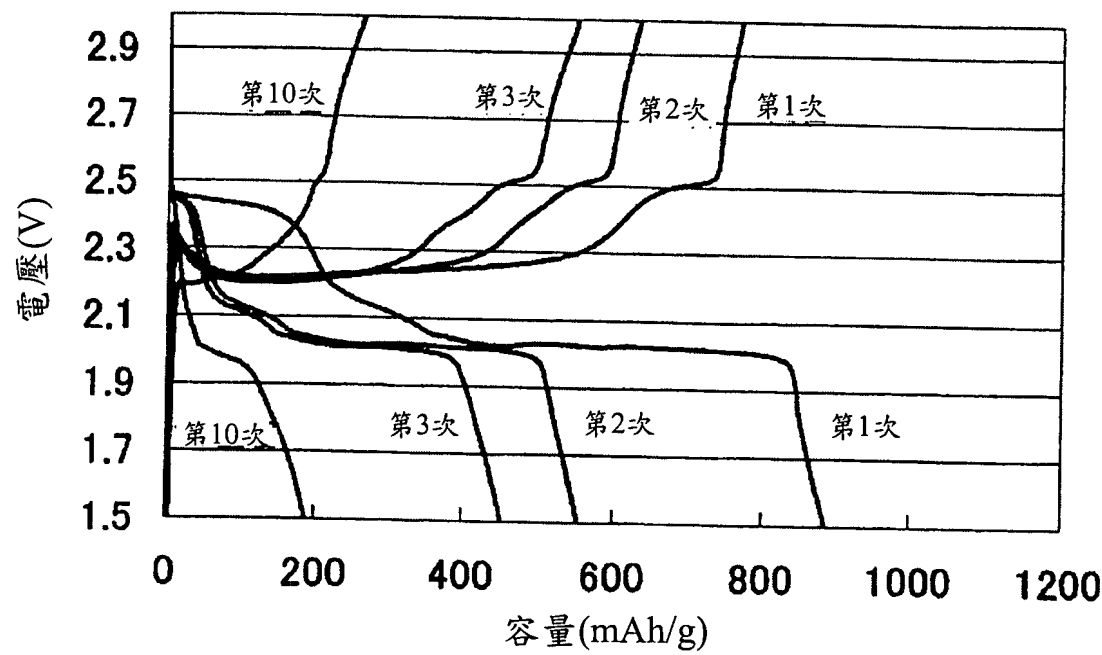
第 4 圖



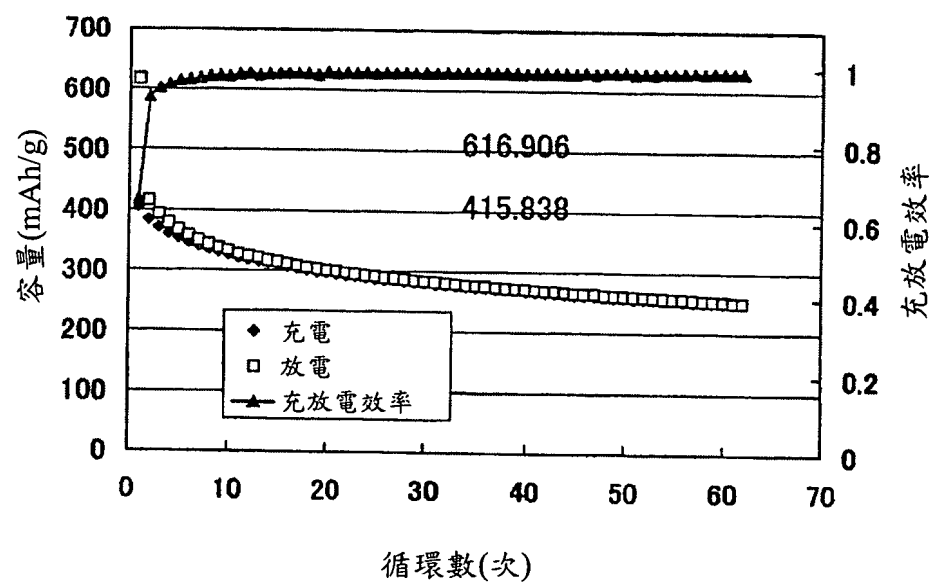
第 5 圖



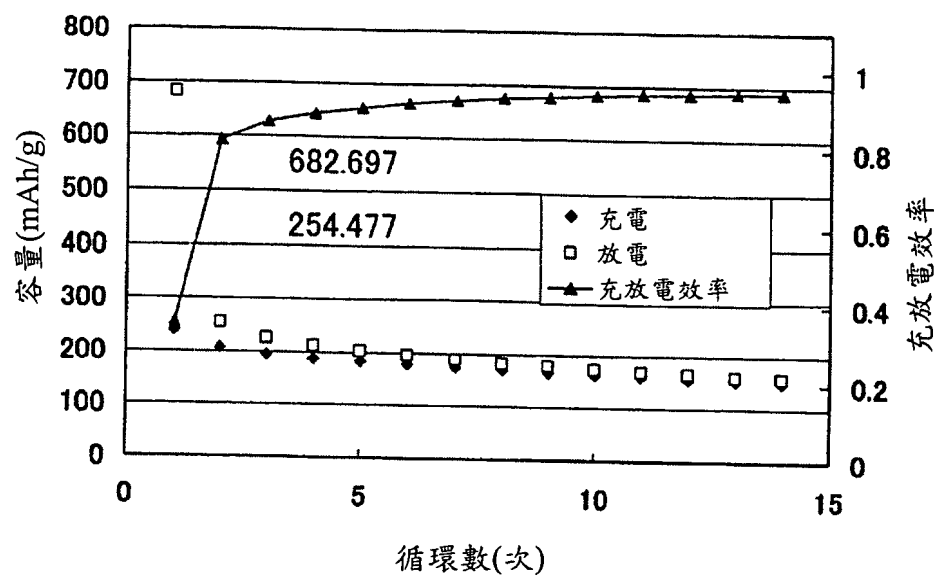
第 6 圖



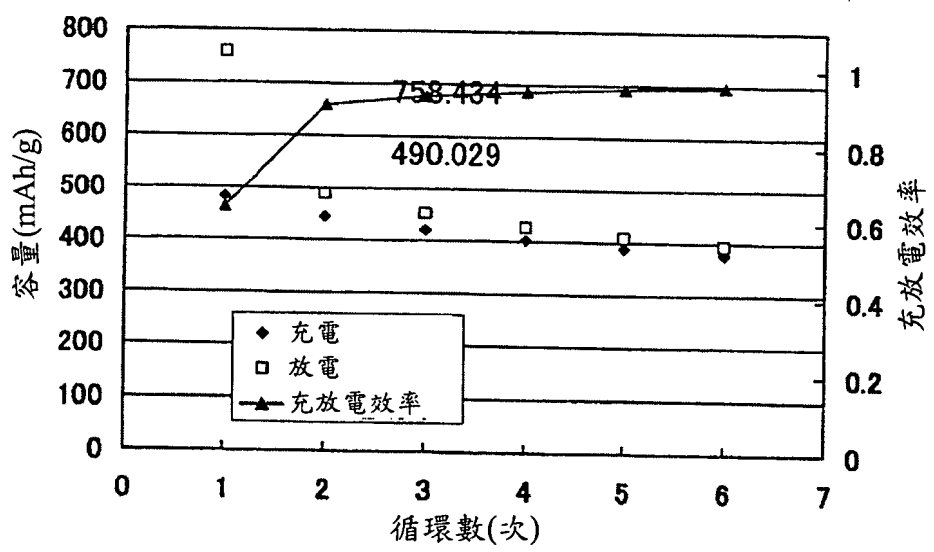
第 7 圖



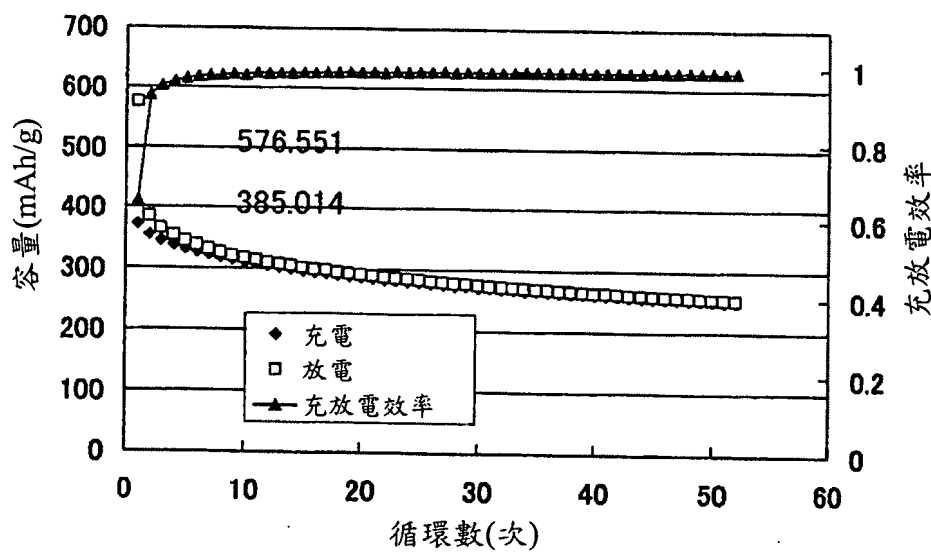
第 8 圖



第 9 圖



第 10 圖



四、指定代表圖：

(一) 本案指定代表圖為：第 3 圖。

(二) 本代表圖之元件符號簡單說明：

無。

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

無。