白金対極の電解溶出を利用したアミノ化カーボン電極上への白金ナノ粒子の電析とその表面特性解析

島村 千尋^a, 陣内 意康^b, サトリオ クントラックソノ^a, 佐藤 進^b, 松浦 宏昭^{a,*}

^a 埼玉工業大学 大学院工学研究科 生命環境化学専攻 (〒 369-0293 埼玉県深谷市普濟寺 1690)

^b 埼玉工業大学 大学院工学研究科 情報システム専攻 (〒 369-0293 埼玉県深谷市普濟寺 1690)

Electrodeposition and Characterization of Platinum Nanoparticles onto Aminated Carbon Electrodes Using Electrochemical Dissolution of Platinum Counter Electrode

Chihiro SHIMAMURA^a, Motoyasu JINNAI^b, Satrio KUNTOLAKSONO^a,
Susumu SATO^b and Hiroaki MATSUURA^{a,*}

^a Department of Life Science & Green Chemistry, Graduate School of Engineering, Saitama Institute of Technology (1690 Fusaiji, Fukaya, Saitama 369-0293)

^b Department of Information Systems, Graduate School of Engineering, Saitama Institute of Technology (1690 Fusaiji, Fukaya, Saitama 369-0293)

Using the electrochemical dissolution phenomenon of platinum counter electrode, we investigated the surface functionalization and characterization of platinum nanoparticles that had been electrodeposited onto aminated carbon electrodes. The electrodeposited platinum functions with nitrogen-atom-containing functional groups introduced by electrolysis in ammonium carbamate solution. The groups can include aromatic amine groups such as aniline. Together, they function as active sites of specific electrocatalytic current, as found from SEM and XPS observations and electrochemical properties.

Keywords : Electrochemical dissolution, Platinum Nanoparticles, Aminated Carbon Electrodes, Platinum Deposition

1. 緒 言

電気めっき技術は固体表面の改質技術として活用され、材料全般の腐食防食などの機能を付与する技術として古くから多用されてきた^{1),2)}。他方では、電気めっき技術を金属ナノ粒子の形成に応用する研究が報告されている。例えば西村らは、炭素担体上に触媒活性の高い白金ナノ粒子が直接形成させる電解処理法を提案している³⁾。この手法は、陰極に炭素担体を用い、その対極(白金)を陽極として電解することで、陽極から白金が溶出し、陰極の炭素担体表面に白金が電析する。加えて、印加電位や電解時間といった反応条件を変えることで、陽極からの白金の溶出や電析の速度を制御できる。このため、形成される白金ナノ粒子の形状を制御することが容易である特長をもつ。

最近我々は、導電性カーボン電極の表面構造を電気化学的に改質する新たな手法の開発を進めている。特に、内山らが報告した手法⁴⁾を活用し、窒素原子から構成される官能基群を表面に導入した新規なカーボン電極材料を開発している。これら作製した電極は、その表面に導入した含窒素官能基群が電子伝達メディエーターとして機能し、それに由来する触媒電流が観察できる特長から電気化学センサへの応用展開が

可能である^{5)~7)}。しかし、更なる高感度化の達成に向けて、より大きな触媒電流応答を得るためには、触媒活性の高い白金ナノ粒子を活用すること、加えてメディエーターとして機能する含窒素官能基群と白金ナノ粒子との密着の効果により、直接炭素表面に電析させた白金ナノ粒子と比べて、密着性の向上が期待できる。そこで本研究では、電池や電気化学分析用に幅広く使われているカーボン繊維(カーボンフェルト; CF)やグラッシーカーボン(GC)電極にアミノ基等の含窒素官能基群を電解導入した含窒素カーボン(N-CFもしくはN-GC)電極を作製し、その表面に白金対極の電解溶出を供給手段とする白金ナノ粒子の形成について検討した。特に、超希薄な白金イオンが含まれる電解液中からの白金電析による表面構造、基材表面の含窒素官能基群との相互作用による白金ナノ粒子の化学的特質、さらにその電気化学特性について検討した結果を報告する。

2. 実験方法

本実験で用いた試薬は、すべて試薬特級品である。カーボンフェルト(CF; 日本カーボン製)を10 mm角、厚さ5 mmの大きさに裁断し、水とエタノールの混合溶液(体積比で1:1)に浸して1時間超音波処理を施して前処理した。一方、直径6 mmのグラッシーカーボン(GC; 日厚計測製)電極の表面を1 μmのダイヤモンド研磨剤、次いで0.05 μmのアルミ

* E-mail : matsuura@sit.ac.jp

ナ研磨剤で研磨し、その後2分間超音波処理を施して表面を清浄化した。次に、調製した 0.1 mol/dm^3 カルバミン酸アンモニウム溶液中に上述処理を施した CF もしくは GC 電極を浸して、 $1000 \pm 100 \text{ rpm}$ で溶液を攪拌させながら、 $+1.1 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl) の電位を1時間印加して電解酸化を行い、それら表面に含窒素官能基群を電解導入した。その後直ちに、上述の含窒素官能基群を導入した CF (N-CF) もしくは GC (N-GC) 電極を 1 mol/dm^3 の硫酸に浸し、 -1.0 V (vs Ag/AgCl) の電位を20時間連続で印加し電解還元した。この電解還元の過程では、使用した白金対極の電解溶出とその電析により、上述の N-CF や N-GC 電極の表面に白金ナノ粒子を析出させることができ、それぞれ白金ナノ粒子電析含窒素 CF (Pt-NCF) および白金ナノ粒子電析含窒素 GC (Pt-NGC) とした。作製した Pt-NCF については、その表面を SEM および XPS にて解析した。なお、XPS 解析において、各元素のエネルギーピークは $\text{Cl} 1s$ ピークの位置を 284.6 eV として補正を行った。また、定量的な電極応答特性を評価するために、Pt-NGC 電極の酸素還元特性を対流ボルタンメトリーにて評価した。

3. 結果と考察

3. 1 N-CF 表面への白金粒子の電析過程の追跡

N-CF 表面への白金ナノ粒子の電析過程における還元電流応答の変化を観察したところ、 -1.0 V (vs. Ag/AgCl) の電位を印加した最初の1時間程度は、平均約 -0.3 A/h の速度で還元電流は増大し、その後電流変化は徐々に緩やかとなって20時間程ではほぼ一定の値を示した。この還元電流の増大は、N-CF 表面の状態変化に加えて、N-CF 電極からの気泡の発生を鑑みて水素発生に伴う電流であると考えられる。即ち、N-CF 等のプロトン還元の時電圧が大きい材料を電極とした場合、その表面への白金の電析によりプロトン還元の触媒電流は急速に大きくなる⁸⁾。このため、この還元電流の増大は、白金の電析に対応していると判断でき、N-CF の電解還元の時間経過に伴って電極表面に白金粒子が電析していることを示唆する結果となった。

3. 2 Pt-NCF 表面に電析した白金ナノ粒子の観察とその表面特性解析

作製した Pt-NCF の表面を SEM にて観察した結果を図1に示す。直径数十 μm のカーボン繊維表面に、白色で示される粒子の存在が確認できた。この粒子を EDX で分析した結

Fig. 1 SEM image of Pt-NCF electrode surface

果、白金と判明した。またその粒子のサイズは 100 nm 以下であった。これら結果から、N-CF 電極の電解還元過程において、対極白金から電解液中に溶出した白金イオンが N-CF 電極の表面で電析し、白金ナノ粒子が形成されることを確認した。次に、Pt-NCF 表面および CF に直接白金粒子を電析させて作製した Pt-CF 表面の XPS スペクトル(白金(Pt 4f))を測定し、白金の結合エネルギーについて評価した。なお2つの測定試料は、純水中で10分間超音波処理を施し、その後乾燥させたものをそれぞれ用いた。図2に示すように、Pt-NCF と Pt-CF いずれの表面においても、2つの白金に由来するスペクトル(白金の $4f_{7/2}$ と $4f_{5/2}$ の2本のピーク⁹⁾)が観察された。一方で大変興味深いことに、Pt-NCF の XPS スペクトル(a)は、Pt-CF のそれ(b)と比較して、2つのスペクトルピークがいずれも 1 eV ほど高結合エネルギー側にシフトしていた。これは、測定した白金の電荷や配位状態が異なることを意味する¹⁰⁾。即ち、Pt-NCF 表面に電析した白金ナノ粒子は、Pt-NCF 表面の含窒素官能基群の窒素原子¹¹⁾との相互作用、特に錯体形成反応に相当するような配位結合による相互作用の影響を受け、白金の電子状態の変化が反映されていると考えられる¹²⁾。これら結果から、Pt-NCF 表面の白金ナノ粒子は、Pt-CF のそれと比較して、化学的特質が大きく異なることが明らかとなり、加えて白金粒子の密着性や電極としての反応特性に違いが生じることを期待する結果を得た。

3. 3 対流ボルタンメトリーによる Pt-NGC 電極の電気化学特性の評価

Pt-NGC 電極の酸素還元特性について、 1.0 mol/dm^3 の硫酸中に 50 mL/min. の流量で酸素ガスをバブリングしながら対流ボルタモグラムを測定した結果(図3(a))、酸素の電解還元に伴う還元応答が観察された。この電極特性は、白金ディスク電極を用いた場合と同様な傾向であることが確認できた。一方、 $+0.05 \text{ V}$ (vs. Ag/AgCl) における酸素還元の限界電流値に対して電極回転数($1000 \sim 5000 \text{ rpm}$)の平方根をプロット(Levich プロット¹³⁾)したところ、原点を通る直線を示した。この結果から、Pt-NGC 電極の酸素還元反応は、電気化学的に可逆な系であると判断できる。次に、電析した白金ナノ粒子の密着性を確認するために、超音波処理をそれぞれ1～3

Fig. 2 XPS spectra of Pt 4f on various electrodes after ultrasonic treatment for 10 minutes. (a) Pt-NCF electrode, (b) Pt-CF electrode

Fig. 3 Hydrodynamic voltammograms of Pt-NCF electrode (a), after ultrasonic treatment for 1 minute (b), 2 minutes (c) and 3 minutes (d). Inset: hydrodynamic voltammograms of Pt-CF electrode (e), after ultrasonic treatment for (f) 1 minute. Supporting electrolyte: 1.0 mol/dm³ sulfuric acid; Rotation speed of electrode: 1000 rpm; Sweep rate: 50 mV/s.

分施した Pt-NGC 電極の電極応答特性を調べたところ、酸素還元の限界電流値は最大で 20% 程度の低下に止まっていた (図 3 (b)~(d))。これは、超音波処理により、電析した白金ナノ粒子の一部が脱落したことを意味しているが、酸素還元特性はほぼ維持されていることを示している。一方、超音波処理を 1 分施した GC に直接白金粒子を電析させて作製した Pt-GC 電極で同様の実験を行ったところ、酸素還元の限界電流は 90% 以上の大幅な低下が確認された (図 3 (e) と (f))。即ち、Pt-NGC 電極は、電析した白金ナノ粒子と含窒素官能基群との相互作用の影響により、その表面に白金ナノ粒子が強固に密着していることを示唆している。以上のこれら結果から、Pt-NGC 電極が高い安定性を有する電極触媒としての特長を示すことが明確となった。

4. 結 言

アミノ基に代表される含窒素官能基群を電解導入したカーボン材料表面に、対極白金の電解溶出を利用した白金ナノ粒子の形成とその表面構造特性を解明した。特に、カーボン表面の含窒素官能基群と白金ナノ粒子との相互作用により、白金ナノ粒子の表面密着がより安定化され、その特質は電気化学測定の結果からも明らかとなった。従来の電気化学センサ用の電極触媒は、ナフィオン等の多くのバインダーを使用して高温条件下で処理する必要がある、作製工程が煩雑である。一方、電析という電気めっき技術を適用することで、電極材料作製の適用範囲を大きく拡大することが可能であり、本研究で提案した含窒素カーボンへの電気めっきの新たな活用法

として大変興味深い知見である。

(Received August 6, 2020 ; Accepted September 14, 2020)

文 献

- 1) S. Koura ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **70**, 576 (2019).
- 2) C. R. K. Rao, D. C. Trivedi ; *Coordination Chem. Rev.*, **249**, 613 (2005).
- 3) T. Nishimura, T. Nakade, T. Morikawa, H. Inoue ; *Electrochimica Acta*, **129**, 152 (2014).
- 4) S. Uchiyama, H. Watanabe, H. Yamazaki, A. Kanazawa, H. Hamana, Y. Okabe ; *J. Electrochem. Soc.*, **154**, F31 (2007).
- 5) M. Jinnai, C. Shimamura, S. Kuntolaksone, Y. Tokoyo, S. Sato, H. Matsuura ; *Electrochemistry*, in press (Published online: June 23, 2020).
- 6) S. Kuntolaksone, H. Matsuura ; *Sensors & Materials*, **31**, (4), 1215 (2019).
- 7) Y. Yamawaki, K. Asaka, H. Matsuura, S. Uchiyama ; *Bunseki Kagaku*, **63**, 411 (2014).
- 8) M. Kikuchi, T. Yasukawa, F. Mizutani ; *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.*, **64**, 190 (2013).
- 9) J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, K. D. Bomben ; *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*, J. Chastain ed., Perkin-Elmer Corporation, Minnesota (1992).
- 10) M. Nagoshi ; *Journal of Surface Analysis*, **7**, 78 (2000).
- 11) A. Kanazawa, T. Okajima, S. Uchiyama, A. Kawauchi, T. Osaka ; *Langmuir*, **30**, 5297 (2014).
- 12) Y. Yoshida ; *Journal of the Imaging Society of Japan*, **50**, 463 (2011).
- 13) 電気化学会編 ; 電気化学測定法マニュアル基礎編, p.131 (丸善, 2002).