

氏 名	むら た ゆう すけ 村 田 雄 輔
学 位 の 種 類	博 士 (エネルギー科学)
学 位 記 番 号	エ ネ 博 第 86 号
学位授与の日付	平成 16 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	Synthesis, Characterization and Application of Nanostructured Metal Oxides (ナノ構造金属酸化物の合成・特性評価と応用)
論文調査委員	(主 査) 教 授 足 立 基 齊 教 授 尾 形 幸 生 教 授 片 桐 晃

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、自己組織化を利用して界面活性剤分子と金属アルコキシド分子が複合して形成する分子集合組織を用いることにより、種々の形状・サイズの新金属酸化物が合成できることを示し、それらの特性を評価し、エネルギー・環境分野への応用についての研究成果をまとめたもので、6章からなっている。

第1章は序論で、ナノサイズで制御された機能物質からなる階層構造を構築し、効率的なエネルギー・物質変換を行っている生体系を模倣して、高効率なエネルギー・物質変換ナノシステムを人工的に実現することは重要であること、そのためには、最小構成単位となるナノ微粒子の粒径や形状を制御したbuilding blockを構築し、自己組織化によって1, 2, 3次元的に集積し、形状を制御した材料からなる階層構造構築を実現することが求められると述べている。触媒、半導体、磁気材料、光電変換材料等、様々な分野において次世代の機能材料としての応用が期待されている遷移金属酸化物を対象として取り上げ、大きな潜在的優位性を秘めている有機分子を用いた有機-無機界面を利用する水溶液系での合成に着目し、界面活性剤を含んだ有機-無機水溶液を用いて、高度に制御された遷移金属酸化物微粒子の合成を試み、新たな物理現象・機能の発現の実現を目指し、新規材料開発への指針を得ることを目的として研究を行ったと述べている。

第2章では、化粧品、光触媒、光電変換材料など現在幅広い分野で利用されている酸化チタンの構造制御を目的とし、1級アミンであるラウリルアミン塩酸塩と、アセチルアセトンで修飾したテトライソプロピルオルトチタネートを用いて、80℃以下の穏和な条件下で1次元構造であるナノワイヤーならびに2次元的な広がりを持ったネットワーク構造体の合成に成功している。高分解能透過型電子顕微鏡像を用いた詳細な解析の結果、それぞれのワイヤーはアナターゼの単結晶構造を有しており、それらは“oriented attachment”機構により結晶成長していることを確認している。今回合成されたチタニアナノワイヤーは、結晶面を配向させるように粒子間での融合が進行しており、本論文のような非常に穏和な条件下で“oriented attachment”機構により合成された例は他にはない。oriented attachmentが起った理由として、界面活性剤分子がチタニア表面に吸着し、結晶面の表面エネルギーが減少したためであると推察し、アセチルアセトンのチタンアルコキシドに対する割合を減少させて反応速度を増大させると、(001)面方向に結晶成長が起こることを明らかにしている。

第3章では、2章で合成された単結晶性のチタニアアナノワイヤーは高い電子の電導性を期待できることから、色素増感太陽電池のチタニア薄膜への応用を試みている。フィルム化されたチタニアナノワイヤーは、従来のP-25の4～6倍の吸着量を示し、比表面積の差(3～4倍)以上にチタニアナノワイヤー表面に吸着していることを発見している。この理由がアナターゼ(101)面の結晶構造に起因することを示し、金属酸化物の構造体並びに結晶面制御の重要性を明らかにしている。これらの優れた特性の結果、色素増感太陽電池の光電変換効率として9%以上という高い効率を達成している。

第4章では、界面活性剤を用いてナノサイズの形態を制御する合成方法をCeO₂に適用し、水溶液中にもかかわらず分散性が良く、結晶性の高い3-4 nmの非常に均一な角状粒子の合成に成功している。球状粒子ではなく角状粒子を得る制御法は、微粒子表面へのラウリルアミン塩酸塩の吸着によって達成され、特定の結晶面が成長した結果であることを示してい

る。また、合成された CeO_2 角状粒子の形状は均一性に優れているため、凝集する際には互いの面と面とを合わせるように、規則的に配列することがTEM観察により確認され、この配向材料を 400°C で焼成することによって、角状粒子が連結したロッド状の材料が得られることを示している。このように、界面活性剤を用いてナノサイズの形態を制御する合成方法により形状を制御された微粒子の合成が可能であり、building block材料として応用が可能であることを明らかにしている。

第5章では、4章と同様の合成方法に基づき Nd_2O_3 のナノワイヤーを、 80°C という低温での合成に成功している。通常、 1000°C 以上の高温が用いられてきた。合成された Nd_2O_3 ナノワイヤーは単結晶構造を有しており、軸方向に(001)面の結晶成長が見られている。 Nd_2O_3 のバルク試料において、(001)面は本来殆ど観測されない結晶面であるが、HRTEMやXRDの結果は、明確に(001)面の結晶成長という特異的な特徴を示し、本合成法が特異的に(001)面の結晶成長を促したことを示している。その結果、 Nd_2O_3 のナノワイヤーという形状に制御した合成が可能となった。

第6章は総括であり、本論文で得られた結果を要約している。

本研究では、界面活性剤を用いた有機-無機の界面制御反応法を適用することにより、チタニアナノ粒子のoriented attachment結晶成長機構によるナノワイヤーやそのネットワーク構造の形成が初めて明らかにされている。また、希土類金属元素(Ce, Nd)アルコキシドを利用した同様の合成方法による金属酸化物合成では、ナノサイズの角状、ワイヤー形状の材料が合成され、この合成方法が様々な金属酸化物に応用可能であることを明らかにしている。以上の知見は、多くの形状制御されたナノサイズ金属酸化物の様々な形状・結晶構造の制御、これら基にした新規ナノ・メゾ材料の設計・構築において重要な指針となる。

論文審査の結果の要旨

本論文は、自己組織化を利用して界面活性剤分子と金属アルコキシド分子が複合して形成する分子集合組織を用いることにより、種々の形状・サイズのナノ金属酸化物が合成できることを示し、それらの特性を評価し、エネルギー・環境分野への応用についての研究成果をまとめたものであり、得られた主な成果は次のとおりである。

1. 酸化チタンの構造制御を目的とし、1級アミンであるラウリルアミン塩酸塩と、アセチルアセトンで修飾したテトライソプロピルオルトチタネートを用いて、 80°C 以下の穏和な条件下で、チタニアのアナターゼ単結晶の1次元構造であるナノワイヤーならびに2次元的な広がりを持ったネットワーク構造体が、“oriented attachment”という機構で合成できることを明らかにしている。今回合成されたチタニアナノワイヤーは、結晶面を配向させるように粒子間での融合が進行しており、本論文のような非常に穏和な条件で“oriented attachment”機構により合成された例は他にはなく、微粒子結晶面の表面エネルギーを制御することにより、結晶構造や形状を制御できることを明らかにしている。
2. 結晶性のチタニアナノワイヤーの高い電子伝導性と、高い色素吸着能に着目して、色素増感太陽電池のチタニア薄膜へ適用し、9%を超える高い光電変換効率が得られることを示している。フィルム化されたチタニアナノワイヤーは、従来のP-25を用いたチタニア薄膜と比較して2～3倍の短絡電流値を示し、またチタニアナノワイヤーに吸着した色素は、P-25の4～6倍の吸着量を示し、金属酸化物の構造体並びに結晶面制御の重要性を明らかにしている。
3. 界面活性剤を用いてナノサイズの形態を制御する合成方法を CeO_2 に適用し、水溶液中にもかかわらず分散性が良く、結晶性の高い3-4 nmの非常に均一な角状粒子の合成に成功している。合成された CeO_2 角状粒子の形状は均一性に優れているため、凝集する際には互いの面と面とを合わせるように、規則的に配列することがTEM観察により確認され、この配向材料を 400°C で焼成することによって、角状粒子が連結したロッド状の材料が得られることを示している。形態を制御する合成方法により形状を制御された微粒子の合成が可能であり、building block材料として応用が可能であることを明らかにしている。
4. 同様の合成方法に基づき Nd_2O_3 のナノワイヤーを、 80°C という低温での合成に成功している。合成された Nd_2O_3 ナノワイヤーは単結晶構造を有しており、軸方向に(001)面の結晶成長が見られている。 Nd_2O_3 のバルク試料において、(001)面は本来殆ど観測されない結晶面であるが、本合成法が特異的に(001)面の結晶成長を促したことを示している。その結果、 Nd_2O_3 のナノワイヤーという形状に制御した合成が可能となった。

以上要するに本論文は、界面活性剤を利用して、有機-無機の界面制御によるナノサイズ材料の合成に関する研究を行っ

たもので、学術上、實際上、寄与するところが少なくない。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16年1月30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。