

電池材料評価に期待される粉体測定機器の紹介 Introduction of the Powder Characteristics Measuring Equipment that can be Utilized for the Evaluation of Battery Materials

笹辺 修司, 辻 圭師
Shuji SASABE, Yoshinori TSUJI

ホソカワミクロン株式会社 粉体工学研究所
Powder Technology Research Institute, Hosokawa Micron Corporation

Abstract

As more and more companies handle increasingly refined high-grade products, further evolution in powder evaluation methods are essential to match the enhancement of production process and maintain quality control.

Development of new products should evolve hand in hand with the evaluation process. The following is a report regarding our new evaluation equipment which is developed accordingly to the growing needs of powder evaluation.

1. 緒 言

スマートエネルギーと呼ばれる様々なエネルギー源の中核を成す電池への要求は益々高く、厳しくなりつつある。こうした背景の中、電池特性向上を目的とした粒子設計が注目されている。これは、二次電池の電極材料のほとんどが、粉体を用いて製造されており、電池製品の特性が粉体の特性に影響を受けるからである。この粉体の物性を最終製品の性能向上に繋げるには、様々な粉体の特性を把握する必要がある。当社では、粉体技術のひとつとして、機能性粉体の開発を側面からサポートする粉体物性評価装置を開発・製造・販売している。¹⁾

本発表では、当社の代表的な測定装置の紹介と電池材料の評価の一例を紹介する。

2. 粉体特評価装置 パウダテスタ

パウダテスタは安息角、凝集度など7種類の主要な粉体特性値と固めかさ密度など3種類の補助値を1台で測定し、1965年に米国 R.L.Carr 氏が提唱した指数として、粉体の「流動性」と「噴流性」²⁾を定量的に評価できる総合的な粉体特性評価装置である。

粉体特性測定の世界標準的な装置であり、1969年に初代 PT-A 型が開発されて以来、40年余りにわたって進化を繰り返し、全世界で3,500台以上の納入実績を持つ。電池材料、トナー、医薬等あらゆる業界で、製品の品質管理、製造プロセスの設計・最適化、新製品開発における特性評価等、種々の用途で使われている。

9代目となるパウダテスタ PT-X (図1)は、世界中のパウダテスタユーザの声を集約し、全面的な改良



図1 パウダテスタ PT-X

を行い、測定の精度、安定性、操作性をさらに向上した。

測定可能な項目は、下記の通り。

【7種の特性値】安息角、圧縮度、スパチュラ角、凝集度、崩潰角、分散度、差角

【3種の補助値】ゆるめかさ密度、固めかさ密度、均一度

また、オプション測定として以下の3種の測定が可能である。

- ・固めかさ密度の測定を繰り返し、規定の割合以上に粉体が詰らなくなる状態のかさ密度を求める。〔平衡点検索〕
- ・JISに準拠した乾式篩い分け試験により、10%、50%、60%、90%通過粒子径を求めることができる。最大で12段篩いをを用いた測定が可能。〔簡易粒子径分布測定〕
- ・タップ密度自動計測ユニット（図2）により、ガラス製メスシリンダを使用したタップ密度の測定を自動で行うことができる（USP米国規格）。日本薬局法、米国材料規格（ASTM）に準拠した測定に加え、川北式評価法を用いた粉体層の圧密特性の評価



図2 タップ密度自動計測ユニット

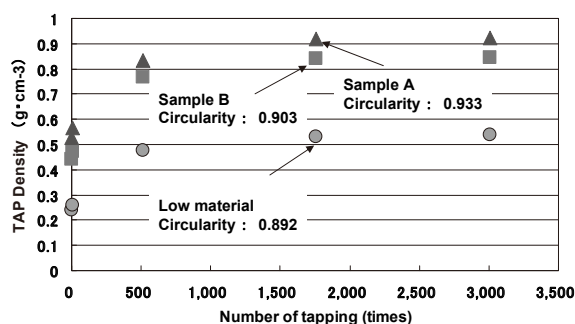


図3 天然黒鉛のタップ密度計測結果

が可能。粉体体積を画像センサで自動計測しており、サンプル供給後はタッピングによる粉体体積の減少がなくなるまで無人で測定を行うことができる。〔タップ密度測定〕

図3にタップ密度自動計測ユニットを用いた円形度の異なる天然黒鉛のタップ密度の計測例を示す。

本装置の主な特徴は、下記の通り。

- ・各測定は付属PCの操作説明画面に沿って行うことで、初心者でも簡単に個人差なく測定ができる。
- ・ソフトウェアは、日・英・独・中・韓の5ヶ国語対応（オプション）。
- ・人為的な差が生じる動作を自動化し、高い測定精度、再現性を確保。
- ・高付加価値試料向けに小容量の安息角テーブルおよびかさ密度測定用カップを用意。

本機は世界の様々な分野で利用されており、歴代パウダテスタは、100件を超える学术论文に引用され、粉体の商取引において、通称PT法として本機の測定データが、品質保証に広く利用されている。

3. 浸透速度測定装置 ペネトアナライザ

ペネトアナライザ（図4）は、粉体層に浸透する液体（媒液）の重量の経時変化から浸透速度を求めることにより、粉体と液体との親和性（ぬれ性）を評価する装置である。

製品化の工程では、乾式プロセスのみで最終製品となることは少なく、液体中に分散後、塗布・成形等の工程を経て、素材化・デバイス化されることが多い。そのため、材料開発や量産品の品質管理を行う上でも



図4 ペネトアナライザ PNT-N

粉体の表面・界面特性を定量的に評価することは非常に重要である。

ペネトアナライザ PNT-N は、アプリケーションの多様化に 대응べく、測定精度、安定性、操作性の向上といった全面的な改良を行った装置である。

固体表面のぬれ性評価法に接触角の測定がある。しかし、測定サンプルの成形（固体化）やその表面の調整方法、特に表面粗さは、測定結果への影響が大きく、その粗さ調整された研磨面は必ずしも粒子表面の状態を代表するものとはいえない。粉体のぬれ性測定では、粉体層内で形成している細孔が一般的な毛管よりなるモデルを仮定し、粉体層を液体に接触させ、毛細管現象によって、液体が粉体層の細孔内に浸透し、その上昇度合いを計測する。その浸透する速度は、液体と親和性が高いものほど速く浸透し、液体と粉体層の親和性に密接な関係があるとされている。この親和性の関係は、Washburn の式で示される。³⁾

$$\frac{W_L^2}{t} = (S \cdot \varepsilon \cdot \rho_L)^2 \frac{r \cdot \gamma_L \cdot \cos \theta}{2\eta_L} \dots (1)$$

W_L ：浸透重量， t ：時間，

S ：セル（粉体層充填部）断面積， ε ：空隙率，

ρ_L ：液体密度，

r ：粉体層内の粒子が形成する毛細管半径，

γ_L ：液体表面張力， η_L ：液体粘度，

θ ：液体と固体表面がなす接触角

ペネトアナライザでは、上式の浸透重量 W_L をリアルタイムで計測し、その親和性を評価している。

本機は電子天秤、測定セル、液体の入った受皿とその受皿の昇降部で構成され、測定セルは、電子天秤に吊り下げて固定しておき、受皿を移動させることで粉体層と液体を接触させて、浸透重量の測定を行う。

一般の接触角の測定とは異なり、成形や焼成を行わないため、粉末やシート状の形態でもぬれ性評価が行える。測定前の前処理は、粉体層形成のためのタッピング処理のみである。本体にタッピング処理したセルをセットするだけで簡単に測定することが可能である。

粉体層の細孔内の液体浸透量を測定するため、粉体の充填状態がデータの再現性に影響を及ぼす。そのため、持ち上げ高さ精度の向上やタッピングストロークの任意変更できる専用タッピング装置を開発した。粉体に応じた条件設定をすることで、常に安定した充填状態を再現させることが可能である。

対応可能な測定サンプルは粉体以外に多孔質体、繊維、紙のようなシート形状の材料など多岐に亘り、電池缶向け測定治具も用意している。液体は、水や有機溶媒で、亜麻仁油のような比較的流動性の高い油系液体が用いられる。また、液体温度調整ユニットも用意している。

測定例として、図5に表面処理有無カーボンブラックの測定結果を示す。

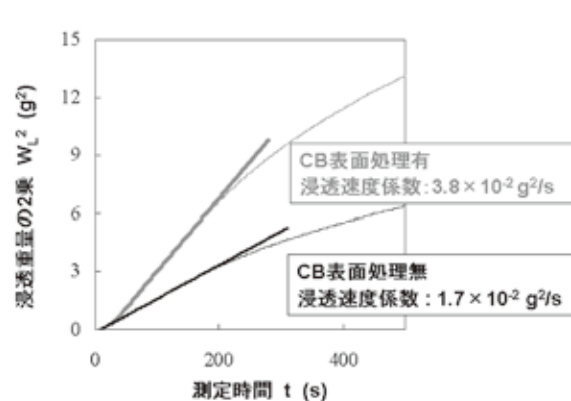


図5 CB スラリーの分散性と浸透速度の関係

4. 湿式篩い分け装置 ヴィブレット

ヴィブレット（図6）は上下1 mmの強振動とムラの無い散水によって、効率よく篩い分けが行えるJIS 篩対応（Φ200mm, Φ75mm）のポータブルな試験室用湿式篩い分け機である。

従来行われている湿式の篩い分け作業は、レーザ回折・散乱法の粒度測定機や乾式篩い分けでは測定が困難な凝集性の強い粉体や微量の粗大粒子測定用に利用



図6 ヴィブレット

されている。測定の目的から、主に品質管理に利用され、慎重な作業を求められるが、実作業は水道水を篩の上部から散水しながら、サンプルを筆などで分散させる、篩杵を叩く等の衝撃を与えるといったアナログ的な工程である。また、この作業はかなりの手間を要し、また、個人差が生じやすいという問題もある。

ヴィブレット VBL は、散水用スプリンクラ部、篩分部、振動発生部から構成されており、水道の蛇口と本体に給水用ホースで接続、AC100V-240V 電源ケーブルをコンセントに接続することで稼動できる。本体に供給された液体は、シース上にセットされた回転するスプリンクラにより、シース上のサンプルに噴霧される。液圧でスプリンクラを回転させ、シース全面に満遍なく液体を当てているので、場所によるバラツキ無しに篩い分けが可能である。また凝集が解砕されにくい場合、バルブ調整で液量（液圧）を上げるが、その場合でもスプリンクラの回転数を一定にしたいという要望に応えるため、液量とスプリンクラの回転数を独立に制御できる（オプション）仕様も用意している。

一般に湿式篩いでは、細かい目開きのシースを使う場合、篩い目に液膜が張ってしまい、液体やサンプルが通過しにくくなり、あふれ出してしまう、または篩い分け時間が長くなるという問題がある。本機では、電磁方式によって篩い面を直接・強力に振動させ、液膜の形成を防止し、且つサンプルの凝集塊を解砕し、サンプルと水が網面をスムーズに通過することで、効率的な湿式の篩い分けを実現している。

オプションのハイスpek型では、給水用電磁弁、流量計、スプリンクラ回転用モータ、制御基板を搭載し、散水・振動の ON/OFF タイミング、散水量、スプリンクラの回転数、稼動時間を任意に設定することが可能であり、最適な篩い分けが行える。例えば、微粉の篩い分け時に、篩面への付着などによる目詰まりで、篩い分けが行えない場合、振動を与えながら散水することで、篩い分けが行えるなど熟練者の経験知を再現させることを可能としている。

操作は、篩、スパーサを本体に設置し、被測定物を投入後、水道バルブを調整することで操作が開始される。シンプルな構成であることから、操作は簡単で、篩い分け中に人手を必要とせず、短時間で篩い分けが可能としている。

強振動と全面散水化により、測定時間は従来機の最大 1/3、使用する水量は 1/6 に抑制できる。また、

最小目開きは 5 μ m（社内テスト）の篩まで対応可能である。

JIS Φ 75mm 篩を利用することができ、高価な粉体向けの測定、乾燥時間の短縮による工数の軽減が図れる。篩は、JIS, ISO, BS, DIN, Tyler, ASTM にも対応可能である。

乾粉のみではなくスラリーの連続処理が可能で、最大排出量 10 リットル / 分により、多量のスラリーを連続的に供給することで、スラリー中の微量な粗大粒子の除去が可能である。また、強凝集性、超微粉のサンプルや細かな目開き向けに超音波振動機能を用意し、特殊仕様として、溶剤にも対応可能である。

計測例として図 7 に目開き 16 μ m の篩を用いた JIS 標準粉体のタルクの篩い分けの結果を示す。手篩いと比較すると短時間処理の可能性を示唆する結果となった。

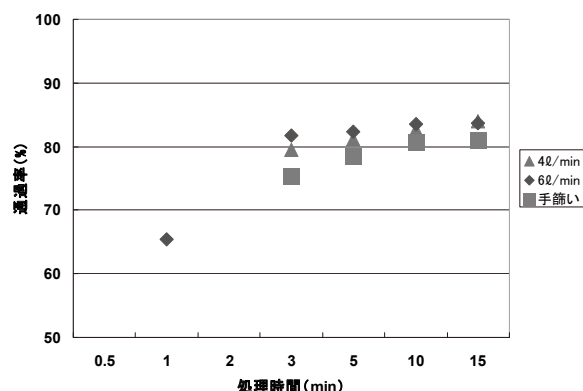


図 7 VBL 篩い分けの結果

5. オンライン粒子径測定装置 オプティサイザ (OPTISIZER)

オプティサイザ（図 8）は、プロセスライン中を流れる粉体の粒子径分布をリアルタイムで連続的に測定し、パソコン画面上でモニタリングが可能なオンラインの粒子径分布測定装置である。

プロセスラインを流れる製品の管理では、作業者が周期的にサンプリングを行い、測定室において粒子径分布を測定する方法が主流であるが、不具合が生じた場合に次のサンプリング時まで不良品を作り続けてしまうなど、タイムロスが生じてしまう。

本装置によりライン中の粒子径分布をモニタリングする事で、品質管理やプロセス管理に要する時間及びコストを低減し、生産性や製品競争力の向上に貢献する。また、粉塵爆発性原料が不活性ガス中で処理され

る場合も、大気サンプリングすることなく、粒子径分布を測ることが出来、品質管理に有用である。

図9に構造図を示す。本機はレーザ回折・散乱法を用いて粒子径分布を測定している。エジェクタより、プロセスライン中に設置されたサンプリングノズルから粉体が吸引・分散され、測定セルへサンプルが供給され、粒子径測定が行われる。測定後の粉体は再びプロセスライン中に戻される。測定された粒子径データはPCに送られ専用ソフトにて解析・表示される。さらに解析データを外部出力することで、プロセスラインへのフィードバック制御も可能である。

本体はレーザ発振部と検出部が一体の構造となっており、測定セルの脱着により光軸に影響を与えないため、測定セルの清掃や交換が容易に出来る。独自のエア洗浄方式を採用しており、パージエア、シースエア及びセルクリーニングエアによって粉体が測定セルに付着し難い構造となっている。

プロセスラインからサンプリングを自動で連続的に行うので、従来人手に頼っていた人的コストを削減できる。測定が終わった粉体は再びプロセスラインに戻る。

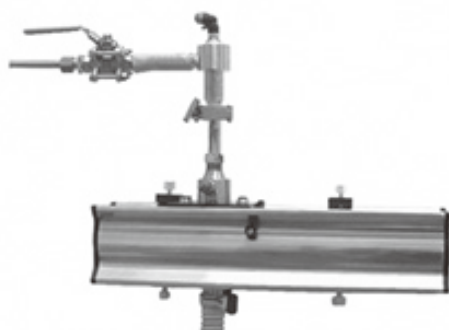


図8 オプティサイザ

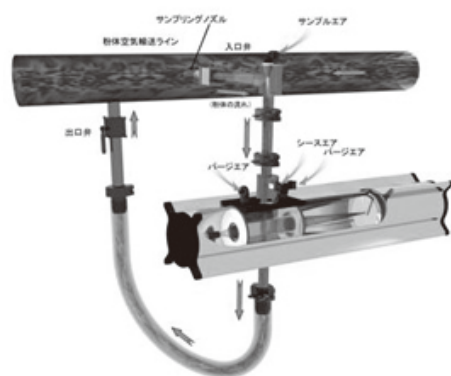


図9 オプティサイザの構造図

されるので製品ロスが無い。またリアルタイムでモニタリングを行うことにより、プロセスラインの最適化による製造能力及び品質の最適化やエネルギーコストの削減が比較的安価なインシャルコストで実現出来る。

図10に炭酸カルシウムの測定例を示す。光学濃度の変化にも計測結果の影響は少なく、安定した測定が可能である。

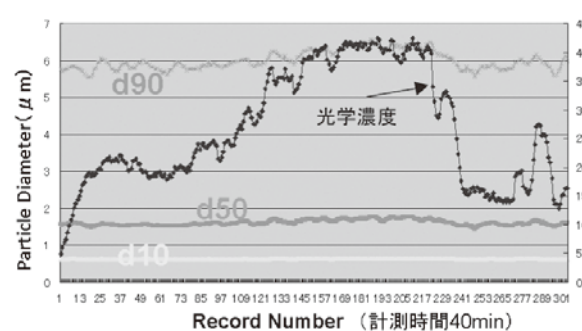


図10 JIS 炭酸カルシウム

6. おわりに

本発表では、当社の最新の粉体測定機を紹介した。さらに高性能な電池特性を目的とした電池材料の基礎研究の過程で、活用いただける粉体機器・システムの開発を通じて、社会貢献を目指していく所存である。

引用文献

- 1) 猪ノ木雅裕：粉碎，No.56，24（2013）.
- 2) Ralph L. Carr. *Chemical Engineering*, Jan. 18, 166（1965）.
- 3) 彼谷憲美：材料技術，Vol. 7，No. 6，205（1989）.

Captions

- Fig. 1 Powder Tester model PT-X
 Fig. 2 Automatic Tapped Bulk Density Measuring Unit
 Fig. 3 PENETO ANALYZER model PNT-N
 Fig. 4 Viblette
 Fig. 5 OPTISIZER
 Fig. 6 Structural drawing of OPITISIZER
 Fig. 7 The result of tap density measurement of natural graphite
 Fig. 8 The result of the Penetration rate of carbon black
 Fig. 9 The result of wet sieving
 Fig. 10 The screen of the measuring result of XO (calcium carbonate of JIS)