

## 電池分野に貢献する最新粉体機器の動向 Trend of the Latest Powder Processing Machines Contributing to the Battery Industries

猪ノ木 雅裕

Masahiro INOKI

ホソカワミクロン株式会社  
Hosokawa Micron Corporation

### Abstract

The second battery has been recently used for a various industrial fields such as mobile device and hybrid-power car. Particularly, the lithium ion battery is developing rapidly because of high performance in the charge-discharge characteristic and the energy density. Most of the electrode materials of the lithium ion battery are made from powders, and it is well known that the particle properties have a great influence on the final products in the respect of electromotive force, output power density, recycling characteristic, etc. Here we introduce an overview of the latest powder processing machines, which are utilized actively in the manufacturing process of lithium ion battery.

### 1. はじめに

近年、情報産業の発展に伴って、ノートパソコンやモバイル型の電子機器が急速に普及し、小型の二次電池が無くてはならないものになっている。また、省エネルギーの促進・二酸化炭素排出量削減の目的から、ハイブリッド自動車や電力負荷平準化用電源などの中大型二次電池も目覚ましい発展を遂げており、2010年の日本における二次電池の総販売額は、燃料電池を除く化学電池の分野の85%（5,854億円）を占めている<sup>1)</sup>。その中でも特にリチウムイオン電池は、充放電特性に優れ、高いエネルギー密度を有するだけでなく、リチウムイオンの挿入・離脱時に副反応をほとんど生じない、自己放電が小さい、メモリー効果がないなどの利点があることから、年々市場規模が増加しており、今後も年10%以上の成長が見込まれている。

これら二次電池の電極材料のほとんどが粉体から製造されており、最終製品の電池特性（起電力、出力密度、リサイクル特性など）は、粉体原料の特性によって大きく影響することが知られている。ここでは、リチウムイオン電池に焦点を絞り、その製造工程で使用

されている粉碎、乾燥、粒子複合化の最新粉体機器について、構造、特長、適用例などを紹介する。

### 2. リチウムイオン電池製造工程と粉体技術

リチウムイオン電池は、リチウム含有金属酸化物正極、炭素系負極、有機電解液およびセパレータ等から構成され、代表的な製造工程の一例を図1に示す。正極工程、負極工程、電解液工程、組立工程に大きく分類することができ、各工程において粉碎・混合・混練といった粉体技術が用いられている。特に、電池性能を大きく支配する正極と負極の活物質製造工程においては、出発原料の多くが粉体であることから最新の粉体技術が集積されている。たとえば、正極の活物質製造工程においては、各種原料を計量・混合・解砕した後に焼成炉で熱処理を行い、固相反応により活物質が生成される。さらに最終粒度に調整するため、その焼成品を粉碎する必要がある。

この他にも、微粉分級、乾燥、粒子複合化、球形化などの処理が、各工程において実施されている。二次電池の製造においては、これら粉体技術が大きな役割

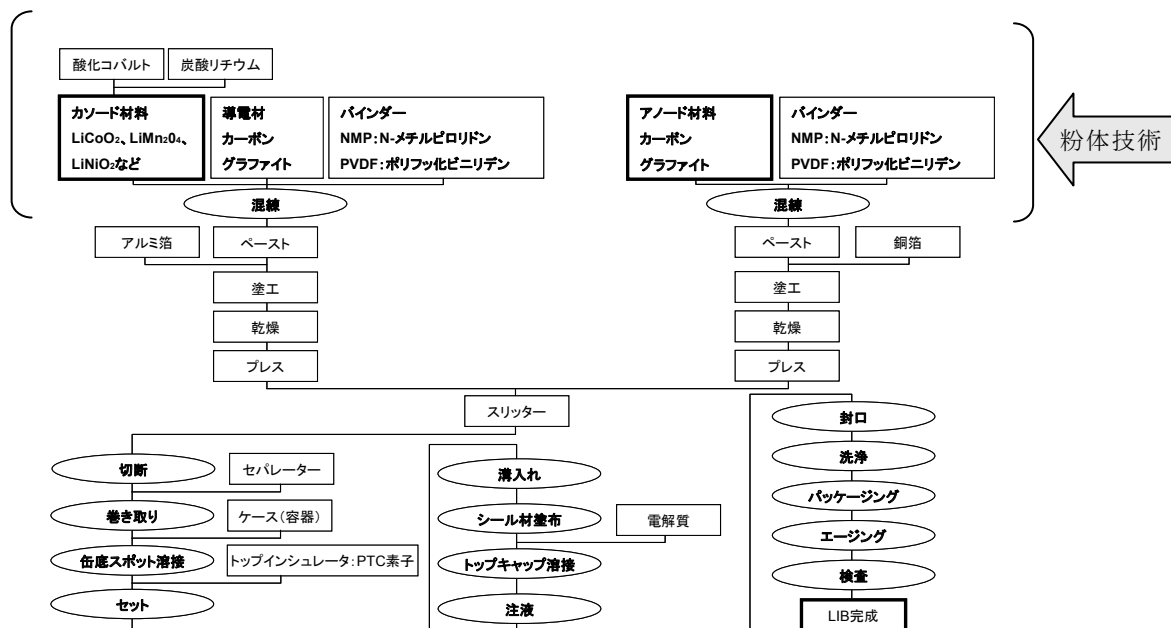


図1 リチウムイオン電池の代表的な製造工程

を担っており、弊社の粉体処理装置を用いたリチウムイオン電池の処理例を以下に述べる。

### 3. 粉砕装置

原料の微細化は、比表面積の増大による反応性の向上に直結することから、電池の製造において基本的かつ重要な処理であると言える。目標平均粒子径は、電池の種類によりサブミクロンから数十ミクロン程度まで広範囲であるが、ある一定の粒子径以下の微粒子が多く含まれると、ハンドリングがむずかしくなるだけでなく、急激な異常反応を引き起こす要因となるため、シャープな粉砕粒度が求められる。また、金属のコンタミネーションが存在すると、電池内部でイオン化された金属が負極表面で析出し短絡するという問題につながるため、耐摩耗の技術が重要視されている。

ここでは、粉砕機構の異なる3機種を紹介する。

#### 3.1 高速回転衝撃式微粉砕機“ACMパルベライザHC型”

ACMパルベライザは、粉砕ハンマー、ライナー、分級ロータからなり、粉砕と分級を機能的かつ効率的に作用させる構造となっている。(図2参照)原料は、高速回転する粉砕ハンマーと周囲のライナーとの間で衝撃作用を受けて粉砕され、さらに高速回転する分級ロータによる遠心力と吸引される粒子の作用力と

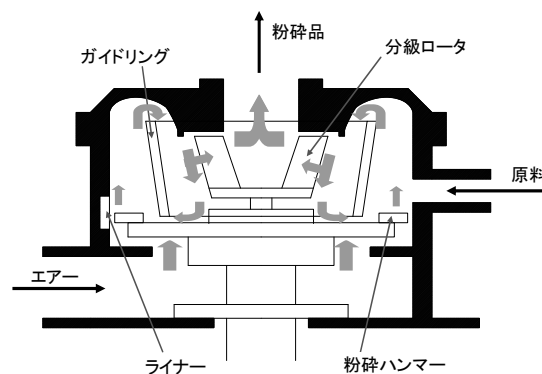


図2 ACMの基本構造

のバランスによって分級作用を受け、所望する微粒子だけが分級ロータを通過し、バグフィルターから粉砕品として連続的に回収される。最近リニューアルしたHC型は、従来のACMパルベライザよりもさらに高い処理能力が得られるだけでなく、粉接部の部品が全てモノブロックのオールセラミック製(ロータ:ジルコニア製, 固定壁:アルミナ製)という特長を持つ。

代表的な正極活物質コバルト酸リチウムの原料である炭酸リチウムをACM-30HC(粉砕モータ22kW)で粉砕し、従来のステンレス製と比較した結果を表1に示す<sup>2)</sup>。この表より、HC型は従来型の約2倍の処理能力を有し、鉄分のコンタミネーションがほとんど増加しないことがわかるが、このような省エネルギーと耐摩耗の両面で優れた性能が評価され、リチウムイ

オン電池を中心に多くの分野で納入されている。

参考データとして、本装置および各種粉砕機による正極材、負極材の粉砕例を表2に示す。

### 3.2 ターゲット型ジェットミル“ミクロンジェット MJQ 型”

高速回転衝撃式微粉砕機よりもさらに微細な数ミクロンオーダーの微粉砕が必要な場合には、ジェットミルが用いられる。ジェットミルには、ノズル対向型、ターゲット型、スパイラル型に大別されるが、ここではミクロンジェット MJQ 型を取り上げる<sup>3)</sup>。

ミクロンジェット MJQ 型は、図3のように粉砕ノズル、ターゲット、分級ロータから構成されており、

原料は粉砕ノズルからの音速レベルで噴射される気流に乗ってターゲットに衝突し粉砕される。その後、機内を旋回しながら所定粒径の微粒子が分級ロータを通過し、粉砕品として回収される。本装置は、従来型のジェットミルと比較してかなりコンパクトな構造となっており、機内滞留量が少なく分解洗浄が容易であり、各種のオールセラミック仕様にも対応できる点が特長といえる。粉砕能力においても、弊社のジェットミルと比べて高い性能が得られており、図4に黒鉛の粉砕結果を示す。

ネオジウム磁石の原料粉砕用として開発されたものであるが、セラミックによる耐摩耗が可能であることから二次電池用としても期待されており、その他の粉

表1 炭酸リチウム粉砕結果

サンプル名	処理能力 [kg/h]	平均径 [ $\mu\text{m}$ ]	Fe [ppm.]	Zr [ppm.]
原料(炭酸リチウム)	—	数百	5.03	0.023
ACM-30 (ステンレス仕様) 粉砕品	470	6.3	58.1	0.030
ACM-30HC (セラミック仕様) 粉砕品	790	5.6	5.08	0.096

表2 各種粉砕機による粉砕例

粉砕機	型式	原料名	原料粒度 D50 [ $\mu\text{m}$ ]	粉砕品粒度 D50 [ $\mu\text{m}$ ]	処理能力 [kg/h]
ACMパルベライザ	ACM-15HC	正極材	max 5mm	17	230
ACMパルベライザ	ACM-15HC	負極材	55	20	250
ACMパルベライザ	ACM-30HC	正極材	max 3mm	11	380
ACMパルベライザ	ACM-30HC	負極材	300	9.0	120
ミクロンジェット	MJQ-1	正極材	25	7.3	8
ミクロンジェット	MJQ-1	正極材	18	0.8	24
ミクロンジェット	MJQ-1	負極材	350	9.4	63
プルビス	PV-600	正極材	22	1.2	26
プルビス	PV-600	正極材	1.8	0.8	90
プルビス	PV-600	負極材	12	5.5	100

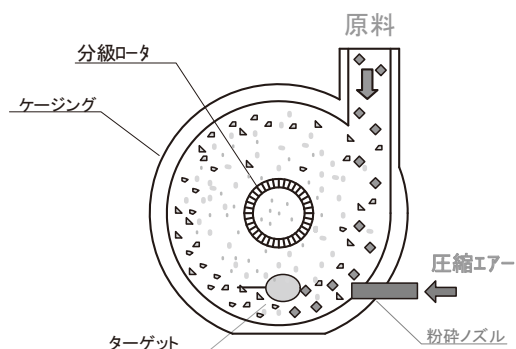


図3 MJQの基本構造

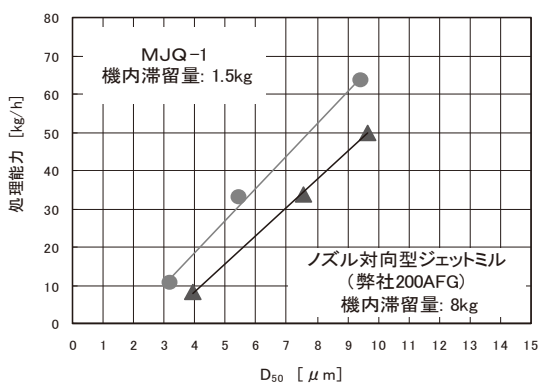


図4 黒鉛の粉砕結果

砕例を先の表 2 に示す。

### 3.3 乾式媒体攪拌ミル “プルビス”

ジェットミルよりもさらに微細なサブミクロン領域の超微粉碎が必要な場合には、一般的にボールミルが用いられ、図 5 に分級機を内蔵した乾式媒体攪拌ミルであるプルビスの構造を示す<sup>4)</sup>。

プルビスは、直径数ミリ程度の媒体ボール（主にジルコニアボールを使用）を強制的に攪拌する粉碎部を装置下部に持ち、上部より投入された原料が媒体ボールと共に攪拌される際に強力な衝撃力、圧縮力、せん断力、摩砕力の作用を受けて微細化される。底部から均一に流入する気流により、粉碎品は装置上部の高速回転型分級部に運ばれ、所望する微粒子だけが気流といっしょに機外に排出される。媒体ボールの運動が激しいため、粉碎部の材質はセラミック製（攪拌ピン：ジルコニア、ケーシング：アルミナ）を標準仕様としており、分級ロータの材質も原料の摩耗性に応じて各種のオールセラミック製が使用される。

同一の正極材原料をプルビスとミクロンジェット MJQ 型で、それぞれ最も細くなる条件で粉碎したときの比較結果を図 6 に示す。プルビスの方が、かな

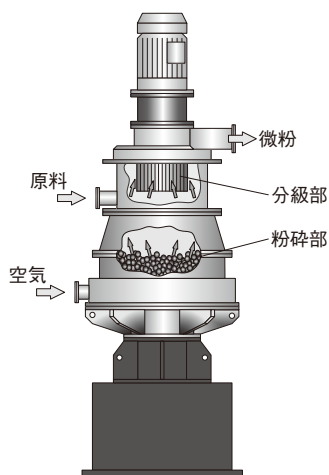


図 5 プルビスの構造

り細かい粉碎品を生成できるだけでなく、コンプレッサーを動力源としない本装置は単位消費エネルギー当りの処理能力の点でかなり有利であることがわかる。他の実験結果も同様の傾向を示している。

もちろん、粉碎原理上 媒体ボールの摩耗を避けることはできず、通常 数十から数百 ppm のコンタミネーションが存在するが、乾式による連続粉碎でサブミクロン粒子を効率よく得られることから、今後さらに微細化が進むであろう二次電池の粉碎の要望に十分対応できる粉碎機として注目を浴びている。参考データとして、先の表 2 に粉碎例を示す。

### 4. 媒体攪拌型気流乾燥装置 “ゼルビス”

粉体の製造過程で、湿式プロセスの後段に乾式プロセスを設ける場合には、乾燥装置がどうしても必要となる。乾燥装置は熱の与え方によって、直接加熱型と間接加熱型に分類されるが、二次電池に製造プロセスにおいては、乾燥と同時に ある程度の粉碎・分散が求められることから、直接加熱型の気流乾燥機がよく用いられる。弊社の気流乾燥機の中から、リチウムイオン電池正極材のスラリー原料の乾燥に最適な媒体攪拌型乾燥装置ゼルビスを紹介する<sup>5)</sup>。

ゼルビスの本体構造を図 7 に示す。供給されたスラリーは、分散部の攪拌ロータおよび媒体ボール（直径 8 mm 程度）により強力な分散作用を受ける。この作用により原料は、媒体ボール表面に薄い液膜を形成すると同時に、下部から流入する熱気流（最大 300℃）と媒体表面で熱交換し剥離する。剥離した乾燥品は媒体ボールの衝撃力により微細化され、気流とともに機

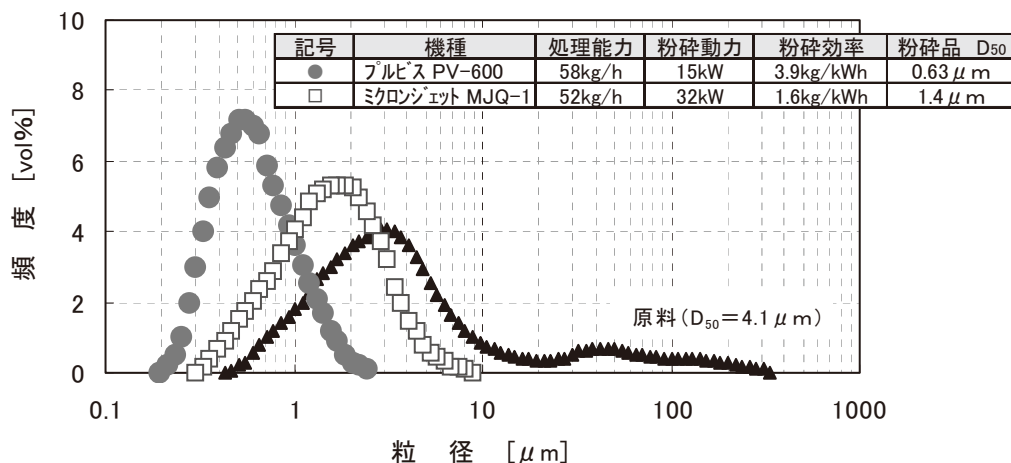


図 6 正極材粉碎結果の比較

外に運ばれ捕集機で回収される。プルビスと同様、媒体ボールを使用するため、機内の部品はセラミック製を標準としている。

なお、原料中に有機溶剤を含む場合には、コンデンサーを組込んだ窒素循環フローにて対応することができる。

気流乾燥機に共通していえることであるが、機内の平均滞留時間が短く、基本的に恒率乾燥期間での乾燥であるため、熱風温度や排気温度により乾燥品の湿分を幅広くコントロールすることはむずかしく、大抵は1～3%程度となる。ppm オーダーまでの乾燥を望む場合には、滞留時間を任意に大きくとれる間接加熱型の乾燥機が必要となる。

乾燥品の粒度分布は、攪拌ロータの回転数などにより、ある程度の調節を行えるが、原料自体の分散・凝集性に左右されるところが大きい。電池以外の材料も含めて、これまでの実験結果から原料スラリーと乾燥品の粒子トップサイズ (95%径) の関係を図8に示したが、原料と同程度となるものから大きな凝集体になるものまで様々である。

また、スラリー乾燥機としてよく使われる噴霧乾燥機と比較すると、ゼルビスの熱容量係数は数十倍と

大きい。乾燥機本体が格段にコンパクトになる点と、粘性の高い原料スラリーでもそのまま処理できる点が大きな特長と言える。

本装置による正極材料の乾燥結果の一例を表3に示す。

## 5. 粒子複合化装置 “ノビルタ”

正極・負極ともに集電体であるアルミ箔・銅箔に塗工するために、複数の成分を混練しペースト化を図っているが、正極においては電気伝導率を高めるために、カーボン粒子などの導電助剤を添加することがある。凝集性が非常に強い導電助剤をいかに均一分散させるかが電池反応において非常に重要であり、混練工程の前に図9のような乾式粒子複合化装置 “ノビルタ” が用いられている<sup>6)</sup>。

ノビルタは、マクロ的な混合から超精密混合までの広範な粉体混合を短時間で処理できると同時に、バインダーを用いることなくナノ粒子の複合化を効率的に行えるバッチ型の高機能粉体処理装置である。水平円筒状の混合容器内で、特殊形状のブレードを周速30m/s以上の高速で回転させることにより、衝撃・

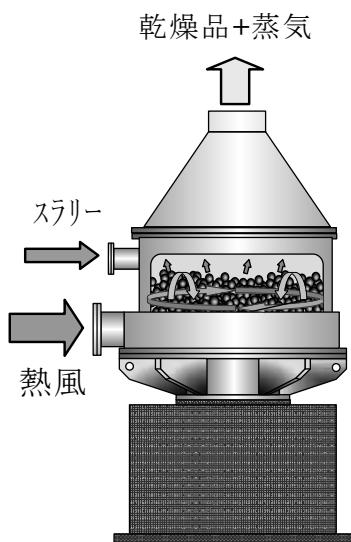


図7 ゼルビスの構造

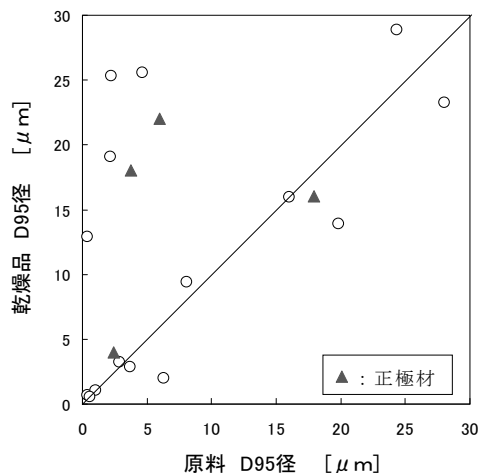


図8 原料と乾燥品の D95径

表3 ゼルビス (XB-450) による乾燥例

原料名	原料湿分	風量	処理能力	熱風温度	出口温度	乾燥品湿分
	[%W.B.]	[m <sup>3</sup> /min]	[kg/h]	[°C]	[°C]	[%W.B.]
二次電池正極材	68	25	105	330	110	2.5
二次電池正極材	45	25	95	300	150	1.2



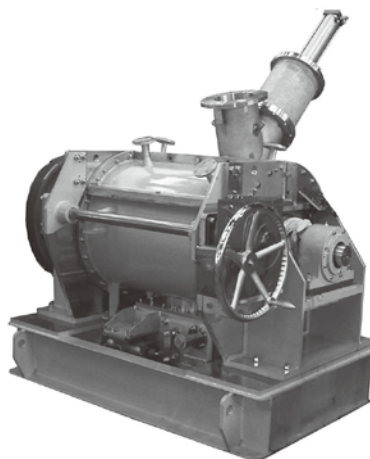
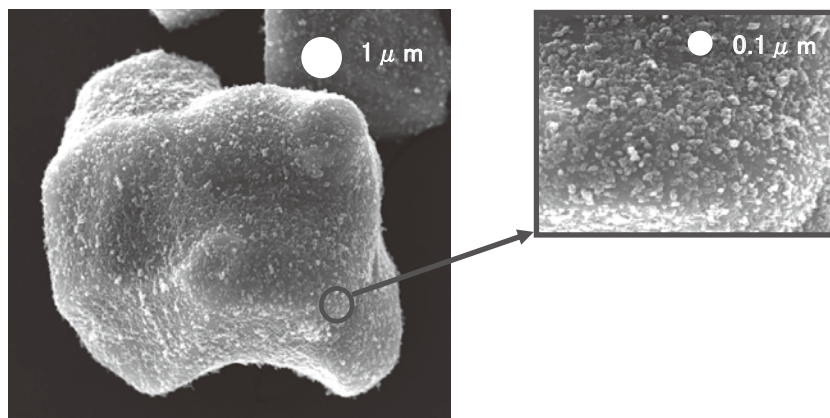


図9 ノビルタ (NOB-700) の外観

図10 コバルト酸リチウム粒子 (10 $\mu$ m) とカーボンナノ粒子 (50nm) の複合処理品

圧縮・せん断の力が微粒子個々に均一に作用するように設計されている。また、水冷ジャケット構造により機内温度をコントロールでき、摩耗性の強い原料に対しては、超硬型やセラミックス型のオプションが準備されている。

図10は、正極活物質コバルト酸リチウム（母粒子）とカーボンナノ粒子（子粒子）を、本装置で複合化処理したときのSEM写真であり、カーボン粒子が凝集せずにコバルト酸リチウム粒子の表面に均一に分散し複合されていることがわかる。その結果、導電性のネットワーク構造を形成することができ、電池の内部抵抗が減少して、電池出力がアップすることが実証されている<sup>7)</sup>。また、本処理品でペーストを作製すると流動性が飛躍的に向上し、少ない溶媒量で混練できるといった結果も得られている。このようなカーボン材料を正極活物質粒子表面に被覆させるという複合化処理は、マンガン酸リチウム、ニッケル酸リチウム、リン

酸鉄リチウムなどにも可能であり、優れた電池の開発に用いられている。

## 6. おわりに

本稿では、リチウムイオン電池の製造工程において、当社が関与している最新の粉体機器をいくつか紹介した。

さらに高性能な電池特性を目標に、二次電池材料の基礎研究が日進月歩で進展している中で、省エネルギー・低コストで実用化できる新たな粉体機器や粉体処理プロセスが、これまで以上に強く求められているのも事実である。これらの期待に応えるべく、現状の粉体技術のレベルをブレイクスルーするような革新的な粉体機器の開発を目指して、日々切磋琢磨していく所存である。

### 引用文献

- 1) 二次電池販売数量長期推移 (経済産業省機械統計), (社) 電池工業会, <http://www.baj.or.jp/statistics/01.html>.
- 2) 千葉智幸, 産業機械, No.10, P.49 (2010).
- 3) 柴田高志, 粉碎, No.54, P.64 (2011).
- 4) 猪木雅裕, サブミクロン・ナノレベルの粉碎・分散技術とプロセスの向上, P.335, (株)情報機構発行 (2009).
- 5) 千葉智幸, 粉体技術, No.2, P.78 (2010).
- 6) 猪木雅裕, 機能材料, Vol.24 No.27, P.77 (2004).
- 7) 門脇ら, 第36回技術討論会テキスト「電池の高性能化と粉体技術」, P.70 (2001).

### Captions

Fig.1 The typical manufacturing process of lithium-ion battery

- Fig.2 The basic structure of ACM pulverizer
- Fig.3 The basic structure of MJQ (Micron Jet Q type)
- Fig.4 The grinding result with graphite
- Fig.5 The basic structure of Pulvis
- Fig.6 The comparison of grinding results for positive-electrode material
- Fig.7 The basic structure of Xerbis
- Fig.8 The particle diameter of raw material and dried product
- Fig.9 The appearance of Nobilta
- Fig.10 The composite particle with lithium cobaltate ( $10\mu\text{m}$ ) and carbon (50 nm)
- Table 1 The test result with lithium carbonate
- Table 2 The grinding examples by ACM, Micron Jet and Pulvis
- Table 3 The drying examples by Xerbis