

令和 4 年 5 月 12 日現在

機関番号：34310

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05659

研究課題名(和文) ナノアモルファスコンポジット材料によるイオンセンシング

研究課題名(英文) Ion Sensing with Nano-amorphous Composite Oxide

研究代表者

盛満 正嗣 (MORIMITSU, MASATSUGU)

同志社大学・理工学部・教授

研究者番号：00291526

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では新たなイオンセンシング法として、二酸化ルテニウム-五酸化ニタンタルのナノアモルファスコンポジット材料によるリンの電気化学的定量を取り上げた。その結果、この材料を用いてリン酸水素イオンの検出が可能であり、その反応は2電子移動を伴う不可逆な酸化反応で、ナノアモルファスコンポジット材料の検出特性は、材料中のRuとTaの金属組成比と熱処理温度によって変化し、最も高い検出感度となる材料組成と作製条件を明らかにした。また、その検出時間10秒で短いながら、4桁もの広い濃度範囲のリンに対して定量が可能であり、これは模擬河川水中のリン酸水素イオンの定量でも応用可能であったことを明らかにした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究では、リンの電気化学的定量にナノアモルファスコンポジット材料を触媒として用いることについて、その反応機構の解明のうちに、材料組成や材料合成時の熱処理条件によって定量感度が変化することを示し、そのうえで最も検出感度の高い材料組成と構造を明らかにした。また、検出時間はわずか10秒で、4桁に及ぶ濃度範囲のリンを定量できることなどを示した。これらの結果は、これまで化学分析法でしか定量できなかったリンについて、環境・医薬・食品・農業などの広い分野で、迅速かつ適用可能な濃度範囲が広い検出方法の開発につながり、新たなセンシング技術に関する学理と応用の両面から貢献した。

研究成果の概要(英文)：This work aimed to investigate the electrochemical quantification of phosphorus using a nano-amorphous composite material comprising ruthenium dioxide and ditantalum pentoxide to develop a new ion sensing method. The results indicated it was possible to detect hydrogen phosphate ions using this material, the reaction was an irreversible oxidation with two-electron transfer, and the detection characteristics of the nano-amorphous composite material depended on the metal ratio of Ru and Ta and thermal decomposition temperature, for which the optimized conditions to show the highest detection sensitivity was clarified. It was also found that the quantification of phosphorus was possible in 10 sec and in a wide concentration range of 4 orders of magnitude, and this method was also applicable to the quantification of hydrogen phosphate ions in artificial river water.

研究分野：電気化学

キーワード：ナノアモルファスコンポジット材料 酸化ルテニウム 酸化タンタル リン酸水素イオン 電気化学センシング 酸化電流 反応メカニズム 検出感度

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

## 様式 C-19、F-19-1、Z-19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

リンの定量は環境・医薬・食品・農業などの幅広い分野で必要とされ、化学分析法の一つであるモリブデンブルー法で行われている。この際、リン酸イオンと試薬による化学発光が測定に利用されるが、より迅速かつ高感度で高精度な分析技術の開発が求められてきた。一方、本研究代表者は金属塩溶液を熱分解して得られるナノアモルファスコンポジット材料が、水溶液からの酸素発生や過酸化水素の酸化に非常に高い触媒活性を示すことを見出し、これを他のイオンにも展開することを着想した。その中で、水溶液中のリンの一形態であるリン酸水素イオンが、 $\text{RuO}_2$  ナノ粒子を分散させたアモルファス  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  層で構成される触媒上で酸化され、その酸化電流密度が濃度に比例することなどを見出していた。しかし、その酸化反応のメカニズム、触媒層の最適な組成や構造、模擬環境水などを用いた応用可能性は明らかにならなかった。

### 2. 研究の目的

本研究では本研究代表者による独自の作製方法で  $\text{RuO}_2$  ナノ粒子とアモルファス  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  のコンポジット材料を合成し、これを電気化学的なリンの定量という他に類似の研究が見られない対象について、①なぜ  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  コンポジット材料においてリン酸水素イオンの酸化が起こるのか(反応メカニズム)、②リン酸水素イオンの酸化に対するコンポジット材料の最適な組成や形態は何か(材料の最適化)、③どの分野のどのようなリンの定量に応用できるか(応用可能性)を明らかにすることを目的とした。

### 3. 研究の方法

#### (1) ナノアモルファスコンポジット材料の合成と組成・構造の分析

$\text{RuCl}_3$  水和物と  $\text{TaCl}_5$  水和物をブタノール (HCl 含有) に溶解した前駆体溶液を酸洗浄と脱脂を行ったチタンディスクの表面に塗布したのち、電気炉で熱処理した。この塗布と熱処理を 7 回程度繰り返してチタン上にナノアモルファスコンポジット材料からなる触媒層を形成した。この際、触媒層は Ru と Ta の組成比や熱処理温度を変えて合成した。得られた触媒層の金属組成はエネルギー分散型 X 線分析装置で、構造は X 線回折装置で分析した。

#### (2) 反応メカニズムの解析

反応メカニズムはサイクリックボルタメトリー(CV)で反応の可逆・不可逆性やリン酸水素イオンの酸化開始電位、拡散限界電流を示す電位域などを決定し、ノーマルパルスボルタメトリー(NPV)や微分パルスボルタメトリー(DPV)を用いて敷料電位の決定や酸化還元種の化学量論比や不可逆反応を仮定した反応電子数の解析を行った。測定は触媒層を形成したチタンディスクを作用極として、参照極に KCl 飽和の Ag/AgCl 電極、対極に白金板を使用し、50 mmol/L KCl 溶液を基本浴として、これに所定濃度のリン酸水素二ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ) を加えた試験浴を 30°C の恒温槽に入れて静止状態で使用した。

#### (3) 検出特性と応用可能性の検討

リン酸水素イオンの検出特性は触媒層を形成したチタンディスクを回転円盤電極装置に装着し、これを作用極として KCl 飽和の Ag/AgCl 電極と白金板をそれぞれ参照極、対極に備えた 3 電極式セルで検討した。回転数は 1200rpm とした。リン酸水素イオンの酸化電流は、クロノアンペロメトリーにより作用極に一定の電位を印可した際の過渡電流を測定し、所定の時間でサンプリングした値を用いた。試験浴には基本浴に種々の濃度で  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  を加えたものと、模擬環境水に種々の濃度で  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  を加えたものを用いた。模擬環境水は国内河川水に含まれるハロゲン化物イオンの平均濃度を参照し、蒸留水にフッ化カリウム、塩化カリウム、臭化カリウム、ヨウ化カリウムを所定量溶解して、各ハロゲン化物イオン濃度が  $\text{F}^- = 7.9 \times 10^{-3}$  mmol/L、 $\text{Cl}^- = 0.15$  mmol/L、 $\text{Br}^- = 6.3 \times 10^{-4}$  mmol/L、 $\text{I}^- = 1.7 \times 10^{-5}$  mmol/L となるようにした。また、試験液中のリン酸水素イオンの濃度が 0.0010~10 mmol/L となるように調製した。

### 4. 研究成果

#### (1) 触媒層の作製条件と組成・構造

チタンディスク上に形成した  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  コンポジット材料の構造は、Ru と Ta の組成比と熱処理温度で変化した。ナノアモルファスコンポジット触媒が得られる熱処理温度 260°C では、X 線回折像にはチタンの回折パターンのみが現れ、 $\text{RuO}_2$  や  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  の結晶に由来する回折パターンは見られなかった。この触媒層の表面を SEM で観察した結果、図 1 (a) に示したように表面は平坦な部分とクラックから構成されていた。この平坦な部分をさらに拡大して観察すると、10nm 又はそれ以下の  $\text{RuO}_2$  粒子が分散した状態であることが判った。すなわち、平坦部はアモ

ルファスの  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  相に  $\text{RuO}_2$  ナノ粒子が分散された状態であった。このようなナノアモルファスコンポジットは  $260^\circ\text{C}$  であれば  $\text{Ru}$  が  $80\text{mol}\%$  から  $30\text{mol}\%$  の広い組成比で観察された。一方、同じ組成でも熱処理温度を  $500^\circ\text{C}$  にすると、触媒層の表面は図 1 (b) に示したような  $\mu\text{m}$  オーダーまで結晶成長した  $\text{RuO}_2$  と平坦部に分散した  $\text{RuO}_2$  およびクラックからなる不均一な構造であった。 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  はそれ自身では電子導電性が低く、また酸化反応に対する触媒活性も見られないため、 $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  コンポジット材料で起こる反応の活性点は  $\text{RuO}_2$  である。 $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ナノアモルファスコンポジット材料が得られる低温での熱処理では、組成の異なる触媒層を形成したチタンディスクを作製して研究に用いた。

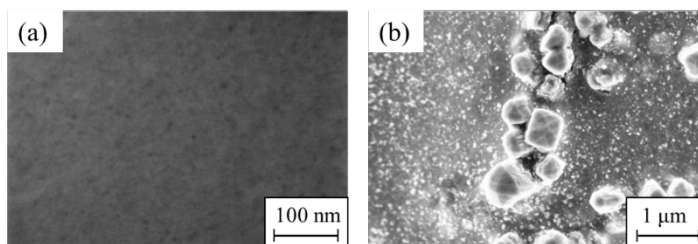


図 1  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  触媒層 ( $\text{Ru}=80\text{ mol}\%$ ) の表面形態。熱処理温度：(a) $260^\circ\text{C}$ 、(b) $500^\circ\text{C}$

### (2) 反応メカニズム

$\text{Ru}=50\text{mol}\%$ 、熱処理温度  $260^\circ\text{C}$  で得られた触媒層を用いた CV の結果、基本浴では  $1\text{V}$  付近からの酸素発生であるが、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  を加えた試験浴では  $0.7\text{V}$  付近から酸素発生前までの電位で酸化電流が観察された (図 2)。これがリン酸水素イオンの酸化であり、NPV の結果では図 2 と同様に  $0.9\sim 1\text{V}$  に拡散限界電流が観察され、な、NPV は  $0.8\sim 0.9\text{V}$  にピーク電流が観察された。さらに、NPV の電位と電流の関係について、酸化体と還元体の化学量論比を  $1:1$ 、 $1:2$ 、 $2:1$  で仮定した電流密度の関数と電位との関係を整理した結果、 $1:1$  の場合のみ直線関係が得られたことから、 $\text{HPO}_4^{2-}$  の酸化で生じる酸化体との化学量論比が  $1:1$  であること、その直線の傾きは不可逆反応の理論式からも求められる傾きで反応電子数を 2 とした値にほぼ一致したことが明らかになった。このような結果とともに、 $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  コンポジット材料を触媒とした  $\text{HPO}_4^{2-}$  の酸化は不可逆な 2 電子移動の反応であり、想定される反応式として次式を提案した。



### (3) 材料の最適化

$\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  コンポジット材料の組成と熱処理温度と、定電位でリン酸水素イオンを酸化した際の酸化電流密度の関係を調べ、リン酸水素イオン濃度に対して酸化電流密度をプロットした結果、広い濃度範囲で比例関係が得られた。そこで、その傾きを検出感度として、組成や熱処理温度との関係を検討し、検出感度の点から材料の最適化を行った。この際、基本浴だけでなく、模擬環境水に  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  を加えた試験液も用い、河川水中のリンの定量に対する応用可能性の検討も含めて行った。図 3 に検出感度とリン酸水素イオン濃度との関係を示した。検出感度は  $10^{-2}\sim 10^{-1}\text{ mol/L}$  が他の濃度に比べてやや高くなったが、 $10^{-3}\sim 10\text{mmol/L}$  の広い範囲で定量が可能であり、かつ模擬環境水での検出感度も複数のハロゲン化物イオンを含まない基本浴と同程度かやや高い値となった。このことから  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  コンポジット材料によるリン酸水素イオンの定量は、河川水に含まれるハロゲン化物イオンの影響をほとんど受けないことが示唆された。また、 $\text{Ru}$  組成の影響については、 $\text{Ru}$  が  $80\text{mol}\%$  よりも  $50\text{mol}\%$  のほうが検出感度は高くなったことから、触媒活性を有する  $\text{RuO}_2$  の割合で検出感度が単純に決まるのではなく、後者のように  $\text{Ru}$  の割合が小さく、 $\text{Ta}_2\text{O}_5$  相中に分散される  $\text{RuO}_2$  の粒径が小さくなることで検出感度が高くなっていることが明らかになった。このことは  $\text{RuO}_2$  単独の触媒層を合成して同様にリン酸水素イオンの検出感度を検討したところ、検出感度は  $\text{RuO}_2$  のナノ粒子径に応じた反応表面積にほぼ比例する結果が得られたことから支持された。さらに、本研究では電流検出の時間についても検討し、電流のサンプリング時間を  $10$  秒まで短くしても検出感度や定量濃度範囲への影響がないことも明らかにした。

以上のように、本研究によって  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ナノアモルファスコンポジット材料によるリンの電気化学的定量が可能であり、その際に最適な材料の組成と作製条件が明らかになった。また、その検出時間は  $10$  秒であり、 $4$  桁に及ぶ広い濃度範囲に適用可能で、河川水中の他のハロゲン化物イオンの影響を受けにくいなど、環境測定をはじめとする様々な分野への可能性を明らかにすることができた。

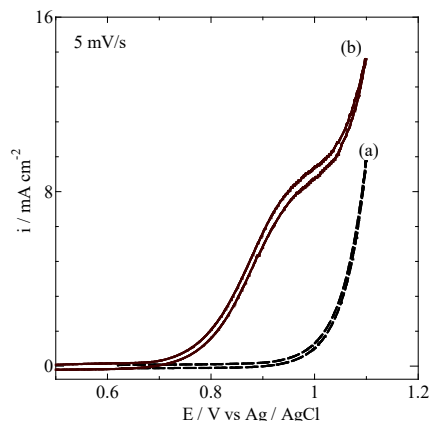


図 2  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ru}=50\text{ mol}\%$ ) の CV. (a)  $10\text{ mmol/L HPO}_4^{2-}$ 、(b)なし。

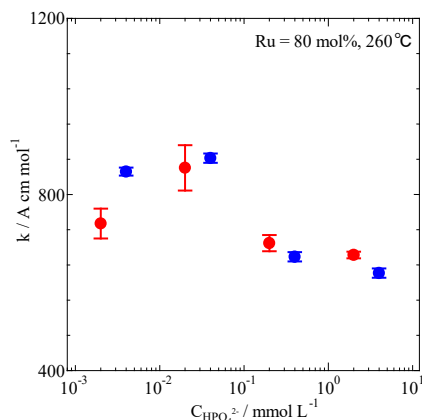


図 3  $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ru}=80\text{ mol}\%$ ) での検出感度。赤：基本浴、青：模擬環境水。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1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 Masatsugu Morimitsu , Chinami Iketani, Takami Tsukuma, Kenji Kawaguchi	4. 巻 -
2. 論文標題 Electrochemical Analysis of Hydrogen Phosphate Ion Oxidation on Nano/Amorphous Composite Oxide by RDE Method	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 The 13th Asian Conference on Chemical Sensors 2019	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 4件）

1. 発表者名 M. Morimitsu, A. Sakamoto
2. 発表標題 Effects of Nano Particles of Ruthenium Oxide-based Hybrid Catalyst on Sensitivity to Hydrogen Phosphate Ions in Environmental Water
3. 学会等名 The Water and Environment Technology Conference 2021（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 石井大揮, 坂本暁史, 重田有佳里, 盛満正嗣
2. 発表標題 RuO2系ハイブリッド触媒による模擬環境水中のリン酸水素イオンの定量：触媒組成及び粒径と検出感度
3. 学会等名 表面技術協会第144回大会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Masatsugu Morimitsu, Takami Tskuma, Yukari Shigeta, Kenji Kawaguchi
2. 発表標題 Mechanism and Sensitivity of Electrochemical Quantification of Hydrogen Phosphate Ions in Environmental Water
3. 学会等名 Water and Environment Technology Conference (WET) 2019（国際学会）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takami Tsukuma,, Yukari Shigeta, Ai Honda,, Kenji Kawaguchi, Masatsugu Morimitsu
2. 発表標題 Functional Nano/Amorphous Hybrid Material of Ruthenium and Tantalum Oxides for Novel Ion Sensing
3. 学会等名 2019 International Conference on Advanced Materials Science and Engineering, (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Masatsugu Morimitsu , Chinami Iketani, Takami Tsukuma, Kenji Kawaguchi
2. 発表標題 Electrochemical Analysis of Hydrogen Phosphate Ion Oxidation on Nano/Amorphous Composite Oxide by RDE Method
3. 学会等名 The 13th Asian Conference on Chemical Sensors (国際学会)
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

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関