

令和 6 年 9 月 9 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(B)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21H01709

研究課題名（和文）硝酸イオン汚染地下水の高速浄化を可能にする金微粒子を内包したアニオン交換体の開発

研究課題名（英文）Development of anion exchanger containing gold nanoparticles to enable rapid purification of groundwater contaminated 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） 13,700,000円

研究成果の概要（和文）：陰イオン交換樹脂（AER）にAuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>をイオン交換導入し、その後、H<sub>2</sub>中、80℃で処理してAERの内部にAuナノ粒子を発生させた。得られたAuナノ粒子導入AER（Au@AER）は、イオン交換反応によって水中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を迅速に取り込んだ。Auナノ粒子の導入はAERのイオン交換特性をほとんど変化させなかった。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>を取り込んだAu@AERをH<sub>2</sub>中、80℃で処理すると、Au@AERに取り込まれたNO<sub>3</sub><sup>-</sup>は主にN<sub>2</sub>Oへと還元分解された。これによってAu@AERのイオン交換能が回復した。Au@AERは水中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>除去と分解に繰り返し使用でき、少なくとも5回の使用では性能低下は見られなかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

硝酸態窒素（NO<sub>3</sub><sup>-</sup>）による地下水の汚染が問題になっており、その浄化法の開発は急務である。すでに、イオン交換樹脂を用いた水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>のイオン交換除去や水中のNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を直接、触媒を用いて分解する方法が確立されている。しかし、前者は再生液を使った使用済み樹脂の再生が必要なこと、後者は処理速度が遅く、かつアンモニアが副生する問題を抱えており、新たな方法が求められている。本研究で開発されたAu@AERを用いることで、イオン交換反応によって汚染水からNO<sub>3</sub><sup>-</sup>を迅速に除去することができ、かつ使用済Au@AERの再生には再生液を必要とせず、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>分解速度も速いため、社会実装が大いに期待される。

研究成果の概要（英文）：AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> was introduced into an anion exchange resin (AER) through ion-exchange reaction and then treated in H<sub>2</sub> at 353 K to generate Au nanoparticles inside the AER. The resulting Au nanoparticle-loaded AER (Au@AER) rapidly incorporated NO<sub>3</sub><sup>-</sup> in water by ion exchange reaction. The Au nanoparticles in AER hardly changed the ion exchange properties of the resin. NO<sub>3</sub><sup>-</sup> taken in Au@AER was mainly decomposed to N<sub>2</sub>O by contacting Au@AER with H<sub>2</sub> at 353 K. This treatment restored the ion exchange capacity of Au@AER, which could be used repeatedly for NO<sub>3</sub><sup>-</sup> removal and decomposition without performance degradation at least five uses.

研究分野：触媒化学、環境浄化

キーワード：地下水汚染 硝酸態窒素 陰イオン交換体 金ナノ粒子 硝酸還元反応

## 1. 研究開始当初の背景

清浄な水は人類の生存に不可欠であり、その確保は持続可能な社会を築くために欠かせない。地下水は水質が良好で年間を通して水量の変動が少ない非常に使いやすい水資源であり、地下水の有効利用は清浄な水を確保するための鍵である。しかし、硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) による地下水汚染が世界各地で顕在化し、地下水の利用が大きく制限されている地域がすでに存在している。この地下水汚染の主な原因は窒素肥料の過剰な施肥である。人口増加の著しい国や地域では食料増産は喫緊の課題であり、限られた農地に多量の化学肥料を投入する農業の集約化が急速に進んでいる。その結果、 $\text{NO}_3^-$  による地下水汚染が拡大している。収穫量を上げるために農家は過剰な施肥に向かう傾向が強く、環境汚染問題を解決する最良の方法である汚染源を断つことが、 $\text{NO}_3^-$  による地下水汚染においては極めて難しい。ゆえに、汚染された地下水を浄化して水資源として利用するしかない。

$\text{NO}_3^-$  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  $\text{N}_2$  へと還元する触媒浄化法が提案されている。触媒浄化法では  $\text{NH}_3$  の副生が問題となる。 $\text{NH}_3$  は微量であっても異臭を放つため、触媒には極めて高い  $\text{N}_2$  選択性が要求される。1993年に  $\text{CuPd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  が選択率 80%程度で水中の  $\text{NO}_3^-$  を  $\text{N}_2$  へと還元することが報告され、それを機に世界中で高  $\text{N}_2$  選択性を目指した触媒開発が進められた。しかし、触媒浄化法は反応速度が遅いという致命的な問題を抱えている。一方、アニオン交換体 (例えばアニオン交換樹脂) を用いたイオン交換法も有望な  $\text{NO}_3^-$  汚染地下水の浄化法であるが、この方法では  $\text{NO}_3^-$  は分解されず、またイオン交換容量が飽和に達した使用済の陰イオン交換体は再生液 (高濃度食塩水) を使った逆イオン交換で再生されるが、その際に高い濃度の  $\text{NO}_3^-$  を含む廃再生液が発生し、その処理は大きな問題である。汚染地下水から迅速に  $\text{NO}_3^-$  を除去し、かつ除去した  $\text{NO}_3^-$  を  $\text{N}_2$  や  $\text{N}_2\text{O}$  など無害な含窒素ガスへと分解することが理想的な処理であるが、その方法論は未だ確立されていない。

## 2. 研究の目的

本研究者は、アニオン交換体に取り込まれた状態のまま、再生液を用いずに  $\text{NO}_3^-$  を含窒素ガスへと分解し、アニオン交換体が再生できれば、上記で指摘した触媒浄化法とイオン交換法が抱える問題の両方を解決できると考えた。このことは汚染地下水からの  $\text{NO}_3^-$  の迅速除去と、除去した  $\text{NO}_3^-$  を含窒素ガスへと分解するという方法論の確立に繋がる。本研究者はアニオン交換体に触媒作用を示す金属微粒子を導入した材料であれば、アニオン交換反応によって  $\text{NO}_3^-$  が迅速に汚染水から除去され、かつ  $\text{NO}_3^-$  を取り込んだアニオン交換体を  $\text{H}_2$  と接触させることで  $\text{NO}_3^-$  が  $\text{N}_2$  もしくは  $\text{N}_2\text{O}$  へと分解できるのではないかと考えた。このとき、 $\text{NO}_3^-$  還元反応によってアニオン交換体の中に  $\text{OH}^-$  が発生するため、この  $\text{OH}^-$  によってアニオン交換サイトが再生される。

本研究では、アニオン交換体として取り扱いや入手が容易なアニオン交換樹脂 (AER) を選択し、AER に種々の金属微粒子を導入した材料 (金属粒子導入アニオン交換樹脂) を調製し、その  $\text{NO}_3^-$  除去特性 (アニオン交換能) と  $\text{NO}_3^-$  分解活性 (触媒能) を調べ、考案した方法論の実現可能性を検証した。

## 3. 研究の方法

AER には、オルガノ社製アンバーライト IRA410 を用いた。種々のアニオン性金属錯イオン ( $\text{MCl}_x$ ) をイオン交換反応によって AER に導入した。得られた材料を  $\text{M@AER}$  と表記する。続いて、 $\text{M@AER}$  を  $\text{H}_2$  気流中、 $80^\circ\text{C}$  に加熱してアニオン性金属錯イオンを還元し、AER 中に金属粒子を発生させた。得られた材料を  $\text{M@AER}(\text{H}_2)$  と表記する。

$\text{M@AER}(\text{H}_2)$  を使った水中  $\text{NO}_3^-$  の除去は回分式反応器を用いて行った。 $\text{NO}_3^-$  水溶液に  $\text{M@AER}(\text{H}_2)$  を添加し、室温で十分に長い時間反応させ、最大量の  $\text{NO}_3^-$  を  $\text{M@AER}(\text{H}_2)$  に取り込ませた。その後、 $\text{M@AER}(\text{H}_2)$  をガラス製の反応管に充填し、 $\text{H}_2$  を流通しながら  $80^\circ\text{C}$  に加熱して、 $80^\circ\text{C}$  で 2 時間保った。 $\text{M@AER}(\text{H}_2)$  に残っている未反応の  $\text{NO}_3^-$  をイオンクロマトグラフで定量して、 $\text{NO}_3^-$  分解量を算出した。 $\text{M@AER}$  を使った実験も同様に実施した。また、固定床流通式反応器を用いて水中  $\text{NO}_3^-$  の連続除去実験も実施した。

## 4. 研究成果

図 1 に  $\text{M@AER}(\text{H}_2)$  が取り込むことができる最大  $\text{NO}_3^-$  量 ( $q_{\text{MAX}}$ ) と、 $\text{NO}_3^-$  を取り込んだ  $\text{M@AER}(\text{H}_2)$  を  $\text{H}_2$  流通下、 $80^\circ\text{C}$  で 2 時間加熱したときの  $\text{NO}_3^-$  分解量をまとめた。 $q_{\text{MAX}}$  は AER 中に金属粒子を導入してもほとんど変化せず、むしろ金属粒子を導入すると大きくなった。金属粒子を導入していない AER では  $\text{NO}_3^-$  は全く分解されなかったが、 $\text{M@AER}(\text{H}_2)$  は  $\text{NO}_3^-$  を分解した。 $\text{NO}_3^-$  分解量は導入する金属粒子によって大きく変化し、検討した中では  $\text{Ru@AER}(\text{H}_2)$ 、 $\text{Au@AER}(\text{H}_2)$ 、 $\text{Rh@AER}(\text{H}_2)$  が高い  $\text{NO}_3^-$  分解活性を示した。

図 2 にアニオン性金属錯イオンの  $\text{H}_2$  還元処理を施していない  $\text{Ru@AER}$ 、 $\text{Au@AER}$ 、 $\text{Rh@AER}$  と、 $\text{H}_2$  還元処理を施した  $\text{Ru@AER}(\text{H}_2)$ 、 $\text{Au@AER}(\text{H}_2)$ 、 $\text{Rh@AER}(\text{H}_2)$  の  $\text{NO}_3^-$  分解活性を比較した。予想通り、

アニオン性金属錯イオンの  $H_2$  還元処理を施していない Ru@AER と Rh@AER は、Ru@AER( $H_2$ ) や Rh@AER( $H_2$ ) よりも著しく低い  $NO_3^-$  分解活性しか示さなかった。これに対して Au@AER は、驚くことに Au@AER( $H_2$ ) とほぼ同じ  $NO_3^-$  分解活性を示した。この理由を明らかにするために、Au@AER と Au@AER( $H_2$ ) の構造を粉末 XRD 測定によって調べたところ、Au@AER は  $H_2$  還元処理を施していないにも関わらず、アニオン性金錯体 ( $AuCl_4^-$ ) が還元されて生成した Au 粒子の存在が確認された。また、この Au 粒子の結晶性やサイズは  $H_2$  還元処理の前後で変化しなかった。今回、用いた AER のイオン交換サイトには第一級水酸基が存在し ( $-[(CH_3)_2N(C_2H_4OH)]^+$ )、この第一級水酸基が還元剤として作用して AER に導入された  $AuCl_4^-$  を還元していることを突き止めた。このような  $H_2$  還元処理工程が不要であるという Au@AER の特徴は、大規模な材料合成において極めて有益である。そのため、以降の検討は Au@AER に集中して実施した。

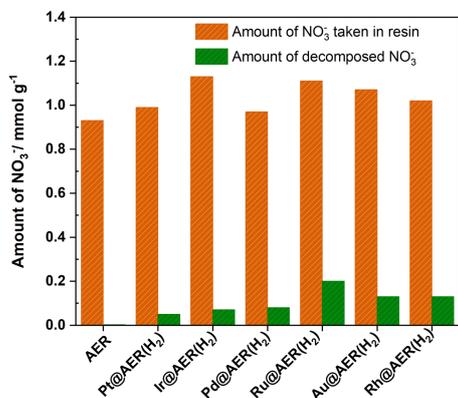


図 1 M@AER( $H_2$ ) のイオン交換能 ( $q_{MAX}$ ) と  $NO_3^-$  分解活性の比較。

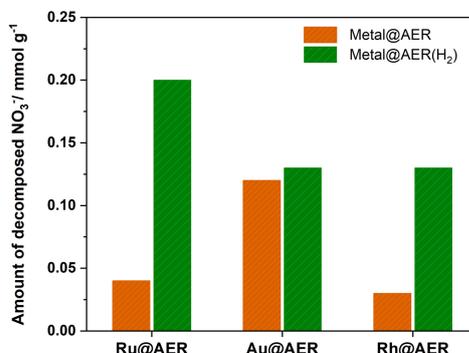


図 2 M@AER と M@AER( $H_2$ ) のイオン交換能 ( $q_{MAX}$ ) および  $NO_3^-$  分解活性の比較。

図 3 には  $NO_3^-$  分解活性と反応温度 (標準温度は  $80^\circ C$ ) と反応時間の関係を示す。反応温度の上昇とともに  $NO_3^-$  分解活性は上昇し、 $80^\circ C$  で最高活性を与えた。 $80^\circ C$  で分解された  $NO_3^-$  は  $0.27\ mmol/g$  であり、これは Au@AER に取り込まれた  $NO_3^-$  の 28% に相当した。言い換えると、72% の  $NO_3^-$  は分解されずに Au@AER に残存していた、 $80^\circ C$  よりも高い反応温度では逆に  $NO_3^-$  分解活性が低下したが、これは高い反応温度では Au@AER が急速に乾燥し、これによってイオン交換サイトに捕捉された  $NO_3^-$  の Au 粒子表面への拡散が起きなくなったためである。反応時間も  $NO_3^-$  分解活性に大きく影響し、5 時間までは反応時間とともに  $NO_3^-$  分解活性は上昇した。

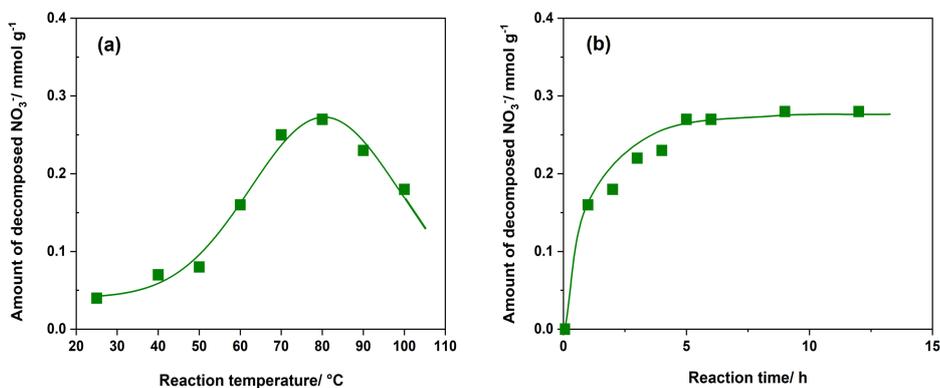


図 3 Au@AER の  $NO_3^-$  分解活性に対する (a) 反応温度と (b) 反応時間の影響。

Au@AER に取り込まれた  $NO_3^-$  が  $H_2$  との接触によって何に分解されているのか  $H_2$ -TPR 測定によって調べた。反応器出口ガスは質量分析計で分析した。結果を図 4 に示す。反応温度が  $50^\circ C$  以上になると  $N_2O$  が急激に生成し、 $80^\circ C$  に到達してからもしばらくは生成が継続した。また、 $N_2O$  の生成よりもやや低温から  $N_2$  が生成したが、 $N_2O$  と比べてその生成量は 1/30 以下であった。 $NO$  や  $NO_2$  は全く生成せず、また  $NH_3$  の生成も確認されなかった。以上より、 $NO_3^-$  は主に  $N_2O$  へと還元分解されることが分かった。

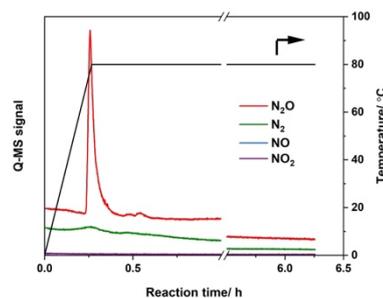


図 4  $H_2$ -TPR による  $NO_3^-$  分解生成物の確認。

続いて Au@AER に導入する Au 量の最適化を検討した。図 5 に Au 導入量と  $q_{MAX}$  および  $NO_3^-$  分解活性の関係を示した。Au 量の増加に伴って  $NO_3^-$  分解活性は向上し、0.3 mmol/g の Au 粒子を導入したときに最高の  $NO_3^-$  分解活性を与えた。過剰量の Au の導入は逆に  $NO_3^-$  分解活性を低下させたが、これは粗大な Au 粒子の生成が原因であった (図 6)。当初予想していなかったが、Au 量の増加に伴って  $q_{MAX}$  も向上した。AER への  $AuCl_4^-$  の導入量とこの際に AER から放出される  $Cl^-$  量の関係を調べたところ、導入された  $AuCl_4^-$  よりも少量の  $Cl^-$  しか AER からは放出されなかった。つまり、 $AuCl_4^-$  とのイオン交換によって AER のイオン交換サイトから放出された  $Cl^-$  の一部は Au@AER に留まっていることを示唆している。この  $Cl^-$  が Au@AER のどこに存在しているのか、いまのところ分かっていないが Au 粒子の表面に存在していると考えている。この Au 粒子表面の  $Cl^-$  が新たなイオン交換サイトを形成していると考えている。

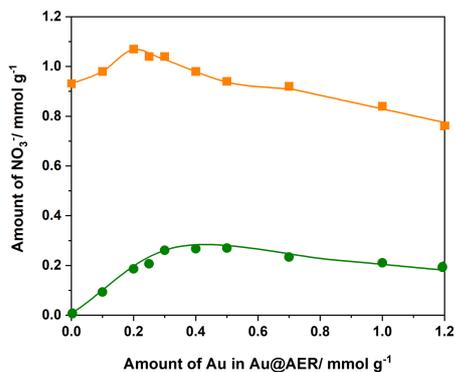


図 5 Au@AER に導入した Au 量とイオン交換能 ( $q_{MAX}$ ) および  $NO_3^-$  分解活性の関係

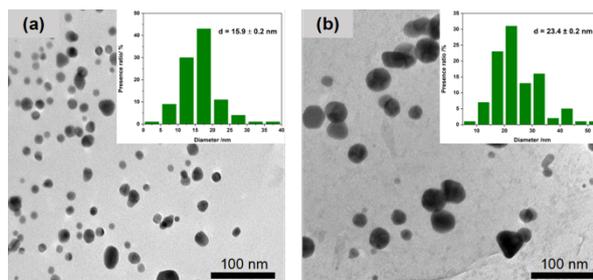


図 6 Au@AER の TEM 像. (a) Au 導入量 0.3 mmol/g、(b) Au 導入量 1.2 mmol/g.

図 7 には固定床流通式反応器を用いて行った水中  $NO_3^-$  の連続除去実験の結果を示す。実験は Au@AER と Au 粒子を導入していない AER を用いて行い、反応器には 1 g の Au@AER もしくは AER を充填した。 $NO_3^-$  溶液 (100 ppm) の流通を開始してから 450 mL 程度までは、ほぼ全ての  $NO_3^-$  が  $NO_3^-$  溶液から除去された。通液量がさらに増えると、反応器出口の  $NO_3^-$  濃度が上昇し、AER ではおよそ 900 mL、Au@AER では 1200 mL の通液量で完全に  $NO_3^-$  は除去されなくなった。環境省が設定した環境基準によれば 42 ppm 以上の  $NO_3^-$  を含む水は飲用に適さないことから、1 g の Au@AER が処理できる 100 ppm の  $NO_3^-$  を含む汚染水の量は約 900 mL である。ただし、地下水には  $NO_3^-$  以外のアニオンが含まれるため、実際の汚染水を処理する場合には、より詳細な検討が必要であろう。

最後に Au@AER を使って  $NO_3^-$  の除去と  $NO_3^-$  の分解 ( $H_2$  気流中、 $80^\circ C$ ) を繰り返し実施し、Au@AER の耐久性を調べた。結果を図 8 に示す。図から分かるように、少なくとも 5 回の繰り返し使用において  $NO_3^-$  除去能、 $NO_3^-$  分解能ともに性能の低下は全く見られず、Au@AER が高い耐久性を有していることが示された。

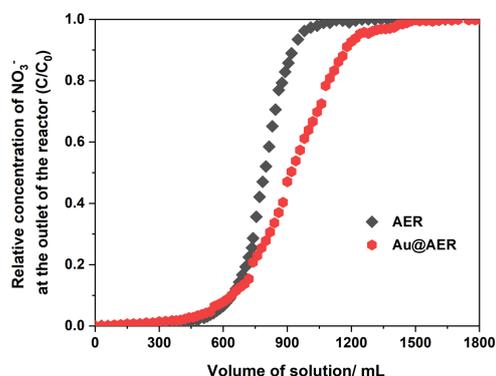


図 7 流通式反応器を用いた水中  $NO_3^-$  の連続除去実験の結果。

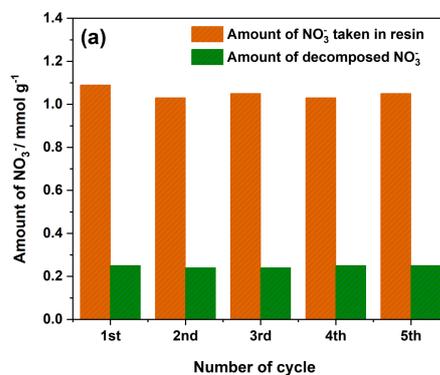


図 8  $NO_3^-$  除去と  $NO_3^-$  分解に対する Au@AER の耐久性 (再利用実験)。

## 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 1件/うちオープンアクセス 0件）

|   |                          |
|---|--------------------------|
| 1. 著者名<br>Huang Yuan, Kim Wontae, Otomo Ryoichi, Shimoda Shuhei, Wu Kevin C. W., Kamiya Yuichi  | 4. 巻<br>16               |
| 2. 論文標題<br>Uniformly Distributed Palladium Nanoparticles on NH <sub>2</sub> MIL-53 Fabricated by an Equilibrium Adsorption Method for Reduction of Nitrite in Water | 5. 発行年<br>2024年          |
| 3. 雑誌名<br>ChemCatChem   | 6. 最初と最後の頁<br>e202400315 |
| 掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子）<br>10.1002/cctc.202400315   | 査読の有無<br>有               |
| オープンアクセス<br>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<br>該当する             |

〔学会発表〕 計4件（うち招待講演 2件/うち国際学会 3件）

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Bobo Yan, Koki Kato, Ryoichi Otomo, Yuichi Kamiya   |
| 2. 発表標題<br>Removal and decomposition of nitrate over anion-exchange resin containing gold nanoparticles toward purification of groundwater polluted with nitrate |
| 3. 学会等名<br>12th International Conference on Environmental Catalysis (ICEC2002) (国際学会)  |
| 4. 発表年<br>2022年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yuichi Kamiya   |
| 2. 発表標題<br>Catalytic and photocatalytic reduction of nitrate in water for purification of polluted groundwater |
| 3. 学会等名<br>18th Japan-Korea Symposium on Catalysis (18JKSC) (招待講演) (国際学会)                                      |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Yuichi Kamiya   |
| 2. 発表標題<br>Catalytic and photocatalytic remediation of groundwater polluted with nitrate |
| 3. 学会等名<br>The 4th International Conference on Chemical Sciences (招待講演) (国際学会)           |
| 4. 発表年<br>2021年  |

|  |
|--|
| 1. 発表者名<br>Bobo Yan, Koki Kato, Ryoichi Otomo, Yuichi Kamiya   |
| 2. 発表標題<br>Removal and reduction of nitrate over anion-exchange resin incorporating gold nanoparticles toward purification of groundwater polluted nitrate |
| 3. 学会等名<br>化学系学協会北海道支部2022年冬季研究発表会   |
| 4. 発表年<br>2022年  |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|               | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号)    | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|---------------|------------------------------|-----------------------|----|
| 研究<br>分担<br>者 | 大友 亮一<br><br>(Otomo Ryoichi) | 北海道大学・地球環境科学研究所・准教授   |    |
|               | (10776462)                   | (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 |  |  |
|--------------|---------|--|--|
| その他の国・地域(台湾) | 国立台湾大学  |  |  |