

平成30年度

戦略的基盤技術高度化・連携支援事業

戦略的基盤技術高度化支援事業

「電池の大容量化、充放電速度の高速化及び高サイクル特性並びに低コスト化を
目的とした、アルミニウム繊維を集電体として用いた革新的リチウムイオン電池
の開発」

研究開発成果等報告書

令和元年5月

担当局 九州経済産業局

補助事業者 一般財団法人九州産業技術センター

目 次

第1章 研究開発の概要	3 P
1-1 研究開発の背景・研究目的及び目標	3 P
1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）	6 P
1-3 成果概要	8 P
1-4 当該研究開発の連絡窓口	12 P
第2章 本論	13 P
【1】リチウムイオン電池用アルミ繊維不織布の開発	13 P
【1-1】吹出し試験機の開発	13 P
【1-2】吹出しノズルの開発	13 P
【1-3】アルミ繊維の開発	14 P
【1-4】アルミ繊維不織布の開発	14 P
【2】アルミ不織布への活材混合による電極シートの開発	15 P
【2-1】アルミ繊維不織布への活材混合による電極シートの開発	16 P
【2-2】物質配合条件、混合方法による電極シートの製作	17 P
【3】電極シートのプレス、切断による電極の開発	17 P
【3-1】電極シートのプレス条件の検討	17 P
【3-2】プレス成型した電極シートの切断条件の検討	17 P
【4】電池の試作と電気特性評価及びコスト評価	25 P
【5】知財戦略及びビジネスモデル	38 P
最終章 研究開発総括	39 P
別紙 ファインテック報告（追記）	41 P

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

(1) 研究開発の背景

現在チウムイオン電池は、携帯電話をはじめ、電気自動車、家庭用蓄電池、ロボット産業、ドローン、電気自転車、バイクなど様々なものに使用され、また使用されてきているが、その市場は広大なものとなっている。一方、これらの二次電池を使用する製品自体の性能を更に向上させるべく、電池の高容量化、充放電の高速化、充放電サイクルの継続性(寿命)、安全性、形状の柔軟性、コスト化などに強い改善要求が有り、世界中が、リチウムイオン電池の性能向上や次世代電池の開発にしのぎを削っている。

(既存のリチウムイオン電池の構造)

現状のリチウムイオン電池の構造は、電気を集めたり、伝えたりする集電体(アルミ箔や銅箔)に電気を生み出す活物質(主にリチウムイオン酸化物)や導電助材(主にカーボン粉末)、バインダー(接着剤)を混ぜ合わせた活材が塗布された正極及び負極、これを分離するセパレータ(リチウムイオンは通過できる)を単位セルとして構成されている(図1参照)。

リチウムイオン電池は電卓用のなどのボタン型電池から円筒形、箱型、自動車用の大型のリチウムイオン電池まで様々なものが存在するが、いずれも単位セルを単層として、単層もしくはこれを何層にも巻いたり、重ねたりした構造からなっている。

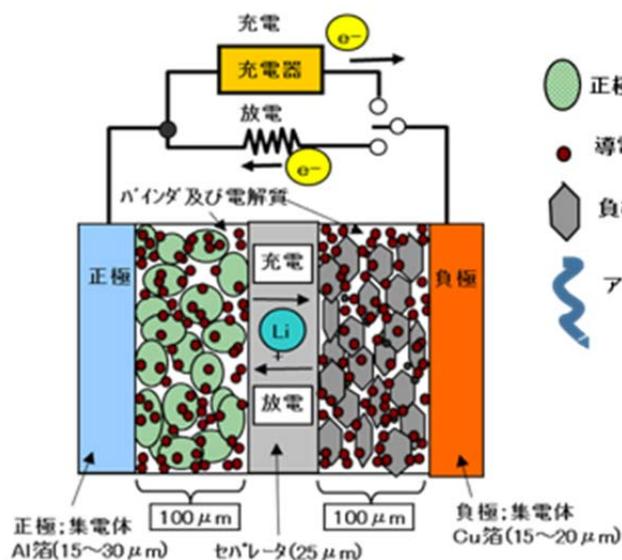


図1 従来のLiBの構造

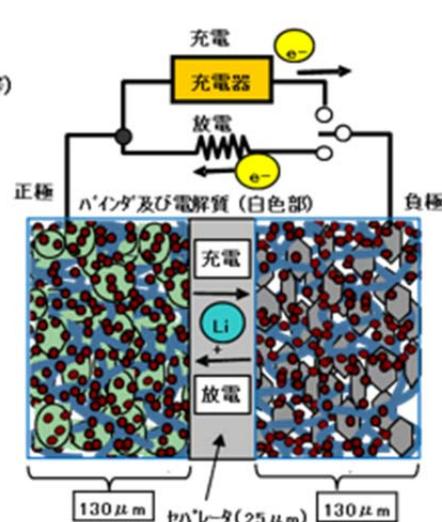


図2 新規提案の構造

(研究を実施しようとする構想)

容量を上げるには、単純に活材の塗布厚を増やせば(活物質の塗布量を増やせば)良いが、リチ

ウムイオンの移動抵抗が著しく大きくなり、充放電速度が遅くなる。即ち、塗布厚みに限界がある。

充放電速度を上げる為には、上述のように全体を薄くする必要があり、単層当たりの容量が減少する。その為、容量を増やす為には巻き数を何重にも増やさなければならず、アルミ箔や銅箔の重量が嵩み、重量や生産上の歩留まりの問題が出てくる。

更に、現状の集電箔に活材を塗布した構造は、充放電を繰り返すと活材が集電箔から剥がれてやすく、電池性能が劣化するというサイクル特性劣化の問題がある。これは、活物質からのリチウムイオンの脱離、充填による活材の膨張収縮に起因している。

そこで、より近い距離に集電体と活物質が存在すれば、より高速に、より大量に電気を集めたり、伝えたりすることが出来、更に活材内部にアルミ繊維を包み込むこと形状になるので、活材と集電体の剥離が少なくなるのではないかと考え、集電体であるアルミ繊維や銅繊維を活物質の中に挿入した構造(図2)を考案し、本研究開発を実施するに至った。

(2) 研究項目と目標値

各サブテーマの開発項目を下記に示す。

目標とする電池の構造を実現するために、4項目を研究の課題とし実施することとした。即ち、添加する繊維の開発、繊維と活材との混練り方法の開発、塗布、プレス、切断方法の開発によるシート箔(電極箔)の作成、電池の作成と特性評価及びそのコスト評価を実施する事とし、最終目標数値を下記の通りとした。

容量: 200Wh/kg、400Wh/L、2000W/kg (従来技術 100Wh/kg、160Wh/L)

充放電速度: 従来技術の2倍

サイクル特性: 300サイクルで初期の充電容量の90% (従来技術50~70%)

製造工程(工数): 従来の1/2 製造コスト: 従来の1/2

(実施項目)

【1】リチウムイオン電池用アルミ繊維不織布の開発

【1-1】吹出し試験機の開発

1-1-1 縦型吹出し試験機の設計と製作

1-1-2 横型吹出し試験機の設計と製作

【1-2】吹出しノズルの開発

1-2-1 セラミック製ノズル(20 μ m、50 μ m)開発

1-2-2 極細繊維の吹出しノズル(1 μ m;ナノポアメンブレン)の開発

【1-3】アルミ繊維の開発

吹出し圧力、温度、アルミ純度、ノズル径の条件による吹出し試験の実施によるアルミ繊維の製造

【1-4】アルミ繊維不織布の開発

1-4-1 アルミ繊維中に活材を混合するための繊維分布の均一な不織布の作製

(回収ローラーの作成、圧延機によるプレス不織布の作製 プレス圧、不織布厚み、密度の評価の実施)

1-4-2 カーボンナノ繊維を添加した電極箔の開発 ⇒添加効果確認

1-4-3 短繊維による電極シートの開発

⇒びり加工法で作製したアルミ、銅の短繊維(線径 20 μ m、長さ 2 mm)に活材を混ぜ合わせにより正極シート、負極シートを製作し、電池特性評価試験を実施する。

【2】アルミ不織布への活材混合による電極シートの開発

【2-1】アルミ繊維不織布への活材混合による電極シートの開発

アルミ繊維不織布の中に、活材を均等に効率よく混合し、電極シート製作する。

【2-2】物質配合条件、混合方法による電極シートの製作

2-2-1 希釈合材への不織布の浸漬

2-2-2 プレス箔への浸漬もしくは塗布(短繊維と活材の混合、プレス成型を含む)

【3】電極シートのプレス、切断による電極の開発

【3-1】電極シートのプレス条件の検討

上記で電極シートの乾燥条件やプレス圧条件の違いによる電池特性評価の実施

【3-2】プレス成型した電極シートの切断条件の検討

3-2-1 回転数計測機能付きエア・タービンスピンドルの設計・製作

3-2-2 先端 R 及び刃先角度の最適値の究明

3-2-3 最適な刃先形状の開発

3-2-4 電極シートのプレスした後の切断条件の検討

【4】電池の試作と電気特性評価及びコスト評価

上記【1】～【3】の開発を通して、ボタン型電池の製作と評価を実施し、そのデータ値をベースに下記電池特性値を有する箱型電池(ラミネートバック型セル)の製作を目標として研究開発を行う。

大容量化:200Wh/kg、400Wh/L、2000W/kg(従来技術 100Wh/kg、160Wh/L)

充放電速度:従来技術の 2 倍

サイクル特性:300サイクルで初期の充電容量の90%(従来技術50~70%)

製造工程(工数):従来の 1/2 製造コスト:従来の 1/2

【5】知財戦略及びビジネスモデル

以下に実施項目のフロー(図3)を示す。

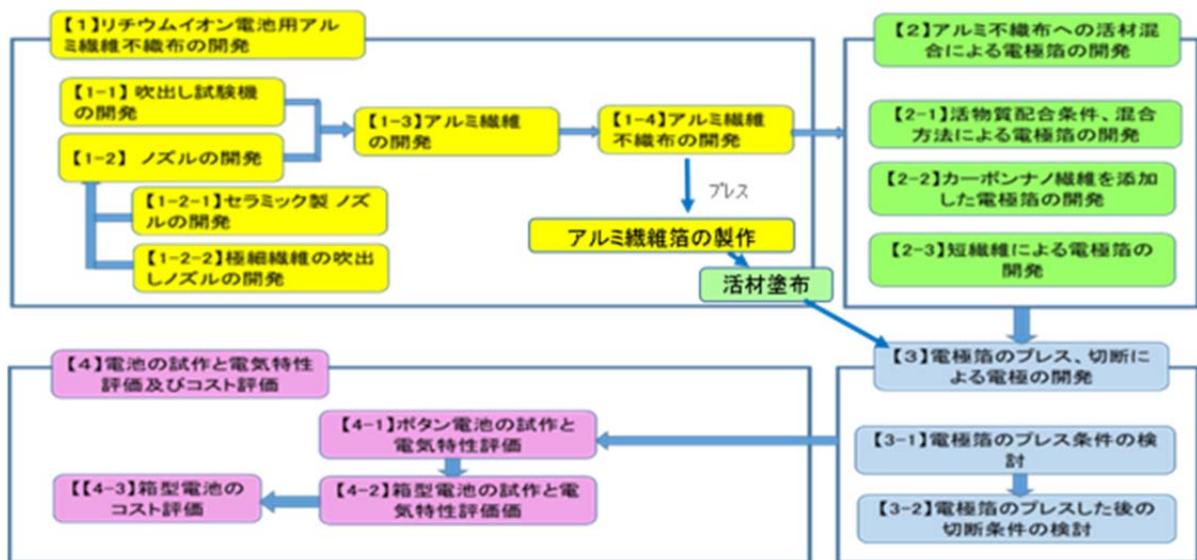


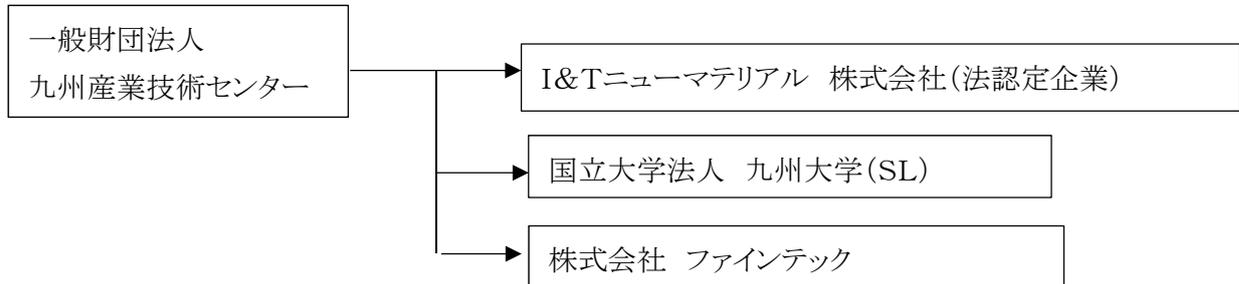
図3 研究開発項目のフロー

1-2 研究体制(研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者)

(1) 研究組織・管理体制

事業管理機関

研究等実施機関



1)【事業管理機関】

一般財団法人 九州産業技術センター 〒803-0801 福岡県福岡市博多区博多駅東二丁目13番24号

2)【研究実施場所】

I&Tニューマテリアルズ株式会社 〒832-0081 福岡県柳川市間 1568-2

(共同研究機関 1)

国立大学法人九州大学 〒819-0395 福岡県福岡市西区元岡744

(共同研究機関 2)

株式会社 ファインテック 〒832-0081 福岡県 柳川市 西浜武 575-1

1-2-2 研究者氏名

I&Tニューマテリアルズ株式会社

氏名	所属・役職
蓮尾 俊治	代表取締役社長 総括研究代表者(PL)
吉開 守正	研究補助員
長井 由輔	研究補助員
大迫 賢太郎	研究補助員
古田 渉	研究補助員
馮 熙	研究補助員
立山 三枝子	事務補助員

国立大学法人九州大学

氏名	所属・役職
石原 達己	工学研究院応用科学部門機能物性化学教授(SL)
西山 紀子	事務補助員

株式会社ファインテック

氏名	所属・役職
二階堂 正憲	社長室室長
秋山 秀親	技術開発部技術開発課課長
堤 結花	臨時職員
永尾 暁	技術開発部技術開発課主任

1-2-3協力者(アドバイザー・技術指導)

氏名	所属・役職
諫山 宗敏	福岡県工業技術センター化学繊維研究所 所長
太田 璋	LIBTEC(技術研究組合リチウムイオン電池材料評価研究センター) 専務理事
秦野 正治	日産自動車 総合研究所エキスパートリーダー
高見 秀明	マツダ技術研究所 副所長
大井 敏民	公益財団法人大分県産業創造機構 中小企業支援アドバイザー
矢澤 孝哲	長崎大学大学院工学研究科 精密生産技術研究室 教授(技術指導)

下記日時に於いて推進委員会を開催し、進捗状況確認すると共に、アドバイザーより技術、知的財産権、事業化課題などのアドバイスを受けた。また効率的に事業を進めるため研究実務者による小委員会を開催した。

平成28年度： 2016. 11. 01、2017. 01. 14

平成29年度： 2017. 06. 13、2017. 07. 19、2018. 01. 20

平成30年度： 2018. 08. 02、2018. 11. 14、2019. 03. 08

1-3 成果概要

(全般)

初めに、各年度での開発目標の進捗状況を下記表1、に示す。

表1 開発項目の開発スケジュールと実施状況

実施内容	平成28年度				平成29年度				平成30年度			
	4~6	7~9	10~12	1~3	4~6	7~9	10~12	1~3	4~6	7~9	10~12	1~3
【1】リチウムイオン電池用アルミ繊維不織布の開発												
【1-1】吹き出し試験機の開発												
【1-2】吹き出しノズルの開発												
(1)セラミックノズルの開発												
(2)ナノポアメンブレンノズルの開発												
【1-3】アルミ繊維の開発												
【1-4】アルミ繊維不織布の開発												
【2】アルミ不織布への活材混合による電極シートの開発												
【2-1】活物質混合条件、混合方法による電極シートの開発												
【2-1】カーボンナノ繊維を添加した電極シートの開発												
【2-3】短繊維による電極シートの開発												
【3】電極シートのプレス、切断方法の開発												
【3-1】電極シートのプレス条件の検討												
【3-2】電極シートプレス後のカッティング条件の検討												
【4】電池の試作と電極特性評価及びコスト評価												
【4-1】ボタン電池の試作と電気特性評価												
【4-2】箱型(ラミネート型)電池の試作と電気特性評価												
【4-3】箱型(ラミネート型)電池のコスト評価												
【5】知財戦略及びビジネスモデル												
【5-1】知財戦略の検討												
【5-2】ビジネスモデルの確立												

(混練する繊維の調達)

初めに、活材に混練する繊維の開発を吹き出し試験機を製作することから開始し、約 20 μm の口径を有する短繊維と長繊維の製作に成功した。しかし、吹き出し繊維には口径の約 2 倍程度の節がある事も確認された。その他、繊維の調査を実施したところ、びびり加工という方法で短繊維を入手することが可能であること、ロール切削法という方法で長繊維を入手できることが判明した。

(活材と繊維の混練→短繊維の使用)

まず、吹き出した長繊維を用いて不織布を形成し、その中に活材を投入、もしくは混練した活材の中に不織布を浸漬する方法で、活材の中に繊維を入れ込む試験を実施したが、組成の調整(不織布のアルミ量に偏りがあり、繊維の量と活材の量を一定にできない)が難しく、また活材が不織布の中に入っていかなかったり、電極シートを作成するためのプレスの際に凹凸ができたり、電池の特性がばらついて安定しないなどの問題が発生した。一方で、短繊維を使用した試験に於いて、長繊維を使用した試験結果とあまり変わらない特性データが確認され、混練のしやすさと特性データにばらつきが無いこともあり、長繊維での試験を中止し、短繊維での試験のみに変更した。

(電極シートの製作)

短繊維の量を変えて活材に混練機で混練し、これをアルミ箔に塗布、乾燥、プレスして電極シート箔(正極箔)を作成した。九州大学でも同様の試験が実施されたが、同大学では負極箔(銅のびびり加工繊維を使用)の研究も実施された。

使用する短繊維として、びびり加工品やロール切削法を切断加工したものを使用したが、その後の電池特性評価に於いて、特性に大きな違いは確認されなかった。

市販の打ち抜き機を使用して、ボタン型用、箱型(ラミネート)用のシート電極箔を作成した。

(ボタン型電池の製作と特性評価)

作成したシート電極箔を使用して、ボタン型電池(単層セル)を作成し、電池の特性評価を実施した。その結果、内部抵抗が低下し、厚く塗布できる事(単位面積当たりの電気容量)を増加できることが分かった。

現在、長めに電極シート作成(ファインテックに切断)し、40mAh 容量の市販型ボタン電池と同様なボタン型電池の製作を開始したが、設備不具合の問題もあり、継続中である。

(箱型(ラミネート)電池の製作と電池特性評価)

ラミネート単層セルを作成し、市販の充電器(5000mAh)の電池を製作した時どの程度清野が向上できるかを検討した。

その結果、体積エネルギー、重量エネルギーを下記のように増やせることが分かった。

体積エネルギー;1mA 充放電時、497→623wh/L(1.25 倍)、

2mA 充放電時、408→575wh/L(1.40 倍)

重量エネルギー;1mA 充放電時、243→267wh/kg(1.1)倍)

2mA 充放電時、160→197wh/kg(1.23 倍)

また、充放電速度においても 2mA 充放電時、従来 3420mAh の放電容量に対し、7920mAh の放電が可能となり、約 2.3 倍の速度で充放電が可能となる事が分かった。

現在、サイクル特性も評価中であり、100 サイクルまでの試験であるが約 2 倍の容量で 90%は維持できている。

(製造コスト)

コストアップする要因に添加するアルミ繊維の原料費と混合であるが、使用するアルミ繊維は僅か全活材量の重量%で数%であり、混合も通常の活材混合条件で問題が無く、特に大きくコストアップの要因はない。これに対し、同じ容量の電池であれば、アルミ箔や銅箔などを削減できるので、マイナス要因が大きいものと考えられる。

(知財)

本サポイン申請以前に出願した特許に関して PCT 出願を実施しており、日本への移行手続きを実施し、現在海外への移行手続きを実施中である。

「蓄電デバイスの集電体用のアルミニウム不織繊維材、その製造方法、前記アルミニウム不織繊維材を用いた電極、およびその製造方法」 PCT/JP2016/070752

また短繊維での電池の作製が可能であることが判明したので、製作上の利点や特性を考慮して、九州大学との同出願で、下記の PCT(国際特許) 出願を実施した。

「蓄電デバイスの電極およびその製造方法」 共同研究(九大、I&TNM) PCT/IB2017/058110

この、考案したアルミ繊維を添加する構造は、全個体電池や空気電池などの次世代電池で更に効果が大きいと思われるので、これらの特許申請を計画中である。

以下、開発項目順に概要を加える。

(開発項目ごとの成果概要)

【1】リチウムイオン電池用アルミ繊維不織布の開発

【1-1】吹出し試験機の開発

縦型、横型吹出し試験機の設計と製作を実施し、縦型でほぼ目的とする口径 $20\mu\text{m}$ の長繊維、短繊維(長さ約 2mm)の製作が可能となった。

【1-2】吹出しノズルの開発

京セラの協力の元、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 孔径のノズルを設計、製作した。ふいだし試験に使用し、【1-1】の結果を得ることが可能となった。

1-2-2の極細繊維の吹出しノズル(ナノアンプル)の開発に関しては、首都大学と本事業支援とは別に共同研究を実施し、進めたが結局製作ができず断念せざる得なかった。

【1-3】アルミ繊維の開発

$20\sim 100\mu\text{m}$ のセラミックノズルを使用して、吹出し圧力、温度条件を振って、吹出し試験を実施し、最小口径 $20\mu\text{m}$ 以下の短繊維を長繊維と短繊維(長さ約 2mm)で製作することが可能となった。但し、繊維に節(口径 $20\mu\text{m}$ の繊維の場合、約 $50\mu\text{m}$ 程度の球状の節)が観察され、対策を実施したが、これを除去することができなかった。

【1-4】アルミ繊維不織布の開発

平成 29 年度の実施項目であったが、長繊維の不織布と活材の混練が均一に混練できない状況や短繊維添加と殆どその後の電池特性で違いがなかったため、短繊維による電極シートの開発のみに変更した。アルミ短繊維(孔径 $30\mu\text{m}$ 、長さ 2mm)と銅短繊維(孔径 $15\mu\text{m}$ 、 2mm)をびり加工で製作し、活材との混練にて正極シート、負極シートを製作し、電池特性評価を実施した。

【2】アルミ不織布への活材混合による電極シートの開発

短繊維の Al および Cu を混合した正極および負極を作成し、アルミ箔、銅箔、ポリプロピレン製セパレータシート上に成膜を行った。これを乾燥、プレス、切断して電極シートを製作し、電池を組んで充

放電特性を実施した。

【2-1】活物質配合条件、混合方法による電極シートの開発

上記のように短繊維を使用し、活物質(NCMもしくはLCO(九州大学))、バインダー(PVDF/NMP)、導電助剤(AB)、アルミ繊維量を変えて、電池特性試験を実施し、下記の組成がほぼ最適であることを確認した。

活物質(3000 mg)、PVDF4wt%(乾燥時 180 mg)、AB(150 mg)、Al 繊維数%(任意)

【2-2】カーボンナノ繊維を添加した電極シートの開発

条件は、カーボンナノ繊維の販売元マニュアルである活材総重量の 1.5wt%を添加して試験に用いる事とした。アルミ繊維添加だけのよりさらに効果があることが解った。

【2-3】短繊維による電極シートの開発

短繊維添加と長繊維不織布の試験データに優位性が見られず、混練、塗布、プレス成型等の優位性から短繊維を使用する事に変更した。

【3】電極シートのプレス、切断による電極の開発

短繊維を使用して製作した正極シート、負極シートのプレス、切断試験を実施した。

【3-1】電極シートプレス条件の検討

プレス条件は、現状の市販電極箔の厚み(約 80 μm)等の条件から、下記の条件で名前を付して試験に用いた。

1 倍厚み = 400 μm 塗布→160 μm 乾燥→80 μm プレス後

2 倍厚み = 800 μm →350 μm →160 μm

3 倍厚み = 1500 μm →500 μm →200 μm

これらの最終プレス圧は17kNとした。

【3-2】電極シートのプレスした後の切断条件の検討

3-2-1 回転数計測機能付きエア・タービンスピンドルの設計・製作

円周方向の曲率半径 R と加力の変動の関係や切断力の変動による工具摩耗・破損への影響調査、さらには回転トルクと加工力の関係調査、刃先形状の最適化にフィードバックすることを目的に回転数計測機能付きエア・タービンスピンドルを作製した。

3-2-2 先端 R 及び刃先角度の最適値の究明

作製した回転数計測機能付きエア・タービンスピンドルを使用して、先端 R 及び刃先角度の最適値を求める為の設定目標値及びその課題の抽出を行った。

3-2-3 最適な刃先形状の開発

量産化へ向けて、低コスト化を追求した新しい砥石の開発を行った。現在の最良値データを目標値とし、ワークは比較的容易に切断可能なPCを使用し、研究評価を行った。

3-2-4 電極シートのプレスした後の切断条件の検討

当初計画では、共同研究体であるI&Tニューマテリアルズ株式会社よりアルミ繊維箔又はアルミ繊維による不織布の提供を受ける予定でいたが、供給スケジュールが間に合わなかったため、リチウムイオン電池箔であるニッケル箔+活物質(120 μm)のテストワークを入手して切断条件の検討を行っ

た。

【4】電池の試作と電気的特性評価及びコスト評価

【4-1】ボタン電池の試作と電気的特性

ボタン型電池単層ハーフセル(対局金属 Li)にて電池を作成し、充放電特性試験を実施した。

【4-2】箱型(ラミネート型)電池の試作と電気特性評価

ラミネートセル(単層;フルセル)を製作し、充放電試験等の電池特性試験を実施した。

市販の充電器(5000mAh)を、本開発電極を使用して製作した場合の容量、充放電速度、サイクル特性を比較した。

【4-3】箱型(ラミネート型)電池のコスト評価

市販の充電器と開発充電器(シミュレーション)を容量 5000mAh と同じにした場合の製造コストを試算中である。

【5】知財戦力とビジネスモデル

知財に関しては上述の概略の通りで、ビジネスモデルに関しては九州産業技術センターの報酬型コーディネーター支援を2018年の10月から頂き、検討中で、1月電池メーカーの来社があり、評価をしてもらう事となり、現在評価中である。また、2019年2月27日から3日間開催の二次電池展に出展し、多くの来場社があり、今後どのように展開するか検討中。

1-4 当該研究開発の連絡窓口

所属 一般財団法人九州産業技術センター
氏名 技術振興部 部長 田中
TEL 092-411-7394
FAX 092-472-6688
E-Mail tanaka@kitec.or.jp

所属 I&Tニューマテリアル株式会社
氏名 代表取締役社長 蓮尾 俊治
TEL 0944-85-9891
FAX 0944-85-9892
E-Mail s-hasuo@bjpait.com

所属 国立大学法人九州大学
氏名 大学院工学研究院応用科学部門
機能物性化学 教授 石原 達己
TEL 092-802-2868
FAX 092-802-2871
E-Mail ishihara@cstf.kyushu-u.ac.jp

所属 株式会社 ファインテック
氏名 技術開発部 課長 秋山 秀親
TEL 0943-73-0877
FAX 0943-74-1645
E-Mail h-akiyama@f-finetec.co.jp

第2章 本論

各サブテーマの実施状況を下記に示す。

【1】リチウムイオン電池用アルミ繊維不織布の開発

【1-1】吹出し試験機の開発

下記写真の縦型、横型吹出し試験機を設計、製作した。



写真 1-1 縦型吹出し試験機



写真 1-2 横型吹出し試験機

京セラに依頼して開発した 20、30、50 μm 口径のセラミックノズルをセットし、アルミ繊維を吹出し試験を実施した。下記の写真 1-3 に示す約 20 μm の長繊維、短繊維(写真は短繊維)のを製作できたが、幾つかの課題が確認され、対応した。

(問題点)

1) リーク漏れ対策一部設計を変更してリーク漏れ対策を検討したが、20 μm ノズルを使用した吹き出しは、やはり完全な改善はできなかった。

2) ノズルへのメタル詰まりに関しては、吹出し直前にセラミックフィルターを挿入することで対応したが、完全に改善できるに至らなかった。

結果的に 30 μm の繊維までは量産できるが、20 μm の繊維は試験的にはできるものの量産に問題を抱えたままとなった。

3) 繊維に線径よりも太い節が確認され、条件変更による除去試験を実施したが取り除くことができなかった。

そこで、他に繊維を得る方法はないか検討していたが、びびり加工法による短繊維の製造方法、ロール切削法という長繊維(双方とも 20 μm の口径を有する)があることを確認した。

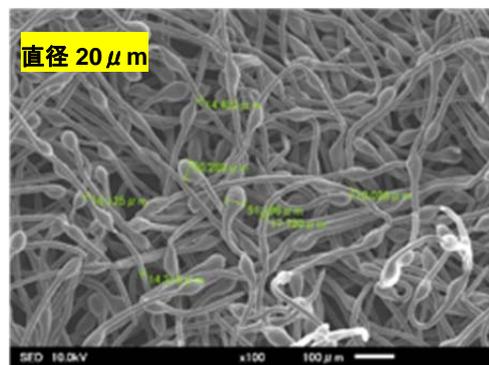


写真 1-3 アルミ繊維 SEM 写真

【1-2】吹出しノズルの開発

1-2-1 セラミック製ノズルの開発

下記図面の 20 μm 、30 μm 、50 μm 口径のノズルを設計、製作した。10 μm 口径のノズルプレート

も加工トライしたが、加工が難しいとの事で製作が出来なかった。そこで、当初の目標である直径 10 μm のアルミ繊維の製作に関しては、20 μm ノズルの吹出し条件を変えることで、トライする事とした。

1-2-2 極細繊維の吹出しノズル(ナノアンプル)の開発

首都大学と共同開発、極細アルミ繊維の必要性見直しを検討した。結果的にノズルの製作が難しく、製作することができなかった。大学側は、製作試験は継続するとのことであったが、本来の目的である電池の試験に支障をきたすので一旦打ち切る事とした。

【1-3】アルミ繊維の開発

20 μm のセラミックノズルを使用して、吹出し圧力、温度条件を振って、吹出し試験を実施したが、【1-1】で記述の様にアルミ溶湯のリーク漏れが発生、節の問題、ノズルのつまり問題で、試験的には 20 μm の長繊維、短繊維が吹き出せたものの、量産的には 30 μm が限界のように思われたので、他の製造方法の検討に移った。

【1-4】アルミ繊維不織布の開発

1-4-1 アルミ繊維中に活材を混合するための繊維分布の均一な不織布の作製

- 1) 吹出したアルミを回収する設備(回収ローラー)を設計、製作した。
- 2) 圧延成型用のプレス成型機、回転ローラー成型機を導入し、プレスによって不織布を製作することが可能になった。
- 3) 不織布の厚み、密度を計測して、活物質の投入を、入れ方等、活物質の濃度等を変更して実施したが、基本的に偏析が発生、最終的に電池特性が安定しない事が判明した。結果的に、短繊維を混練したものと電池特性に変わりがないことが解り、短繊維だけで電池評価できることが判明した為、製造困難性と特性不安定性から不織布を使用した添加方法を断念する事とした。



写真 1-4 吹出された長繊維(20 μm)
とプレスにより作成した不織布

1-4-2 カーボンナノ繊維を添加した電極箔の開発

カーボンナノ繊維(VGCF)を入手し、マニュアルの総括材重量の1.5%添加により試験を実施した。その結果、アルミ繊維数%+VGCF1.5%で最も良い結果が得られた。

1-4-3 短繊維による電極シートの開発

短繊維の開発が進んだ為、不織布を断念し、短繊維による電極シートの開発を実施した。アルミ短繊維(孔径 30 μ m、長さ 2 mm)と銅短繊維(孔径 15 μ m、2 mm)をびびり加工で製作したものを使用した。(アルミ繊維に関しては、最終的にはより形状の安定したロール切削法の長繊維を 2 mmに切断した繊維を使用した。)

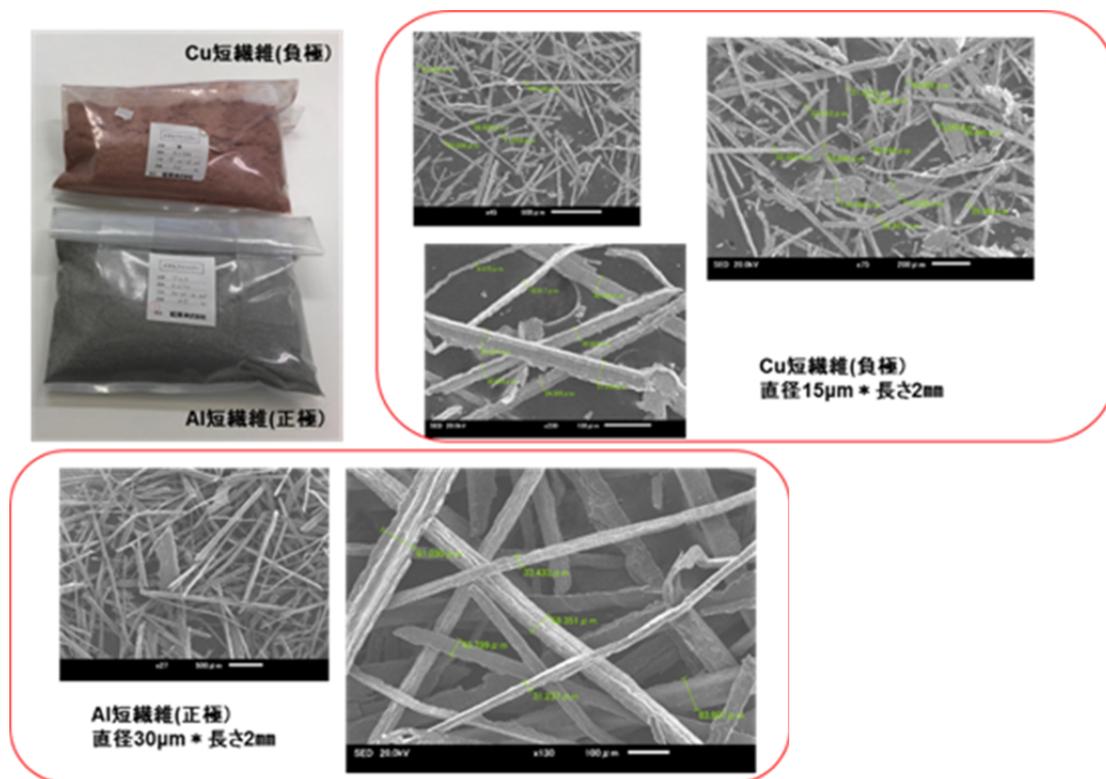


写真 1-5 アルミ、銅繊維 SEM 観察写真

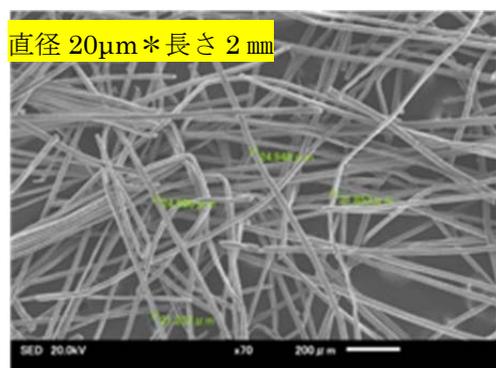


写真 1-6 ロール切削法切断アルミ短繊維の SEM 観察写真

正極シート、負極シートを活材と短繊維の混練にて製作し、電池特性評価を実施した。

【2】アルミ不織布への活材混合による電極シートの開発

【2-1】正極シートの作成（九州大学）

アルミ短繊維を分散した電極シートの作成を検討した。その結果、図 2-1、図2-2に示すような方法で、電極シートの作成が行えることが分かった。

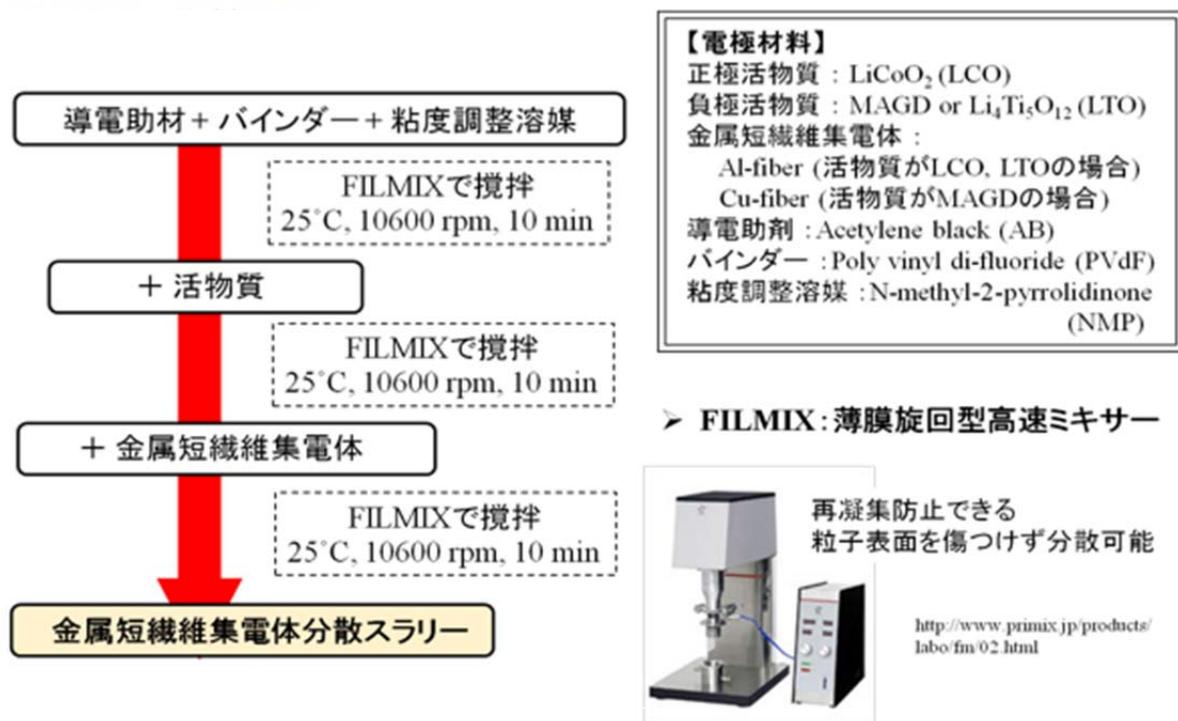
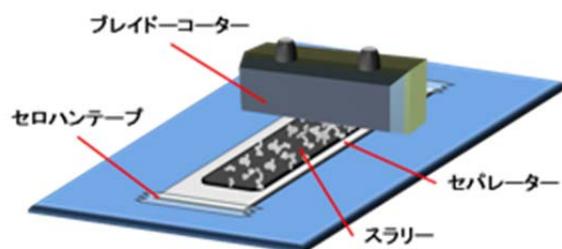
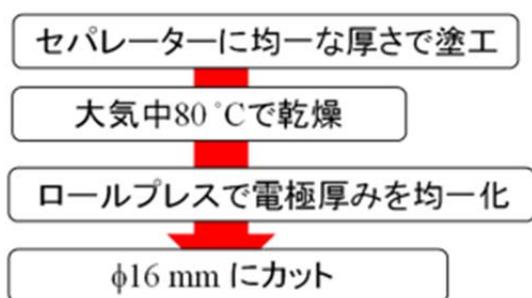


図 2-1 活物質とアルミ繊維の混練(スラリー)作成方法

■ 電極作製手順



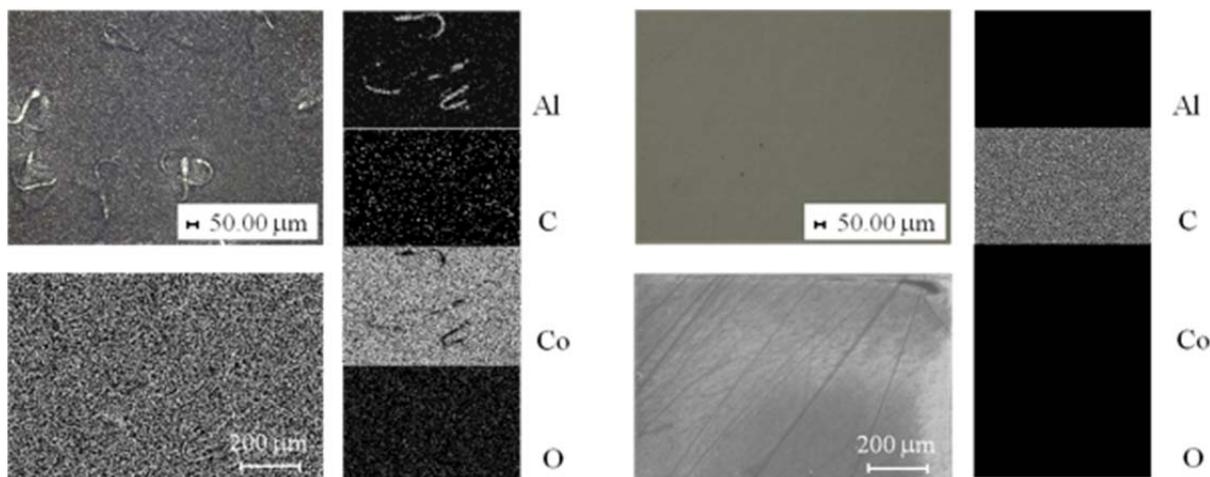
セパレーター: Celgard2325 (polyolefin)

図 2-2 電極シートの作成方法

* 九大では、セパレータに正極、負極スラリーを塗布して電極シートを作成している。
一方、I&T ニューマテリアルズでの試験では、アルミ箔、銅箔に塗布して試験している。

図 2-3には作成した電極シート(セパレータ塗布)の CCD カメラでの観察結果を示す。

- Al 短繊維が電極表面上で分散していることを確認した
- Al 短繊維がセパレータを貫通し、短絡することは無かった。



電極表面から観察

電極セパレータ側からの観察

写真2-1 セパレータに塗布した電極シートの観察

【2-2】カーボンナノ繊維を添加した電極箔(シート)の作成

同様に、上記【2-1】の中にカーボンナノ繊維を総括材重量の 1.5wt%を添加してシートの作成を実施した。

【2-3】短繊維箔(シート)の作成

以上のように短繊維を使用して電極箔を作成した。

【3】電極箔(シート)のプレス、切断による電極の作成

【3-1】電極箔(シート)プレス

圧縮率を統一させて、活材重量 $3\text{g}/\text{cm}^3$ を狙い正極を再作製し、試験を実施する事とした。

ロールプレスの圧力は常温、17kN とした。

ちなみに、膜厚を厚くするための条件として、市販の電極箔 $80\ \mu\text{m}$ を一倍として下記の条件で製作した。

厚み条件	塗布後	乾燥後	プレス後
1倍 = 市販品	400	160	80
2倍	800	350	160
3倍	1500	500	200

【3-2】プレス成型した電極シートの切断条件の検討 (ファインテック)

3-2-1 回転数計測機能付きエア・タービンスピンドルの設計・製作

円周方向の曲率半径 R と加力の変動の関係や切断力の変動による工具摩耗・破損への影響調査、さらには回転トルクと加工力の関係調査、刃先形状の最適化にフィードバックすることを目的に回転数計測機能付きエア・タービンスピンドルを作製した。製作した回転数計測機能付きエア・タービンスピンドルを低速回転で対応できるように改造し、完成させ切断試験を実施した。製作した装置の光電変換タイプの回転検出器は、高速回転領域を得意とし、低速回転では分解能が低いため 1 回転 100 パルス出力の小型ロータリーを取り付け、低速領域を制御するため圧力センサー、サーボ弁の選定と低速領域での回転数の安定的な制御のための制御プログラムの調整を行った。

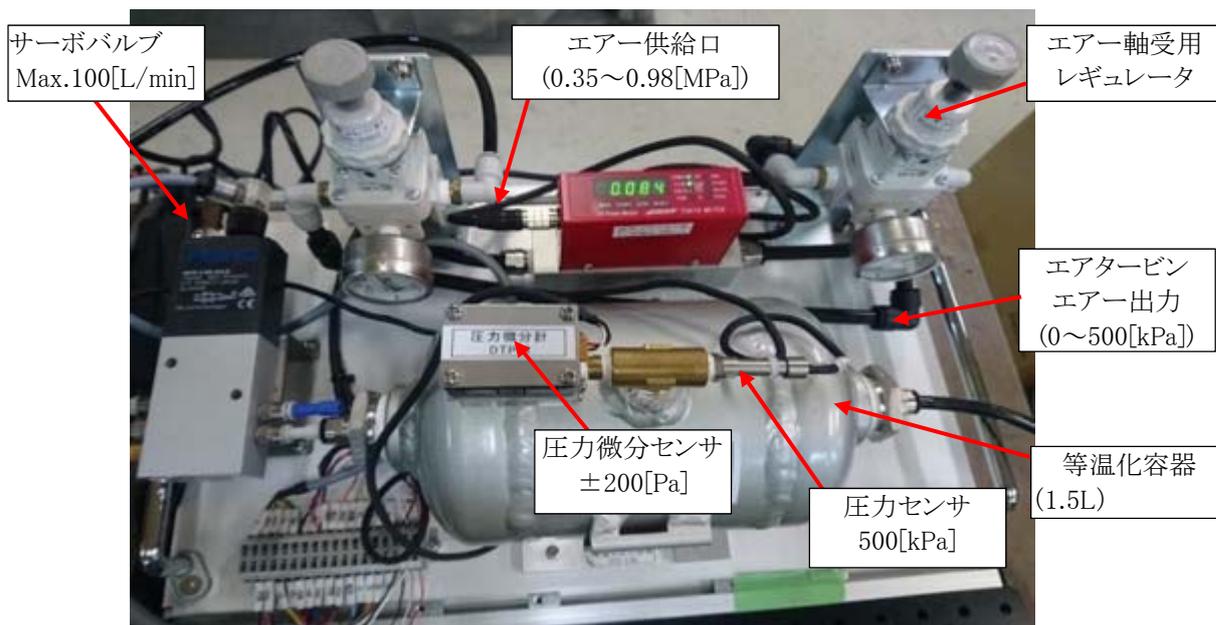


写真3-1 エアタービン制御システム本体

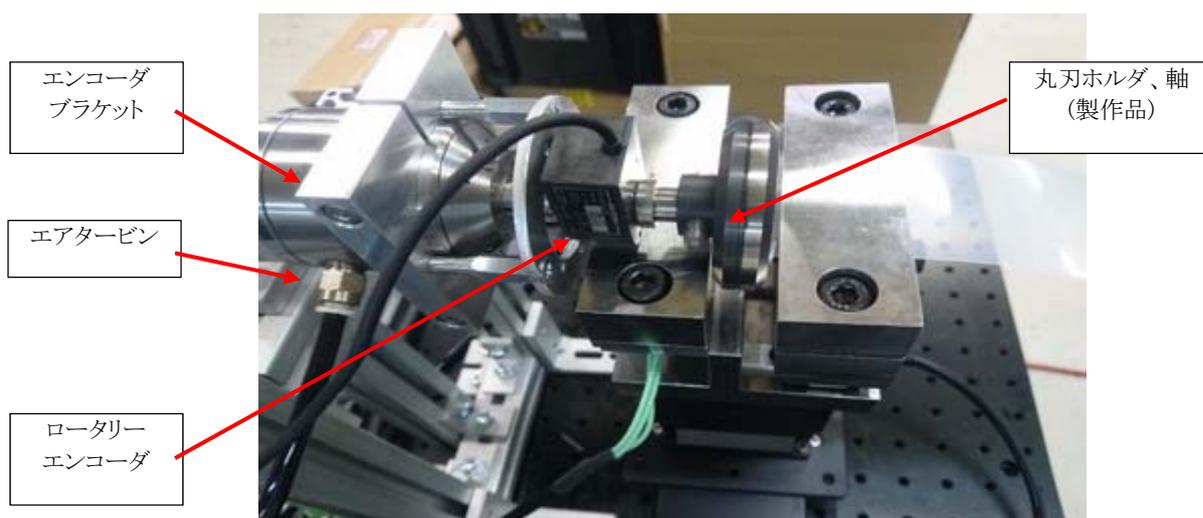
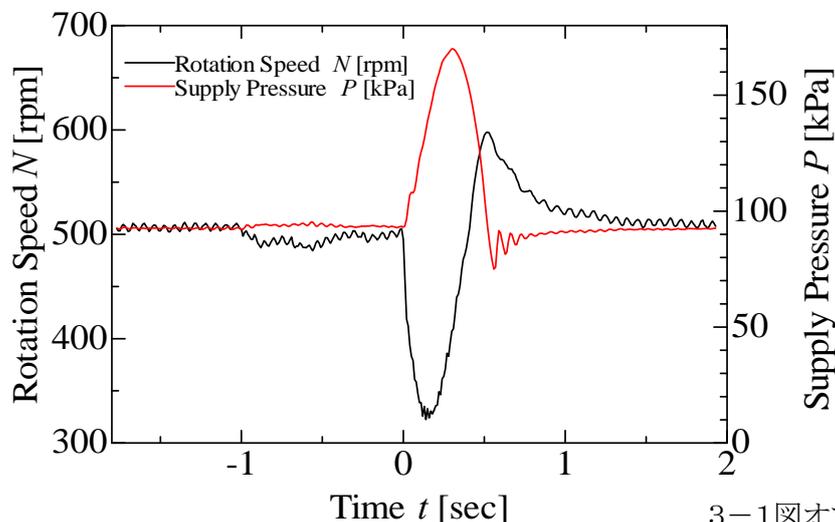


写真3-2 エアタービン丸刃、ロータリーエンコーダ一部

下記のグラフは、外乱オフサーバを含む回転数制御系を用いて、エアタービンを目標回転数

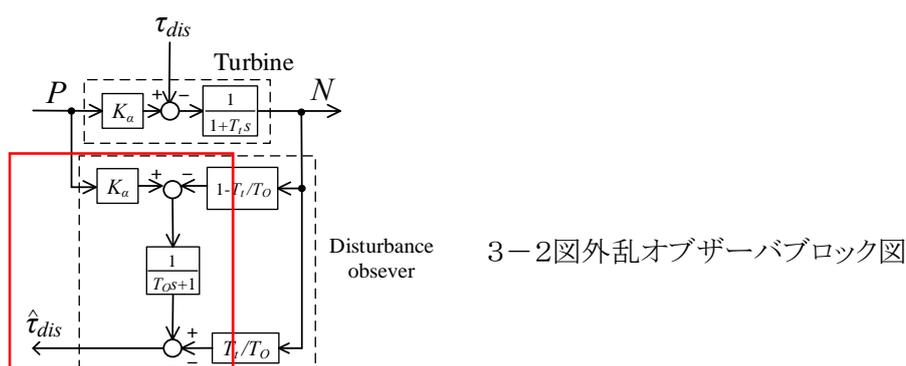
500[rpm]で回転させている際に、0 秒から 2 秒付近を過ぎるまで、工具に不規則な抵抗力を与え続けた際の回転数の変動する様子である。



3-1図オブザーバデータ

外力の印加により 0 秒付近で一旦回転数が低下するが、同時に供給圧力が上昇し、1 秒以内に回転数が 500[rpm]に復帰していることが確認できることから、安定して制御できている。さらに低回転数で制御するためロータリーエンコーダ(100P/R)を追加した。中空軸φ8 ロータリーエンコーダを取り付けるため、当社製作のφ8 部を設けた丸刃軸を使用した。回転数が 100 分の1以下になるため、1 回転あたりのパルス数を 1 パルスから 100 パルスに変更した。

なお、制御プログラムの外乱オブザーバのゲインを低回転実験結果により値を求めた。エアタービンスピンドルの回転数制御に用いた外乱オブザーバについて、制御プログラム中のゲイン調整作業について、以下に記載する。



3-2図外乱オブザーバブロック図

Figure 1

Fig.1 block diagram of disturbance observer

上図の通り、供給圧力 P の変化量と回転数 N の変化量の間には、以下の伝達関数の関係が成り立っている。

$$\frac{N}{P} = \frac{K_a}{1+T_t s} \quad (1)$$

K_α [rpm/Pa]はゲイン定数であり、 T_t [sec]はエアタービンスピンドルの慣性に起因する時定数である。外乱オブザーバは、上図の赤い囲み部の通り、この2つの値を予め同定して既知とした上で、この2つの値を用いて、スピンドルに印加されている外力 τ_{dis} (ラジアル方向に印加される荷重) を、モデルを用いて推定するものである。そのため外乱オブザーバを構成する上で K_α [rpm/Pa]、 T_t [sec]の値の同定が必要である。そこで今回、この2つのパラメータを同定する実験を行なった。

まず HPR でエアタービンスピンドルへの供給圧力を約 80[kPa gauge]から約 120[kPa gauge]へとステップ的に制御し、回転数が 300 [rpm]から 1000 [rpm]に変化するような入力を与えた。以下にその結果を示す。

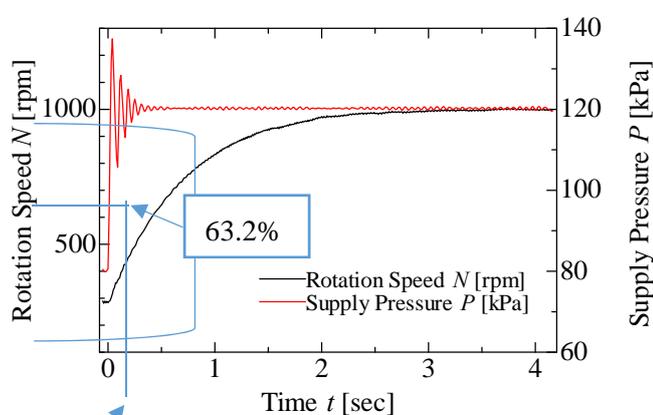
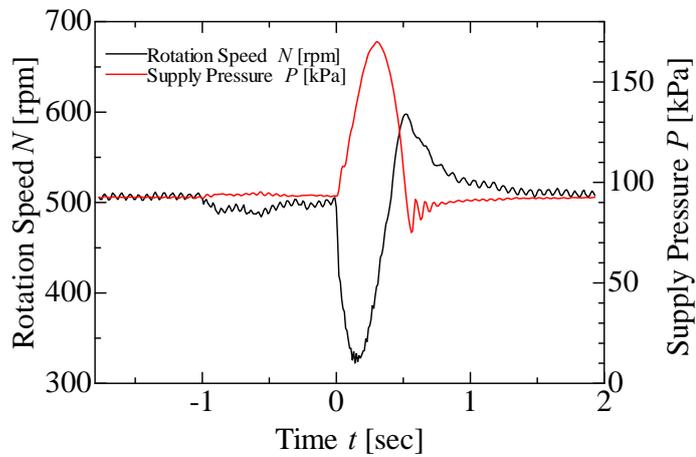


Fig.2 experimental result

Table experimental result

	開始時点	63.2%到達時点	目標到達時点	差
回転数 N [rpm]	283.8	737.7	1000.8	717
供給圧力 P [kPa]	80.6	120.3	120.1	39.5
時間 t [sec]	0	0.7	3.57	3.57

上記の実験結果より、スピンドルの持つ時定数は $T_t=0.7$ [sec]、ゲイン定数は $K_\alpha=0.022$ [rpm/Pa]という数値が得られた。最後に、ここまでに求めた数値を元に調整を行った。下記のグラフは、外乱オブザーバを含む回転数制御系を用いてエアタービンを目標回転数 500[rpm]で回転させている際に、0 秒から 2 秒付近を過ぎるまで、工具に不規則な抵抗力を与え続けた際の回転数の変動する様子である。外力の印加により 0 秒付近で一旦回転数が低下するが、同時に供給圧力が上昇し、1 秒以内に回転数が 500[rpm]に復帰していることが確認できることから、安定して制御できている。



3-2-2 先端 R 及び刃先角度の最適値の究明

改造した回転数計測機能付きエア・タービンスピンドルを使って、I&Tニューマテリアルズ株式会社より支給されたアルミ繊維箔及びアルミ繊維が混練されたワークの切断試験を行った。

<試験条件>

- 製作刃物 2 種・・・ 弊社製作テスト用丸刃 両刃 20° 片刃 20° 両刃 40° 片刃 40°
- 測定装置・・・回転数計測機能付きエアタービンスピンドル装置
- 回転速度・・・ 100rpm
- 観察方法・・・ キーエンス製マイクロスコープ[®](300 倍)
- ワーク 3 種・・・ 電池箔
 - ① 正極(アルミ箔+活物質片面塗工)
 - ② 正極(アルミ箔+アルミ繊維包含活物質)
 - ③ 負極(銅箔+活物質片面塗工)

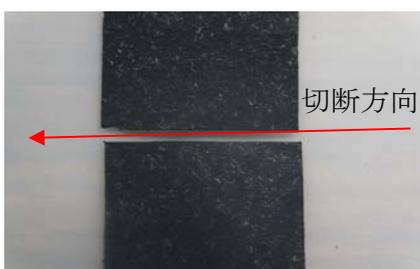


写真 3 - 3 切断方向の説明



×300	①正極	②正極アルミ	③負極
両刃 20°			
片刃 20°			
回転切り 20°			

写真3-4 製作した20° 両刃、片刃での切断面評価

×300	①正極	②正極アルミ	③負極
両刃 40°			
片刃 40°			
回転切り 40°			

写真3-5 製作した40° 両刃、片刃での切断面評価

ワーク表裏断面を以上のように観察した。両刃20° および片刃20° で切断したワーク(正極)に一部の切断面にダレ・バリが発生している。回転切りの断面は良好で、特に事前実験(2018年10月実施)において両刃40° が良好であるとの知見を得ていたが、今回の評価においても同様の結果が得られた。

3-2-3 最適な刃先形状の開発

量産化へ向けて、低コスト化を追求した新しい砥石の開発を行った。現在の最良値データを目標値とし、ワークは比較的容易に切断可能なPCを使用し、研究評価を行った。

3-2-4 電極シートのプレスした後の切断条件の検討

I&Tニューマテリアルズ株式会社より支給された電極箔の切断試験を実施した。下記は、I&Tニューマテリアルズ株式会社で製作した正極電極箔を切断し、SEM 観察したものである。写真の様に、集電箔や活材中に混在するアルミ箔がきれいに切断できていることが解る。

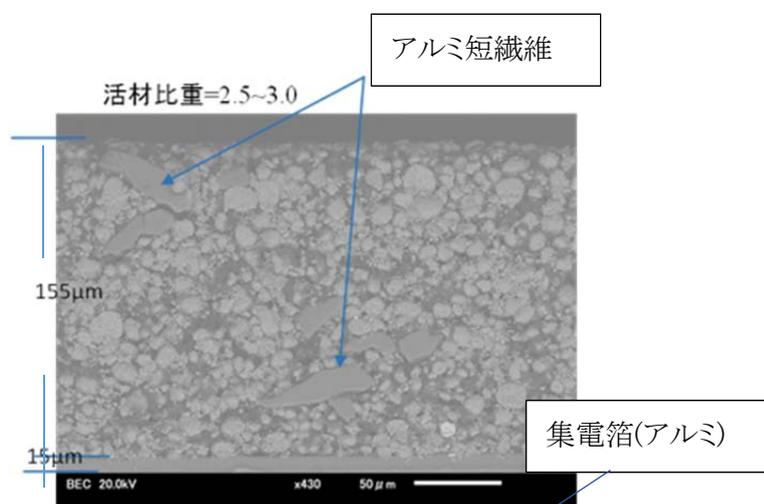


写真3-6 セパレータに塗布した電極シートの観察

また、刃先上面(稜線)の観察を行った。

観察機材;VW-6000(キーエンス製) 観察倍率;500倍



写真3-7 製作した使用前の丸刃

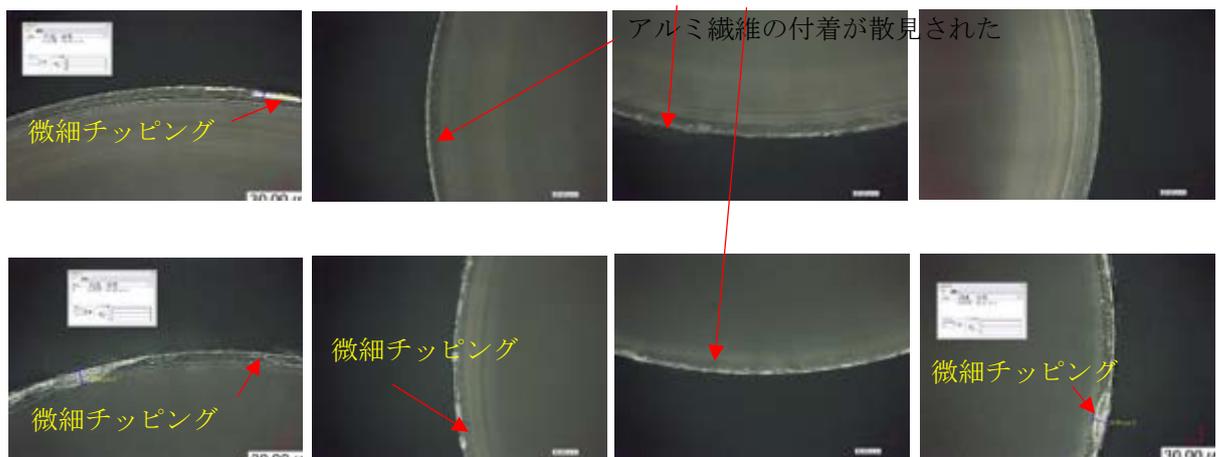


写真3-8 アルミ繊維混成電池箔を回転切りした丸刃の観察

使用した丸刃は、切断に影響があるわけではないが各所に細かいチッピングが発生し、丸刃の真円度や回転装置の回転応力による影響を受けていることがわかる。刃先形状および角度はアルミ繊維の混成された活物質を塗布した電池箔を切断するための丸刃の開発を行うことができたが、量産化には装置を含めた総合的な検討が必要である。

【4】電池の試作と電池特性評価

【4-1】ボタン型電池の試作と電池特性評価

4-4-1 アルミ短繊維の重量非依存性(内部抵抗と容量)

下記図4-1は、アルミ短繊維の量を変化させたときの電池レート特性(放電速度)の依存性を見たものである。セパレータに塗布しているので、アルミ箔が無い分繊維量を減らすと容量は増加するがレート特性は下がる。一方、繊維量を10%近くに上げると、容量もレート特性も下がる。

従って、2.5~4.5wt%程度が最適と思われる。

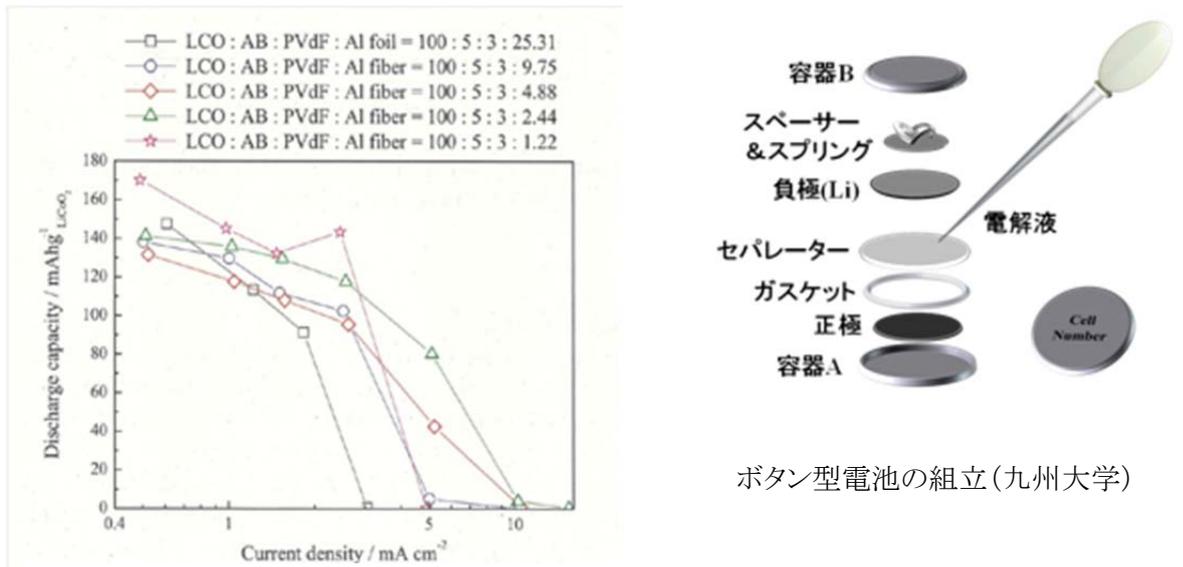


図4-1アルミ繊維量の違いによるレート特性の変化

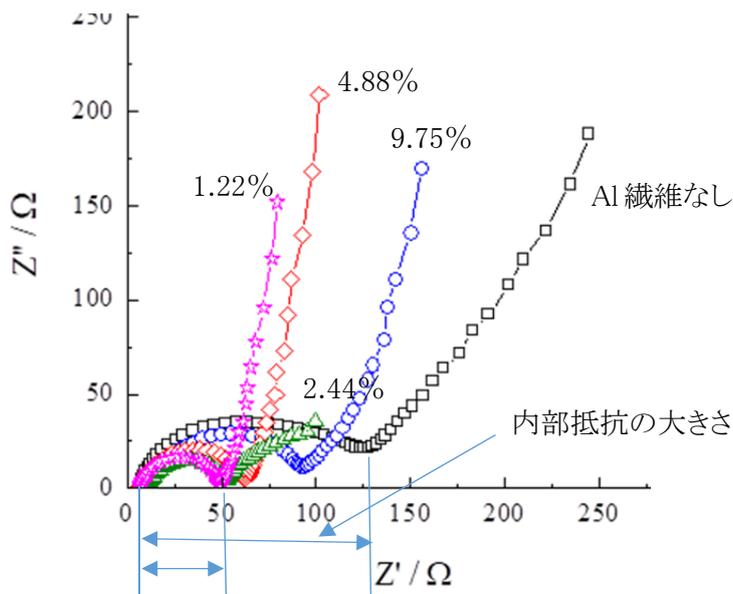


図4-2 アルミ繊維量変化に伴う内部抵抗の変化

図4-2、図4-3は内部抵抗測(インピーダンス)のアルミ繊維量変化を見たものである。
 なアルミ繊維を混入したものは大幅に内部抵抗が減少している事が解る。

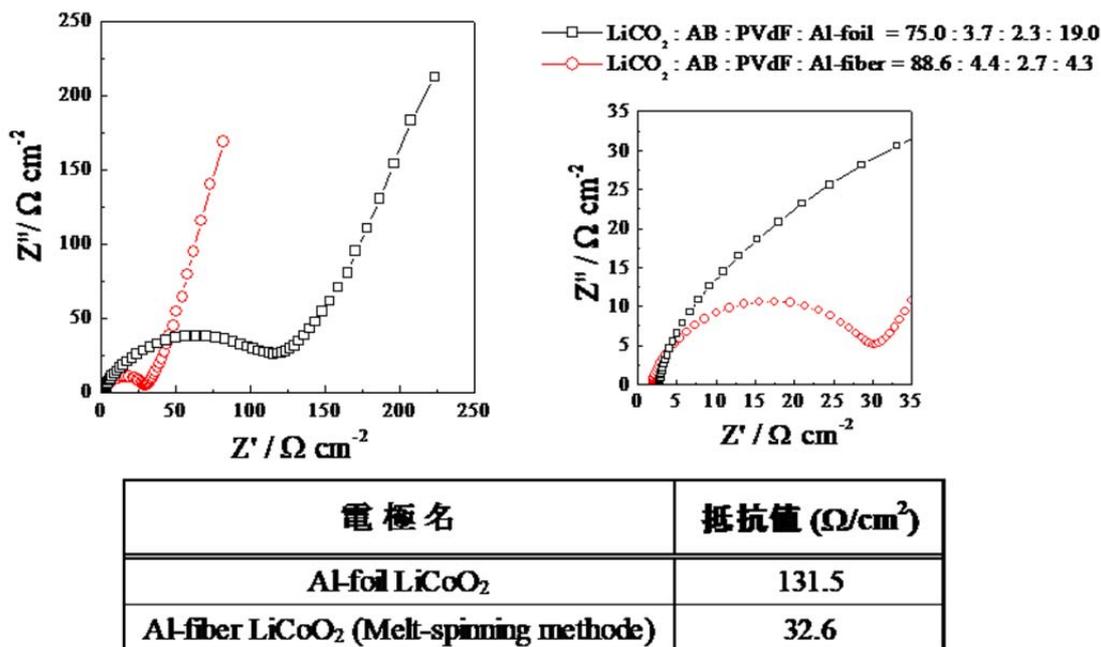


図4-3 アルミ繊維有無による内部抵抗の違い

4-4-2 充放電特性とレート特性

図4-4は、セパレータに塗布したアルミ繊維入り電極箔(正極)充放電曲線とレート特性をアルミ繊維有無で見たものである。

※ 電極は 30~35 μm のものを使用 (活物質量 : 7~9 mg/cm²)

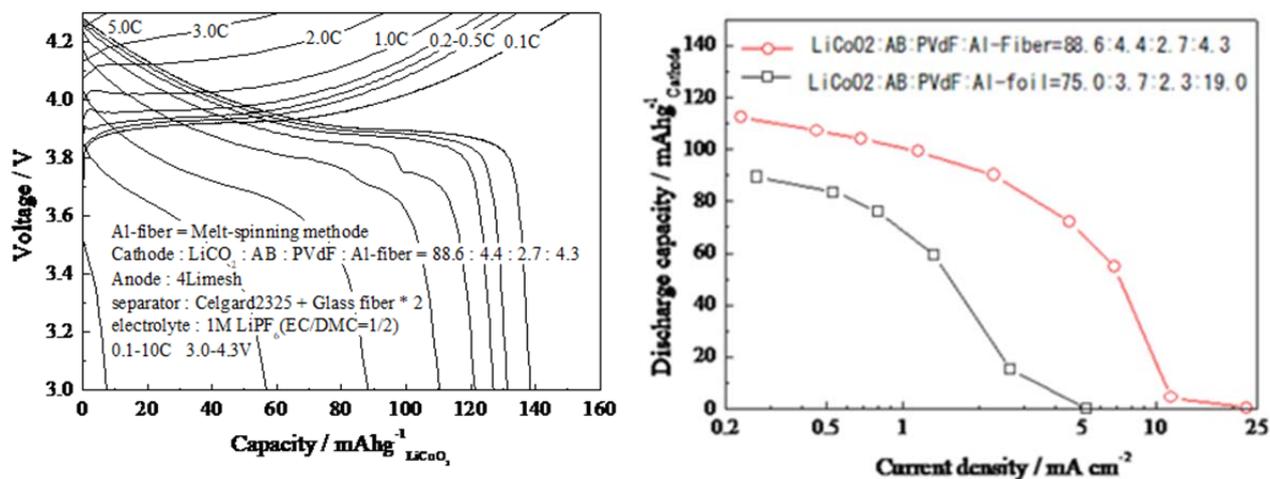


図4-4 アルミ繊維正極箔の充放電曲線とレート特性

アルミ箔に塗布したものと比較して、かなり高レートまで応答し、アルミ箔の応答が約 $3\text{mA}/\text{cm}^{-3}$ であるのに対し、セパレーター塗布した箔なし繊維入りの電極は、約 $10\text{mA}/\text{cm}^{-3}$ まで応答している。

4-4-3 レート特性の電極厚みによる影響

下記の図4-3は、アルミ繊維分散 LCO 電極の厚みの違いによるレート特性の変化と内部抵抗の変化を示したものである。

膜厚(塗布後、プレス後)

Al foil-LCO (アルミ箔塗布)	塗布厚	200 μm	300 μm	400 μm	500 μm
	実厚(プレス後)	37 μm	65 μm	97 μm	118 μm
Al fiber-LCO (セパレーター塗布)	塗布厚	200 μm	300 μm	400 μm	500 μm
	実厚(プレス後)	33 μm	65 μm	91 μm	123 μm

配合比(wt%)

配合比	LCO	AB	バインダー (PVDF/NMP)	Al fiber
Al foil-LCO	100	5	3	0
Al fiber-LCO	100	5	3	4.88

製作方法

作製方法	攪拌工程 (FILMIX:10600rpm,25°C)			乾燥工程 (真空乾燥:80°C)	塗布	プレス (プレス圧不明)	乾燥工程 (真空乾燥:60°C)	負極
	AB+バインダー	+活物質	+Al fiber					
Al foil-LCO	10min	10min	—	60min以上	Al箔	1pass	3Hr以上	Li metal
Al fiber-LCO	10min	10min	10min	60min以上	セパレーター	1pass	3hr以上	Li metal

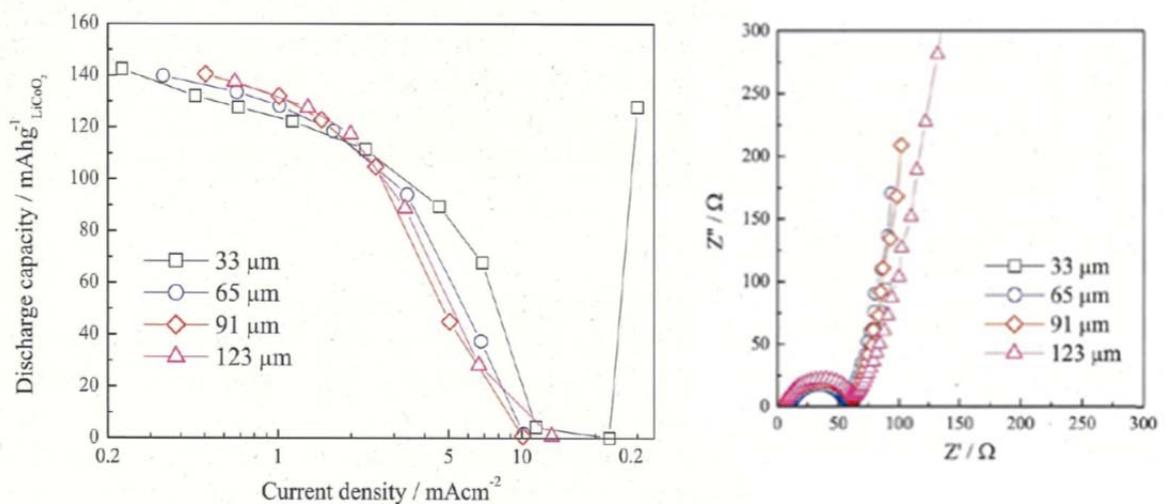


図4-5 アルミ繊維正極箔の充放電曲線とレート特性

表 4-1 アルミ繊維分散電極厚み変更試験の製作条件

33から123 μm まで厚みを増やしても、レート特性、内部抵抗に殆ど差が無い事が確認される。

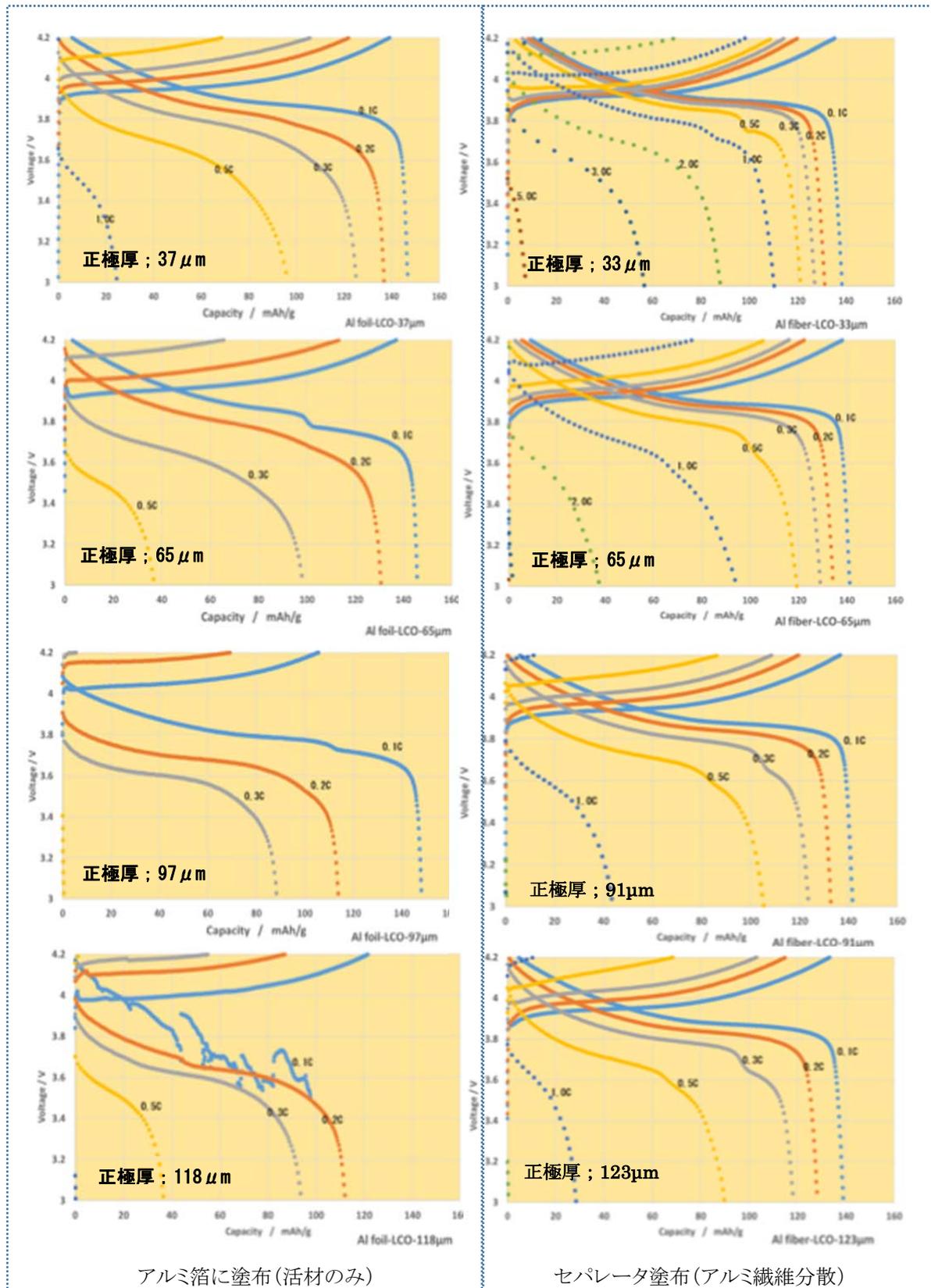


図4-6 アルミ繊維分散有り無しの充放電曲線

図4-6は、表4-1の条件で製作した電極、アルミ繊維分散有り無しの充放電曲線を示したものである。アルミ分散電極は、かなり厚くしても応答できる事がわかる。

4-4-4 厚みの違いによるサイクル特性の変化

表 4-1 の条件で製作した電極箔のサイクル特性試験結果を図4-7に示す。

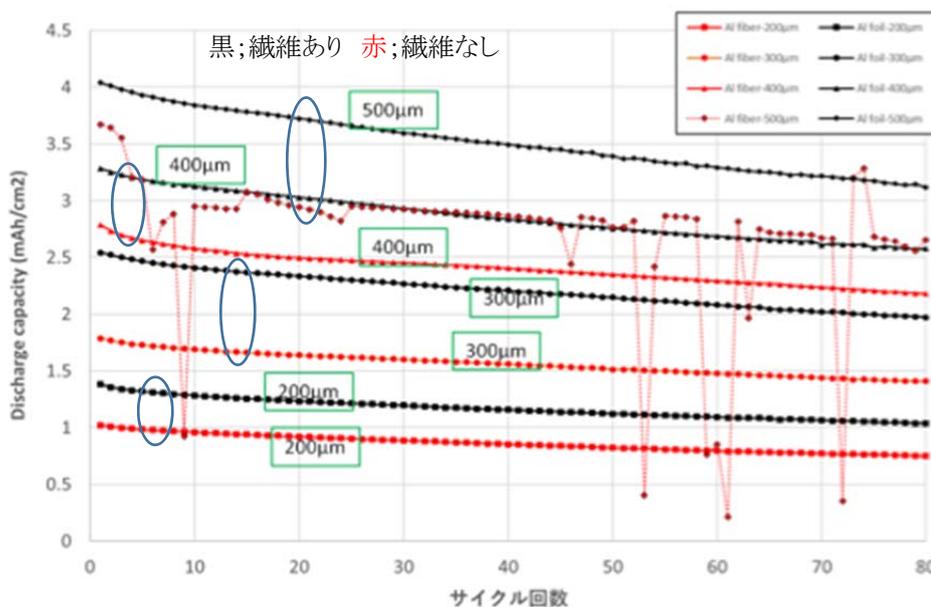


図 4-7 塗布厚の違う電極箔(正極)のサイクル特性

繊維なしは、400 μm 塗布(電極厚; 97 μm (アルミ箔厚込み))で、容量 2.2mAh/cm²(80Cycle)が限界に対して、アルミ分散箔は 500 μm (電極箔; 123 μm (セパレータ厚込み))で、容量 3.1mAh/cm²(80Cycle)でも応答している。

4-4-5 負極箔試験

・LTO(チタン酸リチウム)負極試験 セパレータにアルミ分散活材を塗布

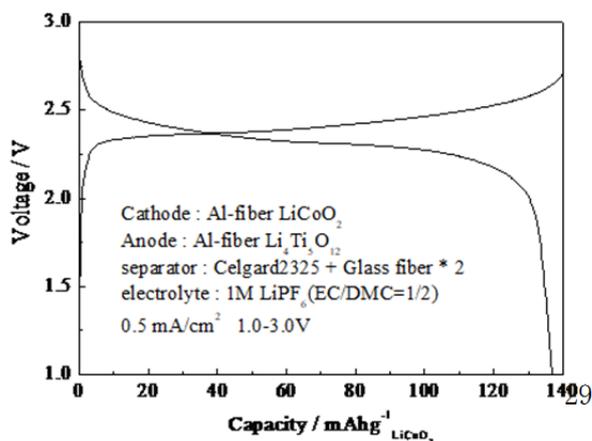


図 4-8 フルセル試験

Al分散正極とAl分散負極を製作し、充放電試験を実施した結果

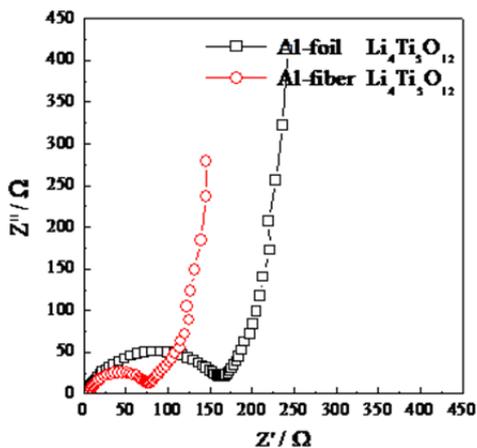


図 4-9 LTO/Al 分散有り無し電極のインピーダンス測定結果

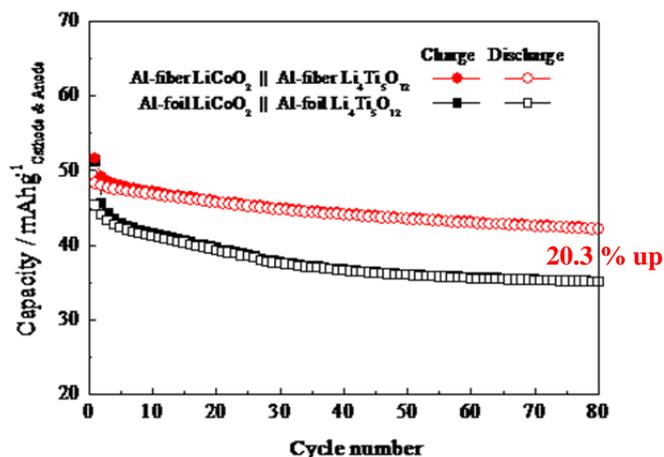


図 4-10 アルミ分散(正極、負極)有り無しフルセル電極のサイクル特性試験

図 4-9 は Al 繊維分散有り無し、インピーダンス結果を示している。この図より、かなり内部抵抗値が減少することが解る。これは、より厚く塗布できる事を示している。また、図 4-10 はそのフルセルのサイクル特性試験を示しているが、アルミ繊維を分散していないものと比較して、約 20% の特性アップが確認された。

・MAGD(炭素粉末:日立化成工業株式会社製)負極試験

セパレータに Cu 繊維(びびり加工品)分散活材を塗布

写真4-1、図 4-11 は、負極箔中の Cu 短繊維の観察写真、インピーダンス測定結果を示している。写真の様に、負極中に Cu 短繊維が分散できることが確認された。MAGD は内部抵抗が元々低いため、Cu 繊維分散移によって少し上がる傾向を示した。

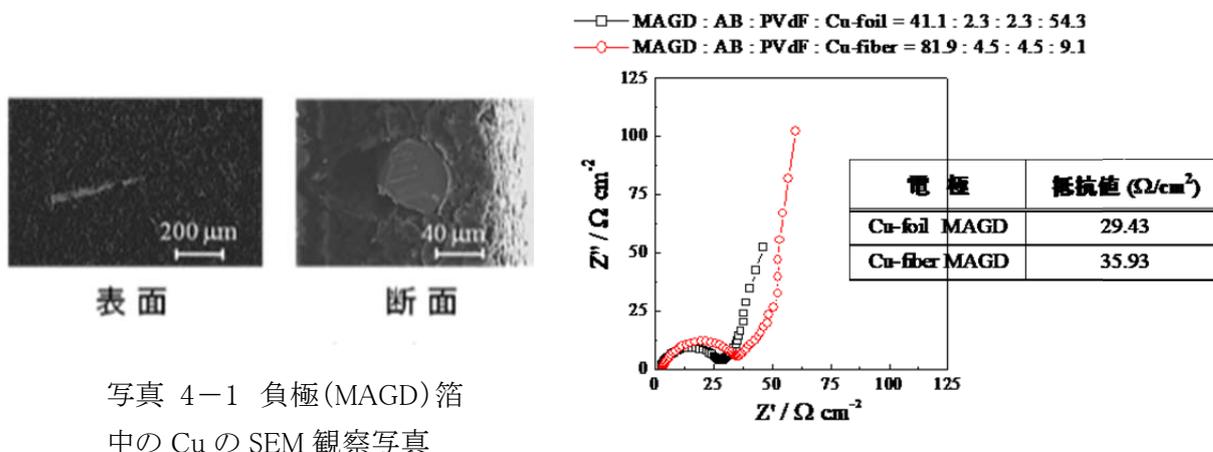


写真 4-1 負極(MAGD)箔中の Cu の SEM 観察写真

図 4-11 MAGD/Al 分散有り無し電極のインピーダンス測定結果

しかし、図 4-13 に見られるように LCO || LTO 系フルセルよりも集電体重量削減による容量増加分が大きく、LCO || LTO 系フルセル同様に容量維持率もかなり良好であることが解る。

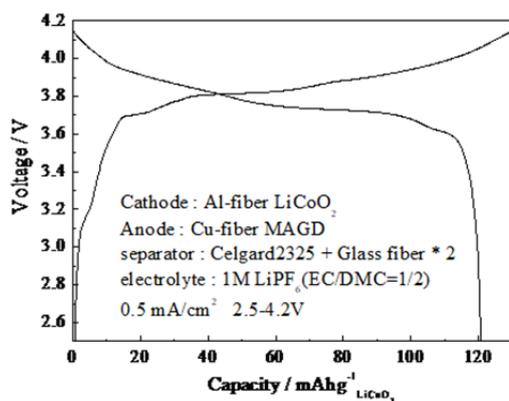


図 4-12 フルセル試験

Al分散正極とCu分散負極を製作し、充放電試験を実施した結果

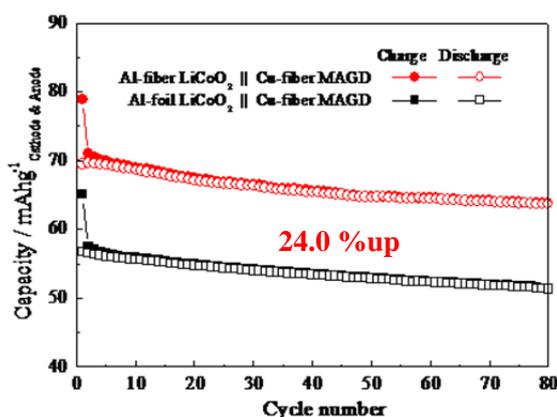


図 4-13 フルセル (Al 分散、Cu 分散有り無し) のサイクル特性試験結果

4-4-6 アルミ箔へのアルミ分散活材 (NMC) による正極電極箔の評価

図 4-14 は、アルミ短繊維を混入した活材 (活物資; NMC) を市販箔の厚みの 1 倍、2 倍、3 倍に成形した電極箔のレート特性を示したものである。記号に関しては、図中に説明しているが、先頭の数値は、アルミ短繊維の量、2 番目のアルファベット A は吹き出し短繊維、B は繊維なし、C はロール加工切断短繊維を示し、3 番目の数値は厚み、1 は市販品の厚み、2 は市販品の 2 倍、3 は市販品の 3 倍を示している。この図から、放電電流 10mA 辺りからほぼ揃ってくるが、5mA 以下では明らかに違いが確認され、厚く塗布した方がより大きな放電容量が得られる事が解る。

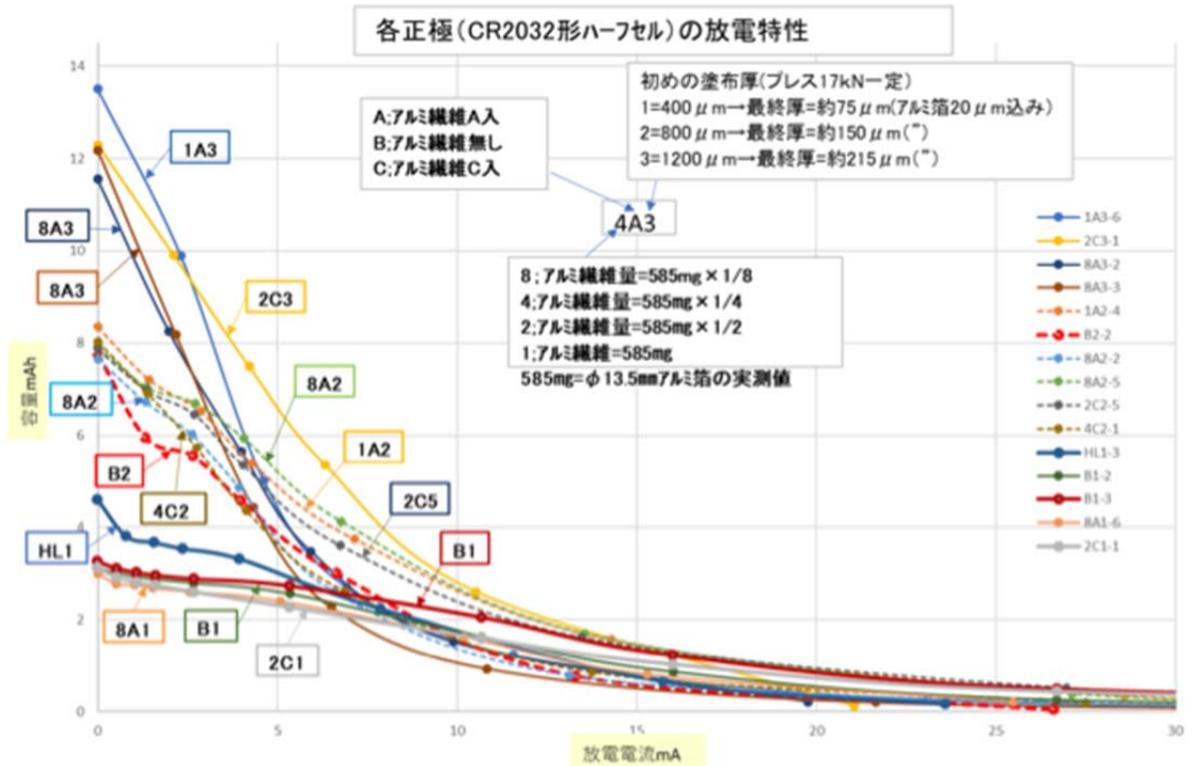


図 4-14 アルミ箔にアルミ分散活材を塗布して製作した正極電極箔のレート特性

【4-2】箱型(ラミネート型)電池の試作と電池特性評価

4-2-1 予備調査

市販の携帯用充電器(5000mAh)と比較する為に、下記の調査、試験を実施した。

- (1)市販の充電器(5000mAh)調査
- (2)市販充電器、市販電極箔、弊社製作箔の SEM 観察
- (3)自社ラミネートセル製作と特性評価試験
 - 1)レート特性
 - 2)サイクル特性

→同じ充電器を開発箔、市販箔で製作したらどうなるか？

写真4-2に市販の充電器を分解した写真を示している。正極にはアルミ箔の裏表に活材が6cm幅で150cm長さ塗布されていた。塗布面積は $1800 \times 2 = 3600 \text{ cm}^2$ 。

図 4-15 は、その市販充電器の充放電曲線を示したものである。公称 5000mAh でトータル面積 3600 cm^2 であるので、1C(1時間で5000mAh充電できる速度)は、 1.4 mA/cm^2 である。

写真4-3、4-4、4-5に市販充電器、市販(株宝泉)されている正極、負極箔、弊社(I&TNM)で

製作した正極箔の断面 SEM 写真を示す。これらの SEM 写真より、塗布厚、集電箔の厚みを計測した。

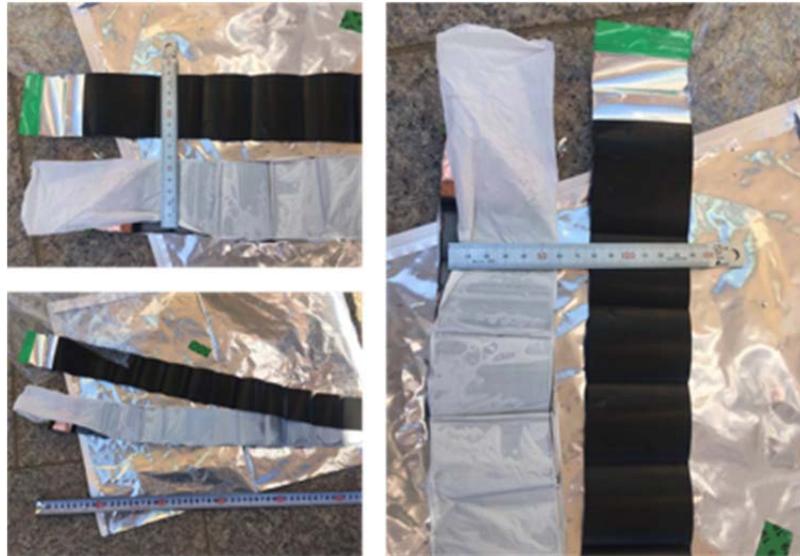


写真 4-2 市販充電器(5000mAh)の解体写真 塗布幅; $6\text{ cm} \times 150\text{ cm} = 1800\text{ cm}^2$

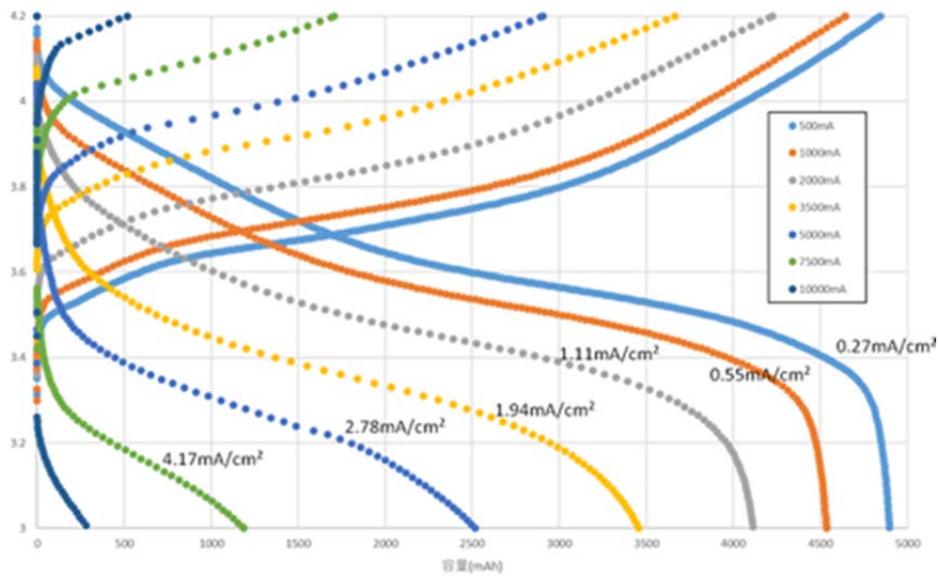


図 4-15 市販充電器(5000mAh,3.7V)の充放電試験結果

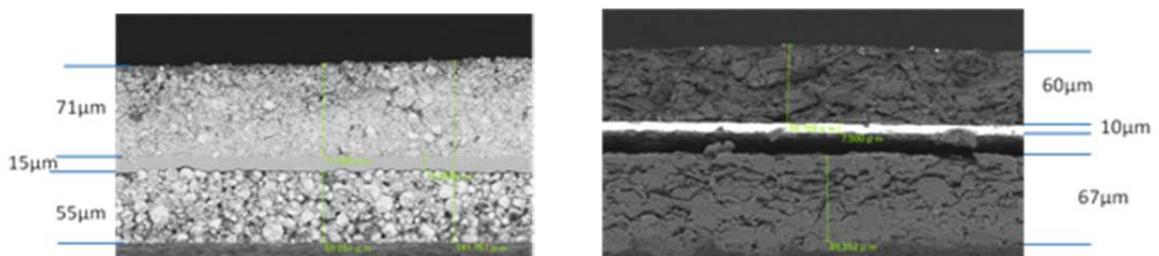


写真 4-3 市販充電器(5000mAh,3.7V)正極、負極箔断面の SEM 写真

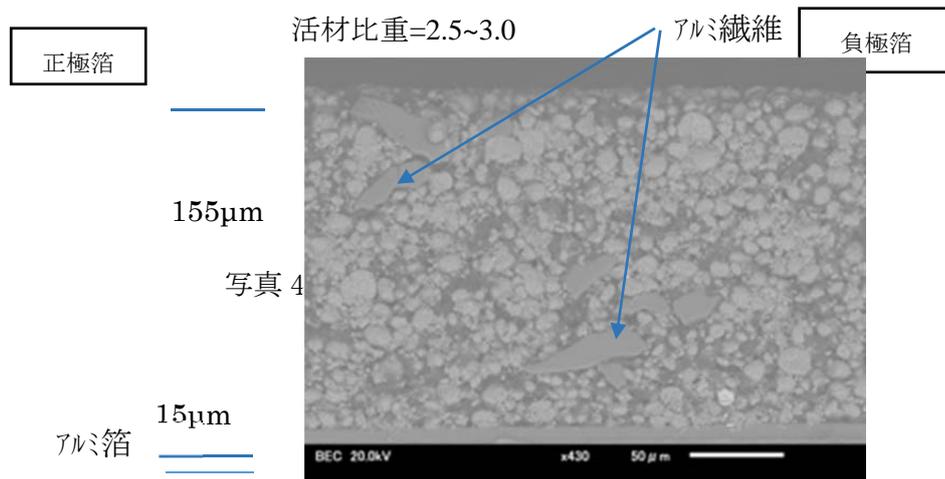
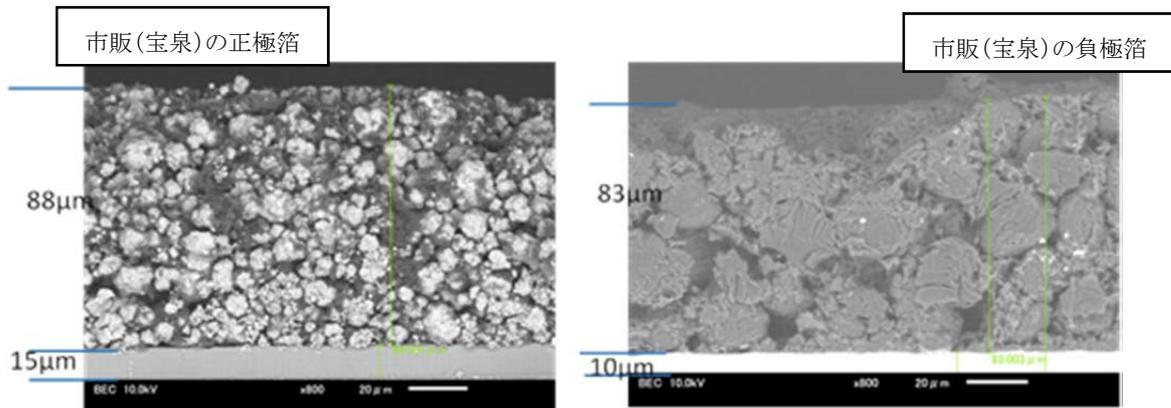


写真 4-5 自社(I&TNM)の正極箔(2倍厚)断面のSEM写真

4-2-2 各種ラミセルの製作と充放電試験(放電レート)

図4-16 に正極、負極を変えて製作したラミネートセル(単層)のレート特性試験結果を示す。

記号は、前述と同じで先頭の数値はアルミ繊維の量、2番目のアルファベット C はロール切削法で作成した口径 $20\ \mu\text{m}$ 繊維を $2\ \text{mm}$ に切断加工して製作した短繊維を投入したことを示し、B は繊維無し
の活材のみ(ブランク)で、3番目の数値は、市販品の厚みの倍数を示している。VGCF はカーボン
ナノ繊維(商品名)を示している。カーボンナノ繊維は、総括材重量の $1.5\text{wt}\%$ を添加している。また、
市販の負極は、2倍厚に対して容量が不足している事が解ったので、自社でブランクの負極を作成
した。今回は市販の電極箔の厚み ($80\ \mu\text{m}$) に対して、2倍厚までを評価した。

図 4-16 の結果より、

- ・アルミ繊維分散電極に、VGCF を添加したものが最も高レートで製作できることが解る。
 - ・B2//市販負極よりも 4C2//市販負極の方が、レートが高い事が解る。
 - ・市販の充電器のレート特性は低い事が解る。
 - ・負極の容量を増やす事で、ブランクの 2 倍厚でもレートを上げる事ができる。
- 以上の事が解った。

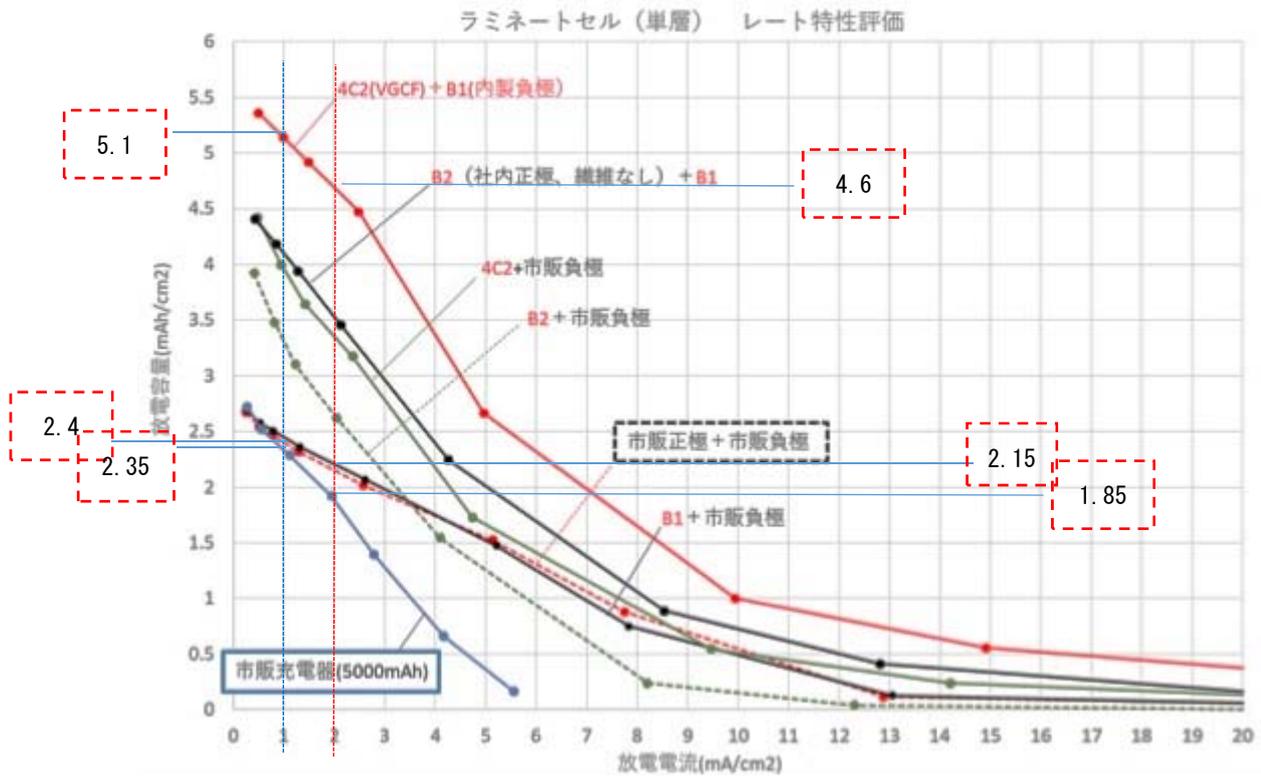


図 4-16 各種ラミネートセルのレート特性試験結果

図 4-17 は、これらのラミネートセルのサイクル特性を示したものである。

図 4-18 は、これより主なものを抜粋し、 cm^2 当たり直したものである。

この図より、 2mA で充放電を繰り返した場合、市販電極の組み合わせは、約 $2.2\text{mAh}/\text{cm}^2$ で充放電を繰り返すことができる。一方、アルミ繊維分散に VGCF を添加し、2 倍厚にしたものは、約その2倍の $4.4\text{mAh}/\text{cm}^2$ (レート特性の数値 $4.6\text{mA}/\text{cm}^2$ より劣るが、) で充放電できることが解る。

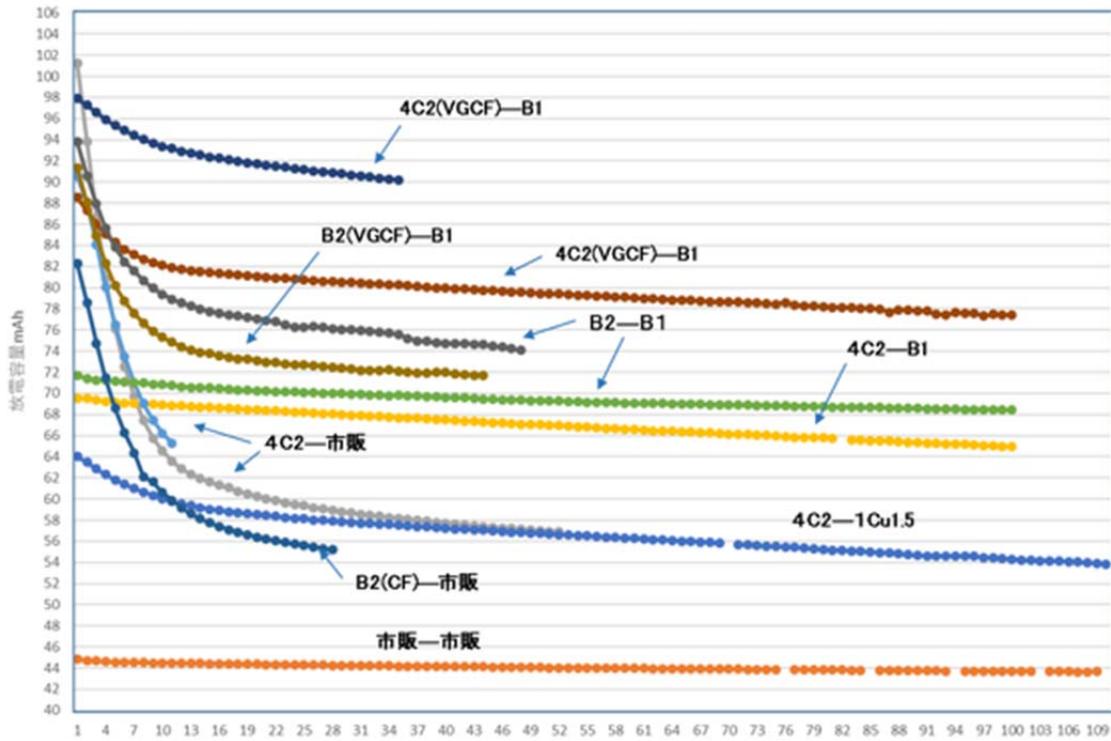


図 4-17 各種ラミネートセルのサイクル特性試験結果

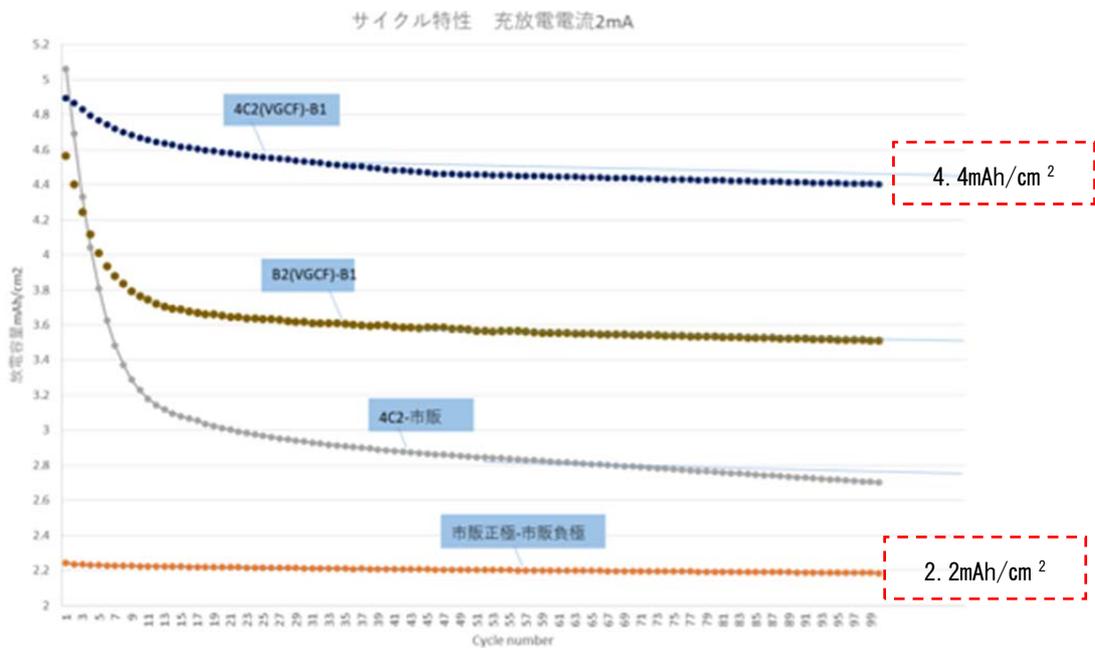


図 4-18 主なラミネートセルのサイクル特性試験結果

この結果を用いて、市販の充電器と同じ 6 cm×150 cmのアルミ箔、銅箔に塗布し、組み立て場合、どのように改善できるかをシミュレーションした。結果を表4-2に示す。

この時の活材量、厚み、重さ、等は表の一番下の表の数値を用いた。

表 4-2 市販の電極箔、開発箔で市販の充電器を試作した時のシミュレーション値

グラフより *1)5000mAh充電器 Al箔サイズ:6cm×150cm×2(両面)=1800cm²

	理論容量	電流	レート	*1)	容量	全容量	正極厚	活材厚	負極	活材厚	セパ厚	セル厚	セル厚 (電解液)	全体積	V=3.7V	体積エネ
	mAh	mA/cm ²	C	mA	mAh/cm ²	mAh	Al μm	μm	Cu μm	μm	μm	μm	μm	cm ³	Wh	Wh/L
充電器	5000	1	0.36	1800	2.35	4230	15	65	10	65	15	170	175	32	15.65	497
市販(正極-負極)		1		1800	2.4	4320	15	85	10	85	15	210	215	39	15.98	413
正極(Double,Al-fiber)+内製負極		1		1800	4.8	8640	15	155	10	85	15	280	285	51	31.97	623
充電器	5000	2	0.72	3600	1.9	3420	15	65	10	65	15	170	175	31	12.65	408
市販(正極-負極)		2		3600	2.15	3870	15	80	10	85	15	205	205	37	14.32	387
正極(Double,Al-fiber)+内製負極		2		3600	4.4	7920	15	155	10	85	15	255	275	51	29.30	575

	理論容量	電流	レート	*1)	容量	全容量	正極Al重	活材重	負極Cu重	活材重	セパ重	セル重	全重g	V=3.7V	重量エネ
	mAh	mA/cm ²	C	mA	mAh/cm ²	mAh	mg/cm ²	mg		Wh	Wh/kg				
充電器	5000	1	0.36	1800	2.35	4230	4.05	14.5	8.9	7.7	0.7	35.8	65	15.65	243
市販(正極-負極)	7416	1	0.24	1800	2.4	4320	4.05	19.0	8.9	10.0	0.7	42.6	77	15.98	208
正極(Double,Al-fiber)+内製負極	7904	1	0.23	1800	4.8	8640	4.05	35.9	8.9	17.0	0.7	66.5	120	31.97	267
充電器	5000	2	0.72	3600	1.9	3420	4.05	18.4	8.9	7.7	0.7	39.7	79	12.65	160
市販(正極-負極)	7416	2	0.49	3600	2.15	3870	4.05	18.4	8.9	10.0	0.7	42.1	79	14.32	181
正極(Double,Al-fiber)+内製負極	7904	2	0.46	3600	4.4	7920	4.05	33.6	8.9	17.0	0.7	64.2	103	29.30	285

	Al箔	正活材厚	活材重	Cu箔	負活材厚	活材重
	mg/cm ²	μm	mg/cm ²	mg/cm ²	μm	mg/cm ²
充電器	4.05	65	14.5	8.9	65	7.7
市販(正極-負極)	4.05	85	18.9	8.9	85	10.0
正極(Double,Al-fiber)+内製負極	4.05	155	35.9	8.9	85	17.5

この表より、1mA/cm²で充放電した場合、

市販の充電器は4230mAhの充放電が可能で、その時の体積エネルギーは、497Wh/Lであり、市販の電極箔の正極、負極を使用したものは、4320mAhの充放電が可能で、その体積エネルギーは、413Wh/Lである。一方、開発正極、負極箔を使用した場合(この時4.8mAh/cm²を使用)、8640mAhの充放電が可能で623Wh/Lの体積エネルギーを有する事になる。

同様に2mA/cm²で充放電した場合、市販の充電器の容量が3420mAhに対して、市販箔が3870mAh、開発箔が7920mAhとなり、体積エネルギーは、それぞれ408、387、575Wh/Lとなる。

一方、重量エネルギーは、1mA/cm²で充放電した場合、市販の充電器で243Wh/kgで、市販箔で208Wh/kg、開発箔で267Wh/kgとなり、2mA/cm²で充放電した場合、それぞれ160、181、285Wh/kgとなる。

【4-3】箱型(ラミネート型)電池のコスト評価

充電器(5000mAh)の充電器を製作する場合、コストのプラス要因とマイナス要因は、

(+要因) アルミ、銅短繊維の製造、添加(混練)、VGCF の購入と添加(混練)、歩留まり

(-要因) 巻き数(面積)を減らすことができる、アルミ、銅箔の削減

添加するアルミの重量、VGCF の添加量は総括物質の 4wt%、1.5wt%であり非常に少ない、一方アルミ箔、銅箔を減らせるので。そのコストはほぼ同じか、少なくする事が鹿晗と思われる。

【5】知財戦略及びビジネスモデル

【5-1】知財戦略の検討

本サポイン申請以前に出願した特許に関して PCT 出願を実施しており、日本への移行手続きを実施し、現在海外への移行手続きを実施中である。

「蓄電デバイスの集電体用のアルミニウム不織繊維材、その製造方法、前記アルミニウム不織繊維材を用いた電極、およびその製造方法」 PCT/JP2016/070752

また短繊維での電池の作製が可能であることが判明したので、製作上の利点や特性を考慮して、九州大学との同出出願で、下記の PCT(国際特許)出願を実施した。

「蓄電デバイスの電極およびその製造方法」 共同研究(九大、I&TNM) PCT/IB2017/058110

この、考案したアルミ繊維を添加する構造は、全個体電池や空気電池などの次世代電池で更に効果が大きいと思われるので、これらの特許申請を計画中である。

【5-2】ビジネスモデルの確立

ビジネスモデルに関しては九州産業技術センターの報酬型コーディネーター支援を 2018 年の 10 月から頂き、検討中で、2019 年1月電池メーカーの来社があり、評価をしてもらう事となり、現在評価中である。また、2019 年 2 月 27 日から 3 日間開催の二次電池展に出展し、多くの来場社があり、今後どのように展開するか検討中である。

最終章 研究開発総括

【電池特性試験のまとめ】

以上の結果より、

(1)アルミ、銅の短繊維を使用することで、容易に活材中にこれらの繊維を均一に分散させることができる。

(2)アルミ繊維分散電極は、内部抵抗を大幅に低減できる為に、活材を厚く塗布する事が可能であり、結果的に単位面積当たりの充放電容量を非常に大きく改善できる。

(3)負極は LTO (チタン酸リチウム)を使用するときはアルミ短繊維を分散混入可能で、インピーダンスを大幅に下げる事が可能である。

(4)負極で MAGD (炭素粉末) Cu 短繊維分散したものは、インピーダンスを低下する事はできないが、Cu 箔を取り除くことができるので、容量を上げる事は可能である。同様に、正極箔のアルミ箔もセパレータ塗布により取り除く事が可能である。

(5)アルミ分散型の電極にカーボンナノ繊維を 1.5wt%投入する事で、更にレート特性、サイクル特性を向上できる。

以上より、開発した自社製正極箔、負極箔を使用すると、

1mA/cm² の充放電に関して、

容量; 267Wh/kg (市販の充電器;243Wh/kg) 1.1 倍

623Wh/L (市販の充電器;497Wh/L) 1.25 倍

2mA/cm² の充放電に関して、

容量; 285Wh/kg (市販の充電器;160Wh/kg) 1.78 倍

575Wh/L (市販の充電器;408Wh/L) 1.4 倍

よって、目標値をクリアした。

(目標値)容量: 200Wh/kg, 400Wh/L (従来技術 100Wh/kg, 160Wh/L)

充電速度は、2mA/cm² で充電した場合、容量は従来の充電器が 3420mAh であるのに対して、開発箔は 7920mAh であり、約 2.3 倍の速さで充電できることなる。

よって目標値をクリアした。

(目標値) 充放電速度: 従来技術の 2 倍

サイクル試験に於いては、まだ計測中であるが、ほぼ 90%程度は達成できるものと思われる。

(目標値) サイクル特性: 300サイクルで初期の充電容量の90% (従来技術50~70%)

製造工数、製造コストに於いては殆ど下げる事が出来なかったが、その性能に於いて、2mAh/cm² での充放電の場合、従来の充電器と比較して、重量エネルギーで 1.78 倍に、体積エネルギーに於いて 1.4 倍の向上が可能となった。同じ容量の電池を製造すると仮定すると、目標に近い削減効果が期待できるものと思われる。

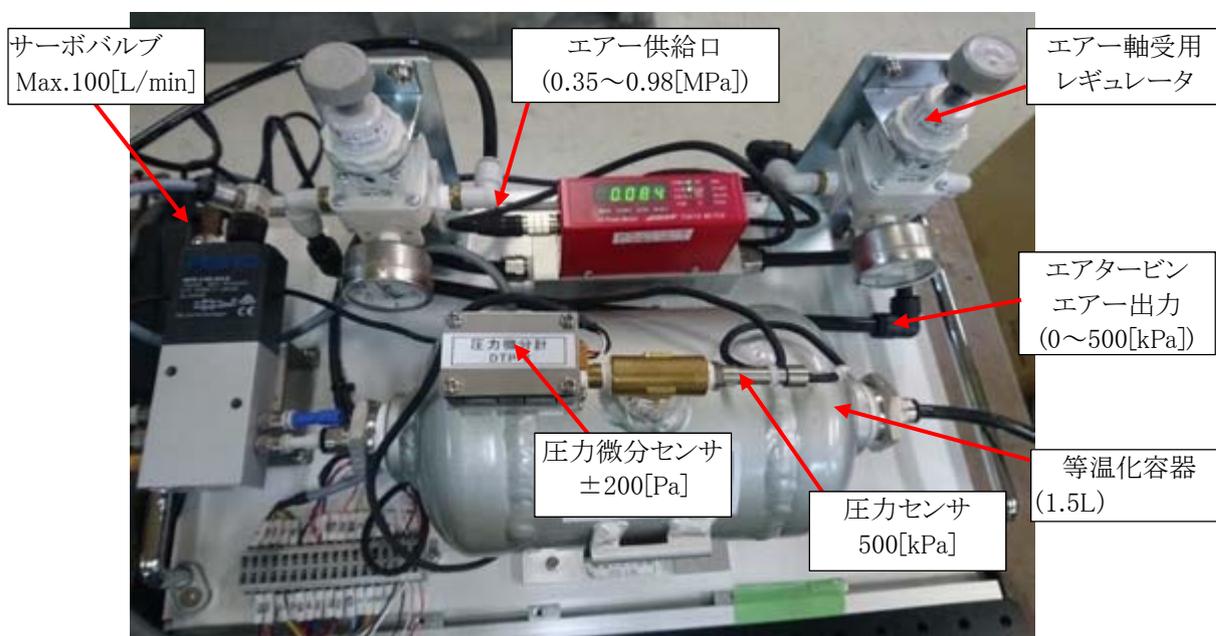
(目標値) 製造工程(工数): 従来の 1/2 製造コスト: 従来の 1/2

別紙;ファインテック報告書(追記)

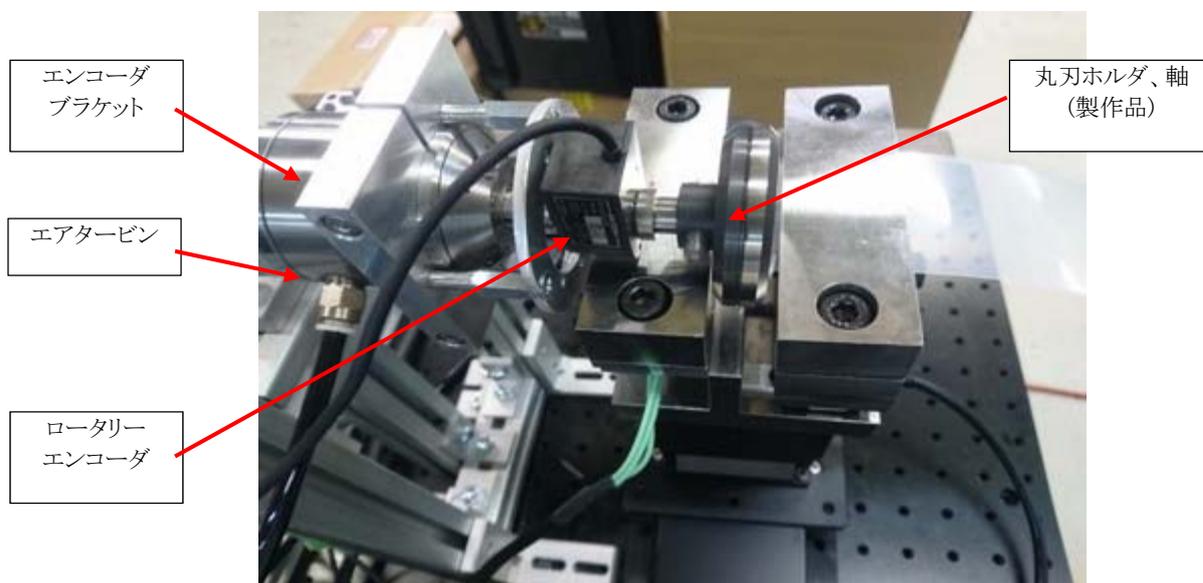
【3-2】電極シートのプレスした後の切断条件の検討(平成28年度～30年度実施、I&Tニューマテリアルズ、ファインテック)

3-2-1回転数計測機能付きエア・タービンスピンドルを低速回転で対応できるように改造し、完成させ切断試験を実施した。製作した装置の光電変換タイプの回転検出器は高速回転領域を得意とし、低速回転では分解能が低いため1回転100パルス出力の小型ロータリーを取り付け、低速領域を制御するため圧力センサー、サーボ弁の選定と低速領域での回転数の安定的な制御のための制御プログラムの調整を行った。

(1) エアタービン制御システム本体



(2) エアタービン丸刃、ロータリーエンコーダ部



2. 制御結果計測データ

(1) 100~500rpm 制御結果画面ハードコピー

① 100rpm



② 200rpm



③ 300rpm



④ 400rpm

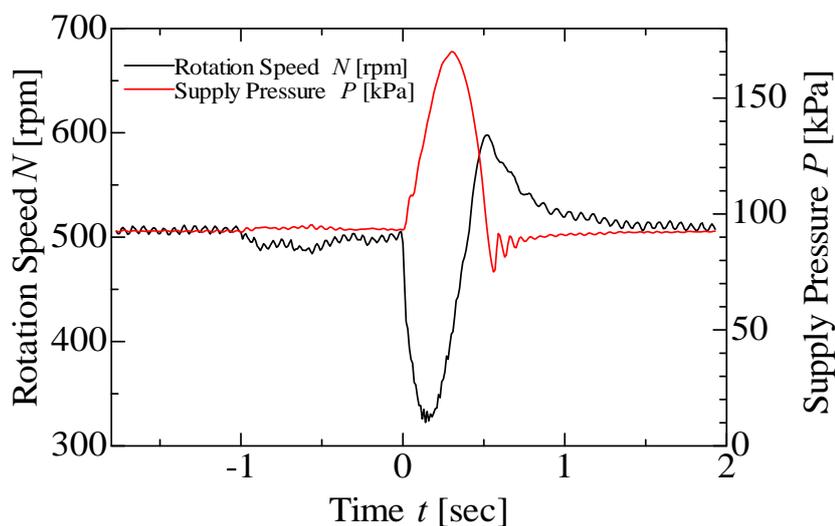


⑤ 500rpm



(2) オブザーバデータ

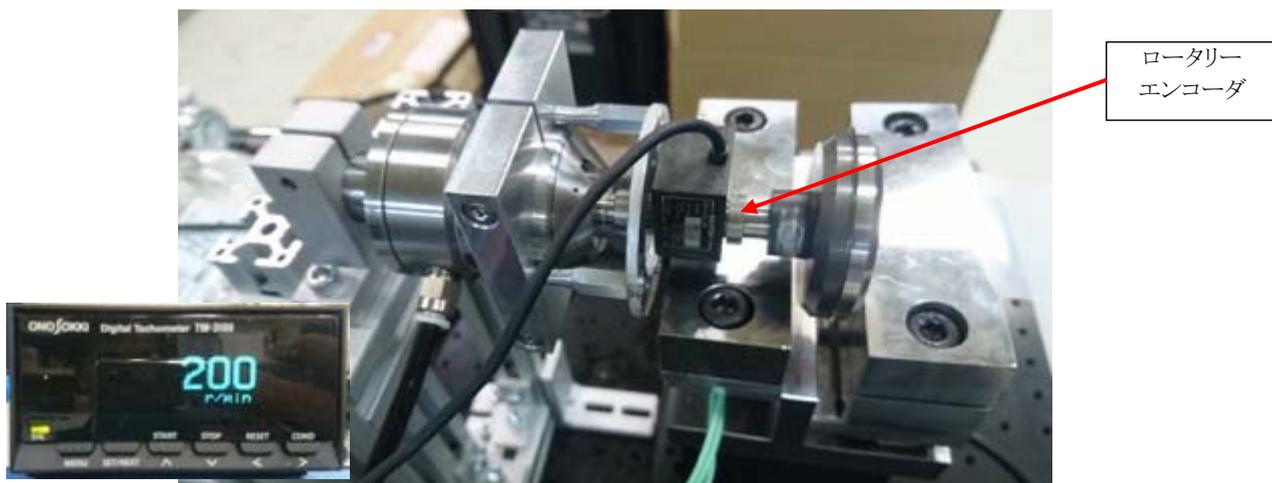
下記のグラフは、外乱オブザーバを含む回転数制御系を用いて、エアタービンを目標回転数 500[rpm]で回転させている際に、0 秒から 2 秒付近を過ぎるまで、工具に不規則な抵抗力を与え続けた際の回転数の変動する様子である。



外力の印加により 0 秒付近で一旦回転数が低下するが、同時に供給圧力が上昇し、1 秒以内に回転数が 500[rpm]に復帰していることが確認できることから、安定して制御できている。

(3) ロータリーエンコーダ追加

低回転数で制御するためロータリーエンコーダ(100P/R)を追加した。中空軸 $\phi 8$ ロータリーエンコーダを取り付けるため、当社製作の $\phi 8$ 部を設けた丸刃軸を使用した。回転数が 100 分の 1 以下になるため、1 回転あたりのパルス数を 1 パルスから 100 パルスに変更した。



(4) サーボバルブの交換

低回転数制御に特化するため小流量(低負荷、低回転時)の分解能をサーボバルブの容量変更 700[L/min](ポート径 1/8)を 100[L/min](ポート径 M5)、に変更した。

(5) 圧力センサ

圧力センサは 100、200[kPa]も準備したが、実験の結果、負荷時に圧力が不足するため 500[kPa]を使用した。



3. 制御パラメータの変更

外乱オブザーバのゲイン調整

制御プログラムの外乱オブザーバのゲインを低回転実験結果により値を求めた。エアタービンスピンドルの回転数制御に用いた外乱オブザーバについて、制御プログラム中のゲイン調整作業について、以下に記載する。下図は今回使用した外乱オブザーバのブロック線図である。

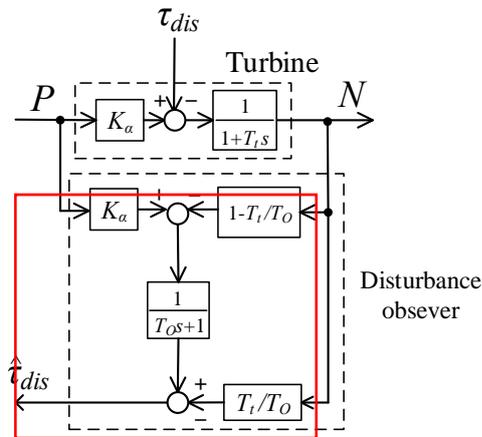


Fig.1 block diagram of disturbance observer

上図の通り、供給圧力 P の変化量と回転数 N の変化量の間には、以下の伝達関数の関係が成り立っている。

$$\frac{N}{P} = \frac{K_a}{1+T_t s} \quad (1)$$

K_a [rpm/Pa]はゲイン定数であり、 T_t [sec]はエアタービンスピンドルの慣性に起因する時定数である。外乱オブザーバは、上手の赤い囲み部の通り、この 2 つの値を予め同定して既知とした上で、この 2 つの値を用いて、スピンドルに印加されている外力 τ_{dis} (ラジアル方向に印加される荷重) を、モデルを用いて推定するものである。そのため外乱オブザーバを構成する上で K_a [rpm/Pa]、 T_t [sec]の値の同定が必要である。そこで今回、この 2 つのパラメータを同定する実験を行なった。

まず HPR でエアタービンスピンドルへの供給圧力を約 80[kPa gauge]から約 120[kPa gauge]へとステップ的に制御し、回転数が 300 [rpm]から 1000 [rpm]に変化するような入力を与えた。以下にその結果を示す。

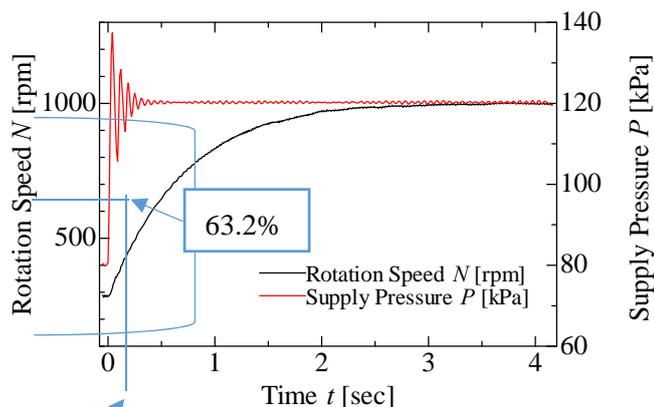


Fig.2 experimental result

Table experimental result

	開始時点	63.2%到達時点	目標到達時点	差
回転数 N [rpm]	283.8	737.7	1000.8	717
供給圧力 P [kPa]	80.6	120.3	120.1	39.5
時間 t [sec]	0	0.7	3.57	3.57

上記の実験結果より、スピンドルの持つ時定数は $T_t=0.7$ [sec]、ゲイン定数は $K_\alpha=0.022$ [rpm/Pa] という数値が得られた。最後に、ここまで求めた数値を元に調整を行った。下記のグラフは、外乱オブザーバを含む回転数制御系を用いてエアタービンを目標回転数 500[rpm] で回転させている際に、0 秒から 2 秒付近を過ぎるまで、工具に不規則な抵抗力を与え続けた際の回転数の変動する様子である。

外力の印加により 0 秒付近で一旦回転数が低下するが、同時に供給圧力が上昇し、1 秒以内に回転数が 500[rpm] に復帰していることが確認できることから、安定して制御できている。

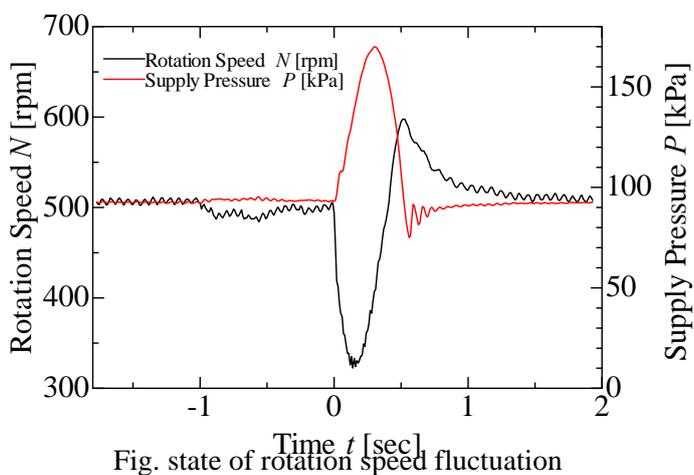


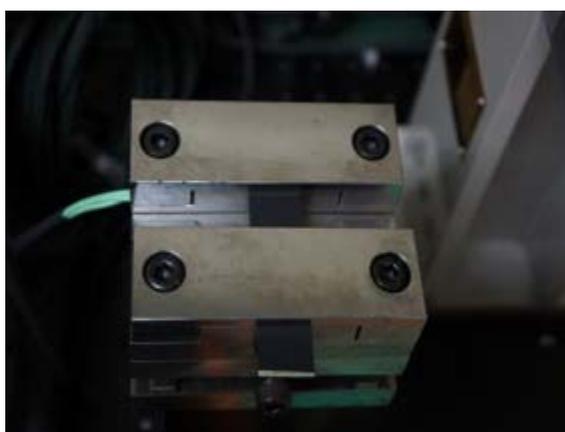
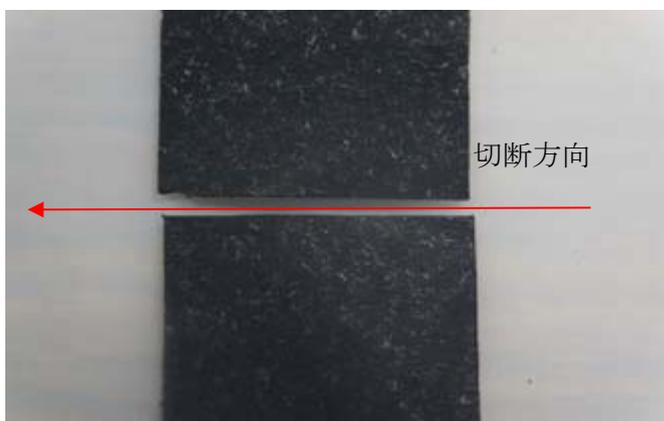
Fig. state of rotation speed fluctuation

改造した回転数計測機能付きエア・タービンスピンドルを使って、I&Tニューマテリアルズ株式会

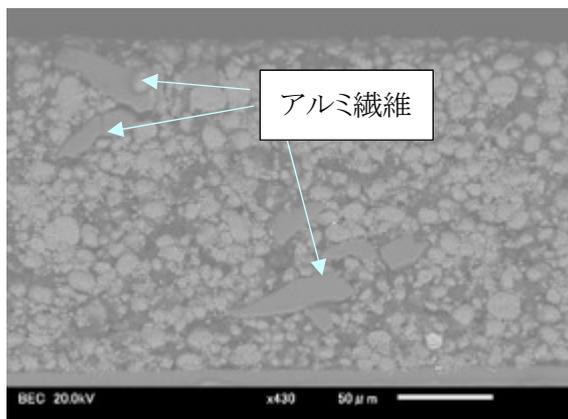
社より支給されたアルミ繊維箔及びアルミ繊維が混練されたワークの切断試験を行った。

<試験条件>

- 製作刃物 2 種・・・ 弊社製作テスト用丸刃 両刃 20° 片刃 20° 両刃 40° 片刃 40°
- 測定装置・・・回転数計測機能付きエアタービンスピンドル装置
- 回転速度・・・ 100rpm
- 観察方法・・・ キーエンス製マイクロスコープ[®](300 倍)
- ワーク 3 種・・・ 電池箔
 - ① 正極(アルミ箔+活物質片面塗工)
 - ② 正極(アルミ箔+アルミ繊維包含活物質)
 - ③ 負極(銅箔+活物質片面塗工)

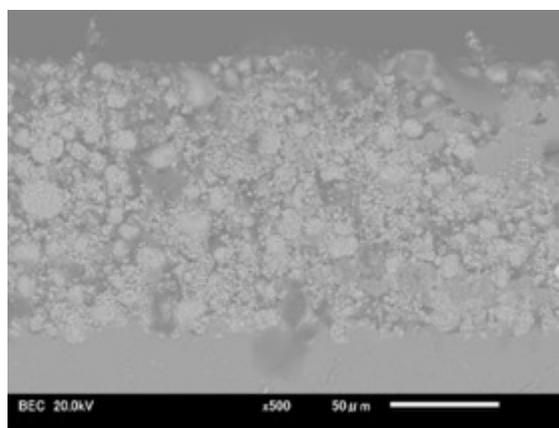


製作した 40° 直刃での比較切断試験



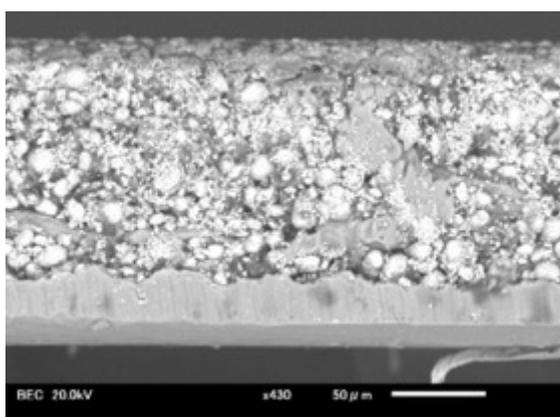
当社製 超硬刃物による切断面

切断面は Al 繊維の切断面上に PVDF(白い粒々)が無い。(切断面がよりフラット)



市販トムソン刃による切断面

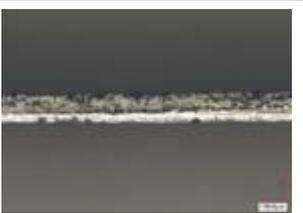
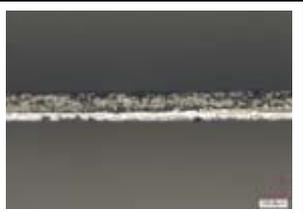
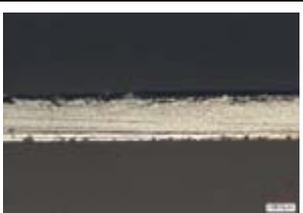
トムソン刃の切断面は Al 繊維の切断面上に PVDF(白い粒々)が付着している。他の部位も全体的に PVDF が散らばっている(潰しながら切断しているので切断状態が悪い)



市販カッターによる切断面

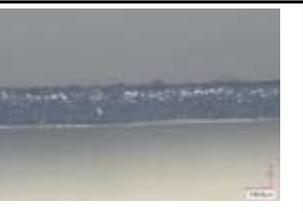
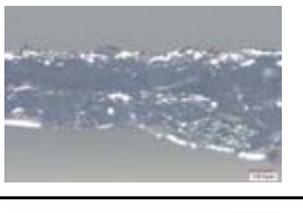
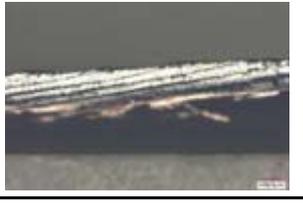
カッター切断面もトムソン刃同様、Al 繊維の切断面上に PVDF(白い粒々)が付着している。また集電体の切断面も凹凸している。

製作した 20° 両刃、片刃での切断面評価

×300	①正極	②正極アルミ	③負極
両刃 20°			
片刃 20°			
回転 切り 20°			

製作した 40° 両刃、片刃での切断面評価
ワーク表裏断面を以てのように観察した。

両刃 20° 片刃 20° 両刃 30° 片刃 30° および、

×300	①正極	②正極アルミ	③負極
両刃 40°			
片刃 40°			
回転 切り 40°			

40° 片刃 40° での切断面の評価を行った。

両刃 20° および片刃 20° で切断したワーク（正極）に一部

の切断面にダレ・バリが発生している。回転切の断面は良好で、特に事前実験(2018年10月実施)において両刃40°が良好であるとの知見を得ていたが、今回の評価においても同様の結果が得られた。

刃先上面(稜線)観察

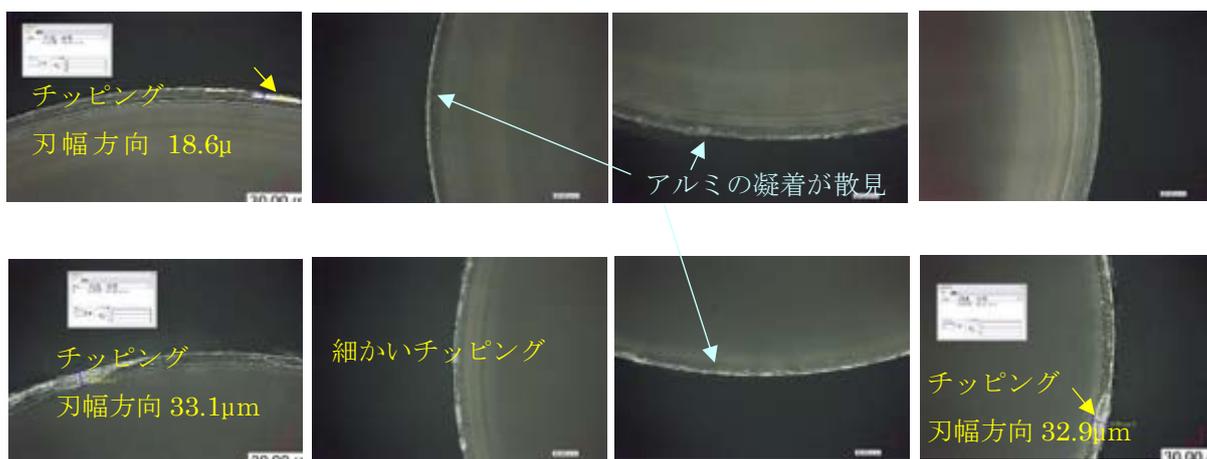
観察機材;VW-6000(キーエンス製)

観察倍率;500倍

使用前



使用后



また使用した丸刃は、切断に影響があるわけではないが各所に細かいチップが発生し、丸刃の真円度や回転装置の回転応力による影響を受けていることがわかる。刃先形状および角度はアルミ繊維の混成された活物質を塗布した電池箔を切断するための丸刃の開発を行うことができたが、量産化には装置を含めた総合的な検討が必要である。

以上