



Title	Studies on synthesis characteristics and mechanism of cuprous oxide nanoparticles by plasma-assisted electrolysis [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	JIANDI, LIU
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(工学)
Dissertation Number	甲第14440号
Issue Date	2021-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/81387
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	LIU_JIANDI_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 LIU JIANDI

審査担当者 主 査 教 授 佐々木 浩一
 副 査 教 授 柴山 環樹
 副 査 教 授 米澤 徹
 副 査 准教授 白井 直機

学位論文題名

Studies on synthesis characteristics and mechanism of cuprous oxide nanoparticles by
plasma-assisted electrolysis

(プラズマ支援電解法による酸化銅 (I) ナノ粒子の合成特性および合成機構に関する研究)

酸化銅 (I) は化学式 Cu_2O であらわされる銅の酸化物である。 Cu_2O の最も一般的な合成方法は溶液化学反応を用いる方法であるが、環境負荷の大きな薬液を使用することや多段階の反応を必要とすることなどの問題点がある。一方、従来型の 2 電極電気分解反応装置において、電極の一方または両方をプラズマに置き換えたプラズマ支援電解法が提案され、溶液中の金イオンや銀イオンを還元して微粒子化できることが報告された。最近では、この方法は遷移金属に適用範囲を広げ、液中の鉄イオンから酸化鉄の微粒子を合成するプロセスなどが試みられている。この方法の特徴は、単一ステップで液中に溶解した金属イオンから金属または金属酸化物の微粒子を合成できること、および、プラズマのもつ還元効果を活用した合成が可能なことである。本論文は、 Cu_2O 微粒子の合成プロセスに対するプラズマ支援電解法の適用性および合成メカニズムを研究している。

第 1 章は序論であり、本研究の背景について述べ、本研究の目的および意義を明らかにしている。

第 2 章ではプラズマ支援電解法による Cu_2O 微粒子の合成に関する初期の実験結果を述べている。 NaCl 水溶液の水面から離れた位置にチューブ状の金属電極を設置し、チューブ電極から水面に向かって希ガスを流した。 NaCl 水溶液に浸した銅電極とチューブ電極の間に交流高電圧を印加すると、チューブ電極と水面の間にプラズマが発生し、電解反応が生じて水溶液中に微粒子が生成した。生成した微粒子を X 線回折法で分析したところ、 Cu_2O と $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ の存在を示す回折ピークが観察されたが、 NaCl 水溶液にグルコースを添加すると、生成した微粒子は Cu_2O のみとなった。

第 3 章では、プラズマ支援電解法による Cu_2O 微粒子の合成における界面活性剤の影響、および、合成された Cu_2O 微粒子の光触媒機能について報告している。第 3 章以降で用いた実験装置は第 2 章で用いたものとはほぼ同じだが、電源を直流電源に交換し、電源の正端子を銅電極に接続し、負端子をチューブ電極に接続した。界面活性剤としてグルコースおよびアスコルビン酸を添加した両方の場合において、界面活性剤の濃度を上げることによって生成される微粒子が小粒径となることを示した。また、 NaCl とアスコルビン酸の混合液に臭化セチルトリメチルアンモニウムを添加した実験ではほぼ球状で粒径がそろった Cu_2O 微粒子が得られることを示した。さらに、メチルオレンジ溶液に生成した Cu_2O 微粒子を分散させ、紫外遮断フィルターを介してキセノンランプの光を照射したところ、約 2 時間の照射時間でメチルオレンジが 7 割程度分解されることを示した。

第4章では、プラズマ支援電解法による Cu_2O 微粒子の合成に対する、 NaCl 濃度、溶存酸素濃度、溶液温度、および、 pH の値の影響を詳しく調べ、これらの中で pH が Cu_2O 微粒子合成にとって最も重要なパラメータであることを示している。酸塩基指示薬の一種であるブロモチモールブルーを NaCl 水溶液に添加し、反応容器中の pH の分布を可視化した実験において、電解反応開始前は溶液全体が弱い酸性であるが、電解反応開始後にプラズマ照射点付近の溶液がアルカリ性に変化し、時間の経過とともにアルカリ性の領域が銅電極に向かって拡大することを観察した。さらに、アルカリ性の領域が銅電極に到達すると、 Cu_2O 微粒子が銅電極の表面付近から生成されることを観察した。

第5章では、第4章で述べた実験結果にもとづいて、 Cu_2O 微粒子の合成メカニズムを提案している。まず、塩水中での銅の腐食に関する文献を参考に、反応過程の第1段階が銅電極からの CuCl_2 の発生であるとした。第4章で述べたアルカリ性の領域は OH^- 濃度が高い領域を意味するので、アルカリ性の領域が銅電極に到達した時に生じる反応 $2\text{CuCl}_2 + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{Cl}^-$ が Cu_2O の生成反応であると提案している。銅電極の周囲が酸性で OH^- の濃度が不足するときには、 $\text{CuCl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{e}$ によって Cu^+ が酸化し、 $2\text{Cu}^{2+} + 3\text{OH}^- + \text{Cl}^- \rightarrow \text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ および $\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$ によってそれぞれ $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$ および CuO が生成すると考えれば、第4章で述べた Cu_2O 微粒子の合成に対する諸パラメータの影響が説明できるとしている。さらに、このメカニズムにおいて重要な OH^- はプラズマ支援を用いない従来の電解反応装置でも生成されることから、従来の電解反応装置を最適化したところ、 Cu_2O 微粒子の生成を確認している。ただし、プラズマ支援電解反応と比較したとき、合成速度、合成に必要な最小 NaCl 濃度、および、合成された微粒子のサイズおよび形状においてプラズマ支援電解法の優位性が認められ、その理由について考察している。

第6章では、本研究の成果を総括し、今後の展望を述べている。

以上述べたように、本論文は、プラズマ支援電解法によって Cu_2O 微粒子がワンステップ合成可能であることを示し、その合成特性を詳細に調べるとともに、それにもとづいて合成メカニズムを解明したものである。得られた成果は、 Cu_2O 微粒子の新しい合成方法としての有用性を有するのみでなく、プラズマ支援電解法による他の遷移金属酸化物の合成に適用できる学術的知見を与えている。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があるものと認める。