

博士学位論文審査要旨

2009年 2月 17日

論文題目： 制限反応場で調製した硫化亜鉛ナノ粒子の光学特性に関する研究

学位申請者： 弘田 恭幸

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 森 康 維
副査： 工学研究科 教授 日高 重助
副査： 工学研究科 教授 廣田 健

要 旨：

半導体ナノ粒子の発光特性や光触媒特性は、高比表面積、量子閉じ込め効果、量子サイズ効果を有効に用いることができるため、既存のバルク粒子では実現できない優れた特性を示す。しかしそれらの性能を引き出すには、粒子径や粒子径分布、凝集状態、さらには粒子の表面状態を制御することが必要不可欠である。そこで本論文では、II-VI 族化合物半導体の一つである硫化亜鉛(ZnS)を題材として、反応場を制限する手法をもってこの課題に取り組み、粒子表面を修飾して粒子の生成や成長を制限する低分子を添加する方法、板状の粘土微粒子を液相内に分散させることで液相内を微小な空間に区切り、その中で粒子を生成することで凝集を抑制する方法、あるいは高分子膜中の制限された空間内にナノ粒子を作製する方法という、ナノ粒子の光学特性や光触媒特性を阻害しない制限反応場の利用による解決手法を提案している。

本論文は11章からなり、第1章の序論で、本研究の意義と目的を述べている。

第2章では、ナノ粒子の粒子径測定方法の現状を紹介し、本論文で使用する粒子径測定方法の適用範囲を明確にしている。

第3章では、ZnS のバンド構造と粒子径の関係を述べ、特に金属イオンを不純物としてドーピングした場合の光学特性を説明している。

第4章では、マンガンイオンをドーピングした ZnS ナノ粒子を水相中で作製し、蛍光特性の経時変化について検討している。作製条件によって、瞬間反応で生成したナノ粒子が凝集によってその蛍光特性を変える場合と、ナノ粒子の表面欠陥構造の時間経過に伴い量子効率が変化する場合が存在することを明らかにしている。

第5章では、銅イオンをドーピングした ZnS ナノ粒子の光学特性について検討している。従来、液相法では ZnS ナノ粒子の母体中に銅イオンをドーピングすることは困難であるとされているが、適切な作製条件を選択することで、銅イオンが ZnS ナノ粒子中にドーピングされることを明らかにしている。さらにドーピングされた銅イオンからの蛍光を得るためには、母体の ZnS ナノ粒子の表面に硫黄空位を導入する必要があることを見出している。

第6章では、チオグリセロールを表面修飾剤として用いると、単分散性の高い銅イオンをドーピングした ZnS ナノ粒子を作製でき、かつ凝集抑制が可能であることを実験的に示している。さらにこの粒子を粉末として回収し、また適当な溶媒にナノ粒子の状態でも再分散可能であることを明らかにしている。

第7章では、表面をチオグリセロールで修飾し、マンガンイオンをドーピングした ZnS ナノ粒子

を、2-プロパノールを貧溶媒とした貧溶媒添加法で分級できることを示し、得られた粒子径の揃ったナノ粒子の光学特性について検討している。また表面修飾されたナノ粒子間に働く相互作用について検討し、貧溶媒添加法の分級原理を明らかにしている。

第8章では、制限反応場としてラポナイト粘土分散溶液を用い、その溶液中でZnS ナノ粒子を作製し、ZnS ナノ粒子の粒子径や粒子径制御法についての知見を提示している。さらにラポナイト粘土微粒子とZnS ナノ粒子の複合体の構造を推定すると共に、ナノ粒子の凝集や表面状態に及ぼすラポナイト粘土微粒子の影響を明らかにしている。

第9章では、ZnS にCuS を固溶させた可視光応答型の光触媒ナノ粒子は、水から水素ガスを得ることができることを示している。特にラポナイト粘土微粒子を共存させて作製した光触媒ナノ粒子では、その光触媒活性が長時間持続することを明らかにしている。

第10章では、ポリビニールアルコール膜内の高分子ネットワーク構造に吸着した亜鉛イオンからZnS ナノ粒子を調製できることを示し、簡便な蛍光膜の作製方法を提案している。

第11章は結論であり、本研究の成果をまとめている。

以上のように本論文で提案した制限反応場を利用したナノ粒子の作製方法は、半導体ナノ粒子の粒子径、粒子径分布、表面状態を制御でき、その結果、制御された光学特性を持つナノ粒子を得ることができる有用な方法を提示できたと考えられる。

よって本論文は、博士（工学）（同志社大学）の学位論文として十分な価値を有するものと認められる。

総合試験結果の要旨

2009年 2月 17日

論文題目： 制限反応場で調製した硫化亜鉛ナノ粒子の光学特性に関する研究

学位申請者： 弘田 恭幸

審査委員：

主査： 工学研究科 教授 森 康 維
副査： 工学研究科 教授 日 高 重 助
副査： 工学研究科 教授 廣 田 健

要 旨：

本論文提出者は、2006年3月本学大学院工学研究科工業化学専攻博士前期課程を修了後、ただちに後期課程に進学し、現在同課程に在学中である。

各年度において優れた研究成果を挙げ、英語の語学試験に合格し、ドイツ語についても十分な能力を有すると判定されている。本論文の内容は、Journal of Physical Chemistry C, Journal of Chemical Engineering, Japan, 粉体工学会誌あるいは各種国際会議の Proceedings に掲載され、すでに十分な評価を得ている。

2009年1月31日午前10時から、提出論文に関する学術講演会(博士論文公聴会)が開かれ、種々の質疑討論が行われたが、提出者の説明により十分な理解が得られた。さらに講演会終了後、審査委員により論文に関する諸問題について口頭試問を実施した結果、本人の十分な学力を確認することができた。

よって、本論文提出者の専門分野に関する学力ならびに語学力は充分であると判定し、総合試験の結果は合格であると認める。

博士学位論文要旨

論文題目：制限反応場で調製した硫化亜鉛ナノ粒子の光学特性に関する研究

氏名：弘田 恭幸

要旨：

半導体ナノ粒子の発光特性や光触媒特性は、高比表面積、量子閉じ込め効果、量子サイズ効果を有効に用いることができるため、既存のバルク粒子では実現できない優れた特性を示す。一般に半導体ナノ粒子は気相法や液相法に代表されるビルドアップ手法で調製される。とりわけ反応場を制御できる液相法では、その調製条件を精密かつ多様に変化させることができ、ナノ粒子の光学特性に影響を与える粒子径や粒子径分布、凝集状態、さらに粒子の表面状態の制御が容易である。反応場を制限する方法には、粒子表面を修飾して粒子の生成や成長を制限する低分子を添加する方法、板状の粘土微粒子を液相内に分散させることで液相内を微小な空間に区切り、その中で粒子を生成させることで凝集を抑制する方法、高分子膜中の制限された空間内にナノ粒子を作製し、ナノ粒子を閉じ込める方法などが提案されている。ナノ粒子の実用化に向け、ナノ粒子の光学特性を阻害しない制限反応場や、ナノ粒子の大きさや表面状態の制御が重要である。そこで、本論文では制限反応場やナノ粒子の調製条件を制御してナノ粒子を調製し、その発光特性と光触媒特性に与える影響について検討した。ナノ粒子は、これらの影響が大きいと考えられる II-VI 族化合物半導体とし、人体や環境への影響が少ないと考えられる硫化亜鉛(ZnS)を取り上げることとした。

本論文は 11 章からなり、それぞれの章の概要は以下の通りである。

第 1 章の序論に始まり、ナノ粒子の粒子径の測定方法を述べた第 2 章、ZnS のバンド構造と粒子径の関係について述べた第 3 章が続く。

第 4 章では、マンガンをドーピングした ZnS (ZnS:Mn) ナノ粒子を水相中で作製し、蛍光特性について検討した。原料溶液中のマンガンと亜鉛の濃度比や、亜鉛と硫黄の濃度比を変化させて ZnS:Mn ナノ粒子を作製した。また、液相中で作製されたナノ粒子は瞬間反応で生成し、時間経過に伴ってその粒子径や蛍光特性が変化することから、それらの経時変化について検討した。

第 5 章では、銅をドーピングした ZnS (ZnS:Cu) ナノ粒子の光学特性について検討した。液相法で ZnS ナノ粒子の母体中に銅イオンをドーピングすることは困難であるとされていた。それは、液相法で ZnS:Cu ナノ粒子の作製しようとするとき硫化銅(CuS)が選択的に生成し、銅が ZnS 格子中にドーピングされないためと考えられていた。本研究では原料の濃度を変化させることで、液相法で作製しても銅イオンが ZnS ナノ粒子中にドーピングされること、ドーピングされた銅イオンからの蛍光を得るためには母体の ZnS ナノ粒子の表面に硫黄空位を導入する必要があることを見出した。さらに、既存の ZnS:Cu

ナノ粒子の蛍光特性に関する報告では、ZnS:Cu ナノ粒子の結晶子径、ドーパ量、粒子の表面状態といった粒子状態の蛍光特性への影響について総合的に検討を行った研究は見当たらない。そこで、種々の調製条件で ZnS:Cu ナノ粒子を作製し、結晶子径やドーパ量を変化させて蛍光特性との関係について検討した。

第 6 章では、凝集が抑制された単分散な ZnS:Cu ナノ粒子の作製とその蛍光特性について検討した。現在、ZnS:Cu ナノ粒子の凝集や単分散性について検討された報告は見当たらない。本章では、チオグリセロールを表面修飾剤として用いると、単分散性の高い ZnS:Cu ナノ粒子を作製でき、かつ凝集抑制が可能なることを見出した。さらに、調製した ZnS:Cu ナノ粒子の光学特性について検討した。

第 7 章では、表面をチオグリセロールで修飾した ZnS:Mn ナノ粒子を貧溶媒添加法で分級し、分級したナノ粒子の光学特性について検討を行った。チオグリセロールを修飾剤として用いたナノ粒子は凝集が抑制され、粒子径が揃っていることが知られている。しかし、実際には粒子径分布は狭いものの存在している。そこで、2-プロパノールを貧溶媒として、作製したナノ粒子を分級し、さらに粒子径の揃ったナノ粒子を得た。この試料を用いて粒子径と蛍光特性の関係を検討した。また、貧溶媒添加法は表面を有機物で修飾したナノ粒子に対して有効であるが、その明確な分級原理は明らかにされていない。そこで、本章では表面修飾されたナノ粒子間に働く相互作用についても検討し、貧溶媒添加法の分級原理を明らかにした。

第 8 章では、制限反応場として粘土分散溶液を用い、その溶液で ZnS ナノ粒子を作製した。粘土にはラポナイトを用いた。ラポナイトは水中では単粒子まで分散し、その特異な表面電荷からカードハウス構造を取ることが知られている。カードハウス構造は、いわば水相を微小空間に区切る効果を持つので、ZnS ナノ粒子を作製すればナノ粒子同士の衝突と凝集を防止できると考えられる。また、粘土としてよく用いられるモンモリロナイトと違い、ラポナイトはその大きさが小さく、ZnS ナノ粒子の光学特性を阻害しない程度の大きさである。作製した ZnS ナノ粒子の粒子径や粒子径制御法について検討した。また、粘土共存下で生成したナノ粒子の蛍光特性を測定し、ナノ粒子の凝集や表面状態について検討した。

第 9 章では、ZnS に CuS を固溶させて可視光応答型の光触媒を作製し、水を光触媒反応で分解して水素ガスを得た。高い触媒活性の得られる光触媒の作製条件を検討した。さらに粘土を共存させた制限反応場中で、光触媒ナノ粒子を作製した。これらの試料を用いて、粘土添加による粘土と光触媒ナノ粒子が作る構造、その光触媒活性の耐久性、および犠牲触媒の光触媒活性に及ぼす粘土添加の影響について検討した。

第 10 章では、高分子膜を用いる制限反応場で ZnS ナノ粒子を調製した。高分子膜にはポリビニールアルコール(PVA)を用いた。PVA 膜は陽イオン交換能を有しており、高分子鎖のネットワーク構造中に陽イオンを吸着できる。この特性を積極的に活用し、ネットワーク構造内に亜鉛イオンを吸着させて、その場で ZnS ナノ粒子を生成させた。このようにして調製した ZnS ナノ粒子の蛍光

特性への影響を検討した。

第 11 章は結論であり，本研究の成果をまとめた。

以上，本論文は制限反応場を用いた ZnS ナノ粒子の作製方法とその光学特性について検討を行った。制限反応場にはチオグリセロールや粘土の分散溶液や，高分子膜を用いた。さらに，ナノ粒子を作製する際に，原料溶液濃度や反応時間などの粒子作製条件を変化させることで，ナノ粒子の粒子径や表面状態を制御した。その結果，バルクと違い，作製されたナノ粒子はその粒子径や表面状態に強く依存した特性を示した。本論文で提案した制限反応場を利用したナノ粒子の作製方法は，半導体ナノ粒子の粒子径，粒子径分布，表面状態を制御でき，その結果光学特性を変えたナノ粒子を得ることができる有用な方法を提案できたと考えられる。