

様 式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19（共通）

科学研究費助成事業 研究成果報告書



令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K05111

研究課題名（和文）貴金属合金ナノ粒子修飾ニッケル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 bimetal nanoparticles modified nickel 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） 3,200,000 円

研究成果の概要（和文）：ニッケル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をもとに、2成分の貴金属からなるナノ粒子をニッケル線表面に修飾する方法について検討した。その結果、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して修飾する同時修飾法や、浸漬処理を段階的に行って2成分の貴金属ナノ粒子を修飾する段階修飾法を用いることにより、いくつかの系で貴金属修飾が単一成分での処理に比べて著しく促進される結果が得られた。この結果は、電極触媒材料の新しい調製法として有用である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究の遂行により、ニッケル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に基づいて、2成分貴金属の同時修飾や段階修飾を行うことにより、多様な貴金属ナノ粒子修飾ニッケル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簡便に調製できることは、学術的にも社会的にも意義深い。例えば、燃料電池や電気化学計測用修飾電極としても応用可能と考える。

研究成果の概要（英文）：Based on a simple immersion method of nickel wire into an aqueous solution containing noble metal ions, preparations of noble bimetal nanoparticles modified nickel wire electrodes were studied. As the result, it was found that the modifications of bimetal were significantly promoted compared with the modification of single noble metal in several cases using simultaneous or stepwise modifications. These preparation methods are novel and promising for preparing electrocatalysts composed of noble bimetal.

研究分野：電気分析化学

キーワード：貴金属ナノ粒子 貴金属合金ナノ粒子 修飾電極 ボルタンメトリー 電気化学分析 電極触媒

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、2001 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、水溶液中で化学調製した貴金属ナノ粒子を酸化インジウムスズ電極や異種貴金属電極表面に修飾するアプローチを中心に、広く研究を展開・推進してきた。その結果、約 15 年間の研究成果として、電極表面での貴金属のナノ構造化や、電気分析化学を含む各種デバイス応用などの広範な科学分野で、約 150 報の原著論文を著すことができた。

この間、貴金属のナノ構造化に関しては様々な手法を考案し、鋭意検討を重ねてきたが、貴金属ナノ粒子の修飾法について突き詰めて考えた結果、貴金属イオン水溶液中にニッケルなどの卑金属を浸漬するだけで容易に貴金属をナノ構造化できるのではないかと思いつき、2016 年頃からその検討を進めるようになった。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比較的正の大きな値であるのに対し、ニッケルなどの卑金属の酸化還元電位は貴金属と比較してかなり負である。そのため、ニッケル線やニッケル粒子を貴金属イオン水溶液中に浸漬するだけで、酸化還元電位差を利用して自発的に電子移動反応を進行させ、貴金属ナノ粒子修飾ニッケル電極が作製できる。この現象は、イオン化傾向や金属樹の形成として知られた初等的なものであるが、貴金属ナノ粒子修飾電極の作製法としてはほとんど注目されていなかった。

そこで、2018～21 年度に助成いただいた基盤研究 C「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」では、このコンセプトによる貴金属ナノ粒子修飾電極の作製と機能評価について鋭意検討し、本研究の申請時までに 5 報の原著論文を著していた。その成果をまとめると、(1) 卑金属としては、銅・鉄・コバルトなども検討したが、ニッケルが最も適しており実用的であること、(2) 貴金属としては金・パラジウム・白金について検討したが、その種類によってナノ構造の析出状況は異なり、表面修飾は、金、パラジウム、白金の順に容易であるが、同じ順で再現性も悪くなること、(3) パラジウム修飾では、ニッケルの前処理や条件制御により表面修飾の再現性を向上できること、などを新たに解明し報告できた。金属種の種類によって修飾状況が異なり再現性も良くないことは、この方法の弱点であり、その事実から方法論的限界も脳裏によぎったが、望外の新しい知見として、(4) 金・パラジウムや金・白金の混合貴金属系では、表面修飾が単一貴金属系に比べて大きく促進されることも明らかになった。

そのため、上記の研究成果に基づいて立案した本研究では、特に貴金属合金のニッケル表面への析出・修飾とその電気化学的機能解明に焦点を当てて研究を計画した。特に、(1) なぜ簡便な浸漬法において貴金属合金系での析出反応は単一貴金属系に比べて著しく促進されるのかを解明し、(2) 高度な電極触媒を有する貴金属合金ナノ粒子修飾ニッケル電極はどのようにして作製できるのかを精査して確立し、(3) それらが電気化学分析や電極触媒材料などの分野で有効に利用できるかを明らかにすることを当初の目的とした。各種貴金属の複合化によって発現する未知の機能を探索・明示して、新しい貴金属ナノ複合ニッケル材料を開拓すべく本研究を開始した。

2. 研究の目的

本研究の第一の目的は、「ニッケル線を塩化金酸イオン水溶液中に浸漬するだけでニッケル表面に金を析出・修飾して機能性電極を作製する試み」からスタートした「酸化還元電位差を利用した浸漬修飾法」に関する検討を、金・パラジウム、金・白金などの貴金属合金系の修飾に展開して、作製する修飾電極の高機能化を図ることである。

これまでの予備的検討において、金・パラジウムなどの貴金属合金系では析出・修飾反応の促進を確認しており、その結果として、修飾再現性の向上と単一貴金属系では析出しにくい白金のような元素の表面修飾も可能になることがわかっている。そのため、貴金属合金系への展開は、単に多様性を求めて研究の延長上に行うのではなく、十分な可能性を持つ新たな展開として取り組む価値がある。

さらに本研究では、貴金属合金の種類や組成比に応じて変化する特徴的な電気化学的機能や、貴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。特に電気化学測定にそのまま利用できるニッケル線で検討することで、自発的に進行する貴金属合金の形成過程を明らかにしたうえで、特徴的な電気化学特性を明らかにして電気化学分析用電極としての応用を図る。

本研究で用いる「ニッケル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あまり行われていなかった。そのため、本研究の遂行により、貴金属合金修飾ニッケル電極を創製し、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、貴金属基材としてニッケル線を用いて、まず金・白金合金系において析出・修飾反応とその電気化学特性の評価から検討を開始した。この場合、塩化金酸イオンと塩化白金酸イオンの混合水溶液中にニッケル線を浸漬することで金・白金合金を修飾したが、各イオンの濃度や浸漬時間を変化させて種々の修飾電極を作製して電気化学特性を評価した。この評価は、特異的な電極触媒機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行った。

2種類の貴金属ナノ粒子の同時修飾については、ほかの貴金属イオンの組み合わせについても検討を行った。また、異種貴金属イオンの混合水溶液中に浸漬して一段階で同時に修飾する方法に加えて、異種貴金属イオン水溶液中に段階的に浸漬する方法についても検討した。具体的には、最初に塩化金酸水溶液にニッケルを浸漬して金ナノ構造をニッケル表面に析出させたのちに、塩化パラジウム酸イオン水溶液中で処理して段階的に修飾するような方式で検討を行った。

また、電気化学応答の変化と表面に形成されたナノ構造分析結果との相関を金属ナノ粒子が修飾できた系で解析し、溶液中における貴金属合金ナノ構造の形成過程を解明を試みた。

これらの検討に基づいて、高度な電気化学分析を可能にする貴金属合金ナノ粒子修飾ニッケル電極を作製するとともに、貴金属の合金化によって発現する新しい電極触媒機能を探索・明示して新規電極触媒材料を創出べく検討を行った。

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、これまでも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、2種類の貴金属イオン共存系での検討においては、すでに一定の成果を得ている金・パラジウム系から発展させて、金・白金系の一段階修飾について検討した。その結果、この合金系でも電子移動反応による表面析出を促進でき、低濃度イオンの水溶液を用いても短時間で金・白金合金触媒を表面修飾できることを明らかにした。また、この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、電気化学特性は金や白金の単体とは異なることや、多重掃引時の電流値の変化も合金特有のものであることがわかった。

(2) 段階的な修飾法については、これまでの検討において、ニッケル線をまず硝酸銀水溶液に浸漬して銀をニッケル表面に修飾し、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方法により、電極表面に白金触媒を修飾できることがわかっていった。そのため、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、銀の場合と同様に白金の修飾を促進できないかを検討した。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。しかし、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検討を行った結果、単純な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から明らかになった。この方法では、銅はほとんど析出しないこともわかったので、この一段階での修飾法は、ニッケル表面に白金を修飾する方法として有効と考えられる。

(3) 2種類の貴金属イオン水溶液に関する検討で、興味深い電気化学応答が得られた金・白金合金系から進展させて、塩化白金酸イオンと硝酸銀を含む水溶液中にニッケル線を浸漬して表面修飾を試みた。塩化白金酸イオンと硝酸銀が共存した水溶液中では、それらの濃度比によって異なる量の塩化銀が生成して、白濁した懸濁水溶液となったり、白色沈殿が生成したりするのであるが、適切な濃度条件で白色懸濁液を調製してニッケル線を浸漬すると、ニッケル表面に白金ナノ粒子を高密度で修飾できることが明らかになった。この場合、析出物はおもに白金であったが、アルコールの電極触媒酸化応答からは、銀も少量含まれる合金が形成されていることがわかった。塩化白金酸イオンのみを含む水溶液中にニッケル線を浸漬した場合、白金ナノ粒子はほとんど表面修飾できない。そのため、塩化銀を水溶液中で生成してニッケル線を浸漬する方法は、白金を析出させるために有効であると考えられる。また、この要因としては、塩化銀の酸化還元電位が銀イオンに比べて負になるためメディエータとして働くためと推察できる。

(4) 上記(2)、(3)の結果では、共存する銅イオンや塩化銀がメディエータとして白金の析出反応を促進するものと考えられるため、それらと割合近い酸還元電位をもつプロトンについても、水溶液中に共存させる方法、つまり、反応水溶液中に酸を添加する方法についても検討した。その結果、この場合も白金析出が促進されることが明らかになった。この方法は合金修飾ではないものの、白金の簡便な修飾法として電極触媒および反応触媒の調製法として有効であることがわかった。

(5) 金ナノ粒子を最初に修飾した後に、白金ナノ粒子を修飾する方法と、その方法で作製した電極のエタノール酸化に対する電極触媒特性について検討した。金・白金の一段階同時修飾では、

低濃度イオンの混合水溶液を用いても短時間で金・白金合金触媒を表面修飾できたが、金・白金の段階修飾においては、金ナノ粒子表面で2段階目に起こる白金の表面析出によって、エタノールの電極触媒応答が、金ナノ粒子に由来するものから金・白金合金ナノ粒子に由来する応答へと明瞭に変化していく様子が観測できた。その際、浸漬する白金イオン水溶液の濃度を、最初の金イオン水溶液濃度に比べて百分の一や千分の一に低下させても、金単独のものではなく金・白金合金に由来する大きな電極触媒応答が観測できた。つまり、2段階目に金表面に修飾した白金が支配的に機能して、電気化学応答が変化することがわかった。

(6) 上に記載した結果は、特に興味深い成果として得られたものであるが、電気化学応答の変化が少なかったり修飾がうまくできないような系も、実際の検討においては少なからずあることがわかった。しかし、特徴的な結果が得られない組合せや修飾法の存在についても実験的に検証して、今後の参考にすることができた。

(7) 本研究課題はニッケル線の表面修飾がおもな研究対象であったが、この期間に別の卑金属の利用に関しても再び検討して、スズの表面修飾において、貴金属ナノ粒子修飾後に興味深い電気化学特性が観測できることもわかった。

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 2件 / うちオープンアクセス 1件）

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

1 . 著者名 Sato Fumikazu, Naito Takuma, Shah Syed Shaheen, Cai Zhiwei, Chang Gang, He Yunbin, Oyama Munetaka	4 . 巻 961
2 . 論文標題 Modification of nickel wire electrodes with platinum in the presence of copper ions via galvanic replacement reactions	5 . 発行年 2024年
3 . 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6 . 最初と最後の頁 118232 ~ 118232
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.jelechem.2024.118232	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

〔学会発表〕 計2件（うち招待講演 1件 / うち国際学会 2件）

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

1 . 発表者名 Oyama Munetaka, Naito Takuma, Adachi Masaki
2 . 発表標題 Noble Metal Nanoelectrocatalysts Deposited on Nickel Materials via Galvanic Replacement Reactions
3 . 学会等名 74th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry（国際学会）
4 . 発表年 2023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			
中国	湖北大学			
マレーシア	マレーシア国民大学			