OUKA
The University of Osaka
Institutional Knowledge Archive

Title	Development of Innovated Strategy to Prepare Carbon-Supported Metal Nanoparticles Based on Ionic Liquid-Sputtering Method and Its Application to High-Performance Electrocatalysts Preparation
Author(s)	佐々木, 友弥
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/85368
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

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

The University of Osaka

様式３

論　文　内　容　の　要　旨

氏　　名　（佐々木　友弥）	
論文題名	Development of Innovated Strategy to Prepare Carbon-Supported Metal Nanoparticles Based on Ionic Liquid-Sputtering Method and Its Application to High-Performance Electrocatalysts Preparation (イオン液体 - スパッタリング法をベースとした炭素担持金属ナノ粒子を調製する革新的手法の開発とその高性能電極触媒調製への応用)

論文内容の要旨

本論文では、実用に耐えうる高性能な固体高分子形燃料電池の正極触媒を調製するために、イオン液体に注目した炭素担持金属ナノ粒子の革新的調製法の開発とその応用に取り組み、得られた結果について述べた。本論文は、序論、1章、2章、3章、4章、及び総括から構成される。

序論では、本研究の背景、目的、及び意義について述べた。現代社会において「持続可能」がテーマであり、エネルギー分野では水素エネルギーが期待されている。これを活用するためには、高性能な電極触媒の開発が必要不可欠である。一般的に電極触媒には炭素材料に担持させたPtナノ粒子が使用されるが、従来の調製法ではその性能を最大限引き出すことができなかった。イオン液体が触媒合成において注目されている。イオン液体は様々な特異な性質を示し、中でもイオン液体のナノ粒子を静電的に安定化させる性質は、触媒反応において重要な表面を被覆しない安定方法であるため、イオン液体中で合成されたナノ粒子は高い触媒性能を示す利点があり、触媒分野において期待されている。イオン液体を用いたナノ粒子合成は、電気化学還元法や化学還元法などがあるが、申請書が所属する研究室が開発したイオン液体にスパッタリングし合成する方法（イオン液体-スパッタリング法）は、添加剤を一切使わない方法であるため、触媒を極めてクリーンに調製できる。さらに、得られたPtナノ粒子が分散したイオン液体に炭素担体を加え、加熱撹拌をするとPtナノ粒子を炭素材料上に均一に担持できる。得られた電極触媒は高い触媒性能と耐久性を示したため、実用に耐えうる触媒の調製法として期待ができる。しかし、これらの手法において、不明点や課題が存在した。本研究ではこれらを解明・解決することで、電極触媒合成を改良し、触媒能の更なる向上を目指した。

第1章では、イオン液体-スパッタリング法におけるナノ粒子生成過程をその場観察することで、粒径に影響を及ぼす因子について調査した結果について述べた。イオン液体-スパッタリング法で得られるナノ粒子はどのような過程を経て生成されるのか不明瞭な点が多いため、望む粒径のナノ粒子を得るためには経験に頼る状況であり、イオン液体への金属スパッタリングによるナノ粒子の生成挙動を知るための手段が必要な状況にあった。ナノ粒子が生成していく過程を観察するためには透過型電子顕微鏡(TEM)を用いて観察する必要があるが、金属スパッタリングを行いながらTEM観察することは極めて困難である。そこで、局所プラズモン共鳴により呈色するAuナノ粒子に注目した。Auスパッタリングして生成していくAuナノ粒子の様子を色として観察することで、ナノ粒子は対流によってイオン液体中を拡散することが分かり、この対流が粒径に大きく影響を与えていることを明らかにした。

第2章では、イオン液体に分散したPtナノ粒子が炭素担体に吸着する機構について調査した結果について記述した。Ptナノ粒子が炭素材料に吸着する機構はイオン液体が接着剤のように働くのではないかと考えられてきた。しかし、直接的な証拠がなく、はっきりと説明できない状態であった。そこで、吸着の原理に立ち返り調査を行った。コロイドの吸着には、その帯電状態が重要になるため、イオン液体中の炭素とPtナノ粒子の帯電状態を調査することでイオン液体の役割について突き止めた。

第3章では、第2章に記述した機構を利用した触媒調製法で得られたPtナノ粒子担持カーボンナノチューブの性能の評価について述べた。この触媒調製法は、Ptナノ粒子が分散したイオン液体とカーボンナノチューブを常温で撹拌するだけであり、化学反応を一切用いることなく副産物が産出せず、Ptナノ粒子の性能を最大限引き出すことができ、高い触媒性能と耐久性を示し、高性能な正極触媒の調製を達成した。

第4章では、調製時に導電性高分子のモノマーを添加し、更なる触媒性能の向上を試みた結果について記述した。新たに開発した触媒調製法はPtナノ粒子と炭素をイオン液体中で混ぜ合わせるだけであるため、ここに添加物を加えることで新たな機能を追加可能である。そこで、導電性高分子のモノマーを添加し得られた触媒を電位掃引することで、Ptナノ粒子と炭素の間に導電性高分子のネットワークを作製し、触媒性能の向上を達成した。

総括では、各章で示した結果を博士論文全体の位置づけを包括的に述べた。本研究で高性能電極触媒の革新的な触媒調製法を開発することができ、今後の燃料電池用触媒の新たな設計指針を示すことができた。

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名	（　佐々木　友弥　）		
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教授	桑畑　進
	副 査	教授	櫻井　英博
	副 査	教授	古澤　孝弘
	副 査	教授	今中　信人
	副 査	教授	宇山　浩
	副 査	教授	佐伯　昭紀
	副 査	教授	藤内　謙光
	副 査	教授	中山　健一
	副 査	教授	能木　雅也
	副 査	教授	林　高史
	副 査	教授	南方　聖司

論文審査の結果の要旨

本論文は、申請者が実用に耐えうる高性能な固体高分子形燃料電池の正極触媒の開発を目的に、イオン液体を用いたナノ粒子合成及びそれを用いた触媒調製法の開発・評価を行った結果がまとめられている。本論文は、4 章構成になっており、それぞれ（1）申請者が所属している研究室が開発した「イオン液体 - スパッタリング法」を用いた粒子合成における粒子生成過程の観察、（2）イオン液体 - スパッタリング法で調製した Pt ナノ粒子のカーボンナノチューブ(CNT)への吸着挙動の解明、（3）CNT 担持 Pt ナノ粒子の酸素還元活性および耐久性の評価、（4）電解重合性化合物の添加による酸素還元活性の向上の評価について述べられている。一連の研究を通して、固体高分子形燃料電池の正極触媒の課題である低い活性・耐久性を克服できており、実用レベルの触媒の調製を達成している。本論文で述べられている主たる結果を以下に示す。

（1）イオン液体をスパッタコーターに入れ蒸着することで金属ナノ粒子がイオン液体中に得られ、その粒径はイオン液体やターゲットの温度などに影響を受けると報告されていた。しかし、これらがどのようにナノ粒子の生成過程に影響を与えているかは不明だった。申請者は、粒径の更なる制御を目的として、ナノ粒子の生成過程のオペランド観察法を開発し、スパッタリング中に起きる対流が大きな因子であることを明らかにしている。

（2）これまで、Pt ナノ粒子が分散したイオン液体に炭素を加え加熱攪拌することで、Pt ナノ粒子が炭素上に固定されることがわかっていた。しかし、その吸着挙動は明らかになっておらず、応用展開に制限をかけていた。申請者はヘテロ凝集に注目し、6 種類のイオン液体を用いてその物性を評価することにより吸着挙動を明らかにしている。

（3）1 章、2 章に記した研究を踏まえ、CNT 担持 Pt ナノ粒子を調製し活性の評価を行っている。単層 CNT に担持した Pt ナノ粒子は、耐久性試験中に CNT のバンドルを沿って移動することでロッド状に変形し、劣化要因である粒子の肥大化を回避し、高い耐久性を維持した。この活性維持法は今までになく、新たな設計指針となる可能性がある。

（4）電解重合で導電性高分子になる化合物と炭素材料を Pt ナノ粒子が分散したイオン液体に加え、攪拌することで Pt ナノ粒子と炭素の間にその化合物を入りこんだ触媒を調製でき、それを電位掃引すると導電性高分子のネットワークを Pt ナノ粒子と炭素の間に形成できることを見出している。その触媒は高い触媒活性と耐久性を示し、実用レベルの触媒の調製に成功している。

以上のように、本論文はイオン液体を用いることで高性能な触媒調製法を開発し、正極触媒の課題を解決しており、本手法が有効な手段であることを示している。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。