研 究

二酸化マンガナーカーボン系材料の複合化操作とその評価

寺下敬次郎, 橋本 達也, 宮南 啓

大阪府立大学工学部化学工学科, 〒599-8531 堺市学園町 1-1.

Production and Evaluation of Composite of Manganese Dioxide and Carbon-based Material

Keijio Terashita, Tatsuya Hashimoto and Kei Miyanami

Department of Chemical Engineering, Osaka Prefecture University, 1-1 Gakuen-cho, Sakai 599-8531.

Received June 23, 1998

SYNOPSIS

For wide-scale use in small electronic devices and other equipment, manganese dioxide lithium batteries are produced by the process of mixing, granulating, shaping, and drying (the wet process). This process, however, uses binder liquid and other substances. High costs, environmental pollution, and imperfect drying of such substances are problems. To eliminate the need for binder liquid in the anode pellet-shaping process, this study attempted to use a high-speed shear mill to produce a composite of manganese dioxide and graphite (carbon black)-based particles. The particle fluidity and size distribution were measured. Composite particles were shaped into anode pellets, whose electric resistance and density were examined. The following was concluded:

The dry coating method can design composite particles for anode pellets without binder liquid. The present results show clarify the optimal operating conditions of a mixer for designing composite particles that have excellent design parameters, such as high fluidity and improved electric resistance. The dry method can shape anode pellets of greater electric resistance than the wet process.

KEY WORDS

dioxide lithium battery, graphite, composite particle, dry coating, pellet-shaping process

1 緒 言

小型電子機器などに汎用されている二酸化マンガナーリチウム電池の正極成形体は、前報¹⁾で述べたように、正極活性物質には二酸化マンガナー、導電材にカーボン、フッ素系樹脂を結合剤(添加剤)としてそれぞれ採用し、さらに結合液(精製水)を用いて造粒を行い、その後乾燥・成形プロセスにより生産されている場合が多い。この製造プロセスを本研究では「湿式造粒法」と便宜的に呼ぶことにする。しかし湿式造粒法では、結合剤および結合液を採用していることから、コスト高や環境問題ならびに乾燥プロセスなどに問題がある。したがって、結合液や結合剤と呼ばれているフッ素系樹脂を用いなくて、正極成形体を設計することができれば理想的である。

そこで本研究では、コイン形電池用正極成形体の作製において結合剤および結合液を含めたバインダーレス化の基礎的研究として、高速剪断ミルにより二酸化マンガナーカーボン(黒鉛)系粒子の複合化を乾式コーティング法で試みた。複合化処理さ

れた粒子の流動性や粒度分布を測定するとともに、複合粒子を用いて成形体を作製し、正極成形体の密度ならびに電気抵抗などを調べた。これらの結果に基づいて、バインダーレス化により機能に優れた正極成形体が作製される複合化条件を考察した。

2 粉体原料、複合化・成形操作および評価

2.1 粉体原料

正極の粉体原料には前報¹⁾と同様に二酸化マンガナーと黒鉛を用いた。当然のことながら結合剤(添加剤)であるフッ素系樹脂、ならびに結合液(例えばPVA)は省かれている。黒鉛は導電を目的とした添加材であるが、少ない添加量で優れた導電性が得られた場合、成形体に二酸化マンガナーを多く充填できるなどの利点がある。すなわち、放電性能の向上が期待できる。そこで黒鉛の添加率は予備実験に基づいて15wt%とした。

2.2 複合化操作および評価

二酸化マンガンを黒鉛を一定の比率で万能混合攪拌機²⁾内に装入して、自転速度: 0.83rps・公転速度: 2.5rpsの条件下にて300秒間予備混合した。次に予備混合された混合物を、複合化装置である高速剪断ミル³⁾(Fig.1)内に仕込み、複合化実験を行った。高速剪断ミルの構造および特徴などは既に述べられている^{4,5)}ので、詳細な説明は省略する。

複合化は主に容器とインナーピースの間隙における剪断・圧密・転動作用により促進されることが知られている^{3,4)}。そこで複合化実験は、容器とインナーピースのクリアランス、容器の回転速度、処理時間および原料である粉体の仕込み量(処理量)を変化させて行うことにした。

なお、本研究においては実験条件を特に断らない限り、粉体の仕込み量 $50 \times 10^{-3}\text{kg}$ 、黒鉛の配合割合 15wt%、容器とインナーピースのクリアランス 1.0mm、容器の回転速度 33.3rps、複合化処理時間は 900 秒である。

複合化処理された正極材粒子の評価には、まず、粉体の見かけ密度や圧縮度ならびに粒度分布などを測定した。ここで粒度分布はレーザー回折散乱式粒度分布測定装置(マイクロトラック FRA)、粉体の見かけ密度および圧縮度については粉体特性測定装置(パウダーテスタ PT-E)により、それぞれ測定している。

次に二酸化マンガへの黒鉛のコーティング・固定化状態を検討するために、簡便な方法として超音波洗浄器を用いた。まず、複合化処理された粉体 $1 \times 10^{-3}\text{kg}$ を水中で超音波(100W)にて 600 秒間分散させた後、一昼夜静置し、液表面付近に浮遊する黒鉛を分離して水を蒸発させた。次にコーティングされなかった黒鉛の質量を測定し、 W を黒鉛の添加率とすれば、次式より黒鉛の分離率 F が求められる。

$$F = (1 - M) / (1 \times W / 100) \times 100$$

Fig.1 Outline of High Speed Shear Mill.

ここで、 $M = (\text{コーティングされなかった黒鉛の質量}) / (\text{コーティングに用いた黒鉛の質量})$ である。

したがって、 F が小さい値を示すほど二酸化マンガへ黒鉛が強くコーティング・固定化された複合粒子が設計されていることを意味する。

2.3 成形とその方法

成形には前報¹⁾と同一の金型を採用している。複合化処理された粉体 $1 \times 10^{-3}\text{kg}$ を金型内に充填し種々の成形圧のもとで圧縮成形した。電気抵抗 R と成形圧 P の関係を詳細に調べた実験結果から、抵抗値が定常となる成形圧は $P = 145.65\text{MPa}$ 付近であることがわかった。そこで本研究では電気抵抗の測定は成形圧 $P = 145.65\text{MPa}$ の条件下で行うことにした。この成形圧で作製された成形体の直径と厚みを測定することにより、成形体の密度が求められる。

3 結果および考察

正極成形体用の粒子設計では、バインダーレスを目的として乾式コーティング法により二酸化マンガと黒鉛の複合化を試み、複合化された粉体を用いて成形体を作製し電気抵抗や成形体の密度などを測定した。ここで優れた正極成形体は、電気抵抗が低く、かつ成形体密度が高い値を示すことである。そこで本研究では、このような成形体を作製される複合粒子の調製条件を考察することにした。

3.1 粉体原料の仕込み量およびクリアランス

正極の粉体原料である二酸化マンガと黒鉛の複合化状態に影響を与える因子として、まず、粉体の仕込み量(処理量)および容器とインナーピースのクリアランスに注目することにする。ここで基本的な実験条件は 2.2 節に記述した通りである。

高速剪断ミル内への粉体の仕込み量 M_c を種々変化させて複合化実験を行った。結果の一例として電気抵抗 R および成形体密度 ρ_{pel} と M_c の関係を Fig.2 に示す。ここで黒鉛の配合割合は 3wt% である。Fig.2 からわかるように、電気抵抗は仕込み量の増加に伴い減少し、 $M_c = 50 \times 10^{-3}\text{kg}$ 付近で最小値が得ら

Fig.2 Relations of Output M_c with Electric Resistance R and Pellet Density ρ_{pel} .

れている。また、この仕込み量 M_c (処理量)において成形体密度も高いことが確認された。したがって、正極成形体用として優れた複合粒子を設計するには、粉体の仕込み量としては $M_c=50 \times 10^{-3} \text{ kg}$ 付近で複合化操作することが適当と考えられる。この仕込み量において剪断・圧縮・転がりなどの複合化作用が最も有効に働いたと解釈された。そこで以下の複合化実験では粉体の仕込み量 $M_c=50 \times 10^{-3} \text{ kg}$ で行うことにした。

次に複合化実験をクリアランス d を変化させて行い、複合化処理された粉体の見かけ密度 ρ_a 、 ρ_c および圧縮度 C を測定して、その結果をFig.3に示した。ここで ρ_a はゆるみの見かけ密度であり、 ρ_c はタッピングから求められた固めの見掛け密度である。また圧縮度 C は次式で示される。

$$\text{圧縮度 } C = 100 (\rho_c - \rho_a) / \rho_c \times 100$$

圧縮度 C は流動性の指標であり、この値が小さいほど流動性に優れていることになる⁶⁾。

さてFig.3からクリアランス $d=1.0 \text{ mm}$ で複合化処理された粉体は、高密度(ρ_a 、 ρ_c が大)でしかも流動性に優れている(圧縮度 C が小)がわかる。したがって、この条件で複合化された粉体を採用すれば、金型内に比較的均一に充填されるとともに、充填量が正確になると言える。すなわち、正極成形体にクラックなどの問題が生じにくく、品質の整った成形体を作製されると推察される。

複合化処理された粉体を用いて成形体を作製し、その成形体の電気抵抗 R と密度 ρ_{pel} の関係を調べた。その結果がFig.4に示されている。低い電気抵抗に加えて高い成形体密度を示しているのは、クリアランス $d=1.0 \text{ mm}$ で複合化処理した粉体を用いた場合であることがわかる。つまり機能的に優れた正極成形体を作製されていると考えられる。

以上の結果から、クリアランス $d=1.0 \text{ mm}$ 付近で複合化操作を行えば、二酸化マンガーンに黒鉛が良好にコーティングされて、高密度でしかも流動性のよい粒子が設計される。この複合粒子を採用して成形を行った場合、電気抵抗に加えて密度

Fig.3 Relations of Clearance d with Apparent Densities ρ_a , ρ_c and Compression Ratio C .

に優れた正極用成形体を作製されることが明らかになった。

3.2 回転速度および処理時間

容器の回転速度 N を変化させて複合化を行い、処理された粉体の見かけ密度 ρ_a 、 ρ_c と圧縮度 C を測定し、その結果をFig.5に示した。同図において $N=0 \text{ rps}$ にプロットされている見掛け密度は複合化処理前の粉体原料の物性値である。Fig.5から、高密度(ρ_a 、 ρ_c が大)で流動性のよい(C が小)複合粒子が設計されているのは、 $N=33.30 \text{ rps}$ 付近であることがわかる。すなわち、ハンドリングにおいて良好な正極成形体用の複合粒子が設計されていることになる。

Fig.6には成形体の電気抵抗 R および密度 ρ_{pel} と回転速度 N の関係が示されている。電気抵抗 R が低くて、高い成形体密度 ρ_{pel} を示して正極成形体に優れているのは、回転速度 $N=33.3 \text{ rps}$ 付近で複合化操作を行って得られた粉体を用いた場

Fig.4 Relations of Clearance d with Electric Resistance R and Pellet Density ρ_{pel} .

Fig.5 Relations of Rotational Speed N with Apparent Densities ρ_a , ρ_c and Compression Ratio C .

合である。つまり高密度で流動性の良好な複合粒子を採用すれば、電気抵抗と密度に優れた正極用成形体が作製されることが再確認された。

複合粒子の粒径と複合化処理時間 t の関係を調べた。その結果を Fig.7 に示す。複合粒子の粒径 d_{90} , d_{50} , d_{10} は処理時間が長くなっても大きな増減は見られない。この結果から、粒子の粒径とその分布が大きく変化することなく複合化されていることがわかった。すなわち、複合化過程において、剪断・圧縮・転動作用により二酸化マンガ粒子の破碎あるいは凝集などが顕著に生じていないと解釈される。

黒鉛の分離率 F と処理時間 t の関係を Fig.8 に示す。ここで分離率が低い値を示す場合は、二酸化マンガに黒鉛粒子が強く付着・固定(コーティング)されていることを意味する。さて、Fig.8 からわかるように、分離率 F は処理時間 300 秒か

ら 600 秒の間で急激に減少し、その後 F が零に近い値を示している。この結果より、処理時間 300 秒から 600 秒の間において、二酸化マンガ粒子が黒鉛粒子により被覆されるとともに、さらに固定化が促進され、より複合化が行われていると考えられた。特に処理時間 600 秒以上では、複合粒子が形成されていると解釈される。したがって、「湿式造粒法」のように結合剤あるいは結合液を採用しなくても、二酸化マンガと黒鉛の複合粒子が設計されていることになる。このことは、走査型顕微鏡による複合粒子の観察からも確認している。

Fig.9 には、処理時間 t を変化させて得られた複合粒子を採用して成形体を作製し、電気抵抗 R などを測定した結果が示されている。電気抵抗 R は処理時間の増加により減少し、 $t \geq 600 \text{ sec}$ で同じような値が得られていることがわかった。また、成形体密度 ρ_{pel} は処理時間の経過とともに増大している。した

Fig.6 Relations of Rotational Speed N with Electric Resistance R and Pellet Density ρ_{pel} .

Fig.8 Relation between Process Time t and Graphite Separation Ratio F .

Fig.7 Relation between Process Time t and Particle Size Distribution (d_{90} , d_{50} , d_{10}).

Fig.9 Relations of Process Time t with Electric Resistance R and Pellet Density ρ_{pel} .

がって、複合化処理を900秒間行った複合粒子を用いて成形すれば優れた正極成形体が作製されることになる。

「湿式造粒法」で作製された成形体の電気抵抗 R は約 $80\text{mm}\Omega$ であり、密度 ρ_{pel} については $\approx 2650\text{kg/m}^3$ 付近の結果が得られている。これらの値は二酸化マンガと黒鉛の配合率を、本研究と同一にし成形体を作製して得られたものである。複合化粒子を用いた成形体の電気抵抗 R および密度 ρ_{pel} は(Fig.9)、従来の「湿式造粒法」に比べて、 R が低くしかも ρ_{pel} は高いことがわかる。これらの結果から、バイダーを採用しない乾式コーティング法の複合化により、正極成形体用の複合粒子が設計されることが明らかになった。すなわち、バインダーレス化に加えて低コスト化や生産工程の簡略化が可能になる。

4 結 論

- (1) 二酸化マンガと黒鉛の複合化を乾式コーティング法で行うことにより、正極成形体用粒子がバインダーレスで設計できることがわかった。ここでのバインダーレス化はフッ素系樹脂、結合剤(例えばPVA)および結合液(精製水)を意味する。
- (2) 乾式コーティング法により、高密度で流動性の良好な粒子に設計された複合粒子を採用すれば、電気抵抗および成形体密度に優れた正極用成形体を作製されることを指摘した。さらに、このような複合粒子が設計される複合化装置

の操作条件を明らかにすることができた。

- (3) 複合化粒子を採用して作製された正極成形体の電気抵抗および成形体密度は、従来の「湿式造粒法」に比べて優れていることを確認した。この結果より、低コスト化や生産工程の簡略化が可能になり、加えて環境問題の解決に寄与できることを示唆した。

文 献

- 1) 寺下敬次郎, 宮内和彦, 宮南 啓: "二酸化マンガナーカーボン系材料の造粒と成形", 粉体および粉末冶金, 45(1998)872-876.
- 2) 寺下敬次郎, 宮南 啓: "微粒子の微視的な混合状態の評価", 粉体および粉末冶金, 45(1998)854-858.
- 3) 寺下敬次郎, 西村清彦, 宮南 啓: "複合粒子表面上における微粒子の微視的な分散状態の評価", 粉体および粉末冶金, 42(1995)986-991.
- 4) 東 幹雄, 寺下敬次郎, 宮南 啓: "乾式コーティングによる導電性粒子の調整", 材料, 40(1991)417-423.
- 5) 手嶋 孝, 黒木亜由美, 板倉隆行, 寺下敬次郎, 宮南 啓: "熱可塑性樹脂粉体一帯電制御剤の複合操作とその帯電測定", 粉体工学会誌, 31(1994)483-489.
- 6) 高木一太郎, 寺下敬次郎, 宮南 啓: "アルミナ-ジルコニア系複合材料の製造プロセスとその評価", 粉体および粉末冶金, 41(1994)784-789.