

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 15 日現在

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2013～2014

課題番号：25888002

研究課題名(和文)プラズモニック光電気化学触媒を用いた窒素の固定化

研究課題名(英文) Nitrogen fixation using plasmonic photoelectrochemical catalyst

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) 2,100,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、局在表面プラズモン共鳴を利用した光電極を用いて、窒素の固定化によるアンモニアの光電気化学合成に関する研究について推進してきた。

チタン酸ストロンチウム単結晶基板を用い、金ナノ粒子の担持により局在表面プラズモン共鳴による光捕集効果を付与し、さらに助触媒としてルテニウムを用いた電極を用いて可視光の照射により窒素を還元してアンモニアを得ることに成功した。

さらに、反応の選択性及び活性向上のため、既報の計算化学による予測を基に原子の吸着エネルギーに着目し、助触媒として窒素吸着しやすい遷移金属を用いたところ、反応活性は6倍程度増大し、またほぼ選択的にアンモニアが得られた。

研究成果の概要(英文)：Our objective is photoelectrochemical synthesis of ammonia via nitrogen fixation using photoelectrode with localized plasmon resonance.

We successfully fabricated an ammonia synthetic system using strontium titanate bearing gold nanoparticles as a light harvesting antenna and ruthenium as a co-catalyst under visible light irradiation.

In addition, reaction activity and selectivity were increased significantly by using other transition metal instead of ruthenium. It is supposed that the improvement is derived from adsorption energy of adatoms.

研究分野：プラズモニック化学

キーワード：アンモニア 局在表面プラズモン共鳴 光触媒 人工光合成 チタン酸ストロンチウム

## 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本邦においては逼迫した問題である。燃料電池は酸素と水素から水を生成する際に発生する電力を取り出すため、電力取り出し時の環境負荷が小さく、エネルギーを化学物質として貯蔵可能なため有望な蓄電、輸送手段として期待される。水素それ自体は危険性や可搬性の観点から実用性に乏しく、代替となる水素担体が検討されている。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水素担体であると考えられる。

これまでアンモニアは肥料原料として着目され、ハーバー、ボッシュによる工業的合成法の確立により世界の食糧生産を支え、世界の人口増大に寄与してきた。一方でハーバー・ボッシュ法は 400-600°C、20-40 MPa という過酷な条件下での反応であり、その製造量の膨大さも手伝って、アンモニア生成に消費されるエネルギーは全世界のエネルギー消費量の 1%以上に達する。したがって、燃料電池の水素担体としてアンモニアを活用するためには、より穏和で環境負荷の低い合成法の開発が不可欠であり、従来の延長線上にある熱化学合成法とは異なる、太陽光に代表される持続可能エネルギーを用いた合成が有用である。

金属ナノ微粒子を光を照射すると、光の振動電場によって金属微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。

三澤らは金ナノ構造を配列した半導体基板に可視・近赤外光を照射することにより局在表面プラズモンを誘起し、金から半導体へ効率的に電子を移動して光電流を発生させることに成功しており、その際ホール移動層として用いた水が酸化して酸素が発生することを見いだしている。

本研究では、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。本研究では、プラズモンアンテナ機能を有する半導体に可視光を照射することにより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する。

## 2. 研究の目的

上記の背景を踏まえ、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。

(1) 局在表面プラズモンを発生させる光電気化学触媒を作製し、波長 400 nm 以上の可視・近赤外領域の光を照射することにより窒素の光電気化学的還元を達成する。

(2) 電気化学的反応が進行しているとすれば、適切に反応環境を設定することで反応を熱力学的、速度論的に有利に進行させることができるはずである。反応速度、収率の反応環境(pH、温度、電解液の有無など)に対する依存性を調査する。

(3) アンモニアの熱化学合成触媒については膨大な量の報告があるが、光電気化学合成の助触媒に関する報告例はほとんどない。助触媒の有無およびその種類による触媒活性の差を評価し、反応機構を明らかにする。

## 3. 研究の方法

本研究では、プラズモンアンテナ機能を有する半導体に可視光を照射することにより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とともに、当該反応機構を明らかにして効率的なアンモニア生成を目指す。

(1) 局在表面プラズモンを利用した光電気化学触媒の作製と、可視光照射によるアンモニアの生成

半導体の薄膜基板上に金や銀などのナノ構造体を形成し、光を照射すると局在表面プラズモン共鳴が誘起され、光電場増強効果により本来の半導体の吸収帯とは異なる波長領域の光を利用可能であることがわかっている。そこで本項では可視・近赤外応答性のプラズモン共鳴機能を備えた半導体基板をアンモニアの光電気化学的触媒と捉え、これを用いた反応系の確立を目的とする。

(2) アンモニア光電気化学合成に対する光触媒や助触媒、反応環境の寄与と反応機構の解明

アンモニアの光電気化学的合成に関する基礎的な知見は現段階で乏しいため、各構成要素の反応への寄与を切り分けて各要素の物性と反応との間の関係を定量的に明らかにし、反応機構を理解することを目的とする。

## 4. 研究成果

(1) プラズモン誘起電荷分離を用いたアンモニア合成光電極  
単結晶チタン酸ストロンチウム基板(0.05wt% Nb ドープ, (110)面)上に金を薄膜状にスパッタリング法により 3 nm 成膜し、窒素雰囲気下で 800 °C、1 時間加熱すると金が自己組織化的に凝集してナノ粒子を形成する。チタン酸ストロンチウム(110)基板上に作製した金ナノ粒子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波長は可視光領域のほぼ中央である 630

nm 付近にピークを示した。次いで、金ナノ粒子成膜面の背面に電子ビーム蒸着法を用いて助触媒としてルテニウム 3 nm を成膜し、金ナノ粒子/チタン酸ストロンチウム/ルテニウム電極を作製した。ここで、ルテニウムは熱化学反応による窒素と水素からのアンモニア合成に有用な触媒であることが知られており、窒素を吸着して安定な反応中間体を形成するものと考えられる。

作製した電極を図 1 (a) に示すように反応セル中に設置した。金ナノ粒子が接する側が酸化側、ルテニウムが接する側が還元側である。酸化槽には 0.1 mol/dm<sup>3</sup> 水酸化ナトリウム水/エタノール溶液 (EtOH:10vol%) を充填し、還元槽には水蒸気飽和窒素 (25°C, 0.1 MPa) を充填後、0.01 mol/dm<sup>3</sup> 塩酸水溶液 15 μL を注入し、酸化槽側から光を照射して光電気化学反応を行った。アンモニアの生成はサリチル酸ナトリウムを用いた比色定量法により波長 650 nm の吸光度を測定することにより定量した。反応メカニズムは水分解反応と類似しているが、還元槽では窒素が還元されてアンモニアが生じ、酸化槽では反応促進のためエタノールが犠牲電子供与体として作用している。

作製した金ナノ粒子/チタン酸ストロンチウム/ルテニウム電極を用い、可視光 (550–800 nm) を透過する光学フィルターを用いて窒素雰囲気下で光照射し、アンモニア生成能について検討した。その結果、図 1 (b) に示すように、長時間に及ぶ光照射にとともに、アンモニア生成量は直線的に増大し、その生成速度は 0.231 nmol h<sup>-1</sup> であった。一方で金ナノ粒子を有さないチタン酸ストロンチウムに光照射を行った場合、アンモニア生成の時間依存性は観測されなかった。同様に、暗下での反応もアンモニア生成量の時間依存性は観測されなかった。

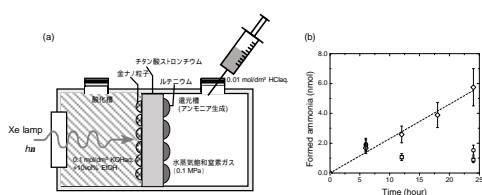


図 1 (a) アンモニア合成システムの概念図。(b) アンモニア生成量の時間依存性 (●: Au-NPs/SrTiO<sub>3</sub>/Ru (光照射有り), ○: SrTiO<sub>3</sub> (光照射有り), □: Au-NPs/SrTiO<sub>3</sub>/Ru (光照射無し))

また、図 2 に示すように、アンモニア生成反応に関する見かけの量子収率の各照射波長における作用スペクトルは、金ナノ粒子構造由来のプラズモン共鳴スペクトルと良い一致を示した。これらのことから、プラズモン誘起による電荷分離が可視光領域における窒素の還元によるアンモニアの合成に主体的な役割を果たしていることが明らかとなった。

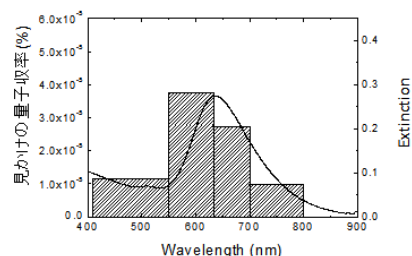
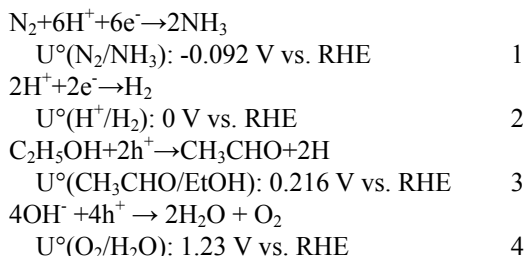


図 2: プラズモン共鳴スペクトルとアンモニア生成の見かけの量子収率の作用スペクトル

さらに、スパッタリングによる金の膜厚を 2 nm, 4 nm と変化させて加熱することにより金ナノ粒子の粒径を変化させてプラズモン共鳴波長を変化させた場合では、金ナノ粒子径が大きいほどプラズモン共鳴波長スペクトルは長波長側へシフトし、見かけの量子収率の作用スペクトルはプラズモン共鳴スペクトルに伴ってシフトした。従って、光アンテナである金ナノ構造の大きさを制御することにより、プラズモン共鳴波長だけでなく窒素固定化反応の応答波長も制御可能であることが確認された。

一方、本実験系では、下記の 4 つの反応が進行していると考えられたため、得られた各生成物を比色定量法及びガスクロマトグラフィーを用いて測定した。U°は標準酸化還元電位である。



その結果、各生成物の生成速度は、3.76 nmol h<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>), 1.20 nmol h<sup>-1</sup> (O<sub>2</sub>), 1.82 nmol h<sup>-1</sup> (CH<sub>3</sub>CHO) と見積もられた。酸素/水の酸化還元電位はアセトアルデヒド/エタノールの電位よりもはるかにポジティブであるにもかかわらず、明確な酸素発生が確認された。水酸化イオン 4 分子の酸化反応は 4 電子反応であるため、効率的な酸素発生のためには正孔が局在化する必要があると考えられ、プラズモン誘起水分解反応の場合と同様に局在表面プラズモン共鳴によってチタン酸ストロンチウムの表面にトラップされた正孔が多電子反応である酸素の発生を加速している可能性があると考えられる。還元槽でアンモニアのみならず水素発生も確認されたのは、水素発生の酸化還元電位が有利なだけでなく、ルテニウム表面では水素原子の吸着エネルギーが窒素原子の吸着エネルギーのよりも優位である為であると考えられる。実際、ルテニウムは窒素の還元だけでなく、水素発生触媒としても有効であることが知られている。また、図 3 に示すように、式 1–4 で表される反応に消費された電子及び

正孔の数は還元槽と酸化槽で良い一致を示し、化学量論的な酸化還元反応が進行していることが確認された。

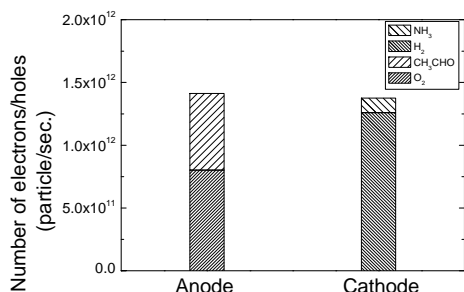


図 3 酸化槽と還元槽で消費された正孔・電子の数

(2) アンモニア合成における助触媒効果  
 前述のように、助触媒としてルテニウムを用いた場合、還元生成物として水素の生成が問題となることが分かった。そこで、反応の選択性及び活性向上のため、既報の計算化学による予測を基に原子の吸着エネルギーに着目し、窒素吸着が優位となる遷移金属を助触媒として用いたところ、反応活性は6倍程度増大し、またほぼ選択的にアンモニアが得られた。さらに、水素共存下での反応活性について検討したところ、助触媒によって反応活性の変化に差が見られたことから、反応機構が助触媒に依存する可能性が示された。

#### 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 2 件)

K. Ueno, T. Oshikiri, Y. Zhong, X. Shi, H. Misawa, “Plasmon-induced artificial photosynthesis”, *Interface Focus*, 5(3), 20140082 (2015), doi:10.1098/rsfs.2014.0082. (査読有)

T. Oshikiri, K. Ueno and H. Misawa, “Plasmon-induced ammonia synthesis through nitrogen photofixation with visible light irradiation”, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53(37), 9802-9805 (2014), doi: 10.1002/anie.201404748. (査読有)

[学会発表](計 11 件)

押切 友也、上野 貢生、三澤 弘明:「プラズモン誘起アンモニア合成に対する遷移金属の助触媒効果」, 日本化学会第 95 春季大会、日本大学(千葉県船橋市)(2015 年 3 月 25 日~3 月 29 日).

T. Oshikiri, K. Ueno, and H. Misawa:

“Ammonia synthesis via plasmon-induced photoelectrochemical reaction using strontium titanate bearing gold-nanoparticles”, The 15th Ries-Hokudai International Symposium 響、CHARWEAISE Gateaux Kingdom SAPPORO (北海道札幌市)(2014 年 12 月 16 日~12 月 17 日)  
 押切 友也、上野 貢生、三澤 弘明:「プラズモン誘起アンモニア光合成:可視光の水素キャリアへの変換」, 第 24 回日本 MRS 年次大会、横浜市開港記念会館(神奈川県横浜市)(2014 年 12 月 10 日~12 月 12 日).

押切 友也、上野 貢生、三澤 弘明:「局在表面プラズモン誘起電荷分離を利用した光化学エネルギー変換」, 第 2 回アライアンス若手研究会、大阪大学(大阪府吹田市)(2014 年 11 月 26 日~11 月 27 日).

T. Oshikiri, K. Ueno, and H. Misawa: “Plasmon-induced nitrogen fixation using gold nanoparticle loaded strontium titanate under visible light irradiation”, 8th Asian Photo-chemistry Conference 2014 - APC-2014, Thiruvananthapuram, India (2014 年 11 月 10 日~11 月 13 日).

押切 友也、上野 貢生、三澤 弘明:「可視光に応答する局在表面プラズモン誘起アンモニア合成デバイスの作製」, 2014 年光化学討論会、北海道大学(北海道札幌市)(2014 年 10 月 11 日~10 月 13 日).

押切 友也、上野 貢生、三澤 弘明:「プラズモンを利用した可視光による人工光合成系の構築」, 人工光合成による太陽光エネルギーの物質変換:実用化に向けての異分野融合 第 3 回合同班会議、ラフォーレ那須(栃木那須町)(2014 年 8 月 20 日~8 月 22 日).

T. Oshikiri, K. Ueno, and H. Misawa: “Plasmon-induced ammonia synthesis with visible light irradiation”, XXVth IUPAC Symposium on Photochemistry, Bordeaux, France (2014 年 7 月 13 日~2014 年 7 月 18 日)

押切 友也、上野 貢生、三澤 弘明:「可視光照射によるプラズモン誘起アンモニア合成」, 日本化学会第 94 春季年会、名古屋大学(愛知県名古屋市)(2014 年 3 月 27 日~3 月 30 日).

T. Oshikiri, K. Ueno, and H. Misawa: “Plasmon assisted photoelectrochemical synthesis of ammonia using strontium titanate bearing gold-nanoislands and ruthenium”, The 14th RIES-HOKUDAI International Symposium 網 [mou], CHARWEAISE Gateaux Kingdom SAPPORO (北海道札幌市)(2013 年 12 月 11 日~12 月 12 日).

押切 友也、上野 貢生、三澤 弘明:「金ナノ構造/チタン酸ストロンチウム/ルテニウム触媒を用いたアンモニアの光電気化学的合成」, 2013 年光化学討論会、愛媛大学(愛媛県松山市)(2013 年 9 月 11 日~9 月 13 日)

[図書](計 1 件)

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、印刷中

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：アンモニア発生装置及びアンモニア発  
生方法

発明者：三澤弘明、押切友也、上野貢生

権利者：国立大学法人北海道大学

種類：特許

番号：特願 2014-21110

出願年月日：2014 年 2 月 6 日

国内外の別： 国内

取得状況（計 0 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

出願年月日：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

## 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