

電解溶出を利用した カーボン電極上への 白金ナノ粒子の電析と 表面特性解析

埼玉工業大学 工学部 生命環境化学科の環境計測化学研究室では、炭素材料を簡便かつローコストに創製できる技術開発を行っている。その炭素材料を蓄電池や燃料電池の電極材料として適用することや、再生可能エネルギーを活用した水素製造の省力化実現、および医療・環境関連物質における超迅速分析法実現のための開発を進めている。

主な研究テーマとしては、「電気分解による炭素材料の表面改質法に関する方法論の創案」「自然エネルギーの高効率利用に向けた新規蓄電池システムの開発」「酸化ストレス、環境汚染物質等の電気化学絶対量分析法の開発」を挙げ、企業連携による研究成果の一部の実用化にも成功しているという。

今回紹介する「カーボン材料の表面改質」という研究は、電気化学や分析化学を専門分野としていた松浦氏が同大学に着任して始めた研究で、高感度センサを実現するための電極材料の追求がきっかけになっているという。

今回は、その研究内容や現在までの成果、実用化など今後に向けての課題や取り組み、そしてエネルギー問題などにも取り組む将来展望などについて、同大学准教授の松浦宏昭氏から話をうかがった。



埼玉工業大学
工学部 生命環境化学科
准教授 博士(理学) 松浦 宏昭氏
(Matsuura Hiroaki)

カーボン材料の表面改質

電気化学や分析化学の分野で、特定の物質を検知するためのセンサの核になるのは、物質を検知する部分の電極材料になるといふ。

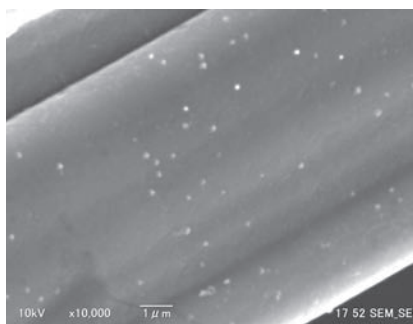
その部分を、金属に比べれば安定性が非常に高いカーボン系を主体とした電極材料に採用しようとしたのが、この研究のきっかけと松浦氏は語る。しかし、

新しい材料を一からボトムアップしていくのは困難と考え、既存のカーボン系材料の表面を改質していくという手法で、研究成果の早期実現を目指したという。

「基になる材料は市販品、基本的には汎用品を使い、その表面の化学構造を変化させる改質を行って、新たな特性を見いだすことにチャレンジした」というように、めっきによって白金のナノ

粒子を電析させるという方法を採用している。実はこの方法、大阪産業技術研究所の西村崇氏らが行っている方法で、以前から興味深く思っていたものを応用した形だ。

ただ、この方法の場合、めっきが剥がれやすいということから、「密着性」が課題になる。それは、過去に金を付けるときにも経験していたことで、白金の



【図1】白金ナノ粒子電析含窒素カーボンフェルトの表面SEM像

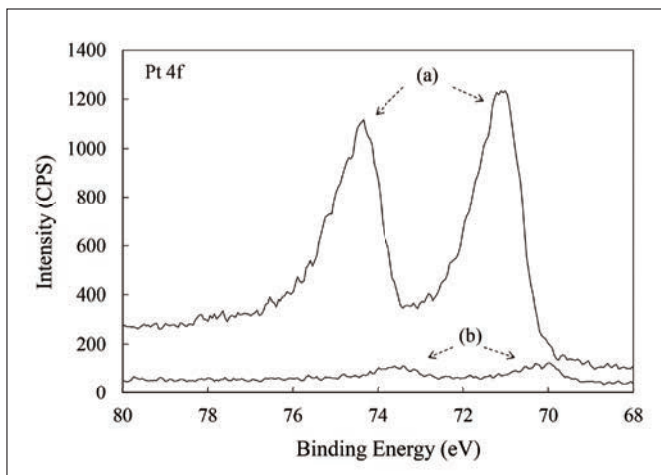
場合もカーボンに直接付けると密着性は高くないと考えられた。しかし、ふとしたことで、この問題が解決する。

実験室で学生が、窒素が入ったカーボン材料に白金を電析していたところ、結果的に良好な状態が表れたという。後追いで調べたところ、窒素を含む化学構造体が、場合によってはアンカーとして効果を発揮しているのではないかとということにたどり着いている。効果については、窒素の構造体と電析された白金のナノ粒子との相互作用があるかということなので、XPSで白金の性質を調べている。

結果として、窒素がない状態で乗せた時と窒素がある状態で乗せた時で、白金の電子状態が変わっており、何らかの影響を受けているのは間違いないとの確信を持つに至っている。その後、超音波洗浄機を、電極を浸けた溶液に入れて活性を確認した結果、剥がれることもなく効果が期待できることがわかったという。

めっきプロセスを参考に 実験

基本的に、カーボン材料に還



【図2】白金-含窒素カーボンフェルト(a)と白金-カーボンフェルト(b)のスペクトル比較

元処理を行うのだが、電気化学では+極と-極が必要で、還元反応が起こればもう一方では酸化反応が起きていることなる。この酸化反応が起きる電極を白金とし、白金が溶液の中にイオン化して溶けていく電位を超えればカーボンの表面で還元されて電析する。

この処理をしているとき、カーボンの表面から白金が電析してくると、触媒活性が高い白金は水の電気分解によって水素ガスが溶液中に泡状で出てくる。水素ガスで溶液をバブリングする感じになり、溶液中の酸素濃度は低下すると考えられる。

これらを検証するために、カーボンフェルト(CF)を10mm角、厚さ5mmの大きさに裁断し、水とエタノールの混合溶液に浸して1時間超音波処理を施して前処理する。一方、直径6mmのグラッシーカーボン(GC)電極の表面を1μmのダイヤモンド研磨剤、次いで0.05μmのアルミナ研磨剤で研磨し、その後2分間超音波処理を施して表面を清浄化す

る。その上で、調製したカルバミン酸アンモニウム溶液中に処理をしたCFもしくはGC電極を浸して溶液を攪拌させながら電解酸化を行い、表面に含窒素官能基群を電解導入している。

その後、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モールの硫酸に浸し、電解還元している。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、電極表面に白金ナノ粒子の析出ができたとしている。表面は、SEMおよびXPSにて解析し、特性評価で良好な結果を得ているという。

カーボンには、炭などに代表されるグラファイト質と、ダイヤモンドのようなダイヤモンド質という2種類の構造がある。

研究では、グラファイト質が多い材料の方が表面改質は順当に進んで行くという。特に、窒素を含む官能基群を入れる時は、ダイヤモンド質が多い基材では入らない。理由は簡単で、ダイヤモンドは極めて安定な材料で、電

圧をかけても変化しないためだ。

一方、カーボンフェルトやグラッシーカーボン、グラファイト質の材料で、特に繊維状のフェルト材料は、それ自身が電気を通すために表面改質がスムーズに進むことになる。実際に、そのようなカーボンフェルトは、極めて簡単にものを測るセンサに応用できるという利点が評価されている。

カーボンフェルトとグラッシーカーボン

カーボンフェルトは、グラッシーカーボンに比べて、桁違いに表面積がひろいので、当然ノイズも大きくなるものの、感度を考えると断然に有利で、高感度

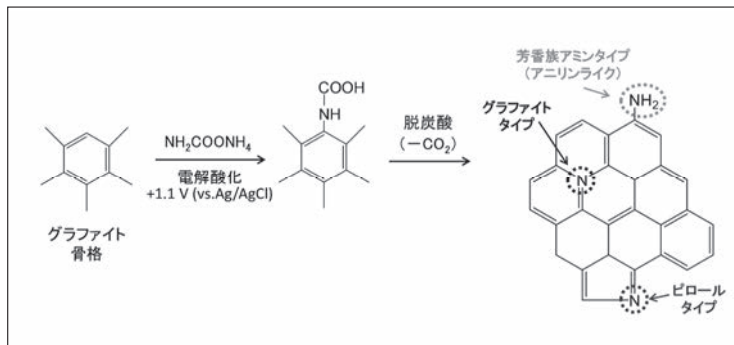
測定に適している。

この研究では、物理的なセンサではなく、化学的なセンサで、溶液内の濃度を測るセンサを目指している。特に、生体成分の場合は濃度が極めて低く、25mプールに耳かき1杯の試薬がはいっているようなものも測定できるほどの高感度がセンサには要求されることになる。

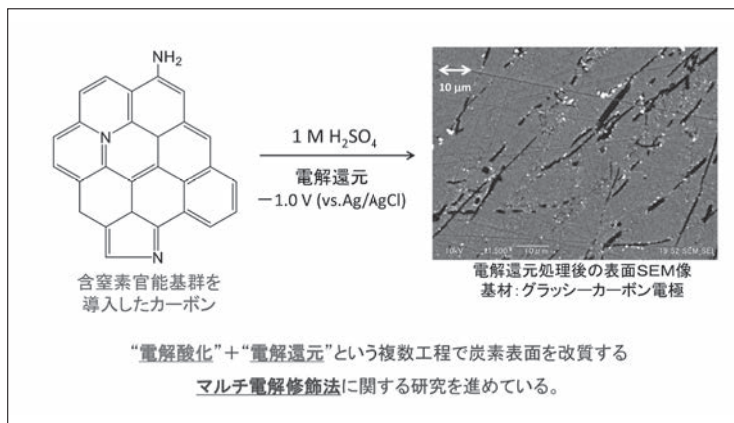
密着性についても、素材によって変わるので、素材が限定されている場合は密着性の向上を考えなければならないが、基材自体が高い密着性を持っているのであれば、それを応用して対応する方が解決には早く結びつくので、同研究室としてはそちらを選択することが多いという。

その密着性だが、現在は窒素が入っていることによって、密着性が高くなっていると考えているという。その理由として、白金と窒素は、それほど強くはないものの、結合によって錯体という構造体を作る。その相互作用によって、白金が窒素アンカー物質分子として機能し、密着性を向上させていると考えられる。カーボンの場合は、カーボンと白金が結合して錯体を作るということはまったくないわけではないが、レアケースとみているようだ。カーボンと窒素には、元素の化学的な特性の違いがあって、電子同士が結合を作るだけのものが窒素にはあるがカーボンには基本的ないことに由来しているという。ある意味、余分に持っている電子を使って、白金と結合し、その強さで密着性が決まってくると考えられる。

研究室では今後、カーボンフェルトとグラッシーカーボンの両方の使い分けを視野に入れているという。繊維状のカーボンフェルトは、その基材でないといけない分析もあり、課題となっている密着性を上げる研究が必要になってくるとした。



【図3】カルバミン酸アンモニウム溶液中における電解酸化処理



【図4】硫酸中における電解還元処理

炭素表面の機能化手法

研究で想定しているのは、炭素で構成されているグラファイト骨格を持っているようなものの表面や中に、窒素由来する構造体を入れていくというもの。結合が、「共有結合」という最も強い結合になるので、問題はアニリンライクの窒素の電子が余っており、ここに白金が来ると親和性作用によって固定できるという

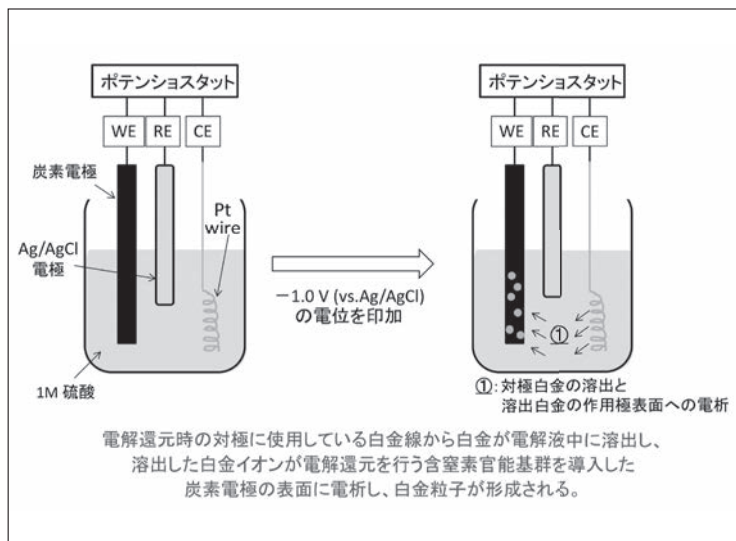
ようなイメージと考えられる。

したがって、カーボンの中に入っている窒素は、あくまで共有結合の中で、一つの構造体としても成立しており、白金は窒素が持っている電子との相互作用によって結びつくというイメージになり、それによってアンカー効果をもたらしている。

単純に考えると、密着性を上げるためには、窒素が外側にたくさんあればいいことになる。しかし、グラファイト骨格の炭素が窒素でも入れ替わることになるが、アニリンライクの濃度を増やしていこうとすると、中も当然濃度が増えていくことになり、窒素が邪魔をして電気伝導性が悪化する懸念が生じる。ところがこれは、電気化学センサの電極材料としては致命的な欠陥になってしまい許容できない。

図4がグラッシーカーボンの機能化手法のプロセスで、図5が開放形で行っている白金を付けるイメージの模式図である。電気化学は、基本的に+極と-極が必要だが、電位を規制するために、1個標準的な電極を真ん中に入れることになる。カーボンの還元側で電位を制御すると、「CE」とある白金の対極側にプラスの電圧がかかるので、それがある値を超えると白金がイオンという形で溶け出して、カーボンの表面に到達すれば還元されて、電析していくことになる。これは、めっき浴の中で電気めっきをするのと同じプロセスだ。

もう一つの特徴としては、電気めっきは基本的には溶液の中に、めっきさせたい金属イオンが含まれており、比較的濃度が高



【図5】炭素電極表面への白金電析のイメージ

いところからめっきをしていくが、この研究の場合は、対極の白金線から供給されていくので、濃度の低いところで表面をめっきしていくところが違っている。また、めっきをしている時の溶液内の白金のイオン濃度が刻々と変化しており、一律ではないという点でも違いがある。

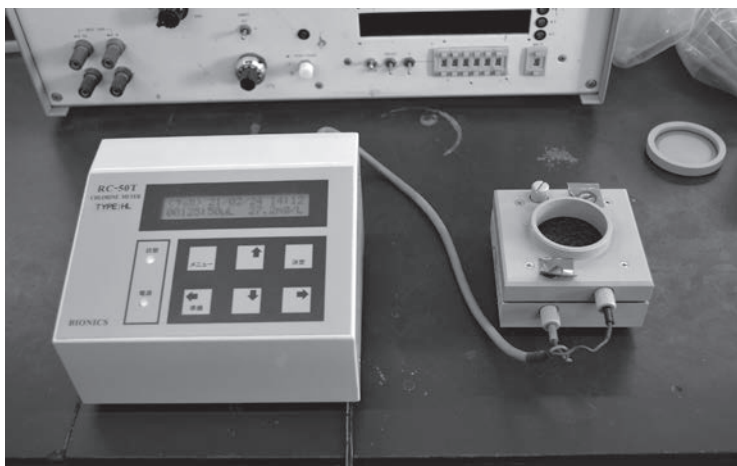
この変化も、表面に粒子ができることに影響を及ぼしていると考えられるものの、一つの閉鎖した空間の中ということを考えれば、電流や処理時間によって、基本的にはコントロールができる要素としている。

今後の展開と課題

研究している電気化学センサは、基本的にはハード面が比較的安価にできるというメリットがある。光センサの場合、感知したデータを電気信号に変換して数値化するが、電気化学センサの場合は直接電気信号に変換できるので、プロセスが簡略化でき、ハード面でコストが抑えられる。

身近な例では、糖尿病の血糖値を管理するセンサは電気化学タイプで、1滴の血液でmg/Lオーダーの血糖濃度を測れるが、電気化学センサのコンパクトさが奏功して携帯型が実現できている。

今後の展開についてうかがうと、「実は、触媒化学において、例えばAという物質をBという有用な物質に転換するために、触媒材料を入れて反応を進めたい分野で、貴金属系の材料を使った触媒材料というのはある。特に、触媒化学は、物質変換の基幹分野でもあるので、貴金属を使用していることから、リサイクルが順調にできているのであればいいものの、できない分野においては、やはり可能な限りロスを減らして、かつきちんと回収できてというようなところが成立する触媒材料であれば適用できると思う」とした上で、「白金自体は、電気化学だけではなく、通常の化学反応も極めて早く進行させていく特性を持っている



【図6】 実験中の水道水の中の有効塩素を測るセンサ

ので、材料変換、物質変換というようなところにも応用することができるようになれば、利用価値はさらに広がっていくと個人的には思っている」と、松浦氏。特に環境汚染物質を分解するような材料に、この研究の材料が適用できるのであれば、日本のみならず、同じような課題で困っているような国においても、材料でアプローチしていくことはできるとしている。

例えば、バクテリアなどを滅菌・殺菌するのに、過酸化水素などが使われており、使用後は残留物が出る。その排水を、白金を触媒にして水と酸素に分解して無害化できるので、白金ナノ粒子が付いたカーボン材料であれば、触媒効果によってクリーンな水と酸素に分解でき、普通に放水して問題ない状況になる。しかも、フェルト状なので、配管中に詰めることで、実用性は高いと考えられる。

センサの実用化

図6は、水道水の中の消毒剤である有効塩素を測るセンサで、

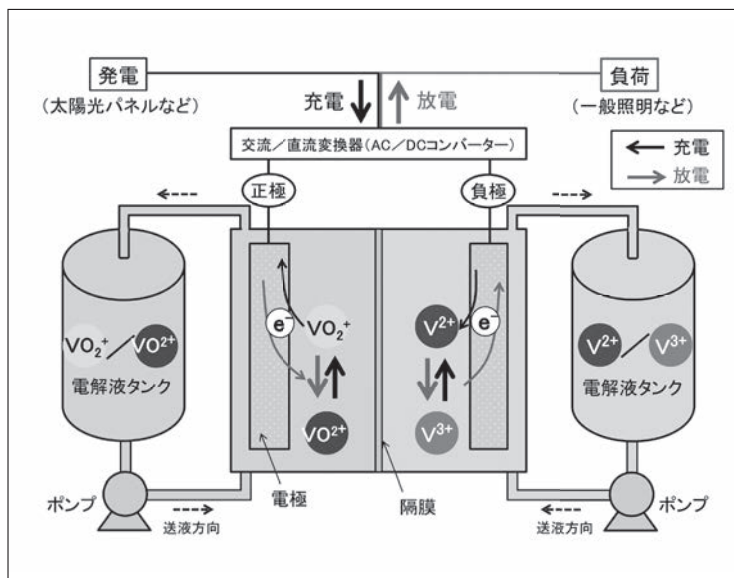
この研究では最終的にフェルト材料をこのような分析装置に適用していく予定だ。

この装置の利点としては、マイクロピペットで必要量を摂ってセンサ部に入れると、有効塩素が電解されて、ファラデーの法則でいうクーロン数で電気量が出てくる。そのクーロン数が物質量と1対1対応しているので、濃度が算出できる。電解が終われば、濃度が即座にppm表示さ

れ読み取れ、有効塩素濃度を知ることができる。この場合、板の電極では全量電解ができないので、フェルト材料が必然ということになる。排水や水質汚染などの測定には、確実に必要な測定器ということになる。

また、電気化学のセンサは、校正作業が必要になる。しかし、この装置の場合は、ファラデーの法則にしたがってソフト上で計算するだけなので、電気量から即座に物質量が出せるため、補正する必要がない。

分析応用として、カーボンフェルトは有効塩素を測るセンサのようなものへの適用を視野に入れているという。カーボンフェルトの大きさや装置の大きさにもよるが、その測定範囲は、無限とまではいかないまでも相当広いものになるようだ。一般的な電気化学のセンサと比べると、測定レンジやダイナミックレンジが極めて広いというのも特徴になっている。



【図7】 レドックスフロー電池の発電イメージ

レドックスフロー電池への応用

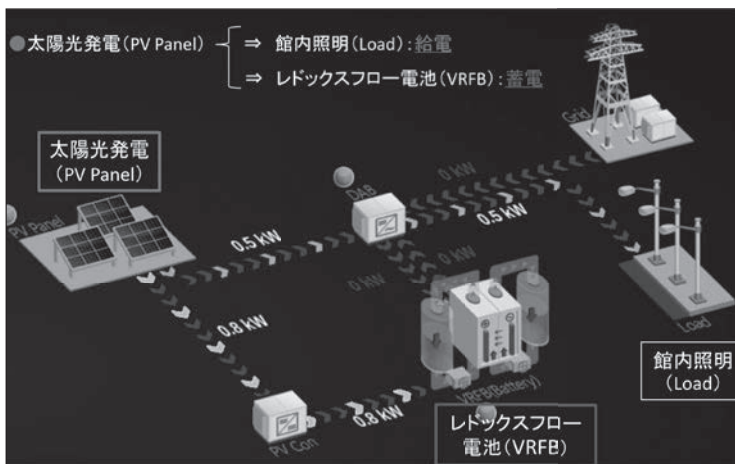
研究室では、電池にフェルト材料を使った「レドックスフロー電池」を研究している。レドックスフロー電池は、40年以上前に、アメリカのNASAがコンセプトを発表したものだが、研究者も少なく、動作原理もリチウムイオン電池とは大きく違っている。

リチウムイオン電池は、電極材料が反応して充放電するが、レドックスフロー電池はカーボンフェルトが溶液の中に入っている物質と電子移動して、充放電している。したがって、電極自身が変化するという電池ではないため、耐久性が格段に優れているといわれる。

容量については、溶液を送っているのだから、溶液の量を増やせば容量が増やせる。溶液が倍になれば、容量も倍になるということだ。リチウムイオン電池のようなアッパーリミットというものはないということになるが、反面、容量を増やそうとすると、装置自体が大きくなってしまいうというデメリットもある。

レドックスフロー電池は、むき出しのカーボンフェルトなので、電流密度が小さいといわれるが、窒素を入れた形で適用すると改善できるという研究もしているという。これも、カーボンフェルトを利用した、ひとつのアプリケーションである。

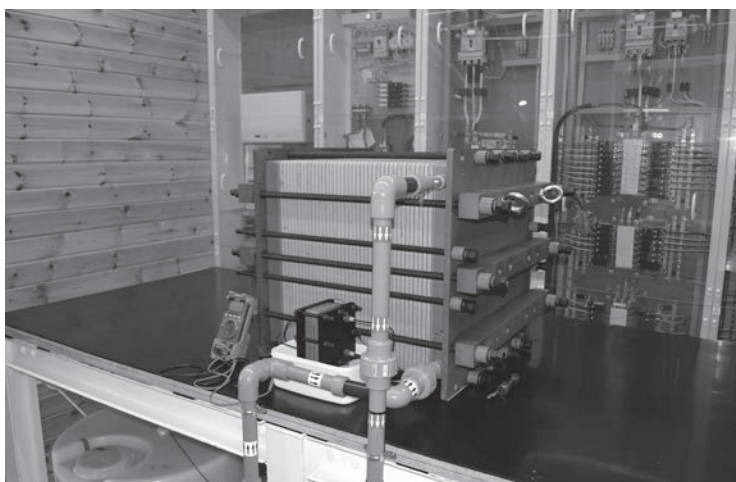
蓄電も放電もできる二次電池であることから、現在では再生可能エネルギーと連結させる電池に適していると注目されている。また、NAS電池などと違って、常温で作動するため、専用



【図8】レドックスフロー電池システムの概念



【図9】学内に設置されたレドックスフロー電池／下段2つの円形のタンクが「電解液タンク」



【図10】電池セル40枚をセットした「セルスタック」出力は5.0KW、容量は6.6KWh。

の建屋を用意する必要もない。

現在は、工場などの大規模施設での利用を想定しているが、今後家庭用などに使えるようになると、急激な普及が見込めることになる。そのためには、コンパクトにしなければならないという課題があり、エネルギー密度を上げるというミッションが出てくるので、それを電極で解決できれば実用化の道も開けると考えられる。

同大学構内にある「ものづくり研究センター」には、このレドックスフロー電池が設置され、実際に稼働している。図7のように、正極と負極のタンクがあり、その中に入っている活物質のバナジウムを電池に送り、充電もしくは放電をしている。5KWの出力があり、タンク200Lで調整し

ているため、6.6KWhという容量になって、住宅1軒分ほどの電力マネージメントができるという。

同センターでは、日中は太陽光で充電して余剰分を蓄電し、夜はその蓄電した電力を供給している。一般家庭では、出力が5KWなので、100Vで50Aの供給が可能となり、容量が足りない場合はタンク容量を大きくして容量アップが可能になる。

電極にはカーボンセルスタックのセルで使用しており、セル1つが+極と-極で電極のひとつずつにフェルトが使われていると考えて差し支えない。このセル1つが1つの電池になっており、設置された同センターの設備では、セルスタックに40枚のセルが搭載され、直列につながっている。

現在は、処理をしていないカーボンフェルトだが、将来的には表面処理したカーボンフェルトに変更していく計画があるという。例えば、白金処理することで、性能的には向上すると考えられるというが、金属の場合には活性が高すぎるため、水溶液系なので副生成物が発生する可能性がある。そこで、金属ではない元素で表面修飾したものに置き換えられないかなど研究は続いている。候補としては、窒素の他、ハロゲンなどなら、電気化学特性だけを見る限りは良好な結果が得られると、松浦氏は考えているようだ。

近い将来のエネルギー問題を解決する技術として大いに期待したい。

侮れない「治具」の存在

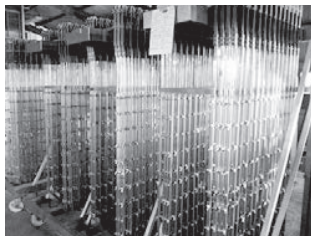
治具を見直し品質向上、収益向上を図ります

特徴

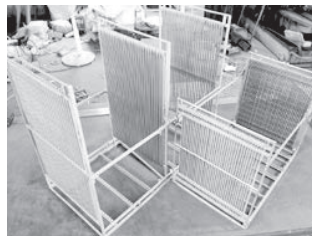
お客様と一体となって治具の開発から、めっきテスト(通電、着脱、安全、耐久性)の検証まで行います。

メンテナンス

「整流器」から「ワーク」まで電流ロスの防止を行いましょう。



治具



バスケット

ケミトログループ



Jig Tech Co., Ltd.

株式会社ジグテック

〒306-0642 茨城県坂東市長谷2468-1
TEL. 0297-21-6366 FAX. 0297-21-6367
E-MAIL jigtec.sakamaki@nifty.com
担当: 坂巻