

高温用ボールミルの開発

工学部 技術部 市川貴之

リチウム二次電池の正極として LiCoO_2 に変わって LiMn_2O_4 が検討されだしている。それは、 Li が脱離した“ MnO_2 ”が“ CoO_2 ”よりはるかに安定であり、組んだ電池に LiCoO_2 の場合ほど安全機構を付加する必要がないからである。さらに、 Mn は Co に比べ豊富に自然界に存在し値段が安い。しかし、この系は 50°C 以上の高温で Mn が電解液に溶け出すという欠点がある。これを克服しないと LiMn_2O_4 系は発展しないと思われる。さらに、コスト面、安全性で際だって優れている Li-Fe-O 系の実用化も次のステップとして望まれている。

今回発表する高温用ボールミルは、 LiMn_2O_4 の Mn が高温で電解液へ溶出する現象を防ぐため、 LiMn_2O_4 の表面にリチウムイオンが動くことの出来るガラスをコーティングして表面処理をおこなうものである。

本ボールミルの性能として

- 1、ガラスの融点である 850 度近くの温度で使用できること。
- 2、材料の表面処理が最初から最後まで不活性ガス中で行われること。

以上の性能を持ったボールミルは、私の調べた範囲では市販されていない。

この実験に先だって、 600 度まで可能なボールミルを作成してみた、その概略図は図-1である。ヒータ部分はカンタル線であるが、ボールミルカバーの部分は SuS316 で作成されている。ミルカバーと駆動部分を連結しているシャフトは加工性の良いセラミックスを用いた。ボールミルカバーのフランジガスケットは焼きなました銅を使用した。

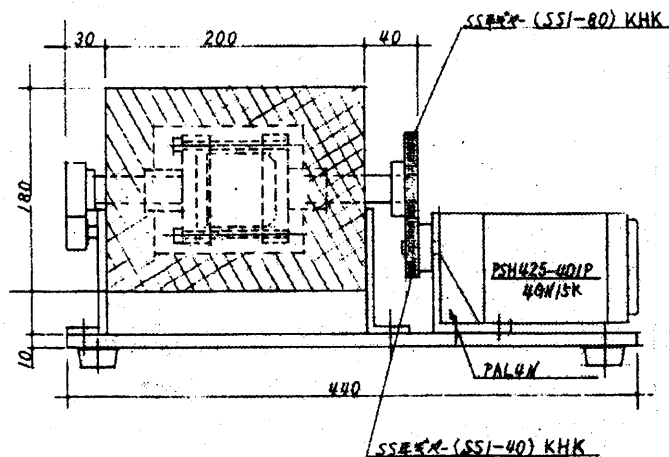


図-1 プロトタイプのボールミル装置

この実験結果から、 850 度までの高温に耐えるボールミルの作成が可能であるとの確証を得たので早速使用する材料の検討を始めた。ミル容器は、 850 度の温度に対して温度的には何ら問題はない材料であるアルミナで作成することにした。ミルカバーの材料であるが、この実験はすべて不活性雰囲気の中でおこなう必要があり又、 850 度の高温状態になるのでガス化するものによっては、圧力もかなりのものになることを考えてインコネル600を使用することにした。インコネルは米国の企業が開発した高温と酸に強い Ni , Cr , Fe を主体にした合金で材料成分の比率によりさまざまな種類がある、今回は性能と経済性から考えてインコネルの中で標準的な材料であるインコネル600を使うことにした。サンプルをアルミナのボールと一緒にミルに入れ、それをミルカバーの中に入れて電気炉の中で回転させるのが

ボールミルである。今回使用したサンプルは超酸化性、超吸湿性であるのでサンプルのセッティングから合成まで、すべて不活性ガスの雰囲気中で実験が可能で有る様設計した。その為には、ミルカバーのフランジのシール性を確実な状態にする必要がある。ミルカバーの形状は図-2である。ガスケットは高温になることを考慮して同じ材料であるインコネルで作ったところ、硬すぎてガスケットの用を足さないことがわかったのでプロトタイプと同様に銅製のガスケットにした、銅は直ぐ酸化するので一回しか使用できないが、一回に限定するなら使用も可能であるのでその方法をとった。フランジを締めつけるボルトの材料も、高温での耐久性が必要であるので、インコネル600で作成した。又、アルミナのミルが回転するときガタガタしないために、ミルをインコネルの皿バネで押さえた。ボルト、ナット、皿バネ等はすべて特注した。

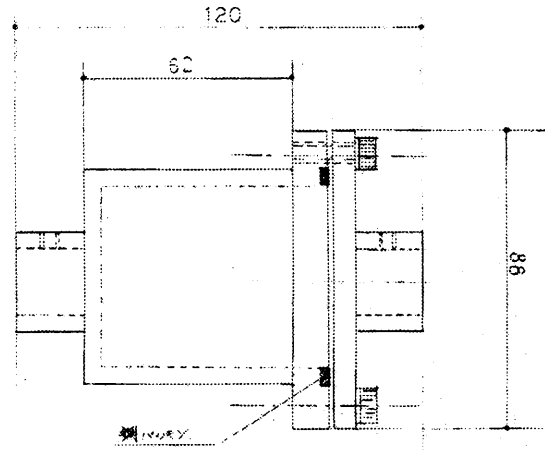


図-2 ボールミルカバー

今回作成したボールミルの概略図を図-3に示す。プロトタイプと異なる点は、より高温に耐えるように設計されている。特に回転部分にはボールベヤリングを使用しているので高温状態にならない構造にした。熱を外に伝達させない為、ミル容器の両方をアルミナで回転部分と連結させ、さらにモーターとミルの回転の伝達はゴムベルトではなくシリコンのベルトを使用した。それでもベルトは、シリコンの限界温度近くまで温度が上昇した。

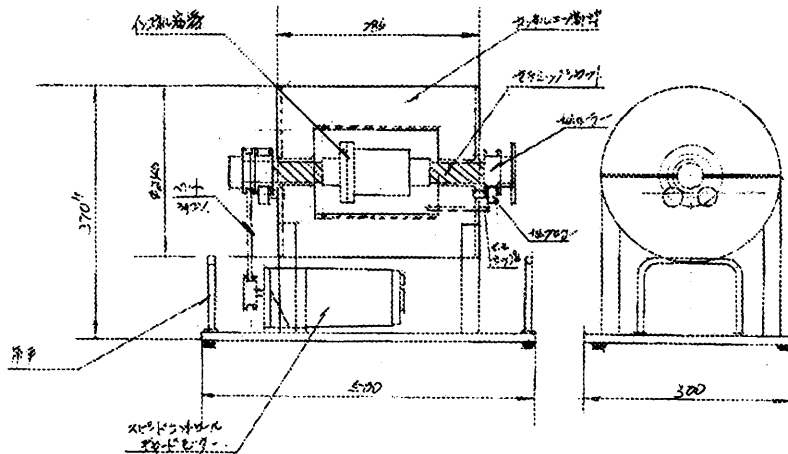


図-3 高温ボールミル

本装置の全体写真を図-4に示す。右側がミルの回転部分と炉の部分である。左側は温度と回転速度の制御部分である。

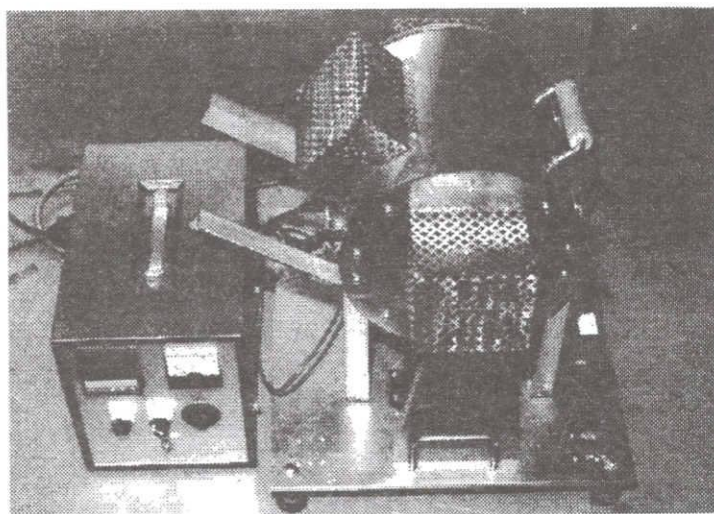


図-4 高温ボールミルの全体写真

電気炉部分は上下2分割されており、図-5のように開く事が出来るようになっている。さらに、中心部分は図-6のようになっている。

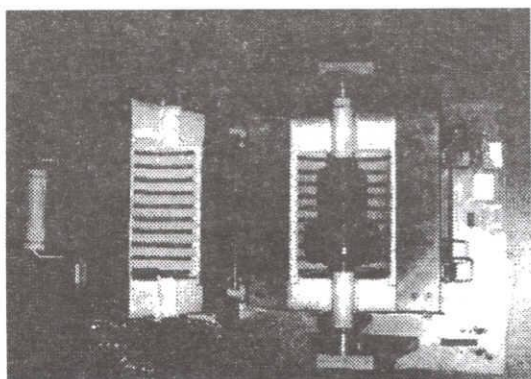


図-5 電気炉部分

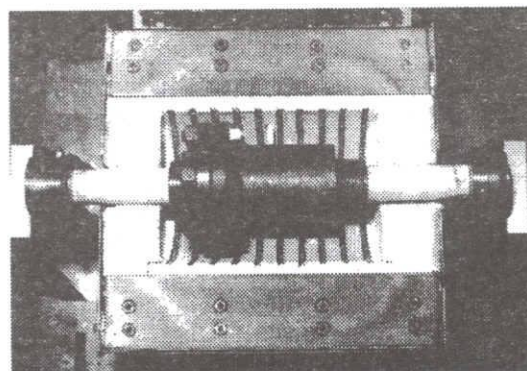


図-6 電気炉中心部分

図-7と図-8はミル容器の部分である。ボルトを締めるとき、締めすぎるとネジが焼き付いてきかなくなってしまうので適当なトルクで締める必要がある。

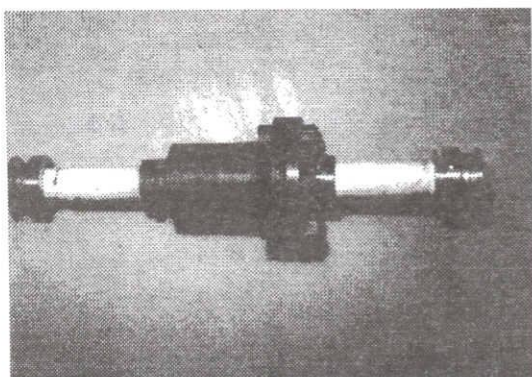


図-7 インコネルの回転容器部分

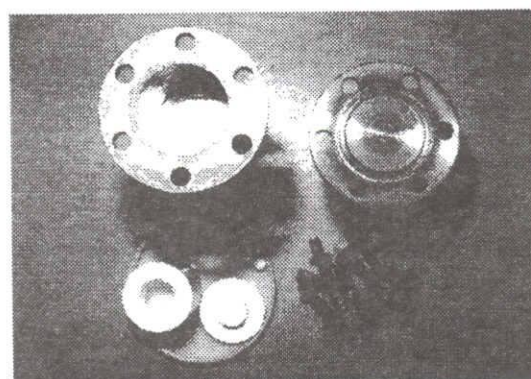


図-8 インコネルの容器とボルト

図-10にボールミルの断面図を示す。材質は機密性を考えて、アルミナ（SSA-S）を使用した。これも特注したもので蓋の部分はすり合わせになっている。ボールミルの容積は約50mlであり、合成できるサンプルは約5～10グラム程度である。

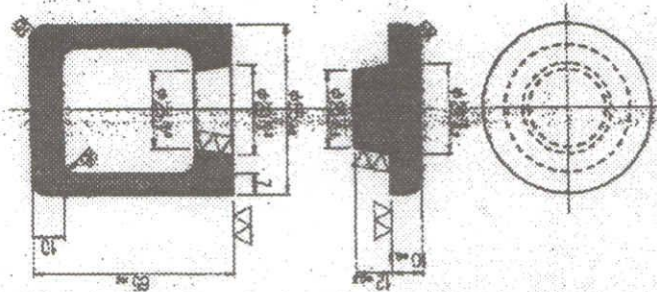


図-10 アルミナボールミル（SSA-S）

サンプルをミルにセッティングするときや、電池特性等を測定する為に高温合成済みのサンプルを取り出すときは、その作業を図-11のグローブボックスで行う。グローブボックスの中はアルゴン雰囲気になっておりサンプルが水分や酸素に触れないようになっている。

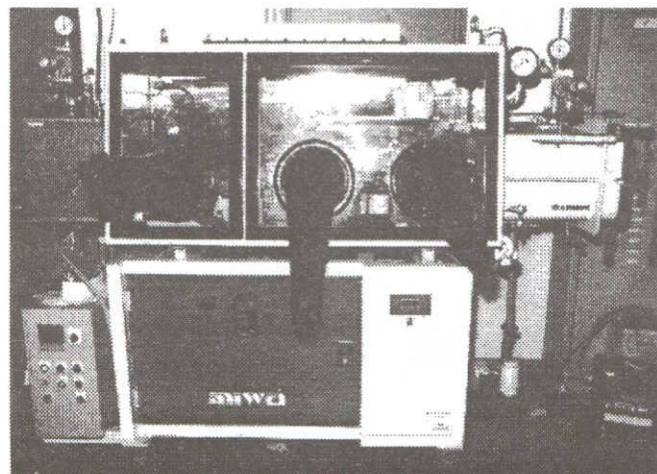


図-11 グローブボックス

（結果と今後の課題）

- 1、ガラスの融点である850℃近くの温度で合成実験をすることが出来た。
- 2、試料の導入はアルゴン雰囲気で行う事が出来たが、処理が終わった後、試料を取り出すのがグローブボックス内では大変困難であった。アルミナボールミルの形状を変更する等、試料を出しやすいように改良する必要がある。
- 3、ガスケットは、最初SUS316を使ったが、硬すぎて役目を果たせないで銅製に変更した。銅製の問題点は、高温では酸化が著しいのでぎりぎりの状態でかうじて使えた。より良い材料を見つける必要がある。
- 4、抜本的な改良として、低い温度でより効果を出すために、遊星型の高温ボールミルが出来ないかを検討してみる。