

Title	Effect of Protic Molten Salt on Electrocatalytic Performance of Pt Nanoparticles Prepared by the Ionic Liquid-Sputtering Method
Author(s)	泉, 礼子
Citation	大阪大学, 2018, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/70748
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

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

Osaka University

論文内容の要旨

氏 名 (泉 礼 子)

論文題名

Effect of Protic Molten Salt on Electrocatalytic Performance of Pt Nanoparticles Prepared by the Ionic Liquid-Sputtering Method
 (イオン液体-スパッタリング法で調製した Pt ナノ粒子の電極触媒能へ与えるプロトン性溶融塩の影響)

論文内容の要旨

本研究では、プロトン性溶融塩がイオン液体-スパッタリング法により作製した酸素還元 Pt 触媒の電極触媒能へ与える影響を明らかにし、プロトン性溶融塩を用いた新たな電極触媒能改善方法を見出すことを目的とした。以下に得られた主な成果をまとめた。

第一章では、プロトン性イオン液体である *N,N*-ジエチル-*N*-メチルアンモニウム硫酸水素塩 ([DEMA] [HSO₄]) に Pt スパッタリングを行い、さらにプロトン性溶融塩であるジフェニルアンモニウム硫酸水素塩 ([DPA] [HSO₄]) を添加して作製された Pt/C 触媒を不活性雰囲気下で焼成することで、触媒中の [DPA] [HSO₄] および [DEMA] [HSO₄] が炭素化された焼成触媒について、その電極触媒能に [DPA] [HSO₄] が与える影響について評価した結果について記した。炭素化時の残渣率の高い [DPA] [HSO₄] の添加が、Pt ナノ粒子と炭素担体間の電荷移動抵抗を改善し、面積活性および耐久性の向上に大きく寄与することを明らかにした。

第二章では、第一章に記した触媒の未焼成品について、[DPA] [HSO₄] が電極触媒能へ与える影響を調査した結果について記した。[DPA] [HSO₄] を添加した未焼成 Pt/C 触媒は初期の質量活性が市販の Pt/C 触媒よりも高く、さらに電位掃引を繰り返す耐久性試験後に質量活性がわずかに向上するという驚くべき挙動を示すことを明らかにした。本挙動の原因は、Pt ナノ粒子と炭素担体間のイオン液体層中の [DPA] [HSO₄] から、耐久性試験の電位掃引による電解重合反応を通して導電性高分子であるポリジフェニルアミン (poly-DPA) が生成することで、本層の電荷移動抵抗が下がることに由来するという仮説を提案した。

第三章では、第二章で記した仮説の妥当性の詳細な検討結果をまとめた。[DPA] [HSO₄] の電解酸化反応における電気化学的およびエレクトロクロミック的挙動は、先行研究にて報告されている酸性溶液に溶解したジフェニルアミンから電解重合反応により poly-DPA が生成する際の挙動と一致することを示した。また、得られた生成物の FT-IR スペクトルでは poly-DPA に特徴的な赤外吸収ピークが確認され、電位掃引により [DPA] [HSO₄] から poly-DPA が生成することを明らかにした。さらに、新たな電解重合性の添加剤として、フェニルアンモニウム硫酸水素塩、3-メチルチオフェン、ジフェニルアミンを用いて作製した Pt/C 触媒においても、耐久性試験後に質量活性が向上する挙動が確認され、第二章で提案した電解重合性添加剤が電極触媒能を改善するという仮説の妥当性が示された。

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (泉 礼子)	
	(職) 氏 名
論文審査担当者	主 査 教授 桑畑 進
	副 査 教授 今中 信人
	副 査 教授 古澤 孝弘
	副 査 教授 井上 豪
	副 査 教授 櫻井 英博
	副 査 教授 林 高史
	副 査 教授 南方 聖司
	副 査 教授 宇山 浩
	副 査 教授 町田 憲一
	副 査 教授 能木 雅也
<h3>論文審査の結果の要旨</h3> <p>本論文は、プロトン性溶融塩がイオン液体ースパッタリング法により作製した酸素還元Pt触媒の電極触媒能へ与える影響を明らかにし、プロトン性溶融塩を用いた新たな電極触媒能改善方法を見出すことを目指したものである。本研究で得られた主な結果を要約すると以下の通りである。</p> <p>(1) Ptスパッタリングを行ったプロトン性イオン液体に、プロトン性溶融塩であるジフェニルアンモニウム硫酸水素塩([DPA][HSO₄])を添加して作製されたPt/C触媒を焼成し、触媒中のイオン液体および溶融塩が炭素化された焼成触媒について、その電極触媒能に[DPA][HSO₄]が与える影響の評価結果について報告している。焼成時の残渣率の高い[DPA][HSO₄]の添加が、Ptナノ粒子と炭素担体間の電荷移動抵抗を改善し、面積活性および耐久性の向上に大きく寄与することが見出された。</p> <p>(2) (1)で述べた触媒の未焼成品について、[DPA][HSO₄]が電極触媒能へ与える影響の調査結果について報告している。[DPA][HSO₄]を添加した未焼成Pt/C触媒は初期の質量活性が市販のPt/C触媒よりも高く、さらに耐久性試験後に質量活性が向上するという驚くべき事実が見出された。また、本挙動は、Ptナノ粒子と炭素担体間のイオン液体層中の[DPA][HSO₄]から、耐久性試験時の電位掃引により導電性高分子であるポリジフェニルアミン(poly-DPA)が電解重合生成し、本層の電荷移動抵抗が下がることに由来するという仮説が提案された。</p> <p>(3) (2)で提案された仮説の妥当性について詳細に調査されている。[DPA][HSO₄]の電解酸化反応における電気化学的およびエレクトロクロミック的挙動や、得られた生成物のFT-IRスペクトルは、ジフェニルアミンから電解重合反応により生成したpoly-DPAの先行研究結果と一致し、電位掃引により[DPA][HSO₄]からpoly-DPAが生成することを明確にした。さらに、他の電解重合性添加剤を用いて作製したPt/C触媒においても、耐久性試験後に質量活性が向上する挙動が確認され、(2)で提案された電解重合性添加剤が電極触媒能を改善するという仮説の妥当性が確認された。</p> <p>以上のように、本論文はプロトン性溶融塩がイオン液体ースパッタリング法により作製した酸素還元Pt触媒の電極触媒能へ与える影響を明らかにするとともに、そのメカニズムが提案され、さらにその妥当性についても詳細な検討により確認された。これらは、電解重合性の添加剤を用いた新たな酸素還元触媒特性の改善方法の確立に貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。</p>	