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
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
DOI	https://doi.org/10.14943/doctoral.r7102
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/79622
Type	doctoral thesis
File Information	Marina_Kobune.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

博士論文

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)

北海道大学大学院　環境科学院

小船　　茉理奈

目次

第 1 章　序論

1.1. 化学工業における触媒反応 3

1.2. 工業的な水素化反応に用いられる触媒 4

1.3. 環境保全のための触媒利用 6

1.4. 硝酸イオンによる地下水汚染と硝酸イオンの人体への影響 6

1.5. 硝酸イオン汚染水の浄化技術 7

1.6. 固体触媒による硝酸イオン還元反応 7

1.7. 卑金属触媒による水中硝酸イオン還元反応 8

1.8. 本研究の目的と本論文の構成 9

1.9. 参考文献 12

第 2 章　担持ニッケル触媒の触媒性能を正しく評価するための実験条件検討

2.1. 緒言 19

2.2. 実験

2.2.1. 担持 Ni 触媒の調製 20

2.2.2. 熱重量分析による触媒焼成温度の決定 20

2.2.3. 昇温水素還元法による触媒還元温度の決定 21

2.2.4. 粉末 X 線回折による焼成, 還元前後の触媒の構造解析 21

2.2.5. Ni/Al_2O_3 による水中 NO_3^- 還元反応の実験条件の検討 21

2.2.6. 各種担体を用いた担持 Ni 触媒による水中 NO_3^- 還元反応 24

2.3. 結果と考察

2.3.1. 各種担体を用いた担持 Ni 触媒による水中 NO_3^- 還元反応 25

2.3.2. 熱重量分析による触媒焼成温度の決定 27

2.3.3. 昇温水素還元による触媒還元温度の決定 28

2.3.4. 焼成, H_2 還元前処理前後での触媒の構造変化 29

2.3.5. 各種反応条件下での水中 NO_3^- 還元反応 30

2.3.6. 反応初期の転化率上昇 33

2.3.7. Ni/Al_2O_3 に対する空気曝露の影響 37

2.4. 結言 38

2.5. 参考文献 39

第 3 章 水中硝酸イオン還元反応に対するアルミナ担持ニッケル触媒と未担持ニッケルおよびラネーニッケル触媒の触媒特性の違い

3.1. 緒言 43

3.2. 実験

3.2.1. 触媒調製 44

3.2.2. 水中 NO_3^- 還元反応 45

3.2.3. 各種キャラクタリゼーション 46

3.3. 結果と考察

3.3.1. 水中 NO_3^- 還元反応に対する Ni/Al_2O_3, 未担持 Ni, Raney Ni の触媒特性の違い 48

3.3.2. Ni/Al_2O_3 と未担持 Ni による水中 NO_3^- 還元反応における NO_3^- 濃度と H_2 分圧の影響 54

3.3.3. Ni/Al_2O_3 上および未担持 Ni 上に存在する Ni 種の構造の違い 56

3.3.4. Ni の担持量の違いが水中 NO_3^- 還元反応の触媒特性に与える影響 61

3.4. 結言 64

3.5. 参考文献 65

第 4 章 アルミナ担持ニッケル触媒上での水中硝酸イオン還元反応の反応経路

4.1. 緒言 69

4.2. 実験

4.2.1. 触媒調製 70

4.2.2. 水中 NO_3^- 還元反応 70

4.2.3. 水中 NO_2^- 還元反応 70

4.3. 結果と考察

4.3.1. 水中 NO_3^-還元反応に対する 5 wt.% Ni/Al_2O_3と 6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$の触媒特性の違い 71

4.3.2. 水中 NO_2^-還元反応 72

4.3.3. 第二金属を添加した Ni/Al_2O_3での水中 NO_3^-還元反応 74

4.3.4. Ni/Al_2O_3上での水中 NO_3^-還元反応の反応経路 75

4.4. 結言 76

4.5. 参考文献 77

第 5 章 総括 79

研究業績 83

謝辞 85

第 1 章

序論

1.1. 化学工業における触媒反応

化学工業は自然界に存在する種々の資源を利用して，それに化学的な物質変換と加工を行ない，製品をつくる産業である．1900 年代の初めに工業化された二重促進鉄触媒によるアンモニア合成にはじまり，それぞれの時代における主要な化学品製造に見合った触媒が開発されてきた．一般に，生産量の多い石油系燃料やプラスチックや合成繊維の製造のほかに，精密な合成技術を必要とする医薬品・農薬・染料・洗剤・塗料・接着剤など天然に存在しない物質が触媒技術によって合成されてきた．

20 世紀に入ってから触媒の重要性が強く認識されるようになり，有機合成化学や石油化学工業などで触媒反応が幅広く利用され，化学プロセスの 90%以上が触媒反応であるといわれるほど，化学工業における触媒の寄与は極めて大きい．現行の化学工業は石油をベースにしたものであり，原油を蒸留した後，各留分を化学的に変換し，各種燃料および化学原料を生成する段階が石油精製プロセス，化学原料から各種の化学品あるいは中間原料を製造する段階が石油化学プロセスである．いずれの段階においても触媒は不可欠である．

Figure 1-1 に石油製品製造のマテリアルフロー図を示した．水素製造，アルキレーション，水素化精製，水素化分解，接触改質，接触分解が触媒を使ったプロセスであり，石油製品の製造を効率的かつ省エネルギーで行なうために触媒が利用されている[1–5].

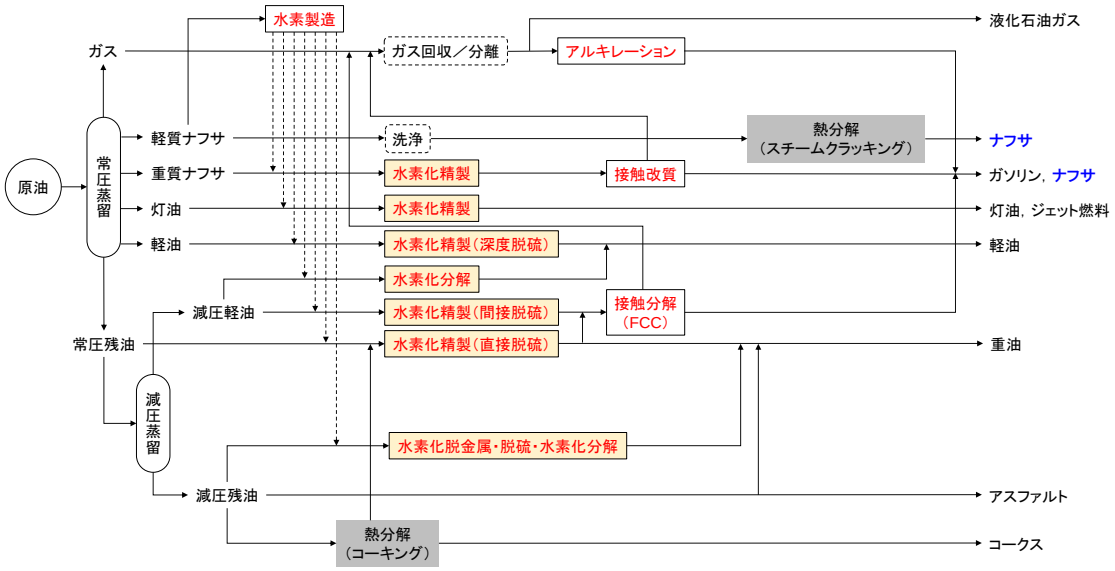


Figure 1-1 The schematic overview for production of petroleum products.

Figure 1-2 に石油化学プロセスの概要を示した．石油精製プロセスで得られた化学原料であるナフサを分解・精製することで各種基礎化学製品（エチレン，プロピレンなどの不飽和炭化水素や，ベンゼン，トルエン，キシレンなどの芳香族炭化水素）が得られる．これら基礎化学製品をプラスチック，合成繊維原料などの誘導品に変換する際に触媒が用いられる[1–5].

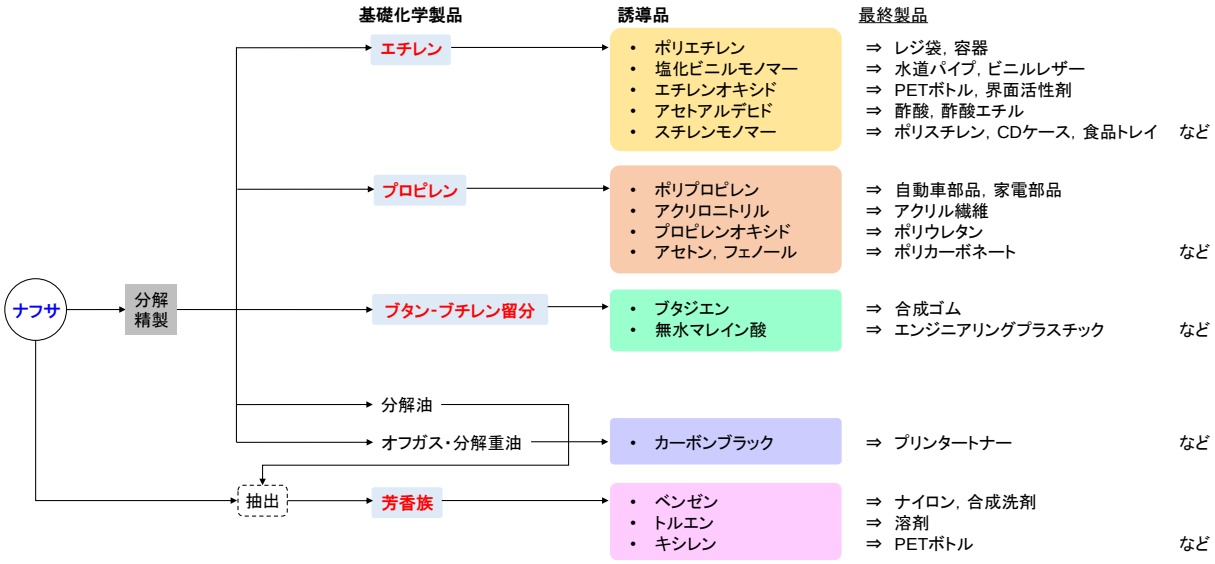


Figure 1-2 The schematic overview of petrochemical processes.

1.2. 工業的な水素化反応に用いられる触媒

触媒的水素化反応は，1896 年に Sabatier が Ni 粉末存在下でエチレンを高温の水素と接触させるとエタンが生成したことにより発見された[6]．水素化反応における触媒の役割は，水素分子を触媒表面上で活性な原子状水素に解離吸着させることである．水素化反応の触媒として，貴金属では Pt, Pd, Rh, Ru，卑金属では Ni, Co, Cu などが知られている．

水素化反応は化学工業において重要な位置を占めており，さまざまな触媒が使用されている．たとえば，石油留分の水素化精製，水素化分解には主に Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W などの金属種を担体に担持した触媒が使用される．ベンゼン（または芳香族炭化水素）の水素化反応には，8~10 族の金属種が触媒として有効で，その活性序列は Rh > Ru >> Pt >> Pd >> Ni > Co である．Pt や Pd を Al_2O_3 や活性炭などに担持した貴金属触媒のほか，Ni を珪藻土や Al_2O_3 に担持した触媒，Co に 6, 7 族（Cr, Mo, W,

Mn など）の金属種を添加した触媒，Raney 触媒（Fe-Al, Co-Al, Ni-Al, Cu-Al 合金）などの卑金属触媒も用いられる．アルケン（エチレン，プロピレンなど）の水素化精製では，担持 Pd 触媒のほかに Co-Mo 系触媒が用いられる．また，油脂の選択的水素化では Raney Ni または珪藻土担持 Ni 触媒が多く用いられている．このように，工業的な水素化反応に卑金属触媒は広く用いられている[1–5, 7–10]．貴金属は高価であり触媒として使用することによるプロセス全体の経済性の悪化が問題となるため，安価な卑金属からなる触媒による水素化反応が広く検討されてきた．実際の化学プロセスでは，触媒活性と金属の価格などを考慮して主触媒の金属元素が選ばれている．

Table 1-1 にさまざまな水素化反応に活性を示す卑金属触媒をまとめた[10]．Table 1-1 から分かるように，水素化触媒としてさまざまな卑金属触媒が研究されてきており，その中でも Ni は多くの水素化反応に対して活性を示すことが知られている．また，近年報告されている卑金属触媒による水素化反応やその関連反応においても，Fe, Co, Cu などを主触媒とした水素化反応[11–13]と比べて Ni を主触媒とした水素化反応[14–27]の研究例は多く，Ni は汎用性の高い水素化触媒であるといえる．

Table 1-1 Base metal catalysts for hydrogenation reactions [10].

Reactants	Catalysts			
	Ni	Co	Cu-Cr	Cu
Aromatics	●			●
Alkenes	●			
Poly-α-olefin	●			
Pinene	●			
Sulpholane	●			
Carbonyls	●	●	●	●
Mesityl-oxide	●			
Nitriles	●	●		
Fatty nitriles	●	●		
Nitrobenzene	●		●	●
Dinitrotoluene	●			
Furfural	●		●	

Ni は安価かつ低温（室温）での水素活性化能を有しており，これは Pd や Pt などの貴金属に勝るとも劣らない．水素分子（H–H）の結合エネルギーは 436 kJ mol^{-1} であり，Pd–H の結合エネルギー（250 kJ mol^{-1}）や Pt–H の結合エネルギー（265 kJ mol^{-1}）[1]と比べると，水素は分子として存在するよりも金属表

面に吸着した状態の方が不安定である．言い換えると，水素分子と比べて金属表面で活性化された原子状水素の反応性は高い．Ni–H の結合エネルギーは 130 kJ mol^{-1} であり[3, 5]，Pd–H や Pt–H よりも低いが，水素分子の活性化には十分である．このことは，Ni 上で活性化された原子状水素は，Pd や Pt 上で活性化された原子状水素よりもより反応性に富んでいることを示唆している．このことが，Ni が卑金属でありながら，水素化触媒として高い活性を示す理由の一つである．

1.3. 環境保全のための触媒利用

化学工業のみならず，各種産業が拡大・発展していく過程で，不要あるいは有害な物質の生成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除去・分解，あるいは発生しないように化学プロセスを改善し，環境を保全する技術に使われる触媒を環境触媒という[2, 3, 5].

環境触媒は，1970 年代に実用化された排煙脱硝触媒，脱硫触媒など化学プラントで大規模に用いられるものもあれば，自動車排ガス浄化触媒やアメニティ（生活関連機器）触媒などわれわれの身近で使われるものもある．近年では，揮発性有機化合物（VOC）燃焼触媒，水処理触媒などが研究・開発されている[1–5].

1.4. 硝酸イオンによる地下水汚染と硝酸イオンの人体への影響

河川の水質保護や飲料水の安全性の確保などの観点から，廃水処理や地下水の浄化に関してさまざまな対策技術が研究・開発されつつある．その中でも，硝酸イオン（NO_3^-）汚染地下水浄化に関する技術が長年研究されてきた[28, 29].

農地への過剰施肥，畜産廃棄物の不適切処理，工業排水や生活排水の混入を原因とする地下水の NO_3^- 汚染が世界各地で問題となっている[28, 29]. NO_3^- を含んだ水をヒトが過剰に摂取するとメトヘモグロビン血症の発症や発がん性ニトロソアミンが体内で発生するおそれがあるため，世界保健機関（WHO）は飲料水中の NO_3^- 上限濃度を 50 mg L^{-1}（50 ppm）と定めている[30]. 特に乳幼児は NO_3^- の影響を受けやすく，飲料水中の NO_3^- 濃度は 3 mg L^{-1}（3 ppm）以下にすることが望ましいとされている[30, 31].

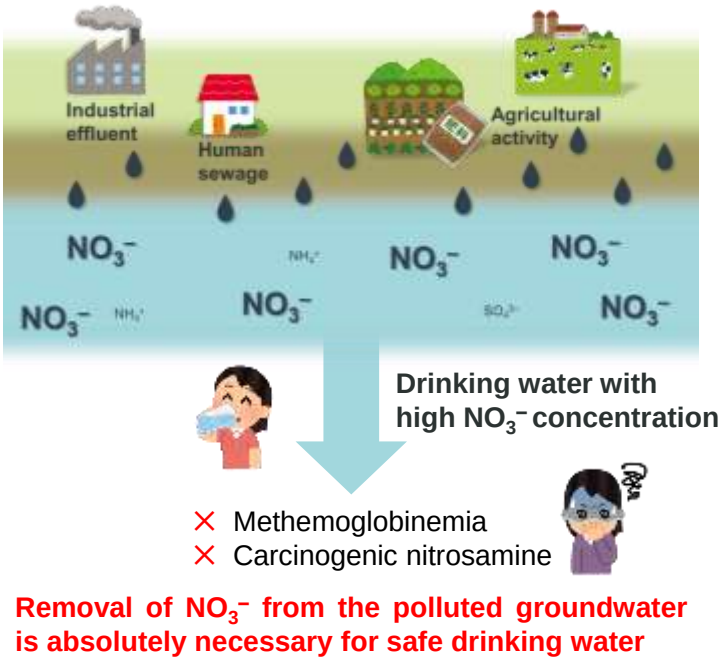


Figure 1-3 Pollution of groundwater with NO_3^- and harmful effects of NO_3^- on the human body.

1.5. 硝酸イオン汚染水の浄化技術

これまでに NO_3^-汚染水の浄化技術として微生物を用いた生物学的手法や，イオン交換法，逆浸透膜法などの物理化学的手法が提案され，検討・実施されてきている[28–33]. しかし，生物学的手法では脱窒菌を扱うため，処理条件の厳密な管理，処理水への病原性菌の混入，処理速度が遅いなどの問題がある. また，物理化学的手法では二次汚染水の処理や樹脂，膜の定期的な交換・再生が必要などの問題がある. これらの問題を本質的に含まない浄化技術の確立が強く望まれている.

1.6. 固体触媒による硝酸イオン還元反応

生物学的，物理化学的手法の問題を生じない NO_3^-汚染水の浄化法として，固体触媒による NO_3^-の還元反応が検討されている. 1989 年に Vorlop らは，水素ガスを還元剤とした水中 NO_3^-還元反応に Cu を添加した担持 Pd 触媒が活性を示すことを報告した[34]. この発見を皮切りに，固体触媒による水中 NO_3^-還元が精力的に研究されてきた[35–72]. いくつかの研究例を Table 1-2 にまとめた.

Table 1-2 Summary of researches on the reduction of NO_3^- over supported-precious metal catalysts.

Substrate	Reductant	Catalyst	Support	Activity and selectivity (NH_4^+)	Ref. (year)
NO_3^-	H_2	Pd-Sn	Al_2O_3	2.6 mg NO_3^- h^{-1} $g_{cat.}^{-1}$ 0.1%	[36] (2000)
NO_3^-	H_2	Pd-Cu	Al_2O_3	0.20 mol NO_3^- mol_{Metal}^{-1} min^{-1} 24.8%	[38] (2000)
NO_3^-	H_2	Pd-In	Activated carbon	0.38 min^{-1} $g_{cat.}^{-1}$ 1.3%	[42] (2002)
NO_3^- [a]	H_2	Sn-Pd	Al_2O_3	1.0 mmol h^{-1} $g_{cat.}^{-1}$ ca. 0%	[70] (2018)

[a] Actual groundwater containing some components other than NO_3^- was used.

固体触媒による水中 NO_3^-の還元では，以下に示す 2 つの反応（eqs. 1-1, 1-2）が進行し，N_2 もしくは NH_3（pH によっては NH_4^+）が生成する．

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

$$NO_3^- + 4H_2 \rightarrow NH_3 + 2H_2O + OH^- \quad \text{(eq. 1-2)}$$

副生成物の NH_3（NH_4^+）は飲用に望ましくないため，触媒は高活性なだけでなく高 N_2 選択性も求められる．Table 1-2 に示したように，Pd や Pt などの貴金属に Cu，Sn，In などの卑金属を組み合わせた担持バイメタル触媒が水中 NO_3^-を高速かつ高選択的に N_2 へと還元することが多数報告されてきた．しかし，高価な貴金属の使用が将来的な実用化に向けての大きな障害になると予想されるため，安価な卑金属からなる高性能な触媒の開発が強く望まれている．

1.7. 卑金属触媒による水中硝酸イオン還元反応

貴金属を用いない NO_3^-汚染水の浄化法として，化学量論反応による水中 NO_3^-還元の研究も多く報告されている．中でもゼロ価鉄を用いた水中 NO_3^-の化学量論還元は盛んに研究されており，ゼロ価鉄ナノ粒子（Fe^0, Fe^{3+}を $NaBH_4$ で還元したもの）[73–78]や Al-Fe 合金粒子に Cu を添加したもの[79, 80]，Fe/Ni または Cu/Fe バイメタルナノ粒子[81–83]，Fe-Cu をイオン交換樹脂に導入したもの[84]などが報告されている．これらは安価な卑金属のみで構成されており，比較的迅速に NO_3^-を還元でき，金属そのものが還元剤であるために水素ガスの流通が不要などのメリットがある．しかしながら，金属微粒子の合成に時間がかかることや合成法が複雑であること，検討されている NO_3^-の濃度範囲が多くの場合で 20~50

mg L^{-1}（20~50 ppm）と低いこと，Fe^0 は化学量論試薬であるため，多量の Fe が必要であり，反応後に生成する Fe^{n+} による環境負荷が大きいといったデメリットがある．

Ni は安価かつ低温で水素を活性化する金属元素であり，前述したように工業的な水素化反応触媒として広く用いられている．しかし，Ni を主触媒とした水中 NO_3^- 還元反応の研究は，Mikami らの Raney Ni を用いた研究[85–88]以外の報告はない．Raney Ni は，展開操作（Ni-Al 合金を熱アルカリ水溶液で処理し，Al のみを溶出させることで活性な金属 Ni 触媒を得る操作）の際に発生する多量の原子状水素をそのバルクに保持しており，これにより高い水素化能が発現する．Mikami らは，気液流通式反応装置を用いて水中 NO_3^- 還元反応を行ない，Raney Ni が担持 Pd バイメタル触媒を凌ぐ高い活性を示すことが見出した[87]．Ni のみを金属成分として含む Raney Ni は，初期活性は高いものの，反応中に酸化され徐々に失活したが，Mikami らは第二成分として Raney Ni に Zr もしくは Pt を添加することで，触媒の高活性化と長寿命化を達成した[85–88]．Pt を添加した Raney Ni の NO_3^- 濃度に対する反応次数は 0.7 であり[86]，このことは，高濃度の NO_3^- であっても十分に反応が促進されることを示唆している．しかし，もともと水素化能が高い触媒に対して，さらに Zr や Pt など，水素活性化能を高める助触媒を触媒に添加したことにより，Raney Ni の水素化能がさらに向上し，その結果，生成物の 90%以上が飲用に望ましくない NH_3（NH_4^+）であり，実用化の大きな障壁となっている．

1.8. 本研究の目的と本論文の構成

Raney Ni は，Ni-Al の組成比や展開操作の温度，アルカリ水溶液の濃度，種々の物質の添加などにより，触媒活性，選択性を大きく変化させることができる[1]．言い換えれば，ほんの僅かな操作や条件の違いで特に選択性に差違が生じてしまう可能性があり，Raney Ni 触媒が用いられている工業的な水素化反応は原理的に選択性を考慮しなくてもよい（つまり触媒の活性と寿命のみを気にすれば良い）反応が多い．また，Raney Ni は展開操作で熱アルカリ水溶液を使用すること，展開後の Raney Ni が乾燥して空気に触れると容易に発火する[89]など取扱いに危険が伴うことも問題である．

一般に担持金属触媒では，触媒活性成分の金属を Al_2O_3 や SiO_2 などの金属酸化物に担持すると，高分散化による活性向上に加えて，粒子形状の変化による露出結晶面の変化や微粒子化による配位不飽和度の高いサイトの割合の増加，金属と担体との相互作用，金属粒子–酸化物界面の触媒反応へ

の関与などによって，活性や選択性が変化することが知られている[1–5].

もっとも一般的な担持法である含浸法は，金属イオンを含む溶液に粉末状の担体を加え，その懸濁液を乾燥させて金属成分を担体上に担持する非常にシンプルな方法である．また，金属イオン溶液の溶媒には主に水が用いられるため安全性は高く，また金属イオン溶液と担体の量を調整すれば金属の担持量を自在に変えられる．金属イオンと担体の種類を変えれば，さまざまな触媒の調製が容易に行なえる．

担持 Pd（貴金属）バイメタル触媒が水中 NO_3^-還元反応に対して高活性，高 N_2 選択性を示すが，他の工業的な水素化反応で汎用されている担持 Ni（卑金属）触媒も水中 NO_3^-還元反応に活性を示すと考えられる．また，担持効果により生成物の選択性が変えられるのであれば，安価な卑金属を主触媒とする高活性な水中 NO_3^-還元反応触媒が開発できると考えた．

しかしながら，工業触媒として汎用されている担持 Ni 触媒を環境触媒として利用した例はほとんどない．特に水処理触媒として用いた例は，化学的酸素要求量の高い廃水中の有機物の酸化分解処理に触媒として Ni（あるいは Co）酸化物を用いた報告がある[2, 5]が，還元反応による水処理触媒の例は前述した Mikami らの研究[85–88]以外には見当たらない．そのため，担持 Ni 触媒を環境触媒，特に還元反応による水処理触媒として利用した際の諸々の基礎的な知見は無いに等しい．

本研究では，これまで報告されていない担持 Ni 触媒を用いた水中 NO_3^-還元反応をターゲットに選び，その触媒特性を詳細に調べることを通じて，水中 NO_3^-還元反応を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．

本論文は以下の 5 章から構成される．

第 1 章では，工業触媒の現状と環境保全のための触媒利用について述べ，NO_3^-汚染水浄化技術のひとつである固体触媒による水中 NO_3^-還元反応の研究の現状と問題点から，工業触媒として汎用されている担持 Ni 触媒を環境触媒に利用，特に NO_3^-汚染水浄化をターゲットとした際の触媒特性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，含浸法で調製した Al_2O_3 担持 Ni 触媒の熱重量分析，昇温還元の結果をもとに，焼成温度と還元温度を決定した．また，この触媒を用いて水中 NO_3^- 還元反応を行なう際の反応方式やサンプリング方式を試行し，担持 Ni 触媒による水中 NO_3^- 還元反応の標準反応条件を決定した．これらの検討を通じて，担持 Ni 触媒が空気曝露によって容易に失活することが分かったので，それについても議論した．

第 3 章では，第 2 章で決定した標準反応条件下で Al_2O_3 担持 Ni 触媒，未担持 Ni 触媒，Raney Ni 触媒の触媒性能を評価し，それらの触媒特性の違いを触媒上に存在する Ni 種の違いと関連させて議論した．また，水中 NO_3^- 還元反応の速度論解析から，Ni 担持量によって NO_3^- 濃度，H_2 分圧に対する反応次数が異なることが明らかになった．それらの結果を元に Ni 担持量の異なる触媒 Al_2O_3 担持 Ni 触媒上での，水中 NO_3^- 還元反応の反応機構の違いを議論した．

第 4 章では，これまで研究されてきた担持 Pd バイメタル触媒と，担持 Ni 触媒の水中 NO_3^- および NO_2^- 還元反応に対する反応挙動の違いを調べ，その結果から担持 Ni 触媒上での NO_3^- 還元反応の反応経路を提案した．

第 5 章では，本論文を総括し，本研究の結論および展望を述べた．

1.9. 参考文献

[1] 触媒学会 編,『触媒便覧』 講談社サイエンティフィク, 2008 年.

[2] 江口 浩一 編著,『化学マスター講座 触媒化学』 丸善出版, 2011 年.

[3] 菊地 英一, 射水 雄三, 瀬川 幸一, 多田 旭男, 服部 英 共著,『新版 新しい触媒化学』 三共出版, 2013 年.

[4] 室井 髙城 著,『工業触媒の最新動向―シェールガス・バイオマス・環境エネルギー―』 シーエムシー出版, 2013 年.

[5] 田中 庸裕, 山下 弘巳 編著,『エキスパート応用化学テキストシリーズ 触媒化学―基礎から応用まで』 講談社サイエンティフィク, 2017 年.

[6] M. Che, *Catal. Today* 218–219 (2013) 163–171.

[7] D.L. Trimm, “Design of Industrial Catalysts” Elsevier, North-Holland, 1980.

[8] J.M. Thomas, W.J. Thomas, “Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis” VCH Verlagsgellschaft mbH, Weinheim, 1997.

[9] R.J. Farrauto, C.H. Bartholomev, “Fundamentals of Industrial Catalytic Processes” Chapman & Hall, London, 1997.

[10] C.H. Bartholmew, R.J. Farrauto, “Fundamentals of Industrial Catalytic Processes” Second ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 2006.

[11] H. Huang, M. Tan, X. Wang, M. Zhang, S. Guo, X. Zou, X. Lu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 10 (2018) 5413–5428.

[12] G.A. Filonenko, R. van Putten, E.J.M. Hensen, E.A. Pidko, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 1459–1483.

[13] W. Li, X. Cui, K. Junge, A.-E Surkus, C. Kreyenschulte, S. Bartling, M. Beller, *ACS Catal.* 9 (2019) 4302–4307.

[14] Y. Qian, S. Liang, T. Wang, W. Xie, X. Xu, *Catal. Commun.* 12 (2011) 851–853.

[15] Y. Nakagawa, H. Nakazawa, H. Watanabe, K. Tomishige, *ChemCatChem* 4 (2012) 1791–1797.

[16] K. Shimizu, K. Kon, W. Onodera, H. Yamazaki, J.N. Kondo, *ACS Catal.* 3 (2013) 112–117.

[17] C. Li, Y. Chen, S. Zhang, S. Xu, J. Zhou, F. Wang, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, *Chem. Mater.* 25 (2013) 3888–3896.

[18] K. Urasaki, Y. Tanpo, Y. Nagashima, R. Kikuchi, S. Satokawa, *Appl. Catal. A: Gen*. 452 (2013) 174–178.

[19] C.S. Spanjers, J.T. Held, M. J. Jones, D.D. Stanley, R.S. Sim, M.J. Janik, R.M. Rioux, *J. Catal.* 316 (2014) 164–173.

[20] C.S. Spanjers, R.S. Sim, N.P. Sturgis, B. Kabius, R.M. Rioux, *ACS Catal.* 5 (2015) 3304–3315.

[21] Y. Chen, *J. Chen, Appl. Surf. Sci.* 387 (2016) 16–27.

[22] J.K. Kesavan, I. Luisetto, S. Tuti, C. Meneghini, G. Iucci, C. Battocchio, S. Mobilio, S. Casciardi, R. Sisto, *J. CO_2 Util.* 23 (2018) 200–211.

[23] Rodiansono, M.D. Atsuti, D.R. Mujiyanti, U.T. Santoso, S. Shimazu, *Mol. Catal.* 445 (2018) 52–60.

[24] J. Li, Y. Lin, X. Pan, D. Miao, D. Ding, Y. Cui, J. Dong, X. Bao, *ACS Catal.* 9 (2019) 6342–6348.

[25] P. Zhou, L. Jiang, S. Wang, X. Hu, H. Wang, Z. Yuan, Z. Zhang, *ACS Catal.* 9 (2019) 8413–8423.

[26] X. Zhang, P. yan, B. Zhao, K. Liu, M.C. Kung, H.H. Kung, S. Chen, Z.C. Zhang, *ACS Catal.* 9 (2019) 3551–3563.

[27] C.R. Ho, V. Defalque, S. Zheng, A.T. Bell, *ACS Catal.* 9 (2019) 2931–2939.

[28] 三田村 久吉,『硝酸態窒素による地下水汚染とその対策法』日本原子力研究所, 2003 年.

[29] L. Razowska-Jaworek, A. Saulurski (Eds.), Nitrate in Groundwater, A. A. Balkema Publishers, Leiden, 2005.

[30] World Health Organization, Guidelines for Drinking-water Quality, Fourth edition (2011).

[31] L. Fewtrell, *Environ. Health. Persp.* 112 (2004) 1371–1374.

[32] Archna, S.K. Shaema, R.C. Sobti, *E-J. Chem.* 9 (2012) 1667–1675.

[33] F. Rezvani, M.-H. Sarrafzadeh, S. Ebrahimi, H.-M. Oh, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 26 (2019) 1124–1141.

[34] K.-D. Vorlop, T. Tacke, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 836–837.

[35] S. Hörold. K.-D. Vorlop, T. Tacke, *Catal. Today* 17 (1993) 21–30.

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

[37] G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modaferri, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli, *Catal. Today* 55 (2000) 139–149.

[38] O.M. Ilinitch, L.V. Nosova, V.V. Gorodetskii, V.P. Ivanov, S.N. Trukhan, E.N. Gribov, S.V. Bogdanov, F.P. Cuperus, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 158 (2000) 237–249.

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

[40] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, J. Barbier, *J. Catal.* 198 (2001) 309–318.

[41] U. Prüsse, K.-D. Vorlop, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 313–328.

[42] L. Lemaignen, C. Tong, V. Begon, R. Burch, D. Chadwick, *Catal. Today* 75 (2002) 43–48.

[43] Y. Yoshinaga, T. Akita, I. Mikami, T. Okuhara, *J. Catal.* 207 (2002) 37–45.

[44] A. Garron, K. Lázár, F. Epron, *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 57–69.

[45] K. Nakamura, Y. Yoshida, I. Mikami, T. Okuhara, *Chem. Lett.* 34 (2005) 678–679.

[46] Y. Sakamoto, K. Nakamura, R. Kushibiki, Y. Kamiya, T. Okuhara, *Chem. Lett.* 34 (2005) 1510–1511.

[47] K. Nakamura, Y. Yoshida, I. Mikami, T. Okuhara, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 31–36.

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

[49] C.L. Constantinou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 950–956.

[50] I. Dodouche, D.P. Barbosa, M.C. Rangel, F. Epron, *Appl. Catal. B: Environ.* 93 (2009) 50–55.

[51] J.K. Chinthagiajala, L. Lefferts, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2010) 144–149.

[52] L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5603–5609.

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

[54] A. Devadas, S. Vasudevan, F. Epron, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1412–1417.

[55] O. Salomé, G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Appl. Catal. B: Environ.* 102 (2011) 424–432.

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

[57] J. Jung, S. Bae, W. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.* 127 (2012) 148–158.

[58] C. Franch, R.G.H. Lammertink, L. Lefferts, *Appl. Catal. B: Environ.* 156-157 (2014) 166–172.

[59] W. Zhao, X. Zhu, Y. Wang, Z. Ai, D. Zhao, *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 410–417.

[60] J. Hirayama, Y. Kamiya, *ACS Catal.* 4 (2014) 2207–2215.

[61] H. Qian, Z. Zhao, J.C. Velazquez, L.A. Pretzer, K.N. Heck, M.S. Wong, *Nanoscale* 6 (2014) 358–364.

[62] Z. Gao, Y. Zhang, D. Li, C.J. Werth, Y. Zhang, X. Zhou, *J. Hazard. Mater.* 286 (2015) 425–431.

[63] S. Hamid, M.A. Kumar, W. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.* 187 (2016) 37–46.

[64] Y-N. Kim, M.Y. Kim, M. Choi, *Chem. Eng. J.* 289 (2016) 423–432.

[65] J. Hirayama, Y. Kamiya, *J. Catal.* 348 (2017) 306–313.

[66] S. Seraj, P. Kunal, H. Li, G. Henkelman, S.M. Humphrey, C.J. Werth, *ACS Catal.* 7 (2017) 3268–3276.

[67] X. Huo, D.J.V. Hoomissen, J. Liu, S. Vyas, *Appl. Catal. B: Environ.* 211 (2017) 188–198.

[68] T. Ye, D.P. Durkin, N.A. Banek, M.J. Wagner, D. Shuai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 27421–27426.

[69] S. Guo, K. Heck, S. Kasiraju, H. Qian, Z. Zhao, L.C. Grabow, J.T. Miller, M.S. Wong, *ACS Catal.* 8 (2018) 503–515.

[70] J. Hirayama, Y. Kamiya, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 4985–4993.

[71] J. Hirayama, Y. Kamiya, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4017–4022.

[72] H. Li, S. Guo, K. Shin, M.S. Wong, G. Henkelman, *ACS Catal.* 9 (2019) 7957–7966.

[73] M.J. Alowitz, M.M. Scherer, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 299–306.

[74] Y.-H. Hwang, D.-G. Kim, H.-S. Shin, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1513–1521.

[75] A. Ryu, S-W. Jeong, A. Jang, H. Choi, *Appl. Catal. B: Environ.* 105 (2011) 128–135.

[76] M.A. Salam, O. Fageeh, S.A. Al-Thabaiti, A.Y. Obaid, *J. Mol. Liq.* 212 (2015) 708–715.

[77] S. Hao, H. Zhang, *J. Clean. Prod.* 167 (2017) 192–200.

[78] A. Wei, J. Ma, J. Chen, Y. Zhang, J. Song, X. Yu, *Chem. Eng. J.* 353 (2018) 595–605.

[79] M. Hou, Y. Tang, J. Xu, Y. Pu, A. Lin, L. Zhang, J. Xiong, X.J. Yang, P. Wan, *J. Environ. Chem. Eng.* 3 (2015) 2401–2407.

[80] Z. Bao, Q. Hu, W. Qi, Y. Tang, W. Wang, P. Wan, J. Chao, X.J. Yang, *J. Environ. Manage.* 196 (2017) 666–673.

[81] P. Li, K. Lin, Z. Fang, K. Wang, *J. Clean. Prod.* 151 (2017) 21–33.

[82] Y. Liu, X. Gong, W. Yang, B. Wang, Z. Yang, Y. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.* 58 (2019) 5175–5185.

[83] G.G. Valiyeva, I. Bavasso, L.D. Palma, S.R. Hajiyeva, M.A. Ramazanov, F.V. Hajiyeva, *Nanomaterials* 9 (2019) 1130–1142.

[84] T.-T. Tang, Q.-J. Xing, S.-H. Zhang, Y. Mu, X.-H. Jiang, Z.-G. Zhou, X. Xiao, J.-P. Zou, *Environ. Pollut.* 252 (2019) 888–896.

[85] I. Mikami, T. Okuhara, *Chem. Lett.* 9 (2002) 932–933.

[86] I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara, *Catal. Lett.* 91 (2003) 69–71.

[87] I. Mikami, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 173–179.

[88] I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara, *Appl. Catal. A: Gen.* 297 (2006) 24–30.

[89] 小野　嘉夫, 御園生　誠, 諸岡　良彦　編,『触媒の事典』朝倉書店, 2000 年.

第 2 章

担持ニッケル触媒の触媒性能を正しく評価するための実験条件検討

2.1. 緒言

第 1 章で述べたように，これまで Pd と卑金属を組み合わせた担持バイメタル触媒による水中 NO_3^-還元反応が多数報告されてきた[1–39]. 担持 Pd バイメタル触媒は水中 NO_3^-を高速かつ高選択的に N_2へと還元する. しかしながら，Pd などの貴金属は高価で将来的な実用化を考えるとプロセスの経済面での問題が障害となると考えられるため，安価な触媒の開発が必要となる.

Ni は安価かつ貴金属の Pd, Pt に勝るとも劣らない水素活性化能をもつ金属元素であり，古くから工業的な水素化反応の触媒として用いられてきた[40]. このことから，水中 NO_3^-還元反応の触媒としての活用が期待できるが，Ni を主触媒とした水中 NO_3^-還元反応の報告例は，Mikami らの Raney Ni を用いた研究[41–44]以外にない. Raney Ni は担持 Pd バイメタル触媒を凌ぐ活性を示したが，反応中に徐々に酸化された. この問題を解決するために，Mikami らは第二成分として Zr や Pt を添加した. これにより Raney Ni の触媒活性はさらに大幅に向上し，かつ長時間持続された. しかし，第二成分添加の有無によらず，生成物の 90%以上が飲用に望ましくない NH_4^+であり，飲用のための地下水浄化には問題であった. さらに Raney Ni は，その調製過程の展開操作において熱アルカリ水溶液を使用しなければならないこと，また，展開後の Raney Ni は乾燥すると容易に発火するため取扱いに危険が伴うことなどが問題であり，安全性の高い触媒調製法が望ましい.

含浸法による触媒調製は，金属イオンを含む溶液に担体を加え，その懸濁液を乾燥させて金属成分を担体上に担持するシンプルかつ安全性の高い方法である. また，金属の高分散化や担体効果などによる触媒特性の変化も期待できる. しかしながら，これまでに担持 Ni 触媒による水中 NO_3^-還元反応の報告例はない.

そこで本章では，簡便な含浸法で調製した担持 Ni 触媒（主に Ni/Al_2O_3）の熱重量分析，昇温水素還元を行ない，触媒焼成温度と触媒還元温度を決定した. また，Ni/Al_2O_3 による水中 NO_3^-還元反応において，さまざまな反応方式やサンプリング方式を試行し，触媒性能を正しく評価できる実験条件を探索した.

2.2. 実験

2.2.1. 担持 Ni 触媒の調製

2.2.1.1. 担体の前処理

Al_2O_3（日本アエロジル, AEROXIDE® Alu C）, TiO_2（触媒学会参照触媒 JRC-TIO-4）, SiO_2（日本アエロジル(株), AEROSIL300）をそれぞれ Milli-Q 水の入った 1 L ビーカーに分散させ, 1 h 攪拌後, 吸引濾過し, 100 ºC で一晩乾燥した. これをメノウ乳鉢で磨砕し, 担体として使用した.

CeO_2（触媒学会参照触媒 JRC-CRO-3）, ZrO_2（触媒学会参照触媒 JRC-ZRO-3）はそのまま担体として使用した.

2.2.1.2. 担体への Ni 成分の担持

$Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$（富士フィルム和光純薬株式会社）を Ni 担持量が Al_2O_3 に対して 3, 5, 10, 30 wt.%になるように量り, Milli-Q 水（約 30 mL）に溶解した. この $Ni(NO_3)_2$ 水溶液に Al_2O_3 を加えた. この懸濁液を 200 mL ナス型フラスコに移し 30 min 攪拌後, ロータリーエバポレーターを用いて水分を除去し, 100 ºC で一晩乾燥後, メノウ乳鉢で磨砕した. 得られた固体を $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$ と記す.

Al_2O_3 以外の TiO_2, SiO_2, CeO_2, ZrO_2 に関しては, Ni 担持量が各種担体に対して 10 wt.%になるように担持した.

2.2.2. 熱重量分析による触媒焼成温度の決定

触媒（$Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$）の焼成温度を決めるために, 熱重量示差熱分析装置（Thermo Plus TG 8120, Rigaku）を用いて熱重量分析（TG-DTA）を行なった. 測定条件は Table 2-1 にまとめた.

Table 2-1 Measurement conditions of TG-DTA.

Sample weight	10.000 mg
Sample holder	Al PAN
Temperature	r.t. ~ 550 ºC
Rate of temperature increase	10 ºC min^{-1}
Keeping time	1 h
Measurement atmosphere	Air

2.2.3. 昇温水素還元法による触媒還元温度の決定

焼成後の触媒の還元温度を決めるために，四重極質量分析計（M-QA100F, ANELVA Co.）を反応器出口に接続した流通式触媒分析装置（BEL-TPD, Bel Japan Inc.）を用いて昇温水素還元（H_2-TPR）を行なった．測定条件は Table 2-2 にまとめた．

Table 2-2 Measurement conditions of H_2-TPR.

Sample weight	20 – 50 mg
Pretreatment gas	O_2
Pretreatment temperature	500 ºC
Measurement gas	5% H_2/He
Measurement temperature	60 ~ 800 ºC
Rate of temperature increase	10 ºC min^{-1}

2.2.4. 粉末 X 線回折による焼成，還元前後の触媒の構造解析

焼成，H_2 還元前処理前後の触媒の構造変化を調べるために，Rigaku MiniFlex（理学電機株式会社）を用いて粉末 XRD パターンを測定した．測定条件は，X 線源：Cu Kα 線（λ = 0.154 nm, 30 kV, 15 mA），走査軸：θ/2θ，測定角度：4-80 degree，ステップ幅：0.02 degree，計数時間：1.0 sec.，積算回数：1 回とした．

2.2.5. Ni/Al_2O_3 による水中 NO_3^- 還元反応の実験条件の検討

標準反応条件を決定するために，5 wt.% Ni/Al_2O_3 を用いた水中 NO_3^- 還元反応をさまざまな実験条件で行なった．

共通する基本的な操作は次のとおりである．H_2 流通ラインに接続した丸底フラスコを反応器に用い（Figure 2-1），反応直前に H_2 還元前処理を行なった Ni/Al_2O_3 を反応器に投入し，反応温度 40 ºC で水中 NO_3^- 還元反応を行なった．pH が高くなると反応溶液から NH_3 が揮散するため，その NH_3 を捕集するために，H_2SO_4 水溶液が入ったトラップを用意した．H_2SO_4（富士フィルム和光純薬株式会社，硫酸含量 97%）2 mL を Milli-Q 水で 1000 mL にメスアップし，36 mmol L^{-1} H_2SO_4 水溶液を得た．この 36 mmol L^{-1} H_2SO_4 水溶液 400 mL を入れたガラス瓶 2 本を，反応器出口に直列に設置した．所定時間になったら，反応溶液および 2 つのトラップからそれぞれ 100 μL ずつサ

ンプリングし，マイクロチューブに入れた．これに Milli-Q 水 900 μL を加え，遠心分離後，上澄み液 500 μL をサンプルカップに入れ，イオンクロマトグラフ（Tosoh, IC-2001）で分析した．イオンクロマトグラフィーの分析条件は Table 2-3 にまとめた．その分析結果から eqs. 2-1, 2-2, 2-3 を用いて NO_3^-転化率，NO_2^-および NH_4^+の選択率と収率を算出した．

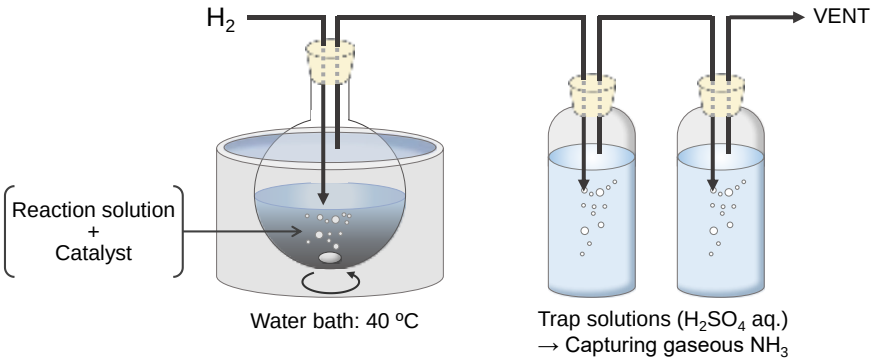


Figure 2-1 Schematic illustration of a catalytic reaction fundamental apparatus.

Table 2-3 Analysis conditions of ion chromatography.

	Anion	Cation
Column	TSK gel Super IC-AZ	TSK IC-Cation 1/2 HR
Guard column	TSK guard column Super IC-AZ	TSK guard column IC-Cation 1/2 HR
Eluent	$NaHCO_3$: 2.9 mmol L^{-1} Na_2CO_3: 3.1 mmol L^{-1}	Methane sulfonic acid: 2.2 mmol L^{-1} 18-crown-6: 1.0 mmol L^{-1}
Eluent flow rate	0.9 mL min^{-1}	0.7 mL min^{-1}
Column temperature	40.4 ºC	40.4 ºC
Analysis mode	Suppress mode	Non-suppress mode
Suppressor gel	TSK suppress IC-A	–

$$\text{Conversion of } NO_3^-(\%) = \frac{\text{Concentration of consumed } NO_3^-}{\text{Initial concentration of } NO_3^-} \times 100 \quad \text{(eq. 2-1)}$$

$$\text{Selectivity to } NO_2^-(\text{or } NH_4^+)(\%) = \frac{\text{Concentration of formed } NO_2^-(\text{or } NH_4^+)}{\text{Concentration of consumed } NO_3^-} \times 100 \quad \text{(eq. 2-2)}$$

$$\text{Yield of } NO_2^-(\text{or } NH_4^+)(\%) = \frac{\text{Concentration of formed } NO_2^-(\text{or } NH_4^+)}{\text{Initial concentration of } NO_3^-} \times 100 \quad \text{(eq. 2-3)}$$

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}, カチオン成分（NH_4^+）の検出上限は約 0.2 mmol L^{-1} である．

反応に用いた NO_3^-水溶液は，KNO_3（富士フィルム和光純薬）を Milli-Q 水に溶解して調製した．400 ppm（= 6.46 mmol L^{-1}） NO_3^-水溶液を調製する場合は，KNO_3 0.65 g を Milli-Q 水で 1000 mL メスアップした．2400 ppm（= 38.76 mmol L^{-1}） NO_3^-水溶液を調製する場合は，KNO_3 3.92 g を Milli-Q 水で 1000 mL メスアップした．

反応方式およびサンプリング方式は以下の条件を検討した．

反応条件(i): Figure 2-2 に反応操作の概要図を示した．反応条件(i)では，反応器内に予め 400 ppm（= 6.46 mmol L^{-1}）の NO_3^-水溶液を 120 mL 入れておき，そこに 600 ºC で 1 h H_2 還元前処理した Ni/Al_2O_3 を加え，H_2 を流通して反応を開始した．反応溶液のサンプリングは Figure 2-2 に示したように，所定時間に反応器の蓋を開けてピペットで採取した．この条件では，反応溶液を採取する際に反応器内に空気が流れ込む．

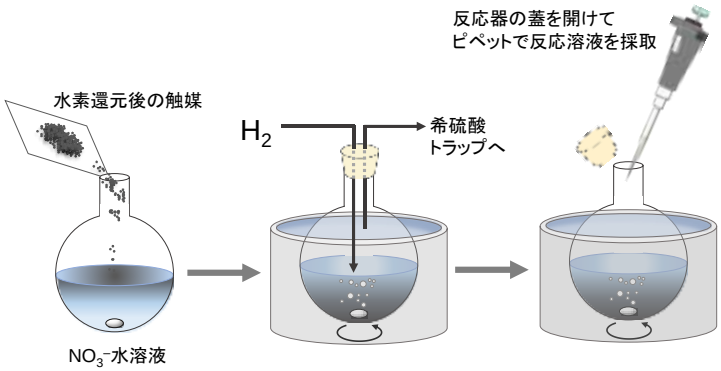


Figure 2-2 Schematic illustration for the reaction with condition (i).

反応条件(ii): Figure 2-3 に反応操作の概要図を示した．反応条件(ii)では，反応器に予め Milli-Q 水を 100 mL 入れておき，そこに 600 ºC，1 h H_2 還元前処理した Ni/Al_2O_3 を加え，さらに反応溶液の前処理として H_2 を 90 min 吹き込んだ．その後，反応器に 2400 ppm（= 38.76 mmol L^{-1}）の NO_3^-水溶液を 20 mL 加えて攪拌し（反応溶液の NO_3^-初濃度は 400 ppm（= 6.46 mmol L^{-1}）），H_2 を流通して反応を開始した．反応溶液は，反応器の蓋を開けずにシリンジで抜き出して採取した．

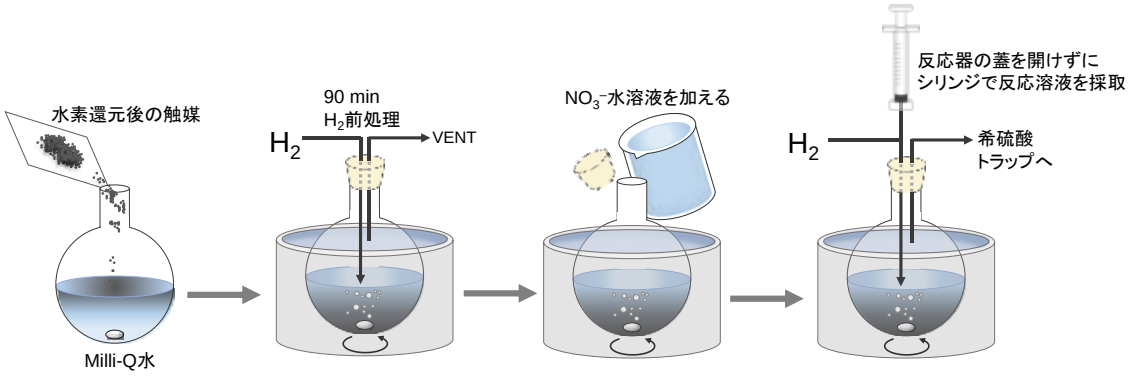


Figure 2-3 Schematic illustration for the reaction with condition (ii).

反応条件(iii):　Figure 2-4 に反応操作の概要図を示した. 反応条件(iii)では, 予め N_2 を 90 min 吹き込んで溶存空気を除去した 2400 ppm (= 38.76 mmol L^{-1}) の NO_3^-水溶液を準備し, それをシリンジで 20 mL 採取して反応器に加えたことを除き, 反応条件(ii)と同様の操作で反応を行なった.

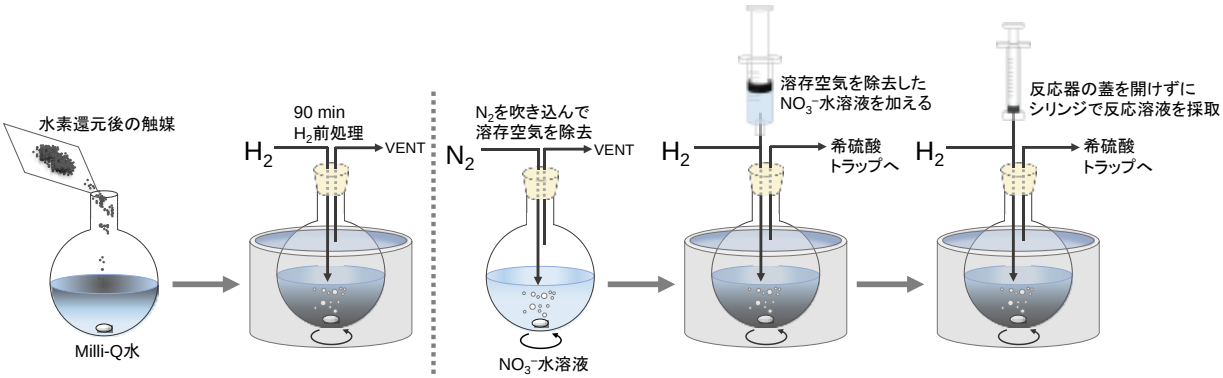


Figure 2-4 Schematic illustration for the reaction with condition (iii).

2.2.6.　各種担体を用いた担持 Ni 触媒による水中 NO_3^-還元反応

各種担体を用いた担持 Ni 触媒 (Ni/Al_2O_3, Ni/TiO_2, Ni/SiO_2, Ni/CeO_2, Ni/ZrO_2, いずれも Ni 担持量 10 wt.%) による水中 NO_3^-還元反応を行ない, 触媒担体の違いが触媒特性に与える影響を検討した. 反応条件は, 2.2.5 の反応条件(iii)で行なった.

2.3. 結果と考察

2.3.1. 各種担体を用いた担持 Ni 触媒による水中 NO_3^-還元反応

Figure 2-5 に各種担体を用いた担持 Ni 触媒による水中 NO_3^-還元反応の反応結果を示した. Ni/Al_2O_3 では, 反応 24 h 経過で NO_3^-転化率が 100%に達したが, Ni/SiO_2 では反応 24 h 経過後も NO_3^-転化率は 100%に達しなかった.

Ni/CeO_2 の 1 回目(図中の $Ni/CeO_2$①)は, 600 ºC で 1 h, H_2 還元前処理後に石英反応管内から薬包紙へ触媒を移した際に発火した. そのため 2 回目(図中の $Ni/CeO_2$②)は, 600 ºC で 1 h, H_2 還元前処理後に, Ni/CeO_2 がなるべく空気に触れないように石英管内から直接 Milli-Q 水の入った反応器へと触媒を移した. しかし, この条件では反応はほとんど進行しなかった.

Ni/ZrO_2 はいずれも反応 24 h 経過後の NO_3^-転化率は 100%に達したが, NH_4^+選択率の値にばらつきが見られ, 反応実験の再現性が低かった.

さらに Ni/TiO_2 では複数回の反応実験での NO_3^-転化率と生成物選択率の値に大きなばらつきが見られ, 反応実験の再現性がとれなかった.

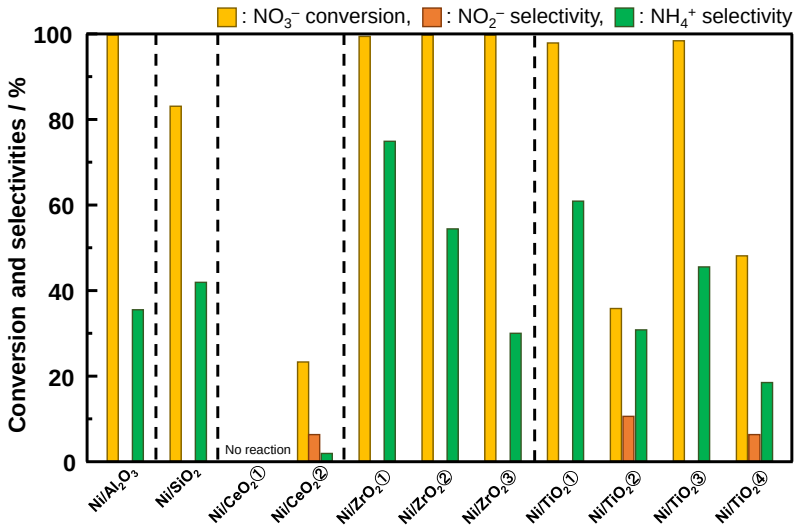


Figure 2-5 Catalytic performance and reproducibility of the reaction over the supported Ni catalysts.

Figure 2-6 に 5 wt.%および 10 wt.% Ni/Al_2O_3 で複数回反応実験を行なった際の結果を示した. どちらの担持量においても NO_3^-転化率, NH_4^+選択率ともに毎回ほぼ同じ値で安定しており, 触媒調製と触媒反応の再現性が高かった. 以上の結果から, 再現性良く実験が行なえる Ni/Al_2O_3 を本研究の検討対象とする担持 Ni 触媒に選定した.

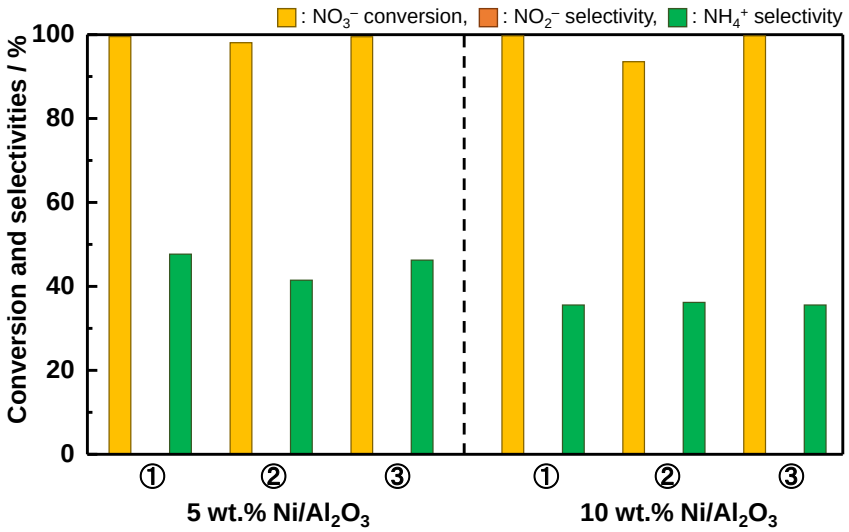


Figure 2-6 Reproducibilities of catalyst performances for 5 and 10 wt.% Ni/Al_2O_3.

2.3.2. 熱重量分析による触媒焼成温度の決定

Figure 2-7 に Al_2O_3, 3, 5, 10, 30 wt.% Ni となるように $Ni(NO_3)_2$ を担持した $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$, および $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ の TG-DTA プロファイルを示した．赤色の実線で示されているのが重量変化である．いずれも 500 ºC で重量変化がほぼ無くなったことから，触媒（$Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$）の焼成温度を 500 ºC に決定した．

500 ºC 焼成後の $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$ は，3 および 5 wt.% Ni の試料と 10 および 30 wt.% Ni の試料で異なる構造に変化しており，それぞれ異なる酸化 Ni 種をもつと予想される．詳しくは 2.3.3 で述べる．

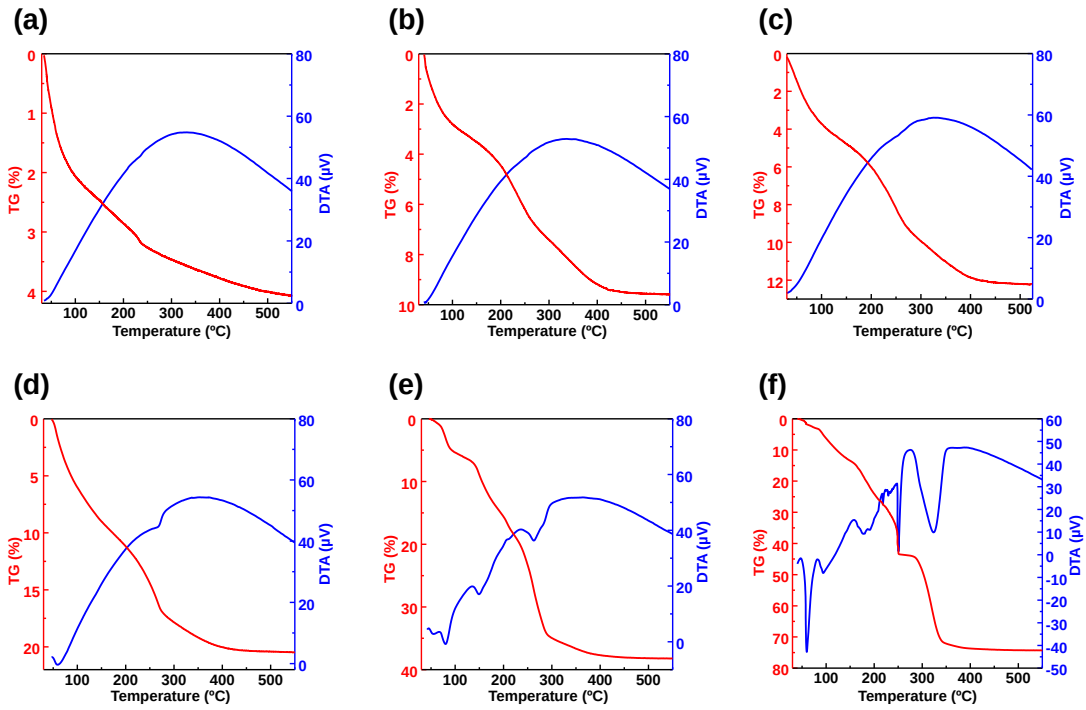


Figure 2-7 TG-DTA profiles of (a) Al_2O_3, (b) 3 wt.% $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$, (c) 5 wt.% $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$, (d) 10 wt.% $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$, (e) 30 wt.% $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$ and (f) $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ measured in air.

2.3.3. 昇温水素還元による触媒還元温度の決定

Figure 2-8 に Al_2O_3, $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$ および $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ を 500 ºC で 3 h 焼成した後の試料の H_2-TPR プロファイルを示した．Al_2O_3 のみでは H_2 による還元ピークは見られなかった（Figure 2-8(a)）．3 wt.% Ni と 5 wt.% Ni の試料には，450 ºC 以上にひとつのブロードな還元ピークが見られた（Figure 2-8(b), (c)）．一方，10 wt.% Ni と 30 wt.% Ni の試料には，3 wt.% Ni と 5 wt.% Ni と同じ 450 ºC 以上の還元ピークに加えて，300～420 ºC の低温側にも還元ピークが見られた（Figure 2-8(d), (e)）．この低温側のピークは $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$ を 500 ºC で 3 h 焼成した試料にも見られた．以上から，500 ºC で焼成した後の触媒には低温で還元される Ni 種と高温で還元される Ni 種の少なくとも 2 種類の Ni 種が存在していることが分かった．これらの H_2-TPR の実験より，触媒の H_2 還元前処理温度は高温側の Ni 種が還元される 600 ºC に決定した．600 ºC で H_2 還元前処理した触媒はいずれも金属 Ni（Ni^0）種を有していた．詳しくは 2.3.4 で述べる．

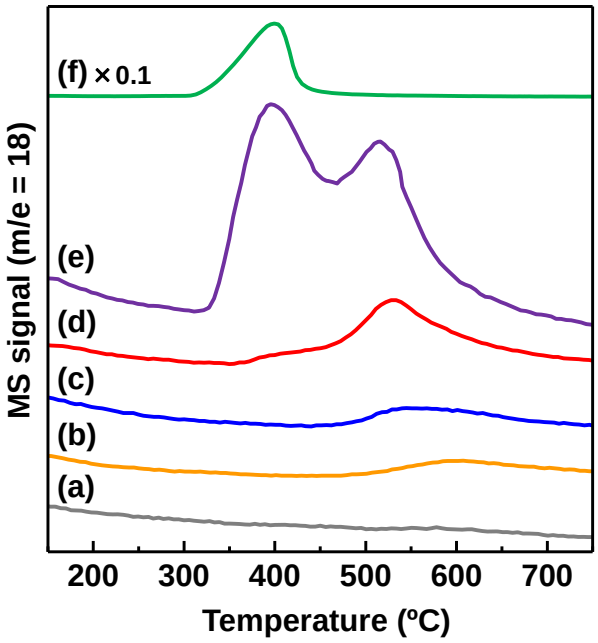


Figure 2-8 H_2-TPR profiles of (a) Al_2O_3, (b) 3 wt.% $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$, (c) 5 wt.% $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$, (d) 10 wt.% $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$, (e) 30 wt.% $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$ and (f) $Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$. The TPR profiles were taken for the samples after calcination at 500 ºC for 3 h.

2.3.4. 焼成, H_2 還元前処理前後での触媒の構造変化

Figure 2-9 に 500 ºC 焼成前後, 600 ºC H_2 還元前処理前後の 5, 10, 30 wt.% Ni/Al_2O_3 の XRD パターンを示した. なお, いずれの XRD パターンも各々の XRD パターンから Al_2O_3 のパターンを差し引いている. 3 wt.% Ni/Al_2O_3 は回折線の強度が弱く, 構造の変化がはっきりと確認できなかったため, データは載せていない.

焼成前の 5, 10 wt.% Ni の試料の回折線はほとんど見られなかった(Figure 2-9(a), (d))が, 焼成前の 30 wt.% Ni の試料は複数の回折線が確認でき, これらは $Ni(NO_3)_2$ に帰属された(Figure 2-9(g)). 500 ºC 焼成後の 5 wt.% Ni の試料は 10 および 30 wt.% Ni の試料とは異なる回折線を有しており, これらは $NiAl_2O_4$ に帰属された. 500 ºC 焼成後の 10 wt.% Ni の試料は NiO と $NiAl_2O_4$ が混在した回折パターンを示し, 30 wt.% Ni の試料は NiO の回折線のみを示していた. 600 ºC での H_2 還元前処理後の 5, 10 および 30 wt.% Ni の試料の回折線は, いずれも金属 Ni (Ni^0)に帰属された.

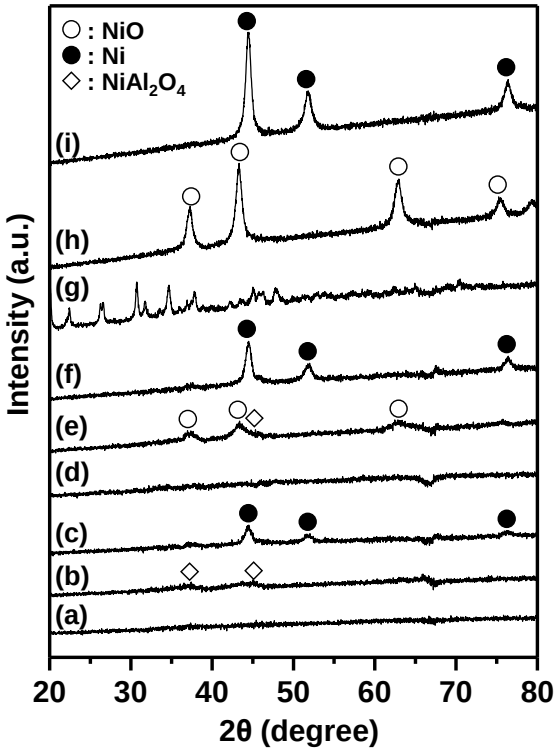


Figure 2-9 XRD patterns of (a) 5 wt.% Ni/Al_2O_3 before calcination, (b) 5 wt.% Ni/Al_2O_3 after calcination, (c) 5 wt.% Ni/Al_2O_3 after H_2 reduction, (d) 10 wt.% Ni/Al_2O_3 before calcination, (e) 10 wt.% Ni/Al_2O_3 after calcination, (f) 10 wt.% Ni/Al_2O_3 after H_2 reduction, (g) 30 wt.% Ni/Al_2O_3 before calcination, (h) 30 wt.% Ni/Al_2O_3 after calcination and (i) 30 wt.% Ni/Al_2O_3 after H_2 reduction.

2.3.5. 各種反応条件下での水中 NO_3^-還元反応

2.3.5.1. 反応条件(i)での反応

Figure 2-10 に反応条件(i)で 24 h 反応を行なった際の結果を示した．比較的こまめにサンプリングした場合（Figure 2-10, ●）は 24 h 経過しても反応はほとんど進行しなかった．そこで，反応 6 h までは通常どおり反応器の蓋を開けてこまめにサンプリングを行ない，その後はサンプリングをせずに反応器の蓋を閉じたまま H_2 流通し続け，反応開始から 15 h の時点（反応器の蓋を閉じて 9 h 経過したところ）でサンプリングを行なったところ，NO_3^-転化率は 97%まで上昇していた（Figure 2-10, ▲）．この結果から，空気に触れることで反応の進行が阻害されることが示唆された．これは，Ni は空気による酸化に極めて敏感であり，たとえ短時間であっても反応溶液が空気に触れると，反応溶液に溶け込んだ微量の酸素によって Ni 粒子表面が酸化されて酸化層を形成し，触媒が失活するためと考えた．

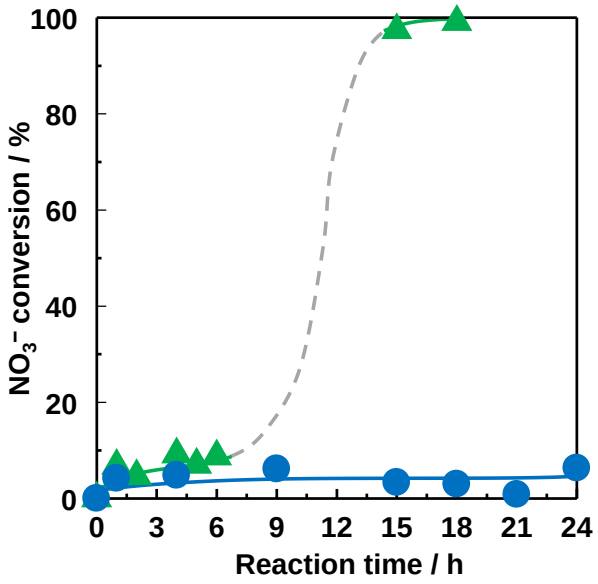


Figure 2-10 Time courses of conversion of NO_3^- for catalytic reduction of NO_3^- with H_2 in water over 5 wt.% Ni/Al_2O_3 examined under the reaction condition (i). (●) Conversion of NO_3^- for the reaction, in which samples were taken intermittently for 24 h. (▲) Conversion of NO_3^- for the reaction, in which samples were taken intermittently for 6 h and then reaction was proceeded with reactor was closing and taken sample after 9 h.

2.3.5.2. 反応条件(ii)での反応

Figure 2-11 に反応条件(ii)で 24 h 反応を行なった際の結果を示した. 反応条件(ii)では, 反応初期に短い誘導期が見られたが, 基本的に NO_3^-転化率は時間とともに上昇し, 反応開始 20 h 経過したところで転化率はほぼ 100%に達した. 反応初期で見られた誘導期は, 反応開始前に NO_3^-水溶液中の溶存空気によって酸化された Ni 粒子表面が, H_2 流通下の反応条件下で Ni^0 へと還元・再生するのに時間を要するため現れたと考えた.

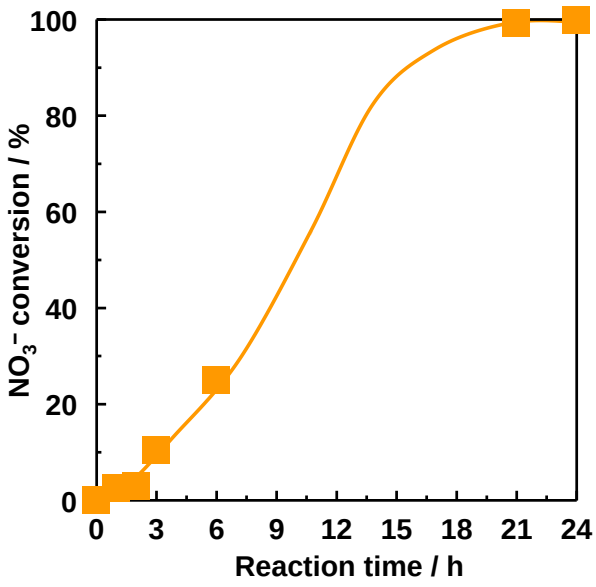


Figure 2-11 Time courses of conversion of NO_3^- for catalytic reduction of NO_3^- with H_2 in water over 5 wt.% Ni/Al_2O_3 examined under the reaction condition (ii).

2.3.5.3. 反応条件(iii)での反応

Figure 2-12 に反応条件(iii)で 24 h 反応を行なった際の結果を示した. 反応条件(iii)では反応開始直後に NO_3^-転化率の急上昇が見られた. その後は, NO_3^-転化率は時間とともに上昇し, 一次反応的に反応は進行し, 反応開始から 24 h で 100%に達した.

Ni/Al_2O_3 による水中 NO_3^-還元反応では, 空気の影響により反応が阻害されるが, 触媒の H_2 前処理や NO_3^-水溶液の溶存空気を除去することで反応がスムーズに進行することが示された. 以後, 反応条件(iii)の方法で Ni/Al_2O_3 による水中 NO_3^-還元反応の触媒性能の評価を行なうことにした.

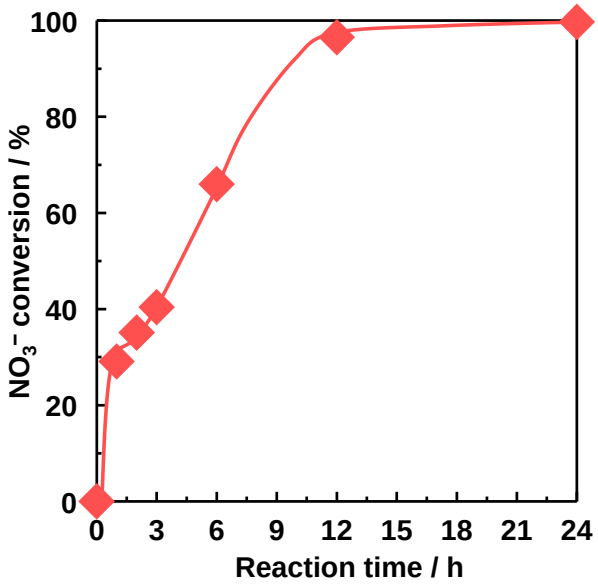


Figure 2-12 Time courses of conversion of NO_3^- for catalytic reduction of NO_3^- with H_2 in water over 5 wt.% Ni/Al_2O_3 examined by reaction condition (iii).

2.3.6. 反応初期の転化率上昇

Figure 2-12 で反応のごく初期に NO_3^-転化率の急上昇が見られた. その原因を探るため次の実験を行なった.

Figure 2-13 に反応条件(iii)において, H_2 に代えて, N_2 流通させて反応を行なった際の経時変化を示した. Figure 2-12 と同様に, 反応開始直後に NO_3^-転化率の急上昇が見られたが, それ以降は NO_3^-転化率はほとんど変化せず, またこのとき, 溶液中に生成物は一切生成していなかった. この NO_3^-転化率の挙動は, NO_3^-が触媒に吸着したことを示唆している.

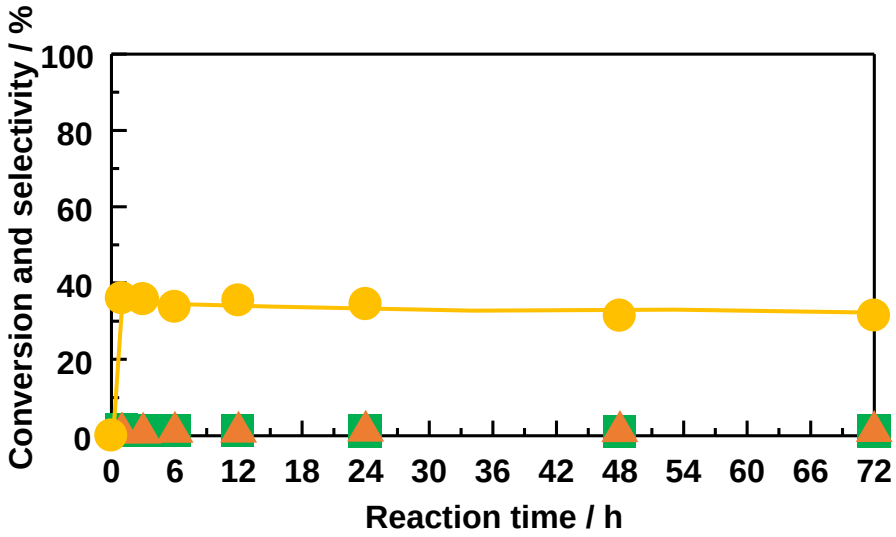


Figure 2-13 Time courses of reaction of NO_3^- without H_2 (under N_2 flow) in water over 5 wt.% Ni/Al_2O_3 examined under the reaction condition (iii). (●) Conversion of NO_3^- and selectivities to (▲) NO_2^- and (■) NH_4^+.

さらに詳しく反応開始直後の NO_3^-転化率の急上昇について調べるために，以下の実験を行なった．

Figure 2-14 に Ni を担持していない，Al_2O_3 担体のみを用いて，Figure 2-12 と同様の反応を行なった際の結果を示した．Figure 2-13 の場合と同様に，反応開始直後に NO_3^-転化率の急上昇が見られたが，その後 NO_3^-転化率は変化せず一定の値を示したままだった．また，この条件下でも生成物は一切生成していなかった．

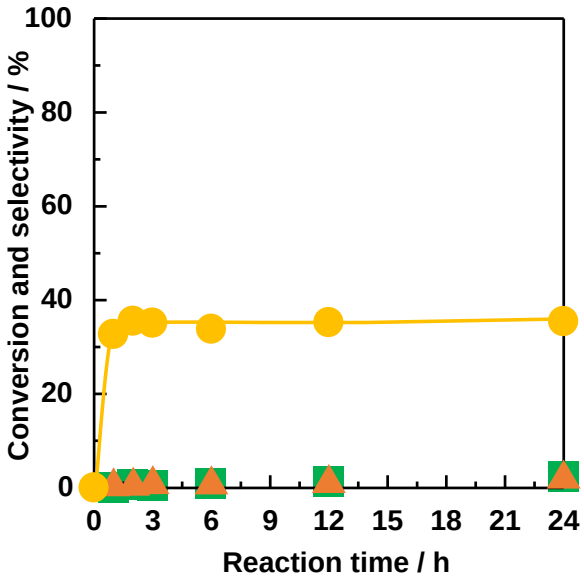


Figure 2-14 Time courses of reaction of NO_3^- with H_2 in water over bare Al_2O_3 examined under the reaction condition (iii). (●) Conversion of NO_3^- and selectivities to (▲) NO_2^- and (■) NH_4^+.

Figure 2-13, 14 の結果から，Figure 2-12 の反応条件(iii)ときに見られた，反応開始直後の NO_3^-転化率の急上昇は，主に Al_2O_3 への NO_3^-の吸着によるものであると結論した．

Figure 2-13, 2-14 より，触媒表面（主に Al_2O_3 上）に吸着していることが示された．このことから，反応実験における NO_3^-転化率の値に吸着した NO_3^-が含まれてしまうことが懸念された．そこで NO_3^-転化率が 100%に達した後も反応を継続してみた（Figure 2-15）．NO_3^-転化率は 24 h で 100%に達したが，72 h まで反応を継続したところ，NH_4^+選択率は緩やかに上昇し，最終的に 56%で一定となった．この 100%転化率以降の NH_4^+選択率の上昇は，Al_2O_3 に吸着した NO_3^-が吸脱着を繰り返しながら Ni 上で徐々に反応したことに由来すると考えられる．

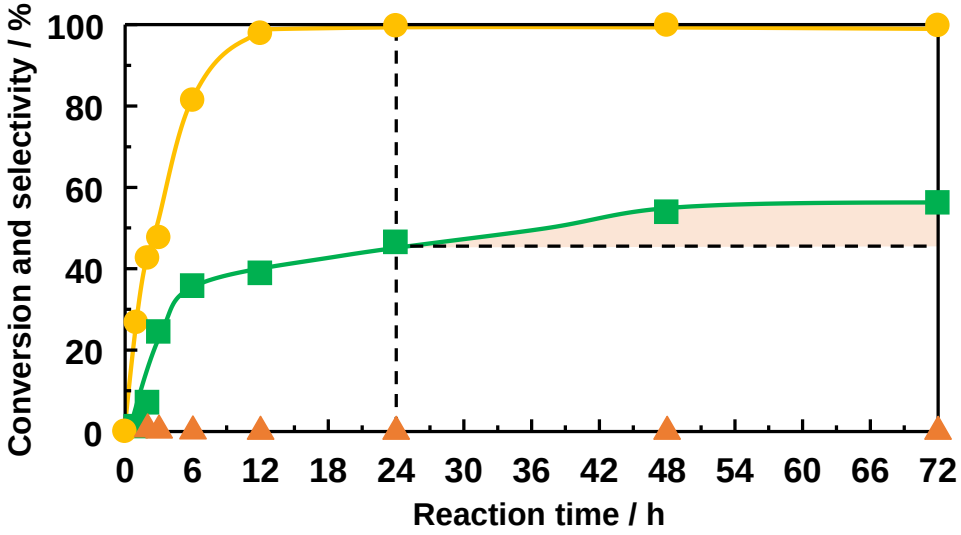


Figure 2-15 Time courses for catalytic reduction of NO_3^- with H_2 in water up to 72 h over 5 wt.% Ni/Al_2O_3 examined under the reaction condition (iii). (●) Conversion of NO_3^- and selectivities to (▲) NO_2^- and (■) NH_4^+.

Figure 2-16 に見かけの転化率が 100%に達した後の反応溶液に，新たに初濃度相当の NO_3^- 水溶液を添加して反応を継続した結果を示した．NO_3^-を添加して反応を継続しても NO_3^-還元反応は円滑に進行し，総転化率は 200%になった．このことから，触媒に吸着した NO_3^-が残っていたとしても，水中 NO_3^-還元反応には影響を与えないと考えられる．

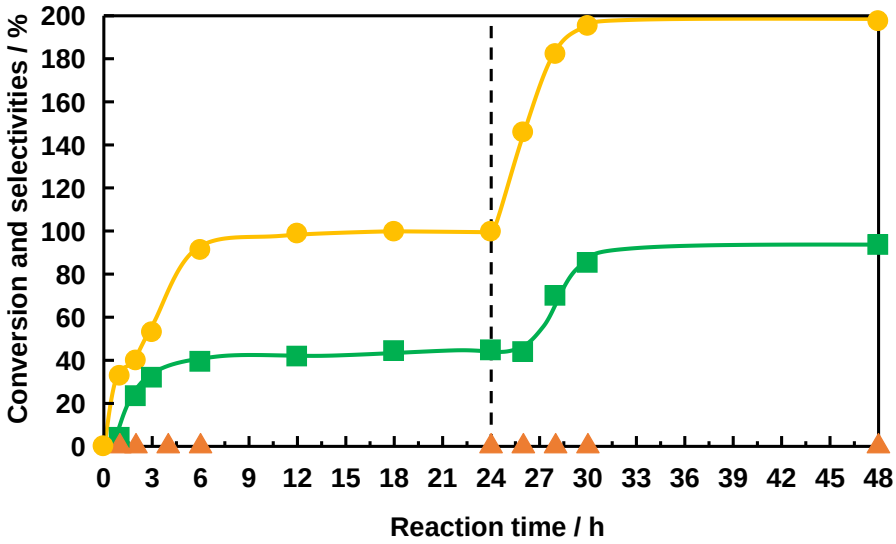


Figure 2-16 Time courses for catalytic reduction of NO_3^- with H_2 in water over 5 wt.% Ni/Al_2O_3. Aqueous solution of NO_3^- was added to the reaction solution at 24 h examined under the reaction condition (iii). (●) Conversion of NO_3^- and selectivities to (▲) NO_2^- and (■) NH_4^+.

2.3.7. Ni/Al_2O_3 に対する空気曝露の影響

Figure 2-17 に反応条件(iii)で水中 NO_3^-還元反応を行なった結果（Figure 2-12 のデータ）と，反応条件(iii)において，触媒を Milli-Q 水中で H_2 処理をした後に，反応器に流通させるガスを空気に切り換えてそのまま 90 min 保持し，その後，NO_3^-水溶液を反応器内に加えて H_2 を流通させ反応を行なった際の反応結果を比べて示した．通常の反応条件(iii)では反応 6 h での NO_3^-転化率は約 70%，反応 12 h で 95%にまで上昇した（Figure 2-17, ●）．一方，触媒をあえて空気に曝露させると反応開始直後の NO_3^-転化率の急上昇は通常の反応条件(iii)の反応と類似していたが，反応 6 h までは NO_3^-転化率は上昇せず，その後，時間とともに上昇するようになった（Figure 2-17, ○）．このことから，H_2 還元前処理後の Ni/Al_2O_3 が空気に触れるとその表面が酸化されて一時的に失活し，それが還元されて触媒活性が復活するのに数時間程度要することが分かった．

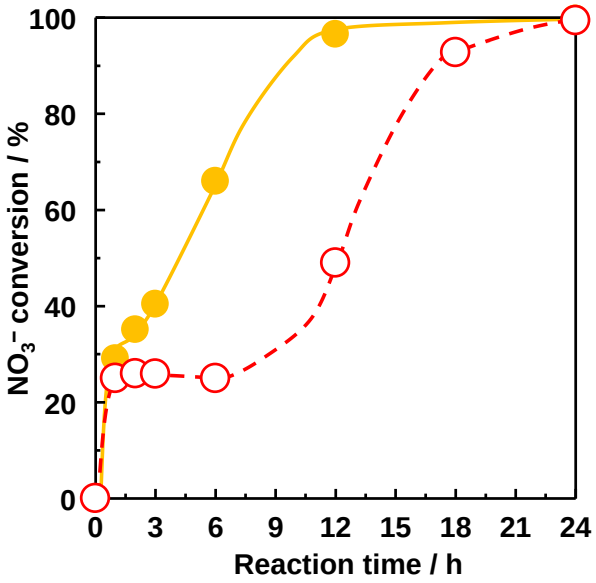


Figure 2-17 Influence of air against for catalytic reduction of NO_3^- in water over 5 wt.% Ni/Al_2O_3. (●) Conversion of NO_3^- examined by normal reaction condition and (○) that of flowing air for 90 min after H_2 pretreatment.

2.4. 結言

本章では，これまでに報告例のなかった担持 Ni 触媒（Ni/Al_2O_3）による水中 NO_3^-還元反応において，その触媒特性を正しく評価するための実験条件を検討した．

反応器の蓋を開けてサンプリングを行なうと（反応条件(i)），反応はほとんど進行しなかった．一方，反応器の蓋を閉じたまま触媒を空気に触れさせずにサンプリングすると（反応条件(ii)），反応初期に短い誘導期が見られたが，反応はスムーズに進行した．Ni/Al_2O_3 は空気による酸化に極めて敏感であり，反応溶液が短時間，空気に触れるだけで，Ni 粒子の表面が酸化されて触媒活性を失った．酸化された Ni 粒子表面が Ni^0 へと還元・再生するのに時間を要するため，反応初期に誘導期が出現したと考えた．

この結果を受けて，触媒が極力空気と接触しないように調整した条件（反応条件(iii)）で反応を行なったところ，反応開始直後に NO_3^-転化率の急上昇が見られたが，その後，一次反応的に反応は進行した．反応開始直後の NO_3^-転化率の急上昇は，Al_2O_3 への NO_3^-の吸着に由来した．

以上より，Ni/Al_2O_3 の触媒性能を正しく評価するための標準反応条件を Table 2-3 のように決定した．以後の実験では，基本的には反応条件(iii)の方式，かつ Table 2-3 の条件で触媒性能を評価した．

Table 2-3 Standard reaction condition of a catalytic reduction of NO_3^- in this study.

NO_3^- aq.	20 mL (2400 ppm = 38.76 mmol L^{-1})
Milli-Q water	100 mL
Total volume of reaction solution	120 mL
Concentration of NO_3^- ($[NO_3^-]_0$)	400 ppm (= 6.46 mmol L^{-1})
Catalyst weight	0.2 g
Reaction temperature	40 ºC
H_2 flow rate ($P(H_2)$)	30 mL min^{-1} (1.0 atm)

2.5. 参考文献

[1] K.-D. Vorlop, T. Tacke, *Chem. Ing. Tech.* 61 (1989) 836–837.

[2] S. Hörold. K.-D. Vorlop, T. Tacke, *Catal. Today* 17 (1993) 21–30.

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

[4] G. Strukul, R. Gavagnin, F. Pinna, E. Modaferri, S. Perathoner, G. Centi, M. Marella, M. Tomaselli, *Catal. Today* 55 (2000) 139–149.

[5] O.M. Ilinitch, L.V. Nosova, V.V. Gorodetskii, V.P. Ivanov, S.N. Trukhan, E.N. Gribov, S.V. Bogdanov, F.P. Cuperus, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 158 (2000) 237–249.

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

[7] F. Epron, F. Gauthard, C. Pinéda, J. Barbier, *J. Catal.* 198 (2001) 309–318.

[8] U. Prüsse, K.-D. Vorlop, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 173 (2001) 313–328.

[9] L. Lemaignen, C. Tong, V. Begon, R. Burch, D. Chadwick, *Catal. Today* 75 (2002) 43–48.

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

[11] A. Garron, K. Lázár, F. Epron, *Appl. Catal. B: Environ.* 59 (2005) 57–69.

[12] K. Nakamura, Y. Yoshida, I. Mikami, T. Okuhara, *Chem. Lett.* 34 (2005) 678–679.

[13] Y. Sakamoto, K. Nakamura, R. Kushibiki, Y. Kamiya, T. Okuhara, *Chem. Lett.* 34 (2005) 1510–1511.

[14] K. Nakamura, Y. Yoshida, I. Mikami, T. Okuhara, *Appl. Catal. B: Environ.* 65 (2006) 31–36.

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

[16] C.L. Constantinou, C.N. Costa, A.M. Efstathiou, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 950–956.

[17] I. Dodouche, D.P. Barbosa, M.C. Rangel, F. Epron, *Appl. Catal. B: Environ.* 93 (2009) 50–55.

[18] J.K. Chinthagiajala, L, Lefferts, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2010) 144–149.

[19] L. Calvo, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, A.F. Mohedano, J.J. Rodriguez, *Ind. Eng. Chem. Res.* 49 (2010) 5603–5609.

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

[21] A. Devadas, S. Vasudevan, F. Epron, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 1412–1417.

[22] O. Salomé, G.P. Soares, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, *Appl. Catal. B: Environ.* 102 (2011) 424–432.

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

[24] J. Jung, S. Bae, W. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.* 127 (2012) 148–158.

[25] C. Franch, R.G.H. Lammertink, L. Lefferts, *Appl. Catal. B: Environ.* 156-157 (2014) 166–172.

[26] W. Zhao, X. Zhu, Y. Wang, Z. Ai, D. Zhao, *Chem. Eng. J.* 254 (2014) 410–417.

[27] J. Hirayama, Y. Kamiya, *ACS Catal.* 4 (2014) 2207–2215.

[28] H. Qian, Z. Zhao, J.C. Velazquez, L.A. Pretzer, K.N. Heck, M.S. Wong, *Nanoscale* 6 (2014) 358–364.

[29] Z. Gao, Y. Zhang, D. Li, C.J. Werth, Y. Zhang, X. Zhou, *J. Hazard. Mater.* 286 (2015) 425–431.

[30] S. Hamid, M.A. Kumar, W. Lee, *Appl. Catal. B: Environ.* 187 (2016) 37–46.

[31] Y-N. Kim, M.Y. Kim, M. Choi, *Chem. Eng. J.* 289 (2016) 423–432.

[32] J. Hirayama, Y. Kamiya, *J. Catal.* 348 (2017) 306–313.

[33] S. Seraj, P. Kunal, H. Li, G. Henkelman, S.M. Humphrey, C.J. Werth, *ACS Catal.* 7 (2017) 3268–3276.

[34] X. Huo, D.J.V. Hoomissen, J. Liu, S. Vyas, *Appl. Catal. B: Environ.* 211 (2017) 188–198.

[35] T. Ye, D.P. Durkin, N.A. Banek, M.J. Wagner, D. Shuai, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 27421–27426.

[36] S. Guo, K. Heck, S. Kasiraju, H. Qian, Z. Zhao, L.C. Grabow, J.T. Miller, M.S. Wong, *ACS Catal.* 8 (2018) 503–515.

[37] J. Hirayama, Y. Kamiya, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 4985–4993.

[38] J. Hirayama, Y. Kamiya, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4017–4022.

[39] H. Li, S. Guo, K. Shin, M.S. Wong, G. Henkelman, *ACS Catal.* 9 (2019) 7957–7966.

[40] C.H. Bartholmew, R.J. Farrauto, “Fundamentals of Industrial Catalytic Processes” Second ed., John Wiley & Sons, Hoboken, 2006.

[41] I. Mikami, T. Okuhara, *Chem. Lett.* 9 (2002) 932–933.

[42] I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara, *Catal. Lett.* 91 (2003) 69–71.

[43] I. Mikami, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 173–179.

[44] I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara, *Appl. Catal. A: Gen.* 297 (2006) 24–30.

[45] G. Okamoto, N. Sato, *J. Jpn. Inst. Met. Mater.* 24 (1960) 105–109.

[46] A. Kodama, C. Nakase, J. Yamashita, Y. Aikawa, *J. Hum. Environ. Eng.* 2 (2000) 120–123.

第 3 章

水中硝酸イオン還元反応に対するアルミナ担持ニッケル触媒と未担持ニッケルおよびラネーニッケル触媒の触媒特性の違い

3.1. 緒言

第 1 章で述べたように, Pd と卑金属を組み合わせた担持 Pd バイメタル触媒による水中 NO_3^-還元反応が多数報告されているが, 担持 Ni 触媒による水中 NO_3^-還元反応の報告例はない.

担持金属触媒では, 触媒活性成分の金属を担体に担持すると, 高分散化による活性向上に加えて, 粒子形状の変化による露出結晶面の変化や微粒子化による配位不飽和度の高いサイトの割合の増加, 金属と担体との相互作用, 金属粒子–酸化物界面の触媒反応への関与などによって, 活性や選択性が変化することが知られている[1–5]. また, 担持法のひとつである含浸法での触媒調製では, 金属イオン溶液と担体の量を調整すれば金属の担持量を自在に変えることができ, 金属の担持量が変われば, 担体との相互作用などが変化し, それに伴い反応特性も変化すると考えられる.

以上より, 担持 Ni 触媒では, 既報の Raney Ni や担持されていない Ni 金属粒子そのものとは異なる触媒特性を示すと考えられる. 本章では, 第 2 章で決定した標準反応条件で水中 NO_3^-還元反応に対する Ni/Al_2O_3, 未担持 Ni, Raney Ni の触媒性能を評価・比較し, 各種キャラクタリゼーションの結果から, それぞれの反応特性の違いを考察した.

また, Ni 担持量が触媒特性に与える影響を 5 wt.% Ni と 10 wt.% Ni/Al_2O_3 を代表的な触媒に選び, 水中 NO_3^-還元反応に対する NO_3^-濃度依存性, H_2 分圧依存性について速度論的に検討した. その結果から各々の Ni/Al_2O_3 での水中 NO_3^-還元反応の反応機構の違いを議論した.

3.2. 実験

3.2.1. 触媒調製

3.2.1.1. 5 および 10 wt.% Ni/Al_2O_3 の調製

(1) Al_2O_3 の前処理

Al_2O_3 の前処理は，2.2.1.1 と同じ方法で行なった．

(2) Al_2O_3 への Ni の担持

$Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$（富士フィルム和光純薬株式会社）を Ni 担持量が Al_2O_3 1.0 g に対して 5，10 wt.%となるようにそれぞれ，0.255, 0.510 g 量りとり，2.2.1.2 と同じ方法で担持した．得られた $Ni(NO_3)_2/Al_2O_3$（Ni 担持量: 5 および 10 wt.%）を 500 ºC（昇温速度: 10 ºC min^{-1}）で 3 h 焼成し，NiO/Al_2O_3（Ni 担持量: 5 および 10 wt.%）を得た．

(3) H_2 還元前処理

(2)で得た NiO/Al_2O_3（Ni 担持量: 5 および 10 wt.%）0.2 g を流速 10 mL min^{-1} の H_2 流通下で 600 ºC（昇温速度: 10 ºC min^{-1}）で 1 h の還元前処理を行ない，5 および 10 wt.% Ni/Al_2O_3 を得た．

3.2.1.2. 未担持 Ni の調製

未担持 Ni は，$Ni(NO_3)_2{\cdot}6H_2O$（富士フィルム和光純薬株式会社）5.0 g を 500 ºC（昇温速度: 10 ºC min^{-1}）で 3 h 焼成して NiO を得た後，流速 10 mL min^{-1} の H_2 流通下で 600 ºC（昇温速度: 10 ºC min^{-1}）で 1 h の還元前処理を行ない調製した．

3.2.1.3. Raney Ni の展開

Raney Ni（富士フィルム和光純薬株式会社，Ni-Al 合金，47.0 ~ 52.0 wt.% as Ni）0.4 g を 25% NaOH 水溶液 40 mL 中に加え，50 ºC で 90 min 攪拌した．このとき，水溶液からは気泡が発生した．90 min 経過後，室温でしばらく静置し，デカンテーションで NaOH 水溶液と固体を分離した．その後，もう一度，25% NaOH 水溶液 40 mL を

固体に加え，50 ºC で 30 min 攪拌した．30 min 経過後，室温でしばらく静置し，デカンテーションで NaOH 水溶液と固体を分離し，固体を 2.5 mmol L^{-1} NaOH 水溶液で気泡が出なくなるまで洗浄した．その後，Milli-Q 水でさらに洗浄し，洗浄液が pH 6 ~ 7 になるまでデカンテーションを繰り返し行なった．最後に，洗浄液を取り除いて Raney Ni を得た．

3.2.2. 水中 NO_3^-還元反応

各種 Ni 触媒（Ni/Al_2O_3，未担持 Ni，Raney Ni）による水中 NO_3^-還元反応は第 2 章で決定した標準反応条件（Table 2-3）で，2.2.4 の反応条件(iii)と同じ実験方法で行なった．

また，各種 Ni 触媒での水中 NO_3^-還元反応における NO_3^-濃度と H_2 分圧の影響を調べるために，NO_3^-初濃度（$[NO_3^-]_0$）と H_2 分圧（$P(H_2)$）を変えて反応を行なった．このときの反応条件を Table 3-1 にまとめた．

Table 3-1 Reaction conditions of catalytic reduction of NO_3^- with H_2 in water. Changing the initial concentrations of NO_3^- and partial pressures of H_2.

$[NO_3^-]_0$ (ppm)	NO_3^- aq. (mL)	Milli-Q water (mL)
200	20 (= 1200 ppm)	100
400	20 (= 2400 ppm)	100
800	20 (= 4800 ppm)	100
$P(H_2)$ (atm)	H_2 flow rate (mL min^{-1})	N_2 flow rate (mL min^{-1})
0.50	30	30
0.75	30	10
1.0	30	–
	Catalyst weight	0.2 g
	Reaction temperature	40 ºC

3.2.3. 各種キャラクタリゼーション

3.2.3.1. 昇温水素還元法（H_2-TPR）

H_2-TPR は 2.2.3 と同じ条件で測定した.

3.2.3.2. 粉末 X 線回折（XRD）

粉末 XRD パターンは 2.2.4 と同じ条件で測定し, 結晶子径は, XRD パターンの最強回折線の半値幅から, Scherrer の式（eq. 3-1）を用いて算出した.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta} \qquad \text{(eq. 3-1)}$$

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 (rad.)
θ: 回折線 (rad.)

3.2.3.3. X 線光電子分光法

X 線光電子スペクトル（XPS スペクトル）は, JEOL JPS-9010MC（日本電子株式会社）を用いて測定した. 試料台にカーボンテープ（5×5 mm 幅）を貼り付け, その上に薄くディスク状に成型した試料（H_2 還元前処理後の 5 および 10 wt.% Ni/Al_2O_3, 未還元の未担持 Ni）を載せ, この試料台を真空チャンバーに導入し, 真空脱気を 12 h 以上行なった. その後, 試料台を測定室に移し, Ni 2p XPS スペクトルを測定した. X 線源は Mg Kα 線（1253.6 eV）を用い, C 1s の Binding energy を使って試料の帯電補正を行なった.

3.2.3.4. 昇温酸化法（TPO）

四重極質量分析計（M-200QA, ANELVA Co.）を反応器出口に接続した流通式触媒分析装置を用いて TPO 測定を行なった. 測定条件は Table 3-2 にまとめた.

Table 3-2 Measurement conditions of TPO.

Sample weight	0.1 – 0.2 g
Pretreatment gas	H_2
Pretreatment temperature	600 ºC
Measurement gas	1% O_2/He
Measurement temperature	–70 ~ 850 ºC
Rate of temperature increase	5 ºC min^{-1}

3.3. 結果と考察

3.3.1. 水中 NO_3^-還元反応に対する Ni/Al_2O_3, 未担持 Ni, Raney Ni の触媒特性の違い

Figure 3-1 に 5 wt.% Ni/Al_2O_3, 未担持 Ni および Raney Ni による水中 NO_3^-還元反応の経時変化を示した. 5 wt.% Ni/Al_2O_3 では, 反応開始から 12 h 経過したところで NO_3^-転化率はほぼ 100%に達した(Figure 3-1(a)). また, NO_2^-はほとんど生成せず, NH_4^+のみが水溶液中の生成物として生成した.

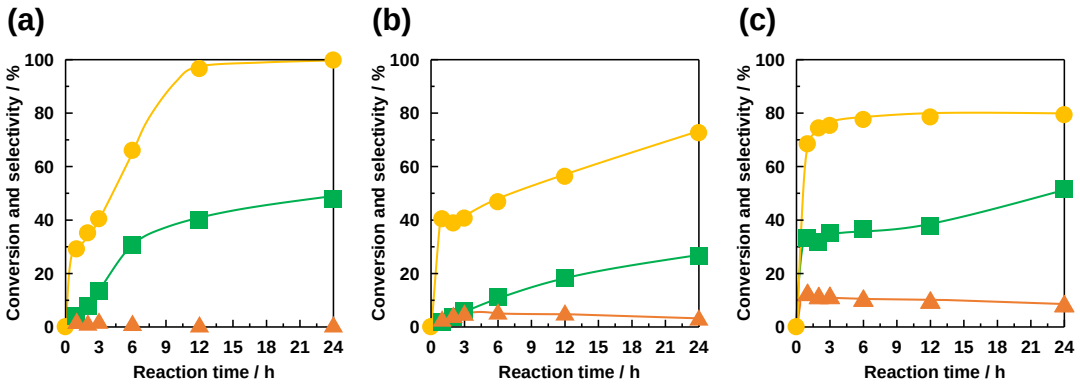


Figure 3-1 Time courses of (●) conversion of NO_3^- and selectivities to (▲) NO_2^- and (■) NH_4^+ for catalytic reduction of NO_3^- with H_2 in water over (a) 5 wt.% Ni/Al_2O_3, (b) unsupported Ni and (c) Raney Ni. Reaction conditions: catalyst weight, 0.2 g; $[NO_3^-]_0$ = 400 ppm; volume of reaction solution, 120 mL; H_2 flow rate, 30 mL min^{-1}; $P(H_2)$ = 1.0 atm; reaction temperature, 40 ºC.

未担持 Ni においても水中 NO_3^-還元反応は進行したが, 反応速度は 5 wt.% Ni/Al_2O_3 と比べて遅く, 反応開始から 12 h 経過したところでの NO_3^-転化率は約 55%であった(Figure 3-1(b)). 主な生成物は NH_4^+であったが, 5 wt.% Ni/Al_2O_3 とは異なり, 少量ではあるが NO_2^-の生成が見られた.

Raney Ni では, 反応開始直後に NO_3^-転化率が急上昇した後, 3 h 以降は反応が停止した(Figure 3-1(c)). NO_2^-と NH_4^+が生成していたことから, 少なくとも水中 NO_3^-還元反応は進行していると考えられる. Raney Ni は Ni-Al 合金を展開処理した際に, 活性の高い原子状水素をそのバルクに内包していることが知られている[6, 7]. Figure 3-1(c)より, NO_2^-と NH_4^+がそれぞれ選択率約 10%, 40%で生成していることから, 残りの生成物が N_2 であると仮定すると, NO_3^-の還元に要した水素原子は 3.75 mmol と計算された. 一方, 反応に用いた Raney Ni は 0.2 g であり, その

中には Ni は 3.41 mmol 含まれている．この量は NO_3^- の還元に要した水素原子の量（3.75 mmol）にほぼ一致した．つまり，Raney Ni では触媒がもともと保持していた原子状水素のみが NO_3^- の還元に対して活性を示し，反応器に供給した H_2 による NO_3^- 還元反応はほとんど進行しないため，触媒的に NO_3^- 還元反応を促進しなかったと言える．先に報告されている Mikami らの研究では，気（流通 H_2）－液（NO_3^- 水溶液）－固（触媒）の 3 相系からなる流通式反応器を用いて，Raney Ni による NO_3^- 還元反応が実施されており，その反応器内では，Raney Ni は気体の H_2 と直接的に接して還元される[7–10]．一方，本研究ではセミバッチ式反応器を用いて反応を行なっており，反応溶液に溶存する希薄な H_2 が NO_3^- によって酸化された Ni 種を再還元する．このような反応方式の違いが，本研究と既報の研究との Raney Ni の触媒特性の違いをもたらしたと考えられる．

Table 3-3 に 5, 10 wt.% Ni/Al_2O_3 と未担持 Ni の反応速度と NH_4^+選択率をまとめた．Raney Ni は前述したように触媒的に NO_3^-還元反応を促進しないため，Table 3-3 にデータは載せていない．触媒への NO_3^-の吸着速度の影響を避けるため，反応速度の算出は反応開始直後のデータは用いず，反応時間に伴って NO_3^-転化率が単調に上昇する範囲のデータを用いた（Figures 3-2, 3-3, 3-4）．触媒重量あたりの反応速度は Ni/Al_2O_3 の方が未担持 Ni より速く，Ni/Al_2O_3 は未担持 Ni の 5 倍以上の反応速度を示した．また，Ni 物質量あたりで比較すると，5 wt.% Ni/Al_2O_3 が最も高く，10 wt.% Ni/Al_2O_3 の約 2 倍，未担持 Ni の約 100 倍も高活性であった．

NH_4^+選択率は，未担持 Ni が最も低い値を示したが，これは NO_3^-転化率が Ni/Al_2O_3 と異なるためであり，NO_3^-転化率 70%程度での NH_4^+選択率を比較すると未担持 Ni と Ni/Al_2O_3 はほぼ同じ値を与えた．これらの結果から，検討した中で 5 wt.% Ni/Al_2O_3 が最も高い触媒活性を与える Ni 触媒であると結論づけた．

Table 3-3 Reaction rates and selectivity to NH_4^+ over various Ni catalysts for catalytic reduction of NO_3^- in water.

Catalyst	Reaction rate[a]		NH_4^+ selectivity[b] / %
	/ mmol h^{-1} $g_{cat.}^{-1}$	/ mol h^{-1} mol_{Ni}^{-1}	
5 wt.% Ni/Al_2O_3	0.21	0.24	48 (31)[c]
10 wt.% Ni/Al_2O_3	0.22	0.13	36 (33)[c]
Unsupported Ni	0.04	0.002	26[c]

Reaction conditions: catalyst weight, 0.2 g; $[NO_3^-]_0$ = 400 ppm; volume of reaction solution, 120 mL; H_2 flow rate, 30 mL min^{-1}; $P(H_2)$ = 1.0 atm and reaction temperature, 40 ºC. [a] The reaction rates were calculated from the slopes of the conversion-time curves. [b] The values at 24 h, at which the conversion of NO_3^- was almost 100% for Ni/Al_2O_3, while 73% for unsupported Ni. [c] The conversion of NO_3^- was around 70%.

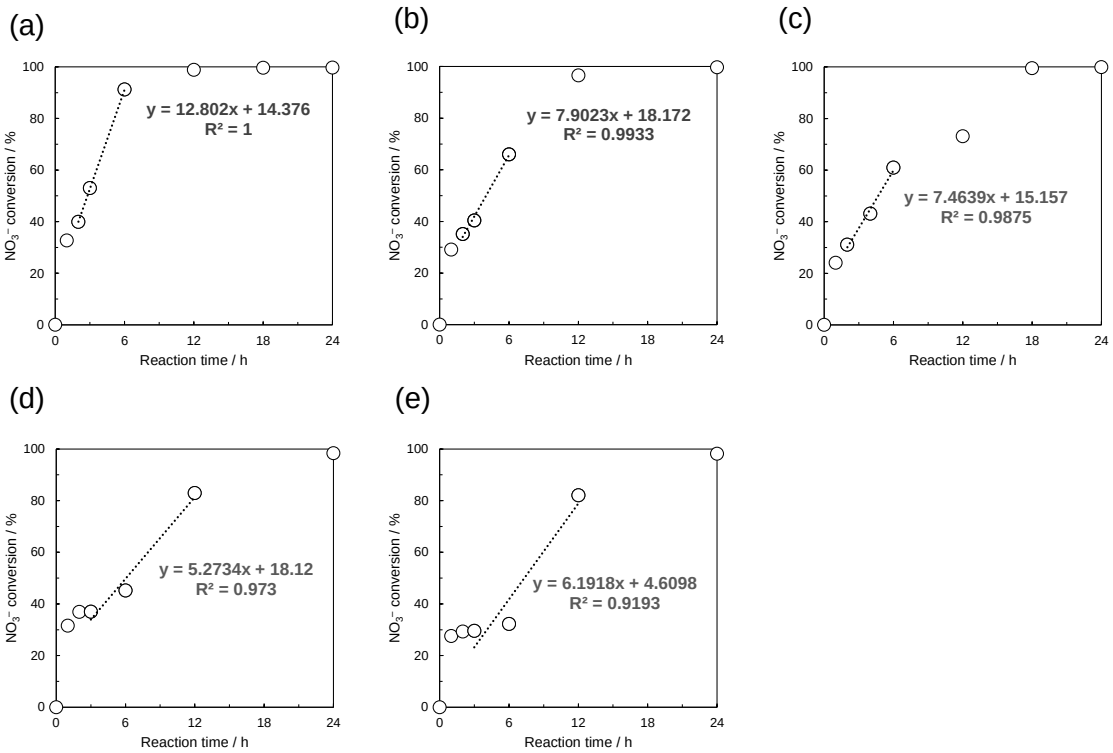


Figure 3-2 Time courses for conversion of NO_3^- in catalytic reduction of NO_3^- over 5 wt.% Ni/Al_2O_3 with different initial concentrations of NO_3^- ($[NO_3^-]_0$) and partial pressures of H_2 ($P(H_2)$). Reaction conditions: catalyst weight, 0.2 g; (a) $[NO_3^-]_0$ = 200 ppm, $P(H_2)$ = 1.0 atm, (b) $[NO_3^-]_0$ = 400 ppm, $P(H_2)$ = 1.0 atm, (c) $[NO_3^-]_0$ = 800 ppm, $P(H_2)$ = 1.0 atm, (d) $[NO_3^-]_0$ = 400 ppm, $P(H_2)$ = 0.5 atm and (e) $[NO_3^-]_0$ = 400 ppm, $P(H_2)$ = 0.75 atm; volume of reaction solution, 120 mL; gas flow rate, 30 mL min^{-1}; and reaction temperature, 40 ºC. $P(H_2)$ was adjusted by mixing N_2 with H_2.

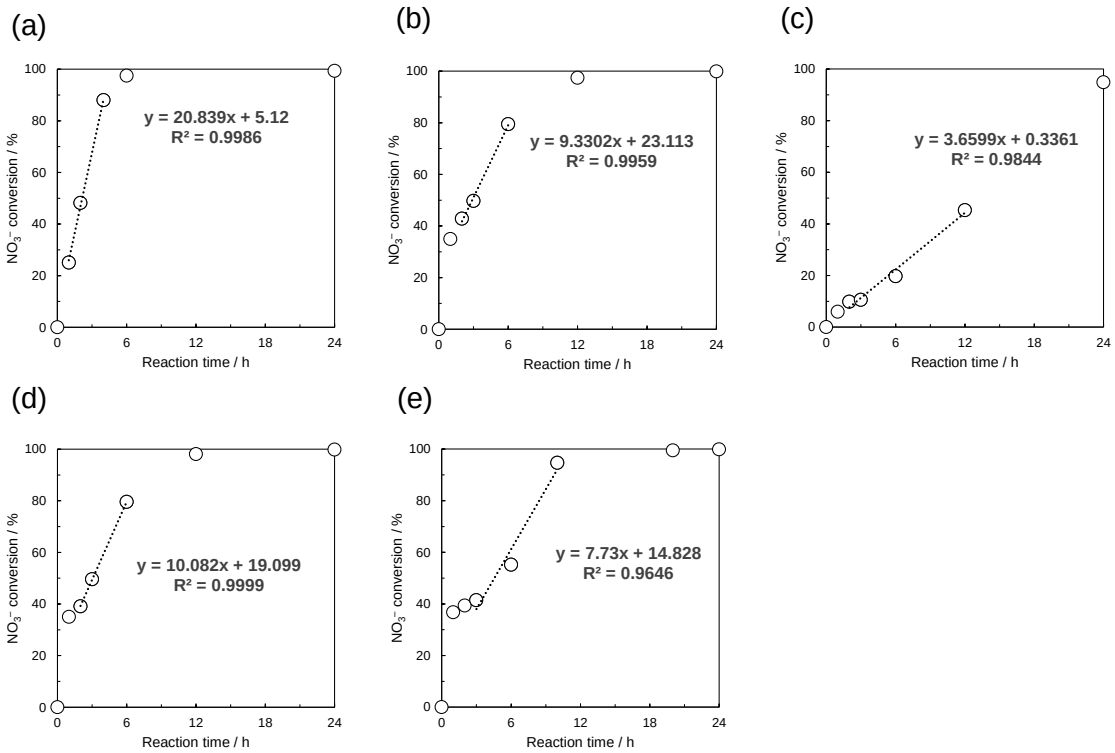


Figure 3-3 Time courses for conversion of NO_3^- in catalytic reduction of NO_3^- over 10 wt.% Ni/Al_2O_3 with different initial concentrations of NO_3^- ($[NO_3^-]_0$) and partial pressures of H_2 ($P(H_2)$). Reaction conditions: catalyst weight, 0.2 g; (a) $[NO_3^-]_0$ = 200 ppm, $P(H_2)$ = 1.0 atm, (b) $[NO_3^-]_0$ = 400 ppm, $P(H_2)$ = 1.0 atm, (c) $[NO_3^-]_0$ = 800 ppm, $P(H_2)$ = 1.0 atm, (d) $[NO_3^-]_0$ = 400 ppm, $P(H_2)$ = 0.5 atm and (e) $[NO_3^-]_0$ = 400 ppm, $P(H_2)$ = 0.75 atm; volume of reaction solution, 120 mL; gas flow rate, 30 mL min^{-1}; and reaction temperature, 40 ºC. $P(H_2)$ was adjusted by mixing N_2 with H_2.

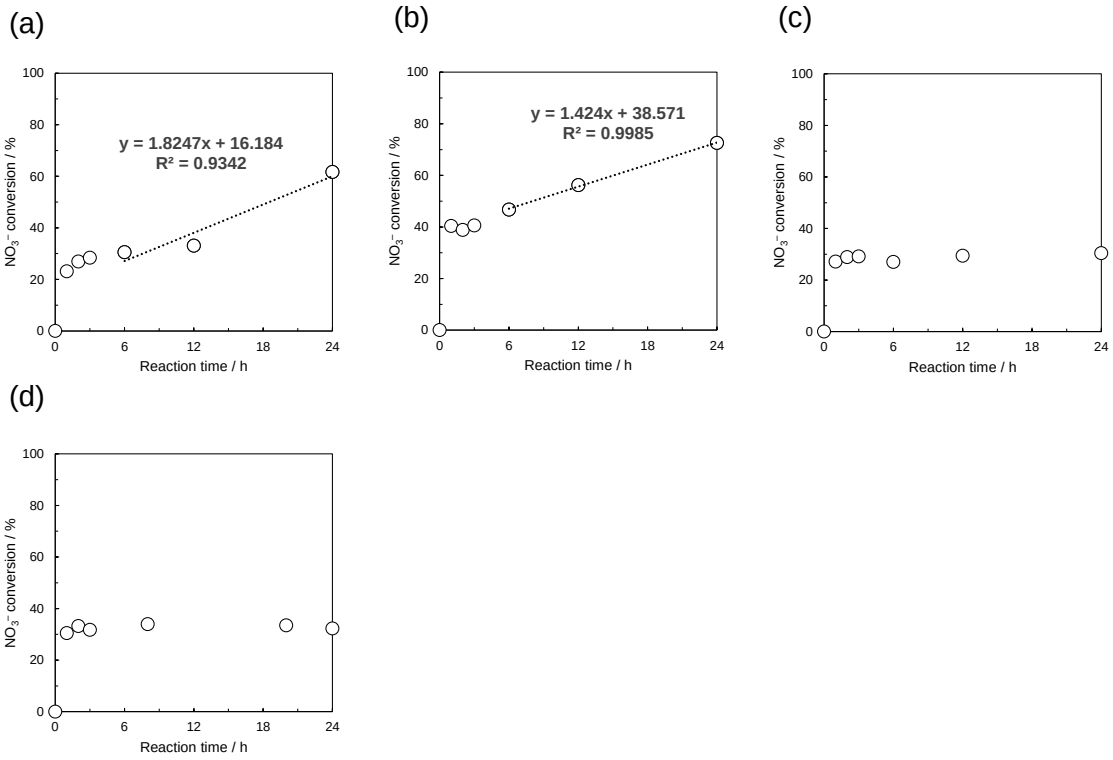


Figure 3-4 Time courses for conversion of NO_3^- in catalytic reduction of NO_3^- over unsupported Ni with different initial concentrations of NO_3^- ($[NO_3^-]_0$) and partial pressures of H_2 ($P(H_2)$). Reaction conditions: catalyst weight, 0.2 g; (a) $[NO_3^-]_0$ = 200 ppm, $P(H_2)$ = 1.0 atm, (b) $[NO_3^-]_0$ = 400 ppm, $P(H_2)$ = 1.0 atm, (c) $[NO_3^-]_0$ = 800 ppm, $P(H_2)$ = 1.0 atm and (d) $[NO_3^-]_0$ = 400 ppm, $P(H_2)$ = 0.75 atm; volume of reaction solution, 120 mL; gas total flow rate, 30 mL min^{-1}; and reaction temperature, 40 ºC. $P(H_2)$ was adjusted by mixing N_2 with H_2.

3.3.2. Ni/Al_2O_3と未担持 Ni による水中 NO_3^-還元反応における NO_3^-濃度と H_2 分圧の影響

3.3.1 で述べたように，5 wt.% Ni/Al_2O_3と未担持 Ni は水中 NO_3^-還元反応に対して触媒活性を示した．そこで，Ni/Al_2O_3と未担持 Ni の触媒特性の違いをより詳しく比較するために，両触媒の NO_3^-還元反応に対する NO_3^-濃度と H_2 分圧の影響を調べた．

Figure 3-5 に 5 wt.% Ni/Al_2O_3と未担持 Ni を触媒としたときの NO_3^-濃度と H_2 分圧を変化させた際の NO_3^-転化率と生成物収率の時間変化を示した．5 wt.% Ni/Al_2O_3 では，標準反応条件（$[NO_3^-]_0$ = 400 ppm）よりも高濃度の NO_3^-中（$[NO_3^-]_0$ = 800 ppm）であっても NO_3^-還元反応は進行した．このときの NO_3^-還元反応の反応速度は 0.40 mmol h^{-1} $g_{cat.}^{-1}$ であり，標準反応条件（$[NO_3^-]_0$ = 400 ppm）での反応速度（0.21 mmol h^{-1} $g_{cat.}^{-1}$）の約 2 倍であった．

また，5 wt.% Ni/Al_2O_3 において，H_2 分圧（$P(H_2)$）を標準反応条件の 1.0 atm から 0.75 atm に低下させると，反応開始直後から 6 h 程度までの間に誘導期が現れた．2 章でも述べたように，金属 Ni を空気に曝すと，その表面はすぐさま酸化され不活性化する[12, 13]．本研究では反応前に水中 NO_3^-還元反応とは別の反応器を使って H_2 流通下，600 ºC で触媒を還元前処理した後，すばやく NO_3^-還元反応の反応器に移しているが，触媒を移すときの短時間の空気曝露によって Ni 粒子表面が酸化されてしまった可能性がある．$P(H_2)$ = 0.75 atm の H_2 の還元力は $P(H_2)$ = 1.0 atm と比べて弱いため，この Ni 粒子表面の酸化層を Ni^0 へと還元するのに時間を要するために誘導期が現れたと考えた．

未担持 Ni の NO_3^-濃度と H_2 分圧に対する反応挙動は，5 wt.% Ni/Al_2O_3と大きく異なった．未担持 Ni では $P(H_2)$ = 1.0 atm から $P(H_2)$ = 0.75 atm へと H_2 分圧を下げると反応が進行しなくなった．また，高濃度の NO_3^-中（$[NO_3^-]_0$ = 800 ppm）でも反応は進行しなかった．この両触媒の反応挙動の違いは，各々の触媒上に存在する活性 Ni 種が異なることを強く示唆している．

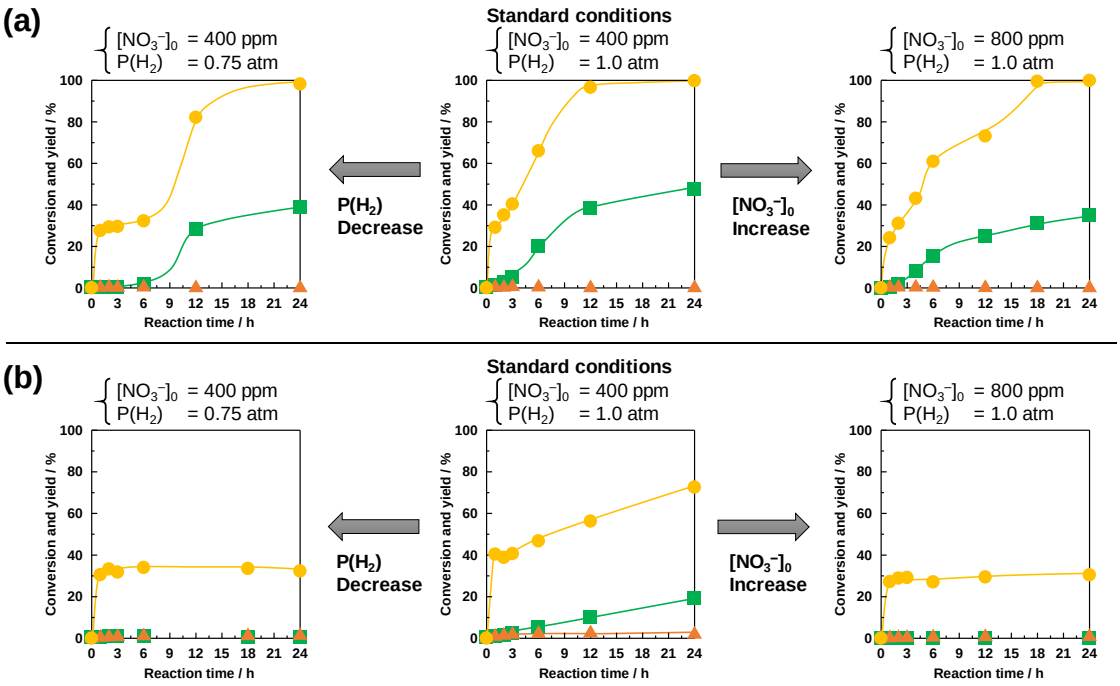


Figure 3-5 Influence of initial concentrations of NO_3^- ($[NO_3^-]_0$) and partial pressures of H_2 ($P(H_2)$) for reduction of NO_3^- in water over (a) 5 wt.% Ni/Al_2O_3 and (b) unsupported Ni. (●) Conversion of NO_3^- and yields of (▲) NO_2^- and (■) NH_4^+. Fundamental reaction conditions: catalyst weight, 0.2 g; volume of reaction solution, 120 mL; reaction temperature, 40 ºC.

3.3.3. Ni/Al_2O_3 上および未担持 Ni 上に存在する Ni 種の構造の違い

Ni/Al_2O_3 上と未担持 Ni 上に存在する Ni 種の違いを明らかにするために，それぞれの触媒をキャラクタリゼーションした．

Figure 3-6 に焼成（500 ºC）後および H_2 還元前処理（600 ºC）後の Ni/Al_2O_3 および未担持 Ni の XRD パターンを示した．なお，Figure 3-6 に示した Ni/Al_2O_3 の XRD パターン（Figure 3-6(c)-(f)）は，各々の XRD パターンから Al_2O_3 のパターンを差し引いたものである．

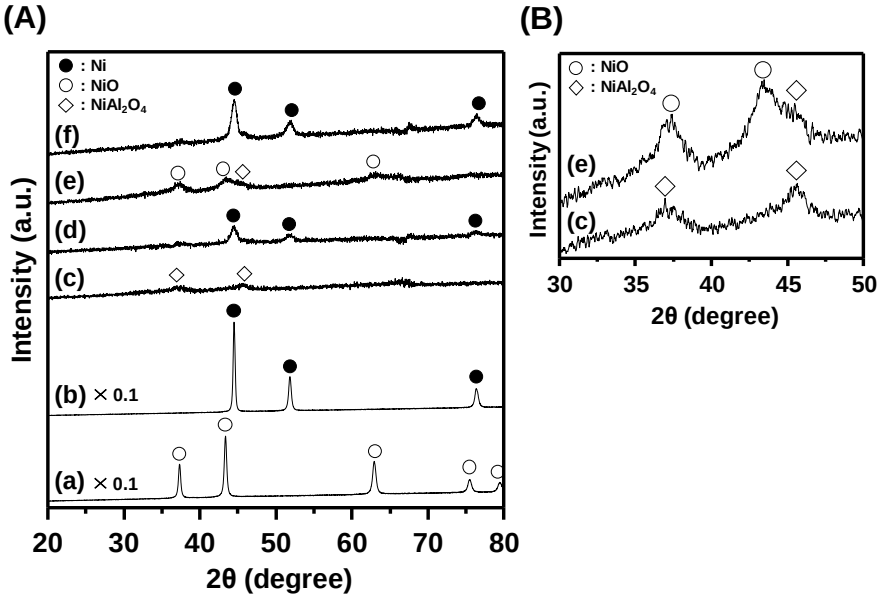


Figure 3-6 XRD patterns of (a) unsupported Ni before H_2 reduction, (b) unsupported Ni after H_2 reduction, (c) 5 wt.% Ni/Al_2O_3 before H_2 reduction, (d) 5 wt.% Ni/Al_2O_3 after H_2 reduction, (e) 10 wt.% Ni/Al_2O_3 before H_2 reduction and (f) 10 wt.% Ni/Al_2O_3 after H_2 reduction. (c)-(f): Diffraction patterns obtained by subtracting that of Al_2O_3 from each of them. (A) Wide range and (b) magnified.

焼成後の未担持 Ni は，NiO の回折パターンを示した（Figure 3-6(a)）．一方，焼成後の 5 wt.% Ni/Al_2O_3 には NiO の回折パターンは見られず，代わりに $NiAl_2O_4$ 相に由来する非常にブロードな回折線が見られた．Ni 担持量の多い 10 wt.% Ni/Al_2O_3 では，焼成後は NiO と $NiAl_2O_4$ の両方の回折パターンが混在していた．

H_2 還元前処理後の 5, 10 wt.% Ni/Al_2O_3 は，NiO や $NiAl_2O_4$ の回折パターンは完全に消失し，代わりに金属 Ni（Ni^0）の回折パターンが現れた．また，H_2 還元前処理後の未担持 Ni の回折パタ

ーンは金属 Ni（Ni^0）に帰属され，非常にシャープであり，2θ = 44.4º の回折線から Scherrer の式を使って求めた結晶子の大きさは 28 nm であった．一方，Ni/Al_2O_3 の Ni^0 の回折線はブロードであり，特に 5 wt.% Ni/Al_2O_3 が顕著であった．5, 10 wt.% Ni/Al_2O_3 の Ni の結晶子径はそれぞれ 8.4 nm, 9.5 nm であり，未担持 Ni よりもはるかに小さい結晶子径であった．このことから，Al_2O_3 への担持によって Ni は微粒子化されたと言える．また，Al_2O_3 に担持することによる Ni^0 の回折線の回折角にシフトは見られなかった．

XRD パターンに見られた焼成後の Ni/Al_2O_3 と未担持 Ni に存在する酸化 Ni 種の違いは，それらの H_2 還元特性の違いとなって現れた．Figure 3-7 に焼成後の未担持 Ni, Ni/Al_2O_3 および Al_2O_3 の H_2-TPR プロファイルを示した．担体の Al_2O_3 には還元ピークは見られなかった（Figure 3-7(a)）．未担持 Ni は 310～420 ºC に 1 本の還元ピーク（以後，低温還元ピークと呼ぶ）が見られた（Figure 3-7(b)）．一方，5 wt.% Ni/Al_2O_3 の H_2-TPR プロファイルには低温還元ピークの温度域にピークは見られず，それよりも高温の 450 ºC 以上にブロードなピーク（以後，高温還元ピークと呼ぶ）が現れた（Figure 3-7(c)）．先ほどの XRD の結果とあわせて考えると，低温還元ピークは NiO 種の還元に，高温還元ピークは $NiAl_2O_4$ 種の還元に帰属できる．

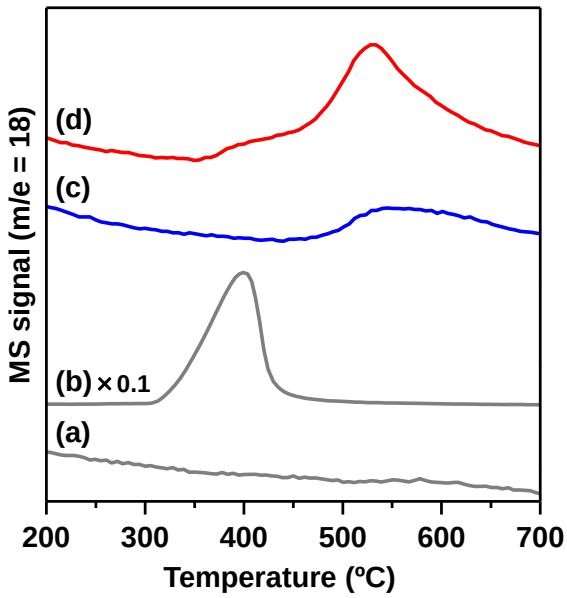


Figure 3-7 H_2-TPR profiles of (a) bare Al_2O_3, (b) unsupported Ni, (c) 5 wt.% Ni/Al_2O_3 and (d) 10 wt.% Ni/Al_2O_3. The TPR profiles were taken for the samples before H_2 reduction. These results are same with Figure 2-6.

H_2 還元前処理後の触媒の XRD（Figure 3-6(b), (d), (f)）によれば，いずれも Ni は Ni^0 粒子として存在するが，低温の還元で生成した Ni^0 粒子と高温の還元で生成した Ni^0 粒子は，担体の Al_2O_3 との相互作用の大きさが異なると予想される．このため，それぞれの Ni^0 粒子は異なる化学的な性質を持っていると考えられる．この違いが，Figure 3-2 で示された 5 wt.% Ni/Al_2O_3 と未担持 Ni の触媒特性の違いとなって現れたと推測される．未担持 Ni は低分圧の H_2 中や高濃度の NO_3^- 中など，酸化度の高い条件下では酸化された Ni 種が還元されず，NO_3^- 還元反応が触媒的に進行しない．未担持 Ni 中の Ni 種のように低温の H_2 還元によって生成する Ni^0 粒子は酸化され易いと考えられる．また，本研究の反応温度（40 ºC）のように低温での H_2 による酸化 Ni 種の再還元は起こりにくいと思われる．逆に，5 wt.% Ni/Al_2O_3 のように高温の H_2 還元によって生成する Ni^0 粒子は，その表面が酸化されても比較的低温でも H_2 で容易に再還元され，酸化度の高い条件下でも NO_3^- 還元反応が進行すると考えられる．

Ni 担持量の多い 10 wt.% Ni/Al_2O_3 の H_2-TPR プロファイルには，低温還元ピークと高温還元ピークの両方が存在する（Figure 3-7(d)）ことから，H_2 還元後の 10 wt.% Ni/Al_2O_3 には，未担持 Ni と同じような Ni^0 粒子と，5 wt.% Ni/Al_2O_3 上に存在するような Ni^0 粒子の両方が存在していると考えられる．

Figure 3-8 に 600 ºC で H_2 還元前処理した各触媒の TPO プロファイルを示した．この TPO プロファイルは，–70 ~ 850 ºC での O_2 消費量を示しており，上向きピークはその温度域で触媒が O_2 で酸化されたことを表す．なお，5, 10 wt.% Ni/Al_2O_3 については，同条件で測定した Al_2O_3 の TPO プロファイルを差し引いた結果を示した．5, 10 wt.% Ni/Al_2O_3 には室温付近に小さなピークが見られ，少量ではあるが室温でも酸化される Ni 種が存在していることが示唆された．5 wt.% Ni/Al_2O_3 は 350 ºC をピークトップとして 250 ~ 450 ºC に触媒の酸化が見られた（Figure 3-8(a)）．一方，10 wt.% Ni/Al_2O_3 は室温付近から触媒の酸化が起きており，5 wt.% Ni/Al_2O_3 と同様に 350 ºC をピークトップとして触媒は酸化された（Figure 3-8(b)）．また，5 wt.% Ni/Al_2O_3 とは異なり，それより高温でもテーリングが見られた．

未担持 Ni は低温から 300 ºC の広い範囲で触媒の酸化が見られ，さらに 600 ºC をピークトップ

として 450 ~ 750 ºC で触媒の酸化が確認できた（Figure 3-8(c)）. この結果は, 10 wt.% Ni/Al_2O_3 の 400 ºC 以上の高温のテーリングが, 未担持 Ni と同様の Ni 種に由来すると考えられる.

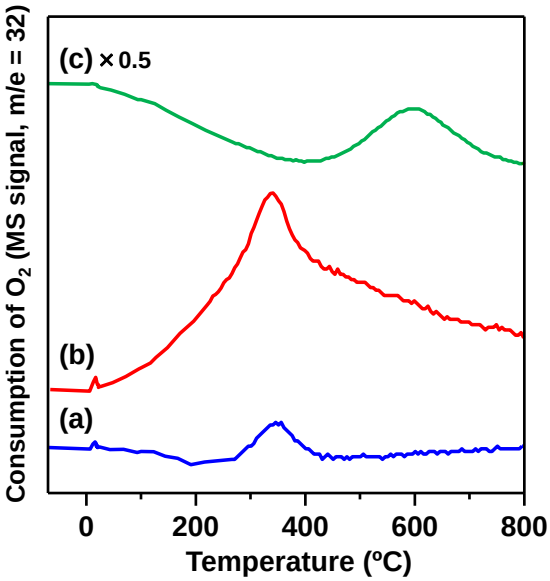


Figure 3-8 TPO profiles of (a) 5 wt.% Ni/Al_2O_3, (b) 10 wt.% Ni/Al_2O_3 and (c) unsupported Ni.

Figure 3-9 に H_2 還元前処理後の 5, 10 wt.% Ni/Al_2O_3 と NiO の Ni $2p_{3/2}$ XPS スペクトルを示した. 試料は XPS 装置の測定チャンバーに移す際に空気に触れている. NiO は 853.7 eV に Ni^{2+} のピークが見られた(Figure 3-8(c)). 一方, 5, 10 wt.% Ni/Al_2O_3 は Ni^0 に帰属される 851.8 eV に加えて, Ni^{2+}の領域にもピークが見られ, H_2 還元前処理後であっても空気に接触することで, その表面の多くは Ni^{2+}へと酸化されていることが確かめられた.

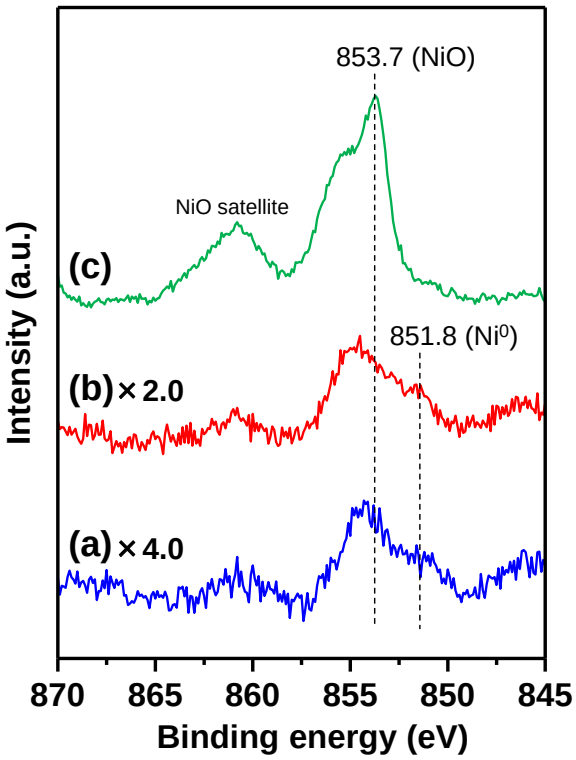


Figure 3-9 Ni $2p_{3/2}$ XPS spectra for (a) 5 wt.% Ni/Al_2O_3, (b) 10 wt.% Ni/Al_2O_3 and (c) NiO. 5 and 10 wt.% Ni/Al_2O_3 were pretreated in H_2 flow at 600 ºC before measurement.

3.3.4. Ni 担持量の違いが水中 NO_3^- 還元反応の触媒特性に与える影響

先に述べたように，比較的低温の H_2 還元によって生成する Ni 種のみからなる未担持 Ni と，高温の H_2 還元で生成する Ni 種のみを持つ 5 wt.% Ni/Al_2O_3 は，NO_3^- 還元反応に対して異なる触媒特性を示す．また，H_2-TPR（Figure 3-7）によれば，10 wt.% Ni/Al_2O_3 上には，未担持 Ni 上の Ni 種と 5 wt.% Ni/Al_2O_3 上の Ni 種の両方が存在している．そのため，10 wt.% Ni/Al_2O_3 は，NO_3^- 還元反応に対して，5 wt.% Ni/Al_2O_3 や未担持 Ni とは異なる触媒特性を示すと予想される．先に Table 3-3 で示したように，標準反応条件（$[NO_3^-]_0$ = 400 ppm, $P(H_2)$ = 1.0 atm）での 10 wt.% Ni/Al_2O_3 の Ni 物質量あたりの触媒活性は，5 wt.% Ni/Al_2O_3 の半分程度であり，この触媒活性の低下は，担持量が多いことによる分散度の低下によるものだと考えられる．

未担持 Ni とは異なり 10 wt.% Ni/Al_2O_3 は，低 H_2 分圧（$P(H_2)$ = 0.5-0.75 atm）や高 NO_3^- 濃度（$[NO_3^-]_0$ = 800 ppm）の反応条件であっても，失活することなく NO_3^- 還元反応に活性を示した．しかし，NO_3^- 転化速度に対する NO_3^- 濃度および H_2 分圧の影響は，5 wt.% Ni/Al_2O_3 と 10 wt.% Ni/Al_2O_3 で大きく異なった．Figure 3-10 に NO_3^- 転化速度の対数を $[NO_3^-]_0$（= 200-800 ppm）の対数および $P(H_2)$（= 0.5-1.0 atm）の対数に対してプロットした．この図に示した直線の傾きから，5 wt.% Ni/Al_2O_3 と 10 wt.% Ni/Al_2O_3 の各々の反応基質に対する反応次数を求めたところ eqs. 3-2, 3-3 のようになった．

$$r_{NO_3^-} = k_{5\ \mathrm{wt.\%\ Ni}}[NO_3^-]^{0.8}P(H_2)^{0.8} \qquad \text{(eq. 3-2)}$$

$$r_{NO_3^-} = k_{10\ \mathrm{wt.\%\ Ni}}[NO_3^-]^{0}P(H_2)^{-0.2} \qquad \text{(eq. 3-3)}$$

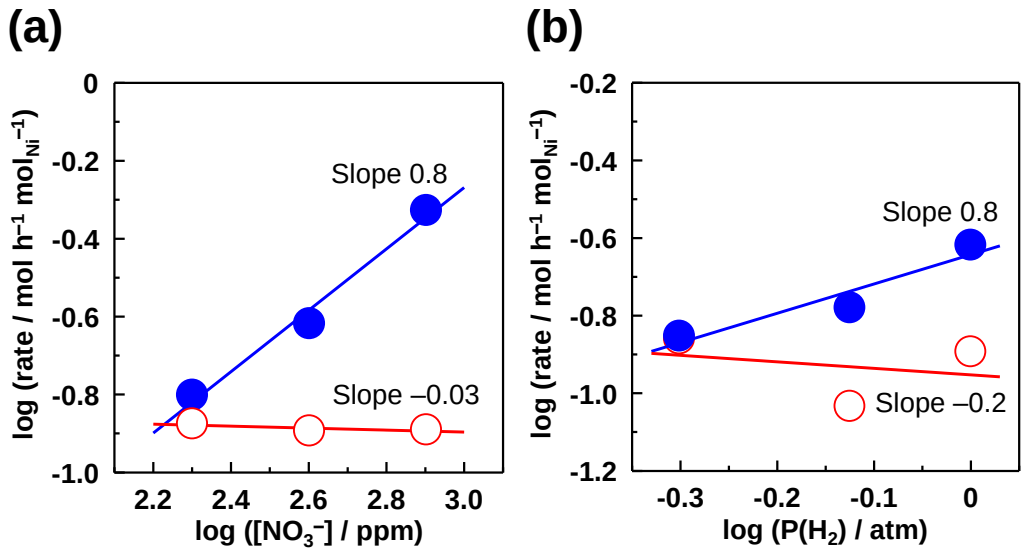


Figure 3-10 Dependencies of NO_3^- decomposition rates on (a) initial concentrations of NO_3^- ($[NO_3^-]_0$) and (b) partial pressures of H_2 ($P(H_2)$) for catalytic reduction of NO_3^- over (●) 5 wt.% Ni/Al_2O_3 and (○) 10 wt.% Ni/Al_2O_3. Reaction conditions: catalyst weight, 0.2 g; $[NO_3^-]_0$ = 200-800 ppm; volume of reaction solution, 120 mL; H_2 flow rate, 30 mL min^{-1}; $P(H_2)$ = 0.5-1.0 atm; reaction temperature, 40 ºC.

Al_2O_3 上に生成した Ni サイトに NO_3^-と H_2 が競争吸着して NO_3^-還元反応が進行する反応機構を考えると，5 wt.% Ni/Al_2O_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 であることから，一方の反応物が Ni サイトに強く吸着することによって触媒が被毒されること（自己被毒）は無く，Ni サイトに対する NO_3^-および H_2 の吸着力はどちらも比較的弱いと言える．

一方，10 wt.% Ni/Al_2O_3 の反応次数はともに 5 wt.% Ni/Al_2O_3 の反応次数よりもはるかに小さく，NO_3^-濃度，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．この結果から考えられる反応機構は 2 つあり，1 つは，NO_3^-と H_2 が Ni サイトに競争吸着する反応機構，もう 1 つは，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である．もし，前者であれば，速度論に基づくと NO_3^-よりも H_2 が優先的に Ni サイトを占有すると考えられる．一方，後者であれば，NO_3^-と H_2 の両方がそれぞれ異なる Ni サイトに強く吸着すると考えられる．前述したように，10 wt.% Ni/Al_2O_3 には少なくとも 2 つの Ni 種が存在するので，実験で得られた触媒性能はそれぞれの Ni 種の反応結果の和になるはずである．現時点では，どちらの反応機構で反応が進行しているのか分かっておらず，Ni/Al_2O_3 の Ni 担持量の違いによる速度論データを明確に説明するためには，今後さらなる反応機構についての検討が必要である．

Table 3-4 に種々の NO_3^-濃度での 5 wt.% および 10 wt.% Ni/Al_2O_3 の NH_4^+選択率をまとめた. 5 wt.% Ni/Al_2O_3では, NO_3^-濃度によらず, 100%転化率でのNH_4^+選択率は約45%であった. 一方, 10 wt.% Ni/Al_2O_3では, NO_3^-濃度が高くなるほど NH_4^+選択率が低下する傾向が見られた. 気体生成物(N_2O, N_2)と NH_4^+は, 吸着 NO または N 種を中間体とする並発反応で生成するので, それらの表面密度が高ければ, 2 つの N 種(もしくは N 種と NO 種)が反応することによって生成する気体生成物(N_2O, N_2)が優先的に生成し, NH_4^+選択率は低いと予想される. そのため, 高 NO_3^-濃度の反応条件で比較的低い NH_4^+選択率が得られたと考えられる. 10 wt.% Ni/Al_2O_3には, 低温と高温の還元によって生成する2種類の Ni 種が存在するが, 高温の還元で生成する Ni 種のみをもつ 5 wt.% Ni/Al_2O_3では, NO_3^-濃度によって選択率は変化しないので, 低温の還元で生成する Ni 種上で, NH_4^+と気体生成物(N_2O, N_2)の選択率の変化が起きていると考えられる.

Table 3-4 Comparison of NH_4^+ selectivity between 5 wt.% and 10 wt%. Ni/Al_2O_3 in the catalytic reduction of NO_3^- with H_2 in water.

Catalyst	$[NO_3^-]_0$ / ppm	NH_4^+ selectivity[a] / %
5 wt.% Ni/Al_2O_3	200	45
	400	48
	800	42
10 wt.% Ni/Al_2O_3	200	72
	400	36
	800	35[b]

[a] Selectivity to NH_4^+ at 100% conversion of NO_3^-.

[b] Selectivity to NH_4^+ at 95% conversion of NO_3^-.

3.4. 結言

本章では，第 2 章で決定した標準反応条件における Ni/Al_2O_3，未担持 Ni，Raney Ni の触媒特性を比較・検討した．また，Ni/Al_2O_3 において Ni 担持量が触媒特性に与える影響についても調べた．

Ni/Al_2O_3，未担持 Ni，Raney Ni は，水中 NO_3^-還元反応に対して異なる触媒特性を示した．本実験条件下で Raney Ni は，もともとそのバルクに取り込まれていた原子状水素を還元剤とした量論反応による NO_3^-還元のみが進行し，触媒的な NO_3^-還元反応は進行しなかった．Ni/Al_2O_3 の触媒重量あたりの反応速度は，未担持 Ni の 5 倍以上と高い触媒活性を示した．Ni の物質量あたりの触媒活性で比較すると，5 wt.% Ni/Al_2O_3 は 10 wt.% Ni/Al_2O_3 の約 2 倍，未担持 Ni の約 100 倍も高活性であった．

Ni/Al_2O_3 は，低 H_2 分圧下および高濃度 NO_3^-中でも反応は進行した．一方，未担持 Ni は，低 H_2 分圧下および高濃度 NO_3^-中といった高酸化雰囲気下では失活した．この反応挙動の違いは，各々の触媒上に存在する Ni 種の性質の違いによることが各種キャラクタリゼーションの結果から示唆された．

NO_3^-転化速度に対する NO_3^-濃度および H_2 分圧の影響は，5 wt.% Ni/Al_2O_3 と 10 wt.% Ni/Al_2O_3 で大きく異なった．5 wt.% Ni/Al_2O_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 であることから，Al_2O_3 上に生成した Ni サイトに NO_3^-と H_2 が競争吸着する反応機構だとすると，Ni サイトに対する NO_3^-および H_2 の吸着力はどちらも比較的弱いと考えられた．一方，10 wt.% Ni/Al_2O_3 の NO_3^-濃度，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．この結果から，反応機構は 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 つの可能性があると考えた．

また，NO_3^-濃度を変化させた際の NH_4^+選択率は，5 wt.% Ni/Al_2O_3 は NO_3^-濃度によらずほぼ一定であるのに対し，10 wt.% Ni/Al_2O_3 では NO_3^-濃度が高くなるほど NH_4^+選択率が低下していた．これは各々の触媒上に存在する Ni 種の性質の違いによるものと考えた．10 wt.% Ni/Al_2O_3 には，低温と高温の還元によって生成する 2 種類の Ni 種が存在する．一方，5 wt.% Ni/Al_2O_3 は高温の還元で生成する Ni 種のみをもち，この活性種が示す選択率は NO_3^-濃度によって変化しなかった．このことから，低温の還元で生成する Ni 種が，NO_3^-濃度による選択率の変化を引き起こしていると推測した．

3.5. 参考文献

[1] 触媒学会 編,『触媒便覧』 講談社サイエンティフィク, 2008 年.

[2] 江口 浩一 編著,『化学マスター講座 触媒化学』 丸善出版, 2011 年.

[3] 菊地 英一, 射水 雄三, 瀬川 幸一, 多田 旭男, 服部 英 共著,『新版 新しい触媒化学』 三共出版, 2013 年.

[4] 室井 髙城 著,『工業触媒の最新動向―シェールガス・バイオマス・環境エネルギー―』 シーエムシー出版, 2013 年.

[5] 田中 庸裕, 山下 弘巳 編著,『エキスパート応用化学テキストシリーズ 触媒化学―基礎から応用まで』 講談社サイエンティフィク, 2017 年.

[6] H.A. Smith, A.J. Chadwell, S.S. Kirslis, J. Phys. Chem. 59 (1955) 820–822.

[7] 久保松 照夫, 岸田 早苗, 触媒, Vol. 4 (1962) 1–4.

[8] I. Mikami, T. Okuhara, *Chem. Lett.* 9 (2002) 932–933.

[9] I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara, *Catal. Lett.* 91 (2003) 69–71.

[10] I. Mikami, Y. Yoshinaga, T. Okuhara, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 173–179.

[11] I. Mikami, R. Kitayama, T. Okuhara, *Appl. Catal. A: Gen.* 297 (2006) 24–30.

[12] G. Okamoto, N. Sato, *J. Jpn. Inst. Met. Mater.* 24 (1960) 105–109.

[13] A. Kodama, C. Nakase, J. Yamashita, Y. Aikawa, *J. Hum. Environ. Eng.* 2 (2000) 120–123.

第 4 章

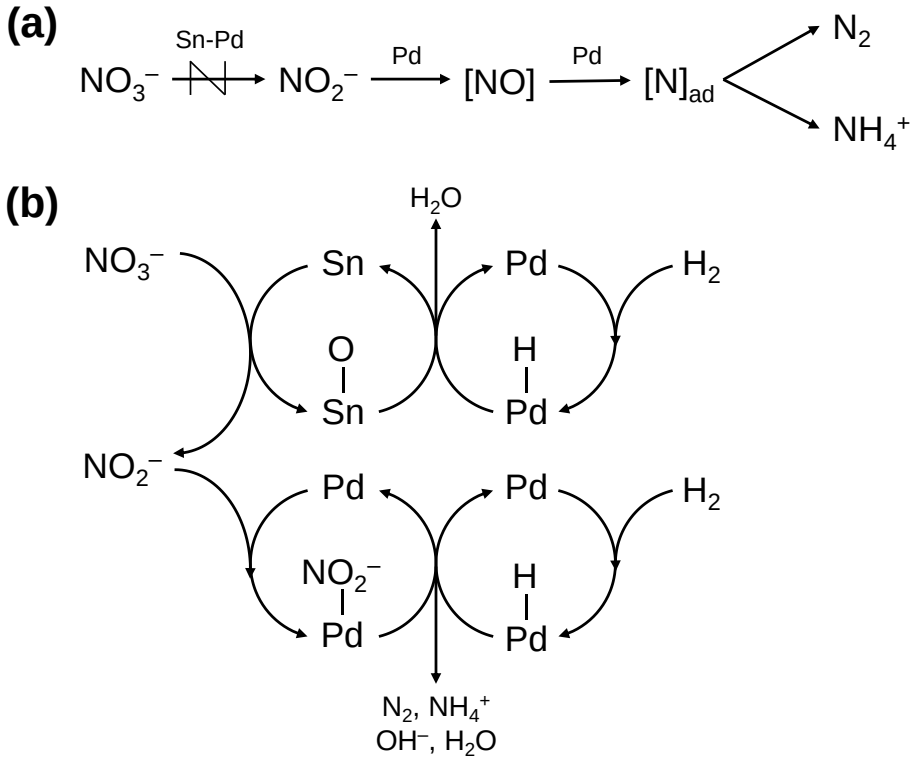
アルミナ担持ニッケル触媒上での
水中硝酸イオン還元反応の反応経路

4.1. 緒言

担持 Pd バイメタル触媒による水中 NO_3^-還元反応では，第一ステップ NO_3^-は NO_2^-へと還元され，さらに NO_2^-は吸着 NO 種を経て N_2もしくは NH_4^+へと還元される反応経路（Scheme 4-1(a)）が提案されている[1–4]. また，NO_3^-から NO_2^-が生成する段階が律速段階と考えられている[1–4]. 担持 Pd バイメタル触媒に添加された卑金属（Cu, Sn, In など）が NO_3^-から NO_2^-への還元を促進し，生成した NO_2^-は Pd 上で速やかに還元される（Scheme 4-1(b)）. 実際に，担持 Pd バイメタル触媒では，反応中間体として NO_2^-が検出され，また，NO_2^-を反応基質とした還元反応が進行する[5, 6].

第 2 章，第 3 章で述べてきたように，未担持 Ni，Raney Ni では NO_2^-が生成したが，Ni/Al_2O_3 では Ni 担持量によらず NO_2^-はほとんど生成しなかった. このことから，担持 Ni 触媒上での反応経路は，担持 Pd バイメタル触媒とは異なる可能性がある.

そこで本章では，これまでに多数報告されてきた担持 Pd バイメタル触媒（$SnPd/Al_2O_3$）と，担持 Ni 触媒（Ni/Al_2O_3）の触媒特性を比較・検討し，担持 Ni 触媒上での水中 NO_3^-還元の反応経路を提案した.



Scheme 4-1 (a) Reaction pathways for catalytic reduction of NO_3^- with H_2 in water and (b) reaction mechanism over $SnPd/Al_2O_3$ [4].

4.2. 実験

4.2.1. 触媒調製

4.2.1.1. 5 wt.% Ni/Al_2O_3 の調製

5 wt.% Ni/Al_2O_3 は，3.2.1.1 と同じ方法で調製した．

4.2.1.2. 6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の調製 [7]

Al_2O_3 2.0 g に 0.11 mol L^{-1} $PdCl_2$ 水溶液（富士フィルム和光純薬株式会社）7.68 mL を Incipient wetness 法で担持し，100 ºC で一晩乾燥後，250 ºC（昇温速度: 10 ºC min^{-1}）で 3 h 焼成した．得られた Pd/Al_2O_3 に 0.17 mol L^{-1} $SnCl_2$ 水溶液（富士フィルム和光純薬株式会社）3.28 mL を Incipient wetness 法でさらに担持し，100 ºC で一晩乾燥後，250 ºC（昇温速度: 10 ºC min^{-1}）で 3 h 焼成した．この固体を $NaBH_4$（関東化学株式会社）で還元した．固体に含まれる Sn と Pd の物質量を合計した値の 10 倍量の $NaBH_4$ を Milli-Q 水 30 mL に溶解し，そこにその固体 0.2 g を投入して 30 min 攪拌し還元した．その後，吸引濾過と Milli-Q 水での洗浄を 5 回程度行なった．得られた触媒を 6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ と表記する．

4.2.2. 水中 NO_3^- 還元反応

水中 NO_3^- 還元反応は，Table 4-1 に示した標準反応条件で，2.2.4 の反応条件(iii)と同じ実験方法で行なった．

Table 4-1 Standard reaction condition of a catalytic reduction of NO_3^- in this study.

NO_3^- aq.	20 mL (2400 ppm = 38.76 mmol L^{-1})
Milli-Q water	100 mL
Total volume of reaction solution	120 mL
Concentration of NO_3^- ($[NO_3^-]_0$)	400 ppm (= 6.46 mmol L^{-1})
Catalyst weight	0.2 g
Reaction temperature	40 ºC
H_2 flow rate ($P(H_2)$)	30 mL min^{-1} (1.0 atm)

4.2.3. 水中 NO_2^- 還元反応

NO_2^- 水溶液を反応基質として用いた以外は，4.2.2 と同様の反応条件で行なった．

4.3. 結果と考察

4.3.1. 水中 NO_3^- 還元反応に対する 5 wt.% Ni/Al_2O_3 と 6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒特性の違い

Figure 4-1 に 5 wt.% Ni/Al_2O_3 と 6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を触媒とする水中 NO_3^- 還元反応の経時変化を示した．5 wt.% Ni/Al_2O_3 では，反応開始から 24 h 経過したところで NO_3^- 転化率は 100% に達した（Figure 4-1(a)）．溶液中の生成物として NH_4^+ のみが生成した．一方，6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ は 24 h 後においても NO_3^- 転化率は約 80%であった（Figure 4-1(b)）．また，6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ での生成物は NO_2^- と NH_4^+ であり，5 wt.% Ni/Al_2O_3 とは大きく異なった．

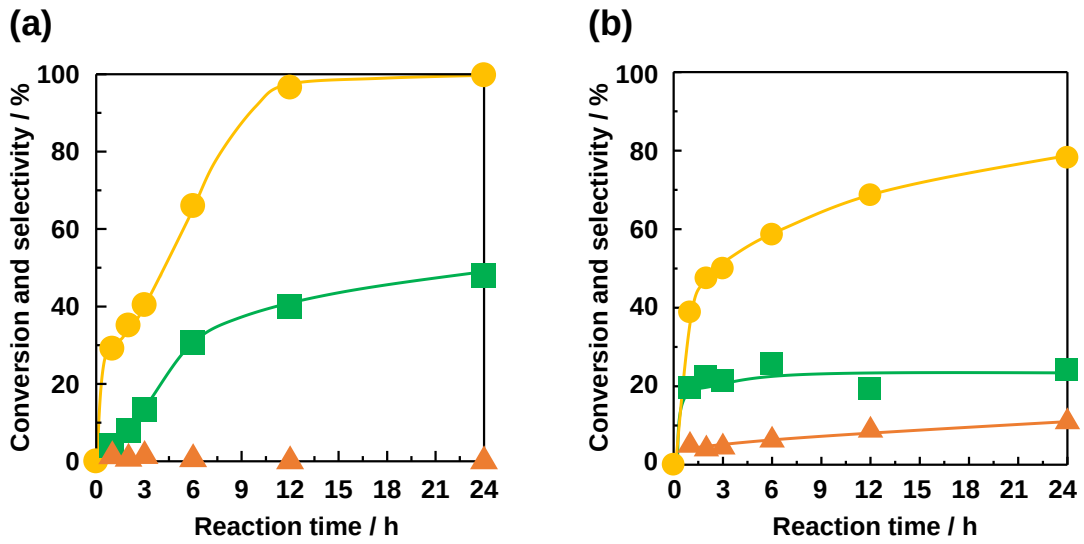


Figure 4-1 Time courses of (●) conversion of NO_3^- and selectivities to (▲) NO_2^- and (■) NH_4^+ for catalytic reduction of NO_3^- with H_2 in water over (a) 5 wt.% Ni/Al_2O_3 and (b) 6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$. Reaction conditions: catalyst weight, 0.2 g; $[NO_3^-]_0$ = 400 ppm; volume of reaction solution, 120 mL; H_2 flow rate, 30 mL min^{-1}; $P(H_2)$ = 1.0 atm; reaction temperature, 40 ºC.

4.3.2. 水中 NO_2^-還元反応

4.3.1 で述べたように，5 wt.% Ni/Al_2O_3 では，既報の担持 Pd バイメタル触媒による水中 NO_3^-還元反応[1–5]で中間生成物とされてきた NO_2^-が全く生成しない．そこで，このことをより詳細に調べるために，5 wt.% Ni/Al_2O_3 と 6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を触媒とする水中 NO_2^-還元反応を行ない，触媒特性を比較した（Figure 4-2）．5 wt.% Ni/Al_2O_3 では，反応開始直後に NO_2^-転化率が急上昇し，約 30%の転化率を示したが，その後は NO_2^-転化率は一定であり，生成物も一切生成しなかった．一方，6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ では，NO_2^-転化反応が約 6 h まで進行し，このときの転化率は 90%以上を示した．また，NH_4^+の生成も確認できた．担持 Pd バイメタル触媒（CuPd 触媒）による水中 NO_3^-還元反応において，反応に伴って生成する OH^-が NO_2^-と触媒上に競争吸着し，OH^-の吸着力の方が NO_2^-よりも強いために，NO_2^-より先に反応が進まず，NO_2^-が高選択的に生成することが知られている．Figure 4-2(b)において，NO_2^-転化率が 100%に達しないのは，NO_2^-の還元反応の進行とともに OH^-濃度が上昇し，触媒上への NO_2^-の吸着が阻害されたためだと考えられる．

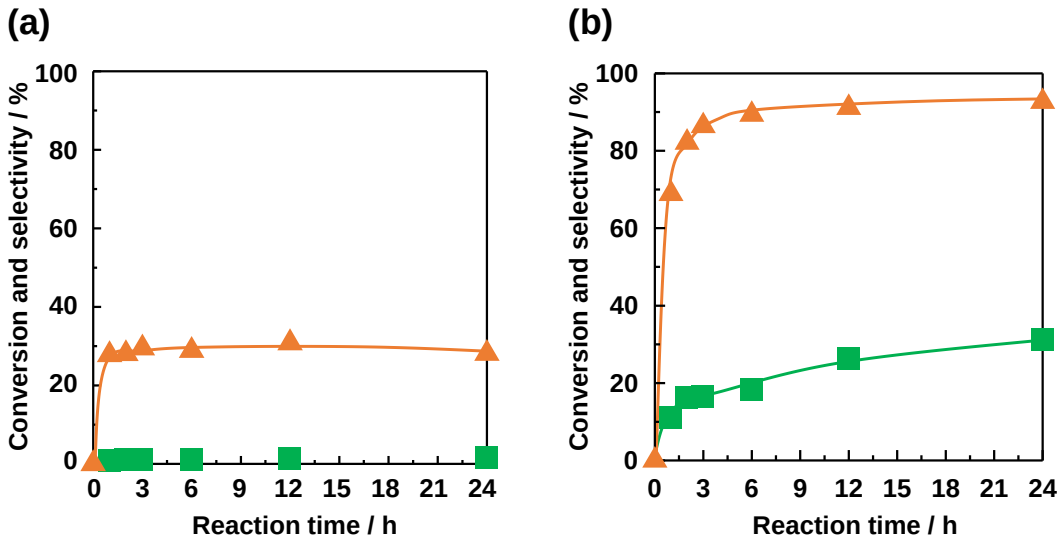


Figure 4-2 Time courses of (▲) conversion of NO_2^- and (■) selectivities to NH_4^+ for reaction of NO_2^- with H_2 in water over (a) 5 wt.% Ni/Al_2O_3 and (b) 6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$. Reaction conditions: catalyst weight, 0.2 g; $[NO_2^-]_0$ = 400 ppm; volume of reaction solution, 120 mL; H_2 flow rate, 30 mL min^{-1}; $P(H_2)$ = 1.0 atm; reaction temperature, 40 ºC.

続いて，NO_3^-とNO_2^-の混合水溶液を反応溶液として 5 wt.% Ni/Al_2O_3 を触媒とする反応を行なった（Figure 4-3）．なお，全反応物（$NO_2^- + NO_3^-$）のモル濃度を Figure 4-2(a)の実験のNO_2^-濃度と同じにするために，NO_2^-とNO_3^-の濃度はそれぞれ 3.23 mmol L^{-1} とし，両者を合わせた濃度（6.46 mmol L^{-1}）が Figure 4-2 の実験と同じようになるようにした．驚くことに，NO_2^-とNO_3^-の混合水溶液ではNO_3^-還元反応が全く進行しなかった．一方，NO_2^-転化率は反応開始直後に約 50%まで上昇したが，その後は一定であった．この結果は，NO_2^-が活性サイト（および Al_2O_3 上）に強く吸着し，その結果，NO_3^-の吸着が完全に阻害されたためだと考えられる．Figure 4-3 に示した吸着に由来する NO_2^-転化率が，Figure 4-2 (a)のそれよりも高いのは，Figure 4-3 の実験で用いたNO_2^-濃度が Figure 4-2 (a)の実験の半分しかないためである．これらの結果は，担持 Pd バイメタル触媒とは異なり，Ni/Al_2O_3 上では中間体として NO_2^-を経由することなく，NO_3^-は直接，吸着 NO_x 種もしくは吸着 N 種へと還元されて反応が進行すると考えられる．NO_2^-を経由しないことから，反応の第一ステップは吸着 H がNO_3^-を還元し，OH^-が脱離して吸着 NO_x 種が生成する反応だと考えている．

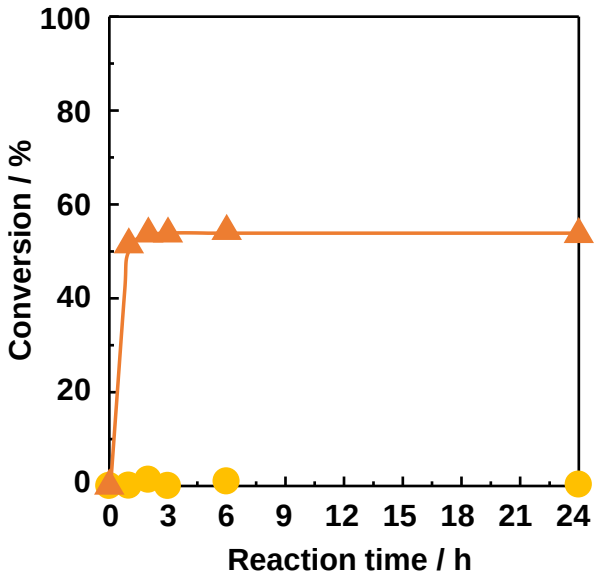


Figure 4-3 Time courses of (●) conversion of NO_3^- and (▲) NO_2^- for reaction of NO_3^- + NO_2^- with H_2 in water over 5 wt.% Ni/Al_2O_3. Reaction conditions: catalyst weight, 0.2 g; reactant, $[NO_3^-]_0$ = 200 ppm (3.23 mmol L^{-1}) + $[NO_2^-]_0$ = 200 ppm (3.23 mmol L^{-1}); volume of reaction solution, 120 mL; H_2 flow rate, 30 mL min^{-1}; $P(H_2)$ = 1.0 atm; reaction temperature, 40 ºC.

4.3.3. 第二金属を添加した Ni/Al_2O_3 での水中 NO_3^- 還元反応

Ni/Al_2O_3 では，NO_2^- が存在すると反応が進行しないことをさらに確かめるために，Pd 系触媒で第二金属成分として添加される Cu, In, Sn を Ni/Al_2O_3 に添加した（モル比 Cu, In, Sn/Ni=1）触媒を用いて水中 NO_3^- 還元反応を行なった．Pd 系触媒で第二金属は NO_3^- から NO_2^- への反応を促進するとされている[5, 6].

Figure 4-4 に Cu, In, Sn を Ni/Al_2O_3 に添加した触媒による水中 NO_3^- 還元反応の反応結果を示した．Ni/Al_2O_3 は高い NO_3^- 転化率を示し，生成物は NH_4^+ のみであった．しかしながら，第二金属を添加した触媒はいずれも活性は低く，$Sn\text{-}Ni/Al_2O_3$ に関しては反応 24 h 経過しても反応は一切進行しなかった．

以上の結果より，NO_3^- から NO_2^- への反応を促進する第二金属成分の添加により，Ni/Al_2O_3 の触媒活性は低下したことから，NO_2^- の生成により，NO_3^- 還元反応が阻害されたと推察した．

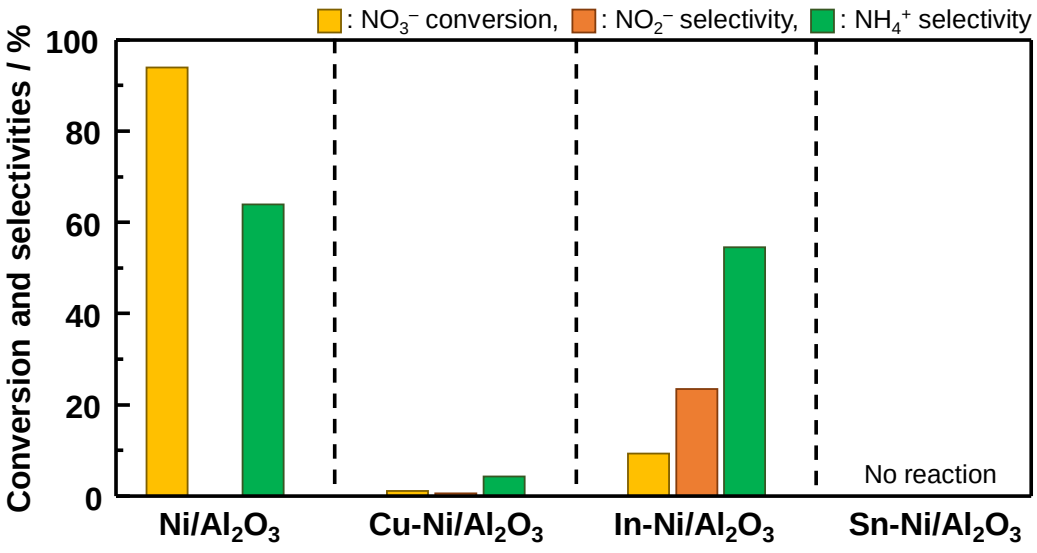
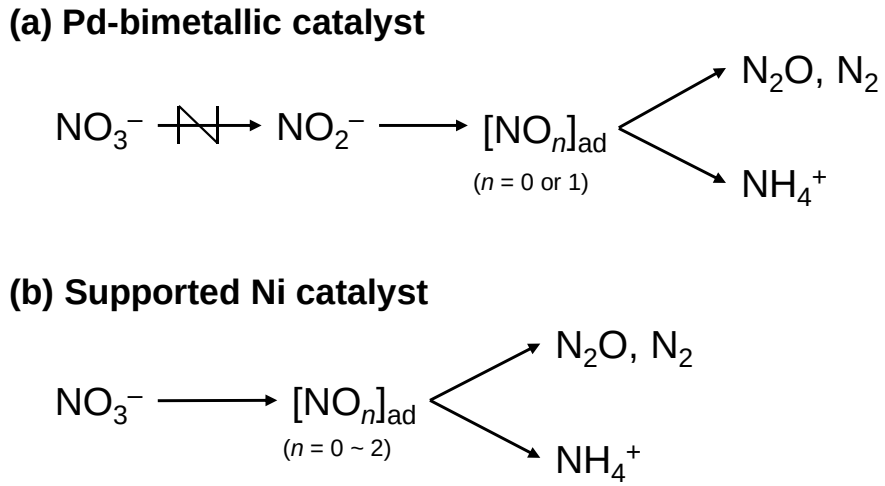


Figure 4-4 Conversion and selectivities for catalytic reduction of NO_3^- with H_2 in water over Ni/Al_2O_3, $Cu\text{-}Ni/Al_2O_3$, $In\text{-}Ni/Al_2O_3$, and $Sn\text{-}Ni/Al_2O_3$. Reaction conditions: reaction time, 24 h; catalyst weight, 0.2 g; $[NO_3^-]_0$ = 400 ppm; volume of reaction solution, 120 mL; H_2 flow rate, 30 mL min^{-1}; $P(H_2)$ = 1.0 atm; reaction temperature, 40 ºC.

4.3.4. Ni/Al_2O_3 上での水中 NO_3^- 還元反応の反応経路

これまでの結果から，Ni/Al_2O_3 における水中 NO_3^- 還元反応の反応経路を Scheme 4-2 のように推定した．担持 Pd バイメタル触媒では，NO_2^- を経由して反応が進行し，NO_3^- から NO_2^- への段階が律速段階である（Scheme 4-2(a)）[1–4]．一方，Ni/Al_2O_3 上では，NO_2^- からの反応は全く進行しないことから，NO_2^- を経由しない反応経路で反応が進行していると推測した（Figure 4-2(b)）．

担持 Pd バイメタル触媒では，Cu, Sn, In などの卑金属が NO_3^- から NO_2^- への還元を促進し，H_2O が脱離する反応が起こる（Scheme 4-1(b)）[4, 8]．しかしながら，Ni/Al_2O_3 上では NO_3^- から NO_2^- への還元で H_2O が脱離するよりも，Ni サイト上の吸着 H によって NO_3^- が還元され，OH^- が脱離する反応が優先的に起こるため，NO_2^- は生成せず，吸着 NO_x 種が生成すると考えられる．



Scheme 4-2 Reaction pathways for catalytic reduction of NO_3^- with H_2 in water over (a) Pd-bimetallic catalyst and (b) supported Ni catalyst.

4.4. 結言

本章では，水中 NO_3^-還元反応および水中 NO_2^-還元反応に対する 5 wt.% Ni/Al_2O_3 と 6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ の触媒特性を比較した．

5 wt.% Ni/Al_2O_3 では NO_2^-は生成せず，NH_4^+のみが生成していたのに対し，6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ では，NO_2^-と NH_4^+が生成した．NO_2^-を反応基質とした 5 wt.% Ni/Al_2O_3 と 6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ での還元反応を行なったところ，6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ 上では NO_2^-還元反応は進行したのに対し，5 wt.% Ni/Al_2O_3 上では触媒上に NO_2^-は吸着したものの，還元反応は一切進行しなかった．また，5 wt.% Ni/Al_2O_3 で NO_3^-と NO_2^-の混合水溶液での還元反応を行なったところ，NO_2^-の吸着のみが起こり，これによって NO_3^-還元は完全に阻害され，NO_3^-還元反応は全く進行しなかった．

これらの結果から，担持 Ni 触媒（Ni/Al_2O_3）を触媒とする水中 NO_3^-還元反応の反応経路は，担持 Pd バイメタル触媒での水中 NO_3^-還元反応の反応経路とは異なり，NO_2^-を経由しないで反応が進行すると結論した．

4.5. 参考文献

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

[2] O.M. Ilinitch, L.V. Nosova, V.V. Gorodetskii, V.P. Ivanov, S.N. Trukhan, E.N. Gribov, S.V. Bogdanov, F.P. Cuperus, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 158 (2000) 237–249.

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

[4] J. Hirayama, Y. Kamiya, *Catal. Sci. Technol.* 8 (2018) 4985–4993.

[5] S. Seraj, P. Kunal, H. Li, G. Henkelman, S.M. Humphrey, C.J. Werth, *ACS Catal.* 7 (2017) 3268–3276.

[6] J. Hirayama, Y. Kamiya, *Catal. Sci. Technol.* 9 (2019) 4017–4022.

[7] 平山純, 博士論文, 2016, 北海道大学 大学院環境科学院.

[8] J.K. Chinthagiajala, L, Lefferts, *Appl. Catal. B: Environ.* 101 (2010) 144–149.

第 5 章

総括

本研究では，これまでに報告例のなかった担持 Ni 触媒（Ni/Al_2O_3）を用いた水中 NO_3^-還元反応をターゲットとし，正しく触媒性能を評価するための実験条件の検討，未担持 Ni，Raney Ni との触媒特性の比較，Ni/Al_2O_3 における Ni 担持量の違いによる触媒特性の違いと反応機構の推定，担持 Pd バイメタル触媒との反応特性の比較と反応経路の違いを示した．

以下に各章で得られた結果および知見を示す．

第 2 章では，簡便な含浸法により担持 Ni 触媒を調製し，触媒焼成温度や触媒還元温度の決定，さまざまな反応方式やサンプリング方式を試行し，これまでに報告例のない，担持 Ni 触媒（Ni/Al_2O_3）による水中 NO_3^-還元反応において，その触媒性能を正しく評価するための実験条件を検討した．さまざまな反応条件で反応を行なったところ，短時間であっても触媒および反応溶液が空気に触れることで Ni 粒子表面が酸化されて失活するため，反応が全く進行しない，もしくは活性が発現するまでに時間を要することが分かった．この結果を受けて，できる限り空気に触れない条件下で反応を行なったところ，反応開始直後に NO_3^-転化率の急上昇が見られたが，その後，反応が進行することが示された．反応開始直後の NO_3^-転化率の急上昇については，担体である Al_2O_3 への NO_3^-の吸着由来であった．

第 3 章では，Ni/Al_2O_3，未担持 Ni，Raney Ni で水中 NO_3^-還元反応を行ない，その触媒特性を比較し，各種キャラクタリゼーションの結果から，触媒特性の違いを考察した．本反応条件下では，Raney Ni は触媒的に NO_3^-還元反応を促進しなかった．Ni/Al_2O_3 の触媒重量あたりの反応速度は未担持 Ni よりも高く，5 倍以上の反応速度を示した．また，Ni 物質量あたりで比較すると，5 wt.% Ni/Al_2O_3 が未担持 Ni の約 100 倍も高活性であった．Ni/Al_2O_3 と未担持 Ni の触媒特性の違いを比較するために，両触媒の水中 NO_3^-還元反応に対する NO_3^-濃度と H_2 分圧の影響を調べた．Ni/Al_2O_3 では，低 H_2 分圧下でも高濃度 NO_3^-中でも反応は進行したが，未担持 Ni では，低 H_2 分圧下，高濃度 NO_3^-中ともに反応が進行しなかった．この反応挙動の違いは，各種キャラクタリゼーションの結果から，両触媒上に存在する Ni 種の性質の違いによるものであると示唆された．また，Ni 担持量が反応特性に与える影響を調べるため，NO_3^-濃度，H_2 分圧を変えた水中 NO_3^-還元反応を 5, 10 wt.% Ni/Al_2O_3 を用いて行ない，NO_3^-濃度依存性，H_2 分圧依存性について検討した．その結

果から NO_3^- 転化速度に対する NO_3^- 濃度および H_2 分圧の影響は，5 wt.% Ni/Al_2O_3 と 10 wt.% Ni/Al_2O_3 で大きく異なり，5 wt.% Ni/Al_2O_3 と 10 wt.% Ni/Al_2O_3 の各々の反応基質に対する反応次数を求め，反応機構を推定した．

第 4 章では，これまでに多数報告されてきた担持 Pd バイメタル触媒と，担持 Ni 触媒（Ni/Al_2O_3）における水中 NO_3^- 還元反応の触媒特性を比較・検討し，担持 Ni 触媒での水中 NO_3^- 還元の反応経路を提案した．5 wt.% Ni/Al_2O_3 と 6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ を触媒とする水中 NO_3^- 還元反応を行ない，その触媒特性を比較したところ，5 wt.% Ni/Al_2O_3 では NO_2^- は生成せず，NH_4^+ のみが生成していたのに対し，6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ では，NO_2^- と NH_4^+ が生成していた．5 wt.% Ni/Al_2O_3 と 6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ での NO_2^- 還元反応を行なったところ，6.5 wt.% $Sn_{0.5}Pd/Al_2O_3$ では反応は進行したのに対し，5 wt.% Ni/Al_2O_3 では NO_2^- は触媒上に吸着はするが，還元反応は一切進行しなかった．また，5 wt.% Ni/Al_2O_3 で NO_3^- と NO_2^- の混合水溶液での還元反応を行なったところ，NO_2^- の吸着のみが起こり，NO_3^- 還元反応は全く進行しなかった．これらの結果から，Ni/Al_2O_3 を触媒とする水中 NO_3^- 還元反応の反応経路は，これまで担持 Pd バイメタル触媒での水中 NO_3^- 還元反応の反応経路とは異なり，NO_2^- を経由せずに反応が進行すると推測した．

以上より，固体触媒による水中 NO_3^- 還元反応において，貴金属元素を用いない，完全に卑金属元素のみからなる担持 Ni 触媒でも反応は進行することが示された．さらに，担持 Ni 触媒での水中 NO_3^- 還元反応における反応経路は，これまでに提案されてきた担持 Pd バイメタル触媒での水中 NO_3^- 還元反応の反応経路とは異なることが示唆された．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を設計する足掛かりとなり，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開発に貢献できるものと期待される．

研究業績

1. 論文（学位論文関係）

（1）Marina Kobune, Dai Takizawa, Jun Nojima, Ryoichi Otomo, Yuichi Kamiya: “Catalytic reduction of nitrate in water over alumina-supported nickel catalyst toward purification of polluted groundwater” *Catal. Today*, 2020, 352, 204-211.

2. 論文（その他）

なし

3. 講演（学位論文関係）

（1）Marina Kobune, Dai Takizawa, Jun Nojima, Ryoichi Otomo, Yuichi Kamiya: “Catalytic Reduction of Nitrate in Water over Alumina-Supported Nickel Catalyst”, The 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis（2019 年 5 月）

（2）小船茉理奈，瀧澤大，野島淳，大友亮一，神谷裕一：「担持ニッケル触媒による水中硝酸イオン還元反応の速度論解析」 触媒学会，第 122 回触媒討論会（2018 年 9 月）

（3）小船茉理奈，瀧澤大，野島淳，大友亮一，神谷裕一：「アルミナ担持亜鉛-ニッケル触媒による水中硝酸イオンの窒素への選択還元」 化学系学協会北海道支部 2018 年冬季研究発表会（平成 30 年 1 月）

4. 講演（その他）

（1）小船茉理奈，岩間康拓，奥村吉邦，大友亮一，神谷裕一：「エチレンの酸化的アセトキシル化における担持 Pd-Au 触媒の担体効果」 化学系学協会北海道支部 2017 年冬季研究発表会（平成 29 年 1 月）

謝辞

本博士論文は，私，小船茉理奈が北海道大学大学院環境科学院博士後期課程在籍中，神谷裕一教授のもとで行な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きました八木一三教授，野呂真一郎教授，廣川淳准教授には，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，大友亮一助教をはじめ，先輩，同期，後輩と研究室の皆さまから，多大な御支援を頂きました．心より御礼申し上げます．

そして，私に触媒研究の道標を示して下さいました八戸工業高等専門学校 物質工学科（現 マテリアル・バイオ工学コース）の長谷川章教授に厚く御礼申し上げます．

以上の方々をはじめ，これまでの学生生活で関わってくださったすべての方に，この場を借りて深く謝意を表します．

最後に，この長い学生生活を遠い故郷から支えてくれた家族に心から感謝いたします．

2020 年 9 月

小船 茉理奈