

(第6号様式)

学位論文審査の結果の要旨

氏 名	NOVRANY AMALIYAH
審査委員	主査 野村 信福 副査 豊田 洋通 副査 中原 真也

論 文 名

Reduction of Zinc Oxide Nanoparticles using Microwave In-Liquid Plasma Method

審査結果の要旨

高出力かつ高エネルギー密度を有する次世代蓄電池の開発は、ハイブリッド車(HEV)や電気自動車(EV)の普及の鍵となる。空気電池は、正極活物質に空気中の酸素を用い、負極活物質にリチウムや亜鉛などの金属を充填したもので、車のバッテリーなどに一般的に用いられているニッケル水素電池やリチウムイオン電池のような二次電池より高いエネルギー密度を持っている。1回の充電で長い航続距離が可能であり電気自動車への適応が期待されている。特に亜鉛は、水性やアルカリ性の電解質中で重大な腐食が発生せず比較的安定な電気陽性金属であるため、空気電池として商用的に長年使用されてきている。しかし、負極活物質を交換式にする場合、多くの酸化金属を廃棄することになるため、空気電池の普及に伴い、廃棄物の減少あるいはリサイクル技術確立しておく必要がある。

一方、液中プラズマを用いると、さまざまな金属材料からナノ粒子が合成でき、同一金属材料から溶液の種類を変えれば異なる化合物が合成することができる。本論文では、エタノールなどの還元雰囲気をもつ有機溶媒と、高温高活性な化学反応場をもつ液中プラズマを用いて低コストかつクリーンな新しい還元法を提案した。

高周波またはマイクロ波プラズマが液体中の電極表面で発生する時、ナノ粒子は電極の浸食により合成される。液中プラズマ法により、亜鉛(Zn)、酸化亜鉛(ZnO)、酸化タングステン、銀、金などのナノ粒子を合成した。アルコール溶媒中で亜鉛電極先端でプラズマを発生させると亜鉛ナノ粒子、水中では亜鉛及び酸化亜鉛ナノ粒子の混合物がそれぞれ生成される。

還元剤として用いるエタノールおよびメタノール中にZnO粉末を分散させ、2.45GHzのマイクロ波プラズマを発生させると、ZnOはZnナノ粒子に還元される。30~200nmスケールの結晶性の良い立方体の亜鉛ナノ粒子が電極先端で確認された。プラズマ発生時、Zn特有の発光スペクトルである、468.014nm, 472.215nm, 481.053nm, 636.234nmが検出し、Znナノ粒子の生成が同定された。プラズマ照射後、吸光度が減少するにつれ還元が進行し、亜鉛とみられる短波長側のピークの高さはプラズマ発生時間と共に増加し、ZnOのピークが長波長側でピークの強度が減少した。励起温度はボルツマンプロット法により発光強度から約3400Kであることが明らかになった。

液中プラズマによる還元プロセス化学平衡理論を用いて検証された。エタノール中のプラズマ反応によって合成される H_2 、 O_2 、 H_2O 、 OH 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 $C(s)$ などの27種類の化合物を仮定した。酸化亜鉛1mol当たりのギブス・エネルギー変化(ΔG)を計算した結果、 ΔG は温度が上昇するにつれて上昇し、約1140 Kで負から正へと変わることが示された。1140 K以上の温度でZnOの還元雰囲気となるとを明らかにした。

この化学平衡論によって算出された温度の妥当性を検証するために、プラズマから発光される CO 3rd positive のスペクトルを分光器を用いて測定し、実験反応場中の CO の回転・振動温度が 1600K であることを示した。液中プラズマにより提供される反応場は ZnO の還元雰囲気であることを明らかにした。

また、生成気体は水上置換法で採取し、ガスクロマトグラフを用いて分析している。生成ガスの割合は H_2 70.1%, O_2 0.1%, CO 26.2%, CH_4 1.9%, CO_2 0.2%, C_2H_2 0.9% となった。化学平衡計算では H_2 が 7.2%, CO が 9.2%, CO_2 が 24.1% となっており、ガス割合は期待される結果よりも H_2 及び CO が多く、 CO_2 が少なくなっている。これらのことから、反応場の還元雰囲気は供給されているが、プラズマが直接的に ZnO 反応せず、エタノールと作用する割合が多くなっていることが示唆されている。如何にしてプラズマ反応場内にナノ粒子を効果的に導入するのかは、技術的な問題かもしれないが、今後の課題であろう。

本論文の結果は、液中プラズマ法による酸化還元に初めて成功し、そのメカニズムを明らかにした論文である。空気電池の分野のみでなく、ナノ粒子サイズの還元のために有望な道筋を示し、様々な化学反応プロセスに応用できる可能性を持っている。

以上の結果により、審査員全員一致して本学学位論文が博士（工学）を授与するに値する論文であると評価した。