



可視光・水・空中窒素からのアンモニアの合成に成功

研究成果のポイント

- ・ ナノ空間に光を濃縮することができる光アンテナ構造と、窒素を選択的に吸着する助触媒を組み合わせることで、次世代エネルギーキャリアとして注目されるアンモニアを、可視光照射下で水と窒素から選択的に合成することに成功。
- ・ 化学肥料や化成品の原料であるアンモニアは、全世界のエネルギー消費の1%以上を用いて合成されており、可視光を有効利用する本人工光合成は、地球規模の省エネにも大きく貢献可能。

研究成果の概要

北海道大学電子科学研究所の三澤弘明教授・押切友也助教の研究グループは、酸化物半導体基板に金ナノ微粒子を配置した光電極を用い、究極の光エネルギー変換系として注目を集めている人工光合成への展開を図ってきました。本研究では、窒素を効率よくアンモニアに変換可能な助触媒を開発して、金ナノ微粒子を配置した光電極に担持することにより、水・窒素・可視光から、次世代のエネルギーキャリアとして注目されているアンモニアを選択的に合成することに成功しました。

論文発表の概要

研究論文名：Selective Dinitrogen Conversion to Ammonia Using Water and Visible Light through Plasmon-induced Charge Separation (プラズモン誘起電荷分離を利用した水と可視光による窒素のアンモニアへの選択的変換)

著者：押切友也，上野貢生，三澤弘明（北海道大学電子科学研究所）

公表雑誌：Angewandte Chemie International Edition（ドイツ化学会）

公表日：ドイツ時間 2016 年 2 月 17 日（水）（オンライン公開），冊子掲載 近日中

研究成果の概要

（背景）

地球規模のエネルギー問題解決のため、太陽光エネルギーを貯蔵可能な化学エネルギーに変換する人工光合成システムの研究開発が注目を浴びています。化学エネルギーの中でもアンモニアは、燃焼や爆発の危険性が低く、また比較的容易に液化できることから、次世代のエネルギーキャリアとして期待されています。現在アンモニアは工業的にはハーバー・ボッシュ法¹⁾と呼ばれる方法で製造されていますが、その反応には大量のエネルギーを必要とし、世界のエネルギー消費の1%以上がハーバ

ー・ボッシュ法に使用されています。従って、アンモニアをエネルギーキャリアとして有効に用いるためには、従来の合成法とは根本的に異なる、低エネルギーでの合成法の開発が待たれていました。

一方、半導体光触媒として現在広く用いられている酸化チタンは、光をエネルギー源として化学反応を起こしますが、高い反応性を得るためには太陽光中に僅か 5%程度しか含まれていない紫外光を用いる必要がありました。北海道大学電子科学研究所の三澤教授・押切助教の研究グループは、これまで進めてきた金ナノ微粒子が持つ局在表面プラズモン共鳴²⁾と呼ばれる現象を用いて可視・近赤外光を捕集し、水の分解やアンモニアの合成といった人工光合成の研究を推進してきました。しかし、これまでのアンモニア光合成では反応を促進する犠牲試薬の添加が不可欠でした。また、アンモニア生成試薬である水素イオンの還元による水素ガスの発生が優位に起きてしまうため、アンモニアを選択的に得ることは困難でした。

本研究では、窒素を選択的に吸着してアンモニアに変換する助触媒³⁾であるジルコニウム/ジルコニア混合物 (Zr/ZrO_x) を開発し、光アンテナとして金ナノ粒子を有する半導体光触媒に担持してアンモニアの合成を試みたところ、極めて高い選択性で窒素がアンモニアに変換され、さらにこの反応が犠牲試薬なしで進行することが明らかとなりました。

(研究手法)

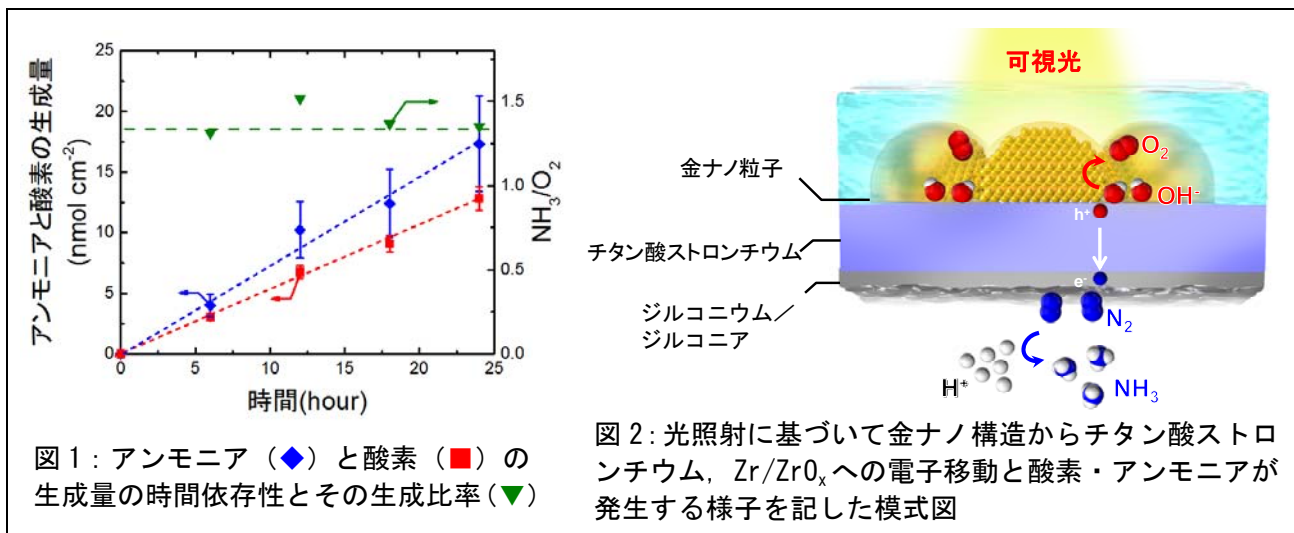
酸化物半導体の一つであるチタン酸ストロンチウムの単結晶基板の上に、光アンテナ構造として金のナノ粒子 (平均粒径 50 nm 程度, nm は 10 億分の 1メートル) を高密度に配置し、その背面に窒素をアンモニアへ変換する助触媒として Zr/ZrO_x の薄膜を成膜した電極を作製しました。作製した電極を金ナノ粒子側が酸化槽, Zr/ZrO_x 側が還元槽に接するように設置し、酸化槽にアルカリ性水溶液を、還元槽に酸性素溶液と窒素ガスを封入し、可視光を照射することによりアンモニアの合成を行いました。

(研究成果)

作製した金ナノ粒子/チタン酸ストロンチウム/ Zr/ZrO_x 電極への可視光照射に伴い、アンモニアと酸素の生成が確認されました。図 1 に示すように、生成したアンモニアと酸素の比率はおおよそ 4 : 3 であり、これは水の酸化による酸素の発生と窒素の還元によるアンモニアの生成が対となって進行するときの理論比に相当します。また、このとき副生成物である水素ガスの発生量はごく微量で、アンモニアが高い選択性で生成していることが分かりました。本反応の反応機構は図 2 に示すように、光アンテナによって効率的に集められた光子によって金の電子 (e^-) が励起され、チタン酸ストロンチウム及び Zr/ZrO_x への電子移動と、 Zr/ZrO_x 表面上での窒素の還元によるアンモニアの生成を誘起しているものと考えられます。このとき、同時に生成したホール (h^+) は金とチタン酸ストロンチウムの界面に捕獲されており、酸化反応に用いられるものと推測されます。特筆すべき点は、本研究では犠牲試薬を用いていないため、水が電子源となってホールと反応し、酸素を生成している点です。

(今後への期待)

本研究では、ナノ空間に光を濃縮可能な光アンテナ構造と、窒素を選択的に吸着する助触媒を組み合わせることで、太陽エネルギーに豊富に含まれる可視光線により窒素と水からアンモニアを合成することに成功しました。今後、反応効率の向上、応答波長の広帯域化を推進することで、太陽光中に含まれる可視光、大気中に含まれる窒素、そして水からアンモニアを生成可能な、究極にクリーンな「光アンモニア合成」の実用化への展開が期待されます。



お問い合わせ先

所属・職・氏名：北海道大学電子科学研究所 教授 三澤 弘明（みさわ ひろあき）

TEL：011-706-9358 FAX：011-706-9359 E-mail：misawa@es.hokudai.ac.jp

ホームページ：http://misawa.es.hokudai.ac.jp/

[用語説明]

1) ハーバー・ボッシュ法：ドイツのフリップ・ハーバーが実験室プラントで成功した研究を、BASF社のカール・ボッシュが1913年に工業化したアンモニア合成法。鉄を触媒として用い、窒素（N₂）と水素（H₂）を高温・高圧で反応させることでアンモニア（NH₃）を合成する。400-600℃、200-400気圧という非常に過酷な反応条件が必要になるため膨大なエネルギーを消費する。また、ハーバー・ボッシュ法のプロセスのうち、化石燃料から水素ガスを製造する工程にそのエネルギーの90%程度が消費されている。

2) 局在表面プラズモン共鳴：金属ナノ微粒子は、光と共鳴すると局在表面プラズモン共鳴と呼ばれる光学現象が誘起され、構造のサイズや形状などによって様々な色を呈する。局在表面プラズモン共鳴は、入射光と金属表面の自由電子の集団運動が共鳴する現象である。古くは中世ヨーロッパの建築物であるステンドグラスに金のナノ粒子が散りばめられ、赤い色を呈することから発色材として用いられてきた。金属のため光退色もなく半永久的に色を呈する。金属ナノ粒子近傍に存在する分子や物質は局所的に強い光電場を感じ、蛍光シグナルの増強や表面増強ラマン散乱などの種々の光学効果を生み出す。

3) 助触媒：触媒と組み合わせて用いることで反応活性を発現・向上させたり、反応選択性を向上させる機能をもつ成分。光触媒の場合は、反応基質の吸着・電荷の蓄積による多電子反応の促進・電荷分離の促進などの作用を持つことが多い。