

課題番号 : 2022A-E05
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 3
Program Title (English) : Analysis of Tin in Alloy Electrocatalysts for Nitrate Reduction by Surface X-ray Scattering 3
利用者名 (日本語) : 八木一三¹⁾, 岡 紗雪¹⁾, 柴田香菜子¹⁾, 齋藤史恵¹⁾, 保田 諭²⁾, 田村和久²⁾
Username (English) : I. Yagi¹⁾, S. Oka¹⁾, S. Shibata¹⁾, F. Saito¹⁾, S. Yasuda²⁾, and T. Tamura²⁾
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

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、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。また、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 300 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 程度であり、あまり重視されていなかったが、最近の研究では大気中の N_2O 濃度が 19 世紀以降 22% 上昇し、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)]。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 Pd(111)ディスクと Pd(100)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 Pd(111)および Pd(100)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)をそれぞれ測定して清浄化したが、前回は酸化皮膜形成まで電位掃引して表面回折が失われたため、酸化皮膜形成前に折り返して評価した。再アニール後、スズ修飾を行い、Sn/Pd(111)または Sn/Pd(100)電極の CV を酸化皮膜形成電位より負側で測定することで、Sn 被覆率を確定した。今回は、Sn 被覆率 80% 程度の試料を調製した。このようにして調製した Sn/Pd(111)または Sn/Pd(100)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 κ -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。

3. 結果と考察 (Results and Discussion)

Sn/Pd(100)電極では、以前アニール中に電極が保持されずに、表面歪みのためか、回折線が確認できなかった。Sn/Pd(111)電極については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が変化は観測されなかった。その後、電極を取りだし、Sn を脱離させるために酸化皮膜形成電位まで電位掃引を 5 回おこない、アニールした Pd(111)で再び(00)ロッド CTR 測定をおこなったところ、表面回折が失われた。Pd 単結晶では、Au や Pt と異なり、酸化皮膜形成後の表面回復には長時間アニールが必要であると予測される。次回は酸化皮膜形成過程についてもその場追跡を行うこととしたい。

4. その他・特記事項 (Others) なし