

窒素循環と炭素循環を連結させる 金属ナノ粒子－光触媒ハイブリッド材料の開発

近畿大学 理工学部 応用化学科 古南 博

Development of Metal Nanoparticle-Photocatalyst Hybrid Materials for Coupling Nitrogen and Carbon Cycles

Hiroshi Kominami

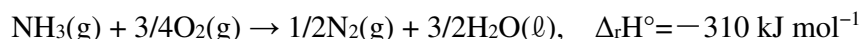
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Kindai University

光触媒による硝酸(イオン)の還元は、硝酸塩で汚染された水の浄化やアンモニア(NH₃)の合成に向けた有望な手法である。本研究では、代表的なバイオマスであるシュウ酸の存在下において、Cu担持TiO₂(Cu/TiO₂)光触媒を用いた硝酸塩(NO₃⁻)からアンモニウムイオン(NH₄⁺)への還元に対する熱加速効果を調査した。実験結果により、NO₃⁻からNH₄⁺への定量的な変換が、低温および高温の両方で高い選択性を示し、窒素収率がほぼ1に近い状態で進行することが確認された。選定したTiO₂光触媒(JRC-TIO-1)の反応速度解析により、硝酸還元反応の活性化エネルギー(E_a)は17 kJ mol⁻¹と算出された。速度決定段階を解明するため、TIO-1を用いた水素発生反応を実施した。アレニウスプロットから算出したE_aは1.9 kJ mol⁻¹であり、同一光触媒を用いた硝酸還元で得られた値よりも著しく小さかった。この結果は、硝酸還元段階が速度決定段階であることを裏付けるとともに、Cu/TiO₂光触媒が熱エネルギーを効果的に利用してこれらの障壁を克服し、その結果として高温下で活性が向上することを示した。我々の知見は、金属ナノ粒子と光触媒のハイブリッド材料を用いることで、窒素循環と炭素循環の連結が可能であることを示している。

Photocatalytic nitrate reduction is a promising approach for remediating nitrate-polluted water and producing ammonia (NH₃). This study investigated the thermal acceleration effect on the reduction of nitrate (NO₃⁻) to ammonium (NH₄⁺) over Cu-loaded TiO₂ (Cu/TiO₂) photocatalysts in the presence of oxalic acid, a typical biomass. Experimental results confirmed quantitative conversion of NO₃⁻ to NH₄⁺ with high selectivity and a nitrogen balance near unity at low and elevated temperatures. Kinetic analysis of the selected TiO₂ photocatalyst (JRC-TIO-1) revealed an activation energy (E_a) of 17 kJ mol⁻¹ for NO₃⁻ reduction. To elucidate the rate-determining step, a hydrogen evolution reaction was performed using TIO-1. The E_a calculated from the Arrhenius plot was 1.9 kJ mol⁻¹, significantly smaller than the value obtained for NO₃⁻ reduction using the same photocatalyst. These results confirmed that NO₃⁻ reduction was the rate-determining step and that the Cu/TiO₂ photocatalyst effectively utilizes thermal energy to overcome these barriers, resulting in enhanced activity at elevated temperatures. Our findings demonstrate the possibility of coupling the nitrogen and carbon cycles using metal nanoparticle-photocatalyst hybrid materials.

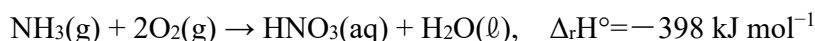
1. はじめに

アンモニアはエネルギーキャリアーとして注目されている。その想定されている反応は、



である。アンモニアは3電子酸化されてN₂となり、環境に戻る。しかし、不活性なN₂のアンモニアへの再資源化には多大なエネルギーが必要である。一方、アンモニアを8電

子酸化する反応



では、より大きな反応熱を得ることができる。

多様なバイオマス利用技術が提案されている。その多くは、様々なプロセス（熱分解、発酵等）を経て、最終的には熱エネルギーを得ることを目的としている。また、バイオマスを有用な化合物群へ変換する試みも精力的に行われている。多数のバイオマス廃棄物があり、代表例としてシュウ酸（OA）や糖、グリセリン、油脂がある。油脂以外は水に溶解した（水溶液）状態で生成し、これがバイオマス廃棄物の熱的および化学的利用を大きく困難にしている。水中に溶解したバイオマスを直接利用できる革新的な方法論が求められている。

光触媒作用を利用することにより上記の課題を解決することができる。光触媒反応の特長は、1）太陽光が利用できる、2）室温で進行する、3）光触媒の大半は化学的に安定・無害、4）正孔による酸化反応と励起電子による還元反応が同時に進行する、5）水中で作用する、などが挙げられる。この原理により、水中の廃バイオマスから電子を抽出し、これを効率的に硝酸還元充てることができる（Fig. 1）。申請者らは、銅（Cu）ナノ粒子を助触媒として担持することによりアンモニアへの 8 電子還元反応が進行することを見いだしている¹⁾。廃バイオマスは正孔により酸化され、部分酸化物を経て二酸化炭素になるが、部分酸化物には有用なものが多い。

本研究は、硝酸－アンモニア間の窒素循環とバイオマス－二酸化炭素間の炭素循環を連結させることにより、廃バイオマスの電子（エネルギー）を窒素原子に移行させることに挑戦する（Fig. 2）。基本的な考え方は、1）バイオマスを電子源と考え、硝酸（イオン）のアンモニアへの 8 電子還元を利用する、2）バイオマスと硝酸間の電子移動の駆動源には太陽光を、そのデバイスには金属ナノ粒子－光触媒ハイブリッド材料を用いる、3）アンモニアを硝酸まで 8 電子酸化することにより大きな反応エンタルピーを得る、4）生成した硝酸を再度、電子アクセプターとして利用することにより窒素循環を維持する、である。この考え方は、これまで数多く提案されているバイオマス利用技術やエネルギーキャリアー技術には見られない、全く新しい独創的なものである。光触媒ハイブリッド材料による「窒素循環」と「炭素循環」の連結により「バイオマスがもつエネルギー・電子の有効利用」、「エネルギーキャリアー創出」「バイオマス廃棄物の無害化」を達成することができる。

2. 実験方法

2.1 試薬

触媒学会参照触媒（JRC-TiO₂-n）および市販 TiO₂ を使用した。メタノールおよび塩化銅

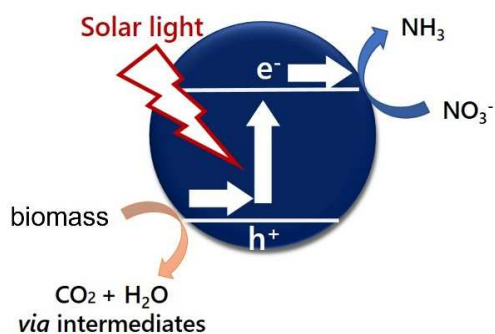


Fig. 1 Photocatalytic 8-electron reduction of nitrate and oxidation of biomass (arrows indicate electron transfer).

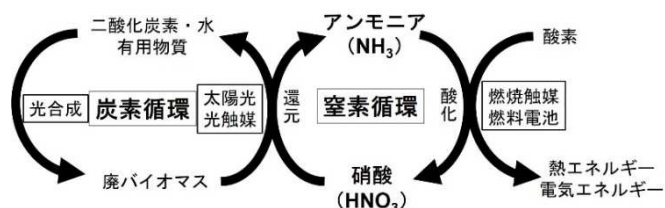


Fig. 2 Concept of this research.

(II)、水酸化カリウム (KOH)、硝酸カリウム (KNO₃)、シュウ酸 (OA) は富士フィルム和光純薬工業製試薬特級をそのまま使用した。

2.2 Cu/TiO₂ 光触媒の調製

TiO₂ への Cu 助触媒の担持は光析出法を用いた。パイレックス製試験管 (φ18×180 mm) に TiO₂ を入れ、溶媒兼正孔捕捉剤としてメタノール 10 vol% 水溶液 (8 cm³)、金属源として規定量の塩化銅(II) 水溶液、1 M KOH 水溶液 (0.1 cm³) 加え、アルゴン (Ar) バブリングを 10 分間行い、Ar 雰囲気とした。その後、400 W 高圧水銀灯 (λ > 300 nm) の光を磁気攪拌下で照射した。光照射中は金属の凝集を防ぐため適宜超音波分散を行い、担持量が 0.01~1.0 wt% までは計 1 h、2.0~3.0 wt% のものについては計 3 h 光照射した。光照射後、得られた触媒をろ過・洗浄し、真空乾燥機を用いて乾燥させた。めのう乳鉢で粉碎して、Cu/TiO₂ を得た。

2.3 光触媒硝酸還元

パイレックス製試験管内の KNO₃ (ca. 40 μmol) を含む 40 mM OA 水溶液 (5 cm³, 200 μmol) に Cu/TiO₂ (50 mg) を懸濁させ、気相をアルゴンで置換後、ゴム栓で密閉した。温度管理された水浴中で高圧水銀灯、または、キセノン (Xe) ランプの全光を照射した。液相をイオンクロマトグラフ、気相をガスクロマトグラフで分析した。

3. 結果と考察

3.1 Cu/TiO₂ による光触媒硝酸還元

0.5 wt% Cu/TiO₂ (Degussa, P25) を用いた OA を電子源とした NO₃⁻ から NH₄⁺ への光触媒的還元反応における窒素生成物および OA の挙動を詳細に追跡した。その経時変化を Fig. 3 に示す。NO₃⁻ は光照射とともに減少し、4 h 後には反応は完結し、NH₄⁺ がほぼ定量的に生成した。OA の酸化生成物としてギ酸 (HCOOH) と CO₂ が生成したが、HCOOH も分解されていくことが確認できた。反応途中において、亜硝酸イオン (NO₂⁻) や亜酸化窒素 (N₂O) が微量に生成していたが、時間経過とともにこれらも分解され、反応全体を通じて窒素バランス (NB) はほぼ 1 を維持した。以上のことから、Cu/TiO₂ (P25) を光触媒として用いることにより、OA が持つ電子を NO₃⁻ 還元へ高選択的に利用できることが示された。NB は下式で定義される。

$$\text{Nitrogen balance (NB)} = \frac{n(\text{NO}_3^-) + n(\text{NO}_2^-) + n(\text{NH}_4^+) + 2n(\text{N}_2\text{O}) + 2n(\text{N}_2)}{n_0(\text{NO}_3^-)}$$

3.2 TiO₂ の影響

助触媒を担持させる TiO₂ 自体の物性が、光触媒的硝酸還元反応における NH₄⁺ 生成活性におよぼす影響を検討するため、触媒学会参照触媒 (JRC-TIO-n) および市販 TiO₂ を使用した。計 16 種類の 0.5 wt% Cu/TiO₂ 触媒を用いて水銀灯を 1 h 照射し、NH₄⁺ 生成性能を評価した。Fig. 4 には各 TiO₂ 光触媒の比表面積 (S_{BET}/m²g⁻¹) に対する 1 h 後の NH₄⁺ 生成量をプロットした。本グラフにおいて、赤色はアナタース型、青色はルチル型、黒色はアナタースとルチルの混合相型をそれぞれ示している。一般に、不均一系触媒反応においては

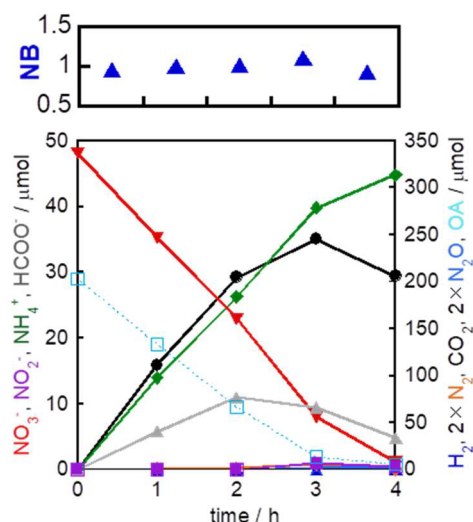


Fig. 3 Time courses of amounts of NO₃⁻ (▼), NO₂⁻ (■), NH₄⁺ (◆), HCOO⁻ (▲), CO₂ (●), H₂ (▲), N₂ (◇), N₂O (×) and OA (□) in aqueous suspensions of Cu(0.5)/P25 containing NO₃⁻ and OA under irradiation of UV light from a high pressure mercury lamp.

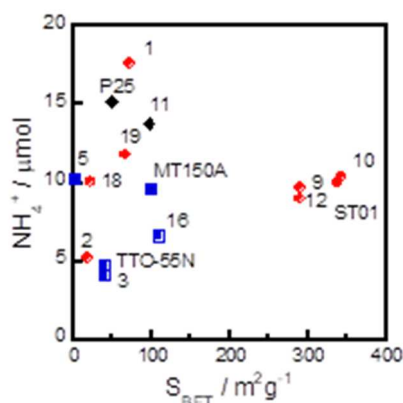


Fig. 4 Arrhenius plots of (a) NH_4^+ formation over Cu/TiO-1 and (b) H_2 production over Pt/TiO-1

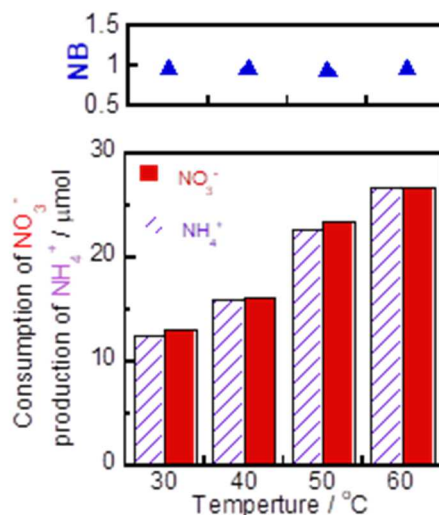


Fig. 5 Effect of reaction temperature on photocatalytic production of NH_4^+ over Cu(0.5)/TiO-1 for 1 h.

比表面積の増大にともない反応活性点が増加し、反応速度が向上すると期待される。しかし、全試料を通じた比表面積と NH_4^+ 生成量の間に明確な正の相関は認められなかった。ここで、結晶相ごとにプロットを分類して比較すると、全体的な傾向としてアナターズ相（赤色）がルチル相（青色）よりも若干高い生成量を示す傾向が認められた。以上の結果から、本実験条件下における NO_3^- 還元反応においては、比表面積や結晶相だけではその活性を決定づけることはできず、その他の要因が関与していることが示唆された。

3.3 反応温度の影響

0.5 wt% Cu/TiO-1 を用い、反応温度が硝酸還元活性におよぼす影響を検討した (Fig. 5)。光源には Xe ランプを使用した。30°C から 60°C の温度域において、 NO_3^- 消費量および NH_4^+ の生成量は温度上昇にともない一貫して増大した。特に 60°C では 30°C と比較し、活性が約 2 倍になり、顕著な熱加速効果が確認された。また、いずれの温度においても NB はほぼ 1 を維持しており、温度変化に関わらず NO_3^- から NH_4^+ への高い選択性が保たれていることが明らかとなった。NB は下式で定義される。

$$\text{Nitrogen balance (NB)} = \frac{n(\text{NO}_3^-) + n(\text{NO}_2^-) + n(\text{NH}_4^+)}{n_0(\text{NO}_3^-)}$$

全温度域において NB はほぼ 1 を示し、本反応条件下では温度にかかわらず、 NO_3^- の 8 電子還元反応が量論的に進行することが明らかになった。

Cu/TiO-1 上での反応を 0 次反応と仮定して各温度における速度定数 (k) を求め、そのアレニウスプロットを Fig. 6(a) に示す。見かけの活性化エネルギー (E_a) は 16.9 kJ mol $^{-1}$ と算出された。つまり、 NO_3^- 還元反応には活性化障壁があり、わずかな加温によりその障壁を越える確率が大きくなることを示している。律速過

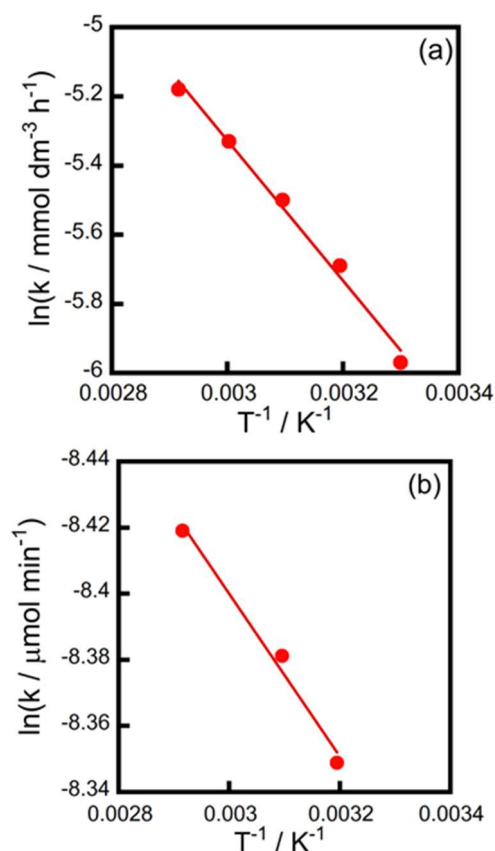


Fig. 6 Arrhenius plots of (a) NH_4^+ formation over Cu/TiO-1 and (b) H_2 production over Pt/TiO-1

程が NO_3^- 還元あるいは OA 酸化のどちらであることを明らかにするため、白金を担持した TIO-1 を用いて、OA 酸化・ H_2 生成反応 ($(\text{COOH})_2 \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{CO}_2$) を各温度で実施した。そのアレニウスプロット (Fig. 6(b)) から、この反応の E_a は 1.9 kJ mol^{-1} と算出され、 NO_3^- 還元反応と比較してかなり小さい値であることがわかった。この対比から、OA 酸化・ H_2 生成反応には活性化障壁がほぼない一方、OA 酸化・ NO_3^- 還元には有意な活性化障壁が存在することがわかる。以上より、本系の熱加速効果は還元側で発揮されており、Cu 助触媒あるいは TiO_2 上での NO_3^- の 8 電子還元プロセスが反応の律速段階であると結論付けた。

4. 結論

金属ナノ粒子と光触媒のハイブリッド材料およびバイオマスである OA を用いる NO_3^- から NH_4^+ への 8 電子還元を通じて、窒素循環と炭素循環が連結可能であることを示し、また、その反応をわずかな加熱により大きく加速できることを明らかにした。

5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝申し上げます。

6. 文献

1) H. Kominami, A. Furusho, S. Murakami, H. Inoue, Y. Kera, B. Ohtani, *Catal. Lett.*, **76**, 31, (2001).