

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 15 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03876

研究課題名(和文)半導体ナノフォトダイオード粒子による高効率光エネルギー変換

研究課題名(英文)Efficient light energy conversion with semiconductor nano-photodiode particles

研究代表者

鳥本 司 (Torimoto, Tsukasa)

名古屋大学・工学研究科・教授

研究者番号：60271029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：半導体ナノ粒子を用いる光エネルギー変換が注目されている。本研究では、低毒性元素からなる多元半導体ナノ粒子を液相化学合成し、光エネルギー変換特性を評価した。ZnS-AgInS<sub>2</sub>固溶体(ZAIS)ナノ粒子の光触媒活性は、組成、サイズ、形状によって大きく変化した。特に、ロッド形状ZAIS粒子の両末端に楕円球状ZAIS結晶を成長させたダンベル形状粒子は、Type II型ヘテロ接合を粒子内部にもつために効率良く光電荷分離し、高い光触媒活性を示した。さらに、ZnTe-AgI<sub>2</sub>Te<sub>2</sub>固溶体(ZAlTe)ナノ粒子薄膜電極では、表面にIn<sub>2</sub>S<sub>3</sub>シェル層を析出させてヘテロ接合を形成すると大幅に光電流が向上した。

研究成果の概要(英文)：Light energy conversion systems using semiconductor nanoparticles have been attracted much attention. In this study, we synthesized multinary semiconductor nanoparticles of low toxicity with solution phase methods and investigated their activities for light energy conversion. The photocatalytic activity of the ZnS-AgInS<sub>2</sub> solid solution (ZAIS) nanoparticles was remarkably varied, depending on their particle composition, size, and shape. In particular, dumbbell-shaped ZAIS particles, composed of two ellipsoidal nanocrystals deposited on a rod-shaped particle, showed higher photocatalytic activity than those of single-component counterparts, due to the efficient charge separation at Type II heterojunction inside a particle. Furthermore, thin film photoelectrodes, composed of in the ZnTe-AgI<sub>2</sub>Te<sub>2</sub> solid solution (ZAlTe) nanoparticles, exhibited higher activity for photocurrent generation when the heterojunction was formed by the deposition of In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> shell layer on the ZAlTe film surface.

研究分野：電気化学

キーワード：量子ドット 低毒性半導体 半導体ナノ粒子 ヘテロ接合 光触媒 太陽電池 カルコパイライト 多元半導体 多

## 1. 研究開始当初の背景

現在のエネルギー問題を解決できる有力な方法の1つが、太陽エネルギーの高効率利用である。光エネルギーを電気エネルギーとして利用するために、現在、Si 太陽電池が実用化されているが、より高効率な光エネルギー変換システムの開発を目指して、太陽電池、光触媒など新規デバイスの開発が、国内外で活発に行われている。中でも、約 10nm 以下の半導体ナノ粒子（量子ドット）を光吸収層として用いる光エネルギー変換システムが注目されている。これは、量子サイズ効果を示す半導体ナノ粒子は、そのサイズ制御によって光吸収特性を自在に制御可能なこと、さらに、エネルギーの大きな光子1つを吸収して複数の電子-正孔対を生成する（マルチエキシトン生成）効率がバルク結晶に比べて非常に大きいことによる。

量子ドットの多くは液相化学合成法により作製することができ、そのサイズおよび形状は合成条件により変化する。さらに、化学合成した量子ドットは、MOCVD などの物理的な手法により作製したものと比較して粒径分布が非常に狭く、エネルギーギャップ (Eg) がより均一なナノ粒子である。この特徴は、光エネルギー変換デバイスの光吸収層として用いるために最適な物性である。現在まで、PbS や CdSe などの二元半導体ナノ粒子を液相合成し、これを酸化チタンなどの多孔質酸化物半導体電極に固定して量子ドット太陽電池を作製する研究が数多く報告されてきた。しかし、その光エネルギー変換効率は約 5% 程度とまだまだ低い。この原因は、量子ドットからの電荷キャリアの効果的な取り出しが困難となっているためである。また、現在の二元ナノ粒子の多くは、Cd や Pb など、高毒性元素を含むために、高い光エネルギー変換効率を示すデバイスを作製しても、使用範囲は極めて限られたものとなる。

一方、私たちのグループでは、低毒性元素からなる新規多元量子ドットとして ZnS-AgInS<sub>2</sub> 固溶体(ZAIS)ナノ粒子の開発に成功した。この粒子では、Eg が粒子サイズあるいは粒子組成を変化させるによって制御できる特徴をもつ。ZAIS 粒子は結晶中に再結合中心となる結晶欠陥が少なく非常に効率よく発光する。また、私たちの研究グループにおいて、ZAIS ナノ粒子を用いる量子ドット太陽電池を作製することに成功し、そのエネルギー変換効率は CdSe など従来のナノ粒子を用いる量子ドット太陽電池に匹敵するものであった。

## 2. 研究の目的

本研究では、半導体ナノ粒子中に生成した光励起電子と正孔の電荷分離を高効率で行うために、1つの半導体ナノ粒子をそれとは異なるエネルギー構造をもつ他の半導体ナ

ノ粒子と接合させ、その接合界面に Type II 型のヘテロ接合をもつ新規半導体ナノ粒子およびナノ粒子集合体の作製を目指す（ナノフォトダイオード）。さらに、ヘテロ接合により形成される電場勾配を利用して、半導体ナノ粒子中に光生成した電荷キャリアの分離を効率良く達成し、光エネルギー変換デバイスの高効率化を目指す。

## 3. 研究の方法

3-1 可視光領域に光吸収をもつ ZnS-AgInS<sub>2</sub> 固溶体ナノ粒子の光学特性制御

可視光領域に強い光吸収をもつ ZnS-AgInS<sub>2</sub> 固溶体 ( $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{S}_2$ , ZAIS)) ナノ粒子は、金属前駆体である酢酸銀、酢酸インジウム、酢酸亜鉛と、硫黄前駆体であるチオ尿素を、少量のドデカンチオール(DDT)を配位子として含むオレイルアミン(OLA)に添加し、250°Cで熱分解して合成した。得られた球状ナノ粒子の粒子組成は、前駆体の金属元素の割合 (Ag:In:Zn=x:x:2(1-x)) を変化させることで制御した。また、DDT 添加量を増加させることで、得られる ZAIS 粒子サイズを小さくした。

3-2 ZAIS ナノ粒子の粒子形状異方性制御と粒子内部でのヘテロ接合形成

球状粒子の合成法を改良することで2種類の形状異方性をもつ ZAIS ナノ粒子を液相合成した。対応する金属酢酸塩と硫黄源（硫黄と 1,3-ジブチルチオ尿素の混合物）を OLA-DDT の混合溶媒中に溶解させ、2段階の反応温度（150°Cで30分間、つづいて250°Cで3~10分間）で反応させることで作製した。生成した ZAIS 粒子は、ロッド形状およびライス形状をもつ粒子の混合物であった。この粒子混合物にサイズ選択的沈殿法を適用し、形状ごとに ZAIS 粒子を単離し精製した。

単一粒子内部でのヘテロ接合形成は、ロッド形状 ZAIS ナノ粒子を核として、その末端に組成の異なる楕円球状 ZAIS 結晶を液相成長させることにより作製した。得られた ZAIS 粒子はダンベル形状を持っていた。

3-3 水素発生反応に対する ZAIS ナノ粒子の光触媒活性評価

正孔捕捉剤として Na<sub>2</sub>S を含む水-2-プロパノール混合溶液 (1:1) に、各種の ZAIS ナノ粒子を分散させ、Xe ランプ照射 ( $\lambda > 350 \text{ nm}$ ) により発生する水素量を定量し、光触媒活性を評価した。

3-4 ZAITE ナノ粒子の合成と量子ドット光電極の作製

近赤外光領域に強い吸収をもつ ZnS-AgInTe<sub>2</sub> 固溶体 ( $(\text{AgIn})_x\text{Zn}_{2(1-x)}\text{Te}_2$ , ZAITE)) ナノ粒子の合成は、対応する金属酢酸塩とトリオクチルホスフィンに溶解させたテルルを 1-ドデカンチオールに加え、180

～300 °C で 180 分間加熱して作製した。得られた粒子はロッド形状をもち、単離・精製したのちオクタンに溶解させて実験に用いた。ZAITe ナノ粒子の固溶体組成は、前駆体中の金属元素の仕込み割合 ( $\text{Ag}:\text{In}:\text{Zn}=\text{x}:\text{x}:2(1-\text{x})$ ) を変化させることで制御した。

ZAITe ナノ粒子を 1-ヘキサチオールに分散させ、ITO 基板上にスピコートし、窒素雰囲気下 350 °C で加熱することで、ナノ粒子を基板に固定させた。この操作を任意の回数繰り返し、所望の膜厚の ZAITe 薄膜を作製した。得られた ZAITe 薄膜を作用極として 0.2 mol  $\text{dm}^{-3}$  の  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$  水溶液に浸漬し、Pt を対極、Ag/AgCl 電極を参照極として三極セルを組んだ。ZAITe 薄膜電極に Xe ランプ光 ( $\lambda > 350$  nm) 照射を照射し、光電気化学特性を評価した。また、化学浴析出法を用いて ZAITe 薄膜表面に  $\text{In}_2\text{S}_3$  シェル層を析出させ、ヘテロ接合界面が ZAITe 薄膜電極の光電気化学特性に及ぼす影響を評価した。

#### 4. 研究成果

##### 4-1 球状 ZAIS ナノ粒子のサイズと組成が光学特性に及ぼす影響

球状 ZAIS ナノ粒子は六方晶の結晶構造を持ち、DDT 添加量を増加させることで、粒子組成を変化させることなく、粒子サイズを 8.5 nm から 3.9 nm へと減少させることができた。粒子組成は、前駆体中の金属元素の仕込み比  $x$  を変化させるとことで制御でき、 $x$  の減少によって粒子中の  $\text{Zn}^{2+}$  含有量がほぼ比例して増加した。多元半導体ナノ粒子の特徴は、粒子サイズの減少による  $E_g$  の増大に加えて、粒子組成によっても  $E_g$  が大きく変化することである (二元パラメータによる  $E_g$  制御)。例えば、ZAIS 粒子 (組成  $x=0.5$ ) の吸収スペクトルでは、粒子サイズが 8.5 nm から 3.9 nm へと減少すると、吸収端波長が約 650 nm から 500 nm に短波長シフトし、量子サイズ効果による  $E_g$  の増大が確認できた。一方、粒子サイズを 5.5 nm と一定にし、粒子組成  $x$  を 1.0 から 0.1 に減少させて Zn 含有率を増加させると  $E_g$  が増大し、吸収端波長が約 680 nm から 450 nm に短波長シフトした。ZAIS 粒子は、化学量論組成に近い組成をもつにもかかわらずバンド端発光を示さず、ドナー・アクセプター対再結合発光に帰属できるブロードな発光ピーク (半値幅  $> 100$  nm) のみを示した。このことは、鋭いバンド端発光を示す Cd 系二元半導体ナノ粒子と大きく異なる。最大の発光量子収率は、サイズが 5.7 nm で組成  $x=0.5$  の ZAIS 粒子で得られ、79% と非常に高い値であった。

##### 4-2 異方性形状をもつ ZAIS ナノ粒子の液相合成と粒子内部のヘテロ接合形成

半導体ナノ粒子の物理化学特性は、粒子形状によっても変化する。従って、粒子組成とサイズの制御とともに、粒子形状の制御法を

開発することは非常に重要な課題である。私たちは、1 段階加熱による球状 ZAIS 粒子の合成法を改良し、異なる温度による 2 段階加熱によって前駆体を熱分解させると、ロッド形状およびライス形状をもつ ZAIS 粒子が作製できることを見出した。150 °C での 1 段階目の加熱により生成した球状  $\text{Ag}_2\text{S}$  粒子が、2 段階目の加熱 (250 °C) で析出する ZAIS 結晶の成長核となり、ロッド形状 ZAIS 粒子が生成した。さらに 250 °C での加熱を続けると、均一核生成によって新たにライス形状 ZAIS 粒子が副生した。これらの粒子はサイズ選択的沈殿法によって分離した。

純粋なロッド形状 ZAIS 粒子 (サイズ: 約  $4.6 \times 27$  nm) およびライス形状粒子 (サイズ: 約  $9 \times 16$  nm) がそれぞれ単離された。ロッド形状粒子の組成は、反応時の金属前駆体の仕込み比によって制御できたが、ライス形状粒子は得られる粒子組成にほとんど変化無かった。このため、単離したライス形状粒子に新たに  $\text{Zn}^{2+}$  ドーピングを行い、種々の固溶体組成をもつライス形状 ZAIS 粒子を得た。

粒子内部にヘテロ接合をもつ ZAIS 粒子は、ロッド形状 ZAIS 粒子を核として、その末端に異なる組成の ZAIS 粒子を成長させることで作製した。図 1 a の TEM 観察より生成した粒子は、ロッド粒子 (幅 ca. 4 nm  $\times$  長さ 16~23 nm) の両末端に楕円球状 ZAIS 結晶 (幅 ca. 4~6 nm  $\times$  長さ 7~11 nm) が成長したダンベル形状をもつことがわかった。

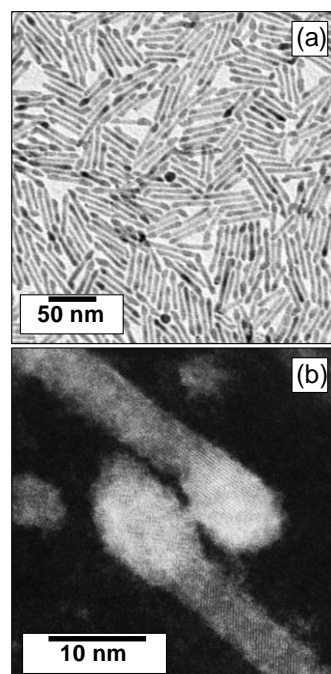


図 1 合成したダンベル形状 ZAIS 粒子の低倍率 TEM 像 (a) および高分解能 HAADF-STEM 像 (b)。組成 (ロッド部分/楕円球部分):  $x=0.24/0.92$ 。

ZAIS 固溶体組成を組成分析により求めると楕円球部分の組成  $x$  は、ZAIS ロッド部分

の値 ( $x=0.24$ ) よりも大きく  $Zn^{2+}$  含有率が低いことがわかった。前駆体の仕込み比を変化させることで、末端部分の組成を  $x=0.92\sim 0.39$  の間で自在に制御することができた。ダンベル形状 ZAIS 粒子の高倍率 HAADF-STEM 像を図 1 b に示す。ロッド部分に末端楕円球部分がエピタキシャル成長したことがわかる。さらにその接合界面には、結晶格子のミスマッチが全くないことからキャリアのトラップサイトとなる結晶欠陥が存在しないと予想できる。

#### 4-3 水素発生反応に対する ZAIS ナノ粒子の光触媒活性

人工光合成システムとして注目されている光エネルギーによる水素発生反応をモデル光触媒反応として用いた。

いずれの粒子サイズおよび組成の球状 ZAIS 粒子を用いても、光照射時間の増加とともに水素発生量はほぼ直線的に増加したことから、光触媒として ZAIS ナノ粒子が効果的に働いていることがわかった。水素発生量の時間変化の傾きから水素発生速度 ( $R(H_2)$ ) を求め、粒子サイズと組成に対する依存性を評価した。同じ粒子サイズで比較すると、粒子組成  $x=0.4$  あるいは  $0.5$  の時に、 $R(H_2)$  が最も大きくなった。一方、同じ組成で比較した場合は、ZAIS 組成にかかわらず、約 5 nm までは粒子サイズが小さくなるほど  $R(H_2)$  が増大したが、さらに粒子サイズが小さくなると逆に低下した。このことは、電子エネルギー構造の変化から説明できる。量子サイズ効果により、ZAIS 粒子の伝導帯下端の電位 ( $E_{CB}$ ) は粒径減少とともに負電位側にシフトし、光励起電子の還元力が増大するために  $H^+$ 還元反応速度が増大する。しかし、粒子サイズがある値 (約 5 nm) よりもさらに小さくなると粒子表面でのキャリア再結合サイトが顕著に増加し、光触媒反応に利用できるキャリア濃度が減少する。これらの因子のバランスが最適な ZAIS 粒子のサイズと組成を決めたと考えられる。

ナノ粒子の形状によっても、光触媒活性は、大きく変化した。光触媒として、球状 ZAIS 粒子 (サイズ: 約 5.5 nm) に加えて、異方性形状を持つロッド形状 ZAIS 粒子 (サイズ: 約  $4.6\times 27$  nm) とライス形状 ZAIS 粒子 (サイズ: 約  $9\times 16$  nm) を用い、その水素発生反応に対する光触媒活性を求めた。粒子形状が球状およびライス形状の場合には、ZAIS 粒子の光触媒活性は  $E_g$  に対して火山型の依存性を示し、形状によらずほぼ同じ組成 (球状:  $x=0.40$ 、ライス形状:  $x=0.45$ ) で最も  $R(H_2)$  が大きくなった。一方、ロッド形状粒子を用いた場合は、組成  $x$  が増加するにつれて  $R(H_2)$  が単調に増大し、 $x=0.35$  のとき最大値を示した。これらは粒子組成の変化による  $E_{CB}$  の負電位シフトと  $E_g$  の増大による吸収光子数の減少から説明できた。また、水素発生反応に対する量子効率を 400 nm 単色光照射に

より求めたところ、その値はライス形状: 2.0%、球状: 2.6%、ロッド形状: 5.9%の順で大きくなった。粒子中の光生成キャリアの寿命の違いが、これらの光触媒活性の差に関係しており、ロッド形状 ZAIS 粒子中の光生成キャリアの寿命は 1150 ns であり、球状粒子における光生成キャリアの寿命 602 ns よりも十分に長いものであった。より長寿命の光励起電子がロッド形状 ZAIS 粒子中に存在するので溶液中の  $H^+$ との反応確率がより増加し、光触媒活性が増大したと考えられる。

ある半導体を異なる半導体と接合させてヘテロ接合を形成させると、粒子中に光生成したキャリアのダイナミクスが大きく変調される。とくに、一方の半導体の伝導帯下端 ( $E_{CB}$ ) および価電子帯上端 ( $E_{VB}$ ) が他方の半導体よりもともに負電位側 (あるいは正電位側) にずれた電子構造を、Type II 型ヘテロ接合という。このヘテロ接合が形成させると、光生成した電子と正孔が空間的に効率良く分離され、長寿命な光キャリアを生成させることができる。ZAIS 粒子の電子エネルギー構造は前述のように組成に依存して変化することから、粒子内部で空間的に組成を変調することができれば、粒子内部に容易にヘテロ接合が形成されると期待できる。

ダンベル形状 ZAIS 粒子において末端楕円球部分とロッド部分では  $Zn^{2+}$  含有率が異なることから、ロッド部分/楕円球部分の接合界面でヘテロ接合が形成される。大気中光電子分光測定により、ダンベル形状 ZAIS 粒子の電子エネルギー構造を求めたところ、 $Zn^{2+}$  含有率のより小さい末端楕円球 ZAIS 部分で  $E_{CB}$  がより正電位側にシフトしており、ロッド部分/楕円球部分の接合界面で Type II 型ヘテロ接合が形成されていることがわかった。そこで、ダンベル形状 ZAIS 粒子を光触媒として水素発生反応を行い、ロッド形状あるいは楕円球形状をもつ単一粒子の活性と比較した。

ダンベル形状 ZAIS 粒子 (組成 (ロッド部分/楕円球部分):  $x=0.24/0.39$ ) の水素発生速度は、ロッド形状 ZAIS 粒子 ( $x=0.24$ ) や楕円球形状 ZAIS 粒子 ( $x=0.39$ ) のものよりも大きかった。これは、ダンベル形状粒子内部の Type II ヘテロ構造によって光生成キャリアの再結合が抑制され、光触媒反応に利用可能な電子数が増加したためである。このことは、発光寿命測定からも確認された。

#### 4-4 ZAITe ナノ粒子を光増感層とする量子ドット光電極の作製と光エネルギー変換特性の向上

ZAITe ナノ粒子は、固溶体組成  $x$  の値によらずサイズがほぼ一定であり、 $16\times 4$  nm のロッド形状であった。ナノ粒子の吸収スペクトルは、粒子中の  $Zn^{2+}$  含有率の増加とともに短波長側にシフトし、吸収端波長から求めた  $E_g$  は 1.2 eV から 1.6 eV へと増加した。いずれの ZAITe 粒子もバンド端発光を示し、発光ピー

ク波長はE<sub>g</sub>の増加とともに1010 nmから809 nmへと短波長シフトした。

ZAlTe ナノ粒子をITO上に塗布して加熱することで、膜厚約200 nmの緻密な半導体ナノ粒子薄膜を得た。ZAlTe ナノ粒子薄膜の吸収スペクトルの立ち上がり波長は、xの値によらず、前駆体として用いたZAlTe ナノ粒子よりも約50 nm長波長シフトした。これは、薄膜作製時の加熱によってZAlTe粒子の結晶子径が増大し、量子サイズ効果が消失したためである。

電子捕捉剤としてEu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>を含む溶液にZAlTe薄膜を浸漬して断続的に光照射すると、薄膜の組成によらずカソード光電流が得られ、p型半導体に類似した光応答を示した。カソード光電流の作用スペクトルの立ち上がり波長は、ZAlTe ナノ粒子薄膜の吸収スペクトルの吸収端とよく一致した。このことから、ZAlTe ナノ粒子の固溶体組成比を変化させることで、得られる半導体ナノ粒子薄膜の光応答波長を近赤外光から可視光までの広い波長範囲で制御可能であることがわかった。さらに、n型In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>半導体シェル層をZAlTe ナノ粒子薄膜(p型半導体)上に析出させ、薄膜表面にType II型のヘテロ接合界面を形成させた。得られたZAlTe/In<sub>2</sub>S<sub>3</sub>半導体薄膜は、ZAlTe薄膜のみの場合よりも大きな光応答を示した。また、Type II型ヘテロ接合形成による光電流増大効果は、組成xが大きい、すなわち、Zn<sup>2+</sup>含有率の小さいZAlTe薄膜でより顕著となった。

#### 4-5. 結論

本研究では、低毒性元素からなる新規Ag系多元半導体ナノ粒子を高精度に液相化学合成することに成功し、その物理化学特性を粒子組成とサイズ、形状によって制御可能であることを見出した。さらに、これら多元ナノ粒子を光触媒や光電極に利用したところ、高い光エネルギー変換効率を得るためには、最適なナノ粒子の組成、サイズ、形状が存在することを明らかにした。また、異なる組成の半導体ナノ結晶を多元半導体ナノ粒子表面に析出させることで、粒子内部にType II型ヘテロ接合を形成させることに成功した。ナノフォトダイオードとも見なせるこれらのヘテロ接合ナノ粒子では、光励起電子・正孔対の電荷分離が空間的に効率良く起こり、ナノ粒子の光触媒活性や光電変換効率が大きく向上することを明らかにした。今後は、様々な種類の多元半導体ナノ粒子を用いてヘテロ接合ナノ粒子を作製し、その電子エネルギー構造をさらに高精度に制御することで、実用化可能な光エネルギー変換デバイスの開発が可能になると期待される。

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文] (計 14件)

(1) T. Kameyama, S. Koyama, T. Yamamoto, S.

Kuwabata, and T. Torimoto, “Enhanced Photocatalytic Activity of Zn-Ag-In-S Semiconductor Nanocrystals with a Dumbbell-Shaped Heterostructure”, *J. Phys. Chem. C*, 2018, in press. DOI:10.1021/acs.jpcc.8b00255 (査読有)

(2) T. Kameyama, K. Sugiura, Y. Ishigami, T. Yamamoto, S. Kuwabata, T. Okuhata, N. Tamai, and T. Torimoto, “Rod-Shaped Zn-Ag-In-Te Nanocrystals with Wavelength-Tunable Band-Edge Photoluminescence in the Near-IR Region”, *J. Mater. Chem. C*, **2018**, 6, 2034-2042. DOI: 10.1039/C7TC05624A (査読有)

(3) T. Hamada, D. Sugioka, T. Kameyama, S. Kuwabata, and T. Torimoto, “Electrocatalytic Activity of Bimetallic Pd-Au Particle Films Prepared by Sequential Sputter Deposition of Pd and Au onto Hydroxyl-functionalized Ionic Liquid”, *Chem. Lett.*, **2017**, 46, 956-959. DOI: 10.1246/cl.170242 (査読有)

(4) T. Kameyama, Y. Ishigami, H. Yukawa, T. Shimada, Y. Baba, T. Ishikawa, S. Kuwabata, and T. Torimoto, “Crystal Phase-controlled Synthesis of Rod-shaped AgInTe<sub>2</sub> Nanocrystals for in vivo Imaging in the Near-infrared Wavelength Region”, *Nanoscale*, **2016**, 8, 5435-5440. DOI: 10.1039/C5NR07532G (査読有)

(5) D. Sugioka, T. Kameyama, S. Kuwabata, T. Yamamoto, and T. Torimoto, “Formation of a Pt-Decorated Au Nanoparticle Monolayer Floating on an Ionic Liquid by the Ionic Liquid/Metal Sputtering Method and Tunable Electrocatalytic Activities of the Resulting Monolayer”, *ACS Appl. Mater. Interface*, **2016**, 8, 10874-10883. DOI: 10.1021/acsami.6b01978 (査読有)

(6) D. K. Sharma, S. Hirata, L. Bujak, V. Biju, T. Kameyama, M. Kishi, T. Torimoto and M. Vacha, “Single-particle Spectroscopy of I-III-VI Semiconductor Nanocrystals: Spectral Diffusion and Suppression of Blinking by Two-color Excitation”, *Nanoscale*, **2016**, 8, 13687-13694. DOI: 10.1039/C6NR03950B (査読有)

(7) T. Torimoto, Y. Kamiya, T. Kameyama, H. Nishi, T. Uematsu, S. Kuwabata, and T. Shibayama, “Controlling Shape Anisotropy of ZnS-AgInS<sub>2</sub> Solid Solution Nanoparticles for Improving Photocatalytic Activity”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2016**, 8, 27151-27161. DOI: 10.1021/acsami.6b10408 (査読有)

(8) D. Sugioka, T. Kameyama, S. Kuwabata, and T. Torimoto, “Single-step Preparation of Two-dimensionally Organized Gold Particles via Ionic Liquid/Metal Sputter Deposition”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2015**, 17, 13150-13159. DOI: 10.1039/C5CP01602A (査読有)

(9) T. Kameyama, T. Takahashi, T. Machida, Y. Kamiya, T. Yamamoto, S. Kuwabata, and T. Torimoto, “Controlling the Electronic Energy Structure of ZnS-AgInS<sub>2</sub> Solid Solution

Nanocrystals for Photoluminescence and Photocatalytic Hydrogen Evolution”, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, *119*, 24740-24749. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b07994 (査読有)

〔学会発表〕(計 13 件)

(1) T. Torimoto, Y. Kamiya, S. Kuwabata and, T. Kameyama, “Enhancement of Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution Activity of ZnS-AgInS<sub>2</sub> Solid Solution Nanocrystals by Controlling Their Shape Anisotropy”, *231st ECS Meeting*, San Diego, 2017.

(2) T. Torimoto, Y. Kamiya, S. Kuwabata, and T. Kameyama, “Shape-Dependent Photocatalytic H<sub>2</sub> Evolution Activity of ZnS-AgInS<sub>2</sub> Solid Solution Nanoparticles”, *PRiMe*, Honolulu, 2016.

(3) T. Torimoto, Y. Douke, H. Shibakawa, S. Kuwabata, and T. Kameyama, “Tunable Electronic Energy Structure of ZnSe-AgInSe<sub>2</sub> Solid Solution Nanoparticles for Solar Energy Conversion”, *227th ECS Meeting*, Chicago, 2015.

〔図書〕(計 3 件)

(1) 鳥本 司, 亀山達矢, 桑畑 進, “低毒性元素からなる多元金属カルコゲニド半導体ナノ粒子の合成と光機能”, 福田武司 監修, *量子ドット・マイクロLED ディスプレイおよび関連材料の技術開発*, シーエムシー・リサーチ, 13-32 (2017). ISBN: 978-4-904482-44-5

(2) 鳥本 司, 杉岡大輔, 亀山達矢, 吉井一記, 桑畑 進, “高性能電極触媒の開発を目指したイオン液体/金属スパッタリングによる金属ナノ粒子合成”, 渡邊正義 監修, *イオン液体研究最前線と社会実装*, シーエムシー 出版, 207-219 (2016). ISBN: 978-4-7813-1227-9

(3) T. Torimoto, T. Kameyama, and S. Kuwabata, “Top-Down Synthesis Methods for Nanoscale Catalysts”, M. H. G. Precht ed., *Nanocatalysis in Ionic Liquids*, Wiley, Weinheim, Ch.9, 171-205 (2016). ISBN: 978-3-527-33910-5

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

[http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-K-6/torimoto/index\\_eng.html](http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-K-6/torimoto/index_eng.html)

アウトリーチ活動

「週末ワークショップ」をトヨタ産業技術記念館(名古屋)で開催し、小・中学生向け授業と実習を行った。参加人数：小中学生：20名。2015～2017年の夏に毎年開催した。

## 6. 研究組織

(1)研究代表者

鳥本 司 (TORIMOTO, Tsukasa)

名古屋大学・大学院工学研究科・教授  
研究者番号：60271029

(2)研究分担者

亀山達矢 (KAMEYAMA, Tatsuya)

名古屋大学・大学院工学研究科・助教  
研究者番号：40646759