

氏 名 ^{パ瓦斯プリー} ^{ソラボン} PAVASUPREE SORAPONG
 学位(専攻分野) 博 士 (エネルギー科学)
 学位記番号 エネ博第 127 号
 学位授与の日付 平成 18 年 3 月 23 日
 学位授与の要件 学位規則第 4 条第 1 項該当
 研究科・専攻 エネルギー科学研究科エネルギー基礎科学専攻
 学位論文題目 New Aspects of Nanostructured Metal Oxides as Energy Materials
 (ナノ構造金属酸化物の創製とエネルギー材料への展開)

論文調査委員 (主査) 教授 吉川 暹 教授 八尾 健 教授 萩原理加

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、界面活性剤を鋳型としたゾルゲル法による多種の酸化物メソポーラス多孔体の合成、およびゾルゲル法と水熱合成法を融合させた新しい手法による酸化物 1 次元ナノ材料の合成を行い、得られたメソポーラス材料の性能について論じた結果をまとめたもので、8章からなっている。

第 1 章は序論で、エネルギー材料利用の現状とその創製手法の現状について述べた後、太陽電池や光触媒に関連する新たな材料開発の可能性を論じ、本論分の位置付け及び、構成を示している。

第 2 章では、金属酸化物メソポーラスナノ材料の合成とその特性について述べている。ラウリルアミン塩酸塩、金属アルコキシドおよびアセチルアセトンを用いたゾルゲル法により、Ti, Ce, Zr, および Hf の新規酸化物ナノパウダーを調製し、X 線回折 (XRD), 比表面積 (S-BET), 吸着等温線, 走査電子顕微鏡 (SEM), 透過電子顕微鏡 (TEM), selected-area electron diffraction (SAED) を用いてメソポーラスナノ材料としての特性評価を行った。

第 3 章では、Ti と他の金属との複合金属酸化物メソポーラスナノ材料の合成、同定および光触媒活性について述べている。アナターゼ TiO_2 は 400nm 以下の紫外光 (太陽エネルギーの約 5%) にしか応答性がないが、可視光領域 (太陽エネルギーの約 45%) に応答性があればより高い効率を得られることから、メソポーラス TiO_2 - CeO_2 ナノパウダーを調製し、これが高い可視光波長応答性を示すことを見出している。また、 TiO_2 - CeO_2 系の構成や焼成条件を変えることによる触媒活性の著しい向上にも成功した。Schattka らがポリマーゲルを鋳型として調製した TiO_2 - ZrO_2 混合多孔体は、単一金属酸化物より高い触媒活性をしめしたが、孔径がマイクロメートルサイズと大きなものであったのに対し、ナノ結晶性微粒子のサイズと構造は重要であり、活性部位増加が可能となったことを述べた。

第 4 章では、 VO_2 ナノチューブの合成と性質について述べている。ゾルゲル法に水熱合成法を組み合わせることにより、大量の VO_2 ナノチューブが得られた。 VO_2 ナノファイバーおよびナノチューブはカーボンナノチューブを鋳型として合成されることを見出した。水熱合成法 (200°C) を用い、チタニアナノチューブを鋳型として合成を行ったが、生成物は酸化バナジウムと酸化チタンナノロッドの複合酸化物であった。 V_2O_5 ナノロッドは VOSO_4 水溶液の電解堆積により得られることを見出した。準安定相である $\text{VO}_2(\text{B})$ はリチウム電池で高い性能が得られている。 $\text{VO}_2(\text{B})$ ナノ結晶は 230°C 真空中においてホウ酸カリウムと亜ジチオン酸ナトリウムを用いたバナジウムイオンの還元により得られる。本研究では、界面活性剤を用いた水熱合成法により、高い結晶性と表面積を持つ $\text{VO}_2(\text{B})$ ナノロッドを合成できることを見出している。また V_2O_5 のロッド状結晶が、 $\text{VO}_2(\text{B})$ ナノロッドの焼成により得られることも述べている。酸化タングステン、酸化マグネシウムおよび酸化ランタノイド (La, Pr, Nd および Sm) のナノワイヤーについても、アルコキシド前駆体の水熱合成法により、酸化バナジウムと同様の方法で得られることを見出した。

第 5 章では、天然ルチルサンドからの $\text{TiO}_2(\text{B})$ 、アナターゼ、ルチル相ナノファイバー合成について述べている。 TiO_2 由来ナノチューブは、 TiO_2 粉末を高濃度 NaOH で処理することにより得られるが、 TiO_2 ナノ材料は高価であることから、

水熱合成法を用いた天然ルチルサンドのからの一段階調製法を検討した。以前の結果では生成物は TiO_2 ではなくチタネートのナノファイバーであり、イオン交換処理過程を変更することにより、 $\text{TiO}_2(\text{B})$ およびアナターゼ型 TiO_2 が得られることを見出した。本研究では、天然ルチルサンドを熱処理することにより、水熱合成法を用いて $\text{TiO}_2(\text{B})$ およびアナターゼ型 TiO_2 を直接得ることができることを述べている。

第6章では、 TiO_2 ナノロッドおよびナノ粒子の合成、同定、光触媒活性および色素増感太陽電池への応用について述べている。天然ルチルサンドを熱処理することにより水熱合成法を用いて得られた TiO_2 は表面積がやや小さい ($10\text{--}20\text{m}^2/\text{g}$) ことから、本章では、非常に高い表面積 ($203\text{m}^2/\text{g}$) を有するメソポーラス構造 TiO_2 ナノロッド/ナノ粒子混合物を調製している。また、これが高い光触媒活性と色素増感太陽電池における高い性能を有することを見出した。更に、詳細な構造と、光触媒活性および光電変換能との相関についても述べている。

第7章では、世界最高の比表面積を持つ2次元ナノシート化した TiO_2 の合成、同定および色素増感太陽電池への応用について述べている。ナノシートおよびこれを巻く技法で得られたナノチューブが、高い表面積 (約 $100\text{--}400\text{m}^2/\text{g}$) を持つことを報告してきたが、本章では、世界最高の比表面積 ($642\text{m}^2/\text{g}$) を有するメソポーラス構造ナノシート状 TiO_2 を調製し、これが色素増感太陽電池において高い性能を有することを記述している。

第8章では、以上の各章の総括と今後の展望について述べている。

論文審査の結果の要旨

本研究では界面活性剤を鋳型としたゾルゲル法による多種の酸化物メソポーラス多孔体の合成、およびゾルゲル法と水熱合成法を融合させた新しい手法による酸化物1次元ナノ材料の合成に成功しており、得られた材料を光触媒や色素増感太陽電池へと展開することにより、高い性能を得ることに成功した結果をまとめたものであり、得られた成果は以下のとおりである。

1. ゾルゲル法を改良した簡便な合成手法により、結晶性に優れ気孔径が制御された TiO_2 、 CeO_2 、 SnO_2 、 ZrO_2 、 HfO_2 系メソポーラス材料を合成することに成功した。
2. 上記の方法で合成した $50\text{ mol}\%$ の CeO_2 を添加したチタニア複合系酸化物が両酸化物にはない可視光応答性を示すことを見出し、 CeO_2 単相に比べて可視光下で3倍を超える高い光触媒活性を実現した。
3. 酸化還元触媒への応用が広く進められている酸化バナジウム系において、ゾルゲル法と水熱合成法を組み合わせることにより、準安定相である $\text{VO}_2(\text{B})$ 相をはじめとする、形状が高度に制御されたナノロッドおよびナノワイヤーを合成することに成功した。また同手法を希土類酸化物の1次元ナノ材料創製にも展開した。
4. 天然ルチルサンドを原料として、一段階で高純度な $\text{TiO}_2(\text{B})$ 、アナターゼ、ルチル相ナノファイバーを得る手法を確立し、1次元ナノ材料を低環境負荷・低コストで合成することに成功した。
5. 水熱合成法の改良により TiO_2 1次元ナノ材料をさらに高比表面積化しつつ微粒子と複合化させたナノロッド/ナノ粒子メソポーラス複合体を合成することに成功した。これを色素増感太陽電池に応用した結果、最適化を行わずに光電変換効率 7.12% を達成し、優れた光機能性を持つことを明らかにした。
6. TiO_2 ナノ材料を2次元ナノシート化することに成功し、 $642\text{m}^2/\text{g}$ という世界最高の比表面積値を達成した。その色素増感太陽電池への応用で 7% を超える高い光電変換効率を持つことを確認した。

これらの研究は、1次元材料を初めとする、多様な新規ナノ材料創製に成功したものであり、太陽電池を初めとするエネルギー材料分野に大きく貢献するものである。

よって、本論文は博士(エネルギー科学)の学位論文として価値あるものと認める。また、平成18年1月31日実施した論文内容とそれに関連した試問の結果合格と認めた。