

第15回 スマートエネルギー技術研究センターシンポジウム
センター研究成果報告（2023.10.19）

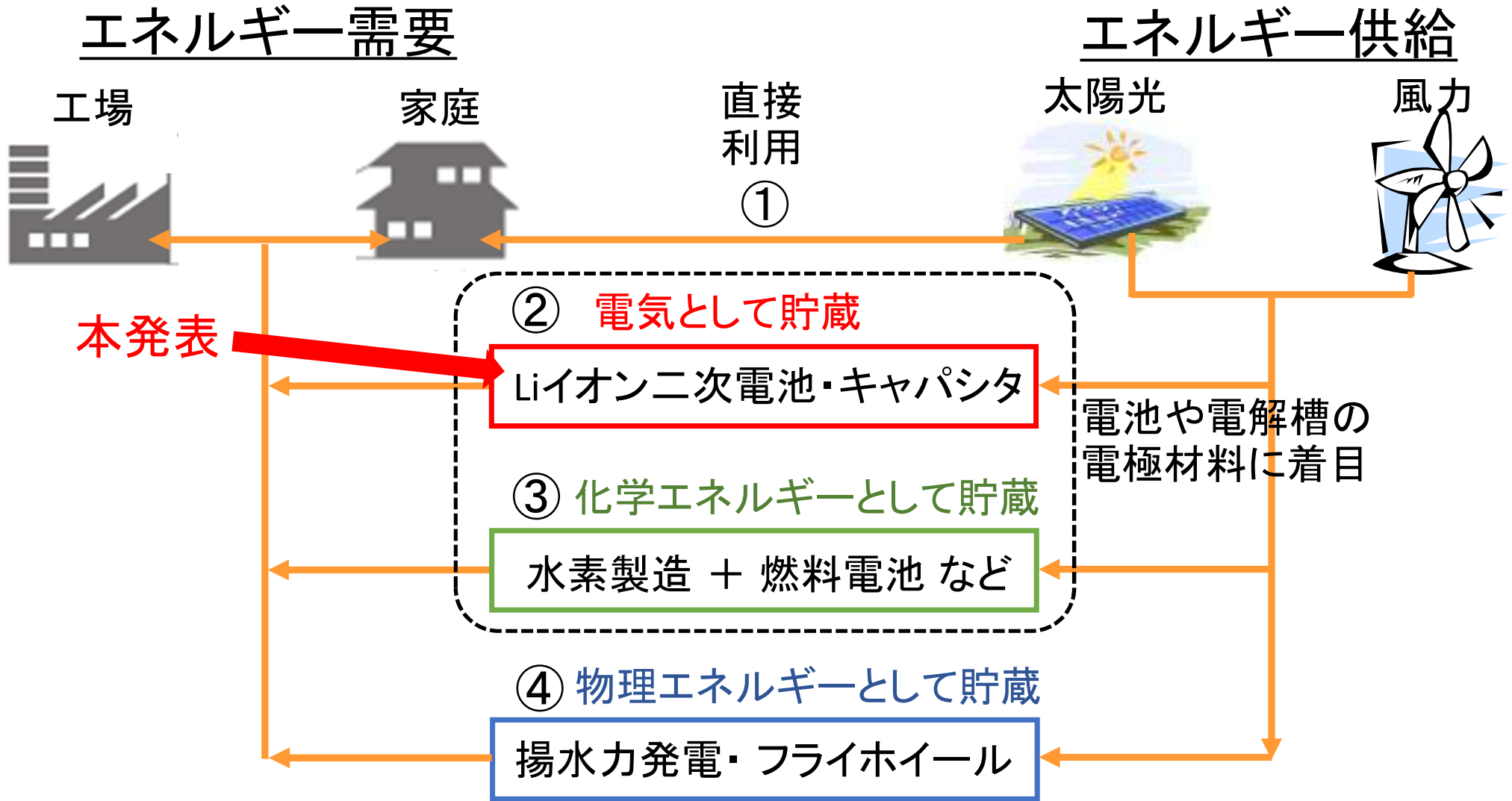
カーボンナノチューブを用いた Liイオン二次電池用負極の開発

豊田工業大学
スマートエネルギー技術研究センター
表面科学研究室

原 正則、吉村 雅満



研究背景:再生可能エネルギーを用いた電力供給システム

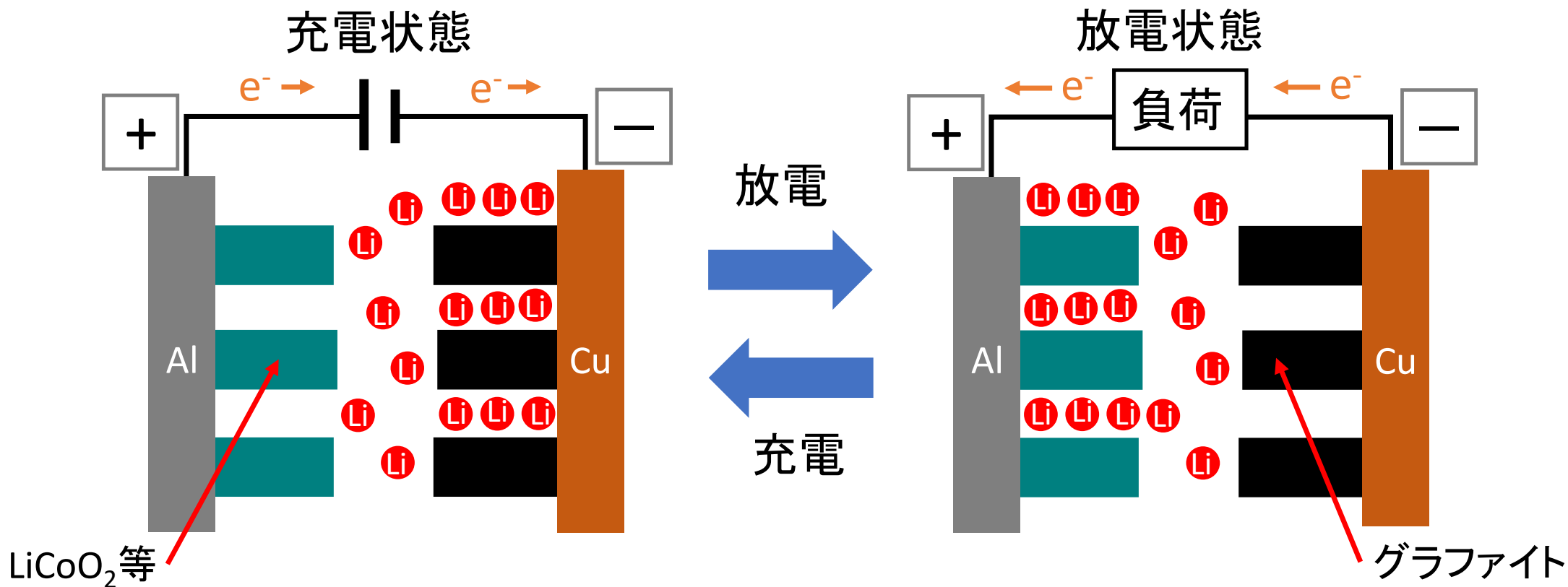


研究成果報告

1. Liイオン二次電池アノード用
垂直配向CNT修飾Cu電極の開発
2. Liイオン二次電池集電材用CNT/CNF
複合膜の開発

研究背景: Liイオン二次電池(LIB)

リチウムイオン二次電池の原理図¹⁾



課題: 充放電容量の向上、充電作業の高速化、安全性の向上

1) H. Hee, *et.al.*, Energy Environ. Sci., 7, 3857 (2014).

研究背景：垂直配向カーボンナノチューブ(VACNT)

カーボンナノチューブ(CNT)¹⁾

単層CNT



多層CNT



特性	CNT	比較
密度(g/cm ³)	1.0 ~ 1.3	2.7 (Al)
電流密度(A/cm ²)	10 ⁹	10 ⁶ (Cu)
熱伝導率(W/mK)	3000	400(Cu)

2)

垂直配向CNT³⁾

(VACNT: Vertically Aligned CNT)

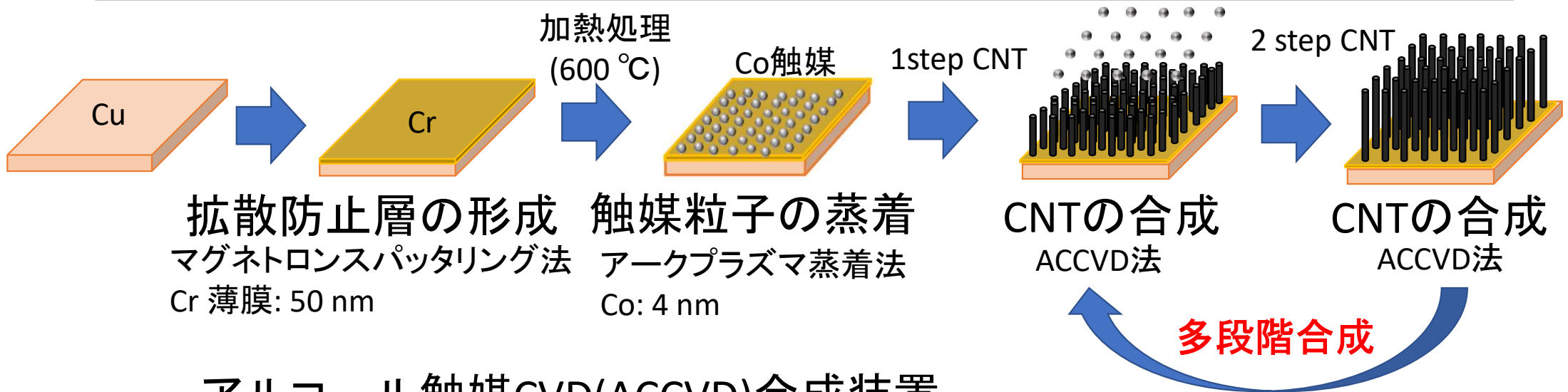


比表面積が増加→電池容量の向上⁴⁾

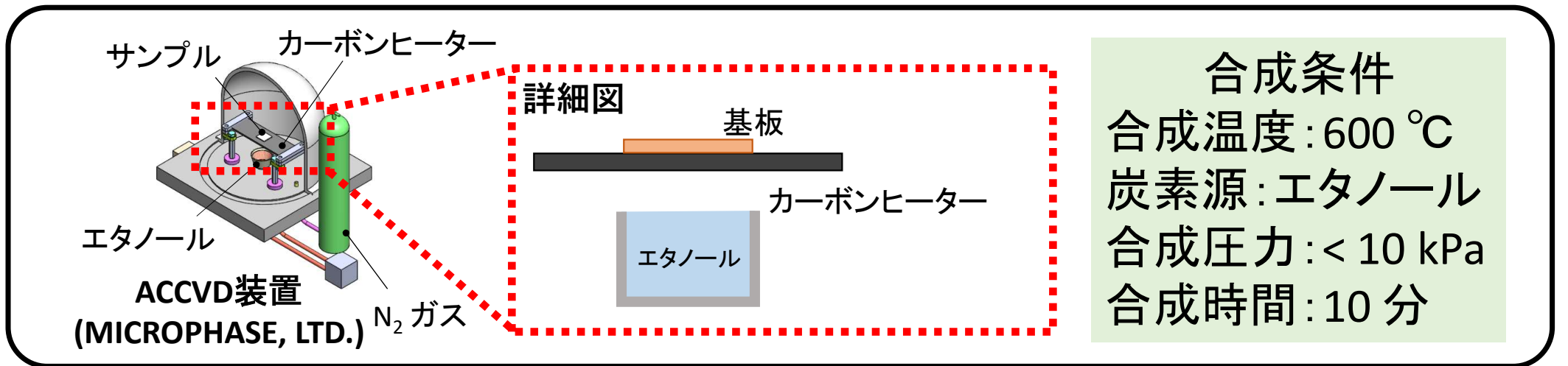
研究目標 VACNT合成では一般に、基板に絶縁性の Al_2O_3 が用いられるが、**電池電極**への応用には**金属基板の使用が必要**である。
→ Cu基板上へ直接VACNTを成長させる合成方法の開発

1) S. Iijima, Nature, 354, 56 (1991). 2) 国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構編「カーボンナノチューブのすべて」日刊工業新聞社(2016). 3) H. Zhang *et al.*, J. Electrochem. Sci., 155, 19 (2008). 4) N. Futaba *et al.*, Nat. Mater., 5, 987 (2006).

実験方法: アルコール触媒化学気相成長(ACCVD)法

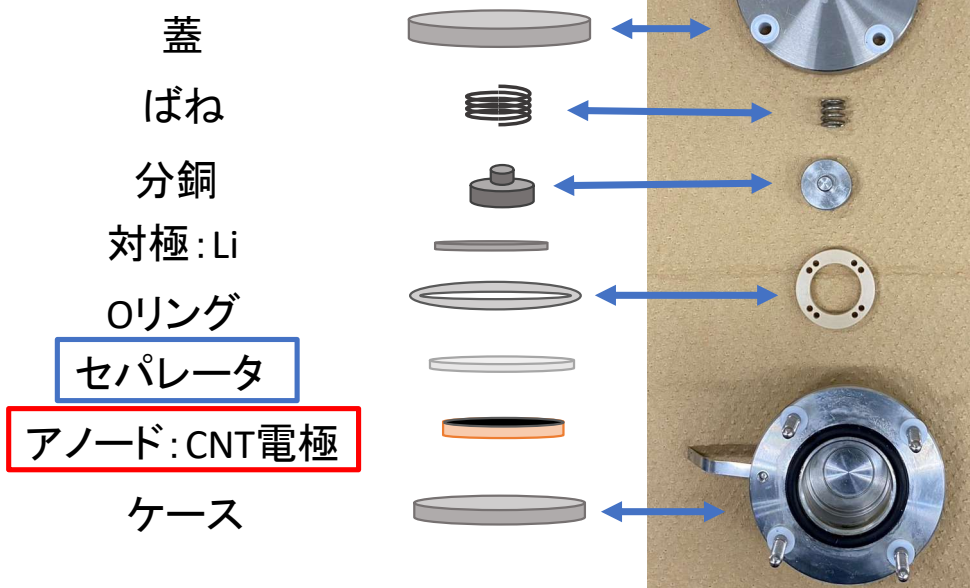


アルコール触媒CVD(ACCVD)合成装置



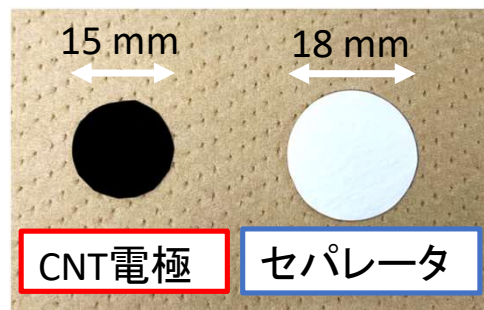
実験方法: 評価法

電池構成の模式図



電解液:

1 M LiPF_6 + ethylene carbonate (EC): dimethyl carbonate (DMC) (1:1)



CNT特性評価

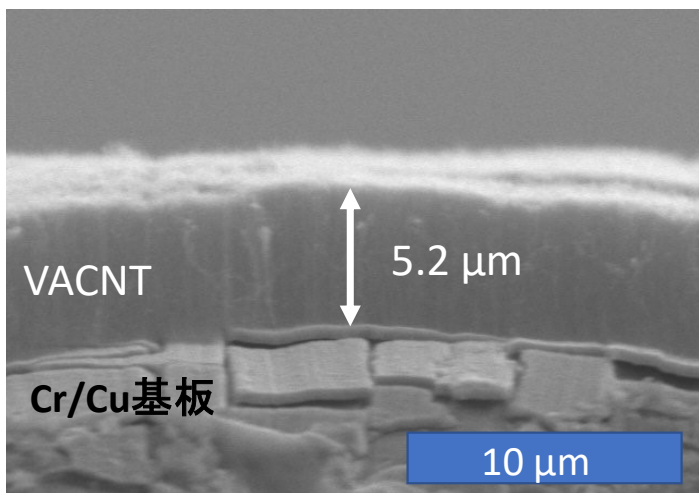
- 走査型電子顕微鏡(SEM)
⇒ CNT形状観察
- 透過型電子顕微鏡(TEM)
⇒ CNT形状、Co触媒観察
- ラマン分光法
⇒ 結晶性評価

電池特性評価

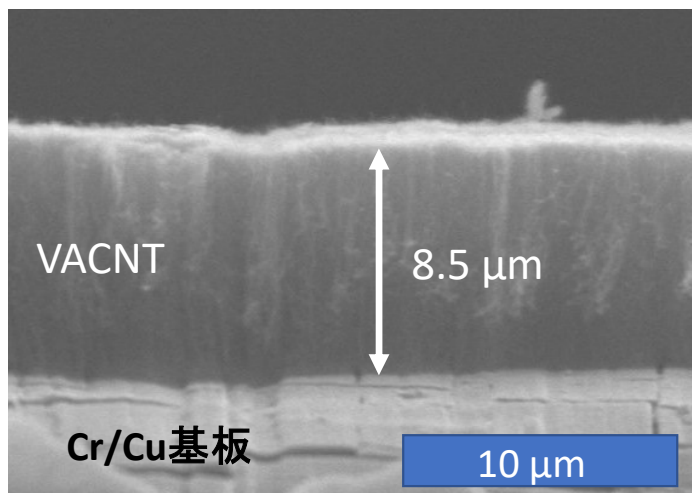
- 定電流充放電測定(CDC)
⇒ 充放電容量
- 電気化学インピーダンス測定(EIS)
- サイクリックボルタンメトリー測定(CV)

結果: VACNT成長量のSEM観察

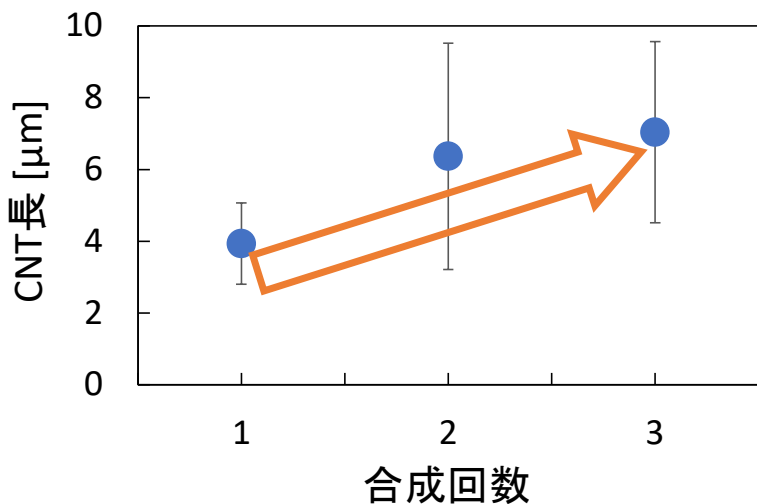
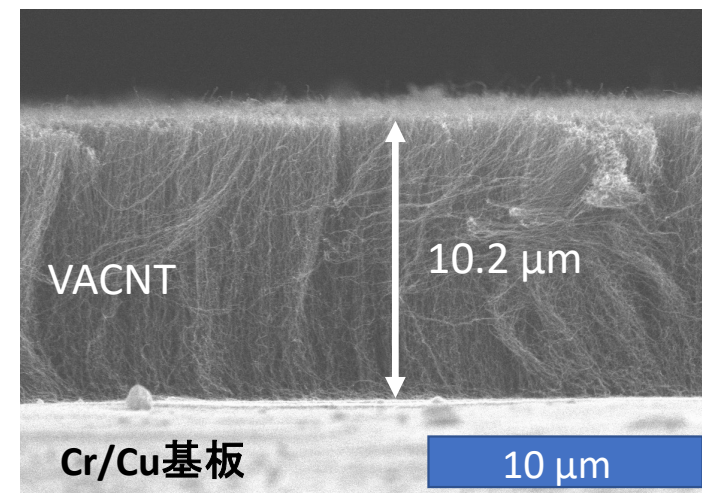
1 step CNT(1段階合成)



2 step CNT (2段階合成)

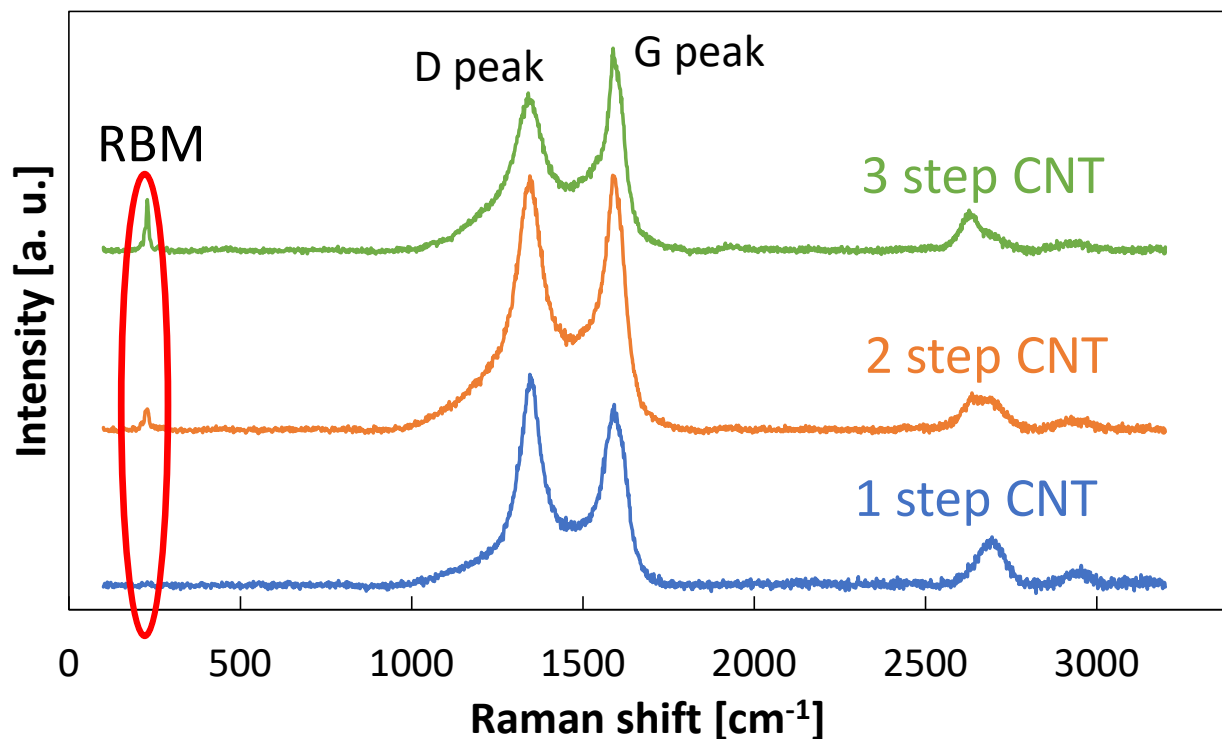


3 step CNT (3段階合成)



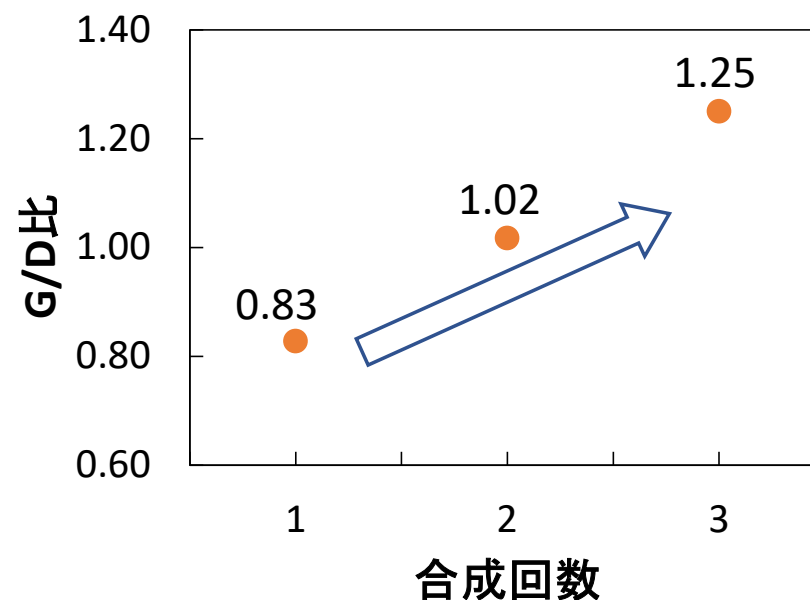
合成回数の増加に伴いCNTが追加成長し、VACNTのCNT長が増加した
→ 多段階合成法はCNT成長量向上に有効

結果: VACNTのRaman分光測定



RBM(Radial Breathing Mode): 単層CNTの直径方向の伸縮に由来
G peak: 六員環の面内振動に由来
D peak: CNTの構造欠陥に由来

G/D比とCNTの合成回数

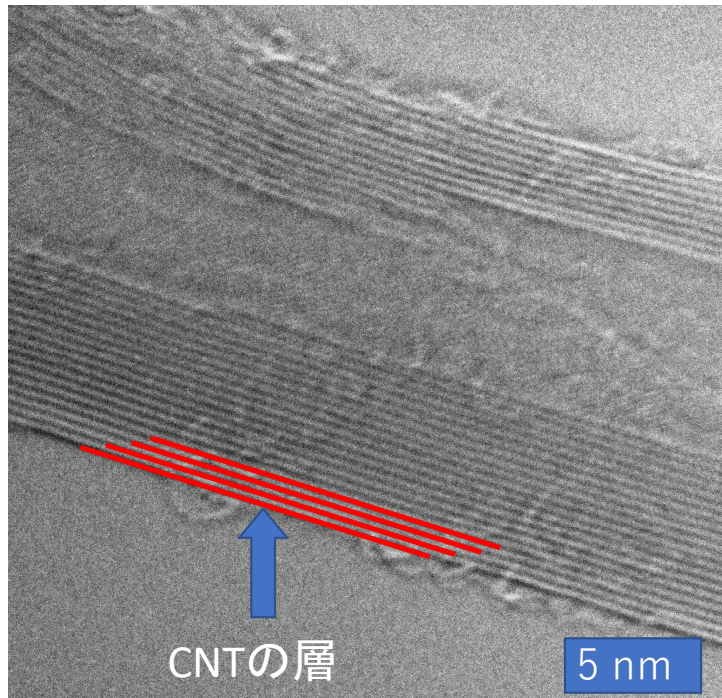


G/D比: 結晶性指標
G/D比が大きい \rightarrow 欠陥が少ない

合成回数が増えるにつれ、RBMピークの出現とG/D比の増加

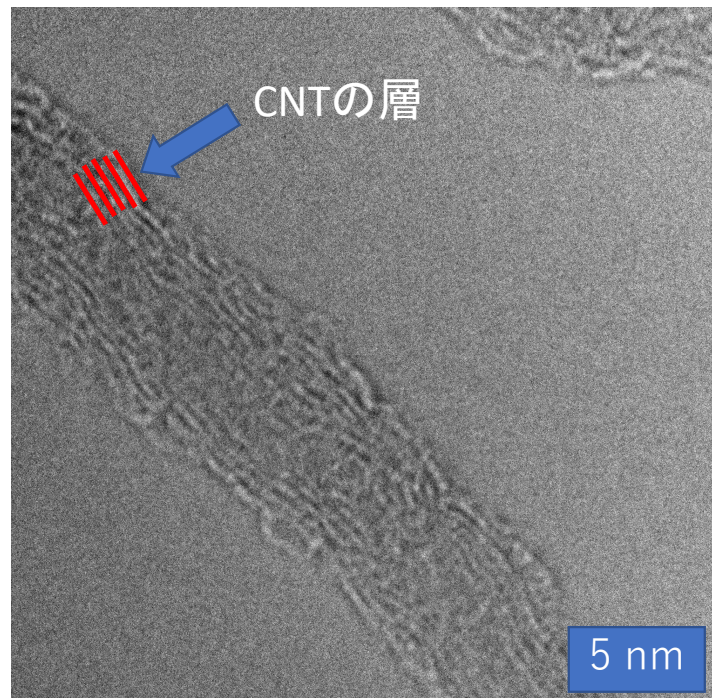
結果: VACNTのTEM観察

1 step CNT



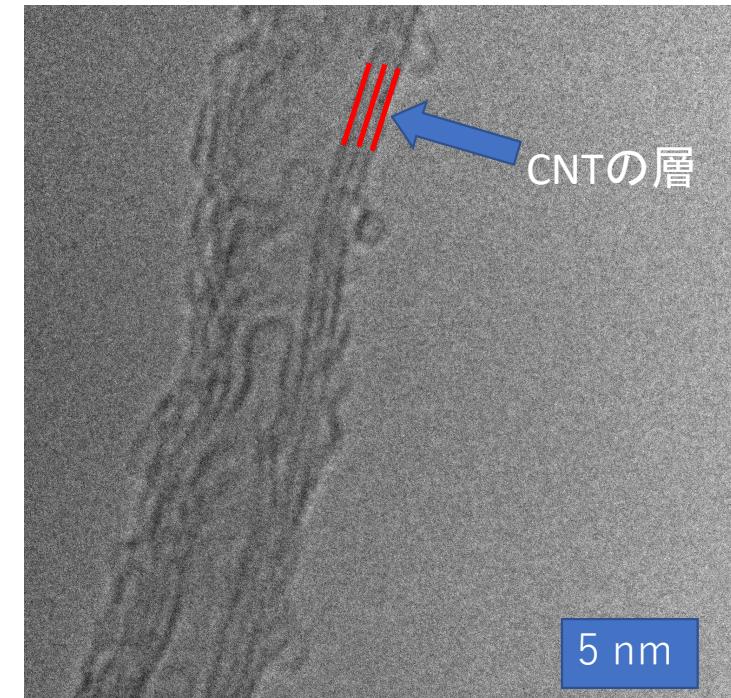
層数: 19

2 step CNT



層数: 5

3 step CNT

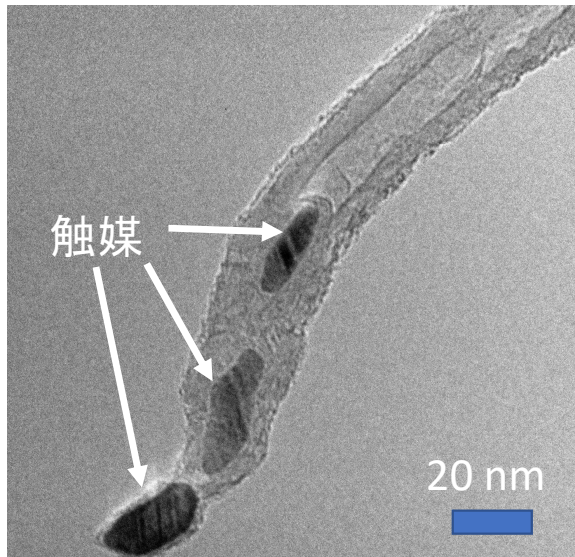


層数: 3

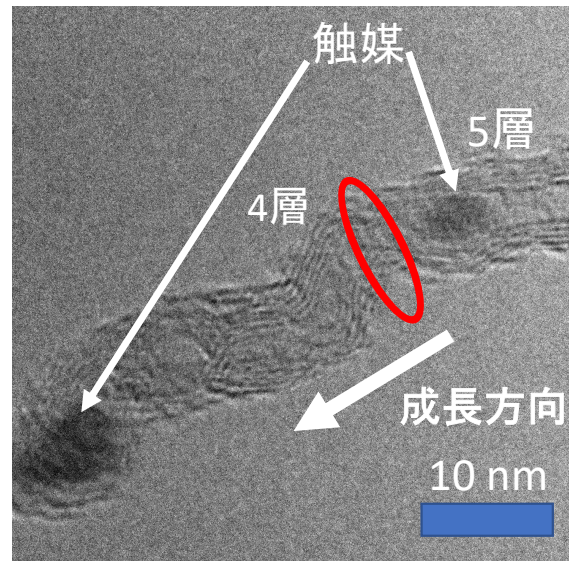
多段階合成: 層間距離は一定(約0.5 nm)、層数と外径は減少

結果: VACNTの成長メカニズム

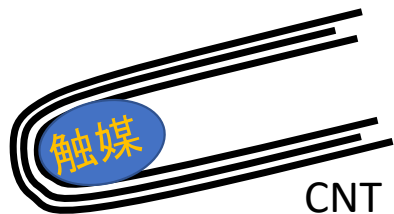
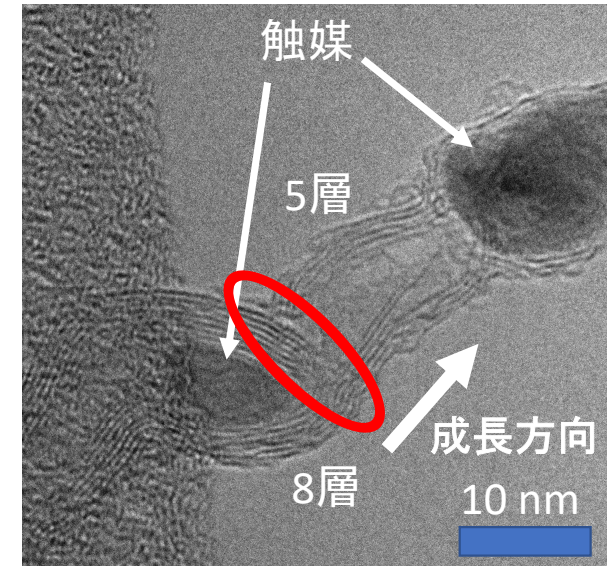
1 step CNT



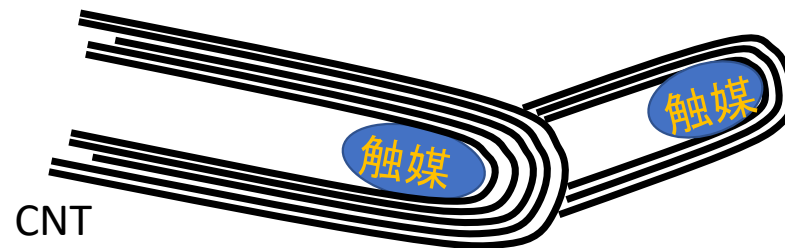
2 step CNT



3 step CNT



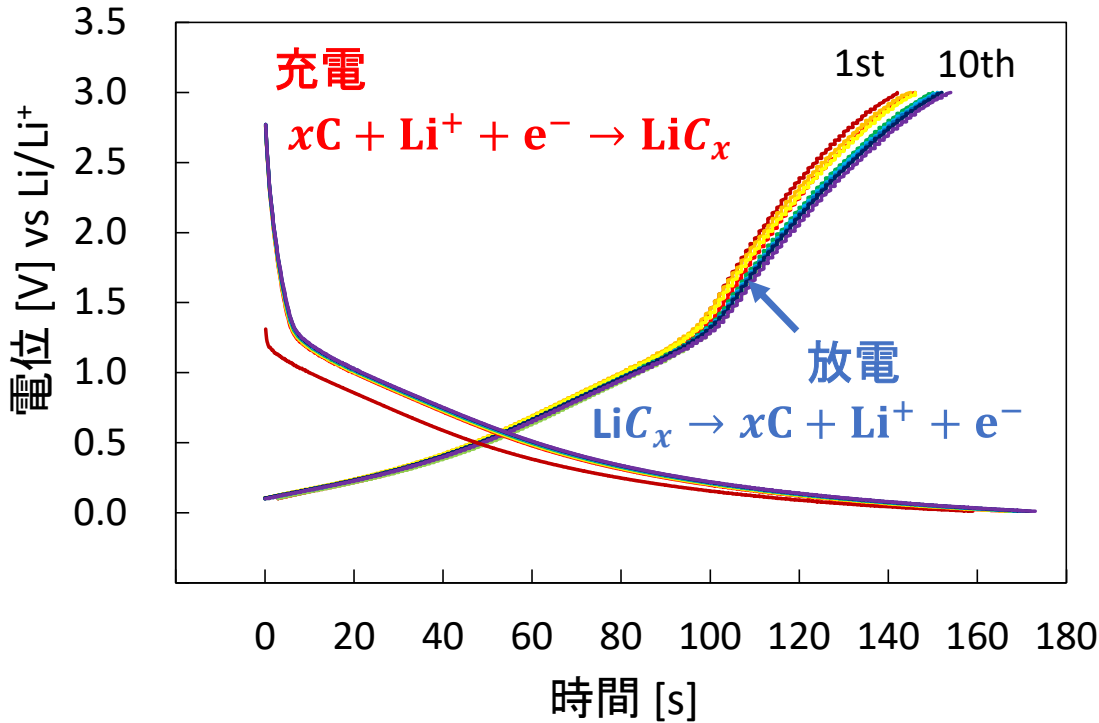
触媒粒子がCNT内部に含まれる



閉じたCNTから、新しいCNTが成長している
接続部分を境にCNTの層数に変化している

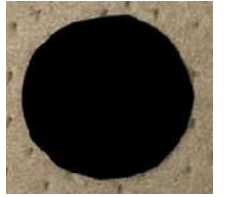
結果: VACNT負極の電極特性評価

充放電曲線 1 step CNT(1 mA)



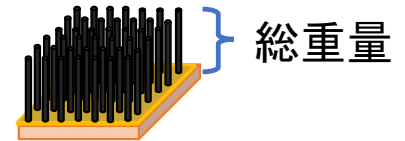
測定条件 電流値: 0.4、1.0、2.0、4.0 mA
充放電回数: 10回
測定電位範囲: 0.01 ~ 3.00 V

見かけの電極面積当たりの容量
$$= \frac{\text{電流値} \times \text{時間}}{\text{電極の見かけの面積}}$$



基板面積:
1.6 cm²

CNT総重量当たりの容量
$$= \frac{\text{電流値} \times \text{時間}}{\text{CNTの総重量}}$$

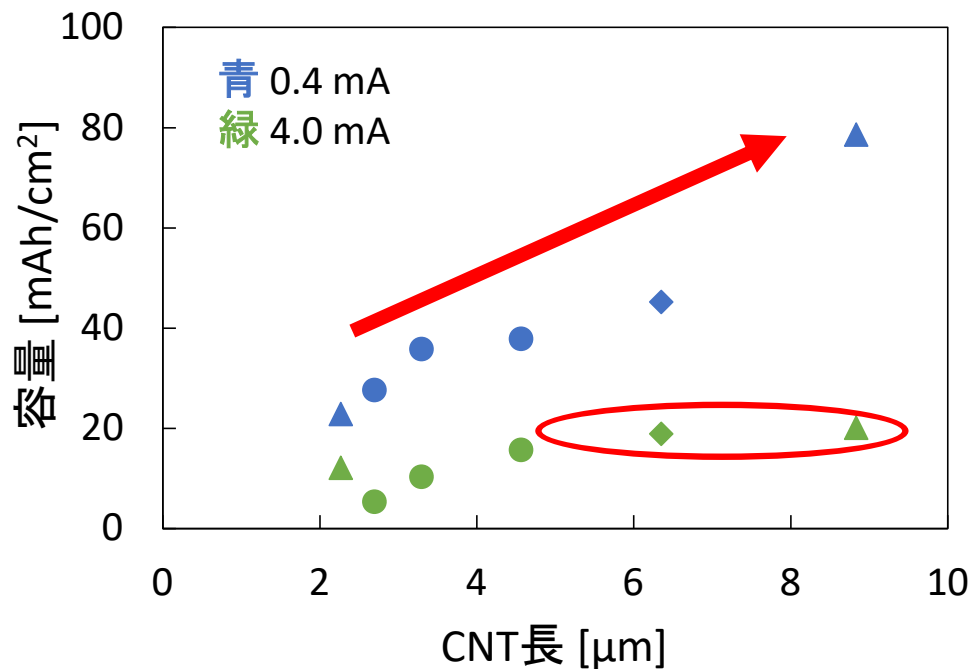


総重量

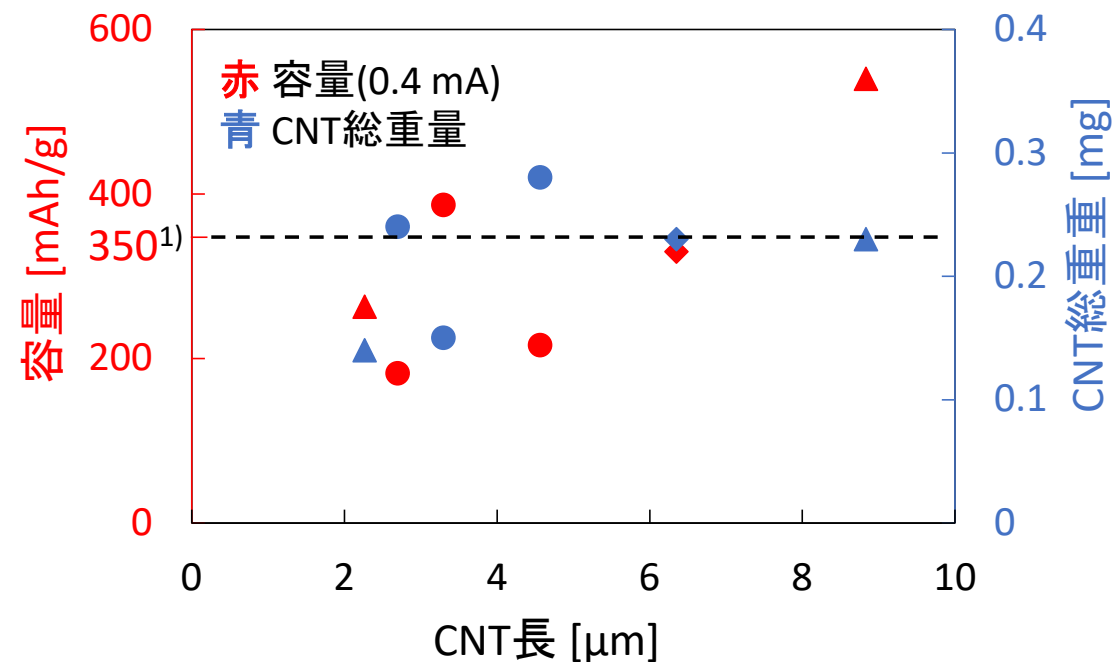
充放電測定前後で電極の状態に
大きな変化はない

結果: VACNT負極の電極特性評価

見かけの電極面積当たりの容量



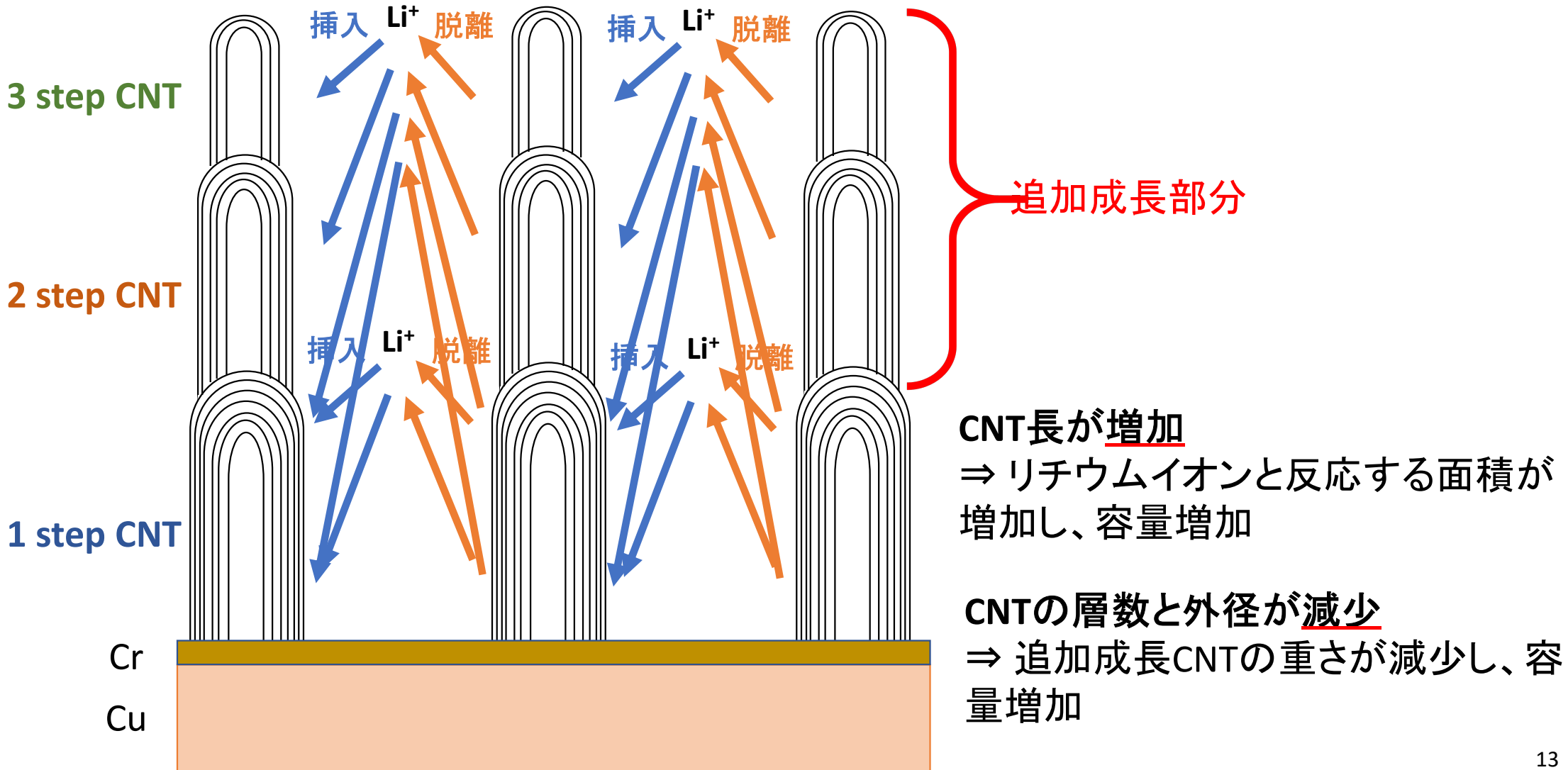
CNT総重量当たりの容量



○ : 1 step CNT △ : 2 step CNT ◇ : 3 step CNT

- ・ CNT長が**大きく**なるにつれ、面積当たりの容量は**増加**
- ・ 追加成長部分が**長い**電極程、重さ当たりの容量は**増加**

結果: VACNT負極の充放電反応メカニズム



研究成果報告

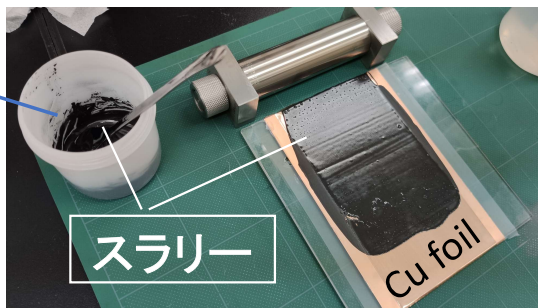
1. Liイオン二次電池アノード用
垂直配向CNT修飾Cu電極の開発
2. Liイオン二次電池集電材用CNT/CNF
複合膜の開発

研究背景: Liイオン二次電池(LIB)の負極

グラファイト負極の作製: スラリー法

スラリーの構成

Graphite: 活物質	85 wt%
PVDF: バインダー	5 wt%
Carbon black (CB): 導電助剤	10 wt%
NMP: 溶媒	10 ml/g



真空炉で
乾燥

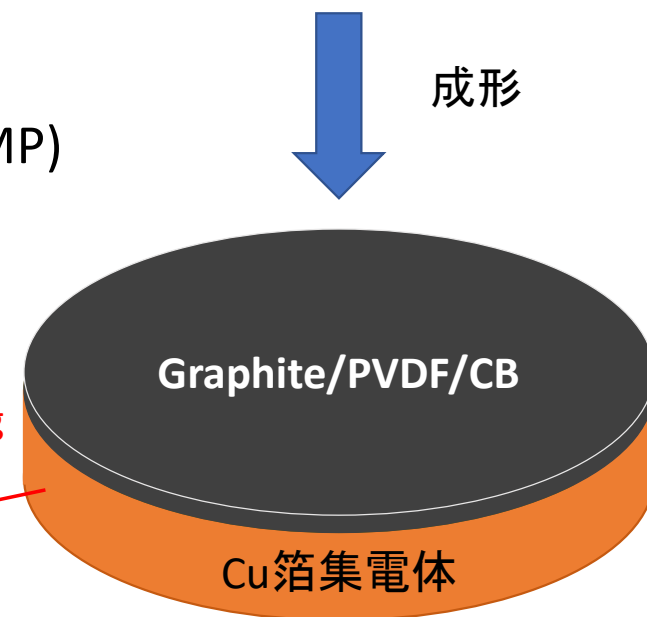


- ✖ **バインダー**が高価 (ex. ポリフッ化ビニリデン: PVDF)
- ✖ 有毒で揮発性の**有機溶剤**を使用 (ex. N-メチルピロリドン: NMP)
- ✖ **金属箔集電体**による重量エネルギー密度低下 (ex. Cu, Al箔)

- PVDF
 - 有機溶剤 NMP
 - Cu箔集電体
- を用いない
代替材料が必要

負極1.54 cm² (φ: 14 mm)あたり
厚み: 50 μm, 重量: 27 mg

厚くて重い
Cu箔集電体

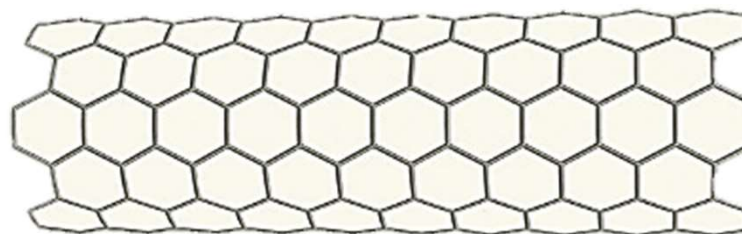


研究背景: LIB負極の集電材

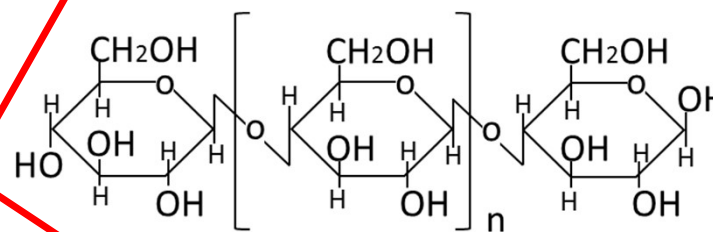
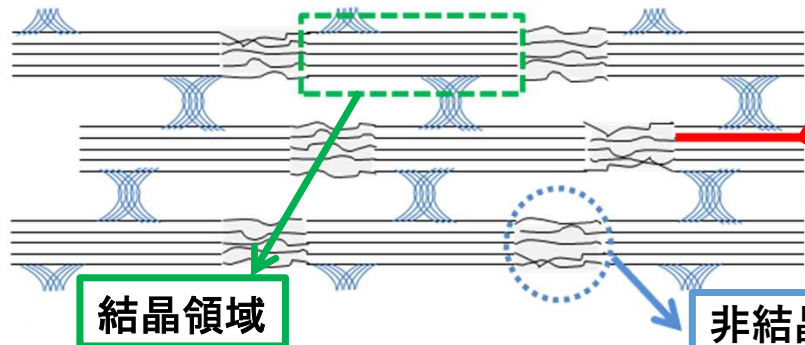
導電性複合膜: カーボンナノチューブ(CNT)²⁾ + セルロースナノファイバー(CNF)

- **CNT**: 高導電性, 柔軟性

CNT

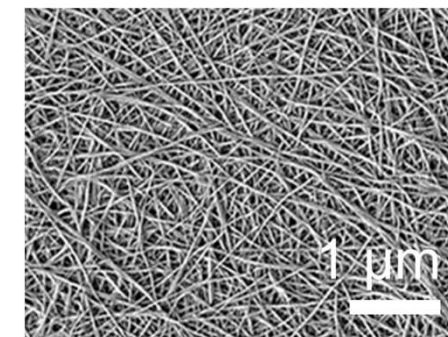


CNF



セルロースの分子構造 (一本が分子鎖)

CNFのSEM像



- **CNF**: 軽量高強度, 柔軟性, 分散剤, 親水性, **低熱膨張, イオン伝導性**¹⁾

▪ **LIB材料**への応用: Cu箔集電体の代替材料

1) H. Qin, *et al.*, *Ene. Stor. Mater.*, 28, 293-299 (2020). 2) S. Chao *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7, 10695-10701 (2015).

研究目的:

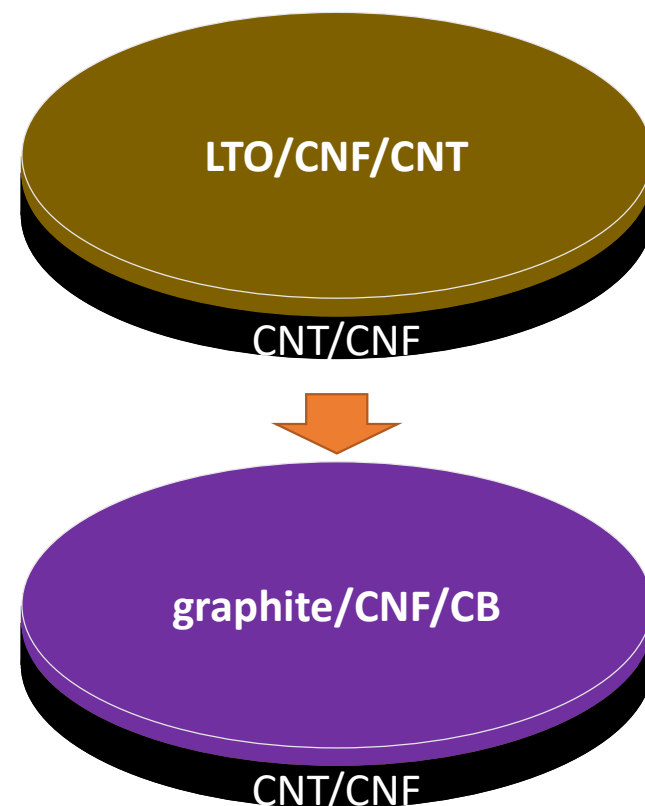
導電性複合膜を集電体に用いた先行研究

バインダー: **CNF**、溶媒: **水**を使用し、
活物質: **LTO**を用いた二層構造複合電極を作製

チタン酸リチウム ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$: LTO)¹⁾
充放電時の体積変化が小さい
急速充電可能(高電流密度に耐えられる)
理論容量: 175 mAh/g
高出力、高サイクル寿命のLIBには不適

本研究 (活物質層) (集電体)
LIB負極 graphite/CB/CNF + CNT/CNF
(グラファイトの理論容量: 372 mAh/g)

理論容量の大きいグラファイトを負極活物質に使用し、PVDF, NMP, 金属箔を使用しないカーボン材料のみからなる軽量な自立型の負極を作製



1) N. Nitta *et al.*, Mater. Today, 18, 8 (2015).

実験方法: 電極作製方法

電極材の分散液(CNT/CNF)の作製 超音波処理 2 h

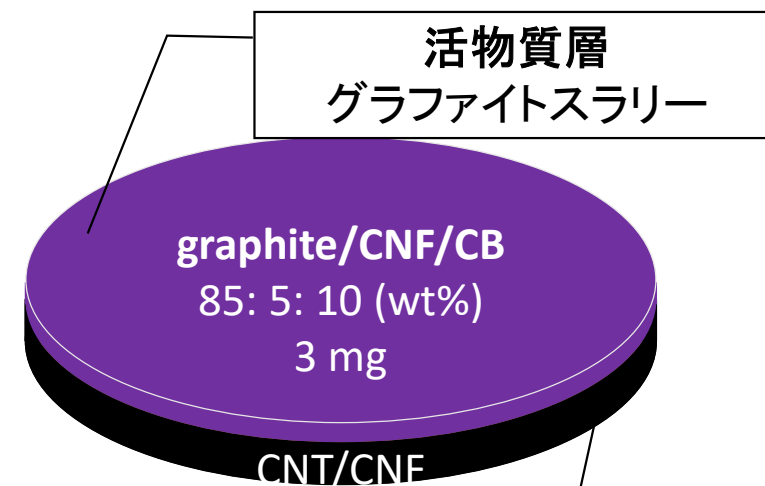
有機溶剤 **NMP**
⇒ 蒸留水 10 ml で分散

複合膜の作製 分散液の真空ろ過

バインダー **PVDF** ⇒ **CNF**

複合膜の乾燥 真空炉 100 °C¹⁾, 10 h

複合膜の整形 Hot Press 60 °C, 3 h, 10 MPa



複合膜の写真



自立型複合膜が得られた

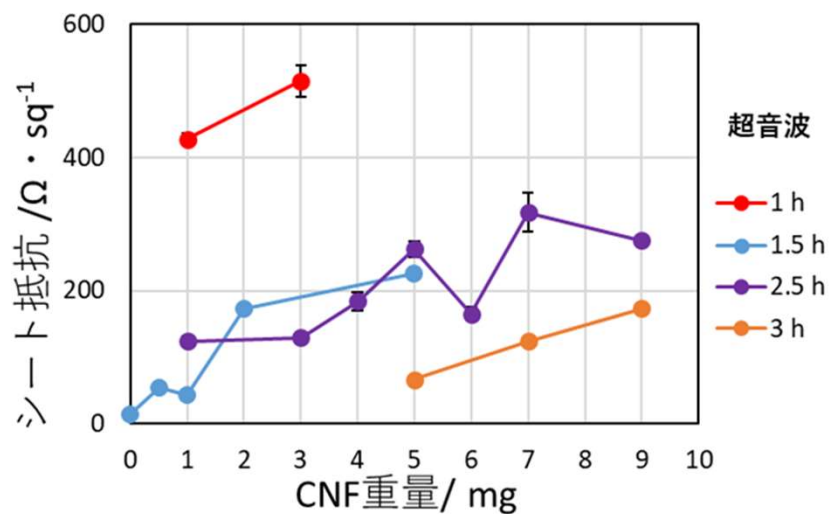
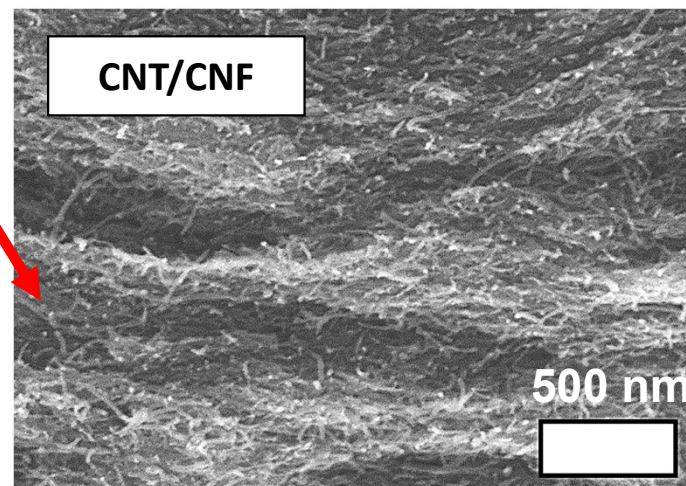
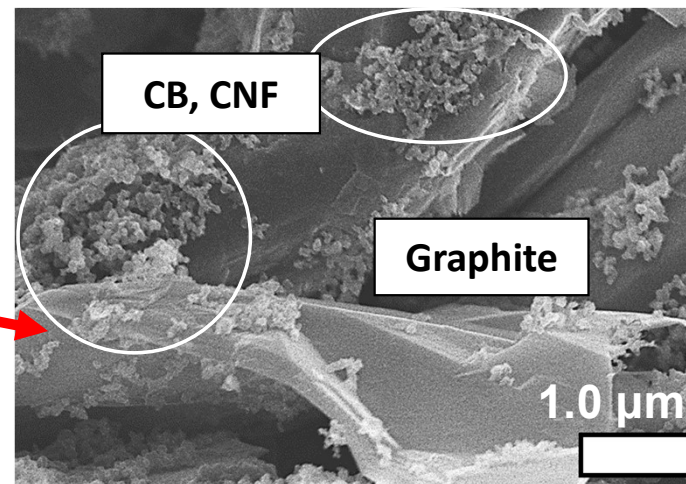
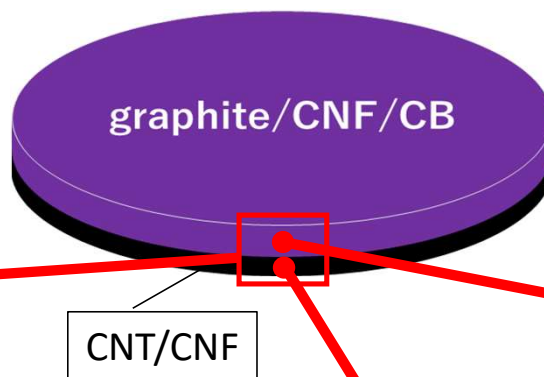
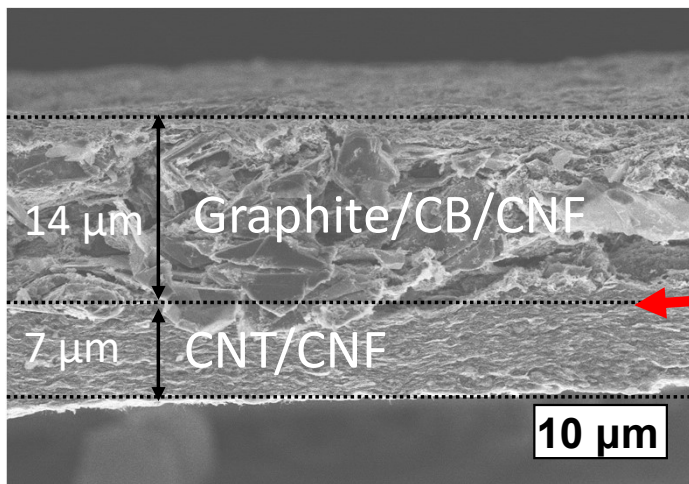
集電体 **Cu** ⇒

集電体層
CNT/CNF分散液

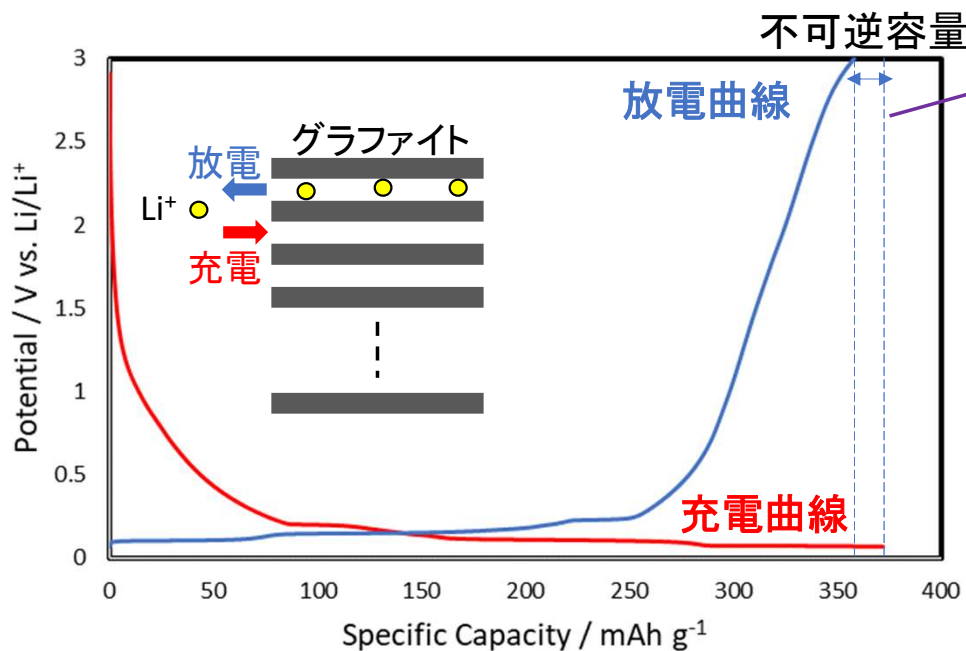
1) S. Cao et al., ACS Appl. Mater. Interfaces, 7, 10695–10701 (2015).

結果: 複合膜の断面の走査型電子顕微鏡(SEM)観察

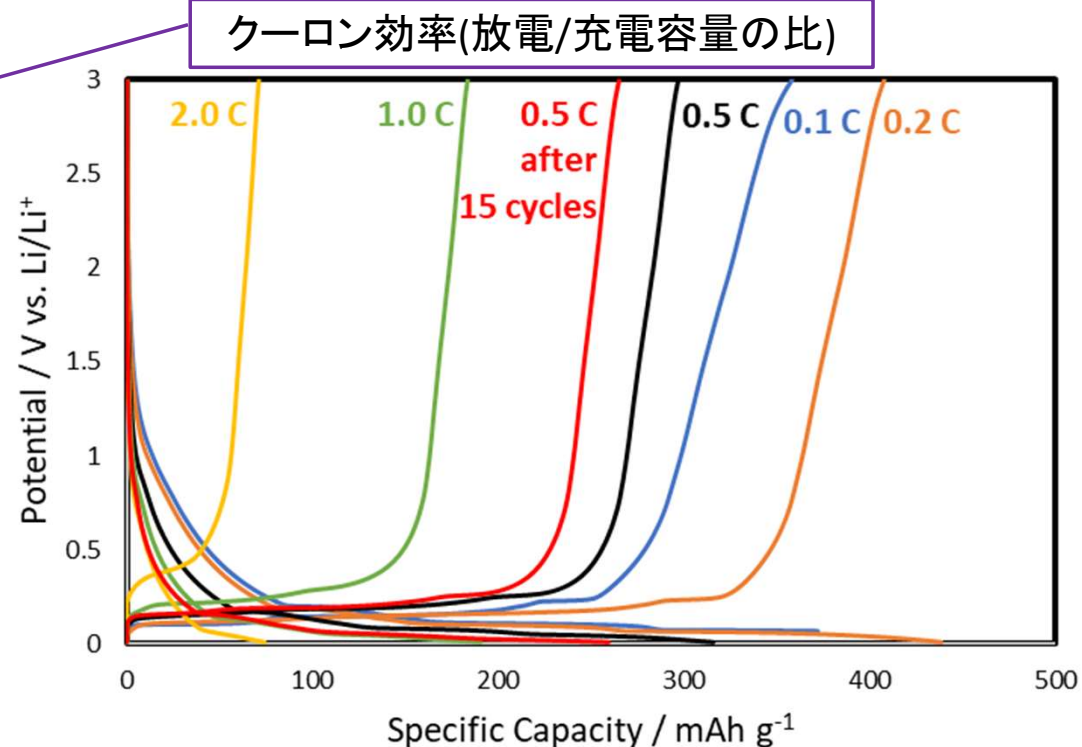
二層の構造が形成されていることを確認 ⇒ **CNF**が分散材・バインダーとして機能



結果: Liイオン二次電池負極の充放電特性評価



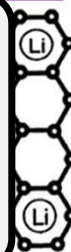
電流値: 0.5 mA, 5サイクルで安定化
測定条件: 0.01 – 3 V, Cレート: 0.1 C



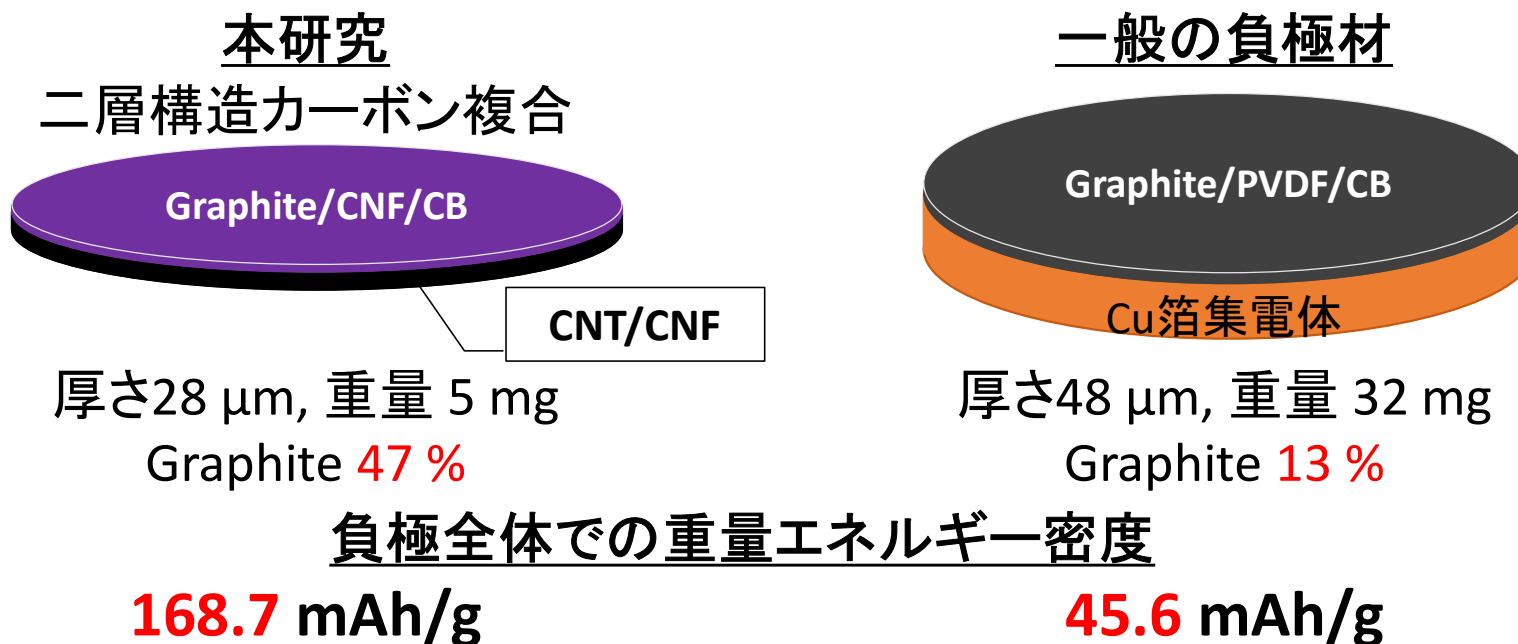
Cレート: 0.1, 0.2, 0.5, 1.0, 2.0 C, 充放電サイクル数: 各3回

充放電時の反応

- 放電容量は0.2 Cで407.9 mAh/g、クーロン効率はほぼ100 %
⇒ グラファイトの放電容量300~350 mAh/gを超える容量を示す
作製した複合膜はLIB負極として動作し、十分な安定性を示した



結果: CNT/CNF複合膜を用いた電極の特性評価のまとめ



作製した負極の重量エネルギー密度
= 放電容量[mAh/g]×グラファイト[mg]÷負極の総重量[mg]

- 軽量、薄膜のLIB負極作製に成功した
- 負極の軽量化によって**約3.7倍**の重量エネルギー密度を示した

結言

CNTを電極材料に用いたLiイオン二次電池アノードの開発

- 多段階合成法を用い、VACNTの成長量を向上させることで電極の表面積を向上したCNT修飾電極を開発
 - 多段階合成により高い充放電容量を持つ電極の作製に成功
- 2次元ナノ炭素材料であるCNTとCNFを複合して軽量な導電膜を作製し、Liイオン二次電池アノードの集電材に応用
 - CNT/CNF複合膜の高い化学的・機械的な安定性と軽量に加え、CNT/CNF複合膜もLi⁺の充放電を行うことで高容量が得られた

CNTの特性（高比表面積、高導電性、高機械特性）を生かした高い電極性能を持つLiイオン二次電池アノードの開発に成功

今後：開発した電極を全固体電池やNaイオン二次電池に応用₂

謝辞

本研究は豊田工業大学スマートエネルギー技術研究センター、科学研究費助成事業基盤C、岩谷科学技術研究助成の支援により行われた。関係者各位に感謝いたします。

ご清聴ありがとうございました