

多孔質グラフェンを電極に用いた高性能マグネシウム空気一次電池を開発

マグネシウムは入手が容易な電池材料の一つで、食塩水を電解液として使用するため、炭素系電極と組み合わせると、安価に電池を構成できます。本研究では、多孔質グラフェンとマグネシウムを電極に用い、また、電解液を固体化することで、白金電極と同等以上の性能を持つ空気一次電池を開発しました。

カーボンニュートラル社会構築に向けて、電池技術の開発が求められています。一次電池（使い切り型電池）は繰り返しの使用はできませんが、充電可能な二次電池よりも安価に製造でき、かつ安定した電圧が得られることから、センサーや災害用の電源として期待されています。しかし、これらの多くはリチウムなどの高価な金属電極を使用しており、これらに代わる電池材料の探索が求められています。

正極に炭素系材料、負極に埋蔵量豊富なマグネシウム、正極活物質の酸素を大気中から取り込むことで動作するマグネシウム空気一次電池は、食塩水を電解液とするため、非常に安価な材料で構成することができ、理論的には、リチウム空気電池と比べて同程度の性能を持つと考えられています。しかし、実際には、電気容量や動作安定性の面で、十分な性能が得られていません。

本研究では、正極として、窒素元素を化学ドーピングした多孔質グラフェンを開発し、負極に市販のマグネシウム、そして、ポリアクリル酸ナトリウムゲルに食塩水を浸み込ませた固体電解質を用いた、マグネシウム空気一次電池を作製しました。性能試験の結果、この電池は、白金を正極に使用した場合と同等以上の電池性能を示しました。これは、電極に多孔質構造を与えることで空気の輸送が円滑になり、また、全固体化によりマグネシウム電極の腐食が防止されたためと考えられます。

本成果は、空気一次電池の用途拡大に資する他、白金やリチウムよりも安価で入手容易な材料で構成された空気一次電池技術としての応用が期待されます。

研究代表者

筑波大学数理物質系

伊藤 良一 准教授

研究の背景

安定した電力を供給できる電池技術は、カーボンニュートラル技術、センサーや災害用の電源の役割を担っています。使い切り型の一次電池としては、マンガン乾電池、アルカリ乾電池、ニッケル水素電池などが有名ですが、さまざまな電気機器を長時間動作させるために、さらなる大容量化が求められています。近年登場した金属空気一次電池は、正極活物質を外気から取り込むことが可能なため、予め活物質を充填する必要がなく、小型化もしくは大容量化が可能という利点を持ちます。しかし、カーボンニュートラル社会への移行に伴い、全世界的に電池材料の高騰が起り、これらの空気電池の主な負極材料であるリチウムや正極材料の白金の入手が困難になりつつあります。代替負極材料として、ナトリウム、アルミニウム、カリウム、亜鉛などの検証が進む中、マグネシウムについては、膨大な埋蔵量があるにもかかわらず、あまり研究が行われてきませんでした。それは、塩素イオン存在下で還元反応を起こす空気極（正極）の非貴金属化と高性能化、食塩水（水）と接触することで不動態化^{注1}する金属極（負極）などの問題を解決できずにいたからです。そこで本研究では、白金などの貴金属を使用しない空気極材料の開発とマグネシウム負極の劣化防止を実現する電池技術を検討しました。

研究内容と成果

本研究では、貴金属を使用しない空気極材料として、化学気相蒸着（CVD）法^{注2}を用いて、多孔質金属^{注3}表面上にグラフェン（炭素原子が六角形状に連なったシート状物質）を成長させた後、母体となった多孔質金属を酸で溶解して、多孔質構造を持つ窒素ドーピンググラフェン^{注4}を作製しました。電子顕微鏡などを用いて、グラフェンが多孔質形状を持つことを確認した後（図1）、このグラフェンを空気極、市販のマグネシウム合金板（AZ31）を金属極とし、ポリアクリル酸ナトリウムゲルに1.0 M 食塩水を浸み込ませた固体電解質を用いて、全固体マグネシウム空気一次電池を作製しました（図2 a）。

この電池について、まず、動作確認のため大気中で開回路電圧（電流を流さない状態での電圧）を測定したところ、1.86 V の電圧を記録しました（図2 b）。次に、基準触媒である白金炭素を空気極に用いた全固体マグネシウム空気一次電池と性能を比較したところ、白金炭素と同等の放電速度依存性^{注5}および白金よりも長時間の放電曲線が得られました（図2 c、d）。また、金属極から溶出したマグネシウム量から計算した電気容量は840 mA/g となり、出力密度（電池の単位体積あたりの出力）は、白金炭素を用いたものよりも1.3倍近く高い値を持つことが明らかとなりました（図2 e）。マグネシウム空気一次電池に関する先行研究の結果と比較すると、本窒素ドーピング多孔質グラフェンを空気極に用いた場合に、高い開回路電圧と出力密度を両立することが明確になりました（図2 f）。

さらに、この電池が高性能を発揮するメカニズムの検討として、多孔質構造が放電性能に与える影響と電解液の固体化の効果を調べました。上述の方法で作製した窒素ドーピング多孔質グラフェンをそのまま空気極とした場合と、これに圧力をかけて多孔質構造を潰したものを使用した場合での電池性能を比較したところ、多孔質構造が潰れると、放電時間が半分以下となり起電力も大きく下がることが分かりました。このことから、多孔質構造が空気の供給路となっていると考えられます。また、電解液については、固体化した方が放電時間が長く（長寿命である）起電力も高くなることが示されました（図2 d）。液体電解液（食塩水）を使った電極の表面では、試験後、より激しい腐食が見られており、これが性能低下の原因であることが判明しました。以上のことから、空気一次電池の高性能化・高寿命化には、空気の円滑輸送を実現する空気極の多孔質化と、金属電極の腐食を抑える電解液の固体化が重要であることが示唆されました。

今後の展開

本研究成果は、これまで難しかったとされるマグネシウム板そのものと、貴金属を使用しない炭素電極を用いることで、マグネシウム空気一次電池の低コスト化と、利活用の拡大につながると期待されます。今後は、貴金属を使用しない充電可能なマグネシウム空気二次電池の開発を行う予定です。

参考図

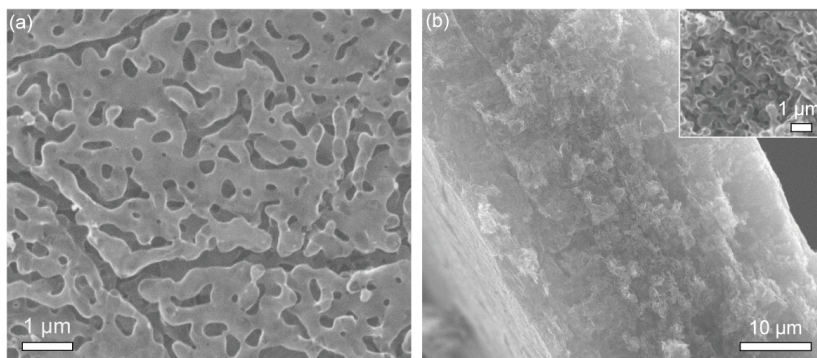


図1 窒素ドーピング多孔質グラフェンの走行型電子顕微鏡像。

(a) 窒素ドーピング多孔質グラフェンの表面像。

(b) 窒素ドーピング多孔質グラフェンの断面像。厚みは 35 μm 。挿入図は断面の拡大図。

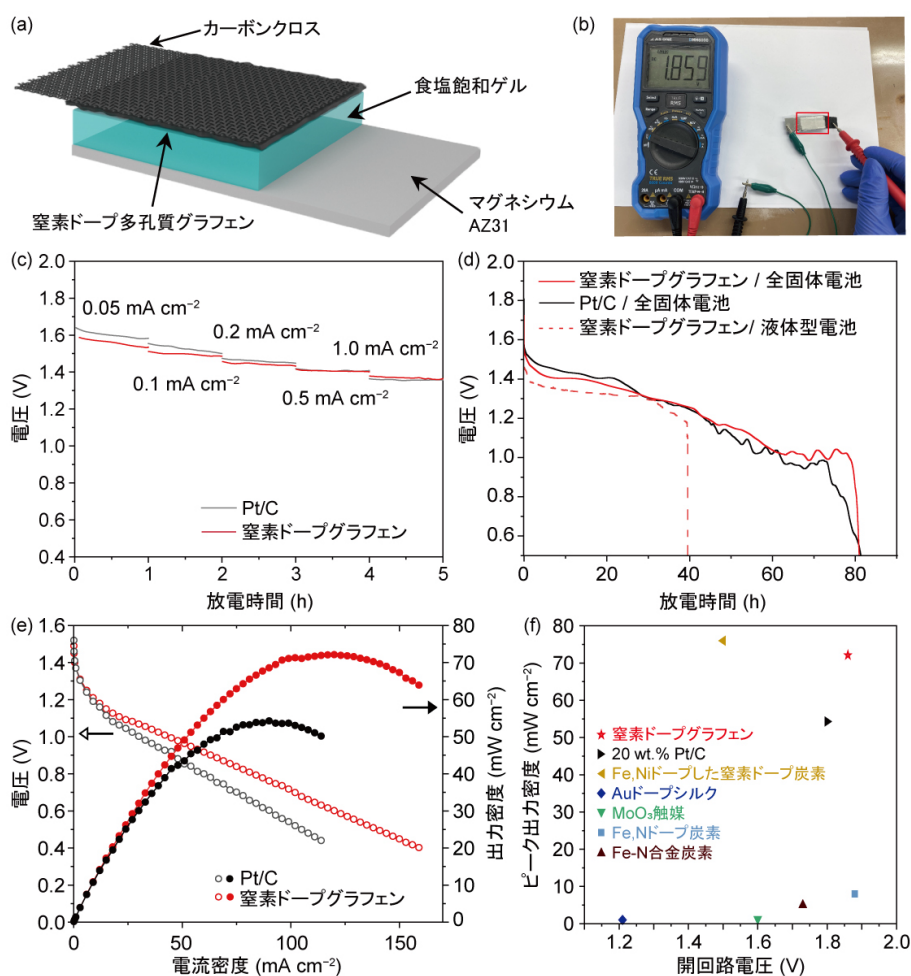


図2 窒素ドーピング多孔質グラフェンを用いた全固体マグネシウム空気一次電池とその性能。

- (a) 全固体マグネシウム空気一次電池の構成模型図。
- (b) 全固体マグネシウム空気一次電池の実物と大気中での開回路電圧 (1.86V)。
- (c) 窒素ドーピング多孔質グラフェンと白金炭素を空気極として用いたときの放電速度依存性。
- (d) 窒素ドーピング多孔質グラフェンと白金炭素を空気極として用いたときの放電曲線。赤い破線は全固体電池特性と比較するために液体電解液を用いて窒素ドーピング多孔質グラフェン空気極として用いた電池の放電曲線。
- (e) 窒素ドーピング多孔質グラフェンと白金炭素を空気極として用いたときの出力密度。
- (f) 窒素ドーピング多孔質グラフェン空気極と先行研究で発表された空気極を比較した全固体マグネシウム空気一次電池の性能比較。

用語解説

注1) 不動態

金属表面が酸化され、それ以上腐食が進行しなくなった状態。つまり、金属表面が金属酸化物に覆われている状態である。

注2) 化学気相蒸着 (CVD) 法

目的物質の前駆体を含んだガスを高温で加熱しながら、基板物質上に流し、薄膜を堆積させる手法。熱分解された分子は基板表面で化学反応を起こし、分子1～数層の膜が作製される。

注3) 多孔質金属

物質の内部にナノサイズの細孔がランダムにつながったスポンジ状の構造。

注4) 窒素ドーピング

グラフェンのハニカム格子を構成している炭素の中のある適当な1個の炭素を、1個の窒素などの異元素で置き換えること。窒素ドーピングにより、グラフェンは酸素還元能力を得る。

注5) 放電速度依存性

一般的に放電電流を大きくすると、内部抵抗による電圧降下が大きくなる特性。

研究資金

本研究は、科研費(JP20H04628, JP21H02037, JP23K17661)、文部科学省委託事業ナノテクノロジープラットフォーム材料研究機構微細構造解析プラットフォーム(Grant Number: JPMXP09A19NM0033)、東北大学金属材料研究所新素材共同研究開発センター共同研究 (Proposal No. 202211-CRKEQ-0002)、他の研究プロジェクトの一環として実施されました。

掲載論文

【題名】 All-solid-state Mg-air battery enhanced with free-standing N-doped 3D nanoporous graphene

(窒素ドーピング多孔質グラフェンを用いた全固体マグネシウム空気一次電池の開発)

【著者名】 Zeyu Xi, Jiuhui Han, Zeyu Jin, Kailong Hu, Hua-Jun Qiu, Yoshikazu Ito

【掲載誌】 Small

【掲載日】 2023年10月12日

【DOI】 10.1002/smll.202308045

問合わせ先

【研究に関すること】

伊藤 良一（いとう よしかず）

筑波大学数理物質系 准教授

URL: <https://www.u.tsukuba.ac.jp/~ito.yoshikazu.ga/index.html>

【取材・報道に関すること】

筑波大学広報局

TEL: 029-853-2040

E-mail: kohositu@un.tsukuba.ac.jp