

研究成果報告書

(国立情報学研究所の民間助成研究成果概要データベース・登録原稿)

研究テーマ (和文) AB		小規模施設に適したアンモニア態窒素含有廃水の高度処理のための高性能触媒の開発			
研究テーマ (欧文) AZ		Development of high performance catalysts for advanced treatment of wastewater containing ammonia nitrogen suitable for a small-scale facility			
研究氏 代表 者	カタカナ CC	姓) カミヤ	名) ユウイチ	研究期間 B	2016 ~ 2017 年
	漢字 CB	神谷	裕一	報告年度 YR	2017 年
	ローマ字 CZ	Kamiya	Yuichi	研究機関名	北海道大学
研究代表者 CD 所属機関・職名		北海道大学大学院地球環境科学研究院・教授			
概要 EA (600 字~800 字程度にまとめてください。)					
<p>水中アンモニア態窒素の <math>O_3</math> 酸化に <math>Co_3O_4</math> 触媒を反復使用すると触媒活性が向上する理由を解明するために、活性向上前後での触媒物性の変化を詳細に調べた。活性向上前後で結晶相、表面積にほとんど変化はなく、また粒子形態、表面 Co 酸化状態も活性向上前後において有意な差は見られなかった。しかし、活性向上後に触媒に窒素種が蓄積されていることが分かった。赤外分光法を使って触媒に蓄積された窒素種の状態を調べたところ、触媒表面へのアンモニウム塩の単純な蓄積ではなかった。活性向上後には表面水酸基量が減少し、NH 伸縮振動の吸収バンドが新たに見られたこと、また、高温で焼成した <math>Co_3O_4</math> 触媒は反復使用しても活性が向上しなかったこと、反応溶液中の <math>NH_4^+</math> の存在が活性向上の決定的な条件因子であったことなどから、反応条件下で <math>Co_3O_4</math> 触媒の表面水酸基と <math>NH_4^+</math> が反応して <math>Co-NH_x</math> 種(もしくは <math>Co-O-NH_x</math> 種)が生成し、この化学種が水中アンモニア態窒素の <math>O_3</math> 酸化に高い活性を示すために、反復使用によって触媒活性が向上したと推測した。</p> <p><math>Co_3O_4</math> 触媒上に <math>Co-NH_x</math> 種を効率的に生成させるために、<math>Co_3O_4</math> を気相 <math>NH_3</math> と反応させることを検討した。気相 <math>NH_3</math> は <math>500^\circ C</math> 程度の反応温度で <math>Co_3O_4</math> と反応し、触媒表面に N 種が導入できることが分かった。しかし、この方法で処理した <math>Co_3O_4</math> 触媒は、水中アンモニア態窒素の <math>O_3</math> 酸化に低活性しか示さなかった。気相 <math>NH_3</math> との反応で生成する化学種が水中 <math>NH_4^+</math> との反応で生成する化学種とは異なる、もしくは気相 <math>NH_3</math> と反応させる際に <math>Co_3O_4</math> 表面の一部が <math>NH_3</math> によって還元されたため低活性しか示さなかったと考えている。一方、水溶液中で <math>Co_3O_4</math> を高濃度 <math>NH_4Cl</math> と接触させると、活性向上が顕著に起こることが分かった。より高活性な <math>Co_3O_4</math> 触媒の開発に繋がることが期待される。</p>					
キーワード FA	アンモニア態窒素	オゾン酸化分解	酸化コバルト触媒	表面窒素種	

(以下は記入しないでください。)

助成財団コード TA					研究課題番号 AA								
研究機関番号 AC					シート番号								

発表文献（この研究を発表した雑誌・図書について記入してください。）									
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	～	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	～	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
雑誌	論文標題 <sup>GB</sup>								
	著者名 <sup>GA</sup>		雑誌名 <sup>GC</sup>						
	ページ <sup>GF</sup>	～	発行年 <sup>GE</sup>					巻号 <sup>GD</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	
図書	著者名 <sup>HA</sup>								
	書名 <sup>HC</sup>								
	出版者 <sup>HB</sup>		発行年 <sup>HD</sup>					総ページ <sup>HE</sup>	

欧文概要<sup>EZ</sup>

To clarify the reasons for improvement in the catalytic activity of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  by repeated use of the catalyst for catalytic ozonation of  $\text{NH}_4^+$  in water, detailed analysis on physical and chemical properties of the catalyst before and after the improvement were conducted. Basically, there was no change in the crystalline phase and surface area of the catalyst during the repeated uses and was no significant difference in particle morphology and oxidation state of Co on the surface to explain the improvement. It was found that nitrogen species were accumulated on the catalyst during the repeated use. IR study for the catalysts before and after the improvement demonstrated that the nitrogen species was not a simple ammonium salt like  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , which was the reactant. Amount of surface hydroxyl group was decreased after the improvement and instead NH stretching bands were observed. In addition,  $\text{NH}_4^+$  in water was crucial factor for the improvement and the catalytic activity was not improved for  $\text{Co}_3\text{O}_4$  calcined at high temperature. Based on these results, it was concluded that  $\text{Co-NH}_x$  (or  $\text{Co-O-NH}_x$ ) was formed by the reaction of the hydroxyl group on the surface of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  with  $\text{NH}_4^+$ , resulting in the improvement in the catalytic activity by the repeated use for the reaction.

To generate  $\text{Co-NH}_x$  (or  $\text{Co-O-NH}_x$ ) efficiently, we investigated the treatment of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in gas phase  $\text{NH}_3$  under heat conditions. It was found that gas phase  $\text{NH}_3$  reacted with  $\text{Co}_3\text{O}_4$  at around 773 K and nitrogen species were introduced on the surface of  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . However, the obtained  $\text{Co}_3\text{O}_4$  showed only low catalytic activity for the catalytic ozonation of  $\text{NH}_4^+$  in water. The low activity of the catalyst may be due to formation of the nitrogen species different to  $\text{Co-NH}_x$  (or  $\text{Co-O-NH}_x$ ), which was formed by the reaction with  $\text{NH}_4^+$  in water, or reduction of the  $\text{Co}_3\text{O}_4$  surface with gas phase  $\text{NH}_3$  during the treatment. Another attempt was the treatment of  $\text{Co}_3\text{O}_4$  in the aqueous solution with high  $\text{NH}_4\text{Cl}$  concentration. It was found that this method was effective for the improvement in the catalytic activity. This novel method is expected to lead to development of more active  $\text{Co}_3\text{O}_4$  catalyst.