

## 論文審査の結果の要旨および担当者

報告番号	※ 甲 第 1123 / 号
------	----------------

氏 名 簾 智仁

### 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

(Reaction Kinetic Analysis and Control on Materials Synthesis  
Process through Solution Plasma)

### 論文審査担当者

主査	名古屋大学	教授	齋藤 永宏
委員	名古屋大学	教授	市野 良一
委員	名古屋大学	講師	LI Oi Lun Helena
委員	名古屋大学	教授	関 隆広
委員	名古屋工業大学	准教授	猪股 智彦

## 論文審査の結果の要旨

簾智仁君提出の論文「ソリュージ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」は、溶液中の非平衡プラズマ(ソリュージョンプラズマ)を用いた材料合成プロセスの速度論的解析を通して、混合溶媒を用いた反応制御により、金ナノ粒子のサイズ制御と合成の高速化、カーボンドットのサイズ制御と蛍光特性の制御が可能となることを明らかにしている。各章の概要は以下の通りである。

第一章では、序論として従来の気相および液中プラズマによる材料合成プロセスの課題と、本研究の背景および目的が述べられている。

第二章では、本研究で用いた実験装置について述べられている。

第三章では、アルコール-水混合溶液に着目し、ソリュージョンプラズマによる金ナノ粒子合成に与える溶液組成の影響について速度論的な解析がなされた。アルコール-水混合溶液中で塩化金酸イオンを原料とし、還元法による合成を行った結果、少量のアルコール添加によって、塩化金酸イオンの還元速度が速くなり、ナノ粒子の生成速度が増加することが明らかにされた。エタノール-水混合溶液の場合、三価の金イオン( $\text{Au}^{III}$ )の還元反応による減少速度はエタノールモル分率が0.089において最大となった。水溶液中と比較して、約35倍速くなった。この原因を解析したところ、エタノールモル分率が0.089において、エチルアルコールラジカルが生成していることをESRの解析から得ている。これより、ソリュージョンプラズマでは、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チルアルコールラジカルを生成し、これが核生成を促進し、粒径サイズの低下、反応の高速化につながることを明らかにしており、重要な知見を得ている。

さらに本章では、ソリュージョンプラズマ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-水混合溶液の場合、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 $2.8 \pm 2$  nmであった。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されており、工学的に意義のある結果が得られている。

第四章では、ソリュージョンプラズマによってカーボンドットのボトムアップ合成とその蛍光特性の制御を試みた。ビ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混合し、カーボンドットの合成が行われた。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、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。生成したカーボンドットは、水溶液中では、平均1.4 nm、メタノール、エタノール、2-プロパノール溶液中では、それぞれ2.6、3.1、3.9 nmであった。このように粒子のサイズが大きくなるにつれ、高波長側に吸収が観察された。アルコールの炭素鎖が長くなるにつれて、プラズマ中では炭素ラジカルの発光が上昇し、さらにカーボンの生成速度が増加した。これより、溶媒がプラズマ中で分解し生成する炭素ラジカルが増加することで、カーボンの生成速度、サイズが増加することを明らかにしており、重要な知見を得ている。

第五章では、本研究の総括が示された。

以上のように本論文では、ソリュージョンプラズマを用いたナノ材料の合成プロセスにおける速度論的解析と制御に関する知見が得られた。用いる溶液組成を制御することで、ナノ材料のサイズや物性の制御が可能であることを、速度論的視点から明らかにしている。ナノ材料のバイオイメージング技術への応用を実現するために重要であり、工学の発展に寄与するところが大きいと判断できる。よって、本論文の提出者である簾智仁君は博士(工学)の学位を受けるに十分な資格があると判断した。