

陳 明偉

東北大学 原子分子材料科学高等研究機構 教授

界面科学に基づく次世代エネルギーへのナノポーラス複合材料開発

## §1. 研究実施体制

### (1)「開発評価」グループ

- ① 研究代表者: 陳 明偉 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構、教授)
- ② 研究項目
  - ・界面科学に基づくナノポーラス材料開発と評価

### (2)「理論」グループ

- ① 主たる共同研究者: 赤木 和人 (東北大学原子分子材料科学高等研究機構、准教授)
- ② 研究項目
  - ・ナノポーラス電極界面の微視的理論

## § 2. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

本研究では、ナノポーラス金属を軸に、これを酸化物やイオン液体などと複合的に組み合わせることにより、高性能なスーパーキャパシタを作製することを目的としている。また、開発したこれら複合材料に対し、高分解能電子顕微鏡法、ラマン分光法、および計算科学的手法等を適用することで、相界面での種々の現象を原子レベルから理解し、その知見を基に材料開発を行っていくことを基本方針としている。

### 1. 金属/酸化物複合材料探索

我々が 2011 年に発表したナノポーラス金(NPG)/MnO<sub>2</sub> 複合材料の開発をもとに、今年度は NPG/SnO<sub>2</sub> および NPG/RuO<sub>2</sub> 新規複合材料の作製と評価を行った。NPG/SnO<sub>2</sub> は無電界

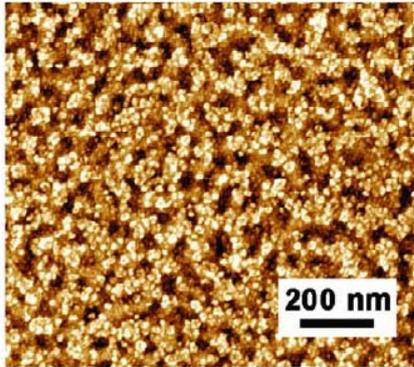


図1 NPG/SnO<sub>2</sub>複合材のSEM写真

メッキ法によって複合化することができた(図1)。5-10nmの SnO<sub>2</sub> ナノ粒子を均一に複合化することができた。水溶液系電界液(Li<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)とイオン液体(DEME-TFSD)を用いて、キャパシタンス特性を評価したところ、高い出力密度 257 W/cm<sup>3</sup> と高いサイクル耐久性を得ることができた。また、電気メッキによって NPG/RuO<sub>2</sub> 複合材も作製した。同様な手法でキャパシタンス特性を調べたところ、高いエネルギー密度(1750 F/g)と広い電位窓(0~1.0 V)が得られた。これらの系は、優れた電気化学キャパシタンスを有しており、スーパーキャパシタとして有望な材料であると考えられる。

## 2. ナノポーラス金属表面の電子顕微鏡観察

ナノポーラス金属の表面構造は、複合化する際の界面状況を推察する上で重要な情報である。そこで、球面収差補正電子顕微鏡によってナノポーラス金の表面構造を観察した。これによると、表面には高密度の原子ステップと格子ひずみが観察された。この観察からナノポーラス金属は表面に高い活性箇所が多数存在し、そのため異種材料と容易に複合化できる性質を持っていることがわかった。

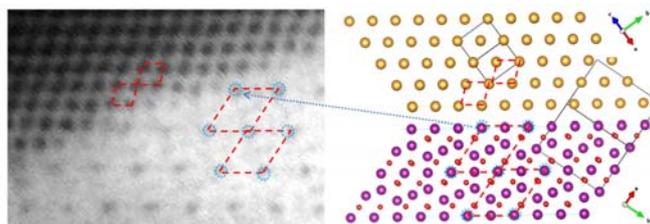
## 3. ナノポーラス金属/酸化物界面の電子顕微鏡観察

複合材料の特性において鍵となるのは異相界面構造であり、詳細な解析が必要である。我々は、まずナノポーラス金属/酸化物界面の原子レベルでの観察を透過電子顕微鏡を用いて行った。具体的な内容は、酸化物構造の決定、電顕像シミュレーション、界面構造の特徴づけ、界面構造のモデリング等である。今年度の解析は主にナノポーラス金/MnO<sub>2</sub> 複合材料に対して行った。酸化物の構造はスピネル型が多くみられ、その他には岩塩型も見られた。像シミュレーションにより、スピネル型構造は空孔が規則配列したγ-MnO<sub>2</sub> というよりはむしろ Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> に近いことが明らかとなった。スピネル型構造、岩塩型構造ともに金の fcc 構造とのマッチングが良く、ナノポーラス金表面の原子ステップやキンクに対して原子レベルでの良好な接合が観察され、特定の結晶方位関係を持つことが明らかとなった。また、得られた像より界面構造モデルを作製し、これを計算グループへ提供した。

## 4. ナノポーラス金属/酸化物界面への計算科学アプローチ

### 1. 金属/酸化物界面の構造解明

実験における優先度を考慮して、H<sub>2</sub>N酸化物系から取り扱いを開始した。および Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> の成長が予想され、第1図を示した。その際、Au は O ではなく Mr



STEM 像(左)と対応する原子配置(右)。Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>は Au のステップ構造を含めて STEM 像をよく説明できる。

取ることなどの微視的な知見が得られ、STEM 観察像や XPS の結果と良い一致を示した。一方、ポーラス構造に由来する別の Au 表面に対しては MnO のような相の存在を示唆する結果も得られている。現在、 $Mn^{2+}$ 、 $Mn^{3+}$ 、 $Mn^{4+}$  といった異なる酸化数のものが同一のポーラス構造においてどのように分布・共存し、伝導特性を含めた界面電子状態にどのように寄与しているのかを調べている。

## 2. 電極／イオン液体界面の構造とダイナミクスの解明

イオン液体として用いられている DEME-TFSI 系は金属電極上では広い電位窓にわたって安定であることが知られているが、酸化物電極における電子授受の有無もデバイス改良のシナリオを考える上で重要である。そこで、イオン液体系のための古典力場を生成する目的を兼ねていくつかの密度汎関数形による DEME-TFSI 系の記述を比較し、本課題の取り扱いには HSE06 がリファレンスとして望ましいとの結論を得た。これを踏まえて、モデル平板電極を用いた吸着構造および界面電荷移動の評価を開始した。

今後は金以外のより安価な材料 (Cu や Ni 等) を用いたナノポーラス材料の開発を進めていく予定である。特に、ナノポーラス材のバルク化を目指すため、合金薄膜作製デバイスを導入し、良質な合金リボン材の作製とそのナノポーラス化を試みる。また、計算機グループでは、電極／イオン液体界面の構造とダイナミクスの解明および金属／酸化物界面の構造解明を目指す。

### §3. 成果発表等

#### (3-1) 原著論文発表

##### ● 論文詳細情報

1. Naoki Asao, Menggenbateer, Yohei Seya, Yoshinori Yamamoto, Mingwei Chen, Wei Zhang, Akihisa Inoue, Nanoporous Gold-Catalyzed [4+2] Benzannulation between ortho-Alkynylbenzaldehydes and Alkynes, SYNLETT Vol. 23, pp. 66–69 2012 (DOI: 10.1055/s-0031-1289527)

2. Jun-Qiang Wang, Yan-Hui Liu, Ming-Wei Chen, Guo-Qiang Xie, Dmitri V. Louzguine-Luzgin, Akihisa Inoue, John H. Perepezko, Rapid Degradation of Azo Dye by Fe-Based Metallic Glass Powder, in press (DOI: 10.1002/adfm.201103015)

#### (3-2) 知財出願

① 平成 23 年度特許出願件数(国内 0 件)

② CREST 研究期間累積件数(国内 0 件)