

Newsletter

プラズモニク化学研究会

2015 年度 No.1

CONTENTS

【研究紹介】

局在プラズモンによる全可視光を用いた水の分解システム

三澤弘明、上野貢生、押切友也（北海道大学電子科学研究所）

局在プラズモンによる全可視光を用いた水の分解システム

三澤弘明、上野貢生、押切友也（北海道大学電子科学研究所）

地球への環境負荷を抑制し、持続可能な社会を構築するためには、化石燃料への依存度を低減し、再生可能エネルギーを有効に利用できるエネルギー変換システムの開発が求められている。水素は貯蔵可能な化学エネルギーであり、燃料電池により電気エネルギーへの変換が可能のため、化石燃料を用いずに得ることができれば、二酸化炭素の排出のないクリーンなエネルギーとなり、次世代のエネルギーとして大きな期待が寄せられている。筆者らは金属ナノ構造が示す局在プラズモンの幅広い波長の光を捕集・増幅する光アンテナ機能を活用し、全可視域の光に応答して水を分解する人工光合成の構築に成功したので報告する¹⁾。

単結晶チタン酸ストロンチウム基板（0.05wt% Nb ドープ、(110) 面）上に金薄膜をスパッタ法により 3 nm 成膜し、窒素雰囲気下で 800°C、1 時間加熱すると金ナノ粒子が形成する。金ナノ粒子の平均粒径は 50 nm 程度であり、そのプラズモン共鳴帯は 620 nm 付近にピークを示した。金ナノ粒子を配置した基板の背面には、オーミック接合を得るためにインジウム/ガリウム合金を塗布し、その上に水素発生助触媒となる白金板を貼付した。作製した金ナノ粒子/チタン酸ストロンチウム/プラチナ電極を図 1 に示すように、酸化槽と還元槽を分断するように配置した。プラズモン誘起電荷分離によって生じた電子・正孔により還元槽では水素が、酸化槽では酸素が発生する。また、塩橋を用いて電荷バランスを維持した。生成した酸素と水素はそれぞれガスクロマトグラフィー質量分析法、及び熱伝導度検出器を用いたガスクロマトグラフィー法によって定量した。特に酸素発生に関しては、酸化槽の水溶液に ^{18}O を含む水を用いることで水分解に由来するものであることを確認した。本実験系では、酸化槽を塩基性に、還元槽を酸性にすることにより化学的にバイアスを印加し、水分解反応を促進した。さらに、各槽の pH を段階的に変化させ、水分解反応に係る化学バイアスの影響について詳細に検討した。

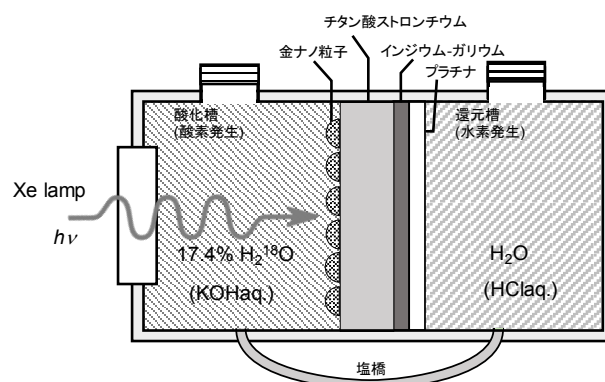


図 1 プラズモン誘起水分解システムの模式図

酸化槽の pH を 13、還元槽の pH を 1 に固定し、550–650 nm の光を照射した際の酸素、水素の発生量の照射時間依存性を図 2 (a) に示す。水素と酸素の生成量は照射時間に伴い増大し、その量論比は 2:1 であること、また光照射前後において酸化槽と還元槽の pH が変化しなかったことから、化学量論的に水が分解し、水素と酸素が発生している事が示された。図 2 (b) に示すように、水素発生作用スペクトルは局在表面プラズモン共鳴帯と良い一致を示し、水分解反応が局在表面プラズモンによって誘起されていることが明らかとなった。また、図 2 (b) から明らかのように、本システムでは全可視光波長に相当する 450 – 850 nm に渡る波長で応答し、従来の人工光合成では利用が困難であった 650 nm 以上の光も利用可能である点に大きな特徴がある。

水素・酸素発生への pH の寄与をより詳細に検討するため、酸化槽と還元槽の pH を段階的に変化させ、550–650 nm の光を照射した。酸化槽の pH を 6.8、還元槽の pH を 1 に固定した際の酸

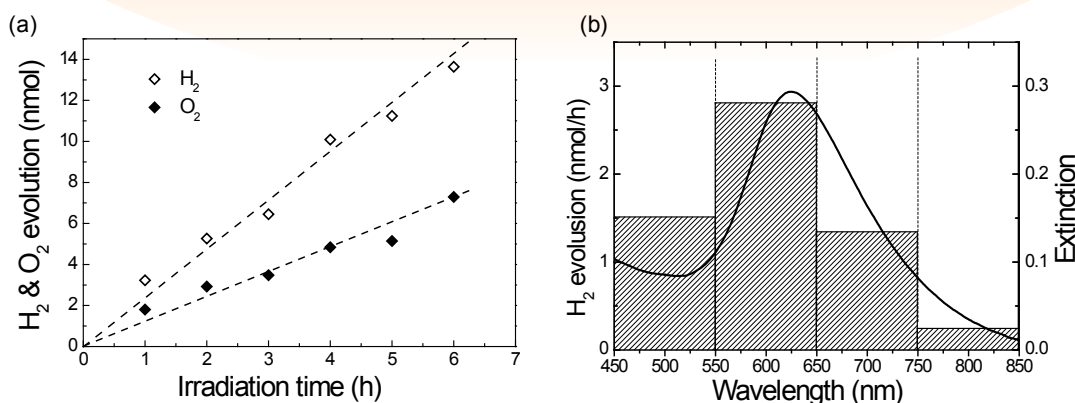


図2 (a) 可視光照射下での水素・酸素発生量の時間依存性。酸化槽 pH : 13、還元槽 pH : 1、
(b) 水素生成量の作用スペクトル。実線はプラズモン共鳴スペクトル

素・水素発生量の照射時間依存性を図 3 (a) に示す。この条件下においても、水素と酸素は照射時間に対して直線的に増大し、水素の発生量は酸素の 2 倍であった。図 3 (b) は水素・酸素発生量の pH 依存性を示している。酸化槽の pH を 6.8 に固定し、還元槽の pH を変化させた場合には、水素・酸素の発生効率は還元槽の pH の増大に伴い徐々に減少し、pH が 4 以上になると水素と酸素の発生は確認されなかった。一方、還元槽の pH を 3 に固定し、酸化槽の pH を変化させた場合には、酸化槽の pH の減少に伴い水素・酸素の発生効率は減少したが、酸化槽に pH6.8 の純水を用いた場合においても水素と酸素の発生が確認された。この結果は、本システムでは水素発生反応の速度が律速段階となっていることを示している。また、pH3 と 6.8 という組み合わせは 0.23 V という化学バイアスに相当し、極めて小さなバイアスで水の分解反応が進行することが明らかとなった。

本システムは、水素と酸素を空間的に分離して得ることができ、水素を酸素から分離する必要がないという優れた特徴を有している。したがって、チタン酸ストロンチウムの伝導帯電子により還元可能な物質を還元槽に導入すれば、他のエネルギー物質を得ることも可能になる。現在、本システムを用いて空中窒素の固定によるアンモニア合成も進めており、その成果については次回紹介したい。

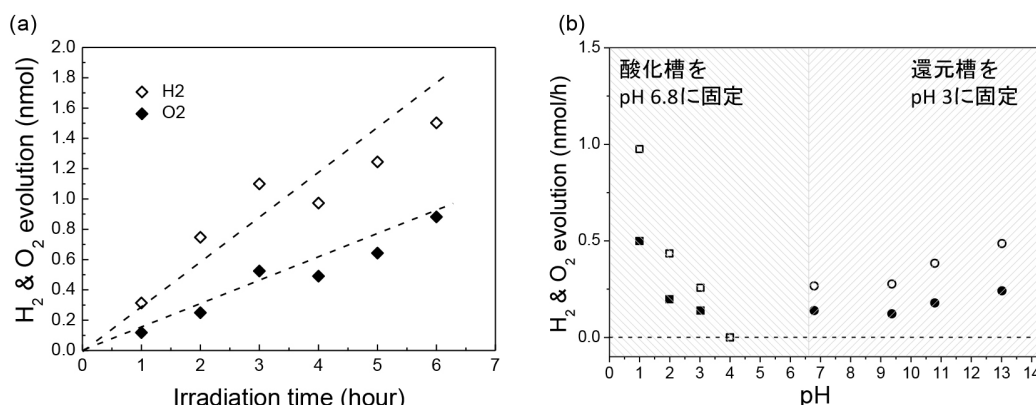


図3 (a) 可視光照射下での水素・酸素発生量の時間依存性。酸化槽 pH : 6.8、還元槽 pH : 3、
(b) 水素及び酸素発生量の pH 依存性 (□、○ : 水素、■、● : 酸素)

文献 : 1) Y. Zhong, K. Ueno, Y. Mori, X. Shi, T. Oshikiri, K. Murakoshi, H. Inoue, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **53**, 10350 (2014).