

オキシ水酸化鉄による硝酸からアンモニアの光触媒変換

(阪大院基礎工) ○秋山 翔太郎・白石 康浩・平井 隆之

Photocatalytic nitrate-to-ammonia conversion on iron oxyhydroxides (Graduate School of Engineering Science, Osaka University) ○AKIYAMA, Shotaro; SHIRAISHI, Yasuhiro; HIRAI, Takayuki

We found that iron oxychloride (β -FeOOH(Cl)) catalysts, when photoirradiated in water containing chloride anion (Cl^-), successfully reduce nitrate anion (NO_3^-) to ammonia (NH_3) with almost 100% selectivity using water as an electron donor. Upon photoexcitation of the catalyst, the photogenerated holes are consumed efficiently by the oxidation of its tunnel Cl^- ($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$). The formed Cl_2 rapidly reacts with water to form HClO ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$). The formed HClO absorbs light to be decomposed into O_2 and Cl^- ($\text{HClO} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$). As a result of these sequential reactions, the holes are consumed by the water oxidation ($2\text{H}_2\text{O} + 4\text{h}^+ \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$), while the photoformed conduction band electrons reduce NO_3^- to NH_3 . The removed tunnel Cl^- is compensated by the Cl^- in the solution. The cyclic voltammogram obtained using β -FeOOH(Cl)-loaded FTO electrode in the presence of Cl^- and NO_3^- clearly showed reversible currents of tunnel Cl^- oxidation and NO_3^- reduction. In contrast, the measurements without Cl^- showed decreased currents during the cycles, indicating that the oxidation of the tunnel Cl^- leads to irreversible catalyst inactivation. The photoreactions in Cl^- solutions therefore promotes stable generation of NH_3 .

Keywords : Iron oxyhydroxide; Chloride ions; Nitrate; Photocatalysis

β -オキシ水酸化鉄 (β -FeOOH(Cl)) を、塩化物イオン (Cl^-) を含む水溶液に懸濁させ、不活性ガス雰囲気下で光照射を行うと、水を電子源として硝酸イオン (NO_3^-) からアンモニア (NH_3) がほぼ 100% の選択率で生成することを見出した。本反応系では、触媒の光励起により生成したホールは電荷を補償するために存在するトンネル Cl^- を酸化 ($2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$) して消費される。生成した Cl_2 は速やかに水分子との反応 ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$) により次亜塩素酸 (HClO) を生成した後、光分解 ($\text{HClO} \rightarrow 1/2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$) して O_2 を生成する。すなわち、水を電子源として NO_3^- が還元される。この際、脱離したトンネル Cl^- は溶液中の Cl^- により補填される。Figure 1 に示すように、 Cl^- および NO_3^- 存在下で β -FeOOH(Cl) を作用極とする CV 測定を行うと、トンネル Cl^- の酸化と NO_3^- 還元にもとづく可逆的な電流が確認され、上述の酸化・還元メカニズムが支持された。一方、溶液中に Cl^- が存在しない場合には、サイクルを重ねるごとに電流が減少し、トンネル Cl^- の自己酸化により、触媒が不可逆的に不活性化することが分かった。したがって、 Cl^- 存在下での光反応が水を電子源とする安定的な NH_3 生成を進めることが分かった。

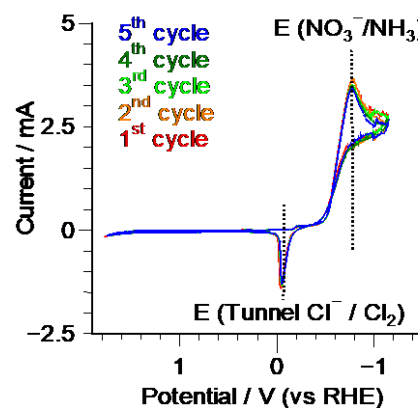


Figure 1. CV curves obtained with β -FeOOH(Cl)-loaded FTO electrode (550 mM KCl solution, KNO_3 , under Ar).