



イオン液体ーワンポット合成法で 創るナノ粒子担持炭素材料

千葉大学 大学院工学研究院
教授 津田 哲哉

ttsuda@chiba-u.jp

2024年9月26日



イオン液体とは

カチオン(陽イオン)とアニオン(陰イオン)のみから
構成される液体

→ つまり、塩である。しかし、室温で液体である。



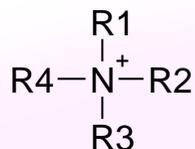
- イオン種の低い正・負表面電荷密度
- 多様な分子振動・回転モード



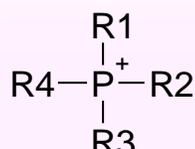
融点の低下に寄与



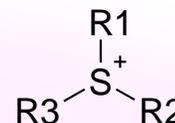
Common Cations



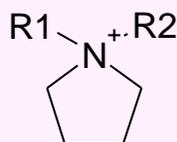
Tetraalkylammonium
($\text{N}_{\text{R1,R2,R3,R4}}^+$)



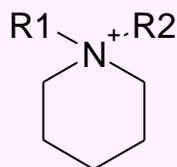
Tetraalkylphosphonium
($\text{P}_{\text{R1,R2,R3,R4}}^+$)



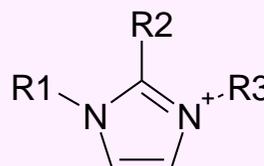
Trialkylsulfonium
($\text{S}_{\text{R1,R2,R3}}^+$)



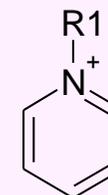
Dialkylpyrrolidinium
($\text{Pyr}_{\text{R1,R2}}^+$)



Dialkylpiperidinium
($\text{Pip}_{\text{R1,R2}}^+$)



1,2,3-Trialkylimidazolium
(R1R2R3Im^+)



Alkylpyridinium
(R1Py^+)

Common Side Chains: CH_3 (**Me**), C_2H_5 (**Et**), $n\text{-C}_3\text{H}_7$ (**Pr**), $n\text{-C}_4\text{H}_9$ (**Bu**), $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ (**Hex**), $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (**Oct**), $n\text{-C}_{10}\text{H}_{21}$ (**Dec**), $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$ (**Hexde**), CH_3OCH_2 (**MeOMe**), $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4$ (**MeOEt**), $\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$.

Common Anions

BF_4^- , $\text{B}(\text{CN})_4^-$, CF_3BF_3^- , $\text{C}_2\text{F}_5\text{BF}_3^-$, $n\text{-C}_3\text{F}_7\text{BF}_3^-$, $n\text{-C}_4\text{F}_9\text{BF}_3^-$, PF_6^- , $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{PF}_3^-$ (**FAP**⁻), CF_3CO_2^- , CF_3SO_3^- (**TfO**⁻), $\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$ (**Tf₂N**⁻), $\text{N}(\text{COCF}_3)(\text{SO}_2\text{CF}_3)^-$, $\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2^-$ (**FSA**⁻), EtOSO_3^- , $\text{N}(\text{CN})_2^-$, $\text{C}(\text{CN})_3^-$, SCN^- , SeCN^- , CuCl_2^- , AlCl_4^- , ZnCl_4^{2-} , $\text{F}(\text{HF})_{2,3}^-$, aromatic BF_3^- (**Ar-BF₃**⁻) etc.

一般的に、難燃性、難揮発性、広い液相温度、
高い電気化学安定性を示す。
イオンの組み合わせによって、物性が大きく変化する。
任意の物性を発現させることが可能！

親水性？疎水性？

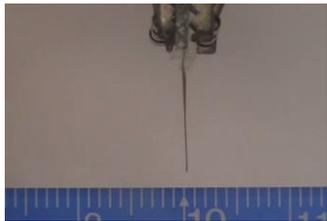


Got ILs?
Need a sommelier?

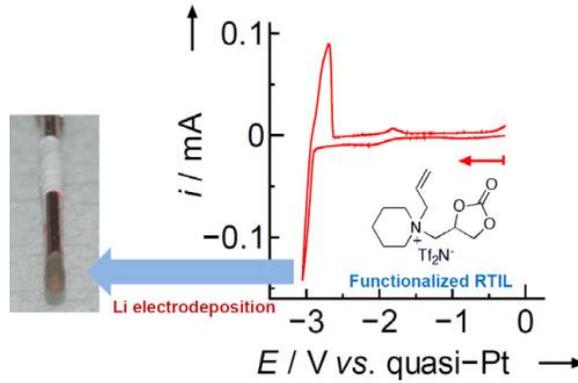
イオン液体の応用例



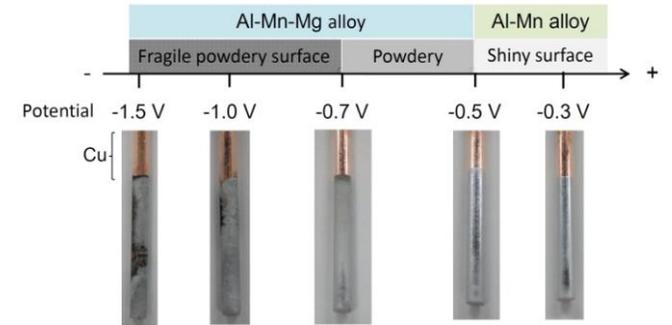
蛍光材料



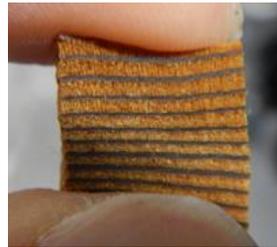
人工筋肉デバイス



機能性イオン液体



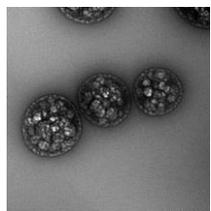
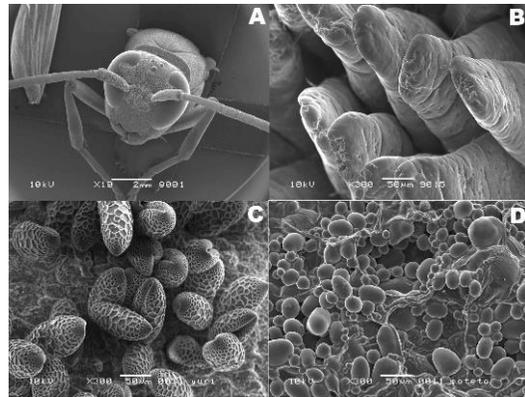
アルミニウム電解プロセス



木材への機能性付与

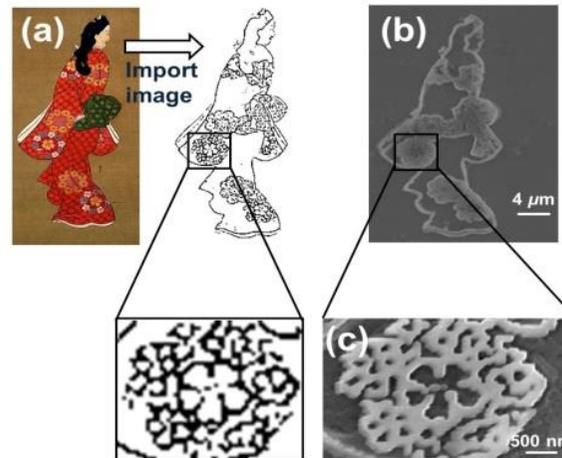


アルミニウム二次電池

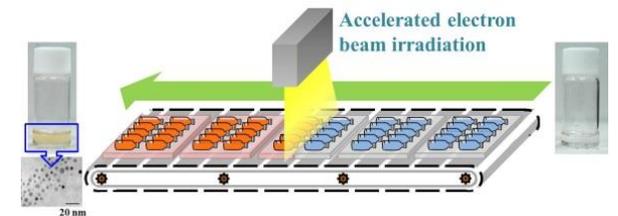
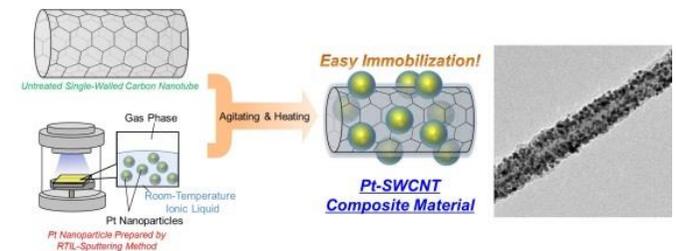


200 nm

新たな電子顕微鏡観察法の開発



ナノ構造体の直接成形



ナノ粒子調製



従来技術によるナノ粒子調製法

大きく2つの方法に分類できる！

・ブレイクダウン法
(トップダウン法)

機械的手法

ナノスケールの粒子を
作製することが難しい

・ビルドアップ法
(ボトムアップ法)

気相プロセス

- ・PVD法
- ・CVD法

・イオン液体法

- スパッタリング
- レーザーアブレーション

液相プロセス

- ・沈殿法
- ・水熱合成法
- ・溶媒蒸発法など
- ・イオン液体法
 - 水素還元
 - 量子ビーム
 - 熱分解

物理・化学的手法

粒径の小さな粒子を調製できるが、
一般的に分散剤は必須。しかし、イオン液体には不要！



従来技術によるナノ粒子の担体への担持法

- 担体への電析、スパッタリングなどが主である。
- カーボンナノチューブやグラフェンなどの sp^2 カーボンへ担持するには、ひと工夫が必要。

燃料電池用電極触媒など、上市されているものもあるが、容易に合成できるとは言い難い。



従来技術とその問題点

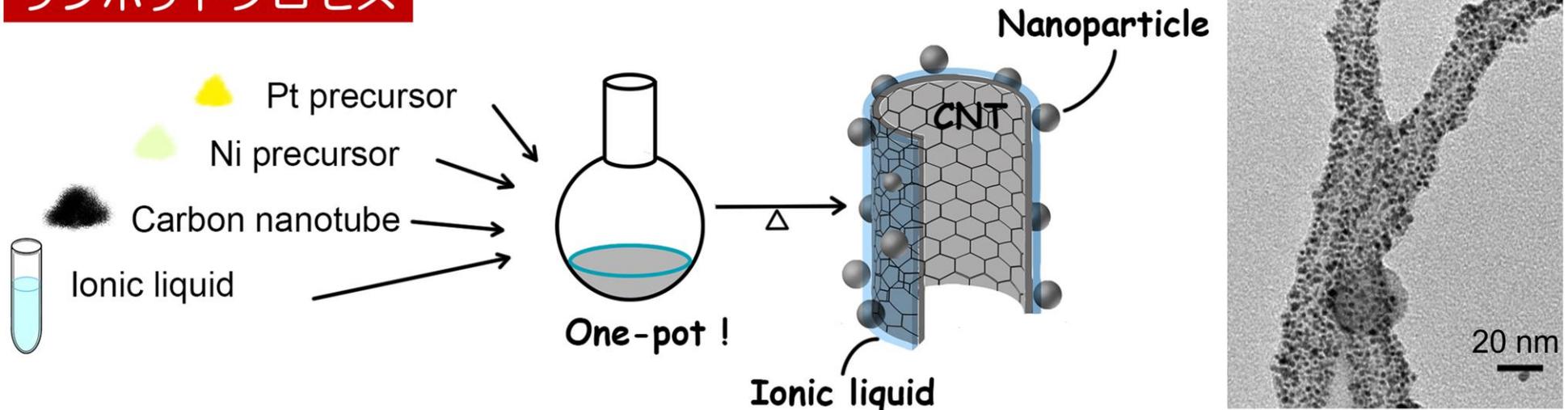
- ・ 表面に官能基が存在しない炭素担体(グラフェンやカーボンナノチューブなどの sp^2 カーボン)にナノ粒子を担持するには、表面構造を破壊する必要があり、炭素担体が本来有する物性を維持することはできない。
 - 表面構造の破壊は材料劣化の一因となる。
- ・ 炭素担体をポリマーでラッピングすることでナノ粒子の担持が可能になるが、電極触媒として利用するにはポリマー層の厚みを精緻に制御する必要がある。



本技術について

- ターゲットとするナノ粒子の前駆体と炭素担体を混ぜて、加熱攪拌するだけでのワンポットプロセスでナノ粒子担持炭素材料が得られる。

ワンポットプロセス



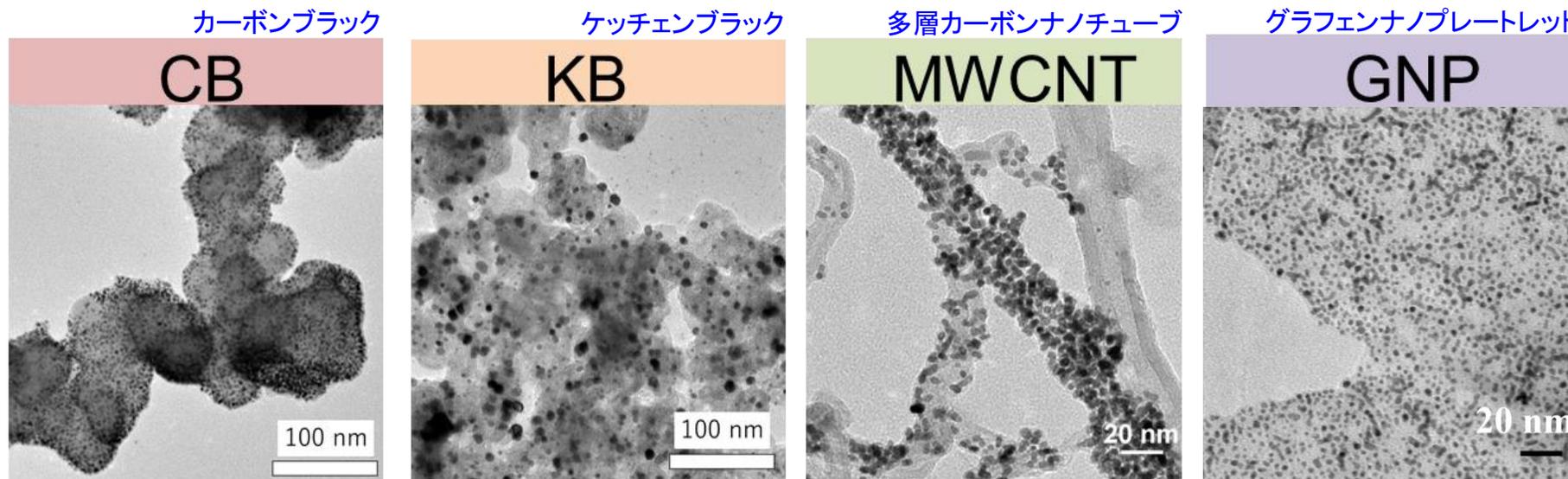
ACS Appl. Energy Mater., 2, 4865 (2019).

→ イオン液体がバインダー（接着剤）として働き、ナノ粒子が炭素担体上で固定される。



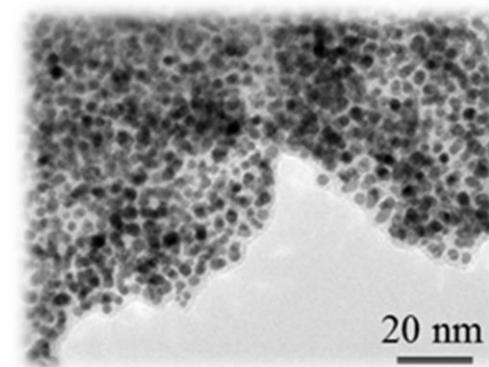
本技術について

- 炭素担体の前処理が不要である。



→ 窒素ドーピンググラフェンにも担持できる。

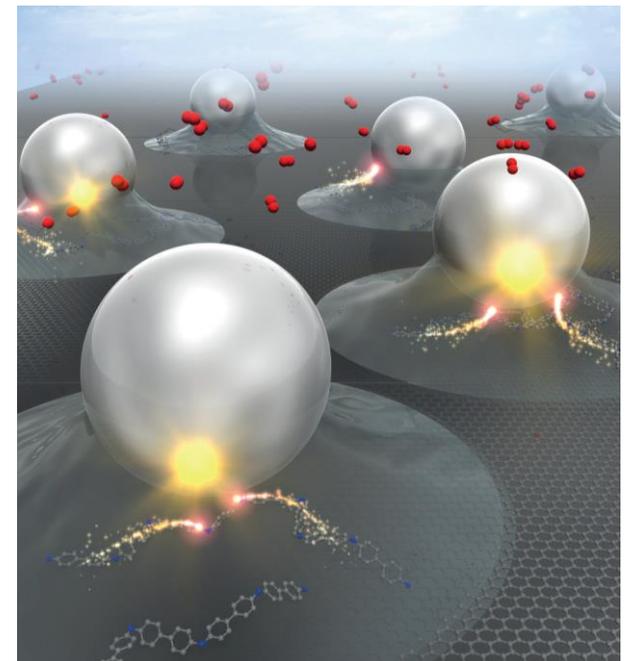
※担持されているナノ粒子はいずれもPt





本技術について

- ・ 担持できる金属・合金ナノ粒子が多種多様である。
→ 遷移金属、貴金属など
 - ・ 本技術によってPtやPtNiナノ粒子を担持した炭素材料などは、酸素還元電極触媒として利用できることは確認済。他の電極触媒系への展開を検討中。
→ 既存の市販触媒と比較して、長寿命
- ※ ナノ粒子と炭素担体の間にイオン液体が僅かに存在することで、担体の劣化が抑制される。





本技術について

- 本技術で得られたナノ粒子担持多層カーボンナノチューブの酸素還元電極触媒能の評価例

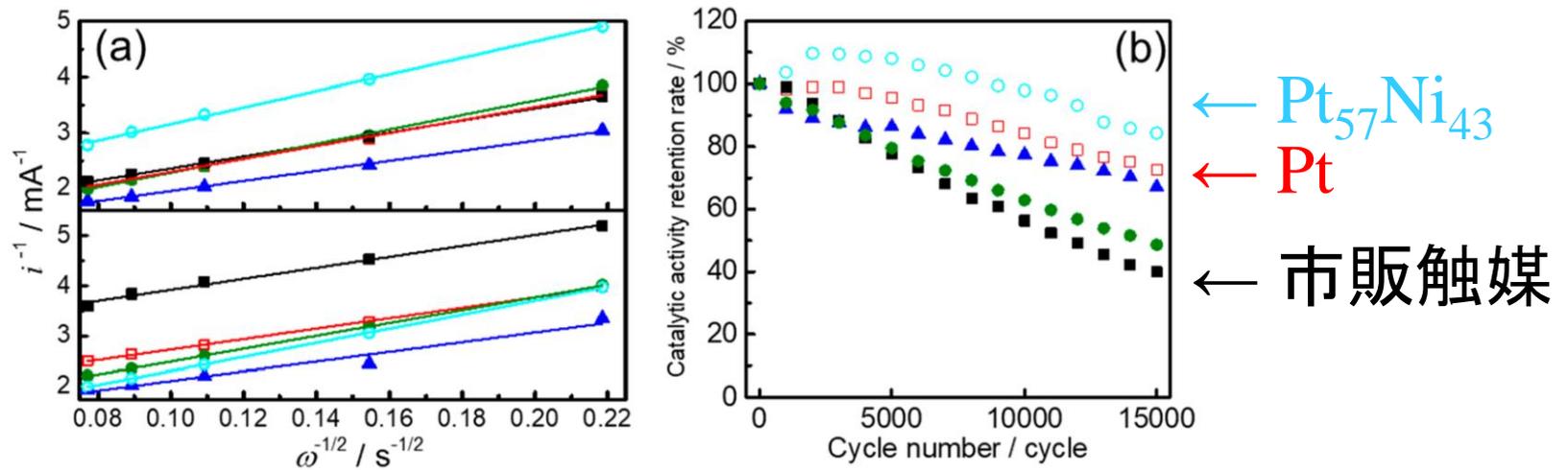


Figure 7. (a) Koutecký–Levich plots (top) before and (bottom) after durability tests. The potential for constructing the plots was 0.85 V. (b) Variation in surface retention rate estimated from the Koutecký–Levich plots as a function of cycle number. The specimens are (□) 1, (▲) 2, (●) 3, (○) 4, and (■) 5.

ACS Appl. Energy Mater., **2**, 4865 (2019).

触媒の劣化が抑制される！



新技術の特徴・従来技術との比較

- ・ これまで、ナノ粒子担持用の炭素担体は、官能基が多く存在する炭素材料に限られていたが、カーボンナノチューブやグラフェンなどの sp^2 カーボンがそのまま利用できるようになった。
- ・ ワンポットプロセスでナノ粒子担持炭素材料を作製することが可能である。
- ・ 本技術の適用により、ハイエントロピー・ミディアムエントロピー合金ナノ粒子の担持もできる。
- ・ 用いるイオン液体の種類によって、異なる触媒特性の発現が期待され、触媒設計の選択肢が広がる。



想定される用途

- 本技術の特徴を生かすことのできる適用例として、燃料電池や水電解用の電極触媒が挙げられる。



https://www.env.go.jp/seisaku/list/ondanka_saisei/lowcarbon-h2-sc/about-hydrogen/index.html

再生可能エネルギーによって水素を製造し、
燃料電池用の燃料として利用する。





実用化に向けた課題

- **スケールアップが触媒性能やナノ粒子の組成に与える影響を精査する必要がある。ただし、ビーカースケールでの実施例はあり、同様の結果が得られることまでは確認済。**
- **炭素材料以外の担体への適用が可能であれば、本技術の応用範囲は広がるが、これまで検討していない。**



今後の方向性

- 担持できるナノ粒子の多様化。
- 炭素材料以外の担体での検討。
- 用いるイオン液体の種類が電極触媒能に及ぼす影響に関する知見を蓄積し、ナノ粒子の粒径や組成だけでなく、イオン液体の機能性を利用した材料設計。



企業への期待

- ・ スケールアップ時に必要となる、化学工学的な観点からの知見をご提供いただきたい。
- ・ ターゲットとする電極触媒やその他材料を企業目線からご提案いただき、一緒に製品化を目指したい。



企業への貢献、PRポイント

- **本技術はワンポットプロセスであるため、有望な材料が得られた際、比較的容易にスケールアップすることが可能である。**
- **本技術の導入にあたり必要な追加実験を行うことで、科学的な裏付けを行うことが可能。**
- **本格導入にあたっての技術指導が可能。**



本技術に関する知的財産権

- **発明の名称:** 金属ナノ粒子製造方法、金属ナノ粒子担持担体製造方法、及び金属ナノ粒子担持担体
- **登録番号:** 特願2017-536494(2016年8月26日出願)
- **出願人:** 国立大学法人 千葉大学
- **発明者:** 津田哲哉



過去2年間の産学連携の経歴

- 2023年 A社と共同研究実施(NEDO 先導研究プログラム
に採択(2024))
- 2023年-(現在) B社と共同研究実施(JST A-STEPへの
応募検討中)
- 2024年10月- C社と共同研究実施(予定)
- 2024年10月- D社に対して技術指導(予定)



お問い合わせ先

千葉大学 学術研究・イノベーション推進機構
産学官連携推進部

E-MAIL ccrcu@faculty.chiba-u.jp

TEL 043-290-3048

FAX 043-290-3519

NISHI INO MATSU SUMI
CHIBA TOMO

