

平成22年6月28日現在

研究種目：基盤研究（B）
 研究期間：2007～2009
 課題番号：19310078
 研究課題名（和文） 面制御金属ナノ粒子を用いた固体触媒による水の浄化
 研究課題名（英文） Purification of water on solid catalysts having facet controlled metal nanoparticles
 研究代表者
 宮崎 あかね（MIYAZAKI AKANE）
 日本女子大学・理学部・准教授
 研究者番号：80293067

研究成果の概要（和文）：表層水中の有害な硝酸イオンを無害な窒素に還元するために、白金および銅をアルミナに担持した固体触媒の開発を行った。白金ナノ粒子の面制御は、還元反応における副生成物であるアンモニアの生成を抑制することが示された。白金の面制御による触媒性能の向上は、大量の水を連続的に処理するための膜型反応装置においても確認された。さらに、白金ナノ粒子表面に選択的に銅を付加することに成功し、得られた触媒が活性および選択性において優れた性能を示すことを確認した。以上の結果から、面制御白金ナノ粒子を用いた固体触媒の有効性が明らかになり、実用化の可能性を示すことができた。

研究成果の概要（英文）：Pt-Cu/Al₂O₃ was developed for catalytic reduction of harmful NO₃⁻ in surface water. Facet controlling of the platinum nanoparticles was shown to be effective on suppressing formation of side product NH₄⁺ ion. The facet controlled platinum nanoparticles were applied in the experiment using membrane reactor, which enables to process significant amount of water continuously, and the facet controlling effect was observed in this system, too. Selective deposition of copper on Pt surface was also accomplished. These result revealed that facet controlled platinum nanoparticle is a possible way to improve the performance of catalytic reduction of NO₃⁻ in surface water.

交付決定額

（金額単位：円）

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	3,400,000	1,020,000	4,420,000
2008年度	3,300,000	990,000	4,290,000
2009年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	7,300,000	2,190,000	9,490,000

研究分野：複合新領域

科研費の分科・細目：ナノ・マイクロ科学・ナノ材料・ナノバイオサイエンス

キーワード：ナノ表面界面

1. 研究開始当初の背景

現在、農業・酪農活動等に起因する表層水の硝酸汚染が世界的に顕在化しており、高濃

度の硝酸に汚染され、使用できない井戸の数はわが国でも年々増加している。担持金属触媒を用いた水素還元反応は、こうした硝酸の

処理方法として最も期待されているものの一つである。これは、貴金属を担持した固体触媒上で水中の硝酸イオンを窒素に還元し、無毒化する方法で、室温で反応が進行することが大きな特長である。しかしながら、一方で、有害なアンモニアを副生成物として生じることが問題であり、そのため窒素への高選択性を有する新たな担持金属触媒の開発が望まれている。

固体触媒による水中の硝酸イオンの還元反応は、1989年にドイツの Verlop らが担持 Pd-Cu の有効性を示して以来、多くの報告がなされている。この反応で、硝酸イオンはまず亜硝酸イオンに還元され、その後、亜硝酸イオンが中間体を経て目的物である窒素、もしくは副生成物であるアンモニアに還元される。この過程で、最終的な反応の選択性を決定するのは、亜硝酸イオンの還元反応であることが明らかになっている。これまで、Pd-Cu と類似の触媒を用いた様々な実験が行われてきたが、担持 Pt-Cu 触媒が Pd-Cu と同程度の活性を有することが見出されている。さらに、この触媒において、反応の選択性を左右する亜硝酸イオンの還元が、白金の表面で行われていることも明らかにされている。

我々はこれまでに、結晶面制御した金属ナノ粒子の調製、および触媒反応への応用に関する研究を行ってきた。金属の反応性は結晶面によって大きく異なるため、金属粒子表面の結晶面制御によって反応選択性を制御することが可能になる。従来、表面に{100}面を有する白金ナノ粒子を用いて NO の還元反応を行った結果、白金の結晶面が N-O 結合の開裂を含む反応の選択性に極めて大きな影響を及ぼすことを明らかにしている。そこで、本研究では、N-O 結合の開裂を含む新たな対象反応として硝酸還元反応を取り上げ、結晶面制御した金属ナノ粒子を利用することによって、窒素への選択還元を目指すこととした。

2. 研究の目的

本研究では、硝酸で汚染した水を大量に浄化するための、高活性・高選択性固体触媒の開発を行い、さらにそれを用いたシステムの構築を目指す。そのために、(1) {100}および{111}面をそれぞれ有する白金ナノ粒子を用いて、亜硝酸イオン還元反応にふさわしい白金表面の選定を行うこと、(2) 選定された表面を持つ白金ナノ粒子に対する銅などによるバイメタル化処理を行い、硝酸イオンから窒素イオンへの選択還元を行うこと、さらに、(3) 膜型装置への応用を行い、硝酸に汚染された水の大量・選択処理システムを構築することを目的とした。

3. 研究の方法

(1) 亜硝酸還元反応に適した白金結晶面の選定

表面を{100}面もしくは{111}面に制御した白金ナノ粒子を調製し、アルミナ担体への担持を行う。得られた触媒を水素気流中 400°C で 1 時間還元した後、模擬反応溶液として準備した亜硝酸ナトリウム水溶液に加え、還元剤である水素を通気し、室温でのバッチ試験を行った。一定時間ごとに溶液のサンプリングを行い、亜硝酸イオンの残留量、およびアンモニウムイオンの生成量をイオンクロマトグラフィーで測定した。

(2) 白金ナノ粒子のバイメタル化

硝酸の還元反応において、白金やパラジウムが触媒するのは、中間生成物である亜硝酸イオンの還元反応である。硝酸を亜硝酸に還元するためには、銅などの酸化還元電位の高金属を添加することが必要であるといわれている。そこで、白金ナノ粒子に対して、銅などの金属を添加してバイメタル化を行い、硝酸から窒素への還元を行った。

バイメタル化の手法としては、含浸法の外に、白金表面での銅の選択還元による方法も用いた。この方法は、白金に水素を吸着させ、その水素を還元剤として銅を還元するものである。既往の報告では、含浸法と異なり、白金の表面のみで銅が還元されることが知られている。

(3) 膜型装置への応用

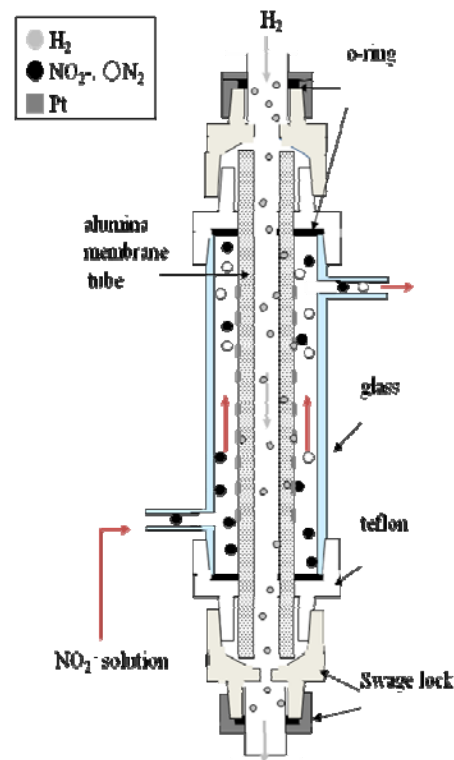


図1 硝酸イオン還元用膜型反応装置

膜型反応装置は大量の水を連続的に処理することができるなど、多くの利点が認められている。本研究では、触媒を担持したアルミナ多孔質膜を内管、ガラス管を外管とする二重構造をした装置を用いた(図1)。アルミナ多孔膜管の外表面に金属粒子を担持し、膜の内外にそれぞれ水素と試料水とを向流で流す。膜の外側は下方から上方に向かって亜硝酸イオンもしくは硝酸イオンを含んだ水溶液がポンプで送られ、上方からは還元剤である水素ガスが流される。水素ガスはアルミナ多孔質膜を通過し、アルミナ膜の外表面では、担持された金属粒子上で硝酸イオンと水素が接触することにより還元反応が行われる。装置を通過して出る溶液中の硝酸イオン、亜硝酸イオンの濃度をイオンクロマトグラフィーで分析することにより、硝酸イオンの転化率および生成物の選択性の評価を行った。

4. 研究成果

(1) 触媒に対する亜硝酸イオンの吸着

研究を進めていく中で、亜硝酸イオンのアルミナへの吸着が明らかになった。一般に、亜硝酸イオンの還元反応を考える際には、反応初期と反応開始後一定時間における亜硝酸イオンの濃度を測定し、その差を還元反応によって窒素またはアンモニウムイオンに転化した分としている。また、反応によって生じる窒素は非常に微量であるため、通常はアンモニウムイオンの定量のみを行い、転化した亜硝酸イオンの量と生じたアンモニウムイオンの量の差を窒素への転化分としている。しかしながら、本研究では無視できない量の亜硝酸イオンがアルミナに対して吸着していることが明らかになった。たとえば、1wt%Pt/Al₂O₃による亜硝酸イオン還元反応において、吸着を考慮しない場合の亜硝酸転化率は55.5%であるが、吸着を考慮すると31.5%になる。また、窒素の選択率は吸着について考慮すると49.5%から11.1%に減少する。さらに、白金を担持したアルミナ触媒への亜硝酸の吸着量は、白金の担持量によって異なることも示された。

これらの結果から、亜硝酸イオン還元のマスバランスを考える際には、反応に用いるものと同じ触媒を用いて、前もって亜硝酸イオンの吸着量を測定する必要性が示された。そのためには、還元剤である水素を通気せずに反応させるブランクテストを行わなければならない。本研究では、こうしたブランクテストを行い、その結果、吸着量を差し引いて亜硝酸イオンの真の転化率および選択率を算出できることを初めて示した(図2)。この結果は、本研究を実施していく上で重要であるのみならず、これまでに報告されている亜硝酸・硝酸還元反応の結果を考える際にも重要な示唆を与えるものである。

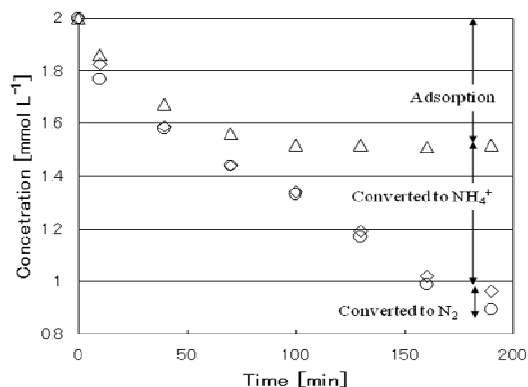


図2 吸着を考慮した亜硝酸還元反応のマスバランス。各場合における亜硝酸イオンの濃度変化を示す。△: ブランクテスト、○還元反応、◇吸着とアンモニウムイオン生成反応。

(2) 白金ナノ粒子の結晶面と選択性

白金ナノ粒子を調製する際の保護ポリマーとして、一連のポリアクリルアミドを用いた。その中で、ポリ N-イソプロピルアミド (poly-NIPA) およびポリ N-エチルアクリルアミド (poly-NEA) を用いた系で、それぞれ立方体および正四面体の白金ナノ粒子を卓越した割合で得ることができた。立方体および正四面体の白金ナノ粒子への形態制御率はそれぞれ70%、40%であり、表面はそれぞれ{100}、{111}面に制御されていることが確認できた。立方体および正四面体の白金ナノ粒子の平均粒子径は、それぞれ9.6、9.7 nmでほぼ等しい。

これらの条件で得られた白金ナノ粒子をアルミナに担持し、Pt/Al₂O₃とした。比較のために、含浸法でのPt/Al₂O₃触媒の調製を行った。含浸法で調製した場合、白金の粒子径は担持量に依存し、1 wt% Pt/Al₂O₃では2.1 nm、2 wt%では11.8 nmであった。形態制御された白金ナノ粒子とほぼ等しい粒子径が得られる条件が2 wt%であったことから、含浸法では2 wt% Pt/Al₂O₃調製し、実験に用いた。一方、担持量の違いによる効果を検討するために、立方体に形態制御された白金ナノ粒子を用いて2 wt% Pt/Al₂O₃を調製し、併せて検討を行った。

以上に述べた4種の触媒を用いて亜硝酸イオン還元反応を行い、得られた窒素の選択性の経時変化を図3に示す。立方体の白金粒子1 wt%と2 wt%を比較すると、窒素への選択性は白金の担持量によってほとんど影響を受けていないことがわかる。このことから、白金の担持量は異なるが、ほぼ同じ粒子径を有する、1 wt%立方体および正四面体Pt/Al₂O₃、含浸法で調製された2 wt% Pt/Al₂O₃を比較することが可能である。図3の結果から、亜硝酸還元反応における窒素への選択性は、白金

粒子の表面構造によって大きな影響を受けていることが明らかである。含浸法で調製された触媒では、窒素への選択率が急激に減少し、反応開始後 180 分の時点で約 20% になってしまっているのに対し、形態制御された白金ナノ粒子を用いた触媒では、選択率の急激な低下は見られなかった。特に、立方体に制御された白金ナノ粒子を用いた触媒では、窒素への選択率が 60~70% に維持されていた。

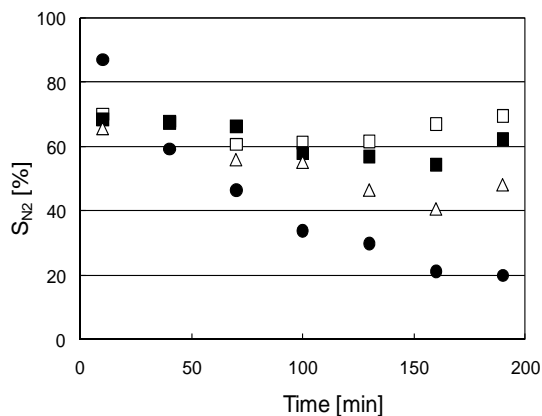


図 3 Pt/Al₂O₃触媒上での亜硝酸還元反応における窒素への選択率。○含浸法 2 wt%、□立方体 1 wt%、■立方体 2 wt%、△正四面体 1 wt%。

含浸法で得られる白金粒子は、微結晶が会合した不定形多結晶粒子であることが知られている。一方、立方体および正四面体に形態制御された白金ナノ粒子は、透過型電子顕微鏡による観察の結果、単結晶であることがわかっている。図 3 の結果は、亜硝酸還元反応における窒素の選択率を向上させるためには、多結晶よりも単結晶の白金ナノ粒子を用いることが有効であり、さらに、単結晶の結晶面としては{111}面よりも{100}面が優れていることを示していると言える。

一方、図 3 に結果を示した実験を行った際の、亜硝酸転化率の経時変化を図 4 に示す。正四面体および立方体に形態制御された 1 wt%Pt/Al₂O₃の結果を比較すると、大きな差は見られないが、立方体に形態制御されたほうがわずかに高い転化率を示していることがわかる。立方体に形態制御された白金ナノ粒子を担持した 1 wt%および 2 wt%Pt/Al₂O₃での結果を比較すると、当然のことながら 2 wt%において転化率は高くなっている。しかし、それにもまして、含浸法で調製された 2 wt%Pt/Al₂O₃は極めて高い活性を示している。従って、形態制御された白金ナノ粒子は亜硝酸還元反応において優れた窒素選択性を示す一方、転化率が低いことが問題として挙げられる。この原因を明らかにするために、各

触媒における表面白金原子あたりの反応速度(ターンオーバー数)を求めた。1 wt%のPt/Al₂O₃で比較した場合、含浸法、正四面体、立方体のターンオーバー数はそれぞれ 1.4、2、3 s⁻¹であった。このことから、同じ担持量で比較した場合、白金の形態によるターンオーバー数にはそれほど大きな差がなく、立方体の白金ナノ粒子におけるターンオーバー数が最も優れていることがわかる。従って、今後の課題として、より小さな立方体白金ナノ粒子の調製を行い、単位表面積を向上させることが挙げられる。これを達成することにより、亜硝酸還元反応における活性および窒素への選択性において共に優れた触媒を創生することが可能になることが明らかになった。

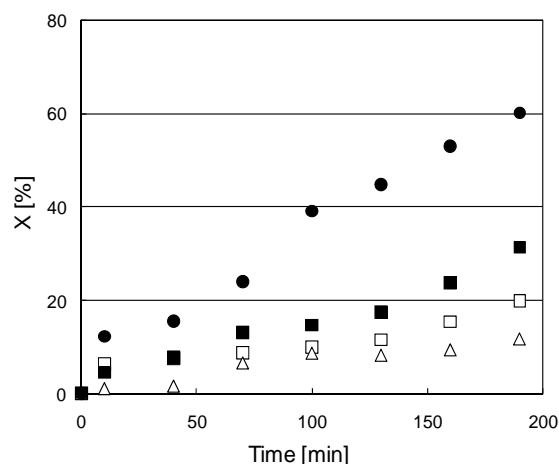


図 4 Pt/Al₂O₃触媒上での亜硝酸還元反応における亜硝酸の転化率。○含浸法 2wt%、□立方体 1wt%、■立方体 2wt%、△正四面体 1wt%。

(3) 銅によるバイメタル化

含浸法および表面還元法を用いて、1 wt% Pt/Al₂O₃に対し銅を添加し、1 wt% Pt-0.5 wt% Cu/Al₂O₃を作成した。銅を担持する前の 1 wt%Pt/Al₂O₃は同一のバッチの触媒を用い、銅の出発塩として、酢酸銅を用いた。これら二種の方法によって得られた触媒上で、硝酸ナトリウム水溶液の還元反応を行った。その結果、含浸法および表面還元法で作成された 1 wt% Pt-0.5 wt% Cu/Al₂O₃は、硝酸還元反応において大きく異なる性能を有することが明らかになった。特に顕著だったのは、硝酸イオンの転化率(図 5a)と窒素への選択率(図 5b)である。含浸法で調製したPt-Cu/Al₂O₃では硝酸の転化率が約 60% に留まったのに対し、表面還元法で得られた触媒では、硝酸はほぼ完全に転化した。中間生成物の亜硝酸イオンの転化率においても両触媒の性能は異なっており、含浸法で得られた触媒での転化率が約 20% に過ぎなかったのに対し、表面還元法で得られた触媒での転化率は 20~

50%にわたり、反応の経過とともに上昇していることがわかった。さらに、生成物の選択率についても、表面還元法で得られた触媒は含浸法で得られた触媒に比べて、常に高い窒素への選択性を示した (図 5b)。

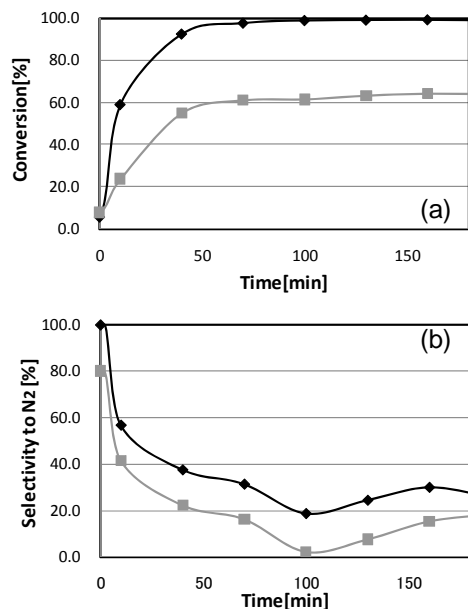


図 5 1 wt% Pt-0.5 wt% Cu/Al₂O₃上での硝酸イオンの還元反応経時変化。(a) 硝酸イオン転化率、(b) 窒素への選択率。◆表面還元法、■含浸法。

以上の結果から、バイメタル化の手法によって 1 wt% Pt-0.5 wt% Cu/Al₂O₃の性能が異なること、特に、表面還元法において硝酸イオンの転化率および窒素への選択性が優れていることが明らかになった。この原因を解明するために、これら 2 種の触媒上の銅の酸化状態を水素による昇温還元法 (TPR) により調べた。図 6 に TPR の結果を示す。

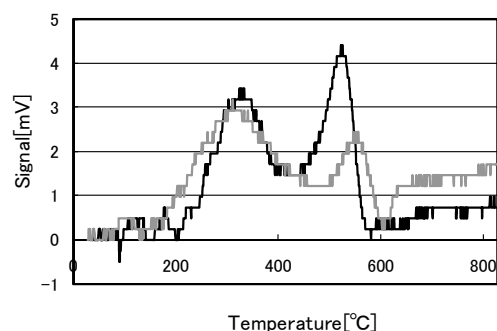


図 6 1 wt% Pt-0.5 wt% Cu/Al₂O₃の TPR 曲線。◆表面還元法、■含浸法。

TPR を行った 850°C までの温度範囲で、白金は還元されないことが明らかになっている。従って、TPR 曲線で観察されているのは、銅

の還元挙動であると言える。標準物質として、CuO および Cu₂O を用いて TPR を行った結果、水素消費量とのマスバランスから、300°C 付近に現れるピークは CuO が Cu₂O に還元される反応、550°C 付近に現れるピークは Cu₂O が Cu に還元される反応によるものであることが明らかになった。図 6 を見ると、表面還元法と含浸法で調製された触媒では、CuO が Cu₂O に還元される反応は同程度に起こっているのに対し、Cu₂O が Cu に還元される反応の程度には差があることがわかる。表面還元法で調製された触媒では、含浸法で調製された触媒に比べて、Cu への還元が起こりやすくなっていることがわかった。

以上から、白金に銅を添加してバイメタル化を行う際には、その方法によって、得られる触媒の性能が変化することがわかった。白金の表面で銅を選択的に還元する表面還元法で得られた触媒は、硝酸イオンの転化率、窒素への選択性において優れていることが明らかになった。さらに、その理由として触媒表面に存在する銅の酸化状態が影響していることが示唆された。触媒表面の金属の化学状態およびそれが硝酸イオン還元反応に及ぼす影響については、XPS などの手法を用いて、今後より詳細に検討することが必要である。

(4) 膜型反応装置での実験

バッチ法で実施した試験では、硝酸還元反応の生成物に対する選択性を決定する鍵になる亜硝酸還元反応について、表面を {100} に面制御した Pt/Al₂O₃ 触媒が有効であることが示された。大量の水を連続処理するために、膜型反応装置を用いた場合、同じ効果が発揮されるかどうかを検証するために、図 1 に示した反応装置を用いて、亜硝酸イオンの還元反応を行った。図 1 に示した二重管構造の内管は、日本ガイシ社製のアルミナ多孔質管を用いた。{100} 面に面制御された立方体白金ナノ粒子および含浸法で白金ナノ粒子をそれぞれ担持し、反応性を比較した。アルミナに対する白金の担持量はどちらも 0.035% である。CO 吸着から求められた金属の平均粒子径は、立方体で 10.1 nm、含浸法で 3.2 nm であった。試験に先立ち、白金を担持しないアルミナ多孔質管を用いた実験を行い、亜硝酸イオンの吸着について調べた。その結果、流通系においては、亜硝酸の吸着量は無視できる範囲内であることが明らかになった。

図 6 に二種のアルミナ多孔質膜触媒を用いた系で亜硝酸還元反応を行った際に得られた窒素への選択率の経時変化を示す。バッチ法での実験で観察された白金面制御の効果 (図 3) は、流通系においてより顕著に表れていることがわかる。含浸法で得られた触媒において窒素への選択率は 70% 未満にとど

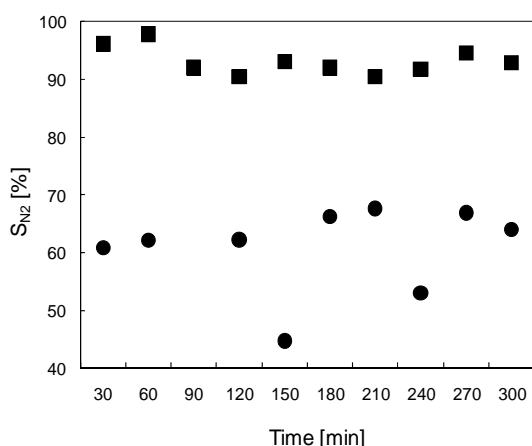


図 7 膜型反応装置を用いた亜硝酸還元反応における窒素への選択率経時変化。■立方体白金ナノ粒子、●含浸法。共に 0.035 wt% Pt/Al₂O₃

まったのに対し、{100}面に面制御された白金粒子では、窒素への選択率は反応時間を通じて 90 % 以上であった。一方、同じ実験における亜硝酸イオンの転化率は、面制御した触媒においてわずかに低かったものの、両触媒で大差は無く、10~20 %の範囲であった。以上の結果から、亜硝酸還元反応における白金ナノ粒子の面制御の効果は、流通系においてより明確に表れることがわかった。今後、担持量、内管の長さ、流速など、実際の表層水サンプルの浄化に向けて実験条件の最適化が必要である。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 5 件)

- ① Florica Papa, Dana Gingasu, Limurita Patron, Akane Miyazaki, Ioan Balint, On the nature of active site and catalytic activity for OCM reaction of alkaline earth oxide-neodymia catalytic systems, *Applied Catalysis A: General*, 査読あり, **375**, 172-178 (2010)
- ② Akane Miyazaki, Toru Asakawa, Ioan Balint, NO₂⁻ adsorption onto denitration catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 査読あり, **363**, 81-85 (2009)
- ③ Ioan Balint, Akane Miyazaki, Novel preparation method of well-defined mesostructured nanoaluminas via carbon-alumina composites,

Microporous & mesoporous Materials, 査読あり, 216-222 (2009)

- ④ Ioan Balint, Akane Miyazaki, The influence of addition on the catalytic activity of cubic Pt nanocrystals supported on alumina for NO/CH₄ reaction, *Catalysis Letters*, 査読あり, **122**, 183-187 (2008)

[学会発表] (計7件)

- ① Akane Miyazaki, Yuri Iwanaga, Midori Shinozaki, Kotaro Yonezu, Takushi Yokoyama, Distribution of Rare Earth Elements in Rice plant (*Oryza stiva var. japonica*), Goldschmidt Conference, 2008. 7.4. Vancouver
- ② 宮崎あかね, イワン・バリント、立方体 Pt ナノ粒子上での NO/CH₄ 反応における Rh 添加効果、化学工学会第 39 回秋季大会 2007 年 9 月 15 日、札幌
他

[その他]

ホームページ等

<http://mcm-www.jwu.ac.jp/~miyazakia/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

宮崎 あかね (MIYAZAKI AKANE)

日本女子大学・理学部・准教授

研究者番号：80293067

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号