

課題番号 : 2021A-E07  
利用課題名 (日本語) : 表面 X 線散乱による二元系硝酸還元電極触媒におけるスズの状態解明  
Program Title (English) : Analysis of Tin in Alloy Electrocatalysts for Nitrate Reduction by Surface X-ray Scattering  
利用者名 (日本語) : 八木一三<sup>1)</sup>, 岡 紗雪<sup>1)</sup>, 鄭 錦航<sup>1)</sup>, 保田 諭<sup>2)</sup>, 田村和久<sup>2)</sup>  
Username (English) : I. Yagi<sup>1)</sup>, S. Oka<sup>1)</sup>, J. Zheng<sup>1)</sup>, S. Yasuda<sup>2)</sup> and T. Tamura<sup>2)</sup>  
所属名 (日本語) : 1) 北海道大学大学院環境科学院, 2) 日本原子力研究機構  
Affiliation (English) : 1) Grad. School Env. Sci., Hokkaido Univ., 2) JAEA

キーワード :

### 1. 概要 (Summary)

近年、農業や家畜排泄物などの影響で地下水中の硝酸性窒素汚染が問題となっている。硝酸性窒素を一定量以上含む水を摂取すると様々な健康被害を引き起こすことが知られており、環境省による地下水の継続監視調査が行われているが、環境基準超過井戸本数および超過率ともに硝酸性窒素が全項目中最多となっており、地下水中の硝酸イオン除去法の開発・発展が求められている。一方で、硝酸イオンを窒素分子まで還元する過程で生じる亜酸化窒素( $N_2O$ )は、 $CO_2$ の265倍もの地球温暖化係数を有するにも関わらず、大気寿命が121年と比較的短く、大気濃度が300ppb程度であることから、あまり重視されていなかった。しかしながら、最近の研究では、大気中の $N_2O$ 濃度が19世紀半ばから急激に上昇し、18世紀半ばに比べて22%上昇していること、その原因が農業における窒素肥料や畜産による堆肥製造にくわえて、化学工業や排水、化石燃料の燃焼など、人間の様々な活動に帰されること、が報告されている[Nature 586, 248 (2020)]。したがって、地下水や工業排水、下水中の硝酸を窒素まで還元できる人工電極触媒の開発が望まれる。現在、当研究室ではスズを修飾した白金やパラジウムなどの遷移金属電極において硝酸から窒素までの多段階還元を見出しているが、依然として中間生成物である $N_2O$ の放出も観測しており、硝酸イオンから窒素までの多段階反応を制御し、 $N_2$ への変換効率を100%まで高めるため、原子レベルでの電極触媒構造最適化が必要と考えられる。

### 2. 実験(目的,方法) (Experimental)

今回は試料としてPt(111)ディスクを用意した。水素炎によるアニールクエンチ処理後、 $SnCl_2$ 水溶液の濃度と浸漬時間を変えて、Sn被覆率を制御した。Pd(111)ディスクについては、今回の実験のために試料保持のための加工が間に合わず、断念した。アニールクエンチ処理後の清浄なPt(111)電極における硫酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラム(CV)を測

定した後、スズ修飾を行い、スズ修飾後のSn/Pt(111)電極のCVを測定することで、Sn被覆率を確定した。今回は、Sn被覆率50%および100%程度の試料を調製したが、CVで確定した被覆率はそれぞれ56%と40%程度となった。今回、冷蔵すべき $SnCl_2$ 溶液が室温で何度も保持・使用するうちに活性を失ったものと考えられる。このようにして調製したSn/Pt(111)電極を分光電気化学セルに配置し、0.1 M  $HClO_4$ 水溶液を注入後、BL22XUの $\kappa$ -回折計に固定し、結晶トランケーションロッド(CTR)の計測を(00)ロッドにて測定した。電位を変えながら、数点測定後、水素発生領域まで電位印加し、負電位印加処理を施した。その後、再び電位依存性を測定した後、硝酸ナトリウムを含む0.1 M  $HClO_4$ 水溶液に交換し、硝酸還元が起こる領域でのCTR電位依存性測定を実施した。

### 3. 結果と考察 (Results and Discussion)

電位印加状態での測定の結果、比較的安定なCTR曲線が得られたが、Sn被覆率はCVで得られた56%、40%に対して、CTRフィットで得られた67%、20%との結果であった。その後、Snが2層で修飾されたモデルを考えると、67%、37%の被覆率が得られ、概ね正確にSn吸着構造が得られるものと考えられる。ただし、予想されたSn吸着構造の電位変化は観測されず、負電位印加処理によるSn酸化数の影響なども観測されなかった。今回の電極では硝酸還元電流がほとんど観測されず、事前のセル準備段階で、触媒活性がかなり失われた可能性がある。次回以降は、より活性の高いPd(111)やPd(100)などについてもSn被覆率を評価したい。

### 4. その他・特記事項 (Others) なし