

# 研究タイトル：水素・リチウム等の量子状態解析

## 燃料電池・リチウムイオン二次電池材料開発



氏名： 中西 寛 / NAKANISHI Hiroshi      E-mail: nakanishi@akashi.ac.jp  
職名： 教授      学位： 工学博士

所属学会・協会： 日本物理学会, 応用物理学会, 日本真空学会, 日本中間子科学会

キーワード： 燃料電池, リチウムイオン2次電池, 電極触媒反応, 電解質膜、ミュオン

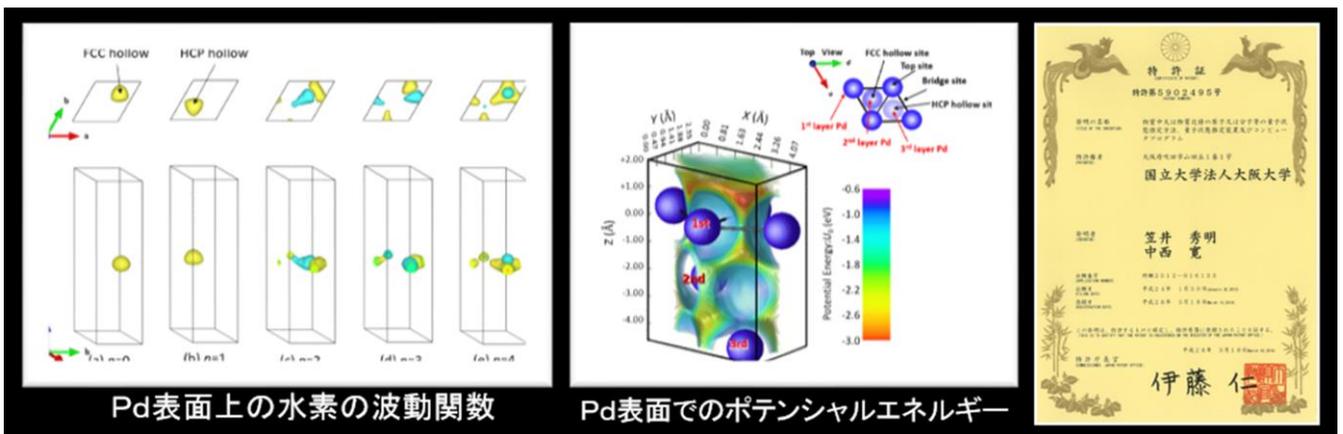
技術相談  
提供可能技術：  
・燃料電池の電極表面上、電解質内での水素の量子状態解析  
・リチウムイオン二次電池内の電極内リチウムの量子状態解析  
・上記 拡散、電気化学反応の解析、より好適な電極触媒材料デザイン

### 研究内容：

現在、密度汎関数理論を基にした第一原理計算は、現実の物質系に対しある一定の精度で電子状態が計算でき、ある一定の範囲で定量的に物性を評価できる。そのような状況から実験研究においても、まずは参照すべき情報源としての標準理論的地位を築きつつある。さらに進んで、これを活用した第一原理分子動力学法は、固・液・気・相転移から、化学反応にいたるまでの原子・分子の動力学の研究に活用されている。そこでは、電子系に対しては量子力学が適用されているが、原子核の運動に関してはニュートン力学(古典力学)が適用されている。しかしながら、水素やリチウムの場合、その原子核の質量が小さいため、波動性、トンネル効果など量子効果が顕著になる。このような場合は、原子核に対しても量子力学を使う必要がある。

我々は、電子系に加え、原子核系に対しても量子力学を適用する量子第一原理計算手法を開発し、実際に現在のコンピュータで動くプログラム“Naniwa 浪速”を作成している。また、開発したプログラムを用いて、様々な現実の物質系における水素、リチウム等の量子状態を研究し、燃料電池技術、水素貯蔵技術、水素液化技術など水素関連技術、二次電池・キャパシタ技術等の開発に貢献している。

また、半導体中の微量の不純物として水素、リチウムなどが混入すると電気的特性が著しく変化する場合があるこのような場合の解析や、製造工程の水素処理等の物理的効果の調査にも利用可能である。他に、正ミュオンを核とする水素同位体ミュオニウムの物質中量子状態の研究も本手法で行ってる。



Pd表面上の水素の波動関数

Pd表面でのポテンシャルエネルギー

プログラム特許： 特許第 5902495 号、米国特許 US 8,140,467、特許第 4774523 号

水素技術特許： 特許第 3765050 号、特許第 4128070 号、特許第 4222932 号、特許第 4223014 号特許第 4691649 号

### 提供可能な設備・機器：

#### 名称・型番(メーカー)

量子第一原理計算プログラム コード "Naniwa 浪速" (自作)

# 研究タイトル： 計算機マテリアルデザインによる 触媒反応解析と触媒デザイン



氏名： 中西 寛 / NAKANISHI Hiroshi E-mail: nakanishi@akashi.ac.jp

職名： 教授 学位： 工学博士

所属学会・協会： 日本物理学会, 応用物理学会, 日本真空学会, 日本中間子科学会

キーワード： 第一原理計算, 触媒反応, 省貴金属触媒, 脱貴金属触媒

技術相談  
提供可能技術：  
・触媒反応機構、被毒作用の電子論的解析  
・改良および新規触媒材料のデザイン

## 研究内容：

密度汎関数理論を基にした第一原理計算は、現実の物質系に対しある一定の精度で電子状態が計算でき、一定の範囲で定量的に物性を評価できる。既存の物質材料において、その物性発現機構を電子レベルから解明できる利点を活用し、既存材料の特性を凌駕する高効率化、長寿命化、代替材料による同特性の実現などを旨とした計算機マテリアルデザインの研究を行っている。

現在の主要ターゲットは、

- (1) 各種燃料電池電極反応の高効率化、省貴金属化、脱貴金属化、副反応の低減
- (2) 内燃機関の排ガス浄化触媒の脱貴金属化、高効率化
- (3) 水素燃料生成触媒の高効率化、副反応の低減
- (4) 生活環境の揮発性有機化合物浄化触媒の省貴金属化、脱貴金属化、
- (5) 燃料電池等の電解質におけるイオン伝導性、分子選択制の高効率化
- (6) 水素液化におけるオルソ・パラ転換触媒の高効率化

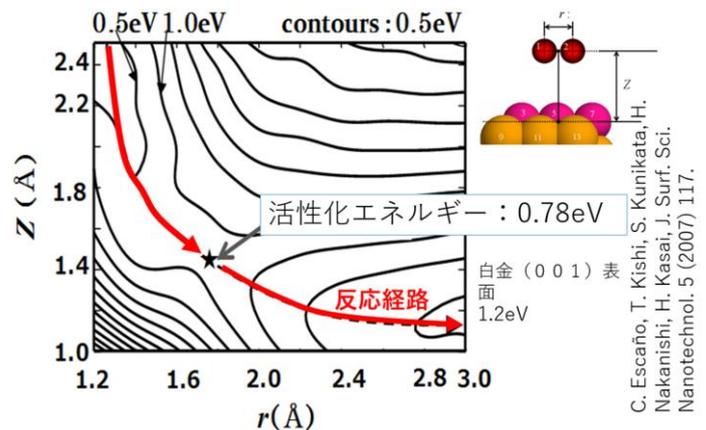
である。

デザインする物質系は、

- (1) 合金、酸化物の表面
- (2) 固体表面上およびサブ表面内のナノ構造体(薄膜、原子ワイヤ、ナノアイランド)
- (3) 合金ナノ粒子、コアシェルナノ粒子
- (4) 磁性表面、磁性薄膜
- (5) カーボンペースマテリアル

などである。

たとえば、図は、PEFCカソード反応の律速反応である酸素分子の乖離吸着反応を調べたものである。この反応の活性化エネルギーは、白金(001)面で、1.2eVと見積もられる。デザインした触媒表面(鉄上の白金原子薄膜表面)では、白金がスピン偏極し、 $d_{zz}$ 軌道のエネルギーがフェルミレベル近傍に移動する。この表面における活性化エネルギーは、0.78eVと従来用いられてきた白金表面より減少させることに成功した。



触媒材料特許： 特許第 5234534 号、特許第 5110557 号、特許第 5002761 号

## 提供可能な設備・機器：

名称・型番(メーカー)

名称・型番(メーカー)

研究タイトル：**有機分子と金属電極との接合界面デザイン**  
高効率有機EL、有機太陽電池、分子エレクトロニクス



氏名： 中西 寛 / NAKANISHI Hiroshi E-mail: nakanishi@akashi.ac.jp

職名： 教授 学位： 工学博士

所属学会・協会： 日本物理学会, 応用物理学会, 日本真空学会, 日本中間子科学会

キーワード： 有機EL, 有機太陽電池, 分子エレクトロニクス, オーミック接触

技術相談  
提供可能技術：  
・有機分子のデバイス実装技術の開発  
・有機分子デバイス電極材料の開発

研究内容：

近年、有機エレクトロルミネッセンス(有機EL)、有機太陽電池、分子エレクトロニクスなど有機分子を電子デバイスに組み込み機能性を発現させる部位とする需要が高まっている。本来、分子はそれ自身単独で安定であるため、電極に安定かつ再現性よく保持することは難しい。また分子と電極との間の電気伝導は、一般にはポテンシャル障壁があるためトンネル伝導となる。接合部の構造が安定しない状況下でのトンネル電流は、トンネル領域の電極-分子間距離の変化に指数関数的に依存するため、その電気的特性は極めて不安定となる。

我々は、密度汎関数理論に基づく第一原理計算を援用して、分子と電極表面の結合状態、電子状態を調査し、より好適な接合界面のデザインを行っている。

たとえば、ポルフィリン系の分子に対しては、キレート効果を用いて接合を強化するため分子側を窒素終端とすることが効果的であった。その上で接合界面でのポテンシャル障壁を解消する為、金属表面側の選定を遷移金属で行った結果、d 電子数に対して、障壁の高さは Volcano 型依存性を示すことがわかった(図1参照)。図より金属のd電子軌道がハーフフィリング近傍では、分子-電極間でフェルミレベル近傍の電子状態が消失するためポテンシャル障壁が高くなるのが分かる。すなわち、この場合窒素終端分子に好適な電極金属は周期表左右端の遷移金属元素(図中緑の元素)である。[特願 2013-212309]

このように、電子状態を解析することにより、原理原則から使用する分子に適した接合界面をデザインすることができ、デバイスの安定性、寿命、効率等を改善することができる。また、この接合界面デザインは、カーボンナノチューブ(CNT)を電子デバイスに用いる場合に実装技術としても活用できる(図2)。

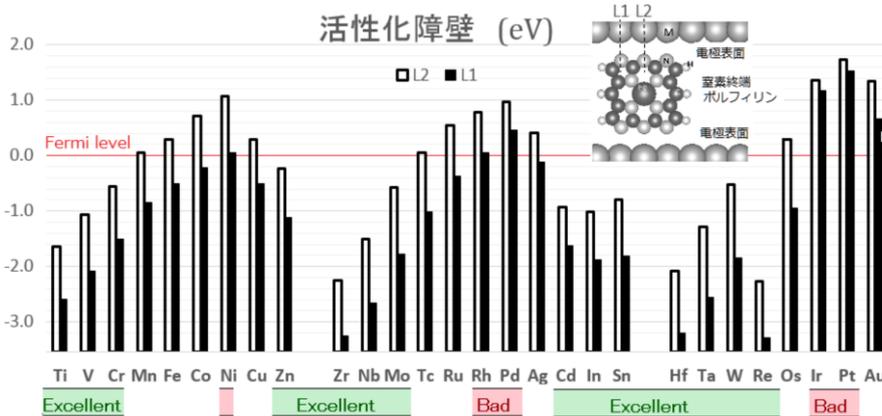


図1 接合界面における電子のポテンシャル障壁

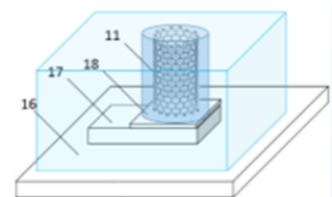


図2、CNTと金属電極の接合

提供可能な設備・機器：

名称・型番(メーカー)	

# 研究タイトル：カーボンナノチューブ・分子性架橋のデバイス機能デザイン



氏名： 中西 寛 / NAKANISHI Hiroshi E-mail: nakanishi@akashi.ac.jp

職名： 教授 学位： 工学博士

所属学会・協会： 日本物理学会, 応用物理学会, 日本真空学会, 日本中間子科学会

キーワード： カーボンナノチューブ(CNT), 分子ガスセンサー, エレクトロニクスデバイス

技術相談  
提供可能技術：  
・カーボンナノチューブ活用技術の開発  
・分子デバイスの活用技術の開発

## 研究内容：

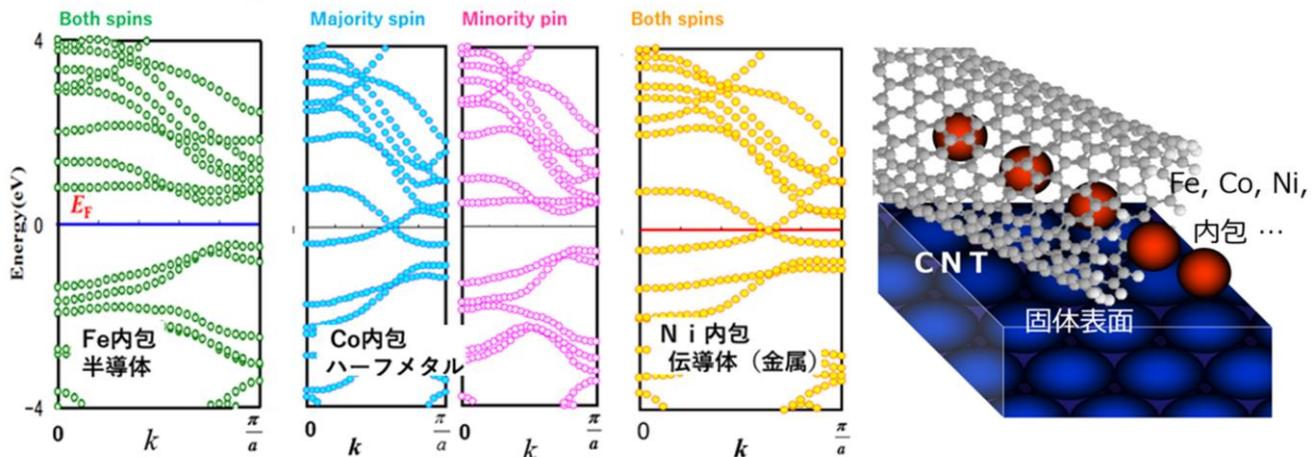
ポルフィリン、フタロシアニンのなどの錯体では、中心金属により様々な機能を持つ。たとえば、ヘモグロビンではFe、クロロフィルではMgが、ポルフィリン誘導体の中心金属になっているのは、有名な話である。また、カーボンナノチューブ(CNT)は、その特異な構造から、様々な用途が期待されている。

我々は、ポルフィリン、フタロシアニン等の分子、カーボンナノチューブ、およびそれらを保持する固体表面において、物性発現機構を、第一原理計算を援用して電子論的に解明し、それを利用するデバイスのデザインを行っている

CNTは、グラフェン(炭素原子がハチの巣状に並んだ単原子シート)を巻いて筒状にした構造をし、その筒の径および巻き方(カイラル指数)により電気伝導体になったり、半導体になったりすることは、よく知られている。我々は、さらにCNTに、様々な遷移金属を内包することにより、電気的特性(半導体、ハーフメタル、金属の状態)が変化することを見出した(図)。これらは、一本のCNT中で、内包元素を変化させることにより電子デバイスとしての機能をもたせることができることを意味する。

また、ポルフィリンユニットを一列に重合させたテープポルフィリンにおいても、中心金属により同様に電気的特性が変化することを見出しており、同様の応用が期待できる。さらに、テープポルフィリンでは、中心金属が露出しているため反応中心としての役割を持たせることができる。たとえば、一酸化炭素などの、ガス分子がFeポルフィリンテープに吸着すると、 $\pi$ 電子系に金属・絶縁体転移が起こることを見出している。これは、ガスセンサーとしての応用が考えられる。

(3,3)CNTのバンド構造



デバイス特許： 米国特許 US 7,432,573 、特許第 5057264 号、特許第 5119436 号、特許第 5223084 号

## 提供可能な設備・機器：

名称・型番(メーカー)

名称・型番(メーカー)	