

ナノ空間を利用した新物質の開発と 大容量二次電池への応用

産業科学研究所 ナノ構造・機能評価研究分野

助教 Liu, Qiunan

 <https://researchmap.jp/Qiunan-Liu>

教授 末永 和知

 <https://researchmap.jp/read0120473>


研究の概要

高性能電子顕微鏡により、2層グラフェンの層間におけるアルカリ金属の2層構造であることを発見しました。これはn型のドーパントであるアルカリ金属が、多層のグラファイトの場合に比べて倍の密度で充填されることを示します。またp型であるモリブデン塩化物の様々な形態での充填構造も明らかになりました。これらの電気自動車や通信機器に向けた2層～少数層グラフェン電極による大容量二次電池の開発への期待が高まりました。

研究の背景と結果

脱炭素社会の実現と人、モノ、サービスがつながった高度情報化社会の実現に向けて、電気自動車や情報機器に用いられる二次電池の開発は、わが国の重要な戦略課題の一つです。二次電池の高性能化に向けた要素技術として、電池の軽量化、大容量化が求められています。軽くて丈夫な電極材の一つに、炭素が層状に重なったグラファイトが挙げられます。グラファイトは、リチウムなどのアルカリ金属イオンとの間での電子の授受により、充電・放電を行います。二次電池の大容量化には、より多くのアルカリ金属イオンを電極へ取り込むことが重要です。これまでの計測評価技術では、原子レベルで電極構造を見ることが困難であったため、グラフェンにアルカリ金属イオンを挿入する設計指針も極めて限定的でした。

過去百年にわたり、X線や電子回折の測定を通じて、グラフェン層間には単層のアルカリ金属しか充填できないと広く認識されており、各層が完全に充填された状態（ステージ1）が理論的な充電極限と考えられてきました。しかし、層間アルカリ金属の原子配置を直接観察し、グラフェン層がアルカリ金属原子を単層でしか収容できないのか、それとも他の技術によって、より高密度または複数層のアルカリ金属を収容できるのかを検証する研究報告はありませんでした。

私たちは、グラフェンの間にアルカリ金属を高密度に挿入する技術を開発しました。高性能電子顕微鏡により、層間のアルカリ金属原子の配置構造を直接観察することにも成功しました。グラフェン層間のアルカリ金属は、予想されてきた1層構造ではなく、およそ2倍のアルカリ金属を挿入できる2層構造で最密充填されることを発見しました。電極として広く用いられてきたグラファイトには、1層構造のみが形成されます。アルカリ金属の2層構造の形成は、グラファイト表面のグラフェン層間に特有な層間隔の柔軟な拡張性によることが分かりました。アルカリ金属を2層に挿入したグラフェンを積層できれば、それを電極材料にしてアルカリイオン二次電池の大容量化が期待されます。

研究の意義と将来展望

二次電池の性能は、電気自動車の走行距離やスマートフォンの使用時間などに影響を与える主要な指標の一つです。二次電池が、より大

きな電気容量を蓄積できるようになれば、これらの電子デバイスの性能を向上させることができます。電池の電極材料である黒鉛（グラファイト）は、グラフェンが層状に重なり、層間に配置されたアルカリ金属が電子を受け渡すことで、充電・放電を行います。もし、グラフェン層間に高密度でアルカリ金属を充填できれば、電気容量が向上するでしょう。

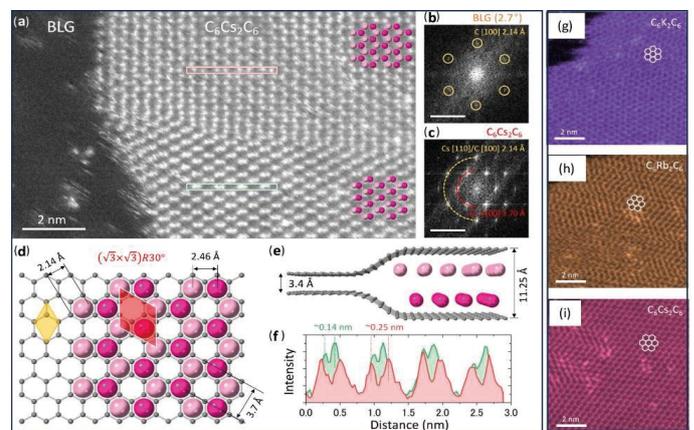


図1 アルカリ金属は、2層グラフェンに挿入される際に六方最密充填の2重層を形成します (a~c)。(e) ~ (i) はそれぞれカリウム、ルビジウム、セシウムを挿入した2層グラフェンのSTEM画像。(d) と (e) はグラフェン層間への2層アルカリ金属挿入の原子配列。(d) と (e) はそれぞれ上面と側面。

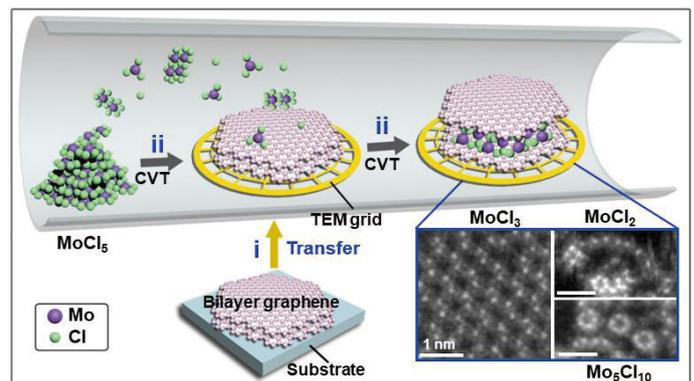


図2 P型ドーパントである塩化モリブデンのグラフェン層間への挿入実験の様子。層間では多相の塩化モリブデンが観察される。

特許

論文

Liu, Qiunan; Lin, Yung-Chang; Suenaga, Kazu et al. Molybdenum chloride nanostructures with giant lattice distortions intercalated into bilayer graphene. ACS Nano. 2023, 17(23), 23659-23670. doi: 10.1021/acsnano.3c06958
Lin, Yung-Chang; Liu, Qiunan; Suenaga, Kazu et al. Alkali metal bilayer intercalation in graphene. Nature Communications. 2024, 15, 425. doi:10.1038/s41467-023-44602-3

参考URL

キーワード エネルギー材料、グラファイトインターカレーション、低次元物質、高分解能電子顕微鏡