博士（理　学）　中　西　卓　也

学 位 論 文 題 名

Structure and Photoelectrochemical Properties of Semiconductor-Nanoparticle Composite Layered Films Fabricated on Metal Surface

（金属表面上に構築した半導体超微粒子複合膜の構造および光電気化学特性）

学位論文内容の要旨

ナノ構造、すなわち数～数十nm領域の構造を有する集合体は、自然科学における種々の現象を理解する上で興味深い対象である。また、ナノ構造を任意に設計・合成する手法の確立は、デバイスやセンサーを指向した新たな物質の創製や物質の機能発現機構の解明などの点で注目される。粒径が数nm程度の半導体超微粒子は、量子サイズ効果によってバルクとは異なる離散的な電子状態をとり、粒径の減少とともにバンドギャップエネルギーが増大することが知られている。半導体超微粒子の物性に関する研究は媒質中に分散した系におけるものが多いが、超微粒子を固体基板上へ固定・配列させることにより、分散系にはない新たな機能の発現や超微粒子の特性を利用した機能性表面の創製が期待できる。固定系において超微粒子としての機能を活用するためには、超微粒子同士を接触させずに適度な距離を保ったままで基板に固定することが必要であり、有機分子による基板－超微粒子間および超微粒子－超微粒子間の架橋が試みられている。本研究では、逆ミセルを用いて調製した半導体超微粒子を、安定で配向性の高い自己組織化分子層（SAM）を介して固体基板上に固定することによって「単粒子層」として配列・固定するとともに、構築した超微粒子複合膜の構造とその光電気化学特性について検討を行った。

本論文は五章から構成されている。

第１章では、ナノ構造を構成する成分として着目される半導体超微粒子の調製法と物性について概説し、有機薄膜を用いた超微粒子の基板上への固定法について総括した。

第２章では、本研究で用いた試料の調製法と実験方法の詳細を示した。

第３章では、CdS超微粒子／α,ω-アルカンジチオール複合膜（交互累積膜）の構築とその構造評価に関して述べた。CdS超微粒子は、$Cd(ClO_4)_2$とNa_2S水溶液をそれぞれ含むAerosol OT（AOT）／*n*-ヘプタン逆ミセル溶液を混合することにより粒径を制御して調製した。これをアルカンジチオール（1,6-ヘキサンジチオールおよび1,10-デカンジチオール）で修飾した金基板上に単粒子層として固定するとともに、チオール基（-SH）とCdSとの結合を利用してCdS超微粒子／ジチオール交互累積膜の構築を試みた。調製過程

の各段階における構造は、赤外反射吸収分光法（FT-IRRAS）、X線光電子分光法（XPS）、誘導結合プラズマ質量分析（ICP-MS）、走査型トンネル顕微鏡（STM）、および表面プラズモン共鳴（SPR）を用いて多角的に検討した。その結果、（1）ジチオールSAM修飾金基板をCdSコロイド溶液へ浸漬することにより、AOT分子に覆われたCdS超微粒子がジチオールSAM上に固定され、（2）これをジチオール溶液に浸漬するとAOT分子がジチオール分子と置換され、さらに（3）CdSコロイド溶液に浸漬すると第二のCdS超微粒子層が形成される、という累積膜の構築機構が明らかとなった。また、CdS超微粒子は三次元的な凝集を起こさず、ジチオールで被覆された金基板上に二次元的に「単粒子層」を形成していることを確認した。

第４章では、超微粒子複合膜の光電気化学特性について議論した。光誘起電子移動に関与する種々の要因を検討するため、第３章で確立した複合膜調製法を応用して特性の異なる種々の複合膜を構築し、それぞれの光電気化学特性の比較を行った。得られた複合膜の基本的な特性として、電子供与体を含む電解質溶液に浸漬した場合アノード光電流が観測され、光電流の照射波長依存性（作用スペクトル）が固定前のコロイド溶液の吸収スペクトルとほぼ一致することから、SAMを介した固定過程において半導体超微粒子の特性が変化しないこと、また、光電流がバンドギャップ励起にもとづくことが明らかとなった。超微粒子と金電極の間に位置するジチオールSAMを脂肪族（1,6-ヘキサンジチオールおよび1,10-デカンジチオール）および芳香族（*p*-キシレン-α,α'-ジチオール）と変化させた測定から、脂肪族においては超微粒子－金電極間距離が長くなると光電流が減少すること（デカンジチオール＜ヘキサンジチオール）、また、超微粒子－金電極間距離がほぼ等しい場合には芳香族のほうが大きさな光電流を与えること（キシレンジチオール＞ヘキサンジチオール）を明らかにした。三次元的な幾何構造および電子構造の制御が期待されるZnS超微粒子／CdS超微粒子累積層においては、超微粒子の累積順に依存した光電流応答が観測された。金電極側の超微粒子の応答は溶液側に位置する超微粒子の応答に比べ抑制される傾向を、光生成した正孔への金電極からの電子注入（逆電子移動）の影響と複合膜の電子構造から検討した。さらに半導体超微粒子－金電極間の電子移動の制御を目的として電子授受基であるフェロセン基を有する分子を複合膜中へ導入した系においては、アノード光電流がフェロセン基の酸化還元電位よりも正電位側で増大し、負電位側で減少した。この結果はフェロセン基を介した電子移動により、超微粒子－金電極間の電子移動制御が可能であることを示している。

第５章では、以上の結果をまとめた。

学位論文審査の要旨

主　査　教　授　魚　崎　浩　平
副　査　教　授　中　村　義　男
副　査　教　授　市　川　　勝
副　査　教　授　喜多村　　昇
副　査　教　授　大　谷　文　章

学位論文題名

Structure and Photoelectrochemical Properties of Semiconductor-Nanoparticle Composite Layered Films Fabricated on Metal Surface

(金属表面上に構築した半導体超微粒子複合膜の構造および光電気化学特性)

ナノ構造、すなわち数～数十nm領域の構造を有する集合体は、自然科学における種々の現象を理解する上で興味深い対象である。また、ナノ構造を任意に設計・合成する手法の確立は、デバイスやセンサーを指向した新たな物質の創製や物質の機能発現機構の解明などの点で注目される。申請者は本研究において、逆ミセル法を用いて調製した半導体超微粒子を、安定で配向性の高い自己組織化分子層（SAM）を介して固体基板上に「単粒子層」として配列・固定できることを実証するとともに、構築した超微粒子複合膜の構造とその光電気化学特性について詳細な検討を行っている。

具体的にはまず、逆ミセル法によって調整したCdS超微粒子をアルカンジチオールで修飾した金基板上に単粒子層として固定するとともに、チオール基（-SH）とCdSとの結合を利用してCdS超微粒子／ジチオール交互累積膜の構築を試みている。調製の各段階における構造を、赤外反射吸収分光(FT-IRRAS)、X線光電子分光(XPS)、誘導結合プラズマ質量分析(ICP-MS)、走査型トンネル顕微鏡(STM)、および表面プラズモン共鳴(SPR)を用いて多角的に検討し、CdS超微粒子は三次元的な凝集を起こさず、ジチオールで被覆された金基板上に二次元的に「単粒子層」を形成していることを確認している。

次いで、超微粒子複合膜の光電気化学特性について検討し、バンドギャップ励起にもとづくアノード光電流が幅広い電位範囲で発生すること、SAMを介した固定過程において半導体超微粒子の特性が変化しないこと、またSAMの種類（分子長、芳香環の存在）によって光電流の大きさが異なることを明らかにした。さらに、ZnS超微粒子／CdS超微粒子累積層や、電子授受基であるフェロセン基を有する分子を複合膜中へ導入した系についても検討を行い、電子移動方向の制御にこれらの修飾が有効であることを示した。

本研究は量子サイズ効果を示す半導体超微粒子を固体基板上へ固定・配列させることにより、分散系にはない新たな機能の発現や超微粒子の特性を利用した機能性表面の創製の可能性を示したものとして大きな価値を有する。関連原著論文は５編あり、いずれ

も英文で国際誌に掲載または掲載予定である。

以上，審査員一同は申請者が博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと判定した。