

■リチウムイオン電池電極乾燥工程への適用

リチウムイオン電池は、従来のパソコンや携帯電話に代表されるモバイル用途からハイブリッド自動車や電気自動車といった車載への用途展開が進んでおり、CO₂削減といった環境問題へのクローズアップと相まって、市場は非常に活況を呈している。リチウムイオン電池の製造における加熱工程としては、大別して、リチウム化合物などの活物質自身を製造する場合の粉体焼成工程、および当該活物質を各種溶剤に溶かしたスラリーの塗布後の乾燥工程の2つがある。このうち後者の乾燥工程においては、近年特に、処理時間の短縮や省エネルギー、生産性および製品品質の向上が強く求められており、その実現には赤外線加熱技術が大きな鍵を握っている。

リチウムイオン電池の電極用スラリーは正極用と負極用の2種類に大別される。このうち正極用としては、前述のリチウム化合物などの活物質を主成分として、それにポリフッ化ビニリデン (PVDF) などのバインダーおよび溶剤として N-メチル-2-ピロリドン (NMP) 、さらには各種導電助剤を混合したスラリーが用いられる。また負極用には、通常カーボン系の活物質を主成分として、それにスチレンブタジエンゴム (SBR) などのバインダーおよび水系の溶剤を混合したスラリーが用いられる。これらを正極ではアルミニウム箔、負極では銅箔へ塗布した後、乾燥炉にてそれぞれ溶剤の蒸発処理を行うことによって両電極が形成される。乾燥時間は塗布膜厚にもよるが、熱風乾燥の場合、概ね熱風温度 80℃～130℃にて数分程度処理するのが一般的である。

乾燥処理には Roll to Roll 搬送方式を用いた乾燥炉 (図 1) が用いられ、通常巻出装置、コーター装置、乾燥装置、巻取装置から構成される。このうちコーター装置は最も重要な部分で、膜厚や塗布の形態によりコーター形状も異なるが、最近では間欠塗工が可能なダイコーターが主流となっている。特に均一膜厚での高速塗布が、コーター設計上の大きなノウハウとなっている。両面同時塗布の方式も積極的に研究されてきてはいるが、その実現にはいまだ解決すべき問題が残されており、現状では片面塗布方式が主流である。

従来の乾燥装置は熱風乾燥方式主体であり、加熱したエアを乾燥装置内へ投入し塗布膜表面に吹き付けることで溶剤を乾燥する。炉長は各工程の所定生産量によって異なる。生産量増大のために搬送速度を上昇すれば (その乾燥時間が等しい場合) 当然のことながら炉長も増大する。近年では数十 m の炉長をもつラインも現実的となっており、その効率化が急務になっている。

乾燥炉は進行方向にいくつかのゾーン区分がなされ、部分によってその意味合いが異なる。図 2 に代表的な乾燥ゾーン区分を示した。主として第 1 は基板温度昇温ゾーン、第

2は塗布層中の溶剤蒸発を促進させるゾーンである。また第3のゾーンでは塗布層に残存する溶剤を強制乾燥させる。大きな風速下での搬送となるため、基板下部をローラー等で支持しないフローティングと呼ばれる搬送形態がしばしばとられる(図3)。



図1 Roll to Roll 乾燥炉

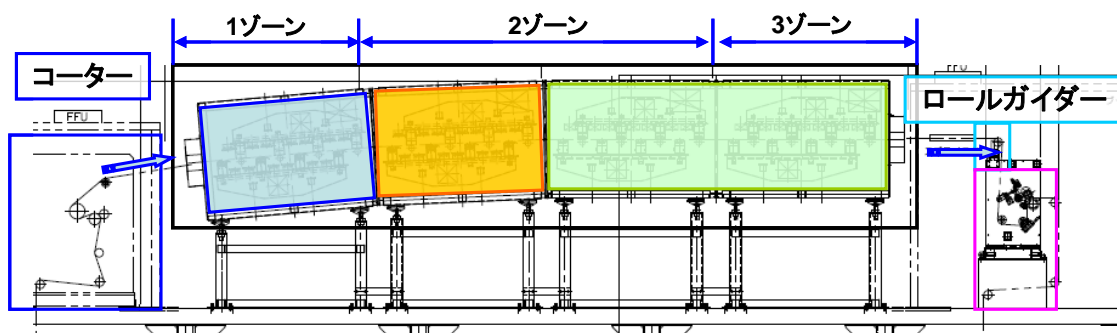


図2 Roll to Roll 乾燥炉 乾燥ゾーン区分

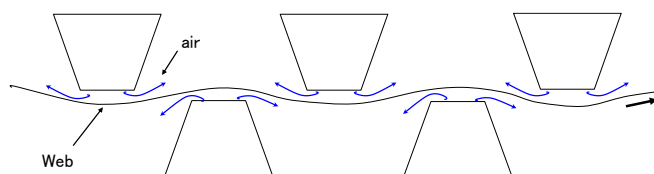


図3 フローティング搬送方式

注意すべき点として、フローティング搬送を確保する風量を保つことは、特にそれが高温の場合、極めて大きなエネルギー消費につながるものがあげられる。エア量や温度条件については、これまで多大な努力により最適化が図られてきた。しかし、依然として相当なエア量を必要とし、ひいてはそのエアを加熱するために膨大なエネルギーを使用することになる。従って、熱風加熱は必ずしも効率のよい乾燥方式でない場合が多い。そのような背景の中、赤外線ヒータを使用した乾燥方式が注目されてきている(図4)。

図4はスリット吹き出し型の熱風チャンバーの間に、面状の赤外線ヒータユニットを設置した装置のイメージである。熱風チャンバーおよびヒータユニットは、用途に応じ下面にも配置される。溶剤としてのNMPおよび水は、ともに赤外域に明瞭な吸収スペクトル上のピークを持っているため、それを含有したスラリー（塗布膜）は照射された赤外線を良好に吸収する。換言すれば赤外線加熱により、理論的には効率的な乾燥が可能である。従ってヒータユニットを適切に配置することで、熱風量の大幅削減が可能になる。

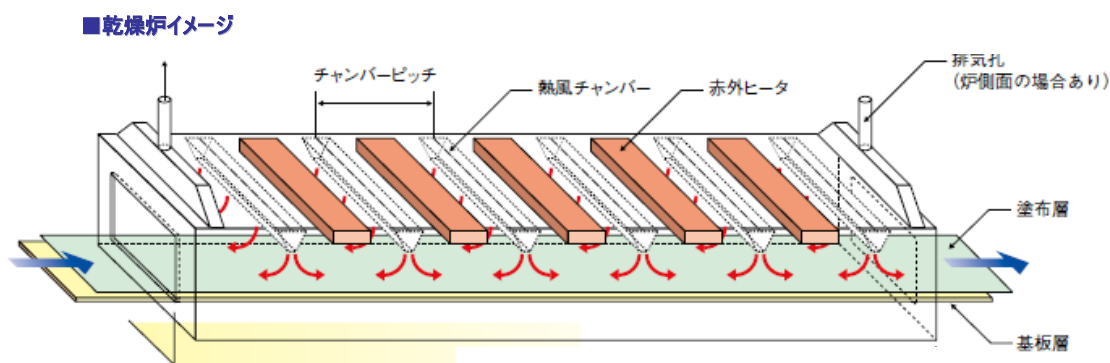


図4 赤外線乾燥方式例

また詳細議論は省くが乾燥初期における塗布膜内での赤外線吸収は、バインダーマイグレーション(乾燥過程において塗布膜中のバインダーが塗布膜表面側に析出する現象)の抑制にも有効であると考えられている。この現象は、塗布膜の金属箔への密着性に影響すると考えられ、マイグレーションを防止できれば、塗布膜密着性の向上やバッテリー性能の向上が期待される。図2の第1ゾーンは前述のように基板温度(塗布膜温度を含む)を上昇させるエリアであるが、正極用の溶剤であるNMPは高沸点溶剤であり、乾燥促進には塗布膜を早期に高温化する必要がある。

乾燥中の膜状態は主として、溶剤の蒸発速度(膜収縮速度)と膜内部における物質拡散速度との相関により決定される。膜内部→表面への溶剤供給量を支配する「拡散係数」は膜温度と正相関するが、対流熱伝達(熱風方式)のみでは気液界面付近におけるルイスのアナロジー(熱伝達と物質伝達)により、膜温度と蒸発速度も強く正相関する。したがって、(急昇温目的の)強熱風下では蒸発速度も同様に過大化し、それに伴ってバインダーマイグレーションが顕著化する傾向がある。一方、ふく射と対流熱伝達双方を用いて塗布膜への供給エネルギーを調整すると、膜温度推移と蒸発速度推移とをある程度独立に制御することが可能になる。ここで、「ある瞬間の熱・物質移動バランス」だけではなく「その時間変動および積分値」が重要である。赤外線ヒータの導入による乾燥ゾーンの精密制御が最適化への近道となるであろう。

リチウムイオン電池電極塗工工程における乾燥炉の今後の方向性としては、赤外線加熱および熱風加熱の両機構を備えた形に発展していくことが望ましい。ただし赤外線加熱についても導入すれば終了というような単純な話ではなく、ヒータの配置にも最適形態が存在し、単に設置しただけでは逆効果ということもありうる。また今まで当該分野で赤外線加熱が浸透してこなかった理由のひとつでもある。揮発性溶剤に対する防爆上の問題も介在する。スラリーコーティング技術と乾燥技術とのマッチングも引き続き検証されるべき事項のひとつである。そうした各種問題の早期解決および、リチウムイオン電池製造工程における赤外線加熱の普及を切に願う。