

グリーンナノ企画特集 <第 5 回>

環境保全と環境修復のための ナノクラスター触媒の研究

北海道大学大学院地球環境科学研究院准教授 神谷裕一さんに聞く



1. はじめに

「この大地は先祖からの贈り物ではなく、子孫から一寸の間、借りている物なのだ」これは、故奥原敏夫教授（北海道大学大学院地球環境科学研究院 前研究室主宰、2008年2月12日逝去、享年58歳、胃がんのため）が愛好された言葉である。研究室を引き継がれた若い神谷裕一先生は「健全な地球環境を保つには、人為的に汚染された環境の浄化・修復（治療）と、有害廃棄物を発生させないグリーン化学プロセスの構築（予防）の双方からのアプローチが必要である。これらを触媒研究を通して実現し、持続可能な社会の実現に貢献したい」という研究理念も引き継がれ、若い学生諸氏に伝えている。晩秋、神谷研究室を訪ねた。窓枠を額縁にしたように僅かに雪を頂いた手稲山が望める部屋で、環境修復の例として“硝酸イオンで汚染された地下水のCu-Pd/活性炭触媒による浄化”，また環境保全の例として“Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ヘテロポリ酸固体触媒によるグリーンプロセス”の話を知った。

神谷研究室は、生活に直結する水の浄化のための固体触媒プロセスと余分な廃棄物を全く出さない完全なグリーン化学プロセスの実現を究極の研究目標としている。これ等化学の世界は全てナノ領域以下の原子・分子の世界の事象を扱うが、望む化学反応を望むように進行させる触媒の研究開発も又、新しい機能を求めてナノサイズの分子設計・構造設計が重要なナノテクの世界である。

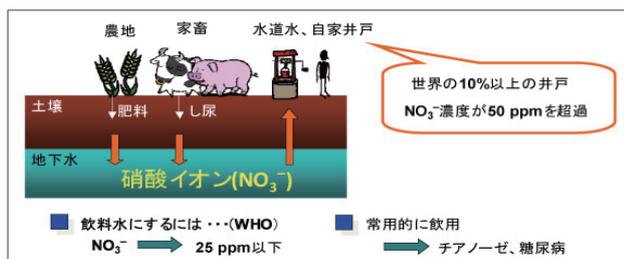


図1 硝酸イオンによる地下水汚染（提供：北海道大学神谷研究室）

2. 硝酸イオンで汚染された地下水の浄化

2.1 汚染の現状

1970年頃より硝酸イオンによる地下水の汚染問題は、世界的に深刻になっている。WHOは50ppm（より理想的には25ppm）を超えてはいけないと定めたが全世界で10%以上がこの基準を満たしていない。日本でも全国の殆どの県で汚染が進んでおり、常用的に飲用するとチアノーゼ（メトヘモグロビン血症）、糖尿病や高血圧を引き起こすことが指摘されている。2002年に環境省が地下水中の硝酸性窒素を10ppm以下とする基準を定めた。

汚染原因は ①農地への過剰施肥と ②家畜の糞尿であり、都市部よりも自然の多い北海道のような農牧地帯でむしろ深刻である。即ち、肥料として例えば硫酸アンモニウムを用いるが、これが土壌中の硝化細菌の作用で酸化されて硝酸イオンNO₃⁻になる。化学量論的には作物が成長に必要なだけの肥料を施しておれば問題ないのであるが、実状は100倍超の量を施している。余剰分99%の一部は川に流れるが殆どが土壌中に蓄積され、上述のように硝化細菌により硝化されてNO₃⁻となり、地下の浅い水脈の水を汚染している。また、家畜の糞尿は野積みになされている場合が多く、これも上記同様のメカニズムで硝酸イオン汚染源になっている（図1）。汚染源がこのように拡散・点在しているため、この汚染を食い止めるのは容易ではない。排出源で抑えきれず、取水サイトもしくは最終的に飲用する場で対処するより他ないのが現状である。

2.2 硝酸イオン汚染地下水浄化法の課題

最も考えやすい簡単な方法は、汚染物質がNO₃⁻イオンなのでイオン交換樹脂でOH⁻と取り替えればよいが、これはあくまでもトラップするだけで、NO₃⁻を無害なものに分解しているわけではない。分離膜の使用も考えられ

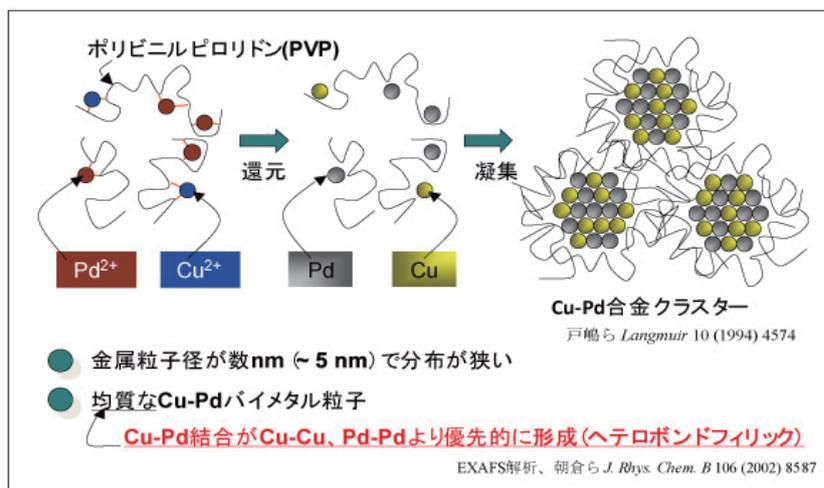
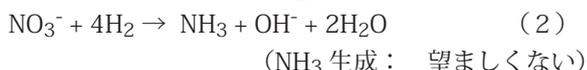
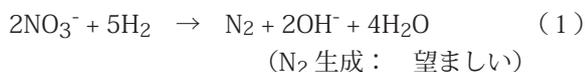


図2 Cu-Pd合金クラスター(提供:北海道大学 神谷研究室)

るが、これも単に分離するだけで高濃度のNO₃⁻イオンが発生し本質的な解決方法ではない。

そこで化学的方法で浄化することが考えられる。NO₃⁻を無害にするには、NO₃⁻をN₂とO₂にすればよいが、この反応は熱力学的に困難である。そこで、下記式(1)のように水素で還元して窒素と水と水酸イオンにすることが考えられる。だが、これには式(2)のようにアンモニア副生反応も進行する。アンモニアも熱力学的に比較的安定な物質だからである。



ここで触媒の登場である。水に溶けているアンモニアを飲料水基準である0.5ppm以下にするには、式(1)の反応が98%選択的に進む触媒を見出さねばならない。式(1)の硝酸イオン還元はPd及びCu単体触媒では進行しないが、Pd-Cu触媒では進行することが知られていた[1]。また、反応機構から考えると、CuとPdが限りなくランダムに近い状態でクラスターを形成していることが触媒として好ましい。そのような触媒材料として、北大グループはCu-Pd合金クラスター[2][3]に注目した(図2)。

また、水中では触媒の表面は水で濡れているので、還元剤の水素ガスと触媒表面との接触が悪いことも問題であった。

2.3 触媒 “PTFE/Pd-Cu/AC” の開発と汚染地下水の浄化

これ等先人の知見を参考にして、北大グループは、

① 触媒表面を適度に撥水化すれば活性点と水素とのコンタクトを良くし触媒活性を高めることができる

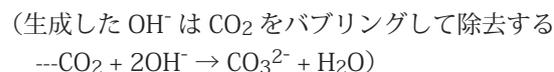
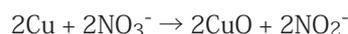
② 種々の担体の中でAC(活性炭)が金属を安定に固定化することが出来かつ式(1)の選択性を高めることができる

③ 触媒の組成が触媒特性を大きく左右し、特定組成のPd-Cu/AC触媒が高い触媒機能を発揮すること等を見出し、活性炭にPd-Cuクラスターを担持しPTFE(Polytetrafluoroethylene)で撥水性を持たせた触媒“PTFE/Pd-Cu/AC”を開発した[4][5][6]。

この触媒を用いた反応のメカニズムは以下のようである；

① 触媒表面にCuとPdのサイトがあり、CuサイトにNO₃⁻のO側が吸着し、Pdサイトには水素が吸着する、次いで

② 次のように反応が逐次進行する(H_{ad on Pd}は、Pdサイトに吸着しているHを示す、他も同じ)。



触媒を図3(a)に示すリアクターに装填し、100ppmのNO₃⁻を含む蒸留水を流し、水素と炭酸ガスを下方からバブルさせた。反応式(1)によるN₂発生選択率は95%以上であった(図3(b))。良い結果が得られたが、表1に示す不純物を含む実際の地下水では、図4のように選択率及び転化率は時間と共に急減した。地下水を100ppmのNO₃⁻蒸留水に切り替えても回復しない。

これら不純物の影響を調べ、TOC(Total Organic Carbon, 落ち葉などが酸化腐食進行中のカルボン酸や水酸基を含むフミン酸、これが触媒の表面を覆い触媒能を低下させる)とCl⁻が悪影響を及ぼしていることをつきとめた。TOCについてはオゾンO₃をバブリングし分解除去できたが、Cl⁻の悪影響はCl⁻が触媒表面のCuサイトに

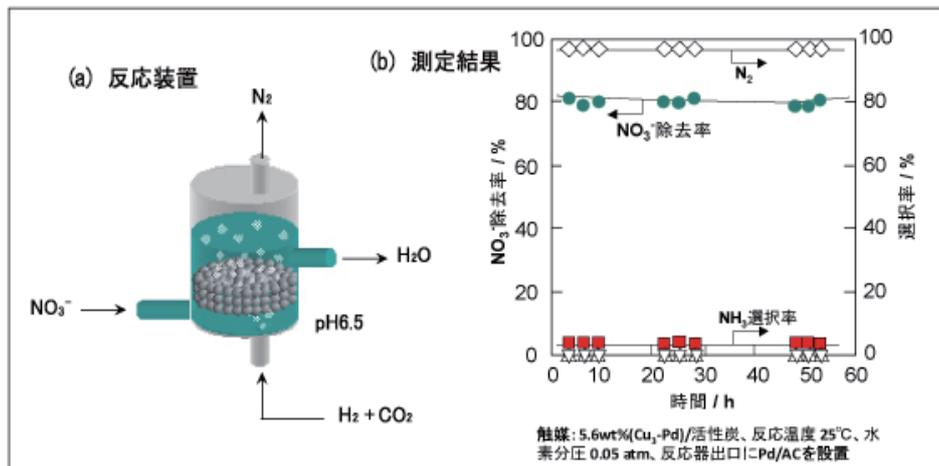


図3 Pd-Cu/AC 触媒による NO₃⁻還元分解装置と測定結果 (提供: 北海道大学 神谷研究室)

表1 地下水の組成 (北見市某所)
(提供: 北海道大学 神谷研究室)

成分	濃度 (ppm)
NO ₃ ⁻	59.2
NO ₂ ⁻	0
NH ₃	0
Cl ⁻	37.3
SO ₄ ²⁻	125
K ⁺	24.4
Na ⁺	2.0
Mg ²⁺	18.7
Al ³⁺	0.2
Si ⁴⁺	34.0
Ca ²⁺	52.0
TOC	5.6(1.8)

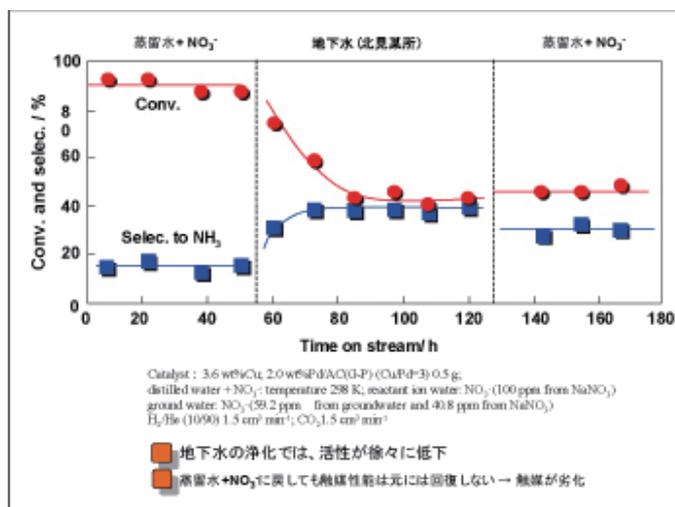


図4 Pd-Cu/AC 触媒による実地下水の浄化
(提供: 北海道大学 神谷研究室)

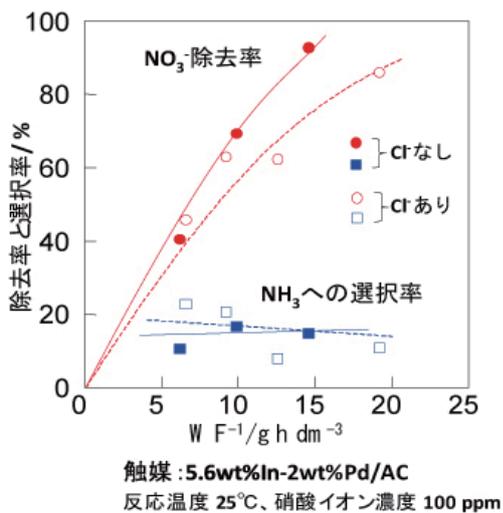


図5 塩化物イオンに強い In-Pd/AC 触媒
(提供: 北海道大学 神谷研究室)

強く吸着するため、NO₃⁻が吸着・反応できないという根本的な問題であった。Cl⁻の特性や反応のメカニズムの観点から種々検討した結果 NO₃⁻や NO₂⁻を吸着し Cl⁻を吸着しない元素として In を見出し上記問題を解決した(図5)。

2.4 実用化に向けて

この成果は、現在、霞ヶ浦環境科学センターと共同で実用規模に近いサイズでテスト中である。また、家庭井戸用としてオンサイトで使うことを考えている。

日本の生活用水の 1/4 は地下水から来ている(図6)が、殆どの浄水場では、NO₃⁻の除去は行っていない。特殊な嫌気性処理プロセスを導入している所もあるが、そこでは NO₃⁻の酸素を取り込む菌によって NO₃⁻の分解・除去を行っており、菌の管理等複雑な処理であるため広く普及するには至っていない。これに代わるものとして本研究成果が使えるのではないかと期待している。

また、硝酸イオンによる地下水汚染はヨーロッパやアメリカでより顕在化しており、この方面への展開も考

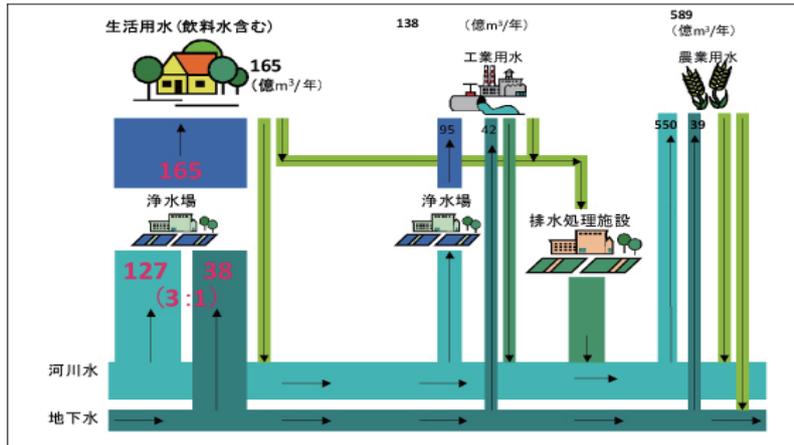


図6 日本の水の利用 (提供:北海道大学 神谷研究室)

えられる。さらに、発展途上国、新興国等へ持ち込み貢献したい夢もあるが、これらの国の現状では時期尚早である。これ等の国々が焼畑を止め化学肥料を用いる農業になった段階で必要とされるであろう。

3. グリーンプロセスを実現する “ヘテロポリ酸塩-シリカ複合体触媒” -硫酸法から固体酸触媒法へのプロセス転換-

3.1 プロセス転換の必要性和その課題

表2に示すように現在、多くの化学プロセスで硫酸(H_2SO_4)が液体酸触媒として使用されている。硫酸は有効な酸触媒である反面、反応後に中和処理(または濃縮)によって生成物から分離しなければならない。その結果、製品の約10%に相当する多量の中和塩(廃酸)が発生

し、その処理に膨大なエネルギーとコストが必要であり、地球環境に大きな負荷をあたえている。これ等の液体酸触媒を使用するプロセス(液体酸プロセス)を、固体酸触媒を使用するプロセス(固体酸プロセス)に置き換えることができれば、固液分離は比較的簡単であり、廃酸処理の問題が解決でき、コスト面でも有利となる。また、省資源の観点からも固体酸プロセスへの転換が望まれる。

しかし、液体酸が有効とされる酸触媒反応の多くは反応物または生成物として水が関与しており、このためいわゆる通常の固体酸は触媒活性点(酸点)が水により被毒されるため、水共存下では有効に機能しない[7]。即ち、固体酸の表面は極性が高く、極性分子である水によって覆われ(被毒され)、極性の低い反応物である炭化水素は触媒表面に近づくことができず触媒としての機能を果たすことができないからである。

表2 日本の硫酸を触媒とする化学プロセスの例(提供:北海道大学 神谷研究室)

反応	製造量 (kt/y)	Total Market (10 ⁸ ¥/y)
オレフィンの水和 <chem>CH2=CH-CH3 + H2O >>[1)H2SO4, 2)H2O, 3)H2] CH3-CH(OH)-CH3</chem>	249	2,845
エステル化 トランスエステル化 <chem>CH3-C(=O)-OH + ROH >>[H2SO4] CH3-C(=O)-OR</chem>	546	1,424
ニトリルの水和 <chem>CH2=CH-CN + H2O >>[1)H2SO4 + H2O, 2)NH3-aq] CH2=CH-C(=O)-NH2</chem>	55	300
アルキル化 <chem>CH3-C(=O)-OH + CH3-CH=CH2 >>[H2SO4] CH3-C(=O)-CH2-CH2-CH3</chem>	3,700	2,870
アシル化 <chem>C6H6 + CH3-C(=O)-OH >>[liq-acid] C6H5-C(=O)-CH3</chem>	2	18
脱水 脱水縮合 <chem>HO-CH2-CH2-OH >>[H2SO4] C1OCCOCC1</chem>	5	820
その他 <chem>C6H11-NH >>[1)H2SO4, 2)NH3] C6H11-NH2</chem>	581	計 ¥ 10 ¹² + α

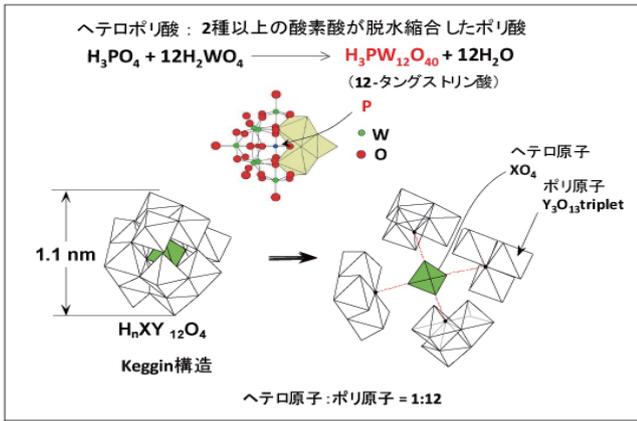


図7 ヘテロポリ酸 (提供:北海道大学 神谷研究室)

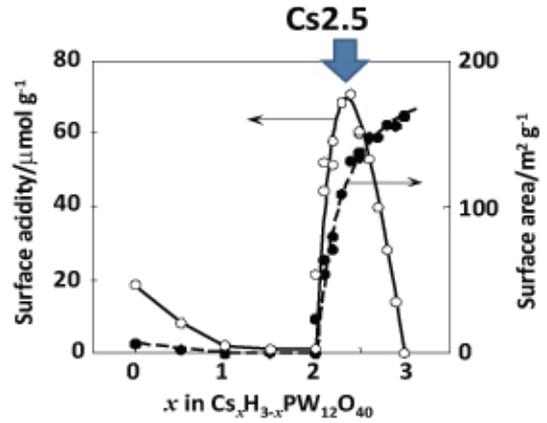
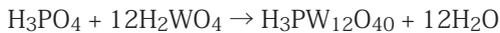


図8 ヘテロポリ酸のCs酸性塩の基本的特性 (提供:北海道大学 神谷研究室)

3.2 期待の持てる固体酸触媒：ヘテロポリ酸塩

このような中において、ヘテロポリ酸の一種である 12-タングストリン酸 ($H_3PW_{12}O_{40}$) は水に良く溶け、均一酸触媒として種々の有機液相酸触媒反応で H_2SO_4 よりもはるかに高い活性を示す [8]。それ故、これを水に不溶に出来ればとの期待があった。

ヘテロポリ酸とは、2種以上の酸素酸が脱水縮合したポリ酸である。12-タングストリン酸 ($H_3PW_{12}O_{40}$) はリン酸とタングステン酸が脱水縮合したものである (図7)。



構造は図7に示すようにやや複雑であるが、12-タングストリン酸 ($H_3PW_{12}O_{40}$) の場合、中央に P 原子がありその周りを頂点が酸素で占める八面体 12 個が取り巻いており、この八面体の中心には W が収まっている [7]。図のような構造全体で 3 個マイナスイオン ($PW_{12}O_{40}^{3-}$) になっておりその大きさは 1.1nm である。12-タングストリン酸 ($H_3PW_{12}O_{40}$) は先述のように水に良く溶けるが、

H^+ を Cs^+ で置換することにより水に難溶性の塩にすることができる [8]。

図8にCsの置換量とその沈殿生成物の比表面積と表面酸量との関係を示した。 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (以下Cs2.5と表記する) の組成において比表面積は大きくなっており、かつ表面酸量は極大値を示す [8]。Cs2.5沈殿物は一次粒子及び二次粒子の凝集構造となっており (図9)、直径が約 0.5nm 及び約 3nm の孔を有する。Cs2.5の一次粒子 (12nm) 自体は孔を持たないが、一次粒子が凝集して二次粒子が形成される際に一次粒子と一次粒子との隙間に孔直径が約 0.5nm のマイクロ (微細) 孔が形成され、またこの二次粒子が凝集して三次粒子が形成される際に二次粒子と二次粒子との隙間に孔直径約 3nm のメソ孔が形成されるためである [8]。

また、 H^+ プロトンは径が小さく表面電荷密度が大きいため極性分子である水を強く引き付けるが、 Cs^+ は径が大きく表面電荷密度が小さいので水との相互作用が小さくなっている (適度な疎水性になっている)。このため反応物である炭化水素がCs2.5の表面に接近し吸着できるので、水の中でも固体酸触媒として働くことができ

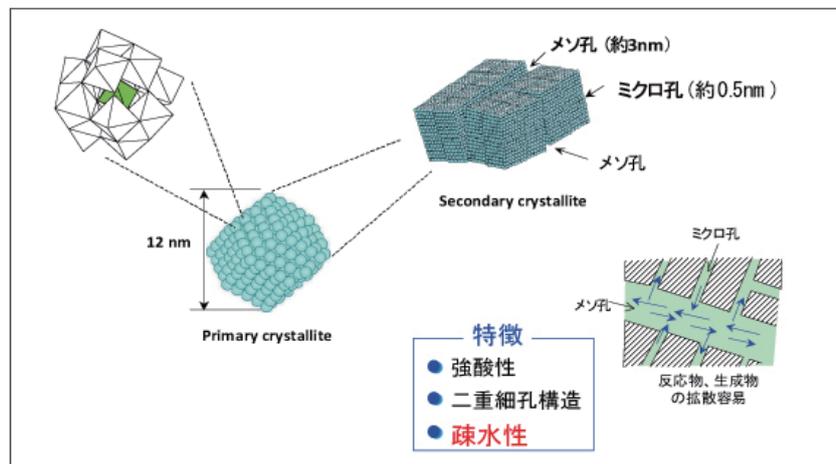


図9 $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ (Cs2.5) の細孔構造 (提供:北海道大学 神谷研究室)

表3 Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ (Cs2.5) による水中酸触媒反応の例 (提供: 北海道大学 神谷研究室)

	1		2	3
	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$\text{mmol}\cdot(\text{acid mol})^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$	$\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}$
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀	10.7	71.3	51.0	10.5
Nb ₂ O ₅	0.5	1.7	3.0	0.1
H-ZSM-5	0.0	0.0	1.7	5.7
H-Y	0.0	0.0	0.4	0.0
Amberlyst-15	32.7	6.9	95.0	14.0
Nafion-H	44.5	55.6	52.0	1.8
H ₂ SO ₄	55.3	2.7	---	---
H ₃ PW ₁₂ O ₄₀	5.6	5.6	---	---

る (奥原先生の発見) [9]. 以上のことから, セシウム塩 (Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀) のプロトンは強酸であり, その適度な表面疎水性によって水中でも水の被毒を受けないので, エステル化, 水和, 加水分解等に高い酸触媒活性を発揮する.

実際表3に示すように, H₂SO₄ や H₃PW₁₂O₄₀ のような液体酸に比べれば劣るが他の個体酸に比べ大きな反応速度を示した. また, 表に示すように, 活性点1個当たりの反応速度で見るとCs2.5はH₂SO₄の26倍もの活性(反応速度)を示し, 今後に期待できるポテンシャルの大きさを示している.

3.3 現れた新たな課題への対処

「これで環境に優しい反応ができるかという, そうは行きませんでした. 新たな大きな課題が待ちました」と神谷先生は話を続けられた. 「Cs2.5は確かに水に溶けない固体酸触媒として働くのですが, その一次粒子

約12nmの微粒子であるため, 反応後は触媒粒子の一部が沈降せず, 反応液はコロイド状態の懸濁状態となり, 濾過, デカンテーションによる触媒粒子の回収が困難と言う問題がありました. 触媒の分離に遠心分離法または濾過法が必要となり, これに長時間と多くのエネルギーを必用とし高コストとなってしまいます. 産業界からは, これでは液体酸触媒と同じだという厳しい評価が下りました. 実際, 図10に示すように, 回収が不十分なため繰り返し反応で活性が低下してしまう.

そのため, Cs2.5の水中での高い酸触媒活性を損なうことなく, 高沈降性の触媒粒子を得ることが, 固体酸プロセスへの転換を実現する上で必須要件となった. そこでCs2.5を大粒径の担体に担持させることを考えた. 北海道大学神谷グループが考えた解決策を模式図的に図10, 11に, またその結果出来上がった担体に担持された触媒の走査電子顕微鏡像を図12に示す.

出来上がった触媒は約50~100nmのシリカ担体にCs2.5をAPS(3-アミノプロピルトリエトキシシラン)

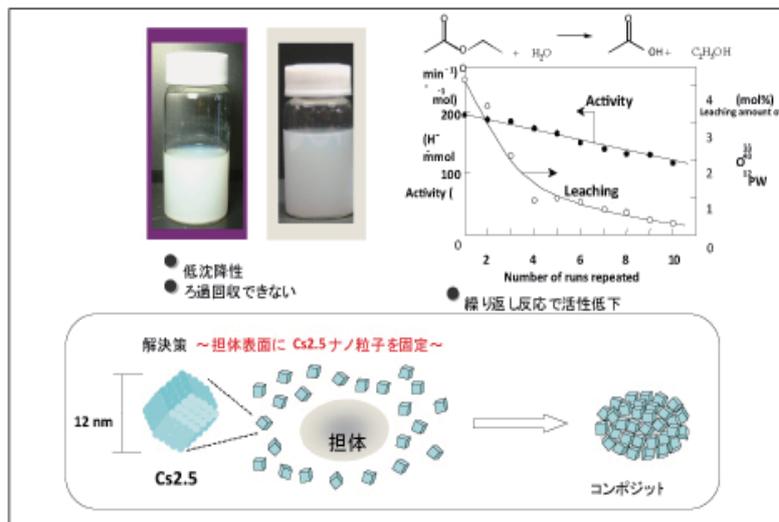


図10 Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ (Cs2.5) の問題点と対策アイデア (提供: 北海道大学 神谷研究室)

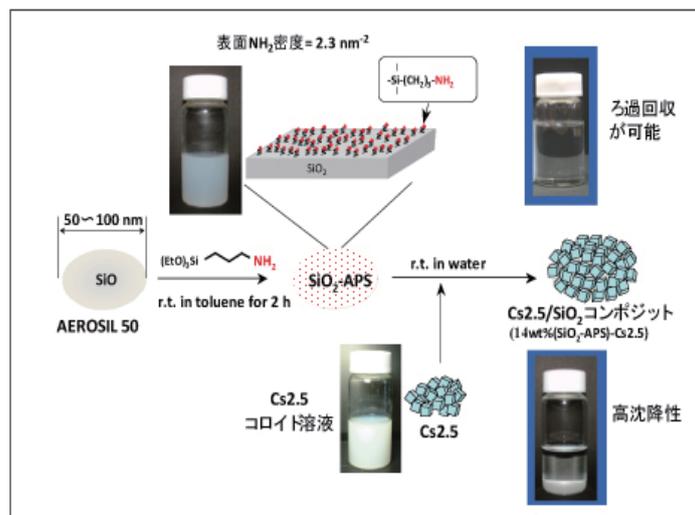


図 11 Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ (Cs_{2.5}) - SiO₂ コンポジットの合成 (提供: 北海道大学 神谷研究室)

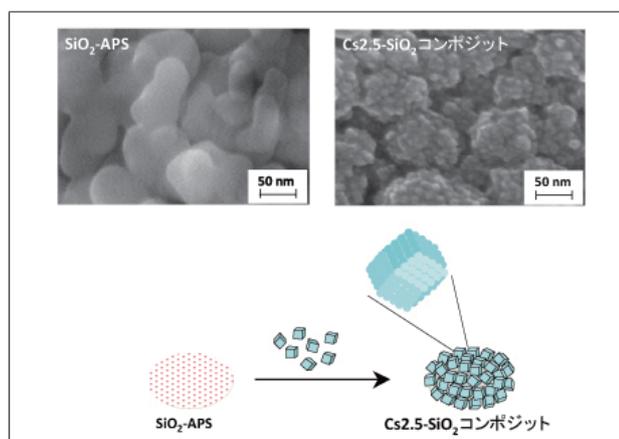


図 12 Cs_{2.5} - SiO₂ コンポジットの構造 (走査電顕像)
(提供: 北海道大学 神谷研究室)

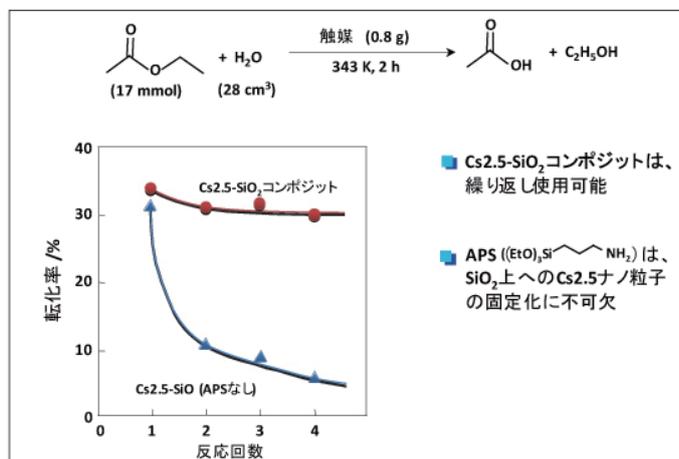


図 13 Cs_{2.5} - SiO₂ コンポジットの水中触媒特性と再使用性
(提供: 北海道大学 神谷研究室)

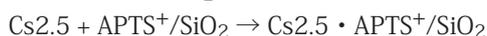
を決着剤としてまぶしたものであり, “Cs_{2.5}・APTS⁺/SiO₂” と表記する. その製法は以下のようなものである [10].

① Cs_{2.5} 調製



② 表面をアミノ化したシリカ (APTS⁺/SiO₂) 粒子の調製
SiO₂ (アエロジル 50) + H₂N(CH₂)₃Si(OC₂H₅)₃ (3-アミノプロピルトリエトキシシラン) → APTS⁺/SiO₂

③ ヘテロポリ酸セシウム塩とアミノ化したシリカ組成物 (Cs_{2.5}・APTS⁺/SiO₂) の調整



なお, APTS⁺/SiO₂ 表面に存在するアミノ基の密度は 1.5 分子/nm², Cs_{2.5} の組成と結晶格子定数から計算される表面 H⁺ 密度は 1.5 分子/nm² である.

これにより, 図 13 に示すように触媒の沈降性ならびに濾過回収性が著しく向上し, 実用化のレベルに達した.

3.4 実用技術への仕上げ

北海道大学神谷グループはこれで満足せず, これをさらに改良した. 図 11 に示す製法のもは, 沈降するのに 2 時間かかる. これをさらに早めるべくフェライトナノ粒子 (20 ~ 30nm) を内包した SiO₂ 担体を作製し, その表面に前述と同様の方法で Cs_{2.5} を担持させた (図 14). 反応終了後磁石による捕集で, 1 分で触媒の分離が可能になった. 「ここまで頑張れば, 誰かが使ってくれるだろう」と神谷先生は自信を持ち, 目下売り出し中である.

以上の成果は “無害な溶媒である水” の中でうまく触媒として働く固体酸が開発できたことを示しており, 廃棄物ゼロのグリーン化学プロセス実現への大きな前進である. これ等一連の「固体ヘテロポリ酸触媒によるグリーンプロセスの開発」で故奥原敏夫教授は 2007 年に第 6 回グリーン・サステナブルケミストリー賞を, また 2008 年には「新機能ヘテロポリ酸塩の合成と触媒特性に関する研究」で触媒学会賞を受賞している.

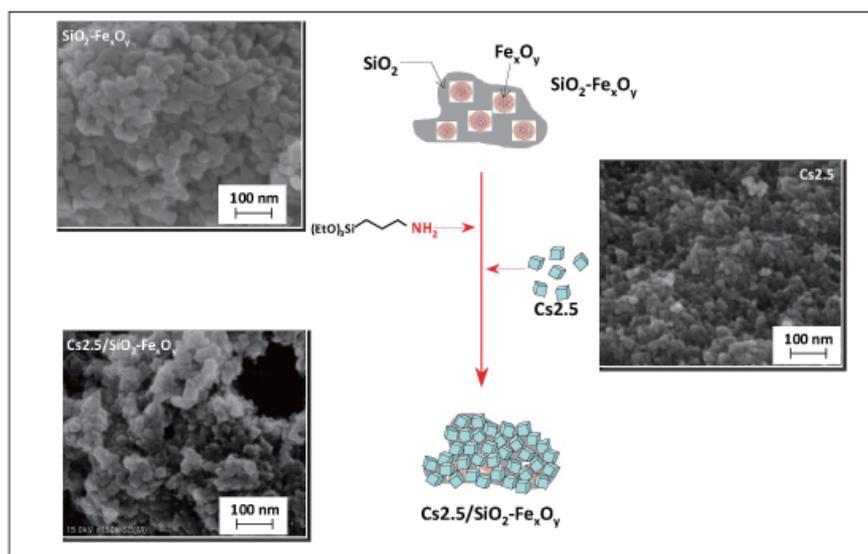


図 14 Cs_{2.5}—磁性ナノ粒子コンポジットの合成 (提供: 北海道大学 神谷研究室)

4. おわりに --- 健全な地球を子孫へ

地球環境修復のための触媒ならびに完全グリーンな化学プロセスのための触媒開発を目指して神谷研究室では、以上 2 例の触媒のほかに以下のようなナノ構造を駆使した固体触媒の開発を行っている。

- ① 二段プロセスによる地下水の飲料水化システム (Pd-Cu/AC, Pd/βゼオライト触媒)
- ② グリーンプロセスによるクリーンガソリンの合成 (モノレーヤ型ヘテロポリ酸触媒 H₄SiW₁₂O₄₀)
- ③ 分子形状選択触媒 (反応物を選択しかつ望みの生成物を選択的に合成, Pt-Cs_{2.1}H_{0.9}PW₁₂O₄₀ 触媒) 等々。

これ等一連の触媒研究の成果がより一層産業界の関心を引き、産学連携の共同研究に進展し実用化に向けた技術開発にフェーズを進め、近い将来日本はもとより世界(地球)の環境保全、環境修復、そして健全な地球の実現に貢献することを祈念しつつ、クラーク博士の像に見送られて晩秋の北海道大学を後にした。

参考文献

- [1]K. D. Vorlop, T. Tacke: 「First steps toward noble-metal catalyzed removal of nitrate and nitrite from drinking-water」, Chem. Ing. Tech. 61, pp.836-837 (1989).
- [2]N. Toshima and Y. Wang: 「Preparation and Catalysis of Novel Colloidal Dispersions of Copper/Noble Metal Bimetallic Clusters」, Langmuir, 10<10>, pp.4574-4580 (1994).
- [3]C-R. Bian, S. Suzuki, K. Asakura, L. Ping and N.

Toshima: 「Extended X-Ray Absorption Fine Structure Studies on the Structure of the Poly(vinylpyrrolidone)-Stabilized Cu/Pd Nanoclusters Colloidally Dispersed in Solution」, J. Phys. Chem. B, 106<34>, pp.8587-8598 (2002).

[4] 三上一行, 神谷裕一, 奥原敏夫: 「撥水性を有する貴金属含有触媒」, 特開 2007 - 21438.

[5]Y. Sakamoto, K. Nakata, Y. Kamiya and T. Okuhara: 「Cu-Pd Bimetallic Cluster/Ac as a Novel Catalyst for the Reduction of Nitrate to Nitrite」, Chem. Lett. 33<7>, pp.908-909 (2004).

[6]Y. Sakamoto, Y. Kamiya and T. Okuhara: 「Selective Hydrogenation of Nitrate to Nitrite in Water over Cu-Pd Bimetallic Clusters Supported on Active Carbon」, J. Mol. Catal. A Chem, 250, <1-2>, pp.80-86 (2006).

[7]T. Okuhara: 「Water-Tolerant Solid Acid Catalysts」, Chem. Rev., 102, <10>, pp.3641-3665 (2002).

[8]T. Okuhara, H. Watanabe, T. Nishimura, K. Inumaru and M. Misono: 「Microstructure of Cesium Hydrogen Salts of 12-Tungstophosphoric Acid Relevant to Novel Acid Catalysis」 Chem. of Mater., 12<8>, pp.2230-2238 (2000).

[9]M. Kimura, T. Nakato and T. Okuhara: 「Water-Tolerant Solid Acid Catalysis of Cs_{2.5}H_{0.5}PW₁₂O₄₀ for Hydrolysis of Esters in the Presence of Excess Water」, Appl. Catal. A. Gen., 165, <1/2>, pp.227-240 (1997).

[10] 神谷裕一, 奥原敏夫: 「ヘテロポリ酸塩と無機酸化物とから成る組成物及びその製造法」, 特開 2006-88061.

(真辺俊勝)