

令和 6 年 5 月 9 日現在

機関番号：12605

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H02025

研究課題名（和文）ホウ素ドーパダイヤモンド光触媒の強力な還元力を用いた有用物質生成

研究課題名（英文）Production of value-added chemicals using boron-doped diamond photocatalyst with strong reduction ability

研究代表者

中田 一弥（Nakata, Kazuya）

東京農工大学・（連合）農学研究科（研究院）・准教授

研究者番号：70514115

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 13,400,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、BDD光触媒が生成する高エネルギー電子による還元反応のメカニズム解明を行い学理を構築するとともに、その知見を利用して窒素系化合物を原料とした難進行性の還元反応を常温・常圧下で進行させることを目標とする。その結果、BDD光触媒を用いることで、室温・常圧下において、窒素分子を還元し、水中にてアンモニウムイオンを生成できることを明らかにした。またBDD光触媒に助触媒を担持した結果、アンモニウムイオンの生成量が向上することがわかった。さらに、BDD光触媒表面の終端分子によって、窒素分子の還元効率が変化することを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、BDD光触媒を用いることで、常温・常圧下で窒素分子を還元してアンモニアを生成できることを明らかにした。本成果は、窒素分子の還元メカニズムに関する理解を深め、光触媒を用いた新たな反応の可能性を示すとともに、常温・常圧下でのアンモニア生成方法の確立により、エネルギーや環境負荷の低減が期待される。アンモニアは肥料や合成化学品の原料として広く使用されており、その生産方法の改善は農業や化学産業における持続可能性の向上に貢献する可能性がある。

研究成果の概要（英文）：This study aims to elucidate the reduction mechanism of nitrogen compounds using a boron-doped diamond (BDD) photocatalyst. The goal is to establish a scientific theory that can be applied to perform difficult reduction reactions at room temperature and under normal pressure. Our findings demonstrate that nitrogen molecules can be reduced to produce ammonium ions in water at room temperature and under ambient pressure using a BDD photocatalyst. Furthermore, the production of ammonium ions was enhanced when the BDD photocatalyst was loaded with a co-catalyst. We also observed that the efficiency of nitrogen molecule reduction depends on the terminated molecules on the BDD photocatalyst's surface. These results provide valuable insights for the development of efficient reduction processes using BDD photocatalysts.

研究分野：光触媒

キーワード：光触媒 ポロンドープダイヤモンド 還元反応

様式 C - 19、F - 19 - 1 (共通)

1. 研究開始当初の背景

ホウ素ドープダイヤモンド (Boron-Doped Diamond、以下、BDD と略) は、 sp^3 炭素と微量のホウ素からなる p 型半導体であり、伝導帯の下端が真空準位よりも高エネルギー側に存在する特異な材料である。そのため負の電子親和力をもつことが報告されている。このため、BDD に光照射をした際、価電子帯およびホウ素の不純物準位から伝導帯へと励起した電子は、BDD 表面から外部へと放出される。放出された電子は BDD の極端に負な伝導帯に由来する高いエネルギーをもつため、極めて強い還元剤として働くことが期待される。しかし、BDD からの電子の放出については、これまで「真空中」での発光に関する研究が広く行われてきたものの、化学合成の反応場として頻りに用いられる「液体中」での研究はほとんどなかった。一方、最近、本研究者らは、BDD 微粒に光照射をした際、常温・常圧下で CO_2 を高効率かつ選択的に還元して CO へと変換できることを明らかにした (*Sci. Rep.* 2016)。この結果は、BDD が強い還元力をもつ光触媒として機能し、温和な条件下で難進行性の還元反応を進行させて有用物質を創製しうることを意味する。

2. 研究の目的

本研究では、BDD 光触媒が生成する高エネルギー電子による還元反応のメカニズム解明を行い学理を構築するとともに、その知見を利用して新反応開拓、新物質変換系の構築を行うことを目的とする。具体的には、BDD 光触媒表面の実空間観察ならびに電子状態評価、理論計算などを詳細に行って還元反応のメカニズムを明らかにするとともに、その知見をもとにして窒素系化合物を原料とした難進行性の還元反応を常温・常圧下で進行させることを目標とする。

3. 研究の方法

BDD 光触媒が生み出す高エネルギー電子に基づく特異的な化学反応のメカニズム解明を行い学理を構築するために、BDD 表面の実空間観察ならびに電子状態評価などを行う。具体的には、in situ での ATR-IR 測定による BDD 光触媒表面のその場観察、XPS での準その場観察により反応を直接追跡するとともに中間体、BDD 光触媒表面への吸着種などを同定する。モデル反応系としてはこれまで本申請者が行ってきたノウハウのある CO_2 還元を利用する。また、上記の手法を用いて BDD の構造因子や溶液系が特異的な化学反応にどのように影響を与えるかを明らかにする。具体的には、諸種の BDD を作製し溶液中での CO_2 還元を実施する。はじめにホウ素ドープ量の異なる BDD (0.01% ~ 1%) を作製する。また、 sp^3 炭素と sp^2 炭素の割合が異なる BDD を作製する。割合は BDD 作製時の炭素と水素量によって制御できる。また、BDD 表面の末端分子を修飾する。水素末端の BDD 表面は C-H 結合からなり、H 原子に部分電荷 (δ^+) が存在するため電子の放出を安定化させると推測される。そこで、諸種の末端分子を修飾し影響を調べる。具体的には溶液中で正電荷をもつアミノ基 ($-NH_2$) やその類縁体 ($-NR_2$)、コントロールとして負電荷をもつ水酸基 ($-OH$) やその類縁体 ($-OR$)、およびアルキル基 ($-CR_3$) 等を検討する。

4. 研究成果

窒素存在下で水素末端 BDD 懸濁液に紫外光を照射した。生成物の定性分析および定量分析を行うため、照射開始時および照射開始 24 時間後のサンプルをイオンクロマトグラフィーで分析し、液相内の生成物についてカチオン分析を行った。アンモニウムイオンの標品として用いた塩化アンモニウムのピークと比較し、定性分析を行った。照射開始時、照射開始 24 時間後の各サンプルにみられる R.T. 3.70 付近のピークは塩化アンモニウムに含まれるアンモニウムイオンと一致したことから、この生成物はアンモニウムイオンであると確認された。次に、定量分析にあたり、塩化アンモニウムを用いてアンモニウムイオンの検量線を作成し濃度を求めた。反応容器内の液相では照射開始時と比較して照射開始 24 時間後にはアンモニウムイオン濃度が $0.222 \mu\text{mol/L}$ から $4.03 \mu\text{mol/L}$ へと増加した。このように光照射によってアンモニウムイオン濃度の増加が確認された。反応容器内の液相でアンモニウムイオン濃度が増加した理由は、水素末端ダイヤモンドによる光触媒反応で N_2 が還元されたことにより、アンモニアが生成されたためと考えられる。

次に、暗所で進行する反応の影響を調査するため、 N_2 をバブリングした水素末端ダイヤモンド懸濁液の暗所条件における反応を観察した。得られたサンプルはイオンクロマトグラフィーでカチオン分析した。暗所条件における反応容器内の液相のアンモニウムイオンの濃度は、反応開始時は定量下限以下、開始 24 時間後は $0.712 \mu\text{mol/L}$ であった。反応開始時の反応容器内の液相にアンモニウムイオンが存在しなかったと仮定し、反応開始時と開始 24 時間後のアンモニウ

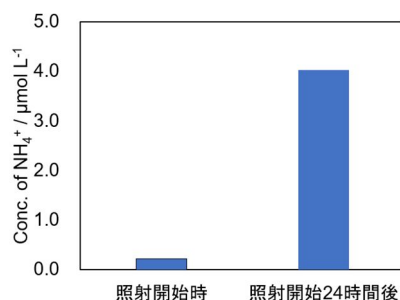


図1 照射開始時および照射開始 24 時間後の NH_4^+ 濃度

ムイオンの濃度差を $0.712 \mu\text{mol/L}$ とみなしても、紫外光照射時の増加の 5 分の 1 に満たない。よって暗所で進行する反応の影響は、光照射により進行する反応よりも小さいと考えられる。

ここで、 N_2 還元反応を促進させるため、正孔補足剤として硫酸ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムを添加し N_2 還元実験を行った。得られたサンプルはイオンクロマトグラフィーでカチオン分析した。硫酸ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウム添加時における反応容器内の液相のアンモニウムイオンの濃度は、照射開始時は $2.15 \mu\text{mol/L}$ 、照射開始 24 時間後は $13.43 \mu\text{mol/L}$ であった。アンモニウムイオンの生成量に着目すると、正孔捕捉剤を利用しない場合の $3.781 \mu\text{mol/L}$ に対し、硫酸ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムを利用すると生成量は $11.28 \mu\text{mol/L}$ となり、アンモニウムイオンの生成量がおよそ 3 倍になった。これは下記 2 点の理由に起因すると考察した。1 点目は亜硫酸イオンが正孔を消費し、再結合率を低下させたため還元反応が促進されたと考えられる。先行研究では、水素終端ダイヤモンド懸濁液を用いた CO_2 の還元において、硫酸ナトリウムおよび亜硫酸ナトリウムを添加することで還元反応が促進されており、その理由は正孔の消費により再結合する励起電子が減少するためと考えられている。2 点目は亜硫酸イオンが正孔を消費することで、アンモニアの酸化を抑制できるためアンモニウムイオン濃度が増加したと考えられる。実際にアンモニアの酸化が抑制されたか調査するため、アンモニアの酸化生成物である硝酸イオンの生成量について調査した。正孔補足剤を添加しなかった実験および添加した実験について、照射開始時、照射開始 24 時間後のサンプルをそれぞれイオンクロマトグラフィーでアニオン分析した。硝酸イオンの標品として用いた硝酸ナトリウムのピークと比較し、定性分析を行った。正孔捕捉剤なしの照射開始時、照射開始 24 時間後のサンプルにみられる R.T. 8.30 付近のピークは硝酸イオンのピークと一致したことから、この生成物は硝酸イオンであると確認された。正孔捕捉剤なしの実験では照射開始時と比較して照射開始 24 時間後に硝酸イオンのピーク強度が増加した。一方で、正孔捕捉剤ありの実験では照射開始時および照射開始 24 時間後ともに硝酸イオン由来と判断されるピークは検出されなかった。正孔捕捉剤なしの実験で照射開始時から照射開始 24 時間後に硝酸イオンのピーク強度が増加した理由は、 N_2 還元により生成されたアンモニアが酸化されたことで硝酸イオンが生成されたためと考えられる。一方で正孔捕捉剤ありの実験では硝酸イオンの生成は確認されなかった。この理由は正孔捕捉剤が正孔を消費したことで、アンモニアの酸化が抑制されたためと考えられる。

次に、窒素還元における BDD 光触媒の終端分子の影響について調べるために、水素終端 BDD を焼成した。その結果、ゼータ電位測定から、酸素終端 BDD が生成されたことがわかった。また、酸素終端 BDD を用いて窒素存在下で紫外光を照射した結果、アンモニアの生成が確認された。さらに、酸素終端ダイヤモンドに Ag、Au、Pt をそれぞれ助触媒として担持した。その結果、酸素終端 BDD を利用すると紫外光照射開始 6 時間後に NH_4^+ 生成量は $0.3 \mu\text{mol L}^{-1}$ であったのに対して、Ag、Pt、Au をそれぞれ担持した BDD では NH_4^+ 生成量は $0.57 \mu\text{mol L}^{-1}$ 、 $0.84 \mu\text{mol L}^{-1}$ 、 $0.98 \mu\text{mol L}^{-1}$ となった。いずれの場合でも未担持の BDD に比べてアンモニア生成量が増加した。これは助触媒担持による電荷分離の促進によるものと考察した。

以上、本研究では、 N_2 から NH_3 を生成する新たな方法として、BDD 光触媒が利用できることを明らかにした。

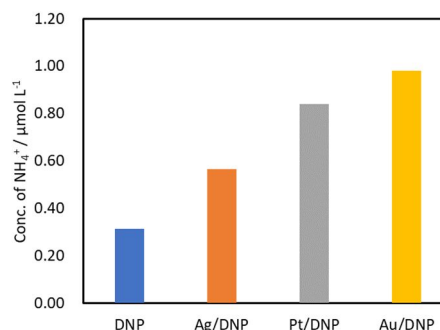


図2 各光触媒を用いた際の NH_4^+ 生成量の比較

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計6件（うち招待講演 5件 / うち国際学会 5件）

1. 発表者名 浦邊智子、臼杵翔、中田一弥
2. 発表標題 金属担持ダイヤモンドを利用したN ₂ 光触媒還元によるNH ₃ 生成
3. 学会等名 第13回CSJ化学フェスタ2023
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 中田一弥
2. 発表標題 Photocatalysis for space
3. 学会等名 日中二国間光電子機能界面とカーボンニュートラル学術セミナー（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuya Nakata
2. 発表標題 Applications of Photocatalysis from Earth to Space
3. 学会等名 4th Satellite Workshop - Cooperation event between Albania, Japan and Spain（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuya Nakata
2. 発表標題 Applications of Photocatalysis from Earth to Space
3. 学会等名 NANOBALKAN2023（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Kazuya Nakata
2. 発表標題 Photocatalytic Generation of Solar Chemicals
3. 学会等名 Trends in Nanotechnology International Conference (TNT2021) 2nd Workshop NANOTECHNOLOGIES FOR 21st CENTURY (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Kazuya Nakata
2. 発表標題 Photocatalysis in bio-related applications
3. 学会等名 Sixth International Conference on Advances in Materials Science (ICAMS- 2021) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 Yasuaki Einaga	4. 発行年 2022年
2. 出版社 Springer	5. 総ページ数 248
3. 書名 Diamond Electrodes Fundamentals and Applications	

〔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

中国	武漢理工大学	河南大学		
インド	ヴィヴェーカーナンド大学			