

二軸混練機KRCニーダを用いたリチウムイオン二次電池電極スラリーの連続混練プロセスの開発

Development of Continuous Kneading Process for Slurry Mixing of Lithium-ion Batteries

藤田由季子* 福本和典** 阿片 肇** 福井武久***

Yukiko Fujita, Kazunori Fukumoto, Hajime Agata, Takehisa Fukui

一般的リチウムイオン二次電池で使用されている正極材料および負極材料について、KRC ニーダを用いて連続混練による電極スラリーの製造を試みた。

負極スラリーでは、バッチ式混練の混練条件を KRC ニーダに模して連続混練を行ったところ、凝集物のない滑らかなスラリーを得ることができた。集電箔に塗工した塗工電極の走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察から導電助剤や増粘剤の分散が確認され、電池特性としても従来法であるバッチ式混練と同等の結果が得られた。

正極スラリーでも凝集物のない滑らかなスラリーを得ることができ、SEM 観察からも導電助剤の分散が確認された。電池特性評価では、混練条件によってはバッチ式混練より良好な結果が得られた。この条件ではバッチ式混練と比べて容易に固練りができ、KRC ニーダによる連続混練に適した混練条件であることが示された。

負極、正極スラリーともに、電池としての特性向上だけでなく、製造時間の短縮化による生産性の向上や装置設置スペースの削減にも貢献できることが確認され、実用性のある装置であることが示された。

The manufacturing process for electrode plates is a key technology that has had a great impact on the battery performance, and the kneading treatment in the process plays a large role in achieving the uniform dispersion in the electrode slurry for lithium-ion battery.

The electrode slurries using some anode and cathode active materials were prepared by the continuous kneading process using KRC kneader. Anode slurries without agglomeration were able to be obtained by mimicking the conditions of conventional batch mixing. The dispersion of the conductive additive and thickener was confirmed by observation of the electrode coating in copper foil by scanning electron microscope (SEM). The battery performance of coin-type cell using these obtained slurries was evaluated. Their battery performance was almost the same as those made by the conventional batch process.

Cathode slurries without agglomerations were also able to be obtained. These obtained slurries were coated on aluminum foil, and SEM observation of these electrodes confirmed the dispersion of the conductive additive. The battery performance was better than those obtained batch mixing.

Our examination demonstrated that KRC continuous process can produce stable electrode slurry for lithium-ion batteries. These results confirm the advantage of KRC kneader not only in improving the battery performance, but also in the reduction of space needed for equipment and in the increase due to the reduction of slurry production time. Therefore, it can be shown that KRC kneader is practical equipment for the manufacturing process of electrode plates.

1. はじめに

リチウムイオン二次電池は、従来の二次電池と比べて充放電効率の高さや自己放電率の低さに特徴があり、現在の主要用途である小型民生用途（パソコン、携帯電話、タブレット端末など）だけではなく、電力貯蔵などを目的とした定置式蓄電池や、ハイブリッド自動車や電気自動車といった移動体向けなど、中／大型用途での利用拡大が期待されている。

リチウムイオン二次電池の電池性能は電極スラリーの性状が大きく影響するため、電極スラリー混練工程は、電池製造の中でも重要な工程の一つに位置づけられている。現在主流の製造プロセスはバッチ式混練であり、こ

れまでに各社で製造技術が蓄積されている。バッチ式混練は工程管理が容易であるなどメリットがある一方、中／大型用途での市場が拡大すると対応が難しくなると考えられ、電極スラリーの大量生産に適した新たなプロセス構築が求められ、特に混練機は大きな役割を果たす。

当社の保有する連続式二軸混練機 KRC ニーダは、優れた連続混練性能が評価され、化学業界や食品業界などさまざまな分野で多くの実績がある。この KRC ニーダを用いて電極スラリー製造工程を連続化することが大量生産に適していると考え、各種検討を行っている。本稿では、混練工程の連続プロセスを紹介し、連続混練した電極スラリーの電池特性評価などの結果からその実用性について報告する。

* 技術開発室 機能材料技術開発部
** 機械事業部 粉体システム技術部
*** 技術開発室

2. 連続式二軸混練機KRCニーダによる連続混練

2.1 リチウムイオン二次電池の製造プロセスと電極スラリー混練工程

リチウムイオン二次電池は、正極と負極でセパレータを挟んだ三層構造が基本となっており、負極には黒鉛材料が、正極にはリチウム酸化物材料が、セパレータにはポリオレフィン微多孔膜が主に使われている。これらの積層体が筐体内に収納され、リチウムイオン導電性有機溶媒を充填し、密閉構造となっている。

リチウムイオン二次電池の一般的な製造プロセスを図1に示す。製造プロセスは電極シート製造工程と組立工程に分けられる。電極シート工程では、電極活物質と導電助剤、結着材などを混合/混練し電極スラリーを調製し、集電箔に塗工する。塗工された集電体は乾燥、圧縮成形後に所定形状に裁断され、電極リードを溶接して電極シートが完成する。

正極、負極それぞれの電極シートを作製した後、組立工程にてセパレータを挟んだ三層構造を積層して容器内に充填、電解液を注入して密閉したものが電池となる。その後、電極の活性工程を経て電池として完成する。

電極シート製造工程の中の電極スラリーの混練は、従来、タンク内で公転、自転する（遊星運動）攪拌羽根で強力なせん断力を与え、分散、攪拌、混練ができるプラネタリーミキサーが広く用いられ、バッチ式混練で行われている。黒鉛を活物質とした負極スラリーの混練フロー

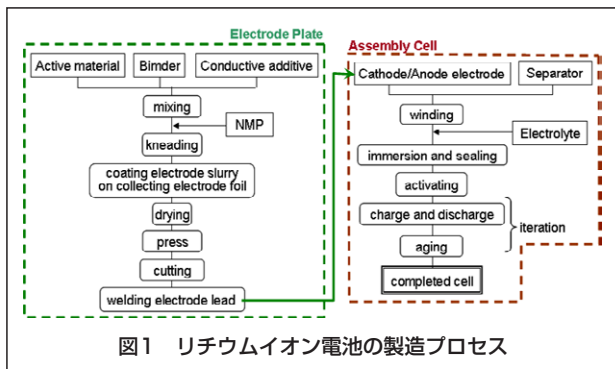


図1 リチウムイオン電池の製造プロセス

を図2に示す。プラネタリーミキサーに黒鉛活物質とカルボキシメチルセルロース（CMC）水溶液を投入して高い固形分比率で固練工程を行い、分散性を高める。その後、所望の粘度および固形分比率になるまでCMC水溶液および水で希釈し、最後にバインダーを加えて系内を均一化する¹⁾。混練の途中、特に固練工程では混練物は固い粘土状になっており、混練機内に付着するため適時装置を止めて掻き落とす作業が行われている。

現在では上記のように長時間かけて混練され、混練したスラリーは貯留タンクに貯められ、塗工速度に併せて塗工工程に搬送される。塗工以降、組立工程を経て電池が完成するまでの工程はすべて自動化されている。

今後、中/大型電池が普及すると大量生産に対応した生産プロセスが求められるが、バッチ式混練では混練時間が長く、混練中や混練後の清掃にも時間を要するため、1台あたりの処理能力は限られている。混練機の大型化にも限界があり、複数台を揃える必要が生じ、その結果広い敷地面積と多大な人件費が必要となる。

2.2 連続式二軸混練機 KRC ニーダによる連続混練

KRC ニーダの外観を図3²⁾³⁾に示す。KRC ニーダはジャケット付胴体に内蔵された2本の軸に数種類のパドルを自由に組み合わせ、ピストンフローで連続混練することで優れた混練性能を発揮し、幅広い混練ニーズに応えることができる装置である。KRC ニーダのパドルを図4に示す。



図3 KRCニーダ外観図^{2) 3)}

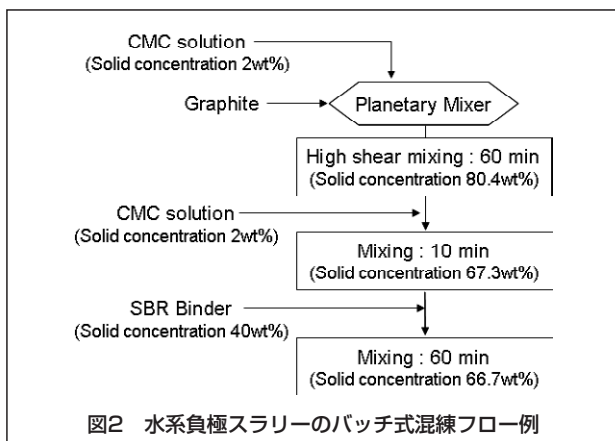
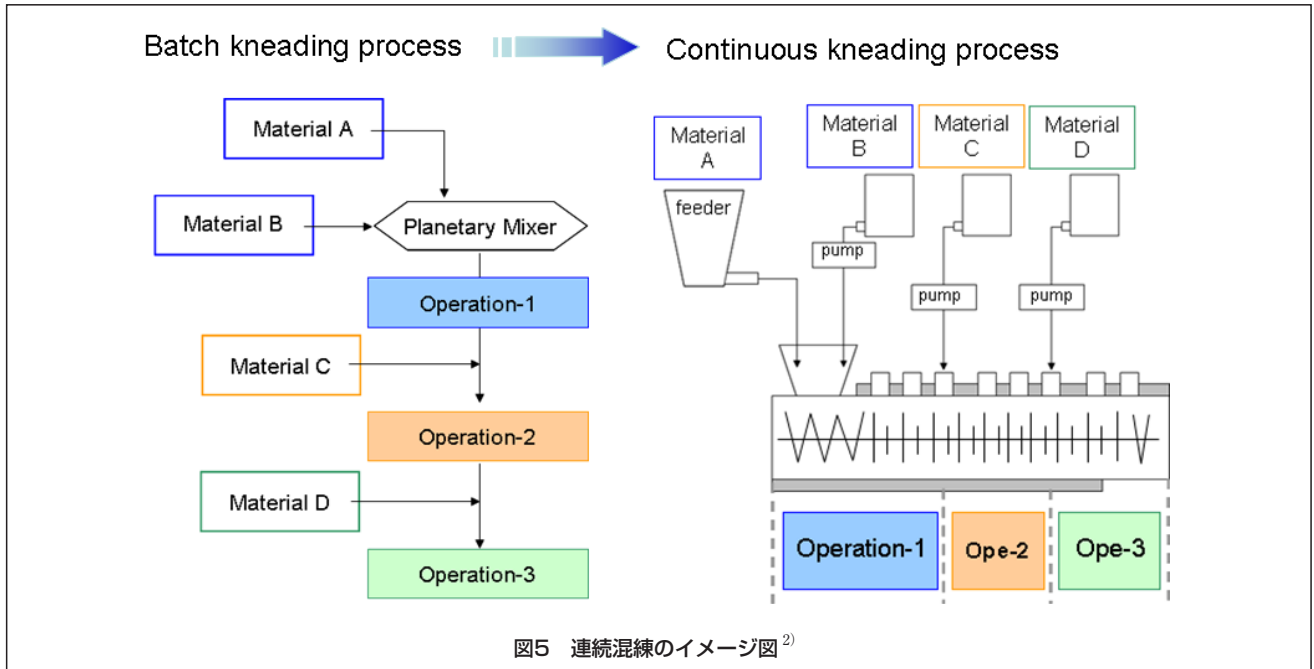


図2 水系負極スラリーのバッチ式混練フロー例

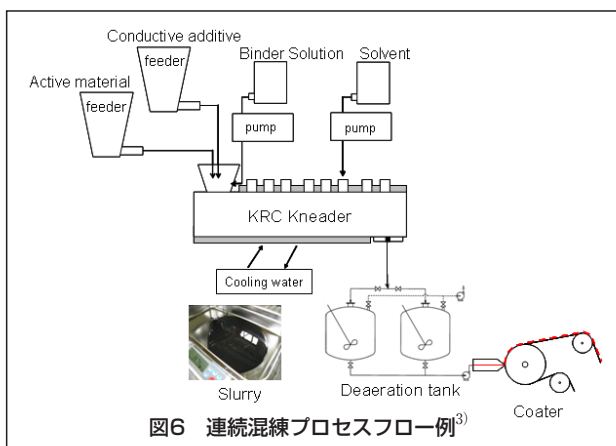


図4 KRCニーダのパドル



リチウムイオン二次電池の電極スラリーの混練では、パドルの組合せ（パターン）以外にも、軸回転数や電極スラリーの生産量、活物質をはじめとする各種材料の供給位置や供給回数などの因子が混練性能に影響を与える。これらの条件を組合せることで、電極活物質や導電助剤、バインダーなどが分散した電極スラリーに適した混練条件を設定することができる。また、装置は自動運転のため安定したスラリーを連続的に製造することが可能になる。バッチ式混練を KRC ニーダによる連続混練に置き換えた場合のイメージを図 5 に示す²⁾。

混練工程が連続化した場合、後工程への取合いも効率化する。バッチ式混練では、混練終了後にストレージタンクへ全量移し、塗工工程へポンプで供給されるが、そのストレージタンクは 1 バッチ量以上の容量が必要となる。KRC ニーダによる連続混練でも塗工速度とのバランスを調整するためのストレージタンクは必要だが、バッチ式混練のように一度に大量のスラリーができるわけではないので、ストレージタンクの容量はバッチ式混練と比べて小さく済み、工程全体の省スペース化にも貢献できる。塗工工程を含めた連続プロセスを図 6³⁾ に示す。



また、2本の軸が同一方向に回転するためパドル同士にセルフクリーニング効果があり、機内に材料の付着がほとんど生じず、歩留まりの向上にも貢献できる。併せて清掃、メンテナンスもパレル（筐体）が上下に分割されるため容易になるなど、バッチ式混練での大量生産の課題をクリアできる装置といえる。

3. 供試材料および実験方法

3.1 電極スラリー材料

負極活物質を対象とした実験では、負極活物質として球状黒鉛 (MCMB、 $D_{50}=24\mu\text{m}$)、導電助剤としてアセチレンブラック (AB)、増粘剤としては CMC、結着材としては水系ゴムバインダー (SBR) を使用した。CMC は粉末状のものをあらかじめ水に溶解させて 0.8% 水溶液として供給した。

正極活物質を対象とした実験では、正極活物質としてコバルト酸リチウム (LCO、 $D_{50}=4\mu\text{m}$)、導電助剤として AB、結着材としてはポリフッ化ビニリデン (PVdF)、希釈溶剤として N-メチルピロリドン (NMP) を使用した。PVdF は粉末状のものをあらかじめ NMP に溶解させて 10% NMP 溶液として供給した。

3.2 電極スラリーの連続混練

負極スラリーの組成は MCMB : AB : CMC : SBR = 97 : 1 : 0.5 : 1.5 とし、固形分比率 67wt% となるよう材料

表1 負極スラリーの材料および組成

Active material	Conductive additive	Thickener	Binder
MCMB D ₅₀ =24 μm	Acetylene Black (AB)	CMC as 0.8wt% solution	SBR 40wt% solid concentration
97wt%	1wt%	0.5wt%	1.5wt%

表2 負極スラリーの混練条件

		AT-1	AT-2	AT-3	AT-4
Paddle Pattern	-	A	A	B	B
Rotating	min ⁻¹	200	150	200	150
MCMB+AB	kg/h	10	10	10	10
CMC	kg/h	2.6+2.5	2.6+2.5	2.6+2.5	2.6+2.5
SBR	kg/h	0.36	0.36	0.36	0.36
Slurry Volume	kg/h	15.5	15.5	15.5	15.5

を供給した。供給口から球状黒鉛と導電助剤、CMC水溶液を投入し、前段階で固形分比率が80wt%程度での固練りを行う。装置中段のノズルからCMC水溶液を供給して希釈し、装置後段のノズルからSBR系バインダーを供給、混合してスラリーを完成させた。負極スラリーの材料および組成を表1に示す。

負極スラリーの混練では、パドルの回転数とパドルパターンについて検討した。パドル回転数は150または200min⁻¹に設定、パドルパターンは当社で黒鉛負極の基準としたパターン(A)と、より練りを強くした強練りパターン(B)の2条件とした。負極スラリーの混練条件を表2に示す。また、パドルパターンの模式図を図7に示す。図7のパターンBの中で黄色で示した部分は、パターンAから変更した部分である。

正極スラリーの組成はLCO:AB:PVdF=90:5:5とし、固形分比率60wt%程度になるよう材料を供給した。供給口から正極活物質と導電助剤、PVdF溶液の一部を供給し、固形分比率87wt%程度で固練りを行う。装置中段の供給ノズルから残りのPVdF溶液を供給し、後段のノズルから所定の固形分比率となるよう希釈用NMPを供給、混合してスラリーを完成させた。正極スラリーの材料および組成を表3に示す。

正極材スラリーの混練では、PVdF溶液の供給回数について検討した。PVdF溶液の供給回数は、前段と中段の2回に分けて供給することでKRCニーダ前段の固形分比率を高め固練りすることで導電助剤の分散を促した場合と、PVdF溶液を前段から全量供給した場合の2条件を検討した。PVdF溶液を材料粉と同時に一度に全量供給した場合、希釈前までの固形分比率は70wt%程度となる。正極スラリーの混練条件を表4に示す。

表3 正極スラリーの材料および組成

Active material	Conductive additive	Binder	Thinner
LCO D ₅₀ =4 μm	Acetylene Black (AB)	PVdF as 8wt% NMP solution	NMP
90wt%	5wt%	5wt%	-

表4 正極スラリーの混練条件

		CT-1	CT-2
LCO+AB	kg/h	7.6	7.6
PVdF-1	kg/h	1.2	4.0
PVdF-2	kg/h	2.8	-
NMP	kg/h	1.8	1.8
Slurry Volume	kg/h	12.4	12.4

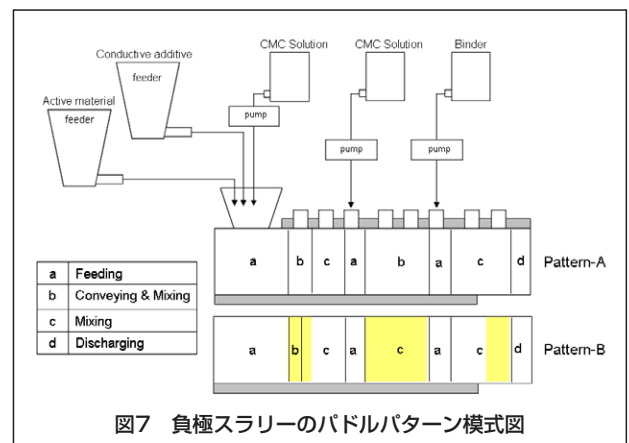


図7 負極スラリーのパドルパターン模式図

3.3 連続混練スラリーの評価

KRCニーダで連続混練したスラリーはレオメータ(HAAKER社製 ThermoRheowin)を用いて、せん断速度と動粘度の挙動を比較した。

連続混練した電極スラリーはアプリケーションを用いて集電箔に片面塗工し塗工電極を作製した。集電箔として負極スラリーは銅箔を、正極スラリーはアルミ箔を用いた。塗工電極表面は目視による凹凸の観察およびSEMによる電極成分の分散状況の観察を行った。

3.4 電池特性評価

塗工電極はφ12に切出してプレス、減圧乾燥することでコインセル用電極を作製した。

作製した電極の対極にリチウム金属、セパレータにポリエチレン微多孔膜、過塩素酸リチウム(LiClO₄)を電解質とした有機溶剤系電解液を用いて2025型コインセルを作製した。

作製したコインセルは、黒鉛負極では 0.05–1.0V の範囲で、LCO 正極では 3.0–4.2V の範囲において、0.1C でのサイクル試験と 0.1C から 1C の範囲でレート試験を行った。ここで、C レートとは放電電流の大きさを表す。1C はセルの公称容量値の容量を定電流放電し、ちょうど 1 時間で放電完了となる電流値を示す。

3.5 バッチ式混練

バッチ式混練機としては現在市場で一般的に使用されている遊星タイプの混合機を用いた。装置サイズは実験室用の 5L タイプとし、負極スラリーでは文献¹⁾に記載されている手順に従って行った。正極スラリーでも負極スラリーの手順を参考に実施した。

4. 実験結果および考察

4.1 負極スラリーの連続混練

バッチ式で混練されている黒鉛負極スラリーの混練工程を KRC ニーダ 1 台で再現したフローを図 8 に示す。図 8 にはバッチ式混練との対比を併せて示している。

製造したスラリーには凝集物は特に見られず、滑らかなスラリーができた。スラリーの粘度挙動を図 9 に示す。パターン A では、回転数を変化させると 200min^{-1} の方がわずかだが流動性が向上している。さらに分散性を向上させるため練りを強くしたパターン B ではその傾向は明らかとなった。

200min^{-1} の強練りパターンで製造したスラリー (AT-3)

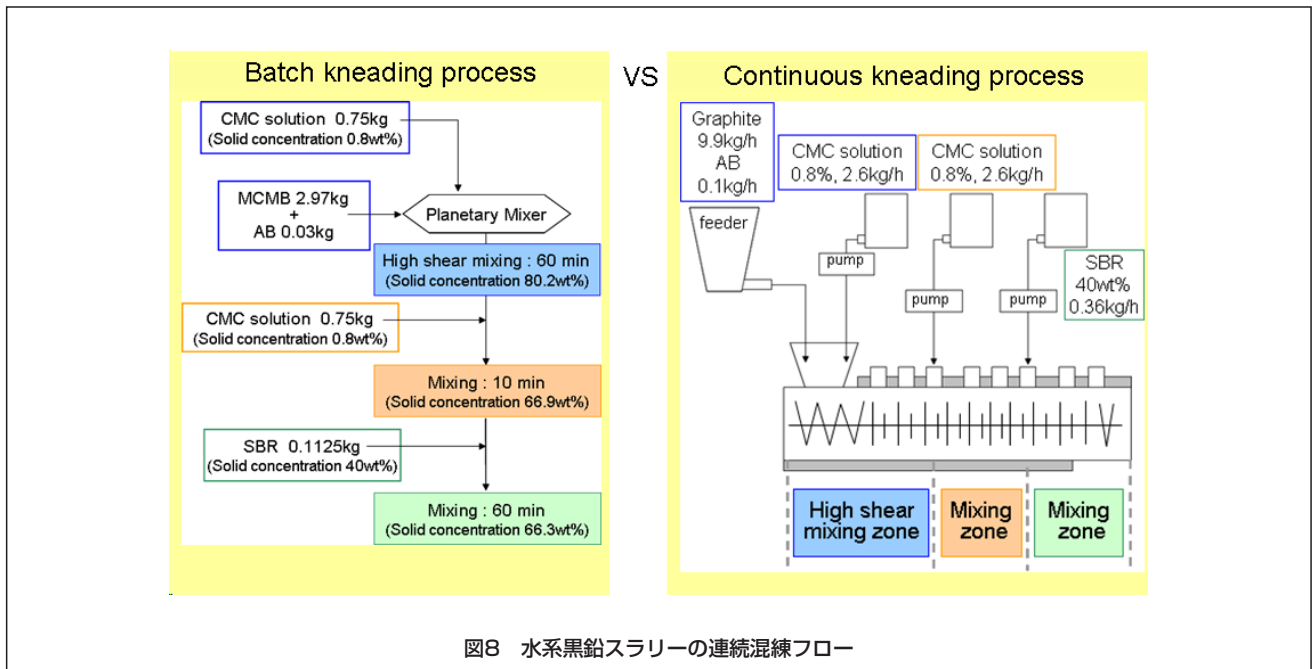


図8 水系黒鉛スラリーの連続混練フロー

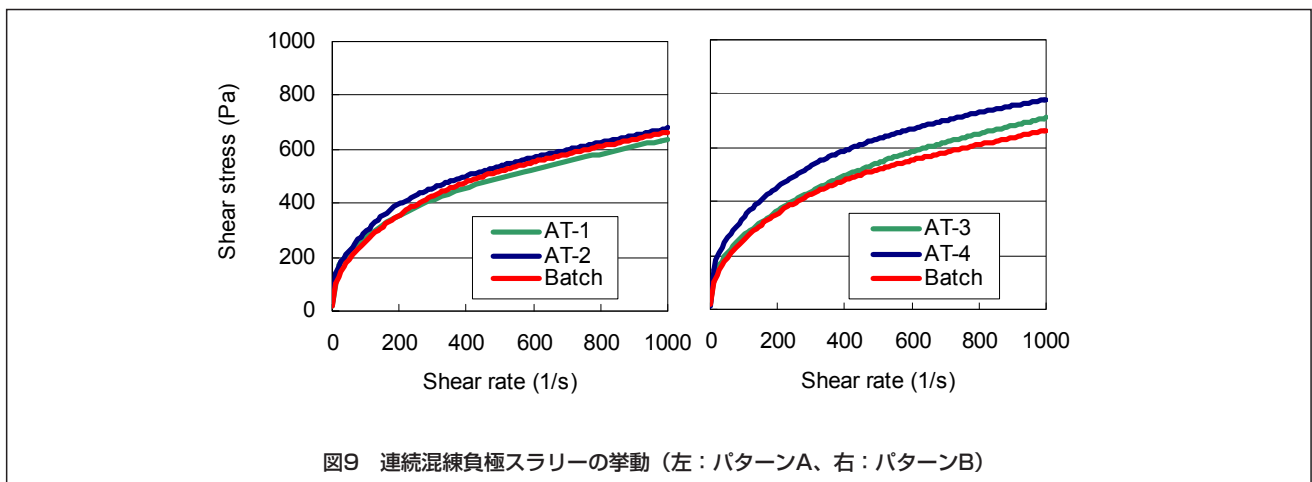


図9 連続混練負極スラリーの挙動 (左: パターンA, 右: パターンB)

を銅箔に塗工したものを SEM にて観察した結果を図 10 に示す。図より、球状黒鉛の周囲に導電助剤が分散し、さらに CMC や SBR によって球状黒鉛同士が結着している様子が確認できる。また、電極表面の目視でも凹凸は確認されず、凝集物のない滑らかなスラリーが製造できた。

KRC ニーダを用いて作製したスラリーを用いて 2025 型コインセルを作製し、電池特性を測定した。また、バッチ式で混練したスラリーでもコインセルを作製、同様の測定を行った。初期充放電の結果を図 11 に示す。0.1C での初期充放電では、KRC ニーダによる連続混練スラリー (AT-3) はバッチ式混練スラリーと同様の曲線を描き、いずれも 300mAh/g 以上の容量を示している。

サイクル試験では 40 回のサイクル試験を実施した。サイクル試験の結果を図 12 に示す。パターン B の条件で良好な結果を示し、1 回目の放電容量に対して AT-4 とバッチ式混練では 84%、AT-3 では 90% の容量を示し、KRC ニーダによる連続混練スラリーはバッチ式混練スラリーと同等の挙動を示しているといえる。

0.1C のサイクル試験において良好な結果を示した AT-3 について、レート試験を行いバッチ式混練スラリー

と比較した。図 13 にレート試験結果を示す。ここで用いたスラリーは、SBR の添加割合を 0.9% まで低下させた組成となっている。レート試験結果では、充放電速度が速くなるに従いいずれも容量は低下していくが、その低下の挙動はバッチ式混練も KRC ニーダも同様の挙動を示している。0.5C や 1C ではどちらもほとんど容量が出ていないが、これはコインセルの構成などで改善できると考えている。

以上の結果から、固形分比率 80% 程度の固練りにより CMC や導電助剤を分散させ、CMC で粘度調整を行った後ゴム系バインダーを混合する、というバッチ式混練の手順を KRC ニーダ 1 台で再現し、電池としての評価としてもバッチ式混練スラリーと同等の結果が得られることが分かった。

今回の実験では、バッチ式混練では、固形分比率 67wt% のスラリー 4.6kg を製造するのに 130 分を要しているのに対し、KRC ニーダでは 1 時間で 15.5kg のスラリーが製造できる。これはバッチ式混練のスラリー量 4.6kg を約 18 分で製造できることになり、スラリーの大量生産と装置設置スペースの削減が期待できる。

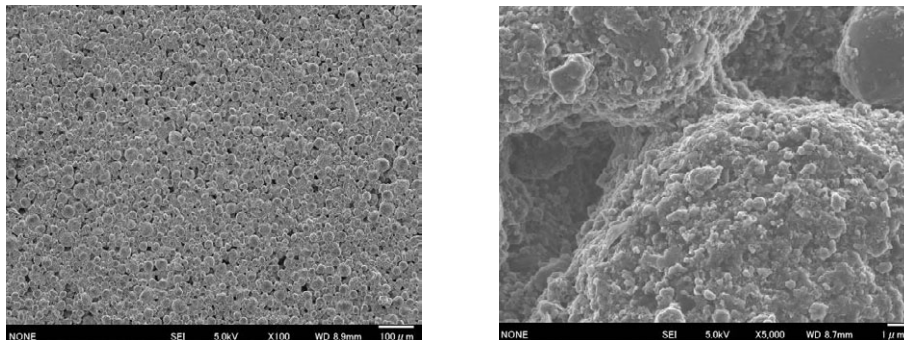


図10 連続混練負極電極の表面観察 (左: 100 倍、右: 5000 倍)

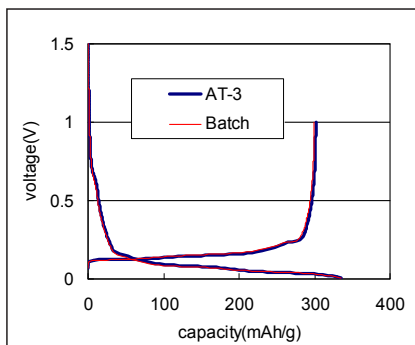


図11 コインセルによる初期充放電曲線 (0.1C)

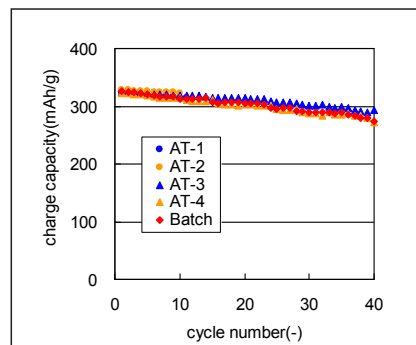


図12 負極スラリーのサイクル試験結果

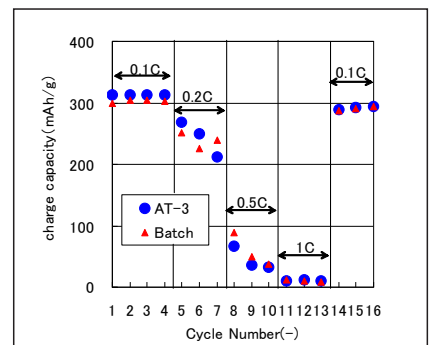


図13 負極スラリーのレート試験結果

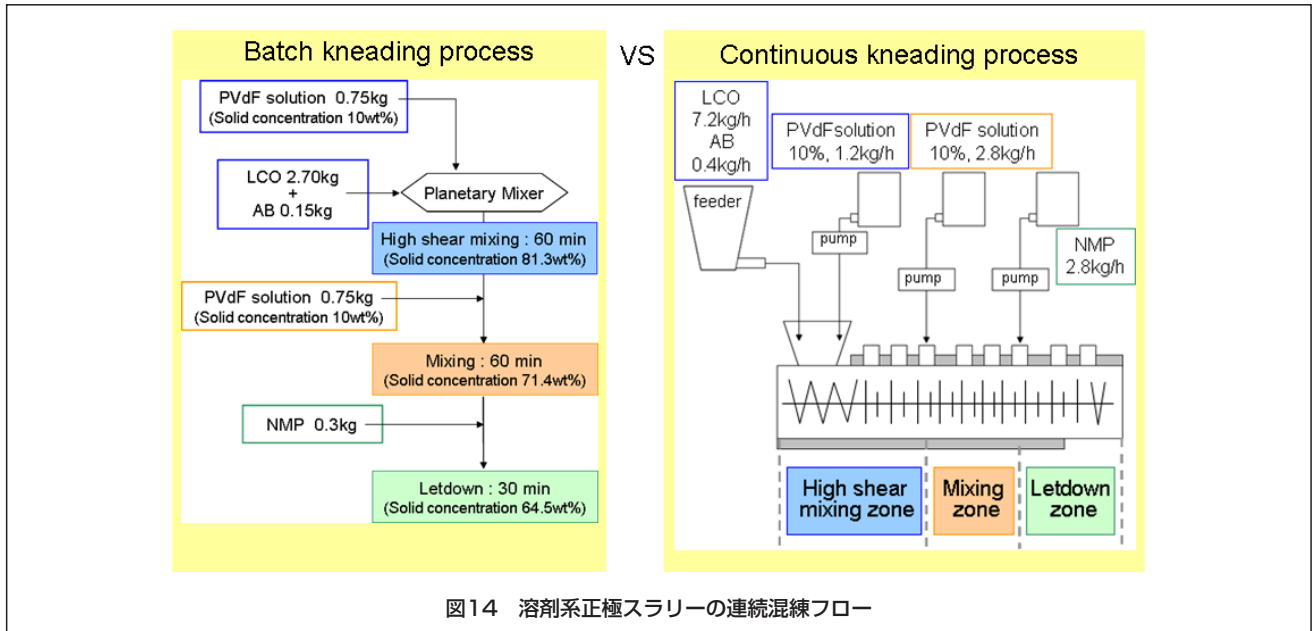


図14 溶剤系正極スラリーの連続混練フロー

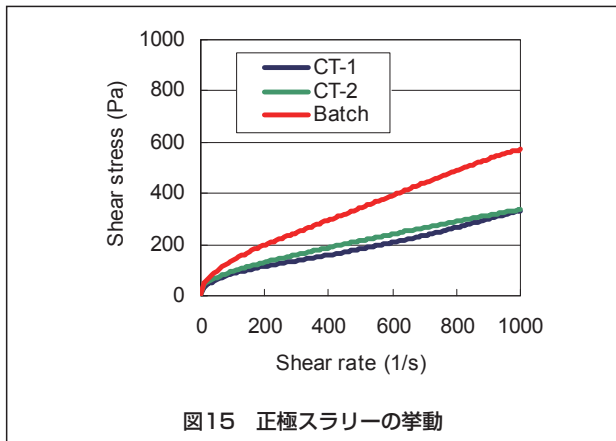


図15 正極スラリーの挙動

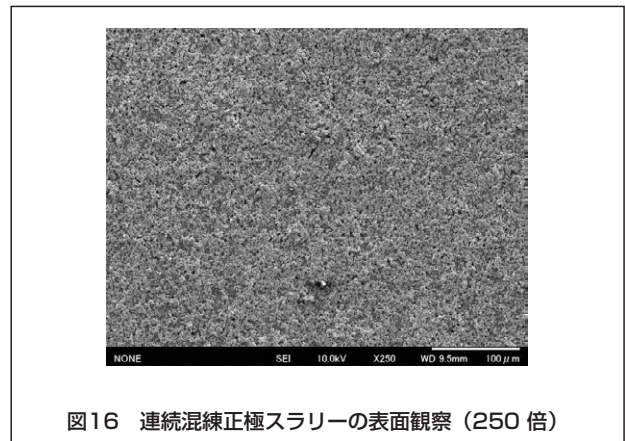


図16 連続混練正極スラリーの表面観察 (250倍)

4.2 正極スラリーの連続混練

LCO 正極スラリーの混練においても、バッチ式混練の混練手順を KRC ニーダ 1 台で再現した。混練フローを図 14 に示す。図 14 には、バッチ式混練との混練パターンの対比を併せて示している。PVdF の 1 回供給では、図 14 の KRC ニーダの固練り部分がなくなり、固練り部分と混練部分がすべて混練部分となる。

PVdF の供給回数に関わらずいずれの条件でも凝集物のない滑らかなスラリーが製造できた。スラリーの粘度挙動を図 15 に示す。PVdF の供給回数に寄らずバッチ式混練よりもスラリーの流動性は向上していた。

PVdF の 1 回供給で製造したスラリーをアルミ箔に塗工したものの (CT-2) を SEM にて観察した結果を図 16 に示す。図より、導電助剤の凝集は認められない。また、電極表面の目視でも凹凸は確認されず、凝集物のない滑らかなスラリーが製造できたことが確認できた。

KRC ニーダを用いて作製したスラリーを用いて 2025 型コインセルを作製し、電池特性を測定した。また、バッチ式混練したスラリーでもコインセルを作製し、連続混練と比較した。各条件における初期充放電曲線を図 17

に示す。初期充放電で示した容量および曲線形状はほとんど変化ないが、KRC ニーダで連続混練した CT-1,2 で容量が少し大きく示される傾向が確認された。

サイクル試験の結果を図 18 に示す。0.1C での 50 回のサイクル試験では、1 回目の放電容量に対する容量の維持率はバッチ式混練では 95% を示したのに対し、CT-1 では 95%、CT-2 では 98% の維持率を示し、優位な差は確認されなかったものの、連続混練において良好な傾向が示された。

次にレート試験結果を図 19 に示す。レート試験では、0.2C より差が見られるようになり、CT-2 ではバッチ式混練スラリーで作製したコインセルと比較しても良好な結果となった。一方、CT-1 では初期充放電曲線および 50 回のサイクル試験においてバッチ式混練より良好な傾向を示していたが、レート試験ではバッチ式混練とほとんど変わらない挙動となった。なお、黒鉛負極と同様に、1C ではいずれの条件もほとんど容量が出ていないが、電解質を六フッ化リチウムとした電解液でコインセルを作製した場合には容量が 80mAh/g 程度を示しており、コインセルの構造などを最適化することで改

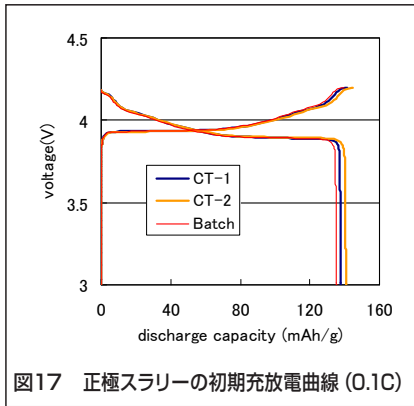


図17 正極スラリーの初期充放電曲線 (0.1C)

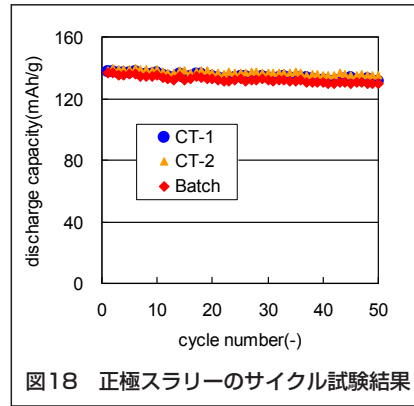


図18 正極スラリーのサイクル試験結果

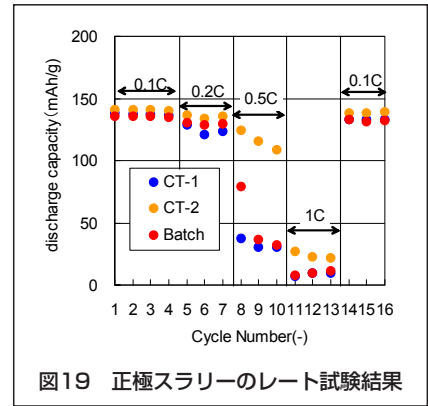


図19 正極スラリーのレート試験結果

善できると考えている。

PVdF の供給回数が電池特性に与えた影響については、PVdF を 2 回に分けて供給する条件において固練りにより導電助剤の分散が進行し、良好な結果を示すと予想していたが、逆の結果となった。これは、後段で供給した PVdF が十分に分散していないことや、前段の固練り状態の固形分比率が約 88wt% と高すぎたため導電助剤の分散が進まなかったこと、高い固形分比率によるせん断が活物質表面などに影響を与えたことなどが推測される。

一方で正極スラリーについてもバッチ式混練と同等以上の結果が得られたことから、KRC ニーダで混練する際には連続混練に適した条件があることが示唆された。

今回のバッチ式混練では固形分比率 65wt% のスラリー 3.3kg を製造するのに 150 分要しているのに対し、KRC ニーダでは 1 時間に 12.4kg のスラリーが製造できる。これはバッチ式混練でのスラリー量を約 16 分で製造できることになる。固形分比率は KRC ニーダのほうが低くなっているが、今回連続混練したスラリー粘度はバッチ式混練と比べて低く、希釈 NMP 量をさらに低減し、固形分比率を高めることが可能である。

以上の結果から、正極材においては、KRC ニーダは電池特性向上とスラリーの大量生産を両立できる装置として期待できる結果となった。

5. まとめと今後の予定

一般的なリチウムイオン二次電池で使用されている正極材料および負極材料について、KRC ニーダを用いて連続混練による電極スラリーの製造を試みたところ、電池特性として従来法であるバッチ式混練と同等以上の結果が得られ、バッチ式混練と同様の混練パターンが KRC ニーダにて再現できることが示された。また、スラリー製造時間も格段に短縮できることから、電池特性の向上だけでなく、生産性の向上や装置設置スペースの削減にも貢献できる可能性が示され、実用性のある装置であることが示された。

リチウムイオン二次電池の正極材料としては他にもさまざまな材料があり、中 / 大型用途で利用されるといわれる三元系や次世代型非酸化物系などの正極材料にも取組んでいる。これらの結果については随時報告する予定である。

参考文献

- 1) 小久見善八ほか：図解革新型蓄電池のすべて、工業調査会 (2010)、pp.196-199
- 2) 藤田由季子ほか：第 54 回電池討論会 (2013)、pp.71
- 3) 藤田由季子ほか：第 49 回夏期シンポジウム講演要旨集、粉体工学会 (2013)、pp.41

執筆者

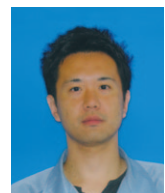
藤田由季子

Yukiko Fujita
1999 年入社
エネルギーの調査研究に従事



福本和典

Kazunori Fukumoto
2001 年入社
混練機的设计に従事



阿片 肇

Hajime Agata
1983 年入社
粉体機器的设计に従事



福井武久

Takehisa Fukui
2008 年入社
博士 (工学)
当社技術開発室室長

