

年間特集「金」：総合論文

金ナノ粒子修飾電極に関する研究の展開

小山 宗孝¹

金ナノ粒子を導電体基板表面に修飾すると、通常、導電体基板単独の場合とは異なる電気化学特性が発現する。特に、金をナノ化することで発現するバルクとは異なる電気化学特性や触媒特性を有効に利用すると、新しいタイプの修飾電極の構築が可能になり、電気化学分析の進展にも寄与できる。著者らのグループでは、2001年頃から、金ナノ粒子を修飾した酸化インジウムスズ電極の構築と応用を中心に、これまで検討を進めてきた。本総合論文では、著者らの2010年以降の金ナノ粒子修飾電極に関する研究の展開について、電気化学以外の共同研究成果や白金ナノ粒子に関する検討結果なども含めて概要をまとめる。特に、新たな研究の展開としては、金ナノ粒子とパラジウム基板電極の複合化や、キムワイプ片などの非導電性保持材料を用いた金ナノ粒子または白金ナノ粒子の電極界面の三次元的修飾などについて述べる。

1 緒 言

欠くべからざる研究材料として金を使用するようになって13年以上が経過した。それまで行ってきた分光電気分析化学的研究（例えば文献1）から転換して、ナノマテリアル研究室という名称で研究を始める必要が出てきたのが2001年のことである。それ以降、金を中心とした金属ナノ粒子の電極修飾に関する研究が、著者らのグループの主要なテーマとなっている。

われわれが通常利用している金は、良く知られた金色の金属としての金ではなく、赤色に見える溶液中に存在する金ナノ粒子である。そのため、黄色粉末の塩化金酸（ HAuCl_4 ）を水中で還元して、赤色の金ナノ粒子水溶液を調製してばかりいる。普通の金に縁がないのは実生活と同じであるが、幸い研究の方では若干の成果はあがっている。

2009年頃までの主な研究成果はAnalytical Sciences誌にReviewの一部として記述し²⁾、同じ頃にぶんせき誌にも「金属ナノ粒子修飾電極を用いるボルタンメトリー」という題目で進歩総説をまとめた³⁾。これらの総説²⁾³⁾や同時期の別の総説⁴⁾でも述べたように、ボルタンメトリーにおける金ナノ粒子修飾電極の利用は、電極電子移動反応を促進する電極触媒として物質の酸化還元応答を変化させることができる⁵⁾⁶⁾点で興味深い。また、その応答の変化や、生体関連物質に対する金の親和性を利用すると、高感度電気化学センサーの構築も可能になる⁷⁾⁸⁾。著者らのグループでは、それらを可能にするための様々な金ナノ粒子による導

電性基板表面の修飾法について基礎から応用にわたり鋭意検討を進めてきた。本総合論文では、特に前の総説^{2)~4)}でまとめた成果からさらに進展した2010年以降の金ナノ粒子修飾電極に関する研究の展開について、白金ナノ粒子に関する若干の成果も含めてまとめさせていただく。

2 金ナノ粒子修飾酸化インジウムスズ電極に関する展開

水溶液が赤色であることから分かるように特異的な光学的特性を有する金ナノ粒子であるが、電極表面に修飾した場合には、興味深い電極触媒特性が発現する。特に、各種導電体基板と複合化することによって、金ナノ粒子の電極触媒特性を活かした機能性電極の構築が可能になる。

著者らは、光透過性の酸化インジウムスズ（indium tin oxide; ITO）と金ナノ粒子との複合化に関して、4 nm 程度の金ナノ粒子水溶液中にITO基板を浸漬するだけで、金ナノ粒子核がITO表面に容易に物理吸着する現象を見いだした⁹⁾。この基板を溶液から取り出して乾燥し、塩化金酸・アスコルビン酸・臭化セチルトリメチルアンモニウムを含む水溶液に再度浸漬すると、金ナノ粒子核を中心に金の還元反応が進行する⁹⁾。このように、吸着した金ナノ粒子核から段階的に還元構造成長を行う種核成長法を用いると、種々のナノ構造を持つ金ナノ粒子修飾ITO電極を作製することが可能になる^{2)~4)}。

これに関連した研究の進展としては、金ナノ粒子の表面構造と電極触媒特性の関係についてさらに詳細に検討した。具体的には、種核成長法において構造成長を行うための溶液中に、従来の臭化セチルトリメチルアンモニウムに加えてヘキサメチレンテトラミンを共存させて調製条件を

E-mail: oyama.munetaka.4m@kyoto-u.ac.jp

¹ 京都大学大学院工学研究科材料化学専攻: 615-8520 京都府京都市西京区京都大学桂

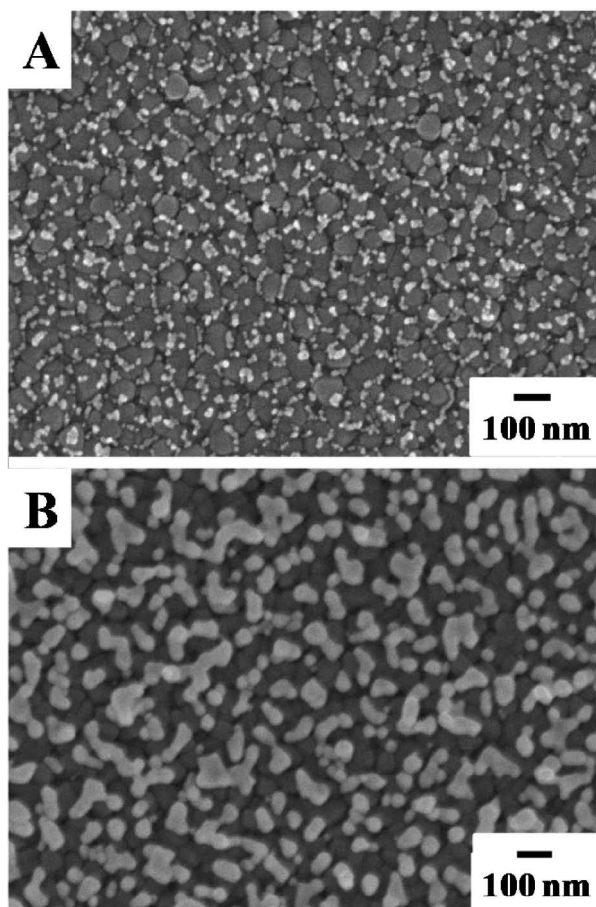


Fig. 1 Typical FE-SEM images of AuNP-attached ITO surfaces prepared by a seed-mediated repeated-growth treatment. (A) Treatment with a 1 : 1 mixed growth solution of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) : hexamethylene-tetramine (HMT), repeated twice. (B) At first, the growth treatment was performed with the 1 : 1 mixed solution of CTAB : HMT; the second was with the growth solution contained CTAB only. For details, please see Ref. 10. Reproduced from Ref. 10, copyright 2011, with permission from Elsevier.

制御し、さらに異なった組成の溶液中で繰り返して構造成長させることにより、Fig. 1 に示すように異なる大きさの金ナノ粒子を表面に修飾することが可能になった¹⁰⁾。Fig. 1 の電界放出型走査電子顕微鏡 (FE-SEM) 像において白色に観測されるのが金ナノ粒子であり、下地の構造は ITO の結晶である。Fig. 1 から分かるように、調製条件によって表面に構築できる金のナノ構造は明らかに異なる。これらの表面構造を有する金ナノ粒子修飾 ITO 電極を用いて測定を行った結果、尿酸の電解酸化反応については、金ナノ粒子量の修飾量を増加させるよりも、むしろ、微細かつ高密度の金ナノ粒子を修飾する方が電極触媒能の向上につながる事が明らかになった¹⁰⁾。

また、種核成長法による表面ナノ構造化以外にも、新しい簡便な金ナノ粒子の ITO 表面への固定化法として、アス

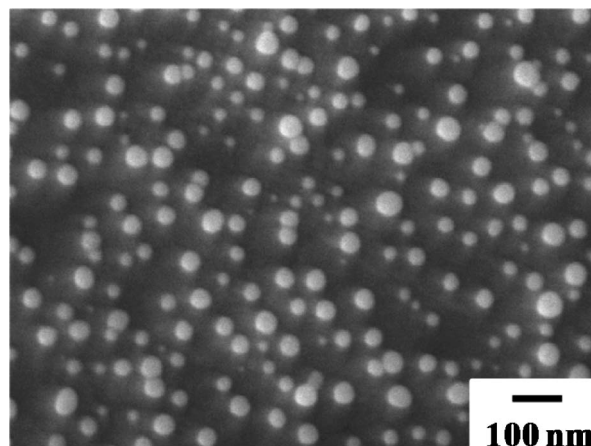


Fig. 2 Typical FE-SEM image of an AuNP-attached ITO surface prepared via the immersion of ITO after preparing a solution of AuNPs. At first, a solution of AuNPs was prepared by mixing equi-volume 2.5 mL aqueous solutions of 1.34 mM HAuCl_4 and 10 mM ascorbic acid at room temperature. The solution was heated up at ca. 75 °C, kept for 15 min., and then a piece of ITO was immersed and left for 15 min. at 75 °C. Reproduced from Ref. 11, copyright 2013, with permission from Springer.

コルビン酸による塩化金酸の還元と加熱処理が有効であることを報告した¹¹⁾。水溶液中でアスコルビン酸を用いて塩化金酸を還元し、調製した金ナノ粒子溶液を 75 °C に加熱して温度を保った状態で ITO 基板を浸漬すると、Fig. 2 に示すように金ナノ粒子を ITO 基板上に修飾できることが分かった¹¹⁾。このアスコルビン酸還元金ナノ粒子の加熱による表面固定化は、常温で同じ操作をした場合に比べて修飾密度が格段に大きくなる点が特徴的であり、また、クエン酸保護の金ナノ粒子では同様の表面修飾はできなかったことから、加熱による表面固定化はアスコルビン酸還元金ナノ粒子に特有な現象と考えられる¹¹⁾。

この方法で修飾した金ナノ粒子は、種核成長法による場合と同様に十分強固に ITO 表面に固定されており、実際、作成した金ナノ粒子修飾 ITO 電極を生体試料中のノルエピネフリンの電気化学検出を応用した¹²⁾。これは Indian Institute of Technology (IIT), Roorkee との共同研究の成果であるが、同じ共同研究では、金ナノ粒子とカーボンナノチューブを複合修飾した ITO 電極についても検討して、パラセタモール¹³⁾やトリプトファン¹⁴⁾の電気化学分析について報告した。

3 金ナノ粒子と導電性材料の複合化に関する展開

種核成長法による金ナノ粒子の固定化は、ITO 基板以外にも適用できる。その展開として、中国 Hubei 大学との共同研究によって金ナノ粒子とグラッシーカーボン電極との複合化について検討し、グルコースの電気化学検出につい

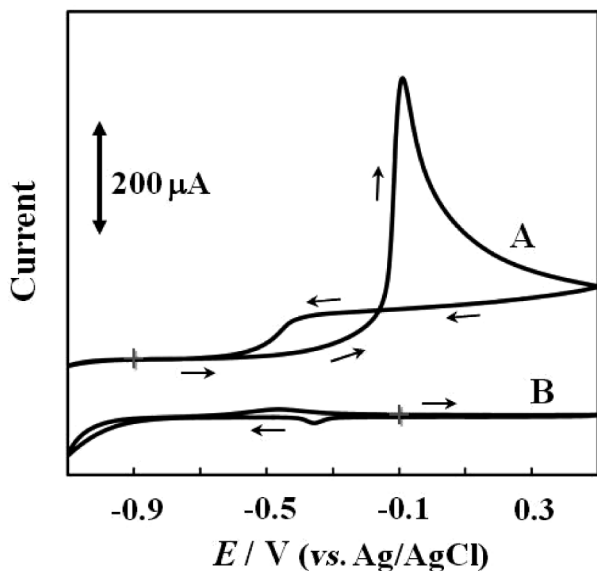


Fig. 3 Cyclic voltammograms recorded in a 1.0 M NaOH aqueous solution with (A) a gold nanoparticles-attached palladium electrode and (B) a palladium electrode. Scan rate, 50 mVs⁻¹. Each scan was started from the open-circuit potential (+). Reproduced from Ref. 16, copyright 2013, with permission from The Royal Society of Chemistry.

て報告した¹⁵⁾。

また、金ナノ粒子と各種金属基板との複合化による新しい機能発現についても検討を進めた結果、特に、パラジウム基板電極に金ナノ粒子核を修飾すると、アルカリ水溶液中で水の電解酸化によって Fig. 3 に示すような特徴的な電位電流化学応答が観測できることを見いだした¹⁶⁾。このときの酸化電位は、電位窓の正側の限界となる通常の水の酸化に比べてかなり負であり、また、この酸化応答は、ほかの金属基板と金ナノ粒子や、金基板とパラジウムナノ粒子などの複合化では観測できない。そのため、Fig. 3 に示す酸化還元応答は、パラジウムと金ナノ粒子の界面近傍での水の吸着を伴う触媒的な酸化反応によるものと考えられる¹⁶⁾。この水の特異的酸化反応の存在は、水を燃料とした直接型燃料電池の構築（平たく言うと、水と空気から発電）の可能性を示唆するものであるが、パラジウム基板と金ナノ粒子の組合せは実用的ではない。そのため、現在は、同じ水の酸化特性を有する材料の探索も含めて検討を進めている。

また、同様の金ナノ粒子修飾パラジウムディスク電極が、生体試料中のドーパミンの電気化学分析にも利用できることについても IIT, Roorkee との共同研究により報告した¹⁷⁾。

4 金ナノ粒子の調製法に関する展開

著者らのグループでは、種核成長法における種となる微小金ナノ粒子核として、これまで約 4 nm の金ナノ粒子を常温水溶液中で調製して用いてきた。具体的には、Jana らが報告した方法¹⁸⁾に従って、保護剤として働くクエン酸イオン共存下で、塩化金酸を NaBH₄ によって還元して金ナノ粒子溶液を調製してきた。

金ナノ粒子溶液の化学調製においては、保護剤と還元剤の選択が重要であり、それによって金ナノ粒子の粒径やその大きさのバラつき（粒径分布）、さらには化学的性質が多様に変化する。一般的に「金ナノ粒子」という一つの言葉で表わされる物質群ではあるが、実際には、構成する金の原子数や集積状況（サイズや形状）による性質の違いに加えて、保護剤とのナノ複合材料として特性を考慮することが重要になる。そのため、金ナノ粒子の調製においては、非常に多くの保護剤や還元剤が報告されている。

最近著者らは、これまでこのような目的では使用されていなかったパモ酸を用いた金ナノ粒子の調製法を報告した¹⁹⁾。パモ酸は、二つの 3-ヒドロキシ-ナフタレン-2-カルボン酸の 4 位をメチレン鎖で架橋した分子構造であるが、金ナノ粒子の調製においては還元剤と保護剤の両方の機能を有する。これを利用して塩化金酸を還元することにより、10.8 ± 1.2 nm 程度の均一粒径でカルボキシル基の性質を有する金ナノ粒子が調製できた¹⁹⁾。Fig. 4 にこの方法で調製した金ナノ粒子の透過型電子顕微鏡 (TEM) 像と、それらを ITO 基板表面に固定して観測された FE-SEM 像を示す。この場合、三種類の単量体類縁化合物を用いた検討の結果から、パモ酸の二つのカルボキシル基が金ナノ粒子の構造形成と機能化の双方に有効に働いていることが明らかになった¹⁹⁾。

5 金ナノ粒子の電極界面修飾に関する展開

ここまで述べてきた金ナノ粒子修飾は、電極表面に接合した状態を形成して測定を行う特性上、二次元的修飾と行うことができる。著者らは、2010 年頃までは割合集中して種々のサイズや形状の金ナノ粒子^{20)~24)}や、銀²⁵⁾・白金²⁶⁾・パラジウム²⁷⁾の金属ナノ粒子を対象に ITO 電極表面への二次元的修飾について検討をすすめてきた。そのような経緯の中、通常の電極表面修飾に飽きたわけではないのだが、若干の手詰まり感は否めなくなり、電極溶液界面近傍の空間層に金属ナノ粒子を三次元的に修飾できないかと考えるようになった。

ちょうどその頃、ポーランドで開催された学会で共同研究者の英国 Bath 大学 Marken 博士からセルロースと金ナノ粒子の複合化の可能性を言われたのを機に、そこから発想して紙を保持体とした金ナノ粒子修飾についての検討を開

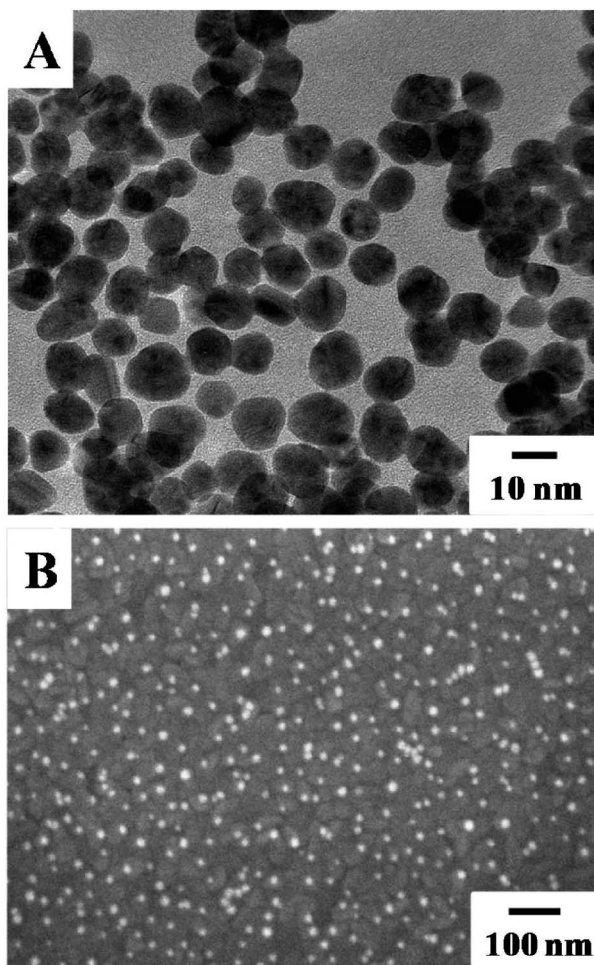


Fig. 4 (A) Typical TEM image of AuNPs prepared with pamoic acid. (B) Typical FE-SEM image of an AuNP-modified amine-terminated ITO surface. The AuNPs were prepared with pamoic acid using a method described in Ref. 15. Also, please see Ref. 15 concerning the preparation method of an amine terminated ITO surface. Reproduced from Ref. 19, copyright 2014, with permission from Springer.

始した。最初はティッシュペーパーの利用も考えたが、当時4回生の中島大輔君が強度の点で勝るキムワイプでの実施を提案してくれたお陰で、電気化学測定では通常使用しない材料を用いた割合面白い修飾電極が作製できた²⁸⁾²⁹⁾。

どのように面白いのかというと、金ナノ粒子をキムワイプに保持させて電極表面に固定すると、基板電極として未研磨のグラッシーカーボン (GC) 電極を用いた場合にも、フェロシアン化物イオンを対象としたサイクリックボルタンメトリー (CV) 測定において、ピーク電位差が63 mV程度の可逆に近い応答が得られるのである²⁸⁾²⁹⁾。通常のCV測定では、可逆な応答を得るために測定直前に電極の鏡面研磨を行うのが定法であり、その上手下手によってCV応答も変化してしまう。これに対して、金ナノ粒子修飾キムワイプを表面に固定すると、ピーク電位差が数百 mV とし

て測定されるような未研磨 GC 電極をそのまま利用した場合にも、応答がほぼ可逆に改善されるわけである。

最初にこの結果が得られたときには、電極材料を研磨によって消費せずに電極電子移動を促進できる新しい方法として大きく期待し、種々の酸化還元反応系で検討を行った。しかし、このような電気化学応答の改善は可逆な酸化還元反応系でしか見られなかった。そのため、電子移動反応の促進に関しては、三次元空間中に存在する金ナノ粒子間を基質の酸化還元体が介在して電子移動が進行するような機構を提案した²⁹⁾ものの、多様な酸化還元反応系への展開には至っていない。しかし、キムワイプだけでなく綿ガーゼにも同様の修飾と機能化が可能であった²⁹⁾ので、電極近傍の空間層を修飾する新しいタイプの電極の可能性について、さらに検討を進めている。

なお、キムワイプや綿ガーゼなどの金ナノ粒子修飾の場合にも、上記の可逆な酸化還元応答を得るためには種核成長法的な処理が必要不可欠あり、還元による構造成長を行わない場合には応答はあまり改善しなかった²⁸⁾²⁹⁾。また、たまたま最初に検討したキムワイプではあったが、後から検討した和紙・沱紙・あぶらとり紙などと比べると酸化還元物の拡散を邪魔しない点で電気化学測定には適しており²⁸⁾、現在のところ最適な保持材料である。

6 白金ナノ粒子の電極界面修飾に関する展開

総合論文ということで新しい成果についても述べると、最近の検討により、金ナノ粒子修飾キムワイプの場合とはほぼ同様の方法で白金ナノ粒子修飾キムワイプについても作製可能であることが分かった。ただ、金ナノ粒子の場合は、種核処理で薄赤色に着色したキムワイプが、二段階目の成長処理で赤色が濃くなる様子が明瞭に観測される²⁸⁾²⁹⁾のに対して、白金ナノ粒子水溶液は黒色であるために、段階的な色調の変化は観測できなかった。しかし、未研磨 GC 電極表面に、種核成長処理し作製した白金ナノ粒子修飾キムワイプを固定してCV測定を行った結果、Fig. 5に示すように、金ナノ粒子の場合と同様にほぼ可逆なフェロシアン化物イオンの電気化学応答が得られた。

Fig. 5のCV応答の比較においては、ピーク電位差はほぼ同程度であったために、電極電子移動反応の促進機構には金と白金の違いはあまり影響を及ぼさないものと考えられる。しかし、電流値に関しては、Fig. 5に示すように白金ナノ粒子修飾の場合の方が必ず若干大きくなる傾向が見られた。また、この検討においては、白金ナノ粒子修飾の場合には特有な電極触媒反応（例えば、メタノールの酸化反応²⁶⁾³⁰⁾など）が観測される可能性についても期待したが、現在試した範囲では白金に特有な電極触媒反応は観測するには至っていない。

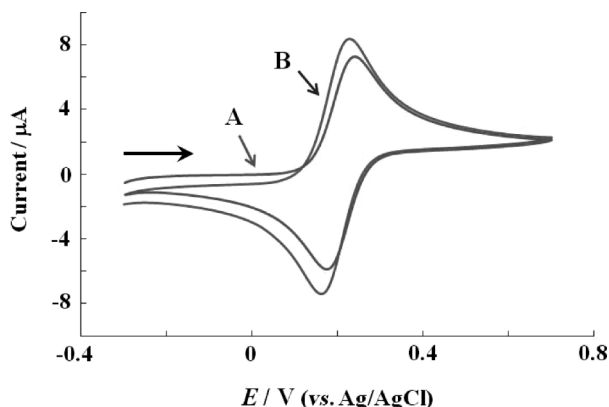


Fig. 5 Cyclic voltammograms recorded concerning the oxidation of 1.0 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ in a 0.10 M phosphate buffer solution with (A) an AuNP-Kimwipes-modified GC electrode and with (B) a PtNP-Kimwipes-modified GC electrode. Scan rate, 50 mVs^{-1} .

7 白金ナノ粒子の電極表面修飾に関する展開

白金ナノ粒子修飾については、前章で三次元的電極界面修飾について述べたが、電極表面への二次元修飾に関しては以前 ITO 基板²⁶⁾や GC 基板³⁰⁾について報告している。このような直接的な白金ナノ粒子修飾に加えて、最近ではグラフェンとの複合化した白金ナノ粒子についても、電極の機能修飾の観点から検討を進めている。

まず、中国 Hubei 大学との共同研究では、グラフェン上に白金ナノクラスターを調製する方法について検討し、それを用いたメタノール酸化の電極触媒特性について報告した³¹⁾。また、現在、中国 Jimei 大学の Xiaomei Chen 博士が日本学術振興会外国人特別研究員として在籍している関係で、著者らのグループでもグラフェンと金属ナノ粒子の複合化の検討を開始した。その成果として、白金ナノ粒子とグラフェンの複合材料を修飾した電極を用いたシュウ酸の電気化学分析の結果を報告した³²⁾。また、白金とパラジウムの合金ナノ粒子とグラフェンとの複合材料の電極表面修飾による応用に関しても検討を進めている^{33)~35)}。

金属ナノ粒子とグラフェンのナノ複合材料の調製と応用は、最近急速に進展してきた分野であり、電気分析化学的にも種々の応用が報告されている。その詳細に関しては、著者らによる最近の *Analytical Sciences* 誌の Review³⁶⁾を参照いただきたい。また、金ナノ粒子とグラフェンのナノ複合材料に関しては、電気化学的応用だけでなく、均一溶液中での触媒反応にも適用が可能であり研究が進展している³⁷⁾³⁸⁾。

8 共同研究における金・白金ナノ粒子関係の成果

すでにいくつかの共同研究の成果について述べたが、そのほかにも、マレーシア国民大学 (Universiti Kenbangsaan

Malaysia; UKM) と共同研究の結果、非常に薄い金ナノプレートの調製方法や³⁹⁾や、ITO 基板への金ナノ結晶の高密度修飾法⁴⁰⁾、連結構造を持つ金ナノ粒子の修飾法⁴¹⁾についても報告した。また、金ナノ粒子の応用として、プラズモン特性をセンシングに利用した水中のホルムアミド検出についても検討した⁴²⁾。さらに、ITO 基板上に調製した白金ナノキューブについては、その特徴的なナノ構造を活かして溶液中での触媒反応にも応用が可能であった⁴³⁾。

また、ポーランド Czestochowa 工科大学を中心としたグループとの共同研究では、ITO 表面に金ナノ粒子を修飾して得られる種々の非線形光学応答について報告した^{44)~46)}ほか、透明導電体としては ITO だけでなくアルミニウムをドーピングした酸化亜鉛⁴⁷⁾やフッ素をドーピングした酸化スズ⁴⁸⁾に対象を拡げて研究を展開している。

さらに、異分野との共同研究としては、白金ナノ粒子の抗酸化効果について京都薬科大学のグループと検討を行っている⁴⁹⁾。

9 金のお金のはなし^{かね}

金ナノ粒子修飾電極に関する成果を中心に、著者らのグループの 2010 年以降の研究展開について述べてきたが、研究を進める上では経費を考えることも重要である。

金は限られた貴重な資源であり、相場によって価格は変動し、2013 年は 1 g あたり 4000~5200 円程度であった。このような通常の金とは異なり、著者らが実験に用いるのは塩化金酸であり、主に Aldrich から塩化金(III) 三水和物として販売されているそこそこのグレードのものを使用している。その価格は、この 13 年でだいぶ上昇したものの、現在は定価 1 g 18500 円である。これを著者らが金ナノ粒子水溶液として化学調製する場合には、塩化金酸の濃度は 2.5×10^{-4} M であり 50 mL 調製したとしても使用する塩化金酸は 5 mg 程度、その金額は 100 円程度になる。同じ Aldrich から金ナノ粒子水溶液を購入すると 25 mL で 10000 円以上かかるが、化学実験を主に行う者にとっては常温水溶液中での還元反応はそれほど難しいものではない。白金ナノ粒子に関しても費用的にはほぼ同等である。

そのため、金ナノ粒子や白金ナノ粒子の電極修飾に関する研究は、貴金属というイメージから離れて、むしろ、財布 (研究経費) にやさしい、と言えなくもない。ただし、これは、実際の実験で使用する絶対量が極めて少量であるから言えることではある。

10 結 語

本稿では、金ナノ粒子修飾電極に関連した著者らの 2010 年以降の研究をまとめさせていただいた。これまで数多くの検討が行われている金ナノ粒子の化学調製や表面固定化というような基本的な事項に関しても若干の新しい試みは

可能であり、また、新しい展開として、非導電性保持材料を用いた金ナノ粒子の三次元修飾や、金ナノ粒子と異種金属基板との複合化についても割合興味深い成果が得られた。特に、金ナノ粒子とパラジウム基板との複合化に関しては、従来知られていなかった水の酸化反応が観測された点で興味深く、今後も検討を進めていきたい。

「金」というと金塊・金箔・金製品など金色のいわゆるバルクの金の加工品を思い浮かべるが、「金ナノ粒子」というと溶液中に分散した「金コロイド」の状態がまず思い浮かんでしまう。材料として見た場合、金ナノ粒子は、一つの物質ではなく、構成する金の原子数や表面を保護する有機物の種類などによって性質が変化する物質群の総称であり、それ自身がナノ複合材料である。そのため、表面有機物の種類によって金ナノ粒子の機能や応用は大きく異なり、例えば、表面が強固に保護されている金ナノ粒子は、電気化学反応及び触媒反応への応用にはあまり適さない。このことは、金ナノ粒子を利用したい場合には、目的に応じた物質設計をバルクと原子・イオンとの中間のナノ領域で行う必要性を示している。このような物質の複雑性や多様性は、ある面やっかいなことではあるが、研究においてはむしろ秘められた可能性を探索する面白さにつながるように思う。

Scopusによって“gold nanoparticles”で論文を検索すると、2000年の文献数は91報であるが、2005年899報、2010年2356報と増加し、2013年は3275報である。この増加傾向からも、金ナノ粒子に関する興味は容易に尽きることはなく、ますますその応用展開が検討されているようにも思われる。加えて、グラフェンとの複合化³⁶⁾のような新たな展開についても今後も期待できるので、金ナノ粒子は、電極修飾材料としてのみならず、広く分析化学の分野で多岐にわたり利用できるものと考ええる。著者の“gold nanoparticles”に関する既報文献数は、Scopusによると14番目のようであるが、今後も微力ながらこの分野に貢献できればと考えている。

謝 辞

本総合論文で紹介した研究の遂行に関しては、JSPS 科研費 20550074, 24550100, 21・09245, 24・02335 及び京都大学 コアステージバックアップ研究費の助成をいただきました。記して感謝いたします。また、本論文で新しく紹介した白金ナノ粒子修飾キムワイプに関するデータは、村田卓朗君が修士課程において行った研究成果です。彼を含め実験を担当いただいた当研究グループの学生諸氏に感謝いたします。さらに、JSPS 外国人特別研究員として2009年から2011年に在籍したMd. Abdul Aziz 博士（現在、サウジアラビア King Fahd 石油鉱物大学）及び2012年から在籍している Xiaomei Chen 博士（本務先、中国 Jimei 大学）の研究への貢献と、そのための日本学術振興会の助成に感謝いたします。また、インド IIT, Rookee, Rajendra. N. Goyal 博士、ポーランド Czestochowa 工科大学 Ivan V. Kityk 博士、

英国 Bath 大学 Frank Marken 博士、中国 Xiamen 大学 Xi Chen 博士、マレーシア UKM, Akrajas Ali Umar 博士、中国 Hubei 大学 Gang Chang 博士をはじめとする共同研究者各位に感謝申し上げます。

文 献

- 1) 小山宗孝：分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **53**, 1105 (2004).
- 2) M. Oyama : *Anal. Sci.*, **26**, 1 (2010).
- 3) 小山宗孝：ぶんせき (*Bunseki*), **2010**, 91.
- 4) M. Oyama, A. A. Umar, J. Zhang : “*Advanced Nanomaterials, Vol. 1*”, Edited by K. E. Geckeler, H. Nishide, p. 297 (2010), (Wiley-VCH).
- 5) J. Zhang, M. Kambayashi, M. Oyama : *Electrochem. Commun.*, **6**, 683 (2004).
- 6) J. Zhang, M. Kambayashi, M. Oyama : *Electroanalysis*, **17**, 408 (2005).
- 7) J. Zhang, M. Oyama : *Electrochim. Acta*, **50**, 85 (2004).
- 8) J. Zhang, M. Oyama : *J. Electroanal. Chem.*, **577**, 273 (2005).
- 9) M. Kambayashi, J. Zhang, M. Oyama : *Cryst. Growth Des.*, **5**, 81 (2005).
- 10) T. Kajita, M. Oyama : *J. Electroanal. Chem.*, **656**, 268 (2011).
- 11) M. A. Aziz, M. Oyama : *J. Nanopart. Res.*, **15**, 1618 (2013).
- 12) R. N. Goyal, M. A. Aziz, M. Oyama, S. Chatterjee : *Sens. Actuators B*, **153**, 232 (2011).
- 13) R. N. Goyal, A. R. S. Rana, M. A. Aziz, M. Oyama : *Anal. Chim. Acta*, **693**, 35 (2011).
- 14) R. N. Goyal, S. Bishnoi, H. Chasta, M. A. Aziz, M. Oyama : *Talanta*, **85**, 2626 (2011).
- 15) G. Chang, H. Shu, K. Ji, M. Oyama, X. Liu, Y. He : *Appl. Surf. Sci.*, **288**, 524 (2014).
- 16) Y. Nakayama, M. Oyama : *Chem. Commun.*, **49**, 5228 (2013).
- 17) S. K. Yadav, Rosy, M. Oyama, R. N. Goyal : *J. Electrochem. Soc.*, **161**, H41 (2014).
- 18) N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy : *J. Phys. Chem. B*, **105**, 4065 (2001).
- 19) M. A. Aziz, J. Kim, M. Oyama : *Gold Bull.*, **47**, 127 (2014).
- 20) J. Zhang, M. Oyama : *Anal. Chim. Acta*, **540**, 299 (2005).
- 21) A. A. Umar, M. Oyama : *Cryst. Growth Des.*, **5**, 599 (2005).
- 22) A. A. Umar, M. Oyama : *Cryst. Growth Des.*, **6**, 818 (2006).
- 23) A. A. Umar, M. Oyama : *Appl. Surf. Sci.*, **253**, 2196 (2006).
- 24) A. A. Umar, M. Oyama, M. M. Salleh, B. Y. Majlis : *Cryst. Growth Des.*, **9**, 2835 (2009).
- 25) G. Chang, M. Oyama, K. Hirao : *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1204 (2005).
- 26) G. Chang, M. Oyama, K. Hirao : *J. Phys. Chem. B*, **110**, 1860 (2006).
- 27) G. Chang, M. Oyama, K. Hirao : *J. Phys. Chem. B*, **110**, 20362 (2006).
- 28) M. Oyama, D. Nakashima, C. Y. Cummings, F. Marken : *Electrochem. Commun.*, **13**, 68 (2011).
- 29) D. Nakashima, F. Marken, M. Oyama : *Electroanalysis*,

- 25, 975 (2013).
- 30) G. Chang, M. Oyama, K. Hirao : *Thin Solid Films*, **515**, 3311 (2007).
- 31) K. Ji, G. Chang, M. Oyama, X. Shang, X. Liu, Y. Hu : *Electrochim. Acta*, **85**, 84 (2012).
- 32) X. Chen, Z. Cai, Z. Huang, M. Oyama, Y. Jiang, X. Chen : *Nanoscale*, **5**, 5779 (2013).
- 33) X. Chen, Z. Cai, X. Chen, M. Oyama : *Carbon*, **66**, 387 (2014).
- 34) X. Chen, Z. Cai, X. Chen, M. Oyama : *J. Mater. Chem. A*, **2**, 315 (2014).
- 35) X. Chen, X. Tian, L. Zhao, Z. Huang, M. Oyama : *Microchim. Acta*, **181**, 783 (2014).
- 36) M. Oyama, X. Chen, X. Chen : *Anal. Sci.*, **30**, 529 (2014).
- 37) X. Chen, Z. Cai, X. Chen, M. Oyama : *J. Mater. Chem. A*, **2**, 5668 (2014).
- 38) X. Chen, X. Tian, B. Su, Z. Huang, X. Chen, M. Oyama : *Dalton Trans.*, **43**, 7449 (2014).
- 39) A. A. Umar, M. Oyama, M. M. Salleh, B. Y. Majlis : *Cryst. Growth Des.*, **10**, 3694 (2010).
- 40) A. A. Umar, M. M. Salleh, B. Y. Majlis, M. Oyama : *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **11**, 4974 (2011).
- 41) A. A. Umar, I. Iwantonono, A. Abdullah, M. M. Salleh, M. Oyama : *Nanoscale Res. Lett.*, **7**, 252 (2012).
- 42) S. Nengsih, A. A. Umar, M. M. Salleh, M. Oyama : *Sensors*, **12**, 10309 (2012).
- 43) A. Balouch, A. A. Umar, S. T. Tan, S. Nafisah, S. K. M. Saad, M. M. Salleh, M. Oyama : *RSC Adv.*, **3**, 19789 (2013).
- 44) M. A. Aziz, M. Oyama, K. Ozga, A. Wojciechowski, N. A. Zayed, I. V. Kityk, A. A. Umar : *Opt. Commun.*, **284**, 245 (2011).
- 45) M. A. Aziz, M. Oyama, A. H. Reshak, E. Gondek, P. Armatys, A. Shebl, I. V. Kityk, A. Wojciechowski, W. Otowski : *Phys. E*, **44**, 1182 (2012).
- 46) I. V. Kityk, J. Ebothe, N-B. Bercu, M. A. Aziz, M. Oyama : *J. Alloys Comp.*, **585**, 393 (2014).
- 47) M. A. Aziz, M. Oyama, I. V. Kityk : *Mater. Lett.*, **74**, 226 (2012).
- 48) E. Al-Harbi, M. A. Aziz, M. Oyama, A. M. El-Naggar, N. AlZayed, A. Wojciechowski, I. V. Kityk : *J. Mater. Sci. : Mater. Electron.*, **24**, 2422 (2013).
- 49) H. Katsumi, K. Fukui, K. Sato, S. Maruyama, S. Yamashita, E. Mizumoto, K. Kusamori, M. Oyama, M. Sano, T. Sakane, A. Yamamoto : *Metallomics*, **6**, 1050 (2014).

Development of the Research on Gold Nanoparticle-modified Electrodes

Munetaka OYAMA¹

E-mail : oyama.munetaka.4m@kyoto-u.ac.jp

¹ Department of Material Chemistry, Graduate School of Engineering, Kyoto University, Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto-shi, Kyoto 615-8520

(Received May 8, 2014; Accepted May 21, 2014)

The modification of gold nanoparticles on the surfaces of conducting materials usually develops interesting electrochemical properties that are different from those of conducting materials. Especially, unique electrochemical and catalytic properties of nanostructured gold, which are not available in the bulk state, permit the construction of novel modified electrodes, while realizing some significant contributions to electroanalytical chemistry. Our group has been studying the fabrications and applications of gold nanoparticles-modified indium tin oxide electrodes since 2001. In this account, I introduce some developments of our research on gold-nanoparticle-modified electrodes after 2010, including some achievements in collaborative research as well as research results obtained using platinum nanoparticles. As relatively new topics, the combination of gold nanoparticles with a palladium base electrode and the utilization of non-conducting supporting materials for modifying the vicinity of the electrode surface with gold nanoparticles are described.

Keywords: gold nanoparticles; platinum nanoparticles; modified electrodes; nanocomposites.