



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Studies on Electrocatalytic Activities of Boron Nitride of Various Structures towards Oxygen Reduction Reaction and Hydrogen Evolution Reaction [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Elumalai, Ganesan
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(理学)
Dissertation Number	甲第11582号
Issue Date	2014-09-25
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/57511
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Elumalai_Ganesan_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士の専攻分野の名称

博士（理学）

氏名 Elumalai Ganesan

審査担当者	主査	教授	村越	敬
	副査	客員教授	魚崎	浩平
	副査	教授	武次	徹也
	副査	教授	安住	和久
	副査	客員准教授	野口	秀典

学位論文題名

Studies on Electrocatalytic Activities of Boron Nitride of Various Structures towards
Oxygen Reduction Reaction and Hydrogen Evolution Reaction

（種々の構造をもつ窒化ホウ素の酸素還元反応および水素生成反応に対する
電極触媒活性に関する研究）

水素-酸素燃料電池は水の電気分解反応の逆反応を利用して高い効率で化学エネルギーを電気エネルギーに変換する発電装置であり、二酸化炭素を排出せずエネルギー効率も高いため、環境問題やエネルギー問題の解決に資するものとして期待されている。しかし酸素極での酸素還元反応（ORR）の速度が遅く反応効率が低いことがネックとなり、一般に広く普及するには至っていない。ORR触媒としてPtが広く使用されているが、高価で資源量も少なく安定性にも問題があることから、Ptに替わる新規触媒の開発が世界的に進められている。また、クリーンエネルギーとしての水素は、将来的なエネルギー通貨としての利用が期待されており、水素発生反応（HER）触媒の開発は極めて重要な課題である。しかし、いずれの場合も満足できる触媒は未だ得られておらず、全く新しいアイデアに基づいた触媒の探索が求められている。このような状況に対し、本来絶縁体である窒化ホウ素（BN）が酸素還元触媒として機能する可能性を示す理論計算が最近報告された。本論文では、BNを金属基板上に析出すると、酸素還元触媒および水素発生触媒として機能することを実験的に見出し、回転電極法を用いた電気化学測定を主要な測定手法とし反応機構の解明を試みている。

本論文は全6章で構成されている。

第1章ではORRのメカニズムや問題点、Pt代替触媒を使ったこれまでのORRやHERに関する研究、およびBNの酸素還元触媒としての可能性を示した理論計算の研究例について総括している。

第2章では試料の調製、測定手法（SEM, TEM, AFM, XRD, XPS, 回転電極法を用いた電気化学測定）および詳細な実験方法について述べている。

第3章では、Au 基板上に種々の BN ナノ構造体（BN ナノチューブ、BN スパッタ薄膜、BN ナノシート（BNNS））を析出させ、ORR 活性を回転リング電極法を用いた電気化学測定により調べ、Au 電極の酸素還元電流が BNNS の析出により最大約 270 mV 正電位側で観測され、酸素還元触媒として機能することを見出している。また回転リング-ディスク電極法により、酸素還元生成種を同定したところ過酸化水素が 100%生成していることを確認し、先の理論計算で予測された 2 電子還元反応が進行していることを明らかにしている。また Au 基板以外の基板（グラッシーカーボン、Pt）上に BNNS を析出させ、酸素還元活性を調べたところ、Au 基板上でのみ触媒機能が発現したことから、ORR 活性には Au-BN の相互作用が重要であることを提案している。

第4章では、金属微粒子（Au、Ni）を析出させた BNNS を新規に作成し、酸素還元活性を調べている。Au 微粒子を析出させた BNNS（Au-BNNS）を Au 基板上に析出させると、BNNS のみを析出させた場合に比べて酸素還元活性がさらに向上することを見出している。また、BNNS の析出だけでは酸素還元活性が確認されなかったグラッシーカーボン上でも、Au-BNNS を析出させることにより、触媒活性が発現しており、ORR 活性には Au-BN の相互作用が重要であることを確認している。さらに回転リング-ディスク電極法を用いた電気化学測定により反応機構の検討を行った結果、Au-BNNS を析出させた Au 基板では、Au 微粒子の析出により主な酸素還元生成種であった過酸化水素の生成割合が 50%に変化しており、4 電子還元反応が部分的に進行していることを示唆する結果を得ている。

第5章では、種々の BN ナノ構造体が、ORR だけでなく HER に対しても活性を示すことを新たに見出している。特に、Au-BNNS を Pt 上に析出させた場合は、もともとの Pt より HER 活性がわずかに高くなることを見出している。さらに、HER に対しては活性を示すが水素酸化反応に対しては活性を示さない、ユニークな触媒特性を持っていることも見出している。

第6章では、本研究で得られた結果を総括し、今後の展開について述べている。

以上、本研究は、先の理論計算で示されたBNのORR触媒としての可能性を実験により実証し、また新たにHER触媒としても機能することを見出したものである。このように理論が先導する形で研究を進めていくスタイルは、今後の材料開発における新たなモデルケースになると考えられる。今後、Ptの代替となりうる新規のORR、HER高活性触媒開発への可能性が開かれれば、人類喫緊の課題であるエネルギー・環境問題の解決に資する材料開発へとつながっていくことが期待される。関連原著論文は2編あり、英文で国際誌に掲載されている。さらに本成果の一部はプレスリリースされ、また特許3件を申請済みである。よって審査員一同は、申請者が北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格があるものと認める。