

セルロースナノファイバーの化学修飾技術と LIB 用部材への応用

Chemical modification technology of cellulose nanofibers and application to the parts of Lithium Ion Battery



石黒 亮*
Ryo Ishiguro



中村 諭*
Satoru Nakamura



博士(農学) 吉岡 まり子**
Dr. Mariko Yoshioka



博士(工学) 境 哲男***
Dr. Tetsuo Sakai



向井 孝志****
Takashi Mukai

要 旨

本研究では、JSW と京都大学が開発した化学修飾処理セルロースナノファイバー (CeNF) をリチウムイオン電池 (LIB) の各部材 (セパレータ、耐熱性塗工液、バインダー) へ適用し、その実用化可能性を評価した。CeNF の繊維径が微細化するにつれて、ナノコンポジットの機械特性は向上するため⁽¹⁾、より細かく解繊するための方法を検討した。その結果、CeNF の疎水性を高め、さらに界面活性剤を用いることで、解繊が促進されることを見出した。この CeNF と樹脂を複合化させたセパレータは、突刺強度が 1.5 倍向上することを確認した。次に CeNF を耐熱塗工液中に添加した場合、従来品よりも優れた耐熱性が発現することを確認した。さらに強アルカリ性の正極活物質用の PVdF バインダーへ適用した結果、高温環境下であっても、膨潤を抑制できることを見出した。このバインダーは、一般的に正極スラリー作製に必要なドライ環境下でなくても、ゲル化することなく集電体上に塗工できることを確認した。これらの各部材を組み込んだ LIB を試作して、電池特性を評価した結果、電池耐熱性が 40℃、サイクル特性が 10% 向上し、優れた特性を有する LIB を得ることができた。

— Synopsis —

In this study, we applied the chemically modified cellulose nanofiber (CeNF) developed by JSW and Kyoto University to each parts (separator, coating liquid, binder) of lithium ion battery (LIB) and evaluated its practical feasibilities. The mechanical properties of the nanocomposite materials improved as the filler diameter became thinner, so we investigated the methods for obtaining more finely fibrillated CeNF. As a result, it was found that the enhancement of CeNF hydrophobicity and the additional use of a surfactant were effective for the further defibrillation. It was confirmed that the puncture strength improved by 1.5 times by incorporation of the more defibrillated CeNF into the separator. Also, when the CeNFs were added to a heat-resistant coating liquid, it was demonstrated that the heat resistance of the coating liquid became superior to that containing only alumina. Further, as a result of its application to a PVdF binder used for the strong alkaline cathode active material, it was found that the binder swelling could be suppressed even under high temperature environment. This binder showed that it could be coated to the positive current collector without deteriorating the performance even if it was not under the drying condition typically required. As a result of producing the prototype of LIB incorporated those members and evaluating the battery characteristics, the battery heat resistance, and the cycle characteristics were improved by 40℃ and 10% respectively, to obtain the LIB having excellent characteristics.

*: 広島製作所 技術開発部
Technical Development
Department, Hiroshima Plant

** : 京都大学大学院農学研究科
Graduate School of Agriculture,
Kyoto University

*** : 産業技術総合研究所
Advanced Industrial Science
And Technology

**** : ATTACCATO 合同会社
ATTACCATO Limited
Liability Company

1. 緒言

近年、世界的な規模で内燃機関自動車から電気自動車 (EV) への転換が進んでいる。例えば中国では、政府が国策で新エネルギー車 (NEV) の普及を進めており、2019 年より中国国内で一定台数以上のガソリン自動車を販売するメーカーにその販売台数に応じた EV の販売を義務付ける「NEV クレジット制度」が制定された。また、欧州では、2040 年までにガソリン車およびディーゼル車の新車販売を禁止する方針を発表している。このような背景から、車載用のリチウムイオン電池 (LIB) の需要が高まり、2017 年には 1 兆円であった市場が 2025 年までには 6 兆円になると予想されている。^{(2) ~ (3)}

電気自動車に搭載される LIB は、ガソリン車と同等、または、それ以上の走行距離と安全性が求められており、LIB の各部材の特性を向上させた次世代型 LIB の開発が進んでいる。^{(4) ~ (6)}

本研究では、自然界に豊富に存在し、鋼鉄の 5 倍の強度を有する CeNF を二軸押出機内で疎水化処理と解繊を連続的に行うことが可能なシステムを開発した。⁽⁷⁾ 本システムで疎水化処理することで CeNF の樹脂中での凝集性を抑制し、かつ分散性を向上することが可能である。これまでにこの CeNF を高安全性が求められる次世代型 LIB 用セパレータに適用した結果、未添加の場合と比較して、突刺強度が 30%、熱収縮率が 50% 向上した。⁽⁸⁾ そこで、本報ではこの CeNF を次世代型 LIB の各部材へ適用した場合の電池特性への影響を調査した。

2. セルロースの解繊処理と複合材料の特性向上

2.1 セルロース原料の化学修飾処理方法

セルロースは分子構造中の水酸基が疎水性材料との親和性を阻害し、また、各繊維間の水素結合により、凝集しやすい性質を有する。^{(9) ~ (11)} LIB 用部材との複合化では、これらの影響を抑制させる必要がある。そこで、本研究では京都大学と共同開発した化学修飾処理 (半エステル化処理: SA (Half Succinic Anhydride) 化処理)⁽¹²⁾ を行い、セルロースの水酸基を疎水化処理したものをを用いた。

SA 化処理では、まず市販の微結晶セルロース (旭化成 (株) CEOLUS FD101) と無水コハク酸 (東京化成工業株式会社) を 86.5 : 13.5wt% の比率で 125℃ に設定した容器内に投入し、20 分間反応させた。この処理を行ったセルロース原料中には、無水コハク酸の未反応物が残存しているため、これを除去するためにアセトンを用いて洗浄し、乾燥させることで SA 化処理セルロースを得た。

2.2 疎水性評価方法

SA 化処理セルロースの疎水性は、一般的に用いられる酸価測定法 (JIS K2501) により評価した。⁽¹³⁾

本測定では、100 ml ビーカーに化学修飾処理を施したセルロースを 1g 計り取り、蒸留水とアセトンを 10ml ずつ加えて、マグネチックスターラーにより 400rpm、10 分間攪拌した。この混合溶液を 200 rpm で攪拌した状態で、0.1N の KOH- エタノール溶液を用いて滴定し、酸価を測定した。

2.3 CeNF 分散液の製造方法

2.1 節の SA 化処理セルロースを所定量添加した流動パラフィン懸濁液を、図 1 に示す石臼型磨砕装置 (増幸産業社 MKCA6-2) で 10 回通過させて、解繊した SA 化処理 CeNF 分散液を得た。



図1 石臼型磨砕装置 (MKCA6-2)

2.4 CeNF 繊維径とセパレータ特性の相関

SA 化処理セルロースを 2.3 節に示す方法で解繊処理すると、複数のマイクロフィブリルが束となった繊維径 20nm 程度の CeNF が得られた。一方、現在確立されている化学修飾処理方法の中には、マイクロフィブリルが単離した約 3 ~ 4nm の CeNF が得られるような処理方法も提案されている。^{(14) ~ (16)}

繊維径が異なる CeNF を樹脂と複合化させた場合の特性について比較するために、繊維径の異なる 2 種類の CeNF を用いて、評価用セパレータを製造し、特性を比較した。

評価用セパレータの作製には、卓上混練装置 (Bravender 社) を用いた。まず、180℃ に加熱したシリンダ内に超高分子量ポリエチレン (三井化学社製、ハイゼックス ミリオン 030S, 以下 UHMwPE) と樹脂量に対して CeNF の添加量が 2wt% となるように調整した流動パラフィン (モレスコ社 P-350P) 分散液を投入して、15 分間混練を行った。この際、UHMwPE と流動パラフィンの比率が 3 : 7 となるように調合した。混練した熔融体をプレス機により 1mm 厚にシート化後、図 2 に示す卓上延伸装置 (東洋精機製作所 EX10B1) により 5 × 6 倍に逐次延伸して、二軸

延伸フィルムを得た。さらに、これを図3に示すφ100mmの金枠に固定した状態で、塩化メチレン中に浸漬して脱脂処理を行い、評価用サンプルを得た。

作製したセパレータの特性評価結果を表1に示す。SA化処理よりも微細に解繊したCeNFを用いた場合、機械強度の増加が確認された。これは、CeNFの微細化により、単位樹脂中でのCeNFの割合が高くなったことが要因と推察される。一般的に複合材料の強度は、母材樹脂体積に対するフィラー体積比率が高いほど大きくなる。⁽¹⁾したがって、SA化処理CeNFの繊維径をさらに微細化することで、更なる特性向上が可能になると考え、解繊状態の改善方法を検討することとした。

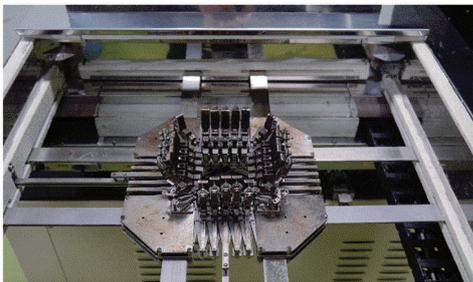


図2 卓上延伸装置 (EX10B1)



図3 脱脂工程

表1 サンプル評価結果

サンプル名	SA化セルロース	微細化処理セルロース
CeNF繊維径	~20nm	~3nm
ガーレー値 [sec/100cc]	233.2	246.5
突刺強度 [gf]	560	590

2.5 SA化処理 CeNF の疎水化状態と解繊状態の相関

これまでの研究結果より、SA化処理セルロースの酸価が高いほど、セパレータの突刺強度が高くなった。これは、SA化処理により疎水化が進み、母材樹脂との親和性が向上したことに由来するものと考えられる。⁽⁸⁾そこで、表2に示す条件でSA化度を変えたセルロースを製造し、樹脂との親和状態とセパレータ特性との相関を評価した。

実験の結果を表2に併記すると共に得られたCeNFのSEM観察結果を図4に示す。反応温度が150℃以下の条件では、温度が高いほど酸価も高くなった。反応温度が145℃より高くなると、反応処理したセルロースに変色

が見られた。さらに反応温度が160℃以上の条件では、セルロースが茶褐色となり、酸価が低下した。一般的に反応温度が高いほど、反応が促進するが、温度が高くなるほど、ジエステルが生成し易くなり、またセルロースの分解も促進され酸価が低下したと推定される。

セルロースの変色が見られなかったサンプルのうち、酸価が低いNo.1と高いNo.3のセルロースを蒸留水中に5wt%添加して、2.3節に示す方法で解繊処理したCeNF分散液を得た。CeNF分散液中の水分を除去するために、冷却高速遠心機(コクサン H-9R)を用いて、エタノールに溶媒置換した。このCeNF分散液をスライドガラス上で乾燥させて、走査電子顕微鏡(Carl Zeiss, Co., Ltd., SUPRA55VP 以下SEM)を用いた観察を行った(図4)。

酸価が低いNo.1のサンプル中には最大で1μm径程度の繊維が確認されたが、酸価が高いNo.3のサンプルは、乾燥による凝集は認められるものの、200nm程度まで解繊されている状態であることを確認した。酸価が高いCeNFは、セルロースマイクロフィブリル表面の水酸基に無水コハク酸が多量に修飾されているため、CeNF繊維束間の水素結合が弱まり、解繊状態が向上したものと考えられる。以上から、酸価が高いCeNFを用いることで、解繊効率が向上することが確認された。

表2 疎水性向上試験条件と結果

No.	反応温度 [°C]	無水コハク酸添加率 [%]	反応時間 [min]	酸価 [mg/g]	変色 [-]
1	130	13.5	15	38.5	-
2	135			47.2	-
3	140			76.5	-
4	145			78.2	変色あり
5	150			80.5	変色あり
6	160			74.2	変色あり
7	170			70.2	変色あり

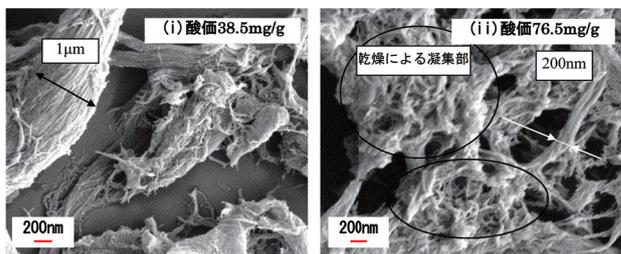


図4 分散液中のCeNF観察結果

2.6 界面活性剤の添加による解繊状態の向上

2.5節の結果より、酸価が高いCeNFを用いることで解繊効率は向上したものの、回収したCeNFの繊維径は最大で200nmであった。マイクロフィブリル1本当たりを3nmと仮定した場合、完全に単離すると60本程度に相当するため、強度特性を向上させるためには、さらに解繊状態の改善が必要であることが確認された。

そのためには、まずセルロース繊維束間の強固な水素結合を切断する必要がある。水や油などの溶媒中に浸漬した場合、時間経過と共に溶媒が徐々にセルロース繊維束間に浸透して隙間を広げるため、解繊しやすくなる。しかし、溶媒が繊維間に浸透するためには、長時間を要するため、現状では十分にパラフィンが浸透していない可能性が考えられる。そこで、本検討では流動パラフィンの浸透効果を高めることが可能な界面活性剤を用いて、解繊状態への影響を調査した。

まず、酸価 76.5mg/g の SA 化処理セルロースを流動パラフィン中に 5wt%、界面活性剤として大豆由来のレシチン（東京理化学薬品株式会社）をセルロースに対して 5wt% それぞれ添加した。これらを 2.3 節に示す解繊方法で処理し、改良 CeNF パラフィン分散液（以下、改良分散液）を得た。また、上記の界面活性剤を添加せず、流動パラフィン中に SA 化処理セルロースのみを 5wt% 添加して製造した分散液（以下、従来分散液）を比較として製造した。これらの分散液を 2.5 節の遠心分離機を用いた溶媒置換と乾燥後、SEM 観察用サンプルを得た。

SEM 観察結果より、改良分散液中の CeNF は、30nm 程度まで微細化されていた（図 5）。同様の方法で製造した従来分散液中の CeNF と比較すると、大幅な解繊状態の向上が見られたことから、界面活性剤の添加により、セルロース繊維間に流動パラフィンが浸透する量が増加したことで、解繊性が向上したものと考えられる。

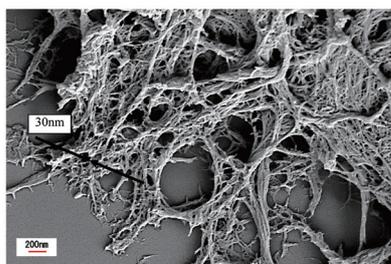


図 5 改良分散液中の CeNF 観察結果

3. 改良分散液を用いたセパレータ製造

3.1 装置構成および実験条件

2.6 節の改良分散液を用いて、フルライン装置によるセパレータの成膜試験を実施した。本実験の装置概要を図 6 に示す。本実験では、セパレータ製造工程、脱脂工程、再開孔・熱固定工程の大きく 3 つの工程でセパレータを製膜した。まずセパレータ製造工程では、重量式フィーダ（日本製鋼所製、TTF35）を用いて、UHMWPE を二軸押出機内（日本製鋼所製、TEX65）に 15kg/h で投入した。また、界面活性剤を添加して解繊処理を施した改良分散液を CeNF の濃度が 5wt% になるように調整し、液添ポンプ

PLSXPA3-014-ST5-UVX（タクミナ社製）を用いて、二軸押出機内へ圧入した。なお、樹脂と流動パラフィンは 3:7 の重量比とした。二軸押出機内で樹脂と改良分散液を熔融・混練後、T ダイよりシート状に押出して、キャストロール上で冷却・固化することでシートを得た。このシートを機械方向（MD）と幅方向（TD）にそれぞれ 6 × 7 倍に逐次延伸したフィルムを紙管にて巻取った。

次いで、脱脂工程では、紙管に巻いたフィルムを巻出機に取り付けて、脱脂槽内の有機溶剤でフィルム内のパラフィン部を抽出・除去して、CeNF が複合化した CeNF 複合セパレータを得て、紙管にて巻取った。

再開孔・熱固定工程では、脱脂装置の機構上、TD に収縮した微細孔の再開孔と孔径調整、およびフィルム延伸時の残留応力の除去を行うため、再度 TD 延伸と熱固定を行い、評価用 CeNF 複合セパレータを得た。

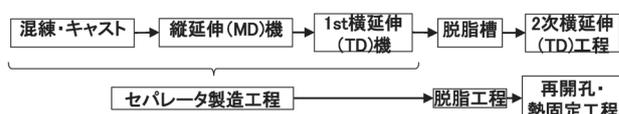


図 6 セパレータ製造工程

3.2 セパレータ評価方法

表 3 にセパレータの特性評価項目及び評価装置概要を示す。評価項目のうち、厚み依存性が有るガーレー値、突刺強度、引張強さは、厚さを 25 μ m に換算することで、各サンプルを比較した。なお、ガーレー値は、JIS P8117 に定義される 100ml の空気がフィルムを通過するまでの秒数を示している。また、熱収縮率は、50mm 角に切り出した試験片を 100 $^{\circ}$ C 及び 120 $^{\circ}$ C 雰囲気乾燥炉内に 1 時間静置し、静置する前後の試験片幅より算出した。また本実験では、改良分散液の効果検証のため、従来分散液を用いて、改良分散液と同一の条件でセパレータを成膜して、セパレータ特性を比較した。

表 3 特性評価項目と測定方法

評価項目	測定装置	メーカー
表面観察	FE-SEM	Carl Zeiss Co., Ltd., SUPRA55VP
ガーレー値	ガーレー式自動計測機	TESTING MACHINES INC社製 :58-03-01キット
突刺強度	突刺強度計	カトーテック社製: KES-FB3-AUTO
熱収縮	加熱炉	アズワン社製, AVO-250NB)

3.3 セパレータ評価結果

3.3.1 セパレータ中の CeNF 存在率評価

3.2 節で成膜したサンプル中に目標とした量の CeNF が複合化されているかを確認するため、溶媒抽出処理により樹脂成分の除去を試みた。

樹脂成分を除去する際、酸性または塩基性の高い薬品を使用すると CeNF の損傷が懸念されたため、中性の有機溶剤であるキシレンを抽出溶媒として選択した。本研究では、サンプル中の樹脂成分を除去するために、ソックスレー抽出器を用いて抽出処理を行った。

本処理では、まず、円筒ろ紙内に各 CeNF 分散液を用いて成膜したセパレータサンプルを 5g 入れて、180℃で 168 時間の抽出処理を行った。処理前後の円筒ろ紙の重量比より、サンプル中の CeNF 存在率を算出した。抽出前後で重量を測定した結果、いずれのサンプルでも CeNF が 4.7wt% 存在することを確認した。

3.3.2 CeNF の解繊状態とセパレータ特性への影響

成膜したセパレータの SEM 観察結果を図 7 に示す。従来分散液を使用したセパレータでは、一部に未解繊の CeNF と推定される不良部分が確認された (図 7 (i) 中の○印)。一方で、改良分散液を用いた場合には、解繊不良は認められなかった。

成膜したセパレータの特性評価結果を表 4 に示す。改良分散液を用いた場合、従来分散液と比較して、突刺強度や熱収縮率が向上していることが確認された。図 4 (ii) と図 5 の比較で確認できるように、改良分散液を用いたセパレータ中の CeNF はより解繊されているため、樹脂中における全表面積がより大きくなっていると考えられる。一般的にフィラーなどを樹脂中に添加した場合、粒子が小さくなるほど、粒子間距離も小さくなり、粒子と樹脂間の相互作用が強くなることが知られている⁽¹⁷⁾。CeNF も同様に解繊されたことで、繊維と樹脂間の相互作用が強くなり、突刺強度及び熱収縮率が向上したものと推察される。

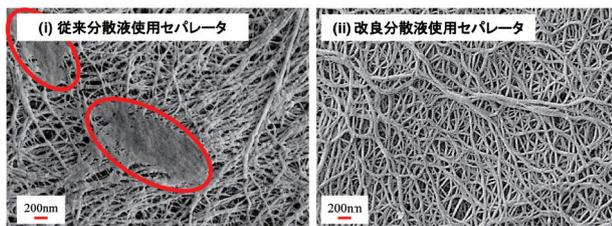


図 7 成膜したセパレータの SEM 観察結果

表 4 セパレータ特性評価結果

サンプル名	従来分散液使用セパレータ	改良分散液使用セパレータ
ガーレー値[sec/100cc]	234.2	255.6
突刺強度[gf]	560	661.4
120℃熱収縮率[%]	MD:11.8 TD:18.4	MD:9.6 TD:13.6

4. SA 化 CeNF の耐熱塗工液への適用検討

4.1 塗工液の試作

LIB の電極同士が接触すると、負極に充電された電子

が正極に急激に流れる短絡現象が発生する。短絡箇所は、ジュール熱により、急激に温度が上昇して、電解液が気化して発火に至る^{(18)~(19)}。セパレータは、短絡防止用隔膜以外の機能として、短絡現象による発熱時に樹脂材料が融点に達すると微細孔が閉塞して、Li イオンの移動を遮断する安全装置としての機能も有している。しかし、短絡時の急激な発熱により、セパレータが収縮して極材端部が短絡し、熱暴走する場合がある。特に近年は LIB の高容量化を図るために、セパレータの薄膜化が進んでおり、より熱暴走のリスクが高まっている⁽²⁰⁾。これを抑制する方法として、表面に無機微粒子を塗工したセパレータが実用化されており、これにより耐熱温度が数十℃向上する。しかし、EV 用途では、さらに電池容量を大きくすることが検討されており、200℃以上の耐熱性が求められる。

そこで、本研究ではセパレータへ適用した場合に熱収縮率の低減効果が見られた SA 化処理セルロースを添加した耐熱塗工液 (以下、改良塗工液) の試作を行い、耐熱性を評価した。

4.2 耐熱塗工液の作製方法

まず、酸価 76.5mg/g の SA 化セルロースを蒸留水中で 4wt% に調整し、2.3 節に示す方法で解繊処理を施した CeNF 水分散液を得た。これに、市販の高純度アルミナを固形分濃度が 40wt% となるように蒸留水へ添加して、攪拌機 (柴田科学(株), M-103) により攪拌して改良塗工液を得た。

4.3 塗工方法および評価方法

まず、試作した改良塗工液をバーコーター (第一理化株式会社, No.4) により、3 章で成膜した PE 単体のセパレータの両面に 4μm (片面 2μm 合計 4μm) 厚で塗工した。次いで、塗工したサンプルは加熱炉 (アズワン, AVO-250NB) 内で乾燥後、50mm 角に切出して、耐熱評価用サンプルを得た。各サンプルは、100 ~ 200℃に設定した加熱炉内で 1 時間放置して、放置前後のフィルム幅の寸法変化より、熱収縮率を算出した。なお、改良塗工液の効果を検証するために、市販の耐熱塗工液を改良塗工液と同一条件で塗工したサンプルを比較した。

4.4 塗工サンプルの評価結果と考察

各温度による熱収縮率の測定結果を表 5 に示す。測定用サンプルの表面に生じた、しわや塗工層の亀裂により、幅を測定できない場合は、測定不能と記載した。市販塗工液を塗工したサンプルは 160℃で収縮が始まり、180℃でフィルムが完全に収縮した。一方、改良塗工液を塗工したサンプルは、200℃でも熱収縮率が 3% 程度に抑制されており、優れた耐熱性を有していることが確認された。

200℃雰囲気下で一時間、静置したサンプルの状態を図8に示す。市販塗工液を用いた場合は茶色に変色し、フィルムの熱収縮に伴う塗工層に亀裂が生じている。一方、改良塗工液を用いた場合、僅かな変色は見られたものの、フィルム表面の亀裂は確認できなかった。

従来塗工液は水分分散液であるため、疎水性のセパレータ基材であるポリエチレンとの親和性が低いと考えられる。一方、改良塗工液は、SA 化処理により疎水化した CeNF を添加したことで、塗工層とセパレータ基材との親和性が向上したため、耐熱性が向上したものと考えられる。

以上から、SA 化処理 CeNF を耐熱塗工液中に添加することで、セパレータの耐熱性を大きく向上させることが確認された。

表5 熱収縮率の測定結果

加熱温度	市販塗工液		試作塗工液	
	MD	TD	MD	TD
120℃	0%	0%	0%	0%
140℃	0%	0%	0%	0%
150℃	1.0%	0%	0%	0%
160℃	1.5%	2.2%	0%	0%
170℃	3.2%	4.2%	0%	0%
180℃	測定不能	測定不能	1.5%	0.5%
190℃	測定不能	測定不能	2.2%	1.2%
200℃	測定不能	測定不能	3.1%	2.6%

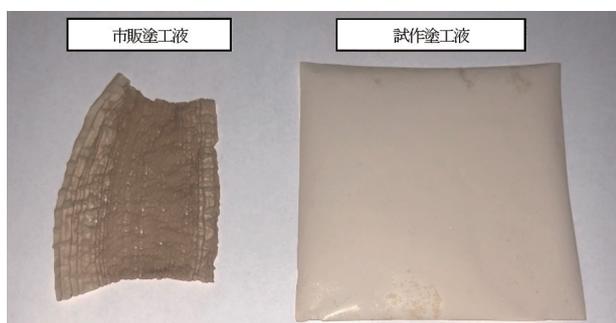


図8 200℃熱収縮率測定サンプルの状態

5. 高耐久性の次世代正極用バインダの開発

5.1 電極用バインダとその課題

LIB に使用される電極は、一般的に活物質や導電助剤、バインダを有機溶剤や水などの溶媒に分散させたスラリーを、正極ではアルミニウム、負極では銅などの集電体上に塗工し、乾燥後、ロールプレスで圧延して製造される。

このうち正極活物質は、主にコバルト酸リチウム (LiCoO_2)、三元系材料 ($\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$: NCM) などが用いられており、これらの活物質と黒鉛などの導電助剤及び導電体を接着するために、バインダが使用される。代表的な正極バインダであるポリフッ化ビニリデン (PVdF) は、50℃以上の高温環境下において、電解液を吸って膨潤するため、結着力低下や電極抵

抗が増加する。この正極バインダを水系に置き換えれば、電極の膨潤が抑制されるが、次世代の正極材料として有望視されている Ni の含有量が多い High-Ni 系の三元系や、ニッケル-コバルト-アルミニウム酸リチウム ($\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$: NCA) 系などを正極材料として用いると、集電体のアルミニウム箔が腐食して均一な電極が得られない。PVdF 系バインダでは、僅かな水分でも活物質中の Li と水分が反応して、PVdF 系バインダがゲル化や不溶化を起こす。そのため、厳しい温度と湿度の管理下での製造が必要であり、従来の電池製造と同程度の温度・湿度管理で取り扱える PVdF 系バインダの開発が求められている。^{(21) ~ (23)}

5.2 SA 化処理 CeNF の電極用バインダへの適用

本研究では、PVdF を用いたバインダ (以下、従来バインダ) における耐久性を改善するために、SA 化処理セルロースの適用を検討した。一般的に SA 化処理セルロースの解繊は、水溶媒の状態で行われるため、CeNF 水溶液をアルカリ性の強い次世代型の活物質中に添加すると、スラリーの pH 値が上昇してしまう。pH 値が 11 以上の強アルカリ性のスラリーでは、塗工時に電極のアルミニウム箔を腐食させるため、活物質層とアルミニウム箔との間で水素ガスが生じ、電極の強度低下や活物質層の剥離などを引き起こす。⁽²⁴⁾ このため、正極スラリーに使用される溶媒として水を使用することが難しいことから、一般的には N-メチル-2-ピロリドン (NMP) が用いられる。

本研究では、未処理セルロース、SA 化処理セルロースの2種類を、2.3節の方法で解繊処理を行い、CeNF 水分分散液を得た。この水分分散液を等体積量以上の NMP と混合し、ロータリーエバポレータによる溶媒置換をすることで CeNF + NMP + PVdF 分散液 (以下、改良バインダ) を得た。

5.3 電極用バインダの凝集性と沈降性の評価

改良バインダを用いて、次世代 LIB の正極として期待される NCA 正極スラリーを作製した。本来 NCA 正極は、湿度および温度が厳密に管理された環境下でなければ、バインダのゲル化により製造することが難しい。そこで、今回は常温・非ドライ環境下として、NCA 正極スラリーを試作した。まず活物質として NCA ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$)、導電助剤としてアセチレンブラック (以下、AB)、表6の No.1 ~ 7 の電極バインダを固形比率で 94:2:4 質量%となるよう配合し、自公転式ミキサー (シンキー製、練太郎) により、15 分間の混練を行って、正極スラリーを試作した。試作した正極スラリーは、厚さ 20 μm のアルミニウム箔集電体表面にドクターブレードを用いてパッチ式で塗工した。試作した各スラリーの凝集性、沈降性、発泡性、流動性、塗工性、結着性について定性評価した。

試作した NCA 正極スラリーは、どれもゲル化することなく、流動性を有した状態で得られた。結果を表 6 に併記したが、バインダ中の CeNF は、未処理のものと比較して、SA 化処理を施した CeNF を用いた方が、良好なスラリーが得られた。

表 6 電極スラリーの組成と評価結果

No.	電極バインダの組成 (固形分の質量比)	凝集 状態	沈 降 状 態	発 泡 状 態	流 動 性	塗 工 性	結 着 性
1	未処理=100	×	△	○	△	×	△
2	未処理/PVdF=50/50	△	○	◎	○	○	○
3	未処理/PVdF=25/75	○	○	◎	○	○	○
4	SA化=100	○	○	○	◎	◎	○
5	SA化/PVdF=50/50	◎	◎	◎	◎	◎	◎
6	SA化/PVdF=25/75	◎	◎	◎	◎	◎	◎
7	PVdF=100	◎	◎	◎	×	◎	△

凝集状態: ◎全くなし ○凝集しにくい、△凝集しやすい、×凝集する
 沈降状態: ◎全くなし ○凝集しにくい、△沈降しやすい、×沈降する
 発泡状態: ◎全くなし ○小さな気泡あり、×小さな気泡大量にあり
 流動性: ◎非常に良好 ○良好 △凝集しやすい ×凝集する
 塗工性: ◎非常に良好 ○良好 △小さなムラあり ×大きなムラあり
 結着性: ◎非常に良好 △良好 ×集電体から剥離しやすい

5.4 PVdF バインダを用いた電極作製方法

試作した各バインダを用いて、次世代 LIB 用の正極を作製した。作製した正極の組成を表 7 に示す。正極には、5.3 節で作製した NCA スラリーを厚さ 20 μ m のアルミニウム箔上にドクターブレードで塗工して、80 $^{\circ}$ C で仮乾燥させた後、ロールプレスにて圧延し、160 $^{\circ}$ C で 12 時間の減圧乾燥を行った。

負極についても同様に表 7 の組成となるように、活物質、導電助剤、バインダを混合して、正極と同様の混練を行い、スラリー化させた。このスラリーを厚さ 8 μ m のステンレス鋼箔上に塗工して、100 $^{\circ}$ C で仮乾燥させた。負極の活物質として使用したシリコン (Si) は、充放電時の体積膨張収縮が大きく、容量劣化が大きい。そこで、表面塗工により Si 活物質の体積膨張収縮を抑制することが可能なアルカリ金属ケイ酸塩水溶液⁽²⁵⁾ をグラビアコーターで塗工して、160 $^{\circ}$ C で 12 時間の減圧乾燥を行った。

表 7 試作した電池組成

電極組成	正極	NCA電極 LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂ :AB:改良バインダ ⇒ 94:2.4wt%
	負極	Si負極 Si:導電助剤:PVdF ⇒ 94:2.4wt%
電池の構成	電解液 LiPF ₆ 1mol/L (EC:DEC=50:50vol.%) + VC 1wt% 正極:2.1mAh/cm ² 、負極:4.5mAh/cm ²	

5.5 試作電極を用いた電池評価

5.5.1 試作電池の製造方法

CeNF を添加した電極用バインダの効果を検証するため

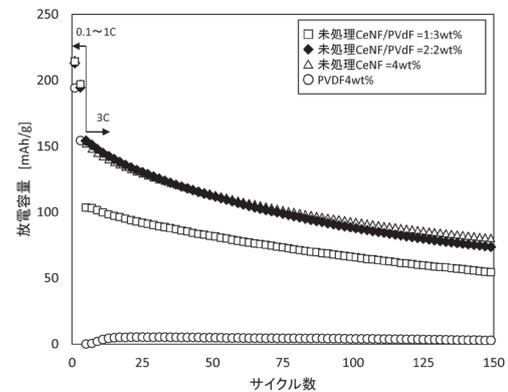
(30)

に、表 7 に示す構成の 2032 型コイン電池を作製した。正極および負極には 5.4 節で製造した電極を用いた。また、セパレータは、市販されているガラス不織布 (アドバンテック社、GA-100) を正極と負極の間に挟み込むように配置した。

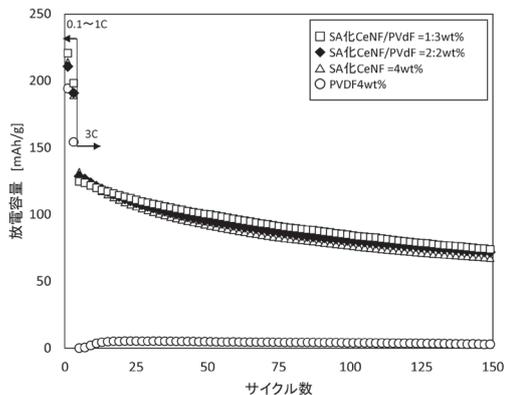
5.5.2 高温サイクル特性評価結果

試作した電池を用いて、サイクル特性を評価した。本試験では、80 $^{\circ}$ C 環境下で、カットオフ電位 4.25 ~ 3V、放電レート 0.1 ~ 1C の各レートにつき 1 サイクルずつ充放電させてエージングした後、3C で充放電を 150 サイクルまで繰返した。なお、放電レートは、その電池の公称容量を 1 時間で完全に放電する時の電流値を 1C とする規格である。

80 $^{\circ}$ C 環境下でのサイクル試験結果を図 9 に示す。CeNF 添加効果を評価するために、PVdF 単体のバインダを用いた LIB についても同様の方法で評価した。PVdF 単体のバインダを用いた LIB では、80 $^{\circ}$ C 環境下における 0.1 ~ 1C で充放電はできたが、3C では充放電することができなかった。エージング直後と 150 サイクル後の放電容量より、電池容量の低下率を算出したところ、電池容量の低下率は、未処理 CeNF を用いた場合は 52%、SA 化処理 CeNF を用いた場合は 42% であった。したがって、SA 化処理 CeNF を添加したバインダでは、添加量に関わらず、サイクル特性が改善されることが確認された。



(a) 未処理 CeNF



(b) SA 化処理 CeNF

図 9 高温サイクル特性評価結果

以上から、1wt% 程度の少量の SA 化処理 CeNF を PVdF に添加することで、高温環境下におけるサイクル特性の改善が可能であることが示唆された。これは、SA 化処理により CeNF が疎水化したことで、疎水性である PVdF との親和性が向上したため、高温の電解液中での PVdF の膨潤抑制により、特性が向上したと考えられる。

また、このバインダを用いて常温・常圧の環境下で NCA 正極の試作を行ったが、ゲル化することなく、流動性を有する正極スラリーを得ることに成功した。本来、大気中の水分などが原因となり、正極スラリーの pH 値は上昇する。しかし、今回、SA 化処理を施した CeNF を用いており、これが内包型の中和剤として作用することで、正極スラリーの pH 値上昇を抑制し、バインダのゲル化を防止したものと考えられる。

5.5.3 正極断面の SEM 観察結果

80°C 環境下で 200 サイクル充放電した 2032 型コイン電池 (NCA/Graphite) より、正極及び負極を取り出して、それぞれの断面を SEM により観察した。従来バインダと比較して、開発バインダを用いた NCA 正極の断面の SEM 観察結果を図 10 に示す。PVdF 単体のバインダを用いた正極では、充放電前と比較して約 30% 膨潤した。一方、PVdF に CeNF を添加したバインダを用いた正極では、200 サイクル後でも膨潤は見られなかった。PVdF に CeNF を添加して複合化させたことで、活物質層の電解液に対する膨潤性と結着性が増加し、高温環境下での耐久性が飛躍的に改善されたものと推察される。

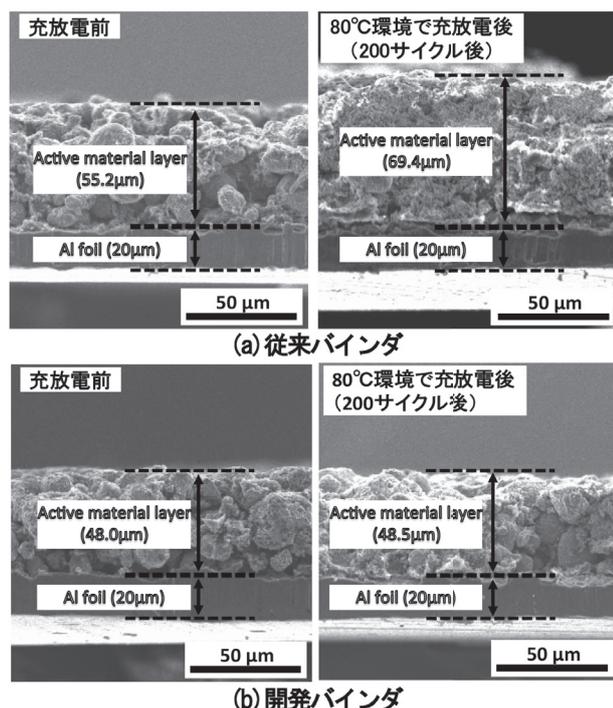


図 10 正極断面の SEM 観察結果

一方、PVdF に CeNF を添加したバインダを用いた黒鉛負極では、CeNF の添加有無に関わらず、どちらも活物質層の厚みが増加することを確認した (図 11)。これは、電解液によるバインダの膨潤よりも、充放電に伴う負極活物質の体積変化が CeNF の結着性以上に大きいことが原因と考えられる。したがって、体積変化が一定値を超える活物質を用いた電極では、この CeNF の添加条件では、電池特性の改善効果が小さいと考えられる。

6. SA 化処理 CeNF 複合化 LIB 部材を用いた電池評価

6.1 電池製造条件

本報では開発した SA 化処理セルロースを LIB の各部材へ適用した結果、それぞれの特性値が向上した。そこで、3~5 章で試作したセパレータ、耐熱塗工液、正極用バインダを全て適用した 2032 型次世代型 LIB (表 8) を作製して、電池特性を評価した。

表 8 試作電池の組成

①従来 LIB	正極	NCA: AB: PVdF: SACeNF= 92: 4: 3: 1 wt.% /Al foil 20 μm
	負極	Graphite: AB: PVdF= 92: 4: 4 wt.% /Cu foil 10 μm
	セパレータ	PE 単体セパレータ
	塗工	未塗工
②アルミナ塗工 LIB	正極	NCA: AB: PVdF: SACeNF= 92: 4: 3: 1 wt.% /Al foil 20 μm
	負極	Graphite: AB: PVdF : SACeNF = 92: 4: 3: 1 wt.% /Cu foil 10 μm
	セパレータ	CeNF 複合セパレータ (3章試作品)
	塗工	アルミナ塗工
③開発 LIB	正極	NCA: AB: PVdF: SACeNF= 92: 4: 3: 1 wt.% /Al foil 20 μm
	負極	Graphite: AB: PVdF : SACeNF = 92: 4: 3: 1 wt.% /Cu foil 10 μm
	セパレータ	CeNF 複合セパレータ (3章試作品)
	塗工	アルミナ+CeNF 塗工 (4章試作品)
電池構成	電解液	1.0M LiPF ₆ / (EC: DEC= 50: 50 vol.%+ VC 1wt.%)
	電極容量	正極: 1.5mAh/cm ² 負極: 1.7mAh/cm ²

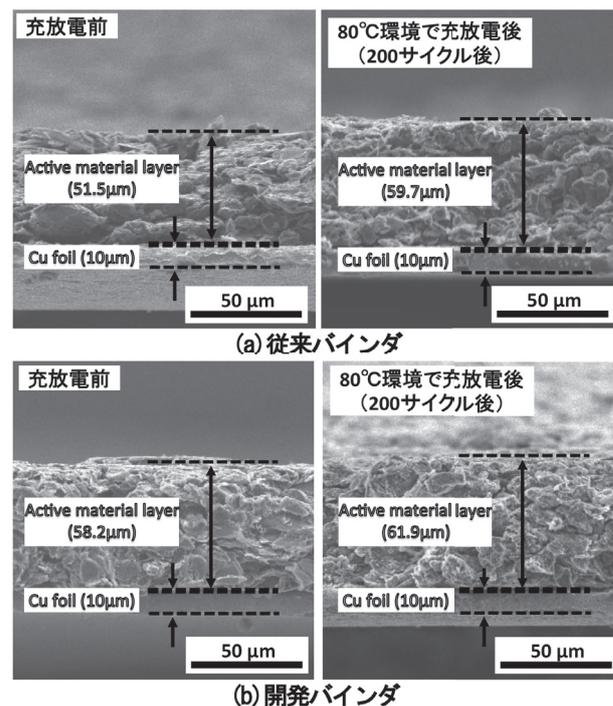


図 11 負極断面の SEM 観察結果

6.2 電池評価方法

試作した LIB の特性を評価するにあたり、高温放置試験と充放電サイクル試験を行った。本試験では、各 LIB 部材への SA 化処理 CeNF の添加効果を検証するため、未添加のセパレータサンプルを作製して、性能差を比較した。また、5 章の評価結果からも明らかのように、正極材料のバインダを PVdF 単体とした場合、PVdF が膨潤してしまい、高温環境下での充放電特性は著しく低下することが予想される。そこで、本評価では、CeNF を添加した電極用バインダを 5 章に示す方法で作製された電極を用いた。

高温放置試験では、4.3V まで充電した表 8 に示す 3 種類の LIB を 30 ~ 150℃ の各温度で一時間放置した。この電池を常温まで冷却後、0.1C で放電し、3V でカットオフした際の電池容量を測定した。

サイクル特性評価試験では、高温放置試験と同じ 3 種類の LIB をそれぞれ 60℃ 環境下で電池容量を測定した。充放電サイクルは 25 サイクルまでを放電レートを 0.1 ~ 10C の範囲で変更し、26 サイクル以降の放電レートは、各サンプルの性能差を明確にするため、放電レートを 3C と高くして測定した。充放電は 120 サイクル繰り返し、各サイクルでの電池容量を測定した。

6.3 高温放置試験結果

各電池の高温放置試験結果を図 12 に示す。SA 化処理 CeNF を部材へ適用していない LIB ((a) 従来 LIB) は、110℃ で電池容量維持率が約 20% となり、120℃ で完全に充放電を行うことができなくなった。次に、セパレータ基材に SA 化 CeNF を添加して、アルミナを塗工した LIB ((b) アルミナ塗工 LIB) では、130℃ までは 60% 程度の電池容量を維持していたが、140℃ では完全に短絡して、電池として動作しなかった。一方、セパレータ基材および耐熱塗工液に SA 化処理 CeNF を添加した LIB ((c) 開発 LIB) の場合、従来 LIB で電池として動作しなくなった 130℃ でも、70% の電池容量を維持しており、150℃ まで充放電が可能であることが確認された。

高温放置試験では、LIB 内部が加熱されるために、セパレータの微細孔が閉塞し、電極間を移動する Li イオンの量が少なくなるため、電池容量は低下する。しかし、今回、セパレータ基材と CeNF を複合化させたことで、基材自体の耐熱性が向上しているものと推察される。また、セパレータ表面の CeNF を添加した耐熱塗工液を用いたことで、塗工層の結着性向上で形状を維持する力が強くなり、基材の収縮が抑制されて、高温環境下であっても、微細孔が維持されたため、電池として機能したのと考えられる。

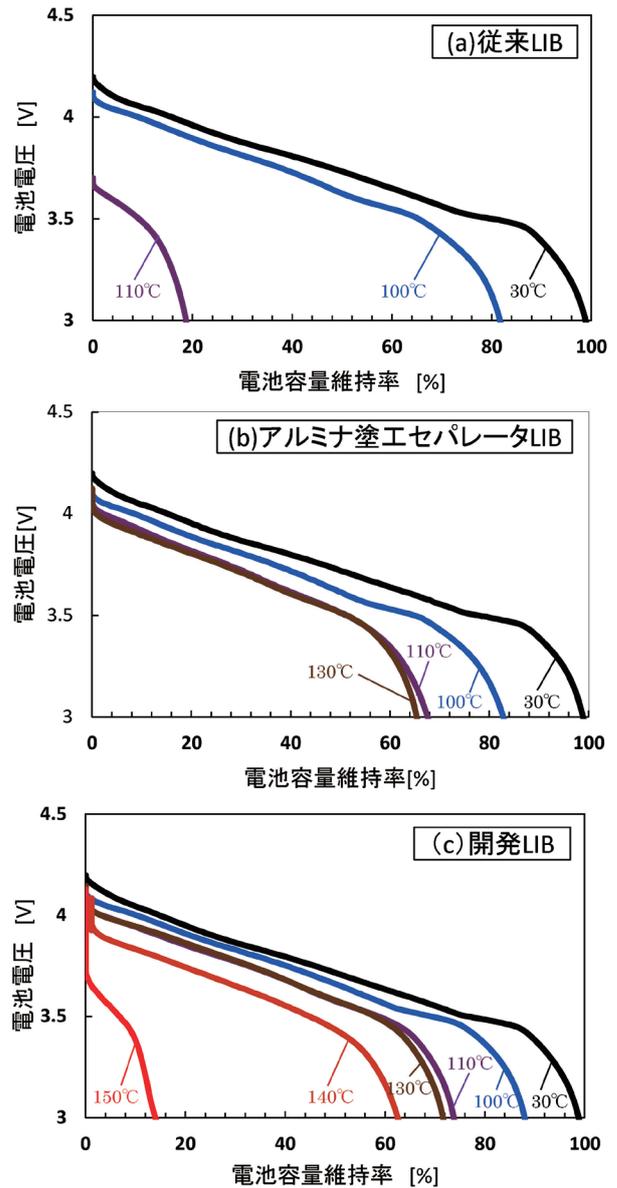


図 12 各電池の 80℃ での高温放置試験結果

6.4 サイクル特性評価試験

各電池のサイクル特性評価試験結果を図 13 に示す。従来 LIB に比べて、開発 LIB およびアルミナ塗工 LIB は 120 サイクル後の放電容量が高くなった。これは、セパレータ表面に塗工を施したことで、電解液の濡れ性が向上し、内部抵抗が小さくなったためと推察される。また、開発 LIB は、アルミナ塗工 LIB と比較して、さらに放電容量が高くなった。開発 LIB に搭載されているセパレータにはアルミナ以外に CeNF が塗工されており、また樹脂と複合化されているため、これにより電解液との親和性がさらに向上し、内部抵抗が低下したのと考えられる。以上から、開発 LIB は従来 LIB と比較して、高温耐久性や初期充放電容量が向上し、且つ、サイクル特性が改善されることが明らかとなった。

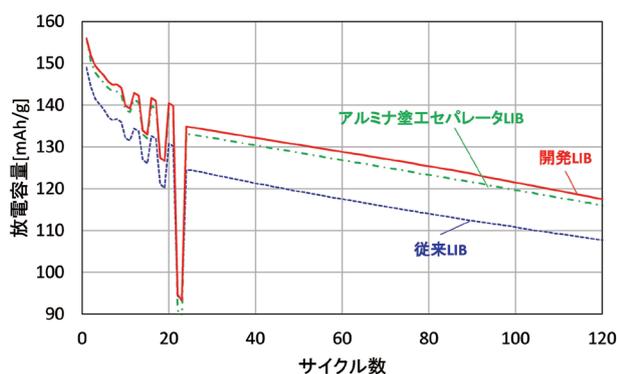


図 13 サイクル特性評価試験結果

7. 結 言

本研究では、これまで開発してきた SA 化処理 CeNF を LIB の各部材へ適用した電池を製造し、その電池特性を評価した。その結果、以下の結論を得た。

- ① SA 化処理セルロースの解繊効率を大きく向上するためには、疎水化を高め、溶媒をセルロース中に浸透させることが効果的である。
- ② 従来よりもセルロースの解繊度を高めた CeNF 分散液を用いて、セパレータを試作した。その結果、未添加の場合よりも突刺強度が 1.5 倍高いセパレータが得られた。
- ③ SA 化処理 CeNF を添加したアルミナ塗工液を試作し、セパレータ表面に塗工した結果、200℃でも熱収縮率が 3% 以内まで抑制できる塗工液が得られた。
- ④ 疎水化 CeNF を PVdF と複合化したバインダを用いると、従来までは電解液の膨潤で動作不可能な 80℃環境下でも電池として機能することを確認した。
- ⑤ 開発した高耐熱性バインダは、温度や湿度を厳しく管理していない大気環境下で正極を製造しても、ゲル化せず、流動性を有した。
- ⑥ SA 化処理 CeNF を LIB の各部材へ適用した電池では、従来 LIB と比較して、耐熱性やサイクル特性などの性能が大きく向上することを確認した。

参 考 文 献

- (1) 日笠茂樹, 永田員也, 中村吉伸: 日本接着学会誌, Vol.47 No.7 (2011), p.255-260
- (2) Li Yaoming, Zhang Qi, Liu Boyu, Gao Yuan, Tang Yanyan (Academy of Chinese Energy Strategy, China University of Petroleum-Beijing, Changping, Beijing 102249, China), McLellan Benjamin, Energy, Vol.152 (2018), p.223-236
- (3) 佐野智基, 山口雅裕, 宮内真愛, 中道隆広, 石橋康弘, 甲斐穂高: 環境と安全 Vol.8 No.3 (2017), p.123-134
- (4) シーエムシー出版, リチウムイオン電池の開発と市場 2018, p.138-152
- (5) 金村聖志: 工業材料, Vol.63 No.3 (2015), p.18-23
- (6) NTN TECHNICAL REVIEW, No.85 (2017), p.2-3
- (7) 中村諭, 石黒亮, 吉岡まり子, 向井孝志, 境哲男: 日本製鋼所技報, Vol.64 (2013), p.28-36
- (8) 石黒亮, 中村諭, 吉岡まり子, 向井孝志, 境哲男: 日本製鋼所技報, Vol.66 (2015), p.63-72
- (9) 崎山裕加, 菅野公生: 成形加工 Vol.29 No.4 (2017), p.129-131
- (10) 遠藤貴士, 北川良一, 広津孝弘, 細川純: 高分子論文集 Vol.56 No.3 (1999), p.166-173
- (11) 戸田久昭, 木島常明: 紙パ技協誌第 15 巻第 127 号, p.23-27
- (12) 中村諭ら: 特許番号 5984307 (2016.8.12)
- (13) 吉岡まり子, 日本木材学会大会研究発表要旨集, Vol.66th, Page.ROMBUNNO. J27-03-1715 (2016)
- (14) Takanori Kurihara, Akira Isogai: Cellulose Vol.21 (2014), p.291-299
- (15) Saito T., Nishiyama, Y., Putaux J.-L., Vignon M., Isogai A.: Biomacromolecules, 7 (2006), p.1687-1691
- (16) Saito T., Isogai A.: Cellulose Commun., 14 (2007), p.62-66
- (17) LIU Jun, GAO Yangyang, CAO Dapeng, ZHANG Liqun (Beijing Univ. Chemical Technol., Beijing, CHN), GUO Zhanhu, Vol.27 No.12 (2011), p.7926-7933
- (18) シーエムシー出版, リチウムイオン電池の開発と市場 2018, p.59
- (19) 磯部武文, 荒川正泰: Annual Report No.24 (2013), p.73-77
- (20) 西川聡, 本多勤: Energy Device Vol.2 No.1 (2014), p.61-64
- (21) シーエムシー出版, リチウムイオン電池の開発と市場 2018, p.93
- (22) 向井孝志, 片岡理樹, 森下正典, 境哲男: “技術シーズを活用した研究開発テーマの発掘”, 第 2 章第 4 節, 技術情報協会 (2013), p.89-101
- (23) 向井孝志, 池内勇太, 坂本太地, 柳田昌宏, 境哲男: 工業材料, 63 (12) (2015), p.18-23
- (24) 向井孝志, 坂本太地, 柳田昌宏: “リチウムイオン二次電池～高容量化・特性改善に向けた部材設計アプローチと評価手法～” 第 4 章第 2 節, 情報機構 (2017), p.210-220
- (25) 坂本太地ら: 特許番号 6369818 (2018.7.20)