

平成 29 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)

成果報告書

平成 30 年 3 月 16 日

第一工業製薬株式会社

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、チキソトロピー性、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」という。）の電極製造にセルロースナノファイバー（以下「CNF」という。）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。車載用鉛二次電池をこの特異的なサイクル特性を有する小型のLIBに置き換えることで車体を軽量化し、燃費を向上させることで、自動車由来とするCO₂の排出削減効果の検証を行うこと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」という。）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」という。）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の試作製造に高い技術力をもつエレクセル株式会社が共同実施者として参画した。

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特性が求められる。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した。また、正極材料として主にリン酸鉄リチウム（以下「LFP」という。）を用いて検討した。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。

さらに、本事業での成果を活かし、小型、超小型モビリティなど電動車向けEV用電池への展開も検討した。CNFを適用した水系電極を高容量化できれば、さらに多くのCO₂削減効果が期待できる。

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を用いて水系化した塗工液について物性を評価した。正極構成材料のひとつである導電助剤は水に対して難分散性であるものが多いが、CNFを分散剤に用いる事により、分散性が顕著に向上する事を確認した。さらに、CNFの構造を導電助剤に吸着しやすい構造に最適化することで、導電助剤の分散性がさらに向上する事を見出した。

ISS車向けの電池において、CNFを含まない水系LFP正極、PVDFを用いた溶剤系LFP電極の場合では導電助剤の量を9部から4部に低減すると

10C 放電保持率は低下した。一方、CNF 含有 LFP 水系正極を用いた評価電池は導電助剤を 4 部に低減しても 10C 放電保持率は低下しなかった。その結果、電池の放電容量を約 5% 向上させる事ができた。

マイクロ EV を想定した高容量電池仕様に合わせた条件にて、CNF 含有水系正極を用いた単層ラミネート電池が 5C 放電保持率：90% を示し、溶剤系正極を用いた電池と同等以上の放電特性を示すことを確認した。以上の結果から、CNF 含有水系塗料は ISS 用、マイクロ EV 用のいずれの LIB でも使用可能であることを確認した。

負極材料として、高容量材料として産業利用が始まっているシリコン系材料について CNF 添加効果を検証した。SiO 系負極にポリビニルアルコール (PVA) と CNF を複合化させたバインダーを組み合わせる事によって、PVA + カルボキシメチルセルロース (CMC) バインダーと比較し電極の剥離強度、電池寿命特性、電池出力特性が改善された。

次世代の高容量正極材料として期待されている硫黄系正極材料について、CNF 添加効果を検証した。疎水性の硫黄系材料は溶剤系塗料では硫黄が溶け出し、水系では分散が難しいという課題があった。この硫黄系正極活物質に硫黄変性 CNF を表面被覆することで、優れた放電性能を保持したまま、高い水分散性を付与できることを見出した。

開発した SiO 系負極、硫黄系正極を用いた 1Ah クラスのラミネート電池を試作し、安全性試験 (釘差し試験) を実施した。三元系正極とグラファイト負極からなる従来電池と比較し、温度上昇、破裂がみられず優れた安全性が示された。以上の結果より、シリコン系材料を始めとした高容量電池材料に対しても CNF を添加することの有効性を確認することができた。

共同実施者のエレクトセルにおいて、LFP を正極材料として CNF を添加した水系塗工液、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。ISS 車用途向けとして、重量エネルギー密度が約 95Wh/kg、放電容量が約 3Ah の中型積層セルを試作し、CNF 含有水系正極を用いた電池は溶剤系正極を用いた電池と同等の放電保持率を得ることができた。また、CNF 含有水系正極を用いた電池は既存の溶剤系電池よりも高温サイクル試験にて 2000 サイクル目における放電容量保持率で約 10% の向上を示した。

次に、ISS 車用鉛蓄電池の SBA 規格に一部準拠する形で単セルの寿命特性評価を実施した。3Ah クラスの CNF 含有 LIB を用いて、パルス放電時の 1 秒後電圧を測定したところ、12 万サイクル経過後も高いセル電圧を保持できていることを確認した。その結果、試作した CNF 含有 LIB は規格値及び市販の ISS 用鉛蓄電池との比較において約 3 倍以上の高い寿命特性を

有する見通しを得た。さらに、CNF含有LIBは優れた出力特性を示すため、鉛電池より搭載容量を低減できると想定した結果、市販ISS車用鉛電池と比較して電池重量をおよそ1/3に削減できる見通しが得られた。

マイクロEV用途を想定した高容量化のため、正極の厚膜化の検討を実施した。CNF含有水系化電極の配合組成及び電極作製条件を検討することにより、電極重量でISS仕様電極の約2.2倍の厚膜化を実現した。さらに実用サイズでの性能実証のため、セル容量35Ahクラスの51V動力用プロトタイプ電池を試作した。12V補機用CNF系LIBバッテリーも同時に試作し、小型EV試験車輦に搭載して走行テストによる実装試験を実施した。

本事業で得られた成果をもとに、ISS車、及びマイルドハイブリッド車、マイクロEV用LIBに対する、CNF活用によるCO₂削減効果を算出した。「CNFを用いた自動車製品に関するLCAガイドライン(案)(平成28年3月)」に準拠し、製造時のCO₂排出量は論文などの二次データ、走行時のCO₂排出量は実証試験より導出した電池重量削減効果を基に算出した。その結果、いずれのケースも走行時におけるCO₂削減効果が大きく、走行距離として10万km/10年の条件にて、1台あたりのCO₂削減量として、ISS車：0.086t-CO₂、マイルドHV：0.008t-CO₂、マイクロEV：0.049t-CO₂が得られた。

以上、CNFを用いることで高入出力特性に優れた正極設計が可能となり、安定な水系塗工液を得ることができた。小型及び実用サイズセルでの高速充放電評価試験においても既存の溶剤系と同等以上の性能を確認できた。さらに、マイクロEVを想定した高容量設計についてもプロトタイプ電池での実証に成功し、今年度の目標を達成できた。

本事業で得られた成果をもとに、CNF含有LIBの社会実装を進め、CO₂削減を具現化するため、電池メーカー、自動車メーカーへの技術紹介、材料紹介を積極的に進めていく所存である。

Summary

DKS 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. DKS Co., Ltd., which has CNF and battery material development capabilities, and Elexcel Corporation, an affiliate company with high technical capabilities for manufacturing LIB prototypes, participated in jointly conducting the project.

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. After evaluating the above performance criteria using a small cell, we eventually evaluated performance for an actual-size cell prototype. 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.

Furthermore, we also considered deploying the results from this project for electric vehicle (EV) batteries, such as for compact and ultra-compact EV applications. It was expected that increasing the capacity of water-based electrodes that utilize CNF could provide additional CO₂ reductions.

Using LFP as the cathode material, DKS Co., Ltd. verified the physical properties of the water-based coating slurry containing CNF. Though many conductivity enhancers, which is one of the materials contained in cathode

materials, have poor dispersibility in water, the results confirmed that using CNF as a dispersing agent significantly improves dispersibility. Furthermore, it was found that even higher dispersibility of the conductivity enhancer could be achieved by optimizing the CNF structure to maximize adsorption to the conductivity enhancer.

In ISS vehicle batteries with water-based LFP cathodes that contain no CNF or solvent-based LFP electrodes made with PVDF, decreasing the conductivity enhancer content from 9wt% to 4wt% decreased the discharge retention rates at 10 C. However, when the conductivity enhancer content was decreased to 4wt% in the evaluation battery made using water-based LFP cathodes that contain CNF, the discharge retention rates at 10 C did not decrease. As a result, the battery discharge capacity could be increased by about 5 %.

Using conditions based on high-capacity battery specifications intended for micro-EVs, the discharge retention rates at 5 C was 90 % for a single-layer laminated battery using water-based cathodes containing CNF, which confirmed equivalent or better discharge properties than for batteries with solvent-based cathodes. The above results confirm that water-based coatings containing CNF can be used for either ISS or micro-EV LIB applications.

In addition, we verified the effectiveness of adding CNF to silicone-based materials, which have started being used in industry as a high-capacity anode material. Combining SiO-based anodes with a composite polyvinyl alcohol (PVA) and CNF binder improved the electrode peeling strength, battery life, and battery output characteristics, compared to a composite PVA and carboxymethylcellulose (CMC) binder.

In addition, we also verified the effectiveness of adding CNF to sulfur-based materials anticipated for use as next-generation high-capacity cathode materials. Hydrophobic sulfur-based materials have had problems with sulfur leaching out with solvent-based coatings and poor dispersibility with water-based coatings. However, we found that high dispersibility in water could be achieved while maintaining excellent discharge performance by coating the surfaces of the active substance in sulfur-based cathode materials with sulfur-modified CNF.

A prototype 1 Ah-class laminated battery made using the SiO-based anodes and sulfur-based cathodes that were developed was tested for safety (nail penetration test). It showed superior safety, with no temperature increases or ruptures, compared to existing batteries with ternary oxide cathodes and graphite anodes. These results confirmed the effectiveness of adding CNF to silicone-based materials and other high-capacity battery materials.

At joint testing partner Elexcel Corporation, performance was evaluated using actual battery cells made with amorphous carbon anodes in combination with LFP cathodes coated with a water-based coating slurry containing CNF, or cathodes coated with a typical PVDF solvent-based coating slurry for comparison purposes. For ISS vehicle applications, medium-size multilayer prototype cells with an energy density per unit weight of about 95 Wh/kg and discharge capacity of about 3 Ah were prepared, which achieved about the same discharge retention rates in a battery with water-based cathodes containing CNF as a battery with solvent-based cathodes. Furthermore, in high-temperature cycle testing, the battery made with water-based cathodes containing CNF had about 10 % higher discharge capacity retention rate after 2000 cycles than the existing solvent-based battery.

Next, battery life characteristics were evaluated in a single cell that was partially compliant with SBA standards for lead-acid batteries used in vehicles with an idle stop system. Measuring the voltage one second after pulse discharges of a 3 Ah-class LIB containing CNF confirmed that cell voltage remained high even after 120,000 cycles. Based on those results, it was confirmed that the battery life characteristics of the prototype LIB containing CNF would be about three times longer, compared to the value specified in standards and the value indicated for a commercial lead-acid battery intended for ISS applications. Also, due to the superior output characteristics of the LIB containing CNF and an expected reduction in on-board capacity requirements, it was expected that it could reduce battery weight to 1/3 the weight of a commercial lead-acid battery intended for ISS applications.

To increase capacity for assuming micro-EV applications, increasing the cathode thickness was evaluated. By evaluating the composition and manufacturing conditions of the water-based electrodes containing CNF, about 2.2 times thicker electrode were achieved than specified in typical ISS batteries, in terms of electrode weight. To verify performance in an actual size, a prototype battery was prepared for 51 V power supply with a 35 Ah-class cell capacity. A prototype LIB containing CNF for 12 V auxiliary devices was also prepared and installed in a small EV test vehicle for actual road testing.

Based on the results achieved from the project, the reduction in CO₂ from using CNF in LIBs was calculated for idle stop vehicles, mild hybrid vehicles, and micro-EVs. Furthermore, in accordance with LCA guidelines for automotive products using CNF, CO₂ emissions during manufacturing was calculated based on secondary data from research papers and other sources, and CO₂ emissions

during driving calculated based on battery weight reduction effects derived from actual verification testing. Results for both cases indicated that CO₂ reduction effects were greater during driving and that, given a driving distance of 100,000 km per ten years, the CO₂ reduction per vehicle would be 0.086 tons CO₂ for ISS vehicles, 0.008 tons CO₂ for mild hybrids, and 0.049 tons CO₂ for micro-EVs.

As described above, using CNF enables the design of cathodes with superior high input/output characteristics and it enables stable water-based coating slurries. High-speed charge/discharge test results confirmed that performance in small and actual size cells is equivalent or better than existing solvent-based cells. Additionally, we achieved this year's goal by successfully verifying CNF use in an actual prototype high-capacity battery designed for micro-EV applications.

Based on the results achieved from the project, we intend to contribute to society by promoting the actual use of LIBs containing CNF, and actively present the technology and materials to battery and automobile manufacturers in order to achieve CO₂ reductions in practice.

目 次

1. 事業概要と目的	11
1-1. 本事業体制とスケジュール	12
1-2. 本事業における CO2 削減フロー	13
1-3. 実用化に向けた課題	14
1-4. 昨年度までの実績概要	14
1-5. 今年度実施目的・項目	16
2. CNF を用いた高入出力 LIB 水系化正極の技術確立	17
2-1. リン酸鉄リチウム系正極材料について	17
2-2. 水系塗料用 TOCN の構造最適化検討	17
2-2-1. 導電助剤の分散評価：分散剤比較	18
2-2-2. TOCN 構造による分散性能の違い	23
2-2-3. TOCN と他ナノセルロースの分散性能比較	26
2-2-4. TOCN の他種導電助剤に対する分散性能評価	28
2-2-4. まとめ	30
2-3. CNF 含有電極の電池特性評価	31
2-3-1. 高入出力仕様電極の導電助剤量低減による高容量化検討	31
2-3-2. 高容量仕様電極評価：ハーフセル試験	36
2-3-3. 高容量仕様電極評価：フルセル評価	39
2-3-4. まとめ	42
3. 次世代の電池構成材料への CNF 添加検討	43
3-1. CNF 複合硫黄系材料の合成と正極の開発	43
3-1-1. 硫黄変性 CNF の合成、評価	43
3-1-2. 硫黄変性 CNF と硫黄系活物質の複合化	44
3-2. CNF 複合 PVA バインダーを用いた SiO/C 混合系負極の開発	47
3-3. CNF 適用正負極を用いた電池の大型化とその安全性評価	49
3-4. まとめ	51
4. CNF 系水系化電極を用いた ISS 車用 LIB の課題抽出	52
4-1. 積層セルでの中型 3Ah セルの評価	53
4-1-1. 電池試作①：入出力重視設計	53
4-1-2. 電池試作②：エネルギー密度向上検討	58
4-2. ISS 車用 LIB 試作及び ISS 車用鉛蓄電池との特性比較	60
4-3. 高エネルギー密度セルの検討	64
4-3-1. CNF 水系化正極の厚膜化（ラボセル）	64
4-3-2. 水系正極における塗工性の改善検討 1（CMC 品種）	67
4-3-3. 水系正極における塗工性の改善検討 2（電極組成）	72

4-4. 大容量プロト電池試作（エネルギー密度重視設計）	77
4-5. マイクロ EV 用途大容量 LIB 実証評価	81
4-6. 高容量三元系正極材への CNF 適用検討（ラボセル）	86
4-7. まとめ	89
5. CO2 排出削減効果の検証	90
5-1. 自動車一台当たりの CO2 削減効果の検証	90
5-1-1. 試算手法・条件	90
5-1-2. 走行時における CO2 排出量試算	91
5-1-3. 製造時における CO2 排出量試算	94
5-1-4. CO2 削減効果検証	96
5-2. 該当部品普及による CO2 排出削減量試算	96
5-3. まとめ	99
6. 総括	100

1. 事業概要と目的

セルロースナノファイバー（以下「CNF」という。）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。取組み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する事による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シングルナノファイバーサイズに調整した少量の 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 (TOCN) に着目し、これまでに特異な増粘特性、チキソトロピー性、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」という。）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バインダー、難燃性イオン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、本事業の共同実施者であるエルクセル(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を含まない活物質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と、エルクセル(株)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 LIB が創生できる。LIB に CNF を適用することで高性能化を達成し、現在主流のアイドリングストップ車（以下「ISS 車」という。）用鉛二次電池を軽量の 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ことが本事業の目的である。

1-1. 本事業体制とスケジュール

本事業開始時における、実施体制を表 1-1 に示す。平成 27 年度に事業を開始し全体として 3 年計画である。

表 1-1. 本事業の実施体制

【事業代表者】 第一工業製薬(株)	【共同実施者】 エレクセル(株)
【業務内容】 A) CNF を用いた高入出力 LIB 水系 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 CO2 排出削減効果の検証	【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 F) CNF 系水系化電極を用いた電動 自動車用リチウムイオン二次 電池の課題抽出 (平成 28 年度より追加検討)

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も 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う(C)。さらに、平成 28 年度からの追加検討として、本事業での成果を活かし、小型、超小型モビリティなど電動車向け EV 用電池への展開も検討する(F)。CNF を適用した水系電極を高容量タイプの LIB にも用いる事ができれば、さらに多くの CO2 削減効果が期待できる。

1-2. 本事業における CO2 削減フロー

LIB 製造工程は図 1-1 の通りであり、各工程の本事業との関係を示す。

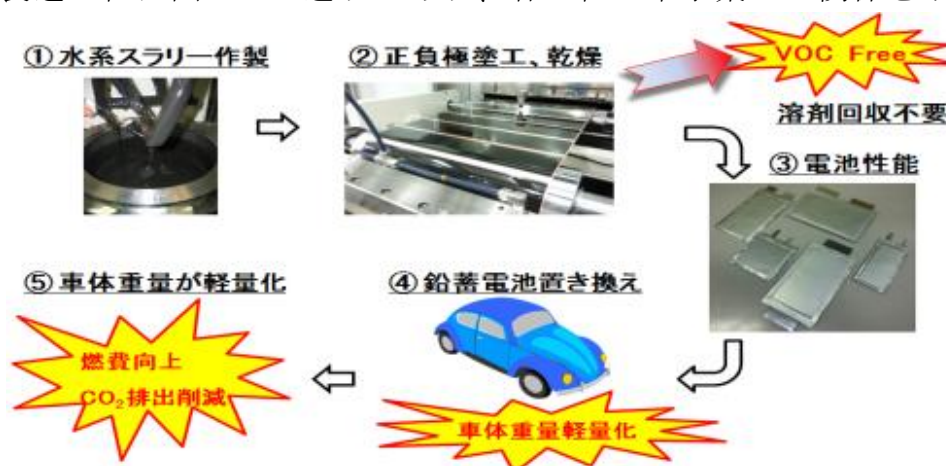


図 1-1. 電池製造工程と CO2 削減

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。

1-3. 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 のリサイクル体制の確率も望まれる。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。

また、平成 28 年度からの追加検討中である、CNF 系水系化電極を小型、超小型モビリティなど電動車向け EV 用電池へ展開する検討においては、既存の電動車に使用されている蓄電池（鉛蓄電池、LIB）と比較して、性能面、コスト面、環境負荷の点で優れている点をどれだけ実証できるかが課題である。

1-4. 昨年度までの実績概要

- 平成 27 年度に本事業にて取り組んだ項目、及び実績概要を下記に示す。
- ・ 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。
 - ・ 作成した水系化電極は溶剤系 PVDF バインダーを用いた電極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、交流抵抗測定や直流抵抗測定において溶剤系正極と比較して内部抵抗の低減が確認された。また低抵抗化に伴い低温特性の改良も確認された。
 - ・ 既存の高容量正極材料である LCO 及び次世代高電圧正極材料 LNMO を用いた電池のサイクル特性評価において、CNF 添加量増加とともに寿命特性改善を確認した。
 - ・ ISS 車に必要な性能、評価項目、普及のために必要な実施項目を調査した。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、ISS 車用電池として使用できる可能性が高いことを確認した。
 - ・ 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た。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初期想定よりも低いことが明らかとなった。

- 平成 28 年度に本事業にて取り組んだ項目、及び実績概要を下記に示す。
- 正極構成材料のひとつである導電助剤のアセチレンブラックは難分散性であるが、CNF を分散剤に用いることにより、使用しないものと比較してホモディスパーでの分散処理時間が約半分に短縮された。
 - ホモディスパーにて作製した CNF 含有水系正極塗料は CNF を含まない水系塗料と比較して導電助剤の粗大粒子の大幅な低減がみられた。CNF を用いることにより、これまででは困難であったホモディスパーのような簡易的な装置のみで水系正極塗料が作製できることを明らかにした。
 - CNF 含有水系塗料から作製した電極と、バインダーとしてポリフッ化ビニリデン（以下「PVDF」という。）を用いた NMP 溶剤系塗料から作製した ISS 車用仕様電極の電池性能を比較した。コインセルに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 水系電極は溶剤系電極と同等レベルの 10C、20C 放電負荷特性を示した。さらに、10C での長期サイクル試験結果により、CNF 含有電極は CNF を含まない電極と比較し、高い寿命特性を示す可能性が示唆された。
 - 負極材料として、次世代の高容量材料として期待されているシリコン系材料について CNF 添加効果を検証した。SiO 系負極にポリビニルアルコール（PVA）+CNF 複合バインダーを組み合わせる事によって、PVA+カルボキシメチルセルロース（CMC）バインダーと比較し寿命特性、出力特性が改善された。
 - LFP を正極材料とし CNF を添加した水系塗工液、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。放電容量が約 3Ah の中型積層セルにて、CNF 含有水系と既存 PVDF 溶剤系の正極を比較したところ同等の放電保持率を得ることができた。また、CNF 含有水系正極セルは既存の溶剤系セルよりも高温サイクル試験にて良好な放電容量保持率を示した。
 - ISS 車用鉛蓄電池の SBA 規格である寿命試験に一部準拠する形で模擬した試験条件にて単セル評価を実施した。パルス放電時の 1 秒後電圧を作製した 3 Ah クラスの CNF 含有 LIB にて測定したところ、規格値及び市販の ISS 用鉛蓄電池カタログ値との比較において 20,000 サイクル程度の評価で高いセル電圧を保持できている事を確認した。

1-5. 今年度実施目的・項目

昨年度の実施結果を踏まえて、最終年度である今年度は、
①CNFを用いたISS車用LIBの性能評価、プロトタイプ電池実証
②CNFを用いたマイクロEV用LIBの性能評価、プロトタイプ電池実証
の大きく二つの案件について検討を実施した。さらに、CO2削減効果の試算については、LCA法による算出を実施した。

今年度の検討項目及び到達目標は下記の通りである。

【第一工業製薬】

<検討項目>

- ・CNFを用いたLIB水系化正極の技術確立
- ・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
- ・CO2削減効果の検証

<到達目標>

- ・CNFを用いた高入出力仕様LIB水系化正極にて、従来組成より放電容量を4%以上向上かつ、10C放電保持率80%以上を達成する。
- ・EV向け高容量仕様（電極重量：～13mg/cm²）にてCNF含有水系電極が溶剤系と同等以上の放電特性を示す。
- ・ISS車、及びマイルドハイブリッド車を含めた小型EV用LIBに対する、CNF活用によるCO2削減効果を算出する。

【エレクセル】

<検討項目>

- ・CNF系水系化電極を用いたISS車用LIBのプロトタイプ電池試作・性能評価
- ・CNF系水系化電極を用いた小型EV用LIBのプロトタイプ電池試作・性能評価

<到達目標>

- ・目標性能：試作電池の10C放電保持率80%以上。
- *評価条件：ISS車用鉛蓄電池に規定されるSBA S 0101の模擬評価で鉛電池と性能比較を行う。
- ・プロトタイプ電池として10～20Ahクラスを試作。重量エネルギー密度100Wh/kgを達成する。

2. CNF を用いた高入出力 LIB 水系化正極の技術確立

LIB の正極に CNF を活用した、正極塗工液の水系化検討及び電池特性評価に関し、昨年度までの結果を踏まえて、塗料組成の最適化を行った。まず、難分散材料である導電助剤の分散に適した CNF 構造の探索を実施した。続いて、正極材料としてリン酸鉄リチウム（以下「LFP」という。）を用い、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。比較対象として、現状 LIB の正極用バインダーとして主流である PVDF を用いた溶剤（NMP）系塗料を用いて評価を行った。

2-1. リン酸鉄リチウム系正極材料について

ISS 用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した。LFP は強固なオリビン結晶構造をとり、Li イオンの脱挿入反応時に体積変化がほとんど起こらず、そのため安全性が高く、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。

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。

2-2. 水系塗料用 TOCN の構造最適化検討

本事業で使用する CNF は第一工業製薬が製造・販売している TEMPO 酸化セルロースナノファイバー（以下「TOCN」という。）であり、パルプを TEMPO により化学的に酸化させた後、ナノサイズに解繊したものである。

図 2-1 に使用した TOCN の構造模式図を示す。繊維径が 3-4nm のセルロースマイクロファイブリル表面に規則的にカルボン酸基が並んだ構造をしており、そのため特異的な分散機能、粘度調整機能を示すことが特徴である。この TOCN の機能を活用し、これまでに CMC（カルボキシメチルセルロース）及び水系樹脂バインダーと組み合わせることで、良好な水系正極の作製に成功している。本節では TOCN の水系塗料への添加効果について、TOCN の構造との相関を調べることで、水系塗料用 TOCN の最適構造についての知見を得る事を目的に各種評価を実施した。

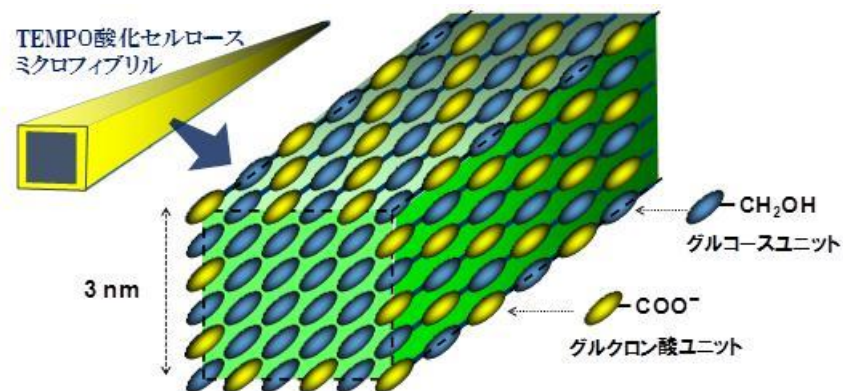


図 2-1. 使用 CNF (TEMPO 酸化 CNF : TOCN) の模式図

2-2-1. 導電助剤の分散評価：分散剤比較

<背景・目的>

平成 28 年度の検討結果より、CMC/TOCN の併用が導電助剤の分散性向上に寄与することが明らかとなっている。そこで、各種電池用分散剤や他社製品との比較を行い、TOCN の有する分散性が優位性を持つのかを確認した。なお、分散物は難分散性の導電助剤：アセチレンブラック(AB)で統一した。

<検討内容>

① 塗料作製

分散液の調製方法例を図 2-2 に示す。分散装置としてホモディスペー(プライミクス社製)を使用し、分散条件(ディスペー回転数)は検討ごとに調整した。分散時間の上限は 90 分とした。スラリーの塗料固形分は、CMC 乾燥減量を確認の上、いずれも 6wt% に統一した。

② 塗料分散試験評価

粗大粒子径の評価については、グラインドメーター(10-50 μm 粒子径測定可能)を用いて作製途中の導電助剤分散スラリーの粗大粒子を確認し、塗料の分散性経時変化を評価した。

③ 粘度評価

B 型粘度計を用いて、各回転速度での導電助剤分散液の粘度を測定した。用意したサンプル(100 mL ディスポカップ)をガラス棒でゆるくかき混ぜた後、ローターを取り付け測定開始し、2 分経過後の数値を読み取った。粘度測定値よりチキソトロピーインデックス値(=TI 値:6 回転の粘度/60 回転の粘度の値)を併せて算出した。

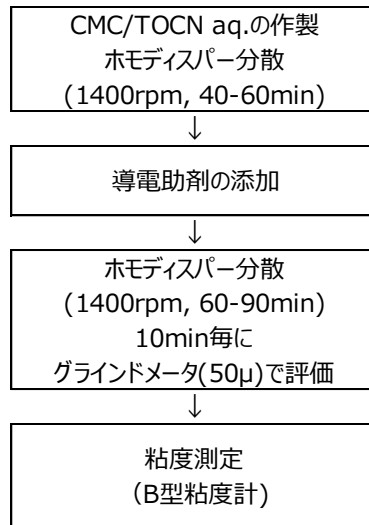


図 2-2. 導電助剤分散スラリーの作製手順例

<評価結果：CMC 品種による分散性の違い>

初めに、ベースとなる CMC の品種を変えた場合の粘度、分散性の違いを評価した。検討条件、使用 CMC の物性を表 2-1 に示す。本検討では使用する CMC として、これまでに使用していた WSC（中粘度品）に加え、LIB で使用される CMC の当社グレードを元に、粘度、エーテル化度（置換度：DS 値）の異なる 3 品種(高粘度品:BSH-6, 超高粘度品:BSH-12, 高エーテル化度品:EP)を選定した。あわせて、昨年度に報告した WSC/TOCN 混合系(表 2-1 の Run6)のデータと比較した。

表 2-1. CMC 品種評価における検討組成

分散剤名称	CMC				TOCN	
	WSC	BSH-12	BSH-6	EP	低粘度品	
DS値	0.6-0.7	0.65-0.75	0.65-0.75	0.9-1.2	-	
1%水溶液粘度 [mPas]	150	6000-8000	3000-4000	> 2500	3000-5000	
組成 比	Run					
	1	1	-	-	-	
	2	0.9	0.1	-	-	
	3	0.9	-	0.1	-	
	4	0.9	-	-	0.1	-
	5	0.7	0.3	-	-	-
6	0.9	-	-	-	0.1	

上記方法で調整したスラリーの分散処理時間に伴う粗大粒子径の変化を図 2-3、分散処理後の導電助剤スラリー粘度を表 2-2 に示す。WSC 単体の Run1 よりも BSH-6 や BSH-12 といった高粘度 CMC を一緒に用いた Run2, Run3 の方が分散は速くなる傾向が見られた。このことからディスパー条件：1600rpm での低回転速度での分散条件下では、ある程度の水溶液粘度シェアが必要であると判断できる。しかし、Run5 のように極端に粘度の高い系では、WSC と同程度にまで分散効果は低下した。高分子鎖の絡まりにより導電助剤水溶液の流動性が低下し、導電助剤への CMC 吸着量が減少することで分散力が低下したと考えられる。

また、Run6 との比較により TOCN 含有サンプルはいずれの CMC よりも高い分散性を示すことが判明した。平成 28 年度の検討では「TOCN 添加による増粘効果」が分散力の原因とも考えられたが、表 2-4 の結果より、類似の溶液粘度でも TOCN サンプルの方が良い分散性を示したことから、粘度による効果ではないと言える。

Run5 と Run6(TOCN:低粘度) で粘度を比較すると、静置後に大きな差はないものの動的粘度挙動に大きな差が見られた。TOCN はファイバーであるため高粘度でも絡まりが少なく、流動性をもちやすいため導電助剤に吸着しやすいと考えられる。

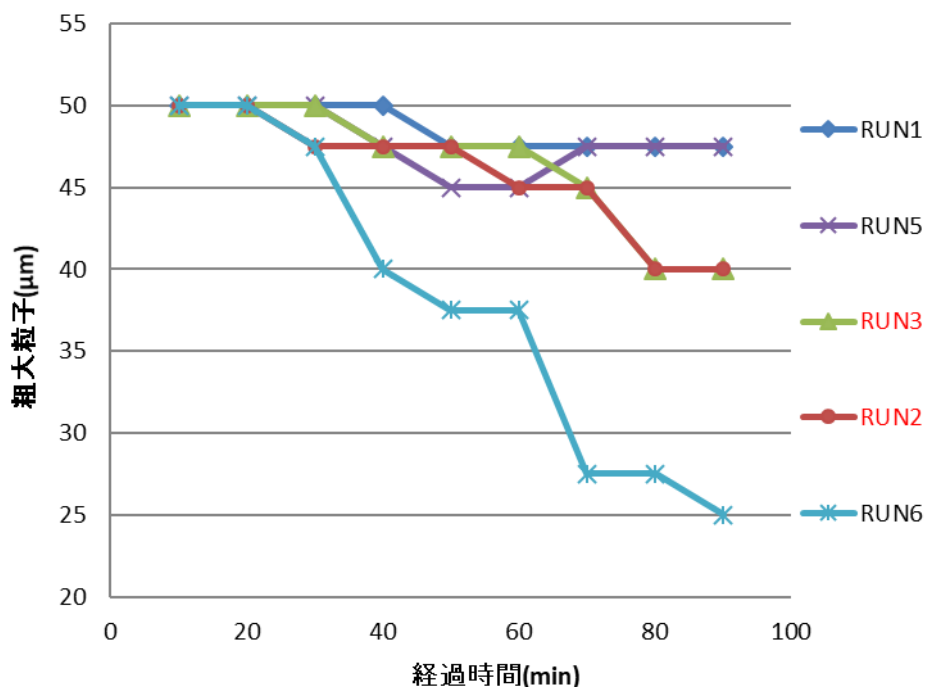


図 2-3. 分散時間による粗大粒子径の変化(CMC 品種比較)
(ディスパー回転数：1600rpm)

表 2-2. 導電助剤スラリー粘度評価結果(CMC の粘度違い)

Run	1	2	3	4	5	6	
作製法	ディスパー						
回転数[rpm]	1600						
導電剤種	AB						
導電剤量[wt%]	6						
分散剤種・比率	CMC WSC 1	CMC/CMC WSC:BSH12 0.9:0.1	CMC/CMC WSC:BSH-6 0.9:0.1	CMC/CMC WSC:EP 0.9:0.1	CMC/CMC WSC:BSH12 0.7:0.3	CMC/TOCN WSC:TOC 低 0.9:0.1	
ベース水溶液粘度 [mPas]	6rpm	283	1060	-	480	3030	2510(1day)
	60rpm	308	762	-	409	1507	942(1day)
TI値	0.9	1.4	-	1.2	2.0	2.7	
塗料粘度 [mPas]	6rpm	1140	4400	2350	1600	12900	7,600
	60rpm	835	1970	1264	1051	4150	2,230
TI値	1.4	2.2	1.9	1.5	3.1	3.4	
塗料粘度 1日後	6rpm	1,570	10,500	3,300	1,300	23,000	20,900
	60rpm	905	2,840	1,590	1,280	5,050	4,180
TI値	1.7	3.7	2.1	1.0	4.6	5.0	

本検討ではエーテル化度による分散性の違いが見られなかったため、より分散性の違いが見えるように、ディスパーの回転速度を 1600rpm から 2000rpm に変更して検討を行った。結果を図 2-4, 表 2-3 に示す。同程度の粘度且つエーテル化度違いの CMC(BSH-6 と EP)を比較すると、エーテル化度の高い EP を含む Run4 の方が導電助剤の分散性が向上する傾向が見られた。これは CMC 分子鎖の特徴として、水中での形状の違いが関係していると思われる。エーテル化度が低い CMC は水中で球状に近いコロイド状の形状をとるが、エーテル化度が高いほど、置換基の立体障害により CMC 分子鎖が直線に伸びやすい、導電助剤の吸着サイトが増え、分散性が向上したと推察される。

以上の結果から、同程度の粘度における CMC 同士の比較ではエーテル化度が高い方が導電助剤の分散性が優れることが分かった。しかし、何れの CMC を用いても TOCN を含む系には及ばない結果となった。そこで次項では、TOCN の構造による分散性の違いを評価した。

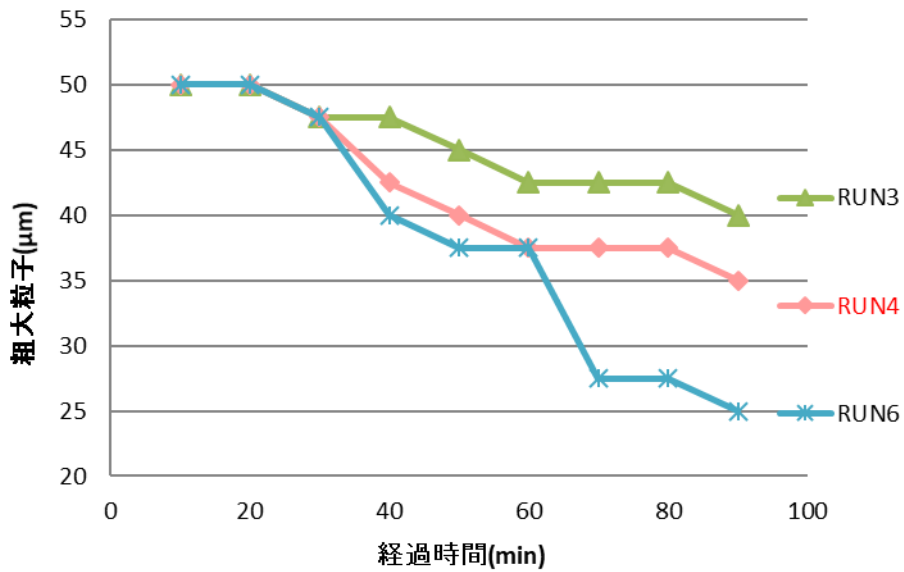


図 2-4. 分散時間による粗大粒子径の変化(CMC : DS 値比較)
(ディスパー回転数 : 2000rpm)

表 2-3. 導電助剤スラリー粘度評価結果(CMC:DS 値比較)

Run	3	4
作製法	ディスパー	
回転数[rpm]	2000	
導電剤種	AB	
導電剤量[wt%]	6	6
分散剤種・比率	CMC/CMC WSC:BSH-6 0.9:0.1	CMC/CMC WSC:EP 0.9:0.1
塗料粘度	6rpm	2700
1日後	60rpm	1540
TI値	1.8	1.3

2-2-2. TOCN 構造による分散性能の違い

<目的・検討内容>

塗料分散剤に適した TOCN 構造を明らかにするために比較検討を行った。評価手法は前項と同様である。評価に使用した TOCN サンプルを表 2-4 に示す。参考として CMC (WSC) のみ、WSC/BSH-12 混合系 (表 2-1 の Run1,2) のデータも記載した。

表 2-4. TOCN 種違いによる検討条件

分散剤 品種	CMC	CMC	TOCN	TOCN	TOCN	TOCN	TOCN
	WSC	BSH-12	低粘度	低粘度	低粘度	中粘度	通常
DS値	0.6-0.7	0.65-0.75	中	低	高	高	高
水溶液粘度* [mPas]	150	6000-8000	3690	4340	6230	21,390	40,000<
組成 比	Run						
	1	1	-	-	-	-	-
	2	0.9	0.1	-	-	-	-
	6	0.9	-	0.1	-	-	-
	7	0.9	-	-	0.1	-	-
	8	0.9	-	-	-	0.1	-
	9	0.9	-	-	-	-	0.1
	10	0.9	-	-	-	-	-

* CMC : 1wt%、TOCN : 0.75wt%での測定値

<評価結果・考察>

分散処理時におけるスラリーのグラインドゲージによる粗大粒子径評価結果を図 2-5、分散処理後の導電助剤スラリー粘度評価結果を表 2-5 表 2-5. 導電助剤スラリー粘度評価結果(TOCN 種違い)に示す。

まず、粘度による分散の影響について確認を行った。図 2-5 の結果から、いずれの TOCN 含有系でも CMC 系より分散力が優れていることがわかる。さらに使用する TOCN の粘度が低いほど、分散力は向上する傾向が見られた。TOCN の粘度は主に繊維長の影響を受けるため、繊維長が短いほど分散性が向上する結果とも言える。本来 TOCN は繊維長が長い方が分散安定性は高く、それは TOCN 由来のネットワーク構造に起因していると考えられている。従って、本検討では別の機構により分散効果が働いていると考えられ、現段階では TOCN へのカーボン吸着効果を想定している。この吸着効果による分散性の発現を前提として考えると、低粘度品の優れた分散能力は低分子量化による表面積の増加、移動のしやすさ、単位重量あたりの TOCN の含有数 (吸着サイト) 増加などに起因していると考えられる。

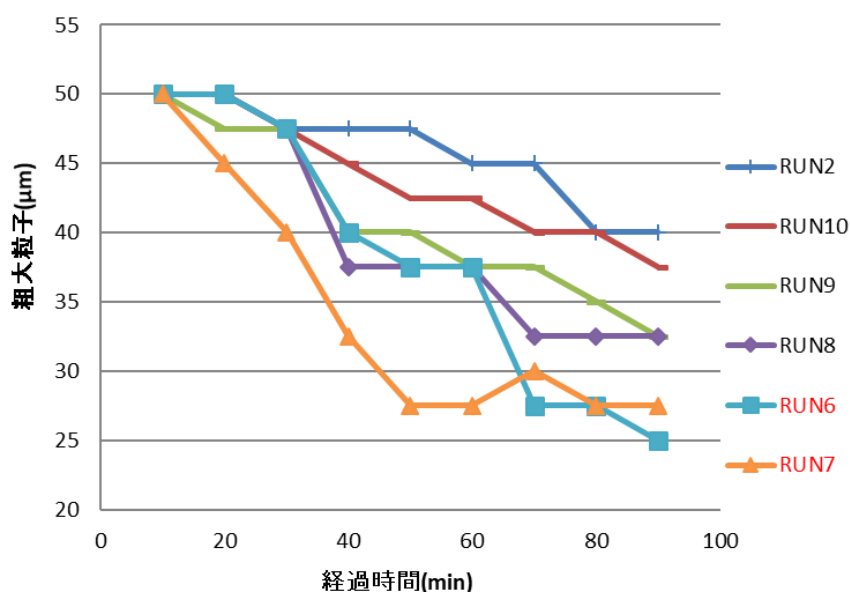


図 2-5. 分散時間による粗大粒子径の変化(TOCN 比較)
(ディスパー回転数：1600rpm)

表 2-5. 導電助剤スラリー粘度評価結果(TOCN 種違い)

RUN		1	2	6	7	8	9	10
作製法		ディスパー						
回転数[rpm]		1600						
導電剤種		AB						
導電剤量[wt%]		6						
ベース水溶液粘度[mPas]	6rpm	283	1060	1370	910	1820	1510	1290
	60rpm	308	762	742	650	825	771	682
TI値		0.9	1.4	1.8	1.4	2.2	2.0	1.9
塗料粘度[mPas]	6rpm	1140	4400	7600	8500	6700	8100	8600
	60rpm	835	1970	2230	2270	2120	2230	2520
TI値		1.4	2.2	3.4	3.7	3.2	3.6	3.4
塗料粘度1日後	6rpm	1570	10500	20900	18800	15800	17200	15000
	60rpm	905	2840	4180	3550	3250	3430	3360
TI値		1.7	3.7	5.0	5.3	4.9	5.0	4.5

続いて、カルボン酸変性量 (DS 値) の異なる TOCN を用いて分散性能の詳細比較を行った (ディスパー条件は 2000rpm に変更)。

図 2-6, 表 2-6 の結果より、DS 値が低い TOCN ほど分散速度の向上が見られたが、DS 値が低すぎると、カルボン酸量が少ないためナノ解繊度が低く、TOCN の透明度が低下しており、その結果、逆に分散性能が悪くなる傾向がみられた。実際に AFM を用いてそれぞれのファイバー径を観察したところ、DS が低すぎるサンプルの画像算出平均繊維幅は 12nm となり、通常品 (3.4nm) より大きくなっていった。

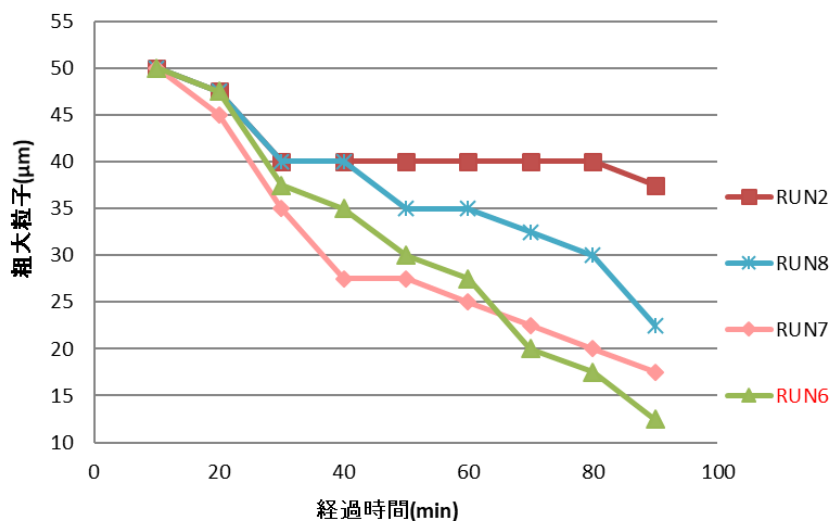


図 2-6. 分散処理時間に対する粗大粒子径の変化(TOCN : DS 値比較)
(ディスパー回転数 : 2000rpm)

表 2-6. 導電助剤スラリー粘度評価結果(TOCN : DS 値比較)

RUN		2	6	7	8
作製法		ディスパー			
回転数[rpm]		2000			
導電剤種		AB			
導電剤量[wt%]		6			
塗料粘度 [mPas]	6rpm	5400	7000	6400	8600
	60rpm	2400	1830	1900	2110
TI値		2.3	3.8	3.4	4.1
塗料粘度 1日後	6rpm	10500	15400	15200	20500
	60rpm	2890	2990	2740	3550
TI値		3.6	5.2	5.5	5.8

これらの結果より、TOCN 繊維長が短く（TOCN 繊維数が多く）TOCN の表面積が大きい、且つ DS 値が低いナノファイバーであるほど、導電助剤の分散性が向上する事が分かった。この傾向は、現在想定している、TOCN の吸着機構により説明できる。DS 値が低いほど分散性が良好なのは、DS 値が低いほど TOCN 同士の反発が弱くなり、より多くの TOCN が導電助剤に吸着しやすくなるためと推測している。現在、解析を進めるため、今後 AFM やセルラーゼ試験などで詳細な TOCN へのカーボン吸着機構を解明中である。

2-2-3. TOCN と他ナノセルロースの分散性能比較

<目的・検討内容>

TOCN 以外のナノセルロース材料による導電助剤の分散性能を確認し、TOCN と比較を行うことで、TOCN の有する分散性能が優位性を持つかを確認した。評価手法は前項と同じである。表 2-7 に評価したナノセルロース材料の物性比較を示す。比較として、市販の機械解繊 CNF(S 社製)を用いた。

<評価結果・考察>

検討した分散剤組成を表 2-8、スラリー分散処理時における粗大粒子径評価結果を図 2-7、導電助剤スラリー粘度評価結果を表 2-9 に示す。

表 2-7. 評価したナノセルロース材料の物性比較

	繊維長 [nm]	繊維幅 [nm]	変性 官能基
機械解繊 CNF	~50000	~200	なし
TOCN (短)	<1000	~4	あり

表 2-8. CNF 種比較検討：分散剤組成条件

分散剤名称	CMC	CMC	TOCN	CNF
	WSC	BSH-12	低粘度	機械解繊
DS値	0.6-0.7	0.65-0.75	中	-
水溶液粘度* [mPas]	150	6000-8000	3000-5000	-
組成 比	Run			
	1	1	-	-
	2	0.9	0.1	-
	6	0.9	-	0.1
	11	0.9	-	-

* CMC : 1wt%、TOCN : 0.75wt%での測定値

評価結果より、機械解繊 CNF は CMC 系よりも優れた分散性を示したが、TOCN の方がより優れた分散性を示した。この分散性の違いは、ナノセルロースのサイズと表面状態（官能基）の影響によるものと考えられる。機械解繊 CNF は TOCN と比較すると繊維短幅、長幅ともに大きく、導電助剤への吸着能という点では TOCN より劣ると考えられる。

以上の結果より、導電助剤（アセチレンブラック）の分散能力は、TOCN が最も優れているといえる。

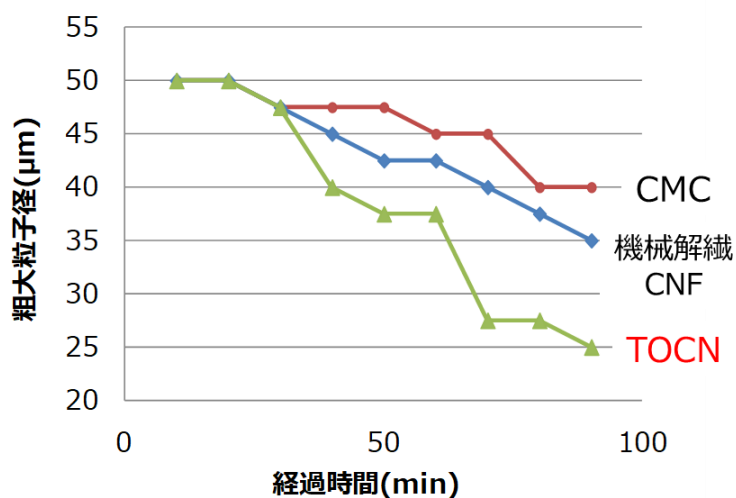


図 2-7 分散処理時間に対する粗大粒子径の変化(CNF 品種比較)
(ディスペー回転数：2000rpm)

表 2-9. 導電助剤スラリー粘度評価結果(CNF 品種比較)

RUN		1	2	6	11
分散剤1* (90%)	品種	CMC			
	DS値	0.6-0.7			
分散剤2* (10%)	品種	CMC	CMC	TOCN	CNF
	DS値	0.6-0.7	0.65-0.75	低粘度	機械解繊
作製法		ディスペー			
回転数[rpm]		1600			
導電剤種		AB			
導電剤量[wt%]		6			
ベース水溶液粘度 [mPas]	6rpm	283	1060	1370	370
	60rpm	308	762	742	333
TI値		0.9	1.4	1.8	1.1
塗料粘度 [mPas]	6rpm	1140	4400	7,600	2,300
	60rpm	835	1970	2,230	1,410
TI値		1.4	2.2	3.4	1.6
塗料粘度 1日後	6rpm	1570	10500	20,900	1,480
	60rpm	905	2840	4,180	1,700
TI値		1.7	3.7	5.0	0.9

2-2-4. TOCN の他種導電助剤に対する分散性能評価

<目的・検討内容>

前項までに、低分子量・低 DS 値の TOCN が導電助剤（アセチレンブラック）の分散剤として有用であることを示した。本項では電池用水系塗料への応用にむけ、TOCN 分散剤の他種導電助剤への効果を確認した。

本検討で用いた導電助剤は、Li 二次電池用電極で一般的に使用される 3 品種(AB:アセチレンブラック、KB:ケッチェンブラック、カーボンブラック (CB : Super P)である。(表 2-10 参照) 一般的な分散指標としては、S-P < AB < KB の順に分散が困難である。AB は表面官能基を持たないため、凝集しやすい導電助剤である。また、KB は CB や AB と比べて比表面積が 20 倍以上と大きいいため分散が非常に難しい。表 2-11 に評価内容一覧を示す。評価手法は前項と同様である。

表 2-10. 種々導電助剤の表面積及び表面状態

導電助剤種	アセチレンブラック (AB)	ケッチェンブラック (KB)	カーボンブラック (CB) Super-P
表面積 [m ² /g]	~39	~800	~62
表面状態	疎水性 (強)	疎水性 (強)	疎水性 (弱)

表 2-11. 種々導電助剤における分散性比較検討条件

分散剤名称	CMC	CMC	TOCN	導電剤	
	WSC	BSH-12	低粘度		
DS値	0.6-0.7	0.65-0.75	中	-	
水溶液粘度* [mPas]	150	6000-8000	3000-5000	-	
組成比	Run				
	1	1	-	-	AB
	2	0.9	0.1	-	AB
	6	0.9	-	0.1	AB
	13	0.9	0.1	-	KB
	14	0.9	-	0.1	KB
	15	0.9	0.1	-	CB
	16	0.9	-	0.1	CB

* CMC : 1wt%、TOCN : 0.75wt%での測定値

<評価結果・考察>

調整したスラリーのグラインドゲージによる粗大粒子径評価結果及び、導電助剤スラリー粘度評価結果を、**図 2-8**、**表 2-12** に示す。いずれの導電助剤においても分散性は **WSC/BSH-12 < WSC/TOCN** である傾向が見られた。**KB、AB** と比較して分散が比較的容易な **CB(Super-P)** ではさらに分散時間の大幅な短縮結果が得られた。従って、**TOCN** は表面構造・比表面積の異なる導電助剤においても優れた分散性を示し、汎用性のある分散剤であることが明らかとなった。

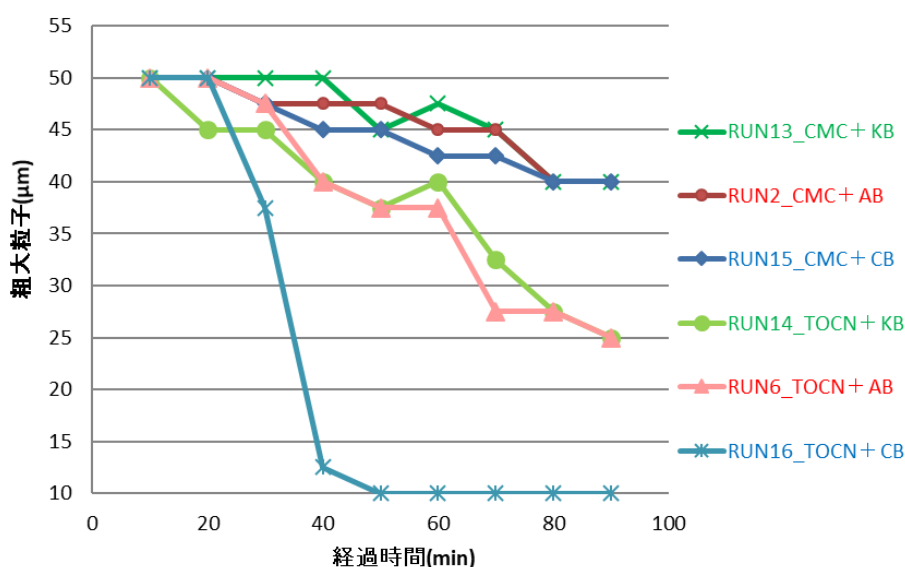


図 2-8. 分散処理時間に対する粗大粒子径の変化(導電助剤品種比較)
(ディスパー回転数：1600rpm)

表 2-12. 導電助剤スラリー粘度評価結果(導電助剤品種比較)

Run	1	2	6	13	14	15	16
作製法	ディスパー						
回転数[rpm]	1600						
導電剤種	AB	AB	AB	KB	KB	S-P	S-P
導電剤量[wt%]	6	6	6	3	3	6	6
添加分散剤 2 (10%)	CMC	CMC	TOCN	CMC	TOCN	CMC	TOCN
	WSC	BSH-12	低粘度	BSH-12	低粘度	BSH-12	低粘度
塗料粘度	6rpm	1140	4400	7600	4000	6700	19200
	60rpm	835	1970	2230	2520	2570	4420
TI値	1.4	2.2	3.4	1.6	2.6	3.1	4.3
塗料粘度 1day以降	6rpm	1570	10500	20900	7800	15200	36400
	60rpm	905	2840	4180	3100	3420	—
TI値	1.7	3.7	5.0	2.5	4.4	5.0	—

2-2-5. まとめ

本節で実施した、CMC、TOCN など各種分散剤を用いた導電助剤分散評価結果のまとめを下記に示す。

＜導電助剤：アセチレンブラック(AB)における分散試験結果＞

1. CMC 品種違いによる比較

- ・**粘度比較**：ある程度の攪拌シェアを得るために塗料粘度が必要であるが、粘度が高すぎると逆に分散性が低下した。
- ・**エーテル化度（DS 値）による比較（同等粘度）**：エーテル化度は高いほうが、高分子鎖が伸び、導電助剤に吸着しやすくなるため分散性が向上する傾向がみられた。
なお、どの条件においても TOCN 添加系の方が優れた分散性を示した。

2. TOCN 構造による比較

- ・**粘度比較**：粘度が低い品種であるほど、分散性は向上した。
- ・**カルボキシル基置換度（DS 値）比較（低粘度品）**：
TOCN のナノ分散が保たれている条件において、置換度は低いほど、分散性が向上する傾向がみられた。

3. ナノセルロース品種違いにおける分散試験

- ・機械解繊 CNF より TOCN の方が優れた分散性を示した。

4. 種々導電助剤における TOCN の分散試験評価

- ・カーボンブラック（CB：Super-P）、アセチレンブラック(AB)、ケッチェンブラック(KB)のいずれの導電助剤でも TOCN の添加により分散性が促進することを確認した。

以上の結果より、TOCN が難分散の導電助剤に対して、優れた分散性を示すことを確認した。分散性の発現機構としては、導電助剤に吸着しやすい構造であるほど、分散性が向上していることから、吸着機構によるものと考えている。現在、分散性を活かした電極作製処方を開発し、顧客への紹介を開始しているところである。

2-3. CNF 含有電極の電池特性評価

2-3-1. 高入出力仕様電極の導電助剤量低減による高容量化検討

<背景・目的>

平成 28 年度の検討結果より、CMC/TOCN の併用により低シェアの分散手法で水系正極の作製が可能であり、10C 条件下で有機溶剤系と同等以上の電池性能を示す結果が得られた。本検討では本年度の技術目標である放電容量を 4% 以上向上、且つ 10C 放電保持率 80% 以上を達成する事を目標に電池特性評価を行った。

<検討内容>

作製した塗料配合比を表 2-13 に示す。昨年度検討組成と比較すると活物質割合が 87wt% から 92~93wt% へと増量しているため、理論上放電容量が 5% 以上向上する計算である。一方で、導電助剤を 9wt% から半分以下に減らしているため、ハイレート (10C) 条件での容量保持はより困難になる。このような条件の下電極を作製し、コインセル (ハーフセル: 負極金属 Li) にて水系正極の評価を行った。





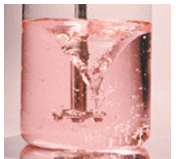
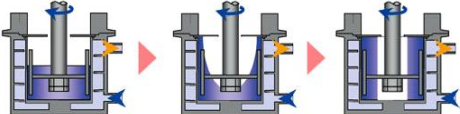
塗料作製には二種類の手法を用いており、詳細を図 2-9, 図 2-10 に示す。用いた各種装置情報に関しては、表 2-14 に記載する。尚、溶剤系に関してはすべてフィルミックスを用いて作製した。ホモディスパーを用いた検討も行なったが、PVDF バインダーの分散性、結着力が弱いため、評価に値する電極が作製できず、評価に至らなかった。

表 2-13. 塗料配合比比較一覧(TOCN を用いた高容量電極検討)

材料		配合比 (水系塗料) [%]	
		H28年度検討	本検討
活物質	リン酸鉄リチウム (LFP)	87	92 or 93
導電剤	アセチレンブラック	7	3 or 4
	導電性炭素繊維	2	0
分散・増粘剤	CMC (セロゲンWS-C)	1/0.9	1/0.9
	CNF (TOCN : 低粘度品)	0/0.1	0/0.1
バインダー	水系ウレタン (DKS品 : A)	3	3

材料		配合比 (溶剤系塗料) [%]	
		H28年度検討	本検討
活物質	リン酸鉄リチウム (LFP)	87	92 or 93
導電剤	アセチレンブラック	7	3 or 4
	導電性炭素繊維	2	0
分散・増粘剤・バインダー	PVDF	4	4

表 2-14.電極塗料作製用装置の一覧

名称	①ホモディスペー	②フィルミックス		③プラネタリーミキサー
画像				
分散方式	適度な剪断力+ 羽根による渦の形成 	遠心力(薄膜旋回方式) ⇒高い攪拌力を均一に与え、 粒子径の均一化が可能 		・二軸遊星式:2枚のブレード が遊星運動し、デッドスペース がなく、均一に処理可能。
せん断力	△	○		◎
作業性	○簡易 ×高粘度対応できず	○処理時間短い・均一分散 ×洗浄が時間かかる ×他装置が必要		○高シェア分散、高粘度可 ○脱気が可能 ×使用法熟練必要
汎用性	○	△採用メーカーまだ少ない		○採用メーカー多い

▼フィルミックス（薄膜旋回機）手法

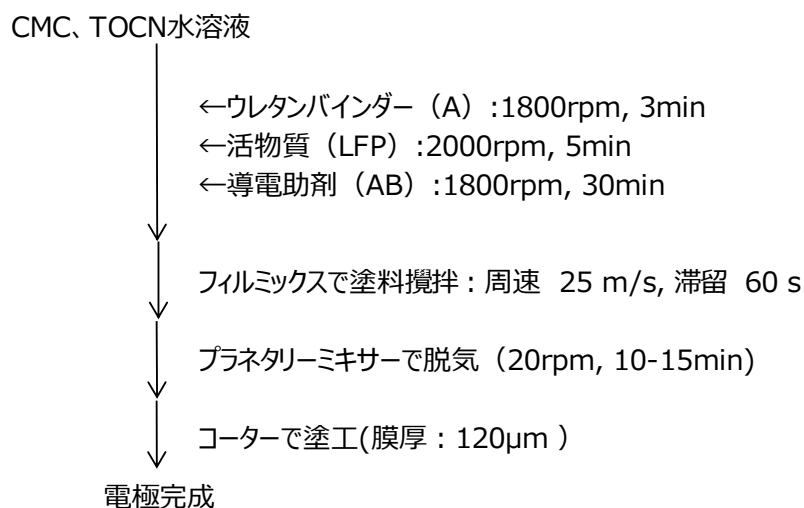


図 2-9. 塗料作製条件（フィルミックス手法）

▼ホモディスパー手法

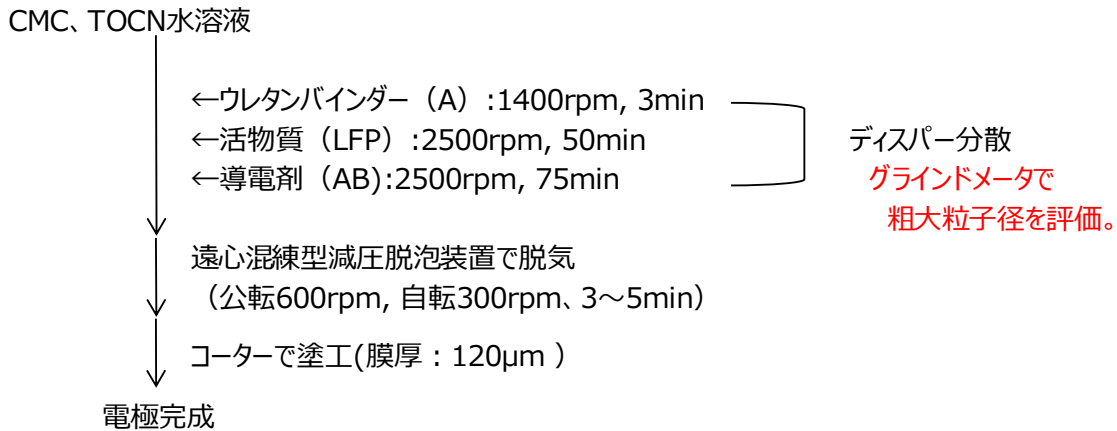


図 2-10. 塗料作製条件 (ホモディスパー手法)

<評価結果・考察>

本検討における評価結果一覧を表 2-15、高速放電試験結果比較を図 2-11 に示す。以前の評価結果である導電助剤 9 部のデータ (Run5) をあわせて示す。まず、2nd 放電容量を確認したところいずれも理論容量値と同程度の値を示したことから、活物質割合の増加により高容量化したことがわかる。2nd 充放電効率はいずれも 100% であり、本塗料組成において正常な電池作動を確認した。

さらに 10C 放電時での容量保持率を比較すると、Run2 の CMC 単体以外は 80% を超える値を示した。従って、今年度の目標である、「放電容量を 4% 以上向上、且つ 10C 放電保持率 80% 以上」を達成できた。Run2 のレート特性が低下した理由としては、導電助剤の分散不良であると推察される。

昨年の検討により、CMC は疎水性物質を抱き込み保護コロイドを生成する傾向があるため、特に低シェア条件での分散では導電助剤の粗大粒子を生じやすいことが明らかとなっている。(平成 28 年度結果、SEM による電極観察結果を図 2-12 に示す。) 従って、均一な電極を作製することができず、導電助剤が極端に少ない本系では顕著に差が出たと考えられる。

また、フィルミックス手法にて Run1 と Run3 を比較すると、高レート (10/20C) での容量保持率は水系 \geq 有機溶剤系であった。原因は解析中であるが、PVDF 系の方が導電助剤の分散性が水系よりも悪いため、電池の内部抵抗が高く、そのためレート特性の低下、サイクル試験後の内部抵抗増加度合いが高い事が考えられる。このような差は導電助剤 9 部の際には確認できなかつたため、導電助剤減量により、導電助剤分散性の差が見られたと考えられる。

表 2-15. 電池特性評価結果一覧(TOCN を用いた高容量・ハイレート化)

RUN	1	2	3	4	5(昨年度)
No	溶剤系 PVDF	水系 CMC	水系 CMC:TOCN=90:10		
導電剤の含有量(wt%)	4	4	4	4	9
理論容量値 [mAh]	1.30	1.30	1.30	1.30	1.17
2nd放電容量 [mAh]	1.34	1.29	1.32	1.32	1.19
合材塗工重量 [mg/cm ²]	7.9	7.9	7.9	7.9	7.5
2nd充放電効率 [%]	100	100	100	100	100
2nd放電容量 [mAh/g]	165	160	163	163	163
10C放電時の容量保持率[%]	80	71	81	86	86
20C放電時の容量保持率[%]	29	16	38	43	57
7/192Cycle(1C)の容量保持率[%]	100	100	100	100	100
塗料作製手法	フィルミックス		デイスパー(2500rpm)		

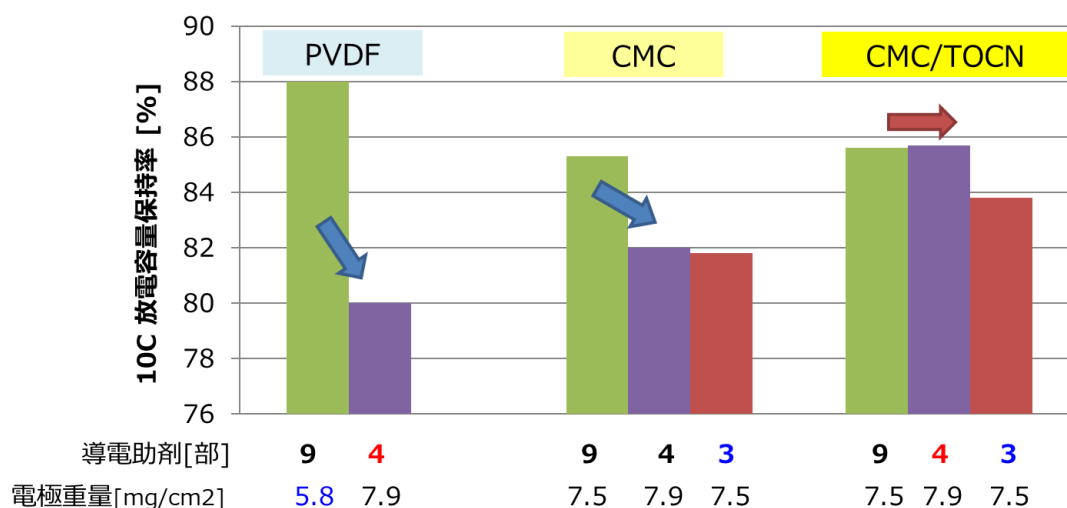


図 2-11. コインセルによる電池特性：レート試験結果まとめ

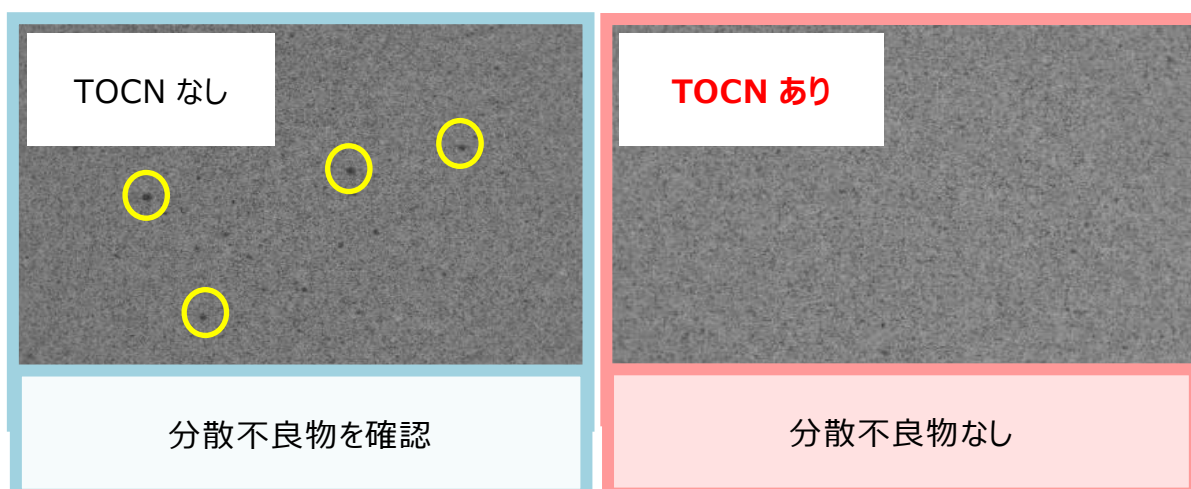


図 2-12. SEM による電極観察評価 (平成 28 年度結果)

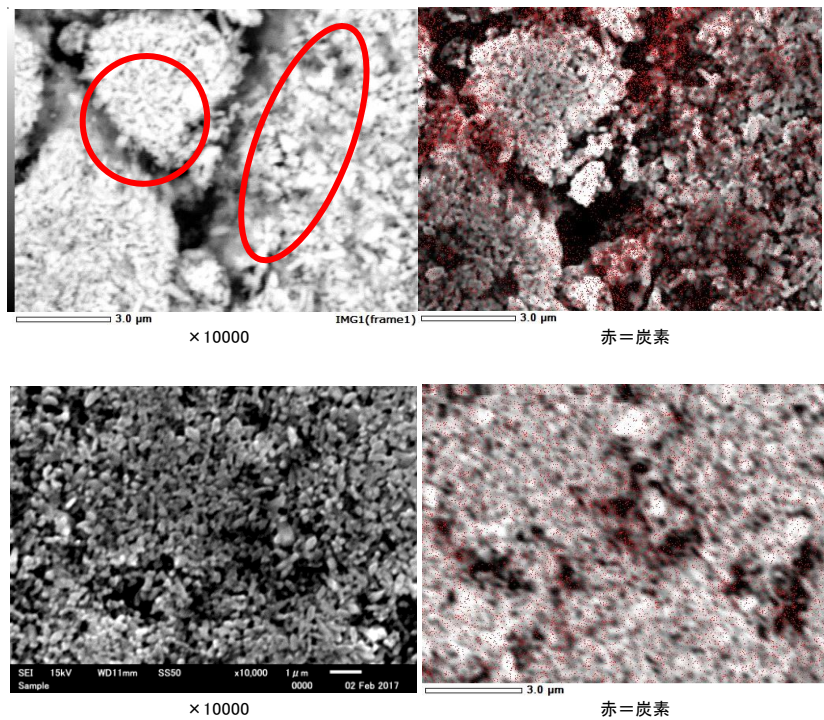


図 2-13. SEM-EDX によるディスパー作製電極(上)フィルミックス作製電極(下)の導電助剤(炭素)分布比較 (平成 28 年度結果)

・サイクル試験：充電1C CC-CV 4V, 放電：5C, 10C CC 2V …5C*100cycle+10C*50cycle

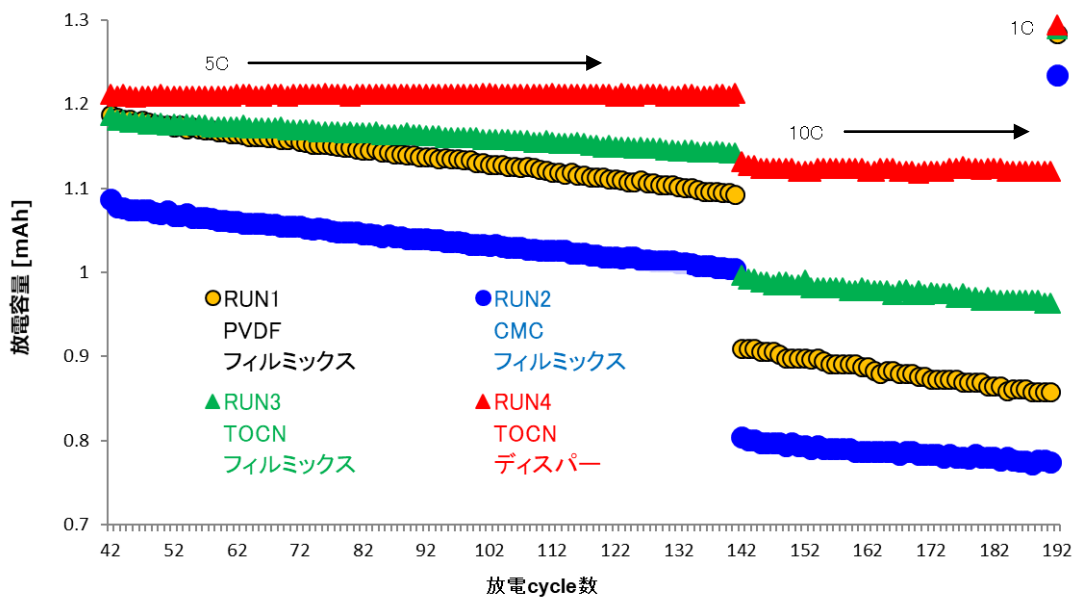


図 2-14. 5C/10C サイクル試験結果比較

塗料作製手法の異なる Run3 と Run4 を比較した結果、電池性能ではホモディスパー≧フィルミックスという結果が得られた。本結果に関しても、以前の研究結果と本検討での SEM 画像（図 2-13）から導電助剤の過分散が推察される。導電助剤の配合量が減少したことにより、導電助剤の分散形態による差が大きく影響したと思われる。

更に、導電助剤量の異なる Run4 と Run5 を比較すると、10C 放電容量保持率は同じ 86%であった。これは TOCN の優れた分散性能により、導電助剤量が減少しても電極の電子移動特性は影響を受けなかった結果であるといえる。また、ディスパー作製塗料品にはフィルミックス品よりも高レート条件でのサイクル劣化が低減される効果も確認された（図 2-14）。以上の結果より、TOCN の添加は導電助剤の分散を促進し、電池の高容量・ハイレート化の両立を可能にすることを確認した。

2-3-2. 高容量仕様電極評価：ハーフセル試験

<目的>

前節の検討結果において、CMC/TOCN の併用により導電助剤の分散性が向上し、電池の高容量・ハイレート化の両立ができる事を確認した。本検討では EV 向け高容量仕様（電極重量：～13mg/cm²）にて CNF 含有水系電極が溶剤系と同等以上の性能を示すことを確認するため、電極、電池作製、電池特性評価を行った。

<検討内容>

高容量仕様電極として、塗料の配合比は前節の表 2-13 と同じであるが、電極塗工重量を 8mg/cm² から～13mg/cm² へと増加させた電極を作製した。塗料作製手法、各種使用装置はともに前節と同様である（詳細は図 2-9, 図 2-10, 表 2-14 参照）。

一般的に、電極の厚膜化は高容量化に繋がるが、活物質への Li カチオンの脱挿入反応が薄膜時より起こりにくくなること、電解液/電極界面から集電箔までの距離が遠くなることで導電性が落ちることが挙げられる。その結果レート・サイクル特性が低下するため、本評価では 5C レートでの放電容量保持率を基準に比較した。

<評価結果・考察>

本検討における評価結果一覧を表 2-16、電池特性結果を図 2-15 に示す。あわせて、前節の評価結果である塗工重量 $8\text{mg}/\text{cm}^2$ (Run10) のデータと比較した。まず 2nd 放電容量を確認したところ、いずれも理論容量値と同程度の値を示し 2nd 充放電効率はいずれも 100%であったことから、本条件における正常な電池作動を確認した。さらに、5C 放電時での容量保持率を比較するといずれの系も 80%を超える値を示しており、水系 \geq 有機溶剤系である傾向が見られた。従って、EV 向け高容量仕様（電極重量： $\sim 13\text{mg}/\text{cm}^2$ ）にて CNF 含有水系電極が溶剤系と同等以上の性能を示すことを確認することができた。

表 2-16. 電池特性評価結果一覧
(TOCN を用いた厚目付け電極:コインセル)

RUN	6	7	8	9	10
No	溶剤系 PVDF	水系 CMC	水系 CMC:TOCN=90:10		
導電剤の含有量(wt%)	4	4	4	4	4
理論容量値 [mAh]	1.98	1.98	1.98	1.98	1.30
2nd充電容量 [mAh]	2.00	1.99	2.01	1.98	1.32
2nd放電容量 [mAh]	2.00	1.99	2.01	1.98	1.32
合材塗工重量 [mg/cm ²]	12	12	12	12	7.9
2nd充放電効率 [%]	100	100	100	100	100
2nd放電容量 [mAh/g]	162	161	162	160	163
5C放電時の容量保持率[%]	82	84	88	87	91
10C放電時の容量保持率[%]	54	58	63	63	86
7/192Cycle(1C)の容量保持率[%]	98	100	100	100	100
塗料作製手法	フィルミックス		ディスパー		

同じフィルミックス手法の水系電極である Run7 と Run8 を比較すると、5C の放電容量保持率は TOCN を含有する Run8 の方が優れる結果となった。これは、前節の結果と同様に、TOCN の添加による導電助剤の分散促進効果であると考えられる。一方、塗料作製手法の比較 (Run8/9) では、レート試験では大きな差は見られなかったが、サイクル寿命については前節結果と同様に、ディスパー分散塗料品のほうが良好であった。この違いに関しては①塗料分散シェアが弱いため活物質が傷つきにくい②電極材料間に空洞が多く、電解液中の Li⁺が移動しやすい③LFP の二次粒子が壊れていないため表面積が小さく、導電パスが繋がりやすいなどの要因が挙げられ、現在解析中である。

さらに、目付け量違いとして $8\text{mg}/\text{cm}^2$ の Run10 と $12\text{mg}/\text{cm}^2$ の Run9 を比較すると、5C 放電容量保持率は Run10 の方が 4%~5% 高い結果となった。これは、電極膜厚が厚くなるにつれレート特性は低下するためである。Run10 を基準とし、塗料種別で放電容量保持率の低下度合いを比較すると、PVDF(Run6) : 9~11%、CMC(Run7):7~9%、CMC/TOCN(Run8-9):3~5% の放電保持率低下が見られた。従って、TOCN を添加することにより厚目付け条件において、高レート条件での放電容量保持率の低下を防ぐことが可能であると言える。

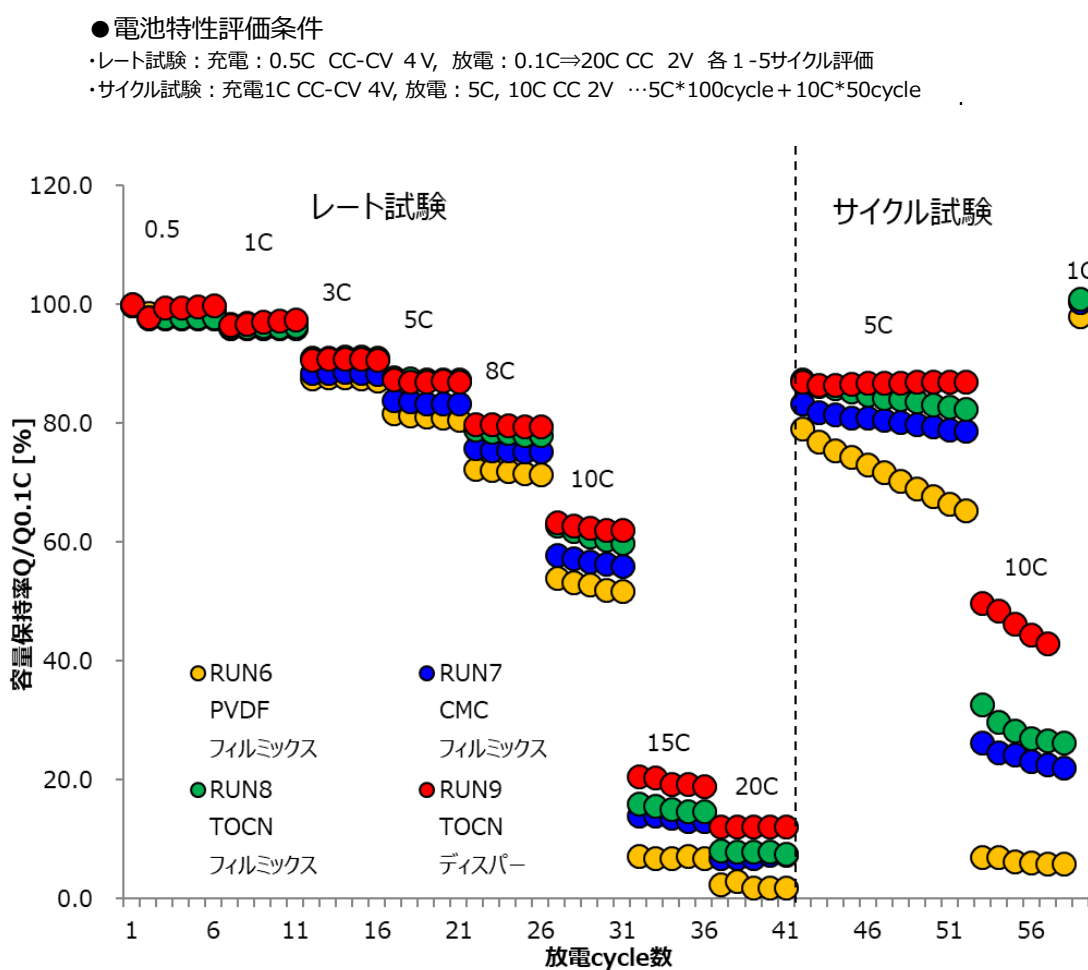


図 2-15. コインセルによるハーフセル特性：レート・サイクル試験結果 (TOCN を用いた厚目付け電極)

2-3-3. 高容量仕様電極評価：フルセル評価

<目的>

前節はハーフセル（正極活物質電極/セパレータ/Li 金属）の評価結果を述べたが、ハーフセルは Li+イオン過剰系での評価であり、実際の電池系とは異なる。そこで本節では同条件下にてフルセル(単層ラミネートセル)試験を行い、コインセル試験結果との相関を確認した。

<検討内容>

使用した電極は、前節と同じく、表 2-13 に示すものと同じ組成の電極を使用した。なお、本検討では「CMCのみ水系電極」については評価を省略した。負極組成は表 2-17 に示す条件にて作製した。正極塗工重量は 11～13mg/cm² 程度のものを使用し、A/C 比は 1.2～1.4 にあわせて電池を作製した。本試験も前節同様、5C レートでの放電容量保持率を基準に比較した。

表 2-17. フルセル評価用負極組成

<負極> 活物質：グラファイト (AZB-A)

Run	バインダー (wt%)	塗料作製装置	塗料固形分 [wt%]	導電剤 (wt%)
1	SBR (2) CMC (2)	フィルミックス	48	AB(0.5)

<評価結果・考察>

本検討における評価結果一覧を表 2-18、電池特性結果を図 2-16 に示す。あわせて、前節の評価結果である塗工重量 11～13mg/cm² コインセルの試験データ (Run15) と比較した。まず、2nd 放電容量を確認したところいずれも理論容量値と同程度の値を示し、2nd 充放電効率はいずれも 100%程度であったことから、本条件における正常な電池作動を確認した。

まず、5C 放電時での容量保持率を比較すると Run12, 13 のディスパー作製水系正極はいずれも 80%を超える値を示しており、コインセル結果と同程度の結果を示した。これはフィルミックス作製正極の溶剤系 (Run10) と同等結果であるといえる。さらに塗工重量を比較すると、水系正極の方が 2mg/cm² 程度厚く塗布されているためレート特性として不利である事を考慮すると、電池性能評価において水系正極≧溶剤系正極であると言える。

一方、フィルミックス法で作製した水系正極は 5C 放電時において容量保持率が 80%以下となった。これは現行の塗料作製手法において、フィルミックス処理前の予備ディスパー分散時間が長い (60 分) いために、導電助剤が過分散状態になっている、あるいはプレ分散時の発熱により導電助剤が凝集している事が原因として考えられる。

表 2-18. 電池特性評価結果一覧 (TOCN を用いた厚目付け電極:フルセル)

RUN	11	12	13	14	15 (コインセル)
No	溶剤系 PVDF	水系 CMC:TOCN = 90:10			
導電剤の含有量(wt%)	4	4	4	4	4
理論容量値 [mAh]	30.3	32.5	33.4	35.0	1.98
2nd充電容量 [mAh]	26.8	29.0	29.4	30.8	1.98
2nd放電容量 [mAh]	26.7	28.9	29.3	30.7	1.98
正極塗工重量 [mg/cm ²]	11.6	12.4	12.8	13.4	12
負極塗工重量 [mg/cm ²]	6.59	6.69	6.81	6.90	Li金属
2nd充放電効率 [%]	100	99	100	100	100
2nd放電容量 [mAh/g]	162	161	162	160	160
5C放電時の容量保持率[%]	86	78	89	89	87
10C放電時の容量保持率[%]	41	1	46	44	63
塗料作製手法	フィルミックス		ディスパー		

<評価条件> 充電 : 0.5C CC 3.6V、放電 : 0.1C⇒10C⇒1.0C CC 2V 各 1 or 5 サイクル評価 □
 レート試験 (0.1, 0.5, 1.0, 3.0, 5.0, 8.0, 10.0)
 サイクル試験(5C:100cycle)

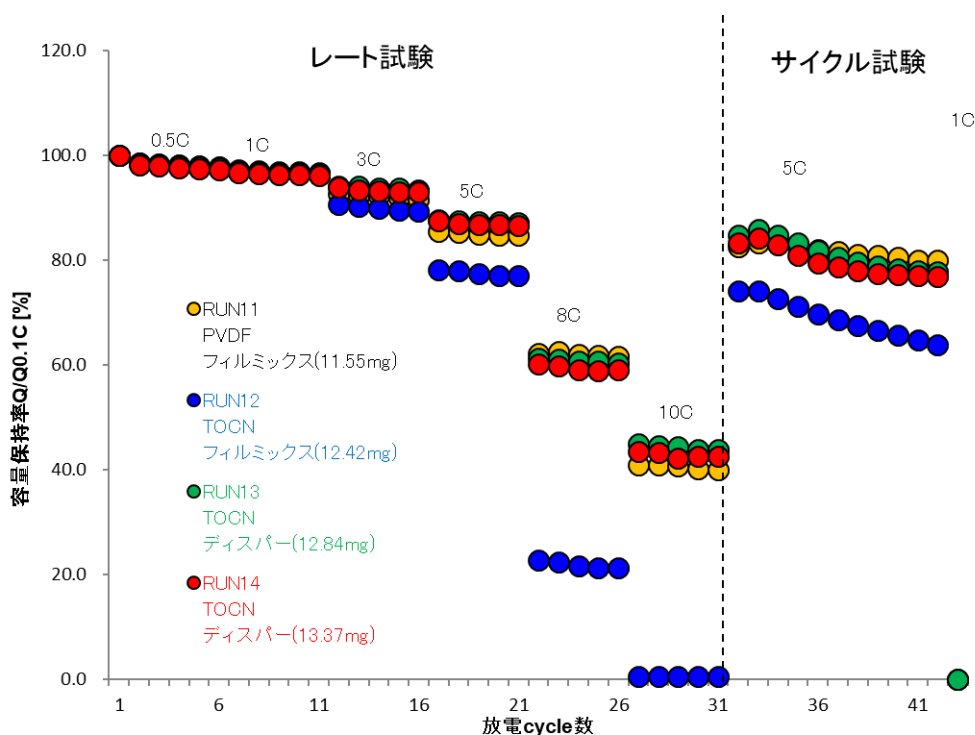


図 2-16. 単層ラミネート型フルセル評価：レート・サイクル試験結果 (導電剤：AB 4 部)

判明した問題点をもとに、作製手法について下記の改良を実施した。

- ・塗料濃度を 52⇒56wt% と増加させ、厚目付条件での塗工適正を改良
- ・導電助剤組成を AB4 部⇒AB：カーボンファイバー=3:1 部に変更
- ・分散装置をホモディスパー⇒コンビミックス（プラネタリー+ディスパー）に変更したサンプルを作製（RUN18）

それ以外の条件は前節と同様に塗料を作製し、単層ラミネートセルによる評価を行った。評価結果のまとめを表 2-19 に示す。

表 2-19. 電池特性評価結果一覧（TOCN を用いた厚目付け電極:フルセル）

RUN	16	17	18	14	15 (コインセル)
No	溶剤系 PVDF	水系 CMC:TOCN=90:10			
導電剤の組成含有量[wt%]	AB:カーボンファイバー =3:1			AB 4	AB 4
塗料濃度 [wt%]	56			52	52
理論容量値 [mAh]	31.9	35.1	1.98	35.0	1.98
2nd充電容量 [mAh]	27.4	29.4	2.00	30.8	1.98
2nd放電容量 [mAh]	27.0	28.7	2.00	30.7	1.98
正極塗工重量 [mg/cm ²]	12.6	13.4	12.8	13.4	12
負極塗工重量 [mg/cm ²]	6.83	6.86	6.81	6.90	Li金属
A/C比	1.32	1.24	1.23	1.25	-
2nd充放電効率 [%]	99	98	100	100	100
5C放電時の容量保持率[%]	87	89	91	89	87
10C放電時の容量保持率[%]	57	50	57	44	63
塗料作製手法	フィルミックス		コンビミックス	ディスパー	

表 2-18 の結果と比較し、作成した水系正極セル（RUN17,18）は溶剤系（RUN16）と比較し 5C、10C レート特性ともに同等以上の性能を示した。

以上の検討より、フルセルでもコインセル結果との同様の結果が得られたことから、今年度の目標である高容量仕様（電極重量：～13mg/cm²）にて CNF 含有水系電極が溶剤系と同等以上の性能を示すことをあらためて確認できた。

また、コンビミックスを使用して作製した塗料にて最も良好な性能を確認できたが、この手法はディスパーを用いた均一分散装置として量産でも一般的に用いられている。従来のプラネタリーミキサーを用いた固練り手法（70-80wt%程度の高固形分条件で混錬することで良好な分散体を得る手法）では、固形分の微調整に時間がかかるため、塗料作製に約 6h 程度かかるが、今回のディスパーを用いた手法では約 3h で作製が可能であり、工程時間の短縮も可能である。

2-3-4. まとめ

本章で実施した、TOCN を含む水系正極を用いた電池の評価結果まとめを下記に示す。

・ハーフセル評価 1

(目標①：放電容量を 4%以上向上かつ 10C 放電保持率 80%以上)

TOCN を添加した正極は導電剤の減量にも影響を受けず、十分な電池特性を示した。これは TOCN による導電剤の分散性向上効果によるものと思われる。10C 放電時での容量保持率は CMC 単体系以外だと 80%以上を示しており、水系≧有機溶剤系であることを確認した。従って、本検討での目標①を達成した。

・ハーフセル評価 2

(目標②：高容量仕様（電極重量：～13mg/cm²）にて CNF 含有水系電極が溶剤系と同等以上)

TOCN を正極へ添加した条件にて、塗料組成、作製手法を最適化することで目標の電極重量を有する電極作製に成功した。5C 放電時での容量保持率はいずれの系も 80%を超える値を示しており、こちらでも水系≧有機溶剤系という結果が得られた。従って、上記目標②を達成できた。また、TOCN の添加により高レート条件でのサイクル寿命が向上することも確認した。

・フルセル評価(目標②向け検討)

単層ラミネート電池（フルセル）でも同検討を行ったところ、ハーフセル結果同様、水系正極≧溶剤系正極という結果が得られ、より実電池に近い電池系でも技術目標の達成を確認できた。

3. 次世代の電池構成材料への CNF 添加検討

CNF の分散性、粘性付与、高強度といった特性を活用し、様々な活物質を用いた電極の高性能化について検討した。今年度は正極、負極それぞれについて今後の実用化が期待されている、高容量材料への応用検討を行った。

3-1. CNF 複合硫黄系材料の合成と正極の開発

3-1-1. 硫黄変性 CNF の合成、評価

<背景、目的>

現行の遷移金属酸化物系正極は、電圧こそ高いものの、実用的な容量は 150~180 mAh/g 程度であるが、硫黄は理論容量が 1672 mAh/g と従来材料の約 10 倍の大きな容量を示すことが知られている。硫黄は、我が国では年間 340 万トン(2010 年)を産出する数少ない輸出資源であり、資源的制約が小さく、電池の高容量化の観点からも魅力的な材料である。ただ、硫黄をそのまま用いた電極は、リチウム化すると電解液へ溶出しやすくなるため、数サイクルで著しい容量低下を示す。そこで、ポリアクリロニトリル(PAN)やカーボンなどとの複合化により耐久性が高く、容量の大きな硫黄系正極材料が提案されている。

本節では、この硫黄変性化合物について、硫黄変性セルロースナノファイバー(以下「S-CNF」という)を合成し、電極材料に応用できるかどうかを検討した。

<検討内容>

S-CNF は、CNF と硫黄を混合したものを、400~700 °C に加熱することで合成した。S-CNF 電極 (0.32 mAh/cm²) は、S-CNF、ケッチェンブラック(KB)、カーボンファイバー、アクリル系バインダーからなるスラリー(電極組成 80: 5: 5: 10 wt.%) を厚さ 20 μm カーボンコートアルミニウム箔に塗工し、160 °C で減圧乾燥することで作製した。

試験セルは、対極として Li 金属箔、電解液として 1M LiPF₆/ (EC: PC=50:50 vol.%)、セパレータとしてガラス不織布を用いたハーフセルを作製した。充放電試験は、環境温度 30°C、1.0- 3.0 V(vs. Li⁺/Li)、0.2C 率もしくは 0.5C 率で充放電することで行った。

<結果>

図 3-1 に S-CNF 電極を正極に用いたハーフセルのサイクル特性を示す。合成した S-CNF は、約 300 mAh/g の可逆容量を示した。これは、PAN を硫黄変性した S-PAN の可逆容量(約 600mAh/g)より低い。しかし、S-CNF は他の硫黄系活物質と異なり、水に対しての分散性が非常に優れていることを確認した。

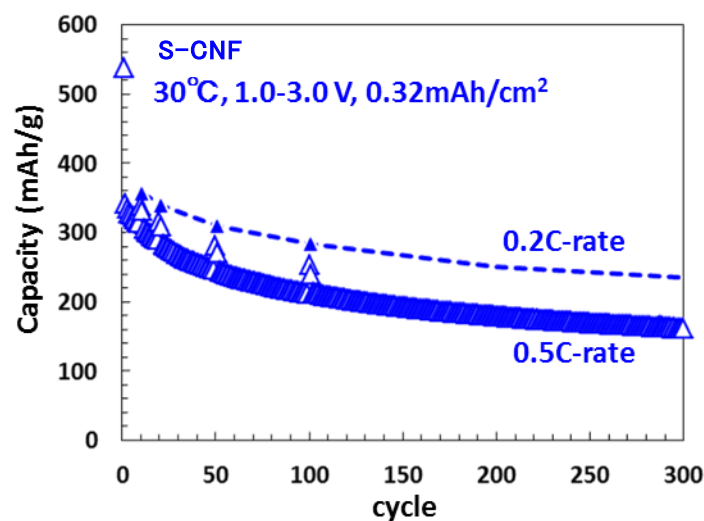


図 3-1. S-CNF 電極を正極に用いたハーフセルのサイクル特性

3-1-2. 硫黄変性 CNF と硫黄系活物質の複合化

<背景・目的>

高容量硫黄系活物質として知られる硫黄変性ポリアクリロニトリル（以下「S-PAN」という）は、実効容量が約 600 mAh/g で安定したサイクル特性が得られることが報告されており、様々な研究機関で実用化に向けた検討がなされている。ただ、S-PAN は、疎水性が高く、水系バインダーと組み合わせると分散しにくく、電極作製が困難であった。逆に、溶剤系塗料では硫黄が溶け出すために電極塗料が作りにくいという課題があった。

そこで、硫黄系活物質ではあるが、水に対しての分散性に優れる S-CNF と S-PAN を複合化させることで、電極の高容量化と水系塗料化の両立を試みた。

<検討内容・結果>

複合硫黄系材料は、原料として S-PAN、CNF 及び硫黄を 98 : 1 : 1 の質量比で混合したものをを用い、これを 400～700℃ に加熱することで合成された。図 1 に、試作した複合硫黄系材料の粒度分布と水分散性を示す写真を従来 S-PAN と比較して示す。試作した複合硫黄系材料は、優れた水分散性を示すことが確認された。

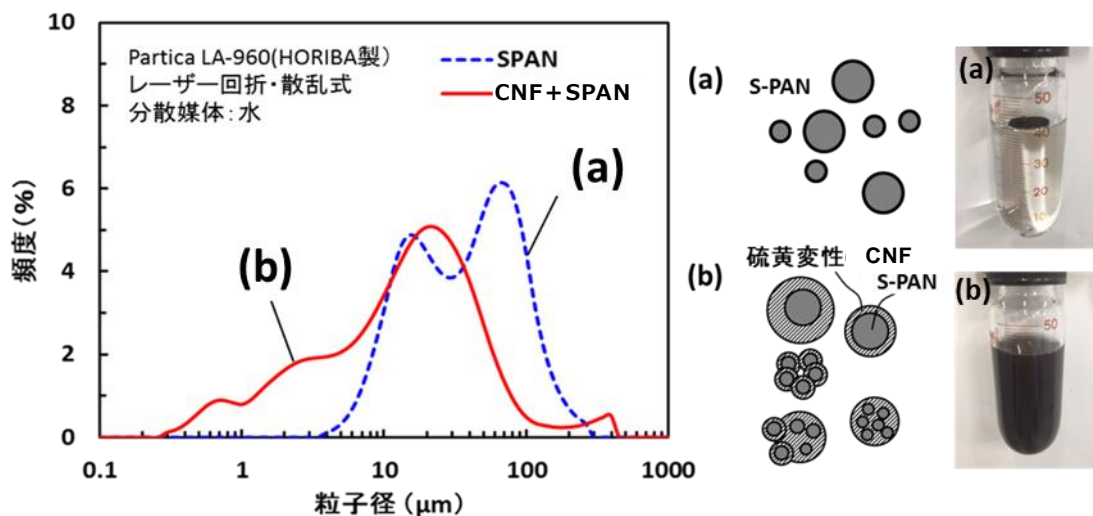


図 3-2. 硫黄系材料の粒度分布と水分散性
(a:従来の硫黄系材料、b:開発した CNF 複合硫黄系材料)

試験電極は (1.0 mAh/cm^2) は、複合硫黄材料、アセチレンブラック、カーボンファイバー、アクリル系バインダーからなるスラリー(電極組成 86:3.5: 8.5: 7 wt.%)を厚さ $20 \mu\text{m}$ のカーボンコートアルミニウム箔に塗工し、 160°C で減圧乾燥することで作製した。

試験セルは、対極として Li 金属箔、電解液として 1M LiPF_6 (EC: DEC=50:50 vol.%)、セパレータとしてガラス不織布を用いて作製した。充放電試験は、環境温度 30°C 、 $1.0\text{--}3.0 \text{ V(vs. Li}^+/\text{Li)}$ 、 0.2C 率もしくは 0.5C 率で充放電することで行った。

図 3-3 に、試作した複合硫黄材料のサイクル特性を従来 S-PAN と比較して示す。初回の放電容量は約 800 mAh/g で、2 サイクル目以降の可逆容量は 600 mAh/g と従来の LIB 用正極の 3~4 倍の高容量を示した。

次に、電池セルにてレート試験 (高率放電特性)、サイクル試験を実施した。環境温度 30°C 、 $1.0\text{--}3.0 \text{ V(vs. Li}^+/\text{Li)}$ 、 0.2C 率で充電後、 0.5C 、 1C 、 3C 、 5C 、 10C 率で放電することで放電試験を行った。

図 3-4 に、試作した複合硫黄系材料の高率放電特性を示す。初回の放電容量は約 750 mAh/g で、2 サイクル目以降の可逆容量は $500\text{--}600 \text{ mAh/g}$ と安定しており、従来の LIB 用正極の約 3 倍の高容量を示した。また、 10C 率放電においてもほとんど容量低下は見られなかった。

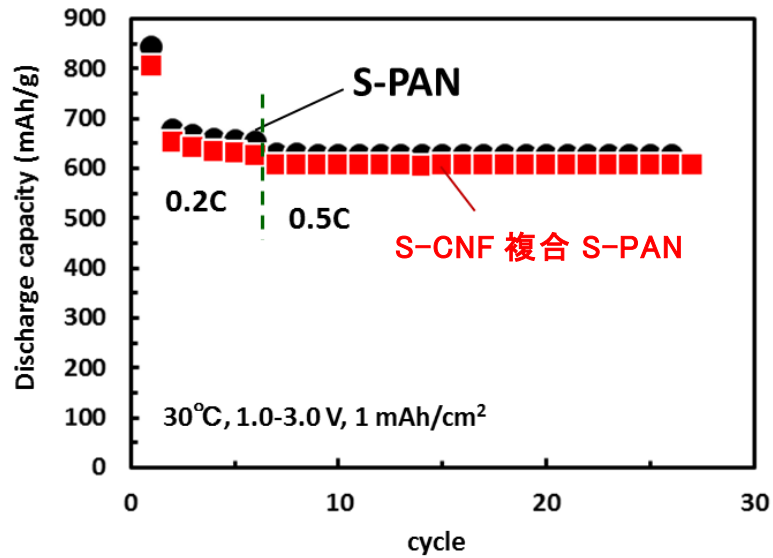


図 3-3. 硫黄系 CNF 複合硫黄系正極を用いたハーフセルのサイクル特性

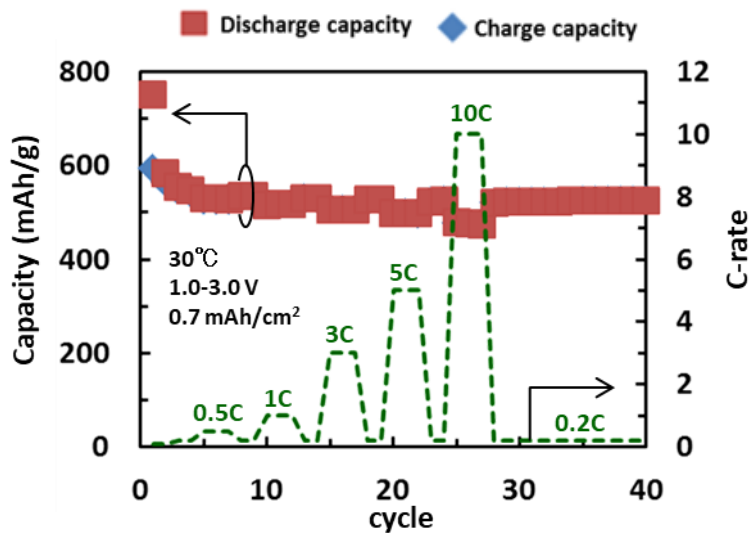


図 3-4. 複合硫黄系正極の高率放電特性

以上の結果から、高容量の硫黄系正極活物質（S-PAN）に硫黄変性 CNF を複合化させることで、放電性能を保持したまま、高い水分散性を付与できることを見出した。この技術は他の硫黄/炭素系正極活物質にも応用が期待できるものであり、硫黄系正極活物質の実用化、プロセスコスト低減に大きく貢献できるものと考えられる。

3-2. CNF 複合 PVA バインダーを用いた SiO/C 混合系負極の開発

<背景・目的>

SiO 負極は、実容量で 1500~1700 mAh/g の大きな可逆容量を示すことが知られているが、初期充電 (Li 挿入) 時に、負極体積が約 2.7 倍に膨張するため、バインダーの結着強度が弱いと集電体から剥離して劣化を起こすことが大きな課題と言われている。

昨年度の研究成果として、ポリビニルアルコール (以下「PVA」という) バインダーに CNF を複合化することで、SiO 負極のサイクル特性が改善されることを報告した。さらなる長寿命化を図るためには、SiO 単独ではなく、SiO とカーボン系材料を混合した電極を用いることが有効である。

本検討では、SiO とハードカーボン (Hard Carbon; HC) を混合した (SiO-HC) 負極系において、各種重合度の異なる PVA 系バインダーを用いて、CNF の複合化によるサイクル寿命の向上効果について検討した。

<検討内容>

試験電極は、SiO、HC、AB、カーボンファイバー、PVA バインダー (バインダー組成 PVA: CNF=10: 0 または 9.8: 0.2 wt.%) からなるスラリー (電極組成 42.5: 42.5: 4: 1: 10 wt.%) を厚さ 10 μm のステンレス箔に塗工し、160°C で減圧乾燥することで作製した。

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: 50 vol.% +VC 1wt.%)、セパレータとしてガラス不織布を用いて作製した。充放電試験は、環境温度 30°C、1.0- 3.0 V(vs. Li⁺/Li)、0.2C 率で充電後、0.5C、1C、3C、5C、10C 率で放電することで高率放電試験を行った。

<結果>

図 3-5 に、CNF の複合有無による SiO-HC 負極のサイクル特性を示す。PVA の重合度が増すに従って、サイクル特性が改善される傾向にあるが、さらに CNF を複合化することで、長期のサイクル特性が改善されることがわかった。CNF を複合化した PVA (重合度 4400) バインダーを用いた SiO-HC 負極では、現行の黒鉛負極と比べて、約 3 倍もの高い放電容量を示すことに成功した。

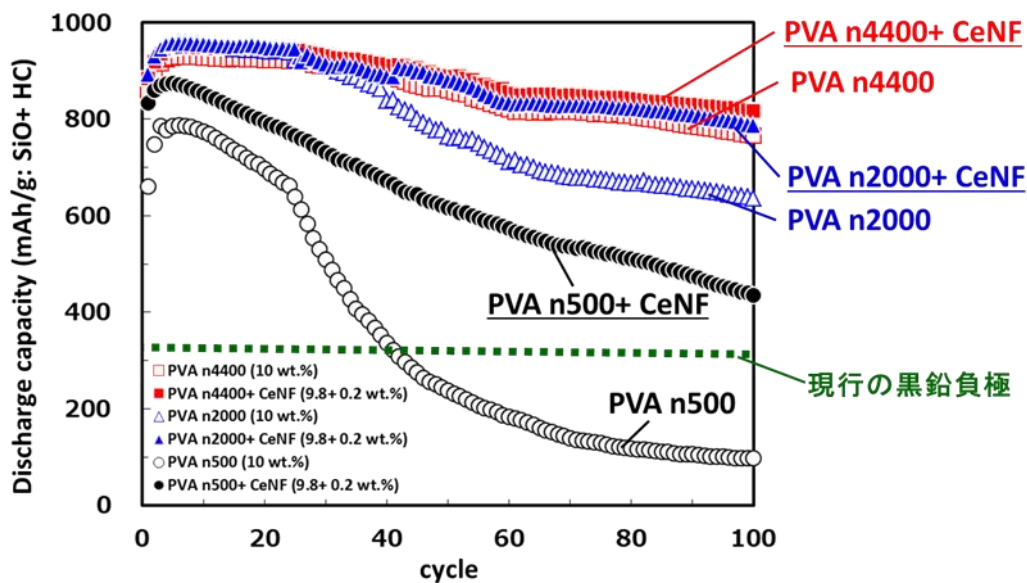


図 3-5. CNF の複合有無による SiO-HC 負極を用いた
ハーフセルのサイクル特性比較

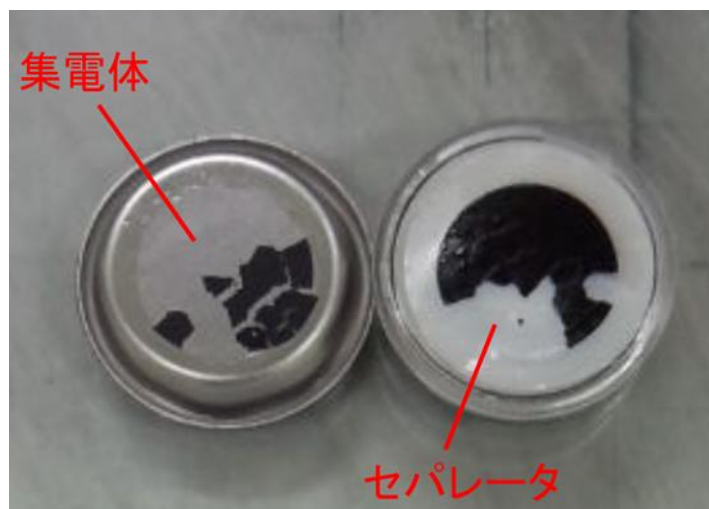


図 3-6. 充電後の PVA（重合度 2000）を用いた SiO-HC 負極外観写真

充放電試験後の電池を解体し、試験電極を観察したところ、PVA（重合度 2000）で CNF を含まない負極では、初回の充電で活物質層が集電体から剥離していることを確認した（図 3-6）。一方、CNF を含む電極では、集電体から剥離しておらず、剥離を抑制できることが判明した。以上の結果から、PVA バインダーに CNF を複合化することで、強度が向上し、集電体からの剥離を抑制し、サイクル特性を改善することを見出した。

3-3. CNF 適用正負極を用いた電池の大型化とその安全性評価

<背景・目的>

機械的要因により、電池が暴走するか否かを試験する方法は、電池への重量物の落下、電池への振動の付加、圧潰の他に、過酷な状態を想定して、充電状態の電池に釘を刺して内部短絡を発生させる方法がある。このような過酷な試験では LIB が暴走する恐れが高い。特に、電池の高エネルギー密度化に伴い、電池の安全性が非常に重要になってきている。そこで、開発した CNF 複合硫黄系正極と CNF-PVA バインダーを用いた SiO 系負極とを用いて 1Ah 級電池を試作し、釘刺し安全性を評価した。

<検討内容>

CNF 複合硫黄系正極 (3.2 mAh/cm^2) は、CNF 複合硫黄系材料、AB、アクリル系バインダーからなるスラリー（電極組成 92: 5: 3 wt.%）を厚さ $20 \mu\text{m}$ カーボンコートアルミニウム箔に塗工し、 160°C で減圧乾燥することで作製された。SiO 負極 (6.8 mAh/cm^2) は、SiO、AB、カーボンファイバー、CNF、PVA（重合度 4400）からなるスラリー（電極組成 84: 3: 1: 0.24: 11.76 wt.%）を厚さ $10 \mu\text{m}$ のニッケルめっき鋼箔に塗工し、 160°C で減圧乾燥することで作製した。さらに、正極と負極は、予め、対極に金属リチウムを用いた半電池を作製し、電気化学的にリチウム化、脱リチウム化して不可逆容量をキャンセルした。セパレータには、ポリプロピレン微多孔膜 ($25 \mu\text{m}$) を用いた。電解液には、 1M LiPF_6 (EC: DEC= 50: 50 vol.%)を用いた。電池は、正極と負極とがセパレータを介して平板捲回された後、電解液を減圧注入し、アルミラミネートで密閉して作製した。

釘刺し試験は、 0.1C 率充電で 3V まで充電した電池に、釘先端に K 熱電対が内蔵された鉄釘 ($\phi 3 \text{ mm}$) を速度 1 mm/sec で、電池を貫通するまで突き刺した後、 10 分間維持し、電池電圧と釘の温度を測定した。比較試験用の従来電池として、三元系正極（活物質 NCM）、黒鉛系負極（活物質グラファイト）を用いた。

<結果>

図 3-7 に、釘刺し試験に用いた開発電池の充放電曲線を示す。また、図 3-8 に、CNF 複合硫黄系正極と SiO 負極からなる開発電池の釘刺し安全性試験結果、比較として、図 3-9 に、従来電池の釘刺し安全性試験結果を示す。

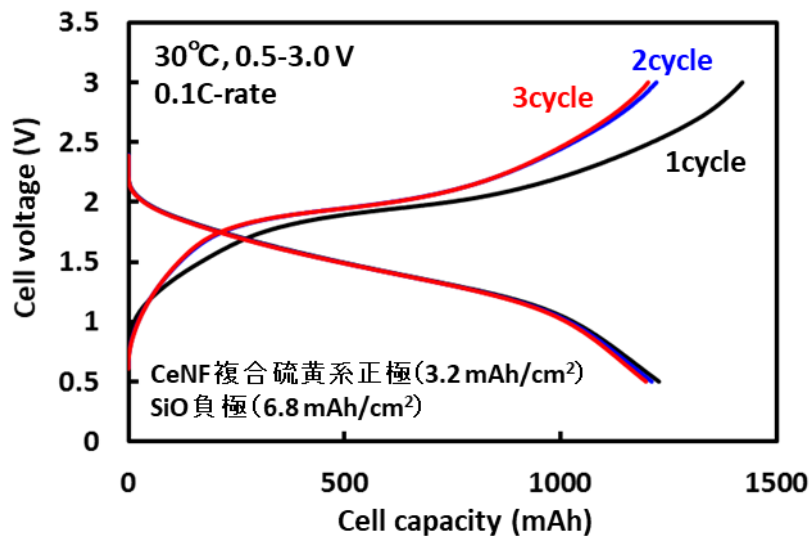


図 3-7. CNF を複合した硫黄系正極と SiO 系負極からなる
開発電池の充放電曲線

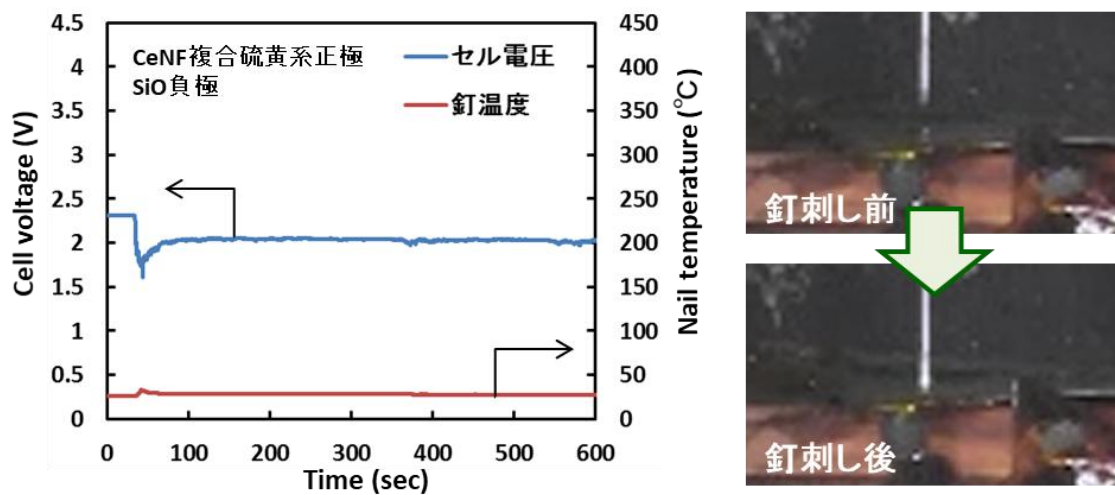


図 3-8. CNF を複合した硫黄系正極と SiO 系負極からなる
開発電池の釘差し安全性試験結果

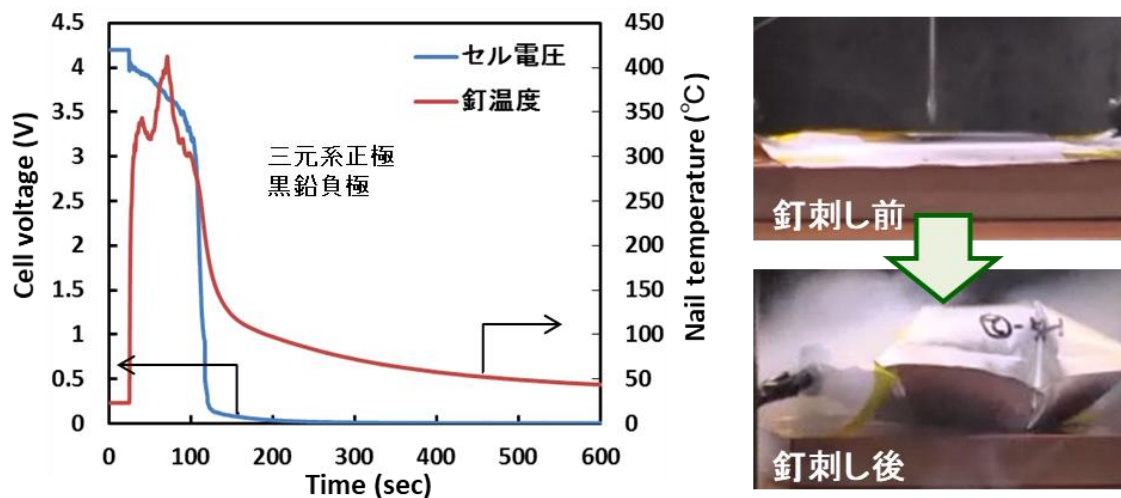


図 3-9. 三元系正極と黒鉛系負極からなる
従来電池の釘差し安全性試験結果

図 3-7 より、作製したラミネートセルは安定に充放電動作が起きていることがわかる。従来電池は、釘刺しにより、完全短絡して電圧低下するとともに、電池に刺さった釘の温度が上昇し、400℃を超え、破裂、発煙した。(図 3-9) 一方、開発した電池では、釘刺し時に瞬間的に短絡するものの、すぐに電池電圧が回復し、釘の温度も 33℃までしか上昇せず、短絡による発熱がほとんどなかった。(図 3-8)。これにより、開発電池は、三元系正極と黒鉛系負極からなる従来電池に比べて、優れた安全性が示された。

3-4. まとめ

CNF の電極への応用として、高容量正極活物質として知られている硫黄系活物質に複合化させることにより、環境に優しい水系製造法に適した特性を付与し、出力特性に優れた性能を得ることができた。また、バインダーへの応用として、次世代の高容量電極（負極）であるシリコン系活物質のバインダーとして従来バインダーに、特性改善のために CNF を添加し、性能への影響を調べた。この結果、サイクル特性が改善された。さらに、実用化に向けて CNF を複合化した各々の電極を用いて 1Ah 級電池を試作し、釘刺し試験を行ったところ、従来電池と比較して優れた安全性を示した。

以上の結果から、CNF 適用により電池の性能向上の可能性を示すとともに、製品化に向けた安全性の可能性について示すことができた。

4. CNF系水系化電極を用いたISS車用LIBの課題抽出

本章ではエクセルで実施した、ISS車へのLIB適用を目指したCNF系水系化正極の評価結果について述べる。平成27年度に実施したISS車へのLIB適用における市場調査結果から始動用鉛電池に対する補助バッテリーとしての使用及び鉛電池代替が適用候補として挙げられた。

補助バッテリーとしては高入出力特性に優れた仕様が求められており、始動/停車時のエンジンストップ&スタートから小型モーター搭載による加速時のモーターアシスト（減速時回生）により燃費改善が図られる。また鉛電池代替であればバッテリー重量削減効果により燃費改善が見込まれいずれも二酸化炭素削減につながると考えられる。（図4-1）

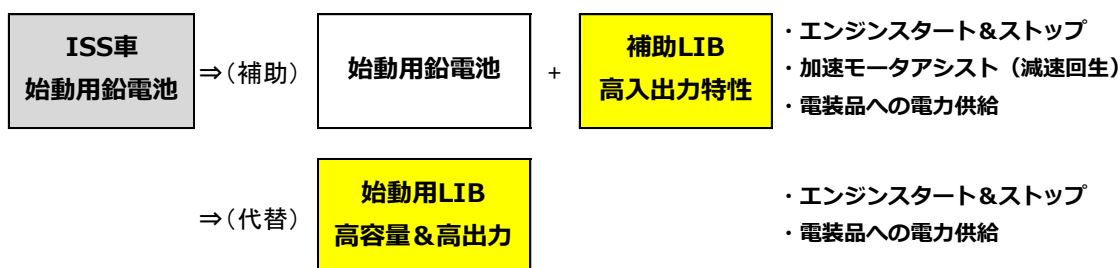


図 4-1. ISS車に対するCNF-LIBの適用箇所

本事業はISS車始動用鉛電池代替としてのCNF-LIB適用を主に検証してきたが、高入出力特性に優れたセル設計はマイルドハイブリッド車、高容量&高出力特性に優れたセル設計はマイクロEV車向けLIBへも適用可能であると考えられる。

高入出力仕様LIB（補助用）については、前年度に中型3Ahクラスの電池を試作し10Cレートの高入出力特性が得られた。本年度は高温環境下の寿命及びISS車用始動用鉛蓄電池に規定される寿命試験について一部準拠する形で評価した。

ISS車の補機用バッテリーを想定した入出力重視設計のCNF系水系化正極LIBの評価に加えて、より高容量化し始動用鉛電池代替及びマイクロEV車への適用も検討した。4Ahクラスのプロトタイプ電池の試作を行い、市販の鉛電池との性能比較としてコールドクランキング電流評価を実施した。

続いてより高容量化・軽量化を実現するためにCNF系水系化電極の配合組成及び電極作製条件を検討することによりCNF系LFP正極の厚膜化を実現した。重量エネルギー密度が約1.5倍の容量出力重視設計を行い35Ahクラスの大型プロトタイプ電池を試作した。始動用鉛電池代替としておよそ1/3の重量削減見通しが得られた。なお、本電池はマイクロEVに搭載し実走行試験を含めた動力用途での検証も行った。

CNF系水系化正極として、安全性が高くレアメタルフリーのLFPを使用してきたが高容量化においては限界がある。そこで高エネルギー密度化の目的により高容量なニッケルコバルトマンガン三元系正極材についてもCNF+CMC水系処方への適用の可能性について検討した。

なお、正極組成については第一工業製薬で実施するCNF物性評価と、分散プロセス挙動評価をフィードバックする形でエレクトロセルでの実用スケール検討を加速させた。

4-1. 積層セルでの中型3Ahセルの評価

4-1-1. 電池試作①:入出力重視設計

<背景・目的>

前年度の報告にて設計容量3Ahクラスの電池試作を行い、セル入出力特性結果を評価した。放電負荷試験において、0.2CA放電に対して10CA放電保持率の約90%を示し目標を達成した。一方、急速充電特性についても10CA充電にて約80%が得られ高入出力特性に優れた設計を実現している。

<検討内容>

以下に評価したセルの電極組成を示す。なおCNFの添加量は昨年度評価結果であるCMC+CNF複合膜評価の物性データよりCMC:CNF=0.95:0.05部とした。

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

《CMC系正極》 LFP活物質：導電助剤：CMC：バインダーY
= 86：10：1：3 (wt%)

《CNF+CMC系正極》 LFP活物質：導電助剤：CNF：CMC：バインダーY
= 87：10：0.05：0.95：3 (wt%)

《水系負極》 アモルファス炭素D：アモルファス炭素F：導電助剤
：CMC：バインダーZ
= 47.75：47.75：0.5：2：2 (wt%)

LFPを正極活物質として、バインダーにはCNF+CMC増粘剤（水系結着剤含む）と溶剤系PVDFバインダーを用いた。負極設計は水系化しアモルファス炭素2種混合系とした。また、電極は正極容量において片面当たり約0.85mAh/cm²と入出力重視の設計とした。

<負荷特性試験>

以下に 10 CA までの放電負荷特性試験を実施した結果を図 4-2 に、10 CA までの充電負荷特性試験を実施した結果を図 4-3 に示す。

3Ah クラスセルにおいても、放電負荷特性試験では溶剤系正極、水系正極共に 10 CA で約 90% の容量保持率を示し 10 CA 放電容量保持率 80% 以上という目標性能を上回った。充電負荷特性試験では CNF+CMC 水系正極が 10 CA で 80% の容量保持率を示したが、溶剤系正極より僅かに保持率が低下する結果となった。

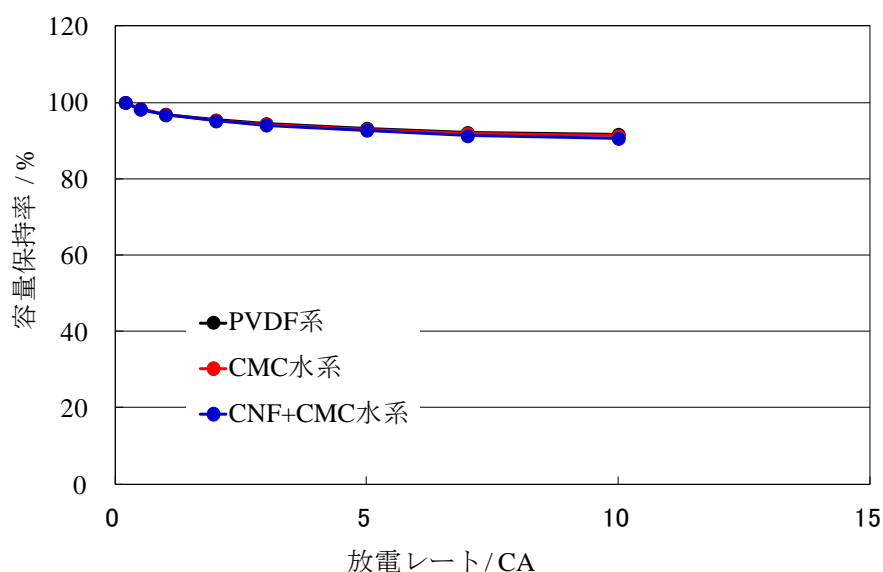


図 4-2. 評価セルの放電負荷特性 (正極 3 種/容量保持率)

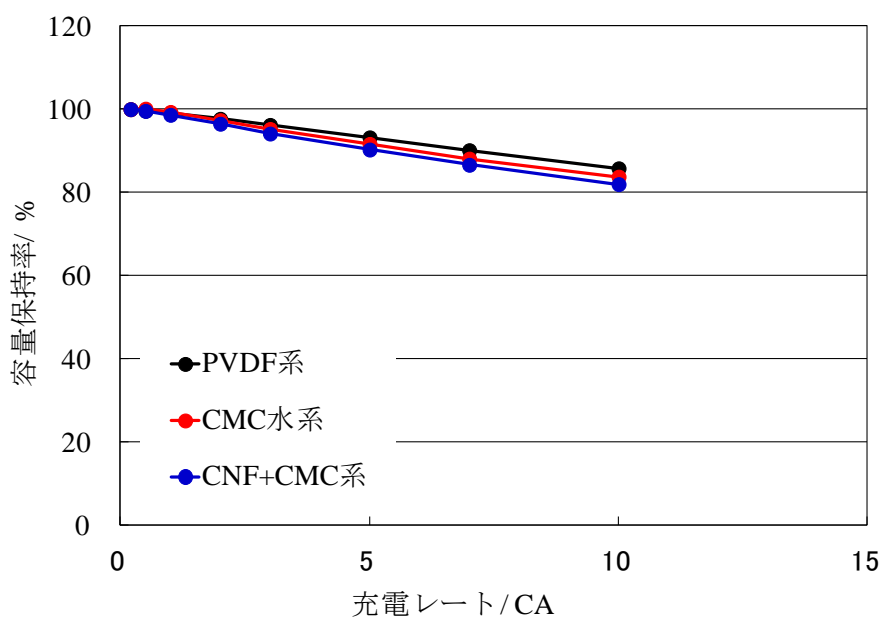


図 4-3. 評価セルの充電負荷特性 (正極 3 種/容量保持率)

＜サイクル特性評価＞

本項では前年度に引き続き 50℃環境下 1CA 充放電サイクル特性の評価を継続した。その結果を以下の図 4-4 に示す。

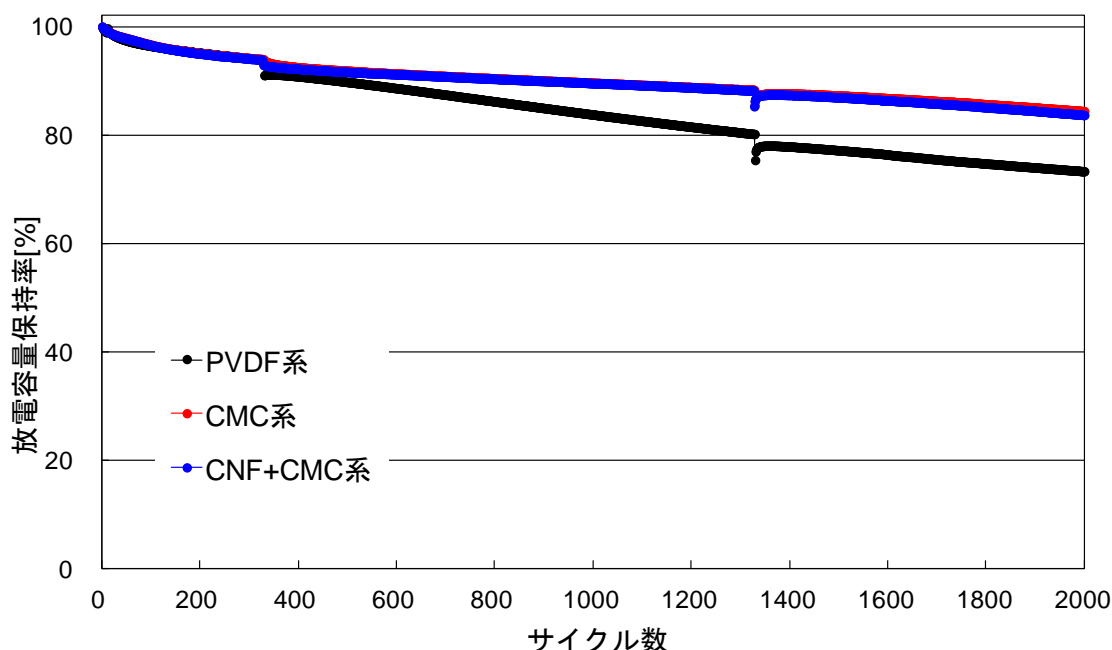


図 4-4. 評価セルの 50℃1CA 充放電サイクル特性
(正極 3 種/容量保持率)

高温環境下における 2000 サイクル目の放電容量保持率は、PVDF 溶剤系正極が 73 %であるのに対して CNF+CMC 水系正極で 84 %となった。CMC 系と CNF+CMC 系はほぼ同等の保持率を示した。CNF+CMC 水系正極は結着剤の配合比率が計 4 部と PVDF 溶剤系 6 部と比較して減量しているにも関わらず溶剤系を上回り、2000 サイクル目における放電容量保持率で約 10 %の寿命向上を示した。

以上の結果から、場合によって高温に晒される事も多い ISS 車用電池において、正負極の水系化による寿命特性の向上が期待できる事が示唆された。また、溶剤系と比較し、電極の結着剤比率を減らしても同等以上のサイクル特性を得られる事から、電極の活物質比率を高める事が出来、溶剤系を上回るエネルギー密度を達成できる可能性が示された。

<ISS 車用蓄電池寿命特性評価>

前述の高温寿命評価に加えて ISS 車用鉛蓄電池に規定される SBA S 0101 に一部準拠した模擬評価についても前年度に引続き評価した。ISS 車用鉛蓄電池における電池工業会規格 SBA S0101 に基づく ISS 寿命試験の測定条件は以下のとおりである。(図 4-5 参照)

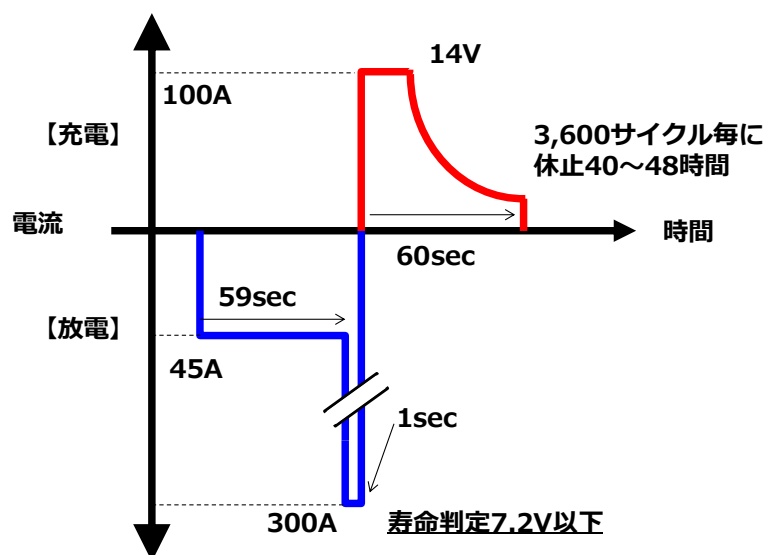


図 4-5. SBA S0101 に基づく ISS 寿命試験の測定条件

放電モード：45A×59sec ⇒ 300A×1sec、充電モード：14V×60sec（最大100A）を1サイクルとして寿命評価する。1 sec パルス放電時の電流値が高レートでありセル電圧降下が最も大きくなるため、そのセル電圧が規格値に達した時点を寿命として判断するものである。

今回 3Ah クラスの CNF+CMC 水系化正極セルに対して ISS 寿命試験を実施した。試験セルは放電容量 3Ah クラス（平均放電電圧 3.1V）の単セルで評価するため、実際の規格値から 4 直列化による電圧値設定と放電容量に対する印加電流値を試験セルに合わせて変更し評価した。

実際に大容量化し 4 直列化した場合、配線抵抗等の電圧降下分も見込まれるため参考データとしての比較評価となる。

ISS 車寿命特性評価結果を図 4-6 に示す。

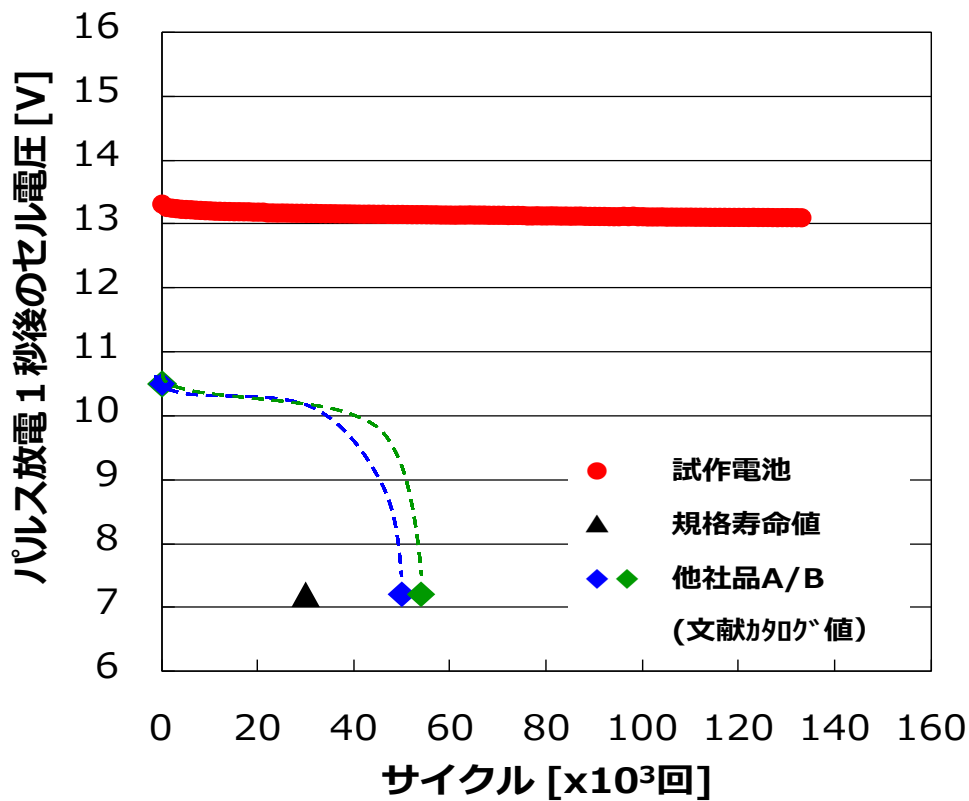


図 4-6. 評価セルの ISS 車寿命特性 (パルス放電 1sec 後電圧)

1 sec 放電時の電圧が 30,000 サイクル後で 7.2 V 以上を保持することが規格値となっており、他社の鉛電池の公表カタログ値では、およそ 50,000～60,000 サイクルの寿命特性が一般的に報告されている。

試作した LIB についてサイクル試験を継続したところ計 120,000 サイクル時点でも他社鉛電池を上回るセル電圧を保持しており、ISS 車用として良好な寿命特性を有することが示唆された。

4-1-2. 電池試作②：エネルギー密度向上検討

<背景・目的・検討内容>

電池のエネルギー密度向上及び特性の改善を目的とし、正負極の電極組成を変更し別設計にて 3 Ah クラスセルを試作評価した。電極設計は正極容量において片面当り約 0.85mAh/cm^2 とし前項と同じとしたが、正極のバインダー総量は 25% 減量し 3 部とした。また負極では活物質のアモルファス炭素を一部黒鉛系に置き換えてより高エネルギー密度化について検討した。評価したセルの電極仕様を以下に示す。

《溶剤系正極》 LFP 活物質：導電助剤：PVDF
= 87 : 10 : 3 (wt%)

《CMC 系正極》 LFP 活物質：導電助剤：CMC：バインダー-Y
= 87 : 10 : 1 : 2 (wt%)

《CNF+CMC 系正極》 LFP 活物質：導電助剤：CNF：CMC：バインダー-Y
= 87 : 10 : 0.05 : 0.95 : 2 (wt%)

《水系負極》 黒鉛系 A：アモルファス炭素 F：導電助剤
：CMC：バインダー-Z
= 47.75 : 47.75 : 0.5 : 2 : 2 (wt%)

<結果>

前年度報告にて初期出力特性について報告したが、正負極仕様の変更により放電平均電圧は 3.08V から 3.27 V となり平均放電電圧が改善され重量及び体積エネルギー密度で約 10~15% 向上する事を確認した。図 4-7 に 3Ah クラスの放電負荷特性試験結果を示す。PVDF 系正極、CNF+CMC 水系正極共に 10 CA で約 94 % の容量保持率を示し高い放電出力特性が得られた。

次に 50°C 環境下 1C 充放電サイクル試験の結果を図 4-8 に示す。高温環境下における 1000 サイクル目の放電容量保持率は、PVDF 溶剤系が 64 % であるのに対して CNF+CMC 水系正極で 68 % となった。CMC 系正極は約 500 サイクルまでは CNF+CMC 水系と同等の保持率を示したが、徐々に容量低下が見られ 1000 サイクル目では PVDF 溶剤系と同じ 64% となった。

バインダー総量を同比率の計 3 部とした場合には CNF+CMC 水系正極が最も高いサイクル性能を示し、500 サイクル目以降は CNF による均一な導電パス形成の効果が示唆される。

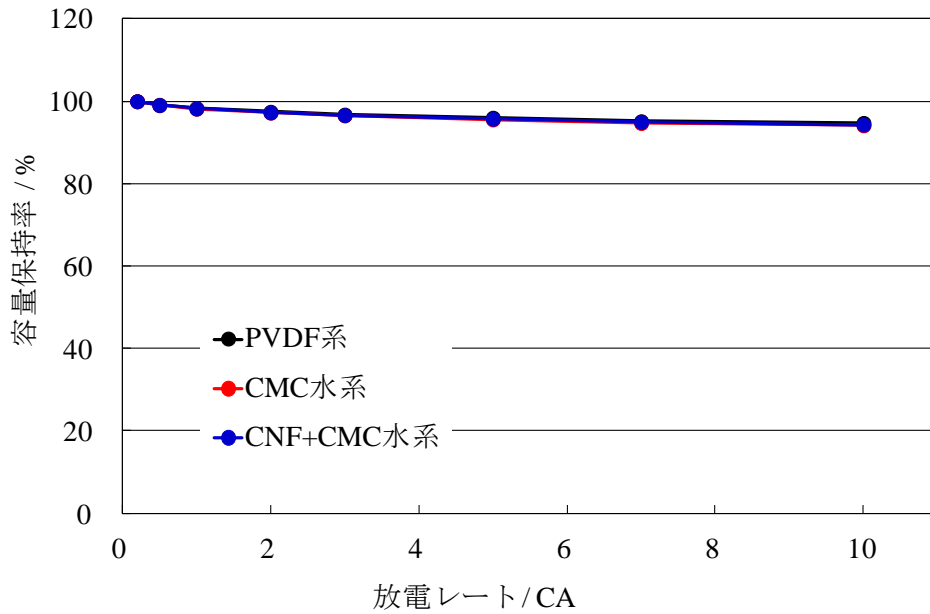


図 4-7. 評価セルの放電負荷特性
(正極 3 種/容量保持率 負極黒鉛混合系)

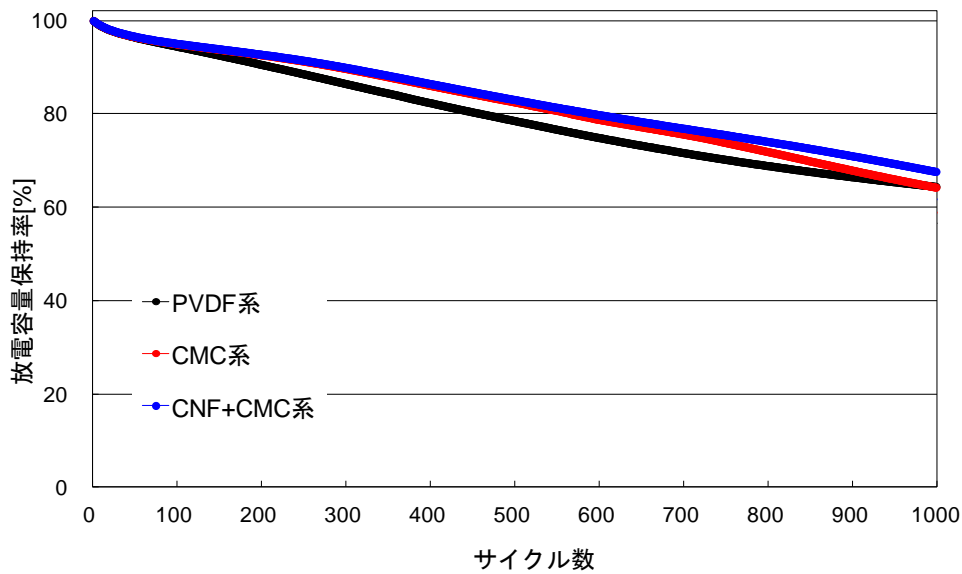


図 4-8. 50°C環境下 1CA 充放電サイクル特性
(正極 3 種/容量保持率負極黒鉛混合系)

エネルギー密度の改善を図った上記セルについても、正負極の水系化により寿命特性の向上が期待できる事が示された。さらに CNF 添加によって高温サイクル特性の向上が確認されたことから、組成の最適化による更なるセル性能改善とエネルギー密度向上の可能性が示された。

4-2. ISS 車用 LIB 試作及び ISS 車用鉛蓄電池との特性比較

<背景・目的・手法>

ISS 車の始動用鉛電池代替を想定して、これまでの評価結果に基づく CNF+CMC 系水系化正極にて設計容量 4Ah クラスのプロトタイプ電池試作を行った。また作製した LIB を用いて、市販の軽自動車向けの始動用鉛蓄電池（形式：M-42 タイプ）との特性比較評価を実施した。

電極は正極容量において片面当り約 0.85mAh/cm^2 とし入出力特性重視の設計とした。

試作評価したセルの電極仕様を以下に示す。

《CNF+CMC 系正極》

LFP 活物質：導電助剤：CNF：CMC-B：バインダー X
= 86：10：0.05：1.45：2.5 (wt%)

《水系負極》

黒鉛系 A：アモルファス炭素 F：導電助剤：CMC-B：バインダー Z
= 48：48：0.5：1.5：2 (wt%)

<結果：電池特性比較>

試作セルの代表的な外観写真を以下の図 4-9 に示す。

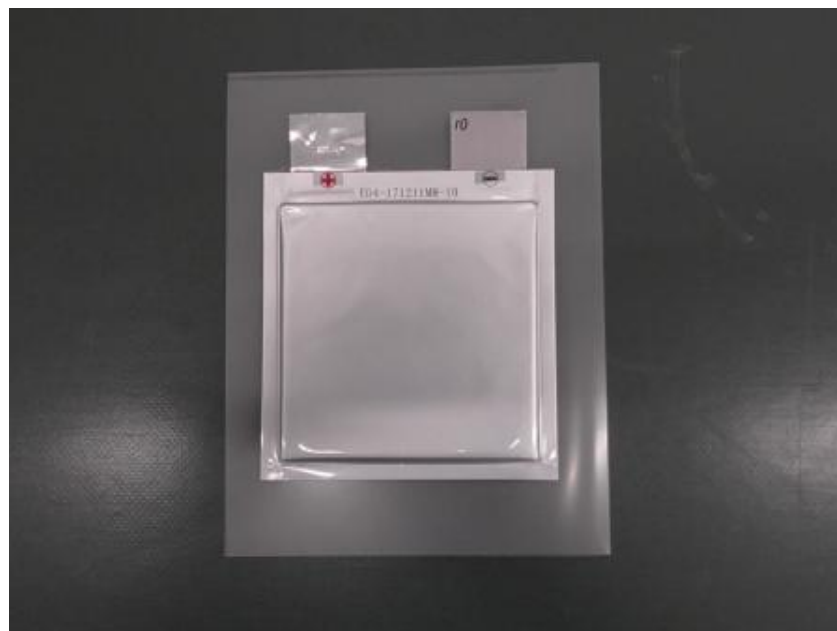


図 4-9. 試作セル外観写真(4Ah クラス正極 CNF+CMC 系/負極黒鉛混合系)

ここで試作した中型4Ahクラスセルの実測スペックと単セルでのエネルギー密度データを以下の表 4-1 に示した。あわせて、市販の軽自動車向け始動用鉛蓄電池「形式：M-42 タイプ」（12 V 放電容量 35 Ah）の諸特性データ、及び4 Ah クラス試作セルデータから鉛蓄電池と同じ電圧 12 V/放電容量 35 Ah のモジュールとした場合の換算値（斜体で表記）を表中にまとめた。なお、上記換算については、モジュール化するための部材及び保護回路等が必要となるためその部品を含む形で試算した。

表 4-1. ISS 車用電池の諸特性データまとめ

形式		市販ISS車用途 鉛蓄電池 (形式:M-42)	CNF+CMC系正極 35Ahクラス換算推定	CNF+CMC系正極 試作電池4.5Ahクラス
公称容量	/Ah	35.0	35.0	4.5
定格電圧	/V	12.0	12.4	3.1
質量	/kg	11.2	5.1	0.147
寸法	W /mm	197	-	115
	L /mm	202	-	121
	t /mm	128	-	約7.3
直列数		6	4	-
重量I初値 ^{*)} -密度	Wh/kg	38	82	95
体積I初値 ^{*)} -密度	Wh/L	82	122	143

上記試算データから、CNF+CMC 水系正極 LIB は、市販 ISS 用鉛蓄電池と比較して重量エネルギー密度及び体積エネルギー密度が大きく向上し、「形式：M-42」クラスの鉛蓄電池と比較すると電池重量は半分以下となることが示唆された。

<放電負荷特性比較>

試作セルについて放電負荷特性試験を実施し、鉛電池 M-42 の出力特性と比較した結果を図 4-10 に示す。

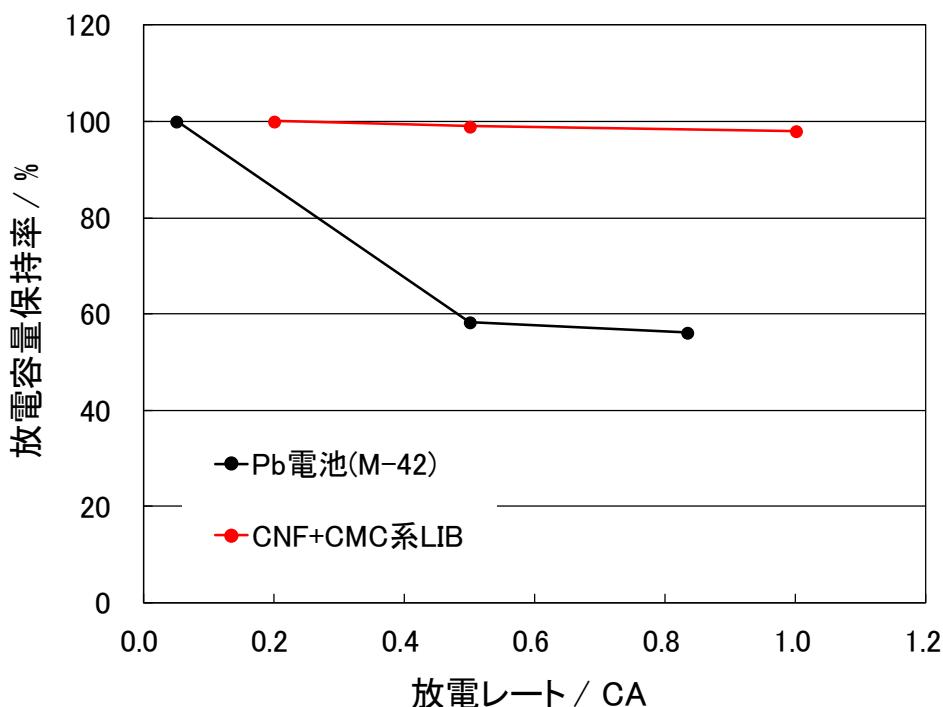


図 4-10. 評価セルの放電負荷特性（電池仕様 2 種/容量保持率）

ISS 車用途向けに試作した CNF+CMC 系 LIB は、市販の鉛蓄電池 (M-42) と比較して、非常に高い出力特性を示す結果となった。鉛蓄電池では 0.5CA レートで放電容量保持率が 60 % 以下まで低下するのに対して、CNF+CMC 系 LIB は 1.0CA レートでも保持率 98 % を示した。

<コールドクランキング評価>

次に、試作セル及び市販鉛電池について、ISS 車用鉛電池におけるコールドクランキング電流試験（電池工業会規格 SBA S0101 に基づく）を模擬して特性評価を実施した。コールドクランキング電流とは -18℃ 環境で放電し、30 秒目の電圧が 7.2 V 以上となるときの放電電流値と定義される。そこで各評価電池を満充電に調節し、恒温槽内にて -18℃ 環境下に放置した後、30 秒間放電した。各電流値における放電開始後 30 秒目の電池電圧を以下の図 4-11 に示す。なお、単セル試験評価であることから LIB を 12V 仕様とするため単セル電圧の実測値の 4 倍の換算値を縦軸としてプロットした。

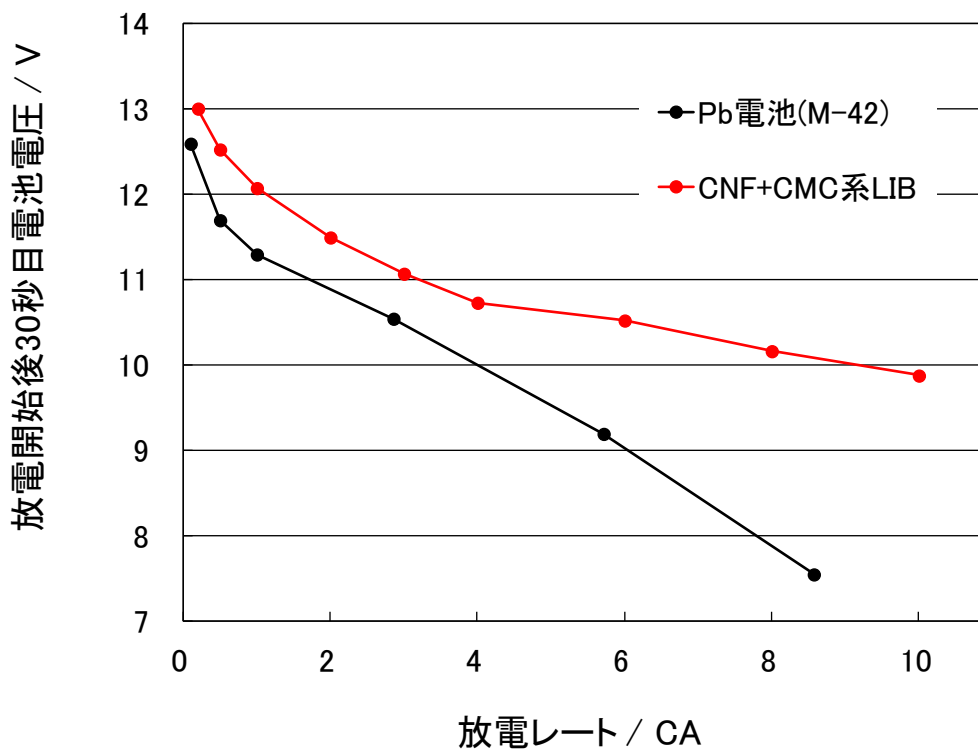


図 4-11. 評価セルのコールドクランキング特性 (-18°C環境下)

市販の鉛蓄電池 (M-42) では放電電流値が 8.6CA (約 300 A) のときにセル電圧が約 7.5 V を示すためコールドクランキング電流値は約 300 A と推定される。また試作した CNF+CMC 系 LIB では放電電流値が 10CA のときでもセル電圧は約 10 V と高い値を保持した。

試作セルの 30 秒目の電圧変化から外挿するとセル電圧が 7.2 V を下回るのはおよそ 27CA と推測できるため、35Ah モジュールに換算すると約 950 A となる。よって、CNF+CMC 系 LIB は市販の鉛蓄電池と比較して約 3 倍以上のコールドクランキング電流を示すと考えられ、ISS 車用途に適した高い特性を有することが示唆された。

4-3. 高エネルギー密度セルの検討

4-3-1. CNF 水系化正極の厚膜化（ラボセル）

<背景・目的・検討内容>

前項までの評価において ISS 車用途への始動用鉛電池代替あるいは高入出力補助バッテリーへの適用を想定してきたが、本節は CNF+CMC 水系正極セルのマイクロ EV 用途への適用も目指して検討を進めた。

前年度の報告にて 0.3Ah クラスセルの初期特性結果について報告した。評価したセルの電極仕様を以下に示す。正極のバインダー総量を溶剤系正極、水系正極共に 4 部で同比率とした。電極設計はこれまでの入出力タイプ仕様から 2 倍以上の厚膜化とし、正極容量において片面当り約 1.8mAh/cm² を目標として設計した。負極は高エネルギー密度化のため黒鉛単独系（水系）とした。

《溶剤系正極》 LFP 活物質：導電助剤：PVDF
= 90：6：4 (wt%)

《CNF+CMC 系正極》 LFP 活物質：導電助剤：CNF：CMC：バインダー-Y
= 90：6：0.05：0.95：3 (wt%)

《水系負極》 黒鉛系 A：導電助剤：CMC：バインダー-X
= 95.5：0.5：2：2 (wt%)

放電レート 0.2 CA における充放電曲線を図 4-12 に示す。

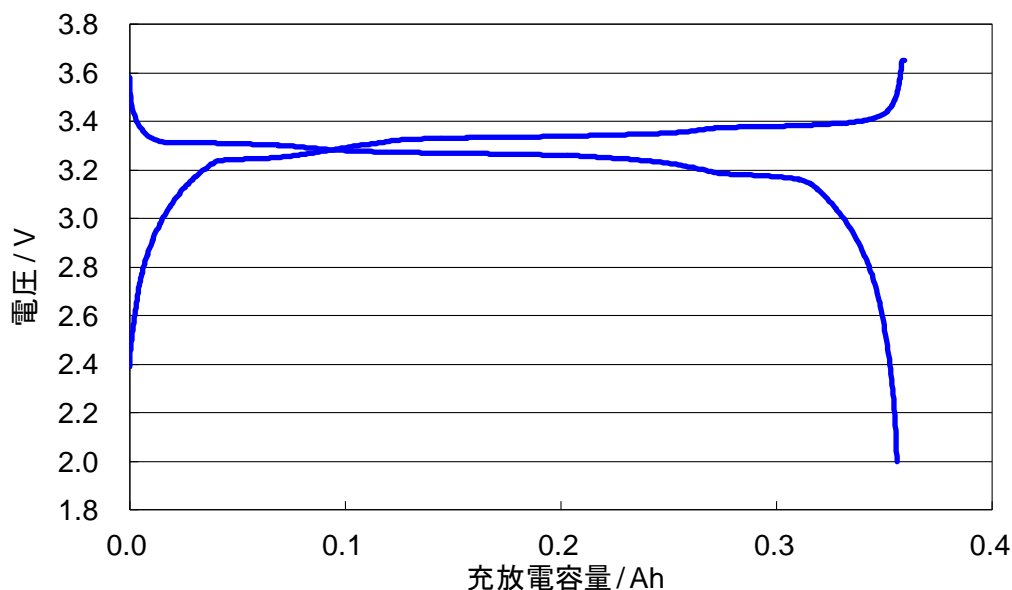


図 4-12. CNF+CMC 水系正極の 0.2CA 充放電曲線（負極黒鉛系）

評価セルについて 5 CA までの放電負荷特性試験を実施した結果を図 4-13 に、2 CA までの充電負荷特性試験を実施した結果を図 4-14 に示す。

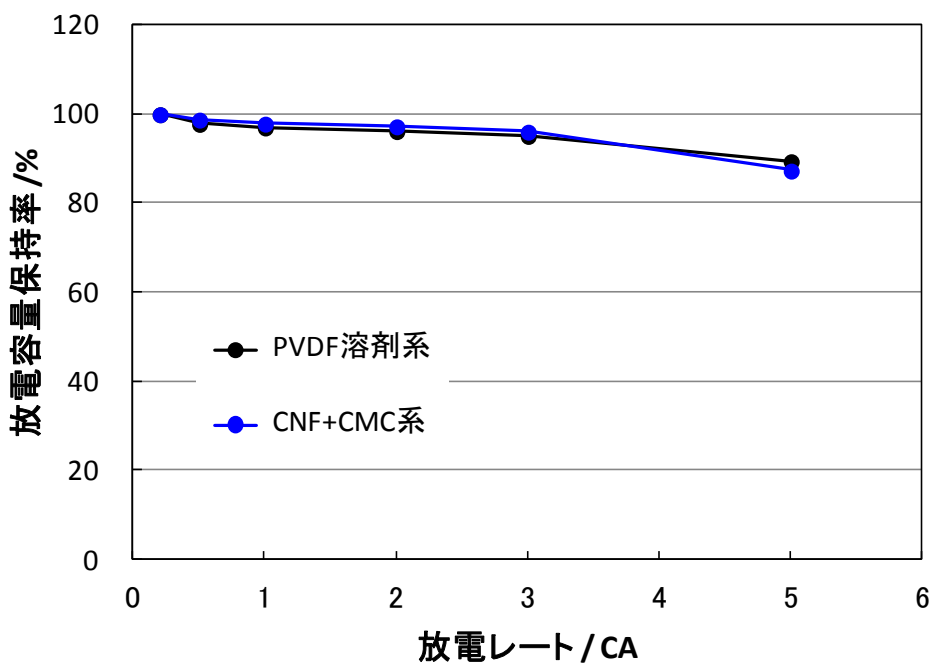


図 4-13. 評価セルの放電負荷特性
(正極 2 種厚膜/容量保持率 負極黒鉛単独系)

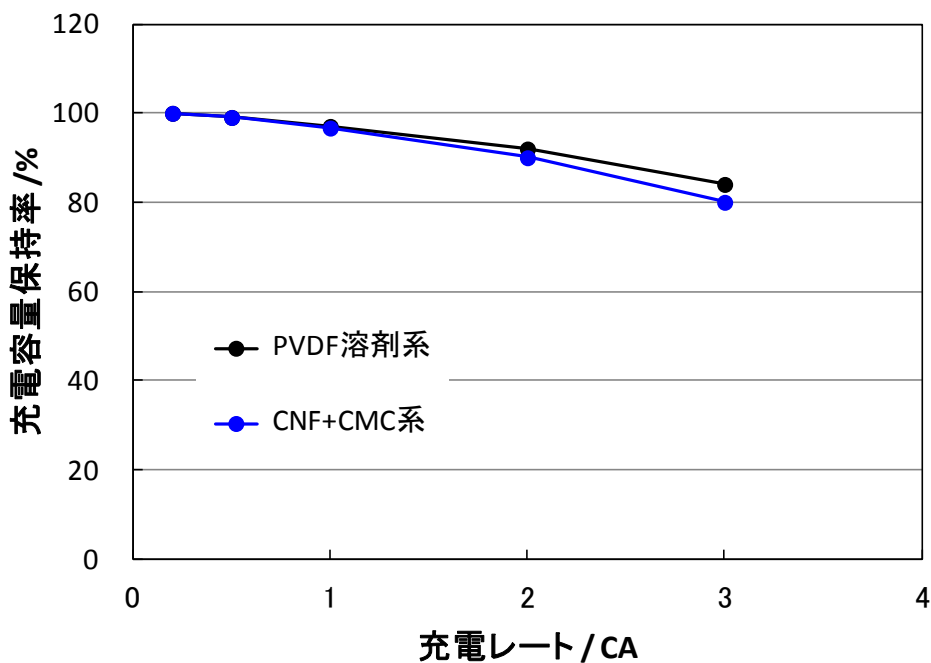


図 4-14. 評価セルの充電負荷特性
(正極 2 種厚膜/容量保持率 負極黒鉛単独系)

CNF+CMC 水系正極は PVDF 溶剤系ともに放電負荷特性試験では 5 CA で約 88 %の容量保持率を示した。充電負荷特性試験では 1 CA レートまでは CNF+CMC 水系正極は PVDF 溶剤系とほぼ同等の保持率を示したが、2 CA レート以上では溶剤系より僅かに保持率が低下する結果となった。

CNF+CMC 水系正極についてマイクロ EV 仕様として良好な充放電特性を示した。

次に 25℃環境下 3CA 充放電サイクル試験の結果を以下の図 4-15 に示す。

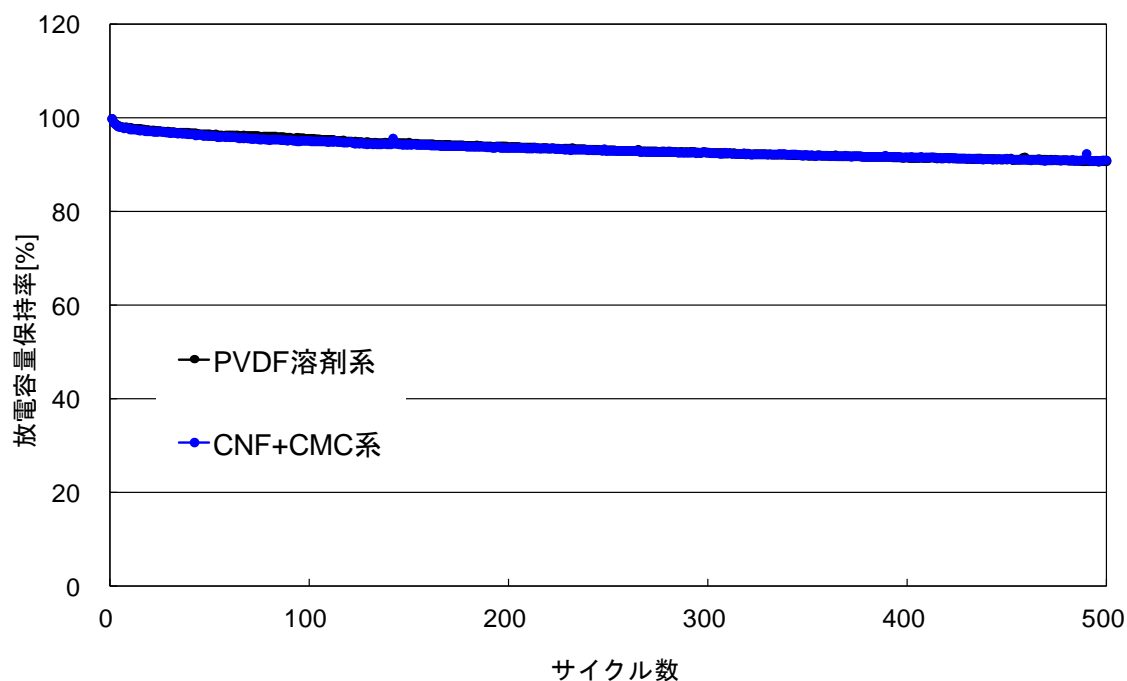


図 4-15. 25℃3CA 充放電サイクル特性
(正極 2 種厚膜/容量保持率 負極黒鉛単独系)

3 CA 充放電サイクル試験において、500 サイクル目の放電容量保持率は両者とも約 91 %となり、CNF+CMC 水系正極と PVDF 溶剤系正極は同等の充放電サイクル性能を示した。

また高エネルギー密度仕様においても溶剤系と同等の入出力特性及び寿命特性が得られたことから、CNF+CMC 水系正極セルの EV 用途への適用の可能性を示す結果が得られた。

4-3-2.水系正極における塗工性の改善検討 1 (CMC 品種)

<背景・目的・手法>

CNF+CMC 水系 LFP 正極のセル性能について報告した。ここで CNF+CMC 水系正極にて実用サイズの大型セルを試作する場合、電極塗工工程において幾つかの課題があった。

例えば正極塗料中の CMC ミクロゲルに由来すると考えられる乾燥後電極表面における陥没の欠陥発生や、塗料レオロジー特性により均一な膜厚精度の大面積電極を得難いなどの課題が挙げられる。これらの課題は大型セルを作製する場合には、電極面内におけるバラツキにより長期信頼性に大きな悪影響を及ぼす可能性が示唆される。

そのため課題改良するに当たり、現行品に対して粘度及びエーテル化度の異なる CMC を用いて電極作製を実施し、得られた電極を用いてラボセル評価を行った。評価に用いた CMC の仕様を以下に示す。

評価 CMC

① CMC-A (1wt%粘度 約 200mPa・s / エーテル化度 約 0.6~0.7)

※現行品

② CMC-B (1wt%粘度 約 700mPa・s / エーテル化度 約 0.8~0.9)

評価したセルの電極仕様を以下に示す。負極は黒鉛とアモルファス炭素の混合系を選定した。また、電極は正極容量において片面当たり約 0.85mAh/cm² とし、入出力特性重視の設計とした。セル設計容量は約 0.3 Ah とした。

《正極》 LFP 活物質 : 導電助剤 : CNF : CMC : バインダー X
= 86 : 10 : 0.05 : 0.95 : 3 (wt%)

《負極》 黒鉛系 A : アモルファス炭素 F : 導電助剤 : CMC : バインダー Z
= 47.75 : 47.75 : 0.5 : 2 : 2 (wt%)

<作製電極構造比較>

作製した正極表面の SEM による観察画像を図 4-16 に示す。CMC-A 系正極では赤矢印で示すようなマイクロゲルによる陥没及び電極表面のヒビ割れが見られたが、CMC-B 系正極では電極表面の陥没やヒビ割れが殆ど見られず、電極厚み方向の均一性の改善が確認された。CMC 品種の違いによって塗料分散性が向上し、残存マイクロゲルが低減されたと考えられる。

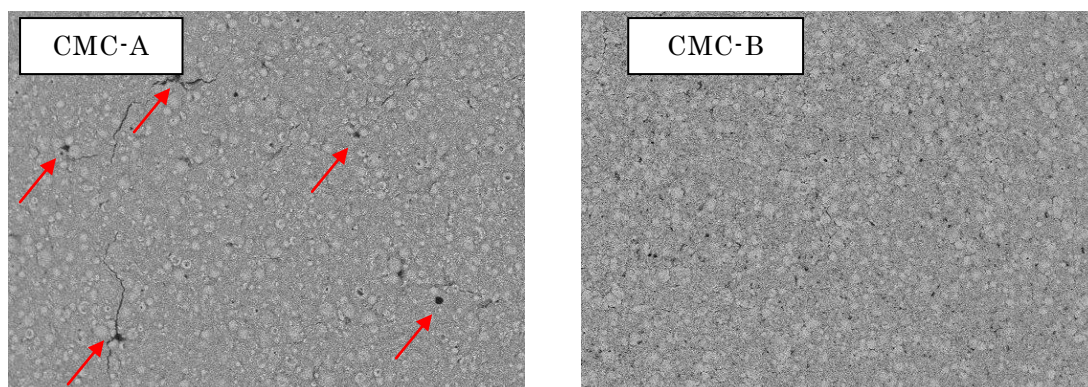


図 4-16. 評価電極の SEM 画像（倍率：100 倍）

<初期充放電特性比較>

各評価セルについて、初期における 0.2 CA 充放電試験の結果を以下の図 4-17 に示した。

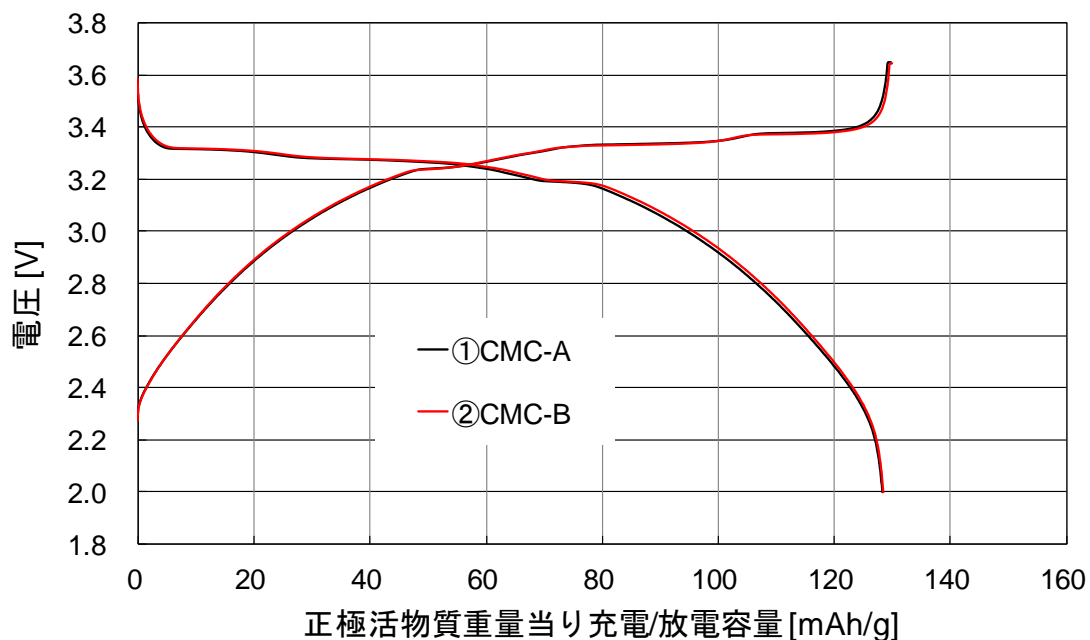


図 4-17. 評価セルの 0.2 CA 充放電曲線（CMC 品種 2 水準）

初期 0.2CA 充放電試験について、両者とも正極活物質重量当りの放電容量はほぼ同じ値を示したが、CMC-B 系正極において僅かながら高い放電平均電圧を示す傾向が確認された。残存マイクロゲルに起因する電極表面の陥没及びヒビ割れ軽減の効果が示唆される。

<充放電負荷特性比較>

次に放電負荷特性試験を実施した結果を以下の図 4-18 に示した。

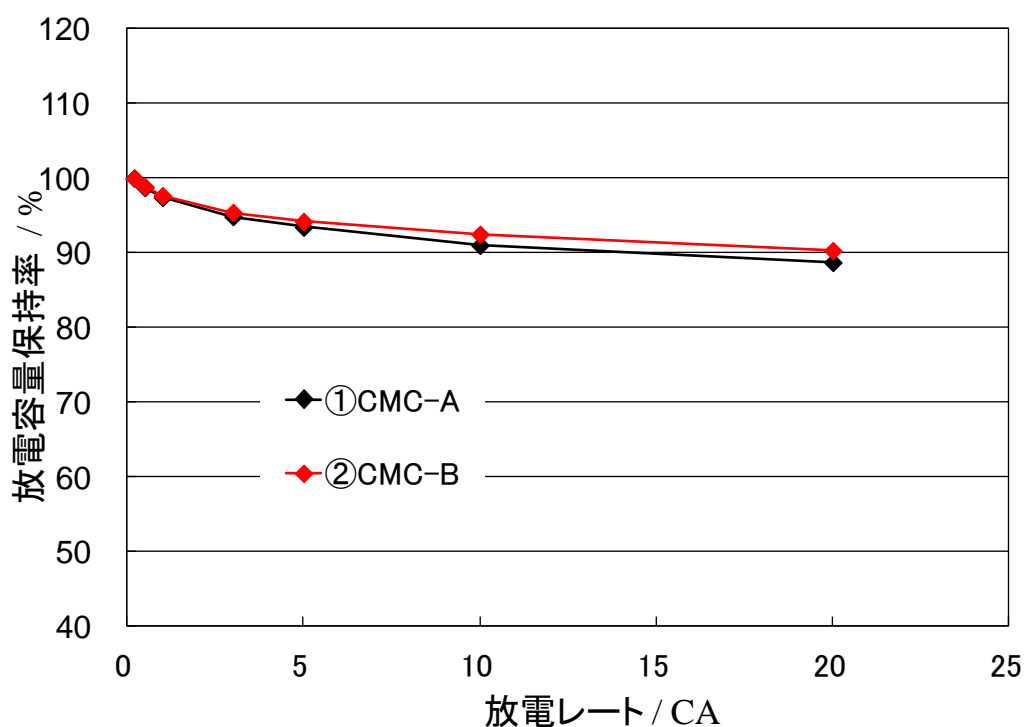


図 4-18. 評価セルの放電負荷特性 (CMC 品種 2 水準)

放電負荷特性試験では 3CA まではほぼ同等の放電容量保持率を示したが、5CA レート以上では CMC-B 系正極の方が高い性能を示した。CMC-B 系正極は 20 CA レートで約 90% の容量保持率を示した。

次に充電負荷特性試験を実施した結果を以下の図 4-19 に示した。

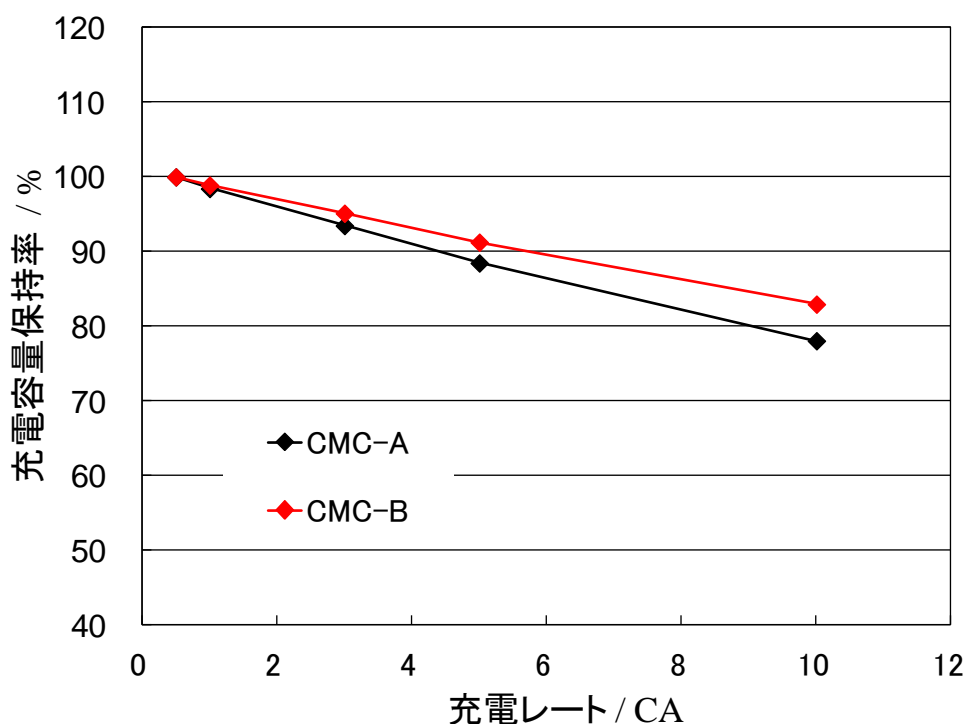


図 4-19. 評価セルの充電負荷特性 (CMC 品種 2 水準)

充電負荷特性試験においても CMC-B 系正極の方が高い性能を示した。CMC-B 系正極は 10 CA で約 83% の容量保持率を示した。

< 直流抵抗比較 >

次に各評価セルにおける直流抵抗 (DC-IR) 測定の結果を図 4-20 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、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、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 を算出した。その結果、CMC-B 系正極において入力側、出力側いずれも抵抗値の低減が確認された。

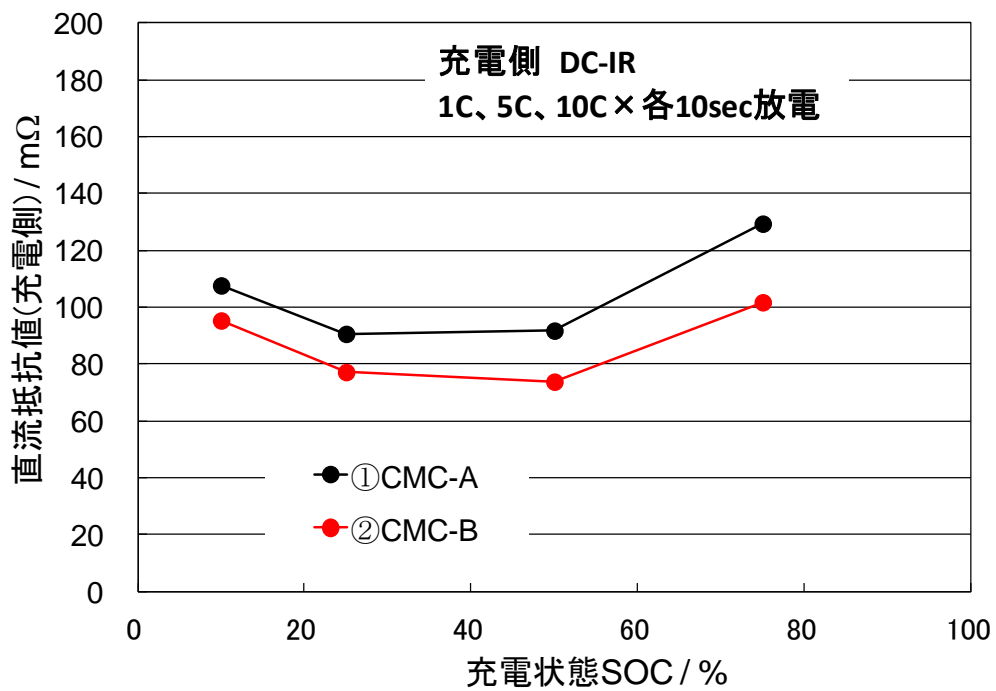
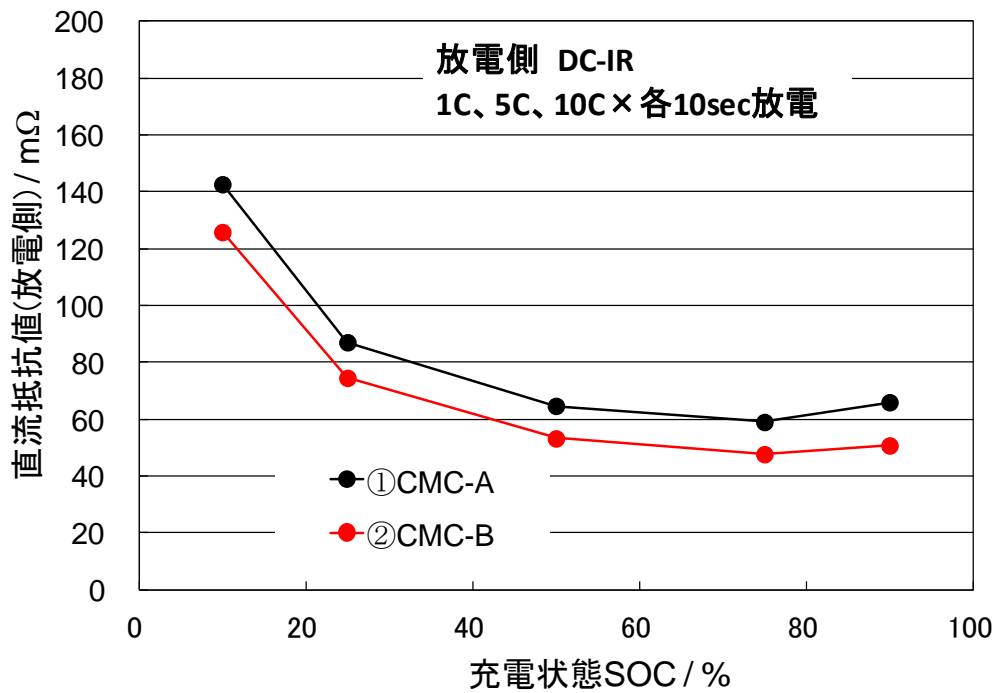


図 4-20. 評価セルの直流抵抗測定結果
(上：放電、下：充電) / CMC 品種 2 水準

以上の結果より、塗膜欠陥が改善された CNF+CMC-B 系正極は、高入出力特性のいずれの評価項目においても性能向上が確認された。

4-3-3. 水系正極における塗工性の改善検討 2 (電極組成)

<背景・目的>

前項の CMC 品種の検討により、CMC ミクロゲルに由来すると考えられる乾燥後電極表面における陥没やヒビ割れの欠陥は改善が見られ、セル内部抵抗を軽減するに至った。しかしながら、大面積塗工時に膜厚精度は得難い傾向は依然として確認された。そのため更なる塗工性の改善を目的として電極組成の最適化検討を行った。

<検討内容>

評価する電極組成を以下に示す。本評価では CMC-B を使用しその配合比率と水系バインダー配合比率を変更した。負極は黒鉛とアモルファス炭素の混合系を選定した。また、電極は正極容量において片面当り約 0.85mAh/cm² とし入出力特性重視の設計とした。セル設計容量は約 0.3 Ah とした。

《正極組成①》 LFP 活物質 : 導電助剤 : CNF : CMC-B : バインダー X
= 86 : 10 : 0.05 : 0.95 : 3 (wt%) ※現行組成

《正極組成②》 LFP 活物質 : 導電助剤 : CNF : CMC-B : バインダー X
= 86 : 10 : 0.05 : 1.45 : 2.5 (wt%)

《水系負極》

黒鉛系 A : アモルファス炭素 F : 導電助剤 : CMC : バインダー Z
= 47.75 : 47.75 : 0.5 : 2 : 2 (wt%)

<電極構造比較>

正極組成②は種々の CMC 品種及び組成検討によって設定したものであり、塗工電極の面内膜厚が改善される結果が得られた。配合組成の改良により塗料のレオロジー物性を制御し、均一な面内膜厚の電極が得られたためと考えられる。

<初期充放電試験評価>

得られた正極 2 種を用いて試験セルを作製し、初期における 0.2 CA 充放電試験の結果を測定した。その結果を図 4-21 に示す。正極組成②では、高い充放電容量が高く放電平均電圧も上昇した。正極と対向する負極との面内における容量バランスが改善したことにより正極活物質重量当りの充放電容量が増加したと考えられる。

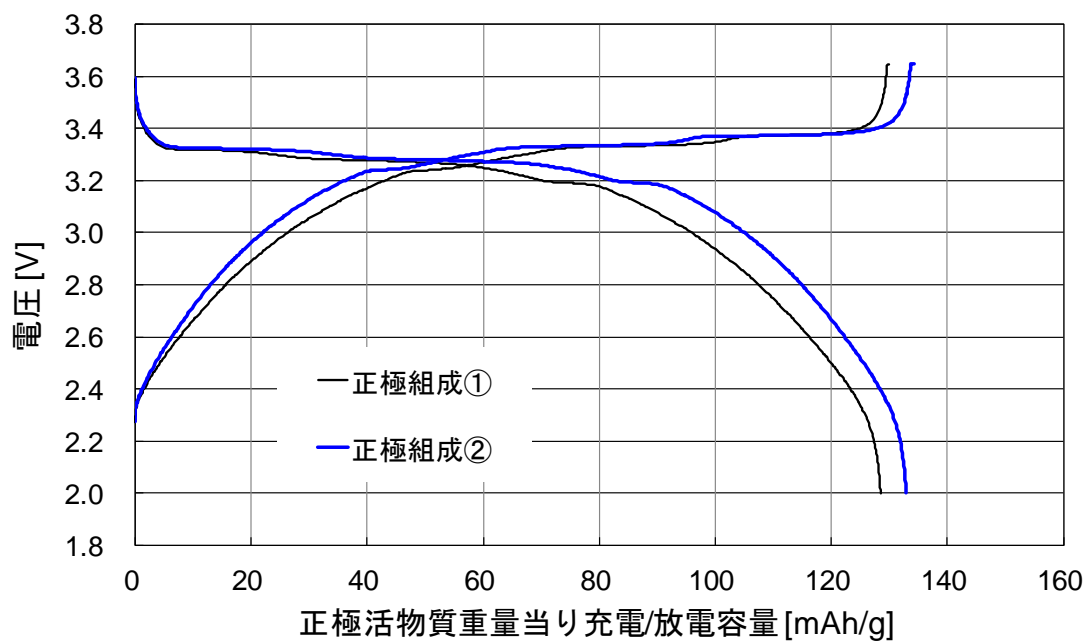


図 4-21. 評価セルの 0.2 CA 充放電曲線（正極組成 2 水準）

<充放電負荷特性試験>

次に放電負荷特性試験を実施した結果を以下の図 4-22 に示す。

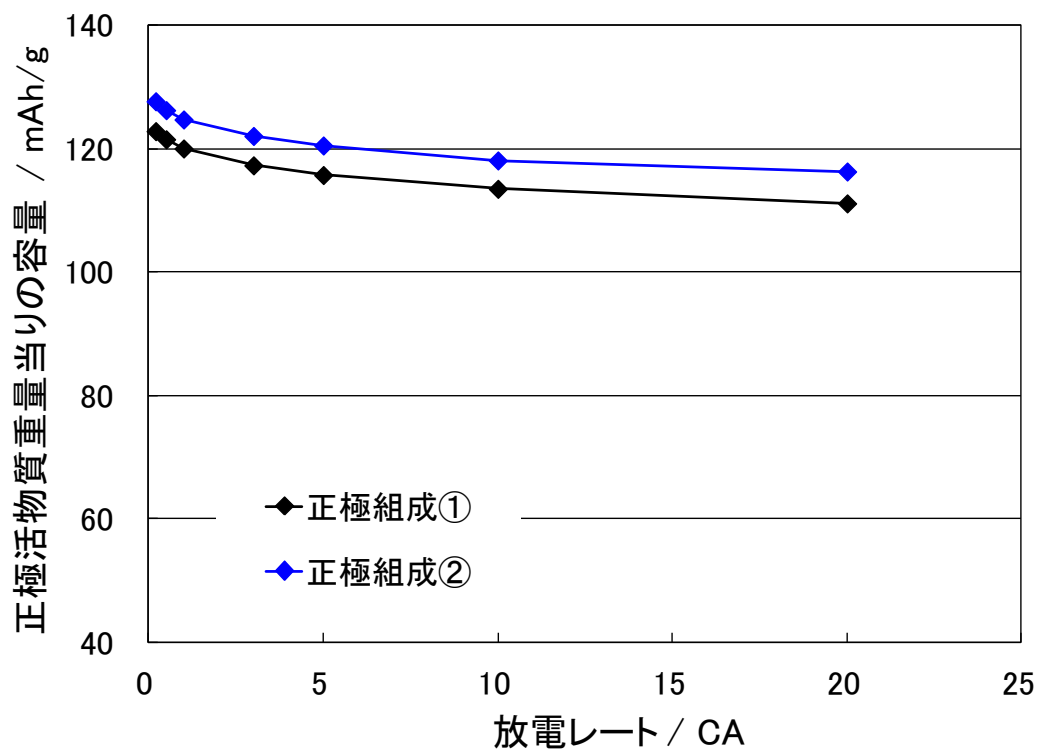


図 4-22. 評価セルの放電負荷特性（正極組成 2 水準）

放電負荷特性試験の結果、正極組成②は 20CA までの各放電レートにおいて常に高い放電容量を示した。正極組成②は 20CA レートにおいて放電容量 116mAh/g、容量保持率 91%を示した。

次に充電負荷特性試験を実施した結果を以下の図 4-23 に示す。

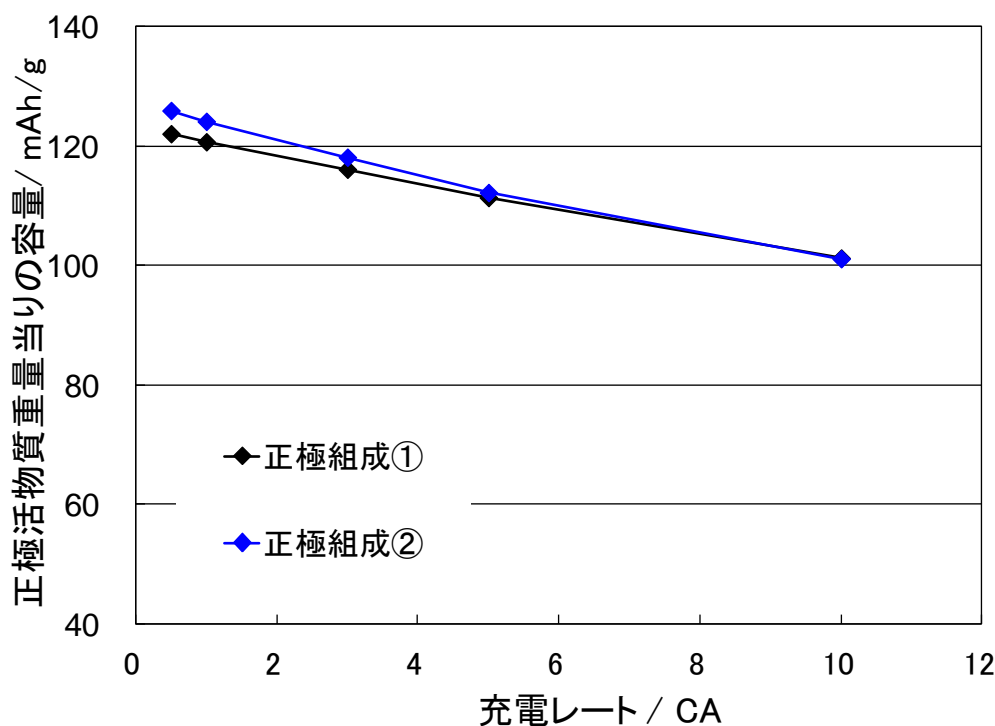


図 4-23. 評価セルの充電負荷特性（正極組成 2 水準）

充電負荷特性試験の結果、5CA 以下の充電レートでは正極組成②の方が正極活物質重量当りで高い放電容量を示したが、10CA ではほぼ同等の容量となった。正極組成②は 10CA レートにおいて充電容量 101mAh/g、容量保持率 80%を示した。

< 直流抵抗測定結果 >

次に各評価セルにおける直流抵抗 (DC-IR) 測定の結果を図 4-24 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、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、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 を算出した。その結果、正極組成②において入力側、出力側いずれも抵抗値の低減が確認された。

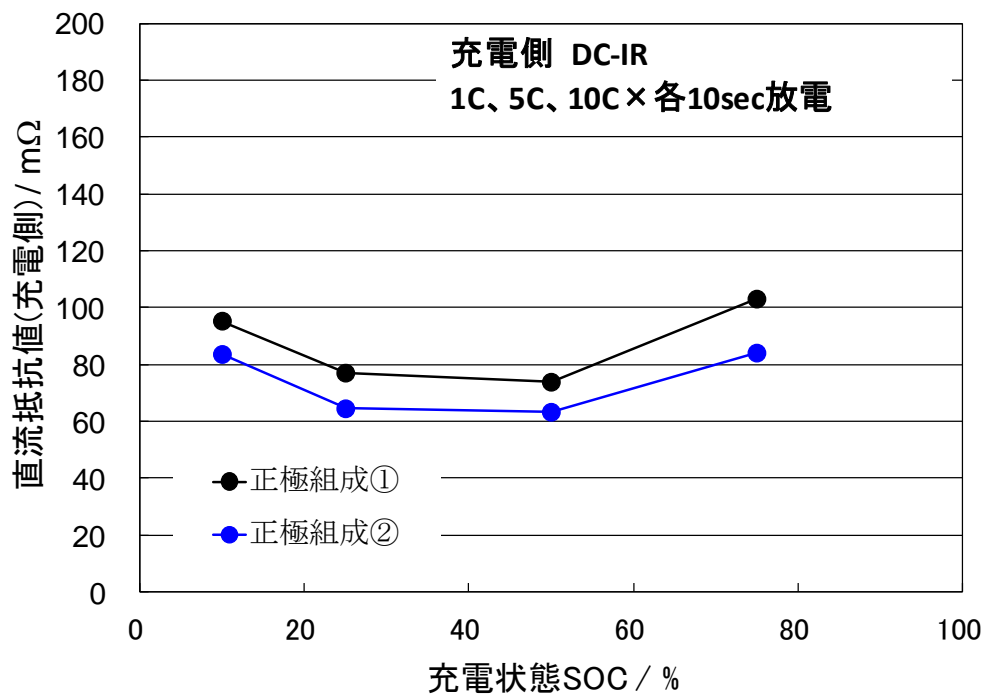
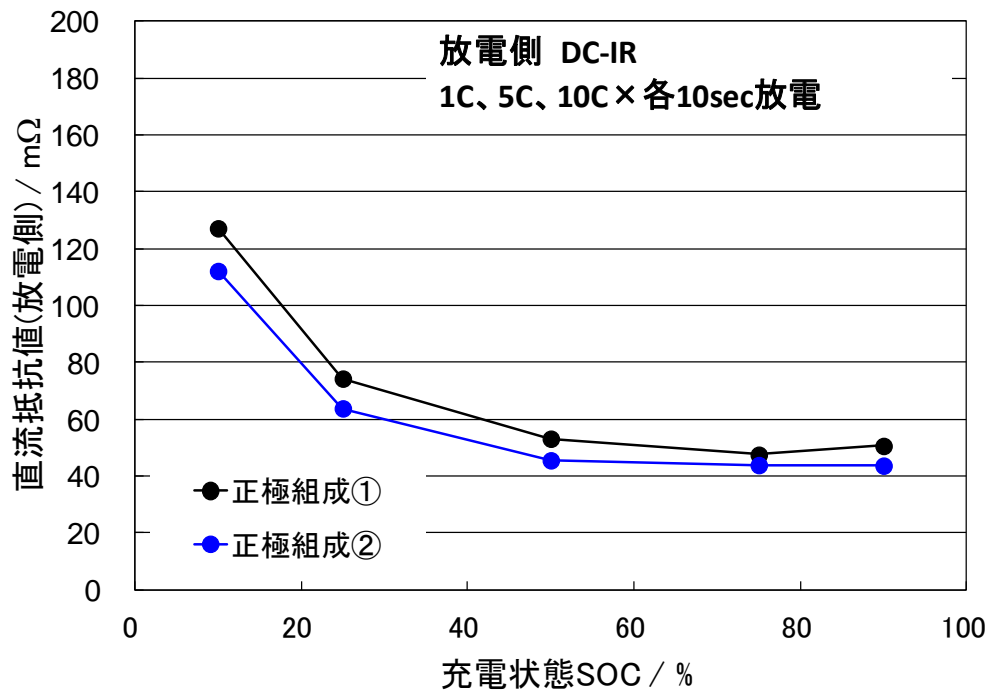


図 4-24. 評価セルの直流抵抗測定結果
(左：放電、右：充電) /正極組成 2水準

<50°C・1C サイクル試験結果>

次に 50°C 環境下 1CA サイクル試験の結果を以下の図 4-25 に示す。

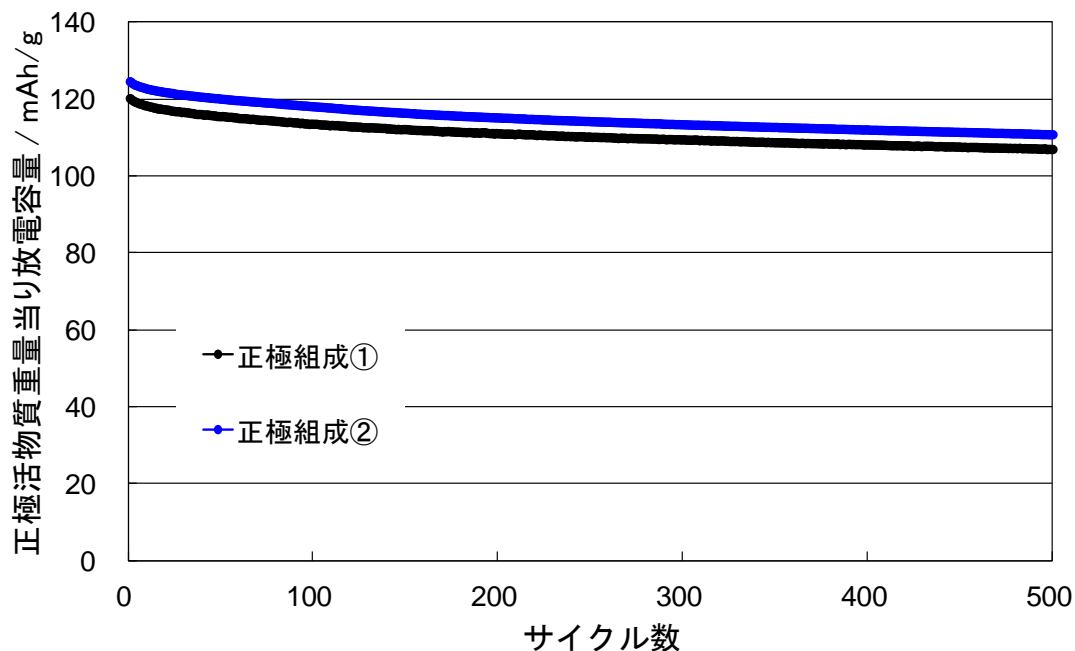


図 4-25. 評価セルの 50°C 環境下 1CA 充放電サイクル特性
(正極組成 2 水準)

高温環境下における 500 サイクル目の放電容量保持率は両者とも 89% で同等となったが、正極活物質重量当りの放電容量では正極組成②の方が高い値を示した。

以上の結果から、CNF+CMC 水系正極の CMC 品種選定や電極組成の最適化により電極塗工性の改善傾向が確認され、電極厚み方向や面内厚みの均一な電極を大面積で得ることが可能となった。さらに同時に入出力特性の向上やセルの低抵抗化を実現し大型セル試作が可能となった。

4-4. 大容量プロト電池試作（エネルギー密度重視設計）

<背景・目的>

次に ISS 車用始動用鉛電池代替の実用サイズ、またマイクロ EV 車用動力用電池の適用を想定して、CNF+CMC 系水系化電極にて設計容量 35 Ah クラスの大型セルの試作を実施した。

前項までの塗工性改善結果を踏まえて正負極共に電極の厚膜化を試みた。電極の配合組成及び電極作製条件を最適化することにより、入出力仕様の正極片面電極重量約 8 mg/cm^2 から 18 mg/cm^2 へと約 2.2 倍の厚膜化を実現した。

<検討内容>

試作セルの電極仕様を以下に示した。本試作では CMC-B を使用し、圧膜化に最適な配合組成に設定した。電極は正極容量において片面当り約 2.1 mAh/cm^2 となりエネルギー密度重視の設計とした。

《CNF+CMC 系正極》 LFP 活物質：導電助剤：CNF：CMC-B：バインダー-X
= 90：5.5：0.05：1.45：3 (wt%)

《水系負極》 黒鉛系 A：導電助剤：CMC-B：バインダー-Z2
= 95.5：0.5：1.5：2.5 (wt%)

試作セルの代表的な外観写真を以下の図 4-26 に示す。



図 4-26. 試作セル外観写真
(35Ah クラス正極 CNF+CMC 系/負極黒鉛単独系)

<試作電池特性比較>

試作した大型 35Ah クラスセルの実測スペックと単セルでのエネルギー密度データを以下の表 4-2 に示した。比較として ISS 車用補助バッテリー用途の高入出力タイプの 4Ah クラスセルデータも表中に示した。

エネルギー密度重視設計の 35Ah クラスセルは、ISS 車用途向け 4Ah クラスセルと比較してエネルギー密度の大幅な向上を実現し、単位重量あたり約 1.5 倍、単位体積あたり 1.7 倍の増加が確認できた。

表 4-2. マイクロ EV 用試作電池の諸特性まとめ

形式		CNF+CMC系正極 試作電池4.5Ahクラス	CNF+CMC系正極 試作電池35Ahクラス
公称容量	/Ah	4.5	38.0
定格電圧	/V	3.1	3.2
質量	/kg	0.147	0.85
寸法	W /mm	115	215
	L /mm	121	308
	t /mm	約7.3	約7.3
重量エネルギー密度	Wh/kg	95	145
体積エネルギー密度	Wh/L	143	250

<試作電池の充放電特性評価>

試作セルについて、0.2 CA 充放電試験の結果を以下の図 4-27 に示す。

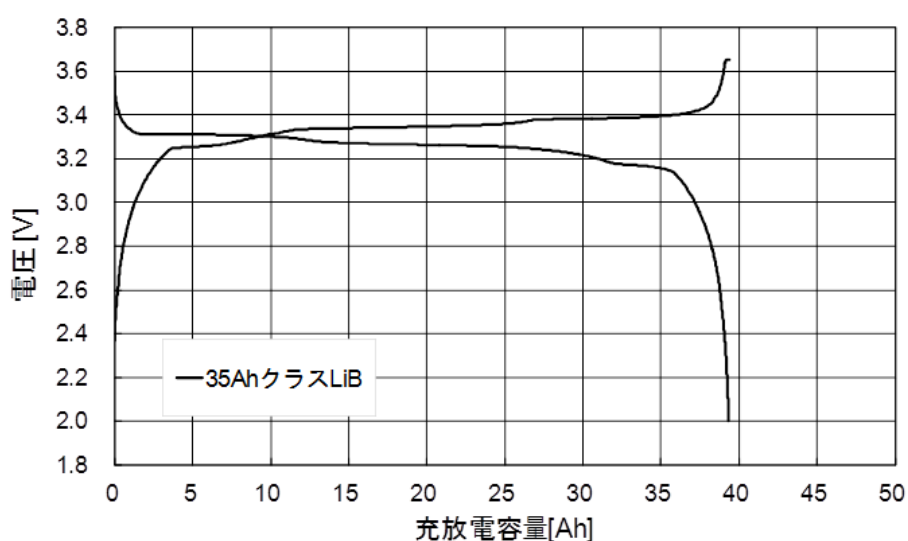


図 4-27. 試作 35Ah クラスセルの 0.2 CA 充放電曲線

ここで 35Ah セル及び市販鉛電池について、ISS 車用鉛電池におけるコールドクランキング電流試験（電池工業会規格 SBA S0101 に基づく）を模擬して特性評価を実施した。各電流値における放電開始後 30 秒目の電池電圧を以下の図 4-28 に示す。なお、試験評価は単セルで実施しているため 4 直列化 LIB の 12V 仕様を想定し、単セル電圧の実測値の 4 倍の値を縦軸としてプロットした。

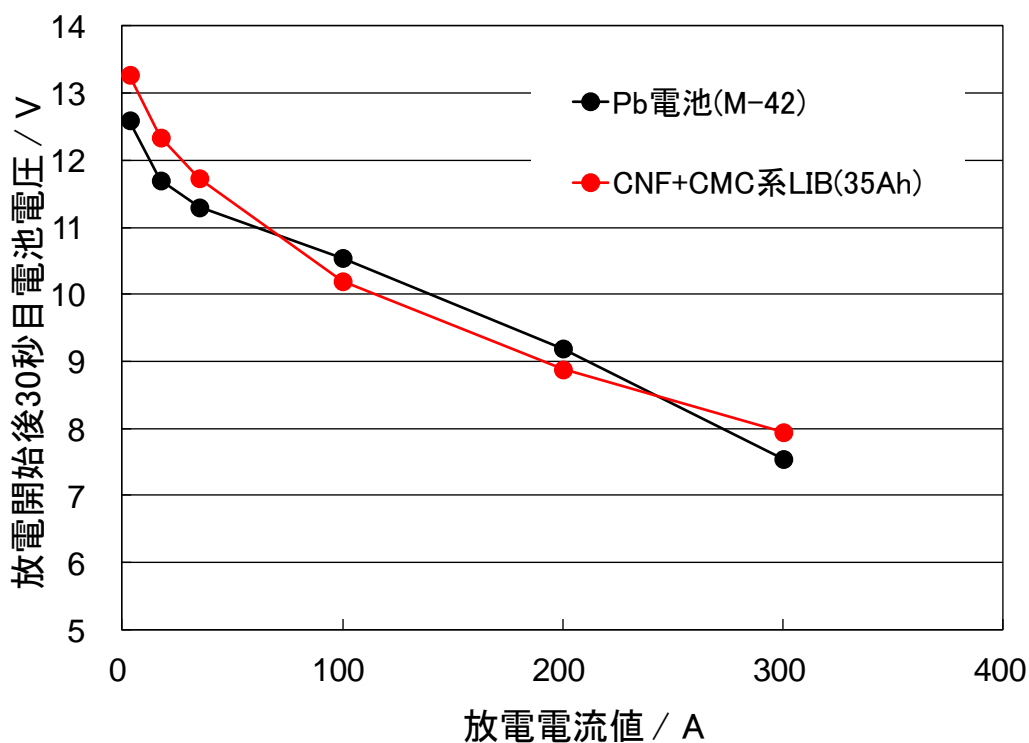


図 4-28. 35Ah セルのコールドクランキング特性 (-18°C環境下)

市販の鉛蓄電池（M-42）では放電電流値が 8.6CA（約 300 A）のときにセル電圧が約 7.5 V を示すためコールドクランキング電流値は約 300 A と推定される。また試作したエネルギー密度重視設計のセル仕様であっても鉛蓄電池と同等のコールドクランキング電流値を示した。

以上の結果より、35Ah クラス電池について ISS 車用の始動用鉛蓄電池代替としても使用可能であることが示唆された。表 4-3 に市販の ISS 車用始動鉛蓄電池（M-42）と 35Ah 試作電池のスペック及び 4 直列パック換算で諸特性についてまとめた。

表 4-3. 35Ah 試作電池と ISS 車市販鉛蓄電池の特性比較

形式		市販ISS車用途 鉛蓄電池 (形式:M-42)	CNF+CMC系正極 試作電池35Ah (4直列換算)	CNF+CMC系正極 試作電池35Ahクラス
公称容量	/Ah	35.0	35.0	38.0
定格電圧	/V	12.0	12.4	3.2
質量	/kg	11.2	3.7	0.85
寸法	W /mm	197	-	215
	L /mm	202	-	308
	t /mm	128	-	約7.3
直列数		6	4	-
重量I _{初キ} -密度	Wh/kg	38	123	145
体積I _{初キ} -密度	Wh/L	82	214	250

上記特性比較により市販の ISS 車用鉛蓄電池と同等のスペックにて 12V 仕様パック換算での比較にておよそ 1/3 の重量削減見通しが得られた。

4-5. マイクロ EV 用途大容量 LIB 実証評価

<目的>

試作した電池の実証評価を行うため、前項にて試作した設計容量 35Ah の大型セルを「16 直列 1 並列」にて接続し、バッテリー電圧 51V 容量 35Ah のモジュールを試作し、所有のマイクロ EV に搭載した。マイクロ EV の外観及び搭載モジュールの外観を図 4-29 に示した。モジュールの搭載位置は、マイクロ EV の後方トランクとした。なお、使用したマイクロ EV は第一種原動機付自転車に属する。



図 4-29. マイクロ EV 外観（上） / 搭載電池モジュール外観（下）

<走行テスト①>

走行テストは、長方形のコース（長さ 60m×短辺 23m 一周 170 m）を周回する形で実施した。走行パターンは平均時速を段階的に変化させつつ、直線での加速とコーナーでの減速を繰り返す形で行い、セル総電圧、及びセルに出入りする電流値、セル温度等のデータを取得した。なお、走行試験時の屋外の環境温度は約 12℃であった。

平均時速 10km/h を目標に、コースを 6 周（約 1km）走行した際の電圧、及び電流の変化について以下の図 4-30 に示す。平均時速 10km/h での走行では直線時の加速にて最大約 30A の出力を示し、その際のセル総電圧は約 51.5V～53V にて推移した。

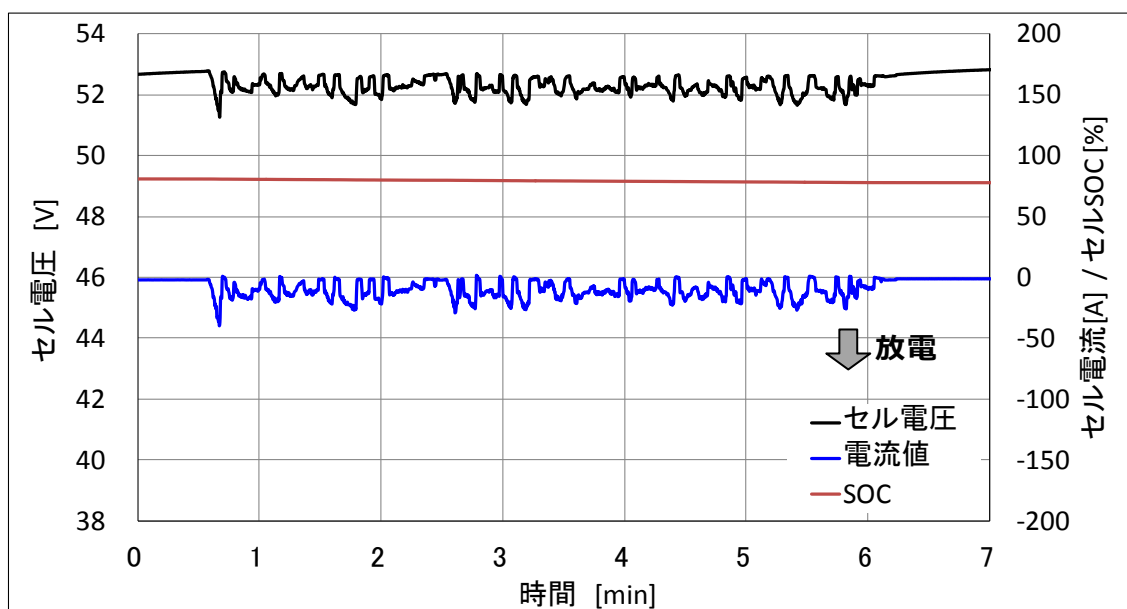


図 4-30. 走行テスト①における電池モジュールの電圧及び電流値
（平均時速 10km/h）

<走行テスト②>

次に、平均時速 15km/h を目標に、コースを 9 周（約 1.5km）走行した際の電圧、及び電流の変化について図 4-31 に示す。平均時速 15km/h での走行では直線時の加速にて最大約 50A の出力を示し、その際のセル総電圧は約 50.5V～53V にて推移した。

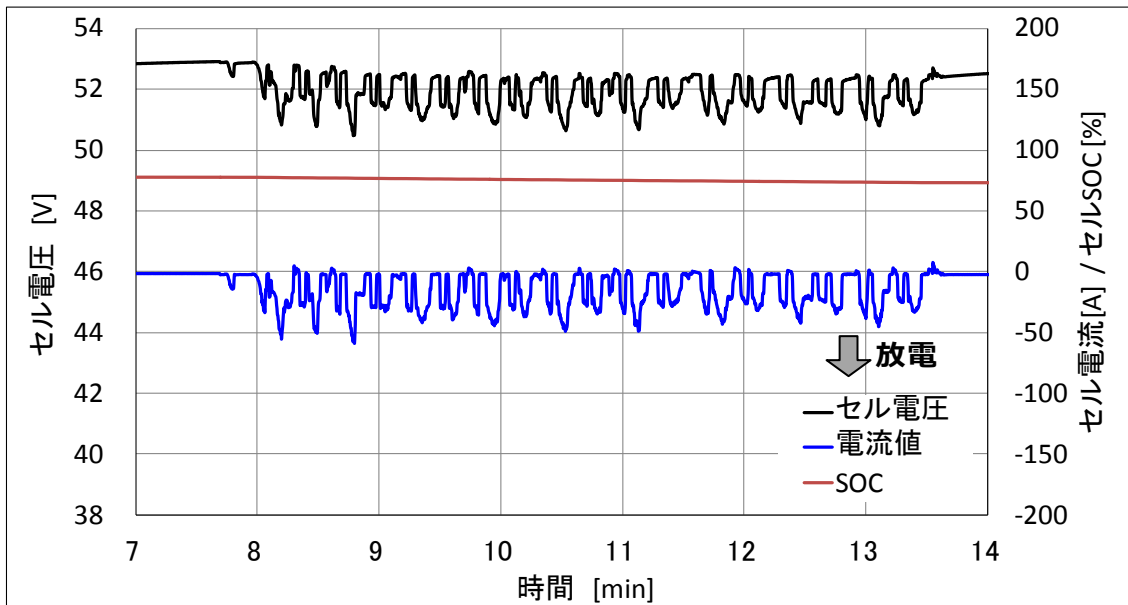


図 4-31. 走行テスト②における電池モジュールの電圧及び電流値
(平均時速 15km/h)

<走行テスト③>

次に、平均時速 20km/h を目標に、コースを 10 周 (約 1.7km) 走行した際の電圧、及び電流の変化を図 4-32 に示す。直線時の加速にて最大約 120A の出力を示し、その際のセル総電圧は概ね 49V~53V にて推移した。また、このとき一部減速による回生電流が確認された。

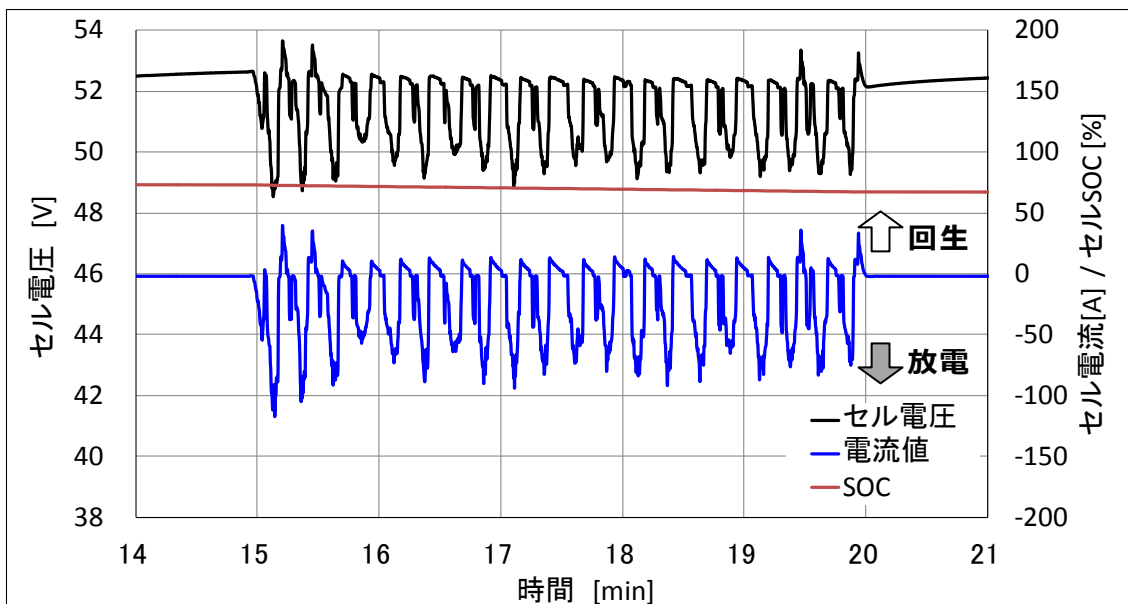


図 4-32. 走行テスト②における電池モジュールの電圧及び電流値
(平均時速 20km/h)

<走行テスト④>

先の走行において確認された回生電流について、試作電池の回生電流受入性を確認する為、平均時速 20km/h を目標にしつつ、コーナーでブレーキにより大きく減速した場合の、電圧、及び電流の変化について図 4-33 に示す。加速時の電流値は最大約 130A となり、その際のセル総電圧は約 48V を示した。また、ブレーキによる減速で最大約 50A の回生電流が発生し、その際のセル総電圧は約 53.5V となった。

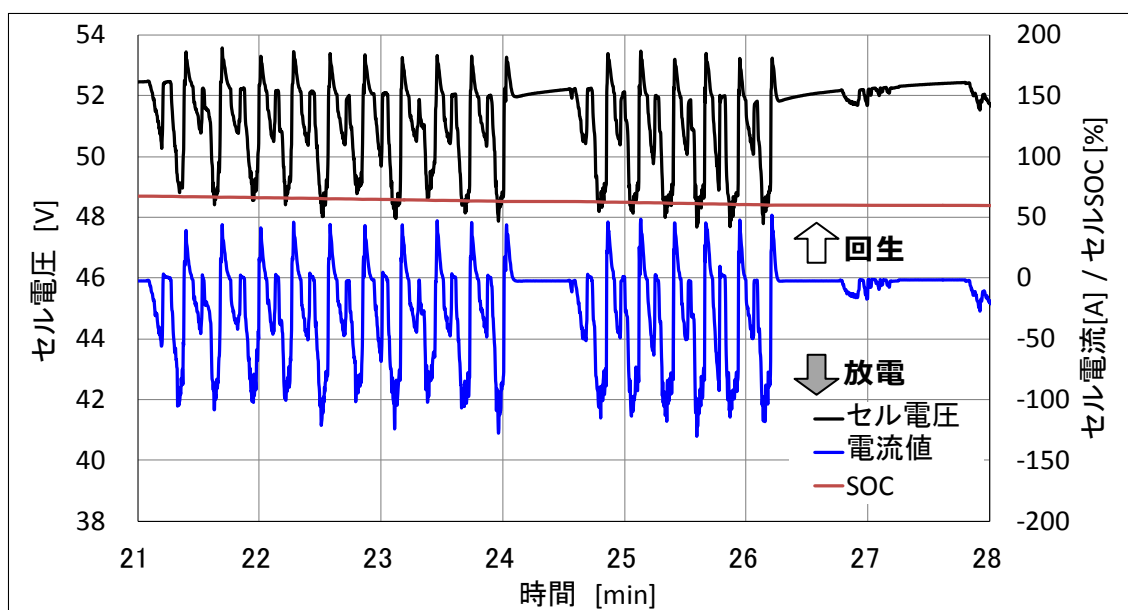


図 4-33. 電池モジュールの電圧及び電流値
(平均時速 20km/h) ※加速・減速

<走行テストまとめ>

上記計 4 パターンの走行試験におけるセル電圧、及び電流値の変化を図 4-34 にまとめた。走行パターンを変化させつつ断続的に走行テストを実施し、トータル 5.6km の走行にて、SOC (バッテリー残量) は約 80% から約 60% まで変化した。また電池モジュール中央付近にてサーミスタにより測定したセル温度は走行試験前後で 12℃ から 18℃ への緩やかな上昇が確認された。

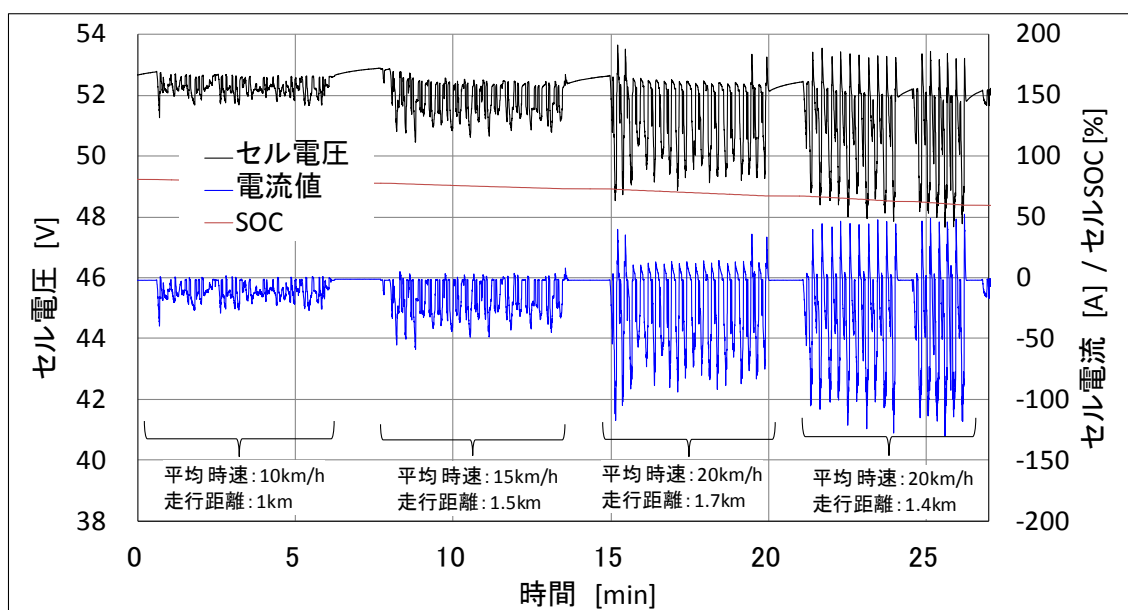


図 4-34. 電池モジュールの電圧及び電流値 (計 4 パターン)

以上の結果から、試作電池モジュールを搭載したマイクロ EV について加速・減速・定速ステップを含めて正常な走行挙動を示すことが確認できた。CNF+CMC 系水系正極の大型 LIB 電池はマイクロ EV 用途に適用可能であることが実証された。

4-6. 高容量三元系正極材への CNF 適用検討 (ラボセル)

<背景・目的>

これまで正極活物質は、安全性が高くレアメタルフリーのリン酸鉄リチウムを使用してきた。LFP は平均放電電圧 3.2V であり 4 直列化した 12V 仕様電池パックとなり始動用鉛電池代替として電圧互換性があり好ましいと考えられる。

一方で LFP は理論容量から EV 用途に適用するにはエネルギー密度に限界があり採用することは困難である。そこでより高容量なニッケルコバルトマンガン三元系 NCM 正極材について CNF+CMC 水系処方 of 適用の可能性について検討した。

<検討内容>

負極は黒鉛とアモルファス炭素の混合系を選定した。電極は正極容量において片面当り約 1.1mAh/cm² とし、セル設計容量は約 0.25Ah とした。評価セルの電極仕様を以下に示す。

《溶剤系正極》 NCM111 活物質 : 導電助剤 : PVDF
= 90 : 6 : 4 (wt%)

《CNF+CMC 水系正極》
NCM111 活物質 : 導電助剤 : CNF : CMC-B : バインダー-X2
= 90 : 6 : 0.05 : 1.45 : 2.5 (wt%)

《水系負極》
黒鉛系 A : アモルファス炭素 F : 導電助剤 : CMC : バインダー-Z
= 47.75 : 47.75 : 0.5 : 2 : 2 (wt%)

<結果>

評価セルについて、初期における 0.2 CA 充放電試験の結果を以下の図 4-35 に示す。

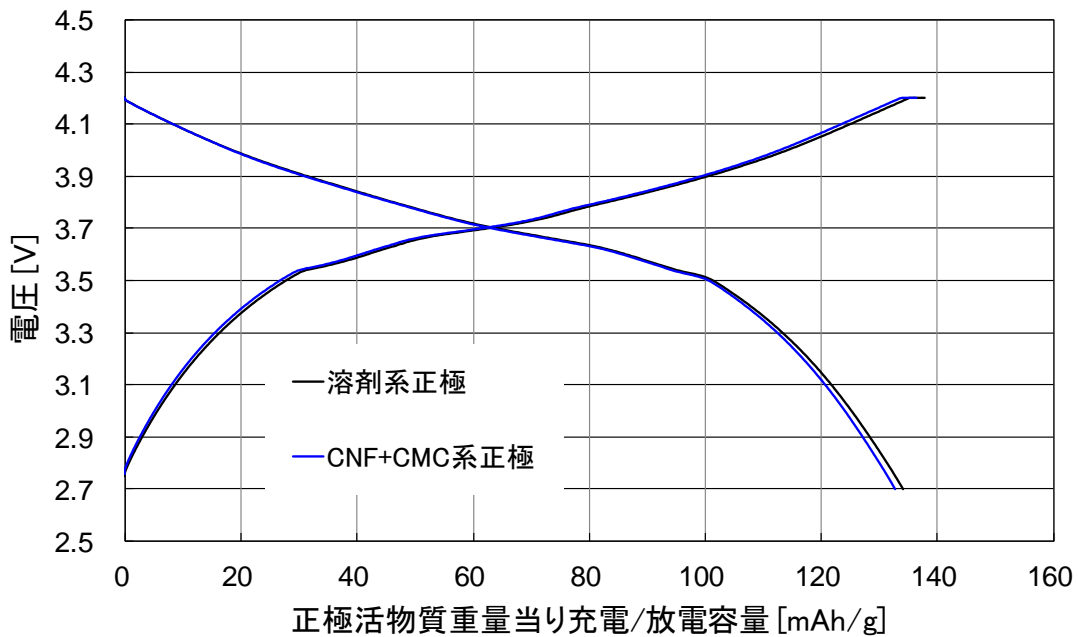


図 4-35. 評価セルの 0.2 CA 充放電曲線 (NCM 正極)

初期 0.2CA 充放電試験において、溶剤系正極と CNF+CMC 系正極ではほぼ同じ充放電曲線が得られた。溶剤系正極は放電容量 134mAh/g を示したのに対して、CNF+CMC 系正極は放電容量 133mAh/g となりほぼ同等の容量を示した。

次に、放電負荷特性試験を実施した結果を図 4-36 に示す。放電負荷特性試験において、溶剤系正極の方が若干高い出力性能を示した。CNF+CMC 系水系正極は 20CA 放電において約 79%の容量保持率を示したが、溶剤系正極と比較して約 3%低い結果となった。

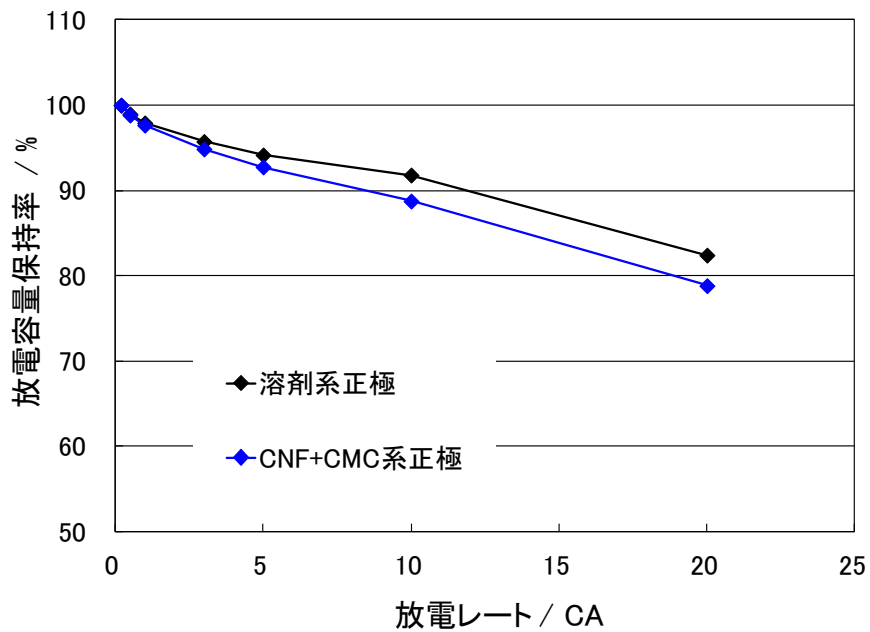


図 4-36. 評価セルの放電負荷特性 (NCM 正極)

次に 25°C 環境下 3CA サイクル試験の結果を以下の図 4-37 に示す。

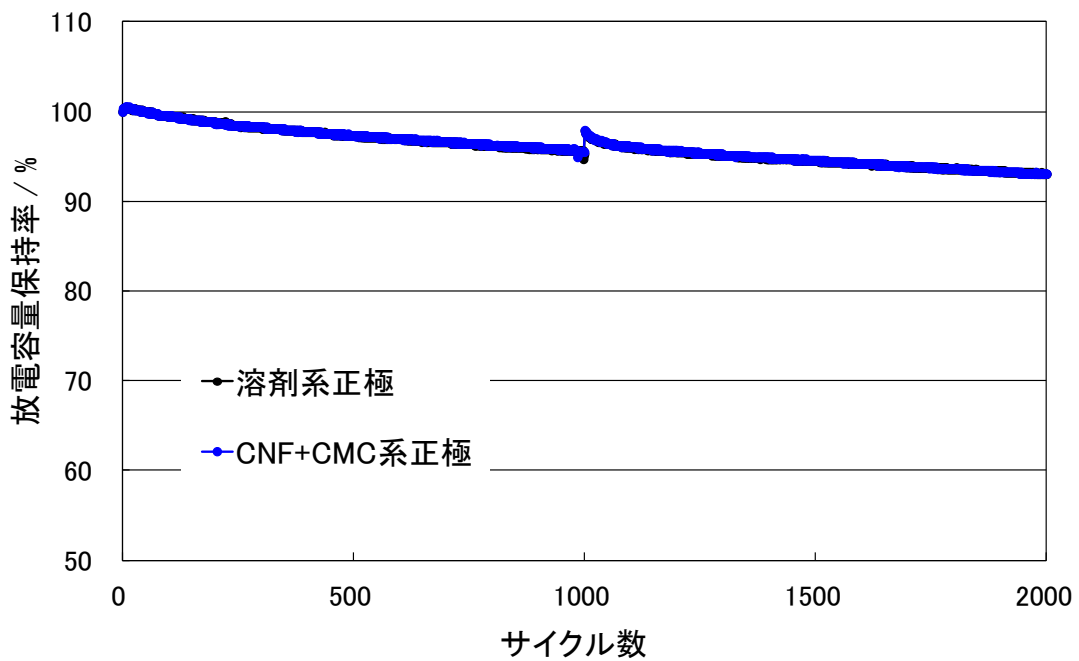


図 4-37. 評価セルの 3CA 充放電サイクル特性 (NCM 正極)

3CA 充放電サイクル試験において、各評価セルは同等の放電容量保持率を示し、2000 サイクル目における保持率は約 93%となった。以上の結果から、CNF+CMC 系水系 NCM 正極は出力特性において改善の課題はあるものの、溶剤系と同等の充放電容量及び寿命性能を示した。

本検討においてニッケルコバルトマンガン三元系正極に対しても CNF+CMC 水系処方適用できる可能性が示唆された。高容量正極材への CNF 水系化電極処方が確立できればより重量エネルギー密度の高い電池設計が可能となり EV 用途への展開につながると考えられる。

4-7. まとめ

本章の検討結果まとめを下記に列挙する。

- ・ISS 車用途向けに重量エネルギー密度 約 95 Wh/kg の 3Ah クラスプロトタイプ電池(図 7)を試作し、CNF 含有水系 LFP 正極(電極重量:8 mg/cm²)の放電出力特性を評価したところ、10C 放電保持率 90%以上を達成し、汎用の溶剤系 PVDF バインダーと同等性能を示した。
- ・ISS 車用鉛蓄電池の SBA 規格に一部準拠した寿命試験において、パルス放電時の 1 秒後電圧測定により評価したところ、規格値及び市販鉛電池の寿命特性(文献カタログ値)に対して約 3 倍以上の長寿命性を見通しを得た。
- ・EV 用途向けとして、高容量化のため CNF 系水系化電極の配合組成及び電極作製条件を検討することにより電極重量 8 ⇒ 18 mg/cm²まで約 2.2 倍の厚膜化を実現した。
- ・実用プロトタイプでの性能実証のためセル容量 35Ah クラスの動力用電池、また同時に補機用としてパワー系 4Ah クラスセルも準備した。これら 2 タイプのセルを搭載した小型 EV 試験車輻の実装試験を実施し、加速・減速・定速ステップを含めて正常な走行挙動を示すことが確認できた。CNF+CMC 系水系正極の大型 LIB 電池はマイクロ EV 用途に適用可能であることが実証された。
- ・CNF-LIB は優れた出力特性を示すため、鉛電池より搭載容量を低減できると想定し、市販 ISS 車用鉛バッテリー想定比較にておよそ 1/3 の重量削減見通しが得られた。

5. CO2 排出削減効果の検証

本事業で得られた技術的成果をもとに、CNF 系水系化電極を用いた LIB の活用による CO2 排出削減効果について、以下の 3 つのケースについて試算を実施した。

ケース I：ISS 車用蓄電池

ケース II：マイルドハイブリッド車用蓄電池

ケース III：マイクロ EV 車用蓄電池

5-1.自動車一台当たりの CO2 削減効果の検証

まず、本事業の成果に基づく CO2 削減効果を試算するにあたり、自動車一台当たりの CO2 削減効果を、LCA（Life Cycle Assessment）法に準拠した手法にて算出した。LCA 法については、「CNF を用いた自動車製品に関する LCA ガイドライン(案)（平成 28 年 3 月）」をもとに実施した。

5-1-1.試算手法・条件

試算にあたり、まず比較対象となる「オリジナルプロセス」、及び対象プロセスを本事業の成果をもとに表 5-1 のように設定した。

表 5-1. LCA 法による CO2 排出削減効果計算：対象プロセス

ケース	比較対象	自動車重量[kg]	電池容量[kWh]	比較部材(電池)重量[kg]	重量削減効果		
					[kg]	[%]	
I	ISS	オリジナル(Pb)	1200	640	18	12	67
		CNF-LIB(LFP)	1189	550	6		
II	mild-HV	オリジナル(NMC-LIB)	1500	1.5	15	0.3	2
		CNF-LIB(NMC)	1499.7	1.5	14.7		
III	micro-EV	オリジナル(NMC-LIB)	1100	16	165	3.3	2
		CNF-LIB(NMC)	1097	16	161.7		

自動車重量は市販品をもとに設定し、電池容量は市場調査資料「2016 年版 HEV、EV 関連市場徹底分析調査（富士経済）」を参考に設定した。

部材の重量削減効果については、ケース I は第 4 章の成果、ケース II,III は第 2,3 章の成果をもとに設定した。

試算の前提となる、LCA の範囲（システム境界）を図 5-1 に示す。①原材料調達、②製造、③流通、④使用、⑤廃棄（リサイクル）の各プロセスのうち、③流通、⑤廃棄（リサイクル）については、試算プロセスとオリジナルプロセスは同一とみなし、①原材料調達、②製造、④使用の三つのプロセスについて比較を行った。なお、④の試算の前提として、使用段階：同一の車両条件での自動車 1 台に組み込んだ、1 つの CNF 部材の 10 万 km/10 年の走行時における CO2 排出量を試算した。

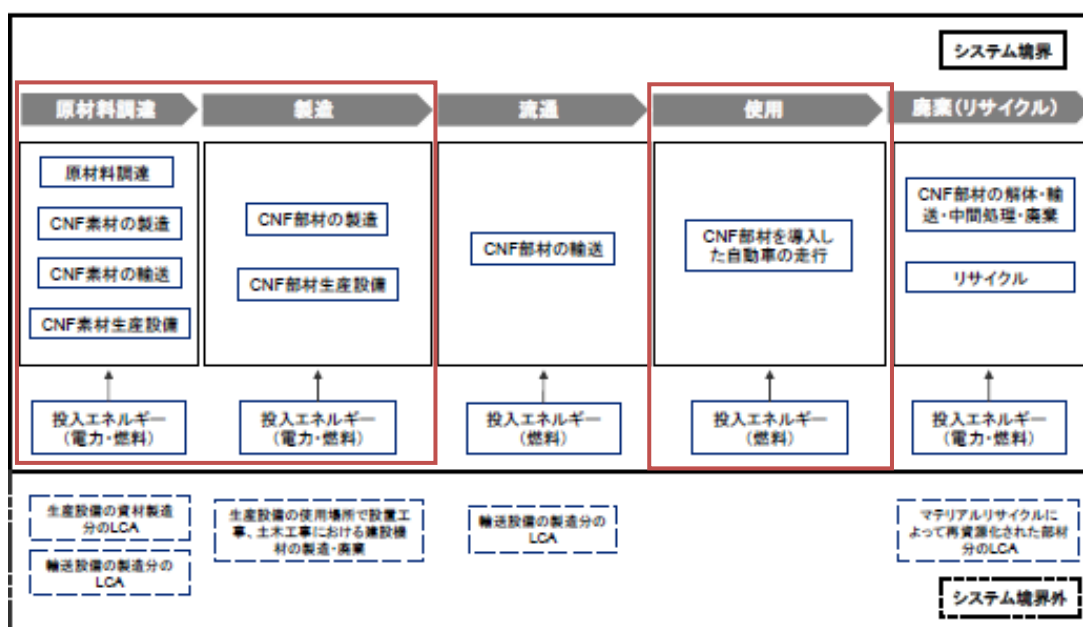


図 5-1. : LCA 試算のシステム境界
(CNF を用いた自動車製品に関する LCA ガイドラインより抜粋)

5-1-2. 走行時における CO2 排出量試算

③使用のプロセスにおいて、CNF 部材を導入した自動車の走行時における CO2 排出量試算を行った。

<燃費の算出>

まず、走行時における燃費を試算した。計算式は LCA ガイドラインより、使用段階における CNF 部材を導入した自動車の燃費値 (km/L) = $-0.0122 \times \text{CNF 部材を導入した自動車 1 台の重量 (kg)} + 31.852$

(出典：国土交通省『自動車燃費一覧 (平成 27 年 3 月)』より算定) を使用した。

表 5-2 に燃費試算結果を示す。なお、ケース III については、モデルとして参考した三菱自動車（株）製の電気自動車（i-MiEV；型番：ZAA-HA4WLDD）のカタログ値より、交流電力量消費率：110Wh/km、一充電走行距離：172km から 1kWh あたりの走行距離を算出した。

表 5-2. CNF 部材を導入した自動車の燃費試算

ケース	用途	係数 1	自動車重量[kg]	係数 2	燃費
I	ISS	-0.0122	1200	31.852	17.2 km/L
II	m-HV	-0.0122	1500	31.852	13.6 km/L
III	micro-EV				10.8 km/kWh

<燃料使用量の算出>

次に、試算条件（10年 10万 km）における燃料使用量について、ガイドラインを参考に以下の式にて算出した。

$$* \text{燃料使用量(kl)} = \text{輸送距離(km)} \div \text{燃費 (km/l)} \times 1/1,000$$

その結果を表 5-3 に示す。

表 5-3. CNF 部材を導入した自動車の燃料使用量試算

ケース	用途	輸送距離 [km]	燃費	燃料使用量
I	ISS	100,000	17.2 km/L	5.81 kL
II	m-HV	100,000	13.6 km/L	7.38 kL
III	micro-EV	100,000	10.8 km/kWh	9.30 MWh

<CO2 排出量の計算>

燃料使用量からの CO2 排出量は、排出原単位を LCI（ライフサイクルインベントリ）データベース IDEAv2.1 のデータ（産業環境管理協会(JEMAI) 様ご提供）を使用し、ガソリン、電力に対する CO2 排出原単位をそれぞれの燃料使用から算出した。その結果を表 5-4 に示す。

表 5-4. CNF 部材を導入した自動車の CO2 排出量試算

ケース	用途	燃料使用量[kL]	原単位 (IDEAv2.1)		CO2 排出量 [t-CO2/10年10万km]
I	ISS	5.81	2.88	kg-CO2/L	16.73
II	m-HV	7.38		[t-CO2/kL]	21.25
III	Micro-EV	9.30	0.607	kg-CO2/kWh [t-CO2/MWh]	5.65

< 走行時の CO2 削減効果試算 >

走行時の CO2 排出量削減効果については、上記 LCA ガイドラインに基づき以下の算定式を用いた燃費法にて算出を行った。

- ・ CNF 部材単位での、CO2 排出量 (t-CO2)

$$= \text{CNF 部材を導入した自動車の使用段階での総 CO2 排出量(t-CO2)} \times (\text{CNF 部材の重量 (kg)} \div \text{CNF 部材を導入した自動車 1 台の重量 (kg)})$$

算出結果を表 5-5 に示す。それぞれのケースにて、走行時による CO2 削減効果がみられた。

表 5-5. CNF 部材を導入した自動車一台当たりの CO2 排出削減効果試算

ケース	用途	年間 CO2 排出量 [t-CO2]	CNF 部材の重量 [kg]	自動車重量 [kg]	CNF 部材単位 CO2 排出量[t-CO2]	CO2 削減効果 [t-CO2]
I-オリジナル (Pb)	ISS	16.73	18	1200	0.251	0.166
I-CNF-LIB			6	1188	0.085	
II-オリジナル (LIB)	m-HV	21.25	15	1500	0.213	0.004
II-CNF-LIB			14.7	1499.7	0.208	
III-オリジナル (LIB)	micro-EV	5.65	165	1100	0.847	0.014
III-CNF-LIB			161.7	1096.7	0.833	

5-1-3. 製造時における CO2 排出量試算

次に、①原材料調達、②製造時における CO2 排出量を試算した。これらの工程については、一次データが取得できなかったため、表 5-6 に示す二次データを活用して試算を行った。

表 5-6. 製造時 CO2 排出量試算に使用した二次データ

二次データ (JEMAI 様提供)	原材料調達・製造時排出量 [kg-CO2e/kg]
TOCN (ラボ)	190
鉛電池	1.0
LIB (LFP 正極/炭素負極)	16.3
LIB (NMC 正極/炭素負極)	14

製造に使用した CNF の量については、本事業の成果をもとに下記のように設定した。

<ケース I : ISS 用電池>

- ・使用電池重量：6kg
- ・全電池に占める正極重量の割合：30wt%
- ・正極重量に占める CNF 重量の割合：0.1wt%

<ケース II : mild-HV 用電池>

- ・使用電池重量：14.7kg
- ・全電池に占める正極重量の割合：30wt%
- ・正極重量に占める CNF 重量の割合：0.1wt%

<ケース III : micro-EV 用電池>

- ・使用電池重量：162kg
- ・全電池に占める正極重量の割合：40wt%
- ・正極重量に占める CNF 重量の割合：0.1wt%

試算結果を表 5-7 に示す。使用した TOCN の製造時 CO2 排出量がラボ製造のデータであるため非常に大きいですが、電極中に占める重量割合が小さいため、結果的に算出された CO2 排出量は小さい。その結果、鉛電池との比較であるケース I では排出量がプラスであるが、通常 LIB との比較であるケース II、III においては全体の重量削減効果に伴って CO2 排出量は削減される結果となった。

表 5-7. 原材料調達、製造時 CO2 排出量試算結果

<ケース I : ISS>

プロセスフロー	原材料調達	製造
オリジナルプロセス	鉛電池材料調達	鉛電池の製造
使用量[kg]	18	
CO2 排出量[t-CO2]	0.018	
試算プロセス	CNF (TOCN) ⇒CNF 原料の調達	TOCN 含有電極 ⇒LIB の作製
使用量[kg]	$6*0.3*0.001=0.0021$	6
CO2 排出量[t-CO2]	0.000342	0.0978
CO2 削減効果[t-CO2/10年 10万 km]	0.080	

<ケース II : mild-HV>

プロセスフロー	原材料調達	製造
オリジナルプロセス	電池材料の調達	NCM-LIB の製造
使用量[kg]	15	
CO2 排出量[t-CO2]	0.21	
試算プロセス	CNF (TOCN) ⇒CNF 原料の調達	TOCN 含有電極の作製 ⇒NCM-LIB の作製
使用量[kg]	$14.7*0.3*0.001=0.011$	14.7
CO2 排出量[t-CO2]	0.00084	0.2058
CO2 削減効果[t-CO2/10年 10万 km]	▲ 0.003	

<ケース III : micro-EV>

プロセスフロー	原材料調達	製造
オリジナルプロセス	電池材料の調達	NCM-LIB の製造
使用量[kg]	165	
CO2 排出量[t-CO2]	2.31	
試算プロセス	CNF (TOCN) ⇒CNF 原料の調達	TOCN 含有電極の作製 ⇒NCM-LIB の作製
使用量[kg]	$162*0.4*0.001=0.0628$	162
CO2 排出量[t-CO2]	0.0123	2.26
CO2 削減効果[t-CO2/10年 10万 km]	▲ 0.034	

5-1-4. CO2削減効果検証

前節までの結果をもとに、本事業における、CNFを用いたLIBを用いることによるCO2削減効果試算結果まとめを表5-8に示す。いずれの試算ケースにおいても、走行時のCO2削減効果が大きく、いずれのケースにおいてもプロセス全体でのCO2削減効果がみられた。

表 5-8. 原材料調達、製造時 CO2 排出量試算結果

ケース	比較対象	自動車重量 [kg]	比較部材 (電池) 重量[kg]	部材単位CO2排出量 [t-CO2/10年10万km]				CO2削減効果 [t-CO2] 合計	
				原材料調達	製造	走行	合計		
I	ISS	オリジナル(Pb)	1200	18	0.018		0.251	0.269	▲ 0.086
		CNF-LiB(LFP)	1189	6	0.0003	0.098	0.085	0.183	
II	mild-HV	オリジナル(LiB)	1500	15	0.21		0.213	0.423	▲ 0.008
		CNF-LiB (NMC)	1499.7	14.7	0.0008	0.206	0.208	0.415	
III	micro-EV	オリジナル(LiB)	1100	165	2.31		0.847	3.157	▲ 0.049
		CNF-LiB (NMC)	1097	161.7	0.0119	2.264	0.833	3.108	

なお、塗料水系化によるCO2削減効果についてはLCA法に準拠した一次、二次データを取得できなかつたため、今回は試算に含めていないが、溶剤変更による乾燥温度の低減による効果など、実際は一定のCO2削減効果が期待できると考えている。

5-2. 該当部品普及によるCO2排出削減量試算

前節で試算できた自動車一台当たりのCO2排出削減効果について、事業化による該当部品の普及によるCO2排出削減量の試算を行った。想定される市場規模、及び該当部品の販売シェア、年間販売台数を表5-9に示す。市場規模の設定根拠については、「HEV, EV 関連市場徹底分析調査. 2016年版(富士経済)」のデータを使用した。なお、2030年データは記載が無かつたため2025年と同じ数値と少なめに見積もつた。平成27年度での検討では、市場調査よりISS車の国内市場データをもとに試算をしていたが、近年の動向を踏まえ、今年度は世界全体の市場データを参照して試算を行った。

次に、見積もつた普及台数と前節で算出した自動車一台当たりのCO2削減効果をもとに、CO2削減量の波及効果を算出した。その結果を表5-10に示す。普及段階において、各年度でのCO2削減効果は変化せず、コストのみ低下すると仮定して計算を行った。その結果、2030年時点で年間約27,000tの削減効果が見込める試算となつた。

表 5-9. 想定市場規模、及び年間販売数試算値

1. 市場		実証事業終了時	普及段階		
		2017 年	2020 年	2025 年	2030 年
(A) 市場規模	[万台/年]	2,018	3,056	4,406	4,406
(内訳)		①ISS:1,709 ②m-HV : 253 ③m-EV : 56	①2,657 ②341 ③57.4	①3,824 ②523 ③59.7	①3,824 ②523 ③59.7
(B) (A)におけるシェア	[%]	0	2	5	8
(C) 年間販売台数 =A×B/100	[万台/年]	0	61.1	220.3	352.5

表 5-10. 想定する普及段階における CO2 排出削減量試算値

2. CO2 削減効果		実証事業終了時	普及段階		
		2017 年	2020 年	2025 年	2030 年
(D) 従来型 1 台当りの年間 CO2 排出量	[tCO2/台/年]	①0.0269 ②0.0423 ③0.3157	①0.0269 ②0.0423 ③0.3157	①0.0269 ②0.0423 ③0.3157	①0.0269 ②0.0423 ③0.3157
(E) 実証機器・システム 1 台当りの年間 CO2 排出量	[tCO2/台/年]	①0.0183 ②0.0415 ③0.3108	①0.0183 ②0.0415 ③0.3108	①0.0183 ②0.0415 ③0.3108	①0.0183 ②0.0415 ③0.3108
(F) 実証機器・システム 1 台当りの年間 CO2 削減量 =D-E	[tCO2/台/年]	①0.0086 ②0.0008 ③0.0049	①0.0086 ②0.0008 ③0.0049	①0.0086 ②0.0008 ③0.0049	①0.0086 ②0.0008 ③0.0049
(G) CO2 削減量の波及効果 (算定対象年度の販売台数分) =C×F	[tCO2/年]	0	4,696	16,851	26,962

次に、想定する普及段階におけるコスト試算結果について、ケース I (ISS 車) についての結果を表 5-11 に示す。なお、ケース II,III の通常 LIB と CNF-LIB の比較においては、下記の理由によりコストが同一とみなした。

- ・イニシャルコスト：同一 ⇒ CNF 価格は塗料水系化によるコスト低減、及び電池軽量化効果による使用材料削減（2%）で相殺されると想定
- ・ランニングコスト：同一 ⇒ CNF 配合によるサイクル寿命延長効果等が明確でないため同一と想定

各項目の試算根拠を下記に示す。

(H) 実証機器・システムのイニシャルコスト（販売価格）については、下記の通り想定した。

- ・現状：試作結果より CNF-LIB 12V 46Ah=552Wh、価格 ¥100/Wh と仮定
- ・技術革新、量産効果によるコストダウン額；
2020 年：¥80/Wh、2025 年：¥60/Wh、2030 年：¥40/Wh と想定

(I) の実証機器・システムの年間ランニングコストについては、作製した ISS 用 CNF-LIB は 10 年以上の動作寿命が期待でき、100000km/10 年の想定条件ではメンテナンス不要である。よって、ランニングコストもかからないとみなした。

(J) の従来型機器・システムの年間ランニングコストについては、100,000km/10 年の想定条件において、33,000km(約 3.3 年) ごとに鉛電池の交換が必要と想定。 ¥20,000×3 個必要と仮定。鉛電池の価格は変わらないと仮定して、一年あたり¥6,000 をランニングコストとみなした

以上の試算の結果、どの段階においても単純投資回収年数は使用機器の耐用年数を下回り、コストメリットを有する結果となった。よって、CNF を LIB に用いることにより、コストメリットと CO2 削減効果を両立できる可能性が示された。

表 5-11. 想定する普及段階におけるイニシャル・ランニングコスト試算

3. コスト		実証事業終了時	普及段階		
		2017年	2020年	2025年	2030年
(H) 実証機器・システムのイニシャルコスト (販売価格)	[円/台]	55,200	44,160	33,120	22,080
(I) 実証機器・システムの年間ランニングコスト	[円/台/年]	0	0	0	0
(J) 従来型機器・システムの年間ランニングコスト	[円/台/年]	6,000	6,000	6,000	6,000
(K) 単純投資回収年数 =H÷(J-I)	[年]	9.2	7.4	5.5	3.7
(L) 耐用年数	[年]	10	10	10	10
(M) CO ₂ の1トン削減に要するイニシャルコスト =H÷(F×L)	[円/tCO ₂]	639,347	511,478	383,608	255,739
(N) CO ₂ の1トン削減に要するランニングコスト =I÷F	[円/tCO ₂]	0	0	0	0

5-3. まとめ

- ISS車、マイルドハイブリッド車、マイクロEV車におけるCO₂削減効果について、LCA法に準拠した手法にて算出した結果、CNF含有LIBはCNF活用による重量削減効果による走行時のCO₂削減効果が大きく、いずれのケースにおいてもプロセス全体でのCO₂削減効果がみられた。
- 見積もった普及台数をもとに、CO₂削減量の波及効果を算出した結果、2030年時点で年間約27,000tの削減効果が見込める試算となった。
- CNF-LIB導入によるコスト試算をケースI:ISS車について実施した結果、単純投資回収年数は使用機器の耐用年数を下回り、コストメリットを有する結果となった。よって、CNFをLIBに用いることにより、コストメリットとCO₂削減効果を両立できる可能性が示された。

6. 総括

CNFをLIB正極塗料に用いることで高入出力特性に優れた正極設計が可能となり、安定な水系塗工液を得ることができた。CNF系水系化電極を用いたLiイオン電池は小型及び実用サイズセルでの高速充放電評価試験においても既存の溶剤系と同等以上の性能を確認できた。さらに、マイクロEVを想定した高容量設計についてもプロトタイプ電池での実証に成功し、今年度の目標を達成できた。これらの結果より、CNFを用いたISS用LIBは従来の鉛電池と比較して3倍以上の寿命、及び重量を約1/3にできる見通しを得た。

さらに、本実証結果をもとに、自動車一台あたりの年間CO₂削減効果をLCA法により算出した結果、CNF含有LIBはCNF活用による重量削減効果による走行時のCO₂削減効果が大きく、いずれのケースにおいてもプロセス全体でのCO₂削減効果がみられた。

本事業で得られた成果をもとに、CNF含有LIBの社会実装を進め、CO₂削減を具現化するため、電池メーカー、自動車メーカーへの技術紹介、材料紹介を積極的に進めていく所存である。

以上