



## 可視光を用いて空気中の窒素をアンモニアに変換する

### 人工光合成の開発に成功

#### 研究成果のポイント

- ・水素よりもエネルギー密度が高く、新たな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により合成する新しい人工光合成の開発に成功。
- ・化学肥料の原料となるアンモニアは、現在、全世界で生産されるエネルギーの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研究の人工光合成は、地球規模の省エネにも大きく貢献できる。

#### 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、紫外、可視、近赤外領域の広い波長域で光エネルギーを電気エネルギーに変換（光電変換）できる酸化物半導体基板に金ナノ微粒子を配置した光電極の作製に成功し、光電変換のみならず、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、上記光電極に窒素雰囲気下で可視光照射することにより、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：Plasmon-induced ammonia synthesis through nitrogen photofixation with visible light irradiation（可視光照射によるプラズモン誘起窒素光固定化・アンモニア合成）

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：web掲載 ドイツ時間 2014年7月17日（木），冊子掲載 近日中

※Angewandte Chemie International Edition の Hot Paper に選ばれた。

## 研究成果の概要

### (背景)

近年、地球規模の環境・エネルギー問題が顕在化しつつあり、再生可能エネルギーである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。アンモニアは、化学エネルギーの中でも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。しかし、現在アンモニアは高温高压のハーバー・ボッシュ法<sup>1)</sup>で工業的に製造されており、アンモニアの製造量が膨大なこともあり、世界のエネルギー消費の1%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<sup>2)</sup>と呼ばれる現象を用いて可視・近赤外光を捕集し、光電変換を実現した研究をさらに発展させ、半導体光触媒に金ナノ微粒子を担持することで可視光応答性を付与し、アンモニアの合成を試みたところ、光アンテナで捕集した光に対応してアンモニアが生成することを見出しました。

### (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髪の毛の太さの1000分の1程度のサイズの金のナノ粒子(平均粒径50nm程度)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、ルテニウムの微粒子を配置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、ルテニウム側が還元槽に接するように設置し、酸化槽にエタノールを含むアルカリ性水溶液を、還元槽に酸性窒素ガスを封入し、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)

作製した金ナノ構造/チタン酸ストロンチウム/ルテニウム電極への光照射に基づいて可視光領域でのアンモニアの生成が確認され、図1に示すように、反応のみかけの量子収率(入射した光子が反応に使われた電子に変換された比率)はプラズモン共鳴スペクトルの形状と良く一致することがわかりました。本結果から、プラズモン共鳴に基づく電子とホール分離が窒素のアンモニアへの変換に重要な役割を果たしていることが明らかになりました。その原理は、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が高いエネルギーレベルまで励起され、チタン酸ストロンチウム及びルテニウムへの電子移動と、ルテニウム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。特筆すべき点は、本研究では可視光領域のほぼ中心であり、太陽光に豊富に含まれる600nm近傍をピークとした光での窒素の反応に成功していることです。これまでに報告されていた窒素の光反応では最も波長の長い光でも455nm程度の光エネルギーが必要でしたが、本研究の成果は、より長波長でエネルギーの低い光を光アンテナを用いて有効利用できることを示しています。したがって、太陽光に含まれるエネルギーを余すことなく化学エネルギーに変換可能な「人工光合成」の実用化への展開が期待されます。

### (今後への期待)

本研究では、光アンテナ構造を用いてナノ空間に光を濃縮することで、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、水と窒素、太陽光エネルギーから効率的にアンモニアを合成する技術の開発、アンモニアを次世代エネルギーキャリアとして用いるアンモニア社会の実現への貢献が期待されます。

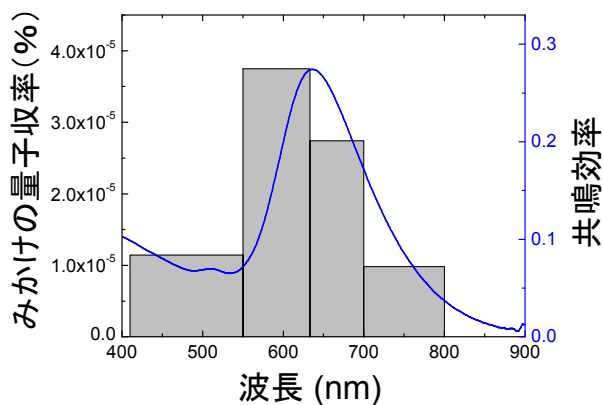


図1：アンモニア合成に関する量子収率、及びプラズモン共鳴効率の波長依存性

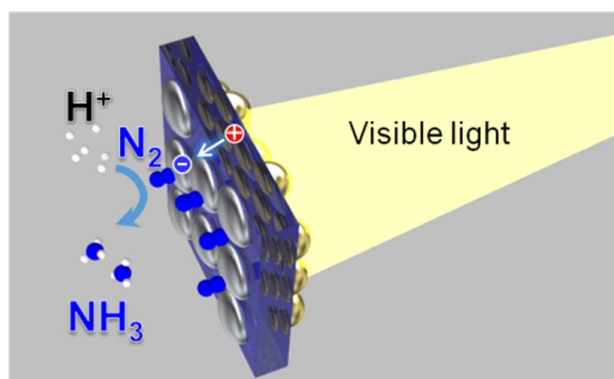


図2：光照射に基づいて金ナノ構造からチタン酸ストロンチウム、ルテニウムへの電子移動と窒素の還元に基づいてアンモニアが発生する様子を記した模式図

### 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( $N_2$ )と水素( $H_2$ )を高温・高圧で反応させることでアンモニア( $NH_3$ )を合成する。400-600°C, 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。
- 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さまざまな色を呈する。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永遠の色を呈する。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。