

平成27年度セルロースナノファイバー活用製品
の性能評価事業委託業務

(セルロースナノファイバーを適用したアイドリ
ングストップ車用リチウムイオン電池の実用化に
向けた課題抽出)

報告書

2016年3月31日
第一工業製薬株式会社

目 次

要約	(4)
Summery	(6)
1. 事業概要と目的	(9)
(1) 本事業体制とスケジュール	(10)
(2) 本事業における CO2 削減フロー	(11)
(3) 実用化に向けた課題	(12)
2. アイドリングストップ車の市場予測	(13)
(1) 自動車の採用電池に関する予測	(13)
(2) 電池に求められるスペック	(14)
(3) まとめ	(16)
3. 二酸化炭素削減量予測	(17)
(1) LIB をサブバッテリーとして搭載した際の軽量化効果	(17)
(2) 石油由来原料削減による効果	(17)
(3) まとめ	(19)
4. 技術調査	(20)
(1) リチウムイオン電池製造に適した CNF の調査	(20)
(2) セパレーターへの CNF 応用の可能性調査	(21)
5. CNF を用いた高入出力 LIB 水系化正極の課題抽出	(23)
(1) リン酸鉄リチウム系正極材料について	(23)
(2) CNF 水系正極の塗料物性について	(23)
(3) CNF 水系正極の電池特性評価について	(28)
(4) 結果概要	(30)
(5) まとめ	(30)

6. 電池構成材料への CNF 適用探索 -----	(31)
(1) CNF と集電体との決着性 -----	(31)
(2) CNF を正極材料のバインダー添加剤として検討 -----	(32)
(3) CNF を正極材料の活物質の添加剤として検討 -----	(33)
(4) 今後の探索 -----	(34)
7. CNF 系水系化電極を用いた ISS 車用 LIB の課題抽出 -----	(35)
(1) セパレーター評価_積層セル -----	(36)
(2) 正極活物質評価_積層セル -----	(39)
(3) 負極活物質評価_積層セル -----	(41)
(4) 水系バインダー評価_単層セル -----	(45)
(5) バインダー評価_単層セル -----	(47)
(6) バインダー評価_積層セル -----	(49)
(7) 結果概要と来年度の方針 -----	(52)
8. まとめ -----	(53)
9. 参考資料 -----	(54)

要約

第一工業製薬株式会社は、TEMPO 酸化セルロースナノファイバーが有する特異な増粘特性、チクソトロピー性、分散性を生かし、高付加価値分野で様々な製品開発を行っている。これまでにリチウムイオン電池(以下、LIB)の電極製造にセルロースナノファイバー(以下、CNF)を応用することで、正極塗工液を水系化することを可能にするとともに、充放電に伴う電池劣化の大幅な改善を見出している。この特異的なサイクル特性を有する小型の LIB を車載用鉛二次電池に置き換えることで車体を軽量化し、燃費向上させることで自動車を由来とする CO₂ の削減を本事業の目的とする。また、従来正極塗工液の製造に用いられる溶剤 N-メチルピロリドン(以下、NMP)を水に置き換えることで、従来の石油由来材料の置き換えによる CO₂ 削減も可能となる。本事業では、CNF を適用した LIB をアイドリングストップ車(以下、ISS 車)に使用される鉛二次電池と置き換えるために必要な要求特性を確認し、実用化に向けた課題の抽出と確認を行った。本事業では、CNF や電池素材の開発力を有する第一工業製薬株式会社と、関連会社で LIB に高い技術力をもつエルクセル株式会社が参画しており、ISS 車用 LIB の早期実用化が期待される。

TEMPO 酸化 CNF は、セルロースを TEMPO 触媒により酸化した後にナトリウム中和して得られる化合物を機械処理してナノファイバー化することで得られる。LIB に使用する上でナトリウムの電池特性への悪影響が懸念されることから、リチウム中和した製品の試作を行い、その安定性が確認された。必要に応じて本事業に応用することが可能となった。

ISS 車の市場調査を行った結果、普通乗用車についてはフルハイブリッド化が進むと予測されており、ISS の技術開発は進まないことがわかった。一方で、軽自動車においては十分なスペースがなくハイブリッド化が困難なことから、ISS 搭載車の市場が急速に拡大すると予測される。ただし、コストや信頼性の観点から、直近では LIB への完全置き換えは厳しく、鉛二次電池と併用したサブバッテリーとして LIB が普及すると予測される。ISS を搭載した軽自動車の市場台数予測は 170 万台、自動車軽量化効果は約 3kg と仮定すると、2019 年における年間 CO₂ 削減量は約 4 万トンと試算される。また、正極製造を水系化することにより、従来使用されている石化由来原料を削減することが可能となる。バインダーとして使用される PVDF を CNF などの天然系バインダーへの置き換えること、及び溶剤として使用される NMP を水に置き換えることにより CO₂ 削減効果が期待され、その潜在規模は約 5,500 トンと試算される。

本事業で検証する CNF を適用した LIB は、ISS 車用に適した電池性能として、短時間の放電と回生充電、繰り返し使用に耐える寿命特性、さらに

低温環境下での出力性が求められる。小型セルを用いて上記性能評価項目を踏まえた評価を実施し、最終的には実用サイズのセルを試作し性能評価を実施することを計画している。また、正極材料としてリン酸鉄リチウム（以下、LFP）を主に用いて検討した。LFP は安全性が高く長寿命な材料であり、優れた入出力特性を有していることから ISS 車用に適している。更に、正極材料に希少金属を使用しないことから低コスト化に優位である。

第一工業製薬株式会社において、LFP を正極材料として用い CNF により水系化した塗工液について物性を確認した。現在、LIB の正極塗工液はバインダーとしてポリフッ化ビニリデン（以下、PVDF）を用いた NMP 溶剤系が主流であることから、溶剤系を比較対象として検証した。塗工液の安定性については、室温で2日間静置保存したのち塗工液の上層部と下層部の濃度差を利用して評価した。CNF 水系処方 は既存の溶剤系と同様に濃度差はほとんどなく良好な安定性が確認された。電極製造時に必要な結着性についてピール剥離試験を行い評価した。CNF 水系処方 は既存溶剤系より結着力に劣る傾向が見られるが、電極として最低限必要な結着力である 0.20N/cm を達成することができた。また、その塗工液を用いたセルの基礎的電池性能評価を実施した。コインセルを用いて充放電レートを変えてサイクル試験を行ったところ、CNF 水系処方 において溶剤系と同等レベルの放電負荷特性が確認された。以上の結果から、LFP を用いた CNF 水系正極塗工液について、十分な安定性と結着性が得られ、コインセルによる基礎的電池性能も確認することができた。

また、正極材料として既存で広く使われているコバルト酸リチウム、及び次世代正極材料であるニッケルマンガン酸リチウムに対する CNF 添加効果を検証したところ、サイクル特性において CNF 添加量増加とともに寿命特性が改善されることが確認された。様々な電池材料に対して CNF を添加することの有効性が確認された。

共同実施者のエレクトセルにおいて、LFP を正極材料とし CNF を添加して水系塗工液、及び比較対象として一般的な PVDF 溶剤系塗工液を用いた電極を作製し、アモルファス炭素負極を組み合わせた実セルにて性能を評価した。CNF を適用したセルは既存の溶剤系と同等の放電保持率を得ることができた。また、既存の溶剤系よりも低抵抗化する傾向が見られた。以上の結果より、CNF を適用することでセルの高出力化が可能なが示唆される。

CNF を用いることで種々の正極材料について安定な水系塗工液を得ることができた。コインセルの評価試験においても既存の溶剤系と同等以上の性能が得られている。次年度から、実用サイズにおけるセル設計とその問題点の抽出を行う。

Summary

Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. develops products that take advantage of the unique thixotropic, thickening and dispersion properties of TEMPO oxidized cellulose nanofibers in various value-added areas. Cellulose nanofibers (CNF) have so far found practical application in the production of electrodes for lithium-ion batteries (LIB), and in addition to enabling water-based cathode coating slurry to be used, they are found to significantly improve battery deterioration caused by the charge/discharge process. The aim of this project is to reduce vehicle carbon dioxide (CO₂) emissions by utilizing these unique cycle characteristics and replacing automotive lead-acid batteries with small LIBs in order to reduce vehicle body weight and improve fuel efficiency. In addition, by switching from the *N*-methylpyrrolidinone (NMP) solvent normally used to manufacture cathode coating slurry to water, the petroleum-derived materials currently used can be replaced, reducing CO₂ even further. In this project, we examined the performance requirements needed by LIB that utilize CNF in order to replace the lead-acid battery on vehicles equipped with Idle Stop Systems (ISS) and examined the issues that need to be solved for practical use. By participating in the project Dai-ichi Kogyo Seiyaku, which has CNF and battery material development capabilities, and Elexcel Corporation, an affiliate company with high technical capabilities in LIB, hope to achieve early commercialization of LIB for ISS vehicles.

The nanofibers for the TEMPO-oxidized CNF used in the project can be obtained by mechanically treating the sodium neutralized compound obtained after oxidation of cellulose using a TEMPO catalyst. Since there are concerns about the adverse effects of sodium on battery characteristics when used in LIB, lithium neutralized test products were manufactured and their stability was investigated. They will be able to meet the needs of the project.

After conducting market research into ISS vehicles we found that for ordinary passenger vehicles full hybridization was expected to proceed but that the technical development of ISS would not. On the other hand, the market for ISS-equipped light vehicles is expected to grow rapidly because their limited space makes hybridization difficult. However, from the standpoint of cost and reliability, switching over completely to LIB in the immediate future is very difficult and it is expected that LIB will be popular as a sub-battery in combination with a lead-acid battery. The market forecast for light vehicles equipped with ISS is 1.70 million units and, assuming an effective weight reduction for the vehicles are about 3 kg, annual CO₂ reduction in 2019 is

estimated at about 5,500 tons. Further, by manufacturing cathodes using a water-based method the petroleum-derived materials that are currently being used can be cut down. By switching from the use of polyvinylidene difluoride (PVDF) as a binder to a natural binder such as CNF and by switching from the use of NMP as a solvent to a water-based one, we can expect a reduction in CO₂, with potential savings estimated to be about 990,000 tons.

The battery characteristics demanded from LIB that utilize CNF, and which are being investigated in this project for use in ISS vehicles, are short discharge and regenerative charging times, long lifespans under repeated use, and also good output in low temperature environments. We are planning to conduct an evaluation based on these performance criteria using a small cell and will finally perform trial manufacturing of actual size cells and do the evaluations on those. Furthermore, the material mainly used and investigated as the cathode was lithium iron phosphate (LFP). LFP is a very safe material with a long life and is suitable for use in ISS vehicles because of its excellent input/output characteristics. This cathode material also has the advantage of lowering costs since no rare metals are used.

Using LFP as the cathode material, Dai-ichi Kogyo Seiyaku confirmed the physical properties of a coating slurry made with a water-based method that utilizes CNF. Currently, the cathode coating slurry for LIB mainly utilizes an NMP solvent-based method that uses PVDF as a binder and so for comparison our method was verified against solvent-based methods. To examine the stability of the coating liquid, the density difference between the upper and lower layers of the slurry was evaluated after it had been left standing for two days at room temperature. It was confirmed that the CNF water-based method demonstrates good stability with negligible density differences between layers, just as in the conventional solvent-based method. To evaluate the binding properties required during electrode manufacturing, a peel test was performed. Compared with the conventional solvent-based method, the CNF water-based method tends to exhibit poorer binding strength, but it was able to achieve 0.20 N/cm, the minimum binding strength needed as an electrode. Basic battery performance evaluations were also carried out on cells that used this coating slurry. By changing the charge and discharge rate and performing cycle tests using a coin cell, the discharge load characteristics of the CNF water-based method was confirmed to be comparable to the solvent-based method. These results confirmed that sufficient stability and binding properties could be obtained, using LFP with CNF water-based cathode coating slurry, and confirmed basic

battery performance using a coin cell.

In addition, when inspecting the effectiveness of adding CNF on cycle characteristics, it was confirmed that, compared with lithium cobalt oxide, which is currently widely used as a cathode material, and lithium nickel manganese oxide, a next-generation cathode material, the lifespan improved as the amount of CNF added was increased. The effectiveness of adding CNF was checked for a variety of battery materials.

Our partner, Elexcel, created electrodes for LFP cathodes using a water-based coating slurry with added CNF and, for comparison, a general PVDF solvent-based coating slurry, and combined these with amorphous carbon anodes to evaluate their actual performances. Cells that utilized CNF were able to achieve discharge retention rates equivalent to the conventional solvent-based method. Further, a tendency to lower resistance than conventional solvent-based methods was observed. This result suggests that using CNF will enable higher cell outputs to be achieved.

By using CNF we were able to obtain a stable water-based coating slurry for a variety of cathode materials. Even in coin cell evaluation tests the performances obtained are equal to or better than the conventional solvent-based method. Starting next fiscal year, we plan to carry out the design of actual size cells and identify issues.

1. 事業概要と目的

セルロースナノファイバー（以下、CNF）は、日本が先行して調査研究を進めてきたが、近年は北欧や北米の研究開発機関でも研究開発が進んでおり、その競争環境は激化してきている。CNF は、「日本再興戦略」改訂2014での記述にもあるように、研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取組が推進されており、特に、CNFが高強度材料（自動車部品、家電製品筐体）や高機能材料（住宅建材、内装材）への実装によるエネルギー消費の大幅な削減など、地球温暖化対策への多大なる貢献が期待されている。CNFに関する取組としては大別すると二つの方針があり、一つは木材パルプなどを原料に機械的に処理して樹脂との複合化による高強度材料への展開であり、もう一つは化学的な処理によりシングルナノファイバー化してフィルムなど高機能材料への展開である。高強度材料では樹脂にCNFを10wt%程度混ぜることが検討されCNFの使用量としては多く、樹脂の軽量化が図られCO₂削減効果が期待される。一方、高機能部材では特異な性質を有するセルロースシングルナノファイバーを調整した少量のCNFを導入することで、製品性能の飛躍的向上が期待でき、製品の軽量化や高機能化によるダウンサイジングによりCO₂削減効果が期待される。

第一工業製薬(株)では、東京大学磯貝教授が発明したTEMPO酸化CNFに着目し、これまでに特異な増粘特性、チクソトロピー性、分散性を活かした製品を開発し、高機能、高付加価値分野で様々な用途開発を行ってきた。CNFの特性を生かした様々な用途開発の主要な取組の一つとして、リチウムイオン二次電池（以下、LIB）の負極増粘剤であるカルボキシメチルセルロース（以下、CMCという）や、その他の電池材料としてウレタン水分散体系バインダー、イオン導電性ポリマー、難燃性イオン性液体などの多くの素材と組み合わせ技術の強みを生かし、CO₂削減、省エネ化への動向を踏まえ、その効果が期待できる「二次電池」分野への応用を試みている。

また、本事業の共同提案者であるエレクセル(株)はLIBのパッケージ化技術とノウハウを有しており、安全性が高くレアメタルフリーであるリン酸鉄リチウム系の正極材料を用いて、高速充放電が必要な港湾クレーン用のハイパワー型LIBの開発実績を有している。更にプロトタイプ電池の少量生産に対応でき、電池の研究開発から大量生産手前までの橋渡し生産ができる数少ないメーカーの一つである。

以上より、第一工業製薬(株)が有するTEMPO酸化CNFやLIB関連素材に関する技術、エレクセルが持つハイパワー型高速充放電可能なLIBの技術を応用し、優れた充放電特性を有するがLIBを創生される。LIBにCNFを適用することで高性能化を達成し、現在主流のISS用鉛二次電池を軽量

な LIB に置き換えることで車体軽量化を行うとともに、LIB の正極塗工液に CNF を用いて水系化を行うことで、石油代替、熱エネルギー削減など低環境負荷の LIB を製造し、また、CNF 活用による軽量化効果による自動車の燃費向上及び CO2 削減効果の検証を行う。

(1) 事業体制とスケジュール

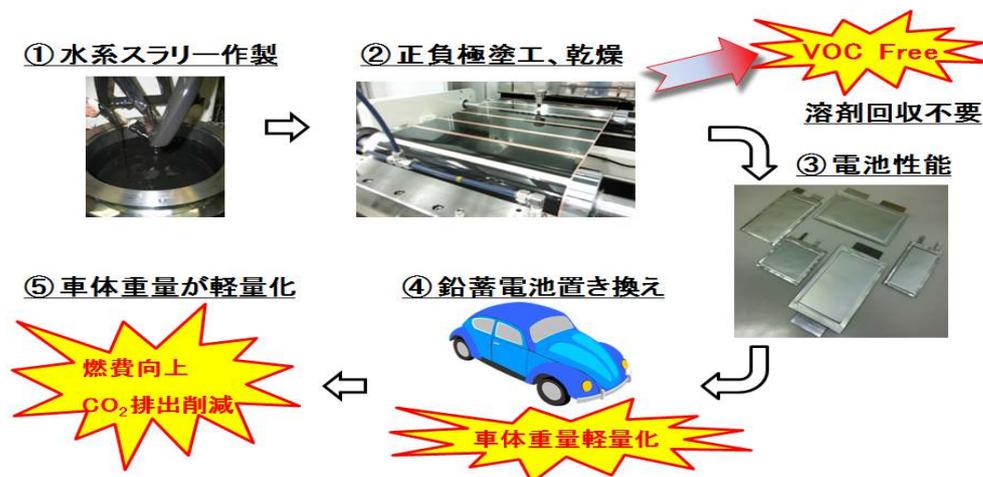
<表 1 実施体制>

<p>【事業代表者】 第一工業製薬(株)</p>	<p>【共同実施者】 エレクセル(株)</p>
<p>【業務内容】 A) CNF を用いた高入出力 LIB 水系化正極の課題抽出 B) 次世代の電池構成材料への CNF 添加による電池性能の維持・向上とその電池製造プロセスの検討 C) ISS 車搭載用蓄電池の市場調査 D) CNF 活用製品活用時の CO2 排出削減効果の検証</p>	<p>【業務内容】 E) CNF 系水系化電極を用いた ISS 車用 LIB の課題抽出</p>

第一工業製薬では、CNF を用いた LIB 正極の課題抽出として、CNF を用いた正極組成の組み合わせ検討を行う(A)。エレクセルは、その正極材料を用いて、実際に ISS 用の電池として仕上げた際の問題点を抽出する(E)。また、電池を検討する上では既に普及している材料だけでなく、将来性能的に期待できる新規材料について CNF との組み合わせについて探索的な検討を行う(B)。その他、ISS 車搭載用蓄電池の市場調査を行い、LIB を鉛二次電池の代わりに搭載する可能性の調査、及び置き換えに必要な電池としての性能調査を行った。全体としては3年計画。

(2) 本事業における CO2 削減フロー

LIB 製造工程は図 1 の通り。各工程における本事業との関わりをそれぞれ記す。



<図 1 電池製造工程と CO2 削減>

LIB の電極正極塗工は有機溶媒である NMP(N-MethylPyrrolidone)を用いる工程が主流となっており、環境負荷の少ない水系化が可能となれば様々な工程で CO2 削減に貢献する。

- ① (水系スラリー作製) LIB の正極塗工液で使用される NMP を水へ置き換えることで、石化代替による低環境負荷の LIB の製造が可能となる。また、バインダーとして使用される PVDF (Polyvinylidene DiFluoride) を CNF などの天然系バインダーへの置き換えることができれば、あわせて石化代替による低環境負荷が可能となる。
- ② (正負極塗工) セルローズは結晶性を有し強固な構造を持つことから、CNF を増粘分散剤として用いた塗工液は機械的安定性や温度変化に強い性質を持つ。CNF を用いて作製した電極は活物質と導電助剤が均一に分散することにより、電子伝導性の向上と機械的な強度を両立でき、充放電サイクルの改善や熱履歴による寿命劣化を抑制できる。
- ③ (乾燥) NMP を用いた溶剤系スラリーの場合、電極乾燥工程において気化した NMP の回収や精製が必要であるが、水系スラリーでは、回収設備や防爆設備が不要になる。また、水系スラリーは NMP 系スラリーに比べ乾燥熱量を低減できる。熱エネルギー低減による CO2 削減と設備コスト、ランニングコストの削減を同時に達成することが可能である。
- ④ (電池製造) エレクセル(株)は電池の評価技術やプロトタイプ電池の少量生産能力をもち、CNF を適用した電池材料の検討から実証までの橋渡しが可能。本事業での検証を速やかに実証ステージに移すことができる。

- ⑤（鉛二次電池置き換え）鉛二次電池から CNF を適用した LIB に置き換えることで、軽量化による燃費向上から CO₂ の削減に貢献する。

(3) 実用化に向けた課題

大幅な CO₂ 削減を実現するためには大手電池メーカーでの水系化導入が必須である。しかし、既存で溶剤系の製造設備があるため新規導入が難しいことが想定される。水系設備導入を促進させるためには、環境適合するバッテリーを普及するための助成金や、製造設備の建設自体への補助金などの交付が望まれる。また、鉛二次電池はリサイクルが確立している点で材料の有効利用ができるなど、既存の電池メーカーとして利益性が高く、鉛二次電池を販売するメーカーにとって LIB への積極的な置き換えは行っていない。鉛二次電池に匹敵する LIB のリサイクル体制も望まれる。今回中心に検討するリン酸鉄リチウムをベースとする LIB は重金属を含まず、既存の LIB と比較してリサイクルに対する依存は低い。

2. アイドリングストップ車の市場調査

CO2をはじめとする温暖化ガス発生の原因には運輸関係つまり自動車等の排ガス由来のCO2が日本のCO2排出量の約17%と大きな割合を占めており、これらを削減できれば影響は大きい。そのため、自動車メーカーは動力機関の効率向上、空気抵抗低減などに加え、燃費改善効果の大きい車両重量の軽量化は重要な取組課題の一つとなっている。自動車の軽量化には、車体そのものの軽量化、部品等の軽量化、エンジンの効率化やハイブリッド（以下、HV）化による小型化等があげられる。

一方で、普及が著しいISS車では更に始動時に電気容量が必要となり、それを補うために搭載される鉛二次電池の大型化が進んでいる。つまり、車体や部品の軽量化による折角の燃費向上効果も、付帯部品である鉛二次電池の重量増加で相殺されている。普及が期待されるISS車において、鉛二次電池と比較して軽量のLIBに置き換えることで、燃費削減によるCO2削減について検証を行う。

(1) 自動車の採用電池に関する予測

市場調査は、電話調査、面談ヒアリング、文献調査により行った。調査対象先は、電池メーカー関連8社、自動車メーカー関連11社となった。また、精度を上げるため直近3年間の市場予測とした。

<表2 ISS車の市場規模予測>

	2014年		2017年	2019年
	非HV/EV車	ISS車	ISS車	ISS車
普通乗用車	188	104	136	162
軽乗用車	184	142	161	170
(乗用車合計)	372	246	298	332
バス	1	0.5	0.5	1
トラック	85	8.8	13	16
(合計)	458	255	311	349

ISS車の国内市場投入は2010年から始まった。以後順調に台数を伸ばし、非HV車/EV車におけるISS車の占める比率は、2014年で乗用車66%となっている。2019年には乗用車はほぼ100%がISS車になると予想される。しかし、普通乗用車においてはフルHV化を中心に検討されており、非HV/EVの国内市場は低下する方向にあり技術革新は進まない。一方で、軽乗用車においては十分なスペースがなくHV化が困難なことから、ISS搭

載車の市場が急速に拡大すると予測される。トラック・バスにおいては大型トラックを除き、コスト面を理由に ISS 化は進んでいない。

乗用車における鉛二次電池は ISS 車専用のもので 100%使用されている。鉛二次電池は、ISS を頻繁に行う際の充放電性能においては LIB と比較すると劣るが、現在のところ「コスト、信頼性、実績、安全性」においては LIB より格段に高く、今後 5 年以内に LIB への完全代替は困難との予測で一致している。現状、LIB を使用している方式は「ISS 車専用二次電池＋LIB」であり、この場合の LIB は回生時のエネルギーの蓄積を目的としたサブバッテリーとしての位置付けにある。鉛二次電池は入力抵抗が大きく、原則時に発電される大電力を効率的に蓄える目的には向かないことから LIB に適した使い方と言える。

欧州では低燃費化手法としてフル HV に対抗する形で 48V 化を推進する動きを強めている。48V 系ではモーターやハーネス類を小型化できるメリットから低燃費化が図れるが、鉛二次電池のみで対応することは重量の点から困難なため LIB への代替が考えられる。しかし、LIB の抱える問題点「コスト、使用温度範囲」から、48V 化は駆動や空調など負荷が大きい部分に対して実施し、他電装部品は現行の 12V 形を使用する 2 電源方式で検討が進んでいる。この場合、車全体では鉛蓄電池と LIB の併用となる。

以上の理由から、ISS 車における LIB への代替は、当面サブバッテリーとしての位置付けとなる可能性が高い。特に国内カーメーカーは普通自動車では HV/EV 化をメインに推進しており、ISS 車の主体は今後軽乗用車となることが予想される。

(2) 電池に求められるスペック

検証する CNF を適用した水系化 LIB は ISS 車用に適した電池性能が必須である。そのため頻繁にアイドリングストップする市街地を想定した短時間の放電と回生充電、またそのような充放電サイクルによる寿命特性、さらに低温環境下でのエンジン始動といった低温出力性が電池性能評価として必要となる。

電池工業会において、2006 年 12 月に指導用鉛蓄電池の日本工業規格「JIS D 5301」を参考に、ISS 車用鉛蓄電池の電池工業会規格「SBA S 0101」が制定された。当規格は ISS 車用の充放電を模擬した「寿命試験方法、性能、寸法及び表示」について標準化を行ったものである。その後、規格の改訂作業が行われ 2014 年 3 月に改正された。LIB については具体的な規格はないが、ISS 車用鉛二次電池と同等の特性を満たす内容で今後策定することが必要と考えられている。

自動車メーカーが ISS 車において LIB に求める性能について、充電受入

性、寿命においては現状の製品で不満はない。また、-30℃などの極低温環境下では LIB は使用できないと割り切っており鉛二次電池での対応が基本となる。逆にエンジンルーム内に設置するために 80～85℃までの耐熱性が望まれる。また、ISS 車におけるサブバッテリーとして使用する LIB に関しては、実走行の駆動用に使用しないことを前提に 3～5Ah の容量で十分という意見が支配的である。

HV 化とは別に電気自動車（以下、EV）への移行も検討されている。ここ 5 年で EV が普及することは考えにくいだが、将来的に LIB が大量に使用されコストメリット出てくれば、EV からの転用として ISS 車における鉛二次電池の完全置き換えもケースとしては考えられる。EV へ転用可能な LIB についても今後の検討課題とする。

<表 3 ISS 車用二次電池に対する要求内容、性能テスト内容>

	ISS 車用鉛蓄電池	LIB
自動車メーカー	要求内容として、高耐久性、充電受入性が重視されており、要求水準も年々高まっている。電池性能自体は電池メーカーの試験がベースとなっており信頼性は高い。	コールドクランキング特性（低音環境下でのエンジン始動性）、充放電サイクル寿命（浅い放電深度を繰り返した際の寿命特性）が重視されている。鉛二次電池と比較して、各種安全試験、低温域での試験項目が重視されている。
電池メーカー	アイドリング寿命試験、実車評価試験、充電受入試験が重視されていると予想される。	充電受入性、コールドクランキング性能、サイクル寿命が重視されている。 性能試験としては、充放電試験、折り曲げ試験、サイクル寿命試験、低温特性試験が重荷挙げられた。 CNF の応用として考えられる意見として、ペースト化状態試験、コーティング試験、電池性能試験などが挙げられた。

(3) まとめ

ISS 車に搭載される LIB について、確実な情報が得られる 5 年先をターゲットとして市場調査を行った。その結果、普通乗用車は HV 化が進み、軽自動車においてのみ ISS の導入が進む。しかし、コスト面や信頼性の面から直近の方向性として鉛二次電池から LIB への完全置き換えは進まず、鉛二次電池をメインとしたサブバッテリーとしての LIB が搭載される。軽量化による CO2 削減について、軽乗用車のサブバッテリーとして LIB が搭載されると仮定して試算を行う。

3. 二酸化炭素削減量予測

CNF を利用した LIB により実現する車体軽量化が CO₂ 削減効果について試算した。また、LIB の構成材料や製造時の溶媒として使用される石油由来原料を CNF 等の天然系材料に置き換えることによる CO₂ 削減効果についても同様に試算した。

(1) LIB をサブバッテリーとして搭載した際の軽量化効果

パワータイプ、ハイレート仕様の LIB を回生エネルギー充電用のサブバッテリーとして使用し、鉛二次電池のアシストとしても使用することで、現行の鉛二次電池単独と比較し約 3kg 程度の軽量化が想定される。車両重量が 100 kg 減少すれば約 1 km/L 燃費が改善する(参考資料 a))ことから、電池重量の 3 kg 削減による燃費改善は 0.03 km/L である。乗用車の年間走行距離を 15,000 km とし、燃費を 15.00 km/L とした場合のガソリン使用量は 1,000 L/年であり、電池重量の 3 kg 削減によるガソリンの削減量は、 $1,000 - (15,000 / (15.00 + 0.03)) = 2.00$ L/年・台となる。ガソリン単位当たりの CO₂ 排出量は、2.322 kg-CO₂/L (参考資料 b))であるので、L 搭載による CO₂ 削減量は、 $2.00 \times 2.322 = 4.64$ kg-CO₂/台・年となる。表 2 より、軽乗用車の想定台数を 170 万台とし、本検討における LIB のシェアを 70%とすると、年間 CO₂ 削減量は 5,500 トン/年と試算される。

(2) 石油由来原料削減による効果

LIB 製造に関しては石油由来原料が使用されている。塗工液の NMP、バインダーの PVDF、セパレーター等の代替による CO₂ 削減効果を試算する。

① NMP 代替、PVDF 代替による CO₂ 削減効果

LIB の正極塗工液の製造工程では有機溶剤である NMP を用いるのが主流となっている。NMP の工業的な利用については、VOC 排出規制、REACH 規則の SVHC リストへの指定、生体有害性の疑いなど様々な制限があるため、環境負荷の少ない水系での正極製造工程が求められている。しかし、正極を構成する活物質や導電助剤を安定に分散させることは非常に技術的難易度が高いため水系正極は普及していない。CNF の持つ分散性により正極塗工液の均一分散が達成されれば、電極の水系化とともに歩留まりの向上も期待される。

PVDF の市場は 2013 年実績(m)) (日本：2300 t/年、海外：2400 t/年) を元に 2020 年まで年率 110%の伸張、以降 105%の伸張として、PVDF は 5%NMP 溶液として使用され、NMP は回収使用される。未回収で処分される NMP を 3%とする。また、NMP 系 PVDF バインダーを CNF 等の植物由来原料に置き換えることで水系化し、本材料の製造に必要なナフサ使用量

を70%カットできるとして、NMPグラムあたりナフサ使用量を単純に1.0 mL、ナフサの単位量当たりのCO₂換算係数: 2.24 t CO₂/トンとしてCO₂削減量を算出すると、2020年には67,350t、2030年には、987,348tの削減が可能となる。

<表4 NMP代替及びPVDF代替によるCO₂削減量>

		2020年	2025年	2030年
PVDF生産量(t/年)	日本	2,533	3,233	4,127
	海外	4,677	5,969	7,618
新規NMP使用量(t/年)		4,326	5,521	7,047
水系化進捗率(%)		10	50	90
CO ₂ 削減量見通し(t/年)		67,350	429,785	987,348

② 熱量削減によるCO₂削減効果

NMPを用いた溶剤系の場合、電極乾燥工程において気化したNMPの回収や精製が必要だが、溶媒に水を用いた場合は回収設備が不要で非防爆化が可能、乾燥熱量の低減など、設備コストとランニングコストの低減も可能となるため水系化設備の導入が求められている。

乾燥温度はNMPから水に変えることで120℃から100℃へ下げることが可能。溶媒使用量を水とNMPで一定とすると約74,000t/年の使用量となる。NMPの比熱1.67として、東京電力の調整後排出係数0.000521(t-CO₂/kWh)を採用すると、乾燥熱量として8,600tのCO₂削減となる。NMPを回収するための電力など勘案すると、検証までは至っていないが更なるCO₂削減が期待される。

<表5 熱量削減によるCO₂削減量>

	2020年	2025年	2030年
乾燥熱量としてのCO ₂ 削減(t/年)	8,600	8,600	8,600
水系化進捗率(%)	10	50	90
CO ₂ 削減量見通し(t/年)	860	4,300	7740

③ セパレーター代替によるCO₂削減の可能性

CNFの高度部材への利用として、LIBのセパレーターへの応用も検討している。現在の不織布セパレーターを仮にCNF原料のセパレーターに置き換えた場合のCO₂削減量を試算する。セパレーターの坪量を10g/m²で重量換算、PP、PE不織布のナフサ使用量/gを1.14 mL (PET値で算出)、ナフサ密度を0.695g/L、ナフサの単位量当たりのCO₂換算係数: 2.24 t

CO2/t(o))から、本材料の製造に必要なナフサ使用量を70%カットできると仮定し、不織布セパレーターの市場は2013年実績(n)o)) (日本：360百万m2、海外：395百万m2)を元に2020年まで年率110%の伸張、以降105%の伸張とすると、2020年には1,306t、2030年には6,380tの削減が可能となる。

<表6 セパレーター代替によるCO2削減量>

		2020年	2025年	2030年
生産数量(百万 m2)	日本	702	895	1,143
	海外	770	982	1,254
新規天然系セパレーターシェア(%)		5	10	15
新規セパレーター生産数量 (t/年)		736	1,878	3,595
CO2削減量見通し(t/年)		1,306	3,333	6,380

(3) まとめ

本検証で削減されるCO2削減量をまとめると下記の通り。実現のための課題は多いがCO2削減の期待量は極めて大きい。

<表7 本検討におけるCO2削減量>

単位：トン/年

	2020年	2025年	2030年
車体軽量化による燃費改善	5,500	5,500	5,500
水系化による石化代替	67,350	429,785	987,348
熱量削減	860	4,300	7,740
セパレーター代替	1,306	3,333	6,380
合計	75,016	442,918	1,006,968

4. 技術調査

(1) LIBに適したCNFの調査

第一工業製薬(株)が持つCNFは、TEMPO触媒酸化と呼ばれる化学反応と機械処理による分散により、セルロース繊維を直径が3~4 nmサイズのマイクロフィブリル単位に解繊することにより得られるセルロースシングルナノファイバーである。セルロースが結晶性を有し強固な構造を持つことから、機械的安定性や温度変化に強い性質を持つ。このような特徴から、CNFを増粘分散剤として用いることによって正極の活物質や導電助剤を極少量で効果的に分散安定化させることができ、塗工工程において最も重要な乾燥時に、活物質や導電助剤の再凝集やバインダーのマイグレーション現象抑制に効果がある。得られる電極は活物質と導電助剤が高度に分散し均一化することで、電子伝導性の向上、さらに機械的な強度も有することから充放電サイクルや熱履歴による寿命劣化に対しても優位である。

本事業で用いるTEMPO酸化CNFは、セルロースをTEMPO触媒により酸化した後にナトリウム中和して得られる化合物を機械処理してナノファイバー化することで得られる。また、セルロースは分子内に多数のヒドロキシル基を有するため親水性が高い化合物だが、上記製法により得られるCNFはさらに親水性が向上するため、電池に適応した際の吸湿性が懸念される。これらの懸念事項に対し、LIB電極部材用のCNFとして適応可能性を検討した。

① ナトリウム含有量の調整

上記製法により得られるCNFにおいて、ナノファイバーを得るために必要な中和剤量を調整することでナトリウム含有量を低下することで、ナトリウムによる電池特性への影響を低減が可能となる。また、TEMPO酸化CNFを用いて作製したフィルムを酸性の水溶液に含浸することで、対イオンのナトリウムを置換し、カルボン酸に変換することが可能である。乾燥後のフィルムを評価した結果、含浸前のフィルムに比べ耐水性が向上することを確認した。フィルムの耐水性の向上により、CNFを用いたセパレーターを検討する際の耐水性向上が期待される。

② リチウム塩の検討

TEMPO酸化CNFはナトリウム塩以外にもリチウム塩に調整することも可能である。TEMPO酸化CNFのリチウム塩を使用することで、同様に電池特性への影響も検討可能となる。実際にリチウム塩としてナノファイバー化が可能であり、水分散体としての安定性も確認した。

これらの検討結果は、必要に応じて本事業に応用することが可能であり、LIBの電極部材用CNFの適応可能性を示唆している。

(2) セパレーターへのCNF応用の可能性調査

現在、LIBのセパレーターは、ポリオレフィン樹脂の微多孔質高分子膜セパレーターやPEとPPの複層構造セパレーター（融点の低いPEでシャットダウン機能、融点の高いPPで閉孔したセパレーター構造を維持）が用いられている。これらは石油由来原料であるため、天然由来原料のCNFへの代替によるCO2削減が期待される。一方、CNFが有する強度の発現はセパレーターの強度向上に寄与する。CNFを用いたセパレーターを作製する方法の1つとして、CNFを紡糸することによりナノファイバーを作製し、これを集積して不織布化する方法が挙げられる。CNFのナノファイバー化にはエレクトロスピンニングによる紡糸が有効と考えられる。エレクトロスピンニングにより作製される不織布をLIB用セパレーターとして利用した場合の利点は、空隙率が高く均一な気孔が得られること、薄膜化が可能なことである。また、ぬれ性、電解液の保持性能も高い。

今回、滋賀県立大学工学部山下先生の協力のもと、CNFを用いたエレクトロスピンニング法によるナノファイバーを作製し、CNFのセパレーターへの応用の可能性を検討した。

① CNF単独のエレクトロスピンニングの紡糸

<エレクトロスピンニングによる紡糸条件>

使用装置: NEU (カトーテック株式会社製)

電圧: 13 kV

ノズルターゲット間距離: 15 cm

ノズルトラバース速度: 10 cm/min

ターゲットドラム回転速度: 600 rpm

<紡糸原液処方>

	配合部数
CNF (レオクリスタ S-2SP)	1.0
純水	1.0
イソプロパノール	1.0

エレクトロスピンニング後、ナノファイバーの有無をSEM測定により確認した結果、ナノファイバーの形成は認められなかった。よって、CNF単独でのエレクトロスピンニングにおいて、連続的な紡糸は困難であると判断した。

② 他のポリマーと CNF との組み合わせの処方による紡糸

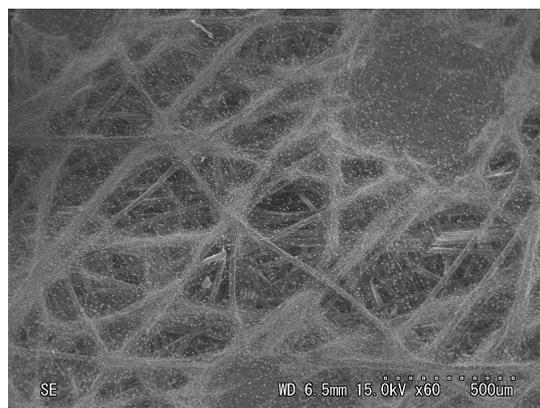
①の結果から、連続的な紡糸を得る目的で、他のポリマーと CNF との組み合わせ処方による紡糸を行った。ポリマー成分としてポリビニルアルコールとポリウレタン水分散体を用い、上述の紡糸条件により紡糸を行った。
<紡糸原液処方>

	配合部数
CNF (レオクリスタ S-2SP)	0.002
ポリビニルアルコール	0.6
イソプロパノール	2.7
ポリウレタン水分散体	1.1
純水	5.7

他のポリマーと CNF を組み合わせた処方の場合、エレクトロスピンニングは安定し紡糸物が得られた (写真 1)。得られた紡糸物の SEM 観察を行った結果、ナノファイバーの成形が認められた (写真 2)。現段階では、CNF の添加量は他のポリマーに比べ極めて少ないが、今回の結果から、CNF を用いたナノファイバー化が可能であり、得られたナノファイバーを集積し不織布の成形が可能となる。今後、添加量の調整や他のポリマーとの組み合わせを検討することで、CNF の含有量を増量したナノファイバーを作製も可能と考えられる。



<写真 1>



<写真 2>

5. CNF を用いた高入出力 LIB 水系化正極の課題抽出

LIB の正極に CNF を活用して、正極塗工液の水系化検討及び電池特性評価を行った。特に、リン酸鉄リチウム（以下、LFP）を正極材料として用い、CNF 添加による水系化塗料の物性、及び作製した正極の基礎的電池特性評価を行った。現状 LIB の正極用バインダーとして主流である溶剤系 PVDF を比較対象として検討を行った。

(1) リン酸鉄リチウム系正極材料について

鉛二次電池の置き換えを進めるために開発する LIB は、高容量、高安全、高入出力、長寿命といった電池特性が求められる。このような電池特性を得るために水系化正極として LFP 正極材料を主に開発する。LFP は強固な結晶構造により安全性が高いことと長寿命な材料である。また、どの充電状態や環境温度においても一定の入出力特性を有しており、この特性は低温から高温まで安定した出力を求められる ISS 車用に適している。また、LFP 正極は作動電圧が 3.2V 程度とコバルト酸リチウム等の 3.7V に比べて低いが、既存の 12V 鉛二次電池に対して 4 直列に接続することで作動電圧範囲に互換性があり置き換えが容易である。さらに正極材料に希少金属を使用しておらず低コスト化にも優位である。電極製造における環境負荷の低減と製造コスト削減にも貢献する材料と言える。

(2) CNF 水系正極の塗料物性について

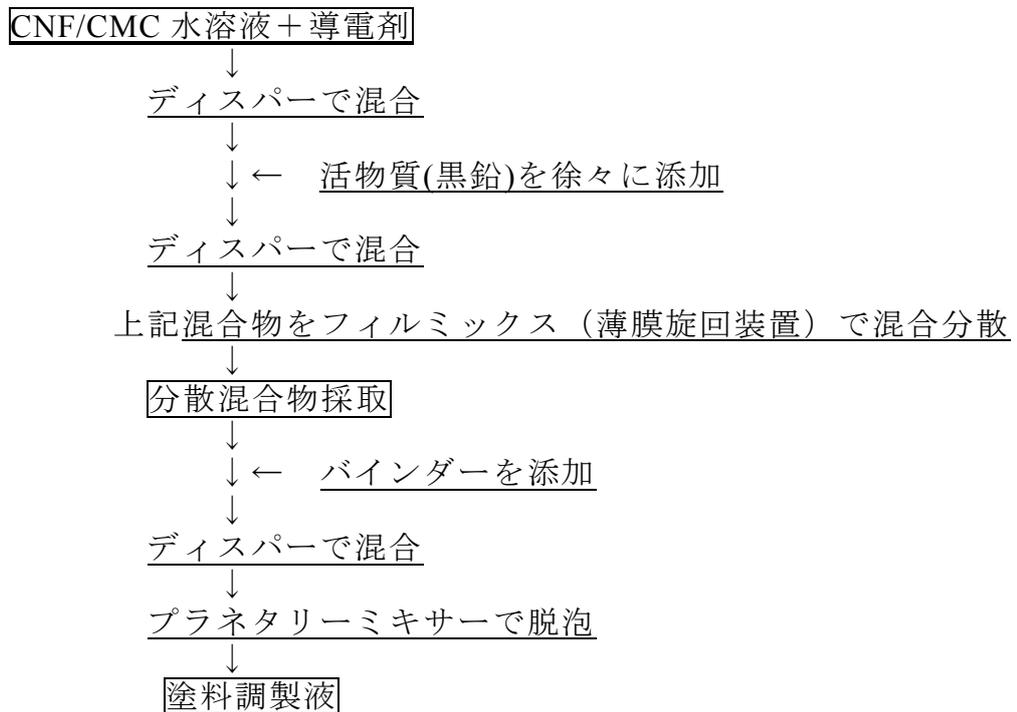
① 正極塗料組成及び塗料化方法

正極塗料組成及び塗料化方法について以下に示す。評価については、LIB 正極用バインダーとして主流である溶剤系 PVDF と比較して検討した。

<表 8 正極塗料組成>

原材料	種類	配合比 (固形分比)
活物質	リン酸鉄リチウム (LFP)	87
導電剤	カーボンブラック	7
	カーボンファイバー	2
増粘剤	①CNF(当社品/レオクリスタ) ②CMC(当社品/WS-C)	①CNFは0.1~0.5 ②CMCは0.5~1.7 (PVDFは0)
バインダー	①溶剤系PVDF	2~3 (PVDFは4.0)
	②水系バインダーA	
	③水系バインダーB	

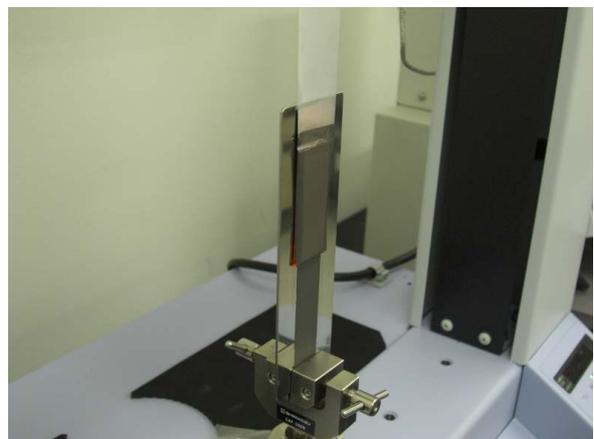
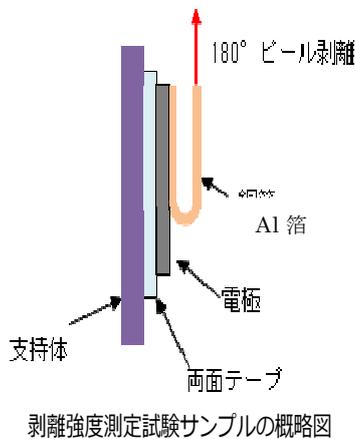
<表 9 塗料化作製方法>



<塗工条件及び電極物性評価方法>

上記調製塗料を塗工機 (ロールコーター) にてアルミ箔に片面塗工した。

- a) アルミ箔 : (品種 : UACJ 製 膜厚 : 15 μ m)
- b) 乾燥スピード : 30cm/min
- c) 乾燥炉内温度 : 乾燥ゾーン 1 \Rightarrow 80 $^{\circ}$ C、乾燥ゾーン 2 \Rightarrow 100 $^{\circ}$ C
- d) 結着性評価 : 上記作製した電極を 130 $^{\circ}$ C \times 8 時間減圧乾燥し、プレス後の試験片を 180 $^{\circ}$ ピール剥離試験にて評価した。



<写真 3 結着性評価>

② 正極水系化塗料の検討結果

CNF を添加した正極水系塗料の検討したところ、CNF 単独系は非常にチクソ性が高く、塗工性不良が発生し、また塗料安定性に劣る結果となった。そこで、塗料の流動性を発現するために CNF+CMC 併用系を検討した結果、塗工適性及び塗料安定性改善する結果が得られた。特に CNF+CMC 併用系の CMC リッチ処方で良好な傾向が確認された。ただし、CNF 水系処方では全体的に結着性劣る傾向が見られ、結着性を改善する必要がある。そこで、バインダー添加量を増やすことで、電極製造に必要と考えられる結着性の目標値 0.20N/cm をクリアすることができた。

<表 10 正極塗料物性及び塗工性結果>

No	1	2	3	4	5	6	7	8	
リン酸鉄リチウム (LFP)	87	←	←	←	←	←	←	←	
導電剤-1(カーボンブラック)	7	←	←	←	←	←	←	←	
導電剤-2(カーボンファイバー)	2	←	←	←	←	←	←	←	
増粘剤種類	溶剤系PVDF	CNF単独			CNF/CMC併用系				
添加量		0.5	0.3	0.1	0.5/1.5 (計2.0)		0.3/1.7 (計2.0)		
バインダー種類		水系バインダー A	水系バインダー A	水系バインダー A	水系バインダー A	水系バインダー B	水系バインダー A	水系バインダー B	
添加量		4	2	←	←	←	←	←	
塗料濃度(%)	48	38		36		38			
塗料粘度	6rpm	12400	12350	10870	9890	16330	14400	16000	14330
	60rpm	3020	2100	1850	1720	2860	2633	3030	2820
TI	4.1	5.9	5.9	5.8	5.7	5.5	5.3	5.1	
分散性	良好	不良	良好	不良	良好	良好	良好	良好	
塗工性	良好	不良	不良	不良	良好	良好	良好	良好	
塗料安定性	○	×(離水)	×(離水)	×(離水)	○	○	○	○	
結着性(N/cm)	0.46	-	-	-	0.10	0.08	0.12	0.08	
No	9	10	11	12	13	14	15		
リン酸鉄リチウム (LFP)	87	←	←	←	←	←	←		
導電剤-1(カーボンブラック)	7	←	←	←	←	←	←		
導電剤-2(カーボンファイバー)	2	←	←	←	←	←	←		
増粘剤種類	CNF/CMC併用系								
添加量	0.5/0.5 (計1.0)	0.3/0.7 (計1.0)		0.1/0.9 (計1.0)					
バインダー種類	水系バインダー B	水系バインダー A	水系バインダー B	水系バインダー A	水系バインダー B	水系バインダー A	水系バインダー B		
添加量	2	←	←	←	←	3	3		
塗料濃度(%)	45	38		43					
塗料粘度	6rpm	13670	4330	5170	3160	2850	2670	2330	
	60rpm	1550	633	733	550	550	420	400	
TI	8.8	6.8	7.1	5.7	5.2	6.4	5.8		
分散性	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好		
塗工性	やや不良	良好	良好	良好	良好	良好	良好		
塗料安定性	○	○	○	○	○	○	○		
結着性(N/cm)	-	0.05	0.04	0.17	0.14	0.25	0.23		
* 分散性:ツブゲージで確認									
* 塗料安定性:翌日目視確認									

<塗工性評価>

CNF 単独処方では下記写真の通り鱗状の塗工不良が発生したが、CNF+CMC 併用系では平滑な塗工面が得られ、塗工性改善が確認された。



<写真4 CNF 単独処方品>



<写真5 CNF/CMC=1/9 併用処方品>

<塗料分散安定性評価>

塗料 25℃×2 日保存後の下層、上層塗料を採取して濃度を測定し、初期塗料濃度に対する濃度差を確認した。その結果、CNF 水系処方は溶剤系 PVDF と同等レベルの塗料分散安定性を確認できた。



塗料処方	下層濃度	上層濃度
PVDF(溶剤系)	+0.09%	-0.08%
CNF処方(水系)	+0.06%	-0.05%

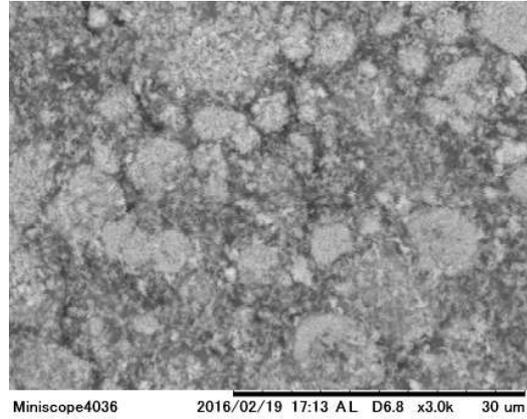
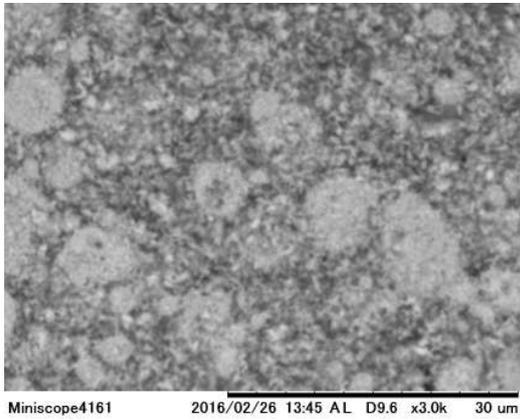
<写真6 塗料保存液>

*CNF 処方：CNF/CMC=0.1/0.9 バインダー3%品

<電極表面の SEM 観察>

各正極塗料で作製した電極表面の SEM 観察を以下に示す。

CNF 水系正極は、溶剤系 PVDF と同等レベルの分散状態を確認できた。

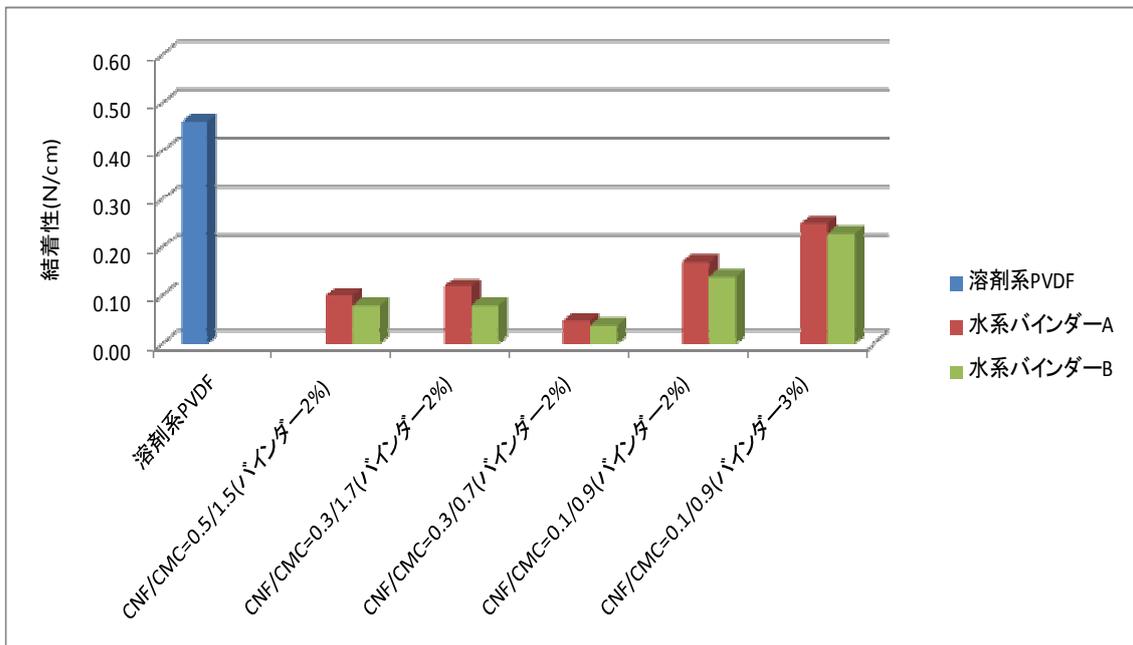


<写真 7 溶剤系 PVDF 処方>

<写真 8 水系 CNF 処方>

<各種正極の結着性結果>

図 2 に各種 CNF 水系正極の結着性結果を示す。



<図 2 水系正極の結着性>

(3) CNF 水系正極の電池特性評価について

作製した CNF+CMC 併用の水系正極を使用によるコインセルでの初期充放電と放電負荷特性評価の検討したところ、CNF 水系正極の初期充放電特性及び放電負荷特性は溶剤系 PVDF と同等レベルの結果が得られた。

① 初期充放電特性結果

下記結果より、CNF 水系正極は溶剤系 PVDF と同等レベルの充放電特性結果が確認された。

<コインセル評価方法>

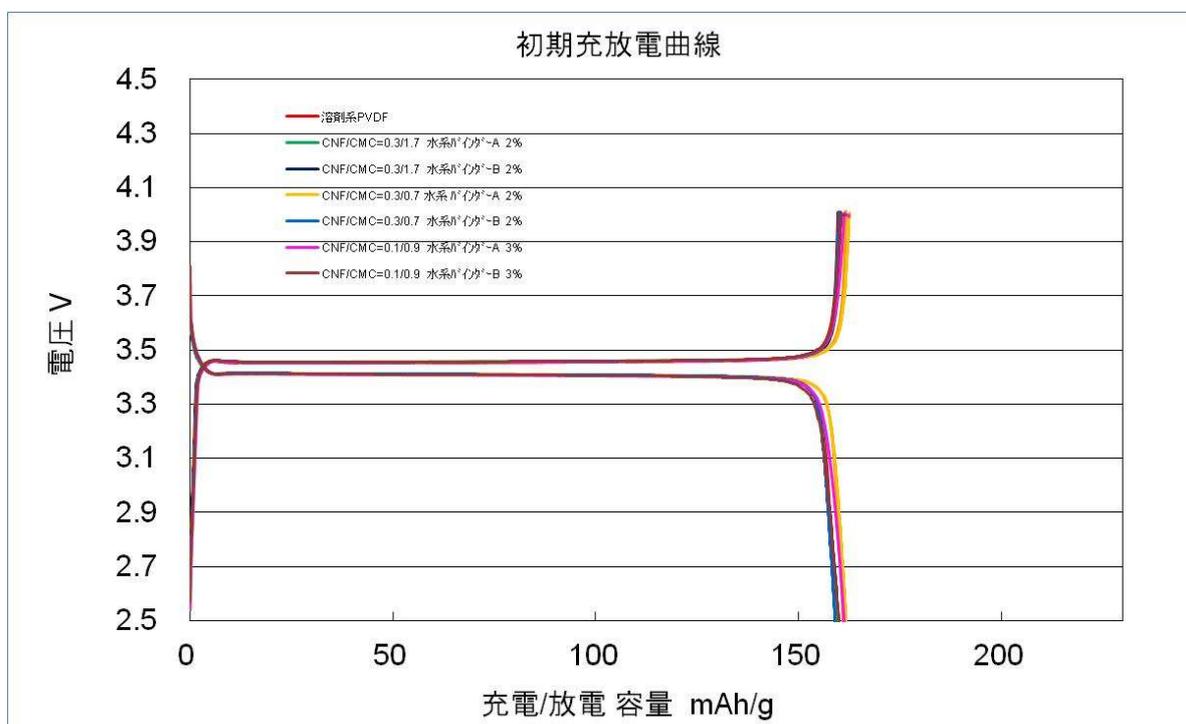
a) セル構成

- ・ 対極 : Li
- ・ セパレータ : オレフィン系
- ・ 電解液 : 1M LiPF₆ EC/EMC=30/70 VC 1wt%

b) 目付量 : 約 8mg/cm²

c) 評価条件

- ・ 温度 : 20°C
- ・ 充電 : 0.1C/放電 : 0.1C
cut off 2.0V/4.0V 0.01C



<図 3 充放電曲線>

② 放電負荷特性結果

下記結果より、CNF 水系正極は溶剤系 PVDF と同等レベルの放電負荷特性結果が確認された。

<コインセル評価方法>

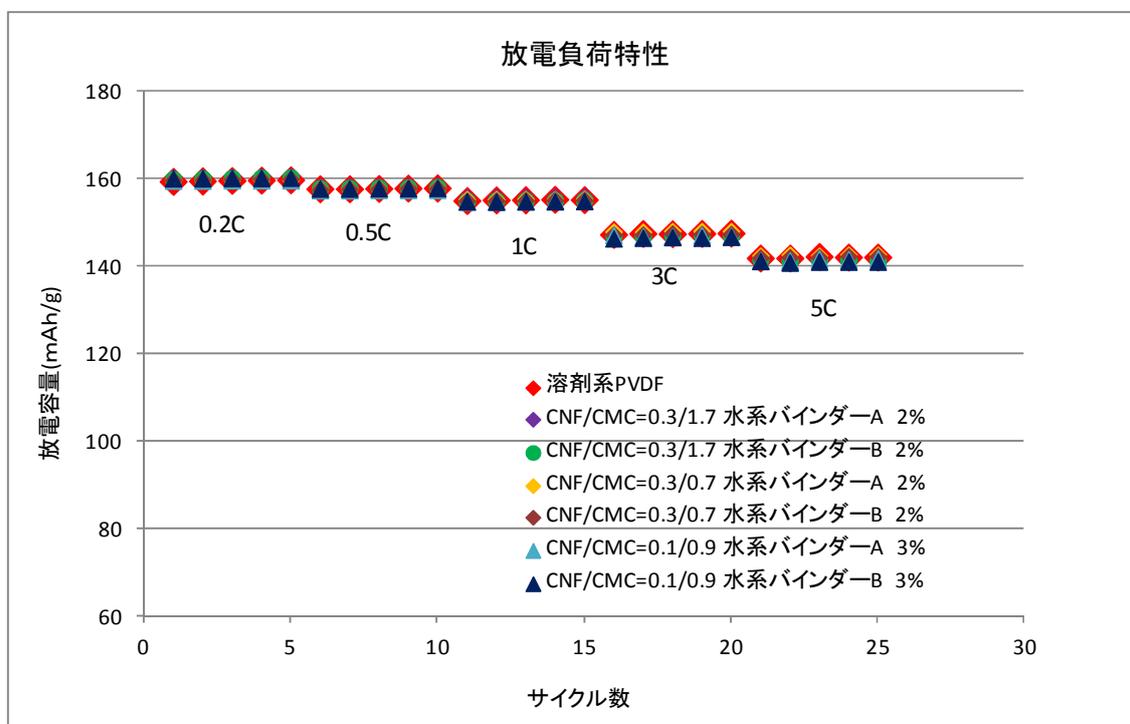
a) セル構成

- ・ 対極：Li
- ・ セパレーター：オレフィン系
- ・ 電解液：1M LiPF₆ EC/EMC=30/70 VC 1wt%

b) 目付量：約 8mg/cm²

c) 評価条件

- ・ 温度：20℃
 - ・ (充電：0.5C/放電：0.1C)×5cyc ⇒
 - ・ (充電：0.5C/放電：0.5C)×5cyc ⇒
 - ・ (充電：0.5C/放電：1C)×5cyc ⇒
 - ・ (充電：0.5C/放電：3C)×5cyc ⇒
 - ・ (充電：0.5C/放電：5C)×5cyc ⇒
- cut off 2.0V/4.0V 0.01C



<図 4 放電付加特性>

(4) 結果概要

塗料の分散安定性については、既存の溶剤系 PVDF と同様に塗料保存液の上下濃度差はほとんどなく良好な分散安定性が確認された。電極の結着性については、既存溶剤系 PVDF より結着力劣る傾向が見られたが、電極製造において最低限必要と考えられる結着性 0.20N/cm を達成することができた。また、その CNF 水系正極を用いたコインセルによる初期充放電特性及び放電負荷特性を評価した結果、どちらの電池特性とも既存の溶剤系 PVDF と同等レベルの結果が確認された。

以上の結果から、LFP を用いた CNF 水系正極塗料について、十分な分散安定性と結着性が得られ、コインセルによる基礎的電池特性も既存の溶剤系 PVDF と同等レベルの性能を確認することができた。

(5) まとめ

CNF の正極水系塗料化への適用性について検討を行った結果、良好な塗料分散安定性、結着性及び基礎的電池特性が得られ、CNF の正極水系化への適用性を確認することができた。今後の検討課題として、各種活物質材料への CNF 及び各種バインダー添加量による適性化及び塗料化プロセスの検討を行い、電極の高性能化を図ることが必要である。また、各種天然系バインダーと CNF の組み合わせを探索するため、塗料化検討及び基礎的電池評価を行い、天然系バインダーと CNF との組み合わせによる可能性を見極める。

6. 電池構成材料への CNF 適用探索

CNF の高増粘性や高強度といった特性を活用し、LIB の構成部材に添加することで原材料の使用量の削減もしくは性能向上について検討する。まず、電池構成材料において利用方法が似るバインダーの置換として添加することで、添加の及ぼす性能への影響を検討した。

(1) CNF と集電体との決着性

CNF（固形分：0.5 wt.%）懸濁体をアルミニウム箔の集電体上に塗工後 80℃で乾燥し、集電体との結着性を確認した。CNF だけでは集電体との結着性に乏しく、乾燥時にシート状に剥離を起こした。

(2) CNF を正極材料のバインダー添加剤として検討

① LiCoO₂ 正極への添加

LIB の試験正極は、活物質 LiCoO₂（以下、LCO）と、水系アクリルバインダー、もしくはその一部を CNF に置換し、表 11 の組成からなるスラリーを作製した。アルミニウム箔（t20 μm）に塗工し、140℃で減圧乾燥することで作製した。正極容量は 1.7 mAh/cm² とした。

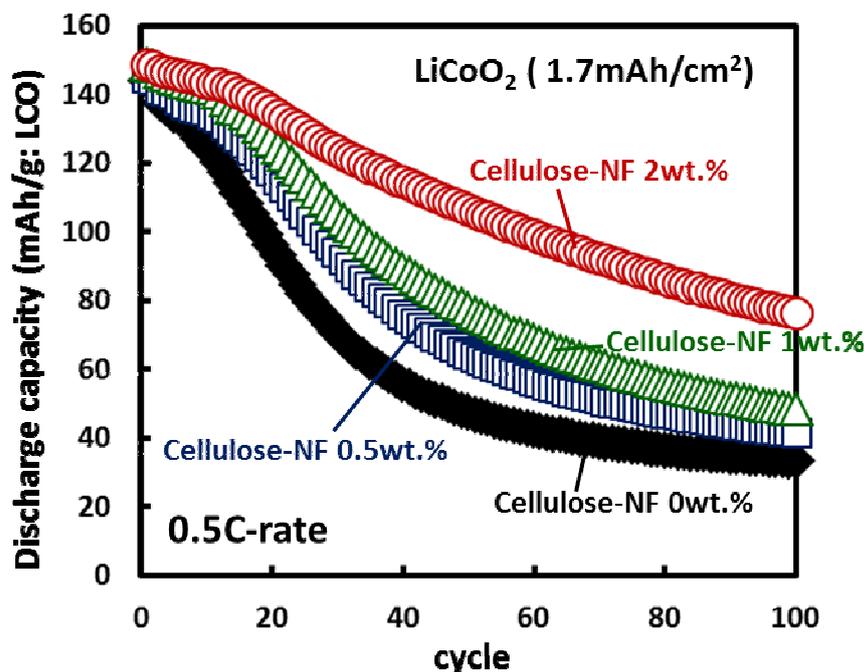
<表 11 LCO 正極組成の固形分比（x=0、0.5、1、2、3 %）>

成分	LCO	CeNF	アクリル バインダー	カーボン ファイバー	アセチレン ブラック(AB)
固形分比(%)	90	x	5-x	1	4

試験セルは、対極として Li 金属箔、電解液として 1M LiPF₆（EC: DEC= 50: 50vol%, +VC 1 wt.%）、セパレータとしてオレフィン微多孔膜とガラス不織布（GA100）を用いて作製した。充放電試験は、環境温度 30℃、4.2 - 2.8 V cut off、0.5C 率で充放電することで行った。

図 5 に LCO 正極のサイクル特性を示す。水性スラリーを使用して CNF を添加した電池は、未添加電池よりも高い容量を維持している。CNF 添加量 0.5、1、2 %の増加とともに性能（サイクル寿命）の向上が認められ、2 %の条件で最も高い性能（サイクル寿命）向上が認められた。しかし、CNF 添加量 3 %以上では電極作製途中（塗工乾燥時）に剥離し電極が作製できず、電池を構成することができなかった。CNF は結着性が低いため、電極の作製において多量の添加は難しいことが分かった。

< 図 5 LiCoO₂ 正極への CNF 添加量とそのサイクル特性 >



② LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 正極への添加

LIB の試験正極は、活物質 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ (以下、LNMO) と、水系アクリルバインダー、もしくはその一部を CNF に置換し、表 12 の組成からなるスラリーを作製し、アルミニウム箔 (t20 μm) に塗工し、140°C で減圧乾燥することで作製した。正極容量は、1.7 mAh/cm² とした。

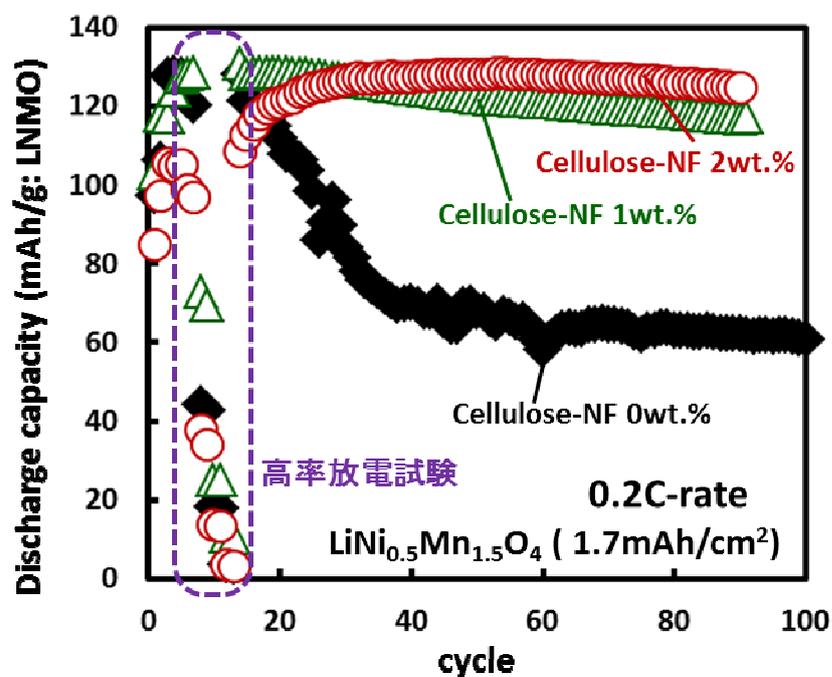
< 表 12 LNMO 正極組成の固形分比 (x=0, 1, 2, 3 %) >

成分	LNMO	CeNF	アクリルバインダー	カーボンファイバー	アセチレンブラック (AB)
固形分比 (%)	90	x	5-x	1	4

試験セルは、対極として Li 金属箔、電解液として 1M LiPF₆ (EC: DEC=50: 50vol%, +VC 1 wt.%)、セパレーターとしてオレフィン微多孔膜とガラス不織布 (GA100) を用いて作製した。充放電試験は、環境温度 30°C、4.8 - 3.6 V cut off、0.2C 率で充放電することで行った。

図 6 に LNMO 正極のサイクル特性を示す。LCO 正極と同様に水性スラリーを使用して CNF を添加した電池は、未添加よりも高い容量を維持している。CNF 添加量 1、2 % の増加とともに性能 (サイクル寿命) の向上が認められ、2 % の条件で最も高い性能 (サイクル寿命) が認められた。しか

し、CNF 添加量を 3 %以上にすると電極作製途中（塗工乾燥時）に剥離し電極が作製できず、電池を構成することができなかつた。LCO 正極と同様に、CNF は結着性が低いため、電極の作製において多量の添加は難しいことが分かった。



< 図 6 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 正極への CNF 添加量とそのサイクル特性 >

(3) CNF を正極材料の活物質の添加剤として検討

LIB の試験正極は、活物質 LCO のコストの効果を考慮して、CNF の添加重量を活物質の重量で相殺した場合、表 13 の組成をからなるスラリーを作製して、他は同様条件にて試験を行った。その結果、添加による差異はほとんど認められず、性能（サイクル寿命）に対する効果は認められなかった。

<表 13 LCO 正極組成の固形分比 (x=0、0.5、1、2、3 %) >

成分	LCO	CNF	アクリル バイнда	カーボン ファイバー	アセチレン ブラック(AB)
固形分比(%)	90-x	x	5	1	4

以上の結果から、CNF は、その添加量だけでなく、アクリルバイндаの添加量と合わせて性能（サイクル寿命）に影響を及ぼしていることが示唆された。

(4) 今後の探索

CNF とアクリルバイндаの各々の添加量に着目して、従来の活物質を用いた電極の高性能化について探索を行う。電極に用いられる活物質にはバイндаとの相性があるため、種々のバイндаに依存した CNF 添加効果について検討を行う。また、CNF は結着性に乏しく、表面が平滑な集電体へ塗工は難しいことから、表面に凹凸があるセパレーターに対して、機能性付与のセラミックコート用増粘剤として検討する。

7. CNF系水系化電極を用いたISS車用LIBの課題抽出

ISS車用LIBへの適用を目指したCNF系水系化正極の評価を実施した。ISS車へのLIB適用市場調査結果をふまえ、本年度は5C以上の入出力に耐えうる回生対応鉛二次電池のサブバッテリー仕様のセル開発に注力した。

CNFを用いたLFP正極の水系電極化プロセスを検証し、高入出力特性を有するセル設計を実施した。正極の水系電極化については第一工業製薬㈱にて実施する塗料物性や配合組成の検討結果をフィードバックし開発を加速させた。また高入出力特性を得るために正極活物質種や負極活物質種、セパレーター等の部材評価も実施し、入出力特性の性能向上について評価した。

(1) セパレーター評価_積層セル

LFPセルの入出力特性の向上を目的として、仕様の異なるセパレーター6水準 A、B、C、D、E、F を用いて積層セル評価を実施した。LFP 正極とアモルファス炭素系負極との組み合わせとした。

評価に用いたセパレーター仕様を表 14 に示す。

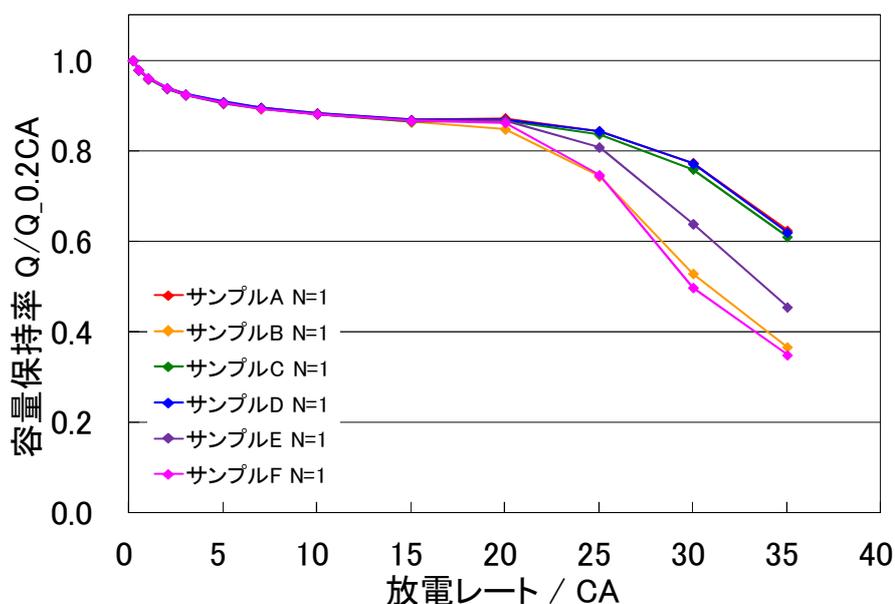
<表 14 評価セパレーター仕様>

サンプル名	仕様	厚み μm
A	ポリプロピレン系単層	25
B	不織布/片面セラミックコーティング	25
C	セルローズ系	28
D	ポリプロピレン系片面セラミックコーティング	25
E	ポリエチレン系両面セラミックコーティング	25
F	片面アルミナ層/ポリプロピレン/ポリエチレン	25

評価セルの正極組成は以下溶剤系 PVDF を用いた。セル設計容量は約 0.5 Ah とした。

《正極》 LFP 活物質 : 導電助剤 : PVDF = 84 : 10 : 6 (wt%)

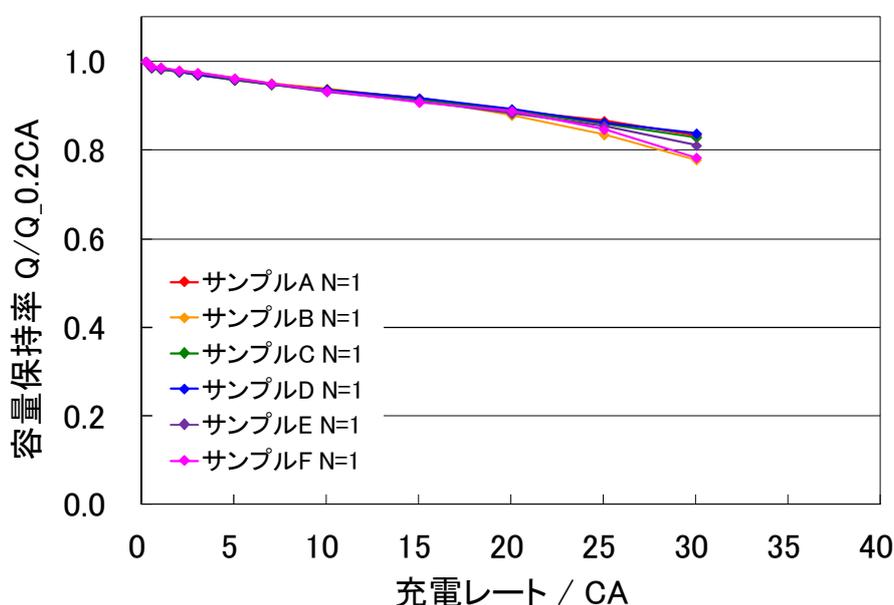
評価セルについて初期充放電試験を実施したところセパレーター品種の違いによる充放電挙動の差は確認されなかった。次に、35 CA までの放電負荷特性試験を実施した結果を図 7 に示す。



<図 7 評価セルの放電負荷特性 (セパレーター 6 種検討/容量保持率) >

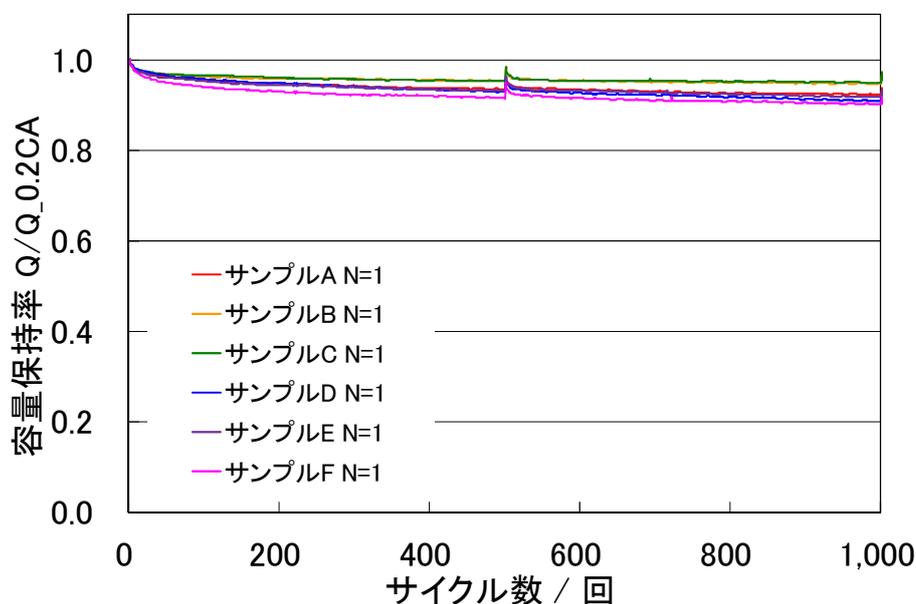
各評価セルの放電負荷特性試験において、20 CA 放電の放電容量保持率（0.2C 放電容量に対する各レートでの放電容量の比）は各セルとも 85 ～ 87 %となり、セパレーター品種の違いによる顕著な差は見られなかった。25 C 以上の放電レートでは顕著な差が確認された。特にサンプル A,C,D の保持率が高い傾向が得られた。

次に、充電負荷特性試験を実施した結果を図 8 に示す。充電負荷特性試験において、20 CA 充電の容量保持率（0.2C 充電容量に対する各レートでの定電流充電容量の比）は各セルとも 88 ～ 89 %となり、セパレーター品種の違いによる顕著な差は見られなかったが、25C 以上の充電レートでは性能差が確認された。特に放電負荷特性と同様にサンプル A,C,D の保持率が高い傾向が得られた。



<図 8 評価セルの充電負荷特性（セパレーター6種/容量保持率）>

次に、急速充放電サイクル特性試験を実施した。充放電レートは充電・放電ともに電流値 6 CA 条件にてセル電圧範囲 2.0-3.8V 範囲で実施した。1000 サイクルまでの容量保持率の結果を図 9 に示す。



< 図 9 評価セルの 6C サイクル特性 (セパレーター 6 種/容量保持率) >

6CA サイクル特性試験において、1000 サイクル目までの容量保持率 (1 サイクル目の放電容量に対する放電容量の比) についてセパレーター品種の違いによる性能差が確認された。1000 サイクル目における放電容量保持率はサンプル B とサンプル C で 95 % と最も高く、続いてサンプル A とサンプル E で 92 %、最も低い保持率を示したのはサンプル F で 90 % となった。

以上の結果より、評価セパレーター 6 品種について、セルの入出力特性向上にはサンプル A または D が適していると考えられるが、寿命特性も考慮した場合にはサンプル C が最も優れた性能を示すことが確認された。各セパレーターは様々な特性を有するため用途に適したセパレーターを最終選定する必要がある。

(2) 正極活物質評価_積層セル

LFPセルの入出力特性の向上を目的として、活物質の粒子径、比表面積、被覆炭素量など仕様の異なる正極活物質 LFP 3 品種 (A, B, C) を用いて積層セル評価を実施した。アモルファス炭素系負極との組み合わせにて、セパレーターには厚み $25\ \mu\text{m}$ のポリオレフィン系を選定した。

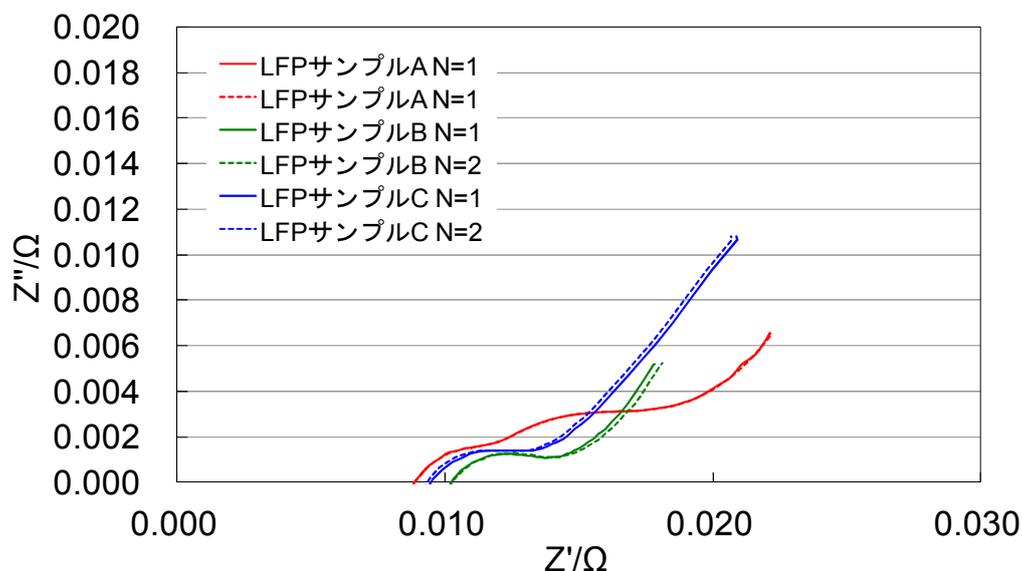
評価に用いた LFP 材料仕様及び正極配合組成を示す。また。セル設計容量は約 $0.5\ \text{Ah}$ とした。

<評価 LFP サンプル>

- ① LFP サンプル A (平均粒径 約 $9\ \mu\text{m}$ BET 比表面積 約 $8\ \text{m}^2/\text{g}$)
- ② LFP サンプル B (平均粒径 約 $9\ \mu\text{m}$ BET 比表面積 約 $11\ \text{m}^2/\text{g}$)
- ③ LFP サンプル C (平均粒径 約 $10\ \mu\text{m}$ BET 比表面積 約 $23\ \text{m}^2/\text{g}$)

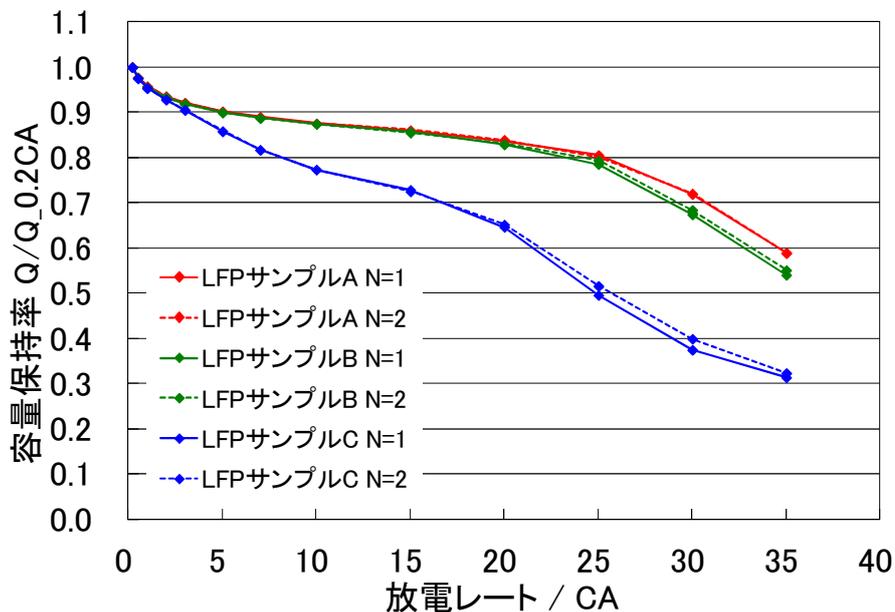
《正極》LFP 活物質 : 導電助剤 : PVDF = 84 : 10 : 6 (wt%)

評価セルについて SOC50%調節後に実施した交流インピーダンス測定の結果を図 10 に示す。周波数 $20\ \text{kHz}\sim 100\ \text{mHz}$ の範囲で、印加電圧 $10\ \text{mVp-p}$ とした。横軸 Z' は抵抗成分、縦軸 Z'' はリアクタンスを示した。LFP 種によってバルク抵抗が異なり、また円弧成分にも差が生じており活物質種により内部抵抗が異なることが確認された。



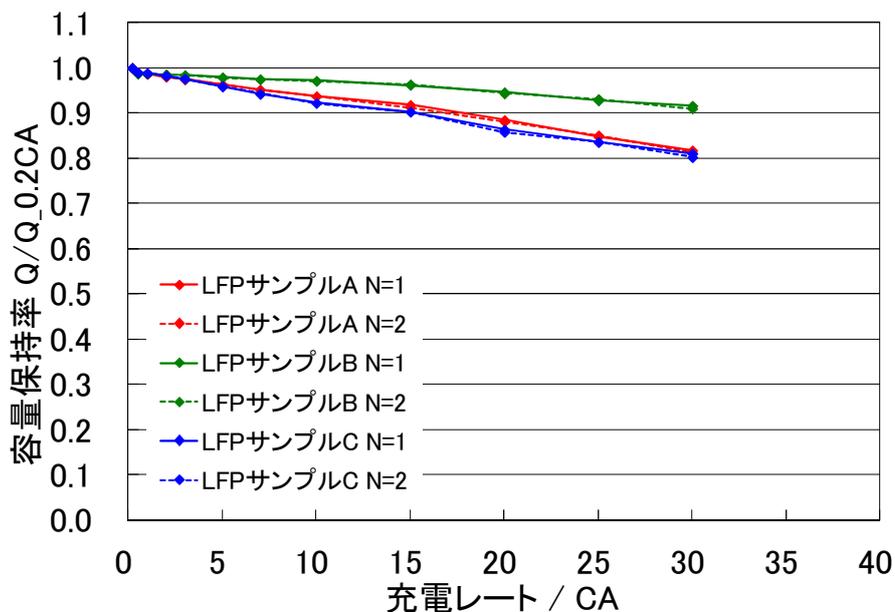
<図 10 各 LFP 材料におけるナイキストプロット (LFP3 種検討) >

次に放電負荷特性試験を実施した結果を図 11 に示す。



< 図 11 評価セルの放電負荷特性（LFP3 種検討/容量保持率） >

各評価セルの放電負荷特性試験において、5 CA 以上の放電レートで出力性能の顕著な差がみられ、20 CA 放電の放電容量保持率（0.2 CA 放電容量に対する各レートでの放電容量の比）は LFP サンプル A が最も高い保持率を示した。次に、充電負荷特性試験を実施した結果を図 12 に示す。



< 図 12 評価セルの放電負荷特性（LFP3 種検討/容量保持率） >

充電負荷特性試験において、5 CA 以上の充電レートで入力性能の差がみられ、20 CA 充電の容量保持率（0.2 CA 充電容量に対する各レートでの充電容量の比）は LFP サンプル B が 95 % と最も高い保持率を示したのに対して、LFP サンプル A と C は同等の保持率を示した。

以上の結果より、LFP 3 品種について、高比表面積タイプのサンプル B が優れた入出力特性を有すると考えられる。サンプル A は出力特性に最も優れるが、入力特性を重視する場合はサンプル B を用いることが確認された。

(3) 負極活物質評価_積層セル

LFP セルの入力特性の向上を目的として、アモルファス系炭素の活物質種として粒子径など仕様の異なる 4 品種（D, E, F, G）を用いて積層セル評価を実施した。LFP 標準品を用いて作製した正極との組み合わせにて、セパレータには厚み 25 μm のポリオレフィン系を選定した。評価に用いた負極活物質の仕様は下記の通り。

評価負極活物質

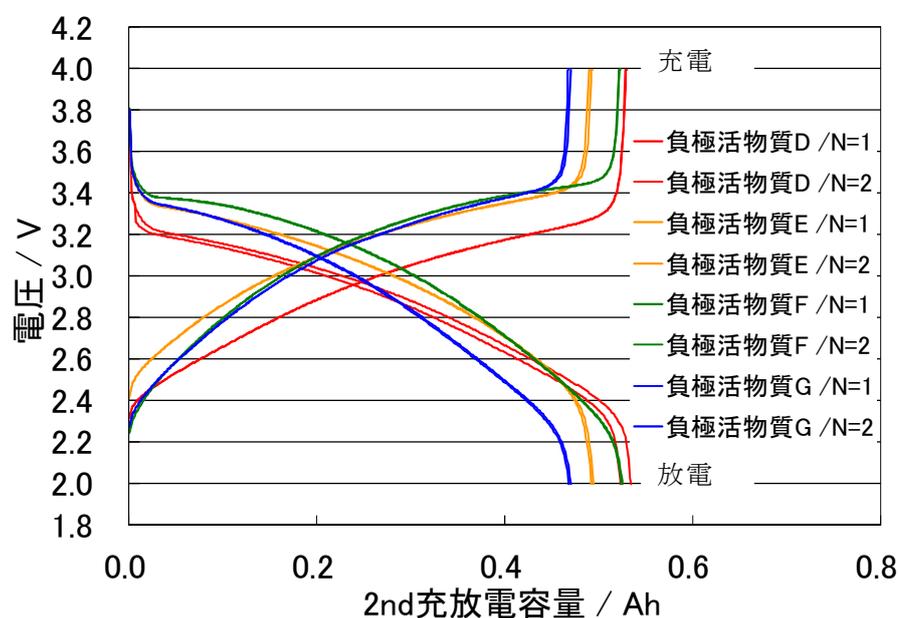
- ① 負極活物質 D（平均粒径 約 7 μm BET 比表面積 約 3 m^2/g ）
- ② 負極活物質 E（平均粒径 約 10 μm BET 比表面積 約 5 m^2/g ）
- ③ 負極活物質 F（平均粒径 約 5 μm BET 比表面積 約 7 m^2/g ）
- ④ 負極活物質 G（平均粒径 約 9 μm BET 比表面積 約 6 m^2/g ）

評価セルの電極組成は以下の通り。セル設計容量は約 0.5 Ah とした。

《正極》 LFP 活物質：導電助剤：PVDF = 84：10：6 (wt%)

《負極》 負極活物質：導電助剤：PVDF = 93：2：6 (wt%)

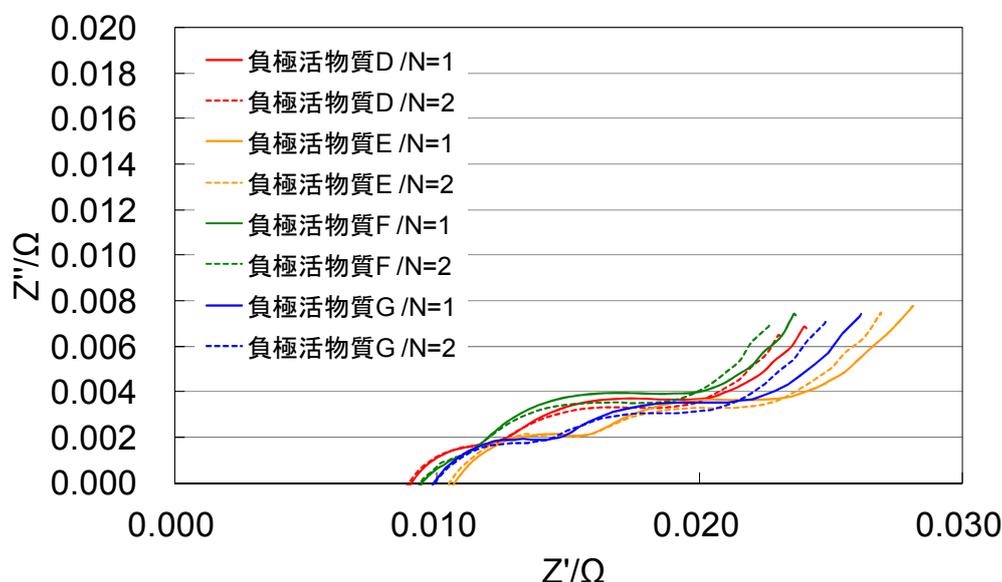
評価セルについて 0.2 CA 充放電試験の結果を図 13 に示す。



< 図 13 評価セルの 0.2 CA 充放電曲線 (負極活物質 4 種検討) >

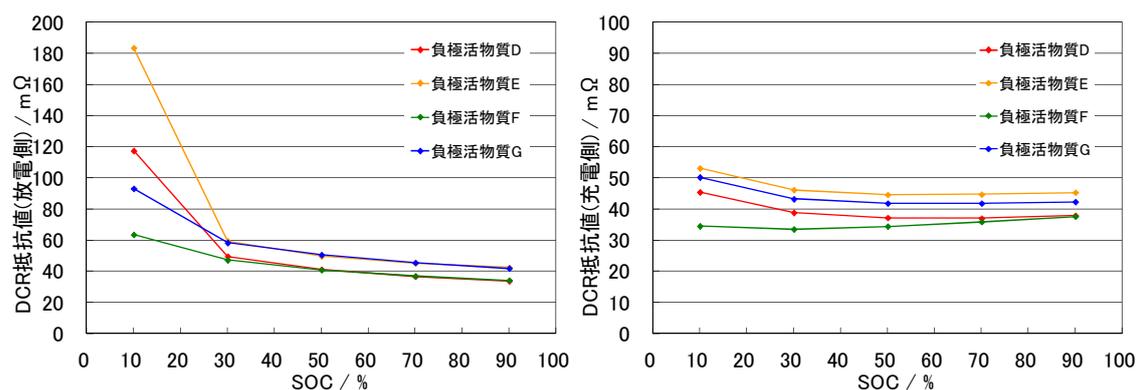
2nd 充放電における充電平均電圧は負極活物質 D が最も低い傾向を示したのに対して、放電平均電圧は負極活物質 F が最も高くなる傾向が見られた。

次に、評価セルについて SOC50%調節後に実施したインピーダンス測定の結果を図 14 に示す。周波数 20 kHz~100 mHz の範囲で、印加電圧 10 mVp-p とした。横軸 Z' は抵抗成分、縦軸 Z'' はリアクタンスを示す。



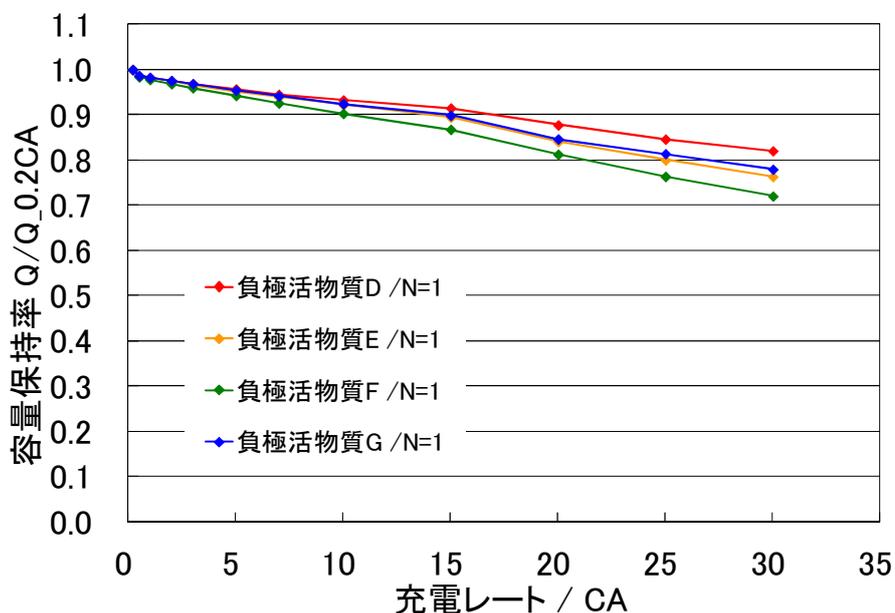
< 図 14 各負極材におけるナイキストプロット (負極活物質 4 種検討) >

次に、各充電状態(SOC %)にて測定した直流抵抗値 (DC-IR) を図 15 に示す。放電側、充電側ともに各 SOC で負極活物質 F が最も低い抵抗値を示した。



< 図 15 評価セルの DCR プロット (負極活物質 4 種検討/充電側) >

次に、充電負荷特性試験を実施した結果を図 16 に示す。



<図 16 評価セルの充電負荷特性（負極活物質 4 種検討/容量保持率）>

各評価セルの充電負荷特性試験において、5CA 以上の放電レートで負極活物質の違いによる入力性能の差がみられ、20CA 充電の充電容量保持率（0.2C 放電容量に対する各レートでの放電容量の比）は負極活物質 D が最も高かった。

以上の結果より、材質など仕様の異なる活物質を用いて入力特性の改善を試みたところ、負極活物質 D が最も高い性能を示した。また負極活物質 F は高い放電平均電圧を示すため出力密度の向上が期待できる材料であることがわかった。

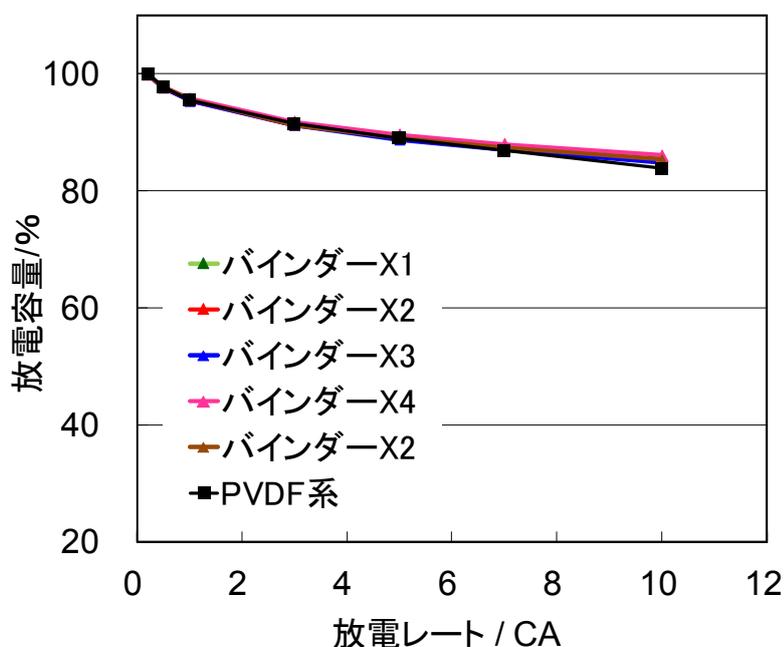
(4) 水系バインダー評価_単層セル

CMC 単独増粘剤と複数の水系バインダーを用いて活物質に LFP を用いた片面塗工電極を作製し、アモルファス炭素系負極との組み合わせにて小型単層セル評価を実施した。以下に評価した正極組成を示す。セル設計容量は約 30 mAh とした。

CMC 水系 LFP 活物質：導電助剤： CMC：バインダー-X1~5
= 86：10：2：2 (wt%)

PVDF 系 LFP 活物質：導電助剤：PVDF = 86：10：4 (wt%)

評価したバインダーX1~5 は各種樹脂（アクリル系、ウレタン系）の水系エマルジョンである。図 17 に各バインダーにおける放電負荷特性を評価し、その放電保持率を示した。



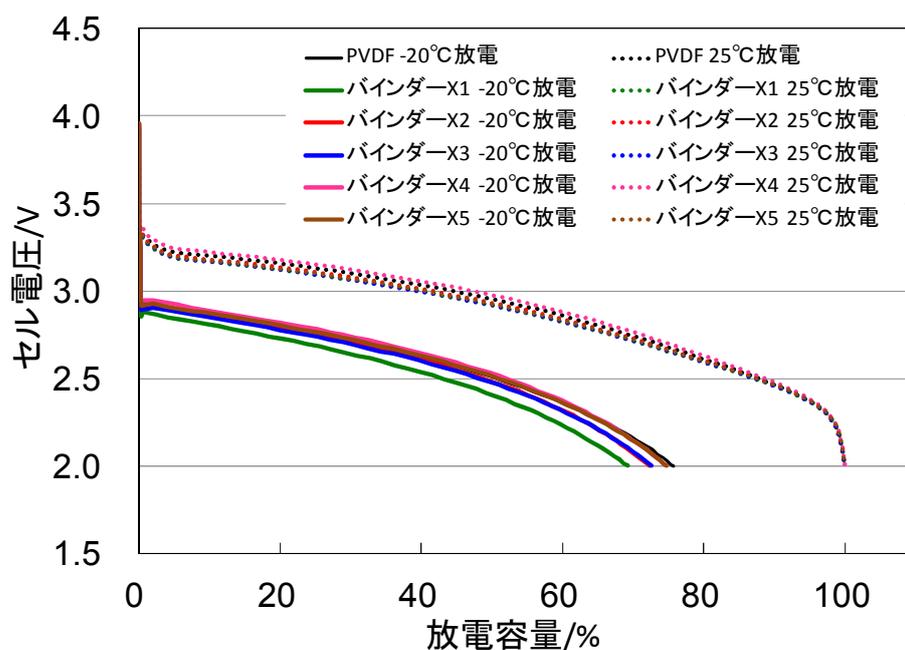
<図 17 各水系バインダーにおける放電負荷特性試験結果>

水系バインダーを複数用いて 10CA までの放電負荷を測定したところ、いずれのバインダーを用いても出力特性として溶剤系 PVDF 系と同等以上の性能を示す。

ここで各種の水系バインダーについて-20℃低温放電曲線の結果をまとめた。アイドリングストップ車用の電池特性としてコールドクランキング電流値規格があり低温始動性を評価する上で今後重要な評価条件となる。

今回は満充電状態からの 25℃1 CA 放電と-20℃ 1 CA 放電での容量変化

について評価した。図 18 にその結果を示した。低温放電特性を評価したところ、各バインダー種によって-20℃環境下における容量保持率に差が確認された。溶剤系 PVDF 系と同等性能が得られているものがバインダーX4であり、バインダー種によって低温での Li イオン移動に優位性の得られるバインダーを選定することができた。



< 図 18 各水系バインダーにおける低温放電試験結果 >

(5) バインダー評価_単層セル

CNF+CMC 併用、CMC 単独増粘剤（水系バインダー含む）と PVDF 系バインダーを用いて活物質に LFP を用いた片面塗工電極を作製し、アモルフラス炭素系負極との組み合わせにて小型単層セル評価を実施した。

以下に評価した正極組成を示す。セル設計容量は約 30 mAh とした。

PVDF 系 LFP 活物質：導電助剤：PVDF = 86：10：4 (wt%)

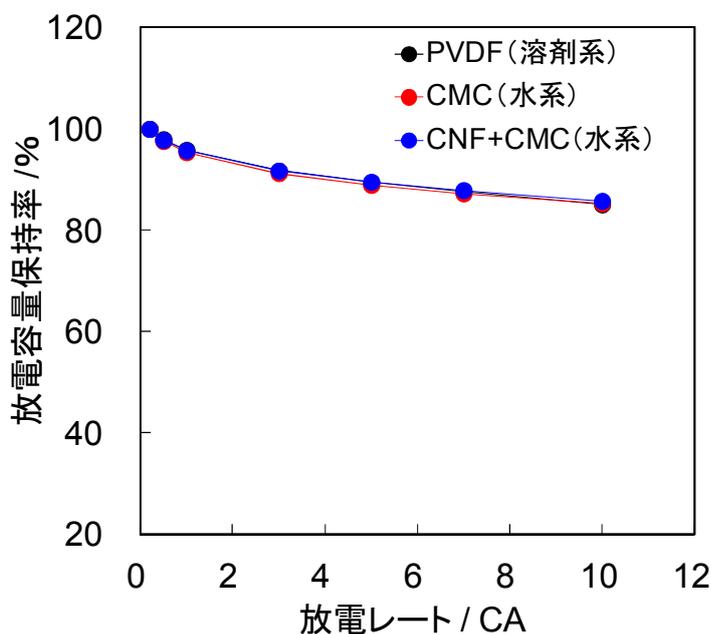
CMC 水系 LFP 活物質：導電助剤：CMC：バインダー-X

= 86：10：2：2 (wt%)

CNF+CMC 水系 LFP 活物質：導電助剤：CNF：CMC：バインダー-X

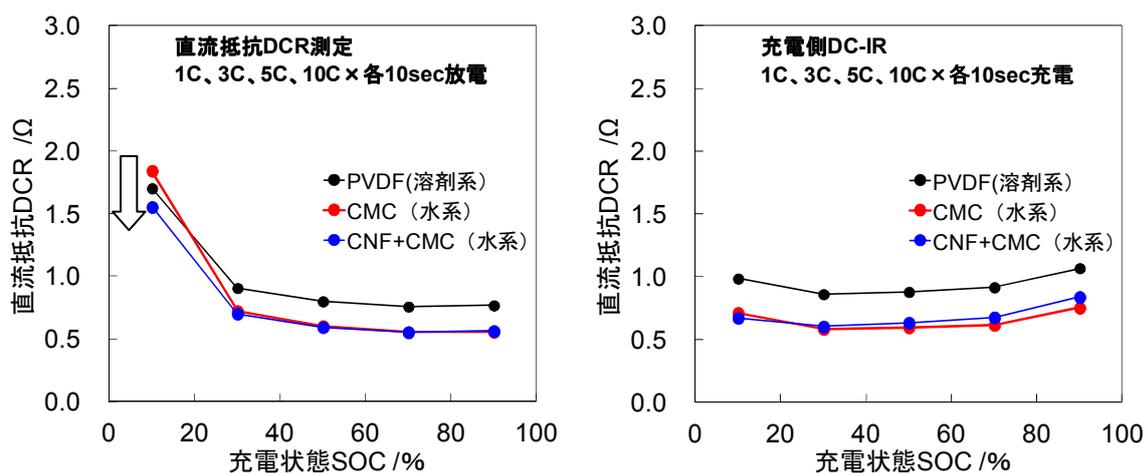
= 87：10：0.3：0.7：2 (wt%)

CMC 単独系、CNF+CMC 併用系と PVDF 系正極における放電負荷特性を評価し、その放電保持率の結果を図 19 に示す。何れのバインダー系においても同等の放電容量保持率が得られ、水系正極においても溶剤系と同等の性能が得られた。



<図 19 各バインダー系における放電負荷特性試験結果>

続いて各バインダー系における直流抵抗（DC-IR）測定結果を図 20 に示す。各充電状態（State of charge）における入出力特性として 1 CA、3 CA、5 CA、10 CA の 10 秒間の放電パルスあるいは充電パルスにおけるセル電圧変化を測定した。各充放電レート 10 秒後の電圧上昇あるいは電圧降下量から DC-IR を測定した。



< 図 20 各バインダー系における直流抵抗測定結果
(左：放電、右：充電) >

PVDF 系正極と比較して水系化正極は、入出力いずれも直流抵抗値が低下し低抵抗化することが確認された。また放電側について特に充電状態 10%程度において CNF+CMC 併用系が最も低い抵抗値を示した。

(6) バインダー評価_積層セル

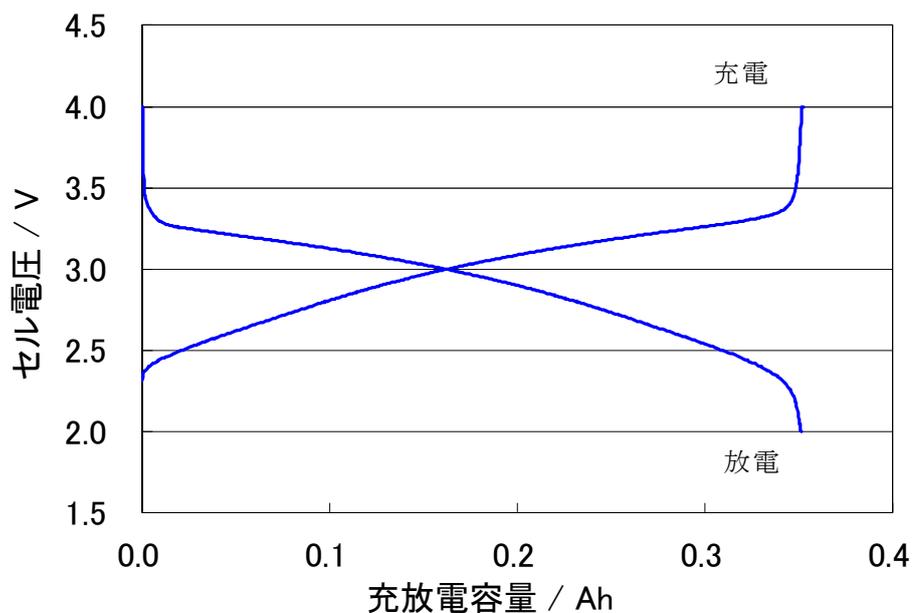
最後に CNF+CMC 増粘剤（水系結着剤含む）と PVDF 系バインダーを用いて活物質に LFP を用いた両面塗工電極を作製し、アモルファス炭素系負極との組み合わせにて小型積層セル評価を実施した。

以下に評価した正極組成を示す。セル設計容量は 0.35 Ah とした。

PVDF 系 LFP 活物質 : 導電助剤 : PVDF = 84 : 10 : 6 (wt%)

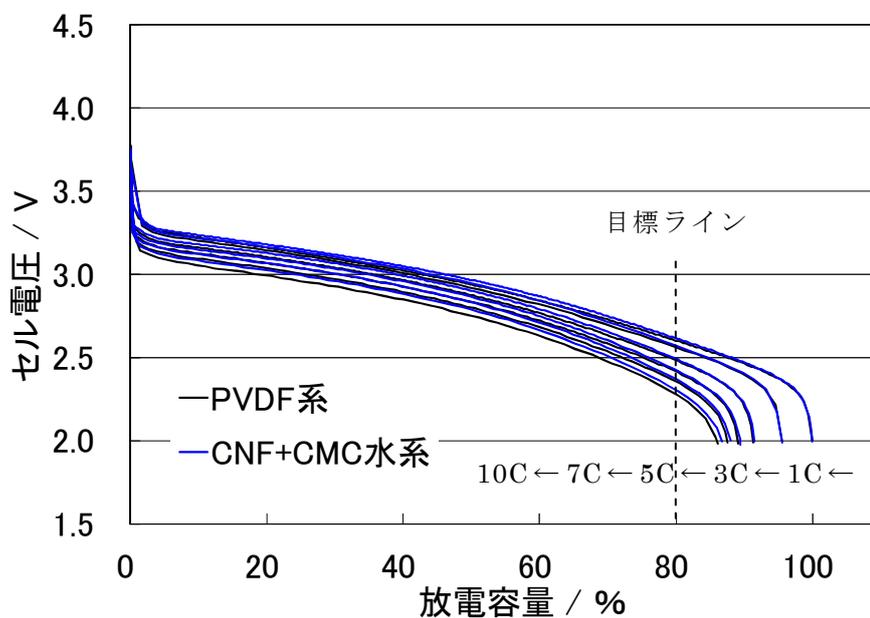
CNF+CMC 水系 LFP 活物質 : 導電助剤 : CNF : CMC : バインダー-X
= 87 : 10 : 0.3 : 0.7 : 2 (wt%)

CNF+CMC 水系正極における積層セルについて放電レート 0.2 CA での充放電曲線を図 21 に示す。積層セルにおいても設計する放電容量が確認された。



< 図 21 CNF+CMC 水系正極の 0.2CA 充放電曲線 >

次に CNF+CMC 水系正極と PVDF 系正極における放電負荷特性を評価し、その放電曲線を図 22 に示す。

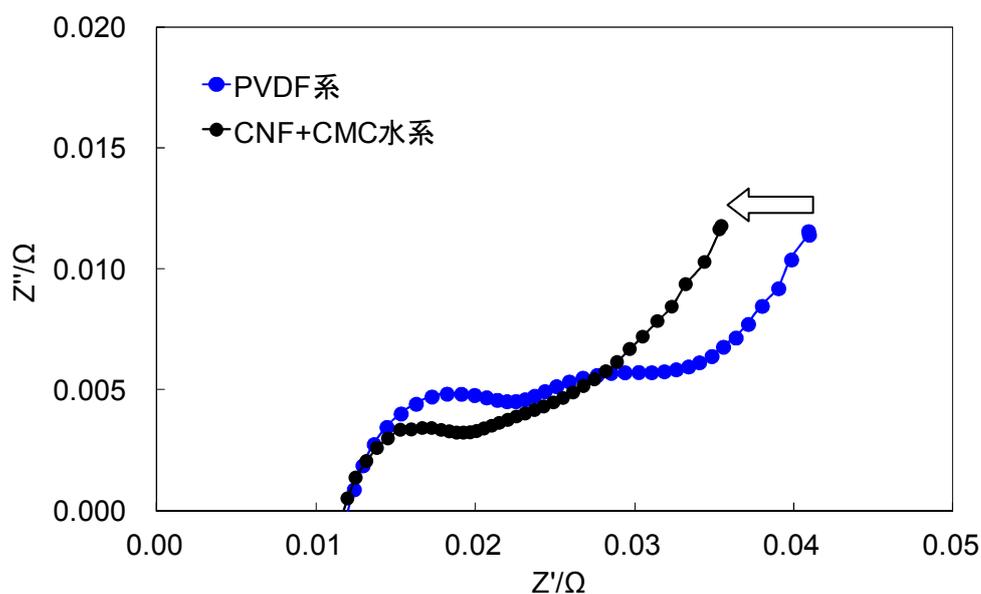


<図 22 CNF+CMC 水系及び PVDF 系正極の積層セルにおける放電曲線>

放電負荷特性の結果、CNF+CMC 水系正極セルにおける 5CA 放電保持率 89 % が得られ、PVDF 溶剤系正極セルと同等の性能を示し、目標性能を達成した。

得られた各セルについて交流インピーダンススペクトル測定をそのナイキストプロットを図 23 に示す。周波数 20 kHz~100 mHz の範囲で、印加電圧 10 mVp-p としました。横軸 Z' は抵抗成分、縦軸 Z'' はリアクタンスを示す。

CNF+CMC 水系及び PVDF 系との比較にて X 軸との交点であるバルク抵抗はほぼ同程度の数値を示したが円弧成分は CNF+CMC 水系にて低減する結果が得られた。このことから CNF+CMC 水系にて正極界面抵抗の低抵抗化が示唆された。



< 図 23 CNF+CMC 水系及び PVDF 系正極の積層セルのナイキストプロット >

(7) 結果概要と来年度の方針

CNF を用いた LFP 正極の水系化電極の検討を実施した。特に高入出力特性を重視した設計を中心に行い、小型積層セル (0.35Ah) にておいて 5C 放電保持率 89% が得られた。

溶剤系 PVDF バインダーと同等の出力性能を示し、水系正極化の基本設計を確立した。また水系正極は、交流インピーダンススペクトルや直流抵抗測定においてにても溶剤系正極と比較して内部抵抗の低減効果も確認された。また低抵抗化に伴って低温特性の改良も確認される結果も得られた。

CNF 系の水系正極について初期の入出力特性や低温特性について溶剤系 PVDF と同等以上の性能が得られたが、サイクル寿命特性等は評価途中であり来年度の取り組みとして引き続き継続する。評価条件は SBA 規格を模擬したサイクル寿命特性について性能評価を実施する。また中型積層セルの設計をスタートさせ 3~5Ah クラスのセル試作と性能評価を実施し実規模クラスでの性能検証について実施する。

一方で、ISS 車向け LIB については、入出力特性に優れたサブバッテリー (鉛二次電池との併用) が開発の中心となる調査結果が得られている。しかし、サブバッテリーの場合は自動車の軽量化や CO₂ 削減についての効果は低い。来年度は高入出力仕様だけでなく、電気自動車といった高エネルギー密度タイプのセル開発への CNF 適用も検討する。

8.まとめ

本事業で検証する CNF を適用した LIB は、ISS 車用に適した電池性能として、短時間の放電と回生充電、繰り返し使用に耐える寿命特性、さらに低温環境下での出力性が求められる。小型セルを用いて上記性能評価項目を踏まえた評価を実施し、実用化の確かな可能性を見出した。最終的には実用サイズのセルを試作し性能評価を実施することを計画している。

9.参考資料

- a) 近藤敏弘：自動車技術会，材料フォーラム，1（2000）
- b) 経済産業省・環境省：特定排出者の事業活動に伴う温室効果ガスの排出量の算定に関する省令
- c) 経済産業省：EV/PHV 普及に向けた経済産業省の取組について（2015年6月8日）
- d) Panasonic Technical Journal Vol.56 No.2 Jul.2010
- e) GS Yuasa Technical Report 2013年12月台10巻第2号「アイドリングストップ車用12Vリチウムイオン電池の開発」
- f) FB テクニカルニュース No.69号(2013.12)「マイクロハイブリッド車用液式 UltraBattery の実車評価」
- g) FB テクニカルニュース No.71号(2015.11)
- h) 新神戸テクニカルレポート No.22(2012-3)「軽自動車向け ISS 車用バッテリー」
- i) 新神戸テクニカルレポート No.20(2010-2)「ISS 車輻専用バッテリー」
- j) GS Yuasa Technical Report 2012年12月第10巻第2号「一般乗用車・アイドリングストップ車対応高性能自動車用バッテリー「ECO.R LONG LIFE」の開発」
- k) GS Yuasa Technical Report 2009年6月第6巻第1号「アイドリングストップ車用開放型蓄電池の開発」
- l) デンソーテクニカルレビュー Vol.8 No.1 2003「車輻の42V化」
- m) 富士キメラ総研「2008年エンブレ市場の展望とグローバル戦略」
- n) 機能性不織布、p9、(株)シーエムシー出版
- o) 2014 電池関連市場実態総調査下巻～注目材料技術・市場の全貌～、(株)富士経済
- p) 経済産業省資源エネルギー庁総合エネルギー統計検討会事務局「2005年度以降適用する標準発熱量の検討結果と改訂値について」