平成26年度戦略的基盤技術高度化支援事業

「リチウムイオン二次電池を超える高性能二次電池 (キャパシタ電池)の開発」

研究開発成果等報告書

平成27年 3月

委託者 近畿経済産業局

委託先 一般財団法人大阪科学技術センター

目 次

第	1章	7	研究開	発の	概	要																										
	1 —	1	研究	開発	のす	背景	₹•	研	究	目	的	及	び	目;	漂	•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	1
	1 —	2	研究体	本制	•	•			•	•		•		•					•		•	•	•			•		•	•		•	2
	1 —	3	成果机	既要	•	•				•		•		•	•						•	•	•			•			•			4
	1 —	4	当該	研究	開	発の)連	絡	窓	П	•	•	•			•	•	•				•	•		•	•	•		•	•	•	4
第	2章	エ	ネルニ	ギーギ	密度	きの	向_	Ŀ																								
	2 -	1	正極	活物	質	の柞	負討			•	•	•	•		•			•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	5
	2 -	2	正極	集電	体	の柞	負討			•		•	•					•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•		•	6
	2 -	3	負極	活物	質	の柞	負討			•	•	•	•					•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•		•	8
	2 -	4	イオ	ン種	. ح إ	その	の濃	度	`	電	解	液	(D)	検	討	•	•	•	•				•	•		•	•	•	•		•	9
	2 -	5	添加	物の	検	討			•	•		•		•	•	•	•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•	1	1
	2 -	6	セパ	レー	タ	のキ) 食討	٠.	•	•		•	• •	•	•	•	•	•	•				•	•		•	•	•			1	2
第	3章	正	極のこ	コス	トタ	ブウ	ンの	り検	信	ţ																						
	3 -	1	電解	重合	支担	持冒	 重解	質	0	検	討	•		•	•		•			•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	•	1	3
	3 -	2	電解	重合	溶如	媒の)検	討	•	•	•	•	•			•	•	•	•		•		•		•	•	•	•	•	•	1	4
	3 -	3	電解	重合	温月	変の)検	討	•	•	•	•	•			•	•	•	•		•		•		•	•	•	•	•	•	1	4
	3 —	4	電解	重合	の旨	電圧	<u>.</u>	電	流	密	度	D ;	検	討		•			•	•	•	•	•	•			•	•	•		1	5
	3 —	5	本格日	的な	量產	産割	设備	に	合	わ	せ	た	重	合	条件	牛(カオ	検	討		•	•	•		•		•	•	•	•	1	5
第	4章	量	產設值	帯 (/	パイ	, _口	ツ	トフ	プラ	テン	/	.)(の	製作	乍と	:	言多	E														
	4 -	1	パイ	ロッ	トラ	プラ	ラン	<u>۱</u>	の ⁷	構	想	設	計			•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	•	•		1	6
	4 —	2	パイ	ロッ	トラ	プラ	シン	<u>۱</u>	カ _z	基之	本	• [詳紀	细言	2言	├ •	•	•	•		•	•	•	•	•	•		•	•		1	6
	4 —	3	パイ	ロッ	トラ	プラ	テン	<u>۱</u>	の!	製	作	•	評	価		•	•		•	•	•	•		•	•	•	•	•	•	•	1	6
	4 -	4	パイロ	ロッ	トフ	プラ	ン	١ <i>٥</i>) Ç	女道	当	(>	プレ	ノフ	口		・ラ	_	- 剖	30	怎	(造	늘)		•	•	•	•	•	•	1	6

第1章 研究開発の概要

1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標

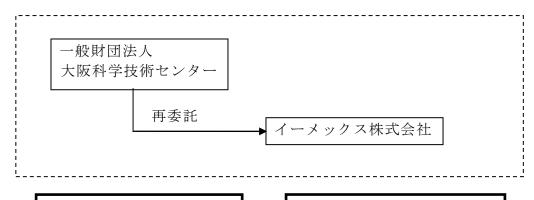
目標: 導電性高分子を用い、大容量、大電流、長寿命を実現させる二次 電池用正極の開発を行い、それを用いた電池システムの検証と量産 に向けた正極のパイロットプラントの製作を行う。

この事業における目的は二次電池の正極にあたる活物質の開発であり、①大容量の蓄電(高エネルギー密度)、②大電流が流せる(高出力密度)、③急速充電、④長寿命(サイクル寿命 10,000 回…20 年)、⑤低コストなど、これらすべてを兼ね備えた蓄電デバイスを社会へ提供することにある。従来技術の延長では、高エネルギー密度と高出力密度を兼ね備えるのは原理的にもかなりハードルは高いようである。今回の導電性高分子正極を用いた新技術によりこれらが達成されれば、大電流が流せるため、モーターを動かす動力用途に普及すると考えられる。さらに、太陽光発電、風力発電、スマートグリッド等のこれまでの2年程度の寿命では想定できなく、コストの面からも長寿命が要求される設置型の用途にも貢献できる。

従来のリチウムイオン電池とキャパシタの良いところを併せ持ちリチウムイオン 二次電池を超える高性能二次電池を目指す。具体的には金属酸化物からなる正極を ポリアニリン、ポリチオフェン、ポリピロール等の導電性高分子に代え、エネルギ 一密度、出力密度、耐久性に富み、動力にも使用可能な大電流が取り出せる蓄電デ バイスを開発する。また、この正極の低コスト化と量産設備を検討し、パイロット プラントの立案および製作を行う。

本事業によってエネルギー密度の向上を行うために正極活物質、イオン種とその 濃度、電解液、添加物の検討を行うと共に、正極のコストダウンを行うために電解 重合条件の検討を行う。量産設備 (パイロットプラント)の製作と実証を行うため、 電解重合の連続生産を行う上での問題点をピックアップし、改造を含めた量産機の 検討を行い正極のコストダウンを図る。

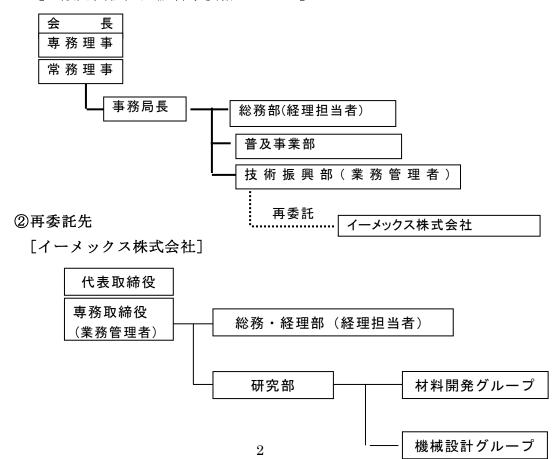
1-2 研究体制



総括研究代表者 (PL) 所属・役職・氏名 イーメックス株式会社 専務取締役 大西和夫 副総括研究代表者(SL) 所属・役職・氏名 イーメックス株式会社 材料開発グループリーダー 佐藤雄一

(1)研究組織及び管理体制

- 1)研究組織(全体)
- 2) 管理体制
 - ①事業管理機関
 - [一般財団法人大阪科学技術センター]



(2)管理員及び研究員

研究実施内容

- ①エネルギー密度の向上
- ②正極のコストダウンの検討
- ③量産設備 (パイロットプラント) の製作と実証
- ④プロジェクトの管理・運営(事業管理機関のみ)

【事業管理者】

一般財団法人大阪科学技術センター

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
村上 嘉孝	常務理事·技術振興部長	4
福田 隆	技術振興部 主席調査役	4
脇坂 啓司	技術振興部 副部長	4
鳥山 博司	技術振興部 調査役	4
長谷 実	技術振興部 調査役	4
中山 幸子	技術振興部	4

【再委託先】

イーメックス株式会社

氏 名	所属・役職	実施内容(番号)
瀬和 信吾	代表取締役	①全て ②全て ③全て
◎ 大西 和夫	専務取締役 博士(工学)	①全て ②全て ③全て
O 佐藤 雄一	材料開発グループ グループリーダー 博士 (工学)	①全て ②全て
木村 浩	材料開発グループ 主任研究員 博士(理学)	①全て ②全て
中山 実	機械設計グループ グループリーダー	②全て ③全て
藤原 啓司	機械設計グループ 主任研究員	②全て ③全て
濱口佳津子	材料開発グループ 研究員	①全て ②全て

(注) ◎プロジェクトリーダー ○サブリーダー

1-3 成果概要

1-3-1 エネルギー密度の向上

当初、正極活物質あたり 80mAh/g 程度のエネルギー密度(容量密度)であったものを最終的に 120mAh/g まで達成できた。

1-3-2 正極のコストダウンの検討

重合溶媒、重合温度、電圧・電流密度を検討することで重合時間を数時間から30分程度に短縮することに成功した。当初の材料コストから1/50以下を達成。

1-3-3 量産設備 (パイロットプラント)の製作と実証

世界で初めて電解重合の連続製造プラントの製作に成功した。今回は小規模のパイロットプラントであるものの、連続重合による量産化においての問題点をピックアップし、対応策を確認できたことで量産化が現実のものとなった。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

〒550-0004 大阪市西区靱本町1丁目8番4号

(一財)大阪科学技術センター

技術振興部 TEL: 06-6443-5322 FAX: 06-6443-5319

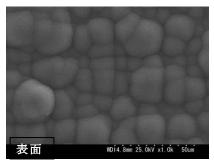
脇坂 敬司 Email: wakisaka@ostec.or.jp

第2章 本論

2-1エネルギー密度の向上

2-1 正極活物質の検討

従来、弊社が高分子アクチュエータの材料として開発してきたポリピロールを主体として正極活物質の開発を行ってきたが、これまで培ってきた経験を生かしながら原点に立ち返りピロール、チオフェン、アニリンの導電性高分子の中からキャパシタ電池に適する活物質の検討を行った。各々の電解重合を種々の支持電解質及び重合溶媒を用い、最適化を行ったところ図 2-1-1、図 2-1-2、図 2-1-3、図 2-1-4に示す表面、断面状態を持った膜が得られた。これらの中でエネルギー密度(容量密度)が 100mAh/g(図 2-1-5)と最も高いポリアニリンをキャパシタ電池の正極に選定した。また、電解重合時における種々の添加物とロールプレスによる活物質の密度最適化により 150mAh/g を達成した。ただし、耐久性を考慮すると安定して得られるのは現状では 120mAh/g であることが分かった。



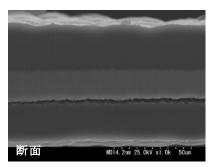
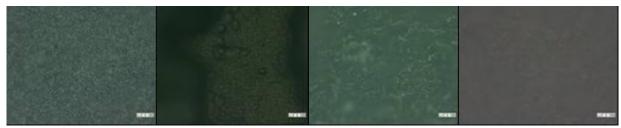
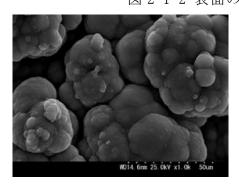
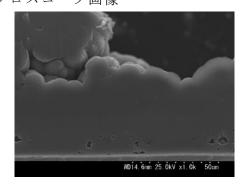


図 2-1-1 ポリピロール活物質の SEM 写真



ポリピロール ポリチオフェン ポリ(3-メチルチオフェン) 図 2-1-2 表面のマイクロスコープ画像





PEDOT

図 2-1-3 ポリ 3-メチルチオフェン活物質の SEM 写真

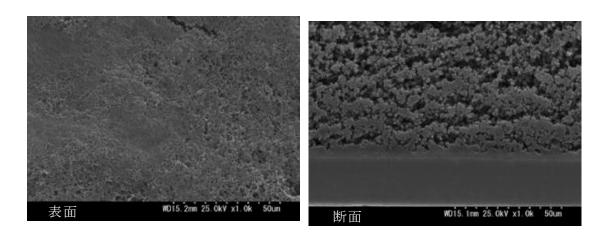


図 2-1-4 ポリアニリン活物質の SEM 写真

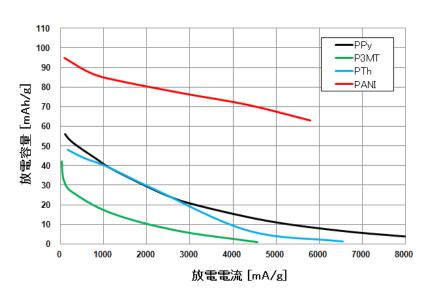


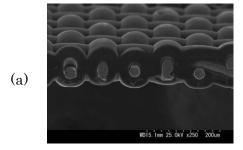
図 2-1-5 PPy、P3MT、PTh および PANI の放電レート特性.

2-2 正極集電体の検討

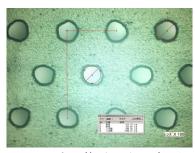
集電体に使用する金属種として、アルミニウム、ニッケル、ステンレスを、形状としては、箔、メッシュ、パンチングメタル、ペーパー等の多孔質体を検討した。導電性高分子として、ポリピロール(PPy)、ポリ 3-メチルチオフェン(P3MT)、ポリアニリン(PAMI)を使用しこれら金属種および形状を組み合わせた基材に対して導電性高分子の電解重合を行った。また、電解重合後の導電性高分子膜の形状を観察することで基材との密着性を評価した。集電体金属種、形状、導電性高分子の組み合わせおよび密着性評価結果を表 2-2-1 に示す。

表 2-2-1 集電体金属種と形状の組み合わせによる正極活物質の密着性評価結果

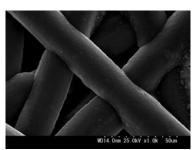
金属種	形状	正極活物質					
立, 偶 俚	//> //\/ 	PP y	P3MT	PANI			
	箔	密着不良	密着不良	重合不良			
アルミニウム	パンチングメタル	密着不良		重合不良			
1/2/1/4	カーボンコート処 理	密着不良	密着不良	密着良好			
ニッケル	箔	密着不良	密着不良	密着不良			
ーツグル	多孔質基材	密着良好		密着良好			
ステンレス	箔	密着不良	密着不良	密着不良			
7/2/7	メッシュ	密着良好	密着良好	密着良好			



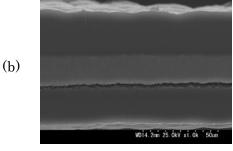
ステンレスメッシュ+PPy



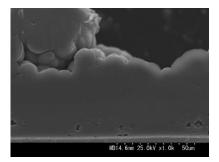
アルミニウム箔パンチングメタル +PPy



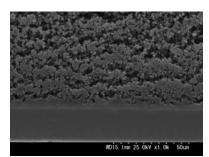
ニッケルペーパー (多孔質基材) + PPy



カーボンコートアルミニウム箔 + PPy



カーボンコートアルミニウム箔 +P3MT



カーボンコートアルミニウム箔 +PANI

図 2-2-1 各種基材形状金属集電体上に形成した活物質の表面および断面写真

平滑な集電体金属表面に形成した活物質に関しては、集電体との密着性で良好な結果が得られなかったため、図 2-2-1(a)に示すように表面が平滑でない各種基材上に電解重合を行った。パンチングメタル形状に関しては穴外周エッジ部分での密着性は良好であるが平滑面では剥離を生じた。メッシュ形状集電体の場合、線材表面を活物質が覆うため集電体からの剥離は生じないが、線材表面での密着性は悪く、ニッケルペーパーに対してもメッシュ同様の結果となった。一方、カーボンコートアルミニウム箔は密着性が良好であった。

さらに、カーボンコートアルミニウム箔上に PANI 、PPy, P3MT を形成したものと比較すると PANI が密着性においてより優れており(図 2-2-1-(b))、2-1 の結果も踏まえるとポリアニリンをカーボンコートアルミニウム箔上へ電解重合することが最適であることが分か

った。

2-3 負極活物質の検討

負極活物質にグラファイト、ハードカーボン及びシリコン系活物質を用いてポリアニリン正極、セルロースセパレータの組み合わせによりラミネートパック型セルを作製し(図 2-3-1, 2-3-2, 表 2-3-1)、充放電試験による容量、エネルギー密度を測定した。



4

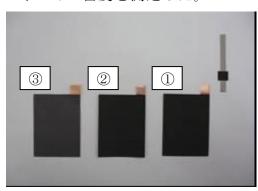


図 2-3-1 ラミネートパック型セル

図 2-3-2 正負極(①:正極, ②:グラファイト負極, ③:ハードカーボン負極, ④:シリコン系負極)

表 2-3-1 ラミネートパック型セル構成部品

部品	厚さ	質量	容量	容量比
미미 이미	μ m	${\rm mg/cm^2}$	$\mathrm{mAh/cm^2}$	ı
ポリアニリン正極	67	3.0	0.3	_
セパレータ(セルロース)	104	4. 2	ı	ı
グラファイト負極	30	3.4	1. 1	3. 7
ハードカーボン負極	27	2.5	0.65	2.2
シリコン系負極	35	2.2	2.5	8.3

図 2-3-3 に示すように 1C 放電時はいずれのセルも約 100 mAh/g (正極活物質質量当り)で 負極活物質による差はないが、放電電流 C レートが増すに従い各セルの容量密度差が現れている。ハードカーボン負極セルの容量密度がグラファイト及びシリコン系負極セルより高く、グラファイト負極セルとシリコン系負極セルには明らかな有意差は見られない。一方、図 2-3-4 に示すエネルギー密度は 1C 放電時グラファイト負極セルが約 330Wh/kg (正極活物質質量当り)で最大となっている。しかし、放電電流 C レートが 15C より高くなるとハードカーボン負極セルとグラファイト及びシリコン系負極セルとのエネルギー密度が逆転し、ハードカーボン負極セルが最も高くなる。また、グラファイト負極セルとシリコン系負極セルは容量密度同様エネルギー密度についても有意差は見られない。

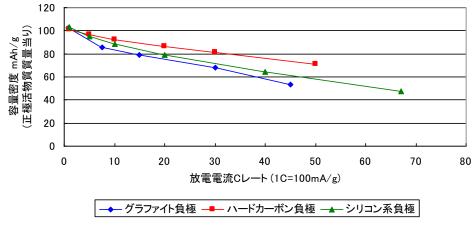


図 2-3-3 放電電流 C レートと容量密度

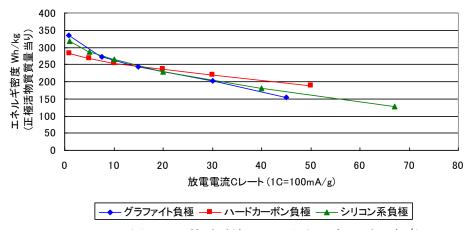


図2-3-4 放電電流 Cレートとエネルギー密度

以上の結果から負極活物質は入手性、価格面を考慮し、エネルギー密度重視タイプとしてグラファイト、出力特性重視タイプとしてハードカーボンの 2 種を選定した。

2-4 イオン種とその濃度、電解液の検討

セル用電解液

従来 1N LiBF₄ あるいは LiPF₆ を支持電解質、数種の有機溶媒混合液を電解液に使用していたが、エネルギー密度を上げるためには液量をできるだけ少なくすることが望まれる。液量を少なくするためには電解質濃度をあげる必要があるが、高濃度電解液では粘度が増しイオンの動きを阻害するため、出力特性が大幅に悪くなるという問題が生じていた。今回、充電特性、放電特性共に優れた電解液配合、濃度の最適化を行った。

支持電解質は LiBF₄を選択し、従来の 1 N から 2N に濃度を上げ、溶媒を種々検討した結果、PC をベースとする数種類の溶媒の混合液がキャパシタ電池に最も適する結果となった。 導電性高分子正極をハードカーボン負極と組み合わせ 50mAh 級ラミネートパック型セルを 作製し、充放電試験によって出力特性を確認した。

導電性高分子正極としてポリアニリン正極を用い、セルロースセパレータとハードカー

表.2-4-1 セル構成

	113774				
部品	面積	容量	正負極		
<u>=1)</u> dp	(cm²)	(mAh)	容量比		
正極	200	50.5	5.0		
負極	212	254.4	5.0		



図 2-4-1 セル概観

充放電測定結果を図 2-4-2, 3 に示す。充電特性は 1C 充電と 60C 充電でも放電容量に差が無い。また、放電特性も 100C 放電で 1C 放電時の約 40%の放電容量を維持しており、充電特性、放電特性共に極めて良好な結果となった。よって、支持電解質は $LiBF_4$ を 2N、電解液は PC をベースとする数種類の溶媒の混合液に決定した。

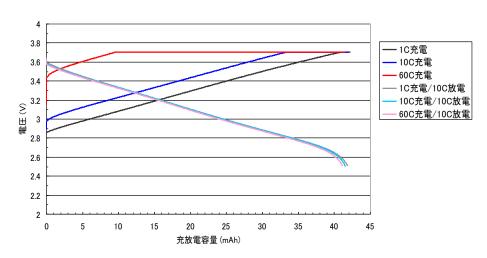


図 2-4-2 充電特性測定結果

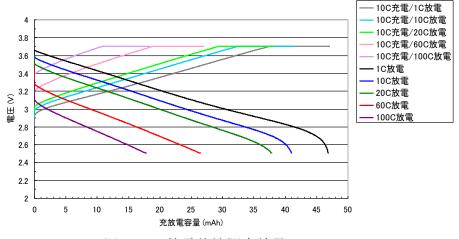


図 2-4-3 放電特性測定結果

2-5 添加物の検討

マクロ構造を変える電解重合時の添加剤として、カーボンのポリアニリンへの添加を試みた。カーボン添加剤の分散性向上剤として微粒子シリカまたはセルロース系化合物を使用することで重合時間内での分散性を保持することが可能となった。また、重合生成物のマクロ構造に関しては図 2-5-1 の写真にあるように種々のポリアニリン形状の確認ができた。

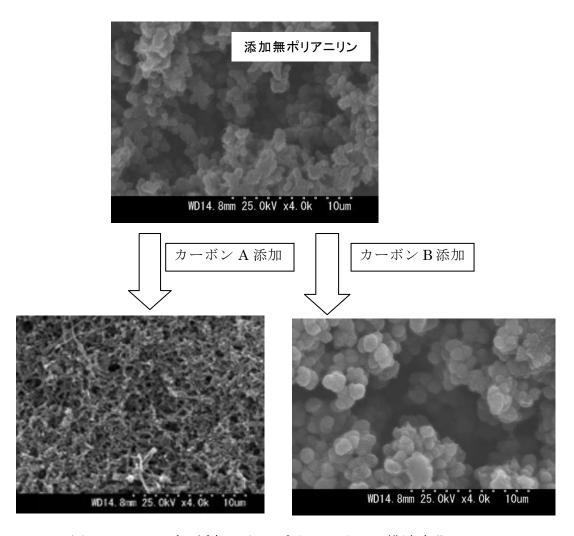


図 2-5-1 カーボン添加によるポリアニリンの構造変化

放電レート特性などの向上を目指し、炭素系導電助剤を含むポリアニリンの充放電性能を調べた。図 2-5-2 に放電レート特性を示した。比較のため、炭素系導電助剤を含まないポリアニリンの結果も載せている。図 2-5-2 から放電容量の大きな違いは見られなかったもののイオンの出入りを制御する上で有効な手段であると考えている。

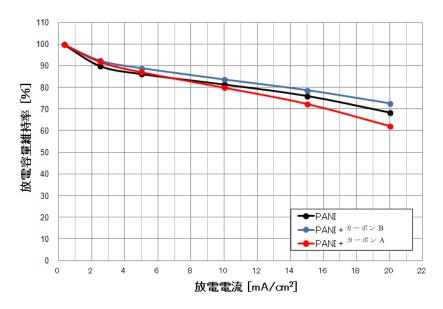


図 2-5-2 炭素系導電助剤を含むポリアニリンと含まないポリアニリンの 放電レート特性. 0.3 mA/cm² 時の放電容量を 100%としている。

2-6 セパレータの検討

セパレータにガラスフィルタ、セルロースセパレータ及び多孔質ポリエチレンセパレータを用い、導電性高分子正極をグラファイト負極と組み合わせコイン型セルを作製。充放電試験によるセパレータ選定を行った。

表 2-6	-1 :	コイン	/型セ/	レ構成部品
12 4 0	Ι,	- 1 /	土上	그 기사가 가진 다니 나나

部品	厚さ	質量	容量
ना वन	μ m	${\rm mg/cm^2}$	mAh/cm ²
ポリアニリン正極	27	1. 4	0.14
グラファイト負極	99	10.4	3. 2
ガラスフィルタ	167	48. 2	_
セルロースセパレータ	34	1.3	_
多孔質ポリエチレンセパレータ	23	1.4	_

充放電試験結果を図 2-6-1 に示す。1C 放電時はいずれの電解液も約 100mAh/g(正極活物質質量当り)でセパレータによる影響は見られないが、放電電流 C レートが増すに従い各セパレータでの差が現れている。60C 放電時ガラスフィルタセルは約 80mAh/g、セルロースセパレータセルは約 60mAh/g、多孔質ポリエチレンセパレータセルは 15mAh/g である。セルロースセパレータセルはガラスフィルタセルに対して約 75%放電できているのに対し、多孔質ポリエチレンセパレータセルはガラスフィルタセルの 20%程度しか放電できていない。

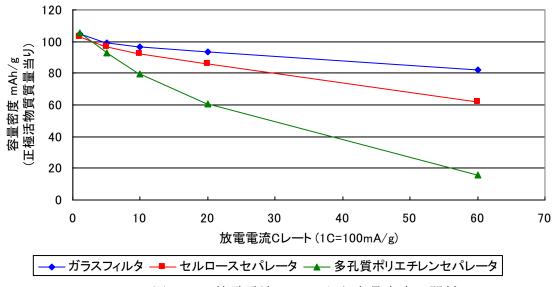


図 2-6-1 放電電流 C レートと容量密度の関係

以上の結果からセル構成の小体積化を考慮すると、ガラスフィルタ及びセルロースセパレータの 2 種類が有望であるものの、セルロースセパレータが $30\,\mu$ m に対しガラスセパレータは $167\,\mu$ m と非常に厚くセル全体が厚くなるためエネルギー密度(セル全体)にきわめて不利である。薄いガラスセパレータの市販品を探索したが、入手が困難であることが分かった。セルロースセパレータがキャパシタ電池に対する悪影響の有無を調べたところ、充放電によるサイクル特性も 100 の高速充放電 100 サイクルで容量の減少は見られず、極めて良好であった。また、サイクル特性測定後再度放電特性測定を行ったところ放電特性にも劣化は無く、セルロースセパレータの目詰まり等も起こっていない。

以上の結果より、セルロースセパレータの悪影響は見られないため、調達可能な 30 μm 厚のセルロースセパレータを選定した。ただし、実際にキャパシタ電池の量産を開始後、出力密度で多少有利な薄い安価なガラスセパレータが入手可能となれば再検討する。

第3章 正極のコストダウンの検討

3-1 電解重合支持電解質の検討

導電性高分子活物質の重合の際に使用する支持電解質としてはリチウムイオン電池で使用されているフッ素系アニオン BF_4 および PF_6 を使用していたが、現在試薬ベースで 50,000 円/kg と高価であるため、非フッ素系の種々のアニオンを検討した。非フッ素系アニオン A が溶媒に溶解し易くアニオンリッチな条件で電解重合が行えるため、重合スピードの向上にも効果があることが分かり、非フッ素系アニオン A を選定した。充放電時のアニオン (BF_4 及び PF_6) にイオン交換が必要になるものの、単価が 5000 円/kg 以下となり 1/10 に材料費を抑えることができた。今回の選定による長所と短所は表 3-1-1 に示す。

表 3-1-1 電解質とその特徴

電解質	長所	短所
BF4, PF6, TFSI	充放電時アニオンと同一	分解容易
(性能測定時に使用アニ		価格高い
オン)		
非フッ素系アニオンA	膜強度大	充放電時アニオンと異な
	価格安い	る

3-2 電解重合溶媒の検討

電解重合に選定した支持電解質をおよびアニリンモノマーの 2 種類の混合系電解重合溶媒に対する溶解度増加について検討した結果、これまでポリピロールやポリチオフェンで実施してきた濃度と比較すると 2 倍量溶解することが可能となった。これらによって重合にかかるスピードは数時間から 1 時間程度に短縮できた。さらなる短縮は 3-3 で記載する。また、重合の際の重合液の安定性に関しても 3-1 に記載の非フッ素系アニオンを使用することで支持塩の分解が極端に少なくなり重合液の寿命も向上することも確認した。

3-3 電解重合温度の検討

ポリアニリン重合温度を数条件実施し、重合電位や生成膜特性に対する影響について検討した(図 3-3-1)。

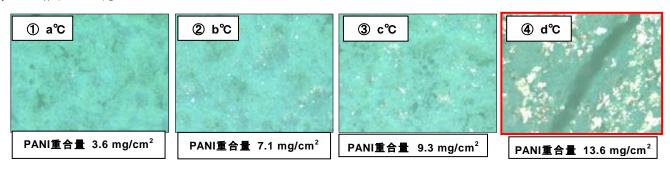


図 3-3-1 各重合温度における生成ポリアニリンの外観写真 (a < b < c < d)

基本的に重合温度が高いほど重合速度は高まるが、 $d^{\mathbb{C}}$ にまで高めると膜質に亀裂などの悪影響が生じている。一方で $c^{\mathbb{C}}$ の場合では膜質的には $a^{\mathbb{C}}$ の場合と同様に見える。しかし図 3-3-2 で示すように、各重合温度での定電位における電流値変化を比較すると、 $a^{\mathbb{C}}$ や $b^{\mathbb{C}}$ の場合では電流値の経時変化が起きにくいのに対して、 $c^{\mathbb{C}}$ を超えると時間変化による電流値の変動が大きくなる現象が見られるため、副反応等が懸念される。これらの結果から重合温度の上限は $c^{\mathbb{C}}$ 以下とする。

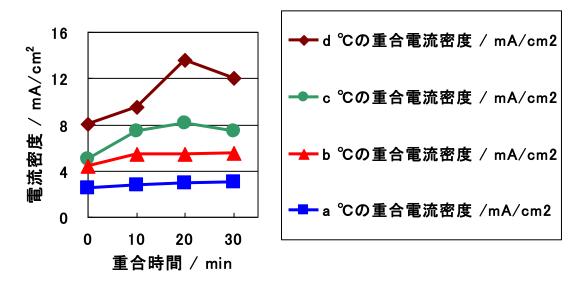


図 3-3-2 各重合温度におけるポリアニリン定電位重合での電流変化

上記結果より重合温度を高く設定することで重合スピードアップさせる事が可能であることを確認し、3-2で1時間に短縮したものがさらに30分まで短縮が可能になった。

3-4 電解重合の電圧・電流密度の検討

選択するモノマー及び支持電解質に適する電圧・電流密度を検討する。電圧・電流密度は、重合スピードを上げるために温度を上げると負の作用である膜質の低下が生じ易くなり、電圧は下げなければならない。電流密度は、電圧と電解液の抵抗により決まることから温度、電解液 $(3-1\sim3-3)$ の種類などに依存する。最適な電圧、電流密度はこれら条件で増減し、高い値が良いというものでもなく $3-1\sim3-3$ の検討事項に基づき、随時、最適電圧・電流密度を決定した。

3-5 本格的な量産設備に合わせた重合条件の検討

パイロットプラントの 1/100 スケールであるバッチ式の試作装置を用い、重合時の電流 密度や重合時間、洗浄時間をパイロットプラントと同条件で重合液の繰り返し使用を検討 した。

パイロットプラントの連続重合条件をバッチ式重合装置の1回の重合条件に換算し、バッチ式重合を数回繰り返した結果、重合溶液に手を加えないで10回以上繰り返し使用しても生成膜の品質を落とさず重合が可能であることを確認した。その後一部溶液を加えることにより合わせて20回以上の繰り返し使用が可能であることも分かった。これはパイロットプラントに適用すると重合液の一部を追加することで200m以上の連続重合ができることに相当する。今後、量産に向けて重合液の再処理システムの構築を検討し、量産装置の設計を行う予定。

第4章 量産設備 (パイロットプラント)の製作と実証

4-1 パイロットプラントの構想設計

パイロットプラントの設計準備として、ミニチュア版である卓上連続重合装置の設計製作を行った。ビーカーレベルで培ってきた種々の条件を連続重合で確かめ、連続重合特有の問題点のピックアップと改良を重ね、その知見をもとにパイロットプラントの構想設計を行った。

4-2 パイロットプラントの基本・詳細設計

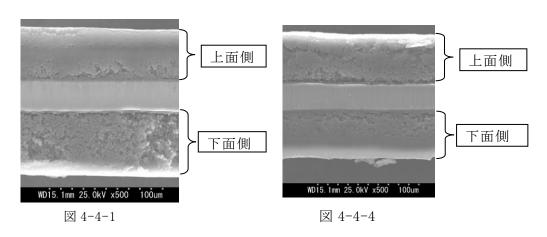
卓上連続重合装置を用いて電解重合条件、重合装置の電極形状、送り装置の材質・形状の検討を行い、各部の設計を行い、電解重合の電圧・電流の制御および搬送スピードの制御を簡易実験による検証を重ねながらパイロットプラントの詳細設計を行った。

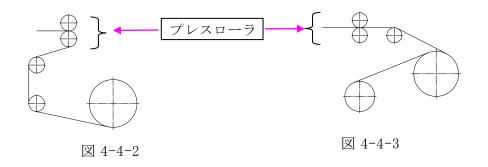
4-3 パイロットプラントの製作・評価

4-2の結果に基づきパイロットプラントを製作した。電解重合シートの連続重合は重合のばらつき等多少の問題はあるもののほぼ期待通りの装置に仕上がった。

4-4 パイロットプラントの改造

パイロットプラントで製造された電解重合シートは帯状アルミホイルの上面と下面でポリアニリンの厚みに差が生じていることが分かった(図 4-4-1)。電解重合による導電性高分子はこのアルミの両面に形成されており、重合条件(特に電荷量)は同じことから両面へのポリアニリン重合量に差が生じることは考え難く、この厚み差の原因はプレスローラー後のローラー配置に起因するものと想定した。表裏のプレス条件の差を軽減する対策(改造)として図 4-4-2 から図 4-4-3 に示すようにプレス後のローラー配置を変更し、プレスローラー部では基材がストレート搬送されるように改造を行った。





このようにプレスローラー部の改造を実施し、従来と同様にポリアニリンを電解重合した正極の断面を図 4-4-4 に示す。本改造によりアルミホイルを挟んで電解重合されたポリアニリンの厚みの差は解消された。

第5章 全体総括

① エネルギー密度の向上について

エネルギー密度(容量密度)は蓄電容量を示す指標であり、二次電池の最も重要な性能である。当初、正極活物質 80 mAh/g に対し正極活物質 150 mAh/g を目指し、目標を達成すべく活物質の密度の向上を行った。導電性高分子の中からポリアニリンを選択し、電解重合を主体にポリアニリンの密度を上げる一方、イオンの出入りを阻害しないように最適なフィブリル構造を検討した。これにより 150 mAh/g が得られたものの耐久性を考慮すると、安定して得られるのは $110 \sim 120 \text{mAh/g}$ であることを確認した。

① 正極のコストダウンの検討について

今回選定した安価なベースモノマーのアニリンと支持電解質を用いて電解重合を行い、互いに影響しあう因子である重合溶媒、重合温度、電圧・電流密度を検討し、電解重合に数時間要していたものを 0.5 時間に短縮することに成功した。また、重合液においては従来の 20 倍以上の繰り返し使用が可能であることを確認した。各々の効果を合わせると 1/50 以下のコストダウンを達成した。

② 量産設備 (パイロットプラント)の製作と実証について

研究の迅速化を目的として装置の小型化を図り、パイロットプラントを設計・製作を行った。これまでビーカーレベルで検討してきたバッチ式と同等の性能を維持するために、正極の電解重合フィルムの均一化のための改造および皺の防止など、装置由来の品質安定を行った。なお、今回製作した装置は世界初となる導電性高分子の電解重合連続製造装置である。

以上のように、「リチウムイオン二次電池を超える高性能二次電池(キャパシタ電池)の開発」を課題として一般財団法人大阪科学技術センターを管理事業者としてイーメックス株式会社が平成24年度から平成26年度の研究計画に従い着実に研究開発を実施し、ほぼ当初通りの目標を達成することができた。

本研究プロジェクトでは、研究開発実施期限終了後における研究成果の早期事業化を視野に入れ、正極シート連続製造パイロットプラントを開発することができた。現在では 来期以降の技術課題についても具体的な解決方法の検討に取り掛かっている。

本研究プロジェクトで開発するキャパシタ電池については現在も多くの問い合わせ および本技術を使っての製品化検討が行われており、確度の高い事業化の見通しを得る ことができている。来期も課題を確実に解決していくことで中堅・中小企業の基盤技術 高度化だけでなく川下企業とともにシェアを拡大させることが雇用創出、雇用安定化に つながり、社会貢献を果たすという意味においても重要であると考える。