

Title	STUDIES ON PREPARATIONS AND PHOTOELECTROCHEMICAL PROPERTIES OF QUANTIZED SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS
Author(s)	Matsumoto, Hajime
Citation	大阪大学, 1996, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://doi.org/10.11501/3110030">https://doi.org/10.11501/3110030</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名	まつもと 松本	はじめ	—
博士の専攻分野の名称	博士(工学)		
学位記番号	第 12461 号		
学位授与年月日	平成8年3月25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 QUANTIZED SEMICONDUCTOR NANOCRYSTALS (量子化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 池田 功 教授 野村 正勝 教授 福住 俊一 教授 松林 玄悦 教授 大島 巧 教授 野島 正朋		

### 論文内容の要旨

本論文は、量子サイズ効果を示す半導体超微粒子の光電気化学特性に関する研究をまとめたものであり、緒言、本論4章、結論から構成されている。

緒言では、本研究の背景、目的と意義について述べ、さらに本研究の概要について示している。

第1章では、粒子径分布に幅のあるCdS超微粒子コロイドに電気泳動法を適用して、粒径の異なるCdS超微粒子を調製し、これを光触媒に用いてビオロゲン類の光還元反応速度に及ぼす粒径効果について調べている。その結果、吸着して反応するメチルビオロゲンの光還元は活性化支配で進行するのに対し、吸着せずに反応するプロピルビオロゲンスルホネートの還元は粒径に依存せず拡散律速で進行することを明らかにしている。

第2章では、CdS超微粒子のバンド端蛍光のTiO<sub>2</sub>コロイドによる消光挙動に及ぼすpHとCdS超微粒子の粒径の効果について調べている。両者の吸脱着平衡関係を考慮した消光挙動の解析から、CdS超微粒子のTiO<sub>2</sub>コロイドによる消光は両者の伝導帯電位差に関係づけられることを見い出している。また消光挙動が見られなくなるpHにおけるTiO<sub>2</sub>コロイドの伝導帯電位から、CdS超微粒子の伝導帯電位が見積もられることを明らかにしている。

第3章では、広い粒径分布を有するCdS超微粒子コロイド溶液に、溶存酸素存在下で単色光を照射することによってサイズ選択的な光溶解を起こさせることにより、粒径分布のないCdS超微粒子の調製ができることを見い出している。

第4章では、ガリウム(Ⅲ)アセチルアセトネートとトリストリメチルシリルヒ素をトリグライム中で加熱還流することにより、ガリウムのトリグライム錯体によって安定化されたGaAs超微粒子が調製できることを示している。しかし、このGaAs超微粒子を光触媒に用いると、安定化に寄与している錯体の存在によって、反応基質の吸着が阻害されるために、光触媒としての活性は低いことが示されている。

結論では、得られた研究成果についての総括を述べ、半導体超微粒子の粒径に依存した光触媒活性が、光電気化学の理論にもとづいて理解できることを述べている。また、粒径の揃った半導体超微粒子の簡便な調製法について新しい知見を与えるとともに、その工業的有用性を明らかにしている。

## 論文審査の結果の要旨

半導体超微粒子の光物理化学特性におよぼす粒径効果については、これまで主として定性的な考察が行われてきた。本論文は、半導体超微粒子の粒径制御法を開発することによって、比較的粒子サイズの均一で、なおかつ、サイズの異なった超微粒子を調製することに成功し、その光電気化学特性の評価を行ったもので、主な成果を要約すると次の通りである。

- (1)多分散な CdS 超微粒子コロイドにポリアクリルアミドゲルを用いた電気泳動法を適用して、粒径の異なる CdS 超微粒子を得ることに成功している。そして得られた超微粒子上でのビオロゲン類の光還元反応速度に及ぼす粒径効果について調べ、超微粒子の伝導帯電位と反応種の酸化還元電位の電位差が反応の駆動力となる電気化学反応で、これらの反応が進行することを明らかにしている。
- (2) CdS 超微粒子のバンド端蛍光が  $\text{TiO}_2$  コロイドによって消光される挙動をコロイド溶液の pH の関数として調べ、これを解析することから、蛍光消光の度合いが CdS と  $\text{TiO}_2$  の伝導帯電位の差に依存することを明らかにしている。
- (3)消光挙動の解析から、CdS 超微粒子の伝導帯電位が見積もられることを明らかにしている。
- (4)広い粒径分布を有する CdS 超微粒子コロイド溶液に、溶存酸素存在下で単色光を照射すると、光を吸収した超微粒子のみが光溶解することを明らかにし、この現象を利用して、粒径の整った CdS 超微粒子を調製することに成功している。
- (5)ガリウム (Ⅲ) アセチルアセトネートとトリストリメチルシリルヒ素をトリグライム中で加熱還流させることにより、ガリウムのトリグライム錯体によって安定化された GaAs 超微粒子が調製できることを示している。

以上のように、本論文は半導体超微粒子上での電子移動が、半導体光電気化学の理論で説明できることを明らかにするとともに、粒径の整った半導体超微粒子の新しい調製法も開発しており、光電気化学および、工業物理化学分野に対して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。