HOKKAIDO UNIVERSITY

| | |
|---|---|
| Title | The Effect of pH on Electrocatalytic Oxidation of Small Organic Molecules on Platinum Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Coupled with Electrochemical Techniques [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review] |
| Author(s) | JIYONG, JOO |
| Degree Grantor | 北海道大学 |
| Degree Name | 博士(総合化学) |
| Dissertation Number | 甲第11469号 |
| Issue Date | 2014-03-25 |
| Doc URL | https://hdl.handle.net/2115/55724 |
| Rights(URL) | https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/ |
| Type | doctoral thesis |
| File Information | Jiyong_Joo_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（総合化学）　氏名　ジュー ジヨン

審査担当者
主査　教授　上田 渉
副査　教授　覚知 豊次
副査　教授　佐藤 敏文
副査　教授　村越 敬
副査　教授　大澤 雅俊　(触媒化学研究センター)

## 学 位 論 文 題 名

The Effect of pH on Electrocatalytic Oxidation of Small Organic Molecules on Platinum Studied by Surface-Enhanced Infrared Absorption Spectroscopy Coupled with Electrochemical Techniques
（白金表面における小有機化合物の電極触媒酸化反応に及ぼす pH の影響に関する表面増強赤外吸収分光ならびに電気化学的手法による研究）

化石燃料の消費による二酸化炭素の排出に起因するといわれている地球温暖化ならびに気候変動が世界的な問題として指摘されている。この問題を解決する手段の一つとして燃料電池の開発が急がれている。燃料電池は、水素、メタノール等のアルコールならびにギ酸などを燃料とする発電システムである。現在、水素を燃料とする燃料電池は、自動車に搭載できるレベルに達しているが、水素を供給するインフラの整備やその危険性などの問題を抱えている。一方、メタノールやギ酸を燃料とする直接型燃料電池は、こうした問題が少なく、小型化が可能であるためにポータブル電子機器の電源として期待されている。しかしながら、燃料の脱水素あるいは脱水反応で生じる一酸化炭素による電極触媒の被毒、燃料の固体高分子電解質膜の透過による燃料効率の低下、白金ならびに白金合金などの電極触媒が高価であること、アノード電極における燃料分子の酸化反応過程が理解されていないことなど、様々な未解決問題が数多く存在する。
本論文は、こうした現状をふまえ、白金電極表面におけるメタノールとギ酸の酸化反応過程を分子レベルで明らかにする研究を行い、これら小分子を燃料とする燃料電池開発に有益な基礎情報を得ることを目的としたものである。当該分野では数多くの先行研究があるが、本論文は次の二点で先行研究と異なる。（１）酸性からアルカリ性まで、広い pH 領域での反応過程を検討した点、（２）表面増強赤外吸収分光（SEIRAS）とサイクリックボルタンメトリーなどの電気化学的測定の同時計測により、反応過程を分子レベルで解析した点である。（１）は、固体高分子電解質膜の発達と関連し、研究例が極端に少ないアルカリ溶液中での反応の理解が求められていることとならびに溶液の pH を変化させることにより、反応に関するより深い理解が得られる可能性があったためである。（２）は、ほとんどの先行研究で用いられてきた電気化学的計測では、分子レベルでの反応過程に関する十分な情報は得られないためである。こうしたこれまでと異なる観点から行った研究の結果、分子の pKa、すなわち酸塩基平衡、が電極触媒反応に大きな影響を及ぼすことを初めて見出すに至ったが、基礎化学的ならびに工学的観点から極めて重要な成果である。
本論文は６章から成る。第１章では、本研究の意義とモーティベーション、研究の概要ならびに主要な実験手段である SEIRAS の原理について述べ、第２章で、実験の詳細について述べている。第３章では、電極触媒を被毒する吸着一酸化炭素の酸化過程をアルカリ溶液中で解析した結果を述べた。第４章では、ギ酸の酸化過程を検討した。酸性溶液では、ギ酸がプロトンを解離し、白金表面に二つの酸素で吸着する（bridge-bonded formate）ことが知られているが、反応中間体であるとする説と、反応を阻害する吸着種（site-blocking spectator）であり、ギ酸の直接酸化が主反応であるという説があり、議論が続いてきた経緯がある。本研究では、反応速度が溶液の pH に大きく依存し、ギ酸の pKa 付近で最大になることを明らかにした。この結果から、pH 0 から 12 の全領域で、ギ酸イオン（$HCOO^-$）が直接反応することが明らかとなり、従来提案されてきた反応機構はいずれも不適切であることが結論された。また、速度論的モデルを提案し、酸化反応の著しい pH 依存性を合理的に説明することに成功した。さらに、第５章で、メタノールならびにホルムアルデヒド酸化の pH 依存性

を検討し、ギ酸酸化反応解析で明らかになった pKa が最適反応条件を決定するということが、他の分子でも当てはまる一般側であることを示した。ここでは、反応途中の電解液をオンラインの HPLC で分析し、メタノールの部分酸化によりホルムアルデヒドとギ酸が生成すること、酸性ならびに中性溶液中では最終的に二酸化炭素まで酸化されるが、アルカリ溶液中ではギ酸までしか反応しないことを示した。第 6 章では以上の結果を総括し、現在の直接型ギ酸燃料電池は、最大のパフォーマンスが得られる反応条件になっていないことを指摘した。
これを要するに、申請者は、分子の pKa、すなわち酸塩基平衡、が電極触媒反応に大きな影響を及ぼすことを速度論的・分子論的見地から初めて明らかにしたもので、この新規な知見は、今後の燃料電池開発に基礎化学的観点から貢献するところ大なるものがある。
よって著者は、北海道大学博士（総合化学）の学位を授与される資格あるものと認める。