

「新機能創出を目指した分子技術の構築」
平成 24 年度採択研究代表者

H25 年度
実績報告

齋藤 永宏

名古屋大学 グリーンモビリティ連携研究センター
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 (名古屋大学グリーンモビリティ連携研究センター、教授)
- ② 研究項目
 - ・ソリューションプラズマ反応場によるカーボン系触媒の精密合成技術の開発
 - ・カーボン系触媒の物性計測

(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第一部化学科、教授)
- ② 研究項目
 - ・ソリューションプラズマ反応場の時間分解分光計測

(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、准教授)
- 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

§ 2. 研究実施の概要

ソリューションプラズマ(SP)反応場の深化とカーボン系触媒の進化を目指して、ハロゲン系芳香族化合物等を用いたカーボン材料の合成、2)窒素および酸素含有カーボン材料の合成と触媒性の評価、3) SP 反応場の電気回路の制御とカーボン合成反応に与える影響の評価、4) 任意のガスを供給できる SP 反応場の構築と時間分解分光分析による活性種の分析、5) 異種元素ドーピンググラフェンの構造安定性に関する理論計算、BN 超格子の新規物性の開拓を行った。

1) ハロゲン系芳香族化合物の合成

ベンゼンからカーボン材料の合成を行うと、導電性が不足し、導電性を高めるためには、熱処理を行う必要があった。本年度は、ジブロモベンゼン等のハロゲン系芳香族化合物を用いて合成を行ったところ、熱処理を行うことなく、十分な導電性を確保することができた。

2) 窒素および酸素含有カーボン材料の合成と触媒性の評価

ピラジンとベンゼン、1, 4-ジオキサンとベンゼンを溶媒に用いた SP による窒素および酸素含有カーボン材料の合成を行い、合成したカーボン材料のアルカリ水溶液中における酸素還元反応に対する触媒性能を評価した。ピラジンの導入量が多くなるほど、触媒能と触媒活性が向上した。1, 4-ジオキサンのカーボン系触媒は、触媒活性が異なることを明らかにした。クロノアンペロメトリー測定の結果から、SP により合成したカーボン材料の酸素還元反応に対する触媒能の耐久性は、一般的に触媒材料として用いられている Pt/C よりも優れていることを明らかにした。また、フタロシアニンとベンゼンを溶媒に加えて、カーボン材料の合成を行い、同様にアルカリ水溶液中における酸素還元反応の測定を行ったところ、酸素還元電位は白金と同様の値を示した。また、繰り返し試験においても、白金よりも高い耐久性を示した。

3) 電気回路の制御による SP 反応場の制御とカーボン合成

SP を発生させるための、電気回路に抵抗とコンデンサを加えて、電流－電圧を制御した。回路を改良することで、プラズマ生成時に発生するノイズ成分を除去することで、反応過程と生成する化合物に影響を及ぼすことを明らかにした。

4) 任意のガスを供給できる反応場の構築と活性種の分析

円筒管電極を用いることで、SP 反応場に、任意の種類と流量のガスを送り込める新規反応場を構築した。アルゴン、酸素、窒素、二酸化炭素などを外部からソリューションプラズマ反応場に導入し、電子温度や電子密度、反応中間体の時間分解分光分析を行った。

5) 異種元素ドーピングカーボンの物性予測

理論計算により、(1) 異種元素ドーピンググラフェンの構造安定性、電子状態評価を遂行した。加えて、物質設計の立場から(2) グラフェン/hexagonal BN 超格子の電子状態および熱電変換係数の評価を行った。(1) については、特異なドーパント安定配置が存在することを見出していたが、今年はそのメカニズムを探るべく研究を進めた結果、ドーパント配置のキラリティによって半導体/金属の分類ができ、それが特異な安定化と関係していることが示唆された。(2) については、高熱電変換性能指数を有する可能性がある構造を理論的に設計・評価したところ、いわゆるジグザグ型界面を有するグラフェン/hexagonal BN の超格子が、グラフェン単体に比べて最大20倍以上の熱電変換係数(熱電変換性能指数に換算すると400倍以上)を持ちうることを明らかにした。

§ 3. 成果発表等

(3-1) 原著論文発表

論文詳細情報(国内)

なし

論文詳細情報(国際)

A-1

Jun Kang, Oi Lun Li, Nagahiro Saito, “A simple synthesis method for nano-metal catalyst supported on mesoporous carbon; solution plasma process”, *Nanoscale*, vol. 5, no. 15, pp.6874-6882, 2013. (DOI: 10.1039/C3NR01229H)

A-2

Jun Kang, Oi Lun Li, Nagahiro Saito, “Synthesis of Structure-Controlled Carbon Nano Spheres by Solution Plasma Process”, *Carbon*, vol. 60, pp.292-298, 2013. (DOI: 10.1016/j.carbon.2013.04.040)

A-3

Tatsuru Shirafuji, Yuta Himeno, Nagahiro Saito, Osamu Takai, “Generation of Three-Dimensionally Integrated Micro Solution Plasmas and Its Application to Decomposition of Organic Contaminants in Water”, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, vol. 26, no. 4, pp.507-511, 2013. (DOI: 10.2494/photopolymer.26.507)

A-4

Isarawut Prasertsung, Siriporn Damrongsakkul, Nagahiro Saito, “Crosslinking of a Gelatin Solutions Induced by Pulsed Electrical Discharges in Solutions”, *Plasma Processes and Polymers*, vol. 10, no. 9, pp.792-797, 2013. (DOI: 10.1002/ppap.201200148)

A-5

Tatsuru Shirafuji, Yohei Noguchi, Taibou Yamamoto, Junko Hieda, Nagahiro Saito, Osamu Takai, Akiharu Tsuchimoto, Kazuhiro Nojima, Youji Okabe, “Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Solution Plasma Processing in Ammonia Aqueous Solution and Preparation of Composite Material with Polyamide 6”, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, no. 12R, pp.125101, 2013. (DOI: 10.7567/JJAP.52.125101)

A-6

Maria Antoaneta Bratescu, Nagahiro Saito, “Charge Doping of Large-Area Graphene by Gold-Alloy Nanoparticles”, *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, pp.26804-26810, 2013. (DOI: 10.1021/jp409368c)

A-7

Tatsuru Shirafuji, Jun Ueda, Akihiro Nakamura, Sung-Pyo Cho, Nagahiro Saito,

Osamu Takai, "Gold Nanoparticle Synthesis Using Three-Dimensionally Integrated Micro-Solution Plasmas", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 52, pp.126202, 2013. (DOI: 10.7567/JJAP.52.126202)

A-8

Anyarat Watthanaphanit, Gasidit Panomsuwan, Nagahiro Saito, "A novel one-step synthesis of gold nanoparticles in an alginate gel matrix by solution plasma sputtering", *RSC Advances*, Issue 4, pp.1622-1629, 2014. (DOI: 10.1039/C3RA45029E)

A-9

Orathai Pornsunthorntawe, Chaiyapruk Katepetch, Chutima Vanichvattanadecha, Nagahiro Saito, Ratana Rujiravanit, "Depolymerization of chitosan-metal complexes via a solution plasma technique", *Carbohydrate Polymers*, vol. 102, pp.504-512, 2014. (DOI: 10.1016/j.carbpol.2013.11.025)

A-10

YongKang Heo, Maria Antoaneta Bratescu, Daiki Aburaya, Nagahiro Saito, "A phonon thermodynamics approach of gold nanofluids synthesized in solution plasma", *Applied Physics Letters*, vol. 104, pp.111902, 2014. (DOI: 10.1063/1.4868872)

A-11

Jun Kang, Oi Lun Li, Nagahiro Saito, "Hierarchical Meso-Macro Structure Porous Carbon Black as Electrode Materials in Li-Air Battery", *Journal of Power Source* (accepted)

D-1

Hiroki Tomita and Jun Nakamura, "Ballistic phonon thermal conductance in graphene nanoribbons", *Journal of Vacuum Science and Technology B*, vol. 31, 04D104 (1-7), 2013. (DOI: 10.1116/1.4804617)

D-2

Yushi Yokomizo and Jun Nakamura, "Giant Seebeck coefficient of the graphene/h-BN superlattices", *Applied Physics Letters*, vol. 103, 113901, 2013. (DOI: 10.1063/1.4820820)

[proceedings]

B-1

Gasidit Panomsuwan, Satoshi Chiba, Nagahiro Saito, and Takahiro Ishizaki, "Solution Plasma Synthesis of Nitrogen-Doped Carbon Nanoballs as Effective Metal-Free Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction", 2013 MRS Fall Meeting proceedings, vol. 1641 (2014). (DOI: 10.1557/opl.2014.319)

D-3

Jun Nakamura and Hiroki Tomita, "Ballistic phonon thermal conductance in graphene nano-ribbon: First-principles calculations", *AIP Conference Proceedings*, vol. 1566, 139-140, 2013. (DOI: 10.1063/1.4848324)

(3-2) 知財出願

- ① 平成 25 年度特許出願件数(国内 0 件)
- ② CREST 研究期間累積件数(国内 11 件)