

令和 5 年 6 月 16 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2020～2022

課題番号：20K05678

研究課題名(和文) バイオ分子によるCdSの光腐食防止の機構解明及び高効率な水素製造システムの開発

研究課題名(英文) Mechanistic studies of hydrogen production over biomolecules decorated CdS nanoparticles

研究代表者

有馬 ボシールアハammad (Arima, Bashir Ahmmad)

山形大学・大学院理工学研究科・准教授

研究者番号：30596549

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではバイオ分子の添加によるCdS光触媒からの水素発生量の増大の機構解明及び試料調整の最適化により水素発生量のさらなる増大を目指した。その結果、芳香環を有するバイオ分子添加したCdS試料からの水素発生量が大きかった。また、バイオ分子の芳香環がCdS中に形成する正孔との総合作用で電荷分離を促進させ水素発生量の増大に貢献すると分かった。最後、水素製造実験において光触媒の量を調整した結果、水素発生量が前回の報告よりも約8倍の増大に成功した。これによってCdSからの水素発生量は世界トップクラスになった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究ではバイオ分子の添加によるCdS光触媒からの水素発生量の増大の機構解明及び試料調整の最適化により水素発生量のさらなる増大を目指した。バイオ分子を利用した異例な水素発生システムを詳細に調べることでバイオナノテクノロジー分野及び光触媒の反応場に関する新たな知見が得られると共に光触媒の研究にも大きく貢献することが期待される。また、CdSナノコンポジットを利用して通常のCdSより水素発生量を約450倍の増加に成功したことで太陽光を有効に利用して水素の産業生産の実現が可能となり、現在大変開発が進んでいる燃料電池やそれを搭載した自動車の普及、地球温暖化の根本的な防止に大きく貢献できると期待される。

研究成果の概要(英文)：In this research, we aimed to study the mechanism of enhanced hydrogen production over CdS photocatalyst by the addition of biomolecules and to further increase the hydrogen production. As a result, the CdS samples with bio-molecules containing aromatic rings exhibited a significant increase in hydrogen production. It was found that the aromatic rings of the bio-molecules contributed to the enhancement of hydrogen generation by promoting charge separation through comprehensive interaction with the photo-generated holes in CdS. Finally, by adjusting the amount of photocatalyst during the hydrogen production experiments, we achieved an approximately eight-fold increase in hydrogen production compared to the previous report. As a result, the hydrogen production from CdS has reached a world's top-class level.

研究分野：無機工業材料

キーワード：太陽光エネルギー変換 水素製造 ナノ光触媒

1. 研究開始当初の背景

地球温暖化問題や資源枯渇による代替エネルギー問題の解決が国際的にも急務の中、究極のクリーンエネルギーである水素の製造法として光触媒法が最も注目されてきた。可視光応答型光触媒として当初は硫化カドミウム(CdS) が大きく注目を浴びていたが、光励起電荷キャリアの素早い再結合や光照射下での光腐食などの問題により CdS 光触媒への注目が期待外れとなっている。可視光照射中に水分解から水素製造及び幅広い分野で応用する為に CdS のエネルギー変換効率の向上及び光腐食防止の技術の開発が必要である。

申請者は CdS とバイオ分子であるヒスタジン(Histidine)のナノコンポジットという新規材料の合成に成功した。このナノコンポジットからの水素発生量は通常の CdS と比べて約 48 倍であることが分かった。ヒスタジンを含むことで CdS の水素製造の増大と共に光腐食が減少することが分かる。しかし、バイオ分子を加えることで CdS の水素発生量の増加及び光腐食防止の原理は分かっていない。バイオ分子のどの化学構造部分、CdS の電子・正孔とのどのような相互作用で電荷分離の向上及び光腐食防止に貢献しているのかまだ未知のままである。水素製造のさらなる増加及び CdS 光腐食の減少のためにバイオ分子の効果の原理を把握する必要がある。

2. 研究の目的

本研究はバイオ分子による CdS の光腐食防止及び光触媒活性向上の原理を解明し、水の分解から水素製造用の最強の光触媒システムの実現を狙うものである。そのために、次のターゲットにおいて研究を行った： バイオ分子はどのような状態で CdS ナノ粒子中に存在するか。光照射によって CdS とバイオ分子との間に相互作用による電荷分離及び電荷のやり取りを確認する。異なる化学構造を持つ 8 種類のバイオ分子を利用して CdS ナノコンポジットを合成し、水素発生量へのアミノ酸の化学構造の影響について調べる。CdS ナノコンポジット粒子サイズ・形状・結晶性への合成反応溶液(有機系) 合成温度、合成時間などの影響について調べ、水素製造用の最強の光触媒の設計を狙う。

3. 研究の方法

硫化カドミウム(CdS)はソルボサーマル法を用いて調製した。硝酸カドミウム四水和物、チオ尿素、バイオ分子(リシン、ヒスタジン、フェニルアラニン、トリプトファン、チロシン)を混合し、エチレングリコール(Ethylene Glycol, EG)を溶媒として使用し合成した。各材料を任意の量で混合し混合物を攪拌して薬品を各溶媒に溶け込ませた。その後、テフロン容器へと移し、その容器をステンレス製オートクレーブで密閉した。そして、電気オープンによって4時間180度で加熱した。加熱後のサンプルを室温まで冷却し、超純水及びエタノールによって洗浄ろ過した。

任意のCdSに対する重量比になるように光析出法で白金を担持した。白金を担持したCdS(CdS/Pt)、電解液($\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{SO}_3$)を混合し、シュレンク管へと移し、超音波処理した。Arガスでガスパーズ後、攪拌しながら可視光源ランプを照射した。光源としてXenonランプを使用し、太陽光と同等の光を照射した。2時間の照射のうち、30分間ずつサンプリングを行った。発生ガスの量はシリンジによって収集し、ガスクロマトグラフで測定した。

4. 研究成果

バイオ分子の添加有り無し試料の電子顕微鏡 (SEM) 画像を比較した結果、すべての試料の粒子サイズは100nm程度であることが分かった。つまり、バイオ分子の添加はCdSの粒子サイズに影響を与えない事が分かった。バイオ分子の添加有り無し試料のFT-IR測定を行った結果、バイオ分子は一部が分解した状態で粒子中に存在する事が分かった。

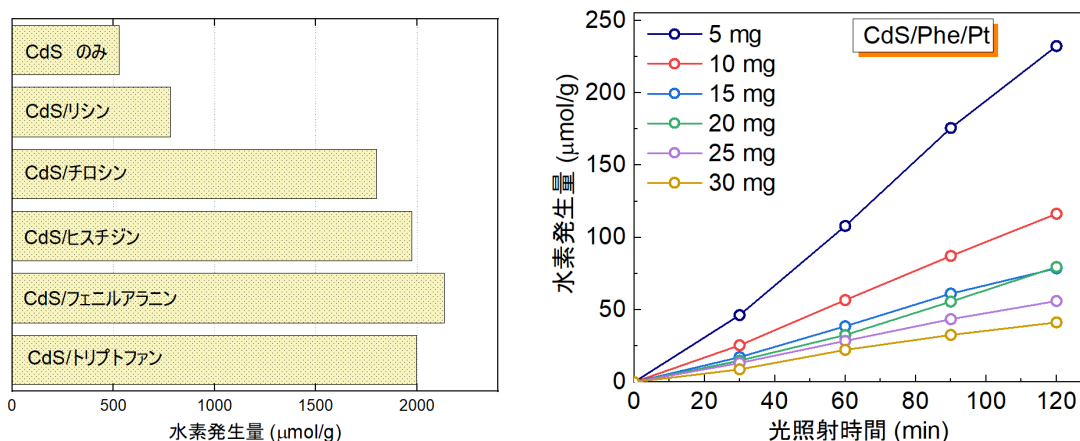


図1: (左) 異なる化学構造のバイオ分子添加した CdS 試料からの水素発生量の比較 (0.3wt%の Pt を担持した時)。(右) 試料量による水素発生量の変化(5.5wt%の Pt を担持した時)。

図1 (左) に異なる化学構造のバイオ分子を添加したCdSナノコンポジット (Ptを担持量は0.3wt%) からの水素発生量の比較した結果を示す。バイオ分子を添加していない時、水素発生量は最も少なかったが、バイオ分子を添加すると水素発生量は増大する事が分かる。また、芳香環を持つバイオ分子 (ヒスチジン、フェニルアラニン、トリプトファン) と芳香環を持たないバイオ分子 (リシン) を添加した場合の水素発生量を比較すると前方の場合水素発生量が大きい事が分かる。この結果により、CdSによる水素発生量の増大にバイオ分子の芳香環の影響があると言える。

以前の実験ではヒスチジン添加した試料量 30mg を使用して水素製造評価したとき、最大の水素発生量は 42 mmol/g だった。今回の実験でフェニルアラニン添加した試料量 30mg を使用したとき、最大の水素発生量は 56 mmol/g に増大できた。また、資料量を 5mg から 30mg まで変化して水素製造評価を行った結果を図1 (右) に表す。試料の量を減らすと水素発生量が増加する事が分かる。過剰な量の試料を使うと一部の粒子までに光が届かなくなり光触媒活性を示さなくなるから水素発生量が減少すると思われる。図をみると 5mg の試料を使った時水素発生量が最も高い(232mmol)事が分かる。5mg 試料を使用した時、全ての粒子に光が届くので水素発生量が増大すると思われる。ここ結果により今回の実験では、水素発生量は前回と比べて約 5.5 倍の増大になった。

結論として、エチレングリコールとバイオ分子を組み合わせた CdS の新規合成条件で、水素製造効率の向上に成功した。試料調整の最適化による、粒径の微小化や結晶性向上や光腐食が抑制され、電荷分離や電子移動度の促進により水素製造効率が増加した。また、水素製造の実験条件の最適化によって CdS からの水素発生量は世界トップクラスになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 7件 / うち国際共著 4件 / うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Yoshida Kazuki, Nagata Issei, Saito Kentaro, Miura Masanori, Kanomata Kensaku, Ahmmad Bashir, Kubota Shigeru, Hirose Fumihiko	4. 巻 40
2. 論文標題 Room-temperature atomic layer deposition of iron oxide using plasma excited humidified argon	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology A	6. 最初と最後の頁 022408 ~ 022408
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1116/6.0001622	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 A. Billah, F. Tojo, S. Kubota, F. Hirose, B. Ahmmad	4. 巻 46
2. 論文標題 Organic molecule embedded CdS nanocomposite for hydrogen generation from water : Effect of precursors' concentrations	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 International Journal of Hydrogen Energy	6. 最初と最後の頁 35302-35310
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.ijhydene.2021.08.100	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 R. Hossain, A. Billah, M. Ishizaki, S. Kubota, F. Hirose, B. Ahmmad	4. 巻 50
2. 論文標題 Oxygen vacancy mediated room-temperature ferromagnetism and band gap narrowing in DyFe _{0.5} Cr _{0.5} O ₃ nanoparticles	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Dalton Transactions	6. 最初と最後の頁 9519-9528
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1039/D1DT00438G	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 富田啓純、ジンナット アラ ベガム、イスマイル エム エム ラハマン、有馬 ポシールアハンマド	4. 巻 121
2. 論文標題 多孔性金属酸化物ナノ粒子の合成及び特性評価に関する研究	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 13-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 吉川雄貴、ピッラ アリフ、久保田 繁、廣瀬文彦、有馬ポシールアハンマド	4. 巻 121
2. 論文標題 La、Taドーブ型ビスマスフェライトの磁性に関する研究	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 39-42
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大野優弥、ピッラ アリフ、久保田 繁、廣瀬文彦、有馬ポシールアハンマド	4. 巻 121
2. 論文標題 ヒスチジン/CdSナノコンポジットの合成及び水の光分解による水素製造評価	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 12-16
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yoshida, K. Saito, M. Miura, K. Kanomata, B. Ahmmad, S. Kubota, F. Hirose	4. 巻 E104-C(7)
2. 論文標題 Room temperature atomic layer deposition of nano crystalline ZnO and its application for flexible electronics	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEICE Trans. Electron	6. 最初と最後の頁 未定
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1587/transele.2020ECP5034	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 F. Tojo, M. Ishizaki, S. Kubota, M. Kurihara, F. Hirose, B. Ahmmad	4. 巻 13
2. 論文標題 Histidine decorated nanoparticles of CdS for highly efficient H2 production via water splitting	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Energies	6. 最初と最後の頁 3738
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/en13143738	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Das, B. Ahmmad, M. A. Basith	4. 巻 10
2. 論文標題 Thermal stability of the crystallographic structure of nanocrystalline Nd _{0.7} Sr _{0.3} MnO ₃ manganite with enhanced magnetic properties	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 AIP advances	6. 最初と最後の頁 95135
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/5.0017299	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Y. Mori, K. Yoshida, K. Saito, M. Miura, K. Kanomata, B. Ahmmad, S. Kubota, F. Hirose	4. 巻 167(3)
2. 論文標題 Room-temperature atomic layer deposition of aluminum silicate and its application to Na- and K-ion sorption	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 137502
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/abb4ab	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 大野 優弥、東條 郁也、久保田 繁、廣瀬文彦、有馬 ポシールアハンマド	4. 巻 120(408)
2. 論文標題 有機分子/CdS ナノコンポジットの合成及び水の光分解による水素製造評価	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 48-51
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 A. Billah, A. I. Hossain, M. K. Roly, B. A. Arima	4. 巻 120(408)
2. 論文標題 Effect of Annealing Temperature on Magnetic Properties of LaFeO ₃	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 18-21
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 吉川 雄貴、久保田 直人、久保田 繁、 廣瀬 文彦、有馬 ポシールアハンマド	4. 巻 120(408)
2. 論文標題 金属ドープ型ピスマスフェライトの磁性に関する研究	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 電子情報通信学会技術研究報告	6. 最初と最後の頁 11-14
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 無
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 Areef Billah, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, and Bashir Ahmmad
2. 発表標題 Efficient H2 Production by CdS Nanocomposite
3. 学会等名 2021 The 4th International Symposium on Hydrogen Energy and Energy Technologies (HEET2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 有馬 ポシールアハンマド
2. 発表標題 水の光分解による水素製造技術等
3. 学会等名 令和3年度水素エネルギーセミナー (招待講演)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 有馬 ポシールアハンマド
2. 発表標題 太陽エネルギーからの直接水素製造
3. 学会等名 令和3年度産学交流夏季セミナー (招待講演)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 富田啓純、ジンナット アラ ベガム、イスマイル エム エム ラハマン、有馬 ポシールアハンマド
2. 発表標題 多孔性金属酸化物ナノ粒子の合成及び特性評価に関する研究
3. 学会等名 CPM研究会若手ミーティング
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉川雄貴、ピッラ アリフ、久保田 繁、廣瀬文彦、有馬ポシールアハンマド
2. 発表標題 La、Taドープ型ビスマスフェライトの磁性に関する研究
3. 学会等名 CPM研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 野優弥、ピッラ アリフ、久保田 繁、廣瀬文彦、有馬ポシールアハンマド
2. 発表標題 ヒスチジン/CdSナノコンポジットの合成及び水の光分解による水素製造評価
3. 学会等名 CPM研究会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 大野 優 弥、東條 郁也、久保田 繁、廣瀬文彦、有馬 ポシールアハンマド
2. 発表標題 有機分子/CdS ナノコンポジットの合成及び水の光分解による水素製造評価
3. 学会等名 CPM 研究会、オンラ イン会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 A. Billah , A. I. Hossain, M. K. Roly, B. A. Arima
2. 発表標題 Effect of Annealing Temperature on Magnetic Properties of LaFeO3
3. 学会等名 CPM 研究会、オンライン会議
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 吉川 雄貴、久保田 直人、久保田 繁、 廣瀬 文彦、有馬 ボシールアハンマド
2. 発表標題 金属ドープ型ピスマスフェライトの磁性に関する研究
3. 学会等名 CPM 研究会、オンライン会議
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

研究室ホームページ http://nanoenergy-lab.yz.yamagata-u.ac.jp Researchmap https://researchmap.jp/30596549/?lang=ja Orcid ID https://orcid.org/0000-0001-7748-9746 研究室ホームページ http://nanoenergy-lab.yz.yamagata-u.ac.jp Researchmap https://researchmap.jp/30596549/?lang=ja Orcid ID https://orcid.org/0000-0001-7748-9746
--

6. 研究組織		
氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8 . 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------