

## 電気化学-触媒ハイブリッド効果による飲料水用硝酸性窒素浄化技術の開発

研究代表者 熊本大学大学院自然科学研究科 教授 町田正人

共同研究者 熊本大学大学院自然科学研究科 助教 池上啓太

### 1. 緒言

地下水は飲料水の源として、また家庭用水や農業用水、工業用水として広範囲で利用されている。近年、化学肥料や工業排水により、地下水中の硝酸性窒素（硝酸イオン）の濃度が増加している。硝酸性窒素によって汚染を受けた水が体内に取り込まれると、乳児の突然死やガン、アトピー、糖尿病など深刻な健康被害を引き起こすことが次第に明らかになってきた。特に農業の生産性を高めるために肥料を使えば使うほど硝酸性窒素の問題が深刻化する傾向にある。このような危機的な状況にもかかわらず、硝酸性窒素の除去技術の普及は全くといってよいほど進んでいない。既存技術では逆浸透やイオン交換が代表的な除去法であるが、コストが高く家庭レベルの装備は困難である。また、これらはあくまで除去（分離回収）技術であり、浄化に後処理が必要な点は新たな環境負荷を生む可能性がある。この点において、硝酸性窒素を無害な窒素ガスに変換する浄化プロセスが理想的であるが、実用レベルに達しているものはない。安全な飲料水確保のためには、家庭レベルで利用できる硝酸性窒素の浄化技術が強く望まれる。

われわれは、プロトン伝導性高分子固体電解質膜を利用した水の電気分解によって陰極表面で生成する水素が、硝酸性窒素に対して高い反応性を示すことを見出した[1-4]。本プロセスのファラデー効率は30%を超え、従来の触媒還元法の効率に比べて二桁も高い。陰極表面上で電気化学的に発生する水素の化学状態、金属表面のナノ構造と局所組成に関連して触媒反応が電気化学的に加速される「電気化学-触媒ハイブリッド効果」によると考えられる。この新しいプロセスを、既存の硝酸性窒素還元浄化法と比較した。従来の電気化学法や触媒還元法では有害な亜硝酸イオンやアンモニウムイオンが副生する上、反応効率が低く実用レベルには達していない。これに対して、本研究で提案する電気化学触媒ハイブリッド法では生成物が無害な窒素で、かつきわめて高い効率が達せられることから、高効率、低環境負荷、そして小型の飲料水浄化技術としての先進性、優位性を有するといえる。

### 2. 高分子固体電解質膜(SPE)リアクターによる硝酸イオンの還元浄化

化学めっきなどの方法で金属電極を形成した Nafion-117(膜厚 180  $\mu\text{m}$ , 電極 : 6  $\text{cm}^2$ )を用いて Fig.1 に示すリアクターを作製した。硝酸イオン還元反応には小型のバッチリアクターを用い、常温、100 mA の定電流条件で行った。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>の濃度はイオンクロマトグラフィーを用いて測定した。

通電開始とともに陰極上では、H<sub>2</sub> の発生が観測され、それとともに硝酸イオンの還元が

開始した(Fig.1)。生成物としては反応初期に亜硝酸イオン( $\text{NO}_2^-$ )が生成し、時間経過とともに減少に転じた。すなわち、硝酸イオン還元は亜硝酸イオンを経由する逐次反応と考えられる。同様に種々の金属を陰極として用いて硝酸イオン還元特性を評価した結果を Fig.2 に示す。Pt や Pd の活性は非常に低く、両者を複合化しても活性の向上は認められない。これに対して、Cu と Pt もしくは Cu と Pd を複合化することで飛躍的に活性が向上することが明らかになった。

亜硝酸イオンについても同様に還元反応を行い、反応速度定数 ( $k$ )、選択性を硝酸イオン還元の場合と比較して Table 1 に示す。Pd を用いた場合、Cu との複合化により硝酸イオンおよび亜硝酸イオン両方の還元に対する活性は飛躍的に増加した。一方、Pt を用いた場合は、Cu との複合化により硝酸イオン還元活性が大きく向上するが、亜硝酸イオン還元は改善されない。これが、Cu/Pt では Cu/Pd に比べて硝酸イオン還元時の亜硝酸イオン選択率が高くなる理由である。いずれの場合も、硝酸イオンから亜硝酸イオンへの還元過程に Cu が重要な役割を果たすと結論付けられる。

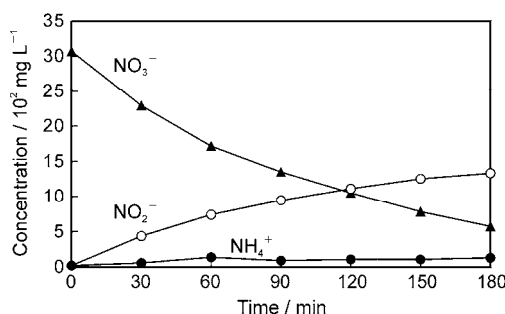
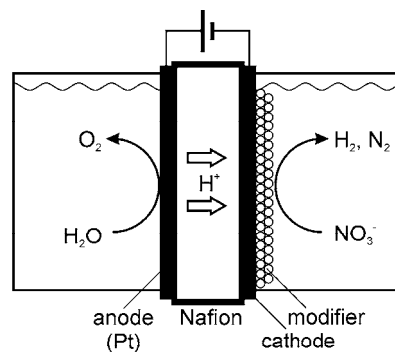


Fig.1 電極/SPE膜複合体を用いる硝酸イオン還元バッチリアクターの構造と浄化特性. 室温, Cu/Pt陰極面積  $6.0 \text{ cm}^2$ ,  $100 \text{ mA}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 初濃度:  $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , 体積  $7 \text{ mL}$ .

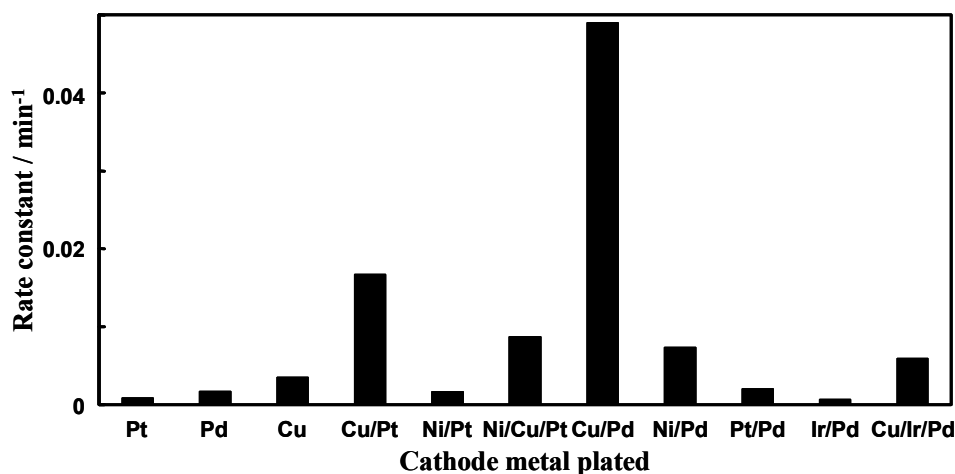


Fig.2 硝酸イオン還元性能に及ぼす陰極の影響.

Fig.3 に Cu/Pt および Cu/Pd 陰極の  $\text{NO}_3^-$  還元速度に及ぼす組成依存性を調べた。還元速度定数  $k$  は Pt あるいは Pd 単独では非常に低く, Cu めっきによって著しく向上した。この結果, Cu が 15 % (Cu/Pt) あるいは 38 % (Cu/Pd) の組成においてそれぞれ最大活性が得られた。溶液中の生成物の経時変化を調べたところ, いずれの場合も  $\text{NO}_2^-$  は反応初期に増加した後減少し,  $\text{NO}_3^-$  還元が  $\text{NO}_2^-$  を経由する逐次反応であることと対応する。

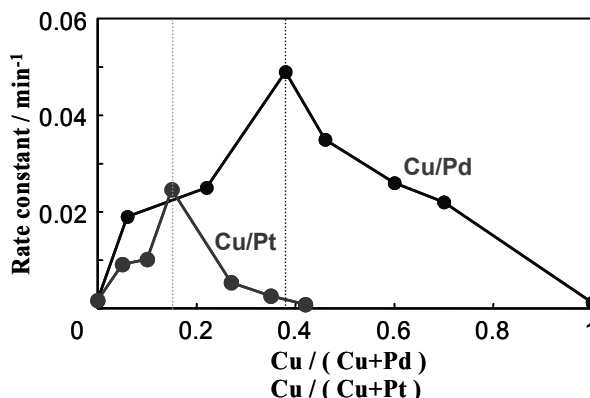


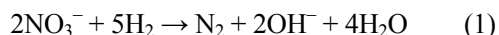
Fig.3 Cu/Pd および Cu/Pt の硝酸イオン還元活性.

Table 1 反応速度定数と生成物選択率

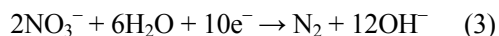
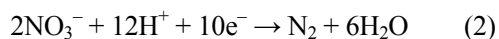
	$\text{NO}_3^-$ reduction			$\text{NO}_2^-$ reduction	
	$k$ / $\text{min}^{-1}$	selectivity to $\text{NO}_2^-$	selectivity to $\text{NH}_4^+$	$k$ / $\text{min}^{-1}$	selectivity to $\text{NH}_4^+$
Pd	$1.7 \times 10^{-3}$	12	9	$2.9 \times 10^{-3}$	46
Cu/Pd	$16.7 \times 10^{-3}$	15	16	$13.9 \times 10^{-3}$	25
Pt	$0.9 \times 10^{-3}$	0	49	$1.6 \times 10^{-3}$	11
Cu/Pt	$17.8 \times 10^{-3}$	40	11	$2.8 \times 10^{-3}$	26

3000 mg/L  $\text{NO}_3^-/\text{NO}_2^-$ , 100mA, 3h, 室温.

陰極表面上での硝酸イオン還元反応としては, 触媒反応と電気化学的反応の 2 つの可能性が考えられる。触媒反応では, 電気化学的に発生した水素と硝酸イオンが電極表面上で反応する。



一方, 硝酸イオンが電気化学的に窒素へと還元される半反応が知られている。



これらの反応で, 硝酸イオンがすべて窒素に還元されると仮定した場合, 反応により生成する水酸化物イオンを考慮すると予測される反応完了後の pH の値はそれぞれ, 12, 7, 13 となる。これに対して, 本研究における Cu/Pt, Cu/Pd 系いずれの電極を用いた場合も, 反応完了時には pH が 12 前後に上昇

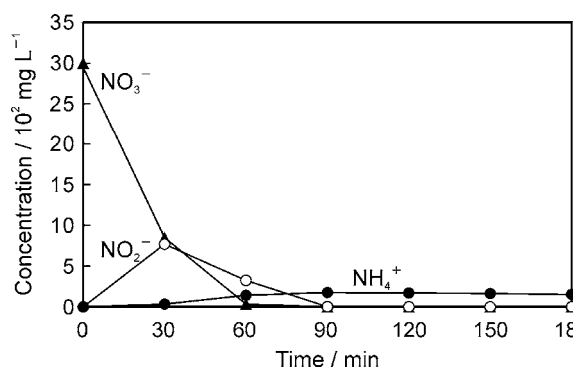


Fig.4 硝酸イオン還元性能に及ぼす  $\text{CO}_2$  の影響. 室温, Cu/Pt 陰極面積  $6.0\text{cm}^2$ , 100 mA.

した。すなわち、陰極上における硝酸イオン還元は触媒反応(1)によることが推定される。硝酸イオン還元反応を促進するためには、上昇する pH を抑制する必要がある。そこで、陰極側の溶液に pH 緩衝剤として二酸化炭素をバブリングしながら通電した。その結果、Fig.4 に示すように反応が大きく促進された。硝酸イオンの浄化速度は 4 倍向上し、その上、亜硝酸イオンの生成が著しく減少した。また、アンモニウムイオンの生成はいずれの場合も低いことが分かった。このように CO<sub>2</sub> による pH 緩衝によって、反応が著しく促進され、水素利用効率は 30%を越えるまで上昇した。

### 3. フローリアクターの試作と性能評価

小型フローリアクターを用いて、0.1 mL/min で得られたデータをもとに計算すると、0.1 L/h の流速で同じ性能を達成するには 16.7 倍の電極面積が必要になる。これまで用いたリアクターの有効反応面積は 6 cm<sup>2</sup> なので、その 16.7 倍の 100 cm<sup>2</sup> とするため、一辺 5cm の正方形の電極-Nafion 膜 4 枚を作製した。この 4 枚の膜を用いてスケールアップしたフローリアクターを試作した (Fig.5)。陰極溶液はリアクター内を U 字型に流れ、内側が陽極になる。U 字型にすることにより、硝酸イオンが効率よく電極に接することができる。硝酸イオン濃度は小型リアクターと同じ 30 mg/L で、流速は 0.1 L/h にし、電流は 0.1 と 1.67 A で測定した。スケールアップしたフローリアクターの外観を Fig.6 に示す。リアクター本体はステンレス製で両側面は内部を観察する目的でポリカーボネート板を用いた。電極アセンブリは写真中央部の線に沿って固定されている。

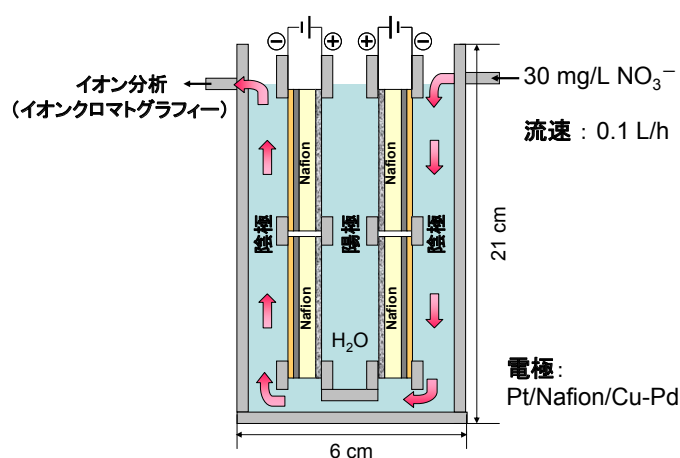


Fig.5 試作したフローリアクターの構造.

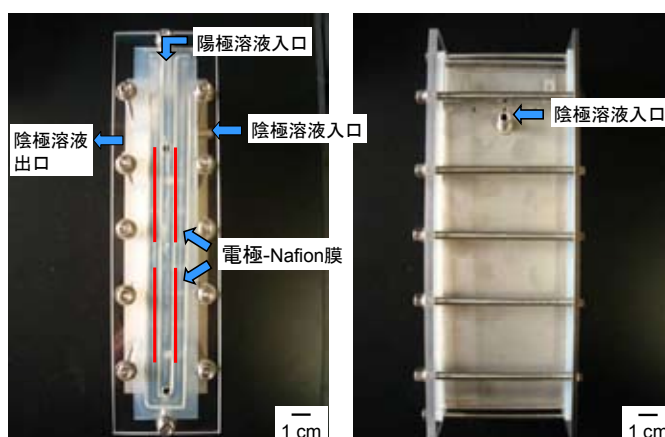


Fig.6 試作したフローリアクターの外観.

試作器を用い供給量 0.1 L/h における硝酸イオン還元反応特性を評価した (Fig.7)。前述の

小型リアクターの場合と同じ電流密度にするため、1.67 A の電流を流した場合と小型リアクターと同じ電流値にした場合と比較したところ、両者はほとんど同じ転化率を示した。この結果は、電流値 0.1 A において水素供給速度が硝酸イオンの還元には十分で、触媒面積が浄化性能を決める重要な因子になっていることを支持している。

現在、日本国内の飲料水中の硝酸イオン基準値は 10 mg/L 以下である。そこで、この浄水器を実用化するために硝酸イオン濃度を 10 mg/L とした場合の性能を評価した。硝酸イオンは 10 分の 1 程度まで低下したが、生成物として国内の基準値以下の亜硝酸イオンとアンモニウムイオンが低濃度であるが確認された。

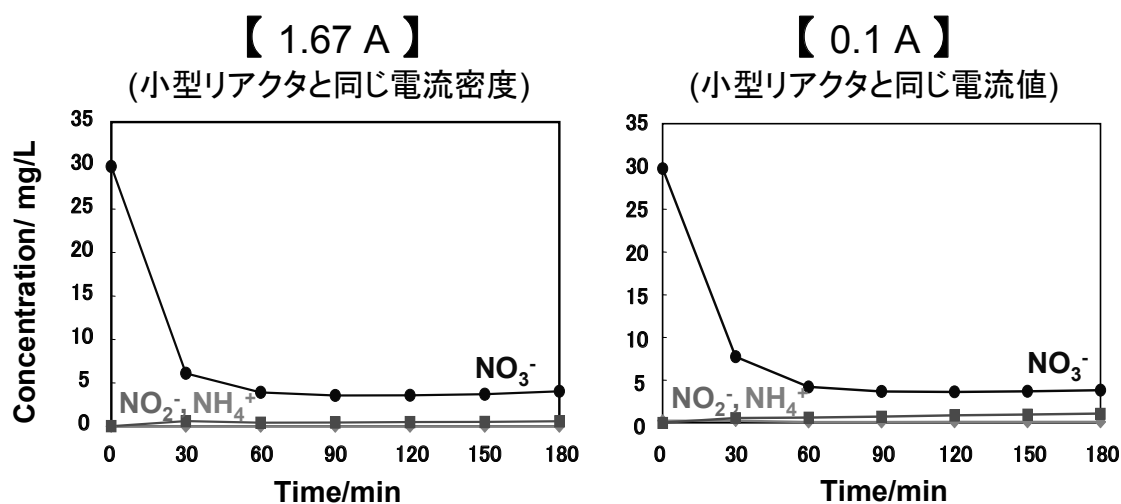


Fig.7 試作したフローリアクターによる硝酸イオンの還元. 室温, Cu/Pd 陰極面積 100 cm<sup>2</sup>, 100 mA, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>初濃度: 15 mg·L<sup>-1</sup>, 供給速度 0.1 L·h<sup>-1</sup>.

試作器を用いて供給流速 0.1 L/h におけるミネラルウォーター中の硝酸イオンの還元を試みた(Fig.8)。F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>などの共存イオンの存在下、硝酸イオンのみが除去され、実用水に対しても十分高い性能を示すことが実証された。本リアクターの特徴は、有害な硝酸性窒素のみを高選択的に除去できる点にある。飲料水中に含まれるミネラル成分全部を取り除いたのでは、安全ではあるが美味くない水になりかねない。味を損なうことなく有害な硝酸性窒素のみを除去する技術として期待される。

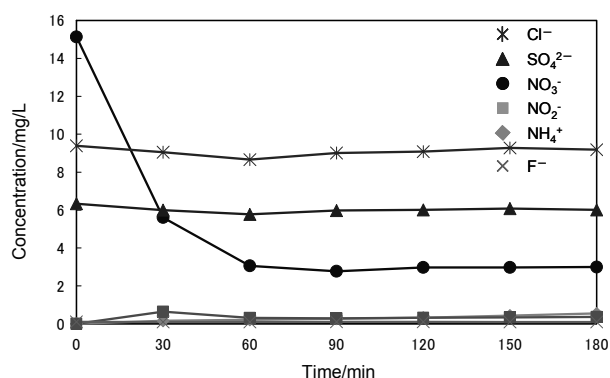


Fig.8 ミネラルウォーター中に含まれる硝酸イオンのフローリアクターによる還元. 室温, Cu/Pd 陰極面積 100 cm<sup>2</sup>, 100 mA, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>初濃度: 15 mg·L<sup>-1</sup>, 供給速度 0.1 L·h<sup>-1</sup>.

現在、日本国内の飲料水中の硝酸イオン基準値は 10 mg/L 以下である。より毒性の高い亜硝

酸イオンについては 0.05mg/L, アンモニアについては 1.5mg/L (いずれも WHO ガイドライン値) が望まれる。

さらに Table 2 に示す 4 種の組成の試験水を用いて硝酸イオン還元反応を行った。ただし、炭酸イオン(CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)の濃度は不明である。試験水 A は超純水を用いて調製した KNO<sub>3</sub> 溶液である。フローリアクターによる還元浄化反応結果を Table 3 に示す。0.1 L/h の流速で陰極室に供給した場合, 88%の NO<sub>3</sub><sup>-</sup>転化率が達成された。生成物選択性は NO<sub>2</sub><sup>-</sup>(≤ 2.3%, 0.2 mg/L) および NH<sub>4</sub><sup>+</sup>(< 1.1%, 0.1 mg/L)と低く, NH<sub>2</sub>OH は検出限界以下であった。試験水 B,C,D は 3 種の地下水を用いて調製した。地下水に実際に含まれる共存イオンが硝酸イオン還元反応に与える影響を調べた。共存イオンを含まない試験水 A の場合に比べて NO<sub>3</sub><sup>-</sup>転化率は減少し, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>および NH<sub>4</sub><sup>+</sup>選択率が増加した。特に影響が顕著な試験水 D では SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>および Mg<sup>2+</sup>を多く含むので, これら個別イオンの共存効果についても検討した。その結果, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>による阻害が最も顕著であった。次に活性炭担持 Cu-Pd 触媒(3 wt% Pd, 5wt% Cu)を用いた NO<sub>3</sub><sup>-</sup>の H<sub>2</sub>による還元反応に及ぼす共存イオン効果を同様に検討した。Table 4 に示すように共存イオンによる影響は電気化学メンブレンリアクタを用いた場合(Table 3)に比べて小さい。阻害は通電状態の陰極上での反応に特有の現象であることが分かった。

Table 2 硝酸イオン還元反応に用いた 4 種の試験水の組成

	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	PO <sub>3</sub> <sup>3-</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>
test water A	10.1	0	0	0	0	0	0	4.7	0	0
test water B	24.8	0.3	9.1	0.2	6.1	0.1	7.5	4.0	6.3	13.1
test water C	10.5	0.2	10.2	0.2	4.9	0.3	22.6	0.6	3.4	6.2
test water D	12.2	3.6	9.2	0.4	25.4	0.3	13.1	4.1	8.2	17.5

Table 3 4 種の試験水を用いた硝酸イオン還元反応結果

	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	selectivity / %	
	conversion / %	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
test water A	88	2	1
test water B	77	6	12
test water C	83	6	29
test water D	74	11	36

100 mA, 0.1 L/h, room temperature, anode:Pt, cathode:55% Cu, 45% Pd

Table 4 活性炭担持 Cu-Pd 触媒による NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>反応

coexisting ion	k / min <sup>-1</sup>	selectivity / %	
		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
none	27.4 × 10 <sup>-3</sup>	19.7	15.4
100 mg/L Cl <sup>-</sup>	19.0 × 10 <sup>-3</sup>	12.8	12.6
100 mg/L SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	25.7 × 10 <sup>-3</sup>	12.1	13.5
100 mg/L CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	27.2 × 10 <sup>-3</sup>	28.6	10.4

100 mg/L NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-200 mL, room temperature, H<sub>2</sub>:30 mL/min, 3wt% Pd-5wt% Cu/C.

#### 4. 結言

飲料水中に含まれる硝酸イオンの還元浄化を目的として、高分子固体電解質を用いる電気化学触媒リアクターの構造最適化と浄水器の試作を行った結果、以下の結論を得た。

①高分子固体電解質—アセンブリを用いた硝酸イオン還元反応は電気化学的に促進されると考えられ、陰極表面の金属の触媒作用が硝酸イオン、亜硝酸イオン還元および生成物選択性に著しい影響を与える。

②Pd 電極への Cu メッキは、Cu/Pt 系電極と同様に著しい活性向上をもたらした。NO<sub>3</sub><sup>-</sup>および NO<sub>2</sub><sup>-</sup>還元に対する活性を評価した結果、Cu が NO<sub>3</sub><sup>-</sup> → NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の過程に有効な活性種であると考えられる。Cu/Pt 系は硝酸イオン還元速度で Cu/Pd に劣るものの、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>生成がより少ないことが分かった。

③CO<sub>2</sub>によって pH 値の上昇を抑制することで、硝酸イオン還元速度を向上させ、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>の生成を抑えられると考えられる。硝酸還元に対する電流効率は最大 30%に達し、通常の触媒的硝酸イオン還元に比べて、極めて高効率であった。

④フローリアクターを作製し、硝酸イオン浄化特性を評価した。浄化反応は物質移動律速の影響を受けるため、電極面積の増大が高性能化を図る上で欠かせないことが分かった。

⑤フローリアクターをスケールアップした浄水器を試作した。固体電解質膜および電極の大面积化によって、電流を増加することなく、高い浄化率を達成することができた。

#### 謝辞

本研究は J F E 2 1 世紀財団の研究助成によって行われた。

#### 文献

- [1] M.Machida, K.Sato, I.Ishibashi, M.A.Hasnat, K.Ikeue, *Chem. Commun.*, 732 (2006).
- [2] M.A.Hasnat, I.Ishibashi, K.Sato, R.Agui, K.Ikeue, M.Machida, *Bull. Chem. Soc. Jpn*, **81**, 1675 (2008).
- [3] 町田正人, 山口剛, *電気化学*, **76**, 65 (2008).
- [4] M.A.Hasnat, R.Agui, S.Hinokuma, T.Yamaguchi, M.Machida, *Catal. Commun.* in print (2009).