

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102958837 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 06

(21) 申请号 201180031422. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2011. 06. 23

C01B 33/32 (2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/36 (2006. 01)

2010-144790 2010. 06. 25 JP

H01M 4/58 (2006. 01)

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 25

(86) PCT申请的申请数据

PCT/JP2011/064442 2011. 06. 23

(87) PCT申请的公布数据

W02011/162348 JA 2011. 12. 29

(71) 申请人 旭硝子株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 别府义久

(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

代理人 刘新宇 李茂家

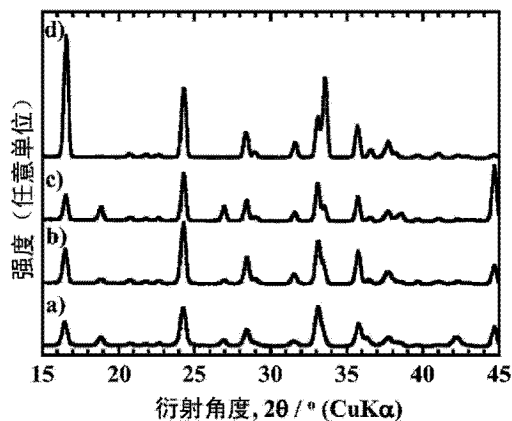
权利要求书 2 页 说明书 17 页 附图 2 页

(54) 发明名称

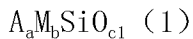
硅酸化合物、二次电池用正极以及二次电池的制造方法

(57) 摘要

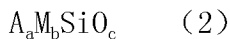
本发明提供可良好地控制组成、粒径的硅酸化合物的制造方法。将具有 $A_aM_bSiO_c$ (A 为选自由 Li、Na 以及 K 组成的组中的至少一种原子、M 为选自由 F e、Mn、Co 以及 Ni 组成的组中的至少一种原子、 $1.1 \leq a \leq 2.7$ 、 $0.6 \leq b \leq 1.4$ 、c 为依赖于 a、b 以及 M 的价数 N-1 的数、是在加热工序后变成 c 的数。) 所示组成的熔融物冷却固化、粉碎、加热, 从而制造具有 $A_aM_bSiO_c$ (A 和 M 表示与前述相同种类的原子, a 和 b 表示与前述相同的数值, c 为依赖于 a、b 以及 M 的价数 N 的数。) 所示组成的硅酸化合物。



1. 一种硅酸化合物的制造方法,其特征在于,其包括以下工序:
 得到具有下式(1)所示组成的熔融物的工序;
 冷却所述熔融物得到固化物的工序;
 粉碎所述固化物得到粉碎物的工序;以及
 加热所述粉碎物得到具有下式(2)所示组成的硅酸化合物的工序;



式(1)中,A为选自由Li、Na以及K组成的组中的至少一种原子,M为选自由Fe、Mn、Co以及Ni组成的组中的至少一种原子,a为 $1.1 \leq a \leq 2.7$,b为 $0.6 \leq b \leq 1.4$,c1为依赖于a、b以及M的价数N1的数,是加热后变成c的数;



式(2)中,A和M分别为与前述相同种类的原子,a和b分别表示与前述相同的数值,c为依赖于a、b和M的价数N的数。

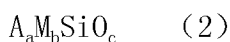
2. 一种硅酸化合物的制造方法,其特征在于,其包括如下工序:

加热原料调配物得到熔融物的工序,所述原料调配物包含选自由Li、Na以及K组成的组中的至少一种原子A、选自由Fe、Mn、Co以及Ni组成的组中的至少一种原子M、Si以及氧;

冷却所述熔融物得到固化物的工序;

粉碎所述固化物得到粉碎物的工序;以及

加热所述粉碎物得到具有下式(2)所示组成的硅酸化合物的工序;



式(2)中,A和M分别为与前述相同种类的原子,a为 $1.1 \leq a \leq 2.7$,b为 $0.6 \leq b \leq 1.4$,c为依赖于a、b和M的价数N的数。

3. 根据权利要求2所述的硅酸化合物的制造方法,其中,

所述原料调配物中所含的原子A以选自由A的碳酸盐、A的碳酸氢盐、A的氢氧化物、A的硅酸盐、A的氯化物、A的硝酸盐、A的硫酸盐以及A的有机酸盐组成的组中的至少一种化合物的形式包含,其中,该一种以上的化合物的一部分或全部也可以各自形成水合盐;

原子M以选自由M的氧化物、M的羟基氧化物、M的硅酸盐、M的金属、M的氯化物、M的硝酸盐、M的硫酸盐以及M的有机酸盐组成的组中的至少一种化合物的形式包含;

Si以选自由氧化硅、硅的醇盐、A的硅酸盐以及M的硅酸盐组成的组中的至少一种化合物的形式包含,其中,A与前述含义相同,M与前述含义相同。

4. 根据权利要求1~3中的任一项所述的硅酸化合物的制造方法,其中,所述原子A为Li。

5. 根据权利要求1~4中的任一项所述的硅酸化合物的制造方法,其中,所述原子M为选自由Fe和Mn组成的组中的至少一种原子。

6. 根据权利要求1~5中的任一项所述的硅酸化合物的制造方法,其中,在所述得到固化物的工序中,所述熔融物的冷却速度为 $-10^3 \sim -10^{10} \text{C} / \text{秒}$ 。

7. 根据权利要求1~6中的任一项所述的硅酸化合物的制造方法,其中,在所述得到粉碎物的工序中,使所述固化物中包含选自由有机化合物和碳系导电活性物质组成的组中的至少一种碳源,且该碳源的量为如下的量:相对于固化物和碳源中的碳换算量(质量)的总

质量,所述碳源的该碳换算量(质量)的比率为 0.1~20 质量% 的量。

8. 根据权利要求 1~7 中的任一项所述的硅酸化合物的制造方法,其中,在所述得到硅酸化合物的工序中,在 500~1000°C 下进行加热。

9. 根据权利要求 1~8 中的任一项所述的硅酸化合物的制造方法,其中,所述硅酸化合物包含具有 Li_2MSiO_4 所示组成的橄榄石型晶体颗粒。

10. 根据权利要求 1~9 中的任一项所述的硅酸化合物的制造方法,其中,所述硅酸化合物包含具有 $\text{Li}_2\text{Fe}_d\text{Mn}_{1-d}\text{SiO}_4$ 所示组成的橄榄石型晶体颗粒,其中, d 为 $0 \leq d \leq 1$ 。

11. 一种二次电池用正极的制造方法,其特征在于,通过权利要求 1~10 中的任一项所述的制造方法得到硅酸化合物,接着,使用该硅酸化合物作为二次电池用正极材料来制造二次电池用正极。

12. 一种二次电池的制造方法,其特征在于,通过权利要求 11 所述的制造方法得到二次电池用正极,接着,使用该二次电池用正极制造二次电池。

硅酸化合物、二次电池用正极以及二次电池的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及硅酸化合物、二次电池用正极以及二次电池的制造方法。

背景技术

[0002] 近年,作为下一代的锂离子二次电池的正极材料等,从其资源方面、安全方面、成本方面、稳定性等方面的优势来看,橄榄石型的化合物受到注目。进而,从世界 CO₂ 排放限制、节能的观点来看,正在进行插电式混合动力(plug-in hybrid)汽车、电动汽车的开发和普及。为了实现这些,维持二次电池的安全性并且进行高容量化、高能化以及大型化正成为课题。

[0003] 作为上述二次电池的正极的候补材料,提出了在单位晶格中包含 2 个 Li、能够利用多电子反应进行高容量化的橄榄石型硅酸化合物(Li₂MSiO₄, M=Fe、Mn)(参照非专利文献 1)。专利文献 1 中,作为大容量且实用性高的材料,记载了通式 :Li_{2-x}MSiO₄ (M 为至少包含 Co 或 Mn 的过渡金属, x 为 0 ≤ x ≤ 2) 所示的固溶体化合物和作为其制造方法的固相反应法。专利文献 1 中记载的固相反应法中,将作为各元素(Li、M、Si) 的原料的化合物的混合物预焙烧后进行主焙烧,得到硅酸化合物粉末。

[0004] 专利文献 2 中记载了通式 :A_{2-y}MSiO₄ (A 为碱金属, M 为 Mn、Fe、Co、或 Ni, y 为 0 ≤ y < 2) 所示的硅酸盐化合物的制造方法。专利文献 2 中记载的制造方法具有将作为各元素(A、M、Si) 的供给源的化合物混合、加热而熔融,然后将熔融物缓慢冷却的工序。

[0005] 现有技术文献

[0006] 专利文献

[0007] 专利文献 1 :日本特开 2007-335325 号公报

[0008] 专利文献 2 :日本特开 2008-218303 号公报

[0009] 非专利文献

[0010] 非专利文献 1 :R.Dominko et al., Electrochemistry Communications 8, 217-222 (2006)

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 专利文献 1 中记载的固相反应法是通过将原料混合物进行预焙烧和主焙烧两次焙烧工序而使其发生固相反应的方法,有硅酸化合物的制造需要较长时间这样的问题。进而由于在高温下进行焙烧,因此有所得的硅酸化合物粉末的粒径变大,难以将其直接作为正极材料使用这样的问题。

[0013] 专利文献 2 中记载的硅酸化合物的制造方法具有如下问题:为了从坩埚等熔融容器中取出固化物而花费劳力,另外会加速熔融容器的损耗。另外,所得的材料为块状,难以得到粉末状的材料。因此,为了作为正极材料使用而需要进行充分的粉碎,不仅花费较多劳力,而且在粉碎得到的颗粒中容易蓄积变形。进而,由于伴随冷却过程中的结晶化,因此有

组成、晶种、晶体的尺寸容易产生偏析这样的难点。这意味着难以对组成、粒径进行控制。

[0014] 本发明的目的在于提供可良好地控制硅酸化合物的组成、粒径的方法。根据本发明的方法,可提供能够廉价且简便地制造特性、可靠性优异的硅酸化合物的制造方法、二次电池用正极的制造方法以及二次电池的制造方法。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明为下述 [1] ~ [12] 的技术方案。

[0017] [1] 一种硅酸化合物的制造方法,其特征在于,其包括以下工序:

[0018] 得到具有下式(1)所示组成的熔融物的工序;

[0019] 冷却前述熔融物得到固化物的工序;

[0020] 粉碎前述固化物得到粉碎物的工序;以及

[0021] 加热前述粉碎物得到具有下式(2)所示组成的硅酸化合物的工序。

[0022] $A_aM_bSiO_c$ (1)

[0023] (式(1)中,A为选自Li、Na以及K组成的组中的至少一种原子,M为选自Fe、Mn、Co以及Ni组成的组中的至少一种原子,a为 $1.1 \leq a \leq 2.7$,b为 $0.6 \leq b \leq 1.4$,c为依赖于a、b以及M的价数N-1的数,是加热后变成c的数。)

[0024] $A_aM_bSiO_c$ (2)

[0025] (式(2)中,A和M分别为与前述相同种类的原子,a和b分别表示与前述相同的数值,c为依赖于a、b和M的价数N的数。)

[0026] [2] 一种硅酸化合物的制造方法,其特征在于,其包括如下工序:

[0027] 加热原料调配物得到熔融物的工序,所述原料调配物包含选自Li、Na以及K组成的组中的至少一种原子A、选自Fe、Mn、Co以及Ni组成的组中的至少一种原子M、Si以及氧;

[0028] 冷却前述熔融物得到固化物的工序;

[0029] 粉碎前述固化物得到粉碎物的工序;以及

[0030] 加热前述粉碎物得到具有下式(2)所示组成的硅酸化合物的工序。

[0031] $A_aM_bSiO_c$ (2)

[0032] (式(2)中,A和M分别为与前述相同种类的原子,a为 $1.1 \leq a \leq 2.7$,b为 $0.6 \leq b \leq 1.4$,c为依赖于a、b和M的价数N的数。)

[0033] [3] 根据[2]所述的硅酸化合物的制造方法,其中,前述原料调配物中所含的原子A以选自A的碳酸盐、A的碳酸氢盐、A的氢氧化物、A的硅酸盐、A的氯化物、A的硝酸盐、A的硫酸盐以及A的有机酸盐组成的组中的至少一种化合物的形式(其中,该一种以上的化合物的一部分或全部也可以各自形成水合盐)包含;

[0034] 原子M以选自M的氧化物、M的羟基氧化物、M的硅酸盐、M的金属、M的氯化物、M的硝酸盐、M的硫酸盐以及M的有机酸盐组成的组中的至少一种化合物的形式包含;

[0035] Si以选自氧化硅、硅的醇盐、A的硅酸盐(其中,A与前述含义相同。)以及M的硅酸盐(其中,M与前述含义相同。)组成的组中的至少一种化合物的形式包含。

[0036] [4] 根据[1]~[3]所述的硅酸化合物的制造方法,其中,前述原子A为Li。

[0037] [5] 根据[1]~[4]所述的硅酸化合物的制造方法,其中,前述原子M为选自Fe和Mn组成的组中的至少一种原子。

[0038] [6] 根据 [1]~[5] 所述的硅酸化合物的制造方法,其中,在前述得到固化物的工序中,前述熔融物的冷却速度为 $-10^3\sim-10^{10}\text{°C}/\text{秒}$ 。

[0039] [7] 根据 [1]~[6] 所述的硅酸化合物的制造方法,其中,在前述得到粉碎物的工序中,使前述固化物中包含选自由有机化合物和碳系导电活性物质组成的组中的至少一种碳源,且该碳源的量为如下的量:相对于固化物和碳源中的碳换算量(质量)的总质量,所述碳源的该碳换算量(质量)的比率为 $0.1\sim 20$ 质量%的量。

[0040] [8] 根据 [1]~[7] 所述的硅酸化合物的制造方法,其中,在前述得到硅酸化合物的工序中,在 $500\sim 1000\text{°C}$ 下进行加热。

[0041] [9] 根据 [1]~[8] 所述的硅酸化合物的制造方法,其中,前述硅酸化合物包含具有 Li_2MSiO_4 所示组成的橄榄石型晶体颗粒。

[0042] [10] 根据 [1]~[9] 所述的硅酸化合物的制造方法,其中,前述硅酸化合物包含具有 $\text{Li}_2\text{Fe}_d\text{Mn}_{1-d}\text{SiO}_4$ (d 为 $0\leq d\leq 1$ 。)所示组成的橄榄石型晶体颗粒。

[0043] [11] 一种二次电池用正极的制造方法,其特征在于,通过 [1]~[10] 所述的制造方法得到硅酸化合物,接着,使用该硅酸化合物作为二次电池用正极材料来制造二次电池用正极。

[0044] [12] 一种二次电池的制造方法,其特征在于,通过 [11] 所述的制造方法得到二次电池用正极,接着,使用该二次电池用正极制造二次电池。

[0045] 发明的效果

[0046] 根据本发明的制造方法,由于容易控制硅酸化合物的组成、粒径,因此可廉价且高效地制造硅酸化合物。因此,通过使用根据本发明所得的硅酸化合物,可制造电池特性、可靠性优异的二次电池用正极和二次电池。

附图说明

[0047] 图 1 为表示在实施例 1 中制造的硅酸化合物的 X 射线衍射图的图。

[0048] 图 2 为表示在实施例 14、15、16 以及 17 中制造的硅酸化合物的 X 射线衍射图的图。

[0049] 图 3 为表示在实施例 23、24、25 以及 26 中制造的硅酸化合物的 X 射线衍射图的图。

[0050] 图 4 为表示在实施例 27、28、29 以及 30 中制造的硅酸化合物的 X 射线衍射图的图。

具体实施方式

[0051] 以下的说明中,A 表示选自由 Li、Na 以及 K 组成的组中的至少一种原子。A 表示上述 3 种碱金属元素的原子。A 可以是由两种以上原子组合而成的。M 表示选自由 Fe、Mn、Co 以及 Ni 组成的组中的至少一种原子。M 表示上述 4 种过渡金属元素的原子。M 可以是由两种以上原子组合而成的。此外,式(1)、式(2)等化学式表示平均组成。

[0052] 另外,以下将橄榄石型结构的晶体称为橄榄石型晶体、将包含橄榄石型晶体的颗粒也称为橄榄石型晶体颗粒。橄榄石型晶体颗粒也可部分包含除橄榄石型晶体结构以外的晶体结构,还可部分包含非晶体结构。作为橄榄石型晶体颗粒,优选其实质上完全由橄榄石型晶体形成。

[0053] [硅酸化合物的制造方法]

[0054] 本发明的硅酸化合物的制造方法依次进行以下的工序(1)、工序(2)、工序(3)以

及工序(4)。只要不对各工序造成影响,在工序(1)~(4)的工序前、工序之间以及工序后进行其他工序。

[0055] 工序(1):得到具有式(1)所示组成的熔融物的工序;

[0056] 工序(2):冷却前述熔融物得到固化物的工序;

[0057] 工序(3):粉碎前述固化物得到粉碎物的工序;

[0058] 工序(4):加热前述粉碎物得到具有式(2)所示组成的硅化合物的工序。

[0059] 以下对各工序进行具体说明。

[0060] (工序(1))

[0061] 工序(1)中,优选首先以得到具有式(1)所示组成的熔融物的方式调配各成分源(即包含原子M、原子A以及Si的化合物)得到原料调配物,并加热该原料调配物得到熔融物。也可以在加热原料调配物之前进行混合·粉碎并加热从而得到熔融物。另外,也可以预先将各原料粉碎后制造原料调配物。粉碎使用混合机、球磨机、喷射式粉碎机、行星式研磨机等通过干法或湿法进行。从不需要去除分散介质的观点来看,优选干法。

[0062] 在式(1)所示组成范围、即 a 为 $1.1 \leq a \leq 2.7$ 、 b 为 $0.6 \leq b \leq 1.4$ 的情况下,可将原料调配物良好地熔融、得到均匀的熔融物。另外,可使工序(4)所得的硅化合物的组成如式(2),另外可得到包含橄榄石型晶体的硅化合物、进而可得到仅由橄榄石型晶体形成的硅化合物,因此是优选的。

[0063] a 和 b 的值更优选为 $1.2 \leq a \leq 2.6$ 、 $0.7 \leq b \leq 1.3$,在这种情况下可得到显示了多电子型的反应(每单位摩尔数脱去超过 1mol 的A的反应)的硅化合物,可提高将硅化合物作为二次电池用正极材料使用时的理论电容。为了进一步提高理论电容,特别优选 a 的值为 $1.8 \leq a \leq 2.2$ 、 b 的值为 $0.7 \leq b \leq 1.3$ 。

[0064] $c-1$ 的值为依赖于 a 、 b 以及M的价数 $N-1$ 的数,是能够在后续工序(4)中变化的值,是在工序(4)后变成 c 的值。例如,因工序(4)中成分的氧化还原、挥发等而导致 $c-1$ 的值有所增减时,优选将其设为将该增减列入考虑后的值。工序(4)所得的硅化合物的组成中 c 的值为依赖于 a 、 b 以及M的价数 N 的数,是相当于正电荷的总和的 $1/2$ 的值。若 $a=2$ 、 $b=1$ 、 $N=+2$,则 $c=4$,通常用 $c=(a+bN+4)/2$ 来表示。工序(1)中,式(1)中的M的价数 $N-1$ 优选为 $2 \sim 2.5$,特别优选为 $2 \sim 2.2$ 。

[0065] 此外,熔融物也可以包含除了原子A、原子M、硅(Si)以及氧(O)以外的原子。作为该原子,优选为选自自由La、Ca、Mg以及Zn组成的组中的至少一种元素(以下称为原子Z)。通过含有原子Z,可更容易地熔融原料调配物。关于原子Z的含量(多种元素的情况下为总量),以制成熔融物时的各原子的氧化物换算量(单位:摩尔%)计,优选为 $0.1 \sim 3\%$ 。

[0066] 工序(1)中,以得到具有式(1)所示组成的熔融物的方式选择原料调配物并混合。原料调配物由包含原子A的化合物、包含原子M的化合物、包含Si的化合物形成,进而优选包含根据需要而添加的包含原子Z的化合物。

[0067] <包含原子A的化合物>

[0068] A为选自自由Li、Na以及K组成的组中的至少一种原子。为了适合作为二次电池用正极材料,优选Li为必需的原子,特别优选仅为Li。包含Li的硅化合物可使二次电池的每单位体积(质量)的容量提高。

[0069] 作为包含原子A的化合物,优选为选自自由A的碳酸盐(A_2CO_3)、A的碳酸氢盐

(AHCO_3)、A 的氢氧化物(AOH)、A 的硅酸盐($\text{A}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ 、 $\text{A}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{A}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ 等)、A 的氯化物(ACl)、A 的硝酸盐(ANO_3)、A 的硫酸盐(A_2SO_4) 以及 A 的醋酸盐(CH_3COOA)、A 的草酸盐($(\text{COOA})_2$) 等有机酸盐组成的组中的至少一种化合物(其中,该一种以上的化合物的一部分或全部也可以各自形成水合盐)。其中,从廉价且容易处理的观点来看,特别优选为 A_2CO_3 或 AHCO_3 。

[0070] < 包含原子 M 的化合物 >

[0071] M 为选自自由 Fe、Mn、Co 以及 Ni 组成的组中的至少一种原子。将硅酸化合物应用于二次电池用正极材料时,从成本的观点来看,优选使用选自自由 Fe 和 Mn 组成的组中的至少一种原子作为 M。从易于表现出二次电池用正极材料的理论容量的观点来看,特别优选 Fe。从提高工作电压的观点来看,优选为选自自由 Co 和 Ni 组成的组中的至少一种原子。需要说明的是,原子 M 的价数是能够在本发明的制造方法的各工序中变化的数值,为 $+2 \sim +4$ 的范围。优选的是,原子 M 为 Fe 的情况下为 $+2$ 、 $+8/3$ 、 $+3$,为 Mn 的情况下为 $+2$ 、 $+3$ 、 $+4$,为 Co 的情况下为 $+2$ 、 $+8/3$ 、 $+3$,以及为 Ni 的情况下为 $+2$ 、 $+4$ 。

[0072] 作为包含原子 M 的化合物,优选为选自自由 M 的氧化物(FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 CoO 、 Co_3O_4 、 Co_2O_3 、 NiO 等)、M 的羟基氧化物($\text{MO}(\text{OH})$)、M 的硅酸盐($\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $2\text{MO} \cdot \text{SiO}_2$ 等)、金属 M、M 的氯化物(MCl_2 、 MCl_3)、M 的硝酸盐($\text{M}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{M}(\text{NO}_3)_3$)、M 的硫酸盐(MSO_4 、 $\text{M}_2(\text{SO}_4)_3$) 以及 M 的醋酸盐($\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)、草酸盐($\text{M}(\text{COOH})_2$) 等有机酸盐。从廉价且容易获得的观点来看,更优选 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 Co_3O_4 或 NiO 。特别优选 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 或 MnO_2 。

[0073] < 包含 Si 的化合物 >

[0074] 作为包含 Si 的化合物,优选为氧化硅(SiO_2)、硅的醇盐($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 等)、A 的硅酸盐或 M 的硅酸盐。包含 Si 的化合物可以是结晶态,也可以是无定形化合物。其中,由于 SiO_2 廉价,因此特别优选。

[0075] 原料调配物的适宜的组成为:包含原子 A 的化合物为 A 的碳酸盐或碳酸氢盐、包含原子 M 的化合物为 M 的氧化物、包含 Si 的化合物为氧化硅时的组合。

[0076] 关于原料调配物的组成,作为原则,是与由该原料调配物所得的熔融物的组成在理论上对应的组成。但是,在该原料调配物中,存在因熔融中挥发等而容易流失的成分、例如 Li 等,因此所得熔融物的组成有时会与由各原料的投入量计算的各原子的含量的氧化物换算量(单位:摩尔%)有一些差异。这种情况下,优选考虑到因挥发等而流失的量来设定各原料的投入量。

[0077] 对原料调配物中的各原料的纯度没有特别的限制,优选为不使期望的特性降低的范围。优选的是除去水合的水后的纯度为 99% 以上、特别优选为纯度 99.9% 以上。另外,只要是不会对混合操作、混合物向熔融容器的填充操作、原料调配物的熔融性等带来不良影响的范围,则对各原料的粒度也没有特别的限制。

[0078] 用于加热的容器优选为氧化铝制、碳制、碳化硅制、硼化锆制、硼化钛制、氮化硼制、碳制、铂制或包含铑的铂合金,也可使用耐火物系砖。进而,为了防止挥发和蒸发,优选容器上装有盖。

[0079] 加热优选使用电阻加热炉、高频感应电炉或等离子电弧炉进行。电阻加热炉特别优选为具备镍铬合金等合金制、碳化硅制或硅化钨制的发热体的电炉。

[0080] < 熔融条件 >

[0081] 关于加热原料调配物使其熔融的温度, 优选为 $1300^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$, 特别优选为 $1400^{\circ}\text{C} \sim 1550^{\circ}\text{C}$ 。使其熔融的温度为上述范围的下限值以上时, 熔融变得容易, 为上限值以下时, 原料不易挥发。此处, 熔融是指各原料溶解并成为以目视为透明的状态。

[0082] 另外, 关于加热原料调配物使其熔融的时间, 优选为 $0.2 \sim 2$ 小时, 特别优选为 $0.5 \sim 2$ 小时。使其熔融的时间为上述范围的下限值以上时, 熔融物的均一性变充分, 为上限值以下时, 原料成分不易挥发。

[0083] 工序(1)中, 也可以为了提高熔融物的均一性而进行搅拌。另外, 也可以在比熔融温度低的温度下使熔融物澄清直至进行下一工序(2)。

[0084] 关于加热原料调配物使其熔融的气氛, 在空气中、非活性气体中或还原气体中均可。可选择适于容器、加热炉的种类、热源等的加热条件的条件。另外, 压力为常压、加压 ($1.1 \times 10^5 \text{Pa}$ 以上)、减压 ($0.9 \times 10^5 \text{Pa}$ 以下) 均可。进而也可以在加热炉内装填加入了还原剂(例如石墨)的容器。优选熔融物处于较为还原的状态, 但即使处于较为氧化的状态, 也可在后续的工序(4)中进行还原(例如 M^{3+} 向 M^{2+} 的转变)。

[0085] 此处, 非活性气体是指包含 99 体积% 以上的选自氮气(N_2) 以及氦气(He) 和氩气(Ar) 等稀有气体组成的组中的至少一种非活性气体的气体。还原气体是指在上述非活性气体中添加具有还原性的气体而实质上不含氧的气体。作为具有还原性的气体, 可列举出氢气(H_2)、一氧化碳气体(CO) 以及氨气(NH_3) 等。关于非活性气体中具有还原性的气体的量, 优选气体总体积中具有还原性的气体为 0.1 体积% 以上、更优选为 $1 \sim 10$ 体积%。关于氧的含量, 优选在该气体体积中为 1 体积% 以下、特别优选为 0.1 体积% 以下。

[0086] (工序(2))

[0087] 工序(2)中, 将工序(1)所得的熔融物急速冷却至室温附近 ($20 \sim 25^{\circ}\text{C}$) 而得到固化物。固化物优选包含无定形部分。通过包含无定形部分, 与结晶态部分相比较柔软, 因此易于粉碎, 并且无定形部分中的物质扩散快, 因此可提高反应性。容易控制硅酸化合物的组成。进而, 在后工序的工序(4)中, 可防止产物变成块状, 且易于控制产物的粒度。优选无定形部分为固化物的 $80 \sim 100$ 质量%。无定形部分为该范围时, 固化物容易控制、反应性高, 因此是优选的。包含较多结晶态部分时, 难以得到粒状或片状(flake)的固化物。另外, 冷却仪器的损耗加快, 其后的工序(3)的负担变大。

[0088] 从设备简便的观点来看, 熔融物的冷却优选空气中进行, 但也可以在非活性气体中、还原气体中进行。

[0089] 冷却速度优选为 $-1 \times 10^3^{\circ}\text{C} / \text{秒}$ 以上, 特别优选为 $-1 \times 10^4^{\circ}\text{C} / \text{秒}$ 以上。在本说明书中, 冷却时的每单位时间的温度变化(即冷却速度)用负值来表示, 加热时的每单位时间的温度变化(即加热速度)用正值来表示。使冷却速度处于该值以上时容易得到无定形物。关于冷却速度的上限值, 从制造设备、大量生产率的观点来看优选为 $-1 \times 10^{10}^{\circ}\text{C} / \text{秒}$ 左右, 从实用性的观点来看特别优选为 $-1 \times 10^8^{\circ}\text{C} / \text{秒}$ 左右。

[0090] 作为熔融物的冷却方法, 优选的是在高速旋转的双辊之间滴加熔融物进行冷却的方法、在旋转的单辊上滴加熔融物进行冷却的方法、或在冷却的碳板、金属板上压制熔融物进行冷却的方法。其中, 使用双辊的冷却方法由于冷却速度快、可大量处理, 因此特别优选。作为双辊, 优选使用金属制、碳制或陶瓷制的双辊。进而, 还可以使用利用高速旋转的滚筒,

从熔融物连续卷取纤维状的固化物(长纤维)的方法、使用高速旋转且侧壁上设置有细孔的旋转器得到纤维状的固化物(短纤维)的方法。若使用这些装置,则可高效地冷却熔融物,得到高纯度且化学组成均一的固化物。

[0091] 其中,作为冷却方法,也有将熔融物直接投入水中的方法,但该方法有难以控制、难以得到无定形物、固化物成为块状、粉碎时花费大量的劳力的缺点。作为冷却方法,也有将熔融物直接投入液氮的方法,虽然与水的情况相比可以加快冷却速度,但存在与使用水的方法相同的问题、成本高。

[0092] 固化物优选为片状或纤维状。

[0093] 固化物为片状的情况下,平均厚度优选为 200 μm 以下,特别优选为 100 μm 以下。对与固化物为片状时的平均厚度垂直的面的平均直径没有特别的限制。固化物为纤维状的情况下,平均直径优选为 50 μm 以下、更优选为 30 μm 以下。通过使平均厚度、平均直径处于上述上限值以下,可减少后续工序(3)的负担、可提高结晶化效率。平均厚度和平均直径可通过游尺、测微仪来测定。平均直径也可通过显微镜观察来测定。

[0094] (工序(3))

[0095] 工序(3)是将工序(2)所得的固化物粉碎得到粉碎物的工序。由于硅酸化合物是绝缘物质,将其作为二次电池用正极材料使用时为了提高导电性,优选为微粒状。例如,通过固相反应制造硅酸化合物时,在焙烧后进行粉碎,但该情况下因粉碎而产生变形,使硅酸化合物的特性恶化。与此相对,本发明的制造方法中,在工序(4)之前、即以前体状态进行粉碎,因此产生的变形可通过工序(4)减少或去除。

[0096] 可以使固化物中包含选自有机化合物和碳系导电活性物质组成的组中的至少一种碳源。也可以使固化物中包含碳源后再粉碎,另外,也可以预先将固化物粉碎后使其包含碳源进行混合,还可以分别将固化物和碳源预先粉碎后混合。该碳源具有在工序(3)和工序(4)中防止氧化、促进还原的作用。碳源在固化物中混合并粉碎,均匀地覆盖在固化物的表面、或者存在于固化物之间的界面上,因此在将硅酸化合物用于二次电池的正极材料时,能够成为正极材料的导电材料。

[0097] 混合·粉碎优选使用颚式破碎机(jaw crusher)、锤磨机、球磨机、喷射式粉碎机、行星式研磨机等以干法或湿法进行。特别是在包含碳源的情况下,优选使碳源在粉碎物的表面均匀分散后以湿法进行粉碎。特别是碳源为有机化合物时,优选使用能够溶解该有机化合物的分散介质的湿法粉碎。

[0098] 作为湿法粉碎时的分散介质,可使用水或者乙醇、异丙醇、丙酮、己烷、甲苯等有机溶剂。从廉价的观点来看,特别优选水。此外,以湿法进行混合·粉碎时,优选使用沉降、过滤、减压干燥、加热干燥等去除分散介质,然后实施后续的工序(4)。

[0099] 为了提高应用于二次电池用正极材料时的导电性,粉碎物的平均粒径以体积换算的中值粒径计优选为 1nm~100 μm 、更优选为 10nm~10 μm 、特别优选为 10nm~1 μm 。平均粒径为上述范围的下限值以上时,后续工序(4)中将不会出现粉碎物彼此烧结而使粒径变得过大的情况,是优选的。另外为上限值以下时,由于可降低后续工序(4)的加热温度、时间,因此是优选的。

[0100] <有机化合物>

[0101] 作为有机化合物,优选为选自糖类、氨基酸类、肽类、醛类、酮类、(聚)乙二醇、聚

乙烯醇以及脂肪酸组成的组中的至少一种物质,特别优选为糖类、氨基酸类或肽类。

[0102] 作为糖类,可列举出葡萄糖、果糖、半乳糖等单糖类;蔗糖、麦芽糖、纤维素二糖、海藻糖等低聚糖;转化糖;糊精、直链淀粉、支链淀粉、纤维素等多糖类;以及抗坏血酸等它们的近似物质。

[0103] 作为氨基酸类,可列举出丙氨酸、甘氨酸等氨基酸。

[0104] 作为肽类,可列举出分子量 1000 以下的低分子肽。

[0105] 作为有机化合物,具体而言,葡萄糖、蔗糖、葡萄糖-果糖转化糖、焦糖、淀粉、 α 化淀粉、羧甲基纤维素等是适宜的。

[0106] < 碳系导电活性物质 >

[0107] 作为碳系导电活性物质,优选炭黑、石墨、乙炔黑、碳纤维以及无定形碳等。通过使固化物的混合·粉碎时包含碳系导电活性物质,在工序(4)中制造硅酸化合物之后,不需要另行设置混合碳系导电活性物质的工序。进而,通过与有机化合物一起含有碳系导电活性物质,硅酸化合物的粉末内的碳系导电活性物质的分布变得均匀,另外与有机化合物或其热分解物(炭化物)的接触面积变大。由此,能够提高碳系导电活性物质对硅酸化合物的结合力。

[0108] 关于碳源的量,相对于固化物与碳源中的碳换算量(质量)的总质量,该碳换算量(质量)的比率优选为 0.1~20 质量%的量、特别优选为 2~10 质量%的量。通过使碳源处于上述范围的下限值以上,可充分提高使用硅酸化合物作为二次电池用正极材料时的导电性。通过使其处于上述范围的上限值以下,使用硅酸化合物作为二次电池用正极材料时,可将作为二次电池用正极材料的特性保持在高水平。

[0109] (工序(4))

[0110] 工序(4)是将工序(3)所得的粉碎物在升温过程中加热、得到具有式(2)所示组成的硅酸化合物、优选为其晶体颗粒、特别优选为橄榄石型晶体颗粒的工序。

[0111] 工序(4)优选包括因粉碎而产生的应力的缓和、粉碎物的晶核生成及晶粒生长。由于粉碎物(粉末)的升温过程中进行加热,因此与块状物质的降温过程中相比,促进了残留应力的缓和。另外,由于升温过程中生成晶核并且晶粒生长,因此与其在降温过程中相比,便于控制组成、粒径及其分布。

[0112] 之前的工序(3)中包含碳源时,优选为如下工序:使选自由有机化合物、碳系导电活性物质以及它们的反应物组成的组中的至少一种物质结合在所得的硅酸化合物、优选为其晶体颗粒的表面。以湿法进行工序(3)时,也可以在加热时同时进行分散介质的去除。

[0113] < 加热条件 >

[0114] 加热温度优选为 500~1000°C、特别优选为 600~900°C。加热温度为 500°C 以上时,容易发生反应。加热温度为 1000°C 以下时,粉碎物不易熔解,容易控制晶系、粒径。处于该加热温度范围时,容易得到具有适当的结晶性、粒径、粒度分布等的硅酸化合物、优选为其晶体颗粒、特别优选为橄榄石型的晶体颗粒。

[0115] 工序(4)可以保持在一定温度,也可以使温度多级变化来进行。由于存在加热温度越高、生成的颗粒的粒径越大的倾向,因此优选根据期望的粒径来设定加热温度。

[0116] 考虑到期望的粒径,加热时间(基于加热温度的保持时间)优选为 1~72 小时。

[0117] 加热以电、石油、煤气等作为热源,优选使用箱式炉、隧道式窑(tunnel kiln)炉、

辊道窑(roller hearth kiln)炉、回转窑(rotary kiln)炉、微波加热炉等来进行。

[0118] 工序(4)优选在非活性气体中或还原气体中进行。压力为常压、加压($1.1 \times 10^5 \text{Pa}$ 以上)、减压($0.9 \times 10^5 \text{Pa}$ 以下)均可。另外,也可以将加入有还原剂(例如石墨)的容器装填在加热炉中。根据这样的工序(4),可促进粉碎物中的M离子的还原(例如由 M^{3+} 向 M^{2+} 的变化)。由此,可再现性良好地得到具有式(2)所示组成的硅酸化合物。工序(4)中,式(2)的M的价数N优选为 $2 \sim 2.2$ 、特别优选为2。

[0119] 工序(4)的加热结束后,通常冷却至室温。该冷却的冷却速度优选为 $-30^\circ\text{C}/\text{小时} \sim -300^\circ\text{C}/\text{小时}$ 。通过使冷却速度处于该范围,可去除由加热引起的变形,产物为结晶态颗粒的情况下,可保持晶体结构地得到目标物。另外,也有可不使用冷却装置地冷却的优点。冷却也可以放置使其冷却至常温。冷却优选在非活性气体中或还原气体中进行。

[0120] 工序(3)中附着在粉碎物的表面的有机化合物、碳系导电活性物质能结合在工序(4)中生成的硅酸化合物的颗粒表面而作为导电材料发挥作用。有机化合物在工序(4)中发生热分解,进而至少一部分成为碳化物而能作为导电材料发挥作用。有机化合物的热分解优选在 400°C 以下进行、碳化优选在 600°C 以下进行。在 600°C 以下进行热分解时,在碳系导电活性物质的碳化的基础上可以减少热分解反应所伴有的体积变化,因此碳化物和碳系导电活性物质可以以导电性碳质层的形式均匀且牢固地结合在硅酸化合物的颗粒表面或硅酸化合物颗粒间的界面上。

[0121] 优选的是,硅酸化合物的颗粒在该颗粒的表面或颗粒间界面上含有相对于该硅酸化合物与导电性碳质层的总质量为 $0.1 \sim 20$ 质量%的导电性碳质层、特别优选含有 $2 \sim 10$ 质量%的导电性碳质层。

[0122] 经过上述工序(1)~(4)的各工序,由此制造具有式(2)所示组成的硅酸化合物。该硅酸化合物优选包含颗粒、更优选为颗粒、特别优选为橄榄石型的晶体颗粒。若为这种组成和晶系,则可得到如前所述的多电子型的理论电容的材料。硅酸化合物优选具有 Li_2MSiO_4 所示的组成、特别优选具有 $\text{Li}_2\text{Fe}_d\text{Mn}_{1-d}\text{SiO}_4$ ($0 \leq d \leq 1$)所示的组成。

[0123] 需要说明的是,根据本发明所得的硅酸化合物中,为了提高电池性能,也可以将原子M的一部分用 $0.1 \sim 3$ 摩尔%选自自由La、Ca、Mg以及Zn组成的组中的至少一种原子进行置换。

[0124] 作为该颗粒,包含一次颗粒和二次颗粒这两者。另外,使固化物中包含碳源时,可制造在硅酸化合物的晶体颗粒生成的同时在其表面均匀且牢固地结合有基于碳源的导电材料的硅酸化合物。该粉末材料适用于二次电池用正极材料。此外,在所得的硅酸化合物、包含其的粉末材料中存在二次颗粒时,可以在不破坏一次颗粒程度的范围内进行破碎和粉碎。

[0125] 关于本发明的硅酸化合物的颗粒的平均粒径,以体积换算的中值粒径计优选为 $10\text{nm} \sim 10 \mu\text{m}$ 、特别优选为 $10\text{nm} \sim 2 \mu\text{m}$ 。通过使平均粒径处于该范围,硅酸化合物颗粒的粉末的导电性变得更高。平均粒径例如通过基于电子显微镜的观察、基于激光衍射式粒度分布计的测定等求出。

[0126] 晶体颗粒的比表面积优选为 $0.2 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 、特别优选为 $1 \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。通过使比表面积处于该范围,硅酸化合物的颗粒的导电性变高。比表面积可通过例如基于氮气吸附法的比表面积测定装置进行测定。

[0127] 本发明的制造方法由于硅酸化合物的制造性、组成控制性优异,因此可廉价且高效地制造硅酸化合物。特别是可提高硅酸化合物的晶体颗粒的制造性。进而,可得到化学组成、粒径的均匀性优异、且具有高结晶性的硅酸化合物的晶体颗粒。

[0128] [二次电池用正极的制造方法]

[0129] 使用根据本发明的制造方法所得的硅酸化合物作为二次电池用正极材料,可制造二次电池用正极。

[0130] 使用本发明的硅酸化合物和硅酸化合物作为二次电池用正极材料时,在原子 M 例如为 Fe 和 / 或 Mn 的情况下,利用它们的 2 价 / 3 价以及 3 价 / 4 价的氧化还原反应充放电、发挥作用。

[0131] 根据本发明的制造方法所得的硅酸化合物的晶体颗粒具有高结晶性,因此应用于二次电池用正极材料时,可抑制反复使用中的功能降低。因此,能够廉价地提供电池特性、可靠性优异的二次电池用正极。

[0132] 本发明的二次电池用正极除了使用通过本发明的制造方法得到的硅酸化合物以外,可以按照公知的电极的制造方法制造。例如,将硅酸化合物的粉末与根据需要而添加的公知的粘结材料(聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚氯乙烯、乙烯-丙烯-二烯聚合物、丁苯橡胶、丁腈橡胶、氟橡胶、聚醋酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯、硝化纤维素等)以及根据需要而添加的公知的导电材料(乙炔黑、碳、石墨、天然石墨、人造石墨、针状焦等)混合之后,将所得混合粉末在不锈钢制等的支撑体上压接成形、或填充到金属制容器中即可。另外,也可采用例如将该混合粉末与有机溶剂(N-甲基吡咯烷酮、甲苯、环己烷、二甲基甲酰胺、二甲基乙酰胺、甲乙酮、醋酸甲酯、丙烯酸甲酯、二乙基三胺、N,N-二甲氨基丙基胺、环氧乙烷、四氢呋喃等)混合而得到的浆料涂布在铝、镍或不锈钢等金属基板上等的方法。

[0133] [二次电池的制造方法]

[0134] 使用通过本发明的制造方法得到的硅酸化合物作为二次电池用正极材料,可制造二次电池。作为二次电池,可列举出金属锂二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池等,优选锂离子二次电池。对电池形状没有限制,可以适当采用例如圆筒状、方形、硬币型等各种形状和尺寸。

[0135] 关于二次电池的结构,除了使用通过本发明的制造方法得到的二次电池用正极作为电极以外,可采用公知的二次电池中的结构。对于隔膜、电池壳体等也同样。作为负极,可以使用作为活性物质而公知的负极用活性物质,优选使用选自自由碳材料、碱金属材料 and 碱土金属材料组成的组中的至少一种材料。作为电解液,优选非水系的电解液。即,作为通过本发明的制造方法得到的二次电池,优选非水电解质锂离子二次电池。

[0136] 根据本发明的二次电池的制造方法,通过将利用本发明的二次电池用正极的制造方法得到的二次电池用正极应用于二次电池的正极,可得到特性、可靠性优异的二次电池。

[0137] [本发明的优选的实施方式]

[0138] 作为本发明的硅酸化合物的制造方法,优选下述的方法。作为本发明的二次电池用正极材料,优选使用以该方法制造的硅酸化合物。作为本发明的二次电池,优选使用了该二次电池用正极材料的二次电池。

[0139] 硅酸化合物的制造方法,其包括如下工序:将原料调配物加热得到熔融物的工序,所述原料调配物包含以 A 的碳酸盐或碳酸氢盐的形式包含原子 A 的化合物、以 M 的氧化物

的形式包含原子 M 的化合物、以氧化硅的形式包含 Si 的化合物 ;冷却该熔融物得到固化物的工序 ;粉碎该固化物得到粉碎物的工序 ;以及加热该粉碎物得到具有式(2)所示组成的硅酸化合物的工序。

[0140] 实施例

[0141] 列举实施例对本发明进行具体说明,但本发明不受以下说明的任何限制。

[0142] [实施例 1~22]

[0143] (工序(1))

[0144] 分别称量碳酸锂(Li_2CO_3)、碳酸钠(Na_2CO_3)、四氧化三铁(Fe_3O_4)、二氧化锰(MnO_2)、四氧化三钴(Co_3O_4)、氧化镍(NiO)以及二氧化硅(SiO_2),以使熔融物的组成以 Li_2O 、 Na_2O 、 FeO 、 MnO 、 CoO 、 NiO 以及 SiO_2 换算量(单位:摩尔%)计分别为表 1 所示的比率,用干法混合·粉碎得到原料调配物。其中,由于难以求出熔融物中的原子 M 的氧化数,因此将其假设为 +2,算出式(1)中的 c_1 。

[0145] [表 1]

[0146]

	A ₂ O				MO				SiO ₂		A ₃ M ₃ SiO ₄ I		c1 ¹⁾ = a/2+b+2
	Li ₂ O (mol%)	Na ₂ O (mol%)	计 (mol%)	FeO (mol%)	MnO (mol%)	CoO (mol%)	NiO (mol%)	计 (mol%)	(mol%)	(mol%)	a = 0.5A ₂ O/SiO ₂	b = M ₃ /SiO ₂	
	实施例 1	33.3	0.0	33.3	33.3	0.0	0.0	0.0	33.3	33.4	2.0	1.0	
实施例 2	28.6	0.0	28.6	35.7	0.0	0.0	0.0	35.7	35.7	1.6	1.0	3.8	
实施例 3	31.0	0.0	31.0	34.5	0.0	0.0	0.0	34.5	34.5	1.8	1.0	3.9	
实施例 4	35.5	0.0	35.5	32.3	0.0	0.0	0.0	32.3	32.3	2.2	1.0	4.1	
实施例 5	37.5	0.0	37.5	31.3	0.0	0.0	0.0	31.3	31.3	2.4	1.0	4.2	
实施例 6	35.7	0.0	35.7	35.7	0.0	0.0	0.0	35.7	28.6	2.5	1.2	4.5	
实施例 7	34.5	0.0	34.5	34.5	0.0	0.0	0.0	34.5	31.0	2.2	1.1	4.2	
实施例 8	32.3	0.0	32.3	32.3	0.0	0.0	0.0	32.3	35.5	1.8	0.9	3.8	
实施例 9	31.3	0.0	31.3	31.3	0.0	0.0	0.0	31.3	37.5	1.7	0.8	3.7	
实施例 10	35.7	0.0	35.7	28.6	0.0	0.0	0.0	28.6	35.7	2.0	0.8	3.8	
实施例 11	34.5	0.0	34.5	31.0	0.0	0.0	0.0	31.0	34.5	2.0	0.9	3.9	
实施例 12	32.3	0.0	32.3	35.5	0.0	0.0	0.0	35.5	32.3	2.0	1.1	4.1	
实施例 13	31.3	0.0	31.3	37.5	0.0	0.0	0.0	37.5	31.3	2.0	1.2	4.2	
实施例 14	33.3	0.0	33.3	25.0	8.3	0.0	0.0	33.3	33.3	2.0	1.0	4.0	
实施例 15	33.3	0.0	33.3	16.7	16.7	0.0	0.0	33.3	33.3	2.0	1.0	4.0	
实施例 16	33.3	0.0	33.3	8.3	25.0	0.0	0.0	33.3	33.3	2.0	1.0	4.0	
实施例 17	33.3	0.0	33.3	0.0	33.3	0.0	0.0	33.3	33.3	2.0	1.0	4.0	
实施例 18	33.3	0.0	33.3	26.7	0.0	6.7	0.0	33.3	33.3	2.0	1.0	4.0	
实施例 19	33.3	0.0	33.3	26.7	0.0	0.0	6.7	33.3	33.3	2.0	1.0	4.0	
实施例 20	33.3	0.0	33.3	16.7	5.6	5.6	5.6	33.4	33.3	2.0	1.0	4.0	
实施例 21	26.7	6.7	33.3	33.3	0.0	0.0	0.0	33.3	33.3	2.0	1.0	4.0	
实施例 22	20.0	13.3	33.3	33.3	0.0	0.0	0.0	33.3	33.3	2.0	1.0	4.0	

1) c1 是熔融状态下, 设 M 以 +2 状态存在而计算得出的。

[0147] 将所得的原料调配物填充在包含 20 质量 % 铈的铂制坩埚中。接着, 将该坩埚放入具备硅化钼制发热体的电炉 (Motoyama Co., Ltd. 制造, 型号: NH-3035) 中。对该电炉一边以 2L/ 分钟的流量流通 N₂ 气, 一边以 300℃ / 小时的速度升温, 在 1450~1500℃ 下加热 0.5 小

时。以目视确认成为透明状态,得到熔融物。

[0148] (工序(2))

[0149] 接着,使坩埚中的熔融物通过每分钟 400 转的直径约 15cm 的不锈钢制双辊,由此以 $-1 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C} / \text{秒}$ 的速度冷却熔融物,得到片状的固化物。所得的固化物为玻璃状物质。

[0150] (工序(3))

[0151] 将所得的片状固化物用手轻轻揉搓进行粗粉碎后,使用钵杵和研钵进行粗粉碎。进而,将氧化锆制小球作为粉碎介质,用行星式研磨机以干法混合·粉碎得到粉碎物。用激光衍射/散射式粒度分析仪(堀场制作所制造,装置名:LA-950)测定实施例 1 的粉碎物的粒径,结果以体积换算的中值粒径计为 $2.8 \mu\text{m}$ 。

[0152] (工序(4))

[0153] 在 3 体积 % H_2 -Ar 气体中、 700°C 下将所得的粉碎物加热 8 小时,由此得到硅酸化合物颗粒。进而,在各例中,在 3 体积 % H_2 -Ar 气中对各粉碎物进行 $600^\circ\text{C} \times 8$ 小时的加热、或 $800^\circ\text{C} \times 8$ 小时的加热、或 $900^\circ\text{C} \times 8$ 小时的加热,由此,在各温度下均得到各自的硅酸化合物颗粒。

[0154] (X 射线衍射)

[0155] 用 X 射线衍射装置(Rigaku Corporation. 制造、装置名:RINTTTRIII)调查所得的硅酸化合物颗粒的矿物相。其结果,实施例 1~22 的颗粒均为斜方晶,得到了属于空间群 $\text{Pmn}2_1$ 的橄榄石型(参照 K. Zaghbi et al., Journal of Power Sources, 160, 1381-1386, 2006)的晶体。实施例 1 中, 600°C 、 700°C 、 800°C 以及 900°C 下加热 8 小时所得的硅酸化合物颗粒的 X 射线衍射图分别示于图 1 的(a)、(b)、(c) 以及(d)。另外,实施例 14、15、16 以及 17 中, 700°C 下加热 8 小时所得的硅酸化合物颗粒的 X 射线衍射图分别示于图 2 的(a)、(b)、(c) 以及(d)。

[0156] (粒度分布和比表面积)

[0157] 用激光衍射/散射式粒度分析仪(堀场制作所制造,装置名:LA-920)测定实施例 1 所得的硅酸化合物的粒径分布,以体积换算的中值粒径为 $4.2 \mu\text{m}$ 。进而,用比表面积测定装置(岛津制作所制造,装置名:ASAP2020)测定实施例 1 所得的硅酸化合物的比表面积,结果为 $5.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

[0158] (组成分析)

[0159] 测定所得的硅酸化合物颗粒的化学组成。首先,将硅酸化合物颗粒在 2.5 mol/L 的 KOH 溶液中、 120°C 下加热进行密闭分解,将分解液在盐酸酸性条件下干燥固化,再次制成盐酸酸性溶液并过滤后,得到滤液和残渣。滤液中的 Si、Fe、Mn、Co 和 Ni 使用电感耦合发射光谱分析装置(Seiko Instruments Inc. 制造、装置名:SPS3100)进行定量。另外滤液中的 Li 和 Na 使用原子吸收光度计(Hitachi High-Technologies Corporation. 制造、装置名:Z-2310)进行定量。由测定的 Si、Fe、Mn、Co、Ni、Li 以及 Na 含量算出 SiO_2 、FeO、MnO、CoO、NiO、 Li_2O 以及 Na_2O 。进而,残渣灰化后,用氢氟酸-硫酸进行分解处理,将该处理造成的重量减少作为 SiO_2 含量。此外,将以该值与滤液中的 SiO_2 量的总量作为总 SiO_2 含量。测定的元素的氧化物换算的含量与熔融物的目标组成相比,均为 $\pm 3 \text{ mol}\%$ 以内。另外,求出 Li_2O 、MO 以及 SiO_2 含量的总量,为 $98 \sim 102 \text{ mol}\%$,确认了测定的再现性。另外,确认了由 Fe、Mn、Co 以及 Ni 含量算出 FeO、MnO、CoO 以及 NiO 含量的妥当性。实施例 1、4、12、14~19、21 以及 22

中,关于 700℃下加热 8 小时所得的硅酸化合物颗粒,将由它们的定量值求出的硅酸化合物颗粒的化学组成示于表 2。

[0160] [表 2]

[0161]

	化学组成
实施例 1	$\text{Li}_{1.98}\text{Fe}_{1.02}\text{SiO}_{4.01}$
实施例 4	$\text{Li}_{2.15}\text{Fe}_{1.03}\text{SiO}_{4.11}$
实施例 12	$\text{Li}_{1.96}\text{Fe}_{1.12}\text{SiO}_{4.10}$
实施例 14	$\text{Li}_{1.98}\text{Fe}_{0.76}\text{Mn}_{0.25}\text{SiO}_{4.00}$
实施例 15	$\text{Li}_{1.97}\text{Fe}_{0.53}\text{Mn}_{0.48}\text{SiO}_{4.00}$
实施例 16	$\text{Li}_{2.00}\text{Fe}_{0.24}\text{Mn}_{0.77}\text{SiO}_{4.01}$
实施例 17	$\text{Li}_{2.01}\text{Mn}_{1.00}\text{SiO}_{4.01}$
实施例 18	$\text{Li}_{1.97}\text{Fe}_{0.80}\text{Co}_{0.21}\text{SiO}_{4.00}$
实施例 19	$\text{Li}_{1.96}\text{Fe}_{0.81}\text{Ni}_{0.22}\text{SiO}_{4.01}$
实施例 21	$\text{Li}_{1.57}\text{Na}_{0.39}\text{Fe}_{1.02}\text{SiO}_{4.00}$
实施例 22	$\text{Li}_{1.19}\text{Na}_{0.82}\text{Fe}_{1.01}\text{SiO}_{4.02}$

[0162] [实施例 23~26]

[0163] 在 Ar 气中,将实施例 1 和 14~16 中经过工序(1)~(3)所得的粉碎物与实施例 1 同样地进行 700℃×8 小时的加热、或 800℃×8 小时的加热、或 900℃×8 小时的加热,由此使硅酸化合物颗粒析出。调查所得的硅酸化合物颗粒的矿物相。均为斜方晶,得到了属于空间群 $\text{Pmn}2_1$ 的橄榄石型(参照 R.Dominko et al., Electrochemistry Communications 8, 217-2222006)的晶体。实施例 23~26 中,700℃下加热 8 小时所得的硅酸化合物颗粒的 X 射线衍射图分别示于图 3 的(a)、(b)、(c)以及(d)。

[0164] [实施例 27~30]

[0165] 将实施例 1 和 14~16 中经过工序(1)~(2)然后进行粗粉碎所得的粗粉碎物与乙炔黑混合,使粗粉碎物与乙炔黑中的碳量的质量比为 9:1,与实施例 1 同样地操作,用行星式研磨机进行粉碎。将含碳粉碎物在 Ar 气中、700℃和 900℃下加热 8 小时得到硅酸化合物颗粒。所得的硅酸化合物颗粒的 X 射线衍射图与橄榄石型硅酸铁锂的 X 射线衍射图一致。实施例 27~30 中,700℃下加热所得的硅酸化合物颗粒的 X 射线衍射图分别示于图 4 的(a)、(b)、(c)以及(d)。用碳分析装置(堀场制作所制造、装置名:EMIA-920V)测定所得的硅酸化合物颗粒的碳含量,为 9.8 质量%。另外,用碳分析装置(堀场制作所制造、装置名:EMIA-920V)测定实施例 27 的 700℃下加热 8 小时所得的硅酸化合物颗粒的比表面积,为

17.0m²/g。进而测定同样的硅酸化合物的粒径分布,以体积换算的中值粒径计为 3.6 μm。

[0166] [实施例 31]

[0167] 将实施例 1 中经过工序(1)~(2) 然后进行粗粉碎所得的粗粉碎物与蔗糖水溶液混合,使粗粉碎物与蔗糖中的碳量的质量比为 9:1,与实施例 27 同样地操作,进行粉碎、加热得到硅酸化合物颗粒。所得的硅酸化合物颗粒的 X 射线衍射图与橄榄石型硅酸铁锂的 X 射线衍射图一致。测定所得的硅酸化合物颗粒的碳含量,为 2.5 质量%。另外,测定硅酸化合物的比表面积,为 25.3m²/g。进而测定相同的硅酸化合物的粒径分布,以体积换算的中值粒径计为 3.5 μm。

[0168] [实施例 32]

[0169] 将实施例 1 中经过工序(1)~(2) 然后进行粗粉碎所得的粗粉碎物与乙炔黑与蔗糖水溶液混合,使粉碎物与乙炔黑中的碳量与蔗糖中的碳量的质量比为 9:0.5:0.5,与实施例 27 同样地操作,进行粉碎、加热得到硅酸化合物颗粒。所得的硅酸化合物颗粒的 X 射线衍射图与橄榄石型硅酸铁锂的 X 射线衍射图一致。测定所得的硅酸化合物颗粒的碳含量,为 7.1 质量%。测定硅酸化合物的比表面积,为 22.3m²/g。

[0170] [实施例 33]

[0171] 分别称量碳酸锂(Li₂CO₃)、三氧化二铁(Fe₂O₃)和二氧化硅(SiO₂),以使熔融物的组成以 Li₂O、FeO 以及 SiO₂ 换算量(单位:摩尔%)计为 33.3%、33.3% 以及 33.3% (式(1)中的 a 为 2、b 为 1、c1 为 4。),用干法混合·粉碎得到原料调配物。将该原料调配物与实施例 1 同样地经过工序(1)~(2) 然后进行粗粉碎得到粗粉碎物。与实施例 27 同样地将所得的粗粉碎物与乙炔黑混合、粉碎,进而将含碳粉碎物在 Ar 气中、700℃下加热 8 小时得到硅酸化合物颗粒。所得的硅酸化合物颗粒的 X 射线衍射图与橄榄石型硅酸铁锂的 X 射线衍射图一致。测定所得的硅酸化合物颗粒的碳含量,为 3.6 质量%。测定硅酸化合物的比表面积,为 18.0m²/g。

[0172] [实施例 34]

[0173] 分别称量碳酸锂(Li₂CO₃)、三氧化二铁(Fe₂O₃)和二氧化硅(SiO₂),以使熔融物的组成以 Li₂O、FeO 以及 SiO₂ 换算量(单位:摩尔%)计为 33.3%、33.3% 以及 33.3% (式(1)中的 a 为 2、b 为 1、c1 为 4。),用干法混合·粉碎得到原料调配物。除了不对该原料调配物进行气氛控制而是在空气中熔融以外,与实施例 1 同样地经过工序(1)~(2) 然后进行粗粉碎得到粗粉碎物。与实施例 27 同样地将所得的粗粉碎物与乙炔黑混合、粉碎,进而将含碳粉碎物在 Ar 气中、700℃下加热 8 小时得到硅酸化合物颗粒。所得的硅酸化合物颗粒的 X 射线衍射图与橄榄石型硅酸铁锂的 X 射线衍射图一致。测定所得的硅酸化合物颗粒的碳含量,为 4.1 质量%。另外,测定硅酸化合物的比表面积,为 20.1m²/g。

[0174] [比较例 1]

[0175] 分别称量碳酸锂(Li₂CO₃)、三氧化二铁(Fe₂O₃)和二氧化硅(SiO₂),以使熔融物的组成以 Li₂O、FeO 以及 SiO₂ 换算量(单位:摩尔%)计为 50.0%、25.0% 以及 25.0% (式(1)中的 a 为 4、b 为 1、c1 为 5。),用干法混合·粉碎得到原料调配物。与实施例 1 同样地将该原料调配物熔融,但由于式(1)中的 a 不为 1.1 ≤ a ≤ 2.7,因此熔融物在冷却前发生结晶化,无法进行工序(2)。

[0176] [比较例 2]

[0177] 分别称量碳酸锂(Li_2CO_3)、三氧化二铁(Fe_2O_3)和二氧化硅(SiO_2),以使熔融物的组成以 Li_2O 、 FeO 以及 SiO_2 换算量(单位:摩尔%)计为25.0%、50.0%以及25.0%(式(1)中的a为2、b为2。),用干法混合·粉碎得到原料调配物。与实施例1同样地将该原料调配物加热熔融,但由于式(1)中的b不为 $0.6 \leq b \leq 1.4$,因此无法完全熔融。

[0178] [实施例 35]

[0179] 分别称量碳酸锂(Li_2CO_3)、四氧化三铁(Fe_3O_4)和二氧化硅(SiO_2),以使熔融物的组成以 Li_2O 、 FeO 以及 SiO_2 换算量(单位:摩尔%)计为33.3%、33.3%以及33.3%(式(1)中的a为2、b为1、c1为4。),用干法混合·粉碎得到原料调配物。与实施例1同样地将该原料调配物在 1450°C 下加热熔融后,以 300°C /小时冷却得到固化物。用X射线衍射鉴定所得的固化物的矿物相,由于冷却速度比 $-10^3 \sim -10^{10}^\circ\text{C}$ /秒慢,因此橄榄石型的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的生成并非所确认到的产物的主成分,而是以 Li_2SiO_3 和 Fe_3O_4 为主成分的矿物相。

[0180] [实施例 36]

[0181] 将实施例35所得的固化物粉碎,在3体积% H_2 -Ar气体中、 700°C 下加热8小时。另外,在 900°C 下加热8小时。用X射线衍射鉴定所得的化合物的矿物相,是以 Li_2SiO_3 和 Fe_3O_4 为主成分的矿物相,橄榄石型的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的生成并非所确认到的产物的主成分。

[0182] [实施例 37]

[0183] 分别称量碳酸锂(Li_2CO_3)、二氧化锰(MnO_2)、二氧化硅(SiO_2),以使熔融物的组成以 Li_2O 、 MnO 以及 SiO_2 换算量(单位:摩尔%)计为33.3%、33.3%以及33.3%(式(1)中的a为2、b为1、c1为4。),用干法混合·粉碎得到原料调配物。与实施例35同样地将该原料调配物加热熔融后冷却得到固化物。用X射线衍射鉴定所得的固化物的矿物相,由于冷却速度比 $-10^3 \sim -10^{10}^\circ\text{C}$ /秒慢,因此橄榄石型的硅酸化合物的生成并非所确认到的产物的主成分,而是以 Li_2SiO_3 、 MnO_2 以及 Mn_3O_4 为主成分的矿物相。

[0184] [实施例 38]

[0185] 将实施例37所得的固化物粉碎,在3体积% H_2 -Ar气体中、 700°C 下加热8小时。另外,在 900°C 下加热8小时。用X射线衍射鉴定所得的固化物的矿物相,是以 Li_2SiO_3 和 Fe_3O_4 为主成分的矿物相,橄榄石型的 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的生成并非所确认到的产物的主成分。

[0186] [实施例 39]

[0187] (Li离子二次电池用正极和评价用电池的制造)

[0188] 将实施例7所得的硅酸化合物颗粒作为活性物质,称量该活性物质,使其与作为粘结剂的聚偏二氟乙烯树脂和作为导电材料的乙炔黑以质量比计成为85:5:10的比率,以N-甲基吡咯烷酮为溶剂,将它们充分地混合制备浆料。接着,用棒涂机将浆料涂布在厚度 $30\ \mu\text{m}$ 的铝箔上。在空气中、 120°C 下使其干燥去除溶剂后,通过辊式压制机将涂覆层压实,并切下宽 10mm ×长 40mm 的条状。

[0189] 将涂覆层以留出条状铝箔的前端 $10 \times 10\text{mm}$ 的部分的方式剥离,将其制成电极。所得电极在经过辊式压制机后的涂覆层厚度为 $20\ \mu\text{m}$ 。将所得的电极在 150°C 下真空干燥之后,移入充满了纯化氩气的手套箱中,隔着多孔聚乙烯薄膜制隔膜,将其与在镍网上压接锂箔而成的对电极对置,进而用聚乙烯板夹住两侧来固定。

[0190] 将对置的电极放入聚乙烯制烧杯,注入将六氟化磷酸锂以 1mol/L 的浓度溶解在碳酸亚乙酯与碳酸甲乙酯的混合溶剂(体积比1:1)中而成的非水电解液,使其充分浸渍。将

浸渍电解液后的电极从烧杯中取出,放入铝层压薄膜袋中,将引线部取出进行密封而构成半电池。如下测定该半电池的特性。

[0191] (Li 离子二次电池用正极的充放电特性评价)

[0192] 将所得的半电池放入 25℃ 的恒温槽中,连接到恒定电流充放电试验机(北斗电工公司制造,装置名:HJ201B)上进行充放电试验。将电流密度设为使电极活性物质的每单位质量(除去导电材料和粘结剂的质量)的电流值为 10mA/g,进行充放电。使充电终止电位以 Li 对电极标准计为 4.2V,到达终止电压后立即开始放电。使放电终止电压以 Li 对电极标准计为 1.5V。将该充放电循环重复 10 个循环。第 10 个循环的放电容量为 159mAh/g。进而,60℃ 下同样操作将充放电循环重复 10 个循环。第 10 个循环的放电容量为 150mAh/g。

[0193] [实施例 40~41]

[0194] 使用实施例 27 和 29 所得的硅酸化合物颗粒作为活性物质,将其与作为粘结剂的聚偏二氟乙烯树脂和作为导电材料的乙炔黑混合成以质量比为 90:5:5 的比率,除此以外与实施例 39 同样地制造电极,在 60℃ 下评价充放电特性。第 10 个循环的放电容量分别为 160mAh/g (实施例 27)、225mAh/g (实施例 29)。

[0195] [比较例 3]

[0196] 分别称量碳酸锂(Li_2CO_3)、四氧化三铁(Fe_3O_4)以及二氧化硅(SiO_2),以使熔融物的组成为与实施例 7 相同的比率,与实施例 1 同样地操作,经过工序(1)~(3)得到粉碎物,将该粉碎物通过网眼 106 μm 的筛子而去除粗大颗粒。将粉碎物作为正极活性物质而不经工序(4)。使用正极活性物质,与实施例 39 同样地制造电极,在 25℃ 下评价充放电特性。由于在硅酸化合物的制造中未经过工序(4),因此第 10 个循环的放电容量为 5mAh/g。

[0197] [实施例 42]

[0198] 使用实施例 36 所得的粉碎物在 700℃ 下加热 8 小时所得的硅酸化合物颗粒作为活性物质,与实施例 39 同样地制造电极,在 25℃ 下评价充放电特性。由于硅酸化合物的制造中工序(2)的冷却速度比 $-10^3\sim-10^{10}\text{℃/秒}$ 慢,因此第 10 个循环的放电容量为 7mAh/g。

[0199] 产业上的可利用性

[0200] 本发明的硅酸化合物的制造方法易于控制硅酸化合物的组成、且易于制造,因此是有用的。所得的硅酸化合物应用在二次电池用正极材料、进而应用在二次电池上是有用的。

[0201] 此外,将 2010 年 6 月 25 日申请的日本特许出愿 2010-144790 号的说明书、权利要求书、附图以及摘要的全部内容援引至此,作为本发明的说明书的公开而引入。

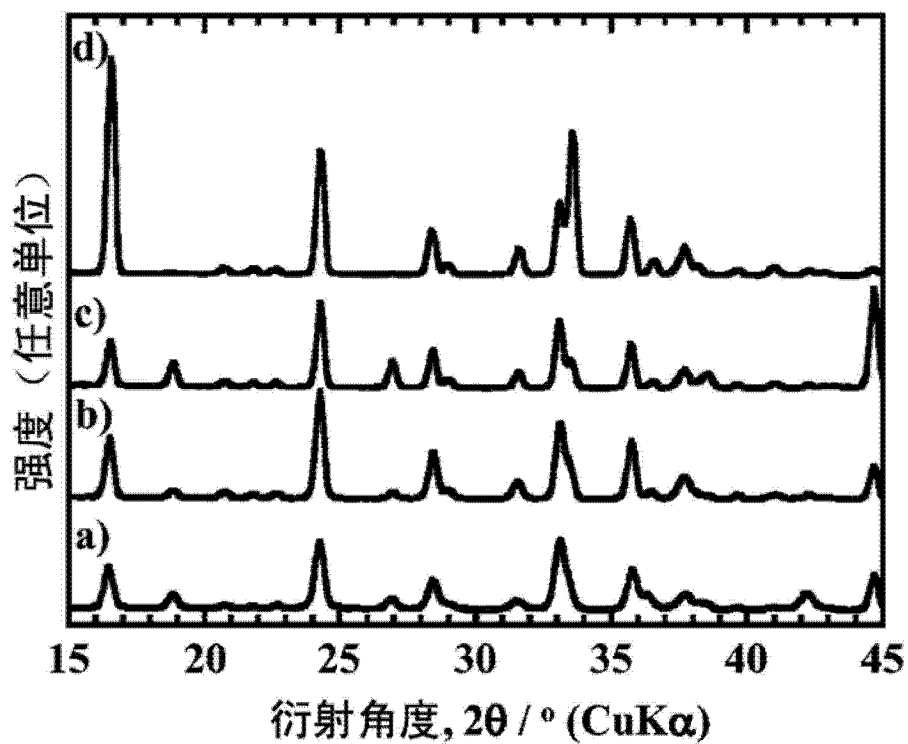


图 1

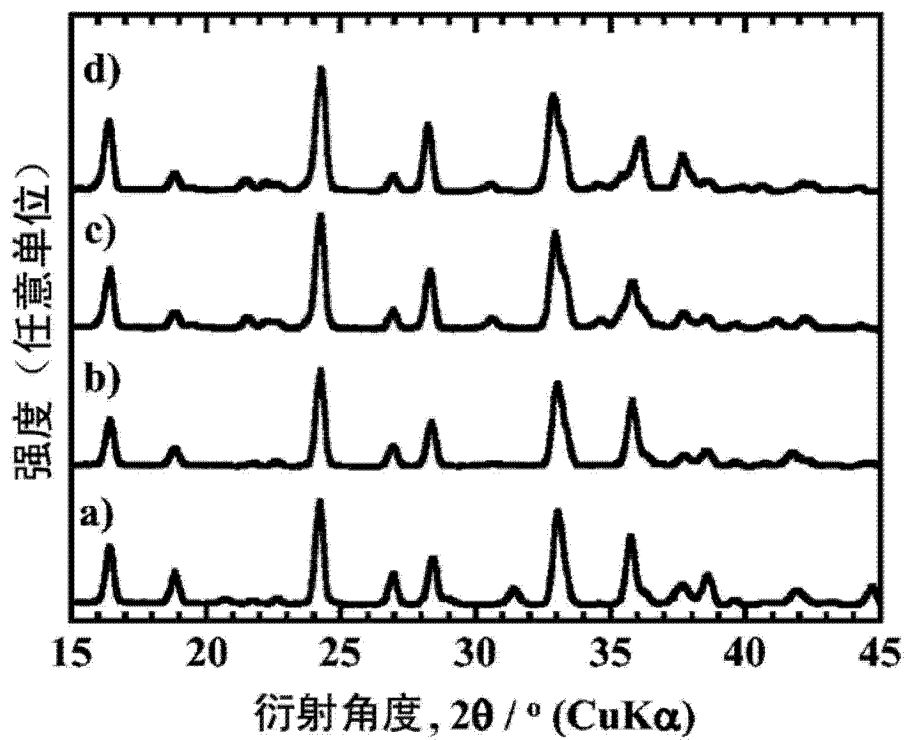


图 2

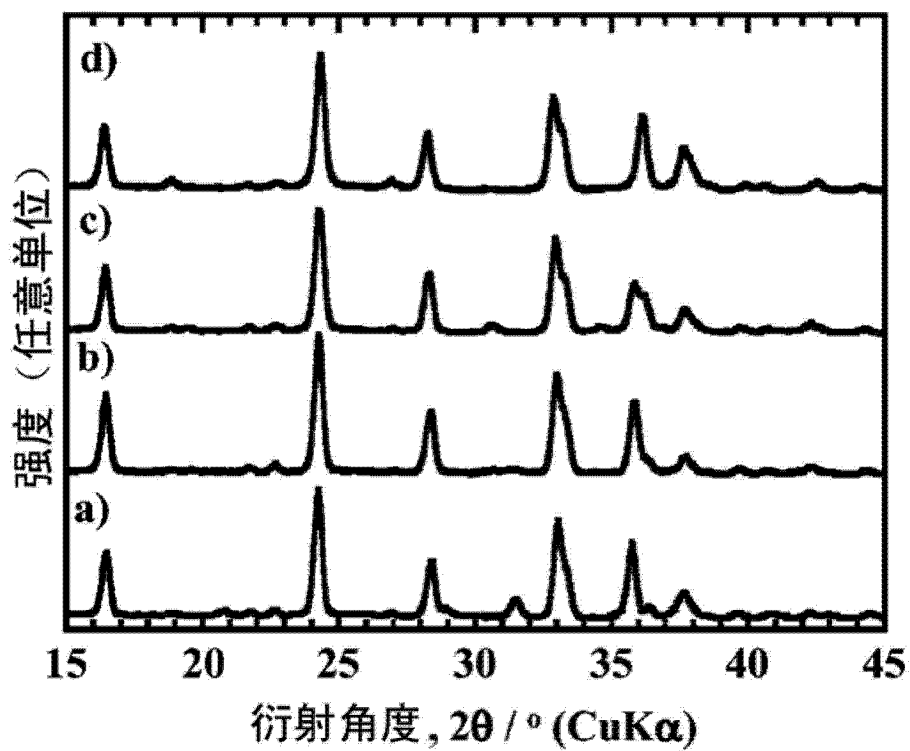


图 3

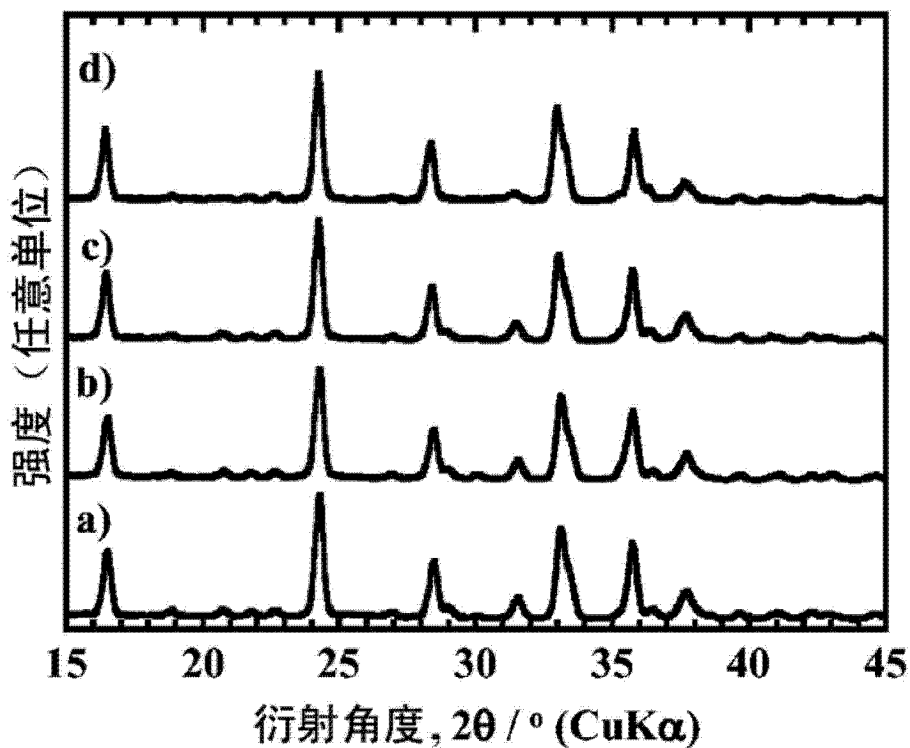


图 4