

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 5 月 24 日現在

機関番号：10101

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2016

課題番号：15K17438

研究課題名（和文）太陽光エネルギーを利用したプラズモン誘起アンモニア合成

研究課題名（英文）Plamon-induced ammonia synthesis using solar light energy

研究代表者

押切 友也 (Oshikiri, Tomoya)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号：60704567

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,300,000円

研究成果の概要（和文）：プラズモン誘起アンモニア合成について検討、改良を行った。陽極として金ナノ粒子を担持したチタン酸ストロンチウムを、陰極として助触媒として働く遷移金属をもちいて、光アンモニア合成について検討した。計算化学による予測に基づき、ジルコニウム/ジルコニア複合物を助触媒として用いると可視光照射下でほぼ選択的にアンモニア合成が進行することを明らかとした。さらに、このとき電子源として水を用いて反応させると、窒素の還元によりアンモニアが、水の酸化により酸素が生成したことから、水と窒素ガス、可視光によりアンモニアを合成することに成功した。

研究成果の概要（英文）：The generation of ammonia from atmospheric nitrogen and water using sunlight is a preferable approach to obtaining ammonia as an energy carrier and potentially represents a new paradigm for achieving a low-carbon and sustainable-energy society. Here, we report the selective conversion of dinitrogen into ammonia via plasmon-induced charge separation by using a strontium titanate photoelectrode loaded with gold nanoparticles and a zirconium/zirconium oxide thin film. We observed the simultaneous stoichiometric production of ammonia and oxygen from nitrogen and water under visible-light irradiation.

研究分野：光化学

キーワード：アンモニア プラズモン 人工光合成 エネルギー変換 光触媒

1. 研究開始当初の背景

近年エネルギー問題の解決は喫緊の課題となっており、特に火力発電に必要な化石燃料を輸入に頼らざるを得ない我が国においては逼迫した問題である。アンモニアは、燃焼や爆発のリスクが小さく、重量換算で 17.6% と高い水素含有率を有し、液体や塩の形状に比較的容易に変換できるため、輸送に非常に適したエネルギー担体であると考えられる。エネルギー担体としてアンモニアを活用するためには、太陽光に代表される持続可能エネルギーを用いた合成法の開発が不可欠である。

金属ナノ微粒粒子に光を照射すると、光の振動電場によって金属微粒粒子表面に存在する自由電子の集団運動が誘起され、分極して電荷の粗密構造が形成された結果、微粒粒子表面に局所的な電界が生じて近接場光と呼ばれる非伝播光が生じる。これを局在表面プラズモンと呼び、近接場光は局在して時間、空間的に閉じ込められ(光アンテナ効果)、光電場増強効果を示す。申請者は、局在表面プラズモンの光アンテナ効果と光電場増強効果に着目し、その利用により太陽光に豊富に含まれる可視・近赤外光をエネルギー源として、光電気化学反応によるアンモニア合成へ応用することを着想した。

半導体電極を用いたプラズモン誘起アンモニア合成は他に類を見ない、以下の利点を含んでいる。

1) 光アンテナの設計により共鳴波長を任意に制御可能

2) 酸化サイトと還元サイトが空間的に分離しているため、生成物を独立に回収可能

3) 全て無機物で構成されるため、化学的安定性に優れる

2. 研究の目的

本研究では、金属ナノ粒子に由来する局在表面プラズモン共鳴励起に基づき、その光アンテナ効果により太陽光中に豊富に含まれる可視・近赤外を捕集することにより、金の励起電子を半導体の伝導帯及び助触媒へ注入し、陽極で水を酸化して酸素を、陰極で窒素を還元してアンモニアを得ることを目的として研究に着手した。

プラズモンを利用したアンモニアの合成に関しては既に可視光照射下でのアンモニア合成に成功しているが(引用文献 1)、申請段階では反応効率(波長 600 nm 付近での見かけの量子収率 $4 \times 10^{-5}\%$)の点で課題があった。

上記の点を踏まえ、本研究ではプラズモンアンテナ機能を利用したアンモニアの光電気化学合成の高効率化を達成し、太陽光エネルギーの化学エネルギーへの変換に関する基礎的研究を行うとともに応用化への道筋をつけることを目的とした。特に、

1) 金属ナノ粒子から半導体、助触媒への電子移動・電荷分離機構の解明

2) 生成物の選択性の向上可能な助触媒の探索

3) 反応表面積を最大化し、プロトン移動経路を最適化したデバイス設計に注力した。

3. 研究の方法

1) 電子移動・電荷分離機構の解明とそれに基づくバイアスなしで動作するシステムの設計

申請者はこれまでにプラズモン共鳴に基づいた電荷分離を利用したアンモニア合成に成功しているが、その反応には pH 勾配による化学バイアス(エネルギー)と犠牲試薬としてのエタノールが必要であった。この課題解決のため、励起した電子を効率よく輸送する反応系の開発について検討した。

2) 生成物の選択性の向上可能な助触媒の探索

既存の報告例では助触媒としてルテニウムを用いたが、その際アンモニアだけでなく、プロトンの直接還元による水素の生成も確認された。本項では、生成した電子を高効率・高選択的にアンモニアに利用可能な助触媒の開発を試みた。理論計算による予測から抽出した種々の助触媒について反応性について検討した。

3) 反応表面積・プロトン移動経路を最適化したデバイス設計

既存の系では表面が平滑な単結晶基板を用いていたため反応表面積が極めて小さく、効率が低いことや、反応によって生じるイオンの輸送経路が確保されていないなどの問題があったため、それらを最適化したデバイス設計を行った。例えば多孔質ガラス上に薄膜半導体を成膜することで反応表面積を増大し、かつイオン輸送が可能なセルの構築が可能であると考えられた。

4. 研究成果

1) 電子移動・電荷分離機構の解明とそれに基づくバイアスなしで動作するシステムの設計

既報のアンモニア合成系では外部回路へ接続することができず、反応後の生成物を分析することでしか反応を評価できなかった。また、両極間のバイアスも化学試薬を用いることでしか印加できず、反応の定量的な評価は困難であった。そこで、光陽極と陰極を個別に作製し、電気化学アナライザに接続することで電流-電圧特性と化学反応を同時に分析可能なシステムを構築した。その結果、両極間バイアス 0.7 V 程度を閾値としてアンモニアが生成することが明らかとなった。(論文準備中)

2) 生成物の高選択性化

上述のように、既報のプラズモン誘起アンモニア合成においては、アンモニアに加えて水素が発生し、その生成速度はアンモニアの生成速度と比較して一桁以上大きい値とな

った。この原因としては、水素発生の酸化還元電位がアンモニア生成と比べて有利だけでなく、ルテニウム表面に水素原子が吸着し、窒素原子の吸着を阻害しているためであると推測された。したがって、窒素原子が水素原子よりも優位に吸着する助触媒を選択すればアンモニア生成に関する選択性は向上すると予測される。実際、密度汎関数理論計算によって、ルテニウム上での水素の吸着エネルギーは窒素原子のそれよりも有利であることが示されている(引用文献2)。同じ計算により、ジルコニウムの場合は反対に、窒素原子の吸着エネルギーが水素原子のそれよりも有利であることが示されており、アンモニア生成の選択性を向上させるには好適な助触媒であると考えられた。この仮説を検証するために、ルテニウムの代わりにジルコニウムを担持した電極を作製した。ジルコニウムは成膜直後に速やかに酸化されるため、ジルコニウムと酸化ジルコニウムの混合物として存在する。作製したAuNPs/Nb-SrTiO₃/Zr/ZrO_x電極を用い、アンモニア生成の選択性に関する検討を行った。反応系を図1に示す。

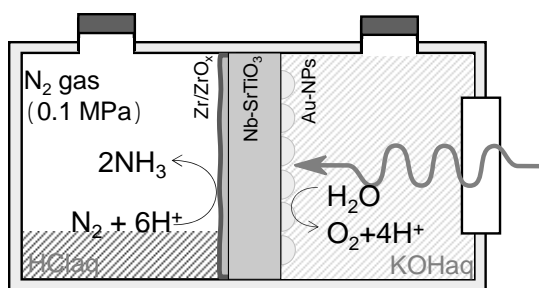


図1. プラズモン誘起アンモニア合成システムの模式図

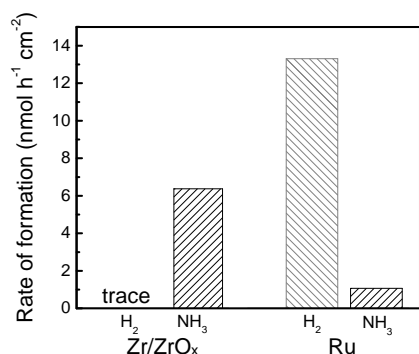


図2. アンモニア及び水素発生速度(犠牲電子供与体としてエタノール使用, 550-800 nm 照射)

はじめに、酸化槽に犠牲電子供与体としてエタノールを添加し、助触媒にルテニウムを用いた系と比較した。その結果、図2に示す

アンモニアの生成速度は6.5 nmol h⁻¹ cm⁻²に達し、ルテニウムを用いた場合よりも圧倒的に大きく、さらに水素の生成は定量下限以下であり、アンモニアがほぼ選択的に生成することが明らかとなった。

さらに、犠牲電子供与体として働くエタノールを添加せずに、水のみを電子源としてAuNPs/Nb-SrTiO₃/Zr/ZrO_x電極によりアンモニア合成反応を行ったところ、陽極で水の酸化による酸素発生が、陰極で窒素の還元によるアンモニアの生成がそれぞれ確認された。また、図3に示すように、アンモニアと酸素の生成量は照射時間に伴い線形に増大することも確認され、その量論比はおおよそ4:3であり、化学量論的に反応が進行すること、さらに図4のアンモニア生成の量子収率に関する作用スペクトルとプラズモン共鳴スペクトルの一致から、プラズモン誘起電荷分離に基づく反応であることも示された。

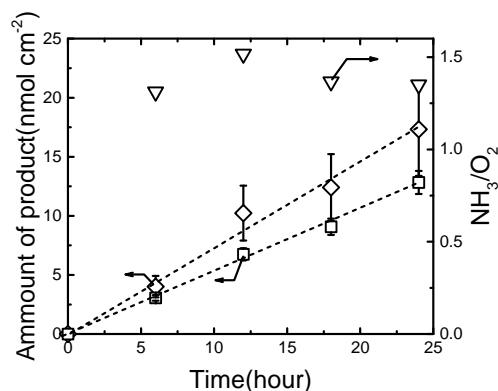


図3. アンモニア(○)及び酸素(□)発生量の時間依存性, 及びその存在比(◇)(電子供与体として水を使用, 550-800 nm 照射)

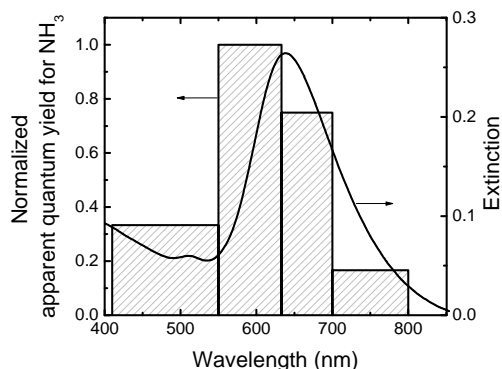


図4. 消光スペクトル及びアンモニア発生のみかけの量子収率(最大値を1と規格化したもの)の作用スペクトル(電子供与体として水を使用)

さらに、本系において生成したアンモニア

の窒素源がコンタミネーションによるものでなく窒素ガスであることを検証するために、本反応系の酸化槽に同位体 $^{15,15}\text{N}_2$ ガスを封入し、光アンモニア合成反応を行い、GC-MSを用いて生成したアンモニアの質量分析を試みた。その結果、標準物質であるアンモニアと同一の溶出時間に $m/z=18$ のピークが明確に観測された(図5)。これは、封入した窒素ガスが固定されてアンモニアへ変換されたことの直接的な証拠である。

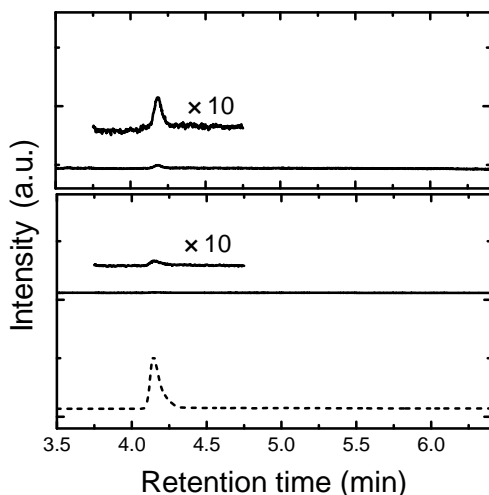


図5 . 46 時間光照射後のサンプル(上段, $m/z=18$)と2.5ppmアンモニア標準溶液(中段, $m/z=18$, 及び下段, $m/z=17$)のGC-MSクロマトグラフ

以上より、プラズモン誘起電荷分離を利用し、可視光と水、窒素ガスから、水素キャリアとして注目されているアンモニアの合成が実現された(雑誌論文)。

3) 反応表面積・プロトン移動経路を最適化したデバイス設計

図1からも明らかなように既存のアンモニア合成システムは二次元基板上で実施され、また塩橋などによるイオン輸送経路が確保されていなかった。そこで、光陽極の表面積を最大化するために3次元の酸化チタンナノチューブに金ナノ粒子を担持し、また両極をイオン交換膜で接合することによりイオン輸送経路を確保した。このシステムに光照射したところ、2次元基板を用いた際の10倍程度の反応効率に達した(雑誌論文)。

<引用文献>

T. Oshikiri, K. Ueno and H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53, 9802-9805.

E. Skulason, T. Bligaard, S. Gudmundsdottir, F. Studt, J. Rossmeisl, F. Abild-Pedersen, T. Vegge, H. Jonsson and J. K. Nørskov, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, 14, 1235-1245.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計11件)

Takakura, R., Oshikiri, T., Ueno, K., Shi, X., Kondo, T., Masuda, H. & Misawa, H. Water splitting using a three-dimensional plasmonic photoanode with titanium dioxide nano-tunnels. *Green Chem.* published on the web, (2017), doi: 10.1039/c6gc03217f.

Guo, J., Oshikiri, T., Ueno, K., Shi, X. & Misawa, H. Plasmon-induced photoelectrochemical biosensor for in situ real-time measurement of biotin-streptavidin binding kinetics under visible light irradiation. *Anal. Chim. Acta.* **957**, 70-75 (2017), doi: 10.1016/j.aca.2016.12.025.

Shalan, A. E., Oshikiri, T., Sawayanagi, H., Nakamura, K., Ueno, K., Sun, Q., Wu, H. P., Diau, E. W. & Misawa, H. Versatile plasmonic-effects at the interface of inverted perovskite solar cells. *Nanoscale* **9**, 1229-1236 (2017), doi: 10.1039/c6nr06741g.

Shalan, A. E., Oshikiri, T., Narra, S., Elshanawany, M. M., Ueno, K., Wu, H. P., Nakamura, K., Shi, X., Diau, E. W. & Misawa, H. Cobalt Oxide (CoOx) as an Efficient Hole-Extracting Layer for High-Performance Inverted Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 33592-33600 (2016), doi: 10.1021/acsami.6b10803.

Yu, H., Sun, Q., Ueno, K., Oshikiri, T., Kubo, A., Matsuo, Y. & Misawa, H. Exploring Coupled Plasmonic Nanostructures in the Near Field by Photoemission Electron Microscopy. *ACS Nano* **10**, 10373-10381 (2016), doi: 10.1021/acsnano.6b06206.

押切 友也, 上野 貢生, 三澤 弘明, 局在表面プラズモンを活用した人工光合成, *光化学*, 47, 1, 2-8 (2016).

Li, J., Ueno, K., Uehara, H., Guo, J., Oshikiri, T. & Misawa, H. Dual Strong Couplings Between TPPS J-Aggregates and Aluminum Plasmonic States. *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2786-2791 (2016), doi: 10.1021/acs.jpcllett.6b01224.

Nakamura, K., Oshikiri, T., Ueno, K., Wang, Y., Kamata, Y., Kotake, Y. & Misawa, H. Properties of Plasmon-Induced Photoelectric Conversion on a TiO_2/NiO p-n Junction with Au Nanoparticles. *J. Phys.*

Chem. Lett. **7**, 1004-1009 (2016), doi: 10.1021/acs.jpcllett.6b00291.

Oshikiri, T., Ueno, K. & Misawa, H. Selective Dinitrogen Conversion to Ammonia Using Water and Visible Light through Plasmon-induced Charge Separation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **55**, 3942-3946 (2016), doi: 10.1002/anie.201511189.

Ueno, K., Oshikiri, T. & Misawa, H. Plasmon-Induced Water Splitting Using Metallic-Nanoparticle-Loaded Photocatalysts and Photoelectrodes. *ChemPhysChem* **17**, 199-215 (2016), doi: 10.1002/cphc.201500761.

Ueno, K., Oshikiri, T., Murakoshi, K., Inoue, H. & Misawa, H. Plasmon-enhanced light energy conversion using gold nanostructured oxide semiconductor photoelectrodes. *Pure Appl. Chem.* **87**, 547-555 (2015), doi: 10.1515/pac-2014-1120.

〔学会発表〕(計 10 件)

押切 友也、上野 貢生、三澤 弘明、Quantitative evaluation of ammonia photosynthesis using plasmon photoanode、日本化学会第 97 春季大会、慶應義塾大学日吉キャンパス(神奈川県横浜市)(2017 年 3 月 16 日~3 月 19 日)。

T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, Plasmon-induced N₂ Conversion into Ammonia using Water and Visible Light, 9th Asian and Oceanian Photochemistry Conference (Singapore, Singapore) (2016 年 12 月 4 日~12 月 8 日)。

T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, N₂ fixation into ammonia via plasmon-induced charge separation, Global Artificial Photosynthesis Workshop (Canberra, Australia) (2016 年 9 月 7 日~9 月 8 日)。(plenary invited)

T. Oshikiri, Visible-Light Responsible Ammonia Synthesis from Dinitrogen via Plasmon-Induced Charge Separation, 229th ECS Meeting (San Diego, USA) (2016 年 5 月 29 日~6 月 2 日)。(invited)

T. Oshikiri, Plasmon-induced ammonia synthesis from dinitrogen, water and visible light, Asian International Symposium -photochemistry- at 96th Annual Meeting of Chemical Society of Japan, (Kyoto, Japan), (2016 年 3 月 25 日~3 月 25 日)。(invited)

T. Oshikiri, Visible-light Driven

Ammonia Synthesis from N₂ via plasmon-induced charge separation, Renewable Energy: Solar Fuels, Gordon Research Conference, (Lucca, Italy), (2016 年 2 月 28 日~3 月 4 日)。(invited)

T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, Selective nitrogen fixation to ammonia via plasmon-induced charge separation, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015, (Hawaii, USA), (2015 年 12 月 15 日~12 月 20 日)。

押切 友也、上野 貢生、三澤 弘明、光化学水を電子源とした窒素還元によるアンモニア光合成、2015 年光化学討論会、大阪市立大学杉本キャンパス(大阪市、大阪府)(2015 年 9 月 9 日~9 月 11 日)。

T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, Nitrogen Conversion to Ammonia via Plasmon-induced Charge Separation, 27th International Conference on Photochemistry (ICP 2015), (Jeju, Korea)(2015 年 6 月 28 日~7 月 3 日)。

T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, Plasmon-Induced Artificial Photosynthesis, 227th ECS Meeting (Chicago, USA) (2016 年 5 月 24 日~5 月 25 日)。(invited)

〔図書〕(計 3 件)

可視光を用いた空中窒素固定によるアンモニア合成

押切 友也、上野 貢生、三澤 弘明、月刊フラインケミカル、特集 アンモニア合成の最新動向(シーエムシー出版), 45, 3, 41-46 (2016)。

近赤外捕集アンテナ技術の開発と太陽電池への応用

三澤 弘明、上野 貢生、押切 友也、近赤外・紫外線-波長変換と光吸収増大による太陽電池の高効率化技術、分担執筆(S&T 出版), 第 2 章, 第 4 節, 130-141 (2015)。

可視光を用いた空気中の窒素からの人工光合成によるアンモニア合成

押切 友也、上野 貢生、三澤 弘明、アンモニアを用いた水素エネルギーシステム、分担執筆(シーエムシー出版 監修 小島由継), 102-111 (2015)。

〔産業財産権〕

出願状況(計 1 件)

特願 2015-040417、2015 年 3 月 2 日出願、三澤 弘明、中村 圭佑、押切 友也、上野 貢生、渡邊 満、「光電変換素子、光電変換装置、および光電変換素子の製造方法」、出願人:北海道大学、旭硝子株式会社

取得状況(計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

日本経済新聞 2016 年 3 月 7 日朝刊, “人工光合成技術でアンモニアを製造”.

環境情報メディア「環境展望台」, “北海道大、可視光・水・空中窒素からのアンモニアの合成に成功”, (<http://tenbou.nies.go.jp/news/jnews/detail.php?i=18237>).

OPTRONICS ONLINE, “北大、可視光・水・空中窒素からアンモニアを合成”, (<http://www.optronics-media.com/news/20160303/39950/>).

Phys.org, “Successful synthesis of ammonia using visible light, water, and atmospheric nitrogen”, (<https://phys.org/news/2016-04-successful-synthesis-ammonia-visible-atmospheric.html>).

Science Daily, “Artificial leaf? Successful synthesis of ammonia using visible light, water, and atmospheric nitrogen”, (<https://www.sciencedaily.com/releases/2016/04/160415144516.htm>).

6. 研究組織

(1) 研究代表者

押切 友也 (OSHIKIRI, Tomoya)

北海道大学・電子科学研究所・助教

研究者番号: 60704567