



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103782424 B

(45) 授权公告日 2016.06.08

(21) 申请号 201280042967.5

(22) 申请日 2012.07.02

(30) 优先权数据

2011-147896 2011.07.04 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014.03.04

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2012/066844 2012.07.02

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/005705 JA 2013.01.10

(73) 专利权人 昭荣化学工业株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 根本淳史 松田有希 佐佐木洋和

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 张涛

(51) Int. Cl.

H01M 4/58(2006.01)

C01B 33/32(2006.01)

H01M 4/36(2006.01)

(56) 对比文件

CN 101540392 A, 2009.09.23,

CN 101399336 A, 2009.04.01,

CN 101453020 A, 2009.06.10,

JP 2009302044 A, 2009.12.24,

JP 2011034776 A, 2011.02.17,

审查员 王兴娟

权利要求书1页 说明书19页 附图3页

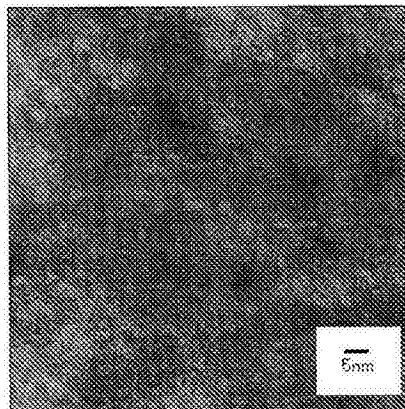
(54) 发明名称

锂离子二次电池用正极材料、正极部件、锂离子二次电池以及上述正极材料的制造方法

(57) 摘要

本发明提供锂离子二次电池用正极材料,其含有硅酸铁锂晶体或硅酸锰锂晶体和碳材料的复合物粒子,所述复合物粒子呈海岛状构造,其为所述硅酸铁锂晶体或硅酸锰锂晶体岛状地分散在所述碳材料中,该岛的等效圆直径的平均值小于

15nm。



1. 一种锂离子二次电池用正极材料,其含有由 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ 表示的硅酸锂盐晶体和碳材料的复合物粒子,式中,M为含有Fe及/或Mn的一种以上的过渡金属元素,其中,

所述复合物粒子呈海岛结构,所述海岛结构中,所述硅酸锂盐晶体岛状地分散在所述碳材料中,该岛的等效圆直径的平均值小于15nm,

所述复合物粒子的BET比表面积为 $25\sim 110\text{m}^2/\text{g}$ 。

2. 如权利要求1所述的锂离子二次电池用正极材料,其中,通过X射线光电子能谱法测定所述碳材料的 $\text{C}_{1s}$ 波峰除具有 $\text{SP}^2$ 波峰、 $\text{SP}^3$ 波峰以外,还在高结合能量侧具有肩峰。

3. 如权利要求1所述的锂离子二次电池用正极材料,其中,所述复合物粒子的等效圆直径的平均值为 $50\sim 500\text{nm}$ 。

4. 如权利要求1所述的锂离子二次电池用正极材料,其中,所述复合物粒子中碳材料的含量为 $2\sim 25$ 质量%。

5. 锂离子二次电池用正极材料,其包含复合物粒子,其中,所述复合物粒子通过在非活性氛围中或还原氛围中、在 $400^\circ\text{C}$ 以上且低于硅酸锂盐熔点的温度下,对中间体粒子进行热处理而得到,所述中间体粒子,通过对溶液以液滴的状态进行热分解且使其反应而得到,所述溶液至少包含含有构成硅酸锂盐的元素的化合物和成为碳材料的有机化合物,所述硅酸锂盐以 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ 表示,式中,M为含有Fe及/或Mn的一种以上的过渡金属元素。

6. 如权利要求5所述的锂离子二次电池用正极材料,其中,所述复合物粒子在所述热处理前进行了粉碎处理。

7. 锂离子二次电池用正极部件,其含有权利要求1~6中的任一项所述的锂离子二次电池用正极材料。

8. 锂离子二次电池,其含有权利要求1~6中的任一项所述的锂离子二次电池用正极材料。

9. 锂离子二次电池用正极材料的制造方法,其使用了复合物粒子,其中,所述复合物粒子在非活性氛围中或还原氛围中、且在 $400^\circ\text{C}$ 以上且低于硅酸锂盐的熔点的温度下,通过对中间体粒子进行热处理而得到,所述中间体粒子通过对溶液以液滴的状态进行热分解且使其反应而得到,所述溶液至少包含构成硅酸锂盐的元素的化合物和成为碳材料的有机化合物,所述硅酸锂盐以 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ 表示,式中,M为含有Fe及/或Mn的一种以上的过渡金属元素。

## 锂离子二次电池用正极材料、正极部件、锂离子二次电池以及上述正极材料的制造方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池用正极材料及使用了该正极材料的正极部件、锂离子二次电池及上述正极材料的制造方法。

### 背景技术

[0002] 目前,锂离子二次电池与现有的铅二次电池或镍-镉二次电池等相比,轻量且容量也大,因此,广泛用作手机及笔记本型个人电脑等电子设备的电源。最近,也开始作为电动汽车、插电式混合动力汽车、电动摩托车等的电池进行利用。

[0003] 通常,锂离子二次电池由正极、负极、电解质以及隔板构成。在此,作为负极,使用金属锂以及可使锂离子嵌入脱嵌的碳或钛酸锂等。另外,作为电解质,使用锂盐以及可溶解该锂盐的有机溶剂或离子性液体(离子液体)。进而,作为隔板,设置在正极和负极之间且保持其间的绝缘,同时,具有电解质可通过的细孔,使用的是多孔质的有机树脂或玻璃纤维等。

[0004] 另外,通常,正极(以下,也称为“正极层”)由以下物质所构成:锂离子可脱嵌嵌入的活性物质、用于确保向集电体的电气导电路径(电子传导路径)的导电助剂以及将该活性物质与该导电助剂连接在一起的粘合剂。

[0005] 作为导电助剂,使用乙炔黑、炭黑、石墨等碳材料。

[0006] 特别是,作为活性物质,通常使用 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 等锂和过渡金属的金属氧化物,但除此以外,公知 $\text{LiMPO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ 、 $\text{LiMBO}_3$ 以及以它们作为基本构造而进行了元素置换或组成变化的衍生物(以下,简称为“衍生物”)。需要说明的是,这里M中主要含有Fe、Mn、Ni、Co等价数变化的过渡金属元素。

[0007] 通常,金属氧化物电子导电率低,因此,在以金属氧化物为活性物质的正极中,与上述的导电助剂混合,或对金属氧化物表面进行碳被覆,或使碳粒子或碳纤维等附着于金属氧化物表面,来尝试着实现电子导电性的改善(专利文献1~6、非专利文献1),特别是,由于通过对金属氧化物表面的碳被覆可得到优异的电池特性,因此认为有效。

[0008] 另外,在上述的氧化物中,以硅酸铁锂或硅酸锰锂为代表的 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ 及其衍生物(以下,也往往将两者统称为“硅酸锂盐”)因为在一个组成式中含有两个锂离子,所以理论上可期待较高的容量(专利文献7~9、非专利文献2)。

[0009] 现有技术文献

[0010] 专利文献

[0011] 专利文献1:日本特开2003-34534号公报

[0012] 专利文献2:日本特开2006-302671号公报

[0013] 专利文献3:日本特开2002-75364号公报

[0014] 专利文献4:日本特开2003-272632号公报

[0015] 专利文献5:日本特开2004-234977号公报

- [0016] 专利文献6:日本特开2003-59491号公报
- [0017] 专利文献7:日本特开2007-335325号公报
- [0018] 专利文献8:日本特表2005-519451号公报
- [0019] 专利文献9:日本特开2001-266882号公报
- [0020] 非专利文献
- [0021] 非专利文献1:J.Moskon,R.Dominko,R.Cerc-Korosec,M.Gaberscek,J.Jamnik,J.Power Sources174,(2007)638-688.
- [0022] 非专利文献2:R.Dominko,M.Bebe,M.Gaberscek,A.Meden,M.Remskar,J.Jamnik,Electrochem.Commun.8,(2006)217-222.
- [0023] 非专利文献3:邵斌、谷口泉、第50次电池研讨会辩论摘要,(2009)111.
- [0024] 非专利文献4:邵斌、谷口泉、第51次电池研讨会辩论摘要,(2010)211.
- [0025] 非专利文献5:Yi-Xiao Li,Zheng-Liang Gong,Yong Yang,J.Power Sources174,(2007)528-532.
- [0026] 非专利文献6:小岛晶、小岛敏胜、幸琢宽、奥村妥绘、境哲男、第51次电池研讨会摘要,(2010)194.
- [0027] 非专利文献7:上村雄一、小林荣次、土井贵之、冈田重人、山木准一、第50次电池研讨会辩论摘要,(2009)30.

## 发明内容

[0028] 发明所要解决的问题

[0029] 以硅酸铁锂或硅酸锰锂为代表的硅酸锂盐及其衍生物是理论上可期待330mAh/g这种较高的容量的组成,但实际上可得到1Li以上的实际容量(165mAh/g)这种报告例并不多,特别是,目前还没有可得到1.5Li以上的实际容量(247mAh/g)的报告例。例如,专利文献7记载的实际容量为60~130mAh/g,另外,非专利文献6、7记载的数值分别停留在190mAh/g、225mAh/g。

[0030] 这样,硅酸锂盐理论上理应得到较高的容量,但实际上的现状是,无论怎样进行制造并测定容量,也无法获得所期待的值。

[0031] 本发明是基于该种情况下完成的发明,其目的在于提供一种锂离子二次电池用正极材料,其含有以 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M为含有Fe及/或Mn的一种以上的过渡金属元素)表示的硅酸锂盐晶体和碳材料的复合物粒子,即可得到较高的放电容量的正极材料、使用该正极材料的锂离子二次电池用正极部件、锂离子二次电池以及所述正极材料的制造方法。

## 具体实施方式

[0032] 本发明者们为了得到高实际容量,推测不仅氧化物的组成,而且其形态等外因也会产生较大的影响,且进行了深刻研究,研究的结果发现,在以硅酸铁锂或硅酸锰锂为代表的 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ 及其衍生物中,仅仅适当地调节组成则不能得到高容量,而在与碳材料一起制成特定形态的复合物粒子时可得到高容量,从而完成了本发明。

[0033] 即,在本发明中发现,以 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M为含有Fe及/或Mn的一种以上的过渡金属元素)表示的硅酸锂盐晶体为岛状地分散在碳材料中的海岛状构造的复合物粒子,并且随着充放

电时间该晶粒为可进行锂离子的固体内扩散距离以下的尺寸的情况下,可得到1.5Li以上的实际容量。

[0034] 实现上述目的的本发明的要点如下。

[0035] (1)一种锂离子二次电池用正极材料,其含有由 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M为含有Fe及/或Mn的一种以上的过渡金属元素)表示的硅酸锂盐晶体和碳材料的复合物粒子,其特征为,所述复合物粒子呈所述硅酸锂盐晶体岛状地分散在所述碳材料中的海岛状构造,该岛的等效圆直径的平均值不足15nm。

[0036] (2)如(1)所述的锂离子二次电池用正极材料,其特征为,所述复合物粒子的BET比表面积为 $25\sim 110\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0037] (3)如(1)或(2)所述的锂离子二次电池用正极材料,其特征为,所述碳材料的X射线光电子能谱法测定的 $\text{C}_{1s}$ 的波峰除具有 $\text{SP}^2$ 波峰、 $\text{SP}^3$ 波峰以外,还在高结合能量侧具有肩峰。

[0038] (4)如(1)~(3)中的任一项所述的锂离子二次电池用正极材料,其中,所述复合物粒子的等效圆直径的平均值为 $50\sim 500\text{nm}$ 。

[0039] (5)如(1)~(4)中的任一项所述的锂离子二次电池用正极材料,其中,所述复合物粒子中碳材料的含量为 $2\sim 25$ 质量%。

[0040] (6)一种锂离子二次电池用正极材料,其包含复合物粒子,其中,所述复合物粒子通过在非活性氛围中或还原氛围中、在 $400^\circ\text{C}$ 以上且低于所述硅酸锂盐熔点的温度下,将中间体粒子进行热处理而得到,所述中间体粒子,通过对溶液以液滴的状态进行热分解且使其反应而得到,所述溶液至少包含含有构成硅酸锂盐的元素的化合物和成为碳材料的有机化合物,所述硅酸锂盐以 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M为含有Fe及/或Mn的一种以上的过渡金属元素)表示。

[0041] (7)如(6)所述的锂离子二次电池用正极材料,其中,所述复合物粒子在所述热处理前进行了粉碎处理的复合物粒子。

[0042] (8)一种锂离子二次电池用正极部件,其含有(1)~(7)中的任一项所述的锂离子二次电池用正极材料。

[0043] (9)一种锂离子二次电池,其含有(1)~(7)中的任一项所述的锂离子二次电池用正极材料。

[0044] (10)一种锂离子二次电池用正极材料的制造方法,其使用了复合物粒子,其中,所述复合物粒子在非活性氛围中或还原氛围中、且在 $400^\circ\text{C}$ 以上且低于所述硅酸锂盐的熔点的温度下,通过对中间体粒子进行热处理而得到,所述中间体粒子通过对溶液以液滴的状态进行热分解且使其反应而得到,所述溶液至少包含构成硅酸锂盐的元素的化合物和成为碳材料的有机化合物,所述硅酸锂盐以 $\text{Li}_2\text{MSiO}_4$ (M为含有Fe及/或Mn的一种以上的过渡金属元素)表示。

[0045] 发明效果

[0046] 根据本发明,可得到实际容量高的极其优异的锂离子二次电池用正极材料。另外,通过使用该正极材料,能够得到实际容量高的锂离子二次电池用正极部件以及锂离子二次电池。

附图说明

- [0047] [图1]本发明的海岛状构造的TEM像  
[0048] [图2A]本发明的海岛状构造的TEM像  
[0049] [图2B]本发明的海岛状构造的TEM像  
[0050] [图3]通过XPS测定的C<sub>1s</sub>的波峰和其波峰裂分的例子

### 具体实施方式

[0051] 本发明的锂离子二次电池用正极材料含有由Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>(M为含有Fe及/或Mn的一种以上的过渡金属元素)表示的硅酸锂盐晶体和碳材料进行复合化而成的复合物粒子,在用透射式电子显微镜观察上述复合物粒子时,呈现所谓的海岛状构造(sea-island structure),所述海岛状构造(sea-island structure),多个由该硅酸锂盐晶体构成的区域(下称“岛”)作为不连续体而分散存在,在岛和岛之间作为连续体(基质)存在有碳材料。

[0052] 在本说明书中,硅酸锂盐是由Li<sub>2</sub>MSiO<sub>4</sub>表示的金属氧化物,典型的有硅酸铁锂(Li<sub>2</sub>FeSiO<sub>4</sub>)以及硅酸锰锂(Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>)。但是,本发明不局限于此,还包含以它们为基本构造而使其进行了元素置换或组成变化后的衍生物。另外,M为选自至少含有Fe、Mn中的一种元素的过渡金属元素,作为Fe、Mn以外的过渡金属元素,除Co、Ni、Cu以外,也包含Zn等IIB族元素。

[0053] 图1、2A、2B表示的是用透射式电子显微镜(日立制H-9000UHR III)观察到本发明的复合物粒子的剖面的一个例子。图1是硅酸铁锂的复合物粒子,图中,发暗发黑的区域相当于硅酸铁锂晶体,在黑色区域的周围,发白的区域相当于碳材料。图2A是将该图放大后的图。另外,图2B是同样地观察到硅酸锰锂的复合物粒子的例子。如这三个图所示,可确认,多个黑色区域(硅酸锂盐晶体)作为不连续体而分散存在,在黑色区域和黑色区域之间作为连续体存在有白区域(碳材料)。

[0054] 本发明者等推测到,本发明的正极材料所含的复合物粒子通过这种海岛状构造,随着各岛的锂离子的嵌入、脱嵌而产生的电子的移动能够经由基质即碳材料进行,作为活性物质复合物粒子所含的许多硅酸锂盐晶体能够进行充分利用,因此,可实现较高的实际容量。

[0055] 进一步,各个岛越小,其越具有实际容量增高的倾向。这是因为,锂离子在该岛内进行固体内扩散的距离缩短。

[0056] 具体而言,本发明者等发现,复合物粒子中的硅酸锂盐晶体在与其岛面积相同的面积的圆的平均直径(下称等效圆直径)不足15nm时,可得到1.5Li以上的实际容量。当该值达到15nm以上时,则锂离子的固体内扩散距离增大,在真实的充放电时间内,锂离子不能扩散,不能得到较高的实际容量。

[0057] 等效圆直径的下限值是可以维持硅酸锂盐成为晶体的规则性(周期性)的最小尺寸,通常为1nm。因而,在本发明中,硅酸锂晶体的优选的等效圆直径为1nm以上且小于15nm。

[0058] 复合物粒子中的硅酸锂晶体的等效圆直径可通过对用透射式电子显微镜观察的图像进行处理来求出。具体而言,可通过将透射式电子显微镜像进行二值化,然后通过求得作为圆的面积进行了置换时的直径,来计算出等效圆直径。需要说明的是,在二值化时,通过确定能够将可看到格纹的范围(是硅酸锂晶体的区域)和其周围区别开来的对比度的阈值来进行。或者,也可以将可看到格纹的范围作为硅酸锂晶体的区域进行二值化。在求等效

圆直径的平均值的情况下,最好取20个以上数的平均值,在下面进行说明的实施例中,将50个数的平均值作为等效圆直径。

[0059] 复合物粒子优选BET(Brunauer, Emmett, Teller)比表面积为 $25\sim 110\text{m}^2/\text{g}$ 。如果是在该范围内,则在组装电池后,容易实现电解质溶液的渗透,所以在制造电池后,能够进行缩短时间直到可开始进行充放电的时间。在BET比表面积小于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 及大于 $110\text{m}^2/\text{g}$ 的情况下,难以实现电解质溶液的渗透。

[0060] 进而,本发明在用X射线光电子能谱法(X-ray Photoelectron Spectroscopy, 下称“XPS”)测定复合物粒子中的碳材料而得到的 $\text{C}_{1s}$ 的波峰中,除具有来源于石墨骨架的 $\text{SP}^2$ 波峰以及来源于金刚石骨架的 $\text{SP}^3$ 波峰以外,优选在高能量侧具有肩峰。 $\text{SP}^2$ 波峰及 $\text{SP}^3$ 波峰是碳本来就有的波峰,肩峰是由与碳骨架结合的官能团,羟基(-OH)、羧基(-COOH)、羰基(=C=O)等形成的肩峰。该官能团作为亲水性基(也称为极性基)发挥作用。

[0061] 作为一个例子,图3的模拟波峰1属于C-OH的C,模拟波峰2属于C=O或COOH的C。因而,复合物粒子中的碳材料具有上述肩峰的情况下,电解质的与溶剂(极性溶剂)的润湿性高,能够容易使电解质溶液渗透到正极构造细微部分。

[0062] 在XPS的测定时,结合能量(eV)与测定试样同时对金(Au)进行测定,以 $\text{Au}4f_{7/2}$ 的波峰为基准,将该波峰修正为 $84.0\text{eV}$ 。另外,关于上述的波峰裂分,首先,使用去除了背景的光谱。 $\text{SP}^2$ 波峰( $284.3\text{eV}$ )和 $\text{SP}^3$ 波峰( $285.3\text{eV}$ )将上述的波峰位置(结合能量)进行固定,如上所述,使用两个模拟波峰,将这四个波峰使其具有高斯-洛伦兹(Gauss-Lorentz)分布的形状而进行波峰拟合。 $\text{SP}^2$ 波峰和 $\text{SP}^3$ 波峰将波峰位置固定,然后将波峰宽度和波峰高度设为可变从而进行波峰拟合,两个模拟波峰将波峰位置、波峰宽度、波峰高度制成可变,进行波峰拟合。

[0063] 如上所述,将可测定的 $\text{C}_{1s}$ 的波峰面积设为A、将 $\text{SP}^2$ 波峰面积为 $A_{\text{SP}^2}$ 、设 $\text{SP}^3$ 波峰面积为 $A_{\text{SP}^3}$ 时,在本发明中, $\text{C}_{1s}$ 波峰面积A减去 $\text{SP}^2$ 波峰面积 $A_{\text{SP}^2}$ 和 $\text{SP}^3$ 波峰面积 $A_{\text{SP}^3}$ 所得到的值 $A_{\text{R}}$ ( $=A-A_{\text{SP}^2}-A_{\text{SP}^3}$ )相对于 $\text{C}_{1s}$ 波峰面积A的比例 $A_{\text{R}}/A$ 为0.15以上的情况下,设为具有肩峰。

[0064] 本发明, $A_{\text{R}}/A$ 优选为 $0.25\sim 0.40$ 。在 $A_{\text{R}}/A$ 小于0.25时,有时会在电解质溶液的渗透上浪费时间。另外,当 $A_{\text{R}}/A$ 超过0.40时,有时得不到较高的容量。推测这是因为碳骨架中的亲水性官能团的比例大,所以导电性降低。即,含有亲水性官能团的碳材料缺乏导电性,活性物质与集电体,或活性物质与导电助剂的电连接变差,有时难以得到高容量。

[0065] 本发明的碳材料是含有元素状碳的碳材料,复合物粒子中的碳材料所含的石墨骨架碳的含有率优选 $20\sim 70\%$ 。当石墨骨架碳的含有率小于 $20\%$ 时,则碳材料的导电性降低,难以得到较高的容量。另一方面,当石墨骨架碳的含有率超过 $70\%$ 时,则疏水性强,电解质溶液难以渗透,因此难以得到高容量。上述的XPS的波峰中,石墨骨架碳的含有率可从 $A_{\text{SP}^2}/A$ 的值求出。即,优选 $A_{\text{SP}^2}/A$ 的值为 $0.2\sim 0.7$ 。

[0066] 复合物粒子所含的碳材料的含量优选 $2\sim 25$ 质量%。当碳材料的含量小于 $2$ 质量%时,则不能充分确保直到集电体的电子导电路径,有时得不到优异的电池特性。当碳材料的含量超过 $25$ 质量%时,则制作电极时的活性物质的比例减少,有时不能通过电池设计来得到较高的容量。因而,通过复合物粒子中碳材料的含量为 $2\sim 25$ 质量%,能够容易确保优异的电池性能,且能够扩大电池设计的选择灵活性。

[0067] 另外,当碳材料为多孔质时,则电解质溶液就会进入碳材料的细孔,来自活性物质

氧化物的表面的锂离子的出入就容易,因此进一步优选。

[0068] 可利用扫描式电子显微镜或透射式电子显微镜进行观察的复合物粒子的等效圆直径的平均值优选50~500nm。在小于50nm及大于500nm的情况下,比率增高时,则有时得不到优异的电池特性。复合物粒子的等效圆直径与上述相同,可通过对用电子显微镜观察的图像进行处理来求出。

[0069] 本发明在含有上述的复合物粒子的正极材料中,进一步通过至少添加粘接剂,能够制作具有电解质溶液可侵入间隙的正极层。通过将该正极层形成于导电性的金属箔表面,可得到正极部件。

[0070] 粘接剂(也称为粘合剂或粘结剂)发挥将活性物质或导电助剂粘合的作用。本发明的粘接剂没有特别限定,可使用通常的锂离子二次电池的正极所使用的粘接剂。作为粘接剂,优选相对于锂离子二次电池的电解质及其溶剂而化学及电化学稳定的粘接剂,另外,也可以为热塑性树脂、热固性树脂中的任一种。作为粘接剂的例子,可列举:聚乙烯、聚丙烯等聚烯烃;聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏氟乙烯(PVDF)、四氟乙烯-六氟乙烯共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚共聚物(PFA)、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、偏氟乙烯-三氟氯乙烯共聚物、乙烯-四氟乙烯共聚物(ETFE树脂)、聚三氟氯乙烯(PCTFE)、偏氟乙烯-五氟丙烯共聚物、丙烯-四氟乙烯共聚物、乙烯-三氟氯乙烯共聚物(ECTFE)、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯共聚物、偏氟乙烯-全氟甲基乙烯基醚-四氟乙烯共聚物等氟树脂;苯乙烯丁二烯橡胶(SBR);乙烯-丙烯酸共聚物或该共聚物的 $\text{Na}^+$ 离子交联体;乙烯-甲基丙烯酸共聚物或该共聚物的 $\text{Na}^+$ 离子交联体;乙烯-丙烯酸甲酯共聚物或该共聚物的 $\text{Na}^+$ 离子交联体;乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物或该共聚物的 $\text{Na}^+$ 离子交联体;羧甲基纤维素等,另外,可组合使用上述物质。在这些材料中,特别优选PVDF、PTFE。粘接剂通常以正极总量中的1~20质量%程度的比例进行使用。

[0071] 另外,在正极层中,也可以进一步含有导电助剂。作为导电助剂,如果是化学稳定的电子导电性材料,则没有特别限定。作为导电助剂的例子,除天然石墨(鳞片状石墨等)、人造石墨等石墨类;乙炔黑;科琴黑;槽法炭黑、炉法炭黑、灯黑、热法炭黑等炭黑类;碳纤维等;等碳材料以外,还可列举:金属纤维等导电性纤维类;氟化碳;铝等金属粉末类;氧化锌;钛酸钾等导电性晶须类;氧化钛等导电性金属氧化物类;聚苯撑衍生物等有机导电性材料等,这些材料既可以单独地使用一种,也可以同时使用两种以上。在这些材料中,特别优选乙炔黑、科琴黑、炭黑这种碳材料。导电助剂通常以正极总量中的1~25质量%左右的比例进行使用。

[0072] 作为金属箔,例如,可使用铝或铝合金制的箔,其厚度为例如1~100 $\mu\text{m}$ ,优选5~50 $\mu\text{m}$ 。

[0073] 相对于上述的正极部件通过至少对负极、隔板及非水电解液进行组合,能够得到锂离子二次电池。

[0074] 负极含有负极活性物质,根据需要还含有粘接剂。作为负极活性物质,只要是能够掺杂/脱掺杂金属锂或锂离子的负极活性物质即可,例如可列举:石墨、热解碳类、焦炭类、玻璃状碳类、有机高分子化合物的烧结体、中间相碳微球、碳纤维、活性炭等碳材料。另外,作为负极活性物质,还可使用Si、Sn、In等金属或能够以接近Li的低电位进行充放电的Si、Sn、Ti等的氧化物、 $\text{Li}_{2.6}\text{Co}_{0.4}\text{N}$ 等Li和Co的氮化物等化合物。进而,也可将石墨的一部分与Li



合金化而得到的金属或氧化物等进行置换。作为负极活性物质使用石墨的情况下,以Li为基准计可将充满电时的电压看作约0.1V,因此为了方便起见,可用电池电压加上0.1V所得的电压来计算正极的电位,所以易控制正极的充电电位,优选。

[0075] 负极也可以设为在成为集电体的金属箔的表面上具有含有负极活性物质和粘接剂的负极层的构造。作为金属箔,例如可列举:铜、镍、钛单质或它们的合金、或者不锈钢的箔。作为本发明所使用的优选的金属箔的材质,可列举铜或其合金。作为与铜进行合金化的优选金属有锌、镍、锡、铝等,但除此以外,也可以添加少量的铁、磷、铅、锰、钛、铬、硅、砷等。

[0076] 隔板只要是离子透过性大且具有规定的机械强度并具有绝缘性的薄膜即可,作为材质,可使用烯烃类聚合物、氟类聚合物、纤维素类聚合物、聚酰亚胺、尼龙、玻璃纤维、氧化铝纤维,作为形态,可使用无纺布、织布、微多孔性薄膜。特别是,作为材质,优选聚丙烯、聚乙烯、聚丙烯和聚乙烯的混合物、聚丙烯和聚四氟乙烯(PTFE)的混合物、聚乙烯和聚四氟乙烯(PTFE)的混合物,作为形态,优选为微孔性薄膜。特别优选孔径为0.01~1 $\mu$ m、厚度为5~50 $\mu$ m的微孔性薄膜。这些微孔性薄膜既可以是单独的膜,也可以是由微孔的形状及密度等或材质等性质不同的两层以上的膜构成的复合薄膜。例如可列举使聚乙烯薄膜和聚丙烯薄膜贴合而成的复合薄膜。

[0077] 作为非水电解液,通常由电解质(支撑盐)和非水溶剂构成。锂二次电池的以锂盐为支撑盐进行使用。作为本发明可使用的锂盐,例如可列举:由LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>、LiCF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>、LiAsF<sub>6</sub>、LiSbF<sub>6</sub>、LiB<sub>10</sub>Cl<sub>10</sub>、LiOSO<sub>2</sub>C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>表示的氟磺酸(n为6以下的正整数)、由LiN(SO<sub>2</sub>C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>)(SO<sub>2</sub>C<sub>m</sub>F<sub>2m+1</sub>)表示的酰亚胺盐(m、n分别为6以下的正整数)、由LiC(SO<sub>2</sub>C<sub>p</sub>F<sub>2p+1</sub>)(SO<sub>2</sub>C<sub>q</sub>F<sub>2q+1</sub>)(SO<sub>2</sub>C<sub>r</sub>F<sub>2r+1</sub>)表示的甲基金属盐(p、q、r分别为6以下的正整数)、低级脂肪族羧酸锂、LiAlCl<sub>4</sub>、LiCl、LiBr、LiI、氯硼烷锂、四苯基硼酸锂等Li盐,可使用它们中的一种或混合二种以上进行使用。其中,优选溶解有LiBF<sub>4</sub>及/或LiPF<sub>6</sub>的锂盐。支撑盐的浓度没有特别限定,但每一升电解液优选为0.2~3摩尔。

[0078] 作为非水溶剂可列举,碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、碳酸丁酯、氯代碳酸亚乙酯、三氟甲基碳酸亚乙酯、二氟甲基碳酸亚乙酯、一氟甲基碳酸亚乙酯、六氟乙酸甲酯、三氟乙酸甲酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、 $\gamma$ -丁内酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、1,2-二甲氧基乙烷、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二甲基亚砜、1,3-二氧杂环戊烷、2,2-双(三氟甲基)-1,3-二氧杂环戊烷、甲酰胺、二甲基甲酰胺、二氧杂环戊烷、二恶烷、乙腈、硝基甲烷、乙基甘醇二甲醚、磷酸三酯、硼酸三酯、三甲氧基甲烷、二氧杂环戊烷衍生物、环丁砜、3-甲基-2-噁唑烷酮、3-烷基噁唑烷酮(烷基为丙基、异丙基、丁基等)、碳酸亚丙酯衍生物、四氢呋喃衍生物、乙醚、1,3-丙烷磺内酯等非质子性有机溶剂、离子性液体,可使用它们中的一种或混合二种以上进行使用。其中,优选碳酸酯类的溶剂,特别优选将环状碳酸酯和非环状碳酸酯混合在一起进行使用。作为环状碳酸酯,优选碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯。另外,作为非环状碳酸酯,优选碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯。另外,从高电位窗以及耐热性的观点出发,优选离子性液体。

[0079] 作为电解质溶液,优选在将碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、1,2-二甲氧基乙烷、碳酸二甲酯或碳酸二乙酯进行适当混合的电解液中含有LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>及/或LiPF<sub>6</sub>的电解质溶液。特别优选在碳酸亚丙酯或碳酸亚乙酯中的至少一方和碳酸二甲酯或碳酸二乙酯中的至少一方的混合溶剂中含有选自LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBF<sub>4</sub>中的至少一种盐和LiPF<sub>6</sub>的电解

液。这些电解液添加到电池内的量没有特别限定,可根据正极材料及负极材料的量及电池的尺寸进行使用。

[0080] 另外,除电解质溶液以外,也可组合使用固体电解质。固体电解质分为无机固体电解质和有机固体电解质,作为无机固体电解质,有效的是可列举Li的氮化物、卤化物、氧酸盐等。其中, $\text{Li}_3\text{N}$ 、 $\text{LiI}$ 、 $\text{Li}_5\text{NI}_2$ 、 $\text{Li}_3\text{N-LiI-LiOH}$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-LiI-LiOH}$ 、 $x\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-(1-x)Li}_4\text{SiO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{SiS}_3$ 、硫磷化合物等。

[0081] 作为有机固体电解质,有效的是聚氧化乙烯衍生物或含有该衍生物的聚合物、聚氧化丙烯衍生物或含有该衍生物的聚合物、含有离子解离基团的聚合物、含有电离基的聚合物和上述非质子性电解液的混合物、磷酸酯聚合物、含有非质子性极性溶剂的高分子基质材料。进而,也具有将聚丙烯腈添加于电解液的方法。另外,也已知组合使用无机和有机固体电解质的方法。

[0082] 需要说明的是,在制造锂离子二次电池上,上述的正极部件不一定是必需的,例如,也可将负极、隔板及非水电解液与正极组合来制作锂离子二次电池,所述正极为在金属网上将含有正极材料、导电助剂、粘接剂的正极层进行形成的正极。

[0083] 下面表示的是本发明的正极材料的制造方法。

[0084] 本发明呈硅酸锂盐晶体岛状地分散于碳材料中的海岛状构造,只要可得到该岛的等效圆直径的平均值小于15nm的复合物粒子,则作为其制造方法,可使用公知的干式法或湿式法等任一方法。例如可列举:喷雾热解法、火焰法、喷雾焙烧法、固相法(固相反应法)、水热法(水热合成法)、共沉淀法、溶胶-凝胶法或气相合成法(例如,物理气相沉积:PVD法、化学气相沉积:CVD法)等。但是,利用现有的公知的制造方法得到本发明的复合物粒子,必须特别严格地设定种种条件,实际上难以进行制造。

[0085] 因此,本发明最好用下面的方法进行制造。首先,将包含含有构成硅酸锂盐的元素的化合物和成为碳材料的有机化合物的溶液以液滴的状态加热到上述化合物的热解温度以上。其结果是,通过反应可得到相对于目的复合物粒子的中间体粒子(下称中间体粒子)。在采集到该中间体粒子以后,在非活性氛围中或还原氛围中并在400°C以上且在不足上述硅酸锂盐的熔点的温度下进行热处理时,可得到上述复合物粒子。

[0086] 在该制法中,通过调节加热上述液滴的温度、之后的热处理温度以及热处理时间,能够控制复合物粒子的构造。

[0087] 当液滴的加热温度升高时,复合物粒子中的硅酸锂盐晶体的等效圆直径有增大的倾向。当该加热温度过低时,则得不到上述晶体,另外,温度过高时,则该晶体增大,等效圆直径超过15nm时,有时得不到较高的充放电特性。该加热温度优选为500~900°C。

[0088] 另外,通过热处理温度和热处理时间的组合,能够控制该晶体的等效圆直径。例如,在热处理时间相同的情况下,如果热处理温度升高,则该等效圆直径具有增大的倾向。另外,在热处理温度相同的情况下,如果热处理时间延长,则该等效圆直径具有增大的倾向。但是,当热处理温度低于400°C时,有时得不到该晶体,所以该热处理温度优选为400°C以上且小于硅酸锂盐的熔点。进一步优选的是热处理温度小于晶粒成长的温度(发生表面扩散的温度以下),例如,硅酸锂盐的熔点(开氏温度,K)的0.757倍的温度以下。另外,当热处理时间缩短时,有时得不到足够的特性,过长时,在经济、生产效率的观点上来看,也不现实。因此,该热处理时间优选为2~48小时。

[0089] 下面表示的是利用喷雾热解法的制造方法的例子。

[0090] 通过超声波或喷嘴(二流体喷嘴、四流体喷嘴等)等,将包含含有构成硅酸锂盐的元素的化合物和成为碳材料的有机化合物的溶液成为液滴,接下来,将该液滴导入加热炉中,加热到热解温度以上,使其反应而制作中间体粒子,其后,对该中间体粒子在非活性氛围或还原氛围下并在400°C以上且不足硅酸锂盐的熔点的温度下进行热处理。

[0091] 需要说明的是,在中间体粒子的等效圆直径大于500nm的情况下,优选在热处理前进行粉碎。但是,本发明不排除在热处理后对所得到的复合物粒子进行粉碎而调节其等效圆直径的情况。需要说明的是,粉碎采用干式或湿式都可以,例如,可使用喷射式粉碎机、球磨机、振动磨机、微粉碎机、珠磨机等之类公知的手法。通过粉碎时间及粉碎介质(粉碎球)的尺寸等,能够调节复合物粒子的等效圆直径。

[0092] 作为具体例子,硅酸铁锂的情况下,例如,在含有硝酸锂、硝酸铁(III)九水合物、四乙氧基硅烷(以下,TEOS)的溶液中进一步添加了葡萄糖,然后利用超声波喷雾器等使其成为液滴,通过与作为载气的氮气一同导入加热炉中,加热到500~900°C左右,从而制作中间体粒子。其后,根据需要,将中间体粒子粉碎,然后在非活性氛围中并在400°C以上且小于硅酸铁锂熔点的温度下进行热处理。

[0093] 另外,硅酸锰锂的情况下,例如,在含有硝酸锂、硝酸锰(II)六水合物、胶体二氧化硅的溶液中进一步添加葡萄糖后,然后利用超声波喷雾器等使其成为液滴,通过与作为载气的氮一同导入加热炉中,加热到500~900°C程度,从而制作中间体粒子。其后,根据需要,将中间体粒子粉碎,然后在非活性氛围中并在400°C以上且小于硅酸锰锂熔点的温度下进行热处理。

[0094] 下面表示的是利用了焙烧法的制造方法的例子。

[0095] 将包含含有构成硅酸锂盐的元素的化合物和成为碳材料的有机化合物的溶液成为液滴,接下来,将该液滴导入鲁特纳(Ruthner)型、鲁奇(Lurgi)型或开米拉依托(ChemiRight)型等的焙烧炉中,然后加热到热解温度以上,使其反应,从而制作中间体粒子。其后,对该中间体粒子在非活性氛围或还原氛围下并在400°C以上且小于硅酸锂盐的熔点的温度下进行热处理。需要说明的是,在作为目的的硅酸锂盐为含有铁元素的金属氧化物的情况下,作为要使用的原料,优选使用钢铁酸洗废液或铁的酸溶解液。

[0096] 另外,根据需要,也可以在热处理前或热处理后进行粉碎。

[0097] 作为具体例,在硅酸锰锂的情况下,例如,在含有乙酸锂、硝酸锰(II)六水合物及胶体二氧化硅的溶液中进一步添加葡萄糖,其后,以液滴的状态导入例如节能式焙烧炉中,通过加热到500~900°C左右,制作中间体粒子。其后,根据需要,将中间体粒子粉碎,然后在非活性氛围中并在400°C以上且不足硅酸锰锂的熔点的温度下进行热处理。

[0098] 另外,在硅酸铁锂的情况下,例如,在含有碳酸锂、胶体二氧化硅的钢铁酸洗废液(例如,0.6-3.5mol(Fe)/L浓度的盐酸废液)中进一步添加葡萄糖,然后以液滴的状态导入例如鲁特纳(Ruthner)型焙烧炉中,通过加热到500~900°C左右,从而制作中间体粒子。其后,根据需要,将中间体粒子粉碎,然后在非活性氛围中并在400°C以上且小于硅酸铁锂的熔点的温度下进行热处理。需要说明的是,在将碳酸锂溶解于钢铁酸洗废液时,预先将18质量%的盐酸添加在钢铁酸洗废液中,使其易溶解。

[0099] 在上述的制造方法中,作为成为碳材料的有机化合物(原料),例如可列举:抗坏血

酸、单糖类(葡萄糖、果糖、半乳糖等)、双糖类(蔗糖、麦芽糖、乳糖等)、多糖(直链淀粉、纤维素、糊精等)、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚丙二醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚乙烯基吡咯烷酮、苯酚、对苯二酚、邻苯二酚、马来酸、柠檬酸、丙二酸、乙二醇、三乙二醇、二乙二醇丁基甲基醚、三乙二醇丁基甲基醚、四乙二醇二甲醚、三丙二醇二甲醚、甘油等。

[0100] 另外,作为含有构成上述的金属氧化物的元素的化合物,例如:单质金属、氢氧化物、硝酸盐、氯化物、有机酸盐、氧化物、碳酸盐、金属醇盐等。实施例

[0101] (实施例1)

[0102] <试样的制作>

[0103] 作为硅酸铁锂的原料,使用硝酸锂( $\text{LiNO}_3$ )、硝酸铁(III)九水合物( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )及TEOS。以 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的组成比计,在含有上述原料的浓度0.3mol/L的水溶液中,作为成为碳材料的有机化合物以0~160g/L的范围添加葡萄糖,分别制备出对应于表1的试样1-1~试样1-19的水溶液。需要说明的是,此时,将TEOS预溶解于与此同量的2-甲氧基乙醇中进行使用。

[0104] 通过将上述水溶液分别在利用由氮气构成的载气加热到800°C的加热炉中进行喷雾热解,得到了中间体粒子。所得到的中间体粒子利用乙醇进行湿式粉碎,其后,除试样1-17以外,都进行如表1所记载的热处理,制作出试样1-1~试样1-19的复合物粒子。需要说明的是,试样1-17仅进行粉碎,不进行热处理。另外,在利用真空泵进行了减压的条件下对试样1-9进行热处理,其以外的试样在含有1%体积的 $\text{H}_2$ 的 $\text{N}_2$ 氛围(以下,记为1%的 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 氛围)中进行热处理。

[0105] 试样1-15是在水溶液中添加了葡萄糖0g/L的例子。另外,试样1-16是在试样1-15中浸渗有葡萄糖溶液以后,通过在1%的 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 氛围中进行600°C、2小时的热处理而对试样1-15进行了碳被覆的试样。

[0106] <各试样的分析>

[0107] 分别对如上所述得到的试样1-1~试样1-19进行了下面的分析。

[0108] 利用X射线粉末衍射装置(Rigaku制Ultima II)对试样1-1~试样1-19进行了X射线衍射时,在试样1-1~试样1-16中确认有 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的结晶相,但在试样1-17~试样1-19中未确认有 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的结晶相。

[0109] 利用透射式电子显微镜(日立制H-9000UHR III),观察试样1-1~试样1-19的剖面。试样1-1~试样1-14是与图1同样的海岛状构造的复合物粒子,但试样1-15未与碳复合化,试样1-16是进行了碳被覆的复合物粒子,但不是海岛状构造。另外,不能从试样1-17~试样1-19的复合物粒子中确认存在有岛。

[0110] 通过现有的方法,对试样1-1~试样1-14计算出岛(硅酸铁锂晶体)的等效圆直径,将所得到的各试样的等效圆直径一并记述于表1。

[0111] 利用扫描式电子显微镜(日本电子株式会社研制的JSM-7000F),观察复合物粒子,从其图像,计算出复合物粒子的等效圆直径。需要说明的是,试样1-15~试样1-16舍去。

[0112] 利用岛津制作所研制的自动比表面积/细孔分布测定装置tristar3000,计算出各试样的BET比表面积,一并记述于表1。

[0113] 利用堀场制作所研制的碳/硫分析装置EMIA-320V,测定各试样中所含的碳材料的含量,一并记述于表1。

[0114] 利用岛津制作所研制的X射线光电子分光分析装置ESCA-3400,判定各试样的 $C_{1s}$ 的肩峰的有无。需要说明的是,判定基准通过现有的方法,计算出 $A_{Ar}/A$ ,将0.15以上的情况设为“有”肩峰。

[0115] 由表1可知,在热处理温度及热处理时间的组合和复合物粒子的构造(岛的等效圆直径)之间,可看出相关关系。

[0116] <电池特性的评价>

[0117] 电池特性评价如下进行。

[0118] 首先,将各试样与乙炔黑粉末及聚四氟乙烯粉末以70:25:5的重量比在乳钵中进行混合,然后压粘于钛网,制作出正极。

[0119] 作为负极,使用金属锂箔,作为负极集电体,使用厚度20 $\mu\text{m}$ 的镍箔。

[0120] 另外,作为电解液,使用非水电解液,其在以碳酸乙酯和碳酸二甲酯的体积比计为1:2的混合溶剂中溶解有1.0 $\text{mol/L}$ 的 $\text{LiPF}_6$ ,作为隔板,使用厚度25 $\mu\text{m}$ 的多孔质聚丙烯,在氩气手套箱内,组装出CR2032型硬币电池。

[0121] 每个试样分别制作出五个硬币电池,然后在25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽中,分别进行充放电试验,测定出初始充放电容量。初始充放电试验首先在电压范围1.5~5.0V、1.0C的CC条件下重复进行两次预备充放电,然后在0.1C且CC-CV条件下进行2Li充电,测定出其放电容量,以其结果作为初始充放电容量。在表1的“初始充放电容量”的栏中,通过测定出每个试样五个硬币电池的初始充放电容量,除去了其最大值和最小值的三个硬币电池的初始充放电容量的平均值。

[0122] 另外,对其他硬币电池,同样地进行预备充放电,然后以3.0C进行充电,测定出放电容量,将该结果记载在“快速充放电容量”的栏中。

[0123] 进而,如下所述,测定出电解质的浸渗时间。每个试样都将硬币电池在25 $^{\circ}\text{C}$ 的恒温槽中保持24小时,在浸渗了电解质以后,进行充放电试验,测定出初始充放电容量,以所得到的数值为基准值。其后,每个试样都改变恒温槽的保持时间,除此以外,同样地测定出初始充放电容量,其中,求出可得到与上述基准值相同的初始充放电容量的最短保持时间。将该结果记载在“电解质浸渗时间”的栏中。

[0124] 如上所述,试样1-1及试样1-2是海岛状构造的复合物粒子,但岛的等效圆直径为15nm以上,得不到较高的初始充放电容量。另外,从不是海岛状构造的复合物粒子的试样1-15~试样1-19中,也得不到较高的初始充放电特性。

[0125] 与此相对,试样1-3~试样1-14可得到较高的初始充放电容量。特别是,BET比表面积为25~110 $\text{m}^2/\text{g}$ 的范围内的或在 $C_{1s}$ 波峰上具有肩峰的试样,其电解质浸渗时间较短。另外,复合物粒子的等效圆直径为50~500nm范围内的试样其快速充放电容量也较高。进而,复合物粒子中的碳含量为2~25质量%范围内的试样可得到更高的初始充放电容量。

[0126]

试样	粉碎后的热处理条件		结晶相	岛的换算直径 (nm)	复合粒子的等效直径 (nm)	BET比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	碳材料的含量 (质量%)	肩波峰的存在	初始充放电容量 (mAh/g, 0.1C)	快速充放电容量 (mAh/g, 3.0C)	电解质浸透时间 (h)
	温度 (°C)	时间 (h)									
* 1-1	900	5	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	20	400	22	2	有	200	60	4
* 1-2	850	5	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	15	350	25	3	有	220	66	4
1-3	500	20	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	13	100	80	15	有	270	86	3
1-4	500	8	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	10	80	110	20	有	270	86	3
1-5	500	8	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	10	50	120	28	有	260	83	9
1-6	500	24	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	14	90	25	10	有	270	86	2
1-7	500	7	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	9	30	20	8	有	260	82	9
1-8	600	3	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	12	80	60	12	有	270	86	2
1-9	550	50	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	14	90	60	12	无	260	83	10
1-10	500	8	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	10	90	50	12	有	255	95	2
1-11	550	10	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	13	500	60	12	有	260	78	6
1-12	550	10	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	13	450	60	12	有	265	85	5
1-13	500	8	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	10	40	60	12	有	260	78	5
1-14	500	8	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	10	100	5	1	有	250	80	9
* 1-15	500	8	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	12	-	1	0	-	150	45	8
* 1-16	500	8	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	15	-	5	12	无	150	45	8
* 1-17	-	-	-	-	90	60	12	有	215	65	5
* 1-18	500	1	-	-	80	60	12	有	220	66	5
* 1-19	400	3	-	-	90	60	12	有	215	65	5

\*本发明的范围外

[0127] (实施例2)

[0128] 作为硅酸锰锂的原料,使用硝酸锂(LiNO<sub>3</sub>)、硝酸锰(II)四水合物(Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)、胶体二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)。以Li<sub>2</sub>MnSiO<sub>4</sub>的组成比计,在含有上述原料的浓度0.4mol/L的水溶液中,作为成为碳材料的有机化合物以 0~200g/L的范围添加葡萄糖,分别制备出对应于表2的试样2-1~试样2-19的水溶液。

[0129] 通过将这些水溶液分别在利用由氮气构成的载气加热到800℃的加热炉中进行喷雾热解,得到中间体粒子。所得到的中间体粒子利用乙醇进行湿式粉碎,其后,除试样2-17以外,进行表2记载的热处理,制作出试样2-1~试样2-19的复合物粒子。需要说明的是,试样2-17仅进行粉碎,不进行热处理。另外,在利用真空泵进行了减压的条件下对试样2-9进行热处理,其以外的试样在1%的H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>氛围中进行热处理。

[0130] 试样2-15是在水溶液添加了葡萄糖0g/L的例子。另外,试样2-16是在试样2-15中浸渗了葡萄糖溶液以后,通过在1%的H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>氛围中进行600℃、2小时的热处理而对试样2-15进行了碳被覆的试样。

[0131] 将进行了与实施例1同样的分析、评价的结果表示在表2中。需要说明的是,试样2-1~试样2-14及试样2-19是与图1同样的海岛状构造的复合物粒子,但试样2-15未与碳复合化,试样2-16是进行了碳被覆的复合物粒子,但不是海岛状构造。另外,从试样2-17~试样2-18的复合物粒子中,不能确认有岛。

[0132] 如上所述,试样2-1及试样2-2是海岛状构造的复合物粒子,但岛的等效圆直径为15nm以上,得不到较高的初始充放电容量。另外,从不是海岛状构造的复合物粒子的试样2-15~试样2-18中,也得不到较高的初始充放电容量。

[0133] 与此相对,试样2-3~试样2-14、试样2-19得到了较高的初始充放电容量。特别是,BET比表面积为25~110m<sup>2</sup>/g的范围内或在C<sub>1s</sub>波峰上具有肩峰的试样其电解质浸渗时间较短。另外,复合物粒子的等效圆直径为50~500nm的范围内的试样其快速充放电容量也较高。进而,复合物粒子中的碳含量为2~25质量%的范围内的试样可得到更高的初始充放电容量。

[0134]

试样	粉碎后的热处理条件		结晶相	岛的 算圆直径 (nm)	复合物粒子 的等效圆直 径(nm)	BET比 表面积 (m <sup>2</sup> /g)	碳材料 的含量 (质量%)	肩波峰 的有无	初始充放 电量 (mAh/g、 0.1C)	快速充放 电量 (mAh/g、 3.0C)	电解质浸 透时间 (h)
	温度(°C)	时间(h)									
* 2-1	900	4	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	25	400	25	2	有	210	63	4
* 2-2	850	4	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	15	350	26	4	有	235	71	4
2-3	800	5	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	14	110	80	11	有	265	85	3
2-4	700	8	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	13	85	100	14	有	265	85	3
2-5	700	3	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	13	50	120	27	有	250	80	8
2-6	600	5	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	13	80	25	7	有	270	86	3
2-7	500	12	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	13	80	20	5	有	250	80	8
2-8	500	8	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	8	80	75	8	有	270	88	2
2-9	700	50	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	12	60	75	8	无	265	85	10
2-10	600	10	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	10	60	75	9	有	270	86	2
2-11	500	4	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	13	520	75	8	有	280	78	6
2-12	700	3	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	13	460	75	9	有	265	85	5
2-13	800	5	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	14	45	75	9	有	280	78	5
2-14	600	5	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	13	90	5	1	有	250	80	8
* 2-15	600	5	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	13	-	1	0	-	170	51	8
* 2-16	700	4	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	15	-	3	10	无	175	53	8
* 2-17	-	-	-	-	80	75	8	有	200	60	4
* 2-18	500	1	-	-	90	80	12	有	220	66	5
2-19	400	60	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	8	90	60	12	有	250	75	5

\*本发明的范围外

[0135] (实施例3)

[0136] 作为由锰置换了其中一部分硅酸铁锂的起始原料,使用碳酸锂(Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)、氯化铁(II)(FeCl<sub>2</sub>)、碳酸锰(II)(MnCO<sub>3</sub>)、胶体二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)。以Li<sub>2</sub>(Fe<sub>0.85</sub>Mn<sub>0.15</sub>)SiO<sub>4</sub>的组成比计,在含有上述原料的浓度0.4mol/L的水溶液中,作为成为碳材料的有机化合物以0~



150g/L的范围添加葡萄糖,分别制备出对应于表3的试样3-1~试样3-19的水溶液。

[0137] 通过将这些水溶液分别在利用由氮气构成的载气加热到800°C的加热炉中进行喷雾热解,得到中间体粒子。所得到的中间体粒子分别利用乙醇进行湿式粉碎,其后,除试样3-17以外,都进行表3记载的热处理,制作出试样3-1~试样3-19的复合物粒子。需要说明的是,试样3-17仅进行粉碎,不进行热处理。另外,在利用真空泵进行了减压的条件下对试样3-9进行热处理,其以外的试样在1%的H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>氛围下进行热处理。

[0138] 试样3-15是在水溶液中添加了葡萄糖0g/L的例子。另外,试样3-16是在试样3-15中浸渗有葡萄糖溶液以后,通过在1%的H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>氛围中进行600°C、2小时的热处理而对试样3-15进行了碳被覆的试样。

[0139] 将进行了与实施例1同样的分析、评价的结果表示在表3中。需要说明的是,试样3-1~试样3-14是与图1同样的海岛状构造的复合物粒子,但试样3-15未与碳复合化,试样3-16是进行了碳被覆的复合物粒子,但不是海岛状构造。另外,从试样3-17~试样3-19的复合物粒子中,不能确认有岛。

[0140] 如上所述,试样3-1及试样3-2是海岛状构造的复合物粒子,但岛的等效圆直径为15nm以上,得不到较高的初始充放电容量。另外,从不是海岛状构造的复合物粒子的试样3-15~试样3-19中,也得不到较高的初始充放电特性。

[0141] 与些相对,试样3-3~试样3-14得到较高的初始充放电容量。特别是,BET比表面积为25~110m<sup>2</sup>/g的范围内或在C<sub>1s</sub>波峰上具有肩峰的试样其电解质浸渗时间较短。另外,复合物粒子的等效圆直径处于50~500nm的范围内的试样的其快速充放电容量也较高。进而,复合物粒子中的碳含量为2~25质量%的范围内的试样可得到更高的初始充放电容量。

[0142]

[表 3]

试样	粉碎后的热处理条件		结晶相	岛的换算直径 (nm)	复合粒子的等效圆直径 (nm)	BET比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	碳材料的含量 (质量%)	副波峰的有无	初始充电容量 (mAh/g, 0.1C)	快速充电容量 (mAh/g, 3.0C)	电解液浸渗时间 (h)
	温度 (°C)	时间 (h)									
* 3-1	950	5	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	30	350	25	2	有	200	58	4
* 3-2	550	5	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	15	300	25	3	有	210	61	4
3-3	550	24	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	11	100	80	13	有	265	87	2
3-4	550	7	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	13	80	100	15	有	265	87	2
3-5	550	7	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	13	50	120	28	有	255	84	8
3-6	500	30	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	9	90	25	8	有	275	81	1
3-7	550	7	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	14	80	20	6	有	265	87	8
3-8	800	2	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	8	90	65	10	有	270	89	2
3-8	550	50	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	12	90	65	10	无	265	87	11
3-10	550	7	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	12	90	65	10	有	270	89	3
3-11	600	9	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	12	500	65	10	有	260	75	6
3-12	550	9	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	12	450	65	10	有	265	87	5
3-13	550	7	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	12	40	65	10	有	260	75	5
3-14	550	6	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	13	100	5	1	有	255	84	10
* 3-15	550	6	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	13	-	1	0	-	165	48	10
* 3-16	550	8	$\text{Li}_2(\text{Fe}_{0.85}\text{Mn}_{0.15})\text{SiO}_4$	15	-	8	10	无	170	49	9
* 3-17	-	-	-	-	100	85	8	有	200	58	6
* 3-18	500	1	-	-	100	60	10	有	215	62	5
* 3-19	400	3	-	-	100	60	10	有	210	61	5

\*本发明的范围外

[0143] (实施例4)

[0144] 准备与试样1-1同样的水溶液,在表4记载的加热温度、热处理条件下,得到试样4-1~试样4-5。

[0145] 另外,准备与试样2-1同样的水溶液,在表4记载的加热温度、热处理条件下,得到

试样4-6~试样4-10。

[0146] 进而,准备与试样3-1同样的水溶液,在表4记载的加热温度、热处理条件下,得到试样4-11~试样4-15。

[0147] 对试样4-1~试样4-15进行了与实施例1同样的分析、评价,将该结果一并表示在表4中。

[0148] 如表4所示,可知复合物粒子中的硅酸锂盐晶体的等效圆直径与热解温度也具有相关关系。

[0149]

试样	液滴加 热温度 (°C)	粉碎后热处理条件		结晶相	岛的换 算圆直 径 (nm)	复合物粒子 的等效圆直 径 (nm)	BET比 表面积 (m <sup>2</sup> /g)	碳材料 的含量 (质量%)	崩波峰 的有无	初始充放 电容量 (mAh/g、 0.1C)	快速充放 电容量 (mAh/g、 3.0C)	电解质浸 透时间 (h)
		温度 (°C)	时间 (h)									
* 4-1	1000	500	10	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	50	110	12	1.5	无	150	45	9
4-2	900	500	10	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	14	110	30	5	有	250	75	7
4-3	600	500	10	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	12	110	80	8	有	270	86	4
4-4	500	500	10	Li <sub>2</sub> FeSiO <sub>4</sub>	10	110	80	9	有	270	86	4
* 4-5	400	500	10	-	-	110	80	10	有	220	70	3
* 4-6	1000	500	10	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	60	100	10	1.2	无	180	58	10
4-7	900	500	10	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	14	100	40	4	有	255	82	5
4-8	600	500	10	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	11	100	60	9	有	270	86	4
4-9	500	500	10	Li <sub>2</sub> MnSiO <sub>4</sub>	11	100	60	9	有	270	81	4
* 4-10	400	500	10	-	-	100	70	11	有	210	67	4
* 4-11	1000	500	10	Li <sub>2</sub> (Fe <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> )SiO <sub>4</sub>	90	95	8	0.8	无	170	51	6
4-12	900	500	10	Li <sub>2</sub> (Fe <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> )SiO <sub>4</sub>	14	95	25	3	有	250	80	6
4-13	600	500	10	Li <sub>2</sub> (Fe <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> )SiO <sub>4</sub>	13	95	85	5	有	275	83	4
4-14	500	500	10	Li <sub>2</sub> (Fe <sub>0.85</sub> Mn <sub>0.15</sub> )SiO <sub>4</sub>	13	95	85	5	有	275	83	4
* 4-15	400	500	10	-	-	95	90	8	有	220	66	4

\*本发明的范围外

[0150] 以上,以通过利用喷雾热解法的制造方法而得到的实施例对本发明进行了说明,

但本发明不局限于此,即使向鲁特纳(Ruthner)型焙烧炉导入上述的液滴并进行加热,也能够制作同样的中间体粒子。例如,在鲁特纳(Ruthner)型焙烧炉中,以液化天然气为燃料,控制空气/燃料的比率,控制氧分压大致为零。所得到的中间体粉末的后处理与上述同样,试样的评价也相同。

[0151] (比较例)

[0152] 用固相反应法制作硅酸铁锂。作为硅酸铁锂的原料,使用硅酸锂( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ )、草酸铁(II)二水合物( $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),对它们以达到 $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$ 的组成比的方式进行称量,然后通过球磨,利用甲醇进行72小时的湿式混合。对所得到的混合物在1%的 $\text{H}_2/\text{N}_2$ 氛围中且在 $800^\circ\text{C}$ 下进行48小时的烧成。其后,通过用行星球磨进行湿式粉碎,进而对葡萄糖进行浸渗·热处理,使其含有碳。

[0153] 进行了与实施例1同样的分析、评价,得到的试样中含有10质量%的碳材料,但本发明的那种海岛状构造的复合物粒子未被观察到,BET比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ 。另外,硅酸铁锂晶体的等效圆直径为50nm,在XPS的 $\text{C}_{1s}$ 波峰上未看到肩峰。在制成硬币电池而测定电池特性时,初始充放电容量为 $110\text{mAh/g}$ 。

[0154] 本发明可在锂离子二次电池领域进行利用。

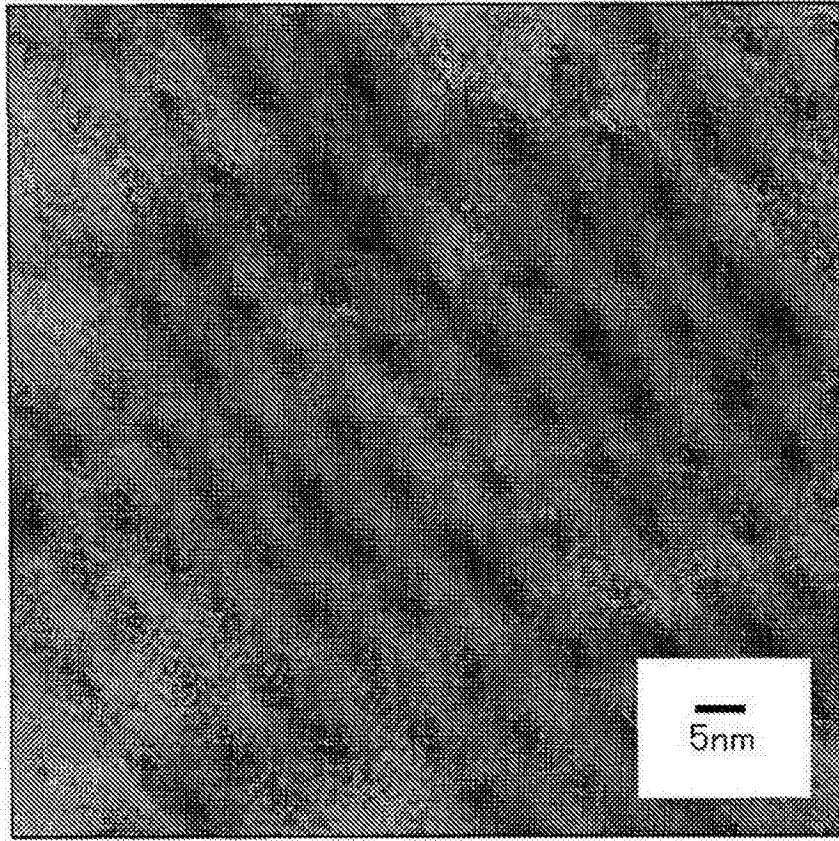


图1

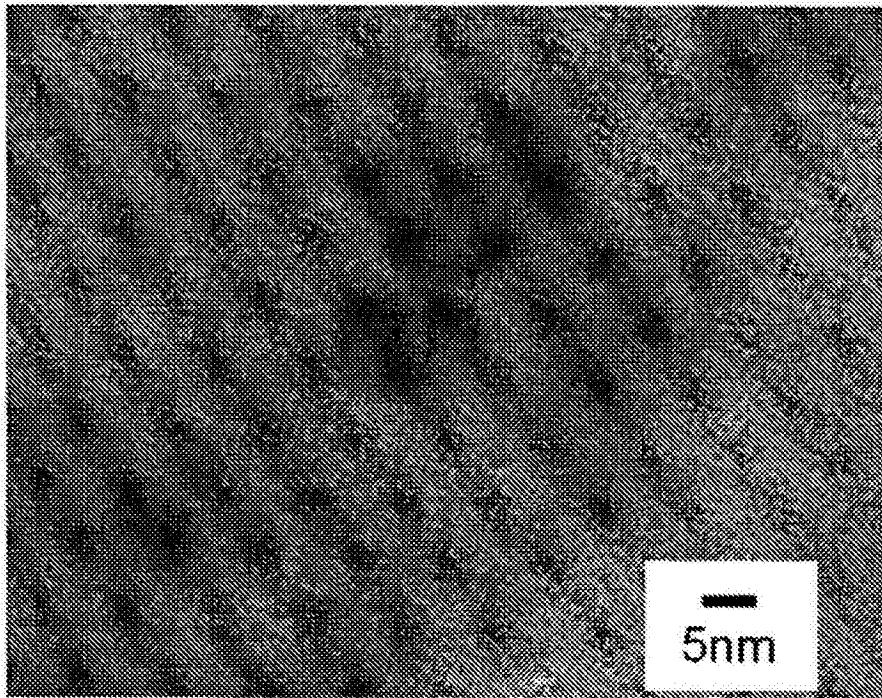


图2A

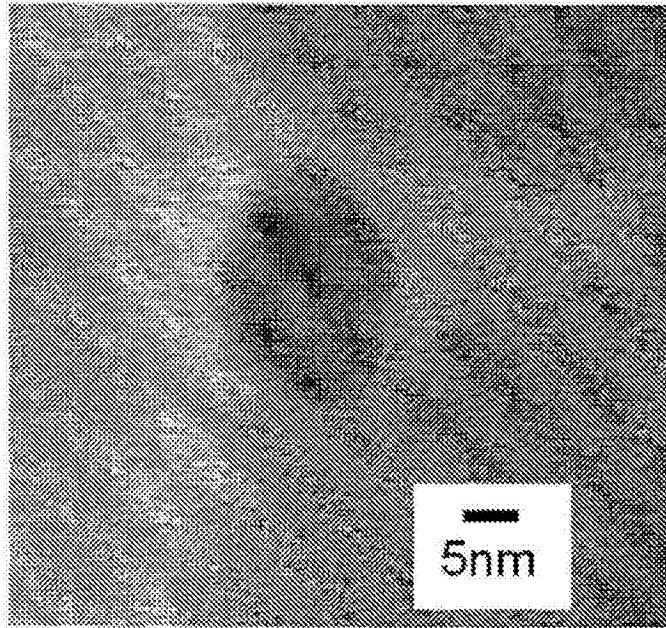


图2B

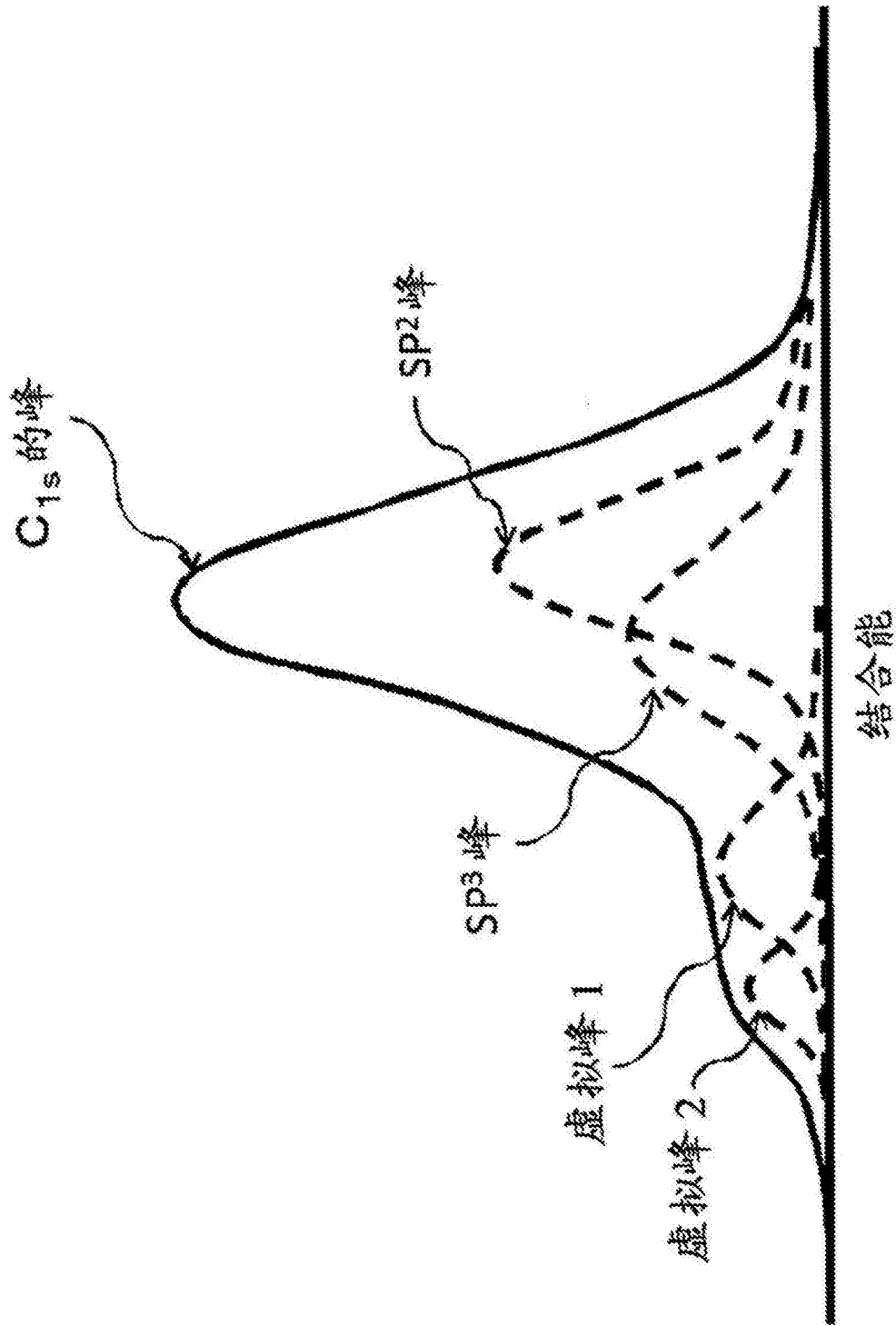


图3