

# 3次元ナノ多孔質グラフェンで 電気自動車を ガソリン車並みのパワーに

繰り返し充放電できる2次電池(バッテリー)の中で現在、リチウム空気電池が注目を集めている。東北大学の陳明偉教授らが開発した3次元構造を持つナノ多孔質グラフェンを正極に用いることで、高容量、高効率のリチウム空気電池開発に道を開いた。「日本のチーム力」での研究に秘訣があるという。

**陳明偉** チン・メンウェイ 東北大学原子分子材料科学高等研究機構教授

1995年、中国上海交通大学材料専攻博士課程修了、博士(工学)。94年中国上海交通大学助手、助教、97年東北大学金属材料研究所客員研究員、99年米国海軍大学院NRCフェロー、2000年米国ジョージア・インスティテュート・オブテクノロジー助手、研究助教授、03年東北大学金属材料研究所教授を経て、10年より現職。11年よりCREST研究代表者。



## 大きな表面積と高い導電性能を持つ理想的な電極材料

二酸化炭素の排出が少ない「低炭素社会」を実現するには、自動車の排出ガス削減も重要だ。1つの有力な解決策が電気自動車だが、現状ではフル充電での走行距離は200キロメートルほどで、遠

出には物足りない。充電スタンドというインフラの不足と共に、電気自動車のバッテリーの電気容量(総電力量)が小さい点が高い壁となっている。

現在最も多く普及しているリチウムイオン電池では、負極に炭素化合物、正極にリチウムとコバルトやマンガンの酸化物を使っている。これに対し、リチウム空気電池は負極にリチウム金属、正極の材料に導電性多孔質体を用いることで、リチウムイオン電池の5～8倍の容量が得られると期待されている。しかし、充電と放電の両方の化学反応に対応した電極材料や触媒は開発途上で、金属や炭素系材料を用いた激しい競争が繰り広げられている。

東北大学原子分子材料科学高等研究機構(AIMR)の陳明偉教授らは、容量を大幅に増やすことができるリチウム空気電池向けの画期的な電極材料を開発した。将来、この電極材料を用いたリチウム空気電池が実用化できれば、充電1回あたりの走行距離は500～600キロメートルに伸び、100回以上の繰り返し使用も可能になるという。鍵となったのは、ナノ多孔質グラフェンだった。

リチウム空気電池は、負極にリチウム金属、正極に空気が使われる。空気そのものが電極になるのではなく、実際には正極に導電性多孔質体に触媒金属を堆積させたものを使う。放電時には負極のリチウムがリチウムイオンとなって電解液を通過して正極の多孔質体に入り、空気中の酸素と結合して過酸化リチウムになる。充電時にはこの過酸化リチウムが分解してリチウムイオンを放出し、電解液を通過して負極に運ばれる。

リチウム空気電池は、リチウム金属と

導電性多孔質体を電極材料として固体・液体・気体の三相界面上で電子のやりとりをする。このため、液体と気体を効率よく混ぜることができ、かつ触媒上で放電の際に起こるリチウムイオンの酸化と充電時に起こる過酸化リチウムの分解を起こすことができる導電性多孔質体が正極に使われる。

陳さんはすでに2012年の論文で、ナノ多孔質の金を用いたリチウム空気電池の可能性を示していた。グラフェンはシート状に結合した炭素で、1枚の紙のような形状をしている。「紙をくしゃくしゃに丸めても表面積は変わりませんね。同じように、2次元のグラフェンを3次元にまとめれば、広いスペースを使わずに表面積を確保で

きるのです」と特徴を語る。さらに、「グラフェンは優れた導電性能を持っています。そこで、3次元で多孔質のグラフェンを電極として使えば、空気も電解質も電子も大量にかつ自由に動くことができます。反応がより早く進むので、充電時の過電圧も低く抑えることができます」と、理想的な電極材料であることを強調した。

## 金属を鋳型にして多孔質物質を作る

10年以上前から、金やニッケルで3次元の多孔質物質を作る研究を続けてきた。その中から「金属を鋳型にして作る」というアイデアが生まれた。その方法はユニークだ。「炭素を蒸発させてガス化し、多孔質の金属などに付着させるのです。その後、鋳型の金属を溶かしてやれば炭素だけが残り、3次元のナノ多孔質グラフェンができま

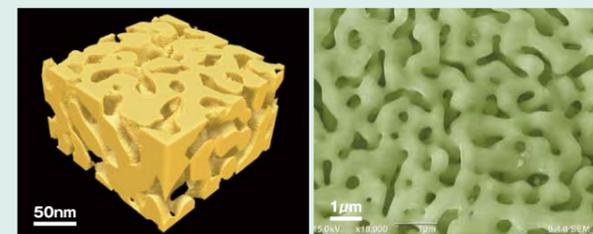
す。5年前からこの方式と取り組み、完全に成功したのはつい昨年とのことなのです。それまでも他の研究所でグラフェンシートを積層、3次元化は試みられていたが、積層構造のため電気が流れにくかった。しかし、陳さんの作った3次元グラフェンは、ひも状に連続してつながった構造体なので(図1)、導電性能もほぼ2次元の

グラフェンシートと変わりがなく、電気デバイスとして使うめどが立った。

「こうしてできた3次元ナノ多孔質グラフェンには、100～300ナノ(10億分の1)メートルの微細な孔が大量にあります。孔の中に生成物である過酸化リチウムを貯蔵でき、大きな表面積を持っているので分解反応が促進されやすいという効果もあります」。

図1 3次元ナノ多孔質グラフェン

化学気相蒸着法でグラフェンを成長させると3次元ナノ多孔質グラフェンができる。左はその鋳型となるナノ多孔質金属の3次元立体図。右はナノ多孔質ニッケル上に成長した3次元ナノ多孔質グラフェン。



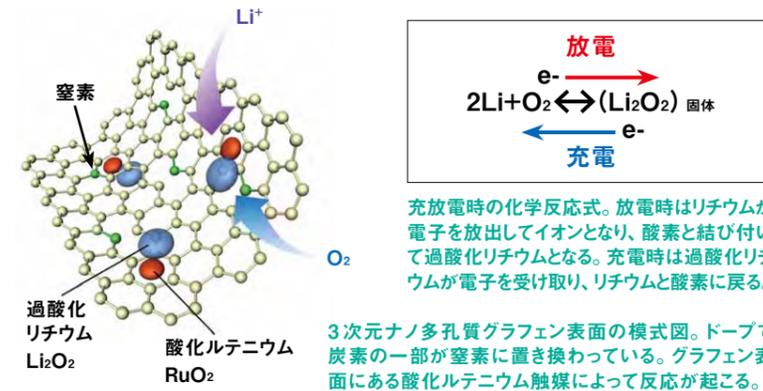
## 鼻薬のドーピングで化学マジック

電極の性能向上には、結晶の物理的性質を変化させるために不純物を鼻薬のように加える「ドーピング」という手法も使う(図2)。結晶構造の一部がドーピングされた物質と置き換わる。

「純粋なグラフェンは炭素のみでできていますが、いろいろな物質をドーピングすることで、表面積を変えたり、導電性能を変えることができます。これは一種の化学的なマジックです。3次元ナノ多孔質グラフェンには窒素をドーピングしています」と陳さんは説明した。

グラフェンに窒素をドーピングすると、炭素の1つが窒素に置き換わるため、平面の形が歪んで立体化する。

図2 ドーピングと触媒で性能アップ



「どんな元素をドーピングするかは、まず物性を調べて計算するのですが、それだけではうまくいきません。あとは試行錯誤ですね。計算と試行を両方やってみることで確率を高めていきます。計算だけで見つかるほど単純ではありません。もちろん、幸運もありますね」。

効率の良い化学反応を促進させるには、触媒も重要で、その作用を促すために少量のルテニウムという貴金属も添加している(7ページ図2)。

「触媒に使った酸化ルテニウムのナノ粒子は、添加しても電極自体が持つ大きな表面積や導電性能を損なうことはありません。むしろ、3次元ナノ多孔質グラフェンの特性と、触媒としての酸化ルテニウムの2つが共に働くことで、より効率的に性能が発揮できます。炭素のみの多孔質グラフェンではこうはいきません」。

通常、2次電池では、充電に要する電気を100パーセント放電に使うことはできない。放電するときの電気を充電に

必要な電気で割ったものをエネルギー利用効率と呼ぶ。同じ3次元ナノ多孔質グラフェンでも、酸化ルテニウムを添加した場合のエネルギー利用効率は72パーセントで、添加しない場合の58パーセントを大きく上回った。複数回の充電後にも、酸化ルテニウムが壊れずに触媒として機能していることもわかった(図3)。

「ルテニウムは希少金属なので安くはありません。より安く効率の良い触媒がないか、探索しています。まだ3次元ナノ多孔質グラフェンに別の物質を添加することで、より効率が良くなるということを示すにすぎません。もっと電極の性能を上げられると思います」。

しかし、リチウム空気電池にも大きな課題はある。

「今回開発したナノ多孔質グラフェンはサンプルとしては十分なサイズですが、実用化を考えるとまだまだ小さなものです。大型のものをどうやって作るかが今後の課題です。装置も大型化し、新たな技術も開発する必要があります。企業と組んで研究を進めることも考えています」。

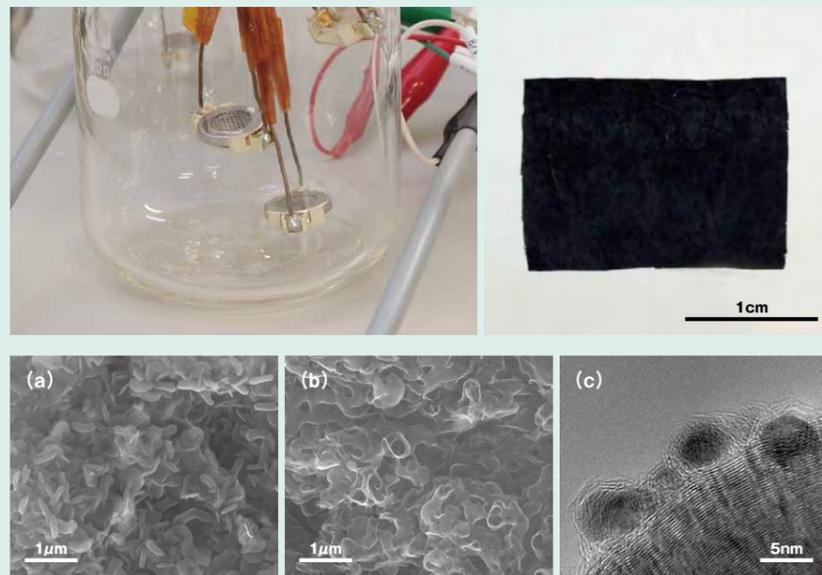
ナノ多孔質グラフェンによる電極が実用化されれば、リチウム空気電池の性能が飛躍的に向上し、電気自動車がガソリン車並みのパワーを発揮し、爆発的に普及するはずだ。



窒素をドーピングした3次元多孔質グラフェンを作製する機械。写真右は金属鑄型を除去する前の3次元多孔質グラフェン。金属鑄型を溶かすと、図3右上のように黒くなる。

### 図3 リチウム空気電池と 充電実験時の 電子顕微鏡写真

コインセル型リチウム空気電池(左上、2つとも)と窒素をドーピングした3次元多孔質グラフェン(右上)。下は3次元多孔質グラフェンの表面の走査型電子顕微鏡写真。(a)が充電前、(b)が充電後。(c)は(b)の拡大(透過型電子顕微鏡写真)。グラフェンの層に覆われた酸化ルテニウムのナノ粒子(丸く黒い部分)が充電後も壊れずに存在していることがわかる。



### 日本、中国、アメリカのエネルギーシステムを変えたい

リチウム空気電池だけが、3次元ナノ多孔質グラフェンの用途ではない。現在、並行して研究を進めている重要なテーマに水素発生装置の電極としての使用がある(図4)。

「窒素と硫黄をドーピングして作った3次元ナノ多孔質グラフェンを、水から水素を電気分解するときの電極として用いると、大変効率良く水素を発生させます。通常、

水素発生装置の電極には白金が使われますが、非常に高価です。これを、炭素、窒素、硫黄などありふれた物質で作ることができれば大変安価になります。必要な電圧も、白金の代替として使われるニッケルとほぼ同じです」と自信を見せる。

水素は、燃焼後の生成物として炭酸ガスを出さず、水だけが残る。水からは再び水素を取り出せるので、エネルギーの循環

システムとして非常に優れている。手軽に使うことができれば、低炭素社会の実現に大きく寄与できるというのだ。

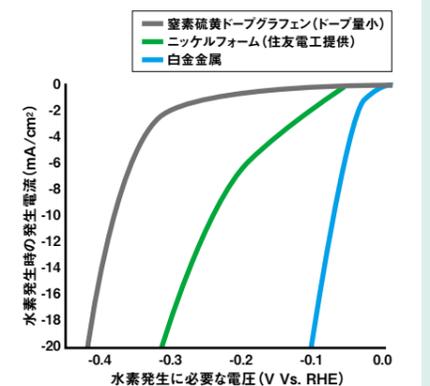
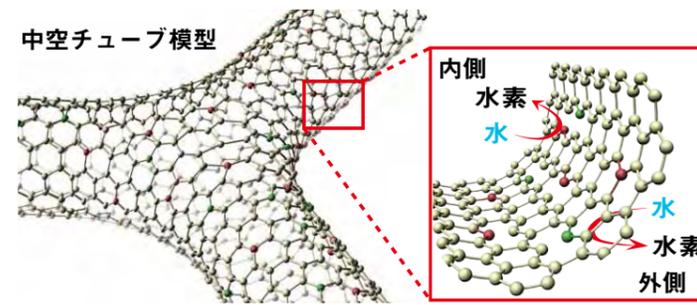
「今や地球上の炭素の全排出量は日本と中国、アメリカで50パーセントを占めています。3つの国のエネルギーシステムが変われば、世界が変わります。3次元ナノ多孔質グラフェンでそれを実現するのが、この3つの国で暮らしてきた私の夢です」と語った。

### 図4 水素発生電極としての応用

窒素と硫黄をドーピングした3次元ナノ多孔質グラフェンの中空チューブ模型。ナノ多孔質グラフェンを電極に用いると、これまでのニッケルや白金に比べて、同じ量の電流を発生させるのに必要な電圧が低くて済む(右のグラフ)。

#### 窒素と硫黄を含有した3次元ナノ多孔質グラフェン

#### 中空チューブ模型



### 日本のチーム型研究で大きな夢の実現を

夢の実現へ向けてまい進する陳さんが、研究の環境としては日本が一番合っているという。

「私の幸運の1つは、ここ日本で素晴らしい研究チームを持てたことです。メンバーはみんな優秀で自分たちの役割をしっかりと果たしています。私は彼らにアイデアを与え、成果が出せるようまとめ役として動いているにすぎません。アメリカでも研究生活を送っていましたが、アメリカでは研究者が経営者のように研究室を運営します。いわば個人が単位です。日本はチームで研究を進めていけるので、私には魅力的です。いいチームに、東北

大学の素晴らしい施設とJSTのCRESTの資金援助システムもある。日本の環境は、私に実によく合っています」。

満足そうに語る陳さんの目には、3次元ナノ多孔質グラフェンがもたらす未来が映っている。

