

## 表面酸素欠陥を有する二酸化チタン光触媒による水と空気からの硝酸合成

(阪大院基礎工) ○レイ ヴィン 希々・白石 康浩・平井 隆之

Photocatalytic nitrate generation from water and air on titanium dioxide photocatalysts with surface oxygen vacancies (Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○ LAVIN, Kiki; SHIRAISHI, Yasuhiro; HIRAI, Takayuki

Nitrate ( $\text{HNO}_3$ ) is currently manufactured by the Ostwald process with  $\text{NH}_3$  and  $\text{O}_2$  under extremely high temperature conditions. In addition, the process requires  $\text{NH}_3$  produced by the Haber-Bosch process with  $\text{H}_2$  and  $\text{N}_2$  under severe reaction conditions. A new catalytic process that produces  $\text{HNO}_3$  directly from air by  $\text{N}_2$  fixation ( $1/2\text{N}_2 + 5/4\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3$ ;  $\Delta G^\circ = +25.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) at atmospheric pressure and room temperature is therefore desirable. We found that  $\text{HNO}_3$  can be produced by photoirradiation of  $\text{TiO}_2$  powders with surface oxygen vacancies (JRC-TIO-9) in water under air flow. None of rutile  $\text{TiO}_2$  and vacancy-free anatase  $\text{TiO}_2$  show activity. Photocatalytic reaction in the presence of electron acceptors decreases the  $\text{HNO}_3$  formation, while the addition of electron donor enhances the  $\text{HNO}_3$  formation. This indicates that  $\text{HNO}_3$  is not produced by the  $\text{N}_2$  oxidation with the photogenerated holes. Raman spectroscopy of the JRC-TIO-9 catalyst exhibits the formation of a peroxide oxygen species, suggesting that the oxygen species formed by the  $\text{O}_2$  reduction on the surface oxygen vacancies are the active species for the  $\text{N}_2$  oxidation. DRIFTS measurements with air confirmed the formation of NO. The reaction of peroxide species with  $\text{N}_2$  may produce NO, which may undergo autooxidation ( $\text{NO} + 3/4\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3$ ) to form  $\text{HNO}_3$ .

**Keywords :** titanium dioxide; anatase; nitrate; photocatalysis

$\text{HNO}_3$ は、高温条件下、 $\text{NH}_3$ を酸素酸化するオストワルト法により合成される。その原料となる  $\text{NH}_3$ は、過酷な条件下、多量の  $\text{H}_2$ を用いる空中窒素固定（ハーバー・ボッシュ法）により製造される。したがって、空気中の  $\text{N}_2$ を直接酸素酸化して  $\text{HNO}_3$ を合成（ $1/2\text{N}_2 + 5/4\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_3$ ,  $\Delta G^\circ = +25.3 \text{ kJ mol}^{-1}$ ）できれば、新たな省エネルギー技術となる。本研究では、表面酸素欠陥を多量に含有するアナターゼ型  $\text{TiO}_2$  光触媒 (JRC-TIO-9) を純水に懸濁させ、空気流通下で紫外光を照射すると、 $\text{HNO}_3$  が生成することを見出した。他の欠陥を持たないアナターゼ型  $\text{TiO}_2$ 、あるいはルチル型  $\text{TiO}_2$  は全く活性を示さない。電子アクセプターを添加した場合には  $\text{HNO}_3$  生成量は減少したのに対し、電子ドナーを添加した場合には増加した。したがって本反応では、 $\text{N}_2$  の正孔酸化が  $\text{HNO}_3$  を生成させるのではないことが分かる。一方、ラマン分光測定により JRC-TIO-9 触媒上では、 $\text{O}_2$  還元種であるパーオキシド種が確認され、DRIFTS 測定により NO 生成が確認された。したがって、アナターゼ型  $\text{TiO}_2$  の酸素欠陥での  $\text{O}_2$  還元により生成したパーオキシド種が  $\text{N}_2$  を酸化して NO を生成し、続く NO の自動酸化により  $\text{HNO}_3$  が生成すると考えられる。

