

水中硝酸イオン還元無害化のための Cu-Pd ナノクラスター触媒の設計

学位論文内容の要旨

近年、重要な水資源の地下水が、硝酸イオン (NO_3^-) によって汚染されている。汚染源は主に農地への窒素肥料の過剰な施肥と未処理な家畜し尿であり、世界的な食料増産の流れの中で、今後、 NO_3^- 汚染のさらなる拡大が予想される。現在、生物処理法や吸着処理法による NO_3^- 汚染水の浄化が、検討されているが、生物処理法は処理速度が遅く、細かな制御が必要であり、吸着除去法は高濃度 NO_3^- の二次処理が必要と言う問題がある。固体触媒法を使って NO_3^- を窒素へと還元除去する方法は、高速かつ簡便に NO_3^- を還元無害化できる新しい技術として注目されている。この反応には Cu-Pd 合金などのバイメタル触媒が有効であり、 NO_3^- は亜硝酸イオン (NO_2^-) を経由して窒素 (N_2) へと還元される事が報告されている。固体触媒法の問題は、 N_2 の他に、水質的に望ましくないアンモニア (NH_3) が副生する事である。そこで、本研究では、低 NH_3 副生での水中 NO_3^- 還元無害化のための固体触媒法の実現を目的として、構造が明確な Cu-Pd クラスターを触媒とした NO_3^- 還元を検討し、その触媒作用を明らかにした。

ポリビニルピロリドン (PVP) またはクエン酸ナトリウム (SC) を安定剤として Cu-Pd クラスターを調製し活性炭 (AC) に担持する事で、約 4 nm の金属粒子を担体上に保持する事ができた。また触媒解析により Cu-Pd クラスター/AC は、Cu-Pd バイメタル粒子で構成されている事が分かった。この触媒は、 NO_3^- 還元で中間生成物の NO_2^- が高選択的に生成する特異な触媒作用を発揮し、この事は NO_3^- から NO_2^- への活性点が Cu-Pd バイメタルサイトである事を示した。一方、通常の場合で調製した Cu-Pd/AC による NO_3^- 還元では、Cu-Pd クラスター/AC と異なり、低い NO_2^- 選択性を示す事が分かった。触媒解析により通常の場合で調製した Cu-Pd/AC には Cu-Pd バイメタル粒子の他に、Pd 粒子の存在も示された事から、Pd による NO_2^- の還元が示唆された。Cu-Pd クラスター/AC 調製時に使用する安定剤の種類や、Cu-Pd の比、及びクラスター担持量による触媒特性への検討から、どの調製条件においても Cu-Pd クラスターの特性である高い NO_2^- 選択性を示す事を明らかにした。特に、SC 安定化 Cu-Pd クラスターが優れた NO_3^- 還元活性を与えたので、以後 SC 安定化 Cu-Pd クラスターを中心に触媒作用の解明を行った。

Cu-Pd クラスター触媒による NO_3^- 還元で NO_2^- を与える特性を詳しく検討するため、 NO_2^- 還元特性を調べた。Cu-Pd クラスター触媒による NO_2^- 還元は、アルカリ条件では進行しなかったが、中性条件で速やかに還元され、 N_2 と亜酸化窒素 (N_2O) を与えた。これらの結果から、反応特性への水酸化物イオン (OH^-) の関与を推測し、 NO_3^- 、 NO_2^- 還元を広い pH で系統的に検討した。速度論から NO_3^- 還元速度はどの pH でも低い NO_3^- 濃度依存性を示すが、 NO_2^- 還元速度はアルカリ条件で高い NO_2^- 濃度依存性を示す事が分かった。 NO_3^- 、 NO_2^- 還元速度への濃度依存性の違いから、活性点への NO_3^- 吸着は OH^- によって阻害されず、 NO_2^- 吸着は OH^- によって阻害される事が示唆された。以上より Cu-Pd クラスター触媒の

NO_3^- 還元で NO_2^- を与える特性は、 NO_3^- 、 NO_2^- および OH^- の競争吸着から、 NO_3^- は活性点に吸着し還元され、生成した NO_2^- は吸着せず還元されないために現れると理解できた。これを利用し、強アルカリ性において NO_3^- 還元を行う事で、より高選択的に NO_2^- を得る事ができた。

次に、明らかになった Cu-Pd クラスターの触媒作用の、 NO_3^- の還元無害化への適応を検討した。アルカリ条件での NO_3^- 還元で NO_2^- を生成し、中性条件での NO_2^- 還元で N_2 と N_2O を生成する事に注目し、 NO_3^- を還元する前段（アルカリ条件）と、 NO_2^- を還元する後段（中性条件）を組み合わせた、二段法の構築を試みた。 NO_3^- 転化率と生成物選択性の経時変化の検討から、前段で NO_3^- が NO_2^- と一部 NH_3 に還元され、後段で NO_2^- が完全に還元されて N_2 、 N_2O 及び NH_3 になる事が確認でき、実際に二段法で NO_3^- を還元できる事が分かった。また、後段における NH_3 選択性は、 NO_3^- を一段で還元した場合の NH_3 選択性より低く、二段法が優れた NO_3^- 還元法である事が明らかになった。さらに NH_3 副生を抑えるために、前段でも NH_3 が生成している事に注目し、前段での NO_3^- 転化率を下げて NH_3 選択性を低くしたところ、後段での NH_3 選択性はむしろ高くなる事が分かった。Cu-Pd クラスター触媒は中性条件でも NO_3^- 還元活性がある事から、前段で未反応の NO_3^- が後段で還元され NH_3 選択性が上がったと推測した。そこで、 NO_2^- 還元活性はあるが、 NO_3^- 還元活性が無い触媒が後段に有効であると考え、Pd 触媒に注目し触媒探索を行った。その結果としてPd/ β -ゼオライトが NO_2^- 還元で優れた選択性を示す事が明らかになった。またPd/ β -ゼオライトは、 NO_3^- 混合系における NO_2^- 還元で、 NO_3^- 還元活性を示さず優れた選択性を維持した事から、この触媒では NO_3^- との相互作用がほとんど無い事が分かった。そこで、Pd/ β -ゼオライトを後段に用いて二段法還元を行ったところ、推測通り前段での NO_3^- 転化率を下げると後段での NH_3 選択性が低くなり、 NH_3 副生を飲料水目標値の0.5 ppm以下に迫る0.6 ppmに抑える事ができた。これにより、飲料水処理にCu-Pd クラスター触媒を適応できる可能性が示された。

以上、本研究では、Cu-Pd バイメタル粒子で構成されたCu-Pd クラスター触媒を調製し、 NO_3^- を NO_2^- 選択的に還元する触媒を開拓した。また、 NO_3^- 還元反応における NO_3^- から NO_2^- へのステップに関する重要な知見を得る事ができた。さらに、この触媒特性を利用した二段法を用いる事により、 NO_3^- 汚染水浄化法の実用化のペースをさらに速める事ができると期待される。

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 奥 原 敏 夫
副 査 教 授 嶋 津 克 明
副 査 教 授 田 中 俊 逸
副 査 助 教 授 廣 川 淳

学 位 論 文 題 名

水中硝酸イオン還元無害化のための Cu-Pd ナノクラスター触媒の設計

本研究では、硝酸イオン (NO_3^-) により汚染された地下水の浄化のため、 NO_3^- を還元無害化できる固体触媒法の開発を目的としている。具体的には、構造が明確な Cu-Pd クラスターに注目し、その触媒作用の解明を行い、望ましくないアンモニア (NH_3) の副生を抑制しつつ NO_3^- を還元無害化できる触媒法の実現を目指している。

触媒解析により Cu-Pd クラスター触媒が、Cu-Pd バイメタル粒子で構成されている事を示した。この触媒が、 NO_3^- 還元で中間生成物の亜硝酸イオン (NO_2^-) を高選択的に生成する特異な触媒作用を発揮する事を見出し、この事から NO_3^- から NO_2^- への活性点が Cu-Pd バイメタルサイトであると結論した。引き続く NO_2^- 還元は pH 制御で中性とする事によって、速やかに進行し、また高選択的に無害化できる事を見出した。さらに NO_3^- 、 NO_2^- 還元を広い pH で系統的に検討し、これらの反応特性は NO_3^- 、 NO_2^- および水酸化物イオン (OH^-) の競争吸着で理解できる事を示した。以上の知見をもとに、 NO_3^- を還元する前段（アルカリ条件）と、 NO_2^- を還元する後段（中性条件）を組み合わせた、二段法の構築を試みた。前段に Cu-Pd クラスター触媒を用い、後段の NO_2^- 還元には有効な Pd モノメタル触媒を探索した。その結果、Pd/ β -ゼオライトが優れた選択性を示す事を明らかにした。これらの触媒からなる二段法によって、 NH_3 副生を飲料水目標値の 0.5 ppm 以下に迫る 0.6 ppm に抑える事ができた。

以上、本研究は、Cu-Pd バイメタル粒子で構成された Cu-Pd クラスター触媒の NO_3^- 還元特性を示したものである。さらに、この触媒による二段法は、 NO_3^- 汚染水浄化法として期待される。審査員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（地球環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。