

課題番号 : F-15-HK-0048  
利用形態 : 機器利用  
利用課題名(日本語) : プラズモン誘起アンモニア合成の助触媒効果  
Program Title(English) : Co-catalyst effect on plasmon-induced ammonia synthesis  
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) : Research Institute for Electronic Science, Hokkaido University

## 1. 概要(Summary)

当研究室ではこれまでに、チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) を半導体光触媒として用い、 $\text{SrTiO}_3$  と金ナノ粒子 (Au-NPs) 及びルテニウム (Ru) からなる電極を用いた窒素の光固定によるアンモニアの合成について成功しているが、反応選択性の低さが課題として挙げられていた。<sup>[1]</sup>

本研究では、助触媒表面への吸着種に着目し、窒素をより優位に吸着すると予想されるジルコニウム (Zr) を助触媒として用い、反応選択性の向上を試みた。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

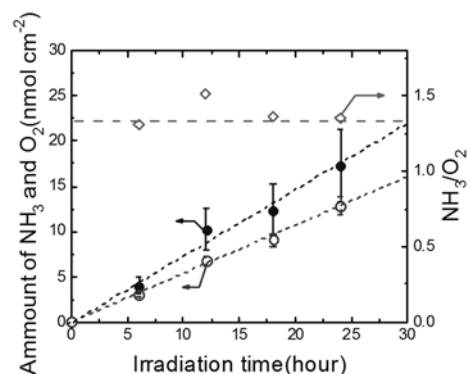
ヘリコンスパッタリング装置 (アルバック、MPS-4000C1/HC1)、電子ビーム蒸着装置 (サンバック、ED-1500R)、集束イオンビーム加工観察装置 (日立、FB-2100)、X線光電子分光装置 (日本電子、JPS-9200)、高分解能 X線回折装置 (ブルカー・エイエクセス、D8 Discover)、収差補正走査型透過電子顕微鏡 (日本電子、JEM-ARM200F)

### 【実験方法】

単結晶  $\text{SrTiO}_3$  基板 (0.05 wt% Nb-doped) 上にヘリコンスパッタリング装置により 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-NPs 構造を作製した。次いで、Au-NPs 成膜面の背面に電子ビーム蒸着法を用いて Zr を成膜した。走査型電子顕微鏡像、X線光電子分光、X線反射測定により、Zr の構造評価を行った。作製した Au-NPs/ $\text{SrTiO}_3$ /Zr/ $\text{ZrO}_x$  電極を酸化層と還元槽を分断するように反応セル中に設置した。Au-NPs が接する側が酸化層側、Zr/ $\text{ZrO}_x$  が接する側が還元槽側で、酸化槽には水酸化ナトリウム水溶液を充填し、還元槽には窒素ガスと塩酸水溶液を注入し、アノード側から光を照射して光電気化学反応を行った。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

Zr の構造評価の結果、Zr は成膜直後に表面が酸化され、金属 Zr と  $\text{ZrO}_x$  の複合物となっていることが分かった。可視光照射下でアンモニア合成反応を行ったところ、還元槽ではアンモニアが、酸化層では酸素が化学量論的に生成することが分かった。以上より、窒素・水・可視光を用いたアンモニア合成に成功した。



**Fig. 1** The irradiation time dependence of  $\text{NH}_3$  formation on the cathodic side of the chamber (●),  $\text{O}_2$  evolution on the anodic chamber (○) and ratio of  $\text{NH}_3$  and  $\text{O}_2$  (◇), respectively. 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)

### ・参考文献

[1] T. Oshikiri et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 9802-9805.

・共同研究者: 森有子

## 5. 論文・学会発表(Publication/Presentation)

### 学会発表

- (1) T. Oshikiri et al., 27<sup>th</sup> International Conference on Photochemistry, AP-OR01, Jeju, Korea, Jul. 2015.
- (2) T. Oshikiri et al., 2015 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies, 1518, Hawaii, USA, Dec. 2015.
- (3) T. Oshikiri, Renewable Energy: Solar Fuels Gordon Research Conference, Lucca, Italy, Feb. 2016. (invited)

他 3 件

## 6. 関連特許(Patent)

なし