

# 有機分子・CdSナノコンポジットを用いた 超効率的な水分解による水素製造

山形大学

学術研究院（大学院理工学研究科主担当）

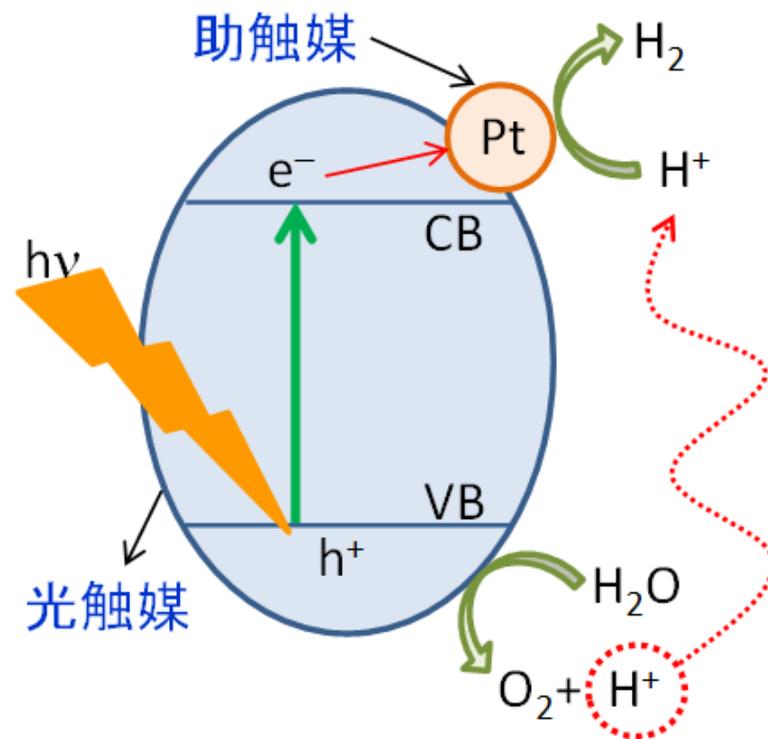
情報・エレクトロニクス学科・電気電子工学専攻

准教授 有馬 ボシールアハンマド

令和2年10月6日

# 水分解による水素製造の原理

- 半導体光触媒に光を照射すると励起電子と正孔が形成される。
- 形成された正孔は水と反応し、酸素(ガス)と水素イオンを形成する。
- 水素イオンは励起電子と反応し、水素(ガス)を形成する。
- Ptなどの金属を助触媒として加える(担持する)と水素発生に対する光触媒活性が向上する。



光触媒を用いた  
水素製造原理

# 太陽エネルギー変換効率

光エネルギーから水素エネルギーへの変換効率 ( $\eta$ ) は下記式で計算される。

$$\eta = \frac{\Delta G_f^0 \times R}{E \times A}$$

ここで、

$\Delta G_f^0$ : 標準生成ギブスエネルギー (237.13 kJ/mol)

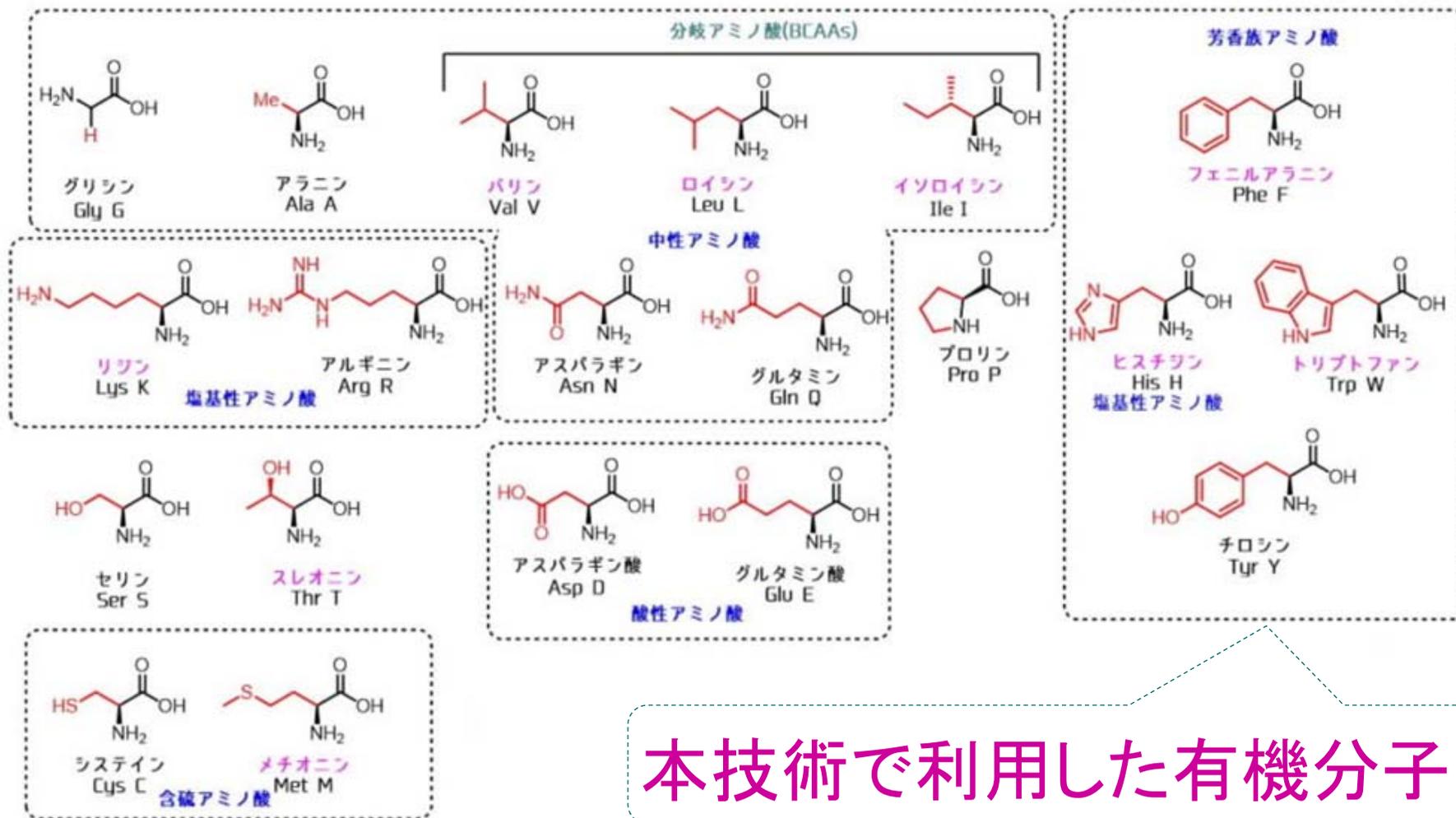
R: 水素生成速度 mol/s

E: 光照射強度 mW/cm<sup>2</sup>

A: 光照射面積 cm<sup>2</sup>

- 光触媒を用いた水の光分解により水素を産業生産するために必要なエネルギー変換効率( $\eta$ ) = 1~5%である。

# 有機分子(アミノ酸)の種類と構造



本技術で利用した有機分子

図の元: [https://netdekagaku.com/aminoacid\\_sturcture/](https://netdekagaku.com/aminoacid_sturcture/)

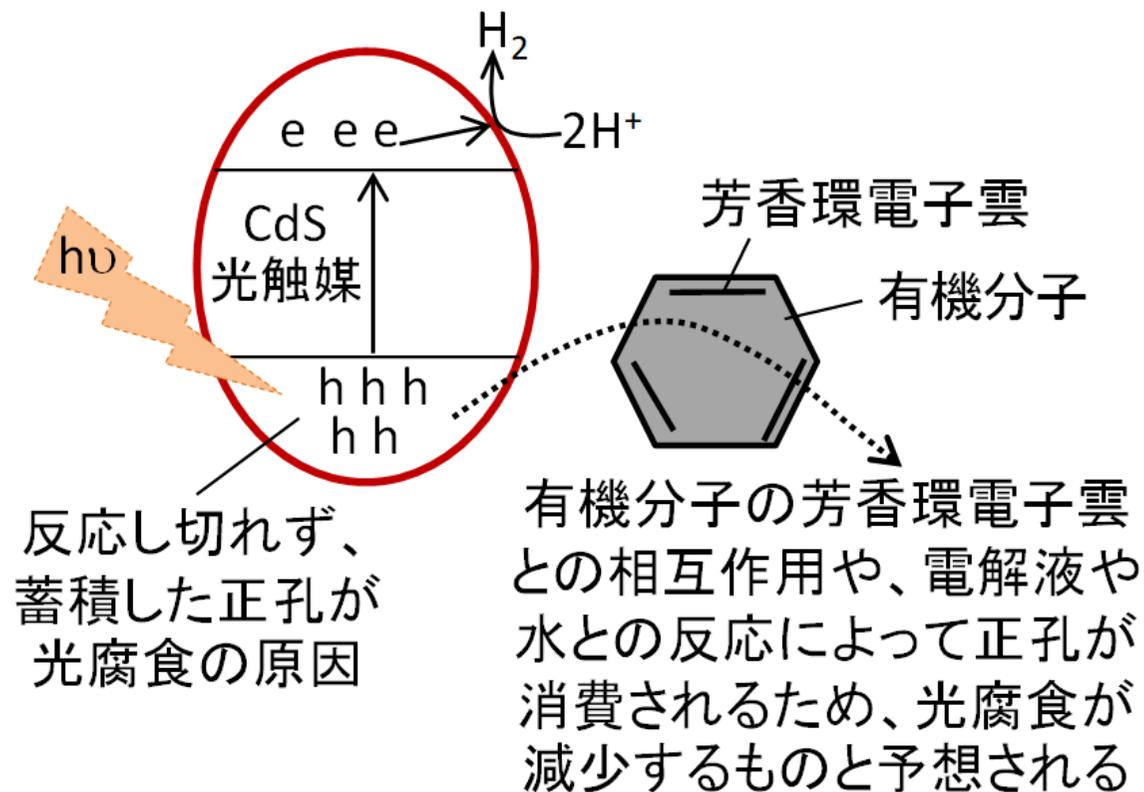
## 従来技術とその問題点

既に東京大学の堂免グループは可視光応答型光触媒CdSのエネルギー変換効率を約1.1%と報告したが、

- 材料の合成が困難でコストが高い
- **光腐食が原因でCdSの耐久性が低い**  
(数時間の光照射でCdSが劣化する)
- 環境への負担が大きい

などの問題があり、広く利用されるまでには至っていない。

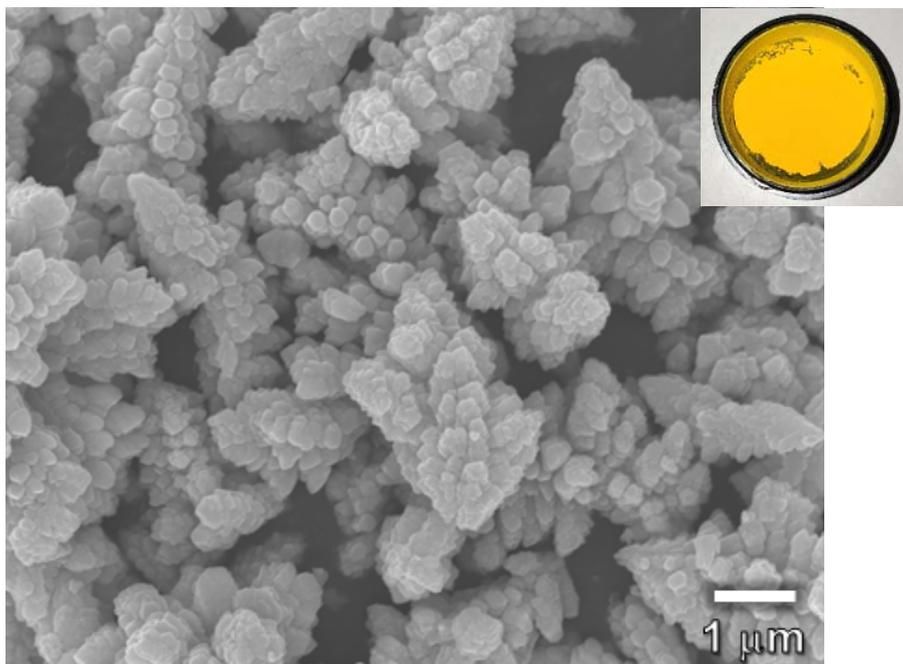
最近、中国のWangらは、有機分子であるヒスチジンの添加によってCdSの光腐食が防止されることを報告した(その原理は右図の通りである)。



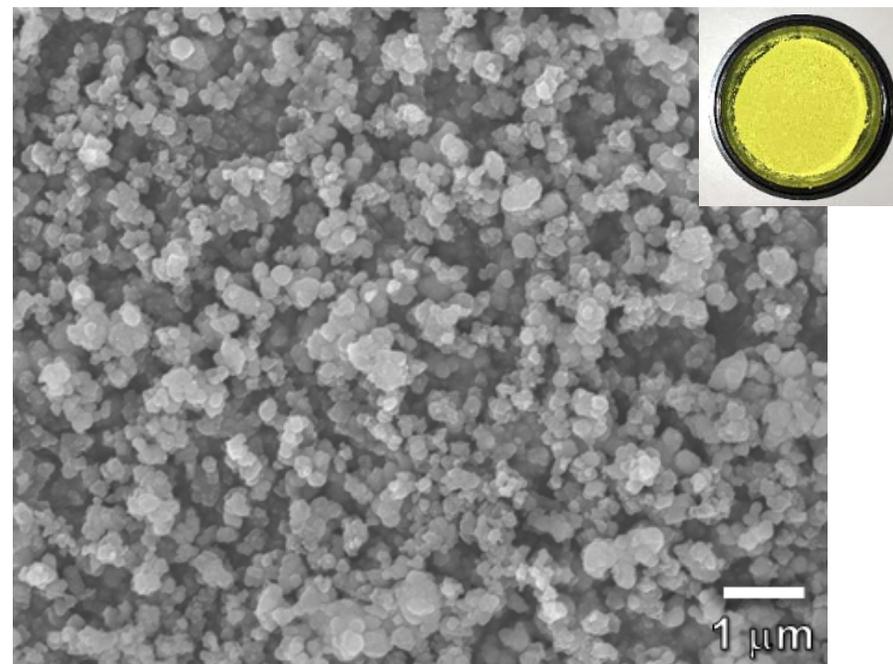
しかし、作製したCdSの粒子サイズが大きく、比表面積が小さいため、エネルギー変換効率( $\eta$ )= $\sim 0.1\%$ 程度であり、水素製造の実用化は不可能な状態であった。

# 本技術の特徴・従来技術との比較

従来方法では粒子サイズは3~5 $\mu\text{m}$ であるのに対し、  
本技術でのCdSコンポジット粒子の平均サイズは約105 nm

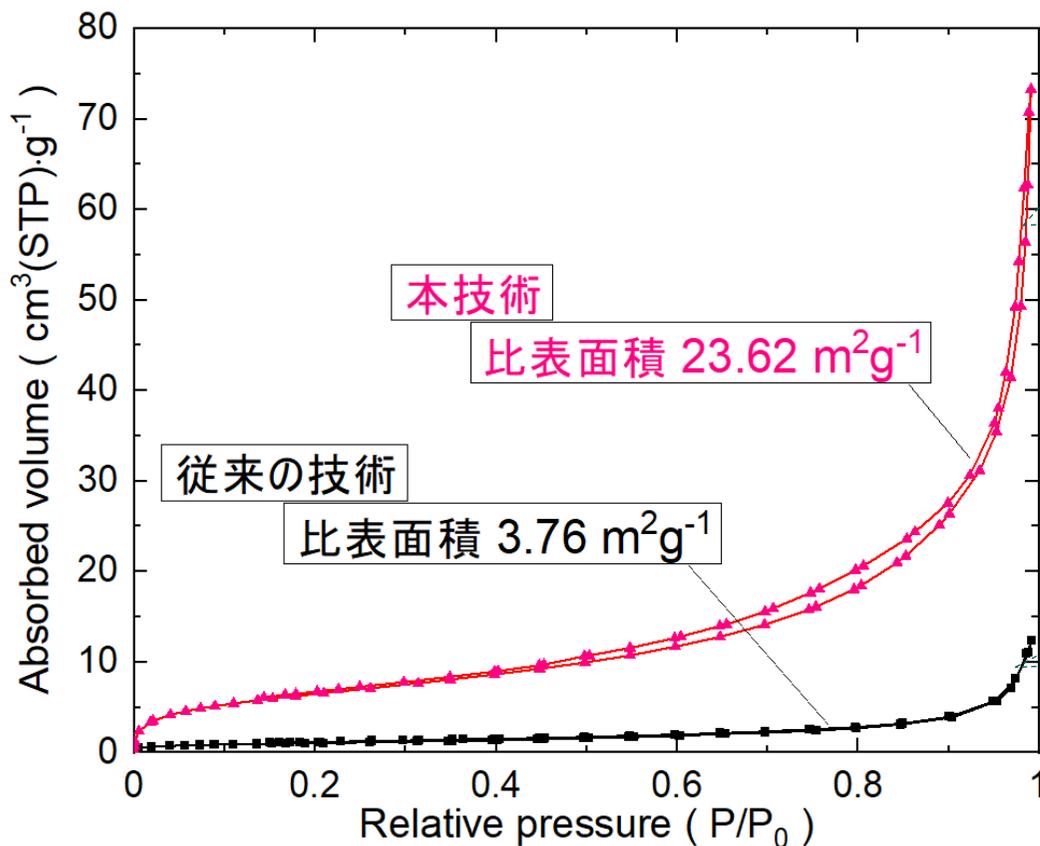


従来の方法(Wang法)で作製した試料のSEM画像



本技術の方法で作製した試料のSEM画像

# ナノ化によってCdSナノコンポジットの比表面積の増加に成功した。

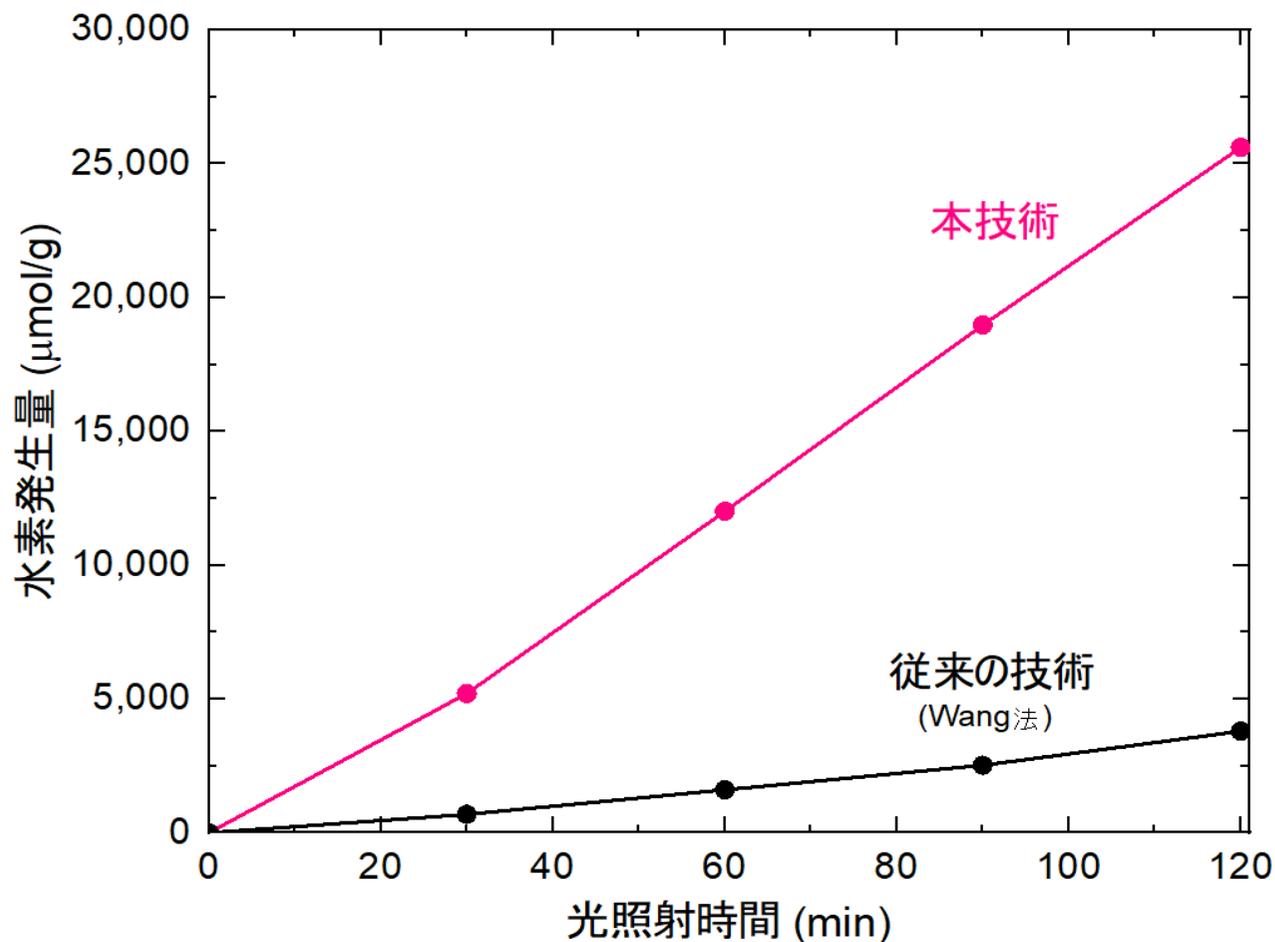


本技術の方法で作製した試料の比表面積は23.62 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, 従来の試料より約7倍に増加

従来の試料の比表面積3.76 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>

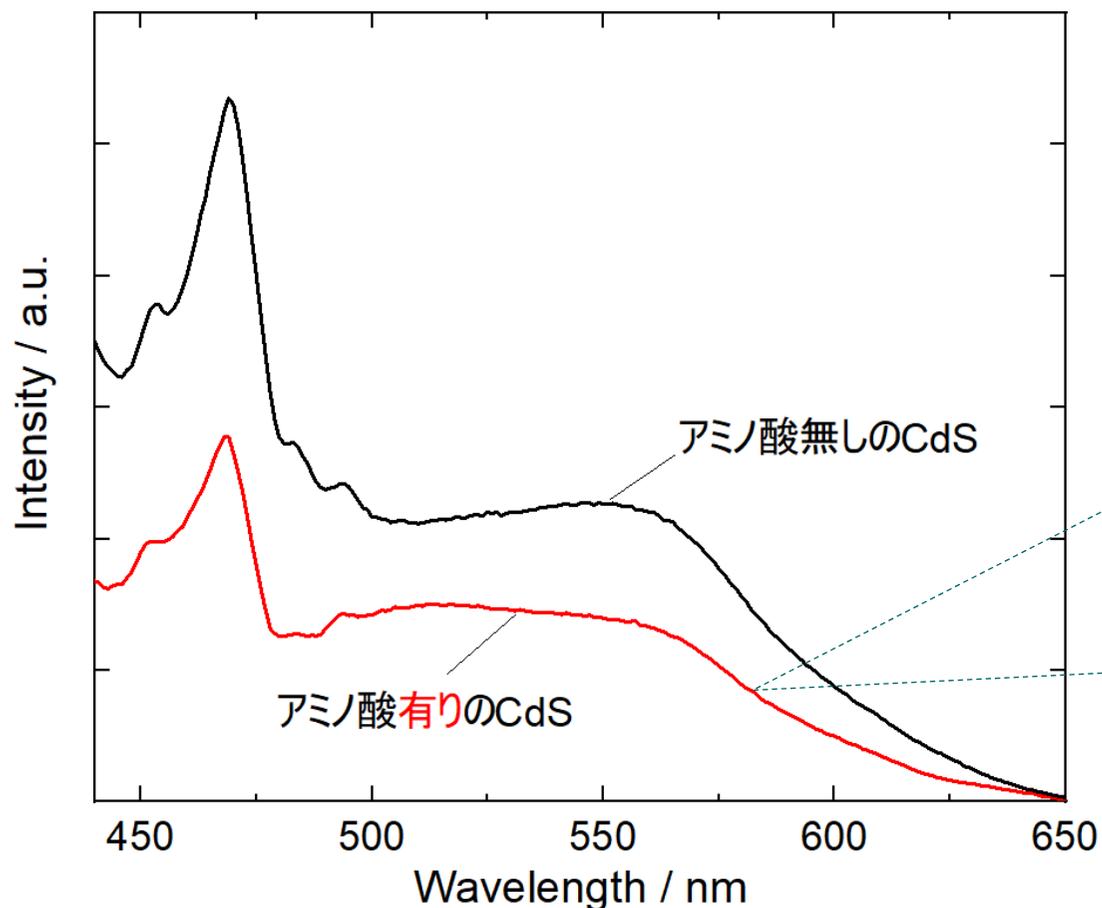
## 試料の窒素吸脱着等温線

ヒスチジン添加したCdSナノコンポジットからの水素発生量は、従来(Wangら)と比べて**6.8倍**となった。



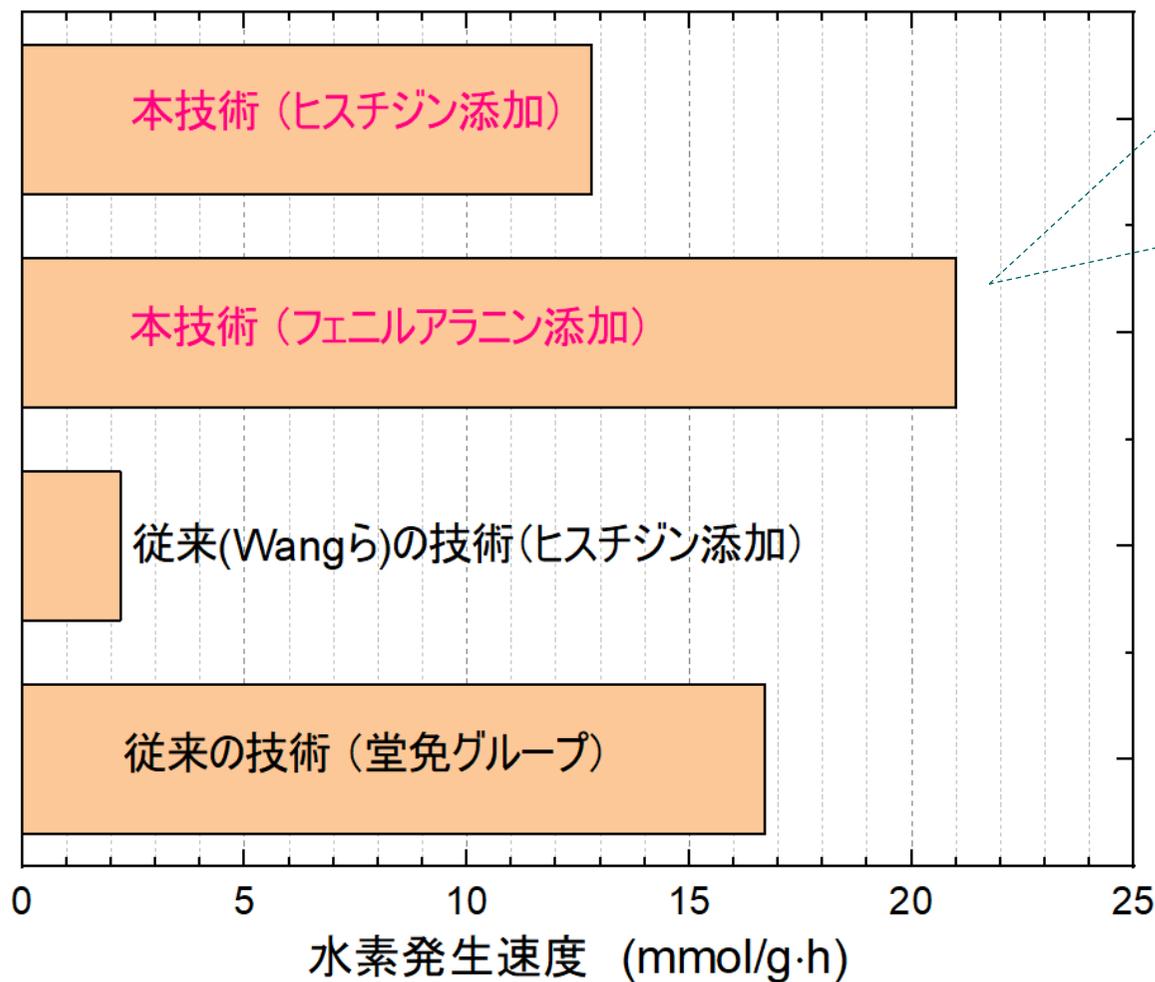
光照射による水素発生量の変化

# アミノ酸の添加によってCdSの電荷分離が向上したことを確認できた。



アミノ酸添加有り試料の蛍光スペクトルのピーク高さが減ったことは電荷分離の向上を意味する。電荷分離の向上によって、水素発生量が増加する。

## アミノ酸有りとアミノ酸無しCdSの蛍光スペクトル

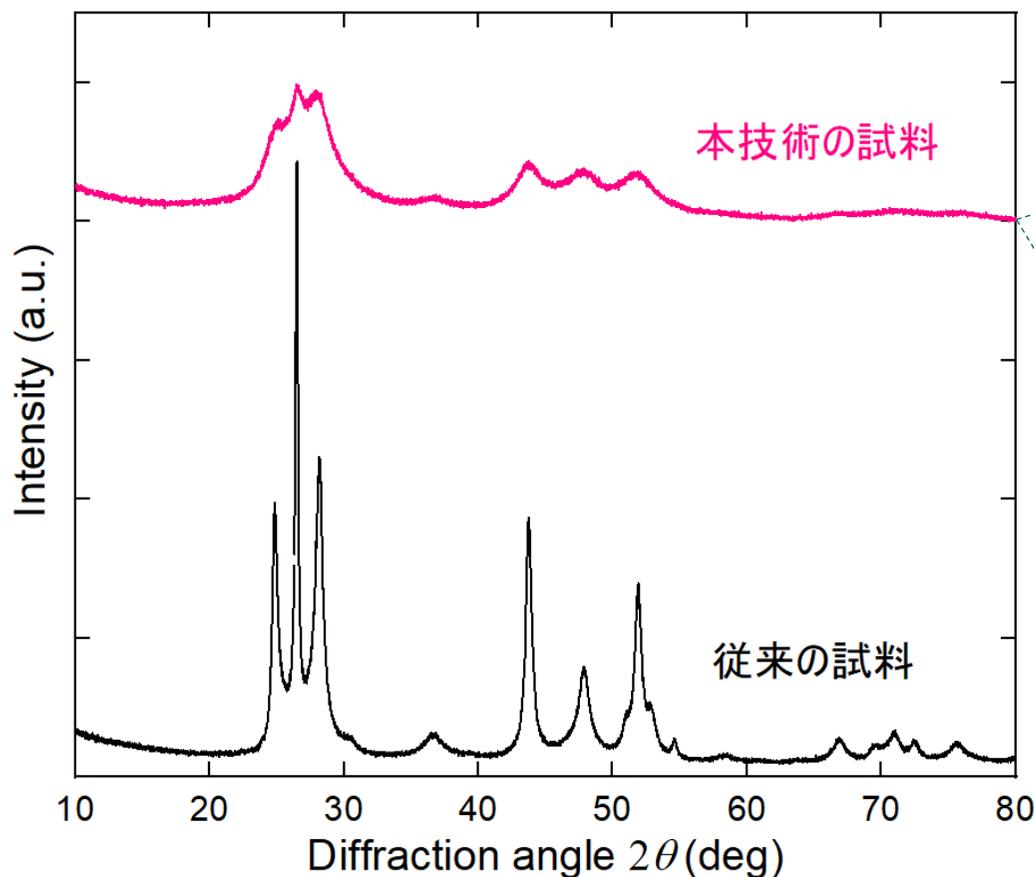


## 水素発生量の比較

フェニルアラニン添加したCdSからの水素発生速度は東京大学の堂免グループの報告を上回った。

また、堂免グループの方法と違い、本技術によるCdS材料の合成は簡単、安価であり、そして環境への負担も少ない。

## 結晶性の比較



従来と比較し本技術の試料の結晶性は低い。試料合成条件を変更し、結晶性の向上ができると光触媒活性のさらなる増加が期待できる。

## XRD 測定結果

## 想定される用途

- 太陽光を利用した、水の分解による水素製造システムの開発。
- 光触媒関連（水汚染物の分解、二酸化炭素の還元、太陽電池、センサー）の全ての分野での応用が期待できる。
- 本材料合成技術は他の光触媒（CuS, MoS<sub>2</sub>, CoS 等）ナノ材料やナノコンポジットの合成に応用できる。

## 実用化に向けた課題

- 現在、水素の産業生産に必要な最低限のエネルギー変換効率を達成しているが、光触媒の光腐食防止効果に関してはより定量的に評価する必要がある。
- また、実用化に向けて水素発生量のさらなる増加が必要である。そのために、適切な有機分子の選択、他の半導体との組み合わせ(Z-スキーム)による電荷分離向上、材料合成の最適条件について詳しく調べる必要がある。

## 企業への期待

- 光触媒を用いた水素製造、化学反応、電子デバイス(センサー、太陽電池など)の様々な応用分野の技術を持つ、企業との共同研究を希望。
- また、様々な金属硫化物のナノ材料の合成技術を開発中の企業には、本技術の導入が有効と思われる。

# 本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : CdSナノコンポジットおよびその製造方法
- 出願番号 : 特願2020-025180
- 出願人 : 国立大学法人山形大学
- 発明者 : 有馬 ボシール アハンマド

# お問い合わせ先

**山形大学  
知的財産本部**

**TEL 0238-26-3024**

**FAX 0238-26-3633**

**e-mail [yu-chizai@jm.kj.yamagata-u.ac.jp](mailto:yu-chizai@jm.kj.yamagata-u.ac.jp)**