

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 21 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18K05170

研究課題名(和文) 貴金属ナノ粒子修飾卑金属線電極の作製とその電気化学分析への応用

研究課題名(英文) Preparations of noble metal nanoparticles modified base metal wire electrodes and their applications to electroanalysis

研究代表者

小山 宗孝(OYAMA, Munetaka)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90221861

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：卑金属線を貴金属イオン水溶液に浸漬するだけという非常に簡便な方法により、貴金属ナノ粒子修飾卑金属線電極を作製して、その電気化学分析への応用について検討した。その結果、卑金属線としてニッケル線が目的に適していることがわかった。また、貴金属を単体修飾する場合には、貴金属の種類によって修飾状況が大きく異なり、金はニッケル線表面修飾しやすいが、白金は浸漬しただけではニッケル表面にはあまり修飾できないことがわかった。そのため、2成分貴金属の共存系や段階的な表面修飾などに関しても研究を展開して、特徴的な電極触媒特性が発現する作製条件を見いだした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、卑金属線を貴金属イオン水溶液に浸漬するだけという簡便な方法で貴金属ナノ粒子修飾卑金属線電極を作製できることが明らかになった。また、低濃度の貴金属イオン水溶液から微量の貴金属を析出させて特徴的な電極触媒能を発現できることがわかった。このように、貴金属を有効利用して電極触媒材料を創製できたことは、学術的にも社会的にも意義深いものと考えられる。また、卑金属としてはニッケルが適していることを明らかにできたが、その展開として、ニッケルマイクロ粒子を貴金属ナノ粒子修飾の担持基材として利用することも明らかにした。この点も新しいナノ複合材料の創製という観点から意義深い。

研究成果の概要(英文)：Preparations of noble metal nanoparticles modified base metal wire electrodes were studied for the electrochemical and electroanalytical applications. By immersing base metal wire into aqueous solutions containing noble metal ions, we explored the deposition or modification of noble metal nanoparticles on base metal wire electrodes. As the result, it was found that nickel wire was suitable as a base metal. Also, the modification of single noble metal was found to depend on the identity of noble metals. For example, while gold nanoparticles could be modified on nickel wire, a dense modification of platinum nanoparticles was difficult. So, we expanded our research on the two-component noble metal systems. In addition, a two-step modification using silver was clarified to be effective for the rich modification of platinum on nickel wire electrodes.

研究分野：電気分析化学

キーワード：貴金属ナノ粒子 修飾電極 ボルタンメトリー 電気化学分析 ナノ複合材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

貴金属ナノ粒子は、電極電子移動反応に対して触媒的に働くことから、電気化学分析のための電極表面修飾材料として注目を集めており、国内外で多岐にわたる検討が行われている。研究代表者のグループでは、2002年頃から金属ナノ粒子の電極表面修飾に関して種々の検討を行ってきており、当初は光透過性の酸化インジウムスズ (ITO) 電極表面へ金・白金・パラジウムなどの貴金属ナノ粒子を修飾して、その電気化学特性を明らかにしてきた。特に、金ナノ粒子修飾ITO電極に関しては、生体関連物質の電気化学分析へ応用を中心に、共同研究を含めて種々の対象に対して電極電子移動の促進を明らかにし実分析へも種々適用した。

また、ITO から金属へと基板電極を移し、貴金属ナノ粒子との複合化によって発現する新しい機能に着目した検討も行った。その結果、粒径 3.5 nm の金ナノ粒子をパラジウム基板に修飾すると、通常の電極では観測されない水の界面酸化反応が充分負の電位で進行することを見出した。また、同様の金ナノ粒子をニッケル基板電極に修飾すると、表面に分散して存在する金ナノ粒子が電子移動部位として有効に機能することによって、ニッケル基板電極由来の電子移動反応が消失し、金電極のような応答が得られることを明らかにした。

このニッケル表面への金ナノ粒子修飾の検討においては、貴金属ナノ粒子はあらかじめ水溶液中で化学調製していたが、その過程で、ニッケル基板に対する貴金属ナノ粒子の簡便な修飾法について突き詰めて考えると、貴金属イオンの水溶液にニッケル基板を浸漬するだけで容易にナノ構造を形成できるのではないかと思に至るようになった。

具体的には、金・白金・パラジウムなどの貴金属の酸化還元電位は正の比較的大きな値であるのに対し、貴金属以外のいわゆる卑金属 (ニッケル・銅・鉄・コバルト・アルミニウムなど) の酸化還元電位は貴金属と比較して負である。このことは、卑金属は貴金属に比べてイオン化しやすいことを示しており、この序列は一般にイオン化傾向として知られている。そのため、卑金属材料を貴金属イオン水溶液に浸漬するだけの簡便な方法によって、酸化還元電位差を利用して自発的に電子移動反応が進行させ、貴金属ナノ粒子修飾卑金属電極が作製できるものと考えられる。

このような電極の作製法は非常に簡便ではあるが、研究開始時までには実用化はおろか作製に関する検討も行われていなかった。そこで、あまり試みられていなかった簡便な方法で貴金属ナノ粒子修飾卑金属線電極を作製して、それが電気化学分析においてどのように有効に利用できるかを明らかにしたく本研究を立案した。また、化学調製した金ナノ粒子と卑金属基板との複合化でも見られたような貴金属ナノ粒子と卑金属線が接合することによって発現する未知の機能を探索・明示して、新しいナノ複合電極触媒材料を開拓すべく本研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究の目的は、卑金属線を貴金属イオン水溶液に浸漬するだけの非常に簡便な方法で貴金属ナノ粒子修飾卑金属線電極を作製して、その電気化学分析において有用性を明らかにすることである。その際、特に低濃度の貴金属イオン水溶液を用いて極微量の貴金属を析出させ、ナノ構造と電極触媒特性の相関を明らかにする。このような溶液中に浸漬するだけという方法の簡便性や、極微量の貴金属ナノ粒子による機能発現は、実用化できれば産業的利得も大きい。

さらに本研究では、貴金属ナノ粒子と卑金属の複合化によって発現する新しい機能を明示して、新しいナノ複合触媒材料を開拓することを目的とする。旧来の電極触媒材料では貴金属ナノ粒子が表面積の大きな炭素材料に担持させることが多く、また、均一溶液中触媒では、金属酸化物に貴金属ナノ粒子が担持させる場合がある。特に後者では、担体の影響によって触媒能が変化することが知られているが、卑金属を担体として用いるような試みはほとんど見られない。例えば卑金属微粒子は安価に入手できるため、それを貴金属イオン水溶液中で処理するだけで高機能触媒が構築できれば、ひとつのブレイクスルーとなる可能性がある。

本研究で用いる「卑金属材料を貴金属イオン水溶液に浸漬するだけ」という方法は、容易に想起できるようにも思うが、研究開始時には、卑金属材料をイオン化によって消費してしまつて貴金属の構造体を化学調製するものがほとんどであり、極微量の貴金属ナノ構造を「卑金属線の担体の機能を保持したまま」表面に修飾して機能性電極を作製する試みは国内外でほとんど行われていなかった。そのため、本研究の遂行により異種金属ナノ複合材料を創製し、新しい電子移動反応場の構築や電極触媒特性の発現に寄与することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、まず、実用的な観点から、端面に一定の直径の卑金属がディスク上に露出したディスク電極を用いるのではなく、卑金属線の一定の長さを露出し水溶液に浸漬して電極の作製や電気化学的評価を行った。

まず、ニッケル線表面への金、パラジウム、白金のナノ粒子修飾を対象にして、水溶液中での貴金属イオン濃度や浸漬時間が表面ナノ構造の形成に及ぼす影響について検討した。特に、低濃度での表面修飾と、それによる電気化学応答の変化を詳細に観測して、極微量の貴金属修飾による高感度電気化学検出の可能性を明らかにした。また、貴金属ナノ粒子の電極触媒特性はナノ構

造によって変化することが期待できるため、特異的な電極触媒能が知られている塩基性水溶液中でのエタノールの酸化反応を中心に、貴金属複合ニッケルの電極触媒材料としての可能性を検討した。

卑金属材料に関しては、ニッケル線だけでなく、銅・鉄・コバルト・アルミニウムなどの金属についても広範に検討して、修飾電極の可能性や新しい機能を探索した。また、これまで知られていない卑金属の担体としての影響や複合化によって発現する新しい機能に着目して検討を進めた。卑金属はその酸化されやすいため基板電極としては不向きな面もあるが、溶液の性質を酸性から塩基性の広範囲で検討するなどして、電極触媒担体としての実用化の可能性も検討した。

卑金属表面上で形成した貴金属ナノ粒子の構造や組成の解析は、これまでの共同研究を行ってきた中国とマレーシアのグループと共同で研究を進めた。

4. 研究成果

(1) まず、ニッケル線電極表面にパラジウムを修飾する方法について検討した。その結果、塩化パラジウム酸イオン水溶液中にニッケル線を浸漬するだけの簡便な方法を用いることで、パラジウムのナノ構造体をニッケル表面に修飾できることがわかった。パラジウムの修飾状況については、修飾電極を用いてエタノールの電極触媒酸化時の酸化電流を測定することにより評価した。その過程で、当初は室温で作製を行っていたが、修飾の再現性が悪く、特に室温が低くなるとうまく修飾できないことが多くあった。そのため、反応条件について種々検討し、ニッケル線を1 M 塩酸で前処理することと、恒温槽を用いて50度で反応を進行させることが再現性のよい応答を得るために有効であることがわかった。また、パラジウムイオンが2価と4価の場合の修飾反応の違いも明らかにした。

(2) 塩化パラジウム酸イオン水溶液を用いたパラジウム修飾については、卑金属線電極として鉄・銅などを含め種々検討したが、ニッケル線とコバルト線が特に適していることがわかった。コバルトは線材料としては高価なため、総合的にはニッケル線が今回の目的に適しているという結論が得られた。

(3) チタンを卑金属線として用いた検討では、チタン線を塩化金酸水溶液に浸漬するだけでチタン線表面に微量の金を修飾できることがわかった。また、この方法で作製した金修飾ニッケル線電極では、フェロシアン化物イオンに対してシグモイダルな電位電流応答が得られたため、金ナノ集積電極が簡便な方法で作製できることを明らかにした。さらに、金の修飾量を増大させるためには、チタン線を塩酸で前処理する方法が有効であることを、エタノールやグルコースの電極触媒応答を測定・比較することにより明らかにした。

(4) 貴金属の種類による表面析出の変化に関しては、表面での固体析出を伴う現象であるために、調製した電極ごとで個体差が大きいことが問題点として認識できたが、ニッケル表面への貴金属修飾の再現性については、金・パラジウム・白金の順に悪くなり、白金の場合は定常的な修飾が難しい結果が得られた。

(5) ニッケル線電極表面へのパラジウム修飾の展開として、ニッケル線の代わりにニッケルマイクロ粒子を用いたパラジウム修飾について検討した。その結果、塩化パラジウム酸イオン水溶液中にニッケルマイクロ粒子を加えて振とうするという簡便な方法で、パラジウムをニッケルマイクロ粒子表面に修飾できることがわかった。特にその際、4種類のニッケルマイクロ粒子に関してエタノールの電極触媒酸化特性を比較して、触媒能の高いマイクロ粒子の表面構造などを明らかにした。

(6) 2成分の貴金属イオンを含む水溶液にニッケル線を浸漬する方法についても検討を行った。塩化パラジウム酸イオンと塩化金酸イオンが共存した水溶液中にニッケル線を浸漬して表面に金・パラジウム合金を修飾した。その結果、2種類のイオンが共存することで電子移動反応による表面析出を促進でき、0.1 mM 程度の低濃度イオンの水溶液を用いた場合でも10分程度の短時間で貴金属合金触媒を十分に表面修飾できることを明らかにした。また、この修飾電極のエタノールに対する電極触媒特性に関して詳細に検討した結果、電気化学特性は金ではなくパラジウム電極に類似していることがわかった。そのため、効率的に貴金属触媒を表面修飾して応用する方法として、共存系での表面修飾が有効と考えられる。

(7) 塩化白金酸イオンと塩化金酸イオンが共存した水溶液中にニッケル線を浸漬する方法についても検討した。その結果、金・パラジウム系と同様に、貴金属合金の析出が促進される結果が得られた。また、この系では、電極触媒応答が単体の金や白金とは異なった合金特有のものであることがわかった。

(8) 2成分貴金属の段階的修飾についても検討を行った。その結果、ニッケル線をまず硝酸銀水溶液に浸漬してニッケル表面に銀を修飾し、その後、塩化白金酸イオン水溶液中で銀修飾ニッケル線を処理すると、電極表面に白金触媒を修飾できることを見いだした。このことは、塩化白金

酸イオン水溶液にニッケル線を浸漬しただけではほとんど進行しない白金修飾に関しても、銀の表面修飾を介在することにより、効率よく行えることを示している。

(9) 銀の場合と同様に、ニッケル線表面に銅を修飾したのちに白金を段階的に修飾することで、白金修飾を促進できないか検討した。しかし、銅の場合は初段の銅の表面修飾がほとんど進行せず、その後の白金修飾でも顕著な変化は見られなかった。そのため、別のアプローチとして、銅イオンと塩化白金酸イオンをともに含む水溶液中にニッケル線を浸漬することにより、どのような表面修飾が起こるかを検討した。その結果、単純な一段階の浸漬法による修飾であるにもかかわらず、銅イオンが共存すると白金ナノ粒子がニッケル線表面に修飾できることが、表面のSEM像の観察とエタノールの電極触媒酸化電流計測の結果から明らかになった。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 6件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Funoo Sota, Cai Zhiwei, Chang Gang, He Yunbin, Oyama Munetaka	4. 巻 3
2. 論文標題 Codeposition of Palladium and Gold on Nickel Wire Electrodes via Galvanic Replacement Reactions for Ethanol Oxidation	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 7083 ~ 7090
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.0c01120	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Terazawa Daiki, Kawashimo Toshiyuki, Cai Zhiwei, Chang Gang, He Yunbin, Oyama Munetaka	4. 巻 872
2. 論文標題 Citrate-driven modification of gold on titanium wire electrodes by the treatment in aqueous solutions of HAuCl ₄	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 113991 ~ 113991
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2020.113991	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する
1. 著者名 Sato Fumikazu, Funoo Sota, Cai Zhiwei, Chang Gang, He Yunbin, Oyama Munetaka	4. 巻 124
2. 論文標題 Modification with platinum of silver-deposited nickel wire electrodes for electrocatalytic oxidation of alcohols	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Electrochemistry Communications	6. 最初と最後の頁 106939 ~ 106939
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.elecom.2021.106939	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Kobayashi Yusuke, Cai Zhiwei, Chang Gang, He Yunbin, Oyama Munetaka	4. 巻 2
2. 論文標題 Palladium Deposition on Nickel Microparticles by a Galvanic Replacement Reaction for Electrocatalytic Oxidation of Ethanol	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 6023 ~ 6030
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b01132	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Kobayashi Yusuke, Yoshida Hiromu, Ahn Sunyihik, Chang Gang, Oyama Munetaka	4. 巻 2
2. 論文標題 Palladium Deposition on Nickel Wire Electrodes by a Galvanic Replacement Reaction	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 ACS Applied Energy Materials	6. 最初と最後の頁 2337 ~ 2343
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsaem.9b00182	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Funo Sota, Sato Fumikazu, Cai Zhiwei, Chang Gang, He Yunbin, Oyama Munetaka	4. 巻 6
2. 論文標題 Codeposition of Platinum and Gold on Nickel Wire Electrodes via Galvanic Replacement Reactions for Electrocatalytic Oxidation of Alcohols	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 ACS Omega	6. 最初と最後の頁 18395 ~ 18403
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsomega.1c02393	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 3件 / うち国際学会 5件)

1. 発表者名 Oyama Munetaka, Umeya Yuki, Kobayashi Usuke, Terazawa Daiki, Funo Sota
2. 発表標題 Preparation and Electrochemical Properties of PdAu or PtAu modified Ni materials
3. 学会等名 13th ECHEMS 2019 (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Oyama Munetaka
2. 発表標題 Noble metal modified nickel electrodes for electrocatalysis
3. 学会等名 Multiscale phenomena in molecular matter (Multis 2019) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Oyama Munetaka
2. 発表標題 Noble Metals Modified Nickel Materials for Electroanalysis and Electrocatalysis
3. 学会等名 70th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Umeya Yuki, Oyama Munetaka
2. 発表標題 Preparation of Gold Modified Nickel Wire Electrodes for Electroanalysis via a Galvanic Replacement Reaction
3. 学会等名 69th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 小林 勇介、 小山 宗孝
2. 発表標題 パラジウム・ニッケル複合材料の作製と電気化学特性
3. 学会等名 第64回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 寺澤 大貴、 小山 宗孝
2. 発表標題 塩化金酸水溶液で処理したチタン電極の作製と電気化学応答
3. 学会等名 第64回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Munetaka Oyama
2. 発表標題 Noble Metal Nanoelectrocatalysts Prepared by Galvanic Replacement Reactions
3. 学会等名 The 5th International Conference on Energy Materials and Nanotechnology (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------