

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 3 日現在

機関番号：34419

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K07034

研究課題名(和文)機能化ナノカーボンによる高性能金属空気二次電池の構築

研究課題名(英文) Fabrication of High-performance Metal-air Secondary Battery using Functionalized Nano-carbon

研究代表者

湯浅 雅賀 (Yuasa, Masayoshi)

近畿大学・産業理工学部・准教授

研究者番号：50404075

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,600,000円

研究成果の概要(和文)：金属空気二次電池の空気極には、充電反応である酸素発生反応時のアノード分極による酸化に強く、かつ酸素還元・酸素発生活性の高い材料が必要である。本研究では、空気極の材料としてグラフェンに着目し、グラフェンの合成方法としてはメカノケミカル法を検討した。遊星型ボールミルにてグラファイトをメカノケミカル処理した結果、従来の合成法よりも酸素還元・酸素発生活性の高いグラフェンを得ることができた。また、メカノケミカル反応によるグラフェンへ窒素および硫黄のドーピングにより、グラフェンの酸素発生活性が向上することを見出した。さらに、メカノケミカル法によるグラフェンはグルコース酸化活性を有していることも明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、ボールミル粉砕(硬質ボールと固体試料を円筒形の容器中で回転させることで試料をすりつぶす材料粉砕方法)を利用したグラフェン(炭素で構成されたシート状の微粒子)の合成を検討した。本研究で得られたグラフェンは、金属空気電池の充電反応に対して安定で、かつ、高い充放電活性を有することを見出した。金属空気電池は、リチウムイオン電池を凌ぐ高い放電容量を実現しうる電池であるが、充電反応の際に構成材料が分解すること、そして材料の反応活性が低いことが課題であった。本研究で得られた材料は、上述の金属空気電池の課題の解決に資する有望な材料である。

研究成果の概要(英文)：Electrode materials that have high stability against anodic polarization and high activity toward oxygen reduction reaction (discharge reaction) and oxygen evolution reaction (charge reaction) are required for improving the performance of metal-air batteries. In this study, we focused on graphene as an electrode material of metal-air batteries. The mechanochemical method was investigated as the synthesis method of graphene. As the result, multi-layered graphenes were successfully obtained by mechanochemical reaction using planetary ball mills. The graphene synthesized by the mechanochemical reaction showed higher oxygen reduction and evolution activity than the chemically exfoliated graphene. The oxygen evolution activity of the graphene synthesized by the mechanochemical reaction was improved by doping nitrogen and sulfur. Moreover, it was found that the graphene synthesized by the mechanochemical reaction has high activity toward the glucose oxidation.

研究分野：無機材料化学

キーワード：大容量蓄電池 ナノカーボン 酸素還元反応 酸素発生反応

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

金属空気電池は空気中の酸素を正極活物質とするため、電池内部には金属負極(Zn,Al,Mg,Li等)のみを保持する。そのため、金属空気電池はリチウムイオン電池をも凌ぐ高い理論エネルギー密度を有する(亜鉛空気電池:1300 Wh/kg, リチウムイオン電池:750 Wh/kg)。また、リチウムを負極とする場合以外は水溶液を電解液として用いるため、発火の危険が無く安全である。したがって金属空気電池は、安全かつ大容量な電池として、蓄電技術を必要とする産業分野において大きな期待が寄せられている。金属空気電池に酸素を取り込むためには、電解液(アルカリ水溶液)と空気との間に多孔構造の空気極が用いられ、空気極内部に形成される酸素(気体)電解液(液体)空気極(固体)の三相界面で、放電時には酸素還元反応が、充電時には酸素発生反応が進行する。空気極は通常、電極触媒と、触媒担体であるカーボンブラックとで形成される。カーボンブラックは軽量であり高い電子導電性と比表面積を有する優れた材料であるが、金属空気電池用空気極として使用する場合においては、酸素発生時にアノード電流により酸化し電解液に溶出することが課題である。そこで、充電電流により酸化消耗しない、カーボンブラック代替材料の探索が、安定に充放電可能な金属空気二次電池の構築のために必要である。

### 2. 研究の目的

研究代表者らはこれまでに、アノード酸化に弱いカーボンブラックの代替材料の探索を行ってきた。その結果、軽量・高い機械的強度・資源的制約が少ない、高い電子導電性、高比表面積といった優れた特徴を有するグラフェンが、アノード酸化に対する優れた耐久性も兼ね備えた、空気極用材料として非常に有望な材料であることを見出した。しかし、研究代表者が合成法として選択した化学剥離法によるグラフェン(グラファイトの酸化による酸化グラファイトの生成、酸化グラファイトからの酸化グラフェンの剥離、酸化グラフェンの還元を経てグラフェンを合成する)では、カーボン代替材料として用いるには酸素還元活性・酸素発生活性ともに不十分であった。そこで研究代表者は、酸素還元・酸素発生活性の高いグラフェン合成方法としてメカノケミカル法を本研究において検討した。メカノケミカル法では、グラファイト粉末を遊星型ボールミルによりメカノケミカル処理することで、グラファイトからグラフェンを直接合成することができる。本研究ではまず、メカノケミカル法によりグラフェンを合成し、その物性を調査した後、酸素還元・酸素発生活性の評価を行った。さらに、メカノケミカル法で得られるグラフェンの酸素還元・酸素発生活性をさらに向上させるためのアプローチとして、グラフェンへの異種元素のドーピング、触媒の担持の2つを検討した。ではまず、硫黄や窒素などの異種元素をメカノケミカル法でグラフェンにドーピングする方法を検討した後、異種元素のドーピングが酸素還元・発生活性に与える影響について検討を行った。においては、これまでに研究代表者が白金よりも安価でありながら同程度の酸素還元活性を有することを見出している、LaMnO<sub>3</sub> ナノ粒子を触媒としてグラフェンに担持することを検討した。

### 3. 研究の方法

グラファイト粉末とステンレス球をアルゴン雰囲気下でステンレス容器に充填した。そして遊星型ボールミル装置を用いて700 rpmで2時間回転させることでミリングし、グラフェンを得た。異種元素(窒素、硫黄)をドーピングする場合は、窒素ドーピングの場合はメラミンを、硫黄ドーピングの場合は硫黄粉末をそれぞれグラファイト粉末に加え、700 rpmで12時間ミリングした。グラファイトとメラミンあるいは硫黄との混合比は10:1(重量比)とした。得られた材料の構造を粉末X線回折(XRD)とラマン分光で、微細構造を電子顕微鏡で、比表面積を窒素吸脱着装置で、ドーピング元素のグラフェン中での結合状態をX線光電子分光法(XPS)で評価した。

LaMnO<sub>3</sub>は、逆ミセル法により合成した。まず、シクロヘキサン、非イオン性界面活性剤、La,Mn硝酸塩水溶液、強アルカリ水溶液を用いて形成した逆ミセル内にLa,Mn水酸化物を生成した。これをグラフェン上に担持し、熱処理することでLaMnO<sub>3</sub>-グラフェン複合体を合成した。

得られた試料にポリテトラフルオロエチレン(PTFE)を20 wt%添加し、これをガス供給層粉末(疎水性カーボン+30 wt% PTFE)とともにNiメッシュ上に積層して空気極を作製した。この空気極をテフロン製セルに固定し、対極をPt金網電極、参照電極をHg/HgO電極、電解液を8 mol/L KOH水溶液として酸素還元・酸素発生特性を評価した。

### 4. 研究成果

#### (1) メカノケミカル法によるグラフェンの合成

メカノケミカル反応によるグラフェン合成における、遊星型ボールミルの回転速度の影響を検討した。図1に300, 500, 700 rpmの回転速度でのグラファイトのメカノケミカル反応後のXRDパターンを示す。反応前のグラファイト粉末に見られるグラファイト(002)面からのX線回折強度は、ボールミルの回転速度の増加とともに減少しており、ボールミルにより生じる剪断エネルギーにてグラファイトからグラフェンが剥離されていることが確認できた。700 rpmの回転速度でも僅かにグラファイト(002)面の回折が得られていることから、生成するグラフェンは単層ではなく、グラフェンが数層重なって形成された多層グラフェンであると考えられる。図2に示すラマンスペクトルにおいて、2700 cm<sup>-1</sup>付近の2Dバンドがボールミルの回転数が高いほど低波数側にシフトしている。これは大きな回転速度ほど積層数の少ない多層グラフェンが得られていることを意味している。比表面積は430 m<sup>2</sup>/gであり、単層グラフェンの理論比表面積が2600 m<sup>2</sup>/g

であることを考慮すると、本研究で得られた多層グラフェン内の単層グラフェンの積層数は6程度であると見積ることができる。

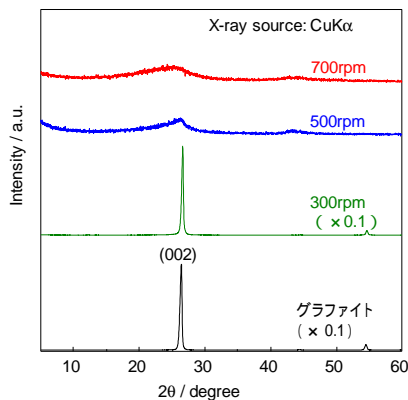


図1 メカノケミカル反応後のグラフェンのXRDパターン

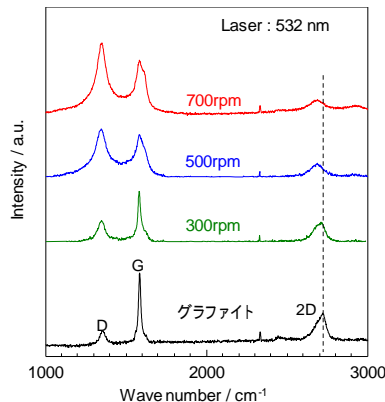


図2 メカノケミカル反応後のグラフェンのラマンスペクトル

### (2) メカノケミカル法によるグラフェンの酸素還元活性

図3にメカノケミカル法によるグラフェン、カーボンブラック、本研究以前に検討した様々なカーボンブラック代替材料を用いて作製した空気極の酸素還元・酸素発生活性特性の評価結果を示す。本研究で検討したメカノケミカル法によるグラフェンは酸素発生反応時も安定であり、なおかつ化学剥離法により合成したグラフェンより高い酸素還元・発生活性を有していた。化学剥離法によるグラフェン合成では、酸化グラフェンの還元処理によりグラフェンを生成するため、還元処理後に残存するカルボキシル基やヒドロキシル基等が反応を阻害すると考えられる。一方でグラファイトから直接グラフェンを得るメカノケミカル法では、表面に反応を阻害する化学種が存在しないため高活性であったと考えられる。また、メカノケミカル法によるグラフェンの酸素還元活性は、カーボンブラック (Ketjen Black EC600JD) とほぼ同程度であり、カーボンブラックの代替材料として有望な材料であるといえる。

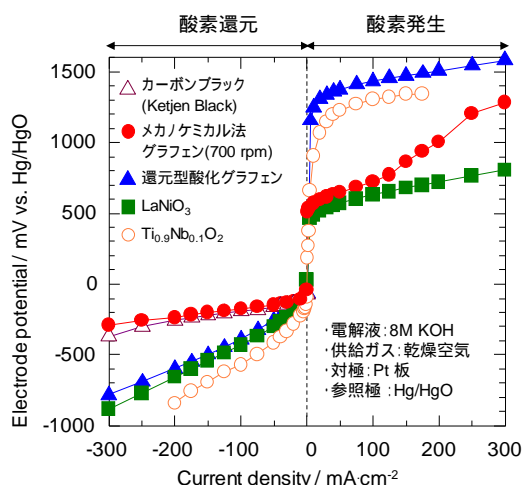


図3 メカノケミカル反応後のグラフェンとその他の材料の酸素還元・酸素発生活性の比較

### (3) 異種元素ドーピングの効果

メカノケミカル法によるグラフェンの活性をさらに高めるため、窒素をドーピングする場合はメラミンを、硫黄をドーピングする場合は硫黄粉末をグラファイト粉末に添加してメカノケミカル反応 (700 rpm, 12 時間) を行った。反応後の試料のXPS スペクトルを測定した結果 (図4) 窒素

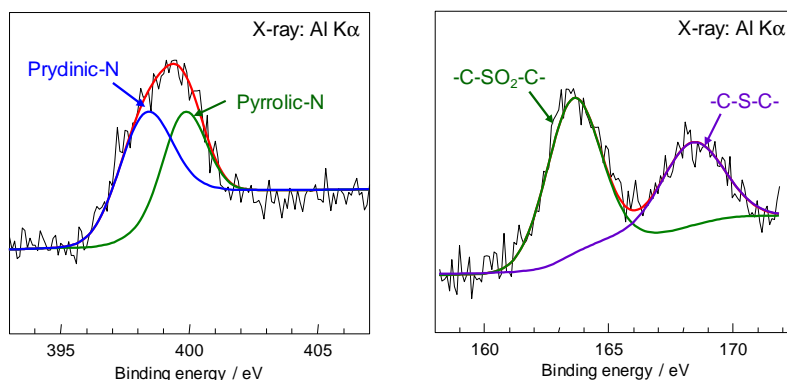


図4 窒素ドーピング (右) および硫黄ドーピング (左) グラフェンのXPS スペクトル

はグラフェン中にピリジン型窒素およびピロール型窒素の形態で、硫黄は C-S-C および C-SO<sub>x</sub>-C の結合を形成してグラフェンにドーパされていることが確認された。

得られた窒素ドーパグラフェンおよび硫黄ドーパグラフェンの酸素還元・酸素発生活性を測定した結果(図5) 酸素還元活性は窒素および硫黄ドーパにより低下するものの、酸素発生活性は窒素および硫黄ドーパにより大幅に改善されることが明らかとなった(窒素ドーパ: 300 mA/cm<sup>2</sup> の酸素発生電流密度において 600 mV の過電圧削減、硫黄ドーパ: 300 mA/cm<sup>2</sup> の酸素発生電流密度において 540 mV の過電圧削減)。

#### (4) LaMnO<sub>3</sub> 触媒担持の効果

グラフェンの酸素還元・酸素発生活性を高めるためのアプローチ方法としては、異種元素ドーパの他に、高活性な触媒を担持する方法がある。そこで、研究代表者がこれまでに酸素還元を高活性であることを明らかにしている LaMnO<sub>3</sub> ナノ粒子をメカノケミカル法によるグラフェンへ担持した。その結果(図6) LaMnO<sub>3</sub> ナノ粒子のグラフェンへの担持により酸素還元活性は向上したが、酸素発生活性は大幅に低下する結果となった。酸素発生活性が低下したのは、LaMnO<sub>3</sub> は酸素還元には高い活性を示すが酸素発生には活性を示さないため、グラフェンの酸素発生活性サイトが LaMnO<sub>3</sub> に阻害されたためであると考えられる。したがって、触媒担持によるアプローチでグラフェンの酸素還元・酸素発生両方の活性を向上させるためには、酸素還元・酸素発生両方に活性を示す二元機能触媒を設計し、担持する必要がある。

#### (5) メカノケミカル法によるグラフェンの酸素還元・酸素発生反応以外への応用

本研究において合成したメカノケミカル法によるグラフェンの酸素還元・酸素発生反応以外の電気化学反応への応用として、グルコース酸化反応(C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> + 2OH<sup>-</sup> → C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>7</sub> + H<sub>2</sub>O + 2e<sup>-</sup>) に対する活性を検討した。その結果(図7) 100 mmol/L グルコース添加 1 mol/L KOH 溶液中における酸化電流はグルコースを添加していない 1 mol/L KOH 水溶液中における酸化電流よりも大きな値を示しており、メカノケミカル法によるグラフェンはグルコース酸化反応にも活性を示すことがわかった。このことは、メカノケミカル法によるグラフェンがグルコース燃料電池における燃料極やグルコースセンサにおけるグルコース検知電極にも応用可能であることを意味している。

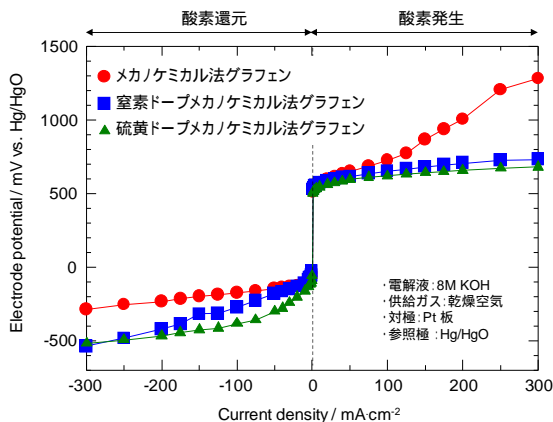


図5 窒素および硫黄ドーパグラフェンの酸素還元・酸素発生活性

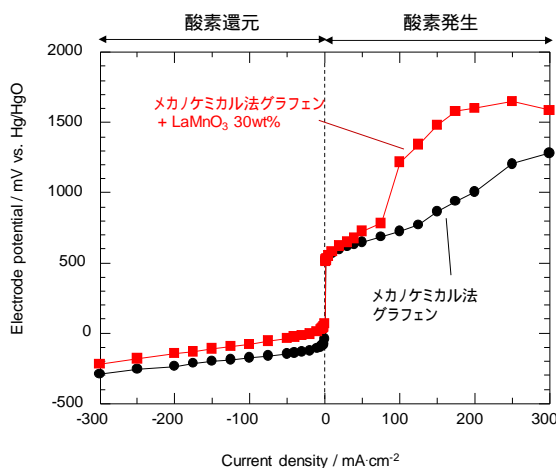


図6 LaMnO<sub>3</sub> を担持したメカノケミカル法によるグラフェンの酸素還元・酸素発生活性

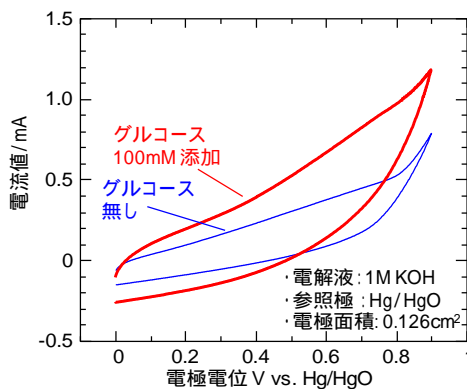


図7 メカノケミカル法によるグラフェンのグルコース添加溶液中におけるサイクリックボルタモグラム

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

|  |                         |
|--|-------------------------|
| 1. 著者名<br>Masayoshi Yuasa, Yuko Suenaga, Ryushin Nakamura, Kenta Abe, Shunsuke Watanabe  | 4. 巻<br>166             |
| 2. 論文標題<br>Oxygen reduction/evolution activity of air electrodes using nitrogen-doped and perovskite-type oxide loaded reduced graphene oxides | 5. 発行年<br>2019年         |
| 3. 雑誌名<br>Journal of Applied Electrochemistry  | 6. 最初と最後の頁<br>1055-1067 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1007/s10800-019-01350-x  | 査読の有無<br>有              |
| オープンアクセス<br>オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難   | 国際共著<br>-               |

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>Masayoshi Yuasa, Miu Tanaka, Mania Yoshida, Masayo Shimizu                                 |
| 2. 発表標題<br>Exploration of bi-functional electrode materials for oxygen reduction and oxygen Evolution |
| 3. 学会等名<br>Materials Research Meeting (MRM2019)（招待講演）（国際学会）   |
| 4. 発表年<br>2019年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>田中 未有, 清水 雅代, 湯浅 雅賀            |
| 2. 発表標題<br>メカノケミカル法により合成したナノカーボンの酸素還元発生特性 |
| 3. 学会等名<br>2019年電気化学秋季大会                  |
| 4. 発表年<br>2019年                           |

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>柴山 紘輝, 瀧宮 悠佑, 湯浅 雅賀        |
| 2. 発表標題<br>遷移金属複合酸化物を用いた非酵素型グルコース酸化電極 |
| 3. 学会等名<br>第56回化学関連支部合同九州大会           |
| 4. 発表年<br>2019年                       |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>湯浅雅賀   |
| 2. 発表標題<br>Exploration of electrode materials for bi-functional air electrode |
| 3. 学会等名<br>Second International Zn-Air Battery Workshop (国際学会)                |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>田中未有, 吉田眞実愛, 湯浅雅賀                    |
| 2. 発表標題<br>メカノケミカル法による異種元素ドーピンググラフェンの合成と空気極への応用 |
| 3. 学会等名<br>第55回化学関連支部合同九州大会                     |
| 4. 発表年<br>2018年                                 |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>平野一弥, 田中未有, 安部雄希, 湯浅雅賀                 |
| 2. 発表標題<br>SnO <sub>2</sub> -グラフェン複合体を用いた半導体ガスセンサ |
| 3. 学会等名<br>第55回化学関連支部合同九州大会                       |
| 4. 発表年<br>2018年                                   |

|                                  |
|----------------------------------|
| 1. 発表者名<br>湯浅雅賀                  |
| 2. 発表標題<br>金属空気電池用空気極の二元機能化と高性能化 |
| 3. 学会等名<br>第28回日本MRS年次大会 (招待講演)  |
| 4. 発表年<br>2018年                  |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>田中 未有、吉田 眞美愛、湯浅 雅賀                             |
| 2. 発表標題<br>メカノケミカル法により合成した異種元素ドーブ多層グラフェンの金属空気二次電池用空気極への応用 |
| 3. 学会等名<br>第28回日本MRS年次大会                                  |
| 4. 発表年<br>2018年   |

|                                    |
|------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>湯浅雅賀, 阿部賢太, 末永侑子, 渡邊俊介  |
| 2. 発表標題<br>還元型酸化グラフェン空気極の酸素還元・発生特性 |
| 3. 学会等名<br>2017年電気化学秋季大会           |
| 4. 発表年<br>2017年                    |

|   |
|---|
| 1. 発表者名<br>湯浅雅賀, 末永侑子, 阿部賢太, 渡邊俊介, 吉田眞美愛                                      |
| 2. 発表標題<br>Exploration of electrode materials for bi-functional air electrode |
| 3. 学会等名<br>Second International Zn-Air Battery Workshop (国際学会)                |
| 4. 発表年<br>2018年   |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

|         |                           |                       |    |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|
| 6. 研究組織 | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------|---------------------------|-----------------------|----|