



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Synthesis of metallic oxide nanoballs via submerged glow-discharge plasma and their photocatalytic effect [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Muhammad Rafiq Mirza bin Julaihi
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第11889号
Issue Date	2015-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/58704
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Muhammad_Rafiq_Mirza_bin_Julaihi_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 Muhammad Rafiq Mirza bin Julaihi

審査担当者 主 査 教 授 渡辺 精一

副 査 教 授 朝倉 清高

副 査 教 授 越崎 直人

学位論文題名

Synthesis of metallic oxide nanoballs via submerged glow-discharge plasma and their photocatalytic effect

(水溶液プラズマ法による金属酸化物ナノボール作製とその光触媒効果)

近年、工業製品においてエネルギーの効率化やより高度な機能を追求する動きが高まっており、新しい機能性材料の開発が望まれている。中でも素材のナノ粒子化は、融点の低下や高い触媒作用など特異物性をもたらすことが従来から知られており、もとのバルク材料とは異なる性質を持つためにその可能性に注目が集まっている。しかしながら、これまでの研究開発においては、酸化チタン、酸化亜鉛などの単元素金属由来のナノ粒子作製が中心となる光半導体および光触媒分野等への応用が追求されており、複数元素から成る合金をベースとする合金ナノ粒子の作製と応用研究については希薄であった。

こうした背景のもと、本研究では、液中プラズマ放電の手法を用いてステンレス鋼を母材とする微小で高品質な合金ナノボール (ナノメートルサイズの球状粒子) を量産するための基礎技術の開発と高機能光触媒への応用可能性の検証を目的としている。本学位論文の研究では、液中グロー放電法を利用した極小ナノボールを作製する基礎技術の応用化のために、多元系合金の代表としてステンレス合金鋼を出発原料として、合金酸化物ナノボール作りに挑戦した。また、それらの光触媒効果特性を調査し機能特性の評価を行った。

全 5 章からなる学位論文において、第 1 章は液中プラズマ放電法によるナノ粒子生成法の基礎的知見とともにナノ粒子による光触媒効果に関する利点について述べている。

つづく第 2 章においては、液中プラズマ放電法による光触媒機能を有するナノボール金属酸化物の作製方法について詳述し、ならびにそれらの構造解析と光触媒特性評価に関する本研究の目的を述べている。

第 3 章では、液中グロー放電の実験条件と亜鉛、チタンおよび 316L ステンレス母材を用いて作製されたそれぞれの金属酸化物ナノボールの主な物理的特性に関して述べており、作製された酸化物合金粒子の同定は、エネルギー分散型 X 線分析 (EDS) を含む SEM、TEM などによる電子顕微鏡観察および XRD 解析、ガス吸着解析 (BET 法) により、表面ならびに内部の構造と元素組成が調べられている。この結果、ステンレス鋼由来のナノボールの主に表面に存在する酸化物 (酸化鉄、酸化クロム) が初めて見出された。これらの酸化物のバンドギャップエネルギーはそれぞれ 2.2eV、3.6eV であり、同酸化物が光触媒特性をもたらす有力な源になっていることが示唆された。また、HRTEM 観察により直径 50nm 以下のステンレス鋼由来ナノボールは一部スピネル酸化物相になっていることが確かめられた。

第4章では、作製された金属酸化物ナノボールの光触媒特性を調べた結果が述べられている。ステンレス鋼由来ナノボールが添加されたメチレンブルー水溶液のUV照射による光分解過程を吸光度測定および溶媒中の副生成物の経時変化の同定を質量分析法により行い、またPNDAを用いたヒドロキシルラジカル捕獲とも併せて、同じ作製法にて得られた酸化チタンならびに酸化亜鉛ナノボールの場合と比較し、ステンレスナノボールを用いた場合に認められる光触媒効果の特異性を明らかにした。結果として、吸光度測定は3種のナノボールを用いた全ての場合にメチレンブルーの吸光度ピークが低下することを示したが、酸化亜鉛ナノボールを用いた場合にメチレンブルーの光分解が最速で起こり、酸化チタンナノボールの場合がこれに準じ、ステンレス鋼由来ナノボールの場合は分解速度的には最も低かった。これに対し、質量分析結果のスペクトル変化を細かく解析することにより、酸化亜鉛と酸化チタンのナノボールの場合においてメチレンブルーが24時間以内により小さな分子量をもつ化学種に順に分解されていくカスケードが認められるのに対し、ステンレス鋼由来ナノボールの場合にはメチレンブルーが先ずスルホキッドに酸化される過程を経て、次により小分子量物質に分かれていく比較的穏やかな分解カスケードが生起し、全体として最終状態に至るには約3倍の時間を要することを見出した。

第5章では本研究の結論が述べられている。液中プラズマ放電法によるナノ粒子生成法が比較的簡易、低コストで光触媒機能性ナノボールを作製するのに有効な手法であること、ステンレス鋼由来ナノボールが污水处理などの光触媒の応用分野においても有望な新しい物質であることが示唆されている。

これを要するに、本研究は、液中放電による金属のナノボール作製法をより応用範囲の広いステンレス合金に適用することにより、工学的応用を見据えた研究として、光触媒効果発現による環境・エネルギー材料分野への新たな高機能化鉄鋼材料開発を通じて、低エネルギー・低コストなグリーンナノテクノロジーとしての寄与が期待でき、ナノ材料科学ならびにプラズマ工学応用発展に貢献するところ大なるものがある。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あるものと認める。