

機関番号：12608

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

研究成果の概要(和文)：

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した。

研究成果の概要(英文)：

This research aimed at opening the clues to clarify the so-called “extra-ordinary electrocatalysis” of metal nanoparticles. Metal particles of sizes of nano-meter to micrometer with various shape and morphology were prepared by an electrodeposition under various controlled experimental conditions. Together with the surface and electrochemical characterization of the prepared particles, (i) the electrochemical estimation of the surface ratio of each low index single crystalline facet, (ii) the electrodeposition of metal nanoparticles with a given single crystalline facet and and (iii) the clarification of crystalline facet- and morphology-dependences of electrocatalysis of metal nanoparticles have been performed successfully.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	16,100,000	4,830,000	20,930,000
2008年度	8,900,000	2,670,000	11,570,000
2009年度	5,900,000	1,770,000	7,670,000
2010年度	5,800,000	1,740,000	7,540,000
年度			
総計	36,700,000	11,010,000	47,710,000

研究分野：工学

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、ナノサイエンス、
ナノテクノロジー、スピルオーバー現象、水電解

1. 研究開始当初の背景

触媒の複雑性や多様性を任意に設計し利用したナノ構造化触媒材料を創製するために、ナノ構造化触媒の構造とその“構造-機

能相関”についての基礎的理解が“科学インフラ”として強く求められていた。

2. 研究の目的

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、金属ナノ微粒子のサイズ、結晶面およびモルフォロジーが電極触媒能や電極反応機構とどのように関連しているかを明らかにすることを目的とした。

3. 研究の方法

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代表的な湿式法である電解析出法を用いて、様々な金属微粒子を作製し、(i)多結晶面からなる金属微粒子の各単結晶面の表面積比の電気化学的評価法および(ii)任意の単結晶面からなる金属ナノ微粒子電析法を確立し、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した。

4. 研究成果

(1)電解析出法により単結晶マンガン酸化物ナノ微粒子 (γ -MnOOH) の作製に成功した(図1)。この γ -MnOOHと白金電極からなる γ -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認した。

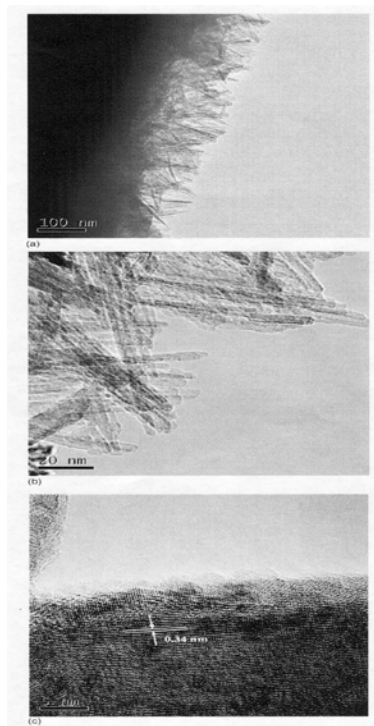


図1 電解析出法で作製したマンガン酸化物(γ -MnOOH)のTEM像。
(c)は(b)の単一のナノロッド構造のマ

ンガン酸化物のHRTEM像を示す。

(2)電析法で作製したスズ-パラジウム2元触媒炭素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(図2)。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。

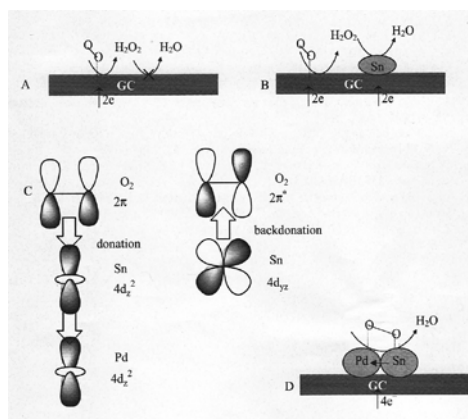


図2 (A)炭素(GC)電極、(B)スズ修飾GC電極および(C,D)スズ-パラジウム修飾GC電極での酸素分子の配向および電子的相互作用の模式図

(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)イオン液体中や熔融塩中で電析したタンタル被覆白金電極を、酸素雰囲気下で熱処理するとDSAタイプの金属酸化物白金電極が得られ、水素原子(H)や第1級酸化物(M-OH)のスピルオーバー・逆スピルオーバー能を有

することを発現し(図3)、タンタル酸化物複合白金電極は酸素の4電子還元反応(図4)およびギ酸やホルムアルデヒドなどの酸化反応を著しく触媒することを見出した。

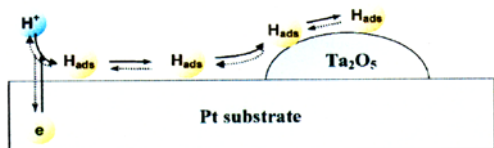


図3 タンタル酸化物/白金電極における水素原子のスピルオーバー・逆スピルオーバー現象

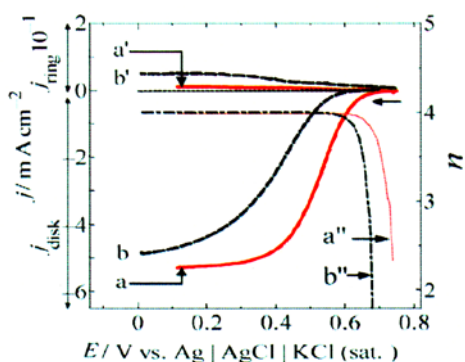


図4 0.1 M H₂SO₄ 水溶液中(酸素飽和)における酸素還元反応に対する回転リング・ディスク電極ボルタモグラム

(a, a') タンタル電析白金(Ta/Pt)電極、(b, b') 白金電極。白金リング電極の電位: 1.2 V vs. Ag|AgCl|KCl(sat.)。電極回転速度: 1600 rpm。電位掃引速度: 5 mV s⁻¹。a" および b" はそれぞれ Ta/Pt および Pt 電極における酸素還元反応の電子数(n)を表す。

(6) 電気化学的シード媒介成長法により Au(111)面を97%有する金ナノ微粒子電極の作製に成功した(図5)。

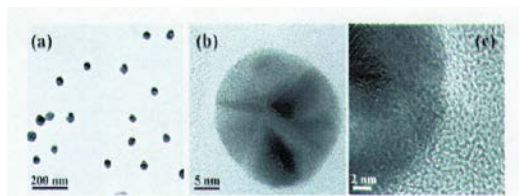


図5 電気化学的シード媒介成長法で作製した金ナノ微粒子のTEM像。

(b) は(a)のひとつの微粒子、(c)は(b)の一部のHRTEM像を示す。

5. 主な発表論文等

(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72件)

①Mohammad R. Rahman, Takeyoshi Okajima, Takeo Ohsaka, "Fabrication of Au(111) Nanoparticle-like Electrode through a Seed-mediated Growth", *Chem. Commun.*, **46**, 5172-5174 (2010). 査読有

②Begum 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

③Shunsuke Sata, Mohamed I. Awad, Mohamed S. El-Deab, Takeyoshi Okajima, Takeo Ohsaka, "Hydrogen Spillover Phenomenon: Enhanced Reversible Hydrogen Adsorption / Desorption at Ta₂O₅-coated Pt Electrode in acidic Media", *Electrochim. Acta*, **55**, 3528-3536 (2010). 査読有

④Md. Rezwan Miah, Mohamed T. Alam, Takeyoshi Okajima, Takeo Ohsaka, "Electrochemically Fabricated Tin-Palladium Bimetallic Electrocatalyst for Oxygen Reduction Reaction in Acidic Media", *J. Electrochem. Soc.*, **156**, B1142-B1149 (2009). 査読有

⑤Sameh H. Othman, Mohamed S. El-Deab, Takeyoshi Okajima, Takeo Ohsaka, "Novel Procedure for the Fabrication of Gold Nanostructures Enriched in Au(110) Facet Orientation", *Electrochem. Commun.*, **11**, 1273-1276 (2009). 査読有

⑥Ahamad M. Mohammad, Ahmed I. Abdelrahman, Mohamed S. El-Deab, Takeyoshi Okajima, Takeo Ohsaka, "On the Aggregation Phenomena of Au Nanoparticles: Effect of Substrate Roughness on the Particle Size", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, **318**, 78-83 (2008). 査読有

⑦ Mohamed 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

⑧ Taku Oyama, Takeyoshi Okajima, Takeo Ohsaka, “electrodeposition of Gold at Glassy Carbon Electrodes in Room-Temperature Ionic Liquids”, *J. Electrochem. Soc.*, 154, D322-D327 (2007). 査読有

⑨ Mohamed S. El-Deab, Mohamed I. Awad, Ahamed M. Mohammad, Takeo Ohsaka, “Enhanced Water Electrolysis: Electrocatalytic Generation of Oxygen Gas at Manganese Oxide Nanorods Modified Electrodes”, *Electrochem. Commun.*, 9, 2082-2088 (2007). 査読有

[学会発表] (計 65 件)

① Zaenal Awaludin, Masatoshi Suzuki, Takeyoshi Okajima, Takeo Ohsaka, “Electrocatalysis of TaOx/Pt Composite Electrodes for ORR”, 2010 年電気化学秋季大会, 9月2-3日, 厚木(2010).

② 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).

③ Takeo Ohsaka, “Electrocatalysis by Nanoparticles: Electrochemical Preparation of γ -MnOOH Nanorods, Characterization and Electrocatalytic Applications”, The 13th Beijing Conference and Exhibition on Instrumental analysis, November 25-28, Beijing (2009).

[図書] (計 9 件)

① Mohamed 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(2010).

② Mohamed S. El-Deab, Takeo Ohsaka, B. E. El-Anadouli, “Electrochemical

Applications of Modified Electrodes in Wastewater Treatment and Energy Conversion System”, in Applied Electrochemistry (V. G. Singh Ed.), Nova Science Publishers, Inc., Chapter 4 (2009).

③ Lanqun 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 8 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]

ホームページ
<http://www.echem.titech.ac.jp/~ohsaka/ohsaka.html>

6. 研究組織

(1) 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