

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B)

研究期間：2012～2014

課題番号：24350071

研究課題名(和文) 室温イオン液体-加速器電子線照射法による革新的エネルギー材料の創製

研究課題名(英文) Fabrication of innovative energy materials by room-temperature ionic liquid-accelerated electron beam irradiation method

研究代表者

津田 哲哉 (Tsuda, Tetsuya)

大阪大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90527235

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 7,200,000円

研究成果の概要(和文)：室温イオン液体と加速器電子線照射を組み合わせたナノ粒子合成プロセス(室温イオン液体-加速器電子線照射法)を用いて、シリコンナノ粒子や種々の白金合金ナノ粒子などを調製した。本手法によるナノ粒子の生成・成長メカニズムを調査するため、室温イオン液体-加速器電子線照射法と同様の反応条件をTEM内で再現し、その一部始終をナノスケールで観察することに成功した。本研究で得られたナノ粒子はエネルギー材料として有用であることを見い出した。

研究成果の概要(英文)：In this research, nanoparticles of silicon, platinum alloy, and so on were produced through the nanoparticle synthesis process, which is called room-temperature ionic liquid-accelerated electron beam irradiation (RTIL-AEBI) method, by the combination of RTIL and AEBI. In order to clarify the nucleation and growth processes for the nanoparticles during the RTIL-AEBI method, similar reaction condition was replicated in a transmission electron microscope (TEM) system, and the whole processes were directly observed on a nanoscale. The resulting nanoparticles could be used for energy materials.

研究分野：電気化学

キーワード：量子ビーム ナノ粒子 イオン液体 燃料電池 リチウムイオン電池

1. 研究開始当初の背景

電子顕微鏡を始めとする様々な分析技術やナノ材料合成法の著しい発展によって、金属・半導体ナノ粒子材料に対する注目度は年々高まっている。一般的にナノ粒子は量子サイズ効果や表面プラズモン共鳴など、バルク構造では期待できない特異な挙動を示すことが知られており、光学材料、電極触媒など、次世代機能材料としての応用が期待されている。しかしながら、従来の合成法で得られるナノ粒子は、凝集を防ぐための安定化剤（表面保護剤）でその表面が覆われているため、期待した物性が発現しないことも少なくない。

室温イオン液体は難揮発性、難燃性、電気化学窓が広いなどの物理化学的性質を有することに加え、比較的容易に再利用できるため、環境調和型溶媒として様々な分野への応用が検討されている。研究代表者はこのような特徴を有する室温イオン液体をエネルギー・マテリアルサイエンスへ応用するため、様々な研究をこれまで精力的に行ってきた。その過程において、室温イオン液体を溶媒に用いてナノ粒子を調製すると、室温イオン液体特有の局所液体構造やナノ粒子-イオン間の相互作用のために安定化剤を添加することなく、ナノ粒子の単分散状態が維持できることを見出した。この発見をきっかけとして、室温イオン液体と加速器電子線照射を組み合わせた新規なナノ粒子大量合成プロセス（室温イオン液体-加速器電子線照射法）に開発に取り組み、それに成功した。この方法は既設の工業ラインを用いるため、産業化に際しての障壁が低い極めて実用的な方法である。このような背景から、革新的エネルギー材料の開発を実用化に直結した室温イオン液体-加速器電子線照射法により行うことを着想した。

2. 研究の目的

従来のナノ粒子調製法では合成が困難なシリコンや白金合金ナノ粒子などのエネルギー材料を室温イオン液体-加速器電子線照射法によって合成するための条件の調査と、その産業化の際に必要な基礎的知見の収集を行った。また、得られたナノ粒子から固体高分子形燃料電池用カソード触媒やリチウムイオン電池用負極を作製するための方法についても検討した。

3. 研究の方法

(1) 室温イオン液体-加速器電子線照射法によるナノ粒子調製

本研究で主に使用した室温イオン液体は、これまでの研究により、効率的にナノ粒子を調製できることが判っている1-アルキル-3-メチルイミダゾリウムカチオンを有する系である (*Chem. Commun.*, 6792 (2009). など)。室温イオン液体にターゲットとする元素を含有する金属塩を溶解して準備した溶液を真空雰囲気下でアンプル管またはアルゴン雰囲気下でバイアル瓶に封入したのち、加速器電子線を照

射することで種々のナノ粒子を調製した。シリコンについては、ケイ素をイオン骨格構造に含んだ室温イオン液体を合成し、これを利用する方法についても検討した。加速器電子線照射時の吸収線量は6 kGy (照射時間: 約2秒) または20 kGy (照射時間: 約7秒) とし、その際の温度は室温であった。なお、加速器電子線照射実験は日本国内で稼働中の滅菌工場にて行った。得られたナノ粒子の評価は透過型電子顕微鏡 (TEM) 観察、エネルギー分散型 X 線 (EDX) 分析、電子線回折 (ED) 測定、X 線回折 (XRD) 測定、X 線光電子分光 (XPS) 分析などにより行った。また、ナノ粒子の生成・成長メカニズムを調査するため、室温イオン液体-加速器電子線照射法と同様の反応条件を TEM 内で再現し、その一部始終をその場 (in situ) 観察するための手法についても検討した。

(2) 調製したナノ粒子の炭素材料への担持

得られたナノ粒子の炭素材料（カーボンブラック、カーボンナノチューブなど）への担持については、上述の方法により得られたナノ粒子分散室温イオン液体と炭素材料を混合・加熱攪拌する方法により行った (図 1)。この処理後、炭素担体を有機溶媒により洗浄することで、過剰なイオン液体は除去した。ナノ粒子の担持状態や平均粒径については TEM 観察により確認・算出し、その担持量は誘導結合プラズマ発光分光分析 (ICP-OES) により求めた。

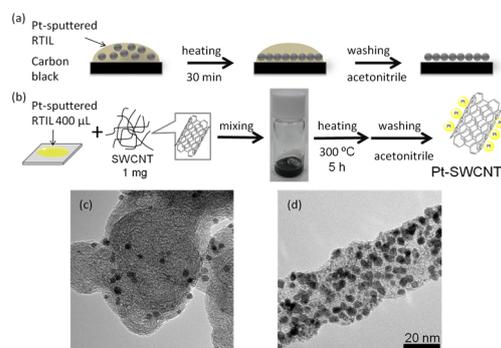


図 1 室温イオン液体中で作製した白金ナノ粒子を炭素材料に担持する方法。(a) グラッシーカーボンの場合、(b) カーボンナノチューブなどの粉末状炭素材料の場合。得られた白金担持炭素材料の TEM 像。(c) カーボンブラック、(d) 単層カーボンナノチューブ (SWCNT)。

(3) 白金合金ナノ粒子担持炭素材料の固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒としての評価

得られた白金合金ナノ粒子担持炭素材料の固体高分子形燃料電池用電極触媒の評価を行うため、作製したナノ粒子担持カーボンナノチューブ複合材料をグラッシーカーボン円板電極上に適量塗布し、その上からナフィオン溶液を滴下するなどの方法により、試験用のカソード電極を準備した。ここで調査の対象とする合金ナノ粒子は、高い酸素還元触媒能

を有することが知られている白金-遷移金属ナノ粒子とした。作製したカソード電極の評価は、酸素飽和過塩素酸水溶液中での電気化学測定により行った。

4. 研究成果

(1) 室温イオン液体-加速器電子線照射法によるナノ粒子調製

従来の方法では調製が困難であるシリコンナノ粒子やスズナノ粒子、白金-遷移金属合金ナノ粒子の合成に取り組み、金属塩の種類や濃度、吸収線量によって、得られるナノ粒子の粒径や形態は大きく変化し、これらの結果を基にして、最適なナノ粒子調製条件を見出すことができた。

シリコンナノ粒子については、平均粒径が7~10 nm程度でその大きさは添加するシリコン塩の種類に依存していた。得られたナノ粒子をリチウムイオン電池用負極の作製に利用することを試みたが、電極活物質として評価するには生成量が少なく、その評価は困難であった。そこで、Siナノ粒子の大量合成に適したイオン液体系の探索を行ったところ、ケイ素をイオン骨格構造に含んだ室温イオン液体から単分散Siナノ粒子が大量に調製できることを見出した(図2)。その理論収量は室温イオン液体1 mLあたり85 mgを超え、従来の系の0.14 mgを大きく上回る値であった。これにより、リチウムイオン電池用負極として評価が可能なレベルまでスケールアップすることに成功した。また、次世代リチウムイオン電池用負極として期待されている金属種には卑金属(水素発生電位よりも卑な析出電位を有するもの)が多く、他の手法ではその合成が困難である。本研究ではその代表例の1つであるスズについても合成を試みたところ、ナノ粒子だけでなく、条件によっては連珠構造のナノ構造体が得られることも分かった。

白金-遷移金属合金ナノ粒子については、酸素還元用の電極触媒として特に注目されてい

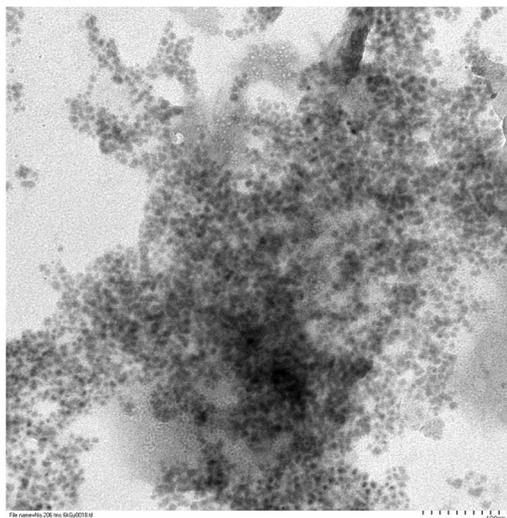


図2 室温イオン液体-加速器電子線照射法により得られたシリコンナノ粒子のTEM像。

るPtNi、PtCo、PtCuなどの合成を試みた。得られた試料のTEM観察およびEDX測定により、平均粒径は添加する塩の割合によって大きく変化し、それぞれ1~2nm、2~9nm、11~16nmのPt-遷移金属合金ナノ粒子の形成を確認することができた。また、室温イオン液体に添加する白金塩と遷移金属塩の比によって、得られるナノ粒子の合金組成は大きく変化し、粒子の分散性は白金前駆体の価数に強く依存していた。

室温イオン液体-加速器電子線照射法によって得られるナノ粒子の粒径や形態を制御するには、どのようにナノ粒子が形成されるのかを明らかにする必要がある。そこで、本研究ではTEMの一次電子線を利用することで同様の反応をTEM内で誘起させることを検討し、その条件を最適化することに成功した。これにより、本手法によって得られるナノ粒子の形成・成長メカニズムを原子レベルで解析することが可能となった(図3)。

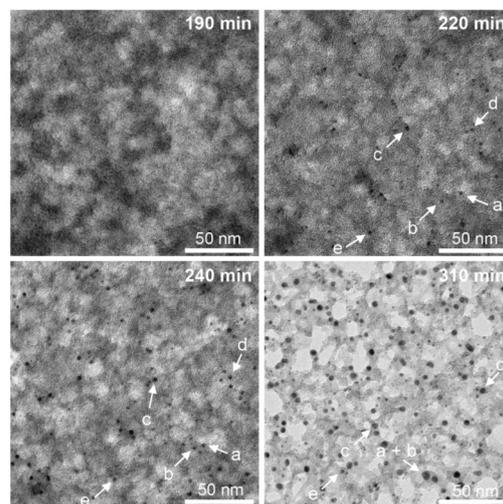


図3 金ナノ粒子の形成過程のin situ TEM観察結果。右上の数字は一次電子線照射開始からの時間。

(2) 調製したナノ粒子の炭素材料への担持

得られたPtNi、PtCo、PtCuナノ粒子を炭素材料(例えば、単層カーボンナノチューブ(SWCNT))に担持することを試みたところ、全てのナノ粒子において、炭素材料の種類によらずナノ粒子を担持できることが分かった。例えば、Pt塩とNi塩のモル比が3:1の場合に得られるPt₃Niナノ粒子担持SWCNT(Pt担持量:12.5 wt%)は電子線回折により、良好な酸素還元触媒能を有する(111)面に優先配向していることが示唆された。興味深いことに、担持後のナノ粒子の分散性は担持前の傾向を強く反映していた。つまり、ナノ粒子調製段階において分散性の悪いものは、炭素材料への担持時にナノ粒子の凝集が激しく、電極触媒材料として明らかに問題があった。これらはPtCo合金ナノ粒子においても同じ傾向であった。

(3) 白金合金ナノ粒子担持炭素材料の固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒としての評価

作製した白金合金ナノ粒子担持炭素材料の固体高分子形燃料電池用カソード電極触媒としての評価は電気化学的手法により行った。酸素飽和 0.1 M HClO₄ 水溶液中での酸素還元反応の半波電位や電気化学的有効面積 (ECSA) を調査したところ、どちらの値も同様の手法により合成した Pt ナノ粒子担持 SWCNT を上回る値を示した。Pt₃Ni ナノ粒子の(111)面は Pt や Pt₃Ni ナノ粒子の他の面よりも酸素還元反応に対する質量活性が高いことがよく知られており、これを反映した結果であると言える。触媒の質量活性に影響するのは、合金化による白金の d バンド中心の変化だけでなく、粒子の分散性とも深く関連している。実際、担持粒子間の距離が長くなる傾向にある Pt₃Ni ナノ粒子担持多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の方が SWCNT を用いたものより良好な触媒能を有していた。この材料の TEM 像を図 4 に示しているが、担持された粒子の平均粒径は 1.42 nm であり、Pt、Ni の担持量はそれぞれ 25.1 wt%、5.81 wt% であった。触媒の担体を他の炭素材料 (カーボンブラック、グラフェン) に変えて同様の測定を行ったが、化学的に安定な炭素骨格を有する MWCNT が最も優れた触媒性能を示した。電気化学的手法によって求めた質量活性 (mA g_{Pt}⁻¹) を市販の白金担持電極触媒と比較すると、その値はおおよそ 1.5~1.9 倍の値となった (0.85 V vs. RHE での比較)。なお、白金ナノ粒子の合金化による電極触媒能の向上については、Co や Cu などの元素でも確認することができた。

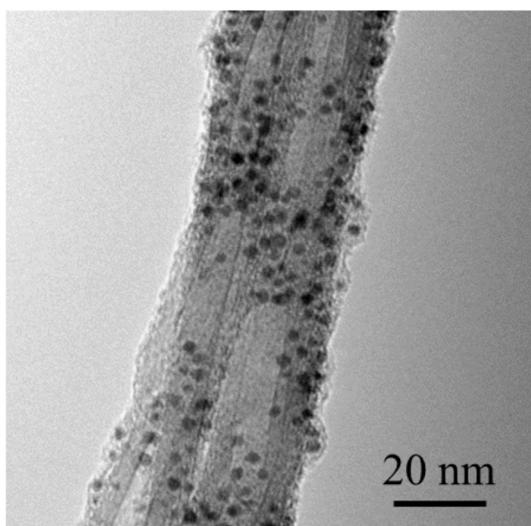


図 4 得られた Pt₃Ni ナノ粒子担持多層カーボンナノチューブ (MWCNT) の TEM 像。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 11 件)

1. Tsuda, Tetsuya; Ikeda, Yuichi; Arimura, Takashi; Hirogaki, Masaki; Imanishi, Akihito; Kuwabata, Susumu; Cleland, Walter E., Jr.; Stafford, Gery R.; Hussey, Charles L. Electrodeposition of Al-W Alloys in the Lewis Acidic Aluminum Chloride-1-Ethyl-3-Methylimidazolium Chloride Ionic Liquid. *Journal of the Electrochemical Society* (2014), 161(9), D405-D412. DOI: 10.1149/2.016409jes (査読有)
2. Tsuda, Tetsuya; Mochizuki, Eiko; Kishida, Shoko; Iwasaki, Kazuki; Tsunashima, Katsuhiko; Kuwabata, Susumu. SEM Observation of Hydrous Superabsorbent Polymer Pretreated with Room-Temperature Ionic Liquid. *PLOS ONE* (2014), 9(3), e91193/1-7. DOI: 10.1371/journal.pone.0091193 (査読有)
3. Tsuda, Tetsuya; Kondo, Koshiro; Baba, Masahiro; Suwa, Shotaro; Ikeda, Yuichi; Sakamoto, Taiki; Seino, Satoshi; Yoshida, Hiroyuki; Ozaki, Masanori; Imanishi, Akihito; Kuwabata, Susumu. Physicochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride-urea melts. *Electrochimica Acta* (2013), 100, 285-292. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.05.156 (査読有)
4. Yoshii, Kazuki; Yamaji, Keisuke; Tsuda, Tetsuya; Tsunashima, Katsuhiko; Yoshida, Hiroyuki; Ozaki, Masanori; Kuwabata, Susumu. Physicochemical Properties of Tri-*n*-butylalkylphosphonium Cation-Based Room-Temperature Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* (2013), 117(48), 15051-15059. DOI: 10.1021/jp406791a (査読有)
5. Yoshii, Kazuki; Tsuda, Tetsuya; Arimura, Takashi; Imanishi, Akihito; Torimoto, Tsukasa; Kuwabata, Susumu. Platinum nanoparticle immobilization onto carbon nanotubes using Pt-sputtered room-temperature ionic liquid. *RSC Advances* (2012), 2(22), 8262-8264. DOI: 10.1039/C2RA21243A (査読有)
6. Tsuda, Tetsuya; Sakamoto, Taiki; Nishimura, Yoshitomo; Seino, Satoshi; Imanishi, Akihito; Matsumoto, Kazuhiko; Hagiwara, Rika; Uematsu, Taro; Kuwabata, Susumu. Preparation of gold nanoparticle using reactive species produced in room-temperature ionic liquid by accelerated electron beam irradiation. *RSC Advances* (2012), 2(31), 11801-11807. DOI:10.1039/C2RA21353B (査読有)

[学会発表] (計 35 件)

1. 入江晴康、南本大穂、上松太郎、津田哲

- 哉、今西哲士、関 修平、桑畑 進、金属イオンを含むイオン液体への電子線パターン照射による金属微小構造体の作製、電気化学会第 82 回大会、2015 年 3 月 16 日、横浜市、横浜国立大学。
- 坂本剛志、清野智史、津田哲哉、桑畑 進、イオン液体への加速器電子線照射による PtNi 合金酸素還元触媒の合成、第 5 回イオン液体討論、2014 年 10 月 28 日、横浜市、横浜シンポジウム。
 - 南本大穂、入江晴康、上松太郎、津田哲哉、今西哲士、関 修平、桑畑 進、イオン液体中での放射線化学反応制御による微細三次元構造体の作製、第 5 回イオン液体討論、2014 年 10 月 28 日、横浜市、横浜シンポジウム。
 - 山路佳佑、吉井一記、津田哲哉、鳥本 司、桑畑 進、イオン液体を用いて作製した高耐久性燃料電池触媒、第 5 回イオン液体討論、2014 年 10 月 28 日、横浜市、横浜シンポジウム。
 - Iwasaki, Kazuki; Yoshii, Kazuki; Tsuzuki, Seiji; Tsuda, Tetsuya; Kuwabata, Susumu. Synthesis of Novel Ionic Liquids with Aromatic Trifluoroborate Anions, 226th Meeting of the Electrochemical Society, October 7, 2014, Cancun (Mexico).
 - Tsuda, Tetsuya; Ikeda, Yuichi; Imanishi, Akihito; Kuwabata, Susumu; Stafford, Gery R.; Hussey, Charles L. Electrodeposition of Al-W-Mn Alloy from Lewis Acidic AlCl₃-[C₂mim]Cl Ionic Liquid, 226th Meeting of the Electrochemical Society, October 9, 2014, Cancun (Mexico).
 - 津田哲哉、量子ビームとイオン液体を組み合わせたナノ・マイクロ材料プロセス、資源素材学会 資源・素材 2014(熊本)、2014 年 9 月 17 日、熊本、熊本大学黒髪キャンパス。
 - Tsuda, Tetsuya; Sano, Teruki; Kanetsuku, Tsukasa; Oshima, Yoshifumi; Ui, Koichi; Yamagata, Masaki; Ishikawa, Masashi; Kuwabata, Susumu. In situ SEM observation of electrode reactions in ionic liquid-based lithium-ion secondary battery. 18th International Microscopy Congress, September 10, 2014, Prague (Czech).
 - 吉井一記、山路佳佑、津田哲哉、鳥本 司、桑畑 進、イオン液体を用いた Pt ナノ粒子担持炭素材料の作製、第 4 回イオン液体討論会、2013 年 11 月 20 日、横浜市、慶應義塾大学日吉キャンパス。
 - 坂本剛志、津田哲哉、清野智史、桑畑 進、イオン液体-加速器電子線照射法による白金合金系酸素還元触媒の合成、第 45 回溶融塩化学討論会、2013 年 11 月 21 日、横浜市、慶應義塾大学日吉キャンパス。

〔図書〕(計 4 件)

- Tsuda, Tetsuya; Mochizuki, Eiko; Kishida,

Shoko; Nemoto, Noriko; Ishigaki, Yasuhito; Kuwabata, Susumu, Room-Temperature Ionic Liquid-Based SEM/EDX Techniques for Biological Specimens and in situ Electrode Reaction Observation. Molten Salts Chemistry & Technology, Gaun- Escard, Marcelle; Haarberg, Geir, eds., John Wiley & Sons (Chichester, UK), pp.373-389 (2014). ISBN: 978-1-118-44873-1

- 津田哲哉、電気化学便覧 第 6 版 (分担)、丸善、イオン液体の電気化学プロセスへの応用、pp.256-257 (2013). ISBN: 978-4-621-08413-7

〔産業財産権〕

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ

<http://www.chem.eng.osaka-u.ac.jp/~elechem/>

アウトリーチ活動

2014 年 8 月 6 日 夢化学 21・夏の研究室体験 9 名

2013 年 8 月 12 日 夢化学 21・夏の研究室体験 12 名

2012 年 8 月 8 日 夢化学 21・夏の研究室体験 10 名

6. 研究組織

(1)研究代表者

津田 哲哉 (TSUDA, Tetsuya)

大阪大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90527235

(2)連携研究者

桑畑 進 (KUWABATA, Susumu)

大阪大学・工学研究科・教授

研究者番号：40186565