

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6366287号
(P6366287)

(45) 発行日 平成30年8月1日(2018.8.1)

(24) 登録日 平成30年7月13日(2018.7.13)

(51) Int. Cl.		F I			
CO1C	1/04	(2006.01)	CO1C	1/04	E
BO1J	35/02	(2006.01)	CO1C	1/04	G
			BO1J	35/02	J

請求項の数 6 (全 15 頁)

(21) 出願番号	特願2014-21110 (P2014-21110)	(73) 特許権者	504173471
(22) 出願日	平成26年2月6日(2014.2.6)		国立大学法人北海道大学
(65) 公開番号	特開2015-147707 (P2015-147707A)		北海道札幌市北区北8条西5丁目
(43) 公開日	平成27年8月20日(2015.8.20)	(74) 代理人	100088155
審査請求日	平成28年12月8日(2016.12.8)		弁理士 長谷川 芳樹
		(74) 代理人	100171583
			弁理士 梅景 篤
		(72) 発明者	三澤 弘明
			北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大 学法人北海道大学内
		(72) 発明者	押切 友也
			北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大 学法人北海道大学内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 アンモニア発生装置及びアンモニア発生方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

互いに導体で接続された光触媒材料を含む第1基材及び第2基材を有する基材と、
前記第1基材の表面または前記第1基材の内部に設けられ、複数領域に分離して配置され
たプラズモン共鳴吸収性を有する金属体と、

前記第2基材に設けられたアンモニア発生触媒と、
前記基材、前記金属体、及び前記アンモニア発生触媒を収容する密閉容器と、
を備え、

前記密閉容器は、前記第1基材の前記表面と対向する第1底面に設けられた光を入射さ
せるための第1窓部と、前記第1底面とは反対側の第2底面に設けられた前記光を入射さ
せるための第2窓部と、を有し、

前記基材の少なくとも一部は、前記金属体と前記アンモニア発生触媒との間に配置され
ているアンモニア発生装置。

【請求項2】

前記光触媒材料は金属酸化物である、請求項1に記載のアンモニア発生装置。

【請求項3】

前記金属体は11族元素を含む、請求項1又は請求項2に記載のアンモニア発生装置。

【請求項4】

前記アンモニア発生触媒は遷移金属元素を含む、請求項1～請求項3のいずれか一項に
記載のアンモニア発生装置。

【請求項 5】

互いに導体で接続された光触媒材料を含む第 1 基材及び第 2 基材を有する基材と、前記第 1 基材の表面または前記第 1 基材の内部に設けられ、複数領域に分離して配置されたプラズモン共鳴吸収性を有する金属体と、前記第 2 基材に設けられたアンモニア発生触媒と、前記基材、前記金属体、及び前記アンモニア発生触媒を収容する密閉容器と、を備え、前記基材の少なくとも一部が前記金属体と前記アンモニア発生触媒との間に配置されているアンモニア発生装置を用意し、

前記アンモニア発生触媒に窒素を接触させて保持し、

前記基材に光を照射し、

前記密閉容器は、前記第 1 基材の前記表面と対向する第 1 底面に設けられた前記光を照射させるための第 1 窓部と、前記第 1 底面とは反対側の第 2 底面に設けられた前記光を照射させるための第 2 窓部と、を有し、

前記第 1 窓部及び前記第 2 窓部から前記基材に前記光を照射する、
アンモニア発生方法。

10

【請求項 6】

前記光の波長は 400 nm 以上である、請求項 5 に記載のアンモニア発生方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、アンモニア発生装置及びアンモニア発生方法に関する。

20

【背景技術】

【0002】

近年、地球規模で環境問題及びエネルギー問題が顕在化されつつあり、光触媒及び太陽電池などの光エネルギー変換系の構築に関する研究が注目されている。その中でも、アンモニアは燃料電池の水素担体として貯蔵性及び可搬性に優れているので、エネルギーキャリアとして盛んに研究されている。しかしながら、従来のアンモニア合成法であるハーバー・ボッシュ法は一般に 200 気圧、400℃ 以上という極めて過酷な条件での反応であり、エネルギーキャリアとしてアンモニアを捉えた場合、生産に用いるエネルギーと得られるアンモニアの化学エネルギーとの収支としては採算が取れない。

【0003】

30

このような従来の熱化学反応に代わる反応機構として、半導体を用いた光触媒反応が研究されており、効率を高めるために光触媒の可視光化に関する研究が行われている（例えば、特許文献 1）。

【0004】

また、特許文献 2 には、酸化チタンを含む半導体基板の表面の中央部に金属微細構造体が配列され、その半導体基板の裏面の全面に導電層が形成され、半導体基板を収容する容器内の金属微細構造体の配置領域が電解質溶液によって満たされた構造の光電変換装置が開示されている。このような光電変換装置によれば、可視光及び近赤外光照射に基づいてプラズモン共鳴波長において光電流が観測される。

【先行技術文献】

40

【特許文献】

【0005】

【特許文献 1】特開 2012 - 25985 号公報

【特許文献 2】国際公開第 2011 / 027830 号

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

しかしながら、特許文献 1 に記載のアンモニア合成方法では、半導体光触媒の性質上、窒素の還元のようにエネルギー準位が負に大きい還元反応を達成するためには高エネルギーを有する短波長光を用いる必要があるため、可視光化への限界がある。一方、特許文献

50

2に記載の光電変換装置によれば、可視光及び近赤外光照射に応じて水の酸化還元反応を誘起させて酸素や過酸化水素を発生させることが可能ではあるが、その場合には光電変換装置に電気化学測定装置を接続して外部から電圧を印加する必要がある。

【0007】

本発明は、外部装置を必要とせずアンモニアを効率的に発生させることが可能なアンモニア発生装置及びアンモニア発生方法を提供する。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明の一態様に係るアンモニア発生装置は、光触媒材料を含む基材と、基材の表面または基材の内部に設けられ、複数領域に分離して配置された金属体と、基材に設けられたアンモニア発生触媒と、を備える。基材の少なくとも一部は、金属体とアンモニア発生触媒との間に配置されている。

10

【0009】

このようなアンモニア発生装置によれば、基材の金属体が設けられている側の一面に水を接触させ、基材のアンモニア発生触媒が設けられている側の他面に窒素を接触させた状態で、基材に光を照射することにより、基材の一面において水を酸化させて酸素を発生させるとともに、基材の他面において窒素を還元させてアンモニアを発生させることができる。この場合、金属体の微細構造によって決まるプラズモン共鳴の波長域において水の光電気分解が効率よく行われると同時に、アンモニア発生触媒によっても窒素の還元反応が効率的に行われる。その結果、外部装置による電圧の印加を必要とせず、アンモニアを効率的に発生させることが可能となる。

20

【0010】

本発明の他の態様に係るアンモニア発生装置では、光触媒材料は金属酸化物であってもよい。この場合、プラズモン共鳴吸収によって励起された電子を光触媒材料の電子伝導帯に効率的に遷移させることができる。その結果、水の酸化反応及び窒素の還元反応をさらに活性化でき、アンモニアをさらに効率的に発生させることが可能となる。

【0011】

本発明のさらに他の態様に係るアンモニア発生装置では、金属体は11族元素を含んでもよい。この場合、基材の金属体が設けられている側の一面において、光に対するプラズモン共鳴吸収性を高めることができる。その結果、水の酸化反応及び窒素の還元反応をさらに効率的に発生させることができ、アンモニアをさらに効率的に発生させることが可能となる。

30

【0012】

本発明のさらに他の態様に係るアンモニア発生装置では、アンモニア発生触媒は遷移金属元素を含んでもよい。この場合、基材のアンモニア発生触媒が設けられている側の他面において、窒素の還元反応を活発化することができ、外部装置による電圧の印加を必要とせずアンモニアをさらに効率的に発生させることが可能となる。

【0013】

本発明の一態様に係るアンモニア発生方法は、光触媒材料を含む基材と、基材の表面または基材の内部に設けられ、複数領域に分離して配置された金属体と、基材に設けられたアンモニア発生触媒と、を備え、基材の少なくとも一部が金属体とアンモニア発生触媒との間に配置されているアンモニア発生装置を用意し、アンモニア発生触媒に窒素を接触させて保持し、基材に光を照射する。

40

【0014】

このようなアンモニア発生方法によれば、基材の金属体が設けられている側の一面に水を接触させ、基材のアンモニア発生触媒が設けられている側の他面に窒素を接触させた状態で、基材に光を照射することにより、基材の一面において水を酸化させて酸素を発生させるとともに、基材の他面において窒素を還元させてアンモニアを発生させることができる。この場合、金属体の微細構造によって決まるプラズモン共鳴の波長域において水の光電気分解が効率よく行われると同時に、アンモニア発生触媒によっても窒素の還元反応が

50

効率的に行われる。その結果、外部装置による電圧の印加を必要とせずに、アンモニアを効率的に発生させることが可能となる。

【0015】

本発明の他の態様に係るアンモニア発生方法では、光の波長は400nm以上であってもよい。この場合、太陽光等の可視光領域または近赤外領域の波長を含む光を基材に照射するだけで、外部装置による電圧の印加を必要とせずに、アンモニアを効率的に発生させることができる。

【発明の効果】

【0016】

本発明によれば、外部装置を必要とせずにアンモニアを効率的に発生させることができる。

10

【図面の簡単な説明】

【0017】

【図1】本発明の一実施形態に係るアンモニア発生装置の側面図である。

【図2】図1の光触媒の構造を示す断面図である。

【図3】図2の光触媒の表面の電子顕微鏡写真の一例を示す図である。

【図4】図3に示す金属体のサイズ分布の一例を示すグラフである。

【図5】図2の光触媒の表面の消光スペクトルの一例を示す図である。

【図6】図2の光触媒の裏面のX線光電子分光スペクトルの一例を示す図である。

【図7】図1の光触媒の変形例を示す図である。

20

【図8】図1の光触媒の変形例を示す図である。

【図9】特性測定に用いたアンモニア生成装置の概略図である。

【図10】各アンモニア濃度における光の波長とサリチル酸二量化物の吸光度との関係を示す図である。

【図11】光の照射時間に対するアンモニア生成量を示す図である。

【図12】入射光の波長範囲ごとのアンモニア生成量を示す図である。

【図13】入射光の波長範囲ごとの量子収率を示す図である。

【発明を実施するための形態】

【0018】

以下、図面を参照しつつ本発明に係るアンモニア発生装置及びアンモニア発生方法の一実施形態が詳細に説明される。なお、図面の説明においては同一又は相当部分には同一符号が付され、重複する説明は省略される。また、各図面は説明のために作成されたものであり、説明の対象部位を特に強調するように描かれている。そのため、図面における各部材の寸法比率は、必ずしも実際のものとは一致しない。

30

【0019】

図1は、本発明の一実施形態に係るアンモニア発生装置の側面図である。このアンモニア発生装置は、広範囲の波長領域の光エネルギーを水の酸化反応及び窒素の還元反応によって化学エネルギーに変換する光電気化学セルである。

【0020】

図1に示されるように、アンモニア発生装置1は、略円柱状の密閉容器3と、密閉容器3の内部に収容された光触媒5と、を備えている。密閉容器3は、その内部中央に隔壁3cを有し、隔壁3cを隔てた一方の底面3a側の空間S1に水溶液7aを保持し、隔壁3cを隔てた他方の底面3b側の空間S2にガス7bを保持する。そして、光触媒5は、その両面5a, 5bを密閉容器3の円形状の底面3a, 3bにそれぞれ対向させるように、密閉容器3内の隔壁3cの中央部に固定されている。これにより、光触媒5は、その一方の面5aが水溶液7aに浸され(接触され)、また、その他方の面5bがガス7bに接触された状態で密閉容器3内に保持されることになる。密閉容器3の底面3aの中央に石英等からなる窓部3dが設けられている。外部から照射された光Lを、窓部3dを透過させることにより光触媒5の一方の面5aに向けて入射させることが可能に構成されている。さらに、密閉容器3の側面の底面3a側には排出口3eが設けられ、空間S1での酸化反

40

50

応によって発生した酸素を外部に取り出し可能にされ、密閉容器 3 の側面の底面 3 b 側には排出口 3 f が設けられ、空間 S 2 での還元反応によって発生したアンモニア（アンモニウム塩）を外部に取り出し可能にされている。

【 0 0 2 1 】

アンモニア発生装置 1 の空間 S 1 には、水溶液 7 a として、例えば 1 0 体積 % のエタノールを含む濃度 0 . 1 M、p h 1 3 . 0 の水酸化カリウム（K O H）溶液が収容される。アンモニア発生装置 1 の空間 S 2 には、ガス 7 b として、例えば水蒸気飽和窒素ガスが収容される。また、アンモニア発生装置 1 の空間 S 2 には、ガス 7 b に加えて、例えば濃度 0 . 0 1 M、p h 2 . 0、容量 1 5 μ L の塩化水素（H C l）溶液が注入される。

【 0 0 2 2 】

外部から照射される光 L は、可視光領域または近赤外光領域の波長を含む光であり、例えば太陽光である。光 L の波長は、例えば 4 0 0 n m 以上である。

【 0 0 2 3 】

図 2 は、光触媒 5 の詳細構造を示す断面図である。図 3 は、図 1 の光触媒 5 の表面の走査型電子顕微鏡（S E M）像の一例を示す図である。図 4 は、図 3 に示す金属体のサイズの分布の一例を示すグラフである。図 5 は、図 2 の光触媒 5 の面 5 a の消光スペクトルの一例を示す図である。図 6 は、図 2 の光触媒 5 の面 5 b の X 線光電子分光（X P S）スペクトルの一例を示す図である。

【 0 0 2 4 】

図 2 に示されるように、光触媒 5 は、基材 9 と、金属体 1 1 と、アンモニア発生触媒 1 3 と、を備えている。基材 9 は、可視光の照射に対してアンモニア及び酸素生成に関して活性な光触媒材料を含んでいる。光触媒材料は、例えば金属酸化物である。このような光触媒材料として、チタン酸ストロンチウム（S r T i O ₃）または酸化チタン（T i O ₂）等が挙げられる。基材 9 としては、例えば、0 . 0 5 w t % でニオブ（N b）がドーパされたチタン酸ストロンチウム基板が用いられる。この場合、基材 9 の表面 9 a は、例えばチタン酸ストロンチウムの（1 1 0）面である。基材 9 のサイズは、例えば 1 0 m m x 1 0 m m である。この基材 9 の表面 9 a が光触媒 5 の面 5 a に対応し、基材 9 の裏面 9 b が光触媒 5 の面 5 b に対応する。

【 0 0 2 5 】

金属体 1 1 は、基材 9 に接するように設けられており、例えば基材 9 の表面 9 a 上に沿って複数領域に分離して配列されている。金属体 1 1 は、例えば 1 1 族元素を含んでいる。1 1 族元素としては、金（A u）等が挙げられる。図 3 及び図 4 に示されるように、金属体 1 1 は、その直径が 1 0 n m ~ 1 0 0 n m の範囲であり、平均直径が例えば 5 2 n m の略円形状の金属膜である。図 5 に示されるように、光触媒 5 は、面 5 a に金属体 1 1 の微細構造（ナノ構造）を有することにより、可視光領域または近赤外領域の波長の光に共振する（金属体 1 1 のプラズモン共鳴による光アンテナ効果）。つまり、金属体 1 1 の微細構造（サイズ及び形状）は、可視光領域または近赤外領域の波長において共振可能なよう構成されている。この光アンテナ効果により捕集された可視光または近赤外光は金属体 1 1 の電荷分離を引き起こし、生成された電子が基材 9 の光触媒材料に移動することによりアンモニアの還元反応が引き起こされる。

【 0 0 2 6 】

ここで、金属体 1 1 の材料としては、金以外にも、サイズや形状により様々な波長の入射光に対してプラズモン共鳴吸収性を有する金属材料であってもよい。このような金属材料としては、銀、銅、白金、アルミニウム及びこれらの合金等の金属材料が挙げられる。プラズモン共鳴吸収性とは、入射光と共鳴してその光を局在化して電場を増強させ、いわゆる局在表面プラズモンと言われる現象を引き起こす性質である。金属体 1 1 の材料としてこのような金属材料を使用することで、光触媒 5 の面 5 a における可視光領域及び近赤外光領域における共振波長を、金属体 1 1 のサイズ及び形状によって制御することができる。

【 0 0 2 7 】

10

20

30

40

50

アンモニア発生触媒 13 は、基材 9 に接するように設けられており、例えば基材 9 の表面 9 a の反対側の裏面 9 b 上に配置されている。つまり、金属体 11、基材 9 及びアンモニア発生触媒 13 の順に配列され、金属体 11 及びアンモニア発生触媒 13 は、基材 9 を挟むように配置されている。アンモニア発生触媒 13 は、例えば遷移金属元素を含んでいる。アンモニア発生触媒 13 が遷移金属元素としてルテニウム (Ru) を含む場合、光触媒 5 の面 5 b 側では図 6 に示されるような X 線光電子分光スペクトルが得られる。

【0028】

ここで、アンモニア発生触媒 13 の材料としては、ルテニウム以外にも、アンモニア発生効率を増大させる材料であってもよい。このようなアンモニア発生触媒としては窒素の吸着性の観点から遷移金属元素を含むことが好ましく、窒素還元性の観点からモリブデン、鉄、コバルト、レニウム、ジルコニウムを含むことが特に好ましい。

10

【0029】

次に、光触媒 5 の作製方法の一例について説明する。まず、基材 9 を用意する。そして、例えばスパッタリングにより基材 9 の表面 9 a に金属体 11 を 3 nm 程度の厚さで成膜し、その後、基材 9 の表面 9 a を窒素雰囲気下の 800 °C の温度で所定時間 (例えば、1 時間) アニール処理を施すことにより、複数領域に分離された金属体 11 を形成する。このような処理により、基材 9 の表面 9 a 上で金属原子は温度上昇に伴って拡散し、表面拡散長の範囲内で粒径サイズが膜厚に対応してある程度制御された略円形状のアイランドが形成される。

【0030】

20

なお、金属体 11 の材料としては金がいられる場合、金属体 11 が基材 9 の表面 9 a を拡散しやすくアイランドが容易に形成される。また、スパッタリングした金属体 11 をアニール処理することにより、アイランド構造を容易に作成できる。

【0031】

続いて、例えば電子線蒸着により基材 9 の裏面 9 b にアンモニア発生触媒 13 を 3 nm 程度の厚さで成膜する。このようにして、光触媒 5 が作製される。

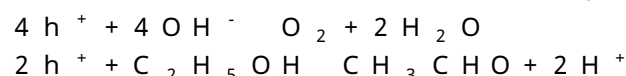
【0032】

次に、上述のように構成されたアンモニア発生装置 1 を用いたアンモニア発生方法について詳述する。まず、アンモニア発生装置 1 を用意する。そして、アンモニア発生装置 1 の密閉容器 3 の空間 S1 内に水溶液 7 a を注入し、空間 S2 内にガス 7 b を注入する。これによって、光触媒 5 の面 5 a に水溶液 7 a を接触させ、面 5 b にガス 7 b を接触させた状態で密閉容器 3 内に水溶液 7 a 及びガス 7 b を保持させる。さらに、密閉容器 3 の空間 S2 に塩化水素溶液等の水溶液を注入する。そして、密閉容器 3 の窓部 3 d から光触媒 5 の面 5 a に向けて可視光領域または近赤外領域の波長を含む光 L を入射させる。

30

【0033】

その結果、光触媒 5 の面 5 a (基材 9 の表面 9 a) において金属体 11 によるプラズモン増強により金属体 11 の電子が励起され、励起された電子が基材 9 の光触媒材料の電子伝導帯に移動させられる。この電子の移動により光触媒 5 の面 5 a 側にホールが生成され、そのホールが基材 9 の光触媒材料の表面準位にトラップされる。そして、そのホールにより水溶液 7 a 中の水酸化物イオン及びエタノールの酸化反応が引き起こされる。この水及びエタノールの酸化反応は、下記化学式；



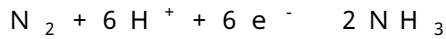
で表されるような反応であり、このような反応により空間 S1 の光触媒 5 の面 5 a 近傍で酸素及びアセトアルデヒドが生成され、酸素は排出口 3 e から排出される。

40

【0034】

また、基材 9 の光触媒材料の電子伝導帯に移動させられた電子は、アンモニア発生触媒 13 に到達する。そして、その電子により光触媒 5 の面 5 b (基材 9 の裏面 9 b) において、ガス 7 b 中の窒素の還元反応が引き起こされる。この窒素の還元反応は、下記化学式；

50



で表されるような反応であり、このような反応により空間 S 2 中の光触媒 5 の面 5 b 近傍でアンモニアが生成される。そして、生成されたアンモニアは空間 S 2 内の塩酸と結合してアンモニウム塩（塩化アンモニウム： NH_4Cl ）となる。このアンモニウム塩を排出口 3 f から取り出して、水酸化ナトリウム等の強塩基と反応させることによりアンモニアが得られる。

【0035】

以上説明したアンモニア発生装置 1 及びアンモニア発生装置 1 を用いたアンモニア発生方法によれば、光触媒 5 の面 5 a に水溶液 7 a を接触させ、面 5 b にガス 7 b を接触させた状態で、金属体 1 1 が配置された光触媒 5 の面 5 a に光 L を照射することにより、光触媒 5 の面 5 a において水溶液 7 a を酸化させて酸素を発生させるとともに、光触媒 5 の面 5 b においてガス 7 b を還元させてアンモニアを発生させることができる。この場合、金属体 1 1 の微細構造によって決まるプラズモン共鳴の波長域において水の光電気分解が効率よく行われると同時に、アンモニア発生触媒 1 3 によって窒素の還元反応が効率的に行われる。その結果、外部装置による電圧の印加を必要とせずに、アンモニアを効率的に発生させることができる。

【0036】

アンモニア発生装置 1 では、金属体 1 1 が、様々な波長の入射光を捕集して、その光を局在化させて増幅させることが可能な光アンテナとして機能する。例えば、チタン酸ストロンチウム単体では 600 nm 付近の光はほとんど透過してしまうが、金属体 1 1 の微細構造を制御して、金属体 1 1 のプラズモン共鳴波長を可視光領域または近赤外光領域とすることにより、当該波長領域でのアンモニア生成反応を進行させることができる。さらに、太陽エネルギーの波長帯域にプラズモン共鳴波長が一致するように金属体 1 1 の構造を制御すれば、太陽エネルギーを効率的に化学エネルギーに変換することができ、反応中心波長が 680 nm 程度である植物の光合成にも劣らないシステムの構築が可能である。

【0037】

また、アンモニア発生装置 1 では、基材 9 の光触媒材料として金属酸化物が用いられているので、プラズモン共鳴吸収によって励起された電子を光触媒材料の電子伝導帯に効率的に遷移させることができ、水溶液 7 a の酸化反応及びガス 7 b の還元反応をさらに活性化させることができる。また、光触媒 5 に形成された金属体 1 1 は 1 1 族元素を材料としているので、基材 9 の表面 9 a において光に対するプラズモン共鳴吸収性を高めることができる。このため、水溶液 7 a の酸化反応及びガス 7 b の還元反応をさらに効率的に発生させることができる。さらに、アンモニア発生触媒 1 3 は遷移金属元素によって構成されているので、基材 9 の裏面 9 b においてガス 7 b の還元反応を活発化することができ、外部装置による電圧の印加を必要とせずに水溶液 7 a の酸化反応及びガス 7 b の還元反応をさらに効率的に発生させることができる。その結果、アンモニアをさらに効率的に発生させることが可能となる。

【0038】

なお、本発明は、上述の実施形態に限定されない。例えば、アンモニア発生装置 1 には窓部 3 d が設けられて、窓部 3 d を介して光 L を光触媒 5 の面 5 a に入射させるように構成されているが、密閉容器 3 の窓部 3 d の反対側（例えば、底面 3 b）に窓部が設けられ、光触媒 5 の面 5 b に外部から光を入射可能に構成されていてもよい。このような構成によれば、外部から可視光領域または近赤外光領域の波長を含む光 L を光触媒 5 の面 5 b に照射することにより、アンモニア発生触媒 1 3 及び基材 9 を透過した光が金属体 1 1 によって捕集されて電荷分離を引き起こすことができる。さらに、窓部 3 d に加えて密閉容器 3 の窓部 3 d の反対側に窓部が設けられてもよい。この場合、面 5 a 及び面 5 b に可視光または近赤外光を同時に照射させることができ、より効率的にアンモニアを発生させることが可能となる。

【0039】

また、アンモニア発生装置 1 では、基材 9 の表面 9 a に金属体 1 1 が設けられ、基材 9

10

20

30

40

50

の裏面 9 b にアンモニア発生触媒 1 3 が設けられているが、基材 9 の少なくとも一部が金属体 1 1 とアンモニア発生触媒 1 3 との間に配置されていけばよい。つまり、ある方向に沿って、金属体 1 1、基材 9 及びアンモニア発生触媒 1 3 がその順に配列されていけばよい。例えば、図 7 の (a) に示されるように、金属体 1 1 のすべての領域が基材 9 の内部に設けられてもよく、図 7 の (b) に示されるように、金属体 1 1 の一部の領域が基材 9 の内部に設けられてもよい。また、基材 9 の形状は板状に限られず、例えば図 8 の (a) に示されるように、基材 9 は複数の凸部を備えていてもよい。また、アンモニア発生装置 1 は、2 以上の基材 9 を備えてもよい。例えば、図 8 の (b) に示されるように、金属体 1 1 の各領域とアンモニア発生触媒 1 3 との間にそれぞれ基材 9 が設けられてもよい。また、図 8 の (c) に示されるように、導体 1 6 で接続された基材 9 1 及び基材 9 2 を備え、基材 9 1 に金属体 1 1 が設けられ、基材 9 2 にアンモニア発生触媒 1 3 が設けられてもよい。導体 1 6 としては、例えば金属、電解質溶液、イオン性溶液または熔融塩等が用いられる。また、アンモニア発生触媒 1 3 は、基材 9 の裏面 9 b の全面に設けられる必要はない。図 7 及び図 8 に示されるような光触媒 5 を用いた場合でも、金属体 1 1 が光を捕集し、金属体 1 1 と基材 9 との界面において電荷分離が引き起こされ、アンモニア発生触媒 1 3 に電子が運ばれる。その結果、外部装置による電圧の印加を必要とせずに、アンモニアを発生させることが可能となる。

【 0 0 4 0 】

(実施例)

以下、実施例及び比較例に基づいて本発明がより具体的に説明されるが、本発明は以下の実施例に限定されない。

【 0 0 4 1 】

図 9 は、アンモニア発生装置 1 の特性測定に用いたアンモニア生成装置の概略図である。この特性測定では、実施例の光触媒 5 及び比較例の光触媒 1 0 5 を用意した。実施例の光触媒 5 は、以下のように作製した。基材 9 として 0 . 0 5 w t % のニオブをドーブしたチタン酸ストロンチウム基板を使用した。スパッタリングにより基材 9 の表面 9 a に金からなる金属体 1 1 を 3 n m の厚さで成膜した後、窒素雰囲気下の 8 0 0 ° C で 1 時間アニール処理を施し、電子線蒸着により基材 9 の裏面 9 b にルテニウムからなるアンモニア発生触媒 1 3 を 3 n m の厚さで成膜した。この光触媒 5 は、図 3 ~ 図 6 に示される特性を有していた。

【 0 0 4 2 】

比較例の光触媒 1 0 5 では、基材 9 として 0 . 0 5 w t % のニオブをドーブしたチタン酸ストロンチウム基板を使用した。金属体 1 1 及びアンモニア発生触媒 1 3 を形成せず基材 9 のみとした。

【 0 0 4 3 】

そして、これらの光触媒を収容したアンモニア発生装置 1 の空間 S 1 に 1 0 体積 % のエタノールを含む濃度 0 . 1 M、p h 1 3 . 0 の水酸化カリウム溶液を収容し、空間 S 2 に水蒸気飽和窒素ガスを収容し、さらに空間 S 2 に濃度 0 . 0 1 M、p h 2 . 0 の塩化水素溶液を 1 5 μ L 注入した。そして、図 9 に示されるように、アンモニア発生装置 1 に対して、光源 2 0 を用いて所定の波長の光を照射した。つまり、8 0 0 W のキセノンランプ 2 1 から出射された光を水フィルター 2 2、レンズ 2 3 及び光学フィルター 2 4 を介してアンモニア発生装置 1 の窓部 3 d から光触媒の一方の面 5 a に照射した。そして、反応後のアンモニア発生装置 1 に純水を通液し、純水に溶出したアンモニウム塩を定量した。

【 0 0 4 4 】

(アンモニアの定量)

ここで、アンモニアの定量方法について説明する。アンモニウム塩を溶出した水溶液 0 . 5 m L に対して、発色させるために 5 0 w t % の E D T A \cdot 4 N a \cdot 4 H ₂ O 溶液を 0 . 0 8 m L 加える。そして、濃度 1 . 2 5 M の水酸化ナトリウムと 0 . 8 7 w t % の塩素元素を含む次亜塩素酸ナトリウムとの混合溶液を 0 . 5 2 m L 加え、アンモニウム塩と水酸化ナトリウムとを反応させてアンモニアを生成し、アンモニアと次亜塩素酸イオンとを

10

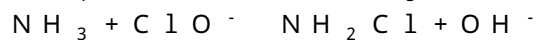
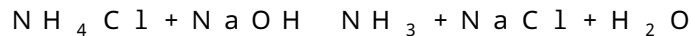
20

30

40

50

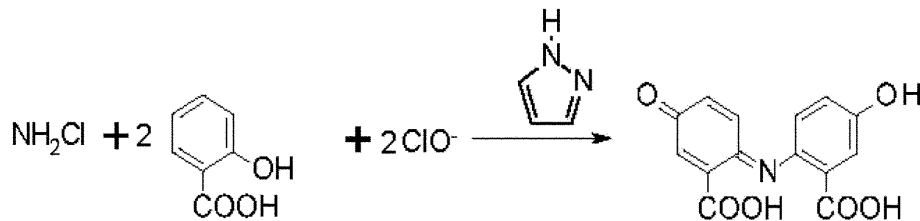
反応させる。この化学反応は、下記化学式；



で表されるような反応であり、このような反応によりモノクロラミンが生成される。そして、濃度 1.46 M のサリチル酸ナトリウムと濃度 0.24 M のピラゾールとの混合溶液を 0.16 mL 加え、モノクロラミンとサリチル酸と次亜塩素酸イオンとを反応させる。

この化学反応は、下記化学式；

【化 1】



10

で表されるような反応であり、このような反応によりサリチル酸二量化物が生成される。

【0045】

図 10 は、各アンモニア濃度における光の波長とサリチル酸二量化物の吸光度との関係を示す図である。サリチル酸二量化物は、アンモニアと定量的に反応するので、サリチル酸二量化物の吸光度とアンモニアの濃度は比例関係にある。また、サリチル酸二量化物は、650 nm の波長の光に対して吸光度が最大となる。このため、上記のようにして得られたサリチル酸二量化物に対して、650 nm の波長の光を照射し、その吸光度を測定することにより、図 10 に示される関係からアンモニアの濃度を算出し、アンモニアの量を算出する。なお、アンモニアの定量は、ガスクロマトグラフィー、液体クロマトグラフィーまたはイオンクロマトグラフィー等の方法を用いてもよい。

20

【0046】

(測定結果)

図 11 は、光の照射時間に対するアンモニア生成量を示す図である。実施例の光触媒 5 及び比較例の光触媒 105 に 550 nm ~ 800 nm の波長の光を照射し続け、照射時間に対するアンモニア生成量の変化を測定した。また、実施例の光触媒 5 に光を照射することなく、暗下における時間の経過によるアンモニア生成量の変化を測定した。図 11 に示されるように、比較例の光触媒 105 に 550 nm ~ 800 nm の波長の光を照射した場合及び実施例の光触媒 5 に光を照射しなかった場合には、時間が経過してもアンモニア生成量は増加しなかった。一方、実施例の光触媒 5 に 550 nm ~ 800 nm の波長の光を照射した場合には、照射時間の経過とともにアンモニア生成量が増加した。実施例の光触媒 5 に 550 nm ~ 800 nm の波長の光を照射した場合の照射時間とアンモニア生成量との関係は、ほぼ比例関係であり、アンモニア生成速度は約 0.231 nmol / hour であった。

30

【0047】

図 12 は、入射光の波長範囲ごとのアンモニア生成量を示す図である。図 13 は、入射光の波長範囲ごとの量子収率を示す図である。光 L の波長範囲を、410 nm ~ 800 nm、450 nm ~ 800 nm、550 nm ~ 800 nm、633 nm ~ 800 nm、700 nm ~ 800 nm に変化させて、実施例の光触媒 5 にそれぞれ 24 時間照射した。図 12 のグラフ R は、対象となる波長範囲を照射した時のアンモニア生成量を示す。例えば、グラフ R の「410 -」は 410 nm ~ 800 nm の波長範囲の光を 24 時間照射した時のアンモニア生成量を示す。同様に、グラフ R の「450 -」は 450 nm ~ 800 nm の波長範囲の光を 24 時間照射した時のアンモニア生成量、グラフ R の「550 -」は 550 nm ~ 800 nm の波長範囲の光を 24 時間照射した時のアンモニア生成量、グラフ R の「633 -」は 633 nm ~ 800 nm の波長範囲の光を 24 時間照射した時のアン

40

50

モニア生成量、グラフ R の「700 -」は 700 nm ~ 800 nm の波長範囲の光を 24 時間照射した時のアンモニア生成量を示す。

【0048】

図 12 のグラフ S は、単位波長当たりのアンモニア生成量を示す。例えば、グラフ S の「410 -」は 410 nm ~ 450 nm の単位波長当たりのアンモニア生成量を示し、{ (410 nm ~ 800 nm の波長域の光を 24 時間照射した時のアンモニア生成量) - (450 nm ~ 800 nm の波長域の光を 24 時間照射した時のアンモニア生成量) } / (450 - 410) によって算出された値である。同様に、グラフ S の「450 -」は 450 nm ~ 550 nm の単位波長当たりのアンモニア生成量、グラフ S の「550 -」は 550 nm ~ 633 nm の単位波長当たりのアンモニア生成量、グラフ S の「633 -」は 633 nm ~ 700 nm の単位波長当たりのアンモニア生成量、グラフ S の「700 -」は 700 nm ~ 800 nm の単位波長当たりのアンモニア生成量を示す。

10

【0049】

図 13 の入射光の波長範囲ごとの量子収率 η_{app} は、単位波長当たりのアンモニア生成量と、各波長における照射された光子数と、を用いて式 (1) によって算出した値である。各波長範囲における照射された光子数は、多目的分光放射計 (MSR-7000N) を用いて測定した。

【数 1】

$$\eta_{app}(\%) = \frac{\text{生成アンモニア分子数}(mol) \times 3}{\text{入射光子数}(mol)} \times 100 \dots (1)$$

20

【0050】

図 13 には、光触媒 5 の面 5 a の消光スペクトル (すなわち、プラズモン共鳴スペクトル) を併せて示した。図 13 に示されるように、見かけの量子収率は、光触媒 5 の面 5 a の消光スペクトルに対応していることが判明した。このことから、金属体 11 のプラズモン (実施例では金のプラズモン) が基材 9 (実施例ではチタン酸ストロンチウム) の電荷分離に寄与していることが証明された。つまり、プラズモン増強により金の電子が励起され、励起された電子がチタン酸ストロンチウムの電子伝導帯に移動して、光触媒 5 の面 5 b において窒素を還元してアンモニアを発生させているといえる。そして、太陽光を光触媒 5 に照射した場合でも、太陽光に含まれる波長に応じた量子収率でアンモニアが生成されることが示された。

30

【0051】

以上のことから、金属体 11 のプラズモン共鳴波長を可視光領域または近赤外光領域 (実施例では 620 nm 付近) とすることにより、外部装置を用いず (pH の勾配は利用) に、太陽光を照射するだけで、水、窒素及びアルコールからアンモニアを発生させることが可能であることが示された。

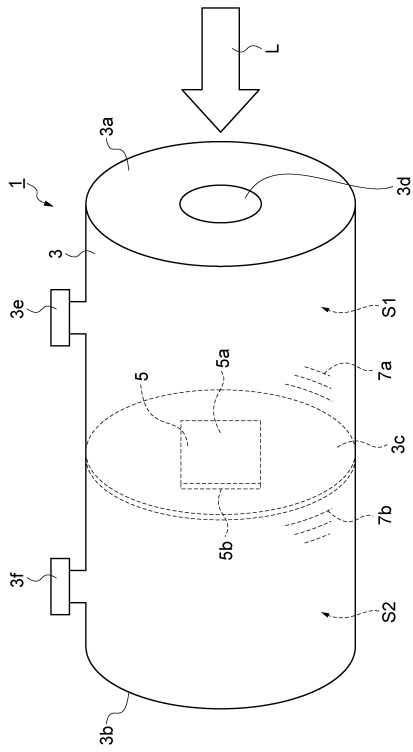
【符号の説明】

【0052】

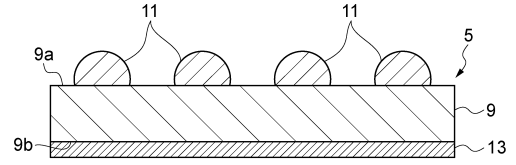
1 ... アンモニア発生装置、3 ... 密閉容器、5 ... 光触媒、5 a ... 面、5 b ... 面、7 a ... 水溶液、7 b ... ガス、9 ... 基材、9 a ... 表面、9 b ... 裏面、11 ... 金属体、13 ... アンモニア発生触媒、L ... 光、S1 ... 空間、S2 ... 空間。

40

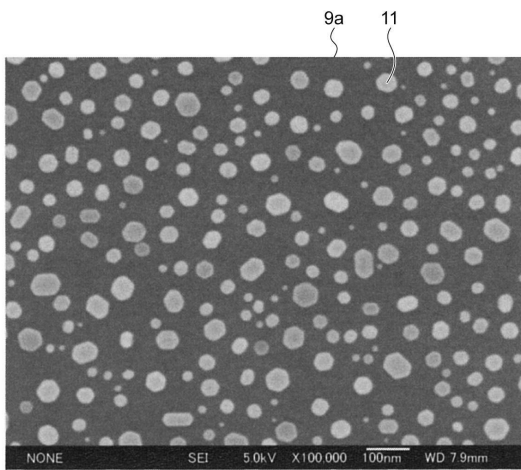
【 図 1 】



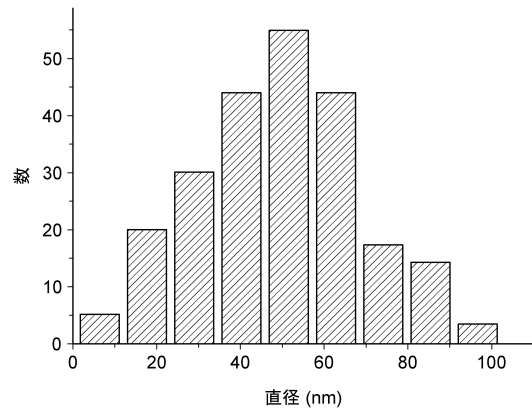
【 図 2 】



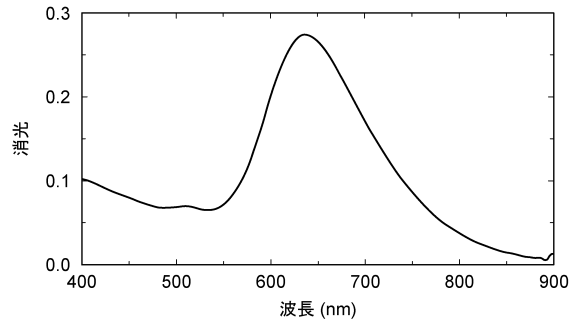
【 図 3 】



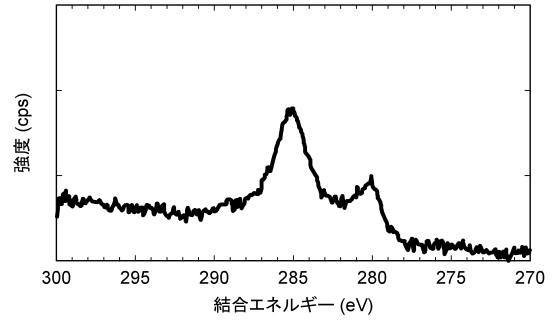
【 図 4 】



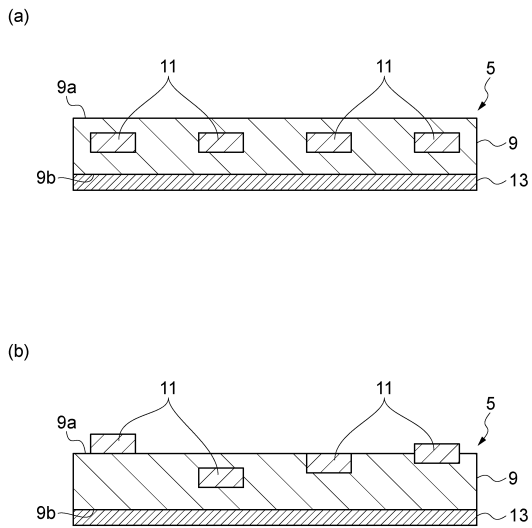
【図5】



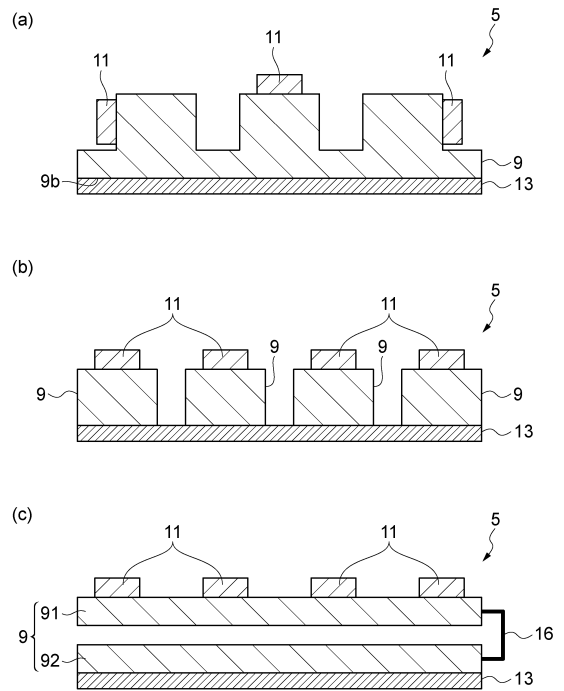
【図6】



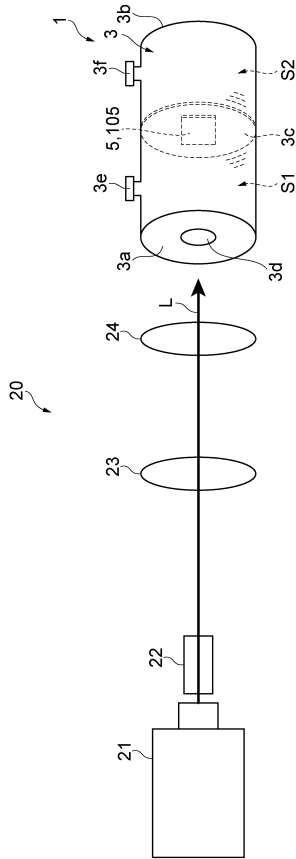
【図7】



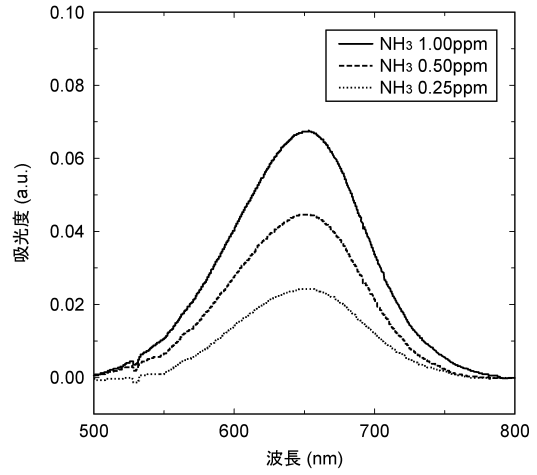
【図8】



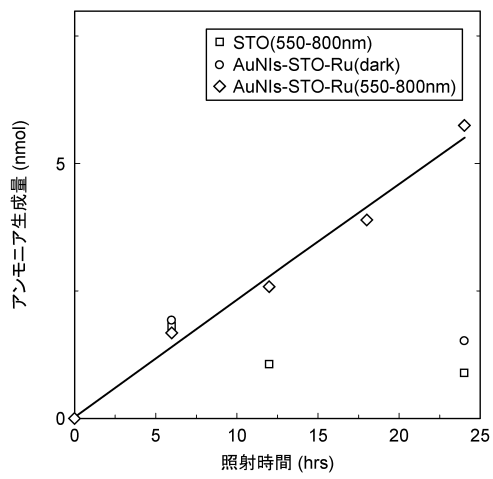
【図9】



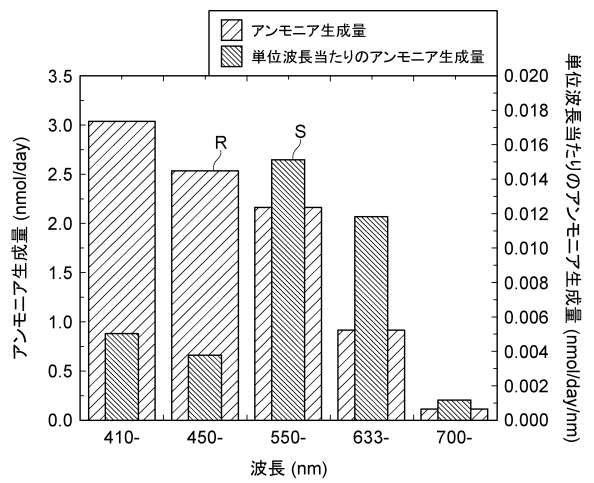
【図10】



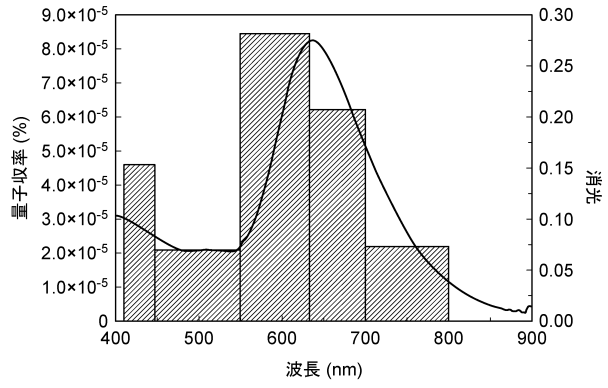
【図11】



【図12】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 上野 貢生

北海道札幌市北区北8条西5丁目 国立大学法人北海道大学内

審査官 山口 俊樹

(56)参考文献 特開昭57-144033(JP,A)

特開平05-059562(JP,A)

特開2001-097894(JP,A)

国際公開第2011/027864(WO,A1)

特開2001-072985(JP,A)

特開2012-025985(JP,A)

特開昭58-190806(JP,A)

国際公開第2011/027830(WO,A1)

特開2014-169210(JP,A)

押切友也ら, 金ナノ構造/チタン酸ストロンチウム/ルテニウム触媒を用いたアンモニアの光電気化学的合成, 2013年光化学討論会講演要旨集, 2013年9月7日, 276ページ、講演番号3P083

T. OSHIKIRI et al., Plasmon assisted photoelectrochemical synthesis of ammonia using strontium titanate bearing gold-nanoislands ruthenium, Abstract of the 14th RIES-HOKUDA I international symposium, 2013年12月11日, 142~143ページ

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

B01J21/00-38/74

C01C1/00-3/20

JSTPlus(JDreamIII)

JST7580(JDreamIII)

JSTChina(JDreamIII)

CAplus(STN)