

令和元年6月20日現在

機関番号：32410

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K17923

研究課題名(和文)酸化ストレス低減の検出を目指した水素分子の超迅速分析法の開発

研究課題名(英文)Development of Rapid Analytical Technique for Measuring Hydrogen Molecule

研究代表者

松浦 宏昭(MATSUURA, HIROAKI)

埼玉工業大学・工学部・准教授

研究者番号：50558418

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、酸化ストレスの軽減に寄与するとされる水素分子の迅速定量法を開発することを目的とした。特に、水素分子を直接電気分解できる高活性な電極材料の創製を達成するため、窒素原子等から成る含窒素官能基群を電解導入したカーボン電極表面に白金粒子を電析させることで、含窒素官能基群と白金粒子が複合した触媒活性点を形成する技術を確立した。また、迅速測定を目的とし、直接クーロメトリーによる水素分子の定量技術を開発し、実際に電解槽型のセンサセルの開発に成功した。このセンサセルを用いることで、溶液中に溶解した水素分子を30秒程度で検知することが可能となり、従来法と比べても測定の迅速化が達成できた。

研究成果の学術的意義や社会的意義

飲用や洗浄用としてのニーズがある、水素を純水に溶かした水(水素水)中の水素濃度の定量分析については、多くの課題を抱えていた。特に、濃度が不安定な水素を迅速に測定する必要性は、国民生活センターのプレスリリース等の報告を含め、高いものであった。本研究では、水素分子を迅速に電気分解できる電極材料を開発することや迅速な水素の測定のため、1滴の試料をセンサに滴下する方式で測定が可能な分析手法の開発に成功した。この研究成果は、電極材料や分析手法としての学術的意義も高く、それら成果を社会還元するに当たっては大きなきっかけとなるものであると考えている。

研究成果の概要(英文)：This research describes an electrochemically activated Pt/carbon electrode incorporating nitrogen atom containing functional groups that was prepared by stepwise electrolysis. This electrode exhibited specific electrocatalytic activity in relation to hydrogen oxidation reaction as determined by hydrodynamic voltammetry. In spite of relatively large size Pt particles, they are tightly adsorbed on the carbon electrode compared with electrodeposited Pt on non-treated glassy carbon electrode. Moreover, we successfully developed an electrochemical sensor for dissolved hydrogen using the electrochemically activated carbon electrode modified with Pt particles as the working electrode. Although Pt particles modified N-terminated carbon electrodes using carbon powder materials have been reported, our nitrogen-containing functional groups introduced carbon electrode is first report to use solid electrode for electrodeposition of Pt particles and apply for oxidizing hydrogen.

研究分野：電気分析化学

キーワード：水素 酸化ストレス 直接クーロメトリー カーボン材料

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

老化や疾患と酸化ストレスとの関係性が幅広く検討される中、酸化ストレスの主要分子の一つである体内の活性酸素(ヒドロキシラジカル)が、通常酸素に比べて酸化力が極めて高いことが知られている。また抗酸化作用のある成分として従来からポリフェノールが知られている。一方、最近新たな抗酸化成分として水素分子(H₂)が注目されている。水素分子は、活性酸素を中和する性質を有することが学術的にも報告され(図1)、ポリフェノールなどの従来の抗酸化成分と比較して極めて小さな分子であるため、生体組織の隅々まですばやく拡散し抗酸化能を発揮する。また、医学的にも水素水を摂取することにより LDL(悪玉コレステロール)値の顕著な低下や、ストレスを受けた脳組織の改善にも効果的であることなど様々な報告がされている。

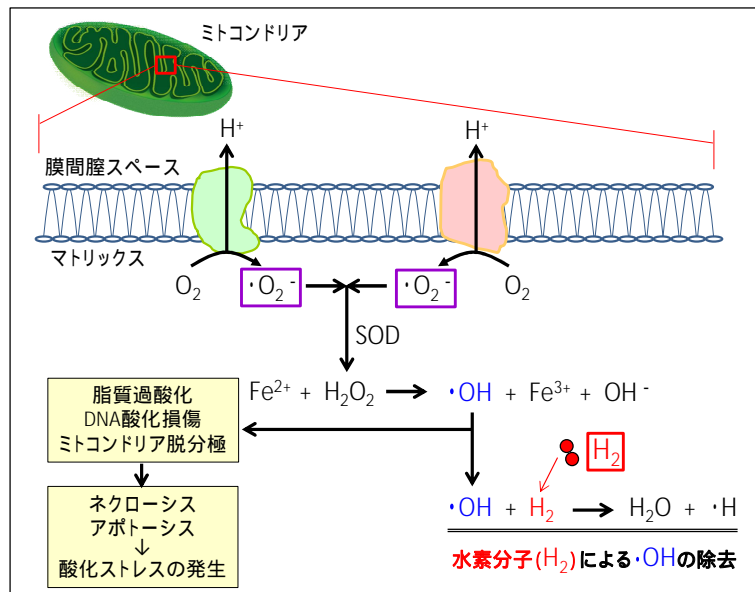


図1:ミトコンドリア電子伝達系における活性酸素(·OH)産生と水素分子の作用

以上の背景により、最近様々な健康食品や飲料メーカーから水素水が発売されているが、水素は極めて小さい分子であるため、樹脂製の容器や金属製容器でもスクリーなどの構造により簡単に外部に漏れてしまい、市販されている飲料中の水素濃度は、殆どゼロか、極めて減少している商品も多く、品質管理の必要性がある。しかし、水素検出の従来法(ガスクロ等)は、装置も大掛かりで手間がかかり、迅速測定にも不向きであることから、水素水中の水素濃度を迅速簡便に測定する技術が必要であった。

2. 研究の目的

研究の目的として、溶液中に含まれる水素分子の迅速簡便なオンサイト測定では、そもそもハード面で簡便な電気化学分析を適用し、中でも検量線不要な絶対定量法であるクーロメトリー法を基盤技術とした化学センサの構築とした。その目的達成に向けて、水素分子を直接電気分解できる異種元素を導入したカーボン系触媒電極を電解法にて作製する。その際、電解条件を精査しながらカーボン表面に導入する各種官能基群の量の最適化を探索した。また、溶液試料中の不安定な水素の濃度を超迅速に絶対定量するための計測手法を構築し、検量線不要な水素の絶対定量法の開発を目指すこととした。

3. 研究の方法

3-1. 水素分子に反応する異種元素を導入したカーボン系触媒電極作製方法の確立

我々のグループで研究開発を進めている電解法によるカーボン表面の化学的改質プロセスについて、以下の2ステップの作製工程を検討した。まず、カーボン材料に窒素等から構成される各種官能基群を導入するに当たり、カルバミン酸アンモニウム(H₂NCOONH₄)を各種官能基群の導入源として採用した。カルバミン酸アンモニウムを溶解した溶液中において、基材となるカーボン電極を電解酸化することで、カルバミン酸ラジカルが生成し、それがカーボン電極表面に化学吸着する。その後、脱炭酸を経てカーボン表面にアミノ基を主体とする各種官能基群を導入した含窒素カーボン電極が作製可能である。次いで、上記処理電極を硫酸中で電解還元を行う第2プロセスの実施により、水素分子を直接電気分解できる白金粒子を電析させた。第2プロセスは、電解液中に極微量存在する白金イオンをカーボン基材表面に電析させる方法である。そのため本研究においては、窒素原子を含む各種官能基群を電解導入したカーボン基材を用いて、そこに白金粒子を電析させることで、白金粒子と含窒素官能基群のコラボレーションによる新規な触媒活性

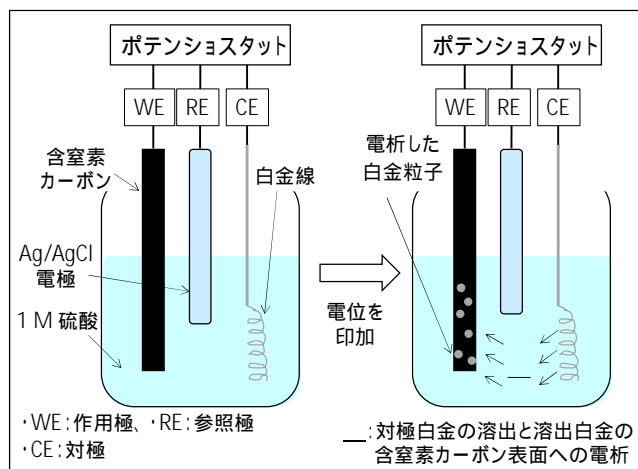


図2 含窒素カーボン表面への白金粒子電析のイメージ

点を有する電極材料に関する研究開発を行い、水素分子を直接電気分解できる電極材料の作製を進めてきた。

3 - 2 . 試料中に含まれる水素分子の全量電解が可能な電解セルの構築と直接クーロメトリーによる溶存水素センサの開発

我々のグループでは、電極基材の高活性化とその直接クーロメトリー分析への展開に関する研究を進めており、本研究では、図3に示すような試料の全量電解型センサの構築に関する研究を実施した。電気化学分析法の中でも、電極で分析種を全量電解して、その時に観測される電気量(クーロン数)から試料中分析種の濃度を測定するクーロメトリー法は、検量線作成やセンサの濃度校正作業が不要との長所がある。そこで、3 - 1項で開発した、水素分子を直接電気分解できる電極を検知電極に適用した水素分子の全量電解型センサセルの開発を行った。その際、試料の全量が迅速に電気分解を行うことができるようにするため、検知電極には直径が数 μm の繊維状の炭素繊維であるカーボンフェルトを採用し、その表面を3 - 1項に示す方法により改質した。その結果、水素分子を直接電解酸化可能で、かつ一滴に試料が検知電極表面上に滴下後に瞬時に拡散して試料の全量電解が可能であることを特長とするセンサセルを構築した。

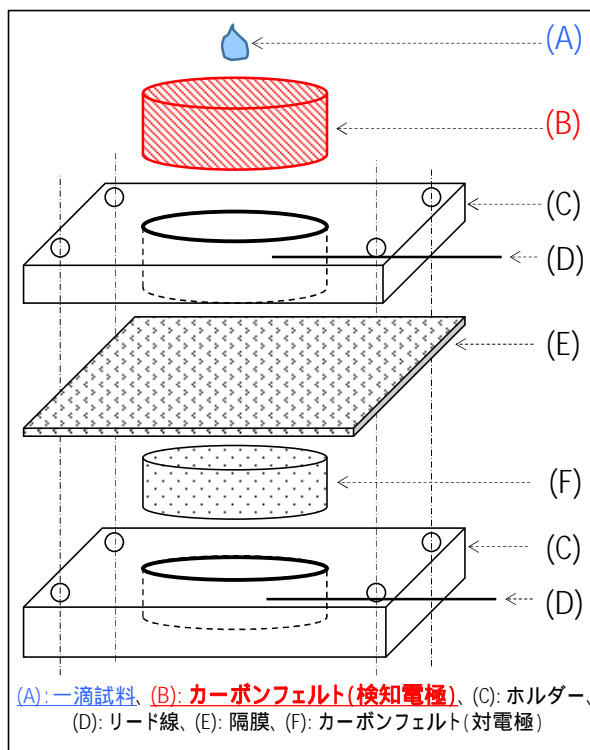


図3 全量電解型センサセルの構造

4 . 研究成果

4 - 1 . 白金粒子が電析した含窒素カーボン電極の電気化学特性

水素分子の電解酸化能を定量的に確認するために、市販のグラッシーカーボン電極を基材として用いて、その表面を3 - 1項に示す2段階の方法で改質し、アミノ基を主体とした含窒素官能基群と白金粒子が複合的な構造を有する触媒活性点を形成させた。本法により作製した電極をPt-NGC電極と示す。作製したPt-NGC電極を用いて、水素ガスをバブリングしたリン酸緩衝溶液(0.1 mol/L, pH 7.0)中で対流ボルタモグラムを測定した結果を図4に示す。この結果から、水素酸化に対応した電流応答が観察されることが分かる。一方、同様な実験を未処理のグラッシーカーボン電極

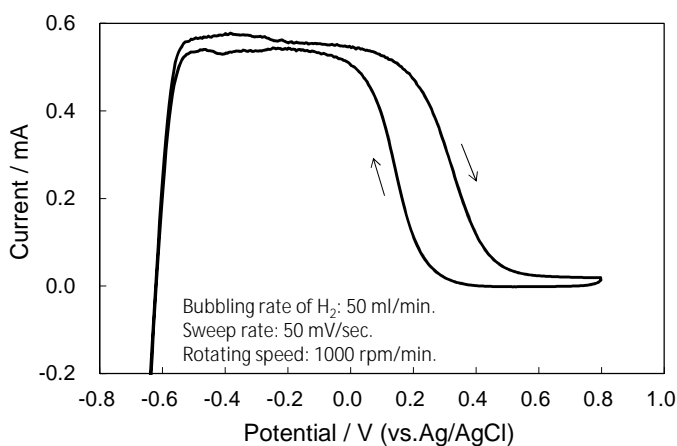


図4 水素ガスをバブリングした0.1 Mリン酸緩衝液中(pH 7.0)における対流ボルタモグラム

で行った場合、水素の電解酸化に対応した電流は観察されなかった。したがって、3 - 1項の表面改質法を適用して作製したPt-NGC電極は、水素の電解酸化活性を有していると判断できた。このことは、本研究で開発したPt-NGC電極の表面に形成された含窒素官能基群と白金粒子の複合的な触媒活性サイトが、水素の電解酸化活性を発現していることを裏付ける結果といえる。図5には、白金粒子(白いスポット)が表面に点在していることを示すSEM像であり、この結果からも表面構造の改質による水素分子の電解酸化特性が発現したものと結論づけられた。

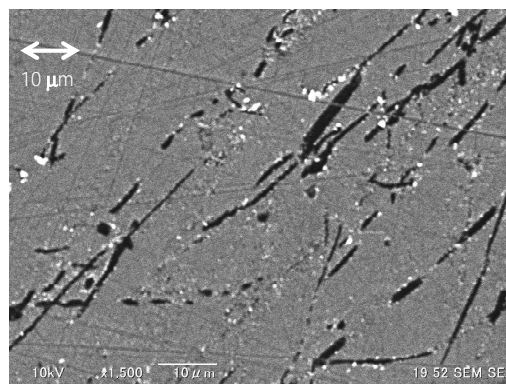


図5 Pt-NGC電極表面のSEM像

4 - 2 . 水素分子の全量電解が可能な電解セルの構築と溶存水素センサの特性評価

試料の全量電解が可能な電解セルとして、我々のグループでは、直径が数 μm の繊維状の炭素繊維であるカーボンフェルトを適用し、その表面を改質する基材として利用した。カーボンフェルトは、滴下した試料が瞬時に電極表面に拡散することで、カーボンフェルト表面での試料の全量電解が可能となる。試料を全量電解させて、その時得られる電気量から試料濃度を算出することができれば、試料の絶対量分析が可能となる。そこで本研究では、定電位クーロメトリーの検知電極として、上述カーボンフェルトに 3 - 1 項で示したカーボン表面処理を施した電極を適用することで、試料を滴下する方式（バッチ式：図 3）の溶存水素の絶対量分析法の検討を行った。

図 6 は、2 ~ 20 μL の範囲で溶存水素水の滴下量を変化させて検知電極表面に滴下したときに得られた電流 - 時間曲線である。試料滴下直後、酸化電流が確認された。この電流は、水素分子を含まないブランクの溶液では観察されなかったことから、溶液中に溶解する水素分子の電解酸化電流であると判断できる。また試料滴下後、測定時間は約 30 秒であり、加えて滴下量の増大に応じて電流応答は大きくなる傾向を示した。また、酸化電流測定時にクーロンメータで記録した電気量と試料滴下量との関係についても検討したところ（図 7）、滴下量とその時観測された電気量との間には相関関係が認められた。20 μL の試料を 5 回連続測定した際の相対標準偏差（電気量）は 4.5% であった。したがって、観測された電気量から試料中の溶存水素濃度を測定するセンサとして機能することが実証された。

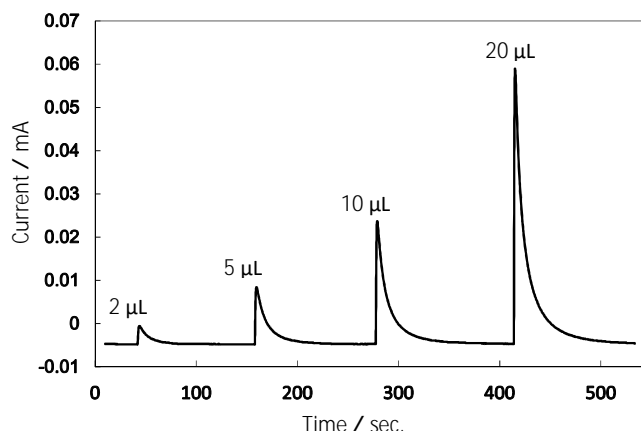


図 6 溶存水素水を試料とした場合の電流 - 時間曲線（試料滴下量の変化）

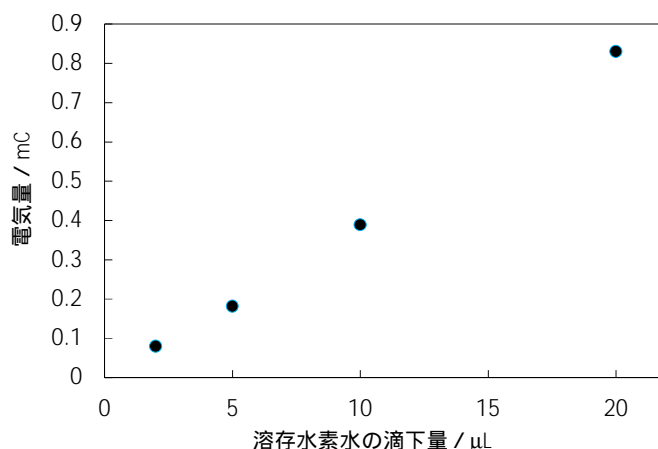


図 7 溶存水素水の滴下量とその時観測された電気量との関係

5 . 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件)

1. Satrio Kuntolaksono, Hiroaki Matsuura, “Coulometric Analysis of Nitrite Using Electrochemically Activated Carbon Felt Electrode”, *Sensors and Materials*, **31**, 1215-1221 (2019). DOI: 10.18494/SAM.2019.2206
2. Hiroaki Matsuura, Takuto Takahashi, Shura Sakamoto, Tsubasa Kitamura, Shunichi Uchiyama, “An Amperometric Flow Injection Analysis of Dissolved Hydrogen Molecule Using Tightly Immobilized Electrodeposited Platinum Particles on Nitrogen-Containing Functional Groups Introduced Glassy Carbon Electrodes”, *Analytical Sciences*, **33**, 703-707 (2017). DOI: 10.2116/analsci.33.703

〔学会発表〕(計 7 件)

1. 松浦宏昭、田川燎、Satrio Kuntolaksono、内山俊一、“電解槽型蓄電池への適用を志向した繊維状炭素材料の電気化学的表面修飾”、電気化学会第 86 回大会、2019 年 3 月、京都大学。
2. Satrio Kuntolaksono, Hiroaki Matsuura, “A Novel Technique for Nitrite Analysis Based on Potential-Controlled Coulometry”, 表面技術協会第 139 回大会、2019 年 3 月、神奈川大学。
3. 松浦宏昭、内山俊一、“電析白金 / 含窒素炭素電極を用いる水素分子の電解酸化特性と燃料電池材料への応用”、第 78 回分析化学討論会、2018 年 5 月、山口大学。
4. Hiroaki Matsuura, Hiroyuki Kimura, Takuya Hosoda, Mai Kuwabara, “Electrochemical Dissolved Hydrogen Sensor Using Securely Adsorbed Platinum Particles on Nitrogen-containing Carbon Electrodes Prepared by Stepwise Electrolysis”, 17th

International Meeting on Chemical Sensors, 2018.07, University of Vienna, Austria.

5. 坂本珠羅、松浦宏昭、“窒素 - 窒素結合を含むカーボン電極を用いる亜硝酸イオンの絶対定量法の検討”、第 77 回分析化学討論会、2017 年 5 月、龍谷大学。
6. 松浦宏昭、坂本珠羅、木村弘幸、内山俊一、“マルチ電解修飾カーボン電極を用いる溶存水素の電気化学センサの開発”、第 61 回化学センサ研究発表会、2017 年 3 月、首都大学東京。
7. 松浦宏昭、北村翼、高橋拓人、坂本珠羅、内山俊一、“燃料電池カソード触媒への応用を志向した炭素電極表面のマルチ電解改質”、表面技術協会第 134 回講演大会、2016 年 9 月、東北大学。

〔産業財産権〕

出願状況（計 1 件）

名称：酸化還元触媒及びこれを使用した燃料電池並びに酸化還元触媒の製造方法及び水素の製造方法

発明者：内山俊一、松浦宏昭

権利者：同上

種類：特許

番号：特願 2017-022940

出願年：2017 年

国内外の別： 国内