

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 26 年 5 月 27 日現在

機関番号：32644

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2012～2013

課題番号：24750149

研究課題名(和文) 光触媒を用いた新しい水中アンモニア処理法の開発

研究課題名(英文) Development of a new treatment method of ammonia-containing wastewater with photocatalyst

研究代表者

三上 一行(MIKAMI, IKKO)

東海大学・理学部・講師

研究者番号：80433902

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,100,000円、(間接経費) 930,000円

研究成果の概要(和文)：アンモニア排水の新たな処理法として、金属担持酸化チタンを光触媒として用い、水中アンモニアを酸化し窒素に無害化する方法について検討を行った。空気流通下、pH10付近で反応を行うと高い分解速度で反応が進行することがわかった。アンモニア濃度が100 mM程度の比較的高い条件では高い窒素選択率で処理することができた。また、パラジウムを助触媒として用いると、高速でかつ高窒素選択的に水中アンモニアを処理できることが見出された。

研究成果の概要(英文)：The oxidation of aqueous ammonia over a metal-loaded TiO<sub>2</sub> photocatalyst was investigated as a noble method for purification of ammonia-containing wastewater. It was found that the reaction proceeded with high decomposition rate at pH 10 under air flow. The use of a high initial concentration of ammonia and adjusting the pH to 10 with NaOH(aq) promote decomposition of ammonia with high selectivity for dinitrogen that is favorite product. The treatment of ammonia with higher decomposition rate and selectivity for dinitrogen was achieved when palladium was used as a co-catalyst on TiO<sub>2</sub>.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：水処理 光触媒 アンモニア

### 1. 研究開始当初の背景

アンモニアを含む排水は、畜産事業場、下水処理場、化学工業など多くの種類の事業所から排出される。湖沼や閉鎖性海域に流入するアンモニアなどの窒素化合物は、富栄養化の原因物質のひとつであるため、平成 13 年に一律廃水基準に制定されて以降、徐々に規制は強化されており、アンモニア含有廃水の処理技術の必要性が高まっている。従来の中アンモニアの代表的な除去法には、生物処理法、塩素処理法、イオン交換法、ストリッピング法等がある。しかしそれぞれ、設置スペースが大きい・余剰汚泥が発生する、余剰塩素の除去が必要、高濃度アンモニア二次廃水の処理が必要、大気汚染(拡散)等の問題がある。

本申請では、アンモニア排水の新たな処理法として、光触媒を用いて水中アンモニアを酸化し窒素に無害化する方法の開発を目的とする。特に、現在アンモニア廃水処理に多く用いられている生物処理法では処理スペースが大きいことや処理操作が煩雑であることなどが課題となっているが、それを克服するコンパクトで簡便な処理法を目指す。

### 2. 研究の目的

湖沼や閉鎖性海域の富栄養化の一因となる溶存アンモニアの新たな処理法として、光触媒を用いた窒素への無害化法を開発を行う。アンモニアの光触媒的分解速度は系内に酸素を流通することにより大幅に増大することを申請者はこれまでに見出している。本研究では、酸素添加条件等の反応条件の変化に伴う分解速度や生成物の選択率の変化や反応に適した光触媒種についての検討を行い、高速でアンモニア排水を窒素に無害化する系を構築する。また、速度論的な検討から反応機構を解明していく。さらに、共存物質が反応に与える影響について明らかにする。

### 3. 研究の方法

工業排水等に含まれるような比較的高濃度のアンモニアを高速でかつ高窒素選択的に処理できる光触媒の開発や反応条件の最適化、およびこの反応系の特徴(反応機構や速度論的特徴など)を解明する。まず、酸化チタンに金属を担持した光触媒を用い、酸素添加条件や pH、アンモニア濃度などを変えて反応を行い、活性や選択率に影響を与える因子を解明し、反応条件を最適化する。また、助触媒の種類や濃度を変えることによる活性・選択率の変化を検討する。酸化チタン光触媒と無機担体との複合化により、活性や窒素選択率の向上を図る。さらに、結晶型や粒径、細孔径などの異なる酸化チタンや、酸化チタン以外の光触媒材料を比較し、高機能化の材料を見出す。以上のような検討時に、生成物や中間体の詳細な測定を行うことにより、この反応の反応機構や速度論的な特徴を明らかにする。

### 4. 研究成果

高速で高窒素選択的にアンモニア排水を処理する高機能触媒の開発および反応条件の確立、反応の機構等に関して以下のことが明らかとなった。

#### (1) 反応条件の影響

白金担持酸化チタン光触媒を用い、溶存酸素濃度や pH、アンモニア濃度など反応条件の変化に伴う、光触媒活性や選択率の変化を系統的に検討した。

溶存酸素濃度の影響を調べた結果、0.2 mM 程度までは溶存酸素濃度の増大とともに分解速度や硝酸・亜硝酸イオン選択率が增大することが分かった(図 1)。溶存酸素濃度により選択率が変化したことから、酸素の還元によって生じた活性酸素種が、アンモニアの酸化過程に関与していることが示唆された。

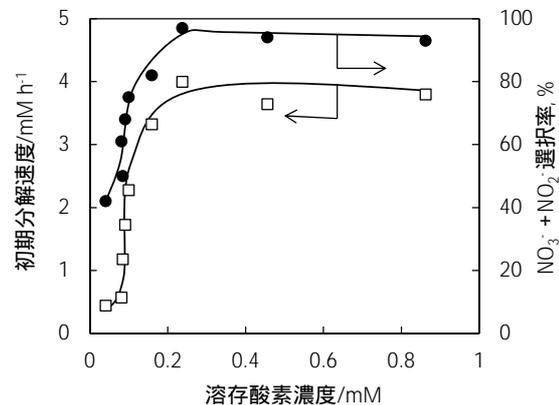


図 1 溶存酸素濃度が初期分解速度、選択率に与える影響 (Pt-TiO<sub>2</sub> を使用)

反応初期の pH を変えて反応を行った結果、pH10 の条件ではアンモニア分解速度が高く、また硝酸イオンや亜硝酸イオンの選択率が低く抑えられた。反応の進行により、pH の低下が見られ、pH7 以下になると反応が進行しなくなることが分かった。pH の低下を抑えるために炭酸緩衝液中で反応を行うと、分解率が 100% になるまで反応は進行したが、緩衝成分の共存の影響で分解速度は低下した。

処理するアンモニア濃度が高い条件では、硝酸・亜硝酸イオン選択率を低く抑えて処理できた(図 2)。高い分解速度や低硝酸・亜硝酸イオン選択率は、触媒へのアンモニア吸着量の多い条件下 (pH10、高アンモニア濃度、低共存成分濃度) で得られることが明らかとなった。空気流通下 pH10 の条件では、少なくとも 2000ppm 程度までアンモニア濃度に対する反応次数が 1 に近い値を示し、比較的高濃度のアンモニアも短時間で処理できることがわかった。

硝酸・亜硝酸イオン選択率の低くなる反応条件で気相成分の定量を行ったところ、窒素と亜酸化窒素が検出された。窒素バランスは

ほぼ1であり、亜酸化窒素の検出量はわずかであったことから、硝酸・亜硝酸イオン以外の生成物は主に窒素であることがわかった。また、気相中成分として水素も検出されたことから窒素の生成時に  $N_2H_2$  の解離の過程を通ることが推測される。

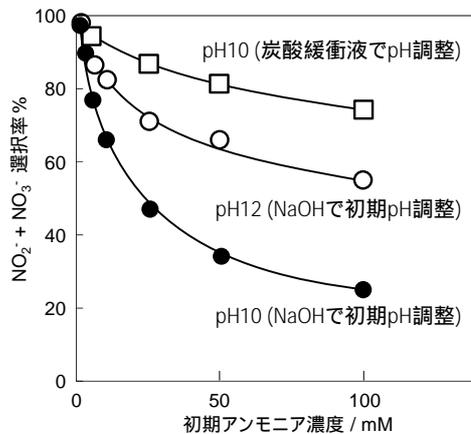


図 2 異なる pH での初期アンモニア濃度が選択率に与える影響 (Pt-TiO<sub>2</sub> を使用)

### (2) 助触媒種の影響

助触媒種やその担持量や担持法、前処理等が分解速度や選択率に与える影響を調べた。種々の金属元素で比較した結果、白金やパラジウムを担持したときにアンモニアの分解速度が大幅に増大した。また、パラジウムを担持した時に硝酸・亜硝酸イオン選択率が特異的に低く抑えて処理できることが明らかとなった(図3)。パラジウムは励起電子を集めて酸素の還元サイトとなることに加え、アンモニアが酸化されて生じた反応中間体の酸化サイトとしても働くという、特異的な挙動をするを見出した。また、パラジウム担持量の多い条件、光析出法でのパラジウムの担持で高分解速度・低硝酸・亜硝酸イオン選択率が得られることがわかった。パラジウ

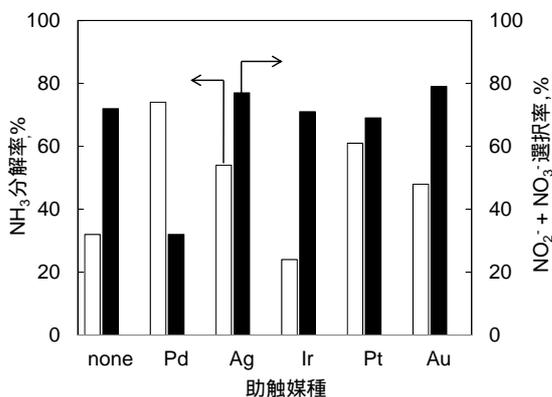


図 3 助触媒種の影響

(0.5%Me-TiO<sub>2</sub> を使用、  
初期アンモニア濃度 : 5 mM)

ムの粒径の異なる試料で比較したところ、粒径が約 3 nm 以下の粒子が小さい状態で存在する場合に硝酸・亜硝酸イオンの選択率を低く抑えられることがわかった。また、反応前に水素還元処理をしたり、溶存酸素濃度の比較的低い条件で反応を行うと硝酸・亜硝酸イオン選択率の低減効果が見られなくなったことから、パラジウム表面が酸化された状態で、窒素生成が促進されることがわかった。さらに、反応温度を変えて反応を行ったところ、反応温度の高い条件で窒素選択率が高くなり、パラジウム上での窒素生成が熱化学的な反応であることが示唆された。

以上のように、小さい粒径のパラジウムを担持した酸化チタンを多く用いて空気流通下で処理することで、水中アンモニアを窒素を主な生成物として除去できることが見出された。

### (4) 酸化チタンと無機担体の複合化効果

酸化チタンを高表面積あるいはポーラスな担体に担持し、その効果について検討を行った。活性炭や各種ゼオライトで比較した結果、アンモニアを吸着する能力の高いモルデナイトに酸化チタンを担持した試料で、高分解速度、低硝酸・亜硝酸イオン選択率が得られることを見出した。また、モルデナイトと酸化チタンの複合化の方法やモルデナイトと酸化チタンの比率等を変えた試料で比較を行い、よりその効果が発揮される条件について検討した。チタン前駆体溶液を酸化チタンに含浸し、それを加水分解する方法で調製することで、モルデナイト上に酸化チタンを比較的高い分散状態で担持することができた。また、酸化チタン含有率が 10% 以下のように低い状態の場合に硝酸・亜硝酸イオン選択率の低減効果や酸化チタン重量当たりの活性が高くなる効果が強く発揮されることが明らかとなった。このような複合化により水中アンモニアをより高速でより高窒素選択的に処理できることがわかった。

### (5) 光触媒種の影響

酸化チタン以外の酸化物を用いて反応を行い、高活性、高窒素選択的な光触媒材料の探索を行った。種々の酸化物で比較したところ、酸化亜鉛が酸化チタンと同等の分解速度を示すことがわかった。また、Ti や Nb を含む複合酸化物を調製し、反応を行ったところ、トンネル型の空間を有する特徴的な結晶構造の K<sub>2</sub>Ti<sub>6</sub>O<sub>13</sub> が比較的高い活性を示すことを見出した(表1)。この活性は酸化チタン単独のものに比べると低いものの、結晶構造と光触媒活性の間の関連性を考察する上で重要な知見が得られた。

表 1 各試料のアンモニア分解活性

試料	NH <sub>3</sub> 分解率/%
Na <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	3.7
Na <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	38.0
K <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	7.8
K <sub>2</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	3.8
K <sub>2</sub> Ti <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	65.2
Sr <sub>2</sub> TiO <sub>4</sub>	16.6
BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	15.4
K <sub>2</sub> La <sub>2</sub> Ti <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	18.6

Pt を担持した試料を使用，初期アンモニア濃度：5 mM

## 5. 主な発表論文等

### 〔雑誌論文〕(計 2 件)

Satoshi Shibuya, Daisuke Yokoyama, Yoshika Sekine, Ikko Mikami, Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia in the Presence of Oxygen over Palladium-loaded TiO<sub>2</sub>, Chem. Lett. 査読有, Vol.42 No.9, 2013, pp.1082-1083, DOI:10.1246/cl.130474

Satoshi Shibuya, Satoshi Aoki, Yoshika Sekine, Ikko Mikami, Influence of Oxygen Addition on Photocatalytic Oxidation of Aqueous Ammonia over Platinum-loaded TiO<sub>2</sub>, Appl. Cat. B, 査読有, Vol. 138-139, 2013, pp. 294-298, DOI: 10.1016/j.apcatb.2013.03. 003

### 〔学会発表〕(計 10 件)

渋谷智史, 相沢純一, 関根嘉香, 三上一行, 金属担持酸化チタンによる酸素共存下での水中アンモニアの光触媒的分解に対する過酸化水素の影響, 日本化学会第 94 春季年会, 2014 年 3 月 29 日, 名古屋

渋谷智史, 大杉あやめ, 阿部真理子, 関根嘉香, 三上一行, 水中アンモニアの光触媒的酸化分解に及ぼす TiO<sub>2</sub> 光触媒と無機吸着材の複合効果の検討, 第三回化学フェスタ, 2013 年 10 月 22 日, 東京

星川 健, 渋谷智史, 石原良美, 三上一行, Pd-TiO<sub>2</sub> 光触媒を用いた水中アンモニアの酸化分解において Pd の存在状態が分解速度や選択率に与える影響, 第三回化学フェスタ, 2013 年 10 月 22 日, 東京

Satoshi Shibuya, Daisuke Yokoyama, Ken Hoshikawa, Yoshika Sekine, Ikko Mikami, Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia in the presence of oxygen over Palladium-loaded TiO<sub>2</sub>, 6th Asia-Pacific Congress on Catalysis, 2013 年 10 月 14 日, 台北

渋谷智史, 関根嘉香, 三上一行, Pt-TiO<sub>2</sub> および Pd-TiO<sub>2</sub> を用いた酸素共存下での水中アンモニアの光触媒的酸化特性の比較, 第

112 回触媒討論会, 2013 年 9 月 18 日, 秋田 Satoshi Shibuya, Yoshika Sekine, Ikko Mikami, Influence of adsorption amount of ammonia on Pt-loaded TiO<sub>2</sub> on photocatalytic oxidation of aqueous ammonia in the presence of oxygen, 14th Japan-Korea Symposium on Catalysis, 2013 年 7 月 1 日, 名古屋

渋谷智史, 横山大輔, 関根嘉香, 三上一行, 酸化チタンを用いた水中アンモニアの光触媒的分解における生成物選択性に影響する因子についての検討, 第二回化学フェスタ, 2012 年 10 月 15 日, 東京

星川 健, 渋谷智史, 石原良美, 三上一行, Ti 系複合酸化物による水中アンモニアの光触媒的酸化分解, 第二回化学フェスタ, 2012 年 10 月 15 日, 東京

渋谷智史, 横山大輔, 関根嘉香, 三上一行, パラジウム担持酸化チタン光触媒による酸素共存下での水中アンモニアの酸化分解, 第 110 回触媒討論会, 2012 年 9 月 24 日, 福岡

Ikko Mikami, Satoshi Shibuya, Yoshika Sekine, Photocatalytic oxidation of aqueous ammonia over Pt-TiO<sub>2</sub> in the presence of oxygen, 7<sup>th</sup> International Conference on Environmental Catalysis, 2012 年 9 月 3 日, リヨン

### 〔図書〕(計 0 件)

### 〔産業財産権〕

出願状況 (計 0 件)

取得状況 (計 0 件)

### 〔その他〕

ホームページ等なし

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

三上一行 (MIKAMI, Ikko)  
東海大学・理学部化学科・講師

研究者番号：80433902

### (2) 研究分担者

該当なし ( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

該当なし ( )

研究者番号：