

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

H26 年度 実績報告書

陳 明偉

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、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、空気を燃料とするリチウム空気電池の開発を目的としている。前年度以前の空気電池を研究する上で最適なモデルケースでの研究を終え、そこから得られた研究データとノウハウを蓄積してきた。今年度からその蓄積を生かしナノポーラスグラフェンを主軸に据えて重点的に電池の研究を行い、貴金属触媒を一切使わない高い電流出力と持続性を兼ね備えたリチウム空気電池の開発に成功した。また、性能向上をさせるために、高分解能電子顕微鏡法での原子構造の確認や計算科学的手法等を適用することで、相界面での原子の動きを観察・シミュレーションして理解を深め、その知見を基に材料開発を役立てた。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) 3次元構造を持つナノポーラスグラフェンの開発

これまで使用していたナノポーラス金は触媒活性と化学的安定性で非常に優秀な電極材料であったが、コストの問題から実用的ではないという指摘を受けた。そこで、ナノポーラス金に代わる炭素で構成されたナノポーラスグラフェンを作り、軽量化と高導電性を併せ持つ 3 次元グラフェン電極の作製に成功した。これにより、同じ炭素系電極と比べても、導電性、化学的安定性、機械強度の観点でより性能の良いナノポーラス電極になることがわかった。

(2) 3次元構造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

ナノポーラス金を用いたリチウム空気電池の研究課題で理想的な動作環境の構築を行った。この実験環境下でナノポーラスグラフェンを用いたリチウム空気電池がうまく作動する条件の割り出しに成功した。最適化した条件下でリチウム空気電池の性能試験を行ったところ、貴金属触媒を使わずに非常に高い電力出力と高サイクル特性を持つ2次電池の開発に成功した。

(3) 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

上記のナノポーラスグラフェンを用いたリチウム空気電池は2次電池として正常に作動することがわかったが、エネルギー高効率利用のために過電圧を下げる必要があった。そこで、過電圧を下げるのに有効とされている酸化物をナノポーラスグラフェン上に担持して同様の実験を行った。その結果、従来よりも過電圧が 0.1~0.3V 程度改善され、サイクル特性も良好であった。

2. 電極/酸化物/イオン液体界面の構造と電子状態の解明

リチウム空気電池の反応式は $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$ のように表されるが、空気極(正極)におけるその微視的過程はよく分かっていない。デバイスの改良を考える上での基礎的な知見を供することを目的として、本年度は反応の素過程を集中的に調べた。

(1) リチウム酸化物の生成・分解において鍵となる構造モチーフの発見

充電に反応過程を追うために、正に荷電した Li_2O_2 のクラスタがどのように分割されるかを密度汎関数法に基づく第一原理によって調べたところ、必ずしも Li^+ まで分解せずに Li_3O_2^+ として残存しやすいことが示唆された。これは充放電の繰り返しによって電池の容量が減少することを意味す

る。実際に Li_3O_2^+ が残っているかどうかは実験で裏付ける必要があるが、充電によって Li_2O_2 が Li^+ に戻るという従来の「常識」に一石を投じる結果である。また、放電に伴って LiO_2 が成長すると、 Li_2O_2 の結晶構造を構成するモチーフでもある Li_3O_2 が各所に現れることが分かった。H25 年度の知見として LiO_2 は Li_2O_2 へと自発的に変化しないと報告したが、実は LiO_2 の内部に Li_2O_2 の種が蓄積されていたのである。リチウム酸化物の生成と分解の両方において、 Li_3O_2 はその進行を定量的に記述する構造モチーフとなっているようである。

(2) 異なる電解液におけるイオン種の振る舞いの比較

実験グループが電解液として用いている DMSO (有機溶媒の一種) 中での Li^+ や O_2^- の輸送特性や電極近傍での空間分布を調べ、H25 年度に実施した EMI-TFSI (イオン液体の一種) 中での結果と比較した。これにより、DMSO 中の方が LiO_2 の生成が速いこと、EMI-TFSI 中では Li^+ と O_2^- が電極近傍で異なる場所に分布する一方で DMSO 中では同じ場所に分布するなど、電解液の違いがどこに影響を及ぼすのかが分かってきた。

<代表的な論文>

1. 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, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 2131-2136 (2015). (DOI: 10.1002/anie.201410050)
2. Y. Ito, H.-J. Qiu, T. Fujita, Y. Tanabe, K. Tanigaki, M. W. Chen “Bicontinuous Nanoporous N-doped Graphene for Oxygen Reduction Reaction” *Advanced Materials* 26, 4145 (2014). (DOI: 10.1002/adma.201400570)
3. Y. Ito, Y. Tanabe, H-J. Qiu, K. Sugawara, S. Heguri, N. H. Tu, K. K. Huynh, T. Fujita, T. Takahashi, K. Tanigaki, M. W. Chen ”High Quality Three-Dimensional Nanoporous Graphene, *Angewandte Chemie International Edition*” 53, 4822 (2014). (DOI: 10.1002/anie.201402662)