

科学研究費助成事業（基盤研究（S））公表用資料
〔平成31年度（2019年度）研究進捗評価用〕

平成28年度採択分
平成31年 3月20日現在

簡易・高速プロセスによるソフト電池の創製と、
構造変化の可逆化による容量革新

Creating Soft-Batteries by Simple and Rapid Processes
and Innovating Capacity by Reversible Structure Change

課題番号 16H06368

野田 優 (NODA, SUGURU)

早稲田大学・理工学術院・教授



研究の概要（4行以内）

蓄電池の容量革新を目指し、集電体や導電材・バインダなどの付随物の質量を最小化した新たな電池構造を簡易・高速プロセスで実現する。導電性と柔軟性に優れたカーボンナノチューブを用いてポーラス電極およびスポンジ電極を開発し高容量活物質の体積変化を可逆化、これらの電極を用い充放電時にセル全体で体積を一定に保ち安定動作させるソフト電池を開発する。

研究分野：化学工学、材料プロセス、電気化学

キーワード：二次電池、プロセス、カーボンナノチューブ

1. 研究開始当初の背景

携帯機器や自動車に加え、大規模災害時の非常用電源、自然エネルギーの出力平準化など、蓄電技術の重要性は増々高まっている。リチウムイオン電池では、正極にコバルト酸リチウム、負極に黒鉛を用い、 Li^+ のインターカレーションで安定な充放電を実現してきたが、これら“丈夫な容器”の質量・体積が大きく、更なる高容量化は困難である。一方で、例えば負極をシリコンに換えると質量あたりの容量は10倍にもなるが、体積が4倍も変化して構造破壊する難題がある。ナノ粒子・ナノワイヤー等で優れた容量・出力密度が報告されているが、多くは厚くて重い金属集電体を無視し、薄く塗布した活物質のみの値であり、実用的でない。

2. 研究の目的

電池はイオンを正負極で交換するデバイスであり、イオンに対して集電体や導電材・バインダなどの付随物の質量を最小化することが、高容量化と低コスト化に直結する。本研究では、充放電時の活物質の体積変化を前提とし、柔軟で良導電性のカーボンナノチューブ(CNT)を活用して、厚膜で深刻になるこの問題に正面から取り組む。多孔質厚膜により電極内で体積変化を吸収する“ポーラス電極”と可逆的に体積変化する“スポンジ電極”を開発、充放電時に一方が膨張・他方が収縮して全体で体積を保存する“ソフト電池”を提唱し、簡易で高速なプロセスにより革新的

な高容量電池の実現に取り組む。

3. 研究の方法

研究代表者の野田は化学工学を専門とし、カーボンおよびシリコンの各種ナノ構造体の実用的合成法開発を得意とする。電池の王道とは異なる新しい視点で全体を構想し、A. ポーラス電極の開発と、B. スポンジ電極の開発を進めるとともに、電池の専門家の分担者の協力を得て“ソフト電池”を開発する。特に、スポンジ状CNT膜を三次元集電体としたスポンジ電極に注力し、簡易プロセスによりS-CNT正極、Si-CNT負極、金属Li-CNT負極を開発する。また、高耐熱・絶縁性の窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)に着目、分散・濾過の簡易プロセスにより高耐熱セパレータを開発する。これらを統合することで、C. セパレーターを基礎とした多積層セルの開発と、D. ソフト電池の開発を推進する。

4. これまでの成果

正極はS-CNTを主に検討した。CNTの分散・濾過でスポンジ状自立膜を作製、硫黄を昇華で担持して均一に複合化した。厚さ30 μm のCNT膜は1 cm^2 あたり内部表面積が3,000 cm^2 と大きく、質量が1 mg 程度と小さい。CNTの表面を数 nm と薄く覆ってもSを70 $\text{mass}\%$ 程度と高い割合で積載できる。SとCNTのみという“Simple is the best”の電極構造により、充放電レート0.3C、100サイクルで、956 mAh/g s、2.31 mAh/cm^2 と優れた質量・面積基準放電容量密度と、990

mAh/cm³と先行研究を大きく上回る体積基準放電容量密度を実現した(論文1)。

負極はSi-CNTを主に検討した。先行研究ではSiH₄の熱分解によるSi合成が主流だが、SiH₄は半導体用途で高価であり爆発性が扱いが難しい。そこで、バルクSiを原料にガス中蒸発法によりSiナノ粒子を合成した。Siを融点より大幅に高温の2000℃以上に加熱すると、数秒でSiは蒸発する。雰囲気Ar分圧を10–50 Torrと変えることで、Siの体積平均径を48–152 nmに制御した。Siナノ粒子をCNTとともにアルコールで分散・濾過して複合自立膜を得、良好な負極特性を実現した(論文4)。さらに、市販の高純度Siナノ粒子を用い、還元耐性に優れた電解液を用いることで、充放電レート0.1C、100サイクルにて、2959 mAh/g_{Si}、2.78 mAh/cm²という優れた容量密度を実現した。

金属Liは究極の高容量負極だが、デンドライト生成による短絡・発火が実用上の課題である。そこで、CNTスポンジ膜にLi核発生点となる金属シード粒子を担持しLi箔に重ねた電極を開発、対称セルにて5 mA/cm²の充放電速度、5 mAh/cm²の充放電量で、両極の合計過電圧を0.1 Vと低く保ちつつ短絡なしに500サイクル以上安定な充放電を実現した。

さらに、高耐熱性・絶縁性の窒化ホウ素ナノチューブ(BNNT)を分散・濾過し、BNNTセパレータを開発した。LiCoO₂-CNT正極/セパレータ/Graphite-CNT負極構造を作製、ポリプロピレンセパレータでは250℃の熱処理で収縮・短絡してしまうところ、BNNTセパレータでは500℃の熱処理でも変化せず短絡しないことを確認した。加えて、熱処理後の正極/セパレータ/負極対に電解液を加えて作製したコインセルは正常動作し、高温動作二次電池への展開を予定している。

加えて、ソフト電池の開発に着手した。上記のSi-CNT負極に対して金属Li箔を用いてLiを導入し、S-CNT正極と組み合わせて全電池を作製した。負極に導入したLiが不可逆反応で徐々に消費されるため、負極と正極の容量比率がN/P = 1では容量劣化が顕著だが、N/P = 3では100サイクル後で650 mAh/gと高い容量を保持した。

5. 今後の計画

最終目標の、正負極3対積層にて500 mAh/g_{S+Si}、3 mAh/cm²_{cell}(レート0.1C以上、サイクル数100回以上)の実現を目指す。この目標達成には充放電時の不可逆反応によるLi⁺の消費の解決が不可欠であり、Li-CNTスポンジ負極が鍵を握る。S-CNT正極容量に

対し2倍相当のLiを負極に仕込んでも、金属Liは軽量であるため容量密度の低減は低く抑えることができる。当初計画のSi-CNT負極での2000 mAh/g_{Si}は1300 mAh/g_{Si+Li}に相当する。それに対し、金属Li負極は理論容量3861 mAh/g_{Li}であり、Liを2倍量充填したLi-CNTスポンジ負極では1930 mAh/g_{Li}となるため、当初計画のSi-CNTスポンジ負極よりも高容量密度を達成可能と見込める。適量のLiを含むLi-CNTスポンジ負極を開発することで、最終目標の達成を目指す。加えて当初計画の更なる上を目指し、電解液量を抑えた全電池を分担者の支援を得て実現したい。

6. これまでの発表論文等(受賞等も含む) [雑誌論文](計33件)

1. K. Hori, K. Hasegawa, T. Momma, and *S. Noda, "Volumetric discharge capacity 1 Ah cm⁻³ realized by sulfur in carbon nanotube sponge cathode," *J. Phys. Chem. C* **123** (7), 3951-3958 (2019).
2. T. Mandai, *K. Dokko, and M. Watanabe, "Solvate Ionic Liquids for Li, Na, K, and Mg Batteries," *Chem. Rec.* **18**, 1-16 (2018).
3. T. Liu, B. Lee, M. J. Lee, J. Park, Z. Chen, S. Noda, and *S. W. Lee, "Improved capacity of redox-active functional carbon cathodes by dimension reduction for hybrid supercapacitors," *J. Mater. Chem. A* **6** (8), 3367–3375 (2018).
4. T. Kowase, K. Hori, 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).
5. *Y. Yamada, "Developing new functionalities of superconcentrated electrolytes for lithium-ion batteries," *Electrochemistry* **85**, 559–565 (2017).

[著書](計1件)

[産業財産件](計4件)

[招待講演](計40件)

[国際会議](計53件)

[学会](計55件)

7. ホームページ等

- 野田・花田研究室ホームページ

<http://www.f.waseda.jp/noda/index-j.html>