

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 19 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2014～2014

課題番号：26620191

研究課題名(和文)イオン液体-金属スパッタリング法による新規コア・シェル構造触媒の開発

研究課題名(英文)Preparation of Core-Shell-Structured Nanoparticle Catalysts via Ionic Liquid/Metal Sputtering

研究代表者

鳥本 司 (Torimoto, Tsukasa)

名古屋大学・工学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：60271029

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、イオン液体/金属スパッタリング方によって新規な貴金属コア-酸化物半導体シェル粒子を作製し、その電極触媒活性を評価した。まず、イオン液体に対してAuとPdを同時にスパッタ蒸着し、液体中にAuPd合金ナノ粒子(粒径：約2 nm)を作製した。次にこれにInをスパッタ蒸着して複合化させた。得られた粒子はAuPd粒子コア表面を約1 nmのIn₂O₃薄膜が均一に被覆したコア-シェル構造体であった。この粒子を用いてエタノール酸化反応を行ったところ、未修飾AuPdナノ粒子の約半分の電極触媒活性をなつたものの、非常に高い熱安定性を示した。これは、In₂O₃シェルによるAuPdコアの安定化による。

研究成果の概要(英文)：The surface coating of metal nanoparticles resulting into core-shell structures is expected to improve the physicochemical properties of the nanoparticle cores without changing their size and shape. Here, we developed a novel strategy to uniformly coat noble metal particles of several nanometers in diameter with extremely thin In₂O₃ layer via ionic liquid/metal sputtering. AuPd particles as cores were prepared by simultaneous sputtering of Au and Pd into ionic liquids. The surface coating was carried out by In sputtering into the AuPd particle-containing solutions. The resulting particles had a core-shell structure, AuPd@In₂O₃, composed of AuPd core of ca. 2 nm diameter and uniform In₂O₃ shell of ca. 1 nm thickness on the core surface. Ethanol oxidation activity of AuPd@In₂O₃ was half that of AuPd particles. However the durability of AuPd@In₂O₃ electrocatalysts against thermal treatment was much higher than AuPd particles owing to the stabilization of AuPd core with In₂O₃ shell layer.

研究分野：電気化学

キーワード：電極触媒 コア-シェル構造体 イオン液体 スパッタ蒸着 金属ナノ粒子 合金ナノ粒子 エタノール酸化 AuPd

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、粒子サイズや形状に依存して物理化学特性が大きく変化し、極めて大きな比表面積を持つことから、高活性触媒として利用する研究が活発に行われている。しかし、大きな比表面積のために極めて凝集しやすく、すぐに活性が失活し、実用化への大きな障害となっている。一方、私たちは、蒸気圧が極めて低いイオン液体が高真空下でも液体状態を保つことに着目し、減圧下でイオン液体に対して金属スパッタリングを行うことによる新規金属ナノ粒子合成法を開発した(イオン液体/金属スパッタリング法)^(1,2)。この手法では、ターゲット金属を交換することにより、Au, Ag, Pt, Pd など様々な金属ナノ粒子を簡便に作製することができる。さらに、異なる2種類の金属を同時スパッタ蒸着することで、AuPd, AuPt などの合金粒子を作製することに成功した。これらのナノ粒子は表面に強く吸着した安定化剤が存在しないために、エタノール酸化反応に対して高い触媒活性を示した⁽²⁾。一方、電極に担持する際に粒子どうしが凝集してより大きな粒子となるために、その活性が低下する問題点があった。

2. 研究の目的

申請者らが開発したイオン液体-金属スパッタリング法は、貴金属ナノ粒子合成だけではなく、酸化されやすい遷移金属も対象とすることができる。申請者らは、イオン液体へのInスパッタリングによって、In金属コア粒子の表面をIn₂O₃が被覆したコア-シェル構造体を作製することに、成功している⁽³⁾。そこで本研究では、この手法を改良し、貴金属およびインジウムを逐次的にイオン液体にスパッタ蒸着することで、貴金属コア-酸化半導体シェル粒子を簡便に作製する手法を開発する。さらに得られたコア-シェル構造粒子を電極に固定し、エタノール酸化反応の電極触媒特性を評価する。

3. 研究の方法

コア-シェル構造ナノ粒子は、イオン液体/金属スパッタリング法を用いて、逐次的に金属スパッタリングを行うことによって作成した。イオン液体として1-エチル-3-メチルイミダゾリウムテトラフルオロボレート(EMI-BF4)を用いた。コアとなる貴金属ナノ粒子としてAuおよびPtナノ粒子を用いる際には、対応する純金属プレートをターゲットとして用いた。一方、AuPd合金ナノ粒子を用いる場合には、AuPd交互配列金属プレートをターゲットとして作製した。ナノ粒子の作製は、2.0 Paのアルゴン雰囲気下で、これら金属ターゲットをイオン液体に対して10分間

スパッタリングすることによって行い、対応する金属ナノ粒子をイオン液体中に均一分散させた。続いて、得られたイオン液体に対して、さらにInを30分間スパッタリングすることにより、貴金属コア-酸化インジウムシェル複合ナノ粒子を作製した。

得られたナノ粒子のエタノール酸化に対する電極触媒活性を評価するために、ナノ粒子をHOPG基板に高密度に担持させた。まず、ナノ粒子が分散したイオン液体を含むイオン液体をHOPG基板上に塗布し、100℃または200℃で熱処理することによって液体中のナノ粒子を高密度でHOPG電極表面に担持した。余分なイオン液体をアセトニトリルで十分に洗浄して除去した後、得られたナノ粒子固定電極を、エタノールを含む0.5 mol dm⁻³水酸化カリウム水溶液に浸漬してサイクリックボルタモグラムを測定して電極触媒活性を評価した。

4. 研究成果

AuPd合金ナノ粒子は、ターゲットにAu:Pd=1:1の交互配列基板を用いて、EMI-BF₄にAuおよびPdを同時スパッタ蒸着して作製した。得られた粒子の組成は蛍光X線分析により、Au:Pd=57:43となり、ターゲットのAu:Pd面積比にほぼ等しいものであった。この粒子のXRD測定を行ったところ、回折ピークはAuとPdの間に位置していたことから、AuとPdが均一に固溶したAuPd合金ナノ粒子が生成していることがわかった。TEM観察から、AuPdナノ粒子サイズは、約2 nmと求まった。

続いて、得られたAuPdナノ粒子含有イオン液体に対してInのスパッタ蒸着を30分間行った。得られた複合ナノ粒子のHAADF-STEM像を図1に示す。明確な格子縞を持つAuPdコア(サイズ:約2 nm)が観察され、その表面を均一にIn₂O₃シェルが被覆され、AuPd@In₂O₃コア-シェル構造粒子が生成したことがわかった。In₂O₃シェルの膜厚は非常に薄く、約1 nmであった。このような微細な構造を持つコア-シェル構造粒子は、一般的な液相化学還元法では作製できない。

得られたAuPd@In₂O₃のXPSおよびXRD測定を行ったところ、シェルはアモルファスのIn₂O₃から形成されていることがわかった。さらに、Inのスパッタ時間を30分から10分へと短くするとIn₂O₃のシェル膜厚が0.95 nmから0.79 nmへとより薄くなることがわかった。同様の貴金属コア-酸化インジウムシェル複合粒子は、コアとして、Auナノ粒子(サイズ:2.2 nm)およびPtナノ粒子(サイズ:1.2 nm)を用いても合成することができた。

図2に、コア-シェル構造粒子の生成メカニズムを示す。あらかじめ作製した貴金属ナノ粒子がIn析出の結晶核として作用する、

不均一核生成メカニズムであると考えられる。スパッタリングされた In クラスターが、イオン液体中に注入されると、液体中に分散している貴金属ナノ粒子表面に付着して析出し、まず In 金属シェルを形成する。これが、イオン液体中に存在する水分や空気中の酸素分子と反応することで酸化され、均一な膜厚を有する In_2O_3 シェルが形成される。

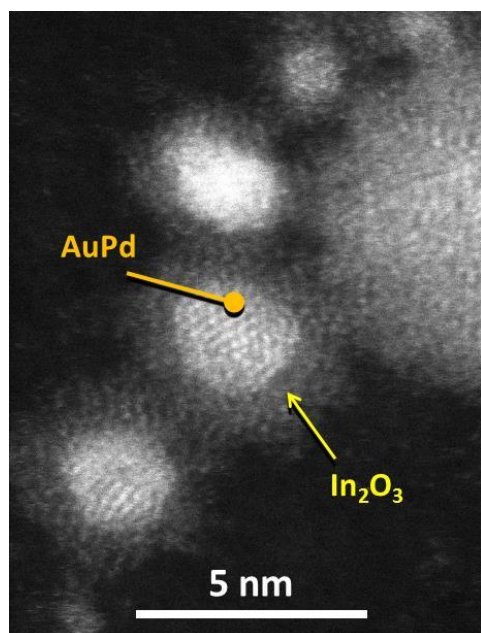


図1 イオン液体/逐次金属スパッタリング法により作製した $\text{AuPd}@ \text{In}_2\text{O}_3$ コア-シェルナノ粒子の STEM-HAADF 像。

図3は、コアとして用いた未修飾 AuPd ナノ粒子あるいは $\text{AuPd}@ \text{In}_2\text{O}_3$ コア-シェルナノ粒子(シェル膜厚:0.79 nm)を担持した HOPG 電極のエタノール酸化反応に対するサイクリックボルタモグラムである。AuPd コア粒子が、膜厚約 1nm の In_2O_3 シェルに覆われているにも関わらず、未修飾 AuPd ナノ粒子と同様の電位である 0.8 V vs. RHE 付近で、明瞭なエタノール酸化ピークを示した。さらに、その電流値は、未修飾 AuPd 粒子の場合よりは少し小さいものの、十分にエタノール酸化活性があるといえる。また、中空 In_2O_3 粒子を担持した HOPG 電極では、全くエタノール酸化が起こらなかった。これらのことから、 In_2O_3 シェルにはエタノールが透過する細孔が存在し、溶液中のエタノール分子がコアである AuPd 粒子表面に到達することで酸化反応が引き起こされていることがわかる。また、溶液中に存在するエタノールが反応するためには、触媒サイトとなる AuPd コア表面に拡散して到達することが必要であるが、 In_2O_3 シェルが存在するところの基質拡散が阻害されるために、 $\text{AuPd}@ \text{In}_2\text{O}_3$ 粒子が未修飾 AuPd 粒

子よりも低い触媒活性を示したことがわかる。しかしながら、電極触媒の熱安定性は、未修飾 AuPd ナノ粒子よりも $\text{AuPd}@ \text{In}_2\text{O}_3$ 粒子を用いることで、大きく向上した。これは、 In_2O_3 シェルによる AuPd コアの安定化による。

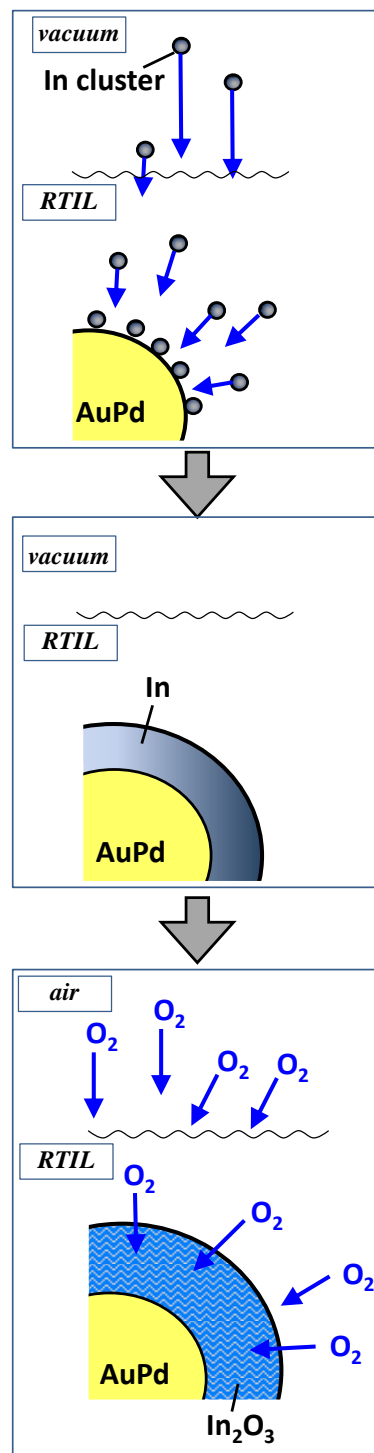


図2 コア-シェル構造 $\text{AuPd}@ \text{In}_2\text{O}_3$ 粒子の生成メカニズム。スパッタされた In は AuPd 表面に析出したのちに酸化されて In_2O_3 シェルを形成する。

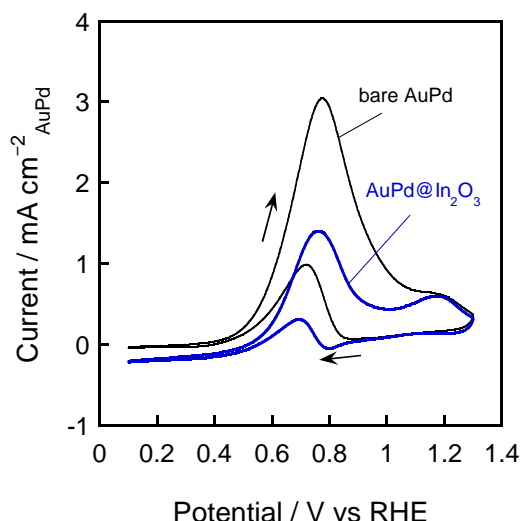


図3 100°Cで HOPG 基板上に担持した AuPd および AuPd@In₂O₃ コアシェルナノ粒子のエタノール酸化反応のサイクリックボルタモグラム。

引用文献

- (1) T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, S. Kuwabata, *Adv. Mater.*, 2010, **22**, 1196-1221.
- (2) M. Hirano, K. Enokida, K. Okazaki, S. Kuwabata, H. Yoshida, and T. Torimoto, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 7286-7294.
- (3) T. Suzuki, K. Okazaki, S. Suzuki, T. Shibayama, S. Kuwabata, and T. Torimoto, *Chem. Mater.*, 2010, **22**, 5209-5215.

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 3 件)

- (1) T. Torimoto, Y. Ohta, K. Enokida, D. Sugioka, T. Kameyama, T. Yamamoto, T. Shibayama, K. Yoshii, T. Tsuda, and S. Kuwabata, "Ultrathin Oxide Shell Coating of Metal Nanoparticles Using Ionic Liquid/Metal Sputtering", *J. Mater. Chem. A*, 2015, **3**, 6177-6186. DOI: 10.1039/C4TA06643J. 査読有。
- (2) H. Nishi, T. Torimoto and T. Tatsuma, "Wavelength- and Efficiency-Tunable Plasmon-Induced Charge Separation by the Use of Au-Ag Alloy Nanoparticles", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 4042-4046. DOI: 10.1039/C4CP04673K. 査読有。
- (3) S. Suzuki, Y. Tomita, S. Kuwabata, and T. Torimoto, "Synthesis of alloy AuCu Nanoparticles with the L1₀ Structure in an Ionic Liquid using Sputter Deposition",

Dalton Trans., 2015, **44**, 4186-4194. DOI: 10.1039/C4DT03557G. 査読有。

[学会発表] (計 5 件)

- (1) T. Torimoto, H. Nishi, T. Nagano, T. Kameyama, and S. Kuwabata, "Size- and Composition-Dependent Photoelectrochemical Properties of Cu-Zn-Sn-S Multinary Semiconductor Nanoparticles" 225th ECS Meeting, 2014.5.11-15, Orland, USA (Invited)
- (2) T. Torimoto, K. Enokida, T. Yamamoto, T. Kameyama, and S. Kuwabata, "Facile Synthesis of Noble Metal Core – Indium Oxide Shell Particles via Sequential Sputter Deposition onto Ionic Liquid", International Symposium on Integrated Molecular/Materials Science and Engineering 2014 (IMSE2014), 2014.11.1-3, Nanjing, China (Invited)
- (3) 鳥本 司, 「イオン液体-金属スパッタリング法による金属ナノ構造体の作製と電極触媒への応用」, PF 研究会「次世代放射光源で期待される XAFS を活用したサイエンス」, 2014.7.11, つくば (招待)
- (4) 鳥本 司, 榎田和起, 亀山達矢, 山本剛久, 桑畑 進, 「ナノ構造に依存して変化する AuPd@In₂O₃ コアシェル粒子の電極触媒特性」, ナノ学会第 12 回大会, 2014.5.22-24, 京都 (口頭)
- (5) 鳥本 司, 榎田和起, 亀山達矢, 山本剛久, 桑畑 進, 「イオン液体/金属スパッタリング法による AuPd@In₂O₃ コアシェル粒子の作製とその電極触媒特性」, 第 27 回 DV-X α 研究会・総会, 2014.8.6-8, 名古屋 (口頭)

[図書] (計 1 件)

- (1) 寺西利治, 鳥本 司, 山田真実, 近代科学社, 「ナノコロイド」, 2014.6, 262, ISBN978-4-7649-5027-6.

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

<http://www.apchem.nagoya-u.ac.jp/06-K-6/torimoto/>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鳥本 司 (TORIMOTO, Tsukasa)
名古屋大学大学院工学研究科
研究者番号：60271029

(2) 研究分担者

なし

(3) 連携研究者

なし