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［論文内容及び審査の要旨］
Author(s)	平山, 純
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第12226号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/62087
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Jun_Hirayama_abstract.pdf, 論文内容の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士（環境科学）　　氏 名　　平山 純

学 位 論 文 題 名

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
(Development of tandem type reaction system for highly selective photocatalytic reduction of nitrate to nitrogen in groundwater)

農地への過剰な施肥や家畜排泄物，生活排水による地下水の硝酸イオン(NO_3^-)汚染が世界規模で広がっており，その浄化法として水中NO_3^-の光触媒分解が注目されている．

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．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，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，光触媒過程と非光触媒過程（触媒過程）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，タンデム型反応系は優れた光触媒反応系になると考えた．

本研究では，このアイデアに基づき，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した．

2章では，水中NO_3^-光還元分解に対して，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$SnPd/Al_2O_3$をそれぞれ選択した．実際に両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，$SnPd/TiO_2$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–Pd粒子のNO_3^-還元反応特性が異なるためと結論した．

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，高

性能な熱触媒の開発に取り組んだ．また，地下水中の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．SnとPdの組成比を系統的に変えた$SnPd/Al_2O_3$触媒を調製し，H_2ガスを還元剤としたNO_3^-水素化分解を行った．触媒特性は，組成比によって大きく変化しSn/Pd = 0.5で高い活性を示し，かつ高いガス選択率を示した．SnとPdの組成比が最適化された$SnPd/Al_2O_3$は，従来の$CuPd/Al_2O_3$よりもCl^-を始めとする地下水中のアニオン成分に対して比較的高い耐性を示した．これは，NO_3^-の吸着活性化サイトであるSnまたはCuへのアニオン吸着特性が異なるためであり，Snの方がCuよりもNO_3^-との親和力が大きく，かつ他のアニオンとの親和力が小さかった．実地下水中のNO_3^-水素化分解においてどちらの触媒もその性能は低下したが，$SnPd/Al_2O_3$の方が性能低下は低く抑えられた．

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除去し，正孔捕捉試薬存在下，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．KNO_3水溶液と比べて地下水ではNO_3^-分解速度およびN_2+N_2O選択率は共に低下した．地下水に含まれる有機物，SO_4^{2-}，SiO_x^{n-}がPt/TiO_2の光触媒としての性能を低下させ，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．また，地下水中の有機物およびオリゴマー化したSiO_x^{n-}が$SnPd/Al_2O_3$の触媒活性を低下させると結論した．

5章では，可視光応答型光触媒の$Pt/SrTiO_3$:Rhを使用し，$SnPd/Al_2O_3$熱触媒と組み合わせた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)照射下で，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$SnPd/Al_2O_3$の触媒量はそれぞれ500 mg，150 mgが最適であり，最適な触媒量では，水中NO_3^-を選択率94%で無害なN_2へと分解できた．この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に加えて正孔捕捉試薬のメタノールおよびメタノール部分酸化物のホルムアルデヒド，ギ酸が還元剤として働く非光触媒的なNO_3^-還元反応が$SnPd/Al_2O_3$上で進行していることをつきとめた．

以上，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が，従来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へと光分解できることを実証した．さらに，可視光応答型光触媒の使用により，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に分化させることで，従来よりも高い光触媒性能を発揮する光触媒系を構築できる．このような反応系は，これまで困難とされている反応に対して応用可能であると期待される．