



## 太陽光で空中窒素を固定する

北海道大学 押切友也

人工光合成と聞くと、太陽光エネルギーを用いた水の分解や二酸化炭素の還元を思い浮かべる方が多いのではないだろうか。しかし、可視光照射下で窒素と水からアンモニアを得る反応もエネルギー蓄積型の反応であり、人工光合成の定義を立派に満たしている。

光触媒を用いたアンモニア合成は、歴史的には本多・藤嶋効果の発見からそれほど時を置かずに、1970年代に報告されている<sup>[1]</sup>。しかし、環境中にありふれた物質であるアンモニアは、空気や実験器具、原料の窒素ガスなどあらゆるものから混入するため、その再現性には疑問が持たれていた。21世紀に入ると、計測技術の進歩により、信頼性の高い光アンモニア合成が報告されるようになったが、人工光合成共通の課題である、「長波長光の利用」がやはり大きな障壁となっていた。光触媒に可視光応答性を付与する方法論としては半導体触媒のバンド構造の制御や酸素欠陥などの利用が挙げられるが、光触媒活性を維持したままその応答波長を劇的に変化させるのは難しい。

そこで、局在表面プラズモン共鳴（以下、プラズモン）による光応答波長の制御が一つの解決策として考案された。プラズモンは金や銀などの金属ナノ粒子に光が照射された際にナノ粒子中の電子の集団運動が誘起され、その結果ナノ粒子近傍に強い局在電場が形成する現象である。この局在電場のエネルギーは金属自身の電子遷移（光吸収）や、放射光として緩和する。プラズモンの応答波長はそのサイズや形状で任意に制御可能であるため、従来の半導体光触媒では利用が困難であった可視～近赤外光を利用できる。そこで、半導体光電極であるSrTiO<sub>3</sub>上に金のナノ粒子を担持して光陽極

を作製し、陰極としてジルコニウムを用いたところ、可視光照射下で水を電子源としてほぼ選択的にアンモニアが得られることがわかった（図1）<sup>[2]</sup>。

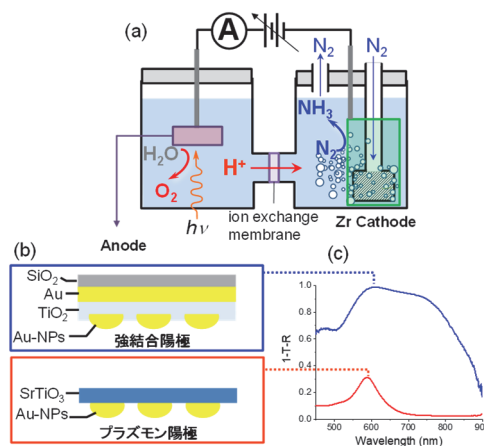


図 1. (a)プラズモン光電極を用いたアンモニア合成の模式図. (b)光陽極の断面図. (c)光陽極の吸収スペクトル.

議論を長波長光の利用に戻すと、単層の金ナノ構造のプラズモンで吸収できる光は400～800 nmの可視光に限定してもせいぜい10%程度であり、有効に利用しているとは言いがたい（図1c赤線）。最近、プラズモンと、ファブリ・ペローナノ共振器に閉じ込められた光を強く相互作用させることにより新たなエネルギー状態を生ずる「モード強結合」を用いると、光吸収帯の広帯域化と吸収の増大によって、可視光の80%以上が吸収可能になることが発見され（図1c青線）、これを光陽極として用いることでアンモニア生成量が2倍以上に向上した<sup>[3]</sup>。光の状態そのものを制御可能な「強結合」を用いた化学に関する研究は近年勃興したばかりであり、人工光合成の光利用への新たなアプローチとなり得ると期待される。

[1] G. N. Schrauzer et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 7189.

[2] T. Oshikiri, H. Misawa, et al. *Green Chem.* **2019**, *21*, 4443.

[3] T. Oshikiri, H. Misawa, et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2020**, *2020*, 1396.