

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 31 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2013

課題番号：24656438

研究課題名(和文)多機能性ナノクラスター触媒の開発

研究課題名(英文)Development of multi-functional nanocluster catalyst

研究代表者

齋藤 永宏 (Nagahiro, Saito)

名古屋大学・グリーンモビリティ連携研究センター・教授

研究者番号：00329096

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円、(間接経費) 960,000円

研究成果の概要(和文)：電極に金および白金を用いて有機系溶媒中で、ソリューションプラズマを発生させ、カーボン材料を合成すると共に、プラズマにより電極がスパッタされ造粒される現象を利用して、導電性カーボン材料に粒径1nmの単分散性金、白金および合金ナノクラスターを一段階で合成した。また、合成した材料をリチウム空気電池の電極材料として応用し、触媒による反応制御とカーボン材料の細孔構造により放電容量が向上することを確認した。

研究成果の概要(英文)：Au, Pt and alloy catalysts supported on Carbon was synthesized by solution plasma process in organic solvent with Pt and Au electrode. The synthesized material was used for Lithium-air battery and the discharge property was increased.

研究分野：材料工学

科研費の分科・細目：材料加工・処理

キーワード：ソリューションプラズマ クラスタ ー プラズマ加工 リチウム空気電池

1. 研究開始当初の背景

リチウム空気電池は、次世代の大容量蓄電デバイスとして期待されており、研究開発が盛んに進められているが、種々の問題を抱えている。

一つ目は、リチウム空気電池の正極反応において、酸化数の異なる複数のリチウム酸化物が析出し、電池の充放電反応において不可逆な反応を示すため、電池性能の低下につながる点、二つ目は、それら析出物が細孔を埋め、電極内における酸素拡散が阻害されるため、反応が停止し、放電容量の低下につながる点である。これらの問題を解決する材料の合成が求められている。

2. 研究の目的

本研究では、リチウム空気電池における充放電反応の反応効率を高めるために、多機能性ナノクラスター触媒を担持した多孔質カーボン材料の合成と、それによるリチウム空気電池の充放電特性の向上を目的とした。

3. 研究の方法

上記目的を達成するために、以下の2点について研究を行った。

ソリューションプラズマによるナノクラスターとカーボン系材料の一括合成

ナノクラスター担持多孔体カーボンを正極材料としたリチウム - 空気電池の性能評価

4. 研究成果

ソリューションプラズマによるナノクラスターとカーボン系材料の一括合成

溶媒にベンゼン、電極に金を用いて、電圧を 1.6 kV、周波数 25 kHz、パルス幅 0.5 μ s、電極間距離 0.5 mm でソリューションプラズマを発生させて実験を行った。ソリューションプラズマを発生させると、溶媒のベンゼンが反応し、黒色のカーボン材料が合成された。合成されたカーボン材料の TEM 像を図 1 に示す。図 1 に示すように合成したカーボン材料の TEM 像から、熱処理前には、直径 1~3 nm の金ナノクラスターがカーボン材料に担持された(図 1 (a), (d))。一方で、850 で熱処理を行うと、カーボン材料に担持した金ナノクラスターが凝集し、粒径が増大することで、5 nm~10 nm に変化することが分かった。このように、電極のスパッタリングとカーボン材料を一括合成することで、ナノクラスター担持カーボン材料を合成できることが明らかとなった。一方で、電極に白金を用いた場合には、白金ナノクラスター担持カーボン材料を合成することができた(図 2)。白金電極を用いた場合にも同様に、1-3 nm 程度のナノクラスターをカーボン材料に担持することができたが、熱処理を行うと、5-10 nm 程度のナノクラスターとなった。

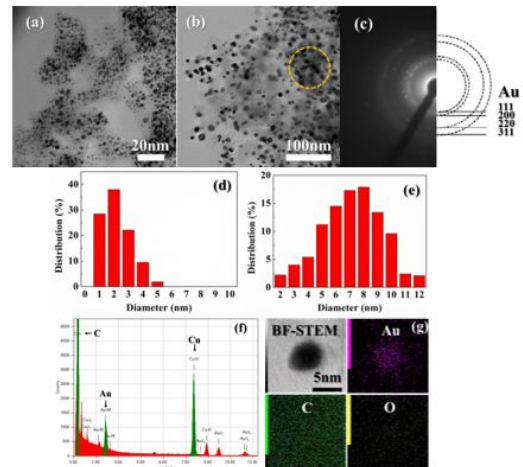


図 1 ソリューションプラズマにより合成した Au/CNBs の TEM 像; (a) 熱処理前 Au/CNBs の BF-STEM 像; (b) 850 熱処理後 Au/CNBs BF-STEM 像; (c)電子線回折像; (d) 熱処理前 Au NPs のサイズ分布; (e) 熱処理後 Au NPs のサイズ分布; (f, g) EDS スペクトル

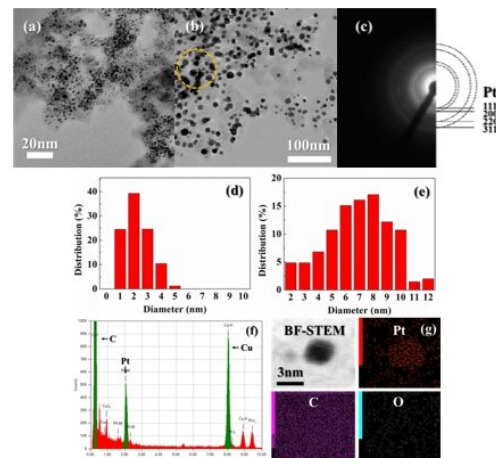


図 2 ソリューションプラズマプロセスにより合成した Pt/CNBs の TEM 像; (a) 熱処理前 Pt/CNBs の BF-STEM; (b) 850 熱処理 Pt/CNBs BF-STEM 像; (c) 電子線回折像 (SAED); (d) 熱処理前 Pt NPs の粒径分布 ; (e) 熱処理後 Pt NPs の粒径分布; (f, g) EDS スペクトル

次に、金および白金の電極を一对として、ソリューションプラズマによる放電を行った。その結果、図 3 に示すように、金-白金のナノクラスター粒子が合成された。EDX スペクトルから金と白金のナノ粒子の分布が重なっており、合金粒子あるいはマイクロ分離した粒子が合成されている可能性が高いことが分かった。

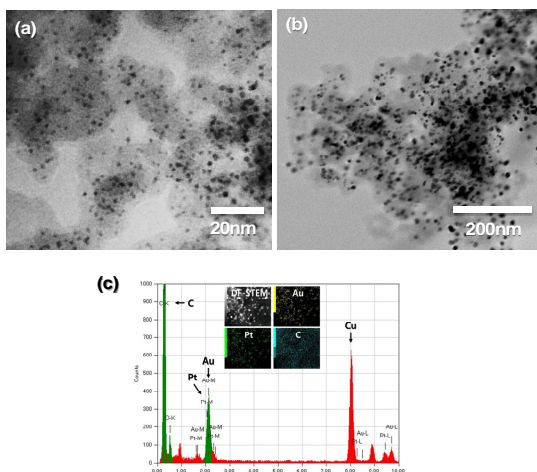


図 3 ソリューションプラズマプロセスにより合成した Pt/CNBs の TEM 像; (a) 熱処理前 Pt/CNBs の BF-STEM; (b) 850 熱処理 Pt/CNBs BF-STEM 像

ナノクラスター担持多孔体カーボンを正極材料としたリチウム - 空気電池の性能評価

ソリューションプラズマにより合成した Au/CNBs をリチウム空気電池の正極材料として使用し、放電容量の評価を行った。図 4 に示すように、電極材料として一般に用いられるケッチェンブラックを用いると、2500mA/g 程度で放電電圧の低下が起こり、3000mA/g 程度で放電が終了した。一方で、ソリューションプラズマにより合成した CNB の場合には、3000mAh/g 程度まで電圧が維持され、3500mAh/g 程度で、放電が終了した。一方で、金を担持した Au/CNB の場合には、過電圧が低下し、放電電圧が 2.8V 程度を示した。また、放電容量についても 4000mAh/g 程度まで、放電容量が大きくなった。

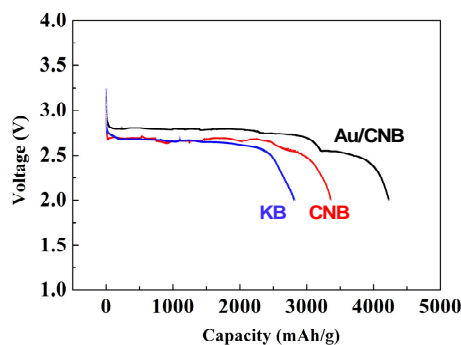


図 4 Au/CNBs の放電特性

以上の結果から、CNBs に Au を担持することによって、過電圧の低下による放電電圧の増加および放電特性の向上が見られることが分かった。Au を担持することによって、放電反応時の反応過程が変化するためと考えられる。また、CNBs は 20nm 程度の細孔

径が多く分布しており、10 nm 以下のミクロ構造が多いケッチェンブラックと比較して、細孔構造が多い。細孔径が大きくなることで、細孔が空間を埋めるのを防ぎ、酸素拡散が起こりやすくなるため、放電容量が大きくなったと考えられる。

5 . 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 2 件)

1. Pootawang, N. Saito, O. Takai, S. Y. Lee, Synthesis and Characteristics of Ag/Pt Bimetallic Nanocomposites by Arc-discharge Solution Plasma Processing, *Nanotechnology*, 23, 395602 (2012).
2. X. Hu, O. Takai, N. Saito, Simple Synthesis of Platinum Nanoparticles by Plasma Sputtering in Water, *Japanese Journal of Applied Physics*, 52, 01AN05 (2013).
3. 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*, 37, 22-27 (2013).
4. Hu, X. Shen, O. Takai, N. Saito, Facile Fabrication of PtAu Alloy Clusters using Solution Plasma Sputtering and their Electrocatalytic Activity, *Journal of Alloys and Compounds*, 552, 351-355 (2013).
5. P. Pootawang, N. Saito, S. Y. Lee, Discharge Time Dependence of a Solution Plasma Process for Colloidal Copper Nanoparticle Synthesis and Particle Characteristics, *Nanotechnology*, 24, 55604 (2013).
6. M. A. Bratescu, O. Takai, N. Saito, One-step Synthesis of Gold Bimetallic Nanoparticles with Various Metal-compositions, *Journal of Alloys and Compounds*, 562, 74-83 (2013).
7. M. A. Bratescu, O. Takai, N. Saito, One-step synthesis of gold bimetallic nanoparticles with various metal-compositions, *Journal of Alloys and Compounds*, 562, 74-83 (2013).
8. J. Kang, O. L. Li, N. Saito, A simple synthesis method for nano-metal catalyst supported on mesoporous carbon; solution plasma process, *Nanoscale*, 5, 6874-6882 (2013).
9. J. Kang, O. L. Li, N. Saito, Synthesis of Structure-Controlled Carbon Nano Spheres by Solution Plasma Process, *Carbon*, 60, 292-298 (2013).
10. T. Shirafuji, Y. Himeno, N. Saito, O. Takai, Generation of Three-Dimensionally Integrated Micro Solution Plasmas and Its Application to Decomposition of Organic Contaminants in Water, *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 26, 507-511 (2013).
11. M. A. Bratescu, N. Saito, Charge Doping of Large-Area Graphene by Gold-Alloy Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 26804-26810 (2013).
12. J. Kang, O. L. Li, N. Saito, Hierarchical Meso-Macro Structure Porous Carbon Black as

Electrode Materials in Li - Air Battery, Journal of Power Source, 261, 156-161 (2014).

〔学会発表〕(計 21 件)

1. N. Saito, The 3rd Research Symposium on Petrochemical and Materials Technology and The 18th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymer (招待講演), 2012年04月24日 ~ 2012年04月24日, Thailand.
2. N. Saito, Solution Plasma Processing and its Applications, 1st International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies (SPM-1)(招待講演), 2013年03月07日 ~ 2013年03月07日, Shibaura Institute of University.
3. T. Sudare, T. Ueno, and N. Saito, Process Analysis for the Formation of Bimetallic Nano-Particles by Solution Plasma Processing, IUMRS-ICA 2012, 2012年08月26日 ~ 2012年08月31日, Korea.
4. M. A. Bratescu, T. Ueno, S. P. Cho, O. Takai, N. Saito, Optical Properties and Catalytic Activity of Gold-Silver Alloy Nanoparticles Synthesized by Solution Plasma Processing, IUMRS-ICEM 2012, 2012年09月25日 ~ 2012年09月26日, Yokohama.
5. M. A. Bratescu, T. Ueno, O. Takai, N. Saito, Graphene Decorated with Bimetallic Nanocrystals for Enhanced Plasmonic Energy Conversion, 11th APCPST & 25th SPSM, 2012年10月02日 ~ 2012年10月02日, Kyoto.
6. J. Kang, O. L. L. Helena, N. Saito, Simultaneous Synthesis of Nano Carbon with Nano Metal Particle as Cathode Material of Li-Air Battery by Solution Plasma Process, 11th APCPST & 25th SPSM, 2012年10月02日 ~ 2012年10月02日, Kyoto.
7. O. L. L. Helena, N. Saito, One Step Synthesis of Carbon Embedded Nano Particles by Non thermal Plasma, ICEAN 2012, 2012年10月22日 ~ 2012年10月22日, Austraria.
8. M.A. Bratescu, T. Ueno, O. Takai, N. Saito, Optical Properties and Surface Radicals Content of Graphene Decorated with Metal Nanoparticles, 2012 MRS Fall Meeting & Exhibit, 2012年11月02日 ~ 2012年11月02日, Boston USA.
9. J. Kang, O. L. Li, N. Saito, Single-step synthesis method for porous nanocarbon-supported metal nanoparticle catalysts for air cathode of Li/Air battery, The 6th International Conference on PLASMA Nanotechnology & Science (IC-PLANTS2013), 2013年02月02日 ~ 2013年02月02日, Gero.
10. J. Kang, O. L. Li, N. Saito, 1st International Workshop on Solution Plasma and Molecular Technologies (SPM-1), 2013年03月06日 ~ 2013年03月06日, Shibaura Institute of Technology.
11. O.L.Li, J. Kang, N. Saito, Synthesis of Structure-Controlled Carbon Nano Spheres by Solution Plasma Process under Benzene, Joint Symposium on Plasma and Electrostatics Technologies for Environmental Applications. (招待講演), 2013年05月20日 ~ 2013年05月20日, Gero.
12. O.L.Li, N.Saito, Solution plasma process New chemical reaction field, The 12th International

Symposium on Sputtering and Plasma Processes (招待講演), 2013年07月10日 ~ 2013年07月12日, Kyoto Research Park.

13. N. Saito, Solution Plasma for Molecular Technology -Plasma for Chemist-, The 9th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering (招待講演), 2013年08月25日 ~ 2013年08月30日, Korea.
14. O.L.Li, N. Saito, A Novel Synthesis Technology of Size-Controllable Nano Metal, 第37回静電気学会全国大会, 2013年09月10日 ~ 2013年09月11日, 千葉大学.
15. 木口崇彦, 許容康, 齋藤永宏, 電極間距離の自動制御によるソリューションプラズマ反応場の精密測定, 第74回応用物理学会秋季学術講演会, 2013年09月16日 ~ 2013年09月19日, 同志社大学.
16. 林宏樹, Helena Oi Lun Li, 齋藤永宏, ハロゲン化合物添加有機溶媒系からのソリューションプラズマによる炭素材料の合成, 2013年電気化学秋季大会, 2013年09月27日 ~ 2013年09月28日, 東京工業大学.
17. 高橋亮, Oi Lun Li Helena, 齋藤永宏, リチウム空気電池のCu-Fe触媒担持カーボン電極材料の作製, 2013年電気化学秋季大会, 2013年09月27日 ~ 2013年09月28日, 東京工業大学.
18. O.L.Li, J.Kang, N. Saito, Synthesis of Structure-Controlled Carbon Nano Spheres by Solution Plasma Process by Organic Solution, 1st International Conference on Surface Engineering (ICSE2013) (招待講演), 2013年11月18日 ~ 2013年11月21日, Korea
19. H. Hayashi, O. L. Li, N. Saito, Development of the Graphite Structure of Solution Plasma Synthesized Carbon by Halocarbon Solution, 1st International Conference on Surface Engineering (ICSE2013), 2013年11月18日 ~ 2013年11月21日, Korea.
20. R. Takahashi, O. L. Li, N. Saito, Cu-Fe Bi-Functional Catalyst Synthesized by Solution Plasma for the Application in Li-air Battery, 1st International Conference on Surface Engineering (ICSE2013), 2013年11月18日 ~ 2013年11月21日, Korea.
21. H. Hayashi, O. L. Li, N. Saito, Development of the Graphite Structure of Solution Plasma Synthesized Carbon by Halogenated benzene Derivatives, ISPlasma 2014 / IC-PLANTS2014, 2014年3月2日 ~ 2013年3月6日, Meijo Univ.

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 2 件)

名称: 金属ナノクラスター担持カーボン多孔体
発明者: 齋藤永宏, 是津信行, 上野智永, 高井治
権利者: 名古屋大学
種類: 特許
番号: 2012-099104
出願年月日: 2012年4月24日
国内外の別: 国内

名称：合金ナノ粒子の製造方法
発明者：齋藤永宏
権利者：名古屋大学
種類：特許
番号：、2012-252031
出願年月日：2012年11月15日
国内外の別：国内

○取得状況（計0件）

〔その他〕

6．研究組織

(1)研究代表者

齋藤永宏（サイトウ ナガヒロ）

研究者番号：00329096