

平成 30 年 5 月 30 日現在

機関番号：14401

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15H03591

研究課題名(和文) イオン液体-量子ビーム照射法を利用した高機能酸素還元電極触媒の創製

研究課題名(英文) Fabrication of High-Performance Oxygen Reduction Electrode Catalysts Using Ionic Liquid-Quantum Beam Irradiation Method

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

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,200,000円

研究成果の概要(和文)：イオン液体への量子ビーム(加速器電子線、ガンマ線など)照射によるナノ粒子調製法は、還元剤や生成したナノ粒子の安定化剤を使用することなく、水溶液中で不安定な金属を含む多岐にわたる種類のナノ粒子が合成できる。しかしながら、イオン液体は他の溶媒系よりも高価であるため、コリン系イオン液体などの安価なイオン液体で同様のナノ粒子を得るための条件を検討し、それを見出すことに成功した。また、酸素還元電極触媒として有望な白金-ニッケル合金ナノ粒子を効率的に得るための方法やそのカーボンブラックへの担持方法を確立することができた。

研究成果の概要(英文)：The nanoparticle fabrication method by the quantum beam (accelerated electron beam, gamma ray, etc.) irradiation to ionic liquid (IL) can produce a wide variety of nanoparticles including unstable metals in aqueous solution without a reducing agent and a stabilizing agent for the produced nanoparticles. However, because IL is usually more expensive than other solvents, using cost-effective ILs like choline-based ones, we investigated the condition for obtaining the nanoparticles similar to those produced in conventional ILs and finally succeeded in finding it. In addition, the method for producing platinum-nickel alloy nanoparticles, which are expected to be one of next-generation oxygen reduction electrocatalysts, and the approach for supporting such nanoparticles to the carbon black surface were successfully established.

研究分野：電気化学

キーワード：量子ビーム 電極触媒 燃料電池 イオン液体

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の著しい発展や新たなナノ粒子合成法の提案によって、ナノ粒子に対する期待はますます大きくなっている。一般的にナノ粒子は比表面積が大きく、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ため、光学材料、電極触媒などへの展開が期待されている。しかし、ナノ粒子は凝集を防ぐための安定化剤（表面保護剤）で表面が覆われていることが多いため、期待した物性が発現しないことも少なくない。

イオン液体 (Ionic Liquid (IL)、室温イオン液体および室温熔融塩と同義語) は、カチオンとアニオンのみから構成される室温で液体の塩であり、水溶液と同様に取り扱うことができる物質である。このイオン液体は多くの特異な物理化学的性質 (難燃性、不揮発性、広い液相温度範囲 (-100~350 °C)、高い電気化学安定性 (~5.5 V)、高いイオン伝導率 ($\leq 120 \text{ mS cm}^{-1}$ (25 °C) など) を併せ持つといった特徴がある。その物性はイオン種の組み合わせによって、デザイン可能であることからイオン液体は機能性溶媒として、様々な分野への応用が期待されている。例えば、イオン液体を溶媒に用いてナノ粒子を調製すると、イオン液体特有の局所液体構造やナノ粒子-イオン液体間の相互作用のために安定化剤を添加することなく、ナノ粒子が単分散したイオン液体を容易に調製することができる。なかでも、イオン液体と量子ビーム (加速器電子線、ガンマ線など) 照射を組み合わせたナノ粒子合成プロセス (イオン液体-量子ビーム照射法) は、ナノ粒子が単分散したイオン液体を大量に調製することが可能であり、既存の量子ビーム照射施設が利用できることから、産業化の容易なプロセスと言える^{1,3}。

2. 研究の目的

イオン液体への量子ビーム照射によるナノ粒子調製は、ナノ粒子の安定化剤や還元剤を使用することなく、アルミニウムやマグネシウムなどの卑金属を含む多岐にわたる種類のナノ粒子が合成できるだけでなく、そのナノ粒子の成長過程を *in situ* TEM 観察することのできる画期的な手法である。しかしながら、イオン液体は他の溶媒系よりも高価であるため、本研究では、安価なイオン液体を用いて同様の成果を得るための条件を探索するとともに、酸素還元電極触媒として有望な白金-ニッケル合金ナノ粒子を効率的に得るための条件やそのカーボンブラックへの担持方法を検討した。また、イオン液体をナノ粒子調製の反応媒体に利用する研究は数多く報告されているが、イオン液体の特異な性質をナノ粒子の機能性向上に積極的に利用した例は皆無であることから、酸素還元電極触媒の性能向上に寄与すると考えられる官能基を導入した機

能性イオン液体の積極的利用による新たな触媒作製法の開発にも取り組んだ。

3. 研究の方法

(1) 安価なイオン液体の合成

イオン液体-量子ビーム照射法により、ナノ粒子を合成することのできるイオン液体は、量子ビーム照射時に水素ラジカルや溶媒和電子などの還元種が発生しやすいものに限られる。本研究において、イオン液体に求められる特徴は、安価である、合成・脱水プロセスが容易である、量子ビーム照射時に還元種が発生し、金属塩の溶解度が高いことである。この条件を満たすグライム系の溶媒和イオン液体とコリン系イオン液体に着目して研究を行った。

(2) 白金ならびに白金-ニッケルナノ粒子の調製

任意のイオン液体 ((1) で調製したイオン液体だけでなく、1,3-ジアルキルイミダゾリウム系イオン液体などの既存の系も対象) に K_2PtCl_4 、 $\text{Ni}[\text{Tf}_2\text{N}]_2$ などの金属塩を添加したのち、量子ビームを照射することでナノ粒子を調製した。使用した量子ビームは加速器電子線ならびにガンマ線であった。なお、20 kGy の吸収線量になるように加速器電子線照射した場合 (加速電圧: 4.8 MeV; ビーム電流: 10 mA)、処理時間はおよそ 7 秒であり、ガンマ線 (^{60}Co (1.17 and 1.33 MeV)) の場合には、およそ 3 時間必要であった。量子ビームに照射する試料は大気遮断雰囲気条件下で封入し、そのまま量子ビーム処理を行った。

(3) 白金ならびに白金-ニッケルナノ粒子の炭素担体への担持

ナノ粒子単分散イオン液体に多層カーボンナノチューブ (MWCNT) や固体高分子形燃料電池用電極触媒の担体として利用されることの多いカーボンブラックなどの炭素担体を加えて加熱攪拌することで^{4,5}、白金ならびに白金-ニッケルナノ粒子を担持した炭素材料を合成した。得られた材料については、種々の電気化学測定法や透過型電子顕微鏡 (TEM)、ICP 発光分光分析などにより評価した。

(4) 機能性イオン液体の調製

電解重合可能なカルバゾール構造を有するイミダゾリウムカチオン系イオン液体を新たに分子設計して、その合成に取り組んだ。このイオン液体を白金ナノ粒子分散イオン液体に添加して、白金ナノ粒子担持炭素材料を作製し、導入したカルバゾール構造が触媒特性に与える影響について調査した。

4. 研究成果

(1) 安価なイオン液体の合成

有機塩化物塩とグライムの混合による溶媒

和イオン液体は従来のイオン液体よりも安価に合成できるため、その合成に取り組んだが、いずれの試料においても溶媒和イオン液体に特徴的なパルス磁場勾配 NMR スペクトルを得ることができず、ただ単に有機塩化物塩が溶けたグライム溶液となっていることが分かった。一方、安価で手に入る塩化コリンを原料塩とするコリン系イオン液体については、本実験の目的に適したものが複数得られたため、それらについてはナノ粒子調製の反応媒体として使用した。

(2) 白金ならびに白金-ニッケルナノ粒子の調製

白金 (II) アセチルアセトナートを 5 mM 添加したコリン系イオン液体に加速器電子線を照射したところ (イオン液体試料の吸収線量を 6 kGy に設定)、直径 2~4 nm 程度の白金ナノ粒子が得られることを見出した (図 1)。加速器電子線は溶液に対して均質かつ瞬時に還元種を発生させることができるため、空間的に離れた位置での核生成によって、単分散なナノ粒子が得られる傾向にあり、本研究で得られたナノ粒子も単分散状態であった。平均粒径はイオン液体の種類 (アニオンの種類) に依存していたが、粘度との相関性は認められなかった。粒径はイオン液体そのものの物性だけでなく、アニオンの電子線分解による還元種の生成量、アニオンのナノ粒子安定化挙動、イオン液体の空隙体積などによっても変化するようである。

白金-ニッケルナノ粒子についても同様の検討を行ったが、その存在を確認することは困難であった。これまでの研究によって、ジアルキルイミダゾリウムカチオン系のイオン液体を用いることで、白金-ニッケルナノ粒子が合成できることを既に見い出しているが、その収率は他の貴金属系ナノ粒子と比較して著しく低く、その傾向がコリン系イオン液体ではより顕著となることが明らかとなった。その理由については更なる調査が必要であるが、加熱攪拌すると観察できる粒子の数が増えるため、白金-ニッケルはクラスター状態で存在している可能性が高い。

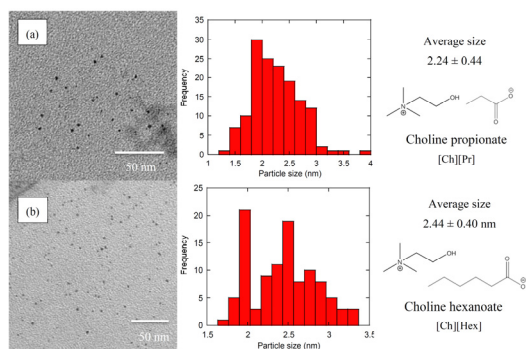


図 1 コリン系イオン液体への加速器電子線照射によって得られた白金ナノ粒子の TEM 像ならびに粒径分布の例。

(3) 白金ならびに白金-ニッケルナノ粒子の炭素担体への担持

コリン系イオン液体を用いて得られた白金ナノ粒子単分散イオン液体を用いて、多層カーボンナノチューブ (MWCNT) への白金ナノ粒子の担持を行った (図 2)。アニオンの種類によって、担持量は大きく変化することが明らかとなった。また、興味深いことにナノ粒子がイオン液体によって安定化されているためか、担持する温度によってナノ粒子の粒径が変化することはなかった。

白金-ニッケルナノ粒子の担持については、量子ビーム照射後の試料を熱分解還元が起こらない温度範囲で加熱攪拌することで行うことができた。イオン液体の種類がナノ粒子の成長に与える影響についても調査したが、これまで利用してきたイミダゾリウム系イオン液体に直鎖アルキルアンモニウム系イオン液体を添加した二成分系イオン液体において、より効率的にナノ粒子が担持されることが分かった。

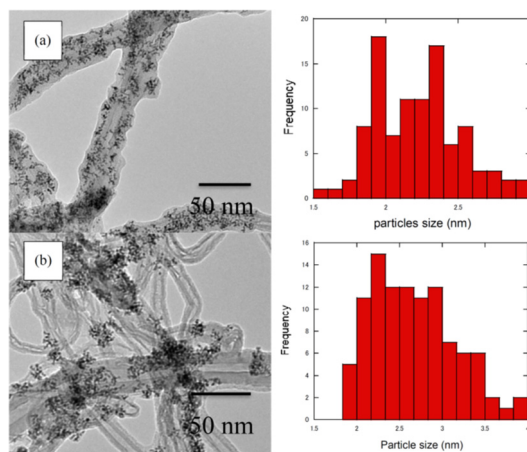


図 2 コリン系イオン液体への加速器電子線照射によって得られた白金ナノ粒子を MWCNT に担持したときの TEM 像ならびに粒径分布の例。

(4) 機能性イオン液体による白金ナノ粒子担持炭素材料の機能化

白金ナノ粒子単分散イオン液体を使って、白金ナノ粒子担持酸素還元電極触媒を作製すると、触媒の性能がイオン液体の種類によって変化するという現象をこれまでの研究で確認している⁵。そこで、導電性高分子化するイオン液体を新たに合成して、これを使ったときの電極触媒性能について検討した。なお、ここではイオン液体-量子ビーム照射法と同様の白金ナノ粒子単分散イオン液体を小スケールで得ることのできるイオン液体-マグネトロンスパッタリング法により得られたものを利用した⁴。

ここでは白金ナノ粒子単分散イオン液体 (trimethylpropylammonium bis(trifluorometha

nesulfonyl)amide, [N_{1,1,1,3}][TFSA]) にカルバゾールイオン液体 (図 3 a) およびカーボンブラックを添加後、加熱攪拌することで作製した Pt ナノ粒子担持炭素材料を触媒 **1**、カルバゾールイオン液体を添加せず [N_{1,1,1,3}][TFSA]のみを用いて同様に作製した触媒 **2** および市販の電極触媒 (TEC10V30E) を準備して、その評価を行った。耐久性試験の開始時において、カルバゾールイオン液体を添加した **1** は 50 A g⁻¹ 程度、**2** よりも高い質量活性を示した。また、**2** や TEC10V30E とは異なり、耐久性試験後に質量活性がわずかに増加するといった特異な現象が認められた。これは白金ナノ粒子とカーボンブラックの界面に存在するイオン液体層で導電性ポリマーであるポリカルバゾールが形成され、電荷移動抵抗が減少したためであると考えられる。カルバゾールイオン液体の添加が白金ナノ粒子触媒の質量活性や耐久性の向上に有効である可能性を見出すことができた。

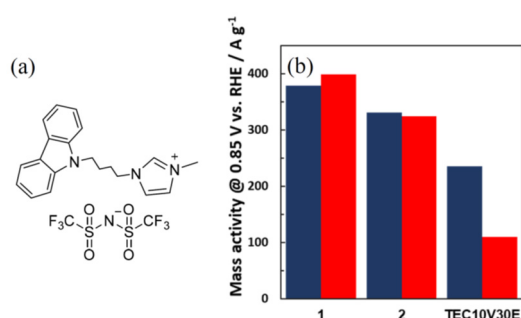


図 3 (a) 本研究で新たに合成したカルバゾールイオン液体. (b) 作製した触媒 (1, 2) と市販品 (TEC10V30E) の酸素還元触媒反応に対する質量活性. (青) 耐久性試験開始時、(赤) 耐久性試験後.

〈引用文献〉

- ① T. Tsuda, S. Seino, S. Kuwabata, *Chem. Commun.*, **2009**, 44, 6792-6794.
- ② T. Tsuda, T. Sakamoto, Y. Nishimura, S. Seino, A. Imanishi, S. Kuwabata, *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 1925-1927.
- ③ T. Tsuda, T. Sakamoto, Y. Nishimura, S. Seino, A. Imanishi, K. Matsumoto, R. Hagiwara, T. Uematsu, S. Kuwabata, *RSC Adv.*, **2012**, 2, 11801-11807.
- ④ K. Yoshii, K. Yamaji, T. Tsuda and S. Kuwabata, *J. Mater. Chem. A*, **2016**, 4, 12152-12157.
- ⑤ R. Izumi, Y. Yao, T. Tsuda, T. Torimoto and S. Kuwabata, *Adv. Mater. Interfaces*, **2018**, 5, 1701123.
5. 主な発表論文等
〔雑誌論文〕 (計 10 件)
- ① Izumi, Reiko; Yao, Yu; Tsuda, Tetsuya; Torimoto, Tsukasa; Kuwabata, Susumu. Oxygen reduction electrocatalysts sophisticated by using Pt nanoparticle-dispersed ionic liquids with electropolymerizable additives. *Journal of Materials Chemistry A* (2018), in press. 査読有
- ② Izumi, Reiko; Yao, Yu; Tsuda, Tetsuya; Torimoto, Tsukasa; Kuwabata, Susumu. Pt nanoparticle-supported carbon electrocatalysts functionalized with protic ionic liquid and organic salt. *Advanced Materials Interfaces* (2018), 5, 1701123. 査読有
DOI: 10.1002/admi.201701123
- ③ Iwasaki, Kazuki; Tsuzuki, Seiji; Tsuda, Tetsuya; Kuwabata, Susumu. Physicochemical Properties and Electrochemical Behavior of Systematically Functionalized Aryltrifluoroborate-Based Room-Temperature Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry C* (2018), 122, 3286-3294. 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b12274
- ④ Castro-Muñiz, Alberto; Nishihara, Hirotomo; Hirota, Tetsuya; Ohwada, Mao; Li-Xiang, Li; Tsuda, Tetsuya; Kuwabata, Susumu; Kyotani, Takashi. Boron and Nitrogen Co-Doped Ordered Microporous Carbons with High Surface Area. *Chemical Communications* (2017), 53, 13348-13351. 査読有
DOI: 10.1039/C7CC08390D
- ⑤ Yoshii, Kazuki; Yamaji, Keisuke; Tsuda, Tetsuya; Matsumoto, Hiroaki; Sato, Takeshi; Izumi, Reiko; Torimoto, Tsukasa; Kuwabata, Susumu. Highly-Durable Pt Nanoparticle-Supported Carbon Catalyst for Oxygen Reduction Reaction Tailored by an Ionic Liquid Thin Layer. *Journal of Materials Chemistry A* (2016), 4, 12152-12157. 査読有
DOI: 10.1039/C6TA04859E
- ⑥ Iwasaki, Kazuki; Yoshii, Kazuki; Tsuzuki, Seiji; Matsumoto, Hajime; Tsuda, Tetsuya; Kuwabata, Susumu. Novel Alkali Metal Salts with Designable Aromatic Trifluoroborate Anions. *The Journal of Physical Chemistry B* (2016), 120, 9468-9476. 査読有
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b06990
- ⑦ Kirankumar, Rajendranath; Tsuda, Tetsuya;

Chen, Chih-Yao; Lu, Chi-Yu; Kuwabata Susumu; Chen, Po-Yu. Multifunctional Electropolymerizable Carbazole-based Ionic Liquids. RSC Advances (2016), 6, 15735-15744. 査読有
DOI: 10.1039/c5ra23896j.

[学会発表] (計 15 件)

- ① Kazuki Iwasaki, Hajime Matsumoto, Tetsuya Tsuda, and Susumu Kuwabata, Systematic Consideration of Physicochemical Properties on Aryltrifluoroborate-Based Room-Temperature Ionic Liquids, 232nd ECS Meeting, National Harbor, MD (USA) (October 4 (Wed), 2017).
- ② Tetsuya Tsuda, Kazuki Iwasaki, Kohei Kumagai, and Susumu Kuwabata, Chemical reactions in ionic liquid with an epoxy group, 3rd International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, Renaissance Kuala Lumpur Hotel, Kuala Lumpur (Malaysia) (January 11 (Wed), 2017).
- ③ Kazuki Iwasaki, Kazuki Yoshii, Seiji Tsuzuki, Hajime Matsumoto, Tetsuya Tsuda, and Susumu Kuwabata, Novel Ionic Liquids with Designable Aryltrifluoroborate Anions, 3rd International Conference on Ionic Liquids in Separation and Purification Technology, Renaissance Kuala Lumpur Hotel, Kuala Lumpur (Malaysia) (January 9 (Mon), 2017).
- ④ 岩崎和紀、吉井一記、都築誠二、松本 一、津田哲哉、桑畑 進、アルカリ金属アールトリフルオロボラート熔融塩の基礎物性に対する置換効果、第 48 回熔融塩化学討論会、新潟市、新潟大学駅前前キャンパス「ときめいと」、2016 年 11 月 24 日 (木) .
- ⑤ 泉 礼子、Yu Yao、津田哲哉、鳥本 司、桑畑 進、プロトン性イオン液体を用いて作製した Pt ナノ粒子担持炭素材料の酸素還元触媒特性、第 7 回イオン液体討論会、金沢市、金沢市文化ホール、2016 年 10 月 24 日 (月) .
- ⑥ 岩崎和紀、吉井一記、都築誠二、松本 一、津田哲哉、桑畑 進、新規なイオン液体前駆体塩の合成とその基礎物性評価、第 7 回イオン液体討論会、金沢市、金沢市文化ホール、2016 年 10 月 24 日 (月) .
- ⑦ Yu Yao, Reiko Izumi, Tsuyoshi Sakamoto, Tetsuya Tsuda, and Susumu Kuwabata, Pt-Ni Nanoparticle-Supported Multiwalled Carbon Nanotube Prepared By One-Pot Pyrolysis Method in Room-Temperature Ionic Liquids,

PRiME2016, Hawaii Convention Center, Honolulu, HI (USA) (October 4 (Tue), 2016).

- ⑧ Tomoya Sasaki, Tetsuya Tsuda, Satoshi Seino, and Susumu Kuwabata, Electrocatalytic Activity of Pt Nanoparticles Prepared in Biocompatible Ionic Liquids by Accelerated Electron Beam Irradiation, PRiME2016, Hawaii Convention Center, Honolulu, HI (USA) (October 4 (Tue), 2016).
- ⑨ 泉 礼子、山路佳佑、吉井一記、津田哲哉、鳥本 司、桑畑 進、スパッタ法で Pt ナノ粒子を分散させたプロトン性イオン液体を用いて作製した酸素還元電極触媒、第 6 回イオン液体討論会、京都市、同志社大学今出川キャンパス、2015 年 10 月 26 日 (月) .
- ⑩ 津田哲哉、量子ビームとイオン液体を利用したナノ・マイクロ材料プロセッシング、第 71 回マテリアルズ・テラリング研究会、長野県軽井沢町、加藤山崎教育基金 軽井沢研修所、2015 年 8 月 7 日 (金) .

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

○取得状況 (計 0 件)

[その他]

ホームページ等

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

6. 研究組織

(1)研究代表者

津田 哲哉 (TSUDA, Tetsuya)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90527235

(2)研究分担者

清野 智史 (SEINO, Satoshi)

大阪大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90432517