

Graduate School of Advanced Science and Engineering  
Waseda University

博士論文審査報告書  
Doctoral Dissertation Review Report

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

February, 2023

本学位論文は、IoT(モノのインターネット)や低炭素化の推進に向けて重要性の高まっているリチウムイオン電池(LIB)を対象に、そのエネルギー密度と耐熱性の両方の向上を目的としている。現行の LIB は、金属箔集電体に活物質とカーボン系導電材を有機高分子バインダーで結着した電極と、有機高分子微多孔膜セパレータと、有機電解液などで構成されている。有機高分子は接着性や柔軟性に優れるが、電極ではバインダーが導電性に劣るために金属箔や導電材の併用が必要で電極が重くなり、セパレータは耐熱性に限界がある。一方で耐熱性の高い物質は強固な化学結合を有すため一般的に硬い。本論文は、強固な化学結合と高い耐熱性を有しながら数ナノメートルという細さで柔軟性を発現するナノチューブに着目、軽元素からなる導電性のカーボンナノチューブ(CNT)と絶縁性の窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)を適切に組み合わせることで、エネルギー密度向上と耐熱性向上を両立する新しい電池アーキテクチャを提案・開発し、その有効性を検証したものである。

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、本研究の目的および方針を述べた。第 2 章では、CNT スポンジ状自立膜をベースとした LIB 電極に適する CNT の性状を検討した。比表面積(SSA,  $187\text{--}960\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ )と長さ( $26\text{--}270\text{ }\mu\text{m}$ )の異なる 10 種類の CNT を用いて、コバルト酸リチウム(LCO)-CNT 正極と黒鉛(graphite)-CNT 負極を作製して評価した。LCO-CNT 正極では LCO の低い導電性を補うために SSA が高い CNT が適する一方、graphite-CNT 負極では電解液の還元分解による固体電解質界面相(SEI)の形成に伴う活性な Li の消費を抑えるために SSA は  $200\text{--}300\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$  程度と低めの CNT が適することを示した。CNT の量産と電池電極での利用が広まる中、CNT の性状と電池電極特性の関係を明らかにした本成果は、学術的にも工業的にも価値があると評価できる。第 3 章では、軽量性と高耐熱性の両立を目指し、BNNT セパレータおよびナノチューブベース電池アーキテクチャを開発した。BNNT を 2-プロパノール中で分散してろ過する簡易な手法で、有機高分子バインダーを用いずにスポンジ状 BNNT 自立膜を実現した。これに上述の LCO-CNT 正極と graphite-CNT 負極を組み合わせた正極|セパレータ|負極積層体は、活物質質量割合が 93.6%と、従来電池での 75%程度を大きく上回り、電池の軽量化とエネルギー密度向上に寄与できることを示した。さらに積層体は窒素雰囲気下  $500\text{ }^\circ\text{C}$  の加熱に対して安定で正極と負極の絶縁を維持し、従来高分子微多孔膜の耐熱温度( $150\text{ }^\circ\text{C}$  以下)を大きく上回る耐熱性を実現した。加えて加熱後の積層体に電解液を添加すると積層体は正常に電池動作することを示した。この CNT ベース電極と BNNT セパレータからなる新規な電池アーキテクチャは、エネルギー密度向上と耐熱性を高度に両立するものであり、LIB の利用範囲を拡大する次世代技術として評価できる。第 4 章ではこの高耐熱性ナノチューブベース電池アーキテクチャに耐熱性に優れたイオン液体電解液を組み合わせた高温動作電池を開発した。活物質としてオリビン酸鉄リチウム(LFP)、チタン酸リチウム(LTO)および金属 Li を選択、この三者のうち二者を組み合わせ

た半電池ないし全電池試験を実施した。LFP-CNT 電極は Li が過剰量存在する半電池では長サイクル動作するもののクーロン効率が低く、Li を適量含有する全電池では長サイクル動作する条件が限られた。LTO-CNT 電極はクーロン効率が高く Li の多寡によらず安定動作した。金属 Li 電極では、常温で課題となるデンドライト成長に伴う電極の短絡の問題が 100 °C 以上の高温では緩和される可能性が示された。反応電位の低い金属 Li を負極にすることで従来負極として扱われてきた LTO の正極利用が可能となり、LTO-CNT|BNNT|Li 全電池にて 150 °C、200 サイクル以上の可逆動作を達成した。従来の概念に縛られず、ナノチューブベースアーキテクチャに適切な部材を組み合わせることで電池の高温動作を実現したものであり、工学的な価値が高いと評価できる。第 5 章では前章までの成果を総括し、今後の展望を論じた。

以上、導電性の CNT および絶縁性の BNNT というナノチューブの特徴を生かした新規な電池アーキテクチャを提案、分散・ろ過という簡易プロセスで適切な部材を組み合わせた全電池を作製、エネルギー密度と耐熱性の向上をともに実現したことが、本論文の工学的価値と行うことができる。よって本論文は、博士（工学）の学位論文として価値あるものと認める。

2023 年 2 月

審査員

(主査) 早稲田大学 教授 博士（工学）（東京大学）野田 優  
(署名)

---

早稲田大学 教授 工学博士（早稲田大学）平沢 泉  
(署名)

---

早稲田大学 教授 博士（工学）（早稲田大学）門間 聰之  
(署名)

---

早稲田大学 教授 博士（学術）（東京大学）大久保 將史  
(署名)

---