(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 116508173 B
(45)授权公告日 2024.12.24

(21)申请号 202280006654.8
(22)申请日 2022.09.21
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116508173 A
(43)申请公布日 2023.07.28
(30)优先权数据
2021-152868 2021.09.21 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2023.03.28
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2022/035121 2022.09.21
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2023/048167 JA 2023.03.30

(73)专利权人 法马特科有限公司
地址 日本东京都
(72)发明人 片山正人 梅原智直 吉田昂平
(74)专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243
专利代理师 陈彦 胡玉美

(51)Int.Cl.
C01B 33/023(2006.01)
H01M 10/0525(2006.01)
H01M 4/38(2006.01)
(56)对比文件
CN 105905908 A,2016.08.31
审查员 任乐

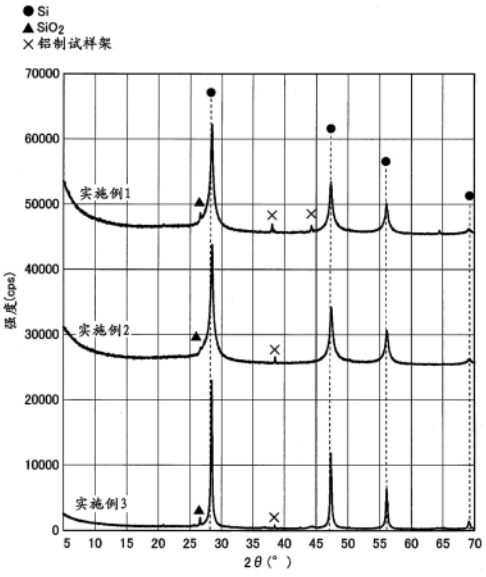
权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

纳米硅的制造方法、锂离子电池用负极活性物质、锂离子电池用负极及锂离子电池

(57)摘要

一种纳米硅的制造方法，其包括：(a)将Al_2O_3的含量为3～40质量%的铝硅酸盐在铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为1:3.5～1:65的范围内进行还原处理的工序；以及(b)对工序(a)中得到的还原铝硅酸盐进行酸处理的工序。



CN 116508173 B

1.一种纳米硅的制造方法,包括:

(a)将Al_2O_3的含量为3~40质量%的铝硅酸盐在铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为1:3.5~1:65的范围内进行还原处理的工序;以及

(b)对工序(a)中得到的还原铝硅酸盐进行酸处理的工序。

2.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述原子数之比为1:3.7~1:45。

3.根据权利要求1所述的制造方法,其中,所述原子数之比为1:3.7~1:30。

4.根据权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,工序(a)中使用的铝硅酸盐为埃洛石或者通过埃洛石的脱铝处理而得到。

5.根据权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,工序(a)中使用的铝硅酸盐是通过脱铝处理将Al_2O_3的含量调整为3~40质量%的铝硅酸盐。

6.根据权利要求5所述的制造方法,其中,脱铝处理包括选自由热硫酸处理、硫酸处理、盐酸处理、热盐酸处理、硝酸处理、热硝酸处理以及它们的组合组成的组中的酸处理。

7.根据权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,工序(a)中得到的还原铝硅酸盐含有6~39质量%的Al_2O_3。

8.根据权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,工序(a)中的还原处理包括:将作为还原剂的镁粉、作为吸热剂的选自由碱金属氯化物和碱土金属氯化物组成的组中的1种以上、以及所述铝硅酸盐混合,将得到的混合物在氩气或氮气气氛中加热还原。

9.根据权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,工序(b)中的酸处理使用选自由盐酸、硫酸和硝酸组成的组中的至少1种酸。

10.根据权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,工序(b)中使用的酸为盐酸,且其浓度为0.5~2.0mol/升。

11.一种纳米硅的制造方法,包括:

通过对铝硅酸盐进行热硫酸处理,从而得到Al_2O_3的含量为3~40质量%的铝硅酸盐,并对所述铝硅酸盐进行还原处理的工序;以及

对上述工序中得到的还原铝硅酸盐进行酸处理的工序。

纳米硅的制造方法、锂离子电池用负极活性物质、锂离子电池用负极及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及纳米硅的制造方法。详细而言，本发明涉及通过使铝硅酸盐矿物中的氧化铝(Al_2O_3)残留一定量，将铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比调整为适当的范围而进行还原，从而有效地制造精制纳米硅的方法。

背景技术

[0002] 存在各种纳米硅的制造方法，作为以作为纳米管矿产物的埃洛石(氧化铝矿物)为原料的制造方法，已知有如下方法：对特定大小的埃洛石进行热酸处理而使氧化铝流出，在所得到的纳米二氧化硅中混合作为吸热剂的NaCl或其他碱金属氯化物和/或碱土金属氯化物以及作为还原剂的镁粉末，在氩气氛下以特定的升温速度升温至600～1000℃进行还原，用稀酸接着用氢氟酸进行处理，由此得到纳米硅(专利文献1)。

[0003] 但是，在该方法中，未被还原的纳米二氧化硅会残留，而且在还原反应中得到的纳米硅的一部分在之后的水洗、酸处理时会再次被氧化而成为二氧化硅，因此，需要最终通过进行氢氟酸处理而使二氧化硅流出的工艺。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1：中国专利公开第105905908号公报

发明内容

[0007] 发明所要解决的课题

[0008] 然而，本发明人等进行的实验结果是，在上述现有技术中，热酸处理后的氧化铝含量为0质量％，即使在氧化铝含量为2质量％的情况下，SiO_2向Si的还原效率也低，非晶质SiO_2大量存在，据此可推测通过上述现有技术得到的硅中也存在大量非晶质SiO_2。另外，需要用氢氟酸进行处理在安全性和成本方面的不利较大。

[0009] 因此，本发明所要解决的课题在于，提供一种高纯度的纳米硅的制造方法，其抑制非晶质二氧化硅的生成，并且通过残留氧化铝来抑制在还原反应时有可能合成的作为铝、镁等的化合物的尖晶石等副产物的产生，由此不需要氢氟酸处理工序；还提供包含通过该制造方法制造的纳米硅的负极活性物质、包含上述负极活性物质的锂离子电池用负极和包含上述负极的锂离子电池。

[0010] 用于解决课题的方法

[0011] 本发明人等发现，在一边改变各条件一边反复进行实验的过程中，通过有意地使Al_2O_3的一部分或全部残留，而不是使Al_2O_3全部从原料铝硅酸盐矿物中流出而形成纳米硅，从而还原工艺变得高效，能够稳定地精制纳米硅，而且，通过将铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比调整为适当的范围，从而抑制作为

铝、镁等的化合物的杂质的生成，由此完成了本发明。

[0012] 即，通过本申请提供以下的各发明。

[0013] 1.一种纳米硅的制造方法，包括：(a)将Al_2O_3的含量为3～40质量％的铝硅酸盐在铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为1:3.5～1:65的范围内进行还原处理的工序；以及(b)对工序(a)中得到的还原铝硅酸盐进行酸处理的工序。

[0014] 2.根据上述1所述的制造方法，其中，上述原子数之比为1:3.7～1:45。

[0015] 3.根据上述1所述的制造方法，其中，上述原子数之比为1:3.7～1:30。

[0016] 4.根据上述1～3中任一项所述的制造方法，其中，工序(a)中使用的铝硅酸盐为埃洛石或者通过埃洛石的脱铝处理而得到。

[0017] 5.根据上述1～4中任一项所述的制造方法，其中，工序(a)中使用的铝硅酸盐是通过脱铝处理将Al_2O_3的含量调整为3～40质量％的铝硅酸盐。

[0018] 6.根据上述5所述的制造方法，其中，脱铝处理包括选自由热硫酸处理、硫酸处理、盐酸处理、热盐酸处理、硝酸处理、热硝酸处理以及它们的组合组成的组中的酸处理。

[0019] 7.根据上述1～6中任一项所述的制造方法，其中，工序(a)中得到的还原铝硅酸盐含有6～39质量％的Al_2O_3。

[0020] 8.根据上述1～7中任一项所述的制造方法，其中，工序(a)中的还原处理包括：将作为还原剂的镁粉、作为吸热剂的选自由碱金属氯化物和碱土金属氯化物组成的组中的1种以上、以及上述铝硅酸盐混合，将得到的混合物在氩气或氮气气氛中加热还原。

[0021] 9.根据上述1～8中任一项所述的制造方法，其中，工序(b)中的酸处理使用选自由盐酸、硫酸和硝酸组成的组中的至少1种酸。

[0022] 10.根据上述1～9中任一项所述的制造方法，其中，工序(b)中使用的酸为盐酸，且其浓度为0.5～2.0mol/升。

[0023] 11.一种纳米硅的制造方法，包括：对铝硅酸盐进行热硫酸处理，从而得到Al_2O_3的含量为3～40质量％的铝硅酸盐，并对上述铝硅酸盐进行还原处理的工序；以及对上述工序中得到的还原铝硅酸盐进行酸处理的工序。

[0024] 12.一种锂离子电池用负极活性物质，其包含通过上述1～11中任一项的制造方法得到的纳米硅。

[0025] 13.一种锂离子电池用负极活性物质，其包含纳米硅，上述纳米硅不存在通过衍射X射线分析进行确认的非晶质SiO_2晕圈，且不存在通过衍射X射线分析进行确认的尖晶石的峰，并且通过场发射型扫描电子显微镜测定的一次粒径为10～15nm。

[0026] 14.一种锂离子电池用负极，其包含上述12或13所述的负极活性物质。

[0027] 15.一种锂离子电池，其包含上述14所述的锂离子电池用负极。

[0028] 发明效果

[0029] 虽然不受任何理论的限制，但本发明通过使Mg等惯用的还原剂不仅与存在于铝硅酸盐中的SiO_2接触，还与有意残留的氧化铝接触，将氧化铝还原而形成Al，将得到的铝也用于二氧化硅的还原这样的2个路线(即，使用从外部投入的Mg等还原剂和由该还原剂还原而生成的Al这样的新还原剂的2种还原剂的路线)进行还原，从而使还原工艺高效化，并且通过还原而生成的Si不会再次被氧化为SiO_2，能够稳定地精制硅。另外，在相对于还原剂的

镁,氧化铝过剩的情况下,生成无法用酸除去的作为含有铝和镁的化合物的尖晶石等杂质。如果存在尖晶石等杂质,则在之后的酸处理中无法除去,因此作为杂质而残留,纳米硅的纯度会降低。通过适当地调整铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比,能够进行高效的还原,能够抑制铝与镁反应而生成的、在酸处理中无法除去的尖晶石等杂质的生成。根据本发明,认为通过将铝和镁以适当的比率还原铝硅酸盐,能够提高SiO_2向Si的还原效率,抑制非晶质二氧化硅、尖晶石等铝和镁等的化合物的生成,使通过还原得到的纳米硅不会再次氧化,因此能够提高纳米硅的收率。根据本发明的制造方法,能够在不进行氢氟酸处理工序的情况下得到纳米硅。得到的纳米硅为高纯度且粒径也小,因此可以用作循环特性优异的锂离子电池用负极材料、包含其的锂离子电池。

附图说明

[0030] 图1是实施例1～3中得到的固态物的X射线衍射图。

[0031] 图2是比较例1～3中得到的固态物的X射线衍射图。

[0032] 图3是实施例1中得到的固态物的基于场发射型扫描电子显微镜的观察照片。

具体实施方式

[0033] ＜工序(a):含有3～40质量%的Al_2O_3的铝硅酸盐的还原处理＞

[0034] 铝硅酸盐是硅酸盐的Si的一部分被Al置换而生成的盐,由$xM^{I}_2O \cdot yAl_2O_3 \cdot zSiO_2 \cdot nH_2O$(其中,金属也有$M^{II}$的金属,n也有0的情况)的通式表示。铝硅酸盐以云母类、长石类、沸石类、粘土等矿物的形式天然地大量存在。其中,作为粘土矿物的埃洛石具有无毒性、安全性高的特征。作为本发明中使用的原料铝硅酸盐,没有特别限制,优选在天然状态下一次粒径小、比表面积高的埃洛石。通过高的比表面积,能够有效地进行还原处理。

[0035] 铝硅酸盐的结构存在链状、层状、网状、筒状等各种结构,在本发明中,从还原反应的容易性的观点出发,优选使用通过喷射磨、辊磨机等制成粉末的铝硅酸盐。铝硅酸盐粉末的平均粒径没有特别限制,从还原处理的容易性、成本的观点出发,优选为1～20μm,更优选为2～5μm。需要说明的是,铝硅酸盐的平均粒径为凝聚粒子的粒径,可以在干粉的条件下使用采用了干式分散机(例如Malvern制,Aero S)的激光衍射式粒度分布测定装置(例如Malvern制,Mastersizer 3000)进行测定。

[0036] 本发明的原料铝硅酸盐是Al_2O_3的含量为3～40质量%的铝硅酸盐。通过使用包含这样范围的量的Al_2O_3的铝硅酸盐,之后进行的还原效率提高,能够减少残留SiO_2。而且,能够防止其后的酸处理工序(b)中的Si氧化。氧化铝含量优选为5～40质量%,更优选为6～39质量%,进一步优选为6～20质量%。

[0037] 认为埃洛石中原本就含有的Al_2O_3的含量为35～40质量%左右,与埃洛石的产地无关。因此,在使用埃洛石作为原料铝硅酸盐的情况下,可以直接使用未处理的埃洛石,也可以使用通过适当的方法将Al_2O_3的含量调整为上述优选范围的埃洛石。

[0038] 作为铝硅酸盐中的Al_2O_3含量的调整方法,例如可列举出脱铝处理,具体而言可列举出热硫酸处理。具体而言,通过调节硫酸浓度、硫酸与铝硅酸盐的质量比、反应温度、反应时间等,能够控制Al_2O_3的量。例如,通过用25质量%浓度的硫酸1200g将100g埃洛石在90℃下处理4小时,能够得到Al_2O_3含量为18%的埃洛石。如果在相同条件下将处理时间设为5小

时,则Al_2O_3含量可以为15%,如果设为7小时,则可以为6%,如果设为14小时,则可以为2%。热硫酸处理后,典型地优选按照常规方法进行水洗。需要说明的是,按照中国专利公开第105905908号公报的实施例1的公开,用2摩尔/L(17.2质量%)浓度的硫酸500g将5g埃洛石在100℃下处理10小时时,Al_2O_3含量变为0%。

[0039] 脱铝处理不仅可以进行热硫酸处理,也可以进行硫酸处理、盐酸处理、热盐酸处理、硝酸处理、热硝酸处理。

[0040] 还原处理可以使用镁作为还原剂。

[0041] 关于还原剂,通常假定原料铝硅酸盐中的Al_2O_3以外全部为SiO_2,优选使用相对于其量以摩尔比计为1~3的镁粉。另外,铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比优选为1:3.5~1:65,更优选为1:3.7~1:45,进一步优选为1:3.7~1:30。相对于铝硅酸盐中所含的铝的原子数,还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数过少时,会生成尖晶石那样的无法用酸除去的铝和镁等的化合物,过多时,会生成非晶质二氧化硅。

[0042] 碱金属氯化物和碱土金属氯化物作为吸热剂发挥作用。即,铝硅酸盐中的SiO_2与还原剂(例如Mg)的反应为放热反应时,还原后得到的Si会因反应热而熔融、凝聚。在本发明中,通过在碱金属氯化物或碱土金属氯化物的存在下进行还原处理,能够抑制反应温度的上升,防止反应温度超过硅的熔点,其结果是,能够抑制生成硅的凝聚。

[0043] 作为碱金属氯化物,可列举NaCl、KCl等。从获得的容易性和成本的观点出发,优选NaCl。

[0044] 作为碱土金属氯化物,可以举出$CaCl_2$、$MgCl_2$等。从获得的容易性和成本的观点出发,优选$CaCl_2$。

[0045] 作为吸热剂,从获得的容易性和成本的观点出发,优选碱金属氯化物,其中优选NaCl。

[0046] 为了有效地抑制凝聚,优选以吸热剂不会因反应热而达到硅的熔点的充分量使用吸热剂,但若过多则还原反应难以进行,因此优选使用适当的量。例如,期望使用相对于原料铝硅酸盐以质量比计为1以上、优选为9以上的质量的吸热剂。若增量,则还原反应难以进行,因此上限以质量比计优选为12以下。

[0047] 相对于原料铝硅酸盐中存在的SiO_2,使用以摩尔比计为1~3的镁粉或铝粉和相对于铝硅酸盐以质量比计为8~12的NaCl时,在还原处理的效果、成本的方面是优选的。

[0048] 还原处理可以通过在上述还原剂和上述吸热剂的存在下、在氩气或氮气气氛下对残留有特定量的氧化铝的铝硅酸盐进行加热来进行。

[0049] 还原条件只要是本领域技术人员就可以适当设定。上述加热在例如500~1000℃、优选500~800℃的温度范围内进行。上述加热时间例如为1~24小时,优选为2~6小时。从还原处理的效果、成本的方面出发,优选在氩气气氛下以500~800℃、加热时间6小时以内、例如3小时左右进行加热。

[0050] 如上所述,本发明也可以理解为将铝硅酸盐矿物还原而取出硅的方法,因此也可以称为精制或冶炼纳米硅的制造方法。

[0051] 还原后,典型地优选通过常规方法进行水洗,除去吸热剂。水洗后,可以对清洗水进行乙醇置换,然后进行加热而使乙醇飞散。由此,能够更充分地除去水。

[0052] ＜工序(b):还原处理后固态物的酸处理＞

[0053] 通过本工序来除去还原反应的副产物,例如氧化铝、氧化镁、它们的反应物等。

[0054] 本工序中使用的酸只要能够实现上述目的就没有特别限制,例如可以使用选自由盐酸、硫酸和硝酸组成的组中的至少1种酸。其中,从比较安全、容易通过水洗来除去中和盐的方面考虑,优选盐酸。

[0055] 从效果和安全性的观点出发,酸的浓度优选为0.3～8mol/升,更优选为0.5～2.0mol/升。

[0056] 特别是从反应充分进行且更高的安全性的观点出发,优选使用0.5～2.0mol/升的盐酸。

[0057] 酸的量没有特别限制,可以以能够充分溶解还原工序中的氧化铝、氧化镁等副产物的量使用。

[0058] 酸处理后,典型地优选通过常规方法进行水洗。水洗后,可以对清洗水进行乙醇置换,也可以其后进行加热而使乙醇飞散。由此,能够更充分地除去水。

[0059] [锂离子电池用负极材料和锂离子电池]

[0060] 本发明的纳米硅可以作为锂离子电池的负极活性物质而适合用于负极材料,并且可以适合用于包含该负极材料的锂离子电池。锂离子电池构成为:在将正极活性物质层叠于正极集电体而成的正极与将负极活性物质层叠于负极集电体而成的负极之间夹设有二次电池用隔膜和电解质。

[0061] 本发明的锂离子电池用负极优选具备负极活性物质层和负极集电体,上述负极活性物质层包含负极活性物质和含有电解质及溶剂的电解液。负极活性物质层可以仅由本发明的负极活性物质构成,也可以由本发明的负极活性物质与公知的负极活性物质的组合构成,根据情况,也可以进一步包含粘结材料、导电材料和电解质等公知的材料。

[0062] 作为可与本发明的负极活性物质并用的公知的负极活性物质,可列举出石墨、硬碳软碳等碳系材料。在并用公知的负极活性物质的情况下,例如,若以本发明的负极活性物质:公知的负极活性物质＝1:2～1:30的质量比使用,则在本发明的负极活性物质的比率过低时,负极容量的增加变少,在该比率过高时,若反复进行充放电,则会引起负极的容量降低(循环特性的降低)。需要说明的是,使用蔗糖等作为原料对本发明的负极活性物质进行碳涂时,能够高效地发挥本发明的负极活性物质的容量。该情况下的上述质量比表示本发明的负极活性物质的净质量和碳涂层的质量的总量与公知的负极活性物质的质量之比。

[0063] 作为粘结材料,可列举出羧甲基纤维素、苯乙烯丁二烯橡胶胶乳、淀粉、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯吡咯烷酮、四氟乙烯、聚乙烯和聚丙烯等公知的溶剂干燥型的锂离子电池用粘结剂等。在使用粘结材料的情况下,相对于负极活性物质的总量,优选以1/100～1/5的量使用。

[0064] 作为导电材料,可以举出乙炔黑、石墨、科琴黑、炭黑等。在使用导电材料的情况下,相对于负极活性物质的总量,优选以1/100～1/3的量使用。

[0065] 作为电解质,例如可列举出$LiPF_6$、$LiBF_4$、$LiSbF_6$、$LiAsF_6$、$LiClO_4$和$LiN(FSO_2)_2$等无机阴离子的锂盐、$LiN(CF_3SO_2)_2$、$LiN(C_2F_5SO_2)_2$和$LiC(CF_3SO_2)_3$等有机阴离子的锂盐。

[0066] 作为溶剂,可列举碳酸亚丙酯、碳酸亚乙酯、1,2-二甲氧基乙烷、γ-丁内酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、1,3-二氧戊环、环丁砜、乙腈、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙

酯、碳酸二丙酯等。溶剂可以单独使用,也可以并用2种以上。作为在溶剂中的添加剂,可以举出碳酸亚乙烯酯、氟代碳酸亚乙烯酯、甲基碳酸亚乙烯酯、氟代甲基碳酸亚乙烯酯、乙基碳酸亚乙烯酯、丙基碳酸亚乙烯酯、丁基碳酸亚乙烯酯、二甲基碳酸亚乙烯酯、二乙基碳酸亚乙烯酯、二丙基碳酸亚乙烯酯、乙酸亚乙烯酯、丁酸亚乙烯酯、己酸亚乙烯酯、巴豆酸亚乙烯酯、邻苯二酚碳酸酯、丙磺酸内酯、丁磺酸内酯等。添加剂可以单独使用,也可以并用2种以上。

[0067] 通过本发明的制造方法得到的纳米硅可以用于各种用途,优选作为锂离子电池的负极材料使用。

[0068] 通过本发明的制造方法得到的纳米硅通常是一次粒径小至10～15nm左右、如图3所示粒度也均匀的粒子。另外,通过本发明的制造方法得到的纳米硅也不存在通过衍射X射线分析进行确认的非晶质SiO_2晕圈,也不存在通过衍射X射线分析进行确认的尖晶石的峰。即,根据本发明,可得到高纯度的纳米硅。在使用Si作为锂离子电池的负极材料的情况下,由于锂离子的出入引起的体积变化而导致微粉化,容量降低成为课题。但是,若硅粒子小,则不易因体积变化而进行微粉化,能够得到循环特性优异的锂离子电池的负极。若粒度均匀,则粒子间的空隙变大,循环特性变得优异。

[0069] 需要说明的是,本说明书中,只要没有特别说明,“%”表示“质量%”。

[0070] 实施例

[0071] ＜前处理1-热硫酸处理＞

[0072] 将25%的硫酸水溶液1200g加热至90℃,在搅拌状态下,投入经干式粉碎的埃洛石粉末(商品名DRAGONITE-HP,Applied Minerals公司制,平均粒径12μm)100g。为了不因水蒸发而使硫酸浓度大幅变化,盖上盖子,一边搅拌一边维持90℃,使其反应5小时。

[0073] 然后,通过吸滤将残留的固态物补集到滤纸上。在捕集到的固态物中进一步加入蒸馏水,继续吸滤,并水洗至滤液的离子电导率为30μS/cm以下。由此,将硫酸、水溶性的反应产物从固态物中除去。将该固态物在120℃下干燥24小时后,用气流式粉碎机(日清工程(株)制SJ-100CB)粉碎,得到平均粒径约3μm的铝硅酸盐的白色粉末。按照JIS R2216:耐火物制品的荧光X射线分析方法,使用荧光X射线分析装置(株式会社理学制ZSX PrimusII),通过利用玻璃珠的标准曲线法测定该铝硅酸盐,确认含有15%的Al_2O_3。

[0074] ＜前处理2-热硫酸处理＞

[0075] 除了反应时间为14小时以外,通过与前处理1相同的处理,得到铝硅酸盐的白色粉末。与前处理1同样地测定该铝硅酸盐,确认含有2%的Al_2O_3。

[0076] ＜前处理3-热硫酸处理＞

[0077] 除了反应时间为7小时以外,通过与前处理1相同的处理,得到铝硅酸盐的白色粉末。与前处理1同样地测定该铝硅酸盐,确认含有6%的Al_2O_3。

[0078] ＜前处理4-无热硫酸处理＞

[0079] 不使埃洛石粉末与加热硫酸反应,将经干式粉碎的埃洛石粉末(商品名DRAGONITE-HP,Applied Minerals公司制,平均粒径12μm)用气流式粉碎机(日清工程(株)制SJ-100CB)粉碎,得到平均粒径约3μm的铝硅酸盐的白色粉末。与前处理1同样地测定该铝硅酸盐,确认含有39%的Al_2O_3。

[0080] ＜实施例1＞

[0081] (与NaCl的混合、干燥)

[0082] 在由前处理1制备的铝硅酸盐4.88g中混合NaCl 41.48g和蒸馏水137mL,在常温下搅拌1小时。然后,用旋转蒸发器使溶剂减压蒸发,进而在120℃干燥12小时。

[0083] (与Mg的混合)

[0084] 使用玛瑙研钵将得到的干燥物粉碎,制成粉末状。从得到的粉末中取出8.94g,在Ar气气氛下,将作为还原剂的0.72g[SiO_2:Mg≈1:2.2(mol比)](将Al_2O_3以外全部作为SiO_2计算)的Mg粉末加入到上述粉末中,进行混合。此时,铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为1:10.7。

[0085] (还原反应)

[0086] 将得到的混合物全部放入氧化铝坩埚中,放置在电炉内。然后,将电炉内减压后,重复3次Ar气注入((减压→Ar气注入)×3),由此将电炉内置换为Ar气。在电炉内持续流通Ar气的状态下,以10℃/分钟的升温速度加热至580℃,然后,以1℃/分钟的升温速度加热至600℃。在600℃以流通Ar气的状态维持3小时后,降温至40℃,然后,缓慢地将电炉内从Ar气置换为空气,取出氧化铝坩埚。

[0087] (水洗)

[0088] 在取出的氧化铝坩埚内的固态物中加入大量的水,在该液体中进行10分钟超声波,然后在离心分离后除去上清液。重复该操作(水添加→超声波→离心分离)3次,除去NaCl。然后,通过吸滤将固态物回收到滤纸上,从固态物上加入乙醇,进行吸滤,由此将固态物内存在的水置换为乙醇。然后,将滤纸上的固态物在减压下、60℃加热3小时,除去乙醇,得到褐色固态物。

[0089] (HCl处理)

[0090] 在1M的盐酸溶液100mL中缓慢投入所得到的褐色固态物。全部投入后,静置4小时。

[0091] (水洗)

[0092] 然后,加入大量的水,在离心分离后除去上清液。将该操作(水添加→超声波→离心分离)重复3次后,通过吸滤将固态物回收到滤纸上。然后,向回收的固态物中加入乙醇,进行吸滤,由此将固态物内存在的水置换为乙醇。然后,将滤纸上的固态物在减压下、60℃加热3小时,除去乙醇,得到褐色固态物。

[0093] 用衍射X射线对得到的褐色固态物进行分析,结果观察到硅的明确的峰(图1)。未观察到存在非晶质SiO_2时出现的$2\theta=20\sim25°$的晕圈。略微观察到被认为源自天然铝硅酸盐的石英的峰。也确认到铝制试样架的微小的峰。

[0094] 利用场发射型扫描电子显微镜(JEOL制JSM-6700F)进行观察,结果硅的一次粒子的直径大致为10~15nm(图3)。对Si、Al、O进行SEM-EDX分析(SEM:日立高新技术扫描电子显微镜SU3500、EDX:堀场制作所能量色散型X射线分析装置EMAXEvolution EX-370X-MAX20),测定原子数浓度(%),结果残留氧以原子数浓度计为21.49%。将结果示于表1。

[0095] <实施例2>

[0096] 起始原料为前处理3中得到的铝硅酸盐,NaCl为46.07g,蒸馏水为148mL,在与Mg的混合工序中,将与NaCl混合、干燥后粉碎的粉末的量设为8.85g(此时,铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为1:29.7),除此以外,通过与实施例1同样的操作得到褐色固态物。

[0097] 用衍射X射线对得到的褐色固态物进行分析,结果观察到硅的明确的峰(图1)。未观察到存在非晶质SiO_2时出现的2θ=20~25°的晕圈。略微观察到被认为源自天然铝硅酸盐的石英的峰。也确认到铝制试样架的微小的峰。

[0098] <实施例3>

[0099] 起始原料为前处理4中得到的铝硅酸盐,NaCl为29.96g,蒸馏水为103mL,在与Mg的混合工序中,将与NaCl混合、干燥后粉碎的粉末的量设为9.30g,将Mg粉末的量设为0.94g[SiO_2:Mg≈1:2.90(mol比)](将Al_2O_3以外全部作为SiO_2计算)(此时,铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为1:3.9),将HCl处理工序中使用的1M的盐酸溶液的量设为160mL,除此以外,通过与实施例1同样的操作得到褐色固态物。

[0100] 用衍射X射线对得到的褐色固态物进行分析,结果观察到硅的明确的峰(图1)。未观察到存在非晶质SiO_2时出现的2θ=20~25°的晕圈。略微观察到被认为源自天然铝硅酸盐的石英的峰。也确认到铝制试样架的微小的峰。

[0101] <实施例4>

[0102] 将实施例1中得到的褐色固态物(纳米硅)10.4g、蔗糖5.2g、甲醇59.1g和蒸馏水25.3g用研钵进行破碎处理,由此制成悬浮液。使用微雾喷雾干燥器((株)GF制),在入口温度100℃对该悬浮液进行干燥,得到粉末。将该粉末在60℃减压干燥处理2小时后,在Ar气氛下在800℃加热2小时,进行褐色固态物(纳米硅)的碳涂。

[0103] 将碳涂后的褐色固态物(纳米硅)0.85g与石墨7.65g混合,使负极材料的活性物质的质量比为硅:石墨=1:9。将得到的活性物质混合物、作为导电材料的乙炔黑1.00g、作为粘结材料的羧甲基纤维素(1%质量百分比浓度)的水溶液20g及苯乙烯-丁二烯橡胶胶乳(40.4质量百分比浓度)0.74g、以及蒸馏水1.20g一边搅拌一边混合,得到质量百分比浓度31.8%的悬浮液。将该悬浮液涂布于Cu箔,使用真空干燥机在120℃干燥10小时后冲压成直径17mm尺寸。将其作为工作电极(负极),在表1的条件下制作基础评价电池(半电池),在表1所示的充放电条件下测定单极特性。将单极特性示于表3、表4。

[0104] [表1]

[0105]

电池构成	工作电极(负极)	硅:石墨=1:9
	对电极	Li 金属
	参照电极	Li 金属
	隔膜	玻璃无纺布、PE 微多孔膜
	电解液	1M—$LiPF_6$/3EC7MEC VC3%
充放电试验条件	充电条件(Li 插入)	0.2C 充电电压 10mV-CCCV(0.05Ccut)
	放电条件(Li 脱离)	0.2C 终止电压 2.0V-CC
	循环数	10 个循环
	试验温度	25℃

[0106] <比较例1>

[0107] 起始原料为前处理2中得到的铝硅酸盐,NaCl为48.06g,蒸馏水为154mL,在与Mg的混合工序中,将与NaCl混合、干燥后粉碎的粉末的量设为8.81g(此时,与Mg混合后,铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为1:93.0),除此以外,通过与实施例1同样的操作得到褐色固态物。

[0108] 用衍射X射线对得到的褐色固态物进行分析,结果观察到硅的明确的峰(图2)。观察到非晶质SiO_2存在时出现的2θ=20~25°的晕圈。

[0109] 对Si、Al、O进行SEM-EDX分析(SEM:日立高新技术扫描电子显微镜SU3500、EDX:堀场制作所能量色散型X射线分析装置EMAXEvolution EX-370X-MAX20),测定原子数浓度(%),残留氧以原子数浓度计为51.71%。将结果示于表1。

[0110] <比较例2>

[0111] 起始原料为前处理2中得到的铝硅酸盐,Ar气气氛下以600℃加热的还原处理时间为24小时,除此以外,通过与比较例1同样的操作得到褐色粉末。此时,与Mg混合后,铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为1:93.0。

[0112] 用衍射X射线对得到的褐色粉末进行分析,结果观察到硅的明确的峰(图2)。观察到非晶质SiO_2存在时出现的2θ=20~25°的晕圈。

[0113] 利用场发射型扫描电子显微镜(JEOL制JSM-6700F)进行观察,结果硅的一次粒子为20~60nm。对Si、Al、O进行SEM-EDX分析(SEM:日立高新技术扫描电子显微镜SU3500、EDX:堀场制作所能量色散型X射线分析装置EMAXEvolution EX-370X-MAX20),测定原子数浓度(%),残留氧以原子数浓度计为56.65%。将结果示于表1。

[0114] <比较例3>

[0115] 在与Mg的混合工序中作为还原剂加入的Mg粉末的量为0.72g[SiO_2:Mg≈1:2.2(mol比)](将Al_2O_3以外全部作为SiO_2计算)(此时,与Mg混合后,铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为1:3.0),除此以外,通过与实施例3同样的操作得到褐色粉末。

[0116] 用衍射X射线对得到的褐色固态物进行分析,结果观察到硅的明确的峰(图1)。未观察到存在非晶质SiO_2时出现的2θ=20~25°的晕圈。可观察到被认为源自天然铝硅酸盐的石英的峰。还观察到尖晶石($MgAl_2O_4$)的峰。

[0117] <比较例4>

[0118] 除了工作电极中使用的硅为市售的经碳涂的100纳米的硅以外,在与实施例4同样的条件下制作基础评价电池(半电池),在表1所示的充放电条件下测定单极特性。将单极特性示于表3、表4。

[0119] [表2]

[0120]

	铝硅酸盐(氧化铝%)	加热时间@600℃	还原反应时的Al:Mg(原子数比)	非晶质二氧化硅的晕圈	尖晶石的峰	一次粒径	SEM-EDX O、Al、Si的原子数浓度
实施例1	前处理1(15%)	3小时	1:10.7	无	无	10~15nm	O=21.49% Al=0.28% Si=78.23%
实施例2	前处理3(6%)	3小时	1:29.7	无	无	---	---
实施例3	前处理4(39%)	3小时	1:3.9	无	无	---	---
比较例1	前处理2(2%)	3小时	1:93.0	有	无	---	O=51.71% Al=0.12% Si=48.17%
比较例2	前处理2(2%)	24小时	1:93.0	有	无	20~60nm	O=56.65% Al=0.09% Si=43.26%
比较例3	前处理4(39%)	3小时	1:3.0	无	有	---	---

[0121] [表3]

[0122]

单极特性(容量推移)单位：mAh/g						
循环次数	1	3	5	7	9	10
实施例4	460	462	461	461	460	458
比较例4	513	477	457	437	420	414

[0123] [表4]

[0124]

单极特性(容量维持率)						
循环次数	1	3	5	7	9	10
实施例4	100.0%	100.4%	100.2%	100.2%	100.0%	99.6%
比较例4	100.0%	93.0%	89.1%	85.2%	81.9%	80.7%

[0125] 根据图2所示的衍射X射线分析的测定结果,确认到:通过前处理2的操作将Al_2O_3的量调整为2%,对铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为1:93.0的铝硅酸盐进行还原处理时,越是能够确认到非晶质SiO_2的晕圈,则非晶质SiO_2存在越多(比较例1、2)。实施例1的还原时间为3小时,与此相对,比较例2的还原时间为24小时,但即使将还原时间延长至24小时,也明确地观察到非晶质SiO_2的晕圈(比较例2、图2)。另外,根据图2所示的衍射X射线分析的测定结果,通过前处理4的操作将Al_2O_3的量调整为39%,对铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为1:3.0的铝硅酸盐进行还原处理时,观察到尖晶石($MgAl_2O_4$)的峰(比较例3)。

[0126] 与此相对,在通过前处理1、3、4的操作将Al_2O_3的含量调整为6%、15%、39%,将铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比调整为1:29.7、1:10.7、1:3.9后进行还原处理的情况下(实施例1~3),在还原时间3小时内未观察到非晶质SiO_2的晕圈、尖晶石($MgAl_2O_4$)的峰(图1)。进而,实施例1的硅的一次粒径为10~15nm,小于比较例2。

[0127] 在想要得到高纯度的硅的情况下,在比较例1和2中,非晶质SiO_2以通过衍射X射线分析能够确认到非晶质SiO_2晕圈的程度存在,因此为了得到高纯度的硅,需要利用氢氟酸

的非晶质SiO_2除去工序。而且,如比较例3那样,如铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为1:3.0那样,铝的量相对于镁的量为过量时,会生成即使进行酸处理也无法除去的尖晶石($MgAl_2O_4$)。但是,通过如实施例1~3那样适量残留氧化铝,在铝硅酸盐中所含的铝的原子数与还原处理工序中作为还原剂使用的镁的原子数之比为适当范围内实施还原处理,从而通过衍射X射线分析得到了无非晶质SiO_2晕圈、也无尖晶石的峰的高纯度的硅。根据实施例1的O、Al、Si的原子数浓度计算氧的质量%,为13.49质量%。若将硅的密度设为2.33,将SiO_2的密度设为2.3,将纳米硅的一次粒径设为10nm,则存在于实施例1的纳米硅的一次粒子中的SiO_2的被膜的厚度约为0.5nm。例如,即使在使用实施例1的纳米硅作为锂离子电池的负极材料的情况下,该SiO_2厚度也不会阻碍锂离子、电子出入纳米硅。因此,根据本发明,即使不进行非常危险且高成本的利用氢氟酸的非晶质SiO_2除去工序,也能够得到例如可作为锂离子电池的负极材料使用的高纯度的纳米硅。

[0128] 实际制作基础评价电池(半电池),并进行充放电的循环试验,结果是:将通过本发明得到的硅进行碳涂并配合于工作电极(负极)的锂离子电池(实施例4)与将市售的100纳米的硅进行碳涂后配合于工作电极的锂离子电池(比较例4)相比,虽然硅的碳涂量在实施例4中较多,或者初始容量小于比较例4,但在循环试验中容量维持率优异。电池容量也是,在第五次循环以后实施例更多。在使用硅作为锂离子电池的负极材料的情况下,由于锂离子的出入引起的体积变化而微粉化,容量降低成为课题。但是,认为本发明中得到的硅粒子的大小非常小,为10~15纳米,不易因体积变化而进行微粉化,在循环试验中容量维持率优异。

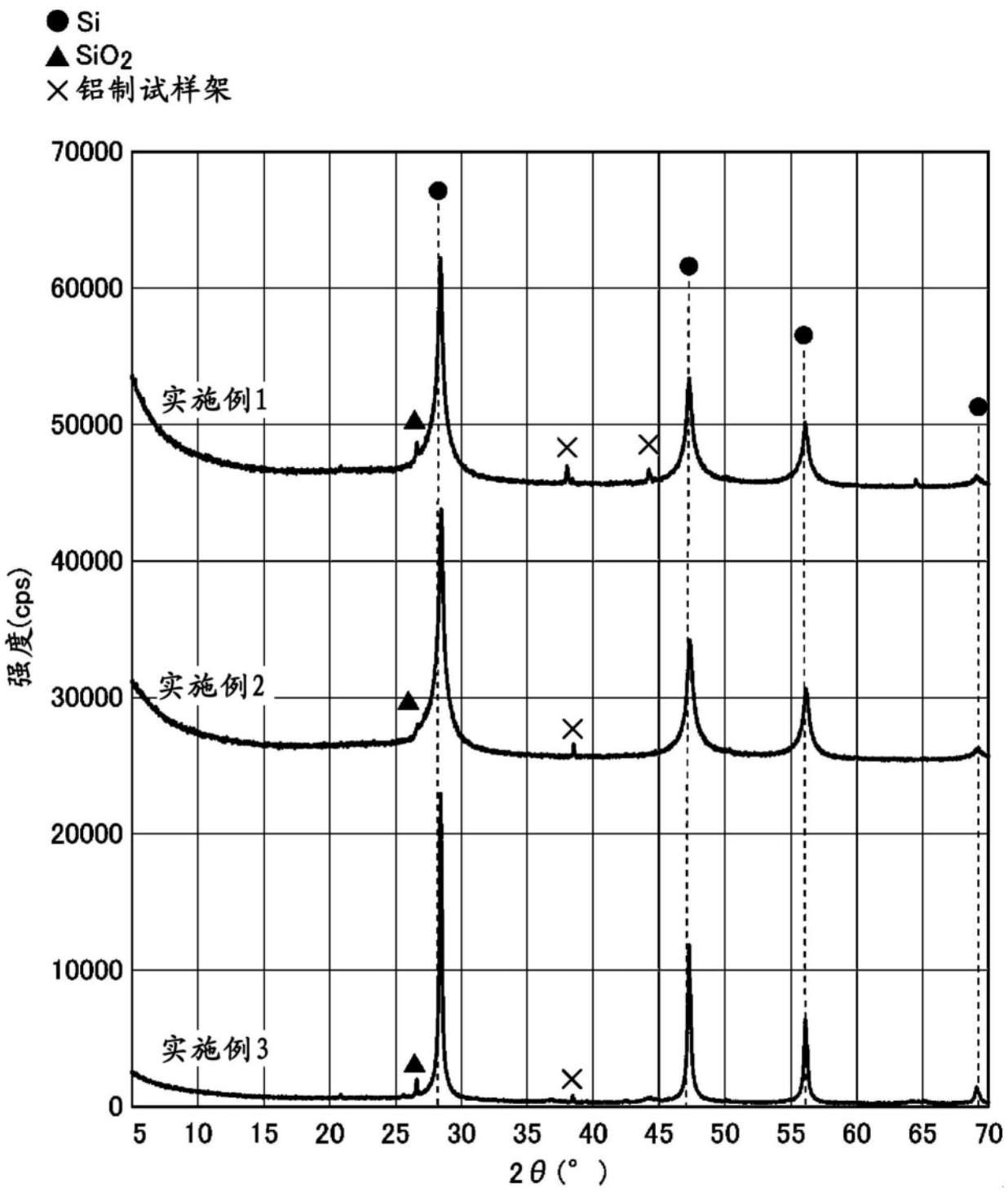

● Si
▲ SiO_2
× 铝制试样架
70000
60000
50000
40000
30000
20000
10000
0
强度(cps)
实施例1
实施例2
实施例3
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70
2θ(°)

图1

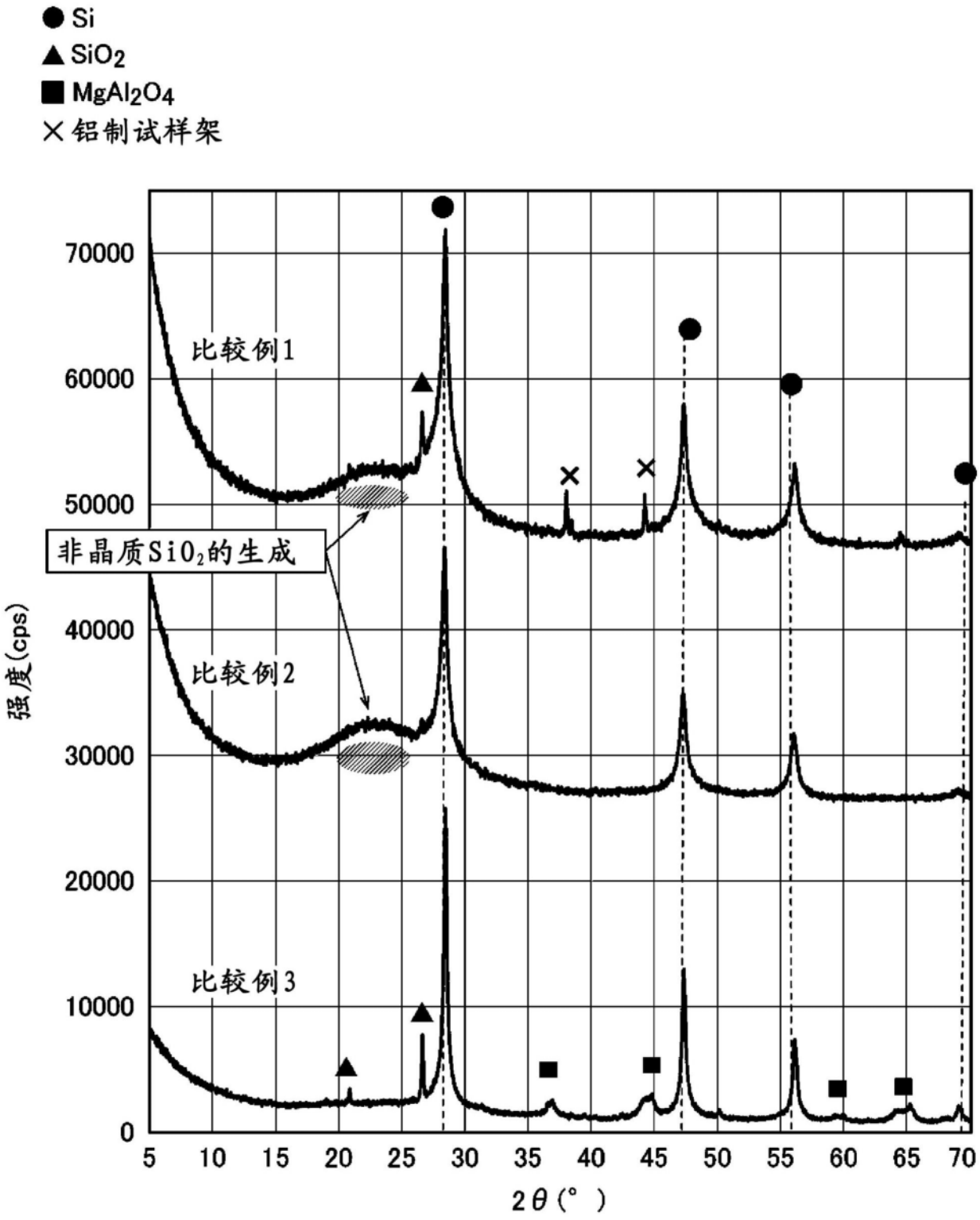

● Si
▲ SiO2
■ MgAl2O4
× 铝制试样架
比较例1
比较例2
比较例3
非晶质SiO2的生成
强度(cps)
2θ(°)
0
10000
20000
30000
40000
50000
60000
70000
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65
70

图2

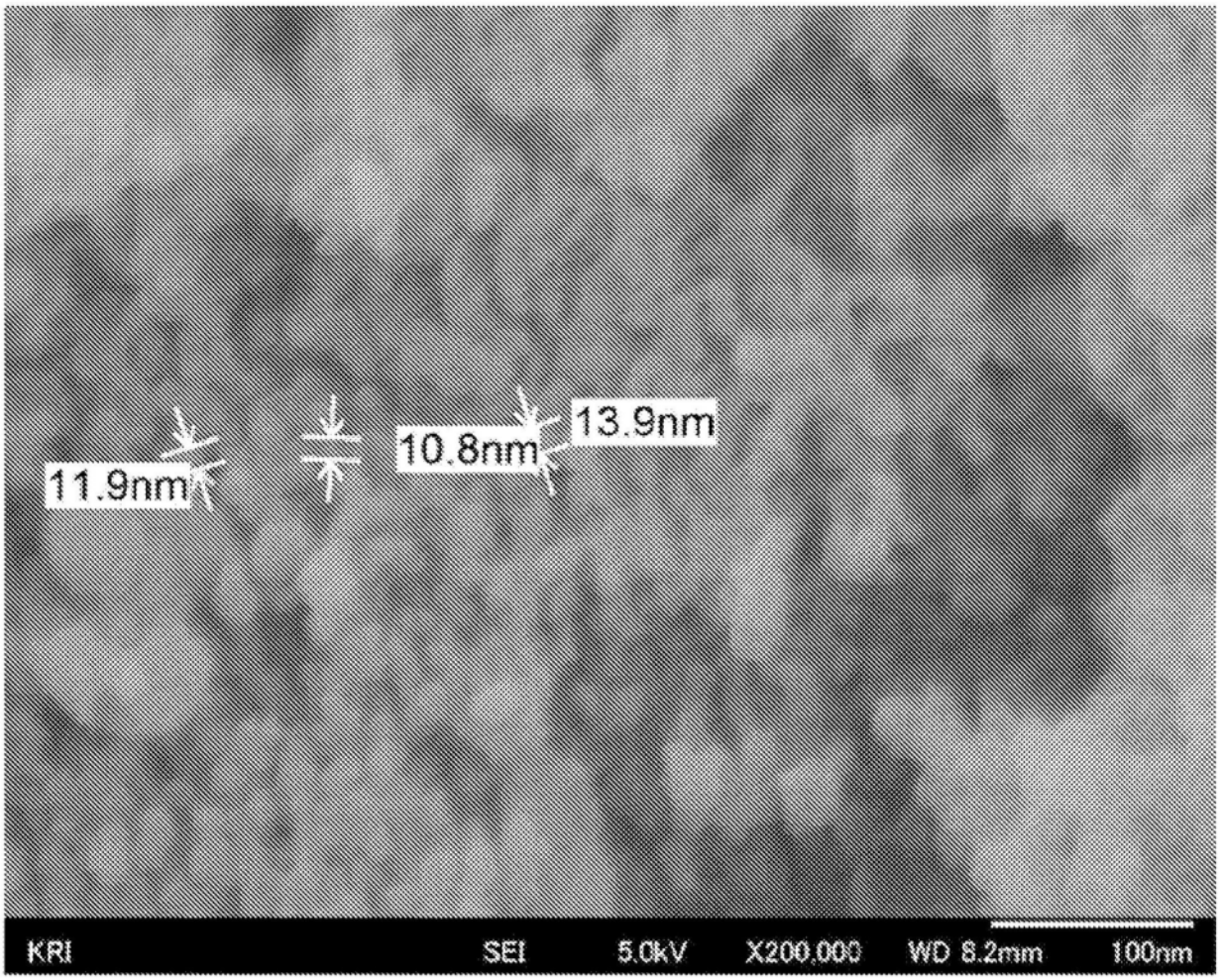


图3