



Title	Electrocatalysis of noble metal alloys for denitrification in the hydrosphere [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Hossain, Md. Motahar
Citation	北海道大学. 博士(環境科学) 乙第6909号
Issue Date	2014-03-25
Doc URL	http://hdl.handle.net/2115/55583
Rights(URL)	http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	theses (doctoral - abstract and summary of review)
Additional Information	There are other files related to this item in HUSCAP. Check the above URL.
File Information	Md_Hossain_review.pdf (審査の要旨)



[Instructions for use](#)

学位論文審査の要旨

博士 (環境科学) 氏名 Md. Motahar Hossain

審査委員	主査	教授	嶋津克明
	副査	教授	小西克明
	副査	教授	八木一三
	副査	准教授	川口俊一
	副査	助教	中田耕

学位論文題名

Electrocatalysis of noble metal alloys for denitrification in the hydrosphere
(水圏における脱窒素のための貴金属合金の電極触媒作用)

硝酸性窒素による地下水の汚染が、世界的に農耕地などで進行している。飲料水中の硝酸性窒素の残存濃度は厳しく規制されているが、多くの水系において基準値を超過しているのが現状である。硝酸性窒素すなわち硝酸イオンは体内に摂取されると、亜硝酸イオンに還元され、酸素欠乏症や癌を引き起こすとされている。また、さまざまな工業プロセスにおいても高濃度の硝酸が使われており、日本においても業種別の暫定基準のなかには未だに高い値に設定されているものもある。したがって、硝酸イオンを無害化して地下水などの水圏から除去する技術および汚染を未然に防ぐために廃液を処理する技術の開発が、環境修復の視点から強く求められている。申請者が選択した電気化学法は、処理のために化学物質を使用することなく、水と電気エネルギーのみで無害化する方法であり、家庭の飲料水から工場廃液に至るまで適用することが出来る。電気化学法の開発では、硝酸イオンを窒素分子にまで還元する電極の創製が最も重要であるが、電極の触媒特性を支配する要因の特定が進んでいないため、未だに試行錯誤に近い状態で研究が行われているのが現実である。申請者はこのような状況を踏まえ、電極のどのような特性が電極触媒活性や反応生成物の分布を規制するかを明らかにすることを目的とした研究を遂行しており、環境修復分野において重要なテーマを選択したと判断される。

研究結果は学位論文の第3章から5章までに記述されている。いずれもスズ修飾貴金属電極をターゲットとしており、第3章では電気化学系で最も活性の高いスズ修飾パラジウム電極を、第4章と第5章では新規のスズ修飾貴金属合金について述べられている。このような二元あるいは三元金属系は、パラメータが多くまた再現性が取りにくいのが通常であるが、申請者は電極触媒特性のみならず、電極構造のキャラクタリゼーションについてもX線光電子分光法や走査型トンネル顕微鏡を用いて多くの実験を行い、それらのデータには標準偏差がついているなど、信頼できる結果を取得している。その結果、スズ修飾パラジウム電極では、これまで報告されたスズの被覆率やパラジウム電極の膜厚に加え、還元前処理を行うことで、活性が増加し窒素分子生成の選択率も向上することを発見した。また、還元前処理でパラジウムの水素吸着能が完全に失われるという大変興味深い現象も見いだした。さらに、キャラ

クタリゼーションの結果に基づき、これらの現象がスズとパラジウムの合金化に由来することを明らかにした。貴金属合金系では、スズで修飾したパラジウム／白金および白金／ロジウムを対象として、赤外分光法による吸着種の構造解析を含め、詳細な検討を行い、特にパラジウム／白金で活性の増加と窒素分子生成選択率の向上を見いだした。このように環境修復技術開発において重要な結果を得たことは十分に評価できる。

申請者はまた、文献を精査し、上述の結果を合理的に説明することを試みた。すなわち、パラジウム電極の場合、スズとの合金化あるいは白金との合金化により、パラジウムのd-バンドセンターがダウンシフトし、その結果、硝酸イオンの吸着エネルギーが反応に適した状態に変化すると推論した。また、ダウンシフトの結果として水素吸着能が減じ、水素化生成物であるアンモニアやヒドロキシルアミンの生成が抑制され、窒素分子の生成が増加すると結論している。これらの結論を確たるものにするには、合金化によるd-バンド構造の変化やd-バンドと吸着種の電子的な相互作用について証拠となるデータを取得することや、d-バンド構造や吸着エネルギーについての計算が重要である。本研究ではこの点が欠落しているが、文献に裏打ちされた合理的な仮定に基づいて硝酸イオンの還元の有効な電極触媒の開発について重要な方向性を示しているという意味では、従来の試行錯誤的な研究を打破する可能性を秘めた提案であり大いに評価することができる。したがって、硝酸イオンの無害化に資する電極触媒の設計において大変重要な情報を提供してことは間違いなく、電気化学環境修復技術の発展に貢献し得る基盤を提供していると言える。

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、申請前に在籍した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。