HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	Mechanistic study of formic acid oxidation reaction on noble metal electrodes [an abstract of dissertation and a summary of dissertation review]
Author(s)	矢口, 桃
Degree Grantor	北海道大学
Degree Name	博士(環境科学)
Dissertation Number	甲第12681号
Issue Date	2017-03-23
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/65315
Rights(URL)	https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/2.1/jp/
Type	doctoral thesis
File Information	Momo_Yaguchi_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（環境科学）　　氏 名　矢 口　桃

審査委員　主査　教 授　八 木 一 三
副査　教 授　大 谷 文 章
副査　准教授　叶　　深
副査　教 授　村 越　　敬（大学院理学研究院）
副査　研究推進支援教授　大 澤 雅 俊（触媒科学研究所）

学 位 論 文 題 名

Mechanistic study of formic acid oxidation reaction on noble metal electrodes
（貴金属電極におけるギ酸酸化反応機構に関する研究）

ギ酸は二酸化炭素と水素から合成可能な次世代のエネルギーキャリアとして注目されている。申請者が取り組んだギ酸酸化反応に対する電極触媒の研究は，直接型ギ酸燃料電池の根幹をなす部分である。特に本研究では，電極触媒の研究における反応機構の重要性を分光学的手法により抽出し，触媒表面に吸着する反応物・中間体・生成物以外にも溶液中のアニオンの吸着にまで着目し，それぞれの化学種の吸着能が複雑に絡み合った結果，各種金属における反応機構が変化し，さらには触媒能が左右されるという相関の解明に主眼がおかれている。

申請者は，３種類の貴金属電極（金，白金，パラジウム）をターゲットに研究を進め，従来は酸性溶液中での実験が一般的なギ酸酸化反応を広いpH範囲に拡張し，丹念に電気化学実験と表面増強赤外分光（SEIRAS）実験を並行して実施した。pH範囲を拡張するにあたり，金電極表面に吸着するリン酸アニオンのプロトネーションの影響によりアニオン電荷密度が変化し，ひいては表面に対する吸着能も大きく変化することをH/D交換反応や密度汎関数（DFT）計算により明らかにした。pH依存性に着目したことにより，ギ酸酸化反応においても，金電極表面ではリン酸アニオンの吸着挙動が大きな影響を与えること，橋かけ吸着したギ酸が金表面では反応中間体であること等を見出した。特に，Butler-Volmerの関係から，橋かけ吸着したギ酸分子の表面被覆率と指数関数的に増大するギ酸直接酸化電流との相関を明らかにし，赤外振動分光法により反応中間体を特定する新たな方法論を見出したことは特筆すべきである。また，白金電極についても同様にpH領域を拡大し，一酸化炭素が被毒種として吸着する白金表面においてもリン酸アニオンの吸着が影響する一方，橋かけ吸着したギ酸分子が微量に存在することを確認した。ただし，白金表面では直接酸化反応と橋かけ吸着したギ酸分子の被覆率との相関は見出せなかった。パラジウム電極ではリン酸アニオンの吸着による阻害も一酸化炭素吸着・ギ酸の橋かけ吸着も起こらず，広いpH範囲でギ酸の直接酸化反応が高活性に進行することを明らかにした。

ギ酸の直接酸化反応の中間体は白金およびパラジウム表面で観測できなかったが，文献の精査に基づき，パラジウムや白金で起こる直接酸化反応の中間体が赤外分光法で観測できなかった理由やパラジウム表面でのみ生成物である二酸化炭素が炭酸アニオンとして観測される結果について推定し，さらに電極触媒を高活性化するために、あらゆる吸着種についてその吸着能や被覆率を精査することが非常に重要であると結論している。この結論は，高活性な電極触媒を設計する際に反応機構の解明という遠回りに見えるアプローチが重要な役割を果たす可能性を示しており，今後さらに特性の優れた電極触媒を開発する上でも応用が期待される。

以上により，申請者は，ギ酸の酸化反応における電極触媒特性と反応機構の相関との解明に成功しただけでなく，優れた特性を発現する要因についても新知見を得ており，直接型ギ酸燃料電池の可能性とそれに基づく循環型社会の発展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。