

◆特集◆

二次電池・燃料電池開発を支える粉体技術—最新潮流をさぐる

TOPICS 8

二次電池の性能向上とビーズミルによる微粒子化技術

アシザワ・ファインテック(株) 石井 利博*

はじめに

二次電池の構造は、正極板と正極材、負極板と負極材、セパレータなどから構成され、それら材料のほとんどが、金属系、カーボン系、希土類系などの粉体である¹⁾。これらの電池材料用粉体には、粉碎、分散、混合などの粉体処理技術が要求され、この粉体処理技術が電池の性能を左右する。

粉碎工程に使用される媒体ミルには、ボールミル、アトライター、ビーズミルなどがあるが、ビーズミルが処理能力とナノメートルサイズへの超微細化が可能なることから媒体ミルの主流になりつつある。このビーズミルは、時代の市場要求に合わせ、形状や性能が変化してきている。近年、研究開発の現場ではマイクロビーズを使いこなすことに重点をおく傾向が見られるが、生産現場の要

求は、省エネルギー、高粘度処理、乾式処理、コンタミレス、耐摩耗、低温処理など多種多様であり広範囲にわたる。

電池の性能向上のためには、電池材料用粉体をより微粒子化する必要がある。ここでは、これらの粉体を微粒子化するための装置として使用されるビーズミルとそのビーズミルを用いた効率のよい粉碎方法について説明する。

ビーズミルの原理

ビーズミルの粉碎原理は、粉碎媒体であるビーズが充填されたベッセルと呼ばれる円筒容器内で攪拌部材であるアジテータを回転させ、ビーズを攪拌し、その衝突力やせん断力などの単独または複合作用により、原料である砕料を粉碎する装置である。砕料を粉碎することで得られた砕製物は、ベッセルの出口でセパレータによりビーズと分離され吐出される。ビーズミルの原理(イメージ図)を図1に示す。

この粉碎操作を気中で行う場合を乾式粉碎、液中で行う場合を湿式粉碎という。乾式ビーズミルでは砕料をフィーダでベッセルに定量供給し、湿式ビーズミルでは砕料と溶媒を混合したスラリーをポンプにより連続的にベッセルに送液する。

乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの比較

乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの特徴の比較

表1 乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの特徴の比較

	乾式ビーズミル	湿式ビーズミル
ビーズ径	3.0~8.0mm	0.03~2.0mm
軸シール	容易 (オイルシール)	困難 (メカニカルシール)
部材摩耗	小(1/10)	大
粒子の凝集	強い	弱い
粒子の複合化	良	可
メカノケミカル	大	極小

を表1に、乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの粒子径の比較を図2に示す。乾式ビーズミルと湿式ビーズミルでは、使用するビーズ径およびビーズの攪拌速度の違いからビーズに作用する力が異なる。乾式ビーズミルでは比較的大きな径のビーズを使用し、これを攪拌するため、粗大粒子を容易に粉碎することができる。一方、湿式ビーズミルでは微小ビーズを使用し、これを高速で攪拌するため、せん断力と摩擦力が主体になるので、微粉を作りやすくなる。このおのおのの特徴を生かし、乾式ビーズミルと湿式ビーズミルを使い分けることで高効率な粉碎処理が可能になる。

一般に、粉碎の初期では乾式粉碎のほうが粉碎速度は速いが、比較的短時間で粉碎速度は遅くなることが多い。これは、ビーズへの微粉のコーティングや砕製物の再凝集が起因していると考えられる。これに対して湿式粉碎では、ビーズの運動エネルギーが一部流体に吸収されるため、砕料の粗粒域では粉碎効率は低下するが、微粉域では溶媒による分散効果や固-液界面における固体界面エネルギーの低下が砕料の強度の低下をもたらすなどにより²⁾、砕製物の到達粒子径はサブミクロンから数十nmになる。しかし、ビーズなどの摩

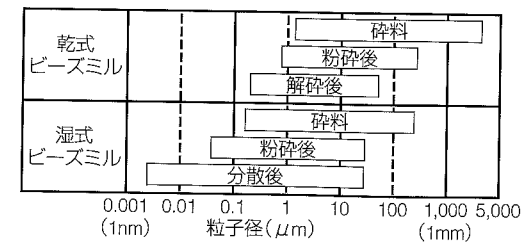


図2 乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの粒子径の比較
 耗による砕製物へのコンタミネーションは、乾式のほうが少ない。

乾式ビーズミルの運転方法

乾式ビーズミルの運転方法には、連続式とバッチ式がある。

連続式は、砕料を連続かつ大量に粉碎する場合に用いられている。粉碎機を出た砕製物をすべて製品とする方法を開回路粉碎という。乾式ビーズミルの開回路粉碎のフロー図を図3に示す。開回路粉碎では、砕製物の到達粒子径と砕料のベッセル内での滞留時間の長さとは相関関係にあるため、砕料の滞留時間の限界により砕製物粒子径にも限界が生じる。これを防止するために、分級機を組込み、閉回路粉碎が行われることが多い。閉回路粉碎とは、粉碎された砕製物を分級機に供給し、分級された微粉のみを製品として取り出し、粗粒子は粉碎機に戻して新たに供給される砕料と一っしょに粉碎する方法である。乾式ビーズミルを用いた閉回路粉碎のフロー図を図4に示す。

バッチ式は、連続式では不可能な粒子径まで粉碎しなければならないときに用いられることが多い³⁾。

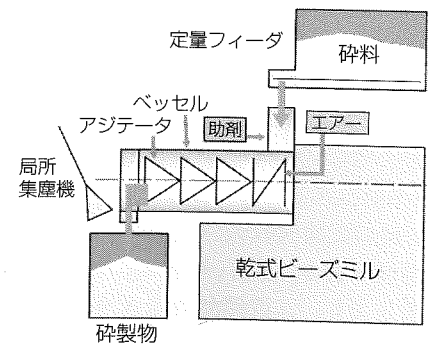


図3 乾式ビーズミルの開回路粉碎のフロー図

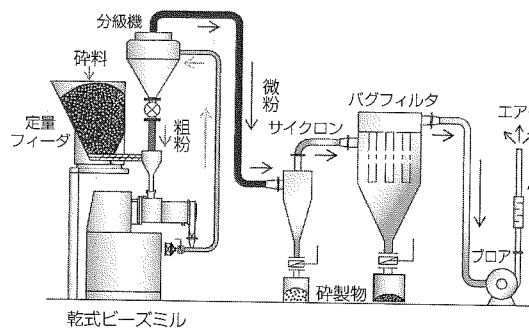


図4 乾式ビーズミルを用いた閉回路粉碎のフロー図

*いしい としひろ：微粒子技術研究所 主任研究員
 〒275-8572 千葉県習志野市茜浜1-4-2
 ☎047-453-8113

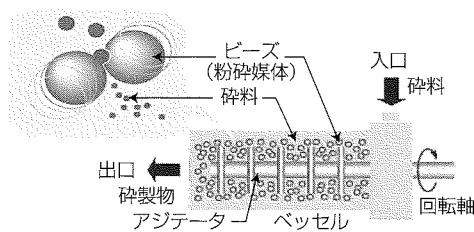


図1 ビーズミルの原理(イメージ図)

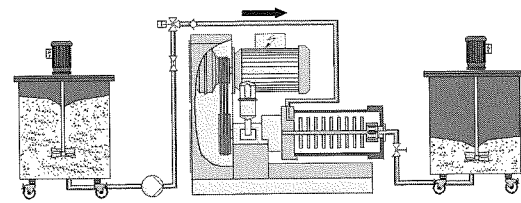


図5 パス方式のイメージ図

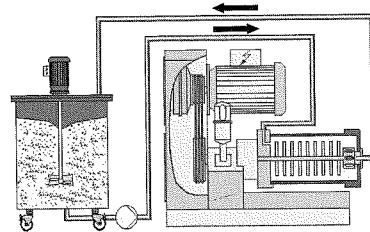


図6 循環方式のイメージ図

運転方法の選択は、碎製物粒子径のほかに処理量やコストなども考慮する必要がある。特に、大型化や大量処理の場合は連続的にメリットがある。さらに、閉回路粉碎により粒子径分布の調整は分級機によって容易になり、粒子径分布幅を開回路粉碎に比べて狭くすることができ、粉碎機内での碎料の通過時間を短縮、すなわち、滞留時間を短くすることで、過粉碎を防ぎ、粉碎能力や粉碎エネルギー効率を向上させる特徴がある。

乾式ビーズミルは、アジテータ形状や運転条件の工夫、粉碎助剤の活用などにより、数百 μm の碎料を数 μm に効率よく粉碎することができ、さらに、微粒子の付着を利用した耐摩耗効果も加わるため、高硬度の無機物の粉碎や解砕に効果的である。しかし、基本的に水分や油分の含有率が高いものは粉碎が難しく、弾力性や熱可塑性、延展性、熱に過敏で変性してしまう碎料などには不向きである。

湿式ビーズミルの運転方法

湿式ビーズミルの運転方法には、碎料と溶媒を混合したスラリーを連続的にベッセルに送液し、目的の粒子径にするためにパスを繰り返すパス方式とホールディングタンクを設けて、ポンプ、ビーズミルおよびホールディングタンクで循環系を形成させる循環方式がある。

パス方式は大量生産向けで、易粉碎性のスラリ

ーで用いられている。パス方式のイメージ図を図5に示す。供給量を少なくし、1パス当たりの処理時間(滞留時間)を長くしても到達粒子径には限界があるので、1パスで目標粒子径に到達しないスラリーには、パス回数を重ねる多重パス処理を行う。

循環方式は作業性がよく、処理時間の長い難粉碎性のスラリーに適する。循環方式のイメージ図を図6に示す。ビーズミルにおいて、粒子をより細かく、粒子径分布をシャープにするためには、同じ滞留時間であれば1パスよりパス回数を増したほうがよい。同じ滞留時間でパス回数を増やすためには、大流量での運転が必要になる。このため、ビーズミルのベッセル形状やアジテータ形状、セパレータなどを改良や開発したことで、大流量での循環運転を可能にした。

大流量循環運転では、パス回数を増やすことができ、スラリー中のすべての粒子がミル内を多重パスするので、粉碎効率が向上し、微細でシャープな粒子径分布が得られる。また、粉碎は時間とともに進行するため、粒子径コントロールや自動化運転を可能にし、運転中に粉碎の進行状況の確認や添加剤などの添加も任意に行える。さらに循環方式では、1パス当たりの滞留時間が短いため、ビーズミル内でのスラリーの温度上昇が少ない。ホールディングタンクやクーラーなどで外部冷却を行うことで、スラリーの温度制御や低温処理が可能となる。

エコ粉碎⁴⁾

乾式ビーズミルと湿式ビーズミルを目的に応じて使い分けることで高効率な微粉碎が行えるが、乾式粉碎と湿式粉碎を組み合わせることで、さらに効率のよい粉碎が可能になる場合がある。この乾式ビーズミルと湿式ビーズミルの組合せをエコ粉碎と呼んでいる。エコ粉碎のフロー図を図7に示す。

エコ粉碎の実験例のメディアン径 $X_{0.5}$ と投入動力量の関係を図8、粒子径分布の比較を図9に示す。図8より、二段階処理のほうが、湿式ビーズミルでの一段階処理よりも大幅に投入動力量が削減できていることが分かった。また、粉碎に

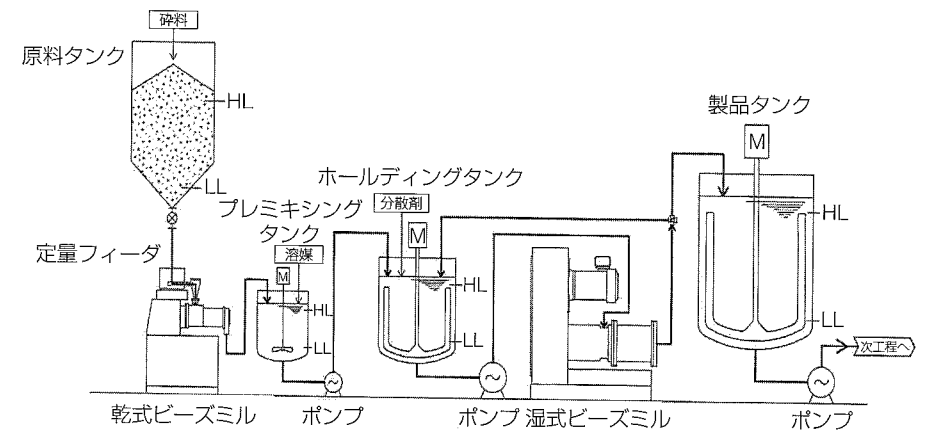


図7 エコ粉碎のフロー図

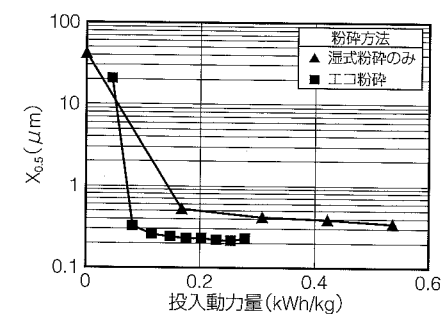


図8 エコ粉碎と湿式粉碎のみの $X_{0.5}$ と投入動力量の関係

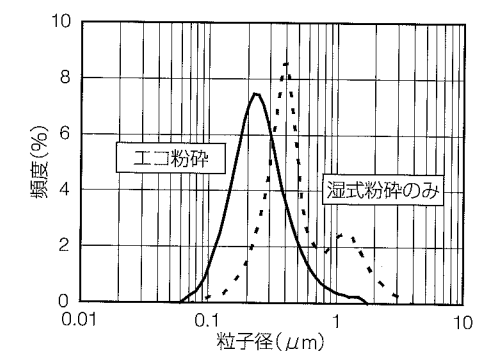


図9 エコ粉碎と湿式粉碎のみの粒子径分布の比較

要した時間も約1/3となった。図9より、二段階処理のほうが粒子径分布はシャープになることが分かった。

また、硬質材料をエコ粉碎で粉碎することで、ビーズやビーズミルの部材の摩耗寿命も延ばすことができるため、摩耗対策にも有効である。

エコ粉碎を行うことで、湿式ビーズミルのみの粉碎と比較し、処理量の向上とエネルギー効率の向上、さらには製品の品質向上が可能になる。

おわりに

原材料などに用いる微粒子を生成する場合、粉碎は重要な工程である。粉碎工程に使用する粉碎機には様々な種類があるため、必要とする微粒子の粒子径などを明確にし、目的に合った装置を選定することが必要となる。

ここでは、高効率で電池材料用粉体の微粒子化が可能な装置であるビーズミルについて説明し

参考文献

- 1) 仲田眞三: 次世代電池がもたらすクルマ社会(2010)、p.2、日本粉体工業技術協会、若手営業・管理者のつどい
- 2) 神田良照: 乾式粉碎と湿式粉碎、ケミカルエンジニアリング、Vol.29、No.9 (1984)、p.682
- 3) 伊藤光弘、粉体工学会編: 集合粉碎操作、粉碎・分級と表面改質(2001)、p.65、NGT
- 4) 山際愛: 「微粒子」製造とハンドリング 乾式および湿式ビーズミルによる最新微細化技術、化学装置、Vol.52、No.5(2010)、p.17