

令和 4 年 4 月 20 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19H02516

研究課題名(和文)メタルフリー窒化炭素光触媒による水と窒素からの太陽光アンモニア合成

研究課題名(英文) Solar Ammonia Production from Water and Dinitrogen on Metal-Free Carbon Nitride Photocatalysts

研究代表者

白石 康浩 (Shiraishi, Yasuhiro)

大阪大学・基礎工学研究科・准教授

研究者番号：70343259

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：グラファイト状窒化炭素を基盤とする触媒設計により、可視光照射下、N<sub>2</sub>と水から高効率にNH<sub>3</sub>を合成するメタルフリー光触媒の開発に取り組んだ。三年間の研究により、(1)表面欠陥の導入による高活性N<sub>2</sub>還元サイトの構築、(2)ヘテロ元素の骨格内へのドーピングによる水の高効率酸化サイトの導入、の二つの機能集積を通して課題達成に取り組んだ。五酸化二リン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)をリン源とするH<sub>2</sub>流通下での焼成により、高濃度のリンおよび表面窒素欠陥を含有するメタルフリー光触媒を合成することが可能であることを見出し、本触媒が過去最高となる太陽エネルギー変換効率(0.16%)でNH<sub>3</sub>を合成でき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

本研究で開発したNH<sub>3</sub>合成光触媒は、太陽光を利用して入手容易な原料から水素キャリアをダイレクトに製造する、工業体系を革新する新技術となるほか、新たな人工光合成技術となる可能性がある。それゆえ本研究で得られた成果は、新たなエネルギー製造技術の開発を先導する重要な研究と位置付けることができる。本研究で行った、CNへの窒素欠陥の導入、およびヘテロ元素のドーピングにより高効率NH<sub>3</sub>合成を実現した成果は、有機半導体光触媒の開発と高活性化に向けた新たな方法論を導くほか、メタルフリー光触媒による人工光合成研究を牽引する成果と考えられる。

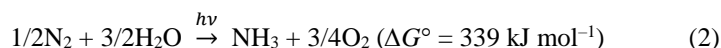
研究成果の概要(英文)：We had studied the design of metal-free photocatalysts that generate ammonia (NH<sub>3</sub>) from dinitrogen (N<sub>2</sub>) and water with high efficiency under visible light irradiation based on the semiconductor graphitic carbon nitride powders. Through three years of research, we had prepared the catalysts based on the following two strategies: (1) the construction of active N<sub>2</sub> reduction sites by introducing surface defects, and (2) the introduction of active oxidation sites of water by doping the heteroatoms into the skeleton. We had found that the calcination of precursors with phosphorus pentoxide (P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) as a phosphorus source produces the metal-free photocatalysts containing high-concentration phosphorus atoms and surface nitrogen defects. These catalysts successfully generated NH<sub>3</sub> with the solar-to-chemical energy conversion efficiency being 0.16%, which is the highest efficiency among the ever reported photocatalysts.

研究分野：光化学・光触媒化学

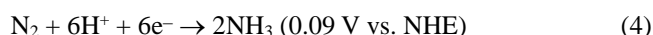
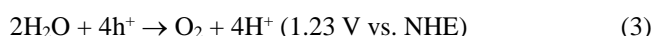
キーワード：光触媒 アンモニア 半導体 空中窒素固定 水 太陽エネルギー変換

## 1. 研究開始当初の背景

水素エネルギー社会の実現には、貯蔵・輸送を担う水素キャリアの製造が不可欠である。アンモニア (NH<sub>3</sub>) は有機ヒドライドと並び、水素キャリアの有力な候補であるが、大量の水素と高温・高圧の過酷な反応条件を必要とするハーバー・ボッシュ法 (式 1) により合成される。そのため、持続可能エネルギーを用いた環境負荷の少ない新たな NH<sub>3</sub> 合成法が必要である。光触媒反応では、N<sub>2</sub> と水を原料としてアンモニアを合成する (式 2) ことが“原理的には”可能である。この反応はエネルギー蓄積型 (アップヒル) 反応であるため、太陽光エネルギーを化学エネルギー (NH<sub>3</sub>) に変換して蓄積する人工光合成反応である。本方法が可能となれば、入手容易な原料から水素キャリアを人工光合成反応によりダイレクトに合成することができ、工業体系を革新する“Game changing” 技術となる。

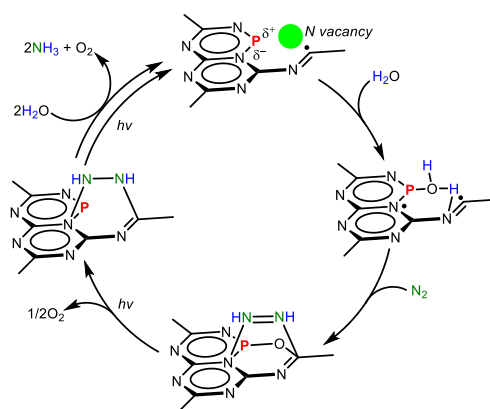


この反応では、半導体光触媒の光励起により生成した正孔による水の四電子酸化 (式 3) と励起電子による N<sub>2</sub> の六電子還元 (式 4) を進行させる必要がある。これまで貴金属を助触媒とする複数の光触媒系によりこの反応が試みられているが、水の酸化が進行しにくいことに加え、強力な N=N 三重結合を有する N<sub>2</sub> の還元は極めて困難であった。



我々はこれまで、表面酸素欠陥を有する TiO<sub>2</sub> を純水に懸濁させ、N<sub>2</sub> 存在下で紫外線を照射すると、太陽エネルギー変換効率 [(%) = 照射光エネルギーのうち化学エネルギーに変換された割合] 0.02% でアンモニアが生成することを見出している (*J. Am. Chem. Soc.* **39**, 10929 (2017))。この触媒では、表面酸素欠陥に隣接する電子豊富な二つの Ti<sup>3+</sup>種が N<sub>2</sub> を強く吸着させるとともに、励起電子により N=N 三重結合を切断する強力な還元サイトとなる。この成果は、半導体表面に適切な構造欠陥サイトを導入することにより高効率な N<sub>2</sub> 還元が可能であり、光触媒による NH<sub>3</sub> 合成を実現できることを示している。

我々は、これまで、可視光応答型有機半導体である窒化炭素 (CN) を基盤とする光触媒開発を進めてきた (例えば、*Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 13454 (2014) ; *J. Am. Chem. Soc.* **138**, 10019 (2016))。CN はメレムユニットが連結した高分子シート積層体であり、ジシアンジアミドを不活性ガス雰囲気下で加熱処理することにより合成できる。CN は水の酸化および N<sub>2</sub> 還元のいずれに対しても不活性である。一方、我々は、1-ヒドロキシエタン-1,1-ジホスホン酸 (HEDP) を前駆体として加え、かつ H<sub>2</sub> 雰囲気下で加熱処理することにより、構造内にリン (P) をドーブし、かつ表面 N 欠陥を形成させた PCN(V) 光触媒が、水と N<sub>2</sub> からの NH<sub>3</sub> 生成に活性を示すことを明らかにした (*ACS Appl. Energy Mater.* **1**, 4169 (2018))。本触媒では、N 欠陥が N<sub>2</sub> の還元サイト、P が水の酸化サイトとして機能し (Figure 1)、太陽エネルギー変換効率 0.05% で NH<sub>3</sub> を生成させた。式 2、3 に示すように、本反応における律速段階の一つは水の酸化反応である。そのため、より高活性化を図るには、P ドープ量を増加させ、水の酸化を促進させることが重要な手段と考えられる。しかし、HEDP 添加量を増加させた場合でも P ドープ量の増加は少ない (~1.8 wt %)。本研究では、CN を基盤とする光触媒開発により NH<sub>3</sub> を効率よく合成するための方法論を開拓した。



**Figure 1.** PCN(V) 光触媒上での水を電子源とする N<sub>2</sub> 還元メカニズム

## 2. 研究の目的

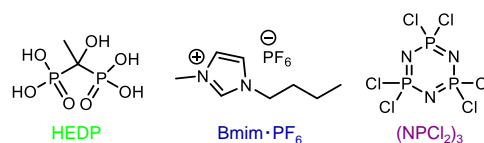
CN を基盤とする触媒設計により、可視光照射下、N<sub>2</sub> と水から高効率に NH<sub>3</sub> を合成する光触媒の開発に取り組んだ。三年間の研究により、(1) 高活性 N<sub>2</sub> 還元サイトの構築、(2) 骨格内へ水の高効率酸化サイトの導入、の二つの機能集積を通して課題達成に取り組んだ。N<sub>2</sub> と水からの NH<sub>3</sub> 合成を新たな人工光合成反応として位置付けることを目的とし、天然植物の光合成における平均太陽エネルギー変換効率 (0.1%) を超える効率で NH<sub>3</sub> を生成する高活性光触媒の開発に挑戦した。

### 3. 研究の方法

2019年度は、CNへのホウ素(B)のドーピングを試みた。合成したBCNは水の酸化は可能であるものの、N欠陥が十分に形成されないことが分かった。一方、安価な金属リン化合物であるリン化ニッケル(Ni<sub>2</sub>P)をBCN上に担持すると、Ni<sub>2</sub>PがN<sub>2</sub>還元活性点となることを見出した。調製したNi<sub>2</sub>P/BCN粉末を水に懸濁させ、疑似太陽光を照射すると変換効率0.01%でNH<sub>3</sub>が生成した。この効率は上述のPCN(V)には劣るが、有機半導体と金属リン化合物の複合によりNH<sub>3</sub>の人工光合成が可能であることを明らかにした。

また、表面欠陥形成に関する知見を金属酸化物半導体合成に展開し、表面酸素欠陥を導入した塩素含有金属酸化物半導体(ビスマスオキシクロリド:BiOCl)を調製した。本触媒を塩水に懸濁させ、N<sub>2</sub>流通下で紫外光を照射するとNH<sub>3</sub>が効率よく生成することを見出した。本触媒では、表面欠陥に隣接する還元状態のBi種(Bi<sup>II</sup>種)がN=N三重結合を切断する強力な還元活性点となる。また、低電位で進行する自己塩素イオンの酸化(Cl<sup>-</sup>+H<sub>2</sub>O→HClO+H<sup>+</sup>+2e<sup>-</sup>)、生成した次亜塩素酸の光分解(HClO→1/2O<sub>2</sub>+H<sup>+</sup>+Cl<sup>-</sup>)、脱離したCl<sup>-</sup>の塩水からの補填により、水を電子源として効率よく正孔を消費する。本方法は、上述のPCN(V)を上回る変換効率(0.1%)でNH<sub>3</sub>を生成し、表面欠陥を主軸とする活性点形成の有効性を実証した。

2020・2021年度は、PCN(V)のさらなる高活性化に取り組んだ。多数のP化合物をP源としてジシアンジアミドと混合し、H<sub>2</sub>流通下で加熱焼成することにより、種々のPCN(V)光触媒を合成した。その結果、五酸化二リン(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)をP源として合成したPCN(V)-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>触媒が多量にPを含有し(4.7wt%)、PCN(V)-HEDPを上回る変換効率(0.16%)でNH<sub>3</sub>を生成することを見出した。本成果報告書ではこの結果について述べる。



### 4. 研究成果

PCN(V)は、ジシアンジアミドと各種P源を混合し、H<sub>2</sub>流通下で焼成することにより合成した。Figure 2には、ジシアンジアミドと様々なP源(ジシアンジアミドに対してP 3 mol%)を混合・焼成することにより調製した各触媒のP含有量と、光触媒反応によるN<sub>2</sub>還元反応を行った場合のNH<sub>3</sub>生成量の関係を示している。P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をP源として用いた場合に最大のPドーピング量を示した。また、NH<sub>3</sub>生成量は触媒のPドーピング量とよい相関がみられ、多量にPを含有するPCN(V)-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>触媒が最大活性を示した。

ジシアンジアミドと各種P源を混合して熱重量一差走査熱量(TG-DTA)分析をおこなった。いずれのP源を加えた場合にもジシアンジアミドの融解による吸熱ピークおよび縮合による発熱ピークは低温側にシフトすることが分かった。特に、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>を加えた場合にシフトは最大となった。すなわち、ジシアンジアミドとP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の強い相互作用によりPが構造内に取り込まれやすく、多量のPドーピングが可能になると考えられる。

Figure 3には、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>またはHEDPの添加量(x[mol%]=ジシアンジアミドに対するP量)を変えて触媒を合成した場合の触媒中にドーピングされたP量ならびに光触媒反応を行った場合のNH<sub>3</sub>生成量をまとめている。HEDPをP源とした場合、Pドーピング量は1.8wt%にとどまる。一方、P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>をP源とした場合には、Pドーピング量はx=9以上では変化がなくなるものの、4.7wt%もドーピングされることが分かった。また、各触媒のNH<sub>3</sub>生成活性は、PCN(V)-HEDPでは低いが、PCN(V)-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>では約2.8倍となる。また、活性の傾向は触媒のPドーピング

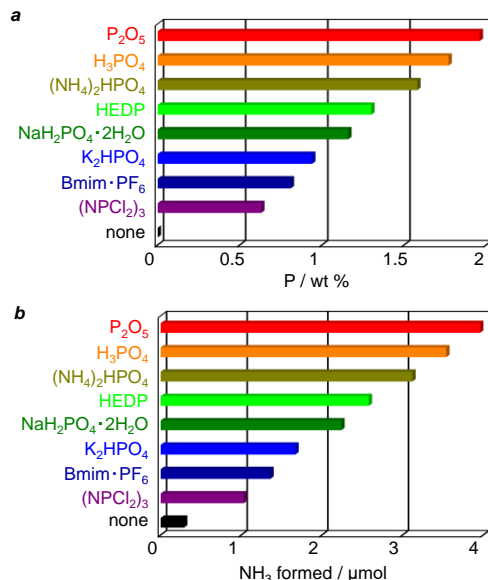


Figure 2. (a) 触媒上のPドーピング量. (b) 各触媒上でのNH<sub>3</sub>生成量(24h)

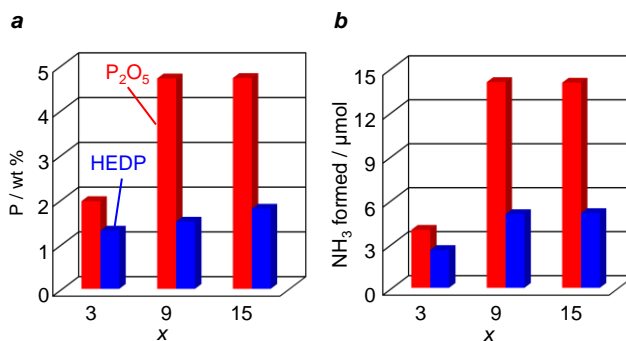


Figure 3. (a) PCN(V)-HEDP-xおよびPCN(V)-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-x触媒のPドーピング量(x[mol%]はジシアンジアミドに対するP源の添加量) (b) 各触媒上でのNH<sub>3</sub>生成量(24h)

の傾向と同様であり、 $P_2O_5$ をP源として用いる多量のPドーブが高効率な $NH_3$ 生成に重要であることが分かる。

本触媒合成法では、PはCに置き換わる形で触媒にドーブされる。元素分析を行ったところ、Pドーブ量の増加にともなってC含有量が減少した。一方、Pドーブ量が増加するにしたがい、N含有量の減少することが確認された。したがって、Pドーブ量が増加するとN欠陥の形成が促進されることを示している。P-N結合は電気陰性度の大きなPにより、C-N結合よりも弱い性質を有する。そのためPの隣接位置に優先してN欠陥が生成すると考えられる。また、PCN(V)- $P_2O_5$ -9触媒の固体 $^{31}P$ MAS NMR測定を行ったところ (Figure 4)、二種のPに由来する化学シフトが確認された。これらはそれぞれ、メレムのコーナー (39%) およびベイ (61%) 位置に存在するPを示している。これらの割合は、PCN(V)-HEDP-9触媒の場合にもほぼ同じであり、P源が変わった場合にもPのドーブ位置は変わらないことが分かった。また、XPS測定により得た $N1s$ 軌道のスペクトルをデコンボリューションすると、Pのドーブによりメレム骨格のピリジン部位のNが減少することが分かった。これらの元素分析、固体 $^{31}P$ MAS NMR、XPS測定の結果を総合すると、Figure 5に示すように、PCN(V)- $P_2O_5$ -9触媒のメレム骨格は、コーナーおよびベイの位置にPが置換され、その隣接位置のNが欠陥した構造を有すると考えられる。多量のPドーブ、それに付随する多量のN欠陥の形成により、水の酸化と $N_2$ の還元 (式3および4) が促進され、高活性を発現すると考えられる。

Figure 6には、本触媒を用いて単色光照射下で光触媒反応を行った場合の $NH_3$ 生成のアクションスペクトルを示している。みかけの量子収率 ( $\Phi_{AQY}$ ) は触媒の吸収スペクトルとおおむね一致し、触媒の光励起により水の酸化と $N_2$ の還元が進むことが分かった。本触媒の420 nmを励起光とする量子収率は3.4%であり、この値はこれまでに報告された $NH_3$ 合成触媒 (<2.4%) の中で最大の量子収率である。したがって本触媒が効率よくアンモニアの人工光合成を進めることが分かる。

Figure 7には、本触媒を用いて疑似太陽光 (1 sun) 照射下で光触媒反応を行った場合の $NH_3$ 生成量、および太陽エネルギー変換効率の時間変化を示している。 $NH_3$ 生成量は直線的に増加し、安定的に光触媒反応が進むことが分かる。太陽エネルギー変換効率は0.16%で安定しており、この値はPCN(V)-HEDP-9の場合 (0.05%) を大きく上回る。さらにこの変換効率は、これまでに報告された光触媒系の中で最大の値であり、本PCN(V)- $P_2O_5$ -9触媒が極めて効率よく $NH_3$ を生成することが分かった。

上記の結果より、CN光触媒への多量のPドーブがN欠陥量を増加させ、水と $N_2$ からの $NH_3$ 生成を効率よく進め、本方法論の妥当性を実証した。

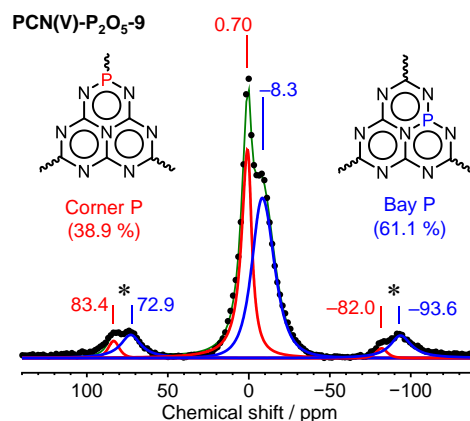


Figure 4. PCN(V)- $P_2O_5$ -9触媒の固体 $^{31}P$ MAS NMRスペクトル (\*はスピンスライドバンドを示す)

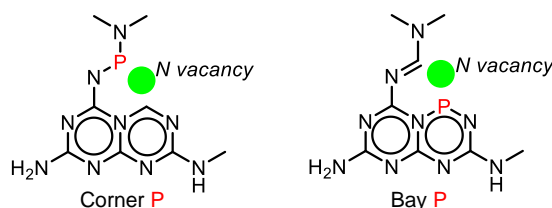


Figure 5. PCN(V)- $P_2O_5$ -9触媒のメレム構造

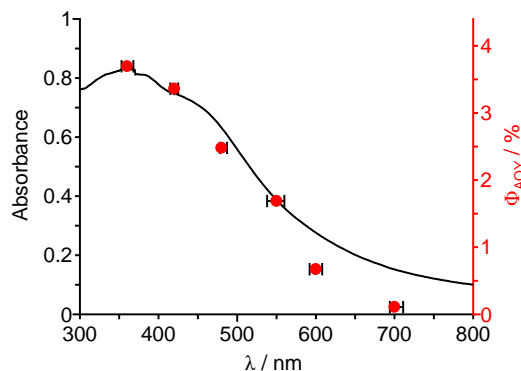


Figure 6. PCN(V)- $P_2O_5$ -9触媒による $NH_3$ 生成反応のアクションスペクトル

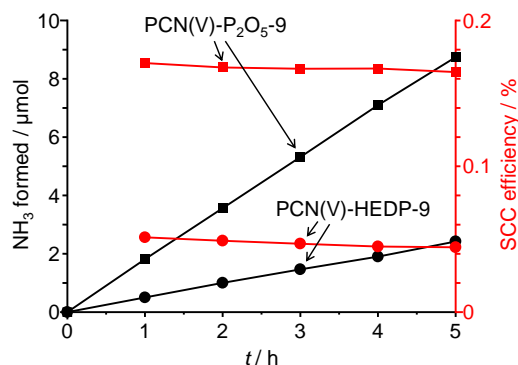


Figure 7. PCN(V)- $P_2O_5$ -9およびPCN(V)-HEDP-9触媒による疑似太陽光照射下での $NH_3$ 生成反応

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Shiraishi Yasuhiro, Hashimoto Masaki, Chishiro Kiyomichi, Moriyama Kenta, Tanaka Shunsuke, Hirai Takayuki	4. 巻 142
2. 論文標題 Photocatalytic Dinitrogen Fixation with Water on Bismuth Oxychloride in Chloride Solutions for Solar-to-Chemical Energy Conversion	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of the American Chemical Society	6. 最初と最後の頁 7574 ~ 7583
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/jacs.0c01683	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 -

1. 著者名 Shiraishi Yasuhiro, Chishiro Kiyomichi, Tanaka Shunsuke, Hirai Takayuki	4. 巻 36
2. 論文標題 Photocatalytic Dinitrogen Reduction with Water on Boron-Doped Carbon Nitride Loaded with Nickel Phosphide Particles	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Langmuir	6. 最初と最後の頁 734 ~ 741
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.langmuir.9b03445	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 -

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 千代聖道、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 リン化ニッケルナノ粒子を助触媒とする水と窒素からの光触媒的アンモニア合成
3. 学会等名 第124回触媒討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 岸本卓也、白石康浩、平井隆之
2. 発表標題 リンドーブ窒化炭素を光触媒とする水と窒素からのアンモニア生成
3. 学会等名 第40回光がかかわる触媒化学シンポジウム
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

大阪大学大学院基礎工学研究科付属太陽エネルギー化学研究センター・平井研究室  
<http://www.cheng.es.osaka-u.ac.jp/hirai lab/home.html>

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
研究分担者	平井 隆之  (Hirai Takayuki)  (80208800)	大阪大学・基礎工学研究科・教授    (14401)	

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