

氏名(本籍)	いけ だ たか ひろ 池 田 飛 展 (兵庫 県)			
学位の種類	博 士 (理 学)			
学位記番号	博 甲 第 6386 号			
学位授与年月日	平成 25 年 3 月 25 日			
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当			
審査研究科	数理物質科学研究科			
学位論文題目	Morphology-specific Photoenergy Conversion Properties of Inorganic Nanoparticles (無機ナノ粒子の構造特異光エネルギー変換機能の創出)			
主査	筑波大学教授	理学博士	新 井 達 郎	
副査	筑波大学教授	理学博士	齋 藤 一 弥	
副査	筑波大学教授	理学博士	守 橋 健 二	
副査	京都大学教授	博士(工学)	寺 西 利 治	

論 文 の 内 容 の 要 旨

本論文は、太陽光、特にエネルギー分布の大きな可視光の有効利用を目指した、ナノ材料の新規合成、ならびに、その構造特異光エネルギー変換特性に関する成果をまとめたものである。高効率光触媒材料や光電変換材料における光エネルギー変換の高効率化には、光電変換材料の粒径・形状といったモルフォロジーのナノレベルでの制御が重要であることが近年明らかになりつつある。本論文では、可視光応答型水完全分解光触媒の水素生成助触媒として微細 Rh ナノ粒子を高分散担持することにより、光触媒特性を大幅に向上させることに成功し、また、Rh ナノ粒子の微細化が光触媒活性の向上に有効であることを実証した。さらに、還元力の高い電子生成のため、貴金属 (Pt, Au) / ZnS ヘテロ接合ナノ粒子を合成し、貴金属ナノ粒子の光増感効果の実証や貴金属のフェルミ準位に依存した電荷分離特性を明らかにした。

本論文ではまず、可視光応答半導体光触媒として有望な GaN と ZnO からなる新規オキシナイトライド型固溶体 ($\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x$) (N_{1-x}O_x) (GaN:ZnO と表記) の水素生成助触媒となる Rh ナノ粒子の粒径制御と光触媒への高分散担持を行った。Sodium 3-sulfanylpropyl-1-sulfonate (SSPS) 存在下、 RhCl_3 を純水中 NaBH_4 によって還元することで、 1.7 ± 0.3 nm の SSPS 保護 Rh ナノ粒子を合成し、陽イオン交換樹脂により配位子末端のスルホン酸塩をプロトン化し、GaN:ZnO 表面に酸-塩基相互作用を利用し高分散担持した。次に、2 nm Cr_2O_3 シェルを光電着し純水の可視光完全分解反応の活性を評価すると、同量の Rh コア (0.3 wt%) を光電着法で担持した場合と比較して 3 倍の触媒活性を示した。微細な Rh ナノ粒子を GaN:ZnO 光触媒上に高分散担持することが、光触媒の活性向上に重要であることを実証した。さらに、ポリオール法を用いた poly (N-vinylpyrrolidone) (PVP) 保護 Rh ナノ粒子の粒径制御を行い、光触媒特性の Rh ナノ粒子助触媒粒径依存性を検討した。塩基添加、反応温度、反応時間の調整により、10 nm 以下で Rh ナノ粒子の粒径制御に成功した。粒径制御した Rh ナノ粒子を GaN:ZnO 光触媒上に高分散担持し触媒特性を評価したところ、表面積増加効果により Rh ナノ粒子の粒径が小さいものほど高活性を与えることを明らかにした。

次に、価電子帯、伝導帯とも高いポテンシャルを有する ZnS ナノ粒子および貴金属 (Pt, Au) / ZnS ヘテロ接合ナノ粒子の合成を行い、貴金属の仕事関数に依存した貴金属-ZnS 相間電荷分離特性について検討

した。Zn(CH₃COO)₂をオレイルアミン中170℃で1h加熱した後、硫黄のオレイルアミン溶液をインジェクションし、さらに290℃に昇温して1h加熱することで、7.7 ± 0.6 nmの閃亜鉛鉱型ZnSナノ粒子を合成した。反応過程を追跡すると、多分散なサブマイクロメートルサイズのZnO粒子がまず生成し、硫黄オレイルアミン溶液のインジェクションによりin-situで生成したH₂Sと反応することで、ZnSナノ粒子が生成することが分かった。Pt/ZnSヘテロ接合ナノ粒子は、ZnSナノ粒子とPt(acac)₂の*o*-ジクロロベンゼン溶液を混合し、オレイルアミン存在下140℃で3.5h加熱することで、また、Au/ZnSヘテロ接合ナノ粒子は、ZnSナノ粒子、HAuCl₄・4H₂O、オレイルアミンをトルエン中、100℃で10min加熱することで合成した。得られた金属相の粒径は、Ptで約1.1nm、Auで約1.5nmであった。次に、Pt/ZnSおよびAu/ZnSヘテロ接合ナノ粒子について、金属相からZnS相伝導帯への電子移動過程を観察するため、400nmの励起光により金属相のみを選択的に励起し、時間分解過渡吸収スペクトル測定を行った。いずれも可視から赤外領域にかけてブロードな吸収が観測されたが、これはZnS伝導帯に生じた自由電子に由来すると考えられる。得られた吸収の経時変化を解析すると、減衰過程には短寿命成分と長寿命成分が存在し、単独の貴金属ナノ粒子とは大きく異なることが分かった。短寿命および長寿命成分は、いずれも貴金属/ZnS界面で再結合する過程と考えられ、貴金属の励起準位からZnS伝導帯(-1.1eV vs NHE)への電子移動が起きていると予想される。電子の注入量はPt/ZnS系よりもAu/ZnS系の方が多いことが分かり、電荷分離のしやすさは金属種に依存することが分かった。電子注入効率の差は、金属のフェルミ準位の差(Pt: 1.3eV, Au: 0.7eV vs NHE)や熱電子の平均自由行程に由来するものと考えられる。以上の結果から、可視光励起によって貴金属ナノ粒子から高いポテンシャルを有するZnS伝導帯への電子注入が可能であることを実証した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

本論文では、可視光応答型水完全分解光触媒の水素生成助触媒として微細Rhナノ粒子を高分散担持することにより、光触媒特性を大幅に向上させることに成功した。また、Rhナノ粒子の微細化が光触媒活性の向上に有効であることを実証し、可視光応答型水完全分解光触媒の実用化を大きく前進させたと考えられる。さらに、還元力の高い電子生成のため、貴金属(Pt, Au)/ZnSヘテロ接合ナノ粒子を合成し、貴金属ナノ粒子の光増感効果の実証や貴金属のフェルミ準位に依存した電荷分離特性を明らかにし、ワイドギャップ半導体の可視光応答化を開拓したものと考えられる。これらの研究成果は大きな学術的貢献であり、物理化学分野の新しい可能性を切り開いた極めて価値の高い論文である。

平成25年2月18日、数理物質科学研究科学学位論文審査委員会において審査委員の全員出席のもと、著者に論文について説明を求め、関連事項につき質疑応答を行った。その結果、審査委員全員によって、合格と判定された。

上記の論文審査ならびに最終試験の結果に基づき、著者は博士(理学)の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。