

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2015-155366

(P2015-155366A)

(43) 公開日 平成27年8月27日 (2015.8.27)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C O 1 B 31/04 (2006.01)	C O 1 B 31/04	4 G 1 4 6
H O 1 M 4/587 (2010.01)	H O 1 M 4/587	5 H O 5 0

審査請求 有 請求項の数 10 O L (全 14 頁)

(21) 出願番号 特願2014-182773 (P2014-182773)
 (22) 出願日 平成26年9月8日 (2014.9.8)
 (31) 優先権主張番号 201410057167.1
 (32) 優先日 平成26年2月20日 (2014.2.20)
 (33) 優先権主張国 中国 (CN)

(71) 出願人 514029348
 深▲せん▼市貝特瑞新能源材料股▲ふん▼
 有限公司
 中国廣東省深▲せん▼市光明新区公明弁事
 処西田社区高新技术工業園第8棟 5 1 8
 1 0 6
 (74) 代理人 110000523
 アクシス国際特許業務法人
 (72) 発明者 岳 敏
 中国廣東省深▲せん▼市光明新区公明弁事
 処西田社区高新技术工業園第8棟 (5 1 8
 1 0 6)

最終頁に続く

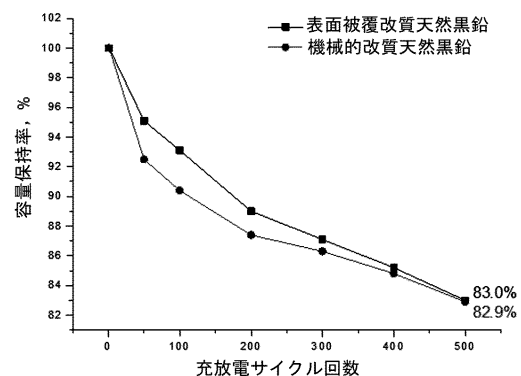
(54) 【発明の名称】天然黒鉛のボールミリングによる機械的改質方法及び改質天然黒鉛系負極材料

(57) 【要約】

【課題】低コストのボールミリング機械的改質技術によって天然黒鉛の初回放電効率を高め、不可逆容量を低減し、且つ天然黒鉛のサイクル性能を改善する。

【解決手段】この課題は、天然黒鉛のボールミリングによる機械的改質方法であって、ボールと、ボールミリング媒体と、黒鉛粉末原料とを (0.5 ~ 20) : (0.1 ~ 10) : 1 の割合でボールミル缶体に加えて混合する混合工程、ボールミルを用いて、600 r / 分以下の回転速度で2 ~ 120 分粉碎する粉碎工程、及びボールミリング媒体を除去して乾燥する乾燥工程を含む方法を提供することによって解決される。

【選択図】図4



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

天然黒鉛のボールミリングによる機械的改質方法であって、ボールと、ボールミリング媒体と、黒鉛粉末原料とを(0.5～20)：(0.1～10)：1の割合でボールミル缶体に加えて混合する混合工程、ボールミルを用いて、600r/分以下の回転速度で2～120分粉碎する粉碎工程、及びボールミリング媒体を除去して乾燥する乾燥工程を含む方法。

【請求項 2】

前記乾燥の後に篩分することを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記黒鉛粉末原料が天然鱗片状黒鉛、天然微結晶黒鉛及び天然球状黒鉛のうちの 1 種又は少なくとも 2 種の混合物であり、

前記黒鉛粉末原料の平均粒径が、好ましくは 5～75 μm であり、固定炭素含有量が 99.95% (重量) 以上であることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記ボールがステンレス鋼ボール、メノウボール、セラミックボール及びジルコニアボールのうちの 1 種又は少なくとも 2 種の組み合わせであることを特徴とする、請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 5】

前記ボールミリング媒体が蒸留水、脱イオン水、精製水、ヘキサデカン、ドデカン、エタノール、n-ブタノール、エチレングリコール又はイソプロピルアルコールのうちのいずれか 1 種であることを特徴とする、請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 6】

前記ボールミル缶体の材質がステンレス鋼、メノウ、セラミック、ポリテトラフルオロエチレン又はジルコニアであり、

前記ボールミル缶体の自転回転速度と公転回転速度との比率が、好ましくは 0.5～2.5 であり、

前記ボールミルが、好ましくは湿式混合ボールミル、遊星式ボールミル、横型ボールミル、ジャーミル又はサンドミルであることを特徴とする、請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 7】

前記ボールミリング媒体を除去することが、減圧吸引ろ過、真空吸引ろ過、遠心分離及び加圧ろ過のうちの 1 種又は少なくとも 2 種の方法を採用することを特徴とする、請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 8】

前記乾燥に用いられる装置が送風乾燥機、電熱送風乾燥機、恒温乾燥機、精密乾燥機、電熱恒温送風乾燥機、ダブルコーン乾燥機、ドラム乾燥機、噴霧乾燥、マイクロ波乾燥、ローラハースキルン又は乾燥キルンであることを特徴とする、請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の方法。

【請求項 9】

請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の方法によって得られたリチウムイオン二次電池用天然黒鉛系負極材料。

【請求項 10】

前記天然黒鉛系負極材料の平均粒径が 5～75 μm であり、

前記天然黒鉛系負極材料の比表面積が、好ましくは 4.0～8.0 m²/g であり、

前記天然黒鉛系負極材料のタップ密度が、好ましくは 0.85～1.2 g/cm³ であり、

前記天然黒鉛系負極材料のプレス密度が、好ましくは 1.8～2.1 g/cm³ であり、

前記天然黒鉛系負極材料の結晶層間距離 d_{002} が、好ましくは 0.335～0.336

10

20

30

40

50

nmであり、

前記天然黒鉛系負極材料のラマンスペクトルR値、即ち、 I_D / I_G の平均値が、好ましくは0.01~3であり、 I_D の最高強度ピーク値範囲が $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ であり、 I_G の最高強度ピーク値範囲が $1500 \sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ であることを特徴とする、請求項9に記載のリチウムイオン二次電池用天然黒鉛系負極材料。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、黒鉛材料の技術分野に関する。具体的には、本発明は、リチウムイオン二次電池用天然黒鉛系負極材料の改質方法に関し、特に、天然黒鉛のボールミリングによる機械的改質方法及び改質天然黒鉛系負極材料に関する。

10

【背景技術】

【0002】

天然黒鉛は、リチウムイオン二次電池用負極材料として、資源が豊かで、価格が低く、理論容量が高く、プレス密度が高く、リチウム電池の作動電圧が高くて安定である利点を有する。天然黒鉛をリチウムイオン二次電池用負極材料として用いる場合、下記二つの欠点が存在する。すなわち、(1)電解液との相溶性が悪く、溶媒化リチウムイオンの共挿入による黒鉛層の剥離が生じやすく、不可逆容量を発生させ、最終に、そのサイクル性能に影響を与えること、(2)大電流の充放電性能が悪いこと、である。不可逆容量損失を減少させる二種類の方法は、電解液添加剤を使用すること及び天然黒鉛の表面改質を行うことである。天然黒鉛の表面改質を行う方法は、表面被覆、表面酸化、表面還元、ドーピング及び機械的改質などである。

20

【0003】

従来、リチウムイオン二次電池用改質天然黒鉛材料は、一般的に、表面被覆方法を用いて改質が行われ、この表面被覆はアスファルト、樹脂、高分子化合物などを被覆材料として用いる必要があり、その後に炭化又は黒鉛化加工処理を経て表面被覆天然黒鉛を取得する。他の材料を被覆材料として用いる場合もあり、例えば中国特許出願公開第CN102760881A号には、アルミニウム塩溶液とフッ化物溶液を用いて天然黒鉛と混合して、不活性ガス雰囲気下で強熱して表面被覆された天然黒鉛を取得する天然黒鉛の表面被覆方法が開示されている。

30

【0004】

中国特許出願公開第CN102931407A号には、酸化性酸又は塩を用いて天然黒鉛に酸化処理を行う工程を含む天然黒鉛の改質方法が開示されている。

【0005】

中国特許出願公開第CN1366361A号には、天然黒鉛をアルカリ性溶液で24時間以上環元処理する処理工程を含む天然黒鉛の改質方法が開示されており、改質後の天然黒鉛は、初回充放電する際、不可逆容量損失を著しく減少させるとともに、可逆容量を減少させることはない。

【0006】

中国特許出願公開第CN101335344A号には、改質天然黒鉛リチウムイオン二次電池用負極材料にナノ細孔超伝導黒鉛炭素材料をドーピングして、原材料の導電性を高め、電解液と良い相溶性を有し、且つ材料の可逆容量が高められた、改質天然黒鉛リチウムイオン二次電池用負極材料及びその製造方法と用途が開示されている。

40

【0007】

前記の表面被覆、表面酸化、表面環元又はドーピングにより天然黒鉛を改質する方法は、その性能を改善したが、そのプロセスがいずれも複雑で、コストが高い。

【0008】

機械的改質は、機械力により黒鉛の表面状態と形状を変更させて天然黒鉛の初回放電効率、サイクル性能を高める。機械的改質は、黒鉛材料表面における活性の高い部分、例えばsp³混成炭素原子、炭素鎖を除去することで、黒鉛類材料の不可逆容量を減少させる

50

機械的改質を経た後、黒鉛表面の無秩序性と比表面積が低下し、黒鉛粒子の秩序性が高まる。したがって、SEI膜の緻密性、均一性及び安定性が高まり、溶媒化リチウムイオンの共挿入が減少し、電解液の更なる分解が抑制される。それにより不可逆容量が減少し、サイクル性能が著しく改善する。

【0009】

中国特許出願公開第CN103337605A号には、湿式ボールミリングでリチウムイオン二次電池天然黒鉛系負極材料を製造する方法が開示されている。天然黒鉛原材料を粉砕して中間生成物を取得し、そして、得られた中間生成物、水、分散剤及びボールを一定の比例で攪拌ボールミルに仕込み、攪拌しボールミリングを行い、そして、ボールミリングしたスラリーを遠心、又は加圧ろ過して微量水分を含有する負極活性物質を取得し、その後、乾燥、サイクロン分離によりそのうちの微粒子を分離し、最後に、原材料の種類によって黒鉛化処理を行うかどうかを判断し、最終的にその発明に係る負極材料を取得する工程を含む。前記方法は、材料の形態を大幅に改善し、そのタップ密度を高め、電極加工工程での加工性能を改善し、製品のバッチの安定性を保証し、材料の歩留まりを高め、生産コストを低下させることができるが、初回放電効率、不可逆容量及びサイクル性能への影響は示されていない。

10

【先行技術文献】

【特許文献】

【0010】

【特許文献1】中国特許出願公開第102760881号明細書

20

【特許文献2】中国特許出願公開第102931407号明細書

【特許文献3】中国特許出願公開第1366361号明細書

【特許文献4】中国特許出願公開第101335344号明細書

【特許文献5】中国特許出願公開第103337605号明細書

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0011】

従来技術の欠点に鑑みて、本発明の目的は、天然黒鉛のボールミリングによる機械的改質方法及び改質天然黒鉛系負極材料を提供することであり、この方法は、低コストのボールミリング機械的改質技術によって天然黒鉛の初回放電効率を高め、不可逆容量を低減し、且つ天然黒鉛のサイクル性能を改善できる。

30

【課題を解決するための手段】

【0012】

本発明の目的を実現するために、本発明は以下の技術的手段を採用する。

本発明は天然黒鉛のボールミリングによる機械的改質方法を提供し、該方法は、ボールとボールミリング媒体と黒鉛粉末原料とを(0.5~20):(0.1~10):1の割合でボールミル缶体に加え、ボールミルで600r/分以下の回転速度で2~120分ボールミリングし、そして、ボールミリング媒体を除去して乾燥することを含む。

【0013】

前記ボールとボールミリング媒体と黒鉛粉末原料との質量比は、例えば1質量部の黒鉛粉末原料に対し、ボールが0.52質量部、0.6質量部、0.8質量部、1質量部、2質量部、5質量部、10質量部、15質量部、18質量部、19質量部、19.2質量部、又は19.8質量部であってもよく、ボールミリング媒体が0.12質量部、0.15質量部、0.2質量部、0.5質量部、1質量部、2質量部、5質量部、8質量部、9質量部、9.5質量部、又は9.8質量部であってもよい。

40

【0014】

前記回転速度は、ボールミル缶体の自転回転速度を指し、回転速度は10r/分、20r/分、50r/分、100r/分、200r/分、350r/分、400r/分、500r/分、550r/分、580r/分又は596r/分であってもよく、ボールミリング時間は2.5分、5分、10分、20分、50分、80分、100分、110分、11

50

2分、115分又は118分であってもよい。

【0015】

本発明の好ましい技術的手段として、前記乾燥して篩分することは、例えば200～3000メッシュの篩で篩分してよい。

【0016】

本発明の好ましい技術的手段として、前記黒鉛粉末原料は、天然鱗片状黒鉛、天然微結晶黒鉛及び天然球状黒鉛のうちの1種又は少なくとも2種の混合物である。前記混合物は、天然鱗片状黒鉛と天然微結晶黒鉛の混合物、天然微結晶黒鉛と天然球状黒鉛の混合物、天然鱗片状黒鉛と天然球状黒鉛の混合物、天然鱗片状黒鉛、天然微結晶黒鉛及び天然球状黒鉛の混合物が典型的例であるが、それに限定されていない。

10

【0017】

前記黒鉛粉末原料の平均粒径は、好ましくは5～75 μ mであり、固定炭素含有量が99.95%（重量）以上である。

【0018】

本発明の好ましい技術的手段として、前記ボールは、ステンレス鋼ボール、メノウボール、セラミックボール及びジルコニアボールのうちの1種又は少なくとも2種の組み合わせである。前記組み合わせは、ステンレス鋼ボールとメノウボールの組み合わせ、ステンレス鋼ボールとセラミックボールの組み合わせ、ステンレス鋼ボールとジルコニアボールの組み合わせ、メノウボールとセラミックボールの組み合わせ、メノウボールとジルコニアボールの組み合わせ、セラミックボールとジルコニアボールの組み合わせ、ステンレス鋼ボール、メノウボール及びセラミックボールの組み合わせ、メノウボール、セラミックボール及びジルコニアボールの組み合わせが典型的な例であるが、それに限定されない。

20

【0019】

本発明の好ましい技術的手段として、前記ボールミリング媒体は、蒸留水、脱イオン水、精製水、ヘキサデカン、ドデカン、エタノール、n-ブタノール、エチレングリコール又はイソプロピルアルコールのうちのいずれか1種である。

【0020】

本発明の好ましい技術的手段として、前記ボールミル缶体の材質は、ステンレス鋼、メノウ、セラミック、ポリテトラフルオロエチレン又はジルコニアである。

【0021】

前記ボールミル缶体の自転回転速度と公転回転速度の比は、好ましくは0.5～2.5である。

30

【0022】

前記ボールミルは、好ましくは湿式混合ボールミル、遊星式ボールミル、横型ボールミル、ジャーミル又はサンドミルである。

【0023】

本発明の好ましい技術的手段として、前記ボールミリング媒体を除去することは、減圧吸引ろ過、真空吸引ろ過、遠心分離及び加圧ろ過のうちの1種又は少なくとも2種の方法を採用する。

【0024】

本発明の好ましい技術的手段として、前記乾燥に用いられる装置が送風乾燥機、電熱送風乾燥機、恒温乾燥機、精密乾燥機、電熱恒温送風乾燥機、ダブルコーン乾燥機、ドラム乾燥機、噴霧乾燥、マイクロ波乾燥、ローラハースキルン又は乾燥キルンである。

40

【0025】

本発明は、前記方法を採用し、改質して得られたリチウムイオン二次電池用天然黒鉛系負極材料をさらに提供する。

【0026】

前記天然黒鉛系負極材料の平均粒径は、好ましくは5～75 μ mである。

【0027】

前記天然黒鉛系負極材料の比表面積は、好ましくは4.0～8.0 m^2/g である。

50

【 0 0 2 8 】

前記天然黒鉛系負極材料のタップ密度は、好ましくは $0.85 \sim 1.2 \text{ g/cm}^3$ である。

【 0 0 2 9 】

前記天然黒鉛系負極材料のプレス密度は、好ましくは $1.8 \sim 2.1 \text{ g/cm}^3$ である。

【 0 0 3 0 】

前記天然黒鉛系負極材料の結晶層間距離 d_{002} は、好ましくは $0.335 \sim 0.336 \text{ nm}$ である。

【 0 0 3 1 】

前記天然黒鉛系負極材料のラマンスペクトル R 値、即ち、 I_D / I_G の平均値は、好ましくは $0.01 \sim 3$ であり、 I_D の最高強度ピーク値範囲は $1300 \sim 1400 \text{ cm}^{-1}$ であり、 I_G の最高強度ピーク値範囲は $1500 \sim 1610 \text{ cm}^{-1}$ である。ここで、 I_D は黒鉛環の呼吸振動のラマンピークのピーク面積を指し、それが黒鉛シート周縁の結晶の対称性、欠点、晶型の不完全性、黒鉛層の積重ねの無秩序に繋がり、 I_G は黒鉛環と鎖における sp^2 炭素原子結合 (C - C) 伸縮振動のラマン信号ピークのピーク面積を指す。

【 発明の効果 】

【 0 0 3 2 】

本発明の有益な効果は下記の通りである。本発明は、従来技術に比べて、ボールミリング機械的改質天然黒鉛が表面被覆、炭化又は黒鉛化処理を行う必要がなく、ボールミリング機械的改質技術の利用だけで天然黒鉛表面改質の目的を果たすため、価格性能比の高い優位性を有する。また、本発明に係るボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料は、可逆比容量が 360 mAh/g より大きく、初回放電効率が 92% より高く、常温充放電サイクル 500 回の容量保持率が 82.9% より高く、優れたリチウム挿入、脱離能力及びサイクル安定性能を有する。本発明に係るボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料は、製造プロセスが簡単で、操作しやすく、コストが低く、工業化生産に適し、生産方式が環境保全的である。本発明に係るボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料は、携帯電話、デジタル電器及び電動工具などに用いられるリチウムイオン二次電池に適用される。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 3 3 】

【 図 1 】 図 1 は、本発明の実施例 1 により製造されるボールミリング機械的改質天然黒鉛の表面の SEM 画像である。

【 図 2 】 図 2 は、本発明の実施例 1 により製造されるボールミリング機械的改質天然黒鉛の断面の SEM 画像である。

【 図 3 】 図 3 は、本発明の実施例 1 により製造されるボールミリング機械的改質天然黒鉛の XRD 図である。

【 図 4 】 図 4 は、本発明の実施例 1 により製造されるボールミリング機械的改質天然黒鉛を負極材料として用いて製造される製品電池の常温サイクル容量保持率である。

【 発明を実施するための形態 】

【 0 0 3 4 】

以下、実施例を組み合わせる本発明の実施形態を詳しく説明する。当業者であれば、以下の実施例が本発明をよりよく理解するための好ましい実施例にすぎず、本発明の範囲を限定するものではないことを理解できる。当業者にとって、本発明は、各種の修正や変更が可能であり、本発明の主旨と原則内で行った修正、同等置換又は改良など、いずれも本発明の保護範囲内に属するものである。

【 0 0 3 5 】

下記実施例中の実験方法は、特に記載のない限り、いずれも通常の方法であり、所用の実験材料は、特に記載のない限り、いずれも通常の生化学試薬メーカーから購入したものである。

10

20

30

40

50

【実施例】

【0036】

実施例 1

平均粒径が $16 \sim 19 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上の球状天然黒鉛粉末 1 kg 、水 0.25 L 、及びジルコニアボール 2 kg をボールミル缶体内に加え、ボールミリングの自転回転速度を 100 r/分 とし、公転回転速度を 50 r/分 として 10 分ボールミリングする。ボールミリングが終わった後、多用途循環水真空ポンプを用いて吸引る過を行って濾液を除去する。濾過残渣を電熱送風乾燥機内でベーク処理した後、篩分してボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料を得る。

【0037】

実施例 2

平均粒径が $16 \sim 19 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上の球状天然黒鉛粉末 0.5 kg 、水 0.625 L 、及びジルコニアボール 3 kg をボールミル缶体内に加え、ボールミリングの自転回転速度を 50 r/分 とし、公転回転速度を 50 r/分 として 30 分ボールミリングする。ボールミリングが終わった後、多用途循環水真空ポンプを用いて吸引る過を行って濾液を除去する。濾過残渣を電熱送風乾燥機内でベーク処理した後、篩分してボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料を得る。

【0038】

実施例 3

平均粒径が $16 \sim 19 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上の球状天然黒鉛粉末 0.8 kg 、水 1 L 、及びジルコニアボール 2 kg をボールミル缶体内に加え、ボールミリングの自転回転速度を 300 r/分 とし、公転回転速度を 120 r/分 として 10 分ボールミリングする。ボールミリングが終わった後、多用途循環水真空ポンプを用いて吸引る過を行って濾液を除去する。濾過残渣を電熱送風乾燥機内でベーク処理した後、篩分してボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料を得る。

【0039】

実施例 4

平均粒径が $16 \sim 19 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上の球状天然黒鉛粉末 1 kg 、水 1 L 、ジルコニアボール 2 kg をボールミル缶体内に加え、ボールミリングの自転回転速度を 400 r/分 とし、公転回転速度を 200 r/分 として 40 分ボールミリングする。ボールミリングが終わった後、多用途循環水真空ポンプを用いて吸引る過を行って濾液を除去する。濾過残渣を電熱送風乾燥機内でベーク処理した後、篩分してボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料を得る。

【0040】

実施例 5

平均粒径が $16 \sim 19 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上の球状天然黒鉛粉末 0.5 kg 、ドデカン 0.625 L 、及びジルコニアボール 1.5 kg をボールミル缶体内に加え、ボールミリングの自転回転速度を 500 r/分 とし、公転回転速度を 200 r/分 として 10 分ボールミリングする。ボールミリングが終わった後、多用途循環水真空ポンプを用いて吸引る過を行って濾液を除去する。濾過残渣を電熱送風乾燥機内でベーク処理した後、篩分してボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料を得る。

【0041】

実施例 6

平均粒径が $20 \sim 23 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上の球状天然黒鉛粉末 1 kg 、水 1 L 、及びジルコニアボール 1 kg をボールミル缶体内に加え、ボールミリングの自転回転速度を 50 r/分 とし、公転回転速度を 100 r/分 として 10 分ボールミリングする。ボールミリングが終わった後、多用途循環水真空ポンプを用いて吸引る過を行って濾液を除去する。濾過残渣を電熱送風乾燥機内でベーク処理した後、篩分してボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料を得る。

【0042】

実施例 7

平均粒径が $16 \sim 19 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上の球状天然黒鉛粉末 1 kg 、エチレングリコール 0.1 L 、ステンレス鋼ボール 0.5 kg をボールミル缶体内に加え、ボールミリングの自転回転速度を 50 r/分 とし、公転回転速度を 50 r/分 として 120 分 ボールミリングする。ボールミリングが終わった後、減圧吸引ろ過を行って濾液を除去する。濾過残渣を恒温乾燥機内でベーク処理した後、篩分してボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料を得る。

【0043】

実施例 8

平均粒径が $16 \sim 19 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上の球状天然黒鉛粉末 0.1 kg 、エタノール 2 L 、及びセラミックボール 2 kg をボールミル缶体内に加え、ボールミリングの自転回転速度を 300 r/分 とし、公転回転速度を 150 r/分 として 10 分 ボールミリングする。ボールミリングが終わった後、遠心分離を行って濾液を除去する。濾過残渣を精密乾燥機内でベーク処理した後、篩分してボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料を得る。

【0044】

実施例 9

平均粒径が $16 \sim 19 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上の球状天然黒鉛粉末 0.2 kg 、イソプロピルアルコール 2 L 、及びジルコニアボール 0.5 kg をボールミル缶体内に加え、ボールミリングの自転回転速度を 100 r/分 とし、公転回転速度を 50 r/分 として 60 分 ボールミリングする。ボールミリングが終わった後、加圧ろ過を行って濾液を除去する。濾過残渣をダブルコーン乾燥機内でベーク処理した後、篩分してボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料を得る。

【0045】

実施例 10

平均粒径が $17 \sim 21 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上の天然微結晶黒鉛粉 1 kg 、水 1 L 、ジルコニアボール 2 kg をボールミル缶体内に加え、ボールミリングの自転回転速度を 200 r/分 とし、公転回転速度を 100 r/分 として 2 分 ボールミリングする。ボールミリングが終わった後、多用途循環水真空ポンプを用いて吸引ろ過を行って濾液を除去する。濾過残渣をドラム乾燥機内でベーク処理した後、篩分してボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料を得る。

【0046】

比較例 1

ボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料の製造に用いられる原料球状天然黒鉛粉末は、その平均粒径が $16 \sim 19 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上である。

【0047】

比較例 2

ボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料の製造に用いられる原料球状天然黒鉛粉末は、その平均粒径が $20 \sim 23 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上である。

【0048】

比較例 3

ボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料の製造に用いられる原料天然微結晶黒鉛粉末は、その平均粒径が $17 \sim 21 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上である。

【0049】

比較例 4

比較例 1 に記載の天然球状黒鉛原料粉末に対し、アスファルト表面被覆を経た後、炭化、篩分処理を行って表面被覆改質天然黒鉛を取得した。該表面被覆改質天然黒鉛の平均粒径は $16 \sim 19 \mu\text{m}$ で、炭素含有量 99.95% 以上である。

【0050】

株式会社日立製作所の S4800 走査型電子顕微鏡を用いてサンプルの表面形態、粒子

10

20

30

40

50

の大きさなどを観察する。本発明の実施例 1 により製造されるボールミリング機械的改質天然黒鉛の表面のSEM画像は、図 1 に示すように、その表面形態が「ポテト」形状に類似し、断面SEM画像は、図 2 に示すように、その断面形態が「キャベツ」の断面に類似する。

【 0 0 5 1 】

オランダ国のパナリティカル社の X ' p e r t P R O X 線回折分析装置を用いて材料の結晶回折図と結晶層間距離を測定する。本発明の実施例 1 により製造されるボールミリング機械的改質天然黒鉛の X R D 図は、図 3 に示す通りである。X R D で測定した黒鉛結晶層間距離 d_{002} によって計算された実施例 1 ~ 実施例 1 0 に記載のボールミリング機械的改質天然黒鉛の黒鉛化度は 9 5 . 2 % ~ 9 7 . 0 % の間にある。

10

【 0 0 5 2 】

マルバーンレーザー粒度測定計 M S 2 0 0 0 を用いて材料粒径範囲及び原料粒子の平均粒径を測定する。

【 0 0 5 3 】

米国マイクロメリティクス社の T r i s t a r 3 0 0 0 全自動比表面積・空隙率分析装置を用いて材料の比表面積を測定する。

【 0 0 5 4 】

Q u a n t a c h r o m e A u t o T a p タップ密度計を用いて材料のタップ密度を測定する。

【 0 0 5 5 】

20

米国 C a r v e r 社の打錠機を用いて材料のプレス密度を測定する。

【 0 0 5 6 】

株式会社堀場製作所の X p l o R A レーザーラマンスペクトル計を用いて材料の無秩序性 R 値、即ち、 I_D / I_G を測定する。

【 0 0 5 7 】

前記実施例と比較例で得られた天然黒鉛材料の平均粒径、比表面積、タップ密度、プレス密度、結晶層間距離及び無秩序性 I_D / I_G などの性能パラメーター結果を表 1 に示す。

【 0 0 5 8 】

【表 1】

表 1 実施例と比較例で得られた天然黒鉛材料の性能パラメーター結果

実験例	平均粒径 (μm)	比表面積 (m^2/g)	タップ密度 (g/cm^3)	締固め密度 (g/cm^3)	結晶層間 距離 d_{00} (nm)	I_D/I_G (面積比) 平均値
実施例 1	1.6 ~ 1.9	6.855	0.874	1.975	0.335 797	0.495
実施例 2	1.6 ~ 1.9	6.749	0.894	1.989	0.335 810	0.535
実施例 3	1.6 ~ 1.9	6.159	0.880	1.952	0.335 797	0.508
実施例 4	1.6 ~ 1.9	6.794	0.856	1.977	0.335 810	0.513
実施例 5	1.6 ~ 1.9	4.022	0.889	1.975	0.335 654	0.525
実施例 6	2.0 ~ 2.3	5.453	0.938	1.989	0.335 654	0.486
実施例 7	1.6 ~ 1.9	5.789	0.894	1.985	0.335 701	0.501
実施例 8	1.6 ~ 1.9	5.507	0.892	1.976	0.335 759	0.521
実施例 9	1.6 ~ 1.9	5.250	0.882	1.972	0.335 695	0.512
実施例 10	1.7 ~ 2.1	6.872	0.859	1.892	0.335 692	0.589
比較例 1	1.6 ~ 1.9	7.036	0.938	1.966	0.335 797	0.553
比較例 2	2.0 ~ 2.3	5.735	1.109	1.995	0.335 680	0.536
比較例 3	1.7 ~ 2.1	7.256	0.879	1.897	0.335 695	0.632
比較例 4	1.6 ~ 1.9	2.667	1.026	1.384	0.335 700	1.169

【0059】

表 1 中の実施例 1 ~ 10 と比較例 1 ~ 3 の比表面積と無秩序性 I_D/I_G (面積比) 平均値の数値の大きさを比較すると、天然黒鉛は、ボールミリング機械的改質処理を経た後、比表面積と無秩序性 I_D/I_G (面積比) 平均値がいずれも原料サンプルより下がることがわかるが、これは、ボールミリング機械的改質処理を経た後、天然球状黒鉛表面の一部の構造欠陥が除去され、黒鉛の表面構造が最適化されることを表し、それにより溶媒化リチウムイオンの共挿入を減少させ、電解液の初回充放電時の分解をある程度抑制し、不可逆容量を低減し、初回放電効率を高め、サイクル性能を改善することができる。

【0060】

電気化学特性測定を行う。具体的には、実施例 1 ~ 10 及び比較例 1 ~ 4 で得られたボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料と増粘剤 CMC と結着剤 SBR とを 96 : 5 : 1 : 5 : 2 の割合で均一に混合して銅箔の集電体表面に塗布し、その後、後の使用のために乾燥、穿孔する。ハーフセルの組み立てをアルゴンガスが充填されたグローブボックス内で行い、対電極が金属リチウムシートであり、電解液が 1mol/L の $\text{LiPF}_6 +$

EC + DMCであり、セパレータがポリエチレン/ポリプロピレンの複合微多孔質膜であり、電気化学特性測定を電池測定器で行い、充放電電圧範囲は0.001~2Vであり、充放電速度は0.2Cであり、測定結果を表2に示す。

【0061】

製品電池の測定を行う。具体的には、実施例1で得られたボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料及び比較例4で得られた表面被覆改質天然黒鉛材料と、それぞれ導電剤の導電カーボンブラックと、結着剤CMCと、SBRとを95.0:1:1.8:2.2の割合で均一に混合して銅箔の集電体表面に塗布して負極極片を製造する。正極活性物質であるコバルト酸リチウムと、導電剤の導電カーボンブラックと、結着剤であるポリフッ化ビニリデン(PVDF)とを96.8:2:1.2の割合で均一に混合して銅箔の集電体表面に塗布して正極極片を製造する。電解液は1mol/LのLiPF₆+EC+EMC+DECであり、セパレータはポリエチレン/ポリプロピレンの複合微多孔質膜であり、1Cの速度で常温充放電サイクルを行い、充放電電圧範囲は4.2~3.0Vである。製品電池の常温サイクル容量保持率を図4に示す。図4を見ると、実施例1のボールミリング機械的改質天然黒鉛の常温500サイクル充放電後の容量保持率は82.9%であり、これは比較例4で得られた表面被覆改質天然黒鉛材料の常温500サイクル充放電後の容量保持率である83.0%に相当することがわかる。しかし、表面被覆方法に比べて、本発明の実施例1に記載の製造方法は明らかに簡単で、作業性が良く、コストが低い特徴を有する。

【0062】

【表2】

表2 実施例と比較例で得られた天然黒鉛材料の電気化学特性測定結果

実験例	初回リチウム挿入比 容量 (mAh/g)	初回リチウム脱離比 容量 (mAh/g)	初回放電効率 (%)
実施例1	397.8	367.6	92.4
実施例2	396.2	367.3	92.7
実施例3	392.4	365.0	93.0
実施例4	394.4	364.9	92.5
実施例5	393.4	362.4	92.1
実施例6	392.0	364.2	92.9
実施例7	393.5	365.2	92.8
実施例8	394.6	366.1	92.8
実施例9	395.8	364.9	92.2
実施例10	392.2	360.9	92.0
比較例1	404.6	364.0	90.0
比較例2	404.0	365.7	90.5
比較例3	405.7	365.9	90.2
比較例4	392.0	364.6	93.0

【0063】

表2中の実施例1~10と比較例1~4との初回放電効率データを比較すると、天然黒鉛は、ボールミリング機械的改質処理を経た後、初回放電効率がいずれも原料より2%以上高まることがわかる。ボールミリング機械的改質天然黒鉛系負極材料の初回リチウム脱離比容量は360mAh/gより大きく、初回放電効率は92%より高いが、これは比較例4の表面被覆方法で得られた改質天然黒鉛材料の初回放電効率に相当する。

【0064】

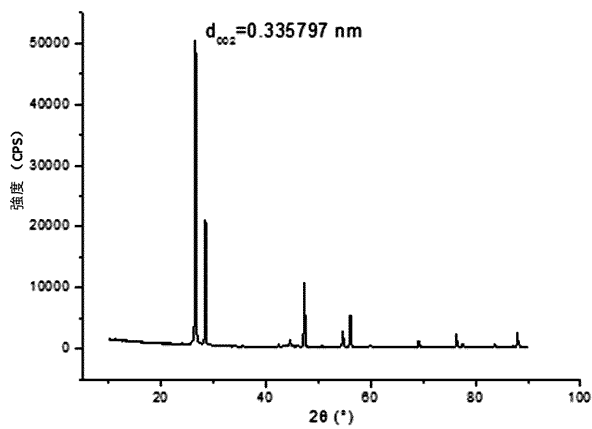
以上のように、表2実施例1~10と比較例4との初回放電効率、図4に示す表面被覆改質天然黒鉛と機械的改質天然黒鉛との常温500回充放電サイクル後の容量保持率を比較すると、低いコストで製造された機械的改質天然黒鉛は、初回放電効率と長期サイクル

特性が表面被覆改質天然黒鉛に匹敵することが分かる。

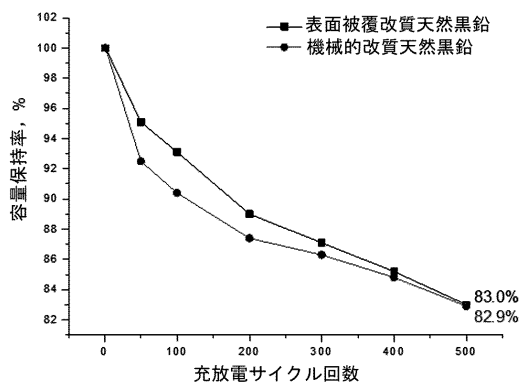
【 0 0 6 5 】

本発明は、上記実施形態に限定されるものではない。上記実施形態は、例示であり、本発明の特許請求の範囲に記載された技術的思想と実質的に同一な構成を有し、同様な作用効果を奏するものは、いかなるものであっても本発明の技術的範囲に包含される。

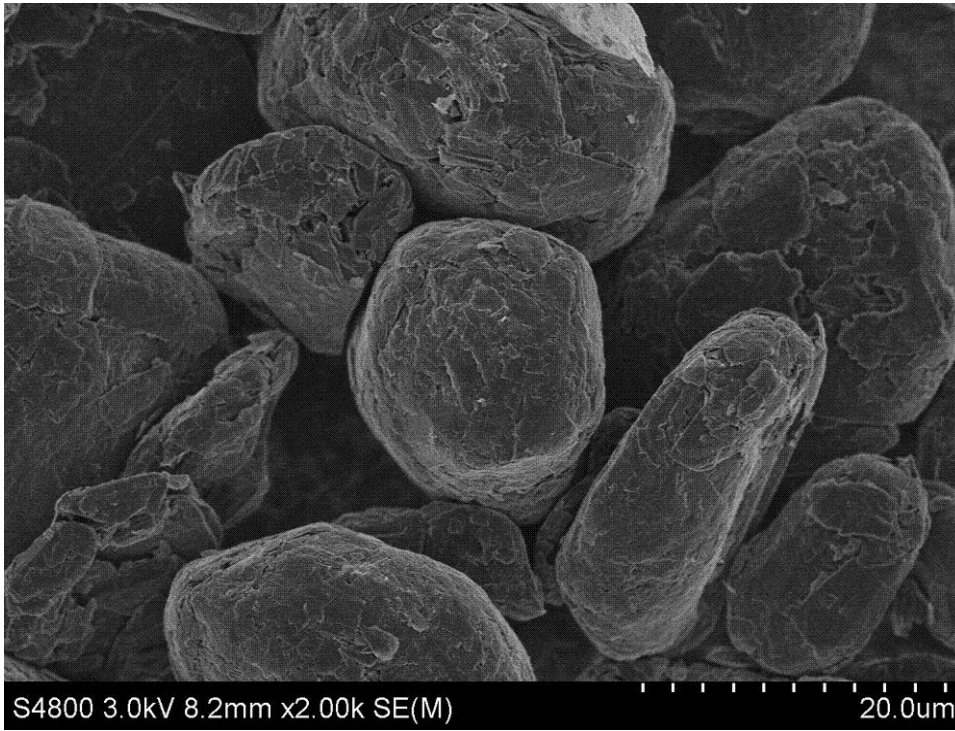
【 図 3 】



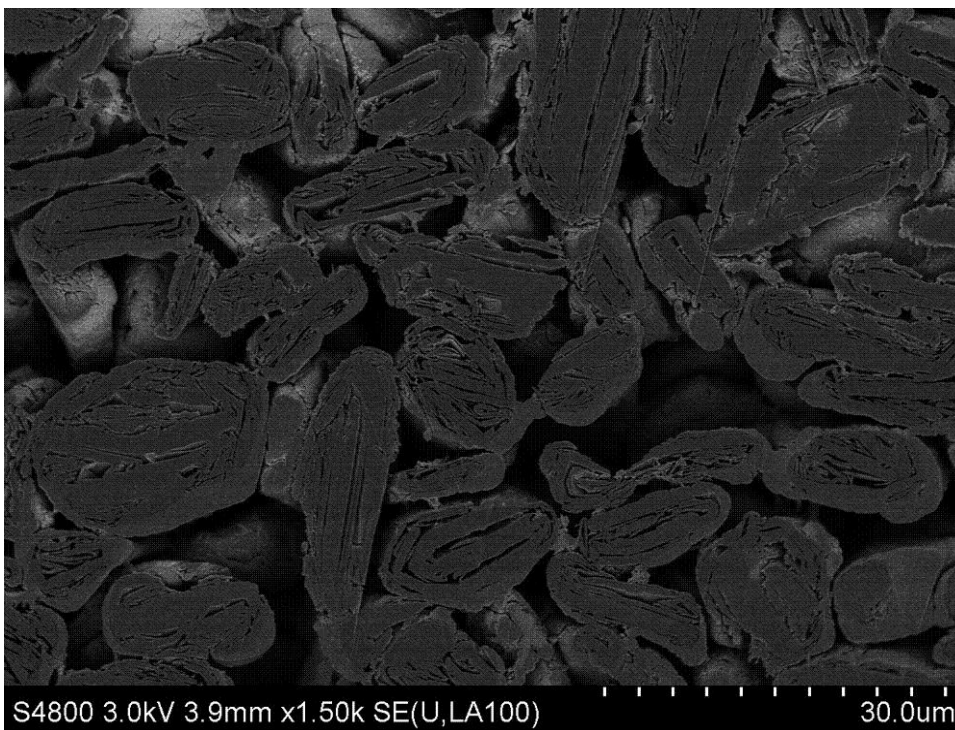
【 図 4 】



【 図 1 】



【 図 2 】



フロントページの続き

(72)発明者 周 海輝

中国廣東省深▲せん▼市光明新区公明弁事処西田社区高新技术工業園第8棟(518106)

(72)発明者 任 建国

中国廣東省深▲せん▼市光明新区公明弁事処西田社区高新技术工業園第8棟(518106)

(72)発明者 黄 友元

中国廣東省深▲せん▼市光明新区公明弁事処西田社区高新技术工業園第8棟(518106)

F ターム(参考) 4G146 AA02 AB01 AC02A AC02B AC07A AC07B AC12A AC12B AC16A AC16B
AC19B AC22A AC22B AD03 AD23 AD25 BA02 BA42 BA45 BA46
CB09 CB11 CB12 CB13 CB21 CB32 CB35 DA07 DA47 DA48
5H050 AA02 AA07 AA19 BA17 CA08 CB08 GA02 GA05 GA10 GA12
HA00 HA01 HA05 HA07 HA08 HA13