

熊谷研究助成表彰報告書

(令和5年度 助成分)

令和 7年 3月25日

公益財団法人 熊谷科学技術振興財団 御中

代表研究者・所属機関名

栗岡 智行・東京科学大学 総合研究院

所属学部学科・所属部課室・役職

フロンティア材料研究所・助教

氏名 栗岡 智行

貴財団より助成を受けました件につき下記の通り（中間・最終）報告致します。

1. 研究テーマ及び期間

研究テーマ：分光電気化学的アプローチによる金/ポリチオフェン類複合材料作製メカニズムの解明
研究期間：令和5年10月～令和7年3月

2. 共同研究者名

該当なし

3. 成果の概要

【研究背景・目的】

アルコールや糖類は、天然や生体内、産業プロセスで多数存在するため、これらの検出技術は様々な用途に利用される。例えば、工業的に溶剤に用いられるエタノールや 1-プロパノール (1-PrOH) の検出は、作業環境把握のため重要である。また、糖尿病のバイオマーカーであるグルコースの検出は、糖尿病患者の日々の体調管理の上で重要である。これらの検出において、電気化学反応を用いる電気化学センサは、安価かつ簡易に高感度で対象を検出可能である。電気化学センサの感度や選択性は、アルコール類の電解酸化を促進する電極材料（電極触媒）の設計に左右され、金粒子と導電性高分子 (CP: Conducting Polymers) からなる Au/CP 複合材料は有力な電極材料である。

Au/CP 複合電極の作製において、Au 粒子のモルフォロジー制御は、電極材料の特性向上に重要である。この実現に向けて、申請者は CP の電気化学ドーピングを用いる Au/CP 複合材料の開発研究に取り組んできた。これまでに、Au 源および CP の電気化学ドーピングが同時に進行する電位で作製した Au/CP について、得られる材料の電極触媒特性が向上することを見出している。一方で、上記で用いた印加電位は、種々の化学種をそれぞれ測定して定めており、実際の材料作製中に CP がドーピングされているかどうかは不明確であり、材料作製時の CP の化学状態の同定には至っていなかった。

以上を踏まえ本研究では、CP の電気化学ドーピングを用いる Au/CP 複合材料の作製時における CP の化学状態の同定を目的として。具体的には、分光電気化学測定を用いて、Au/CP 複合材料作製時の CP の吸収波長変化の追跡から CP の化学状態の同定を試みた。また、作製した Au/CP 複合材料のグルコース電気化学センサへの応用可能性も検討した。

【結果・考察】

酸化インジウムスズ (ITO) 電極を作用極に用いて、導電性高分子ポリ(3,4-エチレンジオキシチオフェン) (PEDOT) の電析と続く脱ドーブを行った。得られた PEDOT 被覆 ITO 電極を作用極に用いて、NaAuCl₄ を含む水溶液中で、異なる印加電位 ($V_{app} = -0.1, 0.3, 0.7$ V) で20秒間定電位電解を実施し、その後十分に負な電位を電極に印加することで、複合材料 Au/PEDOT@ V_{app} を作製した。

AuCl₄⁻ を含む電解液中で定電位電解を行い、得られた電流 (i)-時間 (t) 曲線を図1に示す。印加電位 -0.1 V では、AuCl₄⁻ の電解還元のみが進行するため、観測電流は終始負の値を示した。電解後期で観測電流が一定になったのは、物質拡散律速になったためと考えられる。印加電位 0.7 V では、PEDOT の電気化学ドーピングのみが進行するため、観測電流は常に正の値であった。一方で、印加電位が 0.3 V の時、観測される電流変化の挙動は前者の2つと異っており、電解初期が正の値であるのに対して、電解後期では負の値を示した。一方で、印加電位が 0.3 V の時、観測される電流変化の挙動は前者の2つと

異っており、電解初期が正の値であるのに対して、電解後期では負の値を示した。これは、PEDOT の電気化学ドーピングと AuCl₄⁻ の電解還元が電極上で同時に進行している結果であると考えられる。このデータを踏まえて、印加電位 0.3 V において、PEDOT の分光電気化学測定を試みたものの、PEDOT のドーピング状態を明確にとらえることは今回の研究では叶わなかった。膜厚や電解時間の制御が課題であると考えられる。しかしながら、図1の i - t 曲線が示すように、反応初期において正の電流が十分に観測されていることを踏まえると、PEDOT はドーブ状態であると考えられる。

各電位で作製した Au/PEDOT@ V_{app} の SEM 像を図2に示す。PEDOT では観測されなかった粒子状の析出物が、全ての Au/PEDOT@ V_{app} で観測された。また、析出物のサイズの均一性や数密度は、印加電位 0.3 V で作製した、Au/PEDOT@ 0.3 V が最も優れていることが分かった。これは、電気化学ドーピングにより、担持体である PEDOT の導電性が向上した結果、Au 粒子の核生成が PEDOT 全体で促進されたためであると考えられる。

最後に、作製した各 Au/PEDOT@ V_{app} を作用電極に用いて、それぞれの電気化学グルコースセンシング能を、サイクリックボルタンメトリー (CV) 測定より評価した。その結果を図3に示す。どの Au/PEDOT@ V_{app} を作用極に用いた場合においても、 0.3 V から 0.4 V 付近にグルコースの電解酸化に由来する酸化電流ピークを観測した。この酸化電流ピークは、Au/PEDOT@ 0.3 V を用いた時、最も大きな値を示した。図2の SEM 像を踏まえると、Au/PEDOT@ 0.3 V において、Au 粒子の数密度が多く、また、Au 粒子が PEDOT 上でネットワーク状のモルフォロジーを形成しているため、他の Au/PEDOT@ V_{app} よりも優れた電極触媒特性を発揮したと考えられる。

【結論・今後の展望】

Au/PEDOT 複合電極材料の作製において、Au の電析および PEDOT の電気化学ドーピングが同時に進行する電解条件を用いることにより、本材料のグルコースの電解酸化に対する電極触媒能が向上することを見出した。また、 i - t 曲線より、この電解条件において、PEDOT が電気化学的にドーピングされていることが示唆された。今後は、電解反応中の CP 種の化学状態に対する更なる理解を深めるとともに、他貴金属種へと本手法を展開し、更なる機能性複合電極材料の開発に挑戦したい。

4. 研究成果の発表状況（予定を含む）

原著論文

- **Tomoyuki Kurioka**,* Tso-Fu Mark Chang, Masato Sone, “Electrochemical Hybridization via Simultaneous Electrochemical Doping of Poly(3-methoxythiophene) with Au Electrodeposition for Anodic Oxidation of 1-Propanol”, *Advanced Energy & Sustainable Research* **2025**, 2400420.
- **Tomoyuki Kurioka**,* Joji Higuchi, Yu Zhou, Tso-Fu Mark Chang, Masato Sone, “Electrochemical Integration of Au Nanoparticles into Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) via Simultaneous Au Electrodeposition with Electrochemical Doping toward Electrochemical Glucose Oxidation”, *under review*.

学会発表

- Joji Higuchi, **Tomoyuki Kurioka**, Chun-Yi Chen, Yoshishige Tsuchiya, Masato Sone, Tso-Fu Mark Chang “Hybridization of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) with Au Particles via Oxidative Electrochemical Doping”, *38th Topical Meeting of the International Society of Electrochemistry*, 8-11 Sep. 2024, Manchester, UK.

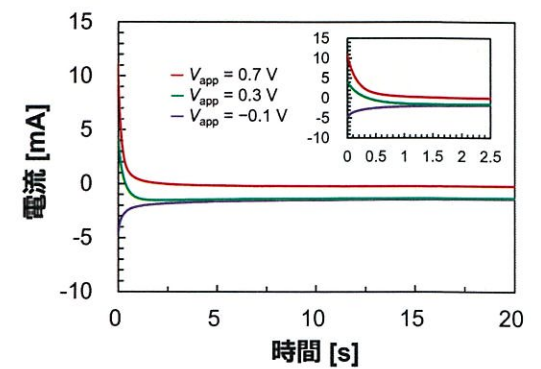


図 1. 異なる V_{app} 下での PEDOT の定電位電解

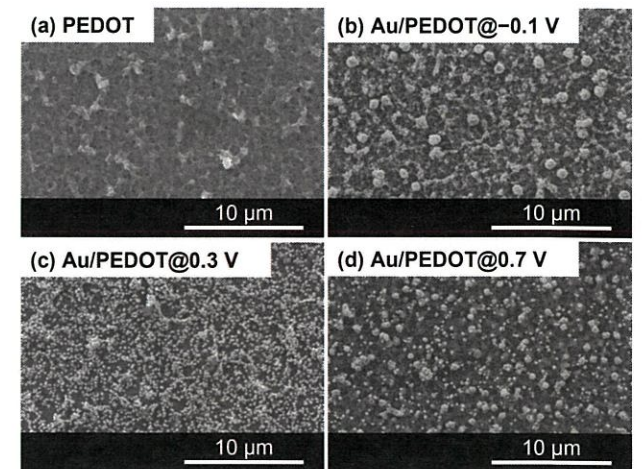


図 2. PEDOT および Au/PEDOT@ V_{app} の SEM 像

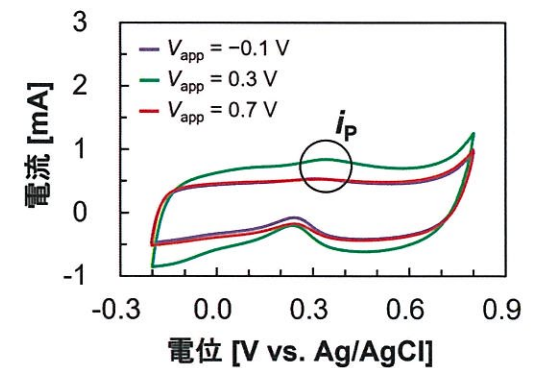


図 3. 10 mM のグルコースを含む PBS (pH = 7.4) 中で Au/PEDOT@ V_{app} を作用極に用いた時の CV 測定の結果

今後は、電解反応中の CP 種の化学状態に対する更なる理解を深めるとともに、他貴金属種へと本手法を展開し、更なる機能性複合電極材料の開発に挑戦したい。