

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2011～2013

課題番号：23550175

研究課題名(和文) 高効率硝酸イオン還元電極の精密設計と実用化

研究課題名(英文) Design and preparation of effective electrodes for nitrate reduction

研究代表者

中田 耕 (Nakata, Kou)

北海道大学・地球環境科学研究科(研究院)・助教

研究者番号：90250414

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円、(間接経費) 1,260,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、Pd, Pt, Rhについて硝酸イオンの吸着状態と硝酸イオン還元活性との関係、スズを修飾した貴金属電極の還元活性向上の理由について考察した。赤外分光法による測定結果から、貴金属電極による硝酸イオン還元の活性種は、単座型に吸着した硝酸イオンであると考えられる。単座型硝酸イオンでは硝酸イオンの酸素に対してプロトン付加が起こりやすいため、N-Oの結合解離を誘起することによって還元が起こるものと考えられる。スズ修飾電極では、活性の増大はスズが硝酸イオンの酸素と相互作用することによってN-Oの結合解離が促進されることに起因するものと考えられる。

研究成果の概要(英文)：In this study, the relationship between the adsorption states of nitrate on Pd, Pt, and Rh electrodes and the reactivity was reported. The reason for the increase of reactivity of nitrate reduction by Sn modification was also discussed. The results from IR measurements showed that unidentate nitrate was the reactive species. The unidentate nitrate can be easily protonated, which facilitates the cleavage of N-O bonds, and the reduction is carried out. For the electrode modified by Sn, the increase of reactivity of nitrate reduction is given by the interaction between O in the adsorbed nitrate and Sn, which facilitates the cleavage of N-O bonds and the reduction of nitrate.

研究分野：化学

科研費の分科・細目：複合化学・環境関連化学

キーワード：硝酸 還元 電気化学 赤外分光法 合金電極 パラジウム 白金 ロジウム

### 1. 研究開始当初の背景

近年、地下水、土壌の硝酸イオン ( $\text{NO}_3^-$ ) による汚染が深刻化している。地下水、土壌の硝酸イオンによる汚染は、農業生産向上のための肥料の過剰投与、多量の家畜の排泄物により、自然界における窒素循環のバランスを崩したことに起因している。硝酸イオンはそれ自体の毒性は小さいが、生体中で容易に亜硝酸イオン ( $\text{NO}_2^-$ ) に還元され、

- (1) ヘモグロビンとの結合 (ヘモグロビン中の鉄の酸化) による呼吸障害
- (2) アミンとの反応で生成したニトロソアミンによる癌
- (3) 糖尿病

等の疾病、症状を引き起こすことが知られている。この硝酸イオンによる地下水の汚染は、現時点では認知度も低く、深刻に受け止められていないが、日常生活に不可欠であり我々が毎日多量に摂取しなければならない飲料水に関係した汚染であるために、近い将来PCB、ダイオキシン等に匹敵する汚染として認知されることが予想される。筆者の所属する北海道大学においても、飲料可能として給水される地下水の硝酸性窒素量は5.6 ppm (水質基準10 ppm) であり、足下まで汚染が進行している状況である。汚染が広がり、多くの疾病患者を出す前に、水から硝酸イオンを除去する方法の確立が必要である。

水から硝酸イオンを除去する方法については、種々の方法等が知られているが、本研究で用いる電気化学的方法は、還元の際に試薬を必要としないという点で他の方法よりも圧倒的に優れている。また、電気化学的方法は、常温常圧で機能し、還元反応を電流、電圧で制御できるため安全性、操作性の高いシステムである。

電気化学的方法による硝酸イオンの還元に用いられる作用電極としては、単一金属電極だけでなく、合金、メッキ、吸着を利用した2成分以上の元素から成る電極が用いられている。還元活性 (作用電極の単位面積当たりの電流の大きさ)、還元生成物の種類は、この作用電極の組成に大きく依存しているが、実験事実を合理的に説明できる理由は明らかではない。硝酸イオンの還元生成物は、2電子還元された亜硝酸イオンを始めとして、8電子還元されたアンモニア等種々の化学種が存在し、生成物の分析を複雑困難にしている。窒素原子に着目して考えると、還元過程で2分子の会合が必要な一酸化二窒素 (硝酸イオンの4電子還元)、窒素 (5電子還元) の還元経路と会合がないヒドロキシルアミン (6電子還元)、アンモニア (8電子還元) の還元経路の2つが存在し、分岐点となる部分のはっきりしないことも研究結果の複雑さを助長している。環境科学的見地から考えると、人体に無害な窒素を選択的に得ることが最も好ましいことは言うまでもない。

筆者の所属する研究室でこれまで行なわれた研究結果<sup>1,2)</sup>では、作用電極としてスズを吸着させた白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム等の貴金属が高い還元活性を示すことが明らかとなっている。中でもスズを吸着させたパラジウム電極は、これまで報告された中で最大の活性を示している。また、スズの酸化数はII価であることが報告されている。これまでの研究では、作用電極の種類による還元活性、生成物の違いという巨視的な2つの点について検討されてきたが、従来の研究の進め方では、環境科学的見地から最も好ましい還元生成物である窒素の選択性を向上させるための方策は得られない。還元活性、選択性を向上するには、表面吸着種の分析、即ち作用電極表面に吸着している硝酸イオンの状態、吸着量等の表面に関係した微視的な情報が必要不可欠であり、これらは還元活性、選択性を向上の鍵を握るものと考えられる。この微視的な情報に基づいた電極表面の構築が高活性電極の調製への最も有効な手段である。

電極/電解質界面における赤外反射分光法は、電極表面に吸着している化学種の分子レベルの情報を *in situ* で得ることができる。従来のIRAS (Infrared Reflection Absorption Spectroscopy) では、溶媒である水の吸収のために十分な情報は得られないが、表面増強赤外分光法 (SEIRAS: Surface Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy)<sup>3)</sup>では、溶媒の吸収の影響を受けないため、電気化学的測定と連動して赤外吸収スペクトルを測定することによって、電極表面に吸着している硝酸イオンの情報、即ち電位による吸着状態、吸着量の変化を *in situ* で得ることができる。

### 2. 研究の目的

上記の点を踏まえて本研究では、以下の点を目的とする。

- (1) 電気化学的測定と連動した赤外吸収スペクトルの測定から、貴金属電極 (白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム) およびそれらのスズ修飾電極での硝酸イオンの吸着状態、電位による吸着量の変化、特にスズが誘起する還元去れやすい吸着状態はどのようなものであるかを明らかにする。
- (2) 得られた結果から、硝酸イオンの吸着状態と還元活性との関係を明らかにする。
- (3) 得られた結果を総合して、還元活性および窒素の選択性を向上させた電極を設計、調製する。

### 3. 研究の方法

表面増強赤外分光法は、赤外分光法の一種であり、貴金属作用電極の裏面から赤外光を照射し、裏面からの赤外光の反射によって電

極表面の情報を得るという原理である。実際の実験では、プリズム（本研究の場合はシリコン製）上に金を無電解メッキし、その上に貴金属（白金、パラジウム、ロジウム）を電気メッキによって析出させ、これを作用電極として使用した。合金電極は、2つの金属塩を混合した溶液を用いて金上に電気メッキすることによって作成した。金属の組成比はサイクリックボルタモグラムによる酸化皮膜還元電位から見積もった。

スズを吸着させたスズ修飾貴金属電極調製の場合には、電気化学測定用ガラスセルにプリズムを固定した後、セルを塩化スズ溶液で満たすことによって、白金作用電極表面にスズを吸着させた。スズ吸着量は塩化スズ溶液への浸漬時間と塩化スズ溶液の濃度でコントロールした。

硝酸の電解還元は、ナフィオン膜で対極を仕切ったセルを用い、0.1 M 過塩素酸中 -0.2 V (vs. Ag/AgCl) で5時間行った。液相生成物の定量分析は、イオンクロマトグラフィ、フローインジェクション分析、気相生成物の分析はマスペクトルを用いた。

#### 4. 研究成果

##### (1) 貴金属による硝酸イオンの還元

硝酸イオンは平面柄の構造をしており、電極表面に対して三座、二座、単座の吸着状態が考えられる（図1(a)~(c)）。赤外スペクトルでは吸着状態の表面選択律に基づいて、観測できるバンドと観測できないバンドがあるため、吸着状態を知ることができる。貴金属電極およびそれらのスズ修飾電極での測定結果から、硝酸イオンの吸着状態と還元活性との関係、還元されやすい吸着状態はどのようなものであるかを明らかにすることが可能であると考えられる。

表面増強赤外分光法による測定では、白金電極では、1種類のバンドが観測され、二座型に吸着した硝酸イオンのN=0伸縮振動によるバンドであると帰属された。<sup>4)</sup>パラジウム電極では、明瞭なバンドは確認されなかった。また、ロジウム電極では、二座型に吸着した硝酸イオンの他に単座型に吸着した硝酸イオン、還元生成物である一酸化窒素(NO)による吸着種のバンドも観測された。白金-パラジウム合金電極では、二座型に吸着した硝酸イオンのN=0伸縮振動による1つのバンドが観測された。この電極では、PdPd, PdPt, PtPtの3つの二座型に吸着した硝酸イオンが

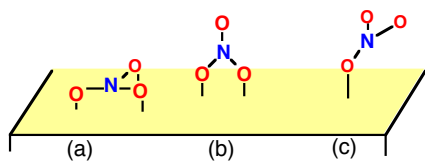


図1 硝酸イオンの吸着状態

予想されるが、観測されたバンドはこれら3種類の平均であると考えられる。観測されたバンドの位置は、合金中のパラジウムの組成比の増大に伴って、高波数側に移動していく傾向があることがわかった（図2）。

二座型吸着硝酸イオンのN=0伸縮振動の位置が高波数側に移動するという事は、N=0の結合が強くなることを示している。N=0の結合強度の変化の理由を貴金属上への吸着によるNの正電荷の変化と関連づけて考えると、N=0伸縮振動のバンド位置が高波数である程、N=0の結合は強く、Nはより正の電荷を持ち、窒素の還元がocこりやすい状況にあると考えられる。また、この効果は貴金属電極と硝酸イオンとの吸着に起因し、硝酸イオンの吸着が強い程Nはより正の電荷を持ち、N=0伸縮振動のバンド位置が高波数側へ移動すると考えられる。白金-パラジウム合金電極における二座型吸着硝酸イオンのN=0伸縮振動のバンド位置が、パラジウムの組成比の増大に伴って高波数側に移動していることは、パラジウムの組成比の増大に伴って二座型吸着硝酸イオンは還元されやすい状態になっていくと考えられる。また、パラジウム電極では明瞭なバンドは確認されなかったのは、電極上に三座で配位した構造をとっているためであると考えられる。硝酸イオンのパラジウム、白金、ロジウムに対する吸着の強さを硝酸イオンの吸着状態と二座型吸着

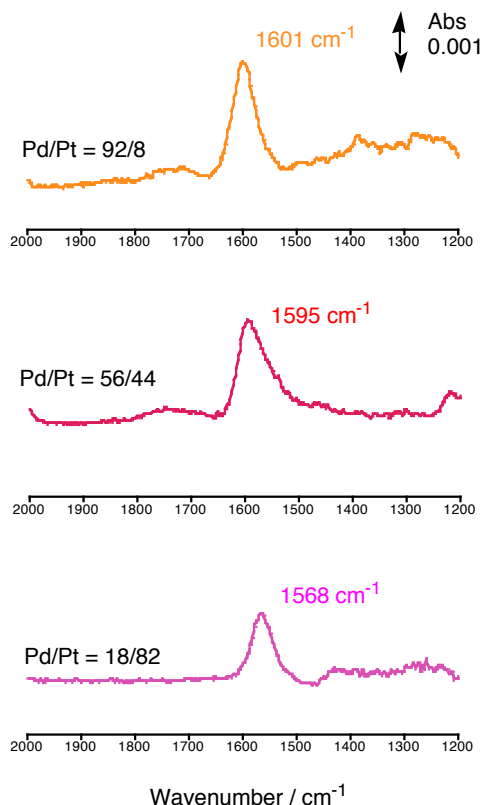


図2 白金-パラジウム電極における吸着硝酸イオンのIRスペクトル (0.3 V vs Ag/AgCl, 0.1 M HClO<sub>4</sub>中)

硝酸イオンのN=0伸縮振動の位置から考えられるNの還元されやすさで考えると、

- (1) 三座で吸着した構造をとるパラジウムが最も強く硝酸イオンを吸着している
- (2) 白金-パラジウム合金電極の場合、白金の混合によって二座型硝酸イオンのバンドが出現する点、およびパラジウムの組成比の増大に伴って二座型硝酸イオンのバンド位置が高波数側に移動し、Nが還元されやすい状態になっている点から考えて、白金に対する硝酸イオンの吸着は、パラジウムよりも弱い
- (3) ロジウムでは、二座で吸着した硝酸イオンの他に単座の硝酸イオンも観測された点から、ロジウムに対する硝酸イオンの吸着は、白金よりも弱い

となる。以上から、硝酸イオンの還元されやすさの順序は、Pd>Pt>Rhであると予想されるが、これらの貴金属電極の硝酸イオン還元活性の順序は、Rh>Pt>Pdであることが報告されており<sup>2,5)</sup>、硝酸イオンの還元されやすさの順と一致していない。また、ロジウム電極の場合、時間の経過と共に吸着した単座硝酸イオンのバンド強度が減少し、還元生成物である一酸化窒素による吸着種のバンド強度が次第に増加する傾向が見られた。これは、貴金属電極に単座型に吸着した硝酸イオンが貴金属電極の場合の活性種であることを示している。単座型硝酸イオンでは他の吸着様式と比べて電極との相互作用は小さいが、硝酸イオンの酸素に対してプロトン付加が起こりやすいため、N=0の結合解裂を誘起することによって還元がおこるものと考えられる。

## (2) スズ修飾貴金属による硝酸イオン還元

スズを修飾した貴金属電極による硝酸イオンの還元活性向上の理由を明らかにするため、赤外分光法を用いた測定を行った。これまで筆者が行っていたプリズムに直接白金をメッキする方法で作成した電極を用いて硝酸イオンの還元を試みた場合、還元活性が高く、低いスズ被覆率の場合でも赤外吸収スペクトルでは、硝酸の還元生成物である一酸化窒素が表面に吸着した化学種のみが観測されていた。今回用いた金電極上に白金をメッキした後スズを修飾した電極では、還元活性が低く、二座型に吸着した硝酸イオンと共に還元生成物である吸着一酸化窒素が観測された。吸着一酸化窒素のバンド強度は、吸着硝酸イオンに比べて小さいものであった。スズ被覆率と二座型吸着硝酸イオンのバンド位置の関係を図3に示す。硝酸イオンの吸着量を統一できないため、ばらつきは大きいですが、スズ被覆率の増大に伴って吸着硝酸イオンのバンド位置は高波数側に移動していく傾向が見られた。これは、スズと硝酸イオンとの相互作用のため、窒素上の正電荷が増

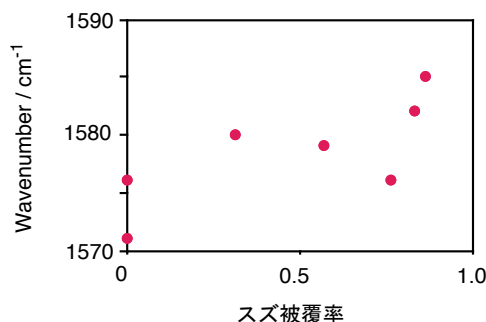


図3 スズ修飾白金電極に吸着した硝酸イオンのバンド位置のスズ被覆率依存性

大してN=0の結合が強くなり、吸着硝酸イオンは還元されやすい状態になるものと考えられる。スズ修飾貴金属電極の還元活性の順序はPd>Pt>Rhであり<sup>2)</sup>、赤外分光法から得られた硝酸イオンの還元されやすさの順序と一致する。これは単座型硝酸イオンに加えて、二座型、三座型も還元活性種となっていることを示している。スズとの相互作用部位としては、単座型、二座型吸着硝酸イオンでは、表面のスズとNは距離が遠いので、硝酸イオンのOとスズが相互作用しているものと考えられる。スズ修飾電極による活性の増大は、スズが硝酸イオンの酸素と相互作用することによってN=0の結合解離が促進されることに起因するものと考えられる。スズ修飾白金-パラジウム合金電極を用いた場合では、赤外吸収のバンド位置の変化は、顕著ではなかった。スズ、硝酸イオンの被覆率や電極の組成等を制御することが困難であったためであると考えられる。

## (3) 窒素選択性の向上を目指した白金-パラジウム合金電極による硝酸の還元

これまでの研究結果から、スズ修飾パラジウム電極(Sn/Pd)による硝酸イオンの還元の主生成物は一酸化二窒素であり、スズ修飾白金電極(Sn/Pt)による硝酸イオン還元の主生成物は、アンモニア、ヒドロキシルアミンであることが報告されている<sup>2)</sup>。硝酸イオンの還元生成物である窒素の選択性向上の観点から考えると、Sn/PdではN=0の結合を解裂する能力が不十分であり、Sn/Ptでは水素化の能力が過剰である。両者を組み合わせることによって過剰の水素化能力をN=0の結合解裂に利用し、窒素選択性の向上を図ることも電極設計の一つの方法である。

サイクリックボルタメトリーによるスズ修飾白金-パラジウム合金電極(Sn/PtPd)を用いた硝酸イオンの還元では、還元活性の電極組成(白金-パラジウムの比)の依存性は顕著ではなかった。これは、硝酸イオンの還元に対する白金とパラジウムの協同効果が小さいことを示している。

Sn/PtPd を用いた硝酸の電解還元による窒素選択性は23%であった。一方, Sn/Pt, Sn/Pdの窒素選択性がそれぞれ, 26%, 0%であり<sup>2)</sup>, 白金-パラジウムの組成(6:4)から計算されるSn/PtPdの窒素選択性は16%であった。これらの結果から, Sn/PtPdの窒素選択性は若干向上したと考えられる。

#### (4) スズ-パラジウム合金電極による硝酸イオンの還元

スズ修飾パラジウム電極(Sn/Pd)はこれまでの硝酸イオンの電気化学的還元の中で最も活性が高いことが報告されている<sup>1,2)</sup>。この実験の中で, スズ修飾後に電位を負側に移動させ, 積極的に吸着したII価のスズを0価に還元すると硝酸イオンの還元活性が2倍に向上することが明らかになった。また, 硝酸イオンの還元の窒素選択性では, 還元処理前の電極では29%であったのに対して, 還元処理後の電極では51%に向上した。スズ修飾白金電極(Sn/Pt)でも同様の還元処理を試みたが, 還元活性は1.3倍程度の向上であった。これらの理由は明らかではないが, 還元処理前後のX線光電子分光スペクトルの比較や還元処理後のサイクリックボルタモグラムでは水素吸着波が見られなくなることから, 電極上ではスズが部分的に還元されパラジウムと電極表面で合金を形成しているものと考えられる。

#### (5) まとめ

貴金属の種類によって硝酸イオンの吸着状態は異なり, パラジウム電極では三座型に吸着した硝酸イオン, 白金電極では二座型, ロジウム電極では, 二座型と単座型が主な吸着状態である。吸着硝酸イオンは, 三座型>二座型>単座型の順にNは還元されやすい状態になっていると考えられる。貴金属電極から見た硝酸イオンの還元されやすさの順序は, Pd>Pt>Rhであるが, 実際はRh>Pt>Pdであることは, 吸着硝酸イオンが還元されやすい状態であれば, 還元がおこる訳ではないことを示している。N-Oの結合解裂を補助する何か(プロトン付加やスズ)が必要である。貴金属電極の場合では, 3つの吸着硝酸イオンの状態の中で, pKaの比較的大きい単座型は還元が進行し, それよりpKaの小さい二座型, 三座型では還元が進行しにくいと考えられる。スズ修飾電極の場合, 活性の順序はPd>Pt>Rhであり, 赤外分光法から得られた硝酸イオンの還元されやすさの順序と一致する。図4に示すようにスズが硝酸イオンのOと相互作用し, 硝酸イオンからOを受け取ってSn-Oの結合を作ることによってN-Oの結合解裂を補助すれば, Sn-OはSn-OHを経由して最終的にSn-OH<sub>2</sub>となり, 硝酸イオンのOを水として溶液中に放出することができる。これまで, 電極上に吸着した硝酸イオンを還

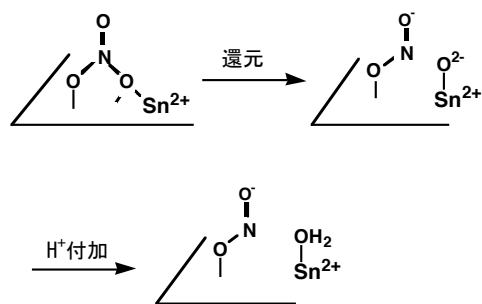


図4 スズ修飾電極による硝酸イオン還元機構(二座型吸着硝酸イオンの場合)

元しやすい状態にすることが活性向上につながると考えてきたが, 溶液の酸性度の上昇等によってN-Oの結合解裂を円滑に行うことも活性向上の重要な要因であることが明らかとなった。合金を用いた硝酸イオンの還元では, それぞれの金属の特徴を生かし, 欠点を補う形で, 還元生成物である窒素の選択性の向上を図ることができた。単純ではあるが, この方法も有益である。

今後の更なる展開のためには, 理論計算に基づいた吸着状態の安定性や窒素選択性向上のための詳細な生成物組成の解析が必要である。

#### 文献

- 1) K. Shimazu, R. Goto, S. Piao, Y. Kayama, K. Nakata, Y. Yoshinaga, J. Electroanal. Chem., 601, 161(2007).
- 2) S. Piao, Y. Kayama, Y. Nakano, K. Nakata, Y. Yoshinaga, K. Shimazu, J. Electroanal. Chem., 629, 110(2008).
- 3) M. Osawa, In Handbook of Vibrational Spectroscopy Vol. 1, pp785, J.M. Chalmers, P.R.Griffiths, Ed. John Wiley & Sons, Chichester, 2002.
- 4) K. Nakata, Y. Kayama, K. Shimazu, A. Yamakata, S. Ye, M. Osawa, Langmuir, 24, 4358(2008).
- 5) D. F. Dima, A. C. A. de Vooya, M. T. M. Koper, J. Electroanal. Chem., 654-555, 15(2003).

#### 5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計 1件)

Reduction of nitrate on electrochemically pre-reduced tin-modified palladium electrodes  
Md. Motahar Hossain, Kou Nakata, Toshikazu Kawaguchi, Katsuaki Shimazu  
Journal of Electroanalytical Chemistry 707 (2013) 59-65. 査読あり  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S157266571300369X>

〔学会発表〕（計 9 件）

- ① Pd 電極上における吸着NOの表面反応解析  
山木邦亮・中田 耕・大澤雅俊・嶋津克明  
北海道支部2013年夏季研究発表会（北見工業大学） B12 2013年7月20日
- ② 赤外分光法による白金-パラジウム電極上に吸着した硝酸イオンの吸着状態の解析  
中田 耕・Md.Motahar Hossain・大澤雅俊・嶋津克明  
電気化学会第80回大会（東北大学） 3D03  
2013年3月31日
- ③ Adsorption States and Reactivity of Nitric Oxide on Pd and Pd-based Binary Electrodes as Studied by Infrared Absorption Spectroscopy  
山木邦亮・大久保彰訓・野谷翔治・中田 耕・大澤雅俊・嶋津克明  
PRiME 2012 Meeting（ホノルル ハワイ）  
A1 - General Student Poster Session 73 2012年10月8日
- ④ Pd 二元系電極における硝酸イオンおよび関連化合物の吸着挙動  
山木邦亮・大久保彰訓・野谷翔治・中田 耕・大澤雅俊・嶋津克明  
電気化学会北海道支部第28回ライラックセミナー・第18回若手研究者交流会（小樽おこぼち山荘） 28 2012年6月23日
- ⑤ Infrared Absorption Spectroscopic Studies of Nitrate, Nitrite and Nitric Oxide Adsorbed on Platinum Electrodes  
中田 耕・Farhana Rahman Rima・大澤雅俊・嶋津克明  
The 62nd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry（新潟 朱鷺メッセ） Symposium 1 2011年9月14日
- ⑥ Electrochemical reduction of nitrate on highly dispersed PtPd/Sn and PdPt/Sn catalysts  
Hossaian Md. Motahar・中田 耕・嶋津克明  
2011年電気化学会秋季大会（新潟 朱鷺メッセ） 2G24 2011年9月10日
- ⑦ 赤外分光法を用いたPd およびCu/Pd 電極上での亜硝酸イオンの吸着状態解析  
山木邦亮・中田 耕・大澤雅俊・嶋津克明  
2011年電気化学会秋季大会（新潟 朱鷺メッセ） 2M07 2011年9月10日
- ⑧ 赤外分光法によるCu/Pd電極上の硝酸イオンの吸着状態解析  
山木邦亮・中田 耕・大澤雅俊・嶋津克明  
北海道支部2011年夏季研究発表会（室蘭工業大学） G08 2011年7月23日
- ⑨ Electrocatalytic reduction of nitrate ions on highly dispersed PdPt/Snelectrodes

Hossaian Md. Motahar・中田 耕・嶋津克明  
北海道支部2011年夏季研究発表会（室蘭工業大学） G05 2011年7月23日

## 6. 研究組織

研究代表者

中田 耕 (NAKATA KOU)

北海道大学・地球環境科学研究院・助教

研究者番号：90250414