

令和 4 年 6 月 15 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2019～2021

課題番号：19H01890

研究課題名（和文）ナノ空間を有するナトリウムドーパ炭素材料の液中プラズマ合成と海水電池への適用

研究課題名（英文）Synthesis of Na-doped carbon materials with nanospaces by plasma in liquid for seawater battery application

研究代表者

竹内 希（Takeuchi, Nozomi）

東京工業大学・工学院・准教授

研究者番号：80467018

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,500,000円

研究成果の概要（和文）：ナトリウムイオン電池のアノード材料への適用を目的として、液中プラズマによる硫黄炭素材料合成技術を開発した。始めに、液中プラズマの安定生成条件を、電気的特性およびプラズマの詳細観測により明らかにした。続いて、キシレン、チオフェン、および、硫黄を溶解したキシレン中で液中プラズマにより炭素材料を合成した。得られた炭素材料の酸素還元反応触媒性能と、ナトリウムイオン電池アノード材料として用いた場合の二次電池性能の評価を行い、炭素材料に硫黄を含有されることによっていずれの性能も向上すること、また、1000度で焼成を行うことによって、より優れた性能を発揮できることを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、液中プラズマの安定生成条件を、電気的および物理的な側面から明らかにした。また、液中プラズマにより有機溶媒から合成された炭素材料の酸素還元反応触媒性能や、アノード材料として用いたナトリウムイオン電池の電池性能に関して、材料に含有された硫黄の影響や材料の焼成の効果を、比表面積や化学結合などの観点から考察した。これらに本研究の学術的意義がある。また、その結果として、従来よりも優れた特性を有する硫黄含有炭素材料を、簡便な装置構成を用いて、常温・大気圧で高速に合成する技術を確立した点に、本研究の社会的意義がある。

研究成果の概要（英文）：New synthesis methods of sulfur-doped carbon materials by plasma in liquid were developed for application to anode materials of sodium-ion batteries. First, the stable formation conditions of plasma in liquid were clarified by investigating electrical characteristics and detailed observation of the plasma. Then, carbon materials were synthesized by plasmas in xylene, thiophene, and xylene with dissolved sulfur. The performance of the synthesized carbon materials as catalysts for oxygen reduction reaction and as anode materials for sodium-ion battery were evaluated. The results showed that the sulfur content in the carbon material improved the catalytic activities and performances of batteries.

研究分野：プラズマ工学

キーワード：液中プラズマ 炭素材料合成 ナトリウムイオン電池 酸素還元反応

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

再生可能エネルギーの大量導入や自動車の電化に伴い、大容量で安価な二次電池の需要がますます高まっている。現在主に用いられているリチウムイオン電池は、原料であるリチウムの価格高騰や今後の安定供給への懸念があり、資源の豊富なナトリウムを原料に用いたナトリウムイオン電池の実用化を目指した研究が進められている。また、ナトリウムイオン電池のカソードに海水を用いて充放電を行う海水電池への期待が高まっている。

ナトリウムイオン電池の性能向上に寄与する重要な技術的要素として、アノード材料の開発が挙げられる。アノード材料には大容量と優れたサイクル特性(長寿命)の実現のために、高いナトリウム貯蔵能力と安定性が求められる。金属酸化物やナトリウム合金など様々な種類の材料が検討されているが、ナトリウム貯蔵能力の低さや、充放電時の体積変化による性能劣化などが課題となっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、従来とは全く異なるアプローチでのナトリウム貯蔵を可能とする、構造中に多数のナノ空間を有し、数 wt% の高密度で硫黄原子がドーブされた炭素材料の合成手法を開発し、背景で述べたナトリウムイオン電池のアノード材料の課題を解決して、優れた二次電池性能を達成することを目的とした。

### 3. 研究の方法

液中プラズマプロセスの概略図を図 1 に示す。有機溶媒中に電極対を電極間距離 0.5 ~ 1 mm 程度で設置し、電極間に電圧波高値が数 kV、周波数が数十 kHz、パルス幅が 1  $\mu$ s 程度の両極性パルス電圧を印加してプラズマを生成して、溶液中にナノ炭素材料を合成した。合成された炭素材料は吸引濾過を行うことで溶液から分離、回収し、各種計測、評価を行った。

以下に示す 3 種の溶液条件でナノ炭素材料を合成した。環状構造を有する有機溶媒であるキシレン、環状構造を有し硫黄原子を含有する有機溶媒であるチオフェン、キシレンに硫黄粉末を溶解させた溶液、である。それぞれの溶液から合成した炭素材料について、酸素還元反応 (ORR) 触媒としての性能、および、ナトリウムイオン電池アノード材料として用いた場合の二次電池性能を評価した。

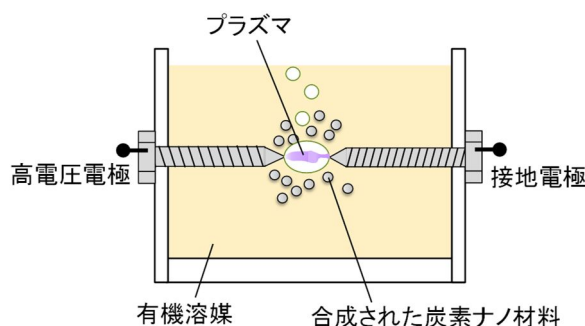


図 1: 液中プラズマの生成とナノ炭素材料の合成

### 4. 研究成果

#### (1) 液中プラズマの安定生成条件の調査

有機溶媒中で生成する液中プラズマの安定生成条件を明らかにするため、水・エタノール混合溶液やアニリンなどの有機溶媒中に電極対を設置して両極性パルス電圧を印加し、電圧波高値、周波数、溶液導電率、溶媒の物性値などをパラメータとして、プラズマの詳細観測を行った。具体的には、電圧電流波形の観測、高速度カメラを用いた気泡およびプラズマの撮影などを行った。

導電率を 100  $\mu$ S/cm 程度とした水・エタノール混合溶液中では、溶液を流れる電流によるジュール加熱とプラズマからの熱流束の双方により電極間に気泡が生成され、これがプラズマの生成確率に大きく影響することが分かった。エタノールを含まない  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液中では、図 2 に示すように、ジュール加熱による微小気泡生成をきっかけとして電極間の絶縁破壊が起こると、電極間の大部分を占める大きな気泡が生成され、その内部でプラズマの生成が続くことが分かった。この気泡が電極間から離脱するとプラズマ生成が停止し、ジュール加熱による気泡生成のフェーズに戻る。一方、エタノールを含む溶液中では、図 3 に示すように、絶縁破壊により電極間が多数の微小気泡で覆われることが分かった。この微小気泡群を貫くようにプラズマが生成されるためプラズマからの熱流束による気泡生成が起こりやすく、プラズマの持続が容易であるためプラズマ生成確率が高くなった。

一方、導電率が非常に小さいアニリンのような有機溶媒中では、ジュール加熱による気泡生成が非常に困難であるため、電極間の短絡によるプラズマ発生が求められる。大きな電界強度が得

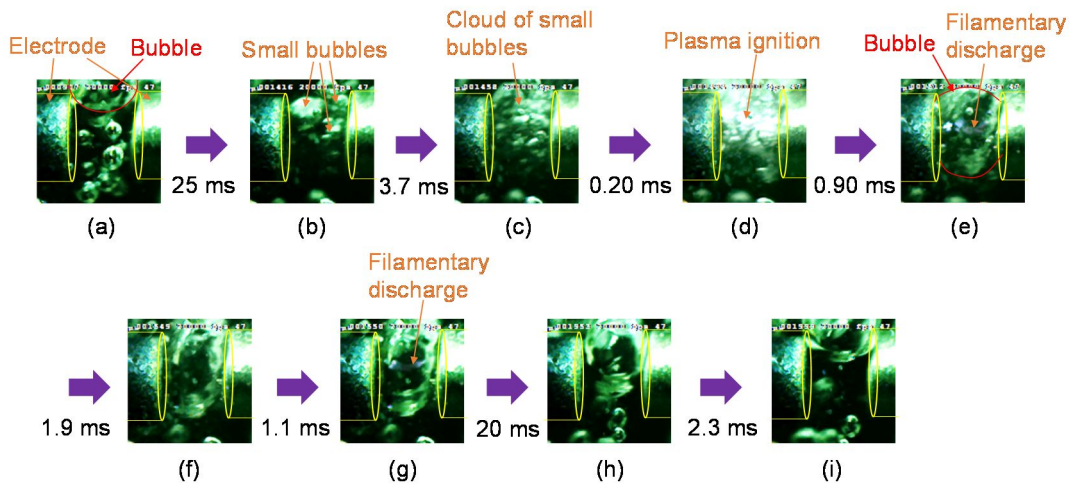


図 2 :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中でのプラズマ生成過程

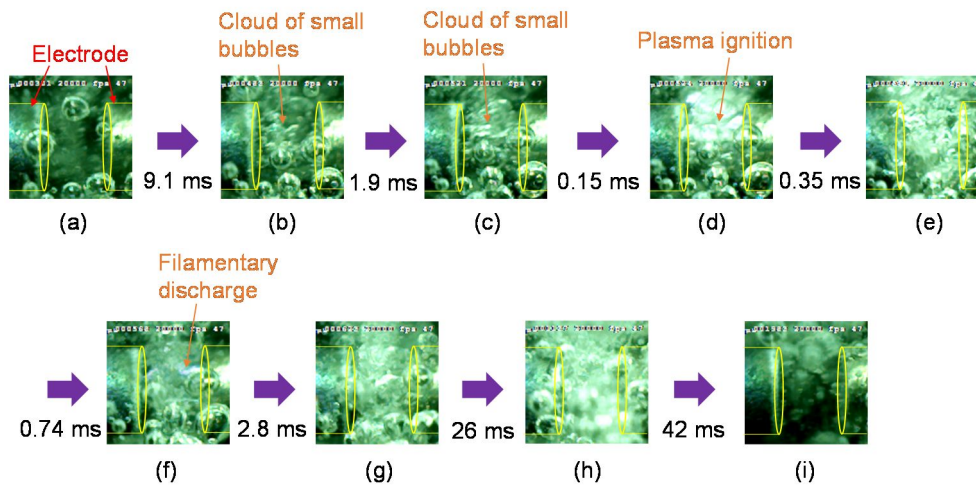


図 3 :  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  水溶液・エタノール混合溶液中でのプラズマ生成過程

られる電圧波高値に加え、プラズマからの熱流束で気泡の生成を維持するための投入電力が必要であることが明らかになった。

### (2) キシレン中での炭素材料合成とその評価

キシレン中での液中プラズマによる炭素材料合成において、プラズマ生成条件に対する材料特性の依存性を調査した。電圧波高値、パルス幅、および周波数を変化させた。いずれの条件においても、合成される材料は球状の一次粒子がランダムにつながった二次粒子であった。電圧パラメータによる材料形状の差異は観測されず、4層程度のグラファイト構造を有する結晶子が数十 nm 径の一次粒子を構成していた。材料が有する細孔の状態を分析したところ、周波数を増加させた場合には数 nm の細孔が減少し、数十 nm の細孔が増加することで、細孔容積が大きくなり、比表面積が減少した。

合成した炭素材料の ORR 触媒性能を評価した。また、500 度または 1000 度で焼成を行った場合の触媒性能の比較を行った。焼成を行うことで材料の部分結晶化が進み、また、比表面積が大きくなった。また、いずれの材料も ORR の主要反応経路は 2 電子反応であることが確認された。焼成による材料特性変化によって触媒性能が向上し、1000 度で焼成を行った炭素材料の触媒性能が最も高く、開始電圧 0.87 V (vs. RHE (reversible hydrogen electrode)), また、0.5 V (vs. RHE) における反応電流密度 18.30 mA/cm<sup>2</sup> が得られた。

### (3) チオフェン中での炭素材料合成とその評価

チオフェン中での液中プラズマによって合成した炭素材料合成の ORR 触媒性能を評価した。1000 度で焼成した材料について、主要反応経路である 2 電子反応において、開始電圧 0.85 V (vs. RHE (reversible hydrogen electrode)), また、0.5 V (vs. RHE) における反応電流密

度 15.26 mA/cm<sup>2</sup> が得られた。

チオフェンから合成した炭素材料をアノード材料として用いて、ナトリウムイオン電池を作成して性能を評価した。電流密度 100 A/g の充放電試験において、146 mAh/g の可逆容量が得られた。また、3000 回の充放電サイクル後も電池性能劣化は見られなかった。作成した電池の性能は、従来報告されている硫黄含有炭素材料をアノード材料として用いたものよりも優れており、合成した炭素材料中の細孔に起因する大きな比表面積が、ナトリウムイオンの挿入脱離に寄与していると考えられる。

#### (4) 硫黄を溶解させたキシレン中でのナノ炭素材料合成とその評価

キシレンに硫黄粉末を溶解させ、その中で液中プラズマを生成することにより、硫黄原子を含有した炭素材料を合成した。合成された炭素材料は、直径数十 nm 程度の球形の一次粒子がランダムにつながったものであり、一次粒子はグラファイト構造を有する結晶子から構成されている。また、炭素材料中に硫黄原子が均一に分布しており、S-S 結合や S=O 結合、S-O 結合を有していることが確認された。炭素材料を 1000 度で焼成することによって、S-S 結合や S=O 結合、S-O 結合が C-S 結合へと置き換わることが確認され、また、グラファイト構造の結晶性の向上と共に、比表面積の増加が確認された。硫黄含有量は、焼成前が 6.26at%、焼成後が 1.29at% であった。

合成した炭素材料の ORR 触媒性能を評価した。炭素材料を焼成することで触媒性能の向上が見られ、主要反応経路である 2 電子反応において、開始電圧 0.89 V (vs. RHE)、0.5 V (vs. RHE) における反応電流密度 25.66 mA/cm<sup>2</sup> と、キシレンから合成した炭素材料よりも優れた触媒性能が得られた。

合成した炭素材料をナトリウムイオン電池のアノード材料に用いて、二次電池性能の評価を行ったところ、材料の焼成によって二次電池性能の大幅向上が見られた。充放電の 5000 サイクル以上にわたって約 150 mAh/g と大きな可逆容量を維持し、また、図 4 に示すように、100 A/g という極めて高い比電流において、可逆容量 174 mAh/g と他手法で合成された硫黄含有炭素材料よりも優れた性能を達成した。C-S 共有結合の増加および結晶性の向上が、このような優れた電気化学的特性に寄与したと結論づけた。

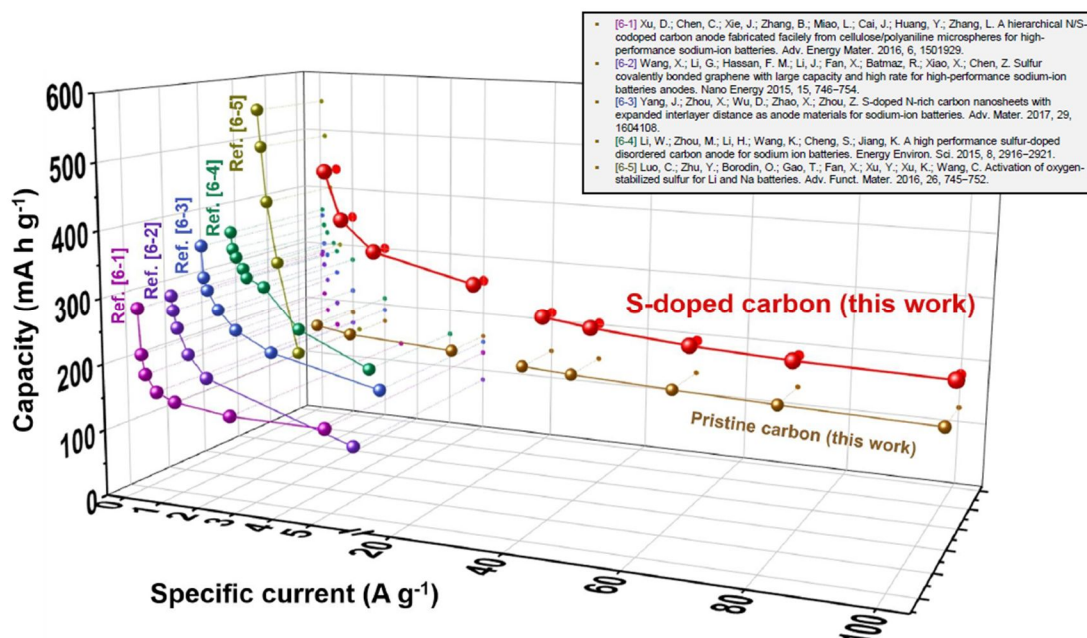


図 4：硫黄含有炭素材料をアノード材料に用いたナトリウムイオン電池の性能比較

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 7件/うち国際共著 4件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Kim Hanvin, Kim Dae-Yeong, Zen Shungo, Kang Jun, Takeuchi Nozomi	4. 巻 12
2. 論文標題 Novel Approach Through the Harmonized Sulfur in Disordered Carbon Structure for High-Efficiency Sodium-Ion Exchange	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Materials & Interfaces	6. 最初と最後の頁 43750 ~ 43760
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acscami.0c12677	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Kim Hanvin, Takeuchi Nozomi	4. 巻 125
2. 論文標題 Insights into Electrocatalytic Oxygen Reduction Via a Dominant Two-Electron-Transfer Process on Sulfur-Doped Disordered Carbon	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry C	6. 最初と最後の頁 5793 ~ 5801
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.0c10771	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Nozomi Takeuchi, Kazuma Kawahara, Fumisato Gamou, Oi Lun Helena Li	4. 巻 14
2. 論文標題 Observation of solution plasma in water-ethanol mixed solution for reduction of graphene oxide	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 International Journal of Plasma Environmental Science and Technology	6. 最初と最後の頁 e01009-1-12
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.34343/ijpest.2020.14.e01009	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する
1. 著者名 Kim Hanvin, Takeuchi Nozomi	4. 巻 390
2. 論文標題 Insights into oxygen reduction reaction on pristine carbon nanoparticles synthesized by the plasma-in-liquid process	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochimica Acta	6. 最初と最後の頁 138882 ~ 138882
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.electacta.2021.138882	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Kim Hanvin、Yang Hyeonsu、Kang Jun、Takeuchi Nozomi	4. 巻 182
2. 論文標題 Multifunctional Disordered Sulfur-Doped Carbon for Efficient Sodium-Ion-Exchange and 2-Electron-Transfer-Dominant Oxygen Reduction Reaction	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Carbon	6. 最初と最後の頁 242 ~ 253
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.carbon.2021.05.063	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 山崎翔矢、竹内希、高奈秀匡	4. 巻 142
2. 論文標題 液中プラズマ法で合成したナノ炭素材料特性の放電条件依存性	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 電気学会論文誌A	6. 最初と最後の頁 59 ~ 66
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1541/ieejfms.142.59	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 今泉颯太、竹内希、高奈秀匡、Oi Lun Li	4. 巻 46
2. 論文標題 ホモジナイザで気泡導入した液中プラズマによる炭素材料合成	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 静電気学会誌	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計15件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 8件)

1. 発表者名 今泉颯太、竹内希
2. 発表標題 アニリン溶液におけるソリューションプラズマの放電特性評価
3. 学会等名 第44回静電気学会全国大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. Takeuchi, S. Yamazaki, S. Imaizumi, and H. Takana
2. 発表標題 Cavitation flow to generate plasma in organic solvent for carbon particle synthesis
3. 学会等名 The 17th International Conference on Flow Dynamics (ICFD2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. Takeuchi, S. Yamazaki, S. Imaizumi, and H. Takana
2. 発表標題 Control of reaction field in cavitation plasma for high-speed and eco-friendly synthesis of carbon catalysts
3. 学会等名 The 20th International Symposium on Advanced Fluid Information (AFI-2020) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 N. Takeuchi
2. 発表標題 Harmonized sulfur in disordered carbon structure for high-efficiency sodium-ion battery
3. 学会等名 Special International Symposium on Hybrid Materials and Processing (HyMap 2020 - Special) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Kim and N. Takeuchi
2. 発表標題 Insight into H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> selectivity in the electrocatalytic oxygen reduction reaction on sulfur-doped disordered carbon synthesized by the plasma-in-liquid process
3. 学会等名 Special International Symposium on Hybrid Materials and Processing (HyMap 2020 - Special) (国際学会)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 H. Kim and N. Takeuchi
2. 発表標題 Synergetic structure of sulfur-doped disordered carbon for sodium-ion exchange
3. 学会等名 The 8th International Conference on Microelectronics and Plasma Technology (The 8th ICMAP) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山崎翔矢, 竹内希
2. 発表標題 液中プラズマ法によるナノ炭素材料合成とその放電条件依存性
3. 学会等名 電気学会誘電・絶縁材料/放電・プラズマ・パルスパワー/高電圧合同研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 竹内希, 川原一真, 蒲生史郷, 今泉颯太, 全俊豪, Oi Lun Helena Li
2. 発表標題 種々の溶液中でのソリューションプラズマの特性
3. 学会等名 SPP-38/SPSM33
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山崎翔矢, 竹内希, 高奈秀匡
2. 発表標題 有機溶媒中キャピテーションとプラズマを併用した炭素材料合成
3. 学会等名 第68回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年



1. 発表者名 N. Takeuchi, F. Gamou, K. Kawahara
2. 発表標題 Effects of additions of ethanol and fine bubbles on generation of plasmas in water solution
3. 学会等名 The 4th International Symposium on New Plasma and Electrical Discharge Applications and on Dielectric Materials (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 N. Takeuchi, T. Koizumi, and S. Yamazaki
2. 発表標題 Cavitation flow to generate plasma in highly conductive liquid
3. 学会等名 The 16th International Conference on Flow Dynamics (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 F. Gamou, T. Koizumi, K. Kawahara, and N. Takeuchi
2. 発表標題 Detailed investigation of AC discharge characteristics in organic solvents
3. 学会等名 The 7th East Asia Plasma Electrostatics Technologies for Environmental Applications (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 蒲生史郷, 竹内希
2. 発表標題 エタノール・水混合溶液中のソリューションプラズマの安定発生条件
3. 学会等名 電気学会誘電・絶縁材料研究会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 今泉颯太, 全俊豪, 竹内希, Oi Lun Li
2. 発表標題 ホモジナイザで気泡導入したソリューションプラズマによるナノ炭素材料合成
3. 学会等名 電気学会誘電・絶縁材料/放電・プラズマ・パルスパワー/高電圧合同研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 今泉颯太, 竹内希, 高奈秀匡, Oi Lun Li
2. 発表標題 ホモジナイザで気泡導入した液中プラズマによる炭素材料合成
3. 学会等名 2022年度静電気学会春期講演会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

東京工業大学 工学院 電気電子系 竹内研究室ホームページ <a href="http://www.plasma.ee.titech.ac.jp/">http://www.plasma.ee.titech.ac.jp/</a>
---

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	全 俊豪  (Zen Shungo)  (90781310)	東京工業大学・工学院・助教   (12608)	

6. 研究組織（つづき）

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	キム ハンビン  (Kim Hanvin)	東京工業大学・工学院・博士課程学生    (12608)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関