

## Compounding and extrusion

# コスト効率が高く、環境に優しく、高性能なリチウムイオン電池開発のための低溶剤二軸スクリューコンパウンディングの利点

## 著者

Annika Völp, Dirk Leister

## キーワード

セミドライ電極ペースト、電池材料押出、二軸スクリューエクストルーダー

**効率的なバッテリー生産の課題**

リチウムイオン電池の世界的な生産量は、エレクトロモビリティとエネルギー貯蔵の需要の増加に伴い、大幅に増加すると予想されます。この点で、環境学的および経済的に効率的な電極の製造が重要です。バッテリー製造における温室効果ガス排出量の10%は、電極のコーティングと乾燥によるものです<sup>1</sup>。従来の電極集電箔のコーティングには、溶剤含有量45%の低粘性スラリーが必要です<sup>2</sup>。生殖毒性のあるNMP (N-メチル-2-ピロリドン) が、カソード製造の溶媒として使用されており、回収およびリサイクルする必要があります。リチウムイオン電池の製造では、集電体箔に塗布した後の従来の湿式電極スラリーの乾

燥と溶媒回収が、主要なエネルギー消費量 (約45%) を占めています<sup>3</sup>。長さ80メートルにもなる乾燥炉は、かなりの量のプラントスペースを占有します。

よりコストとエネルギー効率の高いバッテリー生産を実現するための有望なアプローチは、連続二軸スクリューコンパウンディングを利用した乾式または低溶媒の革新的な電極製造プロセスを開発することです。これにより電極ペーストの高い分散品質を維持しながら、溶剤を大幅に削減できる可能性があります<sup>4</sup>。さらに、適応可能なスクリュー設計により、電極構造の最適化に役立ち、性能向上につながります。

**低溶剤での電池用ペーストコンパウンディング**

二軸スクリューエクストルーダーは、材料に作用する強いせん断力により、高粘度のペーストでもよい分散状態になります。

エクストルーダーはスクリューとバレル間の距離が狭いため、プラネタリーミキサーよりも高い質量比入力が得られ、カソードペーストの溶媒含有量を50%も削減できます<sup>4</sup>。セグメント化されたスクリューデザインにより、混合プロセスを最適化できるため、充放電サイクルの能力向上と相関する最適な形態と表面積を達成します。

Wiegmann *et al.* 2023<sup>5,6</sup> は、低溶媒黒鉛アノードとポリテトラフルオロエチレン (PTFE) を混合したリン酸鉄リチウム (LFP) カソードを、スクリュー構成の異なる二軸エクストルーダー (**構成1**: 5つのミキシングゾーン、**構成2**: 3つのミキシングゾーン、**構成3**: ミキシングゾーンなし (図1)) で調査し、それらを従来のプラネタリーミキサーで混合した湿式処理電極と比較しました。



エクストルーダーのスクリー径を大きくすると、単位時間あたりの電極材料の生産量も増加させることができます。材料にもよりますが、スクリー径24 mmのThermo Scientific™二軸スクリーエクストルーダーでは、最大30 kg/hのスループットで電極ペーストをコンパウンドできます。全てのエクストルーダーは、耐食性に優れたステンレス鋼製、高耐磨耗のCPM硬化鋼製、両方の品質をバランスよく組み合わせている窒化鋼1.7361 (EN40B) 製から選択できます。

セグメント化されたスクリーデザインと、スクリー構成を決定するスクリーエレメントは、さまざまな混合特性を最適化するためのプロセス設計における重要な要素です。スクリーは、六角形のシャフトにスクリーエレメント (図4) を使用して組み立てられます。このデザインにより、搬送エレメントを利用した材料輸送のセクションと、ミキシングエレメントを使用した材料混合のセクションを交互に設定できます。

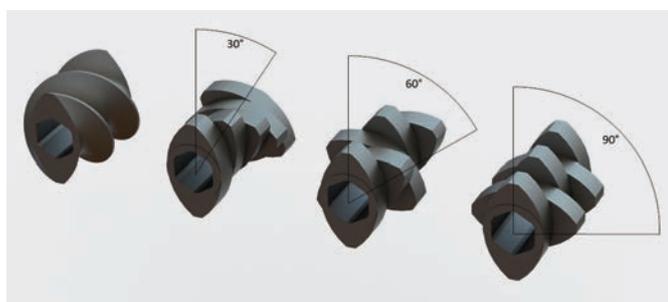


図4. 左から右の順で搬送エレメント、30° 混練ブロック、60° 混練ブロック、90° 混練ブロック

搬送エレメントは、その先端とバレル壁とのクリアランスが非常に狭いため、材料にある程度のせん断エネルギーを与えます。より高いせん断エネルギーを導入するには、ミキシングエレメントで構成されるミキシングブロックが必要です。ミキシングエレメントは、30°、60°、90° など、個々のエレメント間で異なるオフセット角度で配置できます。オフセットが大きいほど、導入されるせん断エネルギーが大きくなり、高分散混合が可能になります。

これらのミキシングブロックの長さ、数、およびオフセット角度によるせん断エネルギー入力を最適化することにより、目的の電極に最適な分配および分散混合状態を作り出すことができます。

### 電極プロセスの最適化

図5に示すThermo Scientific™ HAAKE™ Rheomex PTW 16 OS二軸スクリーエクストルーダー (スクリー径16 mm) は、革新的な電極製造研究プロジェクトで使用されています<sup>5, 6</sup>。

二軸スクリーエクストルーダーは、最小限の溶媒添加でアノードまたはカソード材料をコンパウンドします。高粘度のペーストは、FaceCut 16ペレタイザーでペレットに加工されます (図6)。この形状では、沈殿のリスクがない状態で簡単に輸送、保管ができます。電極を形成するために、ペレットはコレクターホイールにコーティングされ、ワンステップでカレンダー化されます。



図5. HAAKE Rheomex PTW 16 OS二軸スクリーエクストルーダー (スクリー径16 mm)



図6. FaceCut 16ペレタイザー (左) によりカットされた電極ペースト (右)

この電極製造方法は、大量生産に拡張可能であり、従来の製造よりも60%少ないエネルギーで済みます<sup>5</sup>。科学的根拠に基づいた混練押出プロセスのスケールアップは、他の産業でも実際に成功しています<sup>7</sup>。電極構造の重要な品質特性を分析し、それらを混練押出プロセスのパラメーターと関連させる場合も、同じ考えを適用できます。

ここで引用されている製造プロセスでは、同じ形状のエクストルーダーが使用されています。これにより、異なる装置サイズでもコンパウンドプロセスのスケール拡張が容易になり、例えば、スクリーの内径と外径の比率が同じなため、スクリーのフリーボリュームも一定に保たれます。

### エクストルーダーのスクリー形状が電極構造・性能に及ぼす影響

プラネタリーミキサーと二軸スクリーエクストルーダーを使用して製造されたコーティングアノードで観察される細孔径の減少が示すように、電極混合は混合方法、スクリー構成、および固有入力電力が電極構造に影響を与えます (図7)。エクストルーダーによって加えられるせん断と入力電力の増加により、コーティングされたアノードの細孔径が小さくなり、比表面積が増加します<sup>5</sup>。材料が受けるせん断は、押出機スクリーのミキシングブロックの数と構成によって変化します。

また、スクリー速度や材料スルーットなどのプロセスパラメーターにも影響を受けます。作成された電極物質の構造は、比表面積（単位質量あたりの表面積）などによって特徴付けられ、イオン抵抗、充放電性能、サイクル安定性を決定する上で重要な役割を果たします。エクストルーダーで作成されるアノードの比表面積は、プラネタリーミキサーで混合されたアノードの比表面積よりも桁違いに大きくなります。

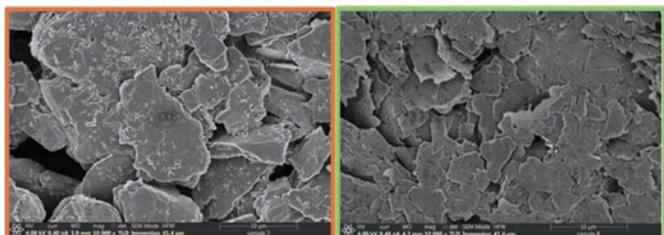


図7. プラネタリーミキサー（左）とスクリー構成1のエクストルーダー（右）で混合したアノードの断面の走査型電子顕微鏡画像（Wiegmann et al. 2023より引用）<sup>5</sup>

プラネタリーミキサーで製造したアノードと、異なるスクリー構成のエクストルーダーを使用した際のフルセルの放電容量を図8に示します。電極のイオン抵抗は、比表面積がある程度大きくなると減少し<sup>5</sup>、図8に示すように、サイクル中の放電速度が向上します。スクリー構成2（図1）の中程度のせん断力により作成されたアノードのフルセルは、プラネタリーミキサーで最大2CのCレートまで混合されたアノードを備えたセルよりも有意に高い放電容量を示します。ただし、有利な効果は陽極のある特定の表面積で逆転します。さらに、電解質と接触する表面積が過度に大きいと、望ましくない大きな固体電解質界面（SEI）が生じます<sup>5</sup>。図8に示すように、過剰なSEIはイオン輸送の障壁となり、イオン抵抗を増加させ、放電容量を低下させます。したがって、アノード材料に適度なせん断を加え、比表面積が最適になるスクリー構成で混合すると、セル容量が向上します。

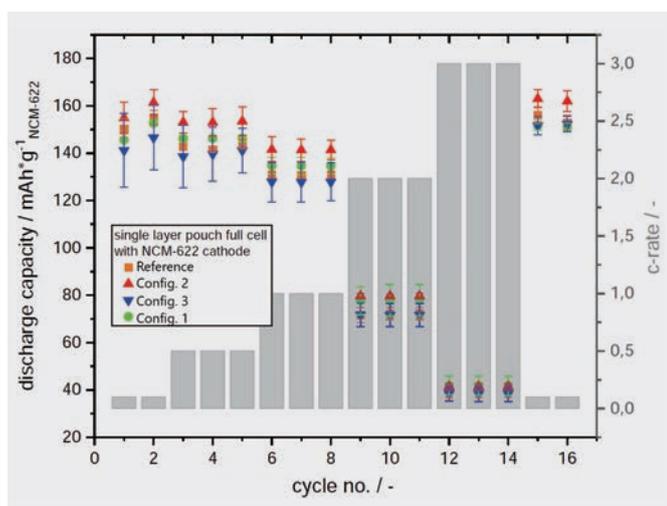


図8. 異なるアノード処理に対する異なるCレートに依存するフルセルの放電容量（Wiegmann et al. 2023より引用）<sup>5</sup>

低溶剤および乾式カソード処理の場合、高せん断下でカソード活物質に1~2%の少量のPTFEを混合すると、PTFEが適切なバインダーになると示されました<sup>3</sup>。粒子を結合するフィブリルを形成し、カソード混合物に弾力性と機械的強度を与えるため、クラックのないカソードコーティングとしてカレンダー加工できます。フィブリレーションの程度は、PTFEのグレードだけでなく、混合プロセス中の入力電力にも依存します。

図9は、エクストルーダーで製造されたLFPカソード混合物とPTFEフィブリルの走査型電子顕微鏡画像を示しています（図1のスクリー構成1（ミキシングブロック 5カ所）および 3（ミキシングブロックなし））。ミキシングブロックからの入力電力が多いほど、フィブリルの量が多くなり、1 μmより厚いフィブリルがなくなります。後者は、ミキシングブロックなしのスクリー構成で製造されたカソードミックスを示しています。より小さなフィブリルのより均質な分布は、電極の弾性と集電体への接着性に有利に働きます。

ただし、PTFEは非導電性であり、その添加によりカソードの電気伝導率が大きく低下します。この効果は、5つのミキシングブロックを備えたスクリー構成で混合されたカソードでより顕著であり、おそらく、より小さなフィブリルの数が多いほど、より多くの導電経路が分断されるためです<sup>6</sup>。

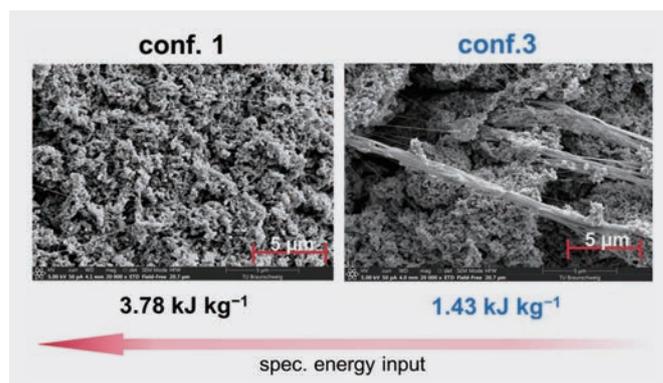


図9. スクリー構成1: 5つのミキシングブロック（左）とスクリー構成3: ミキシングブロックなし（右）のエクストルーダーで混合したPTFEフィブリルとLFPカソードペースト中の顆粒の走査型電子顕微鏡画像。混合プロセスの固有入力エネルギーは、それぞれ下に記載されています。（Wiegmann et al. 2023より引用）<sup>6</sup>

PTFEフィブリルの数、サイズ、分布の違いは、図10のハーフセルの固有放電容量からわかるように、カソードの性能にも影響します。比較のカソードとスクリー構成3で混合したカソードの放電は、0.1の低サイクルレートで理論的に計算されたLFP (155 mAh g<sup>-1</sup>) の容量値に近くなっています。サイクルレートが0.5より大きい場合、スクリー構成3で混合されたカソードの容量は比較のカソードを超えます。Wiegmann et al.<sup>6</sup> は大きなサイクル速度での容量の低下は、カソードのバインダーによって低下したイオン伝導率のためと考察しています。5つの混練ブロックを備えたスクリー構成1で混合されたカソードは、サイクル速度に関係なく最小の容量を示します。

これは、微細なPTFEフィブリルが均一に分布し、カソードの電気伝導率が低いことで説明できます。もっともよいサイクル安定性は、図10に見られるように、スクリュー構成3のエクストルーダーで混合されたカソードです。これは、40回の充電/放電サイクル後の最小の容量損失を示しています。目的の機械的特性を達成しつつ、電極の導電性を低下させる可能性のある微細フィブリルの過剰発生を防ぐには、乾式および低溶媒カソードの混合中にPTFEフィブリルを慎重に調整し、必要な量を越えずに十分な分布を確保する必要があります。フィブリル化に必要な固入力電力の最適化は、エクストルーダーのスクリュー構成によって正確に行えます。

### 結論と展望

これらの結果は、二軸スクリューエクストルーダーが、今日の湿式加工製造に存在する課題を克服するのに役立つ有益な電極混合技術を提供できることを示しています。

- 全体的な処理時間の短縮
- 有害な溶剤の消費量を大幅に削減
- 乾燥およびリサイクルプロセスのためのエネルギーを大幅に削減
- セグメント化されたスクリュー設計により、カスタマイズされた混合プロセスが可能
- 科学的なスケールアップアプローチが利用可能
- 乾式電極ペレットは相分離のない状態で保存可能

これらの結果は、バッテリー性能を向上させるために、バランスの取れた固入力電力の重要性も示しています。したがって、混練押出プロセスを調整するには、最適なスクリュー構成とプロセスパラメーターを特定する必要があります。小型のラボスケール二軸スクリューエクストルーダーは、この目的を達成するための汎用性の高いツールとして機能します。

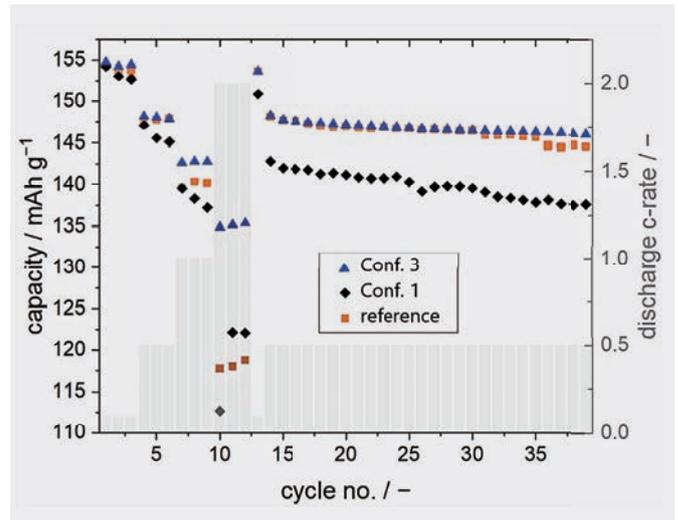


図10. スクリュー構成1：5つのミキシングブロックとスクリュー構成3：ミキシングブロックなし、およびプラネタリーミキサーで混合された湿式処理カソードについて、異なるCレートに依存するハーフセルの固有放電容量 (Wiegmann et al. 2023より引用)<sup>6</sup>

### 参考文献

1. Degen, Florian, and Marius Schütte. "Life cycle assessment of the energy consumption and GHG emissions of state-of-the-art automotive battery cell production." *Journal of Cleaner Production* 330 (2022): 129798.
2. Schunemann JH, Dreger H, Bockholt H, Kwade A. Smart Electrode Processing for Battery Cost Reduction. *ECS Transactions*. 2016;73(1):153–159. doi:10.1149/07301.0153ecst
3. Liu, Yangtao, et al. "Current and future lithium-ion battery manufacturing." *IScience* 24.4 (2021).
4. Bryntesen SN, Strømman AH, Tolstorebrov I, Shearing PR, Lamb JJ, Stokke Burheim O. Opportunities for the state-of-the-art production of lib electrodes—a review. *Energies*. 2021;14(5). doi:10.3390/en14051406
5. Wiegmann, Eike, et al. "Semi-Dry Extrusion-based Processing for Graphite Anodes: Morphological Insights and Electrochemical Performance." *Energy Technology*.
6. Wiegmann, Eike, et al. "Sustainable Lithium Ferro-Phosphate Cathode Manufacturing: A Semi-Dry Approach with Water-Based Processing and Polytetrafluorethylene Binders." *Batteries* 9.12 (2023): 567.
7. Paulsen K, Gryczke, A, Leister D. Investigating process parameter mechanism for successful scale-up of a hot-melt extrusion process. *Applicate Report Thermo Fisher Scientific* 2013—available upon request.

詳細はこちらをご覧ください [thermofisher.com/extruders](https://thermofisher.com/extruders)

研究用のみ使用できます。診断用には使用いただけません。

© 2024 Thermo Fisher Scientific Inc. All rights reserved.

All trademarks are the property of Thermo Fisher Scientific and its subsidiaries unless otherwise specified.

実際の価格は、弊社販売代理店までお問い合わせください。

価格、製品の仕様、外観、記載内容は予告なしに変更する場合がありますのであらかじめご了承ください。

標準販売条件はこちらをご覧ください。 [thermofisher.com/jp-tc](https://thermofisher.com/jp-tc) MC083-A24070B

サーモフィッシャーサイエンティフィック株式会社

お問い合わせはこちら [thermofisher.com/contact](https://thermofisher.com/contact)

thermo scientific