

濃厚系スラリーの分散性・親和性評価

株式会社住化分析センター
 大阪ラボラトリー
 井上 真紀*
 技術開発センター
 今西 克也



はじめに (スラリー評価の重要性)

日用品、工業製品、電子部品、医薬品などのさまざまな産業分野において、原材料となる微粒子（粉体）を溶媒中に分散させた「スラリー」を塗工後に乾燥させて固化する製造プロセスが多用されている（Fig. 1）。近年では、最終製品の性能向上や製造プロセスの効率化などを目的として、リチウムイオン二次電池（LIB：Lithium-Ion secondary Battery）や燃料電池、セラミックスに代表されるような分野において、粒子濃度が高く、高粘度の「濃厚系スラリー」の利用が増加している。濃厚系スラリーは、粒子間距離が非常に短く、粒子間に働く引力の作用が強くなることから不安定な系で凝集しやすい。この性質はスラリーの調製はもちろんのこと、調製後の保管（経時変化）、塗工前の再分散時や塗工プロセ

スでも大きな影響を及ぼすことが経験的に知られている。したがって、スラリーの状態は最終製品の性能を制御する上で非常に重要な因子と考えられており、その分散性および分散安定性の評価が必要とされる。

分散性の評価には、光をプローブとして粒子径分布を求める方法（レーザー散乱回折法、動的光散乱法など）が汎用されているが、濃厚系スラリーでは光の透過が可能な濃度まで大幅に希釈する必要がある。しかしながら、希釈により粒子間距離が変化することから、分散状態が変わる可能性が高く、その場合、適正な評価に至らない。したがって、塗工後の成形体もしくは最終製品の性能により判断せざるを得ないケースが多くなるが、非常に手間と時間を要し、スラリーの調製以外に影響する因子が増える

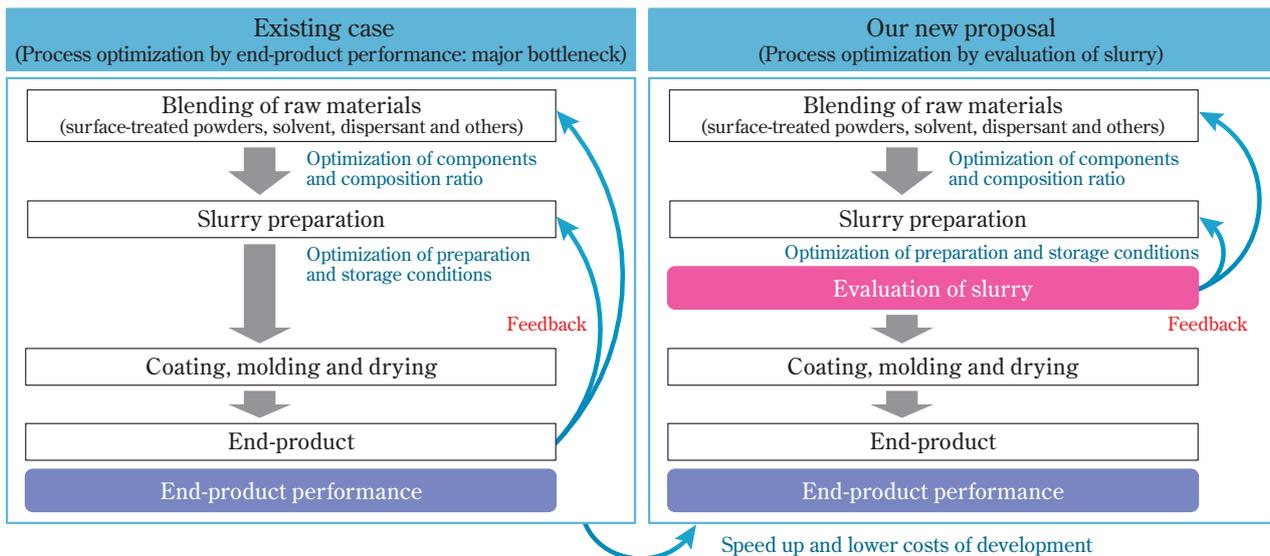


Fig. 1 Benefits of evaluating highly concentrated slurries

* 現所属：技術開発センター 兼 大阪ラボラトリー

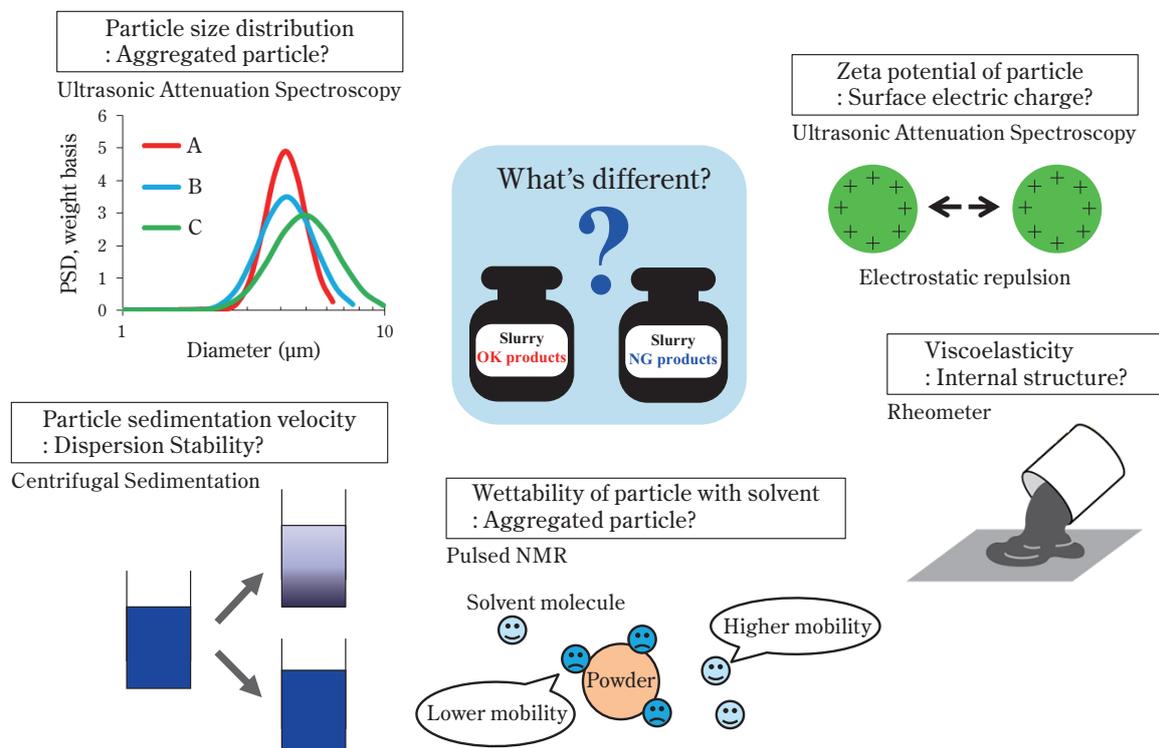


Fig. 2 Methods for evaluating highly concentrated slurries

こともあり、製造プロセスの確立、性能向上、品質改善およびコスト改善などを行う際のスピードやコストの面で大きなボトルネックになる。

濃厚系スラリーは前述の通り不安定な系であることから、調製には原料や配合比の選定、原料を混練する順序、混練手段、混練時間などの混練条件の最適化、さらには原料のロット間差や調製時期の影響など、考慮すべき因子が非常に多い。調製の現場では、熟練者の「勘と経験」に頼った検討や品質管理を行っているケースも多いが、その匠の技を数値化し、歩留まり向上を図るとともに、後継者を効率的かつ確実に育成することも必要とされている。

そこで我々は、濃厚系スラリーを取り扱うお客様はもちろんのこと、その前後工程に関与するお客様を対象とし、スラリーを希釈せずに直接評価することでスラリーの分散状態を適正に把握する商品を開発した (Fig. 2)。

本稿では、LIB電極用スラリーについて、複数の評価技術を組み合わせることにより分散性およびその塗工への影響について評価した事例を紹介する。

評価事例

1. LIB電極用スラリーの混練条件の違いによる分散性評価事例

LIBは正極・負極、セパレータ、電解液から構成されており、正極・負極は粒子濃度が数十%以上の濃厚系スラリーを経由して製造されている。今回、正極スラリーの混練条件の違いに着目し、その分散性について超音波スペクトロスコープおよびパルス核磁気共鳴装置 (パルスNMR) を、塗工へ与える影響についてレオメーターを用いて評価した。いずれの方法も、スラリーの光透過度の影響を受けない検出プローブ (音、磁場、力) を使用しており、濃厚系のまま直接測定可能である。

スラリーの原材料として、活物質と呼ばれるミクロンオーダーの金属酸化物粒子 (NCM: $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$)、電池の導電性を確保するための助剤であるカーボンブラック (CB) (一次粒子径: 数十nm) およびバインダーとして機能するポリフッ化ビニリデン (PVDF) を用い、*N*-メチルピロリドン (NMP) で分散させた。スラリーは、活物質と導電助剤を粉

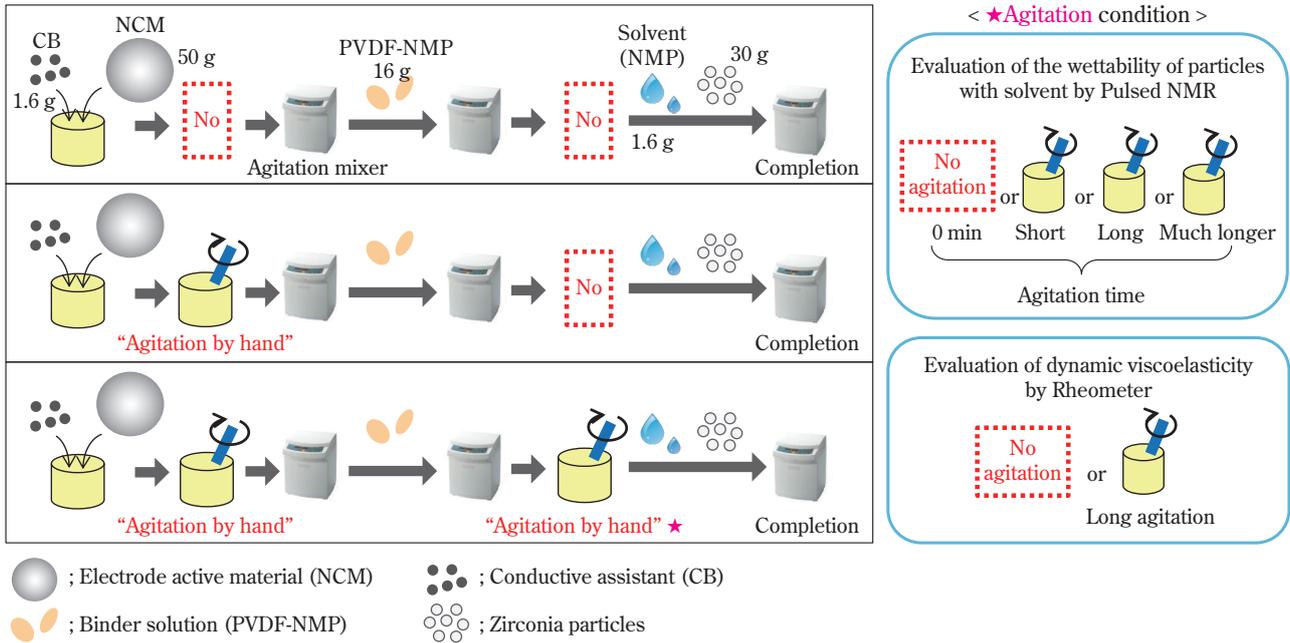


Fig. 3 Preparation methods of slurries

体状態で混練した後に、バインダーと溶媒を加えて複数回混練することでペースト状とし、最終的に溶媒を少量加え、塗工可能な粘度に調整した。混練には主に自転公転式による「機械攪拌」を使用し、混練条件を変える手段として、スパチュラを用いて直接混ぜる工程「手攪拌」を「機械攪拌」の前後に追加し、合計3種類のスラリーを調製した (Fig. 3)。

各スラリーの超音波スペクトロスコピーによる粒子径分布測定の結果をFig. 4に示す。本方法は、粒子サイズの違いによりプローブとして使う超音波の減衰挙動が変化することを利用している。「手攪拌」を追加した2種類のスラリーとも、「機械攪拌」のみのスラリーより平均粒子径が小さくなったことから、タイミングによらず「手攪拌」を行うことで凝集粒子が減少し、分散性が向上した可能性を示唆している。

次に、より詳細に「手攪拌」の効果を調査するため、「機械攪拌」の後の「手攪拌」による混練時間を3段階に変化させたスラリーについて、パルスNMRを用いて評価を行った。パルスNMRでは、スラリー中の溶媒分子の緩和時間を測定することにより、粒子と溶媒の親和性を評価できる。結果として、「手攪拌」の時間が長くなるほど緩和時間が徐々に短くなった (Fig. 5)。これは、粒子と溶媒の親和性が高

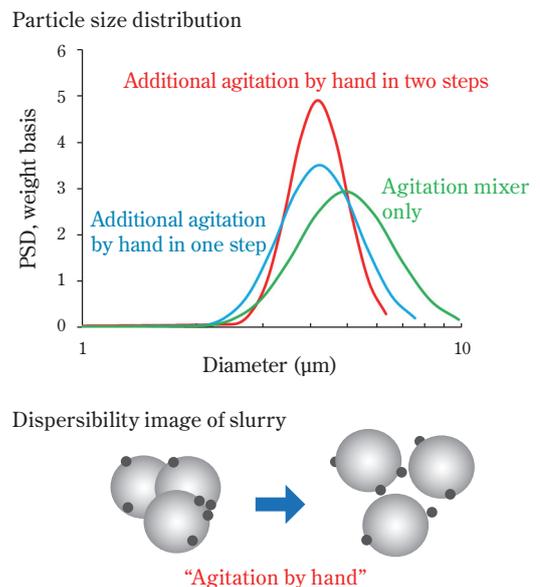
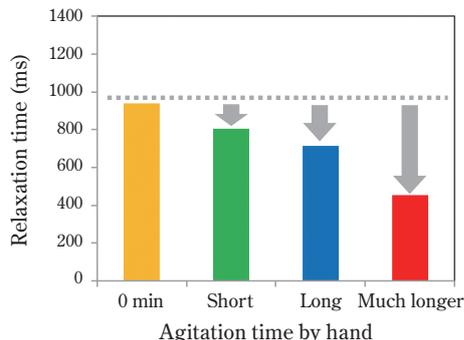
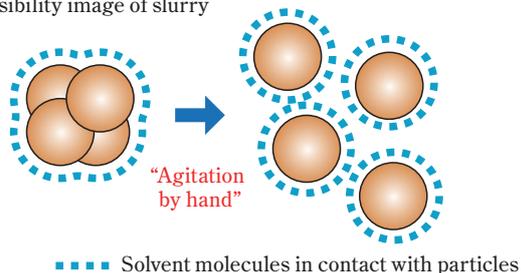


Fig. 4 The effect of “Agitation by hand” (particle size distribution by Ultrasonic Attenuation Spectroscopy)

くなったことを示しており、その要因として粒子表面の状態変化も考えられるが、前述の超音波スペクトロスコピーの結果を考慮すると、粒子の分散性向上に伴う界面の増加が主と解釈するのが妥当である。



Dispersibility image of slurry

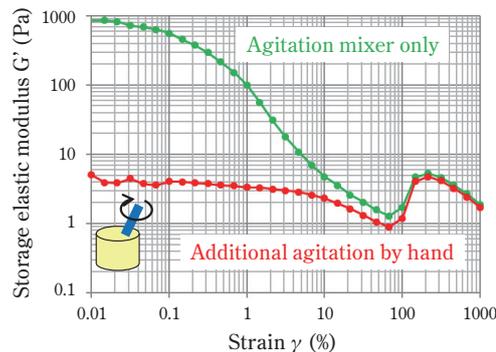


Increased interface area between particle and solvent
= good dispersibility

Fig. 5 The effect of agitation by hand (wettability of the particle with solvent by Pulsed NMR)

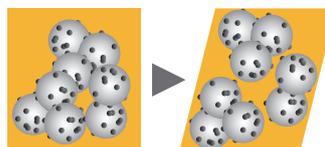
以上より、パルスNMRは粒子の挙動を間接的に評価する方法ではあるが、「手攪拌」の時間というわずかなスラリー調製条件の差を検出しており、分散性を精度よく数値化する上で有用であることを示している。

引き続き、「手攪拌」の効果が確認されたスラリーについて、塗工時の影響を調査するため、レオメーターを用いてレオロジー特性を評価した。レオメーターは試料に対してある変形（ひずみ）を加えた時に発生する応力を検出でき、塗工機からスラリーが受ける影響を模擬し、ひずみを三角関数的に連続的に加え、スラリーの粘性（液体性）と弾性（固体性）の特性を分別して求めることが可能である（動的粘弾性評価）。「機械攪拌」のみで調製したスラリーでは、ひずみを変化させた時の固体性を示す貯蔵弾性率（ G' ）の低下挙動が激しく、スラリーの内部構造がもろいのにに対し、「手攪拌」を加えたスラリーでは、 G' の変化が少なく、内部構造が壊れにくく安定化していることが分かる（Fig. 6）。本結果は、「機械攪拌」のみで調製したスラリーでは、塗工時に発生



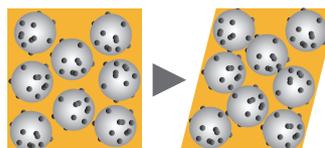
The change of elastic modulus as the strain increases

Agitation mixer only



Much difference
“hard and agglomerate”
structure
(possibility of poor dispersibility)

Additional agitation by hand



Little difference
stable structure
(possibility of good dispersibility)

Fig. 6 The effect of agitation by hand (internal structure from storage elastic modulus of strain sweep test by Rheometer)

するひずみの影響を受けて塗工ムラが発生しやすくなり、歩留まりが低下する一方で、「手攪拌」を追加することで生産性が大きく改善する指針となることを示している。以上のように、濃厚系スラリーを適切に評価することに留まらず、後工程である塗工特性の結果との相関を調べることにより、実際の製造現場で改善すべきパラメーターを迅速に抽出する際に有用となる事例を示した。

まとめ

本稿では、汎用の測定方法では適正な評価が困難な濃厚系スラリーについて、当社が新たに商品化した複数の評価技術を組み合わせることで塗工プロセスへの影響を含めてLIB電極用スラリーを希釈せずに分散性を直接評価した事例を紹介した。今回はスラリー調製条件のわずかな違いを表すモデルケースとして「手攪拌」の事例を紹介したが、研究開発段階で調製条件の検討を行う際や、製造段階で品質管理

	Customer issues	Points of attention	Analysis methods
Raw materials	-Optimization of raw Materials- Component, composition, size and surface treatment of powder, <i>etc.</i>	Primary particle size Surface characterization of particle Secondary particle size and cohesive nature Affinity between raw materials containing solvent	Dynamic light scattering, synchrotron radiation, SEM, TEM, <i>etc.</i> BET, titration, gas adsorption, TOF-SIMS, XPS, XRD, IR, Raman, <i>etc.</i> Image analysis by microscopy Hansen solubility parameter
Slurry	-Optimization of slurry preparation-	Evaluation of dispersibility and dispersion stability (Direct evaluation of highly concentrated slurry)	Pulsed NMR, Centrifugal Sedimentation, Ultrasonic Attenuation Spectroscopy, Rheometer ★ including slurry preparation
Coating and drying	-Optimization of coating and drying process-	Dripping, extending, drying rate	Rheometer (viscosity, viscoelasticity)
Film formation	-Characterization of the film- Improvement in the performance of end-products, cause analysis and validation of product troubles, management of the quality, <i>etc.</i>	Surface and cross-sectional structure Chemical properties Physical properties such as dispersibility, peelability, fragility and the homogeneity	CP-SEM, FIB-TEM, Confocal microscopy, X-ray CT EPMA, GCIB-TOF-SIMS, GCIB-XPS, XRD, IR, Raman, <i>etc.</i> Nanoindentation (hardness, Young's modulus, and viscoelasticity), Centrifuge stripping, SAICAS
End-product			

Fig. 7 Analysis method used in each stage of the manufacturing process

を行う際にも、分散性に影響を与える因子が多数存在することが予想される。いずれの場合も、上記手法を用いてスラリーの状態を正しく把握することで、開発のスピードアップ、コストダウンおよび歩留まり改善に役立つと考えられる。

今後の展開

本稿で紹介したスラリー評価以外に、我々は原料粉体の評価、スラリー調製の後工程となる塗工膜および成形品の評価も行っている。原料粉体の評価法として、表面特性評価やガス吸着を利用した表面特性、粒度分布および顕微鏡観察など、塗工膜および成形品の評価法として、ナノインデント、剥離試験、表面分析および断面分析など、各種取り揃えている (Fig. 7)。

今後の目標として、これまで開発した粉体、スラ

リー、膜および成形品に関する単一項目の評価だけでなく、各評価法を組み合わせることにより、スラリー調製や利用に関与する全てのお客様に対して、課題解決に最適かつ最速の提案が可能な総合評価体系の構築を目指している。例えば、スラリー評価で分散性が良くない結果が得られた場合に分散性を改善する対策として前工程の粉体の表面処理の提案や適切な溶媒の提案を行うなど、各製造工程における課題について各種分析結果を相互に関連付けることでお客様の開発および品質管理を支援できれば幸いである。

謝辞

本研究の一部は武田コロイドテクノ・コンサルティング株式会社との共同研究として行ったものです。ここに謝意を表します。