

学 位 論 文 題 名

Infrared spectroscopic studies on adsorbed nitrate and related compounds at platinum electrodes

(白金電極上の吸着硝酸イオンおよび関連物質に関する
赤外分光法による研究)

学位論文内容の要旨

Intensive agricultural activities, especially over fertilization, induce an increase of nitrate concentration in ground water. Technology development has occurred in the environmental remediation of nitrate-contaminated water, but there is a still need to further optimize current treatment technologies. Electrochemical methods have various advantages for the prevention and remedy of water pollution problems. To develop the electrochemical method for nitrate removal or de-nitrification, it requires the deepest knowledge about the phenomena at electrode surfaces such as adsorption states of NO_3^- and its reduction intermediates or products, the product selectivity and electrocatalytic activities of electrode materials as a function of pH of solutions. For these purposes, an infrared spectroscopic study of adsorption and electrochemical reduction of NO_3^- and related compounds at Pt electrodes has been undertaken.

In Chapter 3, the adsorption and electrochemical reduction behaviors of NO in acidic and neutral solutions at Pt and Sn/Pt electrode were examined by the surface-enhanced infrared absorption spectroscopy (SEIRAS). The adsorbed NO at both Pt and Sn/Pt electrodes in acidic and neutral solutions showed two main bands in SEIRA spectra in the spectral region of 1685–1733 and 1592–1629 cm^{-1} , and were assigned to the linear and bridged NOs, respectively. There also exists an additional band as a shoulder between them, which may be assigned to NO adsorbed on the defect sites. With the decreasing potential of Pt and Sn/Pt electrodes, the intensity of the linear NO started to decrease in both acidic and neutral solutions showing the reduction of the linear NO. Bridged NO showed two different behaviors from those observed for the linear NO, namely (i) reduction of bridged NO was not observed at Pt electrode in a neutral solution in the applied potential range to -0.7 V, and (ii) in all other cases the reduction of the bridged NO started at more negative potential than linear NO, indicating that bridged NO is more stable than linear NO. From the comparison of spectra for Pt and Sn/Pt electrodes, it becomes clear that the band positions of the adsorbed NOs did not change by the modification of the surface by tin, showing similar adsorption states of NOs at Pt and Sn/Pt electrodes. However, the reduction of adsorbed NOs at Sn/Pt electrode started from more positive potentials than that of a pure Pt electrode. This indicates higher electrocatalytic activity of Sn/Pt electrode compared with a pure Pt electrode.

In Chapter 4, the adsorption of nitrite and its reduction were examined at Pt and Sn/Pt electrodes in acidic and neutral solutions using SEIRAS. The band due to the symmetric NO_2^- of the nitro form of nitrite was observed at 1285–1313 cm^{-1} . This is the first report using IR spectroscopy for the adsorbed NO_2^- formed from nitrite at Pt and Sn/Pt electrodes. In an acidic

solution, in addition, the linear NO, bridged NO, and NO on defect sites were also observed. These adsorbed NO species were directly formed from the dissolved NO produced in the disproportionation reaction of nitrite. In a neutral solution, on the other hand, NO bands did not appear until the NO_2^- band almost entirely disappeared at more negative potentials. During the decrease in the NO_2^- band intensity, no reduction current flowed. And the band was completely recovered when the potential was scanned back to a positive direction before the NO formation. From these results, it is concluded that the adsorbed nitrite is converted to IR-inactive nitrite species, then reduced to the adsorbed NO. The most plausible IR-inactive species will be the nitrite adsorbed parallel to the electrode surface. In an acidic solution, a direct conversion from adsorbed nitrite to adsorbed NO was also suggested. From the comparative study as to the adsorption states of NO_2^- at Pt and Sn/Pt electrodes, it is apparent that there are no significant differences in the adsorption modes of NO_2^- in both solutions because the band positions are the same at both electrode surfaces. However, the reduction of adsorbed NO_2^- occurred at the more positive potentials at a Sn/Pt electrode in a neutral solution than that of a pure Pt electrode. The positive shift indicates the higher catalytic activity of Sn/Pt electrode.

In Chapter 5, the adsorption of NO_3^- and its reduction at Pt and Sn/Pt electrodes were examined by SEIRAS in acidic and neutral solutions. At a Pt electrode in an acidic solution, the positive band due to $\text{N}=\text{O}$ stretching vibration of the chelating bidentate form of NO_3^- was observed in the region of $1543\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$ in accordance with the previous report. In a neutral solution no band was observed in SEIRA spectra at Pt, showing the low adsorption affinity of NO_3^- to Pt surface. However, it appeared by the modification of Pt by tin. Therefore, the existence of tin stabilized NO_3^- at the electrode surface. The band position is again similar to each other at Pt and Sn/Pt. The reduction of the adsorbed NO_3^- took place at more positive potential than a Pt electrode, which indicates the higher electrocatalytic activity of Sn/Pt.

In summary, the adsorbed nitrite is reduced to the adsorbed NOs via IR-inactive nitrite species. The latter species is an actual intermediate. In almost all cases, tin accelerated the reduction of the adsorbed species. However, the band positions of the adsorbed species remain unchanged by the modification of tin. Therefore, the adsorption state is the same at Pt and Sn/Pt. On the analogy of the mechanism for the reduction of adsorbed nitrite, it is proposed that IR-inactive intermediate species may be formed by the interaction of an oxygen atom of the adsorbed species with tin due to the stronger affinity of tin to oxygen compared with Pt. The stabilization of the adsorbed nitrate may be also performed by a similar interaction mechanism.

学位論文審査の要旨

主 査 教 授 嶋 津 克 明

副 査 教 授 大 澤 雅 俊

副 査 教 授 中 村 博

副 査 助 教 中 田 耕

学 位 論 文 題 名

Infrared spectroscopic studies on adsorbed nitrate and related compounds at platinum electrodes

(白金電極上の吸着硝酸イオンおよび関連物質に関する
赤外分光法による研究)

地下水の硝酸イオンによる汚染が世界的に進行している。日本においても地下水の約4%は環境基準値を超えている状況にある。硝酸イオンは体内で亜硝酸イオンに還元されるとチアノーゼなどの酸素欠乏症を引き起こす。このため、硝酸イオンを無害化除去する方法の確立が求められている。電気化学法はクリーンで操作性も優れ、有望な無害化法として注目を集めつつある。この開発で最も重要なことは、硝酸イオンを高速で窒素ガスまでに還元できる電極系の開発である。現時点では、活性の高い電極は提案されているが、窒素ガスへの反応選択性が50%と低く、実用化には困難なレベルにある。申請者は、このような背景から、優れた電極の開発には表面反応機構を理解することが重要と考え、還元活性の高いPt系電極をターゲットに、表面吸着種の同定とその反応性について詳細な検討を行い、表面反応機構とそれに対する第2成分金属として電極に導入したスズの効果を明らかにした。

本研究は赤外分光法による測定を基礎としているが、測定法として表面増強赤外分光法 (surface-enhanced infrared absorption spectroscopy : SEIRAS) を選択することで溶液種の寄与がほとんどなく吸着種のみ由来するスペクトルの測定に成功している。このため、類似の系でこれまでに測定されたものと比べ著しく質の高いスペクトルとなっている。また、電位を保持したまま溶液の交換が行えるように装置を工夫し、その結果、系を完全にコントロールした状態で吸着種のみの挙動を追跡できるようになった。このような測定システムの選択と工夫が、反応機構を理解する上で重要な信頼性の高いデータを取得できる基盤を提供するとともに、従来不可能であった吸着種の検出にも成功しており、高く評価できる点となっている。

申請者は、硝酸イオンだけでなく、中間生成物あるいは反応中間体として想定される亜硝酸イオンや一酸化窒素(NO)についても、酸性および中性溶液で検討を行った。このような広範な検討の結果、中性溶液におけるPt電極上の吸着亜硝酸イオンの電位依存性が、表面反応機構を理解する上でのキーとなることを見いだした。まず、亜硝酸イオンからニトロ型の吸着亜硝酸イオンのバンドが観測されたが、これは亜硝酸イオン由来のバンドとしてははじめての発見となった。また、バンド強度の電位依存性、その可逆性、還元電流の解析などから、吸着亜硝酸イオンは表面に垂直な配向から平行な配向へと吸着状態が変化してから、linear NOとbridged NOへと還元されることを明らかにした。これらの吸着NOはNOガスからも生成し、バンドの電位依存性が亜硝酸イオンからの場合と等しいことから、表面反応機構は共通と結論された。硝酸イオンからはchelating bidentate型の吸着種が生じるが、この吸着種が還元される電位では吸着亜硝酸イオンも吸着NOも還元されるため、これらの観測はきわめて困難であることがわかった。これらの結果を総括して、吸着種の還元機構を提案している。

電極表面へスズを添加すると、表面種の吸着状態が変化すると考えられるが、申請者の観測結果ではバンド位置が非添加の場合と全く同じであり、吸着状態には影響を及ぼさないことが明らかになった。それにもかかわらず、吸着種のバンドはより正の電位で減少し、スズの触媒効果が確認された。これらのことから、申請者は、反応機構には吸着種が表面選択率により赤外スペクトルでは観測できない吸着種に変換するプロセスが含まれ、そのプロセスにスズの触媒効果が現れると結論した。後者の吸着種は電極面に平行に配向した吸着種であり、酸素原子に対するスズの強い親和性が触媒効果の起源になっていると推測している。

このように、Pt電極でもスズ修飾Pt電極でも、吸着種が還元されるときの実の中間体は電極面に平行に配向した吸着種であることが明らかになった。これを支持する実験根拠が十分でない系もあるが、慎重な検討により赤外スペクトルで観測できた吸着種を短絡的に中間体と結論づけず、かつ硝酸イオンおよび関連物質の還元は平行配向の吸着種をへて進行するという統一的な考えで整理したことは、反応機構論的な視点から見ても意義深い。本研究は、硝酸イオンの電極触媒設計において重要な情報をもたらしており、電気化学環境修復技術の発展に大きく貢献し得る基盤を提供したものと評価できる。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、また研究者として誠実かつ熱心であり、大学院博士課程における研鑽や修得単位などもあわせ、申請者が博士(環境科学)の学位を受けるのに十分な資格を有するものと判定した。