



Title	Studies on Photocatalytic Activity of Semiconductor Composites for Hydrogen Generation Based on Charge Transfer Kinetics under Solar Light Irradiation
Author(s)	Shi, Xiaowei
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/70745
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

Abstract of Thesis

Name (SHI XIAOWEI)

Title

Studies on Photocatalytic Activity of Semiconductor Composites for Hydrogen Generation Based on Charge Transfer Kinetics under Solar Light Irradiation
(電荷移動速度論に基づく半導体複合体材料光触媒の太陽光照射下水素発生活性の研究)

Abstract of Thesis

In this dissertation, a series of methods to enhance the photocatalytic activities for H₂ evolution of semiconductor-based composites under solar light irradiation were investigated. Charge-separation, trapping and recombination processes which were essential to explain the photocatalytic activity were carefully investigated.

Content of each chapter is shown as below.

In Chapter 1, Au-TiO₂ and 3D-array were fabricated to carefully explore the multi-scattering effect on photocatalytic activity of H₂ generation. 3D-array exhibited a much higher photocatalytic activity of H₂ generation (3.5 folds under visible light irradiation, 1.4 folds under solar light irradiation) than Au-TiO₂. According to the single-particle plasmonic photoluminescence measurement, it was suggested that the hot electrons generated by AuNS under visible light irradiation was responsible for the photocatalysis H₂ evolution process. The enhanced activity of 3D-array is due to the elongation of light path length because of multi-scattering in-between Au-TiO₂.

In Chapter 2, a facile impregnated method was employed to synthesize products gradually varying from N-TiO₂ to N-TCN-x by mixing and calcining TiO₂ hollow nanospheres with cyanamide. Due to the mesoporous structure of TiO₂, g-C₃N₄ was formed both inside and outside of nanospheres. In addition, formation of g-C₃N₄ outside of TiO₂ small grains (3 nm) restrained their recrystallization to large particles (20 nm). Among series of N-TCN-x, N-TCN-700 exhibited the best photocatalytic activity with H₂ evolution of 296.4 μmol g⁻¹ h⁻¹ under visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm) without any co-catalyst. Charge carrier lifetimes of N-TCN-x were measured by femtosecond time-resolved diffused reflectance spectroscopy and indicated that photogenerated electrons in CB of g-C₃N₄ transferred to that of N-TiO₂ within several to tens picoseconds, leading to an efficient charge separation and enhanced photocatalytic activity.

In Chapter 3 part 1, facile processes were developed to synthesize g-C₃N₄-based hybrid photocatalysts containing different MoS₂ structures as co-catalyst, nanodot and monolayer. Photocatalytic H₂ evolution activity of g-C₃N₄ with 3.2 wt% MoS₂ (MC-3.2%) is 660 μmol g⁻¹ h⁻¹ under visible light irradiation, which is 7.9 times higher than that of Mix-6.4% (83.8 μmol g⁻¹ h⁻¹). Single-particle photoluminescence measurement demonstrated that MoS₂ had a much higher quenching efficiency compared with monolayer MoS₂. Detailed charge carrier dynamics of g-C₃N₄, MC-3.2%, and Mix-6.4% measured by femtosecond time-resolved diffused reflectance spectroscopy indicated that the electron injection took place within 1.7 ps in MC-3.2% compared to 4.0 ps in Mix-6.4% and the injection efficiencies were 73.3% and 36.1% in MC-3.2% and Mix-6.4%, respectively. In addition, MoS₂ nanodots with small particle size contained more unsaturated active S atoms than MoS₂ monolayer, which could adsorb more H⁺ ions.

In Chapter 3 part 2, quaternary sulfur semiconductor Zn_{0.4}Ca_{0.6}In₂S₄ (ZCIS) microspheres composed of cross-linked nanosheets and ZCIS microspheres modified with MoS₂ were designed and prepared *via* hydrothermal methods. Detailed characterizations indicated that the layer structured MoS₂ nanosheets were mainly deposited on the surface of ZCIS nanosheet to form a 2D-2D structure which greatly increased the contact surface area beneficial to charge transfer. It is demonstrated that ZM-3.0 (ZCIS with 3 wt% MoS₂ loading amount) exhibited the fastest electron injection within only 1.1 ps and the highest efficient injection efficiency of 70%. As a result, ZM-3.0 exhibited the H₂ evolution rate of 3.5 μmol h⁻¹ under visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm), which is 27 times higher than that of pure ZCIS (0.13 μmol h⁻¹).

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏名 (SHI XIAOWEI)		
論文審査担当者	(職)	氏名
	主査	准教授 藤塚 守
	副査	教授 安田 誠
	副査	教授 木田 敏之
	副査	教授 三浦 雅弘
	副査	教授 茶谷 直人
	副査	教授 神戸 宣明
	副査	教授 生越 専介
	副査	教授 鳥巣 守
	副査	教授 芝田 育也

論文審査の結果の要旨

本論文は半導体複合体材料光触媒の太陽光照射下の水素発生活性を向上させることを目的とし、触媒活性において重要な光照射による電荷分離、トラッピング過程、電荷再結合過程に着目することで一連の検討を行った。

第一章では金ナノ粒子を含む TiO_2 中空粒子(Au- TiO_2)およびその三次元格子を構築し、光触媒反応による水素発生への多段階光散乱の影響を検討した。水素発生過程で三次元格子はAu- TiO_2 に比べ可視光照射下で3.5倍、太陽光照射下で1.4倍に相当する高活性を示した。可視光照射により金ナノ粒子で生じたホットエレクトロンが水素発生に寄与していることを单一粒子発光測定より明らかにした。さらに、三次元格子を構築した場合には、多段階散乱により光路長が増加するため水素発生効率が増加していることが示された。

第二章では TiO_2 中空粒子をcyanamideと焼成することで一連のNドープ TiO_2 (N- TiO_2)とg-C₃N₄の複合体(N-TCN-x)を調整した。 TiO_2 が中空構造であるためg-C₃N₄は TiO_2 ナノ粒子の内部および外部に生成することを明らかにし、さらに外部のg-C₃N₄が成長を阻害するため粒径が小さいままであることを確認した。一連のN-TCN-xにおいて特にN-TCN-700が最も高い水素発生効率を示すことを確認し、420 nm以上の可視光照射下で水素発生速度は296.4 $\mu mol g^{-1} h^{-1}$ に達することを示した。時間分解拡散反射測定よりg-C₃N₄の伝導体電子が数十ピコ秒でN- TiO_2 に移動することで高効率な電荷分離と水素発生が実現していることを示した。

第三章第一部ではMoS₂を助触媒としたg-C₃N₄複合光触媒を検討した。特に、3.2%のMoS₂を含むg-C₃N₄(MC-3.2%)が最も高い水素発生効率を示し、その速度は可視光照射下で660 $\mu mol g^{-1} h^{-1}$ であり、MC-6.4%の7.9倍に及ぶことを示した。時間分解拡散反射測定より、MC-6.4%の電荷注入速度および効率は4.0 psおよび36.1%であるのに対し、MC-3.2%では1.7 psおよび73.3%と高速化かつ高効率化していることを明らかにした。

第三章第二部では4元系半導体であるZn_{0.4}Ca_{0.6}In₂S₄(ZCIS)について、ナノシートから構築されるマイクロ粒子およびMoS₂との複合体を水熱処理で合成し、その触媒活性を検討した。本触媒においてMoS₂ナノシートはZCISナノシートの表面で2D-2D構造を作ることで接触面積が増加しており、電荷移動効率を向上していることを示した。とくに3% MoS₂を含むZM-3.0では電荷注入が1.1 ps以内で起り、電荷注入効率が70%に達することを確認した。実際、ZM-3.0の水素発生速度は可視光照射下で3.5 $\mu mol h^{-1}$ であり、ZCISに比べ27倍高くなることを確認した。

以上のように、本論文は触媒活性において重要な光照射による電荷分離、トラッピング過程、電荷再結合過程を明らかにすることで、太陽光照射下での半導体複合体材料光触媒の水素発生活性向上を実現した。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。