



(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 201719956 A

(43)公開日：中華民國 106 (2017) 年 06 月 01 日

(21)申請案號：105135646

(22)申請日：中華民國 105 (2016) 年 11 月 03 日

(51)Int. Cl.：

H01M4/36 (2006.01)

H01M4/38 (2006.01)

H01M4/62 (2006.01)

H01M4/134 (2010.01)

H01M4/136 (2010.01)

H01M10/0525 (2010.01)

(30)優先權：2015/11/19 日本

2015-226719

2016/09/27 日本

2016-188137

(71)申請人：住友橡膠工業股份有限公司 (日本) SUMITOMO RUBBER INDUSTRIES, LTD.

(JP)

日本

國立研究開發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：久保達也 KUBO, TATSUYA (JP)；山野晃裕 YAMANO, AKIHIRO (JP)；山下直
人 YAMASHITA, NAOTO (JP)；小島敏勝 KOJIMA, TOSHIKATSU (JP)；柳田昌
宏 YANAGIDA, MASAHIRO (JP)

(74)代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：10 項 圖式數：2 共 33 頁

(54)名稱

用於鋰離子二次電池的正電極及鋰離子二次電池

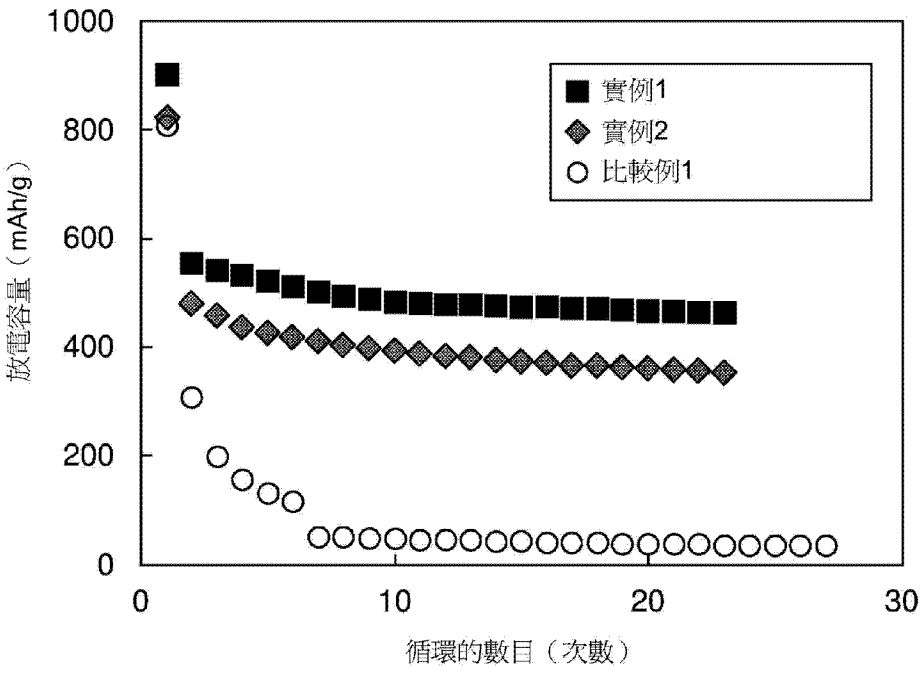
POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY AND LITHIUM-ION
SECONDARY BATTERY

(57)摘要

本發明的目標是提供一種新穎正電極及由所述正電極構成的鋰離子二次電池，所述正電極是使
用作為廉價材料的橡膠來生產且能夠增強鋰離子二次電池的充電及放電容量以及循環利用性。在鋰
離子二次電池中，正電極包括集電器及形成在集電器的表面上的電極層，電極層包含活性材料、導
電添加劑及經歷熱固化的熱固性樹脂黏結劑，且活性材料包含藉由在非氧化氣氛下對包含橡膠及硫
的起始材料進行熱處理所製備的硫系正電極活性材料。

An object of the present invention is to provide a novel positive electrode which is produced using a
rubber being an inexpensive material and is capable of enhancing a charge and discharge capacity and
cyclability of a lithium-ion secondary battery, and the lithium-ion secondary battery composed of the positive
electrode. In the lithium-ion secondary battery, the positive electrode comprises a current collector and an
electrode layer formed on a surface of the current collector, the electrode layer comprises an active material,
an electrically-conductive additive and a thermosetting resin binder subjected to thermosetting, and the active
material comprises a sulfur-based positive-electrode active material prepared by heat-treating a starting
material comprising a rubber and sulfur under a non-oxidizing atmosphere.

指定代表圖：



【圖2】



201719956

【發明摘要】

申請日: 105/11/03

IPC分類: *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/134 (2010.01)
H01M 4/136 (2010.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

【中文發明名稱】

用於鋰離子二次電池的正電極及鋰離子二次電池

【英文發明名稱】

POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION SECONDARY
BATTERY AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

【中文】

本發明的目標是提供一種新穎正電極及由所述正電極構成的鋰離子二次電池，所述正電極是使用作為廉價材料的橡膠來生產且能夠增強鋰離子二次電池的充電及放電容量以及循環利用性。在鋰離子二次電池中，正電極包括集電器及形成在集電器的表面上的電極層，電極層包含活性材料、導電添加劑及經歷熱固化的熱固性樹脂黏結劑，且活性材料包含藉由在非氧化氣氛下對包含橡膠及硫的起始材料進行熱處理所製備的硫系正電極活性材料。

【英文】

An object of the present invention is to provide a novel positive electrode which is produced using a rubber being an inexpensive material and is capable of enhancing a charge and discharge capacity and cyclability of a lithium-ion secondary battery, and the lithium-

ion secondary battery composed of the positive electrode. In the lithium-ion secondary battery, the positive electrode comprises a current collector and an electrode layer formed on a surface of the current collector, the electrode layer comprises an active material, an electrically-conductive additive and a thermosetting resin binder subjected to thermosetting, and the active material comprises a sulfur-based positive-electrode active material prepared by heat-treating a starting material comprising a rubber and sulfur under a non-oxidizing atmosphere.

【指定代表圖】圖2。

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】

用於鋰離子二次電池的正電極及鋰離子二次電池

【英文發明名稱】

POSITIVE ELECTRODE FOR LITHIUM-ION SECONDARY
BATTERY AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY

【技術領域】

【0001】 本發明涉及一種用於鋰離子二次電池的正電極及使用所述正電極製成的鋰離子二次電池。

【先前技術】

【0002】 由於鋰離子二次電池（一種類型的非水電解質二次電池）重量輕且具有大的充電及放電容量，因此所述鋰離子二次電池已主要用作便携式電子裝置的電池。此外，期望鋰離子二次電池作為用於例如電動汽車等機動車的電池的實際使用。一般來說，包含例如鈷或鎳等稀有金屬的材料用作鋰離子二次電池的正電極活性材料。然而，由於稀有金屬的分布量小、不總是容易購得、及另外昂貴的事實，一直需要使用取代稀有金屬的材料正電極活性材料。

【0003】 已知一種使用元素硫作為正電極活性材料的技術。也就是，硫與稀有金屬相比容易購得且價格低廉，並且具有進一步的優勢：可使鋰離子二次電池的充電及放電容量比當前狀態更大。舉例

來說，已知使用硫作為正電極活性材料的鋰離子二次電池可實現比使用作為一般正電極材料的鋰鈷氧化物的鋰離子二次電池大約 6 倍的充電及放電容量。

【0004】 然而，使用元素硫作為正電極活性材料的鋰離子二次電池具有電池容量經過重複充電及放電而劣化的問題。也就是，元素硫可能會在放電時產生具有鋰的化合物，且由於所產生的化合物可溶於鋰離子二次電池的非水電解質（例如，碳酸仲乙酯及碳酸二甲酯等）中，因此充電及放電容量因流出至所述電解質的硫而在經過重複充電及放電時逐漸減小。

【0005】 存在一種使用聚丙烯腈作為用於硫系正電極活性材料的起始材料的技術。然而，聚丙烯腈是相對昂貴的材料。此外，在使用用於正電極的這種正電極活性材料的鋰離子二次電池中，例如充電及放電容量以及循環利用性等電池性能顯著取決於起始聚丙烯腈粉末的品質（尤其粒徑）。具有良好品質的聚丙烯腈更為昂貴。因此，難以提供一種具有大的充電及放電容量以及優異循環利用性的廉價鋰離子二次電池。

【0006】 已知為藉由防止硫流出至電解質中來提高循環利用性，將藉由對硫及二烯橡膠一起進行熱處理而製備的硫系正電極活性材料與作為黏結劑的含氟樹脂混合，且將所述混合物用作正電極材料（WO 2015/050086）。然而，尚未獲得充足的循環利用性。

【發明內容】

【0007】 在使用藉由將硫系正電極活性材料與作為黏結劑的含氟樹脂混合而製備的正電極材料的鋰離子二次電池中，當重複進行

充電及放電時，循環利用性降低，此被認為是因活性材料的膨脹而造成活性材料從集電器剝離或解吸附或者由導電添加劑形成的傳導路徑的切斷所引起。本發明的目標是提供一種用於鋰離子二次電池的正電極及使用所述正電極的鋰離子二次電池，所述鋰離子二次電池無以上所提及的此種缺點且展現出優異的充電及放電容量以及循環利用性。

【0008】 本發明者已進行了深入研究以解決以上所提及的問題，且因此已發現藉由以下方式所獲得的硫系正電極活性材料提供一種用於展現出優異特性的鋰離子二次電池的正電極：對橡膠及硫進行熱處理，其中所述熱處理是使用熱固性樹脂作為黏結劑以及使所述樹脂固化來執行。本發明者已進行了進一步研究且已完成了本發明。

【0009】 也就是，本發明涉及：

【0010】 [1]一種用於鋰離子二次電池的正電極，所述鋰離子二次電池包括集電器及形成在所述集電器的表面上的電極層，

其中所述電極層包含活性材料、導電添加劑及經歷熱固化的熱固性樹脂黏結劑，且

所述活性材料包含硫系正電極活性材料，所述硫系正電極活性材料是藉由在非氧化氣氛下對包含橡膠及硫的起始材料進行熱處理來製備。

【0011】 [2]根據以上[1]所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中所述熱固性樹脂黏結劑包含聚醯亞胺樹脂及聚醯胺-醯亞胺樹脂中的至少一者。

【0012】 [3]根據以上[1]或[2]所述的用於鋰離子二次電池的正電

極，其中以所述活性材料、所述導電添加劑及所述熱固性樹脂黏結劑的總混配量計，在所述電極層中所述活性材料、所述導電添加劑及所述熱固性樹脂黏結劑的混配比分別為按質量計 30%至 95%、按質量計 2%至 40%、及按質量計 3%至 30%。

【0013】 [4]根據以上[1]至[3]中任一項所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中在製備所述硫系正電極活性材料時的熱處理溫度是 250℃至 550℃。

【0014】 [5]根據以上[1]至[4]中任一項所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中所述硫系正電極活性材料的所述起始材料還包含硫化促進劑。

【0015】 [6]根據以上[1]至[5]中任一項所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中所述硫系正電極活性材料的所述起始材料還包含導電碳材料。

【0016】 [7]根據以上[6]所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中所述導電碳材料是具有石墨結構的碳材料。

【0017】 [8]根據以上[6]或[7]所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中以所述橡膠的 100 質量份（part by mass）計，所述硫系正電極活性材料的所述起始材料包含 250 質量份至 1500 質量份的硫、3 質量份至 250 質量份的硫化促進劑、以及 5 質量份至 50 質量份的導電碳材料。

【0018】 [9]根據以上[1]至[8]中任一項所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中在所述硫系正電極活性材料中硫的總含量按質量計不少於 50%，以及

【0019】 [10]一種鋰離子二次電池，包括根據以上[1]至[9]中任一

項所述的用於鋰離子二次電池的正電極。

【0020】 根據本發明，可提供一種新穎正電極及使用所述正電極製成的鋰離子二次電池，所述正電極是使用作為廉價材料的橡膠來生產且能夠增強鋰離子二次電池的充電及放電容量以及循環利用性。

【圖式簡單說明】

【0021】

圖 1 是示意性地說明用於生產實例中的硫系正電極活性材料的反應設備的剖視圖。

圖 2 是示出在實例 1 及實例 2 以及比較例 1 中進行循環充電及放電的結果的曲線圖。

【實施方式】

【0022】 下文詳細地解釋根據本發明的實施例的用於鋰離子二次電池的正電極及鋰離子二次電池。

【0023】 <用於鋰離子二次電池的正電極>

【0024】 用於鋰離子二次電池的正電極包括集電器及形成在所述集電器的表面上的電極層。

【0025】 [集電器]

可使用用於鋰離子二次電池的正電極通常所用的集電器。此類集電器的實例包括鋁箔、鋁網、穿孔鋁板、鋁膨脹板（aluminum expanded sheet）、不銹鋼箔、不銹鋼網、穿孔不銹鋼板、不銹鋼膨脹板、發泡鎳、無紡鎳織物、銅箔、銅網、穿孔銅板、銅膨脹板、

鈦箔、鈦網、無紡碳織物等。

【0026】 尤其由無紡碳織物及/或由具有高石墨化度的碳形成的編織碳織物製成的集電器可適合用作用於硫系正電極活性材料的集電器，因為不含氫且與硫的反應性低。用於具有高石墨化度的碳纖維的起始材料的實例包括作為用於碳纖維的材料各種瀝青（即，石油、煤、煤焦油等的副產物）、聚丙烯腈纖維（PAN）等。

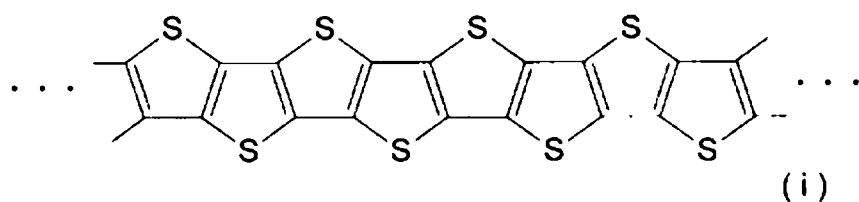
【0027】 [電極層]

電極層是藉由以下方式形成在集電器的表面上的電極層：在非氧化氣氛下在比熱固性樹脂黏結劑的固化溫度高的溫度下對用於電極層的包含活性材料、導電添加劑、及熱固性樹脂黏結劑的混合物進行熱處理。

【0028】 （活性材料）

活性材料包含硫系正電極活性材料，所述硫系正電極活性材料是藉由在非氧化氣氛下對包含橡膠及硫的起始材料進行熱處理來製備。活性材料優選為包含硫系正電極活性材料的活性材料。

【0029】 假定硫系正電極活性材料具有長鏈聚合物形式的二噻吩並噻吩（thienoacene）結構，所述長鏈聚合物藉由噻吩環的縮合及連接形成且由以下式（i）表示。



【0030】 也就是，作為在激發波長 $\lambda=532\text{ nm}$ 、光柵為 600 gr/mm 、及分辨率為 2 cm^{-1} 的條件下，以可購自奈米光子公司（Nanophoton

Corporation)的激光拉曼顯微鏡(laser Raman microscope)RAMAN-11 對硫系正電極活性材料進行拉曼光譜分析的結果，在拉曼位移為 500 cm^{-1} 、 1250 cm^{-1} 、及 1450 cm^{-1} 左右處觀察到峰值。儘管這些光譜與在 6 員環的石墨結構中所見的 1350 cm^{-1} 左右的被稱為 D 頻帶及 1590 cm^{-1} 左右的被稱為 G 頻帶的光譜不同，但當將這些光譜與在文獻（化學物理化學，2009, 10, 3069-3076）中所述的二噻吩並噻吩光譜進行比較時，認為 500 cm^{-1} 左右的峰值是衍生自噻吩的面內變形， 1250 cm^{-1} 左右的峰值是衍生自噻吩環的 C-C 面內變形，且 1450 cm^{-1} 左右的峰值是衍生自噻吩的 C-C 伸縮。

【0031】認為硫系正電極活性材料優選符合以下特徵。也就是，在 FT-IR 光譜（在以下條件下，使用可購自島津公司（Shimadzu Corporation）的傅立葉變換紅外分光光度計（Fourier transform infrared spectrophotometer）IR Affinity-1，藉由漫反射法測得：分辨率： 4 cm^{-1} 、累積數目：100 次、及測量範圍： 400 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} ）中，優選地在 917 cm^{-1} 左右、約 1042 cm^{-1} 、 1149 cm^{-1} 左右、 1214 cm^{-1} 左右、 1388 cm^{-1} 左右、 1415 cm^{-1} 左右、及 1439 cm^{-1} 左右處存在峰值。

【0032】 <<橡膠>>

橡膠的實例包括二烯橡膠，例如天然橡膠、異戊二烯橡膠、及丁二烯橡膠。所述橡膠可單獨或以其兩者或更多者的組合形式使用。其中，天然橡膠及高順式聚丁二烯橡膠是尤其優選的。所述兩種橡膠易於具有包含彎曲分子鏈的不規則結構，且相鄰分子鏈之間的分子間力可相對較小，因而幾乎不會造成結晶化。因此，不僅式（i）的結構主體而且硫系正電極活性材料的靈活性及可加工性

可得以增強。

【0033】 可以認為使用尤其例如高順式聚丁二烯橡膠等丁二烯橡膠對於使二噻吩並噻吩主體的結構更加均質化來說是優選的。此處，高順式聚丁二烯橡膠是按質量計順式-1,4 鍵含量不少於 95% 的聚丁二烯橡膠。由此種高順式聚丁二烯橡膠形成的硫系正電極活性材料特徵在於：在拉曼光譜中，也存在拉曼位移為 1940 cm^{-1} 左右的峰值，而與衍生自天然橡膠的硫系正電極活性材料不同， 1400 cm^{-1} 左右的峰值及 1550 cm^{-1} 左右的峰值非常小。

【0034】 衍生自天然橡膠的硫系正電極活性材料可被認為在二噻吩並噻吩結構的一部分中包含石墨結構，且因此所述結構的一部分可被認為是不均質的。與此同時，可以認為衍生自丁二烯橡膠的硫系正電極活性材料不包含此種石墨結構，且其結構被認為是均質的，且因此以上所提及的效果尤為優異。

【0035】 在實施例中，以非硫化狀態提供所述橡膠作為用於硫系正電極活性材料的起始材料。

【0036】 <<硫>>

可使用各種形式的硫，例如粉狀硫、沉澱硫、不可溶性硫、膠態硫等。從硫向橡膠均勻擴散的角度看，適合使用精細顆粒的膠態硫。

【0037】 以橡膠的 100 質量份計，硫的混配比優選為不少於 250 質量份、更優選不少於 300 質量份。另一方面，儘管不存在硫的混配比的上限，但所述混配比通常不多於 1500 質量份、優選地不多於 1000 質量份。由於所述混配比處於以上所提及的範圍內，因此存在充電及放電容量以及循環利用性能夠完全增加的趨勢。即使

所述比率超過 1500 質量份，仍難以充分提高充電及放電容量或循環利用性，且存在不多於 1500 質量份的比率從成本的角度看為有利的趨勢。

【0038】 <<硫化促進劑>>

【0039】 優選地，用於硫系正電極活性材料的起始材料還包含硫化促進劑。這是因為硫化促進劑可用於增強鋰離子二次電池的循環利用性。

【0040】 硫化促進劑的實例包括硫脲系硫化促進劑、胍系硫化促進劑、噻唑系硫化促進劑、亞磺醯胺系硫化促進劑、秋蘭姆系硫化促進劑、二硫代氨基甲酸酯系（dithiocarbamate-based）硫化促進劑、及黃原酸酯系硫化促進劑中的一者或多者。其中，秋蘭姆化合物（thiuram compound）的實例包括二硫化四甲基秋蘭姆（tetramethylthiuram disulfide，TT）、二硫化四乙基秋蘭姆（tetraethylthiuram disulfide，TET）、二硫化四丁基秋蘭姆（tetrabutylthiuram disulfide，TBT）、二硫化四(2-乙基己基)秋蘭姆（tetrakis(2-ethylhexyl)thiuram disulfide，TOT-N）、一硫化四甲基秋蘭姆（tetramethylthiuram monosulfide，TS）、四硫化雙五亞甲基秋蘭姆（dipentamethylenethiuram tetrasulfide，TRA）等中的一者或多者。

【0041】 尤其優選作為秋蘭姆化合物的是其中末端取代基中的任一者為直鏈烷基的二硫化四甲基秋蘭姆、二硫化四乙基秋蘭姆、二硫化四丁基秋蘭姆、一硫化四甲基秋蘭姆等。優選的二硫代氨基甲酸酯化合物是其鋅鹽。二硫代氨基甲酸的鋅鹽的實例包括二乙基二硫代氨基甲酸鋅（zinc diethyldithiocarbamate，EZ）、二丁基二硫

代氨基甲酸鋅 (zinc dibutyldithiocarbamate , BZ)、二甲基二硫代氨基甲酸鋅 (zinc dimethyldithiocarbamate , PZ)、N-乙基-N-苯基二硫代氨基甲酸鋅 (zinc N-ethyl-N-phenyldithiocarbamate , PX) 等中的一者或多者。

【0042】 當這些化合物被選擇並用作硫化促進劑時，可形成優異地展現出不僅增強充電及放電容量且增強循環利用性的效果的硫系正電極活性材料。

【0043】 當混配有硫化促進劑時，以橡膠的 100 質量份計，硫化促進劑的混配比優選不少於 3 質量份、更優選不少於 10 質量份。另一方面，所述混配比優選不多於 250 質量份、更優選不多於 50 質量份。當硫化促進劑的混配比處於以上所提及的範圍內時，趨於增強鋰離子二次電池的循環利用性。

【0044】 <<導電碳材料>>

用於硫系正電極活性材料的起始材料還可包含導電碳材料。這是因為藉由混配導電碳材料，可增強電導率。用於增強鋰離子二次電池的循環利用性的各種導電碳材料中的任一者可用作導電碳材料。

【0045】 導電碳材料的實例包括具有稠和芳香環結構的一種或多種碳材料，例如碳黑、石墨、碳奈米管 (carbon nanotube , CNT)、碳纖維 (carbon fiber , CF)、石墨烯、富勒烯等。此外，具有含氮雜環環結構的導電碳材料也可用作導電碳材料。尤其優選作為導電碳材料的是具有石墨結構的碳材料，且其實例包括以上所提及的具有稠和芳香環結構的碳材料。

【0046】 其中，碳黑是優選的，因為碳黑價格低廉且可擴散性優異。

而且，少量的碳奈米管或石墨烯可與碳黑組合。根據此種組合，鋰離子二次電池的循環利用性可在不大幅增加成本的情況下進一步提高。以導電碳材料的總量計，碳奈米管或石墨烯的組合量優選按質量計不少於 8%且按質量計不多於 12%。

【0047】 當混配導電碳材料時，以橡膠的 100 質量份計，所述導電碳材料的混配比優選不少於 5 質量份、更優選不少於 10 質量份。另一方面，導電碳材料的混配比優選不多於 50 質量份、更優選不多於 30 質量份。當所述混配比處於所提及的範圍內時，趨於實現藉由混配導電碳材料來增強循環利用性，同時充分增強鋰離子二次電池的充電及放電容量。

【0048】 此外，可以認為硫化促進劑用於藉由將大量硫混入橡膠中以及防止在放電時切斷聚合物來增強鋰離子二次電池的循環利用性。另一方面，可以認為導電碳材料用於藉由增強硫系正電極活性材料的電導率、從而提高與鋰離子的反應性來增強鋰離子二次電池的循環利用性。

【0049】 <<硫系正電極活性材料的製備>>

橡膠用於各種用途，容易購得且價格低廉，並且與硫的反應性高，且具有高含量的用於將硫混入其中的雙鍵。因此，可以認為藉由在比慣常硫化的溫度高的溫度下對橡膠及硫進行熱處理，可製備其中大量硫混入其分子中的硫系正電極活性材料。此外，假定當硫系正電極活性材料具有上式 (i) 的結構時，所述結構形成三維網絡，從而將元素硫密封及固定。

【0050】 硫系正電極活性材料可藉由以下方式來製備：將橡膠、硫、及視需要硫化促進劑與導電碳材料以給定混合比混合以產生起始

材料，以及在比慣常硫化的溫度高的溫度下對起始材料進行熱處理。

【0051】 <<熱處理>>

優選地，藉由在非氧化氣氛下進行熱處理從而使得能夠防止氧化劣化或所述組分的過度熱分解來執行熱處理。因此，可形成增強鋰離子二次電池的充電及放電容量以及循環利用性的效果優異的硫系正電極活性材料。非氧化氣氛意指實質上不含氧氣的氣氛。在非氧化氣氛下進行加熱的實例包括在填充有例如氮氣或氬氣等惰性氣體的二氧化矽管中在惰性氣氛下進行熱處理。熱處理的溫度優選不少於 250℃、更優選不少於 300℃。另一方面，熱處理溫度優選不多於 550℃、更優選不多於 450℃。當熱處理溫度處於所提及的範圍內時，存在在實施充分硫化反應的同時可防止起始化合物分解的趨勢，此在實現鋰離子二次電池的充足的充電及放電容量方面為有利的。

【0052】 用於熱處理的時間段優選為 2 小時至 6 小時。當熱處理時間處於所提及的範圍內時，存在可充分推進熱處理且可防止所述組分過度熱分解的趨勢。

【0053】 起始材料的混合及熱處理也可藉由在例如雙螺桿擠出機等連續設備中對橡膠、硫等進行捏合的同時進行熱處理來實施。

【0054】 <<未反應的硫的移除>>

由於對熱處理時升華的硫進行冷却而導致的沉積所引起的所謂未反應的硫可能會殘留在所製備的硫系正電極活性材料中。移除此種未反應的硫是合意的，因為所述未反應的硫會導致循環利用性劣化。一種用於移除未反應的硫的方法的實例包括通過在減

壓下進行熱處理來移除、通過暖風來移除、通過以溶劑進行洗滌來移除等。

【0055】 （粉碎及分類）

將硫系正電極活性材料粉碎成預定微粒大小，並將所述硫系正電極活性材料分類為適合用於生產正電極的顆粒。所述顆粒的優選粒徑分布的中值粒徑為約 5 μm 至 25 μm 。注意在以上所解釋的使用雙螺杆擠出機的熱處理方法中，由於在捏合時進行剪切，因此也可同時將所生產的硫系正電極活性材料粉碎。

【0056】 <<硫系正電極活性材料>>

在通過以上所提及的熱處理而製備的硫系正電極活性材料中，當硫的總含量增加時，鋰離子二次電池的循環利用性趨於提高。因此，盡可能大的硫的總含量為優選的。通過元素分析而得的硫的總含量優選按質量計不少於 50%、更優選按質量計不少於 51%、進一步優選按質量計不少於 53%、更進一步優選按質量計不少於 55%。此外，優選地，氫的含量按質量計不多於 1.6%、尤其按質量計不多於 1.0%。

【0057】 在其中將具有石墨結構的碳材料混配為導電碳材料的系統中，存在其中因構成碳材料的碳的影響而硫含量低於所提及範圍的情況。然而，仍可展現出增強鋰離子二次電池的循環利用性的效果。在此種情況下，硫含量優選按質量計不少於 45%，以維持增強鋰離子二次電池的循環利用性的效果。

【0058】 <<導電添加劑>>

導電添加劑的實例包括氣相生長碳纖維（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、在正電極電位下穩定的金屬 (例如鋁及鈦) 的精細粉末等。以上所述者中的一者或多者可用作導電添加劑。

【0059】 (黏結劑)

黏結劑用作用於將活性材料及導電添加劑固定至集電器的黏結試劑，且在本發明的實施例中，使用熱固性樹脂。通過使用熱固性樹脂作為黏結劑，不僅將活性材料及導電添加劑牢固地固定至集電器，且可防止活性材料因活性材料的膨脹而從集電器剝離並與集電器分離，並且防止由導電添加劑形成的導電路徑被切斷。

【0060】 黏結劑是包含聚醯亞胺樹脂及聚醯胺-醯亞胺樹脂中的至少一者的黏結劑。聚醯亞胺樹脂及聚醯胺-醯亞胺樹脂耐熱性高且黏結特性高。因此，當所述黏結劑中包含聚醯亞胺樹脂及聚醯胺-醯亞胺樹脂時，可生產具有高耐熱性及長使用壽命的正電極。聚醯亞胺樹脂具有比聚醯胺-醯亞胺樹脂高的耐熱性及黏結特性，且因此優選地，所述黏結劑包含聚醯亞胺樹脂。

【0061】 如果所述黏結劑中包含即使為少量的聚醯亞胺樹脂及聚醯胺-醯亞胺樹脂中的至少一者，則依據其含量而展現出以上所提及的效果。以整個黏結劑計，聚醯亞胺樹脂及聚醯胺-醯亞胺樹脂中的至少一者的含量優選按質量計不少於 50%、更優選按質量計不少於 70%、進一步優選按質量計不少於 80%、更進一步優選按質量計不少於 90%。從黏結特性的角度看，優選地，所述黏結劑是由聚醯亞胺樹脂及聚醯胺-醯亞胺樹脂中的至少一者組成的黏結劑。

【0062】 (正電極的生產)

一種生產正電極的方法包括塗布步驟及固化步驟。

【0063】 塗布步驟是以下步驟：將活性材料、導電添加劑及黏結劑混合以及視需要向其中添加溶劑等以產生漿料形式的用於電極層的混合物，以及將所述混合物施加在集電器的表面上。生產用於鋰離子二次電池的電極通常所用的塗布方法中的任一者可適合用作塗布方法。此種塗布方法的實例包括輥塗法、浸塗法、刮刀塗布法、噴塗法、簾塗法等。

【0064】 溶劑的實例包括 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。

【0065】 關於活性材料、導電添加劑、及黏結劑的混配比，優選地，相對於活性材料、導電添加劑、及黏結劑這三種組分的總含量計，混配按質量計 30%至 95%的活性材料、按質量計 2%至 40%的導電添加劑、及按質量計 3%至 30%的黏結劑。活性材料的混配比更優選按質量計 50%至 95%、尤其按質量計 70%至 95%，導電添加劑的混配比更優選按質量計 2%至 30%、尤其按質量計 2%至 15%，且黏結劑的混配比更優選按質量計 3%至 20%、尤其按質量計 3%至 15%。

【0066】 電極層的塗布厚度優選為 10 μm 至 150 μm 。

【0067】 固化步驟是以下步驟：在比熱固化樹脂的固化溫度高的溫度下對用於電極層的混合物進行熱處理，所述混合物施加在集電器的表面上。熱固性樹脂黏結劑的固化可藉由在比欲使用的熱固性樹脂的固化溫度高的溫度下施行熱處理來實現。此種溫度的代表性範圍為例如 120°C 至 350°C。此外，優選地，在非氧化氣氛下實施熱處理。非氧化氣氛是實質上不包含氧氣的氣氛，例如在使

氧氣的分壓降低為低至不會導致氧化反應的推進下的氣氛、或例如氮氣及氬氣等惰性氣體氣氛。

【0068】 生產正電極的另一方法的實例是以下方法：在研鉢等中將硫系正電極活性材料與導電添加劑、熱固性樹脂黏結劑、及少量的溶劑捏合；將所捏合產物模製成膜形式；以壓力機等將所述膜壓力黏結至集電器上；且，然後在比熱固性樹脂的固化溫度高的溫度下進行熱處理。

【0069】 如此獲得的正電極包括集電器及形成在所述集電器的表面上的電極層，且所述電極層是由活性材料、導電添加劑、及熱定形熱固性樹脂黏結劑構成的電極層。在此正電極中，活性材料呈粉末形式，且藉由黏結劑而被固定在集電器的表面上。活性材料粉末的粒徑的中值粒徑不多於 25 μm 。

【0070】 <鋰離子二次電池>

在本發明的實施例中，鋰離子二次電池是使用以上所提及的正電極製備的鋰離子二次電池，且可藉由常用方法，除使用正電極外還使用在此領域中常用的構件（即，使用負電極、電解質、及視需要還使用分隔物）來生產。鋰離子二次電池的形狀並不受特別限制，且鋰離子二次電池可呈各種形狀，例如圓柱形、層疊層型、硬幣形、及按鈕形。鋰離子二次電池具有大的充電及放電容量，且循環利用性優異。

【0071】 （負電極）

負電極材料的實例包括已知的金屬鋰、例如石墨等碳系材料、例如矽薄膜等矽系材料、例如銅-錫或鈷-錫等合金系材料等。在以上所提及的負電極材料中，在其中使用不包含鋰的碳系材料、矽系

材料、合金系材料等的情况下，從以下方面來看是有利的：較少可能發生由枝晶的產生而引起的正電極與負電極之間的短路。

【0072】 然而，在其中結合本發明實施例的正電極而使用不包含鋰的負電極材料的情况下，正電極及負電極均不包含鋰，且因此其中將鋰插添至負電極或正電極兩者中的任一者或插添至負電極及正電極兩者中的預摻雜處理變得必要。對於一種預先摻雜鋰的方法，可使用公知的方法。舉例來說，在其中使負電極摻雜有鋰的情况下，可給出插添鋰的以下方法：以電解方式進行摻雜的方法，其中使用金屬鋰作為對電極且然後以電化學方式摻雜鋰來組裝半電池；以及應用預摻雜方法，其中藉由將金屬鋰箔施加至電極上且然後使具有所施加金屬鋰箔的電極留置於電解溶液中而使鋰擴散至所述電極來進行摻雜。此外，同樣地在其中使正電極摻雜有鋰的另一種情况下，可利用前面所提及的以電解方式進行摻雜的方法。

【0073】 作為高容量負電極材料的矽系材料優選作為不包含鋰的負電極材料。其中，可使所述電極的厚度更薄且在每一體積的容量方面為有利的矽薄膜為特別優選的。

【0074】 （電解質）

關於欲用於鋰離子二次電池上的電解質，可使用其中用作電解質的鹼金屬鹽溶解於有機溶劑中的那些電解質。優選有機溶劑的實例包括選自非水溶劑中的至少一者，例如碳酸仲乙酯、碳酸仲丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、二甲醚、 γ -丁內酯、及乙腈。可用電解質的實例包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiCF_3SO_3 、 LiI 、 LiClO_4 等。電解質的濃度可為約 0.5 莫耳/升至 1.7 莫耳/升。注意所述電解質並不僅限於液體形式。舉例來說，在其中鋰離子二

次電池為鋰聚合物二次電池的情況下，所述電解質為固體形式（例如，聚合物凝膠的形式）

【0075】 （分隔物）

除以上所述的負電極、正電極、及電解質外，鋰離子二次電池同樣還可配備有其他構件，例如分隔物。分隔物介於正電極與負電極之間，從而不僅使得離子能夠在正電極與負電極之間移動且用於防止正電極與負電極在內部使彼此短路。當鋰離子二次電池為氣密封閉型時，分隔物需要具有保存電解溶液的功能。關於分隔物，優選使用由以下材料製成的厚度薄且多微孔或無紡形膜：例如聚乙烯、聚丙烯、聚丙烯腈、芳族聚醯胺、聚醯亞胺、纖維素、玻璃等。

【0076】 <用語的解釋>

循環利用性是鋰離子二次電池的其中充電及放電容量隨著重複充電及放電而減小的特性。充電及放電容量減小程度小的鋰離子二次電池的循環利用性優異，且充電及放電容量減小程度大的鋰離子二次電池的循環利用性差。

【0077】 DSC 代表差示掃描量熱法（ differential scanning calorimetry ）。

【0078】 丁二烯橡膠的順式-1,4 鍵含量為整個丁二烯橡膠中的順式-1,4 鍵單元的量（質量％），且可藉由 ^{13}C -NMR 光譜來獲得。

【0079】 實例

【0080】 <用於測試的材料>

【0081】 橡膠：高順式丁二烯橡膠（宇部波爾（UBEPOL）（註冊商標）BR150L，可購自宇部興產有限公司（Ube Industries, Ltd.），

順式-1,4 鍵含量：按質量計 98%)

【0082】 硫：膠態硫，可購自鶴見化學工業有限公司 (Tsurumi Chemical Industry Co., Ltd.)

【0083】 導電碳材料：乙炔黑 (電化黑 (Denka Black)，可購自電氣化學工業股份有限公司 (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha))

【0084】 硫化促進劑：諾賽勞 (NOCCELOR) TS (一硫化四甲基秋蘭姆，可購自大內新光化工有限公司 (OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.))

【0085】 導電添加劑：乙炔黑 (電化黑 (Denka Black)，可購自電氣化學工業股份有限公司)

【0086】 黏結劑 1 (熱固性樹脂)：聚醯亞胺樹脂 (固化溫度：200℃ 至 250℃ (DSC))

【0087】 黏結劑 2 (熱塑性樹脂)：聚偏二氟乙烯 (可購自和光純藥工業有限公司 (Wako Pure Chemical Industries, Ltd.))

【0088】 實例 1

【0089】 <硫系正電極活性材料的製備>

【0090】 向 100 質量份丁二烯橡膠中混配 1000 質量份硫、25 質量份硫化促進劑、及 20 質量份導電碳材料，且使用捏合測試裝置 [MIX-LABO，由本森山有限公司 (Moriyama Company, Ltd.) 製造] 對所混配的混合物進行捏合以製備經捏合產物。將如此獲得的經捏合產物手工切成不多於 3 mm 的小片，以製備欲經歷熱處理的起始化合物。

【0091】 (反應設備)

【0092】 使用如圖 1 所說明的反應設備 1 對起始化合物進行熱處

理。反應設備 1 包括：反應容器 3，反應容器 3 具有 60 mm 的外徑、50 mm 的內徑、及 300 mm 的高度，且由石英玻璃製成，所述石英玻璃被形成爲平底圓柱形以對起始化合物 2 進行容納及熱處理；矽酮塞 4，用於封閉反應容器 3 的上部開口；一個氧化鋁保護管 5（“氧化鋁 SSA-S”，可購自日陶（NIKKATO）公司，外徑爲 4 mm、內徑爲 2 mm、且長度爲 250 mm）及氣體引入管 6 及排氣管 7（兩者均爲“氧化鋁 SSA-S”，可購自日陶（NIKKATO）公司，外徑爲 6 mm、內徑爲 4 mm、且長度爲 150 mm）的兩個管，這三個管穿透塞 4；以及電爐 8（坩堝爐，開口寬度：80 mm 的直徑，加熱高度：100 mm），用於從底面加熱反應容器 3。

【0093】 氧化鋁保護管 5 被形成爲此種長度以使得其下部從塞 4 觸及容納在反應容器 3 的底部中的起始化合物 2，且熱電偶 9 插入貫穿氧化鋁保護管 5 的內部。氧化鋁保護管 5 用作熱電偶 9 的保護管。熱電偶 9 的前端在由氧化鋁保護管 5 的封閉前端加以保護的同時插入至起始化合物 2 中，且用於測量起始化合物 2 的溫度。熱電偶 9 的輸出如由圖式中的實線箭頭所示被輸入電爐 8 的溫度控制器 10 中，且溫度控制器 10 用於基於來自熱電偶 9 的輸入控制電爐 8 的加熱溫度。

【0094】 氣體引入管 6 及排氣管 7 被形成爲使得其底端從塞 4 向下突出 3 mm。此外，反應容器 3 的上部從電爐 8 突出以暴露至大氣。因此，由於反應容器 3 的加熱而從起始化合物產生的硫的蒸汽如由圖式中的長短虛線箭頭所示上升至反應容器 3 的上部，且在被冷卻的同時轉變成液滴以如圖式中的斷線箭頭所示滴下及回流。因此，反應系統中的硫不通過排氣管 7 而泄漏至外部。

【0095】 從未被示出的氣體供應系統對氣體引入管 6 連續供以氬氣。排氣管 7 連接至容納氫氧化鈉的水溶液 11 的捕集溶池 12。從反應容器 3 通過排氣管 7 朝外部移動的排氣在穿過捕集溶池 12 中的氫氧化鈉的水溶液 11 之後釋放至外部。因此，即使排氣中包含由硫化反應產生的硫化氫氣體，也能藉由與氫氧化鈉的水溶液發生中和而從排氣中移除所述硫化氫氣體。

【0096】 [熱處理步驟]

在從氣體供應系統以 80 ml/min 的流速開始連續供應氬 (Ar) 氣至在其底部中容置起始化合物 2 的反應容器 3 達 30 分鐘之後，以電爐 8 開始進行加熱。溫度上升速率為 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。由於在起始化合物的溫度變為 200°C 時開始產生氣體，因此連續進行加熱同時調整氬氣的流速以使得排氣的流速變得盡可能恒定。當起始化合物 2 的溫度達到 450°C 時，在維持溫度為 450°C 的同時施行熱處理兩小時。然後，在氬氣氣氛下使反應產物自然冷卻至 25°C 同時調整氬氣的流速，且從反應容器 3 中取出反應產物。

【0097】 [未反應的硫的移除]

為了在熱處理步驟之後移除殘留在產物中的未反應的硫(自由元素硫)，實施以下步驟。也就是，在研鉢中粉碎反應產物，且將 2 g 經粉碎產物放入玻璃管烘箱中並在 250°C 下加熱三小時，同時施行真空抽吸以生產其中未反應的硫被移除(或僅含有痕量未反應的硫)的硫系正電極活性材料。溫度上升速率為 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

【0098】 <正電極>

對以上所生產的硫系正電極活性材料、導電添加劑(乙炔黑)、及黏結劑(聚醯亞胺樹脂)進行測量以使得其混配比變為硫系正電

極活性材料:導電添加劑:黏結劑=87:3:10(%按質量計), 並將硫系正電極活性材料、導電添加劑、及黏結劑放入容器中。在使用 N-甲基-2-吡咯烷酮(可購自岸田化學有限公司(Kishida Chemical Co., Ltd.), 電池級) 作為擴散劑來調整混合物的黏度時, 對混合物進行攪拌並以自轉/公轉混合機(ARE-250, 可購自新基(Thinky) 公司) 進行混合以製備均勻的漿料。以施料器(以 60 μm 的厚度) 將所製備漿料施加至 20 μm 厚的鋁箔(集電器) 上, 然後以乾燥器在 250°C 下進行 3 小時的加熱以對黏結劑進行熱固化。因此, 獲得實例 1 的正電極。

【0099】 <負電極>

將厚度為 500 μm 的金屬鋰箔(由本城金屬有限公司(Honjo Metal Co., Ltd.) 製造) 打孔成直徑為 14 mm 的圓以製備負電極。

【0100】 <電解質>

使用其中 LiPF_6 已溶解於碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯的混合溶劑中的非水電解質作為電解質。碳酸仲乙酯與碳酸二乙酯的體積比為 1:1。 LiPF_6 的濃度為 1.0 莫耳/升。

【0101】 <鋰離子二次電池>

通過由具有 25 μm 厚度的聚丙烯多微孔膜及具有 500 μm 厚度的玻璃無紡過濾器組成的分隔物[卡爾格德(Celgard)(註冊商標) 2400, 由卡爾格德公司製造], 將以上正電極及負電極層疊在由不銹鋼容器製成的電池殼體(例如, 用於 CR2032 型硬幣電池(荷森有限公司(HOSEN Co., Ltd.) 的產品) 的構件) 中, 且向其中添加電解質溶液, 然後以折邊機進行氣密密封, 從而獲得 CR2032 硬幣型鋰離子二次電池。所有操作均在乾燥空間中執行。

【0102】 實例 2

除不使用導電碳材料及硫化促進劑外，以與實例 1 中相同的方式來製備實例 2 的正電極及使用所述正電極的鋰離子二次電池。

【0103】 比較例 1

除使用聚偏二氟乙烯作為黏結劑外，以與實例 1 中相同的方式來製備比較例 1 的正電極及使用所述正電極的鋰離子二次電池。應注意，由於聚偏二氟乙烯為熱塑性樹脂，因此在製備正電極的最終階段進行加熱時，將“在 250℃ 下進行 3 小時的加熱”變為“在 150℃ 下進行 10 小時的加熱”。

【0104】 比較例 2

除在對用於硫系正電極活性材料的起始材料進行熱處理的步驟中將其最終溫度變為 600℃ 外，以與實例 1 中相同的方式來製備比較例 2 的正電極及使用所述正電極的鋰離子二次電池。

【0105】 比較例 3

除在對用於硫系正電極活性材料的起始材料進行熱處理的步驟中將其最終溫度變為 200℃ 外，以與實例 1 中相同的方式來製備比較例 3 的正電極及使用所述正電極的鋰離子二次電池。

【0106】 <充電及放電容量以及容量保持率的測量>

關於在實例 1 及實例 2 以及比較例 1 中製備的每一鋰離子二次電池，對其充電及放電容量進行測量。具體來說，在測試溫度為 30℃ 的條件下，在每 1 g 正電極活性材料等於 250 mA（對應於 0.5 C）的電流值下重複實施充電及放電。放電端電壓為 1.0 V 且充電端電壓為 3.0 V。測量每一放電容量（mAh/g）。在圖 2 中示出結果。

【0107】 第二次放電時的放電容量（mAh/g）被視為初始容量。初

始容量越大，鋰離子二次電池的充電及放電容量越大，此被評估為優選的。此外，根據第十次放電時的放電容量 DC_{10} (mAh/g) 及第二十次放電時的放電容量 DC_{20} (mAh/g)，藉由式 (a) 來計算容量保持率 (%)。

$$\text{容量保持率 (\%)} = (DC_{20} \text{ (mAh/g)} / DC_{10} \text{ (mAh/g)}) \times 100$$

(a)

【0108】 可以說容量保持率越高，鋰離子二次電池的循環利用性越優異。不少於 90% 的容量保持率被視為令人滿意的。此外，容量保持率優選不少於 95%。

【0109】 <元素分析>

對在實例及比較例中生產的硫系正電極活性材料實施元素分析。關於碳、氫、氮、及硫，根據以可構自艾利蒙塔日本有限公司 (Elementar Japan K.K) 的全自動元素分析裝置瓦裏奧微立方 (vario MICRO cube) 測量的質量數量來計算以硫系正電極活性材料的總量計的質量比 (%)。

【0110】 在表 1 中示出結果。

[表 1]					
	實例		比較例		
	1	2	1	2	3
正電極活性材料					
配方 (質量份)					
橡膠	100	100	100	100	100
硫	1000	1000	1000	1000	1000
導電碳材料	20	-	20	20	20
硫化促進劑	25	-	25	25	25
熱處理步驟的溫度 (℃)	450	450	450	200	600
正電極					
配方 (%按質量計)					
正電極活性材料	87	87	87	87	87
導電添加劑	3	3	3	3	3
黏結劑1 (熱固性)	10	10	-	10	10
黏結劑2 (熱塑性)	-	-	10	-	-
加熱 (固化) 溫度 (℃)	250	250	150	250	250
鋰離子二次電池的評估					
放電容量 (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

【0111】 如從表 1 可以看出，在使用作為熱固性樹脂的聚醯亞胺樹脂作為黏結劑的實例 1 的鋰離子二次電池中，第 20 次（循環數目：20）時的放電容量維持為 466 mAh/g。與此同時，在使用作為熱塑性樹脂的聚偏二氟乙烯作為黏結劑的比較例 1 的鋰離子二次電池中，放電容量從初始階段劣化，且在第 20 次（循環數目：20）時幾乎無剩餘。

【0112】 因此，實例 1 的鋰離子二次電池與比較例 1 的鋰離子二

次電池相比具有顯著改善的循環利用性。此外，實例 1 的放電容量及循環利用性兩者均比實例 2 的放電容量及循環利用性更令人滿意。可以認為，這是因為由於在製備正電極活性材料時添加硫化促進劑而將更多硫混入活性材料中，且還因為活性材料的電導率由於導電碳材料的添加而提高。

【0113】 實例 1 的硫的質量比為 55.8%，而實例 2 的硫的質量比為 53.7%。在比較例 2 中，在第 20 次（循環數目：20）時幾乎未展現出放電容量，而比較例 3 的放電容量在第 20 次（循環數目：20）時為 155 mAh/g。因此，比較例 2 及比較例 3 的放電容量與實例 1 相比在很大程度上劣化。可以認為，這是因為在比較例 2 中，橡膠與硫的反應未充分進行，且所混入硫的量少，而在比較例 3 中，正電極活性材料被分解。

【符號說明】

【0114】

- 1：反應設備
- 2：起始化合物
- 3：反應容器
- 4：塞
- 5：氧化鋁保護管
- 6：氣體引入管
- 7：排氣管
- 8：電爐
- 9：熱電偶

10：溫度控制器

11：氫氧化鈉的水溶液

12：捕集溶池

【發明申請專利範圍】

【第 1 項】一種用於鋰離子二次電池的正電極，其包括集電器及形成在所述集電器的表面上的電極層，

其中所述電極層包含活性材料、導電添加劑及經歷熱固化的熱固性樹脂黏結劑，且

所述活性材料包含硫系正電極活性材料，所述硫系正電極活性材料是藉由在非氧化氣氛下對包含橡膠及硫的起始材料進行熱處理來製備。

【第 2 項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中所述熱固性樹脂黏結劑包含聚醯亞胺樹脂及聚醯胺-醯亞胺樹脂中的至少一者。

【第 3 項】如申請專利範圍第 1 或 2 項所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中以所述活性材料、所述導電添加劑、及所述熱固性樹脂黏結劑三種組分的總混配量計，在所述電極層中所述活性材料、所述導電添加劑、及所述熱固性樹脂黏結劑的混配比分別為按質量計 30%至 95%、按質量計 2%至 40%、以及按質量計 3%至 30%。

【第 4 項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中製備所述硫系正電極活性材料時的熱處理溫度是 250℃至 550℃。

【第 5 項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中所述硫系正電極活性材料的所述起始材料還包含硫化促進劑。

【第 6 項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於鋰離子二次電池的

正電極，其中所述硫系正電極活性材料的所述起始材料還包含導電碳材料。

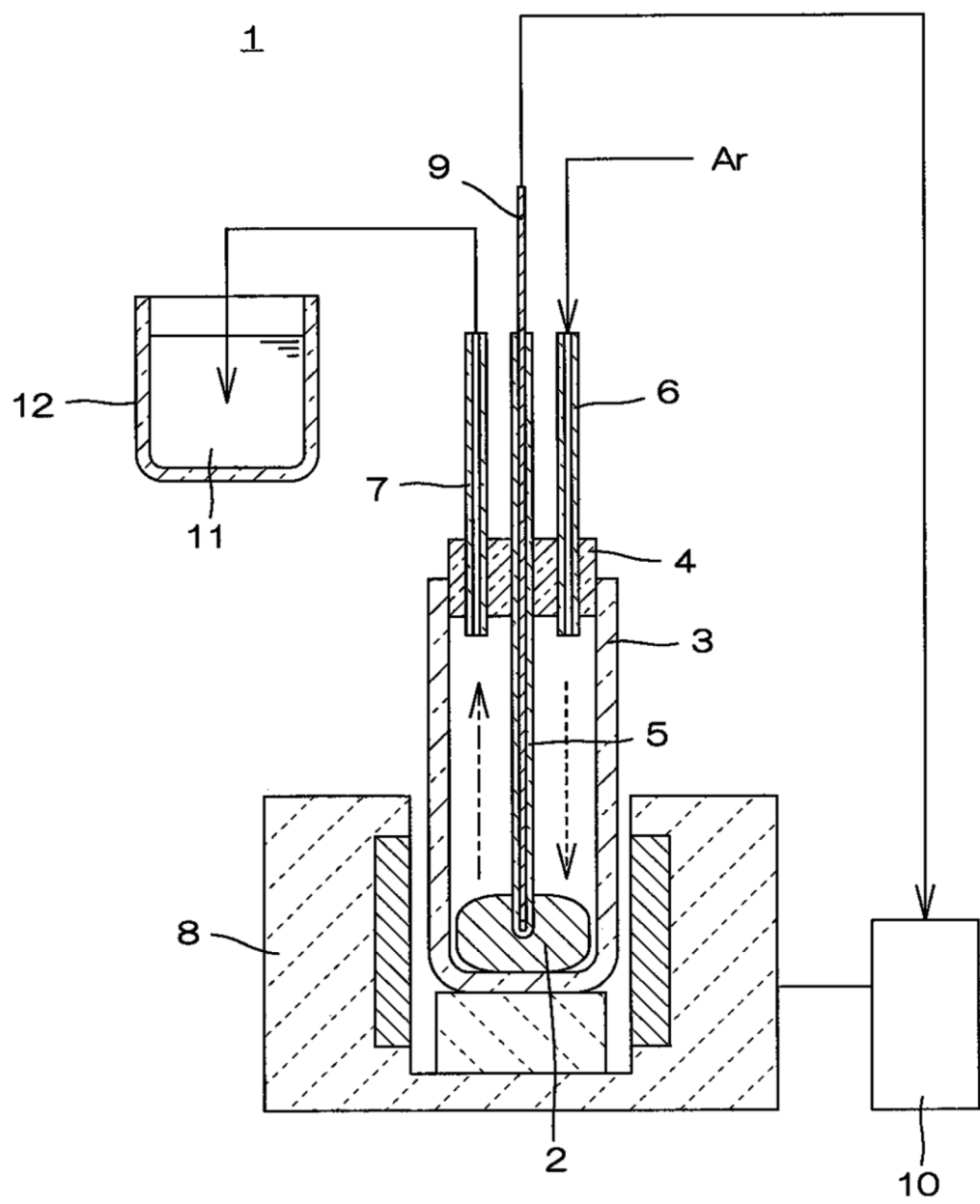
【第 7 項】如申請專利範圍第 6 項所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中所述導電碳材料是具有石墨結構的碳材料。

【第 8 項】如申請專利範圍第 6 或 7 項所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中以所述橡膠的 100 質量份計，所述硫系正電極活性材料的所述起始材料包含 250 質量份至 1500 質量份的所述硫、3 質量份至 250 質量份的硫化促進劑、以及 5 質量份至 50 質量份的所述導電碳材料。

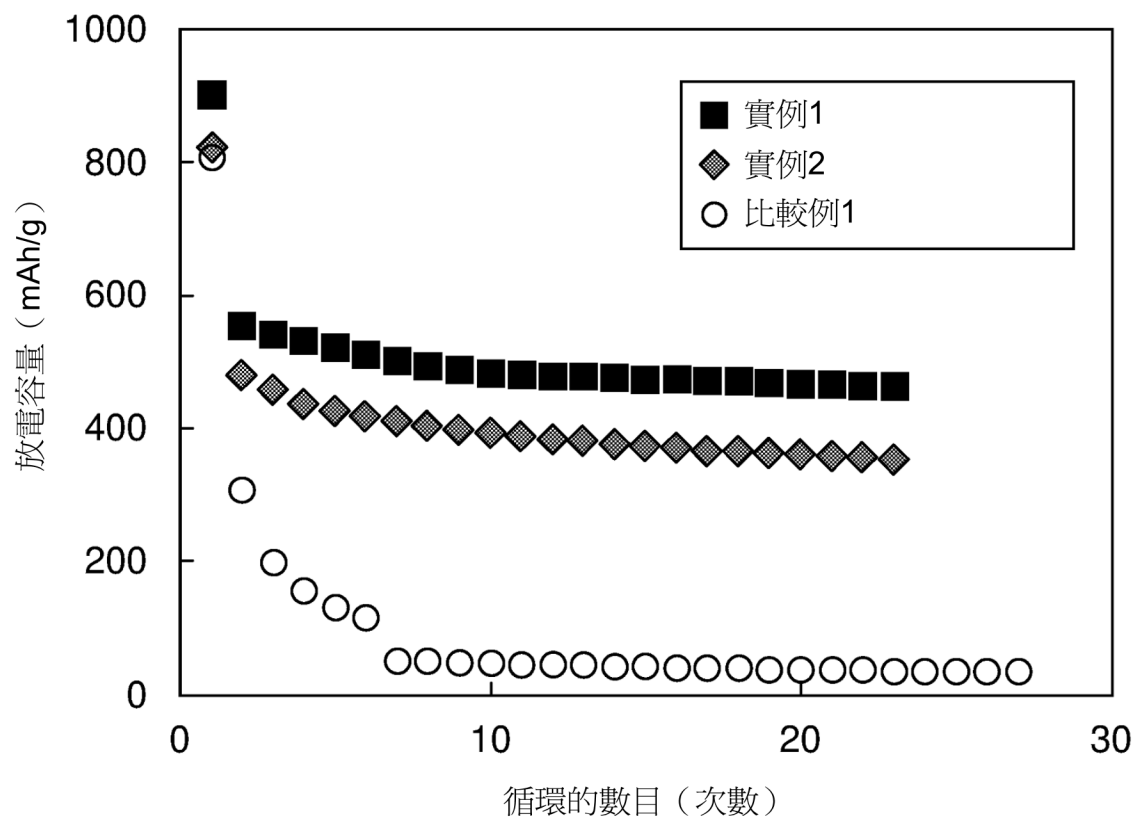
【第 9 項】如申請專利範圍第 1 項所述的用於鋰離子二次電池的正電極，其中在所述硫系正電極活性材料中所述硫的總含量按質量計不少於 50%。

【第10項】一種鋰離子二次電池，其包括如申請專利範圍第1至9項中任一項所述的用於鋰離子二次電池的正電極。

【發明圖式】



【圖1】



【圖2】