

専攻名 化学
学籍番号 201130092
学生氏名 吉永 泰三
学位名 博士(理学)
指導教員 新井 達郎

博士論文題目：

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)

論文目次

- Chapter 1: General Introduction
- Chapter 2: Plasmonic Indium Tin Oxide Nanoparticles
- Chapter 3: Co-loading of Hydrogen and Oxygen Evolution Cocatalysts on $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ Photocatalyst
- Chapter 4: Mixed Oxide Nanoparticles as Efficient and Stable Oxygen Evolution Cocatalysts for Photocatalytic Water Splitting
- Chapter 5: Synthesis and Carrier Dynamics of Type-II $\text{CdS}-\text{Cu}_3\text{S}_{16}$ Heterodimers
- Chapter 6: Conclusions

第一章 序論

化石燃料の枯渇、ならびに二酸化炭素排出による地球温暖化が懸念される今日では、エネルギーおよび環境問題の解決が地球規模で重要な課題である。地球上に無尽蔵に存在し、かつ偏在性の少ない太陽光は次世代エネルギー源として有望である。地表に達する太陽光の52%を可視光線、42%を赤外線が占めていることから、可視光や赤外光を効率よく利用できる光エネルギー変換システムの構築が必須である。太陽光エネルギーの有効利用には、水を水素に化学変換する半導体光触媒や、光エネルギーを直接電気へと変換する太陽電池の使用が挙げられる。

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性があり、多様な元素の使用が可能である。本研究で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を目的とする。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 (第二章)、可視光応答型水分解光触媒 $(\text{Ga}_{1-x}\text{Zn}_x)(\text{N}_{1-x}\text{O}_x)$ ($\text{GaN}:\text{ZnO}$ と表記) への水素および酸素生成助触媒ナノ粒子共担持効果 (第三章)、新規酸素生成助触媒 $\text{Co}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$ 複合酸化物ナノ粒子の開発 (第四章)、タイプ II 型 $\text{CdS}-\text{Cu}_3\text{S}_{16}$ ヘテロダイマーの結晶構造選択的合成とキャリアダイナミクス (第五章) について報告する。

第二章 近赤外領域に LSPR を示す ITO ナノ粒子の合成とプラズモン特性

LSPR とは、ナノ構造体中の自由電荷が特定の振動数の電磁波と共鳴することで集団振動し分極する現象のことである。LSPR により、ナノ構造体表面近傍には増強光電場が誘起される。近年では、LSPR を利用した新規太陽電池や光電極が提案されている。従来、LSPR に関する研究には自由電子密度の高い ($10^{22}\sim 10^{23}\text{ cm}^{-3}$) 貴金属 (Au, Ag など) ナノ構造体に焦点が当てられていた。LSPR 波長の二乗が電荷密度に反比例することを考慮すると、透明導電性金属酸化物である ITO は、Sn ドープ量により自由電子密度を 10^{21} cm^{-3} 程度に制御できるため、LSPR 波長を近赤外領域で容易に

制御できる可能性がある。しかし、これまで透明導電性ナノ粒子の LSPR 波長制御やプラズモン特性の実験的な評価はほとんど報告されていない。本章では 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。ITO ナノ粒子は In_2O_3 の結晶構造を有し、Sn ドープ率は金属前駆体の仕込み比を調節することによって制御可能であることが XRD および XRF 測定により明らかとなった。UV-vis-NIR スペクトルを測定したところ、紫外領域にバンド間遷移に由来する吸収、ならびに近赤外領域にピークを有する吸収が観察された（図 1）。近赤外領域の吸収は、周囲の屈折率変化に伴いピーク波長が変化し、かつ薄膜作製時にプラズモンカップリング特有の吸収波長シフトが観察されたことから LSPR 由来であることが示された。LSPR 吸収波長は Sn ドープ率変化により幅広い範囲で制御可能であり、Sn ドープ率が 10% のとき最も短波長に吸収ピークを示した。

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 ドープ率 10%）薄膜の LSPR 波長のピークは、約 2200 nm に観測された。この ITO ナノ粒子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。同様にガラス基板上に IR26 の溶液を滴下・乾燥し、参照試料とした。ITO ナノ粒子および IR26 色素の体積およびその吸光係数から、ITO ナノ粒子薄膜および IR26 色素層の厚さはそれぞれ約 150、130 nm と推測され、SEM 観察結果と一致した。吸収ブリーチ強度の励起光強度依存性を測定すると、ITO ナノ粒子膜の有無に関わらず励起光強度の 2 次に比例する関係が得られ、2 光子吸収が起こっていることが確かめられた（図 2）。ITO ナノ粒子膜存在時の吸収ブリーチ強度は参照試料と比較して 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。増強電場は ITO ナノ粒子膜の内部および色素膜との界面に存在する。ITO ナノ粒子膜による電場増強を享受している色素層が ITO ナノ粒子表面から 5 nm 程度であると仮定すると、実際の電場増強度は約 5 となった。この値は、Drude モデルに基づいた FDTD 計算結果とおおよそ一致した。

一方、LSPR を示す Au ナノ粒子担持 TiO_2 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_2 、 TiO_2 、 SnO_2 ）の試料調製を行った。ITO ナノ粒子は、ナノサイズの酸化物担体とクロロホルム中で混合し攪拌することで吸着が可能だった。溶液を濾過し、得られた試料をスキージ法によりガラス基板上に塗布した後、600°C での焼成処理（大気下、30 分）により保護配位子を除去した。焼成処

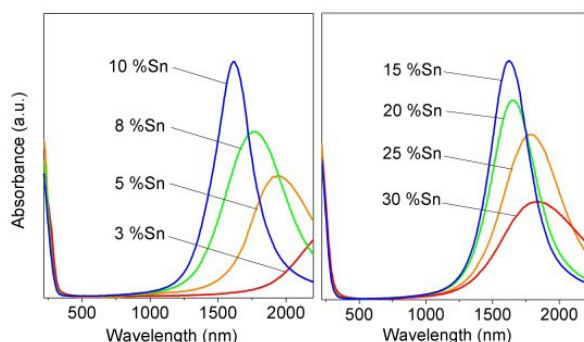


図 1 ITO ナノ粒子の Sn ドープ率ごとの UV-vis-NIR スペクトル

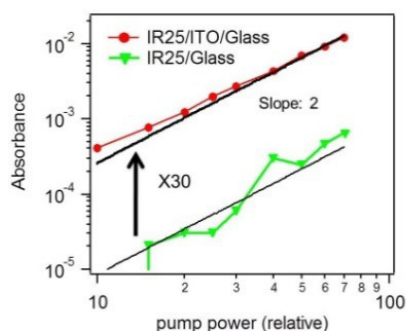


図 2 IR26 色素/ガラスおよび IR26 色素/ITO ナノ粒子薄膜/ガラスの過渡吸収ブリーチ強度の励起光強度依存性 ($\lambda_{\text{pump}} = 2200 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{probe}} = 1175 \text{ nm}$)

理により消失した LSPR を 280°C での還元処理 (4% H₂/Ar 雰囲気下、5 時間) により再生した。得られた試料の過渡吸収スペクトルを測定したところ、SiO₂、TiO₂ 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、SnO₂ 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 SnO₂ の伝導帯下端の電位が比較的低く、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示唆された。

第三章 GaN:ZnO への水素および酸素生成助触媒ナノ粒子の共担持効果

本多藤嶋効果の発見以来、過去 40 年間に渡り太陽光および半導体光触媒を用いた水の完全分解反応が水素の製造手段として広く研究されてきた。近年、GaN と ZnO の固溶体である GaN:ZnO に対し、水素生成助触媒として Rh@Cr₂O₃ (コア-シェル) ナノ粒子を担持すると可視光照射下で水の完全分解に高い活性を示すことが報告された。GaN:ZnO は可視光照射下で水の完全分解に単一で活性を示す数少ない光触媒の一つであるが、実用には光触媒活性のさらなる向上が求められている。これまでに様々な水素生成助触媒の開発が行なわれてきたが、酸素生成助触媒の開発はほとんど手付かずの状況であった。光合成において、Mn オキソ錯体が酸素発生中心となっており、自然界に豊富で環境負荷の小さい Mn を使用したいくつかの酸素生成助触媒の報告がなされているため、酸化マンガンが優れた酸素生成助触媒として働く可能性がある。水素および酸素助触媒をともに光触媒上へ担持することで、水の完全分解反応の活性向上を達成した例は報告されていない。本節では、酸化マンガンナノ粒子を合成し、これを水素生成助触媒 (Rh@Cr₂O₃) と GaN:ZnO 上へ共担持することで水の完全分解反応の活性向上を目指した (図 3)。

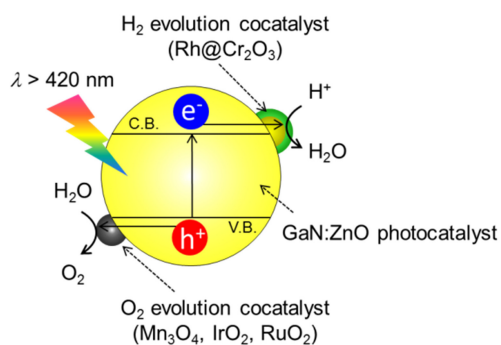


図 3 水素および酸素生成助触媒ナノ粒子共担持 GaN:ZnO 光触媒による水の完全分解の模式図

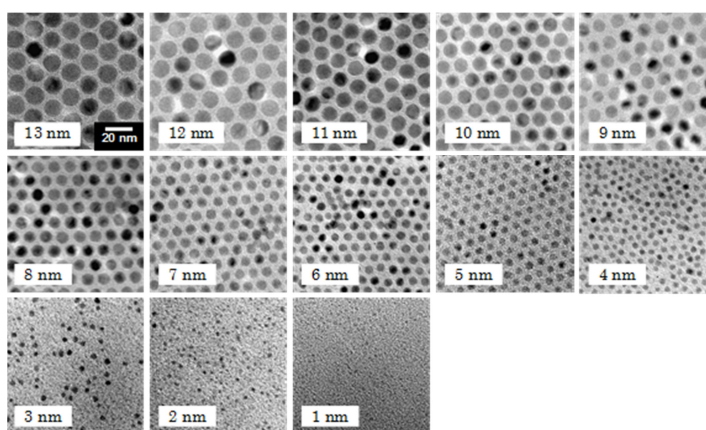


図 4 粒径 1~13 nm の酸化マンガンナノ粒子の TEM 像

酸化マンガンナノ粒子は、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合成した。本反応において、合成条件 (前駆体濃度、昇温速度、溶媒、反応温度) を変化させることで 1~13 nm の範囲で 1 nm 刻みの粒径制御に成功した (図 4)。得られた粒子を大気下で焼成 (400°C、3 時間) すると Mn₃O₄ へと酸化されることが XRD 測定により確認された。

GaN:ZnO は n 型半導体特性を示すため、光照射下における光電流値を測定することで GaN:ZnO 電極上での酸素生成のみを評価することができる。そこで Mn₃O₄ ナノ粒子を担持した GaN:ZnO 電極と、無担持の GaN:ZnO 電極の光電流値を比較し、Mn₃O₄ ナノ粒子が酸素生成の活性点として働くかどうかを検証した。図 5 に示すように、Mn₃O₄ ナノ粒子を担持した GaN:ZnO 電極上では無担持のものと比較して 10 倍以上の光

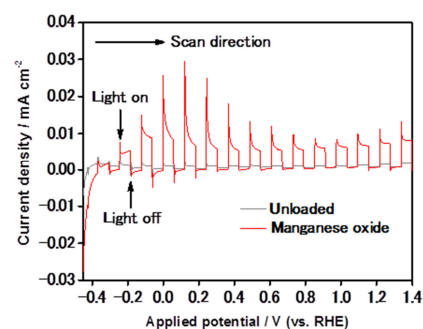


図 5 断続的な光照射下 ($\lambda > 420 \text{ nm}$) における Mn₃O₄ ナノ粒子担持および無担持 GaN:ZnO/FTO の CV 曲線

電流値が観測された。このことから、 Mn_3O_4 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。

次に Mn_3O_4 ナノ粒子担持による GaN:ZnO の光触媒活性への影響について検討した。 MnO ナノ粒子と GaN:ZnO を混合し、16-ヒドロキシヘキサデカン酸を添加することで、 MnO ナノ粒子がほぼ定量的に GaN:ZnO 上に高分散に吸着した。この吸着は、16-ヒドロキシヘキサデカン酸の水酸基および GaN:ZnO 表面に存在するアミノ基、あるいは水酸基との間における水素結合に起因するものと考えられる。大気下焼成処理 (400 °C、3 時間) によって配位子の除去を行ったところ、焼成時における MnO ナノ粒子同士の融合が抑制され、 Mn_3O_4 ナノ粒子を GaN:ZnO 上へ高分散担持することに成功した。次に、水素生成助触媒となる $Rh@Cr_2O_3$ ナノ粒子を、GaN:ZnO 上へ光電着法により担持した。EDX 測定において Mn_3O_4 ナノ粒子上に Rh および Cr 成分がほとんど検出されなかったことから、水素および酸素生成の活性点を別々に GaN:ZnO 上へ担持できたことが分かった。水の完全分解反応の結果、 Mn_3O_4 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 (図 6)。

一方、助触媒の担持に加え、GaN:ZnO は大気下での焼成処理により欠陥を減らすことができ、光触媒内部での電荷再結合を抑制し、光触媒活性を大幅に向上させることができる。しかし、これまで助触媒の共担持効果と焼成効果は別々に研究されてきたため、活性を最大限に引き出すには、これらの相関をさらに調査する必要がある。そのため、焼成処理を施した GaN:ZnO (高活性 GaN:ZnO と表記) に対し、 $Rh@Cr_2O_3$ および Mn_3O_4 ナノ粒子を共担持し、共担持効果と焼成効果の相関について検討した。 $Rh@Cr_2O_3$ 担持未焼成 GaN:ZnO と比較して、焼成処理および共担持、両方の処理を施した試料においてそれぞれ 2.3、1.5、3.4 倍光触媒活性が向上していることが分かった。これは焼成処理が GaN:ZnO のバルク特性を向上させる効果があるのに対し、共担持が GaN:ZnO 表面での反応を促進させる効果があるため、それぞれの効果が相乗的に働いた結果である。

貴金属酸化物である IrO_2 や RuO_2 はいくつかの水の酸化反応において酸化マンガンよりも高い活性を示すことが報告されているため、これらのナノ粒子を $Rh@Cr_2O_3$ と共担持し、GaN:ZnO の光触媒活性に与える影響について調査した。酸素生成助触媒ごとの光触媒活性について検証したところ、助触媒の種類に関係無く、最適担持量および活性向上の度合いはほぼ同じだった。この結果は GaN:ZnO の正味の活性を制限する支配的役割を担っているのは酸素生成というよりも水素生成反応であることを示唆している。

次に、共担持系における水素生成助触媒の与える影響を評価するため、Rh コアをナノ粒子吸着法により担持し、光電着法と比較して高分散かつ凝集体のない $Rh@Cr_2O_3$ を担持した。ナノ粒子法により Rh ナノ粒子を担持した試料は、光電着法により担持した試料よりも高い光触媒活性を示した。以上の結果から、GaN:ZnO の正味の活性は水素生成助触媒によって制限されていることが示された。

第四章 新規酸素生成助触媒 $Co_xMn_{3-x}O_4$ ナノ粒子の開発

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、優れた酸素生成助触媒として有力な候補である。本章では、 $Co_xMn_{3-x}O_4$ 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。

単分散かつ粒径のそろった $Co_yMn_{1-y}O$ 固溶体ナノ粒子 ($0 \leq y \leq 0.4$) 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た。光触媒上の $Co_yMn_{1-y}O$ 固溶体ナノ粒子は焼成担持によって $Co_xMn_{3-x}O_4$ ナノ粒子 ($0 \leq x \leq 1.2$) へと構造変態することが XRD 測定により示唆された。

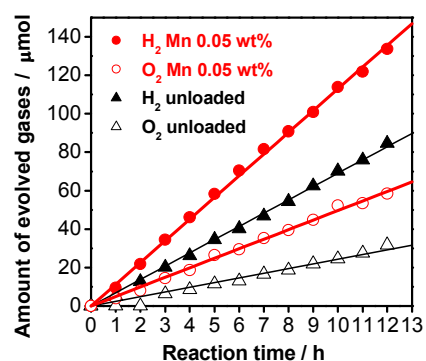


図 6 Mn_3O_4 ナノ粒子 (9 nm) および $Rh@Cr_2O_3$ ナノ粒子担持 GaN:ZnO の光触媒活性の経時変化

Rh@Cr₂O₃ 担持 SrTiO₃ 光触媒に Co_xMn_{3-x}O₄ 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した。これは Co の存在により Co_xMn_{3-x}O₄ ナノ粒子助触媒の水の酸化に対する活性が向上したためと考えられる。これを実証し、可視光照射下で BiVO₄ 光アノードへの Co_xMn_{3-x}O₄ ナノ粒子担持効果を検証するため、光電気化学測定を行った。その結果、Co_xMn_{3-x}O₄ ナノ粒子助触媒を担持した光アノードの光電流は、Rh@Cr₂O₃ 担持 SrTiO₃ 光触媒の場合と同様に、Co 含有率の増加に伴い向上した。また、Co_xMn_{3-x}O₄ を担持した光アノードは、Mn₃O₄ および Co₃O₄ を担持したものよりも高い光電流値を示した。さらに、繰り返し光電気化学測定を行った結果、Mn₃O₄ を担持した光アノードは徐々に活性が低下するのに対し、Co_xMn_{3-x}O₄ を担持した光アノードは活性が低下しなかった。これは Co_xMn_{3-x}O₄ ナノ粒子助触媒の安定性が Mn₃O₄ よりも優れていることを示している。これら一連の研究から、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初めて見出した。

第五章 結晶構造選択的なタイプ II 型 CdS-Cu₃₁S₁₆ ヘテロダイマーの合成とキャリアダイナミクス

酸化物と比較して硫化物などのカルコゲニドは励起子ボーア半径が大きく、サイズや組成によってバンド位置を制御することができる。本章では空間電荷分離に対し有利なタイプ II 型バンド構造を有する CdS-Cu₃₁S₁₆ ヘテロダイマーを合成し、そのキャリアダイナミクスを蛍光および過渡吸収分光によって調査した。

Cd(II)アセチルアセトナト水和物と Cu(II)アセチルアセトナト (金属前駆体)、ジ-*n*-オクチルエーテル (溶媒)、蒸留 1-ドデカンチオール (硫黄源兼保護配位子)、1,2-ヘキサデカンジオール (保護配位子) を混合し、240°C で 1 時間反応させることで CdS-Cu₃₁S₁₆ ヘテロダイマーを合成した。ナノ粒子成長の経時変化を TEM と XRD により追跡したところ、CdS-Cu₃₁S₁₆ ヘテロダイマーは立方晶 CdS ではなく六方晶 CdS 上に選択的に形成することが分かった。

CdS-Cu₃₁S₁₆ ヘテロダイマーの蛍光測定を行ったところ、蛍光が観察されず、CdS と Cu₃₁S₁₆ の間で電子移動、あるいはエネルギー移動が起こっていることが示唆された。過渡吸収分光測定の結果、Cu₃₁S₁₆ の内で生成した励起子は、オージェ再結合や Cu₃₁S₁₆ の LSPR へのエネルギー移動により急速に失活することが明らかとなった。これらの結果は、光エネルギー変換システムに向けたヘテロダイマーを合成する上で、光吸収相として十分な励起子寿命を有し欠陥のない半導体相を用いる必要性を示している。

第六章 結論

本研究では、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。また、半導体ヘテロダイマーを使用し効率的な空間電荷分離を実現するには、十分な励起子寿命を有する欠陥のない光吸収半導体相の選定が重要であることを見出した。以上、金属酸化物ナノ粒子の光エネルギー変換特性は、その一次構造に大きく依存することを示したが、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となるだろう。

【発表論文】

- [1] M. Kanehara, H. Koike, T. Yoshinaga, T. Teranishi, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 17736-17737.
- [2] A. Furube, T. Yoshinaga, M. Kanehara, M. Eguchi, T. Teranishi, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 2640-2642.
- [3] T. Teranishi, D. Inui, T. Yoshinaga, M. Saruyama, M. Kanehara, M. Sakamoto, A. Furube, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 3391-3394.

[4] T. Yoshinaga, A. Xiong, Y. Ham, Y. Kaung, R. Niishiro, S. Akiyama, T. Hisatomi, M. Sakamoto, K. Domen, T. Teranishi, manuscript in preparation.

【参考論文】

- [1] K. Maeda, A. Xiong, T. Yoshinaga, T. Ikeda, N. Sakamoto, T. Hisatomi, M. Takashima, D. Lu, M. Kanehara, T. Setoyama, T. Teranishi, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4096-4099.
- [2] M. Sakamoto, A. Xiong, R. Kanakubo, T. Ikeda, T. Yoshinaga, K. Maeda, K. Domen, T. Teranishi, *Chem. Lett.* **2012**, *41*, 1325-1327.
- [3] T. Ikeda, A. Xiong, T. Yoshinaga, K. Maeda, K. Domen, T. Teranishi, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 2467-2473.
- [4] A. Xiong, T. Yoshinaga, T. Ikeda, M. Takashima, T. Hisatomi, K. Maeda, T. Setoyama, T. Teranishi, K. Domen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2014** in press.