

粉体プロセスの具体的な事例

電池製造プロセスに利用される 粉粒体機器の提案

日本コークス工業(株) Sekine Yasuyoshi
関根 靖由

営業部 企画管理グループ
シニアマネージャ 技術士(機械部門)
〒156-6007 東京都江東区豊洲3-3-3
☎03-5560-2906

はじめに

1992年に「地球サミット」で「気候変動枠組条約」が採択され、1997年に「京都議定書」の採択、2015年には「パリ協定」が合意された。各国で地球温暖化対策が進められている。日本では2020年10月に菅内閣総理大臣が所信表明演説で「2050年までに脱炭素社会を実現」を宣言し、同年12月、政府が経済と環境の好循環を作る産業政策「グリーン成長戦略」として14の重要分野を発表した。その中の重要分野の1つとして自動車・蓄電池産業が掲げられている。世界各国の自動車メーカーは脱炭素社会に向けて、電動車(EV)の販売比率を大幅に増やすことを目標としているが、2次電池のコストは自動車1台当たり20~30%を占めるため、電動車の普及には2次電池のコストダウンが求められている。

さらに、脱炭素社会を達成するため、太陽光発電や風力発電などの再生可能エネルギーが多く使用されるようになると、出力変動により配電線系統の電圧や周波数が変動することが問題視されている。この出力変動に対する対策として、2次電池を設置し、出力変動を平準化するシステムが検討されている。このように地球温暖化や持続可能な社会で2次電池の重要度は高い。

また、電解質を固体にして安全性を高めた全固体電池や、製造工程が1/3に簡素化できるクレイ

型の半固体電池¹⁾など、次世代2次電池の開発も活発である。ここで重要になるのが、電池性能のキーファクターとなる材料設計である。この材料設計を誤ると目標とする電池性能が得られない。

本稿では、乾燥、粉碎、混合、複合化、メカニカルアロイングなど2次電池の材料設計に必要な、粉体操作、粉粒体機器について紹介する。

材料設計に利用される粉体操作

2次電池材料に利用される粉体操作は多種多様であり、一部の粉体操作について説明する。なお、本内容は守秘義務の関係から実際に利用されている材料名や詳しい運転条件について掲載することができないことを容赦願いたい。

1. 乾燥

結晶水や吸着水の乾燥は高温下で行う必要があるが、キルンや熱風乾燥など直接加熱式乾燥機が使われているが、排気口での粉体の詰まりなどが原因で歩留まりが悪い場合がある。そこで、歩留まりがよく、清掃性にも優れる「FMミキサ」を利用した高効率な乾燥設備を紹介する(図1)。

「FMミキサ」の構造は基本的に下羽根と上羽根の2枚で構成され、羽根の回転速度は標準で40m/s(特殊仕様では80~100m/s)としている。シンプルな構造であるが、高速攪拌により粉末は流動化して強い対流が形成される。また強力なせん断力を発生させ、強固な凝集体も解砕し、均一

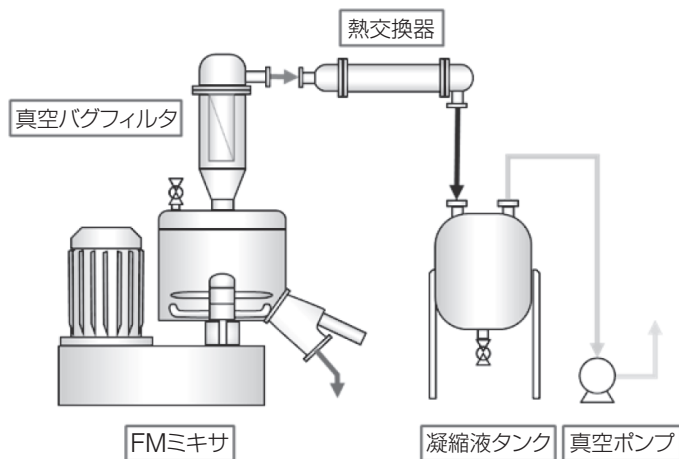


図1 FMミキサを利用した真空乾燥システム

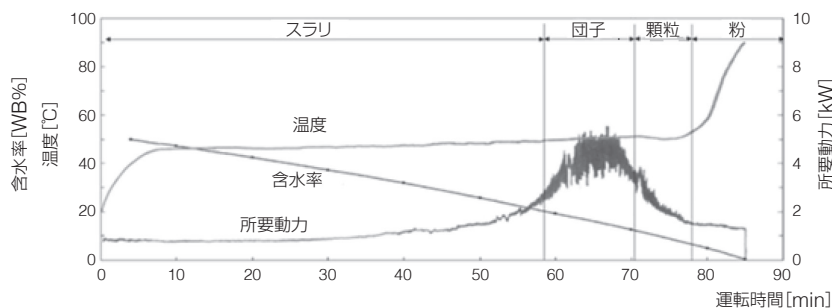


図2 セラミックスラリの乾燥

な混合・分散を短時間で行えることが特徴である。このことから高速流動型の混合機に分類されるが、実際は乾燥も可能である。強い対流により伝熱係数が大きく、またせん断作用により乾燥課程で形成される大きな粒も解砕されるので、恒率乾燥を維持できる。

さらに、密閉構造であることから真空も可能で、有機溶剤などの有害物質を漏出させず、真空乾燥機としても盛んに利用されている。乾燥操作では強力なせん断を必要とする場合が少ないので羽根の回転速度は5~20m/sで行うことが多い。

図2はセラミックスラリを乾燥したときの動力と温度変化である。真空状態による低温乾燥で大きな伝熱が得られ、かつ、団子や顆粒状になった処理物を解砕できるため乾燥速度が維持できる。

また、流動化は流動層乾燥と同等の効果を示し、微量の結晶水や吸着水の乾燥にも適用が可能である。その他にもマイクロウェーブを組み合わせたFMミキサ（小型機のみ対応）もラインナップしており、乾燥の最適化を目指している。

2. 乾式粉碎

リチウムイオン電池の正極材として主に、コバルト系(LiCoO_2)、ニッケル系(LiNiO_2)、マンガン系(LiMn_2O_4)、リン酸鉄系(LiFePO_4)、三元系[$\text{Li}(\text{Ni-Mn-Co})\text{O}_2$]などがある。いずれも、材料混合後、仮焼成前に材料を適正な微粒子にすることで、各材料の接触面積が増え、焼成時間の短縮や未反応物の減少につながる。粉碎方法は多くあるが、ここでは粉碎を効率的に行うことができる連続型ボールミル（「ダイナミックミル」）を紹介する(図3)。

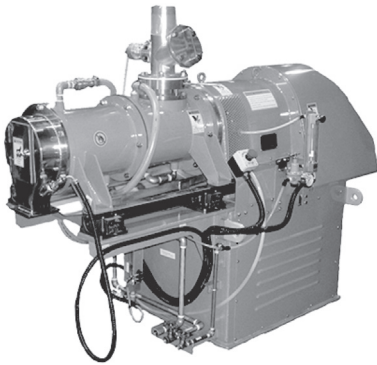


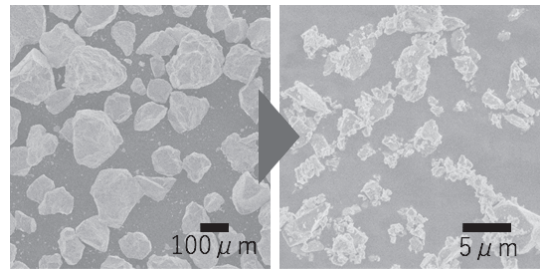
図3 連続型ボールミル(ダイナミックミル)

このシステムに必要なのは、供給装置のみで、気流式粉碎機やジェットミルに比べ付帯設備が大幅に少ないのが特徴である。さらにイニシャルコスト、設置スペース、エネルギーコストの削減だけでなく、整備や洗浄にかかる時間も大幅に短縮することができる。構造は複数の異なるアームを組み合わせることで、ボールの偏りや材料の詰まりを抑制し、最適なボールの動きを実現している。また、金属コンタミを防止するため粉碎室はセラミックス化に対応しており、最大100型(タンク容量：98L)の納入実績が多数ある。

図4は珪砂の粉碎例である。25Lサイズの「ダイナミックミル」で $250\mu\text{m}$ から $3\mu\text{m}$ までの粉碎を供給量 50kg/hr で行うことができる。このように連続型ボールミルで行うことで、製造コストの削減が可能になり、実際に正極材、負極材の粉碎処理やメカノケミカル処理に多く使われている。

3. 混合、表面処理

リチウム化合物の固相合成法では、微粒化した



原料(100倍) 粉碎品(3500倍)

図4 珪砂の粉碎

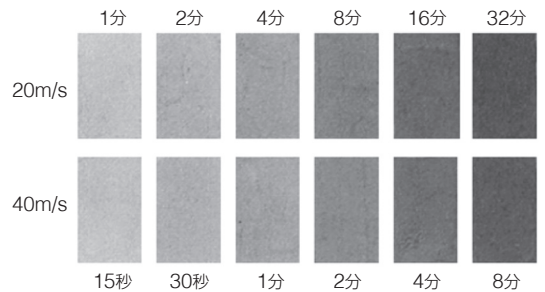
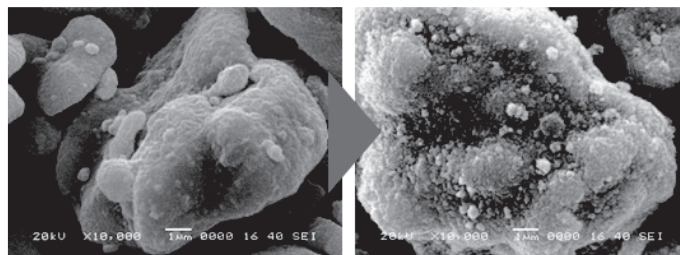


図5 発色の変化

原料粉末を均一に混合させて焼成する。ここでは材料が互いに接触している必要があるが、微粒化により再凝集する場合も多く、反応に支障をきたす。この凝集物を解砕しながら混合(分散)する必要があり、高せん断力をもつ「FMミキサ」が適している。

図5に塩化ビニル樹脂に染料を0.3%加えて時間毎の色の变化を示した。染料の解砕に伴い色が濃くなっていくので、この変化で分散を評価できる。回転速度 40m/s は 20m/s のほぼ $1/4$ の時間で同じ分散度になり、高速回転ほど分散は有利であ



運転前 処理後(30分)

図6 コーティング例

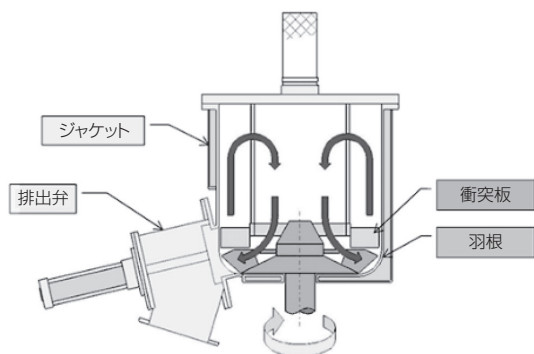


図7 コンポジ

ることがわかる。このように「FMミキサ」は短時間で精密な混合分散が可能になるため、仮焼成前の材料混合に効果を発揮する。

また、高速回転によるせん断力を用いて、母粒子の表面に子粒子を付着・コーティングさせることも可能である。図6は正極材活物質にカーボンコーティングした例である。正極材活物質を壊さずにカーボンを表面にコーティングさせ、導電性の向上も可能である。なお、付着力が弱い材料では、湿式混合後に乾燥、コーティングする方法もよく行われる。

4. 複合化、球形化

複合化・球形化には非常に強いせん断・衝突力が必要である。当社では超高速回転速度で運転できる複合化、球形化に特化した「コンポジ」(図7)をラインナップしている^{2), 3)}。「コンポジ」は複合化に必要な高エネルギーを与えるため、羽根形状はタービン状の特殊な羽根、かつ、回転速度は100m/sで運転することができる。しかし、高速

運転するだけではエネルギーが無駄に利用され、効率的に運転することができない。そのため羽根の上部に衝突板を設置し、材料の動きを抑制することで複合化・球形化に適した流動状態を作り出す。

図8は天然黒鉛を球形化した例である。負極材に使われる天然黒鉛は球形化することによって充填率を増やし、エネルギー密度を向上させることができる。中国ではアトマイザを複数台使用して球形化処理を行っていると聞いている。「コンポジ」は高速回転によるせん断力で板状の天然黒鉛の角を粉砕し、粉砕された微粉を強固に付着させながら転動・造粒を行うため、収率もよくなる。さらに、粉砕と球形化を「コンポジ」だけで行えるため設置スペースの削減も可能になる。

5. メカニカルグライディング

近年、電池の小型化および軽量化が進む一方で、高出力の電池も要求されており、電池のエネルギー密度の向上が求められている。電池のエネルギー密度を向上には、電池内に蓄電可能な電気を増大させる方法が現実的な方法である。リチウムイオン電池の場合、負極材として黒鉛が多く用いられているが、高容量化を図るため、黒鉛よりも多くのLiを吸蔵できる、Si系合金が注目されている。しかし、SiはLiと反応すると約4倍の体積に膨れ上り、負極材として用いると充放電のたびに、Si系合金が膨張・収縮を繰り返し粒子が崩壊する。そのため、Liを吸蔵しない相でSi相を囲むことにより、粒子の崩壊を抑制し、また、結晶粒を微細化することで、膨張・収縮による応力が一部に集中しないようにする方法が考えられている。

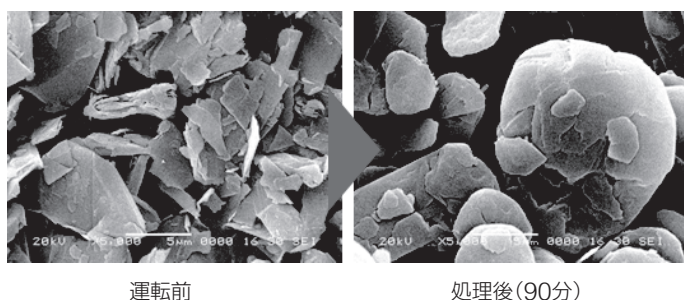


図8 天然黒鉛の球形化

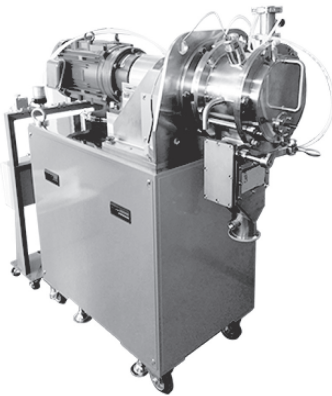


図9 アルケミ

研究段階では結晶粒を微細化する方法として「アトライタ」や遊星ボールミルなどを利用し、メカニカルグライディングを行っているが運転時間が十数時間となるため、実用化には運転時間の短縮が必要である。

「アトライタ」と比較して、処理能力が約3倍の「アルケミ」(図9)^{4), 5)}を用いたSi系合金のメカニカルグライディング結果を図10に示す。半値幅は大きいほど結晶子サイズが小さくなる。Siの充電時の応力と降伏応力から割れが抑制されると考えられる結晶子サイズは10nm以下と推定できる⁶⁾。10nm以下の結晶子サイズをシェラーの式から計算すると、すべての条件で4時間以内に目標の結晶子サイズまで小さくなったと推定される。今回の結果から、運転方法やアームの形状を変えることによって、結晶子サイズも変化することを示しており、さらなる改善の余地がある。詳しくは参考文献5)の参照を願う。

● ● ● おわりに

今回、材料設計に利用される機器を中心に紹介したが、活物質と導電助剤の混練や分散にビーズミルやプラネタリミキサなども利用されている。当社では3種類の異なった方式のビーズミルを商品化^{7), 8)}しており、2次電池材料の分散だけでなく、広い分野で利用されている。また、高濃度、高粘度のスラリーを分散・混練できるプラネタリミキサを2020年末より販売しており、栃木県の粉体技術センターにテスト機を設置して評価試験を開始

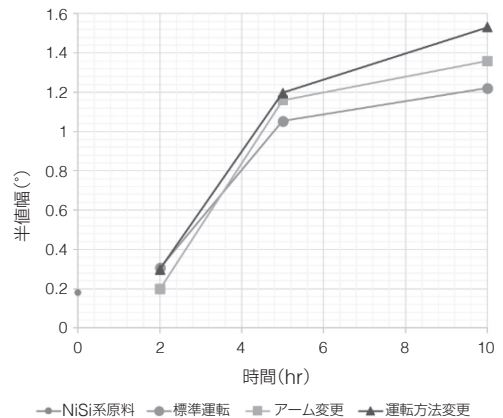


図10 Si系合金のメカニカルグライディング結果

した。

材料は最適な粉粒体機器の選定と処理方法で粒子設計することで、性能の向上と低エネルギー運転が可能になる。今後も脱炭素社会、持続的な社会に向け当社機器が貢献できるよう日々改善を進めていきたいと考える。

参考文献

- 1) 次世代電池, 2021(2021年)、日経BP社
- 2) 石川修: 電池の製造と新粒子設計装置、粉体工学会誌、No.48(2011年)、pp417~421、粉体工学会
- 3) 関根靖由: 粒子設計装置「コンボジ」、化学装置、No.5(2018年)、pp56~57、工業通信
- 4) 関根靖由: 媒体攪拌型乾式粉砕機の技術動向、化学装置、No.6(2017年)、pp54~56、工業通信
- 5) 奥山杏子: 攪拌型ボールミル「アルケミ」の粉砕、メカニカルグライディング技術について、化学装置、NO.3(2020年)、pp24~28、工業通信
- 6) 長谷川正樹、他: Matsushita technical journal、Vol.52 No.4(2006年)、pp47~51、パナソニック
- 7) 関根靖由: ビーズミルを利用した粉砕・分散技術、化学装置、No.7(2012年)、pp58~62、工業通信
- 8) 関根靖由: ビーズミルにおけるエネルギー効率の最適化、粉体工学会誌、No.53(2016)、pp.27~32、粉体工学会

