

出國報告（出國類別：開會）

赴日本參加第 6 屆日本二次電池展及
參訪日本 DJK 第一實業及日本 NMI
磁力株式會社出國報告

服務機關：中油公司綠能科技研究所

姓名職稱：黃任賢

派赴國家/地區：日本

出國期間：108 年 09 月 22 日至 108 年 09 月 27 日

報告日期：108 年 10 月 14 日

壹、 摘要

面臨全球之能源短缺、溫室效應與氣候變遷，推動節能減碳一直是當今世界各國努力共同目標，本公司為台灣最大能源與石化公司，因此在創能的同時，如何有效地利用能源以達到節能與儲能，將更為重要。台灣中油綠能科技研究所自 103 年起與工研院進行鈦酸鋰負極材料($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, LTO)技術開發以來，便開始致力於製程放大、條件改善以及產品開發應用和性能驗證等工作。目前在嘉義的研發中心已設有一日產能為 100 公斤之試量產工廠，這是台灣目前唯一可以大量製造快充型鈦酸鋰材料的單位。為了參考日本量產鋰電池粉體之技術，以達到產品最佳化以及降低製造成本等目的，預計本次出國案將拜訪日本 DJK 第一實業及日本 NMI 磁力株式會社兩間日本知名的鋰電池粉體製程設備商，就綠能所目前鈦酸鋰粉體在研磨分散、噴霧造粒、鍛燒以及後續的分級包裝等進行技術及意見交流，同時與日本廠商討論製程及材料檢驗等相關設備，作為未來鈦酸鋰擴廠的參考資料。

目次

壹、摘要.....	2
貳、目的.....	5
參、過程.....	8
肆、參訪與討論.....	9
伍、心得與建議事項.....	21

圖表說明

表一、參訪行程與時間規劃.....	8
圖一、(a)日本第一實業乾式連續粉體粉碎機外觀、(b)以鈦酸鋇為例 經乾式粉碎機處理後之粒徑大小變化、(c)二氧化矽之處理例.....	10
圖二、日本第一實業氣流乾式粉體粉碎機介紹.....	11
圖三、於日本第一實業大阪分部與日本工程師討論狀況.....	11
圖四、日本 NMI 磁力株式會磁選機之篩網構造.....	12
圖五、日本 NMI 磁力株式會磁選機之規格.....	13
圖六、三井化學於電池展中展示的分析技術.....	15
圖七、パイオトレック株式会社展示之材料混合設備.....	16
圖八、日本 IWAKI 公司展示之電解液注入與材料輸送設備.....	17
圖九、富士商工精密機械株式會社展示之極片裁切設備.....	17
圖十、中科海鈉鈉離子電池之開發.....	18
圖十一、Hitz 開發之全固態電池規格.....	19
圖十二、華誼(Huayi)展示了來自陶氏化學技術轉移的 LMFP 規格.....	20

貳、 目的

隨著全球環保意識抬頭、溫室效應、氣候變遷與國際電動車輛發展趨勢，全球各石化公司不斷地進行整併及組織營運轉型。根據統計資料顯示，2018 年全球儲能規模高達 6,500MWh 以上，其中 75% 容量仍來自於低成本且不環保的鉛酸電池，鋰離子電池因成本考量，目前在電動車輛、電動工具及風力/太陽能發電等大型儲電系統領域，使用率仍不到 10%。然而，鋰離子電池因具有高電容量、高電壓、高能量密度等優點，已普遍應用於 3C/IT 產品，且對於未來電動車輛、電動工具及大型儲電系統，深具應用潛力。中油綠能所於儲能材料研究部分，目前已完成材料改質、放大生產試驗開發及全電池應用。其中詳細的工作項目包含：(1) 材料製備程序改善，可減少二氧化鈦等原物料殘留；(2) 針對 LTO 粉體進行離子摻雜以及表面修飾提升粉體性能；(3) 材料全產線建置以及製程最適化；(4) 鋰鈦氧儲能全電池開發及性能驗證[高雄市鼓山國小風光式(風能/太陽能)LED 路燈實地應用、電動堆高機實機應用、中油大樓鈦酸鋰不斷電系統 UPS]。

目前中油綠能所在嘉義的研發中心已設有一日產能為 100 公斤之試驗工廠，這是台灣目前唯一可以大量製造快充型鈦酸鋰材料的單位。中油綠能所製造的鈦酸鋰粉體經外界驗證在 0.1 C 下具有約 165 mAh/g 之克電容量，已非常接近鈦酸鋰之理論電容量(175 mAh/g)，

同時具有快充快放（6分鐘90%，3分鐘80%）、高低溫適用範圍廣（-30°C~60°C）、高安全性、高功率充放電、高電容量使用率（90%）等優點。透過與三元鎳錳鈷(NMC)與磷酸錳鐵鋰(LMFP)之正極材料的結合，中油綠能所已開發出可兼顧快速充放電、高能量密度並大幅提高電池安全性之快充電動機車(快充6分鐘即可充飽90%以上電容量)，及能源儲能系統上以高電壓的LMFP搭配LTO，具長壽命和高安全性的特色。目前中油綠能所生產之LTO粉體已通過國內外鋰電池電芯廠之驗證，預計於109起開始籌建年產量為1000噸之量產工廠，結合下游廠商帶動國內儲能相關產業的發展。然而在擴大產能的過程當中，原物料的混合分散以及後端產品的處理與試驗工廠之規模截然不同，同時因應歐盟針對鋰電池相關產品之含磁成分的規範，因此必須評估相關的製程與檢驗設備。基於上述理由，本次出國目的主要有三項：

- (一)、 參加第6屆日本二次電池展，了解二次電池最新發展動態，主要是鋰離子二次電池於電動載具及儲能系統上的應用現況。同時可尋找鈦酸鋰粉體量產的相關組件供應商(如噴霧造粒機、連續式鍛燒爐、分級包裝、過磁機等)，為提升本所未來鈦酸鋰粉體製程放大作準備。
- (二)、 參訪日本DJK 第一實業及日本NMI磁力株式會社，評估鋰電

池粉體相關製程設備以及產品檢驗技術。

(三)、 促進資訊交流，建立國際人脈關係，藉由與各國專家學者交流，有助於本所研究規劃與儲能材料新創事業開發

參、過程

研討會行程及參訪時間安排如下表

表1、參訪行程與時間規劃

日期	詳細工作內容
108/09/22	啟程：台灣→日本大阪
108/09/23	至日本DJK 第一實業大阪分部，聽取關於濕式/乾式粉體粉碎設備與分散混合設備簡報。
108/09/24	至日本DJK 第一實業大阪分部，聽取日本NMI磁力株式會社介紹關於磁選機設備之簡報，並討論送樣條件以及為來合作方式。
108/09/25	參加第6屆日本二次電池展
108/09/26	參加第6屆日本二次電池展
108/09/27	參加第6屆日本二次電池展 回程：日本大阪→台灣

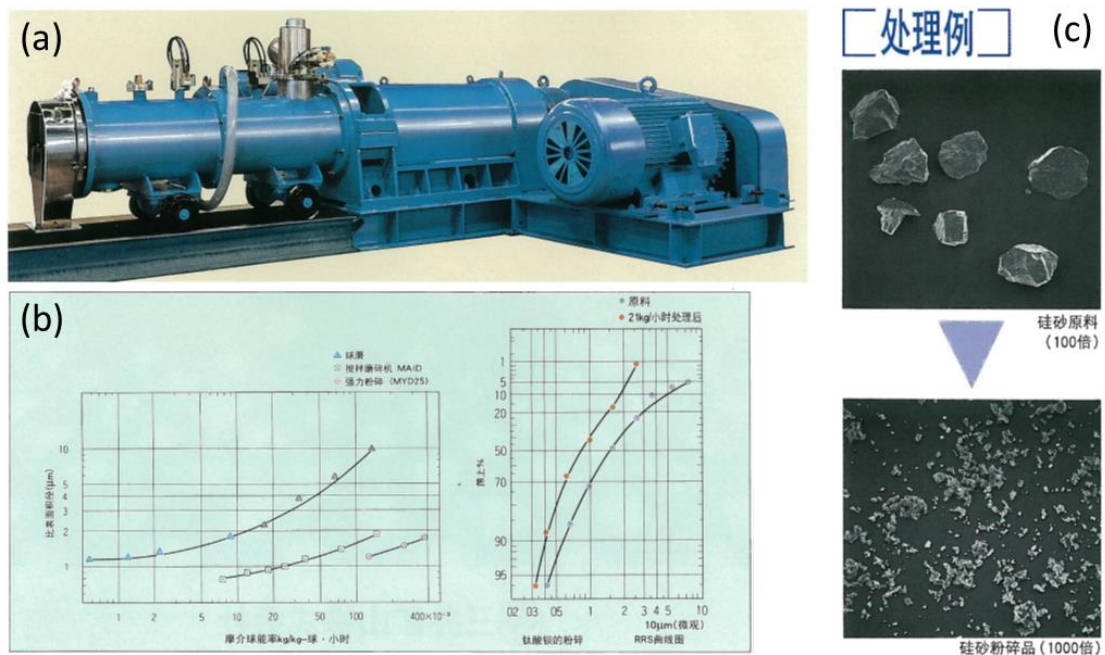
肆、 參訪與討論

本節內容主要為參訪日本DJK 第一實業、日本NMI磁力株式會社以及參加第6屆日本二次電池展的重點說明，此研討會當中有許多國際大廠參與展覽，其出展領域包括製程設備、半導體、光電材料等，本章節主要拮錄本次參訪日本DJK 第一實業、日本NMI磁力株式會社以及第6屆日本二次電池展覽中重要的部份，詳加解釋說明。

4.1 日本DJK 第一實業、日本NMI磁力株式會社

本次訪日本DJK 第一實業及日本NMI磁力株式會社所聽取的簡報主要針對研磨分散、粉體粉碎以及磁性材料分離技術做討論。日本第一實業所提供之粉體粉碎機分為乾式和濕式兩種，其中乾式粉碎機是透過高壓的氣流帶動粉體通過機器腔體，經過粉體之間的碰撞達到粉碎的效果，一般來說這樣的做法其粉碎的最小粒徑有限，而日本第一實業的優勢在於其乾式粉碎機在腔體內還加裝有衝突板，用於增強粉體的粉碎效果，同時機器具有分流效果在粉碎的過程中可以將大顆粒與小顆粒的粉體分離。而濕式粉碎機則是利用鋸珠經過葉片的帶動來研磨粉體，濕式粉碎機的優點是研磨效果較佳同時處理量也較大，但缺點是在研磨過程中會有無法避免的研磨珠殘存汙染，此外因為是濕式的程序所以勢必要再額外增加一乾燥的製程，因此為使生產成本

提高。綠能所利用噴霧造粒法所生產的LTO，為了因應各家電芯廠在配置漿料以及塗佈電極的需求，因此必須要有各種不同粒徑的產品，為達到此目的根據日本第一實業的工程師建議，乾式的氣流破碎機應該是比較符合綠能所的需求，而會議中也提到產品實測的問題，由於依次近料量大約至少需要5-10公斤，所以之後可能會準備30公斤的LTO粉體請日本第一實業幫忙粉碎並測試粉碎效果。

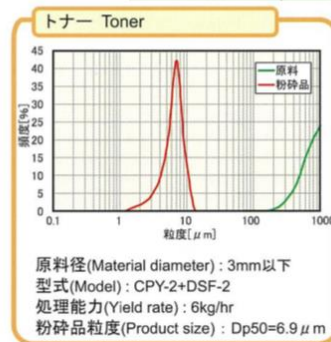
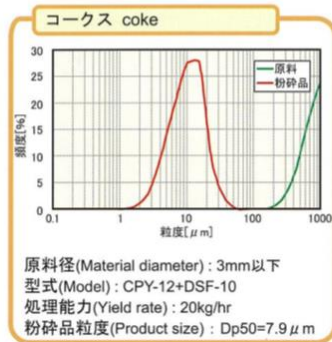
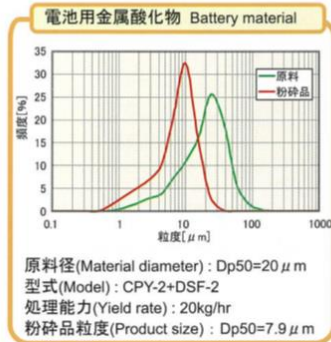
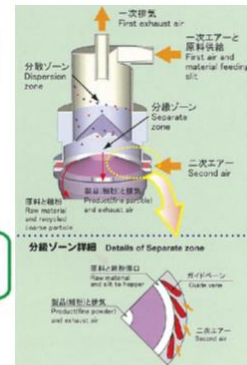
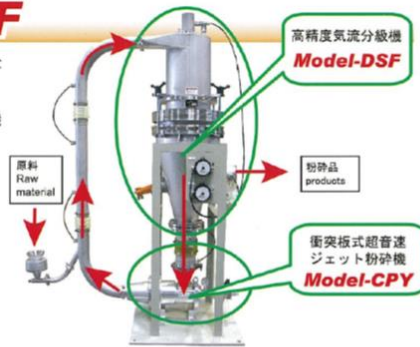


圖一、(a)日本第一實業乾式連續粉體粉碎機外觀、(b)以鈦酸鋇為例經乾式粉碎機處理後之粒徑大小變化、(c)二氧化矽之處理例。

Model : CPY+DSF

本モデルは、粉碎機構と分級機構の2つを兼ね備えたユニークな粉碎機であり、理想的な閉回路粉碎・分級フローを組むことができます。弊社独自の衝突板を有した粉碎機は比較的弾性のある粉砕困難な材料でも粉砕が可能となりました。一方、分級機は、可動部を機内に持たない分級機となります。弊社独自の分級機構によりメンテナンス性が高く、また、付着性・削摩性等の高い粉体に対しても容易にオプション対応が可能となりました。

This unique jet mill combines the pulverization and classification mechanism, and enables to build an ideal flow of closed-circuit pulverization and classification. The jet mill, which incorporates our original target plate, can pulverize the particles of relatively high elasticity, which is usually difficult to pulverize. The classifier has no moving parts inside, so that maintenance and inspection are very easy. We also offer the optional specifications for processing of adhesive and abrasive material powder.



圖二、日本第一實業氣流乾式粉體粉碎機介紹。



圖三、於日本第一實業大阪分部與日本工程師討論狀況

另外，綠能所為提升LTO負極材料之快充性，在製程中特別利用離子摻雜的方式來改變LTO的半導體能隙，同時也透過表面修飾的做法來提升粉體性能，但是在這些過程中也增加了產品的其他不純物，

特別是在經過惰性氣體的鍛燒以後，這些過度金屬殘存物可能會改變期結晶型態。為了因應歐盟對於鋰電池相關產品的磁性不存物規範，因此本次出國案也特別拜訪了日本NMI磁力株式會社，在簡報過程中他們介紹了磁選機的種類跟應用範圍，另外也特別說明磁選機是透過電聲磁的方式加諸一磁場至粉體中，透過磁場將粉體中的磁性物質移除，但是若磁性物質附著於LTO上的話，那有可能會連同LTO都一起被帶走，所以並不是磁性越強的機種分離的效果就越好，因為磁場若過強的話有可能連產品本身都被移除，因此必須要經過測試在可以接受的損失範圍之下來挑選機台。未來將安排送樣至日本NMI磁力株式會社，並分析LTO樣品在處理前跟處理後的粉體性質差異。

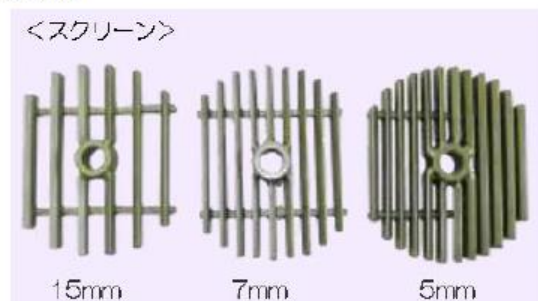
采銳角設計配合圓筒狀外型及微震動，對流動性差的粉體更能有效率的去除微鐵粉。

<<規格>>

1. 標準間隔:

5mm / 7mm / 10mm / 12mm / 15mm / 20mm

2. 材質: SUS430



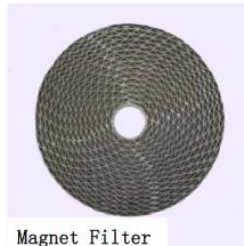
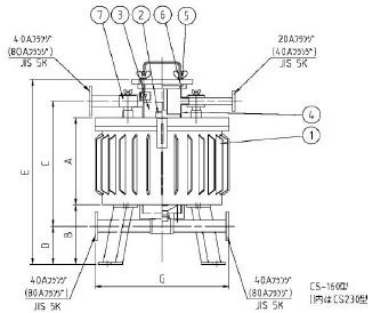
圖四、日本NMI磁力株式會磁選機之篩網構造

<<濕式磁力選別機>>

用途與特徵

於液體、Slurry狀或高溫度狀態下皆可去除混入鐵粉與數Micro微鐵粉。

- 最高可做到12,000Gauss (CS-HHH型)。
- 注入絕緣油達到回路的絕緣與冷卻。
- 將激磁電源關閉後，Filter磁力完全去除，容易清潔。



圖五、日本NMI磁力株式會社磁選機之規格

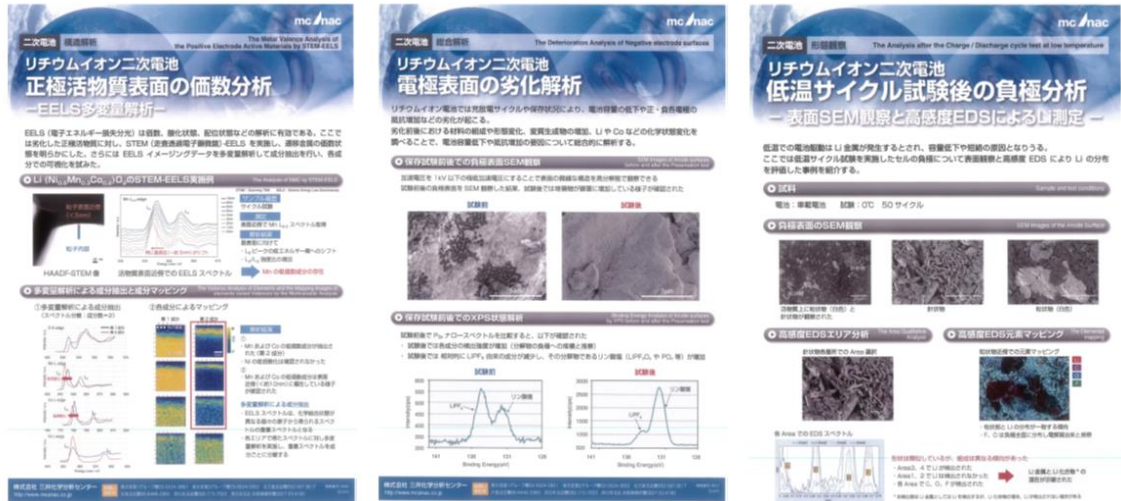
4.2 第6屆日本二次電池展

本次日本二次電池展在日本大阪舉辦，進行為期三天的展覽(9/25~9/27)，二次電池/太陽能光電系統/智慧電網/生質能/次世代熱能等5個主題共同展出。主要有320個攤位，展出攤位範圍涵蓋設備商、材料商以及後端的產品整合。除此之外，本次展覽會同時也有二次電池相關之技術與市場趨勢研討會，以下主要拮錄此次展覽中，與本人研究方向較為相關之內容加以說明。

4.2.1 鋰電池材料物化性分析技術

三井化學在本次展覽中，針對了鋰電池粉體材料、塗佈後之電極以及電池封裝和電池壽命等提供了一系列的特性分析，比較特別的在於他們可以利用高感度 EDS 來分析電極在充放電後的元素分佈，一

般來說 EDS 無法分析 Li 元素，而三井化學的 EDS 不僅可以偵測 Li 元素的訊號做定性分析，同時也可以針對電極做 Li 元素的 mapping，這樣的機能未來將有助於工程師了解電池循環壽命的衰退主要是來自於正極還是負極的 Li 離子團聚。另外三井化學也以 SEM 觀察負極材料在電解液含浸過程中表面形貌的變化，搭配 XPS 元素分析可以了解電解液與負極材料之間產生的化學反應包括像是負極材料的分解或是 SEI 膜的堆積。而在充放電過程當中，當 Li 離子遷入負極材料後將會改變負極材料的晶體結構，但是確切的層間化合物一般來說非常難以分析，三井化學也提供了一實作例是透過固態 NMR 來分析這些複雜的問題。而在正極與負極材料在充放電過程中所誘導的材料價態變化，過去一般都是利用 XPS 元素分析來觀察，但是 XPS 的缺點在於分析的特性僅止於材料的最表面，所得到的圖譜無法代表整體的性質，除此之外所得到的圖譜必須經過後續的分峰才能了解價態的變化。三井化學在本次展覽當中，利用了 EELS 技術可以簡單的觀察材料的價數變化，這樣的技術可以讓我們更加容易掌握 LTO 在經過氮氣煅燒後，Ti 原子的價數改變的狀況，藉此了解 LTO 還原的程度。



圖六、三井化學於電池展中展示的分析技術

4.2.2 鋰電池製程相關設備

過去在製作 LTO 半電池測試粉體特性時，最重要的便是要將 LTO 活物與黏著劑和導電添加劑於 NMP 溶劑下經過充分的混合，但因為漿料的配方必須有一定的黏稠度在後續的電極塗佈時才能獲得一次微米級厚度的電極層。而在這樣高黏度的條件下我們通常無法有效地將這些成分有效混合，尤其是當製程放大後除了混合不均之外，還容易造成漿料結膠的問題。在本次展覽中パイオトレック株式会社展示了一套透過公轉自轉獨立運作的混合機，並且在會場中操作了水性與有機系統的漿料條配，所得到的漿料分散性佳而且大幅縮短了漿料混練的時間。

LIB用材料の分散は「カクハンター」におまかせ!!

2軸独立制御により「だれでも簡単・素早く・やさしく・きっちりと」分散させます!!

混練時間を大幅短縮、均質なスラリー特性、優れたレオロジー特性

LIB材料分散練りへのカクハンターの応用

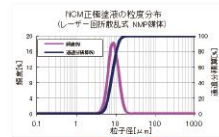
- 1 **公転自転独立制御により低温練り込み可能**
熱を嫌うLIB材料の練り込みと分散 (SE材料)
- 2 **メディアレス分散 (PE容器使用)**
金属コンタミを嫌うLIB材料の分散
- 3 **真空環境での分散可能**
分散性の悪いLIB用ナノ材料の分散 (LFP・LTO)
- 4 **不活性ガス雰囲気での分散 オプション**
酸化を嫌うLIB材料の分散 (不活性ガス雰囲気)
- 5 **材料温度のセンシングが可能 オプション**
LIB材料分散時の材料温度をモニタリング



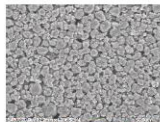
従来活物質系

既存材料レシピの改善

- 均質な導電結着材の作製
- 最密充填構造の構築
- プレス密度向上で容量アップ
(パイオトレック導電バインダー併用)



均質な分散を達成

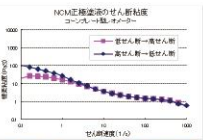
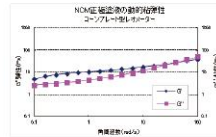


最密充填な電極を形成

高性能活物質系

大容量LIBへの対応

- ナノ粒子材料への分散促進
- 高含有ニッケル物質への適応
- 強塩基材料の不活性雰囲気分散
(ゲル化抑制・レオロジー改善)

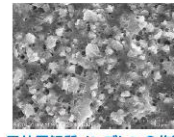


安定したレオロジー特性を達成

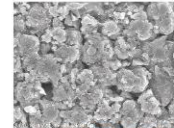
固体電解質系

固体電解質セルへの適用

- 固体電解質 (SE) の分散
- 活物質+SE材料の均質分散
- 反応性の高い材料の分散
(SE材料の不活性雰囲気分散)



固体電解質メンブレンの作製



SEバルク電極の作製

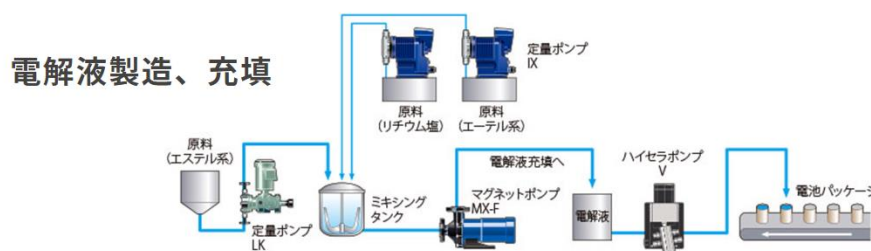
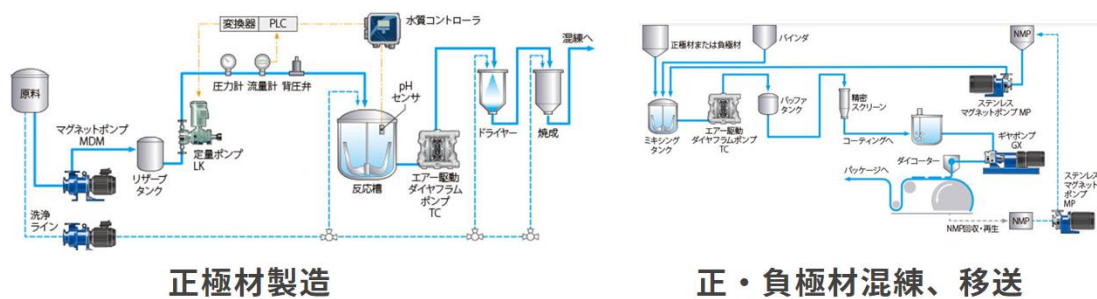
(注) ここで使用している数値・画像・グラフは代表例です。

資料提供: パイオトレック株式会社

圖七、パイオトレック株式会社展示之材料混合設備

另外、在會場中日本 IWAKI 公司也提供了一系列關於鋰電池正負材料、電解液、材料輸送、電解液注入以及有機溶劑回收等的設備。在這些相關設備中，未來綠能所之電芯試驗線若建置完成後，對於電

解液注入以及材料輸送和溶劑回收系統或許會有所需求。而在電極塗佈後，所得到的電極通常需要經過裁切成特定的尺寸，再經過極片組裝製作成電池與模組。在本展覽中，富士商工精密機械株式會社也展示了相關的電池極片裁切、輾壓以及塗佈設備等。



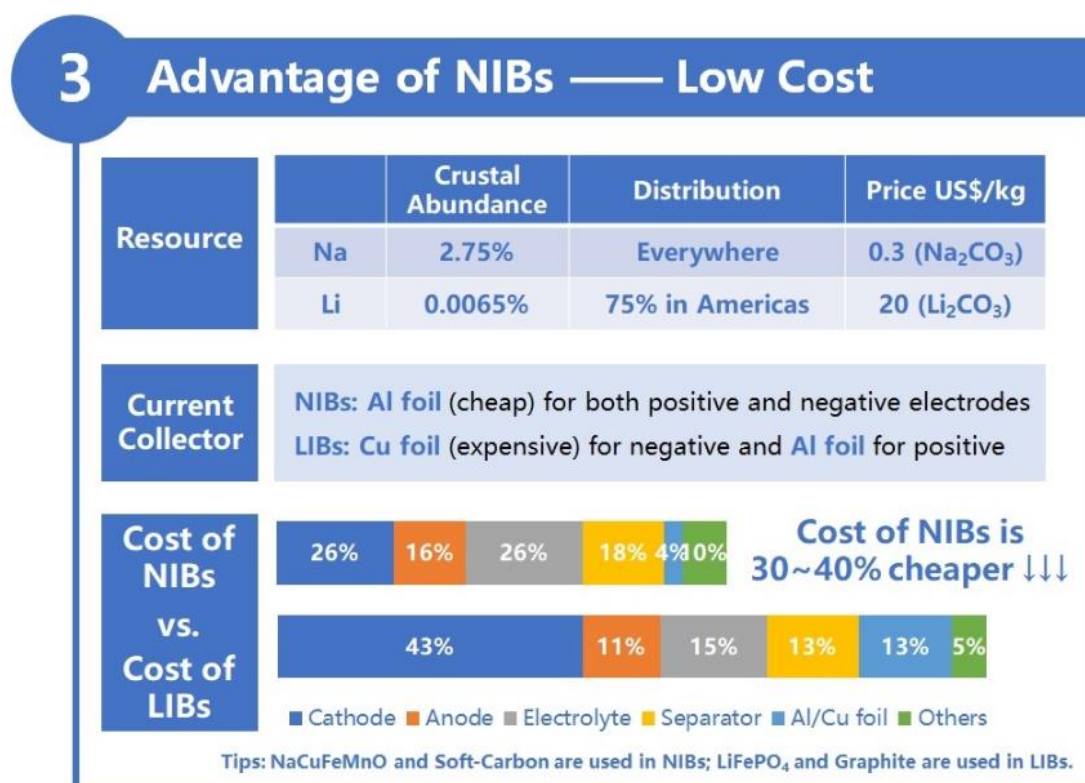
圖八、日本 IWAKI 公司展示之電解液注入與材料輸送設備



圖九、富士商工精密機械株式會社展示之極片裁切設備

4.2.3 鋰離子電池與相關材料

本次展覽大部分廠商都是關於鋰電池設備居多，而對於鋰電池產品的廠商僅有台灣的有量科技公司以及中科海鈉，由於有量公司所展示的電池即為 LTO 系統的電池因此在這邊並不加以說明。而中科海鈉必較值得一提的是他們目前正在開發鈉鋰子電池，由於全球的鋰礦有限，未來鋰離子電池於儲能以及電動載具領域的應用若要能普及，鋰鹽的成本將會是最大的考量因素，而中科海鈉目前開發鈉離子電池雖然特性並不如鋰離子電池，但是在製造成本上將會有非常大的優勢。



圖十、中科海鈉鈉離子電池之開發

Hitz 也在展會上提出自身的固態電池應用發展目標，2019 年開始仍

將以小型電池的發展為主(140mAh)，充放電都屬於慢速型(充/放電速度 0.1C/1C)，應用領域初期將鎖定在航天、醫療以及 IOT 相關利基型應用，直到 2023 年開始才會針對車用固態電池進行量產，並且將之定位成為長續航力的車種，藉此與一般鋰電池車輛做出市場區隔。

Hitz全固体リチウムイオン電池 (AS-LiB[®])の特長②

■Hitz全固体リチウムイオン電池の仕様

項目	数値	
寸法 (mm)	幅	52
	高さ (タブ含まず)	65.5
	厚み	2.7
質量 (g)	25	
充電 (CC)	最大電圧 (V)	4.15
	最大電流 (A)	0.014 (0.1C)
放電 (CC)	終止電圧 (V)	2.70
	最大電流 (A)	0.14 (1.0C) ^{※1}
定格	平均電圧 (V)	3.65 ^{※2}
	定格容量 (mAh)	140 ^{※2}
使用温度範囲 (°C)	充電温度範囲	20~120 ^{※3}
	放電温度範囲	-40~120 ^{※3}

※1: 使用条件によって変化致します。
 ※2: 25°C、常圧、0.014Aでの値です。
 ※3: 容量や最大電流、寿命などは変化いたします。
 ※Cとは:Cレートと呼ばれ、電池を満充電から1時間で完全に放電する際の電流値を1Cと定義。

■Hitz全固体リチウムイオン電池の外観



■Hitz全固体リチウムイオン電池の特性

高温・真空下での充放電サイクル特性



容量維持率 (対初期容量) 93.7%

温度: 120°C 充電: 1.0C, 4.15V cut-off
 環境: 1.0x10⁻⁷Pa 放電: 1.0C, 2.70V cut-off

※50サイクル毎に充電電とも0.3Cの容量確認実施。グラフは0.3Cのデータ。

温度特性



充電: 25°C, 0.1C 放電: 各温度 0.1C
 環境: 常圧 電圧: 4.15V - 2.70V cut-off

※これらのデータは一例です。

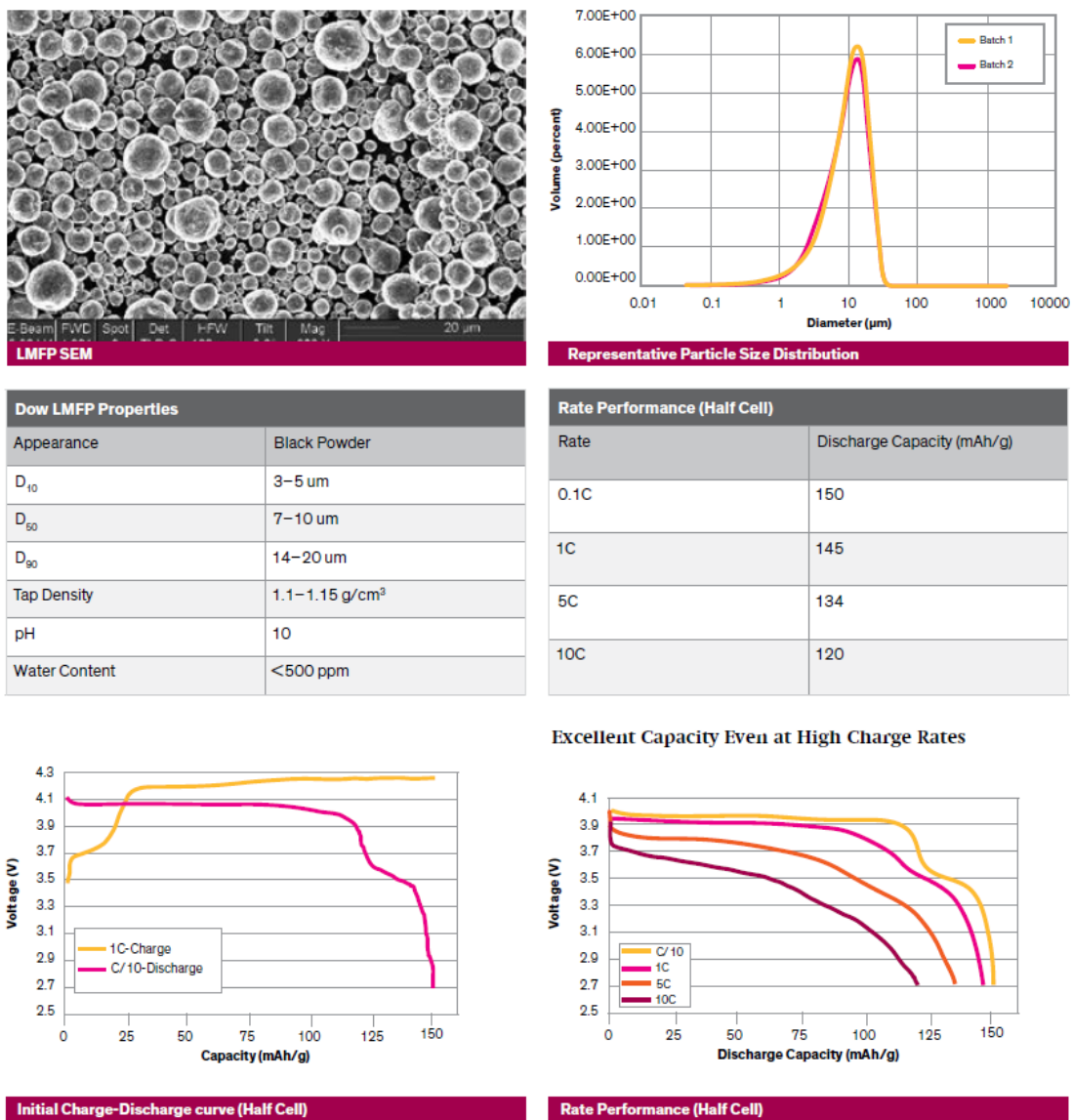



圖十一、Hitz 開發之全固態電池規格

上海華誼(Huayi)展示了來自陶氏化學技術轉移的 LMFP(氧化錳鐵

鋰)，可透過混摻方式來提升三元材料的安全性，目前約小批量生產

(1 千噸/年)，三元材料也具備同樣規模。



圖十二、華誼(Huayi)展示了來自陶氏化學技術轉移的 LMFP 規格

心得與建議事項

本次赴日本參加第6屆日本二次電池展及參觀日本DJK 第一實業與NMI磁力株式會社收穫良多，除了獲得與國外研究專家討論與交換意見的機會，同時也感受到日本企業界對於研發創新的重視，總結本次開會行程與討論，以下幾點建議：

- (1) 由於綠能所製造的LTO有經過離子摻雜與其他化合物的修飾，再經過氮氣煅燒後這些物質也不會被裂解掉，而退火過程中是否會產生具磁性之副產物尚不清楚，因此建議可以先送一些樣品至日本NMI磁力株式會做純化，再做進一步分析看特性是否有差異。
- (2) 粉體粉碎機以及分散混合機是LTO量產工廠必須要有的核心設備，未來若綠能所建置100噸/月級的LTO生產線，則勢必要評估這兩項製程設備，但是這樣的設備在市面上種類繁多，本次出差至日本第一實業參訪，日本工程師也建議應該要先以我們的LTO樣品做初步測試才能知道最適合的設備種類，因此建議之後可以送樣至日本第一實業做實際的粉體破碎以及前驅物的分散測試。
- (3) 由本次的展覽中發現，固態電池與低成本電池未來將會是未來鋰電池於儲能和電動載具發展的趨勢，因此相對應的一些

關鍵材料可能會是下一個新興的市場，因此如何開發出具高容量、高安全以及低成本的固態電池將會是未來的重點。