

【公開版】

令和2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

「リチウムイオン電池の高容量化・長寿命化に寄与する超薄片化黒鉛を用いた画期的な導電ペーストの研究開発」

研究開発成果等報告書

令和3年5月

担当局 近畿経済産業局
補助事業者 公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

目 次

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

1-1-1 研究開発の背景	1
1-1-2 研究目的及び目標	1
1-1-3 目的及び目標に対しての実施結果	2

1-2 研究体制（研究組織・管理体制、研究者氏名、協力者）

1-2-1 研究組織・管理体制	3
1-2-2 研究者・協力者	4

1-3 成果概要

1-4 当該研究開発の連絡窓口

第2章 本論

1. 電位降下対策

【1-1】超薄片化黒鉛の製造方法の確立	8
【1-2】電位降下対策（界面抵抗低減）	8
【1-3】電位降下対策（体積抵抗低減）	9

2. 活性酸素発生対策

【2-1】特殊セラミックス製造方法の確立	9
【2-2】活性酸素発生対策	10

3. 導電ペーストの開発

【3-1】最適配合と評価	10
--------------	----

第3章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果	12
3-2 研究開発後の課題・事業化展開	13

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

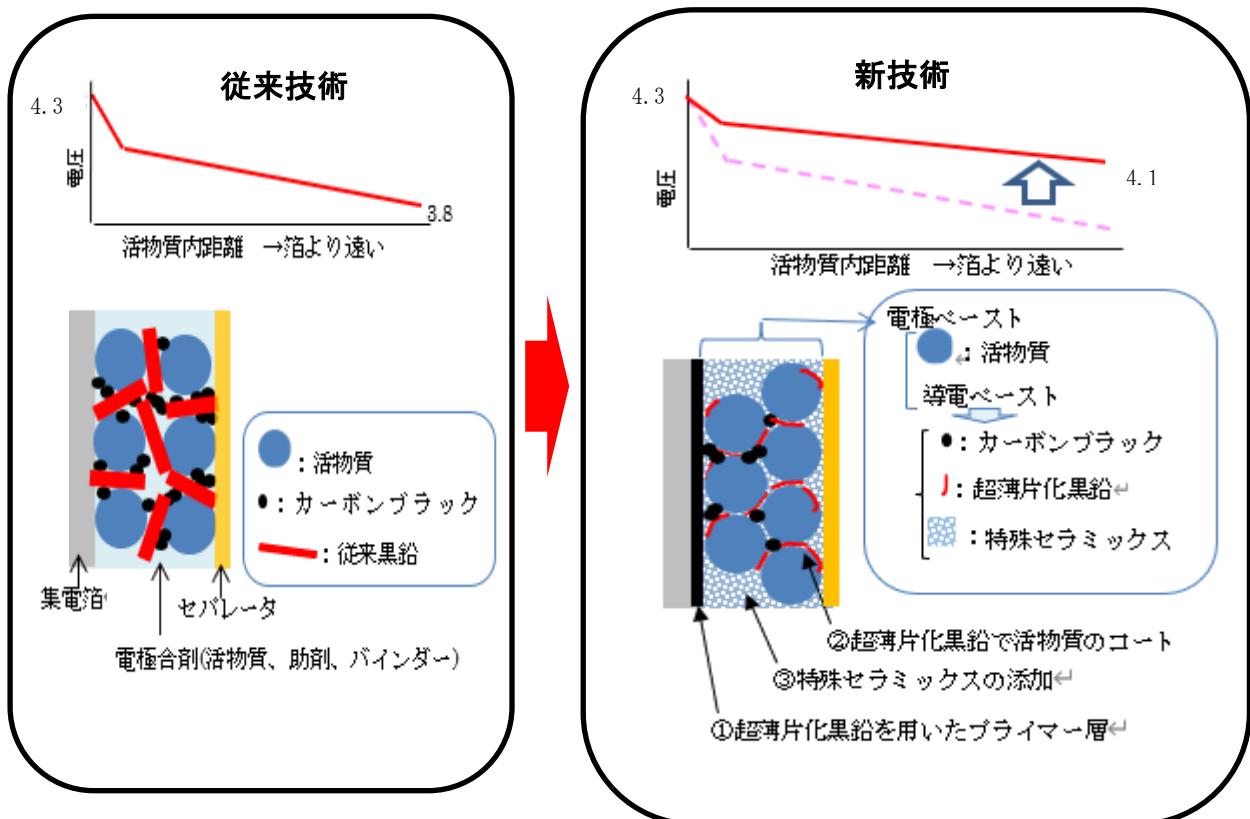
1-1-1 研究開発の背景

最近の EV/PHEV に代表される自動車ではリチウムイオン電池の高容量化・充電時間の短縮・電池寿命の向上が求められている。

従来のリチウムイオン電池では、正電極の集電箔に塗布されている活物質中の Ni 比率を増やすと容量アップになるが、界面抵抗と体積抵抗が悪化しアルカリ成分が増えることにより、アルミの集電箔を腐食させ、電池寿命が短くなる。そのため業界からは、アルカリ成分の発生を抑制させ、容量アップと電池寿命を伸ばすための技術の確立が求められている。

1-1-2 研究目的及び目標

容量アップを目的に 4.3V で充電しても、下図の通り集電箔より遠いセパレータ側の活物質では電位降下が起こり、充電を続けるとアルカリ成分を発生し、サイクル特性を悪化させている。



【公開版】

そこで、本事業では、黒鉛の特徴を最大限に活かせる粉砕方法で超薄片化黒鉛を作製し、超薄片化黒鉛を用いたプライマーコート箔と、同じく超薄片化黒鉛を導電剤に用い、特殊セラミックス粉末を組み合わせた導電ペーストにより、界面抵抗・体積抵抗を低減することで電位降下を抑えて電池の容量アップを図る。また、各社正極3元系活物質（Ni・Co・Mn）の内Ni比率を増やした正極活物質で高容量化の検討を進めているが、充電を続けると活物質表面にアルカリ成分が増え、電池内の酸素と反応し、活性酸素を生成すると考えており、その活性酸素がアルミ箔を腐食させる等の問題で寿命低下に繋がる。そこで、超薄片化黒鉛を用いた導電ペーストの低抵抗化に加え、ペーストに特殊セラミックスを添加する事により、正極活材のNi比率を増やしても、問題となる活性酸素の発生源を抑え、アルカリ側に振れること無く集電箔の腐食も解決し、電池寿命の向上と容量アップに繋げることを目指す。最終目標としては容量30%アップを目指す。

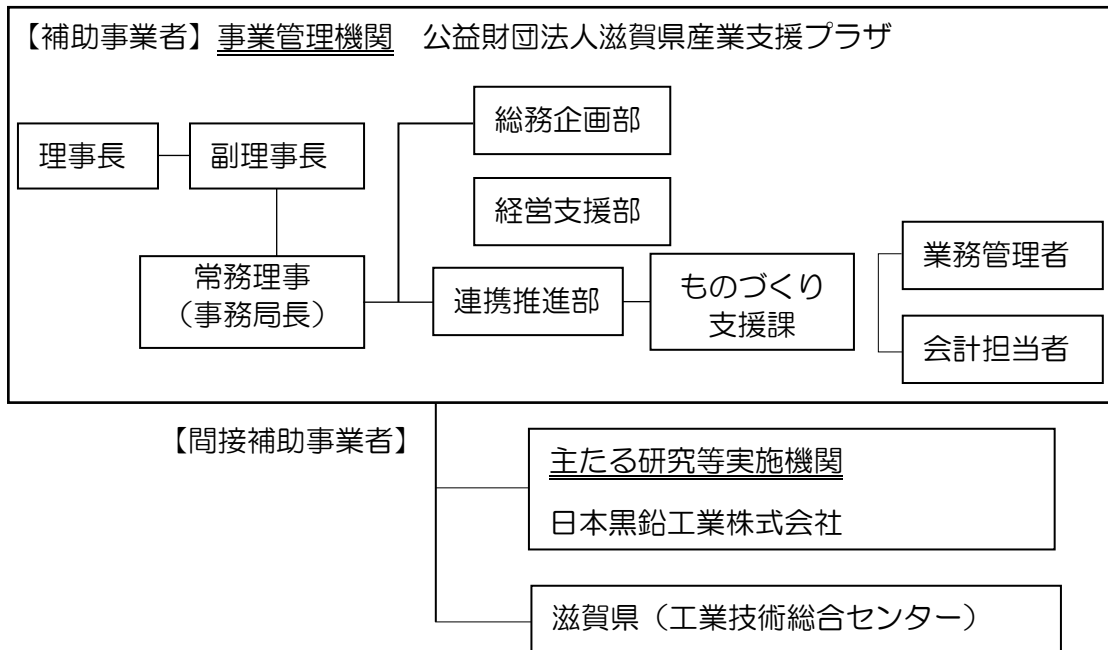
1-1-3 目的及び目標に対しての実施結果

剪断力を強化した粉砕方法で層間化合物である一般黒鉛を粉砕することにより、厚み $1\mu\text{m}$ （ 1000nm ）以上の黒鉛を平均厚み 20nm 以下迄薄くすることが出来た。その超薄片化黒鉛をプライマー箔と導電ペーストに用いることにより、界面抵抗・体積抵抗の目標値を大幅にクリアし、コインセル電池を用い1C,5Cの条件で20サイクルの充放電評価を実施し、一般黒鉛と比較したところ1C,5C共に放電容量30%向上を目標に掲げていたが、1Cでは容量27%向上と目標に届かなかったものの5Cでは一般黒鉛が測定不能であったのに対し超薄片化黒鉛を用いると 148mAh/g と大幅に向上できたので、最終目標はほぼ達成した。

（1Cとは公称容量値の容量を有するセルを定電流充電し、ちょうど1時間で充電終了となる電流値を表す。5Cは1/5時間で充電終了となる電流値を表す。）

1-2 研究体制

1-2-1 研究組織・管理体制



総括研究代表者 (PL)
氏名：辻 宣浩
所属組織：日本黒鉛工業株式会社
所属役職：取締役 R&D センター長

副総括研究代表者 (SL)
氏名：田中 喜樹
所属組織：滋賀県工業技術総合センター
所属役職：無機材料係 主査

1-2-2 研究者・協力者

① 研究者氏名

【間接補助事業者】日本黒鉛工業株式会社

氏名	所属部署・役職	実施内容（担当テーマ）
辻 宣浩 (PL)	R&D センター 取締役センター長	【1-1】 【1-2】 【1-3】 【2-1】 【2-2】 【3-1】
村田 学	R&D センター 課長	【1-1】 【1-2】 【1-3】 【2-1】 【2-2】 【3-1】
渡邊 亨大	R&D センター 係長	【1-1】 【1-2】 【1-3】 【2-1】 【2-2】 【3-1】
川上 尚	R&D センター 係長	【1-1】 【1-2】 【1-3】 【2-1】 【2-2】 【3-1】
今井 康人	R&D センター 係長	【1-1】 【1-2】 【1-3】 【2-1】 【2-2】 【3-1】
小島 嘉朗	R&D センター 主任	【1-1】 【1-2】 【1-3】 【2-1】 【2-2】 【3-1】
堀口 芽衣	R&D センター	【1-1】 【1-2】 【1-3】 【2-1】 【2-2】 【3-1】

【間接補助事業者】滋賀県（滋賀県工業技術総合センター）

氏名	所属部署・役職	実施内容（担当テーマ）
田中 喜樹 (SL)	無機材料係 主査	【1-3】 【2-2】 【3-1】
佐々木 宗生	無機材料係 主任専門員・係長	【1-3】 【2-2】 【3-1】
山田 雄也	無機材料係 主任主査	【1-3】 【2-2】 【3-1】
山本 典央	電子システム係 主任主査	【1-3】 【2-2】 【3-1】

【公開版】

② 事業管理機関

【補助事業者】公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

氏名	所属部署・役職	実施内容
平井 圭介	連携推進部長 (兼ものづくり支援課長)	プロジェクトの進捗把握・管理、指導業務
篠原 弘美	連携推進部 ものづくり支援課 調査役	プロジェクトの進捗把握・管理、指導業務
徳久 千尋	連携推進部 ものづくり支援課 主事	プロジェクトの進捗把握・管理、指導業務
大木 博輔	連携推進部 ものづくり支援課 サポイン事業推進コーディネーター スタッフ	プロジェクトの進捗把握・管理、指導業務、 間接補助事業先との連絡調整業務

③ 協力者

氏名	所属部署・役職	実施内容
森 隆貴	モリポリマー有限会社 代表取締役社長	電池市場の動向・電池メーカーの要求水準 等についてアドバイスをしていただく。

1-3 成果概要

本事業では、【1】電位効果対策の検討、【2】活性酸素発生対策、【3】導電ペーストの開発の3つのテーマに取り組み、それぞれのサブテーマにおいて以下の成果を得た。

	サブテーマ	目標	達成度※
1-1	超薄片化黒鉛の製造方法の確立	①超薄片化黒鉛において、体積抵抗 4 割低減。 ②超薄片化黒鉛の粉碎条件確立。 ③黒鉛性状の確認。	◎
1-2	電位降下対策 (界面抵抗低減)	超薄片化黒鉛採用において、抵抗 2 割低減になるプライマーコート箔の配合比率を確認。	◎
1-3	電位降下対策 (体積抵抗低減)	部材において、コインセルにて充放電条件 5C で容量 25% 向上を確立する。	◎
2-1	特殊セラミックス製造方法の確立	特殊セラミックス粒度 (200nm) 以下を確立する。	◎
2-2	アルカリ発生対策	特殊セラミックス添加での pH 値変化とガス発生の特異性を確認する。	◎
3-1	導電ペースト最適配合と評価の確立	電池完成品において、充放電 1C、5C → 容量 30% アップを確認する。	○

本年度実施した研究開発の内容は、いずれも実施計画書に記載した計画に沿ったものであり全て計画通り履行できている。

*達成度は3段階評価 (◎計画を上回る、○計画通り、△計画から遅延)

1-4 当該研究開発の連絡窓口

【事業管理機関】

公益財団法人滋賀県産業支援プラザ

連携推進部 ものづくり支援課 参与 山本 博之

〒 520-0806 滋賀県大津市打出浜2番1号 コラボしが21内

電話 077-511-1414 FAX 077-511-1418

E-mail : h-yamamoto@shigaplaza.or.jp

【主たる研究等実施機関】

日本黒鉛工業株式会社

取締役 R&D センター長 辻 宣浩 (PL)

〒 520-2151 滋賀県大津市栗林町5番1号

電話 077-545-3375 FAX 077-543-1167

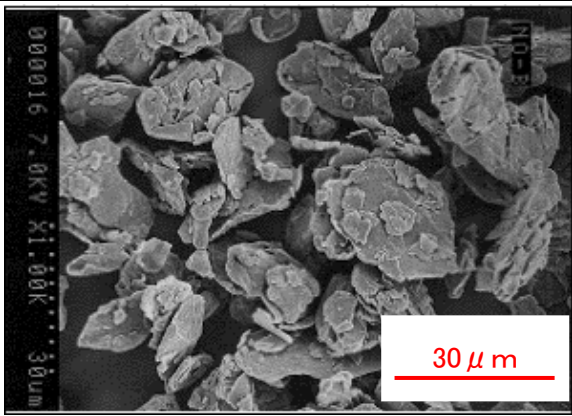
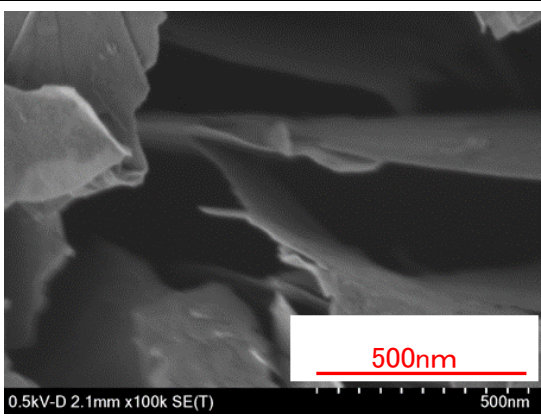
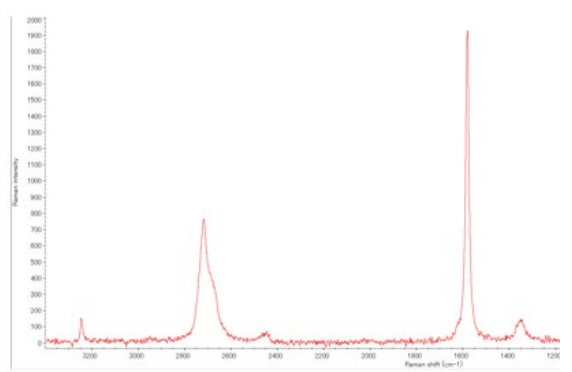
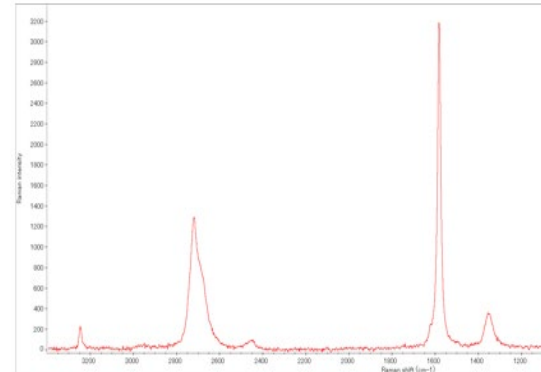
E-mail : nobuhiro-tsuji@n-kokuen.com

第2章 本論

1. 電位降下対策

【1-1】超薄片化黒鉛の製造方法の確立

層状構造を成している一般黒鉛（厚み $1\ \mu\text{m}$ ）を剪断力に重点を置いた粉碎方法で平均厚み 20nm 以下の超薄片化黒鉛を安定して作成する手法を確立した。また、ラマン分光器で黒鉛構造に由来するGバンド、Dバンドのピークを確認し、超薄片化黒鉛が一般黒鉛と遜色ないことを確認した。（下表参照）

	一般黒鉛	超薄片化黒鉛
SEM写真		
ラマン測定結果		

体積抵抗についても、一般黒鉛が $28.3\ \Omega \cdot \text{cm}$ に対し、超薄片化黒鉛が $6.0\ \Omega \cdot \text{cm}$ と8割近く低減できた。

【1-2】電位降下対策（界面抵抗低減）

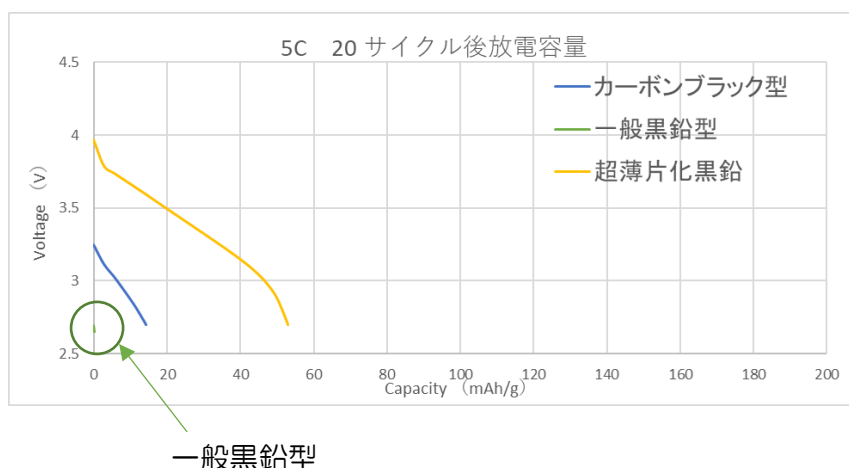
一般黒鉛、カーボンブラック、超薄片化黒鉛をそれぞれ抵抗低減ができる最適配合で塗料化したのち、PETフィルムに膜厚 $1\sim 2\ \mu\text{m}$ の厚みになるように塗工・乾燥後、活材NCM811を塗工・乾燥・プレスし、塗膜を4探針法にて抵抗率を測定すると、一般

【公開版】

黒鉛が $1.80\Omega \cdot \text{cm}$ (膜厚 $2\mu\text{m}$)、カーボンブラックが $2.64\Omega \cdot \text{cm}$ (膜厚 $1\mu\text{m}$) に対し、超薄片化黒鉛は膜厚 $1, 2\mu\text{m}$ 共に $0.90\Omega \cdot \text{cm}$ と半減以下まで抵抗を下げる事が出来た。

【1-3】 電位降下対策 (体積抵抗低減)

カーボンブラックを使用した電極ペーストの体積抵抗が $12.2\Omega \cdot \text{cm}$ 、一般黒鉛を使用した電極ペーストの体積抵抗が $28.3\Omega \cdot \text{cm}$ に対し、超薄片化黒鉛を使用した電極ペーストの体積抵抗が $5.0\Omega \cdot \text{cm}$ とカーボンブラック型に比べ 59% 抵抗が低減できた。また、コインセル電池にて $5\text{C} \cdot 20$ サイクル後の容量は一般黒鉛が測定不能、カーボンブラック型が 14mAh/g に対し、超薄片化黒鉛型が 53mAh/g と大幅に向上できていることが確認出来た。(下図参照)



2. 活性酸素発生対策

【2-1】 特殊セラミックス製造方法の確立

Ni 比率を増やした NCM では、アルカリ側に振れることによりアルミ箔を腐食させたりガス発生を起こし、電池寿命が悪くなっている。アルカリ溶液に 100nm の特殊セラミックスを添加することで中和に持って行くことができたので、導入した大型粉碎機で平均粒径 100nm 以下迄粉碎出来るかを確認したところ、 90nm 迄粉碎する事が出来た。

【2-2】 アルカリ発生対策

活物質に NCM811、導電材にカーボンブラックを用いた電極ペーストに特殊セラミックスを添加有無の 2 種類のラミネートセル電池を作成し、充放電を繰り返し変化を確認したところ、特殊セラミックスを添加していない方はガス発生による膨らみを確認したのに対し、特殊セラミックスを添加した方は膨らみも無くガス発生が抑えられていることを確認した。また、pH11 のアルカリ溶液に大型粉碎機で粉碎した平均粒径 90nm の特殊セラミックスを添加し、pH6.4 迄変化することも確認出来た。アルカリを中和できることが確認出来たので、超薄片化黒鉛を用いた電極ペーストに特殊セラミックスを添加有無の 2 種類のペーストを作成しコインセル電池にて 0.2C の条件でサイクル評価を実施した。

	放電容量 [mAh/g]				
	初期	10 サイクル	20 サイクル	30 サイクル	40 サイクル
特殊セラミックス添加無	190	189	187	186	184
特殊セラミックス添加有	194	191	188	177	172

特殊セラミックスを添加することにより、20 サイクル程度迄は容量が高かったが、30 サイクルを過ぎた頃より、容量の低下を確認した。原因として、90nm 以下迄粉碎した為、特殊セラミックスにバインダーが喰われ、容量低下が起こったと考えられる。また、特殊セラミックス無でも超薄片化黒鉛が予想以上に低抵抗化が出来ているので、電位降下も無くサイクルが維持できていると考える。

3. 導電ペーストの開発

【3-1】 最適配合と評価

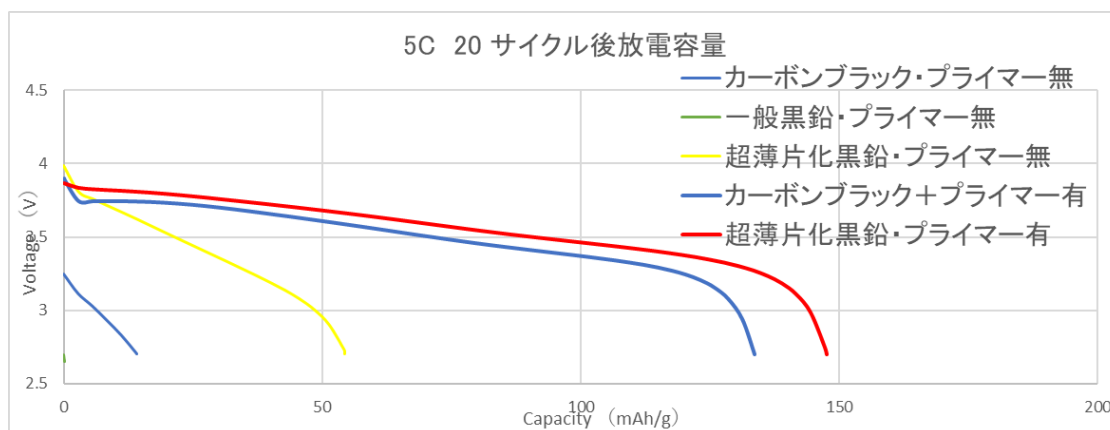
1C/20 サイクルにおいて、一般黒鉛の電極ペーストの放電容量が 142mAh/g に対し、超薄片化黒鉛の電極ペーストが 180mAh/g と 27%向上、一方 5C/20 サイクル評価で、同じく一般黒鉛電極ペーストが測定不能に対し、超薄片化黒鉛の電極ペーストが 148mAh/g と大幅に向上した。1C/20 サイクルでは若干目標には及ばなかったが、5C/20 サイクルで大幅に向上したことより、目標はほぼ達成できた。

○1Cレート

	プライマー有無	放電容量 [mAh/g]	
		初期	20 サイクル
カーボンブラック	無	175	171
一般黒鉛	無	161	142
超薄片化黒鉛	無	181	179
	有	181	180

○5Cレート

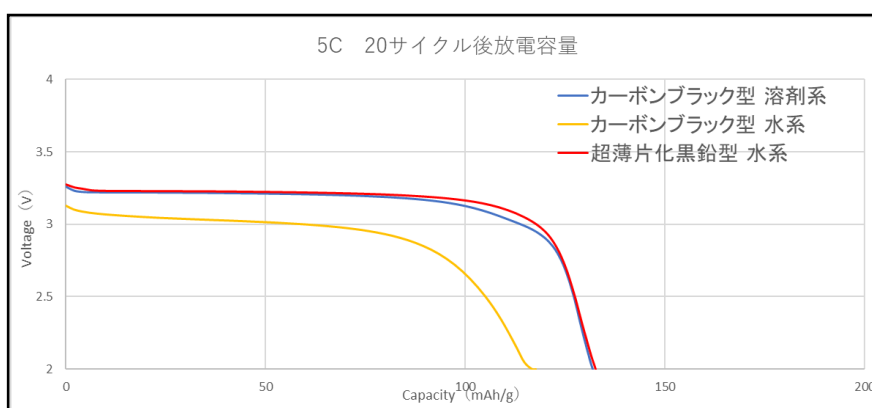
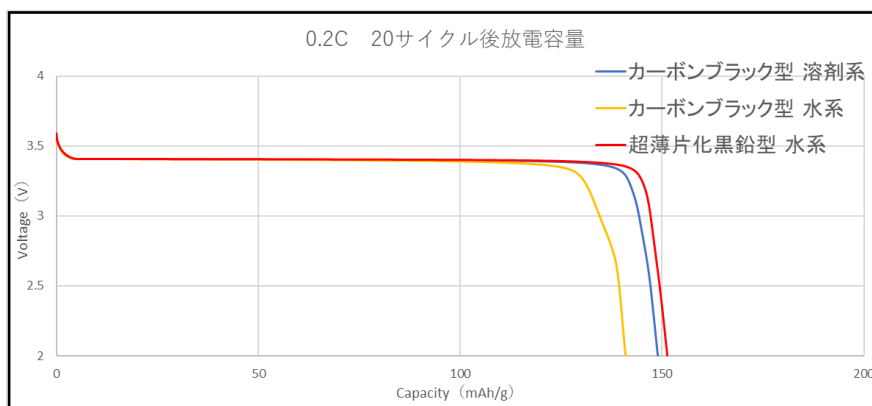
	プライマー有無	放電容量 [mAh/g]	
		初期	20 サイクル
カーボンブラック	無	43	14
	有	136	134
一般黒鉛	無	4	0
超薄片化黒鉛	無	103	54
	有	150	148



◎その他（水系導電ペースト）

水系の導電ペーストの放電容量は溶剤系には及ばないと言われているが、溶剤系と同等以上を目指した。活物質にリン酸鉄リチウム（LFP）を用い、導電材に超薄片化黒鉛とカーボンブラックを組み合わせた水系導電ペーストと同じく導電材に従来のカーボンブラックの溶剤タイプと水系タイプの3種類の導電材の違いをコインセル電池で0.2C・20 サイクル、5C・20 サイクル評価を実施し、超薄片化黒鉛を用いることにより溶剤系と同等の容量を確認することが出来た。

	放電容量 [mAh/g]	
	0.2C	5C
カーボンブラック (溶剤)	149	132
カーボンブラック (水系)	141	118
超薄片化黒鉛 (水系)	151	133



第3章 全体総括

3-1 複数年の研究開発成果

「リチウムイオン電池の高容量化・長寿命化に寄与する超薄片化黒鉛を用いた画期的な導電ペーストの研究開発」として、弊社の黒鉛粉末を平均厚み 20nm 以下の超薄片化黒鉛の量産化に成功した。その超薄片化黒鉛を用いる事により、リチウムイオン電池の界面抵抗ならびに体積抵抗を低減することが出来、High ニッケルの活物質で 5C レートの条件において容量 30%向上と電池寿命も向上することが出来た。平成 30 年度は、小型実験機にて種々の条件を振り、厚み 10~20nm で抵抗率が $10.2\Omega \cdot \text{cm}$ と想定していた以上の低い値が得られ、スケールアップの検討として数社の分散機で同様の評価を行った

【公開版】

ところ、10~15nm で抵抗率が $6.5\Omega \cdot \text{cm}$ と実験機以上の物性値が得られた。更に導入した大型粉碎機で確認すると10~15nm で $6.0\Omega \cdot \text{cm}$ と目標の4割低減を大幅に上廻り6割の低減が出来た。令和元年度は厚み10~15nmの超薄片化黒鉛を用い、プライマーコート箔用塗料ならびに導電ペーストの最適配合を見つけ出し、界面抵抗・体積抵抗共に5割以上低減できた。更に特殊セラミックスを90nm迄粉碎することにより寿命が悪くなる原因のガス発生やアルカリ側に振れる事が抑えられ、サイクル特性改善の効果が見られた。しかし、想定していた以上に超薄片化黒鉛の低抵抗化が出来たため、特殊セラミックスを添加しなくても5Cレートの20サイクルで大幅に特性が向上し、高容量・高寿命の条件を見つけることが出来た。

3-2 研究開発後の課題・事業化展開

超薄片化黒鉛を用いた導電ペーストを川下企業様で現行品と比較評価を行って頂いたところ、容量・寿命共に向上し、特に寿命の向上が見られた。配合比率を振ったサンプルで社内評価と差異があったため、確認したところ、活材の粒径・比表面積・部数等の違いが差異の原因と考えられるので、拡販を進めて行くに当たり、今後川下企業様が用いている材料に合った最適配合を見つけていく必要がある事が分かった。事業化展開については、現状の生産能力は数トン/月であり10倍以上の数量を考えている。そこで、装置のスケールアップもしくは同機種を複数台揃えるのかを検討し、対応していく。

以上