

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

H01M 4/58 (2006.01)

C01B 31/04 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200680049545.5

[43] 公开日 2009 年 1 月 21 日

[11] 公开号 CN 101351908A

[22] 申请日 2006.12.8

[21] 申请号 200680049545.5

[30] 优先权

[32] 2005.12.28 [33] JP [31] 377139/2005

[86] 国际申请 PCT/JP2006/324992 2006.12.8

[87] 国际公布 WO2007/074655 日 2007.7.5

[85] 进入国家阶段日期 2008.6.27

[71] 申请人 东海碳素株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 堂园充昭 山本优威 日向野聪
泷泽健太郎

[74] 专利代理机构 隆天国际知识产权代理有限公司

代理人 吴小瑛

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称

锂离子二次电池用负极材料的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及锂离子二次电池用负极材料的制造方法，其通过抑制由于研磨而露出石墨的新鲜活性表面，使负极材料具有小的不可逆容量和大的可逆容量。 本方法包括将石墨颗粒、沥青和熔融性有机物质熔融混练，锻烧该混合物将其碳化，使碳化物石墨化，然后将其磨碎，所述沥青含有 0.3% 或更少的喹啉不溶物和 50% 或更多的固定碳含量，所述有机物质在空气中 400℃ 加热下挥发 50% 或更多且在惰性气氛中 800℃ 加热下的残碳含量为 3% 或更少。 优选石墨颗粒和沥青以 100 重量份石墨颗粒对 25~40 重量份沥青的比例混合，将通过形成混合物所得的成型品锻烧碳化、石墨化并研磨。

1. 锂离子二次电池用负极材料的制造方法，所述方法包括：

将石墨颗粒、沥青和熔融性有机物质熔融混练，锻烧该混合物将其碳化，石墨化碳化产物，然后将其磨碎；所述沥青含有 0.3%或更少的喹啉不溶物和 50%或更多的固定碳含量，所述熔融性有机物质在空气中 400°C 加热下挥发 50%或更多且在惰性气氛中 800°C 加热下的残碳含量为 3%或更少。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其中所述石墨颗粒和沥青以 100 重量份石墨颗粒对 25~40 重量份沥青的比例混合。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其中将通过形成混合物所得的成型品锻烧碳化、石墨化和研磨。

锂离子二次电池用负极材料的制造方法

技术领域

本发明涉及锂离子二次电池用负极材料的制造方法，该负极材料不可逆容量小且可逆容量大。

背景技术

锂离子二次电池轻质和具有高能量密度。因此，锂离子二次电池被视作为一种有发展前景的便携式仪器驱动用电源和蓄电池等，且被广泛研究。碳材料被用作锂离子二次电池用负极材料。特别是，由于嵌/放(insertion/extraction)锂离子的高可逆性导致石墨材料具有高充/放电效率，且具有 372 mAh/g 的高理论容量，以及由于充/放电期间电压几乎与锂相等，能够生产高压电池。

高度石墨化且六边形碳构造发达的石墨材料的容量大，但由于经常发生电解质分解反应，使该石墨材料的不可逆容量大。

由于石墨颗粒于平面方向的结合远多于厚度方向的结合，使得必然获得长宽比大的片状颗粒形状。当使用该片状石墨颗粒作为锂离子二次电池用负极材料时，石墨颗粒倾向于在定向于与电极表面平行的方向。

在锂离子二次电池中，锂离子于石墨颗粒的端面(end faces)进行嵌放。因此，如果石墨颗粒朝向与电极表面平行的方向，石墨颗粒的端面(锂离子通道)与电解质的接触面积减少。结果，限制了急速的充/放电过程中的锂离子嵌放率。

由于充/放电期间进行锂离子嵌放时石墨颗粒膨胀或收缩约 10%，使颗粒间的粘附在重复充放电过程中受压，易于引起电池容量循环劣化(cycle deterioration)。

为了解决上述问题，曾尝试通过改善碳材料(如石墨材料)的特性，使高度石墨化的石墨材料与石墨化程度低的碳质物质组合。例如，提出通过用石墨化程度低的低结晶碳覆盖高度石墨化的石墨颗粒的表面获得碳材料。

例如, JP-A-11-011918 公开了一种锂离子二次电池用负极, 其通过以下工序制得: 向石墨颗粒加入有机粘结剂和溶剂、混合组分得到石墨浆、向集电器涂覆石墨浆、使产物结合成一体, 其中石墨颗粒通过混合石墨和粘结剂、在非氧化气氛中锻烧该混合物使粘结剂碳化、研磨所得产物而制得。

JP-A-11-171519 公开了一种制造适于锂离子二次电池的石墨粉的方法, 其中含有至少一种在 400~3200°C 挥发的组分的堆密度为 1.6 g/cm³ 或以下的石墨前体(成型品)被石墨化。

JP-A-11-011918 中公开了表面改性的碳材料, 由于表面的碳导致电解质分解, 其有助于抑制电池容量的减少, 以及循环特性劣化。然而, 由于当沥青等涂覆到石墨上并碳化时, 石墨颗粒牢固地结合和团聚, 因此必需将石墨颗粒磨碎。例如, 由于研磨使露出石墨的活性表面, 从而不可逆容量增加。JP-A-11-171519 中公开的碳材料显示出改善的研磨能力。然而, 由于沥青的热聚合后挥发的组分导致比表面积增加, 因此难以控制电池的反应。

发明内容

本发明的目的在于解决上述有关锂离子二次电池用负极材料的问题。本发明的一个目的在于提供一种用于制造锂离子二次电池用负极材料的方法, 通过抑制由于研磨导致露出石墨的活性表面, 所述材料的不可逆容量小且可逆容量大。

实现上述目的的本发明的锂离子二次电池用负极材料的制造方法包括: 将石墨颗粒、沥青和熔融性有机物质熔融混练, 锻烧该混合物将其碳化, 使碳化产物石墨化, 然后将其磨碎, 所述沥青含有 0.3%或更少的喹啉不溶物和 50%或更多的固定碳含量, 所述熔融性有机物质在空气中 400°C 加热下挥发 50%或更多且在惰性气氛中 800°C 加热下的残碳含量为 3%或更少。

在此锂离子二次电池用负极材料的制造方法中, 优选石墨颗粒和沥青以 100 重量份石墨颗粒对 25~40 重量份沥青的比例混合, 将通过形成混合物制得的成型品锻烧碳化、石墨化和研磨。

根据本发明的生产方法, 在混合沥青(低结晶碳前体)和石墨颗粒时, 通

过加入具有特定性质的有机物质可减少沥青的含量。而且，在研磨经过锻烧碳化和石墨化的混合物时，由于研磨能力改善，因此可抑制由于研磨而露出石墨晶体表面导致的不可逆容量的增加。

本发明的最佳实施方式

在本发明中，天然石墨颗粒或人造石墨颗粒可用作石墨颗粒。优选该石墨颗粒的平均粒径为 10~25 μm 。如果石墨颗粒的平均粒径少于 10 μm ，由于填充密度减少，难以获得高密度的电极。而且，由于比表面积增加，不可逆容量会增加。如果石墨颗粒的平均粒径大于 25 μm ，由于增加了石墨颗粒中锂离子间的扩散距离，快速的充/放电过程可能会变得困难。

作为沥青，使用了具有 0.3%或更少喹啉不溶物和 50%或更多固定碳含量的熔融性沥青。喹啉不溶物阻碍锻烧碳化和石墨化作用时的石墨化作用，由此降低所得的负极材料的电容量。因此，将沥青的喹啉不溶物限制为 0.3%或更少。通过溶剂萃取或对原料焦油进行离心分离等除去喹啉不溶物调节喹啉不溶物的含量。

本发明使用的沥青具有 50%或更多的固定碳含量。如果固定碳含量少于 50%，锻烧碳化过程中挥发性组分挥发时可形成大量小孔。结果，由于比表面积的增加，可提高所得的锂离子二次电池的不可逆容量。

通过以下方法测量喹啉不溶物和固定碳含量。

喹啉不溶物：JIS K 2425-1983 “测定焦油沥青的喹啉不溶物的方法 (Methods of determining quinoline insoluble content of tar pitch)”

固定碳含量：JIS K 2425-1983 “测定固定碳含量的方法 (Methods of determining fixed carbon content)”

优选使用软化点为 70°C 或更高的熔融性沥青。如果沥青的软化点低于 70°C，固定碳含量会减少。结果，会出现上述问题。

当混合石墨颗粒和沥青时，加入在空气中 400°C 加热下挥发 50%或更多，且在惰性气氛中 800°C 加热下的残碳含量为 3%或更少的有机物质。然后将组分熔融混练。

当混合石墨颗粒和沥青时，必需使有机物质熔化以减少其粘度。因此，熔融性有机物质用作有机物质。优选低分子量的有机物质。通过在不含氧气

(空气)的非氧化气氛下锻烧混合物进行其后的碳化工序。由于包含在锻烧目标物的有机物质挥发时产生气压,因而除去了锻烧目标物周围的氧气,或有机物质与氧气反应,由此减少了氧气浓度。因此,使用在空气中 400°C 加热下挥发 50%或更多的有机物质。如果挥发性组分的含量少于 50%,锻烧目标物周围的氧气浓度会不能充分地减少。结果,沥青基碳的结晶度可能会减少,由此降低可逆性容量。

混合石墨颗粒和沥青,使 100 重量份石墨颗粒含 25~40 重量份沥青。如果沥青的含量少于 25 重量份,难以均匀地覆盖石墨颗粒的表面。如果沥青的含量大于 40 重量份,石墨颗粒牢固地熔合,由此使研磨能力下降。将石墨颗粒研磨成所需晶体大小需要大量的力,从而通过研磨露出石墨的活性表面。而且,由于比表面积增加,不可逆容量会增加。

由于熔融性有机物质的残碳使可逆容量下降,优选熔融性有机物质的残碳含量尽可能低。因此,使用在惰性气氛中 800°C 加热下的残碳含量为 3%或更少的有机物质。

基于 100 重量份石墨颗粒,优选加入量为 3~10 重量份的熔融性有机物质。如果熔融性有机物质的量少于 3 重量份,难以均匀地混合熔融性有机物质。而且,锻烧期间的抗氧化效果会不充足。如果熔融性有机物质的量大于 10 重量份,挥发性组分挥发时可形成大量的小孔。结果,由于比表面积增加导致不可逆容量增加。

熔融性有机物质的实例包括合成油、天然油、硬脂酸、合成蜡和天然蜡等。

按一定比例混合石墨颗粒、沥青和熔融性有机物质得到的混合物于 100~250°C 进一步混合,使沥青和熔融性物质熔融。使用合适的混合器(如加热捏和机)充分混合组分。优选充分混合组分使熔融的沥青渗透石墨颗粒并覆盖石墨颗粒表面。

在此情况中,石墨颗粒、沥青和熔融性有机物质可在同一时间进行混合。另选地,可在熔融的沥青均匀地覆盖石墨颗粒表面后加入熔融性有机物质。或在加入可溶沥青前加入熔融性有机物质。

在非氧化气氛中 800°C 或更高温度下锻烧混合物使熔融的混合物碳化,然后在 2500°C 或更高温度下加热使其石墨化。使用研磨器如振动球磨机、

喷射研磨机、轧辊磨床或冲击式粉碎机将所得产物磨碎。

在此情况中,通过将混合物放置在合适的模具中和热压成型或挤出混合物而制得的成型品通过锻烧碳化、石墨化,然后将其研磨使研磨效率增加,而并非使熔融的混合物直接进行锻烧碳化、石墨化和研磨。

使熔融的混合物直接进行锻烧碳化和石墨化时,使用合适的研磨器(如振动球磨机、喷射研磨机、轧辊磨床或冲击式粉碎机)将所得产物磨碎,使用筛分器进行筛分将平均粒径调节成 11~ 28 μm 。当研磨成型品时,优选预先使用水力或电动研磨机粗磨成型品,然后研磨所得产品。

由此制得锂离子二次电池用负极材料,其不可逆容量小且可逆容量大。

实施例

以下将通过实施例和比较例详细说明本发明。以下实施例用于显示本发明的一个具体实施方式,其不应被视为对本发明的限制。

实施例 1

向 Werner 混合器投入 500 g 平均粒径为 20.2 μm 的天然石墨和 175 g 喹啉不溶物含量为 0.2%和固定碳含量为 52%的煤沥青。在 130 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌上述组分 20 分钟。加入 25 g 熔融性机油作为熔融性有机物质后,熔融混练组分 10 分钟,所述机油在空气中 400 $^{\circ}\text{C}$ 加热下挥发 70%且在惰性气氛中 800 $^{\circ}\text{C}$ 加热下的残碳含量为 0.6%。

将所得混合物冷却后,将混合物置于石墨坩锅中,在氮气气氛中 1000 $^{\circ}\text{C}$ 下锻烧混合物使碳化。将所得产物置于石墨化熔炉中,在 2500 $^{\circ}\text{C}$ 下将其石墨化。使用粉碎磨(cyclone sample mill)“CSM-F1”(Fujiwara Scientific Co., Ltd 制造)研磨石墨化物,使用孔径 44 μm 的筛进行筛分将平均粒径调节成 20.8 μm 。

实施例 2

以实施例 1 的相同方式将组分熔融混练,不同的是使用在空气中 400 $^{\circ}\text{C}$ 加热下挥发 63%且在惰性气氛中 800 $^{\circ}\text{C}$ 加热下的残碳含量为 0.4%的硬脂酸代替熔融性机油。以实施例 1 的相同方式将混合物锻烧碳化、石墨化,并进行筛分将平均粒径调节成 20.9 μm 。

实施例 3

以实施例 1 的相同方式将组分熔融混练,不同的是使用喹啉不溶物含量为 0.2%和固定碳含量为 55%的煤焦油,以及在空气中 400°C 加热下挥发 63%且在惰性气氛中 800°C 加热下的残碳含量为 0.4%的硬脂酸代替熔融性机油。以实施例 1 的相同方式将混合物锻烧碳化、石墨化,并进行筛分将平均粒径调节成 20.9 μm 。

实施例 4

以实施例 1 的相同方式将组分熔融混练,不同的是使用喹啉不溶物含量为 0.3%和固定碳含量为 52%的煤焦油,以及在空气中 400°C 加热下挥发 63%且在惰性气氛中 800°C 加热下的残碳含量为 0.4%的硬脂酸代替熔融性机油。以实施例 1 的相同方式将混合物锻烧碳化、石墨化,并进行筛分将平均粒径调节成 20.4 μm 。

比较例 1

以实施例 1 的相同方式将组分熔融混练,不同的是不使用熔融性机油(熔融性有机物质)。以实施例 1 的相同方式将混合物锻烧碳化、石墨化,并进行筛分将平均粒径调节成 21.3 μm 。

比较例 2

以实施例 1 的相同方式将组分熔融混练,不同的是使用喹啉不溶物含量为 10%和固定碳含量为 55%的煤焦油,而不使用熔融性机油(熔融性有机物质)。以实施例 1 的相同方式将混合物锻烧碳化、石墨化,并进行筛分将平均粒径调节成 21.4 μm 。

比较例 3

以实施例 1 的相同方式将组分熔融混练,不同的是使用在空气中 400°C 加热下挥发 60%且在惰性气氛中 800°C 加热下的残碳含量为 4.4%的 PVC 代替熔融性机油。以实施例 1 的相同方式将混合物锻烧碳化、石墨化,并进行筛分将平均粒径调节成 21.2 μm 。

比较例 4

以实施例 1 的相同方式将组分熔融混练,不同的是使用喹啉不溶物含量为 10%和固定碳含量为 55%的煤焦油,以及在空气中 400°C 加热下挥发 57%且在惰性气氛中 800°C 加热下的残碳含量为 3.3%的松脂代替熔融性机油。以实施例 1 的相同方式将混合物锻烧碳化、石墨化,并进行筛分将平均粒径调

节成 21.0 μm 。

使用所得的石墨颗粒作为负极材料组装电池。通过以下方法测量电池的特性。

不可逆容量和可逆容量

向石墨颗粒加入量为 10 wt%(固含量)的溶解有聚偏二氟乙烯(PVDF)的 N-甲基-2-吡咯烷酮。混合组分获得石墨浆。向压延铜箔施加厚 18 μm 的石墨浆后,干燥石墨浆,然后利用辊压法将其压制使获得 1.6 g/cm^3 的密度。使用由此获得的电极作为正电极、锂电极作为负电极和锂电极作为参比电极形成三电极测试电池。恒定地将锂参比电极充电(将锂离子嵌入石墨中)直到 0.002 V 后,锂参比电极恒定地放电(将锂离子自石墨中取出)直到 1.2 V。放电的初始量与充电的初始量之间的差测定为不可逆容量。然后在相同条件下重复放电/充电过程。从 10 次循环中的放电容量计算出每 1 g 石墨的可逆容量。结果示于表 1。

	实施例				比较例			
	1	2	3	4	1	2	3	4
石墨颗粒 种类 平均粒径(μm)	天然 20.2	天然 20.2	天然 20.2	天然 20.2	天然 20.2	天然 20.2	天然 20.2	天然 20.2
粘结剂 种类 ^{*1}	P	P	T	T	P	T	P	T
喹啉不溶物(%)	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	10	0.2	10
固定碳含量(%)	52	52	55	52	52	55	52	55
含量(份)	35	35	35	35	35	35	35	35
熔融性有机物质 种类	M ^{*2}	硬脂酸	硬脂酸	硬脂酸	-	-	PVC	松脂
挥发性组分(%)	70	63	63	63	-	-	60	57
残碳含量(%)	0.6	0.4	0.4	0.4	-	-	4.4	3.3
含量(份)	5	5	5	5	-	-	5	5
制得的石墨颗粒 平均粒径(μm)	20.8	20.9	20.9	20.4	21.3	21.4	21.2	21.0
比表面积(m^2/g)	2.5	2.3	2.4	2.3	4.1	3.9	4.0	4.1
电池特性								
不可逆容量(mAh/g)	24	23	28	29	38	36	37	29
可逆容量(mAh/g)	354	355	345	354	352	342	341	342

如表 1 所示,由于实施例 1~4 的石墨颗粒可以少量能量进行研磨,因而减少了比表面积。结果,不可逆容量可被减少。在比较例 1 和 2 中,由于没

有添加熔融性有机物质，因而需要大量能量进行研磨。结果，由于比表面积增加导致不可逆容量增加。在比较例 3 和 4 中，由于熔融性有机物质具有高残碳含量，不可逆容量增加的同时，可逆容量减少。