

氏名(本籍地)	吉永 泰三(埼玉県)
学位の種類	博士(理学)
学位記番号	博甲第6808号
学位授与年月日	平成26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	

Innovative Metal Oxide Nanoparticles for Photoenergy Conversion  
(光エネルギー変換を指向した革新的金属酸化物ナノ粒子の合成)

主査	筑波大学教授	理学博士	新井達郎
副査	筑波大学教授	博士(理学)	石橋孝章
副査	筑波大学教授	工学博士	中谷清治
副査	京都大学教授	博士(工学)	寺西利治

## 論 文 の 要 旨

本論文は、金属酸化物ナノ粒子を用いた、可視・近赤外光エネルギー変換システムの構築ならびに高効率化に関する成果をまとめたものである。一次構造(粒径や形状、組成)の変化に応じ多様な物理的・化学的性質を示す無機ナノ粒子は、ボトムアップ法により液相中で安易に合成することができるため、近年様々な分野で盛んに研究されている。とりわけ金属酸化物ナノ粒子は、金属ナノ粒子と比較して熱や酸素、自己酸化に対し化学的耐久性があり、多様な元素の使用が可能である。本論文では、近赤外領域に局在表面プラズモン共鳴(LSPR)を示す酸化インジウムスズ(ITO)ナノ粒子の光学特性と電場増強度、電荷分離特性を明らかにした。さらに、可視光応答型水分解光触媒の酸素生成助触媒として、種々の金属酸化物ナノ粒子が有用であることを実証した。

本論文ではまず、LSPR 波長の二乗が電荷密度に反比例することを考慮し、Snドーパ量によるITOナノ粒子のLSPR波長制御、ITOナノ粒子表面近傍での電場増強度の定量的評価、およびLSPR励起による電荷分離について検討した。ITOナノ粒子は、酢酸インジウム(III)と2-エチルヘキサン酸スズ(II)を金属前駆体、*n*-オクタン酸(あるいは2-エチルヘキサン酸)とオレイルアミンを保護配位子、*n*-オクチルエーテルを溶媒として用い、これらの混合物を加熱攪拌することにより合成した。UV-vis-NIRスペクトルにおける近赤外領域の吸収はLSPR由来であり、Snドーパ率が10%のとき最も短波長に吸収ピークを示すことを明らかにした。次に、ITOナノ粒子近傍での電場増強度を定量的に評価するため、色素の二光子吸収効率をフェムト秒過渡吸収分光により測定した。ガラス基板上へのスピコートにより得られたITOナノ粒子(Snドーパ率10%)薄膜上にレーザー色素(IR26:吸収波長700-1500 nm)のアセトニトリル溶液を滴下・乾燥し固定した。ITOナノ粒子膜存在時のレーザー色素の吸収ブリーチ強度はITOナノ粒子膜が内場合と比較して30倍となり、電場増強の効果を明確に観測することに成功した。また、電場増強度は約5と見積もられた。

一方、LSPRを示すAuナノ粒子担持TiO<sub>2</sub>等を用いた太陽電池や光電極は、可視・近赤外光照射下で高い変換効率や水分解反応に対する活性を示すが、光照射により生じる電荷分離がLSPR励起に由来することを示す直接的な証拠はなかった。貴金属ナノ粒子とは異なり、ITOナノ粒子は可視-近赤外域にバンド間やバンド内遷移に由来する吸収を示さないため、LSPRのみを励起することが可能である。LSPR励起による電荷分離の有無を確認するため、ITOナノ粒子担持酸化物(SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>)の試料調製を行った。試料の過渡吸収スペクトルを測定したところ、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>を担体に用いた場合には電荷分離が確認されなかったが、SnO<sub>2</sub>を用いた場合に電荷分離が起こることが分かった。これはSnO<sub>2</sub>の伝導帯下側の電位が比較的low、ITOの仕事関数とのエネルギー差が小さいために起こったものと考えられる。電荷分離状態は測定限界(> 2 ns)を超えて観測され、電荷分離寿命が非常に長いことが明らかとなった。

次に、可視光による水の完全分解反応に用いられる半導体光触媒開発において、これまでほとんど手付かずの状況であった酸素生成助触媒の開発について検討した。まず、オレイン酸マンガン金属前駆体として用い、溶媒中で30分還流することにより、MnOナノ粒子を合成した。GaNとZnOの固溶体であるGaN:ZnO電極への担持によりMnOナノ粒子はMn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子に転化し、無担持のものと比較して10倍以上の光電流値が観測されたことから、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子が水の酸化を促進していることが明らかとなった。また、水素生成助触媒となるRh@Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コアシェルナノ粒子を光電着法により担持したGaN:ZnO光触媒の水完全分解反応を検討した結果、Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子を担持したGaN:ZnOは無担持のものと比較して約1.6倍の光触媒活性の向上が見られた。複合金属酸化物は、しばしばそれぞれの金属の単一酸化物よりも優れた酸素生成能を有するため、次にCo<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子の酸素生成助触媒としての性能について検討した。単分散Co<sub>y</sub>Mn<sub>1-y</sub>O固溶体ナノ粒子(0 ≤ y ≤ 0.4)をステアリン酸コバルトおよびオレイン酸マンガンの熱分解により合成し、光触媒上での焼成担持によりCo<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子(0 ≤ x ≤ 1.2)へと構造変態させた。Rh@Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>担持SrTiO<sub>3</sub>光触媒にCo<sub>x</sub>Mn<sub>3-x</sub>O<sub>4</sub>ナノ粒子を担持した結果、Co含有率の増加に伴い水の完全分解に対する光触媒活性が向上することを明らかにした。すなわち、酸化マンガンに対し新たな遷移金属を導入することにより、酸化マンガンベース助触媒の活性および安定性が向上することを実証した。

## 審 査 の 要 旨

[批評]

本論文では、透明導電性金属酸化物ナノ粒子を用いたLSPRの波長制御および電場増強度の算出、LSPR励起による電荷分離を初めて実証した。また、酸素生成助触媒として働く金属酸化物ナノ粒子の担持により、光触媒活性が向上することを実証し、光触媒特性と助触媒の種類が光触媒活性に及ぼす影響を明らかにした。金属酸化物ナノ粒子の光エネルギー変換特性が、その一次構造に大きく依存することが明らかとなり、合成条件次第で容易に一次構造を制御することができるため、光エネルギー変換システムの性能を最大限に引き出すことが可能になると期待できる。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。

[最終試験結果]

平成 26 年 2 月 17 日、数理物質科学研究科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。

〔結論〕

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。