

金属ナノ粒子修飾電極を用いるボルタンメトリー

小山 宗孝

1 はじめに

ボルタンメトリーのような電解を伴う電気化学分析において、電子授受を行う電極の役割は極めて重要である。電極の進歩は、水銀電極から固体電極、機能性電極など時代時代で発展や変遷を遂げているが、特に1990年台後半からの顕著な進展として、ナノ材料を電極表面に修飾した電極の進歩が挙げられる。

本総説では、ナノ材料の中でも、特に金属ナノ粒子を表面修飾した電極によるボルタンメトリーおよび電気化学分析の進展に焦点をあてて、最近の進歩をまとめてみたい。

進歩総説におけるボルタンメトリー法の記事は、2002年の液液界面ボルタンメトリー¹⁾、2004年の自己組織化単分子膜を用いるボルタンメトリー²⁾、2005年のストリッピングボルタンメトリー³⁾と続くが、それ以降はなく、金属ナノ粒子修飾電極についてはこれまでにまとめられていない。このような前例のなさに加えて、金属ナノ粒子を電極に修飾して利用した論文の数は非常に多いのが現状である。そのため、本稿では、まず、金属ナノ粒子やその修飾に関する研究の複雑さから説明する。

2 金属ナノ粒子修飾電極の多様性

金属ナノ粒子というのは、例えば、金ナノ粒子や銀ナノ粒子といっても、一様な性質の物質ではなく、ナノ粒子の形状や大きさ、構成原子数などによって異なった特性が発現する。また、金属ナノ粒子を化学調製する際には、凝集反応が起こらないように表面に配位する保護剤が利用されるが、その性質によっても調製されたナノ粒子の性質は異なってくる。さらに電極表面にナノ粒子を修飾する場合には、スピコートのような方法によっても修飾は可能であるが、化学結合や親和性を利用して結合させる架橋試薬を用いた方法や、ポリマーを用いて電極表面に修飾する方法もあり、これらの有機試薬も電子移動反応には大なり小なり影響を与える。

Voltammetric Analysis Using Metal Nanoparticle-Modified Electrodes.

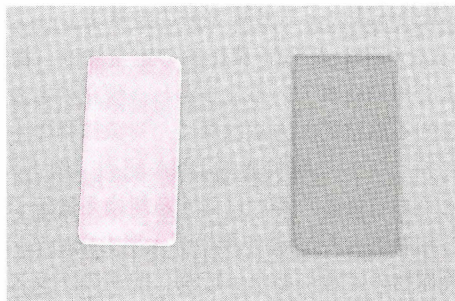


図1 金ナノ粒子および銀ナノ粒子を表面に修飾したITOガラス電極（右は実際には黄色。3色刷のため）

このような金属ナノ粒子固有の複雑さや修飾法の多様性に加えて、金・銀・白金などのナノ粒子を構成する金属の種類や、修飾される側も各種炭素電極や金電極、光透過性の酸化インジウムスズ（ITO）電極（図1）などいろいろな導電性基材があり、それらの組み合わせで数は増えてくる。また、導電体表面に金属ナノ粒子を修飾する際に、化学修飾だけでなく電解析出法も有効で広く利用されており、形成される金属ナノ粒子の大きさや形状も、金属イオンを電解還元する方法を巧妙に制御することで様々に異なってくる。

そのため、「金属ナノ粒子修飾電極」という一括りで進歩を明示するのは、金属ナノ粒子と電極の作製法だけとってみても、それほど容易ではない。

さらに現状では、金属ナノ粒子だけの修飾だけでなく、種々の複合化が試みられている。具体的には、カーボンナノチューブやフラーレンなどの炭素ナノ材料が金属ナノ粒子とともに修飾材料として用いられる場合もあり、また金属ナノ粒子と酸化還元酵素などが機能的に複合化される場合もある。そのため、修飾に必要な架橋試薬なども含めると、修飾電極の表面には何種類もの材料が載せられる例もあり、さらに悪い場合には、載せられたものの一つ一つないしは相乗的な効果があり深く検証されず、ときには、一部だけ修飾材を代えて得られた成果が関連の研究がないかのように報告されることもある。そのため、研究の価値を評価するためには関連論文の精査が必要な場合も出てくる。

このような状況もあり、また、本進歩総説の文献数は

70 程度までということなので、本稿では、最近の進歩を記述する前に、当該分野での研究の進展を概観する目的に適したいくつかの総説を紹介する。

3 金属ナノ粒子修飾電極の総説

金属ナノ粒子の電気分析への利用については、Katz らによって 2004 年に *Electroanalysis* 誌に総説がまとめられている⁴⁾。これは、金属および半導体ナノ粒子を利用した電気分析やバイオ電気分析の成果を 171 の文献を引用し総合的にまとめたものであるが、特に電気分析のための Metal Nanoparticles Arrays について章を設けて述べられている。それ以前にも、Hernández-Santos らによって同誌に 2002 年に Metal Nanoparticles Based Electroanalysis と題する総説⁵⁾が著されているが、ボルタンメトリーへの応用という点では引用文献はあまり多くない。

その後、2006 年には Welch, Compton により、*Analytical and Bioanalytical Chemistry* 誌に、The use of nanoparticles in electroanalysis という総説が掲載されている⁶⁾。この総説では、160 の文献を引用して、金・銀・白金・ニッケル・銅・鉄・その他の金属に分けてナノ粒子を構成する金属ごとに成果がまとめてあり、特に代表的な金・銀・白金については、コロイド溶液を用いた作製法と電解析出による作製法に区分けして記述されている。その後 2010 年には、同誌に Cambell, Compton によって、同じタイトルで an updated review という副題がついた総説（文献数 125）が著された⁷⁾が、その中では、金属の項目としてパラジウム・ルテニウムが加えられ、また金属ナノ粒子の電気化学に関する理論的な取り扱いの部分が新たに詳しく記載されている。そのほかにも、同グループからは、金属ナノ粒子とカーボンナノチューブの複合化⁸⁾や、ナノ電極アレーの構築や特性⁹⁾、さらにはグラッシーカーボン (GC) マイクロ粒子への金属ナノ粒子修飾¹⁰⁾についての総説が報告されている。

一方、成書ではあるが、Lawrence, Liang による総説¹¹⁾では、Metal Nanoparticles : Applications in Electroanalysis と題して、ナノ粒子を構成する金属ごとに、実際に電気分析で測定された過酸化水素、グルコースなどの対象が、方法、ダイナミックレンジ、検出限界を明記して表にまとめられており参照しやすい。

また、金属ナノ粒子の修飾法に着目してまとめられた最近の *Analytical Sciences* 誌の総説¹²⁾や、ボルタンメトリーに限らず電気化学センサー全般への金属および半導体の利用についてまとめられた総説¹³⁾などもある。

2000 年初頭から最近までの進歩を理解するためには、これらの総説を参照していただくとして、以下、比較的新しいと思われる金属ナノ粒子修飾電極の進歩について、ボルタンメトリー法で実際に電気化学分析に応用

した結果を中心に、いくつかのトピックスを選んで紹介する。

4 電解析出法で作製した金属ナノ粒子修飾電極

電解析出法は、炭素や金電極表面に金属ナノ構造を形成する有効な方法の一つであるが、最近の研究例として、Hossain らは、種々の添加剤共存下で電解析出により金ナノ粒子を修飾した GC 電極を用いて、As³⁺ のアノードリックストリッピングボルタンメトリー分析の結果を報告している¹⁴⁾。As³⁺ の電気化学検出については、過去にも金ナノ粒子修飾電極を用いていくつかの報告があるが、文献 14 では既報との比較がよくまとめられている。

添加剤共存下での金ナノ粒子の電解析出に関しては、同じ Ohsaka らのグループで検討が行われており、システインを添加して作製した金ナノ粒子修飾 GC 電極では、通常の電極では観測できないスーパーオキシドデスモターゼ (SOD) の直接電子移動を示すボルタモグラムを観測している¹⁵⁾。この電子移動には Au(100) 面の寄与が大きいものと考察されているが、同グループでは、Au(111)¹⁶⁾や Au(110)¹⁷⁾のファセットが多い金ナノ粒子修飾 GC 電極の作製についても報告しており、それぞれ As³⁺¹⁶⁾と酸素¹⁷⁾のボルタンメトリー測定に応用している。

一方、電極基板として ITO 電極を用いた検討も進んでいる。Dai らは、酸性条件中で塩化金酸を電解還元して ITO 表面に金ナノ粒子を修飾し、As³⁺ の電気化学検出への応用を検討している¹⁸⁾。Wang らは、ITO 電極表面に対してシアン化金溶液を用いて約 50℃ で電解析出を行うと、20~35 nm という電解法にしては比較的小さな金ナノ粒子を ITO 表面に修飾できることを見だし、その表面に SOD を固定して、直接電子移動反応の観測とスーパーオキシドアニオンの検出を可能にしている¹⁹⁾。また、同じ Di らのグループは、同様に作製した金ナノ粒子修飾 ITO 電極を用いたグルコースの検出²⁰⁾や、ホースラディッシュペルオキシダーゼを固定した過酸化水素センサーの構築²¹⁾、モルヒネのアンペロメトリック検出²²⁾を報告している。

さらに、金ナノ構造体の電解析出に関して、Liu らは、ピラミッド型、ロッド状、および球状金ナノ粒子の ITO 電極表面への電解析出と、それによる SOD 直接電子移動反応およびスーパーオキシドイオンの検出への応用について報告している²³⁾。また、Chen らは、金電極上での金のデンドリマー的な電解析出について検討し、その表面に自己組織化単分子層を介して修飾することで、ヘモグロビンの直接電子移動を示すボルタモグラムを観測している²⁴⁾。さらに、金のナノ構造化については、ITO 電極表面に化学的に固定した金ナノ粒子を核

として電解析出を行い、ITO 表面に金ナノ構造を形成する試みも行われている²⁵⁾。また、電解析出とは多少異なるが、Rassaei らは、electroaggregated と称して、電解による 5 nm の市販の金ナノ粒子のポロンドープダイヤモンド電極上でのナノ構造化と、As³⁺ の検出について報告している²⁶⁾。

金以外の金属の電解析出も、電極表面の修飾に利用されている。Tsai らは、イオン液体を電解質として利用して GC および ITO 電極表面に銀ナノ粒子を修飾する方法を開発し、酸素の電気化学検出へ応用している²⁷⁾。また、同じ Chen らのグループからの報告で、Thisgarajan らは、パラジウムナノ粒子を GC および ITO 電極へ電解析出し、アスコルビン酸共存下でのカテコールアミン類の選択的検出を可能にしている²⁸⁾。白金ナノ粒子の例として、Aoun らは、GC 電極表面への電解析出とそれによるグルコースの電解酸化反応を報告している²⁹⁾。

このほかにも、グラファイトパウダーとイオン液体を混合して作製した電極上にパラジウムナノ粒子を電解析出させてホルムアルデヒドの電解酸化を測定した例³⁰⁾や、ナノ酸化チタン-金複合修飾 ITO 電極の作製とそれによる過酸化水素検出への応用の例³¹⁾などが、最近の報告として挙げられる。

5 化学法で作製した金属ナノ粒子修飾電極

電解析出法に対して、化学的に調製した金属ナノ粒子を電極表面に修飾する方法としては、すでに述べたように、適当な架橋試薬やポリマーを利用する方法が挙げられる。

ITO 表面に金ナノ粒子を固定するための 3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン {HS(CH₂)₃Si(OCH₃)₃} や 3-アミノプロピルトリメトキシシラン {H₂N(CH₂)₃Si(OCH₃)₃} は架橋試薬の典型であるが(図 2)、金ナノ粒子修飾 ITO 電極における有機試薬の影響については、単に架橋する目的で 사용되는だけでなく、それらの影響の系統的な比較研究も最近行われるようになって³²⁾いる³³⁾。

また、金電極に金ナノ粒子を化学修飾する方法の一つとして、Nair らは、1,6-ヘキサンジチオール {HS(CH₂)₆SH} が有効であることを利用し、パラセタモールとアスコルビン酸の同時定量に応用している³⁴⁾。Diao らは、金ナノ粒子修飾電極の修飾密度が電気化学特性に及ぼす影響を明らかにするために、11-アミノ-1-ウンデカンチオール {HS(CH₂)₁₁NH₂} を金電極と金ナノ粒子の架橋試薬として用いている³⁵⁾。

一方、GC 電極に金ナノ粒子を固定する目的で、Hu らは、電位掃引処理でシステアミン {HS(CH₂)₂NH₂}³⁶⁾や L-システイン {HSCH₂CH(NH₂)COOH}³⁷⁾を GC 電極表面に固定して、アスコルビン酸共存下でのドーパミ

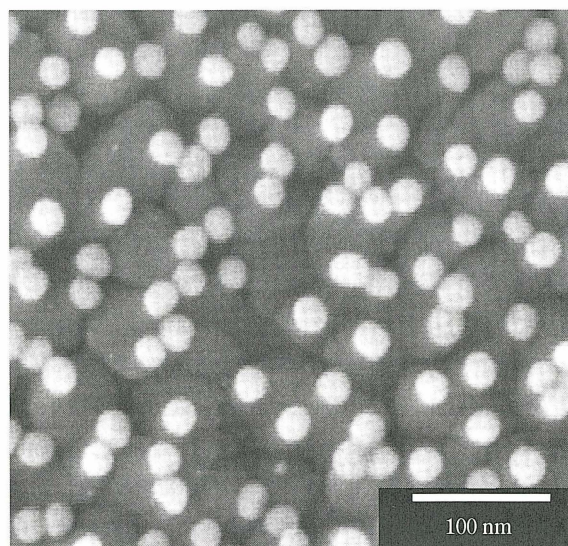


図 2 3-アミノプロピルトリメトキシシランを架橋試薬として市販の 20 nm 金ナノ粒子を修飾した ITO 電極表面の SEM 像

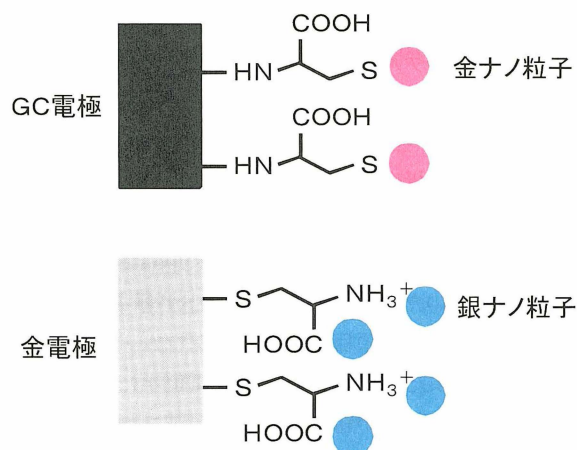


図 3 L-システインによる電極表面修飾の模式図(文献 37, 38 中の図を参照して作製)

ン³⁶⁾と尿酸³⁷⁾の電気化学測定をそれぞれ可能にしている。

L-システインの利用は、両末端の親和性の差を利用して、金電極表面への銀ナノ粒子の固定化にも利用されており(図 3)、作製した銀ナノ粒子修飾電極を利用してニュートラルレッドの電気化学応答が報告されている³⁸⁾。

金属ナノ粒子の保護剤や架橋試薬などが電気化学測定に強く影響を及ぼさない場合は必要ないが、使用される有機試薬によっては加熱などの処理が電極作製時に必要になる場合がある。Tominaga らは、デカンチオール {HS(CH₂)₉CH₃} を保護剤として金と銀を一定の比で含んだナノ粒子を調製しているが、電極作成時には 300℃で 2 時間加熱しデカンチオールを除去し、そののち金銀の存在比によるグルコースの電解酸化の応答の違いを

報告している³⁹⁾。

筆者らのグループは、電気化学測定への有機試薬の影響を少なくする観点から、架橋試薬を用いずに基板に物理吸着したナノ粒子核を化学還元で成長させる種核成長法という方法を開発して利用しているが、その詳細については別の総説を参照していただきたい¹²⁾⁴⁰⁾。この方法では、ITO 電極が主に研究の対象であったが、GC 電極上にも金ナノ粒子を容易に修飾できる⁴¹⁾。また、化学還元後に金ナノ粒子が強く保護されていない特性⁴²⁾を活かせば、あとからメルカプトプロピオン酸 {HS(CH₂)₂COOH}⁴³⁾や L-システイン⁴⁴⁾を金ナノ粒子表面に修飾して電気化学応答の観測が可能になる。この結果、平板金電極を同じ化合物で修飾した結果とは異なる電気化学応答が観測でき、後者の例では尿酸とアスコルビン酸の同時定量が可能であった⁴⁴⁾。

化学還元による構造成長は、電極表面に修飾した金属ナノ粒子の量・大きさ・形状を容易にチューニングできる特長がある。最近の例では、金ナノ粒子核は電解で析出させているものの、ヒドロキシルアミンによる金イオンの還元を核上で行うことで、花冠のような形状の金ナノ結晶を構造成長でき、それらがアスコルビン酸や NADH などの生化学物質の電解反応に有効に利用できることが報告されている⁴⁵⁾。また、同様にヒドロキシルアミンによる還元で構造成長させた金ナノ粒子修飾電極を用いて、nM レベルの尿酸およびアスコルビン酸の電気化学検出が可能であることが報告されている⁴⁶⁾。

電極表面への固定法としては、化学調製したナノ粒子を利用する方法だけでなく、新しい方法も報告されている。Aziz らは、低密度で金ナノ粒子を ITO 表面に固定する目的で、3-アミノプロピルトリエトキシシランを修飾後に塩化金酸イオンをアミノ基に作用させたのちにアスコルビン酸による化学還元を行って金ナノ粒子を界面で調製している⁴⁷⁾。このような低密度修飾は、バックグラウンド電流の影響を抑えて電気化学応答を測定できる特長があり、電気化学イムノセンサーの構築に利用された⁴⁷⁾。また、同様に塩化金酸イオンや銀イオンを表面に保持したのちに還元してナノ構造を作製する方法として、Khalid らは、ポリエチレンイミンと *N*-トリメトキシプロピルエチレンジアミンにトリメトキシシリルプロピル基を導入した化合物を用いると、ITO やシリコンの表面に金や銀のナノ粒子を高密度で修飾できることを報告している⁴⁸⁾。

このほかにも、新しい試みとして、Li らは、ITO 電極表面に NH₂⁺ イオンのインプランテーションを行って金ナノ粒子を修飾する新しい方法が開発しており、この方法で作製した電極ではシトクロム c の直接電子移動を示すボルタモグラムが観測されている⁴⁹⁾。また、金ナノ粒子と絹フィブロインの複合体を GC 電極表面に修飾してヘモグロビンの直接電子移動反応を観測した

例⁵⁰⁾や、無電解めっき法によって作製した金ナノ粒子ナノチューブアレーをグルコースの電気化学検出に利用した例⁵¹⁾も、新しい試みとして挙げられる。

一方、ポリマーを用いた金属ナノ粒子の電極表面修飾については、導電性ポリマーである poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) を電解により電極表面に修飾したのち銀ナノ粒子を電解析出する方法⁵²⁾や、poly(*o*-phenylenediamine) 上に銅ナノ粒子を電解析出する方法⁵³⁾が新しく報告されており、それぞれ過酸化水素⁵²⁾と過酸化水素および硝酸イオン⁵³⁾の電気化学分析に利用されている。また、PEDOT については、poly(styrene sulfonic acid) (PSS) と共存した状態でスピンコートして ITO 電極に修飾し、その上に金ナノ粒子を修飾したのち NADH の電気化学測定に利用した報告もある⁵⁴⁾。

6 金属ナノ粒子修飾へのゾルゲルシリカネットワークの利用

最近の金ナノ粒子の表面修飾の成功例のひとつとして、ゾルゲルシリカネットワークの利用が挙げられる。この方法は、3-メルカプトプロピルトリエトキシシランを用いて、金電極表面上に三次元的なゾルゲルシリカのネットワークを形成させるものであり、ゾルゲル層内のチオール基によってネットワーク構造中に金ナノ粒子を保持できる(図4)。

この方法は、2001年にBharathiらによって金電極界面の電子移動反応障壁を金ナノ粒子の保持度合でチューニングできる方法として報告された⁵⁵⁾。その後2004年にWangらは、同様の修飾法でシトクロム c の直接電子移動反応を示すボルタモグラムの観測が可能であることを報告している⁵⁶⁾。

2006年にRajらのグループは、まず2.6 nmの金ナノ粒子を保持したゾルゲル修飾電極がNADHの電極触媒酸化に有効であることを報告した⁵⁷⁾。その後、一旦ゾルゲル中に修飾した金ナノ粒子に対して前節で述べたヒドロキシルアミンによる金イオンの還元処理を施すこと

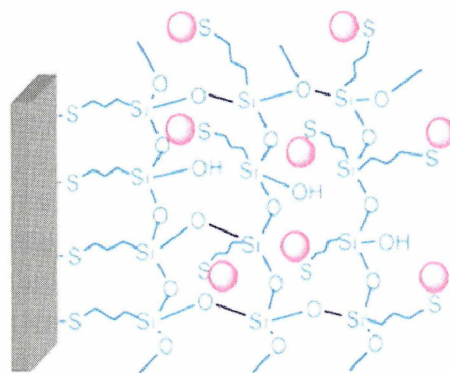


図4 ゾルゲルシリカネットワーク中に金ナノ粒子を保持した模式図⁶⁵⁾

で金ナノ粒子のサイズを大きくした電極を用いて、グルコース⁵⁸⁾やヒドラジン⁵⁹⁾の電気化学検出が可能であることや、極微量の As^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} の同時電気化学検出が可能であることを報告した⁶⁰⁾。また最近では、サブppbレベルの Cr^{4+} の選択的電気化学検出⁶¹⁾や、イソニアジドの電気化学検出についても、同じ電極を用いて報告している⁶²⁾。

さらに、同グループは、ゾルゲルネットワークの特長を活かせば、デヒドロゲナーゼ酵素を金ナノ粒子とともに保持することにより、ラクターゼやエタノールの電気化学検出が可能なバイオセンサーを構築できること⁶³⁾や、金ナノ粒子だけでなく白金ナノ粒子についても同様の方法で金電極表面に修飾して利用できること⁶⁴⁾についても報告している。これらの点は、実用や応用面でもゾルゲルシリカの利用が有効な方法であることを示している。

一方、Johnらのグループは、ゾルゲルシリカネットワークを利用した金ナノ粒子修飾電極について、金ナノ粒子の大きさの違いによる電解触媒能の違い⁶⁵⁾や、 $\text{NO}^{66)}$ やヒドロキシルアミン⁶⁷⁾の高感度電気化学検出を最近報告している。特に最近の報告⁶⁶⁾⁶⁷⁾では、独自に調製した“fused”金ナノ粒子がゾルゲルシリカ中に保持されている。

また、Diらのグループは、SODと金ナノ粒子をともに保持するための媒体としてゾルゲルシリカネットワークに着目して研究を進めており⁶⁸⁾、それを用いた使い捨て型のスーパーオキシドアニオンセンサーの構築を報告している⁶⁹⁾。

ゾルゲルシリカ関連の報告では、三次元的な表面修飾モデル(図4)が金ナノ粒子の保持として描かれる一方、AFMやSEM像では二次元的に表面に固定されたナノ粒子の構造が示されている場合が多いので、実際の空間的広がりや電子伝達の詳細などについては理解しにくい点もある。しかし、還元成長によるサイズのチューニングのしやすさや、多岐にわたる電気化学分析における実際の成果から考えると、最近の成功例と言えるのではないと思う。

7 おわりに

本総説では、網羅的ではないものの、主に金属ナノ粒子を固体電極表面に修飾して電気化学分析に利用した最近の論文を集めて紹介した。特にボルタンメトリーということを意識して、参照論文としては、ボルタモグラムが示されおり、かつ電気化学分析や電気化学検出に関係しているものをできるだけ選択した。多数の報告がある金属ナノ粒子とカーボンナノチューブの複合材料や、燃料電池などの分野で触媒として注目されている金属ナノ粒子を担持した炭素材料などを電極に修飾した文献は、簡単のため参照の対象外としたので、それらの分野に興

味がある場合はご容赦いただきたい。

本稿でまとめたような成果は、主に電極触媒(electrocatalysis)という用語で特性が言い表せるのかも知れないが、そのきちんとした定義や反応系による達成限界などは筆者にはよくわからない。そのため、金属ナノ粒子が電極表面修飾に真に好適な材料であるか、または電気化学応答がいくらかは改善されるため報告や改良が繰り返されるだけかは、月日が経つのを待たないとわからないのかも知れない。ただ、ナノ集積構造を化学的または電気化学的に制御して、その結果を電気化学応答という形で簡便に認識できる点では、割合面白い分野ではないかと思う。

なお、今回紹介した修飾電極としてのボルタンメトリーへの利用は、電気を利用する金属ナノ粒子の応用分野の一部に過ぎない。その全体像や、ほかの「電気を利用する金属ナノ粒子センサー」に興味がある場合は、紹介が最後になったが、本誌2008年の長岡による解説⁷⁰⁾を参照していただきたい。

文 献

- 1) 前田耕治：ぶんせき，**2002**，328.
- 2) 保原大介：ぶんせき，**2004**，593.
- 3) 横井邦彦：ぶんせき，**2005**，141.
- 4) E. Katz, I. Willner, J. Wang : *Electroanalysis*, **16**, 19 (2004).
- 5) D. Hernández-Santos, M. B. González-García, A. Costa-García : *Electroanalysis*, **14**, 1225 (2002).
- 6) C. M. Welch, R. G. Compton : *Anal. Bioanal. Chem.*, **384**, 601 (2006).
- 7) F. W. Campbell, R. G. Compton : *Anal. Bioanal. Chem.*, **396**, 241 (2010).
- 8) G. G. Wildgoose, C. E. Banks, R. G. Compton : *Small*, **2**, 182 (2006).
- 9) R. G. Compton, G. G. Wildgoose, N. V. Rees, I. Streeter, R. Baron : *Chem. Phys. Lett.*, **459**, 1 (2007).
- 10) R. Baron, G. G. Wildgoose, R. G. Compton : *J. Nanosci. Nanotech.*, **9**, 2274 (2009).
- 11) N. S. Lawrence, H. Liang : “*Nanostructured Materials in Electrochemistry*”, Edited by A. Eftekhari, p. 435 (2008), (WILEY-VCH).
- 12) M. Oyama : *Anal. Sci.*, **26**, 1 (2010).
- 13) F. Wang, S. Hu : *Microchim. Acta*, **165**, 1 (2009).
- 14) M. M. Hossain, M. M. Islam, S. Ferdousi, T. Okajima, T. Osaka : *Electroanalysis*, **20**, 2435 (2008).
- 15) M. S. El-Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka : *Electrochem. Commun.*, **9**, 651 (2007).
- 16) A. Chowdhury, M. T. Alam, T. Okajima, T. Osaka : *J. Electroanal. Chem.*, **634**, 35 (2009).
- 17) S. H. Othman, M. S. El-Deab, T. Okajima, T. Osaka : *Electrochem. Commun.*, **11**, 1273 (2009).
- 18) X. Dai, R. G. Compton : *Anal. Sci.*, **22**, 567 (2006).
- 19) L. Wang, W. Mao, D. Ni, J. Di, Y. Wu, Y. Tu : *Electrochem. Commun.*, **10**, 673 (2008).
- 20) Y. Ma, J. Di, X. Yan, M. Zhao, Z. Lu, Y. Tu : *Biosens. Bioelectron.*, **24**, 1480 (2009).
- 21) J. Wang, L. Wang, J. Di, Y. Tu : *Talanta*, **77**, 1454 (2009).

- 22) Y. Zhao, Y. Wu, Y. Zhang, Z. Chen, X. Cao, J. Di, J. Yang : *Electroanalysis*, **21**, 939 (2009).
- 23) H. Liu, Y. Tian, P. Xia : *Langmuir*, **24**, 6359 (2008).
- 24) Y. Chen, X. Yang, L. Guo, J. Li, X. Xia, L. Zheng : *Anal. Chim. Acta*, **644**, 83 (2009).
- 25) V. G. Praig, G. Piret, M. Manesse, X. Castel, R. Boukherroub, S. Szunerits : *Electrochim. Acta*, **53**, 7838 (2008).
- 26) L. Rassaei, M. Sillanpaa, R. W. French, R. G. Compton, F. Marken : *Electroanalysis*, **20**, 1286 (2008).
- 27) T. Tsai, S. Thiagarajan, S. M. Chen : *Electroanalysis*, **22**, 680 (2010).
- 28) S. Thiagarajan, R. F. Yang, S. M. Chen : *Bioelectrochem.*, **75**, 163 (2009).
- 29) S. B. Aoun, I. Taniguchi : *Chem. Lett.*, **37**, 936 (2008).
- 30) A. Safavi, N. Maleki, F. Farjami, E. Farjami : *J. Electroanal. Chem.*, **626**, 75 (2009).
- 31) S. Thiagarajan, B. W. Su, and S. M. Chen : *Sens. Actuators, B*, **136**, 464 (2009).
- 32) B. Ballarin, M. C. Cassani, E. Scavetta, D. Tonelli : *Electrochim. Acta*, **53**, 8034 (2008).
- 33) M. Oyama, A. Orimo, K. Nouneh : *Electrochim. Acta*, **54**, 5024 (2009).
- 34) S. S. Nair, S. A. John, T. Sagara : *Electrochim. Acta*, **54**, 6837 (2009).
- 35) P. Diao, M. Guo, Q. Zhang : *J. Phys. Chem. C*, **112**, 7036 (2008).
- 36) G. Hu, D. Zhang, W. Wu, Z. Yang : *Colloids Surf. B*, **62**, 199 (2008).
- 37) G. Hu, Y. Ma, Y. Guo, S. Shao : *Electrochim. Acta*, **53**, 6610 (2008).
- 38) G. Wang, W. Wang, J. WU, H. Liu, S. Jiao, B. Fang : *Microchim. Acta*, **164**, 149 (2009).
- 39) M. Tominaga, T. Shimazoe, M. Nagashima, I. Taniguchi : *J. Electroanal. Chem.*, **615**, 51 (2008).
- 40) M. Oyama, A. Ali Umar, J. Zhang : "Advanced Nanomaterials", Edited by K. E. Geckeler and H. Nishide, Vol. 1, p. 297 (2010), (WILEY-VCH).
- 41) M. Oyama, S. Yamaguchi, J. Zhang : *Anal. Sci.*, **25**, 249 (2009).
- 42) T. Horibe, J. Zhang, M. Oyama : *Electroanalysis*, **19**, 847 (2007).
- 43) J. Zhang, M. Oyama : *Electrochem. Commun.*, **9**, 459 (2007).
- 44) Y. Cui, C. Yang, W. Pu, M. Oyama, J. Zhang : *Anal. Lett.*, **43**, 20 (2010).
- 45) A. Kumar, C. R. Raj : *J. Electroanal. Chem.*, **638**, 189 (2010).
- 46) P. Kannan, S. A. John : *Anal. Biochem.*, **386**, 65 (2009).
- 47) M. A. Aziz, S. Patra, H. Yang : *Chem. Commun.*, **2008**, 4607.
- 48) M. Khalid, I. Pala, N. Wasio, K. Bandyopadhyay : *Colloids Surf. A*, **348**, 263 (2009).
- 49) S. Li, J. Xia, C. Liu, W. Cao, J. Hu, Q. Li : *J. Electroanal. Chem.*, **633**, 273 (2009).
- 50) H. Guo, D. Liu, X. Yu, X. Xia : *Sens. Actuators, B*, **139**, 598 (2009).
- 51) Y. Zhou, S. Yang, Q. Qian, X. Xia : *Electrochem. Commun.*, **11**, 216 (2009).
- 52) A. Balamurugan, S. M. Chen : *Electroanalysis*, **21**, 1419 (2009).
- 53) S. A. Kumar, P. H. Lo, S. M. Chen : *J. Electrochem. Soc.*, **156**, E118 (2009).
- 54) K. M. Manesh, P. Santhosh, A. Gopalan, K. P. Lee : *Talanta*, **75**, 1307 (2008).
- 55) S. Bharathi, M. Nogami, S. Ikeda : *Langmuir*, **17**, 1 (2001).
- 56) L. Wang, E. Wang : *Electrochem. Commun.*, **6**, 49 (2004).
- 57) C. R. Raj, B. K. Jena : *Chem. Commun.*, **2005**, 2005.
- 58) B. K. Jena, C. R. Raj : *Chem. Eur. J.*, **12**, 2702 (2006).
- 59) B. K. Jena, C. R. Raj : *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6228 (2007).
- 60) B. K. Jena, C. R. Raj : *Anal. Chem.*, **80**, 4836 (2008).
- 61) B. K. Jena, C. R. Raj : *Talanta*, **76**, 4836 (2008).
- 62) B. K. Jena, C. R. Raj : *Talanta*, **80**, 1653 (2010).
- 63) B. K. Jena, C. R. Raj : *Anal. Chem.*, **78**, 6332 (2006).
- 64) B. K. Jena, C. R. Raj : *J. Phys. Chem. C*, **112**, 3496 (2008).
- 65) P. Kalimuthu, S. A. John : *J. Electroanal. Chem.*, **617**, 164 (2008).
- 66) P. Kannan, S. A. John : *Electrochim. Acta*, **55**, 3497 (2010).
- 67) P. Kannan, S. A. John : *Anal. Chim. Acta*, **663**, 156 (2010).
- 68) J. Di, S. Peng, C. Shen, Y. Gao, Y. Tu : *Biosens. Bioelectron.*, **23**, 88 (2007).
- 69) Y. Wang, Y. Wu, J. Wang, J. Di : *Bioprocess Biosyst. Eng.*, **32**, 531 (2009).
- 70) 長岡 勉 : *ぶんせき*, **2008**, 476.



小山宗孝 (Munetaka OYAMA)
 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻
 (〒615-8520 京都市西京区京都大学桂)。
 京都大学大学院理学研究科博士課程修了。
 理学博士。《現在の研究テーマ》ナノマテ
 リアルを用いる電気分析化学。
 E-mail : m.oyama@kx8.ecs.kyoto-u.ac.jp