



二次電池用天然黒鉛球形化へのあくなき挑戦

Challenging History to Spheronize Natural Graphite for Secondary Battery

細川 晃平

Kohei HOSOKAWA

ホソカワミクロン株式会社 副社長執行役員 事業統括

Executive Vice President, Business Management, Hosokawa Micron Corporation, JAPAN

抄 録

二次電池用の負極材として使用される天然黒鉛はその電池のエネルギー密度を向上させる目的で球形化処理を行う。ホソカワミクロングループも天然黒鉛の球形化処理を可能とする装置並びにそのプロセスを提供してきた。しかし、近年に入り想定されていた球形化のメカニズムでは説明しきれない現象が発生している。そこでこれまでの球形化処理装置とそのメカニズムの歴史とともに、新たな現象についても紹介する

ABSTRACT

Spheronized natural graphite has been used as the anode of the LIB secondary battery to improve its energy density. Hosokawa Micron Group provides equipment and processes to spheronize the natural graphite, but it cannot be well explained by the prevailing spheronization mechanisms. In the presentation, along with the history of spheronization equipment and their working mechanisms, a new phenomenon model will be introduced and elucidated.

1 はじめに

二次電池用の負極材には天然黒鉛、人造黒鉛、金属シリコンなどが使用されている。特に天然黒鉛を使用すれば安価に製造することが出来、大容量や大量生産が必要とされる用途に適している。一方でエネルギー密度が低く、他の材料種と比較して高性能二次電池に使用するメリットがあまりない。しかしながら今後ますます需要が高まる二次電池市場において天然黒鉛を用いた負極材のエネルギー密度向上は求められている。

実プロセスに目を向けると、天然黒鉛の負極材の

エネルギー密度向上を目的として、球形化処理を行う必要がある。ホソカワミクロングループでも20年前に球形化装置を販売開始して以来、リニューアルや更なる球形化を促進させるための研究開発・技術開発を行ってきたが、いまだに根幹となる球形化のメカニズムの解明には至っていない。

また、一方で近年、「中国式」と呼ばれる全く新しい球形化プロセスが市場をにぎわしている。それらも踏まえて変遷と歴史を本特集記事にてまとめ上げることで、今後の天然黒鉛球形化処理のメカニズムの解明にわずかながらでも尽力できればと考える。

2 二次電池用負極材に求められる特性

天然黒鉛を二次電池用の負極材に使用するには、球形化処理の前に所望する粒子径へと粉砕（整粒）を行う必要がある。これは粉砕することで電極中のリチウムイオンの拡散を速やかに進行させることが主たる目的となる。その後粉砕後の天然黒鉛を球形化処理してエネルギー密度（体積あたりのエネルギー）を向上させる。

ここで重要となるのが、この反応性向上とエネルギー密度向上との間にはトレードオフの関係が成り立つことである。

粉砕工程に目を向けて、粒子径を小さくしていくと Roller の式に代表されるようにある一定よりも細くなるにつれて、粉体層における充填率は低下する^[1]。つまり、反応性向上を目的として超微粉砕を行えば、それにより充填率は下がり、エネルギー密度が低下する。

一方で球形化処理を行い、エネルギー密度を向上させようとした場合にはプロセス中で発生した微粉を除去する必要があるため、最終製品の収率が低下する。すなわち、エネルギー密度向上と製品収率という2点でも新たなトレードオフの関係性が成り立つこととなる。

すなわち、電池製造メーカーにとってはこのトレードオフの関係を把握したうえで、製造する電池に持たせたい性能を考慮し、粒子径を決定せねばならない^[2]。

また、特に最終製品の良し悪しを示す一次物性として、BET 比表面積やタップ密度、円形度などを電池製造メーカーのそれぞれのノウハウに従い決定している現状がありベンチマークとして使用するのに最適な物性を決めることが困難である。しかし、本特集記事内では、タップ密度がエネルギー密度を把握するための物性であるとして使用する。

また、本記事内で紹介するすべてのプロセスにおいて、天然黒鉛（鱗片状黒鉛）を原料として使用しており、その物性を表 1 に、SEM 写真を図 1 に示す。

3 従来の粉砕、球形化プロセス

3.1 粉砕プロセス

天然黒鉛を粉砕するための装置として、ACM シ

表 1 原料の物性

Table 1 Physical properties of raw material.

粒子径 [μm]	タップ密度 [g/mL]
D_{10} 26.22	0.724
D_{50} 84.79	
D_{90} 197.0	

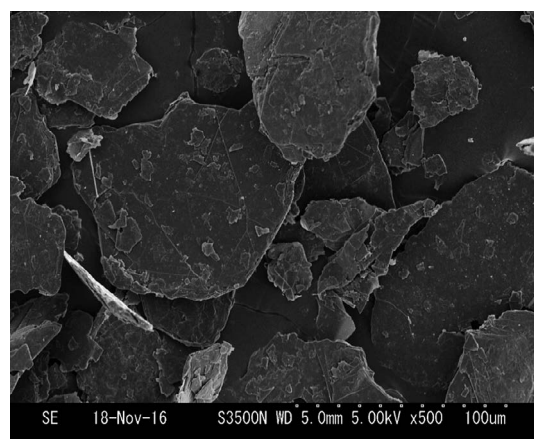


図 1 原料の SEM 写真

Fig. 1 SEM photograph of raw material.

リーズを紹介する。本装置は分級機を内蔵しており、機内循環型粉砕機へと分類される。その外観写真と構造を図 2 に示すが、本装置に関する詳細な説明は過去の粉砕誌に記載されているため割愛する^[3]。

本装置を使用して天然黒鉛（鱗片状黒鉛）を粉砕した結果となるグラフを図 3 に示す。また、求められる粒子径は近年、より微細化しており各電池製造メーカーにより異なるため、代表的な粒子径として、 $D_{50} = 15, 20, 25 \mu\text{m}$ 付近での物性を表 2 に示す。

本結果から、ACM にて粉砕を行った際、得られる粒子径が大きくなるほど処理能力は向上する。また、本 ACM を使用して天然黒鉛を粉砕すると、最も細くなった製品の平均粒子径 (D_{50}) は $10.23 \mu\text{m}$ となった。

3.2 球形化プロセス

2004 年にホソカワミクロングループよりファカルティと呼ばれる粒子球形化装置が販売開始となった。本装置の概念と構造などについても過去の粉砕誌に詳細な記述があるため割愛する^[2]。本装置にて黒鉛の球形化処理を行った結果を図 4 に示す。当時は要求される平均粒子径 (D_{50}) が $35 \mu\text{m}$ 程度であっ



図2 ACM (H型) の外観写真と構造図
Fig. 2 ACM (H-type) appearance photo and structure diagram.

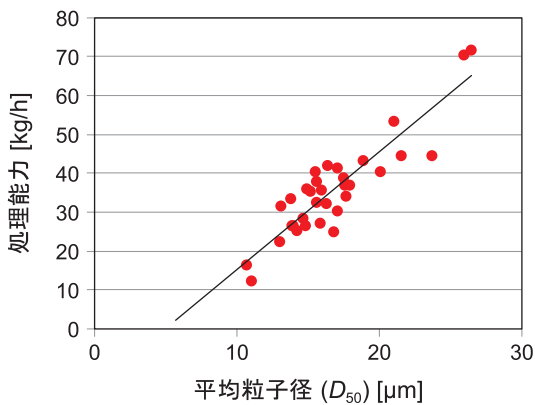


図3 ACMでの粉砕結果
Fig. 3 Results of grinding with ACM.

た。この結果からも、前述したように、球形化処理により発生した微粉が除去されており、製品の球形化とともに収率が減少する。

また、球形化後のSEM写真を図5に示す。

一方で、その球形化処理装置の内部にてどのよう

表2 粉砕後の天然（鱗片状）黒鉛の物性
Table 2 Physical properties of natural graphite (flaky) after grinding.

グレード	粒子径 [μm]		タップ密度 [g/mL]
15 μm 品	D_{10}	4.98	0.431
	D_{50}	14.90	
	D_{90}	33.82	
20 μm 品	D_{10}	6.49	0.450
	D_{50}	21.06	
	D_{90}	47.47	
25 μm 品	D_{10}	8.35	0.474
	D_{50}	25.90	
	D_{90}	58.00	

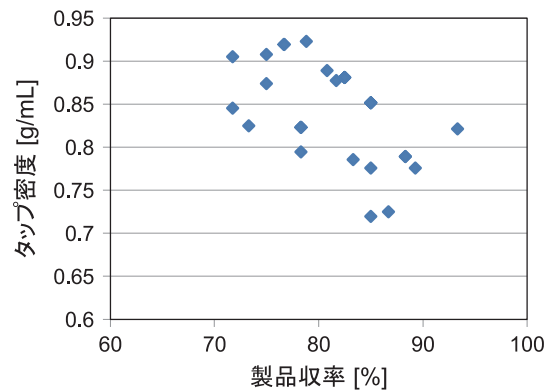


図4 ファカルティ®での球形化処理の結果
Fig. 4 Result of spheronization process by Faculty®.

なメカニズムが働き、球形化が促進されるのかについては明確な結論にたどり着いてはいないが、図6に示すように、河川を転がる石が下流に行くにしたがって丸みを帯びてくることを当時は想定していた。

たとえば、ファカルティでは通常、分散ロータを100 m/sの周速にて回転させる。この条件下で5分間処理すれば、計算上は30 kmの距離を原料粉体が移動することとなる。

3.3 従来プロセスからくる研究開発の方針

粉砕工程において10 μmよりも大きな粒子径を得るのであれば、ACMは最も粉砕効率の良い粉砕機でのひとつであり、市場の求める粒子径が細くなっていったとしても、ある程度の要求にこたえることが出来ると考えられていた。また、球形化プロセスにおいても市場に競合となる装置は無かった。それゆえ、化学工学における「単位操作」と言う概念に従い、粉砕と球形化を別に考え、下記2つのテー

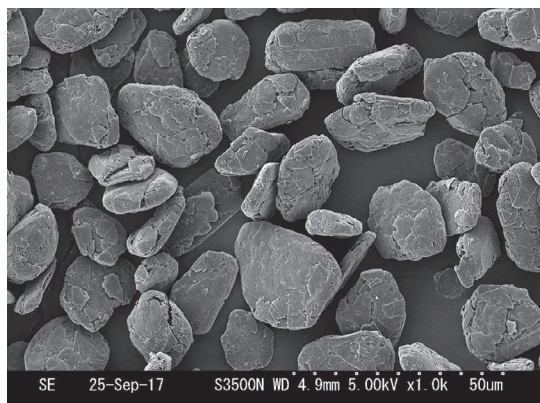


図5 球形化処理後の粒子のSEM写真
Fig. 5 SEM photographs of spherized particles.

マを持って研究開発を行うことが求められていた。

- 1 粉砕工程においては、如何に粉砕効率を向上させ、かつ最小到達粒子径を小さくするか
- 2 球形化工程においては如何に収率を上げ、かつ処理能力を向上させるか

すなわち、粉砕と球形化のプロセスを独立した事象であると仮定し、それぞれの工程での最適化を目指していた。

4 新プロセスの登場

2012年頃、「中国式」と呼ばれる新プロセスが誕生した。そのフローおよび想定される黒鉛のイメージ図を図7に示す。

本フローからわかるように、中国式の工程では、「球形化」に特化した装置は全く用いず、粉砕機のみで球形化を行っていることが分かる。得られる製品の粒子径、タップ密度、収率も従来の粉砕・球形化プロセスと比較しても遜色がないとの報告が上がっている。

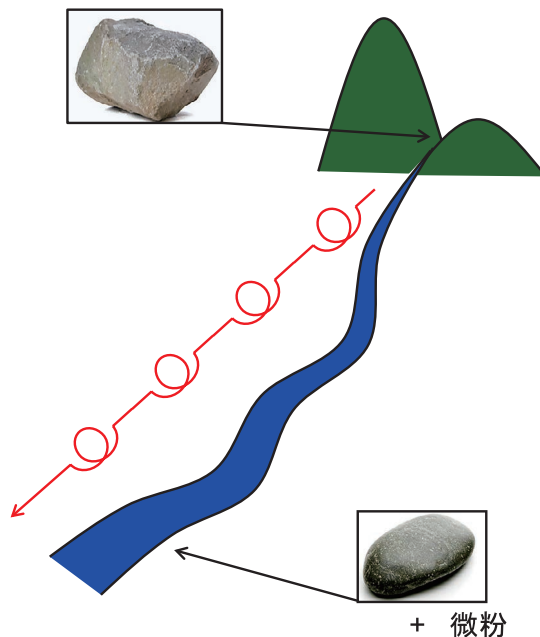


図6 黒鉛球形化のイメージ図
Fig. 6 Image of graphite spherization

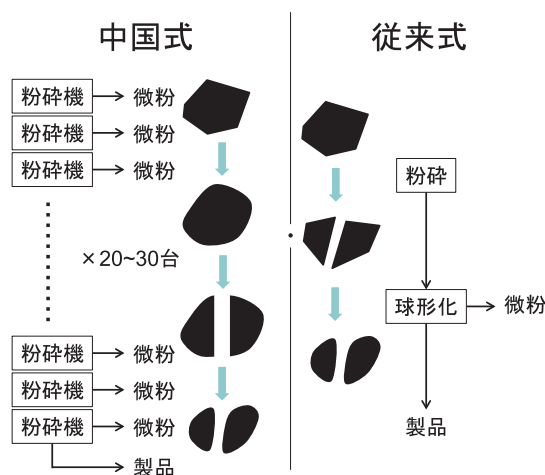


図7 中国式と従来の球形化処理のプロセスフローとそのイメージ図
Fig. 7 The Chinese and the conventional spherization process flows and images.

本新プロセスが登場するまでは、粉砕と球形化という2つのプロセスをある程度独立・分離した単位操作として取り扱っていた。しかし、前述したとおり、もし、黒鉛の球形化が粒子の移動距離によって決まると仮定すれば、この中国式での移動距離、すなわち球形化の効果を類推することが出来、入手した各種条件から類推すれば、ファカルティでの処理とほぼ同程度の移動距離を有していることがわかっている。

一方で、この中国式には懸念点も存在する。それ

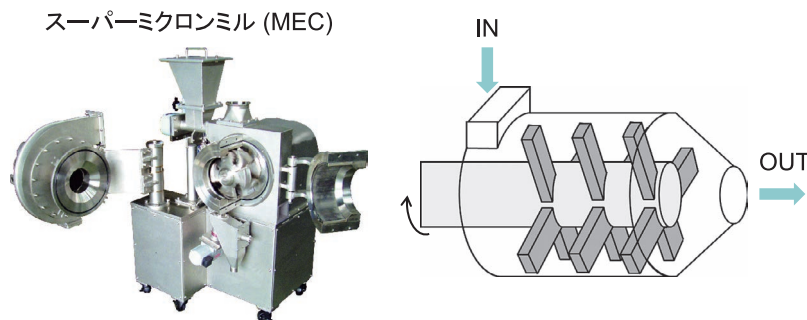


図8 MECの外観写真と構造図
Fig. 8 Appearance photo and structure diagram of MEC.

は本プロセスを構成する粉砕機は、決して天然黒鉛の球形化プロセスを想定して開発されたわけではない。つまり、どのようにパラメータを変化させると、得られる製品の物性にどの程度の影響が生じるかについては粉砕機メーカーも把握しておらず、市場から要求される粒子径、タップ密度、収率が変化した場合に対応が困難となる。

5 原料の移動距離に着目した球形化プロセスの開発

2013年に中国式を従来の粉砕・球形化プロセスに応用すべく、ホソカワミクロングループでは新装置の開発に着手することとなった。当時の理解であれば、下記3つの条件となる。

- ① 粒子の球形化は移動距離に支配される可能性が高い
- ② 粉砕工程のみでも球形化が可能
- ③ 最終製品をコントロール出来るプロセスでなければならない

そこで、2013年からの研究開発時には粉砕工程でも、出来るだけ球形化を促進させ、かつファカルティで最終的な球形化の調整を行うこととした。そのため、まずはホソカワミクロングループに存在するすべての粉砕機の中で、移動距離が最も長いと考えられるスーパーミクロンミル（以下、MEC）に着目した。本装置の外観写真と構造図を図8に示す。

本装置では、理論上ACMと比較して3倍程度の移動距離となることがわかっている。本装置を用いて天然黒鉛を粉砕した結果を図9に示す。ただし、厳密には粒子径分布が異なる。そのため、MEC品の特に粗粉を分級機にて除去している。

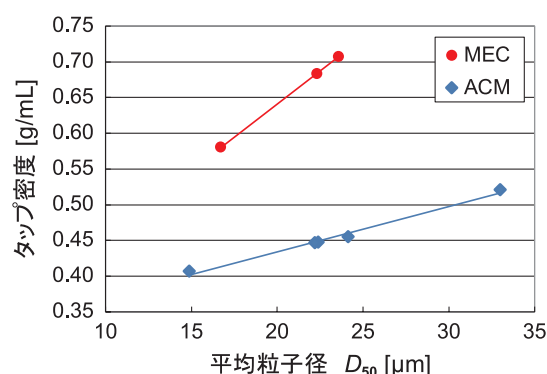


図9 ACMとMEC粉砕品の平均粒子径とタップ密度
Fig. 9 Average particle size and tap density of pulverized product with ACM and MEC.

表3 ACMとMEC品の球形化処理後の物性
Table 3 Physical properties of spherization products with ACM and MEC.

	平均粒子径 (D_{50}) [μm]	タップ密度 [g/mL]	最終製品収率 [%]
MEC品	15.01	0.931	43
ACM品	14.88	0.929	44

この結果より、やはり移動距離が長い粉砕機を用いた方が、同じ平均粒子径におけるタップ密度が高い傾向があることが分かった。この後、ファカルティにて球形化処理を行い、得られた粒子の物性を比較したところ、ほぼ同等であることがわかった。その結果を表3に示す。

一方で、MECにおける粉砕効率もACMと比較して1/2程度となった。これは、従来のMECの得意とする原料種と比較し、黒鉛の物性が異なっていたためであると考えられる。最後に使用したプロセス全体で使用したエネルギーを比較したところ、ACMを使用したプロセス全体でのエネルギーと全

く同じとなった。これは粉砕効率が悪くなるにしたがって、その粉砕に寄与しなかったエネルギーが球形化に使用されていたと考えられる。総エネルギーの観点からもメリットは薄く、実用化されることは無かった。

6 気流による球形化

前述の実験と同時期に行った研究開発で、気流による粒子の移動で球形化を促進すべく、下記のような実験を行った。円柱状のケーシング中央に分級機を配置し、機内で黒鉛を流動させて球形化を行う。その装置の構造図を図10に示す。

本装置を用いて球形化を行ったすべての実験結果を図11に示す。本結果からわかるように、気流式での球形化実験では、種々のパラメータを幅広く変更したにもかかわらず、到達したタップ密度は0.85 g/mLを超えることは無く、気流式では球形化に限界があることが示唆された。また、プロセス全体に必要な総エネルギーはファカルティの3倍以上となり、メリットはないと考えられる。

7 複合化装置による球形化

ホソカワミクロングループにノビルタ（以下NOB）と呼ばれる複合化装置が存在する。詳細はこちらも過去の粉砕誌に新製品として記載されているため、説明は省く^[4]。本装置では、通常、粒子径が

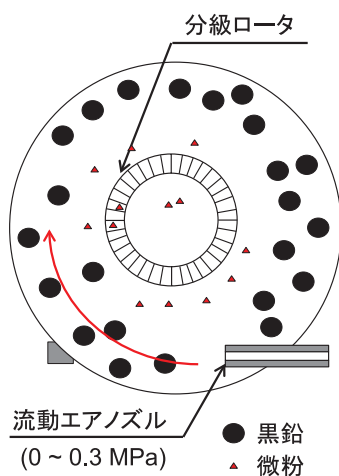


図10 気流式球形化装置の構造図
Fig. 10 Structure diagram of air-flow spheronizer.

著しく異なる2種類の原料種を投入して処理すると粗大粒子（母粒子）の表面に微細粒子（子粒子）が被覆する。そのモデル図を図12に示す。

本装置を用いれば、球形化処理時に発生する微粉を再度母粒子に被覆させることが可能と考えられる。そこで本装置を用いて球形化プロセスを行った結果を次の表4に示す。

この結果からわかる通り、処理時間の増加とともに、平均粒子径は小さくなるものの、タップ密度は上昇を見せた。

また、その際のSEM写真を図13に示す。

本処理において、当初の想定と異なった点は、その粒子形状にある。図13からわかるように、実験

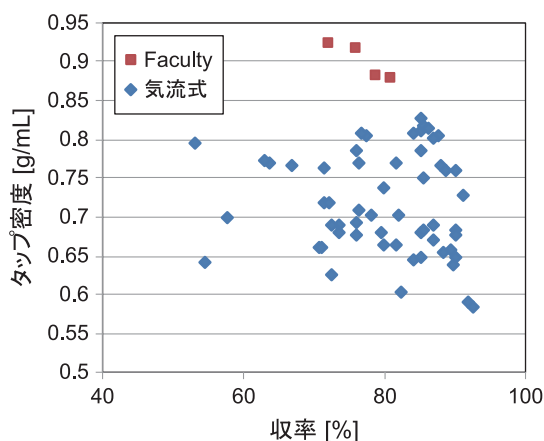


図11 気流式球形化処理とファカルティの比較
Fig. 11 Comparison between air-flow spheronization with Faculty®.

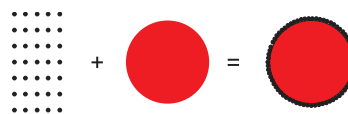


図12 複合化処理のモデル図
Fig. 12 Model diagram of particle composing processing.

表4 NOBでの処理実験の結果
Table 4 The results of processing experiments by NOB.

処理時間 [min]	平均粒子径 (D_{50}) [μm]	タップ密度 [g/mL]
0	14.07	0.4366
10	13.96	0.6274
30	13.62	0.6603
60	13.00	0.6692
120	12.44	0.7057
360	11.56	0.7722
600	11.12	0.8004

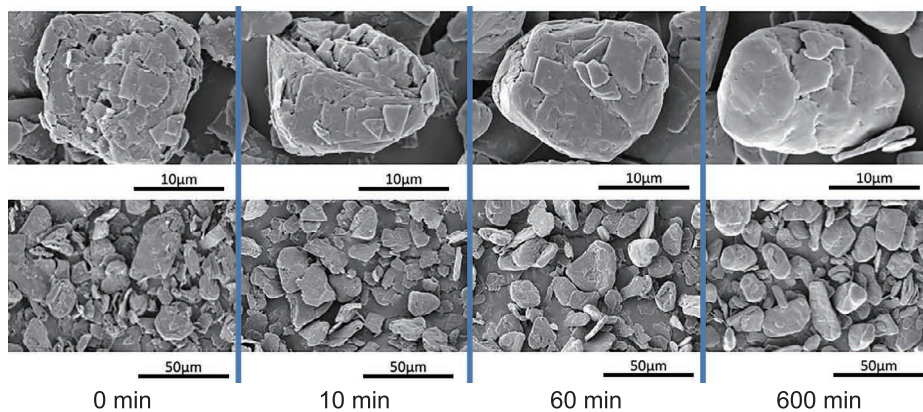


図 13 複合化処理後の SEM 写真

Fig. 13 SEM photographs after particle composing processing.

の結果、タップ密度は向上したものの、原料と比較してさらに扁平化が進んだ粒子を観察することが出来た。これは従来の粉砕・球形化プロセスや中国式プロセスにて作製される粒子とは全く異なる形状をしており、二次電池用負極材としての性能評価時に未知数となるファクターが多すぎるため、実生産まで結びつくことが無かった。

8 おわりに

現在までにチャレンジした一連の実験では、天然黒鉛のタッピング密度と平均粒子径の関係について

中国式と比較して明らかに優位と呼べる結果を得ることは出来なかった。一方で、NOBでの処理のように、従来の想定とは異なる現象が発生しており、球形化のメカニズムの解明はさらに混迷を極めることとなった。

一方で、種々の実験で作製した天然黒鉛には本特集記事では紹介しきれないほど異なる処理装置ごとに固有の物性値を持つことがわかっている。市場から要求されるタップ密度と粒子径以外の物性に特定の条件が加えられた際には、即座に対応できるよう、知見の蓄積を継続していかねばならないと考えている。

References

- [1] Roller P.S., The bulking properties of microscopic particles, *Industrial & Engineering Chemistry*, 22 (1930) 1206–1208. <https://doi.org/10.1021/ie50251a031>
- [2] ホソカワミクロン(株) 発行, 電池負極材粒子加工用ファカルティ®, *粉砕*, 59 (2016) 117–119. <https://doi.org/10.24611/micromeritics.2016020>
- [3] 猪ノ木雅裕, 吉川 雅浩, 柴田 高志, 省エネルギーのための粉砕プロセスの開発, *粉砕*, 53 (2010) 67–71. <https://doi.org/10.24611/micromeritics.2010012>
- [4] 羽木 孝輔, 乾式粒子複合化装置 ノビルタ ベルコム, *粉砕*, 60 (2017) 72–75. <https://doi.org/10.24611/micromeritics.2017014>

〈著者紹介〉



細川 晃平 Kohei HOSOKAWA

〔経歴〕 2009年 京都大学大学院工学研究科材料工学専攻前期博士課程修了。同年ホソカワミクロン株式会社入社。2014年 大阪大学大学院工学研究科マテリアル生産科学専攻後期博士課程修了。同年グループ会社となる Hosokawa Alpine Aktiengesellschaft (ドイツ) 及び Hosokawa Micron Powder Systems (アメリカ) への駐在を経て 2019年 10月より現職。

〔専門〕 粉体工学, 材料工学。

〔連絡先〕 khosokawa@hmc.hosokawa.com