



HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Electrocatalytic nitrate and nitrous oxide reduction reactions at trimetallic interfaces of Pt, Pd and Sn [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	Sarker, Abinash Chandro
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第15132号
Issue Date	2022-09-26
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/87503
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/
Type	doctoral thesis
File Information	Sarker_Abinash_Chandro_review.pdf, 審査の要旨



学位論文審査の要旨

博士 (環境科学)

氏名 Sarker, Abinash Chandro

審査委員	主査	教授	八木	一三
	副査	教授	神谷	裕一
	副査	准教授	七分	勇勝
	副査	准教授	加藤	優

学位論文題名

Electrocatalytic Nitrate and Nitrous Oxide Reduction Reactions at Trimetallic Interfaces of Pt, Pd and Sn

(白金、パラジウム、スズの三元金属界面における硝酸イオンおよび亜酸化窒素の電極触媒還元反応)

環境中からの有害物質の除去は、現代社会においても重要課題の一つである。窒素肥料や家畜排泄物、生活排水等の影響によって地下水中の硝酸イオン(NO_3^-)汚染が問題となっている。 NO_3^- は体内で還元されて、毒性が非常に強い亜硝酸塩を生じ、亜硝酸は血中のヘモグロビンをメトヘモグロビンへと酸化し、酸素運搬能力を低下させることで酸欠に陥る疾患(メトヘモグロビン血症)を引き起こし、乳幼児への影響は深刻と言われている。また、亜硝酸は胃内でアミンと反応して発がん性物質であるニトロソアミンを生成するため、発がんリスクの増加も懸念されている。また、近年は土壌中の硝酸性窒素による脱窒過程の中間体である N_2O の排出量増加も問題視されている。 N_2O は CO_2 と比べて300倍以上の温室効果係数を有し、オゾン層破壊にも寄与する。したがって、土壌中の硝酸性窒素は地下水の汚染だけでなく、大気にも甚大な影響を及ぼしていると考えられる。このような状況から、 NO_3^- 除去法の開発や発展が望まれている。

環境中に蓄積した NO_3^- を除去する方法の一つとして、電気化学的還元法は反応を電位または電流により制御できるという操作性の高さとその高効率・高制御性といった特性が着目されている。申請者は、 NO_3^- の電気化学的還元を促進する電極触媒として、スズ(Sn)被覆白金(Pt)あるいはパラジウム(Pd)電極に着目した。従来はPtやPd電極表面にSn原子層を被覆することで触媒を調製していたが、基板電極としてSnを含むフッ素ドーパ酸化スズ(FTO)電極を用い、各種金属をナノ粒子として析出できるアークプラズマ蒸着(APD)を用いて、PtあるいはPdナノ粒子を形成した。APDで形成した金属ナノ粒子のサイズは概ね均一であり、APDパルス数により金属ナノ粒子数を制御できる。APDパルスの増大により、Pt/FTOおよびPd/FTOのいずれの系においても30APDパルス前後で酸性水溶液中における硝酸還元能が最大になることを見出し、30APDパルス以上になると粒子間の凝集によりFTO表面に存在するSnと金属間の界面が減少するために活性が低下すると推測した。また、PtとPdを同じFTO基板に析出したPtPd/FTOが最も高い硝酸還元活性を示すことも見出した。しかしなが

らこの系では電極表面積が小さいことから、生成物や中間体を検出することが難しかった。そこで、PtPd/FTO電極および参照としてPtPd/グラッシーカーボン(GC)電極における硝酸および各種中間体 (NO_2^- , NO , N_2O) の還元性能を評価した。その結果、 NO_2^- 還元および NO 還元反応はSnがなくとも進行するが、硝酸および N_2O 還元にはSnが必要であることを見出した。この成果は硝酸から N_2 への還元反応選択性を向上させる上で重要な知見であるとともに、 N_2O 還元触媒の設計指針にも繋がった。

ついで申請者は、実際の電解セルに組み込むことが可能な電極触媒の調製に取り組んだ。電解セルには電極触媒層における表面積を拡張するために、カーボンブラック担体にナノ粒子を担持する手法が有用である。そこで申請者は、直径数nmのPtあるいはPtPdナノ粒子を合成した後にその表面をSnで被覆したPt-SnあるいはPtPd-Snナノ粒子の合成に取り組み、カーボンブラック表面に担持した触媒を調製できた。この触媒にアイオノマーと分散媒を加えて触媒インクを調製後、それをGC電極にキャストして、試料電極を作製した。酸性溶液中における亜酸化窒素(N_2O)還元反応を測定し、電極触媒反応によって生成した N_2 をガスクロマトグラフィにより定量することで、反応のファラデー効率(FE)とターンオーバー周波数(TOF)を決定した。その結果、Pt-Sn触媒よりもPtPd-Sn触媒が数倍優れた N_2O 還元能を有することを明らかにすることができた。この触媒の性能は実際に固体高分子形電解セルに組み込むことができるレベルであり、環境中の N_2O 電解セルに応用可能であると想定される。

以上により、申請者は、硝酸還元および亜酸化窒素還元反応における電極触媒の作動原理の解明や反応促進に寄与する触媒設計開発指針の確立に成功しただけでなく、実際に使用可能な亜酸化窒素還元触媒を開発しており、亜酸化窒素直接電解セルの可能性とそれに基づく温室効果ガス低減化に貢献するところ大なるものがある。

審査委員一同は、これらの成果を高く評価し、申請者が博士(環境科学)の学位を授与されるのに十分な資格を有するものと判定した。