

平成 28 年度環境省委託業務

平成 28 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

2017 年 3 月 31 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。

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。

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する。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。

第一工業製薬株式会社において、昨年度に引き続き、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。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 を分散剤に用いる事により、使用しないものと比較してホモディスペーションでの分散処理時間が半分に短縮された。さらに、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塗工液の安定性が向上した。各塗工液から作製した電極表面の SEM 画像を比較したところ、CNF を含有しない電極は導電助剤の粗大粒子が多く見られたが、CNF 含有電極は粗

大粒子の残存がほとんど見られなかった。この結果より、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事を明らかにした。

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）を用いた NMP 溶剤系塗料から作製した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。以上の結果から、LFP を用いた CNF 水系正極塗工液について、十分な分散性、塗料安定性が得られ、アイドリングストップ車用 LIB に必要な高速放電性能を示すことをコインセルにて確認することができた。

また、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。さらに、PVA-CNF 複合バインダーは、塗料固形分に対して 8~15wt.%程度用いることで安定した寿命特性が得られた。シリコン系材料を始め、次世代の高容量電池材料に対して CNF を添加することの有効性を確認する事ができた。

共同実施者のエレクトセルにおいて、LFP を正極材料とし 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高寿命特性が得られた。

さらにアイドリングストップ車用鉛蓄電池の 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、規格値および市販の 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。

以上、CNF を用いることで高入出力組成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。小型セルおよび中型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、今年度の目標を達成できた。

次年度は、CNF 系水系化電極を用いたアイドリングストップ車用 LIB の

プロトタイプ電池試作・性能評価を継続するとともに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、電極の高性能化およびプロセス時間・コスト低減検討を実施する。あわせて 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・評価を行う予定である。

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. By participating in the project DKS Co. Ltd., 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 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.

Furthermore, we are also considering deploying the results from this project for electric vehicle (EV) batteries, such as for compact and ultra-compact mobility applications. If water-based electrodes that utilize CNF can also be used for high capacity LIBs, even more CO₂ reductions can be expected.

Following the results from last year, DKS Co. Ltd. verified the physical

properties of the water-based coating slurry containing CNF used with LFP as the cathode material. Acetylene black, which is a material used in cathodes to enhance conductivity, is resistant to dispersion, but adding CNF as a dispersant reduced the dispersion time in a homogenizer disperser to half the time required without CNF. Furthermore, adding CNF to the water-based cathode coating improved the stability of the slurry, compared to the coating without CNF. A comparison of SEM images from electrode surfaces prepared with respective coating slurries shows many large particles of the conductivity enhancer on the electrode without CNF, but almost no residual large particles on the electrode with CNF. These results clearly showed that only simple equipment, such as a homogenizer disperser, can be used for the previously difficult process of preparing water-based cathode coating materials.

Electrodes prepared using a water-based coating containing CNF were compared to electrodes prepared using an NMP solvent-based coating with a polyvinylidene fluoride (PVDF) binder. A cycle test of button cells at various charge/discharge rates indicated that the cell with the water-based electrode coating containing CNF provided equivalent discharge characteristics on load at 10 and 20 degrees of C rate as the cell with the solvent-based electrode coating. Furthermore, results from long-term cycle tests at 10 degrees of C rate suggest that the electrodes containing CNF might have longer battery life characteristics than those without. The above results using LFP in button cells showed that water-based cathode coating slurries containing CNF provided adequate dispersion and coating stability characteristics for achieving the high discharge performance levels required for LIBs used in vehicles equipped with ISS. In addition, we verified the effectiveness of adding CNF to silicone-based materials anticipated for use in next-generation high capacity anode materials. Combining a SiO₂-based anode with a polyvinyl alcohol (PVA) and CNF composite binder improved battery life and output characteristics, compared to using a PVA and carboxymethylcellulose (CMC) binder. Furthermore, reliable battery life characteristics were achieved using only 8 to 15 wt.% coating solids content in the PVA-CNF composite binder. These results confirmed the effectiveness of adding CNF to silicone-based materials and other next-generation high capacity battery materials.

At joint testing partner Elexcel Corporation, performance was evaluated using actual battery cells made with amorphous carbon anodes combined 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. A comparison of the cathodes coated with the water-based slurry containing CNF to existing cathodes coated with a PVDF solvent-based slurry showed equivalent discharge retention rates. Cells with cathodes coated using the water-based slurry containing CNF showed long battery life characteristics with better discharge capacity retention rates in high-temperature cycle testing than cells made using existing solvent-based coatings.

In addition, single cell performance was evaluated using testing parameters intended to simulate compliance with certain battery life tests specified in SBA standards for lead-acid batteries used in vehicles equipped with ISS. Measuring the voltage in a 3 Ah class LIB containing CNF one second after pulse discharge confirmed that high cell voltage was retained after about 20,000 cycles, compared to the value specified in standards and the value published in a brochure for a commercial lead-acid battery intended for ISS applications. As described above, using CNF enables the design of high input/output batteries with superior cathode composition and it enables stable water-based coating slurries. High speed charge/discharge test results confirmed that performance in small and medium size LIB cell is equivalent to that of cells with existing solvent-based coatings, achieving this year's goal.

Next year, we will use electrodes with the water-based coating containing CNF to create a prototype LIB for vehicles equipped with ISS and continue to evaluate performance. In addition, we will study ways to achieve high electrode performance and reduce processing time and costs by adding CNF to various active materials, optimizing the added quantity of various binders, and studying the coating preparation process. In addition, we plan to use electrodes with the water-based coating containing CNF to create and evaluate a prototype LIB for small EVs.

目 次

| | |
|--|----|
| 1. 事業概要と目的 | 9 |
| 1-1. 本事業体制とスケジュール | 10 |
| 1-2. 本事業における CO ₂ 削減フロー | 11 |
| 1-3. 実用化に向けた課題 | 12 |
| 1-4. 昨年度実績概要 | 12 |
| 1-5. 今年度実施目的・項目 | 13 |
| 2. CNF を用いた高入出力 LIB 水系化正極の課題抽出 | 13 |
| 2-1. リン酸鉄リチウム系正極材料について | 14 |
| 2-2. CNF 複合材料の基礎物性評価 | 14 |
| 2-3. CNF による導電助剤の分散促進効果について | 21 |
| 2-4. CNF 水系正極の塗料および電極の物性評価 | 23 |
| 2-5. CNF 水系正極の電池特性評価 | 40 |
| 2-6. 結果まとめと来年度方針 | 49 |
| 3. 次世代電池構成材料への CNF 適用探索 | 50 |
| 3-1. シリコン系高容量負極用バインダーへの応用検討 | 50 |
| 3-2. 高容量正極用バインダーへの CNF 応用検討 | 52 |
| 3-3. 結果まとめと来年度方針 | 54 |
| 4. CNF 系水系化電極を用いた ISS 車用 LIB の課題抽出 | 55 |
| 4-1. 積層セルでのバインダー評価 | 55 |
| 4-2. 積層セルでの負極水系化評価 | 60 |
| 4-3. 積層セルにおける負極活物質の評価 | 63 |
| 4-4. 積層セルでの中型 3Ah セルの評価 | 69 |
| 4-5. 中型 3Ah セルと ISS 車用鉛電池の特性比較 | 77 |
| 4-6. 高エネルギー密度 (EV 用途) セルの検討 (小型セル) | 79 |
| 4-7. 結果まとめと来年度方針 | 81 |
| 5. まとめ | 81 |

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。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 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バインダー、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 ISS 用鉛二次電池を軽量化した 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。

1-1. 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に示す。全体として3年計画である。

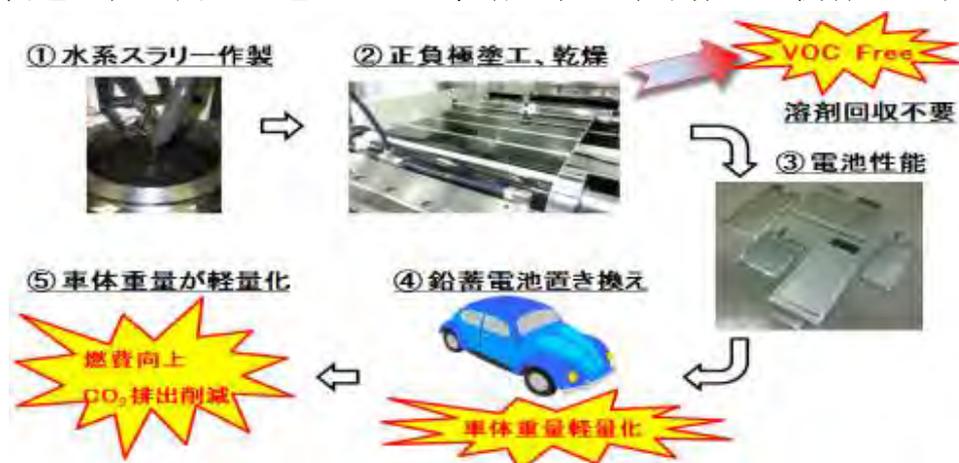
<表1. 本事業の実施体制>

| | |
|---|---|
| 【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 CO ₂ 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 (EV) 用リチウムイオン二次電池の課題抽出 (H28 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 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、H28 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 の通りであり、各工程の本事業との関係を示す。



< 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) セルロース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。

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。

1-4. 昨年度実績概要

H27年度に本事業にて取り組んだ項目、およ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、交流インピーダンススペクトルや直流抵抗測定においていずれも溶剤系正極と比較して内部抵抗の低減効果が確認された。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。
- アイドリングストップ(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事を確認した。
- 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事が明らかとなった。

1-5. 今年度実施目的・項目

昨年度の実施結果を踏まえて、今年度は実証にむけた課題の抽出に重点をおいて各検討を行った。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の評価を引き続き実施し、水系正極の優位性を確認する。

ISS 用電池としての評価条件は 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。さらに、従来計画の高入出力仕様だけでなく、より大きな CO₂ 削減効果が期待できる、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。

今年度の検討項目およ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 を用いた高入出力リチウムイオン二次電池水系化正極の課題抽出
- ・ 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

< 到達目標 >

- ・ 水系化正極のコインセル評価での 10C 放電容量が溶剤系正極と同等以上

【エレクトセル】

< 検討項目 >

- ・ CNF 系水系化電極を用いたアイドリングストップ車用リチウムイオン二次電池の課題抽出
- ・ CNF 系水系化電極を用いた高容量リチウムイオン二次電池の課題抽出

< 到達目標 >

- ・ CNF を用いたリン酸鉄リチウム (LFP) 正極の水系電極化による高入出力特性を有するセル設計を実施。小型積層セル (0.3～0.5 Ah)での 10 C 放電保持率 80 %以上か溶剤系正極と同等の入出力特性を得る。

2. 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。まず、バインダーと CNF の複合時における基礎物性を改めて確認し、適した混合比率を調査した。本章では正極材料としてリン酸鉄リチウム (以下、LFP) 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

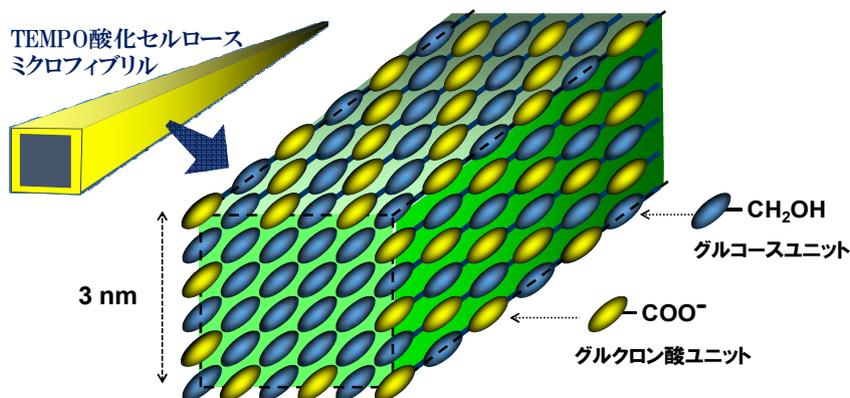
ISS 用鉛二次電池の置き換えを進めるために開発する LIB は、高容量、高安全、高入出力、長寿命といった電池特性が求められる。このような電池特性を得るために水系化正極として LFP 正極材料を主に開発する。LFP は強固なオリビン結晶構造をとり、Li イオンの脱挿入反応時に体積変化がほとんど起こらず、そのため安全性が高く、長寿命な材料である。また、どの充電状態や環境温度においても一定の入出力特性を有しており、この特性は低温から高温まで安定した出力を求められる ISS 車用に適している。

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. CNF 複合材料の基礎物性評価

本事業で使用する CNF は第一工業製薬（以下 DKS と略す）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 CNF あるいは TOCN と示す）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 に使用した CNF 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ン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 CNF 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）および水系樹脂バインダーと組み合わせる事で、良好な水系正極の作製に成功している。本項ではこれらバインダー複合時の基礎物性を確認し、最適な配合比率についての知見を得る事を目的に各種評価を実施した。



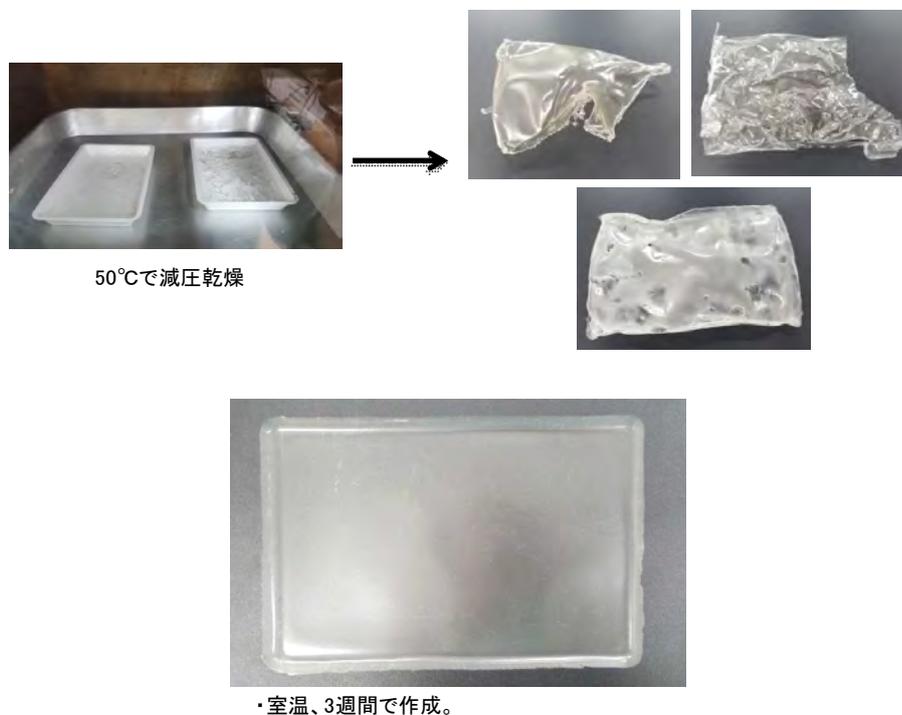
資料提供: 東大職員教授 Isogai et al., *Nanoscale* (2011)

<図 2. 使用 CNF (TEMPO 酸化 CNF : TOCN) の模式図>

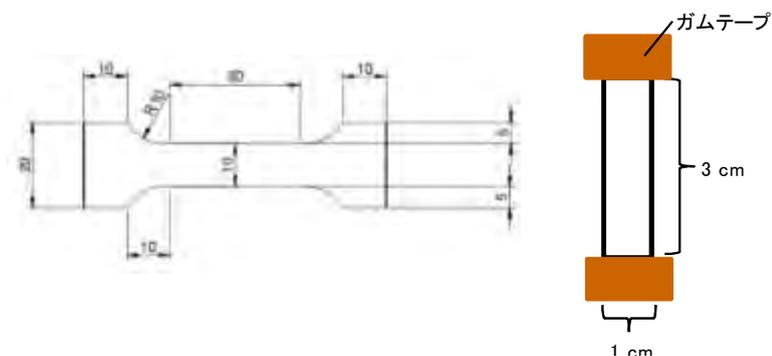
2-2-1. CMC(WS-C)/CNF 複合バインダー膜の評価

<評価手法>

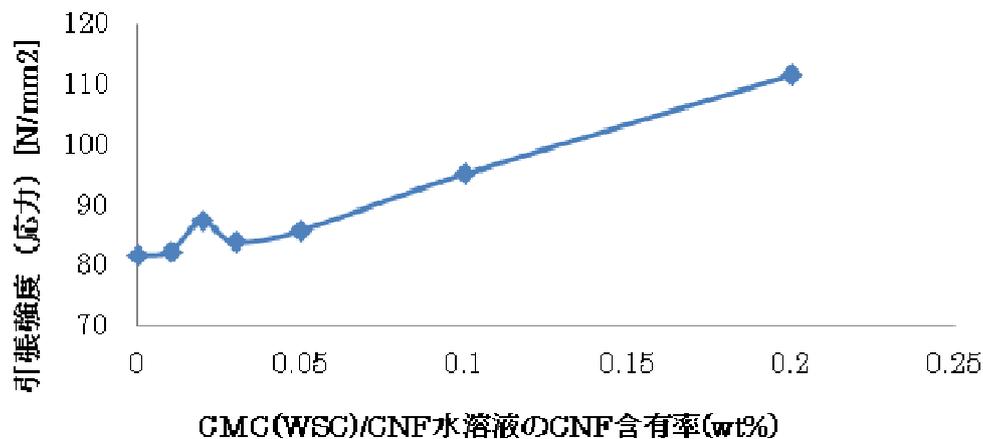
1wt% CMC（製品名：セロゲン WS-C）と CNF の混合比を変えた 1wt% 水溶液を作製し、それをポリスチレンシャーレに滴下し、乾燥させて CMC/CNF 膜を作製し、引っ張り強度を測定した。CMC/CNF 膜は乾燥時に加熱すると収縮したため、室温下で3週間かけて乾燥させる事で作製できた。作製膜の外観を図3に示す。作製した膜からローラー式型抜き機で図4に示す JIS 規格形状に切り出し、恒温恒湿室(温度:20℃, 湿度:32%RH)に一晩静置後、引っ張り試験装置を用いて引っ張り強度を評価した（試験結果:5点平均、試験速度:5.0 mm/min）。その結果を図5に示す。CNF の含有量が多いほど強度は増す傾向が見られた。



<図3. 作製した CMC(WSC)/CNF 膜の外観>



<図4. 引っ張り試験片デザイン (JIS 規格準拠) >



< 図 5. CMC/CNF 膜の CNF 配合比による強度変化 >

2-2-2. CMC+CNF+既存バインダー複合膜の評価

<目的・手法>

前項で CMC/CNF 膜の物性について報告したが、CMC や CNF は生分解性があるため 3 週間の水溶液室温静置によりセルロース鎖の加水分解が起こっている可能性がある。実際に同じサンプルを約 2 週間保管後、膜物性を確認したところ強度の低下を確認した。従って、短時間での効率的な評価が必要である。

そこで、市販の LIB 用水系樹脂バインダー(スチレン-ブタジエンゴム : SBR、水系アクリルポリマー:WA (X 社品))を CMC/CNF 水溶液に添加したところ、水系樹脂が造膜助剤として働き、加温下でも均一な膜が作製できた。(図 6)。以下、CMC/CNF 水溶液に水系樹脂バインダーを添加した『三種複合バインダー』としての膜評価について述べる。(水系樹脂バインダー=2 wt%, CMC/CNF=1 wt%)



CMC/CNF+SBR バインダー膜



CMC/CNF+水系アクリルバインダー膜

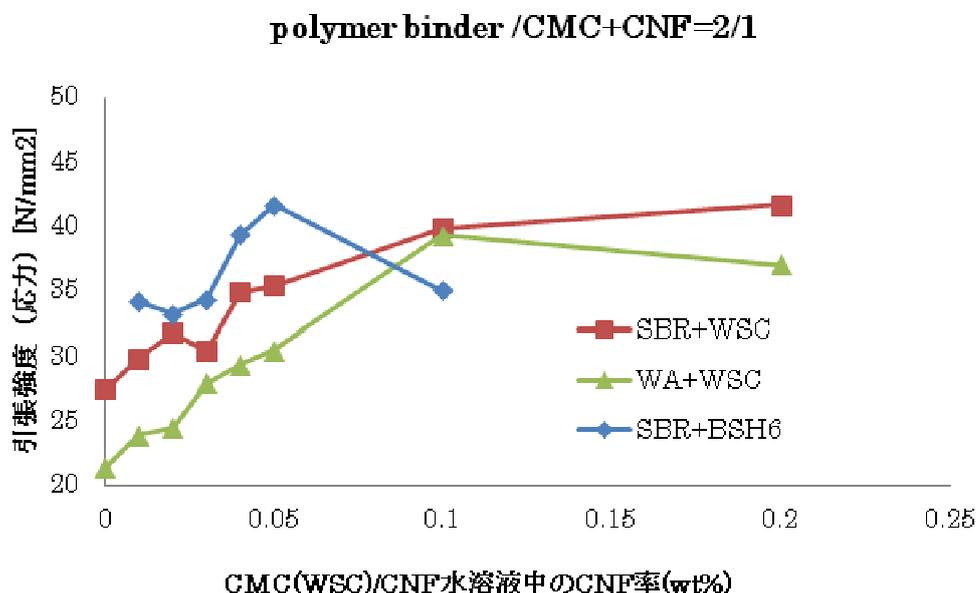
< 図 6. 作製した CMC/CNF + 電池用既存バインダー膜の外観 >

<結果・考察>

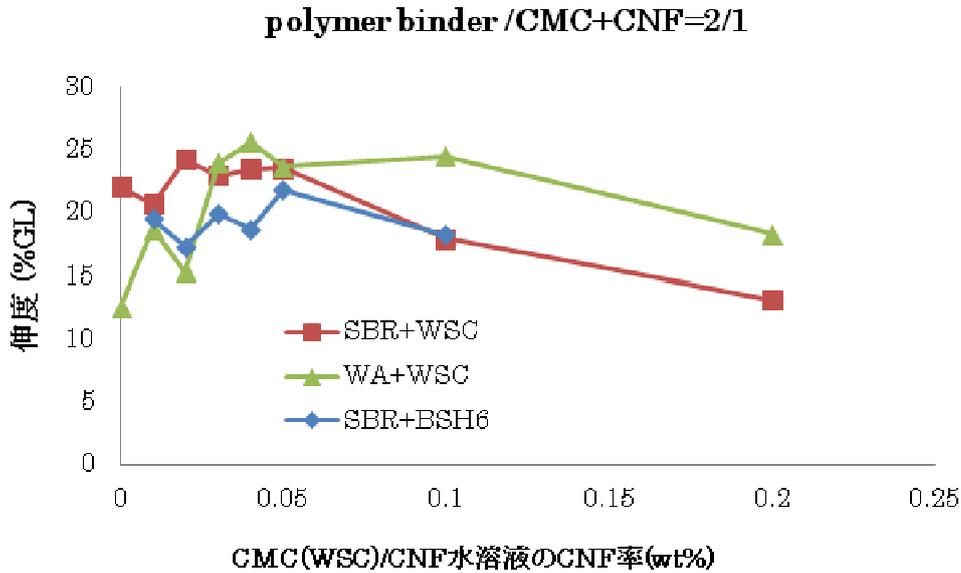
膜強度、伸度の評価結果を図 7,8 に示す。 CMC(WS-C)/CNF に SBR バインダーを添加した膜は CNF の添加比率が高くなるほど、膜強度は向上する傾向が見られた。一方で膜の伸度は一旦向上するものの、0.05wt%を境に低下する結果が得られた。次に、CMC(WS-C)/CNF に水系アクリルバインダーを添加した膜は CNF の添加比率が高くなるほど膜強度・膜伸度共に向上したが、0.1wt%以上で低下する傾向が見られた。水系アクリルバインダー複合膜は SBR 膜に比べて柔軟性に劣り、硬く割れやすかったために膜強度が低くなったと言える。

高粘度 CMC(セロゲン BSH-6)/CNF に SBR バインダーを添加した場合、CNF の添加比率が高くなるほど強度・伸度共に向上したが、0.05wt%を境に逆に低下した。BSH-6 は高分子量であるため WS-C よりも強度が高くなるが、CNF 添加により膜が脆くなりやすいと言える。

以上の結果、長繊維の CNF が膜中に少量存在する事で膜強度が向上し、破断しにくくなった結果、伸度が向上したと考えられる。一方で、CNF 添加量比が多すぎると膜の柔軟性が低下し脆くなるために強度・伸度は低下したと推察される。



<図 7. CMC/CNF+電池用既存バインダー膜の試験結果(強度)>



<図 8. CMC/CNF+電池用既存バインダー膜の試験結果(伸度)>

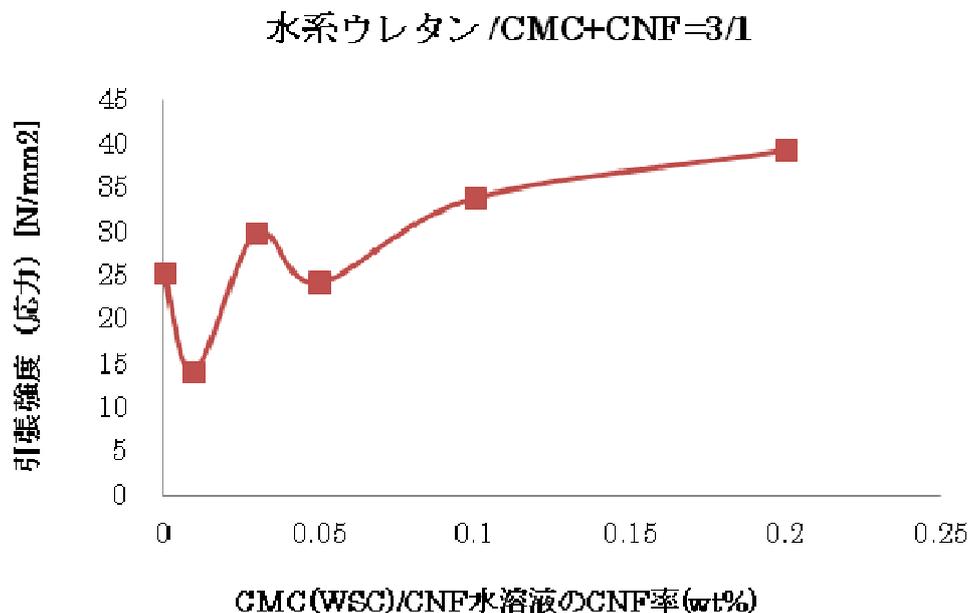
2-2-3. CMC+CNF+当社正極用バインダー複合膜評価

<目的・手法>

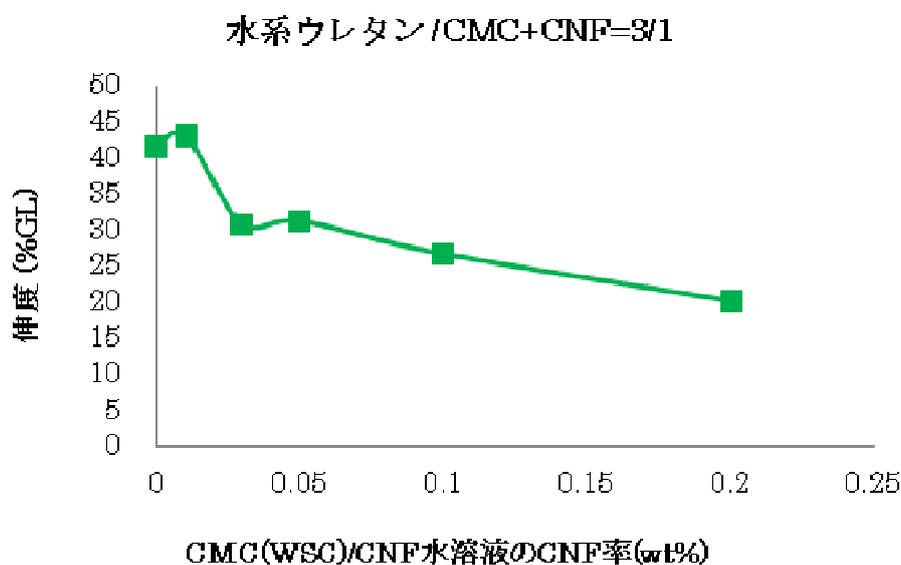
本項ではより実際の電池系に近い形で評価するために、CMC/CNF 水溶液に当社開発中の正極用ウレタンバインダー (A) を添加し、同様に膜の作製、評価を実施した。

<結果・考察>

膜の作製条件を最適化した結果、水系ウレタンバインダー(A)の配合量をバインダー/CMC+CNF=2/1 から 3/1 に増やすことで均一な膜となり、膜強度を評価する事ができた。その結果を図 9,10 に示す。CNF の添加により膜強度は向上するが、伸度は低下する傾向が見られた。これは水系ウレタンバインダーが前項で使用した SBR、水系アクリルバインダーよりやわらかい (伸びが大きい) バインダーであり、CNF 添加により膜がより脆くなっているものと推測される。



< 図 9. CMC/CNF+水系ウレタンバインダー(A)膜の試験(強度)>



< 図 10. CMC/CNF+水系ウレタンバインダー(A)膜の試験(伸度)>

以上の結果より、ウレタンバインダー(A)/CMC/CNF=2~3/0.9~0.95/0.1~0.05の配合比において、CNF複合化により膜の強度、伸度が向上することを確認できた。塗料、電極検討の際、CNF比率が高すぎると塗料粘度、TI値が高すぎる問題が発生するため、上記の結果を踏まえ、以後の検討ではCMC/CNF比率を95/5~90/10に設定した。

2-2-4. CMC+CNF+バインダー間の相溶性評価

<目的・手法>

前項でバインダー複合膜作製の際、使用するバインダーによって均一な混合膜となる条件が異なっていた。本検討では水系バインダーと CMC/CNF との相溶性を調べるため、混合比を変えた CMC+CNF 水溶液(1 wt%)10 mL と各種水系樹脂バインダー(3 wt%)10 mL をスクリー管に加え攪拌した後静置し、相分離速度を比較した。

<結果・考察>

評価結果を表 2,3 に示す。CMC のみの場合、水系アクリルバインダー (X 社品) は下層、水系ウレタンバインダー(A)は上層に分離する現象が見られた。これは水系樹脂バインダーの水に対する親和性および比重に関係していると考えられる。一方、CNF の添加量が増えるほど、バインダーの相分離が抑制された。特に CMC:CNF が 80:20 の条件では、2 週間以上経過しても相分離しなかった。

電極用塗料において、バインダーの分離が起こりやすいと塗布後の乾燥時にバインダーの偏在 (マイグレーション) が起こり、電池性能低下に繋がる。この結果より、水系塗料に CNF を添加する事により電極乾燥時のバインダーの相分離が抑制される可能性があることが判明した。

<表 2. CMC+CNF(TOCN)+水系アクリル : 3 系複合バインダーの相溶性評価結果および混合 2 週間後の外観>

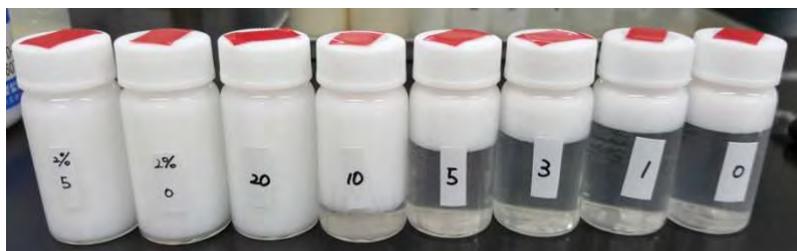


RUN 8 7 6 5 4 3 2 1

| RUN | 分散剤 濃度[wt%] | CMC/CNF 比率 | バインダーの分離 | |
|-----|----------------|---------------|----------|-------|
| | | | 1week | 2week |
| 1 | 1 | 100/0 | × | × |
| 2 | | 99/1 | × | × |
| 3 | | 97/3 | × | × |
| 4 | | 95/5 | × | × |
| 5 | | 90/10 | × | × |
| 6 | 80/20 | ○ | ○ | |
| 7 | 2 | 100/0 | ○ | △ |
| 8 | | 95/5 | ○ | ○ |

×:完全に分離、△:一部分離 ○分離なし

<表 3. CMC+CNF(TOCN)+ウレタン A : 3 系複合バインダーの相溶性評価結果および混合 2 週間後の外観>



RUN 8 7 6 5 4 3 2 1

| RUN | 分散剤 濃度[wt%] | CMC/CNF 比率 | バインダーの分離 | |
|-----|----------------|---------------|----------|-------|
| | | | 1week | 2week |
| 1 | 1 | 100/0 | × | × |
| 2 | | 99/1 | × | × |
| 3 | | 97/3 | × | × |
| 4 | | 95/5 | × | × |
| 5 | | 90/10 | △ | × |
| 6 | | 80/20 | ○ | ○ |
| 7 | 2 | 100/0 | ○ | △ |
| 8 | | 95/5 | ○ | ○ |

×:完全に分離、△:一部分離 ○分離なし

2-3. CNF による導電助剤の分散促進効果について

<目的>

導電助剤は高表面積のカーボンナノ粒子であり、電極に添加する事で電極の電子伝導性を向上させるものである。一方、表面が疎水性のものが多いため、特に水系塗料への分散が難しく、特殊な分散装置の導入や長時間の分散処理が必要である。本検討では CNF の特長である分散機能を活かし、現行の CMC に CNF を添加する事により難分散性導電剤の分散効率化が可能かどうか試みた。

<手法>

CMC/CNF 1wt%を分散させた水溶液に導電剤（アセチレンブラック）を 11 wt%加え、ホモディスパー(1600 rpm)で攪拌した。10 分毎にグラインドメーターにて粗大粒子径を確認し、粗大粒子径が 10 μ 以下に到達する時間を測定した。本検討では二種類の CNF(低粘度品、通常品)を使用し、表 4 に示すバインダー配合比で分散時間の比較を行った。

<表 4. 導電剤分散試験におけるバインダー配合比>

| Run | 配合量[wt%] | | |
|-----|----------|--------------|--------------|
| | CMC | CNF (通常品) | CNF (低粘度) |
| ① | 1 | 0 | 0 |
| ② | 0.9 | 0.1 | 0 |
| ③ | 0.9 | 0 | 0.1 |
| ④ | 0.8 | 0 | 0.2 |

<結果・考察>

分散試験結果を表 5 に示す。CMC のみでは 120 分かかっても導電剤の粗大粒子径 10 μ 以下に到達できなかつたのに対し、CNF を添加することで分散所要時間を 60 分以下に半減する事ができた。更に、低分子量 CNF を用いることで分散性は向上し、CNF の配合量を増やすことで最終的に 30 分まで分散所要時間を短縮することが可能になった。

<表 5. CNF (TOCN) 添加による導電剤分散時間の比較>

| 分散時間 [min] | 粗大粒子径[μ m] | | | |
|---------------|-------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| | RUN① CMC のみ | RUN② CMC/CNF =90/10 | RUN③ CMC/CNF =90/10 | RUN④ CMC/CNF =80/20 |
| 10 | 40 | 40 | 50 | 20 |
| 20 | 40 | 30-40 | 25 | 15-20 |
| 30 | 40 | 20 | 15-20 | <10 |
| 40 | 40 | 10-20 | <10 | <10 |
| 50 | 30 | <10 | <10 | <10 |
| 60 | 20-25 | <10 | | |
| 70 | 20-25 | | | |
| 80 | 20 | | | |
| 90 | 15-20 | | | |
| 100 | 15-20 | | | |
| 110 | 10-15 | | | |
| 120 | 10-15 | | | |
| CNF 種類 | なし | 通常 | 低粘度 | 低粘度 |

また、本検討で作製した CMC/CNF+導電剤のスラリーについて長期の保存安定性を確認した。作製 4 ヶ月後時点でも沈降、相分離等が見られず、安定なスラリーの状態を保っている（図 11）。また、長期保存後の塗料を希釈した後においても、少なくとも 2 週間分散性が保持できている事を確認した。正極塗料検討にもこの結果を生かすと共に、今後は他の難分散性導電剤にも応用できるか検討予定である。



<図 11.CMC/CNF+導電剤スラリー外観 (作製 4 ヶ月後)>

2-4. CNF 水系正極の塗料および電極の物性評価

前項での評価結果を参考に、活物質として LFP、導電剤としてアセチレンブラック、および導電性炭素繊維（カーボンファイバー）、分散剤として CMC および CMC/CNF、バインダーとして当社水系ウレタンバインダー（A）、もしくは水系アクリルバインダー（X 社品）を用いて各種手法で塗料を作製した。塗料および塗料より作製した電極の物性を評価し、CNF 添加による塗料分散性向上、電極物性向上効果を確認した。

2-4-1. 塗料の分散・安定性評価

<目的・手法>

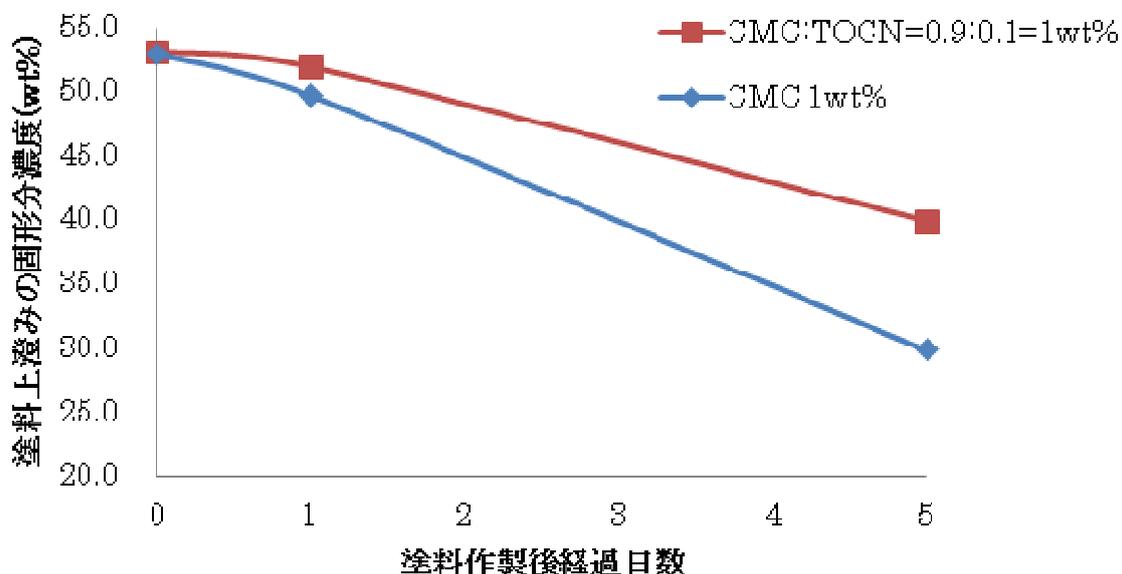
電極塗料は一般的に分散安定性が悪く、作製後 1~2 日以内程度しか使用できない。今回使用している活物質のリン酸鉄リチウム(LFP)も、比重が高いため沈降しやすいことで知られている。本検討では CNF の添加による電極材料の相分離抑制効果を期待して、作製後の塗料上澄み固形分濃度の経時変化を測定することで塗料安定性を評価した。作製した塗料の組成を表 6 に示す。

表 6. 作製塗料の組成比

| | 材料 | 品名 | 組成比 [%] |
|-----------|----------------|--------------------|---------|
| 活物質 | リン酸鉄リチウム (LFP) | | 87 |
| 導電剤 | アセチレンブラック | | 7 |
| | 導電性炭素繊維 | | 2 |
| 分散剤 / 増粘剤 | CMC (WS-C) | セロゲン WSC(粉) | 1/0.9 |
| | CNF (TOCN) | レオクリスタ I-2SP (通常品) | 0/0.1 |
| バインダー | 水系ウレタン | DKS 品(A) | 3 |

<結果・考察>

検討結果を図 12 に示す。CNF の添加によって電極材料の沈降が抑制されていることを確認した。前項で導電剤スラリーの分散安定性向上効果を報告したが、LFP を含む正極塗料でも同様の効果を確認できた。活物質、導電剤に CNF が吸着する事により分散性が発現していると考えられる。活物質の LFP も導電性向上のためカーボンコートされているので、同様の分散挙動を示すことが予測される。



<図 12. CNF (TOCN) 添加による塗料安定性効果>

2-4-2. CMC/CNF の電極材料への吸着挙動評価

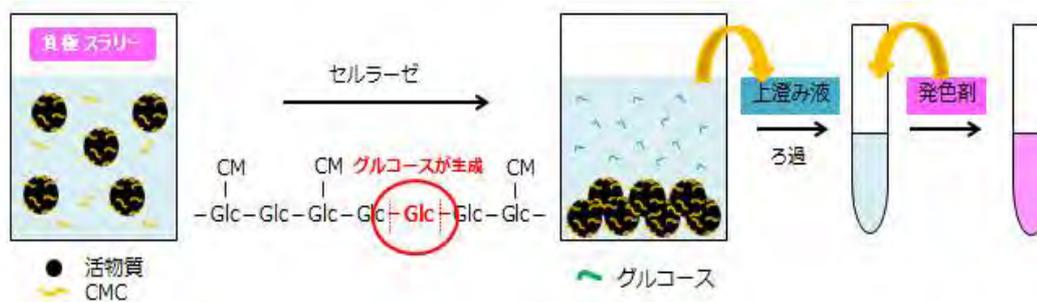
<目的>

上記結果を解析するために、次に電極材料への CMC/CNF 吸着挙動を評価した。CMC/CNF は、活物質や導電剤に吸着したものは主に分散剤として作用し、吸着せずに遊離しているものは塗料の増粘剤として作用されている。セルロース材料の吸着量評価として、セルラーゼ試験が知られており、この手法は、吸着せず遊離している CMC/CNF のみが酵素であるセルラーゼによって分解され、発生、遊離したグルコース量を測定することで CMC/CNF の遊離量を算出するものである（図 13 参照）。

この手法を今回の水系正極手法塗料に適用し、各電極材料に対する CMC/CNF の吸着量評価を行った。詳細の手法を下記に示す。

<手法>

- ① 所定量の塗料を採取し、0.02wt%セルラーゼ水溶液 1g を添加、ボルテックスミキサーで攪拌した後、1 週間静置する。(CMC と CNF ではセルラーゼによる分解時間に差があり、CMC は 1 週間、CNF は 2 週間必要)
- ② 塗料粘度が低下し活物質が沈降するため、2 日おきにボルテックスミキサーで攪拌し均一にする。
- ③ 一定時間静置した①を遠心分離にかけ上澄み液を数 mL 採取し、シリンジフィルターによりろ過し、活物質を完全に除去する。
- ④ ③で得たろ液 0.04mL に発色剤を 3mL 加えて発色させる。
- ⑤ ④で得られたサンプルの 505 nm での吸光度を測定し、予め作成しておいた検量線を用いてサンプル中のグルコース濃度（mg/dL、活物質に吸着していない CMC/CNF 由来のグルコース濃度）を求める。
- ⑥ ①～⑤と同様の方法で、分散液組成中の CMC/CNF と同じ濃度の水溶液 4g を処理し、CMC/CNF から生じるグルコース濃度を求める。
- ⑦ ⑤および⑥の結果から、以下の式により活物質に吸着/遊離した CMC/CNF の割合を算出する。



<図 13. セルラーゼ試験方法概要>

<結果・考察>

塗料組成、分散剤の異なる 6 種類の水溶液について、セルラーゼ試験の結果を表 7 に示す。いずれの条件でも約 80~90%の CMC/CNF が電極材料に吸着していることを確認した。また、活物質(LFP)+CMC の場合吸着率が約 90%なのに対し、LFP+CMC+CNF では吸着率が 78%と低下していた事から、CNF より CMC の方が活物質に吸着しやすいと言える。一方、導電剤の場合、CMC、CMC+CNF でほぼ同じ吸着率(約 85%)であったことから、吸着しやすさに違いはないと考えられる。

<表 7. セルラーゼ試験(電池材料毎による吸着量比較：2 週間後)>

| 塗料 | 分散剤(wt%) | | 吸光度 @505nm (abs) | グルコース量 (mg/dL) | 吸着 CMC/CNF 割合(wt%) |
|---------|----------|----------|------------------------|-------------------|--------------------------|
| 導電剤 | CMC(1) | | 0.073 | 10.70 | 84.0 |
| LFP | CMC(1) | | 0.033 | 6.89 | 89.7 |
| 導電材+LFP | CMC(1) | | 0.015 | 7.48 | 88.8 |
| 導電剤 | CMC(0.9) | CNF(0.1) | 0.013 | 9.98 | 85.1 |
| LFP | CMC(0.9) | CNF(0.1) | 0.092 | 14.81 | 77.9 |
| 導電剤+LFP | CMC(0.9) | CNF(0.1) | 0.016 | 9.33 | 86.1 |

さらに解析を進めるため、エーテル化度(DS 値：カルボキシメチル基への置換割合)および分子量の異なる CMC(WS-C/HF-1500)を用いて吸着度合いの比較を行った。その結果を表 8 に示す。DS 値の高い HF-1500 を用いた場合に活物質には吸着しにくい傾向が見られた。HF-1500 のように表面親水基が多い材料は疎水部が少なくなるため、炭素材料が吸着しにくくなると考えられる。一方、導電剤の場合では CMC 品種で大きな違いはなかった。導電剤は粒径が数 nm と小さく、CMC 表面の親水基間に吸着することが可能であるため、DS 値の影響を余り受けないと推測される。

<表 8. セルラーゼ試験による結果(CMC の品種違い)>

| 塗料 | 分散剤 (wt%) | 吸光度@ 505nm(abs) | グルコース量 (mg/dL) | 吸着 CMC 量(%) |
|-----|--------------|--------------------|-------------------|----------------|
| LFP | WSC(1) | 0.033 | 6.89 | 89.7 |
| 導電剤 | WSC(1) | 0.024 | 10.76 | 83.9 |
| LFP | HE-1500F(1) | 0.085 | 14.28 | 78.7 |
| 導電剤 | HE-1500F(1) | 0.205 | 9.05 | 86.5 |

(備考)WSC(DS:0.6-0.7) HE-1500(DS:1.15-1.45)

導電剤には CMC/CNF 双方とも吸着しやすい一方で、CNF は活物質には吸着しにくい結果が得られた。CNF はファイバー全体に対する DS 値が 0.3 程度と低いものの、表面積換算では 0.6 程度と CMC (WS-C) とほぼ同等値である。しかし、CNF は CMC とは異なり、カルボン酸部位が 1 ユニット毎に表面に整列しているため、粒子径の大きい活物質は CNF に吸着しにくく、導電剤はカルボン酸部位に関係なく疎水部に吸着すると推測できる。

以上の結果より、CNF 添加による塗料の分散安定性向上要因として、塗料増粘による沈降抑制とともに、ファイバー状への CNF に対する導電剤の吸着により、導電剤の凝集が抑制されている事が考えられる。今後解析予定である。

2-4-3. 塗料固形分・塗工重量・作製手法違いの比較

<目的・手法>

本項はこれまでに評価した基礎物性を参考に、様々な条件下で塗料・電極を作成し、塗料粘度や電極結着強度、SEM による電極の表面観察を行い評価した。検討した塗料の基本組成は表 6 と同じであるが、バインダーについては、X 社の水系アクリルポリマーと当社の水系ウレタンバインダーの二種類を用いた。

塗料作製方法について、検討に使用した装置を表 9、塗料作製手法の概要を表 10 に示す。

本検討では、下記の 2 点について検討を行った。

- 1) 固形分濃度・塗工重量の影響
- 2) 作製手法比較 (フィルミックス/プラネタリーミキサー)

<表 9.分散処理に使用した装置の一覧>

| 名称 | ①ホモディスパー | 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。 |

<表 10.検討した塗料分散手法の一覧>

| 手法 | ホモディスパー | フィルミックス (薄膜旋回法) | プラネタリーミキサー (固練り法) |
|-------|--------------------------|-----------------------------|-------------------------------------|
| | 使用装置 | ①ホモディスパー ②脱泡装置 | ①ホモディスパー ③フィルミックス ②プラネタリーミキサー |
| 作業時間 | ～3h | 3～4h | ～5h |
| 作業概要 | 活物質/導電材/バインダー水溶液をディスパー分散 | ホモディスパーでプレ分散 ⇒フィルミックスで処理 | 粉体混合後、固形分70%付近で固練り ⇒水希釈・攪拌 |
| メリット | 操作簡便 | 本分散処理が短時間（～1min） | 装置がひとつですむ |
| デメリット | 分散力弱い | 量産適用例少ない 装置高価 | 仕込み量調整が難しい 操作煩雑 |
| せん断力 | △ | ○ | ◎（固練り時） |

1) 塗料固形分、塗工重量による電極物性比較

<結果・考察>

まず、電極作製時の塗料固形分濃度差による結着強度の影響を調査した。一般的に、塗料固形分濃度が高いほど、塗料乾燥時のバインダーマイグレーション（相分離）が起こりにくくなり、膜結着強度が向上するといわれている。評価結果を表 11 に示す。Run 1～3 の比較において、固形分濃度が高いほど、結着性の向上がみられた。また、固形分濃度の増加により粘度は上昇したが、TI 値の変化は見られなかった。また Run 2/3 および 4/5 の比較から、同じ塗料固形分濃度でも、塗工重量が増え電極の厚みが増すほど結着性は良くなる傾向も見られた。バインダー種で比較すると、水系アクリルの方が水系ウレタンより結着性が高くなった。バインダーの詳細検討結果および考察は後述する。

<表 11. 塗料固形分による電極物性比較：プラネタリー法>

○塗料固形分、塗工重量による結着強度の差(固練り作製、CMC 1 wt%,)

| Run | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------------------------|-------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| 塗料しこみ固形分[wt%] | | 56 | 60 | 60 | 60 | 60 |
| 粘度評価(回転数) 作製当日 | 6rpm | 3800 | 11300 | 11300 | 7267 | 7267 |
| | 60rpm | 710 | 2090 | 2090 | 1333 | 1333 |
| | TI値 | 5.4 | 5.4 | 5.4 | 5.5 | 5.5 |
| 塗工クリアランス | | 120 | 100 | 120 | 100 | 120 |
| 塗工重量[mg/cm ²] | | 10.7 | 10.2 | 13 | 10.3 | 13 |
| 最大結着性[N/cm] | | 0.38 | 0.81 | 1.25 | 0.25 | 0.34 |
| 使用バインダー | | 水系アクリル | | | 水系ウレタン | |

2) 塗料作製手法による電極物性比較

<結果・考察>

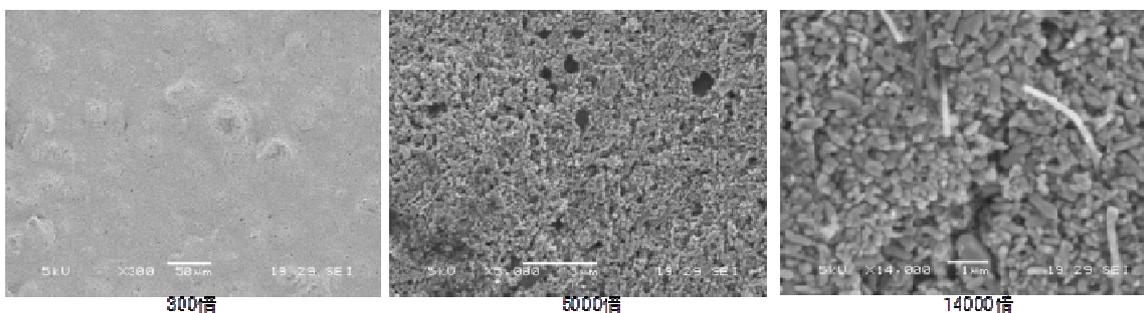
次に、塗料作製手法による比較結果を表 12 に示す。塗料固形分の小さいフィルミックス処理品のほうが高い結着強度を示した。先に述べたように、塗料固形分濃度の高いプラネタリー処理品の方が電極の結着性・塗料粘度共に勝るはずであるが、逆の結果となっている。プレス処理前の電極を SEM で表面観察した結果を図 14、15 に示す。プラネタリー処理品はフィルミックス処理品よりも電極表面が平坦であり、LFP の二次粒子がほとんど残っていないように見受けられる。

今回のプラネタリー手法では高シェアがかかる固練り工程時間が 30 分と長すぎたため、電極材料の過剰な分散や活物質の粒子破壊などが発生し、さらに、バインダーとして用いている CMC も高シェアによって切れてしまい、塗料粘度および電極結着性の低下が発生したと考えられる。この結果より、適切な分散シェアの設定が必要であることが言える。

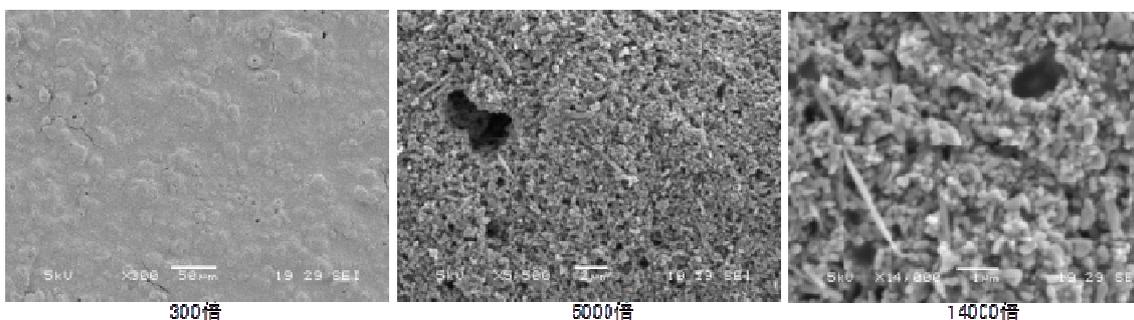
<表 12. 塗料作製手法による電極物性比較>

○塗料作製手法の差(水系ウレタン、CMC 1 wt%)

| 塗料作製使用機器 | | フィルミックス | プラネタリー(固練り) |
|--------------------------------|-------|-------------|-------------|
| 塗料しこみ固形分[wt%] | | 52 | 56 |
| 粘度評価(回転数) 作製当日 | 6rpm | 4600 | 3033 |
| | 60rpm | 873 | 570 |
| | TI値 | 5.3 | 5.3 |
| 塗エクリアランス | | 100 | 80 |
| 塗工重量[mg/cm ²] | | 9.0 | 9.0 |
| プレス処理後電極密度[g/cm ³] | | 1.7 | 1.7 |
| 最大結着性[N/cm] | | 0.38 | 0.24 |



<図 14. プラネタリー処理品から作製した電極の表面 SEM 画像>



<図 15. フィルミックス処理品から作製した電極の表面 SEM 画像>

2-4-4. 各種水系バインダーを用いた電極物性比較

1) 水系アクリル/ウレタンバインダー比較

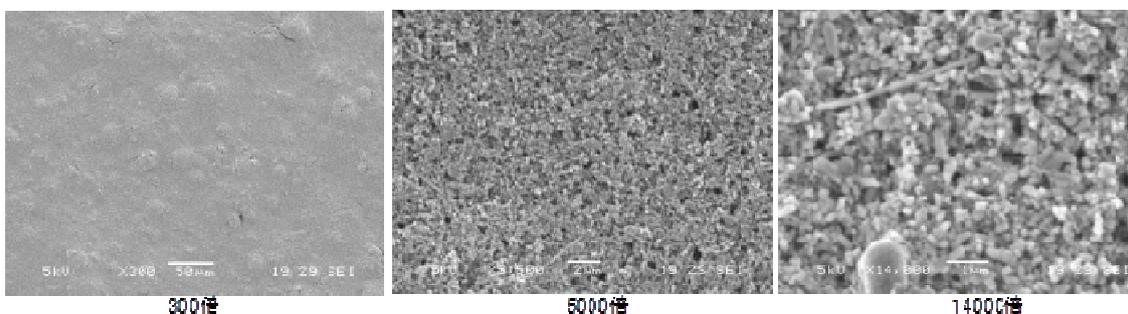
<結果・考察>

水系アクリル (X)、水系ウレタンバインダー (A) を使用した塗料の CNF 添加効果評価として、各塗料から作製した電極の結着強度評価、及び電極表面の SEM 観察を行った結果を表 13 に示す。

水系ウレタンバインダー(A)と CMC+CNF を併用した場合は、CNF を含まないサンプルに比べて膜結着強度が約 2 倍に向上した。一方で水系アクリルバインダーを用いた場合には、全体的に高い結着強度を示したが、CNF を併用することで結着力は低下し、さらに粘度・TI 値が大きく増加した。今回用いた水系アクリルバインダーは活物質との濡れ性が良く、CMC に対する親和性も高いと言われている。アクリルバインダーを用いた電極表面の SEM 画像を図 16 に示すが、空孔がほとんど見られず、密度の高い電極となっている。このことから、CNF 添加により水系アクリルおよび活物質との相互作用が大きくなった結果、粘度上昇がおこり、基材/電極界面に存在するアクリルバインダー量が減少し、結着性が低下したと推測される。

<表 13. CNF(TOCN)のバインダー添加効果 (塗工重量で比較) >

| バインダー(1 wt%) | 水系ウレタン | | 水系アクリル | |
|--------------------------------|-------------|----------------------|-------------|----------------------|
| | CMC | CMC/TOCN =0.9/0.1 | CMC | CMC/TOCN =0.9/0.1 |
| 塗料しこみ固形分[wt%] | 52 | 52 | 60 | 60 |
| 粘度評価(回転数) 作製当日 | 6rpm | 4600 | 9067 | 45000 |
| | 60rpm | 873 | 1530 | 6483 |
| | TI値 | 5.3 | 6.0 | 5.9 |
| 塗エクリアランス | 100 | 120 | 120 | 100 |
| 塗工重量[mg/cm ²] | 9.0 | 9.1 | 12.9 | 12.8 |
| プレス処理後電極密度[g/cm ³] | 1.7 | 1.6 | 1.7 | 1.8 |
| 最大結着性[N/cm] | 0.38 | 0.80 | 1.18 | 0.81 |



<図 16. 水系アクリルバインダーを用いた電極表面 SEM 画像>

2) DKS 水系ウレタンバインダー種の比較

<目的・手法>

本項では、DKS で開発中の正極用水系ウレタンバインダー2種(A)、(B)を用いてプラネタリーミキサー処理により塗料（濃度 60wt%）、および電極を作製し物性を評価した。電極組成は表 6 に示すものと基本的に同じである。なお、ウレタン B はエマルジョン粒径が 0.03 μm、酸価が 21.5 mgKOH/g、ウレタン A はエマルジョン粒径が 0.17 μm、酸価が 17.6 mgKOH/g である。

<結果・考察>

各電極の評価結果を表 14 に示す。ウレタン B を用いた場合は CNF 添加により結着力が低下したが、ウレタン A では逆に結着力の向上が見られた。水系ウレタンバインダーは比重が小さく、エマルジョン粒径が大きいほど塗料乾燥時に相分離が起こりやすいと考えられる。よって粒径の大きいウレタン A の方がバインダーの相分離が起こりやすく、塗料乾燥時の温度を高くするとその影響が顕著となり、さらに結着性が低下したと考えられる。そこに CNF を添加することでバインダーの分散安定性が向上し、加熱時の相分離が抑制されたため、結着性が向上するとともに、乾燥温度の影響が低減されたと考えられる。

以上の結果から、ウレタン A のような相分離しやすいバインダーでも CMC+CNF を用いる事で良好な物性を示す事を確認した。

<表 14. 異なるウレタンバインダーを用いた電極の CNF 添加効果比較>

| 使用バインダー | ウレタン B | | ウレタン A | | | |
|--------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| | CMC | CMC /CNF | CMC | | CMC/CNF | |
| 加熱温度[degree] | 100 | 100 | 100 | 120 | 100 | 120 |
| 結着性評価/N/cm | 0.27 | 0.23 | 0.13 | 0.08 | 0.22 | 0.24 |

なお、ウレタンバインダーBに CNF を添加した場合に結着力が低下する理由は詳細を解析できていないが、酸価の影響などが推測される（後述）。ウレタンバインダーBの酸価違い品を評価する事で酸価の影響を解析予定である。あわせてバインダーおよび分散剤（CMC/CNF）の電極中の分布を SEM-EDX 等で解析する事で、バインダーに対する CNF の効果を明らかにしていく予定である。

2-4-5. ホモディスパー法での塗料・電極評価

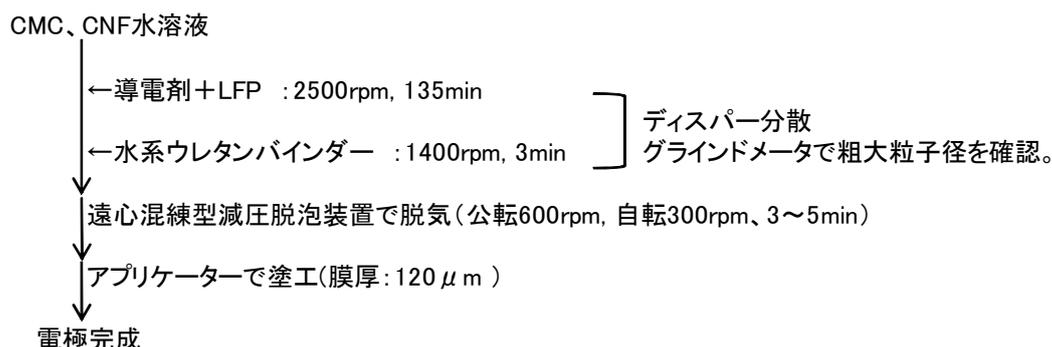
1) ディスパー分散法での塗料作製条件検討

<目的・手法>

本項では、CNFの優れた分散機能を生かし、せん断力（攪拌シェア）の小さいホモディスパー処理のみで水系正極塗料が作製できるか検証した。ホモディスパーのような弱せん断力の分散装置で塗料作製が可能となれば、塗料作製に必要なエネルギーを削減する事ができ、CO₂削減にも繋がると言える。

ホモディスパーを用いた水系正極塗料の作製手法を図17に示す。塗料は表6と同じ組成で検討し、水系ウレタンバインダーは、エマルションの崩壊を防ぐため活物質、導電剤の分散処理後に添加し、混合処理を行った。

前項での評価においてCMC/CNFがLFP、導電剤ともに吸着しやすいという結果が得られているため、まず塗料作製時の最適な材料添加順について比較評価を行った。



<図 17. ディスパー分散塗料の作製手順>

<結果・考察>

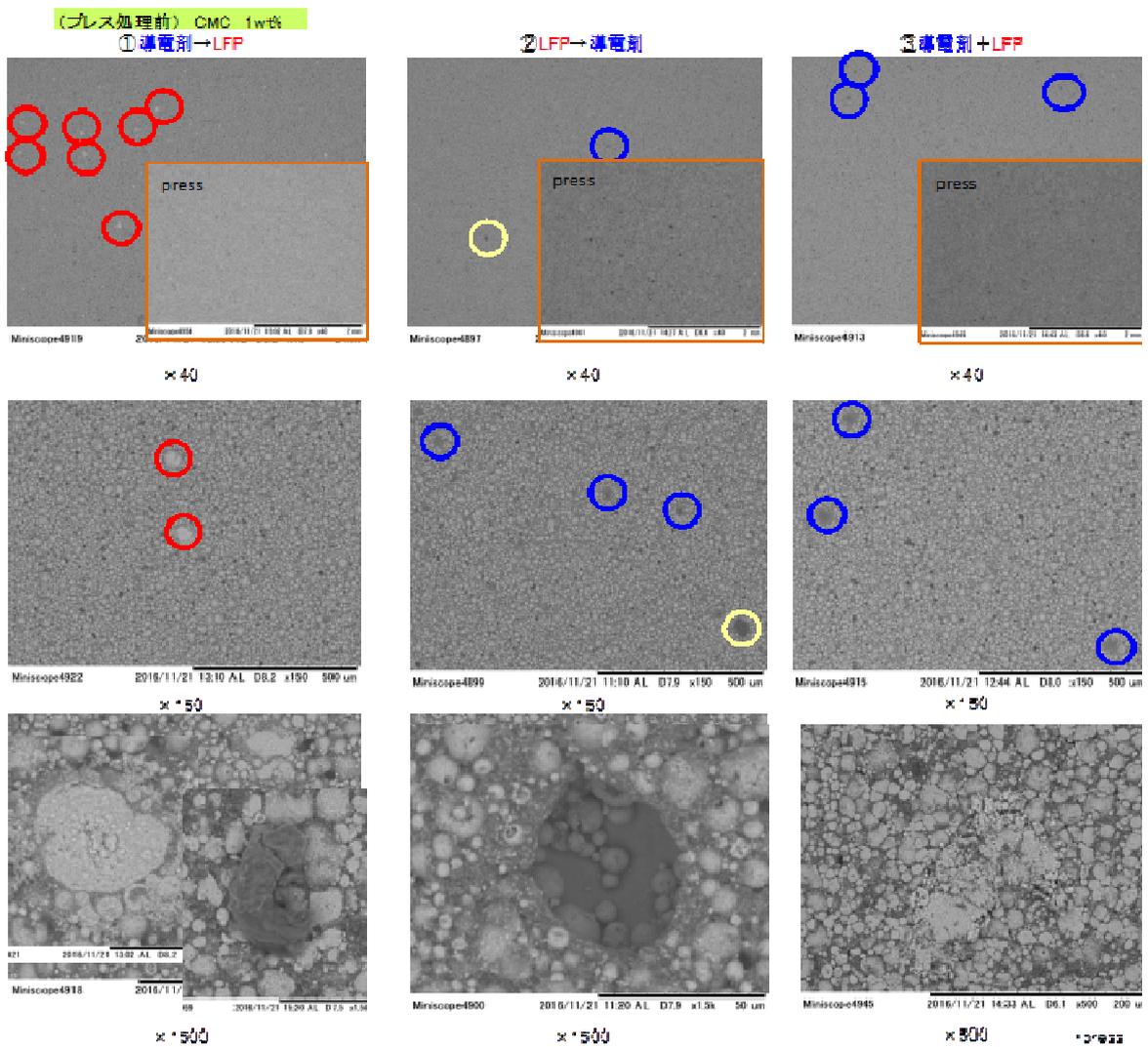
ホモディスパー装置(攪拌速度：2500 rpm)による塗料作製について、電極材料の添加順による電極物性の影響を確認するため、①導電剤→活物質(LFP)、②LFP→導電剤、③導電剤+LFPの同時添加の3条件にて比較を行った。結果を表15に示す。一定処理時間毎に、塗料の粗大粒子径をグラインドメータで比較したところ、CNFの有無に関係なく②LFP→導電剤の条件が塗工後の電極結着性が高く、グラインドメータ評価で粗大粒子が少なかった事から、最も分散性が高いことを確認した。塗料粘度を比較すると③導電剤+LFPの同時添加のみ明らかに粘度が低く、分散が不十分であることが伺える。

<表 15. ディスパー作製塗料：電極材料の添加順による分散時間比較>

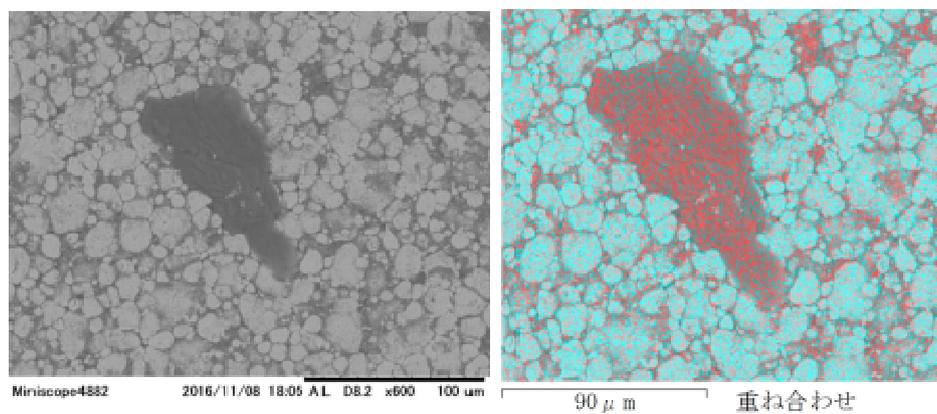
| ●CMC 1wt% (2500rpm) | | | |
|---------------------|-----------|----------|----------|
| 分散時間 [min] | 粗大粒子径[um] | | |
| | ①導電剤→LFP | ②LFP→導電剤 | ③導電剤+LFP |
| 15 | 50 | 40 | 45 |
| 30 | 40+10~15 | 40 | 35 |
| 45 | 35+10~15 | 40 | 20 |
| 60 | 35+10~15 | 40 | 25~30 |
| 75 | 50 | 30 | 20~25 |
| 90 | 25~30 | 10 | 20~25 |
| 105 | 20~25 | 15 | 20~25 |
| 120 | 20~25 | 15 | 20~25 |
| 135 | 20~25 | 15 | 20~25 |
| 粘度(6rpm) | 2250 | 2223 | 1829 |
| 粘度(60rpm) | 728 | 488 | 449 |
| TI値 | 3.1 | 4.6 | 4.1 |
| 結着性 | 0.03 | 0.04 | 0.04 |

| ●CMC:CNF=0.9:0.1=1wt% (2500rpm) | | | |
|---------------------------------|-----------|----------|----------|
| 分散時間 [min] | 粗大粒子径[um] | | |
| | ①導電剤→LFP | ②LFP→導電剤 | ③導電剤+LFP |
| 15 | 45 | 50 | 50 |
| 30 | 10~15 | 45 | 40 |
| 45 | 25+10~15 | 45 | 50+35 |
| 60 | 10~15 | 45 | 25~30 |
| 75 | 50 | 30 | 20~25 |
| 90 | 48+30 | 10~15 | 20~25 |
| 105 | 20~25 | 20 | 20~25 |
| 120 | 20~25 | 15 | 20~25 |
| 135 | 20~25 | 15 | 20~25 |
| 粘度(6rpm) | 7890 | 8596 | 3710 |
| 粘度(60rpm) | 1434 | 1293 | 800 |
| TI値 | 5.5 | 6.6 | 4.6 |
| 結着性 | 0.05 | 0.07 | 0.05 |

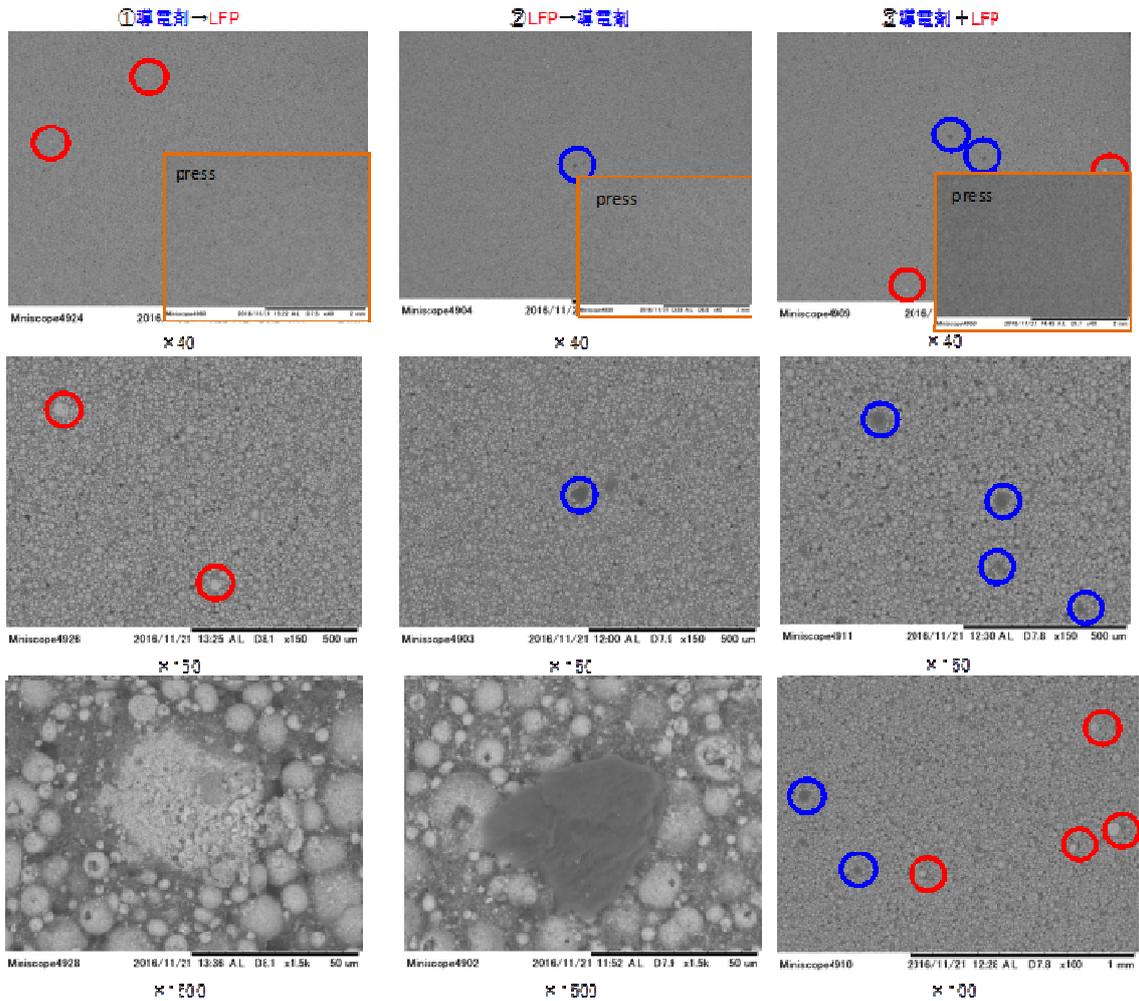
作製した塗料をアルミ箔に塗工、作製した電極について SEM-EDX を用いて評価した結果を図 18-20 に示す。CMC のみの場合、活物質・導電剤の分散不良物が多数確認されたのに対し、CNF を添加することで分散不良物が減少する傾向が見られた。ただし、③導電剤+LFP の同時添加条件ではいずれの条件も多数の分散不良物を確認した。さらに CMC のみの場合、後に添加した電極材料が分散不良物として残る傾向が顕著に見られた。後に添加する材料には CMC の吸着量が不足しており、分散が困難になると推察される。



<図 18. 電極材料の添加順による電極 SEM 画像比較 (CMC 1wt%) >



<図 19. 電極中の分散不良物 元素マッピング写真>
(CMC 1wt%、赤：炭素、青：リン)



<図 20. 電極材料の添加順による電極 SEM 画像比較>
(CMC/CNF=0.9:0.1 合計 1wt%)

本検討で作製した塗料の作製3ヶ月経過時の外観を図21に示す。CNF添加品と比較すると、①導電剤→活物質(LFP)が最も沈降抑制効果が見られており、CNFに導電剤が吸着する事により塗料の沈降が抑制されていると考えられる。

なお、ディスパー分散ではウレタンバインダーのエマルジョンが破壊されない可能性もあるため、ウレタンバインダーを電極材料添加前に加え、ディスパー分散処理したサンプルを追加で検討したところ、②LFP→導電剤の条件でも同様に沈降抑制効果が見られた。ディスパー処理により、ウレタンバインダー/CMC/CNFの複合化が進み、沈降抑制効果が得られたと推測される。



ウレタン先入れ

<図 21. 作製後 3 ヶ月経過した各塗料の外観比較>

以上の結果より、ディスパーでの分散手法は、CMC/CNF 水溶液にバインダー⇒LFP⇒導電剤の順に添加し分散処理する方法が今のところ最適な手法であると考えられる。これまでの結果より、CMC/CNF は LFP より導電剤に吸着しやすいと考えられるため、先に導電剤を添加すると CMC/CNF の大部分は導電剤に吸着し、LFP への分散寄与が減るため、膜結着力が弱くなると考えられる。

今回のディスパー分散条件は他分散手法と比較して LFP の分散性が若干不足しており、LFP の二次粒子がそのまま多く残っているために膜結着性が低くなっていると思われる。結着性については、ディスパー攪拌速度や塗料組成の変更により有る程度解決できると考えられる。

なお、現行有機系との比較として PVDF/NMP 系でのディスパー分散塗料の作製も試みたが、分散処理 135 分後でも 50 μ m 以上の粗大粒子を多数確認した。さらに、作製した電極は結着力が < 0.01N/cm と非常に弱く、電池評価に使用できなかった。以上の結果から、少なくとも現在の塗料組成では有機溶剤系でのディスパー分散塗料作製は困難であると言える。このことから、CNF を用いる事でこれまで困難であったディスパー分散のみでの正極塗料化が可能であることを示すことができた。

2) 低粘度 CNF を用いたホモディスパー分散塗料の評価

<目的・手法>

通常品 CNF を用いたディスパー作製塗料では、他手法と比較して TI 値 6.6 と高くなる傾向が見られた。ロールコーターでの量産塗工においては、TI 値は 2~5 の間が望ましい。CNF は繊維長（アスペクト比）が大きいほど、チクソ付与機能が強いと言われている。従って本検討では、アスペクト比の小さい低分子量の低粘度 CNF を用いることで TI 値が低減できるか評価を行った。なお、低粘度 CNF の分散機能に関しては、2-3 項の導電剤分散試験にて通常品と同等以上である事を確認している。

<結果・考察>

低粘度 CNF を用いた各塗料粘度を表 16 に示す。低粘度 CNF を用いる事で正極水系塗料の TI 値は 6.6→4.2 へと低減することができた。一方、塗料粘度（特に低シェア時の粘度）は上昇する傾向が見られた。これは、導電剤分散評価時に同様に低粘度 CNF の方が高い粘度を示している事から、CNF/導電剤の相互作用が全体の粘度に影響していると考えられる。今後、分子量や表面構造などの異なる CNF を用いて再検証し、電極塗料添加剤として最適な CNF（TOCN）構造を明らかにする予定である。

<表 16. 低粘度 CNF を用いたディスパー分散塗料 粘度比較>

(a) CMC/CNF 1wt%水溶液の粘度評価

| CNF 品種 | | CMC のみ | CNF 通常品 | CNF 低粘度品 | | |
|---------------|-------|--------|---------|----------|-------|-------|
| CMC/CNF 比率 | | 100/0 | 90/10 | 90/10 | 80/20 | 70/30 |
| 粘度 [mPa・s] | 6rpm | 150 | 1729 | 510 | 2162 | 4540 |
| | 60rpm | 192 | 422 | 358.3 | 676 | 813 |
| TI 値 | | 0.8 | 4.1 | 1.4 | 3.2 | 5.6 |

(b)導電剤分散塗料の粘度評価(濃度:12wt%)

| CNF 品種 | | CMC のみ | CNF 通常品 | CNF 低粘度品 | |
|---------------|-------|--------|---------|----------|-------|
| CMC/CNF 比率 | | 100/0 | 90/10 | 90/10 | 80/20 |
| 粘度 [mPa・s] | 6rpm | 8600 | 30700 | 32100 | 39000 |
| | 60rpm | 3390 | 6660 | 6170 | 7060 |
| TI 値 | | 0.8 | 2.5 | 4.6 | 5.2 |

(c)LFP 分散塗料の粘度評価(濃度:51wt%)

| CNF 品種 | | CMC のみ | CNF 通常品 |
|---------------|-------|--------|---------|
| CMC/CNF 比率 | | 100/0 | 90/10 |
| 粘度 [mPa・s] | 6rpm | 1750 | 18400 |
| | 60rpm | 1560 | 4880 |
| TI 値 | | 1.1 | 3.8 |

(d)LFP+導電剤+バインダー塗料の粘度評価(濃度:51wt%)

| CNF 品種 | | CMC のみ | CNF 通常品 | CNF 低粘度品 |
|---------------|-------|--------|---------|----------|
| CMC/CNF 比率 | | 100/0 | 90/10 | 90/10 |
| 粘度 [mPa・s] | 6rpm | 6900 | 8596 | 11100 |
| | 60rpm | 2360 | 1293 | 2660 |
| TI 値 | | 2.9 | 6.6 | 4.2 |

2-5. CNF 水系正極の電池特性評価

2-4 章で作製した電極を正極に用いてコインセル冶具（有限会社トムセル製）によりコイン型電池を作製し、電池特性評価を行った。対極は Li 箔、電解液は 1 M LiPF₆ in EC/EMC(30/70(v/v))+1 wt% VC を用いた。

コインセル電池特性評価において、CNF を用いた水系正極が有機系と同等以上の 10C 放電性能を示すことを目標に下記検討を実施した。

2-5-1. 塗工重量・作製手法・バインダー違いの比較

<結果・考察>

まず、塗工重量、作製手法（フィルミックス/プラネタリー）、バインダー一品種違いの評価をレート試験により実施した。結果を表 17 に示す。充放電容量値はどの条件でも理論値程度出ていることから、作製した水系正極はいずれも電池として正常に機能していることが分かる。ハイレート条件での放電性能比較結果を図 22 に示す。

まず同条件での塗工重量比較（②5.8mg/cm²と⑤11.1mg/cm²）を行ったところ、薄目付けである②の方が良好な特性を示した。電極厚みが薄いほど Li イオンの移動、および活物質への挿入・脱離反応が起こりやすくなるため、ハイレート条件でも高容量を保持できたと考えられる。

次に、同条件下での作製手法比較(⑥フィルミックスと⑩プラネタリー)では、10C から⑥の方が高い容量保持率を示した。前章の電極評価よりどちらも活物質の分散性は良い状態であったため、プラネタリー品は高シェア分散による悪影響が考えられる。LFP は電子伝導性が極めて悪いことから活物質表面にカーボンコートされているが、表面のカーボン被覆が破壊されると電子伝導性が低下する可能性がある。本結果から、LFP 系の塗料作製には分散シェアの調整が必要であることが分かった。

最後に、バインダー種比較を行った。本検討では同重量の電極が得られなかったため、参考比較ではあるが、10C 以上の放電条件において、PVDF<水系アクリル<水系ウレタンの順に良好な性能が示された。また、CNF の有無による性能面の明確な差異は本評価ではみられなかった。

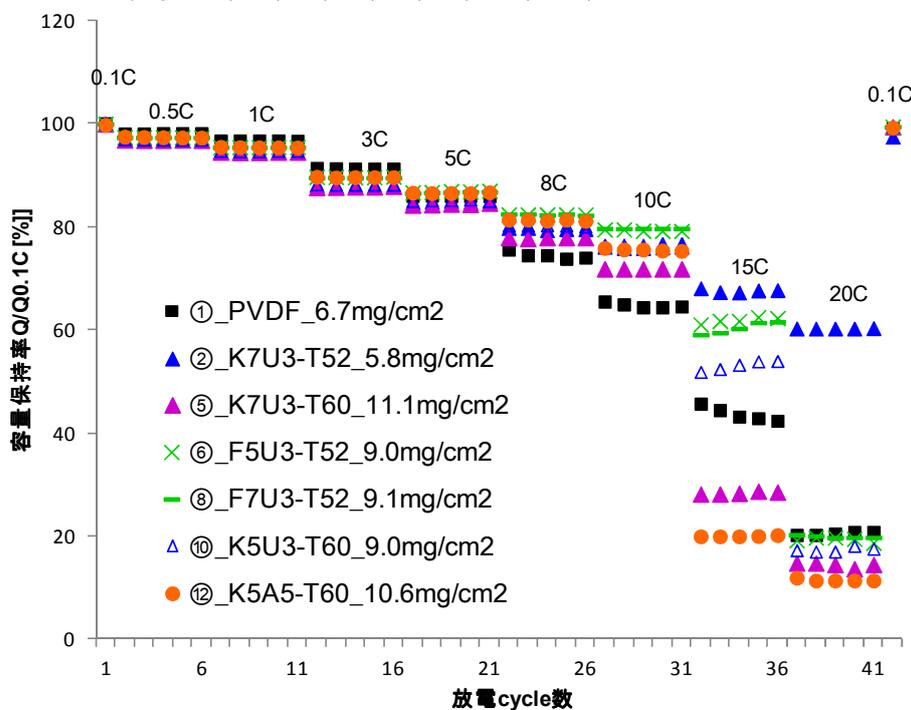
<表 17. コインセル結果：塗料固形分・塗工重量・作製手法違いの比較>

| 電極作製手法 | F | P-K | P-K | F | F | P-K | P-K |
|-------------------------|-------|--------------------|--------------------|------------|--------------------|------------|------------|
| 使用バインダー | PVDF | 水系U CMC/ CNF | 水系U CMC/ CNF | 水系U CMC | 水系U CMC/ CNF | 水系U CMC | 水系A CMC |
| No. | ① | ② | ⑤ | ⑥ | ⑧ | ⑩ | ⑫ |
| 理論容量値/mAh | 1.115 | 0.853 | 1.583 | 1.294 | 1.294 | 1.294 | 1.5 |
| 2nd充電容量/mAh | 1.084 | 0.831 | 1.535 | 1.293 | 1.299 | 1.267 | 1.492 |
| 2nd放電容量/mAh | 1.087 | 0.822 | 1.295 | 1.295 | 1.301 | 1.269 | 1.495 |
| 塗工重量/mg/cm ² | 6.7 | 5.8 | 11.1 | 9 | 9.1 | 9 | 10.6 |
| 2nd充放電効率/% | 100.2 | 98.9 | 84.4 | 100.1 | 100.2 | 100.1 | 100.1 |
| 2nd放電容量/mAh/g | 156 | 154 | 155 | 160 | 161 | 157 | 159 |
| 結着性評価/N/cm | | 0.383 | 0.209 | 0.376 | 0.799 | 0.24 | 0.984 |
| 塗料固形分/% | | 52 | 60 | 52 | 52 | 60 | 60 |
| 10C放電時の 容量保持率/% | 65.4 | 76 | 71.8 | 79.4 | 79.6 | 76.4 | 75.8 |
| 20C放電時の 容量保持率/% | 20.2 | 60.2 | 14.7 | 19.1 | 20.2 | 17.2 | 11.9 |

*電極作製手法 F：フィルミックス P-K：プラネタリー（固練り）

*バインダー：水系ウレタン(U), 水系アクリル(A), CMC/CNF=0.9:0.1

<評価条件>充電:0.5C CC 4V、放電:0.1C⇒20C⇒0.1C CC 2V 各1or5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, 15.0, 20.0)



<図 22. レート試験結果 塗料固形分・塗工重量・作製手法違いの比較>

2) 各種 DKS 正極バインダー(水系ウレタン)の評価

<目的・手法>

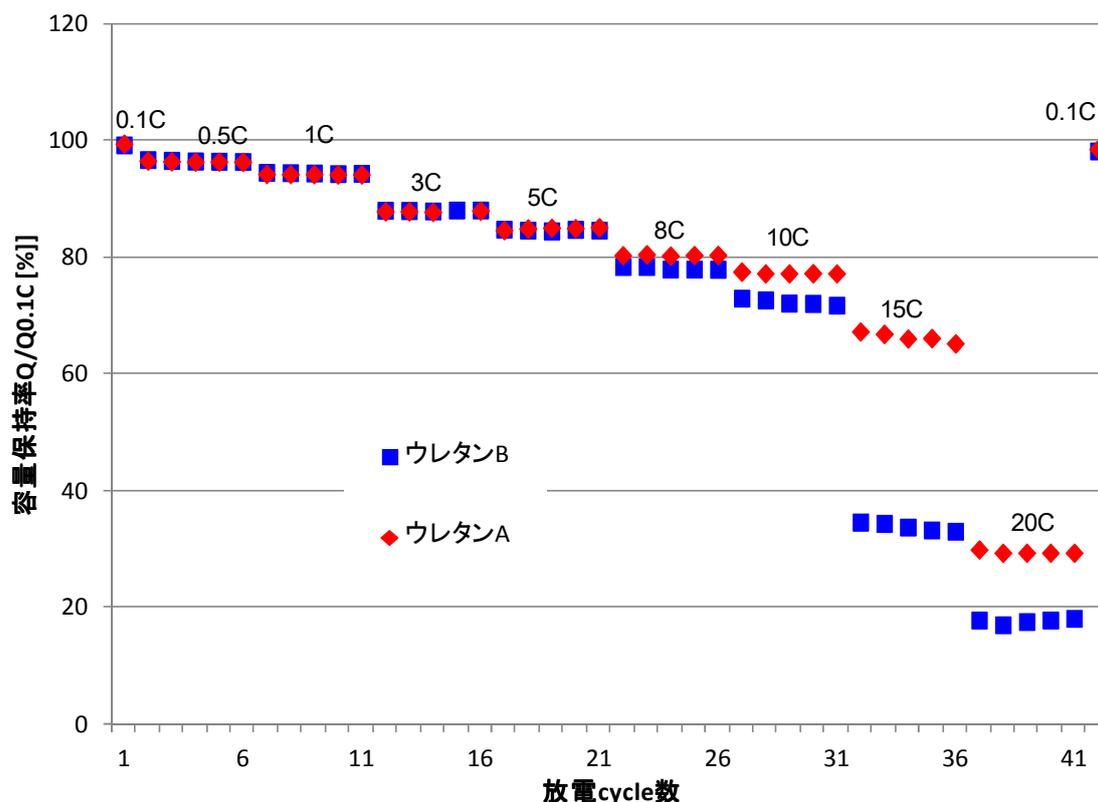
本項では、DKS のウレタンバインダー2 種(A)、(B) を用い、プラネタリー法で作製した電極(表 14) を用いてコインセル評価を実施した。基本的な電極組成は表 6 に示すものと同じである。(塗工重量：8.1mg/cm²)

<結果・考察>

検討結果を表 18、図 23 に示す。本評価では CNF を含む系は電極、電池作製時の問題でセルが短絡し、正確な結果を得られなかったため、CMC のみの評価結果のみ抜粋している。5C まではバインダー種による大きな差が見られなかったものの、8C 以降のハイレート条件でウレタン A が良好な容量保持率を示した。バインダーの構造・性質が高速放電性能に影響していることが考えられる。ウレタン B は粒子径が小さく、酸価が高いことから、活物質・導電助剤間への吸着によるイオン移動、あるいは電子移動阻害の可能性が推測される。以上の結果より、プラネタリー法で作製した電極については、ウレタンバインダー種による性能の違いが見られた。

<表 18. コインセル評価結果まとめ：ウレタンバインダー品種違い評価>

| 使用バインダー | ウレタンB | | ウレタンA | |
|-------------------------|-------|-------|-------|-------|
| | 分散剤 | CMC | CMC | CMC |
| 加熱温度[degree] | | 100 | 100 | 120 |
| セルNo | | 1 | 6 | 7 |
| 理論容量値/mAh | | 1.25 | 1.25 | 1.25 |
| 2nd電容量/mAh | | 1.26 | 1.23 | 1.27 |
| 2nd放電容量/mAh | | 1.26 | 1.24 | 1.28 |
| 塗工重量/mg/cm ² | | 8.1 | 8.1 | 8.1 |
| 2nd充放電効率/% | | 100 | 101 | 101 |
| 2nd放電容量/mAh/g | | 161 | 159 | 165 |
| 結着性評価/N/cm | | 0.271 | 0.131 | 0.075 |
| 塗料固形分/% | | 60 | 60 | 60 |
| 10C放電時の容量保持率/% | | 73 | 77 | 77 |
| 20C放電時の容量保持率/% | | 18 | 31 | 23 |



<図 23.レート試験結果：水系ウレタンバインダー種比較（CMC系）>

2-5-2. ディスパー作製電極の電池評価

1) 通常品 CNF を用いた、正極比較(水系 vs 有機溶剤系)

<目的・手法>

本項では CNF の分散・安定性を活かした、ホモディスパーのみで作製した塗料・電極を評価した。あわせて有機系と水系塗料の性能比較を行った。PVDF バインダーを用いた有機系電極に関しては、前述の通り、ディスパーのみでは作製できなかったために、フィルミックス法で作製した塗料・電極を用いた。電極組成は表 6 に示す組成と基本的に同じである。溶剤系塗料の場合、バインダー兼分散剤として市販の PVDF を水系と同じ合計 4 部用いた。

<結果・考察>

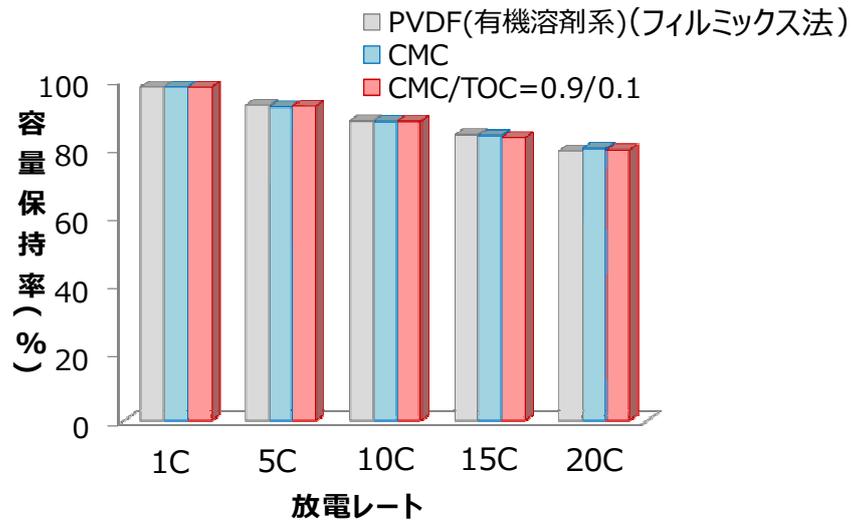
評価結果を表 19 にまとめる。本検討は以前結果 (8mg/cm²) よりも少ない塗工重量 (5.8mg/cm²) での比較となったため、全体的に放電容量保持率が高めに出ているが、水系電極は有機系と同等の 10C、20C 放電性能を示した。

また、水系電極において CNF の有無による性能差は見られなかったが、過去データのプラネタリー品 (No.⑦) と比較すると 10%以上容量保持率が向上していた。上記のプラネタリー処理品は高シェア分散条件で作製したため、活物質 (LFP) の二次粒子が破壊され、LFP とバインダーとの接着面積が増え、結着性は上がったが、活物質表面の導電パスが破壊され、容量低下に繋がったと考えられる。

本実験ではバインダーとしてウレタン B を使用したが、前項の結果と異なり、CNF 添加による結着性の向上が見られ、同じ塗工重量の No.7 (プラネタリー処理/ウレタン A) より良好な放電特性を示している。今回のプラネタリー法の場合、LFP 粒子表面が破壊されて活性面が発生しており、そこにバインダーが付着し、電池性能が低下したと推測される。ウレタン B の方がその活性面に吸着しやすく、より性能低下が起こりやすいと考えられる。よって、分散シェアの高くない手法であれば、水系ウレタンバインダー種で大きな性能の差は見られないと推測される。

<表 19. コインセル結果：ディスパー作製電極の電池評価>

| 塗料作製機器 | ディスパー | | フィル ミックス | プラネタリー 固練り |
|-------------------------|-------|---------|-------------|---------------|
| 使用バインダー | ウレタンB | | PVDF | ウレタンA |
| 分散剤 | CMC | CMC/CNF | | CMC/CNF |
| No. | ① | ④ | ⑤ | ⑦過去データ |
| 理論容量値/mAh | 0.895 | 0.909 | 0.909 | 0.853 |
| 2nd電容量/mAh | 0.900 | 0.882 | 0.985 | 0.831 |
| 2nd放電容量/mAh | 0.900 | 0.882 | 0.985 | 0.822 |
| 塗工重量/mg/cm ² | 5.8 | 5.8 | 5.8 | 5.8 |
| 2nd充放電効率/% | 100.0 | 100.1 | 100.1 | 98.9 |
| 2nd放電容量/mAh/g | 161 | 155 | 173 | 154 |
| 結着性評価/N/cm | 0.032 | 0.085 | 0.07 | 0.383 |
| 塗料固形分/% | 51.4 | 49.6 | 47.6 | 52 |
| 10C放電時の 容量保持率/% | 87.8 | 87.8 | 88.0 | 76.0 |
| 20C放電時の 容量保持率/% | 79.9 | 80.1 | 79.2 | 60.2 |

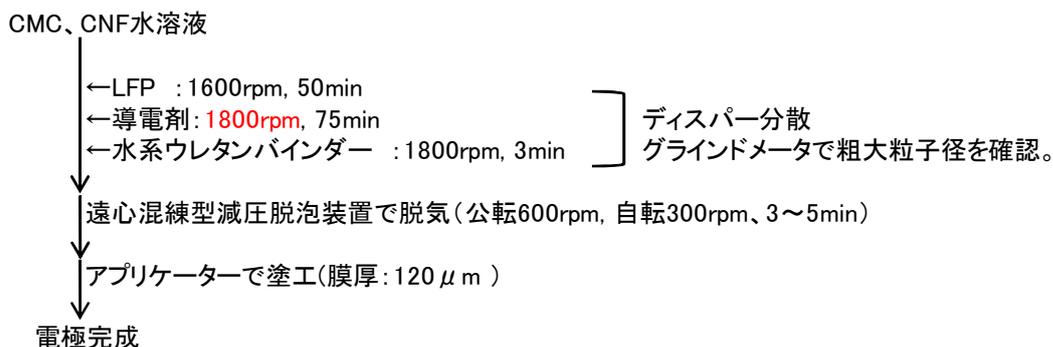


<図 24. ディスパー作製電極の電池レート試験評価>

2) 低粘度 CNF による検討

<目的・手法>

本項では通常品の CNF と低粘度 CNF を用いた電極の性能比較を行った。低粘度 CNF を使用する事ができれば、塗料 TI 値を低減できるほか、塗料作製時の粘度も低減できるため、メリットが大きい。低粘度 CNF を用いた塗料作製条件を図 25 に示す。電極組成は表 6 と基本的に同じであるが、バインダーは全てウレタン A を使用した。



<図 25. 低粘度 CNF を用いた塗料作製条件>

使用する CNF によって塗料粘度、TI 値が異なるため、攪拌シェアを合わせるためにホモディスパーの攪拌回転数を変えて塗料を作製した。(通常 CNF 基準 : 2,500 rpm、低粘度 CNF 基準:1,800 rpm) 比較として、CMC のみでもそれぞれの回転数を合わせた塗料、電極を作製した。また No.10 はバインダーを分散処理より前に入れて作製したサンプルである。

<結果・考察>

作製した電極の基礎物性およびレート試験結果を表 20 に示す。低粘度 CNF 品の場合、通常 CNF でみられた CNF 添加による結着性向上効果は見られなかった。原因として、次の 3 点が可能性として挙げられる。

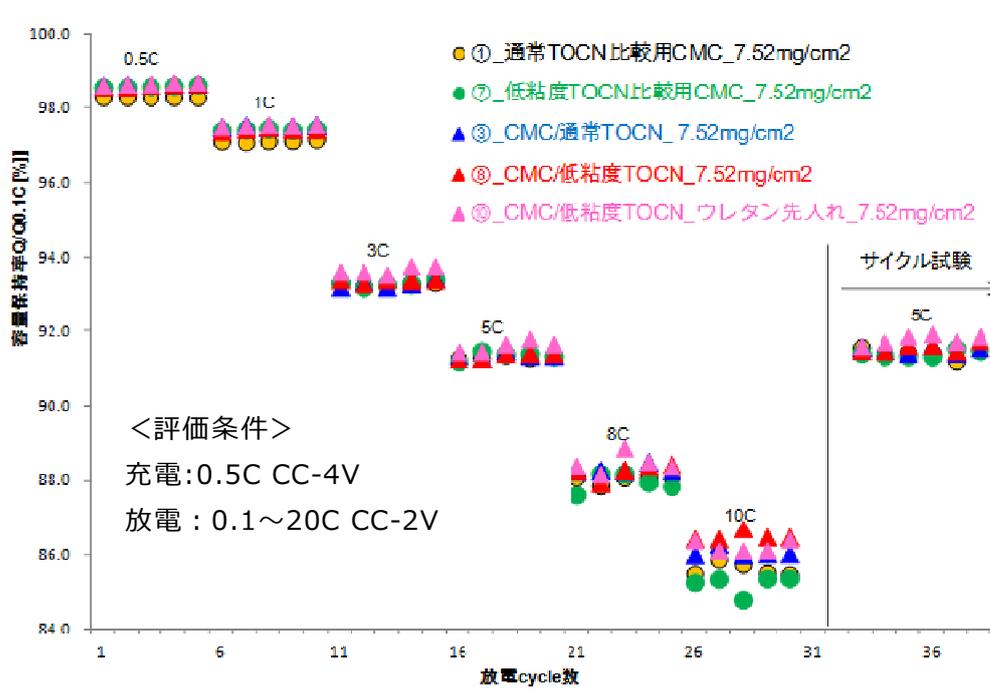
- 1)低粘度 CNF は分子鎖が短いため、バインダー相分離抑制効果が低い。
- 2)攪拌速度を下げたことで LFP 二次粒子の破壊が少なくなり、バインダーと LFP の接着点が減少した。
- 3)CNF の分子鎖が短くなることで、基材との接着効果が低下した。

これらは推測であるため、分子量など物性の異なる CNF にて比較し、解析を行う予定である。

<表 20. 低粘度 CNF を用いたディスパー作製電極の電池評価まとめ>

| 作製手法 | ディスパー | | | | |
|---------------------------|--------------|---------------------|--------------|---------------------|---------------------|
| | 2500rpm | | 1800rpm | | |
| バインダー種 | CMC (比較用) | CMC/CNF =0.9/0.1 | CMC (比較用) | CMC/CNF =0.9/0.1 | CMC/CNF =0.9/0.1 |
| CNFグレード | - | 通常品 | - | 低粘度品 | 低粘度品 |
| ウレタン添加タイミング | 分散後 | | 分散後 | | 分散前 |
| セルNo. | ① | ③ | ⑦ | ⑧ | ⑩ |
| 理論容量値/mAh | 1.17 | 1.17 | 1.17 | 1.17 | 1.17 |
| 2nd充電容量/mAh | 1.196 | 1.209 | 1.201 | 1.193 | 1.183 |
| 2nd放電容量/mAh | 1.198 | 1.212 | 1.207 | 1.198 | 1.185 |
| 合材塗工重量/mg/cm ² | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 | 7.5 |
| 2nd充放電効率/% | 100.2 | 100.2 | 100.5 | 100.4 | 100.2 |
| 2nd放電容量/mAh/g | 164 | 166 | 162 | 159 | 162 |
| 結着性評価/N/cm | 0.04 | 0.08 | 0.03 | 0.03 | 0.04 |
| 塗料固形分/% | 51 | 50 | 51 | 51 | 52 |
| 10C放電時の 容量保持率/% | 85 | 86 | 86 | 86 | 86 |

レート試験の結果を図 26 に示す。CNF 品種、ウレタンバインダー添加タイミングによる大きな性能差は見られなかったが、10C 放電時の容量保持率が 86%と高い値を示した。前項の検討(表 19)にて、塗工重量 5.8mg/cm²で PVDF 系、CMC/CNF 系ともに 10C 放電時の容量保持率:88%であった事から、塗工重量の差を勘案すると、表 20 の系でも水系電極は有機系電極と同程度の性能を示すと考えられる。

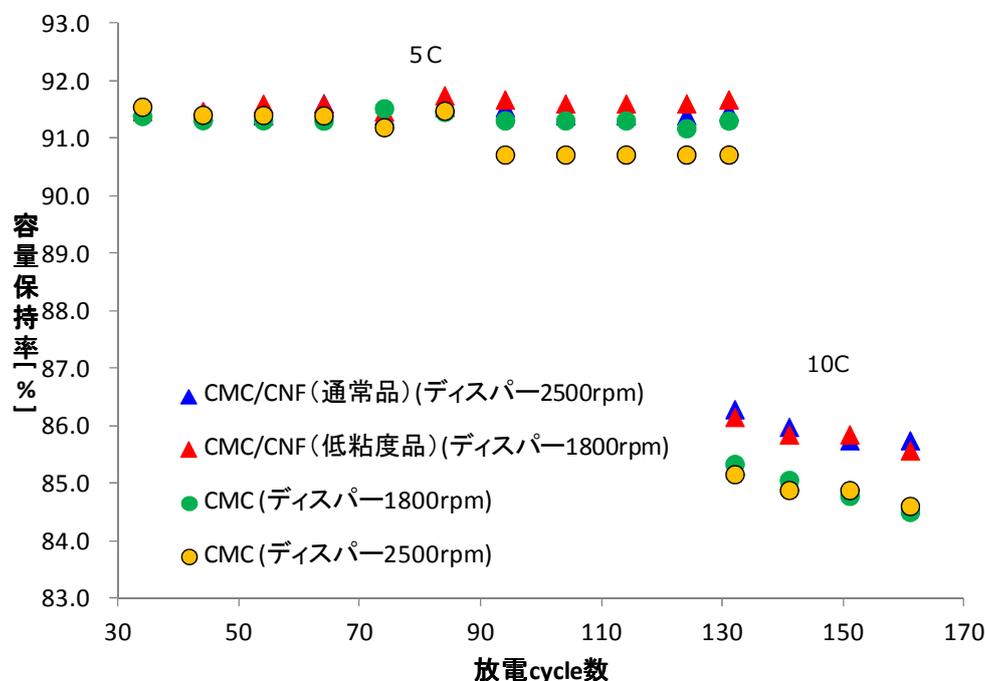


＜図 26. 低粘度 CNF を用いたディスパー作製電極のレート特性比較＞

5C および 10C 放電条件でのサイクル試験結果を図 27 に示すが、10C 放電サイクル評価にて、CNF を含むサンプルの方がわずかに高い容量保持率を示した。理由としては、2-4 章でも示したように、CNF 添加により導電剤の分散性が向上し効率的な導電パスが形成されていること、バインダーの分散性が向上し、電極抵抗が低下した事などが考えられる。

サイクル試験

＜評価条件＞充電:1C CC 4V、放電:5C CC 2V, 34-131cycle, 10C CC 2V, 132-163cycle



＜図 27. ディスパー作製電極セルの 5C/10C サイクル特性比較＞

以上の結果より、低粘度 CNF を使用した電極は CMC+CNF 通常品、CMC 単独系とほぼ同等の性能を示すことを確認した。さらに、CNF を含有することでハイレート条件における電池寿命が向上する可能性が示された。

また、現行の条件は有機溶媒系電極に合わせ、導電助剤を全固形分中 10wt% と多く配合している。CNF の高い分散性を活用する事で、より少ない導電助剤でも有効に電池が動作する可能性も考えられる。今後、導電助剤の配合率を変えて評価を行い、CNF 添加効果のさらなる明確化を行う所存である。

2-6. 結果まとめと来年度方針

今期の検討結果概要を項目毎に下記に示す。

①CNF複合材料の基礎物性

- ・ バインダー/CMC/CNF=2~3/0.9~0.95/0.1~0.05の配合比において、CNF複合化により膜の強度、伸度が向上した。
- ・ バインダー/CMC混合水溶液にCNFを配合することで、バインダーの相分離が抑制されることを確認した。

②CNFによる分散促進効果

- ・ 分散剤としてCMCにCNFを少量添加することで、導電助剤の分散時間を半減できることを見出した。さらに、分散安定性も向上する事を確認した。

③塗料・電極基礎物性評価

- ・ CMCにCNFを併用する事で、汎用的なホモディスパーのみで水系LFP正極塗料が作製できる事を見出した。さらに、低粘度CNFの使用により塗料TI値を低減することができた。
- ・ 当社水系ウレタンバインダー（A）+CMCの系にCNFを添加する事で、電極結着性が向上することを確認した。電極中のバインダー偏在がCNFにより抑制されていると考えられる。

④電池特性評価

- ・ コインセル評価において、CNF含有水系正極は、有機系と同等以上の電池性能（10C/20C放電容量保持率）を示すことを確認した。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。
- ・ ディスパー分散方法について、CMC/CNF水溶液にバインダー⇒LFP⇒導電剤の順に添加し、分散処理する方法が今のところ最適な手法である。攪拌条件や塗料組成比は今後最適化予定である。
- ・ 以上の結果から、LFPを用いたCNF水系正極塗工液について、十分な分散性、塗料安定性が得られ、アイドリングストップ車用LIBに必要な高速放電性能を示すことをコインセルにて確認することができた。

来期の方針を下記に示す。

- ・ CNFの特異的な分散性を活かし、高性能・難分散性の活物質、導電助剤との組み合わせ検討を行い、CNF添加効果のさらなる明確化を行う。
- ・ CNFを用いた高入出力仕様LIB水系化正極にて、導電剤、CNF及びバインダー種類、添加量の適性化を行い、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。
- ・ これまでの知見を元に、EV向け高容量仕様（電極重量：~13mg/cm²）での電極組成の適正化を行い、CNF含有水系電極にて溶剤系と同等以上の放電特性を実現する。

3. 次世代電池構成材料への CNF 適用探索

セルロースナノファイバー（本章では CeNF と略す）の高増粘性や高強度といった特性を活用し、リチウムイオン二次電池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させることにより、重量減量を実現して同等性能が得られる二次電池を提案する。今年度は昨年度に引き続き高容量電極用バインダーへの応用検討を行った。

3-1. シリコン系高容量負極用バインダーへの応用検討

<目的>

シリコン系負極のひとつである 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。ただ、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の剥離が起りやすい。そこで、高結着性の水系バインダーを開発することで、高容量化と長寿命化の両立を図った。

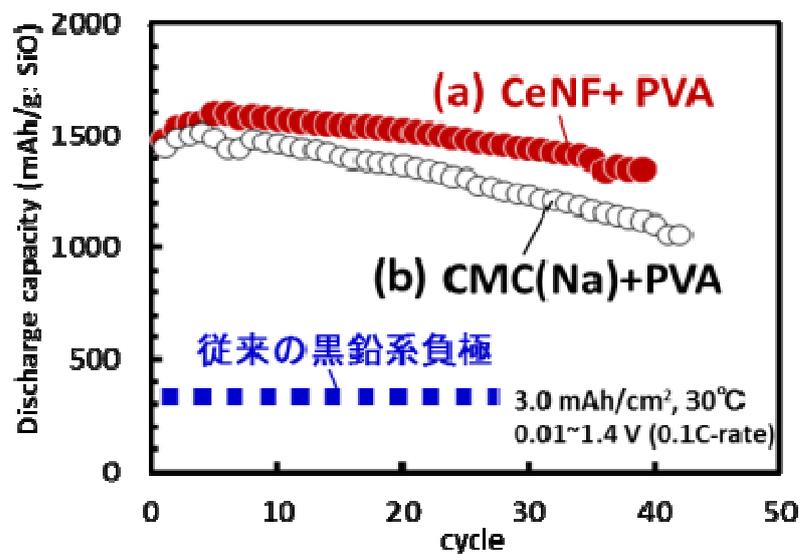
<手法>

試験負極（3.0 mAh/cm²）は、SiO（A 社品）と気相成長炭素繊維、アセチレンブラック（AB）、水系バインダーからなるスラリー（電極組成 88:1:3:8 wt.%）を厚さ 40 μm の銅箔に塗工し、160°C で減圧乾燥することで作製した。水系バインダーには、ポリビニルアルコール（PVA）98 wt.% に CeNF またはカルボキシメチルセルロース（CMC）を 2 wt.% 添加したものをを用いた。

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 1 wt.%）、セパレータとして PP/PE/PP 微多孔膜とガラス不織布（GA-100）を用いて作製した。充放電試験は、環境温度 30°C、0.01- 1.4 V(vs. Li⁺/Li)、0.1C 率で充放電することで行った。

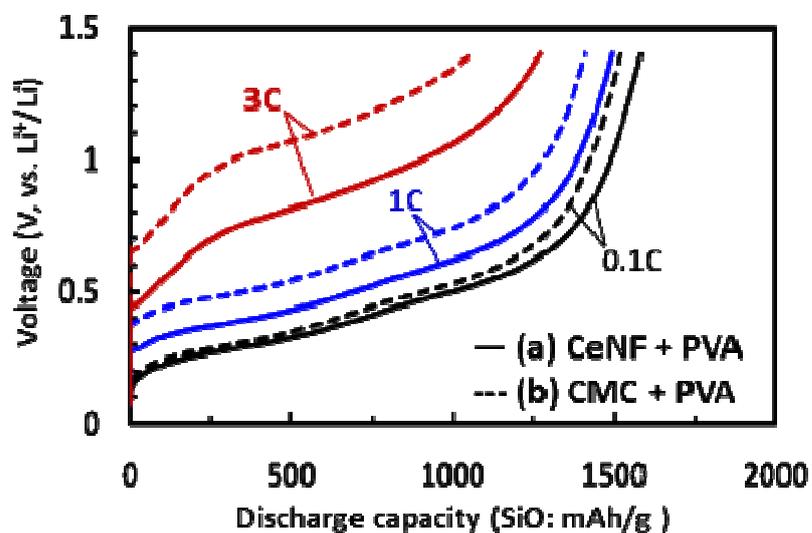
<結果・考察>

図 28 に、SiO 負極のサイクル特性を示す。水系バインダーとして PVA に CeNF を添加した電池(a)は、CMC を添加した電池(b)と比べて高い容量を維持した。この容量は、従来の黒鉛系負極と比べて、4 倍以上もの高い放電容量である。



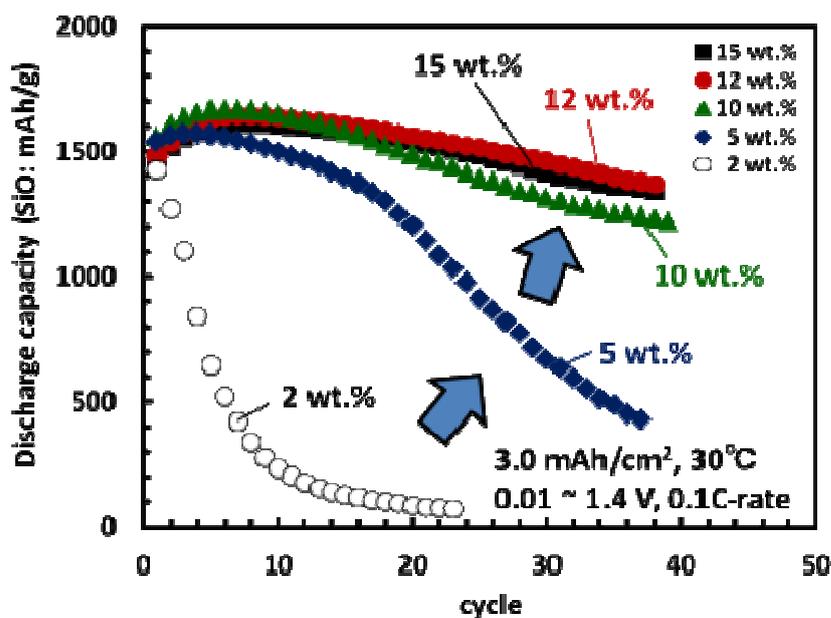
< 図 28. SiO 負極のサイクル特性 >

図 29 に、SiO 負極の高速放電特性を示す。CeNF を添加した電池(a)の方が、3C 条件放電で、分極が小さく、かつ放電容量が大きいことが分かった。



< 図 29. SiO 負極の放電負荷特性比較 >

バインダー量の最適化を図るため、各種の電極組成 (SiO: 導電剤: 水系バインダー= 96-x: 4: x wt.%; x= 2, 5, 10, 12, 15 wt.%) を検討した。図 30 に、バインダー量と SiO 負極のサイクル特性の関係を示す。これより開発した CeNF 添加バインダーを 10 wt.%以上添加することで比較的安定した容量を維持することが示唆された。



<図 30. バインダー量と SiO 負極のサイクル特性の関係>
 (SiO: 導電剤: Binder= 96-x: 4: x wt.%)
 (バインダー組成 PVA:CeNF= 98: 2 wt.%)

3-2. 高容量正極用バインダーへの応用検討

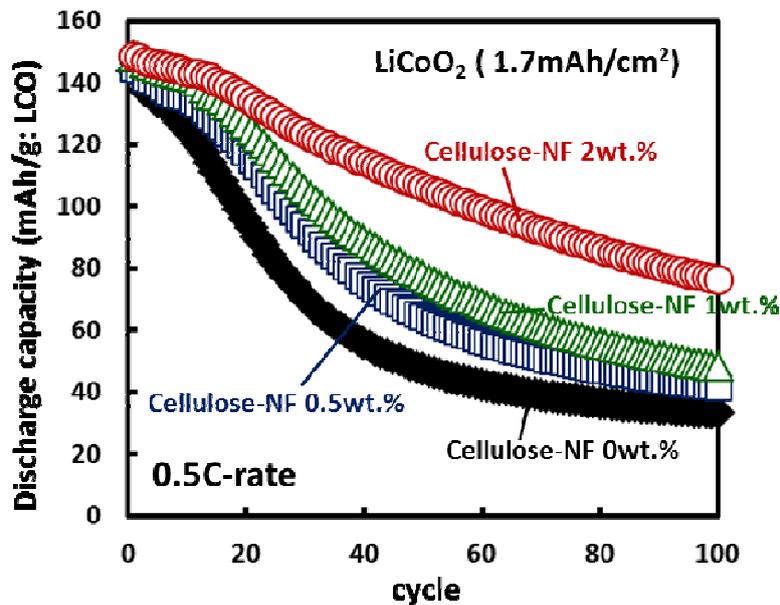
昨年度報告にて、高容量の正極活物質であるコバルト系電極 LiCoO₂ (以下、LCO) を用いた LIB において、水系アクリルバインダーに CNF を添加する事により、セルの寿命特性が向上する事を報告した。今回、これらの評価セルの出力特性を比較した。

<手法>

試験正極として、LCO/導電剤/水系アクリルバインダー/CNF=90/5/5-x/x (x=0~3) の組成からなるスラリーを作製した。スラリーを Al 箔 (膜厚 20 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。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°C、4.2 - 2.8 V cut off、0.5C 率で充放電することで行った。

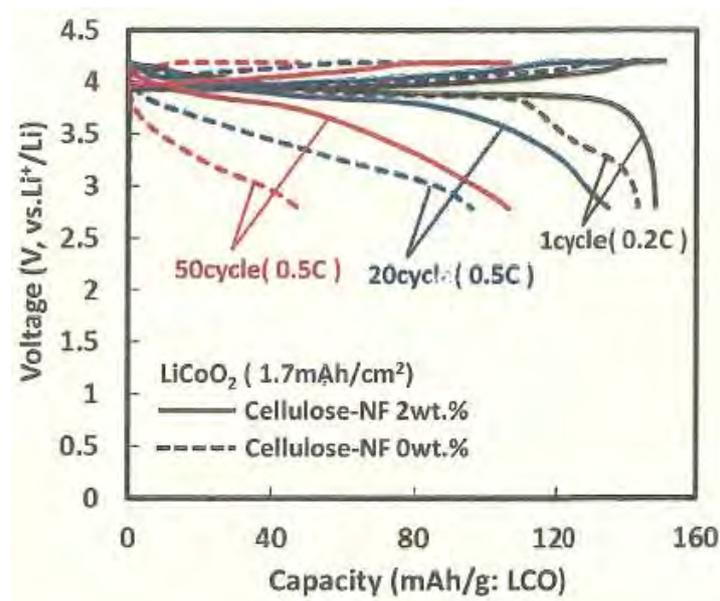
<結果・考察>

図 31 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 % 以上では塗料のチクソ性が高すぎる他、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。

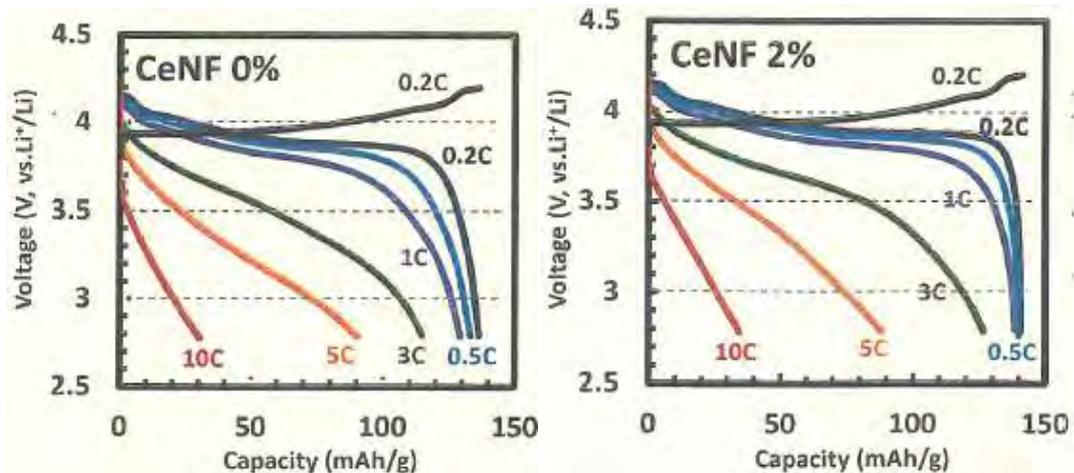


<図 31. LiCoO₂ 正極への CNF 添加量とそのサイクル特性>

図 32 に LCO 正極を用いたセルの 1/20/50 サイクル後の放電曲線を示す。CNF を 2wt% 添加したセルはレート特性、寿命特性共に改善されている事が分かる。図 33 に LCO 正極を用いたセルのレート特性を示す。CNF の添加量が増えるにつれて、より高い電圧で放電する事ができており、出力特性が改善している事が分かる。これは、CNF の添加により、水系アクリルバインダーの分散性が向上し、バインダーの偏在が抑制されたために、電池の内部抵抗が減少し、レート特性が向上したと考えられる、また、CNF は水系アクリルバインダーよりも低抵抗な材料であることも伺える。



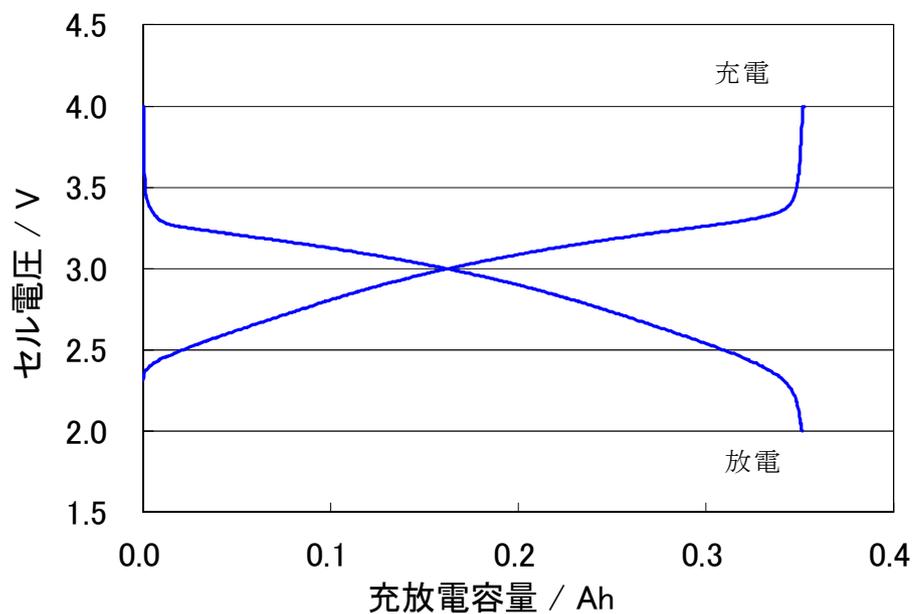
<図 32. LiCoO₂ 正極への CNF 添加量とそのレート特性比較>



<図 33. LiCoO₂ 正極への CNF 添加量とそのレート特性比較>

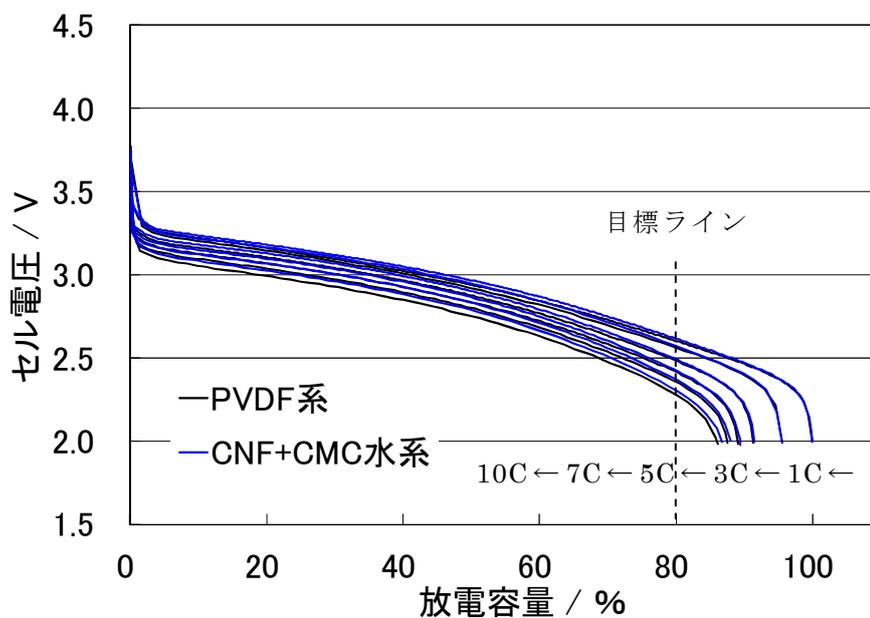
3-3. 結果まとめと来年度方針

CNF を高容量電極材料へ応用する検討を昨年度に引き続き行った。その結果、LCO のような高容量正極活物質に加え、シリコン含有系負極活物質の系においても CNF 添加による電池のサイクル特性と出力特性の改善効果を確認できた。この結果は正極だけでなく、高容量負極材料への CNF 適用可能性を示すものである。来年度も引き続き、高容量電極を始めとした、LIB 材料への CNF 適用可能性を広げるべく、各種検討を継続する予定である。



< 図 34. CNF+CMC 水系正極の 0.2CA 充放電曲線 >

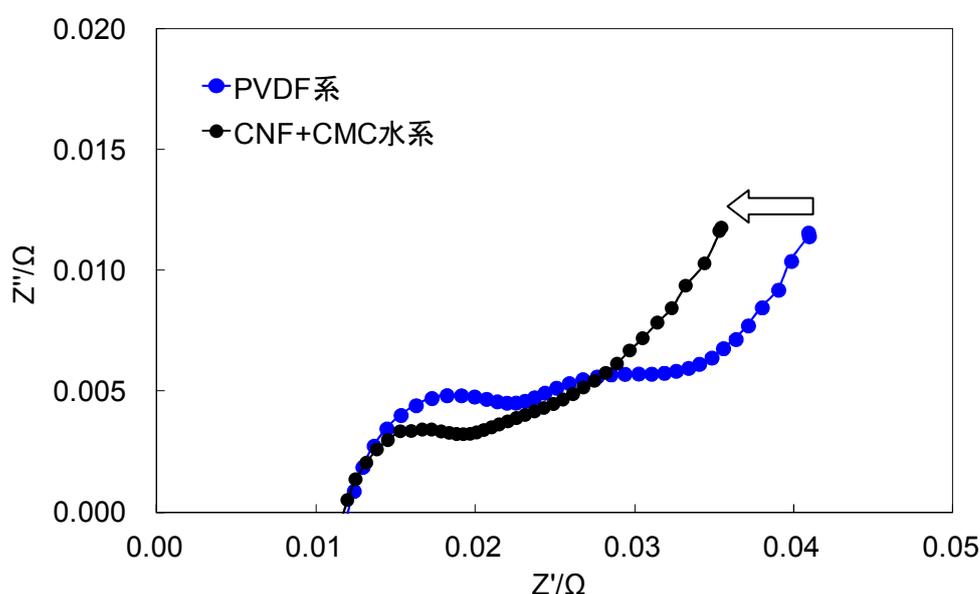
次に CNF+CMC 水系正極と PVDF 系正極における放電負荷特性を評価した。その放電曲線を図 35 に示す。



< 図 35. 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、CMF+CMC 水系正極セルにおける 5CA 放電保持率が 89 %、10CA 放電保持率が 85%以上を示した。これは PVDF 溶剤系正極セルと同等の性能であり、目標性能を達成する事ができた。

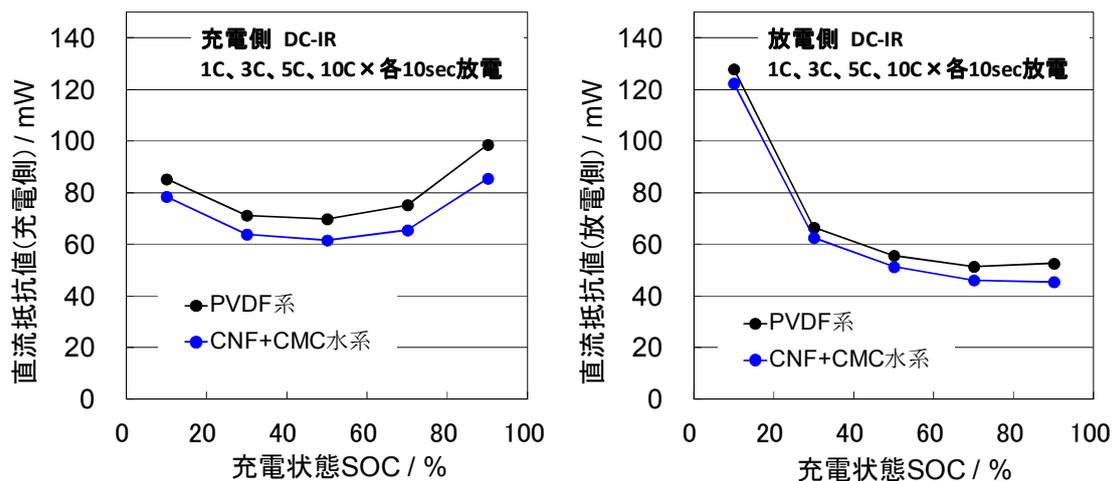
作製した各セルについて交流インピーダンススペクトル測定を行い、そのナイキストプロット結果を図 36 に示す。周波数 20 kHz~100 mHz の範囲で、印加電圧振幅は 10 mV(p-p) とした。横軸 Z' は抵抗成分、縦軸 Z'' はリアクタンスを示す。



< 図 36. CNF+CMC 水系及び PVDF 系正極積層セルのナイキストプロット >

CNF+CMC 水系および 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、半円弧成分は 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。

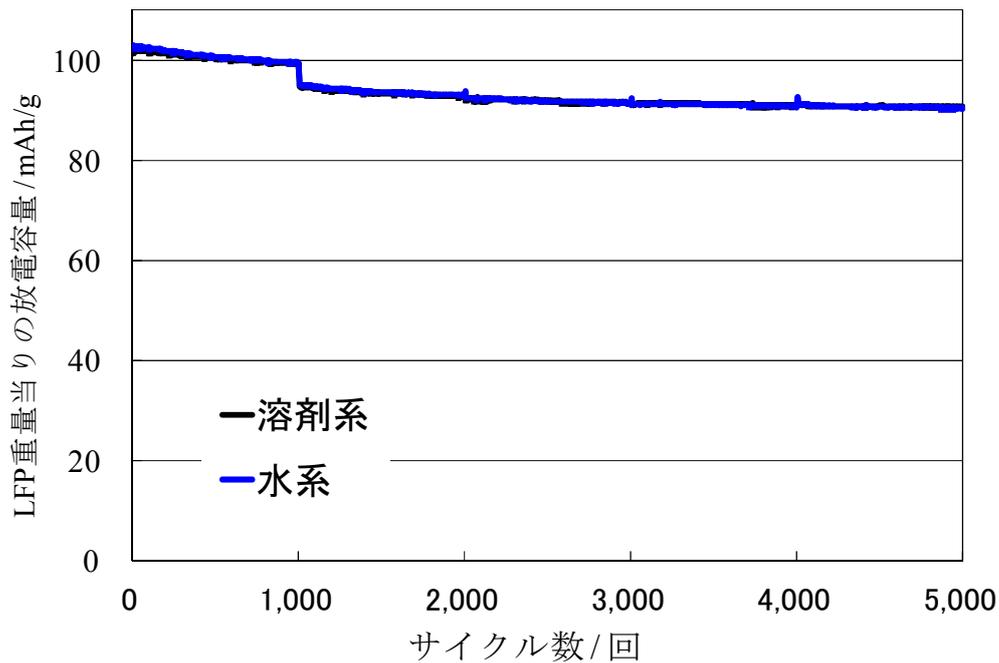
続いて各バインダー系における直流抵抗（DC-IR）測定結果を図 37 に示す。各充電状態（State of charge : SOC）における入出力特性として 1 CA、3 CA、5 CA、10 CA 条件での 10 秒間の放電パルスあるいは充電パルスにおけるセル電圧変化を測定し、各充放電レート 10 秒後の電圧上昇あるいは電圧降下量から DC-IR を算出した。



< 図 37. 各バインダー系における直流抵抗比較（左：放電、右：充電） >

PVDF 系正極と比較して CNF+CMC 水系化正極は、入力側、出力側いずれも直流抵抗値が低下することが確認された。

次に急速充放電サイクル特性試験を実施した。試験条件として、セル電圧範囲は 2.0-3.65V とした。また充放電レートは、サイクル数 1000 回までは充電・放電ともに電流値 3 CA、1001~5000 回までは電流値 5 CA の条件にて実施した。計 5000 cycle までの容量保持率の結果を以下の図 38 に示す。



< 図 38. 評価セルのサイクル特性（バインダー系 2 種/容量保持率） >

急速充放電サイクルの結果、5000 回でのサイクル容量保持率は 90 %以上と高い値を示した。CNF+CMC 水系正極のバインダー配合量は 3 部であり、溶剤系のバインダー配合量の 6 部よりも少ないにも関わらず、両者は同等の寿命特性を示した。

また、正極の水系化により低抵抗化の可能性が示されたことから、セル性能が同等の場合でも充放電時のセル発熱などでは有利になると考えられる。

4-2. 積層セルでの負極水系化評価

前年度（H27 年度）の報告にて高入出力特性を得るために負極活物質にアモルファス炭素を選定した。その負極設計として PVDF 系バインダーを用いた溶剤系塗料を選択していた。

本項では、負極についても水系化することを目的とし検討した。汎用の黒鉛系活物質はすでに水系化が実用化されているが、アモルファス炭素系活物質は吸湿性が高くセル性能に不具合が生じる等の課題があり本項にて評価を実施した。

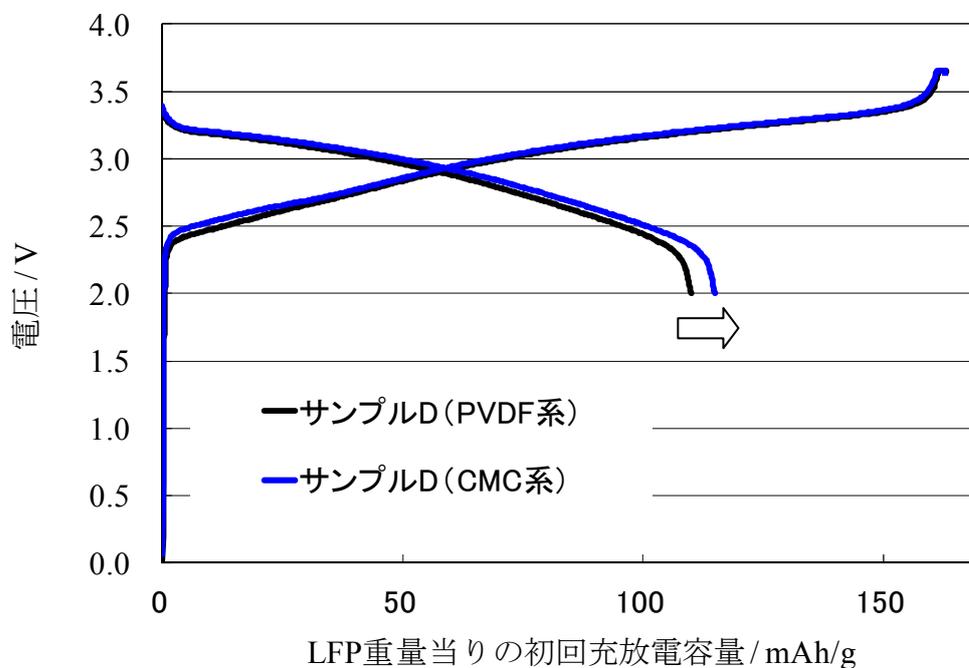
溶剤系負極及び水系負極をそれぞれ作製し、LFP 正極との組み合わせにて評価した。セル仕様は以下のとおりとし、設計容量は約 0.3 Ah とした。なお、負極のバインダー配合量は計 4 部とした。

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

《溶剤系負極》 アモルファス炭素 D：導電助剤：PVDF
= 95.5：0.5：4 (wt%)

《水系負極》 アモルファス炭素 D：導電助剤：CMC：バインダー Z
= 95.5：0.5：2：2 (wt%)

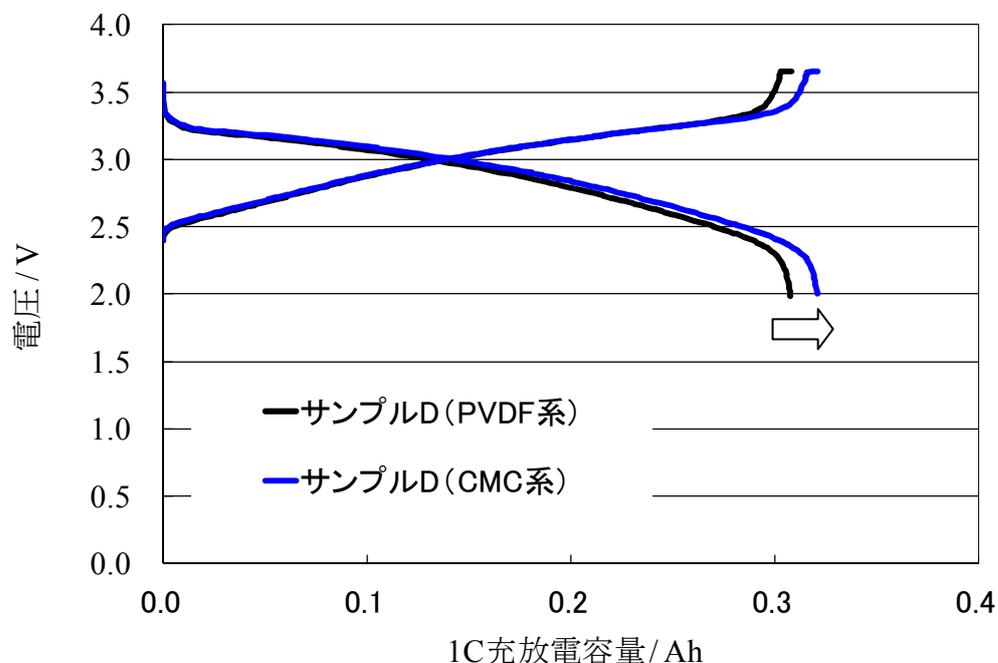
評価セルの初回充放電の結果を図 39 に示す。



< 図 39. 評価セルの 0.2 CA 初回充放電曲線（バインダー系 2 種） >

各評価セルの初期充放電試験（0.2C）を実施したところ、溶剤系負極と比較し水系負極は高い初回充放電効率を示した。

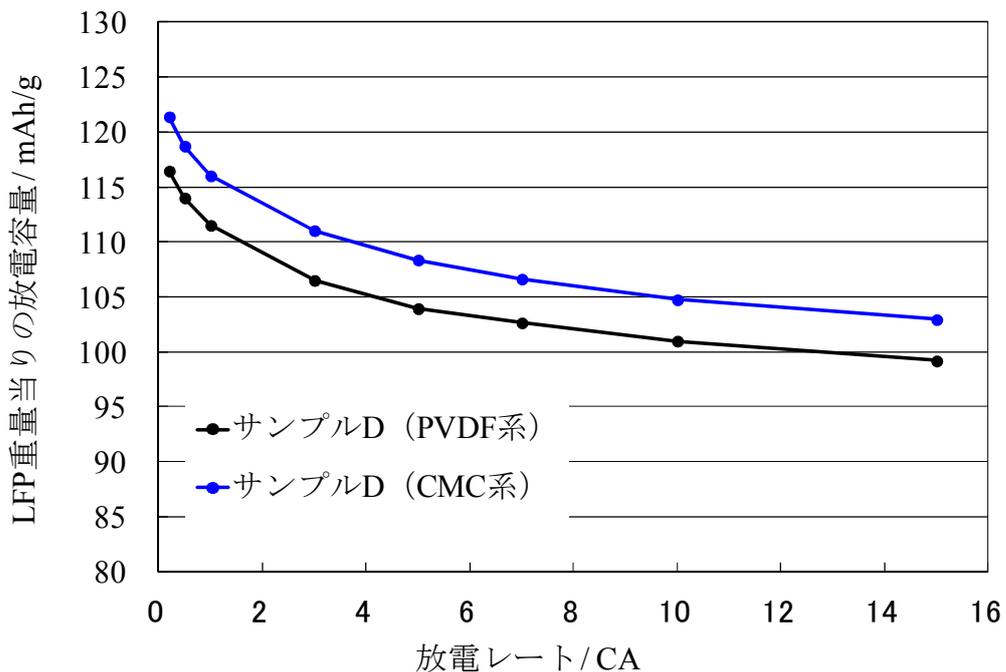
次に、評価セルの 1C 充放電曲線を図 40 に示す。



< 図 40. 評価セルの 1CA 充放電曲線（バインダー系 2 種） >

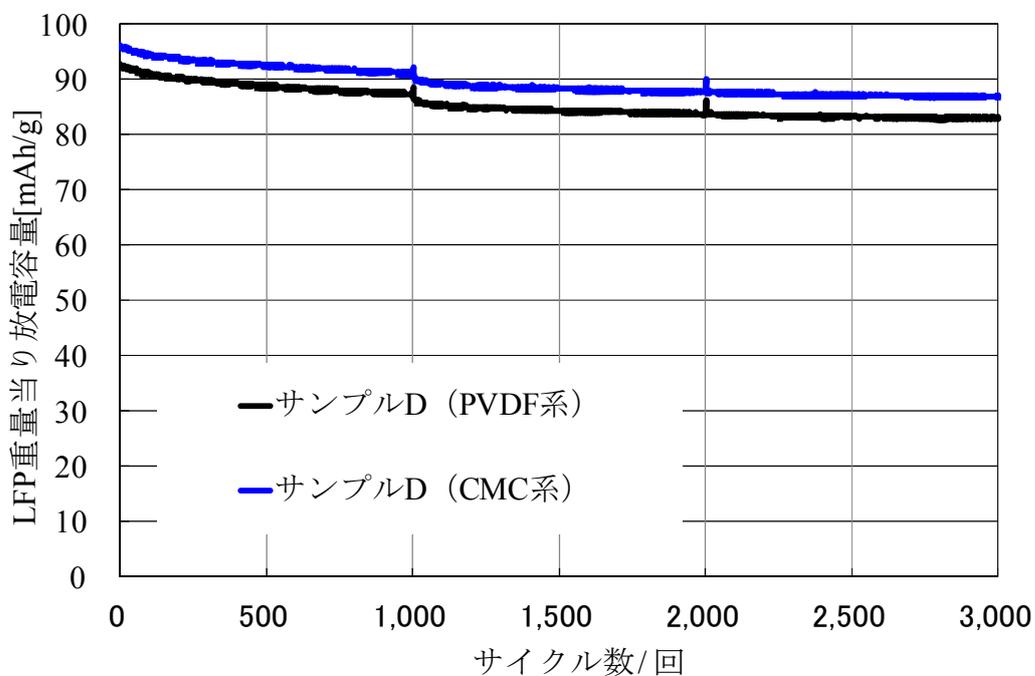
1C 充放電においても水系負極は溶剤系を上回る充放電容量を示し、充放電効率は約 100 %となった。

次に、15CA までの放電負荷特性試験を実施した結果を図 41 に示す。図中の放電容量は正極活物質重量当りの放電容量で示した。放電負荷特性試験においても、水系負極を用いた評価セルは溶剤系負極より高い放電容量を示した。



<図 41. 評価セルの放電負荷特性（バインダー系 2 種/容量保持率）>

次に 20℃環境下における 5C 充放電サイクル試験の結果を図 42 に示す。



<図 42. 評価セルの 5C 充放電サイクル特性（バインダー系 2 種/容量保持率）>

急速充放電サイクル特性においても、水系負極を用いた評価セルは溶剤系負極を上回る放電容量を示し、また 3000 cycle 後の放電容量保持率は溶剤系負極で約 89 %、水系負極で約 90%とほぼ同等の寿命特性となった。

以上の結果から、負極においても今回選定した活物質種では電極の水系化によってセル容量が向上し、結果としてセルエネルギー密度の向上が期待できると示唆された。

4-3. 積層セルにおける負極活物質の評価

前項において負極の水系化により放電容量の向上が確認されたが、本項では LFP 系セルの入出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 3 品種 (D, E, F) の水系化負極の積層セル評価を実施した。なお、負極のバインダー配合量は計 4 部とした。

評価に用いた負極活物質の仕様を以下に示す。(なお、負極活物質 H の比表面積のデータは不明)

評価負極活物質

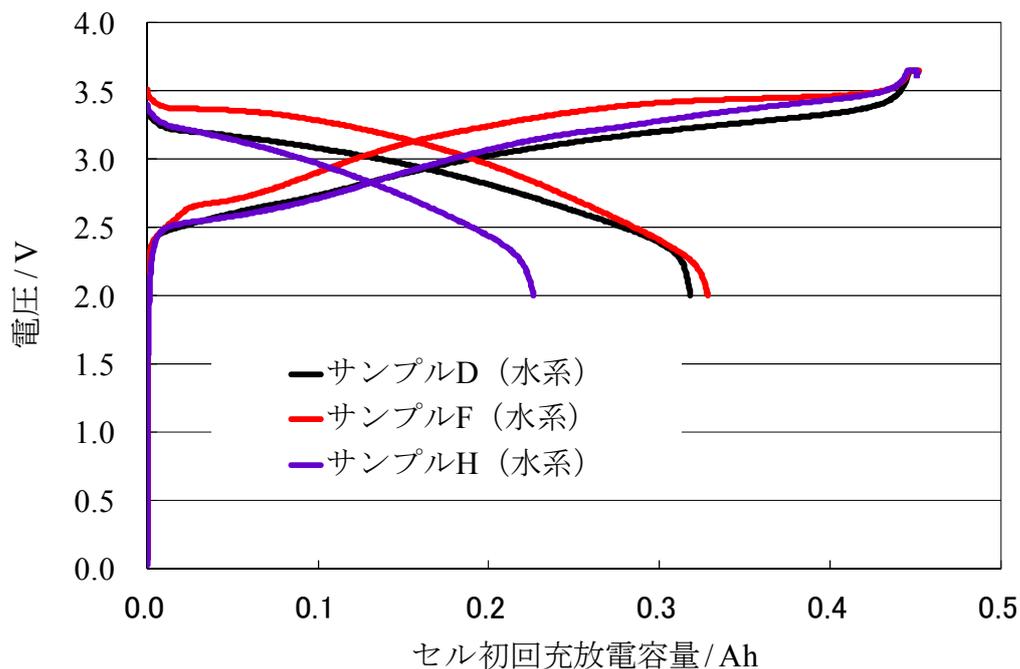
- ① 負極活物質 D (平均粒径 約 7 μ m BET 比表面積 約 3 m^2/g)
- ② 負極活物質 F (平均粒径 約 5 μ m BET 比表面積 約 7 m^2/g)
- ③ 負極活物質 H (平均粒径 約 2 μ m BET 比表面積 -----)

また、評価セルの電極組成は以下の通りとし、設計容量は約 0.3Ah とした。

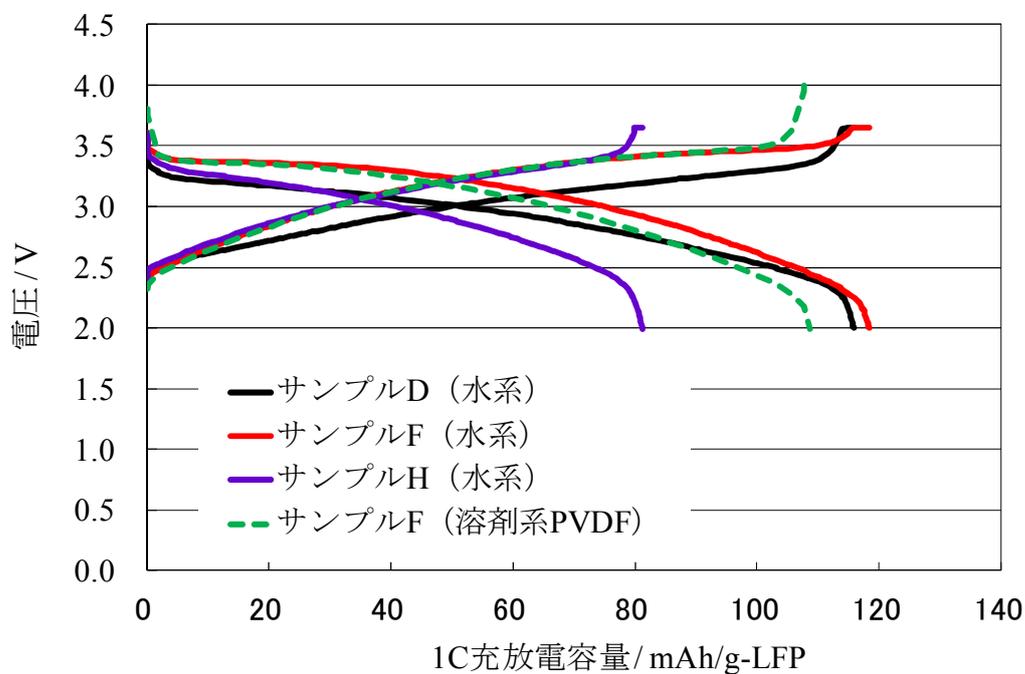
《正極》 LFP 活物質 : 導電助剤 : PVDF = 84 : 10 : 6 (wt%)
《負極》 負極活物質 : 導電助剤 : CMC : バインダー Z
= 95.5 : 0.5 : 2 : 2 (wt%)

評価セルについて初期充放電試験を実施したところ、サンプル F が最も高い充放電効率を示し、続いてサンプル D、サンプル H の順となった。各評価セルの初回充放電曲線を図 43 に示す。

続いて評価セルの 1C 充放電曲線を図 44 に示す。なお、横軸は正極活物質重量あたりの放電容量とした。また比較として、前年度 (H27) に報告した負極溶剤系での活物質評価結果からサンプル F (溶剤系 PVDF バインダー) の充放電曲線を破線にて図 44 に合わせて示した。



<図 43. 評価セルの 0.2 CA 初回充放電曲線（負極活物質 3 種）>

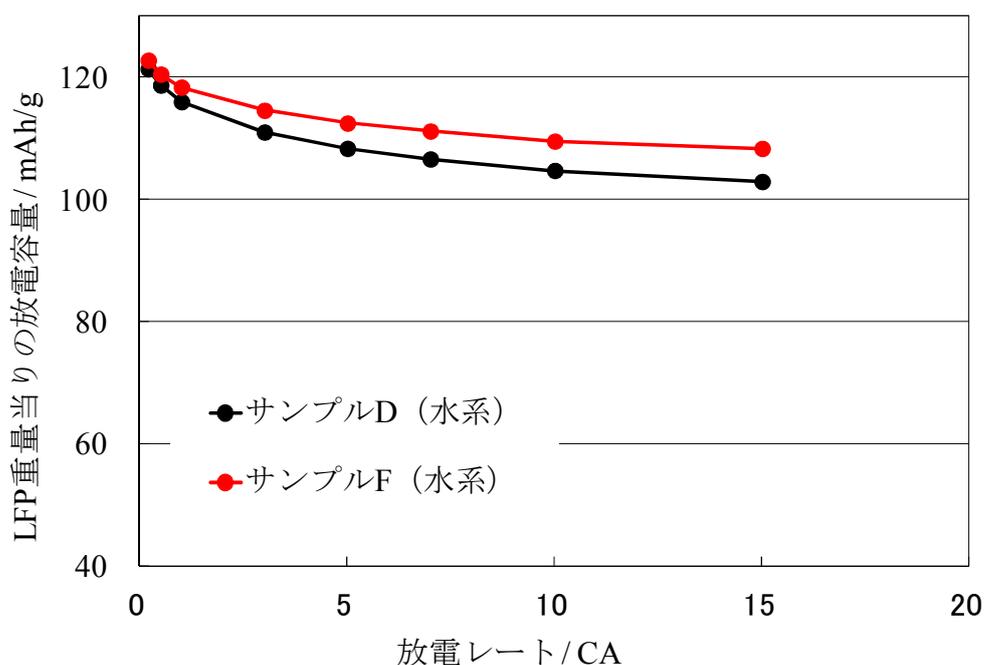


<図 44. 評価セルの 1 CA 初回充放電曲線（負極活物質 3 種）>

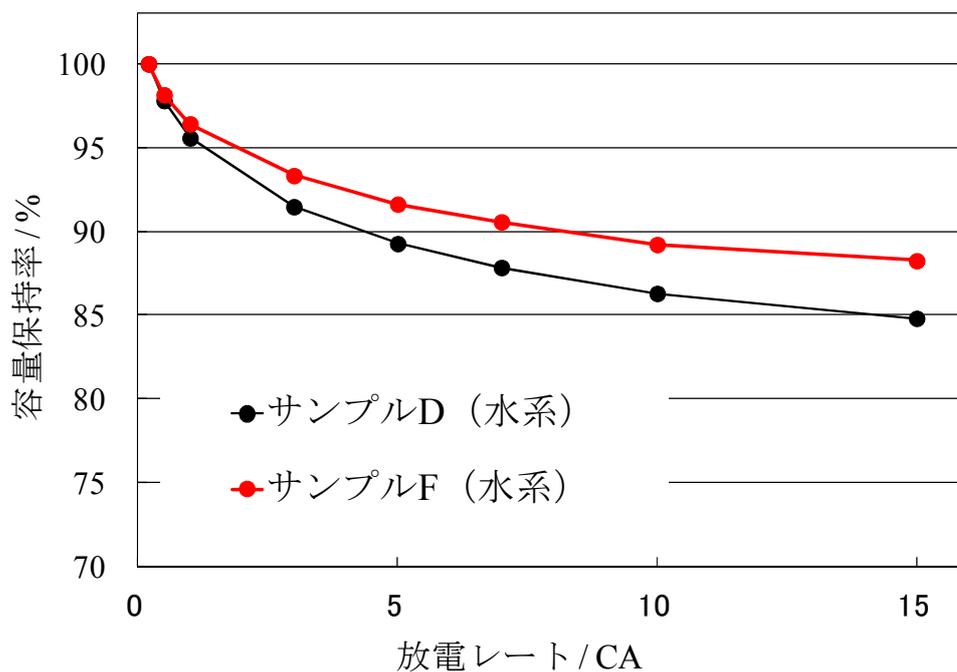
1C 充放電においてもサンプル D,F,H の中ではサンプル F が大きい放電容量を示し、また平均放電電圧も高い値を示した。また、充電終止電圧が異なるが、負極活物質サンプル F においても水系化によって充放電容量及び平均放電電圧が向上することが推察された。

一方、新たに評価した負極活物質サンプル H は充電容量、放電容量共に低い容量を示し、水系化による耐湿性による性能低下が顕著に確認され、水系化には適さないことが確認された。

次に、各評価セルについて 15 CA までの放電負荷特性試験を実施した結果を図 45 に示す。図中の放電容量は正極活物質重量当りの放電容量で示した。なお、サンプル H は上記の通り期待された初期容量が得られなかった為、以後の評価は未実施とした。



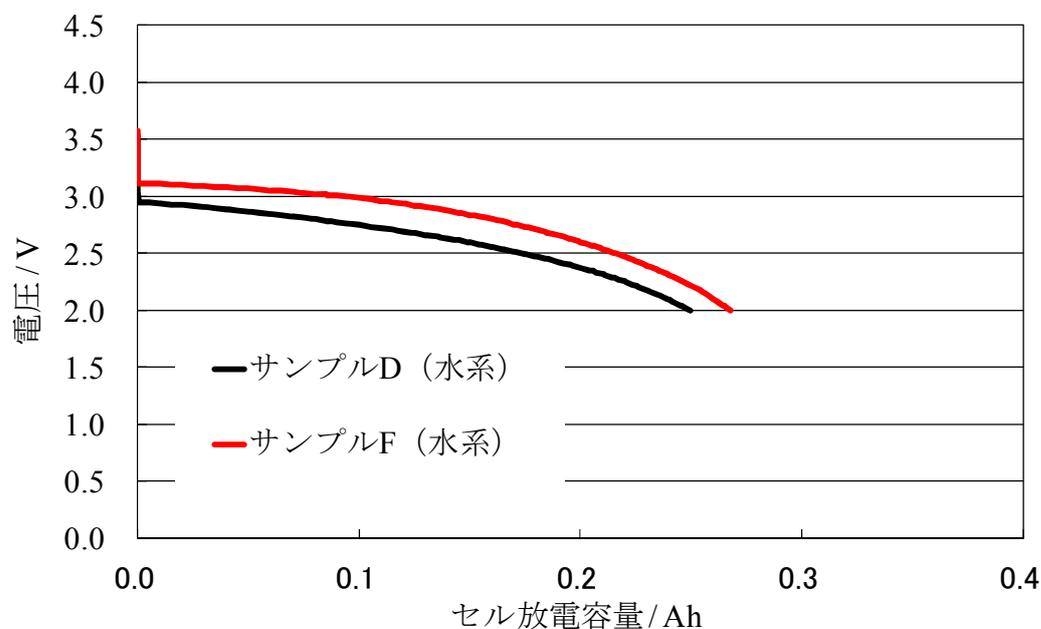
< 図 45. 評価セルの放電負荷特性 (負極活物質 2 種/放電容量) >



<図 46. 評価セルの放電負荷特性（負極活物質 2 種/容量保持率）>

放電容量保持率を比較した結果を図 46 に示すが、サンプル F を用いたセルが最も高い放電容量を示し、10 CA 放電における容量保持率は 89 % となった。

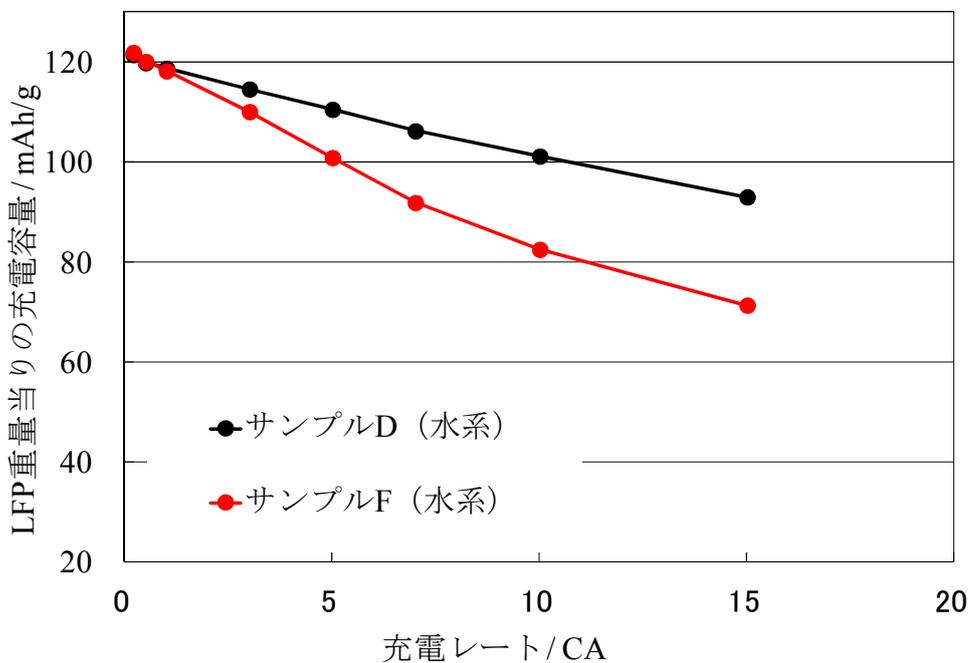
次に、-20℃低温放電試験の結果を図47に示す。放電レートは1Cとした。ISS 車用鉛電池の規格には、低温始動性を評価するためのコールドクランキング電流値評価があり、低温環境下での放電性能は重要な電池特性であると言える。



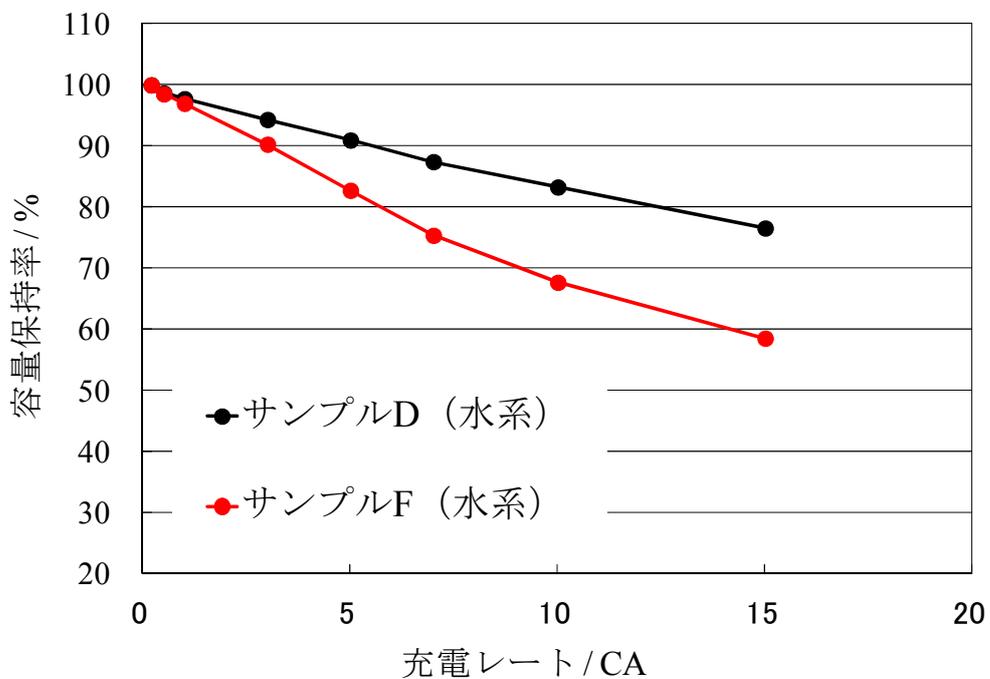
< 図 47. 評価セルの低温 1CA 放電特性 (負極活物質 2 種/放電容量) >

低温放電試験においても、サンプル F を用いたセルが放電容量、平均放電電圧共に高い値を示した。

次に、各評価セルについて定電流における充電負荷特性試験の結果を以下の図 48, 49 に示す。



< 図 48. 評価セルの充電負荷特性 (負極活物質 2 種/充電容量) >



< 図 49. 評価セルの充電負荷特性 (負極活物質 2 種/容量保持率) >

充電負荷特性試験においては、サンプルDの容量保持率が10CAにて83%と高い値を示し、一方サンプルFは68%とやや保持率が低下した。

以上の結果より、負極活物質3品種の水系化電極について評価したところ、出力特性を重視した場合サンプルFが適していると考えられる。しかしながら、入力特性や寿命特性も考慮した場合には複数の活物質種を混合系、最適な配合比率等も今後検討が必要と考えられる。

今後は水系化負極設計として、サンプルDとFを適度な配合比で混合することにより、入出力特性の向上が示唆される。

4-4. 積層セルでの中型3Ahセルの評価

4-4-1. 電池試作①:入出力重視設計

これまでの評価結果に基づいて、より実用サイズに近い中型サイズのセル特性評価を目的とし、設計容量3Ahクラスの電池試作を行った。

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正極の両面塗工電極をそれぞれ作製し、アモルファス炭素系負極との組み合わせにてセル試作を実施した。

負極設計は入出力特性を考慮し負極活物質DとFの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とし、比較的薄膜である入出力重視の設計とした。

以下に評価したセルの電極組成を示す。なおCNFの添加量は第一工業製薬における評価結果である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。

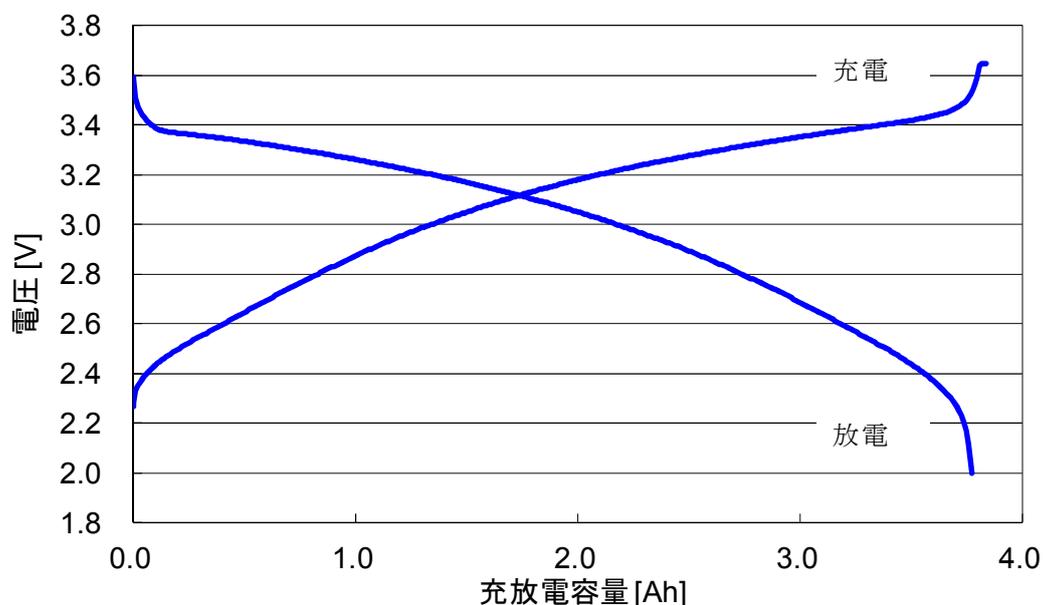
《溶剤系正極》 LFP活物質：導電助剤：PVDF
= 84：10：6 (wt%)

《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%)

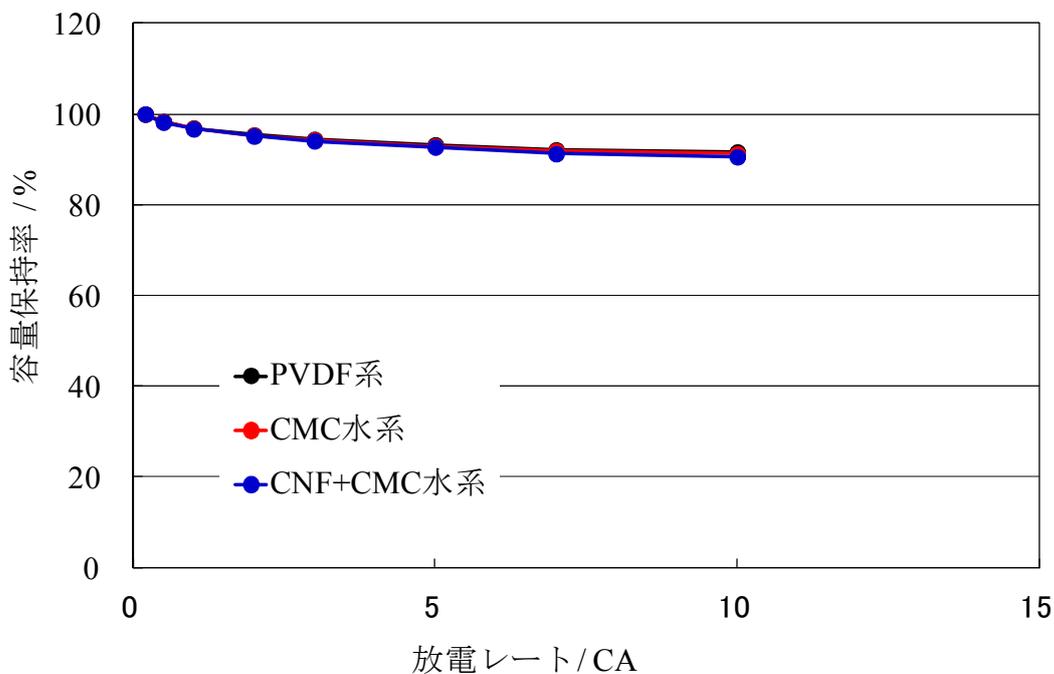
《水系負極》 アモルファス炭素D：アモルファス炭素F：導電助剤
：CMC：バインダー-Z
= 47.75：47.75：0.5：2：2 (wt%)

代表的な充放電曲線として、CNF+CMC 水系正極を用いたセルについて放電レート 0.2 CA での充放電曲線を図 50 に示す。3 Ah クラスの実用サイズに近いセルにおいても設計通りの放電容量が確認された。また、放電平均電圧は 3.08V となった。



< 図 50. CNF+CMC 水系正極の 0.2CA 充放電曲線 >

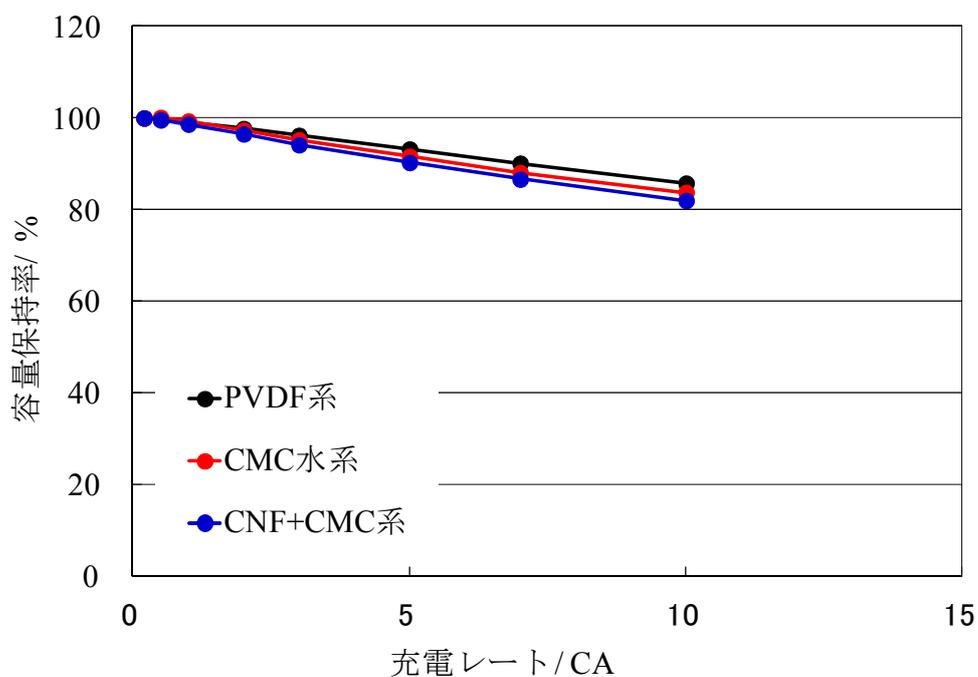
次に、10 CA までの放電負荷特性試験を実施した結果を図 51 に示す。



< 図 51. 評価セルの放電負荷特性（正極 3 種/容量保持率） >

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 3Ah クラスセルにおいても、10 CA 放電容量保持率 80%以上という目標性能を上回った。

次に、10 CA までの充電負荷特性試験を実施した結果を図 52 に示す。

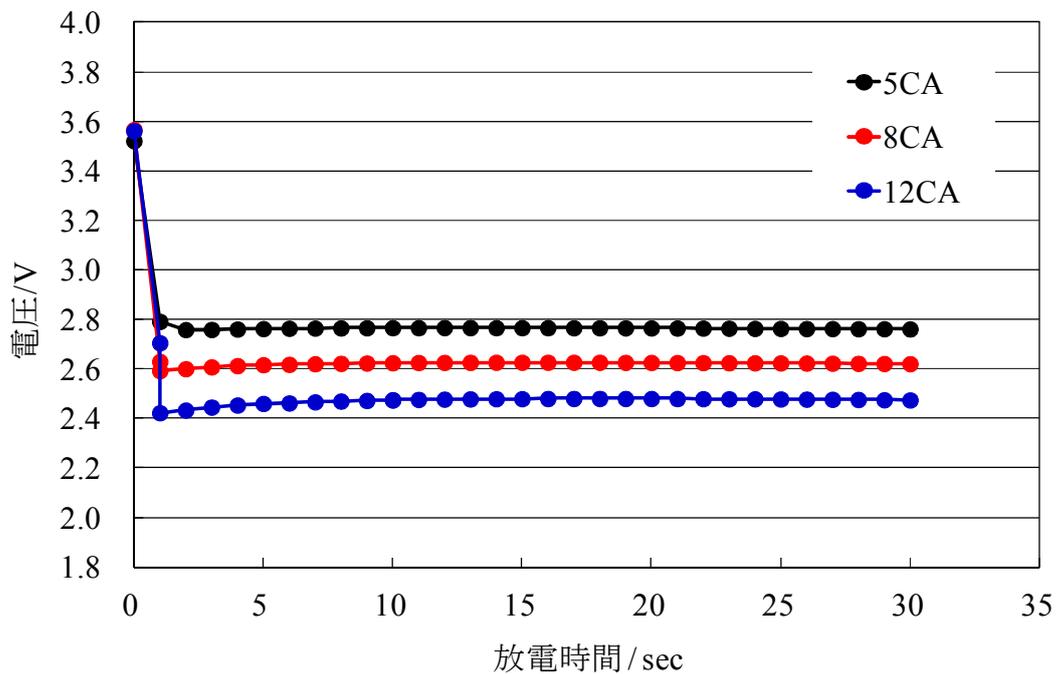


< 図 52. 評価セルの充電負荷特性（正極 3 種/容量保持率） >

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。

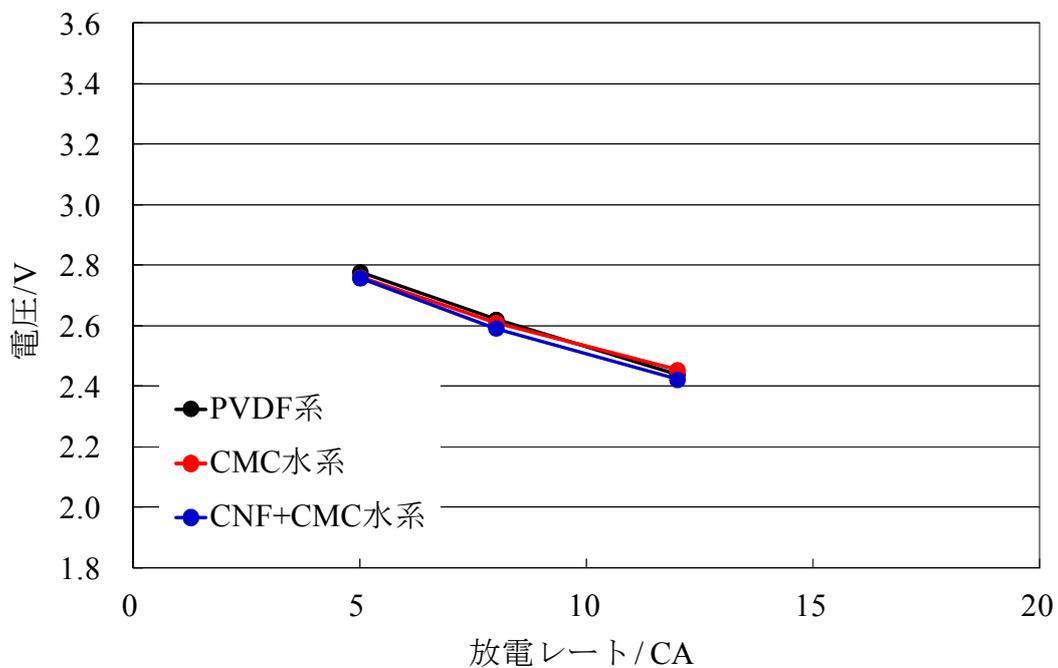
次に低温放電試験の結果を示す。低温放電では -18°C 環境下で 30 秒放電を実施した。これは、ISS 車用鉛電池におけるコールドクランキング電流値を模擬した試験条件として実施したものである。

CNF+CMC 水系正極セルの -18°C 環境下における 5 CA、8 CA、12 CA 各電流値での 30 秒間の放電曲線を以下の図 53 に示す。 -18°C 環境下におけるハイレート放電では、放電開始 1 秒後の電圧が最も低くなり、その後 30 秒までは徐々に放電電圧が上昇する挙動を示した。



<図 53. CNF+CMC 水系正極の低温放電特性（横軸：放電時間）>

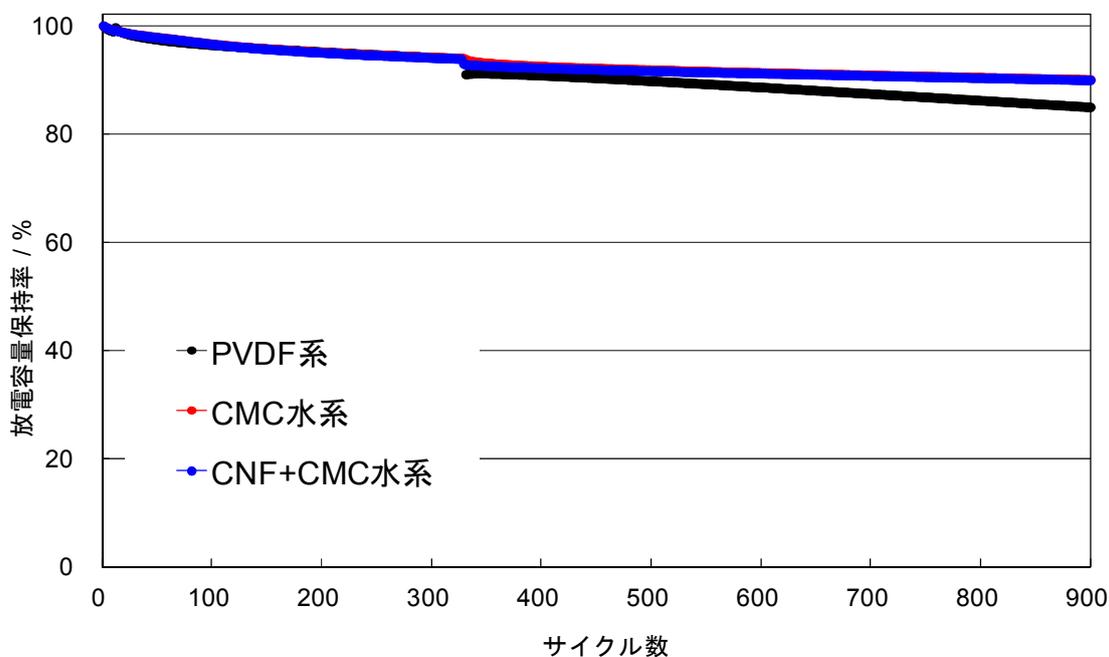
次に各仕様セルについて、それぞれの電流値における電圧の最低値を図 54 に示す。



<図 54. 評価セルの低温放電パルス特性（正極 3 種/30sec 放電後電圧）>

低温放電試験においても CNF+CMC 水系正極は、12 CA 放電時の最低電圧は約 2.42 V となり溶剤系正極とほぼ同等の低温パルス放電性能が得られた。

次に 50℃環境下 1C 充放電サイクル試験の結果を以下の図 55 に示す。



< 図 55. 評価セルの 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 900 サイクル目の放電容量保持率は、PVDF 溶剤系正極が 85 %であるのに対して CNF+CMC 水系正極で 90 %以上となった。CNF+CMC 水系正極は、樹脂結着剤の配合比率が計 4 部と PVDF 溶剤系 6 部から減量しているにもかかわらず溶剤系正極を上回るサイクル性能を示した。

以上の結果により、CNF+CMC 水系正極は 3Ah クラスセルにおいても初期小型セル検討と同様の設計放電容量が確認され、放電負荷特性試験や低温放電特性についても溶剤系とほぼ同等の性能を示した。

また 50℃環境下 1CA サイクル試験では水系正極の方が結着剤総量が少ないにもかかわらず溶剤系を上回る保持率を示した。

以上の結果から、場合によって高温に晒される事も多いアイドリングストップ車用電池において、正負極の水系化による寿命特性の向上が期待できると示唆された。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。

一方、充電負荷特性試験では CNF+CMC 水系正極セルは溶剤系正極セルと比較して僅かに劣る性能を示し、充電負荷特性改善は今後の課題となる。

4-4-2. 電池試作②：エネルギー密度向上検討

本項ではセル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たり約 0.85mAh/cm² とし前項と同じとした。

評価したセル仕様を以下に示す。正極のバインダー総量を溶剤系正極、水系正極共に 3 部で同比率とした。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ることでより高エネルギー密度化する事を試みた。

《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%)

表 21 に各正極の製造条件を示す。なお、水系正極 2 種はほぼ同じ特性を示したため CNF+CMC 系正極の物性データを記載した。

<表 21 正極塗料物性と塗工乾燥条件>

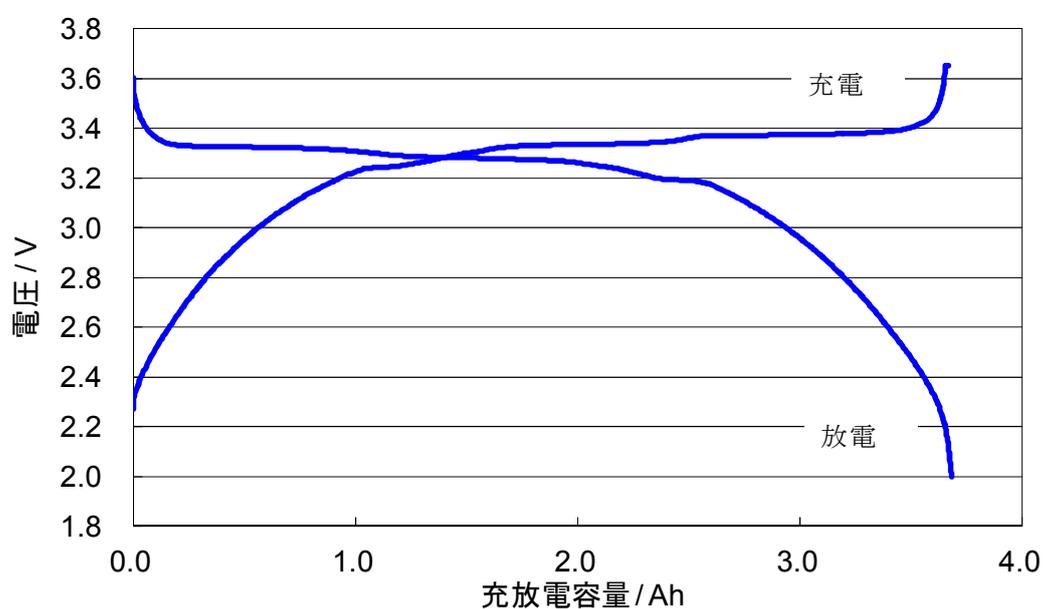
| | 塗料固形分 wt% | 塗料粘度(回転数6rpm / 60rpm) mPa・s | 乾燥条件 °C*min |
|-----|--------------|--------------------------------|------------------------------|
| 溶剤系 | 48 | 9700 / 2300 | 80°C × 2 min + 100°C × 2 min |
| 水系 | 55 | 10000 / 1800 | 60°C × 2 min + 80°C × 2 min |

結着剤総量を同じとして塗料の物性を評価したところ、水系塗料は溶剤系塗料と同等の粘度値のまま塗料固形分濃度を高めることが可能となった。

また水系正極は、電極乾燥温度を低く設定しても十分な乾燥塗膜が得られた。

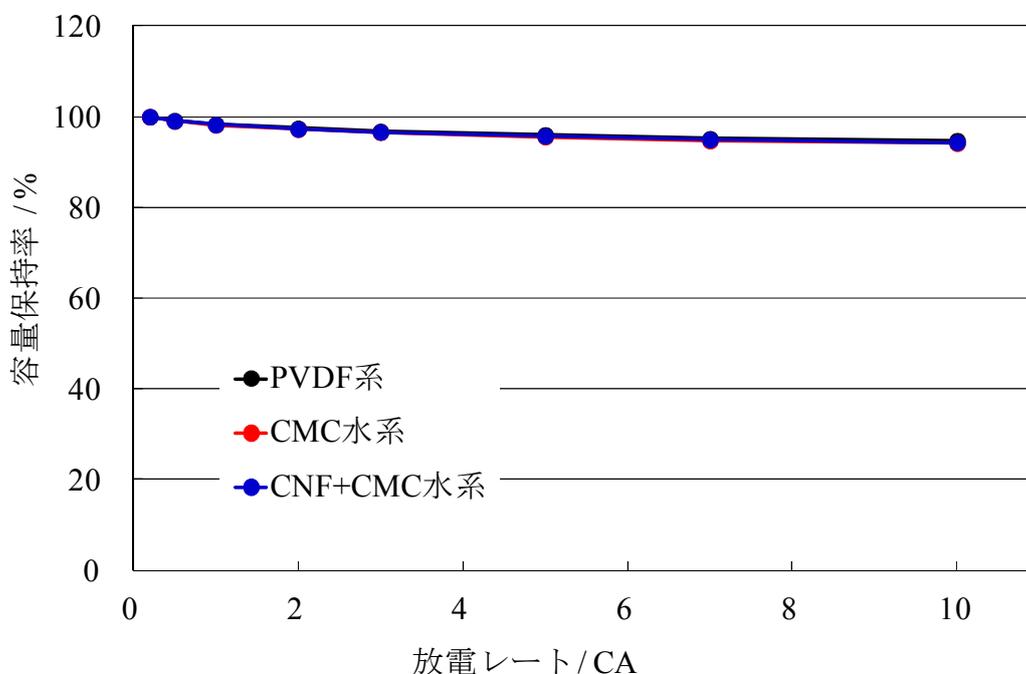
以上の結果から、塗料の従来の溶剤系から水系化することによって VOC 削減だけでなく、塗料の高固形分濃度化によって厚膜化や塗料総量を減らすことが可能となる。また、塗工速度の向上や乾燥炉エネルギーの削減等の電極製造の生産性の向上が期待できる。

代表的な充放電曲線として、CNF+CMC 水系正極における放電レート 0.2 CA での充放電曲線を図 56 に示す。



< 図 56. CNF+CMC 水系正極の 0.2CA 充放電曲線 (負極黒鉛混合系) >

試作した 3Ah クラスセルについて、10 CA までの放電負荷特性試験を実施した結果を図 57 に示す。



< 図 57. 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） >

正負極の電極仕様の変更により放電平均電圧は 3.27 V となり、前項での結果（図 50：3.08V）と比較して、平均放電電圧の向上が確認された。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 94 %の容量保持率を示し、より高い放電負荷特性を得られた。

上記セルについては今後各種試験を継続するが、放電平均電圧の向上によるエネルギー密度の改善、及び放電負荷特性の更なる改善が確認され、組成の最適化による更なるセル性能向上の可能性が示された。

4-5. 中型 3Ah セルと ISS 車用鉛電池の特性比較

中型 3Ah クラスのセル評価結果において CNF+CMC 系正極を用いた LIB セルは溶剤系正極と同等の放電容量及び特性が得られることを確認した。

ここで試作した中型 3Ah クラスセル特性データから、市販購入可能な ISS 車始動用鉛電池（形式：M-42 タイプ）の諸特性データを比較した。

前項で実施した CNF+CMC 系正極セルの 3Ah クラス試作セルの実測スペックと単セルでのエネルギー密度を表 22 に示す。あわせて、市販の軽自動車用始動鉛電池「形式：M-42」（12V 放電容量 35Ah）の諸特性データ、および 3Ah 試作セルデータから鉛電池と同じ電圧 12V 放電容量 35Ah のモジュールとした場合の換算値を比較した。なお、上記換算については、モジュール化するための部材およ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。

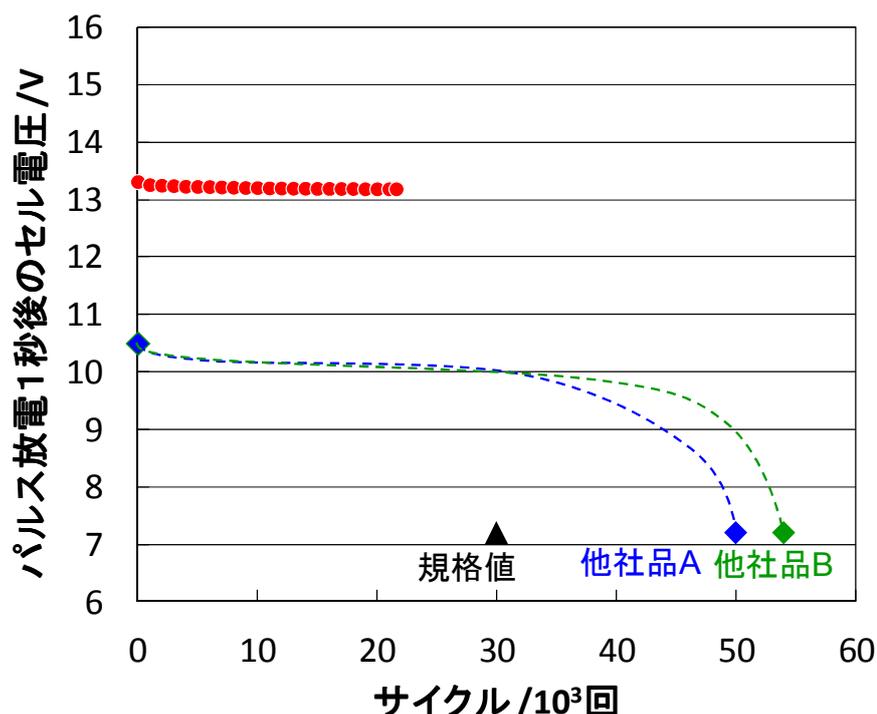
<表 22. ISS 用電池の諸特性データ>

| | 市販ISS鉛電池 (形式:M-42) | CNF+CMC系正極 35Ahクラス換算推定 | CNF+CMC系正極 3Ahクラス試作セル |
|-------------------|-----------------------|---------------------------|--------------------------|
| 重量 / Kg | 11.20 | 5.3 | 0.12 |
| 体積 / L | 4.77 | 3.4 | 0.08 |
| 電圧 / V | 12.0 | 12.4 | 3.1 |
| 容量 / Ah | 35 | 35 | 3.7 |
| 直列数 | 6 | 4 | - |
| 重量エネルギー密度 / Wh/Kg | 38 | 80 | 93 |
| 体積エネルギー密度 / Wh/L | 88 | 125 | 146 |

上記試算から、CNF+CMC 水系正極電池は、市販 ISS 用鉛電池と比較し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」クラスの電池にて比較すると重量は半分以下となることが示唆された。

また、ISS 車用鉛電池における電池工業会規格 SBA S0101 に基づくアイドリングストップ寿命試験を 3Ah クラスの CNF+CMC 水系正極セルに対して実施した結果を図 58 に示す。

なお、LIB を ISS 車用鉛電池として使用する際は 4 直列化することによって 12V 仕様となることから、本評価では単セル取得データからセル電圧を 4 直列化した場合を想定して、実測値の 4 倍の値を縦軸としてプロットした。実際の 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あくまで参考データとしての比較評価となる。



< 図 58. 評価セルの ISS 車寿命特性（パルス放電 1sec 後電圧） >

ISS 車用の寿命特性試験の内容は、2 種の電流値にて 59 sec と 1sec の放電を連続して実施し、その後一定電流値で 60sec 充電を繰り返す条件となっている。1sec パルス放電時の電流値ハイレートでありセル電圧降下が最も大きくなるが、そのセル電圧が規格値に達した時点をも寿命として判断するものである。

また、規格については、1sec 放電時の電圧が 30,000 サイクル後で 7V 以上を保持することが規格値となっている。他社の鉛電池のカタログ値では、およそ 50,000~60,000 サイクルの寿命特性が報告されている。

LIB についてサイクル試験を継続しているが、計 20000 サイクル時点で他社品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。

4-6. 高エネルギー密度 (EV 用途) セルの検討 (小型セル)

前項までは ISS 車への始動用鉛電池代替、あるいはサブバッテリーへの適用を前提に評価検討を行ってきた。CNF+CMC 水系正極セルについて ISS 車のみならず、EV への適用を目指してより高エネルギー密度タイプのセルを設計し、0.3Ah クラスセルの試作及び評価を実施した。

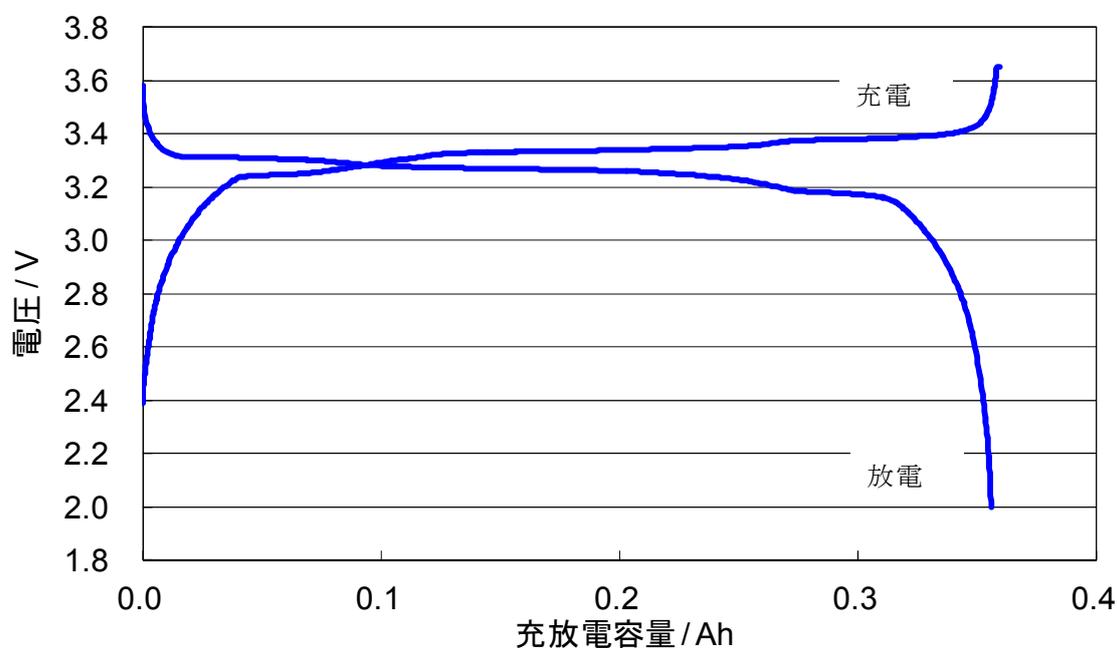
電極設計は正極容量において片面当り約 1.8mAh/cm² を目標として設計した。これまでの入出力タイプ仕様から 2 倍以上の厚膜化正極にて評価した。正極は CNF+CMC 水系、負極は黒鉛単独系 (水系) とした。

以下に評価したセルの電極組成を示す。

《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%)

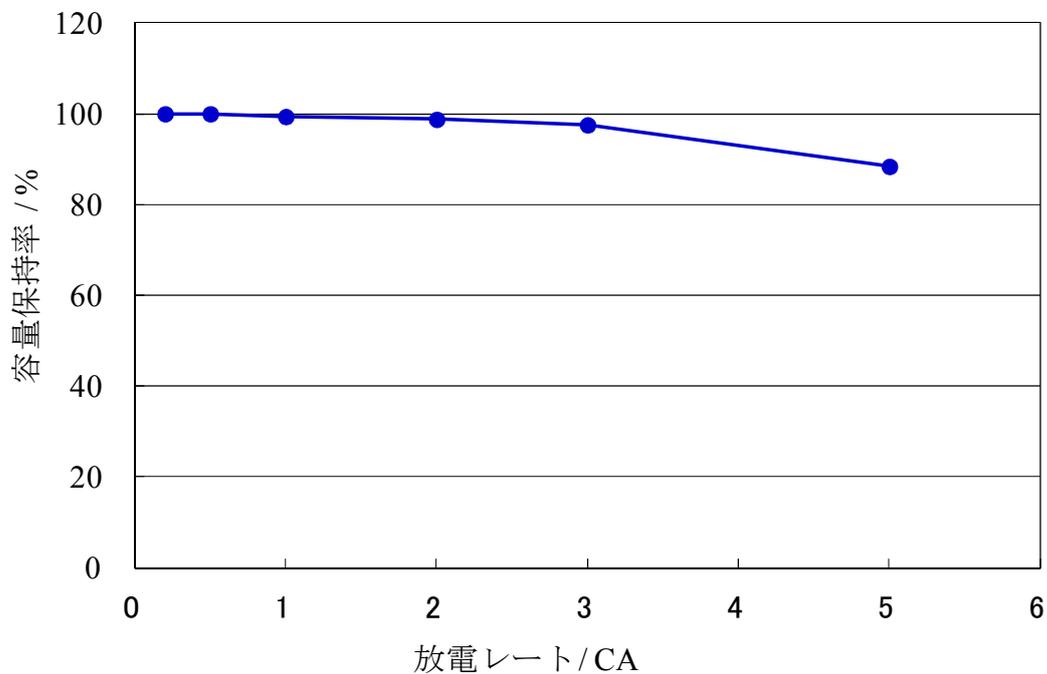
《水系負極》 黒鉛系 A : 導電助剤 : CMC : バインダー X
= 95.5 : 0.5 : 2 : 2 (wt%)

放電レート 0.2 CA における充放電曲線を図 59 に示す。電極は高目付仕様となっているが設計通りの放電容量が得られた。



< 図 59. CNF+CMC 水系正極の 0.2CA 充放電曲線 (負極黒鉛系) >

次に、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 60 に示す。



< 図 60. 評価セルの放電負荷特性（正極 1 種厚膜 負極黒鉛単独系） >

放電負荷特性試験では 5 CA で約 88 %の容量保持率を示し、EV 仕様として十分な放電特性を示した。引続き、高エネルギー密度化のため各種検討事項を評価継続する。

4-7. 結果まとめと来年度方針

本章の検討内容、および結果のまとめを下記に列挙する。

- ・ CNF を用いた LFP 正極の水系化電極の検討において、ISS 車向けに入出力特性を重視した設計を中心に行い、実用化を視野に入れた中型積層セル(放電容量 3Ah クラス)において 10 CA 放電保持率 90%以上が得られ、目標値を達成した。
- ・ 上記 3Ah クラスの電池にて SBA 規格を模擬したサイクル寿命特性評価を 20000 サイクルまでを実施し、良好な寿命特性が得られた。
- ・ CNF+CMC 水系正極は中型積層セル (3Ah) においても PVDF 溶剤系正極とほぼ同等の出力性能や低温特性を示し、50℃環境下でのサイクル試験においては溶剤系正極と比較してサイクル特性の改善が確認された。
- ・ CNF+CMC 水系正極の EV 用途への適用を目指し、小型積層セル (0.3Ah) を試作し、初期特性評価を行った。それにより、CNF+CMC 水系正極を用いたエネルギー密度「110Wh/Kg」クラスのセル試作についての可能性が示された。

今後の予定を下記に示す。

- ・ CNF+CMC 水系正極中型積層セル (3Ah) においては SBA 規格を模擬した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評価を継続する。
- ・ CNF+CMC 水系正極の EV 用途への適用を目指し、高エネルギー大型積層セルの設計をスタートさせ 10~20Ah クラスのセル試作と性能評価を実施し、さらに小型 EV 車への実装及び、実走行による性能検証を実施する。

5. まとめ

特徴的な分散性、増粘性能を有する CNF を用いることで高入出力組成に優れた、安定性に優れた水系正極塗工液が得られる事が実証できた。さらに、小型セルおよび中型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、今年度の目標を達成できた。

次年度は、CNF 系水系化電極を用いたアイドリングストップ車用 LIB のプロトタイプ電池試作・性能評価を継続するとともに塗料組成の適性化及び塗料化プロセスの検討を行い、電極の高性能化およびプロセスコスト低減、CO₂削減効果の検討を実施する。

あわせて 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・評価を行う予定である。

以上