

京都大学	博士 (工学)	氏名	張 鈺
論文題目	Reaction and growth mechanism of metal nanostructures formed at the electrochemically polarizable interfaces between ionic liquids and water (イオン液体と水との間の電気化学分極界面に形成される金属ナノ構造の反応と成長のメカニズム)		
<p>(論文内容の要旨)</p> <p>本論文は、イオン液体と水との間の界面における電子移動反応によりさまざまな金属ナノ構造の形成が可能であることを示し、その反応および成長メカニズムを詳細に調べた研究の成果をまとめたものであり、序論、本論5章、および結論で構成されている。</p> <p>第1章では、疎水性イオン液体と水との間の液液界面で空間選択的に進行する酸化還元反応を利用して1次元の金属ナノ構造である Pt ナノファイバーの合成に成功している。疎水性イオン液体に溶解している還元体 decamethylferrocene と水に溶解している <math>\text{PtCl}_4^{2-}</math> がイオン液体   水界面で空間選択的に電子移動反応 (ET) し、その結果、界面に Pt ナノファイバーが形成することを見出している。この電子移動反応と <math>\text{PtCl}_4^{2-}</math> の水からイオン液体へのイオン移動反応 (IT) がカップリングすることで正味の反応が自発的に進行することを、液液界面における電気化学計測によって明らかにしている。ここで、水からイオン液体への <math>\text{PtCl}_4^{2-}</math> の IT は、ET によって各液相に生じた過剰電荷を中和するだけでなく、界面のイオン液体側で起こる Pt ナノファイバーの成長の反応物として <math>\text{PtCl}_4^{2-}</math> をイオン液体に提供している。この Pt ナノファイバーが酸素還元反応に対して高い電極触媒活性を示すことも測定により見出されている。</p> <p>第2章では、レドックス活性を持つ疎水性イオン液体を新規合成して用いることで、レドックス活性イオン液体   水界面において界面に垂直配列した Pd ナノファイバーアレイ (NFA) を、鋳型を使うことなく作製できることを示している。このレドックス活性イオン液体は、水中の <math>\text{PdCl}_4^{2-}</math> を界面で還元する還元剤として働いているだけでなく、IT により界面を横切ってイオン液体側に移動した <math>\text{PdCl}_4^{2-}</math> を界面近傍に濃縮させて有限の厚さを持つ二次元反応層を形成する役割も併せ持っており、そのために垂直配列した Pd NFA が形成することを明らかにしている。Pd NFA は3つの部分、すなわち、粒子が部分的に接続されて形成された上部層、中間の NFA、硬いシート状の下部層、で構成されており、上部と下部の支持層が、長さが数 <math>\mu\text{m}</math> に達する Pd NFA の変形防止と耐久性向上に寄与している。この Pd NFA はエタノール酸化反応に対する高い電極触媒活性を示す。本法は、鋳型フリーな Pd NFA 形成の新しい方法論を提供している。</p> <p>第3章では、レドックス活性イオン液体   水界面での Au コア-Pd シェル構造を有する二元金属ナノファイバーの形成に成功している。レドックス活性イオン液体は、液液二相系を構成する疎水性液相としてだけでなく、水に溶解した金属前駆体である <math>\text{AuCl}_4^-</math> および <math>\text{PdCl}_4^{2-}</math> を液液界面において空間選択的に還元する還元剤として機能している。水中の <math>\text{AuCl}_4^-</math> はレドックス活性イオン液体によって <math>\text{PdCl}_4^{2-}</math> よりも先に界面で還元されて Au ナノファイバーのコアを形成し、後から <math>\text{PdCl}_4^{2-}</math> が Au 表面で還元されることで、コアシェル構造を持つナノファイバーが形成されることを明らかにしている。コアとしての Au の還元的形成とシェルとしての Pd の還元的形成は自動的に段階的に進行する。レドックス活性イオン液体が <math>\text{PdCl}_4^{2-}</math> の還元を大幅に促進し、この Au コア-Pd シェル二</p>			

京都大学	博士 (工学)	氏名	張 鈺
<p>元金属ナノファイバーの凝集を防いでいることを、対照実験を行って確認している。この Au コア-Pd シェル二元金属ナノファイバーはエタノール酸化反応に対して高い電極触媒性能を示し、長期サイクル後も触媒能力を維持することを確認している。</p> <p>第4章では、レドックス活性イオン液体   水界面において、Ag 鎖状ナノベルト (NB) が形成することを示している。疎水性の高いレドックス活性イオン液体は、この液液二相系で還元剤と液体基質の両方として機能している。Ag 鎖状 NB は、平坦なベルト表面とするどいエッジ部分を併せ持ち、大きなアスペクト比を有しており、1D および 2D の特徴を組み合わせたナノ構造となっている。この Ag 鎖状 NB の形成は、レドックス活性イオン液体   水界面に沿った配向成長によって実現されている。界面に析出する Ag 鎖状 NB のサイズと形状は、前駆体として水中に溶解させる AgNO<sub>3</sub> の濃度により制御できる。</p> <p>第5章では、水中の酸化グラフェン (GO) がイオン液体   水界面に自己集積することを利用して、界面に Au ナノファイバー/GO 複合体を形成させることに成功している。また、水相では、凝集して界面上に緩く積層した GO が界面からの電子移動パスを形成することにより GO 表面での AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> の還元が可能になり、その結果、Au ナノシート/GO 複合体が形成することを見出している。これらの 1D ナノファイバーAu/GO 複合体および 2D ナノシート Au/GO 複合体は、合成後に簡単に分離できる。このイオン液体   水界面合成システムは 1D および 2D のナノ構造を持つ Au/GO 複合体を同時に合成する新しい方向性を提供している。</p>			

## (論文審査の結果の要旨)

本論文は、イオン液体と水との間の界面における電子移動反応によりさまざまな金属ナノ構造の形成が可能であることを示し、その反応および成長メカニズムを詳細に調べた研究の成果をまとめたものであり、序論、本論5章、および結論で構成されている。

第1章では、疎水性イオン液体に溶解している還元体 decamethylferrocene と水に溶解している  $\text{PtCl}_4^{2-}$  がイオン液体 | 水界面で位置選択的に電子移動反応し、その結果、界面に Pt ナノファイバーが形成することを見出している。この反応は、電子移動反応と  $\text{PtCl}_4^{2-}$  の水からイオン液体へのイオン移動反応がカップリングすることで自発的に進行することを、液液界面における電気化学測定によって明らかにしている。

第2章では、レドックス活性を持つ疎水性イオン液体を新規合成して用いることで、レドックス活性イオン液体 | 水界面において界面に垂直配列した Pd ナノファイバーアレイを、鋳型を使うことなく作製できることを示している。このレドックス活性イオン液体は、水中の  $\text{PdCl}_4^{2-}$  を界面で還元する還元剤として働いているだけでなく、界面を横切ってイオン液体側にイオン移動した  $\text{PdCl}_4^{2-}$  を界面近傍に濃縮させて有限の厚さを持つ二次元反応層を形成する役割も併せ持っており、そのために垂直配列した Pd ナノファイバーアレイが形成することを明らかにしている。

第3章では、レドックス活性イオン液体 | 水界面での Au コア-Pd シェル構造を有する二元金属ナノファイバーの形成に成功している。水中の  $\text{AuCl}_4^-$  はレドックス活性イオン液体によって  $\text{PdCl}_4^{2-}$  よりも先に界面で還元されてコアを形成し、後から  $\text{PdCl}_4^{2-}$  が還元されることで、コアシェル構造を持つナノファイバーが形成されることを明らかにしている。

第4章では、レドックス活性イオン液体 | 水界面に、Ag の鎖状ナノベルトが形成することを示し、そのサイズや形状を、前駆体として水中に溶解させる  $\text{AgNO}_3$  の濃度により制御できることを明らかにしている。

第5章では、水中の酸化グラフェン (GO) がイオン液体 | 水界面に自己集積することを利用して、界面に Au ナノファイバー / GO 複合体を形成できること、また水相では凝集した GO が電子移動パスを形成することにより GO 表面での  $\text{AuCl}_4^-$  の還元が可能になり、その結果、Au ナノシート / GO 複合体が形成することを見出している。

以上、本論文では、イオン液体と水との間の界面において空間選択的に電子移動反応を行うことによりさまざまな金属ナノ構造の形成が可能であることを示し、さらに、その反応および成長メカニズムを電気化学的に明らかにしている。これらの成果は、学術上、實際上寄与するところが少なくない。よって、本論文は博士 (工学) の学位論文として価値あるものと認める。また、令和2年2月20日、論文内容とそれに関連した事項について試問を行い、申請者が博士後期課程学位取得基準を満たしていることを確認し、合格と認めた。

なお、本論文は、京都大学学位規定第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容の要約したものとすることを認める。