

エネルギー高効率利用のための相界面科学
平成 23 年度採択研究代表者

H27 年度 実績報告書

陳 明偉

国立大学法人 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構
教授

界面科学に基づく次世代エネルギーへのナノポーラス複合材料開発

§ 1. 研究実施体制

(1) 「開発評価」グループ

- ① 研究代表者: 陳 明偉 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構、教授)
- ② 研究項目
 - ・界面科学に基づくナノポーラス材料開発と評価

(2) 「理論」グループ

- ① 主たる共同研究者: 赤木 和人 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構、准教授)
- ② 研究項目
 - ・ナノポーラス電極界面の微視的理論

§ 2. 研究実施の概要

本研究は、昨年に引き続いて電気自動車等に需要が高い次世代革新型リチウム2次電池の開発を目指し、リチウムイオン電池の5~8倍の理論性能値を持ち、かつ、空気を燃料とする「呼吸する」リチウム空気電池の開発を目的としている。今年度得られた主な研究成果を以下に示す。

1. 3次元構造を持つナノポーラスグラフェンによるリチウム空気電池の開発

(1) ナノポーラスグラフェン/酸化物複合材料を用いたリチウム空気電池

広い表面積と良い電気伝導性を持つナノポーラスグラフェンを用いたリチウム空気電池は昨年度の研究データから2次電池として正常に作動することがわかったが、充電過電圧が4.5V必要であり、エネルギー効率が50%を大きく下回っている状態であった。そこで、充電過電圧を還元させてエネルギー高効率利用を引き上げるため、充電過電圧を下げるのに有効とされているルテニウム酸化物をナノポーラスグラフェン上に担持してリチウム空気電池の性能試験を行った。その結果、充電過電圧が3.9V以下にまで減少し、条件を調整することで最高3.6V付近まで程度改善された。これは現在までに報告されている最も低い過電圧とほぼ同等であるため、かなり良い性能を持っていることが明らかとなった。また、そのときのサイクル特性も100回を超えるほど良好であった。

(2) 金属を一切使わないナノポーラスグラフェンを用いたリチウム空気電池

酸化ルテニウムは非常に低い充電過電圧で充電できることが明らかとなったが、ルテニウムは貴金属に分類され、コストを考えると依然として高い金属として分類される。リチウム空気電池を普及させるには貴金属の使用は好まれず、安い触媒に変更する必要があるとされている。そこで本研究は、まず、グラフェンに対する化学ドーパ(窒素と硫黄)を検討した。その結果、化学ドーパサイトが触媒として働き、リチウム空気電池に関するリチウム化合物の生成分解を手助けしていることを明らかにし、化学ドーパすることでリチウム空気電池の過電圧の調整の指針を示すことに成功した。また、そのときのサイクル特性も100回を超えるほど良好であった。

2. 電極/酸化物/イオン液体界面の構造と電子状態の解明

本年度はナノ細孔金電極と有機溶媒(DMSO)からなる系を対象に、充電時のリチウム酸化物の分解プロセスの詳細、および、酸化還元補助剤としての有効性が確認されているTTF分子の働きを、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学シミュレーションを用いて調べた。

リチウム空気電池の正極(陽極)と電解液との界面では、 $2\text{Li}+\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$ のように3つの相を行き来する反応(放電時は右向き、充電時は左向き)が起こっている。この正極(陽極)の近くで生成される Li_2O_2 を充電時にどれだけスムーズに Li^+ と O_2 に酸化分解できるかが、リチウム空気電池のエネルギー効率とサイクル寿命を向上させる鍵となる。しかし、 Li_2O_2 と正極(陽極)の接触はもろく、充電に伴って電極から剥がれてバラバラになる様子が実験グループによるTEM観察で確かめられている。計算ではまず、 Li_2O_2 との接触を失った後の正極(陽極)が $\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2$ や $\text{TTF} \rightarrow \text{TTF}^+$ といった酸化反応を、溶媒であるDMSO分子へのダメージ(電荷の出入り)を避けつつ行うことができることを確認した。次に、DMSO液中で種々の Li_2O_2 クラスタに O_2 を近づけたところ、 Li_3O_2^+ 以外のものは Li_2O_2 を経て Li^+ と O_2^- に酸化分解された。前年度に報告したように、

Li_3O_2^+ は Li_2O_2 に Li^+ が付加した安定な Li_2O_2 クラスタである。一方、 TTF^+ は Li_3O_2^+ を含むすべての Li 酸化物クラスタを酸化分解できることが明らかになった。正極(陽極)から剥がれた Li_2O_2 の大半は O_2 によって Li^+ と O_2^- に分解されるが、副生成物として生じる Li_3O_2^+ の分解を TTF^+ が引き受けることで、エネルギー効率の向上(過電圧の低減)とサイクル寿命の改善(充電容量の維持)に寄与しているものと考えられる。

こうして金電極と DMSO 液からなる系では TTF が酸化還元補助剤として働くことが分かった。今回の知見は、ナノポーラスグラフェンを含む炭素電極系で有用な酸化還元補助剤の候補物質の探索にも役立てることができると期待される。

<代表的な論文>

1. X. W. Guo, P. Liu, J. H. Han, Y. Ito, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen, “3D Nanoporous Nitrogen Doped Graphene with Encapsulated RuO_2 Nanoparticles for $\text{Li}-\text{O}_2$ Batteries”, *Advanced Materials* 27, 6137 (2015).
2. Y. Ito, W. Cong, T. Fujita, Z. Tang, and M. W. Chen, “High Catalytic Activity of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Nanoporous Graphene in the Hydrogen Evolution Reaction”, *Angewandte Chemie International Edit.* 54, 2131 (2015).
3. S. Jung, F. F. Canova and K. Akagi, Characteristics of Lithium Ions and Superoxide Anions in EMI-TFSI and Dimethyl Sulfoxide, *J. Phys. Chem. A* 120, 364-371 (2016). (DOI: 10.1021/acs.jpca.5b09692)