## 酸化チタン担持紙を用いた空中窒素固定の収量と材料劣化に及ぼす周囲雰囲気の影響

(千葉大院工¹・(株)巴川製紙所²) ○影山諒人¹・村松大輔²・塚田 学¹・星野勝義¹ Effect of ambient atmosphere on the yield and material degradation of atmospheric nitrogen fixation using titanium oxide particles loaded papers (¹Graduate School of Engineering, Chiba University, ²TOMOEGAWA Co., LTD.) ○Ryoto Kageyama,¹ Daisuke Muramatsu,² Satoru Tsukada,¹ Katsuyoshi Hoshino¹

The Haber-Bosch process, which is currently the main method used for artificial nitrogen fixation, consumes a large amount of fossil fuel. Therefore, the development of a low environmental impact nitrogen fixation method is desirable. In this context, we have found that nitrogen fixation reaction occurs on the titanium oxide/conductive polymer composite upon white light irradiation under mild conditions. However, the conductive polymer was oxidized and decomposed upon irradiation. In this study, we investigated the effect of the ambient atmosphere on nitrogen fixation yield and material degradation. A composite material was prepared by dip-coating the titanium oxide particles loaded paper with the dark blue solution of oligo(3-methoxythiophene). This material was irradiated under various atmospheres. Under the oxygen-containing atmosphere, the yield was 6.3 mmol/m² and the oligomer turned white due to photodegradation. On the other hand, in the oxygen-free atmosphere, the yield was 2.5 ~ 3.2 mmol/m² and the color of the composite material was changed from dark blue to gray. However, the color of the material returned to dark blue upon immersion in perchloric acid solution. These results suggest that in the absence of oxygen, the nitrogen fixation reaction proceeds catalytically.

Keywords: Nitrogen fixation; Semiconductor; Titanium oxide; Conductive polymer; Organic-inorganic composite material

現在の代表的な人工窒素固定法である Haber-Bosch 法は化石燃料を大量に消費するため、環境負荷が小さい窒素固定法の開発が求められている。本研究室では、酸化チタンと導電性ポリマーとの接合材料に白色光を照射すると、温和な条件下で窒素固定反応が起きることを見出しているり。しかし、窒素固定反応の進行に伴い導電性ポリマーが酸化および分解されてしまう点が課題となっていた。本研究では、窒素固定反応における周囲雰囲気が窒素固定収量及び材料劣化に及ぼす影響について検討した。接合材料は、酸化チタン微粒子が担持された紙を、過塩素酸イオンがドープされたoligo(3-methoxythiophene)の濃青色溶液でディップコーティングすることで作製した。この材料に種々の雰囲気下で露光を行った。酸素存在下では窒素固定収量は 6.3 mmol/m²でオリゴマーが光劣化し、白色となった。一方、周囲雰囲気に酸素がない場合は収量が 2.5~3.2 mmol/m²で、接合材料の色は青から灰色に変化した。この灰色に

退色した材料を過塩素酸水溶液に浸漬したところ、反応前の青色に戻った。これらの 結果は、酸素がない雰囲気下では窒素固定反応は触媒的に進行することを示唆するも

1) K. Hoshino, M. Inui, T. Kitamura, H. Kokado, Angew. Chem. Int. Ed. 39, 2509-2512 (2000).

のである。