



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 117836982 B

(45) 授权公告日 2025. 05. 13

(21) 申请号 202380013079.9

(22) 申请日 2023.02.22

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 117836982 A

(43) 申请公布日 2024.04.05

(30) 优先权数据  
2022-028735 2022.02.26 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2024.01.30

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2023/006584 2023.02.22

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02023/163071 JA 2023.08.31

(73) 专利权人 三井金属矿业株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 宫下德彦

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11277  
专利代理师 刘新宇 李恩华

(51) Int. Cl.  
H01M 4/58 (2006.01)  
C01B 25/14 (2006.01)  
H01M 4/36 (2006.01)

(56) 对比文件  
CN 109256555 A, 2019.01.22  
CN 111082128 A, 2020.04.28

审查员 夏兰英

权利要求书1页 说明书14页 附图6页

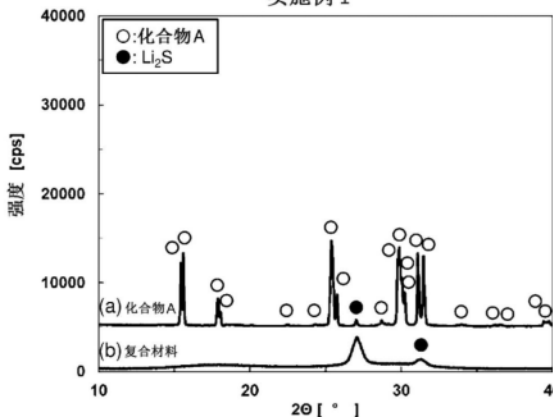
(54) 发明名称

复合材料及其制造方法

(57) 摘要

准备包含Li、S和M元素(M为磷等。)、且包含具有硫银锗矿型晶体结构的晶相的化合物A,将化合物A与导电材料混合,得到两者复合化而成的复合材料。在化合物A的XRD图谱中,将在 $2\theta = 29.7^\circ \pm 1.00^\circ$ 处观察到的峰A的强度设为 $I_0$ 、在复合材料的XRD图谱中,将在 $2\theta = 29.7^\circ \pm 1.00^\circ$ 处观察到的峰B的强度设为 $I_t$ 时,以 $100 \times (I_0 - I_t) / I_0$ 得到的无定形化度N成为97%以上的方式进行混合。化合物A中所含的卤素(X)元素相对于磷(P)元素的原子数比小于1.0是适合的。

实施例 1



1. 一种复合材料的制造方法,其包括如下工序:

准备工序,准备包含锂(Li)元素、硫(S)元素和M元素、且包含具有硫银锗矿型晶体结构的晶相的化合物A,其中,M为磷(P)元素、锗(Ge)元素、锑(Sb)元素、硅(Si)元素、锡(Sn)元素、铝(Al)元素、钛(Ti)元素、铁(Fe)元素、镍(Ni)元素、钴(Co)元素和锰(Mn)元素中的至少1种;以及

混合工序,将所述化合物A与导电材料混合,得到两者复合化的复合材料,

所述化合物A中所含的M元素至少包括磷(P)元素,

所述化合物A中所含的卤素(X)元素相对于磷(P)元素的原子数比小于1.0,

所述化合物A中所含的锂(Li)元素相对于磷(P)元素的原子数比为5.0以上且9.0以下,

所述导电材料为碳材料,

所述制造方法以如下方式进行所述混合工序:

在通过使用CuK $\alpha$ 1射线的X射线衍射装置测定所述化合物A时的X射线衍射图中,将在 $2\theta = 29.7^\circ \pm 1.00^\circ$ 的位置处观察到的衍射峰设为峰A,

在通过使用CuK $\alpha$ 1射线的X射线衍射装置测定所述复合材料时的X射线衍射图中,将在 $2\theta = 29.7^\circ \pm 1.00^\circ$ 的位置处观察到的衍射峰设为峰B,

将所述峰A的强度设为 $I_0$ 、所述峰B的强度设为 $I_t$ 时,由下述式(1)得到的无定形化度N成为97%以上,

无定形化度 $N(\%) = 100 \times (I_0 - I_t) / I_0$  (1)。

2. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述化合物A中所含的卤素(X)元素相对于磷(P)元素的原子数比为0.8以下。

3. 根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述化合物A中所含的锂(Li)元素相对于磷(P)元素的原子数比为6.0以上且9.0以下。

4. 一种复合材料,其通过权利要求1~3中的任一项所述的方法制造。

## 复合材料及其制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及复合材料及其制造方法。本发明的复合材料可以适宜地作为电池材料使用。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池由于能量密度大、易于小型化和轻量化,因此作为笔记本电脑、手机等便携式电子设备等的电源而被广泛使用。另外,最近,搭载于电动汽车、混合动力电动汽车等的高输出、高容量的锂离子电池的开发在不断开展。

[0003] 例如专利文献1中提出了一种复合正极材料,其将硫化银钒晶体结构型的硫化物电解质与导电性碳材料进行干式球磨机混合,从而制造。进而,非专利文献1中提出了一种正极活性物质,其由作为硫化物固体电解质的 $\text{Li}_3\text{PS}_4$ 玻璃与碳系导电助剂复合化而成。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:CN109256555A

[0007] 非专利文献

[0008] 非专利文献1:Journal of Power Sources 293(2015)721-725

### 发明内容

[0009] 本发明人进行了以提高锂离子电池的性能为目的的研究。其结果,发现了以锂离子电池的进一步的性能提高为目的时,需要更优异的正极活性物质这一技术问题。

[0010] 因此本发明的课题在于提供一种能够提高锂离子电池的性能的材料及其制造上适合的方法。

[0011] 本发明通过提供以下复合材料的制造方法解决了前述的技术问题,

[0012] 一种复合材料的制造方法,其包括如下工序:

[0013] 准备工序,准备包含锂(Li)元素、硫(S)元素和M元素(M为磷(P)元素、锗(Ge)元素、锑(Sb)元素、硅(Si)元素、锡(Sn)元素、铝(Al)元素、钛(Ti)元素、铁(Fe)元素、镍(Ni)元素、钴(Co)元素和锰(Mn)元素中的至少1种。)、且包含具有硫银锗矿型晶体结构的晶相的化合物A;以及

[0014] 混合工序,将前述化合物A与导电材料混合,得到两者复合化的复合材料,

[0015] 前述制造方法以如下方式进行前述混合工序:

[0016] 在通过使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射线的X射线衍射装置测定前述化合物A时的X射线衍射图中,将在 $2\theta = 29.7^\circ \pm 1.00^\circ$ 的位置处观察到的衍射峰设为峰A,

[0017] 在通过使用 $\text{CuK}\alpha 1$ 射线的X射线衍射装置测定前述复合材料时的X射线衍射图中,将在 $2\theta = 29.7^\circ \pm 1.00^\circ$ 的位置处观察到的衍射峰设为峰B,

[0018] 将前述峰A的强度设为 $I_0$ 、前述峰B的强度设为 $I_t$ 时,由下述式(1)得到的无定形化度N成为97%以上。

[0019] 无定形化度 $N(\%) = 100 \times (I_0 - I_t) / I_0$  (1)

### 附图说明

- [0020] 图1为实施例1中使用的化合物A与导电材料的复合材料的X射线衍射图。  
 [0021] 图2为实施例2中使用的化合物A与导电材料的复合材料的X射线衍射图。  
 [0022] 图3为实施例3中使用的化合物A与导电材料的复合材料的X射线衍射图。  
 [0023] 图4为实施例4中使用的化合物A与导电材料的复合材料的X射线衍射图。  
 [0024] 图5为实施例5中使用的化合物A与导电材料的复合材料的X射线衍射图。  
 [0025] 图6为比较例1中使用的化合物A与导电材料的复合材料的X射线衍射图。  
 [0026] 图7为比较例2中使用的化合物A与导电材料的复合材料的X射线衍射图。  
 [0027] 图8为参考例1中使用的化合物A与导电材料的复合材料的X射线衍射图。  
 [0028] 图9为使用实施例1中制作的正极活性物质得到的电池的充放电曲线。  
 [0029] 图10为使用实施例3中制作的正极活性物质得到的电池的充放电曲线。  
 [0030] 图11为使用比较例1中制作的正极活性物质得到的电池的充放电曲线。  
 [0031] 图12为使用比较例2中制作的正极活性物质得到的电池的充放电曲线。  
 [0032] 图13为使用参考例1中制作的正极活性物质得到的电池的充放电曲线。

### 具体实施方式

[0033] 以下基于其优选的实施方式对本发明进行说明。本发明涉及复合材料的制造方法。该复合材料为后述的化合物A与导电材料的复合材料。该复合材料作为电池的活性物质使用是特别适合的。

[0034] 本发明的制造方法可大致分为以下工序(1)和(2)。

[0035] (1) 准备化合物A的工序(以下也称作“准备工序”)。

[0036] (2) 将化合物A与导电材料混合,得到两者复合化的复合材料的工序(以下也称作“混合工序”)。

[0037] 以下对各个工序进行说明。

[0038] (准备工序)

[0039] 本工序中,准备化合物A。化合物A优选包含锂(Li)元素、硫(S)元素和M元素而构成。M元素优选为例如磷(P)元素、锗(Ge)元素、锑(Sb)元素、硅(Si)元素、锡(Sn)元素、铝(Al)元素、钛(Ti)元素、铁(Fe)元素、镍(Ni)元素、钴(Co)元素和锰(Mn)元素中的至少1种。尤其,M元素优选至少包括磷(P)元素,进而优选M元素仅为P元素。由此,可以进一步提高使用由本制造方法得到的复合材料作为活性物质的电池的放电容量。

[0040] 作为包含Li元素、S元素和M元素的化合物,可列举出例如属于仅含Li元素、S元素和M元素的化合物的 $\text{Li}_7\text{PS}_6$ 、 $\text{Li}_{7+3x}(\text{P}_{1-x}^{5+}\text{Fe}_x^{2+})\text{S}_6$ 、 $\text{Li}_{7+x}(\text{P}_{1-x}^{5+}\text{Si}_x^{4+})\text{S}_6$ 等(式中,x表示0.1以上且1.0以下的数。)。另外,作为包含Li元素、S元素和M元素的化合物,还可以使用在这3种元素基础上包含其它元素的化合物。作为该其它元素,可列举出例如卤素(X)元素。通过使用在Li元素、S元素和M元素的基础上还包含X元素的化合物,可以进一步提高由本制造方法得到的复合材料的作为活性物质的特性。作为X元素,可以使用选自氟(F)、氯(Cl)、溴(Br)和碘(I)中的至少1种元素。

[0041] 从由本制造方法得到的复合材料的作为活性物质的特性进一步提高的观点出发,包含Li元素、S元素、M元素和X元素的前述化合物优选组成式(1) $\text{Li}_a\text{MS}_b\text{X}_c$ (式中,M为P、Ge、Sb、Si、Sn、Al、Ti、Fe、Ni、Co和Mn中的至少1种元素。X为选自F、Cl、Br和I中的至少1种元素。)来表示。

[0042] 前述的组成式(1)中,从提高锂离子传导性的观点出发,a优选为3.0以上,进一步优选为3.5以上。另一方面,a优选为9.0以下,进一步优选为8.0以下。特别是在M元素为P的情况下,Li相对于P的原子数比,即a的值例如优选为5.0以上,其中优选为5.5以上,特别优选为6.0以上。另一方面,a例如优选为8.0以下,其中优选为7.8以下,特别优选为7.5以下。通过使a在前述范围内,可以使化合物A与导电材料的复合化顺利地地进行。

[0043] 另外,b优选为4.0以上,进一步优选为4.5以上,更进一步优选为5.0以上。另一方面,b优选为7.5以下,进一步优选为7.0以下,更进一步优选为6.5以下。

[0044] 进而,c优选为0.1以上,进一步优选为0.2以上。另一方面,c优选为小于1.0,进一步优选为0.8以下,更进一步优选为0.6以下。通过使b在前述范围内,可以使化合物A与导电材料的复合化顺利地地进行,可以适合地获得非晶质的化合物A。特别是在M元素为P的情况下,X相对于P的原子数比在上述范围内时,化合物A的非晶质化顺利地发生,因此优选。

[0045] 前述的组成式(1)中的M元素尤其优选为P元素、Ge元素、Sb元素、Sn元素和Si元素中的至少一种,特别优选包含P元素,进一步优选仅为P元素。由此,将由本制造方法得到的复合材料作为电池的活性物质使用时,可以提高电池的放电容量。

[0046] 在M元素为P的情况下,X相对于P的原子数比c的值优选为例如0.10以上,其中优选为0.2以上。另一方面,c的值优选为例如小于1.0,其中优选为0.8以下,特别优选为0.6以下。通过使c的值在前述范围内,可以使化合物A与导电材料的复合化顺利地地进行,适合地获得非晶质的化合物A。另外,在M元素为P的情况下,Li相对于P的原子数比优选为例如5.0以上,其中优选为5.5以上,特别优选为6.0以上。另一方面,Li相对于P的原子数比优选为例如9.0以下,其中优选为8.0以下,更进一步优选为7.5以下。通过使Li相对于P的原子数比在前述范围内,可以使化合物A与导电材料的复合化顺利地地进行。需要说明的是,在M元素包含P元素和除P以外的元素的情况下,Li相对于P的原子数比可以是例如20.0以下,也可以是15.0以下,还可以是9.0以下。

[0047] 从由本制造方法得到的复合材料的作为活性物质的特性进一步提高的观点出发,化合物A特别优选组成式(2) $\text{Li}_{7-d}\text{MS}_{6-d}\text{X}_d$ 来表示。在M元素为P的情况下,X相对于P的原子数比、即d的值可以与上述的组成式(1)的c的值相同,因此省略在此的说明。另外,在M元素为P的情况下,关于Li相对于P的原子数比,也可以与上述的组成式(1)相同,因此省略在此的说明。

[0048] 上述的组成式(1)中的M元素为互不相同的M1元素和M2元素时,化合物A可以用 $\text{Li}_a(\text{M}_{1-y}\text{M}_2)_b\text{S}_b\text{X}_c$ 来表示。另外,组成式(2)中的M元素为互不相同的M1元素和M2元素时,化合物A可以用 $\text{Li}_{7-d}(\text{M}_{1-y}\text{M}_2)_b\text{S}_{6-d}\text{X}_d$ 来表示。y优选为0.010以上,进一步优选为0.020以上,更进一步优选为0.050以上。另一方面,y优选为0.70以下,进一步优选为0.40以下,更进一步优选为0.20以下。需要说明的是,M1元素和M2元素可以与组成式(1)中说明的M元素相同,因此省略在此的说明。

[0049] 化合物A中的各元素的组成可以通过例如ICP发射光谱分析法来测定。

[0050] 化合物A在包含上述的各元素的基础上,还优选包含具有硫银锗矿型晶体结构的晶相。由此,可以进一步提高由本制造方法得到的复合材料的作为活性物质的特性。本发明人研究的结果表明,即使在化合物A包含上述的各元素的情况下,在化合物A为非晶质的情况、具体而言在不包含具有硫银锗矿型晶体结构的晶相的情况下,将该化合物A与导电材料复合化而成的复合材料作为电池的活性物质使用时,其性能也难以提高。化合物A特别优选包含具有立方晶或正交晶硫银锗矿型晶体结构的晶相。是否包含具有硫银锗矿型晶体结构的晶相可以通过用X射线衍射法、X射线全散射法对本发明的活性物质进行分析来判断。作为X射线衍射法中的射线源,可以使用CuK $\alpha$ 1射线,例如CuK $\alpha$ 1射线。

[0051] 在化合物A具有立方晶硫银锗矿型晶体结构的情况下,在用CuK $\alpha$ 1射线测定的X射线衍射图中,优选在 $2\theta=25.19^\circ\pm 1.00^\circ$ 和 $29.62^\circ\pm 1.00^\circ$ 的位置处具有峰。

[0052] 在化合物A具有立方晶硫银锗矿型晶体结构的情况下,在用CuK $\alpha$ 1射线测定的X射线衍射图中,进一步优选在 $2\theta=25.19^\circ\pm 1.00^\circ$ 和 $29.62^\circ\pm 1.00^\circ$ 的位置的基础上、还在选自 $2\theta=15.34^\circ\pm 1.00^\circ$ 、 $17.74^\circ\pm 1.00^\circ$ 、 $30.97^\circ\pm 1.00^\circ$ 、 $44.37^\circ\pm 1.00^\circ$ 、 $47.22^\circ\pm 1.00^\circ$ 和 $51.70^\circ\pm 1.00^\circ$ 中的1个或2个以上的位置处具有峰,更进一步优选在 $2\theta=25.19^\circ\pm 1.00^\circ$ 和 $29.62^\circ\pm 1.00^\circ$ 的位置基础上、还在 $2\theta=15.34^\circ\pm 1.00^\circ$ 、 $17.74^\circ\pm 1.00^\circ$ 、 $30.97^\circ\pm 1.00^\circ$ 、 $44.37^\circ\pm 1.00^\circ$ 、 $47.22^\circ\pm 1.00^\circ$ 和 $51.70^\circ\pm 1.00^\circ$ 的全部位置处具有峰。

[0053] 另外,在化合物A具有正交晶硫银锗矿型晶体结构的情况下,在用CuK $\alpha$ 1射线测定的X射线衍射图中,优选在 $2\theta=25.38^\circ\pm 1.00^\circ$ 处具有2个峰和在 $29.77^\circ\pm 1.00^\circ$ 的位置处具有4个峰。

[0054] 另外,在化合物A具有正交晶硫银锗矿型晶体结构的情况下,在用CuK $\alpha$ 1射线测定的X射线衍射图中,进一步优选在 $2\theta=25.38^\circ\pm 1.00^\circ$ 处的2个峰和 $29.77^\circ\pm 1.00^\circ$ 的位置处的4个峰的基础上、还在选自 $2\theta=15.40^\circ\pm 1.00^\circ$ 处2个峰、 $17.86^\circ\pm 1.00^\circ$ 处2个峰、 $31.25^\circ\pm 1.00^\circ$ 处2个峰、 $44.40^\circ\pm 1.00^\circ$ 处4个峰、 $47.20^\circ\pm 1.00^\circ$ 处4个峰和 $52.00^\circ\pm 1.00^\circ$ 处2个峰中的1个或2个以上的位置处具有峰,更进一步优选在 $2\theta=25.38^\circ\pm 1.00^\circ$ 处的2个峰和 $29.77^\circ\pm 1.00^\circ$ 的位置处的4个峰的基础上、还在 $2\theta=15.40^\circ\pm 1.00^\circ$ 处2个峰、 $17.86^\circ\pm 1.00^\circ$ 处2个峰、 $31.25^\circ\pm 1.00^\circ$ 处2个峰、 $44.40^\circ\pm 1.00^\circ$ 处4个峰、 $47.20^\circ\pm 1.00^\circ$ 处4个峰和 $52.00^\circ\pm 1.00^\circ$ 处2个峰的全部位置处具有峰。

[0055] 需要说明的是,上述的峰的位置用中央值 $\pm 1.00^\circ$ 来表示,但优选为中央值 $\pm 0.800^\circ$ ,进一步优选为中央值 $\pm 0.500^\circ$ 。

[0056] 化合物A根据需要可以包含其它材料、其它成分。因此化合物A可以是由硫银锗矿型晶体结构的晶相构成的单一相所形成的化合物,或者也可以在该相的基础上包含其它相。例如化合物A可以在硫银锗矿型晶体结构的晶相的基础上,包含Li<sub>2</sub>S相、Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>相、Li<sub>4</sub>P<sub>2</sub>S<sub>6</sub>相、LiCl或LiBr相等。从由本制造方法得到的复合材料的作为该活性物质的容量进一步提高的观点出发,化合物A特别优选在硫银锗矿型晶体结构的晶相的基础上包含Li<sub>2</sub>S相。化合物A尤其优选将包含Li元素、S元素、M元素和X元素、且包含具有硫银锗矿型晶体结构的晶相的化合物作为主材料。另外,化合物A中除上述的其它材料、其它成分之外,还可以包含对本发明的效果的不良影响小的程度的、例如小于5质量%、尤其是小于3质量%程度的不可避免杂质。

[0057] 化合物A为具有颗粒的形态的物质,其粒径D1以基于激光衍射散射式粒度分布测

定法的累积体积50容量%处的体积累积粒径 $D_{50}$ 表示,优选为 $0.1\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.2\mu\text{m}$ 以上,更进一步优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上。另外 $D1$ 优选为 $20.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $10.0\mu\text{m}$ 以下,更进一步优选为 $5.0\mu\text{m}$ 以下。

[0058] 化合物A可以通过公知的方法来制造。在化合物A例如包含Li元素、P元素、S元素、Cl元素和Br元素的情况下,可以将硫化锂( $\text{Li}_2\text{S}$ )粉末、五硫化二磷( $\text{P}_2\text{S}_5$ )粉末、氯化锂( $\text{LiCl}$ )粉末与溴化锂( $\text{LiBr}$ )粉末混合并焙烧,得到前述化合物的颗粒。作为这些粉末的混合方法,优选使用例如球磨机、珠磨机、均化器等。

[0059] 如前述那样进行混合后,根据需要进行干燥,接着,在非活性气氛或硫化氢气体( $\text{H}_2\text{S}$ )流通下对混合粉末进行焙烧,根据需要进行破碎粉碎并分级,由此,可以得到化合物A。在含有硫化氢气体的气氛下进行焙烧时的焙烧温度优选为例如 $350^\circ\text{C}$ 以上,进一步优选为 $450^\circ\text{C}$ 以上。另一方面,前述焙烧温度优选为例如 $650^\circ\text{C}$ 以下,进一步优选为 $600^\circ\text{C}$ 以下,更进一步优选为 $500^\circ\text{C}$ 以下。另一方面,在非活性气氛下焙烧时的焙烧温度优选为例如 $350^\circ\text{C}$ 以上。另一方面,前述焙烧温度优选为例如 $550^\circ\text{C}$ 以下,进一步优选为 $500^\circ\text{C}$ 以下,更进一步优选为 $450^\circ\text{C}$ 以下。

[0060] 化合物A也可以通过机械研磨法使原料粉末非晶质化,再对非晶质化的原料粉末进行热处理使其结晶化来制造。在这种情况下,只要能使原料粉末充分混合且非晶质化,则处理装置和处理条件并不特别限定。特别是使用行星球磨机时,由于填充了原料粉末的容器高速地自公转,因此同作为与原料粉末一起放入容器内的粉碎介质的球之间产生高的冲击能量,可以高效率且均匀地使原料粉末非晶质化。机械研磨法为干式和湿式均可。

[0061] 基于机械研磨法的处理条件可以根据所使用的处理装置适当设定,例如可以设为 $0.1$ 小时以上且 $100$ 小时以下的处理时间。通过使处理时间在所述范围内,可以更高效且均匀地使原料粉末非晶质化。作为粉碎介质的球优选为 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (氮化硅)或WC(碳化钨)制,球直径优选为例如 $0.2\text{mm}$ 以上且 $10\text{mm}$ 以下。

[0062] 对于经机械研磨处理而非晶质化的原料粉末,通过以与上述相同的焙烧条件进行热处理使其结晶化,可以得到化合物A。进行了机械研磨处理的原料粉末与由常规的粉碎混合而得到的原料粉末相比是更均匀地混合的状态,因此可以使热处理温度进一步低温化。

[0063] 化合物A也可以通过使用有机溶剂的液相法来制造。在这种情况下,可以通过使作为化合物A的原料的硫化物、卤化物溶解在四氢呋喃、乙醇等溶剂中,以溶剂作为反应场使化合物A析出而得到。另外也可以通过事先用其它手段合成化合物A,将其溶解在乙醇等溶剂中后,使其再析出而得到化合物A。这种液相法可以比其它方法用更短的时间且更少的能量制造化合物A,另外,也较为容易使该颗粒小粒径化。

[0064] 优选在这样得到化合物A的颗粒后,将其整粒为合适尺寸的粒径。化合物A的优选的粒径可以与上述的内容相同,因此,省略在此的说明。

[0065] (混合工序)

[0066] 本工序中,将上述的化合物A与导电材料混合,得到两者复合化而成的复合材料。作为与化合物A一起使用的导电材料,可以没有特别限制地使用具有电子传导性的材料。作为导电材料,可列举出例如各种金属材料 and 导电性非金属材料。金属材料和导电性非金属材料可以使用这些之中的任意一者,或将两者组合使用。

[0067] 作为前述金属材料,可列举出各种贵金属元素,例如金(Au)元素、银(Ag)元素、铂

(Pt) 元素、钯 (Pd) 元素、铑 (Rh) 元素、铱 (Ir) 元素、钌 (Ru) 元素和锇 (Os) 元素等。另外,可列举出各种过渡金属元素,例如铜 (Cu) 元素、铁 (Fe) 元素和锡 (Sn) 元素等。这些金属元素可以单独使用一种,或将两种以上组合使用。作为前述导电性非金属材料,可以使用例如碳材料。作为其例,可列举出石墨、乙炔黑、碳黑、碳纳米纤维、碳纳米管、纳米石墨烯和富勒烯纳米晶须等。这些碳材料可以单独使用一种,或将两种以上组合使用。这些碳材料之中,使用碳黑时,可以进一步提高使用由本制造方法得到的复合材料作为活性物质的电池的初始容量和放电倍率特性。从使该优势更显著的观点出发,作为碳黑,优选使用炉黑,其中优选使用油炉黑,特别优选使用科琴黑。

[0068] 导电材料是具有颗粒的形态的物质,其粒径D2优选为例如1nm以上,进一步优选为10nm以上,更进一步优选为20nm以上。另外D2优选为例如500nm以下,进一步优选为300nm以下,更进一步优选为200nm以下。导电材料的粒径D2可以采用通过使用扫描型电子显微镜 (SEM) 或透射型电子显微镜 (TEM) 直接观察颗粒而测定的费雷特直径的平均粒径 (100个以上的颗粒的平均值)。

[0069] 需要说明的是,在例如导电材料为上述的碳纳米管、碳纳米纤维这样的形状为纤维状的情况下,可以使用纤维直径来代替粒径。纤维直径D3优选为例如50nm以上,进一步优选为100nm以上,更进一步优选为150nm以上。另外D3优选为例如10000nm以下,进一步优选为5000nm以下,更进一步优选为2000nm以下。

[0070] 从使导电材料与化合物A顺利地复合化的观点出发,导电材料的大小优选比化合物A的大小更小。详细而言,化合物A的粒径D1相对于导电材料的粒径D2的比D1/D2的值优选为例如2以上,进一步优选为5以上,更进一步优选为10以上。另一方面,D1/D2的值优选为例如1000以下,进一步优选为500以下,更进一步优选为10以上且100以下。

[0071] 另外对于纤维状的导电材料而言,其大小也优选比化合物A的大小更小。详细而言,化合物A的粒径D1相对于导电材料的纤维直径D3的比D1/D3的值优选为例如1以上,进一步优选为2以上,更进一步优选为5以上。另一方面,D1/D3的值优选为例如1000以下,进一步优选为500以下,更进一步优选为100以下。

[0072] 化合物A与导电材料的复合化可以通过例如对化合物A的颗粒和导电材料的颗粒施加机械能量来达成。为实现该目的,对于化合物A和导电材料,优选在它们的混合状态下施加压缩/冲击力或施加剪切/摩擦力。

[0073] 为了对处于混合状态的化合物A和导电材料施加压缩/冲击力、剪切/摩擦力等机械能量而使其复合化,优选采用主要在对粉体进行搅拌、混合、混炼、造粒、粉碎、分散和/或表面改性时等使用的装置。例如可以使用行星磨、球磨机、喷磨机、珠磨机、搅拌型粉碎机、振动磨机、锤磨机、辊磨机和雾化器等。使用这些装置可以施加的主要的机械能量种类根据各装置而异,例如使用行星磨的情况下,通过对处于混合状态的化合物A和导电材料主要施加压缩/冲击力,能够使两者复合化。装置旋转时所获得的离心加速度只要是可使化合物A与导电材料复合化的程度就不特别限定,但例如优选为10G以上,进一步优选为15G以上,更进一步优选为18G以上。另外,前述离心加速度例如优选为40G以下,进一步优选为30G以下,更进一步优选为25G以下。通过使离心加速度在前述范围内,由本发明所得到的复合材料作为电池的活性物质使用的情况下,可以进一步提高电池的放电容量。

[0074] 对于化合物A与导电材料的混合,相对于化合物A100质量份,导电材料例如优选设

为1质量份以上,进一步优选设为2质量份以上,进一步优选设为5质量份以上。另一方面,相对于化合物A100质量份,导电材料例如优选设为50质量份以下,进一步优选设为20质量份以下,更进一步优选设为10质量份以下。通过在该范围内将化合物A与导电材料混合,具备由本制造方法所得到的复合材料作为活性物质的电池可显著地表现出高放电容量。

[0075] 化合物A与导电材料的复合化优选以化合物A的结晶性下降的方式进行。可以进一步提高由本制造方法得到的复合材料的作为活性物质的特性。化合物A的结晶性下降的程度可以通过用以下的式(1)所表示的无定形化度N来评价。

$$[0076] \quad \text{无定形化度}N(\%) = 100 \times (I_0 - I_t) / I_0 \quad (1)$$

[0077] 式中, $I_0$ 表示峰A的强度。峰A是在通过使用CuK $\alpha$ 1射线的X射线衍射装置对化合物A进行测定时的X射线衍射图中、于 $2\theta = 29.7^\circ \pm 1.00^\circ$ 的位置处观察到的衍射峰。另一方面, $I_t$ 表示峰B的强度。峰B是在通过使用CuK $\alpha$ 1射线的X射线衍射装置对复合材料进行测定时的X射线衍射图中、于 $2\theta = 29.7^\circ \pm 1.00^\circ$ 的位置处观察到的衍射峰。

[0078] 无定形化度N的值越接近100%,越表示结晶性下降。

[0079] 需要说明的是,在对化合物A进行测定时的X射线衍射图中于 $2\theta = 29.7^\circ \pm 1.00^\circ$ 的位置处观察到的衍射峰存在2个以上的情况下,将峰强度最高的衍射峰作为 $I_0$ 。同样地,在对复合材料进行测定时的X射线衍射图中 $2\theta = 29.7^\circ \pm 1.00^\circ$ 的位置处观察到的衍射峰存在2个以上的情况下,将峰强度最高的衍射峰作为 $I_t$ 。需要说明的是,复合材料中结晶性下降时,由于X射线衍射图的各衍射峰的半高宽变宽,有时会出现多个衍射峰重叠的情况,在这种情况下,将重叠的多个衍射峰视为1个衍射峰而设为 $I_t$ 。

[0080] 化合物A与导电材料的混合工序优选以上述的无定形化度N达到例如97%以上的方式来进行,其中优选达到98%以上,进一步优选达到99%以上。通过使无定形化度N在前述范围内,可以提高使用由本发明得到的复合材料作为活性物质的电池的放电容量。

[0081] 作为以无定形化度N成为上述的值以上的方式将化合物A与导电材料混合使两者复合化的方法,可列举出例如将冲击力调整至规定的范围内的方法。具体的冲击力优选为例如0.50N以上,特别优选为0.70N以上,尤其优选为0.90N以上。需要说明的是,冲击力是指有质量的物体碰撞时产生的力,用以下的式(2)来表示。

$$[0082] \quad \text{冲击力}(F) = m \times G \quad (2)$$

[0083] 式中,m为碰撞的物体的重量(kg),G为加速度( $m/s^2$ ),在行星球磨机的情况下,向已置入化合物A和导电材料的容器内放入的球的总重量为m,G为离心加速度。

[0084] 作为以冲击力成为上述的值以上的方式将化合物A与导电材料混合从而使两者完全复合化的方法,可列举出例如调整两者的混合条件的方法。例如,可列举出以下方法:作为使用行星球磨机来将化合物A与导电材料混合的条件,调整装置的公转和/或自转转速、球的直径、材质和个数、以及混合时间等。

[0085] 在以化合物A非晶质化的方式使该化合物A与导电材料复合化的情况下,根据复合化的条件,有时会由化合物A中所含的元素而生成硫化锂(Li<sub>2</sub>S)。硫化锂作为电池的正极活性物质发挥功能,具有提高电池的放电容量的作用,因此,作为复合化的结果,生成硫化锂是理想的。

[0086] 如上所述,混合工序中以化合物A非晶质化的方式使该化合物A与导电材料复合化的情况下,对导电材料是否非晶质化并不特别限定。

[0087] 这样得到的复合材料优选为由主体部分和导电部分构成的颗粒,所述主体部分包含化合物A的颗粒,所述导电部分包含在该主体部分的表面和/或内部分散且带来电子传导性的导电材料。特别是导电部分在锂从主体部分脱嵌和嵌入时起到电子传导路径的作用,因此在表面、内部均匀地分散且密合是理想的。

[0088] 由本制造方法得到的复合材料的硫银锗矿生成比只要是可获得本发明的效果的程度,就不特别限定。硫银锗矿生成比优选为例如40以下,其中优选为30以下,特别优选为10以下,进一步优选为5以下,最优选为0。需要说明的是,关于硫银锗矿生成比,可与后述的实施例的部分中记载的内容相同,因此,省略在此的说明。

[0089] 按照本发明的方法来使化合物A与导电材料“复合化”是指优选为如下状态:导电部分分散在主体部分的表面、内部,并与该主体部分一体而不可分离地密合。作为“复合化”的方式,可列举出例如导电材料的颗粒不可分离地分散在化合物A颗粒的表面和/或内部的方式、构成主体部分的化合物A的颗粒与构成导电部分的导电材料颗粒发生化学反应而结合的方式。导电材料的颗粒不可分离地分散在构成主体部分的化合物颗粒的表面、内部是指如下状态:例如用具备能量色散型X射线光谱装置的扫描型电子显微镜(SEM-EDS)观察由本制造方法得到的复合材料,对构成主体部分的化合物A的构成元素(例如硫元素)与构成导电部分的导电材料的构成元素进行映射时,构成主体部分的化合物A的构成元素与构成导电部分的导电材料的构成元素以重叠的方式存在。或者,是指如下状态:对使用由本制造方法得到的复合材料作为活性物质的电池的正极层截面进行观察时,在活性物质的表面、内部,构成主体部分的化合物A的构成元素与构成导电部分的导电材料的构成元素以重叠的方式存在。需要说明的是,对于主体部分与导电部分发生化学反应而复合化的情况,例如在导电材料为碳材料的情况下,也可以通过用拉曼光谱法、光电子能谱法分析是否存在C-S键来确认。

[0090] 使用由本制造方法得到的复合材料作为活性物质的情况下,该活性物质中,以活性物质外部与主体部分之间的电子的交换借助导电部分而顺利地方式进行的方式获得导电性的同时,还获得锂离子的脱嵌和嵌入功能。进而,通过在主体部分使用具有锂的含量多、且锂离子传导性高的硫银锗矿型晶体结构的化合物A,具有由本制造方法得到的复合材料作为活性物质的电池可表现出高放电容量。特别是由本制造方法得到的复合材料作为锂离子电池的正极活性物质是有用的。

[0091] 使用由本制造方法得到的复合材料作为活性物质的情况下,该活性物质通过与电解质、导电材料以及粘结剂等混合而可以形成电极合剂。使用由本制造方法得到的复合材料作为正极活性物质的电极合剂是构成正极层的正极合剂。

[0092] 前述电解质可以是例如固体电解质。固体电解质优选具有锂离子传导性等离子传导性。具体而言,可列举出例如硫化物固体电解质、氧化物固体电解质、氮化物固体电解质、卤化物固体电解质等无机固体电解质、聚合物电解质等有机高分子电解质。从可使本发明的效果更显著的观点出发,固体电解质优选为硫化物固体电解质。关于硫化物固体电解质,可以与常规固态电池中所用的硫化物固体电解质相同。硫化物固体电解质可以是例如包含Li和S且具有锂离子传导性的物质。

[0093] 硫化物固体电解质可以是结晶性材料、玻璃陶瓷、玻璃中的任意者。硫化物固体电解质可以具有硫银锗矿型晶体结构。作为这样的硫化物固体电解质,可列举出例如 $\text{Li}_2\text{S}$ -

$P_2S_5$ 、 $Li_2S$ - $P_2S_5$ - $LiX$  (“X”表示一种以上的卤素元素。)、 $Li_2S$ - $P_2S_5$ - $P_2O_5$ 、 $Li_2S$ - $Li_3PO_4$ - $P_2S_5$ 、 $Li_3PS_4$ 、 $Li_4P_2S_6$ 、 $Li_{10}GeP_2S_{12}$ 、 $Li_{3.25}Ge_{0.25}P_{0.75}S_4$ 、 $Li_7P_3S_{11}$ 、 $Li_{3.25}P_{0.95}S_4$ 、 $Li_aPS_bX_c$  (“X”表示一种以上的卤素元素。a表示3.0以上且9.0以下的数。b表示3.5以上且6.0以下的数。c表示0.1以上且3.0以下的数。)所表示的化合物等。除此以外,还可列举出例如国际公开第2013/099834号小册子、国际公开第2015/001818号小册子中所记载的硫化物固体电解质。

[0094] 电极合剂中所含的活性物质可以仅为由本制造方法得到的复合材料,也可以将该复合材料与其它活性物质组合而使用。作为其它活性物质,可列举出公知的硫单质、包含硫的活性物质。电极合剂中的复合材料的比例可以是例如20质量%以上,也可以是30质量%以上,还可以是40质量%以上。另一方面,前述比例可以是例如70质量%以下,也可以是60质量%以下。

[0095] 包含由本制造方法得到的复合材料作为活性物质的电池具备:包含正极活性物质的正极层、包含负极活性物质的负极层和包含固体电解质的固体电解质层,前述正极活性物质优选为由本制造方法得到的复合材料。电池可以通过例如将如前述的那样制作得到的正极层、固体电解质层和负极层这3层重叠并加压成型来制作。

[0096] 具有由本制造方法得到的复合材料作为活性物质的电池优选为锂离子电池,其中优选为锂硫电池。作为此处的电池,可列举出具有固体电解质层的固态电池,特别是全固态电池。另外,具有由本制造方法得到的复合材料作为活性物质的电池可以是一次电池,也可以是二次电池,但其中优选用于二次电池,尤其优选用于锂二次电池。“锂二次电池”的含义广泛包含通过锂离子在正极与负极之间移动而进行充放电的二次电池。

[0097] 固态电池具有正极层、负极层、以及在正极层与负极层之间的固体电解质层。本发明的活性物质优选在正极层中含有。“固态电池”是指:不仅包括作为电解质完全不含液态物质或凝胶状物质的固态电池,还包括作为电解质包含例如50质量%以下、30质量%以下、10质量%以下的液态物质或凝胶状物质的形态。

[0098] 关于上述的实施方式,本发明还公开以下的复合材料的制造方法。

[0099] (1)一种复合材料的制造方法,其包括如下工序:

[0100] 准备工序,准备包含锂(Li)元素、硫(S)元素和M元素(M为磷(P)元素、锗(Ge)元素、锑(Sb)元素、硅(Si)元素、锡(Sn)元素、铝(Al)元素、钛(Ti)元素、铁(Fe)元素、镍(Ni)元素、钴(Co)元素和锰(Mn)元素中的至少1种。)、且包含具有硫银锗矿型晶体结构的晶相的化合物A;以及

[0101] 混合工序,将前述化合物A与导电材料混合,得到两者复合化的复合材料,

[0102] 前述制造方法以如下方式进行前述混合工序:

[0103] 在通过使用 $CuK\alpha 1$ 射线的X射线衍射装置测定前述化合物A时的X射线衍射图中,将在 $2\theta = 29.7^\circ \pm 1.00^\circ$ 的位置处观察到的衍射峰设为峰A,

[0104] 在通过使用 $CuK\alpha 1$ 射线的X射线衍射装置测定前述复合材料时的X射线衍射图中,将在 $2\theta = 29.7^\circ \pm 1.00^\circ$ 的位置处观察到的衍射峰设为峰B,

[0105] 将前述峰A的强度设为 $I_0$ 、前述峰B的强度设为 $I_t$ 时,由下述式(1)得到的无定形化度N成为97%以上。

[0106] 无定形化度 $N(\%) = 100 \times (I_0 - I_t) / I_0$  (1)

[0107] (2)根据(1)所述的制造方法,其中,前述化合物A中所含的M元素至少包括磷(P)元

素。

[0108] (3)根据(1)或(2)所述的制造方法,其中,前述化合物A中所含的卤素(X)元素相对于磷(P)元素的原子数比小于1.0。

[0109] (4)根据(1)~(3)中的任一项所述的制造方法,其中,前述化合物A中所含的锂(Li)元素相对于磷(P)元素的原子数比为5.0以上且9.0以下。

[0110] (5)根据(1)~(4)中的任一项所述的制造方法,其中,前述导电材料为碳材料或金属材料。

[0111] (6)一种复合材料,其通过(1)~(5)中的任一项所述的方法制造。

[0112] 实施例

[0113] 以下基于实施例对本发明进行更详细的说明。但是本发明的范围不限于所述实施例。只要没有特别说明,“%”和“份”分别表示“质量%”和“质量份”。

[0114] (实施例1)

[0115] (1)准备工序

[0116] 准备具有以下的表1所示的组成的化合物A和导电材料。

[0117] (2)混合工序

[0118] 按表1所示的用量将化合物A与导电材料混合。混合中使用行星磨机(FRITSCH制、P-7)。使用的球为直径5mm的氧化锆制的球。混合以自转转速500rpm进行10小时。此时所施加的冲击力如表1所示。这样,得到化合物A与导电材料复合化的复合材料。用研钵对所得到的复合材料进行破碎,用筛孔53 $\mu\text{m}$ 的筛进行整粒,得到粒径 $D_{50}$ 为6.6 $\mu\text{m}$ 的颗粒。

[0119] 以上的操作全部在用充分干燥的氩气(露点-60 $^{\circ}\text{C}$ 以下)置换过的手套箱内实施。

[0120] (实施例2)

[0121] 作为化合物A和导电材料,使用表1中所示的物质。除此以外,与实施例1同样地得到复合材料。需要说明的是,本实施例中,表1中所示的“X/P原子数比”表示X(卤素)元素的原子数相对于磷元素的原子数的比率。另外,“Li/P原子数比”表示Li元素的原子数相对于磷元素的原子数的比率。

[0122] (实施例3和4)

[0123] 作为化合物A,使用表1中所示的物质。除此以外,与实施例1同样地得到复合材料。

[0124] (实施例5)

[0125] 作为化合物A,使用表1中所示的物质。另外,使用直径10mm的氧化锆制球,基于行星磨机的混合以自转转速600rpm进行10小时。此时所施加的冲击力如表1所示。除此以外,与实施例1同样地得到复合材料。

[0126] (比较例1)

[0127] 作为化合物A,使用表1中所示的物质。另外,使用直径10mm的氧化锆制球,基于行星磨机的混合以自转转速600rpm进行10小时。此时所施加的冲击力如表1所示。除此以外,与实施例1同样地得到复合材料。

[0128] (比较例2)

[0129] 作为化合物A和导电材料,使用表1中所示的物质。另外,基于行星磨机的混合以自转转速300rpm进行1小时。此时所施加的冲击力如表1所示。除此以外,与实施例1同样地得到复合材料。

[0130] (参考例1)

[0131] 作为化合物A和导电材料,使用表1中所示的物质。另外,除此以外,与实施例1同样地得到复合材料。

[0132] (评价)

[0133] 对实施例、比较例和参考例中使用的化合物A和所制造的复合材料进行XRD测定,测定峰A和峰B的强度 $I_0$ 和 $I_t$ ,计算出无定形化度N。其结果如表1所示。另外,XRD图谱如图1至8所示。XRD测定的条件如下。

[0134] (XRD测定)

[0135] 在用充分干燥的氩气(露点 $-60^{\circ}\text{C}$ 以下)置换过的手套箱内,将实施例、比较例和参考例中得到的复合材料填充在大气非暴露型的气密保持器中,进行XRD测定。测定条件如下。

[0136] • 装置名称:全自动多功能X射线衍射装置SmartLab SE(株式会社理学制)

[0137] • 射线源:CuK $\alpha$ 1

[0138] • 管电压:40kV

[0139] • 管电流:50mA

[0140] • 测定方法:集中法(反射法)

[0141] • 光学系统:多层膜镜发散光束法(CB0- $\alpha$ )

[0142] • 检测器:一维半导体检测器

[0143] • 入射太阳光狭缝:太阳光狭缝 $2.5^{\circ}$

[0144] • 纵向限制狭缝:10mm

[0145] • 接收太阳光狭缝: $2.5^{\circ}$

[0146] • 入射狭缝: $1/6^{\circ}$

[0147] • 接收狭缝:2mm(开放)

[0148] • 测定范围: $2\theta=10\sim 120^{\circ}$

[0149] • 步长: $0.02^{\circ}$

[0150] • 扫描速度: $1.0^{\circ}/\text{min}$

[0151] 另外,用以下方法对实施例、比较例和参考例中制造的复合材料测定硫银锗矿生成比。其结果如表1所示。

[0152] (硫银锗矿生成比)

[0153] 复合材料的X射线衍射图中,化合物A具有立方晶硫银锗矿型晶体结构时,将 $29.62^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 处观测到的衍射峰的强度设为 $I_a$ ;具有正交晶硫银锗矿型晶体结构时,将 $29.77^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 处观测到的衍射峰的强度设为 $I_a$ 。另外将 $2\theta=27.00^{\circ}\pm 1.00^{\circ}$ 的位置处观察到的硫化锂的衍射峰强度设为 $I_b$ 。复合材料可以用以下的式(3)表示的硫银锗矿生成比来进行评价。

[0154] 硫银锗矿生成比(%) =  $100 \times I_a / (I_a + I_b)$  (3)

[0155] 需要说明的是,复合材料中有时还会确认到除化合物A和硫化锂以外的杂质相,但其生成比微小,因此硫银锗矿生成比中可以不考虑杂质相的生成比。

[0156] 进而,使用实施例、比较例和参考例中制造的复合材料作为正极活性物质,制作固态电池单元,用以下的方法测定初始放电容量。其结果如表1所示。

[0157] <全固态电池单元的制作>

[0158] 作为正极活性物质,使用实施例、比较例和参考例中制造的复合材料,作为用于正极层和固体电解质层的固体电解质粉末,使用具有硫银锗矿型晶体结构的 $\text{Li}_{5.4}\text{PS}_{4.4}\text{Cl}_{0.8}\text{Br}_{0.8}$ ,作为负极层的负极活性物质,使用In-Li合金,制作全固态电池。

[0159] (正极合剂的制作)

[0160] 通过将实施例和比较例中得到的复合材料的粉末与固体电解质粉末以质量比60:40的比例进行研钵混合,制作正极层用的正极合剂粉末。

[0161] (全固态电池单元的制作)

[0162] 将上下开口的聚丙烯制的圆筒(开口直径10.5mm、高度18mm)的下侧开口部用负极电极(SUS制)封闭,在其上放置固体电解质粉末,并用正极电极(SUS制)封闭后,以200MPa进行单向压制,由此形成固体电解质层。接着,暂时卸掉正极电极,在固体电解质层之上放置正极合剂粉末,再次用正极电极封闭后,以560MPa进行单向压制,使正极层与固体电解质层层叠。之后,将前述圆筒上下颠倒,暂时卸掉负极电极,在固体电解质层之上放置In-Li箔,再次用负极电极封闭,最后用G字钳以 $6\text{N}\cdot\text{m}$ 的载荷夹住正负电极之间,制作正极层、固体电解质层和负极层层叠的全固态电池单元。需要说明的是,关于各层的厚度,正极层约为 $40\mu\text{m}$ ,固体电解质层约为 $600\mu\text{m}$ ,并且负极层约为 $400\mu\text{m}$ 。全固态电池单元的制作在用露点温度 $-60^\circ\text{C}$ 的氩气置换过的手套箱内进行。在保持于 $25^\circ\text{C}$ 的环境试验机中,将所制作的全固态电池连接在充放电测定装置上进行电池特性评价。需要说明的是,将充放电时的电流 $2.0\text{mA}$ 作为1C倍率。

[0163] (初始容量)

[0164] 首次充放电(第1次循环)中,为了使正极活性物质内所含的锂离子高效地脱嵌和嵌入,以CC-CV方式用 $0.03\text{C}$ 充电至 $3.0\text{V}$ ,以CC方式用 $0.03\text{C}$ 放电至 $0.38\text{V}$ 。在第2次循环中,以CC-CV方式用 $0.1\text{C}$ 充电至 $3.0\text{V}$ ,以CC方式用 $0.1\text{C}$ 放电至 $0.38\text{V}$ 。在此,将第2次循环的充放电容量作为初始充放电容量。实施例1和3、比较例1和2以及参考例1的测定结果如图9至13所示。

[0165] [表1]

[0166]

	实施例						比较例		参考例
	1	2	3	4	5	1	2		
组成	Li <sub>7</sub> PS <sub>6</sub>	Li <sub>7.1</sub> P <sub>0.9</sub> Fe <sub>0.1</sub> S <sub>5.8</sub> Cl <sub>0.2</sub>	Li <sub>6.6</sub> P <sub>5.6</sub> Cl <sub>0.4</sub>	Li <sub>6.2</sub> P <sub>5.2</sub> Cl <sub>0.8</sub>	Li <sub>6.6</sub> P <sub>5.6</sub> Br <sub>0.4</sub>	Li <sub>5.8</sub> P <sub>5.4</sub> gCl <sub>1.2</sub>	Li <sub>6</sub> P <sub>5</sub> Cl	Li <sub>5.4</sub> P <sub>5.4</sub> Cl <sub>0.8</sub> Br <sub>0.8</sub>	
X/P原子数比	0	0.2	0.4	0.8	0.4	1.2	1.0	1.6	
Li/P原子数比	7.0	7.9	6.6	6.2	6.6	5.8	6.0	5.4	
平均粒径D1 [μm]	7.8	5.4	4.3	3.9	4.4	3.8	3.6	2.8	
用量[份]	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	83.3	
种类	KB	VGCF	KB	KB	KB	KB	MWCNT	VGCF	
平均粒径D2 [nm]	40	150(纤维直径)	40	40	40	40	500-2,000(纤维直径)	150(纤维直径)	
用量[份]	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	
冲击力[N]	0.953	0.953	0.953	0.953	1.373	1.373	0.343	0.953	
无定形化度N[%]	100.0	100.0	100.0	99.0	100.0	95.2	82.9	89.2	
硫磺掺入生成比	0.0	0.0	0.0	29.2	0.0	93.3	100.0	100.0	
初始放电容量[mAh/g]	894.6	908.9	773.9	712.0	634.8	535.6	91.3	469.0	

KB: LION SPECIALTY CHEMICALS制、科琴黑 (登録商標) EC300J (粒径D50: 40nm)  
 VGCF: 昭和电工制碳纤维、VGCF (登録商標) -H (纤维直径: 150nm)  
 MWCNT: 多层碳纳米管 (纤维直径: 500-2000nm)

[0167] 由表1所示的结果可清楚的知道,使用各实施例中制造的复合材料作为正极活性物质的电池,其初始放电容量提高。

[0168] 产业上的可利用性

[0169] 如以上所详述,根据本发明,可提供一种能够适合地制造可提高锂离子电池的性能的材料的方法。

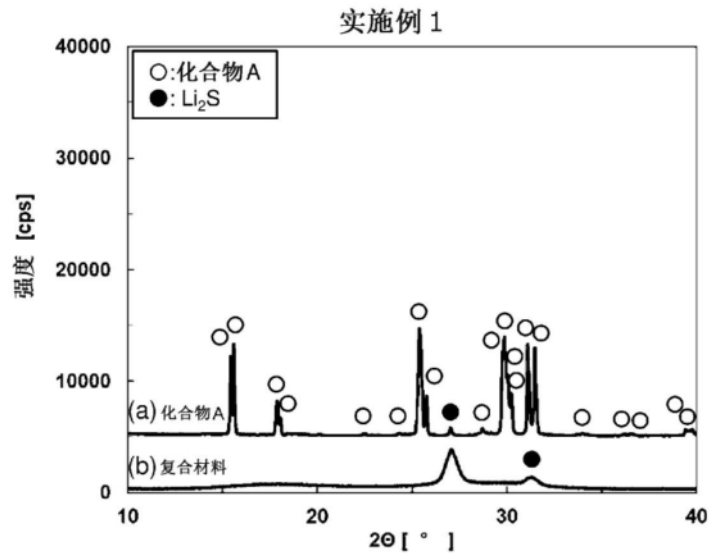


图1

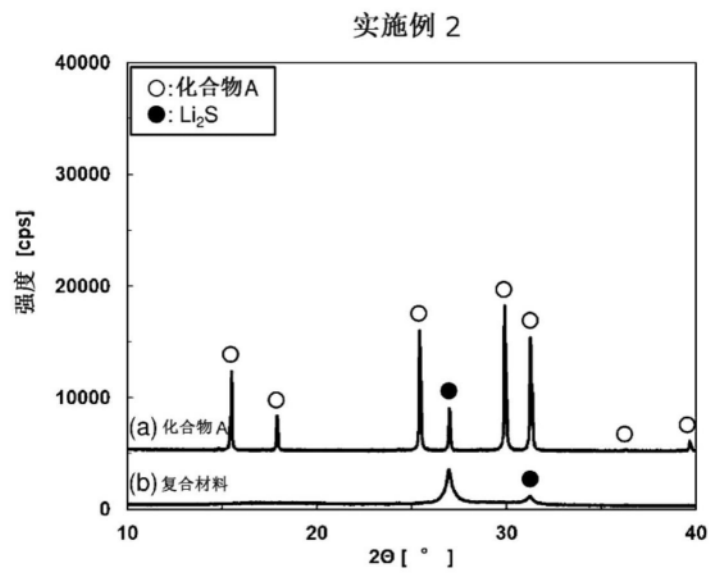


图2

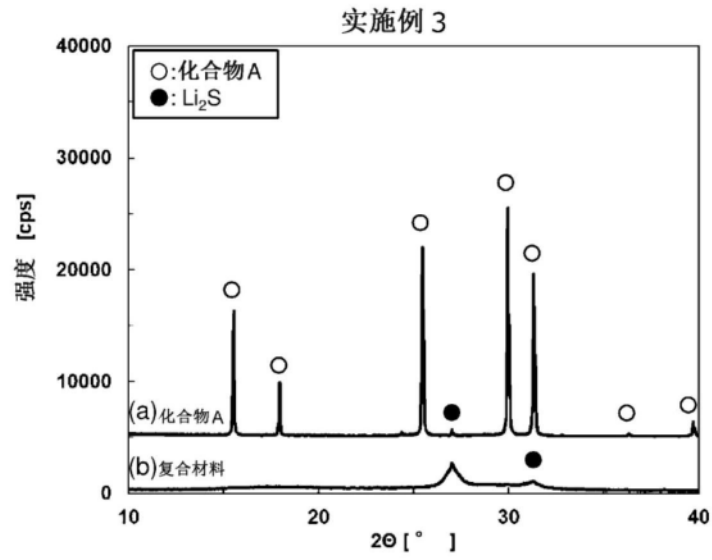


图3

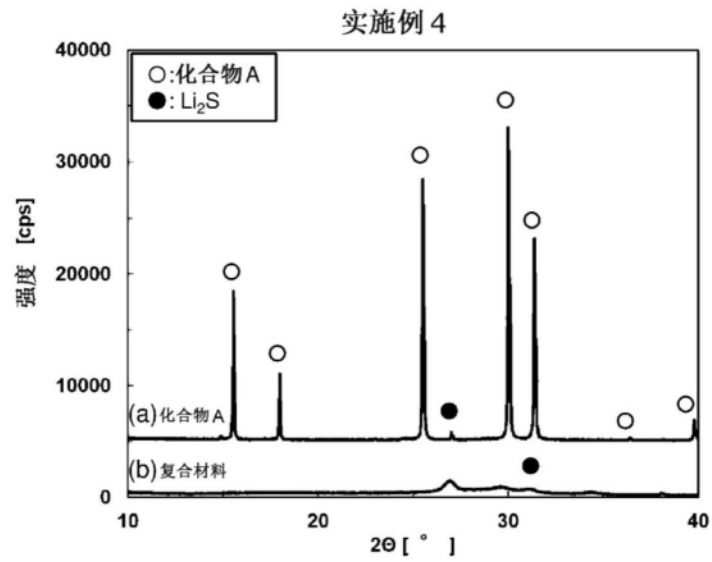


图4

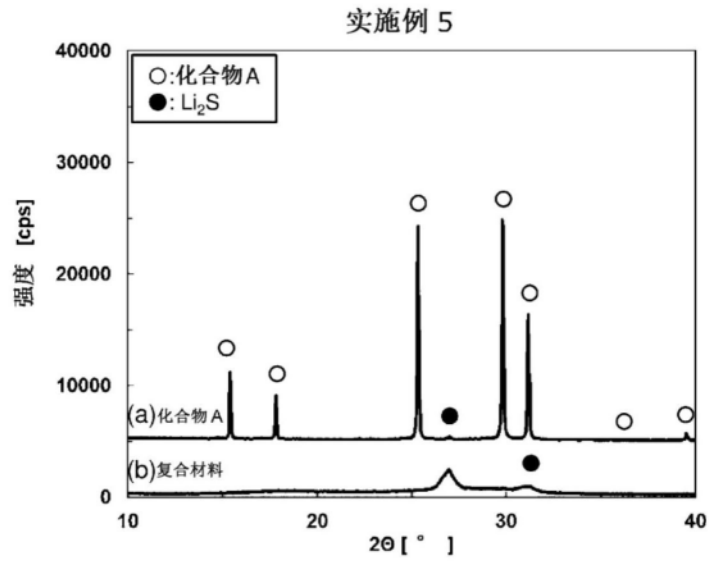


图5

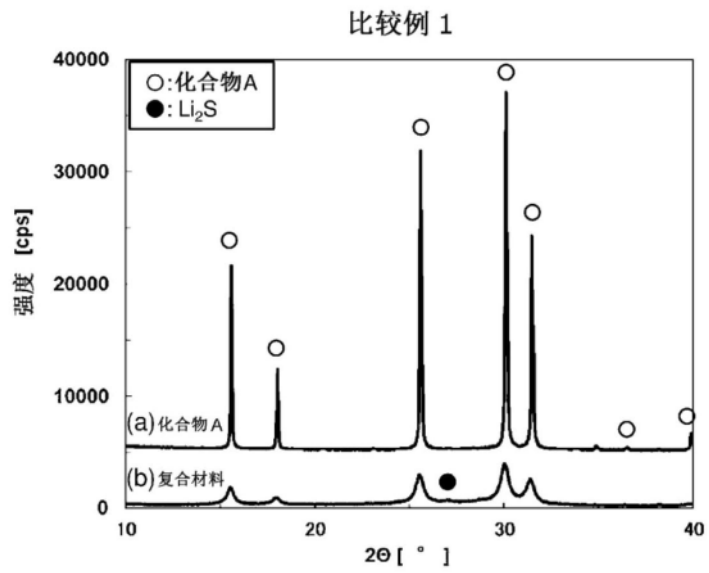


图6

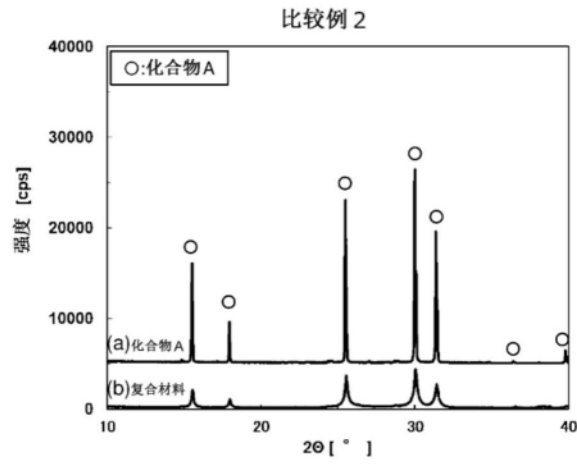


图7

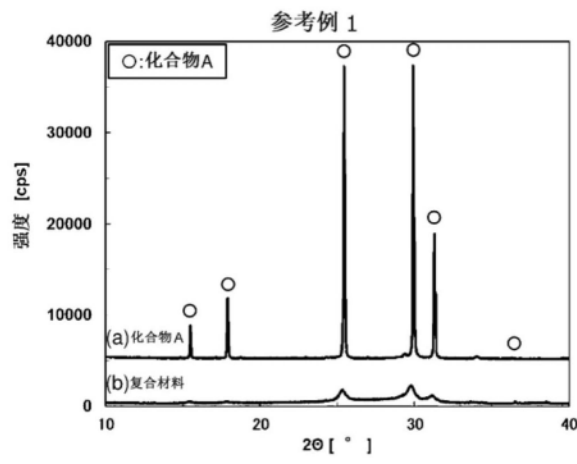


图8

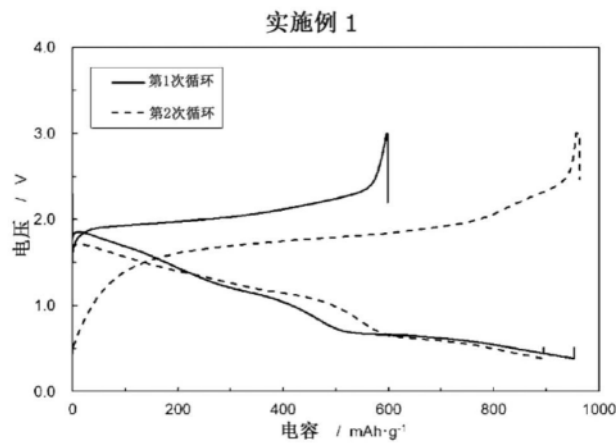


图9

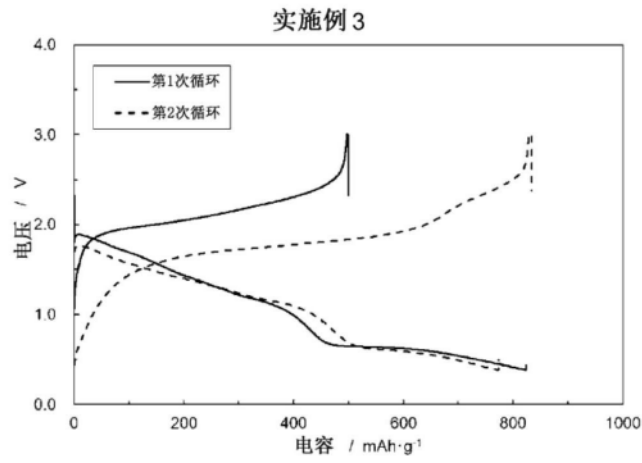


图10

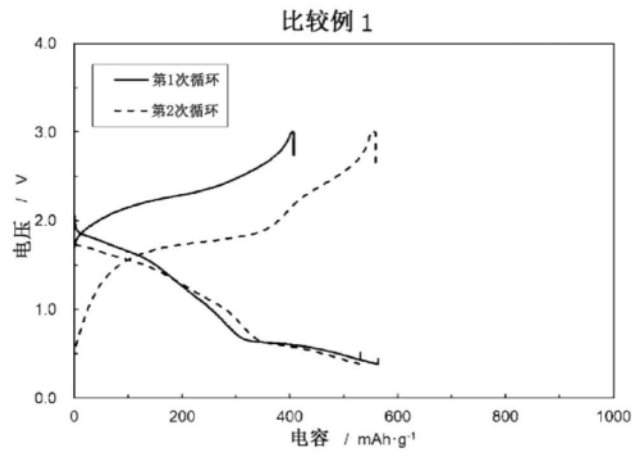


图11

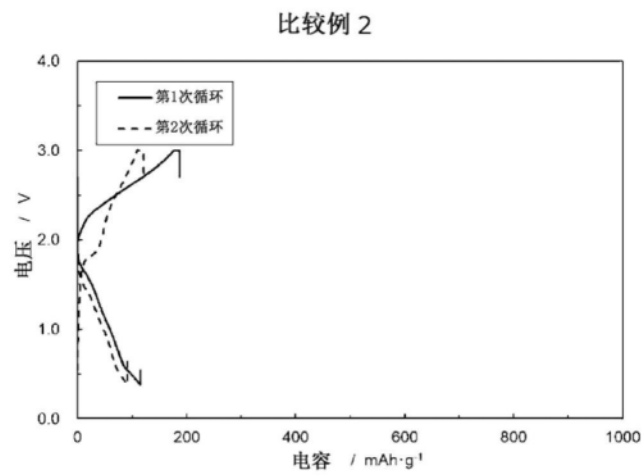


图12

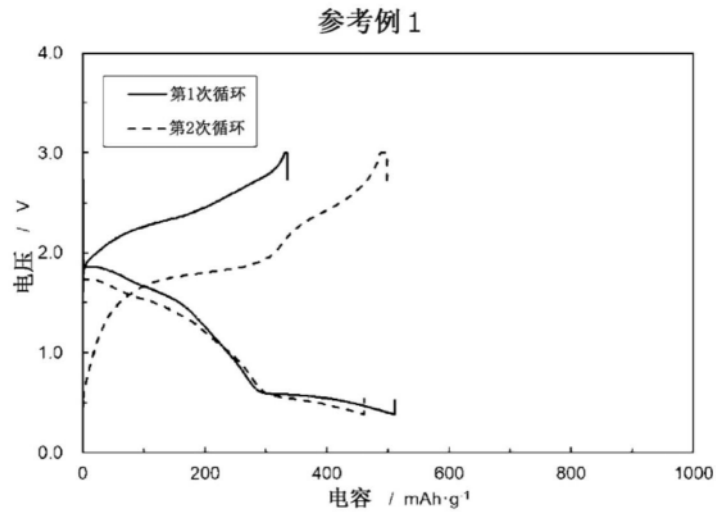


图13