

濃厚系スラリーの分散性・親和性評価

大阪ラボラトリー 井上 真紀 / 技術開発センター 今西 克也

リチウムイオン二次電池や燃料電池、セラミックス等の製造プロセスでは、原材料となる粉体を高濃度で溶媒中に分散させた「濃厚系スラリー」が中間体として利用されており、その分散状態の評価が重要である。しかしながら、汎用の測定方法ではスラリーの希釈が必要ことから、適正に評価できず、その良し悪しを熟練者の勘や経験に頼っているケースも多い。そこで本稿では、スラリーを濃厚系のままで評価可能な方法を示し、分散性の違いを数値化した事例を紹介する。また、粉体と溶媒との親和性に着目することにより、スラリーの分散性を改善する際に有用となる粉体表面の特性を数値化した解析事例についても紹介する。

1 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、医薬品等の様々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（図1左）。近年では、最終製品の性能向上や製造プロセスの効率化等を目的として、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、その分散性及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、動的光散乱法等）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、その場合には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こともあり、製造プロセスの確立、性能向上、品質改善及びコスト改善等を行う際のスピードやコストの面でネックになる。

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・混練時間等の混練条件、さらには原料のロット間差や調製時期等、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、スラリーを希釈せずに直接評価でき、スラリーの分散状態を適正に把握する商品、さらに粉体表面をキャラクターゼーション可能な商品を開発した。

これにより、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にとっても、原材料の選定、設計及びスラリーの状態改善等の際に有用となる情報が得られる。

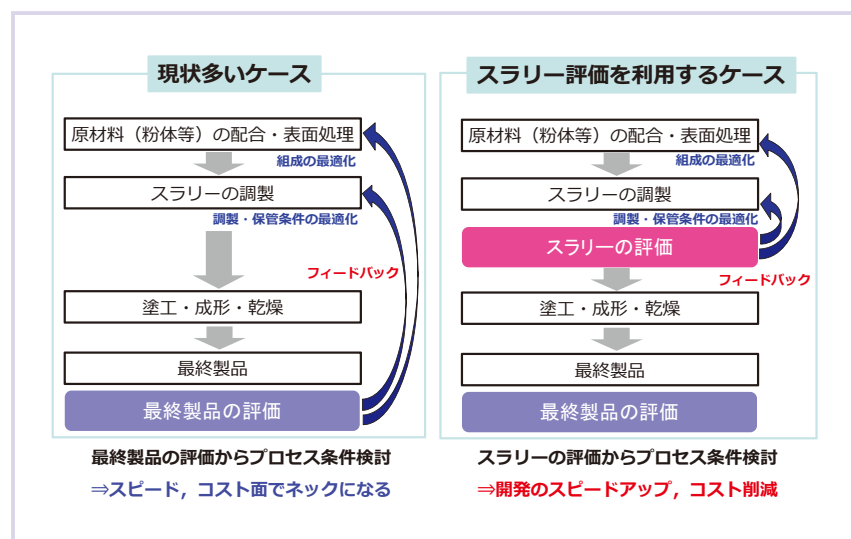


図1 濃厚系スラリー評価を利用するメリット

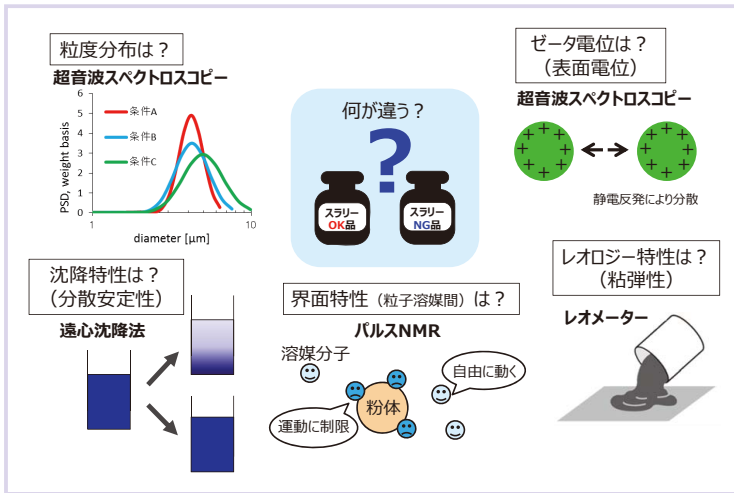


図2 濃厚系スラリーの評価方法

本稿では、LIBの電極製造に用いられるスラリーについて、複数の評価技術を組み合わせることにより分散性及びその塗工への影響について評価した事例と、アルミナおよびシリカゲルについて、特性の異なる複数種類の溶媒に対する親和性に着目することで、スラリーの分散性に影響する表面状態の違いを数値化した事例を紹介する。

2 評価事例

2.1 LIB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は、超音波スペクトロスコピー及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は、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)及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。スラリー調製は、活物質と導電助剤を粉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し、更に溶媒を少量加えて

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、最終的に少量の溶媒とジルコニアボールを加えて攪拌し合計3種類のスラリーを調製した(図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図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、「手攪拌」を追加した2種類のスラリーとも、「機械攪拌」のみ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。

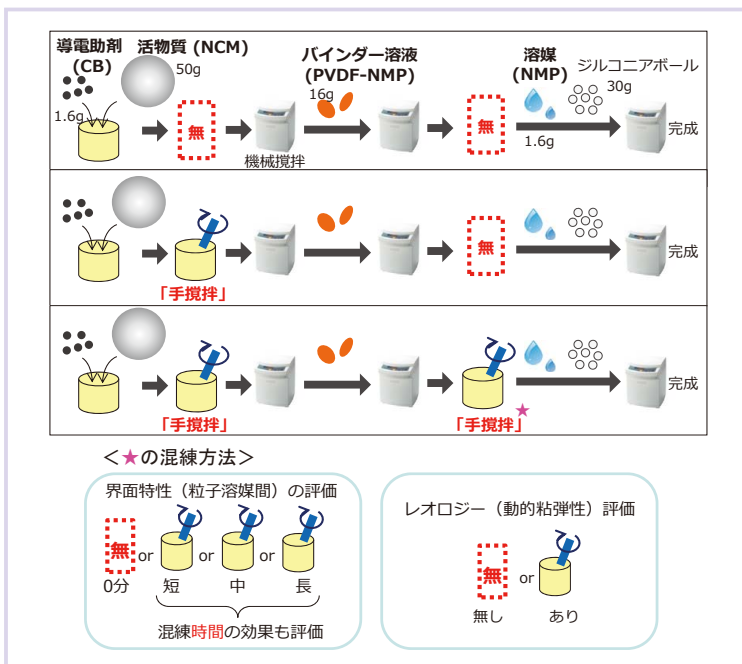


図3 混練条件

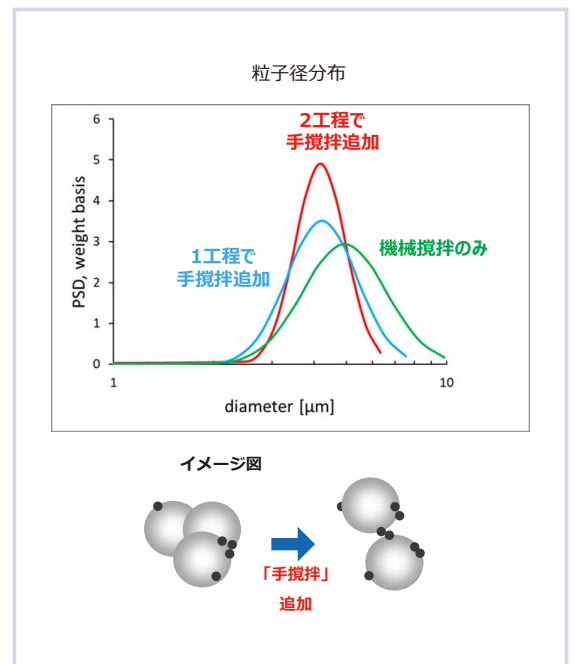


図4 手攪拌の効果(粒子径分布)

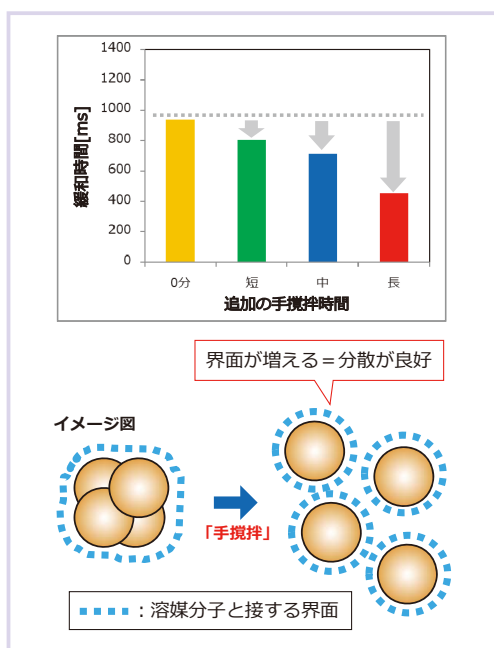


図5 攪拌時間と緩和時間

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(図5)。これは、粒子と溶媒の親和性が高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。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。

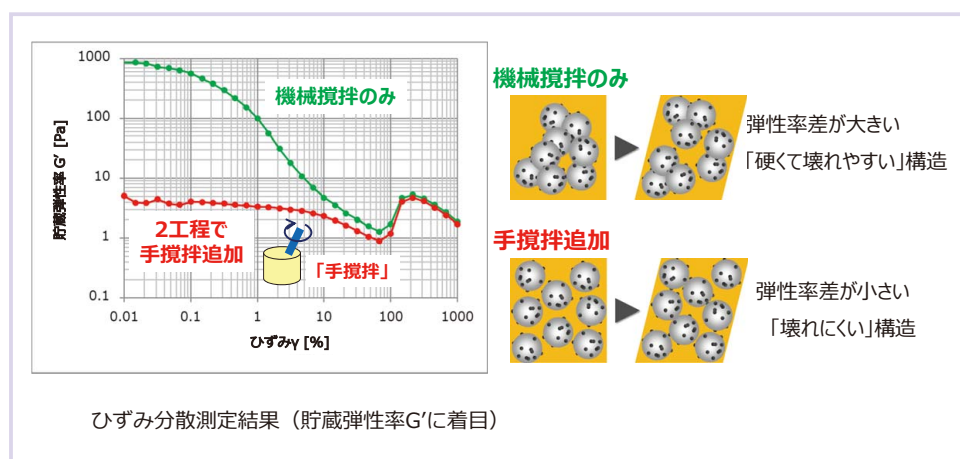


図6 手攪拌の効果 (レオロジー特性)

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わかる(図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。

2.2 アルミナおよび表面修飾したシリカゲルの評価事例

スラリーの分散性を改善するには原材料粒子と溶媒との親和性を向上させる必要がある。その解決手段として、界面活性作用のある分散剤が利用されているが、電池のように分散剤自体が最終製品の性能に悪影響を及ぼす懸念がある場合、粒子表面の改質も検討される。改質の評価法として、IR (Infrared Spectroscopy), XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy), TOF-SIMS (Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) 等の表面分析法により粒子表面に存在する官能基の情報を得ることが多用されているが、溶媒と接触する粒子全体の表面特性を把握し、実際に分散性を改善するための情報としては不十分であることが多い。そこで、我々は溶媒との親和性が直接評価可能であり、実際のスラリーで発現する粒子表面特性に近いパラメーターの

算出が可能なハンセン溶解度パラメーター (HSP) 解析の利用を提案しており、ここではアルミナ及びシリカゲルを例にして紹介する。

α -アルミナ(平均粒子径: $1 \mu\text{m}$)について、特性の異なる13種類の溶媒にそれぞれ分散させたスラリーを調製し、前述のパルスNMRを用いて分散性すなわち各溶媒との親和性を評価した。評価には溶媒の緩和時間で規格化した R_{sp} 値((溶媒の緩和時間/スラリーの緩和時間)-1)と呼ば

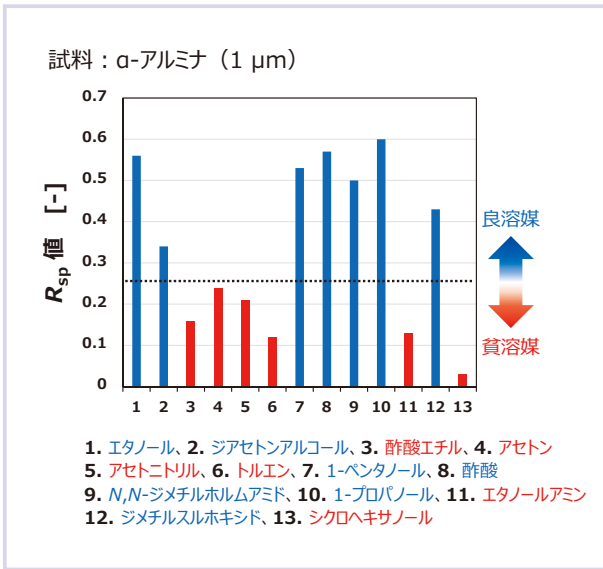


図7 良溶媒・貧溶媒の判定 (パルスNMR)

れるパラメーターを用いており、この値は、大きいほど親和性が高いことを表している。結果を図7に示す。各溶媒の R_{sp} 値より、青の棒線で示すエタノール等の親和性が高い溶媒（良溶媒）と、赤の棒線で示す酢酸エチル等の親和性が低い溶媒（貧溶媒）に分類できる。いずれの溶媒も3種類のパラメーター（分散項： δD 、分極項： δP 、水素結合項： δH ）にて特性が規定されている。つまり、各溶媒の特性は3次元空間上の1点で表現でき、各溶媒の分類結果を解析することで、ハンセン球と呼ばれる親和性の高い領域の重心として α -アルミナのHSP値（ δD ：17.1、 δP ：11.9、 δH ：14.2）を求めることができる（図8）。

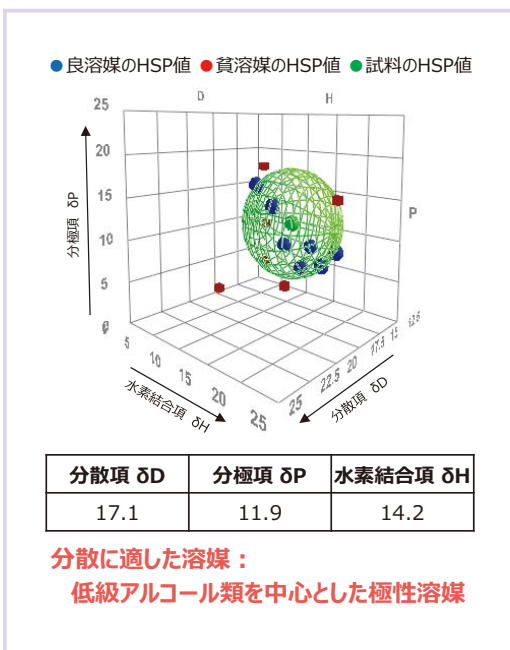


図8 ハンセン球とHSP値の解析

次に、表面修飾官能基が異なる2種類のシリカゲル（平均粒子径：数 μm ）について、10種類の溶媒を用いて、 α -アルミナ同様にHSP解析を行い、その表面特性の差を数値化した。なお、溶媒との親和性の評価には沈降法を利用し、沈降挙動から得られる粒子径分布解析結果より、良溶媒と貧溶媒に分類した。例として、アミノプロピルシリル基（APS）修飾したシリカゲルの沈降挙動及びその粒子径分布解析結果を図9に示す。エタノール中では粒子径分布が狭い一方、酢酸エチル中では、メジアン径（分布の中央値に対応する粒子径）がエタノール中（約3 μm ）より明らかに大きく（約5 μm ）、かつ分布が広いことから、エタノールは良溶媒、酢酸エチルは貧溶媒と判定した。同様に、10種類の溶媒について良溶媒・貧溶媒を判定した結果、APS修飾したシリカゲルはメタノール及びエタノールと特徴的な親和性を示し、オクタデシルシリル基（ODS）修飾したシリカゲルは酢酸エチル、アセトニトリルと特徴的な親和性を示した。 α -アルミナと同様にシリカゲルについてHSP値の解析を行った結果、 δD は2種類のシリカゲルとも同様の値であったが、APS修飾シリカゲルは明らかに δH が高く、良溶媒と貧溶媒の判定と相関した結果が得られており、表面特性として明確に数値化が図れている（図10）。

HSP値は3種類のパラメーターを3次元空間上で表した際に、近傍に位置する物質同士は親和性が高いことを示しており、単なる粒子表面特性の数値化に留まらず、スラリーの分散性を改善する上で様々な課題に応用できる。使用する粒子に適した溶媒、コストダウンや乾燥時間の短縮、作業環境の改善等を図る際の代替溶媒、副成分として添加する補助粒子、高分子等のバインダー、分散剤など、スラリーに使われる全ての材料の選定や設計の一助となることが期待される。

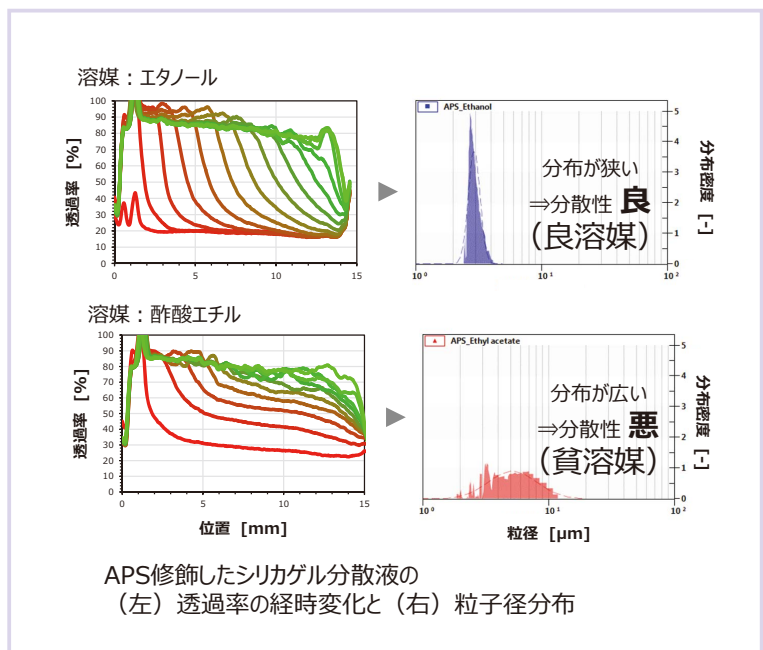


図9 溶媒との親和性評価 (沈降法)

3 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 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、コストダウン及び歩留まり改善に役立つと考えられる。

また、あわせて商品化した粉体の表面状態を数値化する解析手法（HSP 解析）について、アルミナおよびシリカゲルを一例として紹介した。HSP 解析は溶媒との親和性を直接評価することから、実際のスラリーで発現する粒子表面特性に近いパラメー

ターを算出することが可能である。この手法はスラリーの分散性を改善する上で様々な課題に応用でき、スラリーに使われる全ての材料の選定や設計の一助となることが期待される。

4 今後の展開

本稿で紹介したスラリー評価や粉体の表面特性評価以外に、我々は原料粉体やスラリー調製の後工程となる塗工膜や成形品の評価も行っている。原料粉体の評価法として、ガス吸着を利用した表面特性、粒度分布及び顕微鏡観察等、塗工膜や成形品の評価法として、ナノインデント、剥離試験、表面分析及び断面分析等、各種取り揃えている（図 11）。

今後の目標として、これまで開発した粉体、スラリーおよび膜・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等、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及び品質管理を支援できれば幸いである。

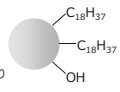
5 謝辞

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。

ODS : オクタデシルシリル基 (-Si(CH₂)₁₇CH₃) 修飾
 APS : アミノプロピルシリル基 (-Si(CH₂)₃NH₂) 修飾

溶媒	ODS	APS
メタノール	×	○
エタノール	×	○
1-プロパノール	○	○
酢酸エチル	○	×
アセトン	○	○
メチルエチルケトン	○	○
1,4-ジオキサン	×	×
アセトニトリル	○	×
ヘキサン	×	×
トルエン	×	×

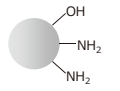
○ 良溶媒
× 貧溶媒



【ODS】一部、未修飾部位あり

分散項 δD	分極項 δP	水素結合項 δH
15.4	12.0	11.4

適正溶媒：
ケトン類を中心とした高極性溶媒



【APS】一部、未修飾部位あり

分散項 δD	分極項 δP	水素結合項 δH
15.4	11.5	13.6

適正溶媒：
アルコール類を中心とした溶媒

図 10 良溶媒・貧溶媒の判定とHSP値の解析（沈降法）

	お客様の課題（例）	着目点	分析手法
原料粉体	～原料の最適化～ <small>原料組成・サイズ、表面改良、原料の変更・開発、管理、原料の組み合わせ等</small>	1次粒子径	動的光散乱、放射光、SEM、TEM等
		粒子表面状態	BET、滴定、TPD等（ガス吸着）、TOF-SIMS、XPS、XRD、IR、ラマン等
		2次粒子径・凝集力	画像解析式粒度分布
		原料同士の相性 粉体と溶媒の親和性	HSP解析 (Hansen solubility parameter)
スラリー	～スラリー工程の最適化～	分散性・分散安定性評価 (濃厚系の直接評価)	パルスNMR、沈降法、 粒度分布、ゼータ電位、レオメーター ※スラリー作製も可能
塗工・乾燥	～塗布・乾燥工程の最適化～	塗りやすさ、たれ性、 乾燥速度	レオメーター（粘度、粘弾性）
成膜	～塗布膜状態の確認～ <small>最終製品の性能向上・製品トラブル等の要因把握・対策立案、品質管理</small>	表面・断面形態	CP-SEM、FIB-TEM、 共焦点顕微鏡、X線CT
		化学特性	EPMA、GCIB-TOF-SIMS、 GCIB-XPS、XRD、IR、ラマン等
		分散性、剥離性、破壊性等 の物性の数値化・面内ムラ	ナノインデント（硬度・ヤング率・粘弾性）、 遠心剥離法、SAICAS
製品			

図 11 製造プロセスの各段階での評価方法



井上 真紀
(いのうえ まき)
大阪ラボラトリー



今西 克也
(いまにし かつや)
技術開発センター