



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114981210 A

(43) 申请公布日 2022. 08. 30

(21) 申请号 202180008588.3

(22) 申请日 2021.01.05

(30) 优先权数据

2020-000901 2020.01.07 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2022.07.07

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2021/000054 2021.01.05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02021/141013 JA 2021.07.15

(71) 申请人 积水化学工业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 工藤拓也

(74) 专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

专利代理师 张涛

(51) Int. Cl.

C01B 33/02 (2006.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

C01B 32/21 (2006.01)

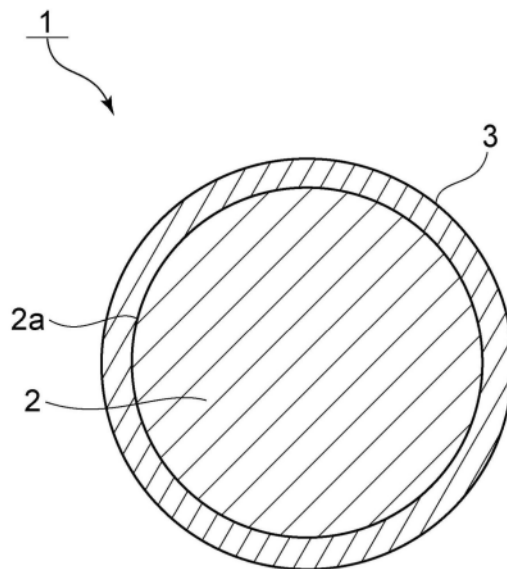
权利要求书2页 说明书12页 附图9页

(54) 发明名称

粒子的制造方法

(57) 摘要

提供一种能够简便地制造导电性优异的粒子的粒子制造方法。这种粒子(1)的制造方法是制造具备粒子主体(2)、以及包覆粒子主体(2)的表面(2a)的至少一部分的包覆层(3)的粒子(1)的制造方法,所述制造方法具备:准备包含粒子主体(2)、层状化合物(11)、分散介质(12)的混合物的工序;通过对混合物施加剪切力,剥离层状化合物(11),并且使层状化合物(11)包覆粒子主体(2)而形成包覆层(3)的工序,分散介质(12)在25°C下的粘度为1mPa·s以上。



1. 一种粒子的制造方法,其为具备粒子主体和包覆所述粒子主体的至少一部分的包覆层的粒子的制造方法,其中,

所述制造方法具备:

准备包含所述粒子主体、层状化合物以及分散介质的混合物的工序;以及

通过对所述混合物施加剪切力,而剥离所述层状化合物,并且使所述层状化合物包覆于所述粒子主体而形成所述包覆层的工序,

所述分散介质在25℃下的粘度为1mPa·s以上。

2. 根据权利要求1所述的粒子的制造方法,其中,

所述分散介质为溶胶状、凝胶状或溶液状。

3. 根据权利要求1或2所述的粒子的制造方法,其中,

所述分散介质包含SP值为5以上、20以下的分散介质。

4. 根据权利要求1~3中任一项所述的粒子的制造方法,其中,

所述分散介质包含分子量为40以上的溶剂。

5. 根据权利要求1~4中任一项所述的粒子的制造方法,其中,

所述层状化合物包含石墨或石墨氧化物。

6. 根据权利要求1~4中任一项所述的粒子的制造方法,其中,

所述层状化合物包含氮化硼或石墨样层状化合物。

7. 根据权利要求1~6中任一项所述的粒子的制造方法,其中,

所述粒子主体的平均粒径为20μm以下。

8. 根据权利要求1~7中任一项所述的粒子的制造方法,其中,

所述粒子主体的真密度为0.8g/cm³以上。

9. 根据权利要求1~8中任一项所述的粒子的制造方法,其中,

所述粒子主体为金属或金属化合物。

10. 根据权利要求1~9中任一项所述的粒子的制造方法,其中,

所述剪切力通过选自球磨机、搅拌、超声波、高压释放以及行星搅拌中的至少1种方法而施加。

11. 根据权利要求1~10中任一项所述的粒子的制造方法,其中,

在冷却了所述混合物并增加了粘度的状态下,通过施加所述剪切力,而剥离所述层状化合物,并且使所述层状化合物包覆于所述粒子主体。

12. 根据权利要求1~11中任一项所述的粒子的制造方法,其在形成所述包覆层的工序后,进一步具备:

除去所述分散介质的工序。

13. 根据权利要求12所述的粒子的制造方法,其中,

在除去所述分散介质的工序中,通过固液分离、或基于加热或减压的挥发而除去所述分散介质。

14. 根据权利要求1~11中任一项所述的粒子的制造方法,其在形成所述包覆层的工序后,进一步具备:

通过加热所述分散介质而进行碳化的工序。

15. 根据权利要求14所述的粒子的制造方法,其进一步具备:

将所述碳化了的分散介质去除的工序。

粒子的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及具备粒子主体以及包覆粒子主体的至少一部分的包覆层的粒子的制造方法。

背景技术

[0002] 近年,面向便携设备、混合动力车辆、电动车辆、家庭用蓄电用途等,蓄电装置的研究开发正在广泛展开。作为蓄电装置的电极材料,通过剥离层状化合物而得到的石墨烯等化合物正因为其导电性和环境方面而受到注目。

[0003] 下述的专利文献1中,公开了包含包有石墨烯或封入石墨烯的电极活性物质的电极。在专利文献1中,在制造含有石墨烯或封入石墨烯的电极活性物质时,在最初的步骤中,在能量碰撞装置的碰撞室中使石墨材料的多个粒子与固体电极活性物质的多个粒子混合而形成混合物。此时,石墨材料预先不进行嵌入、氧化、以及剥离。此外,不包含固体电极活性物质的多个粒子以外的球磨机粉碎介质。并且,在接下来的步骤中,使能量碰撞装置运转,从石墨材料的粒子中剥离石墨烯片,使剥离得到的石墨烯片移动至固体电极活性物质粒子的表面,将粒子完全地包有或封入,由此制造包有石墨烯或封入石墨烯的电极活性物质的粒子。

[0004] 现有技术文献

[0005] 专利文献

[0006] 专利文献1:日本特表2019-522868号公报

发明内容

[0007] 本发明所要解决的技术问题

[0008] 然而,在专利文献1的制造方法中,石墨材料的剥离力较弱,且存在无法均匀地包覆固体电极活性物质粒子的表面的情况。因此,通过专利文献1的制造方法得到的石墨烯化合物的导电性还是不足,例如,在用作二次电池的电极材料时,存在无法使二次电池的速率特性、循环特性等电池特性充分提高的问题。

[0009] 因此,以往没有在非氧化下高效地进行石墨等层状化合物的剥离、以及剥离得到的剥离物对粒子表面的包覆的方法。此外,也没有使石墨烯等剥离物以不凝聚的方式均匀地包覆粒子的技术。因此,无法使粒子的导电性充分提高。

[0010] 本发明的目的在于,提供一种能够简便地制造导电性优异的粒子的粒子制造方法。

[0011] 解决技术问题的技术手段

[0012] 本发明涉及的粒子的制造方法是具备粒子主体和包覆所述粒子主体的至少一部分的包覆层的粒子的制造方法,其中,所述制造方法具备:准备包含所述粒子主体、层状化合物以及分散介质的混合物的工序;以及通过对所述混合物施加剪切力,而剥离所述层状化合物,并且使所述层状化合物包覆于所述粒子主体而形成所述包覆层的工序,所述分散

介质在25℃下的粘度为1mPa·s以上。

[0013] 在本发明涉及的粒子的制造方法的某个特定方案中,所述分散介质为溶胶状、凝胶状或溶液状。

[0014] 在本发明涉及的粒子的制造方法的其他特定方案中,所述分散介质包含SP值为5以上、20以下的分散介质。

[0015] 在本发明涉及的粒子的制造方法的另一种特定方案中,所述分散介质包含分子量为40以上的溶剂。

[0016] 在本发明涉及的粒子的制造方法的另一种特定方案中,所述层状化合物包含石墨或石墨氧化物。

[0017] 在本发明涉及的粒子的制造方法的另一种特定方案中,所述层状化合物包含氮化硼或石墨样层状化合物。

[0018] 在本发明涉及的粒子的制造方法的另一种特定方案中,所述粒子主体的平均粒径为20μm以下。

[0019] 在本发明涉及的粒子的制造方法的另一种特定方案中,所述粒子主体的真密度为0.8g/cm³以上。

[0020] 在本发明涉及的粒子的制造方法的另一种特定方案中,所述粒子主体为金属或金属化合物。

[0021] 在本发明涉及的粒子的制造方法的另一种特定方案中,所述剪切力通过选自球磨机、搅拌、超声波、高压释放以及行星搅拌中的至少1种方法而施加。

[0022] 在本发明涉及的粒子的制造方法的另一种特定方案中,在冷却了所述混合物并增加了粘度的状态下,通过施加所述剪切力,而剥离所述层状化合物,并且使所述层状化合物包覆于所述粒子主体。

[0023] 在本发明涉及的粒子的制造方法的另一种特定方案中,在形成所述包覆层的工序后,进一步具备:除去所述分散介质的工序。

[0024] 在本发明涉及的粒子的制造方法的另一种特定方案中,在除去所述分散介质的工序中,通过固液分离、或基于加热或减压的挥发而除去所述分散介质。

[0025] 在本发明涉及的粒子的制造方法的另一种特定方案中,在形成所述包覆层的工序后,进一步具备:通过加热所述分散介质而进行碳化的工序。

[0026] 在本发明涉及的粒子的制造方法的另一种特定方案中,其进一步具备:将所述碳化了的分散介质除去的工序。

[0027] 发明效果

[0028] 根据本发明,可提供一种能够简便地制造导电性优异的粒子的粒子制造方法。

附图说明

[0029] [图1]图1(a)~(c)是用于说明本发明涉及的粒子的制造方法的一个例子的示意图。

[0030] [图2]图2是表示以本发明涉及的粒子的制造方法制造的粒子的一个例子的示意性截面图。

[0031] [图3]图3是表示实施例1的除去无定形碳前的粒子的热重量分析测定的结果的

图。

[0032] [图4]图4是表示实施例2的除去无定形碳前的粒子的热重量分析测定的结果的图。

[0033] [图5]图5是表示实施例3的除去无定形碳前的粒子的热重量分析测定的结果的图。

[0034] [图6]图6是表示实施例4的除去无定形碳前的粒子的热重量分析测定的结果的图。

[0035] [图7]图7是表示实施例1的除去无定形碳后的粒子的热重量分析测定的结果的图。

[0036] [图8]图8是表示实施例2的除去无定形碳后的粒子的热重量分析测定的结果的图。

[0037] [图9]图9是表示实施例3的除去无定形碳后的粒子的热重量分析测定的结果的图。

[0038] [图10]图10是表示实施例4的除去无定形碳后的粒子的热重量分析测定的结果的图。

[0039] [图11]图11是表示比较例1的粒子的热重量分析测定的结果的图。

[0040] [图12]图12是表示比较例2的粒子的热重量分析测定的结果的图。

[0041] [图13]图13是表示比较例3的粒子的热重量分析测定的结果的图。

[0042] [图14]图14是表示比较例4的粒子的热重量分析测定的结果的图。

[0043] [图15]图15是表示实施例4中得到的粒子的除去无定形碳前的透射型电子显微镜照片的图。

[0044] [图16]图16是表示实施例4中得到的粒子的除去无定形碳后的透射型电子显微镜照片的图。

具体实施方式

[0045] 以下,将对本发明的详细信息进行说明。

[0046] [粒子的制造方法]

[0047] 在本发明涉及的粒子的制造方法中,制造具备粒子主体以及包覆粒子主体的至少一部分的包覆层的粒子。

[0048] 具体而言,首先,准备包含粒子主体、层状化合物、分散介质的混合物。接下来,对准备的混合物施加剪切力。由此,能够剥离层状化合物,并使层状化合物包覆粒子主体而形成包覆层,得到本发明的粒子。在本发明中,所述分散介质在25℃下的粘度为1mPa·s以上。与之相对,例如,水在25℃下的粘度为0.88mPa·s。

[0049] 在本发明涉及的粒子的制造方法中,所述分散介质的粘度为1mPa·s以上,因此,只需对所述混合物施加剪切力,就能够容易地剥离层状化合物,并使层状化合物包覆粒子主体。因此,本发明的粒子不需要繁杂的工序,能够简便地进行制造。此外,所述制造工序能够在非氧化环境下进行,因此也能够提高得到的粒子的导电性。

[0050] 通过本发明的制造方法得到的粒子如上所述,导电性优异,因此能够适宜地在蓄电装置的电极材料等中使用。其中,可适宜地在构成蓄电装置的电极的正极活性物质、负极

活性物质中使用。通过将以本发明的制造方法得到的粒子用于蓄电装置的电极材料中,能够提高基于充放电的循环特性等特性。

[0051] 以下,将对本发明涉及的粒子的制造方法的各工序详细地进行说明。

[0052] (混合物准备工序)

[0053] 在混合物准备工序中,准备包含粒子主体、层状化合物、分散介质的混合物。

[0054] 粒子主体;

[0055] 作为粒子主体的形状,无特别限定,例如,可以使用球状、近球状、鳞片状、平面状、椭圆状、近椭圆状等的粒子主体。此外,除了所述形状之外,也可以使用内部中空、或具有多孔质的结构。其中,优选球状或近球状。

[0056] 粒子主体的平均粒径无特别限定。但是,粒子主体的平均粒径优选为10nm以上,更优选为50nm以上,优选为20 μ m以下,更优选为10 μ m以下,进一步优选为5 μ m以下。粒子主体的平均粒径如果在所述范围内,则能够更为容易地剥离层状化合物,并更为可靠地使层状化合物包覆粒子主体。需要说明的是,平均粒径是指使用基于动态光散射法的粒度分布测定装置或基于激光衍射法的粒度分布测定装置,以体积基准分布算出的值。

[0057] 粒子主体的真密度无特别限定,优选为0.8g/cm³以上,更优选为2g/cm³以上。此时,能够更为容易地剥离层状化合物,并更为可靠地使层状化合物包覆粒子主体。需要说明的是,粒子主体的真密度的上限值无特别限定,例如,可以设为20g/cm³。

[0058] 作为粒子主体,无特别限定,例如,可以举出金属或金属化合物、半导体或半导体化合物、硫或硫化合物。其中,在粒子构成负极活性物质的情况下,粒子主体优选为可吸收、放出碱金属离子或碱土金属离子的粒子。作为碱金属离子,可以举出锂离子、钠离子或钾离子。作为碱土金属,可以举出钙离子或镁离子。其中,优选为可吸收、放出锂离子的金属或金属化合物。

[0059] 作为金属或金属化合物,例如,可以使用Mg、Al、Ca、Sc、Ti、V、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Ba、Hf、Ta、W、Re、Os、Ir、Pt、Au、Hg、Tl、Pb、或它们的化合物。

[0060] 作为半导体或半导体化合物,例如,可以使用Si、P、Ge、As、Se、Sb、Te、Bi、Po、或它们的化合物。

[0061] 其中,在将粒子用于锂离子二次电池的负极活性物质(LiB负极活性物质)中的情况下,作为粒子主体,例如,可以举出Si、Si的化合物、Sn、或Sn的化合物等。作为所述Si的化合物,可以举出Si与其他金属的合金、SiO或SiO₂等Si氧化物等。作为Sn的化合物,可以举出Sn与其他金属的合金、SnO或SnO₂等Sn的氧化物等。此时,能够进一步提高蓄电装置的容量等特性。需要说明的是,这些金属或金属化合物可以单独使用1种,也可以组合使用多种。

[0062] 此外,在将粒子用于锂离子二次电池的正极活性物质(LiB正极活性物质)中的情况下,作为粒子主体,例如,可以举出锂金属氧化物、锂硫化物、镍化合物、或硫等。

[0063] 作为锂金属氧化物,可以举出层状岩盐型结构的化合物、尖晶石型结构的化合物、橄榄型结构的化合物、或它们的混合物。

[0064] 作为层状岩盐型结构的化合物,例如,可以举出钴酸锂、镍酸锂等。

[0065] 作为尖晶石型结构的化合物,例如,可以举出锰酸锂等。

[0066] 作为橄榄型结构的化合物,例如,可以举出磷酸铁锂等。

[0067] 这些中,粒子主体优选为钴酸锂。

[0068] 此外,粒子主体也可以是多个粒子结合而成的造粒体。作为造粒体,例如,可以使用镍、锰、以及钴三元体系的Li(NiMnCo)O₂(NMC)。

[0069] 混合物中的粒子主体的含量优选为1重量%以上,50重量%以下。该情况下,能够更为容易地剥离层状化合物,并更为可靠地使层状化合物包覆粒子主体。

[0070] 层状化合物;

[0071] 作为层状化合物,无特别限定,例如,可以使用石墨、石墨氧化物、氮化硼、石墨样层状化合物(BC2N)等。这些层状化合物可以单独使用1种,也可以组合使用多种。其中,层状化合物在用于锂离子二次电池(LiB)等二次电池中的情况下,优选包含石墨,更优选为石墨。该情况下,能够进一步提高得到的粒子的导电性。另一方面,在需要绝缘性的导热片等用途中,优选使用氮化硼等绝缘性层状化合物。

[0072] 石墨是指,多个石墨烯片的叠层体。石墨的石墨烯片的叠层数通常为10万层~100万层左右。作为石墨,例如,可以使用天然石墨、人造石墨或膨胀石墨等。

[0073] 如此,层状化合物可以使用片状物的叠层体。

[0074] 混合物中的层状化合物的含量优选为0.01重量%以上,30重量%以下。该情况下,能够更为容易地剥离层状化合物,并更为可靠地使层状化合物包覆粒子主体。

[0075] 分散介质;

[0076] 分散介质在25℃下的粘度为1mPa·s以上,优选为1.5mPa·s以上,更优选为10mPa·s以上。该情况下,能够更为容易地剥离层状化合物,并更为可靠地使层状化合物包覆粒子主体。需要说明的是,分散介质在25℃下的粘度的上限值例如可以设为10000000mPa·s。

[0077] 分散介质的粘度例如可以使用E型粘度计(东机产业公司制,TV-25Type-H粘度计),在25℃的条件下进行测定。

[0078] 分散介质的形态可以是溶胶状、凝胶状或溶液状中的任一种形态。

[0079] 作为分散介质,无特别限定,例如,可以使用聚乙二醇、聚丙二醇、蔗糖、聚乙烯醇、乙酸乙烯酯、聚苯乙烯、聚胺、硅油、羧甲基纤维素、水、乙醇、甲醇、丙醇、二甲基甲酰胺等。这些分散介质可以单独使用1种,也可以组合使用多种。此外,这些分散介质例如也可以为溶质溶解在水等溶剂中的溶液的状态。该情况下,分散介质的粘度表示为溶液的粘度。具体而言,例如,作为分散介质,可以使用蔗糖水溶液等,20%蔗糖水溶液在25℃下的粘度为1.68mPa·s,50%蔗糖水溶液在25℃下的粘度为12.98mPa·s。

[0080] 分散介质的SP值无特别限定,优选为5以上,更优选为8以上,优选为20以下,更优选为18以下。该情况下,能够更为容易地剥离层状化合物,并更为可靠地使层状化合物包覆粒子主体。

[0081] 需要说明的是,SP值是物质间的亲和性的量度。SP值可以基于Hidebrand的正则溶液的理论而求得。此外,SP值除了可以从文献信息中取得之外,可以通过Hansen、Hoy的计算方法、Fedors的推算法等得到。其中,优选使用通过Fedors的式 $\delta^2 = \Sigma E / \Sigma V$ (δ 表示SP值,E表示蒸发能量,V表示摩尔体积)算出的计算值。需要说明的是,SP值的单位为(cal/cm³)^{0.5}。就Fedors的方法而言,记载在日本接着协会志(Journal of the Adhesion Society of Japan),1986年22卷566页。

[0082] 分散介质的分子量无特别限定,优选为20以上,更优选为40以上。由此,分散介质的粘度上升,能够更为容易地剥离层状化合物,并更为可靠地使层状化合物包覆粒子主体。需要说明的是,分散介质的分子量的上限值无特别限定,例如,可以设为10000。在分散介质为多种溶剂的混合溶剂的情况、或溶质溶解在溶剂中的溶液的情况下,以配合比对分子量进行加权平均。

[0083] 混合物中的分散介质的含量无特别限定,为了在剥离层状化合物时使用,相对于层状化合物的进料重量100重量份,优选为100重量份以上。由此,能够更为容易地剥离层状化合物,并更为可靠地使层状化合物包覆粒子主体。另一方面,相对于粒子主体的进料重量100重量份,混合物中的分散介质的含量优选为500重量份以下。该情况下,能够减少无用的分散介质的使用,更有效率地得到包覆粒子。

[0084] (包覆层形成工序)

[0085] 在包覆层形成工序中,对所述混合物的准备工序中得到的混合物施加剪切力。由此,剥离层状化合物,并使层状化合物包覆粒子主体而形成包覆层。需要说明的是,在本发明中,可以是剥离层状化合物而得到的剥离物包覆于粒子主体,也可以是包覆于粒子主体的层状化合物被剥离。或,也可以是这两者都有。通过任一方法,都能够形成包含层状化合物的剥离物的包覆层。此外,包覆层中,也可以包含剥离前的层状化合物。

[0086] 作为对混合物施加剪切力的方法,无特别限定,例如,可以使用球磨机、搅拌、超声波、高压释放、或行星搅拌等方法。其中,优选行星搅拌。该情况下,能够更为容易地剥离层状化合物,并更为可靠地使层状化合物包覆粒子主体。所述施加剪切力的方法可以单独使用1种方法,也可以组合使用多种方法。

[0087] 在对混合物施加剪切力时,可以在冷却的同时使分散介质的粘度增加,施加剪切力。该情况下,即使使用在室温下低粘度的分散介质,也能够容易地剥离层状化合物,并更为可靠地使层状化合物包覆粒子主体,在之后的工序中除去分散介质时,能够更易于除去分散介质。此外,在对混合物施加剪切力时,也可以在加热的同时使分散介质的粘度降低,施加剪切力。该情况下,可以使用在室温下高粘度的分散介质,能够更为容易地剥离层状化合物,并更为可靠地使层状化合物包覆粒子主体。冷却或加热时的温度也受到分散介质的种类的影响,例如,可以设为-30℃以上,200℃以下。

[0088] 在对混合物施加剪切力时进行冷却或加热的情况下,该冷却或加热时的温度下的分散介质的粘度优选为1mPa·s以上,更优选为1.5mPa·s以上,特别优选为10mPa·s以上。该情况下,能够更为容易地剥离层状化合物,并更为可靠地使层状化合物包覆粒子主体。

[0089] 此外,在对混合物施加剪切力时进行冷却或加热的情况下,该冷却或加热时的温度下的分散介质的粘度优选为10000000mPa·s以下,更优选为1000000mPa·s以下。该情况下,更易于对混合物施加剪切力。

[0090] 在本发明中,在使层状化合物包覆粒子主体后,可以除去分散介质。该情况下,分散介质的除去例如可以通过固液分离、或基于加热或减压的挥发来进行。需要说明的是,加热可以在空气中进行,也可以在氮气等不活泼气体氛围下进行。

[0091] 此外,在本发明中,在使层状化合物包覆粒子主体后,可以加热分散介质进行碳化。可以由此制成包含无定形碳以及层状化合物的剥离物的包覆层。该情况下,作为加热温度,例如,可以设为200℃以上,600℃以下。作为加热时间,可以设为20分钟以上,480分钟以

下。需要说明的是,加热可以在空气中进行,也可以在氮气等不活泼气体氛围下进行。

[0092] 碳化了的分散介质可以进一步通过加热而除去。由此,能够进一步提高得到的粒子的导电性。该情况下,作为加热温度,例如,可以设为300℃以上,800℃以下。作为加热时间,可以设为10分钟以上,300分钟以下。需要说明的是,加热优选在碳化了的分散介质(无定形碳)烧尽,而层状化合物的剥离物不烧尽的条件下进行。例如,可以在空气中500℃,30分钟等的条件进行。

[0093] 以下,将参照图1,对本发明涉及的粒子的制造方法的一个例子进行说明。

[0094] 图1(a)~(c)是用于说明本发明涉及的粒子的制造方法的一个例子的示意图。

[0095] 首先,如图1(a)所示,将粒子主体2、层状化合物11以及分散介质12添加至容器10中准备混合物。层状化合物11可以就这样直接使用,也可以通过球磨机、羽毛磨、超声波、粉碎分级机、筛等进行粉碎·分级并使用。

[0096] 接下来,使用球磨机,通过使混合物与图1(b)所示的球13一同进行自转·公转运动而使其旋转、混合。由此,如图1(b)以及图1(c)所示,通过球13对混合物施加剪切力。通过重复该操作,在剥离层状化合物11的同时,使层状化合物的剥离物11a以及分散介质12附着于粒子主体2的表面。

[0097] 需要说明的是,作为球磨机,例如,可以使用行星球磨机(thinky公司制,产品编号“NP-100”)。旋转速度例如可以设为400rpm以上,2000rpm以下。旋转时间例如可以设为5分钟以上,600分钟以下。此外,作为球13,例如,可以使用陶瓷球。在本实施方式中,作为球13,使用了氧化锆球。

[0098] 接下来,将附着了层状化合物的剥离物11a以及分散介质12的粒子主体2从容器10中取出。接着,将表面附着了层状化合物的剥离物11a以及分散介质12的粒子主体2在氮氛围下以200℃以上,600℃以下的温度进行加热,由此使分散介质12碳化,形成无定形碳。由此,能够得到具备包含层状化合物的剥离物11a以及无定形碳的包覆层的粒子。

[0099] 此外,可以对得到的粒子进一步在空气氛围下以300℃以上,800℃以下的温度进行加热,由此除去包覆层中的无定形碳。由此,能够进一步提高粒子的导电性。

[0100] 如上所述,在本发明的粒子的制造方法中,层状化合物通过机械性处理被剥离。因此,在层状化合物通过化学性处理而被剥离的情况下,不包含层状化合物的氧化工序。因此,能够得到导电性优异的粒子。

[0101] [粒子]

[0102] 图2是表示通过本发明涉及的粒子的制造方法制造的粒子的一个例子的示意性截面图。

[0103] 如图2所示,粒子1具备粒子主体2以及包覆层3。包覆层3以包覆粒子2的表面2a的方式设置。如本实施方式,包覆层3可以包覆粒子主体2的表面2a的全部,也可以只包覆一部分。

[0104] 包覆层3包覆粒子主体2的表面2a的至少一部分。包覆层3优选包覆粒子主体2的表面2a的20%以上,更优选包覆90%以上,进一步优选包覆95%以上,特别优选包覆98%以上,最优选完全包覆。该情况下,能够进一步提高粒子的导电性。

[0105] 需要说明的是,在本发明中,包覆层是否包覆了粒子主体的表面这一点,可以通过扫描型电子显微镜(SEM)、透射型电子显微镜(TEM)等来确认。该情况下,也可以使用能量分

散型X射线分光法 (SEM-EDX, TEM-EDX), 通过是否被碳元素 (C元素) 包覆来确认。

[0106] 此外, 在粒子主体为Si粒子等与氧反应而形成氧化物的粒子的情况下, 在空气氛围下及升温速度10°C/分钟的条件, 进行粒子的热重量分析时, 可以通过作为粒子主体的Si等与作为测定气体的空气中的氧反应而开始氧化的温度的指标即重量增加开始温度是否移动至600°C以上来确认包覆的有无。

[0107] 所述热重量分析可以使用热重量·热量同时测定装置 (HITACHI HIGH-TECH SCIENCE公司制, 产品编号“TGDTA6300”) 进行测定。需要说明的是, 所述热重量分析可以以下述的条件进行测定。

[0108] 氛围: 空气氛围

[0109] 升温速度: 10°C/分钟

[0110] 温度范围: 40°C~1000°C

[0111] 本发明中, 得到的粒子的所述重量增加开始温度优选为600°C以上, 更优选为700°C以上, 优选为900°C以下。粒子的重量增加开始温度如果为所述下限值以上, 则能够通过包覆层更为均匀地进行包覆, 能够进一步提高粒子的导电性。粒子的所述重量增加开始温度如果为所述上限值以下, 则包覆层的厚度不易变厚。因此, 在用于蓄电装置的电极材料时, 能够更为流畅地吸收、放出锂离子等离子, 能够进一步提高基于充放电的循环特性等特性。

[0112] 包覆层的厚度优选为0.1nm以上, 更优选为1nm以上, 优选为20nm以下, 更优选为10nm以下。包覆层的厚度如果为所述下限值以上, 则能够进一步提高粒子的导电性。此外, 包覆层的膜厚如果为所述上限值以下, 则在用于蓄电装置的电极材料时, 能够更为流畅地吸收、放出锂离子等离子, 能够进一步提高基于充放电的循环特性等特性。

[0113] 需要说明的是, 包覆层的厚度可以根据通过透射型电子显微镜照片 (TEM照片) 观察的任意3个粒子中的包覆层的厚度的平均值求得。

[0114] 包覆层包含层状化合物的剥离物。因此, 粒子是被层状化合物的剥离物所包覆的粒子。层状化合物的剥离物可以是薄片化石墨。

[0115] 需要说明的是, 在本说明书中, 薄片化石墨是指, 对原来的石墨进行剥离处理而得到的产物, 是比原来的石墨更薄的石墨烯片叠层体。薄片化石墨中的石墨烯片的叠层数比原来的石墨少即可。

[0116] 在层状化合物的剥离物中, 石墨烯片等片材的叠层数无特别限定, 优选为1层以上, 更优选为3层以上, 优选为100层以下, 更优选为10层以下。片材的叠层数如果为所述下限值以上, 则能够进一步提高粒子的导电性。片材的叠层数如果为所述上限值以下, 则在用于蓄电装置的电极材料时, 能够更为流畅地吸收、放出锂离子等离子, 能够进一步提高基于充放电的循环特性等特性。

[0117] 相对于构成包覆层的材料100重量%, 包覆层中的层状化合物的剥离物的含量优选为0.01重量%以上, 更优选为0.1重量%以上, 优选为30重量%以下, 更优选为5重量%以下。层状化合物的含量如果在所述范围内, 则能够进一步提高粒子的导电性。

[0118] 包覆层中, 可以进一步包含原料的层状化合物。具体而言, 例如, 相对于构成包覆层的材料100重量%, 包覆层中的层状化合物的含量可以设为0.01重量%以上, 10重量%以下。

[0119] 包覆层可以进一步包含无定形碳。该情况下,能够更为均匀地包覆粒子主体的表面。

[0120] 需要说明的是,是否包含无定形碳,可以通过在X射线衍射光谱中,在 $2\theta = 15^\circ \sim 30^\circ$ 附近是否观察到钝峰来确认。

[0121] 相对于构成包覆层的材料100重量%,包覆层中的无定形碳的含量,例如,可以设为1重量%以上,30重量%以下。

[0122] 如此,通过本发明涉及的粒子的制造方法得到的粒子被导电性优异的层状化合物的剥离物均匀地包覆,因此,例如,在用于二次电池的负极活性物质时,能够使伴随充放电的体积变化变小,能够抑制负极活性物质的裂纹或从电极上剥离。

[0123] 当然,包覆层的厚度如果较厚,则存在无法放出锂离子等离子体的情况。与之相对,通过本发明的制造方法得到的粒子中的包覆层包含层状化合物的剥离物。因此,包覆层的厚度不会变得过厚,能够流畅地吸收、放出锂离子等离子体。因此,本发明中得到的粒子在用于蓄电装置的电极材料时,能够提高循环特性等特性。

[0124] 以下,将通过实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明不受这些实施例的限制,在不改变其主旨的范围内,可以进行适宜的变更。

[0125] (实施例1)

[0126] 将作为层状化合物的石墨(东洋炭素公司制,产品编号“PF8”)1.2g分散于作为分散介质的聚乙二醇(三洋化成公司制,产品编号“PEG600”,粘度:106mPa·s(25°C),分子量:600,SP值:9.4)23.4g与水(粘度:0.88mPa·s(25°C),分子量:18,SP值:23.4)23.0g的混合溶剂中,以旋转速度11000rpm和搅拌时间30分钟的条件通过搅拌机(PRIMIX公司制,“PRIMIX 2”)进行搅拌后,将混合物用气流循环型烘箱在150°C下进行3小时处理而将水除去,得到了石墨与作为分散介质的PEG600的混合物。分散介质的粘度使用E型粘度计(东机产业公司制,商品名“TV-25 Type-H”,spindle No.1),在25°C的条件下进行测定。

[0127] 向得到的石墨与分散介质的混合物6g中添加作为粒子主体的Si粒子(关东化学公司制,平均粒径:100nm,真密度:2.33)0.6g而制作了混合物(石墨:PEG:Si=1.2重量%:23.4重量%:2.46重量%)。

[0128] 接下来,将制作的混合物与2mm氧化锆球(2.5g)一同,放入行星磨机(thinky公司制,产品编号“NP-100”)的氧化锆制容器,以旋转速度2000rpm行星搅拌25分钟,使其混合。混合后,将取出的粒子在氮氛围下以420°C加热1小时。由此,得到了Si粒子的表面被薄片化石墨以及无定形碳所包覆的粒子。

[0129] 此外,将得到的粒子在空气氛围中以500°C加热10分钟。由此,除去无定形碳,得到了Si粒子的表面被薄片化石墨所包覆的粒子。

[0130] (实施例2)

[0131] 将作为层状化合物的石墨(东洋炭素公司制,产品编号“PF8”)1g分散在作为分散介质的20重量%蔗糖水(富士胶片和光纯药制,将给定量的试剂特级蔗糖溶解于水而制作)234g中,以旋转速度11000rpm以及搅拌时间30分钟的条件用搅拌机(PRIMIX公司制,“PRIMIX2”)进行搅拌,从而得到了石墨与分散介质的混合物。需要说明的是,分散介质的粘度使用E型粘度计(东机产业公司制,商品名“TV-25Type-H”,spindle No.1),在25°C的条件下进行测定,结果为1.68mPa·s。

[0132] 向得到的石墨与分散介质的混合物6g中添加作为粒子主体的Si粒子(关东化学公司制,平均粒径:100nm,真密度:2.33)0.6g,制作了混合物(石墨:20%蔗糖水:Si=1重量%:234重量%:23.5重量%)。

[0133] 接下来,将制作的混合物与2mm氧化锆球(2.5g)一同,放入行星球磨机(thinky公司制,产品编号“NP-100”)的容器,以旋转速度2000rpm行星搅拌25分钟,使其混合。混合后,将取出的粒子在氮氛围中以250℃加热1小时。由此,得到了Si粒子的表面被薄片化石墨以及无定形碳所包覆的粒子。

[0134] 此外,将得到的粒子在空气氛围中以550℃加热10分钟。由此,除去无定形碳,得到了Si粒子的表面被薄片化石墨所包覆的粒子。

[0135] (实施例3)

[0136] 将作为层状化合物的石墨(东洋炭素公司制,产品编号“PF8”)1g分散在作为分散介质的50重量%蔗糖水(富士胶片和光纯药公司制,将给定量的试剂特级蔗糖溶解在水中而制作)234g中,以旋转速度11000rpm以及搅拌时间30分钟的条件用搅拌机(PRIMIX公司制,“PRIMIX2”)进行搅拌,从而得到了石墨与分散介质的混合物。需要说明的是,分散介质的粘度使用E型粘度计(东机产业公司制,商品名“TV-25Type-H”,spindle No.1),在25℃的条件下进行测定,结果为12.98mPa·s。

[0137] 向得到的石墨与分散介质的混合物6g中,添加作为粒子主体的Si粒子(关东化学公司制,平均粒径:100nm,真密度:2.33)0.6g,制作了混合物(石墨:50%蔗糖水:Si=1重量%:234重量%:23.5重量%)。

[0138] 接下来,将制作的混合物与2mm氧化锆球(2.5g)一同,放入行星球磨机(thinky公司制,产品编号“NP-100”)的容器,以旋转速度2000rpm行星搅拌25分钟,使其混合。混合后,将取出的粒子在氮氛围中以250℃加热1小时。由此,得到了Si粒子的表面被薄片化石墨以及无定形碳所包覆的粒子。

[0139] 此外,将得到的粒子在空气氛围中以600℃加热10分钟。由此,除去无定形碳,得到了Si粒子的表面被薄片化石墨所包覆的粒子。

[0140] (实施例4)

[0141] 将作为层状化合物的石墨(东洋炭素公司制,产品编号“PF8”)1g分散在作为分散介质的聚乙二醇(三洋化成公司制,产品编号“PEG600”,粘度:106mPa·s(25℃),分子量:600,SP值:9.4)234g中,以旋转速度11000rpm以及搅拌时间30分钟的条件用搅拌机(PRIMIX公司制,“PRIMIX2”)进行搅拌,得到了石墨与作为分散介质的PEG600的混合物。分散介质的粘度使用E型粘度计(东机产业公司制,商品名“TV-25Type-H”,spindle No.1),在25℃的条件下进行测定。

[0142] 向得到的石墨与分散介质的混合物6g中添加作为粒子主体的Si粒子(关东化学公司制,平均粒径:100nm,真密度:2.33)0.6g,制作了混合物(石墨:PEG:Si=1重量%:234重量%:23.5重量%)。

[0143] 接下来,将制作的混合物与2mm氧化锆球(2.5g)一同,放入行星球磨机(thinky公司制,产品编号“NP-100”)的氧化锆制容器,以旋转速度2000rpm行星搅拌25分钟,使其混合。混合后,将取出的粒子在氮氛围中以420℃加热1小时。由此,得到了Si粒子的表面被薄片化石墨以及无定形碳所包覆的粒子。

[0144] 此外,将得到的粒子在空气氛围中以500℃加热10分钟。由此,除去无定形碳,得到了Si粒子的表面被薄片化石墨所包覆的粒子。

[0145] (比较例1)

[0146] 直接使用Si粒子(关东化学公司制,平均粒径:100nm)。

[0147] (比较例2)

[0148] 将作为层状化合物的石墨(东洋炭素公司制,产品编号“PF8”)1g分散在水234g(粘度:0.88mPa·s,SP值:23.4)中,以旋转速度11000rpm以及搅拌时间30分钟的条件用搅拌机(PRIMIX公司制,“PRIMIX2”)进行搅拌,从而得到了石墨与水的混合物。

[0149] 向得到的石墨与水的混合物6g中添加作为粒子主体的Si粒子(关东化学公司制,平均粒径:100nm,真密度:2.33)0.6g,制作了混合物(石墨:水:Si=1重量%:234重量%:23.5重量%)。

[0150] 接下来,将制作的混合物与2mm氧化锆球(2.5g)一同,放入行星球磨机(thinky公司制,产品编号“NP-100”)的氧化锆制容器,以旋转速度2000rpm行星搅拌25分钟,使其混合。将得到的混合物取出至玻璃浅底碟中,以120℃进行24小时的真空干燥处理来除去水,得到了粒子。

[0151] (比较例3)

[0152] 添加石墨(东洋炭素公司制,产品编号“PF8”)0.0255g和Si粒子(关东化学公司制,平均粒径:100nm,真密度:2.33)0.6g而制作了混合物(石墨:Si=1重量%:23.5重量%)。

[0153] 接下来,将制作的混合物与2mm氧化锆球(2.5g)一同,放入行星球磨机(thinky公司制,产品编号“NP-100”)的容器,以旋转速度2000rpm行星搅拌25分钟,使其混合。由此,得到了粒子。

[0154] (比较例4)

[0155] 将石墨(东洋炭素公司制,产品编号“PF8”)0.0255g和Si粒子(关东化学公司制,平均粒径:100nm,真密度:2.33)0.6g放入行星球磨机(thinky公司制,产品编号“NP-100”)的容器,以旋转速度2000rpm行星搅拌25分钟,使其混合。由此,得到了粒子。需要说明的是,在比较例4中,没有使用2mm氧化锆球。

[0156] <评价>

[0157] (热重量测定)

[0158] 对于实施例1~4中得到的粒子以及比较例1~4的粒子,使用热重量·热量同时测定装置(HITACHI HIGH-TECH SCIENCE公司制,产品编号“TGDTA6300”)以下述的条件进行了测定。

[0159] 氛围:空气氛围

[0160] 升温速度:10℃/分钟

[0161] 温度范围:40℃~1000℃

[0162] 图3~图6分别依次是表示实施例1~4的除去无定形碳前的粒子的热重量分析测定的结果的图。图7~图10分别依次是表示实施例1~4的除去无定形碳后的粒子的热重量分析测定的结果的图。图11~图14分别依次是表示比较例1~4的粒子的热重量分析测定的结果的图。

[0163] 从图3以及图7可以看出,就实施例1中得到的粒子而言,重量增加开始温度超过了800℃。从图4以及图8可以看出,就实施例2中得到的粒子而言,重量增加开始温度超过了

800℃。从图5以及图9可以看出,就实施例3中得到的粒子而言,重量增加开始温度为800℃附近。从图6以及图10可以看出,就实施例4中得到的粒子而言,重量增加开始温度超过了700℃。

[0164] 从图11可以看出,用作原料的比较例1的Si粒子(未包覆的Si粒子)的重量增加开始温度为400~500℃附近,由此,在实施例1~4中,Si的氧化温度向高温侧移动,可以看出Si粒子被薄片化石墨所包覆。此外,可以看出在图7~图10中,图3~图6中存在的低温侧的(500℃附近的)重量减少现象减少或消失。由此,可以确认无定形碳减少或消失。

[0165] 另一方面,在图12~14中,在比较例2~4的粒子中,与比较例1的粒子同样,在400℃~500℃处观察到了来源于Si的氧化的重量增加开始温度。由此,确认了碳材料未能充分包覆粒子。

[0166] (包覆状态的观察)

[0167] 图15是表示实施例4中得到的粒子的除去无定形碳前的透射型电子显微镜照片的图。图16是表示实施例4中得到的粒子的除去无定形碳后的透射型电子显微镜照片的图。如图15以及图16所示,在实施例4中,确认了在粒子主体的整个表面上制作了包覆层。同样地,在实施例1~3中,也确认了在粒子主体的整个表面上制作了包覆层。此外,在实施例4中,包覆层的厚度在除去无定形碳前为5nm~40nm,在除去无定形碳后为0.5nm~10nm。此外,在实施例1中,除去无定形碳前为20nm~100nm。

[0168] (粉体电阻测定)

[0169] 使用粉体电阻测定装置(MITSUBISHI CHEMICAL ANALYTECH公司制,产品编号“PD-51”)测定了实施例1以及比较例1中得到的粒子的给定负载时的电阻。

[0170] 具体而言,计量各样品0.2g,放入样品架中,从0kN到16kN缓缓地增加负载,对16kN时的电阻进行了比较。结果如下述的表1所示。

[0171] [表1]

		实施例 1		比较例 1
[0172]	粉体电阻值	除去无定形碳前	除去无定形碳后	测定上限以上
		0.1495Ω	0.03999Ω	

[0173] 根据表1,确认了:通过在电阻较高的比较例1的硅粒子上包覆碳,改善了导电性,且通过除去无定形碳并提高结晶性碳的包覆比率,进一步改善了导电性。

[0174] 符号的说明

[0175] 1…粒子

[0176] 2…粒子主体

[0177] 2a…表面

[0178] 3…包覆层

[0179] 10…容器

[0180] 11…层状化合物

[0181] 11a…层状化合物的剥离物

[0182] 12…分散介质

[0183] 13…球

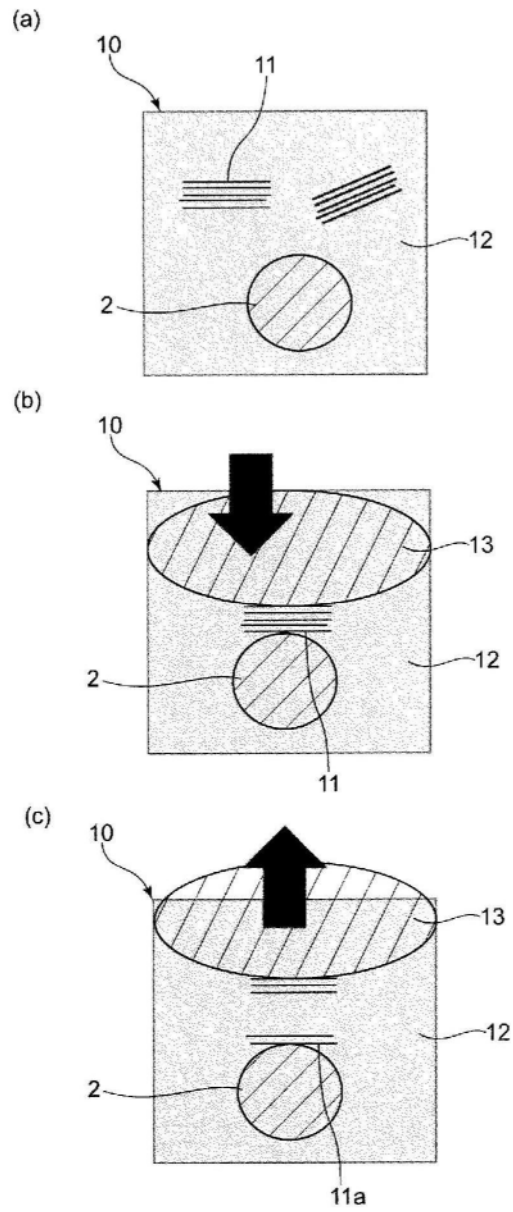


图1

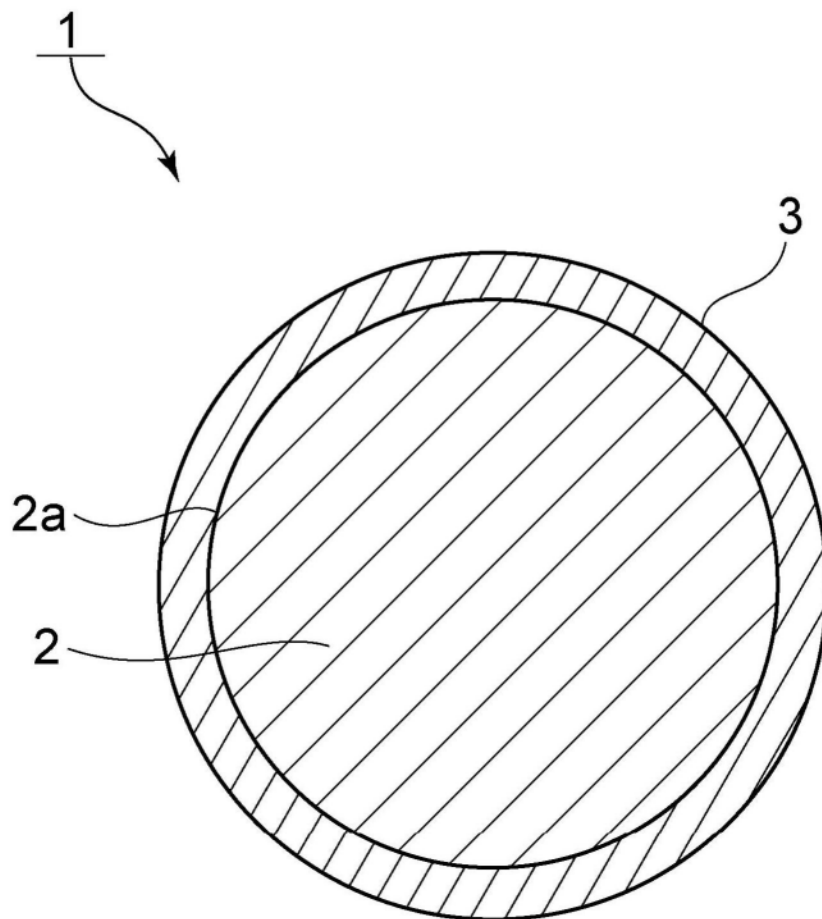


图2

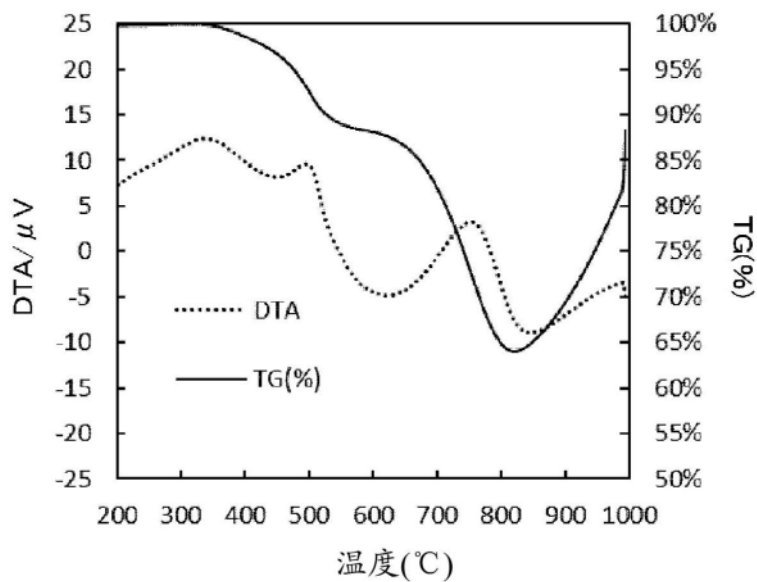


图3

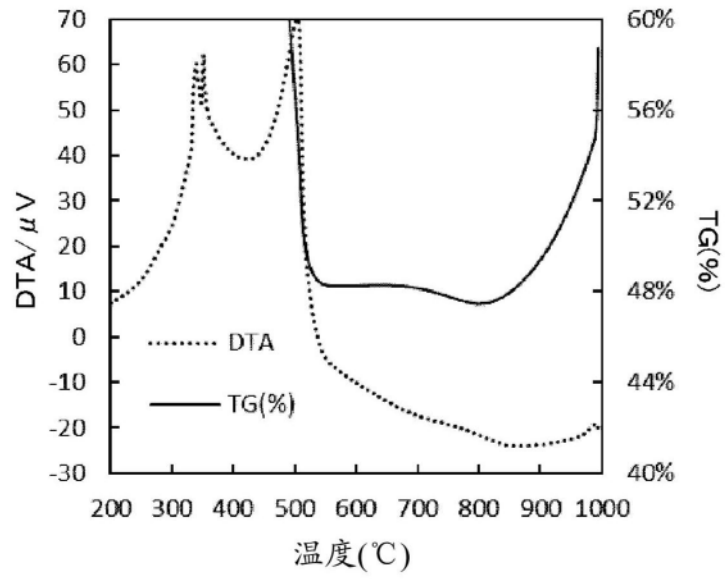


图4

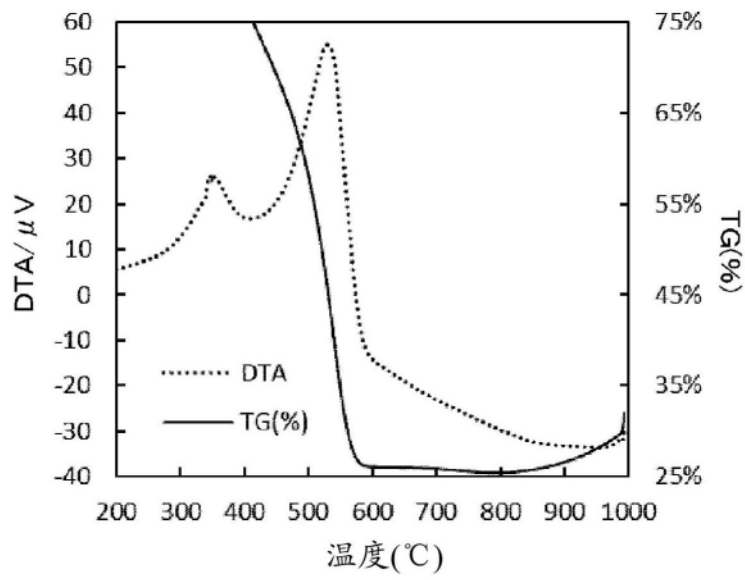


图5

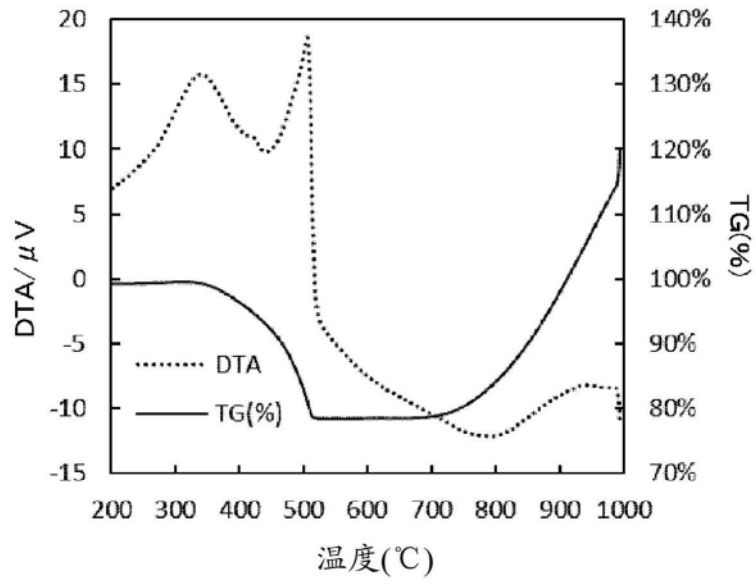


图6

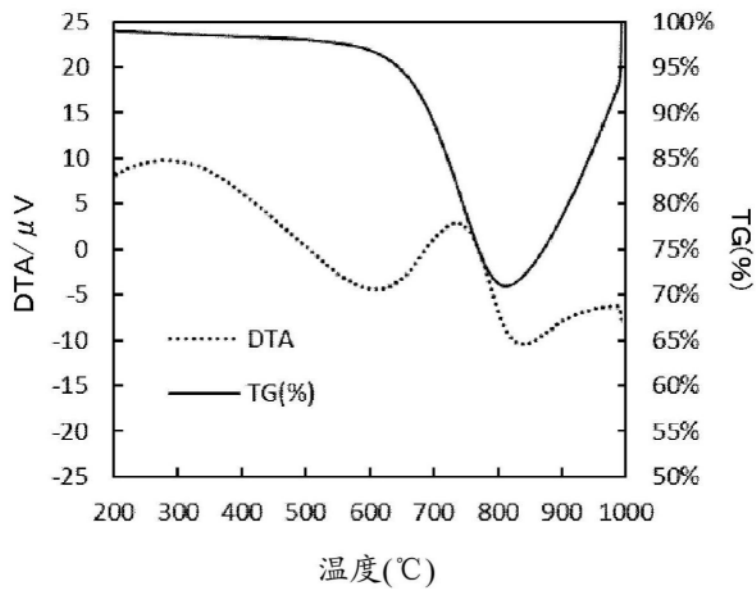


图7

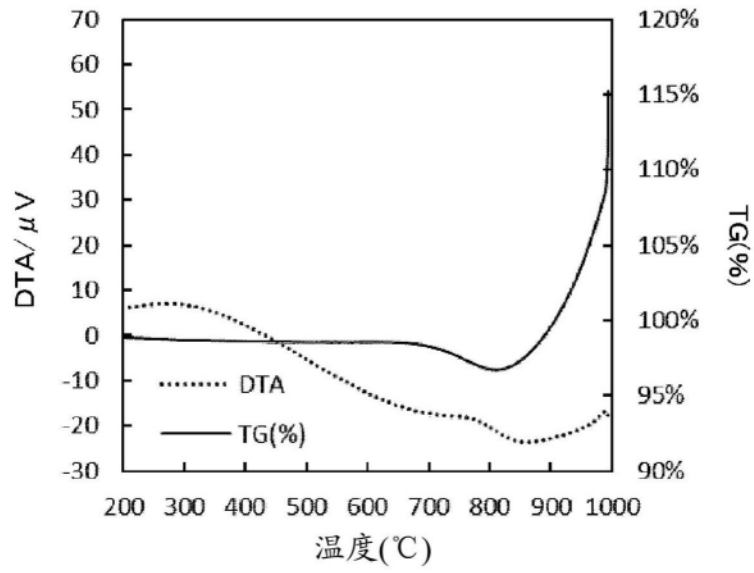


图8

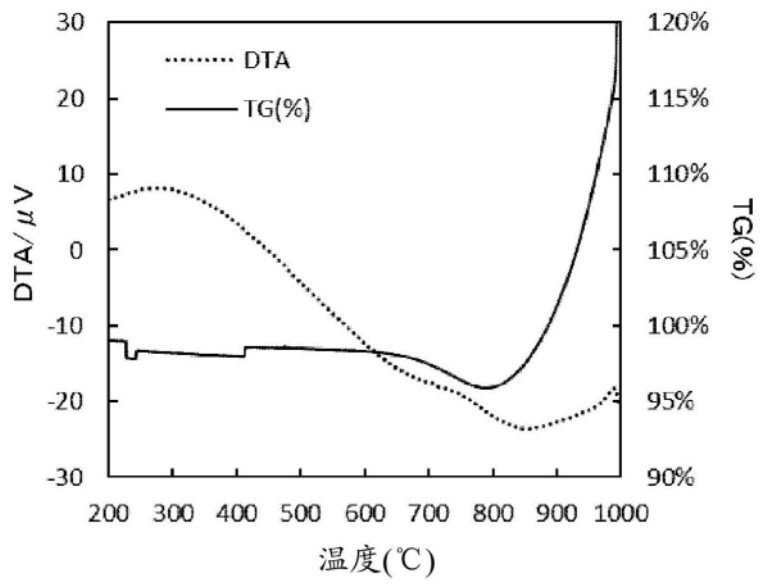


图9

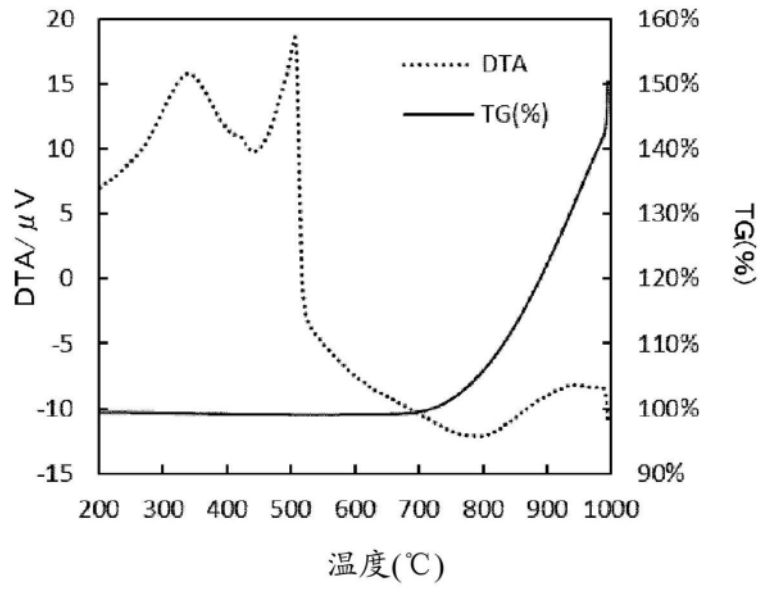


图10

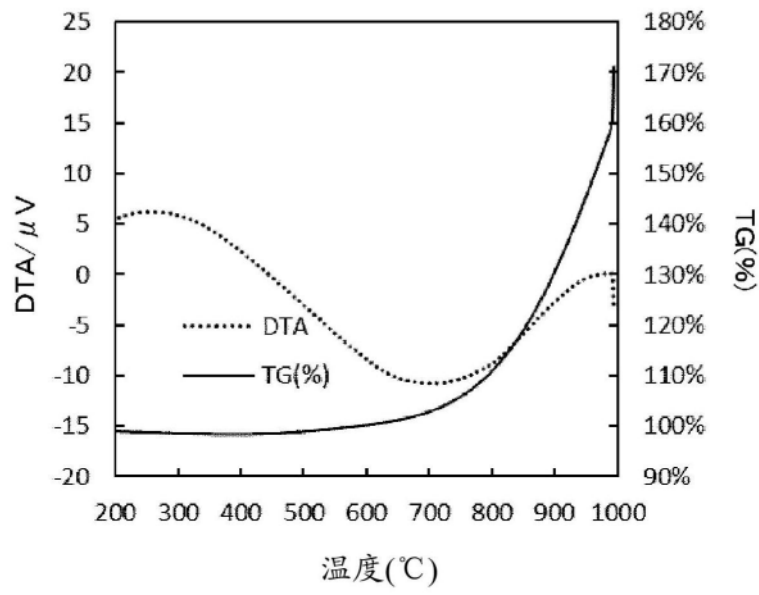


图11

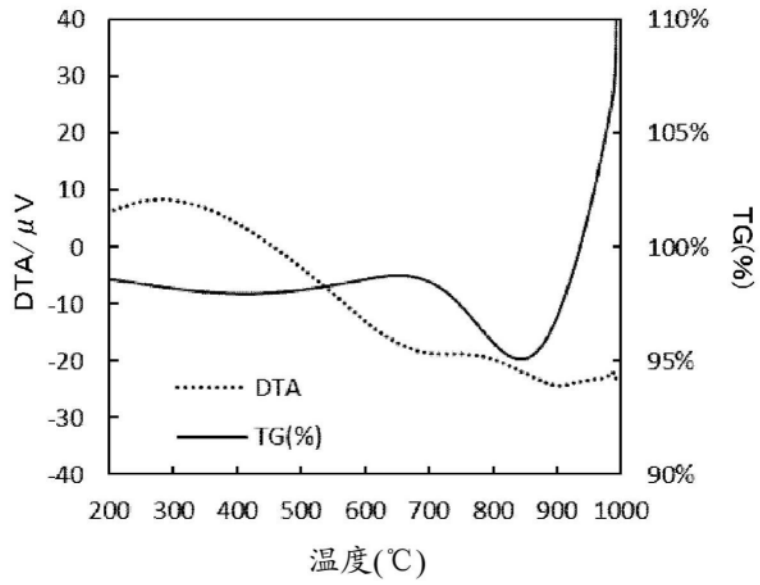


图12

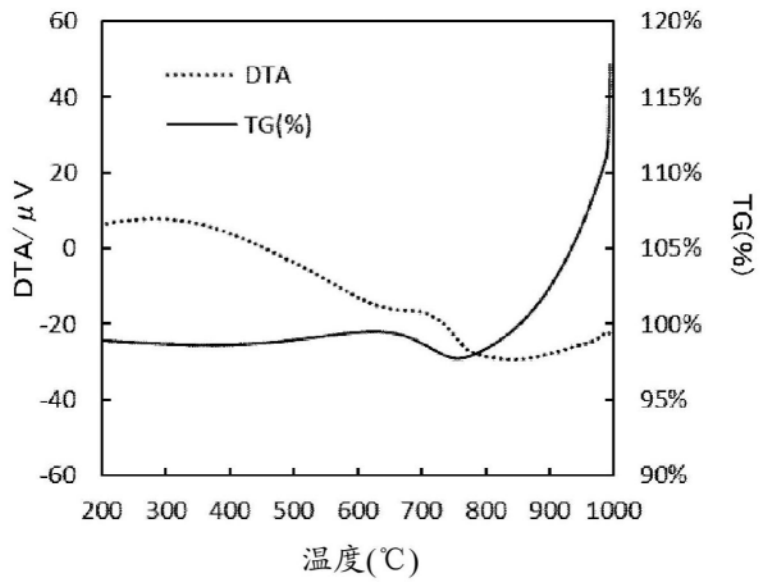


图13

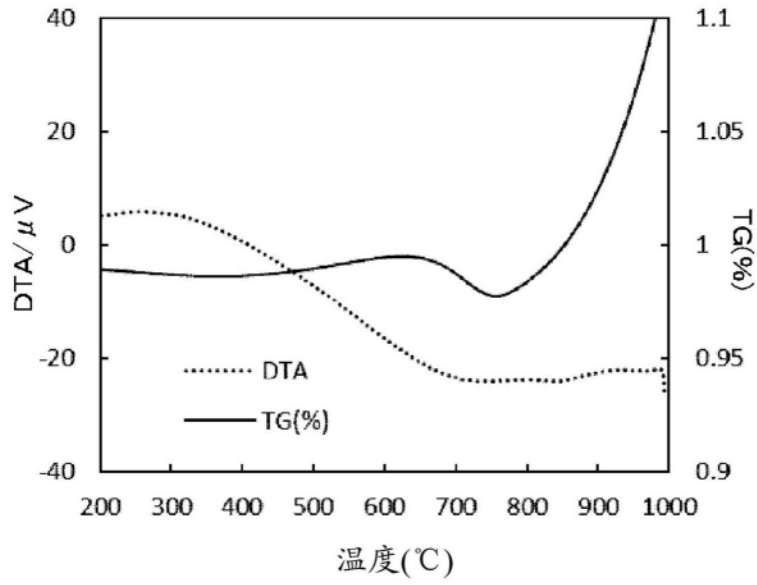


图14

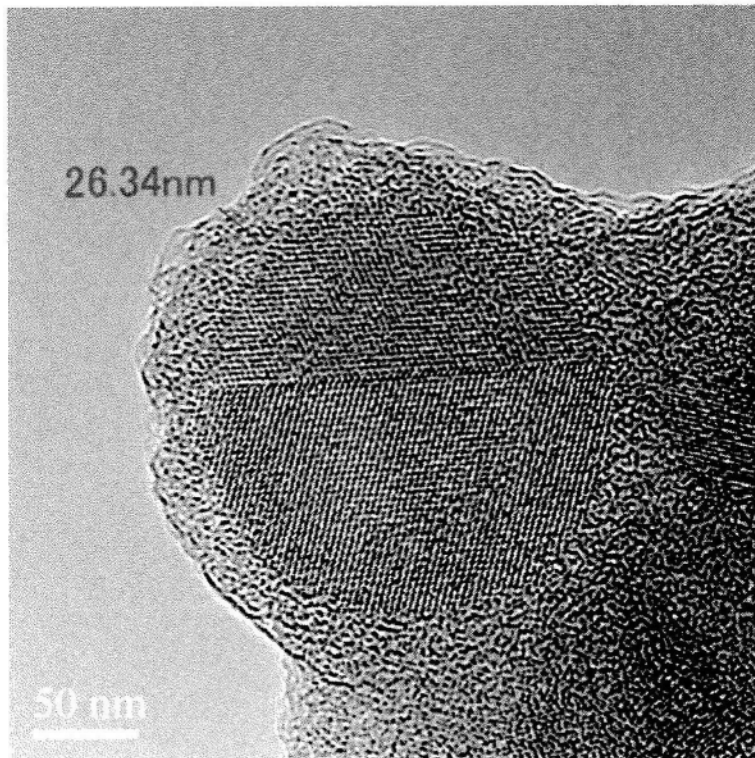


图15

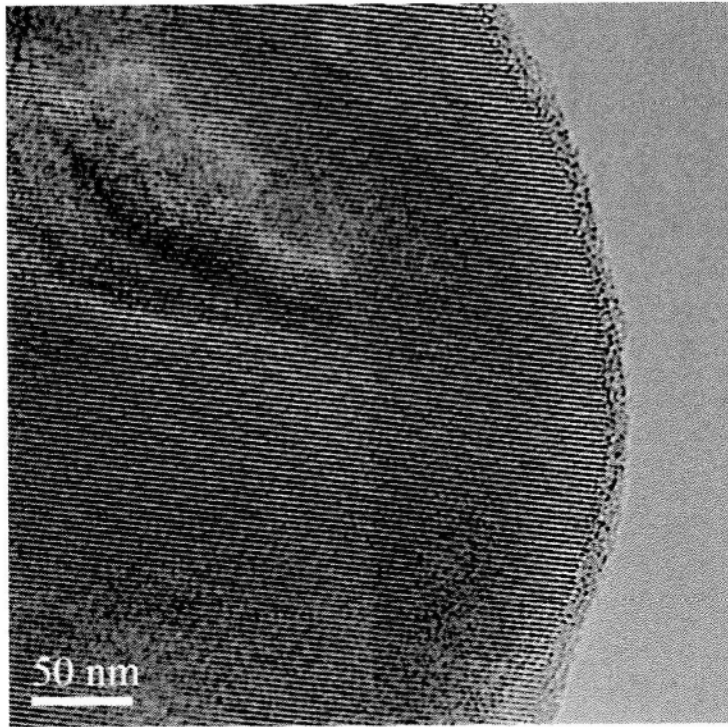


图16