



## 全可視光の利用と発生した水素・酸素の分離を同時に可能にする

### 人工光合成システムの開発に成功

#### 研究成果のポイント

- ・全可視光波長 450nm~850nm のプラズモン共鳴帯励起により水を光分解し、水素と酸素の発生に成功。
- ・チタン酸ストロンチウム基板の表面と裏面に設置した反応チャンバーから水素と酸素を分離して発生させることに成功。

#### 研究成果の概要

再生可能エネルギーである太陽光エネルギーを安定的に貯蔵でき、かつ運搬も容易な化学エネルギー（化学物質）に変換する人工光合成の研究は、人類が直面する環境・エネルギー問題を解決するためのキーテクノロジーになると期待されています。北海道大学電子科学研究所の三澤弘明教授・上野貢生准教授の研究グループは、首都大学東京の井上晴夫特任教授、北海道大学大学院理学研究院の村越 敬教授と共同で光アンテナ機能を有する金属を担持した酸化物半導体基板を用い、従来の人工光合成では利用することができなかった 650~850nm の可視・近赤外光も利用可能な人工光合成の開発に成功しました。さらに、基板の表面と裏面に異なる金属を配置する極めて単純なシステムにより水を光分解し、それぞれの面から水素と酸素を分離して取り出すことに成功し、従来とは異なる方法論で水素の分離が可能であることを示しました。

#### 論文発表の概要

研究論文名 : Plasmon-assisted water splitting using two sides of the same SrTiO<sub>3</sub> single-crystal substrate: Conversion of visible light to chemical energy (チタン酸ストロンチウム基板の両面からそれぞれ水素と酸素を発生させるプラズモン水分解システム : 可視光照射による化学エネルギーへの変換)

著者 : 鐘 玉馨<sup>1</sup>, 上野貢生<sup>1</sup>, 森 有子<sup>1</sup>, 石 旭<sup>1</sup>, 押切友也<sup>1</sup>, 村越 敬<sup>2</sup>, 井上晴夫<sup>3</sup>, 三澤弘明<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>北海道大学電子科学研究所, <sup>2</sup>北海道大学大学院理学研究院, <sup>3</sup>首都大学東京大学院都市環境科学研究科)

公表雑誌 : Angewandte Chemie International Edition (ドイツ化学会)

公表日 : web 掲載 ドイツ時間 2014 年 7 月 2 日 (水), 冊子掲載 近日中

※Angewandte Chemie International Edition の Hot Paper に選ばれた。

## 研究成果の概要

(背景) 近年、地球規模の環境・エネルギー問題が顕在化しつつあり、再生可能エネルギーである太陽光エネルギーを有効利用できる太陽電池や人工光合成システムの研究開発が注目を浴びています。三澤教授・上野准教授の研究グループは、「光子の有効利用」という概念を提唱し、金属ナノ微粒子が示す光アンテナ機能や、それに伴って生成するプラズモン増強場を利用した光化学反応の高効率化に関する研究を展開してきました。最近では、光アンテナ機能を用いた太陽電池や人工光合成などの太陽光エネルギー変換に関する研究を推進しています。これまで、酸化チタンなどの半導体基板上に局在プラズモン共鳴を示す金属ナノ構造を配置することにより、可視・近赤外光を光電変換できること、そして金ナノ構造/酸化チタン基板表面から水の酸化的分解に基づいて酸素が発生することを明らかにしてきました。(2010年9月27日 プレスリリース「近赤外光に対応した光アンテナ搭載光電変換システムの開発にはじめて成功」、および2013年9月6日 プレスリリース「近赤外光による水の光酸化にはじめて成功」を参照)

本研究では、これまで開発してきたプラズモン光電変換系を発展させ、チタン酸ストロンチウムの基板表面と裏面にそれぞれ金ナノ粒子と白金板を配置し、金ナノ粒子に任意の波長の可視光を照射して水を分解し、酸素と水素を化学量論的に発生させるプラズモン誘起の人工光合成システムの構築に成功しました。

(研究手法) 0.05wt%のニオブをドーピング(添加)したチタン酸ストロンチウム単結晶基板<sup>1)</sup>の表面に波長630nm付近にプラズモン共鳴を示す金ナノ粒子を形成させ、基板の裏面に水素発生助触媒として白金板をIn-Ga合金によるオーミック接触を介して固定しました。図1に構築したプラズモン水分解システムの略図を示しますが、反応セルの中央に作製した基板を設置して2つの反応槽に分け、水素と酸素発生をそれぞれの反応槽で分離して行うことに成功しました。発生した酸素ガスの定量は、酸素の同位体を含む水を実験に使用し、発生した酸素分子の同位体をGC-MS<sup>2)</sup>により計測しました。一方、水素ガスの定量には、ガスクロマトグラフィ<sup>3)</sup>を用いました。

(研究成果) 本系においては、金ナノ粒子側において酸素発生を、白金側において水素発生をそれぞれ分離でき、それぞれの反応槽の水溶液のpHを制御することにより化学バイアス<sup>4)</sup>を印加しました。図2に水素発生側のpHを1、酸素発生側のpHを13に設定して水の光分解を行い、水素・酸素発生量を光の照射時間に対してプロットしたグラフを示します。なお、照射波長は550nm~650nmで、照射強度は0.7W/cm<sup>2</sup>です。水素および酸素の発生量は照射時間に対して線型的な応答を示し、水素および酸素の発生量の比率は2:1となったことから、化学量論的に水の光分解が誘起されることが明らかになりました。また、水素発生量のアクションスペクトルは、図3に示すようにプラズモン共鳴スペクトルの形状と一致を示し、プラズモン共鳴に基づく電荷分離(電子-正孔対形成)によって水素および酸素が発生していることが明らかになりました。つまり、プラズモンによって増強された近接場光が、金の電子を励起し、励起された電子がチタン酸ストロンチウムの電子伝導体に電子移動し、白金表面でプロトンを還元して水素発生を、形成された正孔がチタン酸ストロンチウムの表面準位にトラップされ、水分子または水酸化物イオン(pHに依存)を酸化して酸素発生を誘起したと考察されます。pH依存性の実験結果から、水素発生側はpH3でも水素が発生すること、そして酸素発生側はpH6.8でも酸素が発生することを明らかにし、本系においては化学バイアスがそれらのpHの差に対応する約230mVというかなり低い値でも水の光分解が誘起できることが示されました。

(今後への期待) 本研究では、金ナノ粒子を増感剤としてチタン酸ストロンチウム基板に波長 450 nm～850 nm の可視・近赤外光を照射すると、単一の光触媒系では極めて小さい 230 mV のバイアスで水の光分解が化学量論的に進行する現象を見出しました。また、有機色素などとは異なり金属を増感剤としているため、48 時間光を連続照射しても性能が落ちることなく、極めて安定であることを確認しています。現在基板の厚みが 0.5 mm の比較的厚い単結晶基板を用いて実験をしていますが、今後半導体薄膜基板を用いることにより電気的な損失を低減して高効率化を図るとともに、助触媒の最適化を図り、0 バイアスでの可視光水分解システムの構築を進めるとともに、水素だけではなくアンモニアなどの水素エネルギー密度の高い化学物質への変換も推進し、車などの移動体への搭載をも可能にする技術へと発展させたいと考えています。

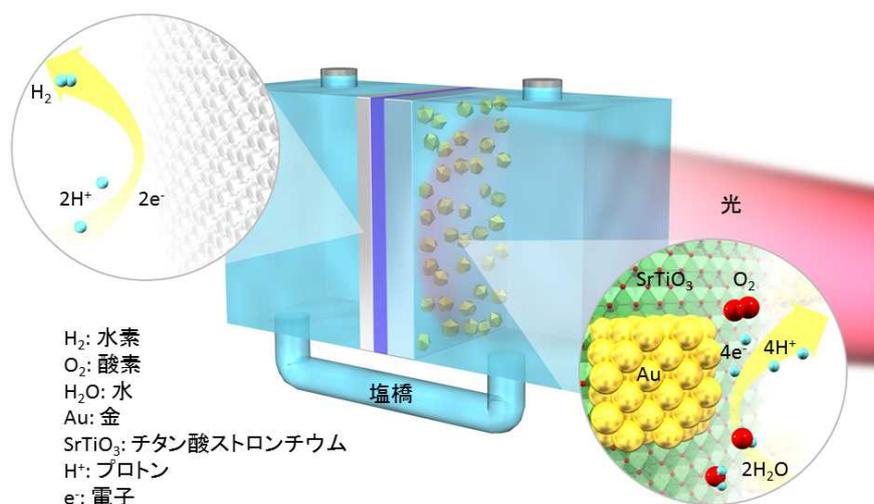


図1 プラズモン水分解システムの略図

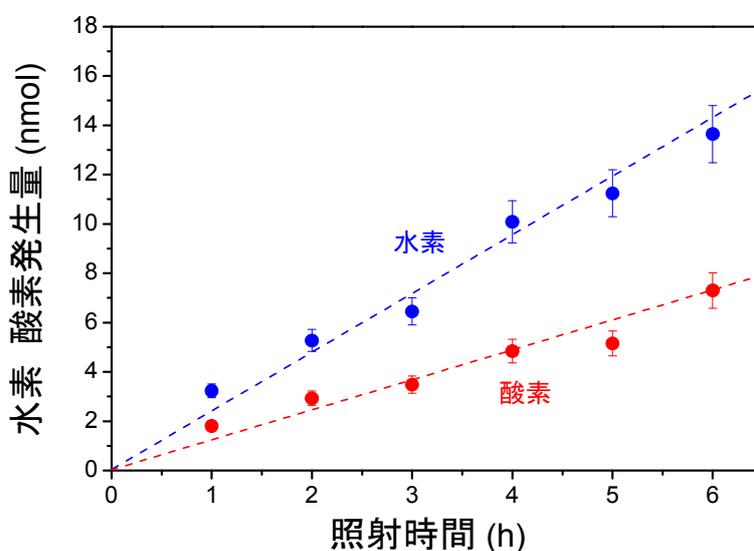


図2 波長 550nm～650nm の光を金ナノ粒子に照射した際に発生した水素・酸素発生量の照射時間依存性

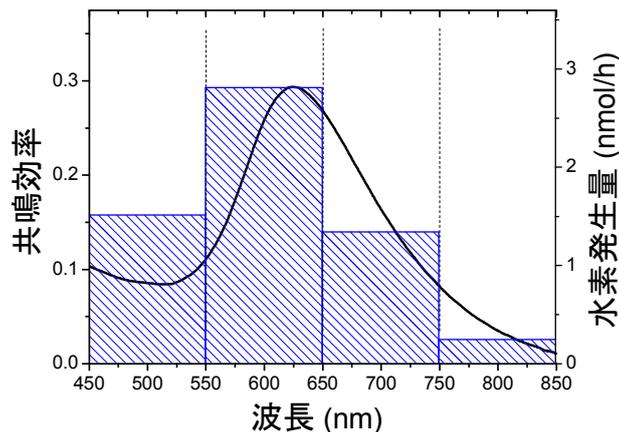


図3 プラズモン共鳴スペクトル（実戦）と水素発生量のアクションスペクトル（棒グラフ）

### お問い合わせ先

所属・職・氏名：北海道大学電子科学研究所 教授 三澤 弘明（みさわ ひろあき）

TEL：011-706-9358 FAX：011-706-9359 E-mail：misawa@es.hokudai.ac.jp

ホームページ：<http://misawa.es.hokudai.ac.jp/>

#### [補足説明]

1) 0.05wt%ニオブをドーピングしたチタン酸ストロンチウム基板：本研究では、金ナノ微粒子から電子がチタン酸ストロンチウムに注入され、基板の裏面においてプロトンが還元され水素発生が起こる。したがって、チタン酸ストロンチウム基板がある程度電気を通さなければならない。そのため、少量のニオブウム (Nb) をドーピングした基板を実験に使用した。0.05wt% (重量%) とはチタン酸ストロンチウム 100 g 中にニオブウムが 0.05 g 含まれているということを示している。

2) GC-MS：ガスクロマトグラフィ装置の検出器に質量分析計を用いた装置のことをガスクロマトグラフィ質量分析計 (GC-MS) と呼ぶ。酸素は、大気中に約 20% も含まれているため、ガスクロマトグラフィだけでは生成した酸素ガスを定量することは困難である。そこで、酸素の同位体である  $^{18}\text{O}$  を含む水 ( $\text{H}_2^{18}\text{O}$ ) を実験に使用して、反応容器から採取した  $^{32}\text{O}_2$ ,  $^{34}\text{O}_2$ ,  $^{36}\text{O}_2$  をそれぞれ GC-MS により定量する。自然存在比と比較することにより、反応容器から発生した酸素ガスの量を厳密に定量することが可能になる。

3) ガスクロマトグラフィ：気化しやすい化合物やガスの同定・定量に用いられる分析装置で、サンプルと移動相が気体であるクロマトグラフィ装置を意味する。キャリアガスによりサンプルをカラムに導入し、クロマトグラフィの原理に基づいて各成分を分離して、それぞれの成分を検出する。本研究では、水素ガスを熱伝導度の違いを利用してサンプルの検出を行う熱伝導度型検出器により検出した。

4) 化学バイアス：本研究では、金ナノ粒子側（基板の表面）を陽極、白金側（基板の裏面）を陰極とした 2 極系による水分解システムを構築した。基板に注入された電子を基板の裏面まで移動させるためには、両極間にある程度の電位差が必要となる。そのため本研究では基板の表面と裏面に pH の勾配をかけて電位差を生じさせた。pH1 の違いは、59 mV の電位差に相当する。つまり、両極間に化学的に電圧を印加することを意味している。