

令和 3 年 6 月 21 日現在

機関番号：13904

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2020

課題番号：18K04701

研究課題名（和文）プラズモニクナノ構造光触媒の創製と実用的な完全水分解

研究課題名（英文）Development of nanostructured plasmonic photocatalyst for practical overall water splitting

研究代表者

河村 剛（Kawamura, Go）

豊橋技術科学大学・工学（系）研究科（研究院）・准教授

研究者番号：10548192

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：自然エネルギーである太陽光を用いて水を分解することで、クリーンな水素エネルギーを製造する技術は、現代のエネルギー・環境問題の解決に寄与できる可能性を秘めている。本研究では、大比表面積を有するナノ構造光触媒およびナノ構造光触媒電極を作製し、表面プラズモン共鳴による特性向上を実施することで、実用的な水分解水素製造の可能性を調査した。結果として、表面プラズモン共鳴による機能増強が起きる条件を見出すことができ、今後の研究に資する重要な知見を得ることができた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

太陽光で水を分解して水素を製造する技術は、エネルギー・環境問題解決の視点から重要視されている。本研究では、ナノ構造光触媒およびナノ構造光触媒電極を作製するプロセスの開発と、その水分解特性を向上させるために表面プラズモン共鳴を応用する際に重要となる知見を得ることに成功した。太陽光水分解・水素製造は、今後成長が期待される研究分野であり、未だ未開拓と言える表面プラズモン共鳴を応用した研究に対して、本研究成果は、学術的・社会的に大きな意義がある。

研究成果の概要（英文）：A clean hydrogen production by solar water splitting is expected to contribute to solving the current energy and environment issues. In this project, the possibility of practical solar water splitting and hydrogen production was evaluated by fabricating nanostructured plasmonic photocatalysts and photocatalytic electrodes. As a result, some specific conditions required for the plasmonic enhancement were found, and it will contribute to the future research on the related field.

研究分野：ナノ材料科学

キーワード：水分解 水素製造 ナノ構造 光触媒 光触媒電極 表面プラズモン共鳴

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

水素社会の構築に向けて、自然エネルギーを用いた水分解水素製造技術の確立が期待されている。我が国における1972年の本多・藤嶋効果の発見以後、太陽光水分解による水素製造技術は発展を遂げてきたが、実用レベルのコスト・パフォーマンスを示すものはいまだ得られていない。

近年、実用化に向けた取り組みの中で、スケールアップや長時間稼働、生成するガスの分離などに関わる新たな課題も多く出てきている。これらの課題に加えて、従来からある水分解・水素生成効率の向上も引き続き主な検討課題となっている。

### 2. 研究の目的

本研究では、水分解・水素生成効率の向上に向けた、光触媒および光触媒電極の利用可能波長の範囲拡大と、生成するガスの分離に関する研究を実施した。波長範囲の拡大については、貴金属ナノ粒子、特に金や銀のナノ粒子のLSPRを利用する。申請者は、メソポーラスシリカを鋳型・担体として、金ナノ粒子や金ナノロッド、またチタニアと複合化させることで、紫外～近赤外光の照射下で触媒活性を示す材料の合成に以前成功している (T. Okuno, G. Kawamura *et al.*, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, **74**, 748 (2015). など)。本研究ではこれを発展させ、筒状細孔を有するチタニアナノチューブ (TNT) に、貴金属ナノロッド (PNR) を析出させ、紫外から近赤外の光を全て利用できる光触媒の作製を試みた。また、チタニアをチタン酸ストロンチウムに変換したナノチューブ (STO-NT) も作製し、チタニアとの比較検討を行った。光触媒を水分解反応に最適化させるために、水素生成助触媒 (HEC) および酸素生成助触媒 (OEC) を TNT と PNR に担持することで、任意の波長範囲をカバーする水分解用光触媒 (電極) の作製も行った。生成する水素と酸素の分離に関しては、それぞれのガスの発生箇所を空間的に離すことで根本的な解決を提案した。例えば、2電極式としてカソード側で水素が、アノード側で酸素が生成するようにすると、ガス分離機構を設ける必要がなくなる。

プラズモニック光触媒の反応機構はケースバイケースであるため、本研究でみられる反応機構の解明も重要となる。それにより得られる情報から材料設計指針がより明確になり、特性の大幅な改善につながる。

### 3. 研究の方法

以下の点に関して、調査・研究を実施した。

#### TNTアレイの形状最適化

TNTアレイには、適切な量のOEC担持PNRとHECを担持できると共に、水素又は酸素ガスの発生に伴う筒状細孔内からのガスの排出と水の対流をスムーズにする口径や長さを有することが要求される。寸法の制御には研究開始前から十分な知見を有していたが、ガスの排出と水の対流に関する検討は今回必要であるため、多様な形状のTNTアレイを作製し、その特性評価を実施した。

#### PNRの形状とドーブ量の最適化

PNRには、チタニアが吸収できない可視光と近赤外光を効率よく吸収する役割がある。そのため、表面プラズモン共鳴を示す銀の形状 (特にアスペクト比) を適切に制御することで、可視から近赤外の全波長の光を利用できるようにした。特に、太陽や白色LEDの光を効率よく利用するために、PNRのアスペクト比とドーブ量を最適化した。また、入射光のスペクトルに類似した吸収スペクトルを示す光触媒を作製するために、光還元法と電着法を採用し、それぞれの手法でどのような形状の銀を析出できどのような光学特性になるのか、またその形状やドーブ量の制御方法を検討した。

#### STO-NTの作製

チタニアをチタン酸ストロンチウムに変換することで、元素置換や構造欠陥の導入に広がり生まれ、より高い水分解特性の発現が期待される。変換には、水熱処理法を採用し、変換後の形状や特性の評価に加え、元素置換、構造欠陥の導入の可能性を調査した。TNTでは最適な形状がSTO-NTでは最適でない可能性が高いため、その比較検討も行った。

#### 適切なOEC、HECの選択とドーブ量の最適化

OECとHECには、それぞれPNRから正孔を取り出し酸素を生成する役割と、TNTやSTO-NTから電子を取り出し水素を生成する役割がある。Co系のOECとPtのHECを採用し、それぞれのドーピング方法や量を最適化した。これらの助触媒を検討する理由は、TiO<sub>2</sub>系のプラズモニック光触媒との相性が良いことが証明されているためである (S. Mubeen *et al.*, *Nature Nanotechnol.*, **8**, 247 (2013).)。

#### ナノ構造光触媒全体の形態の最適化

TNTアレイSTO-NTアレイ、PNR、OEC、HECのそれぞれの組成や形状、ドーピング量の最適値は、互いに影響しあうため、多数の試料を作製し、電気化学的特性や量子収率の比較をした。このことは、太陽光や白色LED照射下での水分解に最適な光触媒の開発につながると期待される。

#### 酸化還元媒体や犠牲剤の要否、もしくは種類と量の最適化

理想的には酸化還元媒体や反応犠牲剤が不要な系が求められるが、実際には反応活性点におけるガス生成反応の促進や、水素と酸素の生成量の均等化などが量子収率の最大化には有効なため、鉄系の酸化還元媒体やメタノール犠牲剤の使用を検討した。

#### 光触媒反応の詳細、特に光生成した電子や正孔の振舞いの解明

プラズモニック光触媒における電荷の振舞いは大変複雑であり、界面におけるショットキー障壁の形成やホットエレクトロントランスファー、プラズモンのエネルギー転送などが起きることが知られている。そのため、作製した材料系における電荷の振舞いを解明する事も学術的に大変重要である。この点において、走査型透過電子顕微鏡とエネルギー分散型X線分光装置を用いた酸化還元サイトの可視化と、それを用いた電荷の振舞いの解明を行った。

## 4. 研究成果

TNTアレイは、陽極酸化の条件を適切に設定することで、口径約100nm、長さ100nm~3μmに作り分けた。このサンプルの中から、水分解特性に対して最適な長さのTNTアレイを見つけ出そうとしたが、長さが30倍も異なるのと比較して、特性に大きな違いが出なかった。これは、長くなるにしたがって、表面積の増加というメリットがある一方、キャリア移動距離が伸びる、生成ガスや水の対流がスムーズに行かなくなるといったデメリットもあるため、双方が相殺された結果であると考えられる。比較的長いTNTアレイに銀PNRを析出させた像を図1に示す。光還元法(上)では、アスペクト比の小さなPNRが析出したのに対して、電着法(中)では比較的長いPNRが多く析出した。更に電着の前にTNTアレイの底部を化学還元し導通性を持たせてから電着した場合(下)より長いPNRが析出した。PNRの長さ制御は達成できた一方、TNTアレイの上部に銀が多く堆積してしまい、光の入射やガスや水の対流を妨げてしまう問題が新たに顕在化した。このことにより、長波長側では水分解性能の僅かな向上は見られたが、紫外線領域での特性の大幅な劣化が確認された。

水熱処理によるTNTのSTOへの変換はX線回折などにより達成したことを確認したが、チタニアが僅かに残っている可能性や、変換後にナノチューブ構造の一部が壊れる課題があることがわかった。

助触媒や電解液の条件を最適化した結果、2電極式のシステムで僅かな電圧を印加することで、光照射による水の分解が達成された。ただし、水素および酸素の生成効率率は実用レベルには程遠く、更なる研究・検討が必須である。

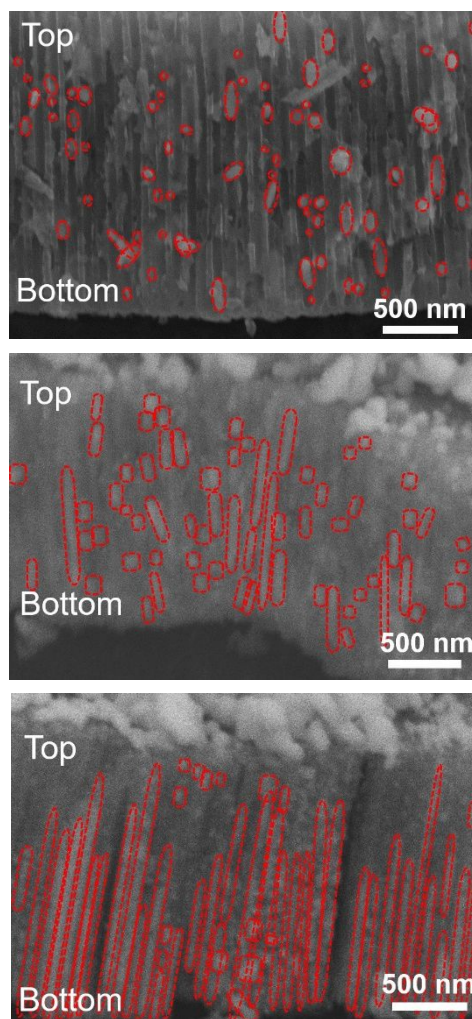


図1 様々な形状の銀PNRをドーピングしたTNTアレイの断面走査型電子顕微鏡像。光還元(上)、電着(中)、底部導通処理後に電着(下)によりそれぞれ銀PNRを析出した。赤色破線で示した位置に銀PNRが存在している。

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計7件（うち査読付論文 4件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Abd Elkodous M., El-Sayyad Charieb S., Youssry Sally M., Nada Hanady G., Gobara Mohamed, Elsayed Mohamed A., El-Khawaga Ahmed M., Kawamura Go, Tan Wai Kian, El-Batal Ahmed I., Matsuda Atsunori	4. 巻 10
2. 論文標題 Carbon-dot-loaded CoxNi1-xFe2O4;x=0.9/SiO2/TiO2 nanocomposite with enhanced photocatalytic and antimicrobial potential: An engineered nanocomposite for wastewater treatment	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Scientific Reports	6. 最初と最後の頁 11534 ~ 11534
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1038/s41598-020-68173-1	査読の有無 有
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 該当する

1. 著者名 Abd Elkodous M., S. El-Sayyad Charieb, Abdel Maksoud M.I.A., Kumar Rajesh, Maegawa Keiichiro, Kawamura Go, Tan Wai Kian, Matsuda Atsunori	4. 巻 410
2. 論文標題 Nanocomposite matrix conjugated with carbon nanomaterials for photocatalytic wastewater treatment	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Hazardous Materials	6. 最初と最後の頁 124657 ~ 124657
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jhazmat.2020.124657	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 該当する

1. 著者名 Abouelela Marwa Mohamed, Kawamura Go, Matsuda Atsunori	4. 巻 294
2. 論文標題 A review on plasmonic nanoparticle-semiconductor photocatalysts for water splitting	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Journal of Cleaner Production	6. 最初と最後の頁 126200 ~ 126200
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jclepro.2021.126200	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 該当する

1. 著者名 河村剛	4. 巻 49
2. 論文標題 酸化半導体をベースとしたプラズモニク光触媒による水分解	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 月刊ファインケミカル	6. 最初と最後の頁 12 ~ 19
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 N. Alias et al.	4. 巻 -
2. 論文標題 Metal oxide for heavy metal detection and removal	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Metal Oxide Powder Technologies: Fundamentals, Processing, Methods and Applications	6. 最初と最後の頁 299 ~ 332
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/B978-0-12-817505-7.00015-4	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 該当する

1. 著者名 N. Alias et al.	4. 巻 -
2. 論文標題 Oxide nanotubes formation by anodic process and their application in photochemical reactions for heavy metal removal	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Metal Oxide Powder Technologies: Fundamentals, Processing, Methods and Applications	6. 最初と最後の頁 277 ~ 303
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/B978-0-12-816706-9.00008-X	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 該当する

1. 著者名 Kawamura Go, Matsuda Atsunori	4. 巻 9
2. 論文標題 Synthesis of Plasmonic Photocatalysts for Water Splitting	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Catalysts	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/catal9120982	査読の有無 有
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 -

〔学会発表〕 計9件 (うち招待講演 1件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 河村剛
2. 発表標題 表面プラズモン共鳴を利用した 様々なデバイスの開発
3. 学会等名 東海化学工業会セミナー (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 濱川隼輔・大室智紀・松田厚範・河村剛
2. 発表標題 チタニア及びチタン酸バリウムナノチューブアレイの作製とその光電気化学特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部学術研究発表会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 大室智紀・松田厚範・河村剛
2. 発表標題 SrTiO <sub>3</sub> ナノチューブ光触媒電極の開発
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 山内新吾・武藤浩行・松田厚範・河村剛
2. 発表標題 CoPi 担持 TiO <sub>2</sub> /Al ナノボイドプラズモニック光触媒の作製及び特性評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2021年年会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 中山 勇輝、山内 新吾、武藤 浩行、松田 厚範、河村 剛
2. 発表標題 ナノ構造を有する金属基板を用いたプラズモニック光触媒
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部2019年度学術研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 三崎 達大、武藤 浩行、松田 厚範、河村 剛
2. 発表標題 鉄ベースナノ粒子の合成と光触媒特性
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部2019年度学研究発表会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 山内新吾・河村剛・武藤浩行・松田厚範
2. 発表標題 ナノ周期構造を有する TiO <sub>2</sub> /Al プラズモニック光触媒
3. 学会等名 日本セラミックス協会東海支部若手セラミスト懇話会第58回夏期セミナー
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田浩輔・河村剛・武藤浩行・松田厚範
2. 発表標題 銀析出チタニアナノチューブ光電極の作製と水の完全分解
3. 学会等名 第57回セラミックス基礎討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤田浩輔・河村剛・武藤浩行・松田厚範
2. 発表標題 銀-チタニアナノチューブコンポジット光電極の作製と水分解能評価
3. 学会等名 日本セラミックス協会2019年年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 穂積 篤、他	4. 発行年 2021年
2. 出版社 シーエムシー出版	5. 総ページ数 265
3. 書名 撥水・撥油・親水性材料の開発動向	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関			
エジプト	Nile University	Egyptian Petroleum Research Institute	Atomic Energy Authority	他1機関