

Title	Studies on Photocatalyst of TiO ₂ Mesocrystals with Versatile Functions for Solar Energy Conversion Technique
Author(s)	Zhang, Peng
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/55922
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (張鵬 Peng Zhang)	
Title	Studies on Photocatalyst of TiO ₂ Mesocrystals with Versatile Functions for Solar Energy Conversion Technique (太陽光エネルギー変換用の多様な機能を有する酸化チタンメソ結晶光触媒に関する研究)
論文内容の要	
<p>Throughout this thesis, the potential and versatility of TiO₂ mesocrystals (TMC) as photocatalysts in solar energy conversion have been studied via modification and doping of TMC.</p> <p>In Chapter 1, dynamics of photogenerated charge carriers (electrons or holes) in CoPi-modified TMC and MoS₂-TMC was studied. In the case of CoPi- modified TMC, ensemble-averaged experiment and single-particle spectroscopy were carried out to confirm their superior efficiency. In situ single-particle fluorescence imaging technique with specific fluorescent probes was used to monitor the photooxidative reaction on individual catalysts. It was found the combination of CoPi/Pt co-modification and the anisotropic electron flow in TMC were significantly retarded the charge recombination.</p> <p>On the other hand, it was confirmed that 3D architectures of TMC uniformly packed with a chemically exfoliated MoS₂ shell exhibited promising photocatalytic efficiency and good stability in synergetic hydrogen evolution. Their efficient interfacial electron transfer and separation from the excited TiO₂ moieties to the decorated ultrathin MoS₂ shell was effectively monitored, promoting their good photocatalytic activity in hydrogen generation.</p> <p>In Chapter 2, a series of TMCs with controllable {001} and {101} facets was successfully synthesized after introducing the crystal growth inhibitor (NH₄F). Their photocatalytic performances were explored in pollutant degradation and hydrogen evolution. It was suggested that the {101} facet prefers reduction, whereas the {001} facet favors oxidation, and that the anisotropic electron flow in dye system attributes to the crystal-facet-dependent surface adsorption and tunable electron transfer.</p> <p>In Chapter 3, doped TMC was it was successfully synthesized via topotactic confined doping. In the first part, the crystal growth, phase transition, and dynamic structural evolution during the topotactic transformation from NH₄TiOF₃ to F-doped TMC were monitored via in situ temperature-dependent techniques (XRD and TEM). The intermediate TiOF₂ was incorporated as F color centers into F-doped TMC without any morphological change. Their comparison of charge transfer dynamics based on the photocatalytic efficiency confirmed that n-type F-doping induces faster electron mobility and more favorable surface modification for the efficient visible-light driven hydrogen generation.</p> <p>Secondly, it was successfully synthesized TMC with the uniform distribution of N, F dopants from the direct annealing of the intermediate NH₄TiOF₃ during the topochemical transformation. The photoreductive efficiency of Cr (VI) to Cr (III) was correlated to the optical absorption dependent on the dopant content at various annealing temperatures. The N doping in the localized mid-gap state together with the surface F coupling enhanced the photocatalytic degradation of MB, which is explained by the charge transfer dynamics under the visible or UV light irradiation.</p> <p>In conclusion, the thesis is clear to introduce the development of TMC via modification and doping and clarify their photochemical characteristics under the UV-visible light irradiation. All works can help us to gain an in-depth understanding of the efficient charge separation with suitable structure-induced photocatalytic activity for environmental remediation and energy conversion. With intensive study of extraordinary performance in TMC, more expected device and superstructure can be designed to significantly improve the limitation of low quantum efficiency and wide band gap energy for TiO₂. The mesocrystal is still at the early stage of development, the promising future can be foreseen as the basic building block for next generation high-end materials in energy and environment.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (ZHANG PENG)	
論文審査担当者	(職) 氏 名
	主 査 (教授) 真嶋 哲朗
	副 査 (教授) 安蘇 芳雄
	副 査 (教授) 茶谷 直人
	副 査 (教授) 三浦 雅博
	副 査 (教授) 安田 誠
	副 査 (教授) 生越 専介
	副 査 (教授) 芝田 育也
副 査 (教授) 神戸 宣明	

論文審査の結果の要旨

本論文では、酸化チタンメソ結晶と様々な物質との混合物を合成し、その光触媒としての機能を解明することによって、太陽光エネルギー変換用の優れた機能を有する酸化チタンメソ結晶光触媒の開発に関する研究を行った。

第1章では、CoPiを吸着させた酸化チタンメソ結晶と、MoS₂を吸着させた酸化チタンメソ結晶を合成し、その照射によって生成する電荷キャリアーの動的挙動について、通常多粒子系の実験と一粒子分光法とを用いて、明らかにした。また、蛍光プローブ分子を使用した蛍光イメージング技術によって、酸化チタンメソ結晶一粒子における光酸化反応のその場観測を行った。特にCoPiとPtとを共に吸着させた酸化チタンメソ結晶の場合、電荷キャリアーの移動の異方性による効率的電荷分離が達成され、電荷再結合が抑えられることを見出した。

一方、酸化チタンメソ結晶にMoS₂を吸着させた3次元構造体が水素発生触媒として高効率と安定性を示した。これは光励起された酸化チタンからMoS₂への界面電子移動の効率的進行に起因することがわかった。

第2章では、NH₄Fを結晶成長抑制剤として使用することにより、{001}および{101}結晶面をいろいろな比率で有する酸化チタンメソ結晶を合成し、それらの有害物質除去、水素発生に対する光触媒性能を調べた。その結果、{101}結晶面は還元反応に有効であるのに対し、{001}結晶面は酸化反応に有効であることを見出した。また、色素増感系での電子の流れの異方性や、表面吸着や界面電子移動の結晶面依存性を明らかにした。

第3章では、トポタクチック変化による酸化チタンメソ結晶の生成過程において、中間体の分解によって発生する気体成分による窒素、フッ素のドーピングについて明らかにした。まず、NH₄TiOF₃からFドープ酸化チタンメソ結晶への結晶成長、相変化、構造発生を、温度依存その場観測技術によって明らかにした。その変化において中間体のTiOF₂がF着色中心として組み込まれ、形態の変化なくFドープ酸化チタンメソ結晶に変化する。電荷移動と光触媒効率との関係から、n型Fドープによって生成するFドープ酸化チタンメソ結晶ではより優れた電子移動度を示し、また、可視光応答型水素発生に好ましい表面修飾も容易となることがわかった。

次に、中間体NH₄TiOF₃の直接加熱によって、トポタクチック変化によるNおよびFが均一に分散したN,Fドープ酸化チタンメソ結晶を合成した。この触媒作用によるCr(VI)からCr(III)への光還元反応効率がドーパント量に依存した光学吸収に相関を示すこと、Nドープによる中間電子状態が存在すること、表面Fの作用によるメチレンブルーの光触媒分解効率が增加することを、照射下の電荷移動ダイナミクスの解析から明らかにした。

以上のように、本論文は酸化チタンメソ結晶の様々な物質の修飾によって、あるいはドーピングによって、太陽光エネルギー変換用の高機能を有する酸化チタンメソ結晶光触媒を合成し、それらの、紫外光および可視光照射による光化学特性を明らかにするとともに、環境改善型、エネルギー変換型の光触媒における、効率的電荷分離、構造と光触媒活性の関係などが明らかとした。今後、メソ結晶のような超構造体の構築により、広いバンド構造や、低い触媒効率などの金属酸化物光触媒における本質的問題の解決に道が開ける可能性もある。メソ結晶の開発と応用はまだ初期の段階であるが、エネルギー、環境分野の次世代高性能物質の構造単位として非常に重要であると予想される。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。