

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

今泉 颯太*, 竹内 希^{*1}, 高奈 秀匡**, Oi Lun Li^{***}

(2022年3月1日受付; 2022年6月14日受理)

Synthesis of Carbon Materials Using Solution Plasma with Bubbles Introduced by a Homogenizer

Sota IMAIZUMI*, Nozomi TAKEUCHI^{*1}, Hidemasa TAKANA** and Oi Lun LI^{***}

(Received March 1, 2022; Accepted June 14, 2022)

Carbon materials have been widely studied as promising oxygen reduction reaction (ORR) catalysts to replace precious metal catalysts. Recently, synthesis of nitrogen-, boron-, and halogen- doped materials for oxygen reduction reaction has been studied using solution plasma processes. However, there has been a lack of knowledge on the synthesis of carbon materials when physical conditions changed, such as by adding microbubbles to the reaction field. In this study, carbon materials were synthesized with microbubbles added to the reaction field using an ultrasonic disperser (homogenizer), and their material properties and ORR performance were analyzed. Carbon materials were synthesized as carbon nanoparticles with amorphous structure. It was found to have a large number of micropores, which resulted in a large specific surface area of 402.98 m²/g. Electrochemical measurements confirmed that the two-electron transfer ORR pathway was the major reduction pathway, and the onset potential of ORR activity was as high as -0.083 V (vs. Ag/AgCl).

1. はじめに

酸素還元反応 (ORR) は燃料電池や空気電池などの新電池において重要な反応であり, 白金やパラジウムなどの貴金属が ORR の理想的な触媒であるとされている^{1,2)}. しかし, これらの貴金属触媒は価格が高く, 供給量にも限りがあるため持続可能な材料とは言い難い. そこで, 安価で地球上に多く存在する炭素を用いた炭素系触媒を ORR 触媒として利用することが研究されている^{3,4)}.

その炭素系触媒の合成手法の一つとして液中プラズマ法の一つであるソリューションプラズマが広く用いられている^{5,6)}. ソリューションプラズマは次のようなプロセスで発生させられる.

1. 溶媒中に対向した電極を沈め, その電極間に高電圧を印加することでジュール熱を発生させる.
2. ジュール熱により気泡が発生し, その気泡中でプラズマが発生する.

ソリューションプラズマは, 有機溶媒中に沈めた電極対と, 電圧印加のための高電圧発生電源のみを必要とし, 簡易な装置構成で常温常圧下で炭素材料を合成することができる. また, 溶媒の種類によって, 炭素構造中に異種原子をドーピングすることが可能であるため, 溶媒の種類に着目した研究は多く, ヘテロ原子ドーピングカーボンなどの炭素材料が多く報告されている⁵⁻¹⁰⁾. しかし, 反応場に微小気泡を加えるなど, 反応場に物理的条件を加えた場合の炭素材料合成実験の報告は少ない.

我々は先行研究において, 超音波分散機 (ホモジナイザ) を用いた超音波キャビテーションにより, 微小気泡と流れを対向電極間に導入した状態でソリューションプラズマを発生させ, その電気的特性や, 合成された炭素材料特性の調査を行った¹¹⁾. 本研究では, 炭素材料特性のより詳細な解析と, ORR 触媒性能評価による電気化学的特性の分析を行った.

2. 実験方法

2.1 炭素材料合成実験

図1に炭素合成実験構成を示す. 本実験では, ホモジナイザ (超音波分散機) (SMT Corp.; UH-50) を接地側電極とすることで, 電極間に微小気泡を導入した. 高電

キーワード: 液中プラズマ, 超音波キャビテーション, ナノ炭素材料合成, 酸素還元反応, 触媒

* 東京工業大学工学院電気電子系

(〒152-8552 東京都目黒区大岡山 2-12-1-S3-4)

Department of Electrical and Electronic Engineering,
Tokyo Institute of Technology, 2-12-1-S3-4 Ookayama,
Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

** 東北大学流体科学研究所

(〒980-8577 宮城県仙台市青葉区片平 2-1-1)

Institute of Fluid Science, Tohoku University, 2-1-1
Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980-8577, Japan

*** School of Materials Science and Engineering, Pusan
National University, 30 Jangjeon-dong, Geumjeong-gu,
Busan, South Korea

¹ takeuchi@ee.e.titech.ac.jp

DOI: <https://doi.org/10.34342/iesj.2022.46.4.156>

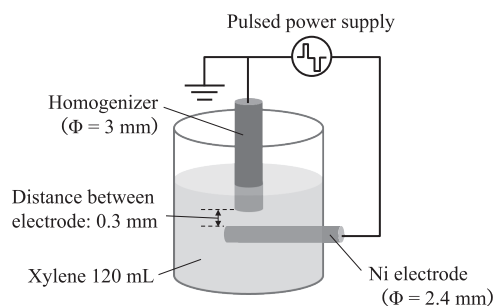


図1 実験構成

Fig.1 Experimental configuration.

圧側電極にはニッケル電極（ $\Phi = 2.4$ mm）を用い、接地側電極との距離は 0.3 mm とした。また、液中プラズマ発生用電源（栗田製作所；MPP04-A4-200）によって、両極性パルス電圧をリアクタの電極間に印加することでソリューションプラズマを発生させた。電圧値は接地側電極と電源側電極の間に高電圧プローブ（Tektronix; P6015A）を接続して測定した。電流値は電流プローブ（PEARSON; MODEL 220A）を用いて測定した。

印加した両極性パルス電圧の振幅は 3.4 kV, 周波数は 80 kHz, パルス幅は 500 ns である。溶液はキシレン 120 mL で、30 分間放電し、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した。分離後の炭素材料は恒温器中 80℃ で 3 時間以上乾燥を行った後、管状電気炉（アズワン；TMF-300N）を用いて、アルゴン雰囲気下 300℃ で 3 時間加熱を行った。これらの手順によって得られた炭素材料を乳鉢ですりつぶして粉末状にした。

ホモジナイザは発振器と振動子から構成され、投入された電力によって発振した発振器による出力が振動子内部の振動素子で振動へと変換される。振動子が溶液中にある場合には、振動によって溶液中に超音波キャビテーションが発生して、微小気泡と流れを形成し、その流速と微小気泡量はホモジナイザへの投入電力の変化に伴って変化する。流速は、溶液中にグラファイト粉末を分散させ、その移動を高速カメラ（REDLAKE; MotionProX-4）で撮影することによって求めた。流速計算ソフトとしてオープンソースソフトウェアである OpenPIV を用いた。

2.2 炭素材料特性分析

放電実験により得られた炭素材料の結晶性を調べるために、ラマン分光法によってラマンスペクトルを得た。ラマン分光は励起光源に波長 532 nm のレーザを用いた共焦点ラマン顕微鏡（堀場製作所；XploRa PLUS）によって行った。

合成した炭素材料の構造を視覚的に分析するために、透過型電子顕微鏡（TEM）（日立製作所；H-7650 Zero.A）を加速電圧 100 kV で用いて観察した。

炭素材料の層間間隔や結晶子サイズを調べるために、

X 線回折法（XRD）による分析を行った。分析には、デスクトップ X 線回折装置（Rigaku; MiniFlex 600）を使用した。CuK α （波長 0.15418 nm）の特性 X 線を回折に使用し、管電圧 40 kV, 電流 15 mA で測定を行った。

炭素材料の比表面積および細孔分布を調査するために、窒素ガス吸着法（BET 法）によって分析した。分析装置には、BELSORP-max II（MicrotracBEL）を使用し、測定試料の前処理として 3 時間の真空加熱を行った。

2.3 不活性ガス下における材料焼成

不活性ガス雰囲気中での焼成により、炭素材料の部分結晶化が起こり、ORR 触媒性能が増加することが知られている¹²⁾。本研究においても、合成した炭素材料の焼成を行った。セラミック製の炉心管を挿入したプログラム管状電気炉（アズワン；TMF-300N）を用い、アルゴンガスを 0.3 L/min の流量で流し続けた状態で焼成を行った。先行研究において、キシレンから合成した炭素材料を 500℃ および 1000℃ で焼成して ORR 触媒性能を比較した結果、1000℃ の場合により高い ORR 触媒性能が得られたことから¹³⁾、焼成温度は 1000℃ とした。

2.4 電気化学特性分析

合成された炭素材料の ORR 触媒性能を調べるためにリニアスイープボルタメトリ（LSV）測定を行った。回転電極（北斗電工；W106509 HR2-RD1-Pt8/GC6）上に合成した炭素材料を担持するために、純水 480 μ L, エタノール 480 μ L, ナフィオン分散液 40 μ L を混合した溶液に合成した炭素材料 5 mg を均一に分散させ、この分散液から 5 μ L を回転電極のグラッシーカーボン（GC）上に滴下し、大気圧下、25℃ で 6 時間乾燥させた。GC 電極は直径 5 mm で、有効面積は 0.19625 cm² である。電解液として 0.1 mol/L の水酸化カリウム水溶液 250 mL を選択し、対向電極には白金電極を、参照電極には Ag/AgCl 電極を用いた。電位制御のためにポテンシostat（北斗電工；HZ-7000）を使用し、5 分間の酸素バブリングを行った電解液に浸した回転電極を 300, 400, 600, 900, 1225 rpm の回転速度で回転させながら、ポテンシostatによって速度 10 mV/s で 0.2 V から -1.0 V まで電位制御を行うことで測定を行った。酸素バブリングは回転数を変更する毎に 5 分間ずつ行った。また、窒素バブリングを行った電解液中で回転電極を回転させずにバックグラウンドを測定し、それを飽和酸素電解液中で測定した波形から差し引くことによって、LSV 波形を得た。

3. 実験結果・考察

3.1 気泡群の流速測定

ホモジナイザによって発生する流速の分布は図 2 のよ

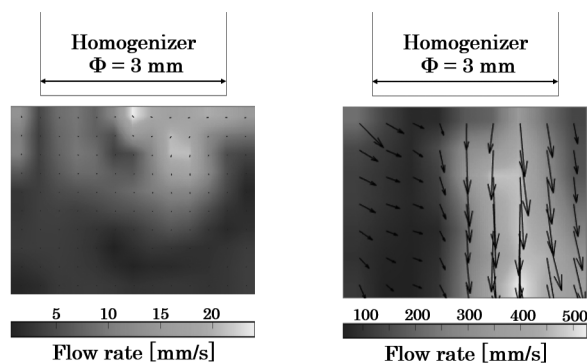


図2 ホモジナイザによって発生する気泡群の流速分布 (左: Slow flow, 右: Fast flow)¹¹⁾

Fig.2 Flow distribution of cloud of bubbles generated by a homogenizer (Left: Slow flow, Right: Fast flow)¹¹⁾.

うになった¹¹⁾。以降図2における左側と右側の条件をそれぞれ Slow flow, Fast flow とする。図2の範囲における流速の平均は, Slow flow が 6.58 mm/s, Fast flow が 228 mm/s であった。今回の実験では, 反応場の乱れを評価するために, 流速ベクトルの平均ではなく, 流速ベクトルの大きさの平均で流速を評価した。

3.2 炭素材料合成速度

Slow flow および Fast flow において, 電極間距離を 0.3 mm とし, それぞれ 30 分間放電を行い, 得られた炭素粉末材料の合成速度を調べた。その結果 Slow flow で 15.1 mg/min, Fast flow で 0.98 mg/min であった。合成速度に大きな差があるが, これは主に単位時間あたりの放電回数に影響している。Slow flow では, 印加パルス毎に必ず放電が発生するが, Fast flow では高い流速によって, 放電生成に寄与する気泡が流されて放電が発生しない場合もある。放電が起ると電極間の電圧が低下し, 大きい放電電流が流れるため, 放電が断続的に発生する場合には図3のような波形になる。Fast flow 時において, 放電確率を (放電したパルスの回数) / (印加したパルスの回数) として計算すると, 実験開始 10 分後では 47.8%, 30 分後では 21.4% と時間経過に伴って放電確率が減少した。これ

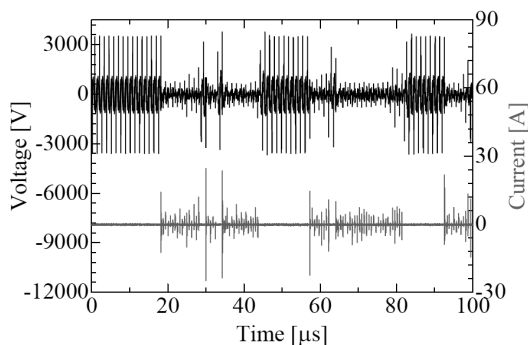


図3 Fast flow 時の電流電圧波形

Fig.3 Voltage and current waveforms at Fast flow.

は, 超音波キャビテーションおよびプラズマ生成によってニッケル電極が損耗して, 電極間距離が大きくなって放電が生成されづらくなるためである。放電確率の減少が, Fast flow 時の合成速度低下の要因であると考えられる。

3.3 TEM観察

合成された炭素材料の構造を分析するために, TEM を用いて視覚的観察を行った。TEM 観察の結果, 合成された炭素材料は図4に示すような, 球形一次粒子がランダムに繋がった構造であった¹¹⁾。また, 一次粒子の構造は図4(a), (b)に示されるようなカーボンブラックの構造, および, 図4(c), (d)に示されるようなコアシェル構造であることがわかった。Slow flow, Fast flow の条件で合成された炭素材料をそれぞれ SfC, FfC とする。SfC と FfC の一次粒子径は, それぞれ 15~120 nm, 10~30 nm の範囲であり, 平均粒子径はそれぞれ 38.7 nm, 18.7 nm であった。ベンゼン中のソリュションプラズマでは, ベンゼンラジカルカチオンが重要な中間体であるとされ, この重合反応により炭素材料が合成される¹⁴⁾。キシレンはベンゼンと同様の環状構造を有することから, ベンゼンラジカルカチオン, もしくは, ベンゼンラジカルカチオンの水素原子が一部メチル基で置換されたものが中間体であると考えられる。Fast flow では中間体が高速で輸送され, 密度が低下することから, 合成される炭素材料の粒径が小さくなったと考えられる。

3.4 ラマン分光測定結果

合成した炭素材料のラマンスペクトル測定を行い, 炭素のグラファイト構造の結晶性を示す R 値を指標として評価を行った。R 値とは, 完全な結晶構造を有するグラファイト結晶由来の振動モードに起因するラマンスペ

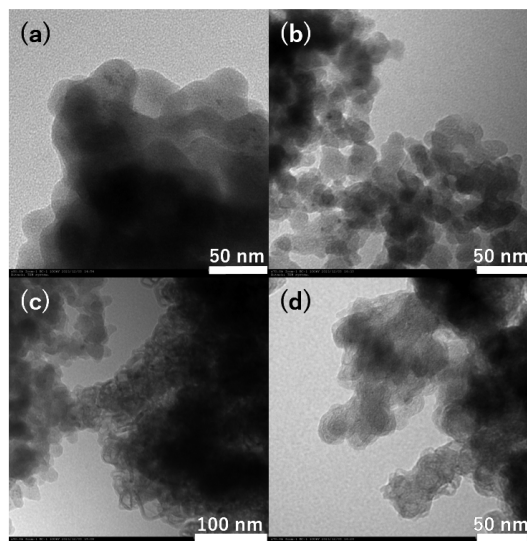


図4 炭素材料のTEM画像, (a) and (c) SfC, (b) and (d) FfC¹¹⁾

Fig.4 TEM images of carbon samples, (a) and (c) SfC, (b) and (d) FfC¹¹⁾.

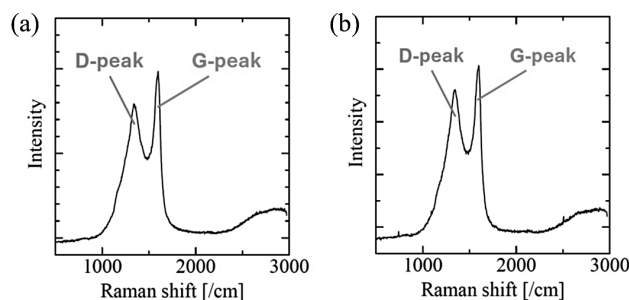


図5 炭素材料のラマンスペクトル, (a) SFC, (b) FFC
Fig.5 Raman spectrums, (a) SFC, (b) FFC.

クトル（約 1580 cm^{-1} ）（G ピーク）の強度に対するその結晶の乱れを表すラマンスペクトル（約 1360 cm^{-1} ）（D ピーク）の強度比である。得られたラマンスペクトルは D ピーク, G ピークでピーク分離し, それぞれのピークの強度から R 値を計算した。

図5に示すラマンスペクトルより算出した SFC および FFC の R 値は, それぞれ 0.91, 0.92 であった。合成された炭素材料はどちらも結晶性の低いアモルファス構造を持つ。

3.5 XRDによる分析結果

原子が規則的に並んだ結晶に X 線が入射すると, 回折現象によって特定方向に強い X 線が発生する。結晶性物質はそれぞれ固有な規則性を持つため, この X 線回折パターンを観測することによって, 化合物の同定や結晶の大きさなどを評価できる。

合成した炭素材料から得られた X 線回折パターンを図6に示す。どちらの材料においても $2\theta = \text{約 } 24$ 度に C (002) のブロードなピークを確認した。このブロードなピークはアモルファス構造の炭素の存在を示し, ラマン分光測定による結果と一致した。また, この C (002) ピークを分離した上で, Bragg の式および Scherrer の式を適用することで, 炭素材料中に含まれるグラファイト結晶子の層間距離および結晶子サイズを算出することができる。

これらの式より求めた結果, SFC および FFC において層間距離はそれぞれ 0.363 nm, 0.359 nm, 結晶子サイズはそれぞれ 1.268 nm, 1.269 nm であった。ラマン分光測

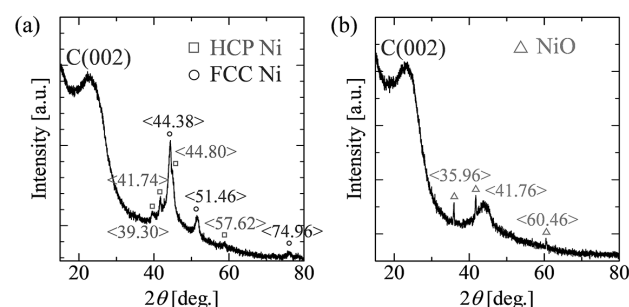


図6 炭素材料の X 線回折パターン, (a) SFC, (b) FFC
Fig.6 X-ray diffraction patterns, (a) SFC, (b) FFC.

定および XRD の結果より, SFC と FFC はどちらもアモルファス構造を持ち, 結晶性の違いはないと考えられる。

図6(a)における $2\theta = 39.30, 41.74, 44.80, 57.62$ 度のピークは最密六方格子 (HCP) 構造のニッケル, $2\theta = 44.38, 51.46, 74.96$ 度のピークは面心立方格子 (FCC) 構造のニッケルにそれぞれ帰属する。よって, ニッケル電極由来の粒子が炭素材料に含まれていることが確認された。一方, 図6(b)では, 酸化ニッケルに帰属する $2\theta = 35.96, 41.76, 60.46$ 度のピークが確認された。強い超音波キャビテーション条件下では, 溶存酸素を含有した気泡が電極間に多く生成され, ニッケル粒子の酸化が起こったものと考えられる。

3.6 比表面積および細孔分布測定結果

合成された炭素材料の細孔分布について調べるために, BET 法を用いて比表面積を, NLDFT (Non-local density functional theory) 法を用いて細孔分布を測定した。

表1および図7に測定した比表面積および細孔分布をそれぞれ示す。SFC および FFC の比表面積はそれぞれ $230.87\text{ m}^2/\text{g}$, $402.95\text{ m}^2/\text{g}$ であり, 全細孔容量はそれぞれ $1.134\text{ cm}^3/\text{g}$, $0.851\text{ cm}^3/\text{g}$ であった。SFC と FFC は結晶性に違いはなかったが, 3.3節で測定した一次粒子径のサイズは FFC の方が小さいため, 小さな細孔径を持つ細孔が多く分布し, 大きな比表面積を持つ材料となった。FFC の比表面積 $402.95\text{ m}^2/\text{g}$ は他の研究においてソリュションプラズマで合成された炭素材料と比べても大きく⁸⁻¹⁰⁾, 反応場に微小気泡と流れを導入することで, 炭素材料の構造を変化させられることが示唆された。

3.7 焼成した炭素材料の結晶性評価

前節において大きな比表面積を持つことが示された FFC を, 不活性雰囲気下において 1000°C で焼成を行った。

表1 比表面積, 細孔容積, および平均細孔径

Table 1 Surface area, pore volume, and average pore size.

Flow rate	Surface area [m^2/g]	Pore volume [cm^3/g]	Average pore size [nm]
SFC	230.87	1.1342	19.65
FFC	402.95	0.8512	8.45

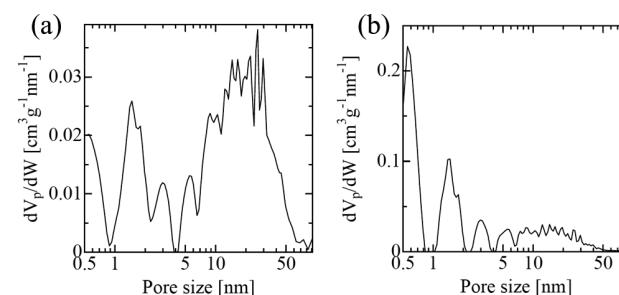


図7 細孔サイズと微分容積, (a) SFC, (b) FFC

Fig.7 Pore size and differentiated volume, (a) SFC, (b) FFC.

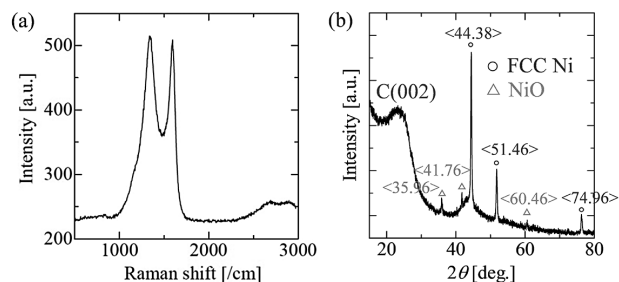


図8 FfC 1000 の特性, (a) ラマンスペクトルおよび (b) X 線回折パターン

Fig. 8 Characteristics of FfC 1000, (a) Raman spectrum and (b) X-ray diffraction pattern.

焼成前の FfC を FfC raw と、焼成後の FfC を FfC 1000 とする。図8に FfC 1000 のラマンスペクトルと X 線回折パターンを示す。ラマンスペクトルから得られた R 値は 1.10, X 線回折パターンから算出した層間距離は 0.345 nm, 結晶子サイズは 1.907 nm であった。また, FCC 構造のニッケルおよび酸化ニッケルに帰属するピークが確認された。

FfC raw と比べ FfC 1000 の R 値は増加しており, 焼成による部分結晶化が進んでいることが示唆される。また, 層間距離は小さく, 結晶子サイズは大きくなっており, FfC 1000 の部分結晶化が進行したことが確認できた。

3.8 ORR オンセット電位測定

回転電極を 300, 400, 600, 900, 1225 rpm の回転速度で回転させながら, ポテンシostatによって電位を速度 10 mV/s, 0.2 V ~ -1.0 V (vs. Ag/AgCl) で制御し測定を行う。また, 各回転数における測定前毎に 5 分間の酸素バブリングを行い, 酸素が飽和した状態で得た波形から, 回転電極を回転させずに 30 分間の窒素バブリングによって窒素が飽和した状態のバックグラウンドを測定し, それを差し引くことによって図9に示す LSV 波形を得た。

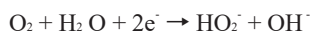
得られた LSV 波形から求めた ORR オンセット電位は, SfC が -0.171 V, FfC raw が -0.135 V, FfC 1000 が -0.083 V であった。回転速度 1225 rpm 時の波形で, 初めて電流密度が $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ を下回った点に対応する電位をオンセット電位としている。SfC に比べて FfC raw は高いオンセット電位が得られており, 3.6 節で確認された高

い比表面積による活性点の露出によって, より高いオンセット電位での活性を進行することができたと考えられる¹⁵⁾。また, FfC 1000 は FfC raw と比べてさらに高いオンセット電位を示し, 前節で確認された部分結晶化によって生成された細孔によって, 正の方向へとオンセット電位がシフトしたことが確認できた。

また, 表2に他研究でソリューションプラズマによって合成された炭素材料との比較を示す。FfC 1000 のオンセット電位は他の研究によって合成された炭素材料と比べても高い値を示し, 3.6 節で確認された高い比表面積による活性点の露出が ORR 活性電位の増加に効果的に働いたと考えられる。

3.9 反応電子数, 活性支配電流密度

前節で得られた LSV 波形に Koutechy-Levich (K-L) 式を適用することによって, 図10の K-L プロットを得た。-0.5 V (vs. Ag/AgCl) 時における K-L プロットから求めた反応電子数は SfC, FfC raw, FfC 1000 それぞれにおいて, 2.47, 2.18, 2.24 であり, 本研究において合成された炭素材料は全て,



で表される 2 電子反応が支配的であることが示された。また, 活性支配電流密度は SfC, FfC raw, FfC 1000 それぞれにおいて, $2.09 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $3.21 \text{ mA}/\text{cm}^2$, $13.87 \text{ mA}/\text{cm}^2$ であった。SfC および FfC raw はその小さな全細孔容量から, 小さな活性支配電流密度を示したが, 焼成による部分結晶化によって, FfC 1000 では大幅に増加した。

表2に示されるように FfC 1000 の活性支配電流密度は他研究と比較して大きな値を示すことはなかった。小さな細孔の増加によって比表面積を増大させることはできたが, 全細孔容量に関しては大きな値を示さなかったためと考えられる。

4. 結論

本研究では, ホモジナイザで反応場に微小気泡と流れを追加した場合のソリューションプラズマによって炭素材料

表2 ソリューションプラズマによって合成された炭素材料の ORR 触媒性能
Table 2 ORR performances of various carbon materials synthesized through solution plasma.

Precursor	Heat treatment	Onset potential [V]	Electron transfer number	Kinetic limiting current [mA/cm^2]	Ref.
Acrylonitrile	800°C, 1h in Ar	-0.14	3.15	15.16	9)
Pyridine	700°C, 1h in Ar	-0.153	2.3~2.6	-	8)
Trifluorotoluene	-	-0.22	2.31	17.54	16)
Xylene	-	-0.141 ~ -0.173	2.11~2.41	8.5~14.5	17)
Xylene (FfC raw)	-	-0.135	2.18	3.21	This work
Xylene (FfC 1000)	1000°C, 1h in Ar	-0.083	2.24	13.87	This work

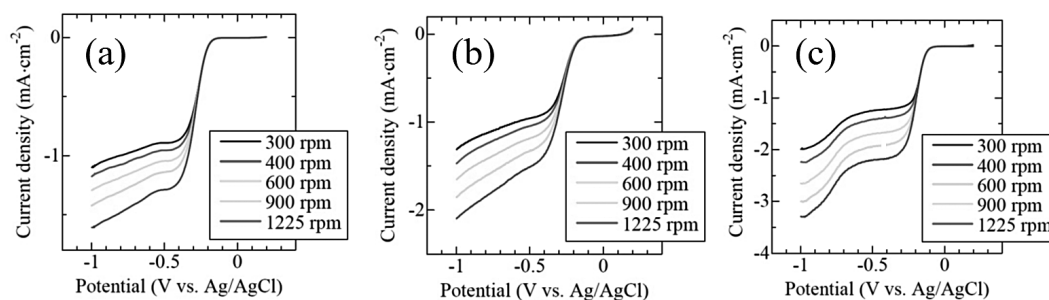


図9 LSV 波形, (a) SfC, (b) FfC raw, (c) FfC 1000

Fig.9 LSV waveforms, (a) SfC, (b) FfC raw, and (c) FfC 1000.

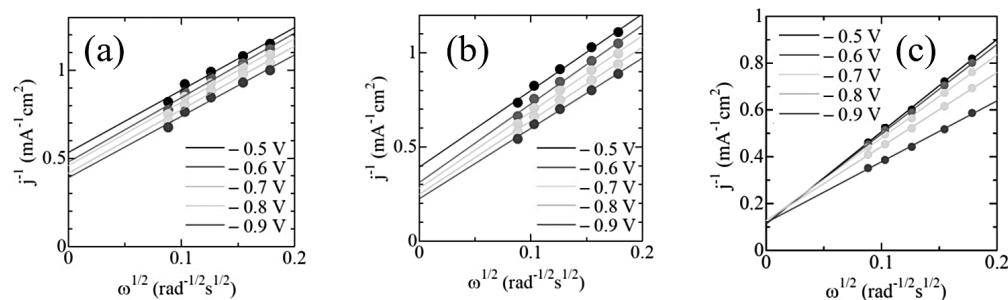


図10 K-L プロット, (a) SfC, (b) FfC raw, (c) FfC 1000

Fig.10 K-L plot, (a) SfC, (b) FfC raw, and (c) FfC 1000.

を合成し、その材料特性および電気化学的特性を調査した。

材料特性においては、FfC が比表面積 $402.98 \text{ m}^2/\text{g}$ とソリリューションプラズマによる炭素材料合成に関する他の研究と比べても高い値を示し、反応場に微小気泡と流速を加えることによる、炭素材料構造の制御の可能性を示した。

また、電気化学的特性において、FfC 1000 は -0.083 V (vs. Ag/AgCl) と高いオンセット電位を示したが、活性支配電流密度は $13.87 \text{ mA}/\text{cm}^2$ とそれほど大きな値を示さなかった。大きな比表面積に伴う活性点の露出によってオンセット電位を高めることはできたが、小さな全細孔容積による活性支配電流密度の低下は課題である。

謝辞

本研究は JSPS 科研費 JP19H01890, JP20K20997, および、東北大学流体科学研究所における公募共同研究の助成を受けたものです。

参考文献

- 1) S. Hussain, H. Erikson, N. Kongi, A. Sarapuu, J. Solla-Gullón, G. Maia, A. M. Kannan, N. Alonso-Vante, and K. Tammeveski: Oxygen reduction reaction on nanostructured Pt-based electrocatalysts: A review. *Int. J. Hydrog. Energy*, **45** (2020) 31775
- 2) H. Erikson, A. Sarapuu, J. Solla-Gullón, and K. Tammeveski: Recent progress in oxygen reduction electrocatalysis on Pd-based catalysts. *J. Electroanal. Chem.*, **780** (2016) 327
- 3) H. Singh, S. Zhuang, B. Ingis, B. B. Nunna, and E. S. Lee: Carbon-based catalysts for oxygen reduction reaction: A review on degradation mechanisms. *Carbon*, **151** (2019) 160
- 4) N. Daems, X. Sheng, I. F. J. Vankelecom, and P. P. Pescarmona: Metal-free doped carbon materials as electrocatalysts for the oxygen reduction

reaction. *J. Mater. Chem. A*, **2** (2014) 4085

- 5) O. L. Li, K. Prabakar, A. Kaneko, H. Park, T. Ishizaki: Exploration of Lewis basicity and oxygen reduction reaction activity in plasma-tailored nitrogen-doped carbon electrocatalysts. *Catal. Today*, **337** (2019) 102
- 6) T. Ishizaki, Y. Wada, S. Chiba, S. Kumagai, H. Lee, A. Serizawa, O. L. Li, and G. Panomsuwan: Effects of halogen doping on nanocarbon catalysts synthesized by a solution plasma process for the oxygen reduction reaction. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **18** (2016) 21843
- 7) O. L. Li, S. Chiba, Y. Wada, H. Lee, and T. Ishizaki: Selective nitrogen bonding states in nitrogen-doped carbon via a solution plasma process for advanced oxygen reduction reaction. *RSC Adv.*, **6** (2016) 109354
- 8) O. L. Li, Y. Wada, A. Kaneko, H. Lee, and T. Ishizaki: Oxygen reduction reaction activity of thermally tailored nitrogen-doped carbon electrocatalysts prepared through plasma synthesis. *Chem. Electro. Chem.*, **5** (2018) 1995
- 9) G. Panomsuwan, N. Saito, and T. Ishizaki: Electrocatalytic oxygen reduction on nitrogen-doped carbon nanoparticles derived from cyanoaromatic molecules via a solution plasma approach. *Carbon*, **98** (2016) 411
- 10) H. Kim, and N. Takeuchi: Insights into electrocatalytic oxygen reduction via a dominant two-electron-transfer process on sulfur-doped disordered carbon. *J. Phys. Chem. C*, **125** (2021) 5793
- 11) 今泉颯太, 全 俊豪, 竹内 希, Oi Lun Li: ホモジナイザで気泡導入したソリリューションプラズマによるナノ炭素材料合成. 電気学会研究会資料, DEI-22-010, EPP-22-010, HV-22-035, 電気学会 (2022)
- 12) L. Yang, J. Shui, L. Du, Y. Shao, J. Liu, L. Dai, and Z. Hu: Carbon-based metal-free ORR electrocatalysts for fuel cells: past, present, and future. *Adv. Mater.*, **31** (2019) 1804799
- 13) H. Kim, and N. Takeuchi: Insights into oxygen reduction reaction on pristine carbon nanoparticles synthesized by the plasma-in-liquid process. *Electrochim. Acta*, **390** (2021) 138882
- 14) T. Morishita, T. Ueno, G. Panomsuwan, J. Hieda, A. Yoshida, M. A. Bratescu, and N. Saito: Fastest formation routes of nanocarbons in solution plasma processes. *Sci. Rep.*, **6** (2016) 36880
- 15) X. Li, Y. Zhao, Y. Yang, and S. Gao: A universal strategy for carbon-based ORR-active electrocatalyst: One porogen, two pore-creating mechanisms, three pore types. *Nano Energy*, **62** (2019) 628
- 16) H. Kim, J. Hong, G. Yoon, H. Kim, K.-Y. Park, M.-S. Park, W.-S. Yoon, and K. Kang: Sodium intercalation chemistry in graphite. *Energy Environ. Sci.*, **8** (2015) 2963
- 17) 山崎翔也: ナノ炭素材料の液中プラズマ合成とその放電条件依存性. 東京工業大学修士論文 (2021)