

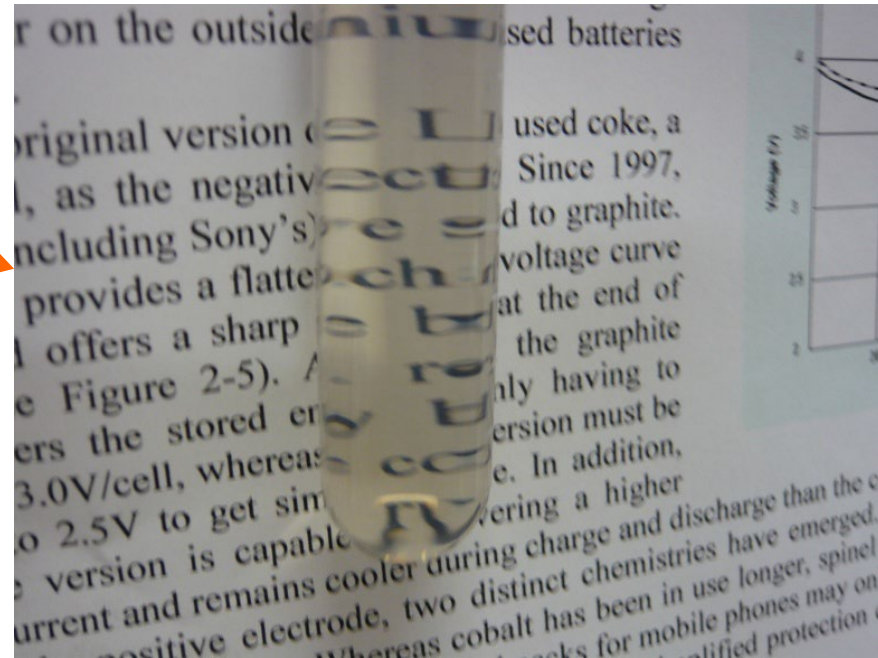
高濃度スラリーの作製と LIB電極作製への応用

福井大学 産学官連携本部

本部長・教授 米沢 晋

2023年 9月 7日

【背景となるこれまでの研究】 ナノダイヤモンドの表面フッ素修飾と水への分散性

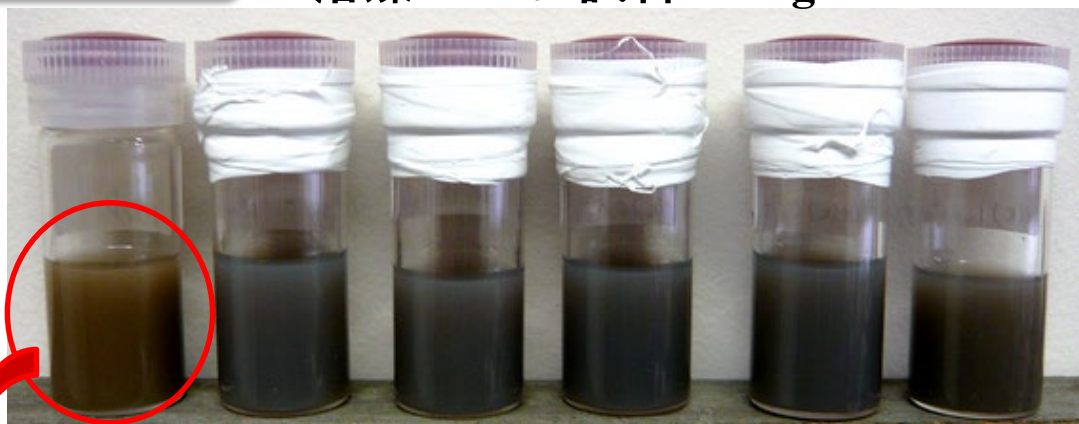


複合めっき材料としての応用
フィラー等用途への展開
などを考えていました。

【背景となるこれまでの研究】 NDの表面フッ素修飾と有機溶媒への分散性

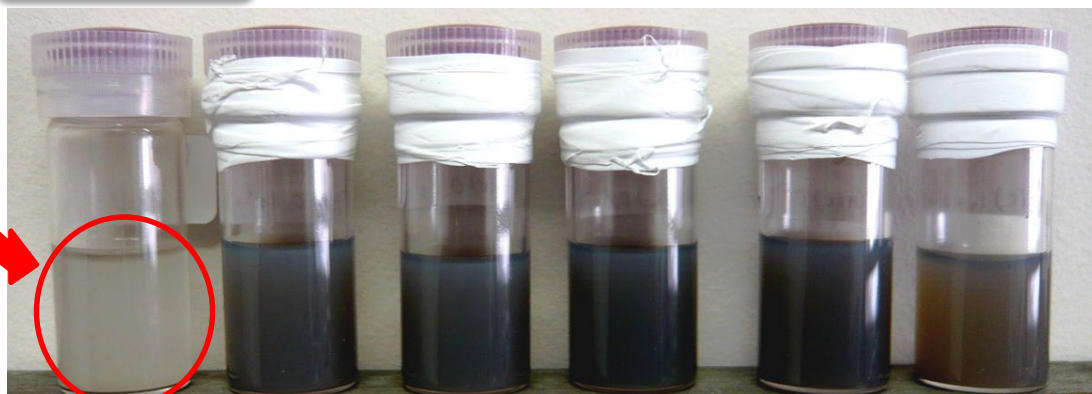
分散直後

分散媒：プロピレンカーボネート
溶媒2.5mlに試料0.015g



未修飾 0.1atm 0.3atm 0.5atm 0.7atm 1.0atm
処理時のF₂ガス圧力

1日経過



純粋に学術的な興味から

分散媒：シクロペンタノン
溶媒5.0mlに試料0.03g

1日経過



0.1atm 0.5atm 1.0atm
処理時のF₂ガス圧力

【背景となるこれまでの研究】

NDの表面フッ素修飾と各種溶媒への分散性

| 極性非プロトン | 溶媒名 | 粘度 | 屈折率 | 誘電率 | 分散性(目視) |
|---------|----------------|--------|--------|------|---------|
| | プロピレンカーボネート | 2.8 | 1.4219 | 65 | ○ |
| | シクロペンタノン | 1.189 | 1.473 | 13.6 | ○ |
| | γ-ブチルラクトン | 1.7 | 1.436 | 42 | ○ |
| | N-メチル2-ピロリドン | 1.7 | 1.479 | 32 | ○ |
| | N,N-ジメチルホルムアミド | 0.802 | 1.42 | 36.7 | ○ |
| | アセトニトリル | 0.345 | 1.346 | 37.5 | △ |
| 極性プロトン | 水 | 0.8904 | 1.333 | 80.2 | ○ |
| | イソプロピルアルコール | 1.77 | 1.377 | 18 | △ |
| | テトラヒドロフラン | 0.575 | 1.4 | 7.6 | △ |
| | ジメチルカーボネート | 0.59 | 1.368 | 3.1 | △ |
| | ジメトキシエタン | 1.1 | 1.379 | 5.5 | △ |
| | メチルエチルケトン | 0.42 | 1.38 | 19 | △ |
| 非極性 | トルエン | 0.59 | 1.4969 | 2.4 | × |
| | エチレンジアミン | | | | × |

【本技術の創出に至る経緯】
LIB材料への表面フッ素修飾技術の適用

正極活物質（セラミックス）の表面フッ素修飾
⇒ 放電容量増加やサイクル安定性向上

導電材（アセチレンブラック）の表面フッ素修飾
⇒ 反応性が高すぎて…
⇒ 低活量のフッ素ガス利用技術の開発
アセチレンブラック(AB)なども使える
スラリー特性への大きな影響を確認！

【本技術の創出に至る経緯】 可能性を見出したスラリーの挙動

フッ素化アセチレンブラックを利用した電極作製の様子 (塗工時)



未処理
(通常塗工条件)



フッ素化AB利用時
(13.3 kPa)



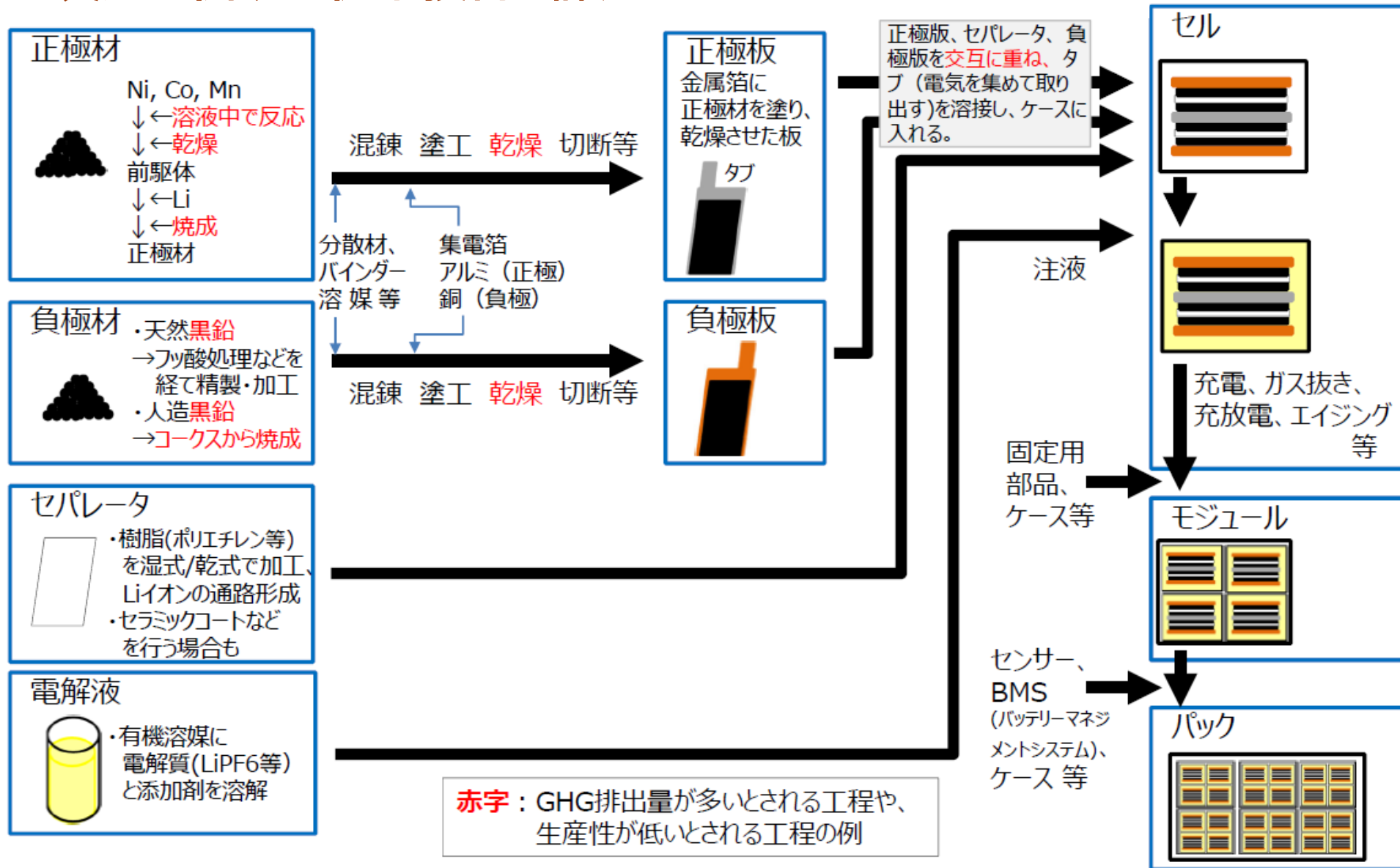
フッ素化AB利用時
(59.7 kPa)

塗工・乾燥後の様子→ フッ素化ABを使った場合は、スラリー粘度が低いため、塗工が不完全(不均一)。学生は、「失敗しました」と報告に...

従来技術とその問題点

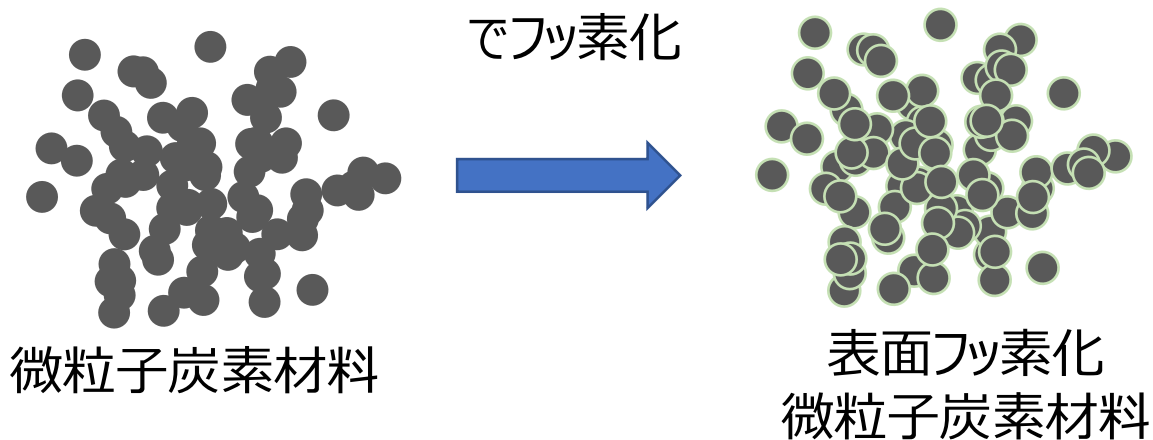
現在、リチウムイオン電池の電極は、電極活物質にアセチレンブラックなどの導電材及びポリフッ化ビニリデン等の結着剤を混合し、N-メチル-2-ピロリドン(NMP)等の溶剤を加えてスラリーを作製、金属箔などの集電体上に塗工、乾燥する工程により作製されている。この工程では、熱エネルギーを多く必要とすること、量産において乾燥炉が長大化すること等が問題となっている。

【経産省資料より】 LIB製造に関する従来技術と課題



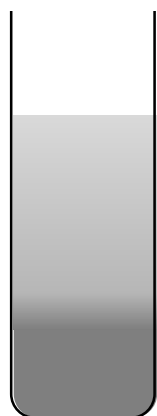
フッ素化アセチレンブラックを利用した電極作製 (ねらい条件等)

101.3 kPa以下、さらには59.7 kPa
以下、望ましくは1.3 kPa以下
でフッ素化



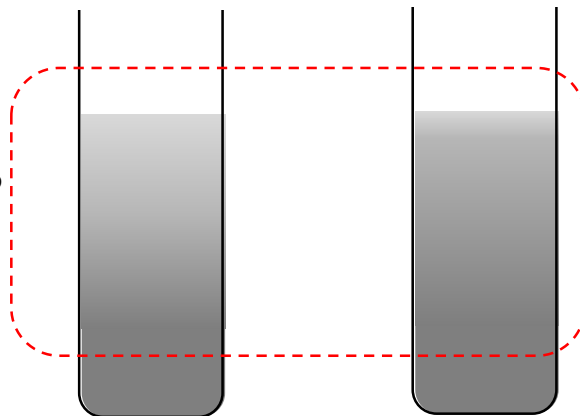
アセチレンブラック
ケツェンブラック等
活性炭微粒子材料
および
グラファイト等黒鉛系炭素材料
のいずれにも適用可能

NMP（溶媒）に分散させた後、静置して沈降状態を観察



未処理

沈みにくなる



弱めにフッ素化

強めにフッ素化



表面が疎水、
撥水的になると
粒子が浮く

過剰にフッ素化

フッ素化アセチレンブラックとNMPの親和性 (沈降実験)

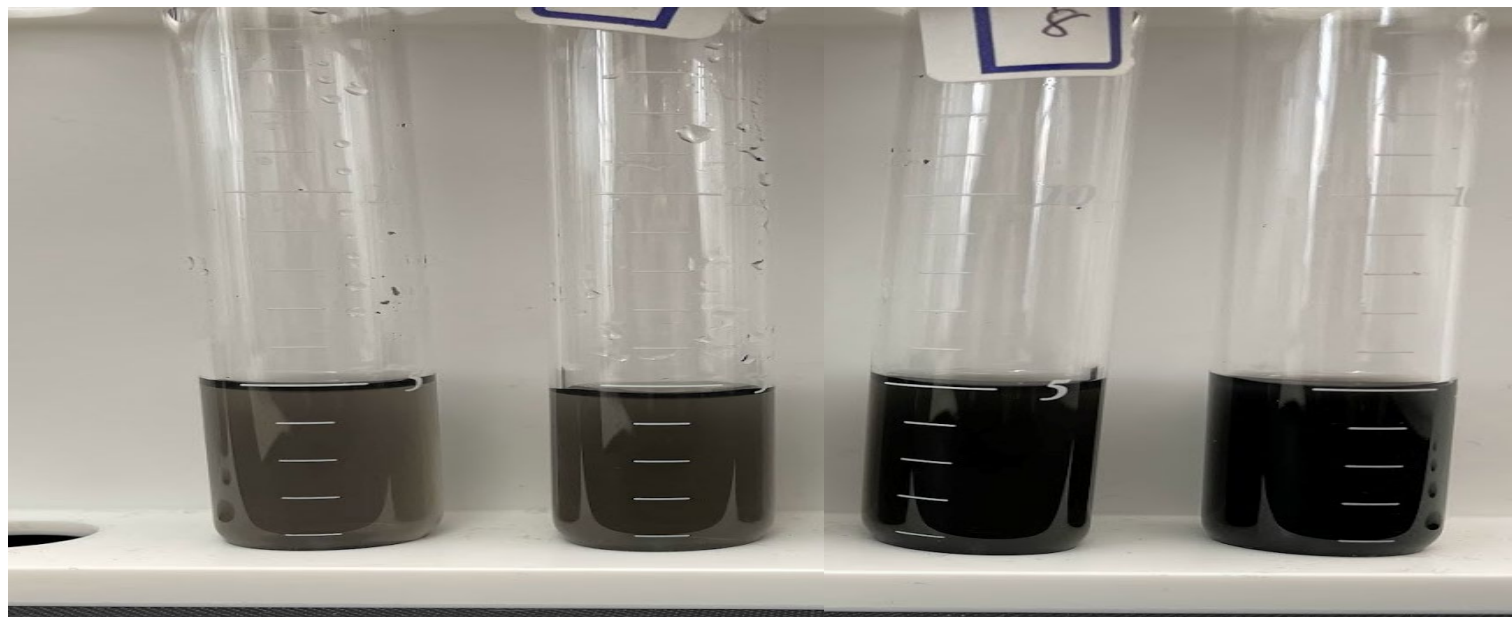
攪拌から14日後

溶媒

NMP

試料

AB 0.003g



A

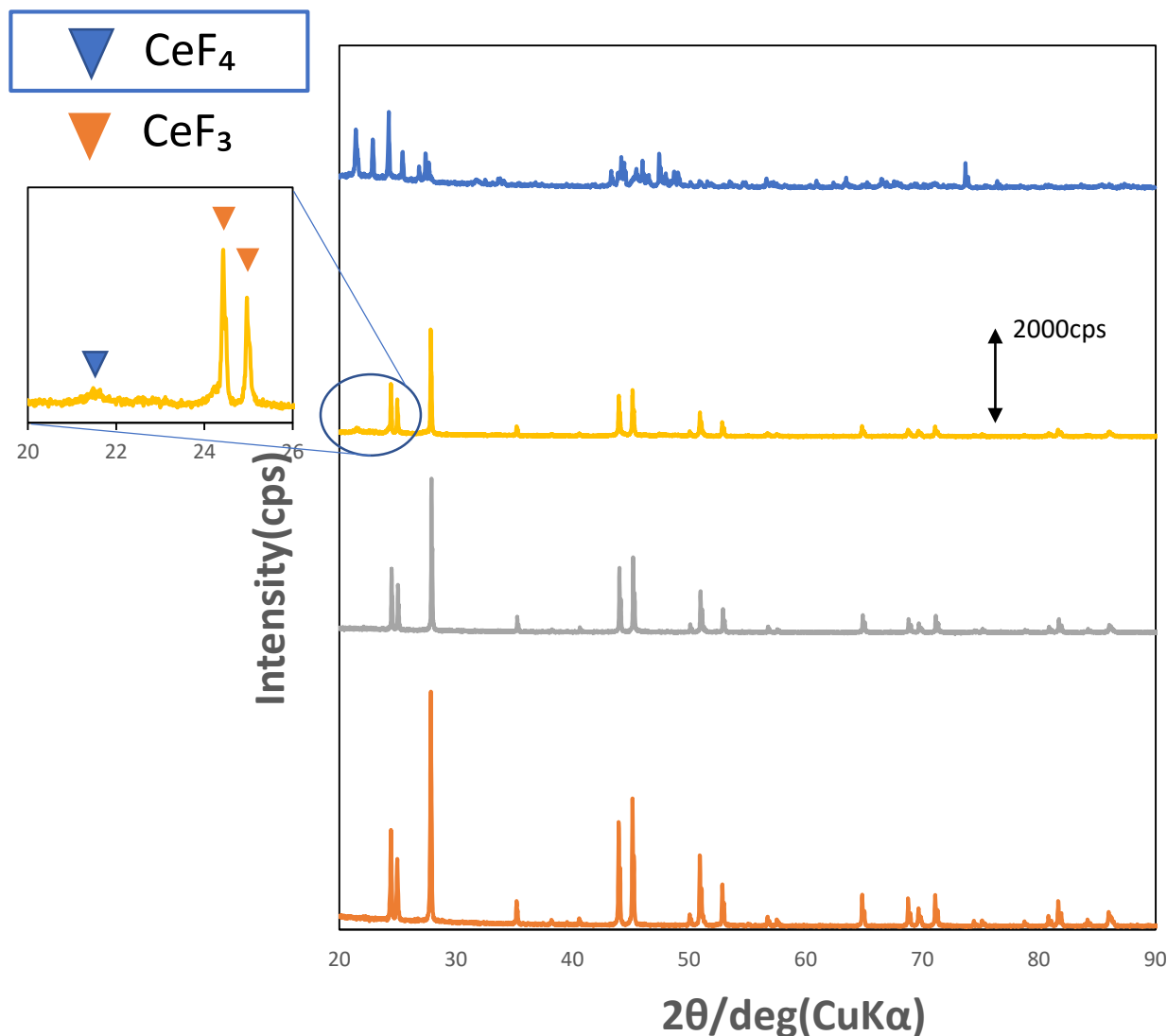
B

C

D

| | 使用したフッ素の条件 |
|---|---|
| A | 未処理 |
| B | CeF _{3+x} 系フッ素化剤を用いて24h反応させたAB |
| C | F ₂ 59.7kPa |
| D | F ₂ 101kPa |

CeF₃+x系フッ素化剤について



・ ABフッ素化前のCeF₄とCeF₃の割合

250 °C CeF₃: 89.8 % CeF₄: 10.2 %
280 °C CeF₃: 72.11 % CeF₄: 27.89%



・ ABフッ素化後のCeF₄とCeF₃の割合

250 °C CeF₃:100% CeF₄:0%
280 °C CeF₃: 97.28% CeF₄: 2.72%

— CeF₄

— 条件② CeF₃+x 280°C

— 条件① CeF₃+x 250°C

— CeF₃

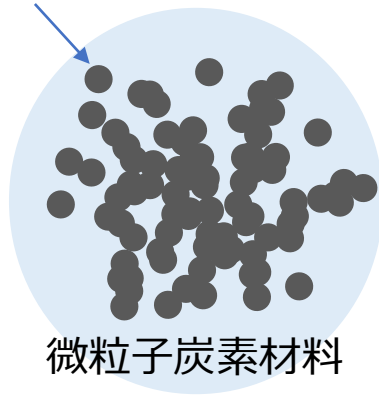
(スラリーモデル図)

フッ素化アセチレンブラックを利用した電極作製

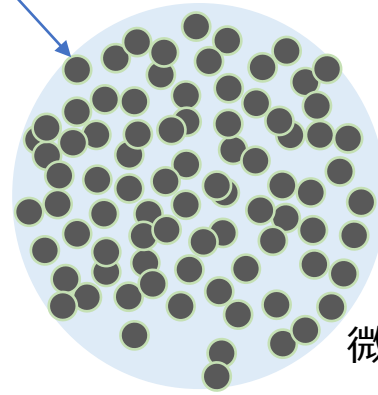
101.3 kPa以下、さらには59.7 kPa以下、
望ましくは1.3 kPa以下でフッ素化

溶媒中
(NMP)

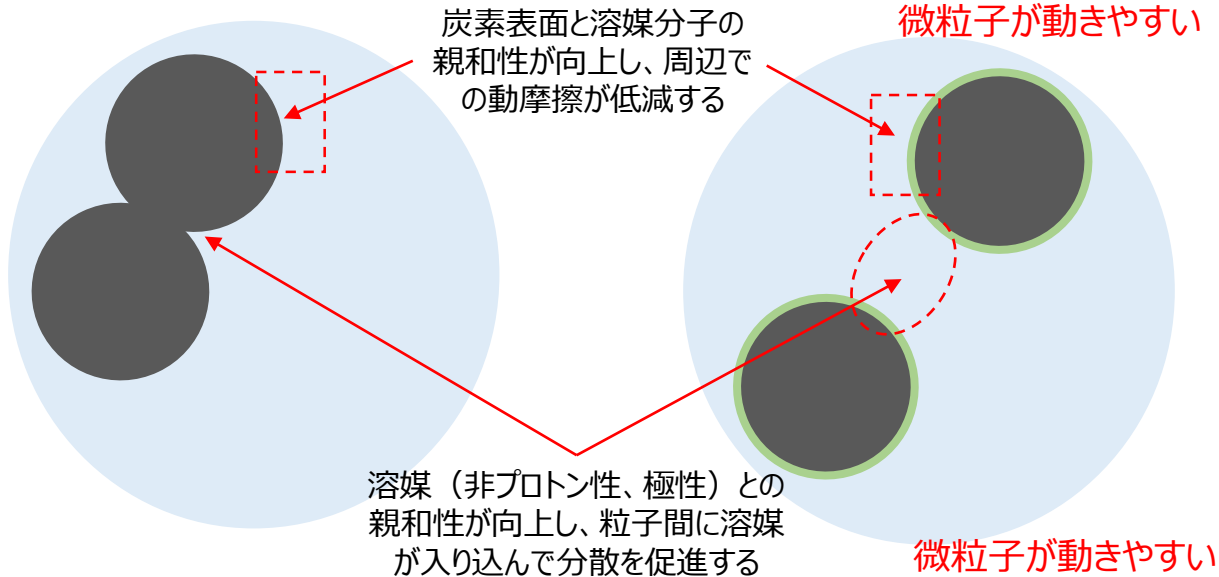
未処理炭素材料



微粒子炭素材料

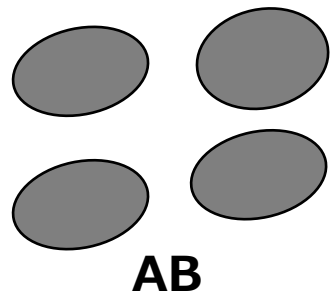


表面フッ素化
微粒子炭素材料

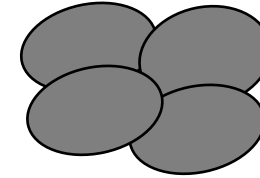


スラリーとしての
粘性が低下
↓
溶媒が少量でも同じ
粘度を達成できる
↓
塗工に必要な粘度を
より少ない溶媒添加
量で実現できる

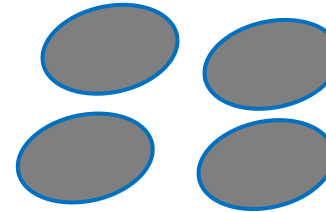
LIB正極合剤スラリーへの応用



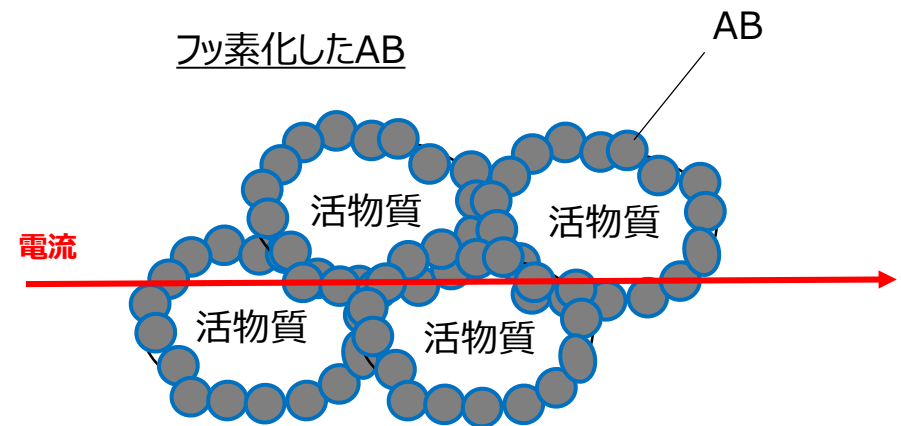
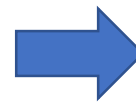
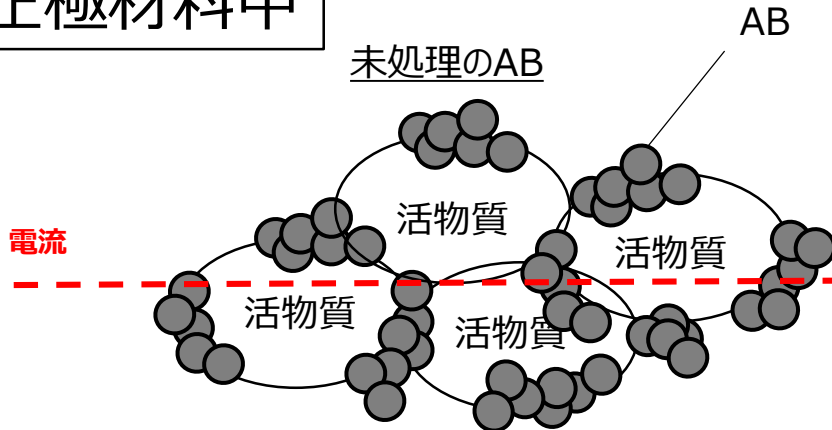
未処理の場合



フッ素処理した場合

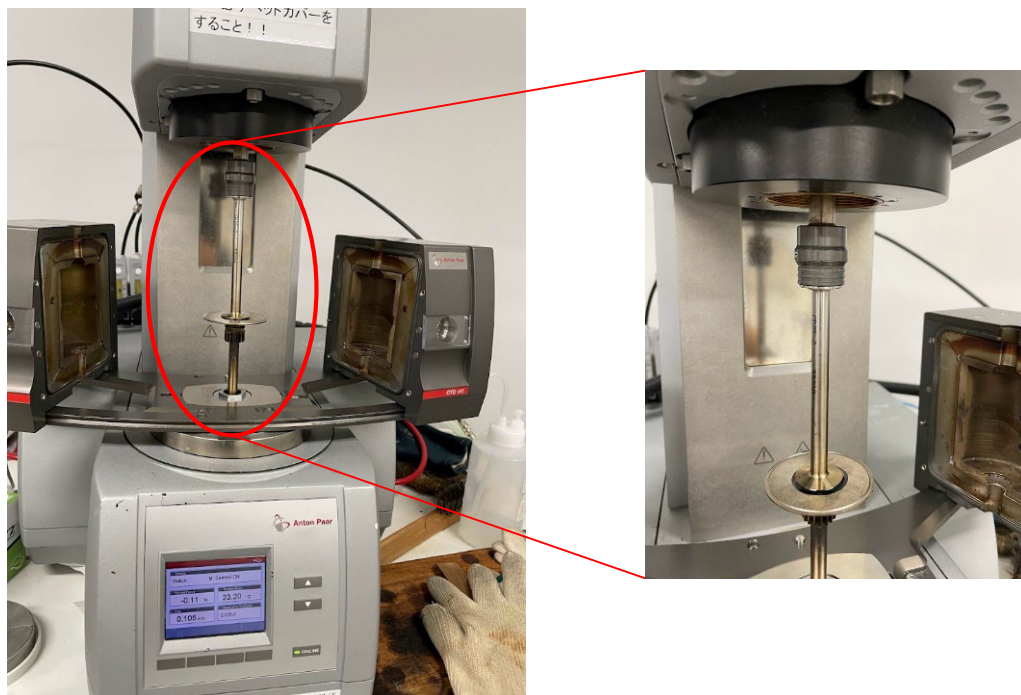


正極材料中



未処理の場合、凝集体ができてしまうため、混合が不均一になる。フッ素化することでABが他の合材と均一に混合され、良い導電パスが形成される可能性がある。

(Anton Paar MCR302) LIB正極合剤スラリーのレオロジー特性



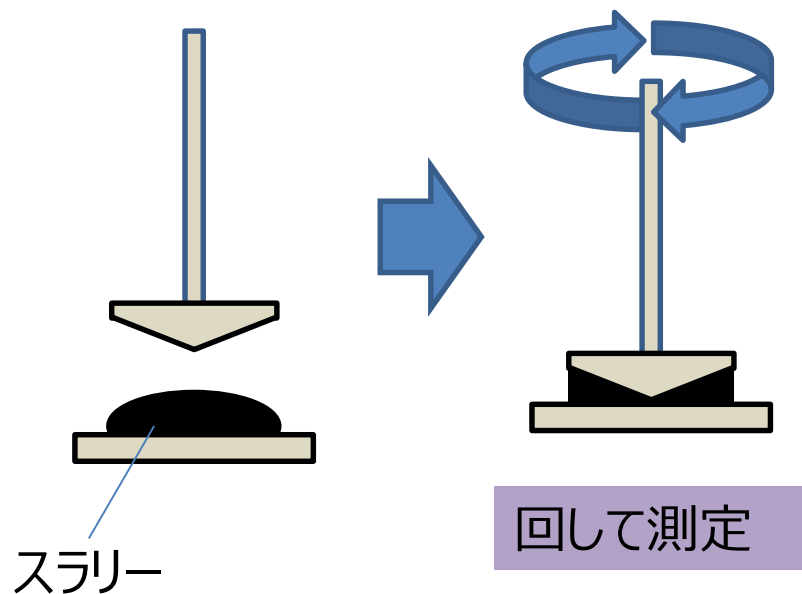
攪拌(ボールミル)後スラリーの粘度を測定

配合比率

($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$: AB : PVDF) = (8 : 1 : 1)

フッ素圧力, NMPの量を変えて測定した。

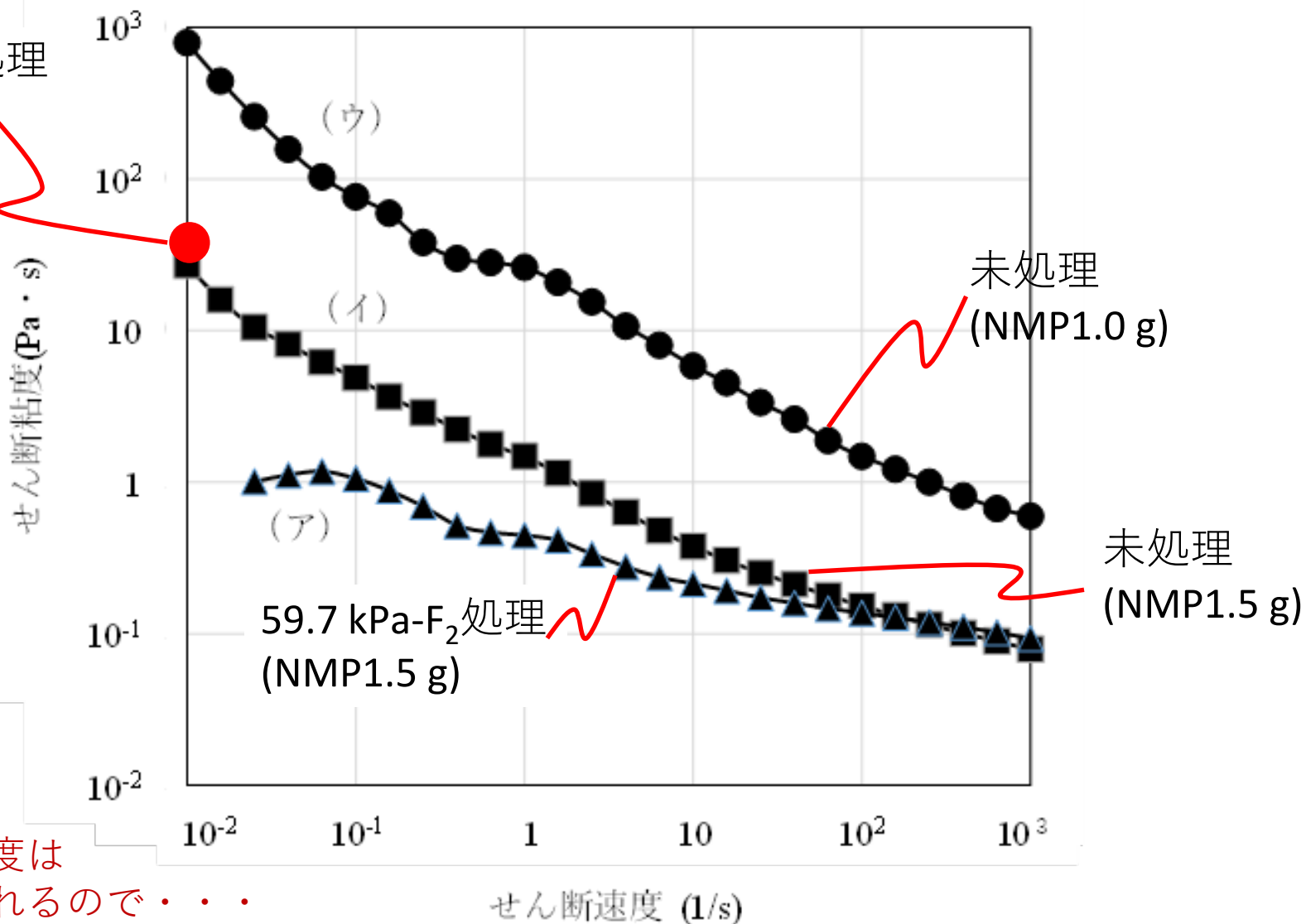
25 °C、空気雰囲気 コーンプレート型セル



$$\text{見かけ粘度} = \frac{\text{せん断応力}}{\text{せん断速度}}$$

(直径25 mmコーンプレート) LIB正極合剤スラリーのレオロジー特性

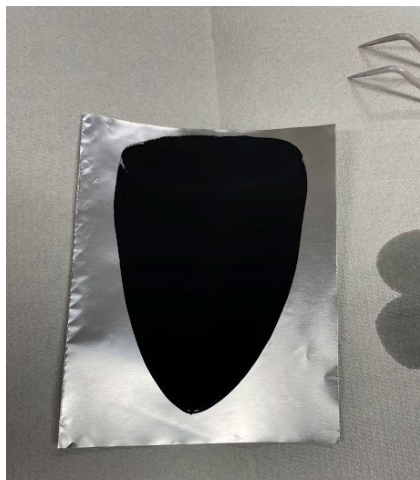
59.7 kPa-F₂処理
(NMP1.0 g)



塗工時のせん断速度は十分小さいと思われるので・・・

各種AB利用LIB正極合剤スラリー塗工の様子

NMP1.5g
の場合



未処理



13.3kPa



59.7kPa

NMP1.0g
の場合



未処理

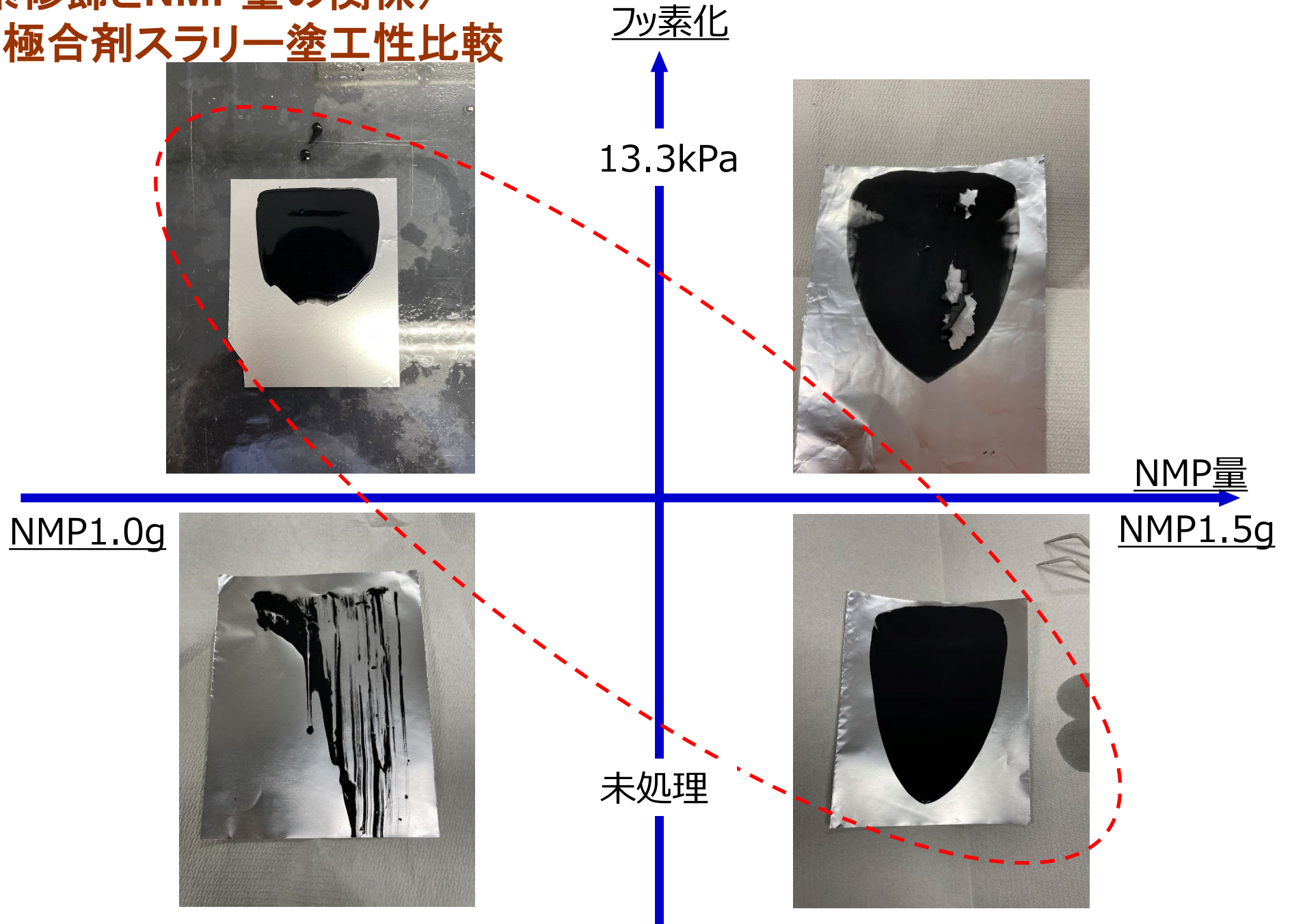


13.3kPa

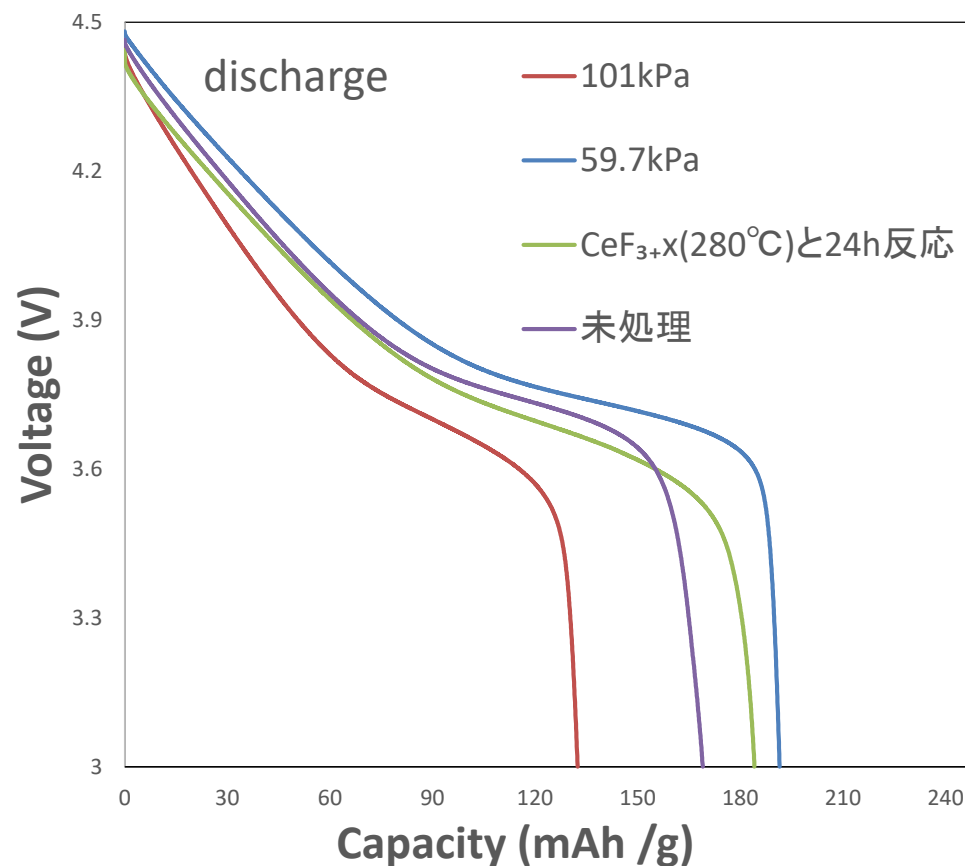
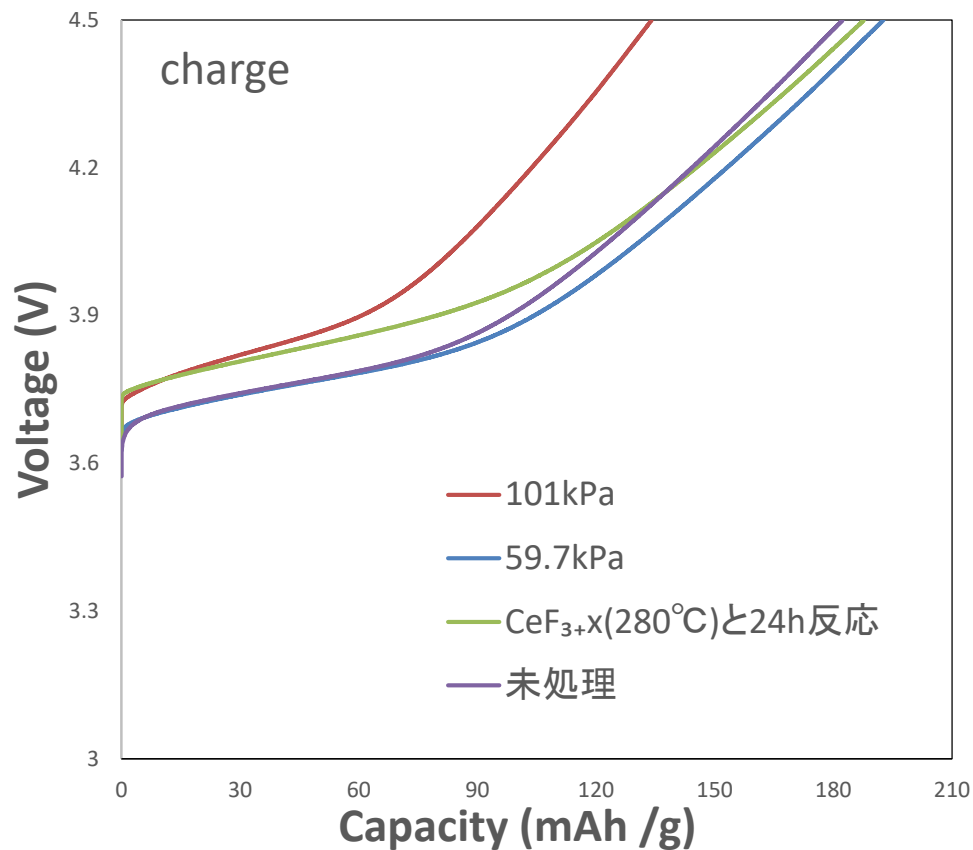


101kPa

(フッ素修飾とNMP量の関係)
LIB正極合剤スラリー塗工性比較



フッ素化AB利用正極の充放電曲線

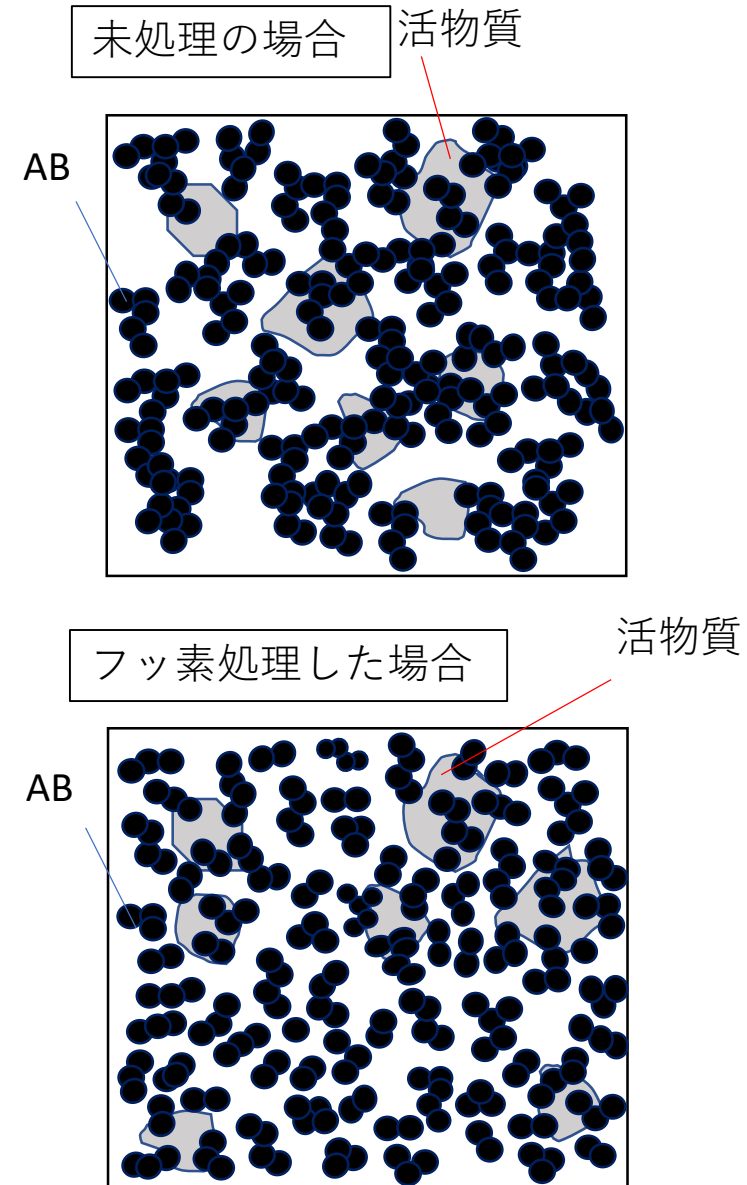
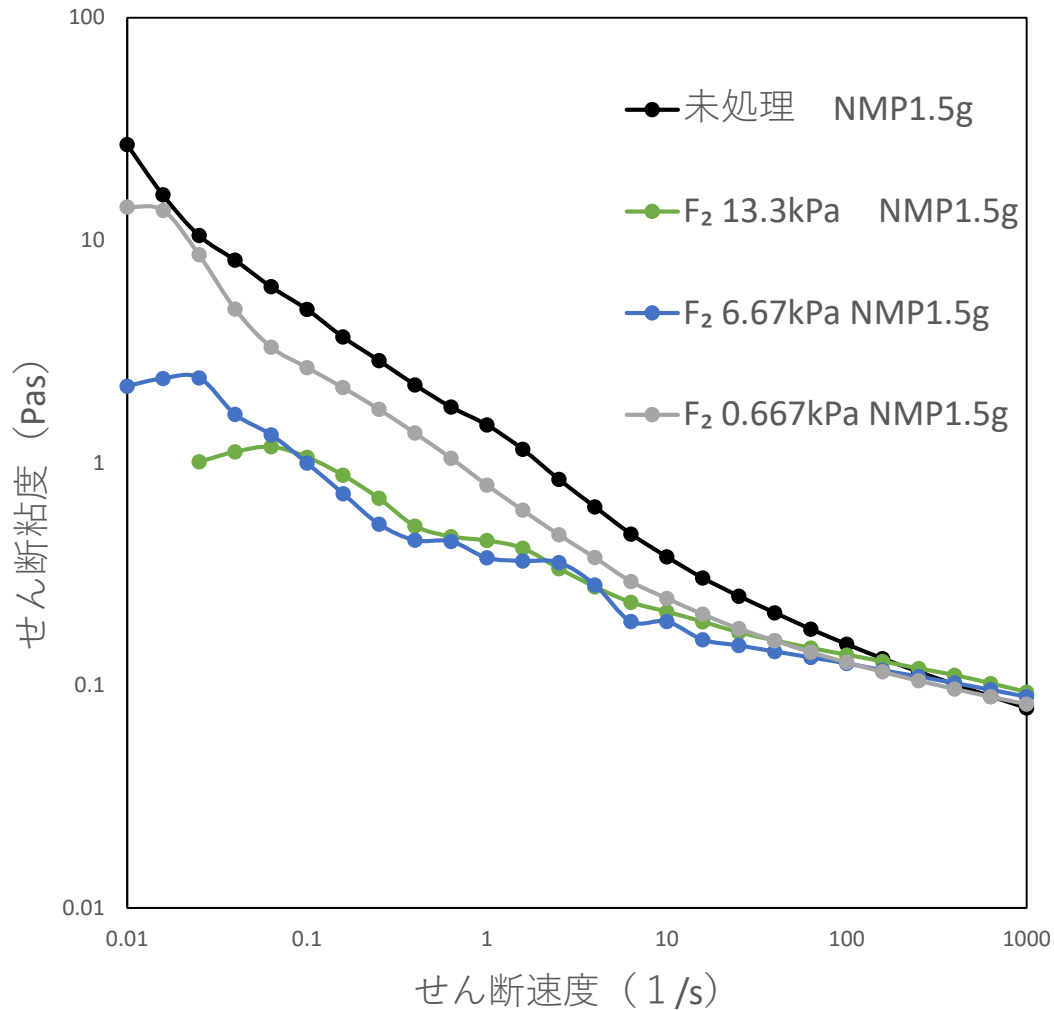


レート0.1 C 3rdサイクル

Cut off : 3 V~4.5 V

(NMP 1.5gで比較) スラリー特性と表面フッ素修飾の関係性

スラリーの粘度



新技術の特徴・従来技術との比較

- ・ 従来技術の問題点であった、塗工電極作製工程における**熱エネルギー投入量削減**や**乾燥時間短縮**を実現できる。
- ・ 基本的に、従来から電極作製工程に利用してきた設備をそのまま流用できる。
- ・ 本技術の適用により、**NMP使用量が低減**できるため、原材料費を除く電極作製コストが1/2～1/3程度まで削減されることが期待される。

想定される用途

- ・ LIB製造工程に適用することで**コスト低減**のメリットが大きいと考えられる。
- ・ 上記以外に、**電極充填密度向上**の効果も期待される。
- ・ また、高効率での高濃度スラリーの作製、利用方法の開発である点に着目すると、触媒や保護層の形成等、**塗工**を必要とする分野や用途に展開することも可能と思われる。

実用化に向けた課題

- ・ 現在、LIBの正極について実証試験が可能のところまで開発済み。しかし、分散性の評価、最適化は今後の課題である。さらに、高濃度スラリーのハンドリングノウハウの蓄積を経て、厚塗り工程の開発も進めたい。
- ・ 今後、表面精密フッ素修飾工程の開発を進めるとともに、スラリーの物性に関する実験データを取得し、LIB負極や燃料電池触媒層の作製に適用していく場合の条件設定を行っていく。

企業への期待

- ・ 未解決の均一分散性の評価、最適化については、混錬機メーカーを含む様々なスラリー利用企業に蓄積されている情報とのすり合わせにより克服できると考えている。
- ・ 高濃度スラリーの均一塗工に関するニーズ、技術を持つ、企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : フッ素含有炭素粒子
- 出願番号 : 特願2022-133791
- 出願人 : 福井大学
- 発明者 : 米沢 晋、金 在虎、
小林 正侑

産学連携の経歴

- ・ 2011年-2015年 (株) 田中化学研究所社と個別共同研究実施
- ・ 2014年-2018年 JSTスーパークラスター事業に採択

お問い合わせ先

福井大学 産学官連携本部
コーディネーター 奥野 信男

TEL 0776-27-8956

FAX 0776-27-8955

e-mail office@hisac.u-fukui.ac.jp