

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精密合成場によるカーボン系触媒の合成
  - ・カーボン系触媒の物性計測
  - ・電池作製

### (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、准教授)
- 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
  - ・新奇カーボン系材料の理論設計
  - ・電極近傍における分子場制御の理論解析
  - ・分子配列ヒエラルキーの理論解析

(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

- ・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. 研究実施内容

(文中に番号がある場合は(3-1)に対応する)

ソリューションプラズマは、従来のアーク放電のような高温プラズマとは異なり、非平衡プラズマであるグロー放電によって、溶液中に低温プラズマを実現している。本研究では、低温プラズマによって初めて可能となる有機材料の新規合成方法の確立と分子技術への展開を目指す。特に、カーボン材料の合成技術や表面修飾技術を確立し、次世代の二次電池として期待される金属空気電池への応用を図っている。また、基礎的な観点から、反応場を顕微分光装置により解析し、活性種の空間分布の測定と反応機構の解明、計算科学によるカーボン材料への異種元素導入による機能発現の解析を通して、新奇なカーボン材料の創成を目指した。

<齋藤グループ>

溶媒に芳香族系のベンゼンやトルエンを用いて、ソリューションプラズマを発生させると、それらが互いに反応し、カーボン材料が合成される。本年度は、プラズマの状態<sup>4)</sup>と合成されたカーボン材料との関係、溶媒にピリジンやアニリン等の含窒素芳香複素環式化合物を用いた場合のカーボン材料への異種元素導入量の評価を行った。

従来の熱処理等による方法で、カーボン材料に異種元素を導入することは難しかったが、ピリジンやアニリンを原料に用いて、ソリューションプラズマによる合成を行うと、異種元素を多く含むカーボン材料を合成することができた。その組成比は元の原料の炭素/窒素比とほぼ同等であった。

表 1 ソリューションプラズマにより合成したカーボン材料の組成比

化合物	出発原料		合成カーボン	
	Atom %		Atom %	
	H/C	N/C	H/C	N/C
ピリジン	1	0.2	0.055	0.22
アニリン	1.17	0.17	0.05	0.16

<由井グループ>

ソリューションプラズマ反応場の分光計測を行う顕微分光装置を開発し<sup>10)</sup>、プラズマからの発光スペクトルを計測、解析することで、プラズマ反応場における電子、水素ラジカル、水酸基ラジカルの温度をそれぞれ 7,400、5,000、4,000-5,000 K と同定した(報文準備中)。さらに、ストリークカメラを用いたナノ秒時間分解計測の結果、ラジカルの温度変化の速度が、プラズマ内の電子密度と相関を示すことを見出した。また、グラファイトを電極として用いたソリューションプラズマ反応場内には、炭素材料合成の基礎となる C<sub>2</sub>ラジカル、CHラジカルが含まれることを見出した。発光スペクトルのスペクトル形を解析した結果、C<sub>2</sub>ラジカルの温度は 4,000 K と同定した。これらの結果から、ソリューションプラズマが非平衡プラズマであることを定量的に評価することに成功した。

<中村グループ>

グラフェンの誘導体として、(1)グラフェンナリボン、(2)異種元素ドーピンググラフェン、の構造安

定性、電子状態評価を行った。グラフェンナノリボンについては、そのエッジの存在により特異な電子状態・物性が発現する可能性が指摘されてきた。本研究では、グラフェンナノリボンのバリスティック熱伝導特性を評価した。グラフェンナノリボンでは、単位幅あたりの熱伝導が、完全な2次元グラフェンと比べて大きくなる可能性を理論的に予測した。とりわけ、ジグザグ型と呼ばれるエッジを有するグラフェンナノリボンは、従来、ダイヤモンド以上の最高の熱伝導を有すると予測されているカーボンナノチューブをも凌ぐ熱伝導特性を有することが明らかとなった。異種元素ドーピンググラフェンについては、ドーパントとして硼素、窒素を考え、ドーピングに対する構造安定性を評価した。いずれのドーパントについても、濃度と構造安定性は単純な比例関係には無く、ある特定の原子配列、濃度において魔法数的な安定化が起こる可能性が示唆された。

#### <石崎グループ>

トルエンおよびピリジン溶媒から SP により合成したカーボン材料を電極に用いた場合の酸素還元電位はそれぞれ約-0.5V、-0.45V vs. Ag/AgCl となり、GC 電極よりも卑な電位を示した。また、回転電極を用いた測定結果より、SP で合成したカーボン材料の酸素還元反応は 2 電子還元が主であ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

1. O. L. Li, J. Kang, N. Saito, “Comparison between the Mechanism of Liquid Plasma Discharge Process in Water and Organic Solution”, *Journal of Institute of Japan Electrostatics*, vol. 37, pp. 22-27, 2013.
2. P. Pootawang, N. Saito, S. Y. Lee, “Discharge Time Dependence of a Solution Plasma Process for Colloidal Copper Nanoparticle Synthesis and Particle Characteristics”, *Nanotechnology*, vol. 24 no. 5, pp. 055604, 2013 (DOI: 10.1088/0957-4484/24/5/055604).
3. O. L. Li, J. Kang, K. Urashima, N. Saito, “Solution Plasma Synthesis Process of Carbon Nano Particles in Organic Solutions”, *International Journal of Plasma Environmental Science and Technology*, vol. 7 no. 1, pp. 31-36, 2013.
4. M. A. Bratescu, O. Takai, N. Saito, “One-step Synthesis of Gold Bimetallic Nanoparticles with Various Metal-compositions”, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 582 no. 13, pp. 74-83, 2013 (DOI: 10.1016/j.jallcom.2013.02.033).
5. C. Terashima, Y. Iwai, S-P. Cho, T. Ueno, N. Zettsu, N. Saito, O. Takai, “Solution Plasma Sputtering Processes for the Synthesis of PtAu/C Catalysts for Li-Air Batteries”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, pp. 5407-5420, 2013
6. A. Watthanaphanit, N. Saito, “Effect of Polymer Concentration on the Depolymerization of Sodium Alginate by the Solution Plasma Process”, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 98, pp. 1072-1080 (2013).

#### (3-2) 知財出願

- ① 平成 24 年度特許出願件数 (国内 11 件)