

Graduate School of Advanced Science and Engineering  
Waseda University

博士論文概要  
Doctoral Dissertation Synopsis

論文題目  
Dissertation Title

Development of battery architecture based on conducting and insulating  
nanotubes that enhances energy density and thermal stability

エネルギー密度と耐熱性を向上する導電性・絶縁性ナノチューブベース  
電池アーキテクチャの開発

申請者  
(Applicant Name)  
Kentaro KANEKO  
金子 健太郎

Department of Applied Chemistry, Research on Chemical Engineering

October, 2022

リチウムイオン電池(Lithium-ion battery: LIB)をはじめとする二次電池は、IoT(モノのインターネット)や低炭素社会の推進に向け、さらなる性能向上が期待されている。エネルギー密度( $\text{Wh kg}^{-1}$ または $\text{Wh L}^{-1}$ )は性能の重要な指標であり、値が大きいほど単位質量または単位体積当たり多くのエネルギーを貯蔵できることを表す。LIBのエネルギー密度は増加の一途をたどるが、一方で大容量化・大型化に伴う発熱量の増加と放熱効率の低下によりLIBが高温になりやすくなり、安全性の確保がこれまで以上に重要になってきている。LIBは熱に弱く、大規模モジュールでは放熱のために空間を設けたり冷却機構を導入したりする必要があるが、エネルギー密度は大きく制限される。したがって、エネルギー密度と安全性を向上させるために耐熱性が重要になる。また、現行のLIBは $60^\circ\text{C}$ 以上での動作は困難であるが、宇宙開発や高温機器の状態監視といった用途拡大のためには高温動作性も必要になる。伝熱速度は周囲温度との温度差に比例するため、高温動作では発生した熱を速やかに放出することができるという利点もある。以上を踏まえ、LIBのエネルギー密度と耐熱性を向上させるための方針について、従来の電池構成を振り返りつつ述べる。LIBは正負極二つの電極とセパレータ、電解液から構成される。従来の電極は金属箔集電体の上に活物質、導電材、有機高分子バインダの混合物を塗布し作製されるが、正負極活物質以外の補助材料の質量割合が大きく、また有機高分子セパレータや有機電解液など熱に弱い部材も多く使用されている。ゆえに従来の構成ではエネルギー密度や耐熱性に限界がある。したがって、耐熱性を有する最小限の補助材料で電池を構築することが適切である。本研究では、スポンジ状の構造を形成するナノチューブ材料に着目し、エネルギー密度と耐熱性を向上する電池アーキテクチャを提案した。

本論文は全5章で構成され、良導電性のカーボンナノチューブ(CNT)および絶縁性の窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)を利用した軽量・高耐熱ナノチューブ構造体および高温動作電池の開発に関する研究をまとめた。

第1章では二次電池およびリチウムイオン電池の概説および次世代電池の開発指針、本研究の俯瞰的な目的および方針を述べた。

第2章ではCNTベース電池電極と適切なCNTの性状に関して検討した。ナノチューブは直径数nmと極細で高アスペクト比のナノ材料であり、多数のナノチューブがランダムに絡み合うことで不織布状の自立膜を形成する。CNTは良導電性であり、本研究室において99 mass%の活物質と1 mass%の数層CNTから成る、軽量の電極が開発された。しかし、CNTの比表面積(Specific surface area: SSA)や長さなどの性状は多様であるが、どのようなCNTが適切か詳細な検討はされていない。そこで、種々のCNTを用いて、良好な電池性能が得られるCNTの性状に関する系統的な検討を行った。流動層法により合成された異なるSSA( $187\text{--}960\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ )および長さ( $26\text{--}270\text{ }\mu\text{m}$ )を持つ10種類のCNTを用い、活物質:CNT=97:3の質量比でアルコール中での超音波分散・ろ過を行い、短時間かつ簡便な装置・プロ

セスのみで自立膜電極を作製した。SSA および長さの双方が小さい 1 種 ( $498 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $53 \text{ }\mu\text{m}$ ) は機械強度が乏しかったが、他は全て柔軟な自立膜が得られた。正極に  $\text{LiCoO}_2$  (LCO)-CNT, 負極に graphite-CNT 膜を用い、充放電試験を行った。結果、 $0.1\text{--}2 \text{ mA cm}^{-2}$  と低電流密度の条件では SSA の小さい  $187, 240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の CNT、 $5\text{--}10 \text{ mA cm}^{-2}$  と高電流密度では  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の CNT を用いたセルが最も高い容量を示した。初回放電容量として、 $187, 240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  では理論容量の 90%以上を示したのに対し、 $896, 960 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  では 70%以下となり、CNT の添加量は僅かであるがその SSA により放電容量が大きく変化した。不可逆容量(初回充電容量-初回放電容量)と可逆容量(初回放電容量)には負の相関があり、不可逆容量と CNT の SSA には正の相関があることが確認された。ゆえに、初回充電時の負極における電解液の還元分解と固体電解質界面相(Solid electrolyte Interphase: SEI)の形成の副反応により正極と負極の行き来が可能な Li (以降 Active Li と呼ぶ)が消費され、可逆容量が低下したと考えられた。したがって、自立膜電極とするためにある程度高い SSA が要求されるが、負極上での副反応による Active Li の消費を小さくすることが重要であり、高容量を得るには  $187\text{--}240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  の、高レート特性を得るには  $300 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  程度の SSA を有する CNT が適切であることが明らかとなった。

第 3 章では BNNT セパレータと軽量・高耐熱ナノチューブ構造体を開発した。安全に関して、特にセパレータの耐熱性が重要である。セパレータは正極と負極を隔て、電解液を保持しイオンを通す役割を持つ部材である。従来のセパレータは有機高分子で作られていて、異常発熱時に細孔が閉塞して反応を停止するシャットダウン機能を有する。しかし更に高温では、 $150 \text{ }^\circ\text{C}$  付近で大きく収縮し正負極の短絡し、発火に至る危険性がある。無機物であれば耐熱性は高いが、硬く柔軟性に欠け薄膜化が困難である。そこで、無機物ながら柔軟なスポンジ構造を形作る BNNT に着目した。導電性の CNT を集電体に、絶縁性の BNNT 膜をセパレータに用い、高耐熱で柔軟な電極・セパレータ構造により性能と安全性の両立を図った。アルコール中での超音波分散・ろ過プロセスにより、膜厚  $20 \text{ }\mu\text{m}$ 、空隙率 80%程度の BNNT 自立膜セパレータを作製した。LCO-CNT 正極|BNNT セパレータ|graphite-CNT 負極の積層体を窒素雰囲気中で  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  に加熱しても構造に変化は確認されず、セパレータは熱収縮することなく絶縁を維持した。加熱した試料を室温まで戻し電解液を加えると、正常に充放電可能であることを確認した。正負極とセパレータの合計質量に対する活物質質量の割合は従来構造では 75%程度であったが、本構造体では 93.6%まで向上した。以上のようにナノチューブ構造体の軽量性および極めて高い高耐熱性を示し、エネルギー密度と安全性を両立する電池アーキテクチャを実現した。

第 4 章では前述の高耐熱性のナノチューブ構造体を活用し、従来困難であった  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  以上での 100 サイクル以上の長期安定動作に取り組んだ。その実現には、耐熱性の部材を適切に選択する必要がある、正極活物質に  $\text{LiFePO}_4$  (LFP)を、負極

活物質に  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO)を、電解液にはイオン液体を溶媒とする 1M LiTFSI, PP13-TFSI (N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide)を主に使用した。前記の手法で LFP-CNT 正極( $\sim 0.8 \text{ mA h cm}^{-2}$ )、LTO-CNT 負極( $\sim 0.8 \text{ mA h cm}^{-2}$ )、BNNT セパレータを作製し、 $100^\circ\text{C}$ において LFP-CNT 正極|BNNT セパレータ|LTO-CNT 負極の全電池の充放電試験を行った。40 サイクル程度は安定動作することが確かめられたが、それ以降は急激な容量劣化およびクーロン効率の低下が生じ、最終的には動作不能に陥った。一方、Li 箔を用いて過剰な Active Li が系内に存在する LFP 正極||Li 負極の半電池試験を行うと、Li 厚み  $500 \mu\text{m}$  では 400 サイクル以上安定して動作した。 $50 \mu\text{m}$  では 200 サイクル、 $30 \mu\text{m}$  では 100 サイクル安定動作し、それ以降に全電池と同様の急激な容量劣化が確認された。したがって、充放電に伴い徐々に Active Li が徐々に消費されていき、ある閾値以上に不足した状態で充放電を繰り返すと動作不能に陥ると考えられる。以上を踏まえ、LFP-CNT 正極を 3 倍量の  $2.5 \text{ mA h cm}^{-2}$  (3LFP と表記する)にして 3LFP||LTO の試験を行い、LFP と LTO の組み合わせで 150 サイクルの安定動作を達成した。エネルギー密度の観点からは、重い LFP を過剰に用いた 3LFP||LTO や Li を大過剰に用いた LFP||Li  $500 \mu\text{m}$  は不利であり、LFP||Li  $50 \mu\text{m}$  または LFP||Li  $30 \mu\text{m}$  がサイクル特性とエネルギー密度のバランスが取れた組み合わせであった。Active Li の量その他、C レート(電流密度)、イオン液体の種類、電極に用いる CNT の SSA の条件を変えて比較を行い、これらがサイクル特性に影響を及ぼすことを示した。

第 5 章では前章までの総括と展望を論じた。本研究では、軽量・高耐熱な電池アーキテクチャとして絶縁性ナノチューブと導電性ナノチューブを組み合わせた構造体を提案した。CNT の比表面積が電極膜の自立性と可逆容量に大きく関わることを見出し、電池利用に適した CNT の性状を明らかにした。BNNT セパレータおよびその簡易作製手法に関して検討を行うとともに、CNT と BNNT から成る電池アーキテクチャを構築して、その軽量性・高耐熱性を示した。高温動作時に Active Li の量がサイクル性能に大きく関与することを見出し、LFP-CNT ( $\sim 0.8 \text{ mA h cm}^{-2}$ )|BNNT|Li  $50 \mu\text{m}$  のセル構成で  $100^\circ\text{C}$ , 200 サイクル以上の高温動作を達成した。この電池構造を、分散とろ過という簡易なプロセスにより、ナノチューブを不織布状の自立膜に自己組織的に成型することで実現した。

以上のように、本学位論文ではナノチューブをベースに電池を構築した際の利点および生じた課題の解決、また軽量性・耐熱性・高温動作性を中心に電池設計に関する議論を行った。

## List of research achievements for application of Doctor of Engineering, Waseda University

Full Name : Kentaro KANEKO

seal or signature

Date Submitted(yyyy/mm/dd): 2023/1/28

種類別 (By Type)	題名、発表・発行掲載誌名、 (theme, journal name, date & year of publication, name of authors inc. yourself)
Papers	<p><input type="radio"/> 1. K. Kaneko, M. Li, S. Noda, "Appropriate properties of carbon nanotube for three-dimensional current collector of lithium-ion battery," Carbon Trends 10, 100245–100252 (2023).</p> <p><input type="radio"/> 2. K. Kaneko, K. Hori, and S. Noda, "Nanotubes make battery lighter and safer," Carbon 167, 596–600 (2020).</p>
Lectures	<p>3. Kentaro Kaneko and Suguru Noda, "Nanotube-based architecture with ionic liquid electrolyte for high-temperature operation of Li and Li-ion batteries," 12th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment, Nishiwaseda Campus, Waseda University and Online, Tokyo, Japan, Nov. 8, 2022 (poster) (Best Poster Award).</p> <p>4. Kentaro Kaneko, Suguru Noda, "Appropriate properties of carbon nanotube for 3D current collector of lithium-ion battery" 第62回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 名古屋大学, 愛知県名古屋市, 2022年3月2-4日.</p> <p>5. Kentaro Kaneko, Keisuke Hori, and Suguru Noda, "Carbon nanotube and boron nitride nanotube make battery lighter and safer," 第61回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム, 1P-30, 大阪大学オンライン開催, 2021年9月1日 (若手奨励賞 &amp; Journal of Materials Chemistry A賞).</p> <p>6. Kentaro Kaneko and Suguru Noda, "Appropriate properties of carbon nanotube for 3D current collector of lithium-ion battery," International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT21), online (hosted by Rice University, USA), June 8-10, 2021.</p> <p>7. Kentaro Kaneko, Keisuke Hori, and Suguru Noda, "Development of highly heat-resistant battery separator based on boron nitride nanotubes," 2019 MRS Fall Meeting &amp; Exhibit, Boston, MA, USA, December 5, 2019.</p> <p>8. Kentaro Kaneko, Keisuke Hori, and Suguru Noda, "Highly heat-resistant battery separator based on boron nitride nanotube," 7th DGIST-Waseda Workshop on Electrochemistry 2019, Waseda Univ., Tokyo, Japan, Nov. 18, 2019.</p> <p>9. 金子 健太郎, 堀 圭佑, 野田 優 「窒化ホウ素ナノチューブを用いた二次電池用高耐熱性セパレータの開発」 "Development of highly heat-resistant battery separator based on boron nitride nanotubes," 化学工学会 横浜大会, 横浜国立大学, 神奈川県横浜市, 2019年8月8日(学生奨励賞).</p>

## List of research achievements for application of Doctor of Engineering, Waseda University

Full Name : Kentaro KANEKO

seal or signature

Date Submitted(yyyy/mm/dd): 2023/1/28

種類別 (By Type)	題名、発表・発行掲載誌名、発表・発行年月、連名者（申請者含む） (theme, journal name, date & year of publication, name of authors inc. yourself)
Others (Lectures)	<p>10. Kentaro Kaneko, Keisuke Hori, and Suguru Noda, "Highly heat-resistant battery separator based on boron nitride nanotube," NT19: International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials, (BoA p166) P088, Wurzburg, Germany, Jul. 22, 2019.</p> <p>11. 金子 健太郎, 堀 圭佑, 野田 優 「窒化ホウ素ナノチューブを用いた電池用高耐熱性セパレータの開発」 "Development of highly heat-resistant battery separator based on boron nitride nanotubes," 化学工学会第84年会, 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2019年3月14日.</p> <p>12. 金子 健太郎, 堀 圭佑, 杉目 恒志, 花田 信子, 野田 優 「ナノチューブを用いた軽量・柔軟な電池電極・セパレータの開発」 "Development of light-weight, flexible battery electrode and separator based on nanotubes," 化学工学会第83年会, 関西大学 千里山キャンパス, 大阪府吹田市, 2018年3月14日.</p> <p>13. Tomotaro Mae, Kentaro Kaneko, Mochen Li, and Suguru Noda, "Self-supporting negative electrode of silicon monoxide held by carbon nanotubes for stable and high-capacity secondary batteries," 2022 MRS Fall Meeting &amp; Exhibit, Boston &amp; Virtual, Nov. 27-Dec. 2, 2022 (poster).</p> <p>14. 前 智太郎, 金子 健太郎, 李 墨宸, 野田 優 「安定・高容量二次電池に向けた一酸化ケイ素・カーボンナノチューブ自立膜負極の開発」 第63回電池討論会, 福岡国際会議場, 福岡県福岡市, 2022年11月8～10日.</p> <p>15. 中前 快斗, 吉江 優一, 前 智太郎, 金子 健太郎, 李 墨宸, 野田 優 「カーボンナノチューブ膜への活物質と塩の担持による高エネルギー密度Li-S電池の開発」 第63回電池討論会, 福岡国際会議場, 福岡県福岡市, 2022年11月8～10日.</p> <p>16. Hiroki Sakurai, Kentaro Kaneko, Chiharu Tokoro, and Suguru Noda, "Simple regeneration of positive electrode using spent lithium ion battery and carbon nanotube," 12th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment, Nishiwaseda Campus, Waseda University and Online, Tokyo, Japan, Nov. 8, 2022 (poster).</p> <p>17. 中前 快斗, 前 智太郎, 金子 健太郎, 李 墨宸, 野田 優 「多硫化リチウムと混合支持塩を用いたLi-S電池のエネルギー密度向上と安定動作」 化学工学会第53回秋季大会, 信州大学長野(工学)キャンパス&amp;オンライン, 長野県長野市, 2022年9月15日.</p> <p>18. 1.Kaito Nakamae, Yuichi Yoshie, Tomotaro Mae, Kentaro Kaneko, Mochen Li, Suguru Noda, "High energy density Li-S battery with active materials and salts held by carbon nanotube paper," The 22nd International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT22), hybrid (Sungkyunkwan University in Suwon, Korea), June 19-24, 2022.</p>

## List of research achievements for application of Doctor of Engineering, Waseda University

Full Name : Kentaro KANEKO

seal or signature

Date Submitted(yyyy/mm/dd): 2023/1/28

種類別 (By Type)	題名、発表・発行掲載誌名、発表・発行年月、連名者（申請者含む） (theme, journal name, date & year of publication, name of authors inc. yourself)
	<p>19. Tomotaro Mae, Kentaro Kaneko, Mochen Li, Suguru Noda, "Self-supporting negative electrode of silicon monoxide held by carbon nanotubes for stable and high-capacity secondary batteries," The 22nd International Conference on the Science and Application of Nanotubes and Low-Dimensional Materials (NT22), hybrid (Sungkyunkwan University in Suwon, Korea), June 19-24, 2022.</p> <p>20. 中前 快斗, 吉江 優一, 前 智太郎, 金子 健太郎, 李 墨宸, 野田 優 「カーボンナノチューブ膜への活物質と塩の担持による高エネルギー密度Li-S電池の開発」 "High energy density Li-S battery with active materials and salts held by carbon nanotube paper" 化学工学会第87年会, 神戸大学 鶴甲第1キャンパス&amp;オンライン, 兵庫県神戸市, 2022年3月17日.</p> <p>21. 前 智太郎, 金子 健太郎, 李 墨宸, 野田 優 「安定・高容量二次電池に向けた一酸化ケイ素・カーボンナノチューブ自立膜負極の開発」 "Silicon monoxide negative electrode with self-supporting paper of carbon nanotubes for stable and high capacity secondary batteries" 化学工学会第87年会, J121, 神戸大学 鶴甲第1キャンパス&amp;オンライン, 兵庫県神戸市, 2022年3月16日.</p> <p>22. 若生 朋也, 吉江 優一, 前 智太郎, 金子 健太郎, 野田 優 「Li<sub>x</sub>Si-CNT負極の部分脱リチオ化によるリチウム二次電池の長寿命化」 "Partial delithiation of Li<sub>x</sub>Si-CNT negative electrode for long-life lithium secondary battery," 化学工学会第86年会, オンライン, 2021年3月20日.</p> <p>23. 桜井 宏樹, 前 智太郎, 金子 健太郎, 野田 優 「ニッケル系酸化物粒子をカーボンナノチューブで保持したリチウムイオン電池正極の開発」 "Positive Electrode of Ni-Base Oxide Particles Held by Carbon Nanotubes for Lithium-ion batteries," 化学工学会第86年会, オンライン, 2021年3月20日.</p>
Others (Patents)	24. 特許公開済、野田優、金子健太郎、堀圭佑、特開2019-149259、平成30年2月26日出願、令和1年9月5日公開
Others (Publications)	<p>25. 金子健太郎、「若手の頭脳 ナノチューブ構造体によるリチウムイオン電池の高性能化と作製プロセスの開発」“早稲田応用化学会会報 No.105”、早稲田応用化学会、p.9、(2022.4)</p> <p>26. 金子健太郎、「化学工学 第83巻 第7号」“学生会員の声 材料のアプリケーションと化学工学”、化学工学会、p.42、(2019.7.5)</p> <p>27. 野田優、金子健太郎、堀圭佑、「WTLO TECHNOLOGY OFFERS」“窒化ホウ素ナノチューブ耐熱セパレータと電池部材”、早稲田大学研究推進部産学官研究推進センター(承認TLO)、p.5、(2019.1.30)</p>