

電析法を用いた白金ナノ粒子触媒の作製

Preparation of Pt Nanoparticles Using Electrodeposition Technique

西村 崇* 中出 卓男* 森河 務*
Takashi Nishimura Takuo Nakade Tsutomu Morikawa
井上 博史**
Hiroshi Inoue

(2014年6月30日 受理)

Platinum nanoparticles were prepared electrochemically on a graphite cathode using galvanostatic electrolysis with a Pt plate anode. An extremely small amount of Pt ions was produced by dissolution of the Pt anode. They were diffused to the graphite cathode through an electrolyte solution, and were reduced on the graphite cathode as Pt nanoparticles. Moreover, results showed that balancing the reduction rate of Pt nanoparticles on the graphite cathode and the dissolution rate of the Pt anode strongly influenced the shape of the deposited Pt nanoparticles. In 0.5 M HNO₃ at 50 °C, cubic, tetrahedral, and polygonal Pt nanoparticles were obtained by controlling cathodic and anodic current densities appropriately. Especially, cubic and polygonal Pt nanoparticles exhibited higher formaldehyde oxidation reaction activity than polycrystalline Pt nanoparticles did.

Key Words: Pt nanoparticles, galvanostatic electrolysis, Pt dissolution, shape control

1. はじめに

白金ナノ粒子は触媒活性が高いため、自動車の排ガス処理や天然ガスの改質用の触媒、また、水電解用の電極触媒など多くの系でも利用されている。さらに近年では、燃料電池用の電極触媒への適用も検討され、今後さらに需要が伸びることが予想される。現在、白金ナノ粒子は主に化学還元法を用いて作製されているが¹⁻³⁾、還元反応の制御が非常に困難であること、多くの薬品を用いること、多段階の処理が必要であることなどの課題を抱えているため、新たなナノ粒子作製方法の開発が求められている。

著者らは、これまでに電解処理法について検討を進め、炭素担体上に白金ナノ粒子の作製に成功した⁴⁻⁶⁾。電解処理法とは、電析法の一手法で、酸性水溶液中で試料を陰極、白金板を陽極として電解することで、陽

極から極微量(数十 ppb レベル)の白金を酸性水溶液中に溶解させ、陰極上に白金ナノ粒子を析出させる方法である。本手法で用いる電解液成分は、希硫酸あるいは希硝酸のみである。このため、めっき液のように錯化剤や添加剤などを含まず、連続処理時における蓄積成分の発生がなく、廃液処理も不要である利点がある。また、電解処理条件を変化させることで、白金の溶解および析出速度の制御が可能であり、白金ナノ粒子の粒径や形成速度を制御することも容易である。

一方、触媒活性においては、粒子の形状も重要となる。形状制御された白金ナノ粒子は、表面が特定の原子配列となり、さまざまな触媒反応で高活性を示す⁷⁻⁸⁾。著者らは、電解処理条件を選択することにより、白金ナノ粒子の形状制御が可能となることを明らかにした⁵⁻⁶⁾。電解処理法のように極めて希薄で、かつ単純な溶液を用いた白金ナノ粒子の制御に関する研究例はなく、学術的側面からも重要である。

本報告では、電解処理法を用いた白金ナノ粒子の作

* 金属表面処理科

** 大阪府立大学大学院工学研究科

製, 形状制御および触媒特性について述べる. また, 本手法の展開として, パラジウムと金への適用について確認したので, あわせて報告する.

2. 実験方法

2.1 白金ナノ粒子の作製方法

白金ナノ粒子の作製には, 3 極式の電気化学系 (参照極: 銀 / 塩化銀 (Ag/AgCl)) を用い, グラファイト板 (有効面 $1\text{ cm} \times 3\text{ cm}$) を陰極, 白金板 (99.95 %, 有効面 $2\text{ cm} \times 3\text{ cm}$) を陽極として定電流電解を行った. 以降, 電位はすべて銀 / 塩化銀電極を基準として表記する. 電解液は硝酸あるいは硫酸溶液 (いずれも 0.5 M , $50\text{ }^\circ\text{C}$) を用いた. 白金ナノ粒子の作製に用いた装置の模式図を Fig. 1 に示す.

2.2 白金ナノ粒子の形状評価

2.2.1 サイクリックボルタモグラム測定

硫酸水溶液中で, 多結晶白金電極の電流電位曲線を測定すると, Fig. 2 に示す曲線が得られる. $0.05\text{ V} \sim -0.2\text{ V}$ 付近の電位範囲で電流のピークが観察され, これらは水素の白金電極表面への吸着および脱離に起因することが知られている⁹⁾. 水素の吸脱着の挙動は, 白金の結晶面により異なるため, ピーク位置を調べることで白金電極表面の原子配列の同定が可能となる. 例えば, Fig. 2 中の $0.05\text{ V} \sim -0.07\text{ V}$ 付近のピークは主に Pt(100) 面へ, $-0.1\text{ V} \sim -0.2\text{ V}$ 付近のピークは主に Pt(110) 面への水素の吸脱着が関与している.

作製した白金ナノ粒子の表面の原子配列を確認するため, 硫酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラムの測定を行った. 硫酸水溶液は 0.1 M ($30\text{ }^\circ\text{C}$, 窒素飽和) とし, 100 mV/s の速度で $-0.21 \sim 0.29\text{ V}$ の電位範囲を掃引した.

2.2.2 銅のストリッピングボルタモグラム測定

銅が白金表面へ電気化学的に析出する場合, 理論的に銅が析出する電位より貴な電位で単原子層の析出 (アンダーポテンシャル析出) が起こる. この単原子析出した銅は upd-Cu とよばれている. upd-Cu の析出および溶解は, 白金の結晶面により挙動が異なることが報告されており¹⁰⁾, この現象を利用することで, 白金電極表面の原子配列の推定が可能となる. 銅イオンが存在する硫酸水溶液中で, upd-Cu 析出した白金電極の電流電位曲線を測定すると, Fig. 3 に示すとおり, おおよそ $0.1\text{ V} \sim 0.6\text{ V}$ の電位範囲で, upd-Cu の脱離のピークが観察される. 0.20 V , 0.45 V , 0.55 V 付近のピークは, それぞれ Pt(110), Pt(111), Pt(100) 面からの銅の脱離を示す¹⁰⁾.

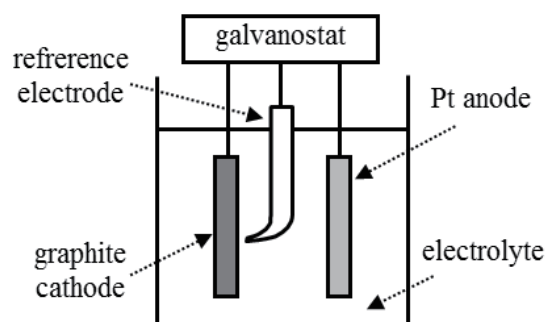


Fig. 1 Schematic diagram of the electrochemical cell employed in this study.

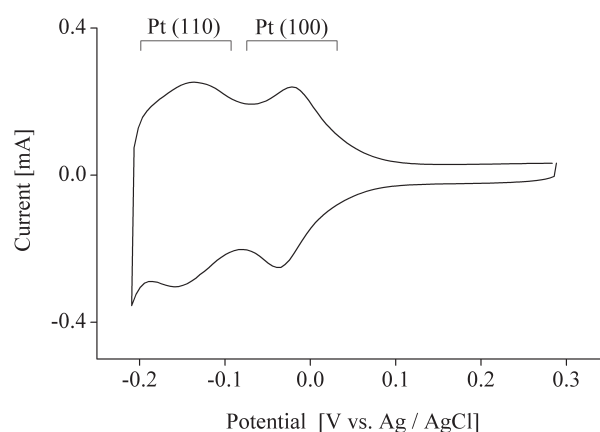


Fig. 2 Cyclic voltammogram of a polycrystalline Pt in an N_2 -saturated $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4$. Sweep rate: 100 mV/s .

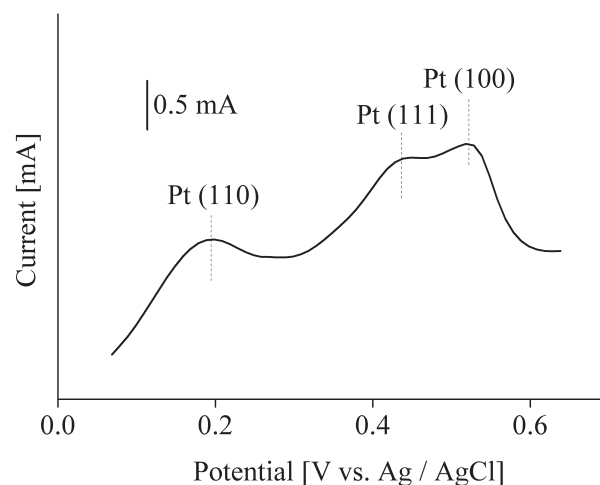


Fig. 3 Cu-stripping voltammogram of a polycrystalline Pt in an N_2 -saturated $0.1\text{ M H}_2\text{SO}_4 + 0.2\text{ mM CuSO}_4$. Sweep rate: 100 mV/s .

作製した白金ナノ粒子の表面の原子配列を決定するため, 上記サイクリックボルタモグラム測定に加えて, 銅のストリッピングボルタモグラムの測定についても行った. 溶液は, 0.1 M 硫酸 + 0.2 mM 硫酸銅水溶液 ($30\text{ }^\circ\text{C}$, 窒素飽和) を用いた. はじめに, 2 分間電極電位を 0.06 V に設定し白金ナノ粒子の表面に銅を単原子

析出 (upd-Cu) させ、その後、100 mV/s の速度で 0.06 V から 0.64 V へ電位を掃引し、upd-Cu の脱離のピークを観察した。

2.3 白金ナノ粒子の特性評価

触媒特性は、水電解のカソード電極での使用を想定した水素発生特性とアルコールや有機酸の酸化分解用電極での使用を想定したギ酸の酸化特性について調べた。

2.3.1 水素発生特性

本手法では、白金はナノ粒子として得られる。白金をナノ粒子化することにより、少量で反応に有効な表面積を大きくすることが可能となる。作製した白金のナノ粒子化の効果を確認するために、酸性水溶液中での水素発生挙動を調べた。溶液は、0.1 M 硫酸 (窒素飽和, 室温) を用い、1 mV/s の速度で自然電位より電位を掃引した。

2.3.2 ギ酸の酸化特性

ギ酸の酸化反応は、アルコールや有機酸の酸化反応のモデルとして用いられる。この反応は、白金の結晶面により活性が異なるため、ナノ粒子の形状が活性に影響を与えると考えられる。電解処理法により形状制御した白金ナノ粒子がギ酸の酸化活性に与える影響について確認した。

溶液には、0.5 M 硫酸 + 0.1 M ギ酸 (窒素飽和, 室温) を用い、ギ酸の酸化分解電位を 140 mV に設定して、そのときの電流値で評価した。

2.4 白金ナノ粒子の観察および白金濃度の分析

析出状態の観察には、高分解能電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) を用い、酸溶液中の白金濃度の測定には誘導結合プラズマ質量分析 (ICP-MS) を用いた。

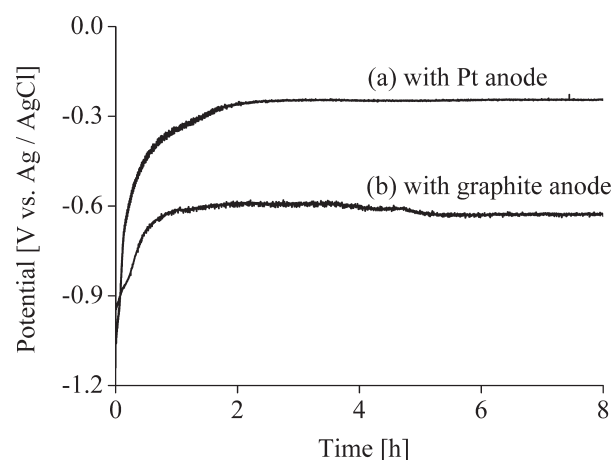


Fig. 4 Time courses of the potential of the graphite cathode during galvanostatic electrolysis in 0.5 M HNO₃ at 50 °C with (a) Pt and (b) graphite anode. Cathodic and anodic current densities were 100 and 50 mA/cm², respectively.

3. 結果および考察

3.1 電解処理法による白金ナノ粒子の析出

Fig. 4 に 0.5 M 硝酸水溶液 (50 °C) を用いて白金を陽極として電解処理を行ったときのグラファイト陰極電位の経時変化を示す (曲線 (a)). 比較として、陽極と陰極のいずれの電極にもグラファイトを用いたときの陰極電位の経時変化も示した (曲線 (b)). 曲線 (a), (b) いずれの場合も電解初期は電位が約 -1 V であるが、時間が経過するにつれ電位が貴 (プラス側) にシフトし一定の値となった。しかし、陽極にグラファイトを用いた場合と白金を用いた場合では、その値が異なり、それぞれ約 -0.6 V と約 -0.28 V であった。いずれも水素発生および硝酸の還元が起きていると考えられるが、曲線 (a) ではさらに別の現象が起きていることを示唆している。陽極に白金板を用いて 4 時間電解を行った後のグラファイト陰極の電極表面を SEM で観察したところ (Fig. 5), 表面に粒子が析出していることがわかった。さらに、粒子を EDX で分析したところ、白金であることも判明した。つまり、白金陽極を用いた場合にはこれが微量溶解し、グラファイト陰極の表面で溶解した白金の析出が起これ、その白金粒子上で水素発生や硝酸イオンの還元へのシフトが起きていることが示唆された。これを確認するため、電解質中の白金イオン濃度を ICP-MS を用いて調べたところ、電解 24 時間後で約 156 ppb であることがわかった。なお、電解中の白金陽極の電位は、およそ 1.9 V で、白金金属が十分に溶解する電位領域であった。以上のように、電解処理法では、電解を行うと極微量の白金が溶解し、それがグラファイト陰極で還元されて、白

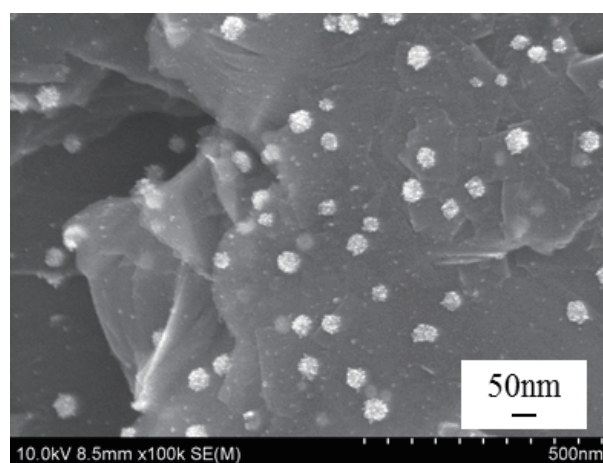


Fig. 5 SEM image of the graphite cathode surface after the galvanostatic electrolysis in 0.5M HNO₃ at 50 °C for 4 h. Cathodic and anodic current densities were 100 and 50 mA/cm², respectively.

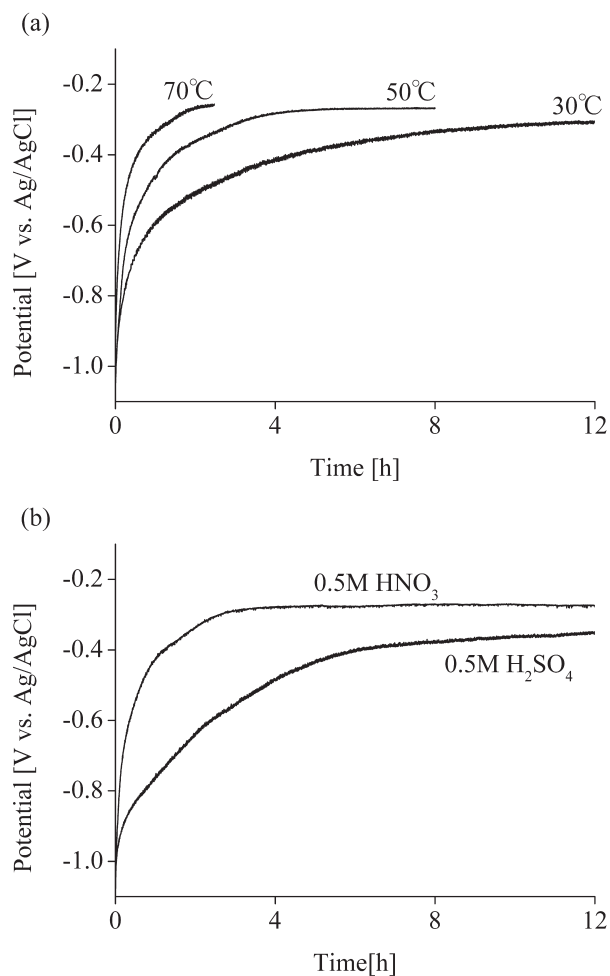


Fig. 6 (a) Time courses of the potential of the graphite cathode during galvanostatic electrolysis in 0.5 M HNO₃ at 70, 50, and 30 °C. Cathodic and anodic current densities were 100 and 50 mA/cm², respectively. (b) Time courses of the potential of the graphite cathode during galvanostatic electrolysis in (a) 0.5 M HNO₃ and (b) 0.5 M H₂SO₄ at 50 °C. Cathodic and anodic current densities were 100 and 50 mA cm⁻², respectively.

金ナノ粒子が形成されると考えられた。

ナノ粒子の析出状態は、電解時のパラメータ(液温や用いる電解液の種類など)により異なる。Fig. 6(a)に、0.5 M 硝酸水溶液を用いて電解処理温度を 30 °C, 50 °C, 70 °C と変化させた場合のグラファイト陰極の電位変化を、Fig. 6(b)に 0.5 M 硝酸および硫酸水溶液を用いた場合のグラファイト陰極の電位変化を示す。電解温度が高くなると、グラファイト陰極の電位が一定となるまでの時間が短くなる。これは、電極表面がグラファイトから白金に変化する時間が短いことを示しており、電解温度が高いほど白金の析出が早く起こることを示唆している。Fig. 6(b)においては、硝酸溶液を用いた方が電位変化が早く、用いる電解液の種類

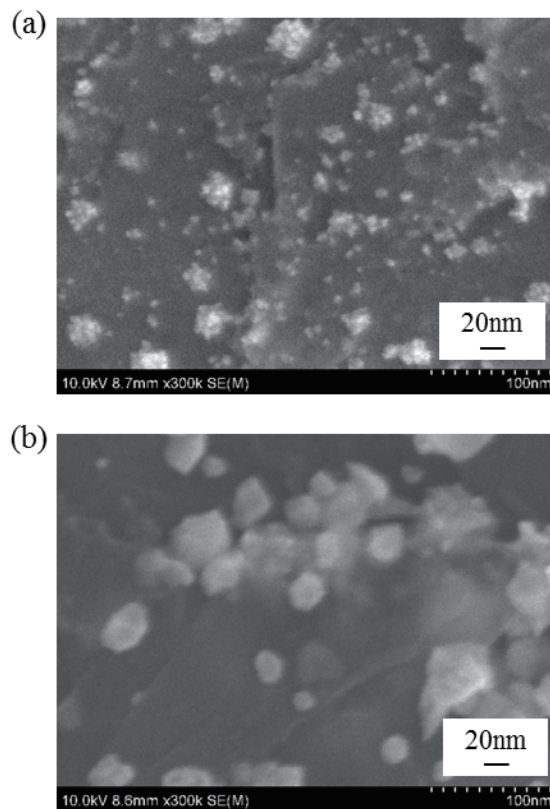


Fig. 7 SEM images of the graphite cathode surface after the galvanostatic electrolysis in 0.5 M HNO₃ (a) at 70 °C for 2.5 h and (b) at 30 °C for 22.5 h. Cathodic and anodic current densities were 100 and 50 mA/cm², respectively.

によっても白金析出が影響を受けることを示している。なお、電解条件により粒子の大きさも異なり、例えば液温が高い場合に微細化する傾向にある (Fig. 7)。これらの傾向は、白金の溶解速度もしくは白金イオンの還元速度が大きく関係すると考えられる。

3.2 白金ナノ粒子の形状制御

Fig. 8に 0.5 M 硝酸 (50 °C) を電解液とし、カソード電流密度 100 mA/cm²、アノード電流密度 50 mA/cm² で 8 時間電解を行った場合のグラファイト陰極の SEM 写真を示す。この条件では、主に立方体状ナノ粒子の析出が確認できた。得られたナノ粒子の形状を電気化学的に確認するために、硫酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラムおよび硫酸銅 + 硫酸水溶液中での銅のストリッピングボルタモグラムの測定を行った。立方体状の Pt ナノ粒子は Fig. 9 に示す構造に相当し、電気化学測定は主に Pt(100)(一部 Pt(110)) に由来する曲線が得られると期待できる。Fig. 10 に硫酸水溶液中でのサイクリックボルタモグラムおよび硫酸銅 + 硫酸水溶液中での銅のストリッピングボルタモグラムを示す。Fig. 10(a) では、0.1 V 付近のピークが顕著

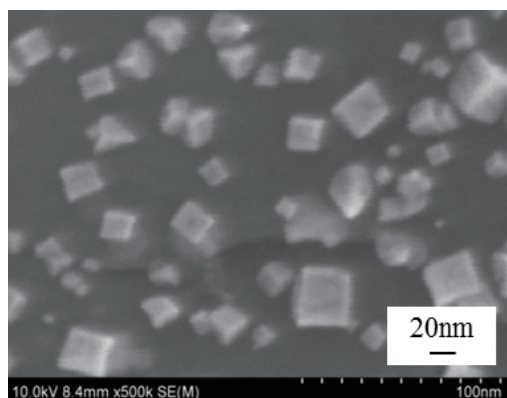


Fig. 8 SEM image of the graphite cathode surface after the galvanostatic electrolysis in 0.5M HNO₃ at 50 °C for 8h. Cathodic and anodic current densities were 100 and 50 mA/cm², respectively.

に見られた。このピークは Pt(100) 面への水素原子の吸着を示しており、このナノ粒子は主に Pt(100) 面が露出した構造であることがわかった。また、Fig.10(b)において、0.2 V 付近と 0.55 V 付近にピークが見られることから、得られたナノ粒子は Pt(110) 面と Pt(100) 面が露出していることがわかった (2.2.2 参照)。以上の電気化学測定の結果から、得られたナノ粒子は立方体状であることが確認できた。

本手法において、陰極の電流密度と陽極の電流密度、つまり白金の溶解速度と還元速度を制御することで、立方体以外に正四面体および多面体のナノ粒子を得ることができる⁵⁻⁶。作製時の陰極および陽極の電流密度と得られた粒子の形状の関係を Fig. 11 に示す。正四面体 (b) の粒子が多く得られる条件は特定できないが、立方体状 (a) および多面体状 (b) の粒子が得られる条件は明確であった。なお、多面体状の粒子において、立方体の場合と同様に銅のストリッピングボルタモグラムの測定を行ったところ、0.20 V 付近のピークが顕著にみられたことから、主に Pt(110) 面が表面に露出していることがわかった。

3.3 白金ナノ粒子の特性評価

3.3.1 水素発生特性

各電解処理時間で作製した電極の水素発生挙動を Fig. 12 に示す。ナノ粒子は、0.5 M 硝酸水溶液を用いて作製した。電解処理を行っていない電極、つまりグラファイト電極では、ほとんど水素発生が見られなかった。しかし、1 時間処理を行ったものでは水素発生に伴う顕著な電流の増大が観察され、さらに処理時間を長くすると特性が大きく向上することがわかった。4 時間処理後のものでは、Pt と同程度の特性を示した。これは、Pt がナノ粒子として析出し、有効面積

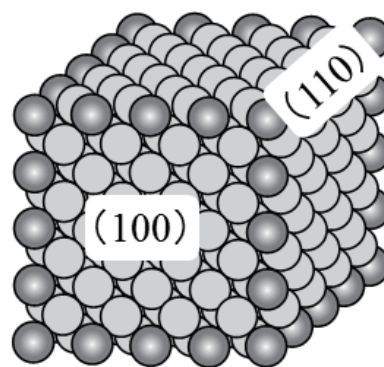


Fig. 9 Schematic model of a cubic Pt nanoparticle.

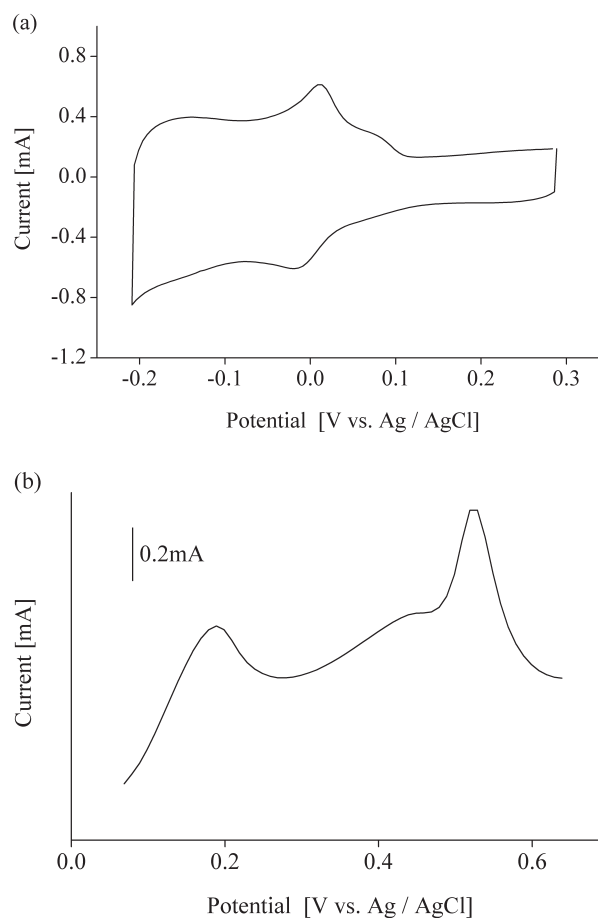


Fig. 10 (a) Cyclic voltammogram in an N₂ saturated 0.1 M H₂SO₄ and (b) Cu-stripping voltammogram in an N₂ saturated 0.1 M H₂SO₄ + 0.2 mM CuSO₄ of the Pt nanoparticles-deposited graphite cathode after the galvanostatic electrolysis in 0.5 M HNO₃ at 50 °C for 8 h. Cathodic and anodic current densities were 100 and 50 mA/cm², respectively.

が増大した事によると考えられる。

3.3.2 ギ酸の酸化特性

電解処理法で得られた立方体および多面体状の白金ナノ粒子のギ酸の酸化特性を調べたところ、Fig. 13 に示すように、活性は、多面体 > 立方体 > 多結晶の順

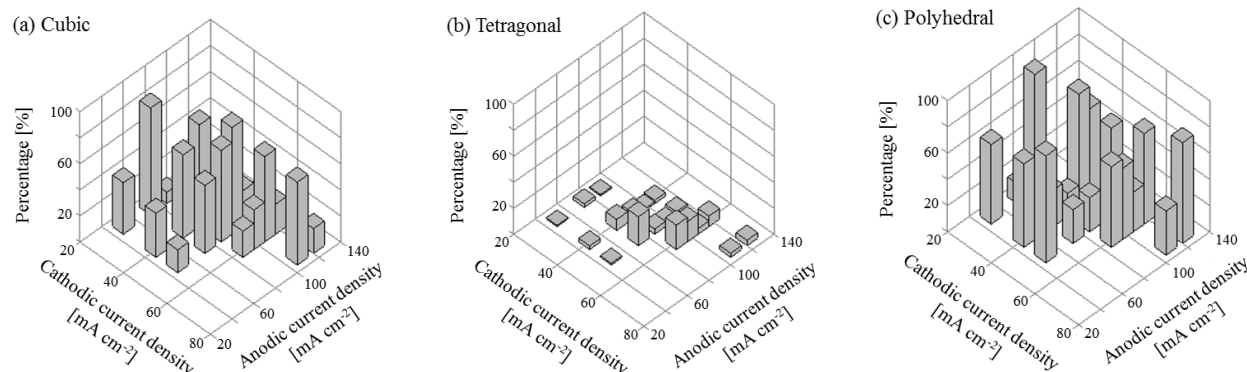


Fig. 11 Proportion of (a) cubic, (b) tetragonal, and (c) polyhedral nanoparticles as a function of cathodic and anodic current densities⁶⁾.

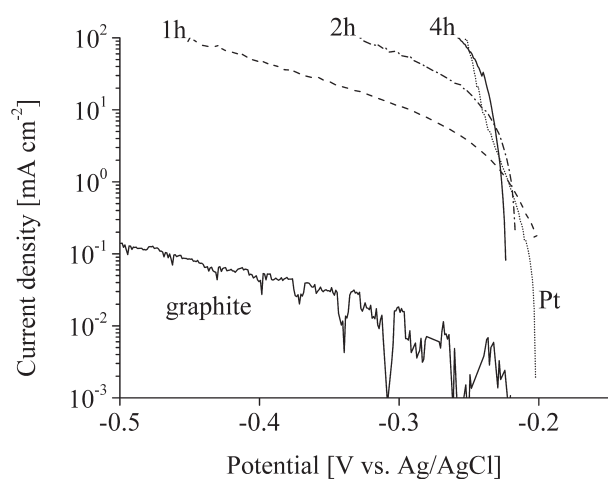


Fig. 12 Linear sweep voltammograms of the graphite, Pt, and Pt nanoparticles-deposited graphite cathodes after the galvanostatic electrolysis in 0.5 M HNO₃ at 50 °C for 1, 2, and 4h. Sweep rate: 1 mV/s. Solution: an N₂-saturated 0.1 M H₂SO₄.

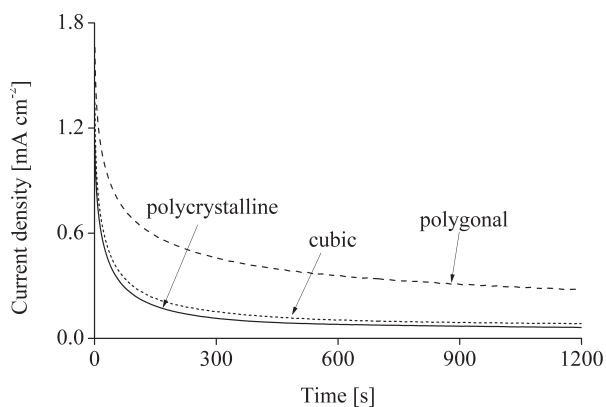


Fig. 13 Chronoamperograms at 140 mV for the polycrystalline, cubic, and polygonal Pt nanoparticles-deposited graphite cathode in an N₂ saturated 0.5 M H₂SO₄ + 0.1 M HCOOH.

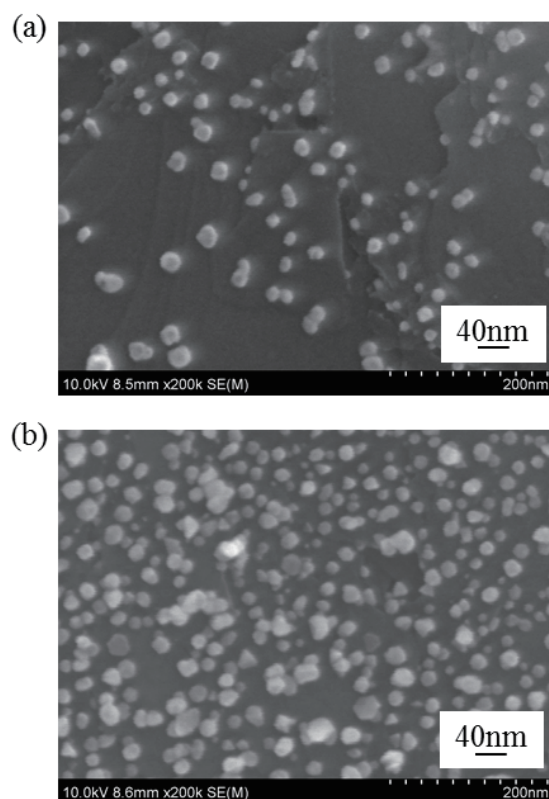


Fig. 14 SEM images of the graphite cathode surface after the galvanostatic electrolysis in 0.5 M HNO₃ with (a) Au and (b) Pd anode. Cathodic and anodic current densities were 50 and 25 mA/cm², respectively.

となった。ギ酸の酸化反応は Pt(110) 面が高活性であることが知られており⁸⁾、本結果はそれを支持するものであった。

3.4 他の貴金属への電解処理法の適用

白金と同様触媒活性が高く、結晶構造が同じ fcc であるパラジウム、金においても電解処理法によりナノ粒子の作製が可能か検討した。その結果、同様にナノ

粒子が得られることを確認した。Fig. 14 に電解処理法で得られた Pd, Au のナノ粒子の SEM 写真を示す。現段階では、これらの金属の形状制御はできていない。しかし、白金と同様に析出速度と溶解速度のバランスで粒子の形状が決まると考えられるため、それらの形状および表面構造の制御は十分に可能と考えられる。

4. まとめ

電解処理法(電析法)を用いることで、グラファイト電極上に白金ナノ粒子を析出させることに成功した。本手法では、Pt 塩を用いず電解により白金陽極からわずかに溶解した白金イオンを利用するため、白金の使用量を大きく低減することが可能である。また、特殊な析出条件を選択することで、特定の形状の白金ナノ粒子が得られ、高活性な触媒の設計も可能である。本手法は、低コストかつシンプルな貴金属ナノ粒子作製技術で、大面積化や量産化に対応可能な高活性触媒の新規作製法として期待できる。

参考文献

- 1) M. Watanabe, M. Uchida, and S. Motoo: *J. Electroanal. Chem.*, **229** (1987) 395.
- 2) Y. Takasu, T. Fujiwara, Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, and W. Sugimoto: *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 4421.
- 3) R. Narayanan, and M. A. El-Sayed: *J. Am. Chem. Soc.*, **126** (2004) 7194.
- 4) T. Nakade, T. Morikawa, and M. Yokoi: PCT/JP2010/065055
- 5) T. Nishimura, T. Nakade, T. Morikawa, H. Inoue: *ECS Trans.*, **50** (2013) 15.
- 6) T. Nishimura, T. Nakade, T. Morikawa, H. Inoue: *Electrochim. Acta*, **129** (2014) 152.
- 7) C. Susut, T. N. Nguyen, G. B. Chapman, Y. Y. Tong: *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 6135.
- 8) J. Solla-Gullon, F. J. Vidal-Iglesias, A. Lopez-Cudero, E. Garnier, J. M. Feliu, and A. Aldaz: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10** (2008) 3689.
- 9) F. J. Vindal-Iglesias, J. Solla-Gullon, E. Herrero, V. Montiel, A. Aldaz, and J. M. Feliu: *Electrochem. Commun.*, **13** (2011) 502.
- 10) A. I. Danilov, E. B. Molodkina, Y. M. Polukarov, V. Climent, and J. M. Feliu: *Electrochim. Acta*, **46** (2001) 3137.