

齋藤 永宏

名古屋大学 未来社会創造機構  
教授

ソリューションプラズマ精密合成場の深化とカーボン系触媒の進化

## § 1. 研究実施体制

### (1)「齋藤」グループ

- ① 研究代表者: 齋藤 永宏 (名古屋大学 未来社会創造機構、教授)
- ② 研究項目
  - ・カーボン系材料の精密合成反応の確立
  - ・カーボン系触媒の物性評価
  - ・事業化に向けたコスト評価と量産性評価

### (2)「由井」グループ

- ① 主たる共同研究者: 由井 宏治 (東京理科大学 理学部、教授)
- ② 研究項目
  - ・従来のプラズマ発光計測から、レーザー導入による非線形ラマン散乱分光計測、レーザー誘起蛍光計測、過渡吸収分光計測への展開
  - ・ソリューションプラズマ計測システムの3次元化
  - ・励起過渡種、反応中間体の検出

### (3)「中村」グループ

- ① 主たる共同研究者: 中村 淳 (電気通信大学大学院 情報理工学研究科、教授)
- ② 研究項目
  - ・計算科学による材料設計

(4)「石崎」グループ

① 主たる共同研究者:石崎 貴裕 (芝浦工業大学 工学部、教授)

② 研究項目

- ・ソリューションプラズマによるヘテロ元素含有カーボン材料の合成と評価
- ・カーボン系触媒の電気化学的計測
- ・カーボン系触媒を用いた金属-空気電池の作製と電池性能評価

(5)「猪股」グループ

① 主たる共同研究者:猪股 智彦 (名古屋工業大学大学院 工学研究科、准教授)

② 研究項目

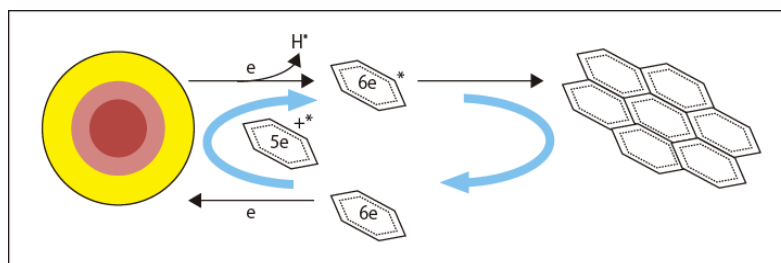
- ・ソリューションプラズマによるカーボン合成反応の解析

## § 2. 研究実施の概要

現在までに、ソリューションプラズマにより、常温かつ高速に、様々な二次元ヘテロカーボンの合成が可能であることを明らかにしてきた。一方、その反応メカニズムは明らかになっていなかった。さらなる、材料機能制御には、分子レベルでの反応の理解と制御が重要となる。この観点から、今年度は、ソリューションプラズマによるグラフェン及びヘテログラフェン合成過程の分析を行った。直鎖状炭化水素や飽和炭化水素6員環からの合成では、プラズマ中で分解が主反応となり、 $C_2$ 等の小分子からカーボンが生成した。一方、芳香族系炭化水素では、プラズマ-溶液界面での、有機分子の占有軌道からプラズマへ、プラズマから有機分子の非占有軌道への電子移動反応が主であり、その結果生成するカチオンラジカルを反応中間体とし、グラフェン生成反応が高速に進むことを明らかにした<sup>1)</sup>。また、ヘテログラフェンの生成反応の速度論的解析を行い、ベンゼンおよびピリジンを原料としたナノカーボン生成反応において、その生成物および反応溶液に関して各種分光測定装置を用いた反応経路の解析を行った。両者のカチオンラジカル種について、ピリジン由来のものはベンゼン由来のものより反応性が低いことが明らかとなった。さらに、ソリューションプラズマにより誘起される短寿命の反応中間体を捕捉するため、フェムト秒パルスレーザーを用いたレーザー誘起蛍光分光装置を開発した。フェノールを溶かした水溶液中で発生させたソリューションプラズマを対象として計測を行った結果、ベンゼンカチオンラジカルに帰属される信号が計測された。以上より、 $\pi$ 共役系有機分子からのソリューションプラズマ反応においては、溶液-プラズマ界面において、有機分子からプラズマ・プラズマから有機分子への電子移動が生じ、 $\pi$ 共役系カチオンラジカルが2次元重合反応において、重要な中間体として働くことを総合的な観点から明らかにした。これらの反応解析

から、特定構造を有する有機分子を選択することにより、高品位なヘテロカーボン材料の合成に成功した。

さらに、ソリューションプラズマで合成したカーボンを



空気極の触媒に用いてLi空気電池を構築し、その電池性能を評価した。電解液の最適化を行うことで、放電容量と同程度(約 1200mAh/g)の充電容量が得られる事を明らかにした。また、合成カーボンと既存のカーボンとを複合化することで、導電性の調整を行い<sup>2)</sup>、サイクル特性についても向上することを確認した。

理論計算では、いくつかの不純物ドーパカーボン材料の安定性解析、物性探索を行った。具体的には、III族あるいはV族元素ドーパグラフェン、グラフェン誘導体の諸物性を系統的に計算・評価した<sup>3)</sup>。今年度は主に、窒素ドーパグラフェンクラスター表面上の酸素還元反応における還元電位と、反応過程の選択性を評価した。また、ナノクラスターの安定性を芳香族性の観点から定量的に評価した。

- 1) Tetsunori Morishita, Tomonaga Ueno , Gasidit Panomsuwan, Junko Hieda, Akihito Yoshida, Maria Antoaneta Bratescu, Nagahiro Saito, Fastest Formation Routes of Nanocarbons in Solution Plasma Processes, *Scientific Reports*, **6**, 36880 (2016).
- 2) Gasidit Panomsuwan, Nagahiro Saito, Takahiro Ishizaki, Nitrogen-doped carbon nanoparticle–carbon nanofiber composite as an efficient metal-free cathode catalyst for oxygen reduction, *ACS Appl. Mater. Interface*, **8** (11), pp 6962–6971 (2016).
- 3) Yuuki Uchida, Shun-Ichi Gomi, Haruyuki Matsuyama, Akira Akaishi, Jun Nakamura, Mechanism of stabilization and magnetization of impurity-doped zigzag graphene nanoribbons, *Journal of Applied Physics*, **120**, 206401 (1-7) (2016).