



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Solution Plasma Synthesis of Nanomaterials [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	齊藤, 元貴
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11440号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/55628
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Saito_Genki_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称 博士 (工学) 氏名 齊藤 元貴

審査担当者 主 査 教 授 秋山 友宏
 副 査 教 授 米澤 徹
 副 査 教 授 渡辺 精一

学位論文題名

Solution Plasma Synthesis of Nanomaterials
(ナノ材料の液中プラズマ合成)

ナノ材料は比表面積の増大や特有の機能発現により、触媒や発光素子、導電性ペースト、電池電極材料など種々の材料への応用が可能である。従来の気相法によるナノ材料製造は、高純度合成が可能であるが、雰囲気制御を必要とし装置が複雑となる。一方、液相中のナノ材料製造は、装置が単純であるが生産性が低い。そこで近年、新たなナノ材料合成手法として、大気圧下の液相中で生成する液中プラズマ合成が、従来の気相法と液相法の利点を取り入れた単純で生産性の高い手法として期待されている。しかし、粒子径および組成の制御法が不明であり、生成したナノ材料の特性も十分に評価されていない。さらに、プラズマ自体の分析がほとんど報告されておらず、このためプラズマの制御法が未確立である。そこで本研究では、従来未解明であった生成物の制御法と特性の解明、および液中プラズマの制御法の確立を目的とした。

本論文は以下の 7 章から構成された。

第 1 章では、本論文の背景として液中プラズマの生成、応用および診断法を総説した。

第 2 章では、電極表面形態が生成物粒子径に与える影響について述べた。ナノ粒子生成の母材となる電極は Ni であり、異なる電解時間、電解液温度、電圧、電解液濃度および電極表面積で Ni ナノ粒子が合成された。粒子生成後の電極表面の形態は、Particles、Ripple、Random、Hole、および Rough 型の 5 種類であり、160V 以上の電圧で生成する Random や Hole 型表面は、より微小な粒子を生成した。160V 以下の電圧では、初期に電極全面で Particles 表面が生成し、生成粒子径は小さいが、粒子の生成とともに電極表面は縞模様状の Ripple 型に変化し、生成粒子は粗大化した。しかし、電極上の (111) 面と (100) 面では Ripple 型への変化が生じなかった。以上の結果は、生成される粒子径と電極表面の形態には密接な関係があり、電極の結晶方位が生成粒子径を制御する可能性を示した。

第 3 章では、Cu、CuO、Cu₂O および Cu-Ni 合金ナノ粒子の合成について述べた。K₂CO₃ 溶液中で、錯イオンの形成を経て、[010] 方向に成長した CuO ナノロッドで構成されるナノフラワー状結晶が析出した。クエン酸緩衝液の使用は、球状および多孔質状の Cu ナノ粒子合成を導いた。さらに、Cu-Ni 合金電極から合金ナノ粒子が生成し、生成物の走査透過型電子顕微鏡による分析結果は、合金ナノ粒子が均一な組成を有することを示した。

第 4 章では、K₂CO₃ 溶液の濃度および電圧が亜鉛生成物の形態と組成に与える影響について述べた。濃度と電圧の組み合わせが 1.0M-66V、0.5M-80V、0.1M-105V の時、[0001] 方向に成長したナノロッドで構成される ZnO ナノフラワーが析出した。さらに、0.5M-80V において、溶液の攪拌と温度の影響が調査され、攪拌せず、水温が 80 ℃ でナノロッドが最も成長した。逆に、攪拌や水温の低下は、金属亜鉛や非晶質 ZnO の生成をもたらした。ZnO ナノフラワーは、電極周囲に存在する熱水領域で成長すると推察され、攪拌や水温低下により熱水領域が減少した時、ナノフラワーは成長せず、急冷により非晶質化したと推察された。即ち、イオンからの析出による粒子生成

は、溶液温度や攪拌の影響を強く受けることが明らかにされた。生成した ZnO ナノフラワーおよび非晶質 ZnO 粒子は、325nm の励起光照射において 539 ~ 545nm のピークを持つブロードな緑色発光を示し、欠陥構造の生成が示唆された。ナノフラワーが 700 °C で熱処理された場合、緑色発光は消滅し、熱処理前と比べて光触媒活性が向上した。この結果は、液中プラズマによる欠陥導入ナノ材料合成の可能性を示した。

第 5 章では、 SnO_2 、 $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ 、Sn および Sn 系合金のナノ粒子合成を述べた。0.001M K_2CO_3 が電解液の場合、平板状 SnO が析出し、平板は (001) 面と等価な面で構成された。一方、溶液中への臭化ヘキサデシルトリメチルアンモニウム (CTAB) の添加は、粒子のイオン化を抑制し、Sn ナノ粒子の合成を可能とした。生成した Sn ナノ粒子とグラファイトとの混合体を電極として Li イオン二次電池特性を評価した結果、20 サイクル後の容量は 414mAh/g であり、従来のグラファイトの理論容量 364mAh/g を上回った。また、KCl 電解液の使用によって、界面活性剤を添加せずに、Sn ナノ粒子が合成された。この場合、電解液濃度 0.05M、110 ~ 130V の電圧において、45Wh の投入電力で 1g の Sn ナノ粒子が生成した。

第 6 章では、発光分光、電気計測および高速度カメラによる液中プラズマの診断について述べた。プラズマの発光スペクトルには、OH、水素のバルマー系列 $H\alpha$ と $H\beta$ 、酸素、電解液成分の Na や K、および電極に起因する輝線が含まれた。プラズマの励起温度は、水素のバルマー系列 $H\alpha$ と $H\beta$ および金属イオンの遷移発光の強度を用い、局所熱平衡状態を仮定して計算された。印加電圧が 50V から 250V に増加した時、励起温度は 3400K から 7000K に増加した。さらに、高電圧印加後は電極表面に孔が生成したことから、ナノ粒子生成には電極の溶融だけではなく、局所的な電極の蒸発も寄与したと推察された。溶液中におけるプラズマは、部分プラズマと完全プラズマに分類され、完全プラズマは熱平衡状態に近く、電極が高温となるため、粗大な酸化粒子が生成した。一方、部分プラズマは、電極表面の平均的な温度が低く、微小で非酸化のナノ粒子生成をもたらした。部分プラズマから完全プラズマへの遷移は、電極先端部への電流集中によって引き起こされ、電流分布が均一となる電極形態は、完全プラズマへの移行を抑制した。高速度カメラによる発光観察によると、部分プラズマでは、微小な発光点が数 100 マイクロ秒以内に生成し、消滅した。発光点は電流集中により生じ、熱の拡散により消滅すると推察された。プラズマ生成時の電流挙動から、プラズマの開始は電極近傍へのガス層の生成に起因し、高い電解液温度と溶液導電性は、プラズマ開始電圧を減少させた。プラズマの維持に必要な電力は 1cm^2 あたり 80 ~ 160W であり、プラズマの開始にはそれより大きい 190 ~ 550W の電力を要した。さらに、広い面積に、低電力で放電を生成する場合は、まず小さな面積で放電を開始した後に、放電面積を拡張する手法が有効であると示された。

第 7 章では、本論文の結論を述べた。

本研究で著者は、液中プラズマによるナノ材料合成に関し、粒子径および組成制御法、生成した種々のナノ材料の結晶構造および電気化学的特性を材料科学の観点から解明した。さらに、ナノ粒子生成時のプラズマを光学的に診断し、ナノ粒子生成メカニズムを提案するとともに、液中プラズマの制御法を確立した。よって著者は北海道大学博士 (工学) の学位を授与される資格があるものと認める。