



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Cobalt oxide (Co3O4) as an active and selective catalyst for catalytic ozonation of ammonia nitrogen in water [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Lina, Mahardiani
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第12227号
Issue Date	2016-03-24
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/62089
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Lina_Mahardiani_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）

氏名 Lina Mahardiani

審査委員	主査	教 授	神谷	裕一
	副査	教 授	田中	俊逸
	副査	教 授	坂入	信夫
	副査	准教授	野呂	真一郎

学位論文題名

Cobalt oxide (Co_3O_4) as an active and selective catalyst
for catalytic ozonation of ammonia nitrogen in water
(水中アンモニアに高い活性と選択性を示す酸化コバルト触媒)

水は我々の生活に欠かせない極めて重要かつ不可欠な物質である。地球上には膨大な量の水が存在するが、人が使える淡水はそのうちわずか 3%しかない。近年、急速な工業化と人口増加によって淡水需要は急増しており、清浄な淡水の確保が世界中で大きな関心になっている。廃水の高度浄化は、清浄な淡水を確保するために不可欠な技術である。工業生産、農業・酪農活動や一般家庭から排出される廃水中のアンモニア態窒素($\text{NH}_3/\text{NH}_4^+$)は、環境汚染の原因となっている。廃水中のアンモニア態窒素は閉鎖水域の富栄養化を引き起こすだけでなく水生生物に有毒であり、また悪臭の原因であるため、環境に放出する前に除去しなければならない。アンモニアストリッピング法、触媒湿式酸化法などの方法が確立されているが、それらはいくつかの重大な欠点を抱えておりクリーンかつ経済性の高い新たな浄化法が求められている。

オゾンを経酸化剤とする触媒オゾン酸化分解が、廃水中の有機物を酸化分解する方法として近年、注目されている。触媒オゾン酸化分解は比較的温和な条件で反応が進行すること、難分解性有機化合物を完全分解できること、水質への悪影響が無いなどのメリットがある。しかし、触媒オゾン酸化分解を廃水中アンモニア態窒素の酸化分解に適応した例は無い。本博士論文では、廃水中アンモニア態窒素のオゾン酸化分解に高い触媒活性、高い窒素選択性ならびに高い安定性を発揮する触媒を開発し、またその反応機構を明らかにすることを目的として実施された。

種々の金属酸化物触媒 (Co_3O_4 , NiO , MgO , CuO , Mn_3O_4 , Al_2O_3 , SnO_2 , ZnO , Fe_2O_3) の触媒特性を評価した。 MgO と NiO は高い触媒活性を発揮したが、望

ましくない NO_3^- が多く生成し、かつ反応溶液に触媒が溶解した。 Co_3O_4 は MgO 、 NiO と比べてやや触媒活性は低かったものの、高い N_2 選択性と高い安定性を見出し、廃水中アンモニア態窒素のオゾン酸化分解の優れた触媒であることを見出した。 Co_3O_4 は 10 mmol L^{-1} のアンモニア態窒素を 85% の N_2 選択率で完全に分解した。

廃水中アンモニア態窒素のオゾン酸化分解の進行には、溶液中 Cl^- が不可欠であった。速度論解析ならびにオキシ塩化物イオンを酸化剤とした反応実験より、オゾンは無触媒反応で Cl^- を酸化して ClO^- と ClO_3^- が生成し、これらが Co_3O_4 上でアンモニア態窒素を N_2 へと酸化する反応機構が提案された。また、標準生成エンタルピーが低い触媒ほど、 N_2 選択性が高くなる相関性を見出した。標準生成エンタルピーが低い酸化物触媒では触媒上の活性酸素密度が低く、その結果、高い N_2 選択性を示したと推定した。

Co_3O_4 の触媒寿命を調べる過程で、 Co_3O_4 を反応に繰り返し使用すると、触媒活性が著しく向上する現象を見出した。この現象は低温度で焼成した Co_3O_4 にのみ特異的に発現した。反応条件下で水中のアンモニア態窒素と Co_3O_4 表面の水酸基が反応して触媒表面にアミノ基が生成し、これによって活性が向上することを突き止めた。

以上より、アンモニア態窒素含有廃水のオゾン酸化分解による浄化を実現するための基礎的知見が得られたと結論された。本研究で得られた成果を基にしてより高性能な触媒を開発できる可能性あり、本博士論文は水環境の保全に対して今後、大いに貢献するものと期待される。審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士（環境科学）の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。