

Title	Studies on Preparations and Photoelectrochemical Properties of Surface-Modified Semiconductor Microcrystals
Author(s)	鳥本, 司
Citation	
Issue Date	
Text Version	ETD
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3080028">https://doi.org/10.11501/3080028</a>
DOI	10.11501/3080028
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

氏 名	鳥 本 つかさ
博士の専攻分野の名称	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	第 1 1 5 4 5 号
学 位 授 与 年 月 日	平 成 6 年 9 月 3 0 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第4条第1項該当 工学研究科 応用化学専攻
学 位 論 文 名	Studies on Preparations and Photoelectrochemical Properties of Surface - Modified Semiconductor Microcrystals (表面修飾した半導体超微粒子の調製と光電気化学特性に関する研究)
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 米 山 宏 教 授 足 立 吟 也    教 授 野 村 正 勝    教 授 福 住 俊 一 教 授 池 田 功    教 授 永 井 利 一    教 授 松 林 玄 悦

### 論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、表面を化学修飾した半導体超微粒子の表面修飾構造の評価法の開発と表面修飾剤が半導体表面上における電子移動反応に及ぼす影響を明らかにすることを目的として行った研究をまとめたものであり、緒言、本文3章及び結論から構成されている。

第1章では、4-ヒドロキシチオフェノールで表面修飾した硫化鉛超微粒子を鉛イオンと硫化物イオンの混合比を変え調製し、得られた超微粒子の化学組成、粒径分布を決定するとともに、表面修飾剤の存在状態を分光学的手法を用いて推定している。3種の異なる表面修飾構造を想定し、実験で得られた粒径分布を有する超微粒子がそれらの表面構造を有した場合に得られる化学組成を見積もり、これと実験結果とを対比することから、調製条件の違いによって修飾状況の異なる超微粒子が得られることを明らかにしている。そして推定した表面構造の妥当性を鉛イオン存在下でのメチルビオロゲンの光還元挙動から確かめている。

第2章では、4-アミノチオフェノールで表面修飾した硫化鉛超微粒子の水溶液中における帯電量を溶液の水素イオン濃度の関数として決定するとともに、正孔捕捉剤の存在下で生じるメチルビオロゲンの光還元速度を、正孔捕捉剤の電荷と超微粒子の帯電量との関係に視点を置いて解析し、両者の間で静電引力が働くときに大きな反応速度が得られることを定量的に明らかにしている。さらにアニオン性の正孔捕捉剤存在下におけるメチルビオロゲンの光還元反応挙動を調べ、溶液中に不活性な電解質アニオンが存在すると光還元反応が抑制されることを明らかにしている。

第3章では、電気化学的に活性なビオロゲン化合物と不活性なアルキルチオールの両者で表面修飾した硫化カドミウム超微粒子について、修飾されたビオロゲン化合物の光還元挙動を調べ、ビオロゲン化合物の修飾割合が増すにつれて、二量化したビオロゲンラジカルカチオンが生成し易くなることを明らかにしている。そして生成したラジカルカチオン量が増すと、価電子帯正孔による再結合が起こるため、一定量以上のラジカルカチオンは、生成しないことを定量的に示している。さらに光還元生成するラジカルカチオンは、それよりも正の酸化還元電位を有する溶液中の反応種を還元する電子メディエーション能を有することも明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

溶液を用いる湿式法によって半導体超微粒子を調製して溶液中での光触媒として用いるには、凝集防止をするために種々の工夫を施す必要がある。表面の化学修飾もそのひとつの方法であるが、修飾された超微粒子表面の化学構造の評価を行う方法が確立されておらず、また、光触媒に用いた際の電子移動におよぼす表面修飾剤の効果も不明な点が多い。

本研究は、これらの点についてチオール化合物で修飾した硫化鉛および硫化カドミウム超微粒子を対象として行った研究をまとめたものであり、その主な成果を要約すれば次の通りである。

- (1) 4-ヒドロキシチオフェノールで表面修飾した硫化鉛超微粒子を湿式法で調製することに成功し、化学組成と粒径分布を決定するとともに、表面修飾剤の存在状態を分光学的手法を用いて明らかにしている。
- (2) 硫化鉛超微粒子表面における修飾剤の被覆状態について、3種の異なるモデルを想定し、各モデルに対して実験で得られた粒径分布を有する場合の化学組成を見積り、実験結果と対比することから、調製した超微粒子の表面修飾構造を推定するとともに、調製条件の違いによって、表面修飾状況の異なる超微粒子が得られることを明らかにしている。そして、推定した表面構造妥当性をメチルビオロゲンの光還元挙動の違いから明らかにしている。
- (3) 4-アミノチオフェノールで表面修飾した硫化鉛超微粒子を調製し、正孔捕捉剤存在下におけるメチルビオロゲンの光還元挙動を水素イオン濃度の異なる溶液を用いて調べ、表面修飾剤と正孔捕捉剤の間で静電引力が働くような溶液条件下で大きな還元速度が得られることを定量的に明らかにしている。また、酒石酸イオンのようなアニオン性の正孔捕捉剤を用いたときには、溶液中の不活性な電解質アニオンがメチルビオロゲンの光還元速度に影響を及ぼすことも明らかにしている。
- (4) 電気化学的に活性なビオロゲン化合物と不活性なアルキルチオールの割合を変えて表面修飾した硫化カドミウム超微粒子を多数調製し、修飾されているビオロゲン化合物の光還元挙動を調べることにより、ビオロゲン化合物の修飾割合が増すにつれて、還元生成物としてのビオロゲンラジカルカチオンが二量化しやすくなることを定量的に明らかにしている。
- (5) 表面に修飾されたビオロゲン化合物は、それよりも酸化還元電位が正である電子受容体に対して電子メディエーション能を有することを明らかにしている。

以上のように本論文は、表面修飾した半導体超微粒子の表面構造を推定する方法を考案し、その有用性を示すとともに、表面修飾剤の光電子移動反応に及ぼす影響を定量的に明らかにしており、光化学ならびに光電気化学の発展に貢献するところが大きい。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。