

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 2 年 6 月 9 日現在

機関番号：11501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K06011

研究課題名(和文) バイオ分子、グラファイトシリカと酸化チタンを用いた水素製造システムの開発と機構解明

研究課題名(英文) Bio-assisted nanophotocatalysis for solar-hydrogen

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、無機化合物・バイオ分子のナノコンポジットの合成及び水分解から水素製造機構解明及び高効率な水素製造システムの開発を目的とした。まずは、グラファイトシリカ(GS)及びTiO₂混合物の水素製造量にバイオ分子であるバクテリアロドプシ(bR)の効果について調べた。bR、GSとTiO₂を用いて水素製造の実験結果から我々が以前提案したGSによるTiO₂の水素製造増大の機構を裏付けることができた。また、バイオ分子を含めたCdSナノコンポジットの合成に成功し、通常のCdSより水素発生量は約18倍の増加に成功した。粒子サイズが小さくなり、比表面積が大きくなったことで水素発生量が増加したと考えられる。

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・無機化合物を用いて水分解から水素製造機構解明した。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、バイオ分子・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20倍の増加に成功した。試料合成の最適条件を設定し、さらなる増加が見込まれる。これにより、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。

研究成果の概要(英文)：This research is aimed to synthesize biomolecule / inorganic nanocomposites for the development of a highly efficient H₂ production system via water splitting. In the first part, the effect of bacteriorhodopsin (bR) on the photocatalytic hydrogen production over GS/TiO₂ has been investigated. The obtained experimental results supported our previously reported mechanism of the H₂ output over GS/TiO₂. In the second part, biomolecule decorated CdS nanocomposite by solvothermal method. The as-synthesized CdS nanocomposite showed about 18 times higher activity compared to pure CdS in terms of H₂ production via water splitting. Improved activity may be attributed to the increased specific surface area of the nanocomposite. These results indicate that nanocomposite of biomolecule/ inorganic compound could be a promising candidate for solar H₂ production via water splitting.

研究分野：無機工業材料

キーワード：光触媒 水素製造 ナノコンポジット

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

クリーンエネルギーとして期待されている水素の光触媒製造法では発生量を増加させるために必ず助触媒(例、白金や金)が必要がある。しかし、白金や金は非常に高価であるため、より安価な助触媒の開発が求められる。我々は天然鉱物の一種であるグラファイトシリカ(GS)を使用して、TiO₂ 単独の場合と比べて水・アルコール混合液から水素発生量を約 100 倍の増加に成功し、水素製造増大の機構を解明した。水溶液中の H⁺イオンと GS の粘土成分などに含まれる金属陽イオンが交換され、GS に H⁺が濃縮される。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 H⁺が TiO₂ の励起電子を受け取り易くなるため、水素発生量が増加すると分かった。他方で、高度好塩菌 *Halobacterium Salinarum* の細胞膜に発現するバクテリオロドプシン(bacteriorhodopsin, bR) はタンパク質であり、光駆動プロトンポンプとしてエネルギー変換を行うとされている。TiO₂ 及び bR を用いて水素製造の研究について報告はあるが、水素発生量は少ない。水素製造の実現のために水素発生量の増加が必要である。

2. 研究の目的

TiO₂ による水の光分解に用いる安価な助触媒として天然鉱物のグラファイトシリカ(GS)の効果を調べてきた結果、GS 中に溶液からのプロトン(H⁺)が濃縮され、TiO₂ からの励起電子に還元されやすくなる事を明らかにしている。他方で、バクテリオロドプシン(bR)はバイオ分子(タンパク質)であり、色素と同様に可視光を吸収し電子の励起及びプロトンポンプとしてエネルギー変換ができると報告されている。本研究では H⁺に関してお互い逆の働きをする、すなわち GS は H⁺を濃縮する、bR は H⁺を吐き出す効果と bR の可視光応答効果を利用し、高効率型水素発生システムの検索をする。さらに、巨大な表面積を持つ半導体光触媒(TiO₂, CdS 等)を合成し、バイオ分子の添加により水素発生量の巨大化を狙う。水素製造を題材に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を生み出す。

3. 研究の方法

バクテリアロドプシン(bR)は電気通信大学岡田研究室で合成されたものを使用した。bR、TiO₂、GS を溶液中に攪拌し、bR の吸着を行った。bR の吸着量を調べるために分光光度計を使用した。また、FT-IR を用いて bR の吸着状態について調べた。bR、GS、TiO₂ との相互作用、電子移動及び触媒機構を解明のために蛍光分光光度計を利用し電荷分離について調べた。また、水熱法を利用し、半導体ナノ光触媒を合成した。具体的に、原料試薬品(金属の硝酸塩、塩化物など)と界面活性剤などの混合物を水熱容器に入れて低温で加熱した。作製した試料を XRD, SEM, XPS, 分光光度計などを利用し、分析測定を行った。

水素製造評価の為に白金を担持したバイオ分子・光触媒を水・アルコールの混合液あるいは電解液(水・0.1M Na₂S+0.1M Na₂SO₃)に分散し、攪拌しながら Xe ランプで光照射した。発生ガスの量はガスクロで測定した。

4. 研究成果

まずは、ボールミルを使って GS の微粒化により水素製造増大への影響について調べた。

図 1a には水素製造への GS のミリング時間の影響を示している。ミリング時間を増やすと共に水素発生量が増加する事が分かる。これは、ミリングによって GS の微粒化によって比表面積が増加し、より多くの H⁺イオンが濃縮されたので水素発生量が増加したと思われる。次は、GS/TiO₂ からの水素製造に及ぼすバイオ分子であるバイオ分子 bR の効果について調べた。GS/TiO₂ 及び GS/bR/TiO₂ からの水素発生量の結果を図 1b に示した。bR を加えることで水素発生量が減少する事が分かった。その理由は次にのように説明できる：GS により TiO₂ の水素製造増大の機構を参考にすると、水素製造増大に GS と TiO₂ がお互い接触する必要がある。しかし、bR を加えると bR は -COOH 基を利用し、TiO₂ と強く結合する事で、GS との接触が出来なくなる。この結果によって我々が以前提案した GS による TiO₂ の水素製造増大の機構を裏付けることができた。

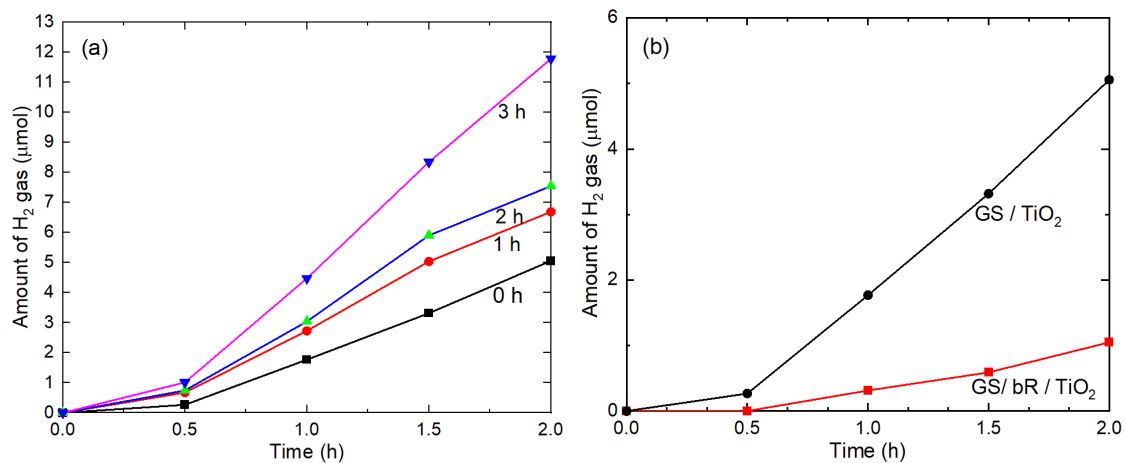


図 1: (a) GS/TiO₂ からの水素発生量へのミリング時間の影響； (b) GS/TiO₂, GS/bR/TiO₂ からの水素製造実験の結果。

次は、水熱合成法を利用してバイオ分子・CdS ナノ光触媒 (ナノコンポジット) を合成し、水分解から水素製造の評価した。0.3wt%Pt 担持 (水・アルコール混合液を使用) した CdS 試料からの水素発生量の結果を図 2a に示す。バイオ分子添加した試料からの水素発生量はバイオ分子添加してない試料より約 18 倍高いことが分かる。Pt の担持の際 NaOH 溶液を利用した場合、バイオ分子・CdS ナノコンポジットからの水素製造の結果を図 2b に示す。また、試料合成の際、水の代わりに水とエチレングリコール (EG) の混合液を使用して合成した試料からの水素発生量の結果も図 2b に表す。EG 量を増やす (EG50+H, EG75+H,

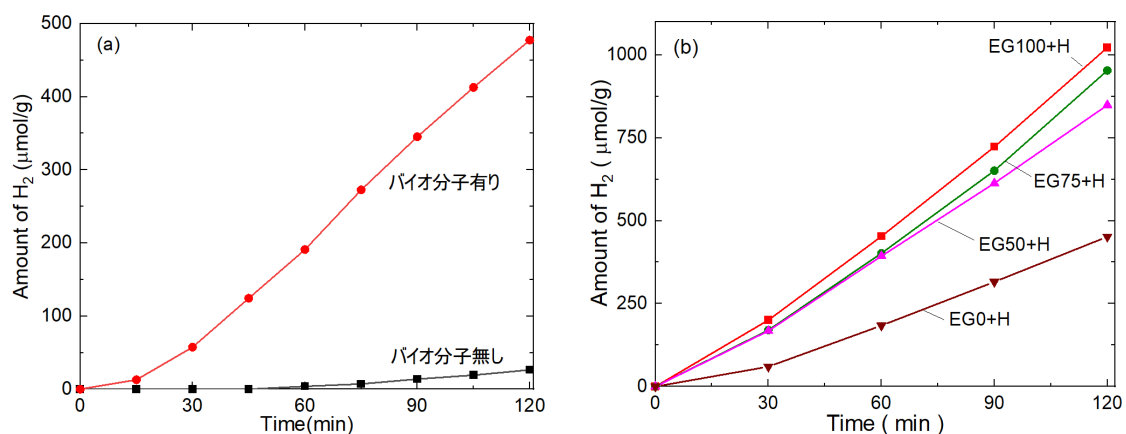


図 2: (a) バイオ分子・CdS ナノコンポジットからの水素発生量の比較；(b) 水素発生量へ

のナノコンポジット合成の際 EG 量の影響。

EG100+H) と水素発生量も増える事が分かる。100%EG を使用した時 (EG100+H) 水素発生量が最も高いことが分かる。これは、試料の微量化による比表面積の増加による結果であると思われる。

最後に、助触媒 Pt の担持量を 4 wt% 調整し、水素製造評価を行った。合成溶液として水 (バイオ分子有り無し) と合成溶液としてエチレングリコール (バイオ分子有り無し) を使用して合成したナノコンポジットからの水素発生量の比較結果を図 3 に示す。これら結果からエチレングリコールのみを合成溶液として使用したバイオ分子・CdS ナノテクノロジーからの水素製造量が最も高いことが分かる。エチレングリコールを

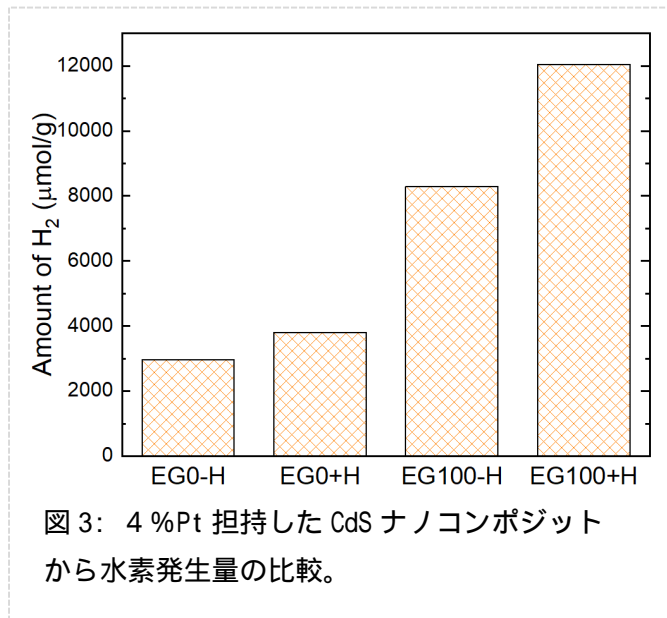


図 3: 4 %Pt 担持した CdS ナノコンポジットから水素発生量の比較。

溶媒として用いたことによる CdS の微小化に伴う比表面積の増加、バイオ分子による正孔の回収によって水素製造量が増加したものであると考える。

また、CdS 調製の際に用いる硝酸カドミウム四水和物に対するチオ尿素の比率を変えて各試料の調製を行い、水素発生量への影響について調べた。CdS の Cd:S を 1:1, 1:2, 1:3, 1:4 と 1:5 に変更させて試料の合成を行った。図 4 では 2 時間可視光照射中での Cd:S= 1:3 及び 1:1 からの水素発生量を示す。Cd:S を 1:1 で作製した試料からの水素発生量は 1:3 で作製した試料より約 2 倍である事が分かる。XRD の結果から 1:1 で作製した試料の結晶性が高い事が分かったので、水素発生量への試料の結晶性の影響が大きい事が分かった。これらの結果よりバイオ分子添加した CdS ナノコンポジットは水素製造への応用が期待できると言える。

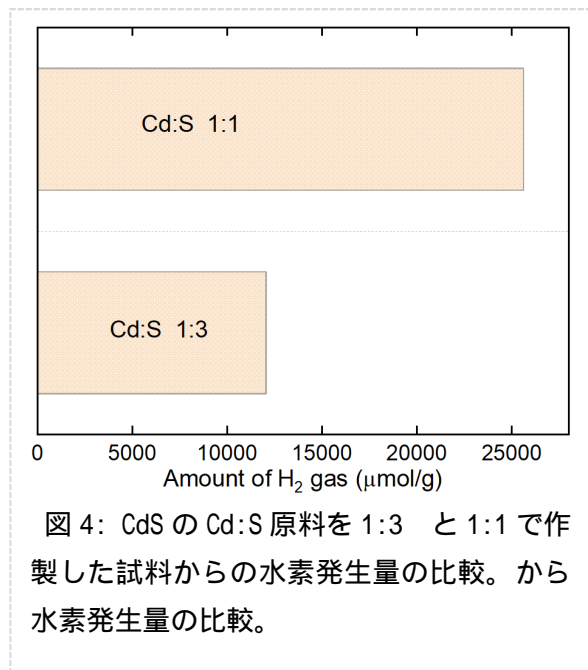


図 4: CdS の Cd:S 原料を 1:3 と 1:1 で作製した試料からの水素発生量の比較。から水素発生量の比較。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計13件（うち査読付論文 3件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 東條郁也・久保田繁・廣瀬文彦・有馬ボシールアハンマド	4. 巻 119
2. 論文標題 バイオ分子/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 2020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 19-23
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 間井寛人・東條郁也・久保田 繁・廣瀬文彦・有馬ボシールアハンマド	4. 巻 119
2. 論文標題 ヒスチジン添加したCdS@TiO ₂ コアシェル型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 2020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 25-28
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 鈴木拓馬・吉田一樹・鹿又健作・三浦正範・有馬 ボシール アハンマド・久保田 繁・廣瀬文彦	4. 巻 119
2. 論文標題 酸化亜鉛コーティングをした色素増感太陽電池の試作と評価	5. 発行年 2020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 29-31
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 Bashir Ahmmad Arima, Shigeru Kubota, Yoshiko Okada, Fumihiko Hirose	4. 巻 118
2. 論文標題 Effects of carbon materials and bacteriorhodopsin on photocatalytic hydrogen production over TiO ₂	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEICE tech. Rep	6. 最初と最後の頁 19-22
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 オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

1. 著者名 Mizuno Kosuke, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose, Bashir Ahmmad Arima	4. 巻 118
2. 論文標題 Synthesis and magnetic properties of Pr, Gd co-doped bismuth ferrite	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 IEICE tech. Rep	6. 最初と最後の頁 15-17
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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 野口雄祐, 森義晴, 吉田一樹, 鹿又健作, 三浦正範, 有馬 ポシール アハンマド, 廣瀬文彦	4. 巻 118
2. 論文標題 色素増感太陽電池の表面修飾による高効率化	5. 発行年 2019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 27-31
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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 木幡優弥, 三浦正範, 鹿又健作, 久保田 繁, 廣瀬文彦, 有馬 ポシール アハンマド	4. 巻 118
2. 論文標題 フォト電極修飾によるCdS量子ドット太陽電池の効率向上に関する研究	5. 発行年 2018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 31-33
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 オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 K. Tokoro, S. Saito, K. Kanomata, M. Miura, B. Ahmmad, Shigeru Kubota, F. Hirose	4. 巻 E101-C(5)
2. 論文標題 Room-temperature atomic layer deposition of SnO ₂ using tetramethyltin and its application to TFT fabrication	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IEICE Transactions	6. 最初と最後の頁 317-322
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1587/transele.E101.C.317	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 有馬 ポシールアハンマド、鹿又健作、久保田繁、廣瀬文彦	4. 巻 118
2. 論文標題 光合成モデルシステムを用いた水素製造に関する研究	5. 発行年 2018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 25-28
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 木幡優弥、三浦 正範、鹿又健作、久保田繁、廣瀬文彦、有馬ポシールアハンマド	4. 巻 117
2. 論文標題 金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴による量子ドット増感太陽電池の効率向上に関する研究	5. 発行年 2017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 101-105
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 今井 貴大、三浦 正範、鹿又健作、有馬ポシールアハンマド、久保田繁、廣瀬文彦	4. 巻 117
2. 論文標題 ゼオライト修飾光電極を用いた色素増感太陽電池の試作と評価	5. 発行年 2017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 95-98
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 Takahiro Imai, Yoshiharu Mori, Kensaku Kanomata, Masanori Miura, Bashir Ahmmad, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose	4. 巻 36
2. 論文標題 Room-Temperature Atomic Layer Deposition of Aluminum Silicate and its Application in Dye sensitized Solar Cells	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films	6. 最初と最後の頁 01A106
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1116/1.5002716	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 Mohammed Basith, M A Islam, Bashir Ahmmad, Md Sarowar Hossain, Kristian Molhave	4. 巻 4
2. 論文標題 Preparation of high crystalline nanoparticles of rare-earth based complex perovskites and comparison of their structural and magnetic properties with bulk counterparts	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Materials Research Express	6. 最初と最後の頁 75012
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa769e	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 -

〔学会発表〕 計12件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件)

1. 発表者名 F. Tojo, S. Kubota, F. Hirose, B. Ahmmad
2. 発表標題 Biomolecule decorated nanoparticles of CdS photocatalyst for highly efficient hydrogen production via water splitting
3. 学会等名 The 7th International Conference on Smart Systems Engineering 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Mai, F. Tojo, S. Kubota, F. Hirose, B. Ahmmad
2. 発表標題 Histidine decorated CdS@TiO ₂ core-shell nanocomposites photocatalyst for hydrogen production via water splitting
3. 学会等名 The 7th International Conference on Smart Systems Engineering 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 B. A. Arima, F. Tojo, H. Mai
2. 発表標題 Biomolecule impregnated nano-photocatalysts for hydrogen production
3. 学会等名 Joint Meeting of the Tohoku Area Chemistry Societies/Symposium for Young Researchers (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 B. Ahmmad, F. Tojo, S. Kubota, F. Hirose
2. 発表標題 Histidine decorated nanoparticles of cadmium sulfide for highly efficient hydrogen production via water splitting
3. 学会等名 7th International Conference on Semiconductor Photochemistry (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 有馬 ボシールアハンマド、岡田佳子、久保田繁、廣瀬文彦
2. 発表標題 TiO ₂ 光触媒による水素発生に及ぼすカーボン材料及びバクテリアロドプシンの効果
3. 学会等名 電子情報通信学会CPM研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 水野浩輔、久保田繁、廣瀬文彦、有馬 ボシールアハンマド
2. 発表標題 Pr, Gd共添加ビスマスフェライトの合成及び磁化特性評価
3. 学会等名 電子情報通信学会CPM研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 野口雄祐、森義晴、吉田一樹、鹿又健作、三浦正範、有馬 ボシール アハンマド、廣瀬文彦
2. 発表標題 色素増感太陽電池の表面修飾による高効率化
3. 学会等名 電子情報通信学会CPM研究会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 B. Ahmmad, K. Kanomata, S. Kubota, F. Hirose
2. 発表標題 Effect of graphite silica or carbon nanotube on the photocatalytic hydrogen production over TiO ₂
3. 学会等名 The 1st International Symposium on Hydrogen Energy and Energy Technologies (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木幡優弥、三浦正範、鹿又健作、久保田 繁、廣瀬文彦、有馬 ボシール アハンマド
2. 発表標題 フォト電極修飾によるCdS量子ドット太陽電池の効率向上に関する研究
3. 学会等名 電子情報通信学会CPM研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 有馬 ボシールアハンマド
2. 発表標題 光合成モデルシステム及び光触媒を用いた水素製造に関する研究
3. 学会等名 無機化学セミナーin岡山 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Bashir Ahmmad Arima, Kensaku Kanomata, Shigeru Kubota, Fumihiko Hirose
2. 発表標題 Hydrogen Production Using Artificial Photosynthesis System
3. 学会等名 電子情報通信学会電子デバイス研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 木幡優弥、三浦 正範、鹿又健作、久保田繁、廣瀬文彦、有馬ボシールアハンマド
2. 発表標題 金ナノ粒子の局在表面プラズモン共鳴による量子ドット増感太陽電池の効率向上に関する研究
3. 学会等名 電子情報通信学会電子部品・材料研究会
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>Nano Energy Lab http://nanoenergy-lab.yz.yamagata-u.ac.jp http://yudb.kj.yamagata-u.ac.jp/html/100000575_ja.html</p>
--

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