

論文 / 著書情報  
Article / Book Information

題目(和文)	
Title(English)	Wet process preparation and photocatalysis of visible-light-responsive biphasic metallophthalocyanine/fullerene nanoparticles
著者(和文)	ArunachalamP
Author(English)	Prabhakarn Arunachalam
出典(和文)	学位:博士(理学), 学位授与機関:東京工業大学, 報告番号:甲第9258号, 授与年月日:2013年9月25日, 学位の種別:課程博士, 審査員:長井 圭治,彌田 智一,小田原 修,原 亨和,和田 裕之,阿部 敏之
Citation(English)	Degree:Doctor (Science), Conferring organization: Tokyo Institute of Technology, Report number:甲第9258号, Conferred date:2013/9/25, Degree Type:Course doctor, Examiner:,,,,,
学位種別(和文)	博士論文
Category(English)	Doctoral Thesis
種別(和文)	審査の要旨
Type(English)	Exam Summary

(博士課程)

## 論文審査の要旨及び審査員

報告番号	甲第	号	学位申請者氏名	Arunachalam Prabhakarn		
論文審査 審査員		氏名	職名		氏名	職名
	主査	長井圭治	准教授	審査員	和田裕之	准教授
	審査員	彌田智一	教授		阿部敏之	教授 (弘前大学)
		小田原修	教授			
原亨和		教授				

### 論文審査の要旨 (2000 字程度)

本論文は「Wet process preparation and photocatalysis of visible-light-responsive biphasic metallophthalocyanine/fullerene nanoparticles」と題し、全6章からなり、新しい可視光応答光触媒としての金属フタロシアニン/フラレンナノ粒子について述べられている。再沈殿法と呼ばれる、良溶媒溶液から貧溶媒への滴下によりナノ粒子懸濁液が調製されるなか、金属の種類に依存して、二相分離型(コバルト、アルミニウム)や単相(バナジウム、亜鉛)のナノ粒子が得られている。いずれも、50 ナノメートル以下のサイズであることが示されている。特に金属としてコバルトを用いた場合には、pn 接合的な光電気化学挙動が観察され、また可視光応答の光触媒的な揮発性有機物の酸化分解においてはこれまでにない、高い量子収率となることが示されている。

Chapter I Introduction では、半導体光触媒について概括されており、特に可視光応答光触媒の需要と環境調和型光触媒としての応用について記載されている。過去の可視光応答光触媒は無機材料に限定的であるが、それらについて総説されている。

Chapter II Donor and acceptor nanoarchitecture composed of vanadyl phthalocyanine and C60 composite nanoparticles では、バナジウムオキシフタロシアニン(VOPc)/フラレン(C60)ナノ粒子の合成、キャラクター化が記述され、更に、揮発性有機化合物の例として、トリメチルアミン存在下の光電気化学特性が述べられている。

Chapter III Fabrication and photocatalytic properties of biphasic pn-junction like nanoparticles では、コバルトフタロシアニン(CoPc)/C60 ナノ粒子の合成、キャラクター化が記述され、更に、揮発性有機化合物の例として、トリメチルアミン、2-メルカプトエタノール、アセトアルデヒドの光電気化学的酸化特性、及び光触媒的なミネラルゼーション特性について述べられている。二相構造とすることにより、最も光触媒反応の収率が高くなることと、全可視光に反応することが示されている。また、この一連の酸化について、照射光子数に対する外部量子収率が600 nm照射時で、0.06と算出され、その値が比較的大きいことと、一電子酸化に規格化することで、どの場合も同程度の値となることから、一電子酸化後の自動酸化によりミネラルゼーションが起こると考察している。

Chapter IV Photoelectrode characteristics of biphasic p-n junction like nanoparticles prepared by electrophoretic deposition method では、ITO(酸化インジウム/スズ)電極に対して電気泳動法でCoPc/C60二相ナノ粒子を修飾し、そのキャラクター化、トリメチルアミン、2-メルカプトエタノール、アセトアルデヒドの光電気化学的酸化特性が述べられ、蒸着法でCoPc/C60が被覆されたITO電極との比較が議論されている。電極の極性が正の場合には、光アノード電流が観測され、420nm照射時にIQE(吸収光子数に対する内部量子収率)が0.01、電極の極性が負の場合には光カソード電流が観測され、500nm照射時にIQEが0.05と見積もられた。これらはそれぞれITO/C60/CoPc、ITO/CoPc/C60のそれらに近いことから、電極の極性が正の場合には、C60がITOに結合した配向を、電極の極性が負の場合には、CoPcがITOに結合した配向を二相ナノ粒子がしていると考察している。またその結合の駆動力は電極及びナノ粒子の表面電荷による引力と結論している。

Chapter V Photoelectrode characteristics of p-n junction like nanoparticles prepared by acid/base treatment method では、表面を酸処理または塩基処理したITO電極へのCoPc/C60ナノ粒子修飾と、そのキャラクター化、トリメチルアミン、2-メルカプトエタノール、アセトアルデヒドの光電気化学的酸化特性が述べられ、蒸着法でCoPc/C60が被覆されたITO電極との比較が議論されている。酸処理の場合には、光アノード電流が観測され、420nm照射時にIQE(吸収光子数に対する内部量子収率)が0.01、塩基処理の場合には光カソード電流が観測され、600nm照射時にIQEが0.01と見積もられた。これらはそれぞれITO/C60/CoPc、ITO/CoPc/C60のそれらに近いことから、酸処理電極ではC60がITOに結合した配向を、塩基処理電極ではCoPcがITOに結合した配向を二相ナノ粒子がしていると考察している。またその結合の駆動力は電極及びナノ粒子の表面電荷による引力と結論している。

Chapter VI conclusions では、これらが総括されると共に、展望について述べられている。

以上を要するに、本論文では、有機材料を基盤とする二相系ナノ粒子の光電気化学特性、光触媒特性を、種々の有機化合物の酸化反応について、光強度や波長依存性を含めて、詳細に述べたもので、かつ初めてのものである。特にコバルトフタロシアニン/フラレンナノ粒子の可視光誘起揮発性有機化合物のミネラルゼーションについて、一群中で最も量子収率が高くなることを見出している。これらの知見は、有機材料を基盤とする光エネルギー変換系の構築とその機構解明について重要な知見を与えるものであり、理學上貢献するところが大きい。よって、博士(理学)の学位論文として十分な価値があると認められる。