

「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

H25 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. 研究実施の概要

本研究は、現在最も使われているリチウムイオン電池の 5~8 倍の理論性能値を持つリチウム空気電池の開発を目的としている。前年度以前の研究データを基礎とし今年度からナノポーラス金属を主軸に据えて重点的に電池の研究を行い、高い電流出力と持続性を兼ね備えたリチウム空気電池の開発に成功した。このリチウム空気電池の性能を向上させるために、酸化物やイオン液体などと複合させて更なる性能向上を目指した。また、性能向上をさせるために、高分解能電子顕微鏡法での原子構造の確認や計算科学的手法等を適用することで、相界面での原子の動きを観察・シミュレーションして理解を深め、その知見を基に材料開発を役立てた。今年度得られた主な研究成果を以下に示す。

1. 階層構造を持つナノポーラス金属によるリチウム空気電池の開発

(1) 階層構造を持つナノポーラス金の開発

これまで使用していたナノポーラス金は触媒活性と化学的安定性で非常に優秀な電極材料であったが、グラム当たりの単価が高いことが問題であった。そこで、ナノポーラス金の中に更なる多孔質構造を作り、階層構造を持たせることによって軽量化と高触媒活性を持つナノポーラス金の開発に成功した。これにより、同じ重量でもより性能の良いナノポーラス電極になることがわかった。

(2) 階層構造を持つナノポーラス金を用いたリチウム空気電池

リチウム空気電池は水と二酸化炭素に触れると電池のパフォーマンスが落ちることが知られているため、まず、電池が正常に作動する実験環境の構築を行った。いくつかの試行錯誤を経てうまく電池が作動する環境の構築に成功した。その上で、上記の階層構造を持つ新しいナノポーラス電極をリチウム空気電池に適用して研究を行ったところ、非常に高い電力出力と高サイクル特性を持つ2次電池の開発に成功した。

(3) ナノポーラス金/酸化物複合材料を用いたリチウム空気電池

上記のナノポーラス金を用いたリチウム空気電池は2次電池として正常に作動することがわかったが、エネルギー高効率利用のために過電圧を下げる必要があった。そこで、過電圧を下げるのに有効とされている酸化物をナノポーラス金上に担持して同様の実験を行った。その結果、従来よりも過電圧が 0.1~0.3V 程度改善され、サイクル特性も良好であった。

2. 金属/酸化物/イオン液体界面の構造と電子状態の解明

(1) 酸化リチウムの生成過程と電子状態の解明

リチウム空気電池を動作させると酸素還元電極の表面でリチウム酸化物が成長して反応が進みにくくなるが、その成長メカニズムが分からないため対策の手がかりが掴めなかった。そこで電子状態を考慮した分子シミュレーションを行い、はじめに LiO_2 の1次元鎖ができてから3次元のクラスタに変化する様子が分かった。また、 LiO_2 クラスタは Li^+ と O_2^- が独立性を保ったまま緩く結合したものであり、最終生成物と考えられている Li_2O_2 に自発的に変化することはなかった。

(2) イオン液体中での酸素輸送特性の解明

リチウム空気電池の溶媒としての報告が増えているイオン液体の長所短所を調べるために、電子

状態計算と古典分子動力学法を組み合わせたシミュレーションを行った。EMI-TFSI を例に液中および金電極との界面での各イオン種のふるまいを調べたところ、 O_2 は O_2^- に還元されることで可溶となり、電極から離れた液中では Li^+ よりも高速に輸送される様子などが分かった。また、各イオン種の電極からの深さ方向の自由エネルギーの計算に成功し、 LiO_2 クラスターの生成場所の特定に着手できた。

§3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国際)

1. Y. Ito, H.-J. Qiu, T. Fujita, Y. Tanabe, K. Tanigaki, M. W. Chen “Bicontinuous Nanoporous N-doped Graphene for Oxygen Reduction Reaction” *Advanced Materials* (in press).
2. Y. Ito, Y. Tanabe, H.-J. Qiu, K. Sugawara, S. Heguri, N. H. Tu, K. K. Huynh, T. Fujita, T. Takahashi, K. Tanigaki, M. W. Chen “High Quality Three-Dimensional Nanoporous Graphene, *Angewandte Chemie International Edition*” (in press) (DOI: 10.1002/anie.201402662).
3. X. Y. Lang, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen “Three-dimensional Hierarchical Nanoporosity for Ultrahigh Power and Excellent Cyclability of Electrochemical Pseudocapacitor” *Advanced Energy Materials* (in press).
4. L. Y. Chen, Y. Hou, J. L. Kang, A. Hirata and M. W. Chen “Asymmetric Oxide Pseudocapacitors Advanced by Three-dimensional Nanoporous Metal Electrodes” *Journal of Materials Chemistry A* (in press) (DOI:10.1039/C4TA00965G)
5. X. B. Ge, L. Y. Chen, Y. R. Wen, A. Hirata, M. W. Chen, Nanoporous Metal Enhanced Catalytic Activities of Amorphous Molybdenum Sulfide for High Efficiency Hydrogen Production, *Advanced Materials* (in press) (DOI:10.1002/adma.201305678)
6. L. Zhang, Y. K. Song, T. Fujita, Y. Zhang, M. W. Chen, T.-H. Wang “Large Enhancement of Quantum Dot Fluorescence by Highly Scalable Nanoporous Gold” *Advanced Materials*, Volume 26, Issue 8, pp 1289-1294, 2014. (DOI: 10.1002/adma.201304503)
7. H.-J. Qiu, J.L. Kang, P. Liu, A. Hirata, T. Fujita, M.W. Chen “Fabrication of large-scale nanoporous nickel with a tunable pore size for energy storage” *Journal of Power Sources*, Volume 247, Issue 1, pp 896-905, 2014. (DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.08.070)
8. J. L. Kang, A. Hirata, H.-J. Qiu, L. Y. Chen, X. B. Ge, T. Fujita, M. W. Chen “Self-grown oxy-hydroxide@ nanoporous metal electrode for high-performance supercapacitors” *Advanced Materials*, Volume 26, Issue 2, pp 269-272, 2014. (DOI:

10.1002/adma.201302975)

9. Z. L. Jian, P. Liu, F. Li, P. He, X. W. Guo, M. W. Chen, H. S. Zhou “Core-Shell-Structured CNT@RuO₂ Composite as a High-Performance Cathode Catalyst for Rechargeable Li-O₂ Batteries” *Angewandte Chemie International Edition*, Volume 53, Issue 2, pp 442-446, 2014. (DOI:10.1002/anie.201307976)
10. Y. Hou, L. Zhang, L. Y. Chen, A. Hirata, M. W. Chen, Raman Characterization of Pseudocapacitive Behavior of Polypyrrole on Nanoporous Gold, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, Volume 16, pp 3523-3528, 2014. (DOI:10.1039/C3CP54497D)
11. X. B. Ge, L. Y. Chen, J. L. Kang, T. Fujita, A. Hirata, W. Zhang, J. Jiang, M. W. Chen “A Core-Shell Nanoporous Pt-Cu Catalyst with Tunable Composition and High Catalytic Activity” *Advanced Functional Materials*, Volume 23, Issue 33, pp 4156-4162, 2013. (DOI: 10.1002/adfm.201300114)
12. L. Y. Chen, Y. Hou, J. L. Kang, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen “Toward the Theoretical Capacitance of RuO₂ Reinforced by Highly Conductive Nanoporous Gold” *Advanced Energy Materials*, Volume 3, Issue 7, pp 851-856, 2013. (DOI: 10.1002/aenm.201300024)
13. J. L. Kang, L. Chen, Y. Hou, C. Li, T. Fujita, X. Y. Lang, A. Hirata, M. W. Chen “Electroplated Thick Manganese Oxide Films with Ultrahigh Capacitance” *Advanced Energy Materials*, Volume 3, Issue 7, pp 857-863, 2013. (DOI: 10.1002/aenm.201201046)
14. L. Y. Chen, J. L. Kang, Y. Hou, P. Liu, T. Fujita, A. Hirata M. W. Chen “High-energy-density nonaqueous MnO₂@nanoporous gold based supercapacitors” *J. Mater. Chem. A*, Volume 1, Issue 32, pp 9202-9207, 2013. (DOI: 10.1039/C3TA11480E)
15. L. Y. Chen, N. Chen, Y. Hou, Z. Wang, S. Lv, T. Fujita, J. H. Jiang, A. Hirata, M. W. Chen “Geometrically Controlled Nanoporous PdAu Bimetallic Catalysts with Tunable Pd/Au Ratio for Direct Ethanol Fuel Cells” *ACS Catalysis*, Volume 3, Issue 6, pp 1220-1230, 2013. (DOI: 10.1021/cs400135k)
16. L. Zhang, H. Chang, A. Hirata, H. Wu, Q. K. Xue, M. W. Chen “Nanoporous Gold Based Optical Sensor for Sub-ppt Detection of Mercury Ions” *ACS Nano*, Volume 7, Issue 5, pp 4595-4600, 2013. (DOI: 10.1021/nn4013737)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 25 年度特許出願件数 (国内 2 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 4 件)