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_review.pdf, 審査の要旨

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

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　大川　侑久

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　　加藤　昌子
副査　教授　　幅崎　浩樹
副査　客員准教授　　野口　秀典

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）

燃料電池は、化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換できる、高効率でクリーンな発電装置として期待されているが、効率、耐久性、コストなど課題が多い。特に気体燃料である水素に比べて取り扱いや輸送が容易なメタノールを燃料とする、メタノール燃料電池においては燃料極でのメタノール酸化反応の過電圧が大きいという問題がある。近年、Pt 微粒子のサイズ、表面構造制御、合金化、貴金属・金属フリー電極触媒など多彩なアプローチにより安価かつ高活性な電極触媒を調製しようとする研究が行われているが、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。本論文では、新規に合成した二核金属錯体分子を出発物質として、ボトムアップ法により触媒を合成し、様々の表面分析手法（X 線光電子分光法（XPS）、X 線吸収微細構造（EXAFS）法、走査型トンネル顕微鏡（STM）、ラマン分光法）により構造評価を行い、電極触媒の構造と、主としてメタノール酸化反応に対する電極触媒活性との関係について調べるとともに、含窒素有機分子を原料とする金属フリー酸素還元電極触媒のボトムアップ合成を試みている。

本論文は全六章で構成されている。

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ている。

第２章では本研究で行った実験の詳細について記述している。

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、Pt-Ru ヘテロ複核錯体(以下 Pt-Ru 錯体)を Au(111)上への吸着・分解のサイクルを繰り返すことにより触媒

層を作製し、その構造を STM および XPS で調べ、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、加熱・分解のサイクルの増加とともに Pt-Ru 合金の被覆率が向上することを示している。また、このように調製した Pt-Ru 合金触媒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 合金が三次元構造をとって初めて発現すること、一方アルカリ溶液中では、Pt-Ru 錯体の吸着・加熱分解のサイクル数に依存することを明らかにしている。さらに、このようにして作製した 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ている。

第 4 章では Pt-Ru 錯体の吸着・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 合金に比べて高いメタノール酸化反応活性および耐久性を示す原因を明らかにするために、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、Pt-Ru 錯体の吸着・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 は酸素不足状態にあり、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示し、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 錯体の吸着・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ている。

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、penta-2-(*p*-ethynylphenyl)-Ethynylpyridine（以下 pepy）を Ar 雰囲気下で加熱処理を行った結果、pyridine-like な窒素‐炭素結合を有する窒素ドープ炭素が得られること、また XPS および Raman 測定により、加熱処理温度の上昇に伴い窒素濃度の低下と結晶性の向上がおこることを示した。回転電極法により、電気化学特性を評価し、窒素ドープ炭素触媒の酸素還元反応は二電子反応で進行すること、pepy を 600~700 ºC 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。さらに新たな窒素ドープ炭素触媒として、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の作製を試みている。

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、高い効率と安定性を示す燃料電池電極触媒の合理的設計・調製という重要な課題に対して、高度な構造制御が重要との立場から、ボトムアップ法による触媒合成を試み、Pt-Ru ヘテロ複核錯体を原料とする高い効率と安定性を示すメタノール酸化触媒の開発に成功し、その原因を定量的に明らかにするとともに、含窒素有機分子を原料とする金属フリー触媒の合成を試みており、貢献は大きい。関連原著論文は 1 編あり、英文で国際誌に掲載されている。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判定した。