研 究

リチウムイオン二次電池用の正極極板材料の湿式分散

寺下敬次郎, 浅野 英也, 宮南 啓

大阪府立大学大学院工学研究科, 〒599-8531 堺市学園町 1-1.

Wet Dispersion of Positive Electrode Materials for Lithium Ion Secondary Batteries

Keihiro Terashita, Hideya Asano and Kei Miyanami

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

Received December 18, 2000

SYNOPSIS

In the present study, the methods for evaluating the dispersion of positive electrode materials for Lithium ion secondary battery were examined and the operations of wet dispersion were conducted to prepare the plate which is superior in electrical resistance. First, particle size distribution and viscosity of pastes were measured. Subsequently, the coated film was prepared on the plate using the pastes and glossiness and electrical resistance of the plate were measured.

It was reconfirmed in the study that the dispersion of positive electrode materials could be evaluated by measuring glossiness and electrical resistance of coated film on the plate. It was also pointed out that glossiness and electrical resistance could be inferred by particle diameter, D_{10} .

Glossiness and density of coated film showed large values by high-dispersing the paste of positive electrode materials for that to have small particle size. That meant that the plate could be prepared which is superior in electrical resistance.

The preparation of pastes is extremely important to pack tightly particles for positive electrode on the plate. It was implied that the wet dispersion of particles for positive electrode determined battery characteristics.

KEY WORDS

lithium ion secondary battery, dispersion, glossiness, electrical resistance, film

1 緒 言

電化製品の小型化・ポータブル化・コードレス化に伴い、電源力として用いられる電池に高性能化、高容量化、軽量化および小型化が求められている。このような要望に対応するために、ニッカド電池やリチウム電池で代表される充電可能な二次電池が注目されてきた^{1,2)}。その中でもリチウムイオン二次電池は高エネルギー密度、長寿命、軽量などといった特長があるため、今後も広範囲において重要視される。

リチウムイオン二次電池は、正極にコバルトとリチウムの複合体、負極に炭素、電解液にリチウム塩を一般的に採用している。電池特性に優れたリチウムイオン二次電池を設計・製造するには、正極・負極ともその極板にそれぞれの構成材料を高密度充填することが要求される。極板へ構成材料を高密度充填するには、その前工程である湿式分散プロセスが重

要である。つまり、極板へ構成材料を高密度充填することが、電池設計のキーとなる。しかしながら、構成材料の分散操作とその評価法については、いまだ不明確である。

筆者らはリチウムイオン二次電池の構成材料の分散状態を評価するために、塗膜の体積抵抗率や光沢度ならびに塗膜密度などを測定し、これらの結果より、構成材料(正極用粒子)の分散状態を評価できることを指摘した³⁾。

本研究では、正極用構成材料の分散状態の評価法に対して、さらに検討し確認するために、まず、分散機の種類を変化させて構成材料の湿式分散操作によりペースト化を行い、ペーストの粒度分布および粘度を測定した。つぎにペーストを用いてアルミニウム箔上に塗膜を形成させ、塗膜の光沢度および電気抵抗を測定した。これらの測定値に基づいて構成材料の分散状態を評価するとともに、構成材料の高密度充填につ

いても考察を加えた。

2 実験試料, 装置, 実験方法

2.1 正極極板の構成材料とその配合比

実験に用いた正極極板用の原料とその配合比をTable 1に示す。正極活物質にはコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、導電材にカーボンをそれぞれ採用した。またアルミニウム箔上へ塗布を容易にするための粘度調整用の増粘剤にはカルボキシメチルセルロース (CMC)、さらにアルミニウム箔の曲げにより塗膜が剥がれるのを防ぐために結着剤 (4 フッ化エチレン樹脂) を用いた。

2.2 混合機および分散機

二次電池用の構成材料の混合にはプラネタリーミキサーの一形式である万能混合攪拌機⁴⁾を用いた。この攪拌機は一軸の攪拌翼 (翼形状: フック) が公転しながら自転する作用により、粉体混合・混練・湿式分散を行う。

攪拌混合機を用いて粉体混合・混練・湿式分散を行っても目的とするペーストが得られにくい、あるいは再現性に問題がある場合がある。そこで分散機によりさらにペーストを調製することにした。実験に用いた3種類の分散機とその特徴を、簡単に述べる。

(1) 高速回転型分散機

装置の概略をFig.1(a)に示す。高速回転するディスクおよびローターに固定ディスクや固定環を接近させ、その狭い間隙にペーストを供給して、剪断力を与えることにより分散させる装置である。回転ディスクと固定ディスクの間隙は、回転ディスクを移動することによって調節できる。本研究ではク

リアランスを3種類変化 ($\delta = 50, 100, 150 \mu\text{m}$) させて分散操作を行った。

(2) 解砕型分散機

Fig.1(b)に装置の概略が示されている。側面にメッシュと呼ばれる篩が設置されており、かつ中心部で高速回転する回転翼がある。上部より供給されたペーストを側面部の篩に押しつけ、網と回転翼の接触・圧迫作用により、ペーストを連続的に網で濾すような機構により分散を行う。そのため、ペーストの分散状態は、網の目の大きさや回転翼の回転速度に影響される。本研究では、予備実験から $75 \mu\text{m}$ の網を採用し、翼の回転速度を3種類変化 ($N = 10, 15, 30 \text{ rps}$) させて分散実験を行った。

(3) 圧力型分散機

この装置は高压条件 ($1.96 \sim 68.7 \text{ MPa}$) において、ペーストが均質バルブを通過して低圧部へ流れる際に分散化される (Fig.1(c))。分散化の機構は、バルブ間隙に入ったペーストの圧力エネルギーが速度エネルギーに変換され、バルブの間隙を通過すれば瞬間的に低速度になる。この著しい速度の低下とエネルギー勾配により剪断・衝撃・爆発・キャビテーション作用が働き、分散化される。圧力を3種類に設定 ($P = 1.96, 4.96, 9.81 \text{ MPa}$) して分散化を行った。

2.3 混合・湿式分散および塗膜化

リチウムイオン二次電池用の正極極板作製のための混合・分散操作をFig.2に示す。まず正極活物質 (コバルト酸リチウム)、導電材 (カーボン) を攪拌機内に仕込み、60s 乾式混合を行う。つぎに増粘剤を添加 (全体の 2/3) して 480s、混練・湿式分散する。さらに増粘剤を添加 (残りの 1/3) して 1800s、湿

Table 1 Materials and Mixing Rate for positive plate.

Active positive electrodes (Lithium cobaltic acid)	100%
Electrically conductive material (Carbon)	3%
Thickner (Carboxy-methyl-cellulose)	83.3%
Binder (Ethylen 4-fluoride resin)	11.5%

Fig.1 Schematic diagrams of disperser used in the present study.

Fig.2 Flow sheet for operations of mixing and dispersion.

式分散操作を行った。最後に結着剤を加えて、さらにペーストの分散化を900s行いペーストを調製した。このようにして得られたペーストについて評価することにした。

塗膜形成は、先述の方法で調製された正極構成材料のペーストを用いて、アプリーケーターによりアルミニウム箔(厚み $20\mu\text{m}$)上に塗布する方法で行った³⁾。アプリーケーターの中央部にペーストを流し込み、アプリーケーターを引くことによって、アルミニウム箔上に一定厚みのペーストを塗布する方法で行った。つまり、リチウムイオン二次電池用の正極極板を作製した。ここで塗膜を形成させるためのアプリーケーターのクリアランス δa は $300\mu\text{m}$ であり、塗膜速度 $\approx 0.038\text{m/s}$ である。この塗膜に注目して評価することにした。

3 評価方法

正極用構成材料のペーストの分散状態を評価するために粒度分布および粘度測定を行った。また、塗膜に注目した分散状態は電気抵抗および光沢度の測定結果より考察することにした。これらの測定方法を簡単に述べることにする。

- (1) ペーストの粒度分布: 光回折型粒子径測定装置にて測定した。粒度の積算通過分率の10%径(D_{10})、50%径(D_{50})、90%径(D_{90})およびmode径を求め、これらの結果からペーストの分散状態を考察することにした。測定される粒径が小さければ構成材料が高分散されていることになる。さらに粘

度は共軸二重円筒型回転式粘度計により測定した。

- (2) 塗膜の光沢度: 色や明度に関係なく、表面の構造のみに関係した量として取扱える鏡面光沢度を採用した。測定には光沢度計を用いて、入射角 85° で測定した。光沢度測定は、極板を $50\text{mm} \times 100\text{mm}$ に切断し、塗膜を縦横3等分した区域(Fig.3)、計9ヶ所の光沢度を測定した。本報告の光沢度は測定値の平均値で表されている。光沢度が大きい値を示せば、極板表面の凹凸は小さくて塗膜が平滑化されていることになる。つまり、光沢度が大きい値を示せば、構成材料が凝集体を形成しないで、塗膜内において高分散されていると考えられた。
- (3) 電気抵抗: 正極極板(塗膜)表面上の電気抵抗は抵抗率計により測定した。この抵抗率計は一直線上に等間隔に配列した探針間隔 5mm のプロープ型であり、4探針法に基づいて抵抗値が測定される。アルミニウム箔上に塗膜化して作製された極板を $50\text{mm} \times 100\text{mm}$ に切断し、さらに Fig.4

Measurement Method of Gloss Gs.

Fig.3 Spots of measurement of electrical resistance.

Measurement Method of Resistance

Fig.4 Spots of measurement of glossiness.

に示すように、極板試料片を縦5区域×横5区域に区分して、計25ヶ所の抵抗値を測定した。この測定値の平均値および変動係数より分散状態を評価することにした。本研究における抵抗値は平均値で表現されている。勿論、抵抗値が低いほど正極用構成材料の分散状態は良好である。

4 結果および考察

リチウムイオン二次電池の構成材料のペースト化において、粒子径が小さければ凝集塊が少ないことを意味しているので、正極用粒子が高分散状態にある。つまり、ペーストが高分散であれば高密度充填状態の極板が作製できることになる。その結果、粒子同士の接触性がよくなることから、導電性に優

れると考えられた。そこで、ペーストの粒度分布ならびに極板(塗膜)表面の光沢度および電気抵抗などを測定して、考察を加えることにした。

4.1 ペーストの粒度分布(頻度分布)および粘度

3種類の分散機の実験条件を変化させてペースト化を行い、そのペーストの粒度分布を測定した。その結果を頻度分布で表現した一例をFig.5に示す。同図は分散機に高速回転型を用い、装置の主要な操作条件であるクリアランス δ を変化させて得られた結果である。Fig.5から、頻度分布の形状はクリアランスを変化させても類似であることがわかった。粒径 D_{10} および D_{50} は、クリアランスが狭くなれば((a)→(c))僅かであるが小さくなるようである。つまりクリアランスが小さくなることにより剪断力が強く作用して、ペーストの微粒子化が幾分行われたと解釈された。

Fig.6には、解砕型および圧力型の分散機を用いて得られたペーストの頻度分布の結果を示した。これらは各分散機において最も微粒子化された結果である。Fig.6から、分散機の種類が異なってもペーストの頻度分布の形状、粒径 D_{10} および D_{50} に大きな違いが見られないといえる。

以上の結果から、分散機の種類およびその操作条件が異

Fig.5 Frequency particle size distribution of pastes for high speed rotary disc disperser.

Fig.6 Frequency particle size distribution of pastes for size-reduced and high pressure disperser.

なっても、粒径 $D_{10}=1.2\sim 1.5\mu\text{m}$ および $D_{50}=5.3$ から $7.0\mu\text{m}$ の範囲内であることがわかる。つまり、本実験に用いた構成材料とその配合比では、粒度分布に顕著な相違が認められないようである。しかしながら、僅かに D_{10} あるいは D_{50} に差があるので、これらの粒径に注目して考察を行うことにした。

Fig.7に粘度係数 μ' とペーストの粒径 D_{50} の関係を示す。同図は分散機の種類およびその操作条件を変化させて作製されたペーストの結果が併せてプロットされている。ここで粘度係数 μ' は分散操作後の粘度/分散操作前の粘度である。Fig.7よりペーストの粘度係数は、高速回転型分散機を採用した場合が最も高く、ついで解砕型であり、圧力型が小さい値を示していることがわかる。また、いずれの分散機においても粘度は粒径 D_{50} が小さくなるに伴い低くなるという結果が得られた。

以上の粘度および粒度分布の測定結果より、圧力型分散機を用いた場合、ペーストの分散操作において最も強く剪断作用が働いたと考えられた。

4.2 塗膜の電気抵抗および光沢度

分散機の種類とその操作条件を変化させてペースト化を行った後、塗膜(極板)を作製した。その塗膜の電気抵抗および塗膜表面の光沢度を測定した。これらの測定結果と4.1)で得られたペーストの粒径に注目して考察を加えることにする。

Fig.8に電気抵抗 R と平均粒径 D_{50} の関係が示されている。また、Fig.9には電気抵抗値の標準偏差 Sd_R と D_{50} の関係を示した。Fig.8から電気抵抗が小さい値で電池特性に優れているのは、ペーストの平均粒径が小さい場合であることがわかる。したがって、電気抵抗を良好にするには、ペーストの微粒子化が重要である。また、電気抵抗の標準偏差が小さい値を示しているのも D_{50} の小さい条件であることが認められる(Fig.9)。この結果より、安定した品質の極板を作製するためにも、ペーストの微粒子化を行うことが不可欠であることがわかる。

このように電気抵抗が低くて導電性に優れた塗膜(極板)

は、塗膜密度の大きい条件で得られることがわかっている³⁾。塗膜密度が大きいことは、正極用粒子が塗膜内に高密度充填されていることになる。

Fig.10に塗膜の光沢度 G_s と平均粒径 D_{50} の関係を示した。光沢度の高い塗膜はペーストの D_{50} が小さい場合である。つまり構成材料の凝集体がなく、しかも微粒子化されている条件において、塗膜の光沢度が大きい値を示すことになる。粒径 D_{10} が小さくて光沢度が大きい値を示せば、塗膜密度が大、つまり正極用粒子は高密度充填状態にある結果が得られている³⁾。

粒径 D_{10} および光沢度 G_s と電気抵抗 R の関係がFig.11に示されている。電気抵抗が低くて導電性に優れている極板(塗膜)は、ペーストが微粒子化され(粒径 D_{10} が小)、しかも塗膜の

Fig.8 Relationship between electrical resistance, R and median diameter, D_{50} .

Fig.9 Relationship between standard deviation of measured value of electrical resistance, Sd_R and median diameter, D_{50} .

Fig.7 Relationship between viscosity factor, μ and median diameter of pastes, D_{50} .

Fig.10 Relationship between glossiness of coated film, Gs and median diameter, D_{50} .

Fig.11 Relationship between diameter, D_{10} , glossiness, Gs and electrical resistance, R.

光沢度が大きい値を示す条件において作製されることが明らかになった。

Fig.12に粒度分布・光沢度・電気抵抗の測定結果などと極板の関係を模式的に示した。ペーストが小粒子径になれば構成材料が高分散されていることから、塗膜の光沢度は高くなり、しかも塗膜密度が大きな値を示す。つまり、高密度充填状態の極板を作製することができる。その結果、構成材料同士の接触性に優れるので、電気抵抗が小さい値を示し導電性がよくなることになる。これらの結果および考察より、塗膜化の前工程である構成材料のペーストの調製プロセス、つまり湿式分散操作が正極極板の充填密度および電池特性を決定づけることがわかった。

5 結 論

(1) ペーストの粒度分布、塗膜（極板）の光沢度および電気抵

Fig.12 Relationship between schematic diagrams of plate and results of measurement of physical properties.

抗を測定し、これらに関係づけて考察することにより、リチウムイオン二次電池の正極用構成材料の分散状態が評価できることを再確認した。また粒径 D_{10} および D_{50} より光沢度および電気抵抗が考察できることを指摘した。

- (2) 構成材料のペーストが小粒子径になるように高分散すれば、塗膜の光沢度が高くなり、しかも塗膜密度は大きな値を示す。つまり、高密度充填状態の塗膜を形成することができる。高密度充填にすることができれば、電気抵抗に優れた極板が作製されていることになる。
- (3) 極板にリチウムイオン二次電池の正極用粒子を高密度充填するには、極板作製の前工程であるペースト調製が極めて重要であることを明らかにした。つまり、正極用粒子の湿式分散操作が、電池特性を決定することを示唆した。

文 献

- 1) 竹原善一郎監修：高密度リチウム二次電池，テクノシステム，(1998)。
- 2) 日本電池株式会社編：最新実用二次電池－第2版，日刊工業新聞社，(1999)。
- 3) 寺下敬次郎，浅野英也，宮南啓：“リチウムイオン二次電池用の極板材料の混練・分散操作とその評価”，粉体および粉末冶金，47(2000)97-102。
- 4) 寺下敬次郎，宮南啓，坂本和徳：“磁性塗膜形成とメタル粒子の表面改質効果”，粉体および粉末冶金，40(1993)859-862。