

## Rheometers

# トルフレオメトリーによるドライリチウムイオンカソード混合物の品質向上

## 著者

Dr. Yi Chen Hsieh

R&D Platform Leader  
Electrode Processing Development  
Dry Processing, Daikin Chemical Europe GmbH  
Düsseldorf, Germany

Alina Theisen

Lab Technician  
Battery Materials and Processing Technology  
Daikin Chemical Europe GmbH  
Düsseldorf, Germany

Dr. Annika R. Völz

Process Application Specialist  
Chemical Analysis Division  
Material Characterization  
Thermo Fisher Scientific, Karlsruhe, Germany

## キーワード

無溶媒電極ペースト、バッテリー材料、  
押出混練、HAAKE Rheomix OS ラボ  
ミキサー

## はじめに

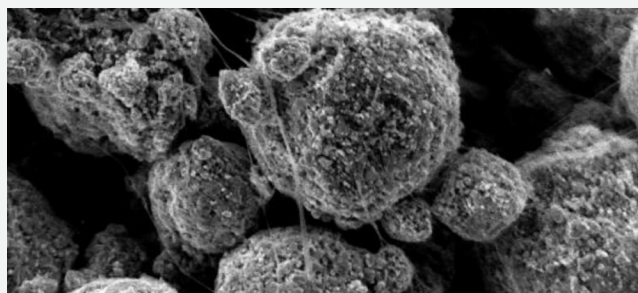
リチウムイオン電池の生産には、湿式電極処理が含まれています。これは、固体電極材料が液体溶剤と混合され、スロットダイを介して電流集電箔に塗布できる低粘度のスラリーを形成するものです。その後、コーティングされた電極は、大量のスペースを占有し、膨大な量のエネルギーを消費する大きなオープンで乾燥されます。カソードについては、通常、有毒で高価なNMPが溶媒として使用されます。NMPはリサイクルする必要がありますが、これにより追加の費用が発生します。このようなコストを最小限に抑えるために、コスト効率が高く、エコフレンドリーで溶媒フリーのカソード製剤を確立するための努力がなされています。これらの溶媒フリーの混合物には、カソードシートにカレンダー加工し、電流集電箔にラミネートできるカソード混合物を製造するための特殊なバインダーが必要です。DaikinのPOLYFLON™ PTFE F-Series (図1) のようなポリテトラフルオロエチレン (PTFE) は、従来のリチウムイオン電池および固体電池の乾式加工に適していることが証明されています。特定の加工条件下で、PTFEはカソード活性材料を結びつけるフィブリルを形成できます。これは図2のSEM画像で示されています。



図1. テストパネル評価のためのDaikinの材料



図2. リチウム鉄リン酸塩のカソード活性材料とPTFEフィブリルの相互接続を示すSEM画像  
画像提供: Daikin Chemical Europe GmbH.



このような乾式電極配合物の混合には、湿式電極スラリー混合に使用されていた従来のプラネタリーミキサーでは提供できない高いせん断力が必要です。同方向回転する平行二軸スクリュエエクストルuderは、スクリュエ構成を変更することにより、より大きなせん断力を加えるよう調整できるため、連続的な乾式陰極混合にとって非常に魅力的な混合手法です。適切なカソード配合とバインダーシステムの調査には、ラボミキサーを使用して少量のサンプルをバッチ単位で混合できます。二軸スクリュエエクストルuderと同様に、二つの同方向回転ローターを備えたラボミキサーは、カソード材料とPTFEを混合してフィブリル化を誘導できます。

乾燥陰極顆粒 (図3A) から、カソードシート (図3B) を形成し、カレンダーを使用して集電箔 (図3C) にラミネートできます。

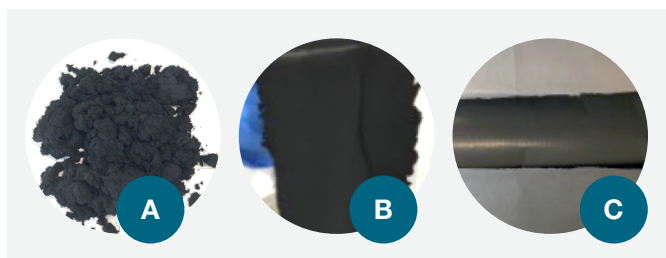


図3. ドライカソード顆粒 (A)、成形されたカソードシート (B)、集電箔にラミネートされた電極 (C)。画像提供: Daikin Chemical Europe GmbH.

### HAAKE Rheomix OSラボミキサーを使用したドライカソードミキシング

Thermo Scientific™ HAAKE™ Rheomix™ 600 OS ラボミキサーは、チャンバー内に二つの同方向回転ローターを備えた、容量70~100 mL (使用するロータータイプによって異なる) のラボミキサーです。Rheomixラボミキサーは、材料を混練および加熱しながら、材料温度とローターに加えられたトルクを記録します。図4に、リン酸鉄リチウムカソード混合物を混合した二つのローラーローターを備えたミキサーチャンバーのシステムを示します。



図4. Thermo Scientific™ HAAKE™ PolyLab™ OSドライブユニット (中央) に接続するThermo Scientific™ HAAKE™ Rheomix™ 600 ラボミキサー (左)

図5に示すように、時間に対するトルクと温度の結果として得られる関数は、混合中の材料内のレオロジー変化と関連しています。このため、ラボミキサーはトルクレオメーターとも呼ばれます。トルク曲線は材料組成に固有であり、高い再現性を示します。トルクの上昇は、変形に対する材料の抵抗の増加に対応します。この研究でテストしたカソード混合物では、PTFEがせん断されるとトルクが上昇し、フィブリルが形成され、カソード活物質粒子が相互接続されます。これらの相互接続は内部摩擦につながり、同時に温度が上昇します。トルクの振動は、材料の弾性に関係しています。フィブリル化が完了し、最大トルクに達すると、PTFEフィブリルが伸張してせん断の方向に向きを変えます。これにより内部摩擦が減少し、トルクと材料温度が定常状態に達するまで低下します。

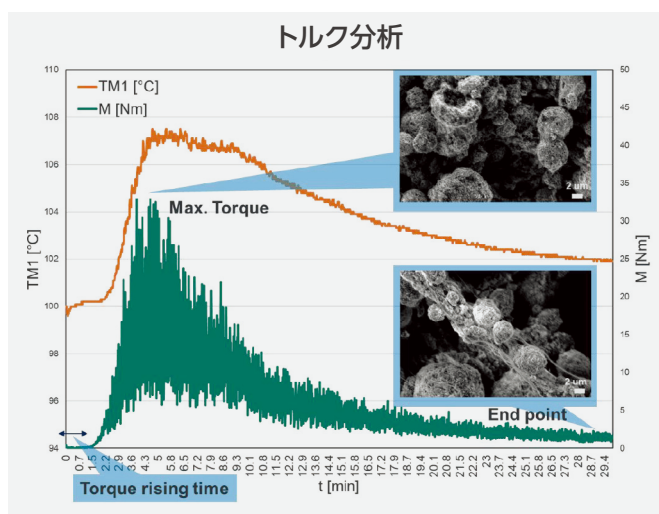


図5. Thermo Scientific™ HAAKE™ PolyLab™ OS Rheomix™ 600ラボミキサーでの混合中のカソード混合物のトルクと温度。写真は、5分および30分の混合後のカソード混合物とPTFEフィブリルのSEM画像を示す。画像提供: Daikin Chemical Europe GmbH.

### ラボミキサーによるPTFEグレードの評価

測定開始からトルク上昇の開始までのタイムラグは、PTFEのフィブリル化を開始するためにどれだけのエネルギーを与える必要があるかを示しています。最大トルクは、材料内部のPTFEフィブリルの凝集強度に特徴的です。これらの特性を測定することで、異なるPTFEグレードと混合されたカソード混合物を区別できます。図6で、A、B、Cの三つの異なるグレードのPTFEの分析結果を示します。

図6に示されている最大トルクとトルク立ち上がり時間を表1にまとめています。PTFEグレードAのカソード混合物は、最も低いエネルギー入力でPTFEがフィブリル化し、最も高い凝集性を示す混合物として識別できます。

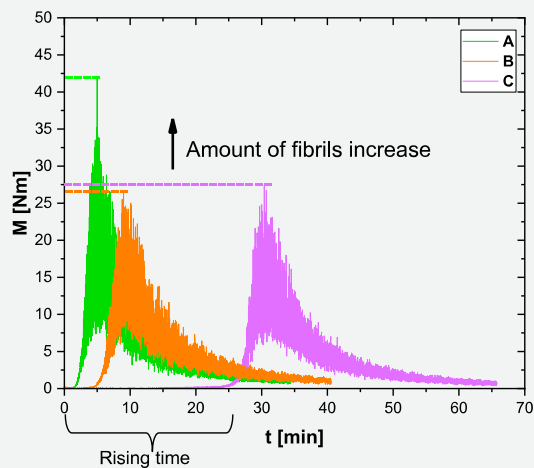


表1. HAAKE Rheomix 600 OSラボミキサーで三つの異なるPTFEグレードと混合されたカソード混合物の最大トルクおよびトルク上昇時間。図6のトルク曲線から読み取られたデータ

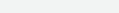
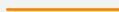
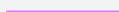
| PTFE grade                                                                          | Max. torque [Nm]                                                                         | Rising time [min]                                                                       | Temperature [°C] |
|-------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| A  | 42.9  | 1.8  | 100              |
| B  | 26.7                                                                                     | 5.2                                                                                     | 100              |
| C  | 27.4                                                                                     | 25.8                                                                                    | 100              |

図6. HAAKE Rheomix 600 OSで混合したカソード混合物のトルク曲線。A (緑)、B (オレンジ)、C (紫) の異なる3種類のPTFEグレード  
画像提供: Daikin Chemical Europe GmbH.

図7に示すトルクと温度の曲線は、PTFEグレードAを添加したカソード混合物を、それぞれ40 °C、60 °C、80 °C、100 °Cに加熱したミキサーでテストした結果です。トルクの上昇時間は、40 °Cの予熱温度で30分。100 °Cの予熱温度で5分未満に短縮されま

す。したがって混合前または混合中にカソード混合材料を加熱すると、PTFE安定化カソードの製造時間を大幅に短縮できます。これは、連続式の二軸スクリュウ押出プロセスで容易に実現できます。

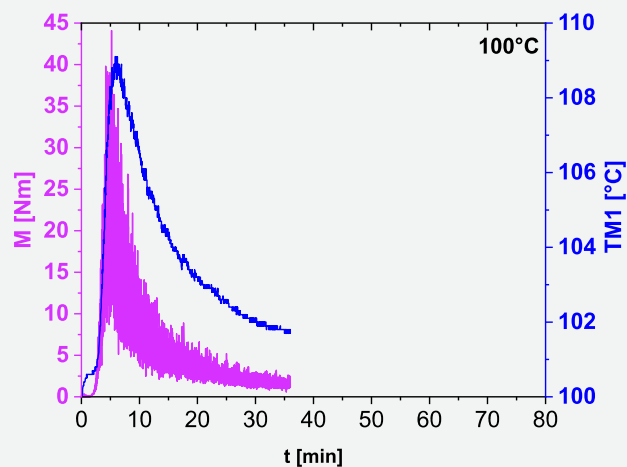
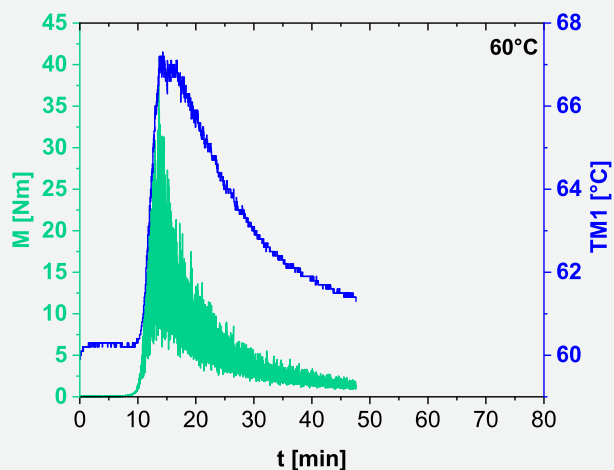
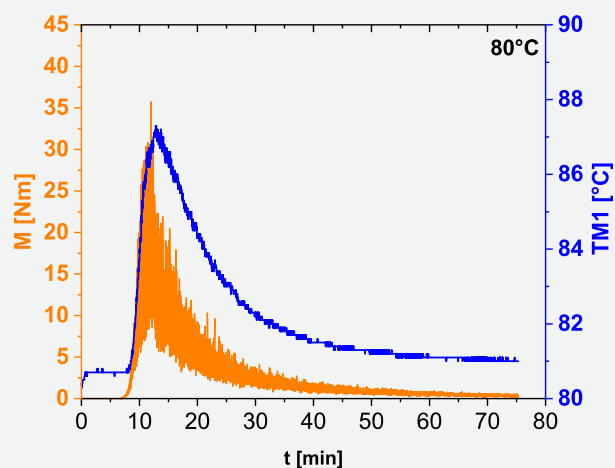
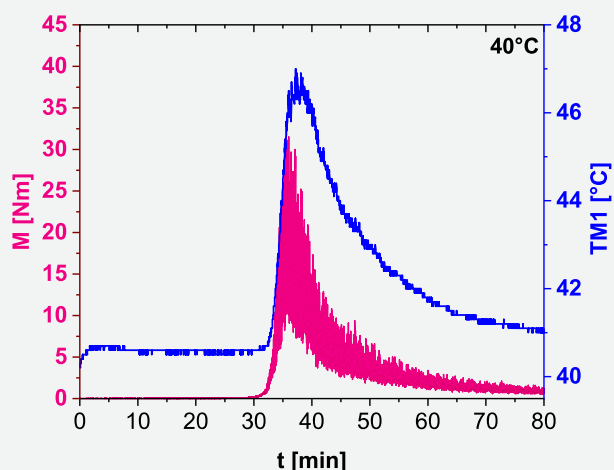


図7. 材料を40 °C (左上)、60 °C (左下)、80 °C (右上)、100 °C (右下) に予熱したHAAKE PolyLab OS Rheomix 600システムでの混合中のカソード混合物のトルクと材料温度。画像提供: Daikin Chemical Europe GmbH.

## まとめ

ドライカソード処理はリチウムイオン電池製造のエネルギー消費を削減し、費用対効果を高めることができ、PTFEバインダーシステムを構築できます。PTFEは、カソード活物質との混合で、せん断によりフィブリルを形成します。PTFEのグレードと適切な処理パラメーターは、小規模なスケールで特定する必要があります。サーモフィッシャーサイエンティフィックは、ドライカソード開発用のラボスケールミキサーと二軸スクリューエクストルーダーを提供しています。これらの機器は、コンパクトなスペースに収まり、少量のサンプルしか必要としません。ドライカソード混合に適したPTFEグレードは、HAAKE Rheomix 600ラボミキサーで特定できます。さらに、処理温度を上げることで混合時間が短縮されることが示されました。

## より詳細な情報

本データは、ドイツ連邦教育研究省 (BMBF) の助成事業であるProLiTプロジェクト (事業助成番号:03XP0413G) と、Daikin Chemical Europe GmbHの調査研究によるものです。全てのSEM測定は、Daikin Chemical Europeイノベーションセンターの分析部門 T.Brändellによって実施されました。Daikinは乾式処理用にさまざまなPTFEグレードを提供しています。特定のニーズに適したPTFEグレードを決定するには、Daikinにお問い合わせください。詳細については、[daikinchem.de](https://daikinchem.de)をご覧ください。

二軸スクリューコンパウンドとレオロジーのサポートについては [thermofisher.com/contactusMC](https://thermofisher.com/contactusMC) にお問い合わせください。

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

研究用에만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.

POLYFLON is a trademark of DAIKIN INDUSTRIES, LTD.

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) **MC501-A24120B**

**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