

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：14301

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05538

研究課題名(和文)電気化学分析のための金属基板-異種金属ナノ粒子複合修飾電極の開拓と機能探索

研究課題名(英文)Development of metal nanoparticle-modified electrodes composed on different base metals with exploring their functions for electroanalysis

研究代表者

小山 宗孝(OYAMA, Munetaka)

京都大学・工学研究科・准教授

研究者番号：90221861

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): 金属基板上に異種金属ナノ粒子を修飾することにより電気化学分析に有効な電極の開発と機能探索を行った。各種金属基板への金ナノ粒子修飾から検討を開始し、その初期段階で、ニッケル基板電極の有用性や、金属線をそのまま基板として電極を構築できること、異種金属間の酸化還元電位差を利用することで金属基板表面へ異種貴金属ナノ粒子を修飾できること、などを明らかにした。これらに基づき、金ナノ粒子修飾ニッケル線電極については、金の電極触媒能を活かして極少量の金しか使用しない機能性電極を構築した。また、ニッケル線へのパラジウムや白金ナノ粒子の修飾や、チタン線への金ナノ粒子修飾の特徴や機能についても明らかにした。

研究成果の概要(英文): We developed metal nanoparticle-modified electrodes composed on different base metals with exploring their functions for electroanalysis. In the initial stage of the investigation in that the modification of gold metals on different base metals were explored, we found effectiveness of a nickel base electrode, utility of metal wires for composing modified electrodes, and usefulness of galvanic replacement reactions between noble metal ions and base common metals for modifying noble metal nanoparticles utilizing the differences of the redox potentials. Based on the findings, we proposed the constructions of gold nanoparticle-modified nickel wire electrodes for electroanalysis utilizing a trace amount of gold. In addition, we explored the modification of palladium and platinum nanoparticles on nickel wire electrodes and the characteristics of gold nanoparticle-modified titanium wire electrodes.

研究分野：電気分析化学

キーワード：金属ナノ粒子 修飾電極 ボルタンメトリー 電気化学分析

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、電気化学分析のための電極表面修飾材料として注目を集めており、国内外で多岐にわたる検討が行われている。

研究代表者のグループでも、2002年頃から金属ナノ粒子の電極表面修飾に関して種々の検討を行ってきており、特に、光透過性の酸化インジウムスズ (ITO) 電極表面へ金・銀・白金・パラジウムなどの貴金属ナノ粒子を修飾して、その電気化学特性を明らかにしてきた。

ITO基板は、それ自体がシート抵抗を有するため必ずしも良い導電体でなく、電極として利用した場合にも電荷移動抵抗が存在する。そのため、金属ナノ粒子を修飾すると、電荷移動抵抗の軽減 (すなわち、電子移動反応の促進) とともに電極触媒能が付与され、さらには、金属ナノ粒子の大きさや形状のチューニングにより多様な機能化が可能になる。この意味で、ITOは、金属ナノ粒子の電気化学特性を有効に発現させるために好適な基板材料といえる。しかしながら、ITOの電気化学特性を変化させて一定の応答を得るためには、導電性を付与できる修飾量が必要であった。

これに対して、研究代表者らは、本研究の開始以前に、粒径 3.5 nm の微小金ナノ粒子を各種金属基板上に修飾して電気化学応答の変化を観測する検討に着手していた。その結果、良好な電極である金および白金基板に金ナノ粒子を修飾した場合には電気化学応答は変化しないが、パラジウムおよびニッケル基板に金ナノ粒子を修飾すると非常に興味深い電気化学応答変化を観測できた。

具体的には、粒径 3.5 nm の金ナノ粒子をパラジウム基板上に修飾すると、通常の電極では観測されない水の界面酸化反応が充分負の電位で進行することを見出した。この原理を用いると、水を燃料とした直接型燃料電池の構築が可能になるという大きな特徴がある。しかし、それ以上に、「ごく微量の金ナノ粒子が異種金属基板との複合化によって、単体の金属やナノ粒子では見られない特異的な電極触媒反応を誘起する」という現象は、従来のITOと金属ナノ粒子との複合化では全く見られなかったものであり、金属ナノ粒子複合電極の可能性に新たな展開をもたらす結果であると自負する。

また、同様の粒径 3.5 nm の金ナノ粒子をニッケル基板電極に修飾すると、表面に分散して存在する金ナノ粒子が電子移動反応部位として有効に機能することによって、ニッケル基板電極由来の電子移動反応が消失し、その代わりにあたかも金電極のような電気化学応答が得られることが、フェロシアン化物イオンの酸化のみならず、尿酸やグルコースの酸化反応系で明らかになった。この成果は、「ごく微量の金ナノ粒子が異種金属

基板表面に存在することによって、支配的に電極の応答を大きく変化させ得る」ことを示しており、貴金属の使用量を極限まで削減した新たな電気化学分析のための電極材料として非常に興味深い。

2. 研究の目的

研究の開始以前に得られていた上記の成果に基づいて立案した本研究では、金属基板や金属ナノ粒子単独では見られない特異的な機能が発現するナノ複合系と、金属ナノ粒子の電極触媒能が機能的に発揮されるナノ複合系を集中的に探索して、その発現機構を詳細に検討し、電気化学分析を中心とした各分野における応用の可能性を確立することを目的とした。

本研究の肝要かつ新規な点は、まず、金属基板と異種金属ナノ粒子の複合化からこれまで知られていない電極機能を引き出すことである。この分野の国内外での検討は、金属ナノ粒子のみの機能を引き出すべくITOやグラッシカーボン (GC) を基板電極とした研究が大部分であり、異種金属の複合界面を利用した新規電極材料という視点からの検討はほとんど行われていなかった。また、貴金属以外の金属基板では、ニッケルと金ナノ粒子との複合化から類推されるように、ごく少量の修飾で金属の電極触媒能を発揮できる可能性が大きい。これに関しては、従来のITOやGC基板電極での検討では、数ナノメートル粒径の金属ナノ粒子を分散させただけでは基板の電気化学応答を変えるまでには至らず、結果としてほとんど検討されてこなかった現状がある。

そのため、今回対象とする金属基板 - 異種金属ナノ粒子複合修飾電極という分野は、研究開始当時とは、ほとんど未開拓と言ってもよく、その分野を切り拓くべく本研究を立案し、これにより、新しい異種金属ナノ粒子複合電極の創製とその可能性を探究することを目的とした。

3. 研究の方法

本研究では、金属基板 - 異種金属ナノ粒子複合修飾電極を作製し、主にサイクリックボルタメトリーを用いて電気化学応答を測定し評価を繰り返すことで研究をすすめた。

基板となる金属電極に関しては、市販品で入手できるディスク電極から検討を開始し、各種金属線にも対象を広げて研究を行った。

異種金属ナノ粒子を表面に修飾する方法としては、以前から利用していた基板をナノ粒子溶液に浸漬するだけで物理吸着により修飾する方法に加えて、金属の酸化還元電位差を利用して、酸化還元電位がより負の卑金属基板を、一般に酸化還元電位がより正の貴金属イオンの水溶液に浸漬する方法についても検討した。

金属基板については各種材料について当初広く検討したが、最終的にはニッケルおよ

びチタン線に関する検討が中心となった。また、電気化学分析への有効性を意識して、異種金属ナノ粒子については、金・パラジウム・白金について検討した。さらに、貴金属基板上への異種貴金属ナノ粒子の修飾についても検討を行った。

表面における修飾状況の解析は、中国やマレーシアのグループとの共同研究で行った。また、電気化学応答についてはポーランド・サウジアラビア・韓国と共同研究を行った。

4. 研究成果

(1) 各種金属基板と 3.5 nm の金ナノ粒子との複合化に関しては、実際に検討を行いたい各種金属についてはディスク電極として販売されていないものが多いため、ディスク電極の代わりに金属線が使用できないかを、これまでに金ナノ粒子複合系での応答を明らかにしたニッケル電極を用いて検討した。その結果、基板が金属線になっても得られるサイクリックボルタモグラムに大きな変化はないことがわかった。

(2) 銅・チタン・鉄・亜鉛・クロムなどの各種金属線表面に金ナノ粒子の修飾を試みた。その結果、すでにその特性を明らかにしていたニッケル基板に加えて、チタン電極上に金ナノ粒子を修飾するとナノ粒子の電極触媒能が機能的に発揮できる可能性があることがわかった。また、この検討において、金ナノ粒子を修飾する方法としては、当初は金ナノ粒子溶液に金属基板を浸漬する方法のみを用いていたが、種々の試行の結果、塩化金酸などの貴金属イオンを直接基板金属に作用させ酸化還元電位差を利用して貴金属ナノ粒子を表面に修飾する方法も有効であることがわかった。

(3) チタン線電極については、塩化金酸イオンを含む水溶液中での処理について系統的に検討した。その結果、酸化還元電位差からは、チタンはニッケルより負の電位で酸化されるため、金の自発的な析出が期待できたが、実際には表面での不動態の形成のため反応は進行しなかった。しかし、反応溶液中にクエン酸イオンを共存させることにより、表面に析出して修飾できる微小金ナノ粒子の量を増大できることがわかった。また、その結果として得られたボルタモグラムの形状は、通常のものとは異なる S 字状のものであった。このことは、チタン表面に修飾した金ナノ粒子上での拡散の状況が変化し、それぞれの金ナノ粒子が微小ナノ電極として機能していることを示しており、新しい微小集積電極の作製法としての可能性が示唆された。

(4) 貴金属イオンの水溶液に金属ニッケルを一定時間浸漬するだけの簡便な方法により酸化還元電位差を利用して貴金属のナノ構造やマイクロ構造をニッケル表面に修飾で

きることがわかったので、ニッケル線電極への金の表面修飾に関しては、浸漬時間と塩化金酸濃度がニッケル線の表面修飾に与える影響について詳細に検討した。その結果、金の結晶をニッケル表面に修飾するためには、0.1 mM 程度以上の濃度の溶液が必要であるが、例えば、1.0 mM の塩化金酸溶液では、1 時間程度で表面全体が高密度で修飾され、24 時間も浸漬してしまうと表面が錆状になるように過剰量の金が修飾されることがわかった。このようにして、浸漬時間の制御によって表面に修飾できる金の量や状態を制御できることが明らかになった。

(5) ニッケル線電極への金の表面修飾に関しては、0.01 mM や 0.001 mM の塩化金酸水溶液中にニッケル線を 1 時間浸漬した場合には、SEM 像による観察の結果では金の析出がみられないものの、グルコースや尿酸の電解酸化反応に関しては金に由来するような一定の触媒効果があることがわかった。また、フェロシアン化物イオンの酸化反応に対しても、電極応答を金のものに改質する効果があることがわかった。これらの成果については、すでに論文にまとめた報告したが、SEM 像で認識できない修飾状況については、基板であるニッケルの電気化学応答などを詳細に測定するなど、さらに検討を進めている。

(6) パラジウムと白金のニッケル線電極表面修飾についても検討した結果、パラジウムの表面修飾は金と同様の濃度や浸漬時間で進行させ得ることがわかった。それに加えて、2 価と 4 価の塩化パラジウムイオンでの表面修飾の違いを明らかにした。しかし、白金に関しては、パラジウムに比べて高濃度の金属イオン溶液が修飾に必要であり、また、その再現性もあまりよくないことがわかった。

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 12 件)

Yuki Umeya, Yusuke Kobayashi,
Toshiyuki Kawashimo, Sunyihik Ahn,
Gang Chang, Munetaka Oyama,
Preparation of Gold Modified Nickel Wire
Electrodes for Electroanalysis via a Galvanic
Replacement Reaction,
Electroanalysis, 印刷中 (2018). 査読有
DOI: 10.1002/elan.201800077

Akrajias Ali Umar, Altaf Yahya Ahmed
Al-She'irey, Mohd Yusri Abd Rahman,
Muhamad Mat Salleh, Munetaka Oyama,
Perovskite-sensitized solar cells-based
Ga-TiO₂ nanodiatom-like photoanode: the
improvement of performance by perovskite

crystallinity refinement,
Applied Physics A: Materials Science and
Processing, 124, 366 (9 pages) (2018).
査読有
DOI: 10.1007/s00339-018-1788-x

Siti Khatijah Md Saad, Akrajas Ali Umar,
Marjoni Imamora Ali Umar,
Masahiko Tomitori, Mohd. Yusri Abd. Rahman,
Muhamad Mat Salleh, Munetaka Oyama,
Two-Dimensional, Hierarchical Ag-Doped
TiO₂ Nanocatalysts: Effect of the Metal
Oxidation State on the Photocatalytic
Properties,
ACS Omega, 3, 2579 – 2587 (2018). 査読有
DOI: 10.1021/acsomega.8b00109

Md. Abdul Aziz, Wael Mahfoz,
M. Nasiruzzaman Shaikh, Md. Hasan Zahir,
Abdul-Rahman Al-Betar, Munetaka Oyama,
Demetrios Theleritis, Zain Hassan Yamani,
Preparation of Indium Tin Oxide Nanoparticle-
modified 3-Aminopropyltrimethoxysilane-
functionalized Indium Tin Oxide Electrode for
Electrochemical Sulfide Detection,
Electroanalysis, 29, 1683 – 1690 (2017).
査読有
DOI: 10.1002/elan.201700058

Md. Abdul Aziz1, Md. Hasan Zahir,
M. Nasiruzzaman Shaikh,
Abdul-Rahman Al-Betar,
Munetaka Oyama, Kazeem O. Sulaiman,
Hydrothermal synthesis of tin-doped indium
oxide nanoparticles using pamoic acid as an
organic additive and their photoluminescence
properties,
Journal of Materials Science: Materials in
Electronics, 28, 3226 – 3233 (2017). 査読有
DOI: 10.1007/s10854-016-5912-4

Xiaomei Chen, Aamna Balouch,
Akrajas Ali Umar, Muhamad Mat Salleh,
Munetaka Oyama,
Fibrous platinum nanocubes modified indium
tin oxide electrodes for effective
electrooxidation of alcohols and sensitive
detection of hydrazine,
Journal of Electroanalytical Chemistry, 779,
156 – 160 (2016). 査読有
DOI: 10.1016/j.jelechem.2016.04.005

Md. Abdul Aziz, Manzar Sohail,
M. Nasiruzzaman Shaikh, Munetaka Oyama,
Electrocatalytic Properties of a Gold Nanoseed
Particle-modified Indium Tin Oxide Electrode:
Comparison of the Shape and Preparation
Methods,
Electroanalysis, 28, 1119 – 1125 (2016).
査読有

DOI: 10.1002/elan.201501017

Elvy Rahmi, Akrajas Ali Umar,
Mohd Yusri Abd Rahman,
Muhamad Mat Salleh, Munetaka Oyama,
Fibrous AuPt bimetallic nanocatalyst with
enhanced catalytic performance,
RSC Advances, 6, 27696 – 27705 (2016).
査読有
DOI: 10.1039/c5ra27849j

Airul Azha Abd Rahman, Akrajas Ali Umar,
Xiaomei Chen, Muhamad Mat Salleh,
Munetaka Oyama,
Enhanced thermoelectric properties of bismuth
telluride–organic hybrid films via graphene
doping,
Applied Physics A, 122, 133, 8 pages (2016).
査読有
DOI: 10.1007/s00339-016-9659-9

Pankaj Gupta, Munetaka Oyama,
Rajendra N. Goyal,
Electrochemical investigations of
8-hydroxydeoxyguanosine and its
determination at an edge plane pyrolytic
graphite electrode,
RSC Advances, 6, 1722 – 1728 (2016).
査読有
DOI: 10.1039/c5ra22682a

Fatai Olawale Bakare, Wael Mahfoz,
Md. Abdul Aziz, M. Nasiruzzaman Shaikh,
Abbas Saeed Hakeem, Munetaka Oyama,
Zain Hassan Yamania,
Preparation and Electrochemical Properties of
a Gallium-Doped Zinc Oxide Electrode
Decorated with Densely Gathered Palladium
Nanoparticles,
Journal of The Electrochemical Society, 163,
H24 – H29 (2016). 査読有
DOI: 10.1149/2.0461602jes

Md. Abdul Aziz, Jong-Pil Kim,
M. Nasiruzzaman Shaikh, Munetaka Oyama,
Size-controlled preparation of fluorescent gold
nanoparticles using pamoic acid,
Gold Bulletin, 48, 85 – 92 (2015).
査読有
DOI 10.1007/s13404-015-0164-2

[学会発表](計16件)

Munetaka Oyama,
Electrochemical characteristics of palladium
nano- or micro-particles modified electrodes
(Invited Lecture),
2nd Korea-Japan Joint Symposium, Recent
Trend on Electrochemical Methodologies for
Biological, Environmental & Energy related

Applications, Mar. 2, 2018, Daegu (Korea).

小林 勇介, Sunyihk D. Ahn, 小山 宗孝, パラジウム修飾卑金属線電極の作製と評価, 第 63 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2017 年 11 月 20 日, 海峡メッセ下関 (下関).

Munetaka Oyama,

Electrochemical Characteristics of Palladium Nano- or Micro-particles Modified Electrodes (Keynote Lecture), SMCBS 2017, The 8th International Workshop on Surface Modification for Chemical and Biochemical Sensing, Nov. 6, 2017, Żelechów, (Poland).

Munetaka Oyama,

Research Progress in Metal Nanoparticles Modified Electrodes (Invited Lecture), The 2017 Japan-Korea Electrochemical Meeting, Oct. 6, 2017, Kyoto (Japan).

Munetaka Oyama, Yuki Umeya, Toshiyuki Kawashimo,

Modification of Gold Nanoparticles on Nickel Electrodes by a Galvanic Replacement Reaction, 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Aug. 31, 2017, Providence (USA).

Munetaka Oyama,

Modification of Noble Metal Nanoparticles on Nickel and Titanium Electrodes (Invited Lecture), The Sixteenth International Symposium on Electroanalytical Chemistry (16th ISEAC), Aug. 19, 2017, Changchun (China).

Munetaka Oyama, Hiromu Yoshida, Yuki Umeya, Toshiyuki Kawashimo, Preparation of Precious Metal Modified Nickel Electrodes by Galvanic Replacement Reactions, XII ECHEMS 2017, Jun. 6, 2017, Milano Marittima (Italy).

吉田 裕武, 梅谷 悠暉, 小山 宗孝, 酸化還元電位差を利用した貴金属ナノ粒子修飾ニッケル電極の作製, 第 77 回分析化学討論会 2017 年 5 月 28 日, 龍谷大学 (京都).

吉田 裕武, 梅谷 悠暉, 川下 俊幸, 小山 宗孝, 酸化還元電位差を利用した貴金属のナノ構造化と電気化学応用, 第 62 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会, 2016 年 11 月 19 日, 宮古

島市中央公民館 (宮古).

小山 宗孝
金属ナノ粒子修飾電極による電気化学センシング (招待講演),
日本材料学会 半導体エレクトロニクス部門委員会・ナノ材料部門委員会合同研究会, 2016 年 11 月 5 日, 京都工業繊維大学 (京都).

Munetaka Oyama,

Novel Modification of Metal Nanoparticles on Conducting Materials for Electroanalysis (Keynote Lecture), 12th IUPAC International Conference on Novel Materials and their Synthesis (NMS-XII), Oct. 16, 2016, Changsha (China).

Munetaka Oyama,

Metal nanoparticle-attached nickel electrodes for electroanalysis (Invited Lecture), The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies 2015 (Pacifichem 2015), Dec. 19, 2015, Honolulu (USA).

Munetaka Oyama,

Surface Modification with Metal Nanoparticles Using a Just Immersion Approach (Invited Lecture), SMCBS' 2015, Surface Modification for Chemical and Biochemical Sensing, 7th International Workshop, Nov. 2015, Pultusk (Poland).

Hiromu Yoshida, Munetaka Oyama, Fundamental Studies on Electrochemical Oxidative Properties of a Gold Nanoparticle-Attached Palladium Electrode, 68th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry, Oct. 6, 2015, Taipei (Taiwan).

Munetaka Oyama, Takahiro Uemoto, Possibility of Metal Nanoparticle-Modified Nickel Electrodes (Invited Lecture), The Fifteenth International Symposium on Electroanalytical Chemistry (15th ISEAC), Aug. 16, 2015, Changchun (China).

Munetaka Oyama,

New Developments of Metal Nanoparticle-Modified Electrodes (Invited Lecture), 8th International Conference on Materials for Advanced Technologies of the Material Research Society of Singapore & IUMRS – International Conference in Asia Together with 4th Photonics Global Conference 2015 (ICMAT 2015 & IUMRS-ICA 2015), Jul. 3, 2015, Singapore (Singapore).

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