

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 14 日現在

機関番号：11501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2014～2015

課題番号：26810117

研究課題名(和文)水素製造用超高活性グラファイトシリカ・酸化チタン触媒の機構解明と人工合成

研究課題名(英文) Mechanism of photocatalytic hydrogen production over graphite silica/TiO₂ and their artificial synthesis

研究代表者

有馬 ポシールアハンマド (Arima, Bashir Ahmmad)

山形大学・理工学研究科・助教

研究者番号：30596549

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究はグラファイトシリカによるTiO₂の水素製造増大メカニズムの解明及び人口的ナノサイズのグラファイトシリカの合成について調べたものである。GSの粘土成分である天然トロマイト、セリサイト及び個相反応法を使って人口的に合成したナノコンポジットナノ粒子を用いて水素製造実験を行った。また、GSの水素製造増大へのpH及び光触媒のバンドギャップの影響について調べた。今回の研究では超音波照射を利用し、超微粒子ナノコンポジット合成に成功した。合成したナノ粒子は単結晶で平均サイズが11nmであり、酸素欠陥が少ないことが分かった。この方法は結晶成長及び光触媒合成に大きく貢献すると期待できる。

研究成果の概要(英文)：The mechanism of enhanced hydrogen production by GS over TiO₂ has been studied. Previous studies show that clay portion of GS contributes to hydrogen production. Therefore, we used several natural clays (e.g. dolomite, sericite) and synthesized sericite to observe their effect on hydrogen production over TiO₂. We also studied the effect of pH and the bandgaps of photocatalysts on hydrogen production over GS/TiO₂. It is found that that pH or bandgap has no effect on hydrogen production over GS/TiO₂. Moreover, we developed a new method for the fabrication of ultrafine nanoparticles of metal oxides. The average size of the nanoparticles is found to be 11nm with reduced oxygen vacancies in the crystal. The nanomaterials are potential for application in catalysis, sensor, electromagnetism and other optoelectronic devices.

研究分野：材料化学

キーワード：グラファイトシリカ TiO₂ 水素製造

1. 研究開始当初の背景

クリーンエネルギー源として期待されている水素が、水素燃料電池自動車用途への期待から注目を集めている。様々な水素製造方法の中、水の光分解は最もクリーンな手法である。現在国内外で水分解から水素製造に関する研究が盛んに行われており、様々な新規の光触媒材料が発表されているが、すべての光触媒の水素発生量を向上させるために必ず助触媒(例、白金や金)を担持する必要がある。しかし、白金や金は非常に高価であるため、実用化を考えて、より安価な助触媒の開発が求められている。天然鉱物の一種であるグラファイトシリカ(Graphite Silica, GS)は北海道の南、上ノ国町で採掘される天然鉱物でありGSは常温でも遠赤外線を強力に放射するという優れた特性をもつ。炭素、シリカ(SiO₂)、粘土などの金属酸化物から成るGSは岩盤浴を中心にさまざまな分野で高い関心を集めている。以前の研究では天然GSを使用してTiO₂の水素発生量を約100倍向上することを報告した[1, 2]。小さな比表面積を持ちながらGSの水素発生量がPtの約3分の1であるが、価格の面ではPtと比べて1万分の1である。しかし、GSの水素発生増大メカニズムの完全解明ができていない。メカニズム解明ができればさらに水素製造の向上ができ、Ptの代わりに助触媒になると期待できる。

2. 研究の目的

以前我々が提案したメカニズムによると、水溶液中でGSの粘土成分などに含まれる金属陽イオンと水素イオンが交換され、GSに水素イオンが濃縮される。イオン交換に伴い、GS表面に変化が起こりTiO₂とGSが凝集し、GSに保持されている水素イオンがTiO₂の励起電子を受け取り易くなるため、水素発生量が向上すると考えられる。一見、GSのこのメカニズムが完全解明されていると思われるが、いくつかの不可解な点が残されている。そのため、水素製造の向上のためにメカニズムの完全解明が必要である。また、人工的にナノサイズで細孔のGS(あるいはGSの粘土成分と似たような金属酸化物ナノ材料)の作製ができれば助触媒として水素発生増大がさらに向上されると期待できる。今回の研究では助触媒として天然GSの異例な効果メカニズムを解明すると共に人工的にポーラスナノGSの作製を狙うものである。

3. 研究の方法

天然ドロマイトあるいはセリサイトとTiO₂を水とエタノールの混合溶液に分散し光照射した。発生した水素ガスをシリンジで取り出してガスクロで測定した。また、GS及びTiO₂を水とエタノールの混合溶液TiO₂の代わりにZnO及びGSを分散し、pH調整後光照射により水素製造量を測定し、可視光応答光触媒として水熱法でZnIn₂S₄を合成した。ま

た、固相反応(solid state reaction method)[3]によるドーブ型ビスマスフェライトのナノ材料を合成した。原料金属酸化物をよく混ぜて700で2時間焼成した。得られた粉末を高圧力でプレート状にし、850で4時間焼成し、再び粉末にした。ナノ粒子の合成のために上記の粉末をプロパノールに分散し、1時間超音波照射した。作製した材料の結晶構造はXRD、組成分析はXPS、表面分析はSEM、TEM、紫外可視吸光スペクトルは分光光度計、水素製造量の測定はガスクロマトグラフィーを用いて評価を行った。

4. 研究成果

以前の実験結果ではイオン交換に伴い、GS表面の変化が起こりTiO₂とGSが凝集し、GSに保持されている水素イオンがTiO₂の励起電子を受け取り易くなるため、水素発生量が向上すると考えた[2]。この理論により同じく陽イオン交換ができる通常天然粘土を用いれば水素発生が増大されると予想できたが、今回の実験では天然ドロマイト(Dolomite)あるいは天然セリサイト(Sericite)及びTiO₂の混合物を用いて水素製造実験を行った。実験結果は図1aに示す。しかし、粘土物であるドロマイトもセリサイトもTiO₂からの水素発生増大への貢献が見られなかった。さらに、固相反応法を使って人工的セリサイトを合成し、上記と同様の実験を行った。人工的に合成したセリサイトからも水素発生増大が見られなかった。この結果から粘土成分はGSに含まれた状態のみ水素増大に貢献すると分かった。

TiO₂の励起電子によるGSに濃縮された水素イオンの還元が水素発生の原因であればZnO, CdS等からの励起電子による同じ水素発生効果が見られるはずである。今回の研究では紫外線応答型半導体光触媒(ZnO, ZnS, In₂O₃)及び可視光応答型半導体光触媒(TaON, CdS, Fe₂O₃@TiO₂, ZnIn₂S₄等)とGSを用いて同様の実験を行ったところ水素製造増大が見られなかった。この結果から光触媒半導体のバンドギャップも水素製造増大に影響がないと分かった。

GSの水素製造増大にpHの影響が大きいと思われたがpH調整した実験結果は図1に示す。実験方法として、TiO₂及びGSをアルコール溶液に分散し塩酸あるいはアンモニア溶液でpHを調整し、上記と同様の実験を行った。自然pH(= ~6.5)の時水素製造量は最も大きかったが、そのpHの以下あるいは以上では水素製造は減少することが分かった。しかし、ほぼ同じバンドギャップを持つ半導体光触媒ZnOを用いて同様の実験を行ったとき、どのpHでも水素発生が見られなかった。さらに、粘土であるドロマイトあるいはセリサイトとTiO₂の混合物の場合もpH調整し実験を行った。しかし、どのpHでも水素製造増大が見られなかった。この結果からTiO₂+GSの場合pH=6.5は最適であるが、その他の触媒

にはこの条件は適用しないことが分かった。その理由はまだ分かってないが pH やバンドギャップ以外の特性をもとにしてさらに研究する必要がある。

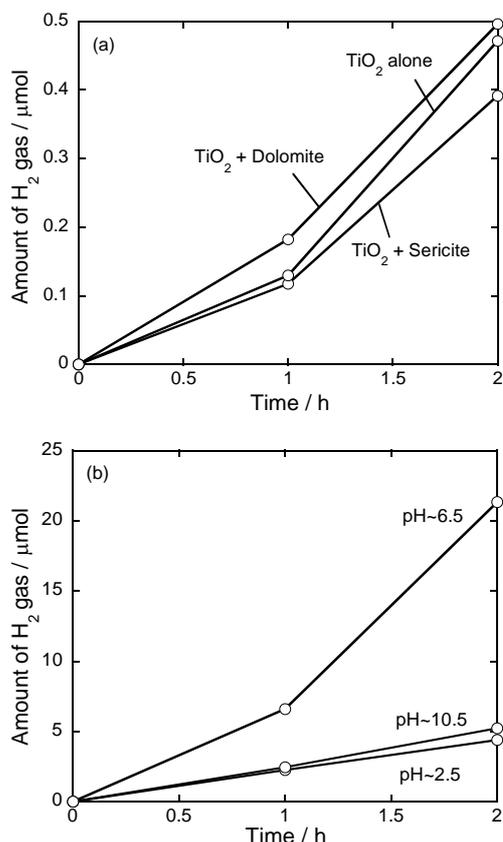


図1 (a) TiO₂, TiO₂+ドロマイト、TiO₂+セリサイトからの水素製造量の比較; (b) pH による TiO₂+GS からの水素製造量の変化。

これまでの実験結果を考察すると GS は TiO₂ 以外の半導体光触媒の水素製造量を増大しないことが分かった。つまり、TiO₂ しか持たない特徴が存在する可能性があると思われる。それは、TiO₂ にしか見られない超親水性 (Superhydrophilicity) ではないかと考えられる。TiO₂ の超親水性と GS の成分との相互作用について調べる必要があると思う。しかし、GS は天然物であり約 10 種類の金属酸化物が含まれているので、TiO₂ の超親水性ととの関係を探るためにはさらに研究が必要と考えられる。

引用文献

- [1] M. Ikeda, Y. Kusumoto, Y. Yakushijin, S. Somekawa, P. Ngweniform, B. Ahmmad, Catal. Commun., 8 (2007)1943.
- [2] M. Ikeda, Y. Kusumoto, S. Somekawa, P. Ngweniform, B. Ahmmad, J. Photochem. Photobiol. A Chem., 184 (2006) 306.
- [3] F. Arfat, African Physical Review, vol. 3 (2009)29.

5. 主な発表論文等

(雑誌論文)(計6件)

1. B. Ahmmad, K. Kanomata, K. Koike, S. Kubota, H. Kato, F. Hirose, A. Billah, M. A. Jalil and M. A. Basith, "Large difference between the magnetic properties of Ba and Ti co-doped BiFeO₃ bulk materials and their corresponding nanoparticles prepared by ultrasonication", Journal of Physics D: Applied Physics, (査読有) vol.-49, p.265003 (2016). DOI: 10.1088/0022-3727/49/26/265003
2. B. Ahmmad, M. Islam, A. Billah, M. Basith, "Anomalous coercivity enhancement with temperature and tunable exchange bias in Gd and Ti co-doped BiFeO₃ multiferroics" Journal of Physics D: Applied Physics, (査読有) vol.-49, p. 095001 (2016). DOI:10.1088/0022-3727/49/9/095001
3. M. Hasan, M. A. Hakim, M. A. Basith, M. S. Hossain, B. Ahmmad, M. A. Zubair, A. Hossain and M. F. Islam, "Size dependent magnetic and electrical properties of Ba-doped nanocrystalline BiFeO₃", AIP Advances, (査読有), vol.-6, p.-035314 (2016). DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.4944817
4. M. A. Basith, F. A. Khan, B. Ahmmad, S. Kubota, F. Hirose, D.-T. Ngo, Q.-H. Tran, and K. Molhave, "Tunable exchange bias effect in magnetic Bi_{0.9}Gd_{0.1}Fe_{0.9}Ti_{0.1}O₃ nanoparticles at temperatures up to 250 K", Journal of Applied Physics, (査読有) vol. 118, p. 023901 (2015). DOI: http://dx.doi.org/10.1063/1.4926424
5. B. Ahmmad, M.A. Basith, K. Koike, S. Kubota, and F. Hirose, "Synthesis of metal doped BiFeO₃ nanoparticles and their dielectric and magnetic properties", Advanced Materials Research, (査読有), vol. 1101, p. 187-191(2015). DOI:10.4028/www.scientific.net/AMR.1101.187
6. M. Muruganandham, R. P. S. Suri, M. S. M. Abdel Wahed, M. Sillanpää, J. J. Wu, B. Ahmmad, "Synthesis, characterization of gallium oxyhydroxide (α-GaOOH) self-assembly and its application in removal of perfluorinated compounds", Journal of Nanoscience and Nanotechnology, (査読有), vol. 15, p. 6524-6532 (2015). DOI:10.1166/jnn.2015.10716

〔学会発表〕(計 7 件)

1. B. Ahmmad, K. Kanomata, M.A. Basith, S. Kubota, F. Hirose, “Fabrication of 1D or 2D nanostructured TiO₂ and ZnO thin films for solar energy devices”, 16th Asian Chemical Congress (16ACC), Dhaka, Bangladesh (2016 年 3 月 18 日). (招待講演).
2. M. A. Basith, A. Billah, B. Ahmmad, Preparation of Gd and Ti co-doped BiFeO₃ multiferroic nanoparticles by ultrasonication of their bulk powder materials”, 16th Asian Chemical Congress (16ACC), Dhaka, Bangladesh (2016 年 3 月 17 日).
3. M. A. Jalil, M. A. Basith and B. Ahmmad, “Multiferroic properties of Ba and Ti co-doped BiFeO₃ nanoparticles”, International Conference on Physics, Dhaka, Bangladesh (2016 年 3 月 11 日).
4. M. A. Basith, A. Billah, Z. Islam, B. Ahmmad, “Enhanced coercivity and tunable exchange bias in Gd and Ti co-doped BiFeO₃ multiferroics,” 13th Joint MMM-Intermag 2016, San Diego, USA (2016 年 1 月 11 日).
5. A. Billah, S. H. Firoz, B. Ahmmad, M. A. Basith, “Multiferroic properties of Li doped BiFeO₃ nanoparticles prepared by ultrasonication”, 2nd International Bose Conference, Dhaka, Bangladesh, (2015 年 12 月 3 日).
6. 有馬 ボシールアハンマド, 「超音波を利用したドーブ型ビスマスフェライトのナノ粒子の合成及び磁化特性に関する研究」第 66 回コロイド及び界面化学討論会、鹿児島大学郡元キャンパス(2015 年 9 月 11 日). (依頼講演).
7. B. Ahmmad, “Synthesis of Ba/Gd and Ti co-doped BiFeO₃ nanoparticles and their dielectric and magnetic properties”, World Congress and Expo on Nanotechnology and Material Science, Dubai, UAE, (2015 年 4 月 14 日), (招待講演).

〔その他〕

ホームページ等

http://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/html/10000575_ja.html

6. 研究組織

(1)研究代表者

有馬 ボシールアハンマド (ARIMA, Bashir Ahmmad)

山形大学・大学院理工学研究科・助教

研究者番号：30596549

(2)研究分担者

なし ()

研究者番号：

(3)連携研究者

廣瀬 文彦 (HIROSE, Fumihiko)

山形大学・大学院理工学研究科・教授

研究者番号：50372339