

セルロース担持メラミンセパレータの開発

栗原英紀*、秋芳博**

Development of the Cellulose-Supported Melamine Separator

KURIHARA Hideki*, AKI Yoshihiro**

抄録

ハイレート電池を実現するため、発泡メラミン樹脂のセパレータを考案した。しかしながら、長期サイクルでは電解液が保持できずサイクル劣化する懸念があった。そこで、電解液保持性能が高いセルロースの担持を検討した。セルロース担持発泡メラミンセパレータを用いたリチウムイオン電池は1C充放電で95%/200サイクルと高い容量維持率が得られた。この容量維持率の増大はアルカリ型のカルボキシル基に起因すると推察され、セルロースの酸化処理が効果的であった。これらの結果から、懸念された長期サイクル性能には問題がないことが明らかとなった。

キーワード：リチウムイオン電池，セパレータ，セルロース，発泡メラミン樹脂

1 はじめに

近年、カーボンニュートラルやサーキュラーエコノミーの観点から電動モビリティの効率化が求められている。具体的には、自動車のブレーキエネルギーの回生率の向上やドローン用電池のサイクル特性の向上が挙げられる。このためには大電流で高速充放電が可能な（ハイレート）蓄電池が必要となる。我々は、これまでの研究においてフッ化マグネシウム被膜とメラミン樹脂発泡体（MLM）セパレータを用いることにより、リチウムイオン電池のハイレート化が可能となることを見出した。10C充放電（1/10時間でフル充電・フル放電）において、容量維持率が50回で90%となる結果を得た¹⁾。この原因は、MLMの高反発性の3次元網目構造（図1）が、充放電に伴う電極の膨張収縮に追随するためであると推察している（図2）。しかしながら、電解液は3次元網目構造に物理的に保持されているだけなので、長期間では電解液の揮発・流出による容量維持率の低下が懸念された（図3）。



図1 MLMセパレータの概観

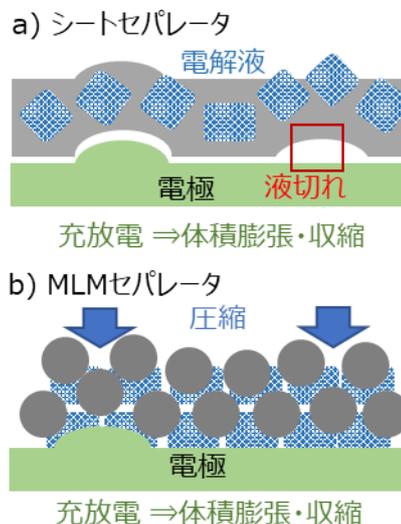


図2 MLMセパレータの概念図

* 電気・電子技術・戦略プロジェクト担当

** 有限会社三和テック

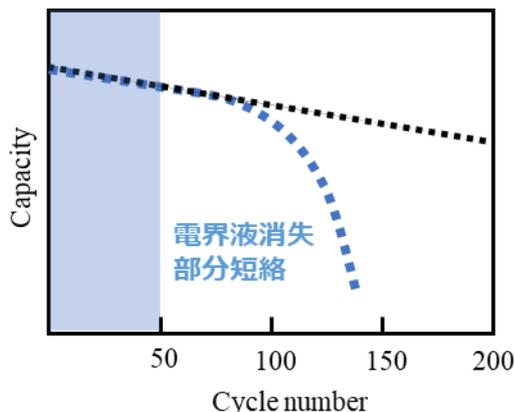


図3 MLMセパレータの懸念；
高サイクルにおける容量維持率の低下

そこで、本研究では電解液保持性能の高いセルローズ (Cel) の担持を検討した²⁾⁴⁾。Cel を担持した MLM セパレータにより長期サイクルでの容量維持率向上を図った。なお、Cel にはペーパーレス化の進展により需要が低下している古紙リサイクル Cel を用いた。2023 年度は MLM セパレータの最適化により、1 C で容量維持率 80 % / 200 サイクルを目標とした。2024 年度はフッ化マグネシウム被膜等を加えて、10 C で容量維持率 80 % / 200 サイクルを目標とする。

2 実験方法

2.1 セパレータの作製

古紙リサイクル工程により抽出した Cel 分散液 (三和テック) に以下の処理を行い (図 4)、所定の MLM を含浸し、乾燥してセパレータを作製した。MLM は掃除用汎用品 (レック) をカットして用いた。

ほぐす: Cel 分散液に必要により H_2SO_4 、 $NaOH$ または H_2O_2 を添加し、10 時間攪拌した。溶解・析出及び酸化が進むことにより Cel が解繊することが報告されている⁹⁾。

並べる: Cel 分散液に必要により $CuSO_4$ または CaO を添加し、10 時間攪拌した。2 価のカチオンを添加することによりイオン性官能基が配列し結晶性が向上することが報告されている⁹⁾。Cel の結晶性は X 線回折装置を用いて評価した。

含浸する: 処理した Cel 分散液を所定の濃度に希釈した。所定の厚さに切断した MLM をこの液に

浸漬し、60 °C で 24 時間乾燥した。浸漬前後の MLM の重量を測定し、Cel の含浸量を算出した。

2.2 電気化学的評価

電池治具 (16 mm Φ 用、2 極式電池セル、EC フロントティア) に銅塗工グラファイト負極 (6.4 mAh-16 mm Φ 、Piotreck)、作製したセパレータ (16 mm Φ)、アルミニウム塗工コバルト酸リチウム正極 (6 mAh-16 mm Φ 、Piotreck) を配置し、1 M $LiPF_6$ EC-EMC (1:1 / vol) 電解液 (キンダ化学) を添加して電池を作製した。電気化学評価は充放電試験及び交流インピーダンス測定により行った。測定は 25 °C 恒温槽内で行った。充放電試験は、0.2 C で 3 サイクルした後、1 C で 200 サイクル等を行った。交流インピーダンス測定は、電圧を 20 mV、周波数を 1 MHz ~ 0.1 Hz 印加して行った。



図4 Cel-MLMセパレータの製法イメージ

3 結果及び考察

3.1 Cel 担持 MLM セパレータの最適化

各条件で作製したセパレータを用いた場合の 1C-50 サイクルでの容量維持率を表 1 に示す。また、容量維持率の異なる任意のセパレータの充放電曲線を図 5 に示す。いずれもコバルト酸リチウムに起因する充放電曲線が得られた。これは容量

維持率の差異がセパレータに起因することを示唆している。H₂O₂による酸化処理（カルボキシル基の生成）及びアルカリ性にするにより容量維持率が向上した。この結果から COONa の状態のカルボキシル基がイオン伝導に関与することが示唆された。なお、酸性において容量維持率が低いのは COOH の状態では充放電により水素発生の反応が起こるためであると推察される。CaO 添加により容量維持率が增大したが CuSO₄ 添加では低下した。これは CuSO₄ 添加により酸側に平衡が移動したためと推察される。Cel : MLM の割合は最適値があり、重量比 1 : 4 で容量維持率が最大となった。MLM の厚さは薄くするほど容量維持率が增大した。ただし、現状の装置では 0.5 mm よりも薄くすることが困難であった。

次に、Cel の X 線回折パターンを図 6 に示す。結晶性の高い Cel の結晶化度は 80% 程度あることから、古紙リサイクル Cel の結晶性は高くなく、CaO を添加しても大きく変化しなかった。これらの結果から、容量維持率は Cel の結晶性よりも COONa に起因することが示唆された。

表1 各条件で作製したセパレータを用いた場合の容量維持率

ほぐす / pH	並べる 添加物	担持する		容量維持率 / % - 50 サイクル
		重要比 Cel : MLM	MLM 厚さ / mm	
10	無	1:4	0.5	95.1
2	無	1:4	0.5	64.2
10	CuSO ₄	1:4	0.5	94.2
10	CaO	1:4	0.5	97.5
10	CaO	1:2	0.5	71.2
10	CaO	1:4	1.5	82.3
10	CaO	1:6	0.5	95.6
10 H ₂ O ₂	無	1:4	0.5	99.3
10 H ₂ O ₂	CaO	1:4	0.5	98.6

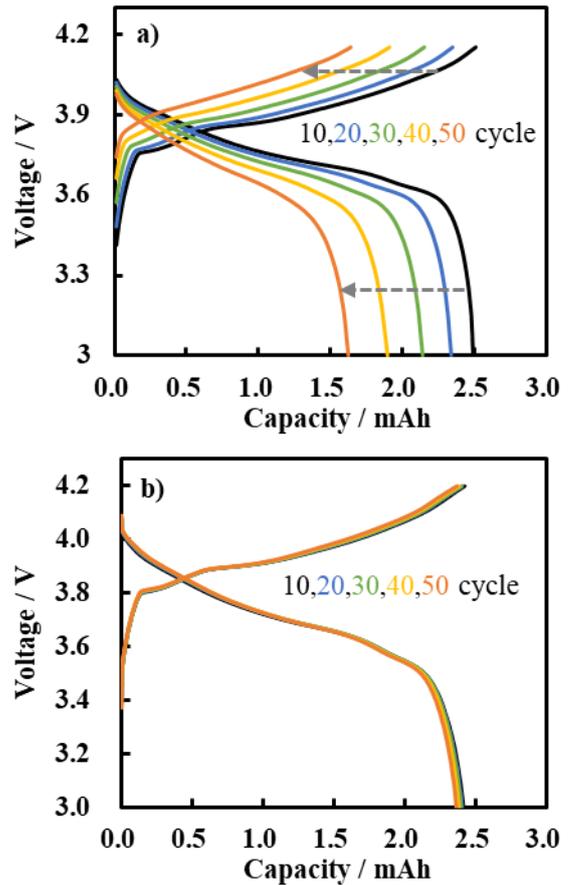


図5 Cel-MLMセパレータを用いたグラファイト-コバルト酸リチウム電池の充放電曲線 ; a) pH : 2、添加物: 無、重量比 (Cel:MLM) =1:4、MLM厚さ: 0.5 mm b) pH : 10、添加物: CaCl₂、重量比 (Cel:MLM) =1:4、MLM厚さ: 0.5 mm

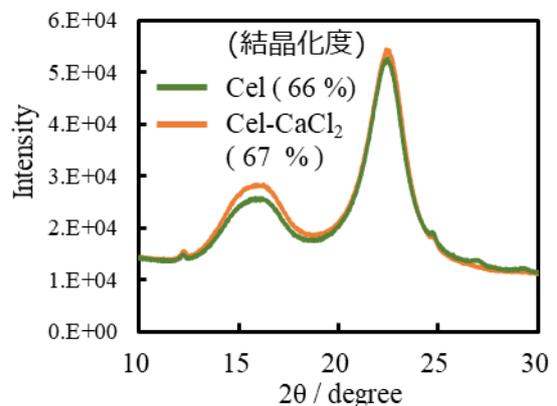


図6 抽出CelのXRDパターン

3.2 Cel 担持 MLM セパレータの性能

Cel 担持 MLM セパレータ及び比較として市販のシートセパレータを用いた場合の 1C-200 サイクルでの充放電曲線を図 7 に示す。Cel 担持 MLM セパレータは 5 % H₂O₂、pH 10 の 2 % Cel 分散液

に 0.5 mm の厚さの MLM を浸漬して作製したものに
なる(重量比 Cel:MLM=1:4)。Cel 担持 MLM セパレータの容量維持率は 95%/200 サイクルであった。市販セパレータに比べても高い容量維持率が得られた。ここで、Cel 担持 MLM セパレータと市販シートセパレータを用いた場合の 100 サイクル後のナイキストプロットを図 8 に示す。これは交流インピーダンス測定から算出したものになる。半円の半径が抵抗を表しており、高周波成分(左側)が負極-セパレータ、低周波成分(右側)が正極-セパレータの抵抗を表している。Cel 担持 MLM セパレータでは負極の抵抗が小さかった。負極は体積膨張収縮が大きいことから、この結果は MLM セパレータの特徴(体積膨張収縮への追従)が顕著になったことを示唆している。さらに 500 サイクルまでの容量維持率を図 9 に示す。500 サイクルまで容量維持率の急激な低下は生じなかった。これらの結果から、懸念された MLM セパレータの長期サイクルでの安定性には問題がないことが示された。

次に、フッ化マグネシウム被膜を使わずに Cel 担持 MLM セパレータのみでのハイレート性能を評価した。Cel 担持 MLM セパレータ及び比較として市販のシートセパレータを用いた場合の 10C 放電、0.5C 充電での 50 サイクルまでの充放電曲線を図 10 に示す。市販セパレータが著しく容量が低下するのに対して、Cel 担持 MLM セパレータでは容量が維持された。容量維持率は 98%/50 サイクルであった。10C 放電はドローンの離陸に対応するレートであり、ドローン普及の課題である電池のサイクル特性の低下を解決できる可能性が示された。

4 まとめ

Cel 担持 MLM セパレータを用いたリチウムイオン電池は 1C 充放電で 95%/200 サイクルと高い容量維持率が得られた。この容量維持率の増大はアルカリ型のカルボキシル基(COONa)に起因すると推察され、Cel の酸化処理が効果的であった。これらの結果から、懸念された長期サイクル

性能には問題がないことが明らかとなった。

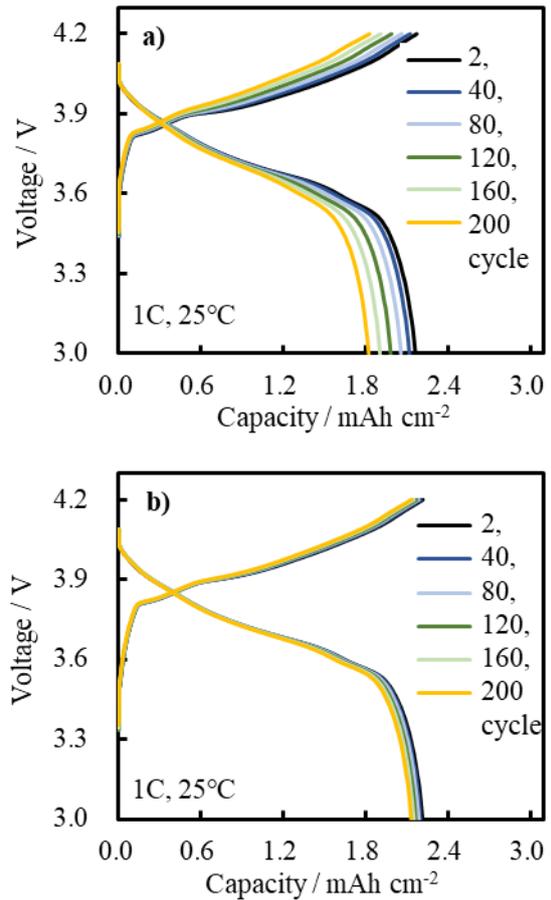


図7 グラファイト-コバルト酸リチウム電池の200 サイクル充放電曲線 ;

a) シートセパレータ
b) Cel担持MLMセパレータ: H₂O₂添加、pH:10、添加物: 無、重量比 (Cel:MLM) =1:4、MLM厚さ: 0.5 mm

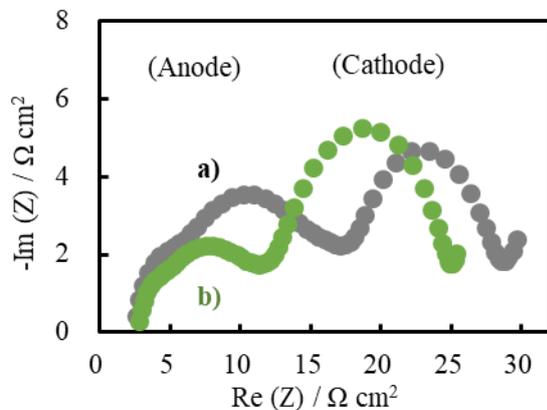


図8 1C-100サイクル後のグラファイト-コバルト酸電池のナイキストプロット ; 印加電圧: 20 mV, 周波数: 1 MHz ~ 0.1 Hz,

a) シートセパレータ
b) Cel担持MLMセパレータ: H₂O₂添加、pH:10、添加物: 無、重量比 (Cel:MLM) =1:4、MLM厚さ: 0.5 mm

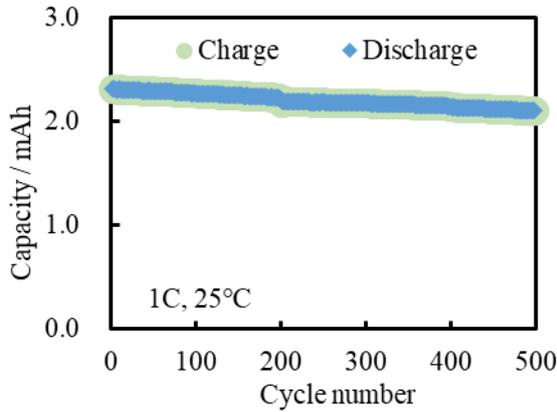


図9 Cel-MLMセパレータ使用時のグラファイト-コバルト酸電池の容量維持率；
 Cel担持MLMセパレータ: H₂O₂添加、pH:10、
 添加物: 無、重量比 (Cel:MLM) =1:4、
 MLM厚さ: 0.5 mm

参考文献

- 1) 栗原英紀, “蓄電デバイスの高性能化”, 埼玉県産業技術総合センター研究報告, **21** (2023).
- 2) J. Sheng, S. Tong, Z. He and R. Yang, “Recent developments of cellulose materials for lithium-ion battery separators”, *Cellulose*, **24**, 4103-4122 (2017).
- 3) Y. Zhu, K. Cao, W. Cheng, S. Zeng, S. Dou, W. Chen, D. Zhao, H. Yu, “A non-Newtonian fluidic cellulose-modified glass microfiber separator for flexible lithium-ion batteries”, *EcoMat.* **3**, e12126 (2021).
- 4) D. Jianhui, C. Dongqing, Y. Xiaoqing, Z. Guoqing, “Cross-linked cellulose/carboxylated polyimide nanofiber separator for lithium-ion battery application”, *Chem. Eng. J.*, **433**, 133934(2022).
- 5) 日本製紙, 特開 2023-62024.
- 6) C. Yang, Q. Wu, W. Xie, etc, “Copper-coordinated cellulose ion conductors for solid-state batteries”, *Nature*, **598**, 590–596 (2021).

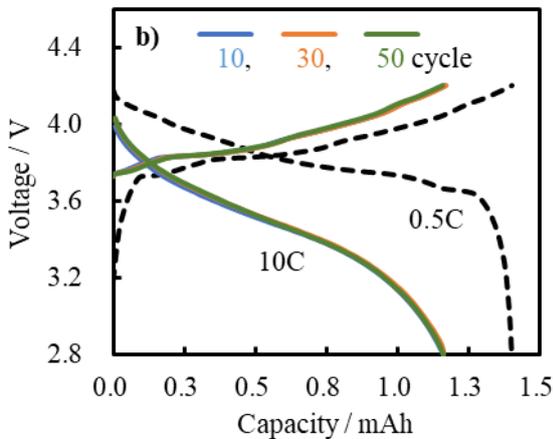
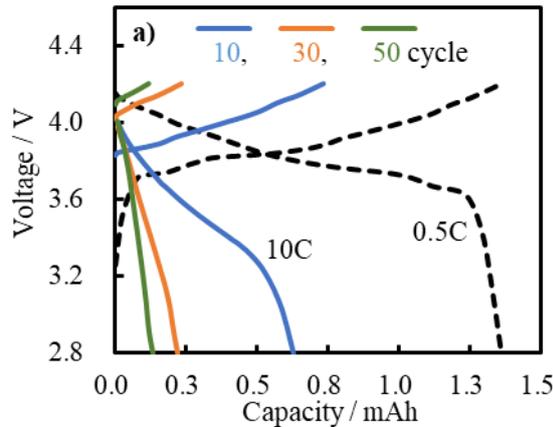


図10 グラファイト-コバルト酸リチウム電池の放電10C、充電0.5Cの充放電曲線；
 a)シートセパレータ
 b)Cel担持MLMセパレータ: H₂O₂添加、pH:10、
 添加物: 無、重量比 (Cel:MLM) =1:4、
 MLM厚さ: 0.5mm