

課題番号 : F-13-HK-0027
 利用形態 : 機器利用
 利用課題名 (日本語) : プラズモニック光電気化学触媒を用いた窒素の固定化
 Program Title (English) : Nitrogen fixation using plasmonic photoelectrochemical catalyst
 利用者名 (日本語) : 押切 友也
 Username (English) : Tomoya Oshikiri
 所属名 (日本語) : 北海道大学電子科学研究所
 Affiliation (English) : RIES-Hokkaido University

1. 概要 (Summary)

近年、アンモニアは燃料電池の水素担体、すなわち化学エネルギーとして大きな注目を集めている。既存のハーバー・ボッシュ法によるアンモニア合成は超高温・高圧反応であり膨大なエネルギーを消費するため、低環境負荷の代替プロセスの開発が求められている。我々は、金ナノ構造/酸化チタン電極を用いてプラズモンの光アンテナ効果を活用し、可視・近赤外光を効率的に光電変換が可能なシステムに関する研究を推進してきた(1)。本研究では、酸化チタンよりもバンドギャップが大きいチタン酸ストロンチウム (SrTiO_3) を半導体触媒として用い、 SrTiO_3 と金ナノアイランド (Au-NIs) 及びルテニウム (Ru) からなる電極の構築とそれを用いて窒素の光固定によるアンモニアの合成に成功した。

2. 実験 (Experimental)

単結晶 SrTiO_3 基板 (0.05wt% Nb-doped) 上にヘリコンスパッタリング装置 (MPS-4000C1/HC1、アルバック) により 3 nm の金を成膜後、窒素雰囲気下で加熱することにより基板上に Au-NIs 構造を作製した。次いで、Au-NIs 成膜面の背面に電子ビーム蒸着法 (ED-1500R、サンバック) を用いて助触媒として Ru を成膜し、Au-NIs/ SrTiO_3 /Ru 電極を作製した。作製した電極を Fig. 1(a) に示すように、反応セル中に設置した。Au-NIs が接する側がアノード側、Ru が接する側がカソード側である。アノード側の反応槽には 0.1 mol/dm³ 水酸化ナトリウム水/エタノール溶液 (EtOH: 10 vol%) を充填し、カソード側の反応槽には水蒸気飽和窒素 (25°C、0.1 MPa) を充填後、0.01 mol/dm³ 塩酸水溶液 15 μL を注入し、アノード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。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

波長 630 nm にプラズモン共鳴を有する Au-NIs/ SrTiO_3 /Ru 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を照

射し、アンモニア生成能について検討した。その結果、長時間に及ぶ光照射によりアンモニア生成量は直線的に増大した。一方で Au-NIs を有さない SrTiO_3 を用いて反応させた場合、アンモニア生成の時間依存性は観測されなかった。さらに、アンモニア生成量の各照射波長における作用スペクトルは、Au-NIs 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を介した可視光照射による光電気化学反応的アンモニアの合成に成功したことが示された。

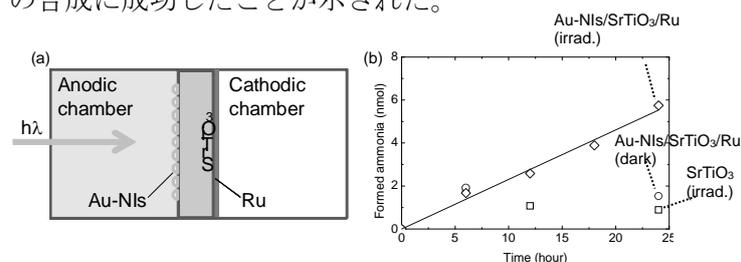


Fig. 1. (a) A schematic illustration of the NH_3 synthesis device, (b) The irradiation time dependence of NH_3 formation. The irradiation condition included xenon light spectrally filtered to the wavelengths from 550 nm to 800 nm.

4. その他・特記事項 (Others)

- ・今後の課題
アンモニア発生の高効率化のため、触媒設計やセル構造の最適化を行う。
- ・参考文献

(1) Nishijima, Y.; Ueno, K.; Kotake, Y.; Murakoshi, K.; Inoue, H.; Misawa, H. *J. Phys. Chem. Lett.*, **2012**, 3, 1248.

5. 論文・学会発表 (Publication/Presentation)

- [1] T. Oshikiri et al., Symposium on Plasmon-based Chemistry and Physics (Pre-conference of ICP2013), KU Leuven, Leuven, Belgium, July (2013).
- [2] T. Oshikiri et al., 26th International Conference on Photochemistry (ICP 2013), KU Leuven, Leuven, Belgium, July (2013).
- [3] T. Oshikiri et al., The 14th RIES-HOKUDAI International Symposium 網 [mou], P57, CHATERAISE Gateaux Kingdom SAPPORO, Sapporo, Dec (2013).

他 2 件

6. 関連特許 (Patent)

なし。