

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 Melamine Separator with Cellulose

KURIHARA Hideki*, AKI Yoshihiro**

抄録

電動車両の課題の1つに大電流での急速な充放電への対応がある。セルロース担持発泡メラミン樹脂からなるセパレータによりこの対応を図った。このセパレータはセルロースがメラミン繊維間を平面上に覆うように形成され、高い電解液保持性能を有することが推測された。このセパレータを用いたリチウムイオン電池の10C充放電における容量維持率は82%/200サイクルであった。このことから、セルロース担持発泡メラミンセパレータにより大電流での急速な充放電が可能となることが明らかとなった。

キーワード：発泡メラミン樹脂，セルロース，セパレータ，リチウムイオン電池

1 はじめに

近年、カーボンニュートラル進展の観点から車両の電動化が求められている。電動車両の課題の1つに大電流での急速な充放電（ハイレート）への対応がある。ドローンの上昇時や自動車のブレーキエネルギーの回収では10Cでの充放電動作が求められている。10Cとは1/10時間で満充電・満放電することを意味している。令和4年度の産業支援研究において、リチウムイオン電池（LiB）のハイレート化のため、マグネシウム塩添加電解液と発泡メラミン樹脂（MLM）セパレータの開発を行った。これにより10C充放電で0.5C充放電の容量80%で、容量維持率90%/50サイクルを達成した。しかしながら、MLMをセパレータに用いた製品は存在しないため、技術移転に際し、その信頼性が得られなかった。MLMセパレータは3次元網目構造中に物理的に電解液を保持するのみであるので、長期充放電サイクル中に電解液が消失

して電池が突然停止することが懸念された。

そこで、本研究は、MLMにセルロース（Cel）を担持することにより、電解液の保持性能を向上し、長期安定性の担保を図った。安定動作の指標として、1C充放電で容量維持率80%/200サイクル（計400時間）、ハイレート安定動作の指標として、10C充放電で容量維持率80%/200サイクル（計40時間）を目標とした。なお、Celは環境負荷が低く、低コストで、耐熱性が高いことから実用性が高い¹⁾。しかしながら、絶縁性に課題があるため、そのままでは短絡してセパレータとして用いることができなかった。この短絡を抑制するため、各種材料と複合化することが検討されている²⁾⁻⁴⁾。ただし、複合化によりイオン透過率が低下し、レート特性が低下する場合もあった。

2 実験方法

2.1 Cel担持MLMセパレータの作製

Cel原料には環境負荷低減の観点から古紙を用いた。Celは、古紙を亜臨界状態として抽出し、酸アルカリ処理で精製した。さらに、過酸化水素を

* 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

添加して酸化を進行させた⁵⁾。Cel 担持 MLM はこの Cel の水分散液に MLM を浸漬して、乾燥して作製した。

2.2 LiB の性能評価

LiB は、グラファイト電極 (パイオトレック)、コバルト酸リチウム電極 (パイオトレック)、及び、作製したセパレータをコインセル用治具 (2 cm², SB2A, EC フロンティア) に配置して作製した。1C 充放電試験は、カットオフ電圧 3.0 V - 4.2 V、電極容量 3.0 mAhcm⁻²で、電解液に 1M LiPF₆/EC : EMC (1 : 1) (キシダ化学) を用い、25 °Cで行った。10C 充放電試験は、カットオフ電圧 2.7 V - 4.3 V、電極容量 1.5 mAhcm⁻²で、電解液にはマグネシウム塩としてフッ化マグネシウム (MgF₂) を添加した低粘度溶液 (0.5 wt% MgF₂ + 1M LiPF₆/EC : DMC (1 : 5)) を用い、25 °Cで行った。

3 実験結果及び考察

3.1 Cel 担持 MLM セパレータの構造

抽出した Cel の IR スペクトルを図 1 に示す。C=O に起因するピークが検出された。これは抽出した Cel が一般の Cel では有しないカルボキシ基を有することを示唆している。次に、抽出した Cel の XRD パターンを図 2 に示す。結晶化度は 66% であった。この値はコピー用紙等の値と同等であり、同程度の結晶性を有することが示唆された。作製した Cel 担持 MLM の SEM 像を図 3 に示す。Cel は MLM 繊維間に紙が貼られるように平面状に形成された。この構造は高い電解液保持性を有することが推測される。また、この構造は抽出した Cel のカルボキシ基による水への高い分散性と紙同等の結晶性、すなわち水素結合による配向性により形成されたと推察される。

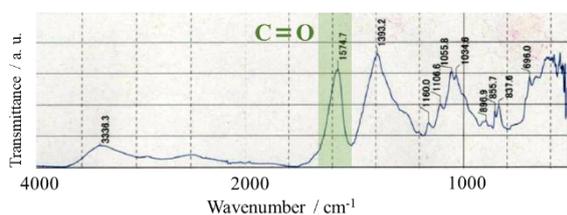


図 1 抽出した Cel の IR スペクトル

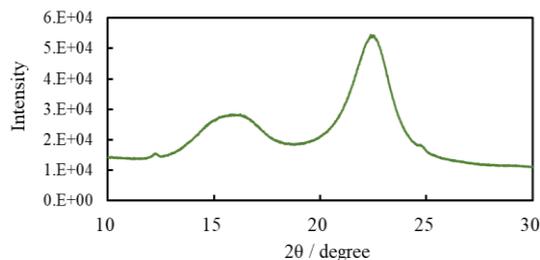


図 2 抽出した Cel の XRD パターン

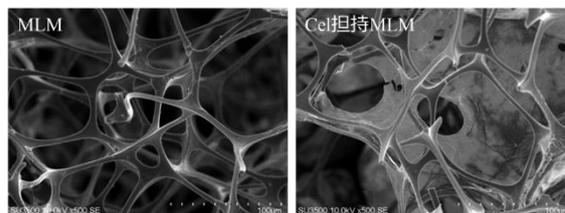


図 3 MLM 及び Cel 担持 MLM の SEM 像

3.2 LiB の性能

Cel 担持 MLM を用いた LiB の 1C 充放電における容量維持率を図 4 に示す。200 サイクルの容量維持率は 89% であり、目標値が達成された。500 サイクルでも LiB が突然停止することはなかった。この結果から MLM セパレータで懸念された電解液の消失が Cel を担持することにより抑制されることが明らかとなった。

次に、Cel 担持 MLM を用いた LiB の 10C 充放電における容量維持率を図 5 に示す。200 サイクルの容量維持率は 82% であり、目標値が達成された。この結果から Cel 担持 MLM セパレータ及び MgF₂ 添加低粘度溶液を用いることによりハイレートで安定した充放電が可能となることが明らかとなった。

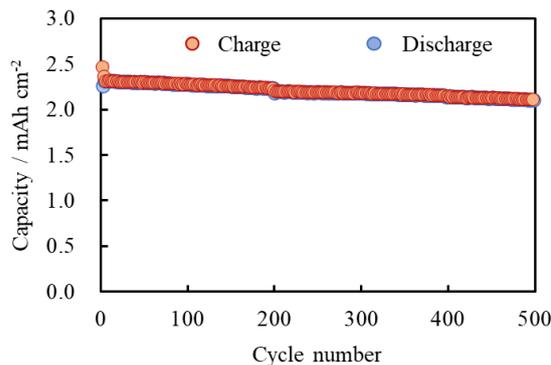


図 4 Cel 担持 MLM セパレータを用いた LiB の 1C 充放電における容量維持率

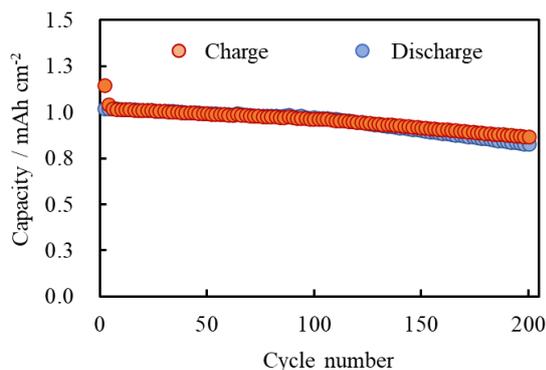


図5 Cel担持MLMセパレータを用いたLiBの10C充放電における容量維持率

- 4) C. Yang, Q. Wu, W. Xie, etc, “Copper-coordinated cellulose ion conductors for solid-state batteries”, *Nature*, **598**, 590–596 (2021).
- 5) 日本製紙, 特開 2023-62024.

4 まとめ

- (1) Cel 担持 MLM セパレータは MLM 繊維間を平面状に覆う構造を有し、この構造が電解液保持性能を向上すると推察された。
- (2) Cel 担持 MLM セパレータを用いた LiB の 1C 充放電における容量維持率は 89%/200 サイクルであり、MLM セパレータの突然停止する懸念が払拭された。
- (3) Cel 担持 MLM セパレータを用いた LiB の 10C 充放電における容量維持率は 82%/200 サイクルであり、このセパレータによりハイレートで安定した充放電が可能となることが明らかとなった。

参考文献

- 1) J. Sheng, S. Tong, Z. He and R. Yang, “Recent developments of cellulose materials for lithium-ion battery separators”, *Cellulose*, **24**, 4103-4122 (2017).
- 2) Y. Zhu, K. Cao, W. Cheng, S. Zeng, S. Dou, W. Chen, D. Zhao, and H. Yu, “A non-Newtonian fluidic cellulose-modified glass microfiber separator for flexible lithium-ion batteries”, *Eco. Mat.* **3**, e12126 (2021).
- 3) J. Deng, D. Cao, X. Yang, and G. Zhang, “Cross-linked cellulose/carboxylated polyimide nanofiber separator for lithium-ion battery application”, *Chem. Eng. J.* **433**, 133934 (2022).