

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	<a href="https://doi.org/10.18910/70745">https://doi.org/10.18910/70745</a>
rights	
Note	

*Osaka University Knowledge Archive : OUKA*

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

Osaka University

## 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 H<sub>2</sub> 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-TiO<sub>2</sub> and 3D-array were fabricated to carefully explore the multi-scattering effect on photocatalytic activity of H<sub>2</sub> generation. 3D-array exhibited a much higher photocatalytic activity of H<sub>2</sub> generation (3.5 folds under visible light irradiation, 1.4 folds under solar light irradiation) than Au-TiO<sub>2</sub>. 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 H<sub>2</sub> evolution process. The enhanced activity of 3D-array is due to the elongation of light path length because of multi-scattering in-between Au-TiO<sub>2</sub>.

In Chapter 2, a facile impregnated method was employed to synthesize products gradually varying from N-TiO<sub>2</sub> to N-TCN-x by mixing and calcining TiO<sub>2</sub> hollow nanospheres with cyanamide. Due to the mesoporous structure of TiO<sub>2</sub>, g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> was formed both inside and outside of nanospheres. In addition, formation of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> outside of TiO<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> evolution of 296.4 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> under visible light irradiation (λ ≥ 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> transferred to that of N-TiO<sub>2</sub> 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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based hybrid photocatalysts containing different MoS<sub>2</sub> structures as co-catalyst, nanodot and monolayer. Photocatalytic H<sub>2</sub> evolution activity of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with 3.2 wt% MoS<sub>2</sub> (MC-3.2%) is 660 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> under visible light irradiation, which is 7.9 times higher than that of Mix-6.4% (83.8 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>). Single-particle photoluminescence measurement demonstrated that MoS<sub>2</sub> had a much higher quenching efficiency compared with monolayer MoS<sub>2</sub>. Detailed charge carrier dynamics of g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, 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, MoS<sub>2</sub> nanodots with small particle size contained more unsaturated active S atoms than MoS<sub>2</sub> monolayer, which could adsorb more H<sup>+</sup> ions.

In Chapter 3 part 2, quaternary sulfur semiconductor Zn<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.6</sub>In<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (ZCIS) microspheres composed of cross-linked nanosheets and ZCIS microspheres modified with MoS<sub>2</sub> were designed and prepared *via* hydrothermal methods. Detailed characterizations indicated that the layer structured MoS<sub>2</sub> 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% MoS<sub>2</sub> 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 H<sub>2</sub> evolution rate of 3.5 μmol h<sup>-1</sup> under visible light irradiation (λ ≥ 420 nm), which is 27 times higher than that of pure ZCIS (0.13 μmol h<sup>-1</sup>).

## 論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 ( SHI XIAOWEI )			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	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	鳶巢 守
	副 査	教授	芝田 育也
<b>論文審査の結果の要旨</b>			
<p>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。</p> <p>第一章では金ナノ粒子を含むTiO<sub>2</sub>中空粒子(Au-TiO<sub>2</sub>)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<sub>2</sub>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単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。</p> <p>第二章ではTiO<sub>2</sub>中空粒子をcyanamideと焼成することで一連のNドープTiO<sub>2</sub> (N-TiO<sub>2</sub>)とg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の複合体(N-TCN-x)を調整した。TiO<sub>2</sub>が中空構造であるためg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>はTiO<sub>2</sub>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-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>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 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>に達することを示した。時間分解拡散反射測定よりg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>の伝導体電子が数十ピコ秒でN-TiO<sub>2</sub>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。</p> <p>第三章第一部ではMoS<sub>2</sub>を助触媒としたg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>複合光触媒を検討した。特に、3.2%のMoS<sub>2</sub>を含むg-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> (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 μmol g<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup>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。</p> <p>第三章第二部では4元系半導体であるZn<sub>0.4</sub>Ca<sub>0.6</sub>In<sub>2</sub>S<sub>4</sub> (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MoS<sub>2</sub>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MoS<sub>2</sub>ナノシートはZCISナノシートの表面で2D-2D構造を作ることによって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% MoS<sub>2</sub>を含むZM-3.0では電荷注入が1.1 ps以内で起こり、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 μmol h<sup>-1</sup>であり、ZCISに比べ27倍高くなることを確認した。</p> <p>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。</p>			