

早稲田大学大学院 先進理工学研究科

博士論文概要

論文題目

Li_xSi-S battery with high energy densities based
on three dimensional current collectors of carbon
nanotubes

カーボンナノチューブ三次元集電体に基づく
高エネルギー密度 Li_xSi-S 電池の開発

申請者

Keisuke	HORI
堀	圭佑

応用化学専攻 化学工学研究

2019年12月

環境・エネルギー問題を背景に、高エネルギー密度を有するリチウム二次電池が求められる。リチウム二次電池では、活物質として黒鉛と金属酸化物が使用されており、Graphite-LiCoO₂の組合せではエネルギー密度が正負極活物質の合計質量基準で 410 W h kg⁻¹となる。現行の活物質をケイ素(Si; 3580 mA h g⁻¹)と硫黄(S; 1675 mA h g⁻¹)に置き換えた Si-S 電池では 1550 W h kg⁻¹と現行電池を大きく上回るエネルギー密度が期待できる。また、Si と S は地球に豊富に存在する元素であり 1 kW h あたり 13 ドルと電池の低コスト化も可能となると期待されている。しかし、Si-S 電池の実用化には活物質の有する課題を解決する必要がある。Si の場合、充放電時の膨張収縮に起因する(1)Si 粒子の微粉化、(2)集電体からの滑落、(3)solid electrolyte interphase (SEI)と呼ばれる電解液の分解層の連続成長が課題となる。また S の場合は(1)S の絶縁性、(2)低反応性、(3)リチウムポリスルフィド(lithium polysulfide: LiPS)の電解液への溶出による shuttle 効果が電池の不安定動作に繋がる。これらの問題を解決すべくこれまで様々な施策が提案されてきた。Si 負極では、Si のナノ構造化により微粉化を低減し、バインダーや電極構造の最適化で Si 活物質層の破壊を防ぐ検討がなされてきた。S 正極では、炭素材料との複合化して導電性を向上し、触媒添加により電気化学反応を促進、LiNO₃ や高濃度電解液の利用により LiPS の反応や溶出の低減がなされてきた。これら Si 負極と S 正極の知見を活かし、Si-S 全電池の報告もなされている。Si ナノワイヤーと Li₂S の組み合わせで 630 W h kg_{Li₂S+Si}⁻¹, Si-O-C と Li₂S の組み合わせで 390 W h kg_{Li₂S}⁻¹ が実現されている。これらの値は活物質の質量のみを基準としている。電池電極は、その他補助材料(バインダー・導電助剤・金属集電体)も用いて作られ、これら既往研究では電池全体に占める活物質の割合が低いため、電池当たりのエネルギー密度も低く実用化には遠い。近年、活物質比率を増加すべく活物質の面積載量を増加させた報告も増えているが、Si-S 電池では実用電池の半分の 2 mA h cm⁻² 程度に留まる報告が多い。金属フォームや炭素繊維膜などの 3次元集電体を用いて高面容量を実現する試みも多いが、これらの 3次元集電体は重く厚いため、電池の質量・体積基準のエネルギー密度は向上しない。本研究では、補助材料を減じて活物質比率を高める、正負極電極の合計質量・体積基準で高いエネルギー密度を有する Si-S 電池の実現のための、電極を構成するナノ材料構造と電極形成プロセスの提案を行った。

本論文は全 6 章で構成され、数層カーボンナノチューブ(FWCNT)ベースの高エネルギー密度 Li_xSi-S 電池を研究した。S-CNT 正極の開発、Si-CNT 負極の開発、Li_xSi-CNT 負極と S-CNT 正極を組み合わせた全電池の開発についてまとめた。

第 1 章では序論として、Li-S 電池および Si-S 電池を含めた高エネルギー

密度 Li 二次電池を概説し、実用化を阻む課題について論じた。

第 2 章では、目的とアプローチ、達成しうるエネルギー密度値を説明した。本研究では、FWCNT を基軸とした新規電極構造にて補助材料比率を低減させて活物質比率を高めることで高エネルギー密度化を目指した。直径が 8 nm 程度と細く数 100 μm と長い FWCNT は、溶媒中への分散と濾過により容易にスポンジ状の自立膜を形成し高い導電性 ($40\text{--}100 \text{ S cm}^{-1}$) を発現する。CNT 自立膜は厚さ 30 μm の場合、面積 1 cm^2 あたり 1 mg 程度と軽量だが、内部に 3000 cm^2 程度と高い表面積を有す。加えて、柔軟であり多孔性 (70–80%) を有すため、S および Si 活物質を包含した電極を設計した。既存の電極で補助部材として用いられるバインダー・導電助剤・集電体の全てを CNT 自立膜に置き換えることで、補助材料比率を低減した。それぞれの活物質の問題を解決しつつ、また簡易なプロセスを採用することで実用化を見据えた全電池の作製を計画した。

第 3 章では、S-CNT 正極の研究をまとめた。CNT スポンジ状自立膜は数本の CNT のバンドル (束) から構成されるが、バンドル表面を厚さ数 nm の硫黄で均一に覆うことで、導電性及び反応面積の向上を図る構造を設計した。CNT の分散と濾過により CNT 膜を作製後、S を真空蒸着で CNT 上に堆積させる方法を提案した。その際、S 蒸着源温度を高めることで蒸着速度を向上するとともに、CNT 膜も S 蒸着源より 10 K だけ低い温度に保つことで S の蒸発と堆積を繰り返し、S の CNT 膜内部への均一担持が実現されることを見出した。CNT 膜を予め形成することで CNT 間に S が入ることを防ぎ、実際に蒸着後にも CNT 膜は高い導電性を保った。CNT 膜の高い空隙率により、CNT と S の合計質量基準で 70 mass% と高い S 割合を実現でき、電気化学特性としても最大 1100 mA h g_s^{-1} の高容量と安定したサイクル特性を実現するプロセスを開発した。

第 4 章では、Si-CNT 負極の研究をまとめた。Si は蒸気圧が低いいため、数 100 $^{\circ}\text{C}$ までの温度では不可逆的な蒸着がおき CNT 膜内部に取り込むことができない。そこで、予め合成した Si ナノ粒子を FWCNT で覆う構造を設計、Si ナノ粒子と FWCNT をアルコール中に分散し濾過することで CNT スポンジ状構造体中に Si ナノ粒子が取り込まれた自立膜を作製するプロセスを開発した。これにより、金属箔集電体の場合に問題となる充放電時の Si 膨張収縮による集電体からの脱落や電極構造の破壊を防止した。加えて、Si と CNT の接着力を高めることを目的に、化学蒸着法によりスポンジ状構造体全体に厚さ 1~2 nm 程度の炭素層を蒸着した。作製した Si-CNT 電極は、2100 $\text{mA h g}_{\text{Si}}^{-1}$ の高い初回放電容量を発現し、比較的安定したサイクル特性を示した。サイクル後の分析により Si ナノ粒子は脱落せず CNT に保持されていることが確認できた。一方で、SEI が Si ナノ粒子および CNT 上に成長して

おり、これがクーロン効率の低下(96-99%)と過電圧の増加を招き、サイクルとともに容量が劣化したと考えられた。

S-CNT 正極と Si-CNT 負極を組み合わせた全電池を実現するには、正極ないし負極に Li 源を事前に導入する必要がある。Si-CNT 負極は CNT の高い比表面積のために初回の充電時に $1000 \text{ mA h g}_{\text{Si}}^{-1}$ もの不可逆容量が現れる。そこで、Si-CNT に Li を事前導入することで、SEI 形成等に起因する不可逆容量の低減も同時に達成できると考えた。電解液の存在下で Si-CNT 電極を Li 箔と直接接触させる方法により、電池作製後の不可逆容量と Li 消費の大幅な低減を実現した。Li を導入した Si-CNT 電極は電気化学的に活性を示し、 $2600 \text{ mA h g}_{\text{Si}}^{-1}$ と高い初回放電容量を発現した。

第 5 章では、第 3 および 4 章にて開発した Si-CNT 負極と S-CNT 正極を組み合わせた全電池の研究をまとめた。Li 箔を対極とした半電池では、数十倍もの過剰量の Li を系内に含むが、実際の電池では負極と正極の容量比(N/P 比)が 1 のときに設計容量は最大となる。実際に N/P=1 の全電池にて、正極および負極の合計質量基準で 810 W h kg^{-1} と高い初回エネルギー密度が得られた。しかし、充放電時の SEI 形成により Li が消費されるため、サイクルとともに正負極の容量バランスがずれ、充放電容量が急激に低下した。そこで Li 消費を防ぐべく N/P=2.7 と増やした電池設計を行った。作製された電池は 0.1C の充放電速度において 100 サイクル後にて正極および負極の合計質量基準で 360 W h kg^{-1} の高いエネルギー密度を実現した。また、CNT スポンジ状構造体は空隙率が高いため、体積エネルギー密度は低くなる。そこで正負極をプレスにより圧密化を試み、正極および負極の合計体積基準で 680 W h L^{-1} と高い初回エネルギー密度を実現した。サイクル特性には課題があるが、FWCNT を基軸とした新規電極構造を有する $\text{Li}_x\text{Si-S}$ 電池にて電極の合計質量・体積当たり高エネルギー密度が実現可能であることを実証した。また、軽量の電極を使用しているため、N/P=2.7 と負極容量を増やしても高いエネルギー密度を実現可能であった。

第 6 章では、結果を総括し達成度及び展望について述べた。本研究は、活物質基準ではなく電極基準で、実用時の性能に近い議論を行った。FWCNT スポンジ状自立膜の特異的な性質を利用し、補助材料比率を低減した新規電池の作製を検討した。正極および負極の性能を引き出すべくナノ構造を設計し、それを実現するための簡易な手法の開発によって実現した。S-CNT 正極および $\text{Li}_x\text{Si-CNT}$ 負極を組み合わせた全電池にて正負極合計質量あたり 810 W h kg^{-1} 、プレスで電極を圧密化した全電池にて正負極合計体積あたり 680 W h L^{-1} と高いエネルギー密度を実現した。

以上本学位論文は、ナノ材料レベルからデバイスレベルまでの構造制御による高エネルギー密度の $\text{Li}_x\text{Si-S}$ 電池を議論した。

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

氏名 堀 圭佑 印

(2020年 2月 現在)

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
1.論文 ○	1. <u>K. Hori</u> , Y. Yamada, T. Momma, and S. Noda, "High-energy density $\text{Li}_x\text{Si-S}$ full cell based on 3D current collector of few-wall carbon nanotube sponge," Carbon, in press. DOI: 10.1016/j.carbon.2020.02.004.
○	2. <u>K. Hori</u> , K. Hasegawa, T. Momma, and S. Noda, "Volumetric discharge capacity 1 A h cm^{-3} realized by sulfur in carbon nanotube sponge cathode," J. Phys. Chem. C 123(7), 3951–3958 (2019).
	3. T. Kowase, <u>K. Hori</u> , K. Hasegawa, T. Momma, and S. Noda, "A-few-second synthesis of silicon nanoparticles by gas-evaporation and their self-supporting electrodes based on carbon nanotube matrix for lithium secondary battery anodes," J. Power Sources 363, 450–459 (2017).
2.講演	4. <u>堀 圭佑</u> , 門間 聰之, 野田 優 「カーボンナノチューブスポンジ膜への硫黄包含によるリチウム硫黄電池電極の開発」 第59回電池討論会, 2A13, 大阪府立国際会議場, 大阪府大阪市, 2018年11月28日(口頭).
	5. <u>K. Hori</u> and S. Noda, "High energy density LIB full cells with CNT sponge-based S cathode and Si anode," 9th A3 Symposium on Emerging Materials: Nanomaterials for Electronics, Energy and Environment, P2-3, Kyoto University, Uji, Kyoto, Japan, Oct. 30, 2018 (Poster).
	6. <u>K. Hori</u> and S. Noda, "High energy density lithium secondary battery with S cathode and Si anode based on carbon nanotube sponge," AiMES 2018 (Americas International Meeting on Electrochemistry and Solid State Science), A04-236, Cancun, Mexico, October 3, 2018 (Oral).
	7. <u>K. Hori</u> , K. Hasegawa T. Momma, and S. Noda, "Fabrication of carbon nanotube based sulfur cathode for lithium sulfur batteries," 5th DGIST-Waseda Workshop on Electrochemistry, W-6, Waseda Univ., Tokyo, Japan, Dec. 12, 2017 (Poster・Good Presentation Award).
	8. <u>K. Hori</u> , K. Hasegawa, and S. Noda, "Fabrication of carbon nanotube based sulfur cathode for lithium sulfur batteries," 2017 MRS Fall Meeting, ES04.14.17, Boston, Massachusetts, USA, Nov. 29, 2017 (Poster).
	9. <u>K. Hori</u> , K. Hasegawa, T. Momma, and S. Noda, "Carbon nanotube sponge-based sulfur cathode for lithium-sulfur batteries," 4th Waseda-DGIST Workshop on Electrochemistry, Dec. 19-21, Daegu Gyeongbuk Institute of Science and Technology, Daegu, Korea, 2016 (Poster・Best Presentation Award).
	10. <u>K. Hori</u> , K. Hasegawa, Y. Nishina, and S. Noda, "CNT sponge-based sulfur cathodes with GO-enhanced separator for lithium-sulfur batteries," 2016 MRS Spring Meeting, EE4.6.27, Phoenix, Arizona, USA, Mar. 30, 2016 (Poster・Nominated for Best Poster Award).
	11. <u>堀 圭佑</u> , 長谷川 馨, 仁科 勇太, 門間 聰之, 逢坂 哲彌, 野田 優 「カーボンナノチューブスポンジ膜への硫黄包含によるリチウム硫黄電池正極の開発」 化学工学会第81年会, ZBP313, 関西大学 千里山キャンパス, 大阪府吹田市, 2016年3月15日(ポスター).
	12. <u>K. Hori</u> , K. Hasegawa, Y. Nishina, and S. Noda, "CNT sponge-based sulfur cathodes with GO-enhanced separator for lithium-sulfur batteries," The 6th A3 Symposium on Emerging Materials - Nanomaterials for Electronics, Energy, and Environment, P2-23, Fukuoka, Fukuoka, Nov. 10, 2015 (Poster).
	13. <u>堀 圭佑</u> , 長谷川 馨, 門間 聰之, 逢坂 哲彌, 野田 優 「カーボンナノチューブ膜への硫黄の包含によるリチウム-硫黄電池正極の開発」 化学工学会第80年会, XC239, 東京都江東区, 2015年3月20日(ポスター).

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
3.連名	14. ○橋爪 裕太, 堀 圭佑, 森下 智史, 西村 真一, 山田 裕貴, 山田 淳夫, 野田 優 「シリコン-カーボンナノチューブ複合自立膜の LIB 負極特性」 第 59 回電池討論会, 2E20, 大阪府立国際会議場, 大阪府大阪市, 2018 年 11 月 28 日. 15. ○Y. Hashizume, <u>K. Hori</u> , Y. Morikawa, S. Nishimura, Y. Yamada, A. Yamada, and S. Noda, "Electrochemical performance of Si-carbon nanotube composite paper as LIB anode," 6th DGIST-Waseda Workshop on Electrochemistry, DGIST, Daegu, Korea, Nov. 5, 2018.
4.特許出願	16. 発明者: 野田 優, 堀 圭佑, 前 智太郎, 橋爪 裕太, 出願人: 学校法人早稲田大学「二次電池用負極、二次電池、および二次電池用負極の製造方法」特願 2019-033081, 出願日 2019 年 2 月 26 日. 17. 発明者: 野田 優, 金子 健太郎, 堀 圭佑, 出願人: 学校法人早稲田大学「蓄電デバイス用セパレータ及びその製造方法、蓄電デバイス用一体構造物及びその製造方法」特願 2018-032431, 出願日 2018 年 2 月 26 日.
5.その他 (連名講演)	18. ○K. Kaneko, <u>K. Hori</u> , and S. Noda, "Development of highly heat-resistant battery separator based on boron nitride nanotubes," 2019 MRS Fall Meeting & Exhibit, EN02.19.08, Boston, MA, USA, December 5, 2019 (Poster). 19. ○N. Akagi, <u>K. Hori</u> , H. Sugime, S. Noda, and N. Hanada, "Investigation of anode catalyst on liquid ammonia electrolysis for hydrogen production," 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019), PM288, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, Sep. 24, 2019 (Poster). 20. ○M. Okitsu, <u>K. Hori</u> , H. Sugime, N. Hanada, and S. Noda, "High-sensitivity electrochemical sensor based on carbon nanotube films via simple fabrication process," 18th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCChE 2019), PD245, Sapporo Convention Center, Sapporo, Japan, Sep. 24, 2019 (Poster). 21. ○K. Kaneko, <u>K. Hori</u> , and S. 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. 22. ○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, D104, 横浜国立大学, 神奈川県横浜市, 2019 年 8 月 8 日. 23. ○赤木 夏帆, 堀 圭佑, 杉目 恒志, 野田 優, 花田 信子 「液体アンモニアの電気分解による水素生成のためのアノード触媒の探索」 "Investigation of anode catalyst for hydrogen production by liquid ammonia electrolysis," 化学工学会 横浜大会, B101, 横浜国立大学, 神奈川県横浜市, 2019 年 8 月 8 日. 24. ○赤木 夏帆, 堀 圭佑, 杉目 恒志, 野田 優, 花田 信子 「液体アンモニアの電気分解による水素生成のためのアノード触媒の探索」 化学工学会第 84 年会, PA153 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2019 年 3 月 13 日. 25. ○沖津 美帆, 堀 圭佑, 杉目 恒志, 花田 信子, 野田 優 「簡易プロセスによるカーボンナノチューブを用いた膜状高感度センサの開発」 化学工学会第 84 年会, PC209 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2019 年 3 月 14 日.

早稲田大学 博士（工学） 学位申請 研究業績書

種 類 別	題名、 発表・発行掲載誌名、 発表・発行年月、 連名者（申請者含む）
	<p>26. ○前 智太郎, <u>堀 圭佐</u>, 橋爪 裕太, 野田 優 「カーボンナノチューブを用いた核発生制御による二次電池用リチウム金属負極の開発」 化学工学会第 84 年会, PC206 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2019 年 3 月 14 日.</p> <p>27. ○吉江 優一, <u>堀 圭佐</u>, 野田 優 「MnO₂ 担持カーボンナノチューブ自立膜を用いた Li-S 電池正極の開発」 化学工学会第 84 年会, PC214 芝浦工業大学, 東京都江東区, 2019 年 3 月 14 日.</p> <p>28. ○G. Yamagata, <u>K. Hori</u>, Y. Morikawa, S. Nishimura, A. Yamada, and S. Noda, "Lithium ion full cell with LiFePO₄ and Li₄Ti₅O₁₂ based on CNT 3D current collectors," 6th DGIST-Waseda Workshop on Electrochemistry, DGIST, Daegu, Korea, Nov. 5, 2018.</p> <p>29. ○金子 健太郎, <u>堀 圭佐</u>, 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」 化学工学会第 83 年会, PC205, 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>30. ○小長谷 優祐, 葛原 颯己, <u>堀 圭佐</u>, 杉目 恒志, 野田 優, 花田 信子 「白金ナノ粒子担持カーボンナノチューブ膜電極による水溶液系でのアンモニアの電気分解」 化学工学会第 83 年会, PA175, 関西大学 千里山キャンパス, 大阪府吹田市, 2018 年 3 月 13 日.</p>