



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102557054 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 11

(21) 申请号 201110321348. 7

H01M 4/04 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 10. 12

(30) 优先权数据

2010-232203 2010. 10. 15 JP

(71) 申请人 株式会社半导体能源研究所

地址 日本神奈川县厚木市

(72) 发明人 山梶正树 奈良航司 元吉真子

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 孔青 林毅斌

(51) Int. Cl.

C01B 33/20 (2006. 01)

H01M 4/58 (2010. 01)

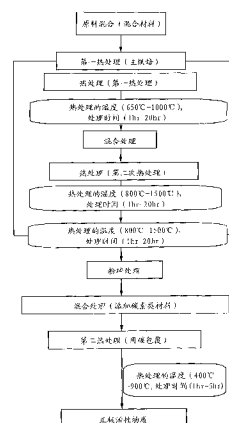
权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图 5 页

(54) 发明名称

蓄电装置用正极活性物质的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题之一是提供一种提高了电容特性及电子传导性的蓄电装置用正极活性物质的制造方法。在包括由通式 Li_2MSiO_4 表示的硅酸锂化合物的蓄电装置用正极活性物质的制造工序中, 对混合材料在高温下进行热处理, 然后进行粉碎处理, 添加碳类材料再次进行热处理, 从而可以在提高包含在混合材料中的物质之间的反应性、改善结晶性的同时, 实现因高温处理而显著成长的结晶粒径的微粒子化以及结晶性的恢复, 并可以在结晶化了的混合材料的粒子表面担载碳。因此, 可以在使所得到的正极活性物质的锂脱离及插入变得更容易的同时, 制造电子传导性优异的蓄电装置用正极活性物质。另外, 通过利用所得到的蓄电装置用正极活性物质制造锂离子电池, 可以获得放电容量大的锂离子电池。



1. 一种蓄电装置用正极活性物质的制造方法,包括如下步骤:

对混合有含锂化合物、含有过渡金属的化合物和含硅化合物的混合材料进行第一热处理;

在所述第一热处理后对所述混合材料进行粉碎处理;

在所述混合材料中添加碳类材料并进行混合处理;和

在比所述第一热处理的温度低的温度下进行第二热处理。

2. 根据权利要求1所述的蓄电装置用正极活性物质的制造方法,其中,所述过渡金属选自锰、铁、钴和镍。

3. 根据权利要求1所述的蓄电装置用正极活性物质的制造方法,其中,所述第一热处理在800℃以上且1500℃以下的温度下进行,而所述第二热处理在400℃以上且900℃以下的温度下进行。

4. 根据权利要求1所述的蓄电装置用正极活性物质的制造方法,其中,在不同的温度下进行多次所述第一热处理,所述温度按热处理的进行顺序依次增高。

5. 根据权利要求1所述的蓄电装置用正极活性物质的制造方法,其中,所述碳类材料是葡萄糖、环状单糖类、直链单糖类及多糖类中的任何一种。

6. 根据权利要求1所述的蓄电装置用正极活性物质的制造方法,其中,担载于所述正极活性物质的表面上的碳层的厚度为100nm以下。

蓄电装置用正极活性物质的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及蓄电装置用正极活性物质的制造方法。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池由于体积小、重量轻且具有可靠性,所以已被广泛用作便携式电子装置的电源。此外,由于越来越意识到环境问题和能源问题,安装有锂离子二次电池的电力牵引车辆的开发进展快速。

[0003] 作为锂离子二次电池的正极活性物质,已知具有橄榄石结构的磷酸化合物(LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 LiCoPO_4 、 LiNiPO_4 等)。但是,磷酸化合物有由于其结构而被限制充电容量,且工作电压高的问题。因此,已提出使用具有上述同样的橄榄石结构但是理论充电容量高的硅酸类(硅酸盐)化合物(LiFeSiO_4 、 LiMnSiO_4 等)作为正极活性物质。

[0004] 作为用作锂离子二次电池的正极活性物质的硅酸类(硅酸盐)锂化合物(LiFeSiO_4 、 LiMnSiO_4 等)的合成方法,已知水热合成法及固相反应法。虽然通过利用水热合成法能够实现化合物的微粒子化,但是优选利用可以进行批量生产且可以实现低成本化的固相反应法。

[0005] 然而,在利用固相反应法的情况下,通常为了提高反应性需要对将正极活性物质的材料混合而成的混合材料在高温下进行长时间处理,其结果,合成了化合物的结晶粒径增大,由此有作为正极活性物质需要的电子传导性的降低以及电容特性的降低等问题,已对其进行了各种研究。

[0006] [专利文献 1] 日本专利申请公开 2008-218303 号公报

发明内容

[0007] 鉴于上述问题,所公开的发明的一个方式中,以提供一种利用固相反应法的蓄电装置用正极活性物质的硅酸类锂化合物的制造方法作为课题之一,该制造方法是作为能够实现提高电容特性及电子传导性的蓄电装置用正极活性物质的硅酸类锂化合物的制造方法。

[0008] 本发明的一个方式是一种蓄电装置用正极活性物质的制造方法,其中,对将蓄电装置用正极活性物质的材料混合而成的混合材料在高温下进行热处理,然后进行粉碎处理,添加碳类材料再次进行热处理,从而可以在提高包含在混合材料中的物质之间的反应性、改善结晶性的同时,实现因高温处理而显著成长的结晶粒径的微粒子化以及结晶性的恢复,并可以在结晶化了的混合材料的粒子表面担载碳。

[0009] 本发明的一个方式是一种蓄电装置用正极活性物质的制造方法,其特征在于:对将含锂化合物,含有选自锰、铁、钴或镍中的金属元素的化合物与含硅化合物混合而成的混合材料进行第一热处理;在第一热处理后对混合材料进行粉碎处理;在混合材料中添加碳类材料并混合;以低于第一热处理的温度进行第二热处理。

[0010] 另外,在上述构成中,其特征在于:第一热处理为 800°C 以上 1500°C 以下,第二热

处理为 400℃ 以上 900℃ 以下。

[0011] 另外,在上述构成中,其特征在于:在第一热处理中以不同的温度进行多次热处理,并且该热处理的温度按热处理的进行顺序依次增高。

[0012] 另外,在上述构成中,其特征在于:碳类材料是葡萄糖、环状单糖类、直链单糖类及多糖类中的任何一种。

[0013] 通过采用本发明的一个方式,虽然利用包括高温热处理的固相反应法而制造蓄电装置用正极活性物质的硅酸类锂化合物,但是可以实现所获得的硅酸类锂化合物的微粒子化。另外,可以在实现微粒子化了的硅酸类锂化合物的结晶性的恢复的同时,在结晶化了的混合材料的粒子表面担载碳。通过这样的方式,可以在使蓄电装置用正极活性物质的锂脱离及插入变得更容易的同时,提高电子传导性,因此可以提供电容特性及电子传导性优异的蓄电装置用正极活性物质。

附图说明

[0014] 图 1 是表示蓄电装置用正极活性物质的制造方法的一个方式的图;

[0015] 图 2 是表示蓄电装置的一个方式的图;

[0016] 图 3A 和 3B 是表示蓄电装置的应用实例的图;

[0017] 图 4 是表示蓄电装置的应用实例的图;

[0018] 图 5A 和 5B 是表示在实施例中制造的蓄电装置用正极活性物质的特征的照片;

[0019] 图 6A 和 6B 是表示在实施例中制造的蓄电装置用正极活性物质的特性的图。

具体实施方式

[0020] 以下,参照附图详细地说明本发明的实施方式。但是,本发明不局限于以下说明的内容,其方式及详细内容在不脱离本发明的宗旨及其范围的情况下可以被变换为各种各样的形式。因此,本发明不应该被解释为仅限定在下文示出的实施方式所记载的内容中。

[0021] 实施方式 1

[0022] 在本实施方式中,将说明蓄电装置用正极活性物质的制造方法的一个实例。更具体来说,在本实施方式中,将说明利用固相反应法的蓄电装置用正极活性物质的制造方法的一个实例,所述蓄电装置用正极活性物质包括由通式 Li_2MSiO_4 表示的硅酸锂化合物。

[0023] 在上述通式中,M 例如表示选自锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni) 等的过渡金属中的一种或多种金属。

[0024] 首先,将在通式 Li_2MSiO_4 中被用作 Li 的供应源的含锂化合物、被用作 Si 的供应源的含硅化合物、被用作 M 的供应源的含有过渡金属(如选自锰、铁、钴、镍中的过渡金属元素)的化合物混合,以形成混合材料。

[0025] 作为含锂化合物,例如,可以使用碳酸锂 (Li_2CO_3)、氧化锂 (Li_2O)、过氧化锂 (Li_2O_2) 等的锂盐。

[0026] 另外,作为含硅化合物,例如,可以使用氧化硅 (SiO_2 或 SiO 等)。此外,也可以使用硅 (Si)。

[0027] 另外,硅酸锂 (Li_2SiO_3) 等可以作为兼作上述含锂化合物和含硅化合物的物质使用。

[0028] 另外,作为含有过渡金属元素的化合物,例如,可以使用氧化铁(FeO)、氧化锰(MnO)、氧化钴(CoO)及氧化镍(NiO)等的氧化物;草酸铁(II)二水合物($\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、草酸锰(II)二水合物($\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、草酸钴(II)二水合物($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)及草酸镍(II)二水合物($\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)等的草酸盐;碳酸铁(II)(FeCO_3)、碳酸锰(II)(MnCO_3)、碳酸钴(II)(CoCO_3)及碳酸镍(II)(NiCO_3)等的碳酸盐等。

[0029] 作为用于混合上述化合物的方法,例如,有球磨处理。具体的方法如下:将挥发性高的溶剂例如丙酮加入到化合物中,通过使用金属制或陶瓷制的球(球直径 ϕ 为1mm以上且10mm以下),并利用行星式球磨机,以50rpm以上且500rpm以下的旋转数、30分钟以上且5小时以下的旋转时间进行处理。通过进行球磨处理,可以混合各化合物并实现各化合物的微粒子化,因此,可以实现所制造的蓄电装置用正极活性物质(硅酸锂化合物)的微粒子化。此外,通过进行球磨处理,可以均匀地混合各化合物,并且可以提高所制造的蓄电装置用正极活性物质的结晶性。注意,这里示出丙酮作为溶剂,但是,还可以使用不溶解原料的溶剂,例如乙醇或甲醇等。

[0030] 在将所得到的混合材料加热并蒸发溶剂之后,使用压粒机施加压力,将混合材料成型为粒料,对成型了的粒料进行第一热处理(主烘焙)。第一热处理可以在800℃以上且1500℃以下(优选为900℃左右)的温度下进行1小时以上且20小时以下(优选为10小时左右)。这里,通过以800℃以上的高温进行第一热处理(主烘焙),可以提高混合材料内部的反应性,并可以实现短时间的结晶化。另外,为了提高混合材料的反应性优选以高温进行热处理,但是,由于急剧的加热会产生不同于目的物的副生成物,因此,作为第一热处理也可以进行温度不同的多次热处理。也就是说,如图1的方案所示,可以首先进行低温度的热处理(第一次的热处理),然后在高温下进行热处理(第二次的热处理)。

[0031] 另外,第一热处理优选在氢气氛或稀有气体(氦、氖、氩或氙等)或氮等的惰性气体气氛中进行。

[0032] 另外,当如图1所示那样,作为第一热处理(主烘焙)进行2次热处理时,在650℃以上且1000℃以下(优选为900℃左右)的温度下进行1小时以上且20小时以下(优选为10小时左右)的第一次的热处理,即可。

[0033] 在第一次的热处理之后,将丙酮加入到混合材料中,对其进行混合处理。另外,在混合处理中,可以使用研钵或上述球磨机等。作为当使用行星式球磨机进行混合处理时的球磨机的处理条件可为如下:使用球直径 ϕ 为1mm以上且10mm以下的球;旋转数为300rpm以上且500rpm以下(优选为400rpm左右);旋转时间为30分钟以上且3小时以下。

[0034] 接着,在将混合材料加热并蒸发溶剂之后,使用压粒机施加压力,将混合材料成型为粒料,并对成型了的粒料进行第一热处理(主烘焙)中的第二次的热处理。

[0035] 第一热处理(主烘焙)中的第二次的热处理可以在800℃以上且1500℃以下(优选为1000℃左右)的温度下进行1小时以上且20小时以下(优选为10小时左右)。另外,第二次的热处理的温度优选高于上述第一次的热处理的温度。

[0036] 接着,对经过第一热处理(主烘焙)的混合材料添加丙酮等的溶剂,对其进行粉碎处理。另外,作为粉碎处理的方法,优选采用上述使用行星式球磨机的粉碎方法。作为此时的球磨机的处理条件可为如下:使用球直径 ϕ 为1mm以上且10mm以下的球;旋转数为300rpm以上且500rpm以下(优选为400rpm左右);旋转时间为10小时以上且60小时以

下（优选为 20 小时左右）。

[0037] 接着，对经过粉碎处理的混合材料添加作为碳类材料的葡萄糖等的有机化合物，并添加丙酮等的溶剂，进行混合处理。另外，这里的混合处理通过使用上述行星式球磨机而进行。作为此时的球磨机的处理条件可为如下：使用球直径 ϕ 为 1mm 以上且 10mm 以下的球；旋转数为 300rpm 以上且 500rpm 以下（优选为 400rpm 左右）；旋转时间为 30 分钟以上且 3 小时以下（优选为 2 小时左右）。

[0038] 接着，进行第二热处理。作为第二热处理的处理条件可为如下：在 400℃ 以上且 900℃ 以下（优选为 600℃ 左右）的温度下进行 1 小时以上且 5 小时以下（优选为 3 小时左右）。

[0039] 另外，第二热处理优选在氢气氛或稀有气体（氦、氖、氩或氙等）或氮等的惰性气体气氛中进行。

[0040] 通过进行第二热处理，可以使由于上述粉碎处理而产生的混合材料的结晶性恢复，并可以将混合处理中添加的碳类材料所包含的碳担载于混合材料的粒子表面。在本说明书中，将碳担载于硅酸锂化合物粒子的表面的状态也可称为使硅酸锂化合物粒子被碳包覆（carbon coating）。

[0041] 此外，通过使混合材料的结晶性恢复，可以容易进行锂的扩散，从而可以提高电子传导性。另外，通过将碳担载于硅酸锂化合物粒子的表面，可以提高硅酸锂化合物粒子表面的导电率。另外，当硅酸锂化合物粒子通过在表面上担载的碳彼此连接在一起时，硅酸锂化合物粒子彼此导通，从而可以提高导电率。另外，担载于表面的碳（碳层）的厚度为大于 0nm 且 100nm 以下，优选为 5nm 以上且 10nm 以下。

[0042] 另外，由于葡萄糖容易与硅酸基起反应，所以适合于用作碳的供应源。另外，也可以使用对硅酸基的反应性良好的环状单糖类、直链单糖类或多糖类代替葡萄糖。

[0043] 通过上述工序，可以制造能够用作蓄电装置用正极活性物质的硅酸锂化合物。

[0044] 另外，在通过本实施方式所示的制造方法而得到的蓄电装置用正极活性物质中，由于对混合材料在高温下进行热处理，然后进行粉碎处理，添加碳类材料再次进行热处理，因此，可以在提高包含在混合材料中的物质之间的反应性、改善结晶性的同时，实现因高温处理而显著成长的结晶粒径的微粒子化以及结晶性的恢复，并可以在结晶化了的混合材料的粒子表面担载碳。通过这样的方式，可以使所得到的蓄电装置用正极活性物质的锂脱离及插入变得更容易，并可以提高电子传导性。因此，在利用上述蓄电装置用正极活性物质的蓄电装置中，可以提高放电容量，并可以提高充放电的速度，即比率特性。

[0045] 以上，本实施方式所示的构成、方法等可以与其他实施方式所示的构成、方法等适当地组合而使用。

[0046] 实施方式 2

[0047] 在本实施方式中，作为使用通过上述实施方式 1 所示的制造方法得到的蓄电装置用正极活性物质的蓄电装置的一个方式，对锂离子二次电池进行说明。图 2 表示锂离子二次电池的概要。

[0048] 在图 2 所示的锂离子二次电池中，在与外部隔离的外壳 120 中设置有正极 102、负极 107 及隔板 110，并且在外壳 120 中填充有电解液 111。另外，在正极 102 与负极 107 之间设置有隔板 110。在本说明书中，正极活性物质层 101 和形成有正极活性物质层 101 的

正极集电体 100 统称为正极 102。此外,负极活性物质层 106 和形成有负极活性物质层 106 的负极集电体 105 统称为负极 107。第一电极 121 与正极集电体 100 连接,第二电极 122 与负极集电体 105 连接,并且通过第一电极 121 及第二电极 122 进行充电和放电。此外,虽然显示在正极活性物质层 101 与隔板 110 之间以及在负极活性物质层 106 与隔板 110 之间分别存在一定间隙,但是,不局限于此,正极活性物质层 101 可以与隔板 110 接触,并且负极活性物质层 106 可以与隔板 110 接触。此外,也可以在正极 102 与负极 107 之间设置隔板 110 的状态下,将其卷成圆柱形。

[0049] 在正极集电体 100 上形成有正极活性物质层 101。正极活性物质层 101 中含有正极活性物质。在本实施方式中,作为正极活性物质含有根据实施方式 1 制造的蓄电装置用正极活性物质。另一方面,在负极集电体 105 上形成有负极活性物质层 106。

[0050] 作为正极集电体 100,可以使用铝、不锈钢等的具有高导电性的材料。正极集电体 100 可以适当地具有箔状、板状、网状等的形状。

[0051] 正极活性物质层 101 可以包含正极活性物质、导电助剂、粘结剂等。

[0052] 另外,作为正极活性物质,使用实施方式 1 所示的硅酸锂化合物。也就是说,在实施方式 1 所示的第二热处理(碳包覆)之后,使用球磨机将得到的硅酸锂化合物再次粉碎,以形成细粉末,并将导电助剂、粘结剂和溶剂混合到所得到的细粉末中,以制成糊膏。

[0053] 作为导电助剂,可以使用本身为电子导体且不会引起与电池装置中的其他材料化学变化的材料。例如,可以使用石墨、碳纤维、炭黑、乙炔黑、VGCF(注册商标)等的碳类材料;铜、镍、铝或银等的金属材料;或其混合物的粉末、纤维等。导电助剂是指有助于在活性物质之间的导电性的物质,并是指填充在分隔的活性物质之间而实现活性物质彼此导通的材料。

[0054] 作为粘结剂,有如下物质:淀粉、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、再生纤维素、二乙酸纤维素等多糖类;聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、EPDM(Ethylene Propylene Diene Monomer:三元乙丙橡胶)橡胶、磺化 EPDM 橡胶、丁苯橡胶、聚丁橡胶、氟橡胶等乙烯基聚合物;以及聚环氧乙烷等聚醚等。

[0055] 在正极活性物质层 101 中,正极活性物质(实施方式 1 所示的硅酸锂化合物)、导电助剂及粘结剂分别以 80wt%至 96wt%、2wt%至 10wt%及 2wt%至 10wt%的比例混合,总量为 100wt%。并且,将体积与正极活性物质、导电助剂及粘结剂的混合物基本上相同的有机溶剂混合到混合物中,并加工成浆料状。这里,将正极活性物质、导电助剂、粘结剂及有机溶剂加工成浆料状而得到的物体称为浆料。作为溶剂,可以举出 N 甲基-2 吡咯烷酮、乳酸酯等。优选以以下方式适当地调节正极活性物质、导电助剂与粘结剂的比例,所述方式使得例如当正极活性物质和导电助剂在成膜时粘合性低时,提高粘结剂的量,而当正极活性物质的电阻高时,提高导电助剂的量。

[0056] 此处,将铝箔用作正极集电体 100,在其上滴下浆料,并通过流延方法薄薄地延展,随后,在通过辊压机进一步伸展并使厚度均匀之后,进行真空干燥(10Pa 以下)或加热干燥(90℃至 280℃),从而在正极集电体 100 上形成正极活性物质层 101。至于正极活性物质层 101 的厚度,选择 20 μm 至 100 μm 之间的所希望的厚度。优选的是,适当地调节正极活性物质层 101 的厚度,使得不出现裂纹和剥离。此外,还取决于电池的形式,当不仅为平板状而卷成圆柱形时,优选以正极活性物质层 101 中不出现裂纹和剥离的方式进行。

[0057] 作为负极集电体 105, 可以使用铜、不锈钢、铁、镍等的具有高导电性的材料。

[0058] 作为负极活性物质层 106, 使用锂、铝、石墨、硅、锗等。既可以通过涂布法、溅射法、蒸镀法等负极集电体 105 上形成负极活性物质层 106, 又可以将每一种材料单独用作负极活性物质层 106。与石墨相比, 锗、硅、锂、铝的理论锂包藏容量 (occlusion capacity) 大。当包藏容量大时, 即使在小面积内也可充足地进行充放电并且可作为负极发挥功能, 因此, 可以实现成本的降低及二次电池的小型化。然而, 由于硅等的体积由于锂包藏增加到 4 倍左右, 因此, 需要注意材料本身易损坏的问题及爆炸的风险等。

[0059] 作为电解质, 可以使用作为液态电解质的电解液、作为固态电解质的固体电解质。电解液含有作为载流子离子的碱金属离子、碱土金属离子, 并且该载流子离子负责电子传导。作为碱金属离子, 例如有锂离子、钠离子或钾离子。作为碱土金属离子, 例如有钙离子、锶离子或钡离子。另外, 也可以使用铍离子或镁离子。

[0060] 电解液 111 例如由溶剂和溶解于溶剂中的溶质 (锂盐或钠盐) 构成。作为锂盐, 例如有氯化锂 (LiCl)、氟化锂 (LiF)、高氯酸锂 (LiClO₄)、氟硼酸锂 (LiBF₄)、LiAsF₆、LiPF₆、Li (C₂F₅SO₂)₂N 等。作为钠盐, 例如有氯化钠 (NaCl)、氟化钠 (NaF)、高氯酸钠 (NaClO₄)、氟硼酸钠 (NaBF₄) 等。

[0061] 作为电解液 111 的溶剂, 有环状碳酸酯类 (例如, 碳酸乙烯酯 (下文中缩写为 EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸丁烯酯 (BC) 及碳酸亚乙烯酯 (VC) 等); 非环状碳酸酯类 (碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸甲丙酯 (MPC)、碳酸甲异丁酯及碳酸二丙酯 (DPC) 等); 脂族羧酸酯类 (甲酸甲酯、乙酸甲酯、丙酸甲酯及丙酸乙酯等); 非环状醚类 (γ -丁内酯等的 γ -内酯类、1,2-二甲氧基乙烷 (DME)、1,2-二乙氧基乙烷 (DEE) 及乙氧基甲氧基乙烷 (EME) 等); 环状醚类 (四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等); 环状砜 (环丁砜等); 烷基磷酸酯 (二甲亚砜、1,3-二氧杂环戊烷等或磷酸三甲酯、磷酸三乙酯及磷酸三辛酯等); 及其氟化物。所有上述溶剂可单独或组合用于电解液 111。

[0062] 作为隔板 110, 可以使用纸; 无纺布; 玻璃纤维; 合成纤维例如尼龙 (聚酰胺)、维尼纶 (聚乙烯醇类纤维, 也称为 vinalon)、聚丙烯 (PP)、聚酯、丙烯酸树脂、聚烯烃、聚氨酯等。注意, 应选择在上述电解液 111 中不溶解的材料。

[0063] 具体来说, 作为隔板 110 的材料, 例如可以将选自氟类聚合物、聚酯例如聚环氧乙烷和聚环氧丙烷、聚烯烃例如聚乙烯和聚丙烯、聚丙烯腈、聚偏二氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、聚甲基丙烯腈、聚乙酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯亚胺、聚丁二烯、聚苯乙烯、聚异戊二烯、聚氨酯类高分子; 其衍生物; 纤维素; 纸; 和无纺布的一种单独使用或者两种组合使用。

[0064] 当对上述锂离子二次电池进行充电时, 正极端子与第一电极 121 连接, 而负极端子与第二电极 122 连接。电子通过第一电极 121 从正极 102 取走, 并通过第二电极 122 转移到负极 107。此外, 锂离子从正极的正极活性物质层 101 中的活性物质溶出, 通过隔板 110 到达负极 107 并进入负极活性物质层 106 中的活性物质。锂离子和电子在该区域中聚集并包藏在负极活性物质层 106 中。同时, 在正极活性物质层 101 中, 从活性物质释放电子并引起包含在活性物质中的金属 M 的氧化反应。

[0065] 在放电时, 在负极 107 中, 负极活性物质层 106 释放锂作为离子, 并且电子转移到第二电极 122。锂离子通过隔板 110, 到达正极活性物质层 101 并进入正极活性物质层 101

中的活性物质。这时,来自负极 107 的电子也到达正极 102 并引起金属 M 的还原反应。

[0066] 如上所述制造的锂离子二次电池使用根据本实施方式 1 所示的制造工序而得到的硅酸锂化合物作为正极活性物质。另外,根据实施方式 1 所示的制造工序而得到的硅酸锂化合物可以实现因高温处理而显著成长的结晶粒径的微粒化以及结晶性的恢复,并可以在结晶化了的混合材料的粒子表面担载碳。通过这样的方式,可以在使所得到的正极活性物质的锂脱离及插入变得更容易的同时,提高电子传导性。因此,可以获得放电容量大且充放电速率高的锂离子二次电池。

[0067] 以上,本实施方式所示的构成、方法等可以与其他实施方式所示的构成、方法等适当地组合而使用。

[0068] 实施方式 3

[0069] 在本实施方式中,对根据本发明的一个方式的蓄电装置的应用方式进行说明。

[0070] 蓄电装置可以安装在多种电子装置中。例如,蓄电装置可以安装在例如数字照相机或摄像机的照相机、移动电话、便携式信息终端、电子书籍用终端、便携式游戏机、数字相框、声频重放装置等。此外,蓄电装置可以安装在电力牵引车辆例如电动汽车、混合动力汽车、铁路用电动车厢、工作车、卡丁车、轮椅或自行车等。

[0071] 根据本发明的一个方式的蓄电装置能够实现高容量化和充放电速率的提高等的特性提高。通过提高蓄电装置的特性,可以实现蓄电装置的小型化及轻量化。通过设置这种蓄电装置,可以实现电子装置或电力牵引车辆等的充电时间的缩短、操作时间的延长、小型化及轻量化等,并且可以提高便利性和设计性。

[0072] 图 3A 示出移动电话的一个实例。在移动电话 3010 中,显示部 3012 安装在外壳 3011 中。外壳 3011 还具备操作按钮 3013、操作按钮 3017、外部连接口 3014、扬声器 3015、麦克风 3016 等。通过在这种移动电话中安装根据本发明的一个方式的蓄电装置,可以提高方便性和设计性。

[0073] 图 3B 示出电子书籍用终端的一个实例。电子书籍用终端 3030 包括第一外壳 3031 及第二外壳 3033 的两个外壳,并且两个外壳由轴部 3032 连为一体。第一外壳 3031 及第二外壳 3033 可以以该轴部 3032 为轴进行开闭工作。第一外壳 3031 安装有第一显示部 3035,而第二外壳 3033 安装有第二显示部 3037。另外,第二外壳 3033 具备操作按钮 3039、电源 3043 及扬声器 3041 等。通过在这种电子书籍用终端中安装根据本发明的一个方式的蓄电装置,可以提高方便性和设计性。

[0074] 图 4 示出电动汽车的一个实例。电动汽车 3050 安装有蓄电装置 3051。作为蓄电装置 3051 的电力,由控制电路 3053 调整输出,供给到驱动装置 3057。控制电路 3053 由计算机 3055 控制。

[0075] 驱动装置 3057 利用单个的直流电动机或交流电动机或者将电动机和内燃机组合而构成。计算机 3055 根据电动汽车 3050 的驾驶员的操作信息(加速、减速、停止等)或行车时的信息(上坡路或下坡路等的信息、施加到驱动轮的负荷信息等)的输入信息对控制电路 3053 输出控制信号。控制电路 3053 根据计算机 3055 的控制信号调整从蓄电装置 3051 供给的电能为控制驱动装置 3057 的输出。当安装有交流电动机时,还安装有将直流转换为交流的转换器。

[0076] 通过利用插电技术(プラグイン技術 plug in technique)从外部供给电力来可

以给蓄电装置 3051 充电。通过作为蓄电装置 3051 安装根据本发明的一个方式的蓄电装置，可以有助于缩短充电时间等，从而可以提高方便性。另外，通过提高充放电速度，可以有助于提高电动汽车的加速力，从而可以有助于提高电动汽车的性能。另外，当通过提高蓄电装置 3051 的特性来进行蓄电装置 3051 本身的小型轻量化时，可以实现车辆的轻量化，也可以减少耗油量。

[0077] 另外，当将蓄电装置安装在作为电力牵引车辆的铁路用电动车厢时，可以从架空电缆或导电轨供给电力来进行充电。

[0078] 以上，本实施方式所示的构成、方法等可以与其他实施方式所示的构成、方法等适当地组合而使用。

[0079] 实施例

[0080] 在本实施例中，描述通过利用根据本发明的一个方式的制造方法，制造作为蓄电装置用正极活性物质的硅酸锰锂 (LiMnSiO_4) 的实例。

[0081] 作为硅酸锰锂的原料使用硅酸锂 (LiSiO_3) 及草酸锰 (II) (MnC_2O_4)，添加丙酮作为溶剂，并进行使用球磨机的混合处理。使用球磨机的混合处理的条件如下：使用陶瓷制的球（球直径 ϕ 为 3mm），旋转数为 400rpm，旋转时间为 2 小时。

[0082] 接着，利用压粒机以 $150\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的压力对通过混合处理得到的混合材料加压 5 分钟，来成型为粒料。

[0083] 接着，将成型为粒料的混合材料放入氧化铝坩埚，在氮气氛中以 900°C 加热 10 小时，来进行第一热处理（主烘焙）中的第一次的热处理。

[0084] 在第一次的热处理之后，对经过烘焙的混合材料添加丙酮并进行混合，然后，再次使用压粒机以 $150\text{kgf}/\text{cm}^2$ 的压力进行 5 分钟的加压，来成型为粒料。

[0085] 接着，将成型为粒料的混合材料放入氧化铝坩埚，在氮气氛中以 1000°C 加热 10 小时，来进行第一热处理（主烘焙）中的第二次的热处理。

[0086] 接着，使用球磨机进行粉碎处理。粉碎处理的条件如下：作为溶剂添加丙酮，使用陶瓷制的球（球直径 ϕ 为 3mm），旋转数为 400rpm，旋转时间为 20 小时。

[0087] 接着，对经过粉碎处理的混合材料中添加作为碳类材料的葡萄糖，并作为溶剂添加丙酮，使用球磨机进行混合处理。该混合处理的条件如下：添加 10wt% 的葡萄糖，使用陶瓷制的球（球直径 ϕ 为 3mm），旋转数为 400rpm，旋转时间为 2 小时。

[0088] 在混合处理之后，将混合材料放入氧化铝坩埚，在氮气氛中以 600°C 加热 10 小时，来进行第二热处理。通过这样，可以用碳将混合材料的表面碳包覆 (carbon coating)。

[0089] 通过上述方法，制造本实施例的作为蓄电装置用正极活性物质的硅酸锰锂 (LiMnSiO_4)。

[0090] 图 5A 示出通过本实施例而获得的硅酸锰锂 (LiMnSiO_4) 的 SEM 照片。另外，图 5B 示出通过不进行在本实施例中第一热处理（主烘焙）之后进行的粉碎处理而制造出来的硅酸锰锂的 SEM 照片。根据这些照片，可以知道与图 5B 所示的不进行粉碎处理而制造的硅酸锰锂相比，图 5A 所示的进行粉碎处理的硅酸锰锂的粒子直径较小。

[0091] 另外，利用通过本实施例而获得的硅酸锰锂 (LiMnSiO_4) 制造锂离子二次电池，并测定该二次电池的放电容量。

[0092] 将通过本实施例制造的作为蓄电装置用正极活性物质的硅酸锰锂与导电助剂及

粘结剂混合,来制备这里所制造的锂离子二次电池的正极。这里,使用乙炔黑作为导电助剂,并使用聚四氟乙烯 (PTFE) 作为粘结剂。将混合重量比 (wt%) 设定为 80 : 15 : 5 (= LiMnPO_4 : 乙炔黑 : PTFT)。使用辊式压制机,通过压延将混合材料形成颗粒状电极。之后,将铝的正极集电体加压粘合于电极,从而制造锂离子二次电池的正极。

[0093] 另外,作为锂离子二次电池的负极使用锂箔,作为隔板使用聚丙烯 (PP)。并且,作为电解液的溶质使用六氟磷酸锂 (LiPF_6)、作为电解液的溶液使用碳酸乙烯酯 (EC) 及碳酸二甲酯 (DMC)。另外,将电解液浸渗在隔板中。

[0094] 通过上述方式,可获得具有正极、负极、隔板及电解液的硬币型锂离子二次电池。正极、负极、隔板及电解液等的装配在手套箱中在氩气气氛下进行。

[0095] 图 6A 示出所得到的锂离子二次电池的放电容量。另外,图 6B 示出利用通过不进行在本实施例中第一热处理(主烘焙)之后进行的粉碎处理而制造出来的硅酸锰锂而形成的锂离子二次电池的放电容量。在图 6A 和 6B 中,横轴表示每单位质量的放电容量 (mAh/g),纵轴表示电压 (V)。

[0096] 根据图 6A 和 6B 之间的比较,可以证实:当将通过本实施例而制造的硅酸锰锂用作正极活性物质时,亦即,当将第一热处理(主烘焙)之后进行粉碎处理而制造的硅酸锰锂用作正极活性物质时,锂离子二次电池的放电容量提高。这可能是由如下因素造成的:由于对混合材料在高温下进行热处理,然后进行粉碎处理,并再次进行热处理,因此,可以在提高包含在混合材料中的物质之间的反应性、改善结晶性的同时,实现因高温处理而显著成长的结晶粒径的微粒子化以及结晶性的恢复,并可以在结晶化了的混合材料的粒子表面担载碳,其结果,可以在使所得到的正极活性物质的锂脱离及插入变得更容易的同时,提高电子传导性。

[0097] 如上所述,在硅酸锰锂 (LiMnSiO_4) 的制造工序中,通过以高温对原料进行热处理之后,进行粉碎处理,并再次进行热处理,可以在改善结晶性的同时,获得微粒子化了的硅酸锰锂 (LiMnSiO_4),因此,可以制造电子传导性优异的蓄电装置用正极活性物质。另外,通过利用蓄电装置用正极活性物质制造锂离子二次电池,可以获得放电容量大的锂离子二次电池。

[0098] 符号说明

[0099] 100 正极集电体

[0100] 101 正极活性物质层

[0101] 102 正极

[0102] 105 负极集电体

[0103] 106 负极活性物质层

[0104] 107 负极

[0105] 110 隔板

[0106] 111 电解液

[0107] 120 外壳

[0108] 121 电极

[0109] 122 电极

[0110] 3010 移动电话

[0111]	3011	外壳
[0112]	3012	显示部
[0113]	3013	操作按钮
[0114]	3014	外部连接口
[0115]	3015	扬声器
[0116]	3016	麦克风
[0117]	3017	操作按钮
[0118]	3030	电子书籍用终端
[0119]	3031	外壳
[0120]	3032	轴部
[0121]	3033	外壳
[0122]	3035	显示部
[0123]	3037	显示部
[0124]	3039	操作按钮
[0125]	3041	扬声器
[0126]	3043	电源
[0127]	3050	电动汽车
[0128]	3051	蓄电装置
[0129]	3053	控制电路
[0130]	3055	计算机
[0131]	3057	驱动装置

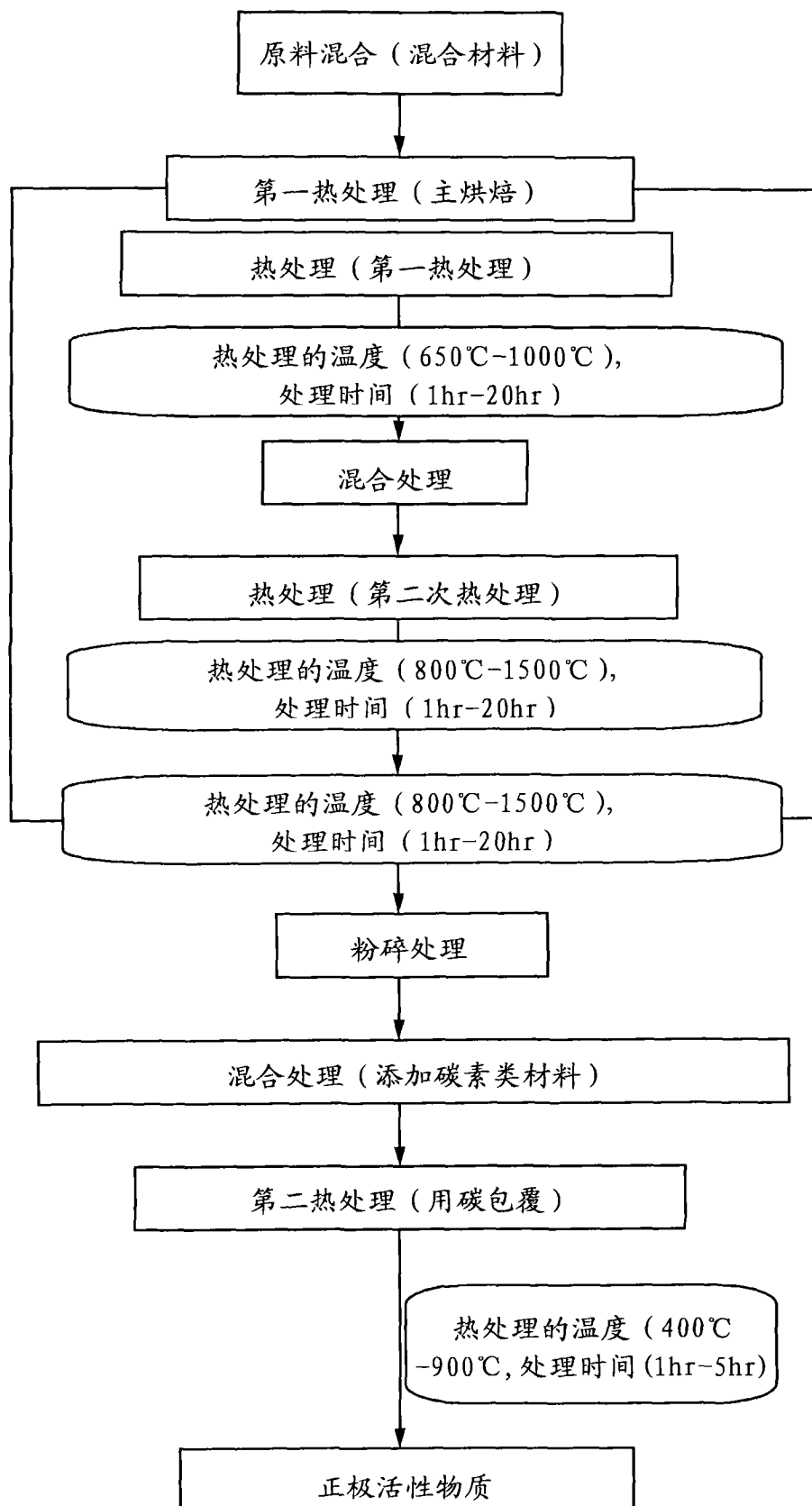


图 1

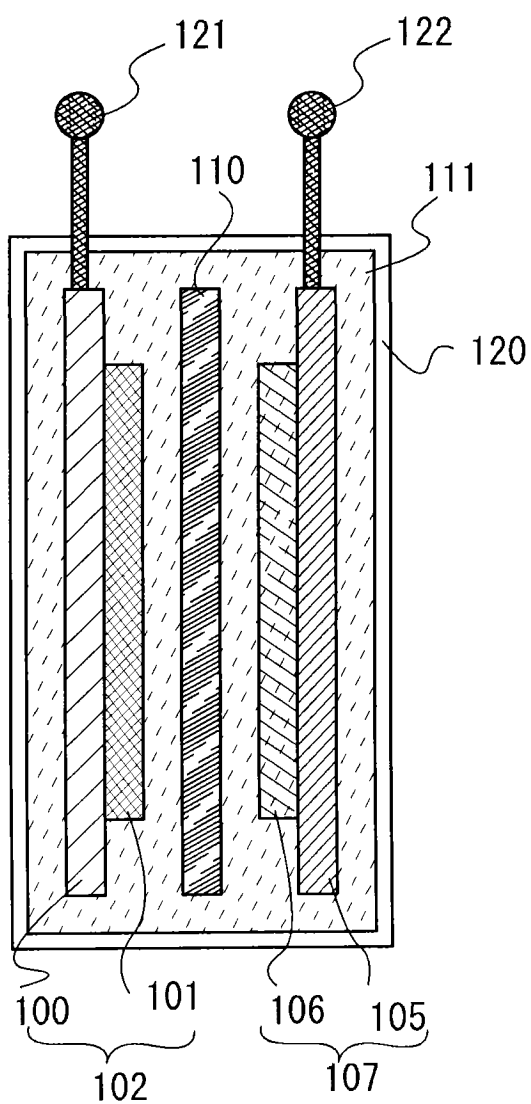


图 2

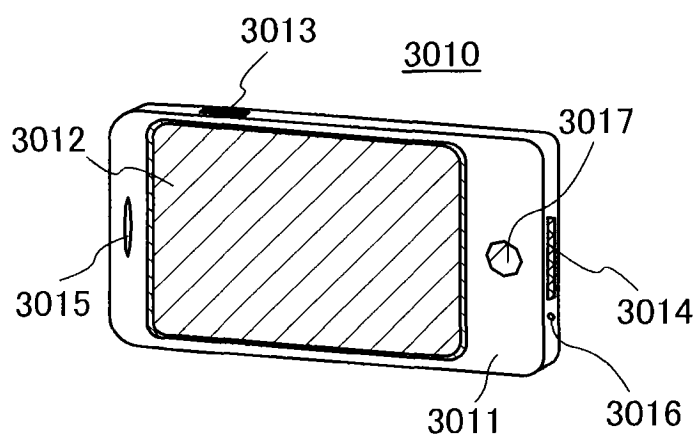


图 3A

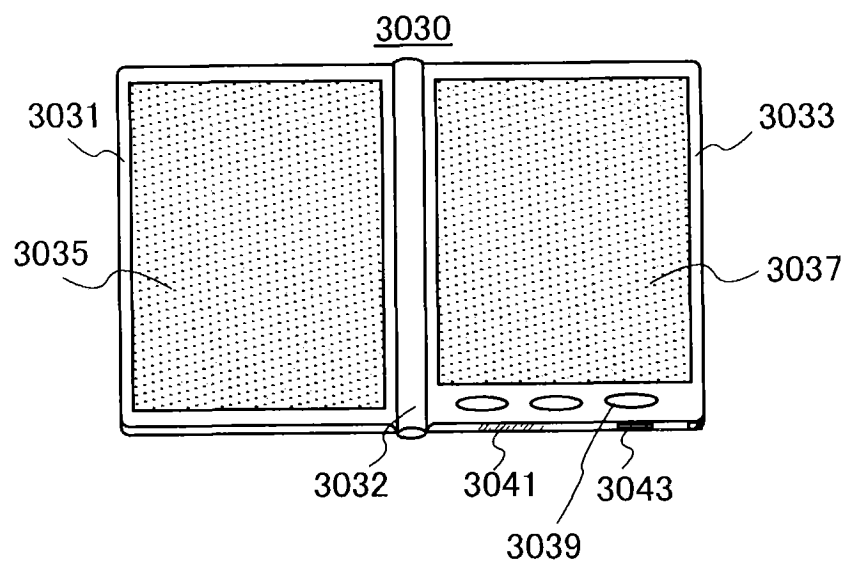


图 3B

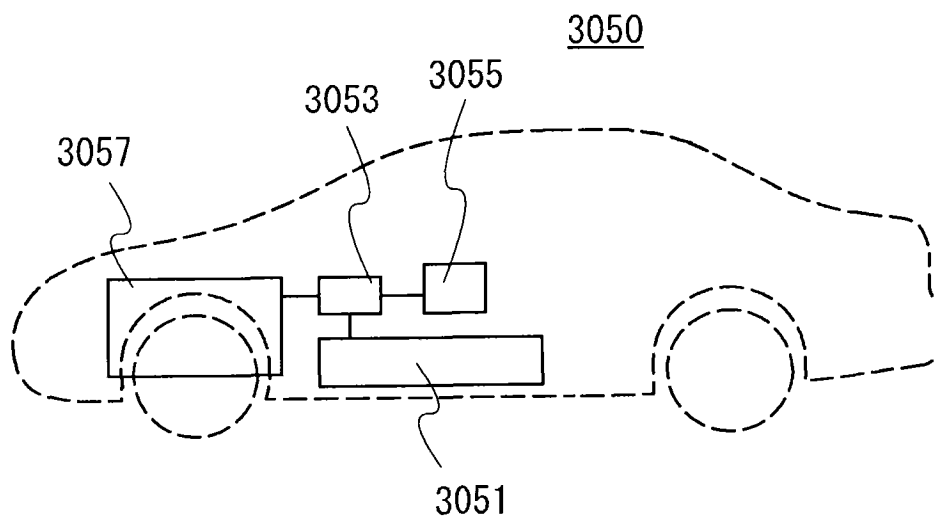


图 4

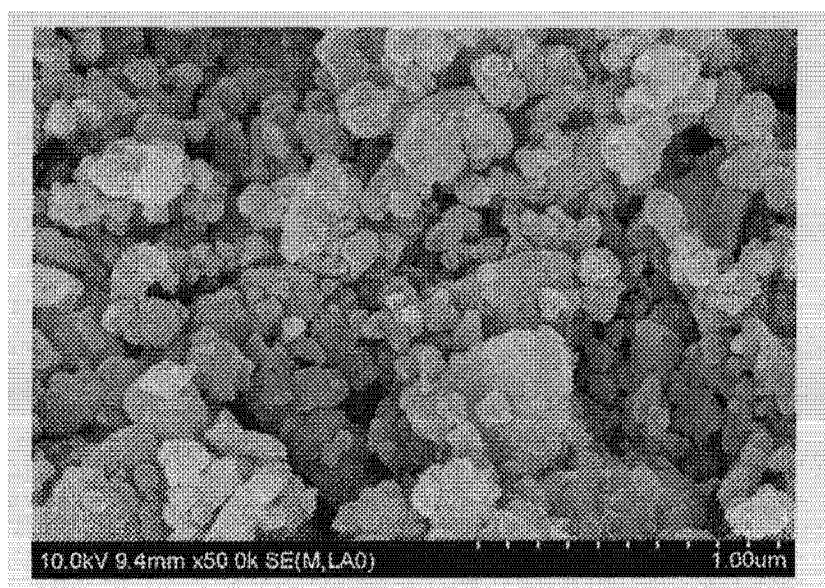


图 5A

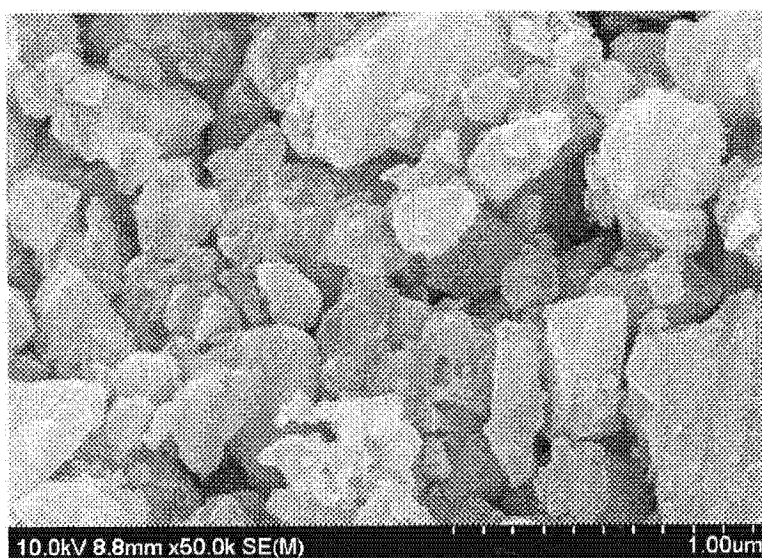


图 5B

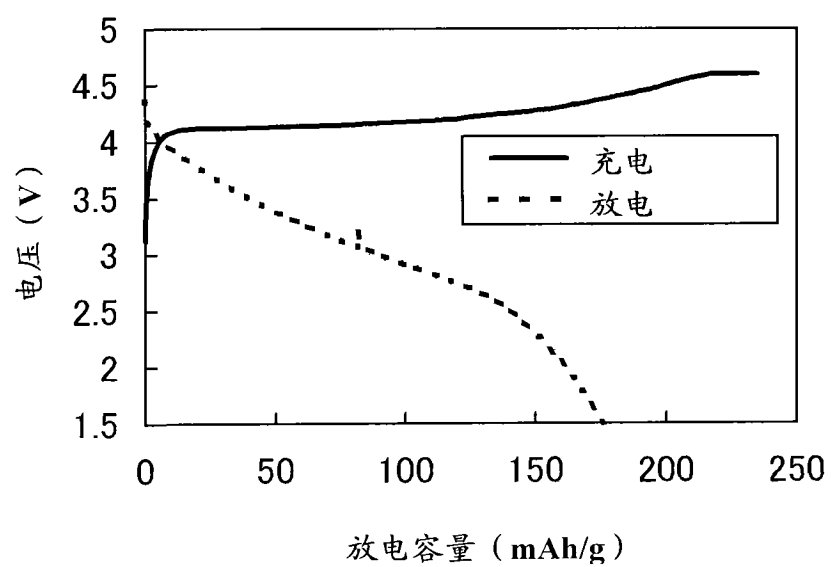


图 6A

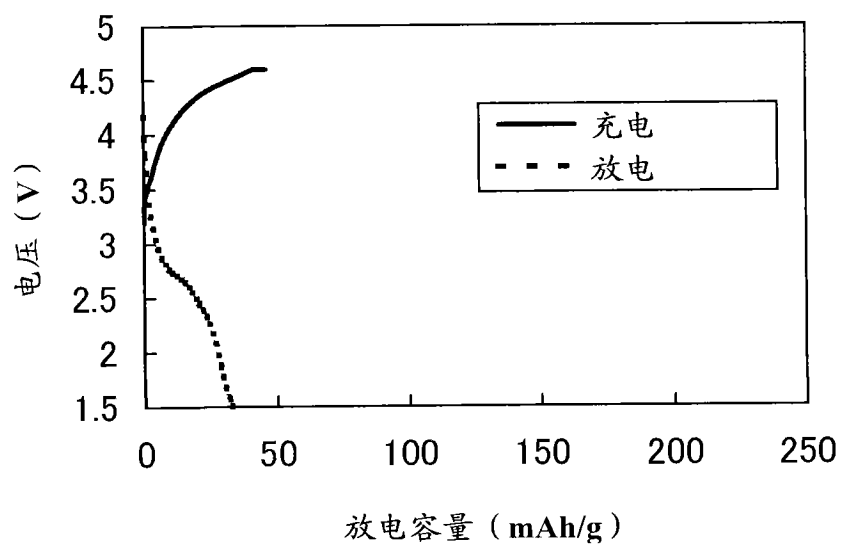


图 6B