

Title	同軸型真空アーク蒸着法の開発とナノ粒子調製への応用
Author(s)	阿川, 義昭
Citation	大阪大学, 2016, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/55985
rights	
Note	やむを得ない事由があると学位審査研究科が承認したため、全文に代えてその内容の要約を公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文内容の要旨

氏名 (阿川 義昭)

論文題名

同軸型真空アーク蒸着法の開発とナノ粒子調製への応用
Development of Coaxial Pulse Arc Plasma Deposition Method and Applications on Synthesis of Nano Particles

論文内容の要旨

本論文では、同軸型真空アーク蒸着源 (Coaxial Arc Plasma Deposition Source、以下CAPDと呼称) を用いたナノ粒子の調製法の確立と、CAPDを用いて形成されたナノ粒子の性質の調査を行った。特に、CAPDにより燃料電池用白金/カーボン触媒 (以下、Pt/C触媒と呼称) を調製し、従来の湿式法で調製したPt/C触媒よりも触媒活性が高い原因を調査した。

第1章では、本研究の背景、目的および各章の概要を述べた。

第2章では、CAPDの原理と特徴について述べた。CAPDでは、コンデンサに充電したエネルギーを触媒金属のターゲット材に通電することでプラズマを形成する。発生したプラズマが高いエネルギーを持ったまま基材に到達し、マイグレーションすることで核成長し、ナノ粒子を形成することを明らかにした。

第3章では、CAPDを用いて調製したナノ粒子の形成メカニズムとその性質について、電子ビーム蒸着法・スパッタ法により調製したナノ粒子との比較を行なった。CAPDにより形成されたナノ粒子は基板との密着性が高く、高温環境下でも凝集することなく固定化されることを確認した。また、コンデンサに充電されるエネルギーと放電回数 (パルス数) を制御することにより、ナノ粒子の粒径と分散性を調整できることを明らかにした。さらに、イオン液体中にCAPDで蒸着することで、金、白金、アルミニウムの単分散ナノ粒子の形成に成功した。

第4章では、CAPDを用いてPt/C触媒を調製し燃料電池に応用した。

4.1. 項では、CAPDを用いた燃料電池用Pt/C触媒の調製に関する概要を述べた。

4.2. 項では、CAPDで調製したPt/C触媒 (担持率: 5 wt%) と湿式法で調製された市販Pt/C触媒 (担持率: 46 wt%) について、サイクリックボルタメトリー (CV) 法でサイクリックボルタモグラムを測定し、その性質の違いを調査した。市販触媒のCVには白金の結晶面に由来する水素の脱着が観測された。CAPDで調製した触媒のCVには結晶由来の水素の脱着は観察されず、湿式法とCAPD法とでは形成されたPt粒子の物性が異なることを確認した。

4.3. 項では、CAPDで調製したPt/C触媒の燃料電池用電極触媒としての特性を評価した。触媒調製時の担持率 (1 wt%, 5 wt%, 10 wt%) ・放電電圧 (70V, 100V, 150V, 200V, 300V) が粒径に与える影響を調査し、各触媒の水素酸化反応 (HOR) ・酸素還元反応 (ORR) ・電気化学比有効面積 (ECSA) について評価した。担持率と放電電圧依存性では、5 wt% Pt/C触媒がHOR・ORR・ECSAともに最も良い性能を示した。また調製したPt/C触媒を用いて単セルを作製し、発電テストを行い比較した。現時点で湿式法で調製した触媒の性能が高いが、調製法を改良することで白金使用量を削減できる可能性を見出した。

4.4. 項では、CAPDで調製したPt/C触媒 (5 wt%) と3つの市販Pt/C触媒 (Pt/C: 5 wt%, 20 wt%, 白金黒) についてメタノール酸化反応 (MOR) 測定を行い、CAPDで調製した触媒が最も高い活性を示すことを見出した。高分解TEM観察では、Pt表面にステップやキンクが多く観測された。IR測定より、市販触媒表面はOH種が殆どなく、CAPDで調製した触媒表面には多量のOH種の存在が観測できた。XPS測定では、Pt 4fバンドが高束縛エネルギー側にシフトし電子欠乏Pt種の存在が示唆された。これらの結果から、ステップやキンク部は相対的にプラスにチャージし、ここに吸着したOH種によりメタノールの酸化反応が促進されると考えられた。また、ORR測定を行い、分極曲線からCAPDで調製したPt/C触媒の半波電位が高いことを確認した。K-Lプロットから求められる還元電子数は3.88となり、主な電子移動はほぼ4電子還元であることが確認された。

4.5. 項では、2種の蒸着源を利用したCAPD法により2元系合金ナノ粒子を調製し、その燃料電池特性を評価した。2種類のPt+Co/CおよびPt+Ti/C触媒 (Pt:Co=3:1 (5 wt%), Pt:Ti=3:1 (5 wt%)) を調製し、ORR、MOR、還元電子数、質量活性についてPt/C (5 wt%)、市販触媒Pt/C (5wt%) と比較した。ORRではPt+Co/C > Pt/C > Pt+Ti/C > 市販触媒の活性順序であり、還元電子数はPt+Co/C、Pt+Ti/Cとも4電子還元であることが確認された。質量活性は、Pt+Co/C > Pt+Ti/C > Pt/C > 市販触媒の順序となり、安価な元素との合金化によるPt使用量削減の可能性を見出した。

第5章では、本論文の総括を行った。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (阿 川 義 昭)			
論文審査担当者	(職)	氏 名	
	主 査	教授	山下 弘巳
	副 査	教授	藤本 慎司
	副 査	教授	安田 弘行

論文審査の結果の要旨

本論文では、同軸型真空アーク蒸着源 (Coaxial Arc Plasma Deposition Source、以下 CAPD) を用いたナノ粒子の調製法の確立と、CAPD を用いて形成されたナノ粒子の性質の調査を行っている。また、CAPD を利用して燃料電池用白金/カーボン触媒 (以下、Pt/C 触媒) を調製し、従来の湿式法で調製した Pt/C 触媒よりも触媒活性が高い原因を調査している。本論文は以下のように要約される。

(1) CAPD の原理と特徴について述べている。CAPD により発生したプラズマが高いエネルギーを持ったまま基板に到達し、マイグレーションすることで核生成し、ナノ粒子が形成されることを明らかにしている。

(2) CAPD を用いて調製したナノ粒子の形成メカニズムとその性質について、電子ビーム蒸着法・スパッタ法により調製したナノ粒子と比較を行なっている。CAPD により形成されたナノ粒子は基板との密着性が高く、高温環境下でも凝集することなく固定化されることを確認している。また、コンデンサに充電されるエネルギーと放電回数 (パルス数) を制御することにより、ナノ粒子の粒径と分散性を調整できることを明らかにしている。さらに、CAPD を用いることで、イオン液体中に金、白金、アルミニウムの単分散ナノ粒子を形成できることを示している。

(3) CAPD を用いて燃料電池用 Pt/C 触媒を調製している。サイクリックボルタンメトリー法などの電気化学的評価法を用いて、CAPD で調製した Pt/C 触媒と湿式法で調製された市販 Pt/C 触媒とでは形成された Pt 粒子の物性が異なることを証明している。

(4) CAPD で調製した Pt/C 触媒の燃料電池用電極触媒としての特性を評価している。触媒調製時の担持率 (1 wt%, 5 wt%, 10 wt%) ・放電電圧 (70V, 100V, 150V, 200V, 300V) が粒径に与える影響を調査し、各触媒の水素酸化反応 (HOR) ・酸素還元反応 (ORR) ・電気化学比有効面積 (ECSA) について評価している。担持率と放電電圧依存性では、CAPD で調製した 5 wt% Pt/C 触媒が最も良い性能を示すことを明らかにしている。

(5) CAPD で調製した Pt/C 触媒 (担持率: 5 wt%) のメタノール酸化反応 (MOR) 特性について評価している。高分解 TEM 観察、IR 測定、XPS 測定などを駆使することにより、Pt 表面のステップやキンク部に吸着した OH 種によりメタノールの酸化反応が促進されることを確かめている。

(6) 2 種の蒸着源を利用した CAPD 法により 2 元系合金ナノ粒子を調製し、その燃料電池特性を評価している。2 種類の Pt+Co/C および Pt+Ti/C 触媒 (Pt:Co=3:1 (5 wt%), Pt:Ti=3:1 (5 wt%)) を調製し、ORR、MOR、還元電子数、質量活性について Pt/C (5 wt%)、市販触媒 Pt/C (5 wt%) と比較している。調製した Pt+Co/C および Pt+Ti/C 触媒は Pt/C 触媒よりも優れた反応特性を示すことを見出している。

以上のように、本論文は CAPD を用いたナノ粒子調製法の確立と、CAPD を用いて優れた反応特性を示す燃料電池用 Pt/C 触媒の創製に成功しており、材料工学分野の基礎・応用面に大きく貢献する研究内容である。

よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。