

## 二次電池の高容量・長寿命化を両立する酸化物／グラフェン複合材料を開発

～分子レベルで交互に重ねたミルフィーユ構造が鍵～

配布日時：平成30年1月25日14時  
国立研究開発法人 物質・材料研究機構

### 概要

1. NIMSは、酸化マンガンナノシート<sup>(1)</sup>とグラフェン<sup>(2)</sup>を分子レベルで交互に重ねた材料を合成し、リチウムおよびナトリウムイオン二次電池<sup>(3)</sup>の負極材料として使うことで、従来の2倍以上高い充放電容量<sup>(4)</sup>と、長いサイクル寿命<sup>(5)</sup>を両立させることに成功しました。高容量だが壊れやすい酸化マンガンがグラフェンで挟んだことで、酸化マンガンの形態が保持され、長寿命との両立が実現しました。二次電池の高容量化と長寿命化を両立する負極材料として今後の応用が期待されます。

2. 二次電池の高容量化が求められる中、現在負極に使われている炭素材料に代わる材料として、高い理論容量を持つ遷移金属酸化物に注目が集まっています。特に、層状構造の酸化マンガンは、分子1層までバラバラに剥離したナノシートにして負極に使うことができれば、表面すべてが活性部位となるため、大幅に容量を向上できると考えられます。しかし、酸化マンガンは充放電を繰り返すと構造が壊れやすく、しかもナノシートは団子状に凝集しやすいという課題を抱えていました。

3. 本研究では、溶液中に分散させた酸化マンガンナノシートとグラフェンを混ぜ合わせ、1層ずつ交互に積層させたミルフィーユ構造の複合材料を合成しました（下図参照）。酸化マンガンとグラフェンは、ともに負に帯電しており、通常は反発しあいますが、研究グループが2015年に開発した技術を使い、グラフェンを化学的に修飾して正に帯電させることで、溶液を混ぜるだけで交互に積層させることに成功しました。この材料をリチウムイオン二次電池の負極として用いたところ、負極容量が従来の2倍以上（0.1A/gの電流密度で1325mAh/g）となり、5000サイクル充放電を繰り返しても、1サイクル当たりの容量減少はわずか0.004%でした。これは、これまでに報告されている金属酸化物系負極材料の中で最も高い容量と長いサイクル寿命です。グラフェンで挟むことで、充放電によって壊れやすい酸化マンガンの構造が保持されるとともに、電極材料全体の伝導性を改善した結果と考えられます。

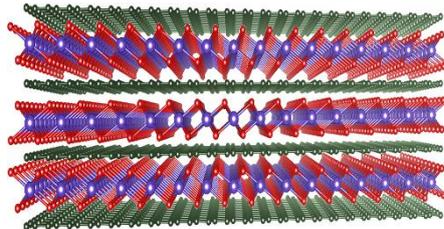


図1：酸化マンガンナノシート（赤・青）とグラフェン（緑）の複合材料構造の模式図

4. 今回、2種類の物質を分子レベルで複合化することで、単独の材料では実現が困難な高度な特性を導き出しました。本材料は、二次電池以外にも、スーパーキャパシタや電極触媒など多くのエネルギー貯蔵および変換システムに大幅な性能向上をもたらすことが期待されます。

5. 本研究は、国立研究開発法人物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクニクス研究拠点の馬仁志准主任研究者、佐々木高義拠点長らの研究グループによって行われました。この研究の一部は、文部科学省科学研究費補助金基盤研究（A）「2次元無機ナノシートのヘテロ累積による新奇機能開拓」の支援を受けて得られたものです。

6. 本研究成果は、米国化学会 ACS Nano 誌のオンライン版にて現地時間2018年1月22日に掲載されました。（DOI: 10.1021/acsnano.7b08522）

## 研究の背景

二次電池の高性能化に向けた開発の中で、負極では現行の黒鉛系炭素材料 (370mAh/g) に比べて飛躍的な高容量化が期待できるシリコンやその合金系、遷移金属酸化物などの研究開発が進められていますが、短いサイクル寿命が最大の課題となっています。例えば、酸化マンガンは高い理論容量 (1230mAh/g) が期待できる材料ですが、この高い理論容量は通常のイオンインターカレーション反応に加えて、酸化物から金属まで還元されるプロセスに基づいて算出されています。このように極めて大きな容量が期待できるものの、電極反応において酸化物が金属まで還元されるサイクルが繰り返されると、最初の数サイクル後に初期の結晶構造と形態は破壊され、粒子成長などがひきおこす顕著な容量減少が生じてしまい、電池として機能しなくなるため、その解決が待たれていました。

様々な層状金属酸化物から剥離によって得られる単層ナノシートは電気化学的エネルギー貯蔵のための理想的な電極材料として注目されます。分子レベルの薄さの単層ナノシートを活物質として真に利用することができれば、活性点が最大に露出されることになり、ゲストイオンが拡散する距離が短くてすむこと、体積変化が抑制されることと相まって電気化学的性能を最大化することができると期待されます。しかしながら、活物質として利用される際、ナノシートが凝集し、再積層しやすいために、上記の単層ナノシートとしての利点を十分に利用できない問題点があります。

多くの酸化物は電子的には絶縁体であるため、電極全体としての性能を低下させる要因ともなっています。そこで高い導電性を持つグラフェンとの複合化は電荷輸送能力の向上に有効となります。これまでに、グラフェンの表面上に厚さ数～数十 nm の金属酸化物を堆積させたり、あるいは酸化物ナノシートとグラフェンをランダムに混合・再積層させるという例が報告されており、一定の性能向上が得られることが示されていました。2次元物質の特徴を最大限に引き出し、高性能エネルギー貯蔵を実現するためには、酸化物ナノシートとグラフェンを分子レベルで複合化することが重要と考えられますが、そのようなナノレベルでの高度なナノ構造の構築、制御は依然として挑戦的な課題でした。

## 研究内容と成果

今回の研究では、酸化マンガンナノシートとグラフェンを分子レベルで複合化して、交互に積層させることに成功しました (図 1a)。作製した  $\text{MnO}_2$  ナノシートと還元型酸化グラフェン (rGO) はともに負に帯電していますが、rGO に高分子電解質<sup>®</sup>PDPA を修飾することで、その電荷を反転させました (当グループで 2015 年に開発した技術)。 $\text{MnO}_2$  ナノシートと PDPA 修飾した rGO はそれぞれ約 0.8nm と 1.5nm の厚さを示し (原子間力顕微鏡写真 (図 1b&c))、単一層であることが確認できます。 $\text{MnO}_2$  ナノシートと PDPA 修飾した rGO は水溶液中に単分散していますが、反対の電荷を持つため、2つの溶液を混ぜ合わせると、静電的相互作用により自己組織化的に交互に積み重なります。その生成物を透過型電子顕微鏡で観察したところ、 $\text{MnO}_2$  ナノシートと rGO の厚さとよく一致している 2 種類の格子縞が交互に繰り返されている様子が確認されました (図 1d)。生成物の X 線回折分析においても  $\text{MnO}_2$  ナノシートと rGO の厚さの和に対応する約 2.2nm の層間距離が測定され、 $\text{MnO}_2$  ナノシートと rGO が交互に重なった構造を形成していることが分かりました。

この複合材料を負極活物質とし、対極にそれぞれリチウム箔とナトリウム箔を使用した 2032 型コインセルを試作し、その充放電特性を評価した結果を図 2 に示します。両方とも可逆的な充放電が可能であることが分かりました (図 2a&b)。0.1A/g の電流密度ではそれぞれ 1325mAh/g、795mAh/g の高い容量を示し、カーボンを負極とする現行のリチウムイオン電池の負極容量の 2 倍以上であることが明らかになりました (図 2c)。5000 サイクル充放電してもサイクル当たりの容量減少は、リチウムイオン電池ではわ

わずか0.004%で、ナトリウムイオン電池でも0.0078%という結果が得られました(図2d)。これは、これまでに報告されている金属酸化物系負極材料の中で最も高い容量と長いサイクル寿命です。以上の結果から、今回開発した酸化マンガンナノシートとグラフェンの複合材料により、高容量と長サイクル寿命が両立できたとと言えます。これは、高い導電性を持つグラフェンにより電極全体の伝導性が改善されただけでなく、 $\text{MnO}_2$  ナノシートがグラフェン間に挟まれて有効に隔離されることによって、 $\text{MnO}_2$  の可逆的な酸化還元変換プロセスが安定化されたためと考えられます(図3)。すなわち電極反応において、 $\text{MnO}_2$  ナノシートが主要な活物質として安定的に働くことができ、リチウムおよびナトリウムイオン電池の負極としての優れた電池特性につながりました。

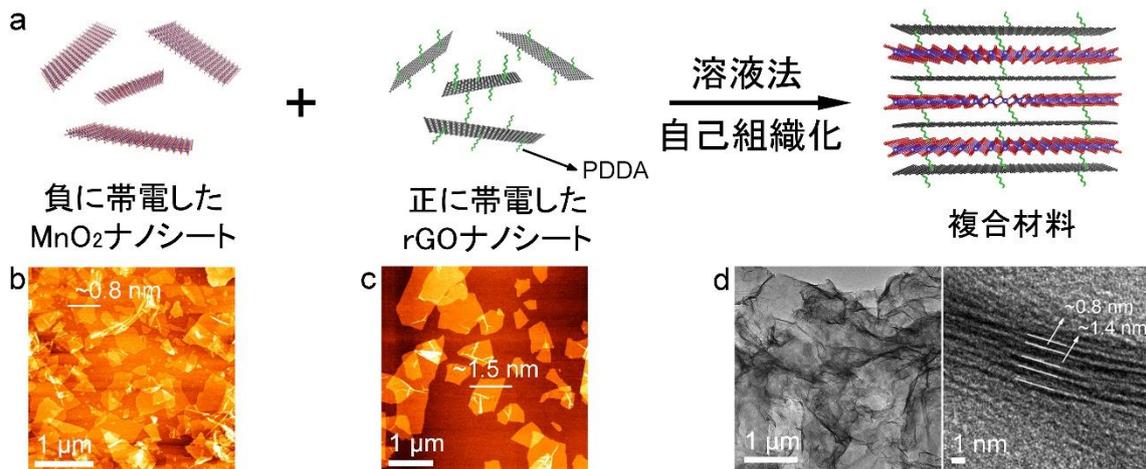


図2. (a) 反対に帯電した  $\text{MnO}_2$  ナノシートと rGO ナノシートを用い、溶液法自己組織化プロセスにより複合材料を合成する模式図。(b)  $\text{MnO}_2$  ナノシートおよび (c) PDDA 修飾した rGO ナノシートの原子間力顕微鏡画像。それぞれ $\sim 0.8 \text{ nm}$  と $\sim 1.5 \text{ nm}$  の厚さを示す。(d)  $\text{MnO}_2$ /グラフェン超格子構造の透過型電子顕微鏡像。厚さの異なる2種類のナノシートが交互に積層していることが見てとれる。

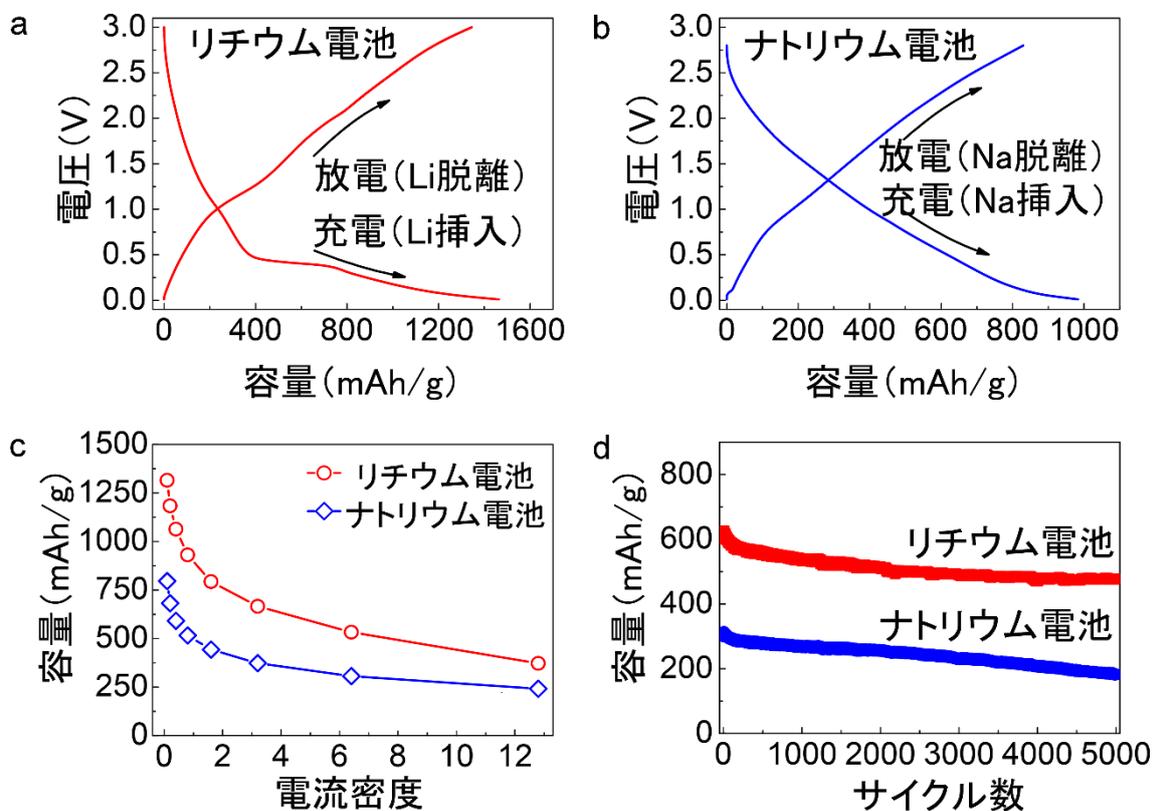


図 3.  $\text{MnO}_2$ /グラフェン複合材料が示すリチウムおよびナトリウムイオン電池の負極特性。(a) リチウムおよび (b) ナトリウムイオン電池の典型的な充放電プロファイル。(c) 電流密度 (0.1~12.8A/g) に対する容量変化。(d) 電流密度 5 A/g におけるサイクル特性。

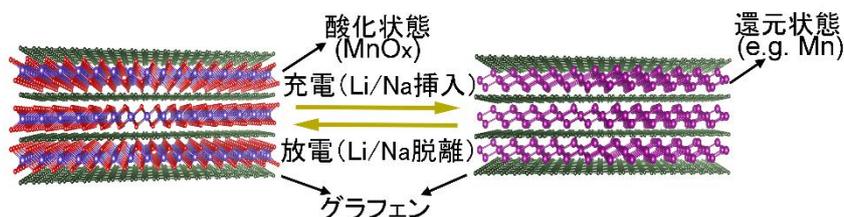


図 4.  $\text{MnO}_2$ /グラフェン複合材料の充放電を示す模式図。酸化物ナノシートがグラフェン間に挟まれることによって、酸化還元反応が安定的に進行する。

## 今後の展開

今回開発した複合材料は、二次電池以外に、スーパーキャパシタや電極触媒など多くのエネルギー貯蔵および変換システムにおける高性能を実現する有望な候補材料として期待されます。本成果は高度なナノ構造制御が単層ナノシートの特徴・潜在力を真に活用できことを示しています。このアプローチは、他の2次元物質にも適用できると考えられることから、さらに広範な応用につながると期待されます。

## 掲載論文

題目: Genuine unilamellar metal oxide nanosheets confined in a superlattice-like structure for superior energy storage

著者: Pan Xiong, Renzhi Ma, Nobuyuki Sakai, and Takayoshi Sasaki

雑誌: ACS Nano

掲載日時: 現地時間 2018 年 1 月 22 日

DOI: 10.1021/acsnano.7b08522

## 用語解説

- (1) ナノシート: 層状化合物を化学的な処理により層1枚にまでバラバラに剥離することにより得られる2次元物質。厚さは分子レベル (~1 nm)、横方向にはその数百倍以上の広がりを持ち、すべて表面原子からできているとも表現されるユニークな物質。
- (2) グラフェン: グラファイトから剥離した2次元物質であり、 $\text{sp}^2$ 炭素が六角網目状に結合して広がった2次元構造を有し、高い導電性を持つ。酸化グラフェン (GO) はグラフェンの六角網目構造が一部開裂してエポキシ基などの官能基が導入された、欠陥を持った構造をとっており、その酸化度によって性能や用途が異なる。GOを還元することでグラフェンに近い状態の還元型酸化グラフェン (rGO) が得られる。
- (3) 二次電池: 充放電を行うことにより繰り返し使用できる化学電池のことである。リチウムイオン二次電池は、正極と負極の間をリチウムイオンが移動することで充放電を行い、正極にリチウム遷移金属酸化物、負極に炭素材料、電解質に有機溶媒などの非水電解質を用いる。ナトリウムイオン二次電池は、リチウムイオン電池とよく似た構成である一方、ナトリウムイオンが電気伝導の役割を担う。
- (4) 充放電容量: 二次電池の充放電時に消費したり取り出したりできる電気量 (mAh あるいは Ah で表記)。正極材料や負極材料に関しては、活物質の重量当たりの充放電容量として mAh/g あるいは Ah/kg を用いて評価する。
- (5) サイクル寿命: 充放電を繰り返し、性能劣化を調べて評価する。二次電池は一般的に充放電サイクル回数を寿命の比較に使う。
- (6) 高分子電解質: 電荷をもつ官能基を有する高分子 (ポリマー)。PDDA は Poly(diallyldimethylammonium chloride) の略で、市販の水溶性高分子電解質である。

問い合わせ先：

(研究内容に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点  
准主任研究者 馬仁志 (マ ルンジ)

E-mail : MA.Renzhi@nims.go.jp

TEL : 029-860-4124

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点  
拠点長 佐々木高義 (ささき たかよし)

E-mail : SASAKI.Takayoshi@nims.go.jp

TEL : 029-860-4313

(報道・広報に関すること)

国立研究開発法人 物質・材料研究機構 経営企画部門 広報室  
〒305-0047 茨城県つくば市千現1-2-1

TEL:029-859-2026 FAX : 029-859-2017

E-mail : pressrelease@ml.nims.go.jp