

■受領No.1387

バイオ分子による CdS 光触媒の水素製造増大及び 光腐食防止の機構解明

代表研究者

有馬 ボシールアハンマド
山形大学大学院理工学研究科 准教授

Mechanistic studies of hydrogen production over biomolecule decorated CdS nanoparticles

Principal Researcher

Arima Bashir Ahmmad,

Graduate School of Science and Engineering, Yamagata University, Associate Professor

純粋な硫化カドミウム(CdS)およびバイオ分子(ヒスチジン)を装飾した硫化カドミウム(CdS)ナノコンポジットを水熱合成法またはソルボサーマル法によって合成した。原料比率・白金担持量・ヒスチジン量の最適化による、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。ヒスチジンを 1.0 mmol 添加した CdS ナノコンポジットが 21.35 mmol/g/h と最高水素発生量となり、ヒスチジンを添加していない CdS の 26 倍の水素発生量となった。これらの結果に基づいてヒスチジンによる CdS の水素製造増大の機構について考察した。

Bio molecule (Histidine) embedded cadmium sulfide (CdS) nanocomposites were prepared by the solvothermal method. Optimization of Pt deposition indicated that 5.5 wt% of Pt deposition on CdS nanocomposite produces the highest amount of H₂ gas. Moreover, the contents of histidine in CdS were changed from 0.0 to 2.5 mmol, and the result shows that CdS nanocomposite with 1 mmol of histidine has the highest rate of hydrogen production (21.35 mmol/g/h). This is one of the highest rates of hydrogen production under visible light irradiation. Based on these results, a plausible mechanism of the enhanced hydrogen production was proposed.

1. 研究内容

バイオ分子(ヒスチジン)の添加による硫化カドミウム(CdS)の合成条件の最適化及び水素製造増大の原理を調べるために下記の実験を行った。

a. 原料比率変化による CdS の合成及び調査

原料の比率を変えて合成した各 CdS ナノコンポジットの形態と粒径の調査を電子顕微鏡 (SEM) によって調査を行った。粒子サイズへの CdS 原料の比率の大きな影響が見られなかった。CdS-1:1 試料の SEM 写真を図 1 に示す。平均粒径は 105 nm である。また、各資料の光吸収スペクトルを測

定した結果(データは示さない)から光吸収波長の範囲にほとんど変化がない事が分かった。

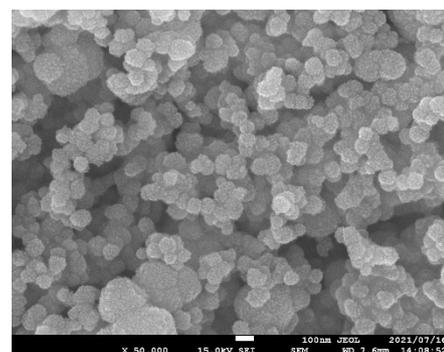


Fig. 1 : FE-SEM image of CdS-1:1.

合成時における CdS の原料比率の変化による水素製造性能への影響調査の結果を Fig.2 に示す。全てのサンプルの白金担持条件は、白金の CdS に対する質量比が 0.3wt%、白金堆積時間は 30 分間である。結果として、 Cd^{2+} と S^{2-} の原料比率が低いサンプル (CdS-1:1)ほど水素製造能力が高いことが分かった。

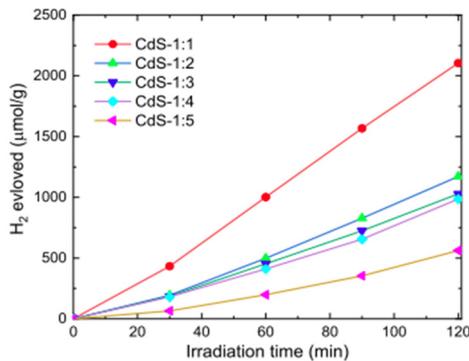


Fig. 2 : Hydrogen evolution from different CdS samples with different molar ratios of S^{2-} to Cd^{2+} (Pt 0.3 wt%, histidine 1.5 mmol).

b. 白金担持量変化による水素製造量への影響

白金担持量を CdS の質量比で 0.3wt% から 7.5wt% まで変化させた場合の水素製造量への影響調査の結果を Fig.3 に示す。白金担持量が 5.5wt% の CdS が最も水素製造能力が高くなり水素発生量は 33.2 mmol/g であった。これは、助触媒白金が増加したことにより、電荷分離が向上し CdS 表面への電荷到達が増加したことで、活性反応サイトの増加に繋がり水素製造量が増加したと考えられる。また、白金担持量を 5.5wt% 以上に増やしたところ水素発生量が減少したことから、過度な助触媒の担持は半導体本体の光吸収を抑制する原因になることが考えられる。

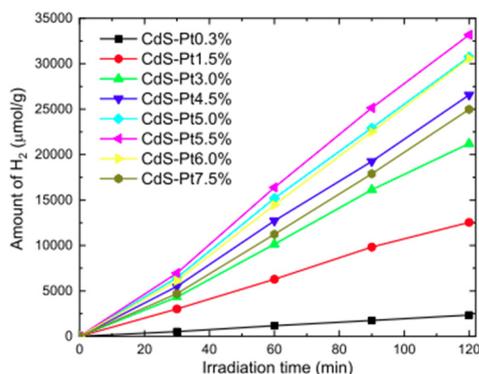


Fig.3: H₂ production with different wt% of Pt deposition on CdS nanocomposite (Cd^{2+} : S^{2-} = 1:1, histidine 1.5 mmol).

c. バイオ分子量変化による水素製造量への影響

バイオ分子 (ヒスチジン) 量を変えて CdS ナノコンポジットを合成した。CdS 合成時におけるヒスチジンの添加量の変化による水素製造量への影響調査の結果を Fig.4 に示す。可視光を照射し、30 分ごとにサンプリングし、計 2 時間の水素製造量評価を行った。結果として、ヒスチジンを 1.0mmol 添加した CdS が 42.7 mmol/g と最高水素発生量となった。また、ヒスチジン添加による CdS 試料の光照射による安定性の調査を行った (データは示さない) 結果、CdS へのバイオ分子の添加は水素製造における光腐食の抑制に有効であることが分かった。

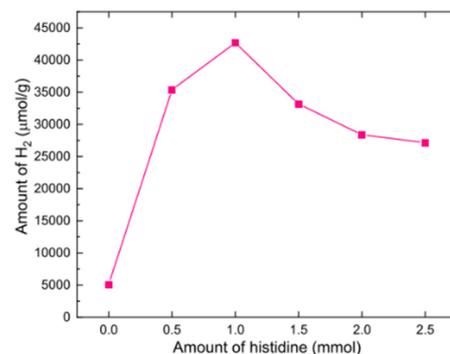


Fig. 4 : Dependence of H₂ generation on the content of histidine in CdS nanocomposites (Cd^{2+} : S^{2-} = 1:1, Pt 5.5 wt%, light irradiation time 2h).

d. 水素製造増大の原理

ヒスチジンの濃度を変化させて合成した CdS の形態および粒径の変化を調査した結果、ヒスチジンを添加した CdS の粒径が減少した事が分かった (データは示さない)。また、吸光度スペクトルの結果から波長領域 ca.550nm 付近においてバイオ分子を添加した CdS の光吸収が増加した事が分かった (データは示さない)。

これらの結果から、CdS への有機分子の添加は、光触媒効果を促進し、光腐食を抑制する効果があると結論づけられる。バイオ分子による相乗効果の詳細は未解明であるが、Fig.5 に示すヒスチジンによる電荷分離の観点から説明することが可能である。ヒスチジンは分子構造に安定性のある芳香環から成るイミダゾール基を持つ。この観点から、ヒスチジンが CdS 粒子の形成過程において、CdS 粒子間に組み込まれる。そして、この芳香環の電

子雲とアミノ基の孤立電子対が、光触媒効果の過程で正孔と反応することで電荷分離を促進すると考えた。また、CdSの光腐食は、励起子の正孔による自己酸化が原因である。それゆえに、芳香環が正孔と反応したことで光腐食が減少したと考えられる。しかしながら、これらの詳細は明らかでないため更なる調査が求められる。

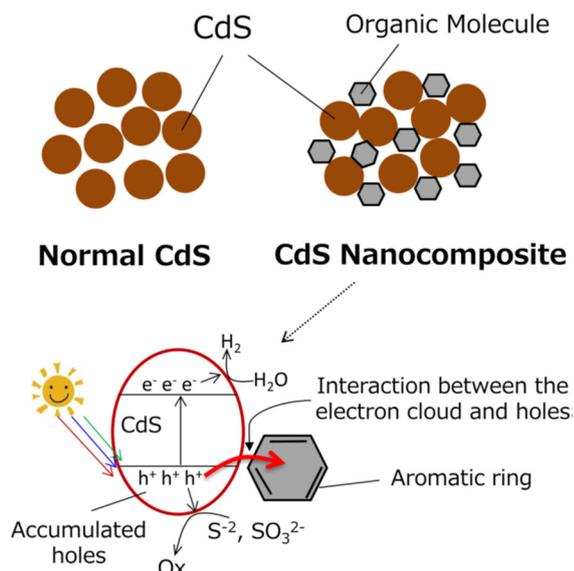


Fig. 5 : A schematic diagram of the plausible mechanism of enhanced charge separation in organic molecule embedded CdS nanocomposite.

2. 発表 (研究成果の発表)

1. A. Billah, F. Tojo, S. Kubota, F. Hirose, B. Ahmmad, “Organic molecule embedded CdS nanocomposite for hydrogen generation from water : Effect of precursors' concentrations”,

International Journal of Hydrogen Energy, vol. 46, pp. 35302-35310 (2021).

2. 大野優弥、ビッラ アリフ、久保田 繁、廣瀬文彦、有馬ボシールアハンマド、「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」電子情報通信学会技術研究報告, vol. 121(220), pp. 12-16, (2021年).

3. A. Billah, S. Kubota, F. Hirose, B. Ahmmad, “Efficient H₂ production by CdS nanocomposite”,

The 4th International Symposium on Hydrogen Energy and Energy Technologies, Osaka, Japan (2021年)オンライン口頭発表。

4. 大野 優弥、東條 郁也、久保田 繁、廣瀬文彦、有馬 ボシールアハンマド、「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」、電子情報通信学会技術研究報告vol. 120(408)、pp. 48-51, (2021年).

5. F. Tojo, M. Ishizaki, S. Kubota, M. Kurihara, F. Hirose, B. Ahmmad, “Histidine decorated nanoparticles of CdS for highly efficient H₂ production via water splitting”, Energies, vol. 13, pp. 3738-1~11 (2020).