



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	汚染地下水浄化を目指した担持ニッケル触媒による水中硝酸イオン還元反応 [論文内容及び審査の要旨]
Author(s)	小船, 茉理奈
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	乙第7102号
Issue Date	2020-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79621
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Marina_Kobune_abstract.pdf, 論文内容の要旨



学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 小船 茉理奈

学 位 論 文 題 名

汚染地下水浄化を目指した担持ニッケル触媒による水中硝酸イオン還元反応
(Reduction of nitrate in water over supported nickel catalysts toward purification of polluted groundwater)

現在稼働している化学プロセスの90%以上は触媒反応であり、化学工業における触媒の重要性を疑う余地はない。水素化反応は化学工業における最も重要かつ基本的な反応の一つであり、Pt, Pd, Rh, Ruなどの貴金属やNi, Co, Cuなどの卑金属が触媒作用を示す。安価な卑金属触媒による水素化反応は、経済性に優れるため、古くから広く検討されてきた。実際、Niは高い水素活性化能を有し、工業触媒の基本成分として頻用されている。

近代における産業の拡大・発展の過程で、予期せぬ有害物質の発生が無視できなくなり、環境に大きな負荷を与えるようになってきた。そのような有害物質を分解し、環境を保全するための技術に使われる環境触媒は近年、活発に研究・開発されてきている。河川の水質保護や飲料水の安全性確保の観点から、廃水处理や汚染環境水を浄化するための環境触媒(水处理触媒)に関する研究が注目されている。その一つに、硝酸イオン(NO_3^-)で汚染された地下水の浄化を目指した水中 NO_3^- 還元反応の研究がある。担持Pdバイメタル触媒が水中 NO_3^- 還元反応に対して高い活性と高い N_2 選択性を示すことが知られているが、触媒として貴金属を使用することによるプロセスの経済性の低下が、実用化に向けて問題になることが懸念されている。本学位論文申請者は、工業的な水素化触媒として頻用される担持Ni触媒が水中 NO_3^- 還元反応の有望な触媒になりうると考えた。しかし、担持Ni触媒の水处理触媒としての検討例は極めて乏しく、特に水素化反応に対する基礎的な知見は無いに等しい。そこで本学位論文研究では、水中 NO_3^- 還元反応に対する担持Ni触媒の触媒特性を詳細に調べ、この反応を効率的に促進する卑金属触媒を開発するための触媒設計指針の構築に必要な基礎的な知見を得ることを目的とした。

第1章では、工業触媒の現状と環境触媒の利用について述べ、水中 NO_3^- 還元反応における固体触媒研究の現状と問題点を示し、担持Ni触媒による NO_3^- 汚染水浄化を検討することの意義ならびに本研究の目的を示した。

第2章では、担持Ni触媒の最適な担体の選定と基本的な触媒調製条件を決定した。この触媒を使い、担持Ni触媒の触媒性能を適切に評価するための反応条件を検討した。さまざまな条件で行なった反応実験から、担持Ni触媒は空気と接触するとNi粒子表面が酸化されて触媒活性を失うことが分かった。そのため、触媒性能は触媒と反応溶液の両方を空気に触れさせないような反応条件下において評価されなければならない。ただし、そのような反応条件下では反応開始直後に担体への NO_3^- の吸着が起こるため、吸着が飽和に達した後の反応速度によって触媒性能を評価しなければならないことを示した。

第3章では、水中 NO_3^- 還元反応に対する担持Ni触媒($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$)、未担持Ni、Raney Niの触媒特性を比較し、触媒特性の違いを触媒の物性をもとにして考察した。第2章で確立した標準反応条件下において、Raney Niは触媒反応を促進しなかった。一方、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上では NO_3^- 還元反応が迅速に進行し、未担持Niと比べて触媒重量あたりで約5倍、Ni物質あたりで約100倍も高い活性を示した。 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の特徴は、低 H_2 分圧および高 NO_3^- 濃度の反応条件下でも NO_3^- 還元反応を促進することであり、このような反応条件下で活性を失う未担持Niとは大きく異なっていた。両触媒の反応挙動の違いは、両触媒上に存在するNi種の違いによるものであることが示唆された。 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の触媒特性はNi担持量の影響を強く受け、低Ni担持量の5 wt.% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ では、 NO_3^- 濃度および H_2 分圧に対する反応次数がともに0.8であり、Niサイトへの NO_3^- および H_2 の吸着力はどちらも比較的弱かった。一方、高Ni担持量の10 wt.% $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ では NO_3^- 濃度および H_2 分圧に対する反応次数はそれぞれ0および-0.2であった。Ni担持量による触媒特性の違いを、 NO_3^- と H_2 がNiサイトに競争吸着する反応機構、 NO_3^- と H_2 がそれぞれ異なるNiサイトに吸着する反応機構の2つの可能性に基づいて考察した。

第4章では、水中 NO_3^- 還元反応における既存触媒 $\text{Sn}_{0.5}\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ と $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の触媒特性を比較し、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上での反応経路を検討した。 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ では NO_2^- は生成せず、反応溶液中の生成物は NH_4^+ のみであるのに対し、 $\text{Sn}_{0.5}\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ では NO_2^- と NH_4^+ が生成した。また、 $\text{Sn}_{0.5}\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ が NO_3^- 還元反応に活性を示すのに対して、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ は全く活性を示さなかった。また、 NO_3^- と NO_2^- の両方を含む反応溶液中で反応を行なうと、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ は NO_3^- 還元反応にも活性を示さなくなった。これらの結果から、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上では、既存触媒である $\text{Sn}_{0.5}\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上の反応とは異なり、 NO_2^- を経由せずに水中 NO_3^- 還元反応が進行すると推察した。

第5章では、本博士論文を総括した。本博士論文で得られた知見は、Niを主触媒とする水中 NO_3^- 還元反応に対して高活性な触媒設計の足掛かりとなり、貴金属元素を用いない安価な固体触媒による汚染地下水浄化を可能とする反応プロセスの開発に貢献できるものと期待される。