

課題番号 :2021B-E08  
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 2  
Program Title (English) :Analysis of Tin in Alloy Electrocatalysts for Nitrate Reduction by Surface X-ray Scattering 2  
利用者名(日本語) :八木一三<sup>1)</sup>, 岡 紗雪<sup>1)</sup>, 柴田香菜子<sup>1)</sup>, 齋藤史恵<sup>1)</sup>, 田村和久<sup>2)</sup>  
Username (English) :I. Yagi<sup>1)</sup>, S. Oka<sup>1)</sup>, K. Shibata<sup>1)</sup>, F. Saito<sup>1)</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 : 硝酸還元反応、亜酸化窒素還元、電極触媒、表面 X 線散乱

### 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加えて、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)およびPd(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。アニール/クエンチ処理後の清浄なPt(111)およびPd(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)をそれぞれ測定した後、

スズ修飾を行い、Sn/Pt(111)またはSn/Pd(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80%程度の試料をそれぞれ調製し、CVで確定した被覆率も一致した。このようにして調製したSn/Pt(111)またはSn/Pd(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)

Sn/Pt(111)電極におけるCTR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で得られた単層82%に対して、CTRフィットで得られた被覆率は60%となった。その後、Snが $Sn(OH)_2$ で修飾されたモデルを考えると、21.6%の被覆率となった。また、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。さらに硝酸アニオン存在下でも表面近傍の(004)での電位依存性もまったく変化が観測されなかった。一方、Sn/Pd(111)では、バルクの回折は観測されるものの、表面の回折が観測されず、現時点では理由が不明である。おそらく、Pd(111)表面を確認するため、CV測定時に酸化皮膜形成領域まで電位を印加した後、アニール/クエンチ処理をせずにSn被覆をしたためと考えているが、ビームタイムの関係上、確認はできなかった。次回はPd(100)電極も含めて、その点に気を付けながら実験を実施したい。

### 4. その他・特記事項 (Others)

なし