

Title	STUDIES ON QUANTUM SIZE EFFECTS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES OF SEMICONDUCTOR MICROCRYSTALS PREPARED IN SOLID ION-EXCHANGERS
Author(s)	三好, 弘一
Citation	大阪大学, 1991, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/37291">https://hdl.handle.net/11094/37291</a>
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉</a> 大阪大学の博士論文について <a>〉</a> をご参照ください。

***Osaka University Knowledge Archive : OUKA***

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

Osaka University

## 【3】

氏名・(本籍)	三	好	弘	一
学位の種類	工	学	博	士
学位記番号	第	9	5	5
学位授与の日付	平成	3	年	3
学位授与の要件	工学研究科	応用化学専攻		
学位論文題目	STUDIES ON QUANTUM SIZE EFFECTS AND PHOTOCATALYTIC ACTIVITIES OF SEMICONDUCTOR MICROCRYSTALS PREPARED IN SOLID ION-EXCHANGERS (固体イオン交換体に調製した半導体超微粒子の量子サイズ効果と光触媒活性に関する研究)			
論文審査委員	(主査) 教授 米山 宏	教授 野村 正勝	教授 足立 吟也	
	教授 永井 利一	教授 岡原 光男	教授 池田 功	

## 論文内容の要旨

本論文は、ナトリウムモンモリロナイト（粘土）並びにナフィオン（ペルフルオロスルホン酸）を担体に用いて調製した粒径12nm以下の酸化鉄、酸化チタン、ならびに硫化鉛半導体超微粒子の量子サイズ効果と光触媒活性に関する研究成果をまとめたもので、緒言、本文5章及び結論から構成されている。緒言では、本研究の目的と背景を述べている。

第1章では、ナトリウムモンモリロナイト層間に酸化鉄超微粒子を調製し、吸収スペクトルおよびスラリー電極法を用いる電気化学計測を適用して量子サイズ効果を評価し、調製した酸化鉄超微粒子のバンドギャップは酸化鉄粉末よりも0.28eV大きく、水溶液中における伝導体下端の電位は、酸化鉄粉末のものよりも0.23V負であることを導いている。

第2章では、第1章で研究対象とした酸化鉄超微粒子が、酢酸、プロピオン酸、及びn-酪酸の光分解に対する触媒として、酸化鉄粉末よりもきわめて大きな活性を有することを見いだしている。そして反応機構に関する詳細な検討から、カルボン酸アニオンの触媒表面への吸着が光分解速度を決定し、超微粒子によるエネルギー構造の変化が、大きな触媒活性に関係していることを明らかにしている。

第3章では、陽イオン交換体ナフィオンに調製した酸化鉄超微粒子の粒径が2~12nmに分布していることを明らかにし、これと吸収スペクトルおよび光電流スペクトルとの関係を検討し、光吸収端は大きな酸化鉄超微粒子で決まり、光電流スペクトルの吸収端は小さな超微粒子で決定されることを見いだしている。

第4章では、ナフィオン膜中に調製した硫化鉛超微粒子の吸収スペクトルから見積ったバンドギャップと粒径との間には双曲線型バンドモデルを用いて導かれた理論式を満足する関係があり、粒径の減少に

伴うバンドギャップの増加は、伝導体下端の負電位側へのシフトと価電子帯上端の正電位側へのシフトをほぼ均等に起こすことを見いだしている。

第5章では、光吸収端の異なる酸化チタン超微粒子をナフィオン中に調製し、吸収スペクトルおよび電気化学計測からエネルギーダイアグラムを構成するとともに酢酸の分解に対する光触媒活性を調べ、ナフィオン担体が活性に大きな影響を及ぼすことを見だし、その原因を解明している。

結論では、本研究で得られた研究成果をまとめている。

## 論文審査の結果の要旨

粒径が、10–15nm以下の半導体超微粒子は、分子と結晶との中間のエネルギー構造を有すると考えられ、ユニークな物性を示す可能性に富むことから、ごく最近注目されるようになり、かなり活発な研究が行われるようになってきた。本研究では超微粒子の凝集を防ぐために陽イオン交換体であるナトリウムモンモリロナイト（粘土）と、ペルフルオロスホン酸（ナフィオン）に酸化鉄（Ⅲ）、酸化チタン、および硫化鉛超微粒子を調製し、水溶液中におけるエネルギーダイアグラムを粒径の関数として決定するとともに、超微粒子の光触媒活性をバルク粉末と対比して調べ、超微粒子光触媒の特徴を引き出すことに成功している。

研究成果を要約すれば次の通りである。

- (1) ナトリウムモンモリロナイトを担体に用いると量子サイズ効果を示す酸化鉄超微粒子を調製することが出来ることを、吸収スペクトル測定ならびにスラリー電極法による電気化学計測で明らかにするとともに、調製した超微粒子の水溶液中におけるエネルギー構造を決定している。
- (2) モンモリロナイト担体に調製した酸化鉄超微粒子がバルク酸化鉄粉末では活性を示さない酢酸、プロピオン酸、及び $n$ -酪酸の脱炭酸反応の光触媒として、きわめて高活性を示すことを見い出している。そして反応基質の光触媒表面への吸着性と、エネルギー構造の違いが大きな触媒活性を生み出す要因であることを明らかにしている。
- (3) ナフィオン担体に調製した酸化鉄超微粒子の粒子分布を評価するとともに光吸収スペクトルと光電流スペクトルの関係を検討し、光吸収端は超微粒子の中の大きな粒子で決定されるのに対して、光電流スペクトルの吸収端は小さな粒子で決まることを見い出している。
- (4) ナフィオン中に調製した硫化鉛超微粒子の粒径の減少に伴うバンドギャップの増加は伝導帯下端の負電位側へのシフトと価電子帯上端の正電位側へのシフトをほぼ均等に起こすことを実験的に明らかにし、理論にもかなうことを示している。
- (5) ナフィオン担体に調製した酸化チタン超微粒子の酢酸の脱炭酸反応に対する光触媒機構に担体が関与することを明らかにしている。

以上のように本論文はモンモリロナイトとナフィオンが半導体超微粒子を調製する担体として有用であることを明らかにするとともに、調製された酸化鉄、酸化チタン、硫化鉛超微粒子のエネルギーダイ

アグラムを粒径の関数として決定している。そして、超微粒子は光触媒としてバルク粉末よりもはるかに高活性であることを見だし、それにはエネルギー構造が重要な関係を有していることを明らかにしている。これらの成果は工業電気化学のみならず光化学、触媒化学など他の工学分野にも寄与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。