



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Development of anion-exchange resin incorporating single metal particles for rapid removal and catalytic decomposition of nitrate in water toward groundwater purification [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	閻, 博博
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第16232号
Issue Date	2025-03-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/95290
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	YAN_Bobo_review.pdf, 審査の要旨



学 位 論 文 審 査 の 要 旨

博士 (環境科学)

氏 名 閻 博博

審査委員 主査 教授 神谷 裕一
副査 教授 中島 清隆
副査 教授 野呂 真一郎
副査 准教授 大友 亮一

学 位 論 文 題 名

Development of anion-exchange resin incorporating single metal particles for rapid removal and catalytic decomposition of nitrate in water toward groundwater purification
(地下水浄化に向けた水中硝酸イオンの迅速除去と触媒分解のための単一金属粒子を取り込んだ陰イオン交換樹脂の開発)

貴重な淡水資源である地下水の有効利用は、社会の持続的な発展のために不可欠である。しかし、近年、農地への過剰な施肥を原因とする硝酸イオンによる地下水汚染が世界各地で健在化しており、浄化法の確立が切望されている。固体触媒を用いて水素によって硝酸イオンを還元分解する触媒法が検討されているが、分解速度が遅く、かつ飲用に不適なアンモニアや亜硝酸イオンが生成するなどの問題を抱えており、実用には至っていない。一方、アニオン交換樹脂を用いたイオン交換反応によって水中の硝酸イオンを除去するイオン交換法は、汚染地下水の迅速処理が可能であり、操作が簡便といった大きな利点を有するが、イオン交換容量が飽和に達した使用済樹脂を再生する際に発生する高濃度硝酸イオンを含む廃再生液の処理が問題である。これら既存の方法に対して、本申請者は、触媒活性を持つ単一金属粒子をその内部に取り込んだ陰イオン交換樹脂を使えば、イオン交換反応による汚染地下水からの硝酸イオンの迅速除去と樹脂内部で硝酸イオンの還元分解を行う再生液を使わない樹脂再生が実現できると着想し、本博士論文研究に取り組んだ。

博士論文の第1章では、淡水資源、特に地下水の重要性和硝酸イオンによる地下水汚染の現状、人体に対する硝酸イオンの有害性が述べられている。さらに、汚染地下水の既存の浄化法として触媒法とイオン交換法が紹介され、それらの利点と課題が説明されている。最後に、本博士論文研究を着手するに至った経緯と研究目的が述べられている。

第2章では、種々の単一金属粒子を陰イオン交換樹脂に導入した材料が調製され、それらの硝酸イオンに対するイオン交換特性と樹脂内部での硝酸イオン分解活性が系統的に調べられた。検討した多くの単一金属粒子は硝酸イオン分解に活性を示し、特にルテニウムと金が高い触媒活性を示した。金は材料の調製過程において特徴的な挙動を示し、陰イオン交換樹脂に取り込まれた金の原料 AuCl_4^- は、還元剤を添加しなくても自発的に還元され、陰イオン交換樹脂の内部に金粒子を発生させることが見出された。これにより材料調製において還元工程が省略でき、このことは特に大規模な材料製造における利点となる。金粒子を導入した陰イオン交換樹脂は元の陰イオン交換樹脂よりも大きなイオン交換容量を示し、金粒子の

表面に陰イオン交換サイトが形成されることが示唆された。材料の調製条件および硝酸イオン分解条件が最適化され、最大41%の硝酸イオン分解率が達成された。この材料は少なくとも5回は繰り返して利用できることが示された。

第3章では、金粒子を導入した陰イオン交換樹脂内部での硝酸イオン還元分解の反応機構が調べられた。金粒子の表面、金粒子に近い位置にあるイオン交換サイト、金粒子から遠い位置にあるイオン交換サイトの、少なくとも3種類の硝酸イオン捕捉サイトが樹脂の内部に存在することが確かめられた。金粒子に近い位置にある樹脂のイオン交換サイトに捕捉された硝酸イオンは樹脂が十分に含水している場合にのみ還元分解され、金粒子の表面に捕捉された硝酸イオンは樹脂が含水していなくても還元分解されることが明らかとなった。硝酸イオンが還元分解される際に生じる水酸化物イオンによって、材料のイオン交換サイトが再生されることが確かめられた。

第4章では、ルテニウム粒子を導入した陰イオン交換樹脂が詳細に調べられた。この材料の硝酸イオン分解活性は、その調製条件と硝酸イオン分解条件の影響を強く受けた。特に樹脂に導入したルテニウム錯イオンの還元条件が触媒性能を決定する重要な因子であり、10気圧の水素加圧下、120℃で還元することが高い触媒活性の発現に必須であることを突き止めた。最適化された調製条件と硝酸イオン分解条件のもとでは、ほぼ100%の硝酸イオンが分解され、この材料は繰り返し利用できることが示された。

第5章では、本研究で得られた知見がまとめられ、結論と展望が述べられている。

本博士論文は、水以外の廃棄物を出さずに硝酸イオンで汚染された地下水を迅速に浄化する新しい方法論とそのために必要な高機能材料を提供するものであり、その有効性が緻密に実験を積み重ねることで示された。この成果は、本博士論文で扱われた硝酸イオン以外の物質で汚染された環境水の浄化にも応用でき、それらは我々が直面する環境問題の解決に大いに貢献することが期待される。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。