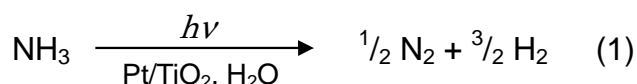


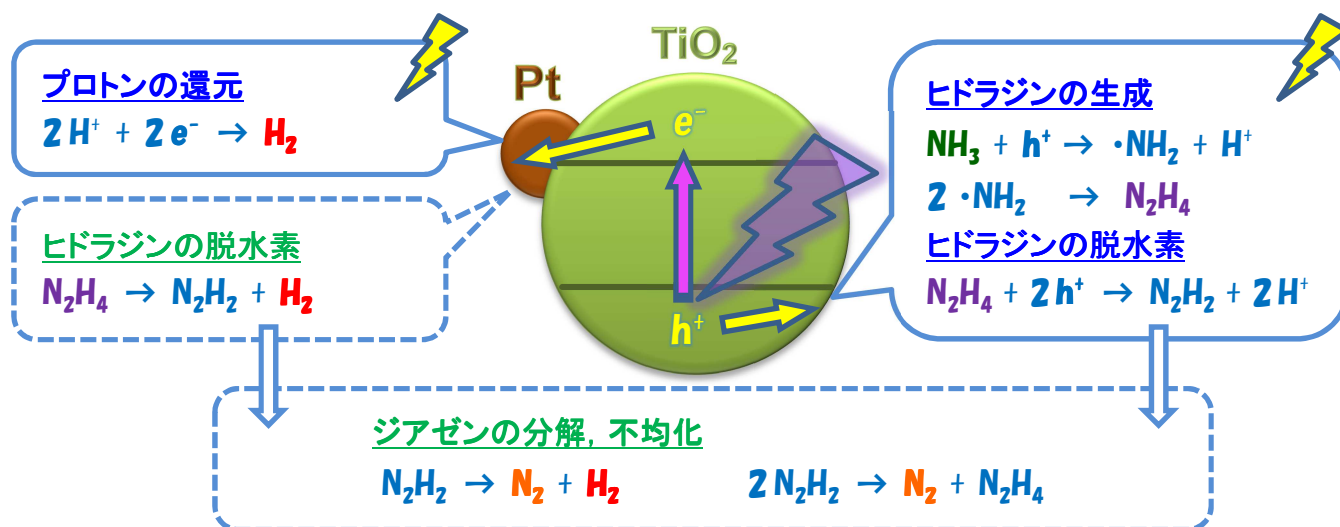
金属添加酸化チタン光触媒によるアンモニア分解機構

(名古屋大学) ○吉田 寿雄・湯沢 勇人・森 孝正・伊藤 秀章

環境中に排出されるアンモニアは有害物質であり、適切な処理が必要である。処理の際には無害な窒素に変換することが最も望ましい。アンモニアは水中にあっても気相にあっても、光触媒によって、常温で窒素と水素に分解されることは以前から知られていた。^{1,2} しかしその反応機構は知られてはいなかった。そこで本研究では、主に白金添加酸化チタンを光触媒として用い、様々な反応実験と分光学的な検討を行った(式 1)。³



その結果、以下の反応機構が提案された。酸化チタン表面上において、光励起により生成した正孔が、アンモニア分子(NH_3)を酸化し、アミドラジカル($\cdot\text{NH}_2$)とプロトン(H^+)を生成させる。生成したアミドラジカルはカップリングによりヒドラジン(N_2H_4)となる。ヒドラジンは主に光触媒的に、一部はPtによる触媒的な脱水素反応により、ジアゼン(N_2H_2)となる。ジアゼンについては室温で自己分解して水素と窒素を生成するか、または二分子間不均化反応により窒素とヒドラジンが生成する反応経路が知られており、いずれにしても窒素にまで酸化される。一方、添加された金属助触媒上では、励起電子がプロトンを還元し、水素が生成する。光励起には、酸化チタンのバンドギャップ励起に加えて、吸着アンモニアの窒素からチタンへの電子移動による励起も関与していることが示唆された。



また、本反応を持続的に進行させるには、水分子の共存が必要であり、水分子を共存させないと酸化反応に不活性なアンモニウムイオンが副生($\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$)し、酸化チタン表面上に蓄積することが In-situ FT-IR スペクトルにより明らかとなった。よって、水は上記の反応メカニズムに直接は関与しないが、副生したアンモニウムイオンの還元サイトへの移動を助け表面での蓄積を防ぎ、その結果、反応速度の維持に貢献していると考えられた。

さらに、本光触媒の助触媒については、より仕事関数の大きい金属ナノ粒子(粒子径の小さな白金ナノ粒子)が高活性な光触媒を与えることも示された。

[1] Q. S. Li, K. Domen, S. Naito, T. Onishi, K. Tamaru, *Chem. Lett.*, (1983) 321.

[2] J. Nemoto, N. Gokan, H. Ueno, M. Kaneko, *J. Photochem. Photobiol. A*, 185 (2007) 295.

[3] H. Yuzawa, T. Mori, H. Itoh, H. Yoshida, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 4126.