



Title	Studies on Photocatalytic Activities and Charge Transfer Dynamics of Solar-Driven Photocatalysts for Hydrogen Production
Author(s)	Ruan, Daming
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/76517
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 (RUAN DAMING)	
Title	<p>Studies on Photocatalytic Activities and Charge Transfer Dynamics of Solar-Driven Photocatalysts for Hydrogen Production</p> <p>(太陽光照射下水素発生光触媒の触媒活性ならびに電荷移動ダイナミクスに関する研究)</p>

Abstract of Thesis

In this dissertation, a series of semiconductor photocatalysts with enhanced photocatalytic H_2 production activities under solar light irradiation were investigated. The mechanisms of enhanced hydrogen production were clarified by investigation of photo-induced electron transfer dynamics using femtosecond time-resolved diffuse reflectance spectroscopy, single-particle photoluminescence, photoelectrochemical techniques, and so on.

In Chapter 1, graphitic carbon nitride ($\text{g-C}_3\text{N}_4$) with mesoporous nanosheet structure was prepared from the mixture of melamine (M) and urea (U). The presence of U increased the surface area and defects of nitrogen vacancies acting as trap states in $\text{g-C}_3\text{N}_4$. The as-obtained $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-M}_x\text{U}_y$ (1 and 2 denote the weight ratio of M and U, respectively) exhibited the photocatalytic H_2 production rate of $3.1 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ under $\lambda \geq 400 \text{ nm}$ light irradiation and apparent quantum efficiency (AQE) of 74% at $\lambda = 400 \text{ nm}$. Single-particle photoluminescence, originated from charge recombination of photogenerated charge carriers, showed longer lifetime of charge carriers in $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-M}_x\text{U}_y$ than that in $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-M}$. Femtosecond time-resolved diffuse reflectance measurement revealed that the electron trapping by the defects in $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-M}_x\text{U}_y$ occurs faster than that in $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-M}$, leading to efficient photocatalytic H_2 production.

In Chapter 2, Au triangular nanoprisms (TNPs)/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ as a plasmonic photocatalyst for H_2 production was prepared by loading Au TNPs on the surface of $\text{g-C}_3\text{N}_4$ nanosheet. Au TNPs/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ exhibited photocatalytic H_2 production activity up to $53.4 \text{ } \mu\text{mol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ under NIR light irradiation ($\lambda \geq 780 \text{ nm}$). Finite-difference time-domain (FDTD) simulation showed stronger plasmon-induced electromagnetic field in NIR region around the tip areas in Au TNPs/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ than that of pure Au TNPs, which would increase the density of plasmon-induced hot electrons and facilitate interfacial electron transfer from Au TNPs to $\text{g-C}_3\text{N}_4$. Transient absorption measurements revealed that plasmon-induced hot electron transferred from Au TNPs to $\text{g-C}_3\text{N}_4$. The injected electrons move to the active sites of $\text{g-C}_3\text{N}_4$, where H^+ can be reduced to H_2 . The charge separation at the heterointerface of Au TNPs/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ retarded the recombination of hot electrons and holes and prolonged the lifetime of electrons.

In Chapter 3, highly exfoliated 2D Mo_2C nanosheets with thickness of 20 nm (Mo_2C) were prepared by liquid-phase ultrasonic exfoliation for the first time. As a photocatalyst free of noble metals, Mo_2C was hybridized on CdS nanoparticles with diameter of 10 nm (CdS) to be the composite $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CdS}$, which was used for photocatalytic H_2 production under visible light irradiation. Under optimized experimental conditions, $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CdS}$ exhibited a remarkable H_2 production rate of $7.7 \text{ mmol g}^{-1} \text{ h}^{-1}$ which is 6-, 16- and 4-folds as high as those for bulk $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CdS}$, pure CdS and Pt/CdS, respectively. The significantly enhanced activity is attributed to the rapid transfer of photogenerated electrons from CdS to Mo_2C at the heterointerface and shortened migration distance of the electrons to the active sites in Mo_2C as well as the presence of more active sites of Mo_2C than bulk Mo_2C . Photoluminescence, photoelectrochemical measurements, and femtosecond time-resolved diffuse reflectance spectroscopy results demonstrated the efficient charge separation and rapid electron transport in $\text{Mo}_2\text{C}/\text{CdS}$.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (R U A N D A M I N G)			
	(職)	氏 名	
論文審査担当者	主 査	教授	藤塚 守 (産業科学研究所)
	副 査	教授	木田 敏之
	副 査	教授	正岡 重行
	副 査	教授	安田 誠
	副 査	教授	三浦 雅弘
	副 査	教授	茶谷 直人
	副 査	教授	松崎 典弥
	副 査	教授	生越 専介
	副 査	教授	蔦巢 守
	副 査	教授	芝田 育也 (環境安全研究管理センター)
	副 査	教授	家 裕隆 (産業科学研究所)

論文審査の結果の要旨

本論文は太陽光照射下で水素発生する一連の光触媒に関するもので、その発生効率の向上を目的とし、フェムト秒時間分解拡散反射測定、単一粒子分光測定、光電気化学測定などにより、光触媒内の電荷分離ダイナミクスを明らかにしたものである

第一章では、メソ細孔構造を有するグラフィティックカーボンナイトライド($\text{g-C}_3\text{N}_4$)ナノシートをメラニン(M)とウレア(U)混合物より合成した。本触媒ではUの量が増加するほど表面積および欠陥サイトが増加することを確認し、 $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-M}_1\text{U}_2$ (1と2はMとUの重量比を示す)で可視光($\lambda \geq 400\text{ nm}$)照射下の水素発生活性が最大($3.1\text{ mmol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$)になることを確認した。また、400 nm光に対する量子収率(AQE)は74%であった。単一粒子分光から $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-M}_x\text{U}_y$ は $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-M}$ より電荷が長寿命であり、また、時間分解拡散反射測定より $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-M}_x\text{U}_y$ は $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-M}$ より電荷のトラップ過程が高速であることを確認した。これらの要因が水素発生の高効率化に寄与していることを示した。

第二章では金ナノプリズム(Au TNPs)を $\text{g-C}_3\text{N}_4$ に修飾することでプラズモニック光触媒を構築し、水素発生過程を検討した。近赤外光($\lambda \geq 780\text{ nm}$)照射下でAu TNPs/ $\text{g-C}_3\text{N}_4$ は $53.4\text{ }\mu\text{mol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ の水素発生活性を示した。

Finite-difference time-domain (FDTD)シミュレーションより $\text{g-C}_3\text{N}_4$ の存在によりAu TNPsの頂点付近の電磁場増強が起こりhot electron移動が高効率化していることが示唆された。実際電子移動過程がフェムト秒過渡吸収測定により確認され、電荷分離の長寿命化が確認された。

第三章では、 Mo_2C ナノシートを超音波照射により作詞し、CdSナノ粒子と複合化($\text{Mo}_2\text{C/CdS}$)することで水素発生光触媒を調製した。 $\text{Mo}_2\text{C/CdS}$ は $7.7\text{ mmol g}^{-1}\text{ h}^{-1}$ の水素発生活性を示し、bulk $\text{Mo}_2\text{C/CdS}$, CdSおよびPt/CdSよりも高活性であった。本触媒の高活性は、ヘテロ界面における高速な電荷分離、ナノシート構造の適用による活性サイトへの電荷移動の短距離化、活性サイトの増加に起因すると考えられ、これらの点はフォトルミネッセンス測定、光電気化学測定、フェムト秒時間分解拡散反射測定によって確認された。

以上のように、本論文は光触媒の水素発生活性に重要な光照射による電荷分離、トラッピング過程、電荷再結合過程などのダイナミクスを明らかにすることで、太陽光照射下での水素発生活性の向上のメカニズムを明らかにした。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。