

「新規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

H27 年度
実績報告書

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
 - ・カーボン系材料の精密合成反応の確立
 - ・カーボ系触媒の物性評価
 - ・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、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

(1) ソリューションプラズマによるヘテロナノカーボン材料の合成と触媒性の評価

ソリューションプラズマを発生させるための、バイポーラパルス電圧を高繰り返し周波数で印加できる電源を開発した。繰り返し周波数を増加させることで、単位時間あたりの投入エネルギー量が増加し、合成されるカーボン材料の平面構造の結晶性が向上し、導電性の高いカーボンが得られた。カーボン材料の形態や結晶性および特性を、原料の化学構造から制御することを目的に、各種溶媒にて高繰り返し周波数のバイポーラパルス電圧を印加しカーボン合成を行った。その結果、前駆体化合物として *N*-メチルピロリドンを用いた場合の方が、ベンゼンやアニリンを用いた場合よりも、平面構造が発達し、グラフェン様のナノシートカーボン材料が合成されることを TEM 像、ラマン分光、XRD の分析から明らかにした¹⁾。得られたカーボン材料と従来の高導電性カーボン材料を比較すると、従来のカーボンナノファイバー等と同等の導電性が得られ、抵抗は $0.065 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。また、合成したヘテロナノシート材料に鉄フタロシアニンを導入することで、酸素還元反応に対してアルカリ環境下においては白金同等の触媒性を得た²⁾。

また、ワインに含まれる天然由来の化合物からヘテロカーボン材料を合成し、燃料電池やリチウム空気電池の正極材料となる酸素還元反応触媒を開発した。ワインに含まれるカテコール骨格を有するアントシアニン類等の化合物が、酸性条件下において、白金の酸素還元電位を凌駕する触媒性を示すことを明らかにした。

(2) ソリューションプラズマ反応場の時間分解分光分析

ソリューションプラズマ反応場内に、外部から気体を、流速や混合比を制御しながら直接導入可能な放電系を構築した。酸素、二酸化炭素、窒素、アルゴンを導入しながら放電を行ったところ、導入した各気体分子から派生したイオン、ラジカルなどの反応中間体が発生していることを、時間分解発光分光によって検出した³⁾。本方法は、炭素ナノ材料合成においても、材料への異種元素のドーピング、得られたナノ材料の分散安定性の向上に寄与すると期待される。

(3) ヘテロ元素ドーピンググラフェンの特性に関する理論計算

いくつかの不純物ドーピング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 族元素ドーピンググラフェン、グラフェン誘導体の諸物性を系統的に計算・評価した。今年度は主に、窒素ドーピンググラフェン表面上の酸素還元反応における還元電位評価と、その窒素濃度依存性を中心に評価した。さらに、グラフェンのサイズ効果を明らかにするため、グラフェンナノクラスター（ナノドット）の触媒性評価も行った。一方、グラフェンの液中での振る舞いを理解するための基礎として、グラフェン表面上の水分子の振る舞いを調べ、特に水分子のミクロスコピックな濡れ性について原子レベルの新しい解釈を提案した。

(4) ヘテロナノカーボン材料のLi 空気電池への応用

Li 空気電池セルを構築し評価した。空気極にはアニリンから合成したカーボンと市販のカーボンブラックを 50 wt%の割合で混ぜた物質を電極活物質に用い、負極には Li 箔を利用し、電解液には 1 M の LiPF_6 を溶解させた炭酸プロピレン/炭酸ジエチルの混合液(体積比 : 1 : 1)を用いた。このセルを用いて放電性能を評価した結果、約 1580 mAh/g の放電容量を示した。この値は、市販のカーボン材料を空気極に用いて構築したセルにおける放電容量の約 3 倍の値であった。

この結果から、ソリューションプラズマで合成したカーボン材料を空気極に用いることで、優れた放電性能を有する電池を構築できることを明らかにした。

- 1) Koangyong Hyun, Tomonaga Ueno, Oi Lun Li and Nagahiro Saito, "Synthesis of Heteroatom-carbon Nanosheets by Solution Plasma Processing Using N-methyl-2-pyrrolidone as Precursor", RSC Adv., vol. 9, No. 6, pp.6990-6996, 2016
- 2) Koangyong Hyun, Tomonaga Ueno, Gasidit Panomsuwan, Oi Lun Li, and Nagahiro Saito, "Hetero carbon nanosheets incorporated iron-phthalocyanine for oxygen reduction reaction in both alkaline and acidic media", Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 18, pp. 10856-10863, 2016
- 3) Motohiro Banno, Kenta Kanno, Hiroharu Yui, "Development of direct gas injection system to atmospheric-pressure in-solution discharge plasma for plasma degradation and material syntheses", RSC Adv., vol. 6, pp. 16030-16036, 2016