

報告番号	甲 第 1123 号
------	------------

主 論 文 の 要 旨

論文題目 ソリューションプラズマによる材料合成プロセスの速度論的解析と制御

氏 名 篠 智仁

論 文 内 容 の 要 旨

ソリューションプラズマは、溶液中で生成した非平衡プラズマを利用した化学反応プロセスである。プラズマ中では反応活性種が生成するため、従来の熱化学反応では起こすことのできない高エネルギー反応が可能となる。加えて、ソリューションプラズマは溶液の温度上昇が非常に小さい。これにより、材料合成における反応場としての応用は、溶液中のイオンやコロイド粒子、高分子や生体分子等にまで拡大される。これまでに、金属ナノ粒子や金属ナノ粒子複合材料の合成、ナノカーボン材料の表面処理、糖類の分解、ナノカーボン材料の合成、ヘテロカーボン材料の合成にソリューションプラズマが応用されている。しかし、化学反応の制御という観点では、電源のパラメーターや内部回路制御に基づく反応速度やカーボンの構造制御に関する検討がなされてきたが、溶液中のプラズマであるにも関わらず、溶液の特性が反応場与える影響についてはほとんど検討されてこなかった。さらに、従来用いられてきた溶液はいずれも水、アルコールといった単一組成が中心であり、混合溶液系の検討もほとんどおこなわれてこなかった。

本研究では、ソリューションプラズマを用いて、溶液組成の制御による、金ナノ粒子とかーボンドットの合成を試みた。アルコールー水やピリジンー水等の混合溶液を用い、その組成を制御することで、金ナノ粒子合成の高速化・小粒径化、カーボンドットのサイズ・蛍光特性の制御に成功した。

第一章では、序論として、従来材料プロセスとして用いられてきた気相と液中のプラズマおよびソリューションプラズマ、および材料合成における溶液とプラズマの相関関係とその重要性について概観した。さらに本研究の目的を述べた。

第二章では、本研究で用いた実験装置を列挙した。

第三章では、水ーアルコール混合溶液に着目し、ソリューションプラズマでの金ナノ粒

子合成に与える溶液組成の影響について検討した。溶液中で生成したプラズマであるソリューションプラズマを用い、アルコールー水混合溶液中で塩化金酸イオンを原料とし、金ナノ粒子の合成を行った。塩化金酸イオンの初期濃度が半分になる濃度 $t_{1/2}$ の混合溶液中のアルコール濃度依存性を、UV-vis を用いて調査した結果、少量のアルコール添加によって急激にナノ粒子の生成速度が増加することが分かった。エタノールー水混合溶液の場合、三価の塩化金酸イオンの還元反応による減少速度は $\chi_{\text{ethanol}} = 0.089$ において最大となった。このとき、水溶液中 ($\chi_{\text{ethanol}} = 0$) での合成の 35.2 倍程度大きな値であった。特に、興味深い点は、この反応速度の極大値は、溶液の微視的な溶液構造の変化が極めて大きいときに観察されるという点である。この現象は、メタノール、2-プロパノールといった他のアルコールー水混合溶液についても同様に起こることが分かった。アルコールの種類による比較から、それぞれのアルコールの疎水性の大きさと反応速度に相関があることが分かった。また、一般に、分子疎水性の度合いが大きいほど、その分子は気液界面に集まることが知られている。加えて、気液平衡ダイアグラムによると、今回の結果で注目したアルコール低濃度範囲では、気相中の組成は水分子が主成分となっている。このことより、本章では、プラズマ中で生成したラジカルが気液界面でアルコール分子と反応することで新たなラジカルを生成し、このラジカルが金イオンの還元に寄与するという反応経路を提案した。

続いて、前項で述べた、エタノールー水混合溶液中ソリューションプラズマによる金イオンの還元反応に寄与するラジカルを、電子スピン共鳴 (ESR) によって明らかにした。結果、水溶液中では H ラジカル、OH ラジカルが生成したのに対し、混合溶液中ではエタノールラジカルが新たに生成し、 $\chi_{\text{ethanol}} = 0.089$ において生成量が極大値を示した。このエタノール組成は、金イオンの還元速度が極大値を示す条件と一致した。エタノールラジカルの生成量と金イオンの還元速度は比例関係にあることから、金イオンの還元反応は、このエタノールラジカルが大きく寄与していると結論付けた。続いて、エタノールラジカル生成量のエタノールモル分率依存性を明らかにするために、以下の反応機構を考えた：(I) 気相中における分解反応、(II) 紫外線照射をきっかけとするバルク溶液中の連鎖反応、(III) 気液界面での反応。反応機構 (I) については、光学発光分光法及び発光スペクトルの結果から考察した、気体分子の分解に伴う様々なラジカル (OH、H、O、C₂) と、気体分子 (H₂、CH₄、C₂H₄、C₂H₆、CO₂) の生成が確認された。エタノール組成依存性の観点から、ESR の結果と比較し、気相での分解反応に伴うエタノールラジカルの生成は無視できることを結論づけた。さらに、金イオンの還元反応を誘導するプラズマから発生する紫外線の影響はとても小さく、これもまた無視することができることを明らかにした。反応機構 (III) について述べる。低エタノール濃度において、本研究で明らかになったエタノールラジカルの生成量は、エタノールの表面過剰量と強く相関することが分かった。さらに、気相中の気体組成はおよそ気液平衡ダイアグラムに依存する。つまり、ソリューションプラズマでは、プラズマ中で気体分子の分解によって生成したラジカルが、拡散し、気液界面でエタノール分子と

反応することで、二次ラジカルとしてエタノールラジカルを生成することを明らかにした。

さらに、ソリューションプラズマースパッタ法による金ナノ粒子合成において、使用する溶媒の混合組成を調整することで、その生成速度を制御することができることを明らかにした。エタノール-水混合溶媒の場合、エタノールモル分率 0.089～0.14 においてスパッタによって生成された金ナノ粒子の量が最大値を示した。このとき、合成された金ナノ粒子のサイズは 2.8±2 nm であった。さらに、電流電圧特性の解析に基づくと、放電開始時の電圧・電流が、エタノールモル分率 0.089～0.14 で極大値を示した。つまり、溶媒の組成の変化は気泡の形成と、続いて起こる放電開始の過程に大きな影響を与え、放電開始時に印加される電圧の上昇に伴いスパッタ量が増加することが明らかとなつた。

第四章では、ソリューションプラズマによってカーボンドット (CDs) のボトムアップ合成とその蛍光特性の制御に成功した。ピリジンを前駆体とし、溶媒に水や低炭素鎖のアルコールを用いた。360 nm の励起波長の UV-light をサンプル瓶の下部から照射すると、すべての溶液で蛍光が観察され、水中では青色、メタノール中では緑色、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールでは黄色を示し、この順番に黄色が濃くなつていった。蛍光光度計による測定結果から、水、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノールの順に長波長側にブロードな蛍光スペクトルを示すことが分かった。

生成した CDs は、水溶液中では、平均 4.2 nm、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール溶液中では、それぞれ 1.7、2.3、3.1、3.9 nm であった。また、ATR 法を用いた FT-IR 測定より、水溶液中では、ヒドロキシ基やアミノ基が CDs に付与されていることが分かった。さらに、メタノール、エタノール溶液では、ケトン基やカルボル基、プロパノール溶液ではカルボニル基が新たに付与されていることが分かった。

以上より、水溶液とアルコール溶液での蛍光特性の違いは、主に官能基の変化、種々のアルコール溶液における蛍光特性の変化は、官能基の変化に加え、CDs のサイズの変化に由来することが示唆された。

加えて、カーボン生成機構について興味深い事実が分かった。OES 測定によるプラズマ中の発光ラジカル種の分析、XPS 測定による CDs の元素比の解析、UV-vis による CDs の生成速度の分析から、水溶液中では、ピリジン分子がほとんど分解されないまま CDs が合成され、サイズの大きい CDs が生成されることが分かった。一方で、アルコール溶液中ではプラズマ中でピリジン分子が過分解されることで、CDs のサイズ、窒素量が低下した。加えて、エタノール、プロパノールと、溶媒の炭素数が増加するほど CDs のサイズ、生成速度が増加することが分かった。

第五章では、本研究の総括を示した。

本研究では、溶液中で生成した非平衡プラズマを用いた化学反応プロセスであるソリューションプラズマにおいて、溶液組成の制御による化学反応の制御を試みた。混合溶液を用い、溶液の物性に基づいてその組成を精密に制御することで、金ナノ粒子合成の高速化、

蛍光特性を有するカーボンドットの合成制御に成功した。これらの成果は、新規材料合成プロセスの構築、溶液とプラズマの関わる反応場における学理の構築に有益なものであると信じている。