

令和 6 年 6 月 21 日現在

機関番号：32619

研究種目：挑戦的研究（萌芽）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K18835

研究課題名（和文）マルチ触媒のシナジー効果による高性能Li空気電池の創製

研究課題名（英文）Creation of high functional Li-air battery based on synergy effect of multi-catalysis

研究代表者

石崎 貴裕（ISHIZAKI, Takahiro）

芝浦工業大学・工学部・教授

研究者番号：50397486

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 5,000,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、異種元素含有ポーラスカーボン系複合材料、酸化物系ナノ粒子、異種元素ドーパードポーラスカーボン複合体・酸化物系複合触媒材料の合成、触媒機能を有するDESの探索とその特性評価、DES電解液を用いたLi空気電池の構築とその性能評価を行った。N-メチルアセトアミド（NMA）と硝酸リチウム（LiNO₃）を用いた深共晶溶媒を作製し、この深共晶溶媒を用いたLi空気電池の性能を評価した。深共晶溶媒を用いた場合の充放電過電圧は、従来の電解液よりも小さくなり、放電電圧は2.7V、充電電圧は3.6Vとなった。この結果から、充電過電圧を大幅に低下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

異種元素ドーパードカーボン材料と酸化物ナノ粒子の複合材を合成したことにより、酸素の酸化還元反応の両面に対して触媒機能を発現できるようになった。これは、Li空気電池の実用化に向けて前進させる結果である。また、深共晶溶媒をLi空気電池の電解液として使用可能であること、また、深共晶溶媒が充電過電圧を低減できることを明らかにできたことは、Li空気電池の性能を向上させる上で、有意義な知見であると考えられる。

研究成果の概要（英文）：In this study, synthesis of heteroatom-doped carbon composite materials (HCC), metal oxide nanoparticles (MON), and composite materials composed of HCC and MON, were performed. In addition, deep eutectic solvents (DESs) having catalytic property for oxygen redox reaction were explored and the physicochemical properties of the DESs were investigated. Battery performance of Li-oxygen batteries (LOB) using the composite materials as cathode, lithium as anode, and the DESs as electrolyte was also investigated. DESs were prepared by mixing N-methylacetamide (NMA) and LiNO₃ at constant rates. The battery performance of LOB using the DESs as electrolytes was evaluated. In this case, the overpotentials for discharge and charge was lower than the LOB using conventional electrolyte. The charge and discharge potentials were found to be 3.6 and 2.7 V, respectively, revealing that the DESs could lead to reduction in charge overpotentials.

研究分野：表面工学

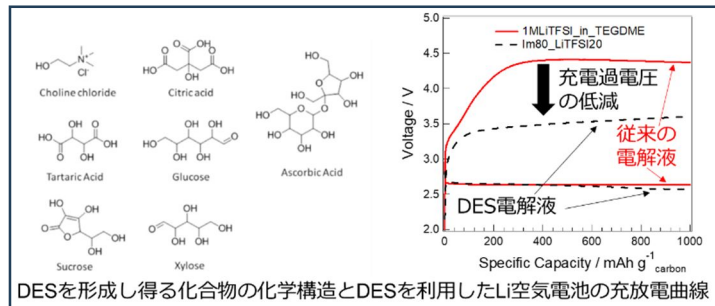
キーワード：Li空気電池 カarbon系材料 触媒 深共晶溶媒 酸素の酸化還元反応

様式 C-19、F-19-1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

Li 空気電池(LAB: Li-air battery)は、負極にリチウム、正極に酸素を用い、リチウムと酸素の化学反応から電気を取り出す電池である。放電反応に必要な酸素を電池の外部から取り入れるため、Li イオン電池の 10 倍以上のエネルギー密度を示し、ガソリンに匹敵するエネルギー密度を有する。実用化すれば、次世代型の電気自動車(EV)の動力源として活用できるため、低炭素社会の構築に向けて必要不可欠な CO₂ 排出量の抑制技術になる。しかし、LAB を実用化させるためには、酸素の酸化反応(OER)・還元反応(ORR)が遅い、繰り返し充放電時に発生するデンドライト成長によるサイクル数の低下、長期間使用する際の電解液の揮発性等、様々な課題がある。これらの中でも酸素の酸化・還元反応の高効率化(充放電過電圧の低下)と長寿命化(充放電サイクル数の向上)が大きい課題となっており、これらの課題解決に向けた研究開発が進められている。現在、ヘテロ元素ドーブや貴金属担持したカーボン系材料や酸化物を正極触媒材料に、Li 塩(1M LiTFSI)を溶解させたテトラエチレングリコールジメチルエーテル(TEGDME)を電解液に用いた Li 空気電池の研究開発が主に進められている。しかし、このシステムでは、課題解決に至っていない。この要因は、充放電反応で鍵となる Li₂O₂ の生成(酸素還元反応(ORR))と溶解(酸素発生反応(OER))反応が効率的に行われていないためである。正極触媒材料の開発や電解液中への Redox mediator(RM)の添加により、その性能は徐々に向上しているが、LAB を実用化させるためには、ORR と OER の両方を促進させる複合的な触媒材料の開発が必要である。近年、カーボン材料と酸化物を複合化させることで、その触媒性能が格段に向上することが報告されている。しかし、その触媒性能はまだ不十分であり、LAB の実用化には、さらなるイノベーションの実現が必要である。これを実現させるためには、従来から開発されている正極触媒材の更なる高機能化に加えて、電解液側からのアプローチも重要になると考えられる。これは、電解液が充放電で重要な Li₂O₂ の生成と溶解の反応場であり、この反応に直接的な影響を与えるためである。しかし、電解液に関する研究開発はほとんど着手されていないのが現状である。そこで、我々のグループでは、新しい電解液として深共晶溶媒(DES: Deep eutectic solvent)に着目した。DES は、2 種類の固体を混ぜ加熱することで得られる液体であり、イオン液体と同様の物理化学的特性を有し、製造コストは圧倒的に安価であり、多数の組み合わせがある。また、室温近傍で液体であり、イオン伝導性を有し、イオン液体より安全性が高く、揮発性が低い。DES はバイオ医療やナノ材料分野で利用可能な新しい溶媒として、近年注目されている。しかし、DES は 21 世紀初

頭に発見されたためその研究歴史が浅く、特性の詳細については不明点が多い。ごく最近、申請者らの研究により、特定の DES を溶媒に用いることで充電過電圧が大きく低下することがわかり、DES が Li 空気電池の充電反応で重要な OER の触媒として機能することを見出した(右図)。このため、DES の有用性を調査することが重要である。



2. 研究の目的

本研究では、長寿命で高性能な Li 空気電池を実現させるために、酸素の酸化還元を促進できるカーボン複合体・酸化物からなる新しい複合触媒材料(正極触媒材料)の合成技術の開発と申

請者が新たに見出した酸素の酸化反応を促進可能な液体触媒となる深共晶溶媒(Deep Eutectic Solvents; DES)の触媒能発現メカニズムの解明を行う。触媒能を示す DES のイオン伝導性や粘性等の諸特性を計測し、その値を機械学習させることで、機能発現に寄与する因子を明らかにし、新しい DES 触媒を設計する。正極触媒、DES 触媒、Redox mediator(RM)触媒を利用し、マルチ触媒のシナジー効果を発現させる最適解を機械学習の利用により解明し、高性能 Li 空気電池を創製することを目的とした(右図)。

Li-Airの課題

- 酸素の発生(OER)と還元(ORR)反応が遅い
→高い充放電過電圧が必要
- Li₂O₂の分解が起こりにくい
→充放電容量の低下を招く
サイクル特性が低い

新しい正極触媒の合成

リチウム空気電池

【従来材料】
空隙構造
欠陥

【本提案】
Nドーブ
機械的遷移金属酸化物ナノ粒子
ホーラスカーボン
異種元素ドーブ; N
マクロ孔

課題の解決策(本研究で実施)

- 異種元素ドーブポラスカーボン
→ORR活性の向上(放電過電圧の低下)
- 遷移金属酸化物ナノ粒子
→OER活性の向上(充電過電圧の低下)
- 複合化→充放電容量の向上
- RM触媒の利用→充電過電圧の低下
- DES触媒の利用→充電過電圧の低下

深共晶溶媒(DES) 新規発見

OER触媒能

1-hydroxy-3-methylimidazolium chloride + Urea

正極触媒 + RM触媒 + DES触媒

↓ マルチ触媒のシナジー効果

革新的高機能Li空気電池の創製

世界初のマルチ触媒!!

正極: O₂ + 2Li⁺ + 2e⁻ ↔ Li₂O₂
負極: Li ↔ Li⁺ + e⁻

3. 研究の方法

本研究では、(1)異種元素含有ポーラスカーボン系複合材料の合成とその特性評価、(2)酸化物系ナノ粒子合成技術の開発、(3)異種元素ドーピングポーラスカーボン複合体・酸化物系複合触媒材料の合成、(4)DESの触媒機能の原理解明と触媒機能を有するDESの探索およびその特性評価、(5)合成した複合触媒材料やDES電解液を用いたLi空気電池の構築とその性能評価、に関する研究開発を3年間で推進した。これらの研究結果から、正極材および電解液と電池の充放電容量およびサイクル特性の関連性を解明し、高性能Li空気電池を実現するために必要な要因を解明することをめざした。

4. 研究成果

(1) 異種元素含有ポーラスカーボン系複合材料の合成とその特性評価

P源に phenyl phosphonic acid を、N源に 1-メチル-2-ピロリドン(NMP)あるいはピリジンを用い、電極に Pt を用いた溶液中でのソリュションプラズマ(SP)により、直径が 5nm 未満の Pt ナノ粒子を分散させた N、P 共ドーピングカーボン材料を合成する技術を確立した。これらの原料を用いることで、Pt については 0.5 - 1 at.%、N については約 10-13.8 at.%、P については約 2-6 at.%含有するカーボン材料を合成する技術を確立した。合成した Pt ナノ粒子分散 N、P 共ドーピングカーボン材料の ORR に対する最も優れた触媒特性としては、酸素還元反応(ORR)の開始電位が 0.96 V vs. RHE、限界電流密度が 6.46 mA/cm²@-0.5 V であった。この値は、市販の 20 wt.% Pt/C の値 (ORR の開始電位: 0.964 V vs. RHE、限界電流密度: 4.32 mA/cm²@-0.5 V) に対して開始電位では肉薄し、限界電流密度の値に関しては優れていた。また、この Pt ナノ粒子分散 N、P 共ドーピングカーボン材料を 900 °C の熱処理を行うことで、ORR の開始電位と限界電流密度の値は、それぞれ 0.964 V vs. RHE、7.01 mA/cm²@-0.5 V となり、ORR に対する触媒特性が向上した。また、この時の反応電子数は 3.95 となり、目標値の 3.5 をクリアした。限界電流密度に関しても、目標値の 8 mA/cm²@-0.5 V にかかなり近づけることができた。サンプルによっては、7.20 mA/cm²@-0.5 V を示したものがあるので、合成条件を最適化していくことで、目標値をクリアできる見込みをつけることができた。次年度は、原料種や合成条件等のパラメータを変えることで N や P のドーピング量を変化させ、触媒性能をさらに向上させたいと考えている。また、ポリスチレンを利用してマクロポーラスカーボン(MPC)を合成する技術を確立した。

(2) 水酸化物系ナノ粒子合成技術の開発

CSO の原料として Co 源に塩化コバルト (CoCl₂: 関東化学株式会社製)を、Sn 源に塩化スズ(Ⅴ)水和物(SnCl₄·5H₂O: 関東化学株式会社製)を用いた。Co 源, Sn 源をそれぞれ 0.01 M の水溶液になるように 100 mL の超純水に溶解させた。調整前の水溶液の pH は 1.3 であった。pH をそれぞれ 8, 9, 10, 12 になるように 0.1M 水酸化ナトリウム水溶液(NaOH: 関東化学株式会社製)で調整した。以降、試料名は前駆体溶液の pH 値を用い、CSO_pH1.3, CSO_pH8, CSO_pH9, CSO_pH10, CSO_pH12 として表記する。この溶液に SP 処理を行うことで、Co-Sn 系(水)酸化物ナノ粒子(CSO)の合成を試みた。

図 1 に、各試料の TEM 像(明視野像)および各試料の STEM 像を示す。図 1 から、pH = 9 までの試料には、不定形の非晶質な構造の生成物が確認された。pH = 10, 12 の試料では不定形の非晶質な部分と定形の結晶部分が混在していた。pH = 10 に近づくに従い、Co の含有量が増加することが確認された。これは、pH の上昇により Co(OH)₂ が生成し、Co(OH)₂ がプラズマ中の活性種により還元、酸化を経て別の Co 化合物となって生成したことがその原因として考えられる。

各試料の XRD パターンの結果から、pH = 8 までの試料は SnO₂ 由来のブロードなピークが見られ、Co に由来するピークはほとんど見られなかった。pH = 9 以降の試料では Co 化合物に由来するピークがわずかに出現した。CSO_pH10 および CSO_pH12 ではペロブスカイト型水酸化物 CoSn(OH)₆ に由来する強いピークが確認された。これらの結果から、pH=10 および 12 で合成した際に、CoSn(OH)₆ の合成が可能であることを明らかにした。

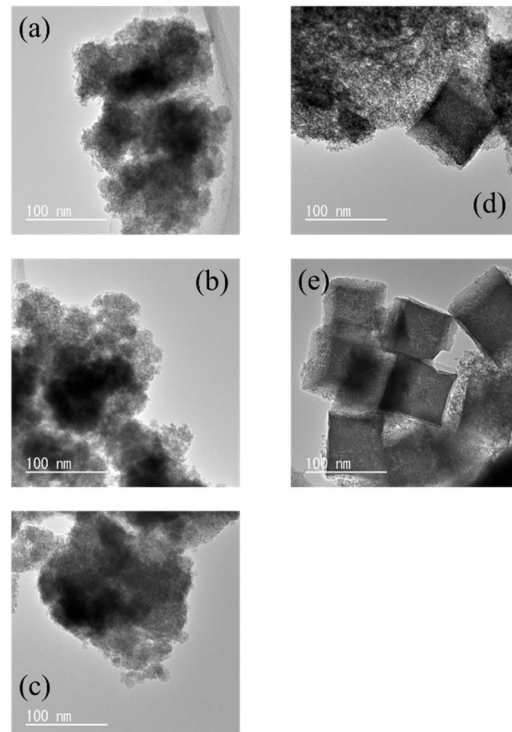


図 1 異なる pH 溶液の前駆体を用いて合成したサンプルの TEM 像

(3) 異種元素ドーパラスカーボン複合体・水酸化物系複合触媒材料の合成

Pt ナノ粒子分散 N、P 共ドーパカーボン材料と上記の項目で作製した Co-Sn 系(水)酸化物ナノ粒子(CSO)を SP 処理することで、CSO および Pt ナノ粒子分散 N、P 共ドーパカーボン材料を合成する技術を開発した。図 2 に示すように、Cubic 状の CSO の周囲にカーボンが存在しており、EDS の結果から、Pt ナノ粒子分散 N、P 共ドーパカーボンが形成されていることが確認できた。この材料の ORR に対する最も優れた触媒特性は、酸素還元反応(ORR)の開始電位が 0.961 V vs. RHE、限界電流密度が 7.81 mA/cm²@-0.5 V、反応電子数が 3.92 と

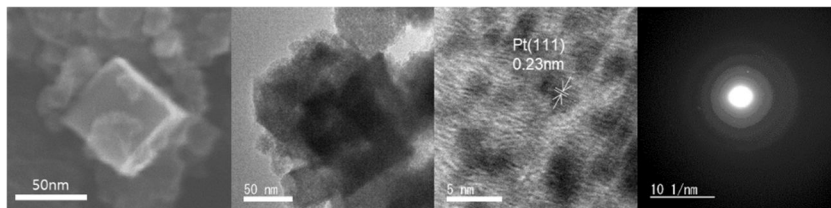


図 2 CSO および Pt ナノ粒子分散 N、P 共ドーパカーボンの TEM 像

極めて優れた性能を示した。また、OER に対する触媒特性も示し、開始電位は約 1.60 V、10 mA/cm²での電位が約 1.80 V となり、目標値にかなり近い値を示した。今後は、CSO の混合比等の最適化を図り、さらに優れた性能を示す材料の開発を行って行く予定である。

(4) DES の触媒機能の原理解明と触媒機能を有する DES の探索およびその特性評価

水素結合ドナーである N-メチルアセトアミド(NMAc)は高比誘電率であり、双極子モーメントが「水」に似た特性を有するため、熔融塩の融点を低下させることができる。また、第 2 級アミドの N-H 基は超酸化物に対して安定性を示すため、リチウム空気電池の空気極に対して親和性を示す。水素結合アクセプターである LiNO₃ はレドックスメディエーターとして機能し充電の過電圧を低下させることができ、さらに、NO₃⁻が sp² 混成軌道を有することでアニオンによる正極材の腐食を低減させることも可能である。また、LiNO₃ と負極 Li が反応し Li 負極の表面上に Li₂O の Solid Electrolyte Interface (SEI)を形成し、Li 負極を保護するという報告もある。

本研究では水素結合ドナー-NMA を用い、また水素結合アクセプターに硝酸リチウム(LiNO₃)を用いた深共晶溶媒を作製し、その深共晶溶媒の物理化学的特性を調査した。

電解液の揮発性は電池の安全性能に関わるため、その調査を行った。図 3 に深共晶溶媒の揮発性を表したグラフを示す。TEGDME を有機溶媒として用いた電解液は室温近傍でも重量損失を示したが、深共晶溶媒は最も揮発しやすい x_{Li} = 0.10 の系でも 50 まで重量損失は生じなかった。特に、x_{Li} = 0.20, 0.17, 0.125 では 100 まで熱による重量損失は生じなかった。このことから、深共晶溶媒は glyme 系の電解液よりも熱に対して安定であるといえる。また、LiNO₃ のモル分率の増加に伴い、揮発性が低下する傾向がみられた。

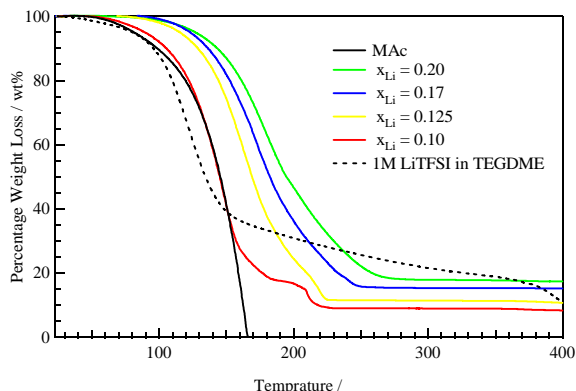


図 3 深共晶溶媒の揮発性

電解液のイオン伝導性はリチウム空気電池の電池性能へ影響を与える重要な因子のため、その調査を行った。図 4 に SUS|深共晶溶媒|SUS セルを用いて得られたナイキストプロットを示す。図 4 の実軸切片から溶液抵抗を求めた。x_{Li} = 0.20, 0.17, 0.125, 0.10 の溶液抵抗はそれぞれ 117.5, 84.75, 50.14, 40.02 Ω の値を示した。したがって、それぞれのイオン伝導性は式(1)から算出し、それぞれ 0.749, 1.04, 1.76, 2.20 mS · cm⁻¹ となった。この結果から、深共晶溶媒はリチウム空気電池の電解液として適性のあるイオン伝導性を持つことが確認できた。Li⁺の輸率は電解液性能の重要なパラメータであるためその調査を行った。その結果、深共晶溶媒 x_{Li} = 0.20, 0.17, 0.125, 0.10 の Li⁺輸率はそれぞれ 0.52, 0.25, 0.58, 0.73 となった。NMAc のモル比率が高くなるにつれて Li⁺輸率も向上する傾向があることを明らかにした。これらの結果から、作製した深共晶溶媒は電池の電解液として機能することが期待できることがわかった。

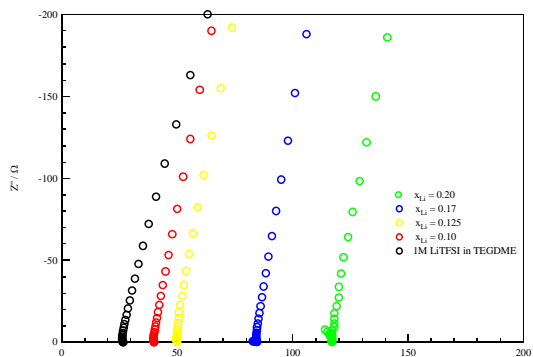


図 4 SUS|深共晶溶媒|SUS セルのナイキストプロット(室温)

(5)合成した複合触媒材料や DES 電解液を用いた Li 空気電池の構築とその性能評価

正極材に市販の多層カーボンナノチューブ(MWCNT)、負極材に Li 箔、セパレーターにガラスフィルター(Whatman GF/A)、電解液に深共晶溶媒を用いた Li 空気電池を構築した。硝酸リチウム(LiNO₃)と N-メチルアセトアミド(NMAc)を特定のモル比率で混合し、深共晶溶媒を得た。これらの電解液の導伝率はモル比率に応じて 0.7~2.2 mScm⁻¹ となり、従来の電解液 (1M LiTFSI in TEGDME(テトラエチレングリコールジメチルエーテル)) よりも低い導電率を示した。一方、この電解液の揮発性に関しては、100 まで重量損失が起きず、従来の電解液よりも揮発しにくく、安全性の高い電解液である。この電解液を用いた電池性能の特性を評価した。その結果を図 5 に示す。異なるモル比率の電解液を用いた場合、放電容量は x_{Li} = 0.20, 0.17, 0.125, 0.10 の時それぞれ 5655, 7637, 9301, 10392 mAh·g⁻¹ となった。また、放電電圧はどの LiNO₃ モル比率の深共晶溶媒においても 2.7 V 以上であった。充電時の過電圧については減少が見られ、3.6 V 付近にプラトーが確認できた。これは LiNO₃ を構成材料に有することから以下の反応が起きたことが原因であると考えられる。

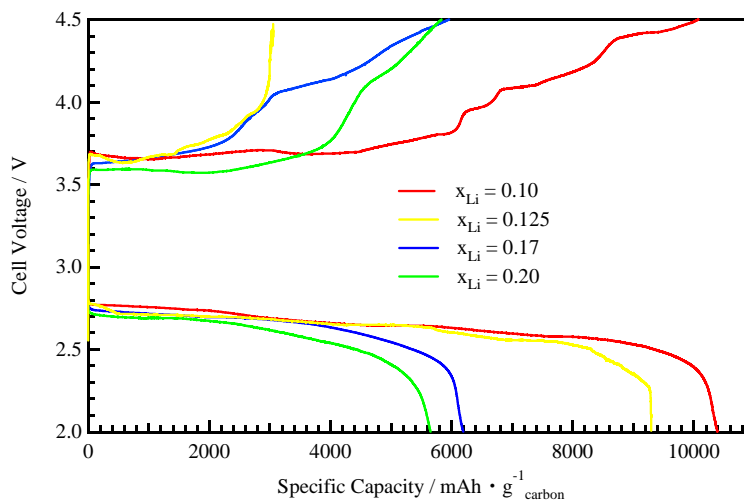
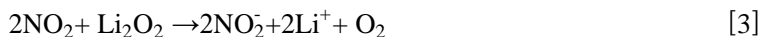
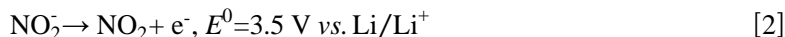


図 5 深共晶溶媒の充放電試験(カットオフ電圧 : 2.0 - 4.5V, 電流密度 : 0.05 mA · cm⁻²)



深共晶溶媒の充放電過電圧は、従来の電解液よりも小さくなり、放電電圧は 2.7V、充電電圧は 3.6V となった (従来電解液の放電電圧 : 2.6V、充電電圧 : 4.3V)。この結果から、充電過電圧を大幅に低下できることを明らかにした。

電気化学試験および充放電試験において最も高性能であった x_{Li} = 0.10 の深共晶溶媒のサイクル性能を測定した。図 6 に x_{Li} = 0.10 のサイクル試験結果を示す。以下、x_{Li} = 0.10 の深共晶溶媒を DES と表記する。DES は 41 回のサイクル性能を示した。これは、TEGDME を有機溶媒とする電解液を用いた場合よりも高い値であった。これは、NMAc を構成材料に有すると TEGDME を有機溶媒に用いた場合よりも充電過電圧が低下したためと考えられる。

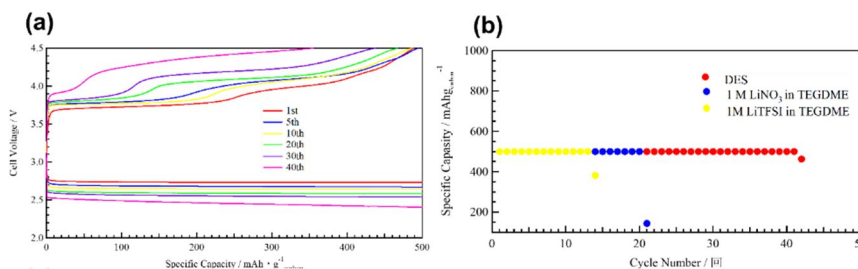


図 6 深共晶溶媒のサイクル性能結果(a)充放電曲線 (500mAhg⁻¹, 0.1 mAcm⁻²), (b)DES と TEGDME-based 電解液のサイクル性能比較

結言

本研究では、異種元素含有カーボン系複合材料、酸化物系ナノ粒子、異種元素ドーパカーボン複合体・酸化物系複合材料を合成する技術を確認した。また、DES の物性評価を行い、Li 空気電池の電解液として適用可能であることを明らかにした。さらに、合成した材料および DES 電解液を用いた Li 空気電池を構築し、その電池性能を明らかにした。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Fukushima Kaito, Lee So Yoon, Tanaka Kenichi, Sasaki Kodai, Ishizaki Takahiro	4. 巻 15
2. 論文標題 Effect of Surface Modification for Carbon Cathode Materials on Charge/Discharge Performance of Li-Air Batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 3270 ~ 3270
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15093270	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 -
1. 著者名 Panomsuwan Gasidit, Eiad-ua Apiluck, Kaewtrakulchai Napat, Seizawa Ai, Ishizaki Takahiro	4. 巻 47
2. 論文標題 Cattail leaf-derived nitrogen-doped carbons via hydrothermal ammonia treatment for electrocatalytic oxygen reduction in an alkaline electrolyte	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 24738 ~ 24749
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2022.05.213	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 Panomsuwan Gasidit, Hussakan Chadapat, Kaewtrakulchai Napat, Techapiesanchaenroj Ratchatee, Serizawa Ai, Ishizaki Takahiro, Eiad-ua Apiluck	4. 巻 12
2. 論文標題 Nitrogen-doped carbon derived from horse manure biomass as a catalyst for the oxygen reduction reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 RSC Advances	6. 最初と最後の頁 17481 ~ 17489
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D2RA02079C	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 田中健一, 福島魁人, 山本海輝, 佐々木滉大, 安藤総一郎, 蔡尚佑, 石崎貴裕	4. 巻 74
2. 論文標題 Fe-N-C結合を有する二元機能マクロポーラスカーボン触媒材料の作製とリチウム空気電池への応用	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 表面技術	6. 最初と最後の頁 118 ~ 124
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 Wang Pengfei, Zhang Jiahong, Ying Peng, Hu Xiulan, Miao Lei, Ishizaki Takahiro	4. 巻 N.A.
2. 論文標題 Recent progress of carbon-based electrocatalytic materials in Lithium-based batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Sustainable Materials and Technologies	6. 最初と最後の頁 e00384 ~ e00384
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.susmat.2021.e00384	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 Lee So Yoon, Numata Daiki, Serizawa Ai, Sasaki Koudai, Fukushima Kaito, Hu Xiulan, Ishizaki Takahiro	4. 巻 15
2. 論文標題 Systematic Study of Effective Hydrothermal Synthesis to Fabricate Nb-Incorporated TiO ₂ for Oxygen Reduction Reaction	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Materials	6. 最初と最後の頁 1633 ~ 1633
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/ma15051633	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 -

1. 著者名 渡辺紘子, 石井隆裕, 石崎貴裕	4. 巻 58
2. 論文標題 ソリューションプラズマプロセスを用いた酸化モリブデン粒子の合成	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 材料の科学と工学	6. 最初と最後の頁 106 ~ 110
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 Song Kefan, Hu Xiulan, Gao Wenjie, Liu Zeyu, Qiao Handan, Ishizaki Takahiro, Shen Xiaodong	4. 巻 898
2. 論文標題 Facilely synthesized honeycomb-like NiCo ₂ O ₄ nanoflakes with an increased content of oxygen vacancies as an efficient cathode catalyst for Li-O ₂ batteries	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Alloys and Compounds	6. 最初と最後の頁 162774 ~ 162774
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jallcom.2021.162774	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 -

〔学会発表〕 計17件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 2件）

1. 発表者名 佐々木滉大, 奈良原 柁, 平峠由佳, 田中健一, 安藤総一郎, 石崎貴裕
2. 発表標題 カーボンナノチューブの酸素還元活性に及ぼすソリューションプラズマ処理の効果
3. 学会等名 表面技術協会第146回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奈良原 柁, 佐々木滉大, 平峠由佳, 石崎貴裕
2. 発表標題 カーボン@CoSn(OH) ₆ 複合体合成に及ぼすカーボンへの表面改質条件の影響
3. 学会等名 表面技術協会第146回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本 海輝, 田中 健一, 福島 魁人, 石崎 貴裕
2. 発表標題 Metal-N-C結合を有するマクロポーラスカーボン系触媒材料の合成 およびリチウム空気電池への応用
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福島魁人, 田中健一, 山本海輝, 石崎貴裕
2. 発表標題 硝酸リチウムを用いた深共晶溶媒によるリチウム空気電池の開発
3. 学会等名 第5回 スマート・マテリアル研究会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奈良原 証、佐々木 滉大、平嶋 由佳、田中 健一、石崎 貴裕
2. 発表標題 ソリューションプラズマを用いたCo1-xMnxSn(OH)6の合成及びその触媒性能評価
3. 学会等名 第15回日本フラックス成長研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 田中 健一、福島 魁人、山本 海輝、石崎 貴裕
2. 発表標題 高エントロピー酸化物の作製とリチウム空気電池への応用
3. 学会等名 第15回日本フラックス成長研究発表会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takahiro Ishizaki, Kaito Fukushima, Kenichi Tanaka, Soichiro Ando, Koudai Sasaki, Sangwoo Chae
2. 発表標題 Solution plasma synthesis of electrocatalytic carbon-based composite materials for oxygen reduction reaction
3. 学会等名 Composites2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 石崎 貴裕、奈良原 証、佐々木 滉大、福島 魁人、安藤 総一郎、田中 健一、蔡 尚佑
2. 発表標題 ソリューションプラズマによるカーボン系触媒材料の合成
3. 学会等名 表面技術協会第147回講演大会 (招待講演)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 田中健一, 平峠由佳, 福島魁人, 石崎貴裕
2. 発表標題 金属酸化物を担持したマクロポーラスカーボンのリチウム空気電池への応用
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 平峠由佳, 田中健一, 福島魁人, 石崎貴裕
2. 発表標題 ソリューションプラズマを用いた窒素ドーパカーボン系複合材料の合成
3. 学会等名 第48回炭素材料学会年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 田中健一, 平峠由佳, 福島魁人, 石崎貴裕
2. 発表標題 金属酸化物を担持したマクロポーラスカーボンの合成とリチウム空気電池への応用
3. 学会等名 第15回日本フラックス成長研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Takahiro Ishizaki, Yuka Hiratoge, Kaito Fukushima, Kenichi Tanaka
2. 発表標題 Solution plasma synthesis of carbon-based electrocatalysts for cathode materials of Li-air battery
3. 学会等名 15th International Conference on Plasma-Nano Technology & Science (ISPlasma2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 山本海輝, 田中健一, 福島魁人, 石崎貴裕
2. 発表標題 Metal-N-C結合を有するマクロポーラスカーボン系触媒材料の合成と特性評価
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 奈良原 証, 佐々木 滉大, 平嶋 由佳, 石崎貴裕
2. 発表標題 ソリューションプラズマによるCoSn(OH)6@カーボン系複合触媒材料の合成と評価
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐々木 滉大, 奈良原 証, 平嶋 由佳, 田中健一, 石崎貴裕
2. 発表標題 ソリューションプラズマを用いたFe-N-C結合を有するカーボン系触媒材料の合成と評価
3. 学会等名 表面技術協会第145回講演大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 福島魁人, 田中健一, 石崎貴裕
2. 発表標題 自己修復能を有するゲルポリマー電解質を用いたリチウム空気電池の作製と評価
3. 学会等名 電気化学会第89会大会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 安藤 総一郎, 平峠 由佳, 澤田 陸, 石崎 貴裕
2. 発表標題 ソリューションプラズマプロセスによるカーボン系固体酸触媒の合成
3. 学会等名 日本化学会第102春季年会
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 石崎貴裕	4. 発行年 2021年
2. 出版社 サイエンス&テクノロジー	5. 総ページ数 212
3. 書名 金属空気二次電池 - 要素技術の開発動向と応用展望 - 第2章 正極（空気極）の開発動向 第3節 異種元素含有カーボンを用いた正極材の開発	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

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
---------	---------