

の幅広い応用研究が現在世界中の研究
者によって展開されています。二溶媒
法は、金属ナノ粒子に限らず、多孔性
配位高分子の細孔内への各種ナノ物質
の導入や固定化に有効な手段として、
触媒のみならずさまざまな配位高分子
複合体合成に用いることができます^[3]。
今後、二溶媒法を用いて、多孔性配位

高分子に固定化した金属ナノ粒子触媒
の開発を進めるとともに、環境やエネ
ルギー技術に役立つさまざまな機能
性材料に展開したいと思います。

なお、この研究は、経済産業省「日
米エネルギー環境技術研究・標準化協
力事業」による支援を受け、米国のパ
シフィック・ノースウェスト国立研究

所のトム・アウトレイ博士らの協力を
得て実施しました。

参考文献

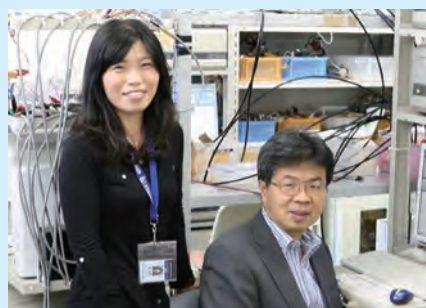
- [1] A. Aijaz *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 13926 (2012).
- [2] Q. Zhu *et al.*: *J. Am. Chem. Soc.*, 135, 10210 (2013).
- [3] Q. Zhu and Q. Xu: *Chem. Soc. Rev.*, 43, 5468 (2014).

【受賞論文】

Li-Air Rechargeable Battery Based on Metal-free Graphene Nanosheet Catalysts

E. Yoo and H. Zhou: *ACS Nano*, 5 (4), 3020-3026 (2011)

グラフェンナノシートを用いた リチウム-空気電池電極触媒の研究



【受賞者】

エネルギー技術研究部門

劉 銀珠 (写真左)

周 豪慎 (写真右)

かに大きいエネルギー密度の「金属リ
チウム-空気電池」が注目されていま
す。

この電池は、金属リチウムを負極に、
空気極を正極に使用し、正極側活物質
として空気中の酸素を利用するので、
理論的に正極の容量が無限となり、大
容量を実現できます^[1]。しかし、これ
までの研究では正極において固体反応
生成物である酸化リチウムが析出し、
電解液と空気の接触が遮断され、放電
が止まるなどの課題がありました。

これらの課題を解決するため、私た
ちは、負極側に有機電解液を、正極側
に水系電解液を用い、両者を固体電解
質で仕切ることという独創的なハイブ
リッド電解質構造(図1)をもつ「ハイ
ブリッド型リチウム-空気電池」を提
案してきました^[2]。

グラフェンナノシートを触媒として用 いたハイブリッド型リチウム-空気電 池の開発

ハイブリッド型リチウム-空気電池

リチウム-空気電池への期待と課題

近年、化石燃料の消費に伴う二酸化
炭素排出量の増加や、原油価格の激し
い変化などを背景に、電気自動車が再
び注目されています。今後の本格的な
電気自動車の普及には大きなエネル
ギー密度の蓄電池が必要で、そのため
の二次電池の開発が急がれており世界
的な競争となっています。そこで、理
論上、リチウムイオン電池よりもはる

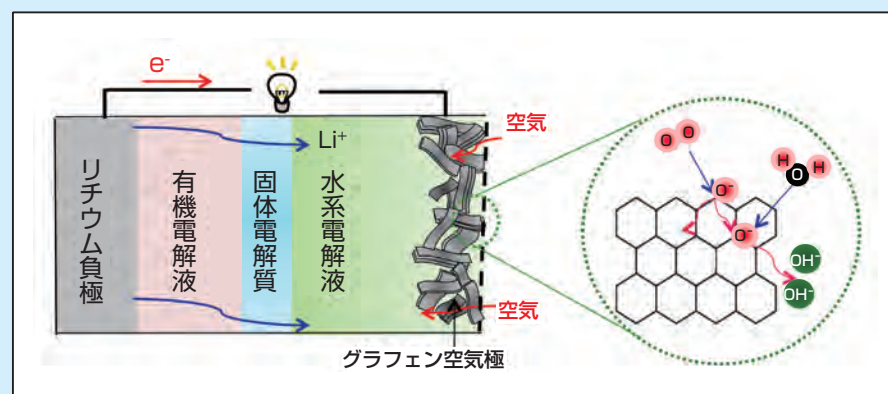


図1 グラフェンナノシートを用いたハイブリッド型リチウム-空気電池の構成

の提案により、固体反応生成物によって電池性能が劣化するというこれまでのリチウム－空気電池が抱えていた課題は解決しました。さらに実用化を進めるためには、ハイブリッド型リチウム－空気電池で安定な充放電サイクルを達成しなければなりません。そのためには充電放電時の高い過電圧や低いサイクル特性などの問題を解決する必要があり、酸素還元反応と酸素発生に対して高活性で、耐久性に優れた空気極触媒の開発が求められます。

そこで私たちは、安価な炭素材料であり、特異な物性をもつグラフェンナノシートに注目し、高活性かつ安定な電極触媒を開発しました^[3]。グラフェンナノシートは、グラフェン(グラファイトから人工的に一層を剥離した構造をもつ平面状物質)が数層重なったシート構造をしています(図2)。グラフェンナノシートは2次元の炭素材料であり、理論的に高い比表面積、高電気伝導性、熱安定性などをもつため電極材料として期待されています。

グラフェンナノシートの電池特性を調べた結果、アルカリ水溶液において数十時間放電した後でも、通常電極触媒として用いられている白金を含むカーボンブラックに近い放電電位を示し、異なる構造をもつ炭素材料、アセチレンブラックより高い放電電位を示すことがわかりました(図3(a))。さらに、グラフェンナノシートに熱処理をして表面状態を制御すると、50回程度の充放電を行っても放電電位や充電電位に大きな変化は見られず、安定なサイクル特性をもつことが確認でき、グラフェンナノシートを電極触媒として使うと優れた電池特性が実現できることを見出しました(図3(b))。

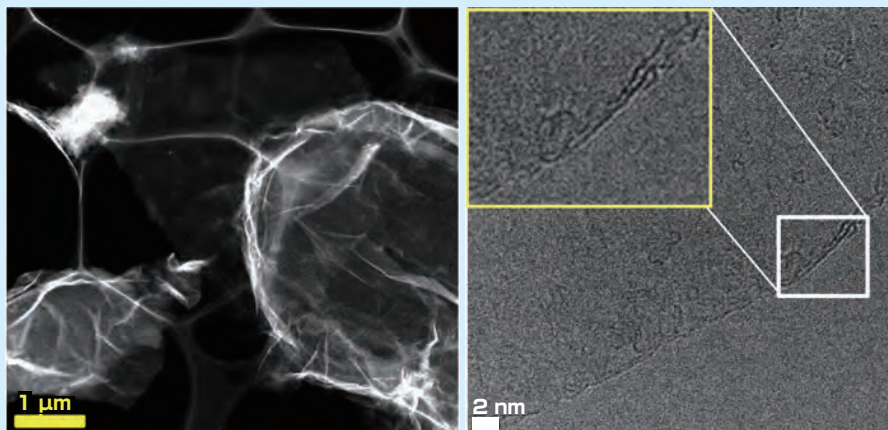


図2 グラフェンナノシートの透過型電子顕微鏡によるイメージ
グラフェンナノシートは数層のグラフェンが重なり湾曲したシート構造をもっている。

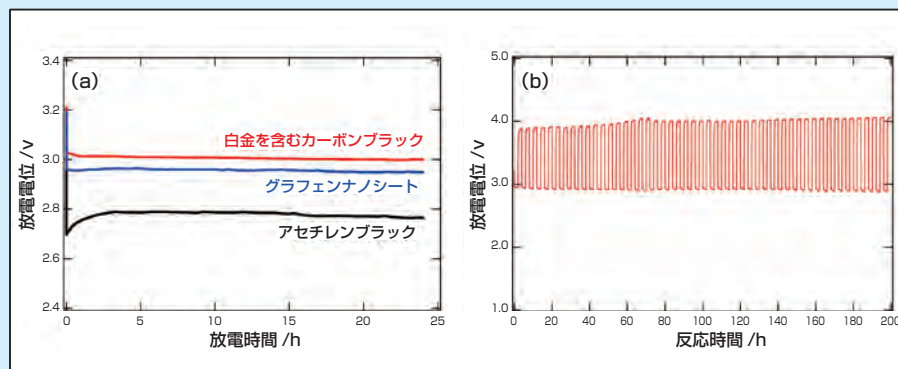


図3 放電曲線(a)と熱処理したグラフェンナノシートのサイクル特性(b)
グラフェンナノシートが高い放電電位を示し(a)、50サイクルでも安定した充放電であることがわかる(b)。

現在、より優れた性能のリチウム－空気電池の開発を目指して、反応機構の詳細な解明、空気極材料と電極構成の最適化などの検討を行っています^{[4][5]}。

今後の展望

今後は、ハイブリッド型リチウム－空気電池の長所を生かして、有機系電極と水系電極の組み合わせを変えることにより、リチウム－空気電池のみではなく、リチウムレドックスフロー電池^[6]などへの展開も検討しています。さらに、電池材料メーカーや自動車会社などとの共同研究を進め、グラフェ

ンナノシートを利用したハイブリッド型リチウム－空気電池の製品化に取り組みたいと考えています。

参考文献

- [1] K. M. Abraham and Z. Jiang: *J. Electrochem. Soc.*, 143, 1 (1990).
- [2] Y. Wang and H. Zhou: *Journal of Power Sources*, 195, 358 (2010).
- [3] E. J. Yoo and H. Zhou: *ACS nano*, 5, 3020 (2011).
- [4] E. J. Yoo *et al.*: *Energy & Environmental Science*, 5, 6928 (2012).
- [5] E. J. Yoo and H. Zhou: *RSC Advances*, 4, 13119 (2014).
- [6] Y. R. Wang *et al.*: *ChemSusChem*, 4, 1087 (2011).