

令和 3 年 5 月 29 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01780

研究課題名(和文) 硝酸イオン汚染地下水の浄化に真に貢献する亜鉛添加ニッケル触媒の開発

研究課題名(英文) Development of a nickel catalyst added with zinc contributing to purification of groundwater polluted with nitrate

研究代表者

神谷 裕一 (Kamiya, Yuichi)

北海道大学・地球環境科学研究院・教授

研究者番号：10374638

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,500,000円

研究成果の概要(和文)：担持ニッケル触媒はたとえ短時間であっても空気に曝露されると触媒活性を失うため、触媒性能を最大に発揮させるためには水中硝酸イオン還元反応の反応系中からの空気の徹底的な排除を必要とした。水中硝酸イオン還元反応に対する担持ニッケル触媒の触媒性能は、ニッケルを担持する担体および助触媒の影響を強く受けた。アルミナを担体に用い、ニッケルに対して原子比0.04等量の亜鉛を添加した担持ニッケル触媒が、水中硝酸イオン還元反応に対して高い活性を示し、望ましくないアンモニアの生成を抑制することが見出された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

貴重な水資源である地下水の硝酸イオンによる汚染が日本を含め世界各地で問題になっている。本研究の成果は、汚染地下水を浄化する有望な技術の一つである触媒反応による水中硝酸イオン水素化分解に関するものであり、この反応に対して飲用に望ましくないアンモニアの生成を大きく抑制し、かつ安価な触媒を提供するための基盤技術を提供する。

研究成果の概要(英文)：Expose of supported nickel catalysts to air made their catalytic activity lost in reduction of nitrate with hydrogen in water. Thus, to bring out their inherent catalytic performances, it was necessary to remove air from the reaction systems as much as possible. The catalytic performances of supported nickel catalysts for reduction of nitrate with hydrogen in water were significantly changed depending on support for nickel and co-catalyst added to nickel. It was found that a supported nickel catalyst with alumina support and zinc as a co-catalyst with 0.04 of atomic ratio of zinc to nickel showed high catalytic activity and suppressed undesirable ammonia formation.

研究分野：環境触媒化学

キーワード：地下水汚染 硝酸態窒素 担持ニッケル触媒 助触媒添加

## 1. 研究開始当初の背景

清浄な水の確保は、持続可能な社会を築くための必須事項である。地下水は水量・水質ともに良好な貴重な水資源であり、地下水の持続的な利用は清浄な水を確保するための鍵である。しかし、地下水の硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) 汚染が世界各地で顕在化しており、地下水の利用が大きく制限されている。地下水の  $\text{NO}_3^-$  汚染は耕作地への窒素肥料の過剰な施肥が主な原因であるため、環境汚染を解決する最も有効な手法である汚染源の遮断がこの地下水汚染の回避には使えない。ゆえに、汚染地下水を水資源として利用するには浄化以外に手は無い。

$\text{NO}_3^-$  汚染地下水の浄化法として、固体触媒を使い  $\text{H}_2$  を還元剤として水中の  $\text{NO}_3^-$  を無害な  $\text{N}_2$  へと還元する方法 (触媒法浄化) が提案されている ( $\text{NO}_3^- + 5/2\text{H}_2 \rightarrow 1/2\text{N}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ )。触媒法浄化では  $\text{NH}_3$  の副生 ( $\text{NO}_3^- + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^-$ ) が問題になるため、触媒には高い  $\text{N}_2$  選択性が要求される。1990 年代初頭に、 $\text{Cu-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  が水中  $\text{NO}_3^-$  を  $\text{N}_2$  選択率 80% 程度で還元することが報告され、それを機により高い  $\text{N}_2$  選択性を目指した精力的な触媒開発が進められた。その結果、これまでに極めて高い  $\text{N}_2$  選択性を備えた  $\text{Cu-Pd}$  触媒がいくつか報告されている。しかし、 $\text{Cu-Pd}$  触媒は地下水に含まれる陰イオンによって触媒性能が著しく低下するため、 $\text{Cu-Pd}$  触媒では実際の  $\text{NO}_3^-$  汚染地下水を浄化できない。この問題はその後、地下水に含まれる陰イオンの影響を受けない  $\text{Sn-Pd}$  触媒が開発されたことによって解決された。しかし、開発された  $\text{Sn-Pd}$  触媒をもってしてもなお、 $\text{NO}_3^-$  汚染地下水の浄化に真に貢献することはできなかった。理由は、触媒の価格が高いことと  $\text{Sn}$  の毒性であった。飲料水は安価であるため  $\text{Pd}$  などの高価な貴金属を触媒材料に用いては、いくら基本性能が高くてもその技術の実用化は難しく、 $\text{NO}_3^-$  汚染地下水の浄化に真に貢献することはできない。飲料水にとって安全性は必須事項であり、たとえ通常の反応条件下では水に溶け出さないとしても、 $\text{Sn}$  のような人体に有害な元素を触媒に使用することは許されない。

本研究の開始以前に、すでにラネー-Ni 触媒が水中  $\text{NO}_3^-$  の  $\text{H}_2$  還元活性を示すことが報告されていた。Ni は資源量が豊富で価格は貴金属の 1/1000 程度と極めて安価である。ラネー-Ni 触媒の問題は、水中  $\text{NO}_3^-$  を  $\text{H}_2$  還元したときに生成物として飲用に望ましくない  $\text{NH}_3$  がほぼ 100% の選択率で生成することであった。Ni 触媒は Pt などの貴金属触媒よりも、その表面で原子状水素を強く安定化することが知られている。このような性質を有するために、 $\text{NO}_3^-$  が過度に水素化された  $\text{NH}_3$  のみを与えると考えられる。このことに基づいて考えると、Ni 触媒の水素活性化能を低下させることができれば、 $\text{NH}_3$  の生成が抑制され Ni 触媒でも高  $\text{N}_2$  選択性を実現できると考えた。また  $\text{Cu-Pd}$  触媒において、配位不飽和度の高いコーナーやエッジなどの配位不飽和度の高いサイトで  $\text{NH}_3$  生成反応が優先的に進行することから、Ni 触媒においても配位不飽和度の高い Ni サイトを反応に不活性な原子でキャッピングすれば、 $\text{NH}_3$  の生成が抑制されると考えた。

## 2. 研究の目的

以上の背景のもと、本研究では安価かつ資源量が豊富で低毒性な Ni を主触媒とし、毒性の極めて低い Zn を助触媒とする担持 Ni-Zn 触媒を開発し、水中の  $\text{NO}_3^-$  を高選択的に  $\text{N}_2$  へと水素還元することを目指した。Zn は生体必須元素であり、サプリメントとしても摂取されるほど毒性は低く安全面での問題は無い。

## 3. 研究の方法

担持 Ni-Zn 触媒の検討に先立って、担持 Ni 触媒の担体効果を系統的に調べた。その過程で担持 Ni 触媒は空気に曝露されると活性を示さなくなることが分かった。このことは研究開始当初は予期していなかったことであるが、触媒性能を正しく評価するには担持 Ni 触媒に対する空気暴露の影響を正しく理解することが必要なため、空気暴露の影響を詳細に調べた。空気暴露の影響を明確にした後、担持 Ni 触媒への助触媒添加の効果を系統的に調べ、担持 Zn-Ni 触媒の開発研究を実施した。

## 4. 研究成果

担持 Ni 触媒の触媒性能に与える空気暴露の影響は、 $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を用いて調べた。 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  水溶液に  $\text{Al}_2\text{O}_3$  を加え蒸発乾固、乾燥、空気焼成した後、管状炉を用いて  $\text{H}_2$  を流通させながら  $600^\circ\text{C}$  で 1 h 触媒を水素還元し  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を得た。水中  $\text{NO}_3^-$  還元反応はバッチ式反応装置を用いて 1 atm の  $\text{H}_2$  を流通しながら  $40^\circ\text{C}$  で行なった。図 1 に示したように、水素還元後の  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  を予め調製した  $\text{NO}_3^-$  水溶液 ( $\text{KNO}_3$  から調製) に加え、 $40^\circ\text{C}$  に加温して水中  $\text{NO}_3^-$  還元反応を開始し、反応容器の蓋を完全に開放して溶液のサンプリングを行うと、 $\text{NO}_3^-$  還元反応は全く進行しなかった (反応

開始直後の  $\text{NO}_3^-$  転化率の上昇は、 $\text{NO}_3^-$  の触媒への吸着)。一方、反応前に  $\text{NO}_3^-$  水溶液に  $\text{N}_2$  を吹き込んで溶存酸素を除去し、かつ反応容器内に空気が入り込まないように蓋を開放せず反応溶液をサンプリングしたところ、反応開始直後から  $\text{NO}_3^-$  還元反応は進行した。後者の方法において反応の途中で反応溶液を空気に曝露したところ  $\text{NO}_3^-$  還元反応が停止し、活性の再発現までに数時間を要した。これらのことから、担持 Ni 触媒は空気曝露に対して極めて敏感であり、その触媒性能を正しく評価するためには、反応系中から徹底的に空気を排除する必要があることが分かった。以後の反応実験は、全て徹底的に空気を排除した条件で実施した。

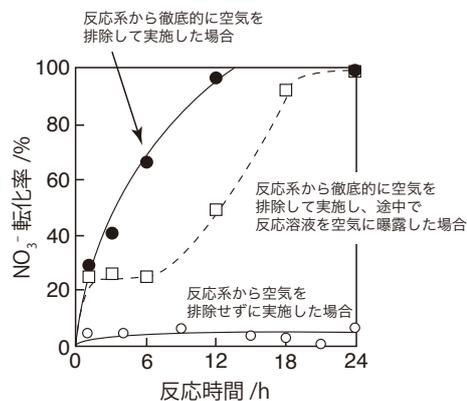


図1 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の触媒性能に与える空気曝露の影響。

続いて担持 Ni 触媒の担体効果を調べた。図2に各種担持 Ni 触媒による水中  $\text{NO}_3^-$  還元反応の結果を示す。

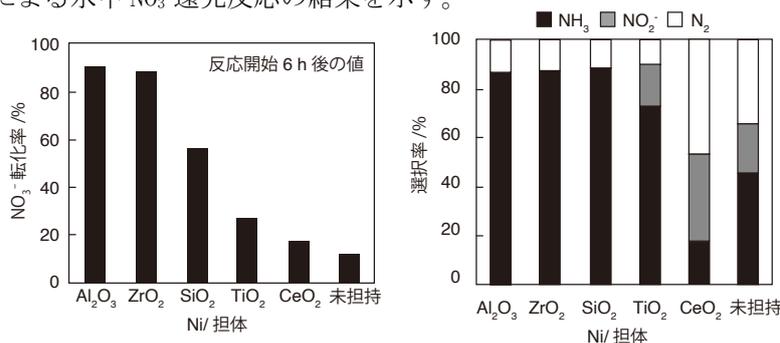


図2 各種担持 Ni 触媒による水中  $\text{NO}_3^-$  還元反応の結果。

(左) 反応開始から6時間後の  $\text{NO}_3^-$  転化率、(右) 反応開始から24時間後の選択率。

担持 Ni 触媒の触媒性能、特に活性は担体の影響を強く受けた。検討した担体のなかでは Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Ni/ZrO<sub>2</sub> が高い活性を与えた。しかし、これら高い活性を示した触媒はおおよそ 85% と高い NH<sub>3</sub> 選択率を示した。Ni/CeO<sub>2</sub> は比較的高い N<sub>2</sub> 選択率を示したが、反応の途中で触媒が失活したため候補触媒から除外した。図2の結果から、助触媒添加効果を調べるベース触媒として Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を選んだ。

図3には助触媒を添加した Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による水中  $\text{NO}_3^-$  還元反応の結果を示す。助触媒は Ni に対して 5 wt% 量を添加した。Ni (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 水溶液に助触媒金属の塩 (主に硝酸塩) を加えた溶液を使い Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Ni と助触媒を同時に担持した。

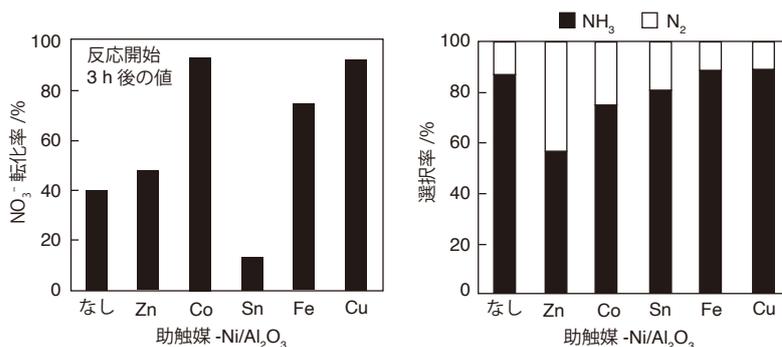


図3 助触媒添加 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> による水中  $\text{NO}_3^-$  還元反応の結果。

(左) 反応開始から3時間後の  $\text{NO}_3^-$  転化率、(右) 反応開始から24時間後の選択率。

助触媒の添加によって Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の触媒性能は大きく変化した。Co, Fe, Sn の添加は触媒活性を大きく向上させたが、NH<sub>3</sub> の生成は抑制されなかった。これらに対して、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> に Zn を添加すると NH<sub>3</sub> 選択率が助触媒未添加 85% から 60% 程度へと大きく低下し、Zn の添加が NH<sub>3</sub> 生成の抑制に効果があることを見出した。Zn/Ni の比を詳細に調べたところ、Zn/Ni=0.04 のときに最も NH<sub>3</sub> の生成が抑制された。触媒の構造解析より、添加された Zn は Ni と合金を形成していることが確かめられた。Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> と Zn-Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の触媒特性の違いを反応速度論解析によって調べたところ、Zn の添加は H<sub>2</sub> 分圧に対する反応次数に大きな影響を及ぼし、Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> の反応次数 0.3 から 1.7 へと顕著に増大した。このことは、Zn-Ni 合金の形成によって Ni の水素活性化能が大きく低下したことを示唆しており、これによって NH<sub>3</sub> の生成が抑制されたと結論する。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Kobune Marina, Takizawa Dai, Nojima Jun, Otomo Ryoichi, Kamiya Yuichi	4. 巻 352
2. 論文標題 Catalytic reduction of nitrate in water over alumina-supported nickel catalyst toward purification of polluted groundwater	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Catalysis Today	6. 最初と最後の頁 204 ~ 211
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.cattod.2020.01.037	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 1件/うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Marina Kobune, Dai Takizawa, Jun Nojima, Ryoichi Otomo, Yuichi Kamiya
2. 発表標題 Catalytic reduction of nitrate in water over alumina-supported nickel catalyst
3. 学会等名 17th Korea-Japan Symposium on Catalysis (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小船茉理奈、瀧澤大、野島淳、大友亮一、神谷裕一
2. 発表標題 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
3. 学会等名 第122回触媒討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小口幸子、小船茉理奈、大友亮一、神谷裕一
2. 発表標題 水中硝酸イオン還元反応に活性を示す担持ニッケル触媒への亜鉛添加効果
3. 学会等名 化学系学協会北海道支部2021年冬季研究発表会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 神谷裕一
2. 発表標題 硝酸塩で汚染された地下水を浄化するための触媒化学
3. 学会等名 触媒学会北海道支部講演会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	大友 亮一  (Otomo Ryoichi)  (10776462)	北海道大学・地球環境科学研究所・助教    (10101)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------