

令和 6 年 6 月 10 日現在

機関番号：12608

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2022～2023

課題番号：22K20475

研究課題名（和文）導電性高分子膜への電流反転金ナノ粒子自在析出制御による電極触媒設計学理の構築

研究課題名（英文）Study of the Electrocatalyst Design by Controlling the Deposition of Gold Nanoparticles onto the Conducting Polymer Films via Current Reversal Processes

研究代表者

栗岡 智行 (Kurioka, Tomoyuki)

東京工業大学・科学技術創成研究院・助教

研究者番号：00963456

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究課題では、電気化学センサの電極材料に応用が期待される金/導電性高分子ハイブリッド材料作製に向けて、導電性高分子の電気化学ドーピングを駆使する材料複合化プロセスを構築した。作製したハイブリッド材料は、アルコール類の電解酸化に対する電極触媒として作用し、その電極触媒能は、電気化学ドーピングを行う電位によって異なることが分かった。特に、導電性高分子の電気化学ドーピングと金の電析が同時に進行する印加電位でハイブリッド材料を作製した時、電極触媒能は最大となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

学術的意義：導電性高分子の電気化学ドーピングを用いた、金/導電性高分子ハイブリッド材料作製プロセスを構築した。研究期間内、このハイブリッド材料の電極触媒能が、電気化学ドーピングを行う印加電位により左右されることが分かった。また、金の電析と導電性高分子の電気化学ドーピングが同時に進行するとき、電極触媒能が最大となることを見出した。

社会的意義：作製したハイブリッド材料は、1-プロパノールなどのアルコール類以外にも、グルコース等の糖類の電解酸化を促進する電極触媒としても利用が期待できる。これは、糖尿病罹患者の体調をモニタリングする電気化学グルコースセンサへの応用に資する技術である。

研究成果の概要（英文）：In this study, a material hybridization process to prepare gold/conducting polymer hybrid materials via electrochemical doping of conducting polymers is developed for the preparation of electrode materials used in electrochemical sensors. The fabricated hybrid materials show electrocatalytic activities for electrochemical oxidation of alcohols. Their electrocatalytic activities are affected by the applied potential for the electrochemical doping process. The hybrid material shows the highest electrocatalytic activity when they are fabricated at a potential where the electrochemical doping of the conducting polymer and the electrodeposition of gold occur simultaneously.

研究分野：電気化学

キーワード：ハイブリッド材料 電極触媒 貴金属ナノ粒子 導電性高分子 電気化学センサ 電気化学ドーピング

## 1. 研究開始当初の背景

電気化学センサは、安価かつ簡便なセットアップで、高感度かつ高選択的に化学物質の検出が可能である。例えば、エタノールや 1-プロパノール (1-PrOH) 等のアルコール類を検出する電気化学アルコールセンサや、グルコースを検出する電気化学グルコースセンサが実際に用いられている。その駆動メカニズムは、検出対象の作用電極上での電気化学反応であり、感度や選択性の更なる向上には、電気化学反応を促進するための電極材料の開発が必要である。既存の電気化学センサに搭載される電極材料は、対応する酵素を修飾した酵素型電極材料であり、これは酵素の長期安定性が課題である。一方で、金粒子などの貴金属粒子と導電性高分子からなるハイブリッド材料は、長期安定性に優れており、酵素型電極材料に代わる有力な非酵素型電極材料の一つである。ハイブリッド材料において、貴金属粒子は検出対象の電気化学反応を促進する電極触媒として働き、導電性高分子は貴金属粒子を電極上に固定するための担持体として作用する。ハイブリッド材料の電極触媒能は、導電性高分子内における、貴金属粒子の粒径や分布といった析出状態によって異なる。一方で、貴金属粒子あるいは貴金属粒子前駆体の高分子内への能動的かつ均一な導入は困難であり、高分子内での貴金属粒子の析出制御は一般に困難である。そのため、その析出制御法が求められる。

導電性高分子内における貴金属粒子の析出制御法として、導電性高分子の電気化学ドーピングが有効であると考えた。電気化学ドーピングとは、電極上の導電性高分子に対して電位を印加し、高分子主鎖内に電荷をすることにより、導電性を発現させるプロセスである。例えば、酸化的電気化学ドーピングを行うと、高分子主鎖内に正電荷が発生する。この時、電荷保障のため、電解液中の陰イオンが対イオンとして高分子内に均一に挿入される。この酸化的電気化学ドーピングにおいて、金粒子前駆体となる四塩化金酸イオン ( $\text{AuCl}_4^-$ ) を含む電解液を用いることによって、高分子内への金粒子前駆体の均一な導入が期待でき、還元プロセスを経ることで、金粒子の析出制御が可能であると期待できる。

## 2. 研究の目的

本研究では、金粒子と導電性高分子からなるハイブリッド材料における、金粒子析出制御を目的として、金粒子前駆体である四塩化金酸イオン ( $\text{AuCl}_4^-$ ) 存在下における、導電性高分子の酸化的電気化学ドーピングプロセスを用いたハイブリッド材料作製プロセスを構築する。導電性高分子には、導電性、環境安定性、および分子骨格の多様性に富む置換ポリチオフェン類 (P3RT) を用いる (図 1)。作製したハイブリッド材料 (Au/P3RT) の 1-PrOH の電解酸化に対する電極触媒能を評価し、作製条件と電極触媒能の相関も調査する。

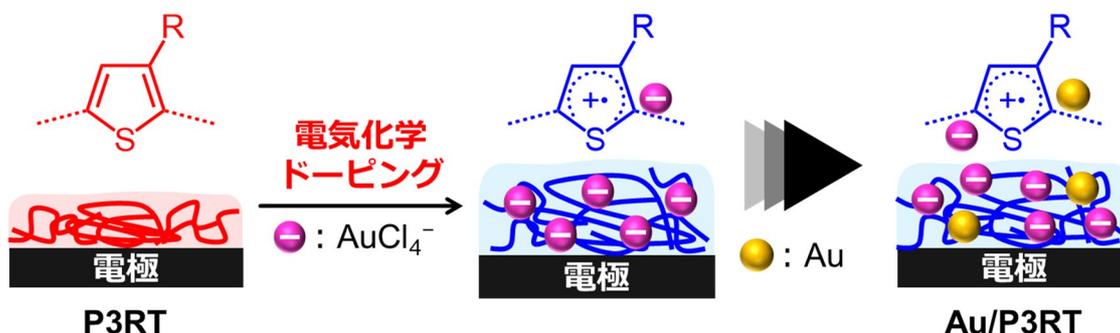


図 1. P3RT の酸化的電気化学ドーピングを介する Au/P3RT ハイブリッド材料作製プロセス

### 3. 研究の方法

電解重合により P3RT を白金基板上に成膜した。この電極を作用極として、 $\text{AuCl}_4^-$  を含む水溶液中で、印加電位  $X\text{ V}$  [vs. Ag/AgCl] ( $X=0, 0.4, 0.8$ ) で定電位電解を行ったのち、 $0.1\text{ M NaCl(aq)}$  中で  $-0.2\text{ V}$  の印加電位で定電位電解を行った。得られたサンプルを洗浄し、ハイブリッド材料  $\text{Au/P3RT@}X\text{ V}$  を得た。作製したハイブリッド材料は、X 線回折 (XRD) 測定および走査型電子顕微鏡 (SEM) 観察で評価した。 $\text{Au/P3RT@}X\text{ V}$  の電極触媒能は、 $1\text{-PrOH}$  を含む  $1\text{ M KOH(aq)}$  中でのサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定より評価した。

### 4. 研究成果

$\text{Au/P3RT@}X\text{ V}$  の SEM 像を図 2 に示す。印加電位が貴になるほど、金粒子の粒径が小さくなり、その析出量も低下した。電気化学測定より、P3RT は  $0.2\text{ V}$  [vs. Ag/AgCl] より貴な電位を印加した時、電気化学的にドーピングされ、 $\text{AuCl}_4^-$  は  $0.6\text{ V}$  [vs. Ag/AgCl] より卑な電位を印加した時、金の電析反応が進行することを明らかにしている。すなわち、P3RT の電気化学ドーピングが進行する電位でハイブリッド材料を作製することにより、より小さな粒径の金粒子を有するハイブリッド材料が作製可能ながかった。 $0.8\text{ V}$  の印加電位では、金の電析は本来進行しない一方で、SEM 像では金の析出が確認できる。これは、 $0.8\text{ V}$  での定電位電解により導入された  $\text{AuCl}_4^-$  が、続く  $-0.2\text{ V}$  での定電位電解により還元されたためと考えられる。

$\text{Au/P3RT@}X\text{ V}$  の XRD 測定の結果を図 3 に示す。P3RT で観測される回折パターンは、基板由来である。印加電位が卑になるにつれ、金由来の回折ピークの相対強度が減少した。図 2 より金粒子の析出量が減少したためであると考えられる。

$\text{Au/P3RT@}X\text{ V}$  を作用極に用いて、 $1\text{-PrOH}$  の CV 測定を行った結果を図 4 に示す。興味深いことに、 $\text{Au/P3RT@}0.8\text{ V}$  の電極触媒特性を示さないことが分かった。一方で、 $\text{Au/P3RT@}0.8\text{ V}$  の電極触媒特性は、金電極と同程度あった。 $\text{Au/P3RT@}0.4\text{ V}$  は、これらの中で最も優れた電極触媒特性を示した。これは、P3RT の電気化学ドーピングと金の電析が同時に進行したためと考えられる。

以上より本研究では電気化学ドーピングを介する  $\text{Au/P3RT}$  ハイブリッド材料の作製に成功した。P3RT の電気化学ドーピングと金の電析が同時に進行する電位でハイブリッド材料を作製することにより、 $\text{Au/P3RT}$  の電極触媒能が向上することが分かった。

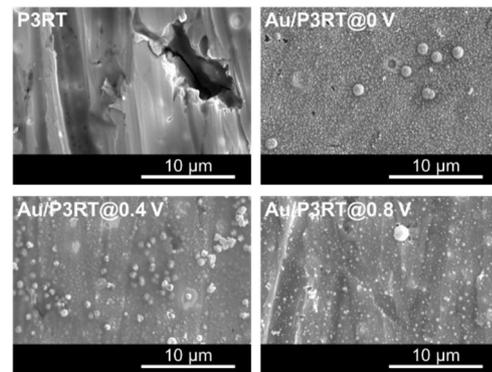


図 2 . P3RT および  $\text{Au/P3RT@}X\text{ V}$  ( $X=0, 0.4, 0.8$ ) の SEM 像 .

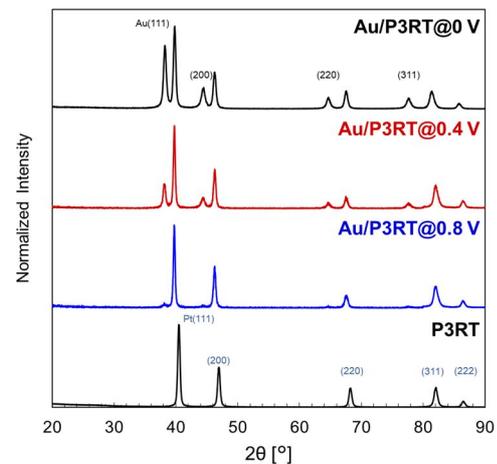


図 3 . P3RT および  $\text{Au/P3RT@}X\text{ V}$  ( $X=0, 0.4, 0.8$ ) の XRD パターン .

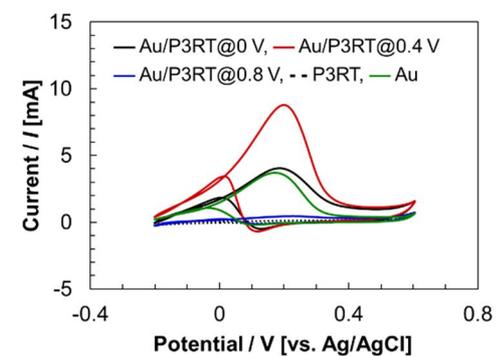


図 4 . 異なる作用電極を用いての  $1\text{-PrOH}$  の CV 測定の結果 .

## 5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 6件/うち国際共著 5件/うちオープンアクセス 4件）

1. 著者名 Yiming Jiang, Chun-Yi Chen, Tomoyuki Kurioka, Xun Luo, Daisuke Yamane, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang	4. 巻 Vol. 20
2. 論文標題 Effects of Bromide Ions in Anomalous Codeposition of Ni-Co Alloys with a Sulfamate Based Electrolyte	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Micro and Nano Engineering	6. 最初と最後の頁 100175
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mne.2023.100217	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Jhen-Yang Wu, Mei-Jing Fang, Tomoyuki Kurioka, Ting-Hsuan Lai, Ming-Yu Kuo, Yi-Hsuan Chiu, Chun-Wen Tsao, Yi-An Chen, Hsuan-Hung Kuo, Yu-An Chien, Po-Wei Cheng, Bo-You Lin, Sue-Min Chang, Chun-Yi Chen, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang, Yung-Jung Hsu	4. 巻 Vol. 20
2. 論文標題 Functionalization of polyethylene terephthalate fabrics with au@Cu20 core@shell nanocrystals for environmental purifications	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Micro and Nano Engineering	6. 最初と最後の頁 100175
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.mne.2023.100217	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Chien-Yi Wang, Huai-En Chang, Cheng-Yu Wang, Tomoyuki Kurioka, Chun-Yi Chen, Tso-Fu Mark Chang, Masato Sone, Yung-Jung Hsu*	4. 巻 Vol. 6
2. 論文標題 Manipulation of interfacial charge dynamics for metal-organic frameworks toward advanced photocatalytic applications	5. 発行年 2024年
3. 雑誌名 Nanoscale Advance	6. 最初と最後の頁 1039
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1039/D3NA00837A	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 該当する
1. 著者名 Chien Yu-An, Chen Chun-Yi, Kurioka Tomoyuki, Sone Masato, Chang Tso-Fu Mark	4. 巻 302
2. 論文標題 Effect of supercritical carbon dioxide soft particles on incorporation of titanium dioxide nanoparticles into nickel matrix	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Materials Chemistry and Physics	6. 最初と最後の頁 127703 ~ 127703
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.matchemphys.2023.127703	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 Okamoto Keisuke, Kawakami Hiroki, Chien Yu-An, Kurioka Tomoyuki, Chiu Wan-Ting, Chakraborty Parthojit, Nakamoto Takamichi, Hsu Yung-Jung, Sone Masato, Chang Tso-Fu Mark	4. 巻 18
2. 論文標題 Gold/MnO <sub>2</sub> particles decorated on electrodeposited polyaniline toward non-enzymatic electrochemical sensor for glucose	5. 発行年 2023年
3. 雑誌名 Micro and Nano Engineering	6. 最初と最後の頁 100175 ~ 100175
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.mne.2023.100175	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Jiang Yiming, Chen Chun-Yi, Kurioka Tomoyuki, Luo Xun, Yamane Daisuke, Mizoguchi Masanori, Kudo Osamu, Maeda Ryu, Sone Masato, Chang Tso-Fu Mark	4. 巻 169
2. 論文標題 Electrodeposition of Ni-B Alloy Film: Effect of Current Density and Heat Treatment on Micro-Mechanical Property	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Journal of The Electrochemical Society	6. 最初と最後の頁 112504 ~ 112504
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1149/1945-7111/ac9dc2	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 該当する

[学会発表] 計12件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 9件)

1. 発表者名 Shohei Yoshida, Tomoyuki Kurioka, Chun-Yi Chen, Parthojit Chakraborty, Yung-Jung Hsu, Takamichi Nakamoto, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang
2. 発表標題 Atomic Pd <sub>x</sub> Au <sub>y</sub> Clusters Decorated Polyaniline for Electrochemical Sensing of 1-Propanol
3. 学会等名 MNE2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Shohei Yoshida, Keisuke Okamoto, Tomoyuki Kurioka, Chun-Yi Chen, Parthojit Chakraborty, Takamichi Nakamoto, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang
2. 発表標題 Catalytic Activity of Atomic Metals Clusters Decorated Polyaniline Electrodes in Electrochemical Oxidation of 1-Propanol
3. 学会等名 ECS 244th Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Tomoyuki Kurioka, Ikuyoshi Tomita, Shinsuke Inagi
2. 発表標題 Anodic Chlorination of Poly(3-(2-ethylhexyl)Thiophene) Films Facilitated By Constructing Ordered Structures
3. 学会等名 ECS 244th Meeting (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Punvinai Vinaisuratarn, Tomoyuki Kurioka, Chun-Yi Chen, Yoshishige Tsuchiya, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang
2. 発表標題 Preparation of polypyrrole film with various morphology using supercritical carbon dioxide assisted emulsified electrode
3. 学会等名 TACT2023 (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 樋口 丈司, 栗岡 智行, Chun-Yi Chen, 曾根 正人, Tso-Fu Mark Chang
2. 発表標題 電気化学的アプローチによるAu/poly(3,4-ethylenedioxythiophene)複合材料の作製とその電極触媒特性評価
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024年

1. 発表者名 Jhen-Yang Wu, Tomoyuki Kurioka, Chun-Yi Chen, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang, Yung-Jung Hsu
2. 発表標題 Functionalization of Polyethylene Terephthalate Fabrics with Au@Cu <sub>2</sub> O Core@Shell Nanocrystals for Environmental Purifications
3. 学会等名 35th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry (国際学会)
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Yiming Jiang, Chun-Yi Chen, Tomoyuki Kurioka, Daisuke Yamane, Masanori Mizoguchi, Osamu Kudo, Ryu Maeda, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang
2. 発表標題 Ultra-High Mechanical Strength and Thermal Stability of Electrodeposited Ni-B Alloys toward MEMS Micro-Components
3. 学会等名 48th international conference on Micro and Nano Engineering - Eurosensors (MNE-ES) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Keisuke Okamoto, Hiroaki Kawakami, Yu-An Chien, Tomoyuki Kurioka, Wan-Ting Chiu, Parthojit Chakraborty, Takamichi Nakamoto, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang
2. 発表標題 Development of Au nanoparticles-MnO <sub>2</sub> modified polyaniline electrode for Non-Enzymatic Glucose Sensors
3. 学会等名 48th international conference on Micro and Nano Engineering - Eurosensors (MNE-ES) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Jhen-Yang Wu, Ting-Hsuan Lai, Mei-Jing Fang, Jui-Yuan Chen, Ming-Yu Kuo, Yi-Hsuan Chiu, Ping-Yen Hsieh, Chun-Wen Tsao, Huai-En Chang, Yu-Peng Chang, Chien-Yi Wang, Tomoyuki Kurioka, Chun-Yi Chen, Masato Sone, Wen-Wei Wu, Yung-Jung Hsu, Tso-Fu Mark Chang
2. 発表標題 Electronic Interactions and Charge Transfer Dynamics of Yolk Shell Nanocrystals for Photocatalysis
3. 学会等名 48th international conference on Micro and Nano Engineering - Eurosensors (MNE-ES) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Yu-An Chien, Chun-Yi Chen, Tomoyuki Kurioka, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang
2. 発表標題 High Strength and High Corrosion Resistance Ni-TiO <sub>2</sub> Composites by Supercritical CO <sub>2</sub> -Assisted Co-Electrodeposition towards MEMS Components
3. 学会等名 48th international conference on Micro and Nano Engineering - Eurosensors (MNE-ES) (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 吉田 祥平, 岡本 奎祐, 栗岡 智行, Chun-Yi Chen Parthojit Chakraborty, Tso-Fu Mark Chang, 中本 高道, 曾根 正人
2. 発表標題 ポリアニリンと貴金属原子の複合電極の開発と1-プロパノールの電解酸化に対する触媒活性評価
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 Jhen-Yang Wu, Tomoyuki Kurioka, Chun-Yi Chen, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang, Yung-Jung Hsu
2. 発表標題 Functionalization of Polyethylene Terephthalate Fabrics with Au@Cu <sub>2</sub> O Core@Shell Nanocrystals for Environmental Purifications
3. 学会等名 第70回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2023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		
英国	University of Southampton		