HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | Preparation of Electrocatalysts by Bottom-up Methods for Fuel Cell Reactions [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s) | 大川, 侑久 |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(理学) |
| Dissertation Number | 甲第11139号 |
| Issue Date | 2013-09-25 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/53903 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/ |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | Yukihisa_Okawa_abstract.pdf, 論文内容の要旨 |

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

# 学 位 論 文 内 容 の 要 旨

博士の専攻分野の名称　博士（理学）　氏名　大 川　侑 久

## 学 位 論 文 題 名

Preparation of Electrocatalysts by Bottom-up Methods for Fuel Cell Reactions

（ボトムアップ法による燃料電池電極触媒の作製）

固体高分子型燃料電池は環境負荷の低さ，エネルギー変換効率の高さの点から注目されており，小型化が可能であることから定置発電や自動車，小型電子機器の電源への実用化が期待されている。固体高分子型燃料電池の中で直接型メタノール燃料電池が小型電子機器類の電源として注目されているが，直接型メタノール燃料電池の電極反応であるメタノール酸化反応，酸素還元反応を進行させるために，高価で希少である Pt を電極触媒として使用せざるをえない。さらに，触媒活性の高い Pt を電極触媒として用いても電極反応を活性化させるためのエネルギー損失が大きく，固体高分子型燃料電池が広範な普及に至っていない原因となっている。近年、Pt 微粒子のサイズ，表面構造制御，Pt ベースの合金の作製，貴金属フリー，金属フリーな電極触媒の作製といった多彩なアプローチにより既存の電極触媒より安価かつ高活性な電極触媒を作製する研究が行われており，電極触媒作製の出発物質や電極触媒作製条件により電極触媒の構造を変化させ，電極触媒活性を向上させることが可能であることが報告されているが，電極触媒の構造を活性の関係についての議論が不十分である。

本研究は単結晶電極表面上に新規に合成した金属錯体，有機分子を修飾し，加熱処理を行うことで新規電極触媒の構築を行った。さらに様々な表面分析手法を用いて作製した電極触媒の構造の評価を行い，電極触媒の構造と電極触媒活性の関係について明らかにした。

第 1 章では固体高分子型燃料電池の電極反応である水素酸化反応，メタノール酸化反応，酸素還元反応の反応メカニズムおよびこれらの反応に活性な電極触媒，電極触媒の作製手法，電極触媒の構造評価手法について総括した。

第 2 章では本研究で行った実験の詳細について記述した。

第 3 章では高活性なメタノール酸化反応電極触媒の作製を目的として図 1 (a) に示す Pt-Ru ヘテロ複核錯体(以下 Pt-Ru 錯体)を Au(111)上への修飾，加熱分解のサイクルを繰り返すことにより Au(111)上に様々な被覆率，サイズの Pt-Ru 合金を作製し，作製した Pt-Ru 合金の構造を STM，XPS，電気化学的手

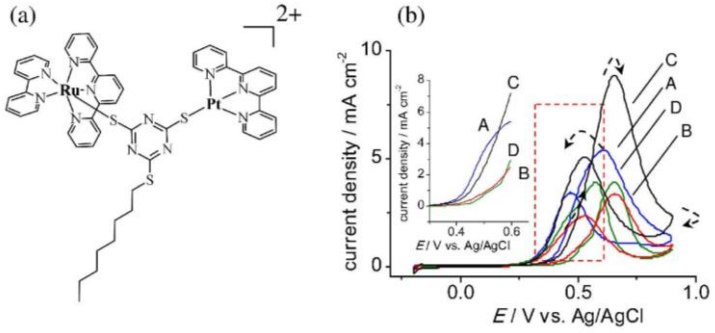


図 1. (a) Pt-Ru 錯体の構造模式図. (b) 1M のメタノールを含んだ 0.1 M 過塩素酸水溶液中における Pt-Ru 錯体から作製した Pt-Ru 合金(A, 青), $K_2PtCl_4$, $RuCl_3$ の混合物を酸素(B, 赤), 水素(C, 黒)で分解させて作製した Pt-Ru 合金, 多結晶 Pt(D, 緑)のサイクリックボルタモグラム.

法により調べた。STM および XPS 測定の結果，加熱分解のサイクルを繰り返すことにより Pt-Ru 合金の被覆率の向上が観察され，金属的な Pt と $RuO_2$ で構成された単原子～数原子高さの Pt-Ru 合金が得られることがわかった。作製した Pt-Ru 合金のメタノール酸化反応に対する活性は酸性溶液中では，Pt-Ru 合金の水素吸着波の電気量，アルカリ溶液中の場合，Pt-Ru 錯体修飾，加熱分解のサイクル数に依存することを明らかにした。また，Pt-Ru 錯体の修飾，加熱分解のサイクルを繰り返すことにより作製した Pt-Ru 合金は $K_2PtCl_4$，$RuCl_3$ の混合物を原料として作製した Pt-Ru 合金よりメタノール酸化反応に対してより高い活性および耐久性を示すことを見出した(図 1 (b))。

第 4 章では Pt-Ru 錯体の修飾，加熱分解のサイクルを繰り返すことにより作製した Pt-Ru 合金が $K_2PtCl_4$，$RuCl_3$ の混合物を原料として作製した Pt-Ru 合金より高いメタノール酸化反応活性、耐久性を示す原因を明らかにするため，これら Pt-Ru 合金の構造の違い，とりわけ Ru 種の構造の違いを XPS および Ru K edge XAFS 測定により調べた。Pt-Ru 錯体の修飾，加熱分解のサイクルを繰り返すことにより作製した Pt-Ru 合金中の $RuO_2$ は酸素不足状態であり，Ru に結合長の比較的長い酸素種，すなわち水が多く結合していることを明らかにした(図 2)。Ru に結合した水が電気化学条件下でメタノール酸化反応に対して活性な酸素種を形成することが，Pt-Ru 錯体の修飾，加熱分解のサイクルを繰り返すことにより作製した Pt-Ru 合金がメタノール酸化反応に対して高い活性，耐久性を示す原因であることを明らかにした。

第 5 章では金属フリーな酸素還元電極触媒の作製を目指し、図 3 (a)に示した penta-2-(*p*-ethynylphenyl)-ethynylpyridine(以下 pepy)を Ar 雰囲気下で加熱処理を行うことで酸素還元反応に活性を持つ窒素ドープ炭素触媒の作製を行った。加熱処理の結果，pyridine-like な窒素 - 炭素結合を有する窒素ドープ炭素が得られた。XPS および Raman 測定の結果，加熱処理温度の上昇に伴い窒素ドープ炭素触媒中の窒素濃度の低下，結晶性の向上が観察された。pepy を 600~700 ℃ 程度で加熱処理を行った場合，比較的窒素濃度が高く，結晶性のよい窒素ドープ炭素触媒が得られ，酸素還元反応に対する活性が向上することを明らかにした。回転電極法により、作製した窒素ドープ炭素触媒の酸素還元反応が二電子反応で進行することが明らかになった。さらに，図 3 (b)に示した meso 位がブロモ基に置換したポルフィリン分子 (5,15-dibromo, 10,20-diphenylporphyine (DBP)) を Au(111)上でカップリング，脱水素化反応させることにより，高度に縮環したポルフィリンを作製する新たな窒素ドープ炭素触媒作製法についての検討も行った。

第 6 章では本論文の総括および今後の展望について述べた。

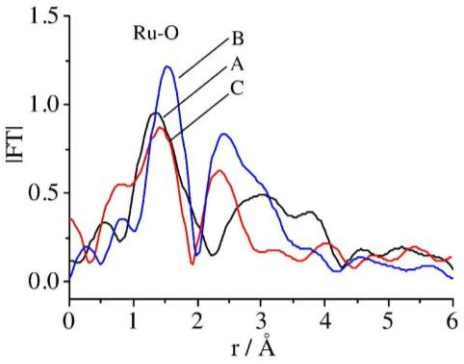


図 2. Ru K edge XAFS 測定により得られた $RuO_2$(A, 黒), Pt-Ru 錯体から作製した Pt-Ru 合金(B, 青), $K_2PtCl_4$，$RuCl_3$ の混合物から作製した Pt-Ru 合金(C, 赤)の動径分布関数.

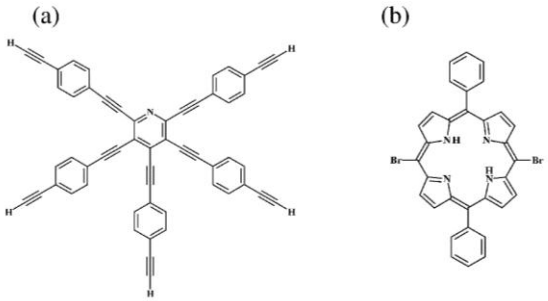


図 3. (a) pepy，(b) DBP の構造模式図.