

バッテリーウィーク2日目
バッテリー作製に重要なレオロジー
パウダーからスラリーまで、万能レオロジーを取得しよう

電池性能に直結する材料開発を 支える分析と実例 ダイジェスト&サマライズ

(株)ダイネンマテリアル
商品開発部 奥井一
h.okui@dainenmaterial.com

もくじ

1

1. レビュー（電池製造工程と検査）
2. スラリー要求事項と評価
3. 正負極スラリーの事例
4. 良いスラリーは良い電池？
5. 最後に



1. レビュー（電池製造工程と検査）
2. スラリー要求事項と評価
3. 正負極スラリーの事例
4. 良いスラリーは良い電池？
5. 最後に



電池生産工程と検査

材料メーカー (tier2)

電池メーカー (tier1)



上流 (源泉工程)

下流

電池生産のポイント

- 電極を制するものが電池を制する
- 電極設計と製造ができれば90%は電池ができる。他は買い物。
材料調達～プレスまでが電池の性能を決定

分析のポイント

- 出来るだけ上流で不良を止める思想
- 材料～スラリー～電極～電池と一気通貫で考える
- 最終製品 (電池) にリンクする分析が重要



浅田鉄工殿HPより



ヒラノテクシード殿HPより

工程検査項目サマライズ

工程	—	材料	混練	塗工	電池検査
評価項目	装置	粉体評価	スラリー評価	電極評価	—
粒度分布	PSD	粉体形状	分散性	—	—
比表面積	気体吸着法	反応場	—	反応場・圧縮性	—
密度	ピクノメーター・嵩密度	充填性	分散性	充填性	—
吸油量	吸油量計	混練性	—	—	—
水分	カールフィッシャー	水和劣化・吸湿性	水和劣化（正極）	水和劣化	—
SEM	SEM	形状、異物管理	—	分散状態、異物管理平滑性	—
動的粘弾性	レオメーター	—	分散・塗工性	ノウハウ（?）	—
抵抗	—	粉体抵抗	スラリーインピーダンス	水平・貫通抵抗	インピーダンス
ゼータ電位	—	粉体表面評価	塗液安定性・分散性	—	—
体積膨張	万能試験機・MCT	圧壊強度	—	—	セル膨れ
発熱	熱分析装置	熱安定性	熱安定性	熱安定性	熱安定性・暗電流
非破壊検査	超音波・CT	異物管理	異物管理	異物管理	異物管理

工程検査項目の装置事例

工程	—	材料	混練	島津SS/MM	TAI
評価項目	装置	粉体評価	スラリー評価		
粒度分布	PSD	粉体形状	分散性	SALD・DIA	—
比表面積	気体吸着法	反応場	—	TriStar・AutoPore	—
密度	ピクノメーター・嵩密度	充填性	分散性	アキュピック・GeoPyc	
吸油量	吸油量計	混練性	—	—	—
水分	カールフィッシャー	水和劣化・吸湿性	水和劣化（正極）	—	—
SEM	SEM	形状、異物管理	—	SPM	—
動的粘弾性	レオメーター	—	分散・塗工性	—	Ares・DHR
抵抗	—	粉体抵抗	スラリーインピーダンス	—	↑
ゼータ電位	—	粉体表面評価	塗液安定性・分散性	—	—
体積膨張	万能試験機・MCT	圧壊強度	—	オードグラフ・MCT	ElectroForce
発熱	熱分析装置	熱安定性	熱安定性	DSC・TG-DTA	DSC・TG-DTA TAM
非破壊検査	超音波・CT	異物管理	異物管理	X線CT	TAM ?

もくじ

1. レビュー（電池製造工程と検査）
2. スラリー要求事項と評価
3. 正負極スラリーの事例
4. 良いスラリーは良い電池？
5. 最後に



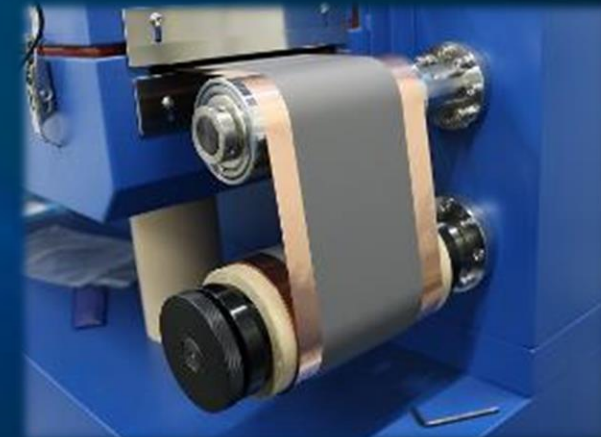
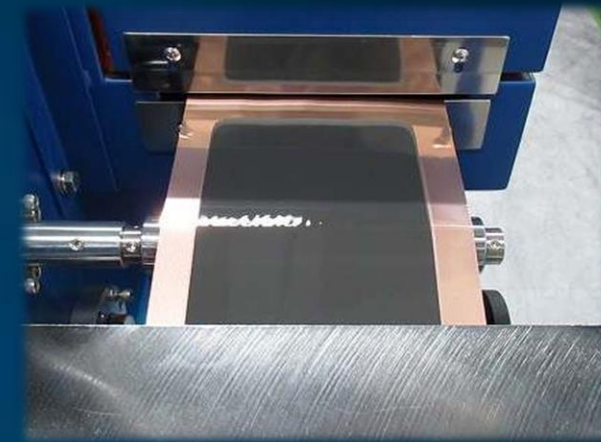
スラリーの要求事項

○ 良いスラリー

- ✓ 電池特性と印刷特性の両立が良いスラリーの絶対条件
- ✓ レオロジーを管理すれば大外れのない電池特性を達成

× 悪いスラリー

- ✓ 電池特性：良、印刷特性：不良
- ✓ 電池特性：不良、印刷特性：良



スラリー評価の注意点

- ✓ その分析方法が直接法か？ 間接法か？
直接法：粒度分布、スラリーインピーダンス
間接法：レオロジー（？）、ゼータ電位
- ✓ 分析方法が、電池特性までリンクできるか？
最後は電池で答え合わせが必須
- ✓ スラリーの材料・分散方法が変わると答えが逆転することも・・・
分析方法と電池特性を相関づけることがノウハウ

もくじ

1. レビュー（電池製造工程と検査）
2. スラリー要求事項と評価
3. 正負極スラリーの事例
4. 良いスラリーは良い電池？
5. 最後に



正極スラリー概要

● 構成要素

- | | |
|----------------------|----------------|
| 1. 活物質 (LCO、NCA、NCM) | 0.1~20 μ m |
| 2. 増粘剤・結着剤 (PVDF) | ポリマー |
| 3. 助剤 (CB、VGCF、CNT) | カーボン |

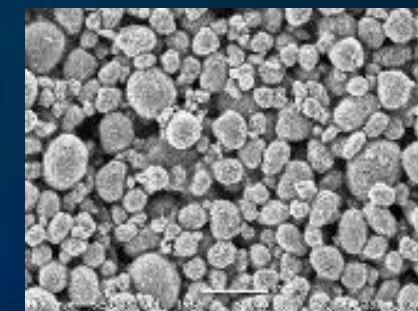
正極は低導電率 \Rightarrow 助剤必須 \Rightarrow 難しい!

● 粘弾性の要素

- | | |
|-----------|--------------------------|
| 貯蔵弾性 (弾性) | \Rightarrow 導電助剤 (微粒子) |
| 損失弾性 (粘性) | \Rightarrow バインダー |

● 塗工性状を決める要素

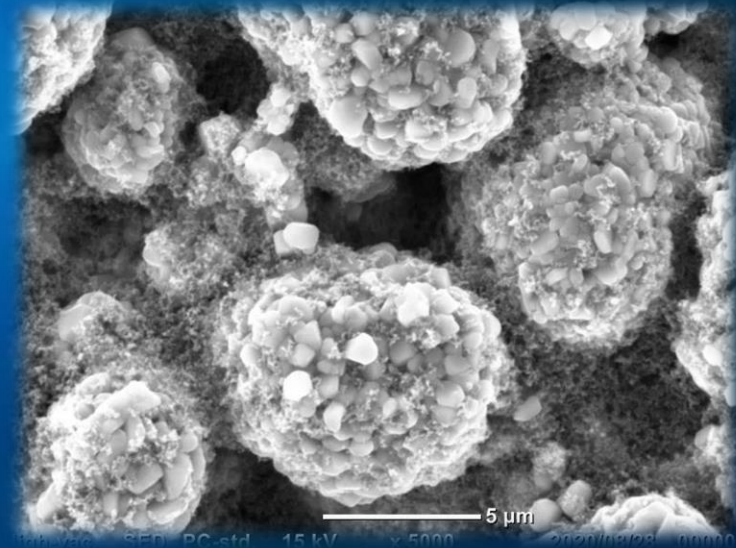
- | | | |
|---------|---|-----------------------------|
| ダイラタンシー | : | 高せん断時に粘度上昇 |
| チクソトロピー | : | 高せん断時に粘度低下 \Rightarrow 印刷 |



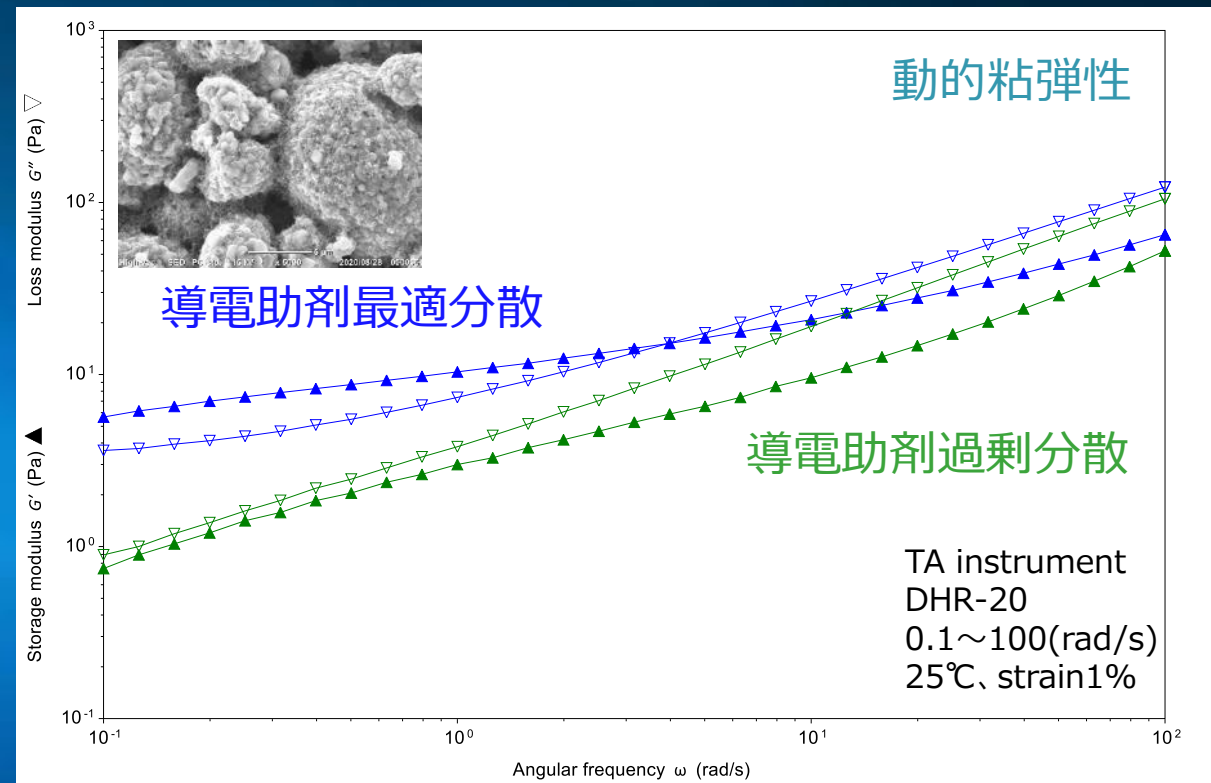
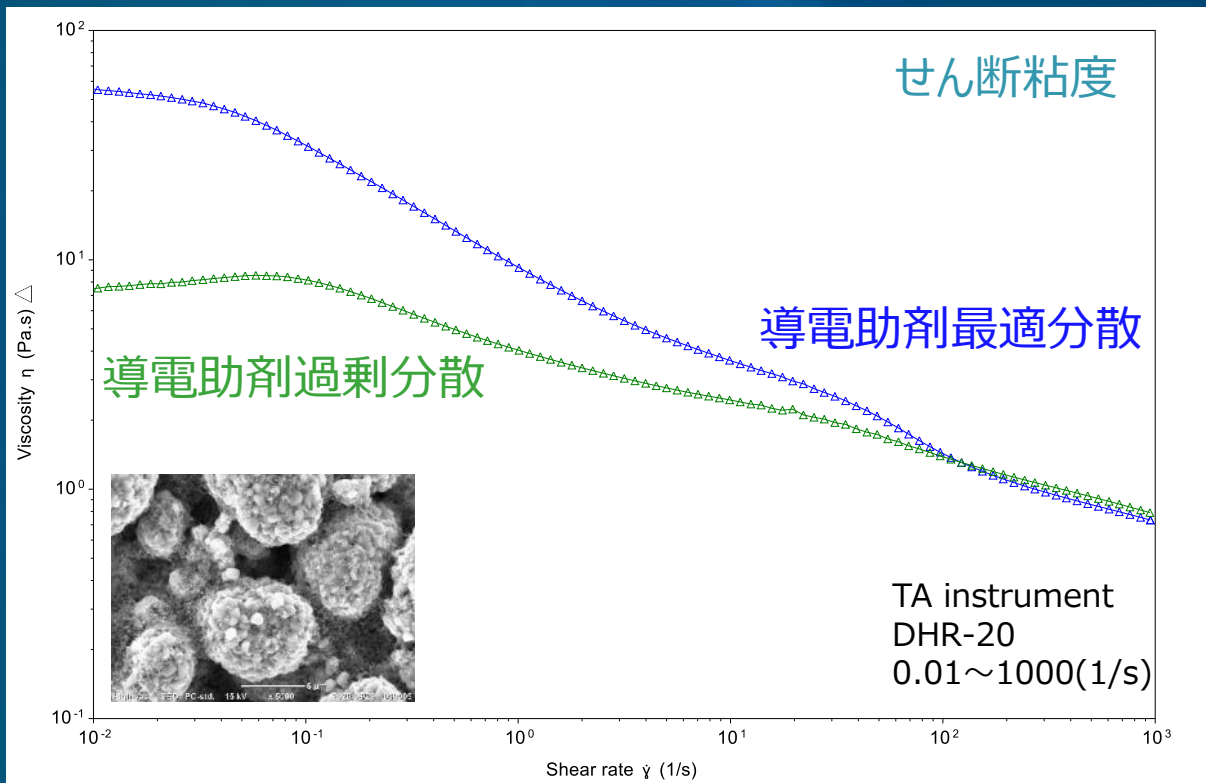
X1,000

正極スラリーのポイント

- 正極材はそもそも電子抵抗大、導電助剤が必須
 - 導電助剤の分散が電極の電子拡散を担う
 - 同時に導電助剤分散によりレオロジー特性に依存
-
- ✓ 導電助剤の分散が重要
 - ✓ レオロジーで定量化



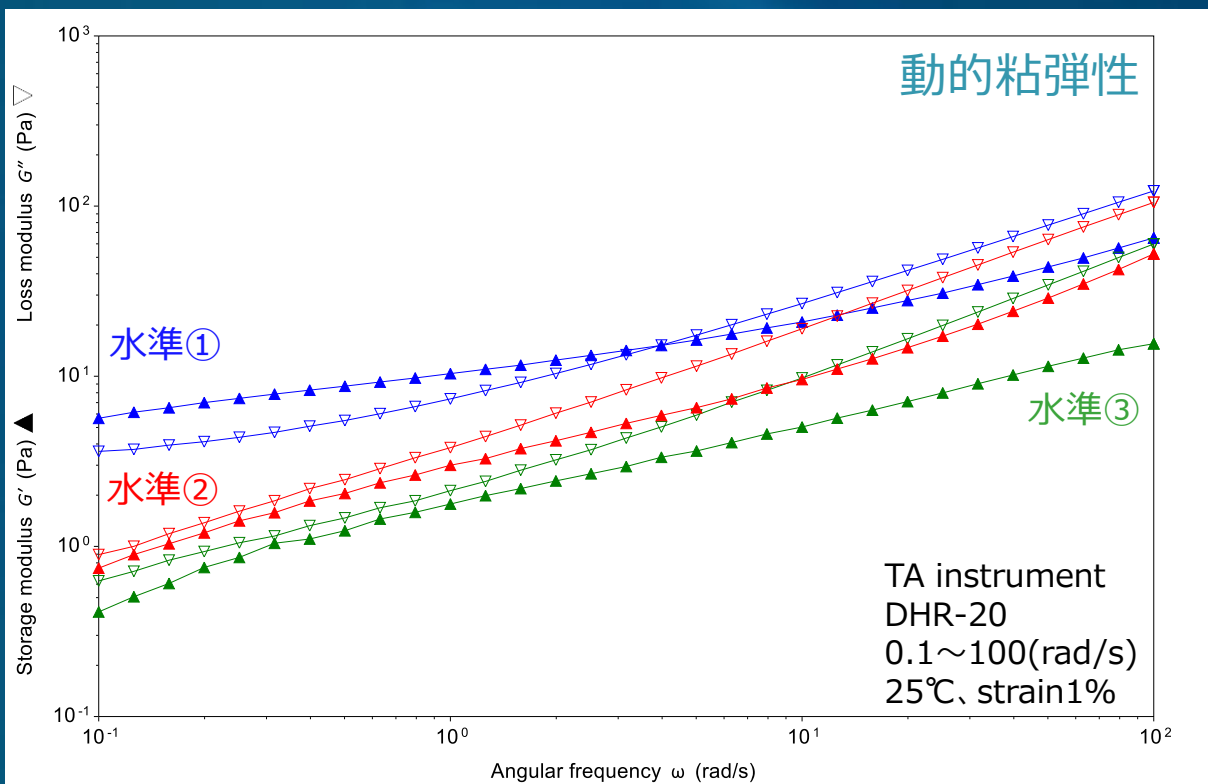
正極スラリーのレオロジー事例



NCM523/carbon/Binder = 96.5 : 2 : 1.5
Carbon:SuperC65、Binder : HSV900

- 処方同一、導電助剤分散のみを変えた事例
- 活物質投入後の固練りは同一条件
- 導電助剤ペースト作製でレオロジーが大きく変化
- SEMでは分かりにくい
- 過剰に分散してNG

正極スラリーレオロジーと電極抵抗



NCM523/carbon/Binder = 96.5 : 2 : 1.5
Carbon: SuperC65、Binder : HSV900



- 水準① : 助剤最適分散、水準② : 助剤過剰分散
水準③ : 助剤 + 活物質一括混合
- レオロジー結果と相関あり
- SEM結果でも一定の相関はあるが、レオロジーは顕著

正極スラリーとレオロジーまとめ

- 正極スラリーの良し悪し ⇒ 導電助剤分散 ⇒ レオロジー
- 如何に均質な助剤ペーストを作製するかが重要
- 助剤により最適な分散条件が異なる。攪拌条件が重要
- 導電助剤ペーストの購入も一案、正極スラリーの安定化が可能
- ドライミキシング（導電助剤＋活物質＋バインダー）
うまくミキシングしないと電極不良（電極抵抗アップ）が発生

負極スラリー概要

◆構成要素

- | | |
|------------------------|----------------|
| 1. 活物質 (Gr、Si、SiO、LTO) | 0.1~25 μ m |
| 2. 増粘剤・結着剤 (CMC) | ポリマー |
| 3. 結着剤 (SBR) | エマルジョン |

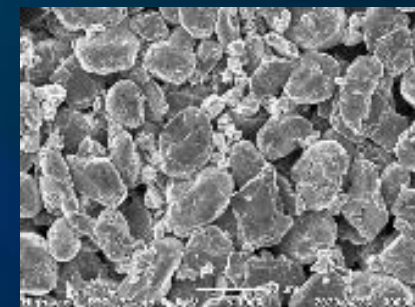
負極は高導電率⇒助剤不要⇒簡単！

◆粘弾性の要素

貯蔵弾性（弾性） & 損失弾性（粘性） ⇒ CMC
CMCが負極スラリーのレオロジーを決めるポイント

◆塗工性状を決める要素

ダイラタンシー : 活物質単独で顕著
チクソトローピー : CMCの選定が最重要

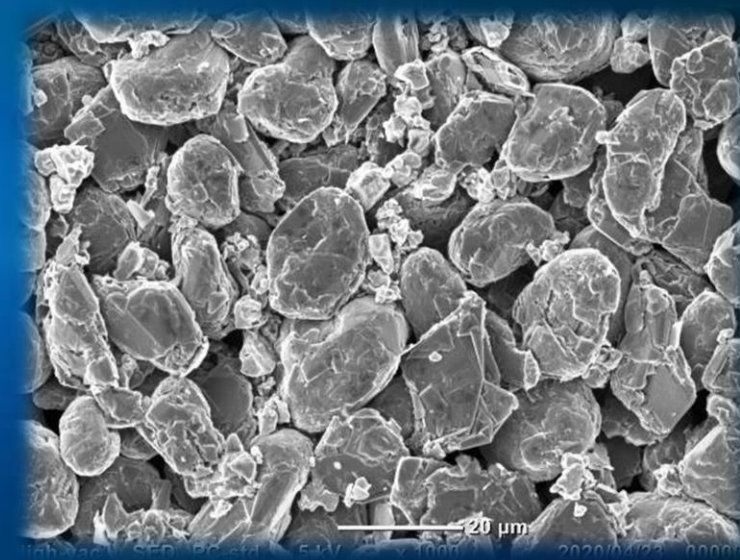


X1,000

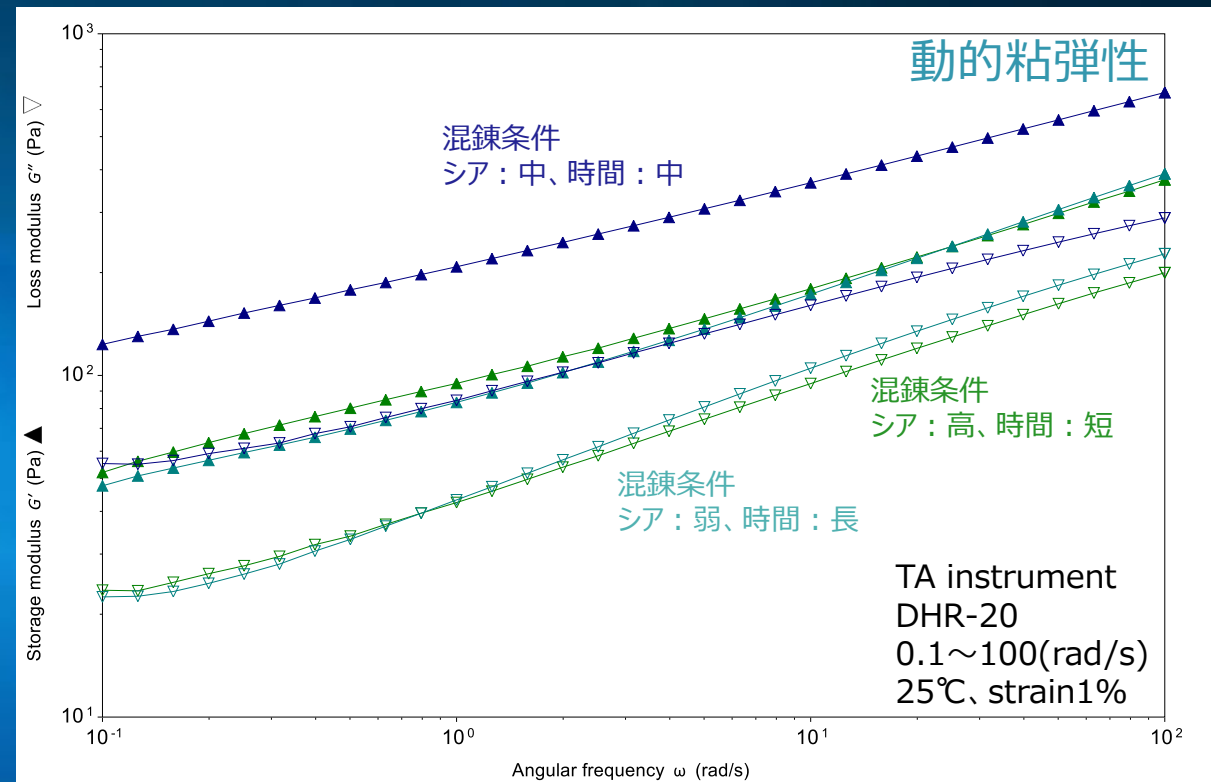
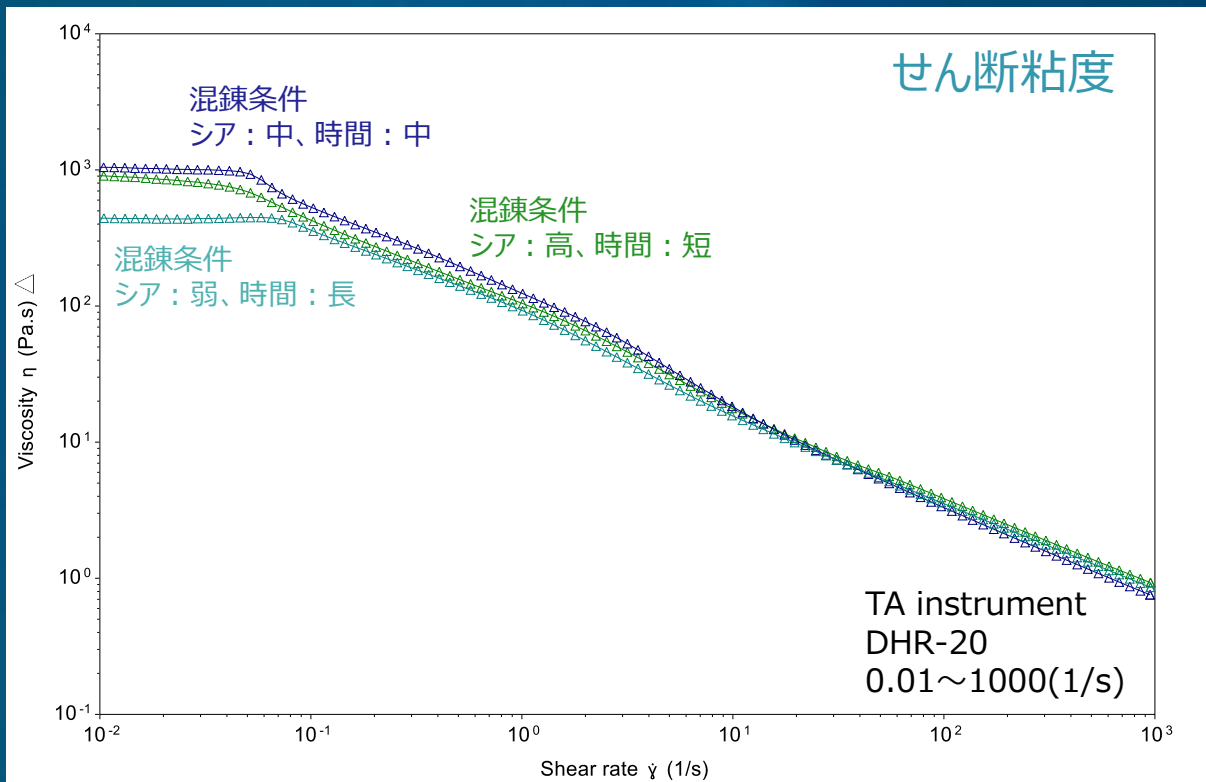
負極スラリーのポイント

- 負極材は炭素材料が一般的
- SiOなどの微粒子添加も考慮
- 導電助剤レスで作製

- ✓ 貯蔵弾性要因が少ない
- ✓ レオロジー特性は、CMCが握る
- ✓ 選定が重要
- ✓ 電池特性のために混練工程が重量



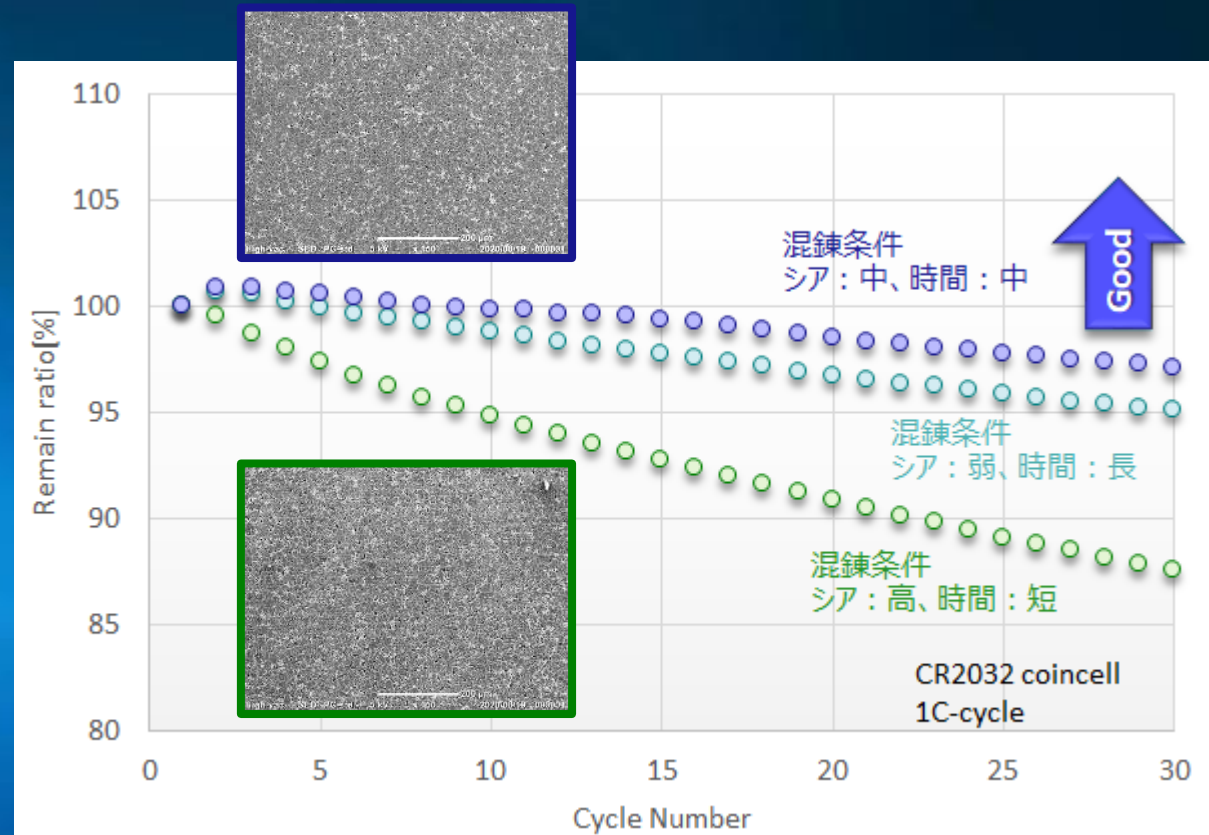
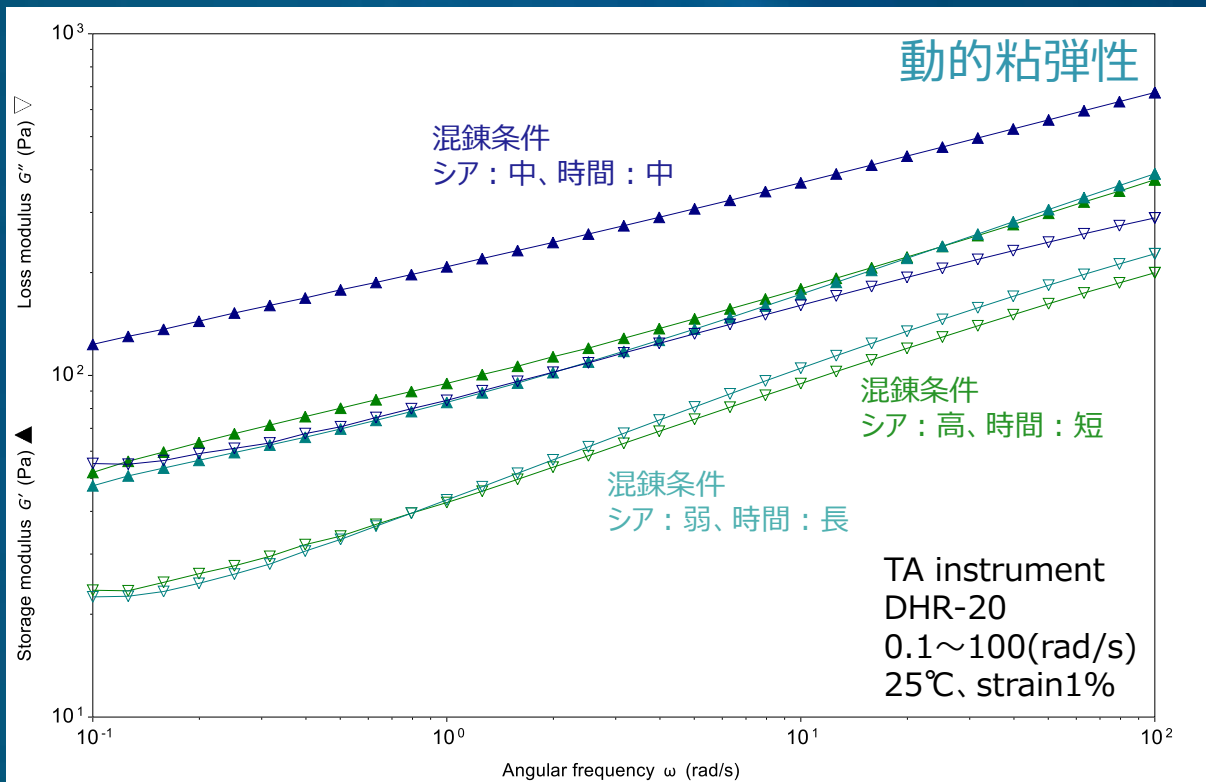
負極スラリーのレオロジー事例



Gr+SiO/CMC/SBR = 97 : 1 : 2

- 処方同一、分散条件を変えた事例
- せん断粘度だけでは大差なし
- 動的粘弾性では違いあり。
⇒ 助剤が無いのに「練」により動的粘弾性に差異

負極スラリーレオロジーとサイクル特性



Gr+SiO/CMC/SBR = 97 : 1 : 2

- レオロジー（動的粘弾性）とサイクル特性は相関
- SEM結果からは、大差見られない。
- 微粒子が入らずとも混練条件で粘弾性挙動が変化。最適な混練条件は動的粘弾性で管理できそう。

負極スラリーとレオロジーまとめ

- 負極スラリーの良し悪し ⇒ CMC選定と「練」のバランス
- せん断粘度だけは、「印刷特性に大きな支障なし」程度の判断のみ
- 動的粘弾性で混練条件の最適化が可能
- 最適な混練とは、シアだけではなく、総合的な「練」のバランスが重要
- 過激な条件では、CMCの腐敗なども招く可能性がある

もくじ

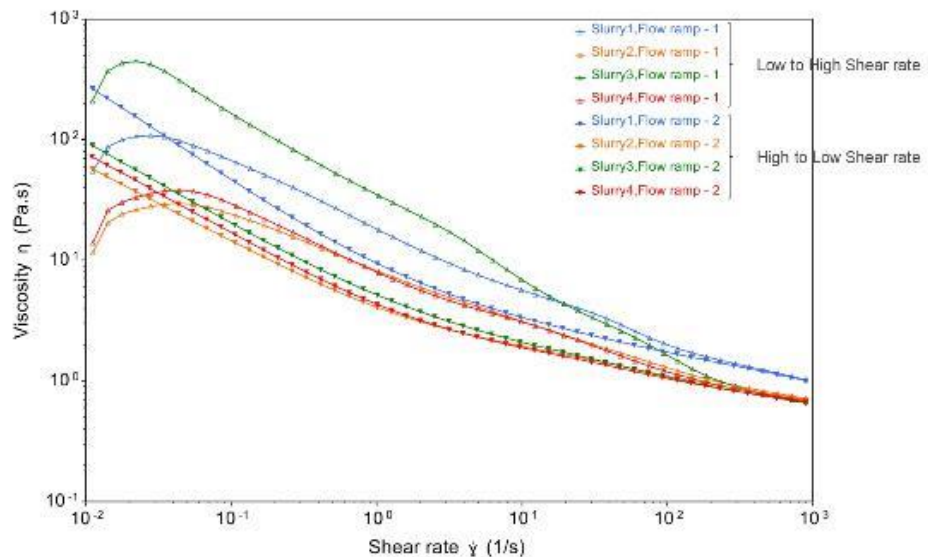
1. レビュー（電池製造工程と検査）
2. スラリー要求事項と評価
3. 正負極スラリーの事例
4. 良いスラリーは良い電池？
5. 最後に



レオロジー+コインセル評価結果

レオロジー測定結果 フロー

Waters™ | TA

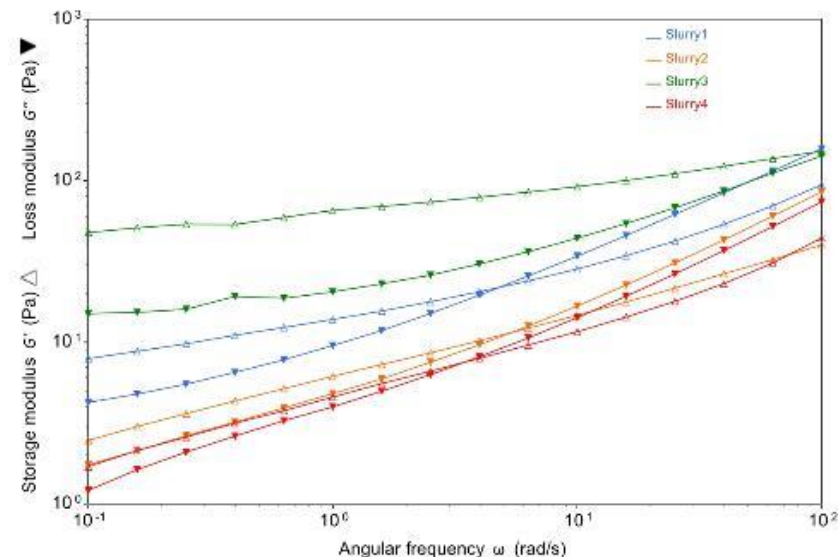


- 初期（往路）の粘度 S3→S1→S4≒S2、復路の粘度 S1→S3≒S4≒S2
- S3は往復カーブのヒステリシスが大きく、せん断での不可逆に構造崩壊する成分が多いことが示唆される

©2021 Waters Corporation

レオロジー測定結果 オシレーション周波数依存性

Waters™ | TA



- 低周波数側のG' S3→S1→S2→S4 (Gが高い程、より発達した構造形成を示唆)
- S3は高周波数側でもG' > G'', 塗工性に問題ある可能性

©2021 Waters Corporation

- 水準① CBペースト法
水準② 粉体混合法
水準③ 粉体混合法分散弱
水準④ 粉体混合法分散強

- 粘度回復
許容範囲
許容範囲
回復遅い
許容範囲

- 粘弾性
バランス良
バランス許容
弾性支配
バランス許容

- 沈降性 レベリング
- | | |
|---|---|
| ○ | ○ |
| × | ○ |
| ◎ | × |
| × | ○ |

電池評価結果

	水準1			水準2			水準3			水準4		
	初回効率	レート率	維持率	初回効率	レート率	維持率	初回効率	レート率	維持率	初回効率	レート率	維持率
平均	86.3%	87.7%	95.6%	85.7%	87.6%	97.5%	85.3%	86.3%	97.9%	85.2%	78.9%	92.7%
最大	86.5%	87.8%	97.2%	85.8%	88.0%	98.1%	85.4%	87.4%	99.0%	85.4%	82.9%	94.4%
σ	0.002	0.001	0.023	0.001	0.005	0.007	0.001	0.009	0.010	0.003	0.049	0.016

レート率：2C/0.2C、維持率：30cy/1cy

CR2032コインセル
Li-metal単極
1MLiPF6+EC/DEC/EMC

レオロジー 水準① > 水準② = 水準④ > 水準③

コインセル 水準① = 水準② > 水準③ > 水準④

✓レオロジーが良いものは、電池特性も良い！



もくじ

1. レビュー（電池製造工程と検査）
2. スラリー要求事項と評価
3. 正負極スラリーの事例
4. 良いスラリーは良い電池？
5. 最後に



スラリー分析装置例

スラリーインピーダンス



日置電機殿HPより

動的粘弾性 レオメーター



TAインストルメント殿HPより



ゼータ電位



マルバーン社HPより



島津殿講演資料より

- ✓ 分散しているか？
- ✓ 安定しているか？
- ✓ 電子パスが形成されているか？

当社ダイネンマテリアルとは

社名	株式会社ダイネンマテリアル
設立	平成29年 4月 3日
資本金	50,000,000円
代表者	会長 早原勝正 代表取締役社長 増田 哲彦
所在地	本社、工場、ラボ 姫路市飾磨区中島2985-19

2017年4月	設立
2018年10月	本社新社屋・製造棟完成
2019年7月	ISO9001・ISO14001認証取得
2021年9月	量産ライン本格稼働・負極材供給開始

キャッチフレーズ

「電池で材料を評価する」
「ソフトとハードの融合」



➤ リチウムイオン電池負極材料

天然球状黒鉛、人造黒鉛、複合化黒鉛、黒鉛助剤

➤ 研究開発支援業務

高機能リチウムイオン電池開発支援、固体電池開発支援
材料開発支援

➤ 各種受託試験業務

パウチセルによる材料評価、各種物性評価

DAINEN

最後に

- ✓ お悩みを遠慮なく聞かせてください。
 - ！このような材料が欲しい
 - ！このような製品を作りたい、そのための材料を提案してほしい
 - ? 材料分析、電池トラブルで困っている
 - ? 的確な分析手法が分からない
- ✓ ダイネンマテリアルから適切にアライアンスメンバーに繋がります。

- ◆ *Creating Our Future!*
- ◆ *Synergies Facility and Technologies!*
- ◆ *LinerEconomy to CricuraEconomy!*

