

電池の性能と品質向上を支える粉体技術

Powder Technology to Support the Improvement of Performance and Quality of Battery

大石 鮎太, 井上 義之

Ayuta OISHI and Yoshiyuki INOUE

ホソカワミクロン株式会社

a) 粉体システム事業本部 営業統括部 大阪営業部

b) 企画管理本部 営業企画課

a) Osaka Sales Group, Sales Dept. Powder Processing System Division,

b) Marketing Dept., Global Planning & Administration Div.,

Hosokawa Micron Corporation

1. はじめに

NEDO が中心となって技術開発とその商品化を推進してきた大型のリチウムイオン電池は、今まさに世の中に出て行こうとしている。特に、近年の地球温暖化に対する意識の高まりや石油資源の高騰、さらにはリーマンショック以降の不況対策としてのグリーンニューディール政策等の公的資金の集中投入を背景として、自動車のクリーンエネルギー化が急務となっており、二次電池の中でもリチウムイオン電池関連技術や事業が脚光を浴びている。その市場規模については大きな開きがあるものの、2020年に3000億～1兆円と大きく、また今後年10%以上の成長が見込まれている。

PEV（電気自動車）は現時点では未だに自治体や企業向けの販売に限定されており、今後の伸びが期待される。本年度より国内数社が発売を予定しているが、当面は限定した販売が予想されるため、それに応じた市場形成が続くと見込まれる。各社とも一般顧客向けの量産販売に期待しているが、大きな市場になっていくためにはインフラがどのように整理されるにかかっている。

一方、日本が先行している HEV 車（ハイブリッド車）に関しては、国内ではインサイトとプリウスの新モデルが発売され市場が活気づいたが、海外市場が低迷したため市場全体は緩やかな伸びで推移した。今後、各国の自動車メーカーはハイブリッド車の投入を計画しており、2015年の市場規模は200～260万台、2020年には350～400万台に拡大するといわれている。

こういった環境の中、近年の粉体業界の発表を見ても電池関連技術に関するものが多く見られ、電池材料の製造技術に関する特許も毎月のように粉体業界から出願されている。今後 我々の粉体技術が電池関連技術の進歩に貢献し関与していくためには、電池関連技術を習得していくことが重要と考えている。営業の仕事柄、多くの電池関連技術のユーザーとコンタクトしていく内に、ひとつ確かなことが判ってきた。それは、電池業界が求めているのは電池に詳しい粉体技術者ではなく、粉体そのものに詳しい粉体技術者であるという、非常に簡単なことである。同時に、我々粉体に従事している者は果たして電池業界から求められているほど、粉体に精通しているかという疑問も出てきた。

たとえば粒度が小さくなると、かさ密度が小さくなることは経験上良く知られているが、この理由を的確に説明してくれる人間が何人いるのか。ホップ内のブリッジが発生した際のトラブル解消方法は何種類も知っているが、どうしてブリッジが起こるかを説明できるか。また、機械に関しても同様である。粒度を細かくする方法は知っているが、粉砕の理論を説明できる人間が何人いるか。このように昔の粉体業界の技術者なら必ず解っていたことが、最近おぼろぎになっていくのではないかという疑問がどうしても残ってしまう。

今回の報告は、粉体業界の方々が電池関連業界の技術者と話をするために、最低でも知っていたほうが良いと思う粉体技術について述べてみたい。

表1 ニッケル水素電池製造に関わる粉体操作

材料名	単位操作
(正極) オキシ水酸化ニッケル	粉砕 コーティング 混合 乾燥 輸送・貯蔵 計量
(負極) 水素吸蔵合金 (AB5系, AB2系, A2B系)	粉砕 乾燥 混合 輸送・貯蔵 計量

2. 電池関連技術に使われている粉体技術

初めに、ニッケル水素電池とリチウムイオン電池のそれぞれの材料製造工程を振り返りたい。各工程の詳細については多数の報告が提出されており、詳細はそれらを参考にさせていただきたい。本報では、各材料の製造工程にどのような単位操作が関わっているかを確認する。

2.1 ニッケル水素電池

ニッケル水素電池は現在、携帯用小型機器向けから車載用まで幅広く用いられている二次電池である。その製造工程において使用されている粉体技術を表1に示す。

2.1.1 正極活物質

正極活物質であるオキシ水酸化ニッケルの製造方法は、一般的にニッケル合金を酸で溶解し、共沈させて水酸化ニッケルのスラリーを作ることから始まる。この溶液に様々な添加剤を導入することによって、高密度・高充填が可能な球状の水酸化ニッケルを製造することもできる。ここまでは化学反応によって製造されるが、この後の工程から粉体技術が活躍する。

球形化されていない水酸化ニッケルの場合は、粉砕により粒度を調整する。一方、球状水酸化ニッケルスラリーは乾燥によって粉体に加工されるが、この乾燥工程には、気流式または混合攪拌式の乾燥装置が一般的に用いられている。この乾燥工程で反応時に添加した元素の析出などの処理も行われることがある。次に反応と乾燥を兼ねた最終乾燥工程を経て、オキシ水酸化ニッケルが完成する。

2.1.2 負極活物質

いわゆる合金の製造工程であり、各種焼結磁石の製造工程と同等である。秤量された金属類をルツボで溶解、 casting し合金を製造する。インゴットを製作した後、粗砕・微粉砕工程を経て負極活物質が製造される。粉砕工程では不活性ガスでの循環回路を組む必要がある。また、粉体は様々な方法で表面処理されることも多い。

2.2 リチウムイオン電池

リチウムは酸化還元電位が地球上に存在する中で最も低く、このため最も高い起電力が得られる。このためリチウムイオン電池はエネルギー密度が高く、すでに高出力を必要とするカメラ用としても広く使用されている。また、自動車用、電管用、太陽光発電等の電力を貯蔵するための大規模保管用としての利用にも耳目が集まっている。この電池の製造工程において使用されている粉体の単位操作を表2に示す。

2.2.1 正極活物質

ニッケル水素電池の場合と異なり、出発原料が粉体であり、またほぼ全工程において粉体のままハンドリングされる。各種原料を供給・計量し、一般的には混合や造粒工程によって原料の均一化を行う。最近では出発原料が微粉化しており、混合前に解砕が導入されていることもある。次に、この原料を焼成炉などに投入して熱処理する。このとき固相反応により活物質が生成される。反応工程の条件設定によって生成物の粒径をある程度コントロールできるが、最終製品粒度を調整するために次工程で粉砕が実施される。

正極活物質の生産工程で最も注意しなくてはならな

表2 リチウムイオン電池製造に関わる粉体操作

材料名	単位操作
(正極) 各種リチウム化合物	輸送・貯蔵 計量 混合 造粒 粉碎 表面改質
(負極) 人造黒鉛 天然黒鉛 ハードカーボン チタン酸リチウム ケイ素合金 スズ合金	輸送・貯蔵 計量 乾燥 混合 粉碎 分級 造粒 球形化 表面改質

いのが、金属物質のコンタミである。リチウムイオン電池内の正極部は、+4 V以上の電位となり非常に強い酸化環境にさらされる。このため各種金属は電池内部で容易にイオン化され、負極に移動する。このイオンは析出しデンドライトを形成してしまい、電池内部で短絡がおこってしまう。このため電池関連業界へ納入する機器には、医薬機器並みの製造管理が要求される。

2.2.2 負極活物質

現在は黒鉛が広く用いられており、電池容量の増加は黒鉛の性能向上によるものであるとされている。リチウムイオン電池に用いられている黒鉛には、大きく分けて次の二種類が存在する。天然に産出する、いわゆる天然黒鉛と、人工的に合成される人造黒鉛であり、粉体特性・電池特性が異なる事が知られている。

天然黒鉛の場合は、粉碎・分級によって粒度調整がなされる。また場合によっては高密度化のため球形化処理を施した後、最終製品に加工される。

人造黒鉛は前駆体の製造工程で混合・乾燥・粉碎・

分級が導入され、粒度だけでなく形状も制御されている。

2.3 電池製造工程

両極ともに、集電体であるアルミ箔・銅箔に塗工するためにスラリーを作製する。したがって、スラリー作製のためには表3に示したように、必要な材料を必要なだけ供給するための単位操作が必要となる。また、正極用スラリー作成時には導電助剤としてアセチレンブラックなどのナノカーบอนを投入するが、ナノ粒子であるため非常に強く凝集している。凝集状態では導電助剤が正極活物質と接触しない事がある。導電助剤には正極活物質と集電体間で電子を授受する役割があるが、この状態が多く存在すると電池反応に与れない正極活物質が存在することになる。このため、混練工程において導電助剤の分散が最も重要となり、この分野で乾式表面改質装置が導入されている場合もある。

表3 電極製造工程に関わる粉体操作

工程	単位操作
(正極) スラリー化	輸送・貯蔵 計量 混合 表面改質
(負極) スラリー化	輸送・貯蔵 計量

表4 粒子に作用する力

作用方向	力の種類
引き離すことが主な力	重力
引き離すことも 凝集・付着させることもある力	流体力（ブラウン運動など） 慣性力 遠心力・向心力・コリオリ力 静電気力
凝集・付着をおこす力	液架橋力 ファンデルワールス力（van der Waals 力）

3. 粉体単位操作から見た電池関連技術

本章では、粉体の主な単位操作を中心として電池製造技術に関する注意点などを述べたい。

3.1 粉体の基礎

昔から『粉体は第四の物質である』あるいは、『粉は魔物』と言われたりしている。しかし粉体はあくまでも固体であり、その物理的な性質・特徴は固体そのものである。粉体はあくまでも体積、質量が小さくなった固体であり、分子レベルに近づいてはいるため、気体や液体のように振舞うように見えるだけであることを認識する必要がある。

粉体粒子間には様々な遠隔力・接触力が作用すること、その力が粒径・粒度分布や粒子形状・分布、バルクとしての化学組成や表面物性などに依存して変化すること、などの理由により、その挙動を予測することが難しいため魔物と呼ばれたようであるが、その現象を結果から説明することはできる、ということも頭に入れておかなければならない。また、付着・凝集についての技術は粉体を取り扱う上で最も重要であるため、本報でも簡単に触れたい。付着・凝集力を理解すると、かさ密度の粒度との関係が簡単に理解できる。

表4に粒子に作用する力を全て羅列した。

この中で、静止した粉体に作用する力は、

- ・ 重力
- ・ 静電気力
- ・ 液架橋力
- ・ 分子間力（ファンデルワールス力）

であり、重力以外は付着・凝集に関わっている。またこれらの力は粉体が置かれている環境や粒子径に大きく依存し、それらによって支配的となる力が変わってくる事が重要である。

3.1.1 静電気力

粒子が他の物質と接触した際、電荷が移動することによって粒子そのものが帯電する。電荷をもらった場合はマイナスに帯電し、電荷を渡した場合はプラスに帯電する。帯電物質間（正確には電荷間）に作用する静電気力はクーロン力が主であり、電荷の積に比例し、距離の二乗に反比例する。同材質の粒子であっても電荷の偏在などにより、電気影像力、グレーディエント力も作用し凝集を引き起こす。また機器や配管への付着は、ほとんどがこの静電気力の影響による。粉体が運動し移動している限り、除電してもすぐに帯電してしまう。近年話題になっている粉塵爆発もこれが原因のことが多い。したがって粉体の除電が重要である。

3.1.2 液架橋力

湿原料を乾燥するときによく目にするが、特に日本のような多湿環境下では空気中の水分が粒子表面に吸着し、粉体粒子同士を凝集させることがある。粒子間に入り込んだ水分が毛管力と表面張力によって粒子を引っ張るためにおきる力である。この力は粒子を乾燥させることにより防ぐ事が可能であるが、乾燥には多くのエネルギーを必要とするため、経済的合理性があるかどうか問題となる。

3.1.3 分子間力（ファンデルワールス力）

引力の一つであるが、電子由来の分子固有の静電気力である。元の表式は分子間でのものであるが、それを粒子間に拡張した以下の表式が粉体工学では良く知られている。

$$F=Ad/(12z^2), d=d_1d_2/(d_1+d_2)$$

ここで、A：物質により異なるハマカー定数、d：粒径、z：ボーン斥力由来定数（通常は0.4nm）、添字は二種類の粒子を表す。

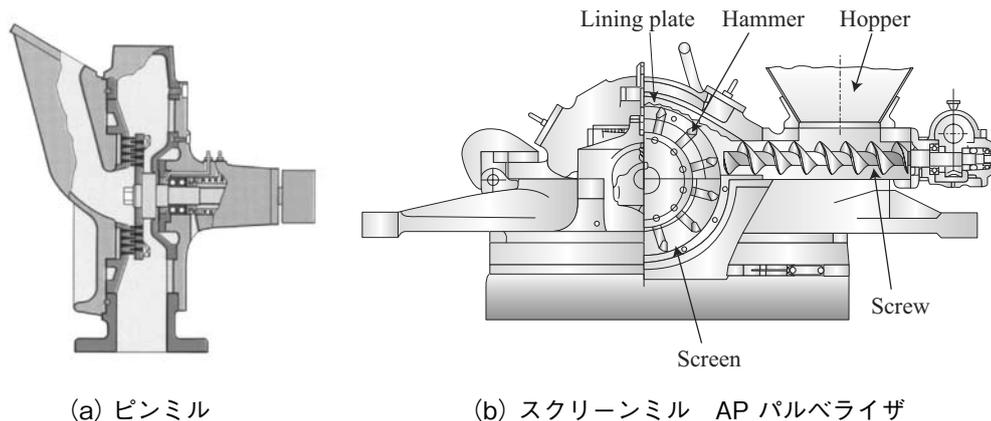


図 1 従来使用されてきた粉砕機の場合

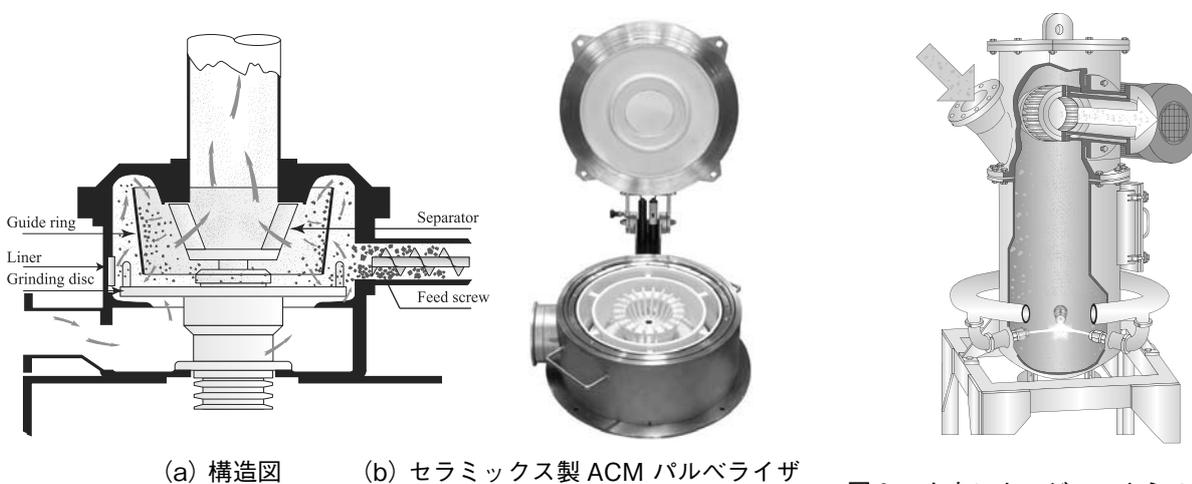


図 2 分級機内蔵型の粉砕機の場合 ACM パルベライザ

図 3 カウンタージェットミルの例
流動層型ジェットミル AFG

またファンデルワールス力は粒子を真球と仮定して計算しているが、実際の粒子には表面に凸凹があるため、計算上は上記の式より求められる値よりも小さくなる。つまり、粒子表面に凸凹のある粒子間のほうが、真球同士よりファンデルワールス力が減少することになる。ファンデルワールス力は極めて小さな力であるが、乾燥状態において粒子径が数マイクロメートル以下になると、粒子間力の中で最大の力となる。したがって、このような微粉においては、真球よりも表面に粗さをもった粒子のほうが付着・凝集力が少なくなる。これを応用したのがトナー粒子であり、粒子表面にサブミクロン～ナノサイズの粒子を埋め込むことによって、表面にナノレベルの凹凸を作り出している。これによって粒子間ファンデルワールス力を減少させ、流動性を向上させている。

3.2 粉砕・分級

粒度を整えるといった意味で、粉砕と分級を同時に考えてみる。反応工程で粒度の調整が可能な水酸化ニッケル以外の活物質は、ほぼ全て粉砕（解砕を含む）することによって粒度調整が行われている。従来は衝撃式のピンミル（図 1 (a)）やスクリーンタイプのハンマーミル（図 1 (b)）が使用されてきた。しかし近年、製品粒度の更なる微細化や耐摩耗対策のしやすさ、そして粒度調整の容易さから分級機内蔵型の粉砕機（例えば図 2 に示した ACM パルベライザ）が導入されており、さらにジェットミル（例えば図 3 に示したカウンタージェットミル）を検討しているところもある。

しかし、機種が変更される理由は粒子の微粉化に対応した変更だけでなく、電池業界の粉砕に対する考えが変化したとも考えても良い。

ひとつは製品の粒度に対する考え方が変化している

ことである。中心径である D50 やトップサイズのみを管理する手法から、粒度分布そのものを管理する方法への変化があった。従来の粉砕機で生産されたブロードな粒度分布から、分級機内蔵粉砕機で製造されるシャープな粒度分布が電池性能に好影響を与えることが知られるようになってきたためである。

次に、コンタミレスを目指しての機種変更である。現在の電池材料は徹底したコンタミネーション管理が実施されており、粉砕工程にも厳しい要求がある。粉接部は当然として、ガス接部や内部に導入される空気も徹底的に管理される要求が出てきている。前章でも述べたように、リチウムイオン電池の正極部は +4 V 以上の電位となり、これ以下の酸化電位を持つ元素は酸化されイオン化してしまい、大きなトラブルを招く。ピンミルやハンマーミルでは十分な摩耗対策を取ることができないため、セラミックス化などの対応を取りやすいタイプの微粉砕機が好まれている。流動層型のジェットミルは、圧力ガスと原料そのもので粉砕が進行するためコンタミに非常に強いといわれており、導入の検討が進んでいるのもこの点が評価されていると考えている。最近では活物質への要望が 1 ミクロン以下になる可能性も出てきており、今後は乾式や湿式のビーズミルへ需要が変化する可能性も大いにある。

一方、粒度を管理する上で意外と注目されていないのが微粉管理である。現在粒度測定結果といえば、レーザー回折・散乱法によって測定された体積分布表示が一般的である。この方法は簡単に粒度を測定することができ、特に粗粉側の管理に適している。しかし、少し考えればわかるが微粉側の管理には適しているとはいえない。例えば 0.1, 1, 10, 100 ミクロンの粒子を考えた場合、体積基準では 100 ミクロンの粒子 1 個に対し、それぞれが千個、百万個、10 億個で同じ頻度となる。つまり、微粉側の粒度分布を管理するには個数分布や比表面積を使うほうが良いということが判る。個数分布を測定する方法としては電気抵抗式の測定方法が一般的であるが、現状は 2 ミクロン以下の測定は難しい。1 ミクロン以下の個数分布管理となれば、やはり画像回折による粒度測定が今のところ最適である。カメラの著しい発展と画像処理技術の進歩により現在は 5 万個レベルの測定が簡単に行えるため、この結果を代表としても問題ないと考えている。

粒子は一般的に微粉になればなるほど粒子表面の活性度は上がっていくことは良く知られており、ケミカ

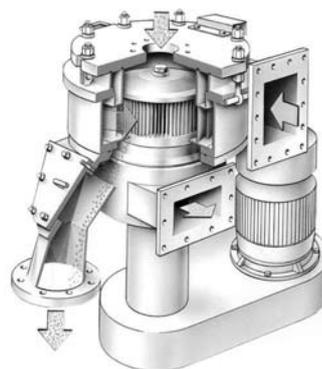


図4 ロータ回転型気流分級機
TSP 分級機

ルな反応によって電気を取り出す電池の材料で微粉管理は不可欠となるのではないかと考えている。特に黒鉛材料の場合は、電解液との反応を考えると微粉の除去は不可避の技術になる可能性があり、これを測定し、管理することが重要になると考えている。

このことを考えると、次に求められるのは微粉の発生しない粉砕機、または効率よく 1 ミクロン以下の微粉を除去できる分級機（例えば図4のような微粉カットを効率的に実現できる分級機など）と予想することは難しくない。

3.3 混合

混合という単位操作は、リチウムイオン電池の正極活物資の製造工程で使用されている。これは正極活物質がリチウムを含む化合物であるためであり、近年では三元系、四元系と呼ばれる多様な組成を持つ化合物を製造する必要がある。このためには各種原料を計量混合し、固相反応が円滑に進むような均質な前駆体を作る必要がある。ここで使用されるのが、ヘンシェルミキサに代表される高速攪拌型の混合装置である。原料に凝集性があるため、混合機にも粉砕機並みの解砕力が必要であり、高分散型の混合機がほぼ業界標準となっている。機内はコンタミ防止のため、耐摩耗材料で構成されており非常に高価な仕様となっている。一方、製品のロット調整用の混合機としてはナウタミキサ型（図5）がよく使用されている。

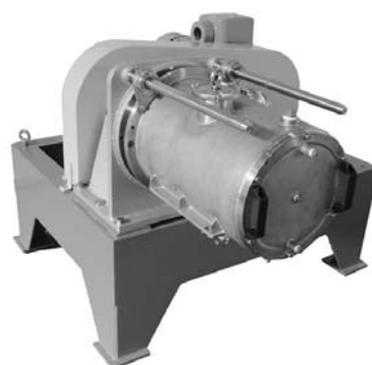
今後はより高次の原料の分散と均質化を目指すことが考えられるため、各社が販売しているナノ粒子対応の分散装置や粒子複合化装置（図6）が、この分野での標準となる可能性がある。



図5 混合機 ナウタミキサ



(a) メカノフュージョン



(b) ノビルタ

図6 乾式粒子複合化装置の例

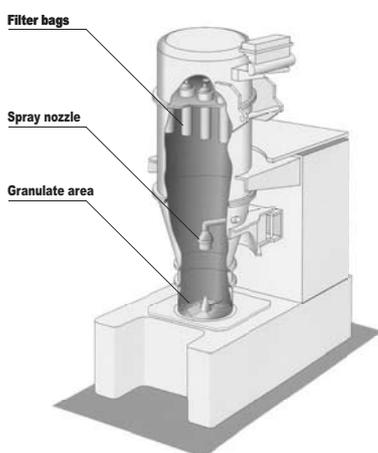


図7 流動層造粒(乾燥)機 アグロマスタ

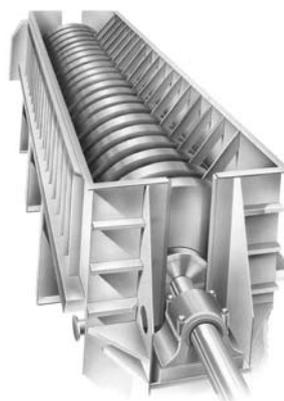


図8 連続式間接加熱型乾燥機 トーラスディスク

3.4 乾燥

主にニッケル水素電池の正極活物質の製造工程においてバッチ式の乾燥機と連続式の乾燥機が使用されている。これは、それぞれの工程で乾燥以外の反応操作が同時に行われているため、その目的にあった装置が選択されていると思っていよい。

粒子表面への析出を制御する必要があるため、バッチ式の乾燥装置としては流動層型の乾燥機(例えば図7)や振動乾燥機がよく使われている。最終産物であるオキシ水酸化ニッケルへ反応させるためには、一定時間高温に保持する必要があるため、連続式の間接加熱方式(例えば図8)がよく使われている。

最近の活物質は表面に様々な元素を析出させ、コーティングしたような粒子が作られており、従来の乾燥技術では表面にダメージを与えてしまう問題がある。今後の課題として、できるだけ表面を傷つけることな

く、一定温度で一定時間保持できる装置が望まれている。

4. まとめ

最近の二次電池に関するニュースや記事を見ていると、数年内に乗用車は電気自動車が主流になるのかと思ってしまうほどの活況振りである。不況を脱する牽引車の役割と低炭素社会実現への切り札として過剰に期待されており、実態よりニュースが先行しがちになっている。我々粉体業界も、この流れに乗るべく専用機械の開発や人員の配置を行っている。

人類の生活から電気を切り離すことが不可能なこの時代に、電気エネルギーをどこで、どんな方法で発生させ、どこで貯蔵するかが今後の低炭素社会実現のキーテクノロジーとなることは疑いようがない。また、

大型2次電池がもっと身近になりその需要が今後飛躍的に伸び、国の重要産業と位置される業界に育つはずである。日本で育った2次電池技術を今後も日本の基幹産業に育てる上で、やはり日本で確実に育っている粉体技術がサポートし支えることが、日本の発展の一翼を担うことになると考えている。

Captions

Fig. 1 Examples of mills in conventional use

Fig. 2 Example of mill integrated with an air classifier

Fig. 3 Example of opposed JET MILL

Fig. 4 Rotor revolution type air classifier

Fig. 5 Mixer

Fig. 6 Examples of dry particle composing machines

Fig. 7 Fluidizing Granulator (Dryer)

Fig. 8 Continuous dryer with indirect heat transfer

Table 1 Powder process involved in Ni-MH battery manufacture

Table 2 Powder process involved in lithium-ion battery manufacture

Table 3 Power process involved in electrode manufacture progress

Table 4 Forces exerting on particles