

Title	Studies on the Defect-Mediated Electron Transfer in Photocatalysts
Author(s)	薛, 佳伟
Citation	大阪大学, 2020, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/77481
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (XUE JIAWEI)	
Title	Studies on the Defect-Mediated Electron Transfer in Photocatalysts (光触媒における欠陥を介した電子移動に関する研究)
<p>Abstract of Thesis</p> <p>Utilizing solar energy to drive catalytic reactions over semiconductor photocatalysts promises a green and sustainable energy society. In a typical photocatalytic reaction, the photogenerated charge transfer (CT) is the prerequisite to display the efficacy of the final catalytic reactions. Therefore, there remains the need to investigate the CT process.</p> <p>Nowadays, researchers are increasingly focusing on defect engineering as a means of regulating and modifying the electronic structure of semiconductor photocatalysts to add extra electronic transition pathways and thereby extend their light absorption ability to longer wavelengths. However, the role of defects in the CT is still unclear.</p> <p>In this thesis, attention was focused on two typical photocatalytic reactions, H₂ evolution and pollutant degradation, where the photogenerated electrons play an important role. The defect-mediated electron transfer (ET) processes in a series of typical photocatalysts were studied by combining experiments and theoretical simulations.</p> <p>In Chapter 1, Au/TiO₂ mesocrystal as a plasmonic photocatalyst prototype was investigated by using single-particle photoluminescence spectroscopy combined with finite-difference time-domain simulations. It was found that introduction of defect states built up a channel for hot electrons with energies lower than the Schottky barrier height to transfer to the semiconductor, resulting in an enhanced photocatalytic degradation rate of methylene blue.</p> <p>In Chapter 2, the photocatalytic mechanism of the N-deficient carbon nitride (DCN) with N vacancies (V_ns) and cyano groups was studied by a combination of experimental investigations and density functional theory (DFT) calculations. It was found that the photocatalytic activity of DCN for H₂ evolution was restricted by the low mobility of the photogenerated electrons caused by defects, especially the cyano groups.</p> <p>In Chapter 3, by taking carbon nitride (CN)/MoS₂ (MS) as a heterojunction photocatalyst prototype, it was unraveled that vacancies played a critical role in the interfacial ET (IET) of heterojunction photocatalysts. DFT calculations, combined with femtosecond time-resolved diffuse reflectance spectroscopy (fs-TDRS), gave a clear picture that V_n states acted as shallow trap states (STSS) for photogenerated electrons and thereby facilitated the IET process due to a large energy difference between STSS and charge separation states. Moreover, the excess electrons left by the loss of N atoms (producing V_ns) could partially transfer to MS to generate STSS in the forbidden band of MS, where the transferred photogenerated electrons could be further trapped to efficiently drive H₂ evolution.</p> <p>In Chapter 4, the IET kinetics of CN/Pt as a semiconductor/cocatalyst prototype was investigated by fs-TDRS. It was found that the near bandgap excitation of CN inhibited the IET of CN/Pt due to electron deep trapping induced by intrinsic defects, resulting in a markedly decreased apparent quantum efficiency for photocatalytic H₂ evolution.</p> <p>In Chapter 5, the photogenerated electron kinetics of a thermal-decomposed CN (TCN) was investigated by fs-TDRS. It was found that the oxygen functional group defects in TCN contributed to the formation of reactive STSS for photogenerated electrons, leading to an enhanced activity for photocatalytic H₂ evolution.</p> <p>This study provided mechanistic insights into the defect-mediated ET, which would guide the design and optimization of ET reactions with high efficiency for photocatalysis.</p>	

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (XUE JIAWEI)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教 授 藤塚 守
	副 査 教 授 正岡 重行
	副 査 教 授 家 裕隆
	副 査 教 授 生越 専介
	副 査 教 授 木田 敏之
	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 蔦巢 守
	副 査 教 授 菊地 和也
	副 査 教 授 伊東 忍
	副 査 教 授 芝田 育也

論文審査の結果の要旨

環境に対する負荷が低く持続可能な社会の実現には再生可能エネルギーの利用が不可欠であり、その点において、太陽光を利用する半導体光触媒反応は重要である。一般の光触媒反応において、光誘起電荷分離および電荷移動過程の高効率化は触媒反応全体を高効率化するための前提になることから、それらに関する知見が求められている。特に触媒中の欠陥の制御は触媒反応の活性点や光吸収波長の制御に非常に多くの役割を担うことが知られているが、これらの欠陥が電子移動過程に及ぼす影響については未知の部分が多い。このため、本学位論文では、太陽光照射下での水素発生または汚染物質分解を機能とする光触媒における欠陥を介した電子移動過程に注目して、実験的および理論的な研究を展開している。

第一章では金ナノ粒子を修飾したTiO₂メソ結晶による汚染物質分解反応を取り上げ、ショットキーバリアより低エネルギーのホットエレクトロンが欠陥を介し電子移動することで触媒活性が向上することを、単一粒子発光測定および時間領域差分法(FDTD)シミュレーションを用いることで示している。

第二章ではN欠陥を有しシアノ化されたカーボンナイトライド(DCN)の電子移動過程を実験および理論計算より検討した結果、欠陥の存在、特にシアノ化により光誘起電荷の移動度が著しく減少するため、光触媒活性が減少することを示している。

第三章ではMoS₂で修飾したカーボンナイトライド(CN/MS)に関し、界面における電子移動(IET)過程に界面が及ぼす影響をフェムト秒時間分解拡散反射測定(fs-TDRS)により検討した結果、欠陥がトラップ準位となることでIET効率および水素発生効率が向上していることを明らかにしている。

第四章ではCN/PtにおけるIET過程をfs-TDRSにより検討したところ、CNのバンド端励起した場合には光誘起電荷が深いトラップサイトに捕捉されるため、IETおよび水素発生効率が減少することを示している。

第五章では熱分解CN(TCN)における光誘起電荷の移動過程を検討し、TCNに酸素により形成される浅いトラップサイトが電子移動に寄与することで水素発生効率が向上することを示している。

以上のように、本論文は社会的な要請の高い水素発生または汚染物質分解光触媒の機能発現における重要な鍵となる電荷分離および電子移動に関し、超高速時間分解分光をはじめとする種々の実験的手法および理論計算を用いて検討し、特に欠陥が電子移動に及ぼす影響を明らかにしている。本研究によって得られた知見は、高効率な水素発生および汚染物質分解を実現する触媒を創成するうえで、多くの研究者にとって重要になることが予想される。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。