

2023年11月14日

報道機関 各位

国立大学法人東北大学

リチウム空気電池用カーボン正極の 高容量とサイクル寿命の両立に成功 ～重さがリチウムイオン電池の数分の1になる 次世代蓄電池実用化に期待～

【発表のポイント】

- 次世代蓄電池として期待されているリチウム空気電池^(注1)のカーボン正極として、積層と劣化サイト^(注2)が無いグラフェン^(注3)構造をマルチスケールで階層的に制御した新材料を提案しました。
- 多孔性と劣化サイトフリーの両立により、高容量とサイクル寿命を両立できます。
- あらゆるカーボン正極はグラフェン構造で構成されますが、本成果ではグラフェン構造を3次元化する場合の1つの理想形を提示しました。

【概要】

単位重量あたりに蓄えられるエネルギー（重量エネルギー密度）が高いリチウム空気電池は、特に軽さが求められるドローンやIoT機器、家庭用蓄電などへの応用が期待されている次世代の蓄電デバイスの1つです。理論的なエネルギー密度は現在のリチウムイオン電池の数倍以上に達しますが、電池内部で正極、負極、電解液の全てが激しく劣化するため、十数回程度しか可逆的に充放電できないことが大きな課題となっています。

東北大学材料科学高等研究所（WPI-AIMR）の西原 洋知 教授（多元物質科学研究所 兼務）、余 唯 助教らの研究グループは、正極に使用されているカーボン材料の高容量とサイクル寿命の両立に取り組みました。これまでも活性炭、カーボンナノチューブなど多種多様なカーボン正極が検討されてきましたが、どれも満足な結果が得られていませんでした。研究グループはあらゆるカーボン材料を構成する基本構造であるグラフェンに着目し、その化学的特徴に基づき、カーボン新素材「グラフェンメソスポンジ」^(注4)を用いて理想の正極構造を提案しました。その結果、従来に無い超高容量とサイクル寿命の両立に成功しました。

本研究成果は 2023 年 11 月 10 日（現地時間）、科学誌 Advanced Energy Materials に掲載されました。

なお、本成果は国立研究開発法人物質・材料研究機構 (NIMS) の松田 翔一 チームリーダー、大阪大学基礎工学研究科附属太陽エネルギー化学研究センターの中西 周次 教授、お茶の水女子大学大学院人間文化創成科学研究科の近藤 敏啓 教授、北海道大学大学院工学研究院 向井 紳 教授らとの共同研究によるものです。

【詳細な説明】

研究の背景

リチウム空気電池は次世代電池として期待されている蓄電デバイスの 1 つです。充放電の原理は、過酸化リチウム (Li_2O_2) の可逆的な析出と分解です。負極には金属リチウム、正極には多孔性のカーボン材料が使用されています。放電時には、負極の金属リチウムが電解液にリチウムカチオン (Li^+) として溶出し、正極のカーボンにて空気から供給される酸素分子 (O_2) と結合して Li_2O_2 として析出します。充電時には、 Li_2O_2 が Li^+ と O_2 に分解します。理論的なエネルギー密度は現在のリチウムイオン電池の数倍以上に達しますが、十数回程度しか可逆的に充放電できないことが大きな課題となっています。たった十数回の充放電で電池が「死ぬ」理由は、電池内部で部材が激しく劣化するためです。リチウム空気電池の内部では、その主要部材である正極、負極、電解液の全てが充放電を繰り返すと激しく劣化してしまいます。現在、世界中の研究者が各部材の劣化対策を検討しています。

今回の研究で、研究グループは正極の課題解決に取り組みました。正極には現在カーボン材料が検討されています。これは、正極材料には Li_2O_2 が析出するための十分な空間と、絶縁性の Li_2O_2 への電気を流す導電パスの役割と、充放電中に即座に分解しない安定性が求められ、現状でこれらの条件を満たす最良の材料がカーボン材料であるためです。しかし、カーボン材料も充放電を繰り返すと劣化し、十分なサイクル寿命が得られないことが従来課題でした。従来から、カーボンブラック、活性炭、カーボンナノチューブ、グラフェン系材料など多種多様なカーボン正極が検討されてきましたが、どれも満足な結果が得られていませんでした。また、電池の容量を増やすためには、 Li_2O_2 の析出量を増やす必要があり、そのためには正極において Li_2O_2 を析出させる空間の量（細孔容積）を増加させる必要がありますが、従来のカーボン材料では、細孔容積とカーボンの劣化耐性はトレードオフの関係にあり、これらの両立は困難でした。

今回の取り組み

今回、研究グループは正極に使用されているカーボン材料に関し、従来の課題であった高容量とサイクル寿命の両立に取り組むため、あらゆるカーボン材料を構成する基本構造であるグラフェンに着目し、その化学的特徴に基づき理想の正極構造を提案しました。具体的には、高容量を得るために豊富な細孔容積を確保し、電池を軽くするためにグラフェンの積層を排除し、サイクル寿命を得るため劣化サイト（エッジ）を排除しました。このような設計はカーボン新素材「グラフェンメソスポンジ（GMS）」の自立膜を使えば可能になります。具体的な材料合成法と構造の概略を図 1 に示します。まず、鋳型材となるアルミナナノ粒子を圧縮成形してペレットを作ります。ここに、化学気相蒸着（CVD）^(注 5) で約 1 層のグラフェンを被覆します。続いてアルミナナノ粒子をフッ化水素酸等による化学エッチングで除去すると、ペレット状のポーラスカーボンが得られます。さらにこの試料を 1800 °C で加熱すると、電池の劣化の原因となるグラフェンの端（エッジ）がジッピング反応^(注 6) で除去され、極めて劣化耐久性の高い GMS 自立膜となります。

図 2(a)に、今回調製した構造が様々に異なる GMS 自立膜の、重量当たりの容量を面積当たりの容量に対してプロットした図を示します。GMS の構造を制御することで、高性能化が可能であることがわかります。図 2(a)の中で、特に高性能であった 2 つの試料（試料番号 11 と 12）の性能を、過去の文献に報告されたカーボン正極と比較した図を図 2(b)に示します。GMS は過去に報告されているカーボン材料に比べ、重量当たりの容量も面積当たりの容量も高いことがわかります。GMS は従来のカーボン材料より高容量であるだけでなく、従来のカーボン材料よりサイクル寿命に優れていることも確認しています。積層の無いグラフェンで 3 次元的な細孔構造を形成して細孔容積を最大化し、なおかつ劣化の原因となるエッジを排除できるのは、実在のカーボン材料の中では GMS だけです。したがって、今回報告した材料は、カーボン正極の 1 つの理想形であると言えます。

今後の展開

カーボン正極としては、現段階で考え得る最良の構造を実現しました。しかしそれでも今回のリチウム空気電池は、実用で求められる電流密度と容量でサイクルすると、21 回程度しか充放電ができません。これは、負極と電解液が激しく劣化するためです。今後、負極と電解液の改良が進めば、GMS 正極を用いたリチウム空気電池の寿命はさらに増加すると期待されます。

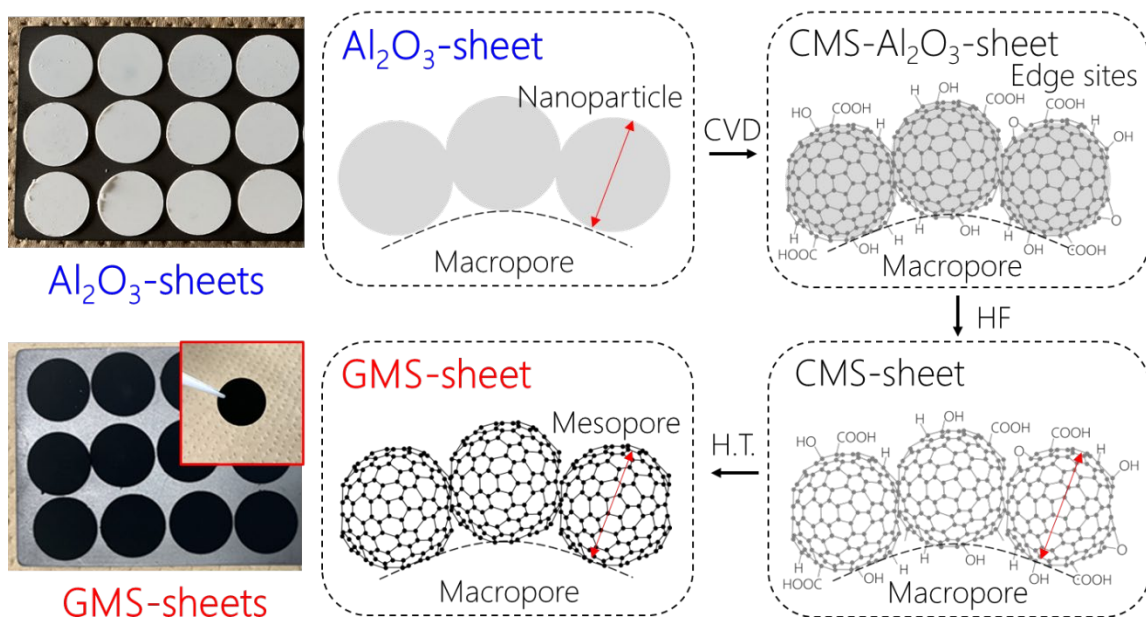


図 1. グラフェンメソスポンジ自立膜の調製スキームと構造の模式図

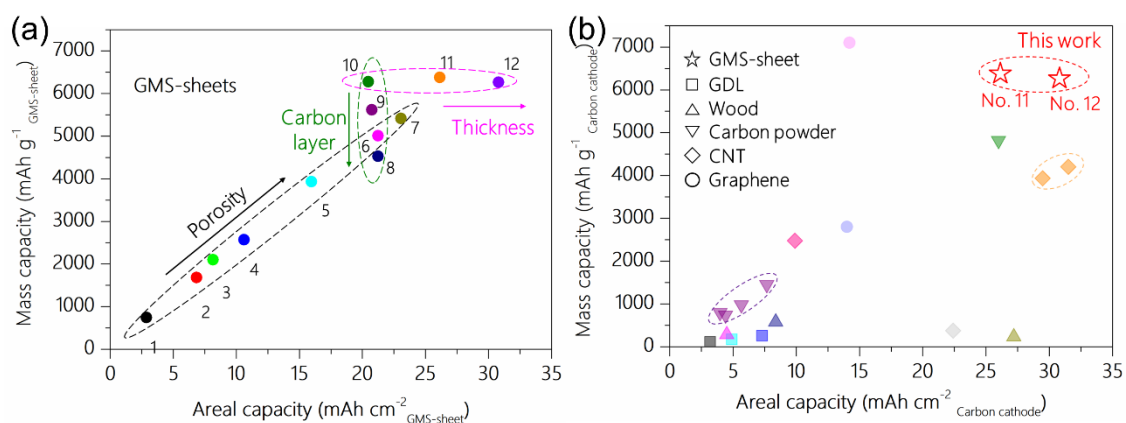


図 2. (a) 今回調製した構造が異なる種々の GSM 自立膜の、重量あたりの容量 (mAh/g) を面積当たりの容量 (mAh/cm²) に対しプロットしたもの。グラフの右上ほど高性能。(b) (a)に示したグラフの中で特に高性能であったデータ番号 11, 12 を、過去に報告があった種々のカーボン正極と比較した図。

【謝辞】

本研究は、JST ALCA-SPRING (JPMJAL1301)、科学研究費補助金 (JP22K14757、JP21K14490)、JST SICORP (JPMJSC2112) の支援を受け実施しました。

【用語説明】

注1. リチウム空気電池

次世代電池として期待されている蓄電デバイスの1つ。正極と負極ではそ

れぞれ、過酸化リチウム (Li_2O_2)、金属リチウムの可逆的な析出と分解が生じる。理論的なエネルギー密度は現在のリチウムイオン電池の数倍以上に達するが、十数回程度しか可逆的に充放電できないことが大きな課題。

注2. 劣化サイト (エッジ)

グラフェンの端のこと。水素原子や酸素官能基で終端されている。エッジはカーボン電極の劣化の起点となるため、これを排除すると電池を安定化させることができる。詳しくは文献 (DOI: 10.1039/c8ee03184c) 参照。

注3. グラフェン

sp^2 炭素から成る炭素同素体で、炭素原子 1 個分の厚さをもつ 1 枚のシート状物質。炭素原子同士は共有結合で連結し、六角網面を形成している。本来の「グラフェン」は 1 枚のシート状物質を指す用語であるが、最近は数枚積層した材料もグラフェンと呼ばれることが多く、混乱が生じている。本研究で提案する材料は、殆ど積層が無いグラフェンから構成されている。

注4. グラフェンメソスポンジ

積層の無いグラフェンから成るメソ多孔性カーボン。比表面積や細孔容積が非常に大きく、導電性が高く、耐食性が高く、機械的柔軟性を有するカーボン新素材。詳しくは文献 (DOI: 10.1002/adfm.201602459) 参照。

注5. 化学気相蒸着 (CVD)

気体を原料にして固体を析出させる手法。本研究では、アルミナの特異的触媒能を利用してメタンをグラフェンに転換している。アルミナの特異的触媒能について、詳しくは文献 (DOI: 10.1039/d1ta02326h) 参照。

注6. ジッピング反応

グラフェンの端同士が融合してより大きなグラフェンが生成する反応。六角網面の角度がずれていると、接合部に幾何学的矛盾を解消するため炭素 5 員環や 7 員環が形成される。GMS が形成される際のジッピング反応の詳細について、詳しくは文献 (DOI: 10.1039/d3sc02163g) 参照。

【論文情報】

タイトル : Hierarchically Porous and Minimally Stacked Graphene Cathodes for High-Performance Lithium-Oxygen Batteries

著者 : Wei Yu*, Zhaohan Shen, Takeharu Yoshii, Shinichiro Iwamura, Manai Ono, Shoichi Matsuda, Makoto Aoki, Toshihiro Kondo, Shin R. Mukai, Shuji Nakanishi, Hiroto Nishihara*

*責任著者 : 東北大学材料科学高等研究所 助教 余唯
東北大学材料科学高等研究所 教授 西原 洋知

掲載誌 : Advanced Energy Materials

DOI: 10.1002/aenm.202303055

URL: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aenm.202303055>

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学 材料科学高等研究所 (WPI-AIMR)

教授 西原洋知

TEL: 022-217-5627

Email: hirotomo.nishihara.b1@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学 材料科学高等研究所 (WPI-AIMR)

広報戦略室

TEL: 022-217-6146

Email: aimr-outreach@grp.tohoku.ac.jp