

戦略的創造研究推進事業 CREST
研究領域「エネルギー高効率利用のための相界面
科学」
研究課題「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」

研究終了報告書

研究期間 平成23年12月～平成30年3月

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 客員教授)

§ 1 研究実施の概要

(1) 実施概要

脱成分腐食とは、電解液中で合金中の特定の元素のみを溶出する方法である。我々のグループでは、脱成分腐食プロセスで作製したナノポーラス金属を研究し、高い導電性、構造安定性、耐腐食性を兼ね備えた新しい機能性材料を開拓してきた。ナノポーラス金属は一繋がり、フレキシブルなネットワーク構造を持っており、孔サイズを数 nm から数 μm まで腐食条件と熱処理で制御することができる最先端ナノ材料である。本プロジェクトでは、ナノポーラス金属を用いることで、従来の炭素材料ベースの電極材料よりも内部抵抗が小さく、優れた次世代エネルギーデバイスの開発・創成を目指してきた。

本プロジェクトでは、東北大学 WPI-AIMR 内の開発評価グループ(陳グループ)と計算グループ(赤木グループ)とが密接に連携して研究を遂行してきた。陳グループでは得意とするナノポーラス金属の作製プロセス最適化、高性能電子顕微鏡観察、デバイス作製・評価(リチウム空気電池、スーパーキャパシタ、リチウムイオン電池)に取り組み、赤木グループでは、異相界面(電極/電解液・空気)における原子レベルのダイナミクスや各化学種の酸化還元の振る舞いの解明を行い、実験グループにフィードバックした。

研究開始当初、ナノポーラス金属・酸化物複合体について取り組み、応用面でスーパーキャパシタやリチウムイオン電池に注目し、高性能な複合電極の作製に成功していた。しかし、研究趣旨に沿って研究の位置づけをさらに明確化するために、リチウム空気電池に焦点を絞り、プロジェクトを再構築した。

具体的には、ナノポーラス触媒電極構造の最適化を行うことで、階層構造を持つナノポーラス構造の創製に成功した。そして、電気容量を当初の 300mAh/g から 2000mAh/g まで増やし、サイクル特性も改善した。また、これに派生して新奇のナノポーラスグラフェンの開発に有機的に繋げて、これによるリチウム空気電池にも成功した。さらに化学ドーブや酸化物との複合化を行うことにより、グラフェンベースのリチウム空気電池の性能を向上させることができた。これは、金属を一切使わないリチウム空気電池の実用化のブレイクスルーに繋がる可能性がある。

得られた成果の多くは国際学術誌に出版され、7件が ISI Highly Cited Paper (分野別および年別で引用数が上位 1%) および2件が学術誌の Hot Paper (注目の論文)に選出された。

総じて、実験グループと計算グループの両輪が有機的に機能して、実用面と基礎研究面の両方においてリチウム空気電池を大きく展開させることができた。さらに推し進めることで、リチウムイオン電池の 5~8 倍の理論性能値を持ち、かつ、空気を燃料とする「呼吸する」リチウム空気電池の実用化を今後も目指していく。

(2) 顕著な成果

1. リチウム空気電池の実用化へ向けた高多孔性ナノポーラス金属の開発

概要:リチウム空気電池では過酸化リチウム(Li_2O_2)を効率的に酸化する空気極の設計が重要である。本研究では触媒能の高いナノポーラス金を採用し、腐食条件と熱処理を組み合わせることで電極構造を階層化させ、空隙率を 80%強まで増加させた。これによって、触媒能を維持したまま階層性なしの場合の電気容量 300mAh/g から 2000mA/g まで増加させることに成功した。またサイクル特性も劇的に改善し、高い容量を維持しつつ、100 回まで充放電ができた。

2. ナノポーラスグラフェンを主体としたリチウム空気電池の開発

概要:金属電極を使わないリチウム空気電池を開発するため、ナノポーラス金属をテンプレートとし、カーボンを単層~数層のみ堆積させ、テンプレートを酸で除去することで、ナノポーラスグラフェンを自立膜として作製する技術を確認した。グラフェン自体は化学的に安定であるため、化学活性を付与するために窒素原子をドーブして、リチウム空気電池の性能テストを同様

に実施した。これまでのところ、1000mAh/gの容量で80サイクル稼動しており、ナノポーラスグラフェンが有望な空気極であることがわかった。

3. リチウム空気電池および水電解による水素製造のための化学的ドーピングおよび担持 RuO₂ 3次元ナノポーラスグラフェン電極の開発

概要:リチウム空気電池および水電解による水素製造のための新奇 3次元ナノポーラスグラフェン電極の開発を行った。化学的にドーピングおよび担持 RuO₂触媒により、触媒活性のないグラフェンの触媒機能が劇的に改善されることも示した。3次元ナノポーラス窒素ドーピンググラフェンと RuO₂ 複合材は再充電可能な大きい容量を持つと共に、高いエネルギー効率と長サイクル寿命を示すことも明らかとなった。

<優れた基礎研究としての成果>

1. 新奇ナノポーラスグラフェンの創製

概要:グラフェンは、よく電気を通す理想的な2次元シート材料であり、安価で高移動度を持つことからシリコンや金属の代替品として有望視されている。しかし、グラフェンは2次元物質であり、空隙を持つ3次元構造を作りにくい。本研究では、立体構造を持つナノ多孔質金属を鋳型として、その上に化学気相蒸着法を用いてグラフェンを成長させることによって、3次元ナノ多孔質グラフェンを作製した。今後炭素材料を使って3次元デバイスを作成する上での非常に重要な成果と考えられる。

2. リチウム空気電池における Li₂O₂ 生成分解過程における酸化還元メディエータ TTF の役割の電子顕微鏡その場観察

概要:ナノポーラス材料を用いたリチウム空気電池における充放電機構を解明するため、透過型電子顕微鏡内で Li₂O₂ の生成分解過程についてその場観察を行った。特に、リチウム空気電池の実用化には高い充電過電圧が大きな問題であるが、酸化還元メディエータ TTF を用いるとそれを大幅に抑制できる。本研究では、電子顕微鏡内に準備したマイクロ電池を使って特に Li₂O₂ 分解過程における TTF の役割を直接観察し、その機構を明らかにした。

3. 電解液中のイオン種の構造と自由エネルギーの評価

概要:計算機シミュレーションによる電池の諸性質の熱力学的な評価は自由エネルギープロファイルの評価と同義であり、第一原理計算の定量性と古典分子動力学法などの効率性の併用を要する挑戦的な課題である。本研究では、酸素分子由来のペア構造がリチウム酸化物中에서도保たれる点を活かして第一原理計算の挙動を再現する相互作用パラメータの生成に成功し、電解液中でのイオン種や酸化物クラスターの溶媒和エネルギーなど各種プロファイルを取得した。これにより、充放電に伴うリチウム酸化物の生成分解が電解液の種類に応じて定性的に異なる振る舞いを示すなどの重要な知見が得られた。併せて、Li₃O₂⁺ という微細なクラスター種が電解質中に蓄積し、その分解を促進することが電池の充放電サイクル特性を向上させるカギとなることを指摘した。

§ 2 研究実施体制

(1) 研究チームの体制について

① 「開発評価」グループ

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
陳 明偉	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	教授	H23. 12～H30. 3
藤田 武志	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	准教授	H23. 12～H30. 3
平田 秋彦	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	准教授	H23. 12～H30. 3
伊藤 良一	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	准教授	H25. 4～H29. 3
Liu Pan	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	助手	H24. 8～H29. 3
Han Jiuhui	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	ドクター学生	H26. 4～H30. 3
李 程	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	ドクター学生	H23. 12～H29. 3
Kashani Hamzeh	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	産学官連携研究員	H26. 4～H29. 3
王 智力	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	助手	H26. 10～H29. 3
Lu Zhen	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	研究員	H28. 7～H30. 3
Huang Gang	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	研究員	H28. 6～H29. 12
Chen Wenqian	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	研究員	H29. 8～H29. 12
Cheng Chun	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	産学官連携研究員	H28. 10～H29. 3
陳 廬陽	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	助教	H23. 12～H29. 3
Guo Xianwei	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	助手	H24. 4～H28. 7
Qiu Hua jun	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	助手	H26. 4～H26. 6
徐 先東	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	研究員	H28. 4～H28. 5
葛 性波	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	助手	H23. 12～H25. 10
康 建立	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	助手	H23. 12～H25. 10
張 玲	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	COE フェロー	H23. 12～H25. 10
侯 莹	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	ドクター学生	H23. 12～H25. 9
Wen Yuren	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	ドクター学生	H24. 4～H25. 9

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

研究参加者

氏名	所属	役職	参加時期
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	H23.12～H29.3
鄭 善鎬	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	産学官連携研究員	H24.4～H29.3
田村 宏之	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	助教	H23.12～H27.10
Filippo Federici	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	助手	H25.4～H27.1
康 利静	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	ドクター学生	H24.4～H26.3
塚田 捷	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	事務部門長	H23.12～H24.3
濱田 幾太郎	東北大学原子分子材料科学高等研究機構	助教	H23.12～H25.3

研究項目

- ・ ナノポーラス電極界面の微視的理論

(2) 国内外の研究者や産業界等との連携によるネットワーク形成の状況について

<国内研究者との連携>

・ 産業技術総合研究所・省エネルギー研究部門の周 豪慎 首席研究員（専門：リチウム空気電池）とリチウム空気電池作製について連携を行ってきた。

<産業界との連携>

・ アンヴァール株式会社（社長：櫻井 重利）とリチウム空気電池実用化へ向けて連携中。
 ・ 自動車会社、石油会社から連絡があり、いずれも材料に対して高い興味を示しており、低コストで材料が簡単に量産できるならば研究を行いたいという返答を頂いている。

§ 3 研究実施内容及び成果

3.1 リチウム空気電池の実用化へ向けた高多孔性ナノポーラス金属の開発 東北大学 陳グループ)

(1)研究実施内容及び成果

現在、我々の社会で最も幅広く使われている蓄電池はリチウムイオンを用いた充電可能な電池である。しかしながら、リチウムイオン電池では大型機械(例えば、自動車)を十二分に駆動させるだけの出力エネルギーを効率よく得ることは出来ない。排ガスが出ないクリーンなエネルギーを用いる電気自動車を商品化するには大出力エネルギーを持つ新しいタイプの蓄電池の開発が必要とされている。そこで、近年注目されている蓄電池の内の一つに、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」に着目した。リチウム空気電池とは、リチウム金属と空気を電極として固体、液体、気体の三相界面上で電子のやり取りを行う。特に、空気極は液体と気体が効率よく混ざる導電性多孔質体が良く用いられ、触媒上で効率よく酸化リチウムとリチウムイオンの充放電反応が起こされている。2012 年にナノ多孔質金を用いたリチウム空気電池の論文が Science で発表され、この論文によると 300mAh/g(gold) を示したことでリチウム空気電池は一躍注目を浴びた。その理由としてこのリチウムイオン電池が電気自動車を 160 km 駆動させることが出来るのに対して、この値は同じ電気自動車を 270 km させることが可能で、かつ、100 サイクル充電可能な初めての研究であった。このようにリチウム空気電池は 2030 年に実用化を目指して産学連携をしつつ世界中で研究が進んでおり、本研究プロジェクトは完全電気駆動の自動車時代の到来に基礎研究から貢献を目指す。

リチウムイオンを大幅に上回る理論性能値を持つリチウム空気電池には、(a)理論性能値が出ない、(b)電池としての寿命が圧倒的に短いという問題点がある。(a)については過電圧が高いのが原因の一つであるといわれている。理論的には、 $\text{Li}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{Li} + \text{O}_2$ は 2.96V (v.s.Li) で充放電が出来るが、実際の系では電池材料に 4.0-4.6 V 程度印加して充電を行う必要があり、また、電池材料から放電したときに得られる電圧は 2.3-2.7 V といった具合に電力の出し入れ時にエネルギーのロスが非常に大きいことが知られている。(b)については生成物 Li_2O_2 が絶縁体であるために高い過電圧をかけなければ分解しないのと反応副生成物(Li_2CO_3 , LiOH)が蓄積して充放電反応が停止してしまうということがあげられる。これらの二つの問題を解決するには導電性に優れた高活性触媒と副生成物が発生しない電池セルの開発が必要とされる。これらの問題を解決する指針の確立するため、三相界面反応を円滑に進められる導電性の高いポーラス金属を導入し、新しい蓄電池のモデルの確立を目指した。

本研究では、まず初めにどうすればリチウム空気電池を正常に作動させられるかというところからスタートをした。リチウム空気電池の負極は金属リチウムを用いることが知られているため、本プロジェクトはどのような正極材料が必要なのかリチウム空気電池の正常に必要な基礎的な知見を集めつつ、また、電池セルの設計も同時に行いながら研究を進めた。

<階層高多孔性ナノポーラス金を用いたリチウム空気電池の開発>

まず初めに、金という解析がしやすくモデル化に優れた金属を使用し、基礎研究と電池セルの開発に着手した。リチウム空気電池は図1のようにリチウム金属と空気を電極として固体、液体、気体の三相界面上で電子のやり取りが行われる。このため、空気極は液体と気体が効率よく混ぜることができ、かつ、触媒上で効率よくリチウムイオンの酸化と酸化リチウムの分解の充放電反応を起こすことが可能な導電性多孔質体が良く用いられている。また、多孔質体は充電後に生成される酸化リチウムの貯蔵場所として優れているため多孔質体正極が選ばれている。そこで、導電性に優れた豊富な孔を持つナノポーラス金属を空気極の電極として採用し、図2のように 100 nm の多孔質の中にさらに小さな 10-20 nm の多孔質を作成することでリチウムイオン、酸素、電解質の輸送を円滑にする役割を持つ第一孔と酸化リチウムの保存と分解を円滑に行う役割を持つ第二孔とを使い

分け、階層構造を持ったナノポーラス金電極を作製した。また、水や二酸化炭素など酸素以外の不純物が入らないような電池セルの設計を行い、正常に性能テストができるような実験環境を確立し、リチウム空気電池の動作の理解を目指した。

この材料を正極として次にリチウム空気電池の充放電試験を行った。充電時と放電時の試料について透過電子顕微鏡を用いて観察したところ、図3に示したように充電時に生成された酸化リチウムの膜状物質を確認し、さらに放電後、酸化リチウムが綺麗に分解されている状態が確認できた。図3のように階層構造を持つナノポーラス金は単位重量あたり最大 2300mAh の電気容量を持ち、単位触媒重量あたり電気容量 1500 mAh を維持しながら 100 サイクル以上充放電が出来ることがわかった。また、エネルギー利用効率は最大 80% を超え、エネルギーのロスが非常に少ない正極となった。

今回開発に成功した階層構造を持つナノポーラス金の正極は、高い電気伝導性を維持しながら 2 段階多孔質構造が充放電過程を協奏的に促進していると考えられ、孔サイズの作り分けが極めて重要であることを世界で初めて示した。これによりリチウム空気電池の正極の作製方針が明確になった。また、炭素材料で構成された正極は同様に貴金属触媒を必要としているため、最終的に必要な貴金属量は本ナノポーラス金正極と同量となると考えられる。このことから貴金属触媒コストがほぼ同等でありながら総合的な性能が圧倒的に勝る本階層構造を有するナノポーラス金は、エネルギー利用効率や材料コストにおいて現在多く研究されている貴金属を炭素材料に添加した正極と比べて十分に利用価値が高いと期待される。これらの結果は Scientific Report 誌で発表された。また、現在出願している国内特許にも含まれている内容である。

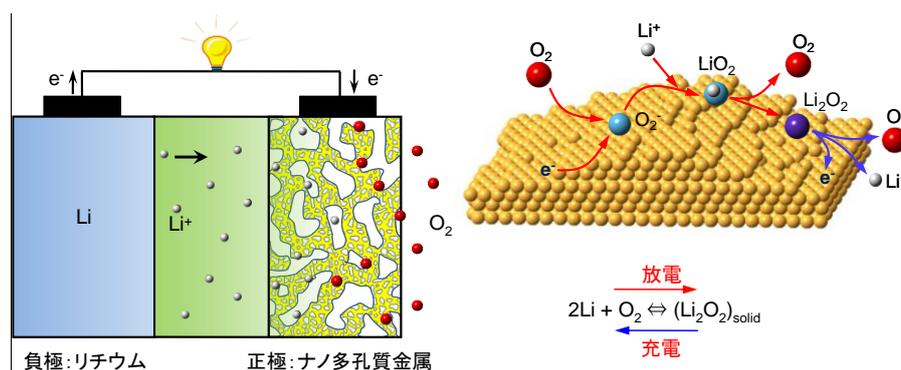
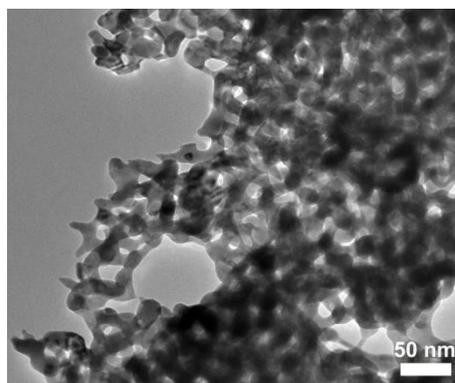
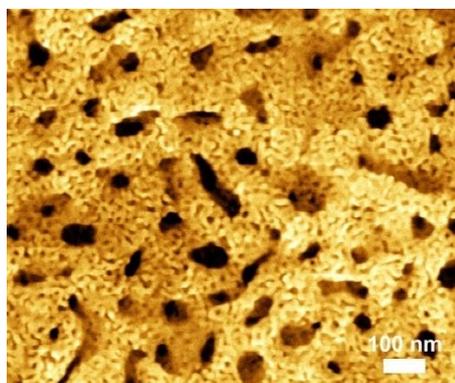


図1. リチウム空気電池の模式図と予想されている反応メカニズム.



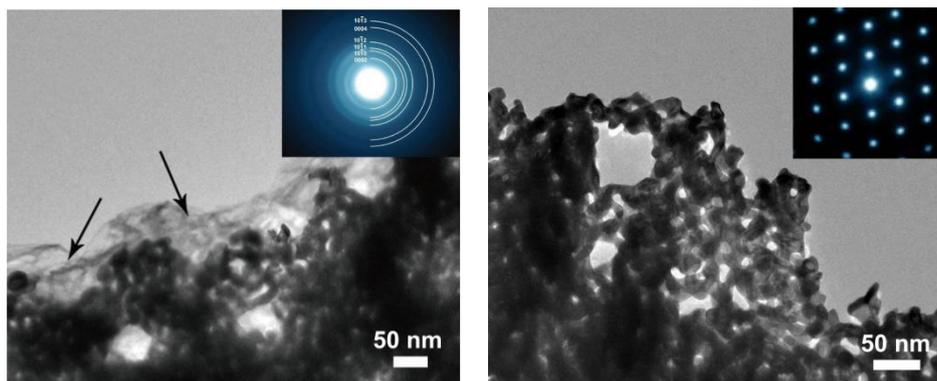


図2 階層ナノ多孔質構造を持ったナノポーラス金電極

(左上) 階層ナノ多孔質構造を持ったナノポーラス金電極の SEM 像。表面構造（起伏等）を観察した。

(右上) 階層ナノ多孔質構造を持ったナノポーラス金電極の TEM 像。10 nm 程度の小さな穴を確認した。

(左下) 階層ナノ多孔質構造を持ったナノポーラス金電極の放電後の TEM 像。膜状の酸化リチウムを確認した。

(右下) 階層ナノ多孔質構造を持ったナノポーラス金電極の充電後の TEM 像。膜状の酸化リチウムが綺麗になくなっているのを確認した。

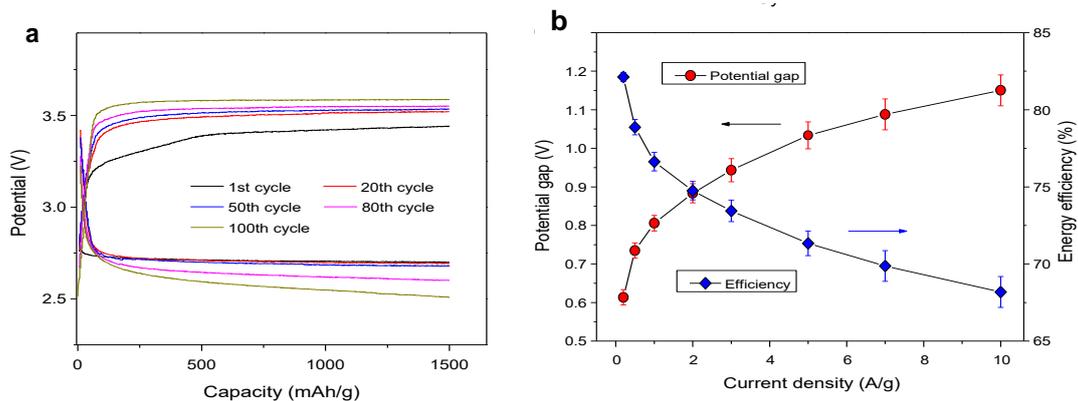


図3 階層ナノ多孔質構造を持ったナノポーラス金電極によるリチウム空気電池の性能試験結果。

(a) 電気容量 1500 mAh/g のときの充放電サイクル特性。

(b) 異なる充放電スピードでのエネルギー利用効率。

<高多孔性ナノポーラスニッケルを用いたリチウム空気電池の開発>

前節に示した通り、上記の研究は高価な金を使用している。そこで、エネルギー高効率運用と広い普及を目指す上で貴金属の使用量を極力減らし、卑金属で同様の性能を出すことを新たに研究対象として設定した。例えば、ナノポーラスニッケルを主体としたリチウム空気電池が作製できれば金を用いるよりずっと安価で実用性が増し、エネルギー分野に大きく貢献できる。卑金属は貴金属に比べて触媒活性や安定性が悪く、使い勝手が悪いことが知られている。しかしながら、コストを考えると貴金属よりも卑金属のほうが好まれるのが常である。そこで、卑金属にいかにより優れた安定性と同時に高い触媒特性を付加するかが科学技術上非常に重要な視点になる。そのような観点で、ナノポーラスニッケルと化学的に安定なグラフェンの組み合わせに着目した。図4にナノポーラスニ

ツケルの構造とナノポーラスニッケルの表面をグラフェン膜で覆っている様子およびラマン分光でのグラフェンの状態を示した。この状態のグラフェン被膜ナノポーラスニッケルを用いてリチウム空気電池の性能を試験したところ、最大電気容量 500 mAh/cm^3 持ち、 280 mAh/cm^3 であるが 100 サイクルの動作した。これらの結果は ChemMatChem 誌で発表された。また、現在出願している国際特許にも含まれている内容である。

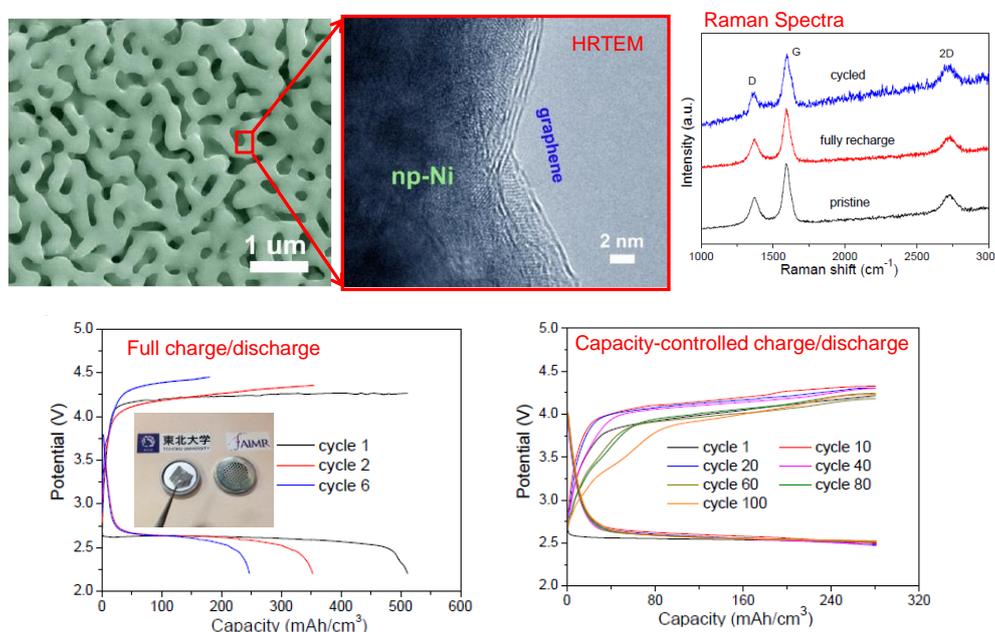


図4 ナノポーラスニッケルを用いたリチウム空気電池。

以上のように、ナノポーラス金属を用いることでリチウム空気電池の動作原理を理解し、電池セルの構築に成功した。

3.2 グラフェンを主体とした金属を使わないリチウム空気電池の開発(東北大学 陳グループ)

<ナノポーラスグラフェンを用いたリチウム空気電池>

3.1では金やニッケルなどの金属を用いて基礎的な現象を理解し、モデル化を通してリチウム空気電池の動作環境の構築を行った。そこで次のステップとして、貴金属や卑金属を問わず金属を極力使用しないリチウム空気電池を作製し、金属を使わずに3.1のリチウム空気電池を再現することを更なる目標とした。つまり、金属を一切使わないリチウム空気電池ができれば卑金属よりもコストが下がり、リチウム空気電池の実用化のブレイクスルーに繋がると期待されているためである。このため、我々は特にグラフェンが持つ高い電気伝導特性、高い過電圧に耐えられる化学的安定性、過酸化リチウムの析出に耐えられる機械強度に着目し、図5に示したようにグラフェンに多孔質構造を持たせ、連続性柔軟性に富んだ新規材料の開発を行った。これにより、他の炭素系材料よりも上記の特性の点で優れたナノポーラス電極になることがわかった。そこで、高い空隙率と大きな表面積を持つナノ多孔質グラフェンを用いてリチウム空気電池の正極電極の開発を行った。

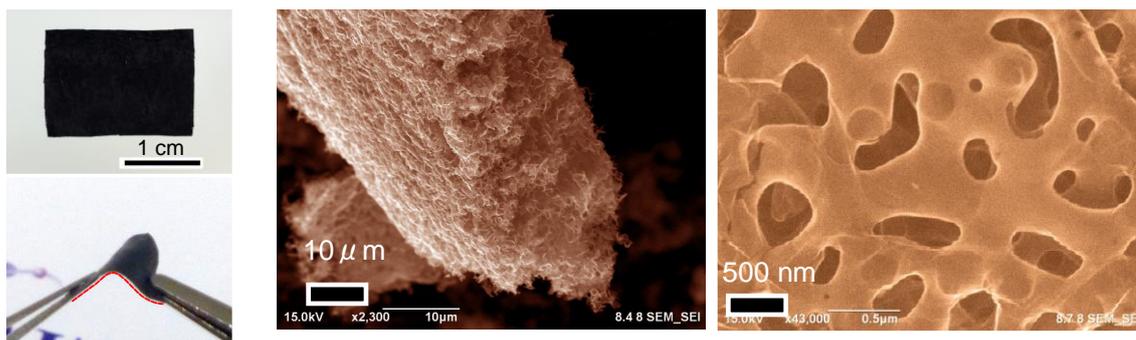


図5. ナノポーラスグラフェンの光学写真と高分解像像.

しかしながら、研究を進めるうちにグラフェンは化学的に安定であるため電極の担体としては非常に優れているが、グラフェン上で化学反応や触媒反応を起こすには向いていないことが明らかとなった。そこで図6のように化学活性を付与するために窒素や硫黄等の原子をドーピングし、電子状態密度を操作しグラフェン上に電荷の偏りを意図的に作り出す必要があった。

この材料を正極として次にリチウム空気電池の充放電試験を行ったところ、図7に示したように 100-300 nm サイズの中空型チューブ形状の孔を持ち、それがリチウムイオン、酸素、電解質の輸送を円滑にする役割と酸化リチウムの保存と分解を円滑に行う役割を担うことが明らかとなった。また、充電時と放電時の試料について走査型電子顕微鏡(SEM)を用いて観察したところ、充電時に生成された酸化リチウムの膜状物質を確認し、さらに放電後、酸化リチウムが綺麗に分解されている状態が確認できた。ナノ多孔質グラフェンは単位重量あたり最大 10000 mAh の電気容量を持ち、単位重量あたり電気容量 1000 mAh 及び 2000 mAh を維持しながら 100 サイクル及び 50 サイクル以上充放電が出来ることがわかりました。また、エネルギー利用効率は最大 65% を超え、他の貴金属を触媒として含んだ炭素材料の 70-80% と比べてもエネルギーのロスが現在報告されている電極としては比較的少ない部類の正極となった。(図8)

今回開発に成功した 3 次元多孔質構造を持つグラフェン正極(空気極)は、高い電気伝導性を持つことから至るところで通電が取れており、リチウム空気電池の寿命を飛躍的に向上させることに成功した例である。また、グラフェンにドーピングされた窒素原子の助けを得てリチウム化合物の分解生成を促進していることを世界で初めて実験的に示した。本研究成果により、導電性の優れた多孔質グラフェンと窒素を組み合わせることにより、金属を一切使用しないリチウム空気電池の正極の作製方針の一つが明確になった。このことから貴金属触媒コストが不要で、かつ、総合的な性能が圧倒的に勝る本ナノ多孔質グラフェンは寿命、エネルギー利用効率や材料コストにおいて、現在多く研究されている貴金属触媒を添加した炭素材料正極と比べて十分に利用価値が高いと期待されています。これらの結果は Advanced Energy Materials 誌で発表された。また、現在出願している国際特許にも含まれている内容である。

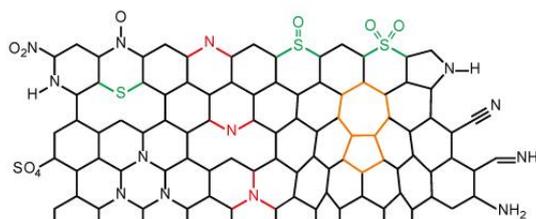


図6. 化学ドーピンググラフェンの予想される化学結合.

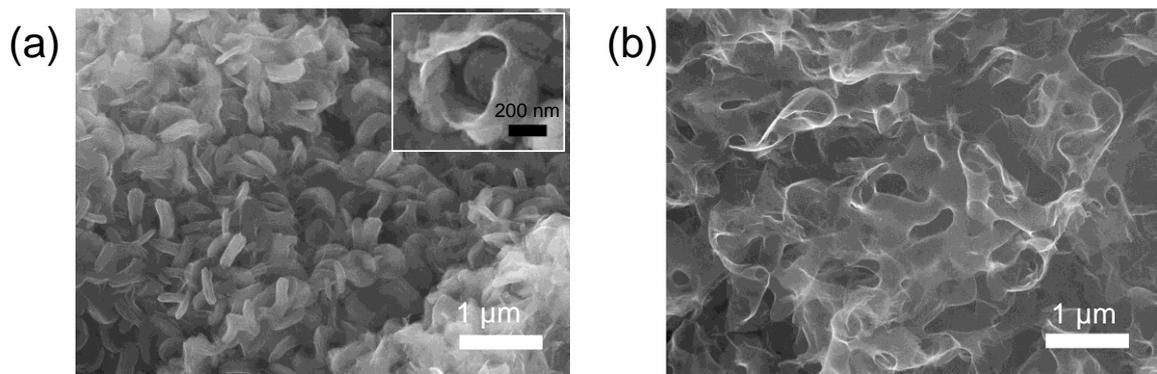


図7 窒素ドーピングしたナノ多孔質グラフェン電極とその構造。(a) 窒素ドーピングしたナノ多孔質グラフェン電極の放電後の TEM 像。膜状の酸化リチウムの存在を確認した。(b) 窒素ドーピングしたナノ多孔質グラフェン電極の充電後の TEM 像。膜状の酸化リチウムが綺麗になくなっているのを確認した。

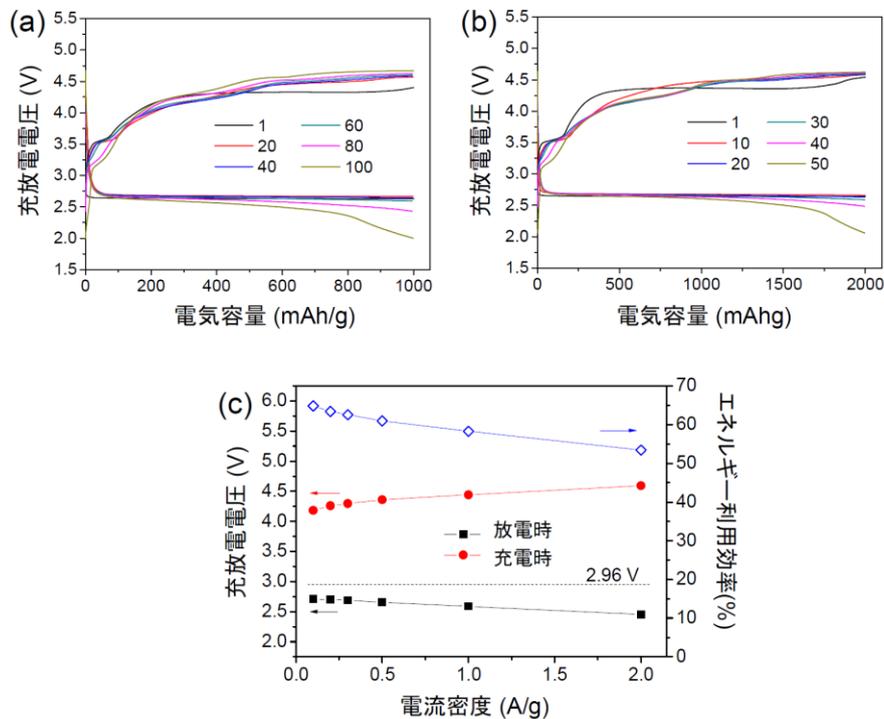


図8 窒素ドーピングしたナノ多孔質グラフェンを用いた電極によるリチウム空気電池の性能試験結果。(a) 電気容量 1000mAh/g のときの充放電サイクル特性。100 回充放電に成功。(b) 電気容量 2000mAh/g のときの充放電サイクル特性。50 回充放電に成功。(c) 異なる充放電スピードでの充放時と充電時の電圧とそのエネルギー利用効率。2.96 V は充放電に係る電圧の理論値。

<酸化ルテニウム/グラフェン複合材を用いたリチウム空気電池>

金属を使用しない広い表面積と良い電気伝導性を持つナノポーラスグラフェンを用いたリチウム空気電池は上述の研究データから二次電池として正常に作動することがわかったが、充電過電圧が 4.5V 必要であり、エネルギー効率が 70%を大きく下回っている状態であった。そこで、過電圧を実用範囲まで減少させてエネルギー高効率利用を引き上げるために、充電過電圧を下げるのに有効とされているルテニウム酸化物をナノポーラスグラフェン上に担持した酸化ルテニウム/ナノポ

ーラスグラフェン複合電極の開発を行った。具体的には、少量のルテニウム系触媒(40wt. %:重量%, <5vol. %:体積%)をナノポーラスグラフェンに添加することでRuO₂ナノ粒子触媒をグラフェンで挟んだ窒素ドーブナノ多孔質グラフェンを正極電極として開発した。このナノ多孔質グラフェン電極も前述と同様に、100–300nm(ナノメートル ナノは10億分の1)の大きさの微細孔を持つため、リチウムイオン、酸素、電解質の輸送が円滑に行われており、図9のように大きな空隙の中に生成物である過酸化リチウムが貯蔵され、さらにその大きな表面積の効果により、過酸化リチウムの分解反応が促進された。この電極を用いて充電した後は、図9のように過酸化リチウムが消失していることが確認でき、放電前の状態(過酸化リチウムの生成・分解の平衡状態)に戻ることが明らかにした。さらに透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて、使用前と50サイクル充放電後のRuO₂ナノ粒子触媒の状態を原子レベルで観察した結果、図9に示すように50サイクル充放電後も、粒子のサイズが変わっておらず、充放電過程で触媒に大きな変化、劣化がないことが確認できた。

次に、この複合電極を用いてリチウム空気電池の充放電の繰返し試験を行った。図10に示すように、RuO₂ナノ粒子をグラフェンで挟んだ窒素ドーブナノ多孔質グラフェンはフル放電したときに電極単位重量あたり最大8300mAhの電気容量を持ち、電極単位重量あたり電気容量2000mAhで固定した場合、100サイクル以上充放電ができることがわかった。また、充放電時の電流密度を変化させる実験を行った結果、従来のリチウム空気電池よりも充電スピードが速く、また72%を超えるエネルギー利用効率が示したことから、本電極材料はエネルギーのロスが少ない正極であることが確認できた。

本研究で開発に成功したナノ多孔質グラフェン電極は、表1に示した最高性能の報告例に示されている充放電電圧と比べて過電圧が0.1–0.2V程度高いものの、高い電気伝導性を維持しながら大きな空隙率と表面積を保持していることから、電気容量とサイクル特性は他の材料と比べると格段に性能が良くなった。例えば、表1に示した各報告例のうち、酸化グラフェンを焼成する手法で作製された多孔質グラフェンにRuO₂ナノ粒子を乗せた場合、充電電圧が3.6Vまで下がり、100サイクル程度の耐久性があるが、電気容量は800mAh/gと小さくなっていることが分かる。このように従来の研究と比べて本研究では、電池の性能指標として重要な過電圧、寿命、および電気容量を同時に達成できる高性能なナノ多孔質グラフェンの開発の指針を明らかとした。これらの結果は Advanced Materials 誌で発表された。また、現在出願している国際特許にも含まれている内容である。

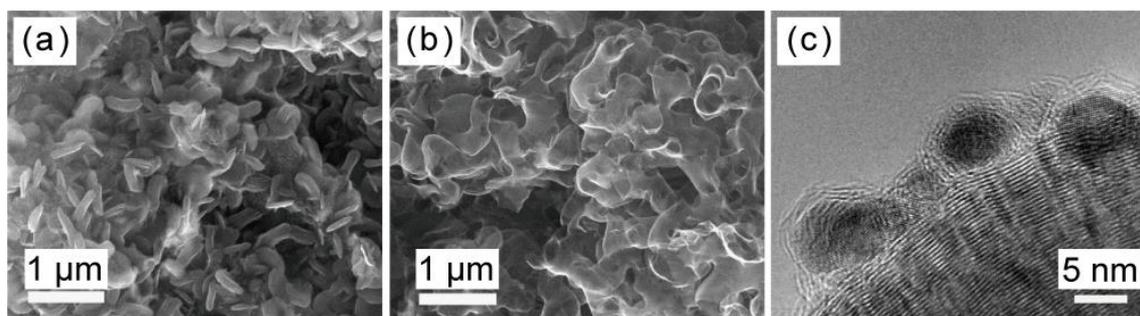


図9 RuO₂ナノ粒子を挟んだナノ多孔質グラフェン電極。(a) RuO₂ナノ粒子をグラフェンで挟んだナノ多孔質グラフェンを電極として用いた50サイクル充電前の走査型電子顕微鏡(SEM)像。円盤状の過酸化リチウムが生成していることが確認できた。(b) RuO₂ナノ粒子をグラフェンで挟んだナノ多孔質グラフェンを電極として用いた50サイクル充電後の走査型電子顕微鏡(SEM)像。(c) 充電試験後のナノ多孔質グラフェン電極の透過型電子顕微鏡(TEM)像。100–300nmの孔サイズを持つ。2–3層のグラフェンに覆われた5nmのRuO₂ナノ粒子が壊れずに存在していることが確認できた。

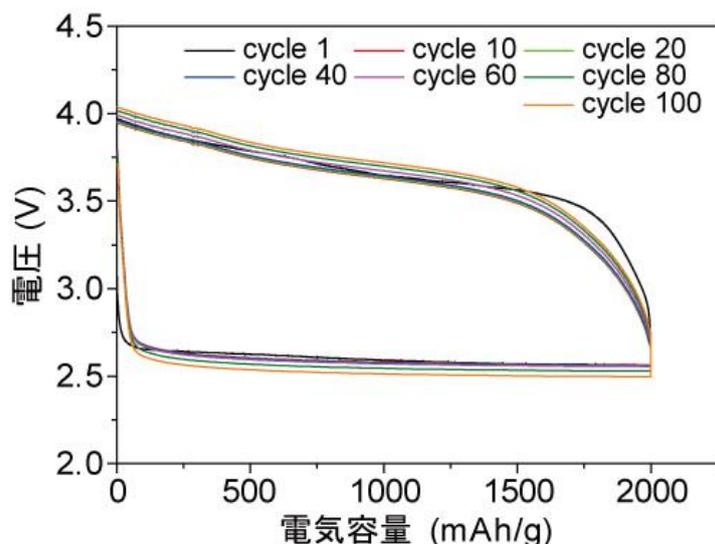


図10 RuO₂ナノ粒子をグラフェンで挟んだ窒素ドーパノ多孔質グラフェン電極を用いたリチウム空気電池の充放電特性の試験結果. 実験条件:1. 0M(モル濃度) LiTFSI/TEGDME(リチウムビス(トリフルオロメタンスルホニル)イミド/トリエチレングリコールジメチルエーテル)、電流密度400mA/g、電気容量2000mAh/g。

	電極材料(正極)	比表面積 (m ² /g)	放電/充電 過電圧(V)	エネルギー 利用効率 (%)	電気容量、寿命
本研究	窒素ドーパノ多孔質 グラフェン	772	2.65/4.55	58	1000mAh/g、100cycles
	RuO ₂ /窒素ドーパノ 多孔質グラフェン	188	2.65/3.7	72	2000mAh/g、100cycle
他者の 報告	多孔質グラフェン	309	2.75/3.8	74	1000mAh/g、20cycles
	RuO ₂ /多孔質グラフ エン	254	2.79/3.6	78	~800mAh/g、100cycles
	PtAu/カーボンブラ ック	—	2.7/3.5	77	2000mAh/g、1cycle
	RuO ₂ /カーボンナノ チューブ	72.7	2.64/3.62	73	~500mAh/g、20cycles

表1 本電極と他の電極(世界最高性能のテストデータ)との性能の違い
質量は触媒を含む電極全体の重さが用いられている。

<パウチ型ナノポーラスグラフェン Li 空気電池の作製>

上記の研究を全て包括し、実用化に向けてリチウム空気電池の大型化を目指した。実用化に向けた性能試験の試金石となる小型パウチ型リチウム空気電池の試作を行った。図11に実際に自作した小型パウチ型リチウム空気電池を示した。セルの全面に空いているのは空気を取り入れるための呼吸孔である。実際に動作を確認した後、詳細な性能テストを行った結果を図12に示した。セル重量あたり 100 mAh の電気容量を持ち、電極重量あたり 1000 mAh を 100 回充放電繰り返せるセル電極の開発に成功した。今後はパウチ型セルの改良をしつつ重量あたりの電気容量を改善していく。

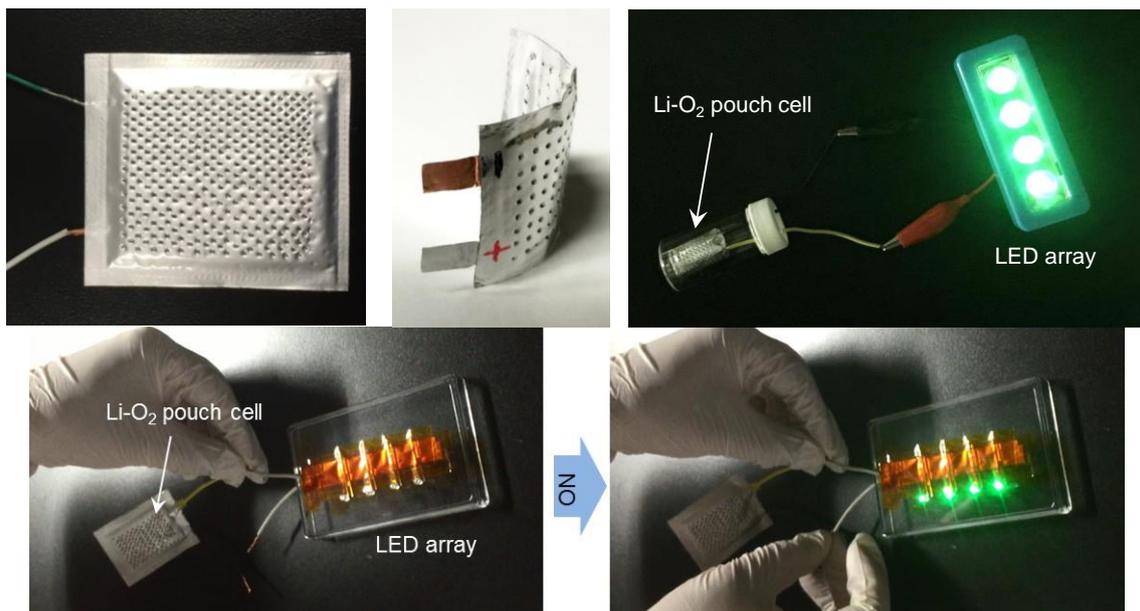


図 1 1 パウチ型リチウム空気電池の動作の様子。

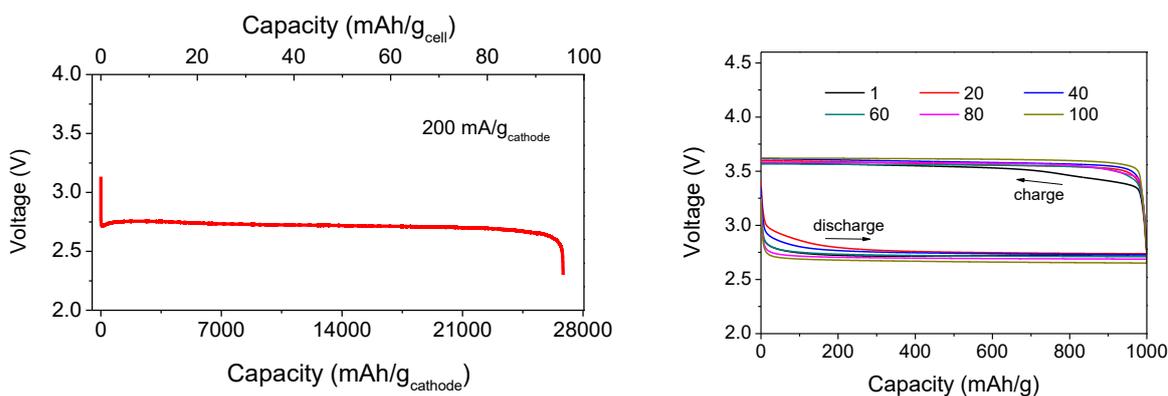


図 1 2 パウチ型リチウム空気電池の性能。

3. 3 マイクロ Li-O₂ 電池の TEM その場観察 (東北大学 陳グループ)

＜リチウム酸化物分解における酸化還元メディエータ TTF の効果とその場観察＞

本研究プロジェクトでは、金やニッケルを用いて分解を試みたのをスタートとし、金属を一切使用しない化学ドーピンググラフェンや酸化物である酸化ルテニウムナノ粒子を用いるなど、様々なアプローチを試みてきた。上記の一連の基礎研究を通してリチウム空気電池のエネルギー利用効率を高めて実用化に繋げるには、いかにして過酸化リチウムを分解するかに尽きることが明らかとなった。しかしながら、いずれも不均一系での化学反応を利用しており、過電圧を大きく減少させることには至らなかった。そこで、酸化還元補助剤であるテトラチアフルバレン (TTF) 分子を用いた均一系での化学反応を試みた。図 1 3 に TTF 補助剤なしと補助剤ありの違いを示したリチウム空気電池の性能の比較と構造の違いを示した。TTF 補助剤が存在することにより、放電過電圧は変わらないが充電過電圧が 0.7V 減少することが明らかとなった。また過酸化リチウムの存在もラマン分広報と電子顕微鏡観察で確認された。このように TTF 補助剤は過酸化リチウムを低い過電圧

で分解することが可能であることが実験的に示すことが出来た。しかしながら、TTF補助剤が実際どのように働いているのかを直接観測した例はなく、赤木グループの理論計算などを除いてほとんど報告例がなかった。そこで、電子顕微鏡を用いてTTF補助剤がどのように過酸化リチウムを分解しているかについて直接観察を行った。図14は金電極の付近で過酸化リチウムが生成・分解していく様子を捉えた電子顕微鏡像である。一般的に、触媒は Li_2O_2 /電極が接着した界面でのみ働くため、界面での接着が外れたときに大きな過電圧が必要と成ることが知られている。その Li_2O_2 /電極の間のギャップを埋めるためにTTF補助剤が電気的に電極と接着していない Li_2O_2 を繋ぎ、絶縁体である過酸化リチウムの分解を促進していると考えられるその場観察像の観察に世界で初めて成功した。

以上、3.1～3.3においてリチウム空気電池の基礎的な知見を集めることから始めて大型化や過電圧を下げる指針を明確に打ち出すことに成功した。

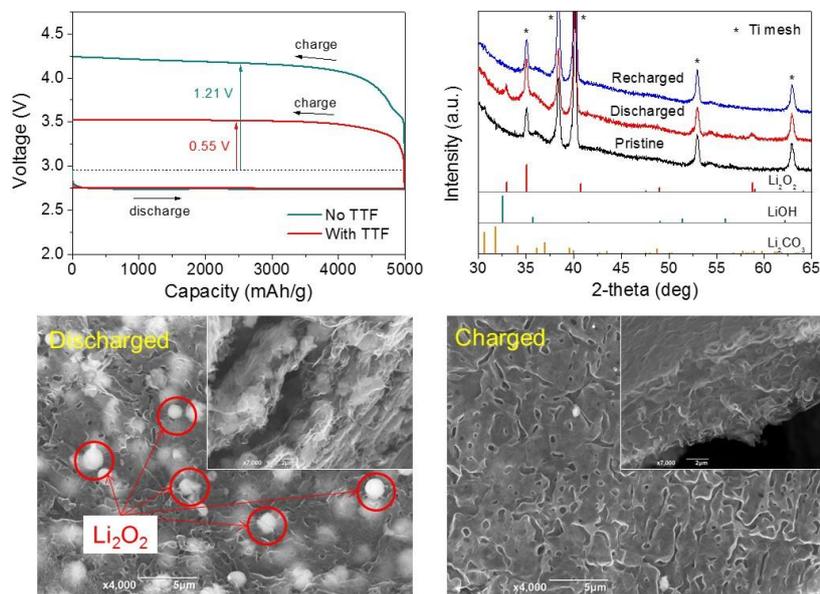


図13 グラフェン空気電池における酸化還元メディエータ TTF の効果。

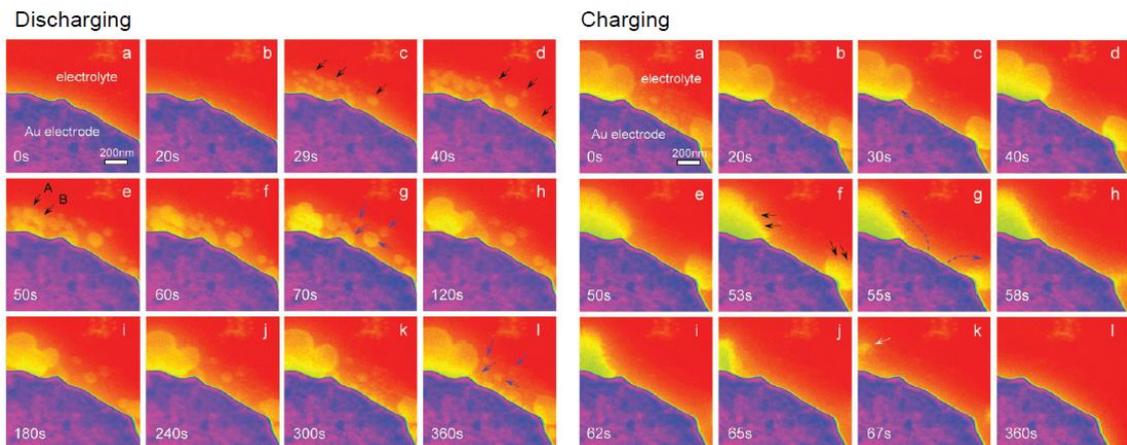


図14 過酸化リチウムが生成・分解過程の直接観察。

3.4 ナノ多孔質材料を用いた相界面上で起こる高効率エネルギー活用実施例（東北大学 陳グループ）

3.1から3.3では相界面上で起こるリチウム空気電池に関して実施した研究例を示したが、3.4では上記で使われたナノポーラス材料を用いて電池とは異なるアプローチでエネルギーの高効率利用を目指した。研究実施例は全て特許申請をしかつ公開資料の原著論文発表に掲載をしている。その中で特にエネルギー高効率を実施している研究成果を図15に示した。一つ目は金属を使用しない水の電気分解用の水素発生電極、および、金属を使用しない燃料電池の酸素還元電極である。伝導特性が優れ、かつ、化学ドーピングしたことによって触媒能力を手に入れたナノポーラスグラフェンを電極として採用したところ、両方の電極反応において白金に迫るほど高効率なエネルギー創生が可能となった。二つ目はナノポーラスグラフェンが太陽光を良く吸収し、図5のように真っ黒になっていることを活用した水の浄化材料である。太陽光をほぼ100%利用できる方法として有名なのが太陽光エネルギーを熱エネルギーに変換することで、熱を上手く多孔質内部に溜め込むことで多孔質内部に捕らわれている水を一気に加熱し蒸発させる材料の開発に成功した。3つ目は伝導特性に優れているナノポーラスグラフェンの表面に、ポリピロロールポリマーを担持したスーパーキャパシタである。ポリピロロールポリマーはグラフェンからの電子移動の補助を受けて高いエネルギー密度を持ったスーパーキャパシタの開発にも成功した。4つ目はナノポーラスグラフェンを酸化することによってバンドギャップを制御した酸化還元ナノポーラスグラフェンを作製し光を検出できる光検出デバイスである。これまで良く使われていた酸化還元グラフェンは細切れの破片を集合させて光捕集を行っていたため、発生した電子は破片間をホッピング伝導しなければならずエネルギーのロスが大きかったが、端から端まで連続に繋がったナノポーラスグラフェンを用いることでエネルギーロスが抑えられたデバイスを実現できた。5つ目はナノポーラスグラフェンの空隙を上手く利用し内部を電解液で満たした3次元トランジスタである。グラフェン表面での電荷移動を良く制御することで2次元グラフェンと比べて面積あたり100倍以上の電気容量を持つ3次元トランジスタの開発に成功した。ここに記したのは本研究プロジェクトで得た成果の一例であり、このほかにも高効率なエネルギーデバイスの開発に成功している。

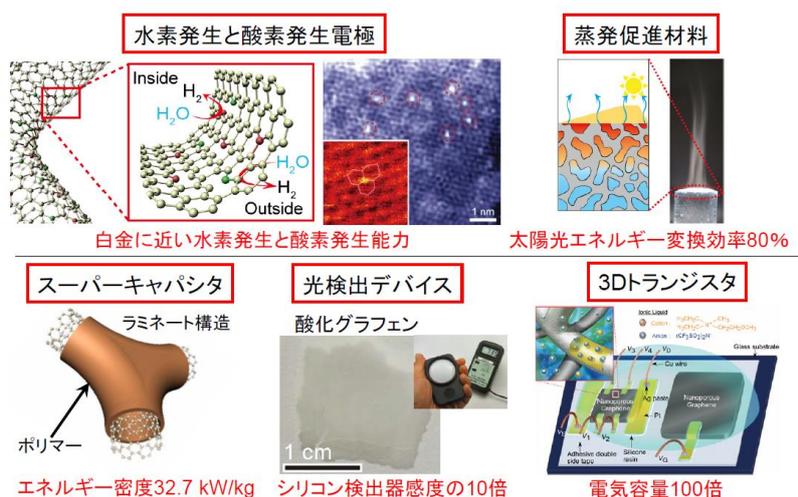


図15 ナノポーラスグラフェンを用いた相界面を活用したエネルギー高効率利用が可能な応用研究例。

3. 5 電解液中のイオン種の自由エネルギー評価のための手法開発と応用 (東北大学 赤木グループ)

電池の動作はマクロな熱力学に支配されており、理論起電力などは標準生成エンタルピーから計算できる。これを微視的に理解するには、イオン種の拡散やリチウム酸化物の生成・分解反応など各素過程における自由エネルギープロファイルの評価が必要となる。そこで、密度汎関数法に基づく第一原理計算と、それによってパラメータ最適化を施した古典分子動力学計算とを組み合わせた手法を開発し、 LiO_2 の生成過程や異なる電解液中でのイオン種の振る舞いの記述を行った。

具体的には、ファンデルワールス相互作用を考慮した密度汎関数 (rev-vdW-DF2) に基づく第一原理計算をリファレンスとして遺伝的アルゴリズムによってパラメータを最適化し、アンブレラサンプリングなどの熱力学的評価法を用いて各状態間の各種の自由エネルギー差を評価した。

有機溶媒である DMSO 液中とイオン液体である EMI-TFSI 液中での Li^+ 、 O_2^- の移動度を比較したところ、DMSO 中の方が顕著に高く、EMI-TFSI 中では溶媒和の強さに由来して各イオンの有効半径が大きくなるのがネックとなっていた。方、最終的なリチウム酸化物 (Li_2O_2) に先立って形成される LiO_2 クラスターの成長も DMSO の方が速く、動力的な観点からは放電過程では DMSO の方が EMI-TFSI よりも電解液として適していることが裏付けられた (図 1 6)。

また特筆すべき知見として、リチウム酸化物は充電に伴う分解によって必ずしも Li^+ まで戻らず、一部は Li_3O_2^+ (図 1 7) のような微細な酸化物クラスターとして残存することを示唆する結果がえられた。 Li_3O_2^+ が蓄積した状態で放電サイクルが始まると、同じサイズのリチウム酸化物に成長するまでの電子の受け取り量が前回よりも減るため蓄電容量の低下を引き起こす。これを避けるには、 Li_3O_2^+ を Li^+ と O_2 まで分解するのを助ける工夫が不可欠となる。これが事項の TTF のレドックスメディエーターとしての役割を解明するうえで重要な鍵となった。放電時に生成したリチウム酸化物が充電時に Li^+ と O_2 にまで分解されるという従来の素朴な「常識」が成り立たないことはリチウム空気電池を改良する上での盲点であろう。

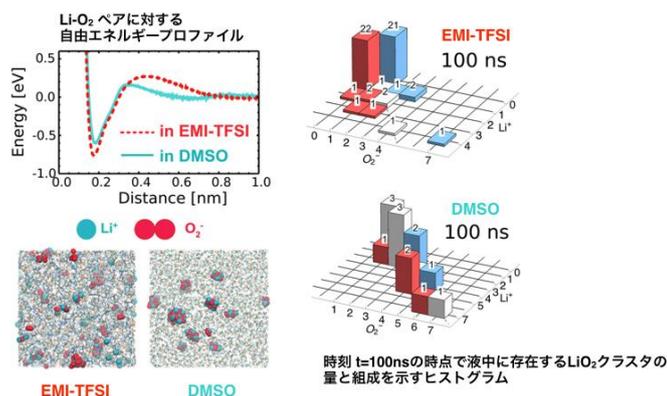


図 1 6 DMSO 液と EMI-TFSI 液における LiO_2 クラスターの成長モードの違い

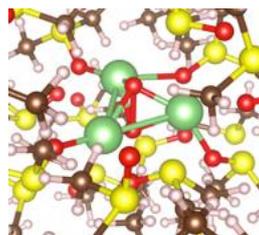


図 1 7 Li_2O_2 を完全に酸化分解する妨げとなる Li_3O_2^+ クラスタの発見

3. 6 TTF 分子をレドックスメディエーターとするリチウム酸化物の酸化分解機構の理論的解明 (東北大学 赤木グループ)

リチウム空気電池の正極(陽極)と電解液との界面では、 $2\text{Li} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_2\text{O}_2$ のように 3 つの相を行き来する反応(放電時は右向き、充電時は左向き)が起こっている。この正極(陽極)の近くで生成される Li_2O_2 を充電時にどれだけスムーズに Li^+ と O_2 に酸化分解できるかが、リチウム空気電池のエネルギー効率とサイクル寿命を向上させる鍵となる。しかし、 Li_2O_2 と正極(陽極)の接触はもろく、充電に伴って電極から剥がれてバラバラになる様子が実験グループによる TEM 観察で確かめられている。一方、TTF の添加によって電極からはがれた Li_2O_2 の酸化分解が促されてサイクル寿命が著しく改善される。そこで、TTF 分子がどこでどのようにレドックスメディエーターの働きを担っているのかを明らかにするために、密度汎関数法に基づく第一原理分子動力学シミュレーションを用いた解析を行った。

具体的には、DMSO 液中に 1 分子の TTF^+ (または O_2) と 1 個の Li_3O_2^+ クラスタ(または Li_2O_2 クラスタ)を挿入した系を用意し、PBE96 汎関数を用いた分子動力学計算によって構造緩和とサンプリングを行った。HSE06 ハイブリッド汎関数による計算を併用して電子状態の記述に問題を生じていないか適宜チェックしつつ、50 ps 以上緩和させた後 Bader Charge Analysis を行った。バルクやナノサイズの Li_2O_2 ではなく最小のクラスタを選んだのは、サイズが小さくなるほど酸化(電子の引き抜き)が難しくなるからである。

計算ではまず、 Li_2O_2 との接触を失った後の正極(陽極)が $\text{O}_2^- \rightarrow \text{O}_2$ や $\text{TTF} \rightarrow \text{TTF}^+$ といった酸化反応を、溶媒である DMSO 分子へのダメージ(電荷の出入り)を避けつつ行うことができることを確認した。次に、DMSO 液中で種々の Li_2O_2 クラスタに O_2 を近づけたところ、 Li_3O_2^+ 以外のものは LiO_2 を経て Li^+ と O_2^- に酸化分解された。一方、 TTF^+ は Li_3O_2^+ を含むすべての Li 酸化物クラスタを酸化分解できることが明らかになった。これらのエネルギー準位を整理すると、図 1 8 のような電子授受関係が成立する。これにより、正極(陽極)から剥がれた Li_2O_2 の大半は O_2 によって Li^+ と O_2^- に分解される中で、副生成物として生じる Li_3O_2^+ の分解を TTF^+ が引き受けることでエネルギー効率の向上(過電圧の低減)とサイクル寿命の改善(充電容量の維持)が実現しているものと考えられる(図 1 9)。

こうして金電極と DMSO 液からなる系では TTF がレドックスメディエーターとして働くことが分かった。DMSO に囲まれた環境でなければ TTF はこのような働きを示さなかったことは特筆すべきである。この知見は、ナノポーラスグラフェンを含む炭素電極系で有用な酸化還元補助剤の候補物質の探索にも役立てることができると期待される。

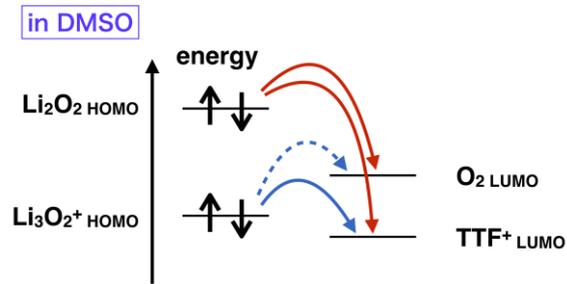


図 1 8 DMSO 液中での Li_3O_2^+ クラスタ・ Li_2O_2 クラスタのエネルギー準位と、 O_2 ・ TTF^+ 分子とのエネルギー準位の並びを比較し、電子の授受の可否を記したもの。

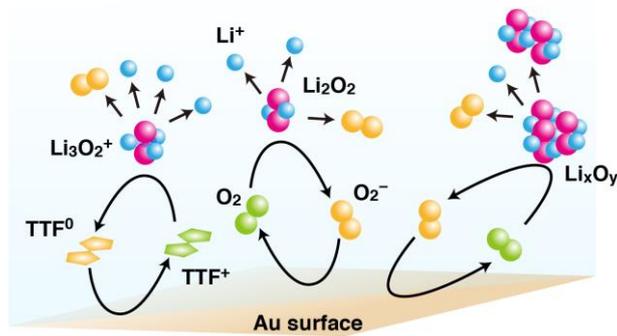


図 1 9 TTF がレドックスメディエーターとして働く様子を示す模式図。

4. 7 ナノポーラスグラフェンベースの準固体電解質 Li-O₂ 電池の開発(東北大学 陳グループ)

ナノポーラスグラフェンベースのLi-O₂空気電池の研究過程において、3つの課題が明らかとなった。①ナノポーラスグラフェンの積載重量を増やすことによる比エネルギー・容量の増加②過電圧を減らすことによるエネルギー効率化③大きなサイズの電池を開発することによる総電気容量の増加である。これらの課題を克服するため、追加支援期間ではLi-O₂電池に適した準固体電解質の開発に取り組んだ。構成図を図20に示す。

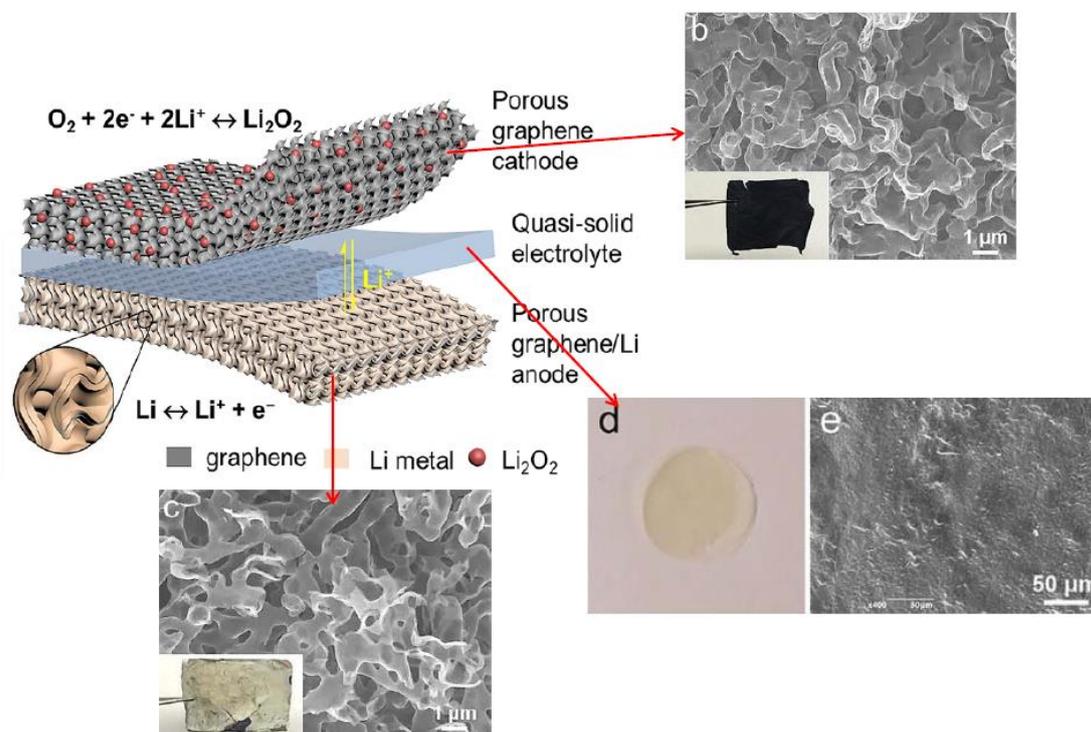


図20 ナノポーラスグラフェンベースの準固体電解質 Li-O₂ 電池の概要

負極にはLi融液にナノポーラスグラフェンを浸して染みこませたナノポーラスグラフェン-Li複合材料を使用した。図21にLi融液に染みこませた前と後の図をしめす。ナノポーラスグラフェン特有の中空ポーラス構造を維持したまま、その表面にLiが覆っていることがわかる。これによってLiの重量を低減することができたと同時に、繰り返し使用で発生するLiデンドライトを抑制することに成功した。

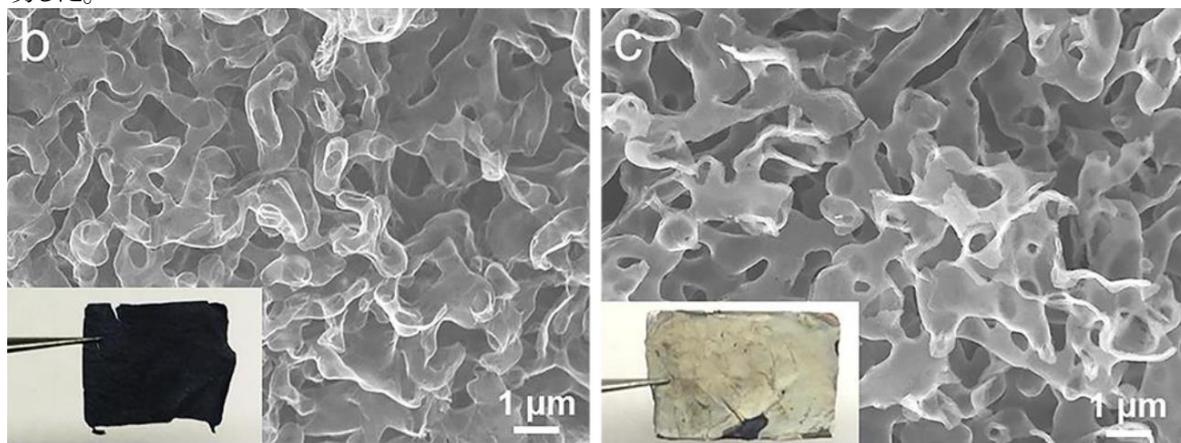


図21 ナノポーラスグラフェン-Li 負極 (左)Li融液に染みこませた前 (右)染みこませた後

準固体電解質にはゲルポリマー電解質(Gel polymer electrolyte (GPE))を使用した。PVDF-HFP copolymer にアセトンとシリカ粉末とまぜてゲル状にし、TTF を加えた 1 M LiClO₄-DMSO 電解液に浸して作製した。ゲルの遮蔽効果によって、リチウム負極の保護層として機能することがわかった。図22にリチウム金属に GPE を被膜した場合の効果について示す。被膜なしの場合、リチウム金属は空气中で 10 秒後には黒くなってしまいが、GPE で被膜すると 5 時間後でも白さを保っており、TTF 添加してもその効果が持続していた。

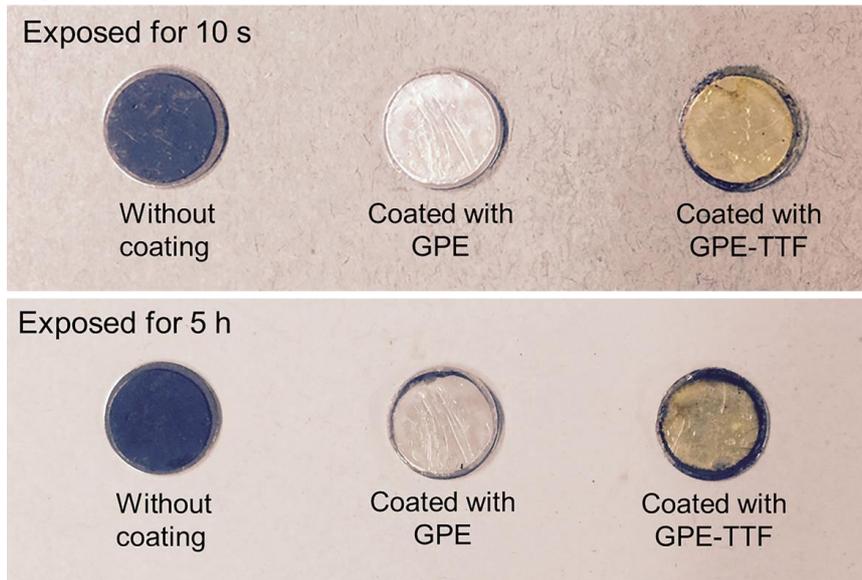


図22 リチウム金属に GPE を被膜した場合の効果 (上) 空气中で5秒間暴露 (下) 空气中で5時間暴露した場合の外観の変化

小型のポーチセルでの性能評価を図23に示す。どの電流密度でも同様な充放電曲線であり、100 サイクルまで劣化せずに動作し、過電圧も液体電解質を用いた場合の結果(図13)並みに低くなっていた。エネルギー効率は 78%に達し、液体タイプの電解質(77%)よりも改善した。

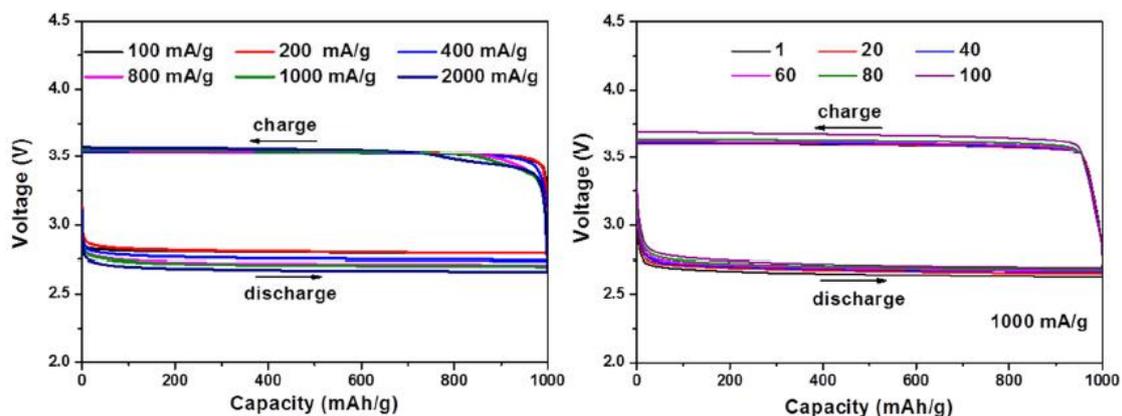


図23 ナノポーラスグラフェンベースの準固体電解質 Li-O₂ 電池の小型のポーチセルでの性能評価

現行のリチウム電池の重量あたりと体積あたりのエネルギー密度の比較を図24に示す。重量あたりのエネルギー密度ではケース込みの重量で勝っており、ケースの重さを除くとどちらも勝っていた。つまり、パッケージの重さを低減して最適化すると、現行のリチウム電池を超えた空気電池の開発が見込まれる。また、大面積化も可能であり、A5サイズのデバイスを作製し、そのサイクル特性が良好であることを確認した。

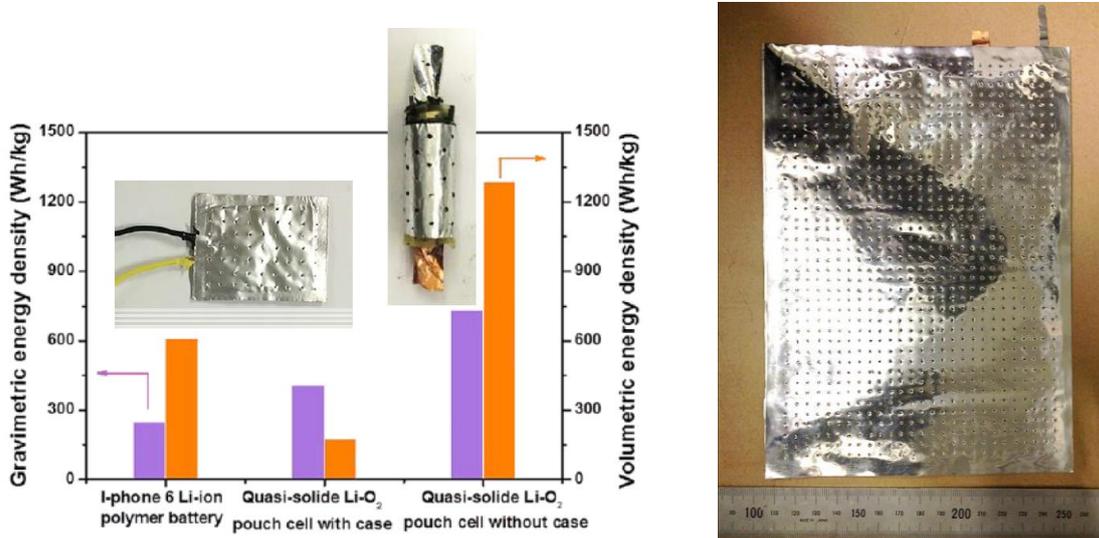


図24 (左) ナノポーラスグラフェンベースの準固体電解質 Li-O₂ 電池と現行のリチウム電池との比較 (右) A5 サイズの試作品

§ 4 成果発表等

(1)原著論文発表 (国内(和文)誌 0件、国際(欧文)誌 58件)

1. 著者、論文タイトル、掲載誌 巻、号、発行年

1. 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* 3, 1052 (2012).
2. 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* 11, 775-780 (2012). [ISI highly cited paper]
3. 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* 52, 1-5 (2013).
4. 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* 7, 4595-4600 (2013).
5. 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* 3, 1220-1230, (2013).
6. 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" *Journal of Materials Chemistry A* 1, 9202-9207, (2013).
7. 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*, 3, 857-863 (2013).
8. Y. Hou, L. Chen, L. Zhang, J. Kang, T. Fujita, J. Jiang, M. W. Chen, Ultrahigh capacitance of nanoporous metal enhanced conductive polymer pseudocapacitors, *Journal of Power Sources* 225, 304-310 (2013). [ISI highly cited paper]
9. 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* 3, 851-856 (2013).
10. 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* 23, 4156-4162 (2013).
11. Y. Hou, L. Zhang, L. Y. Chen, A. Hirata, M. W. Chen, Raman Characterization of Pseudocapacitive Behavior of Polypyrrole on Nanoporous Gold, *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, 3523-3528 (2014).
12. Zelang Jian, Pan Liu, Fujun Li, Mingwei Chen and Haoshen Zhou, Monodispersed hierarchical Co₃O₄ spheres intertwined with carbon nanotubes for use as anode materials in sodium-ion

- batteries, *Journal of Materials Chemistry A* 2, 13805–13809 (2014).
13. Shaohua Guo, Haijun Yu, Zelang Jian, Pan Liu, Yanbei Zhu, Xianwei Guo, Mingwei Chen, Masayoshi Ishida, and Haoshen Zhou, High-Capacity, Low-Cost Layered Sodium Manganese Oxide Material as Cathode for Sodium-Ion Batteries, *ChemSusChem* 7, 2115-2121 (2014).
 14. 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* 53, 442–446 (2014). [ISI Highly Cited Paper]
 15. 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* 26, 269–272 (2014). [ISI highly cited paper]
 16. 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* 247, 896–905 (2014).
 17. 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* 26, 1289–1294 (2014).
 18. 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* 26, 3100–3104 (2014). [ISI Highly Cited Paper]
 19. T. Fujita, T. Tokunaga, L. Zhang, D. Li, L. Y. Chen, S. Arai, Y. Yamamoto, A. Hirata, N. Tanaka, Y. Ding, M. W. Chen, Atomic Observation of Catalysis-Induced Nanopore Coarsening of Nanoporous Gold, *Nano letters* 14, 1172–1177 (2014).
 20. H.-J. Qiu, Yoshikazu Ito, Mingwei Chen, “Hierarchical nanoporous nickel alloy as three-dimensional electrodes for high-efficiency energy storage”, *Scripta Materialia* 89, 69–75 (2014).
 21. 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* 2, 8448–8455 (2014).
 22. 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*, 4, 1301809 (2014).
 23. ©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* 126, 4922–4926 (2014). [Hot Paper]
 24. 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* 26, 4145–4150

(2014). [ISI Highly Cited Paper]

25. H. Chang, J. L. Kang, L. Y. Chen, J. Wang, K. Ohmura, N. Chen, T. Fujita, H. Wu, M. W. Chen, Low-temperature solution-processable Ni(OH)₂ ultrathin nanosheet/N-graphene nanohybrids for high-performance supercapacitor electrodes, *Nanoscale* 6, 5960 (2014).
26. Y. Hou, L. Chen, P. Liu, J. Kang, T. Fujita, M. W. Chen, Nanoporous Metal Based Flexible Asymmetric Pseudocapacitors, *Journal of Materials Chemistry A* 2, 20910 (2014).
27. T. Fujita, T. Tokunaga, L Zhang, D. W. Li, L.Y. Chen, S. Arai, Y. Yamamoto, A. Hirata, N. Tanaka, Y. Ding, and M.W. Chen, Atomic Observation of Catalysis-Induced Nanopore Coarsening of Nanoporous Gold, *Nano Letters* 14, 1172 (2014).
28. H. J. Qiu, A. Ito, M. W. Chen, Hierarchical nanoporous nickel alloy as three-dimensional electrodes for high-efficiency energy storage, *Scripta Materialia* 89, 69-72 (2014).
29. Y. W. Tan, P. Liu, L. Y. Chen, W. T. Cong, Y. Ito, J. H. Han, X. W. Guo, Z. Tang, T. Fujita, A. Hirata, M. W. Chen, Monolayer MoS₂ films supported by three-dimensional nanoporous metals for high efficiency electro-catalytic hydrogen production, *Advanced Materials* 26, 8023-8028 (2014).
30. T. Fujita, Y. Ito, Y. W. Tan, H. Yamaguchi, D. Hojo, A. Hirata, D. Voiry, M. Chhowalla, M. W. Chen Chemically exfoliated ReS₂ nanosheets, *Nanoscale*, 6, 12458 (2014).
31. L. Y. Chen, X. W. Guo, J. H. Han, P. Liu, X. D. Xu, A. Hirata, M. W. Chen, Nanoporous metal/oxide hybrid materials for rechargeable lithium-oxygen batteries, *J. Mater. Chem. A*, 3, 3620-3626 (2015).
32. J. Han, YC Lin, L Chen, YC Tsai, Y Ito, X Guo, A Hirata, T Fujita, M Esashi, T. Gessner, M. W. Chen, "On-Chip Micro-Pseudocapacitors for Ultrahigh Energy and Power Delivery", *Advanced Science* 2, 1500067, (2015).
33. ©Y. Ito, W. Cong, T. Fujita, Z. Tang, and M.W. Chen, "High Catalytic Activity of Nitrogen and Sulfur Co-Doped Nanoporous Graphene in the Hydrogen Evolution Reaction", *Angew. Chem. Int. Ed.* 54, 2131-2136, (2015). [ISI Highly Cited Paper]
34. S Guo, H Yu, P Liu, Y Ren, T Zhang, M Chen, M Ishida, H. S. Zhou, "High-performance symmetric sodium-ion batteries using a new, bipolar O₃-type material, Na_{0.8}Ni_{0.4}Ti_{0.6}O₂", *Energy & Environmental Science* 8, 1237-1244, (2015).
35. H-J Qiu, JQ Wang, P Liu, Y Wang, MW Chen, "Hierarchical nanoporous metal/metal-oxide composite by dealloying metallic glass for high-performance energy storage", *Corrosion Science* 96, 196-202, (2015).
36. S. Guo, P. Liu, H. Yu, Y. Zhu, M. W. Chen, M. Ishida, H. S. Zhou, "A Layered P₂-and O₃-Type Composite as a High-Energy Cathode for Rechargeable Sodium-Ion Batteries", *Angewandte Chemie International Edition* 127, 5992-5997, (2015).
37. H.-J. Qiu, X. Shen, J. Q. Wang, A. Hirata, T. Fujita, Y. Wang, and M. W. Chen, "Aligned

- nanoporous Pt-Cu bimetallic microwires with high catalytic activity toward methanol electrooxidation”, *ACS Catalysis*, 5, 3779–3785, (2015).
38. J. L. Kang, A. Hirata, L. Y. Chen, S. Zhu, T. Fujita, M. W. Chen, “Extraordinary supercapacitor performance of a multicomponent and mixed-valence oxyhydroxide, *Angewandte Chemie International Edition*”, 127, 8218–8222, (2015).
 39. Y. Ito, Y. Tanabe, J. Han, T. Fujita, K. Tanigaki, M. W. Chen, “Multifunctional porous graphene for high-efficiency steam generation by heat localization”, *Advanced Materials*, 27, 4302–4307, (2015).
 40. ©X. W. Guo, P. Liu, J. H. Han, Y. Ito, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen, “3D Nanoporous Nitrogen Doped Graphene with Encapsulated RuO₂ Nanoparticles for Li-O₂ Batteries”, *Advanced Materials* 27, 6137 (2015).
 41. H.-J. Qiu, Y. Ito, W. T. Cong, Y. W. Tan, P. Liu, A. Hirata, T. Fujita, Z. Tang, M. W. Chen, “Exceptional catalysis and stability of single-atom metal catalysts anchored to nanoporous graphene towards electrochemical hydrogen production”, *Angewandte Chemie International Edition* 54, 14031 (2015). [Hot Paper]
 42. P. Liu, P. F. Guan, A. Hirata, L. Zhang, L. Chen, Y. Wen, Y. Ding, T. Fujita, J. Erlebacher, M. W. Chen, “Visualizing under-coordinated surface atoms on 3D nanoporous gold catalysts”, *Advanced Materials* 28, 1753–1759 (2015).
 43. Sunho. Jung, Filippo Federici Canova and Kazuto Akagi, “Characteristics of Lithium Ions and Superoxide Anions in EMI-TFSI and Dimethyl Sulfoxide.” *Journal of Physical Chemistry A*, 120, 364–371 (2016).
 44. Y. W. Tan, H. Wang, P. Liu, Y. H. Shen, C. Cheng, A. Hirata, T. Fujita, Z. Tang, M. W. Chen, “Versatile nanoporous bimetallic phosphides towards electrochemical water splitting” *Energy & Environmental Science* 9, 2257–2261 (2016).
 45. H. Kashani, L. Y. Chen, Y. Ito, J. H. Han, A. Hirata, M. W. Chen, “Bicontinuous Nanotubular graphene-polypyrrole hybrid for high performance flexible supercapacitors”, *Nano Energy*, 19, 391–400 (2016).
 46. Y. Ito, W. Zhang, J. Li, H. X. Chang, P. Liu, T. Fujita, Y. W. Tan, F. Yan, M. W. Chen, “Three-dimensional bicontinuous nanoporous reduced graphene oxide for highly sensitive photodetectors”, *Advanced Functional Materials*, 26, 1271–1277 (2016).
 47. J. H. Han, X. W. Guo, Y. Ito, P. Liu, D. Hojo, T. Aida, A. Hirata, T. Fujita, T. Adschiri, H. Zhou, and M. W. Chen, “Effect of chemical doping on cathodic performance of nanoporous graphene for Li-O₂ batteries”, *Advanced Energy Materials*, 6, 1501870 (2016).
 48. X. W. Guo, J. H. Han, P. Liu, Y. Ito, A. Hirata, M. W. Chen, “Graphene@ Nanoporous Nickel Cathode for Li-O₂ Batteries” *ChemNanoMat* 2, 176–181 (2016).
 49. Y. W. Tan, H. Wang, P. Liu, C. Cheng, F. Zhu, A. Hirata, M. W. Chen, “3D Nanoporous Metal Phosphides toward High-Efficiency Electrochemical Hydrogen Production” *Advanced*

Materials 28, 2951–2955 (2016).

50. Y. Hou, L. Y. Chen, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen, “Non-aqueous nanoporous gold based supercapacitors with high specific energy” *Scripta Materialia* 116, 76–81 (2016).
51. A. Hirata, S. Kohara, T. Asada, M. Arao, C. Yogi, H. Imai, Y. W. Tan, T. Fujita, M. W. Chen, “Atomic-scale disproportionation in amorphous silicon monoxide” *Nature Communications* 7 11591 (2016).
52. Z. Q. Wang, S. C. Ning, T. Fujita, A. Hirata, M. W. Chen, “Unveiling Three-Dimensional Stacking Sequences of 1T Phase MoS₂ Monolayers by Electron Diffraction” *ACS Nano* 10, 10308–10316 (2016).
53. Y. Tanabe, Y. Ito, K. Sugawara, D. Hoko, M. Koshino, T. Fujita, T. Aida, X. D. Xu, K. K. Huynh, H. Shimotani, T. Adschiri, T. Takahashi, K. Tanigaki, H. Aoki, M. W. Chen, “Electric Properties of Dirac Fermions Captured into 3D Nanoporous Graphene Networks” *Advanced Materials* 28, 10304–10310 (2016).
54. H. -J. Qiu, L. Y. Chen, Y. Ito, J. L. Kang, X. W. Guo, P. Liu, H. Kashani, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen, “An ultrahigh volumetric capacitance of squeezable three-dimensional bicontinuous nanoporous graphene” *Nanoscale* 8, 18551–18557 (2016).
55. H. Li, Y. W. Tan, P. Liu, C. G. Gio, M. Luo, J. H. Han, T. Q. Lin, F. Q. Huang, M. W. Chen, “Atomic-Sized Pores Enhanced Electrocatalysis of TaS₂ Nanosheets for Hydrogen Evolution” *Advanced Materials* 28, 8945–8949 (2016).
56. Y. Ito, Y. H. Shen, D. Hojo, Y. Itagaki, T. Fujita, L. H. Chen, T. Aida, Z. Tang, T. Adschiri, M. W. Chen, “Correlation between Chemical Dopants and Topological Defects in Catalytically Active Nanoporous Graphene” *Advanced Materials* 28, 10644–10651 (2016).
57. J. H. Han, G. Huang, Y. Ito, X. W. Guo, T. Fujita, P. Liu, A. Hirata, M. W. Chen, “Full Performance Nanoporous Graphene Based Li–O₂ Batteries through Solution Phase Oxygen Reduction and Redox-Additive Mediated Li₂O₂ Oxidation” *Advanced Energy Materials* 7, 1601933 (2017).
58. B. Guo, K. Yu, H. L. Li, R. J. Qi, Y. Y. Zhang, H. L. Song, Z. Tang, Z. Q. Zhu, M. W. Chen, “Coral-shaped MoS₂ Decorated with Graphene Quantum Dots Performed as a Highly Active Electrocatalyst for Hydrogen Evolution Reaction” *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, 3653–3660 (2017).
59. Y. W. Tan, F. Zhu, H. Wang, Y. Tian, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen, Noble-Metal-Free Metallic Glass as a Highly Active and Stable Bifunctional Electrocatalyst for Water Splitting, *Advanced Materials Interface* 4, 1601086 (2017).
60. C. Cheng, K. M. Reddy, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen, “Structure and mechanical properties of boron-rich boron carbides” *Journal of the European Ceramic Society* 37, 4514–4523 (2017).
61. F. D’Apuzzo, A. R. Piacenti, F. Giorgianni, M. Autore, M. C. Guidi, A. Marcelli, U. Schade,

- Y. Ito, M. W. Chen, S. Lupi, “Terahertz and mid-infrared plasmons in three-dimensional nanoporous graphene” *Nature Communications* 8, 14885 (2017).
62. W. Jiao, P. Liu, H. J. Lin, W. Zhou, T. Fujita, A. Hirata, H. W. Li, M. W. Chen, “Tunable Nanoporous Metallic Glasses Fabricated by Selective Phase Dissolution and Passivation for Ultrafast Hydrogen Uptake” *Chemistry of Materials* 29, 4478-4483 (2017).
 63. Z. Q. Wang, Y. H. Shen, S. C. Ning, Y. Ito, P. Liu, Z. Tang, T. Fujita, A. Hirata, M. W. Chen, “Chemical Selectivity at Grain Boundary Dislocations in Monolayer $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ Transition Metal Dichalcogenides” *ACS Applied Materials & Interfaces* 9, 29438-29444 (2017).
 64. C. C. Yang, J. H. Han, P. Liu, C. Hou, G. Huang, T. Fujita, A. Hirata, M. W. Chen, “Direct Observations of the Formation and Redox-Mediator-Assisted Decomposition of Li_2O_2 in a Liquid-Cell Li-O₂ Microbattery by Scanning Transmission Electron Microscopy” *Advanced Materials* 136, 202-214 (2017).
 65. Z. L. Wang, S. C. Ning, P. Liu, Y. Ding, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen, “Tuning Surface Structure of 3D Nanoporous Gold by Surfactant-Free Electrochemical Potential Cycling” *Advanced Materials* 29, 1703601 (2017).
 66. Z. L. Wang, P. Liu, J. H. Han, C. Cheng, S. C. Ning, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen, “Engineering the internal surfaces of three-dimensional nanoporous catalysts by surfactant-modified dealloying” *Nature Communications* 8, 1066 (2017).
 67. L. Zhen, L. Cheng, H. H. Han, F. Zhang, P. Liu, H. Wang, Z. Wang, C. Cheng, L. H. Chen, A. Hirata, T. Fujita, J. Erlebacher, M. W. Chen, “Three-dimensional Bicontinuous Nanoporous Materials by Vapor Phase Dealloying” *Nature Communications* 9, 276 (2018).
 68. Y. Ito, Y. Tanabe, K. Sugawara, M. Koshino, T. Takahashi, K. Tanigaki, H. Aoki, M. W. Chen, “Three-dimensional porous graphene networks expand graphene-based electronic device applications” *Physical Chemistry Chemical Physics* 20, 6024-6033 (2018).
 69. J. H. Han, P. Liu, Y. Ito, X. W. Guo, A. Hirata, T. Fujita, M. W. Chen, “Bilayered nanoporous graphene/molybdenum oxide for high rate lithium ion batteries” *Nano Energy* 45, 273-279 (2018).
 70. Z. Q. Wang, Y. H. Shen, Y. Ito, Y. Z. Zhang, J. Du, T. Fujita, A. Hirata, Z. Tang, M. W. Chen, “Synthesizing 1T-1H Two-Phase $\text{Mo}_{1-x}\text{W}_x\text{S}_2$ Monolayers by Chemical Vapor Deposition” *ACS Nano* 12, 1571-1579(2018).
 71. P. Liu, J. H. Han, H. Xianwei Guo, Y. Ito, C. C. Yang, S. C. Ning, T. Fujita, A. Hirata, M. W. Chen, “Operando characterization of cathodic reactions in a liquid-state lithium-oxygen micro-battery by scanning transmission electron microscopy” *Scientific Reports* 8, 3134 (2018).
 72. C. Hou, J. H. Han, P. Liu, C. C. Yang, G. Huang, T. Fujita, A. Hirata, M. W. Chen, “Operando observations of RuO₂ catalyzed Li₂O₂ formation and decomposition in a Li-O₂ micro-battery” *Nano Energy* 47, 427 (2018).

73. S. H. Guo, Y. Sun, P. Liu, J. Yi, P. He, X. Y. Zhang, Y. B. Zhu, R. Senga, K. Suenaga, M. W. Chen, H. S. Zhou, “Cation-mixing stabilized layered oxide cathodes for sodium-ion batteries” Science Bulletin 63, 376 (2018).
74. J. H. Han, A. Hirata, J. Du, Y. Ito, T. Fujita, S. Kohara, T. Ina, M. W. Chen, “Intercalation pseudocapacitance of amorphous titanium dioxide@ nanoporous graphene for high-rate and large-capacity energy storage” Nano Energy 49, 354 (2018).

(2)その他の著作物(総説、書籍など)

1. X. Y. Lang, M. W. Chen, Optical properties and applications of three-dimensional nanoporous metals, in Nanoporous Gold: From an Ancient Technology to a High-Tech Materials, RSC Nanoscience & Nanotechnology No. 22, Royal Society of Chemistry (2012).
2. L. Y. Chen, X. Y. Lang and M. W. Chen, Dealloyed nanoporous metals, in Nanoporous Materials: Synthesis and Applications, CRC Press, Taylor and Francis Group, 125-182 (2013).
3. J. L. Kang and M. W. Chen, 3D nanoporous materials for supercapacitors, in Advanced Materials for Clean Energy, Taylor & Francis Group (2014).
4. 伊藤良一、陳明偉、高い電気伝導性を持った 3 次元ナノ多孔質グラフェンの開発、固体物理、Vol. 49, 491-498, 2014. 表紙掲載

(3)国際学会発表及び主要な国内学会発表

① 招待講演 (国内会議 2 件、国際会議 28 件)
 <国内>

1. 陳 明偉、ナノポーラス金属を用いた電気化学スーパーキャパシタ、電気化学会第 80 回大会、東北大学、2013.3.29
2. 伊藤良一、“新奇材料ナノ多孔質グラフェンの合成とその性質”、触媒討論会、広島、2014.9.25

<国際>

1. M. W. Chen, Dealloyed Nanoporous Metals for Energy Storage, TMS Annual Meeting & Exhibition, Orlando, FL, March 14, 2012, Invited Talk.
2. M. W. Chen, Novel nanoporous metals for functional applications, Annual Conference of China Materials Research Society (C-MRS), Taiyuan, China, July 13-18, 2012. Plenary Lecture

3. M. W. Chen, HAADF-STEM of dealloyed nanoporous metals, 2012 China National Conference of Electron Microscopy Society, Chengdu, China, Sept. 23, 2012. Plenary Lecture
4. M. W. Chen, Atomic-scale structure-property relationship of advanced materials, 1st International Workshop on Nanostructured Materials Properties and Characteristics, Beijing, China, June 17-19, 2013, Keynote Speaker.
5. M. W. Chen, Functional nanoporous metals by electrochemical de-alloying, ISMANAM2013, Torino, Italy, June 30-July 5, 2013, Plenary Lecture
6. M. W. Chen, Nanoporous metal/ceramic hybrid thin films for energy storage, 8th Pacific Rim International Congress on Advanced Materials and Processing (PRICM-8), Hawaii, USA, Aug. 4-9, 2013, Keynote Speaker
7. M. W. Chen, TEM characterization of nanoporous materials, China National, Conference of Electron Microscopy Society, Chongqing, China, Oct. 19-25, 2013, Plenary Lecture
8. M. W. Chen, Surface defects of dealloyed nanoporous metals, ACSIN-12 & ICSPM21, Tsukuba, Japan, Nov. 03-08, 2013, Invited Talk
9. M. W. Chen, Nanoporous metal based flexible energy storage devices, MRS Spring Meeting, San Francisco, April. 21-25, 2014, Invited Talk
10. Mingwei Chen, Nanoporous metal based flexible energy storage devices, MRS Spring, Meeting, San Francisco, April. 21-25, 2014 (<http://www.mrs.org/spring2014/>)
11. Mingwei Chen, Science and technology of nanoporous metals, E-MRS Spring Meeting, Lille, France, May 26-30, 2014
12. Mingwei Chen, Experimental atomic structure of metallic glasses, 10th International Conference of Bulk Metallic Glasses (BMG-10), Shanghai, China, on June 1-4, 2014. Plenary Lecture
13. Mingwei Chen, Ultrastable metallic glasses, ISMANAM 2014, Cancun, Mexico, from June 29 to July 4, 2014. Plenary Lecture
14. Mingwei Chen, Three-dimensional nanoporous materials, Gordon Research Conference on Structural Nanomaterials, Hong Kong, on July 20-25, 2014. Keynote Speaker (<https://www.grc.org/programs.aspx?year=2014&program=strucnano>)
15. Mingwei Chen, Structure and dynamics of ultra-quenched metallic glasses, 15th International Conference on Rapidly Quenched and Metastable Materials (RQ15), Shanghai, China, to be held on August 24-28, 2014. Plenary Lecture
16. T. Fujita, In-situ TEM observation of catalytic nanoporous gold, First International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion, Lake Bostal, Germany, Sep. 28- Oct. 2 2014.

17. Mingwei Chen, Structure characterization of glasses and glass/crystal interfaces, Herbert Gleiter Institute (HGI) of Nanoscience Colloquium, Nanjing, China, Nov. 11, 2014,
18. Mingwei Chen, Spatio-temporal correlation of disordered systems, SIMES Seminar, Stanford University, USA, Nov. 20, 2014
19. Mingwei Chen, Nanoporous Materials for Energy and Environment, Materials Today Asia 2014, Hong Kong, Dec. 9-12, 2014. Keynote Lecture
20. Mingwei Chen, Cs-corrected TEM for Advanced Materials, "16th Beijing Conference and Exhibition on Instrumental Analysis (BCEIA 2015)", "Beijing, China", 2015/10/27
21. Mingwei Chen, Structural characterization of complex materials, "2nd International Symposium on Metastable Materials and Science & Technology", "Qihuangdao, China", 2015/10/12
22. Mingwei Chen, Advanced Electron Microscopy, "a New Horizon for Materials Science, Special Seminar of Department of Materials Science and Engineering", "University of Tennessee, USA", 2015/10/2
23. Mingwei Chen, Three-dimensional nanoporous graphene, "International Symposium of Low-Dimensional Materials: Physics & Chemistry", "Suzhou, China", 2015/8/1
24. Mingwei Chen, Catalysis of metallic glasses for energy-related reactions, "22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials", "Paris, France", 2015/7/13
25. Mingwei Chen, Time-resolved Cs-corrected TEM for in situ crystal growth, Gordon Research Conference, "Biddeford, USA", 2015/6/28
26. Mingwei Chen, Time-resolved TEM observations of atomic-scale materials dynamics, "8th K. S. Kou Summer School & International Conference of Electron Microscopy", "Hangzhou, China", 2015/5/26
27. Mingwei Chen, "Nanoporous materials: structure, properties and application", 13th Annual Conference of Japan Society of Nano Science and Technology, "Sendai, Japan", 2015/5/11
28. Mingwei Chen, "Mechanical Properties of Nanoporous Materials", 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials, Nara, Japan, 2016/7/6. Plenary Talk

② 口頭発表 (国内会議 9 件、国際会議 1 件)

1. 発表者(所属)、タイトル、学会名、場所、月日

<国内>

1. 鄭 善鎬、赤木 和人、「金/酸化マンガン表面でのイオン液体の吸着状態の理論的研究」、第 60 回応用物理学会春期学術講演会、神奈川工科大学、2013.3.27

2. Cheng Li, Luyang Cheng, Jianli Kang, Xianwei Guo, Takeshi Fujita, Mingwei Chen、Preparation of large-scale nanoporous copper by chemical dealloying、日本金属学会春期大会、東京理科大学、2013.3.29
3. 鄭善鎬、フィリッポ フェデリッチ、赤木 和人、「リチウム空気電池のモデル系におけるLi+イオンとO₂-イオンの振る舞いの理論的解明」、分子科学討論会 2014、広島大学、2014.9.23
4. 伊藤良一、田邊洋一、H.-J. Qiu, 菅原克明, 平郡諭, Ngoc Han Tu, Khuong Kim Huynh, 藤田武志, 高橋隆, 谷垣勝己, 陳明偉, “高い電気伝導性を持った3次元ナノ多孔質グラフェン”, 分子科学討論会, 広島, 2014年9月21日~24日.
5. 鄭善鎬、フィリッポ フェデリッチ、赤木 和人、「非水系リチウム空気電池におけるイオン種の振る舞いの分子シミュレーション」、電池討論会 2014、京都国際会館、2014.11.19
6. 伊藤良一、藤田武志、陳明偉, “3次元構造を持ったグラフェンの生み出す新しい物理化学”, 日本化学会第95春季年会(2015), 船橋, 2015/3/26
7. 伊藤良一, Qiu H.-J., 藤田武志, 陳明偉, “3次元ナノ多孔質グラフェンを用いた高効率エネルギー創生”, 分子科学討論会, 東京工業大学, 2015/9/16
8. 鄭善鎬, 赤木 和人, “リチウム空気電池におけるリチウム酸化物の生成・分解メカニズムの理論的解明”, 第56回電池討論会, ウィンクあいち(名古屋), 2015/11/12
9. 伊藤良一, 田邊洋一, 韓久慧, 藤田武志, 谷垣勝己, 陳明偉, “ナノ多孔質グラフェンを用いた高効率水蒸気発生材料”, 日本化学会第96春季年会, 同志社大学, 2016/3/25

<国際>

1. S. Jung, F. Federici, K. Akagi, Theoretical Investigation on the Behavior of Li⁺ and O₂⁻ in a Model Li-air Battery, The 7th International Symposium on Surface Science (ISSS-7), Matsue, 2014.11.4

③ ポスター発表 (国内会議 1件、国際会議 17件)

<国内>

1. 鄭善鎬, Filippo Federici, 赤木和人、「イオン液体中のLi⁺イオンとO₂⁻イオンの振る舞いの理論的解明 -リチウム空気電池を念頭において-」、日本応用物理学会、青山学院大学(神奈川)、2014/3/19

<国際>

1. J. L. 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, The AIMR International Symposium 2013, Sendai, 2013.2.19

2. X. W. Guo, L. Zhang, P. Liu, A. Hirata, J. L. Kang, Y. Hou, T. Fujita, M. W. Chen, NPG/MnO₂ composite as anode material for Lithium-Ion Battery, The AIMR International Symposium 2013, Sendai, 2013.2.19
3. X. B. Ge, A. Hirata, L. Zhang, T. Fujita, M. W. Chen, Nanoporous MoS₃/metal Hybrid for Hydrogen Evolution Reaction, The AIMR International Symposium 2013, Sendai, 2013.2.19
4. L. Y. Chen, J. L. Kang, Y. Hou, T. Fujita, A. Hirata, and M. W. Chen, Non-Aqueous MnO₂@Nanoporous Gold Supercapacitors with High Specific Capacitance, The AIMR International Symposium 2013, Sendai, 2013.2.19
5. Sunho Jung and Kazuto Akagi, "A Theoretical Study on Adsorption State of Ionic Liquids on Au/MnO₂ Electrode for Electrochemical Capacitor", The AIMR International Symposium 2013, Sendai, 2013.2.19
6. Sunho Jung, Filippo Federici, Kazuto Akagi, "Theoretical Elucidation on Behavior of Li⁺ and O₂⁻ in Ionic Liquid: towards Lithium-Oxygen Battery", The AIMR International Symposium 2014, Sendai, 2014.2.17
7. Xianwei Guo, Jiuwei Han, Luyang Chen, Yoshikazu Ito, Pan Liu, Akihiko Hirata, Takeshi Fujita, Mingwei Chen, Hierarchical nanoporous gold cathodes for rechargeable Li-O₂ batteries, The AIMR International Symposium 2014, Sendai, 2014.2.17
8. L.Y. Chen, N. Chen, Y. Hou, Z.C. Wang, S.H. Lv, T. Fujita, A. Hirata, M.W. Chen, Geometrically controlled nanoporous PdAu bimetallic catalysts with tunable Pd/Au ratio for direct ethanol fuel cells, The AIMR International Symposium 2014, Sendai, 2014.2.17
9. J. H. Han, Flaw-free on-chip nanoporous gold films for MEMS, First International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion, Lake Bostal, Germany, 2014.9.28-2014.10.2
10. Y. Ito, M. W. Chen et al., "High Quality Three-Dimensional Nanoporous Graphene", The AIMR International Symposium 2015, Sendai, 2015.2.18
11. X. Guo, M. W. Chen et al., "Three-dimensional nanoporous cathodes for high-performances rechargeable Li-O₂ batteries", The AIMR International Symposium 2015, Sendai, 2015.2.18
12. L. Y. Chen, M. W. Chen et al., "Nanoporous Metal/Oxide Hybrid Materials for Rechargeable Lithium-Oxygen Batteries", The AIMR International Symposium 2015, Sendai, 2015.2.18
13. Kazuto Akagi, Sunho Jung, "Theoretical Study on the Formation and Decomposition of Li Oxides in a Model Li-Air Battery", The AIMR International Symposium 2015, Sendai, 2015.2.18
14. Sunho Jung, Filippo Federici, Kazuto Akagi, "Theoretical Investigation on Behavior of Li⁺ and O₂⁻ in Model Li-O₂ Battery : Comparison between Ionic Liquid and Organic Solvent", The AIMR International Symposium 2015, Sendai, 2015.2.17
15. Pan Liu, Visualizing under-coordinated surface atoms on three-dimensional nanoporous gold

catalysts,"22nd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials", "Paris, France", 2015.7.13

16. Pan Liu, In situ TEM observations from chemical to electrochemical process of nanoporous metals, Tohoku University Symposium On Advanced In Situ Electron Microscopy, "Tohoku University, Japan", 2015.12.9
17. Xianwei Guo, Bicontinuous Nanoporous Cathodes for High-performances Rechargeable Li-O₂ Batteries, The AIMR International Symposium 2016, "Sendai international center, Japan", 2016.2.22

(4)知財出願

① 国内出願 (7件)

1. 伊藤良一、陳明偉、阿尻雅文、北條大介、藤田武志、相田努、「多孔質体およびその製造方法並びに電極」特願 2016-091928、出願日 2016 年 4 月 28 日。
2. 陳明偉、伊藤良一、邱華軍、譚勇文、韓久慧、田邊洋一、郭現偉、藤田武志、平田秋彦、谷垣勝己、多孔質体およびその製造方法、構造体、蓄電装置、触媒、トランジスタ、センサー、太陽電池、リチウム電池および気化装置(出願番号:PCT/JP2015/059295)出願日:2015 年 3 月 26 日。
3. 陳明偉、伊藤良一、邱華軍、譚勇文、田邊洋一、藤田武志、平田秋彦、谷垣勝己、“化学気相蒸着法を用いてナノ多孔質金属上に作成した 2 次元物質”、特願 2014-139051、出願日:2014 年 7 月 4 日。
4. 陳明偉、郭現偉、韓久慧、伊藤良一、平田秋彦、藤田武志 “多孔質金属およびその製造方法並びにリチウム空気電池” 特願 2013-199049 提出日 2013/9/25 特開 2015-063742(2015 年 4 月 9 日)
5. 陳明偉、康建立、平田秋彦、藤田武志、陳廬陽 “多孔質合金化合物及びその製造方法並びに電気二重層キャパシタ” 特願 2013-196225. 提出日 2013/9/20 特開 2015-59082 公開日 2015/3/30
6. 陳明偉、康建立、藤田武志、平田秋彦 “酸化物構造体” 特願 2013-17939 提出日 2013/1/31 特開 2014-150158 公開日 2014 年 8 月 21 日。
7. 陳明偉、康建立、平田秋彦、藤田武志 “導電性金属が添加された酸化物” 特願 2012-281817 提出日 2012/12/25 特開 2014-125367 公開日 2014 年 7 月 7 日。

(5)受賞・報道等

① 受賞

1. *平成 28 年度 科学技術分野 文部科学大臣表彰科学技術賞(研究部門)、陳明偉、2016 年

2. *Materials Today Conference Award, Elsevier, Mingwei Chen, Dec. 12, 2014, Hong Kong.
3. *Thomson Reuters (ISI Web of Knowledge) Highly Cited Researcher in Materials Science, Mignwei Chen, 2014. (<http://highlycited.com/index.htm#table>)
4. *Senior Scientist Award (ISMANAM)、陳明偉、2013年6月30日
5. 日本顕微鏡学会、奨励賞、藤田武志(陳チーム)、2016年6月15日
6. トーキン科学技術賞、トーキン科学技術財団、伊藤良一(陳チーム)、2016年3月8日
7. 日本金属学会 村上奨励賞、平田秋彦(陳チーム)、2014年9月24日

② マスコミ(新聞・TV等)報道

<プレスリリース>

1. 高い電気伝導性を持った3次元グラフェンの開発に成功～3次元炭素材料では困難だった高い伝導性を実現し、デバイスへの応用に道～ 2014年4月7日
 [概要] 東北大学 原子分子材料科学高等研究機構の伊藤 良一 助教、陳 明偉 教授らのグループは同研究機構の谷垣 勝己 教授、田邊 洋一 助教と高橋 隆 教授、菅原 克明 助教の協力を得て、新奇材料「3次元ナノ多孔質グラフェン」の開発に成功しました。これまで3次元炭素材料は非結晶性不連続体(粉状)のため電気をほとんど通さなかったのに対して、今回結晶性の高い1枚の繋がった3次元グラフェンシートを作成することで高い電気移動度を達成し、シリコンに替わる3次元デバイスの開発が期待されます。
2. 貴金属触媒を使わない水素発生電極の開発～多孔質グラフェンで、水素を低コストで大量に発生～ 2014年12月
 [概要] JST 戦略的創造研究推進事業の一環として、東北大学 原子分子材料科学高等研究機構の伊藤 良一 助教、陳 明偉 教授らは、3次元構造を持つグラフェンによる高性能な水素発生)電極を開発しました。この成果は、貴金属を含めた金属元素を含まない3次元ナノ多孔質グラフェン電極の有効性を示したものであり、またその多孔性構造から大きな表面積を持つため、電極および装置の小型化につながる可能性が示唆され、今後の水素利用促進に貢献することが期待されます。
3. 太陽光を活用した高効率水蒸気発生材料の開発～多孔質グラフェンを用いた太陽熱エネルギーの高効率利用へ～ 2015年6月
 [概要] 東北大学(総長：里見 進)原子分子材料科学高等研究機構(機構長：小谷 元子)の伊藤 良一 助教、陳 明偉 教授らは、3次元構造を持つグラフェンを用いた高性能な水蒸気発生材料を開発しました。この成果は、太陽光の熱エネルギーが従来の用途に加えて、蒸発・濃縮の用途にも簡単に活用できることを示した事例であり、例えば、海水から純水の精製、汚染水の濃縮・浄化等の種々の用途に適用できると期待されます。

4. 大容量の蓄電が可能な「リチウム空気電池」用電極材料の開発～ナノ多孔質グラフェンとルテニウム系触媒が鍵～ 2015年9月2日
[概要] JST 戦略的創造研究推進事業の一環として、東北大学原子分子材料科学高等研究機構(AIMR)の陳明偉教授らは、3次元構造を持つナノ多孔質グラフェンによる高性能なリチウム空気電池を開発しました。現時点では、少量の貴金属を触媒に使用し、また、充電時の過電圧が大きいなどの課題は残りますが、実験結果を電気自動車の走行距離に換算すると充電1回あたりで500～600kmの走行に相当する結果が得られました。

〈新聞発表〉

1. 経産省新聞、蓄電量6倍「空気電池」、2015年9月11日
2. 日刊産業新聞、リチウム空気電池開発、2015年9月11日
3. 電気新聞、東北大学が新電極開発、2015年9月8日
4. 鉄鋼新聞、リチウム空気電池開発、2015年9月8日
5. 日刊工業新聞、東北大・伊藤氏ら助成スズキ財団科学技術など35件、2015年2月23日.
6. 科学、水素を低コスト・大量発生、2014年12月19日.
7. 日刊工業新聞、貴金属を含まない電極、2014年12月15日.
8. 日経産業新聞、水素作る電極白金触媒使わず、2014年12月12日.
9. 化学工業日報、多孔質グラフェンを利用ニッケル並みの性能、2014年12月10日.
10. 電気新聞、グラフェンで水素発生、2014年12月10日.
11. 日本経済新聞、シート状炭素分子立体化技術開発、2014年4月8日.
12. 日経産業新聞、グラフェン、立体にも、2014年4月8日.

③その他

(6)成果展開事例

①実用化に向けての展開

・本研究で得られたナノポーラス金属のキャパシタ性能について、関電工(株)とアンヴァール(株)とで共同研究中。

§ 5 研究期間中の活動

5. 1 主なワークショップ、シンポジウム、アウトリーチ等の活動

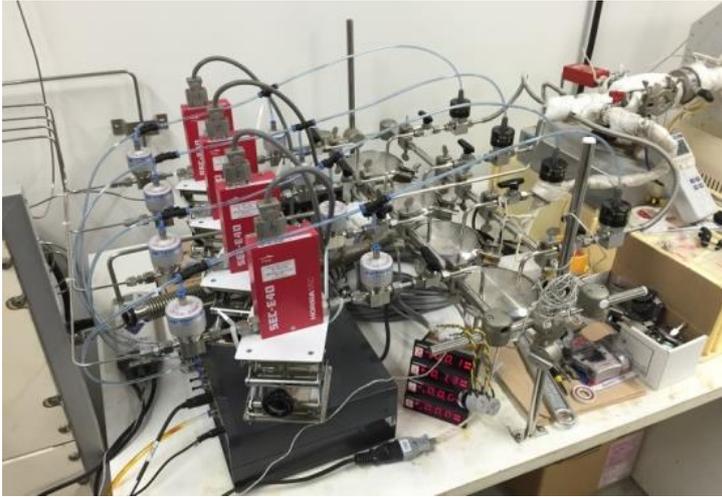
年月日	名称	場所	参加人数	概要
2014年10月 20日	AIMR セミナー	東北大学	30人	首都大・金村教授を招へいして、電池に関するセミナーを行った。
2014年9月 28日～10月 2日	First International Symposium on Nanoporous Materials by Alloy Corrosion	ドイツ、 Lake Bostal	100人	ナノポーラス金属に関する第一回国際会議。
2013年8月8 日	特別講演 (2次電池)	東北大学	30人	学術交流(金村聖志教授を招聘し、招待公演を行った。)
2013年1月 22日	特別講演 (リチウム空気電池)	東北大学	30人	学術交流(周豪慎教授を招聘し、招待公演を行った。)

§ 6 最後に

本 CREST 研究では、JST のご支援により、ナノポーラス複合材料を用いた経済的で高効率エネルギー利用が可能な空気電池の実現と原理解明を目標とし、高性能な空気電池の開発に成功した。特に、ナノポーラスグラフェンの作製に成功し、新規の空気電池の開発が進んでおり、これにより金属不要の蓄電池が期待でき、社会・経済への効果は高いと思われる。今後は、引き続きナノポーラス材料、特にナノポーラスグラフェンを用いた経済的でエネルギー高効率利用が可能な空気電池の実現と原理解明を目指す。これまでは材料開発に力を入れてきたが、今後は特に電池自体の大型化にも注力する予定である。また、本リチウム空気電池は JST の支援を受けて国際特許を出願しており、数年以内に特許取得の見込みであり、企業との連携を強化しながら実用化を目指している。

本研究は、リチウム空気電池の実現と原理解明という明確な課題設定に基づき、実験・理論両グループが協働して研究を進めることができた。また、研究費は主にリチウム空気電池作製および評価のために必要な、実験装置・消耗品を購入するため、またこれらの研究に従事するポスドク研究員の雇用に適切に使用された。成果については JST とプレスリリースを行い、新聞に掲載されている。さらに、本研究に関する成果が認められ、文部科学大臣表彰科学技術賞を受賞した。

最後に、本 CREST 研究を遂行するにあたってお世話になった総括、副総括、アドバイザーの先生方、JST の皆様に厚く御礼申し上げる。



自作 ALD 装置 (陳チーム)



陳チームメンバー