

学位論文の要旨

氏名

御幡 晶

学位論文題目

超音波照射法による金-酸化鉄複合ナノ粒子の新奇合成法の開発とその触媒機能評価に関する研究

本論文は、金ナノ粒子または酸化鉄微粒子の新奇合成方法の開発とその触媒活性評価に関する結果をまとめたものである。超音波照射法を用いた水-アルコール混合溶媒系における金ナノ粒子の簡便な合成方法の開発とその触媒活性評価に関する結果についてまとめており、さらには、効率のよい光触媒を開発することを目的として酸化鉄複合体の合成とその触媒活性について詳細に述べている。本論文は、全5章から構成され、以下に各章の内容を記載している。

第1章は、本論文の意義ならびに背景、研究目的について述べている。金ナノ粒子、酸化鉄の物性とその触媒作用についてまとめ、さらに、超音波照射法によるナノ粒子の合成方法とその原理について述べている。金ナノ粒子のバルク状態とは異なる特異的な物理学的、化学的性質について言及し、また、酸化鉄の結晶構造と光触媒反応機構についてまとめている。さらに、金ナノ粒子、酸化鉄、金-酸化鉄複合体それぞれの触媒活性について言及している。本研究ではナノ粒子の合成方法として、簡便な超音波照射法を用いたが、超音波照射により生じるキャビテーション現象と、キャビテーションにより生じたラジカル種による金イオンの還元反応についてまとめ、金ナノ粒子の生成機構について詳述している。

第2章は、超音波照射法における水-アルコール系での金ナノ粒子の合成について述べている。塩化金酸を含む水-アルコール混合溶液に超音波を照射するだけで、金ナノ

粒子合成が可能となる簡便な方法を用いて行った結果について述べている。その結果、金ナノ粒子生成が水-アルコールの組成に強く依存することを見出している。さらに、混合溶媒の分子誘電分極の値を見もり、金ナノ粒子生成に反応場の微環境が影響していることを見出している。また、合成時に添加する塩化金酸の濃度を変化させ実験を行ったところ、添加した塩化金酸の濃度が合成した金ナノ粒子の安定性に影響を与えることがわかり、界面活性剤等の保護剤を用いなくても安定に分散した金コロイド溶液を得ることを明らかにしている。

第3章は、金ナノ粒子を用いた液相における触媒活性評価に関する結果をまとめている。水素化ホウ素ナトリウムと水の共存下でp-ニトロフェノールの水素化反応を調べることで、合成した金ナノ粒子の触媒活性を評価している。合成した金ナノ粒子の触媒活性が確認でき、また、その結果について詳細な速度論的解析を行っている。

第4章は、酸化鉄/酸化ケイ素または、金-酸化鉄/酸化ケイ素複合体の調製とその光触媒活性について述べている。触媒反応には、反応対象物が触媒に接触することが必要となるが、本研究では吸着材として有能な酸化ケイ素を用い、光触媒機能を有する酸化鉄との複合体とすることで、触媒機能が向上することを初めて見出した。まず、酸化ケイ素の含有量が異なる酸化鉄/酸化ケイ素の複合体をそれぞれ調製し、その組成の違いによる光触媒活性への影響を検討するために、可視光照射下におけるメチレンブルーの分解反応を調べることで評価し、最適な酸化ケイ素の含有量が存在することを見出している。さらには、超音波照射法を用いて金-酸化鉄/酸化ケイ素の複合体を合成し、可視光照射下でのメチレンブルーの分解活性に関する評価についてまとめている。

第5章は、これまで得られた結果を総括するとともに、本研究の今後の展望についても述べている。

Summary of Doctoral Dissertation

Title of Doctoral Dissertation:

Development of novel synthesis of gold-iron oxide composite nanoparticles by ultrasonic irradiation and their catalytic activity evaluation

Name: Mihata Aki

This PhD thesis deals with development of novel synthesis method of gold nanoparticles (AuNPs) and iron oxides, and evaluation of their catalytic activities. AuNPs are synthesized in water-alcohol binary mixture solutions by ultrasonic irradiation. Iron oxide and silica composites were synthesized for improvement of its photocatalytic activity. These synthesized composites were evaluated for the catalytic activities. This thesis consists of six chapters.

Chapter 1 describes general introduction and gives the characteristics, structures and functions of noble metal nanoparticles and iron oxide. The principle and interactions of surface plasmon bands of AuNPs are summarized in detail. Moreover, this chapter gives the mechanism of its catalytic activities and the synthesis method of nanoparticle by ultrasonic irradiation. In addition, I explain about the cavitation phenomenon and the reduction mechanism of gold ions to AuNPs by the generated radicals under the ultrasonic irradiation. Finally, the aims and objectives of this study are illustrated.

In chapter 2, synthesis of AuNPs in water-alcohol binary mixture solutions under the ultrasonic irradiation is discussed. AuNPs could be synthesized in the presence of different concentration of the alcohol. It was found that the formation of AuNPs solely depends on the content various concentrations of alcohols (vol%) used in the present work. In addition, we calculated the value of molecular dielectric polarization of water-alcohol binary mixture solutions, and it was found that AuNPs were generated at roughly same range of the value of molecular dielectric polarization. This suggests the microenvironment of the reaction field effects the generation of AuNPs. Moreover, we discussed about the effect of the concentration of HAuCl_4 . The stability of synthesized AuNPs depends on the added amount of HAuCl_4 , and we could get dispersed gold colloids solution without using the protectant.

In chapter 3, the catalytic activity of synthesized AuNPs was evaluated at the liquid phase. The catalytic activities of AuNPs were estimated by the reduction of 4-nitrophenol to p-aminophenol in the presence of NaBH_4 and water. The aqueous solutions of 4-nitrophenol and p-aminophenol have the absorption peaks at around 400 nm and 300 nm respectively. The absorption peak at 404 nm corresponding to 4-nitrophenol was decreased, and the peak at 300 nm corresponding to p-aminophenol was appeared with passing time. Moreover the reduction of 4-nitrophenol in the absence of AuNPs could not be confirmed. Therefore, the result showed the catalytic activity of the as-prepared AuNPs. Additionally, we also estimated the rate constant of the present reaction systems.

In chapter 4, we report synthesis of iron oxide/silicon oxide composites and gold-iron oxide/silicon oxide and their photocatalytic activity. Iron oxide is a semiconductor that can absorb visible light, and the band gap of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ is determined to be about 2.2 eV. The photocatalytic reaction occurs at the surface of the photocatalyst. Therefore, it is required that the target compounds are adsorbed on the surface of photocatalyst. Silicon oxide is the great adsorbent material because it is porous and has the large surface area. In this work, we described the synthesis of iron oxide and silicon oxide composites and evaluation of its photocatalytic activity for the decomposition reaction of methylene blue under the visible light region. The synthesized samples showed significant photocatalytic activity and the sample containing of 1 mL SiCl_4 had the highest photocatalytic activity. The content ratio of iron oxide and silicon oxide is an important factor to work as the effective photocatalyst. Furthermore, the preparation of gold-iron oxide/silicon oxide composites and the evaluation of its catalytic activity were also carried out by using spectroscopic methods.

In chapter 5, the present results concerning the synthesis of gold nanoparticles, iron oxide/silicon oxide and gold-iron oxide/silicon oxide composites and their application to catalyst in solution systems are finally summarized.