

令和 2 年 5 月 29 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05828

研究課題名(和文) 写真現像の原理を利用する銀ナノ構造体の調製と機能電極への応用

研究課題名(英文) Preparation and application to functional electrodes of Ag nanostructures through silver halide photographic development

研究代表者

大川 祐輔 (Okawa, Yusuke)

千葉大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：00213645

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：新規な機能電極系への応用を目指し、銀塩写真の現像反応を利用するフィラメント状の金属銀ナノ構造体の調製法と電極上への固定化を確立した。a) ハロゲン化銀微粒子を出発材料に用い、生成したナノ構造体を基板電極上に塗布、固定化した。b) 電極上に電解析出した金属銀をハロゲン化銀を経由して、基板上に銀ナノ構造体を直接生成した。このナノ構造体を母体に金や白金等の貴金属を導入したところ、特徴的な構造をもつ新規ナノ構造体を得られ、その電極触媒活性を検討した。金を導入した場合、酵素フルクトースデヒドロゲナーゼに対し優れた直接電子移動活性を示すこと、白金では還元糖に対して高い直接電解活性を示すことを見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ナノスケールの材料はさまざまな応用が期待されており、新規なナノ構造の構築法の探索は広い分野に対して材料系の選択肢を増やすことができる。本研究では写真現像反応という温和な条件で再現性よく銀ナノ構造体を得られる方法に着目し、さらにそれをもとに新しいナノスケール素材の調製を行った。銀からなるナノフィラメント状の母体に他の貴金属元素を組み合わせることで、これを用いることでこれまで電極上での反応に限られていた反応のいくつかを効率的に行わせることができた。これらの反応系は医療や食品分析への応用、エネルギー変換等にも展開の可能性のある。

研究成果の概要(英文)：In order to apply to constructing novel functional electrode systems, the preparation and immobilization methods of silver nanofilament on electrodes were established through photographic development reactions. Method a) silver halide microcrystals were converted to the nanofilament through the development reaction, and the product was cast on a base electrode. Method b) Metallic silver was electrodeposited on a base electrode, and directly converted to the nanofilament through the development of a silver halide intermediate. These nanofilaments were modified with noble metals such as Au and Pt, giving specific and novel nanostructures. Au-modified nanofilaments exhibited excellent direct electron transfer activity to fructose dehydrogenase enzyme. Pt-modified ones exhibited high electrocatalytic activity for the direct electrooxidation of reducing sugars.

研究分野：電気化学

キーワード：ナノ構造体 機能電極 電極触媒 写真化学 写真現像 酵素 バイオセンサー

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

電気化学系において電極は物質変換場や情報変換場として幅広く利用されている重要な装置・デバイスである。低過電圧でエネルギー効率の高い電解は燃料電池電極や工業電解等で必要とされている。高選択的な電極反応は電解合成や化学センサに有用である。電極を高機能化し、反応速度や選択性といった電子移動特性を制御することは、幅広い応用価値がある。この意味では電極上の反応活性点の制御が重要であり、こういった高い機能を可能にする電極触媒の探索は広く行われている。

電極の機能向上にはさまざまなアプローチがあるが、ナノ構造体を電極上に形成するアプローチも大きな可能性をもつものとして、広く研究されている。ナノ構造体としては、ナノ粒子やナノワイヤが広く検討対象になっているが、これらは大きな表面積をもち広い反応場を提供できることや、ナノ構造そのものに由来する特異な表面活性が期待されている。申請者も金ナノ粒子を電極触媒場として用い、その表面に酵素を導入してバイオセンサーに応用する検討を行っていた。その中で、申請者は銀塩写真現像反応に着目した。銀塩写真では、ハロゲン化銀微粒子からなる感光材料への露光・現像処理によって、ナノスケールのフィラメント状金属銀からなる画像が形成される。この金属銀ナノ構造は、電極上に導電経路を伴った大きな表面積を提供でき、またナノ構造に由来する特異な反応場として利用できる可能性があり、古くて新しいナノスケール材料となりうると考え、検討を開始し、電極への固定化法や表面処理による機能設計等の方向性をつかみつつあった。

2. 研究の目的

本研究は、銀塩写真現像の原理を用いて生成されるフィラメント状の金属銀ナノ構造体 (AgNF) をプラットフォームとする新規機能電極系の構築とその機能化により、新規な電極触媒として利用しようとするものである。

この銀ナノ構造体を電極触媒として利用するために、電極表面への導入法あるいは電極上での直接形成法を検討し、現像条件による構造制御の可能性を探った。さらに AgNF に対して表面機能化技術、とくに他の貴金属を析出・複合化させる反応を併用して、新規な構造や機能をもった電極系への展開を試み、構造形成過程や電極触媒活性を調べた。

3. 研究の方法

構造の母体となる AgNF の生成を、ハロゲン化銀微粒子写真乳剤から得る方法 (乳剤法) に加え、基板電極上に AgNF を直接生成する方法として、金属銀の電析・ハロゲン化に写真現像を組み合わせた方法 (電析・現像法) を検討した。現像等の条件を検討し、生成する銀ナノ構造体 (AgNS) の構造制御を試みた。また、生成した AgNF の特性を制御し、あるいは金属銀にはない表面活性を得ることを狙って、AgNF 表面に他の貴金属を複合化することを試みた。複合化に伴う形態変化を透過型および走査型電子顕微鏡観察によって調べた。また元素組成の変化を原子吸光および TEM-EDX によって分析した。貴金属導入 AgNF の電極触媒としての機能としては、金を導入した場合については主に酵素 fructose dehydrogenase との間の直接電子移動活性を、白金の場合は還元糖の直接電解酸化反応を中心に調べた。

4. 研究成果

(1) AgNF の電極上への直接形成法と構造制御

本研究開始時点では写真感光材料用に調製された AgBr 単分散微粒子乳剤を出発材料として、露光、現像、洗浄処理を行って、AgNF 分散液を得 (乳剤法)、この分散液を基板電極上に塗布、乾燥することで固定化して電極としての特性を評価していた。この方法の最大の問題は、感光材料調製時に保護コロイドとして必要なゼラチンが生成物表面に残留することで、AgNF との接触抵抗

の増大や機能分子導入を阻害する現象が見られた。そのため、繰り返しの遠心分離による洗浄が必要であり、調製作業上の障害のひとつになっていた。そこで、ゼラチンフリーの状態電極上に直接 AgNF を生成させる方法として、以下の電析・現像法を考案し、その条件を検討した。

基板電極上に銀錯体水溶液から電気化学的に金属銀を電解還元析出させた。この電極を KI 水溶液中で電解酸化することで、電析銀をすべて AgI に変換する。その後、AgI を写真現像処理液で処理することで、AgNF に変換した (Fig. 1)。この中で、AgI への変換条件が重要で、溶液中の I^- を I_3^- まで電解酸化し、その I_3^- と析出銀の化学的な反応が必要なることがわかった。これまでに主に利用してきた ITO 電極では生成した AgNF の付着安定性が低く、その剥離が問題に

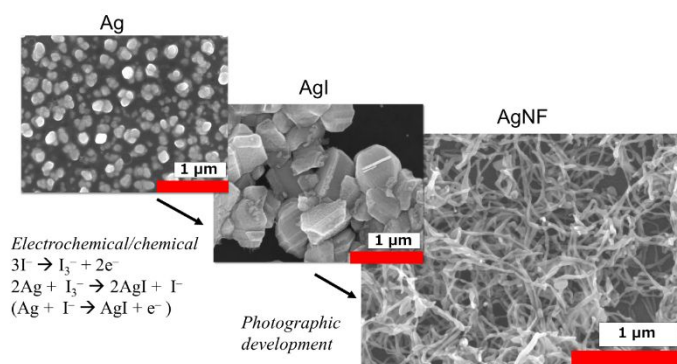


Fig. 1 電析・現像法による AgNF 形成

なったが、メルカプト基を含むシラン系表面処理剤で ITO 表面を前処理することで改善できた。また他の基板電極材料としてカーボンペーパー (CP) を試したところ、良好な付着安定性が見られた。

析出銀をハロゲン化する条件を検討し、AgI や AgBr を生成することもできた。この場合は、ハロゲン塩 (NaCl や KCl) を含む溶液に酸化剤として $K_3Fe(CN)_6$ を加えた。この反応は銀塩カラー写真現像処理における再ハロゲン化漂白処理を参考にしている。これらを現像することでさまざまな形態の銀ナノ構造体 (AgNS) が得られた。また AgBr は AgI よりも現像速度がずっと速く、現像速度の調整できる範囲が広がったことを利用して、現像条件と生成される構造との関係を調べた。当初は表面吸着物によって生成形態に影響が出るのではと予想したが、実際には現像速度がもっとも大きな因子となり、ハロゲン種、現像主薬、共存物によらず、現像速度を遅くすると細いフィラメント構造が形成される傾向が見られた。これはフィラメント構造の形成過程で、ハロゲン化銀母相中を移動して反応点に集まる可動性銀イオンの移動性と現像主薬からの電子注入の速度バランスがフィラメント構造形成において重要であることを示唆していると考えている。

(2) AuAgNF 系：DET 型酵素電極

銀それ自体は顕著な電極触媒活性を示す場合が限られており、また電気化学的に利用可能な電位域も広くない。そこで、他の貴金属を表面に導入することを試みた。これには銀塩写真で用いられる調色処理と呼ばれる方法を参考にした。これは銀画像の化学的安定性の向上や色合いの変化による表現幅の拡大のために開発された手法で、古典的な写真処理として知られている。その中で、金(I)-チオ尿素錯体を用いる処方によって、乳剤法 AgNF がそのフィラメント構造を維持したまま中空化し、金と銀からなる新規のナノ構造体 (hAuAgNS) を形成することを見出した。この hAuAgNS

の電極触媒としての応用として、酵素 fructose dehydrogenase (FDH) との間の直接電子移動 (DET) 反応に着目した。この酵素は金ナノ粒子 (AuNP) などとの間で DET 反応をおこす。金ナノ粒子を固定化した電極に FDH を吸着固定化することで、直接電子移動に基づいて酵素基質である D-フルクトースの酸化電流が観測されることは知られており、バイオセンサーやバイオ燃料電池への応用可能性が検討されている。そこで hAuAgNS についても活性を検討した。hAuAgNS は AgNF と比べて圧倒的に高い DET 効率と出力電流を示した。反応速度論的解析から金ナノ粒子に比べても電子移動効率はずっと高いことも明らかになり、その 3 次元構造に基づく高い酵素保持量と相まって、低い過電圧で動作する高効率の酵素電極となることが明らかとなった。

同様の金析出処理を電析・現像法 AgNF に対しても行ったところ、やはり中空化がおこり、FDH に対して高い直接電子移動活性が得られた。電析・現像法では金析出条件の調整が容易であることを利用して金析出量をさまざまに変えた場合について DET 活性を調べたところ、金の導入量は比較的少ない状況で応答が飽和する傾向が見られ、AgNF 表面に偏在した金が活性サイトになっている可能性が示唆される。

(3) AuAgNF 系：構造形成過程の解析

最初に特徴的な構造形成が確認された乳剤法 hAuAgNS の調製条件をベースに、中空構造の形成過程を、形態観察、組成分析、電気化学モデルセルの解析によって行った。低温下で速度を落とす条件での形態および組成の経時変化から、金(I)錯体との反応初期に不均一に中空箇所が生成し、そこから全体に中空化が進行することが示唆された。この反応は金(I)錯体から金属金への還元析出過程 (カソード過程) と、金属銀から銀(I)錯体への酸化溶解過程 (アノード過程) が組み合わさっておこる。そこで、アノード過程とカソード過程を空間的に分離した電気化学モデルセルを構築し、電位および反応電流を解析した。その結果、常温でこの反応が効率よく進行

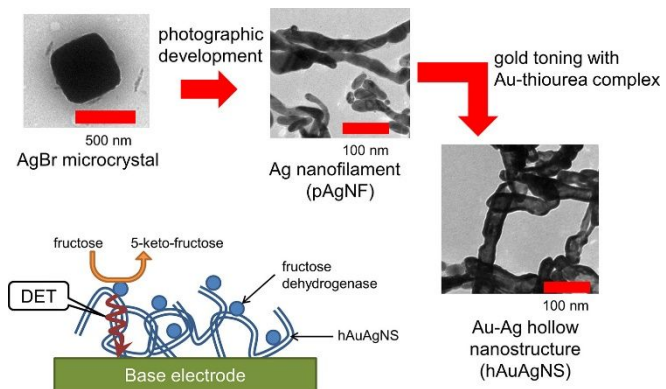


Fig. 2 hAuAgNS の形成と FDH 電極への応用

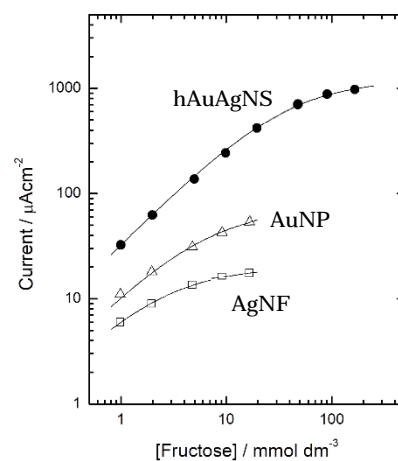


Fig. 3 FDH からの DET 電流の比較。pH 6.8, $E = 0.2$ V vs. Ag/AgCl.

するためにはアノード過程において配位子となる過剰のチオ尿素が必要であることが示された。銀ナノ粒子等を塩化金(III)溶液で処理して異方的なナノ構造体を得る反応が知られているが、この反応では AgCl 生成による反応阻害を抑制するために、AgCl の溶解度の高い高温 (通常 100 程度) が必要とされている。本反応系は生成する Ag⁺ がチオ尿素によって溶解状態を維持できるため、穏やかな反応条件ですむことがわかった。さらに想定される反応モデルで反応初期は金析出と銀溶出が同じ場所でおこり、金析出の進行に伴って析出場所と溶解場所と分離が始まり、その結果中空化が進行すると考えられたが、モデルセルでも反応初期は電流が小さく、カソード上に金析出がある程度進行するとアノードでの溶解に移行することが観察され、構造形成過程でおこっていることに対する実験的裏付けが得られた。

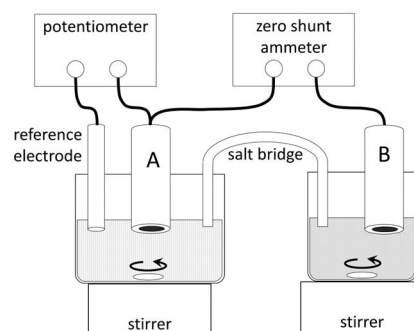


Fig. 4 析出過程の電気化学モデルセル。

(4) Pt-AgNF 系：還元糖の直接電解

写真調色処理では金以外の貴金属を用いる方法がいくつかある。その中で、電気化学的に高い機能性が期待される貴金属として白金を選択し、金同様に乳剤法 AgNF に導入することを試みた。古典的白金調色処理法を参考に、塩化白金(II)酸を用いた反応系を試したが、ある程度白金導入量を増やそうとすると塩化銀が生成し、付着部分での反応が阻害されるようになって均一な構造が得られなかった。これは塩化金(III)酸を用いた場合に報告されている現象と類似している。そこで煮沸条件下で反応を行ったところ、塩化銀結晶の生成は観察されたが、ほぼ均一な中空フィラメント構造 (hPtAgNS) が得られた。塩化銀結晶は反応後冷却中に析出したものが大半と思われ、これはチオ硫酸ナトリウム水溶液で処理することで溶解除去した (銀塩写真における定着反応と同じ)。電子顕微鏡観察によれば、金の場合よりもシェル部分の厚みが厚くなる傾向があった。元素組成は白金の割合を 70% 以上にまで高めることができた (金の場合、50% 程度が上限でこれ以上では中空フィラメント構造が維持できなかった)。得られた PtAgNF を基板電極に固定化して電気化学特性を調べたところ、中性条件かつ低い過電圧で低濃度のグルコースに対して高い電解酸化活性を示した (同条件の Pt バルク電極に対し幾何学面積比で約 800 倍、Pt の実行面積比でも 50 倍)。糖類の電解酸化には一般に高い過電圧が必要なが多く、本系は糖類の非酵素的電気化学検出法や、非酵素的なバイオ燃料電池アノードとしての可能性がある。

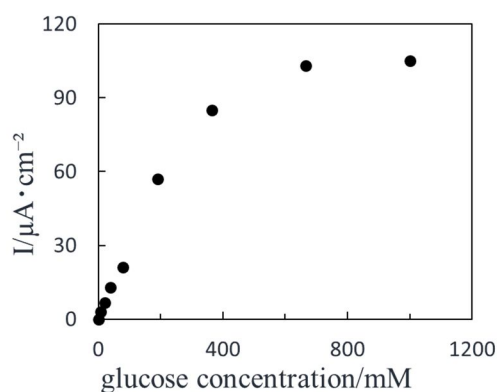


Fig. 5 hPtAgNS 電極のグルコース酸化活性。pH 6.8, $E = 0.3$ V vs. Ag/AgCl

この応答は、十分に変旋光が安定したあとのグルコース、ガラクトースでは同程度であったが、フルクトースでは 1/10 程度と小さく、またピラノース体を主成分とするグルコース結晶から溶解直後の応答は小さく徐々に増加していったことより、アルドース構造に特異的であることが示唆された。またホウ酸塩の共存下ではその応答は著しく抑制され、これは糖とホウ酸イオンの錯合体形成によると考えられた。高濃度域では電流が飽和することは、活性サイトでは容易に吸着平衡が達成され電荷移動が律速段階であることを示していると考えている。

(5) その他

他の貴金属としてパラジウムの析出も試みた。金や白金とは異なる構造形成が見られる場合があった。ただし生成条件が十分に整理できておらず、引き続き検討する必要がある。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件 / うち国際共著 0件 / うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 Okawa Yusuke, Shimada Takenori, Shiba Fumiyuki	4. 巻 828
2. 論文標題 Formation of gold-silver hollow nanostructure via silver halide photographic processes and application to direct electron transfer biosensor using fructose dehydrogenase	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 144 ~ 149
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jelechem.2018.09.044	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Okawa Yusuke, Saito Shin, Shiba Fumiyuki	4. 巻 48
2. 論文標題 Direct Formation of Nanofilament Structure of Metallic Silver on Electrode with Combination of Electrochemical and Photographic Techniques	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 274 ~ 276
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1246/cl.181004	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計10件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 古谷聡司, 柴史之, 大川祐輔
2. 発表標題 写真化学的手法によって得られる金-銀中空ナノ構造体の生成過程
3. 学会等名 2018年度日本写真学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 宮下拓真, 斉藤慎, 柴史之, 大川祐輔
2. 発表標題 電気化学的手法と写真現像の併用による電極上への1次元的銀ナノ構造体生成
3. 学会等名 2018年度日本写真学会年次大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 古谷聡司, 柴史之, 大川祐輔
2. 発表標題 写真化学的手法によって得られる金-銀中空ナノ構造体の生成過程(2)
3. 学会等名 2018年電気化学秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 平井翔, 柴史之, 大川祐輔
2. 発表標題 パラジウム析出現像銀フィラメントの作製と機能電極への応用
3. 学会等名 画像関連学会連合会第5回秋季大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 斉藤慎, 柴史之, 大川祐輔
2. 発表標題 電気化学的手法と写真現像の併用による電極上への1次元の銀ナノ構造体生成(2)
3. 学会等名 2017年度日本写真学会年次大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 斉藤慎, 柴史之, 大川祐輔
2. 発表標題 電気化学的手法と写真現像の併用による電極上への銀ナノフィラメント生成(2)
3. 学会等名 2017年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 金谷洸希, 柴史之, 大川祐輔
2. 発表標題 電析現像法銀ナノフィラメント修飾電極の金調色処理条件とバイオセンサー応答
3. 学会等名 2019年度日本写真学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮下拓真, 柴史之, 大川祐輔
2. 発表標題 写真現像により得られる銀ナノフィラメントの構造制御と機能電極への応用
3. 学会等名 2019年度日本写真学会年次大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 古谷 聡司, 金澤 あゆみ, 柴 史之, 大川 祐輔
2. 発表標題 写真化学反応を用いる白金-銀ナノ複合体の生成と電気化学的性質
3. 学会等名 2019年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 宮下 拓真, 柴 史之, 大川 祐輔
2. 発表標題 写真現像により得られる銀ナノフィラメントの構造制御と機能電極への応用(2)
3. 学会等名 2019年電気化学会秋季大会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
--	---------------------------	-----------------------	----