

# 人工光合成の分析ソリューション

—光触媒キャラクタリゼーションと生成物定量—



# カーボンニュートラルの実現に向けて



## 人工光合成とは

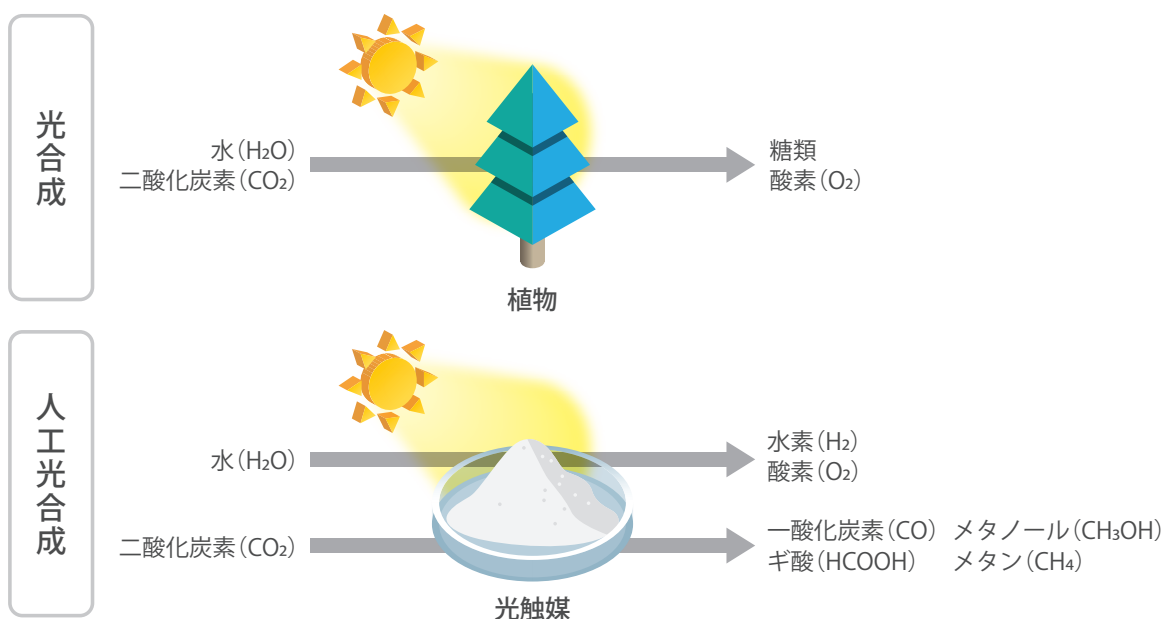
人工光合成（Artificial Photosynthesis）とは、光触媒と太陽光を用いて光合成を人為的に行う技術です。光エネルギーを有用な化合物へ変換することができるため、次世代の再生可能エネルギー技術として期待されています。人工光合成を用いて、「グリーン水素」と呼ばれるような、製造時にも二酸化炭素を排出しない水素の研究が進められています。また、二酸化炭素を還元して、樹脂や燃料へと合成可能な一酸化炭素、アルコール類、ギ酸、炭化水素などの有用化合物を生成することも可能です。しかし社会実装をする上で、従来の製造工程と比較してコスト面や効率面で劣る点が大きな課題となっています。人工光合成の実用化の目安とされる10%のエネルギー変換効率を達成するためには、幅広い波長分布を持つ太陽光を余すことなく活用できる光触媒の開発と、より効率の優れた反応系の構築が必要不可欠です。

ここでは、人工光合成の具体的な評価方法として、

- ① 物性の評価
- ② 活性状態の評価 / in situ 測定
- ③ 生成物の定量

に焦点を当てて分析技術を紹介しています。

島津製作所は人工光合成技術の社会実装に向けて、分析計測の技術をもって貢献していきます。



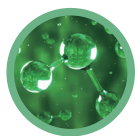
人工光合成に関わる分析技術 \_\_\_\_\_ P. 4-22



光触媒のキャラクタリゼーション  
— 物性の評価 —



光触媒のキャラクタリゼーション  
— 活性状態の評価/in situ 測定 —



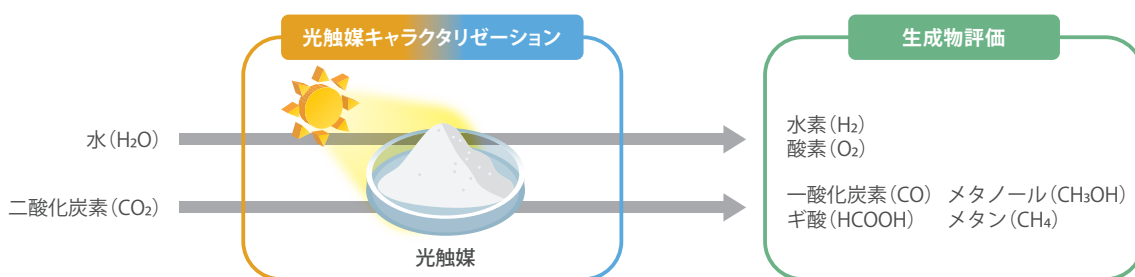
人工光合成の生成物評価

人工光合成のプラント化に向けて \_\_\_\_\_ P. 23

プラント化に向けた評価



# 人工光合成に関わる分析技術



## 光触媒のキャラクタリゼーション — 物性の評価 —



人工光合成研究では、光触媒の物性の評価がとて重要で重要です。触媒のバンドギャップ測定や触媒となる元素の価数評価、触媒の比表面積や粒径分布測定など、様々な物性評価が必要になります。このような分析に、様々なラインナップを揃えた島津の分析機器が役立ちます。

### バンドギャップの測定 **紫外可視分光光度計**

酸化チタンのバンドギャップ測定

P.6

### 価数の評価 **X線光電子分光分析装置**

エアセンシティブサンプルトランスポーターを用いたPd含有触媒の分析

P.7

### 粒子径分布の測定 **レーザー回折式粒子径分布測定装置 / ダイナミック粒子画像解析システム**

酸化チタンの粒度分布測定

P.8

### 比表面積 / 細孔分布の測定 **自動比表面積 / 細孔分布測定装置**

酸化チタン微粒子の比表面積・細孔分布測定

P.9

## 光触媒のキャラクタリゼーション — 活性状態の評価 / in situ 測定 —



光触媒が活性状態でどのように働くのかを評価することも大変重要です。実際に使用される環境を模擬して分析・評価する手法をin situ 測定と言います。[in situ] はラテン語で「その場で」を意味し、触媒評価においては実際の使用環境やその環境を再現した場で測定する手法を指します。in situ 測定をすることで光触媒の機能の解明や高効率な光触媒開発に役立つ情報を得ることができます。

### 電荷分布の測定 **走査型プローブ顕微鏡**

金ナノ粒子集合体の光誘起電荷分布の可視化

P.10

### 劣化の評価 **X線光電子分光分析装置**

触媒反応セルを用いた水酸化コバルトの酸化実験

P.11

### 反応効率の評価 **光反応評価装置**

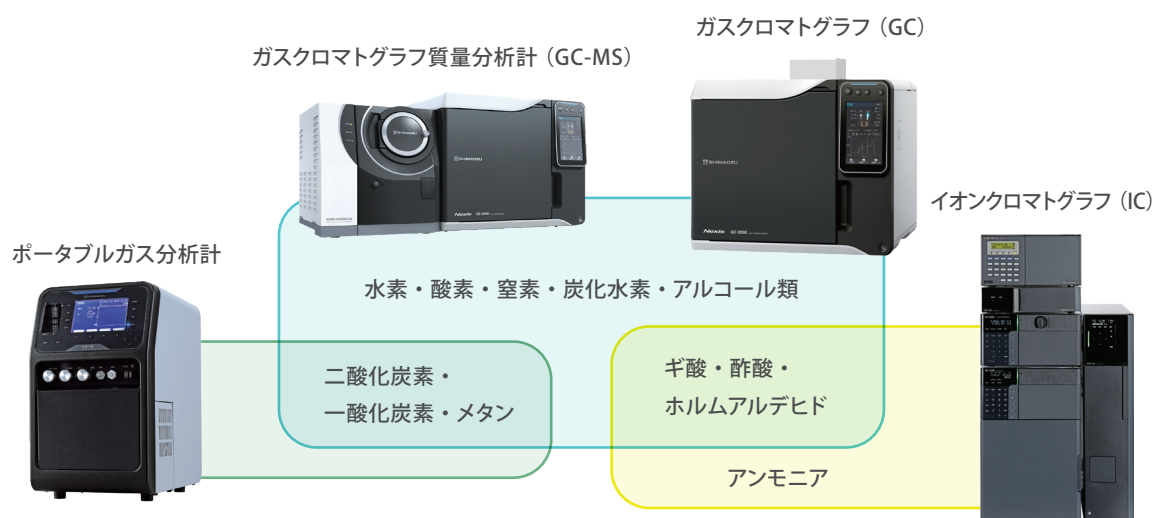
光触媒反応における反応量子収率決定と中間体の直接観測

P.12

## 人工光合成の生成物評価

### 生成物の定量

人工光合成反応の生成物を定量することで、光触媒による反応効率の評価が可能です。水の分解により生成される水素や、二酸化炭素を還元して得られる一酸化炭素、アルコール類、ギ酸、炭化水素等の定量方法をご紹介します。



### 反応機構の分析

GC-MSを用いた反応系生成物と大気中成分の識別

P.14

### 無機ガス、炭化水素の分析

ポータブルガス分析計を用いた燃料電池用水素の生成に使用する触媒の研究

P.15

GCによる二酸化炭素と水素の高感度同時分析

P.16

無機ガスと低級炭化水素の高速分析

P.17

GCによる無機ガスと炭化水素の分析

P.18

GC-MSによる無機ガスと炭化水素の分析

P.19

### ギ酸の分析

ICによる水溶液中ギ酸・酢酸の分析

P.20

GCによるギ酸の分析

P.21

## in situ 測定 × 生成物の定量

人工光合成系のエネルギー変換効率の指標として、「光子の利用効率」を評価する光反応量子収率があります。光反応量子収率の算出に必要な吸収光子数は光反応評価装置Lightway、水素生成量はGCを用いて測定が可能です。2種類の装置による測定を組み合わせ、水素生成系の反応効率を評価することができます。

### 光水素生成系の量子収率測定 光反応評価装置 / ガスクロマトグラフ

イリジウム錯体を用いた可視光応答性の光水素生成系の量子収率測定

P.22

# 二酸化チタンのバンドギャップ測定



Application >

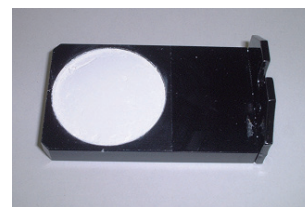
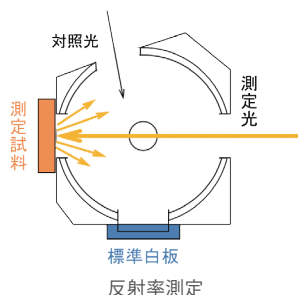
光触媒を活性化させるのに必要なエネルギーを表すバンドギャップは、光触媒の基本的な物性情報であり、とても重要です。



- 積分球を用いることで拡散反射スペクトル測定が可能です。
- バンドギャップ計算マクロを使うことで、拡散反射スペクトルからTaucプロットに基づいたバンドギャップを簡単に算出できます。

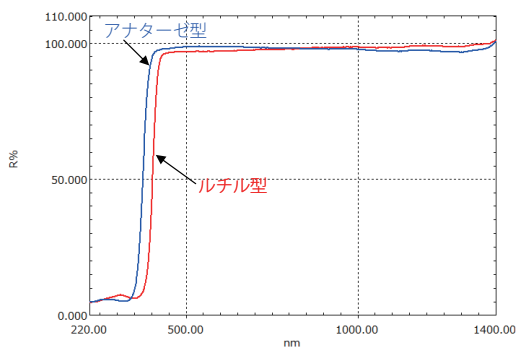
## 積分球

内面が球形で、内壁が硫酸バリウムなどの反射率の高い光散乱素材で作られています。取り込んだ光を散乱させ均一にする効果を持ちます。散乱性のある試料（固体試料や懸濁した試料）を測定する場合も、試料からの透過光や反射光を正確に検出することができます。

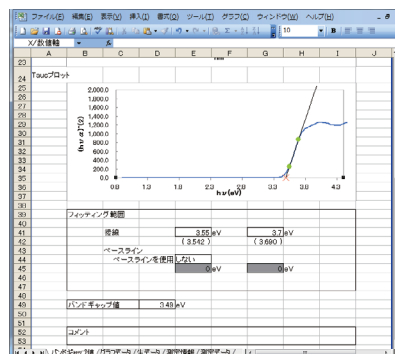


粉末を試料皿に詰めた様子

## 測定結果 (抜粋)



結晶形の異なる酸化チタンの拡散反射スペクトル



バンドギャップ計算エクセルマクロ\*

## 紫外可視分光光度計

紫外・可視領域の化学物質の光吸収(吸光光度計)や発光の強度を測定する装置です。通常は波長依存性をみるために、光源の光を回折格子で分光して測定します。

積分球を搭載することで散乱性のある粉末試料や触媒を塗布した基板も正確に測定できます。



Product >

\*エクセルは、Microsoft® Excel®を指します。

# エアセンシティブサンプルトランスポートを用いたPd含有触媒の分析



Application &gt;

X線光電子分光分析装置（XPS）は、元素の状態解析に広く利用されています。触媒の中には大気と反応性の高いものがありますが、密閉性の高いサンプルホルダーを用いることができます。



- 反応実験後の触媒を大気に暴露せずXPS装置に導入することで、触媒の本来の化学状態が観察できます。

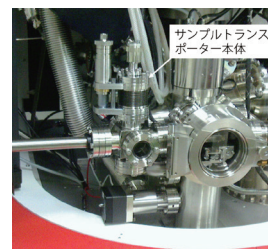
## エアセンシティブトランスポート



エアセンシティブサンプルトランスポートの外観

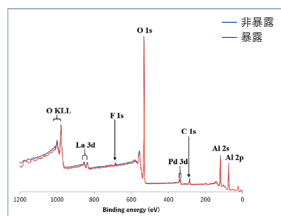


大型ビューポートから観察したサンプルホルダーと試料（分析室内）

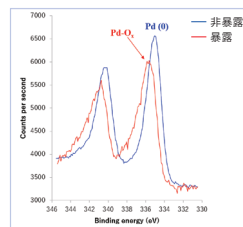


サンプルトランスポートを試料導入室にドッキングしたところ

## 測定結果（抜粋）



Wide スペクトル



Narrow スペクトル

還元されたPd含有触媒試料を大気非暴露 / 暴露で比較したデータです。左図の青線で示したスペクトルは還元処理後の触媒を大気非暴露で測定した結果、赤線で示したスペクトルは同じ試料を大気暴露した後に測定した結果です。表面に存在する元素に違いは見られませんが、O（酸素）の増加、F（フッ素）の減少が確認されています。

右図に示したPdの3dのNarrowスペクトルでは、還元処理による青色スペクトルではPdが0価になっていることが、赤色スペクトルではPdが酸化していることが示されています。

## X線光電子分光分析装置

X線光電子分光法は、物質表面約10 nmに存在する元素の定性・定量分析に加え、化学結合状態の分析が可能な表面分析手法です。様々な表面分析手法（XPS、UPS、AES、ISS等）に対応しています。加えて、豊富な試料前処理オプションを有しながら、高いスループットとイメージ空間分解能1 μmの高い性能を併せ持つ複合型表面分析装置です。



Product &gt;

## 酸化チタンの粒度分布測定

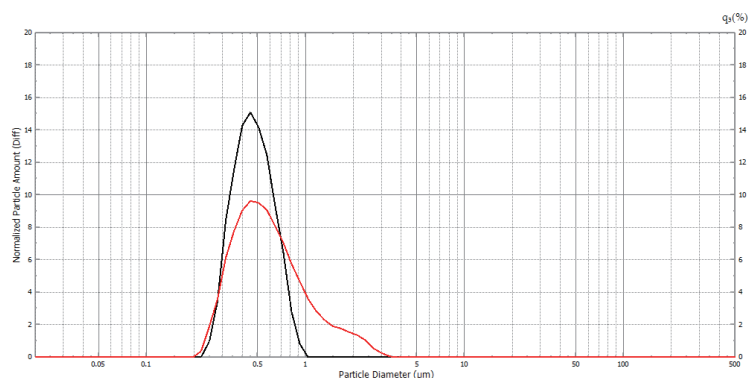

[Application >](#)

不均一系に分類される触媒は表面で反応を起こすため、粒子径と反応効率は密接に関係します。



粉体試料である触媒材料 (TiO<sub>2</sub> 粉末) の 7 nm ~ 800 μm の広範囲の粒度分布を測定できます。

### 測定結果 (抜粋)



酸化チタンの粒度分布

### レーザー回折式粒子径分布測定装置

ナノ粒子の粒子径評価が可能な 7 nm ~ 800 μm の測定範囲をカバーした装置です。液体に試料粉末を分散させて行う湿式測定での粒子径評価や、高濃度の分散液を希釈せずに測定できる高濃度測定ユニットでの分散状態評価が可能です。


[Product >](#)

### ダイナミック粒子画像解析システム

画像解析式のため、1万個の粒子群に含まれる1個の粒子を解析することができます。

「粒子画像解析」「粒子形状解析」「粒子径分布測定」「異物検出」「個数濃度測定」が可能です。そのため、ナノ粒子が分散している液体中の粗大粒子や異物検出を行うことが可能です。


[Product >](#)



## 酸化チタン微粒子の比表面積・細孔分布測定



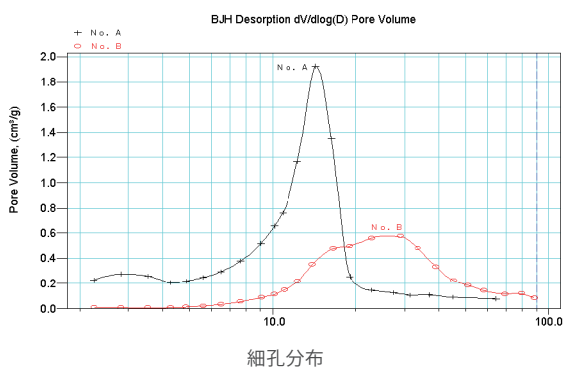
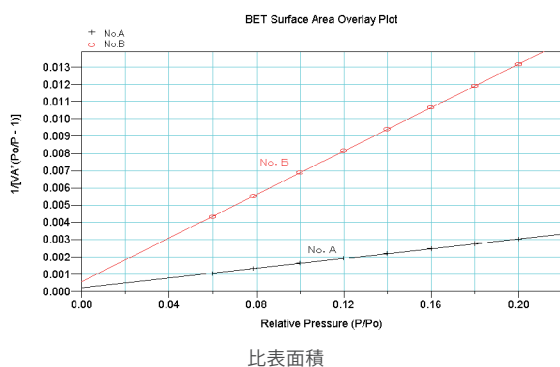
Application &gt;

粒度と同様、不均一系触媒の性能に影響する比表面積は、重要な触媒の物性です。



触媒の比表面積・細孔分布を自動で測定できます。

## 測定結果 (抜粋)



異なる酸化チタン粒子の比表面積・細孔分布測定値

	No.A	No.B
Sample Weight (g)	0.091	0.485
Total Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g)	0.62	0.31
BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	302	68
BJH Desorption Average Pore Diameter (4V/A) (Å)	83	199

## 自動比表面積・細孔分布測定装置

固体表面に存在する凹凸や亀裂の程度、細孔の有無や程度を示す比表面積や細孔分布を測定することができます。

ガス吸着法による比表面積 / 細孔分布測定装置となっており、3つの測定ポートの独立同時測定が可能であり、高精度と高効率を同時に実現しています。

ガス吸着法に基づく定容法により比表面積 / 細孔分布を求める装置です。BET 1点測定から完全吸脱着等温線測定など、幅広い用途にお応えします。



Product &gt;

# 金ナノ粒子集合体の 光誘起電荷分布の可視化



Application >

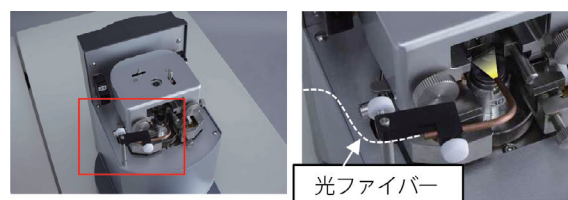
不均一系触媒においては、触媒表面と反応物との間に化学結合が起きます。化学結合は電子のやりとりによって起きるため、触媒作用を理解するには、触媒の電子状態、特に、表面での電子状態の理解が重要です。



- ケルビンプローブフォース顕微鏡 (KPFM) 測定によって光触媒の形状と表面電位を同時に取得できます。
- 光を照射しながら測定することで、光触媒の励起状態における表面電位を可視化できます。

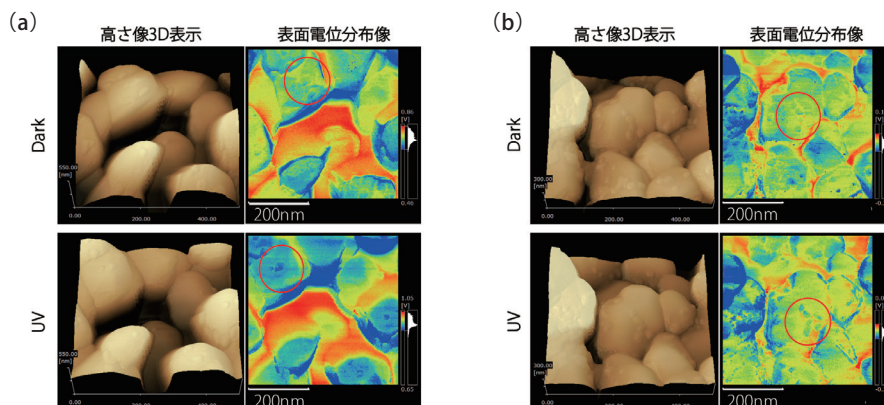
## 光照射ユニット

SPMに光照射ユニットを搭載することで、簡単に励起状態の表面電位分布測定が可能です。  
事前に紫外可視分光光度計で触媒のバンドギャップを測定しておくことで、適切な照射波長を選択できます。



SPMに光ファイバーを搭載したイメージ図

## 測定結果 (抜粋)



高さ像と表面電位分布像

(a) ストレプトアビジンを作用させていない場合、(b) ストレプトアビジンを作用させた場合

紫外光未照射と比較して、紫外光を照射している状態では、TiO<sub>2</sub>表面に対する金ナノ粒子の相対電位が低くなっている様子が見られます。

## 走査型プローブ顕微鏡

走査型プローブ顕微鏡は、試料表面を微小なプローブ（探針）で走査し、試料の三次元形状や局所的物性を高倍率で観察する顕微鏡の総称です。KPFM測定では、導電性のカンチレバーに交流電圧を印加し、試料表面とカンチレバーとの間に働く電気力を検出する事により、試料表面の電位を測定します。光を照射しながら測定することで、励起状態の表面電位分布を調べることができます。

担持した助触媒の機能評価につながります。



Product >

# 触媒反応セルを用いた 水酸化コバルトの酸化実験



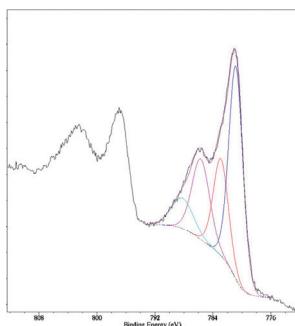
Application >

使用環境によって、触媒表面が改質する場合があります。改質する環境やその変化を調べることは重要です。

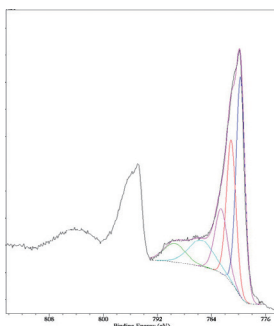


触媒反応セルを用いて、高圧酸素雰囲気中での水酸化コバルトの酸化反応を調べることができます。

## 測定結果 (抜粋)



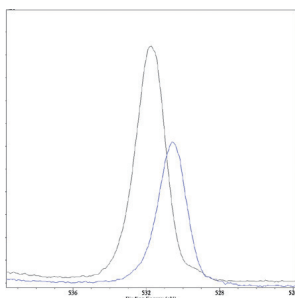
未処理水酸化コバルト触媒の  
Co 2p スペクトル



酸化処理後の水酸化コバルト  
触媒の Co 2p スペクトル

酸化処理前後の Co 2p のスペクトルを左に示します。

3 bar の酸素雰囲気下で 150 °C / 200 °C と昇温した状態では変化は見られませんでした (左図)。しかし、温度を 250 °C まで昇温すると明らかな変化が確認されました (右図)。この結果より、未処理および 200 °C まで昇温させた試料では  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ですが、250 °C まで昇温させると  $\text{Co}_3\text{O}_4$  に状態が変化していることが分かりました。



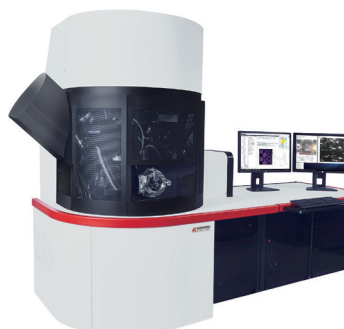
O 1s のスペクトル

スペクトルより、O 1s のピークのシフトが確認できます。

反応前は 531.7 eV であったものが、反応後は 530.3 eV となっており、このシフトは酸素の環境が水酸化物から低価数酸化物に変化した際に特徴的に見られる変化です。

## X線光電子分光分析装置

X線光電子分光法は、物質表面約 10 nm に存在する元素の定性・定量分析に加え、化学結合状態の分析が可能な表面分析手法です。実際の使用環境を再現できる触媒反応セルを利用することで、使用環境における化学結合状態をモニターすることができます。触媒表面の改質評価に役立ちます。



Product >

# 光触媒反応における反応量子収率決定と中間体の直接観測 ～光反応評価装置 Lightway の活用～



Application >

人工光合成の社会実装を進めるうえで、反応効率の低さが課題です。光反応効率の指標の1つである光反応量子収率を調べることで、より効率の良い人工光合成系の構築に役立ちます。



- 難しい光量の校正や化学光量計の調製をすることなく簡単に光反応量子収率を測定できます。
- 光を当てながら同時に吸収スペクトルを測定できるので、光反応中の中間体などを観測できる場合があります。

## 光反応量子収率

光触媒や人工光合成の反応効率を示す値です。

均一系触媒では、内部量子収率と呼ばれる吸収した光子数に対する生成した分子数の比が用いられます。

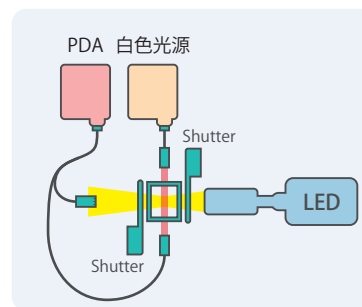
不均一系触媒では、吸収した光子数を見積もりづらいため、照射した光子数に対する生成した分子数を評価した外部（みかけの）量子収率が用いられる場合もあります。

## 測定方法

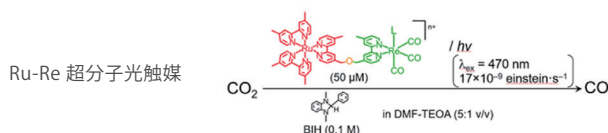
Ru-Re 超分子光触媒による二酸化炭素還元反応の光反応量子収率測定を行いました。

光反応評価装置 Lightway は、絶対光量値の管理されたパワーメータで光量校正された照射 LED 光と、最短 0.1 秒間隔で逐次的な吸収スペクトル測定を実現した分光光度計を組み合わせた光学系をしています。Lightway を用いて光反応量子収率測定に不可欠な吸収された光子数を自動で測定・計算しました。

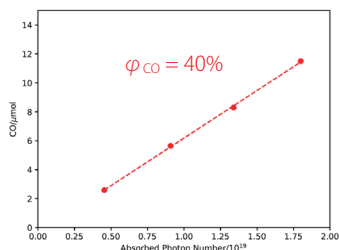
生成した一酸化炭素はガスクロマトグラフ (GC) で定量しました。



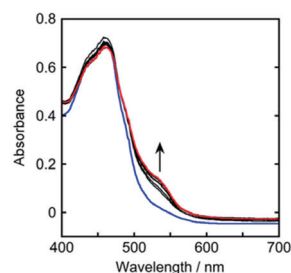
Lightway の光学系の模式図



## 測定結果 (抜粋)



吸収光子数—酸化炭素生成量の関係

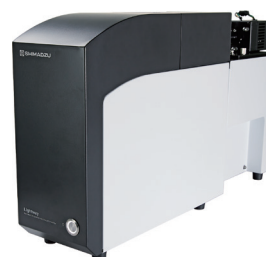


Ru-Re 超分子光触媒を用いた光反応中のスペクトル変化

## 光反応評価装置

単色 LED 光を照射しながら吸収スペクトルを測定します。照射光量を正確に校正しているため、光触媒の吸収光子数測定や光子の利用効率である光反応量子収率測定に活用できます。

ソフトウェアによる作業手順のナビゲーション機能とリアルタイムモニタリングのために必要な要素がオールインワンとなり、簡単測定を実現しています。



Product >

## ～人工光合成の効率評価～

人工光合成を社会に実装するにあたり、“変換効率”は重要な指標の1つです。しかし、扱われる指標や定義の違いが解釈を妨げてしまう場合があるようです。ここでは、人工光合成の変換効率として用いられる指標をいくつか紹介します。

## ○光反応量子収率

- ・外部（みかけの）量子収率

$$\Phi_{\text{Product}} = \frac{\text{生成物の量 (mol)}}{\text{系に照射された光子数 (einstein*)}}$$

- ・内部量子収率

$$\Phi_{\text{Product}} = \frac{\text{生成物の量 (mol)}}{\text{系に吸収された光子数 (einstein)}}$$

\*1mol相当の光子数の単位。光子は物質ではないので通常molは用いない。

光反応量子収率には大きく2種類の考え方があり、系に照射された光子数を分母に取る外部（みかけの）量子収率と内部量子収率とがあります。外部（みかけの）量子収率は、光子の吸収率と反応効率を掛け合わせた指標を基準とするため、試料の濃度など吸収率に影響する値にも左右されます。一方、内部量子収率は、吸収された光子数の反応への寄与を評価するため、光による励起後のメカニズムを強く反映した指標であると言えます。実用上は、系の吸収光子数を見積もりづらい不均一系触媒を用いた人工光合成系では、外部（みかけの）量子収率を用いる例が多いです。比較的、系の吸収光子数を見積もりやすい均一系光触媒を用いた人工光合成系では内部量子収率を求めることができます。

上述の定義の場合、反応系によって量子収率の最大値が異なります。例えば、 $\text{H}_2\text{O}$ の還元反応では、 $\text{H}^+$ を2つ還元して $\text{H}_2$ を1つ得られるため、1光子1電子移動の場合は量子収率の最大値は50%になります。そこで生成物の量の代わりに反応に使用された電子数を用いることで反応系に依らず理論上の最大値を100%になるように定義して測定される事例もあります。

- ・内部量子収率（生成物の量の代わりに電子数を用いる場合）

$$\Phi_{\text{Product}} = \frac{\text{反応に使用された電子数 (mol)}}{\text{系に吸収された光子数 (einstein)}}$$

## ○太陽エネルギー変換効率

$$\eta_{\text{sun}} = \frac{\text{目的生成物の総エネルギー}}{\text{照射された疑似太陽光のエネルギー}}$$

外部（みかけの）量子収率と似て非なる指標である太陽エネルギー変換効率を用いる場合もあります。波長分布や強度が自然太陽光と同等になるように設計されたAM1.5の疑似太陽光を用いて測定されます。量子収率測定では、通常単色光源を用いるため、太陽エネルギー変換効率は、より実践的な効率評価指標と言えます。しかし、外部（みかけの）量子収率と同様に系の吸収率変化が結果に寄与するため、目的に応じて適切な効率評価の指標を用いる必要があります。太陽エネルギー変換効率の1例として、人工光合成による水素製造で用いられるSTH (Solar to Hydrogen) が挙げられます。

- ・STH (Solar to Hydrogen)

$$\text{STH} = \frac{\text{生成した}\text{H}_2\text{の総エネルギー}}{\text{照射された疑似太陽光のエネルギー}}$$

# 反応機構の分析

## GC-MSを用いた反応系生成物と大気中成分の識別



Application >

二酸化炭素還元反応の生成物は大気中にも存在する可能性があるため、反応系から生じたものと区別する必要があります。

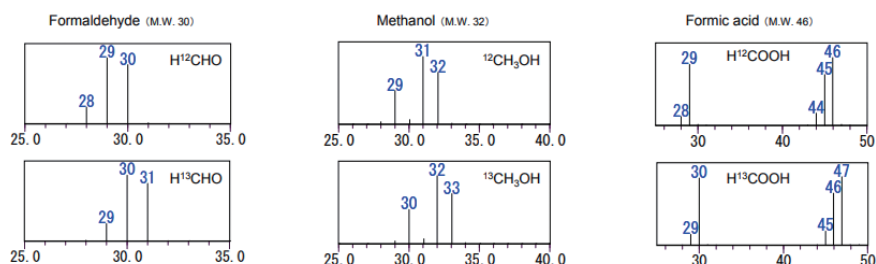


- 質量分析計 (MS) を活用することで、同位体を利用した標識実験が可能です。
- 実験系から発生した化合物なのか、環境からの混入で生じた化合物なのかを簡単に判別することができます。

### 測定結果 (抜粋)

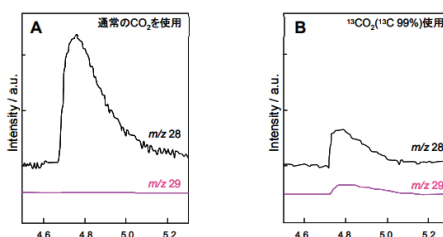
環境中ではなく実験系の二酸化炭素による反応であることを確認するために、天然存在比の低い安定同位体である<sup>13</sup>Cを利用しました。<sup>13</sup>C同位体でラベル化した二酸化炭素を用いて還元反応をおこない、ノンラベル化二酸化炭素を用いた反応と比較しました。

GCだけでは、<sup>13</sup>Cラベル化体とノンラベル化体は同じ保持時間となり識別できませんが、MSを用いると、<sup>13</sup>Cラベル化体では $m/z$ が1だけシフトしたマススペクトルが得られるため、識別が可能です。



各成分のマススペクトル

ラベル化体を用いた反応系のクロマトグラムでは、 $m/z$  28 (ノンラベル化一酸化炭素) と  $m/z$  29 (<sup>13</sup>Cラベル化一酸化炭素) のそれぞれのピークが検出され、環境中の二酸化炭素から生成した一酸化炭素と、反応により生成した一酸化炭素が共存することが分かります。 $m/z$  29のピークから、実験系由来の生成物のみを確認することができました。



ノンラベル化/ラベル化二酸化炭素使用時の気相サンプル中一酸化炭素マスクロマトグラム

### ガスクロマトグラフ質量分析計

ガスクロマトグラフ (GC) と質量分析計 (MS) が一体化した分析装置で、GCよりも選択性の高い分析ができます。ピーク同士が重なっていてもマスクロマトグラムで分離できるため、安定同位体を用いた標識実験も可能です。

MS部には差動排気システムの大容量ターボ分子ポンプを搭載しているため、良好なデータが得られます。



Product >

# 無機ガス、炭化水素の分析

## ポータブルガス分析計を用いた 燃料電池用水素の生成に使用する触媒の研究



Application >

触媒能力の変化および劣化度合いをリアルタイムに評価するためには、ガス発生量を経時的にモニタリングすることが重要です。

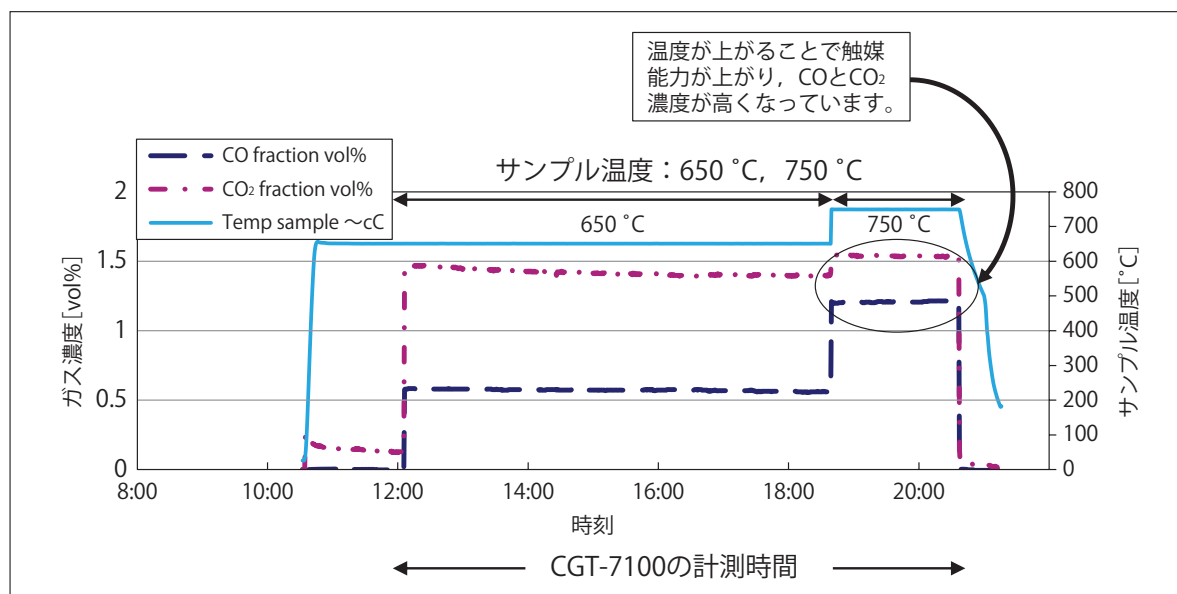


- 試料ガスを導入するだけで、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンなどの濃度変化をリアルタイムに測定することができます。
- 様々な現場に持ち運んで測定が可能です。

### 測定結果 (抜粋)

水素の生成（水蒸気改質法）に使用する触媒の評価を行うため、反応によって生成する一酸化炭素、二酸化炭素などの濃度変化をモニターして、触媒の能力や、反応温度の違いによる触媒の劣化状況を確認しています。

1回の測定時間は6時間から10時間程度で、その間の一酸化炭素と二酸化炭素濃度の時間変化を連続でモニターしました。温度を上げる方が触媒能力が上がることが分かります。



ガス濃度の遷移

### ポータブルガス分析計

測定に必要なポンプ、フィルタ、電子クーラなどの前処理部が内蔵されており、試料ガスを導入するだけで、一酸化炭素、二酸化炭素、メタンなどの濃度をリアルタイムにモニタリングすることが可能です。一酸化炭素、二酸化炭素、メタンのうち最大2成分の検出部を搭載することができます。安定性に優れたレシオ方式の非分散型赤外線吸収法を採用しており、様々な現場に持ち運んで測定が可能です。

(オプションとして、限界電流式ジルコニア法を用いたO<sub>2</sub>計を追加することができます。)



Product >

## 無機ガス、炭化水素の分析

## GCによる二酸化炭素と水素の高感度同時分析



Application &gt;

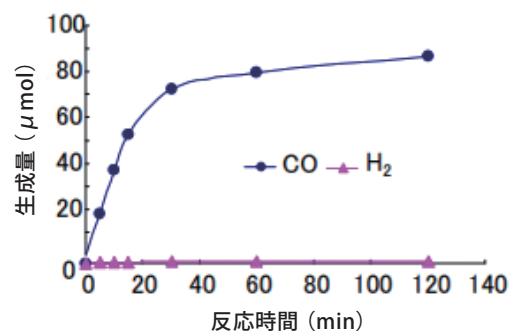
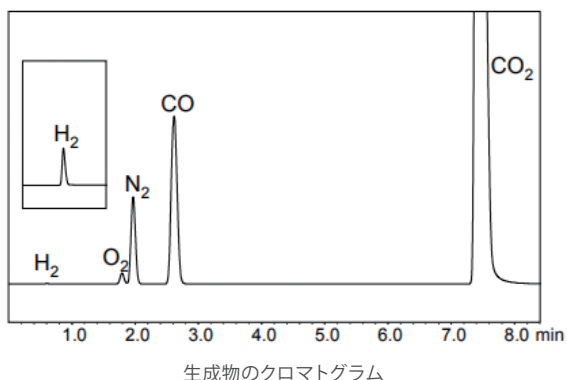
光触媒を用いた二酸化炭素還元反応において、一酸化炭素と水素を定量することで、その生成効率を評価することができます。



- バリア放電イオン化検出器（BID）を用いて、一酸化炭素と水素を同時に高感度測定することが可能です。
- 1回の測定で目的成分以外にもあらゆる成分を検出できます。

## 測定結果（抜粋）

光触媒を用いた二酸化炭素還元反応において、生成した一酸化炭素と水素を測定しました。



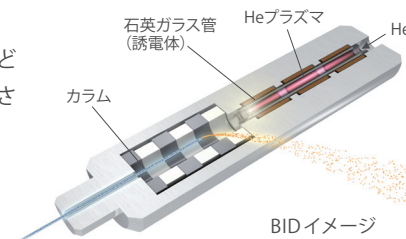
反応時間30分までに急激に一酸化炭素の生成量が増大し、その後は緩やかな上昇に転じることが確認されました。ガスクロマトグラフに搭載するBIDにより、一酸化炭素と水素以外にも、カラムから溶出してくるあらゆる成分を検出できます。目的成分の測定に加え、様々な情報を入手することができます。

データご提供：北里大学理学部・JST さきがけ 石田 斉准教授、倉持 悠輔特任助教

## ガスクロマトグラフ

気体および液体試料中の、気化する成分を定性・定量することができます。BIDを検出器に用いることで、ヘリウムとネオンを除くあらゆる成分の測定が可能です。

BIDは、島津独自の技術を採用した、新しい誘電体バリア放電プラズマによるイオン化法を取り入れた検出器です。従来の検出器よりも高感度であり、これまではFID、TCDなどの汎用検出器では難しかった成分についても検出可能です。さらに、長期にわたり安定性を保持します。



Product &gt;





Application &gt;

## 無機ガスと低級炭化水素の高速分析

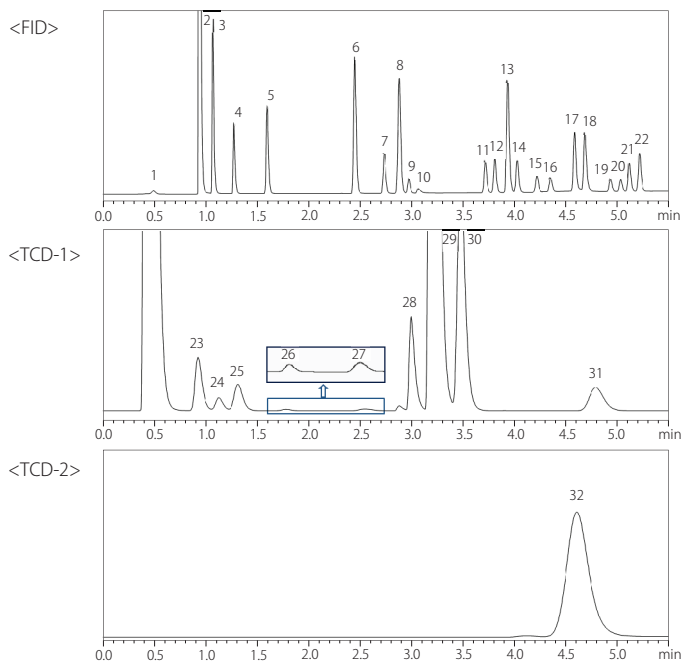
多数の触媒や反応条件を比較するにあたり、分析サイクルを短くすることが重要です。



- オプションバルブボックスを搭載することで、従来の半分以下の時間で無機ガス・低級炭化水素・硫化水素の分析が可能です。
- 汎用ガスクロマトグラフ Nexis GC-2030 と同じ設置スペースで分析が可能です。

## 測定結果 (抜粋)

オプションバルブボックスを搭載することで、無機ガス類、低級炭化水素、硫化水素の5.5分以内での分析を実現しました。



クロマトグラム

<FID>	
1: C6+	12: 1-Butene
2: Methane	13: i-Butene
3: Ethane	14: cis-2-Butene
4: Ethylene	15: Isopentane
5: Propane	16: n-Pentane
6: Propylene	17: 1,3-Butadien
7: Isobutane	18: Methylacetylene
8: n-Butane	19: trans-2 Pentene
9: Propadien	20: 2-Methyl-2-butene
10: Acetylene	21: 1-Pentene
11: trans-2-Butene	22: cis-2-Pentene

<TCD1>	<TCD2>
23: Carbon dioxide	32: Hydrogen
24: Ethylene	
25: Ethane	
26: Acetylene	
27: Hydrogen Sulfide	
28: Oxygen	
29: Nitrogen	
30: Methane	
31: Carbon monoxide	

測定対象成分

## オプションバルブボックス搭載システムガスクロマトグラフ

無機ガス、低級炭化水素、硫黄化合物を同時に分析するにあたり、従来のガスクロマトグラフでは規模の大きいシステムを構築する必要があり、そのため十分な装置設置スペースも必要でした。本システムガスクロマトグラフは、その天板上に設置されたバルブオープンボックスにより、標準の設置スペース内で複数のバルブとカラムを搭載したガス分析システムの構築を実現しました。



Product &gt;

# 無機ガス、炭化水素の分析

## GCによる無機ガスと炭化水素の分析



Application &gt;

人工光合成反応の分析対象として、一酸化炭素や水素以外にも、様々な無機ガスや炭化水素が挙げられます。



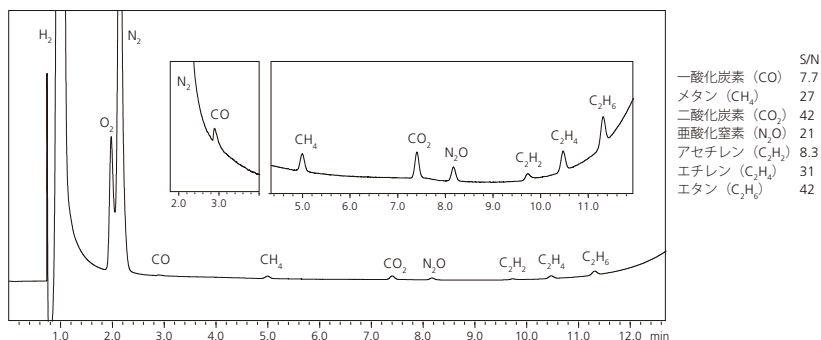
benefits

- バリア放電イオン化検出器（BID）を用いて、無機ガスおよび低級炭化水素の高感度分析が可能です。
- ガスサンブラを使用することで、良好な再現性が得られます。

### 測定結果（抜粋）

光触媒を用いた二酸化炭素還元反応により生成する無機ガスや炭化水素を、BIDを検出器に用いたガスクロマトグラフにより分析した例をご紹介します。

装置へのガス導入にガスサンブラを使用しました。周辺大気の漏れ込みを低減するパージ機構が付いており、良好な再現性が得られます。



水素中微量不純物のクロマトグラム

### その他の検出器・前処理装置を用いた分析例

#### ■ TCDを用いたパッドカラム無機ガス分析

パッドカラムおよびTCDを用いても、無機ガスの分析が可能です。



Application &gt;

#### ■ 溶液中の溶存水素及びメタンの分析

液打ち用オートサンブラを使用して、溶液中の無機ガスの量を分析した例です。



Application &gt;

### ガスクロマトグラフ

気体および液体試料中の、気化する成分を定性・定量することができます。BIDを検出器に用いることで、ヘリウムとネオンを除くあらゆる成分の測定が可能です。気体試料の測定にはガスタイトシリンジまたはガスサンブラを使用可能です。ガスサンブラには周辺大気の漏れ込みを低減するパージ機構が付いており、良好な再現性が得られます。



バルブ部



パージ用マニュアルフローコントローラ

ガスサンブラ



Product &gt;



Application &gt;

## GC-MSによる無機ガスと炭化水素の分析

意図せず発生した無機ガスや炭化水素を網羅的に調べておくことも重要です。

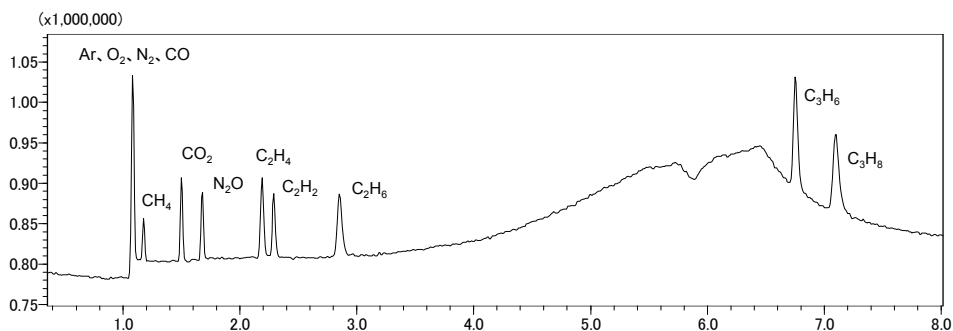


benefits

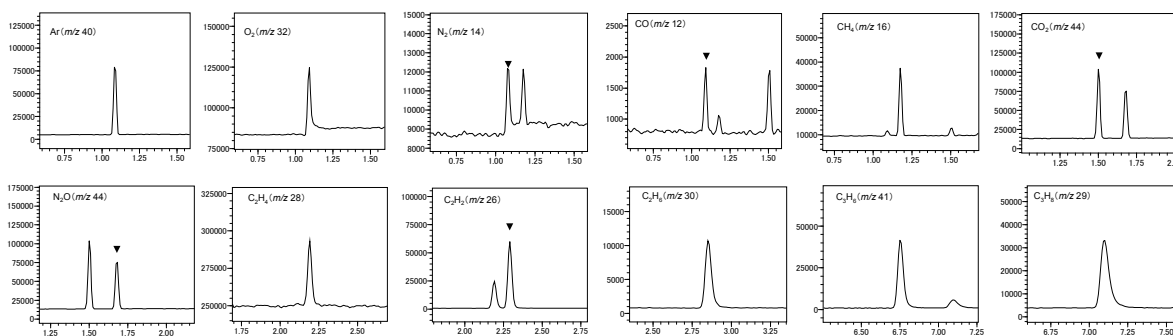
- GC-MSを用いることで、標準試料を用いなくても定性が可能です。
- GC-MSでターゲットイオンを選択することで、ガスクロマトグラフでは分離できない成分でも分析が可能です。

### 測定結果 (抜粋)

ガス分析時には、空気成分や水によるベースラインの変動がありますが、各化合物に適切なイオン ( $m/z$ ) を選択することにより安定的な高感度分析が可能です。前項と同様にガスサンプラを使用することで、良好な再現性が得られます。



He中に各成分が約5 ppmずつ含まれる標準ガスのトータルイオンカレントクロマトグラム



各成分のマスキロマトグラム

### ガスクロマトグラフ質量分析計

ガスクロマトグラフと質量分析計 (MS) が一体化した分析装置です。マススペクトルからピークの定性が可能で、標準ガスを準備する必要がありません。また、大気成分や水分のピークに埋もれやすい成分でも、マスキロマトグラムを利用することで検出ができます。

MS部には差動排気システムの大容量ターボ分子ポンプを搭載しているため、良好なデータが得られます。



Product &gt;

## ギ酸の分析

### ICによる水溶液中ギ酸・酢酸の分析


[Application >](#)

二酸化炭素還元反応の効率評価では、ギ酸や酢酸の測定も重要です。

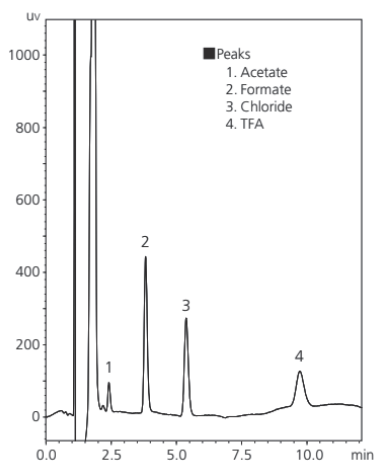


- 水溶液中のギ酸、酢酸の検出が可能です。
- 島津独自のポストカラム緩衝法の使用により、夾雑物の多い試料でも高感度に分析ができます。

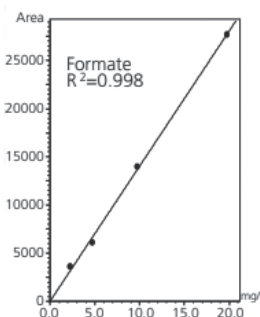
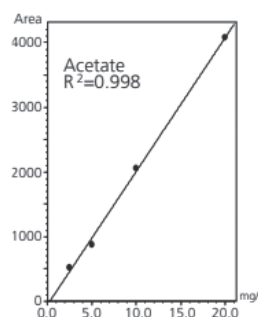
### 測定結果 (抜粋)

水溶液中のギ酸、酢酸の分析には、イオンクロマトグラフのご使用をお勧めします。

2.5 ~ 20 mg/L で良好な再現性および検量線直線性が得られました。



陰イオン4成分のクロマトグラム



酢酸 (左)・ギ酸 (右) の検量線

### 関連アプリケーション

#### ■ポストカラム pH 緩衝化有機酸分析システムによる有機酸分析

夾雑物の多い試料を測定する場合でも、

島津独自のポストカラム緩衝法を使用することで、感度を下げずに測定可能です。


[Application >](#)

### イオンクロマトグラフ

液体試料に溶解している化合物を分離し、どのような成分がどれくらい含まれているかを定性・定量分析することができます。

夾雑成分の多い試料を分析する場合には、特に有機酸分析システムのご使用をお勧めします。当社独自のポストカラム緩衝法や、デュアルカラムオープンなど、選択性高く検出できる技術があります。


[Product >](#)



Application &gt;

## GCによるギ酸の分析

二酸化炭素還元反応生成物を有機溶媒中に溶かすことのできる場合には、ガスクロマトグラフが有用です。



- バリア放電イオン化検出器 (BID) を用いることで、汎用検出器では検出が難しいギ酸の分析が可能です。
- ガラスインサートおよびカラムにリン酸処理を施すことで、低濃度ギ酸ピークの検出が可能です。

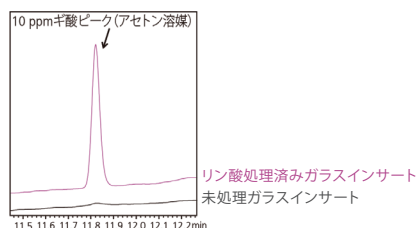
### 測定結果 (抜粋)

ガスクロマトグラフの汎用検出器であるFIDはギ酸の感度が低いですが、選択的高感度検出器であるバリア放電イオン化検出器 (BID) を用いることで、ギ酸を検出することができます。

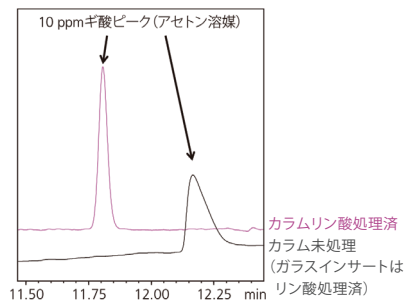
低濃度ギ酸を測定するにあたり、吸着を抑えるため、ガラスインサートおよびカラムにリン酸処理を実施しました。未処理インサート使用時はピークが検出されませんでした。リン酸処理済みガラスインサートを使用することで良好な感度で検出可能でした。また、未使用カラム使用時にはピークがテーリングしましたが、カラムをリン酸処理することで、シャープになりました。



ガラスインサート  
リン酸処理の様子



低濃度ギ酸分析における  
ガラスインサートリン酸処理の有効性



カラムリン酸処理前後のギ酸ピーク形状比較

### 関連アプリケーション

#### ■ GC-BID によるギ酸の高感度分析

試料中の電解質を陽イオン交換カートリッジにより除去することで、再現性良くギ酸の分析が可能です。



Application &gt;

#### ■ GC-MSを用いたギ酸、ホルムアルデヒドの分析

ガスクロマトグラフ質量分析計を用いたギ酸およびホルムアルデヒドの分析例です。



Application &gt;

### ガスクロマトグラフ

気体および液体試料中の、気化する成分を定性・定量することができます。BIDを検出器に用いることで、ヘリウムとネオンを除くあらゆる成分の測定が可能です。

メンテナンス性に優れており、工具を使用せずにインサートやカラムの交換ができます。



Product &gt;

## イリジウム錯体を用いた可視光応答性の光水素生成系の量子収率測定



Application >

人工光合成研究において、系の吸収した光の量と生成物の量を調べることで、その効率を評価します。高効率な人工光合成系の実現に向けて、重要な評価指標と言えます。



- 人工光合成の効率評価に不可欠な光反応量子収率を正確に測定できます。
- ガスクロマトグラフの熱伝導度検出器（TCD）を用いることで、アルゴンキャリアガスを使用して水素の測定ができます。

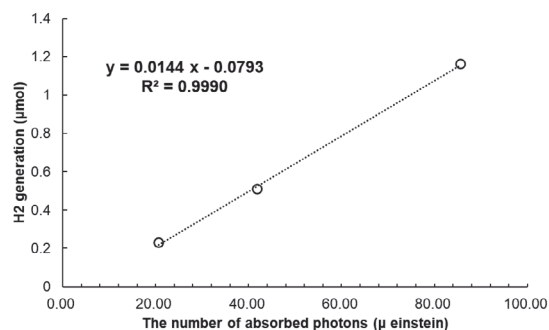
### 測定結果（抜粋）



光反応評価装置による  
吸収光子数測定



ガスクロマトグラフによる  
水素生成量測定



吸収光子数と生成した水素の物質量の関係

### 光反応評価装置

単色LED光を照射しながら吸収スペクトルを測定します。照射光量を正確に校正しているため、光触媒の吸収光子数測定や光子の利用効率である光反応量子収率測定に活用できます。

ソフトウェアによる作業手順のナビゲーション機能とリアルタイムモニタリングのために必要な要素がオールインワンとなり、簡単測定を実現しています。



Product >

### ガスクロマトグラフ

気体および液体試料中の、気化する成分を定性・定量することができます。TCDを使用することで、アルゴンキャリアガスを用いた水素検出が可能です。ヘリウムガスやBIDを使用しなくても水素を分析することができます。



Product >

# 人工光合成のプラント化に向けて

## プラント化に向けた評価

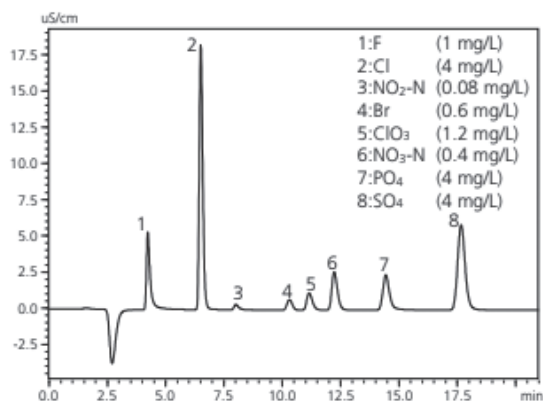
現在、研究室レベルで行われている人工光合成ですが、社会実装するにあたって大規模化・プラント化することが重要です。ここでは、人工光合成のプラント化に向けて現時点で懸念されている問題を取り上げ、当社として対応できる分析ソリューションを提案します。今後、社会の変革に合わせてコンテンツを拡充していきます。

### ▶水質の管理

水の光分解は、酸素と水素を得ることのできる人工光合成技術です。低コスト化や大規模化のためには、豊富な水資源として海水の利用が理想的ですが、水質中に塩素イオンが多量に含まれていると、酸素と同時に次亜塩素酸が発生します。次亜塩素酸は腐食性があるため、人工光合成プラントの劣化を進行させ、寿命を短くしてしまう懸念があります。当社イオンクロマトグラフを用いることで水質中の塩素イオンを含む複数の陰イオンについて定量することが可能です。



イオンクロマトグラフ



Application >

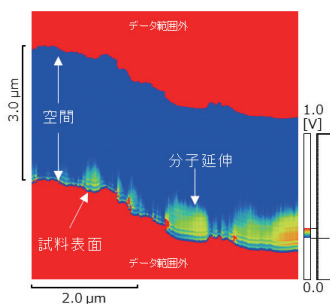
### ▶人工光合成パネルの耐久性評価

人工光合成のプラント化において様々な様態が検討されていますが、そのうちの1つに、基板に光触媒を塗布した人工光合成パネルという方法が挙げられます。高機能な光触媒を人工光合成パネルとして長い期間継続的に使用するためには、触媒機能の寿命以外に基板から脱落・剥離しない工夫が必要です。走査型プローブ顕微鏡は吸着力の面分布を可視化することができるため、耐久性の高い人工光合成パネルを実現するのに有用です。

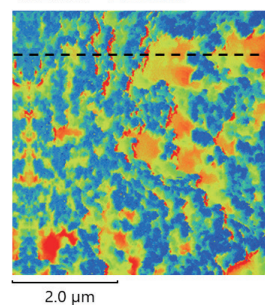


走査型プローブ顕微鏡

ZX像リリース (界面情報)



吸着力像 250nm



分子延伸と吸着を可視化することが可能

MicrosoftおよびExcelは、米国Microsoft Corporationの米国およびその他の国における登録商標または商標です。

本文書に記載されている会社名、製品名、サービスマークおよびロゴは、各社の商標および登録商標です。

なお、本文中では「TM」、「®」を明記していない場合があります。

本製品は、医薬品医療機器法に基づく医療機器として承認・認証を受けておりません。

治療診断目的およびその手続き上での使用はできません。

トラブル解消のため補修用部品・消耗品は純正部品をご採用ください。

外観および仕様は、改良のため予告なく変更することがありますのでご了承ください。

# 株式会社 島津製作所

## 分析計測事業部

604-8511 京都市中京区西ノ京桑原町1

製品情報



価格お問合せ



東京支社 (官公庁担当) (03) 3219-5631  
(大学担当) (03) 3219-5616  
(会社担当) (03) 3219-5622  
関西支社 (官公庁・大学担当) (06) 6373-6541  
(会社担当) (06) 6373-6556  
札幌支店 (011) 700-6605  
東北支店 (022) 221-6231

郡山営業所 (024) 939-3790  
つくば支店 (官公庁・大学担当) (029) 851-8511  
(会社担当) (029) 851-8515  
北関東支店 (官公庁・大学担当) (048) 646-0095  
(会社担当) (048) 646-0081  
横浜支店 (官公庁・大学担当) (045) 311-4106  
(会社担当) (045) 311-4615

静岡支店 (054) 285-0124  
名古屋支店 (官公庁・大学担当) (052) 565-7521  
(会社担当) (052) 565-7531  
京都支店 (官公庁・大学担当) (075) 823-1604  
(会社担当) (075) 823-1603  
神戸支店 (078) 331-9665  
岡山営業所 (086) 221-2511

四国支店 (087) 823-6623  
広島支店 (082) 236-9652  
九州支店 (官公庁・大学担当) (092) 283-3332  
(会社担当) (092) 283-3334

島津コールセンター ☎ **0120-131691**  
(操作・分析に関する相談窓口) IP電話等:(075) 813-1691