

機関番号：14301

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2008～2010

課題番号：20550074

研究課題名（和文） 新しい金属ナノ粒子修飾電極の開発と電気化学分析への応用

研究課題名（英文） Development of novel metal nanoparticle-modified electrodes and their applications to electrochemical analysis

研究代表者

小山 宗孝 (OYAMA MUNETAKA)

京都大学・大学院工学研究科・准教授

研究者番号：90221861

研究成果の概要（和文）： 金属ナノ粒子に特有な電極触媒能や導電特性を利用した新しい修飾電極の開発について検討した。その結果、まず、金ナノプレートや金ナノトリポッドなどの興味深い構造体の化学調製に成功した。特に、金ナノプレートでは表面修飾時の電極触媒特性を明らかにした。また、混合保護剤系での金ナノ粒子調製においては、電極表面の密度や修飾量を容易に制御し電解触媒能との相関を解明した。さらに、金ナノ粒子については、新しい3次元修飾法も開発した。

研究成果の概要（英文）： We studied on the development of new modified electrode utilizing electrocatalytic and conducting properties of metal nanoparticles. As the result, unique nano-structured materials, such as gold nanoplates and tripods, could be prepared via wet chemical approaches. In particular, electrocatalytic properties of gold nanoplates were analyzed by modifying them on the electrode surfaces. In addition, in the trials using binary mixture systems of capping reagents for gold nanoparticles, we successfully performed denser and controllable attachments, by which the relationships between surface nanostructures and electrocatalytic properties were clarified. Furthermore, a new three-dimensional modification method of gold nanoparticles was developed.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008年度	1,400,000	420,000	1,820,000
2009年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2010年度	1,200,000	360,000	1,560,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野： 電気分析化学

科研費の分科・細目： 複合化学・分析化学

キーワード： 電気化学分析、修飾電極、金属ナノ粒子、ナノ材料、センサー

1. 研究開始当初の背景

金ナノ粒子は、コロイド溶液として非常に古くから知られているが、ナノ材料という側面からも90年代後半から注目を集めており、分析化学的にも種々の利用が検討されていた。とりわけ、球状金ナノ粒子を電極表面に機能修飾する試みは、研究開始当初までの10

年程度の間盛んに行われており、その固定化法としては、金と機能的に結合するチオール類などの架橋試薬を用いる方法や、荷電を持ったポリマーを用いて静電的に固定化する方法が主に用いられてきた。

これらの研究の問題点として、固定化のために用いられる有機試薬や金のナノ構造を

保持するための保護剤が、電極とナノ粒子間やナノ粒子と酸化還元化学種との間の電子移動特性に影響を与え、電子移動反応を阻害することがあげられた。そのため、特性評価は盛んに行われているものの、金属バルク材料を越えた有効な電極修飾材料としての開発は少なく、広く金ナノ粒子の電子デバイスへの応用としてみた場合にも、化学調製法には一定の限界があると考えられていた。

これに対して研究代表者らは、この問題を解決する新しい方法として種核成長法を開発した。この方法は、数ナノメートルの大きさの金属ナノ粒子が、基板表面に物理吸着しやすい特性を活かして一段階目の固定化を行い、そののち化学還元法によって構造成長させる原理によるものであり、具体的には、初段の固定化は数ナノメートルの金属ナノ粒子を含む種核溶液に基板を浸漬するだけで容易に実行でき、二段階目の構造成長は金属イオン、還元剤、界面活性剤を含む成長溶液に一定時間浸漬することで可能になる。

この方法の特長は、直接物理吸着による固定化を行い強い保護剤も用いていないので、通常の架橋試薬を用いた方法に比べて、電極表面における電荷移動抵抗を著しく低減できる点にある。つまり、固定化と構造成長の方法を変えるだけで、従来法で問題であった有機試薬の電子移動反応の阻害について解決できた。

2. 研究の目的

本研究は、上記の背景に基づく研究者ら独自の種核成長法の展開として立案したものであり、広範な分野で注目を集めている金属ナノ粒子の、特に電子移動特性に着目し、ナノ構造特有の表面活性や電子伝達を活かした、真に有効な電極修飾材料としての可能性を探求することを目的とした。

また、その遂行により、分析化学分野で有用な高感度電気化学検出に活用できる新しい金属ナノ粒子修飾電極を開発するとともに、球状金属ナノ粒子の研究が中心の現状に対して、プレート・ロッド・ワイヤー・キューブなどを含めた金属ナノ粒子の電子移動素子としての新たな可能性を明示し、新しい研究の潮流を創出することを目的として研究を行った。

具体的には、広く用いられている球状の金属ナノ粒子だけでなく、種々の形状の金属ナノ粒子の電極表面固定化を、段階的な化学還元法を用いてナノ構造を成長させることによって可能にするとともに、ナノ構造を維持する保護剤の電子移動反応に及ぼす影響を詳細かつ系統的に解析することにより、電極材料として有効な保護剤の種類や修飾状況を明らかにした。

また、個別には、例えば金ナノプレートの場合、強固かつ高密度で電極表面に修飾する方法を開発するとともに、電解電流が増大する酸化還元反応系の探索や、さらに有効な金ナノ構造の設計・構築の可能性を検討した。

3. 研究の方法

上記の目的項で述べた検討を、常温水溶液中での化学調製による材料合成と、電気化学法（サイクリックボルタンメトリー法、電気化学インピーダンス法）による評価を中心に行った。

また、合成した表面ナノ構造やナノ構造体の評価については高分解能のSEM測定を利用した。

4. 研究成果

(1) まず、金ナノプレートの酸化インジウムスズ (ITO) 表面への強固な修飾法の開発について検討した結果、種核成長法における成長過程について、これまでの単一の保護剤共存下だけでなく、ポリビニルピロリドンと臭化セチルトリメチルが適当な割合で共存した条件で構造成長を行い、かつ、成長操作の前後で適切な加熱処理を行うことによって、金ナノプレートをITO表面に強固で効率よく修飾出来ることを明らかにした。

また、基板についてはITOだけでなくグラッシーカーボン表面に対しても、金ナノ粒子の固定化と構造成長を検討した結果、ITOに比べて短時間の種核溶液および成長溶液への浸漬で、高密度の金ナノ粒子のグラッシーカーボン表面への修飾が可能であることがわかった。この場合、金ナノ粒子の構造に関しても、ITOとグラッシーカーボン表面で、結晶的な成長と平坦な被覆という違いがみられた。

(2) 金ナノプレート修飾ITO電極を調製して、その電気化学特性を測定した。その結果、チトクロームcの直接電子移動が可能であるほか、アスコルビン酸などへの電解においても、球状金ナノ粒子とは異なる電極触媒能を観測できた。

(3) 混合保護剤系中での構造成長から派生した新しいナノ構造体の構造成長に対する検討では、金トリポッドやテトラポッドが水溶液中、臭化セチルトリメチルアンモニウムとヘキサメチレンテトラミンの共存条件下で調製できることを明らかにした。

(4) 金ナノ粒子をITO基板表面に高密度修飾するための検討を種々行った過程において、臭化セチルトリメチルアンモニウムとヘキ

サメチレンテトラミンの共存条件下での金イオンの化学還元が、微小ナノ粒子核を高密度で修飾する方法として有力であることを明らかにした。また、複数回修飾を行う多重操作や、臭化セチルトリメチルアンモニウム単独系での還元操作と組み合わせることにより、表面ナノ構造の多様な制御に成功した。さらに、それを用いて、尿酸やアスコルビン酸の電解酸化反応を対象に、電極触媒能と表面ナノ構造の相関に関する知見を得ることができた。

(5) 臭化セチルトリメチルアンモニウムとヘキサメチレンテトラミンの共存条件下での表面調製法は、金ナノ粒子だけでなく銀ナノ粒子の表面修飾に応用できたので、それによるハロゲン化有機化合物の電極触媒還元についても検討した

(6) これまでの金ナノ粒子の2次元的な修飾に加えて、金ナノ粒子の3次元修飾に関する検討した。その結果、ろ紙やキムワイプを保持媒体として金ナノ粒子を種核成長させることがグラッシーカーボン表面での電子移動反応速度を改善するのに極めて有効であることを明らかにした。

(7) その他に、金ナノ粒子固定化ITOの応用に関しては、当方で作成した電極を送って、インド・タイ・南アフリカ・韓国のグループと共同研究を進め、それらの成果の一部を、共著論文として報告した。特に、金ナノ粒子固定ITOセンサーの開発では、インドのグループとの共同研究でヒドロキシトリプタミンとその類縁体の同時定量を可能にした。また、ナノ構造体のセンサーへの展開として、発光センサーの開発についても中国アモイのグループと共同で行った。

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17件)

- ① Tomonori Kajita, Munetaka Oyama, Tuning of nanostructures of gold nanoparticles on indium tin oxide surfaces using a seed-mediated growth method, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **656**, 264–268 (2011). 査読有
- ② Rajendra N. Goyal, Anoop Raj Singh Rana, Md. Abdul Aziz, Munetaka Oyama, Effect of gold nanoparticle attached multi-walled carbon nanotube-layered indium tin oxide in monitoring the effect of paracetamol on the release of epinephrine, *Analytica*

- Chimica Acta*, **693**, 35–40 (2011). 査読有
- ③ Rajendra N. Goyal, Md. Abdul Aziz, Munetaka Oyama, Sanghamitra Chatterjee, Anoop Raj Singh Rana, Nanogold based electrochemical sensor for determination of norepinephrine in biological fluids, *Sensors and Actuators B*, **153**, 232–238 (2011). 査読有
 - ④ Munetaka Oyama, Daisuke Nakashima, Charles Y. Cummings, Frank Marken, Paper supports in electrocatalysis: Weak contact catalysis with seed-mediated grown gold nanoparticle deposits, *Electrochemistry Communications*, **13**, 68–71 (2011). 査読有
 - ⑤ Xiao-Mei Chen, Geng-Huang Wu, Jin-Mei Chen, Ya-Qi Jiang, Guo-Nan Chen, Munetaka Oyama, Xi Chen, Xiao-Ru Wang, A novel electrochemiluminescence sensor based on bis(2,2'-bipyridine)-5-amino-1,10-phenanthroline ruthenium(II) covalently combined with graphite oxide, *Biosensors and Bioelectronics*, **26**, 872–876 (2010). 査読有
 - ⑥ Akrajas Ali Umar, Munetaka Oyama, Muhamad Mat Salleh, Burhanuddin Yeop Majlis, Formation of Highly Thin, Electron-Transparent Gold Nanoplates from Nanoseeds in Ternary Mixtures of Cetyltrimethylammonium Bromide, Poly(vinyl pyrrolidone), and Poly(ethylene glycol), *Crystal Growth & Design*, **10**, 3694–3698 (2010). 査読有
 - ⑦ Xiao-mei Chen, Zhi-jie Lin, De-Jun Chen, Tian-tian Jia, Zhi-min Cai, Xiao-ru Wang, Xi Chen, Guo-nan Chen, Munetaka Oyama, Nonenzymatic amperometric sensing of glucose by using palladium nanoparticles supported on functional carbon nanotubes, *Biosensors and Bioelectronics*, **25**, 1803–1808 (2010). 査読有
 - ⑧ Yanping Cui, Changzhu Yang, Wenhong Pu, Munetaka Oyama, Jingdong Zhang, The Influence of Gold Nanoparticles on Simultaneous Determination of Uric Acid and Ascorbic Acid, *Analytical Letters*, **43**, 22–33 (2010). 査読有
 - ⑨ Duduzile Nkosi, Jeseelan Pillay, Kenneth I. Ozoemena, Khalid Nouneh, Munetaka Oyama, Heterogeneous electron transfer kinetics and electrocatalytic behaviour of mixed self-assembled ferrocenes and SWCNT layers, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 604–613 (2010). 査読有
 - ⑩ Akrajas Ali Umar, Munetaka Oyama, Muhamad Mat Salleh, Burhanuddin Yeop Majlis, Formation of High-Yield Gold Nanoplates on

the Surface: Effective Two-Dimensional Crystal Growth of Nanoseed in the Presence of Poly(vinylpyrrolidone) and Cetyltrimethylammonium Bromide, *Crystal Growth & Design*, **9**, 2835–2840 (2009). 査読有

- ⑪ Munetaka Oyama, Akiko Orimo, Khalid Nouneh, Effects of linker molecules on the attachment and growth of gold nanoparticles on indium tin oxide surfaces, *Electrochimica Acta*, **54**, 5042–5047 (2009). 査読有
- ⑫ Rajendra N. Goyal, Akrajas Ali Umar, Munetaka Oyama, Comparison of spherical nanogold particles and nanogold plates for the oxidation of dopamine and ascorbic acid, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **631**, 58–61 (2009). 査読有
- ⑬ Munetaka Oyama, Shin-ya Yamaguchi, Jingdong Zhang, Surface Observation for Seed-mediated Growth Attachment of Gold Nanoparticles on a Glassy Carbon Substrate, *Analytical Sciences*, **25**, 249–253 (2009). 査読有
- ⑭ Akrajas Ali Umar, Munetaka Oyama, High-Yield Synthesis of Tetrahedral-Like Gold Nanotriangles Using an Aqueous Binary Mixture of Cetyltrimethylammonium Bromide And Hexamethylenetetramine, *Crystal Growth & Design*, **9**, 1146–1152 (2009). 査読有
- ⑮ Rajendra N. Goyal, Munetaka Oyama, Neeta Bachheti, Sudhanshu P. Singh, Fullerene C₆₀ modified gold electrode and nanogold modified indium tin oxide electrode for presnisolone determination, *Bioelectrochemistry*, **74**, 272–277 (2009). 査読有
- ⑯ Zhi-jie Lin, Xiao-mei Chen, Tian-tian Jia, Xu-dong Wang, Zhao-xiong Xie, Munetaka Oyama, Xi Chen, Fabrication of a Colorimetric Electrochemiluminescence Sensor, *Analytical Chemistry*, **81**, 830 – 833 (2009). 査読有
- ⑰ Rajendra N. Goyal, Munetaka Oyama, Vinod K. Gupta, Sudhanshu P. Singh, Ram A. Sharma, Sensors for 5-hydroxytryptamine and 5-hydroxyindole acetic acid based on nano-material modified electrodes, *Sensors and Actuators B*, **134**, 816 – 821 (2008). 査読有

[学会発表] (計 20 件)

- ① Munetaka Oyama, Fabrications of gold nanoparticles-attached electrodes for electroanalysis (Invited Lecture), *4th Conference on Recent Trends in*

Instrumental Methods of Analysis, Feb.18, 2011, Roorkee, India.

- ② Daisuke Nakashima, Munetaka Oyama, Fabrication of gold-nanoparticle-space-modified electrodes, *PACIFICHEM 2010, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Dec. 17, 2010, Honolulu, U.S.A.
- ③ Md. A. Aziz, Munetaka Oyama, A facile Preparation of gold nanoparticles-attached indium tin oxide electrode and its electrochemical applications, *PACIFICHEM 2010, 2010 International Chemical Congress of Pacific Basin Societies*, Dec. 16, 2010, Honolulu, U.S.A.
- ④ Munetaka Oyama, Daisuke Nakashima, A Trial for Modifying Gold Nanoparticles in the Vicinity of Electrode Surfaces (Invited Lecture), *REMSEA 2010, The Second Regional Electrochemistry Meeting of South-East Asia*, Nov. 18, 2010, Bangkok, Thailand.
- ⑤ 梶田倫生, 小山宗孝
金ナノ粒子修飾電極の表面構造制御と電気化学応答の変化, 第56回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会 2011年11月6日 秋田
- ⑥ Tomonori Kajita, Munetaka Oyama, Wet Chemical Nanostructuring of Gold on Indium Tin Oxide Electrodes, *61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Sep. 28, 2010, Nice, France.
- ⑦ Md. Abdul Aziz, Munetaka Oyama, A Facile Preparation of Carboxylic Acid Functionalized Gold Nanoparticles: Application as Electrode Material, *61st Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry*, Sep. 28, 2010, Nice, France.
- ⑧ Md. Abdul Aziz, Munetaka Oyama, One step Chemical Preparation of Gold Nanoparticles on Indium Tin Oxide Electrode and its Electrochemical Applications, *ACEC 2010, 7th Asian Conference on Electrochemistry in Kumamoto*, May 19, 2010, Kumamoto, Japan.
- ⑨ 小山宗孝,
化学還元法による金属ナノ粒子複合界面の創成と応用, 表面科学技術研究会2010, 環境とエネルギーのためのナノテクノロジー: 新しい創製技術と機能 2011年1月20日 神戸.
- ⑩ Munetaka Oyama, Recent nanoarchitectures in metal nanoparticles-modified electrodes for electroanalysis (Plenary Lecture), *The 2nd ISESCO International Workshop and Conference on Nanotechnology (IWCN2010)*,

Jan. 26, 2010, Kuala Lumpur, Malaysia.

- ⑪ 小山宗孝,
金属ナノ粒子のエレクトロカタリシスとエ
レクトロアナリシス (特別討論講演),
第 55 回ポーラログラフイーおよび電気分
析化学討論会 2009 年 11 月 21 日 徳島
- ⑫ Munetaka Oyama, Akiko Orimo,
Shin-ichi Fujita,
Attachment of gold nanoparticles on indium tin
oxide for tuning nanostructured electrode
interfaces, *SMCBS' 2009, Surface
Modification for Chemical and Biochemical
Sensing, 4th International Workshop*,
Nov. 9, 2009, Przegorzaly, Poland.
- ⑬ Munetaka Oyama, Akrajas Ali Umar,
Gold Nanoplates for Modifying Electrode
Surfaces (Invited Lecture),
*The 12th International Symposium on
Electroanalytical Chemistry (12th ISEC)*,
Aug. 14, 2009, Changchun, China.
- ⑭ Munetaka Oyama, Shin-ichi Fujita,
Aliko Orimo, Khalid Nouneh,
Attachment of Gold Nanoparticles on Indium
Tin Oxide Electrodes for Designing Nano-
structured Interfaces, *10th Asian Conference
on Analytical Sciences (Asianalysis X)*,
Aug. 12, 2009, Kuala Lumpur, Malaysia.
- ⑮ 小山宗孝, 山口伸也, Nouneh Khalid,
Jingdong Zhang,
グラッシーカーボン表面への金ナノ粒子
の固定化と構造成長, 第 70 回分析化学
討論会, 2009 年 5 月 16 日 和歌山.
- ⑯ Khalid Nouneh, Munetaka Oyama
Electrochemical properties of silver and gold
nanoparticles attached indium tin oxide
electrodes, 第 54 回ポーラログラフイー
および電気分析化学討論会 2008 年 11 月
22 日 熊本.
- ⑰ Munetaka Oyama,
Simple chemical preparation of metal nano-
particle-attached electrodes (Invited Lecture),
*The 10th Chinese National Conference on
Electroanalytical Chemistry*, Nov. 7, 2008,
Fuzhou, China.
- ⑱ Akrajas Ali Umar, 小山宗孝
パラジウムナノブロックの化学調製
第 52 回日本学会議材料工学連合講演会
2008 年 10 月 22 日 京都
- ⑲ Khalid Nouneh, Munetaka Oyama,
Preparation of Densely Attached Silver Nano-
particles on Indium Tin Oxide Surfaces for
Electrochemical Applications, *Pacific Rim
Meeting on Electrochemical and Solid-State
Science (PRiME) 2008*, Oct. 15, 2008,
Honolulu, USA.
- ⑳ Munetaka Oyama, Akiko Orimo,
Attachment of Gold Nanoparticles on Indium

Tin Oxide Electrodes using Linker Molecules
(Invited Lecture), *59th Annual Meeting of the
International Society of Electrochemistry*,
Sep. 10, 2008, Seville, Spain.

6. 研究組織

(1) 研究代表者

小山 宗孝 (OYAMA MUNETAKA)
京都大学・大学院工学研究科・准教授
研究者番号：9 0 2 2 1 8 6 1