

Title	Photocatalytic Properties and Luminescence of Cadmium Sulfide Semiconductor Powders
Author(s)	宇地原, 敏夫
Citation	大阪大学, 1989, 博士論文
Version Type	VoR
URL	<a href="https://hdl.handle.net/11094/320">https://hdl.handle.net/11094/320</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

氏名・(本籍)	宇 地 原 敏 夫
学位の種類	工 学 博 士
学位記番号	第 8802 号
学位授与の日付	平成元年7月27日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	Photocatalytic Properties and Luminescence of Cadmium Sulfide Semiconductor Powders (硫化カドミウム半導体粉末の光触媒特性と発光)
論文審査委員	(主査) 教授 坪村 宏
	(副査) 教授 又賀 昇 教授 今中 利信 教授 柳田 祥三
	助教授 中戸 義禮

### 論 文 内 容 の 要 旨

本研究は、白金を担持した硫化カドミウム (CdS) 粉末光触媒の動作状態でのエネルギーバンド構造を、CdS 電極の電気化学的特性と CdS 粉末および電極のバンドギャップ発光の測定から推定し、光触媒反応との関係を明らかにしたものである。本論文は5章から構成されている。

第1章では、白金担持 CdS 半導体粉末光触媒の CdS/Pt および CdS/溶液両界面に存在する障壁の高さを電気化学的に見積り、そのバンド構造を明らかにした。両障壁の不等性は光触媒活性を決定する重要な因子であり、光触媒反応における溶液の pH, 温度, EDTA 添加の効果がこのエネルギーバンドモデルでよく説明出来ることを示した。

第2章では、CdS の 510nm のバンドギャップ発光 (グリーンエミッション) の強度が CdS 光触媒のバンド構造 (バンドベンディングの大きさ) を鋭敏に反映していることを明らかにし、動作状態での光触媒の発光測定が、光触媒反応のメカニズムや効率を考える上で有用であることを示した。

第3章では、亜硫酸塩水溶液中で、CdS および白金担持 CdS 粉末の発光を測定し、これを、電位をコントロールした CdS 電極の発光と比較することによって、実際に反応が起きている状態での白金担持 CdS 粉末光触媒のバンドベンディングの大きさ (Fermi レベル位置) を決定する新しい方法を提唱した。この方法で求めた Fermi レベル位置から予測される水素発生量子効率、実際に水素発生量から求めた値と一致することを示した。これらの結果をもとに白金担持量とバンドベンディングとの関係を明らかにした。

第4章では、白金担持 CdS 粉末を用いた亜硫酸塩水溶液からの水素発生反応の速度が、EDTA 添加によって増大すること、およびその原因は CdS のフラットバンド電位が負側にシフトするためであ

ることを結論した。EDTAそれ自身は反応によってほとんど消費されない。CdSe 光触媒においても同様な効果があることを示した。

最後の章では、太陽エネルギーの有効利用の観点から光触媒特性を改善するために、種々の割合の  $\text{CdS}_{1-x}\text{Se}_x$  混晶粉末を調製し、その光触媒活性を亜硫酸塩溶液からの水素発生反応によって調べた。混晶にすることによって感光領域を長波長側へ広げることには成功したが、水素発生効率率はむしろ減少した。その原因がコンダクションバンド位置の低下にあることを、対応する混晶焼結体電極を用いた電気化学的測定から明らかにした。

### 論文の審査結果の要旨

本論文は太陽エネルギー化学変換の観点から注目されている、白金を担持した硫化カドミウム ( $\text{CdS}$ ) 粉末による亜硫酸ナトリウム水溶液中での光触媒反応について実験及び理論的考察を行なったもので、5章よりなる。

この反応において、光により励起された電子は白金を経て水中の水素イオンを還元して水素を発生し、同時に生じた正孔は表面に達して液中の亜硫酸イオン ( $\text{SO}_3^{2-}$ ) を酸化する。本論文においては、この反応が効率良く起こるにはこの二つの過程がバランス良く進行することが必要であり、そのためには半導体が適当なバンドベンディングを持つことが必要と結論した。従来、液中に分散した粉末半導体のバンド構造を実験的に確かめる方法はなかったが、本研究においては粉末のルミネッセンスを定量的に測定し、これを同じ物質の焼結体よりなる電極の種々の電位に於けるルミネッセンス及び光電流の測定結果と比較することにより、前者の光反応動作時に於けるバンド構造を決定する手法を考案した。これにより、種々の白金担持量に於けるバンドベンディングの変化と反応効率との関係を明らかにした。さらにEDTAが反応効率を増大することを見出し、それがCdSのフラットバンド電位の変化によるものであること、また、CdS-CdSe混晶を用いた時の効果などについても明らかにした。以上のように、本研究は独創的な手法により、粉末半導体触媒の水溶液中に於ける動作時の電子構造を明らかにすることに成功したもので、単に用いた反応系にとどまらず、半導体光触媒一般の性質の理解に貢献するところ大であり、またその成果は太陽光エネルギー化学変換の実用的技術にも役立つものである。よって学位論文として価値あるものと認める。