

「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

H26 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
 - ・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評価
 - ・カーボン系触媒の電気化学計測

(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、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、1)異種元素含有カーボン材料の合成と酸素還元反応に対する触媒性の評価、2)ソリューションプラズマの制御によるカーボン合成反応の制御、3)ソリューションプラズマの時間分解分光計測によるプラズマ中の活性種の温度計測、4)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及び触媒性の起源について研究を進めた。

1) 異種元素含有カーボン材料の合成と酸素還元反応に対する触媒性の評価

窒素やボロン、リン、フッ素を含む化合物原料から、ソリューションプラズマにより、異種元素カーボン材料の合成を行った。酸性およびアルカリ環境下において酸素還元反応に対する触媒性を評価し、N含有化合物により酸性環境下でPtに近い酸素還元反応を示す触媒を見いだした。また、窒素とボロンおよび窒素とリンを組み合わせた異種元素含有カーボン材料を合成し、相乗的な効果によって、アルカリ環境下における触媒性が向上することを確認した^{1),2)}。2)ソリューションプラズマの制御によるカーボン合成反応の制御

繰り返し周波数が従来の60kHzから200kHzまで印加できる電源を作製し、繰り返し周波数を高くした場合のカーボン材料合成に与える影響を評価した。有機系溶媒を用いる場合には、極性が小さく、繰り返し周波数を高くしてもプラズマを安定して発生させることができた。カーボンの生成量は、繰り返し周波数に比例し、カーボンの結晶性も繰り返し周波数に応じて向上した。

3) ソリューションプラズマの時間分解分光計測

ソリューションプラズマからの発光を時間分解分光計測することにより、プラズマ中に存在する水素ラジカル、水酸基ラジカルの温度変化を計測した。その結果、大気圧下という高圧下で、プラズマ中の電子やイオン、ラジカルなどの反応活性種が頻繁に衝突を繰り返すことで、温度がナノ秒の時間スケールで揺らぐことを見いだした。

4) 異種元素ドーピンググラフェンの物性予測

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、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。さらに(3)異種元素ドーピンググラフェンの酸素還元触媒性能評価を行った。(1)については、昨年度末の時点で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、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を明らかにした³⁾。(2)については、高熱電変換性能指数を有するカーボン材料を探索してきたが、これまでに提案したgraphene/h-BN超格子の加えて、graphene/h-BNナノ複合体も特有的に大きな熱電変換係数持ちうることを明らかにした。(3)については、ある濃度の窒素ドーピンググラフェン上において、Pt(111)表面に匹敵する酸素還元ポテンシャル、反応選択性が得られることが明らかになった。

- 1) D.-W. Kim, O. L. Li, N. Saito, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1, 407-413, 2015.
- 2) G. Panomsuwan, S. Chiba, Y. Kaneko, N. Saito, T. Ishizaki, *Journal of Materials Chemistry A*, 43, 18677-18686, 2014.
- 3) T. Umeki, A. Akaishi, A. Ichikawa, and J. Nakamura, *The Journal of Physical Chemistry C*, 119, 6288-6292, 2015.