



Title	Studies on Processing for Photochemical Utilization of Semiconductor Ultrafine Particles Prepared Using Reverse Micellar Systems
Author(s)	塩尻, 進
Citation	大阪大学, 1998, 博士論文
Version Type	
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/40680">https://hdl.handle.net/11094/40680</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">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> 大阪大学の博士論文について <a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed">https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed</a> をご参照ください。

*The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA*

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

The University of Osaka

氏名	塩尻進
博士の専攻分野の名称	博士(工学)
学位記番号	第 13949 号
学位授与年月日	平成10年3月25日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当 基礎工学研究科化学系専攻
学位論文名	Studies on Processing for Photochemical Utilization of Semiconductor Ultrafine Particles Prepared Using Reverse Micellar Systems (逆ミセル系を用いて調製した半導体超微粒子の光化学的利用のためのプロセッシングに関する研究)
論文審査委員	(主査) 教授 駒沢 勲
	(副査) 教授 中戸 義禮    教授 松村 道雄    教授 米山 宏 助教授 平井 隆之

#### 論文内容の要旨

逆ミセル系を用いて各種物質の超微粒子が調製できるが、粒子は回収の際に凝集する傾向が高く、調製後のプロセッシングの研究が重要である。本研究では半導体超微粒子を調製し、系に保持して光触媒として利用する、または回収・固定化して利用することを検討した。Cd<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>とS<sup>2-</sup>とを別々に含む2種類のAOT/イソオクタン逆ミセル溶液を混合して、CdS-ZnS混晶物超微粒子を調製した。またCdS超微粒子を含むミセル溶液にZn<sup>2+</sup>とS<sup>2-</sup>とを別々に含む2種類のミセル溶液を添加して、CdSにZnSをコートした複合粒子を調製した。Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をTiO<sub>2</sub>にコートした複合超微粒子は、塩基性内水相のミセル溶液中でのチタンアルコキシドの加水分解によりTiO<sub>2</sub>超微粒子を生成させ、さらにFe<sup>3+</sup>/HClを含むミセル溶液を加えて調製した。系に保持して光触媒として利用する方式として、CdS-ZnS複合超微粒子を用いたミセル内水相の水の光還元による水素生成反応を、AOT/シクロヘキサン逆ミセル溶液で調製したTiO<sub>2</sub>超微粒子を用いたシクロヘキサンの光酸化反応を行った。次に、超微粒子を回収して利用する方式として、CdS超微粒子の表面をチオールで被覆し、他の溶媒に再分散させる手法について研究した。さらに、この方式で回収した超微粒子の存在下でキシレンジチオールおよびヘキサメチレンジイソシアナートを重合させ、生成するポリチオウレタンに粒子を固定化した。固定化された粒子の露出割合を塩酸・硫酸への金属溶出量を用いて評価した。固定化超微粒子を2-プロパノール水溶液からの水素生成反応に光触媒として利用した。また、超微粒子を含む逆ミセル溶液中でヘキサメチレンジイソシアナートと水を重合させ、生成するポリ尿素に超微粒子を固定化し、同様に水素生成反応に利用した。以上のように、逆ミセル系を用いて調製した半導体超微粒子および複合粒子の、逆ミセル系における光触媒反応および回収・固定化法を研究し、超微粒子の機能を保持したまま光化学プロセスに利用できる可能性を見出した。

#### 論文審査の結果の要旨

物質を超微粒子化することによって、半導体のバンドギャップエネルギーの増大などの変化があり、従って物質に新規な機能を付加できる可能性を持っている。そのためには粒子径の制御された超微粒子の調製プロセスの開発が必要である。逆ミセル溶液中のナノメータスケールの水相を反応場として、超微粒子を調製できるが、得られた機能性

粒子を応用するために必要なプロセッシングに関する研究は断片的なものである。

本論文では、半導体超微粒子を調製し、系に保持して光触媒として利用する、または回収・固定化して利用することを研究した。まず系に保持して光触媒として利用する方式として、AOT/イソオクタン逆ミセル溶液で調製したCdS-ZnS複合超微粒子を用いたミセル内水相の水の光還元による水素生成反応と、AOT/シクロヘキサン逆ミセル溶液で調製したTiO<sub>2</sub>超微粒子を用いたシクロヘキサンの光酸化反応を行った。ミセル系に保持したままで利用することにより、調製時の複合構造を失わずに光触媒反応に適用することができた。次に、超微粒子を回収して利用する方式として、CdS超微粒子の表面をチオールで被覆し、他の溶媒に再分散させる手法について検討した。粒子の再分散特性は、粒子表面の結合チオフェノール量によって支配されていることを明らかにした。またこの方式で回収した超微粒子の存在下で、ジチオールおよびジイソシアナートを重合させ、生成するポリチオウレタンに粒子を化学的結合を介して固定化した。固定化粒子の分光学的測定および化学分析により、粒子の担体中の存在状態を考察した。さらに化学的結合を利用しない方法として、CdS、ZnSまたはTiO<sub>2</sub>超微粒子を含む逆ミセル溶液中でジイソシアナートと水を反応させ、生成するポリ尿素に粒子を超微粒子状態で固定化した。これらの新規な手法により、調製した粒子を超微粒子状態でポリマー担体中に固定化でき、また固定化超微粒子を2-プロパノール水溶液からの水素生成反応に光触媒として利用できることを示した。特に後者の手法が、より高い優れた光触媒特性をもつ固定化超微粒子を与え、また様々な物質の超微粒子について適用性をもつことを明らかにした。

以上のように、本論文は調製した超微粒子について、逆ミセル系に保持した状態で光触媒反応に適用できることを示した。また幅広い種類の物質の超微粒子に対応しうる超微粒子固定化プロセッシング手法を提案し、さらにこれらの固定化超微粒子の機能を保持したまま光化学プロセスに適用できる可能性を見出した。よって、博士(工学)の学位論文として価値のあるものと認める。