

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 9 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24550100

研究課題名(和文) 保持材料を利用する金属ナノ粒子修飾電極の開発によるボルタンメトリー分析の高度化

研究課題名(英文) Advanced voltammetric analysis by the development of metal nanoparticle-modified electrodes using supporting materials

研究代表者

小山 宗孝(OYAMA, Munetaka)

京都大学・工学(系)研究科(研究院)・准教授

研究者番号：90221861

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,300,000円

研究成果の概要(和文)：紙や繊維などの非導電性保持材料を用いて金属ナノ粒子を電極表面近傍の空間層に修飾する新しい方法を確立することにより、高度なボルタンメトリー分析の可能性について検討した。キムワイプや綿ガーゼのような非導電性保持材料は、水溶液中での処理によってその内部に金や白金のナノ粒子を修飾することが可能であったので、それらを用いて、金属ナノ粒子の存在による基板電極の電子移動反応の促進機構や、それに及ぼす金属種の影響の詳細を明らかにした。さらに、ミオグロビンを対象とした応用展開では、その高感度電気化学分析の可能性や、電極表面層への分析対象化学種の保持挙動の影響についても明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We developed a new method to modify metal nanoparticles in the vicinity of a base electrode surface using non-conducting supporting materials, such as paper or cloths, and explored the possibilities of the proposed modified electrodes for the advances of voltammetric analysis. Actually, non-conducting Kimwipe paper or cotton gauze could be modified to hold metal nanoparticles, such as gold or platinum, inward. Using the modified materials, we studied the mechanistic aspects of the promotion of electron transfer reactions on the metal nanoparticle-modified electrode and the effects of metal species on them. Furthermore, in the application for the electroanalysis of myoglobin, we verified the possibility of highly sensitive detection and clarified the effects of the holding properties of analytes on the vicinity of the electrode surface.

研究分野：電気分析化学

キーワード：金属ナノ粒子 空間修飾 非導電性保持材料 サイクリックボルタンメトリー

## 1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子は、電極電子移動反応に対して触媒的に作用することから、電極表面の修飾材料として近年特に注目を集めており、電気分析化学的にも種々の利用が検討されている。しかし、電極反応という界面反応の特性上、従来の電極修飾法は、物理吸着や結合試薬を用いて電極表面近傍の2次元空間に金属ナノ粒子を修飾するものがほとんどであり、修飾方式や多成分の複合修飾に関しては種々雑多に報告されるものの、原理的には独創性の高い創案はあまり見られないのが現状であった。

研究代表者らは、新規性が高く、かつ、廉価・簡便な電極修飾法として、紙や繊維などを保持材料として用いた金属ナノ粒子の修飾を提案し、その可能性の検討に着手していた。具体的には、キムワイブ・ろ紙・和紙などの耐水性が割合高く、かつ、溶液が十分浸透する紙を保持材料として金ナノ粒子修飾に利用し、通常電気化学測定に利用されるディスク電極表面に金ナノ粒子修飾紙を密着させ測定を行うと、基板電極の電子移動反応が大きく促進されるという現象を見出し2011年に報告した。

その顕著な効果については、未研磨のグラッシーカーボン(GC)電極を基板電極とした場合、金ナノ粒子修飾キムワイブを表面に固定すると、フェロシアン化物イオンのサイクリックボルタモグラムが、リン酸塩緩衝溶液中でピーク電位差63~67 mVで観測できた。この値は可逆反応の理論値に非常に近い値であり、未研磨GC電極での200 mV以上のピーク電位差が研磨後でも120 mV程度までしか改善されない結果と比較すると、極めて顕著な促進効果であった。

また、従来「GC電極表面の酸化層が電子移動反応を妨害するので研磨除去する必要がある」と信じられてきたが、電極表面は未研磨でも近傍の3次元空間にキムワイブ中に保持された金ナノ粒子が存在することで、電極電子移動反応が十分促進されるという、常識を覆す興味深い現象を明らかにした。

## 2. 研究の目的

本研究は、上記の成果に基づいて立案したものであるが、まず3次元空間中の金属ナノ粒子の効果について、その特性を詳細に検討することにより、電極電子移動促進のための条件や機構を明らかにすることを目的とした。

また、その展開として、金属ナノ粒子の種類・サイズ・形状などによってもたらされる種々の電極触媒反応がこれまでにない「保持材料を用いた空間修飾」によってどのように出現するかという可能性を探究し、電気化学反応や電気化学分析において如何に有効に利用できるかを種々の反応系で明示すべく検討を行った。

さらに、修飾電極としての高機能化を実現

する方法として、保持材料内部または保持材料と基板電極の間に酵素などの機能物質を複合修飾する方法についても検討し有用性を明らかにする。

金属ナノ粒子空間修飾電極は、実用的な面では、装脱着可能な保持材料の使用により、貴金属基板電極が永続的に利用できるという大きな利点がある。そのため、その展開を実現すべく研究に取り組んだ。

## 3. 研究の方法

本研究の発端となる金ナノ粒子修飾キムワイブを用いた研究では、研究代表者らがこれまで基板表面への金属ナノ粒子の2次元修飾に利用してきた種核成長法を、そのまま保持材料中への金ナノ粒子修飾に応用して研究を進めてきた。しかし、異種金属種の応用については全く検討できていなかった。そのため、白金を中心とし異種金属ナノ粒子の保持についてまず検討した。

保持材料としては、キムワイブと綿ガーゼを代表的な非導電性保持材料として用いた。基板電極としては市販のディスク電極を使用した。修飾電極の構築は一定の大きさに切り出した金属ナノ粒子を修飾した非導電性保持体を、電極表面にナイロンメッシュを用いてゴムバンドで密着させ固定した。

このような修飾電極を作製し、主にサイクリックボルタメトリー(CV)を用いて電気化学応答を測定し評価した。

## 4. 研究成果

(1) 金属ナノ粒子修飾の展開として、まず、これまでの金に加えて白金ナノ粒子ではどのような修飾が可能か、また、電気化学応答にどのような変化が得られるかについて検討した。その結果、興味深いことに、電極近傍の空間に金属ナノ粒子を修飾した場合には、直接的な修飾とは大きく異なり、金属種に応じた電極触媒応答はほとんど見られず、金と白金でほぼ同様の電子移動促進応答が見られることがわかった。この結果は、空間内に分散した金ナノ粒子が主に電子移動を行う媒体としてのみ関与して基板電極の応答を本質的に変化させないことを示している。

(2) 金と白金での応答の違いを詳細に比較すると、白金ナノ粒子修飾電極においては電流値が必ず増大する傾向が見られ、特に負側の電位においてその増大が顕著であることがわかった。この要因については、ルテニウムアンミン錯体の還元酸化掃引の場合にも同様の挙動が見られたため、白金ナノ粒子の方が金ナノ粒子に比べて電子移動を促進する効果があるものと考えられる。

さらに、支持電解質のみを含む水溶液に対しても、負電位での還元限界付近での電流上昇は白金ナノ粒子修飾の場合に大きくなったので、酸化還元種によらず白金電極が電子

移動を促進することがわかった。

(3) また、保持材料を用いた金属ナノ粒子の応用に関する検討では、特に、ミオグロビンの還元反応で特徴的な還元応答を得ることができた。ミオグロビンは溶液中への浸漬によって保持体内に修飾して検討しているが、その場合にも空間中の電子移動により特定の還元電流が得られることがこの結果よりわかった。また、この際も、修飾された金属の種類によって応答はそれほど影響されないことが、金属種を金と白金で変化させた返答の結果から明らかになった。

(4) ミオグロビンの還元挙動の検討に関しては、基質の固定化法による電気化学応答の違いについても検討した。具体的には、溶液中にミオグロビンを分散させて電気化学応答を測定するだけでなく、あらかじめミオグロビン溶液中に金属ナノ粒子修飾キムワイプを浸漬させることで、キムワイプ中でのミオグロビンの固定状況について検討した。

その結果、キムワイプ単体ではミオグロビンはほとんど保持できないのに対して、金属ナノ粒子が存在すると、電極表面にミオグロビンを有効に保持して電気化学測定が行えることがわかった。

(5) ミオグロビンの高感度電気化学分析への応用についても、白金ナノ粒子空間修飾電極を用いて検討した。通常の GC 電極では溶液中に存在する 0.1 mM ミオグロビンの電解還元電流は観測できないが、白金ナノ粒子空間修飾電極ではナノ粒子が電極界面に存在することでミオグロビンの還元反応を促進し、その結果、還元電流が明瞭に観測できた。

また、ミオグロビンの保持効果を検証する目的で、0.01 mM および 0.001 mM ミオグロビン水溶液中に白金ナノ粒子空間修飾電極を 1 時間浸漬して CV 測定を行った。その結果、1 時間の浸漬で低濃度のミオグロビンに対しても、ナノ粒子近傍に効率よく濃縮できることがわかった。この原理に基づけば、濃縮時間を変化させることで高感度分析が可能になるものと考えられる。

(6) 金ナノ粒子の修飾に関しては、これまで知られていない挙動として、フェロシアンイオンを対象として測定した場合に起こる吸着挙動について、反応種の濃度を变化させた詳細なサイクリックボルタンメトリー測定によって明らかにした。

この結果から、電極酸化還元反応の基準物質として用いられる反応系でも、電極表面の状態によって単純な電子移動反応以外の相互作用を考慮すべきであることがわかった。

## 5 . 主な発表論文等

{ 雑誌論文 } ( 計 1 7 件 )

Munetaka Oyama, Shinichi Fujita,  
Competitive Attachment of Gold Nanoparticles  
on an Indium Tin Oxide Electrode,  
Analytical Sciences, 印刷中 (2015). 査読有

Takahiro Uemoto, Yosuke Nakayama,  
Xiaomei Chen, Gang Chang,  
Munetaka Oyama,  
Electrochemical Properties of a Gold  
Nanoseed Particle-Attached Nickel Electrode,  
Electroanalysis, 27, 964 – 969 (2015). 査読有  
DOI: 10.1002/elan.201400570

Bingyuan Su, Yuzhu Jia, Shuqiong Zhang,  
Xiaomei Chen, Munetaka Oyama,  
Synthesis of Palladium Nanoparticles on  
Citrate-functionalized Graphene Oxide with  
High Catalytic Activity for 4-Nitrophenol,  
Chemistry Letters, 43, 919 – 921 (2014).  
査読有  
DOI: 10.1246/cl.140105

Xiaomei Chen, Bingyuan Su, Zhixiong Cai,  
Xi Chen, Munetaka Oyama,  
PtPd nanodendrites supported on graphene  
nanosheets: A peroxidase-like catalyst for  
colorimetric detection of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,  
Sensors and Actuators B, 201, 286 – 292  
(2014). 査読有  
DOI: 10.1016/j.snb.2014.04.067

小山 宗孝  
金ナノ粒子修飾電極に関する研究の展開  
分析化学, 63, 707 – 713 (2014). 査読有  
DOI: 10.2116/bunsekikagaku.63.707

Xiaomei Chen, Xiaotian Tian, Limin Zhao,  
Zhiyong Huang, Munetaka Oyama,  
Nonenzymatic sensing of glucose at neutral  
pH values using a glassy carbon electrode  
modified with graphene nanosheets and Pt-Pd  
bimetallic nanocubes,  
Microchimica Acta, 181, 783 – 789 (2014).  
査読有  
DOI: 10.1007/s00604-013-1142-0

Md. Abdul Aziz, Jong-Pil Kim,  
Munetaka Oyama,  
Preparation of monodispersed carboxylate-  
functionalized gold nanoparticles using pamoic  
acid as a reducing and capping reagent,  
Gold Bulletin, 47, 127 – 132 (2014). 査読有  
DOI: 10.1007/s13404-014-0134-0

Xiaomei Chen, Xiaotian Tian, Bingyuan Su,  
Zhiyong Huang, Xi Chen, Munetaka Oyama,  
Au nanoparticles on citrate-functionalized  
graphene nanosheets with a high peroxidase-  
like performance,  
Dalton Transactions, 43, 7449 – 7454 (2014).

査読有

DOI: 10.1039/C3DT53316F

Xiaomei Chen, Zhixiong Cai, Xi Chen, Munetaka Oyama,  
AuPd bimetallic nanoparticles decorated on graphene nanosheets: their green synthesis, growth mechanism and high catalytic ability in 4-nitrophenol reduction,  
Journal of Materials Chemistry A, 2, 5668 – 5674 (2014). 査読有  
DOI: 10.1039/C3TA15141G

Xiaomei Chen, Zhixiong Cai, Xi Chen, Munetaka Oyama,  
Green synthesis of graphene–PtPd alloy nanoparticles with high electrocatalytic performance for ethanol oxidation,  
Journal of Materials Chemistry A, 2, 315 – 320 (2014). 査読有  
DOI: 10.1039/C3TA13155F

Xiaomei Chen, Zhixiong Cai, Xi Chen, Munetaka Oyama,  
Synthesis of bimetallic PtPd nanocubes on graphene with N,N-dimethylformamide and their direct use for methanol electrocatalytic oxidation,  
Carbon, 66, 387 – 394 (2014). 査読有  
DOI: 10.1016/j.carbon.2013.09.014

Munetaka Oyama, Xiaomei Chen, Xi Chen,  
Recent Nanoarchitectures in Metal Nanoparticle-Graphene Nanocomposite Modified Electrodes for Electroanalysis,  
Analytical Sciences, 30, 529 – 538 (2014). 査読有  
DOI: 10.2116/analsci.30.529

Xiaomei Chen, Zhixiong Cai, Zhiyong Huang Munetaka Oyama, Yaqi Jiang, Xi Chen,  
Non-enzymatic oxalic acid sensor using platinum nanoparticles modified on graphene nanosheets,  
Nanoscale, 5, 5779 – 5783 (2013). 査読有  
DOI: 10.1039/C3NR00848G

Md. Abdul Aziz, Munetaka Oyama,  
Thermal-driven attachment of gold nanoparticles prepared with ascorbic acid onto indium tin oxide surfaces,  
Journal of Nanoparticle Research, 15, 1618 (7 pages) (2013). 査読有  
DOI: 10.1007/s11051-013-1618-1

Yosuke Nakayama, Munetaka Oyama,  
Electrocatalytic oxidation of water observed on a nano-gold/palladium electrode,  
Chemical Communications, 49, 5228 – 5230 (2013). 査読有

DOI: 10.1007/s11051-013-1618-1

Xiao-mei Chen, Zhi-xiong Cai, Zhi-yong Huang, Munetaka Oyama, Yaqi Jiang, Xi, Chen, Ultrafine palladium nanoparticles grown on graphene nanosheets for enhanced electrochemical sensing of hydrogen peroxide,  
Electrochimica Acta, 97, 398 – 403 (2013). 査読有  
DOI: 10.1016/j.electacta.2013.02.047

Daisuke Nakashima, Frank Marken, Munetaka Oyama,  
“Indirect Modification” of Glassy Carbon with Gold Nanoparticles Using Nonconducting Support Materials,  
Electroanalysis, 25, 975 – 982 (2013). 査読有  
DOI: 10.1002/elan.201200557

[学会発表](計18件)

小山 宗孝  
金属ナノ粒子修飾電極に関する研究の展開(依頼講演),  
日本分析化学会近畿支部平成26年度第2回支部講演会, 2014年12月11日, 大阪科学技術センター(大阪).

小山 宗孝  
金属ナノ粒子修飾電極の可能性(若手・中堅依頼講演),  
第60回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2014年11月16日, 京都工業繊維大学(京都).

廣常 怜子, 小山 宗孝  
パラジウムマイクロ粒子の電気化学特性,  
第60回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2014年11月16日, 京都工業繊維大学(京都).

上本 貴大, 小山 宗孝  
微小金ナノ粒子修飾ニッケル電極の電気化学特性,  
第60回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2014年11月15日, 京都工業繊維大学(京都).

Xiaomei Chen, Munetaka Oyama,  
Surfactant-free AuPd Nanoparticles on Graphene Nanosheets with Enhanced Electrocatalytic Performance,  
65th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Sep. 2, 2014, Lausanne (Switzerland).

Munetaka Oyama, Yosuke Nakayama, Takahiro Uemoto, Xiaomei Chen,  
Effect of Gold Nanoparticles Attached on Metal Electrodes,  
10th ECHEMS 2014, Jun. 19, 2014, Wells

(UK).

Munetaka Oyama,

Some Trials for Fabricating Metal-Nanoparticle-Modified Electrodes (Invited Lecture),  
14th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry, Apr. 1, 2014, Nanjing (P. R. China).

Munetaka Oyama,

Gold-Nanoparticle-Modified Palladium for Electrocatalytic Oxidation of Water: A Possibility of Direct Water Fuel Cell (Keynote Lecture),  
Asia Pacific Conference on Energy and Environmental Materials (APCEEM), Feb. 10, 2014, Gold Coast (Australia).

村田 卓朗, 小山 宗孝

白金ナノ粒子空間修飾電極の構築と電気化学特性, 第59回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2013年11月29日, 石垣市民会館(石垣).

上本 貴大, 小山 宗孝

微小金ナノ粒子によるニッケル電極の電気化学特性変化, 第59回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2013年11月29日, 石垣市民会館(石垣).

Xiaomei Chen, Munetaka Oyama,

Fabrication of graphene-PtPd alloys with high electro-catalytic activity for ethanol oxidation  
224th Electrochemical Society Meeting,  
Oct. 29, 2013, San Francisco (USA).

Takuro Murata, Munetaka Oyama,

Bioelectrochemical Applications of Metal Nanoparticle-Modified Electrodes Prepared with Non-Conducting Supports,  
64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Sep. 11, 2013, Queretaro (Mexico).

Munetaka Oyama, Yosuke, Nakayama,  
Xiaomei Chen

Electrocatalytic Oxidation of Water on a Gold-Nanoparticle-Modified Palladium Electrode,  
64th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Sep. 10, 2013, Queretaro (Mexico).

Yosuke Nakayama, Xiaomei Chen,  
Takahiro Uemoto, Munetaka Oyama,  
A Just Immersion Approach for Modifying Gold Nanoparticles on Metal Electrodes (Invited Lecture),  
The 14th International Symposium on Electro-

analytical Chemistry (14th ISEAC), Aug. 19, 2013, Changchun (P. R. China).

Munetaka Oyama,

Wet chemical synthesis of metal nanoparticles for modifying electrode surfaces (Invited Lecture),  
International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials – Asia (NANOSMAT – Asia),  
Mar. 13, 2013, Wuhan (P. R. China).

Munetaka Oyama,

Green Aspects of Metal Nanoparticle-Modified Electrodes (Workshop Lecture),  
The 3rd ISESCO International Workshop and Conference on Nanotechnology (IWCN2012),  
Dec. 2012, Kuala Lumpur (Malaysia).

中山 陽介, 小山 宗孝

微小金ナノ粒子による導電性材料の電気化学特性変化,  
第58回ポラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2012年11月28日, 高尾の森わくわくビレッジ(八王子)

Yosuke Nakayama, Munetaka Oyama,

Effect of gold nano-seed particles on electrochemical characteristics of conducting substrates,  
Pacific Rim Meeting on Electrochemical and Solid-State Science (PRIME 2012),  
Oct. 8, 2012, Honolulu (USA).

## 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: 90221861