



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_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士（環境科学）

氏名 小船 茉理奈

審査委員	主査	教 授	神谷 裕一
	副査	教 授	八木 一三
	副査	教 授	野呂 真一郎
	副査	准教授	廣川 淳

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)

産業や経済活動の拡大・発展の中で予期せず発生した有害物質による環境汚染が無視できなくなり、環境に大きな負荷を与えている。有害物質を分解する浄化反応を促進する触媒（環境触媒）の研究は、環境問題への関心の高まりとともに近年、活発化している。中でも水環境の保護や飲料水の安全性確保に貢献する環境触媒（水処理触媒）に対して大きな期待が寄せられている。地下水は重要な水資源であるが、近年、農地への過剰な施肥を原因とする NO_3^- による地下水汚染が顕在化しており、水処理触媒を使った水中 NO_3^- 還元反応が有望な浄化法の一つに位置付けられている。担持 Pd バイメタル触媒が水中 NO_3^- 還元反応に高い性能を発揮することが知られている。しかし、高価な貴金属触媒の使用が浄化プロセスの経済性を低下させるため、貴金属と比べて安価な卑金属をベースとした高性能な触媒の開発が切望されている。本学位論文申請者は、炭化水素類の水素化反応を促進する工業触媒に頻用される担持 Ni 触媒が水中 NO_3^- 還元反応を促進する有望な卑金属触媒になると考えた。しかし、水処理触媒として担持 Ni 触媒を検討した研究は極めて乏しく、特に水中有害物質を還元分解する反応に対する基礎的知見は、本学位論文申請者が研究を開始した時点において無いに等しかった。本学位論文研究では、水中 NO_3^- 還元反応を高速かつ高選択的に促進する優れた Ni 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知見を得ることを目的に、水中 NO_3^- 還元反応に対する担持 Ni 触媒の触媒特性が詳細に調べられた。

最初に担持 Ni 触媒の最適担体の選定と基本的な触媒調製条件が決定された。続いて、担持 Ni 触媒の触媒性能を評価するための反応条件が検討された。系統的に変化させた種々の反応条件下での反応実験結果より、担持 Ni 触媒は空気との接触に極めて敏感であり、短時間であっても触媒が空気と接触すると Ni 粒子の表面が酸化され触媒活

性が失われることが分かった。つまり担持 Ni 触媒の触媒性能は、触媒と空気の直接的な接触を避け、かつ反応溶液を十分に脱酸素した条件で評価しなければならないことが示された。また、このような反応条件下では担体への NO_3^- の吸着が起こるため、その影響を受けない反応時間領域で触媒性能を評価しなければならないことが示された。

続いて、水中 NO_3^- 還元反応に対する担持 Ni 触媒 ($\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$) の触媒特性が詳細に調べられ、未担持 Ni 触媒や Raney Ni との触媒特性の比較および触媒物性と触媒特性との関係について議論された。先の検討で確立された標準反応条件下において、Raney Ni は水中 NO_3^- 還元反応を促進しなかった。一方、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上では水中 NO_3^- 還元反応が迅速かつ触媒的に進行し、未担持 Ni 触媒と比べて触媒重量あたりで約 5 倍、Ni 物質あたりで約 100 倍も高活性であることが示された。 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の特徴は低 H_2 分圧および高濃度 NO_3^- 条件下においても反応を促進することであり、触媒活性を失う未担持 Ni 触媒とは触媒特性が大きく異なった。種々の物性測定により、この違いが両触媒上に存在する Ni 種の違いに由来することが示された。さらに、水中 NO_3^- 還元反応に対する既存の担持 Pd バイメタル触媒 ($\text{Sn}_{0.5}\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$) と $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ の触媒特性が比較され、 $\text{Sn}_{0.5}\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ とは異なり、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 上で NO_3^- は NO_2^- を経ずに直接 NO_x へと還元され、反応が進行することが示された。

本博士論文では、水中 NO_3^- 還元反応に対する担持 Ni 触媒の触媒性能を評価するための基本的な反応条件が確立され、また、担持 Ni 触媒の基本物性と触媒特性との関係についての重要な知見が得られた。これらの成果は優れた Ni 触媒を開発するための触媒設計指針の構築を大きく進めるものであり、また Ni 以外の卑金属触媒に対しても応用可能であり、この分野の発展に大きく貢献すると期待される。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。