

課題番号 : F-19-HK-0031  
 利用形態 : 共同研究  
 利用課題名(日本語) : モード強結合を利用した選択的空中窒素固定による光アンモニア合成  
 Program Title (English) : Selective Photofixation of Dinitrogen to Ammonia under Modal Strong Coupling Conditions  
 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  
 キーワード/Keyword : 成膜・膜堆積、原子層堆積装置、光アンモニア合成、モード強結合

## 1. 概要(Summary)

これまでに我々は、チタン酸ストロンチウム ( $\text{SrTiO}_3$ ) 単結晶基板の片面に可視光領域に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR) を示す金ナノ微粒子を単層担持し ( $\text{Au-NPs/SrTiO}_3$ )、その背面に窒素還元助触媒となるルテニウム (Ru) や、ジルコニウム (Zr) を用いて水を電子源とした空中窒素固定を試み、可視光によってアンモニアを合成することに成功している<sup>1</sup>。本年度は、光アノードとして金ナノ微粒子と金フィルムによって酸化チタン薄膜をサンドイッチした構造 ( $\text{Au-NPs/TiO}_2$  thin film/Au film: ATA 構造) を用いたアンモニア合成を行った。

## 2. 実験(Experimental)

### 【利用した主な装置】

電界放射型走査型電子顕微鏡  
 原子層堆積装置  
 ヘリコンスパッタリング装置

### 【実験方法】

$\text{Au-NPs/SrTiO}_3$  および ATA アノードは上記装置を用いて既報に従い作製した<sup>1,2</sup>。作製したアノードと、Zr コイル及びメッシュ (それぞれ表面積  $0.628, 238 \text{ cm}^2$ ) をカソードとして、2 電極系を構築し、pH3 硫酸水溶液中でのアンモニア生成を試みた。

## 3. 結果と考察(Results and Discussion)

2 電極系光アンモニア合成系に 1 V を印加し、可視光 (410~800 nm) を照射した際のアンモニア生成量の時間依存性とそのファラデー効率を図 1 に示す。 $\text{Au-NPs/SrTiO}_3$  と Zr コイルを用いた系 ( $\text{Au-NPs/SrTiO}_3|\text{Zr coil}$ ) のファラデー効率は 80% 程度であり、光励起によって生成した電子がほぼ定量的にアンモニア生成に用いられている。ここで、光アノ

ードとして ATA を、カソードとして Zr コイルを用いても ( $\text{ATA}|\text{Zr coil}$ )、アンモニア生成速度・ファラデー効率共に大きな変化は見られなかった。一方、ATA を光アノード、Zr メッシュをカソードとして用いると ( $\text{ATA}|\text{Zr mesh}$ )、アンモニア生成速度は約 4 倍に向上し、光アンモニア合成効率の大幅な向上に成功した。

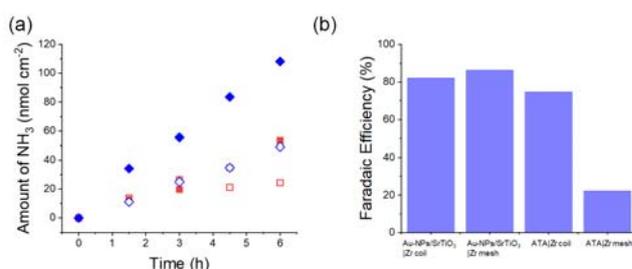


Figure 1. a) Amount of  $\text{NH}_3$  formed with the two-electrode system using Au - NPs/ $\text{SrTiO}_3|\text{Zr coil}$  (hollow squares in red), Au - NPs/ $\text{SrTiO}_3|\text{Zr mesh}$  (filled squares in red), ATA/ $\text{Zr coil}$  (hollow diamonds in blue), and ATA/ $\text{Zr mesh}$  (filled diamonds in blue). The applied bias was 1.0 V. The irradiation wavelength was 410–810 nm. (b) Corresponding faradaic efficiencies during the reaction.

## 4. その他・特記事項(Others)

参考文献

- (1) T. Oshikiri, K. Ueno, H. Misawa, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 3942-3946.
  - (2) X. Shi, K. Ueno, T. Oshikiri, Q. Sun, K. Sasaki, H. Misawa, *Nat. Nanotechnol.* 2018, 13, 953-958.
- ・共同研究者: 石旭、三澤弘明 (北海道大学)

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

なし

## 6. 関連特許(Patent)

なし