

様式2

2019年度 生体医歯工学共同研究実施報告書

受理年月日	
受理番号	

西暦 2020 年 3 月 10 日

生体医歯工学共同研究拠点 研究所長会議 議長 殿

共同研究代表者

所属機関 山形大学理学部

職 名 講師

氏 名 石崎 学

勤務先所在地 〒990-8560

山形県山形市小白川町一丁目4-12

電話番号 023-628-4478

FAX番号 023-628-4478

E-mailアドレス : manabu-ishizaki@

sci.kj.yamagata-u.ac.jp



下記により、共同研究の実施報告を致します。

記

研究題目	(和)プルシアンブルーを用いた広pH 駆動過酸化水素センサに関する研究 (英) Reserch for H ₂ O ₂ sensor in widely pH range using Prussian-blue		
研究領域	1. 生体材料に関する基礎・応用研究 2. 生体工学に関する基礎・応用研究 3. 生体機能分子に関する基礎・応用研究 ④. 化学・電気・機械・材料工学の生体応用研究		
研究期間	西暦 2019 年 5 月 14 日 ~ 西暦 2020 年 3 月 31 日		
研究組織			
氏名	所属機関・部局等	職名	役割分担
石崎 学 原 和彦 小南 裕子 栗原 正人 大志田 英拓	山形大学理学部 静岡大学電子工学研究所 静岡大学工学部 山形大学理学部 山形大学理工学研究科化学専攻	助教 教授 准教授 教授 修士2年	研究総括・実験 材料・合成条件検討 材料・合成条件検討 ナノ粒子合成 触媒の評価

研究成果

過酸化水素(H₂O₂)は、漂白や殺菌などで用いられる非常に有用な物質である。一方で、環境や人体にもなり、その排出には規制がかかっている。また、糖やコレステロールなどの、分解によって副生成物として生成することも知られている。H₂O₂ の濃度を正確、かつ簡便に測定する手法・デバイスが求められている。特にバイオセンサーとして用いる場合は、酵素の最適 pH である中性付近で安定に検出性能を示すことが望まれる。

プルシアンブルー(PB)は、安価かつ大量合成可能な電気化学活性な配位高分子結晶である。PB は低還元電位で還元体に変化し、H₂O₂ が酸化される反応を利用し、電気化学センサとしての応用が期待されている。PB は中性～塩基性で分解し、機能低下を示す欠点がある。本研究では、PB に、耐塩基性の高い Ni を一部添加し、FeNi-PBA(Fe_{1-x}Ni_x[Fe(CN)₆]_{0.67}, x が Ni 添加量)を合成し耐塩基性と H₂O₂ の両立を試みた。

FeNi-PBA は、xを任意の割合で混合することができた。これは、PB と Ni-PBA の構造が類似しているためである。得られた粉末は、青～緑、緑～黄と Ni の添加量の増加によって色変化を示した。この粉末にフェロシアン酸ナトリウム水溶液を添加・攪拌し、水に分散させた。得られた水溶液を pH3 の溶液で希釈しても、スペクトルの強度変化は示さなかった。一方で、pH8 のリン酸緩衝液で希釈したところ、色が消失した。この時の吸収スペクトルの吸収強度を時間ごとにプロットした(図 1)。Ni の添加によって、徐々に強度の減少が緩和され、x=0.4~0 ではほとんど耐塩基性は違いがみられなかった。

得られた分散液を ITO ガラス上にスピコート法を用いて製膜し、電気化学評価を行った。0.1 V vs. Ag/AgCl の定電位でホールドし、一定間隔で H₂O₂ を添加した。H₂O₂ の添加によって、触媒電流が観測された(図2)。この触媒電流と、H₂O₂ 添加量との相関をまとめた。H₂O₂ 濃度 10⁻⁴~10⁻²付近で大きな傾きを示し、それ以降は傾きが小さく横ばいになった。これは、H₂O₂ 濃度の増加に伴い、H₂O₂ の自己分解が起こったためと考えられる。x=0 の PB では pH8 溶液中で、Ni ドープ PB(x=0.2,0.6)と比べて 1 桁以上小さな触媒電流値となった。これは高感度測定には適さない。また、Ni ドープ PB(x=0.2,0.6)は、pH3 および 8 で同様の機能を示した。Ni の添加によって耐塩基性を向上させながらも、高い H₂O₂ センサ能を保持することに成功した。表面積の大きなカーボンペーパーやセットアップを変更することで 10⁻⁵オーダーまで検出可能なことを明らかにした。

今回、PB に Ni を添加することで、耐塩基性と過酸化水素分解能を両立した材料を合成し、その高感度な H₂O₂ センサ能を示すことを明らかにした。

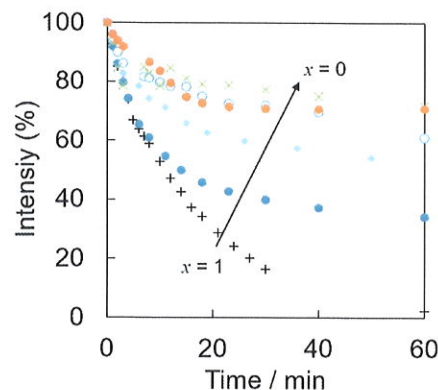


図 1. pH3 溶液中での FeNi-PBA の吸収極大強度変化。

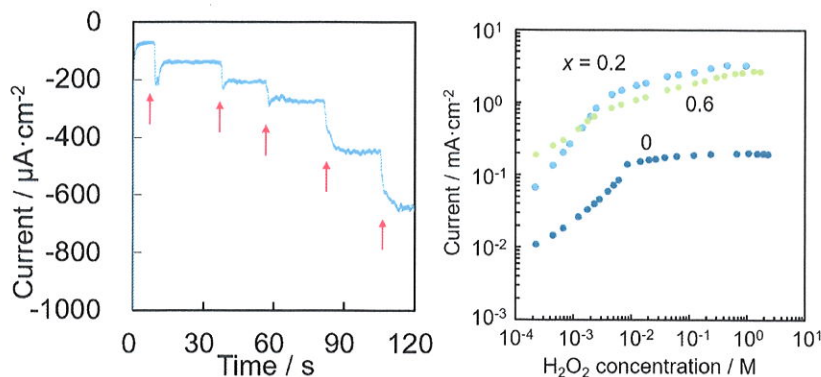


図 2. 定電位測定による発生電流値の変化 (矢印は過酸化水素添加時)、および発生電流と過酸化水素濃度の相関図。

使用した設備・資料・試料等

合成、分析は山形大学のスペース・装置を用いて行なった。随時、静岡大学原教授、小南准教授と打ち合わせを行い、反応メカニズムや研究指針について議論を行った。プルシアンブルー合成および触媒評価に必要な試薬類および器具類を購入した。

本研究成果に関連する論文発表状況

H₂O₂-sensing abilities of mixed-metal (Fe-Ni) Prussian blue analogs in a wide pH range
M. Ishizaki, E. Ohshida, H. Tanno, T. Kawamoto, H. Tanaka, K. Hara, H. Kominami and M. Kurihara
Inorg. Chim. Acta, 502(1), 119314 (2020)

次年度の共同研究継続の有無

有 ・ 無

拠点内対応教員とご相談の上ご記入ください。

継続の場合には次年度の研究計画をご記入願います。

次年度の研究計画(継続の場合)