

「エネルギー高効率利用のための相界面科学」
平成 23 年度採択研究代表者

H24 年度 実績報告

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や電池を作製することを目的としている。特に次年度からはリチウム空気電池への応用について重点的に研究を行っていく予定であるが、今年度の成果としては、スーパーキャパシタの開発が主である。開発した複合材料に対しては、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で理解し、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。今年度得られた主な研究成果を以下に示す。

1. 電極材利用のための新しいナノポーラス金属・合金の開発

これまでモデルシステムとしてナノポーラス金を用いた研究を主に行ってきたが、実際の応用に利用するには、金は原料費が高価であるという問題がある。そこで遷移金属などのより安価な原料を用いたナノポーラス金属の開発を行った。具体的には、ナノポーラス Mo、NiCu、PdCu 等の作製に成功した。

2. エネルギー貯蔵のためのナノポーラス複合材料の開発

(1) 高キャパシタンスを有する電導性ポリマーとナノポーラス金の複合材料

ナノポーラス金の空隙を利用して活物質を埋め込むことにより、複合材料を作ることが可能である。ここでは、ナノポーラス金の孔に導電性ポリマーを埋め込むことにより、スーパーキャパシタ用複合材料の作製を行った。種々の測定の結果から、この材料は非常に高いエネルギー密度と出力密度を持つことが明らかとなり、サイクル特性も良好なものであることがわかった。

(2) 電気化学キャパシタのための厚膜 MnO_2 とナノポーラス金の複合材料

これまでナノポーラス金と Mn 酸化物等の活物質を組み合わせることにより、スーパーキャパシタの作製に取り組んできた。この複合材料は良好なキャパシタンスを示していたが、さらにキャパシタンスを改良するには活物質の付加量を増やす必要がある。我々は、新しいタイプの MnO_2 /ナノポーラス金/ MnO_2 サンドウィッチ電極を作製し、活物質である MnO_2 の付加量を増やすことに成功した⁶⁾。

(3) 低抵抗と高キャパシタンスに向けた金ドープナノポーラス MnO_2

上述したように、活物質の付加量を増やすことでキャパシタンスが向上されるのであるが、今度は活物質の膜厚を厚くすると導電性が低下するという問題が出てくる。そこで、導電性を改善するために、活物質である Mn 酸化物の電気化学的析出と金のスパッタリングを交互に行う方法を試みた⁴⁾。解析の結果、金は Mn 酸化物中に原子レベルでドープされていることが明らかとなり、得られ

た材料は高いキャパシタンスと良好なサイクル特性を持つことが示された。

3. 金属／酸化物／イオン液体界面の構造と電子状態の解明

従来よりも大容量のコンデンサーとして電気二重層キャパシタが身近になったが、擬電気作用を持つ金属酸化物を電極と組み合わせることでさらに電気容量を付与する試みが展開されている。中でもイオン液体を電解質に用いた系は有望視されており、陳グループの実験でも優れた基礎データが得られている。その微視的メカニズムを解明して性能改善への指針を提示するために、H24 年度の研究では「集電極と酸化物との界面」および「酸化物表面とイオン液体分子の相互作用」について、第一原理計算に基づいた解析を行った。

(1) 金表面とマンガン酸化物との界面について

系統的な評価の結果、Au(111)表面と格子定数が近い spinel- Mn_3O_4 は界面で規則的な安定な構造を維持する一方、 λ - MnO_2 との界面はエネルギー的に不安定で欠陥を生じる傾向が示唆された。TEM 像では界面の構造乱れが観察されていないことから、膜全体としては MnO_2 が主な組成であっても、界面近傍では Mn_3O_4 に組成を変化させることで良好な接触が維持されていると思われる。また、hybrid 汎関数(HSE06)を用いて酸化膜の電子構造を調べ、 MnO_2 の格子間サイトに入ったAu原子はバンドギャップ内にブロードな状態を形成し、膜の伝導度を効率的に向上させる事が予想された。

(2) マンガン酸化物表面とイオン液体分子との相互作用について

いくつかのイオン液体分子について $\text{MnO}_2(111)$ 面上での振る舞いを調べたところ、いずれのアニオンも表面の Mn サイトにアンカーされ、カチオンはアンカーされずにアニオン近傍を動き続ける様子が分かった。分子動力学計算によってサンプルした構造をもとに hybrid 汎関数を用いて電子状態を調べたところ、DCA アニオンの HOMO 準位はフェルミ準位から 0.3eV 程度しか離れておらず、TFSI などの他のアニオン種よりも 0.5eV 以上浅かった。この結果は MnO_2 表面はアニオンを酸化還元し、TFSI などよりも DCA に対する活性が高いという実験結果を支持するものである。今回は電極電位依存性を追跡していないが、この程度の計算でもイオン液体分子の酸化還元されやすさのスクリーニングには有用であると思われる。また、界面近傍でのイオン液体分子のパッキング構造を調べるために、上記の情報から古典分子動力学法の力場パラメータの生成に着手した。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

●論文詳細情報

1. T. Fujita, P. Guan, K. McKeena, X. Y. Lang, A. Hirata, L. Zhang, T. Tokunaga, S. Arai, Y. Yamamoto, N. Tanaka, Y. Ishikawa, N. Asao, Y. Yamamoto, J. Erlebacher, M. W. Chen, Atomic origins of the high catalytic activity of nanoporous gold. *Nature Materials*, vol. 11, pp. 775-780, 2012. (DOI:10.1038/nmat3391)
2. K. Madhav Reddy, J. J. Guo, Y. Shinoda, T. Fujita, A. Hirata, J. P. Singh, J. W. McCauley, M. W. Chen, Enhanced mechanical properties of nanocrystalline boron carbide by nanoporosity and interface phases. *Nature Communications*, vol. 3, Article: 1052, 2012 (DOI:10.1038/ncomms2047).
3. M. Yan, T. Jin, Y. Ishikawa, T. Minato, T. Fujita, L. Y. Chen, M. Bao, N. Asao, M. W. Chen, Y. Yamamoto, Nanoporous Gold Catalyst for Highly Selective Semihydrogenation of Alkynes: Remarkable Effect of Amine Additives. *Journal American Chemical Society*. vol. 134, pp. 17536-42, 2012. (DOI: 10.1021/ja3087592).
4. J. Kang, A. Hirata, L. Kang, X. Zhang, Y. Hou, L. Chen, C. Li, T. Fujita, K. Akagi, M. W. Chen, Enhanced Supercapacitor Performance of MnO₂ by Atomic Doping, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 52, pp. 1-5, 2013 (DOI: 10.1002/anie.201208993).
5. L. Y. Chen, Y. Hou, J. L. Kang, A. Hirata, T. Fujita and M. W. Chen, Toward the theoretical capacitance of RuO₂ reinforced by highly conductive nanoporous gold, *Advanced Energy Materials* (in press).
6. J. L. Kang, L. Y. Chen, Y. Hou, C. Li, T. Fujita, X. Y. Lang, A. Hirata and M. W. Chen, Electroplated thick manganese oxide films with ultrahigh capacitance, *Advanced Energy Materials* (in press).
7. X. B. Ge, L. Y. Chen, T. Fujita, A. Hirata, W. Zhang, H. H. Jiang, M. W. Chen, Core-shell nanoporous Pt-Cu catalyst with tunable composition and high catalytic activity, *Advanced Functional Materials* (in press).

(3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数(国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 2 件)