

研究種目：基盤研究（A）

研究期間：2007～2010

課題番号：19206079

研究課題名（和文） 電解析出法による金属ナノ触媒電極の創製

研究課題名（英文） Fabrication of Metal Nanocatalysts-Modified Electrodes
By Electrodeposition

研究代表者

大坂武男（OHSAKA TAKEO）

東京工業大学・大学院総合理工学研究科・教授

研究者番号：80152099

研究代表者の専門分野：電気化学

科研費の分科・細目：材料工学・材料加工・処理

キーワード：電解析出法、金属ナノ微粒子、電極触媒、酸素還元、水電解、ナノサイエンス、
ナノテクノロジー、スピルオーバー

1. 研究計画の概要

本研究は、金属ナノ微粒子の“extra-ordinary electrocatalysis”の本質を解明する糸口として、ナノメートルからミクロンオーダーの金属微粒子の作製を可能にする電解析出法を用いて金属ナノ微粒子を作製し、(i)多結晶面からなる金属微粒子の各結晶面の表面積比の電気化学的評価法及び(ii)任意の単結晶面からなる金属ナノ微粒子の電析法を確立し、次に(iii)電極触媒能の結晶面およびモルフォロジー依存性を解明する。

2. 研究の進捗状況

金属ナノ微粒子のサイズ、結晶面、モルフォロジーなどが電極触媒能や電極反応機構にどのように関連するかを明らかにすることを目的とし、次の成果を得た。

(1)電解析出法により単結晶マンガン酸化物ナノ微粒子($\cdot\text{-MnOOH}$)の作製に成功した。この $\cdot\text{-MnOOH}$ と白金電極からなる $\cdot\text{-MnOOH}$ /白金複合触媒がアルカリ水溶液中で酸素の4電子還元反応に対して白金に優る触媒能を有することを見出し、その反応機構を考察・提

案した。また、“デュアル電極触媒”の概念がアルカリ水溶液中のみならず、酸性水溶液中においても適用できることを確証した。

(2)アンダーポテンシャルデポジション法により作製したスズアドアトム/金複合電極が酸性水溶液中で酸素の4電子還元反応に対して電極触媒活性を示すことを見出した。ヨウ化物イオン共存下で電解析出法により作製した金ナノ微粒子/炭素複合電極が、アノードック・ストリッピングボルタンメトリー法を用いた砒素(3価イオン)の微量電気化学分析に対して高感度を示し、その有用性を明らかにした。

(3)イオン液体中で $[\text{AuCl}_4]^-$ のAuへの電析と $[\text{AuCl}_4]^-$ の $[\text{AuCl}_2]^-$ への電解還元、さらに $[\text{AuCl}_2]^-$ の $[\text{AuCl}_4]^-$ とAuへの不均化反応で得られる金ナノ微粒子の各単結晶面の表面積比が大きく異なり、後者の方法で得られる金ナノ微粒子のAu(110)面が96-99%であり、ナノ粒子のサイズやモルフォロジーに加えて結晶面の制御が可能であることを見出した。

(4)多結晶金電極のAu(111)面に4電子還元触媒能を有する白金のナノ微粒子を選択的に電析させ、酸素の4電子還元能の向上を実現した“白金ナノ微粒子修飾金電極”を構築

することに成功した。電解法で作製した含窒素官能基導入炭素電極上にAu(100)単結晶面に富む金ナノ微粒子を電解作製することに成功し、この金ナノ微粒子電極は水の電極酸化による酸素生成を著しく触媒することを見出した。

(5) 溶融塩中で電析したタンタル被覆白金電極は、水素原子のスピルオーバー・逆スピルオーバー能及び白金に優る酸素の4電子還元能を有することを見出した。

3. 現在までの達成度

①当初の計画以上に進展している。

(理由) 様々なサイズやモルフォロジーを有する金や白金などのナノ微粒子の電解析出のための最適な電析条件の選択に成功し、さらに(i)金ナノ微粒子の各単結晶面の表面積比の電気化学的評価および(ii)任意の単結晶面からなる金や白金ナノ微粒子の電析法を見出した。

4. 今後の研究の推進方策

作製した金属ナノ微粒子の(i)酸素還元反応、(ii)水電解による水素・酸素生成および(iii)ギ酸、メタノール、エタノールのCO₂への酸化反応に対する電極触媒能の評価、触媒反応のメカニズムの解明、触媒能の結晶面・モルフォロジー依存性の評価および燃料電池用ガス拡散電極、各種センサ等への応用を展開する。

5. 代表的な研究成果

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計56件)

①Begum Nadira Ferdousi, Md. Mominul Islam, Takeyoshi Okajima, Lanqun Mao, Takeo Ohsaka, “Enhanced Catalytic Reduction of Oxygen at Tantalum Deposited Platinum Electrode”, *Chem. Commun.*, **46**, 1165-1167 (2010). 査読有

②Mohamed S. El-Deab, Takeo Ohsaka, “Electrosynthesis of Single-Crystalline MnOOH Nanorods onto Pt Electrodes: Electrocatalytic Activity toward Reduction of Oxygen”, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, D14-D21 (2008). 査読有

[学会発表] (計49件)

① Takeo Ohsaka, Mohamed S. El-Deab, Mohamed I. Awad, Takeyoshi Okajima, Ahmad M. Mohammad, “Electrochemical Preparation of γ -MnOOH Nanorods, The 60th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, August 16-21, Beijing (2009).

[図書] (計5件)

①Mohamed S. El-Deab, Mohamed I Awad, Takeo Ohsaka, “Electrocatalytic Applications of Manganese Oxide, Tantalum Oxide and Titanium Oxide Nanostructures-Modified Electrodes”, A. Umar and Y.-B. Hahn (Eds), American Scientific Publishers, Vol. 3, Chapter 10, pp. 441-481 (2009).

②Lanqun Mao, Yang Tian, Takeo Ohsaka, “Superoxide Electrochemical Sensors and Biosensors: Principles, Development and Applications”, Elsevier Inc., pp. 145-185 (2008).

[産業財産権]

○出願状況 (計3件)

名称: 電気化学的酸素発生素子
発明者: 大坂武男、小島慎平
権利者: 東京工業大学、(株)帝人ファーマ
種類: 特許
番号: 特願2008-030689
出願年月日: 2008年2月12日
国内外の別: 国内

○取得状況 (計5件)

名称: 酸素センサ
発明者: 大坂武男、王栄、武田敏博
権利者: 東京工業大学、(株)帝人ファーマ
種類: 特許
番号: 4376559号
取得年月日: 2009年9月18日
国内外の別: 国内

[その他]