

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。

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せている。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で 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。その後に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 かくなるにつれて,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。

JETI Vol. 68, No.7 (2020)

表1 原料の物性

粒子径	タップ密度
[<i>µ</i> m]	[g/ml]
D ₁₀ 26.22	
D ₅₀ 84.79	0.724
D ₉₀ 197.0	



図 1 原料の SEM 写真

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 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





図3 ACM での粉砕結果

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, $D_{50} = 15, 20, 25 \mu m$ 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

粒子径 [<i>µ</i> m]		タップ密度 [g/ml]
D ₁₀	4.98	
D ₅₀	14.90	0.431
D ₉₀	33.82	
D ₁₀	6.49	
D ₅₀	21.06	0.450
D ₉₀	47.47	
D ₁₀	8.35	
D ₅₀	25.90	0.474
D ₉₀	58.00	
	粒 D_{10} D_{50} D_{90} D_{10} D_{90} D_{10} D_{50} D_{90}	粒子径 [μ m] D_{10} 4.98 D_{50} 14.90 D_{90} 33.82 D_{10} 6.49 D_{50} 21.06 D_{90} 47.47 D_{10} 8.35 D_{50} 25.90 D_{90} 58.00

表2 粉砕後の天然(鱗片状)黒鉛の物性



図4 ファカルティ[®] での球形化処理の結果

た、本 ACM を使用して天然黒鉛を粉砕すると、最 も細かくなった製品の平均粒子径 (D_{50}) は 10.23 μ 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,*m*程度であっ 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 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





図5 球形化処理後の粒子の SEM 写真



100m/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30km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 10μm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かくな 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 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。

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 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。

- 粒子の球形化は移動距離に支配される可能性が 高い
- 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。

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



図8 MEC の外観写真と構造図



表3 ACM と MEC 品の球形化	処理後の物性
--------------------	--------

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

の結果を表3に示す。

一方で, MEC における粉砕効率は 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 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、次のような



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 0.85g/ 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、プロセス全体で必要 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 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。



図 12 複合化処理のモデル図

表4 NOB での処理実験の結果

処理時間	平均粒子径(D ₅₀)	タップ密度
[min]	[<i>µ</i> m]	[g/ml]
0	14.07	0.4366
10	13.96	0.6274
30	13.62	0.6603
60	13.00	0.6692
100	12.44	0.7057
360	11.56	0.7722
600	11.12	0.8004

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



図 13 複合化処理後の SEM 写真

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らないと考えている。

参考文献

[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

出典元

細川 晃平,「二次電池用天然黒鉛球形化へのあくなき挑 戦」, 粉砕, 63(2020), 44-50,

https://doi.org/10.24611/micromeritics.2020010

(ホソカワミクロン(株) 発行)