

2024年3月13日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

低温で良質なナノセルラーグラフェンの大面積化に成功 — 豊富な資源を使うナトリウムイオン電池の本格的な実用化に期待 —

【発表のポイント】

- 炭素原子からなる引張強度と導電性に極めて優れた薄膜のナノセルラーグラフェン（NCG）を自己組織化^{（注1）}を利用して大面積で作製することに成功しました。
- 金属液体触媒が促進するグラフェンの形成に伴って超微細な中空セルが成長する新現象を世界で初めて見出しました。
- 本研究で作製した NCG を活物質^{（注2）}に用いたナトリウムイオン電池^{（注3）}は、充放電しやすさのレート特性が高く、長寿命および優れた変形耐性を示すことを確認し、そのフレキシブル電池化に大きく貢献します。

【概要】

炭素原子が六角形に結合した原子1個分厚さの2次元シートのグラフェンが複数積層し、表面にナノスケールの凹凸を付与して高比表面積化したナノセルラーグラフェン（NCG）は、電子・エネルギーデバイス、センサー等の高性能化につながる重要部材として注目されています。

NCG固有の優れた数々の特性は、その作製過程において導入されるクラック等の欠陥によって著しく低減されます。一般的なデバイスサイズであるセンチメートル以上の大きさで、均質かつクラックフリーで継ぎ目のないNCGを作製することは極めて困難であり、これを効率的に作製する新技術の開発が渴望されてきました。

東北大学金属材料研究所の朴元永大学院生（現・現代自動車）、朱修賢助教（現・韓国檀国大学）、加藤秀実教授らは金属溶湯脱成分法によりビスマス液体中で炭素原子が継ぎ目のないNCGを高速で自己組織化し、これが黒鉛化処理を経て高い引張強度と高い導電率を呈することを明らかにしました。このユニークな材料を活物質（兼集電体）に用いたナトリウムイオン電池（SIB）は、高レート、長寿命、かつ、優れた変形耐性を呈することから、SIBの高性能化、フレキシブル化を実現するものと期待されます。

本研究成果は、2024年2月23日付（現地時間）に、科学誌 Advanced Materials オンライン版に掲載されました。

なお本成果は、学際科学フロンティア研究所の韓久慧助教（現・中国・天津理工大学）、先端材料強度科学研究センター、韓国・浦項工科大学校および米国ジョンス・ホプキンス大学の研究者らとの共同研究によるものです。

【詳細な説明】

研究の背景

近年、絶え間ない進化を続ける電子機器には、医療・介護をはじめ様々な応用を想定して、IoT 機能を付与したウェアラブルデバイス化が求められています。この新デバイスに対応できるフレキシブル蓄電池の必要性が高まり、その構成部材である電極にもフレキシブル化が求められることになりました。黒鉛粒子を活物質として金属集電体に結着させた従来の電極は、引張り・曲げなどによって永久変形が生じ、更には集電体から活物質が脱離するなどの問題があるためフレキシブル化に向きません。そこで、機械的特性に優れ、かつ高電気化学的特性を有するシート状炭素材料の開発が必要となっています。炭素原子が六角形に結合した原子 1 個分厚さの 2 次元シートはグラフェンと呼ばれ、軽く、面内強度に優れ、高い熱および電気伝導性を有し、耐食性にも優れます。これが複数枚積層し、かつナノスケールの表面凹凸を付与して高比表面積化を図ったナノセルラーグラフェン（NCG）は、電子・エネルギーデバイス、センサー等の高性能化につながる部材として注目されています。NCG 固有の数々の優れた特性は、その作製過程において導入されるクラック等の欠陥によって著しく低減してしまいます。一般的なデバイスサイズであるセンチメートル以上のスケールで均質、かつクラックフリーで継ぎ目のない NCG を作製することは極めて困難であり、これを効率的に作製する新技術の開発が渴望されてきました。

東北大学金属材料研究所加藤秀実教授らの研究グループは 2015 年に、炭化マンガン粉末がビスマス液体中において、マンガン原子を選択的に溶出しやすく炭素原子をほとんど溶出しない性質を利用した独自の金属溶湯脱成分法（LMD）を用いてオープンセル型ポーラス炭素粉末の開発に成功しました。これが黒鉛に匹敵する高い化学薬品耐性、高導電性に加えて大比表面積を併せ持つことを示したことから、この材料は実用化されています。しかし、このポーラス炭素は粉末形状であり、更には多数のクラックを有していることから、引張りや曲げ変形に弱く、フレキシブルデバイスへの応用は困難でした。

今回の取り組み

シート化した炭化マンガンをビスマス液体に浸漬して、オープンセル型ポーラス炭素シートを作製し、これに熱処理を施す金属溶湯脱成分処理によって NCG 化することが可能であると予想されました。しかし、作製過程で発生するクラックの形成は阻止できませんでした。クラック形成の原因を探った結果、

炭化マンガンの結晶粒界が脱成分処理を経て、クラックに変化することが判明しました。そこで、スパッタ法を用いて炭化マンガンを粒界のない非晶質薄膜化し、これを前駆体として用いることとしました。図 1 に NCG の作製工程を示します。図 2a には、ビスマス液体に浸漬された非晶質炭化マンガ前駆体からマンガ原子が選択的に溶出し、残存した炭素原子が継ぎ目のないグラフェンを自己組織化する反応イメージを模式的に示しています。1,000°C のビスマス液体中で 3 分間の LMD 処理によって作製した試料断面とその拡大像をそれぞれ図 2b および図 2c に示します。これらより、ナノサイズの中空セルが継ぎ目なく連結していること、また、ラマン分光測定結果 (図 2e) より結晶性の高いシート状 NCG が得られたことがわかりました。更に、図 2d に示すようにフレキシブル性が高いこともわかります。

これまで報告されている種々のセルラーグラフェンの密度と、導電率および破断強度の関係をそれぞれ図 3a および図 3b に示します。一般にセルラーグラフェンは密度 (単位体積中の炭素量) が増大すると導電性や強度も増大する傾向がありますが、これらは炭素間の結晶性や構築されたセル同士の連結度合いにも依存して変化します。本研究で開発した NCG は、結晶性の高いセル同士が、高密度で継ぎ目なく連結することから、 1.6×10^4 S/m および 34.8 MPa (いずれも黒鉛化処理後) とトップクラスの導電性と破断強度を併せ持つことがわかりました。

1M の NaPF_6 をジエチレン・グリコール・ジメチル・エーテル溶媒に溶かして電解質として、更に、本研究で作製した NCG を活物質 (兼集電体) に用いたナトリウムイオン電池 (SIB) の性能を評価しました。黒鉛化処理を施した NCG は、天然・人工黒鉛と比較して比容量が大きく、電流密度を増大しても比容量の減少は小さいことから、高いレート特性を有することがわかります (図 4a)。また、5 A/g の電流密度で行った充放電サイクル試験では、7,000 回を越えてもクーロン効率 100% を維持し、高い比容量を安定して充放電できることがわかります (図 4b)。更に、NCG 電極の変形が電極特性に及ぼす影響を調査した図 4c が示すように、5 A/g および 20 A/g の電流密度の変化にかかわらず、平面、曲げ (曲率半径 0.75, 1.0 cm) のいずれにおいても優れた充放電特性、サイクル特性を発揮することがわかりました。

今後の展開

非晶質炭化マンガンを前駆合金に用いることで、クラックフリーで継ぎ目のない大面積 NCG が自己組織化することがわかりましたが、これを用いた SIB を高容量化するには、非晶質炭化マンガンの肉厚向上が必要です。研究グループは今後、スパッタの長時間化を含めた条件の最適化や、スパッタによらない効率的な新しい作製方法の開発も検討する予定です。さらに研究グループはビスマス液体の有する触媒効果によって、600°C 以上といった極めて低い温度から

黒鉛化が進行すること、更にこれに伴って、ナノスケールの超微細セルがテンプレートを用いなくても自発的に中空化することは、今後の炭素研究・開発分野に大きな展開をもたらす重要な発見であり、これらの関連研究を一層進める必要があるとしています。

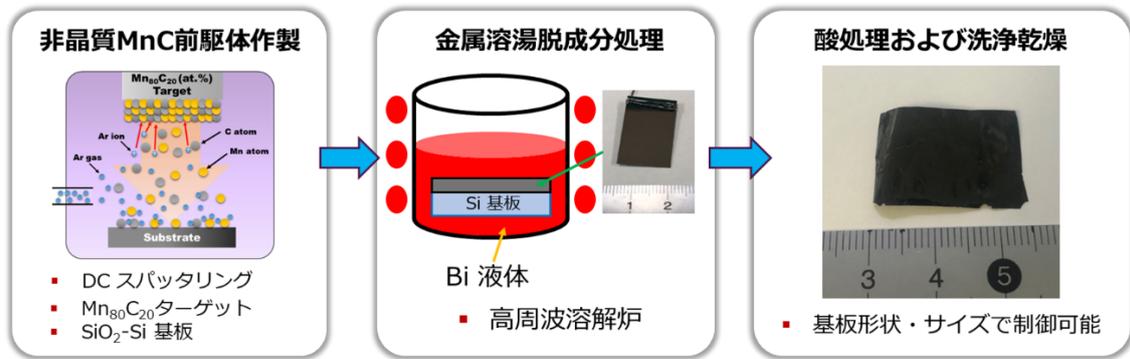


図 1. ナノセルラーグラフェン（NCG）の作製工程

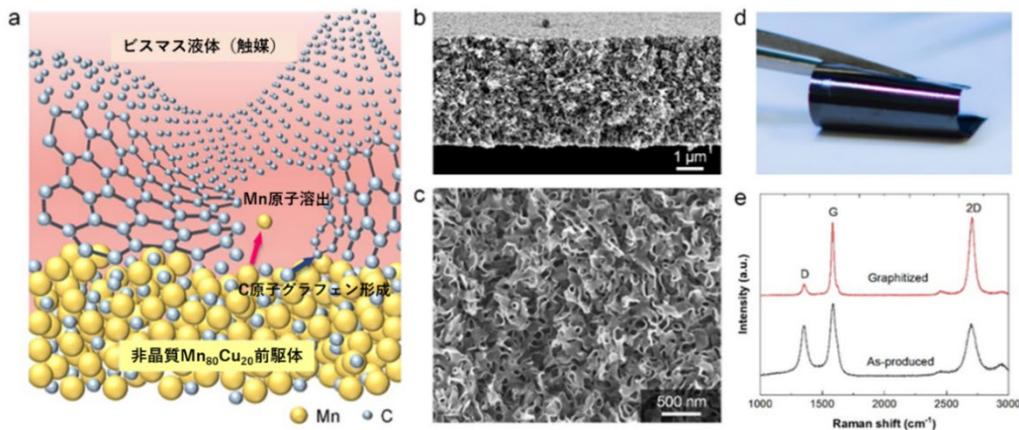
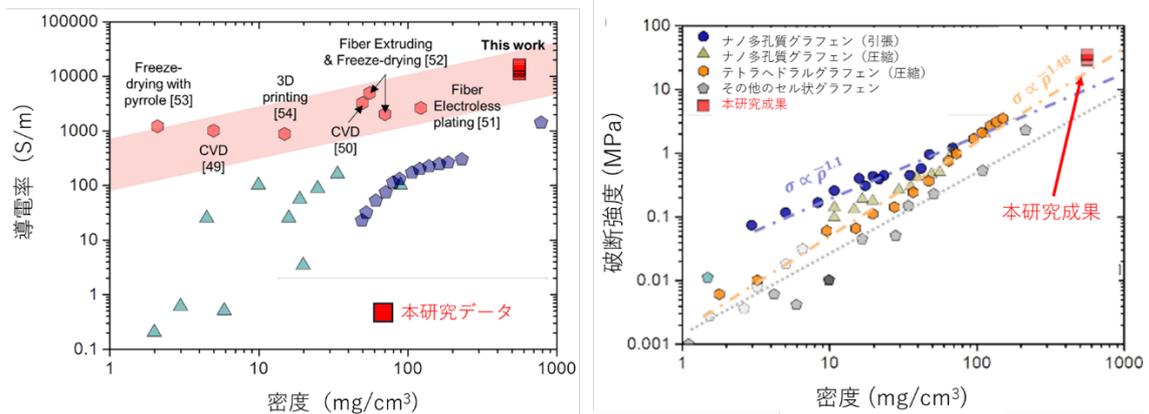


図 2. ナノセルラーグラフェン（NCG）の形成プロセスの模式図(a)、1,000°Cのビスマス液体を用いた金属溶湯脱成分法（LMD）によって作製した中空セルによるナノセルラーグラフェン（NCG）の断面 SEM 像(b, c)。ラマン分光結果からその高い結晶性(e)と、フレキシブル性(d)を併せ持つことがわかる。

図 3. 本研究で開発した NCG における導電率(a)と破断強度(b)の密度依存性（こ



れまで報告された種々のセルラーグラフェンと比較して示した)。

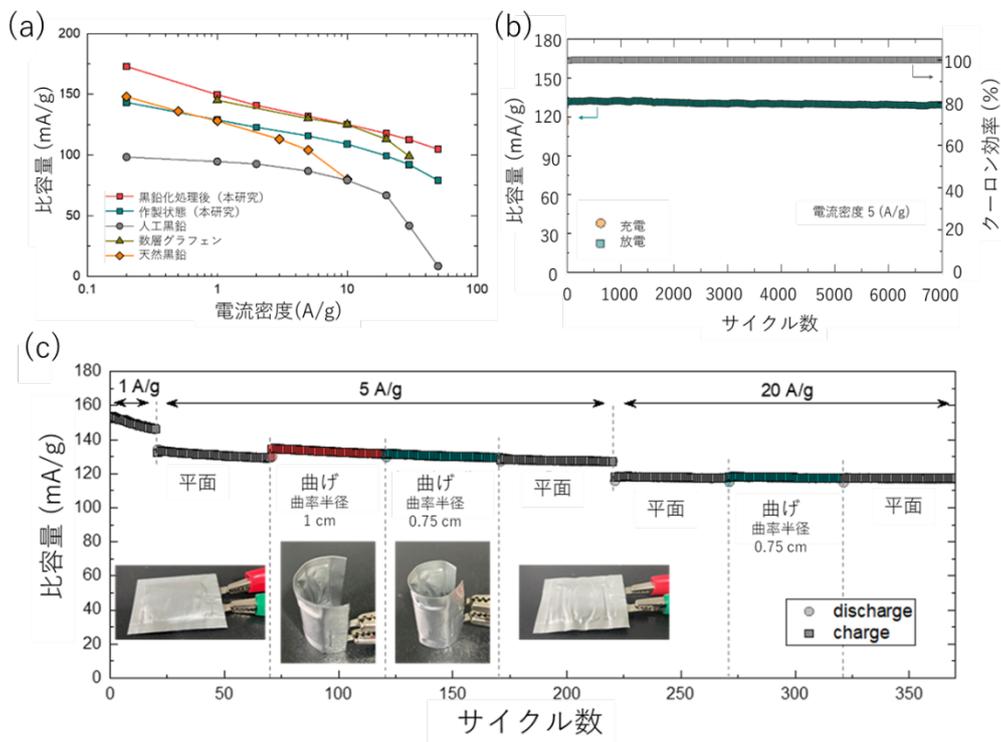


図 4. 本研究で開発した NCG を活物質 (兼集電体) に、エーテル系電解質を用いて作製したナトリウムイオン電池 (NCG を正極、ナトリウム金属を負極にした半電池) の性能評価結果 (比容量の電流密度依存性と他の高結晶性炭素材料との比較(a)、黒鉛化処理試料を用い、5 A/g の電流密度で行ったサイクル試験結果(b)、および、平面・曲げ状態での特性評価結果(c))。

【謝辞】

本成果は東北大学金属材料研究所・先端エネルギー材料理工共創研究センター (E-IMR)、および、国際共同研究センター (ICC-IMR)、他からの支援に基づき実施されました。

【用語説明】

- 注1. 自己組織化：簡単な要素から自発的に複雑なシステムが組み上がること。生物の組織が自然にできること以外に、人間社会における秩序の形成なども広い意味での自己組織化と言えます。
- 注2. 活物質：電池電極を構成する物質。正極または負極においてそれ自体が酸化還元することで、エネルギーを電池内に蓄えられたり、逆に、電池からエネルギーを放出されたりします。
- 注3. ナトリウムイオン電池：電解質中のナトリウムイオンが電気伝導を担う蓄電池（二次電池）。海水中に大量に含まれるナトリウムは、供給や地政学リスクの不安がありません。現状では広く普及しているリチウムイオン電池よりも電気を貯められず電気自動車（EV）に向かないとの見方が言われますが、今後の性能向上次第で将来のリチウムの需要を抑制できると期待されています。

代表的な電池

電荷担体（キャリア）	蓄電池（二次電池）	使い切り電池（一次電池）
リチウムイオン（Li ⁺ ）	リチウムイオン電池	リチウム電池
ナトリウムイオン（Na ⁺ ）	ナトリウムイオン電池	—
マグネシウムイオン（Mg ²⁺ ）	マグネシウム蓄電池	マグネシウム電池

【論文情報】

タイトル：Mechanically Robust Self-Organized Crack-Free Nanocellular Graphene with Outstanding Electrochemical Properties in Sodium Ion Battery
著者：Wong-Young Park, Jiu-hui Han, Jongun Moon, Soo-Hyun Joo, Takeshi Wada, Yuji Ichikawa, Kazuhiro Ogawa, Hyoung Seop Kim, Mingwei Chen, Hidemi Kato*

*責任著者：東北大学金属材料研究所・非平衡物質工学研究部門(兼)先端エネルギー材料理工共創研究センター(E-IMR) 教授・加藤秀実

掲載誌：Advanced Materials

DOI：doi/10.1002/adma.202311792

URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.202311792>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学金属材料研究所

非平衡物質工学研究部門

(兼) 先端エネルギー材料理工共同研究センター

教授 加藤 秀実

TEL : 022-215-2110

Email : hidemi.kato.b7@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学金属材料研究所 情報企画室広報班

TEL : 022-215-2144 FAX : 022-215-2482

Email : press.imr@grp.tohoku.ac.jp