HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	地下水中の硝酸イオンを高選択的に窒素へと光分解するタンデム型反応系の構築
Author(s)	平山, 純
Citation	北海道大学. 博士(環境科学) 甲第12226号
Issue Date	2016-03-24
DOI	10.14943/doctoral.k12226
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/62088
Type	theses (doctoral)
File Information	Jun_Hirayama.pdf

Instructions for use

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博士論文

地下水中の硝酸イオンを高選択的に窒素へと光分解するタンデム型反応系の構築

北海道大学大学院 環境科学院

平山 純

目次

第 1 章　序論　1

1-1　世界の水資源の現状　2

1-2　硝酸性窒素および亜硝酸性窒素による地下水汚染　2

1-3　固体触媒法による水中硝酸イオン水素化分解　3

1-4　光触媒法による水中硝酸イオン光還元分解　5

1-5　光触媒系の高機能化　7

1-6　本研究の目的と論文の構成　9

1-7　参考文献　11

第 2 章　Pt/TiO_2 光触媒と Sn_2Pd/Al_2O_3 熱触媒のタンデム型反応系による水中硝酸イオン光還元分解　15

2-1　緒言　16

2-2　実験　17

2-2-1　触媒調製　17

a)　Pt/TiO_2 の調製　17

b)　触媒担体　17

c)　担持 SnPd 触媒の調製　17

d)　Sn_2Pd/TiO_2 の調製　17

2-2-2　触媒および光触媒反応　18

a)　水中硝酸イオン光還元反応　18

b)　光触媒反応において生成したガスの分析　19

c)　水素ガスを還元剤とした暗所下での水中硝酸イオン還元反応　20

2-2-3　分析条件　21

a)　液相成分の分析　21

b)　気相成分の分析　21

c)　エタノールの定量　22

d)　反応溶液中の金属成分の分析　23

2-2-4　硝酸イオン転化率および選択率の算出方法　23
2-3　結果と考察　24
2-3-1　Pt/TiO_2 と Sn_2Pd/Al_2O_3 が共存したタンデム型反応系による紫外光照射下での硝酸イオン光還元反応　24
2-3-2　タンデム型反応系による硝酸イオン光還元反応の反応機構　26
2-3-3　Pt/TiO_2-Sn_2Pd/Al_2O_3 タンデム型反応系と Sn_2Pd/TiO_2 シングル反応系の触媒特性比較　28
2-4　結論　33
2-5　参考文献　34

第 3 章　実地下水中の硝酸イオンを選択的に窒素ガスへと水素化分解するアルミナ担持 Pd バイメタリック触媒の開発　35
3-1　緒言　36
3-2　実験　38
3-2-1　触媒調製　38
a)　Sn_nPd_m/Al_2O_3 の調製　38
b)　$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の調製　38
c)　Sn/Al_2O_3 の調製　38
d)　Cu/Al_2O_3 の調製　38
3-2-2　地下水中の成分分析　39
3-2-3　水素ガスを還元剤とした水中硝酸イオン還元反応　39
3-2-4　Sn/Al_2O_3 および Cu/Al_2O_3 への NO_3^-ならびに Cl^-，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}の吸着　40
3-2-5　分析条件　41
a)　液相成分の分析　41
b)　モリブデンイエロー法による単量体のケイ酸イオンの定量　41
3-2-6　キャラクタリゼーション　42
3-2-7　硝酸イオン転化率，亜硝酸イオン選択率，アンモニウムイオン選択率および触媒活性の算出方法　42

3-3　結果と考察　43
3-3-1　Sn_nPd_m/Al_2O_3 による水素ガスを還元剤とした水中硝酸イオン水素化分解における Sn/Pd 組成比の影響　43
3-3-2　$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ および $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒特性に与えるアニオンの影響　47
3-3-3　Sn/Al_2O_3 および Cu/Al_2O_3 へのアニオン吸着特性と触媒特性に与える影響の関連性　51
3-3-4　実地下水中の硝酸イオン水素化分解における $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ と $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒特性比較　56
3-4　結論　58
3-5　参考文献　59

第 4 章　Pt/TiO_2–$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系による実地下水中の硝酸イオン光還元分解　61
4-1　緒言　62
4-2　実験　63
4-2-1　調製方法　63
a)　Pt/TiO_2 の調製　63
b)　$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の調製　63
4-2-2　地下水中の成分分析　63
4-2-3　反応溶液　63
4-2-4　光触媒反応による地下水中の硝酸イオン還元反応　66
4-2-5　水素ガスを還元剤とした水中硝酸イオン還元反応　67
4-2-6　Pt/TiO_2 へのケイ酸イオンの吸着　67
4-2-7　Pt/TiO_2 への CO 化学吸着量測定　67
4-2-8　分析条件　67
a)　液相成分の分析　67
b)　気相成分の分析　67
c)　モリブデンイエロー法によるケイ酸オリゴマーの定量　68

d) 4-2-9　硝酸イオン転化率，各生成物への選択率の算出方法 68
4-3　結果と考察 69
4-3-1　実地下水中の硝酸イオン光分解 69
4-3-2　地下水中の物質が光触媒反応に与える影響 74
4-3-3　地下水中の物質が非光触媒的硝酸イオン還元反応に与える影響 76
4-3-4　硫酸イオンおよびケイ酸イオンが Pt/TiO_2 の光触媒特性に与える影響 80
4-4　結論 85
4-5　参考文献 86

第 5 章　$Pt/SrTiO_3$:Rh–$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系による可視光を光源とした水中硝酸イオン光還元分解 89
5-1　緒言 90
5-2　実験 91
5-2-1　触媒調製 91
a) Rh ドープ $SrTiO_3$ の調製 91
b) $Pt/SrTiO_3$:Rh の調製 91
c) $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の調製 91
5-2-2　反応溶液の調製 91
a) 20 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液の調製 91
b) 8 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液の調製 91
c) 24 mmol L^{-1} HCHO 水溶液の調製 92
d) 20 mmol L^{-1} HCO_2H 水溶液の調製 92
5-2-3　光触媒反応および非光触媒反応 92
a) 光触媒反応によるメタノール水溶液からの水素生成量の測定 92
b) 光触媒反応による水中硝酸イオン還元反応 92
c) メタノールを還元剤とした暗所下での水中硝酸イオン還元反応 93
d) ホルムアルデヒドを還元剤とした暗所下での水中硝酸イオン還元反応 93
e) ギ酸を還元剤とした暗所下での水中硝酸イオン還元反応 94

f) ホルムアルデヒドとギ酸の両方が共存する場合の暗所下での
水中硝酸イオン還元反応 94
g) メタノール，ホルムアルデヒド，ギ酸が共存する場合の暗所下での
水中硝酸イオン還元反応 95
5-2-4 分析条件 95
a) 液相成分の分析 95
b) ホルムアルデヒドの定量 95
c) 気相成分の分析 96
5-2-5 キャラクタリゼーション 96
a) 拡散反射スペクトル 96
b) 粉末 X 線回折 (XRD) 96
5-2-6 硝酸イオン転化率，各生成物への選択率の算出方法 96
5-3 結果と考察 97
5-3-1 $SrTiO_3$:Rh の物性評価 97
5-3-2 Pt/$SrTiO_3$:Rh と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ が共存したタンデム型反応系による
可視光照射下での硝酸イオン光還元反応 98
5-3-3 光触媒反応による硝酸イオン分解量と水素生成量の関係 105
5-3-4 メタノールおよびホルムアルデヒド，ギ酸を還元剤とした
非光触媒的な水中硝酸イオン還元反応 107
5-3-5 Pt/$SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系における
硝酸イオン光還元反応の反応機構 111
5-4 結論 113
5-5 参考文献 114

第 6 章 総括 117

研究業績 121

第 1 章

序論

1–1 世界の水資源の現状

毎年，地球上には 577×10^3 km^3/年の雨（雪）が降り，このうちの約 45×10^3 km^3/年が世界全体の水資源賦存量となる．そのうちの 2×10^3 km^3/年が地下水を涵養し，残りの 43×10^3 km^3/年が河川水や湖沼水になる．水は世界的にみても地域偏在性が非常に高い資源であり，また 1 人あたりの河川水等の量もその地域の人口に大きく左右される．加えて，近年の世界人口の増加，社会経済の発展等により，水資源に関して，量的にも質的にも様々な問題点が指摘されるようになってきている [1)].

1–2 硝酸性窒素および亜硝酸性窒素による地下水汚染

窒素はタンパク質を構成する主要な元素であり，人間を含め生物には不可欠な元素で，自然界を循環している．この循環の過程で，窒素は有機物，アンモニア/アンモニウムイオン(NH_3/NH_4^+)，亜硝酸イオン(NO_2^-)，硝酸イオン(NO_3^-)，亜酸化窒素ガス(N_2O)，窒素ガス(N_2)等の形態で存在するとともに，各種反応により形態を変化させる．植物にとっても窒素は不可欠な元素であり，特に NO_3^-は NH_4^+とともに重要な栄養塩である．しかし，この栄養塩である窒素が水環境に過剰に流入すると，富栄養化を招き，湖沼や沿岸地域などの閉鎖性水域では，依然として解決できない大きな環境問題となっている．また，最近は地下水における硝酸性窒素および亜硝酸性窒素による汚染問題が全国的に顕在化し，早急な対応が求められている．このような大きな問題となっている最大の理由は，人間活動により環境へ排出される窒素量が，環境が許容できる量を遥かに上回ってきているからである．農業の生産活動に伴う肥料（主に化学肥料であるが有機肥料も）や家畜排泄物，われわれの通常の生活から発生する生活排水が主要発生源として挙げられているが，酸性雨（窒素酸化物）や自然由来のものも存在する [2)].

NO_3^-は無味，無臭，無色であり，たとえ飲み水に含まれていても気づくことはない．NO_3^-が多く含まれている水を人が摂取すると，その一部は消化器系内の微生物により還元されて NO_2^-となり，胃で吸収され，血中のヘモグロビンと結合してメトヘモグロビンとなる．このように形成された血中のメトヘモグロビン濃度が 10%以上になると，酸素供給が不十分となり，チアノーゼ症状を呈するメトヘモグロビン血症となる．メトヘモグロビン血症になりやすいのは，主として満 1 歳未満の乳児である．NO_3^-及び NO_2^-による地下水等の汚染に起因

する乳幼児のメトヘモグロビン血症は，欧米においては死亡例も含め多数報告されているが，今のところ日本での報告例はない[3)].

世界保健機構(WHO)は，飲料水質ガイドラインの中で硝酸イオン 50 mg L^{-1}（硝酸性窒素では 11.3 mg L^{-1} に相当），また暫定値ではあるが亜硝酸イオン 3 mg L^{-1}（長期的な暴露については暫定値として 0.2 mg L^{-1}）を飲用可能な上限濃度として設定しており，この値が国際的な基準となっている．米国では環境保護庁が，最大許容濃度として硝酸性窒素 10 mg L^{-1}，亜硝酸性窒素 1 mg L^{-1} と設定している．また，欧州では飲料水指令により硝酸イオン 25 mg L^{-1} を推奨値，50 mg L^{-1} を最大許容濃度としている．

NO_3^-汚染水の浄化技術は，微生物を用いた生物学的方法と，イオン交換法，逆浸透法，電気浸透法，触媒脱窒法などの物理化学的方法の 2 つに大別される[4)]．生物学的方法は，脱窒細菌により NO_3^-を N_2 へと還元分解する方法であるが，浄化効率は NO_3^-濃度や排水の温度，含有金属の影響を受けやすいので，処理条件の厳格な制御が必要であり，また設備の設置面積が大きくなるといった問題がある．一方の物理化学的方法では，触媒脱窒法（固体触媒法）を除くいずれの方法においても，濃縮廃水が発生するためその二次処理が必要である[5)].

1–3 固体触媒法による水中硝酸イオン水素化分解

水素ガスを還元剤とした水中 NO_3^-の N_2 への水素化分解反応(Eq. 1-1)に $CuPd/Al_2O_3$ 触媒が活性を示すことを Vorlop らが見出して以来[6)]，Pd 合金触媒による水中 NO_3^-の N_2 への触媒還元が有望な NO_3^-染地下水浄化法として精力的に研究されてきた[7-21)].

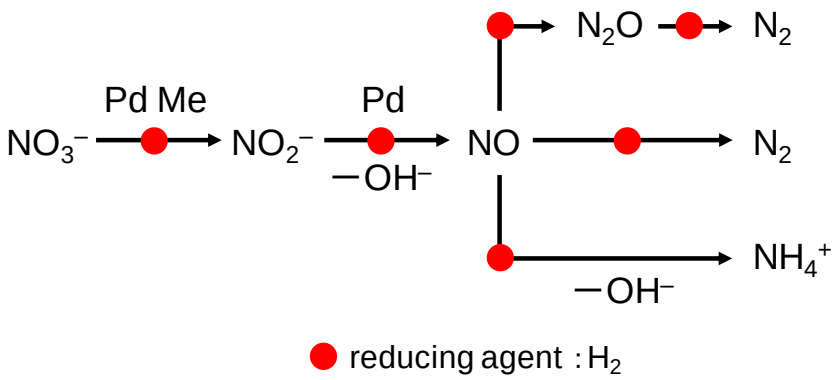
$$NO_3^- + 5/2H_2 \rightarrow 1/2N_2 + 2H_2O + OH^- \qquad \text{(Eq. 1-1)}$$

NO_3^-を無害な N_2 へと水素化分解することを目標としているが，NO_3^-の不完全な水素化により生成する NO_2^-(Eq. 1-2)や過剰な水素化による NH_4^+の生成(Eq. 1-3)が固体触媒法の問題である．

$$NO_3^- + H_2 \rightarrow NO_2^- + H_2O \qquad \text{(Eq. 1-2)}$$

$$NO_3^- + 4H_2 \rightarrow NH_4^+ + H_2O + 2OH^- \qquad \text{(Eq. 1-3)}$$

固体触媒法による NO_3^-還元では，H_2 を活性化する Pd や Pt，Rh などの貴金属と，NO_3^-を活性化する Cu[6, 9, 11, 14-20]や Sn[7, 8, 12, 13]，In[7, 8, 21]などの碑金属から構成されるバイメタリック触媒が頻用される．NO_3^-は碑金属と貴金属のバイメタリックサイトで活性化され，NO_2^-へと還元され，続いて起こる NO_2^-の還元は貴金属サイトで進行すると考えられている(Scheme 1-1)[7,11].



Scheme 1-1 Proposed reaction pathway of catalytic hydrogenation of nitrate over Pd bimetallic catalyst[7].

これまでに高い活性や優れた N_2 選択性を示す触媒系がいくつか見出されているが [7-21]，硝酸塩を水に溶解させた反応溶液中で触媒性能を評価した結果が大半であり，実地下水の浄化に適応した例は少ない [10, 19].

また，固体触媒法の普及に際して取り扱いの難しい H_2 ガスの使用が大きな問題として残っている．H_2 ガスは空気中で非常に小さなエネルギーで発火し，たとえ静電気でも発火が起こるため，その取扱いには細心の注意を払う必要があり，また高圧ガス保安法が適用される [22]．そのため，もし固体触媒法が実用化されたとしても NO_3^-汚染地下水を浄化する施設は限られてしまい，このままでは固体触媒法を広く普及するのは困難である．

1–4 光触媒法による水中硝酸イオン光還元分解

1972 年に Fujishima らが半導体電極による水の光分解を報告して以来[23]，半導体光触媒による水分解が活発に研究されてきた[24-28]．半導体光触媒は，光触媒反応による水分解以外にも殺菌，消臭，防曇等の機能をもつ材料としても注目を集めている[29, 30]．

半導体光触媒に，バンドギャップよりも大きいエネルギーの光を照射すると，伝導帯に励起電子(e^-)が，価電子帯に正孔(h^+)が生成する[29, 30]．生成した電子と正孔は，酸化還元反応により消費されるか，再び結合することで消費される．目的とする反応によって，電子または正孔を捕捉する物質を反応系に加えることもある．

光触媒法による NO_3^-光分解では光エネルギーにより励起した電子を還元剤として使用するため，反応系に H_2 ガスを供給する必要がない．また，エネルギー源は光であるため，究極的には太陽光のみでの NO_3^-分解が可能であり，非常に魅力的な浄化法である．

正孔捕捉試薬(HS)存在下では，NO_3^-は Eq. 1-4 で発生した e^-および水中に存在する H^+と反応し，NO_2^-，N_2，NH_4^+へと還元される(Figure1-1, Eqs. 1-5～1-8)[39]．

$$e^- - h^+ + h\nu \rightarrow e^- + h^+ \quad \text{(Eq. 1-4)}$$

$$e^- + h^+ + \mathrm{HS} \rightarrow e^- + \mathrm{HS_{ox}}^+ \quad \text{(Eq. 1-5)}$$

$$NO_3^- + 2e^- + 2H^+ \rightarrow NO_2^- + H_2O \quad \text{(Eq. 1-6)}$$

$$NO_3^- + 5e^- + 6H^+ \rightarrow 1/2N_2 + 3H_2O \quad \text{(Eq. 1-7)}$$

$$NO_3^- + 8e^- + 10H^+ \rightarrow NH_4^+ + 3H_2O \quad \text{(Eq. 1-8)}$$

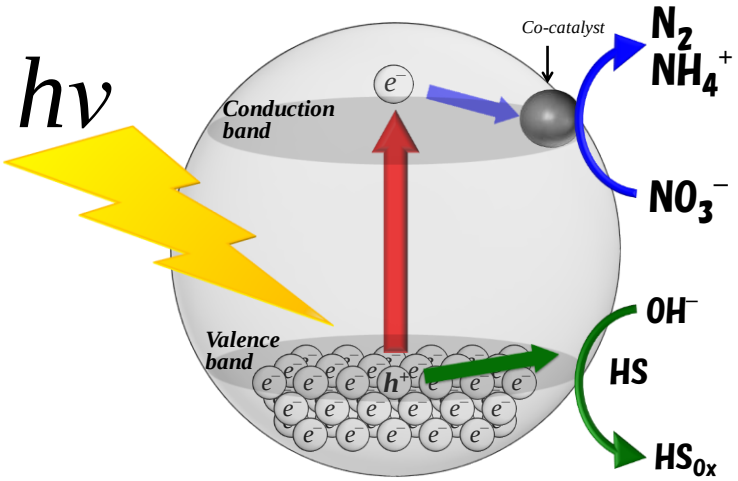


Figure 1-1 Schematic illustration of photocatalytic reduction of NO_3^- on a semiconductor photocatalyst.

Table 1-1 Previous reports on photocatalytic reduction of NO_3^-.

Group	Year	Co-catalyst	Photocatalyst	Hole scavenger	Main product	Ref.
Ranjit	1994	Pt	ZnS	SO_3^{2-}	NH_3	33
	1995	Ru	TiO_2	H_2O	NH_3	34
	1995	RuO_2	Cds	SO_3^{2-}	NH_3	35
Guan	2004	CuNi	TiO_2	$H_2C_2O_4$	NO_2^-	36
	2005	Ag	TiO_2	HCO_2H	N_2	37
Kominami	2005	CuPd	TiO_2	$Na_2C_2O_4$	N_2	38
Kudo	1987	Pt	TiO_2	H_2O	NH_3	40
	2002	none	$Zn_{0.999}Ni_{0.001}S$	CH_3OH	NO_2^-	41
	2015	Ni	$BaLa_4Ti_4O_{15}$	H_2O	N_2	42
Westerhoff	2012	none	TiO_2	HCO_2H	NH_4^+	44
	2013	none	TiO_2	HCO_2H	N_2	45
	2013	Ag	TiO_2	HCO_2H	N_2	46

Table 1-1 にこれまで報告された NO_3^-光還元分解の一例を示した．光触媒法による水中 NO_3^-光還元は，1972 年に Cunningham らによって初めて報告された [31]．彼らは地下水浄化をターゲットにしておらず, 酸化亜鉛光触媒(ZnO)を用いて NO_3^-から NO_2^-への光還元を還元反応の一つとして行っている．光触媒反応による水中 NO_3^-還元の研究が始まって 10 年程は，生成物が NH_3 や NO_2^-である報告がほとんどであった [31, 33-35]．2000 年に報告された Mori らの研究を境に N_2 へと選択的に還元する光触媒系がいくつか見つかってきた. 中でも Guan らの Ag/TiO_2[37]，Kominami らの $CuPd/TiO_2$ 光触媒系は [38]，非常に優れた N_2 選択性を示すことが報告されている（N_2 選択率 ≥98%）．多くの研究グループは光触媒性能を向上させるために光触媒を助触媒金属で修飾しており，Pt，Ru，Ag，Ni などの単一の金属から成るモノメタリック助触媒や CuNi，CuPd などのバイメタリック助触媒が用いられている．光触媒の電子供与体として反応系に添加されたる正孔捕捉試薬の多くは有機物であるが，飲用することを考慮すると電子源は水が理想的である．Kudo らは紫外光照射下，水を電子源とした NO_3^-光分解を報告している [40, 42, 47, 48]．

太陽光を駆動力とするには，光触媒の可視光応答性(λ > 400 nm)が求められる．地表に降り注ぐ太陽光スペクトルの内，紫外光(λ < 400 nm)は僅か数%程であり，仮に量子収率 100%で

光触媒反応が進行したとしても，太陽光に対しては，約 2%のエネルギー変換効率しかない．もし，800 nm までの可視光を利用できる光触媒があればエネルギー変換効率は 32%まで上昇する(Figure 1-2)[27]．そのため，多くの研究者が可視光応答を示す光触媒の開発に力を入れており [49-51]，可視光照射下における NO_3^-光分解も報告されるようになった [41, 43]．

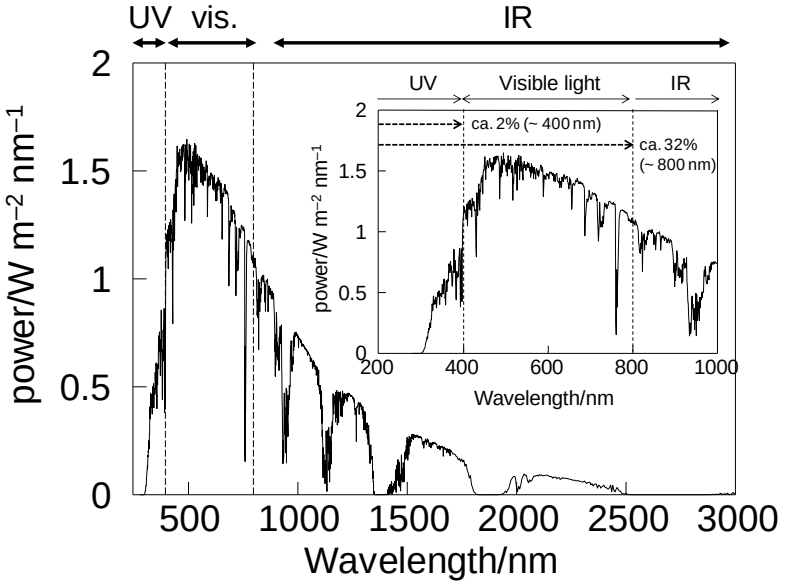


Figure 1-2 Solar spectrum and maximum solar light conversion efficiencies for water splitting reaction with 100% of quantum efficiency

先に述べたように，光触媒を使った水中 NO_3^-光還元分解は多数報告されているが，NO_3^-汚染地下水の浄化に適応した例はほとんどない [44]．実地下水中の NO_3^-光還元分解は，2012 年に Doudrick らが初めて報告した [20]．彼らは，TiO_2 を光触媒とし，実際の汚染地下水中の NO_3^-浄化を試みたが，この時 NO_3^-の大部分は飲用に望ましくない NH_4^+であった．光触媒法を実用レベルの技術にするためには実地下水中の NO_3^-を高選択的に N_2 ガスへと分解する光触媒系を構築することは不可欠である．

1–5 光触媒系の高機能化

半導体光触媒（TiO_2 など）による光触媒反応は，(1) 光触媒が光を吸収して励起電子と正孔を生じる，(2) 表面に拡散した励起電子と正孔がそれぞれ，還元反応と酸化反応を起こす，(3) 化学反応を起こさなかった励起電子と正孔が再結合し正味の化学反応は何も起こらない，の各過程が連続および平行して起こる(Figure 1-3)[52]．光触媒反応において実際に観測さ

れる反応速度（反応物の消費速度や生成物の生成速度）は，これら全過程の反応速度に影響される．(1)と(2)の反応速度は，観測される反応速度に対して正に寄与し，一方，(3)の反応速度は観測される反応速度に対して負に寄与する．

半導体光触媒は，一般にそれ自身では光触媒反応を促進する効果は極めて小さいが，少量の金属で修飾すると光触媒活性が著しく向上する [53]．この促進効果が現れる理由として，光照射によって半導体光触媒バルクに生成した励起電子が修飾金属に捕捉されるために電荷分離が促進され(3)の速度が低下する，もしくは修飾金属が反応基質を吸着活性化するサイト（吸着サイト）として働くために(2)の速度が速くなるためと考えられている．しかし，修飾金属を過剰に添加すると，それ自身が光を吸収するために半導体光触媒の光吸収が阻害され(1)の速度が低下する，また修飾金属が励起電子と正孔の再結合中心として働くために(3)の速度が上昇してしまうことが指摘されている．そのため修飾金属の添加量や粒径は金属添加に対する活性向上のメリットと活性低下のデメリットがバランスするように最適化しなければならない．

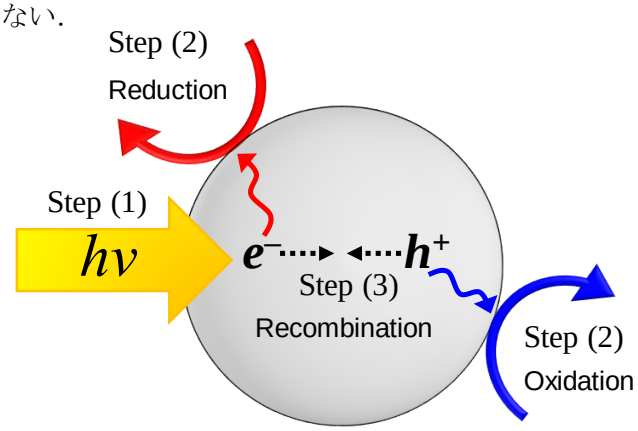


Figure 1-3 Processes involved in photocatalytic reaction on a semiconductor particle.

修飾金属の量や粒径だけでなく，反応によっては，修飾金属の種類が光触媒活性に極めて強い影響を与える [54-57]．典型例の一つが，半導体光触媒による水中 NO_3^-光還元反応である．例えば Ag や CuPd で修飾された半導体光触媒は，NO_3^-光還元反応に高い活性を示すが [37, 38, 44]，Pt や Pd で修飾された光触媒は NO_3^-光還元反応にほとんど活性を示さない [39]．これは，Ag や CuPd が NO_3^-を選択的に吸着活性化するためである．このように NO_3^-光還元反応を効率的に進行させるために修飾金属に要求される機能は，NO_3^-を効率的に吸着活性化できることであり，修飾した金属粒子の表面積は大きければ大きい方が良い．一方，光触媒反応

の観点からは修飾金属には励起電子，正孔の電荷分離を促進する機能が要求される．この修飾金属が具備すべき両機能について，それらの性能が同時に最大となるように修飾金属の量，粒子構造を最適化し，かつ種類，金属組成を選択することが出来れば，極めて高い性能を持つ半導体光触媒が得られるが，それを一つの半導体光触媒上で実現することは極めて難しい．

半導体光触媒を入れた反応器を 1 つの反応系として捉えると，別々の触媒にそれらの機能を分化することが複数の機能の性能を同時に最大限化する方法として有望と考えられる．実際，そのような機能を分化した反応系の構築が近年，活発に研究されている．例えば，O_2 生成サイトと H_2 生成サイトを別々の半導体光触媒上に構築して反応系を構成する Z スキーム型の水全分解が提案されている [24, 58, 59]．光触媒反応系以外にも，高難度な化学選択的，立体選択的な触媒反応を促進する生体触媒と比較的単純な反応を高効率に進める化学触媒（生体触媒ではなく，いわゆる一般的な触媒）に機能を分化させた触媒反応系も提案されている [60, 61]．

1-6　本研究の目的と論文の構成

これまで精力的に研究されている NO_3^- 光還元分解の光触媒系は，半導体光触媒に NO_3^- を活性化する能力をもつ金属を修飾した反応系（シングル反応系）である．シングル反応系では，光触媒としての機能が最大となる修飾金属の種類や量，また金属粒子の構造と NO_3^- 還元活性および N_2 への選択性が最大となるそれらの因子が一致するとは限らないため，光触媒としての機能と NO_3^- 還元性能（非光触媒としての機能）とがバランスするようにそれらの因子を決めなければならない．このような複数の機能の性能を同時に最大限化する方法として，別々の触媒にそれらの機能を分化することを考えた．光触媒法による NO_3^- 光還元分解においても，光触媒過程と非光触媒過程（触媒過程）の反応を別々の触媒上で連続的に進行させ，全体として光触媒的に反応が進行する反応系（タンデム型反応系）であれば，修飾金属の機能や特性をそれぞれの過程に対して個別に最大限化できるため，このようなタンデム型反応系は優れた光触媒反応系になると考えられる．

本研究では，このようなアイデアに基づき，シングル反応系では困難であった実地下水中の NO_3^- を高選択的に N_2 ガスへと光分解するタンデム型反応系を構築することを目的とする．

本論文は 6 章から構成される．

1 章では，NO_3^-による地下水汚染および NO_3^-汚染地下水浄化のための固体触媒法および光触媒法の現状と問題点を述べ，研究目的を明らかにした．

2 章では，光触媒的な H_2 生成と非光触媒的な NO_3^-水素化分解の 2 つの機能を別々の触媒（それぞれ Pt/TiO_2，$SnPd/Al_2O_3$）に分化させたタンデム型反応系による水中 NO_3^-光還元分解に取り組み，従来の光触媒系と比較した．

3 章では，実地下水中の NO_3^-を高選択的に N_2 ガスへと水素化分解するアルミナ担持 Pd バイメタリック触媒の開発を行い，地下水に含まれるアニオン成分が触媒特性に与える影響を系統的に調べ，$CuPd/Al_2O_3$ と比較した．

4 章では，Pt/TiO_2 光触媒と $SnPd/Al_2O_3$ 熱触媒が共存したタンデム型反応系による実地下水中の NO_3^-光還元分解に取り組んだ．さらに，地下水に含まれる物質がタンデム型反応系に与える影響を系統的に詳細に調べ，実地下水中の NO_3^-光分解を行う際の指針を提案した．

5 章では，可視光応答型光触媒である $Pt/SrTiO_3$:Rh 光触媒と $SnPd/Al_2O_3$ 熱触媒が共存したタンデム型反応系による可視光照射下($\lambda \geq 420$ nm)，正孔捕捉試薬（メタノール）存在下での水中 NO_3^-光還元分解に取り組んだ．さらに，メタノールおよびその部分酸化物の生成挙動ならびにこれらを還元剤とした $SnPd/Al_2O_3$ 上での NO_3^-還元反応を詳細に調べ，タンデム型反応系における NO_3^-光還元分解の反応機構を議論した．

6 章では，本研究により得られた知見を総括した．

1-7　参考文献

1) 大森　豊明 編著「水—基礎・ヘルスケア・環境浄化・先端応用技術—」 2006 年

2) 日本水環境学会「水環境ハンドブック」2006 年

3) 公害研究対策センター 「硝酸性窒素による地下水対策の手引き」 2002 年

4) 環境省 「硝酸性窒素による地下水汚染対策手法技術集」 2009 年

5) 社団法人 日本水環境学会 「第 44 回日本水環境学会セミナー」 2002 年

6) K.-D. Vorlop, T. Tache, *Chem. Ing. Tech.* 1989, **61**, 836–837.

7) U. Prüsse, K.-D. Vorlop, *J. Mol. Catal. A: Chemical.* 2001, **173**, 313–328.

8) U. Prüsse, M. Hähnlein, J. Daum, K.-D. Vorlop, *Catal. Today*. 2000, **55**, 79–90.

9) F. Deganello, L. F. Liotta, A. Macaluso, A. M. Venezia, G. Deganello, *Appl. Catal. B: Environ.* 2000, **24**, 265–273.

10) K. J. Reddy, J. Lin, *Water Research.* 2000, **34**, 995–1001.

11) F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, C. Pinéda, *J. Catal*, 2001, **198**. 309–318.

12) H. Berndt, I. Mönnich, B. Lücke, M. Menzel, *Appl. Catal. B: Environ.* 2001, **30**, 111–122.

13) S. Verdier, B. Didillon, S. Morin, J. C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, D. Uzio, *J. Catal.* 2003, **218**, 280–287.

14) I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yusuke, T. Okuhara, *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, **44**, 79–86.

15) A. Garron, F. Epron, *Water Research.* 2005, **39** , 3073–3081.

16) J. Sá, S. Gross, H. Vinek, *Appl. Catal. A: General.* 2005, **294**, 226–234.

17) Y. Sakamoto, M. Kanno, T. Okuhara, Y. Kamiya, *Catal. Lett.* 2008, 392–395.

18) F. Zhang, S. Miao, Y. Yang, X. Zhang, J. Chen, N. Guan, *J. Phys. Chem. C*. 2008, **112**, 7665–7671.

19) Y. Wang, Y. Sakamoto, Y. Kamiya, *Appl. Catal. A: General.* 2009, **361**, 123–129.

20) M. Al Bahri, L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.J. Rodriguez, F. Epron, *Appl. Catal. B: Environ.* 2013, **138–139**, 141–148.

21) R. Zhang, D. Shuai, K. A. Guy, J. R. Shapley, T. J. Strathmann, C. J. Werth, *ChemCatChem*, 2013, **5**, 313–321.

22) 新居　六郎 訳「危険物ハンドブック（第 1 巻）」1991 年

23) A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 1972, **238**, 37–38

24) K. Sayama, K. Mukasa, R. Abe, Y. Abe, H. Arakawa, *Chem. Commun.* 2001, 2416–2417.

25) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, T. Takata, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Nature,* 2006, **440**, 295.

26) B. Ohtani, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2010, **11**, 157–178.

27) R. Abe, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.* 2010, **11**, 179–209.

28) A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.,* 2009, **38**, 253–278.

29) 大谷　文章「光触媒標準研究法」2005 年

30) 菊池　英一 編著「新版　新しい触媒化学」2013 年

31) J. Cunningham, H. Zainal, *J. Phys. Chem.,* 1972, *76*, 2362–2374.

32) T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa, *J. Sol-Gel. Sci. Tech*. 2000, **19**, 505–510.

33) K. T. Ranjit, R. Krishnamoorthy, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. 1994, **81**, 55–58.

34) K. T Ranjit, T. K. Varadarajan, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1995, **89**, 67–68.

35) K. T. Ranjit, R. Krishnamoorthy, T. K. Varadarajan, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*1995, 86, 185–189

36) W. Gao, R. Jin, J. Chen, X. Guan, H. Zeng, F. Zhang, N. Guan, *Catal. Today.* 2004, **90**, 331–336.

37) F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li, N. Guan, *J. Catal.* 2005, **232**, 424–431.

38) H. Kominanmi, T. Nakaseko, Y. Shimada, A. Furusho, H. Inoue, S. Murakami, Y. Kera, B. Ohtani, *Chem. Commun.* 2005, 2933–2935.

39) H. Gekko, K. Hashimoto, H. Kominami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, **14**, 7965–7970.

40) A. Kudo, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Chem. Lett*. 1987, 1019–1022.

41) O. Hamanoi, A. Kudo, *Chem. Lett.* 2002, 838–839.

42) M. Oka, Y. Miseki, K. Saito, A. Kudo, *Appl. Catal. B: Environ.* 2015, **179**, 407–411.

43) S. Tawkaew, Y. Fujishiro, S. Yin, T. Sato, *Colloids Surf., A,* 2001, **179**, 139–144.

44) K. Doudrick, O. Monzon, A. Mangonon, K. Hristovski, P. Westerhoff, *Journal of Environmental Engineering.* 2012, **138**, 852–861.

45) K. Doudrick, T. Yang, K. Hristovski, P. Westerhoff, *Applied Catalysis B*: Environmental, 2013,

136-137, 40–47.

46) T. Yang, K. Doudrick, P. Westerhoff, *Water Research.* 2013, **47**, 1299–1307.

47) H. Kato, A. Kudo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, **4**, 2833–2838.

48) M. Adachi, A. Kudo, *Chem. Lett*. 2012, **41**, 1007–1008.

49) M. Hara, J. Nunoshige, T. Takata, J.N. Kondo, K. Domen, *Chem. Commun.* 2003, 3000–3001.

50) X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater*. 2009, **8**, 76–80.

51) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, **45**, 7806–7809.

52) K. Maeda, *ACS Catal.* 2013, **3**, 1486–1503.

53) B. Kraeutler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.,* 1978, **100**, 5985–5992.

54) K. Imamura, T. Yoshikawa, K. Nakanishi, K. Hashimoto, H. Kominami, *Chem. Commun.* 2013,**49**, 10911–10913.

55) Y. Sugano, Y. Shiraishi, D. Tsukamoto, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 5295–5299.

56) S. Shibuya, D. Yokoyama, Y. Sekine, I. Mikami, *Chem. Lett*. 2013, **42**, 1082–1083.

57) J. Sá, C. A. Agüra, S. Gross, J.A. Anderson, *Appl. Catal*. B: Environmental. 2009, **85**, 192–200.

58) R. Abe, K. Sayama, H. Sugihara, *J. Phys. Chem. B*. 2005, **109**, 16052–16061.

59) H. Kato, M. Hori, R. Konta, Y. Shimodaira, A. Kudo, *Chem. Lett.* 2004, **33**, 1348–1349.

60) T. J. Schwartz, S. M. Goodman, C. M. Osmundsen, E. Taarning, M. D. Mozuch, J. Gaskell, D. Cullen, P. J. Kersten, J. A. Dumesic, *ACS Catal.* 2013, **3**, 2689–2693.

61) C. A Denard, J. F. Hartwig, H. Zhao, *ACS Catal.* 2013, **3**, 2856–2864.

第 2 章

Pt/TiO_2 光触媒と Sn_2Pd/Al_2O_3 熱触媒の
タンデム型反応系による水中硝酸イオン光還元分解

2-1 緒言

1 章で述べたように，半導体光触媒は，一般にそれ自身の光触媒活性は極めて低いが，少量の金属を修飾すると活性が著しく向上する [1]．また，反応によっては，修飾金属の種類が光触媒活性に極めて強い影響を与える [2-9]．目的とする反応に対して機能や特性が最大となるように修飾金属の量，組成，粒子構造等を最適化できれば高性能な光触媒が得られるはずである．しかし，i) 光吸収，ii) 電子/ホールの表面への移動，iii) 反応物の吸着，iv) 表面で起こる還元反応/酸化反応，といった光触媒反応の一連の過程を考えた時に [10]，修飾金属の機能や特性を修飾金属が関わる全ての過程に対して同時に最大限化することは難しい．この問題を解決する方法として，別々の触媒にそれらの機能を分化することを考えた．この反応系（以降，タンデム型反応系と呼ぶ）では，従来から研究されてきた「NO_3^-を吸着－活性化する能力を持つ Pd 合金を半導体光触媒の表面に直接，修飾した光触媒系」よりも触媒開発の自由度が大きく，高性能な光触媒系を開発できる余地が大きいと考えられる．

本章では光触媒的な H_2 生成($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)と非光触媒的な NO_3^-還元($NO_3^- + 5/2H_2 \rightarrow 1/2N_2 + 2H_2O + OH^-$)の 2 つの機能を別々の触媒に分化させたタンデム型反応系による水中NO_3^-光還元分解に取り組んだ．

光触媒には Pt/TiO_2 を，NO_3^-還元分解触媒には $SnPd/Al_2O_3$ をそれぞれ選択し，両触媒を水中に共存させた反応系が，正孔補足試薬（エタノール）存在下，紫外光照射下で NO_3^-を高速かつ高選択的に N_2 ガスへと光還元分解することを実証した．また，このタンデム型反応系は，従来からある NO_3^-を活性化する金属で TiO_2 を直接修飾した光触媒（以後シングル反応系と呼ぶ）よりも優れた光触媒特性を示した．

2-2 実験

2-2-1 触媒調製

a) Pt/TiO_2 の調製

担体には TiO_2 (P25, Evonik, 55 m^2 g^{-1})を使用した．回転子を入れたナス型フラスコに TiO_2 2.000 g，Milli–Q 水 140 mL，CH_3OH 16 mL（和光純薬株式会社），H_2PtCl_6 水溶液（0.04 mol L^{-1}, 1.25 mL，和光純薬株式会社）を加えた．30 分間 N_2 ガス(15 mL min^{-1})をバブリングして脱気した後，N_2 ガスを流通させながら側面よりキセノンランプ（ウシオ電機株式会社）を 90 分間照射(300 W, $\lambda > 300$ nm)することで TiO_2 に Pt を担持した．得られた懸濁液を 10,000 rpm で 15 分間遠心分離し，上澄み液を取り除いた．これに Milli–Q 水を加え，再度遠心分離した. この操作を 3 回繰り返した後, 333 K の乾燥器で一晩乾燥することで, 0.5 wt%Pt/TiO_2 を得た（以後，Pt/TiO_2 と表記する）.

b) 触媒担体

Al_2O_3 (AEROSIL Alu C, 100 m^2 g^{-1})は少量のミリ Q 水を加えてゲル状とし，353 K で一晩乾燥，523 K で 4 時間（昇温速度: 10 K min^{-1}）焼成した後に用いた.

SiO_2 (AEROSIL300, 274 m^2 g^{-1})は少量のミリ Q 水を加えてゲル状とし, 373 K で一晩乾燥, 523 K で 4 時間（昇温速度: 10 K min^{-1}）焼成した後に用いた.

活性炭は，椰子殻原料活性炭（和光純薬株式会社，粒子径 4~5 mm，1022 m^2 g^{-1}）を乳鉢で粉砕した後，ふるいにかけ，粒子径を 45~150 μm にしたものを用いた.

TiO_2 (P25, Evonik, 55 m^2 g^{-1})は，少量のミリ Q 水を加えてゲル状とし，353 K で一晩乾燥した後に用いた.

c) 担持 SnPd 触媒の調製

触媒担体 2.000 g に，$PdCl_2$ 水溶液（0.115 mol L^{-1}，3.3 mL，和光純薬株式会社）を Incipient wetness 法で含浸担持し，373 K で一晩乾燥させた．その後，523 K で 3 時間（昇温速度 10 K min^{-1}）焼成し，Pd/担体を得た．Pd/担体に $SnCl_2$ 水溶液（0.161 mol L^{-1}，2.5 mL，和光純薬株式会社）を Incipient wetness 法で含浸担持した後，上記と同様に乾燥と焼成を行い，Sn_2Pd/担体を得た．Sn，Pd の担持量はそれぞれ 4.6 wt%，2.0wt%，Sn/Pd モル比は 2 である.

d) Sn_2Pd/TiO_2 の調製

Sn/Pd モル比は 2 に固定し，全金属担持量を変化させた Sn_2Pd/TiO_2 を調製した．担体には

TiO_2 (P25, Evonik, 55 m^2 g^{-1})を使用し，上記 c)と同様にして Pd と Sn を担持し，Sn_2Pd の合計担持量が 0.55，0.88，2.2，3.3，6.6 wt%のものを調製した．

2-2-2 触媒および光触媒反応

a) 水中硝酸イオン光還元反応

Sn_2Pd/担体 20 mg と触媒中に含まれる Sn と Pd を合計した物質量の 10 倍の $NaBH_4$ を，脱イオン水 30 mL と回転子を入れた 50 mL ビーカーに加え，30 分間撹拌し触媒を還元した．1.0 μm のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過により固液分離し，さらにフィルター上で脱イオン水約 300 mL によって触媒を洗浄した．KNO_3（和光純薬）を脱イオン水に溶解させて調製した 10 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液 10 mL をビーカーに加え，フィルター上の触媒をスパチュラで剥がした．この懸濁液を回転子と Pt/TiO_2 150 mg が入ったパイレックスガラス製反応器(φ = 16.5 mm)に加え，さらにエタノール（和光純薬）58 μL をここに加えた（NO_3^- 10 mmol L^{-1}，エタノール 100 mmol L^{-1}）．触媒を懸濁させるために反応管を 5 分間程，超音波洗浄器にかけた．側面より中心波長 380 nm の LED ランプ(8 W)を照射した．光照射による反応溶液の温度上昇を防ぐために，反応管をウォーターバスに浸した(Figure 2-2 (a))．N_2 もしくは O_2 ガスを反応溶液に流通させる実験においては，流通ガスを 5 mL min^{-1} で 15 分間，流通させた後，ガスをそのまま流通させた状態で反応管に光を照射した(Figure 2-2 (b))．

反応溶液中の NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+はイオンクロマトグラフ（東ソー株式会社，IC-2001）で定量した．

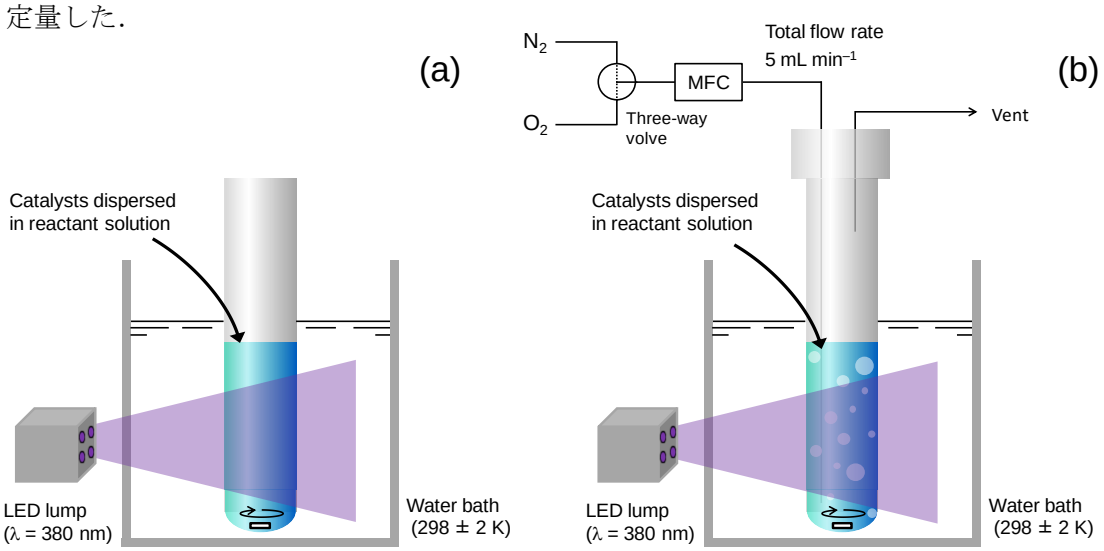


Figure 2-2 Schematic illustration of photocatalytic reaction apparatus.

b) 光触媒反応において生成したガスの分析

上記 a)と同様に SnPd/担体を $NaBH_4$ で還元した後，脱イオン水で洗浄した．10 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液または脱イオン水を 10 mL をビーカーに加え，フィルター上の触媒をスパチュラで剥がした．この懸濁液を回転子と Pt/TiO_2 150 mg が入ったパイレックスガラス製反応器 (ϕ = 16.5 mm)に加え，さらにエタノール 58 μL をここに加えた（エタノール 100 mmol L^{-1}）．触媒を懸濁させるために反応管を 5 分間程超音波洗浄器にかけた後，閉鎖循環系(Figure 2-3)に反応器を接続し，反応溶液を凍結脱気した．系内を He で満たした後に，側面より中心波長 380 nm の LED ランプ(8 W)を照射した．光照射による反応溶液の温度上昇を防ぐために，反応管をウォーターバスに浸した．

反応溶液中の NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+はイオンクロマトグラフで定量し，気相成分は装置に備えた on-line ガスクロマトグラフ(Agilent, MicroGC 3000)で定量した．

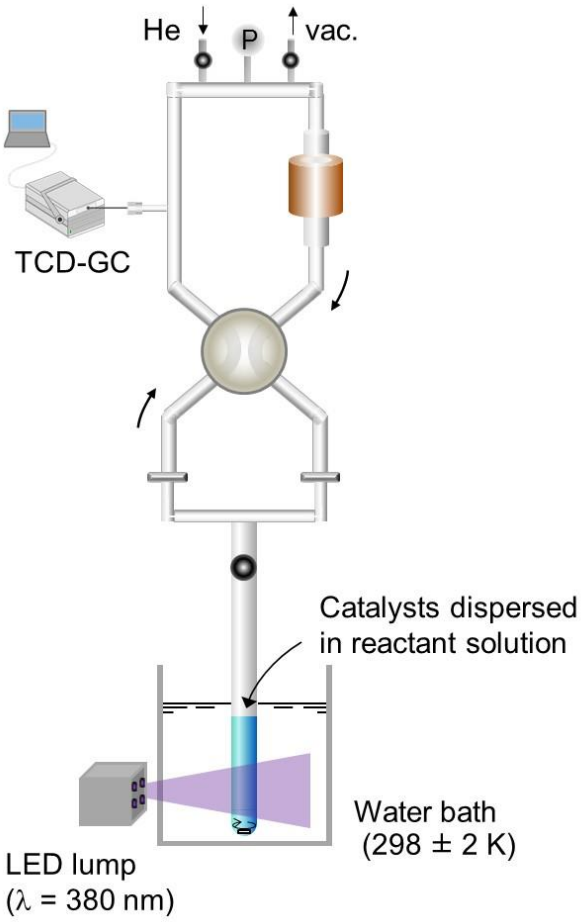


Figure 2-3 Schematic illustration of a photocatalytic reaction apparatus for gaseous product analysis.

c) 水素ガスを還元剤とした暗所下での水中硝酸イオン還元反応

上記 a)と同様に SnPd/担体を $NaBH_4$ で還元した後，脱イオン水で洗浄した．少量の脱イオン水を加えたビーカー内で，フィルター上の触媒をスパチュラで剥がした．この懸濁液を 50 mL メスフラスコに加え，標線まで脱イオン水を注ぎ，フットボール型回転子を入れた 200 mL ナス型フラスコに加えた．さらに 50 mL メスシリンダーを用いて脱イオン水 40 mL を 200 mL ナス型フラスコに加えた．H_2 と CO_2 の混合ガス（それぞれ 1.5 mL min^{-1}）を 30 分間バブリングした後に，100 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液 10 mL を加えて反応を開始した（NO_3^- 10 mmol L^{-1}，全容量 100 mL，Figure 2-4）．反応溶液を一定時間ごとに採取し，遠心分離によって懸濁液を固液分離し，液相の NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+をイオンクロマトグラフで定量した．

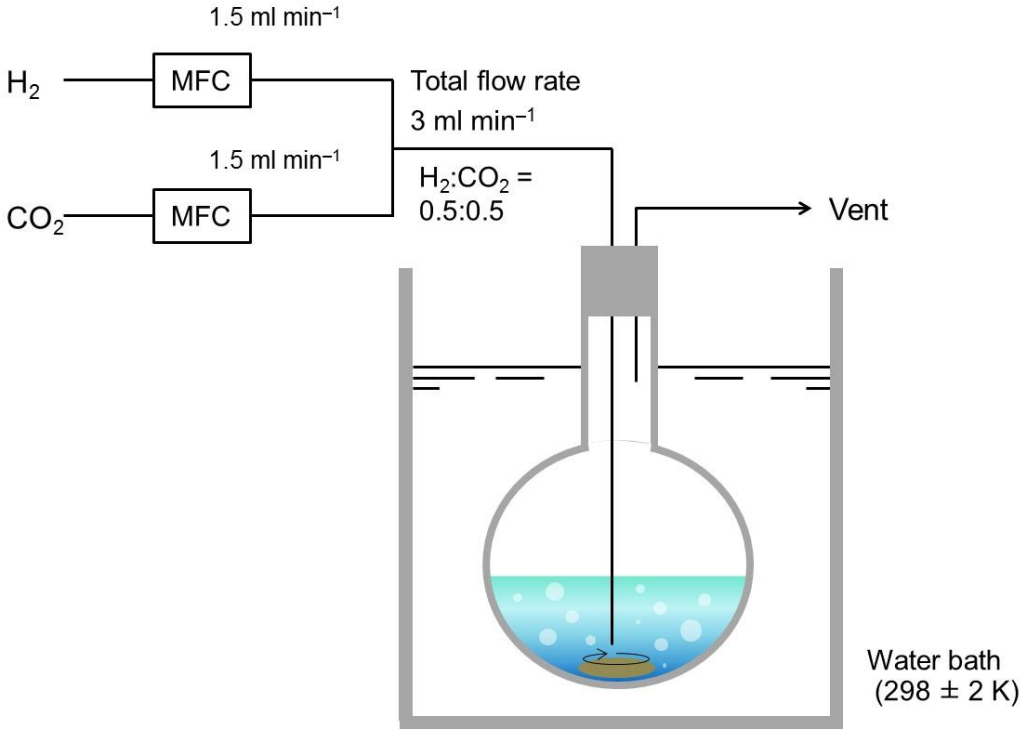


Figure 2-4 Schematic illustration of a catalytic reaction apparatus.

2-2-3 分析条件

a) 液相成分の分析

イオンクロマトグラフィーの分析条件を Table 2-1 に示す.

Table 2-1 Analysis conditions of ion-chromatographs

	Anion	Cation
Column	TSK gel Super IC-AZ	TSK gel IC-Cation 1/2 HR
Guard column	TSK guardcolumn	TSK guardcolumn
	Super IC-AZ	IC-Cation 1/2HR
Suppress gel	TSK suppress IC-A	Non suppress mode
Mobile phase	$NaHCO_3$：2.9 mmol L^{-1}	Methane sulfomic acid:2.2 mmol L^{-1}
	Na_2CO_3：3.1 mmol L^{-1}	18-crown-6：1.0 mmol L^{-1}
Flow rate	0.9 mL min^{-1}	0.7 mL min^{-1}
Column temperature	313.4 K	
Analysis mode	Suppress	Non-suppress

イオンクロマトグラフィーによるアニオン成分(NO_3^-, NO_2^-)の検出上限は約 1.6 mmol L^{-1} である．本実験では 10 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液を用いて反応を行っているため，反応溶液を 10 倍希釈して分析を行った.

イオンクロマトグラフィーによる NH_4^+の検出上限は約 0.2 mmol L^{-1} である．本実験において NH_4^+濃度が 0.2 mmol L^{-1} を上回った際は適宜，反応溶液を希釈して，分析を行った.

b) 気相成分の分析

ガス生成物(H_2, N_2, N_2O, CO_2)の分析は，Agilent Technologies 社製の熱伝導度検出器(TCD)を備えたガスクロマトグラフを用いて定量分析した．Table 2-2 に分析条件を示す.

Table 2-2 Analysis conditions of a TCD-gas chromatograph

	H_2, N_2	N_2O, CO_2
Column	Molecular sieve 5A	Plot U
Column length	10 m×0.32 mm×30 μm	8 m×0.32 mm×10 μm
Inlet port temperature	393 K	
Injection temperature	333 K	
Column temperature	323 K	
Sampling time	4 ms	10 ms
Carrier gas	He	

ガス流通下で反応を行っているものは，気相成分の分析が困難なため分析は行っていない．

c) エタノールの定量

反応溶液に含まれるエタノールの定量は，水素イオン化検出器(FID)を備えたガスクロマトグラフ（島津製作所，GC-14B）を用いて行った．分析条件を Table 2-3 に示す．

Table 2-3 Analysis conditions of a FID-gas chromatograph

Column	GB-WAX
Column length	2.5 μm × 0.25 mm × 60 m
Injection temperature	423 K
Detector temperature	473 K
Column temperature	353 K
Internal standard	1-propanol
Carrier gas	He
Injection volume	1.0 μL

d) 反応溶液中の金属成分の分析

反応溶液に溶出した Pt，Sn，Pd の定量は，高周波誘導結合プラズマ発光装置（ICP-AES，島津製作所，ICPS-7000）を用いて行った．

2-2-4　硝酸イオン転化率および選択率の算出方法

NO_3^-転化率は，反応器に仕込んだ NO_3^-量に対する時間(t)で反応溶液中に残っている NO_3^-量から算出した(Eq. 2-1).

$$NO_3^-\text{転化率}(\%) = ((C_{NO_3^-,0} - C_{NO_3^-,t})/C_{NO_3^-,0})\times 100 \qquad \text{(Eq. 2-1)}$$

$C_{NO_3^-,0}$，$C_{NO_3^-,t}$は，それぞれ仕込んだ NO_3^-量，時間(t)での反応溶液中に残っている NO_3^-量である．

NO_2^-，NH_4^+への選択率は，時間(t)での NO_3^-分解量に対するそれぞれの生成量から算出した(Eq. 2-2).

$$\text{選択率}(\%) = C_{products,t}/(C_{NO_3^-,0} - C_{NO_3^-,t})\times 100 \qquad \text{(Eq. 2-2)}$$

$C_{products,t}$は時間(t)で反応溶液中に生成した生成物量である．

ガスへの選択率は NO_2^-，NH_4^+選択率の総和を 100%から差し引いて算出した(Eq. 2-3).

$$\text{ガス選択率}(\%) = 100 - (NO_2^-\text{選択率} + NH_4^+\text{選択率}) \qquad \text{(Eq. 2-3)}$$

2-3 結果と考察

2-3-1 Pt/TiO_2 と Sn_2Pd/Al_2O_3 が共存したタンデム型反応系による紫外光照射下での硝酸イオン光還元反応

Table 2-4 には，種々の触媒存在下および反応条件下での反応開始 4 時間後の水中 NO_3^-光還元反応の結果をまとめた．光照射しても Pt/TiO_2 単独では，反応は全く進行しなかった(Entry 1)．Kudo ら[11]や Ranjit ら[12]は，Pt/TiO_2 単独でも反応が進行すると報告している．詳細は不明だが，反応条件（光源や正孔補足試薬の違い）が異なるためであろう．Sn_2Pd/Al_2O_3 単独では，極めて低い転化率(5%)しか得られなかった(Entry 2)．ここで得られた転化率は Sn_2Pd/Al_2O_3 上でエタノールを還元剤とした非光触媒的な NO_3^-還元反応が進行したためだと考えられる．これらに対して，Pt/TiO_2 と Sn_2Pd/Al_2O_3 の両方を共在させた場合には（Entry 3，タンデム型反応系），高い NO_3^-転化率(39%)が得られた．この時，NO_2^-は全く生成せず，かつ飲用に望ましくない NH_4^+の生成は，選択率 10%と低く抑制されていた．タンデム型反応系において光照射を行わず，暗所で反応を行った場合，Sn_2Pd/Al_2O_3 単独の場合(Entry 2)と同程度の硝酸イオンしか分解されなかった(Entry 4)．また，正孔捕捉試薬のエタノールが無い場合，反応は全く進行しなかった(Entry 5)．以上のことから，NO_3^-光還元反応の進行には，Pt/TiO_2 と Sn_2Pd/Al_2O_3 の両触媒の共存，光照射，正孔補足試薬（エタノール）の全てが不可欠である．反応管を大気解放した通常の反応実験とは別に，反応管をガスクロマトグラフを備えた閉鎖循環系に接続して Entry 3 の条件で NO_3^-光還元反応を行い，ガス生成物を定性，定量分析したところ，気相の含 N 化合物としては N_2 のみが検出され，N_2O や他の窒素酸化物は検出されなかった．触媒成分(Pt, Sn, Pd)の反応溶液への溶出は飲料水浄化において望ましくないが，タンデム型反応系での反応 4 時間後の Pt，Sn，および Pd の溶出量は ICP-AES の検出下限値以下と極めて少量であった．

Table 2-4 Photocatalytic reduction of NO_3^- in water under UV irradiation.

Entry	Catalysts	Conversion [%]	Selectivity [%]		
			NO_2^-	NH_4^+	gas[e]
1	Pt/TiO_2[a]	0	---	---	---
2	Sn_2Pd/Al_2O_3[b]	2	0	31	69
3	Pt/TiO_2[a] + Sn_2Pd/Al_2O_3[b]	39	0	10	90
4[c]	Pt/TiO_2[a] + Sn_2Pd/Al_2O_3[b]	5	0	20	80
5	Pt/TiO_2[a] + Sn_2Pd/Al_2O_3[b] w/o ethanol[d]	0	---	---	---
6	Pt/TiO_2[a] + Sn_2Pd/SiO_2[b]	23	0	12	88
7	Pt/TiO_2[a] + Sn_2Pd/active carbon[b]	0	---	---	---

Reaction conditions: catalyst weight, Pt/TiO_2 150 mg, Sn_2Pd/Al_2O_3 20 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 10 mmol L^{-1}, 10 mL; ethanol/NO_3^- = 10, and light irradiation (λ = 380 nm) for 4 h.

[a] 0.5 wt % Pt/TiO_2.

[b] 4.6 wt %Sn- 2.0 wt % Pd/Al_2O_3. Sn/Pd molar ratio was 2.0.

[c] Under dark conditions.

[d] Photocatalytic reduction of NO_3^- was conducted in the absence of ethanol.

[e] Gaseous nitrogen compounds.

H_2 ガスを還元剤とした Pd 合金触媒による非光触媒的な NO_3^-分解において，触媒性能は用いた担体によって大きく変化することが知られている [13-15]．光触媒と熱触媒が共存するタンデム型反応系においても用いる熱触媒の担体によって NO_3^-光還元反応の活性，選択性が変化することが予想される. Sn_2Pd/Al_2O_3 に代えて, Sn_2Pd/SiO_2 を用いた場合(Entry 6), NO_3^-転化率は，Sn_2Pd/Al_2O_3 を用いた場合よりも低下した．また，Sn_2Pd/活性炭を用いた場合は(Entry 7)，反応が全く進行しなかった．これは活性炭が光を強く吸収したために，Pt/TiO_2 上に光が届かず，光触媒反応が進行しなかったと考えられる.

Figure 2-5 にはタンデム型反応系による NO_3^-光還元反応の経時変化を示した. NO_3^-転化率は光照射時間と共に上昇し, 光照射開始 20 時間後に NO_3^-転化率が 100%に達した. この時, NH_4^+選択率は，10%程度と低く抑制されていた.

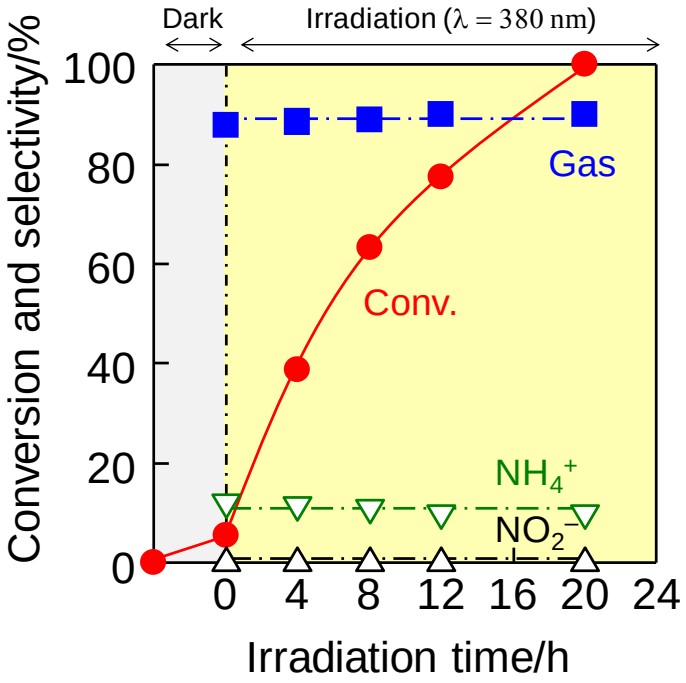


Figure 2-5 Time courses for (●) conversion of NO_3^- and selectivities for (■) gaseous nitrogen compounds, (▽) NH_4^+, and (△) NO_2^- in the photocatalytic reduction of NO_3^- by tandem system. Reaction conditions: Pt/TiO_2, 150mg; Sn_2Pd/Al_2O_3, 20 mg; reactant NO_3^-, 10 mL (10 mmol L^{-1} aqueous KNO^3); ethanol/ NO_3^- = 10; and UV irradiation (λ = 380 nm).

2-3-2 タンデム型反応系による硝酸イオン光還元反応の反応機構

Table 2-4 の Entry 1 と 3 の結果から，NO_3^-還元反応が実際に起きているのは Al_2O_3 上の Sn_2Pd サイトであると言える．また，Entry 2 と 3 の結果から，光吸収による電子励起は Pt/TiO_2 上で起きている．よって，タンデム型反応系において NO_3^-の還元が光触媒的に進行するためには，Pt/TiO_2 と Sn_2Pd/Al_2O_3 との間を媒介するメディエーターが反応系中に存在するはずである．通常は反応管を大気解放して反応を行っており，反応系中には酸素が溶存している（溶存酸素濃度，DO= 7.6 ppm）．本反応条件下において(pH 5.5)，光触媒反応により生成することが想定される還元生成物として酸素の 1 電子還元により生成するスーパーオキシドアニオンラジカル ($O_2 + e^- \rightarrow \bullet O_2^-$)，二電子還元により生成する過酸化水素($O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O_2$)[16, 17]，そして水の還元による水素($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)が挙げられる．一方，酸化生成物としては正孔によって酸化されたエタノールの部分酸化物（アセトアルデヒド，酢酸）が挙げられる．酸素の還元生成物およびエタノールの部分酸化物の影響を調べるために，タンデム型反応系を用いて酸素ガスを流通させまま NO_3^-光還元反応を行ったところ(5 ml min^{-1},

DO > 20 ppm)，4 時間後の NO_3^-転化率は酸素ガスを流通させていない通常の場合の 1/6 程度にまで低下した．一方，エタノール転化率は通常の場合の 2 倍程度にまで増加した(Table 2-5)．溶存酸素の影響を無くすために，N_2 ガスを流通させながら NO_3^-光還元反応を行ったところ(5 ml min^{-1}, DO 0.3 ppm)，4 時間後の NO_3^-転化率，生成物選択率およびエタノール転化率は，N_2 ガスを流通していない通常の場合と同程度であった(Table 2-5)．これらの結果は，酸素の還元体(•O_2^-, H_2O_2)やエタノールの部分酸化生成物（アセトアルデヒド，酢酸）がメディエーターでないことを示している．つまり，Pt/TiO_2 上で生成した H_2 がメディエーターである可能性が極めて高い．

Table 2-5 Influence of gas bubbling on the photocatalytic reduction of NO_3^- in the presence of Pt/TiO_2 and Sn_2Pd/Al_2O_3 under UV irradiation

Gas bubbling[a]	NO_3^- conv. /%	Selectivity/%			Ethanol conv. /%
		NO_2^-	NH_4^+	gas[b]	
w/o gas bubbling	49	4	2	94	8
O_2	8	0	0	100	18
N_2	43	5	3	92	8

Reaction conditions: catalyst weight, Pt/TiO_2 150 mg; Sn_2Pd/Al_2O_3 20 mg; reactant NO_3^-, 10 cm^3 (10 mmol L^{-1} aqueous KNO_3); ethanol/NO_3^-, 50; and UV irradiation (λ = 380 nm) for 4 h.

[a] gas flow rate, 5 mL min^{-1}.

[b] Gaseous nitrogen compounds.

H_2 がメディエーターであることを調べるため，NO_3^-を加えていないエタノール水溶液からの H_2 生成量(A)と NO_3^-光還元分解における NH_4^+，N_2 生成量から Eqs. 1-1，1-3 を使って算出した反応に必要な H_2 量(B)を比較した．仮にメディエーターが H_2 であれば両者は一致するはずである．NO_3^-を加えていないエタノール水溶液からの H_2 生成量（24 時間後）は 208 μmol (A)であった．一方，タンデム型反応系において NO_3^-の還元に必要な H_2 量は 229 μmol (B)と計算された．A と B は比較的良い一致を示したことから，Pt/TiO_2 上で光触媒的に発生した H_2 が Pt/TiO_2 と Sn_2Pd/Al_2O_3 との間のメディエーターになっていると結論する(Figure 2-6).

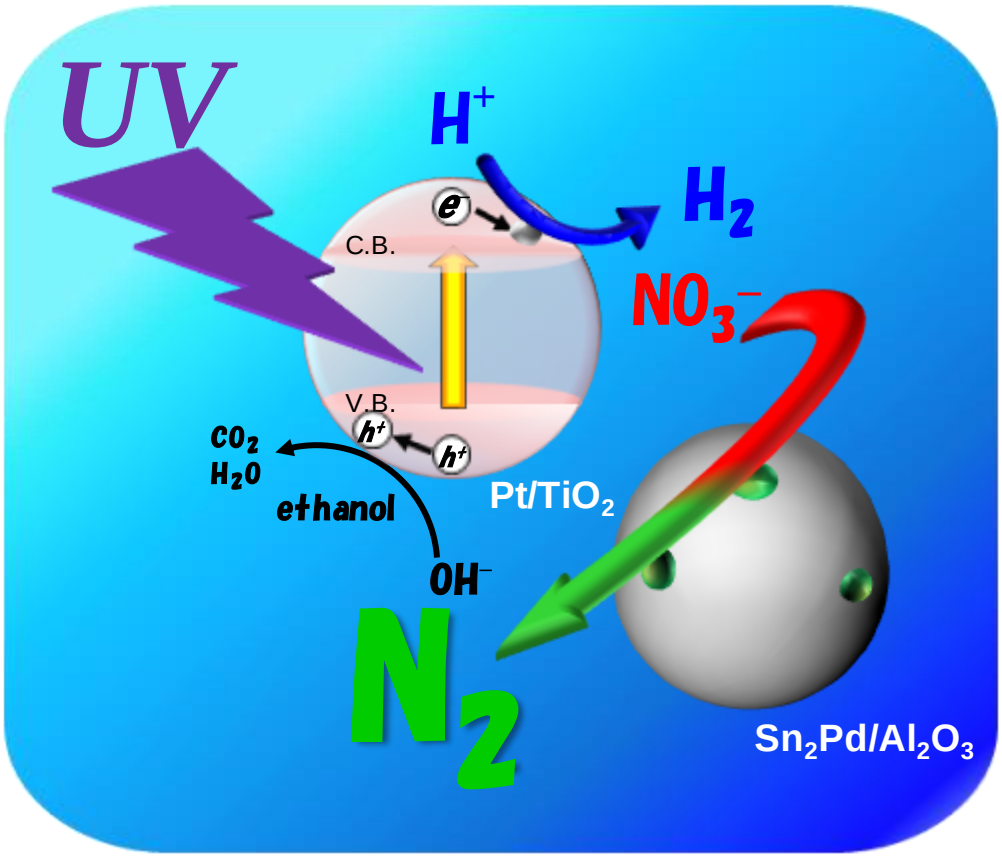


Figure 2-6 Reaction mechanism of photocatalytic reduction of NO_3^- in water in the co-presence of photocatalyst and non-photocatalyst.

2-3-3 Pt/TiO_2-Sn_2Pd/Al_2O_3 タンデム型反応系と Sn_2Pd/TiO_2 シングル反応系の触媒特性比較

Pt/TiO_2-Sn_2Pd/Al_2O_3 タンデム型反応系と Sn_2Pd 金属を直接 TiO_2 に修飾した光触媒反応系（シングル反応系）の性能を比較した．先にも述べたように，一般に光触媒性能は修飾する金属の量に強く依存する．TiO_2 への Sn_2Pd 金属担持量の影響を調べたところ，微量の Sn_2Pd 金属で TiO_2 を修飾しただけで光触媒活性は大きく向上した．Sn_2Pd 担持量 0.88 wt%の時に最高活性を示し，それ以上の量の修飾では，逆に触媒活性は低下した(Figure 2-7)．なお，最高活性を与えた Sm_2Pd 担持量 0.88 wt%の反応実験において，反応器内に存在する TiO_2，Sn および Pd 量は，Table 2-4，Entry 3 のタンデム型反応系の場合とほぼ同じである．

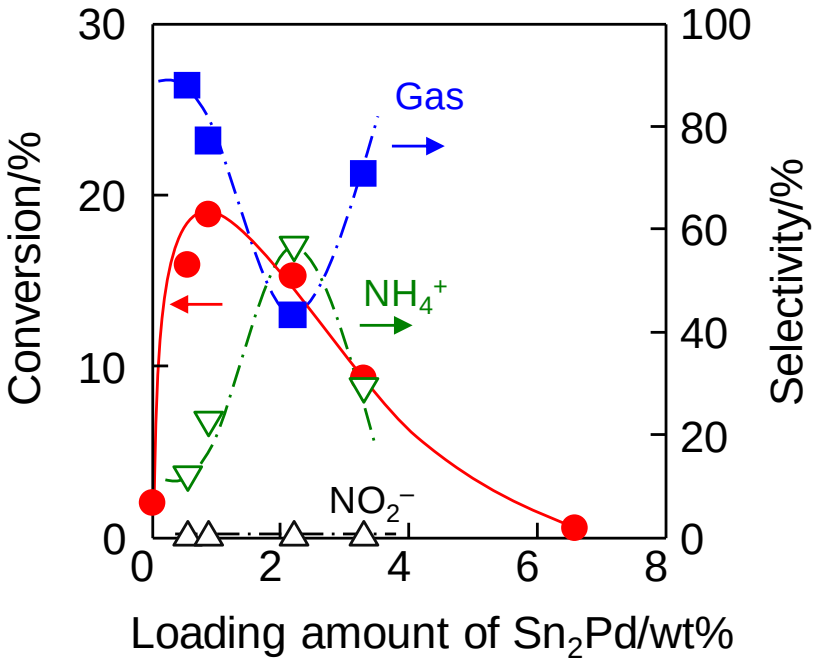


Figure 2-7 Dependence of the loading amount of Sn_2Pd metal in Sn_2Pd/TiO_2 on the conversion and selectivities toward the photocatalytic reduction of NO_3^- in water over Sn_2Pd/TiO_2 under UV irradiation. (●) Conversion of NO_3^- and selectivities to (▽) NH_4^+ and (■) gaseous nitrogen compounds. NO_2^- was not detected regardless of the metal loading. Reaction conditions: catalyst weight, 150 mg; reactant NO_3^-, 10 mL (10 mmol L^{-1} aqueous KNO_3 solution); ethanol/NO_3^- = 10; UV irradiation (λ = 380 nm) for 4 h.

Pt/TiO_2 と Sn_2Pd/Al_2O_3 が共存したタンデム型反応系による NO_3^-光還元分解において，反応 4 時間後の NO_3^-転化率は 39%，NH_4^+選択率は 10%，N_2 選択率は 90%であった(Table 2-4, Entry 3)．一方，タンデム型反応系と同様の反応条件下での Sn_2Pd/TiO_2 シングル反応系による NO_3^-光還元分解において，反応 4 時間後の NO_3^-転化率は 19%，NH_4^+選択率は 23%，N_2 選択率は 77%であった(Figure 2-8)．このように，タンデム型反応系は，シングル反応系よりも高い NO_3^-転化率および N_2 選択率を与えた．

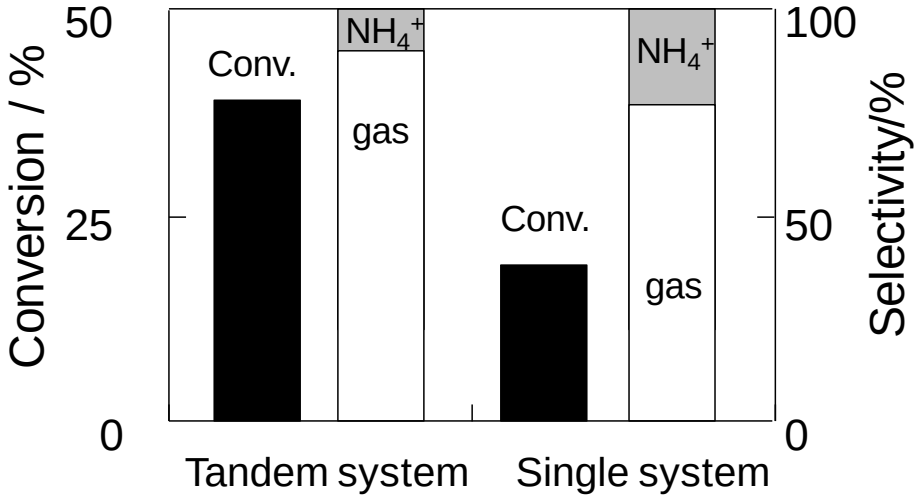


Figure 2-8 Comparison of photocatalytic performances between a tandem system and single system for photocatalytic reduction of NO_3^- in water under UV irradiation. (■) Conversion of NO_3^- and selectivities to (■) NH_4^+ and (□) gaseous nitrogen compounds. Reaction conditions: catalyst weight, Pt/TiO_2, 150mg; Sn_2Pd/Al_2O_3, 20 mg; Sn_2Pd/TiO_2, 150 mg; reactant NO_3^-, 10 mL (10 mmol L^{-1} aqueous KNO_3 solution); ethanol/NO_3^-, 10; UV irradiation (λ = 380 nm) for 4 h.

反応器内に存在する TiO_2，Sn および Pd の量はタンデム型反応系とシングル反応系で同じにも関わらず，Figure 2-8 に示したように異なる触媒性能を示した要因として，以下の二点が考えられる．一つ目は Pt/TiO_2 と Sn_2Pd/TiO_2 の光触媒性能の違いであり，二つ目は Sn_2Pd/Al_2O_3 と Sn_2Pd/TiO_2 の非光触媒的な NO_3^-還元性能の違いである．ここでは，前者を NO_3^-を添加していないにおけるエタノール水溶液からの光触媒的な H_2 生成反応によって調べた．一方，後者は暗所下での H_2 ガスを還元剤とした非光触媒的な NO_3^-還元反応によって調べ，両反応系の触媒特性の違いを考察した．

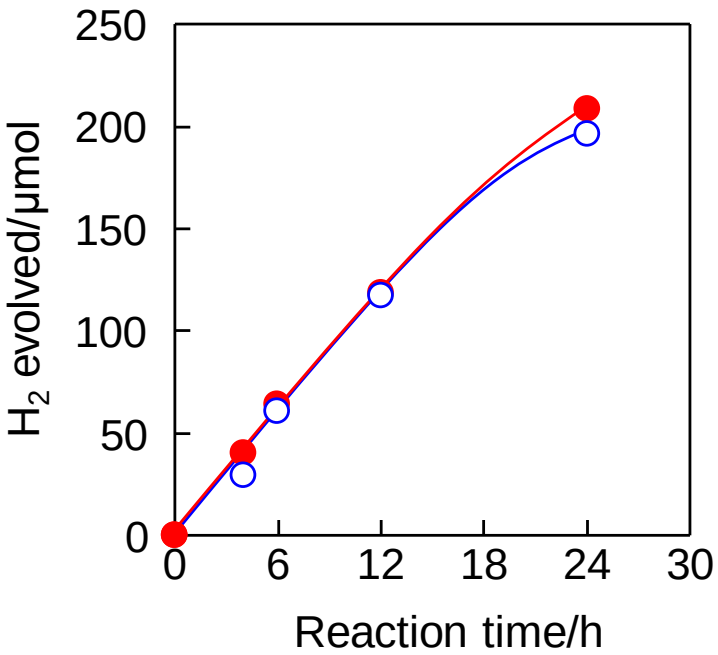


Figure 2-9 Time courses for the amount of H_2 evolved by photocatalytic reduction of water in the presence of (●) the tandem system and (○) the single system. Reaction conditions: catalyst weight, Pt/TiO_2, 150mg; Sn_2Pd/Al_2O_3, 20mg; Sn_2Pd/TiO_2 150 mg; water, 10 mL; ethanol, 1 mmol; and UV irradiation (λ = 380 nm).

Figure 2-9 にはタンデム型反応系およびシングル反応系によるエタノール水溶液からの H_2 生成量の経時変化を示した．いずれの反応系においても光照射によって H_2 が生成し，その生成速度は両反応系でほぼ同じであった．つまり，両反応系の光触媒性能に違いはないことが示された．

Figure 2-10 には Sn_2Pd/Al_2O_3 または Sn_2Pd/TiO_2 による暗所下での H_2 ガスを還元剤とした非光触媒的な NO_3^-還元反応の NO_3^-転化率および NH_4^+，ガス(N_2+N_2O)選択率を示した．なお，反応器内中に存在する Sn と Pd の量は，Sn_2Pd/Al_2O_3 と Sn_2Pd/TiO_2 で同じになるように実験を行った．反応時間に対する NO_3^-転化率の上昇の傾きは Sn_2Pd/Al_2O_3 の方が大きかった．つまり，Sn_2Pd/TiO_2 よりも Sn_2Pd/Al_2O_3 の方が H_2 を還元剤とした NO_3^-分解活性が高い．

NH_4^+選択率は，Sn_2Pd/Al_2O_3 では反応時間によらず 2%程度であり，NH_4^+選択率とトレードオフのガス選択率は 98%以上と NO_3^-の大半はガス成分へと分解した．一方，Sn_2Pd/TiO_2 では NH_4^+選択率が約 55%と生成物の大半が NH_4^+であった．これらの結果から，Sn_2Pd/Al_2O_3 上に形成された Sn_2Pd 粒子上の NO_3^-分解サイトの方が，Sn_2Pd/TiO_2 上に形成された活性サ

イトよりも，NO_3^-の吸着活性化およびガス生成物の生成に適した構造をしていると考えられる．

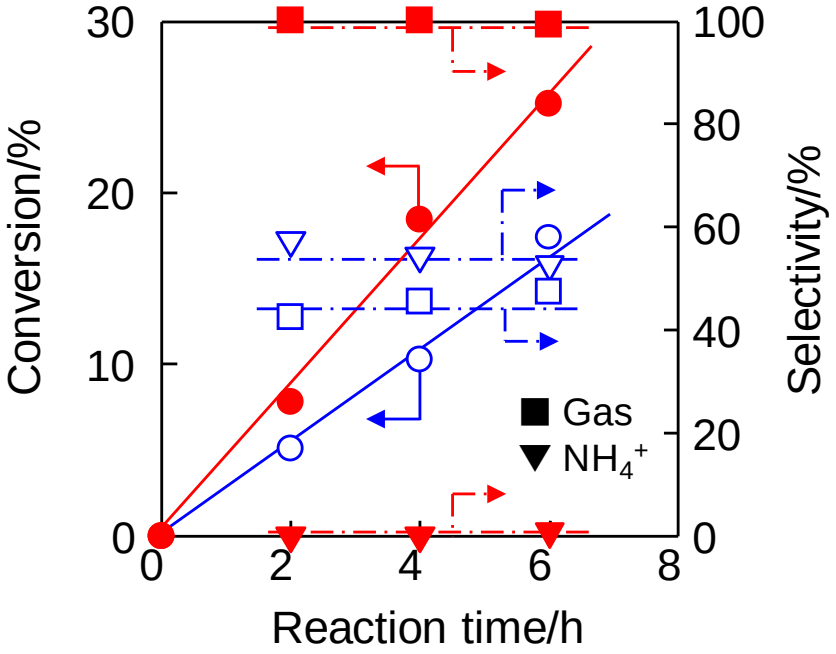


Figure 2-10 Time courses for (●,○) conversion of NO_3^- and selectivities for (■,□) gaseous nitrogen compounds and (▼,▽) NH_4^+ over 6.6 wt.%Sn_2Pd/Al_2O_3 (closed symbol) and 0.88 wt.%Sn_2Pd/TiO_2 (open symbol) for non-photocatalytic hydrogenation of NO_3^- with H_2 gas in water. Catalyst weight, 20 mg for 6.6 wt.% Sn_2Pd/Al_2O_3 and 150 mg for 0.88 wt.% Sn_2Pd/TiO_2; reactant NO_3^-, 100 mL (10 mmol L^{-1} aqueous KNO_3); gas composition, H_2:CO_2 = 0.5:0.5; and gas flow rate, 3 mL min^{-1}.

以上のことから，タンデム型反応系の方がシングル反応系よりも優れた光触媒特性を示した理由として，非光触媒的なNO_3^-還元反応においてSn_2Pd/TiO_2よりもSn_2Pd/Al_2O_3のSn_2Pd粒子の方が NO_3^-の吸着活性化およびガス生成物の生成に適した構造をしていたためと結論した．

2-4 結論

Pt/TiO_2 光触媒と Sn_2Pd/Al_2O_3 熱触媒を水中に共存させたタンデム型反応系は，正孔補足試薬存在下，紫外光照射により水中 NO_3^- を高速かつ高選択的に N_2 ガスへと光分解した．タンデム型反応系では，Pt/TiO_2 上で光触媒的に H_2 ガスが生成し，その H_2 ガスを還元剤とした非光触媒的な NO_3^- 還元反応が Sn_2Pd/Al_2O_3 熱触媒上で進行することが強く示唆された．また，タンデム型反応系の NO_3^- 分解速度およびガス選択率は，Sn_2Pd/TiO_2 シングル反応系よりも高く，優れた光触媒特性を示した．両反応系でみられた光触媒特性の違いは担体上に形成された Sn_2Pd 粒子の反応特性が異なるためだと結論した．

2-5 参考文献

1) B. Kraeutler and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.,* 1978, **100**, 5985–5992.

2) K. Imamura, T. Yoshikawa, K. Nakanishi, K. Hashimoto, H. Kominami, *Chem. Commun.* 2013, **49**, 10911–10913.

3) Y. Sugano, Y. Shiraishi, D. Tsukamoto, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 5295–5299.

4) S. Shibuya, D. Yokoyama, Y. Sekine, I. Mikami, *Chem. Lett*. 2013, **42**, 1082–1083.

5) J. Sá, C. A. Agüra, S. Gross, J.A. Anderson, *Appl. Catal*. B: Environmental. 2009, **85**, 192–200.

6) F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li and N. Guan, *J. Catal.* 2005, **232**, 424–431.

7) T. Yang, K. Doudrick, P. Westerhoff, *Water Research.* 2013, **47**, 1299–1307.

8) H. Kominanmi, T. Nakaseko, Y. Shimada, A. Furusho, H. Inoue, S. Murakami, Y. Kera, B. Ohtani, *Chem. Commun.* 2005, 2933–2935.

9) H. Gekko, K. Hashimoto, H. Kominami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, **14**, 7965–7970.

10) K. Maeda, *ACS Catal.* 2013, **3**, 1486–1503.

11) A. Kudo, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Chem. Lett*. 1987, 1019–1022.

12) K. T. Ranjit, R. Krishnamoorthy, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. 1994, **81**, 55–58.

13) Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara, *J. Catal,*. 2002, **207**, 37–45.

14) Y. Xie, H. Cao, Y. Li, Y. Zhang, J.C. Crittenden, *Environ. Sci. Technol.*, 2011, **45**, 4066–4072.

15) N. Krawczyk, S. Karski, I. Witonska, *React. Kinet. Mechan. Catal.*, 2011, **103**, 311–323.

16) O. Tomita, R. Abe, B. Ohtani, *Chem. Lett*. 2011, **40**, 1405–1407.

17) O. Tomita, B. Ohtani, R. Abe, *Catal. Sci. Technol.,* 2014, **4**, 3850–3860

第 3 章

実地下水中の硝酸イオンを選択的に窒素ガスへと水素化分解するアルミナ担持 Pd バイメタリック触媒の開発

3-1　緒言

2 章で述べたように，Pt/TiO_2 光触媒と Sn_2Pd/Al_2O_3 熱触媒からなるタンデム型反応系は，光触媒と熱触媒をそれぞれの反応に最適となるよう別々に設計・合成できる自由度の高い反応系である．光触媒に求められる触媒特性としては，見かけの量子収率（吸収した光の利用効率）が高く，水光還元反応($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)に高い活性を示すものが望ましい．一方，熱触媒には，H_2 ガスを還元剤とした触媒的な NO_3^-水素化分解($NO_3^- + 5/2H_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O + OH^-$)に高い活性，優れたガス選択性を示す触媒特性が求められる．光分解された NO_3^-が NH_4^+となるか，N_2 となるかは NO_3^-が分解される熱触媒の性能に強く依存する．そのためタンデム型反応系を使って実際の汚染地下水の浄化を行うためには，熱触媒には，多様な物質が含まれる地下水中においても NO_3^-を高選択的にガスへと分解できる触媒特性が求められる．

H_2 ガスを還元剤とした触媒的な NO_3^-水素化分解において，CuPd 触媒が高い活性，優れた N_2 選択性を示す触媒として多くの研究グループから報告されている [1-18]．これまでに報告されている NO_3^-水素化分解の多くは硝酸塩を脱イオン水に溶解させた反応溶液中での反応結果であり，実地下水への適応例は少ない [14]．Wang らは実地下水中の NO_3^-水素化分解を CuPd/活性炭触媒を用いて行ったところ，NO_3^-は分解されたが，地下水中の有機物，Cl^-によって触媒活性と N_2 選択性が大きく低下することを報告している [14]. 地下水中の有機物は，オゾン等の酸化剤を用いた前処理によって酸化分解できるが，Cl^-のようなイオンを地下水から選択的に除去するのは困難である．また，地下水には Cl^-以外にも SO_4^{2-}や SiO_3^{2-}といった他のアニオン成分も存在しているため，地下水中の NO_3^-水素化分解を行うには，アニオン成分に対して耐性を持つ，すなわち共存するアニオン成分に影響されることなく NO_3^-を選択的に水素化分解できる触媒を開発しなければならない．

本章では，様々な物質を含んだ実地下水中の NO_3^-を高い選択性でガスへと水素化分解するアルミナ担持 Pd 合金触媒の開発に取り組んだ．H_2 ガスを還元剤とした担持 Pd 合金触媒上での水中 NO_3^-水素化分解において，活性や選択性は Pd 合金の金属組成比に強く依存することが一般的に知られている [10-15]．そこで，Sn/Pd 組成比を細かく変化させた一連の $SnPd/Al_2O_3$ を調製し，H_2 ガスを還元剤とした KNO_3 水溶液中の NO_3^-の水素化分解に，高活性かつ高いガス選択性を示すよう Sn/Pd 組成比を最適化した．最適化した合金組成をもつ

$SnPd/Al_2O_3$ の触媒性能に与える Cl^- および SO_4^{2-}，SiO_3^{2-} の影響を系統的に調べ，$CuPd/Al_2O_3$ と比較した．最後に $SnPd/Al_2O_3$ を使って北海道札幌市某所で採取した地下水を反応溶液とした NO_3^- 水素化分解を試みた．なお，本章における NO_3^- 水素化分解は，いずれも暗所下における H_2 ガスを還元剤とした非光触媒的な反応（通常の触媒反応）である．

3-2　実験

3-2-1 触媒調製

a) Sn_nPd_m/Al_2O_3 の調製

全金属担持量は 6.5 wt%に固定し，Sn_nPd_m の *n/m* 組成比（モル比）が 0（Pd のみ），0.1，0.5，0.75，1，2，3，5，∞（Sn のみ）の Sn_nPd_m/Al_2O_3 を調製した．

Al_2O_3 (AEROSIL Alu C, 100 m^2 g^{-1}) 2.000 g に所望量の 0.11 mol L^{-1} $PdCl_2$ 水溶液（和光純薬）を Incipient wetness 法で担持した．373 K で一晩乾燥させた後，523 K で 3 時間（昇温速度 10 K min^{-1}）焼成した．得られた Pd/Al_2O_3 に所望量の 0.17 mol L^{-1} $SnCl_2$ 水溶液（和光純薬）を Incipient wetness 法でさらに担持した．373 K で一晩乾燥させた後，523 K で 3 時間（昇温速度 10 K min^{-1}）焼成し，6.5 wt%Sn_nPd_m/Al_2O_3 を得た（以後，Sn_nPd_m/Al_2O_3 と表記する）．

b) $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の調製

Al_2O_3 2.000 g に $PdCl_2$ 水溶液(0.11 mol L^{-1}, 7.38 mL)を Incipient wetness 法で担持し，373 K で一晩乾燥させた．523 K で 3 時間（昇温速度 10 K min^{-1}）焼成して得られた Pd/Al_2O_3 に $Cu(NO_3)_2$ 水溶液（0.16 mol L^{-1}，2.58 mL，関東化学）を Incipient wetness 法で含浸担持し，上記と同様に乾燥と焼成を行い $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を得た．Cu，Pd の担持量はそれぞれ 1.3 wt%，4.2wt%であり Cu/Pd モル比は 0.5 である（以後，$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ と記す）．

c) Sn/Al_2O_3 の調製

Al_2O_3 1.500 g に $SnCl_2$ 溶液(0.84 mol L^{-1}, 6.43 mL)を Incipient wetness 法で担持した．373 K で一晩乾燥させた後，523 K で 3 時間（昇温速度 10 K min^{-1}）焼成し 30 wt% Sn/Al_2O_3 を得た（以後，Sn/Al_2O_3 と表記する）．

d) Cu/Al_2O_3 の調製

Al_2O_3 1.500 g に $Cu(NO_3)_2$ 水溶液(0.79 mol L^{-1}, 5.76 mL)を Incipient wetness 法で担持した．373 K で一晩乾燥させた後，523 K で 3 時間（昇温速度 10 K min^{-1}）焼成し 16.1 wt% Cu/Al_2O_3 を得た（以後，Cu/Al_2O_3 と表記する）．なお，物質量換算の Cu/Al_2O_3 の Cu 担持量は(c)で調製した Sn/Al_2O_3 の Sn 担持量と同じである．

3-2-2 地下水中の成分分析

北海道札幌市某所で採取した地下水（以後，GW_S と表記する）を使用した．GW_S のアニオン，カチオン成分はイオンクロマトグラフ（TOSOH 株式会社，IC-2001）を用いて定性および定量した. 地下水中の全有機炭素量(TOC)は全有機炭素計（島津製作所, TOC-5000A, 田中俊一研究室所有）を用いて定量した．Table 3-1 に GW_S の成分をまとめた.

Table 3-1 Components contained in the groundwater obtained from a well in Sapporo, Japan.

Component	Concentration / mmol L^{-1}
NO_3^-	0.4
Cl^-	1.0
SO_4^{2-}	0.5
SiO_x^{n-}	0.3
Na^+	1.0
K^+	0.1
Mg^{2+}	1.0
Ca^{2+}	0.5
TOC[a]	1.2

[a] Total organic carbon (ppm).

3-2-3 水素ガスを還元剤とした水中硝酸イオン還元反応

Sn_nPd_m/Al_2O_3 の触媒に含まれる Sn と Pd を合計した物質量の 10 倍の $NaBH_4$ を，脱イオン水 30 mL と回転子を入れた 50 mL ビーカーに加え，30 分間撹拌し触媒を還元した．少量の脱イオン水を加えた 20 mL ビーカー内で，フィルター上の触媒をスパチュラで剥がした．この懸濁液を脱イオン水で 100 mL まで希釈し，フットボール型回転子を入れた 200 mL ナス型フラスコに移した．もう一度，同様の操作を行い脱イオン水 100 mL を加えた．さらに脱イオン水 15 mL をナス型フラスコに加えた．ここに 20 mmol L^{-1} NO_3^- 10 mL を加えた．最終的に得られた水溶液は 250 mL であり，NO_3^-濃度は 0.8 mmol L^{-1} である．得られた反応溶液に 30 分間 He ガス(30 mL min^{-1})をバブリングして脱気した後に，H_2 ガス(15 mL min^{-1})と CO_2 ガス(15 mL min^{-1})の混合ガスに切り替えて反応を開始した(Figure 3-1)．反応開始から 1

時間経過したところで，遠心分離によって懸濁液を固液分離し，液相の NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+ をイオンクロマトグラフで定量した．

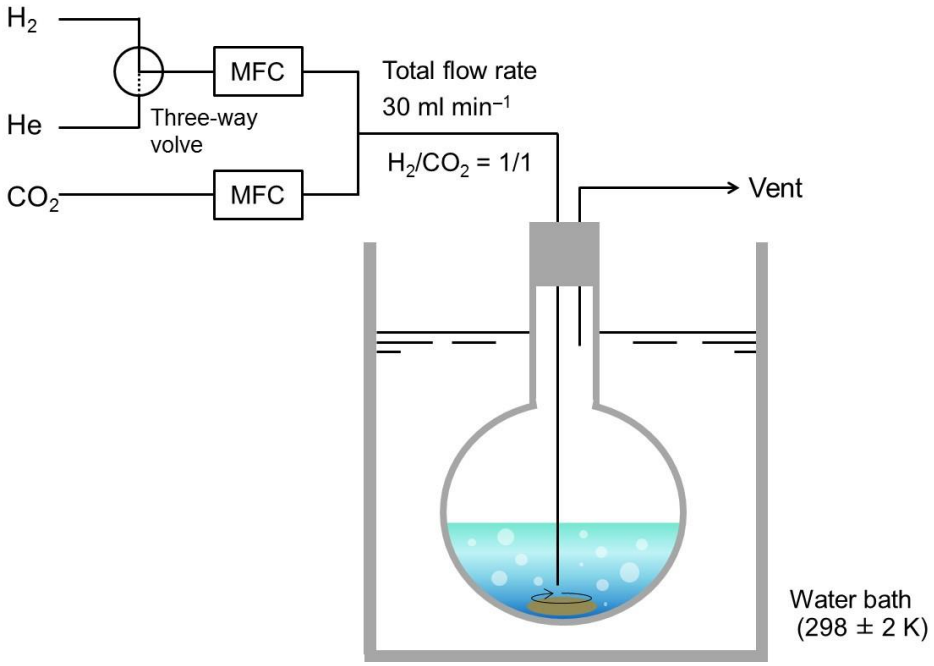


Figure 3-1 Schematic illustration of a catalytic reaction apparatus.

3-2-4 Sn/Al_2O_3 および Cu/Al_2O_3 への NO_3^-ならびに Cl^-，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}の吸着

Sn/Al_2O_3 または Cu/Al_2O_3 30 mg を $NaBH_4$ で還元した後，脱イオン水約 500 mL で洗浄した．KNO_3 水溶液，KCl 水溶液，K_2SO_4 水溶液，K_2SiO_3 水溶液(0.2～3.2 mmol L^{-1})をそれぞれ 10 mL 加えたビーカーを用意し，その中でフィルター上の触媒をスパチュラで剥がし，回転子を入れたネジ口試験管(ϕ = 16.5 mm)に移した．あらかじめ 303 K に加温しておいたアルミブロック式スターラーにネジ口試験管をセットし，吸着を開始した．24 時間後，シリンジフィルター(0.45 μm)を用いて固液分離し，イオンクロマトグラフを用いて，NO_3^-，Cl^-，SO_4^{2-}を定量し，SiO_3^{2-}はモリブデンイエロー法で定量した．

得られた吸着等温線は，Langmuir 型の平衡吸着式(Eq. 3-1)で解析した．

$$Q_e = \frac{X_m K_e C_e}{1 + K_e C_e} \qquad \text{(Eq. 3-1)}$$

Q_e：平衡吸着量 (mmol g^{-1})

C_e：平衡濃度 (mmol L^{-1})

X_m：最大吸着量 (mmol g^{-1})

K_e：吸着平衡定数 (L $mmol^{-1}$)

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{X_m} C_e + \frac{1}{X_m K_e} \qquad \text{(Eq. 3-2)}$$

実験で得られた平衡濃度(C_e)と平衡吸着量(Q_e)を使い，C_e/Q_e vs C_e を図示し，これを Eq. 3-1 から導いた Eq. 3-2 に当てはめて最小二乗法により直線近似し，その傾きと切片から最大吸着量(X_m)と吸着平衡定数(K_e)を算出した．

3-2-5 分析条件

a) 液相成分の分析

反応溶液中の NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+の定量は 2-2-3 節と同様に行った．

b) モリブデンイエロー法による単量体のケイ酸イオンの定量 [21, 22]

単量体ケイ酸イオン(SiO_x^{n-})を，モリブデンイエロー法で定量した．以下にモリブデンイエロー法の原理を示す．

モリブデンイエロー法では，SiO_x^{n-}を含む溶液に Mo^{6+}イオンを加えて，単量体の SiO_4^{4-}イオンと Mo^{6+}を反応させてヘテロポリアニオン($[SiMo_{12}O_{40}]^{4-}$)を生成させて(Eq. 3-3)，その生成量を 440 nm の吸光度から定量する．

$$SiO_4^{4-} + 12MoO_4^{2-} + 24H^+ \rightarrow [SiMo_{12}O_{40}]^{4-} + 12H_2O \qquad \text{(Eq. 3-3)}$$

実際の操作は以下のように行った．指示薬である 10% (w/v)モリブデン酸アンモニウム水溶液は，七モリブデン酸アンモニウム四水和物（和光純薬）10 g を脱イオン水で 100 mL に

希釈して調製した．$Si_nO_m^{x-}$を含む溶液 5 mL に上記で調製した 10% (w/v)モリブデン酸アンモニウム水溶液 1 mL と 6 mol L^{-1} HCl 1 mL を加え，よく撹拌し 293 K にて 5 分間放置した．その後，440 nm における溶液の吸光度を紫外可視分光光度計（日本分光株式会社，JASCO V-670）を用いて測定した．

3-2-6 キャラクタリゼーション

粉末 X 線回折は，Rigaku Mini Flex（理学電機株式会社，Cu Kα 線，グラファイトモノクロメーター）を用いた．試料を乳鉢でよくすり潰した後，スライドガラスを用いて平らになるよう XRD 用試料板に詰め，測定を行った．測定条件は，X 線(λ = 0.154 nm, 30 kV, 15 mA), 2θ = 10-60 degree，計数時間 1.0 sec.，ステップ幅 0.020 degree，積算 1 回である．

結晶子径 D (nm)は最強回折線の半値幅から，Scherrer の式(Eq. 3-4)を用いて算出した．

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta} \qquad (\mathrm{Eq.}\ 3-4)$$

D：結晶子径(nm)，K：定数(0.9)，λ：X 線の波長(λ = 0.154 nm)，β：半値幅(Radian),
θ：回折線(Radian

3-2-7 硝酸イオン転化率，亜硝酸イオン選択率，アンモニウムイオン選択率および触媒活性の算出方法

NO_3^-転化率，選択率は 2-2-4 節と同様に行った．

触媒活性は NO_3^-転化率 20–40%における NO_3^-分解量を反応時間(t)と反応器に仕込んだ触媒量で割ることで算出した(Eq. 3-5).

$$\text{触媒活性}(\mathrm{mmol\ h^{-1}g^{-1}}) = (C_{NO_3^-,0} \times (NO_3^-\text{転化率@20–40\%/100})) / (t \times \text{触媒量}) \quad (\mathrm{Eq.}\ 3\text{-}5)$$

なお，$C_{NO_3^-,0}$ は NO_3^-初濃度である．

3-3 結果と考察

3-3-1 Sn_nPd_m/Al_2O_3 による水素ガスを還元剤とした水中硝酸イオン水素化分解における Sn/Pd 組成比の影響

Figure 3-2 に Sn_nPd_m/Al_2O_3 上での H_2 ガスを還元剤とした NO_3^-水素化分解の触媒活性，ガス選択率および NO_2^-選択率，NH_4^+選択率の Sn/Pd 比依存性を示した．Sn_nPd_m/Al_2O_3 の触媒特性は，Sn/Pd 組成比によって大きく変化した．Pd/Al_2O_3(Sn/Pd = 0)上では，NO_3^-水素化分解はほとんど進行しなかった．Sn/Pd = 0.1 と少量であっても Sn を触媒に添加すると，活性が劇的に向上した．Sn/Pd 組成比が 0.1 のときに，最大活性が得られた．それ以上に Sn を添加すると活性は低下し，Sn/Pd ≥ 3 で一定となった．Sn/Pd = ∞，すなわち Sn/Al_2O_3 上では反応は進行しなかった．

NH_4^+選択率は触媒活性とは逆の傾向を示し，Sn/Pd = 0.5 のときに最も低くなり，この時の NH_4^+選択率は 1%であった．NO_2^-は Sn/Pd ≥ 2 で生成したが，その量は極めて僅かであった．また，ガス（N_2 または N_2O）への選択率は，Sn/Pd = 0.5 で最大となり，それ以上の Sn の添加は逆にガス選択率を低下させた．

以上の結果から，Sn/Pd = 0.5 の $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ が H_2 ガスを還元剤とした NO_3^-水素化分解に最も優れた触媒特性を示す触媒であると結論した．

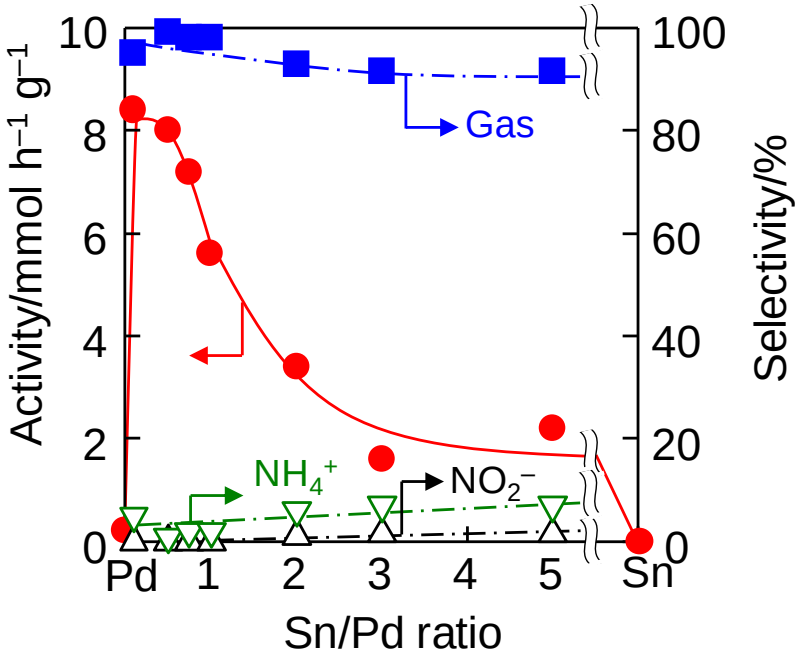


Figure 3-2 Dependences of Sn/Pd ration on (●) catalytic activity and selectivities for (■) gaseous nitrogen compounds, (▽) NH_4^+, and (△) NO_2^- over Sn_nPd_m/Al_2O_3 for the catalytic hydrogenation of NO_3^- with H_2 gas in water. Reaction conditions: catalyst weight, Sn_nPd_m/Al_2O_3, 10 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 0.8 mmol L^{-1}; reaction volume, 250 mL; gas composition, H_2/CO_2 = 1/1; and gas flow rate, 30 mL min^{-1}.

Sn/Pd 組成比によって活性，選択性が変化する要因として，SnPd 構造の変化が考えられる．そこで粉末 X 線回折パターンを測定し，組成比の異なる SnPd 構造を調べた．Figure 3-3 に Sn/Pd 組成比の異なる Sn_nPd_m/Al_2O_3 の粉末 XRD パターンを示した．fcc 構造の Pd 粒子のの回折線（2θ＝40°付近）が Al_2O_3 の回折線（データ示さず）と重なるため，Figure 3-3 には Sn_nPd_m/Al_2O_3 の XRD パターンから Al_2O_3 の XRD パターンを差し引いたものを示した．Pd/Al_2O_3 の XRD パターンには fcc-Pd に帰属される回折線が 2θ＝40° (111)と 46° (200)付近に明確に観察され，(111)面の回折線は Sn/Pd = (b) 0.5，(c) 2 にも見られた．また，Sn/Pd 比の増加に伴う回折線のシフトはみられなかったことから，Sn を添加しても Pd との固溶体は形成されず，fcc-Pd と Sn は別々にもしくは，Core-shell 状に存在していることが示唆された．Scherrer の式より見積もった Pd 粒子径は，Pd/Al_2O_3 で 12 nm であり，Sn/Pd 組成比の増大に伴って小さくなり，Sn/Pd = 2 では 9 nm であった．これは Pd の担持量が Sn/Pd 比が大きくなるとともに少なくなるためである．

一方，Sn 粒子に帰属される回折線は Sn/Pd = (d) 5 および(e)Sn/Al_2O_3 のみにみられた．このことから，Sn は XRD で検出されない程の小さな結晶子である，もしくはアモルファスであると考えられる．

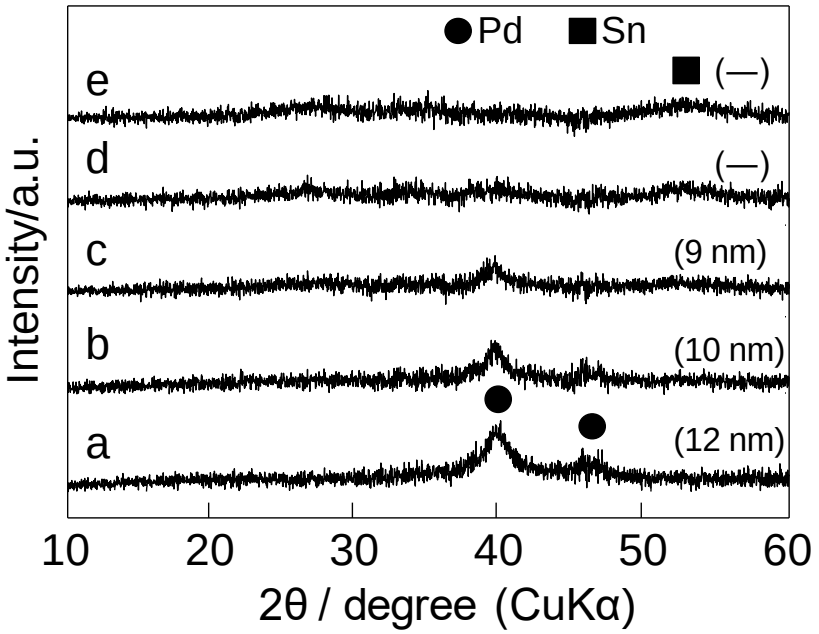


Figure 3-3 Differential XRD patterns of Sn_nPd_m/Al_2O_3, which were calculated by subtracting the XRD patterns of Al_2O_3 from that of 6.5 wt% Sn_nPd_m/Al_2O_3. (a) n/m=0 (Pd), (b) n/m=0.5, (c) n/m=2, (d) n/m=5, and (e) n/m=∞ (Sn).

粉末 XRD パターンより推測した Sn/Pd 粒子の構造 (Figure 3-4)を基に，組成比が活性に与える影響を以下のように考察した．Figure 3-2 に示したように，Sn 添加量が少ないときに高活性かつ高いガス選択率を示し，逆に Sn 添加量が多いと活性は低下しかつ低いガス選択率しか示さなくなった．CuPd 粒子上での NO_3^-還元反応との類似性より [15]，NO_3^-の吸着活性化は Sn-Pd 界面で起こり，NO_3^-は Sn と量論的に反応して NO_3^-は NO_2^-へと還元され，このとき Sn は酸化される($NO_3^- + Sn^0 \rightarrow SnO + NO_2^-$)．酸化された Sn は近接する Pd サイトで活性化された H 原子によって Sn へと還元される($SnO + Pd\text{-}2H \rightarrow Sn^0 + Pd^0 + H_2O$)．そのため，触媒の活性は Sn-Pd 界面の量と Sn に近接した Pd サイトの量のバランスによって決まる．Sn/Pd 比が低い触媒では，H_2 を活性化する Pd サイトが Sn-Pd 界面と比べて豊富に存在するので，酸化された Sn は即座に還元される．一方，Sn/Pd 比が高い触媒上では Sn-Pd 界面は多量に存在しているものの，H_2 を活性化する Pd サイトが少ないため，H 原子の供給が

SnO の還元に追い付かず，そのため低い活性しか示さなかったと考えた．

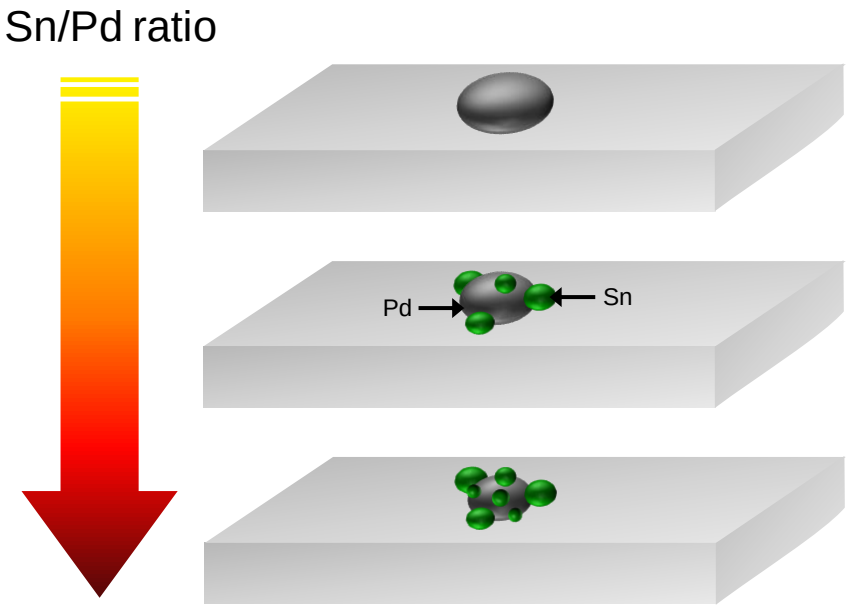
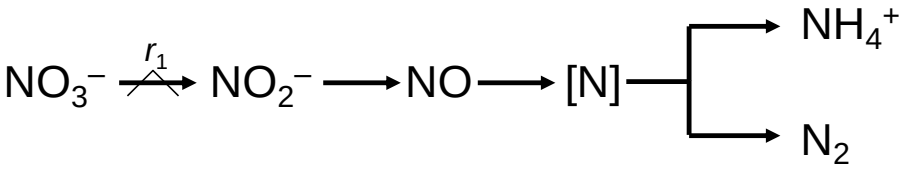


Figure 3-4 A schematic illustration of Sn-Pd structure with difference Sn/Pd ration over $SnPd/Al_2O_3$.

NH_4^+および N_2 への選択性は，触媒上に生成した吸着窒素([N])および吸着水素([H])のバランスで決まる [15]．NH_4^+は触媒上の[N]と[H]が反応して生成するので，[N]密度が低いとき（または[H]密度が高いとき）に生成しやすい．一方，N_2 は[N]同士の二分子反応によって生成するので，[N]密度が高いとき（または[H]密度が低いとき）に生成しやすい [15]．

Sn/Pd 比が選択性に与える影響を次の 2 点から考察した．1 つ目は，速度論的効果である．NO_3^-水素化分解の律速段階は，NO_3^-から NO_2^-が生成する反応であり(Scheme 3-1)，触媒上に存在する中間体の量は NO_3^- → NO_2^-の速度(r_1)の増加に伴い増加する．そのため，触媒上の[N]密度は，速度 r_1 に依存する．r_1 が遅い場合は触媒上の[N]密度が低くなり，その結果 NH_4^+ が生成する．逆に r_1 が速い場合は，触媒上の[N]密度が高くなり，N_2 が生成する．



Scheme 3-1 Reaction pathway for the catalytic hydrogenation of NO_3^- with H_2.

実際，触媒活性の高い触媒は（Sn/Pd 比 ≤ 1），低い NH_4^+選択率（高いガス選択率）を示した．2 つ目は，Pd 粒子の粒子径の影響である．序論で述べたように，NO_3^-から NO_2^-が生成する反応はバイメタリック上で進行し，NO_2^-以降の水素化反応は貴金属上で進行する．Yoshinaga らは，Pd/活性炭触媒を用いて，Pd 担持量が NO_2^-水素化反応の生成物に与える影響を調べ，Pd 担持量（Pd 粒子径）の減少に伴い NH_4^+選択率が増加することを報告している[10]．この結果から彼らは，水素化能が高い Pd 粒子上の配位不飽和サイトであるエッジやコーナーで，NH_4^+が生成し，水素化能が低いテラスで N_2 が生成することを指摘している[10]．本章で調製した Sn_nPd_m/Al_2O_3 の Pd 担持量は Sn/Pd 比によって異なるが，Sn/Pd 比の増加に伴い Pd 粒子の粒子径は小さくなった．また，NH_4^+選択率は Sn/Pd 比の増加に伴い増加した．このことは，Yoshinaga らの提案と矛盾しない．以上のことから，選択率に与える Sn/Pd 比の影響は，NO_3^-水素化分解の反応速度および Pd 粒子径が Sn/Pd 比で異なるためだと結論した．しかし，Sn/Pd 比 ＝0.5 のときに最高活性，低 NH_4^+選択率を示した理由は明確にはわかっておらず，さらなる検討が必要である．

3-3-2 $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ および $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒特性に与える水中共存アニオンの影響

3-1 で述べたように，担持 CuPd 触媒は高い活性と優れた N_2 選択性を示す触媒として精力的に研究されてきたが，実地下水中では反応溶液中に存在する Cl^-によって活性，N_2 選択性が低下することが Wang らによって報告されている[14]．しかし，Cl^-以外のアニオン成分(SO_4^{2-}, SiO_3^{2-})の影響は詳細に調べられていない．一方，SnPd 触媒に対するアニオン成分の影響も CuPd 触媒と同様，調べられていない．そこで，3-3-1 において Sn/Pd 組成比を最適化した $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒性能に対する Cl^-および SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}の影響を調べ，$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ と比較した．

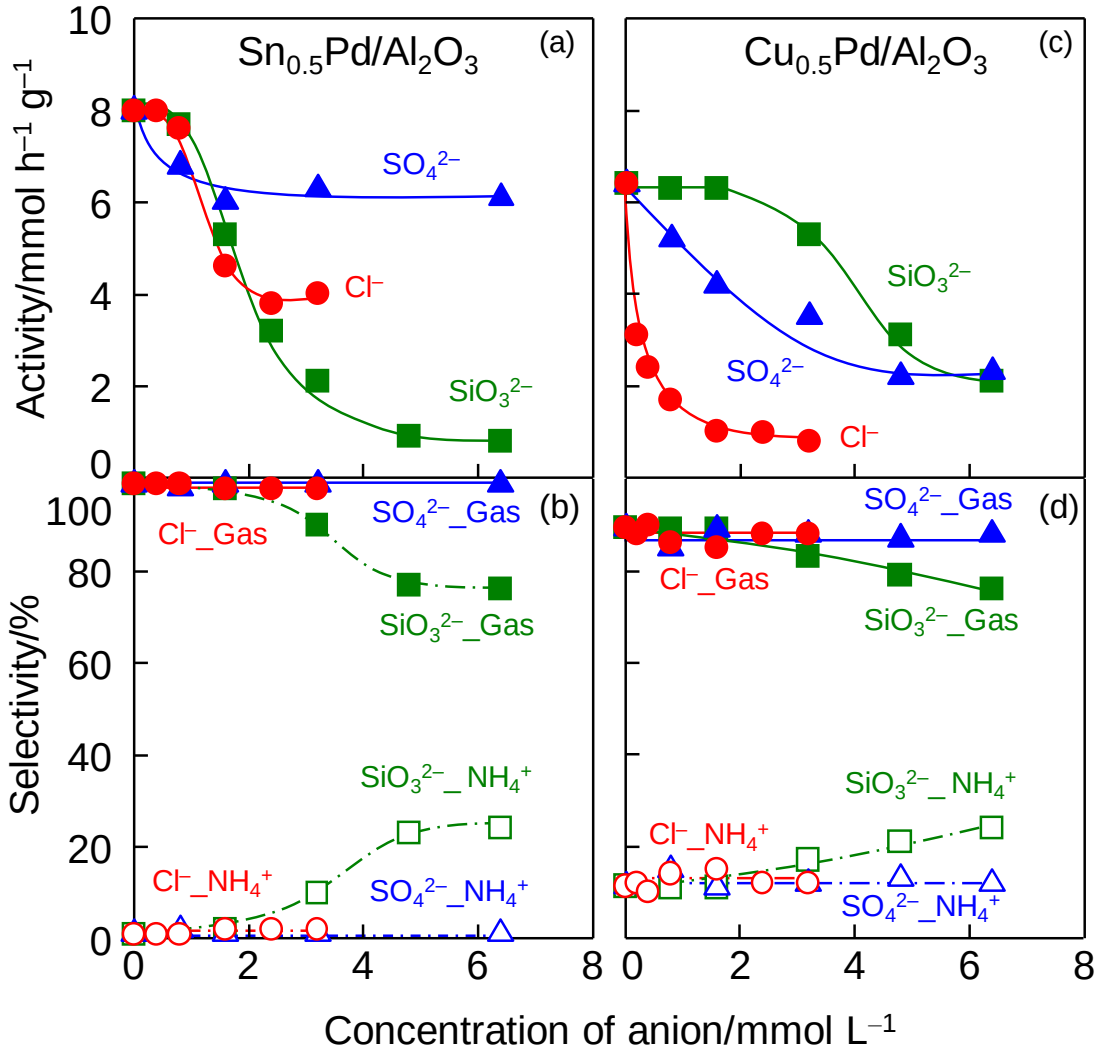


Figure 3-4 Influence of the concentration of Cl^-, SO_4^{2-}, and SiO_3^{2-} on the catalytic performance over $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ and $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ for catalytic hydrogenation of NO_3^- with H_2 gas in water. (a) and (c) catalytic activity of $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ and $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ respectively, (b) and (d) selectivities to gas (close symbol) and NH_4^+ (open symbol) of $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ and $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ respectively. Reaction conditions: catalyst weight, 10-50 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 0.8 mmol L^{-1}; reaction volume, 250 mL; gas composition, H_2/CO_2 = 1/1; and gas flow rate, 30 mL min^{-1}.

Figure 3-4 には H_2 ガスを還元剤とした NO_3^-水素化分解における $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$（左図）および $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$（右図）の触媒活性と選択率に与える Cl^-および SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}の影響を示した．$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒活性は，いずれのアニオン(Cl^-, SO_4^{2-}, SiO_3^{2-})の添加においても低下し，その低下挙動はアニオンによって異なっていた．SO_4^{2-}では，1.6 mmol L^{-1} 以上で一定

となった(8.0 →6.0 mmol h^{-1} g^{-1})．Cl^-およびSiO_3^{2-}の活性低下挙動は，SO_4^{2-}とは異なった．Cl^-およびSiO_3^{2-}は 0.8 mmol L^{-1}以下の添加では活性低下はみられなかったが，1.6 mmol L^{-1}以上添加すると明確な活性低下がみられた．Cl^-の場合，1.6 mmol L^{-1}の添加で，活性は 4.6 mmol h^{-1} g^{-1}にまで低下し，さらにCl^-を添加しても，活性は低下しなかった．SiO_3^{2-}の添加によって活性は最も大きく低下し，6.4 mmol L^{-1}のSiO_3^{2-}を添加した時の活性は，無添加の 1/10 倍程度しかなかった(0.8 mmol h^{-1} g^{-1}).

$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$に対するアニオンの影響も，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$と同様に，いずれのアニオンの添加においても活性は低下した．また，$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$においても，活性の低下挙動はアニオンによって異なっていた．Cl^-およびSO_4^{2-}は少量の添加でも活性は低下し，その影響はCl^-の方がSO_4^{2-}よりも著しかった．$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$でもみられたようにSiO_3^{2-}は，2.4 mmol L^{-1}の添加までは活性は低下せず，それ以上添加すると活性が低下した．

アニオン添加による活性低下の程度を，アニオン無添加の活性との相対値で評価すると，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$は，Cl^-，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}に対してそれぞれ 0.8 倍，0.5 倍，0.1 倍であった．一方，$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$では，Cl^-，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}のそれぞれに対してアニオン無添加の活性の 0.1 倍，0.4 倍，0.3 倍であった．両触媒で比較すると，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$の方が$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$よりも比較的高いアニオン耐性を示した．

NH_4^+選択率は$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$，$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$のいずれにおいてもSiO_3^{2-}を添加した場合にのみ上昇した．低SiO_3^{2-}濃度領域(< 1.6 mmol L^{-1})ではNH_4^+選択率は上昇せず，高SiO_3^{2-}濃度領域(> 2.4 mmol L^{-1})においてのみNH_4^+選択率の上昇がみられた．また，いずれのアニオンを添加してもNO_2^-は全く生成しなかった．Wang らは反応溶液にCl^-を添加するとNH_4^+選択率が上昇することを報告しているが，本反応条件においては，$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$のNH_4^+選択率はCl^-に影響されなかった．詳細は不明だが，反応条件（反応方式やNO_3^-濃度，H_2分圧），もしくは触媒担体の違いによるものと推測される．

NH_4^+選択率に与えるSiO_3^{2-}の影響を次のように考えた．前述したように，NO_3^- → NO_2^-の水素化反応は，バイメタリックサイトで進行し，NO_2^-以降の水素化反応は Pd サイトで進行する．そのため，SiO_3^{2-}の添加によりNH_4^+選択率が上昇したのは，選択率を左右する Pd サイトが，SiO_3^{2-}の影響を受けていることが推測される．Pd サイトへの影響を調べるため，NO_2^-を反応基質とし，選択率に与えるSiO_3^{2-}の影響を調べた．$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$および

$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を用いた NO_2^-水素化反応における触媒活性と選択率に与える SiO_3^{2-}の影響を Figure 3-5 に示した．

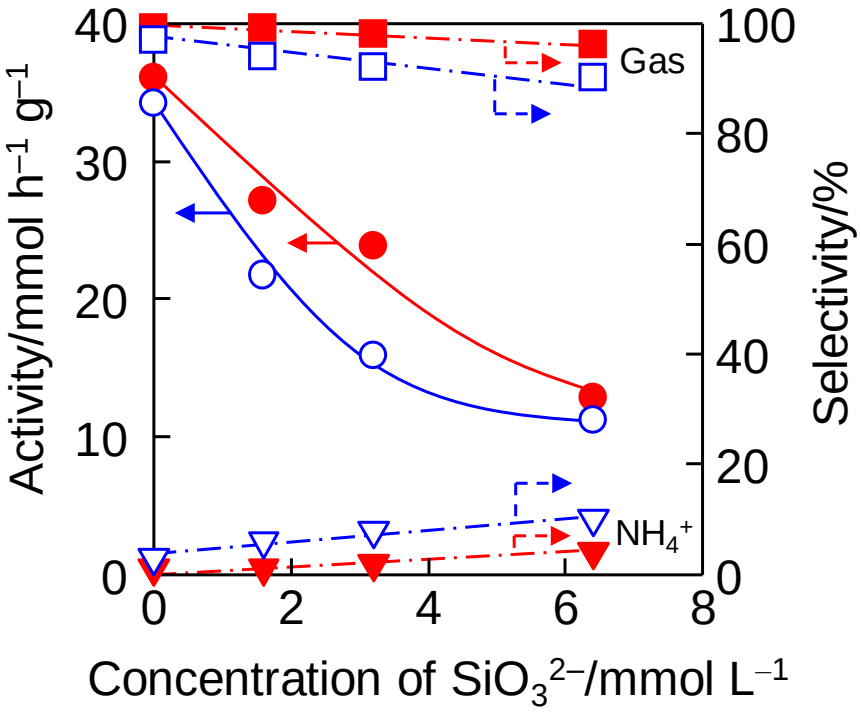


Figure 3-5 Influence of the concentration of SiO_3^{2-} on the catalytic activity (●, ○) and selectivities for (■, □) gaseous nitrogen compounds, and (▼, ▽) NH_4^+ over $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ (closed symbol) and $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ (open symbol) for catalytic hydrogenation of NO_2^- with H_2 gas in water. Reaction conditions: catalyst weight, 10 mg; reactant NO_2^- (from KNO_2), 0.8 mmol L^{-1}; reaction volume, 250 mL; gas composition, H_2/CO_2 = 1/1; and gas flow rate, 30 mL min^{-1}.

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ および $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の両方において SiO_3^{2-}添加量の増加に伴い触媒活性は低下したが，両触媒の触媒活性の低下挙動は異なった．Sn と Cu は NO_2^-水素化反応に関与しないにも関わらず，両触媒の触媒特性が異なっていたのは，Pd の構造および電子状態が両触媒で異なるためだと考えられる [19]．$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ および $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の両方において SiO_3^{2-}の添加によって NH_4^+選択率が上昇した．この結果から，SiO_3^{2-}が Pd サイトに影響を与えていることが明らかとなった．SiO_3^{2-}を添加した時の NO_2^-水素化分解と NO_3^-水素化分解の NH_4^+選択率が上昇する程度を比較すると，同じ添加量では NO_3^-水素化分解の方が NH_4^+選択率の上昇が大きかった(Figure 3-4 (b), (d))．現状では明らかではないが，反応中間体の量が NO_3^-水素化反応，NO_2^-水素化反応の両反応で異なるためだと推測される．

以上，NO_3^-水素化分解でみられた SiO_3^{2-}添加による NH_4^+選択率の上昇は，SiO_3^{2-}が Pd サイトに影響を与えたためと結論した．

3-3-3 Sn/Al_2O_3 および Cu/Al_2O_3 へのアニオン吸着特性と触媒特性に与える影響の関連性

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ と $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 比べると $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の方が比較的高いアニオン耐性を発揮した．前述したように，NO_3^-の還元による NO_2^-生成のステップが反応の律速段階であることから，共存アニオンは NO_3^-を吸着活性化する碑金属サイト（Sn および Cu）に影響を及ぼしていると推測される．$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ および $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒活性が低下した原因を明らかにするため，両触媒に対する NO_3^-および Cl^-，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}の吸着特性を調べた．なお，いずれのアニオンも Al_2O_3 担体に吸着するため（データ示さず），NO_3^-水素化分解に用いた触媒に含まれる Sn および Cu の量（それぞれ 1.3，2.3 wt%）では，担体への吸着量が Sn および Cu への吸着量よりも圧倒的に多く，担持金属種(Sn, Cu)の吸着特性を議論するのは困難であった．そこで，両触媒の Sn および Cu の担持量をそれぞれ 30.0，16.1 wt%へと増やし，両触媒の吸着特性を調べた．なお，担持された Sn と Cu の物質換算の担持量は同じである．

Figure 3-6 には Sn/Al_2O_3 (a)および Cu/Al_2O_3 (b)への NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, SiO_3^{2-}の吸着等温線，ならびに Langmuir 型の平衡吸着式(Eq. 3-1)を用いて再現した吸着等温線（実線）を図中に示した．また，Table 3-2 には Langmuir 型の平衡吸着式より算出した，最大吸着量(X_m)および吸着平衡定数(K_e)，相関係数(R^2)を示した．

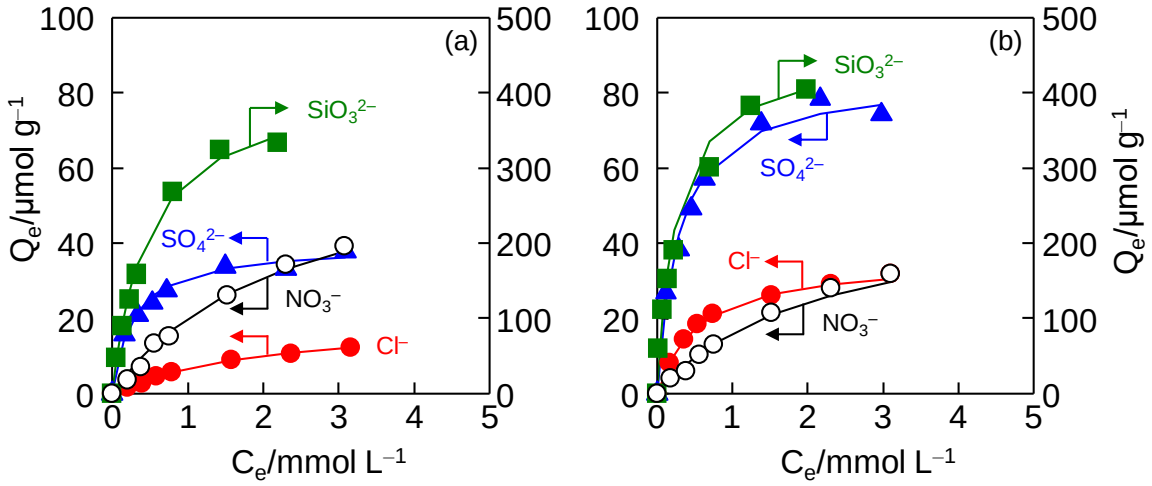


Figure 3-6 Adsorption isotherms of (○) NO_3^-, (●) Cl^-, (▲) SO_4^{2-}, and (■) SiO_3^{2-}on (a) Sn/Al_2O_3 and (b) Cu/Al_2O_3. Solid lines were the isomers calculated by Langmuir parameters tabulated in Table 3-2. Adsorption conditions: weight of adsorbent, 30 mg; temperature, 303 K; volume of solution, 10 mL; and adsorption time, 24 h.

Table 3-2 Langmuir parameters for NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, and SiO_3^{2-} adsorption on Sn/Al_2O_3 and Cu/Al_2O_3 Adsorption conditions: weight of adsorbent, 30 mg, temperature, 303 K; volume of solution, 10 mL;

Anion	Sn/Al_2O_3[a]			Cu/Al_2O_3[b]		
	X_m/μmol g^{-1}	K_e/mL μmol^{-1}	R^2	X_m/μmol g^{-1}	K_e/mL μmol^{-1}	R^2
NO_3^-	65.8	0.4	0.994	49.5	0.5	0.990
Cl^-	19.8	0.5	0.994	36.0	1.8	0.999
SO_4^{2-}	39.5	3.6	0.991	84.0	3.5	0.995
SiO_3^{2-}	416.7	2.1	0.996	454.5	4.0	0.992

and adsorption time, 24 h.

[a] 30.0 wt% Sn/Al_2O_3.

[b] 16.1 wt% Cu/Al_2O_3.

実験で得られた吸着等温線と，Langmuir 型の平衡吸着式を用いて再現した吸着等温線はいずれもよく一致していたことから，Sn/Al_2O_3 および Cu/Al_2O_3 の吸着サイトは一様であり，吸着基質である NO_3^- および Cl^-，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}は単層で吸着している．また，吸着基質同士の相互作用はほとんどないと言える．各アニオンは単層で吸着しているため，最大吸着量($\mathbf{X_m_A_n^{x-}}$)は吸着基質の吸着サイトの数を示している．吸着平衡定数($\mathbf{K_e_A_n^{x-}}$)は，吸着速度

($k_{Ads.}$)と脱着速度($k_{Des.}$)の速度定数の比として定義されるため，$\mathbf{K_e_A_n^{x-}}$は吸着剤と吸着基質の親和性の大きさを示している．

SiO_3^{2-}は，他のアニオンと比較して圧倒的に大きい最大吸着量($\mathbf{X_m_SiO_3^{2-}}$)を示した．これは，SiO_3^{2-}が担体の Al_2O_3 の表面水酸基(–OH)と反応してシラノール基を形成しているためと推測される(Al–O–Si–OH)．実際，Al_2O_3 の表面水酸基密度(2.6 OH nm^{-2})[20]から算出した単位重量当たりの表面水酸基量(432 μmol g^{-1})と $\mathbf{X_m_SiO_3^{2-}}$はよく一致していたことから，Al_2O_3 の表面水酸基が SiO_3^{2-}と 1:1 の化学量論で吸着（反応）していることが示唆された．

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒活性に与える各アニオンの影響をそれぞれ以下のように考察した．SO_4^{2-}は，低濃度であっても活性を低下させていた．NO_3^-と SO_4^{2-}の親和力($\mathbf{K_e_A_n^{x-}}$)を比較すると，$\mathbf{K_e_SO_4^{2-}}$は $\mathbf{K_e_NO_3^-}$の 9 倍大きい値を示したことから，SO_4^{2-}は NO_3^-よりも Sn 上に強く吸着し，たとえ低濃度の SO_4^{2-}であっても NO_3^-と競争吸着し，活性を低下させたと考えた．続いて，Cl^-が触媒活性に与える影響を次のように考察した．Cl^-は低濃度領域では活性低下はみられず，高濃度領域でのみ活性を低下させたことから，低濃度領域では Cl^-は NO_3^-を吸着活性化するサイト以外の場所に吸着していると考えた．NO_3^-と Cl^-の親和力は同程度であったが，吸着等温線の低平衡濃度(Ce < 1)での立ち上がりは，NO_3^-の方が鋭かったことから，Cl^-よりも NO_3^-が優先的に Sn 上へ吸着していると考えられる．高濃度領域における活性低下は，NO_3^-を吸着活性化するサイトに対して Cl^-と NO_3^-の競争吸着が起こったためだと考えられる．最後に，SiO_3^{2-}の影響を説明する．SiO_3^{2-}は低濃度領域では活性低下はみられず，高濃度領域でのみ活性が低下した．SiO_3^{2-}は低平衡濃度(C_e < 1)での立ち上がりが非常に鋭く，かつ Al_2O_3 の表面水酸基量と SiO_3^{2-}吸着量に良い一致がみられたことから，低濃度領域において，SiO_3^{2-}は主に担体の Al_2O_3 上に吸着すると言える．そのため，低濃度領域では Sn への吸着はほとんど起こらず，NO_3^-水素化分解を妨害しない．しかし，高濃度領域では Al_2O_3 だけでなく Sn への吸着も起こるため，NO_3^-との競争吸着が起こり，活性が低下したと考えた．

一方，$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ に対する各アニオンの影響は，それぞれ以下のように考察した．SO_4^{2-}は低濃度であっても活性を低下させ，また NO_3^-と SO_4^{2-}の親和力($\mathbf{K_e_A_n^{x-}}$)を比較すると，$\mathbf{K_e_SO_4^{2-}}$は $\mathbf{K_e_NO_3^-}$の 7 倍大きい値を示したことから，SO_4^{2-}は NO_3^-よりも Cu 上に強く吸着すると考えられる．そのため，たとえ低濃度の SO_4^{2-}であっても NO_3^-との競争吸着によっ

て活性を低下させたと考えた. 続いて, Cl^-が触媒活性に与える影響を次のように考察した. Cl^-も SO_4^{2-}と同様, $\mathbf{K_e_Cl^-}$の方が $\mathbf{K_e_NO_3^-}$の 3 倍大きい値を示したことから, NO_3^-よりも Cu 上に強く吸着していることが予想される. しかし, $\mathbf{K_e_Cl^-}$は $\mathbf{K_e_SO_4^{2-}}$よりも小さいにも関わらず, Cl^-の方が活性をより大きく低下させた. Cl^-が Cu に吸着することによって NO_3^-の吸着阻害以外に, $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒特性を変化（例えば電子状態）させたと推測した. SiO_3^{2-}は, 低濃度領域では活性は低下せず, 高濃度領域でのみ活性が低下したことから, $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ と同様, 低濃度領域では担体の Al_2O_3 上に SiO_3^{2-}が優先的に吸着し, 高濃度領域では, Al_2O_3 だけでなく Cu への吸着も起こり, 触媒反応を阻害した考えた.

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の方が $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ よりも比較的高いアニオン耐性を発揮したのは, $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の方が NO_3^-との親和力が高いためだと推測される. しかし, Langmuir 型の平衡吸着式から算出した NO_3^-の親和力($\mathbf{K_e_NO_3^-}$)には Sn と Cu に違いはみられなかった. そこで, NO_3^-水素化分解における NO_3^-の反応次数を $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ と $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ それぞれ求め, 両触媒の NO_3^-との親和性の違いを考察した. 反応次数は, NO_3^-初期濃度に対する NO_3^-分解初速度の両対数プロットの傾きから求めた（初速度法）. Figure 3-7 に NO_3^-濃度と NO_3^-分解初速度の両対数プロットを示した. NO_3^-濃度に対する NO_3^-分解速度の傾きは $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の方が $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ よりも緩やかであり, $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ それぞれの NO_3^-の反応次数は 0.1, 0.4 であった. このことは, $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ よりも $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の方が NO_3^-との親和性が高いことを示している.

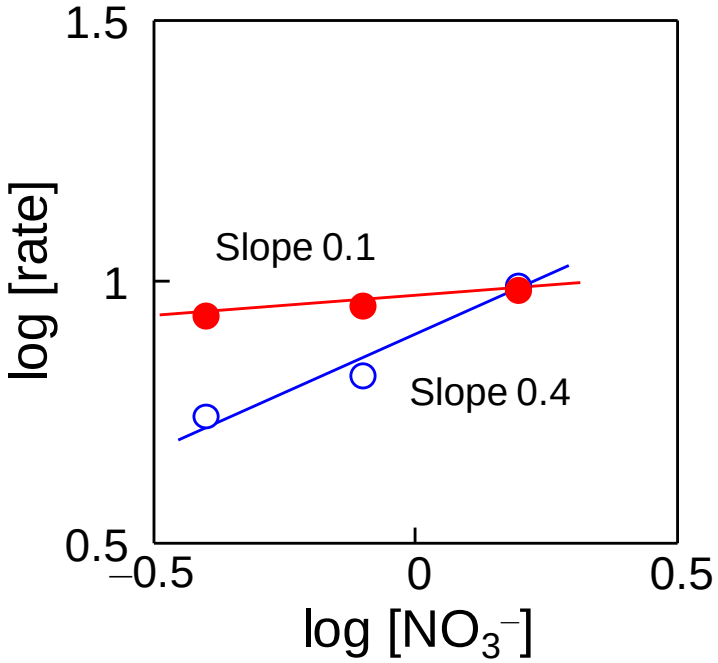


Figure 3-7 Dependencies of the reaction rates on concentrations of NO_3^- (●) over $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ and (○) $Cu_{05}Pd/Al_2O_3$ for the catalytic hydrogenation of NO_3^- with H_2 gas in water. Reaction conditions: catalyst weight, 10 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 0.4-1.6 mmol L^{-1}; reaction volume, 250 mL; gas composition, H_2/CO_2 = 1/1; and gas flow rate, 30 mL min^{-1}.

以上のことから，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ および $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒活性が，アニオン添加により低下したのは，NO_3^-を吸着活性化する碑金属サイトである Sn および Cu へ添加したアニオンの競争吸着が起こったためである．また，アニオンによって触媒活性の低下挙動が異なっていたのは，アニオンの吸着サイト数と親和力が異なるためであると結論した．さらに，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の方が $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ よりも比較的高いアニオン耐性を示したのは，Sn および Cu に対するアニオンの吸着サイトならびに親和力が異なり，Sn の方が，Cl^-と SO_4^{2-}の吸着サイト数が少なく，かつ NO_3^-との親和力が高いためだと結論した．

3-3-4 実地下水中の硝酸イオン水素化分解における $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ と $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒特性比較

比較的高いアニオン耐性を持つ $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ による実地下水中の NO_3^-水素化分解を試みた．Figure 3-8 (a)には実地下水中(GW_S)の NO_3^-水素化分解の NO_3^-転化率および NH_4^+，ガス選択率を示した．Figure 3-8 (a)には比較のため $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ のデータも載せてある．コントロール実験として KNO_3 aq.を用いた反応結果を Figure 3-8 (b)に示した．GW_S の NO_3^-はどちらの触媒においても反応時間の経過に伴い徐々に分解され，NO_3^-が完全に分解されるまで要した時間は，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ で 24 時間，$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ で 60 時間であった．また $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ は高転化率の領域，つまり．低 NO_3^-濃度(< 0.1 mmol L^{-1})において顕著な速度低下がみられた．この領域では，反応初期と比べて NO_3^-に対する Cl^-，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}の濃度が相対的に高くなるため，それらの影響が強く現れるようになり，反応速度が大きく低下したと考えられる．K^+以外のカチオンと NO_3^-以外のアニオンを含まない KNO_3 aq.での NO_3^-分解速度は，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の方が $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ よりも僅かに大きく，NO_3^-が完全に分解されるまでに要した時間は $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ で 2 時間，$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ で 3 時間であった．反応 30 分における NO_3^-転化率から，KNO_3 aq.に対して GW_S がどの程度活性低下したのかを評価すると，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ では 1/5 倍の活性低下がみられた．一方，$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ は 1/7 倍の活性低下であった．つまり $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の方が共存アニオンの影響を強く受けると言える．

GW_S の NH_4^+選択率は，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ において反応初期には 10%程であったが，NO_3^-が完全に分解されたときの NH_4^+選択率は 15%にまで上昇した．一方，$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ は反応時間によらず，25%とほぼ一定の値を示した．KNO_3 aq.での NH_4^+選択率は $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ は反応時間によらず 2%程度であり，$Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ は反応初期には約 3%であり，反応時間の経過に伴い 7%まで増加した．GW_S と KNO_3 aq.の NO_3^-水素化分解における両触媒の触媒特性を比較すると，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の方が $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ よりも地下水中の物質の影響を受けにくい，優れた触媒特性を示すことを見出した．

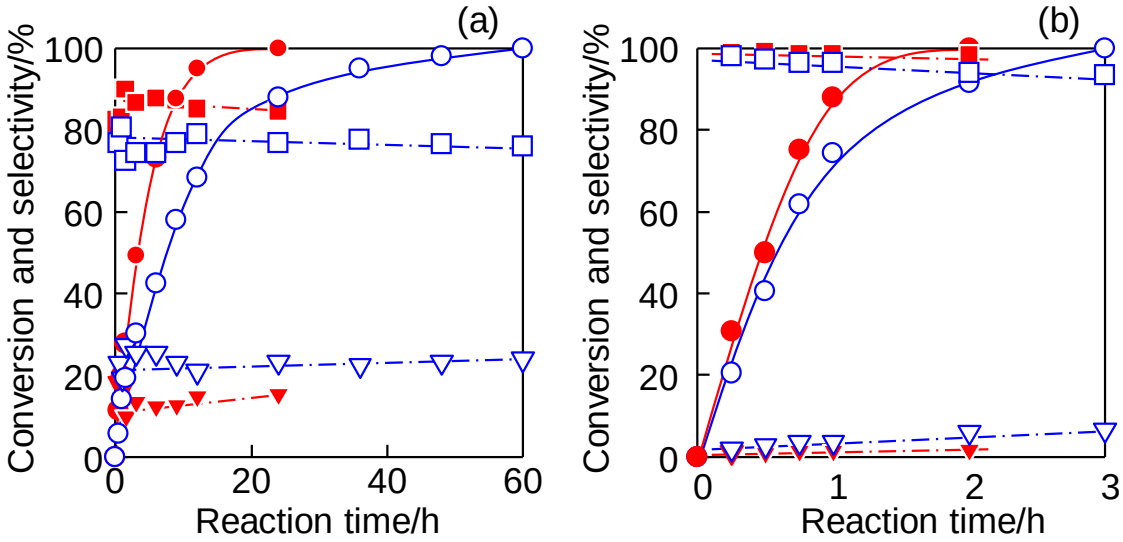


Figure 3-8 Time courses for (●, ○) conversion of NO_3^- and selectivities for (■, □) gaseous nitrogen compounds, and (▼, ▽) NH_4^+ over $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ (closed symbol) and $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ (open symbol) for catalytic hydrogenation of NO_3^- with H_2 gas in (a) actual groundwater and (b) aqueous KNO_3 solution. Reaction conditions: catalyst weight, 10 mg; reactant NO_3^-, 0.3 mmol L^{-1}, 250 mL, gas composition, H_2:CO_2 = 1/1; and gas flow rate, 30 mL min^{-1}.

3-4　結論

H_2 ガスを還元剤とした $SnPd/Al_2O_3$ 上での NO_3^-水素化分解において，Sn と Pd の組成比を系統的に変えた触媒を調製した．その触媒特性は，Sn/Pd 組成比が 0.5 のときに最高活性を示し, かつ高いガス選択率を示した. この最適化された $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ は, 従来の $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ よりも Cl^-を始め，他のアニオン成分においても比較的高い耐性を示した．$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の方が $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ よりも比較的高いアニオン耐性を示したのは，Sn および Cu に対するアニオンの吸着サイトならびに親和力が異なり，Sn の方が，Cl^-と SO_4^{2-}の吸着サイト数が少なく，かつ NO_3^-との親和力が高いためだと結論した．さらに実地下水中の NO_3^-水素化分解においても $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の方が $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ よりも地下水中の成分による触媒性能の低下が低く抑えられた.

3-5 参考文献

1) K.-D. Vorlop, T. Tache, *Chem. Ing. Tech.* 1989, **61**, 836–837.

2) F. Deganello, L. F. Liotta, A. Macaluso, A. M. Venezia, G. Deganello, *Appl. Catal. B: Environ.* 2000, **24**, 265–273.

3) F. Epron, F. Gauthard, J. Barbier, C. Pinéda, *J. Catal*. 2001, **198**. 309–318.

4) I. Mikami, Y. Sakamoto, Y. Yusuke, T. Okuhara, *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, **44**, 79–86.

5) A. Garron, F. Epron, *Water Research.* 2005, **39**, 3073–3081.

6) J. Sá, S. Gross, H. Vinek, *Appl. Catal. A: General.* 2005, **294**, 226–234.

7) Y. Sakamoto, M. Kanno, T. Okuhara, Y. Kamiya, *Catal. Lett*. 2008, 392–395.

8) F. Zhang, S. Miao, Y. Yang, X. Zhang, J. Chen, N. Guan, *J. Phys. Chem. C*. 2008, **112**, 7665–7671.

9) K. Wada, T. Hirata, S. Hosokawa, S. Iwamoto, M. Inoue, *Catal. Today.* 2012, **185**, 81–87.

10) Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara, *J. Catal*. 2002, **207**. 37–45.

11) K. Nakamura, Y. Yoshida, I. Mikami, T. Okuhara, *Chem. Lett.* 2005, **34**, 678–679.

12) A. E. Palomares, J. G. Prato, F. Márquez, A. Corma, *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, **41**, 3–13.

13) N. Barrabés, J. Just, A. Dafinov, F. Medina, J.L.G. Fierro, J. E. Sueiras, P. Salagre, Y. Cesteros, *Appl. Catal. B: Environ.* 2006, **62**, 77–85.

14) Y. Wang, Y. Sakamoto, Y. Kamiya, *Appl. Catal. A: General.* 2009, **361**, 123–129.

15) U. Prüsse, K.-D. Vorlop, *J. Mol. Catal. A: Chemical. 2001, **173**, 313–328.*

16) J. Sá, N. Barrabé, E. Kleymenov, C. Lin, K. Föttinger, O. V. Safonova, J. Szlachetko, J. A. Bokhoven, M. Nachtegaal, A. Urakawa, G. A. Crespof, G. Rupprechter, *Catal. Sci. Technol.* 2012, **2**, 794–799.

17) W. Gao, N. Guan, J. Chen, X. Guan, R. Jin, H. Zeng, Z. Liu, F. Zhang, *Appl. Catal. B: Environ.* 2003, **46**, 341–351.

18) Y. Wang, J. Qu, H. Liu, *Appl. Catal. A: General.* 2007, **272**, 31–37.

19) C. Franch, E. R.-Castellón, Á. R.-Carmona, A. E. Palomares, *Appl. Catal. A: General.* 2012, **425-426**, 145–152.

20) J. M. McHale, A. Auroux, A. J. Perrotta, A. Navrotsky, *Science.* 1997, **277**, 788–791.

21) V. V. Potapov, A. A. Serdan, V. N. Kashpura, V. A. Gorbach, N. A. Tyurina, S. V. Zubakha, *Glass*

Phys. Chem. 2007, **33**, 44–49.

22) 日本分析化学会北海道支部編集 「新分析化学実験」1989 年

第 4 章

Pt/TiO_2–$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系による実地下水中の硝酸イオン光還元分解

4-1 緒言

1 章で述べたように，これまでに報告されている光触媒法による NO_3^-光分解は硝酸塩を水に溶解させた水溶液が反応溶液として用いられており [1-19]，実地下水中の NO_3^-光分解の報告例はほとんどない．実地下水中の NO_3^-光還元分解は，2012 年に Doudrick らが初めて報告した [20]．彼らは，アリゾナ州，メサの地下水に $NaNO_3$ を溶解させ，正孔捕捉試薬存在下（ギ酸），助触媒未修飾の TiO_2 による NO_3^-光還元分解を行った．地下水中の NO_3^-は分解されたが，NO_3^-分解速度は $NaNO_3$ 水溶液よりも著しく低下し，かつ生成物の大部分は望ましくない NH_4^+であった．光触媒法による地下水浄化の実現には，実地下水であっても NO_3^-を高選択的に無害な N_2 ガスへと分解できる光触媒系を構築することが不可欠である．

2 章では，Pt/TiO_2 光触媒と Sn_2Pd/Al_2O_3 熱触媒が共存したタンデム型反応系が，水中 NO_3^-光還元分解に優れた光触媒特性を示すことを実証した．3 章では，非光触媒的な NO_3^-水素化分解に対して，高い活性と高いガス選択性を示す $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を開発し，実地下水中においても NO_3^-水素化分解触媒として十分に機能することを実証した．

以上の知見を基に，本章では，Pt/TiO_2 光触媒と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 熱触媒が共存したタンデム型反応系による実地下水中の NO_3^-光還元分解に取り組んだ．地下水には，実際に環境基準値以上の NO_3^-で汚染されている北海道北見市某所で採取したものを使用した．また，正孔捕捉試薬は比較的入手が容易なグルコースを用いた．さらに，地下水に含まれる物質がタンデム型反応系の性能に与える影響を系統的かつ詳細に調べ，タンデム型反応系を使って実地下水中の NO_3^-光分解を行うための指針を提案した．

4-2 実験

4-2-1 触媒調製

a) Pt/TiO_2 の調製

Pt/TiO_2 の調製は 2-2-1 節と同様に行った．

b) $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の調製

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の調製は 3-2-1 節と同様に行った．

同様の手法により TiO_2 に 2.3 wt%Sn-4.2 wt%Pd を担持した触媒も調製した（以後，$Sn_{0.5}Pd/TiO_2$ と表記する）．

4-2-2 地下水の成分分析

北海道北見市某所で採取した地下水（以後，GW_K と表記する）を使用した．地下水中のアニオン，カチオン成分はイオンクロマトグラフ（TOSOH 株式会社，IC-2001）を用いて定性・定量した．ケイ素の定量は高周波誘導結合プラズマ発光装置 ICPS-7000（ICP-AES，島津製作所）を用いて行った．なお，地下水をアニオン交換樹脂に通して全アニオン成分を除去すると ICP-AES でケイ素は検出されないようになり，一方，カチオン交換樹脂に通して全カチオン成分を除去しても ICP-AES でケイ素は検出されたことから，地下水に含まれるケイ素はケイ酸イオン(SiO_x^{n-})として存在した．地下水中の全有機炭素量(TOC)は全有機炭素計（島津製作所，TOC-5000A，田中俊一研究室所有）を用いて定量した．Table 4-1 に GW_K に含まれる成分をまとめた．

4-2-3 反応溶液

Table 4-1 に本章で用いた反応溶液を一覧にして示した．GW_K に含まれる有機物を以下の方法で酸化分解した．フットボール型の回転子の入ったナス型フラスコに GW_K を 300 mL 入れ，そこに Pt/TiO_2 500 mg を懸濁させた．空気流通させながら(100 mL min^{-1})，反応管側面より 300 W キセノンランプを 24 時間照射($\lambda > 300$ nm)した．照射後，吸引ろ過により固液分離した．得られた溶液を以後，GWOx_K と表記する．

GW_K のカチオン成分は，カチオン交換樹脂（オルガノ株式会社，AMBERLYST 70）を用いてイオン交換除去した．カチオン交換によって溶液の pH が 8.1 から 2.9 まで低下した

ため，KOH（和光純薬株式会社，1 mol L^{-1}）を加えて pH 7.8 に調整した．その後，有機物を上記と同様にして酸化分解した．得られた溶液を Cation removal と表記する．

GW_K のアニオン成分はアニオン交換樹脂（オルガノ株式会社，AMBERLITE IRA410 OH AG）を用いてイオン交換除去した．アニオン交換によって溶液の pH が 8.1 から 11.0 まで上昇したため，CO_2 ガスを 15 mL min^{-1} で一晩流通させ pH 5.3 に調整した．また，アニオン交換によって NO_3^- も除去されてしまったため, 処理前と同じ 1 mmol L^{-1} となるように KNO_3 を加えた．その後，有機物を上記と同様にして酸化分解した．得られた溶液を Anion removal と表記する．

KNO_3 水溶液に KCl（和光純薬株式会社），K_2SO_4（和光純薬株式会社），K_2SiO_3（和光純薬株式会社）を別々に溶解させたものも別途調製した. それぞれ KNO_3 aq-KCl, KNO_3 aq-K_2SO_4, KNO_3 aq- K_2SiO_3 と表記する．

Table 4-1 Concentrations of components contained in the groundwater and reaction solutions used in this study.

Reaction solution	Initial pH	Concentration / mmol L^{-1}									
		NO_3^-	Cl^-	SO_4^{2-}	SiO_x^{n-}	NH_4^+	Na^+	K^+	Mg^{2+}	Ca^{2+}	TOC[i]
GW_K[a]	8.1	1.0	0.5	1.1	1.1	< 0.01	1.0	0.1	0.7	1.6	3.3
GWOx_K[b]	8.1	1.0	0.5	1.1	0.7	< 0.01	1.0	0.1	0.7	1.6	0.2
Cation removal[c]	7.8	1.0	0.5	1.1	0.7	0	0	3.0	0	0	0.2
Anion removal[d]	5.3	1.0	0	0	0	< 0.01	1.0	1.1	0.7	1.6	0.2
KNO_3 aq[e]	5.5	1.0	0	0	0	0	0	1.0	0	0	0
KNO_3 aq-KCl[f]	5.4	1.0	1.0	0	0	0	0	2.0	0	0	0
KNO_3 aq-K_2SO_4[g]	5.5	1.0	0	1.0	0	0	0	3.0	0	0	0
KNO_3 aq-K_2SiO_3[h]	9.8	1.0	0	0	1.0	0	0	3.0	0	0	0

[a] Groundwater obtained from a well in Kitami, Hokkaido, Japan.

[b] GW treated with photocatalytic oxidation in the presence of Pt/TiO_2.

[c] GW, from which cations were removed with a cation exchange resin in advance, treated with photocatalytic oxidation to decompose organic matters.

[d] GW, from which anions were removed with an anion exchange resin in advance, treated with photocatalytic oxidation to decompose organic matters. After the treatment, KNO_3 was add to the water to adjust the concentration of NO_3^- to 1.0 mmol L^{-1}.

[e] Aqueous KNO_3 solution.

[f] Aqueous KNO_3 solution with KCl.

[g] Aqueous KNO_3 solution with K_2SO_4.

[h] Aqueous KNO_3 solution with K_2SiO_3

[i] Total organic carbon (ppm).

4-2-4 光触媒反応による地下水中の硝酸イオン還元反応

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$100 mg と触媒中に含まれる Sn と Pd を合計した物質量の 10 倍の $NaBH_4$ を脱イオン水 30 mL と回転子を入れた 50 mL ビーカーに加え, 30 分間撹拌し触媒を還元した．懸濁液は，吸引ろ過により固液分離し，さらにフィルター上で脱イオン水約 300 mL によって触媒を洗浄した．少量の GW_K を加えた 20 mL ビーカー内で，フィルター上の触媒をスパチュラで剥がし，グルコース（和光純薬）0.046 g を加え GW_K で 250 mL まで希釈した（NO_3^- 1.0 mmol L^{-1}，グルコース 1.0 mmol L^{-1}）．この懸濁液を回転子と Pt/TiO_2 500 mg を入れたパイレックス製側面照射型反応管に加えた．触媒を懸濁させるために反応管を 5 分間程，超音波洗浄器にかけ，反応管を閉鎖循環系に接続し，系内および懸濁液を真空脱気した後，系内を 1 気圧の He で満たした．その後，反応管側面よりキセノンランプを照射(300 W, λ > 300 nm)した．光照射による反応溶液の温度上昇を防ぐために，反応管をウォーターバスに浸した(Figure 4-1).

反応溶液中の NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+をイオンクロマトグラフで定量し，H_2，N_2，N_2O を装置に備えた on-line ガスクロマトグラフ(Agilent, MicroGC 3000)で定量した．

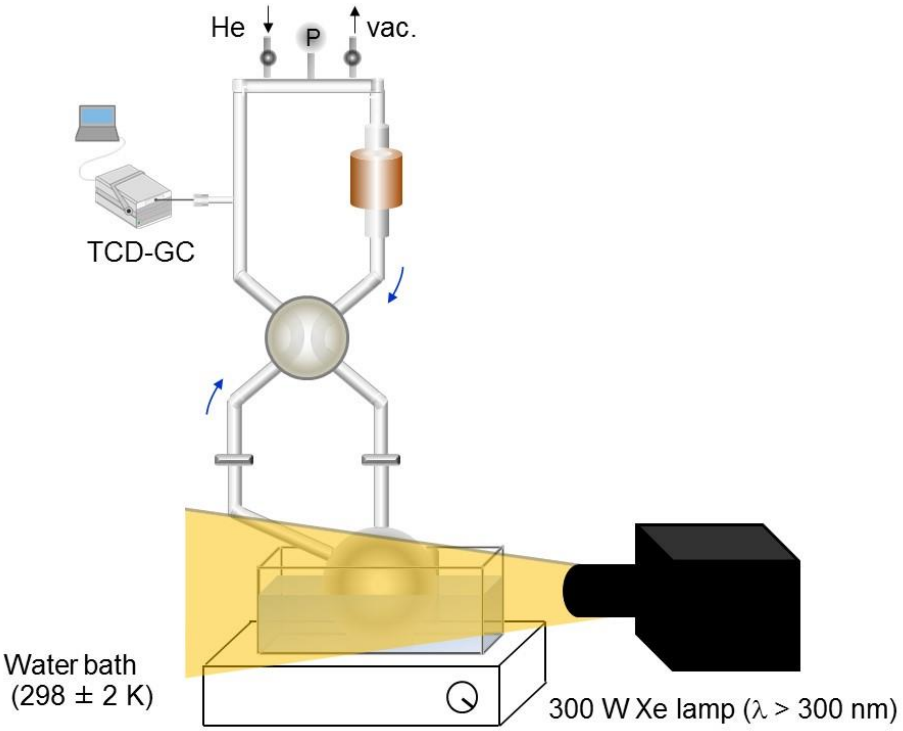


Figure 4-1 Schematic illustration of a photocatalytic reaction apparatus.

4-2-5 水素ガスを還元剤とした水中硝酸イオン還元反応

水素ガスを還元剤とした水中硝酸イオン還元反応は 3-2-3 節と同様に行った.

4-2-6 Pt/TiO_2 へのケイ酸イオンの吸着

回転子を入れたネジロ試験管(ϕ = 16.5 mm)に Pt/TiO_2 30 mg を入れ，ここに K_2SiO_3 水溶液(0 ~ 8 mmol L^{-1})10 mL を加えた．あらかじめ 303 K に加温しておいたアルミブロック式スターラーにネジロ試験管をセットし，吸着を開始した．24 時間後，シリンジフィルター(0.45 μm)を用いて固液分離し，液相中の SiO_3^{2-}を ICP-AES を用いて定量した.

4-2-7 Pt/TiO_2 への CO 化学吸着量測定

Pt/TiO_2 300 mg を BEL–CAT 用試料管に入れ，試料管の両端二か所に 1 cm 程グラスウールを詰め，触媒分析装置（BEL–CAT，日本ベル株式会社）に取り付けた．He 流通下で 373 K まで昇温した（昇温速度 10 K min^{-1}）．その後，373 K で 1 時間，H_2 流通下で Pt/TiO_2 の前処理を行った．CO の化学吸着量はパルス法により 323 K で測定した．CO/Pt の化学量論比が 1 であるとして Pt の表面原子数を算出した.

4-2-8 分析条件

a) 液相成分の分析

反応溶液中の NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+の定量は 2-2-3 節と同様に行った.

b) 気相成分の分析

H_2, N_2 は 2-2-3 節と同様に測定した. N_2O の分析に関しては, 本反応条件下では多量の CO_2 が生成したため，Agilent 社製のガスクロマトグラフ(Agilent, MicroGC 3000)では CO_2 と保持時間が近い N_2O のピークを分離するのが困難であった．そのため，閉鎖循環系反応装置に接続した別の on-line のガスクロマトグラフ（島津製作所，GC–14B）を用いて N_2O の分析を行った．分析条件を Table 4-2 に示す.

Table 4-2 Analysis conditions of a TCD-gas-chromatograph

Column	PorapakQ
Column length	2 m
Injection temperature	423 K
Detector temperature	423 K
Column temperature	313 K
Carrier gas	He

c) モリブデンイエロー法によるケイ酸オリゴマーの定量 [22, 23)]

ケイ酸オリゴマーは，単量体 SiO_4^{4-}の吸光度の減少量から相対的な量を算出した．

実験操作は 3-2-5 節と同様に行った．

4-2-9 硝酸イオン転化率，各生成物への選択率の算出方法

NO_3^-転化率，各生成物への選択率は 2-2-4 節と同様に算出した．

4-3 結果と考察

4-3-1 実地下水中の硝酸イオン光分解

Table 4-3 に Pt/TiO_2 単独，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 単独，Pt/TiO_2 と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ が共存したタンデム型反応系（Pt/TiO_2-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系）および $Sn_{0.5}Pd$ で TiO_2 を修飾した光触媒系（シングル反応系）による地下水中(GW_K)の NO_3^-光還元反応を行った際の 12 時間後の NO_3^-転化率および NO_2^-，NH_4^+，N_2 選択率，気相に生成した H_2 量を示した．なお，Pt/TiO_2-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系については，暗所下で反応を行った結果(Entry 5)も示した．Pt/TiO_2 単独かつグルコース非存在下において，NO_3^-はほとんど分解されなかったが，気相には H_2 が生成した(Entry 1)．GW_K には TOC として 3.3 ppm の有機物が含まれており(Table 4-1)，また，反応時間の経過に伴い気相の CO_2 生成量が増加したことから（データ示さず），Entry 1 において GW_K に含まれる有機物が正孔捕捉試薬として作用した光触媒反応($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)によって H_2 が生成したと考えられる．Pt/TiO_2 単独においてグルコースを反応溶液に添加すると，Entry 1 と比べて多量の H_2 が気相に生成したが，NO_3^-はやはりほとんど分解されなかった(Entry 2)．グルコース存在下，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 単独では，光を照射しても NO_3^-は分解されず，かつ気相に H_2 も生成しなかった(Entry 3)．Pt/TiO_2 および $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を単独で反応系に加えた場合とは大きく異なり，両触媒を加えたタンデム型反応系では NO_3^-は分解され，転化率 23%であった(Entry 4)．このとき，望ましくない生成物の NO_2^-への選択率はわずか 3%であり，望ましい生成物の N_2 への選択率は 75%と高い値を示した．この時，気相の含 N 化合物としては N_2 のみが検出され，N_2O や NO_x などの他の窒素酸化物は検出されなかった．タンデム型反応系で暗所下で反応を行ったところ，NO_3^-は分解されなかった(Entry 5)．ゆえに，Entry 4 の NO_3^-分解反応は光触媒反応であると言える．タンデム型反応系においてもグルコースを添加しない場合には光を照射しても NO_3^-はほとんど分解されず，かつ気相に H_2 も生成しなかった(Entry 6)．Pt/TiO_2 単独かつグルコースを添加しなかった場合(Entry 1)では光触媒反応によって H_2 が生成したにも関わらず，タンデム型反応系の Entry 6 では NO_3^-は分解されずかつ H_2 も生成しなかった．この理由として，GW_K に含まれる有機物が $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ に吸着することで GW_K から取り除かれてしまい，その結果，Pt/TiO_2 の正孔捕捉試薬として利用できなかったことが考えられる．

Entry	Catalyst	glucose	Conv. [%]	Selectivity [%]			H_2 evolved / μmol
				NO_2^-	NH_4^+	N_2	
1	Pt/TiO_2	No	< 1	—	—	—	60
2	Pt/TiO_2	Yes	< 1	—	—	—	227
3	$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$	Yes	0	—	—	—	n.d.[c]
4	$Pt/TiO_2 + Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$	Yes	23	3	22	75	18
5[a]	$Pt/TiO_2 + Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$	Yes	0	—	—	—	n.d.[c]
6	$Pt/TiO_2 + Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$	No	< 1	—	—	—	n.d.[c]
7	$Sn_{0.5}Pd/TiO_2$[b]	Yes	5	0	38	62	21

Table 4-3 Photocatalytic reduction of NO_3^- in groundwater (GW_K) under light irradiation. Reaction conditions: catalyst weight, Pt/TiO_2, 500 mg; $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 100 mg; reactant NO_3^- , 1.0 mmol L^{-1} with 1.0 mmol L^{-1} glucose, 250 mL; light irradiation (λ > 300 nm), and reaction time, 12 h.

[a] Under dark conditions.

[b] 2.3 wt.% Sn-4.2 wt.% Pd/TiO_2. The amount of the catalyst loaded in the reactor was 500 mg.

[c] Not detected.

$Sn_{0.5}Pd/TiO_2$ シングル反応系においても NO_3^-光還元分解反応は進行したが，NO_3^-転化率はわずか 5%であり(Entry 7)，タンデム型反応系(Entry 4)よりも著しく低かった．また，N_2 選択率も 62%と Entry 4 よりも低かった．この時，気相には 21 μmol の H_2 が生成していた．このことは，$Sn_{0.5}Pd/TiO_2$ への光照射によって生成した励起電子は，NO_3^-還元反応 ($NO_3^- + 6H^+ + 5e^- \rightarrow 1/2N_2 + 3H_2O$)だけでなく H_2 生成反応($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)にも消費されている．タンデム型反応系での NO_3^-光還元分解(Entry 4)において NO_3^-分解と H_2 生成に消費された励起電子の合計は 369 μmol であった．一方，シングル反応系での NO_3^-光還元分解および H_2 生成反応で消費された励起電子の合計は 116 μmol であり，タンデム型反応系よりも少なかった．このことは，$Sn_{0.5}Pd/TiO_2$ の光触媒としての性能は，Pt/TiO_2 よりも劣っていることを示している．また，$Sn_{0.5}Pd/TiO_2$ では気相に H_2 が生成していることから，$Sn_{0.5}Pd/TiO_2$ は非光触媒的な NO_3^-水素化分解($NO_3^- + 5/2H_2 \rightarrow 1/2N_2 + 2H_2O + OH^-$)に対する能力も足りないと言える．このように，$Sn_{0.5}Pd/TiO_2$ の光触媒機能と NO_3^-を活性化して還元する触媒機能を高いレベルで両立するのは難しい．一方，タンデム型反応系では Pt/TiO_2

上の光触媒機能と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の NO_3^-水素化機能を個別に制御できるため，タンデム型反応系は NO_3^-光還元反応の優れた光触媒反応系である．

Figure 4-3 にはタンデム型反応系を用いて地下水(GW_K)，酸化処理した地下水(GWOx_K)および KNO_3 aq.中の NO_3^-光還元反応を行った経時変化を示した．なお，いずれの反応においてもグルコースを反応溶液に添加した．GW_K において，NO_3^-転化率は 12 時間までは反応時間の経過に伴い上昇したが，それ以降は転化率の上昇はほとんどみられなくなった．すなわち GW_K において，反応の途中（12 時間以降）に触媒活性が大幅に低下した．このように触媒が劣化したのは，Table 4-3 に示した地下水に含まれる物質が Pt/TiO_2 と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ のどちらか，もしくは両方に悪影響を及ぼしたことを示している．

このことを確かめるために，K^+以外のカチオン，およびグルコース以外の有機物を含まない KNO_3 aq.を反応溶液に用いて NO_3^-の光還元分解をタンデム型反応系にて同様の条件の元で行った．KNO_3 aq.では NO_3^-は GW_K と比べて迅速に分解し，かつ反応の途中で触媒が劣化することなく 36 時間後に NO_3^-転化率が 100%に達した．このときの N_2 選択率は 88%であり，GW_K よりも高かった．GW_K と KNO_3 aq.との比較より，GW_K 中の成分がタンデム型反応系の性能を悪化させていることが明確に示された．

GW_K に含まれる有機物がタンデム型反応系に与える影響を調べるために，Pt/TiO_2 を加えた GW_K に空気を吹き込みながら光を照射して有機物を光酸化分解して取り除いた反応溶液を調製し(GWOx_K)，その溶液を使い Pt/TiO_2-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系で NO_3^-光還元分解を行った．GWOx_K 中の NO_3^-の分解速度は GW_K よりも 2 倍程度向上し，かつ 120 時間後には全ての NO_3^-が分解された．このとき，N_2 選択率は KNO_3-aq.とほぼ同等の 83%であった．このように GW_K に含まれる有機物を地下水から取り除くことで，地下水中の NO_3^-を完全に，かつ選択的に N_2 もしくは N_2O へと分解することができた．しかし，GWOx_K と KNO_3 aq.の NO_3^-分解速度を比較すると，GWOx_K 中での NO_3^-の分解速度の方がなおも遅かった．これは，地下水に含まれる有機物以外の物質もタンデム型反応系の NO_3^-分解活性を低下させていることを示している．地下水に含まれる物質がタンデム型反応系に与える影響を，後ほど 4-3-2 および 4-3-3 節で述べる．

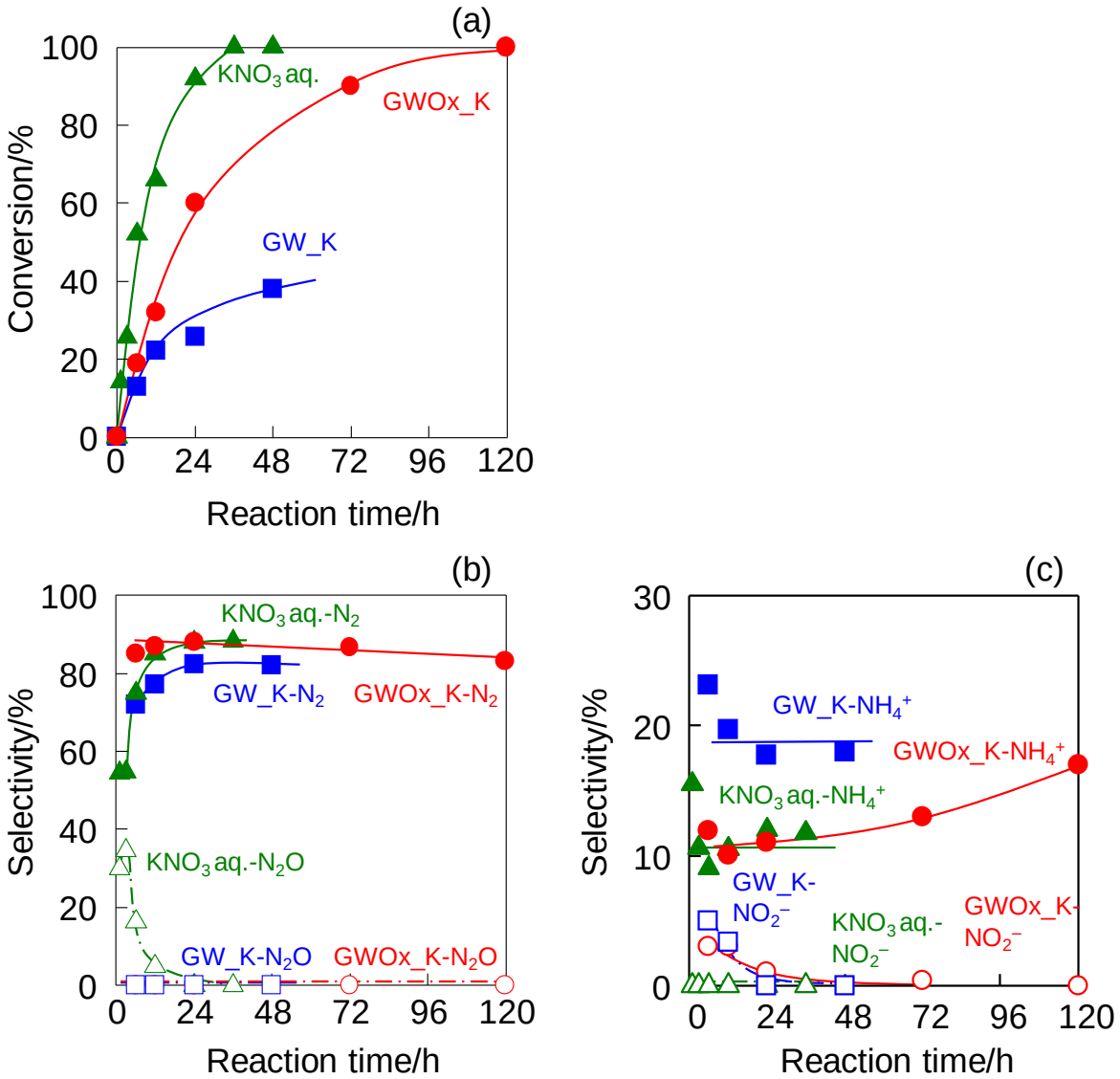


Figure 4-3 Time courses for photocatalytic reduction of NO_3^- in GW_K, GWOx_K, and KNO_3-aq in the co-presence of Pt/TiO_2 and $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$. (a) Conversion of NO_3^-, (b) selectivities to N_2O (open symbol) and N_2 (close symbol) and (c) selectivities to NO_2^- (open symbol) and NH_4^+ (close symbol). Reaction conditions: catalyst weight, Pt/TiO_2, 500 mg; $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 100 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 1.0 mmol L^{-1} with 1.0 mmol L^{-1} glucose, 250 mL; and light irradiation ($\lambda > 300$ nm).

タンデム型反応系による NO_3^-光還元分解後の地下水を飲用するためには，正孔捕捉試薬として添加したグルコースおよびその部分酸化生成物を水から除去する必要がある．Figure 4-4 に酸化処理を施した地下水中(GWOx_K)の NO_3^-光還元反応を行った際の水中の TOC の経時変化を示した．ここで示した TOC はグルコースおよびその分解物（部分酸化

物）の全量である．反応開始時の TOC は 73 ppm であったが反応時間の経過に伴い減少し，NO_3^-が完全に分解した 120 時間後では 59 ppm にまで減少した．反応溶液中の TOC を全て分解させるため，120 時間後の反応溶液をメンブレンフィルターを用いて固液分離し，溶液に再び 500 mg の $PtTiO_2$ を懸濁させ，空気流通下(100 mL min^{-1})で 24 時間光照射(300 W Xe lamp, λ > 300 nm)を行った．その結果，溶液中の TOC は 24 時間に 0 ppm となった(Figure 4-4)．このように，地下水に添加したグルコースは容易に分解除去できるため大きな問題ではない．

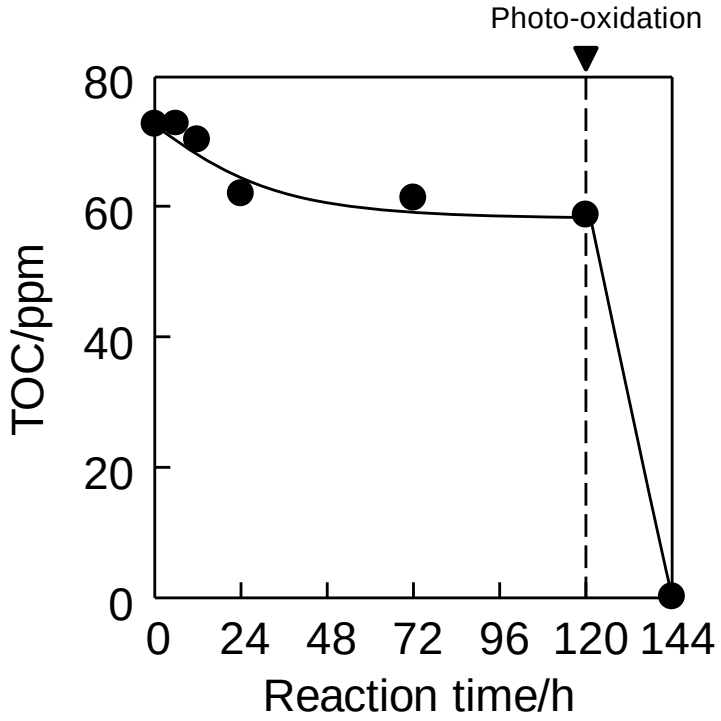


Figure 4-4 Changes in TOC concentrations during the photocatalytic reduction of NO_3^- in GWOx_K in the co-presence of Pt/TiO_2 and $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$. Reaction conditions (t < 120 h): catalyst weight, Pt/TiO_2, 500 mg; $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 100 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 1.0 mmol L^{-1} with 1.0 mmol L^{-1} glucose, 250 mL; and light irradiation (λ > 300 nm). The catalyst powder (Pt/TiO_2-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ mixture) was separated from the reaction solution at 120 h and fresh Pt/TiO_2 (500 mg) was added to the solution, followed by light irradiation (λ > 300 nm) with a flow of air organic matter in the solution by photocatalytic oxidation. Reaction conditions (t > 120 h): catalyst weight, Pt/TiO_2, 500 mg; reactant solution, 1.0 mmol L^{-1}, 250 mL, gas (Air) flow rate of air, 100 mL min^{-1}, and light irradiation (λ > 300 nm).

4-3-2 地下水中の物質が光触媒反応に与える影響

Table 4-1 に示した種々の反応溶液を用いてタンデム型反応系で NO_3^-光還元反応を行った際の 12 時間後の NO_3^-転化率，N_2+N_2O 選択率を Figure 4-5 に示した．なお，反応溶液中の NO_3^-濃度は全て 1.0 mmol L^{-1} である．また，反応溶液によって初期 pH の値は異なっていたが，pH の違いが反応成績に与える影響は小さく（データ示さず），このまま比較しても問題はない．先に述べたように KNO_3 aq での NO_3^-転化率(Figure 4-5, Non-additive)と比べて GW_K のそれは半分以下であった．有機物を酸化分解した GWOx_K では GW_K よりも NO_3^-転化率が上昇したが，それでもなお KNO_3 aq.における転化率の 1/2 程度にとどまった．N_2+N_2O 選択率は，KNO_3 aq.では 90%であったのに対して，GW_K では 75%に低下した．GWOx_K の N_2+N_2O 選択率は 87%であり，KNO_3 aq.と同程度であった．

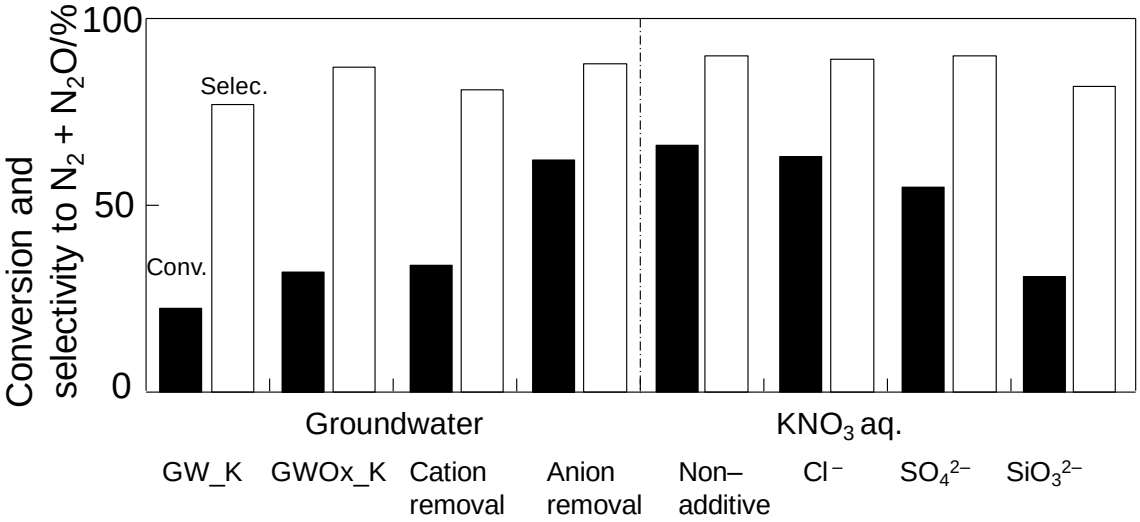


Figure 4-5 Influence of the compounds in the groundwater on photocatalytic reduction of NO_3^- in water in the co-presence of Pt/TiO_2 and $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ under light irradiation. (■) Conversion of NO_3^-, and (□) selectivity to N_2 + N_2O; Reaction conditions; catalyst weight, Pt/TiO_2, 500 mg; $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 100 mg; concentration of NO_3^-, 1.0 mmol L^{-1}; concentration of glucose, 1.0 mmol L^{-1}, volume of reaction solution, 250 mL; and light irradiation (λ > 300 nm).

地下水に含まれる成分がタンデム型反応系に与える影響を調べるために GW_K をカチオン交換樹脂およびアニオン交換樹脂を用いて処理してアニオン，カチオンをそれぞれ除去

した反応溶液を調製し，NO_3^-光還元反応を行った．GW_K からカチオン成分を除去したものでは(Cation removal)，GWOx_K と同程度の NO_3^-転化率，N_2+N_2O 選択率であったことから，GW_K 中のカチオンはタンデム型反応系の光触媒性能および触媒性能に影響を与えないことがわかった．一方，アニオン成分を除去したものでは(Anion removal)，GWOx_K と比べて活性，選択性ともに向上し（特に活性）KNO_3 aq.と同程度にまで回復した．この結果は，GW_K に含まれるアニオン成分が Pt/TiO_2-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系の性能を低下させていることを明確に示している．Table 4-1 に示したように GW_K に含まれる NO_3^-以外のアニオン成分は，Cl^-，SO_4^{2-}，SiO_x^{n-}である．そこで，それらを個別に KNO_3 aq.に添加した反応溶液を用いて，それぞれのアニオン成分がタンデム型反応系に与える影響を調べた．KNO_3 aq.に添加した各アニオンの濃度は全て 1.0 mmol L^{-1} で統一した．Cl^-が共存しても転化率は KNO_3 aq.と同程度であった．一方，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}が共存すると KNO_3 aq.よりも転化率が低下した．特に SiO_3^{2-}を共存させた際は転化率の低下が顕著であった．

タンデム型反応系では Pt/TiO_2 上での光触媒反応による H_2 生成反応と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上での非光触媒反応による NO_3^-還元反応の両反応が進行し，両反応の速度がタンデム型反応系による NO_3^-光還元反応の NO_3^-分解速度と選択率に影響を及ぼす．そのため GW_K に含まれる物質がタンデム型反応系の性能を低下させた原因を明らかにするためには，それらが Pt/TiO_2 上での光触媒反応および $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上での非光触媒反応に与える影響を，それぞれ個々に調べなければならない．

最初に GW_K に含まれる物質が Pt/TiO_2 上での光触媒反応($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)に与える影響を調べた．Figure 4-6 にグルコースを添加した各々の反応溶液からの光触媒反応による H_2 生成速度を示した．H_2 生成速度は反応開始から 1 時間までに気相に生成した H_2 量から算出した．なお，反応系に $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ は添加せず，Pt/TiO_2 のみが系中に存在している．また，反応溶液によって初期 pH の値は異なっていたが，pH の違いによる反応特性の違いはほとんどなく（データ示さず），このまま比較しても問題はない．KNO_3 aq.での H_2 生成速度は 167 μmol h^{-1} であった．一方，GW_K での H_2 生成速度は 59 μmol h^{-1} であり，H_2 生成速度は大きく低下した．GWOx_K では H_2 生成速度は 93 μmol h^{-1} まで上昇した．つまり，GW_K 中の有機物は Pt/TiO_2 上での光触媒反応を阻害した．しかし GWOx_K では H_2 生成速度は，KNO_3 aq.よりもなお低かった．すなわち有機物以外の成分も Pt/TiO_2 に影響を与え

ている．GW_K に含まれるカチオン，アニオン成分が H_2 生成速度に与える影響を Cation removal および Anion removal を使って調べたところ，カチオン成分は H_2 生成速度に影響を及ぼさなかったが，アニオン成分は Pt/TiO_2 上での光触媒反応を阻害した．Cl^-を添加した場合は KNO_3 aq.と同程度の H_2 生成速度を示し，Cl^-は Pt/TiO_2 に影響を及ぼさなかった．一方，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}を添加した場合は KNO_3 aq.と比べて H_2 生成速度が低下した．特に SiO_3^{2-}を添加した場合の，H_2 生成速度の低下は顕著であった．以上の結果から，GW_K に含まれる有機物，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}は Pt/TiO_2 の光触媒としての性能を低下させることがわかった．さらにその影響の大きさの序列は，有機物 > SiO_3^{2-} > SO_4^{2-}であり，この序列は NO_3^-光還元反応活性の序列とほぼ一致した(Figure 4-5)．SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}が Pt/TiO_2 の光触媒性能を低下させた理由は 4-3-4 節で詳細に議論する．

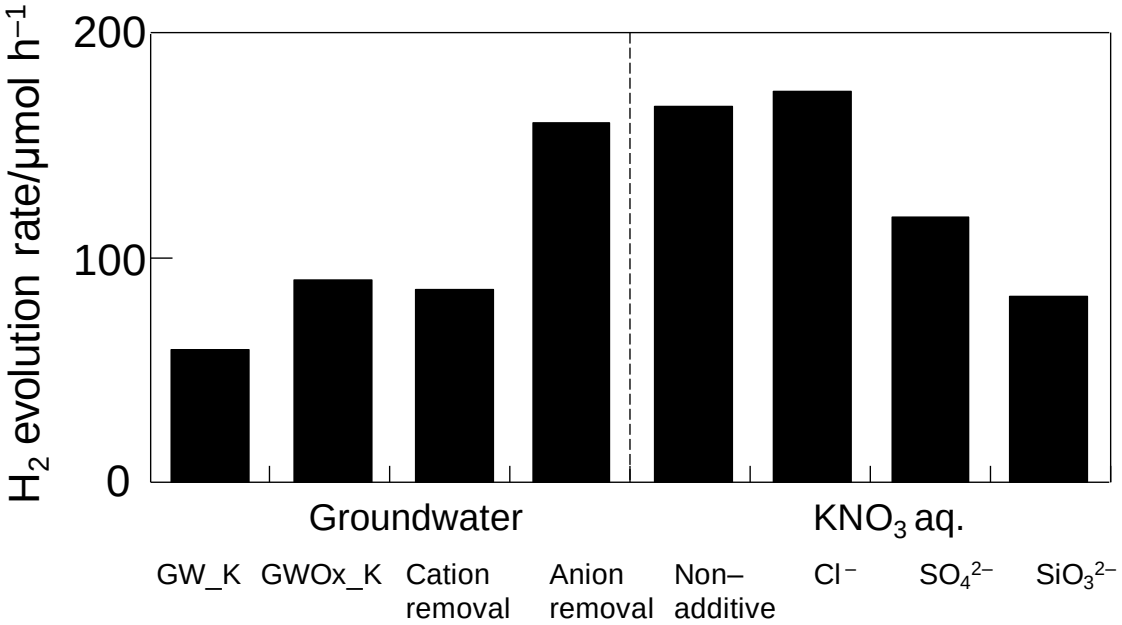


Figure 4-6 Influence of the compounds in the groundwater on photocatalytic hydrogen evolution over Pt/TiO_2 under light irradiation; Reaction conditions; catalyst weight, Pt/TiO_2, 500 mg; concentration of glucose, 1.0 mmol L^{-1}, volume of reaction, 250 mL; and light irradiation (λ > 300 nm).

4-3-3 地下水中の物質が非光触媒的硝酸イオン還元反応に与える影響

Figure 4-7 に H_2 ガスを還元剤とした $SnPd/Al_2O_3$ 上での非光触媒的な NO_3^-還元反応($NO_3^- + 5/2H_2 \rightarrow 1/2N_2 + 2H_2O + OH^-$)を暗所下で行った際の 1 時間後の NO_3^-転化率，NO_3^-転化率 30～50%におけるガス選択率を示した．なお，反応系に Pt/TiO_2 は添加せず，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$

のみが存在している．KNO_3 aq.における NO_3^-転化率は 21%であった(Non additive)．また，ガス選択率は 97%であり，極めて高選択的に NO_3^-は分解された．GW_K では NO_3^-転化率は 2%にまで大きく低下した．また，ガス選択率も 63%であり，KNO_3-aq.と比べて大幅に低下した．GW_K に含まれる有機物を酸化処理した GWOx_K では NO_3^-転化率は 5%にまで上昇し，ガス選択率も 88%に回復した．それでも NO_3^-転化率は KNO_3 aq.の 1/4 程度であったことから，GW_K の有機物以外の成分が $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上での非光触媒的な NO_3^-還元反応に多大な影響を及ぼしていると言える．カチオン成分を除去した Cation removal では GWOx_K とほぼ同じ転化率とガス選択率を与えたことから，カチオン成分は反応に影響を及ぼさない．一方，アニオン成分を除去した Anion-removal では KNO_3 aq.とほぼ同様の反応結果が得られた．つまり，GW_K に含まれるアニオン成分が非光触媒的な NO_3^-還元反応に対する $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒性能を大きく低下させる原因物質である．しかし，Cl^-，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}それぞれの影響を調べるため，KNO_3 水溶液にそれぞれを個別に添加した反応溶液を使って反応を行っても，NO_3^-転化率，ガス選択率ともに KNO_3 aq.とほぼ同じであり，これらのアニオンが単独で存在しても $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒性能を低下させることはなかった．

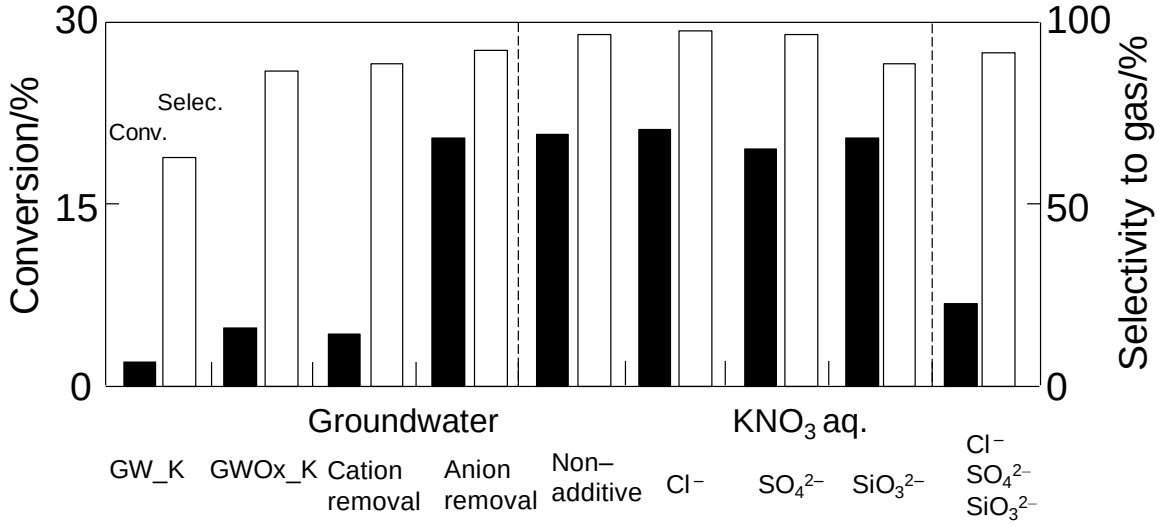


Figure 4-7 Effects of different compounds in the GW_K on catalytic performance for catalytic hydrogenation of NO_3^- with H_2 gas in water over $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$. (■) Conversion of NO_3^-, and (□) selectivity to gas. Reaction conditions: catalyst weight, $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 10 mg; concentration of NO_3^-, 1.0 mmol L^{-1}; volume of reaction solution, 250 mL; gas composition, H_2/CO_2 = 1/1; gas flow rate, 30 mL min^{-1}.

Anion removal での反応成績が KNO_3 aq.とほぼ同じであることから，H_2 ガスを還元剤とした $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上での NO_3^-水素化分解において，GW_K 中の何らかのアニオン成分が NO_3^-転化率を低下させているにも関わらず，GW_K に含まれている各々のアニオン(Cl^-, SO_4^{2-}, SiO_x^{n-})が単独に存在する場合では，その影響は現れなかった．そこで，各アニオン成分が共存した場合に，それらが複合的に $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ に影響を及ぼしていると考え，Cl^-，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}の 2 種類以上を KNO_3 aq.に添加し，NO_3^-水素化分解を行った．ここでの反応実験には，Table 4-1 に示した GW_K に含まれるイオンと同じ濃度の Cl^-，SO_4^{2-}，SiO_x^{n-}を KNO_3 aq.に添加した．Figure 4-8 に反応結果をまとめた．Cl^-，SO_4^{2-}，SiO_3^{2-}のすべてを添加した反応溶液では，NO_3^-分解速度は KNO_3 aq.と比べて大きく低下した．しかし，Cl^--SO_4^{2-}や SiO_3^{2-}-SO_4^{2-}の場合には NO_3^-転化率の低下はみられず，SiO_3^{2-}と Cl^-が共存した場合のみ，NO_3^-転化率が低下した．ただし，SiO_3^{2-}と Cl^-が共存した場合よりも，Cl^--SO_4^{2-}-SiO_3^{2-}の三成分が共存した場合の方が，NO_3^-転化率はより大きく低下した．SiO_3^{2-}が単独に存在するときは $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ に悪影響を及ぼさず，Cl^-や Cl^--SO_4^{2-}と共に存在するときのみ $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ に悪影響を及ぼした理由として，後者の条件下において SiO_3^{2-}がオリゴマーを形成し，これが $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ に吸着して被毒している可能性が考えられる．そこで，SiO_3^{2-}を含む反応溶液中で SiO_3^{2-}がモノマーとして存在する量をモリブデンイエロー法で測定し，オリゴマーの量を見積もった．

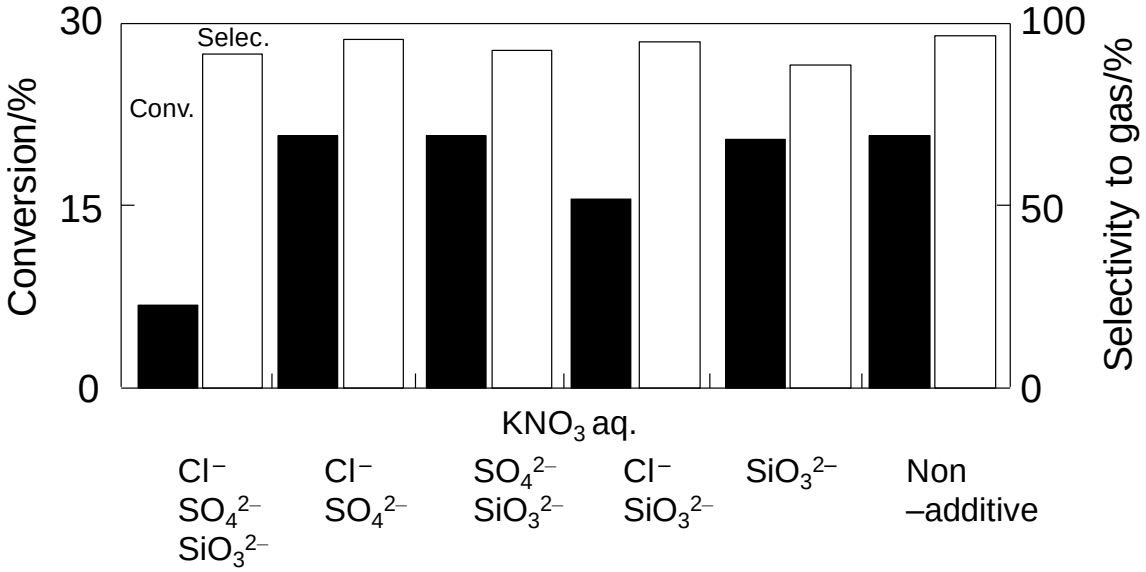


Figure 4-8 Catalytic reduction of NO_3^- in an aqueous KNO_3 solution over $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ in the

presence of K_2SiO_3, KCl, and K_2SO_4. (■) Conversion of NO_3^-, and (□) selectivity to gas. Reaction conditions: catalyst weight, $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 10 mg; concentration of NO_3^-, 1.0 mmol L^{-1}; volume of reaction solution, 250 mL; gas composition, H_2/CO_2 = 1/1; gas flow rate, 30 mL min^{-1}.

Figure 4-9 に NO_3^-水素化分解反応 1 時間後の溶液中に存在するオリゴマー化した SiO_x^{n-}の量に対する NO_3^-転化率を示した．触媒活性の低下がみられなかった SO_4^{2-}と SiO_3^{2-}を含む反応溶液では僅かにオリゴマー化した SiO_x^{n-}を含んでいたが，SiO_3^{2-}のみを添加した KNO_3 aq.と同程度の活性を示した．一方，触媒活性の低下がみられた Cl^--SiO_3^{2-}および Cl^--SO_4^{2-}-SiO_3^{2-} の三成分が共存した反応溶液では，オリゴマー化した SiO_x^{n-}が多く存在し，その量と触媒活性には明確な負の相関がみられた．このことから，オリゴマー化した SiO_x^{n-}が $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒活性を低下させたことが示された．

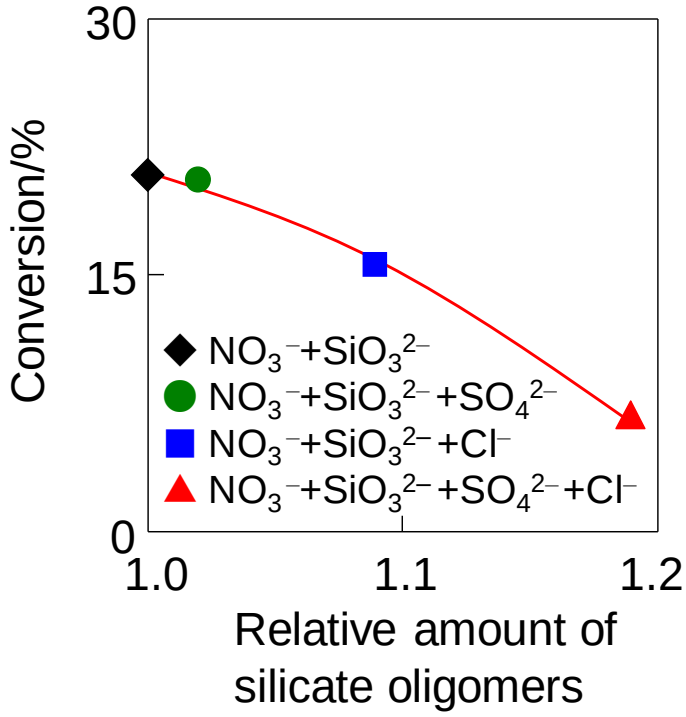


Figure 4-9 Relationship between conversion and relative amount of silicate oligomers for catalytic hydrogenation of NO_3^- with H_2 gas in water over $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$. Reaction conditions: catalyst weight, $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 10 mg; concentration of NO_3^-, 1.0 mmol L^{-1}; volume of reaction solution, 250 mL; gas composition, H_2/CO_2 = 1/1; and gas flow rate, 30 mL min^{-1}.

以上の結果から，タンデム型反応系における NO_3^-光触媒反応の NO_3^-分解速度および

N_2+N_2O 選択率が KNO_3 aq.と比べて GW_K において低下した理由は，GW_K に含まれる有機物，K_2SO_4，K_2SiO_3 が Pt/TiO_2 の光触媒としての性能を低下させ，かつ有機物およびオリゴマー化した SiO_x^{n-}が $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒活性を低下させたためであると結論された．

4-3-4 硫酸イオンおよびケイ酸イオンが Pt/TiO_2 の光触媒特性に与える影響

4-3-2 で説明したように SO_4^{2-}と SiO_3^{2-}は Pt/TiO_2 上での光触媒反応による H_2 生成速度を低下させる原因物質である(Figure 4-6)．H_2 生成速度が低下した理由として，Pt/TiO_2 上の励起電子による還元サイト(Pt_e^-)もしくは正孔による酸化サイト(TiO_2_h^+)のどちらか，もしくは両方を SO_4^{2-}と SiO_3^{2-}が被毒したことが考えられる(Figure 4-10)．両イオンがどちらのサイトを被毒しているのか調べるために，Pt/TiO_2 を光触媒としたグルコース水溶液からの H_2 生成反応速度および Pt で修飾していない TiO_2 を光触媒とした $AgNO_3$ 水溶液からの O_2 生成($2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$)速度に対する両イオンの濃度依存性を測定した．前者の反応からは還元サイト(Pt_e^-)への被毒の程度を，後者からは，酸化サイト(TiO_2_h^+)への被毒の程度を知ることができる．

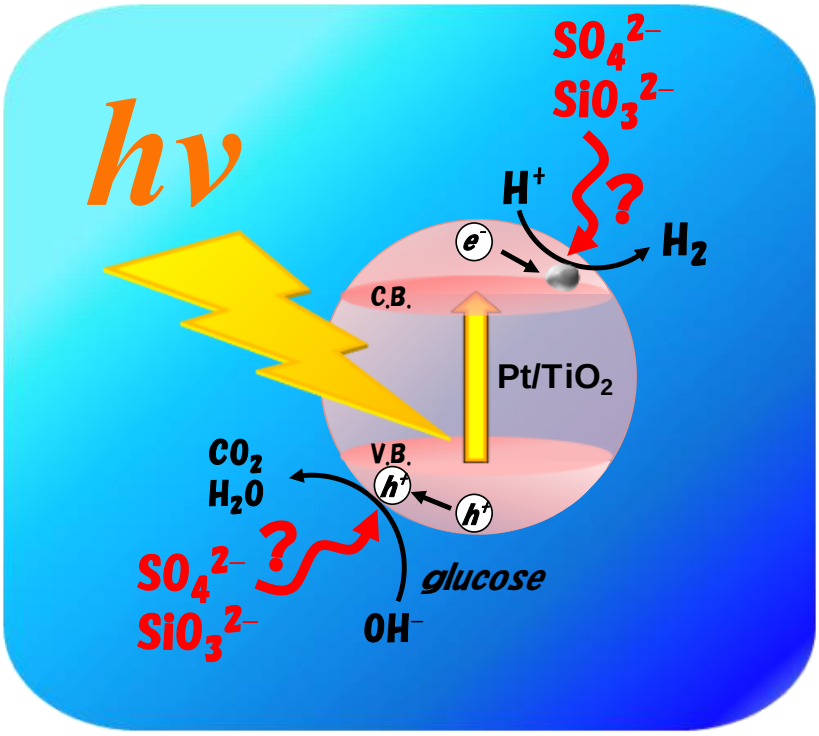


Figure 4-10 A schematic illustration of Pt/TiO_2 deactivated by SO_4^{2-} and SiO_3^{2-}.

Figure 4-11 に Pt/TiO_2 での光触媒反応によるグルコース水溶液からの H_2 生成速度，およ

び未修飾 TiO_2 上での光触媒反応による $AgNO_3$ 水溶液からの O_2 生成速度に与える SO_4^{2-}濃度依存性を示した．いずれの反応においても $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ は添加していない．それぞれの反応速度は反応 1 時間後に気相に検出された H_2 および O_2 量から算出した．なお，H_2 生成反応では 100 mmol L^{-1} のグルコース水溶液を用いた．このグルコース濃度では H_2 生成速度はグルコース濃度に依存してないことから(Figure 4-12)，h^+の消費速度ではなく Pt_e^-サイトでの H_2 生成反応が律速となっている(Figure 4-12)．一方，O_2 生成反応においては 10 mmol $L^{-1}AgNO_3$ 水溶液を用いており，この条件下では O_2 生成速度は $AgNO_3$ 濃度に依存していないので TiO_2_h^+サイトでの O_2 生成反応が律速である(Figure 4-12).

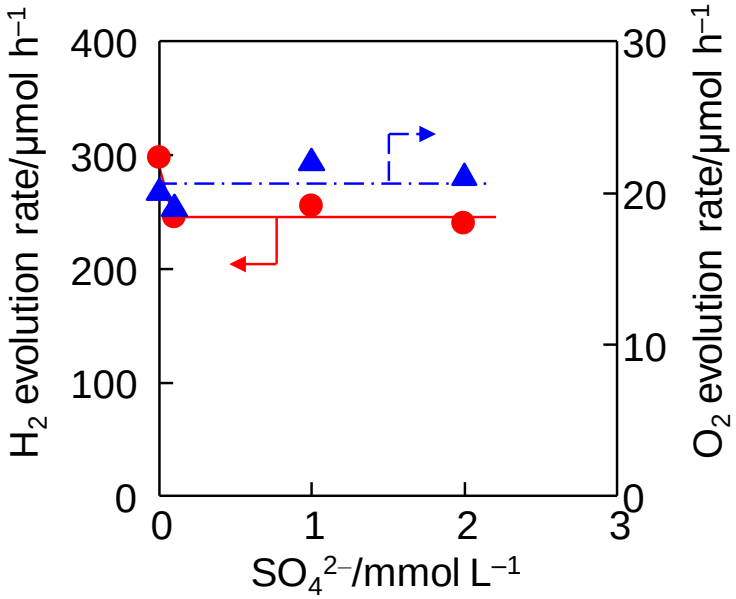


Figure 4-11 Influence of the concentration of K_2SO_4 on the rates of (●) H_2 and (▲) O_2 evolutions for the photocatalytic reactions in aqueous glucose solution over Pt/TiO_2 and in $AgNO_3$ solution over TiO_2, respectively. Reaction conditions for H_2 evolution: catalyst weight, Pt/TiO_2, 500 mg; reactant glucose, 100 mmol L^{-1}, 250 mL, and light irradiation ($\lambda > 300$ nm). Reaction conditions for O_2 evolution: catalyst weight, TiO_2, 500 mg; reactant $AgNO_3$, 10 mmol L^{-1}, 250 mL, and light irradiation ($\lambda > 300$ nm).

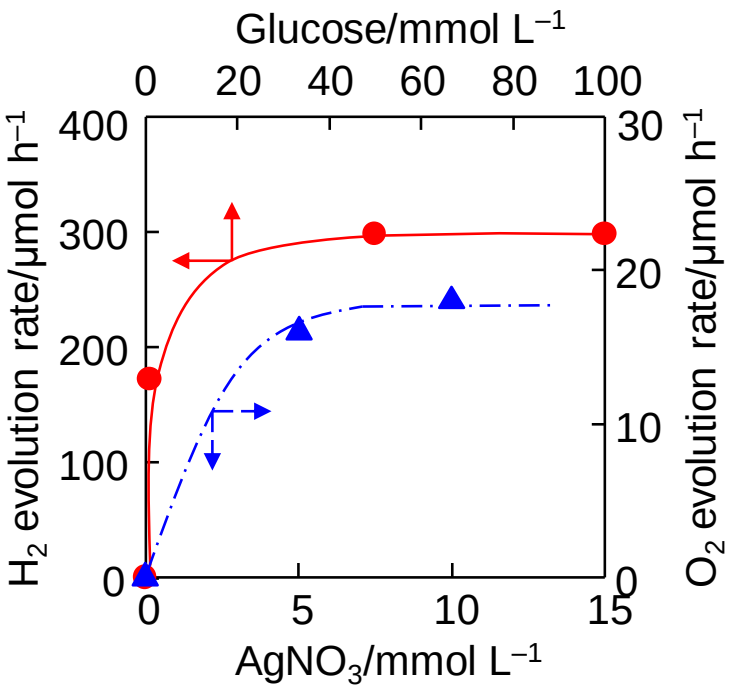


Figure 4-12 Dependences of the concentrations of (●) glucose and (▲) $AgNO_3$ in the solutions on the rate of H_2 evolution by the photocatalytic reaction over Pt/TiO_2 and on the rate of O_2 evolution by the photocatalytic reaction over TiO_2, respectively.

SO_4^{2-}未添加における H_2 生成速度は 298 μmol h^{-1} であった．0.1 mmol L^{-1} の SO_4^{2-}が存在すると H_2 生成速度は 245 μmol h^{-1} に低下した．しかしそれ以上の濃度の SO_4^{2-}は，H_2 生成速度に影響を与えなかった．このようにごくわずかな SO_4^{2-}であっても Pt/TiO_2 に大きく影響を与えたことから SO_4^{2-}イオンは，Pt/TiO_2 に強く吸着し，触媒を被毒すると言える．323 K での CO の化学吸着量から算出した Pt/TiO_2 の表面 Pt 原子数は 6 μmol g^{-1} であり，反応には 0.5 g の Pt/TiO_2 を用いているので，系中に存在する全表面 Pt 原子数は 3 μmol である．この量は 0.1 mmol L^{-1} SO_4^{2-}水溶液中に存在する全 SO_4^{2-}量 (25 μmol)と比べて，圧倒的に少ない．このことから，SO_4^{2-}による H_2 生成速度の低下は SO_4^{2-}による Pt_e^-サイトの被毒によるものであることが示唆される．一方，水中の SO_4^{2-}は TiO_2 上での O_2 生成速度にほとんど影響を与えず， O_2 生成速度は SO_4^{2-}の濃度によらずほぼ一定であった．つまり SO_4^{2-}は

TiO_2_h^+サイトを被毒しないと言える．以上より，SO_4^{2-}は Pt/TiO_2 の Pt_e^-サイトを被毒して H_2 生成速度を低下させていることが示された．

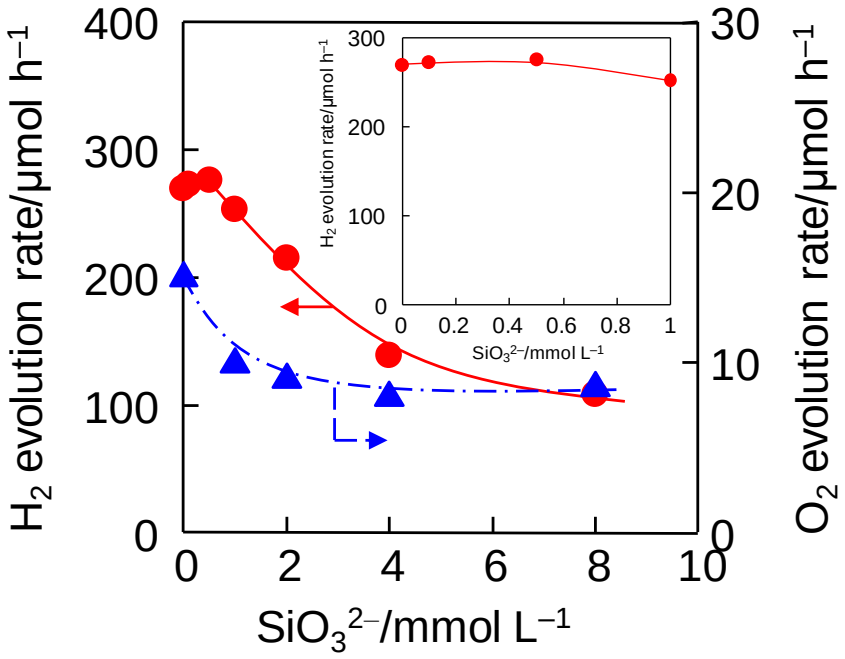


Figure 4-13 Influence of the concentration of K_2SiO_3 on the rates of (●) H_2 and (▲) O_2 evolutions for the photocatalytic reactions in aqueous glucose solution over Pt/TiO_2 and in $AgNO_3$ solution over TiO_2, respectively. Reaction conditions for H_2 evolution: catalyst weight, Pt/TiO_2, 500 mg; reactant glucose, 100 mmol L^{-1}, 250 mL, and light irradiation (λ > 300 nm). Reaction conditions for O_2 evolution: catalyst weight, TiO_2, 500 mg; initial pH, 9.8; reactant $AgNO_3$, 10 mmol L^{-1}, 250 mL, and light irradiation (λ > 300 nm).

Figure 4-13 にはグルコース水溶液からの Pt/TiO_2 上での H_2 生成速度，および未修飾 TiO_2 上での $AgNO_3$ 水溶液からの O_2 生成速度にあたえる SiO_3^{2-}濃度依存性を示した．反応条件は基本的に先に述べた SO_4^{2-}濃度依存性の場合と同じである．ただし，SiO_3^{2-}水溶液の pH は約 9.8 と塩基性であったため，SiO_3^{2-}未添加の反応実験では，用いた溶液に KOH を加えて pH を 9.8 に調整した．0.5 mmol L^{-1} までの SiO_3^{2-}を添加しても H_2 生成速度は低下しなかった．1.0 mmol L^{-1} の添加によって H_2 生成速度はわずかに低下し，それ以上の濃度では，濃度の増加に伴い H_2 生成速度は徐々に低下した．一方，O_2 生成速度は 1.0 mmol L^{-1} SiO_3^{2-}の添加でも大きく低下し，それ以上では，O_2 生成速度の低下は穏やかであった．これらの結

果は，SiO_3^{2-}が TiO_2_h^+サイトを被毒していることを明確に示している．H_2 生成反応において，Pt/TiO_2 上の Pt_e^-サイト上での H_2 生成反応が律速であるにも関わらず，TiO_2_h^+サイトを被毒する SiO_3^{2-}によって 1.0 mmol L^{-1} 以上の SiO_3^{2-}において H_2 生成速度が低下したのは，TiO_2_h^+サイトの多くが SiO_3^{2-}によって被毒された結果，Pt_e^-サイトでの H_2 生成反応速度よりも TiO_2_h^+サイトの全酸化反応速度の方が遅くなり，律速段階が前者から後者に移ったためと推測される．0.5 mmol L^{-1} SiO_3^{2-}に含まれる SiO_3^{2-}は 125 μmol と Pt/TiO_2 の表面 Pt 原子数(3 μmol)に比べて圧倒的に多いにも関わらず H_2 生成速度に影響が現れなかったことから，SiO_3^{2-}による Pt_e^-サイトへの被毒はほとんどないと言える．

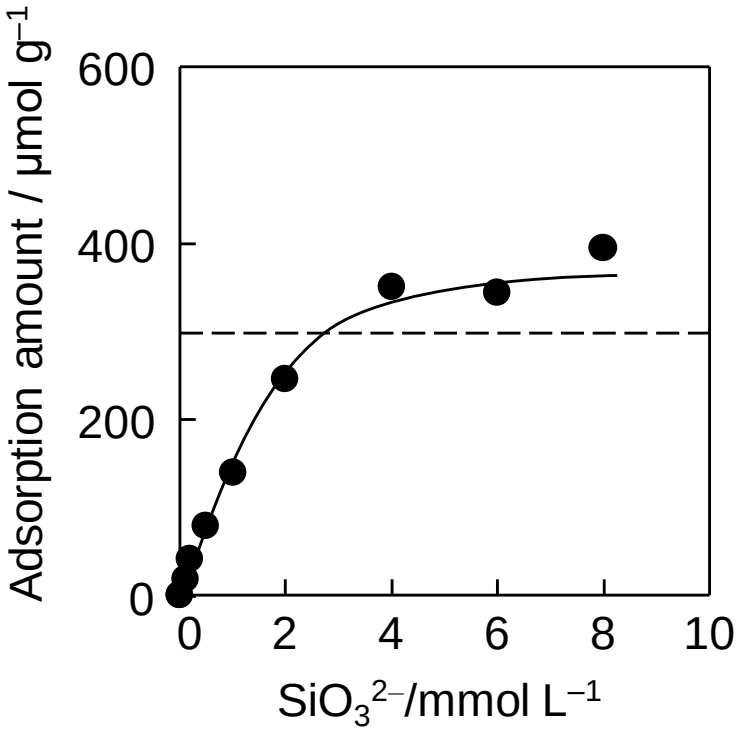


Figure 4-14 Adsorption of SiO_3^{2-} for Pt/TiO_2. Adsorption conditions: weight of Pt/TiO_2, 30 mg; initial concentration of SiO_3^{2-} (from K_2SiO_3), 0.1-8.0 mmol L^{-1}; temperature, 303 K; and volume of solution, 10 mL.

Figure 4-14 には Pt/TiO_2 への SiO_3^{2-}の吸着等温線(303 K)を示した．図中の破線は Pt/TiO_2 の表面積と TiO_2 表面の水酸基密度(3.3 OH nm^{-2})[21]から算出した表面水酸基量(295 μmol g^{-1})を示している．SiO_3^{2-}濃度の増加に伴い SiO_3^{2-}の吸着量は上昇し，およそ 350 μmol g^{-1} で飽和吸着量に達した．飽和吸着量と表面積から算出した表面水酸基量は比較的近い値であった．このことは，Pt/TiO_2 の表面水酸基に SiO_3^{2-}は 1:1 の化学量論で吸着（反応）している

(Ti-O-Si-OH)ことを示唆している．この結果は SiO_3^{2-}が TiO_2_h^+サイトを被毒していることを支持するものである．

4-4 結論

Pt/TiO_2 光触媒と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 非光触媒が共存したタンデム型反応系によるグルコース共存下，光照射により地下水中の NO_3^-を完全に分解することができ，かつ N_2 へと高選択的（選択率 83%）に分解できた．しかし，地下水に含まれる有機物を事前に酸化処理して取り除く必要があった．

タンデム型反応系による NO_3^-光還元反応において NO_3^-分解速度および N_2+N_2O 選択率が KNO_3 aq.と比べて地下水において低下した理由は，地下水に含まれる有機物，K_2SO_4, K_2SiO_3 が Pt/TiO_2 の光触媒としての性能を低下させ，かつ地下水中の有機物およびオリゴマー化した SiO_x^{n-}が $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒活性を低下させると結論された．また，地下水に含まれる SO_4^{2-}，SiO_x^{n-}はそれぞれ，Pt/TiO_2 の Pt_e^-サイト，TiO_2_h^+サイトを被毒することが示された．

4-5 参考文献

1) A. Kudo, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Chem. Lett*. 1987, 1019–1022.

2) K. T. Ranjit, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. 1997, **108**, 73–78.

3) B. Bems, F. C. Jentoft, R. Schlögl, *Appl. Catal. B: Environ.* 1999, **20**, 155–163.

4) O. Hamanoi, A. Kudo, *Chem. Lett*. 2002 838–839.

5) W. Gao, R. Jin, J. Chen, X. Guan, H. Zeng, F. Zhang, N. Guan, *Catal. Today.* 2004, **90**, 331–336.

6) F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li, N. Guan, *J. Catal.* 2005, **232**, 424–431.

7) H. Kominanmi, T. Nakaseko, Y. Shimada, A. Furusho, H. Inoue, S. Murakami, Y. Kera, B. Ohtani, *Chem. Commun.* 2005, 2933–2935.

8) J. Sà, C. A. Agüera, S. Gross, J. A. Anderson, *Appl. Catal. B: Environ.* 2009, **85**, 192–200.

9) N. Wehbe, M. Jaafar, C. Guillard, J. M. Herrmann, S. Miachon, E. Puzenat, N. Guilhaume, *Appl. Catal*. *A: General.* 2009, **368**, 1–8.

10) L. Li, Z. Xu, F. Liu, Y. Shao, J. Wang, H. Wan, S. Zheng, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. 2012, **212**, 113–121.

11) H. Gekko, K. Hashimoto, H. Kominami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, **14**, 7965–7970.

12) K. Doudrick, T. Yang, K. Hristovski, P. Westerhoff, *Appl. Catal. B: Environ.* 2013, **136–137**, 40–47.

13) T. Yang, K. Doudrick, P. Westerhoff, *Water Research.* 2013, **47**, 1299–1307.

14) H. Kato and A. Kudo, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2002, **4**, 2833–2838.

15) M. Oka, Y. Miseki, K. Saito, A. Kudo, *Appl. Catal. B: Environ.* 2015, **179**, 407–411.

16) T. Mori, J. Suzuki, K. Fujimoto, M. Watanabe, Y. Hasegawa, *J. Sol-Gel. Sci. Tech*. 2000, **19**, 505–510.

17) K. T. Ranjit, R. Krishnamoorthy, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem*. 1994, **81**, 55–58.

18) K. T. Ranjit, T. K. Varadarajan, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1995, **89**, 67–68.

19) K. T. Ranjit, R. Krishnamoorthy, T. K. Varadarajan, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*1995, **86**, 185–189.

20) K. Doudrick, O. Monzon, A. Mangonon, K. Hristovski, P. Westerhoff, *Journal of Environmental Engineering.* 2012, **138**, 852–861.

21) B. Erdem, R. A. Hunsicker, G. W. Simmons, E. D. Sudol, V. L. Dimonie, M. S. El-Aasser, *Langmuir.* 2001, **17**, 2664–2669.

22) V. V. Potapov, A. A. Serdan, V. N. Kashpura, V. A. Gorbach, N. A. Tyurina, S. V. Zubakha, *Glass Phys. Chem.* 2007, **33**, 44–49.

23) 日本分析化学会北海道支部編集 「新分析化学実験」1989 年

第 5 章

$Pt/SrTiO_3$:Rh–$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系による可視光を光源とした水中硝酸イオン光還元分解

5-1　緒言

1 章で述べたように，光触媒法による NO_3^-光還元分解は光を駆動力とするため，究極的には太陽光のみでの NO_3^-分解が可能である．代表的な光触媒の TiO_2 は低価格，高い化学的安定性，非毒性といった特徴をもち，汎用性の高い光触媒材料であり，その NO_3^-光分解特性についても，多くの研究グループから報告されている[1-12]．しかし，TiO_2 の応答波長はおよそ 410 nm までであり，可視光照射下において光触媒としてほとんど機能しない[13, 14]．地表に降り注ぐ太陽光を効率よく使用するためには光触媒の可視光応答性は必須であり，これまでに有機物分解や水分解に活性を示す可視光応答型光触媒は多く報告されているが[15-18]，NO_3^-光還元の報告は少ない[19, 20]．Tawkaew らは，CdS に $H_2Ti_4O_9$ や $H_4Nb_6O_{17}$ などの層状複水酸化物を修飾した光触媒を用いて，正孔捕捉試薬存在下，可視光(λ > 400 nm)を光源とした NO_3^-光還元反応を行った[19]．NO_3^-は分解されたが，生成物の多くは NO_2^-や NH_3 であった．Kudo らは $Zn_{0.999}Ni_{0.001}S$ 光触媒を用いて，正孔捕捉試薬存在下，可視光(λ > 420 nm)を光源とした NO_3^-光還元反応を報告している[20]．この報告においても生成物の多くは NO_2^-や NH_3 であり，N_2 への選択率は高くなかった．可視光(λ > 400 nm)を光源とした NO_3^-光還元反応において，高選択的に N_2 へと分解できる光触媒系はこれまで報告されていない．

2 章で述べたように，光触媒と熱触媒をそれぞれの反応に最適となるよう別々に設計・合成できるタンデム型反応系は，従来からある NO_3^-を活性化する助触媒金属を直接半導体光触媒に修飾したシングル反応系よりも高活性，高いガス選択性を示す優れた反応系である．

本章では，正孔捕捉試薬存在下，可視光照射下において光触媒的な H_2 生成反応に高活性を示す $Pt/SrTiO_3$:Rh 光触媒と，H_2 ガスを還元剤とした非光触媒的な NO_3^-水素化反応に高活性を示す $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 熱触媒が共存したタンデム型反応系による可視光照射下(λ ≥ 420 nm)，正孔捕捉試薬（メタノール）存在下での水中 NO_3^-光還元分解に取り組んだ．メタノールを正孔捕捉試薬とする本反応系では，$Pt/SrTiO_3$:Rh 上での水の還元によって生成した H_2 以外に，メタノールそのものおよび $Pt/SrTiO_3$:Rh 上でメタノールが酸化されて生成するメタノール部分酸化物のホルムアルデヒド，ギ酸が還元剤となって $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上で NO_3^-の還元が進行することが予想される．そのため，タンデム型反応系におけるこれらメタノール部分酸化物の生成挙動ならびにこれらを還元剤とした $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上での NO_3^-還元反応を詳細に調べ，タンデム型反応系における NO_3^-光還元分解の反応機構を議論した．

5-2　実験

5-2-1　触媒調製

a) Rh ドープ $SrTiO_3$ の調製

Rh ドープ $SrTiO_3$ は固相法で調製した[21]．$SrCO_3$（関東化学株式会社）3.600 g は，予め 573 K で 1 時間（昇温速度 10 K min^{-1}）焼成した．$SrCO_3$ 3.432 g，TiO_2（添川理化学株式会社）1.838 g，Rh_2O_3（和光純薬株式会社）0.030 g（組成比 Sr:Ti:Rh=1:0.99:0.01）をメノウ乳鉢で 10 分程混合した．CH_3OH（和光純薬株式会社）を少量加え，1 時間程湿式混合した後にアルミナるつぼに入れた．電気炉（デンケン株式会社，KDF S-70）を用いて 1273 K で 10 時間（昇温速度 5 K min^{-1}）焼成した（以後，$SrTiO_3$:Rh と記す）．

b) Pt/$SrTiO_3$:Rh の調製

回転子を入れたパイレックス製側面照射型反応管に上で調製した $SrTiO_3$:Rh 2.000 g，脱イオン水 225 mL，CH_3OH 25 mL，$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$（和光純薬株式会社）から調製した 0.04 mol L^{-1} H_2PtCl_6 水溶液 250 μL を加えた．30 分間 N_2 ガス(15 mL min^{-1})をバブリングして脱気した後，N_2 を流通させた状態のまま 300 W Xe ランプ（ウシオ電機株式会社）を使って，3 時間光を照射した(λ > 300 nm)．得られた懸濁液を吸引ろ過により固液分離し，さらにフィルター上で脱イオン水（約 500 mL）を用いて触媒を洗浄した．フィルターごと蒸発皿に入れ，333 K の乾燥器で一晩乾燥させて 0.1 wt% Pt/$SrTiO_3$:Rh を得た（以後，Pt/$SrTiO_3$:Rh と記す）．

c) $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の調製

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の調製は 3-2-1 節と同様に行った．

同様の手順で，5-2-1(a)で調製した $SrTiO_3$:Rh に $Sn_{0.5}Pd$ を担持した触媒を調製した．

5-2-2　反応溶液の調製

a) 20 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液の調製

KNO_3（和光純薬株式会社）0.405 g を脱イオン水で 200 mL に希釈し，20 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液を得た．

b) 8 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液の調製

KNO_3 0.405 g を脱イオン水で 50 mL 希釈し，80 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液を得た．さらにこの NO_3^-水溶液 10 mL を脱イオン水で 100 mL に希釈し，8 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液を得た．

c) 24 mmol L^{-1} HCHO 水溶液の調製

HCHO 水溶液（和光純薬株式会社）3 mL を脱イオン水で 100 mL に希釈し，404 mmol L^{-1} HCHO 水溶液を得た．この HCHO 水溶液 15 mL を脱イオン水で 50 mL に希釈し 121 mmol L^{-1} HCHO 水溶液を得た．さらにこの HCHO 水溶液 20 mL を脱イオン水で 100 mL に希釈し，24 mmol L^{-1} HCHO 水溶液を得た．

d) 20 mmol L^{-1} HCO_2H 水溶液の調製

HCO_2H（和光純薬株式会社）3 mL を脱イオン水で 100 mL に希釈し，780 mmol L^{-1} HCO_2H 水溶液を得た．この HCO_2H 水溶液 10 mL を脱イオン水で 100 mL に希釈し 78 mmol L^{-1} HCO_2H 水溶液を得た．さらにこの HCO_2H 水溶液 25 mL を脱イオン水で 100 mL に希釈し，20 mmol L^{-1} HCO_2H 水溶液を得た．

5-2-3　光触媒反応および非光触媒反応

a) 光触媒反応によるメタノール水溶液からの水素生成量の測定

所望量の $Pt/SrTiO_3$:Rh を回転子を入れたパイレックス製側面照射型反応管に入れ, 脱イオン水 200 mL を加えた．さらに CH_3OH と脱イオン水をそれぞれ 25 mL ずつ加えた（10 vol %CH_3OH，全容量 250 mL）．触媒が反応溶液に分散するよう，反応管を 5 分間ほど，超音波洗浄器にかけた．反応管を閉鎖循環系に接続し，系内および懸濁液を真空脱気した後，系内を 1 気圧の He で満たした．その後，反応管に可視光を照射した．光源には 300 W Xe ランプを使用し, カットオフフィルターを用いて 420 nm 以下の光をカットした($\lambda \geq 420$ nm). また，光照射による反応溶液の温度上昇を防ぐために，反応管をウォーターバスに浸し，装置は 4-2-4 節と同様のものを使用した．H_2 発生量は，装置に備えた on-line ガスクロマトグラフ(Agilent, MicroGC 3000)にて定量した．

b) 光触媒反応による水中硝酸イオン還元反応

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$100 mg と触媒中に含まれる Sn と Pd を合計した物質量の 10 倍の $NaBH_4$ を脱イオン水 30 mL と回転子を入れた 50 mL ビーカーに加え, 30 分間撹拌し触媒を還元した．懸濁液は，1.0 μm のメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過により固液分離し，さらにフィルター上で脱イオン水約 300 mL によって触媒を洗浄した. 少量の脱イオン水を加えた 20

mL ビーカー内で，フィルター上の触媒をスパチュラで剥がした．この懸濁液を脱イオン水で 100 mL まで希釈した．この懸濁液を回転子と Pt/$SrTiO_3$:Rh 500 mg が入ったパイレックス製側面照射型反応管に移した．脱イオン水 100 mL をさらに加え，CH_3OH 25 mL，脱イオン水 15 mL，5-2-2 で調製した 20 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液 10 mL を加えた（NO_3^- 0.8 mmol L^{-1} (10 vol% CH_3OH)，全容量 250 mL）．5-2-3(a)と同様に，光照射による反応溶液の温度上昇を防ぐために反応管をウォーターバスに浸した．反応装置は 3-2-3 節と同様のものを使用した．反応溶液は一定時間ごとに採取し，NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+，HCO_2^-をイオンクロマトグラフで，HCHO を I_2 滴定法で，H_2，N_2 を装置に備えた on-line ガスクロマトグラフで定量した．

c) メタノールを還元剤とした暗所下での水中硝酸イオン還元反応

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を $NaBH_4$ で還元した後，脱イオン水で洗浄した．少量の脱イオン水を加えた 20 mL ビーカー内で，フィルター上の触媒をスパチュラで剥がした．この懸濁液を脱イオン水で 100 mL に希釈し，フットボール型回転子を入れた 200 mL ナス型フラスコに移した．もう一度，同様の操作を行い脱イオン水 100 mL を加えた．さらに脱イオン水 15 mL をナス型フラスコに加えた．5-2-2 で調製した 20 mmol L^{-1} NO_3^- 10 mL を加えた．30 分間 He ガス(30 mL min^{-1})をバブリングして脱気した後に，He を流通させた状態のまま CH_3OH を 25 mL ホールピペットを用いて加え，反応を開始した（NO_3^- 0.8 mmol L^{-1} CH3OH/ NO_3^- = 3075，全容量 250 mL）．反応溶液を一定時間ごとに採取し，NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+，HCO_2^-をイオンクロマトグラフで定量した．

d) ホルムアルデヒドを還元剤とした暗所下での水中硝酸イオン還元反応

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を $NaBH_4$ で還元した後，脱イオン水で洗浄した．少量の脱イオン水を加えた 20 mL ビーカー内で，フィルター上の触媒をスパチュラで剥がした．この懸濁液を脱イオン水で 100 mL まで希釈し，フットボール型回転子を入れた 200 mL ナス型フラスコに移した．もう一度，同様の操作を行い脱イオン水 100 mL を加えた．さらに脱イオン水 15 mL をナス型フラスコに加えた．もう一度，同様の操作を行い脱イオン水 10 mL を加えた．5-2-2 で調製した 20 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液 10 mL を加えた．30 分間 He ガス（30 mL min^{-1}）をバブリングした後に，He をそのまま流通させた状態で，24 mmol L^{-1} HCHO 水溶液 25 mL を

加え，反応を開始した（NO_3^- 0.8 mmol L^{-1}，HCHO 2.4 mmol L^{-1}，　HCHO/NO_3^- = 3，全容量 250 mL）．反応溶液は一定時間ごとに採取し，NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+，HCO_2^-をイオンクロマトグラフで定量した．

e) ギ酸を還元剤とした暗所下での水中硝酸イオン還元反応

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を $NaBH_4$ で還元した後，脱イオン水で洗浄した．少量の脱イオン水を加えた 20 mL ビーカー内で，フィルター上の触媒をスパチュラで剥がした．この懸濁液を脱イオン水で 100 mL まで希釈し，フットボール型回転子を入れた 200 mL ナス型フラスコに移した．もう一度，同様の操作を行い脱イオン水 100 mL を加えた．さらに脱イオン水 20 mL をナス型フラスコに加えた．もう一度，同様の操作を行い脱イオン水 15 mL 加えた．5-2-2 で調製した 20 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液 10 mL を加えた．30 分間 He ガス(30 mL min^{-1})をバブリングした後に，5-2-2 で調製した 20 mmol L^{-1} HCO_2H 水溶液 5 mL を加え，反応を開始した（NO_3^- 0.8 mmol L^{-1}，HCO_2H 0.4 mmol L^{-1}，HCO_2H/NO_3^- = 0.5，全容量 250 mL）．反応溶液は一定時間ごとに採取し，NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+，HCO_2^-をイオンクロマトグラフで定量した．

f) ホルムアルデヒドとギ酸の両方が共存する場合の暗所下での水中硝酸イオン還元反応

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を $NaBH_4$ で還元した後，脱イオン水で洗浄した．少量の脱イオン水を加えた 20 mL ビーカー内で，フィルター上の触媒をスパチュラで剥がした．この懸濁液を 100 mL ナス型フラスコに移し，ロータリーエバポレーターを用いて 313 K で蒸発乾固した．

回転子を入れた 200 mL ナス型フラスコに NO_3^- 0.8 mmol L^{-1}，HCHO 2.4 mmol L^{-1}，HCO_2H 0.4 mmol L^{-1}（NO_3^- 0.8 mmol L^{-1}，HCHO/NO_3^- = 3，HCO_2H/NO_3^- = 0.5，反応溶液全量 250 mL）となるように 5-2-2 で調製した 20 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液，24 mmol L^{-1} HCHO 水溶液，20 mmol L^{-1} HCO_2H 水溶液をそれぞれ加えた．30 分間 He ガス(30 mL min^{-1})を流通させ，還元済みの $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 100 mg 加えて反応を開始した．反応溶液は一定時間ごとに採取し，NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+，HCO_2^-をイオンクロマトグラフで定量した．

g) メタノール，ホルムアルデヒド，ギ酸が共存する場合の暗所下での

水中硝酸イオン還元反応

回転子を入れた 200 mL ナス型フラスコに NO_3^- 0.8 mmol L^{-1}, 10 vol% CH_3OH, HCHO 2.4 mmol L^{-1}, HCO_2H 0.4 mmol L^{-1}（NO_3^- 0.8 mmol L^{-1}，CH_3OH/NO_3^- = 3075，$HCHO/NO_3^-$ = 3，HCO_2H/NO_3^- = 0.5, 反応溶液全量 250 mL）となるように CH_3OH と 5-2-2 で調製した 20 mmol L^{-1} NO_3^-水溶液，24 mmol L^{-1} HCHO 水溶液，20 mmol L^{-1} HCO_2H 水溶液をそれぞれ加えた．30 分間 He ガス(30 mL min^{-1})を流通させ，還元済みの $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 100 mg 加えて反応を開始した．反応溶液は一定時間ごとに採取し，NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+，HCO_2^-をイオンクロマトグラフで定量した．

5-2-4　分析条件

a) 液相成分の分析

反応溶液中の NO_3^-，NO_2^-，NH_4^+，HCO_2^-の定量は 2-2-3 節と同様に行った．

b) ホルムアルデヒドの定量 [22)]

HCHO は I_2 滴定法で定量した．以下に I_2 滴定法の原理を示す．

I_2 と KOH との反応で生じた KIO が HCHO を酸化して HCO_2K が生成する(Eq. 5-1, 5-2).

$$I_2 + 2KOH \rightarrow KIO + KI + H_2O \qquad \text{(Eq. 5-1)}$$

$$HCHO + KIO + KOH \rightarrow HCO_2K + KI + H_2O \qquad \text{(Eq. 5-2)}$$

未反応の KIO は KI と KIO_3 に分解する(Eq. 5-3)．生成した KIO_3 は，溶液を酸性にすると I_2 となって遊離する(Eq. 5-4).

$$3KIO \rightarrow 2KI + 2KIO_3 \qquad \text{(Eq. 5-3)}$$

$$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 \rightarrow 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O \qquad \text{(Eq. 5-4)}$$

したがって，HCHO を含む水溶液に KOH を加えて塩基性にし，そこに I_2 を加えて H_2CO を酸化する．その後，H_2SO_4 を加えて生成した I_2 を $Na_2S_2O_3$ 水溶液で逆滴定することで(Eq. 5-5)，水溶液中の HCHO を定量できる．

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6 \qquad \text{(Eq. 5-5)}$$

実際の操作は以下のように行った．1.0 μm のメンブレンフィルターを用いて反応溶液を固液分離し，液相を回転子が入った 300 ml 三角フラスコに移した．ここに 0.05 mol L^{-1} I_2 溶液 25 ml を加え，さらに 1.2 mol L^{-1} KOH 溶液 10 ml を加えた後に，よく振り混ぜ 15 分間室温で放置した．10% H_2SO_4 水溶液 7.5 ml を加え，その後この溶液を 0.06 mol L^{-1} $Na_2S_2O_3$ 水溶液で滴定した．終点近くになると溶液が淡い黄色になるので，ここでデンプン指示薬 3 ml を加えた．このとき，溶液は青色に変化した．さらに $Na_2S_2O_3$ 水溶液で滴定を続けると青色が脱色し，この点を終点とした．同様の方法で空試験を行い補正した．

HCHO 1 mol は 2 mol の $Na_2S_2O_3$ と反応するので，Eq. 5-6 から HCHO の物質量を算出した．

$$\mathrm{HCHO}(\mu\mathrm{mol}) = \frac{(\text{空試験} - \text{試料})}{1000}(\mathrm{L}) \times 0.06(\mathrm{mol\ L^{-1}}) \times \frac{1}{2} \times 10^6 \qquad (\mathrm{Eq.}\ 5-6)$$

c) 気相成分の分析

気相の H_2，N_2，N_2O は 2-2-3 節と同様に分析した．

5-2-5　キャラクタリゼーション

a) 拡散反射スペクトル

測定には紫外可視分光光度計（日本分光株式会社，JASCO V-650）を用いた．試料を乳鉢でよくすり潰した後，スライドガラスを用いて平らになるよう試料板に詰め，スペクトルを測定した．測定条件は，測光モード: Abs，光源: D_2/W, 340 nm 光源切り替え，間隔: 0.5 nm, 測定範囲: 300–800 nm である．

b) 粉末 X 線回折 (XRD)

粉末 X 線回折は，3-2-5 節と同様に行った．

5-2-6　硝酸イオン転化率，各生成物への選択率の算出方法

NO_3^- 転化率，各生成物への選択率は 2-2-4 節と同様に行った．

5-3　結果と考察

5-3-1 $SrTiO_3$:Rh の物性評価

$SrTiO_3$ は白色で，390 nm 付近に吸収端をもつ光触媒であるが [23]，Rh をドーピングすることで，Rh イオンによるドナー準位が形成され可視光応答性を示す [21]．所望の $SrTiO_3$:Rh が調製できているのか確認するため, 粉末 XRD パターンおよび拡散反射スペクトルを測定し，結晶構造と Rh ドーピングによる光吸収を調べた.

$SrTiO_3$:Rh の粉末 XRD パターンを Figure 5-1(a) に示す．Kudo らは，$SrTiO_3$ に Rh をドーピングした試料の XRD パターンは $SrTiO_3$ の XRD パターンと変わらないことを報告している [21]．今回合成した試料においても，各金属の単身の酸化物である SrO_2 や TiO_2，Rh_2O_3 に帰属される回折線はみられず，$SrTiO_3$ に帰属される回折パターンのみが観察された.

$SrTiO_3$:Rh の拡散反射スペクトルを Figure 5-1(b)に示す．Kudo らは，420, 580 nm 付近に Rh ドーピングによる吸収がみられることを報告している [21]．今回合成した $SrTiO_3$:Rh も Kudo らの報告と同様の吸収がみられた．XRD パターンと拡散反射スペクトルの結果より，所望の $SrTiO_3$:Rh が調製できたと結論した.

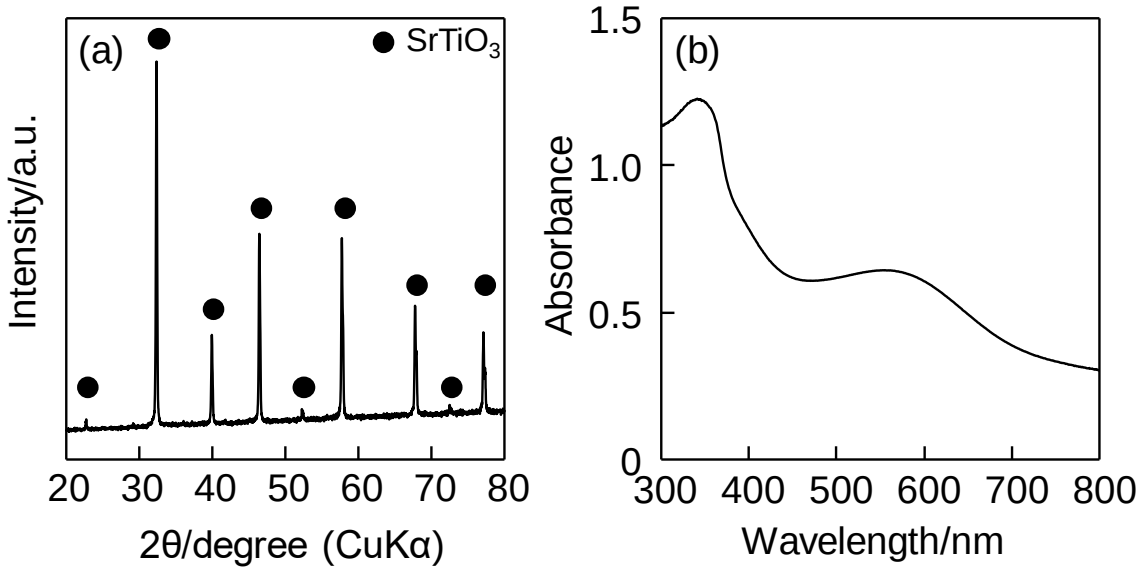


Figure 5-1 (a) XRD pattern and (b) UV–vis diffuse reflectance spectrum of $SrTiO_3$:Rh synthesized by a solid state reaction.

5-3-2 $Pt/SrTiO_3$:Rh と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ が共存したタンデム型反応系による可視光照射下での硝酸イオン光還元反応

Table 5-1 に $Pt/SrTiO_3$:Rh 単独，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 単独，$Pt/SrTiO_3$:Rh と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ が共存したタンデム型反応系（$Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系），および $Sn_{0.5}Pd$ を直接 $SrTiO_3$:Rh に修飾した触媒（シングル反応系）を用いて NO_3^-光還元反応を行った際の 6 時間後の転化率，および NH_4^+，N_2 選択率を示す．なお，タンデム型反応系については，暗所下で行った結果も示してある．$Pt/SrTiO_3$:Rh 単独での転化率は 1%以下であり(Entry 1)，反応はほとんど進行しなかった．$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 単独では，転化率は 3%であった（Entry 2, Table 5-1）．この NO_3^-転化率(3%)は，$Sn_{0.5}P/Al_2O_3$ を触媒とした暗所下での NO_3^-転化率(2%)とほぼ同じであり，Entry 2 の結果は光触媒反応ではなく，CH_3OH を還元剤とした $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上での非光触媒的な NO_3^-還元反応によるもの考えられる．

これら単独で用いた場合とは大きく異なり，$Pt/SrTiO_3$:Rh と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を共存させかつ可視光照射した場合は，比較的高い NO_3^-転化率(16%)が得られた(Entry 3)．この時，NO_2^-は全く生成しておらず，かつ飲用に望ましくない NH_4^+の生成は，選択率 6%と低く抑制されていた．気相の含 N 化合物としては N_2 のみが検出され，N_2O や他の窒素酸化物は検出されなかった．なお，本反応条件下では，気相に H_2 の生成は見られなかった．$Pt/SrTiO_3$:Rh と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を共存させて暗所下で反応を行ったところ(Entry 4)，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 単独とほぼ同じ転化率しか得られなかった．ゆえに，Entry 3 の転化率は光触媒反応によるものと言える．

$Sn_{0.5}Pd/SrTiO_3$:Rh では，転化率 8%であり(Entry 5)，$Pt/SrTiO_3$:Rh と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を共存させた場合(Entry 3)よりも著しく低かった．また，N_2 選択率も 84%と低かった．すなわち，別々に調製した $Pt/SrTiO_3$:Rh と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を同時に反応系に共存させたタンデム型反応系は，可視光照射下での NO_3^-還元反応に対する優れた触媒反応系であると言える．NO_3^-を加えないメタノール水溶液に $Sn_{0.5}Pd/SrTiO_3$:Rh を分散させ，可視光を照射してメタノール水溶液からの光触媒的な H_2 生成反応を試みたが，H_2 は全く生成しなかった．すなわち $Sn_{0.5}Pd/SrTiO_3$:Rh は光触媒として機能していない．ゆえに Entry 5 の結果は，メタノールを還元剤とした非光触媒的な NO_3^-還元反応によるものである．Entry 5 の転化率が Entry 2 や

Entry 4 よりも高いのは反応溶液に添加した触媒量が Entry 5 では 500 mg と多いためである．$Sn_{0.5}Pd/SrTiO_3$:Rh が光触媒活性を示さなかった理由として，$Sn_{0.5}Pd/SrTiO_3$:Rh の $Sn_{0.5}Pd$ 合金の担持量が，6.5 wt%とかなり多いため，$Sn_{0.5}Pd$ 粒子自身が光を吸収してしまい，結果として $SrTiO_3$:Rh に光が十分に供給されなかった，もしくは，多量に担持された $Sn_{0.5}Pd$ 合金粒子が e^--h^+の再結合サイトとなり，e^--h^+の電荷分離寿命が短くなったことが考えられる．

Table 5-1 Photocatalytic reduction of NO_3^- in water under visible light irradiation.

Entry	Catalyst	Conversion [%]	Selectivity [%]	
			NH_4^+	N_2
1	$Pt/SrTiO_3$:Rh[b]	< 1	―	―
2	$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$[c]	3	35	65
3	$Pt/SrTiO_3$:Rh[b]+ $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$[c]	16	6	94
4[a]	$Pt/SrTiO_3$:Rh[b]+ $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$[c]	5	9	91
5	$Sn_{0.5}Pd/SrTiO_3$:Rh[d]	8	16	84

Reaction conditions: catalyst weight, $Pt/SrTiO_3$:Rh, 500 mg; $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 150 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 0.8 mmol L^{-1} with 10 vol% CH_3OH, 250 mL; visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm), and reaction time, 6 h.

[a] Under dark conditions.

[b] 0.1 wt.% $Pt/SrTiO_3$:Rh.

[c] 2.3 wt.% Sn-4.2 wt.% Pd/Al_2O_3. Sn/Pd molar ratio was 0.5.

[d] 2.3 wt.% Sn-4.2 wt.% $Pd/SrTiO_3$:Rh. The amount of catalyst loaded in the reactor was 500 mg.

$Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系では，$Pt/SrTiO_3$:Rh 上で進行する光触媒反応と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上で進行する熱触媒反応の反応速度のバランスが，NO_3^-還元反応の速度に大きく影響する．そこで，反応器に添加する両触媒の量の最適化を行った．

Figure 5-2 に可視光照射下での $Pt/SrTiO_3$:Rh による H_2 生成速度（反応開始から 1 時間までの平均速度）と反応器に添加した $Pt/SrTiO_3$:Rh 触媒量の関係を示す．なお，この実験では反応系中に $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ は添加しておらずまた NO_3^-も加えていない．$Pt/SrTiO_3$:Rh 触媒量が 500 mg までは触媒量の増加に伴い H_2 生成速度は上昇し，27 μmol h^{-1} 程度で一定となった．触媒量が 500 mg 未満では触媒量が増加することで，反応器全体での光の全吸収量が増大し H_2 生成速度が上昇した．一方，500 mg 以上では入射光量に対して触媒が過剰になり，H_2 生

成速度が一定になったと考えられる．以上の結果より，反応系に添加する $Pt/SrTiO_3$:Rh の最適量を 500 mg と決定した．

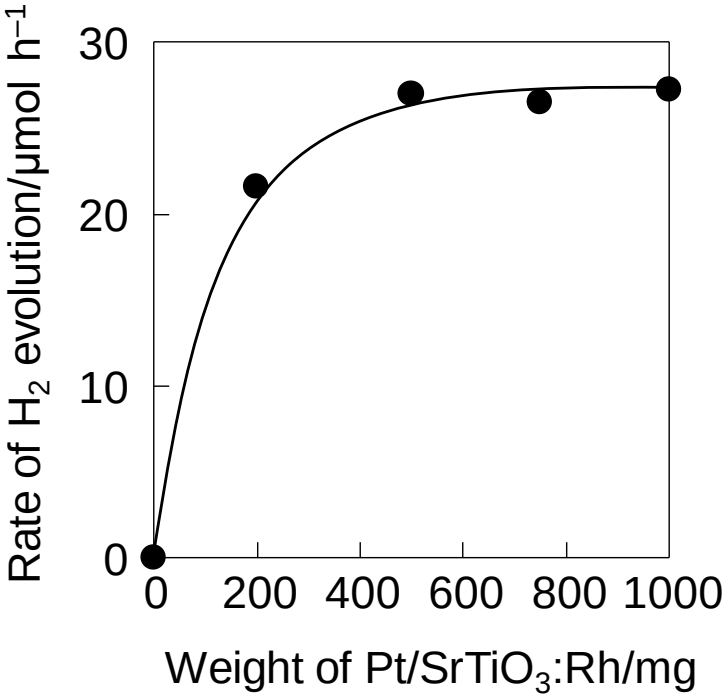


Figure 5-2 Dependence of H_2-evolution rate over $Pt/SrTiO_3$:Rh under visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm) on weight of $Pt/SrTiO_3$:Rh loaded in the reactor. The rate of H_2 evolution was estimated from the amount of H_2 formed in 1 h from the beginning of the reaction. Reaction conditions: reaction solution, 10 vol% aqueous CH_3OH solution (250 mL), and light source, 300 W Xe lamp with cutoff filter ($\lambda \geq$ 420 nm). $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ was not loaded in the reactor, and NO_3^- was absent.

Figure 5-3 に $Pt/SrTiO_3$:Rh の触媒量を 500 mg に固定し，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒量を 0 mg から 250 mg まで変化させて NO_3^-光還元反応を行ったときの転化率，選択率および気相中に検出された H_2 生成量を $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 触媒量に対してプロットした．反応器に添加する $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の量に比例して NO_3^-転化率は上昇し，150～200 mg で最大となった．$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ をそれ以上に増やすと，転化率は逆に低下した．$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 添加量に伴う転化率の上昇は，$Pt/SrTiO_3$:Rh 上での光触媒反応により生成した H_2 などを還元剤とする非光触媒的な NO_3^-還元反応が $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 触媒上でより多く進行したことによると考えられる．事実，Figure 5-3 (b)に示したように $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の添加量が 125 mg までは，気相中に H_2 の生成がみられたが，それ以上では H_2 は全て消費され，気相中に検出されなかった．

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 添加量 250 mg での転化率の低下は，反応器内に存在する $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の量が増えたことで，$Pt/SrTiO_3$:Rh への光が遮光され，その結果，$Pt/SrTiO_3$:Rh 上での光触媒反応の速度が低下したためと考えた．

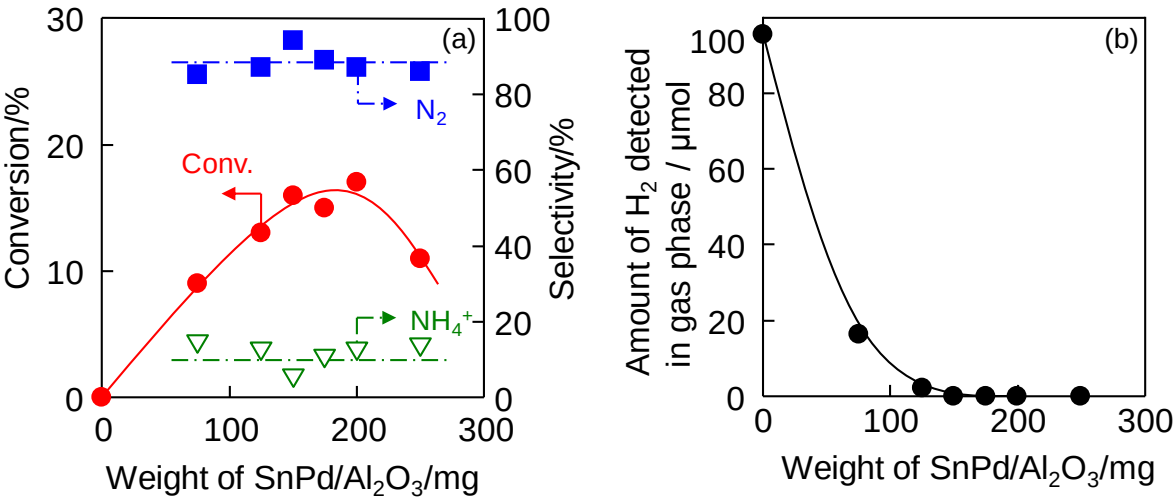


Figure 5-3 Dependences of (a) conversion of NO_3^- (●), selectivities for NH_4^+ (▽) and N_2 (■), and (b) amount of H_2 detected in the gas phase (●) in the photocatalytic reduction of NO_3^- in water in the co-presence of $Pt/SrTiO_3$:Rh and $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ on weight of $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ loaded in the reactor. The weight of $Pt/SrTiO_3$:Rh loaded in the reactor was fixed at 500 mg. Reaction conditions: reaction solution, reactant NO_3^- (from KNO_3), 0.8 mmol L^{-1} with 10 vol% CH_3OH; light source, 300 W Xe lamp with cutoff filter ($\lambda > 420$ nm); and reaction time, 6 h.

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 添加量によらず NH_4^+選択率は 10 %程度とほぼ一定の値を示した．また，NO_2^- は全く生成しなかった．気相生成物としては N_2 のみが検出され，N_2O や NO_x といった他の窒素酸化物は生成しなかった．N_2 への選択率は NH_4^+選択率とトレードオフの関係となり，選択率約 90 %と高選択的に N_2 へと分解していた．以上の結果から，反応器に添加する $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 触媒量を 150 mg に決定した．

Figure 5-4 に触媒添加量を最適化した $Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系による NO_3^-光還元反応の経時変化を示す．

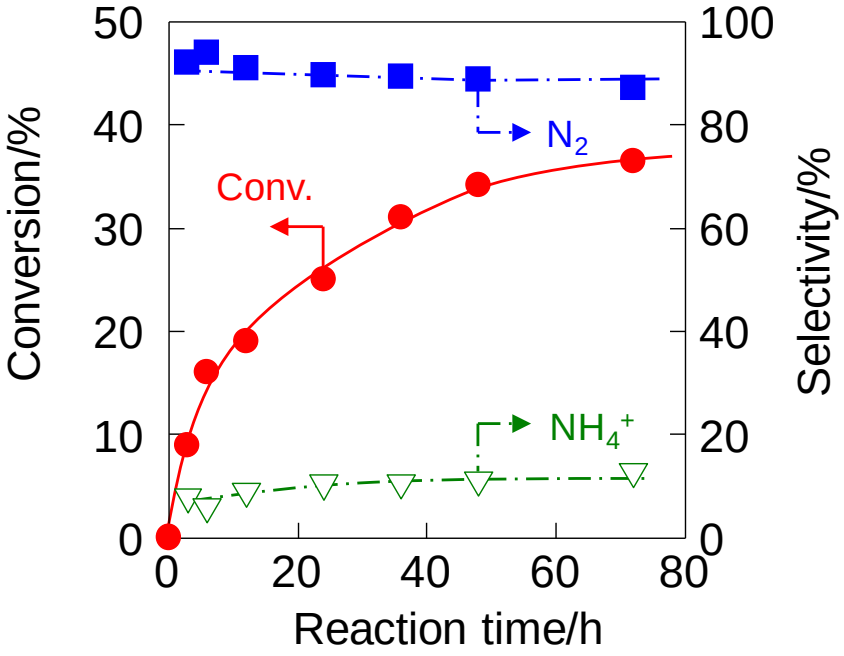


Figure 5-4 Time courses for (●) conversion of NO_3^- and selectivities for (■) gaseous nitrogen compounds, and (▽) NH_4^+ in the photocatalytic reduction of NO_3^- in water in the co-presence of $Pt/SrTiO_3$:Rh and $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ under visible light irradiation. Reaction conditions: catalyst weight, $Pt/SrTiO_3$:Rh, 500 mg; $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 150 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 0.8 mmol L^{-1} containing 10 vol% CH_3OH, 250 mL; and visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm).

6 時間まで，NO_3^-転化率は急上昇したが，12 時間ほどでその上昇の程度が緩やかになり，48 時間後には転化率はほとんど上昇しなくなった．反応速度が低下もしくは反応が停止した．原因として，$Pt/SrTiO_3$:Rh と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の構造変化や活性成分の溶出による触媒劣化，もしくは生成物による触媒の活性サイトの被毒が考えられる．詳しくは後ほど述べるが，$Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系による繰返し実験を行った際に，触媒を洗浄することで反応速度が回復したことから，ここでみられた失活はメタノールの部分酸化物による触媒の活性サイトへの吸着阻害であると推測される．事実，タンデム型反応系による NO_3^-光還元反応において，メタノールの部分酸化物である HCHO と HCO_2H 濃度が反応の進行に伴って徐々に上昇していった(Figure 5-5).

NH_4^+選択率は，反応 6 時間後には 6%と最も低くなった．その後，反応時間の経過と共に

緩やかに上昇し，72 時間後には 13%の NH_4^+選択率を示した．いずれの反応時間においても NO_2^-は生成しなかった．気相には N_2 のみが検出され，N_2O や NO_x といった他の窒素酸化物は生成しなかった．また，いずれの反応時間においても H_2 は検出されなかったことから，生成した H_2 は全て NO_3^-の還元剤として消費されたと考えられる．

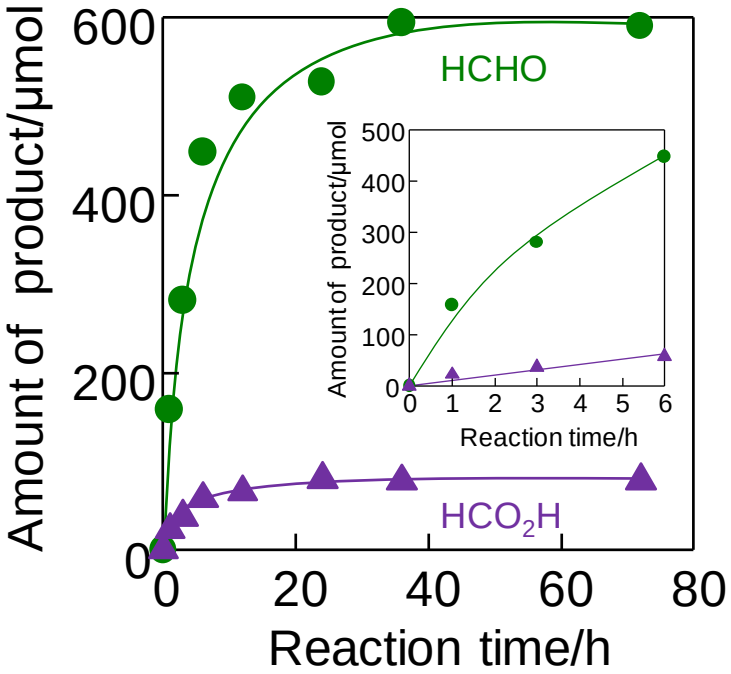


Figure 5-5 Amounts of HCHO (●) and HCO_2H (▲) in the reaction solution during the photocatalytic reduction of NO_3^- in the co-presence of $Pt/SrTiO_3$:Rh and $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ under visible light irradiation. Reaction conditions: catalyst weight, $Pt/SrTiO_3$:Rh, 500 mg; $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 150 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 0.8 mmol L^{-1} containing 10 vol% CH_3OH, 250 mL; and visible light irradiation ($\lambda \geq$ 420 nm).

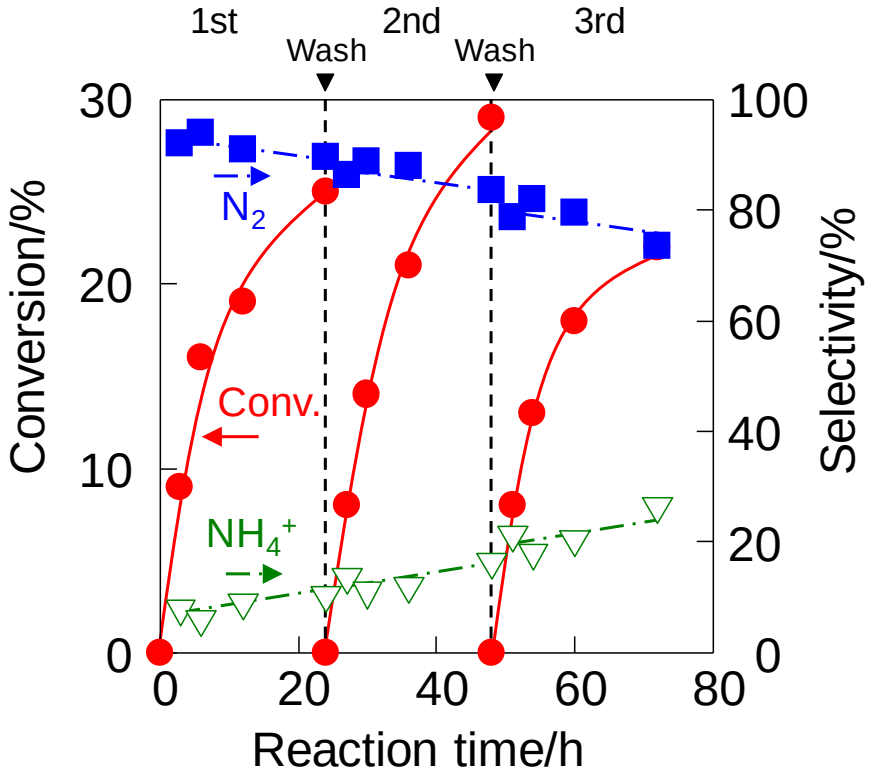


Figure 5-6 Repeated use of the catalysts for the photocatalytic reduction of NO_3^- in water in the co-presence of $Pt/SrTiO_3$:Rh and $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ under visible light irradiation. Time courses for conversion of NO_3^- (●), and selectivities for NH_4^+ (▽) and N_2 (■). Reaction conditions: catalyst weight, $Pt/SrTiO_3$:Rh, 500 mg; $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 150 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 0.8 mmol L^{-1} containing 10 vol% CH_3OH, 250 mL,; and visible light irradiation ($\lambda \geq 420$ nm).

Figure 5-6 に $Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系を用いて NO_3^-光還元反応を繰返し行った際の結果を示す．反応 6 時間までは反応時間の経過と共に転化率は直線的に上昇したが，12 時間後以降で反応速度が低下した．1 回目の反応が 24 時間経過したところで，触媒と反応溶液を分離し，触媒を脱イオン水で洗浄した後に新しい反応溶液に加えて，2 回目の反応を行った．その結果，反応初期の高い活性が戻った．3 回目も反応初期には活性を示したが，24 時間には反応速度は大きく低下した．N_2 への選択率は，反応回数を重ねるごとに低下し，逆に NH_4^+への選択率が上昇した．触媒を洗浄することで活性が回復したことから，長時間の反応によって反応速度が低下した主な原因は，反応生成物による触媒被毒であると考えられる．一方，選択性が反応を繰り返すことで変化した原因として $Sn_{0.5}Pd$ 合金

構造の変化が考えられた．そこで反応前後の触媒（ただし混合物）の粉末 XRD 測定を行ったが，反応前後で XRD パターンに大きな変化はみられず，$Sn_{0.5}Pd$ 合金構造の変化は観測できなかった(データ示さず)．この XRD 測定において，反応後の触媒は $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ と $Pt/SrTiO_3$:Rh の混合物であり，かつ $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の割合は全体の 20%程であるため，測定の検出下限を下回り $Sn_{0.5}Pd$ 合金の回折線がみられなかったと考えられる. 現段階では, $Sn_{0.5}Pd$ 合金構造の違いを議論することはできないが，NO_3^-光還元反応中に SnPd 合金構造が NH_4^+ を生成し易い構造（例えば，微粒子化）に変化したためだと考えている.

5-3-3 光触媒反応による硝酸イオン分解量と水素生成量の関係

2 章で述べたように，Pt/TiO_2 と Sn_2Pd/Al_2O_3 が共存した反応系による，エタノール存在下での紫外光を光源とした水中 NO_3^-還元反応では，Pt/TiO_2 上で H_2 が生成し（光触媒反応），その H_2 を還元剤とした NO_3^-還元反応（非光触媒反応）が Sn_2Pd/Al_2O_3 上で進行する．実際，Pt/TiO_2-Sn_2Pd/Al_2O_3 タンデム型反応系では，NO_3^-が存在しない場合に反応系に紫外光を照射した際に気相に生成した H_2 の量が，NO_3^-光還元反応の転化率，NH_4^+，N_2 選択率から計算された NO_3^-の還元に必要とされる H_2 量とおおよそ一致していた.

$Pt/SrTiO_3$:Rh を光触媒とした $Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系においても，Pt/TiO_2-Sn_2Pd/Al_2O_3 タンデム型反応系と同様に H_2 がメディエーターとなっているか否か調べた. Figure 5-7 に NO_3^-を加えていない CH_3OH 水溶液に $Pt/SrTiO_3$:Rh(500 mg)と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を加え，そこに可視光を照射した際に発生した 6 時間後の H_2 生成量から $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ に基づいて計算した，還元反応で消費された電子数(**N(e^-) w/o NO_3^-**)の $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 添加量依存性を示した(Figure 5-7)．また Figure 5-3 に示したタンデム型反応系における NO_3^-光還元反応の 6 時間後の NO_3^-転化率および NH_4^+，N_2 選択率から計算した NO_3^-を還元するために消費された電子数(**N(e^-) w NO_3^-**)の $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 添加量依存性も Figure 5-7 に載せた．なお，図中のカッコ内の数値は，**N(e^-) w NO_3^-** のうち NO_3^-の還元に消費された電子の割合(%)を示している．この値が 100%以下の場合は，**N(e^-) w NO_3^-**の一部は H_2 発生($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)に消費されている．$Pt/SrTiO_3$:Rh のみの場合の **N($e^-$) w/o NO_3^-**は 194 μmol と多かったが，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 添加量が増えるに伴って減少した．これは，$Pt/SrTiO_3$:Rh への光照射が $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ によって遮られたためと考えられる．しかし，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 触媒量をいくら増

やしても **N(e^-) w/o NO_3^-**はゼロにはならず，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 添加量 75 mg 以上で **N(e^-) w/o NO_3^-** = 66 μmol でほぼ一定となった．本反応条件下では光照射の有無によらず $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上では H_2 発生しないので（データ示さず），Figure 5-7 において $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 添加量が増えても **N(e^-) w/o NO_3^-**がゼロにならないのは，$Pt/SrTiO_3$:Rh 上での光触媒反応による H_2 生成がある一定の割合で進行するからである．本反応系は光触媒と非光触媒が共存する懸濁反応系であり，またリアクターの側面から光を照射するため，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ をいくら増やしても，リアクター内の $Pt/SrTiO_3$:Rh にはある量の光が必ず照射される．そのため **N(e^-) w/o NO_3^-**がゼロにならないのであろう．**N(e^-) w NO_3^-**は，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を加えていないときに最大となったが，$Pt/SrTiO_3$:Rh 上では NO_3^-は還元されないので電子はもっぱら H_2 生成に消費された．$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の添加量 75mg 以上の領域では，**N(e^-) w NO_3^-**は，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 添加量の増加に伴って増大し，150～200 mg で最大値となった．なおこの時，気相に H_2 は生成しない(Figure 5-3 (b))．このことから，**N(e^-) w NO_3^-**の全ては NO_3^-の還元に消費されていた．

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 添加量が 75 mg 以上では，**N(e^-) w NO_3^-**が **N(e^-) w/o NO_3^-**を大きく上回った．$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 添加量が 150～200 mg のときに両者の差は最大になり，この時の **N(e^-) w NO_3^-**は **N(e^-) w/o NO_3^-**の約 3 倍にも達した．この結果は，$Pt/SrTiO_3$:Rh 上で光触媒的に発生した H_2 以外にも NO_3^-の還元剤として作用している物質が反応系中に存在していることを示唆しており，その寄与は H_2 を還元剤とした NO_3^-還元反応の 2 倍程度であることを示している．

メタノール水溶液に $Pt/SrTiO_3$:Rh を分散し，そこに可視光を照射すると，光励起された電子(e^-)が水を還元して H_2 を生成するが($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)，この時，同時に光触媒上に励起したホール($h^+$)によって CH_3OH は酸化されて HCHO や HCO_2H が生成する(Eqs. 5-7–9)[24]．これらが還元剤となって非光触媒的な NO_3^-還元反応が進行する可能性がある．実際，$Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系において，可視光の照射によって，反応溶液中に HCHO と HCO_2H が生成した(Figure 5-7).

$$H_2O + h^+_{VB} \rightarrow \cdot OH + H^+ \qquad \text{(Eq. 5-7)}$$

$$CH_3OH + 2\cdot OH\ (\text{or } h^+_{VB}) \rightarrow HCHO + 2H_2O \quad (\text{or } H^+) \qquad \text{(Eq. 5-8)}$$

$$HCHO + 2\cdot OH\ (\text{or } h^+_{VB}) \rightarrow HCO_2H + H_2O \quad (\text{or } H^+) \qquad \text{(Eq. 5-9)}$$

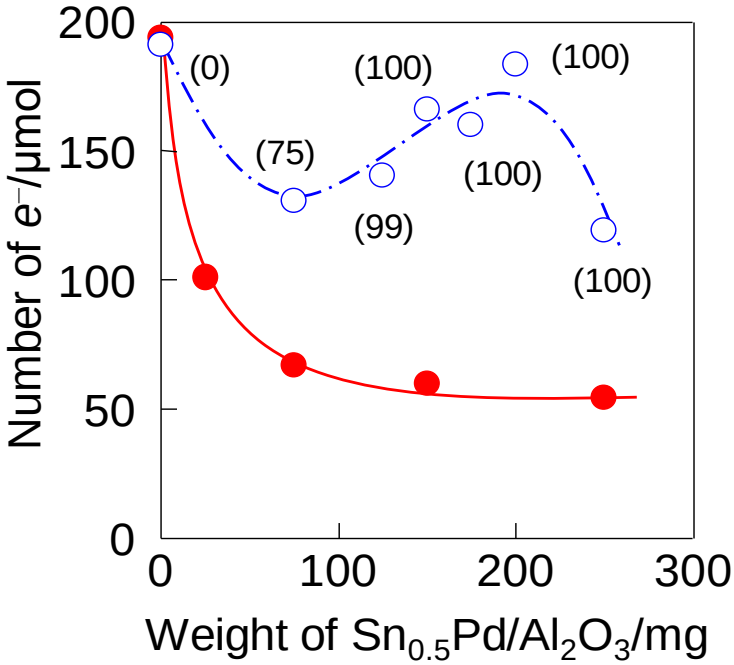


Figure 5-7 Influence of weight of $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ on the number of electrons consumed for H_2 formation in the absence of NO_3^- ($\mathbf{N(e^-)_{w/o}}$) under visible light irradiation (●), and the number of electrons consumed for NO_3^- reduction and H_2 formation in the presence of NO_3^- ($\mathbf{N(e^-)_w}$) under visible light irradiation (○) in the $Pt/SrTiO_3$:Rh–$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ system. The figures in parenthesis are the fraction (%) of $\mathbf{N(e^-)_w}$ consumed for the NO_3^- reduction. The weight of $Pt/SrTiO_3$:Rh loaded in the reactor was fixed at 500 mg. Reaction conditions: (●): 10 vol% aqueous CH_3OH solution (250 mL); reaction time, 6 h; and light source, 300 W Xe lamp with cutoff filter ($\lambda \geq 420$ nm). (○):10 vol% CH_3OH with 0.8 mmol L^{-1} NO_3^-; light source, 300 W Xe lamp with cutoff filter ($\lambda \geq 420$ nm); and reaction time, 6 h.

5-3-4 メタノールおよびホルムアルデヒド，ギ酸を還元剤とした非光触媒的な水中硝酸イオン還元反応

$Pt/SrTiO_3$:Rh を触媒として CH_3OH，HCHO，HCO_2H を還元剤とした NO_3^-還元反応を暗所下で行ったところ，いずれも反応はほとんど進行しなかった（NO_3^-転化率 ＜ 1%）．また，H_2 を還元剤とした $Pt/SrTiO_3$:Rh 上での NO_3^-還元反応も NO_3^-転化率は 1%以下であった．すなわち $Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系において，$Pt/SrTiO_3$:Rh 上で非光触媒的な NO_3^-還元反応はほとんど進行していないと言える．すなわち，$Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系において，$Pt/SrTiO_3$:Rh は光触媒的な H_2 生成および光触媒的な酸化反応による HCHO, HCO_2H 生成を行っているのみであり，NO_3^-の還元は $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上でのみ

起きている．

続いて CH_3OH，HCHO，HCO_2H を還元剤とした $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上での NO_3^-還元反応（暗所下）を調べた．Table 5-2 に CH_3OH および HCHO，HCO_2H をそれぞれ別々に，もしくは混合して NO_3^-反応溶液に添加して暗所下，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 存在下で 6 時間，NO_3^-還元反応を行った結果を示す．なお，反応溶液に添加した CH_3OH，HCHO，HCO_2H の量は，Figure 5-5 に示した NO_3^-光還元反応の開始から 6 時間経過した時に系内に存在する量(CH_3OH/NO_3^- = 3075, $HCHO/NO_3^-$ = 2.2, HCO_2H/NO_3^- = 0.3)に相当する．また，この実験では反応器に $Pt/SrTiO_3$:Rh は添加していない．CH_3OH，HCHO，HCO_2H の全てを混合した場合(Entry 1), Table 5-1，Entry 3 に示した $Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系における 6 時間後の NO_3^-光還元反応の転化率(16%)とほぼ同程度の転化率(17%)が得られた．本反応系において 6 時間後の反応系中に存在した HCHO, HCO_2H 量をそれぞれの仕込み量と比較すると，HCHO は増加し(440 μmol → 518 μmol)，一方，HCO_2H は減少した(60 μmol → 17 μmol)．HCHO は NO_3^-によって酸化されて HCO_2H となる．HCO_2H は NO_3^-によって酸化されて CO_2 となる．HCO_2H の量が 6 時間後に減少したことは，前者の反応よりも後者の反応の方が迅速に進行することを示している．実際 Entry 1(Table 5-2)の反応の経時変化を測定したところ(Figure 5-8(a))，反応 1 時間後に HCO_2H の量は大きく減少し，一方 HCHO 量は増加した．

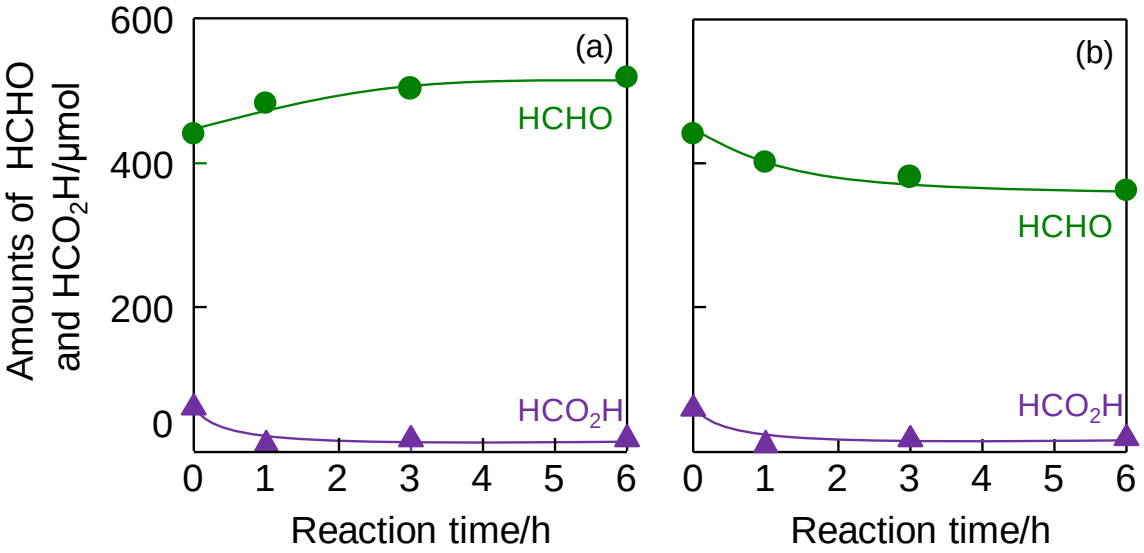


Figure 5-8 Amounts of HCHO (●) and HCO_2H (▲) in the reaction solution during non-photocatalytic reduction of NO_3^- over $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ in the dark in the presence of (a) CH_3OH, HCHO, and HCO_2H, and (b) HCHO and HCO_2H. Reaction conditions: catalyst weight, $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 150 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 0.8 mmol L^{-1}, 250 mL; and He 30 mL min^{-1}

Table 5-2 Catalytic reduction of NO_3^- under dark conditions in water over $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ in the presence of various reductants.

Entry	Reductant	Initial amount / μmol			Conversion	Initial rate of NO_3^- reduction	Selectivity [%]	
		CH_3OH	HCHO	HCO_2H	[%]	μmol h^{-1}	NH_4^+	gas[a]
1	CH_3OH + HCHO + HCO_2H	615×10^3	440	60	17	24	5	95
2	CH_3OH	615×10^3	—	—	2	0.7	10	90
3	HCHO	—	440	—	16	12	5	95
4	HCO_2H	—	—	60	13	24	2	98
5	CH_3OH + HCHO	615×10^3	440	—	6	6	7	93
6	CH_3OH + HCO_2H	615×10^3	—	60	14	18	5	95
7	HCHO + HCO_2H	—	440	60	19	28	4	96

Reaction conditions: catalyst weight, $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 150 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 0.8 mmol L^{-1}, 250 mL, He 30 mL min^{-1}, and reaction time, 6 h.

[a] Selectivity to gaseous compounds was calculated by subtracting NH_4^+ selectivity from 100%.

$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上での非光触媒的な NO_3^- 還元反応に対する CH_3OH，HCHO，HCO_2H を還元剤としたそれぞれの反応の寄与の大きさを知るために，それぞれを別々に反応溶液に添加し，暗所下で反応を行った(Entry 2-4)．CH_3OH を還元剤とした場合，その添加量は極めて多いにも関わらず反応はほとんど進行しなかった(Entry 2). HCHO(Entry 3)および HCO_2H(Entry 4)を還元剤とした場合，転化率はそれぞれ 16%, 13%であった．HCO_2H を還元剤とした場合の方が転化率は低かったが，これは溶液に添加した HCO_2H が HCHO よりも少なく，Figure 5-9 (b)に示したように 6 時間後にはほぼ全て消費されてしまったためであり(HCO_2H/NO_3^- = 0.3)，反応開始から 1 時間の NO_3^-の分解速度は，HCHO を還元剤とした場合 (12 μmol h^{-1})よりも HCO_2H を還元剤とした場合(24 μmol h^{-1})の方が速かった．以上より，NO_3^-還元反応に対する CH_3OH, HCHO, HCO_2H それぞれの還元剤としての能力は HCO_2H > HCHO >> CH_3OH の順であると言える．しかし，実際の反応系中ではそれらは共存するため，特に系中に存在する CH_3OH が，他の還元剤の働きを阻害（吸着阻害）する可能性がある．そこで，CH_3OH に HCHO もしくは，HCO_2H を共存させて暗所下で反応を行った．

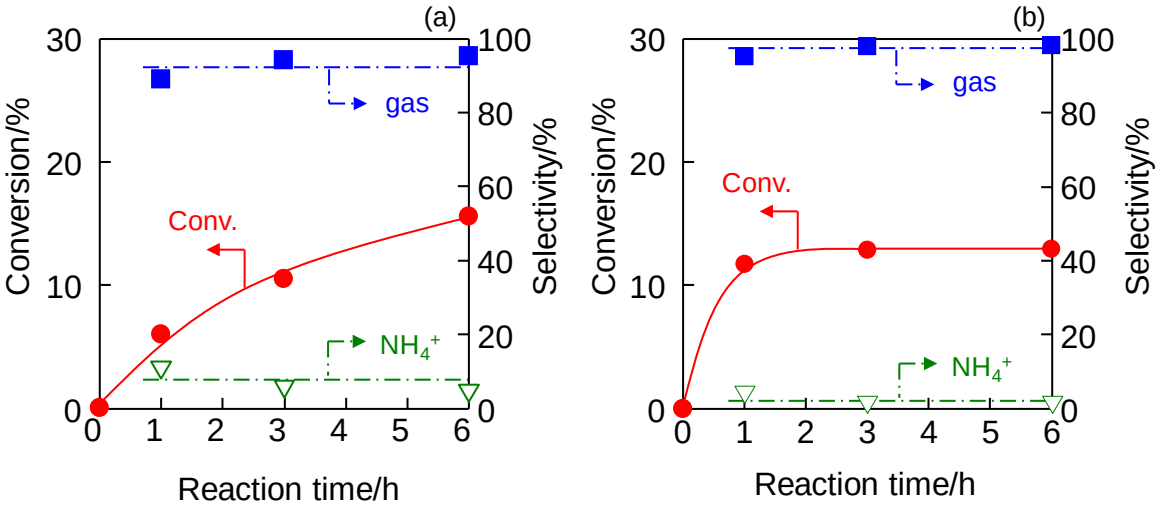


Figure 5-9 Time courses for conversion of NO_3^- (●) and selectivities for NH_4^+ (▽) and gas (■) over $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ in the dark in the presence of (a) HCHO, and (b) HCO_2H. Reaction conditions: catalyst weight, $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$, 150 mg; reactant NO_3^- (from KNO_3), 0.8 mmol L^{-1}, 250 mL, and He 30 mL min^{-1}.

HCHO に CH_3OH が共存した場合(Entry 5)，HCHO 単独の場合(Entry 3)よりも反応初速度は低下した．すなわち，HCHO を還元剤とする NO_3^-還元反応は反応溶液中に多量に存在する CH_3OH によって阻害されていると言える. 一方, HCO_2H に CH_3OH が共存した場合(Entry 6)は HCO_2H を単独で用いた場合(Entry 4)とほぼ同じ反応速度が得られた. すなわち, HCO_2H は $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ への吸着力が強いため，多量の CH_3OH が存在しても NO_3^-の還元剤として有効に作用していることが示された.

HCHO と HCO_2H が共存した場合，反応初速度は 28 μmol h^{-1} であった(Entry 7)．一方，HCHO と HCO_2H をそれぞれ独立に系に添加した場合(Entry 3 と Entry 4)の反応初速度はそれぞれ 12，24 μmol h^{-1} であり，それを合算した値(36 μmol h^{-1})よりも，共存させた場合の反応速度は遅かった．すなわち HCHO と HCO_2H を混合した場合はそのどちらかが，還元剤として優先的に働いている．Entry 7 における反応溶液中の HCHO と HCO_2H の量の経時変化を測定したところ(Figure 5-8 (b))，反応開始から 1 時間では，HCHO よりも HCO_2H の方が，その量は大きく減少した．反応 1 時間後から計算された HCHO, HCO_2H の消費速度はそれぞれ 38，50 μmol h^{-1} であった．すなわち，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上での NO_3^-還元反応において HCO_2H の方が HCHO よりも還元剤として強く働くことが示された.

5-3-5 $Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系における硝酸イオン光還元反応の反応機構

最適反応条件下において $Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系による NO_3^-光還元反応では気相に H_2 の生成がみられなかったことから，$Pt/SrTiO_3$:Rh 上での光触媒反応によって生成した全ての H_2 は $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上での NO_3^-還元反応の還元剤として消費されている．Figure 5-7 に示したように NO_3^-非存在下で測定した 6 時間後の H_2 生成に使われた電子数(**N(*e*⁻) w/o NO_3^-**)は 60 μmol である．この時，NO_3^-共存下での NO_3^-還元に使われた電子数(**N(*e*⁻) w NO_3^-**)は，166 μmol なので，$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上で H_2 が NO_3^-を還元した割合は全 NO_3^-還元量のおよそ 36%と計算される．ゆえに H_2 以外(CH_3OH, HCHO, HCO_2H)を還元剤とする

NO_3^-還元反応の寄与は 64%である．

5-3-3 で議論したように，反応系中に CH_3OH は多量(615 mmol)に存在するが，NO_3^-還元剤としてはほとんど働いていない．すなわち HCHO と HCO_2H が NO_3^-の還元剤として主に作用している．NO_3^-の還元剤としては先に議論したように HCO_2H の方が強く働くが，$Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系による NO_3^-光還元反応が進行している最中は，$Pt/SrTiO_3$:Rh 上の h^+による CH_3OH，HCHO，HCO_2H の酸化反応と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上での NO_3^-による酸化反応が混在するため，それぞれの寄与がどの程度なのかは明らかに示すことはできない．

以上のことから，$Pt/SrTiO_3$:Rh-SnPd/Al_2O_3 タンデム型反応系による NO_3^-光還元分解では，$Pt/SrTiO_3$:Rh 上で光触媒的に生成した H_2 以外に正孔捕捉試薬である CH_3OH および CH_3OH 部分酸化物である HCHO，HCO_2H を還元剤とした非光触媒的な NO_3^-還元反応が $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上で進行していると結論した(Figure 5-10).

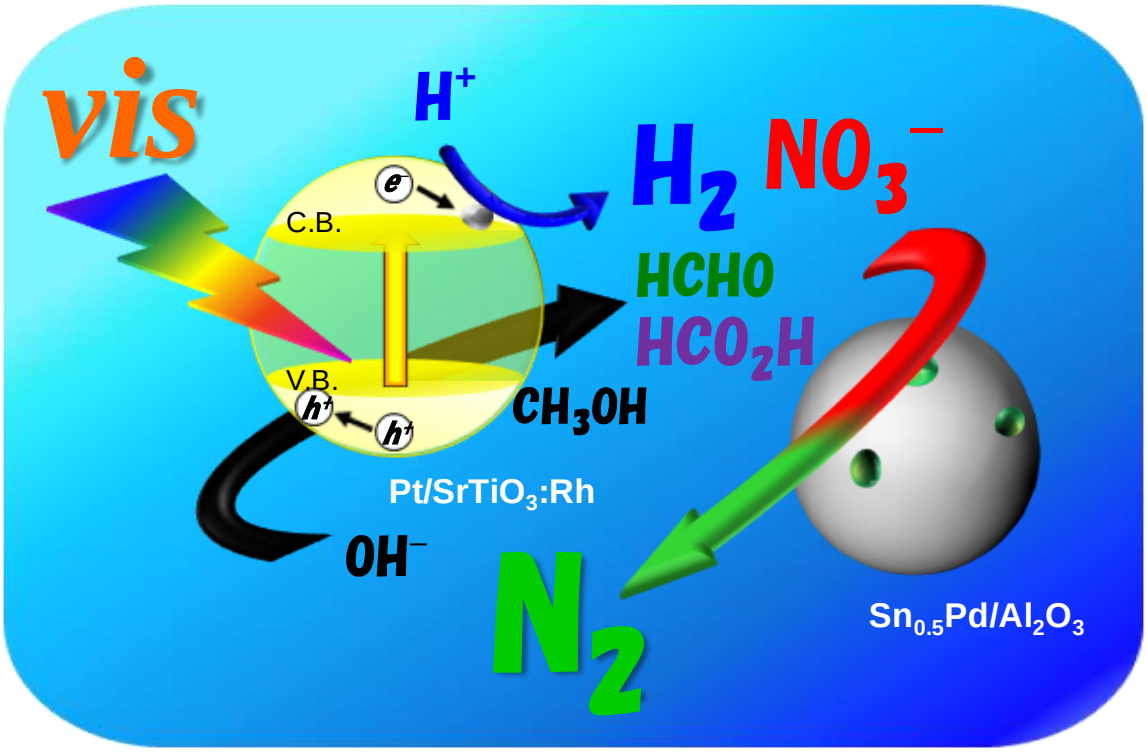


Figure 5-10 Reaction mechanism of photocatalytic reduction of NO_3^- in water in the co-presence of photocatalyst and non-photocatalyst.

5-4 結論

$Pt/SrTiO_3$:Rh 光触媒と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 熱触媒を水中に共存させたタンデム型反応系は正孔捕捉試薬存在下（メタノール），可視光照射($\lambda \geq 420$ nm)により水中 NO_3^-を光還元分解できた．本反応条件下において反応器に添加する $Pt/SrTiO_3$:Rh と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒量はそれぞれ 500 mg, 150 mg が最適であり，最適な触媒量のタンデム型反応系は水中 NO_3^-を選択率 94% で無害な N_2 へと分解した．メタノールを正孔捕捉試薬とする可視光照射下での $Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系では $Pt/SrTiO_3$:Rh 上で光触媒的に生成した H_2 以外にも，正孔捕捉試薬である CH_3OH および CH_3OH 部分酸化物である HCHO，HCO_2H を還元剤とした非光触媒的な NO_3^-還元反応が $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上で進行していると結論した．

5-5 参考文献

1) M. Halmann, K. Zuckerman, *J. Chem. Soc., Chem. Commun*. 1986, **6**, 455.

2) B. Ohtani, M. Kakimoto, H. Miyadzu, S. Nishimoto, T. Kagiya, *J. Phys. Chem.* 1988, **92**, 5773–5777.

3) K. T. Ranjit, T. K. Varadarajan, B. Viswanathan, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 1995, **89**, 67–68.

4) B. Bems, F. C. Jentoft, R. Schlögl, *Appl. Catal. B: Environ.*1999, **20**, 155–163.

5) W. Gao, R. Jin, J. Chen, X. Guan, H. Zeng, F. Zhang, N. Guan, *Catal. Today* 2004, **90**, 331–336.

6) H. Kominanmi, T. Nakaseko, Y. Shimada, A. Furusho, H. Inoue, S. Murakami, Y. Kera, B. Ohtani, *Chem. Commun.* 2005, 2933–2935.

7) F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li, N. Guan, *J. Catal.* 2005, **232**, 424–431.

8) S. Rengaraj, X. Z. Li, *Chemosphere*, 2007, **66**, 930–938.

9) L. Li, Z. Xu, F. Liu, Y. Shao, J. Wang, H. Wan, S. Zheng, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2010, **212**, 113–121.

10) J. A. Anderson, *Catal. Today* 2011, **175**, 316–321.

11) D. B. Luiz, S. L. F. Andersen, C. Berger, H. J. Jose, R. F. P. M. Moreira, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2012**, 246, 36–44.

12) A. Kudo, K. Domen, K. Maruya, T. Onishi, *Chem. Lett*. 1987, 1019–1022.

13) O. Tomita, R. Abe, B. Ohtani, *Chem. Lett.* 2011, **40**, 1405–1407.

14) O. Tomita, B. Ohtani, R. Abe, *Catal. Sci. Technol.,* 2014, **4**, 3850–3860.

15) M. Hara, J. Nunoshige, T. Takata, J. N. Kondo, K. Domen, *Chem. Commun.* 2003, 3000–3001.

16) X. Wang, K. Maeda, A. Thomas, K. Takanabe, G. Xin, J.M. Carlsson, K. Domen, M. Antonietti, *Nat. Mater*. 2009, **8**, 76–80.

17) K. Maeda, K. Teramura, D. Lu, N. Saito, Y. Inoue, K. Domen, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, **45**, 7806–7809.

18) Y. Sugano, Y. Shiraishi, D. Tsukamoto, S. Ichikawa, S. Tanaka, T. Hirai, *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013, **52**, 5295–5299.

19) S. Tawkaew, Y. Fujishiro, S. Yin, T. Sato, *Colloids Surf., A,* 2001, **179**, 139–144.

20) O. Hamanoi, A. Kudo, *Chem Lett.* 2002, 838–839.

21) R. Konta, T. Ishii, H. Kato, A. Kudo, *J. Phys. Chem. B*. 2004, **108**, 8992–8995.

22) 日本分析化学会北海道支部編集 「新分析化学実験」1989 年

23) S. W. Bae, S. M. Ji, S. J. Hong, J. W. Jang, J. S. Lee, *Int. J. Hydrogen Energy.* 2009, **34**, 3243–3249.

24) G. L. Chiarello, D. Ferri, E. Selli, *J. Catal.* 2011, **280**,168–177.

第 6 章

総括

本研究では，水中 NO_3^-光還元分解の新たな光触媒系として，光触媒的な H_2 生成($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$)と非光触媒的な NO_3^-還元($NO_3^- + 5/2H_2 \rightarrow 1/2N_2 + 2H_2O + OH^-$)の 2 つの機能を別々の触媒に分化させたタンデム型反応系を提案し，かつこの反応系が従来から研究されてきた NO_3^-を吸着活性化する能力を持つ Pd 合金を半導体光触媒に直接修飾したシングル反応系よりも高い光触媒特性を示すことを実証した．また，Pt/TiO_2 光触媒と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 非光触媒が共存したタンデム型反応系は，グルコース共存下，光照射により地下水中の NO_3^-を完全に，かつ N_2 へと高選択的（選択率 83%）に分解した．しかし，地下水に含まれる有機物を事前に酸化処理して取り除く必要があった．

得られた結果および知見を示す．

2 章では，水中 NO_3^-光還元分解において，光触媒的な H_2 生成と非光触媒的な NO_3^-還元の 2 つの機能を別々の触媒（光触媒と熱触媒）に分化させたタンデム型反応系のコンセプトが成立することを確認した．光触媒には Pt/TiO_2 を，NO_3^-還元分解触媒には $SnPd/Al_2O_3$ をそれぞれ選択し，両触媒を水中に共存させたタンデム型反応系が，正孔補足試薬（エタノール）存在下，紫外光照射下で NO_3^-を高速かつ高選択的にガス（N_2 または N_2O）へと光還元分解することを実証した．また，タンデム型反応系の NO_3^-分解速度およびガス選択率は，Sn_2Pd/TiO_2 シングル反応系よりも高く，優れた光触媒特性を示した．両反応系でみられた光触媒特性の違いは担体上に形成された Sn_2Pd 粒子の反応特性が異なるためだと結論した．

3 章では，タンデム型反応系を実地下水の浄化に適応する際の鍵となる，地下水中の NO_3^-を選択的にガスへと水素化分解する Al_2O_3 担持 Pd バイメタリック触媒の開発および，地下水に含まれるアニオン成分が触媒特性に与える影響を系統的に調べた．

H_2 ガスを還元剤とした $SnPd/Al_2O_3$ 上での NO_3^-水素化分解において，Sn と Pd の組成比を

系統的に変えた触媒を調製した．その触媒特性は，Sn/Pd 組成比が 0.5 のときに最高活性を示し，かつ高いガス選択率を示した．この最適化された $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ は，従来の $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ よりも Cl^-を始め，他のアニオン成分においても比較的高い耐性を示した．さらに実地下水中の NO_3^-水素化分解においても $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の方が $Cu_{0.5}Pd/Al_2O_3$ よりも地下水中の成分による触媒性能の低下が低く抑えられた．

4 章では，Pt/TiO_2 光触媒と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 熱触媒が共存したタンデム型反応系が，実地下水中の NO_3^-光還元分解に対しても十分に機能することを実証した．地下水に含まれる有機物を事前に酸化分解し，正孔捕捉試薬存在下（グルコース），光照射することで地下水中の NO_3^-を完全に分解することができ，かつ N_2 へと高選択的（選択率 83%）に分解できた．

タンデム型反応系による NO_3^-光還元反応において NO_3^-分解速度および N_2+N_2O 選択率が KNO_3 aq.と比べて地下水において低下した. その理由として, 地下水に含まれる有機物, K_2SO_4, K_2SiO_3 が Pt/TiO_2 の光触媒としての性能を低下させ, かつ地下水中の有機物およびオリゴマー化した SiO_x^{n-}が $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒活性を低下させると結論された．また，地下水に含まれる SO_4^{2-}，SiO_x^{n-}はそれぞれ，Pt/TiO_2 の還元サイト，酸化サイトを被毒することが示された．

5 章では，可視光応答型光触媒である $Pt/SrTiO_3$:Rh 光触媒を使用し，この光触媒と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 熱触媒からなるタンデム型反応系が，正孔捕捉試薬存在下（メタノール），可視光($\lambda \geq 420$ nm)を照射することで，NO_3^-を光還元分解できることを実証した．本反応条件下において反応器に添加する $Pt/SrTiO_3$:Rh と $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒量はそれぞれ 500 mg，150 mg が最適であり，最適な触媒量のタンデム型反応系は，水中 NO_3^-を選択率 94%で無害な N_2 へと分解した．メタノールを正孔捕捉試薬とする $Pt/SrTiO_3$:Rh-$Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ タンデム型反応系の反応機構は，$Pt/SrTiO_3$:Rh 上で光触媒的に生成した H_2 以外にも，正孔捕捉試薬であるメタノールおよびメタノール部分酸化物であるホルムアルデヒド，ギ酸を還元剤とした非光触媒的な NO_3^-還元反応が $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上で進行していると結論した．

以上，NO_3^-を効率的に光分解するために，NO_3^-光分解における光触媒過程と熱触媒過程をそれぞれ光触媒と熱触媒上で進行させることを基本作動機構とするタンデム型反応系は，これまでの光触媒系では困難であった実地下水中の NO_3^-を高選択的に N_2 ガスへと光分解できる反応系であることを実証した．さらに，可視光応答型の光触媒を使用することで，可視光照射下においても NO_3^-を高選択的に N_2 ガスへと光分解できた．本博士論文で得られた知見は，二つの機能を別々の異なる触媒（光触媒と熱触媒）に分化させることで，従来の光触媒系よりも高い光触媒性能が発揮でき，さらに，これまで困難であった反応を進行させうる反応系を構築するものと期待される．

研究業績

1. 論　文（学位論文関係）

(1) Jun Hirayama, Hirofumi Kondo, Yu-ki Miura, Ryu Abe, Yuichi Kamiya: “Highly effective photocatalytic system comprising semiconductor photocatalyst and supported bimetallic non-photocatalyst for selective reduction of nitrate to nitrogen in water" *Catal. Commun.* 2012, **20**, 99-102.

(2) Jun Hirayama, Ryu Abe, Yuichi Kamiya: “Combinational effect of Pt/$SrTiO_3$:Rh photocatalyst and SnPd/Al_2O_3 non-photocatalyst for photocatalytic reduction of nitrate to nitrogenin water under visible light irradiation" *Appl. Catal. B: Environ.* 2014, **144**, 721–729.

(3) Jun Hirayama, Yuichi Kamiya: “Combining the Photocatalyst Pt/TiO_2 and the Non-photocatalyst SnPd/Al_2O_3 for Effective Photocatalytic Purification of Groundwater Polluted with Nitrate " *ACS Catal.* 2014, **4**, 2207–2215.

2. 講　演（学位論文関係）

(1) Jun Hirayama, Hirofumi Kondo, Ryu Abe, Yuichi Kamiya, “Selective photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen in water in the presence of Pt/TiO_2 and Sn_2-Pd/Al_2O_3”, The 5th China-Japan Workshop on Environmental Catalysis and Eco-materials　（2011 年 11 月）

(2) 平山純，阿部竜，神谷裕一：「Pt/TiO_2 と Sn-Pd/Al_2O_3 が共存した反応系と Sn-Pd/TiO2 単独系の水中硝酸イオン光還元反応特性の比較」日本化学会第 92 春季年会（2012 年 3 月）.

(3) 平山純，神谷裕一：「可視光応答型光触媒と Sn-Pd/Al_2O_3 が共存した反応系での水中硝酸イオン光還元反応」第 110 回触媒討論会（2012 年 9 月）.

(4) 平山純，神谷裕一：「Pt/$SrTiO_3$:Rh と Sn-Pd/Al_2O_3 との共存反応系による可視光照射下での水中硝酸イオン光還元反応の反応機構」日本化学会第 93 春季年会（2013 年 3 月）.

(5) 平山純，神谷裕一：「光触媒と Sn-Pd/Al_2O_3 の共存反応系による水中硝酸イオン光還元

分解における水中共存物の影響」第 112 回触媒討論会（2013 年 9 月）.

(6) Jun Hirayama, Ryu Abe, Yuichi Kamiya “Combination effect of Pt/$SrTiO_3$:Rh photocatalyst and Sn-Pd/Al_2O_3 non-photocatalyst for photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen in water under visible light irradiation”, The Sixth Asia-Pacific Congress on Catalysis （2013 年 10 月）

(7) Jun Hirayama, Yuichi Kamiya, “Purification of actual groundwater polluted with nitrate by photocatalytic reduction over Pt/TiO_2–SnPd/Al_2O_3 system” 15th Korea-Japan Symposium on Catalysis （2015 年 5 月）

(8) Jun Hirayama, Yuichi Kamiya, “Combining the Photocatalyst Pt/TiO_2 and the Non-photocatalyst SnPd/Al_2O_3 for Effective Photocatalytic Purification of Groundwater Polluted with Nitrate” 12th European Congress on Catalysis （2015 年 8 月）

3. 講　演（その他）

(1) 平山純，神谷裕一 :「固体酸触媒上での *n*–ブタン骨格異性化反応」第 32 回参照触媒討論会（2011 年 9 月）.

(2) 丸山司羽佐，平山純，神谷裕一 :「担持ニッケル触媒上での水中硝酸イオン還元反応における反応条件の影響」日本化学会第 93 春季年会（2013 年 3 月）.

(3) 丸山司羽佐，平山純，神谷裕一 :「担持 Ni 触媒による水中硝酸イオン還元反応」第 112 回触媒討論会（2013 年 9 月）.

(4) 安田佳一郎，平山純，神谷裕一 :「アルミナ担持金属触媒による酸素共存下での水中亜硝酸イオンの還元分解」日本化学会北海道支部 2014 年冬季研究発表会（2014 年 1 月）.

(5) 山本洋平，平山純，神谷裕一 :「水中硝酸イオン光還元分解に対する Sn-Pd/$SrTiO_3$:Rh の性能支配因子」日本化学会北海道支部 2015 年冬季研究発表会（2015 年 1 月）.

(6) 平山純，冨田修，神谷裕一，阿部竜 :「酸化タングステン光触媒によるメタン部分酸化反応」第 115 回触媒討論会 A（2015 年 3 月）.

(7) 平山純，安田佳一郎，神谷裕一 :「担持金属触媒上での水中亜硝酸イオン水素化反応の生成物選択率に与える酸素ガスの添加効果」第 116 回触媒討論会（2015 年 9 月）.

謝辞

本論文は，北海道大学大学院環境科学院博士前期課程・後期課程在籍中，神谷裕一教授のもとで行った研究内容により構成されています.

神谷裕一教授には本論文作成の御指導は基より，研究の方向性や実験，学会発表に至るまで，常に的確な御指摘，丁寧な御指導を賜りました．また，研究以外の生活においても多大なる御支援および御配慮頂きました事を，心より御礼申し上げます.

副査として本論文を審査して頂いきました大谷文章教授，小西克明教授，八木一三教授には，御多忙の中，貴重な御指導，助言を頂きました．同じく主査として本論文を審査して頂いた神谷裕一教授に重ねて御礼を申し上げます.

神谷裕一研究室では，先輩，同期，後輩関係なく，研究室の皆さまから，研究を進めるにあたって様々な御支援を頂きました.

最後に，両親には今日に至るまでの長い間，円滑に研究を行うことができる環境を整えて頂きました.

以上の方々に，深く謝意を表します.

2016 年 2 月

平山 純