

# ワンポットプロセスで創る高エントロピー合金ナノ粒子 電極触媒

千葉大学 大学院工学研究院 津田哲哉

## High Entropy Alloy Nanoparticle-Based Electrocatalysts Created by One-Pot Process

Tetsuya Tsuda

Graduate School of Engineering, Chiba University

プロトン交換膜燃料電池（Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC)）は発電時の反応に必要な物質が水素と空気（酸素）であり、排出物が水のみであることから、極めてクリーンなエネルギー変換デバイスとして知られている。しかしながら、カソードにおける酸素還元反応（ORR）が律速反応であり、反応の促進には高価な白金（Pt）を多く利用した電極触媒の使用が不可欠である。本研究では、液体塩であるイオン液体に金属前駆体と炭素材料を加えて加熱攪拌するだけで、金属ナノ粒子を炭素材料に担持することのできるワンポット合成法（イオン液体-熱分解法）に着目し、担持する Pt ナノ粒子の高エントロピー化によって Pt 使用量を削減した Pt 系ミディアム・ハイエントロピー合金（medium/high entropy alloy (MEA/HEA)）ナノ粒子担持多層カーボンナノチューブ（MWCNT）のワンポット合成法の確立に取り組んだ。さらに、得られた試料の酸素還元電極触媒としての評価を行い、Pt ナノ粒子の高エントロピー化によって、Pt 使用量の削減が達成されるだけでなく、Pt 使用量あたりの質量活性維持率が耐久性試験後に上昇するといった特異な現象を見い出した。

Proton exchange membrane fuel cells (PEMFCs) are known as extremely clean energy conversion devices because the only substances required for the power-generating reactions are hydrogen and air (oxygen), and the sole by-product is water. However, the oxygen reduction reaction (ORR) at the cathode is the rate-determining step, and promoting this reaction inevitably requires the use of electrocatalysts containing large amounts of expensive platinum (Pt). In this study, we focused on a one-pot synthesis method known as the ionic liquid-thermal decomposition method in which metal nanoparticles can be supported on carbon materials simply by adding a metal precursor and a carbon material to an ionic liquid and heating the mixture under stirring. Using this approach, we attempted to establish a one-pot synthesis process for multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) supporting Pt-based medium-/high-entropy alloy (MEA/HEA) nanoparticles, in which the Pt loading is reduced through the high-entropy design of the Pt nanoparticles. In addition, the resulting specimens were evaluated as ORR electrocatalysts, revealing an intriguing phenomenon: high-entropy alloying of Pt nanoparticles not only enables a reduction in Pt usage, but also leads to an increase in the retention of mass activity per unit weight of Pt after durability test.

### 1. はじめに

我々の生活する現代社会には、大きく存在感のあるサイズのものから、通常では目に見えない微小なサイズのものに至るまで、多種多様な大きさの材料が存在している。最近では、比表面積が大きいだけでなく、量子サイズ効果や表面プラズモン共鳴などの特異な挙動を示す場合があることから、ナノ粒子に注目が集まり、光学材料やエネルギー材料などへの展開が活発化している。しかし、一般的にナノ粒子の表面は凝集を防ぐため、表面保護剤で覆われており、期待したような物性が発現しないことも少なくない。

イオン液体（室温溶融塩、常温溶融塩と同義語）は、カチオンとアニオンのみから構成

される 373 K 以下の温度で液相を有する塩であり、水溶液や有機溶媒のように取り扱うことができる。また、難燃性、不揮発性、非常電性、広い液相温度域、高い電気化学安定性、良好なイオン伝導度などの興味深い物理化学的性質を併せ持つことから<sup>1)</sup>、イオン液体は多岐にわたる分野において研究の対象となっている<sup>2)</sup>。なかでも、イオン液体を反応媒体に用いたナノ粒子の調製は、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、表面保護剤を添加することなく単分散状態のナノ粒子が得られることから注目されている。そのため、イオン液体を利用したナノ粒子調製法は数多く報告されているが、我々はイオン液体に金属前駆体とナノ粒子担持担体を加えて加熱攪拌するだけで金属ナノ粒子担持材料が得られるワンポット合成法（イオン液体-熱分解法）に着目している<sup>3)</sup>。本研究では、PEMFC 用酸素還元電極触媒の Pt 使用量削減と性能向上を目指し、高エントロピー化した Pt ナノ粒子、つまり、Pt 系ミディアム・ハイエントロピー合金（medium/high entropy alloy (MEA/HEA)）ナノ粒子を担持した MWCNT のワンポット合成法の確立を試みた。また、得られた試料の酸素還元電極触媒としての評価を行った。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の調製およびキャラクタリゼーション

試料の調製は、コック付き反応管に所定の方法で精製したイオン液体 (*N,N,N*-トリメチル-*N*-プロピルアンモニウム ビス(トリフルオロメタンスルホニル)アミド ([*N*<sub>1,1,1,3</sub>][Tf<sub>2</sub>N]), 2 mL)、炭素担体 (MWCNT, 1.25 mg L<sup>-1</sup>)、金属前駆体 (5 mmol L<sup>-1</sup>) を入れ、真空下で終夜攪拌したのち、窒素雰囲気下において 373 K で 1 時間、473 K で 1 時間、573 K で 4 時間の加熱攪拌をすることで行った。なお、金属前駆体には、白金(II)アセチルアセトナート (Pt(acac)<sub>2</sub>)、パラジウム(II)アセチルアセトナート (Pd(acac)<sub>2</sub>)、ルテニウム(III)アセチルアセトナート (Ru(acac)<sub>3</sub>)、ロジウム(III)アセチルアセトナート (Rh(acac)<sub>3</sub>)、ニッケル(II)アセチルアセトナート (Ni(acac)<sub>2</sub>) を用い、添加する前駆体の総量が 5 mmol L<sup>-1</sup> となるよう等モル量ずつ反応管に添加した。得られた試料はイソプロパノールによって洗浄する過程を 3 回繰り返した後、超純水で洗浄して自然乾燥した。

得られた試料のキャラクタリゼーションは、透過型電子顕微鏡 (TEM)、エネルギー分散型 X 線分析装置 (EDX)、X 線回折装置 (XRD)、走査透過電子顕微鏡 (高角度散乱暗視野法 (HAADF-STEM)、元素マッピング (STEM-EDS マッピング))、X 線光電子分光分析装置 (XPS) を用いて行った。

### 2.2. 酸素還元反応電極触媒としての評価

電気化学測定は、電気化学測定装置、回転円板電極装置、3 電極式セルを用いて行った。調製した試料をスクリー管に約 1 mg 入れて、Pt 濃度が 0.147 g<sub>Pt</sub> L<sup>-1</sup> となるように 0.02 % Nafion<sup>®</sup> イソプロパノール水溶液を加えて終夜攪拌し、触媒インクとした。この触媒インクを研磨した回転円板電極用グラッシーカーボン (φ=5 mm) に 10 μL 塗布し、約 1 時間乾燥させた。その後、0.02 % Nafion<sup>®</sup> イソプロパノール水溶液を 10 μL 塗布し、さらに約 1 時間乾燥させた。これを作用極とし、対極には Pt メッシュ電極、参照極には可逆水素電極 (RHE)、電解液には 0.1 mol L<sup>-1</sup> HClO<sub>4</sub> 水溶液を用いた。電解液は酸素や窒素飽和状態とするため、測定前に酸素または窒素で 30 分以上バブリングを行った。比較のため、Pt 金属前駆体のみを使って同様の方法で作製した Pt ナノ粒子担持 MWCNT (Pt-MWCNT)、市販の Pt ナノ粒子担持カーボンブラック触媒 (Pt/C) についても同様の評価を行った。

電気化学測定時には、予め窒素飽和状態で掃引範囲 0.05 ~ 1.20 V vs. RHE、50 mV s<sup>-1</sup> の条件においてサイクリックボルタンメトリーを 100 サイクル行うことで、作用極の電気化学クリーニングをした。電気化学的有効表面積 (Electrochemical Active Surface Area (ECSA) (m<sub>Pt</sub><sup>2</sup>)) は、電気化学クリーニング後に得られたサイクリックボルタモグラムの水

素脱着ピーク面積から、水素脱着電気量  $Q_H$  と Pt 表面積あたりの水素脱着電気量  $C_{Had}$  を用いることで ECSA を算出した。また、酸素還元反応に対する電極触媒活性評価（質量活性 (mass activity ( $A\text{ g}_{Pt}^{-1}$ ))), 比活性 (specific activity ( $\text{mA cm}_{Pt}^{-2}$ ))) や耐久性試験評価についても既報を参考にして行った<sup>4)</sup>。

### 3. 結果と考察

#### 3.1 試料のキャラクタリゼーション

これまでのイオン液体-熱分解法に関する研究によって、試料の調製時に添加する前駆体が 1 種類の場合、平均粒径 3 ~ 10 nm 程度の金属ナノ粒子が MWCNT などの炭素担体に担持されることが明らかとなっている<sup>5)</sup>。その知見から、Pt、Pd、Ru、Rh の組み合わせであれば、数 nm の粒径であるミディアムエントロピー合金ナノ粒子が得られる可能性が高いと判断し、試料の調製を行った。得られた試料の形態観察や組成分析を行ったところ、MWCNT の表面には平均粒径 3.6 nm (標準偏差: 1.6 nm) のナノ粒子が担持されており (Figure 1)、その組成は Pt (12.1 at%)、Pd (39.6 at%)、Ru (23.2 at%)、Rh (25.1 at%) であることが分かった。Figure 2 に示した元素マッピングの結果から、Pt、Pd、Ru、Rh は同じような位置に存在し、それぞれの純金属に特有の結晶構造や電子状態は確認できなかったため、得られたナノ粒子は  $\text{Pt}_{12.1}\text{Pd}_{39.6}\text{Ru}_{23.2}\text{Rh}_{25.1}$  合金であると判断した。この合金の混合エントロピー ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ) を (1) 式によって算出すると<sup>6)</sup>、 $1.31 R$  であり MEA であることが分かった。

$$\Delta S_{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n x_i \ln x_i \quad (1)$$

$$\text{HEA: } 1.5 R \leq \Delta S_{\text{mix}}; \text{ MEA: } 1.0 R \leq \Delta S_{\text{mix}} < 1.5 R$$

$R$ : 気体定数、 $x_i$ : モル分率

上記 4 種の金属に Ni を加えた系についても調査したところ、TEM、EDX、XRD、HAADF-STEM、STEM-EDS マッピング、XPS による分析によって、MWCNT に担持された粒子の平均粒径は 3.0 nm (標準偏差: 1.1 nm) であり、金属が 4 種類のとときと同様、特定の元素のみが存在する領域や相分離などが見られないことや、その合金組成が  $\text{Pt}_{25.0}\text{Pd}_{32.5}\text{Ru}_{20.3}\text{Rh}_{16.1}\text{Ni}_{6.1}$  であることが明らかとなった。なお、Ni 含有量が 6.1 at% と他の金属種よりも低い値であるのは、Ni の標準電極電位 ( $-0.257\text{ V vs. NHE}$ ) が他の金属元素 (Pt:  $1.188\text{ V}$ ; Pd:  $0.915\text{ V}$ ; Ru:  $0.455\text{ V}$  ( $\text{Ru}^{2+}/\text{Ru}$ ); Rh:  $0.758\text{ V vs. NHE}$ ) よりも卑であり<sup>7,8)</sup>、析出した Ni が他の金属前駆体を還元し、再溶解したことが一因として考えられる。これらの結果を用い、この合金の  $\Delta S_{\text{mix}}$  を求めると、 $1.50 R$  であったことから、Pt 系ハイエン

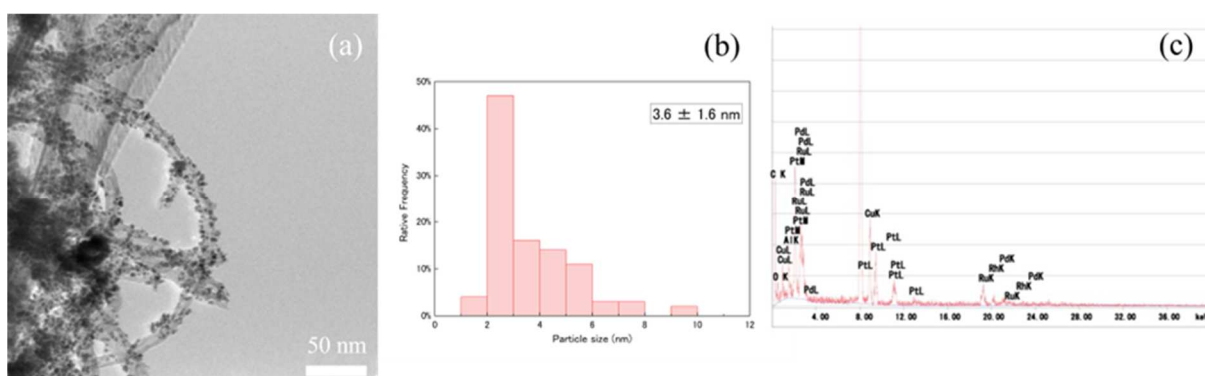


Figure 1 (a) TEM image, (b) particle size distribution estimated from Fig. 1a, and (c) EDX spectrum of the specimen prepared by the ionic liquid-pyrolysis method using MWCNT and metal precursors ( $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Rh}(\text{acac})_3$ ).

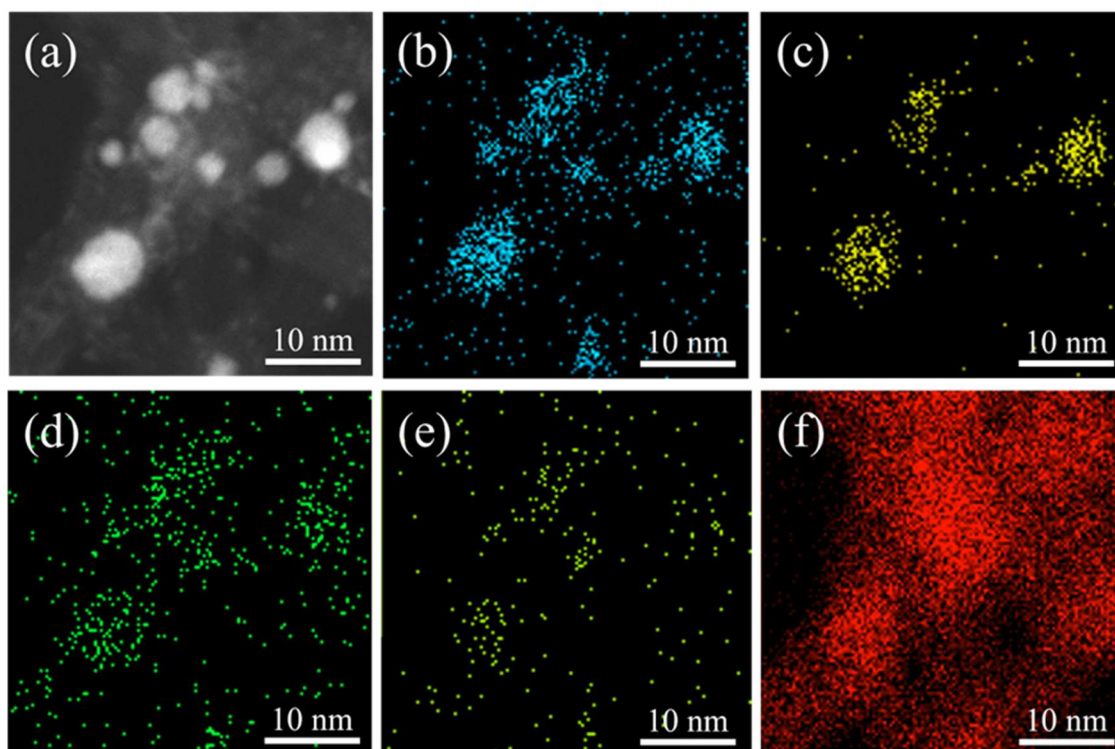


Figure 2 (a) HAADF-STEM image and (b-f) EDS mapping of the specimen prepared by the ionic liquid-pyrolysis method using MWCNT and metal precursors ( $\text{Pt}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Pd}(\text{acac})_2$ ,  $\text{Ru}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Rh}(\text{acac})_3$ ). Elements are (b) Pt, (c) Pd, (d) Ru, (e) Rh and (f) C.

トロピー合金ナノ粒子の MWCNT へのワンポット調製が可能であることを実証できた。

### 3.2 酸素還元用電極触媒としての評価

本実験で得られた Pt 系 MEA ナノ粒子担持 MWCNT (MEA-MWCNT) および Pt-MWCNT (Pt 担持量: 18.4 wt%)、Pt/C (Pt 担持量: 30 wt%) をそれぞれ担持した 3 つの電極を作製し、窒素飽和電解液中でサイクリックボルタンメトリーを行ったところ、いずれの電極においても 0.05 ~ 0.35 V vs. RHE 付近に Pt の水素の吸脱着のピークを確認できたが、MEA-MWCNT については Pt の結晶面に依存して複数現れる水素の脱着波が Pt-MWCNT や Pt/C と比較してブロードとなった。これは Pt ナノ粒子の MEA 化によって、Pt 結晶面の形成が困難になったことを反映していると考えられる。得られたボルタモグラムから、MEA-MWCNT、Pt-MWCNT ならびに Pt/C の ECSA を算出したところ、それぞれ  $54.6 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$ 、 $65.0 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$ 、 $80.4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$  となった。さらに、20000 サイクルの耐久性試験後の ECSA を測定したところ、 $57.2 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$ 、 $42.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$ 、 $56.8 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}_{\text{Pt}}$  となった。Pt-MWCNT、Pt/C は耐久性試験後に ECSA の減少が認められたのに対し、MEA-MWCNT では Pt ナノ粒子の MEA 化によって、ECSA はわずかに増加したものの、ほとんど変化しなかった。

Figure 3 は上述した 3 つの試料における酸素還元反応に対する耐久性試験前後の質量

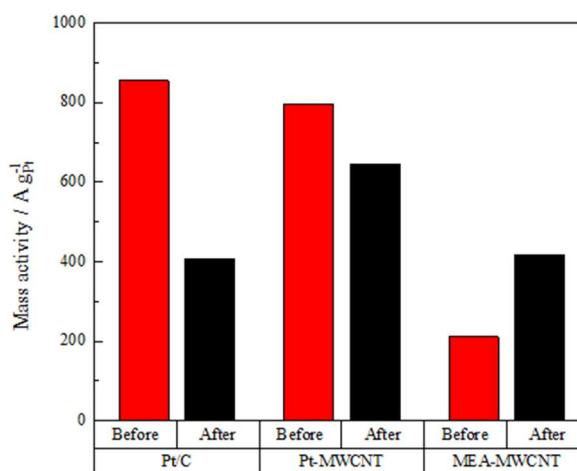


Figure 3 Mass activity of ORR catalysts, Pt/C, Pt-MWCNT, MEA-MWCNT, before (red) and after (black) 20000 cycle durability tests.

活性をまとめた結果である。耐久性試験前の Pt/C、Pt-MWCNT の質量活性は、それぞれ  $855 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$ 、 $797 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$  であったのに対し、MEA-MWCNT は  $211 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$  とかなり低い値であった。しかし、20000 回の耐久性試験後において、その値は Pt/C で  $406 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$  (耐久性試験前と比較して 53 %減)、Pt-MWCNT では  $645 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$  (同 19 %減)、MEA-MWCNT については、 $416 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$  (同 97 %増) と質量活性が大きく増大する特異な現象を確認した。上述したように ECSA は耐久性試験後もあまり変化しなかったことから、耐久性試験の過程において、Pt 系 MEA ナノ粒子を構成する元素の溶出が引き金となるカクテル効果により、このような特異な現象が発現した可能性が高い。一方、同様の検討を Pt 系ハイエントロピー合金ナノ粒子担持 MWCNT (HEA-MWCNT) に対して行くと、耐久性試験前の質量活性は  $467 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$  であり、MEA-MWCNT よりも高い値となった。また、20000 回の耐久性試験後において、その値は  $492 \text{ A g}_{\text{Pt}}^{-1}$  (同 5.4 %増) と増大し、MEA-MWCNT と同じ挙動が見られた。また、耐久性試験後、MEA-MWCNT と HEA-MWCNT の ORR に由来する電流の立ち上がり電位は、通常の酸素還元電極触媒とは異なり、貴な電位にシフトしたことから、Pt ナノ粒子の MEA/HEA 化は酸素還元電極触媒の高性能化に寄与することが明らかとなった。

#### 4. 結言

イオン液体-熱分解法によって、Pt 系 MEA/HEA ナノ粒子担持 MWCNT のワンポット合成が可能であることを実証した。その際に MWCNT へ担持される Pt 系 MEA/HEA ナノ粒子の平均粒径は 3 ~ 4 nm 程度であった。得られた試料は酸素還元電極触媒として利用可能であり、耐久性試験後に活性が増大するといった特異な挙動を示した。その試験の過程において、Pt 系 MEA/HEA ナノ粒子から構成元素が溶出したことに伴う多元系合金ナノ粒子の表面組成の再構成が、ORR に対する触媒活性の向上に寄与した可能性が高い。

#### 5. 謝辞

本研究は、令和 5 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。本報告で示されたデータの一部は、大阪大学大学院基礎工学研究科 今西哲士先生、北陸先端科学技術大学院大学先端科学技術研究科 大島義文先生によって得られたものである。先生方のご協力に厚く御礼申し上げます。

#### 6. 参考文献

- 1) T. Tsuda and C. L. Hussey, in: *Modern Aspects of Electrochemistry*, R. E. White and C. G. Vayenas, Eds., Vol. 45, pp. 63, Springer Science+Business Media, New York, (2009).
- 2) T. Torimoto, T. Tsuda, K. Okazaki, and S. Kuwabata, *Adv. Mater.*, **22**, 1196 (2010).
- 3) Y. Yao, T. Tsuda, T. Torimoto, and S. Kuwabata, *Chem. Rec.*, e202200274 (2023).
- 4) Y. Yao, T. Tsuda, Y. Oshima, A. Imanishi, S. Kuwabata, et al., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2**, 4865 (2019).
- 5) 児島雄大, 永井 潤, 今西哲士, 大島義文, 津田哲哉, *電気化学会第92回大会講演要旨集*, S6\_1\_10 (2025).
- 6) Y. Ma, Y. Ma, Q. Wang, S. Schweidler, M. Botros, T. Fu, H. Hahn, T. Brezesinski, and B. Breitung, *Energy Environ. Sci.*, **14**, 2883 (2021).
- 7) *電気化学便覧*, 第 6 版, 電気化学会 編, 丸善 (2013).
- 8) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89<sup>th</sup> Edition, CRC Press, Boca Raton, FL (2008).