

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СФЕРОИДИЗАЦИИ ПРИРОДНЫХ ГРАФИТОВ**Т.Ф. Юдина, В.Н. Блиничев, И.В. Братков, Т.В. Гущина, А.Г. Мельников**

Татьяна Федоровна Юдина *, Илья Викторович Братков, Алексей Георгиевич Мельников
Кафедра технологии электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

Валерьян Николаевич Блиничев, Татьяна Владимировна Гущина
Кафедра машин и аппаратов химических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет, просп. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000
E-mail: yudina@isuct.ru *, blinich@isuct.ru, bratkov37@bk.ru, gush-07@mail.ru, originalraccoon@gmail.com

В данной работе исследован процесс сфероидизации порошков естественных графитов на оригинальной ударно-отражательной мельнице с внутренней сепарацией частиц. Установлено, что процесс сфероидизации природного графита ударным воздействием зависит как от интенсивности, так и от продолжительности механической активации. Для применяемого типа мельницы критическая линейная скорость ударных элементов ротора мельницы, при которой возможно осуществление сфероидизации частиц графита, составляет 45 м/с. Увеличение линейной скорости вращения мельницы (интенсивность ударного воздействия) приводит к уменьшению среднего размера частиц, увеличению округлости частиц, но значительно повышает потери продукта. В процессе механической активации ударным воздействием удается увеличить коэффициент округлости частиц графита до средних значений 0,8-0,9, что приводит к компактированию порошков графита. Наличие зольных примесей оказывает негативное влияние на способность порошков естественных графитов к компактированию. Предложен механизм протекания процесса сфероидизации частиц графита в ударно-отражательной мельнице. Согласно предлагаемому механизму, вначале происходит отрыв пластинок графита малого размера и их деформация за счет ударного воздействия. По мере накопления свободной энергии происходит агломерация деформированных частиц в сферы. С увеличением продолжительности обработки наблюдается сглаживание поверхности частиц за счет их трения друг с другом и о стенку мельницы. Полученные предлагаемым способом порошки сферического графита показали возможность их применения в качестве анодного материала литий-ионных аккумуляторов. Исследуемый тип оборудования позволил сократить необходимое количество единиц оборудования с 20 до 12 ударных мельниц в линии по сравнению с зарубежными аналогами.

Ключевые слова: сферический графит, литий-ионные аккумуляторы, механическая активация, сфероидизация

INVESTIGATION OF PROCESS OF NATURAL GRAPHITE SPHEROIDIZATION**T.F. Yudina, V.N. Blinichev, I.V. Bratkov, T.V. Gushchina, A.G. Melnikov**

Tatiana F. Yudina*, Iliya V. Bratkov, Aleksey G. Melnikov
Department of Electrochemical Production Technologies, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetiev ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia

Valeryan N. Blinichev, Tatiana V. Gushchina
Department of Machines and Apparatuses of Chemical Production, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Sheremetiev ave., 7, Ivanovo, 153000, Russia
E-mail: yudina@isuct.ru*, blinich@isuct.ru, bratkov37@bk.ru, gush-07@mail.ru, originalraccoon@gmail.com

In this paper, the process of spheroidization of natural graphite powders on an original impact-reflecting mill with internal separation of particles was investigated. It was established that the process of spheroidization of natural graphite by impact depends both on the intensity and duration of mechanical activation. For the type of mill used, the critical linear velocity of the impact elements of the mill rotor, at which the graphite particles can be spheroidized, is 45 m/s. An increase in the linear rotational speed of the mill (intensity of impact) leads to a decrease in the average particle size, an increase in particle roundness, but significantly increases product losses. In the process of mechanical activation by impact, it is possible to increase the coefficient of roundness of the graphite particles to an average value of 0.8-0.9, which leads to compaction of graphite powders. The presence of ash impurities has a negative effect on the ability of natural graphite powders to compact. A mechanism is proposed for the process of spheroidization of graphite particles in a shock-reflecting mill. According to the proposed mechanism, at first, small-sized graphite plates are detached and deformed due to impact. As the free energy accumulates, agglomeration of deformed particles into spheres takes place. With increasing processing time, the surface of the particles is smoothed due to their friction with each other and against the wall of the mill. Powders of spherical graphite obtained by the proposed method have shown the possibility of their use as an anode material of lithium-ion batteries. The type of equipment investigated has made it possible to reduce the required number of pieces of equipment from 20 to 12 impact mills per line in comparison with foreign analogues.

Key words: spherical graphite, lithium-ion batteries, mechanical activation, spheroidization

Для цитирования:

Юдина Т.Ф., Блиничев В.Н., Братков И.В., Гущина Т.В., Мельников А.Г. Исследование процесса сфероидизации природных графитов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2018. Т. 61. Вып. 9-10. С. 48–52

For citation:

Yudina T.F., Blinichev V.N., Bratkov I.V., Gushchina T.V., Melnikov A.G. Investigation of process of natural graphite spheroidization. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 9-10. P. 48–52

ВВЕДЕНИЕ

Различные механически сфероидизированные материалы (материал тонера, карбонат кальция и меди), но не графит, были получены в 1994 году М. Отани и др. [1] с помощью ударной мельницы при сухом размоле в лабораторном масштабе. С тех пор этот метод изменения формы частиц был исследован и на других материалах, например, на стали [2], для смесей материалов, таких как полиэтилен и гидроксипатит [3].

Один из первых патентов, описывающих сферический природный графит, был подан в 1998 году С. Kubota и др. [4]. Это изобретение представляло собой поэтапную процедуру получения сферических частиц "с использованием ёмкости с зоной столкновений, в которой сталкиваются друг с другом потоки воздуха, в псевдооживленном слое". Воздействие струйным измельчением и турбо-помолом на форму чешуек природного графита в лабораторном масштабе дополнительно изложено Н. Wang и др. [5] в 1999, предлагавшими частично округлые, изогнутые чешуйки. В 2000 г. М. Spahr и др. (Timcal) [6] подали заявку на па-

тент, в котором снова использовался метод сухого размолла для получения порошков природного и синтетического графитов с повышенной насыпной плотностью (на 20-80%) и высокой степенью округлости. Тот же метод был применен К. Ohzeki и др. [7-8] для получения частично закругленных, а также полностью сферических частиц природного графита в лабораторном масштабе. Сфероидизация сферического графита в лабораторных условиях, кроме того, была описана С. Natarajan и др. [9] с использованием шаровой мельницы, а также Y.S. Wu и др. [10] с использованием "машин сфероидизации", которые не были дополнительно указаны.

Анализ имеющихся источников [11-16] по проблеме получения частиц графита сферической формы показал, что для процесса сфероидизации графитовых частиц пластинчатой формы необходимо применение механического воздействия ударного типа. Критическим при этом являются значения скорости вращения ротора мельницы и времени осуществления ударного воздействия. Недостатком существующих методов сфероидизации является необходимость многократного по-

вторя операции механической активации (20-22 итераций у LEAP-TECH, КНР) с целью увеличения времени ударного воздействия на частицу графита. При этом за счет большого количества операций помола возрастают потери графита, которые достигают 60-70%.

Исходя из выше сказанного, представляется актуальной задача сокращения требуемых операций механической активации графита с целью снижения единиц оборудования и повышения выхода сферического графита. Также стоит задача поверхностной модификации образующихся частиц сферического графита с целью улучшения их электрохимической эффективности. На настоящий момент такая модификация осуществляется за счет покрытия графита тонким неграфитизированным слоем углерода [17-23] или поверхностным окислением [24].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились на порошках природных чешуйчатых графитов – производства КНР (размер частиц 80 МЕШ, зольность не более 0,05%) и завальевского месторождения (размер частиц 80 МЕШ, зольность не более 0,5%). Сфероидизацию частиц осуществляли на ударно-отражательной мельнице с частотно регулируемым приводом. Линейная скорость ударных элементов ротора мельницы составляла от 30 до 100 м/с.

Насыпную плотность порошков графита (d_{tap}) определяли с помощью прибора Pharma Test PT-TD200 согласно требованиям ГОСТ 25279-93.

Исследование морфологии порошков сферического графита осуществляли с помощью растровой микроскопии на микроскопе TESCAN VEGA3 в режиме отраженных электронов (SE).

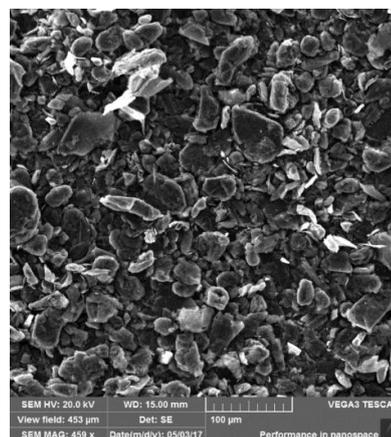
Размер частиц анализировали методом лазерной дифракции на приборе Analysette 22 (FRITZSCH GmbH).

Удельную поверхность порошков определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота, прибор СОРБИ-MS.

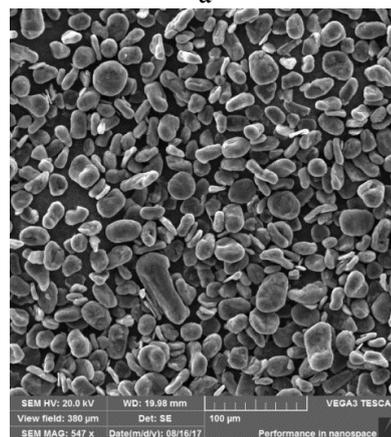
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Важным показателем процесса сфероидизации является компактирование порошка графита. При изменении скорости вращения ротора мельницы было установлено, что для данной конструкции мельницы критической скоростью ударных элементов ротора мельницы, при которой возможна сфероидизация графитовых частиц, является значение 45 м/с. В дальнейшем все образцы были получены при данной линейной скорости вращения.

В результате ударного воздействия происходит измельчение частиц графита и образование деформированных частиц графита с загнутыми гранями базисной плоскости. С увеличением продолжительности механической активации, регулируемой количеством последовательных итераций обработки, происходит увеличение доли частиц сферической формы (рис. 1).



а



б

Рис. 1. Электронная микрофотография порошков графита после механической активации: а) после 1 итерации активации, увеличение 459х; б) после 12 итерации активации, увеличение 547х

Fig. 1. Electron micrograph of graphite powders after mechanical activation: a) after 1 iteration of activation, magnification is 459x; b) after 12 iterations of activation, magnification is 547

Анализируя микрофотографии частиц графита на разных стадиях процесса, можно предложить следующую модель процесса сфероидизации природного графита ударным воздействием: крупные чешуйки складываются и изгибаются, часто выступая в качестве основы ядра сферических частиц. Кромки крупных чешуек отрываются, что приводит к эффекту размола. В общем, размер частиц уменьшается по мере увеличения интенсивности ударного воздействия. Кроме того,

мелкие фрагменты способны повторно прикрепляться к образованным сферическим частицам графита. Схематично процесс образования частицы сферического графита изображен на рис. 2.



Рис. 2. Схема сфероидизации частиц графита: 1) исходный графит; 2) стадия отрыва и деформации частиц; 3) стадия сборки частиц

Fig. 2. Scheme of spheroidization of graphite particles: 1) initial graphite; 2) the stage of detachment and deformation of particles; 3) the step of assembling the particles

За счет увеличения коэффициента сферичности частиц происходит значительное уплотнение порошка графита (рис. 3).

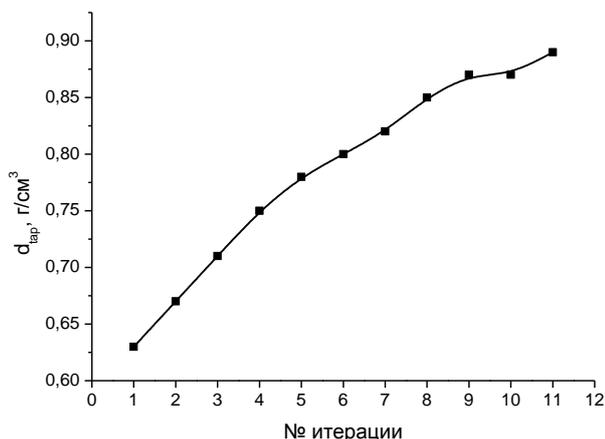


Рис. 3. Зависимость насыпной плотности (с утряской) порошка завальевского графита от количества итераций механической активации

Fig. 3. Dependence of the tapped density of Zavaliev graphite powder on the number of iterations of mechanical activation

Природа исходного порошка графита также оказывает существенное влияние на плотность получаемого порошка сферического графита (таблица).

Таблица

Значение плотности сферического графита при разном количестве итераций
Table. The value of the density of spherical graphite for a different number of iterations

Графит	$d_{tap}, \text{г/см}^3$, после итерации №			
	3	6	10	12
Завальевский	0,67	0,78	0,87	0,89
Китайский	0,70	0,81	0,92	0,95

При увеличении продолжительности механической обработки происходит постепенное уменьшение средних размеров частиц графита, а также уменьшается полидисперсность порошка (рис. 4).

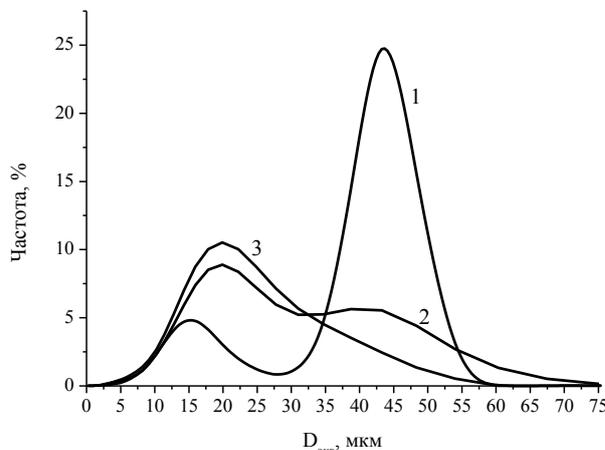


Рис. 4. Дифференциальные кривые распределения частиц сферического графита по размерам на разных стадиях механической активации: 1) после 1 итерации; 2) после 5 итерации; 3) после 10 итерации

Fig. 4. Differential curves for the particle size distribution of spherical graphite at different stages of mechanical activation: 1) after 1 iteration; 2) after 5 iterations; 3) after 10 iterations

Установлено, что наибольшие потери массы графита в процессе сфероидизации приходятся на первые 3-4 операции механической обработки, при которых происходит наиболее интенсивное измельчение порошка графита. На последующих стадиях процесса интенсивность измельчения продукта снижается, превалирует процесс сфероидизации частиц, при этом потери продукта за итерацию активации не превышают 3-4 масс% и связаны с эффективностью работы циклонов-сепараторов, как правило, не превышающей 97%.

ВЫВОДЫ

На настоящий момент разработанный способ и установка для осуществления сфероидизации позволяет сократить необходимое количество единиц оборудования в технологической линии сфероидизации (ударно-отражательные мельницы, циклоны, фильтрационные установки) с 20 до 10-12 единиц, а также отказаться от использования воздушных классификаторов частиц на каждой стадии процесса. Благодаря сокращению технологических операций удалось повысить выход сферического графита до 50%. Получаемый по разработанной технологии сферический графит, полученный из очищенного природного графита производства КНР, обладает следующими харак-

теристиками: зольность – 0,05%, насыпная плотность порошка (с утряской) – 0,9 г/см³, удельная поверхность – 8,5 м²/г, удельная емкость ~335 мА·ч/г, электрохимическая эффективность – 86%.

За счет применения исходного порошка графита с меньшей зольностью, сниженным содержанием влаги и летучих веществ возможно улучшение электрохимических показателей сферического графита (до значения удельной емкости не менее 350 мА·ч/г). Кроме того, представляется возможным увеличение степени графитации получаемого сферического графита за счет модернизации конструкции ударно-отражательной мельницы.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. **Otani M., Uchiyama T., Minoshima H., Shinohara K., Takayashiki K., Nakao N.** Factors on particle shape control by dry impact blending method. *Int. J. Soc. Mater. Eng. Resour.* 1994. V. 7. P. 35-45.
2. **Caruso M.** Direct spheroidization of high carbon steels: effect of thermomechanical processing. *Solid State Phenomena.* 2011. V. 172-174. P. 922-927. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.172-174.922.
3. **Honda F., Honda H., Koishi M.** Utilization of the dry impact blending method to prepare irregularly shaped particles for high-performance liquid chromatographic column packings. *J. Chromatogr. A.* 1995. V. 696. N 1. P. 19-30. DOI: 10.1016/0021-9673(94)01216-2.
4. **Kubota S.** Modified graphite particles derived from scaly natural ones, production thereof and secondary battery. 2001. CA 2246953 C.
5. **Wang H., Ikeda T., Fukuda K., Yoshio M.** Effect of milling on the electrochemical performance of natural graphite as an anode material for lithium-ion battery. *J. Power Sources.* 1999. V. 83. N 1-2. P. 141-147. DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00288-8.
6. **Spahr M.E.** Method for producing graphite powder with an increased bulk density. 2007. B. 1. EP. 1240103.
7. **Ohzeki K., Seino K., Kumagai T., Golman B., Shinohara K.** Characterization of packing structure of tape cast with non-spherical natural graphite particles. *Carbon.* 2006. V. 44. N 3. P. 578-586. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.08.001.
8. **Ohzeki K., Saito Y., Golman B., Shinohara K.** Shape modification of graphite particles by rotational impact blending. *Carbon.* 2005. V. 43. P. 1673-1679. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.02.007.
9. **Natarajan C., Fujimoto H., Mabuchi A., Tokumitsu K., Kasuh T.** Effect of mechanical milling of graphite powder on lithium intercalation properties. *J. Power Sources.* 2001. V. 92. N 1-2. P. 187-192. DOI: 10.1016/S0378-7753(00)00528-0.
10. **Wu Y.S., Yeh T.S., Lee Y.H., Lee Y.C.** Spheroidization modification of artificial graphite applied as anode materials for high rate lithium ion batteries. *Adv. Mater. Res.* 2011. V. 201-203. P. 421-424. DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.201-203.421.
11. **Mundszinger M., Farsi S., Rapp M., Golla-Schindler U., Kaiser U., Wachtler M.** Morphology and texture of spheroidized natural and synthetic graphites. *Carbon.* 2017. V. 111. P. 764-773. DOI: 10.1016/j.carbon.2016.10.060.
12. **Gallego N.C., Contescu C.I., Meyer III H.M., Howe J.Y., Meisner R.A., Payzant E.A., Lance M.J., Yoon S.Y., Denlinger M., Wood D.L.** Advanced surface and microstructural characterization of natural graphite anodes for lithium ion batteries. *Carbon.* 2014. V. 72. P. 393-401. DOI: 10.1016/j.carbon.2014.02.031.
13. **Mauger A., Julien C.** Surface modifications of electrode materials for lithium-ion batteries: status and trends. *Ionics.* 2014. V. 20. P. 751. DOI: 10.1007/s11581-014-1131-2.
14. **Pan Q., Guo K., Wang L., Fang S.** Novel modified graphite as anode material for lithium-ion batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2002. V. 149. P. A1218-A1223. DOI: 10.1149/1.1499499.
15. **Wang, C., Gai, G., Yang Y.** Shape modification and size classification of microcrystalline graphite powder as anode material for Lithium-Ion Batteries. *JOM.* 2018. DOI: 10.1007/s11837-018-2784-5.
16. **Wang X., Gai G.-S., Yang Y.-F., Shen W.-C.** Preparation of natural microcrystalline graphite with high sphericity and narrow size distribution. *Powder Technol.* 2008. V. 181. P. 51-56. DOI: 10.1016/j.powtec.2007.06.025.
17. **Byoung-hoon Ahn, Sung-Man Lee** Preparation and characterization of spherical carbon composite for use as anode material for Lithium Ion Batteries. *Bull. Korean Chem. Soc.* 2010. V. 31. N 5. P. 1331. DOI: 10.5012/bkcs.2010.31.5.1331.
18. **Hong-Li Zhang, Shu-He Liu, Feng Li, Shuo Bai, Chang Liu, Jun Tan, Hui-Ming Cheng** Electrochemical performance of pyrolytic carbon-coated natural graphite spheres. *Carbon.* 2006. V. 44. P. 2212-2218. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.02.037.
19. **Liu Shu-He, Ying Zhe, Wang Zuo-Ming, Li Feng, Bai Shuo, Wen Lei, Cheng Hui-Ming** Improving the electrochemical properties of natural graphite spheres by coating with a pyrolytic carbon shell. *New Carbon Materials.* 2008. V. 23. N 1. P. 30-36. DOI: 10.1016/S1872-5805(08)60010-4.
20. **Yoshio M., Wang H.Y., Fukuda K.** Spherical carbon-coated natural graphite as a lithium-ion battery anode material. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2003. V. 42. P. 4203-4206. DOI: 10.1002/anie.200351203.
21. **Yoshio M., Wang H., Fukuda K., et al.** Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere. *J. Mater. Chem.* 2004. V. 14. P. 1754-1758. DOI: 10.1039/B316702J.
22. **Liu S.H., Zhao S.C.** Effect of carbon-coating morphologies on the electrochemical performance of natural graphite spheres. *Adv. Mater. Res.* 2014. V. 875-877. P. 1590-1594. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.875-877.1590.
23. **Zhou Y.F., Xie S., Chen C.H.** Pyrolytic polyurea encapsulated natural graphite as anode material for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta.* 2005. V. 50. I. 24. P. 4728-4735. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.03.003.
24. **Wu Y.P., Jiang C., Wan C.** Anode materials for lithium ion batteries by oxidative treatment of common natural graphite. *Solid State Ionics.* 2003. V. 156. P. 283-290. DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00680-X.

Поступила в редакцию 09.07.2018
Принята к опубликованию 03.09.2018

Received 09.07.2018
Accepted 03.09.2018