

# 高速気流中衝撃法による黒鉛の球状化

内山 智幸, 尾谷 賢, 蓑嶋 裕典, 松嶋景一郎

## Sphericity of Natural Carbon Graphite by means of Dry Impact Blending

Tomoyuki UCHIYAMA, Masaru OTANI, Hironori MINOSHIMA, Keiichiro MATUSHIMA

**キーワード:** 天然黒鉛, 鱗片状, 球状化, ハイブリダイゼーション・システム

### 1. はじめに

炭素はダイヤモンド, 黒鉛から非結晶炭素, フラーレンに至る一連の幅広い同素体の形で存在している。炭素材料の物性は, 微視的構造やマクロな構造によって支配され, 機械的強度, 耐熱性, 耐薬品性に優れ, かつ導電性を有する事などから高温用材料, 電気材料の分野を中心に広く利用されている。特に近年, 携帯電話やモバイル型コンピューター等の電子機器の急激な普及に伴い駆動用電源であるリチウムイオン二次電池の高容量化の要求は高く, 各種炭素材料に関する研究が行われている。黒鉛系の負極材料には, 主にメソフェーズ小球体やメソフェーズピッチ系黒鉛繊維, 鱗片状である天然黒鉛がある。これら負極用炭素材料の中で最も容量の高いものは, 天然黒鉛であり, またコストパフォーマンスも高く, かなりの量が使用されている。しかしながら天然黒鉛は鱗片状の特異な形状から, 圧延工程等において選択的配向を示し, 充電中にリチウムイオンを取り込み難いと云う問題があると云われている。この問題を解決する方法として, 容量は劣るが粒子形状が球状のメソカーボンマイクロビーズの使用, 天然黒鉛の造粒<sup>1)</sup>に関する研究も行われている。当場では, スプレッドライヤーに代表される造粒技術<sup>2),3)</sup>, さらには高速気流中衝撃法などの粒子設計技術<sup>4),5),6),7)</sup>によるミクロンオーダでの形状制御, 複合化技術に関する研究開発を実施してきた。これらの技術の新たな展開として, メカノケミカル法を用いた天然黒鉛のミクロンオーダにおける球状造粒について検討を行った。

事業名: 一般試験研究

課題名: 造粒技術に関する研究

### 2. 試料および実験方法

#### 2.1 供試試料

本研究では, 試料として天然黒鉛(株)日本黒鉛商事,  $D_{50}=9.91\mu\text{m}$ , 比重=2.3)を用いた。表1に黒鉛の一般的性質<sup>8)</sup>, 図1に黒鉛の結晶構造<sup>8)</sup>を示す。図1に示される様に, a軸は六角網面の強い共有結合であるが, c軸の網平面同士の結合は $\pi$ 電子雲の相互作用による van der Waals 結合であり, その結びつきは弱い。また, 熱膨張係数は a軸が $-1.5 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 収縮に対して c軸は約 $28 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$ 膨張, 導電率は a

表1 黒鉛の一般的性質

外観: 黒色粉末
結晶形: 六方晶形
比重: 2.23~2.25
融点: > 3500
硬度: 1~2 (モース硬度)

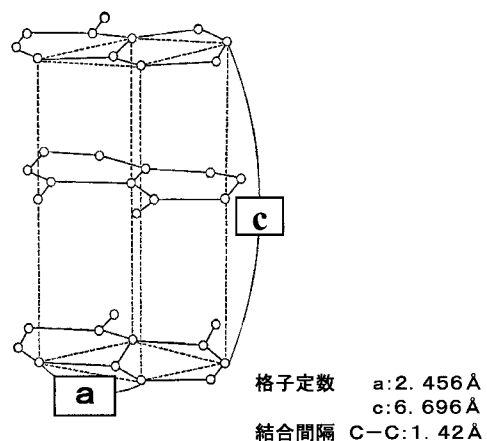


図1 黒鉛の結晶構造



図2 黒鉛の粒子形状

軸が金属と同等レベルであるがc軸はその1/1000以下で絶縁体に近く、異方性の材料である。

図2に粒子写真を示す。試料は鱗片状の特異な形状を有し、粒度評価による平均粒径は測定原理上、最大径となる面の粒子径と相関するものと考えられる。

## 2.2 実験方法

### 2.2.1 装置概要

本実験には、図3に示すハイブリダイゼーション・システム(株)奈良機械製作所製、NHS-0型)を用いた。本装置は、高速回転するロータ、ステータ及び循環経路から成り、ロータの中心部より装置内に投入された粉体は主にロータおよび粉体同士の衝突による衝撃、圧縮、剪断力を受け、気流と共に外周部へと移動し循環経路から再びロータ中心部へと輸送される。この繰り返し操作により、粒子は短時間に形状制御(球状化)あるいは多成分系による複合化処理が可能となる。

### 2.2.2 実験条件

黒鉛の球状化実験は、ハイブリダイゼーション・システムの操作因子として処理量(装置内濃度)、周速(ロータ回転数)、

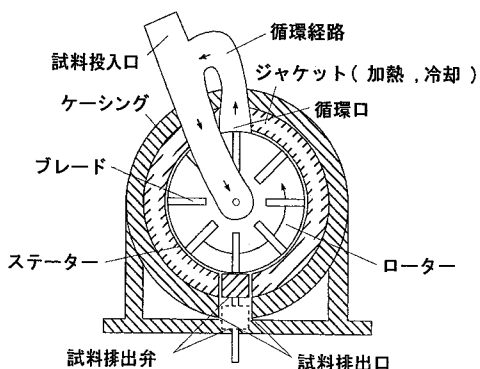


図3 ハイブリダイゼーション・システム概要

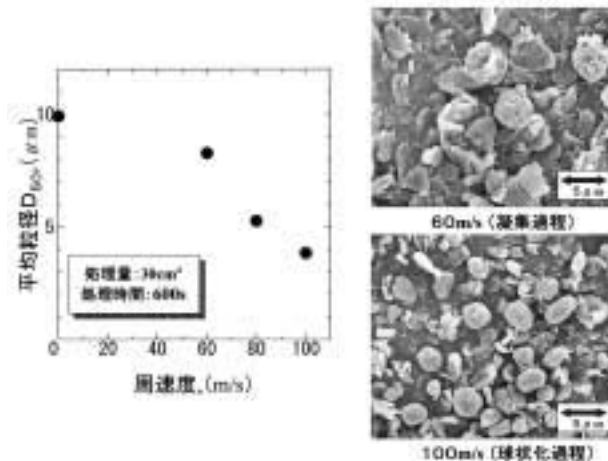


図4 周速度と平均粒径の関係

処理時間を変化させ検討を行った。各種条件は、処理量15~45cm<sup>3</sup>、周速40~100m/s、処理時間60~1200sとした。また原料粒子径の影響に対し、予めジェットミル(日清エンジニアリング(株)製、CJ-10)にて粉碎処理を行った試料(D<sup>50</sup>=3.53μm)にて検討を行った。

### 2.3 評価方法

各種調製試料は、走査型電子顕微鏡(日本電子(株)製JSM-5800LV)にて粒子形状評価を、レーザ回折式粒度分布測定装置(日機装(株)製マイクロトラックSRA)により、平均粒径及び粒度の均一性について評価を行った。また均一性の指数として、D<sub>10</sub>/D<sub>90</sub>の比を用いた。本指数は、均一な粒子群ほど大きな値となり単分散粒子では1を示す。球状化に伴う結晶構造の変化は、X線回折装置(株)マックスサイエンス製MO3X-HF)にて評価を行った。

## 3. 結果および考察

### 3.1 周速の影響

図4に周速と平均粒径の関係および粒子写真を示す。図に示す様に低周速において粒子凝集が顕著に認められ、平均粒径は若干低下した。また周速の増加に伴い、球状化の進行が認められた。この原因は粒子同士の衝突エネルギーの増加、ロータからの衝撃力の関与が考えられる。平均粒径低下の原因は、原料粒子の一部が粉碎されるため、また粗大粒子が小粒子を捕捉し、球状へと調整されるためと考えられる。

### 3.2 処理量の影響

図5に処理量と平均粒径の関係および粒子写真を示す。図に示される様に、装置内濃度の増加に伴い平均粒径の変化は認められないが、球状化の進行が認められた。この結果より球状化には粒子間の相互作用(付着、凝集)が大きく関与している事が示唆された。

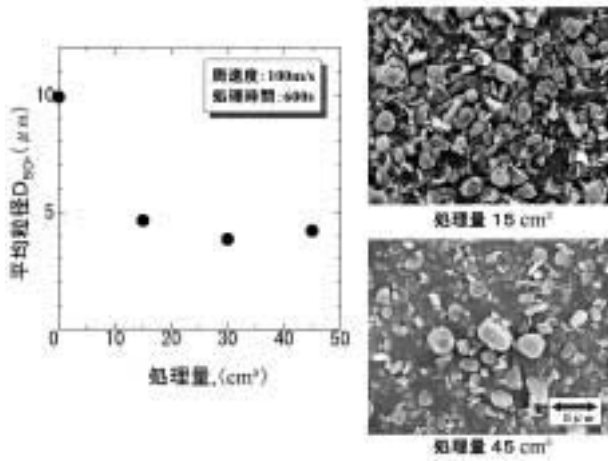


図5 処理量と平均粒径の関係

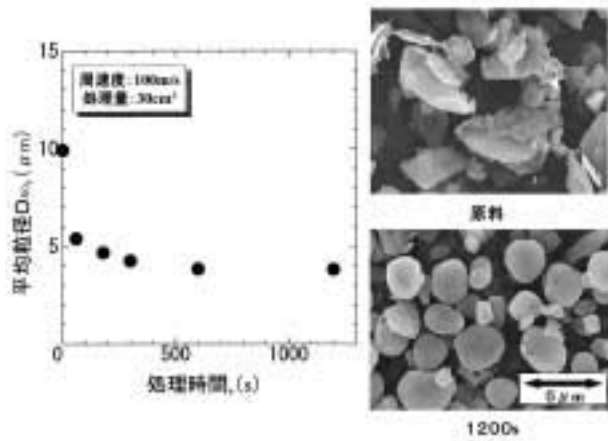


図6 処理時間と平均粒径の関係

### 3.3 処理時間と平均粒径

図6に処理時間と平均粒径の関係および粒子写真を示す。図に示される様に、600sまで平均粒径の低下が認められ、球状化の進行が認められた。また、さらなる処理時間の増加においても粒子の粉碎、平均粒径低下は認められず、1200sにおいて粒子表面の平滑な球状粒子が調製された。球状化の進行には、粒子相互及び、ロータとの衝突エネルギーの増加が大きく関与すると考えられた。

### 3.4 処理時間と均一性の関係

図7に処理時間と粒度分布の均一性の関係を示す。図に示される様に、処理時間の増加に伴い均一性は向上する。この原因には、原料粒子の一部が粉碎されるため、また粗大粒子が小粒子を捕捉し、球状へと調整されると云った現象が関与していると考えられた。

### 3.5 原料粒子径と粒子形状の関係

図8に粉碎原料による形状調整粒子(30cm³, 100m/s,

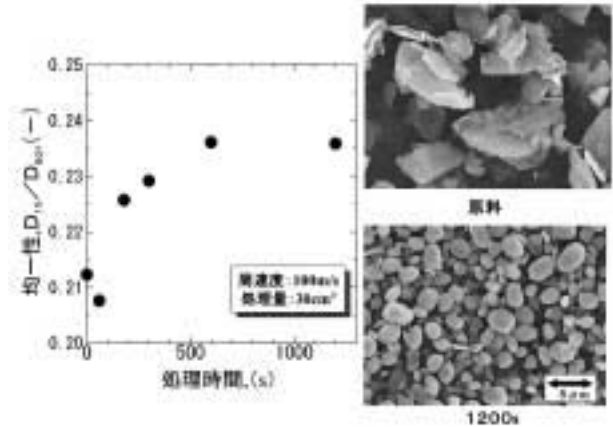


図7 処理時間と均一性の関係

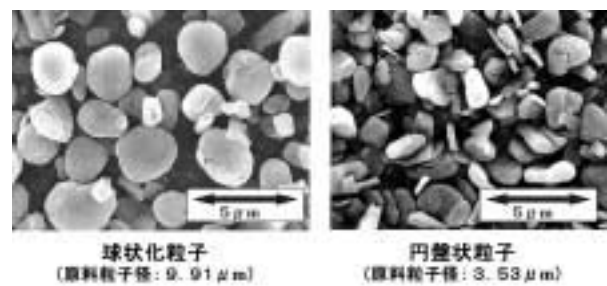


図8 原料粒子径と調製後の粒子形状の関係

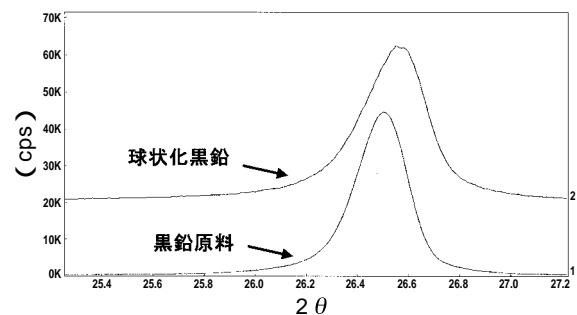


図9 黒鉛原料, 球状化黒鉛のX線回折パターン

1200s)を示す。図に示される様に粉碎原料においては、球状粒子とは異なる厚みを有した円盤状粒子が調整された。また、粒子径は先の原料粒子を用いた球状粒子と比較し若干低下した。この結果に示される様に、球状化は粗大粒子の存在が必須である事が示唆された。

### 3.6 球状化による結晶構造への影響

図9に黒鉛原料と球状化黒鉛(30cm³, 100m/s, 3600s)のX線回折パターンを示す。図に示される様に何れも高い結晶性を示すが、球状化黒鉛の回折ピークはブロードとなり、若干ではあるがシフトも認められる。この原因としては、結晶構造の歪み及びc軸方向の層間の不均一性が関与しているものと考えられる。

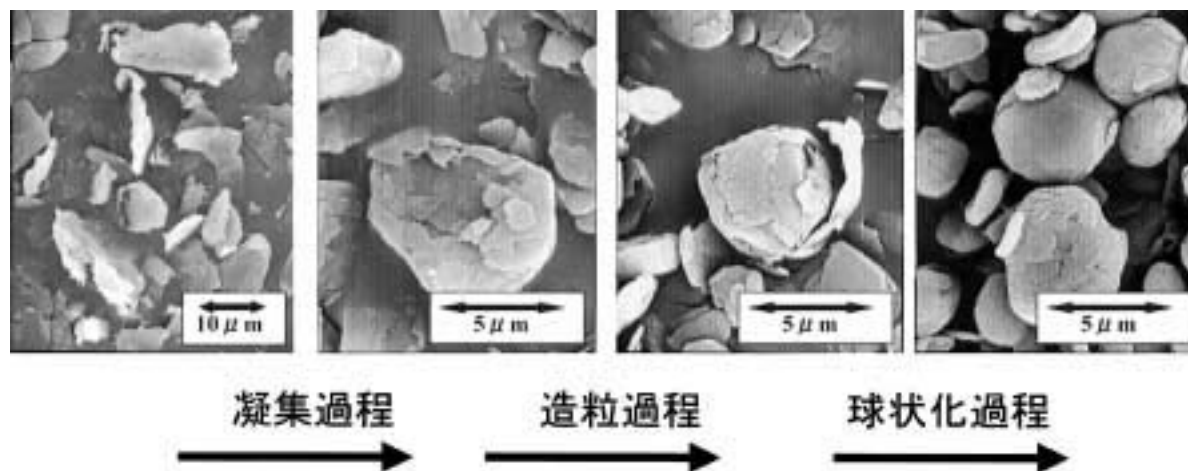


図10 球状化モデル

### 3.7 球状化モデル

球状化モデルを図10に示す。球状化は、粗大粒子が小粒子を捕捉凝集し、厚みを増し塊状となる。これは広義な意味で造粒と考えられる。その後粒子同士、ロータとの衝突エネルギーにより核となる粗大粒子はa軸方向での塑性変形<sup>6)</sup>に伴う曲げにより球形となる。また、3.5項の実験結果に示される様に核となる粒子が小さな場合、a軸方向の曲率は一定なため、球形までの変形は本装置の条件下では難しく、円盤状までの変形に留まったと考えられる。さらに、球形までに調製された粒子は、粒子相互及びロータとの衝突に伴う剪断力により、粒子表面の滑りにより、平滑な表面状態に調整されると考えられる。

## 4 . まとめ及び今後の課題

ハイブリダイゼーション・システムを用いる事により、鱗片状黒鉛の球状化が可能である事を確認した。黒鉛の球状化には操作因子として、装置内濃度、周速、処理時間の関与が示唆された。これらの寄与は、粒子間の相互作用、ロータからの衝撃力が球状化へ大きく関与するものと考えられる。原料粒子径の球状化への影響も大きく、微粒化に伴い球状化への進行は低下した。

今回実験に用いた天然黒鉛は 特異な鱗片状の粒子であり、工業原料として使用する際に、流動性、充填性等に大きな問題を抱えており、また結晶構造に起因する物理化学的特性においては異方性の材料である。本研究によるミクロンオーダーでの球状化は、これらの問題点を改善する可能性を秘めており、今後物理化学的特性についての検討を行う予定である。

## 引用文献

1) 天橋弘明, 黒田孝二: 粉体と工業, Vol34, NO4, P51-58, (2002)

- 2) 松嶋景一郎・蓑嶋裕典・内山智幸・尾谷 賢: 噴霧乾燥造粒法による湿式粒子設計技術, 北海道立工業試験場報告, No297, P99-109, (1998)
- 3) 松嶋景一郎・蓑嶋裕典・内山智幸・尾谷 賢: 回転ディスク法による非ニュートン性スラリーの噴霧乾燥造粒, 北海道立工業試験場報告, No299, P59-66, (2000)
- 4) 内山智幸ら, 高速気流中衝撃法による粒子設計— Ni/ZrO<sub>2</sub> 複合化粒子の作製と材料特性—北海道立工業試験場報告, No293, P107-113, (1994)
- 5) 内山智幸, 尾谷 賢, 乙村幸明, 篠原邦夫: 表面被覆型微粒子の力学特性, 化学工学論文集, 22巻, 3号, p655-661 (1996)
- 6) 内山智幸・尾谷 賢・蓑嶋裕典・松嶋景一郎: 多結晶ダイヤモンド砥粒の形状と研磨特性, 北海道立工業試験場報告, No297, P87-92, (1998)
- 7) Masaru OTANI, et. al. : 「Mechanism of particle shape modification by dry impact blending」 Advanced Powder Technol. Vol.7, No.4, 291-303 (1996)
- 8) 松永正久監修, 固体潤滑ハンドブック, 幸書房