

Title	GOLD NANOPARTICLES-FUNCTIONALIZED GRAPHENE OXIDE NANORIBBONS FOR ENHANCED PERFORMANCE OF ELECTROCHEMICAL BASED-BIOSENSORS
Author(s)	Ismail, Nur Syakimah Binti
Citation	大阪大学, 2015, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/52141
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

Abstract of Thesis

Name (NUR SYAKIMAH ISMAIL)

Title

GOLD NANOPARTICLES-FUNCTIONALIZED GRAPHENE OXIDE
 NANORIBBONS FOR ENHANCED PERFORMANCE OF ELECTROCHEMICAL
 BASED-BIOSENSORS
 (金ナノ粒子で機能化した酸化グラフェンナノリボンを用いた高機能な電気化学バイオ
 センサー)

Graphene oxide nanoribbon (GONR) is a good candidate to be used as electrode materials in electrochemical sensors due to the ease of synthesis, solution processability and versatile properties. GONR is a strip of single-atomic-layer of carbon honeycomb lattice with high length-to-width ratio and straight edges. One of the improved techniques in chemically derived GONR is the longitudinal unzipping of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) by using oxidizing agents in strong acidic conditions. Owing to the strong oxidative reaction during unzipping process, the resulting GONRs are covered with an attractive surface and edges containing oxygen functional groups. To begin with, the effects of MWCNT diameter and oxidation time on the formation GONRs produced by an unzipping process were studied. The aim of this study is to understand the rate of unzipping and degree of oxidation of the produced GONR that subsequently affect the electrochemical performance. When used as electrode materials in electrochemical sensors, GONR demonstrated faster charge-transfer kinetics and superior electro-catalytic activities compared to the MWCNT precursors in detecting hydrogen peroxide (H_2O_2) and β -nicotinamide adenine dinucleotide (NAD).

As a step further, GONR was utilized in the development of electrochemical and electrochemiluminescence (ECL) sensor. In electrochemical non-enzymatic glucose sensor, catalytic activity of gold nanoparticles (AuNPs) was enhanced by GONRs as a functional supporting matrix operating under neutral condition. In our catalytic system, AuNPs supported by GONRs was profoundly superior to the unsupported conventional bare gold electrode, with a greatly enhanced current density ($\approx 200\%$). This is attributed not only to the high total surface area of the AuNPs compared to that of gold sheet, but also to the three-dimensional specific interaction between the functional groups on the GONRs and the Au active sites with the reactant and the intermediates that promote the reaction kinetics. Finally, the performance of *N*-(aminobutyl)-*N'*-(ethylisoluminol)-functionalized gold nanoparticle (ABEI-AuNP) hybrid with GONRs on a carbon screen printed electrode (SPE) towards ECL of luminol in alkaline conditions was investigated. ABEI-AuNPs supported by GONRs was profoundly superior to the unsupported ABEI-AuNP/SPE with a greatly enhanced ECL intensity at negatively shift potential. This phenomenon is attributed to increment in total surface area of the ABEI-AuNP-GONR/SPE and enhancement of ABEI-AuNP catalytic activity. The boost of catalytic activity of ABEI-AuNP facilitates the oxidative radical generation and faster reaction kinetics on luminol oxidation process. Further applications in enzymatic biosensor proved that ABEI-AuNP-GONR/SPE is sensitive and selective at low concentration of target analytes.

In conclusion, we have examined the unzipping rate and the oxidation degree on various diameters of MWCNT in synthesizing GONR through the oxidative longitudinal unzipping. Employing GONR as electrode material in electrochemical sensors demonstrated superior electro-catalytic activity in comparison to their MWCNT precursors owing to the highly active surface areas with oxygenated functional groups that speed up redox reactions. Moreover, GONR has been proven to be a good supporting matrix for noble metal catalysts, especially AuNP, for the catalytic activity enhancement in both electrochemical and electrochemiluminescence systems.

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏 名 (Nur Syakimah Ismail)	
論文審査担当者	(職) (氏 名)
	主 査 教授 民谷 栄一
	副 査 教授 小林 慶裕
	副 査 教授 井上 康志
	副 査 教授 竹内 俊文 (神戸大学大学院工学研究科)

論文審査の結果の要旨

分子識別機能を有するバイオセンサー研究においてナノ機能材料との連携が注目されている。本論文では、酸化グラフェンナノリボン(GONR)と金ナノ粒子といったナノ機能材料を電極上に配置することにより、触媒活性や感度などの特性の優れた電極型バイオセンサーの創成とその応用について検討している。以下に成果をまとめる。

(1) 多層カーボンナノチューブを硫酸中で酸化することによりカーボンナノチューブ構造が平面状に開いたGONRのナノ構造体を形成された。酸化処理時間、カーボンナノチューブの直径の大小によりこのナノ構造体の形成率が異なることが示された。次にGONRを電極上に配置したところ、未処理のグラフェンを配置した電極と比べて、過酸化水素やNADH(ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド)に対して大きな触媒電流を与えた。このことによりGONRを配置した電極は、バイオセンサー用として優れた特性を有すると推定された。

(2) GONRを被覆した電極上に金ナノ粒子を配置したところ、凝集せずに分散した状態で固定された。さらにこの電極にグルコースを反応させたところ、高い酸化電流を与えた。この酸化電流は金ナノ構造体の触媒効果によるものと推察された。そこで、これを用いて糖尿病診断に用いられるグルコースセンサーの創成を行った。その結果、 $0.5 \mu\text{M}$ ～ 10mM と広範囲で測定できることが示された。通常のグルコースセンサーでは酵素を用いてグルコースの酸化電流を触媒していたが、本法では、酵素を用いずに、金ナノ粒子とGONRのナノ複合体の触媒作用を用いたグルコースセンサーの構築に成功している。

(3) 次に、金ナノ粒子上にルミノール誘導体を形成させ、これをGONRを被覆した電極上に配置した。この電極は、所定電位を印加することにより、ルミノールが酸化され、電気化学発光を示したが、GONRを被覆しない場合と比較して酸化電位が低下するとともに高い発光活性を示した。このことは、GONRが、金ナノ粒子-ルミノール複合体の電気化学発光活性種の生成を触媒するものと推察された。そこで、これを酸化酵素と連動させてグルコース測定を検討したところ、 $1\text{--}125 \mu\text{M}$ で測定が可能であった、さらに血清を用いた実用試料についても測定が可能であることが示された。

(4) さらに、この金ナノ粒子-ルミノール複合体を被覆した電極のpH特性を調べたところ、アルカリ側に移行するに連れて高い発光量が示された。そこで、これを活用するためにウレアーゼ酵素を用いて尿素の測定を行った。尿素濃度の増加に伴い、酵素反応溶液がアルカリ側へと変動することが明らかとなり、その結果、発光活性の増大が認められた。発光活性と尿素濃度 $2\text{--}20\text{mM}$ の範囲で相関が認められた。

以上のように、本論文は酸化グラフェンナノリボンや金ナノ粒子といったナノ機能材料を用いて電気化学および電気化学発光を指標とするバイオセンサーの創成とその特性の検討を行ったもので、ナノバイオセンサー研究の基盤を構築するものとして評価できるとともに、関連する応用物理学研究に貢献するものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。