

ニッケル水酸化物ナノシート
固定電極によるグルコース酸化の検討

令和4年度

徳島大学理工学部

理工学科 応用化学システムコース 物質機能化学講座

松山 晃大

目次

1. 緒言	5
2. 使用試薬・装置	6
2.1. 使用試薬	6
2.2. 使用装置	6
2.3. 測定装置	7
3. 実験操作	8
3.1. 塩基性酢酸ニッケルの合成	8
3.1.1. 220415Ni_OH_OAc	9
3.1.2. 220906Ni_OH_OAc	9
3.1.3. 220914Ni_OH_OAc	10
3.1.4. 221003Ni_OH_OAc	10
3.1.5. 221006Ni_OH_OAc	11
3.1.6. 221128Ni_OH_OAc	12
3.1.7. 221219Ni_OH_OAc	12
3.1.8. 221222Ni_OH_OAc	13
3.1.9. 230109Ni_OH_OAc	14
3.2. イオン交換	15
3.2.1. 220415Ni_OH_DS	16
3.2.2. 220906Ni_OH_DS	16
3.2.3. 220914Ni_OH_DS	16
3.2.4. 221003Ni_OH_DS	17
3.3. 分散液の作成	18
3.4. 電極の作製 I(ケッチェンブラックと流動パラフィン)	19
3.4.1. 220415CP_para5μL	19
3.5. サイクリックボルタンメトリー(CV)測定	19
3.5.1. 220415CP_para5μL	19
3.6. 電極の作製 II(キャスト)	20
3.6.1. 220415Cast_1	20
3.6.2. 220415Cast_2	20
3.7. サイクリックボルタンメトリー(CV)測定	20
3.7.1. 220415Cast_1_1 回目 CV 測定	20
3.8. クロノアンペロメトリー(CA)測定	21

3.8.1.	220415Cast_1_2 回目 CA 測定	22
3.8.2.	220415Cast_2 CA 測定	22
3.9.	電極の作製 III (ケッチェンブラックとセルローズナノファイバー)	23
3.9.2.	220415CP_cell0.2g	23
3.9.3.	220906CP_cell0.02g	24
3.9.4.	220906CP_cell0.2g_1	24
3.9.5.	220906CP_cell0.2g_2 & 220906CP_cell0.2g_3 & 220906CP_cell0.2g_4	24
3.9.6.	220906CP_cell0.8g	25
3.9.7.	220914CP_cell500 μ L	25
3.10.	サイクリックボルタンメトリー(CV)測定	25
3.10.1.	220906CP_cell0.2g_2_1 回目 CV 測定	25
3.10.2.	220914CP_cell500 μ L CV 測定	26
3.11.	クロノアンペロメトリー(CA)測定	26
3.11.1.	220415CP_cell0.02g CA 測定	27
3.11.2.	220415CP_cell0.2g_1 回目 CA 測定	28
3.11.3.	220415CP_cell0.2g_2 回目 CA 測定	28
3.11.4.	220415CP_cell0.2g_3 回目 CA 測定	29
3.11.5.	220906CP_cell0.02g CA 測定	30
3.11.6.	220906CP_cell0.2g_1 CA 測定	31
3.11.7.	220906CP_cell0.2g_2_2 回目 CA 測定	31
3.11.8.	220906CP_cell0.2g_3 CA 測定	32
3.11.9.	220906CP_cell0.2g_4 CA 測定	33
3.11.10.	220906CP_cell0.8g CA 測定	34
3.12.	電極の作製 III (ケッチェンブラックとナフィオン)	35
3.12.1.	220906CP_naf5 μ L_1 & 220906CP_naf5 μ L_2	35
3.12.2.	220906CP_naf5 μ L_3	35
3.12.3.	220906CP_naf10 μ L_1	35
3.12.4.	220906CP_naf10 μ L_2	36
3.12.5.	220906CP_naf15 μ L	36
3.12.6.	220906CP_naf20 μ L	36
3.13.	サイクリックボルタンメトリー(CV)測定	37
3.13.1.	220906CP_naf5 μ L_1 CV 測定	37
3.14.	クロノアンペロメトリー(CA)測定	38
3.14.1.	220906CP_naf5 μ L_2 CA 測定	38
3.14.2.	220906CP_naf5 μ L_3 CA 測定	39
3.14.3.	220906CP_naf10 μ L_1 CA 測定	40

3.14.4.	220906CP_naf10 μ L_2_1 回目 CA 測定.....	41
3.14.5.	220906CP_naf10 μ L_2_2 回目 CA 測定.....	41
3.14.6.	220906CP_naf10 μ L_2_3 回目 CA 測定.....	42
3.14.7.	220906CP_naf15 μ L CA 測定	43
3.14.8.	220906CP_naf20 μ L CA 測定	44
4.	結果・考察	45
4.1.	塩基性酢酸ニッケルの合成について	45
4.1.1.	220415Ni_OH_OAc の XRD 結果	46
4.1.2.	220906Ni_OH_OAc の XRD 結果	47
4.1.3.	220914Ni_OH_OAc の XRD 結果	48
4.1.4.	221003Ni_OH_OAc の XRD 結果	49
4.1.5.	221006Ni_OH_OAc の XRD 結果	50
4.1.6.	221128Ni_OH_OAc の XRD 結果	51
4.1.7.	221219Ni_OH_OAc の XRD 結果	52
4.2.	イオン交換について	53
4.2.1.	220415Ni_OH_DS の XRD 結果	53
4.2.2.	220906Ni_OH_DS の XRD 結果	54
4.2.3.	220914Ni_OH_DS の XRD 結果	54
4.3.	サイクリックボルタンメトリー(CV)測定について	55
4.3.1.	220415CP_para5 μ L CV 結果	55
4.3.2.	220415Cast_1_1 回目 CV 結果	56
4.3.3.	220906CP_cell0.2g_2_1 回目 CV 結果	57
4.3.4.	220906CP_naf5 μ L_1 CV 結果	58
4.3.5.	220914CP_cell500 μ L CV 結果	59
4.4.	クロノアンペロメトリー(CA)測定について	60
4.4.1.	220415Cast_1_2 回目 CA 結果	60
4.4.2.	220415Cast_2 CA 結果	61
4.4.3.	220415CP_cell0.02g CA 結果	62
4.4.4.	220415CP_cell0.2g_1 回目 CA 結果	63
4.4.5.	220415CP_cell0.2g_2 回目 CA 結果	64
4.4.6.	220415CP_cell0.2g_3 回目 CA 結果	65
4.4.7.	220906CP_cell0.02g CA 結果	66
4.4.8.	220906CP_cell0.2g_1 CA 結果	66
4.4.9.	220906CP_cell0.2g_2_2 回目 CA 結果	68
4.4.12.	220906CP_cell0.8g CA 結果	71

4.4.13.	220906CP_naf5 μ L_2 CA 結果	72
4.4.15.	220906CP_naf10 μ L_1 CA 結果	74
4.4.16.	220906CP_naf10 μ L_2_1 回目 CA 結果.....	75
4.4.17.	220906CP_naf10 μ L_2_2 回目 CA 結果.....	76
4.4.18.	220906CP_naf10 μ L_2_3 回目 CA 結果.....	77
4.4.19.	220906CP_naf15 μ L CA 結果	78
4.4.20.	220906CP_naf20 μ L CA 結果	79
4.5.	データ比較.....	80
5.	結言	87
6.	謝辞	87
7.	参考文献.....	87

1. 緒言

グルコースは自然界に最も多く存在する代表的な単糖類でブドウ糖とも呼ばれる^[1]。動植物が活動するための重要な栄養素であり、このグルコースの定量分析は、食品加工、臨床診断、環境モニタリングなど多くの分野で利用されている^{[2][3]}。

グルコースの定量分析には電気化学的センサとして酵素型と非酵素型がある。酵素型は電極にグルコース酸化酵素がついており、測定溶液中のグルコースがこの酵素によりグルコノラクトンに酸化され、過酸化水素を生成すると同時にフェリシアン化カリウムをフェロシアン化カリウムへ還元する。フェロシアン化物は電位を与えると、電子を電極へ渡してフェリシアン化物へと戻るため、この電子伝達物質をメディエーターすることによって、電気化学的なシグナルの検出が可能となる^[4]。上記の手法により、酵素型電極はグルコースに対して高い感度と選択性をもたらすが、高濃度の有機溶媒と極端な pH 条件を必要とする場合や複雑な物理吸着もしくは化学吸着を行う固定化手順、高価、化学的に不安定という欠点がある^{[2][5]}。非酵素型は貴金属や金属酸化物でグルコースの直接酸化還元反応を行い、電気化学的なシグナル検出をおこなう。非酵素型は酵素型のもの比べ、高濃度の有機溶媒や極端な pH 条件を必要とせず、酵素に適した環境にする必要がないため、高い安定性、選択性、感度を有する酵素を用いない非酵素型グルコース酸化触媒の開発が期待されている。

ナノ構造を持たせたニッケル化合物では既にグルコースを酸化するいくつかの例が図 1.1. に示す様に報告されている。ニッケルナノフレイク構造では感度 $1.078 \text{ mA mM}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ 線形範囲は $0.2\text{-}60 \text{ mM}$ が報告されており、高い電極触媒活性を有する^[6]。本研究室では、以前の研究よりニッケル層状水酸化物を 1-ブタノール中で層剥離してナノシートを得ており^[7]、この構造が表面積の拡大によりグルコース酸化の触媒に有用であると考えた。そこで本研究ではニッケル水酸化物ナノシート固定電極を作成し、電気化学的なグルコース酸化を検討した。

図 1.1. ニッケル水酸化物のナノ構造による、グルコース酸化の応答比較^[6]

Electrode	Sensitivity (mA mM ⁻¹ cm ⁻²)	Linear range	Detection Limit (LOD)	Reference
Ni(OH) ₂ -graphene/GCE	0.494	10–1000 μM	0.6 μM	(Qiao and Zheng, 2012)
Ni(OH) ₂ -HS/GCE	0.223	0.8749 μM–7.781 mM	0.1 μM	(Lu et al., 2015a)
Roselike- Ni(OH) ₂ /GCE	0.419	0.87 μM –10.53 mM	0.08 μM	(Lu et al., 2015b)
Macro-mesoporous Ni(OH) ₂ /GCE	0.243	0.01–8.3 mM	1.0 μM	(Fan et al., 2014)
Ni(OH) ₂ /TiO ₂	0.192	0.03–14 mM	8.0 μM	(Gao et al., 2016)
Ni(OH) ₂ -MOF	1.192	0.5–8.0 mM	0.125 μM	(Zheng et al., 2018)
Ni(OH) ₂ HPA/GCE	1.843		0.23 μM	(Tian et al., 2018)
Ni(OH) ₂ /3DGF/NF	2.366	2–200 μM	0.32 μM	(Mao et al., 2019)
Ni/Ni(OH) ₂ -NFs/CP	1.078	0.2–60 mM	0.8 mM	This work

2. 使用試薬・装置

2.1. 使用試薬

試薬名	示性式(分子量)	純度	級	会社名
酢酸ニッケル(II) 四水和物	$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (FW:248.84)	98%	鹿特級	関東化学 株式会社
エタノール	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (FW:46.07)	99.5%	特級	関東化学 株式会社
ドデシルベンゼン スルホン酸ナトリウム (DBS-Na)	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ (FW:348.48)	90%	鹿 1 級	関東化学 株式会社
1-ブタノール	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ (FW:74.12)	99%	特級	関東化学 株式会社
ケッチェンブラック				ライオンケミカル 株式会社
流動パラフィン			特級	関東化学 株式会社
ナフィオン				Sigma-Aldrich 社
セルロース ナノファイバー				
水酸化ナトリウム	NaOH (40.00)	97%	特級	関東化学 株式会社
D(+)-グルコース	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ (FW:180.16)	98%	特級	関東化学 株式会社

2.2. 使用装置

- ミリ Q 水
日本ミリポア株式会社製の超純水製造装置 Direct-Q UV より得られたものを使用。
- オイルバス
アズワン株式会社製のオイルバススターラー OBS-200AN を使用。
- 超音波洗浄機
株式会社エヌエヌディー製の卓上型超音波洗浄機 US-103 を使用。
- 遠心分離機
久保田商事株式会社製のテーブルトップ遠心機 5400 を使用。
- エバポレーター
EYELA 東京理化器械株式会社製のロータリーエバポレーター N-1000-S を使用。
- ダイヤフラムポンプ

株式会社 アルバック製のダイヤフラム型ドライ真空ポンプ DTC-41 を使用。

- オイルポンプ

株式会社 アルバック製の真空ポンプ GVD-165A を使用。

2.3. 測定装置

- 粉末 X 線回折(XRD)

株式会社リガク製の SmartLab X-RAY DIFFRACTO METER を使用

- 電気化学測定

ビー・エー・エス株式会社のモデル 2323 バイポテンシオスタットを使用。

作用極にはビー・エー・エス株式会社のグラッシーカーボン電極もしくはカーボンペー
スト電極(ϕ 1.6 mm)を使用。

参照極にはビー・エー・エス株式会社の飽和 KCl 銀塩化銀参照電極を使用。

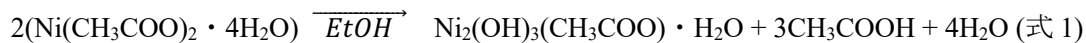
対極には白金線を使用。

3. 実験操作

3.1. 塩基性酢酸ニッケルの合成

既に当研究室で成された方法^[3]を参考にして、酢酸ニッケル四水和物の加熱によって塩基性酢酸を合成した。

塩基性酢酸ニッケルの合成における反応は



酢酸ニッケル四水和物の式量：248.84、 $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ の式量：245.47

だと考えられる。

生成物が全て $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ であると仮定すると

収量の式は

$$x = \left(\frac{y}{245.47} \right) \times 1000$$

x = 収量(mmol)

y = 収量(g)

となる。

また収率は式 1 より、

$$\alpha = \left(\frac{\beta}{245.47} \div \frac{\gamma}{248.84 \times 2} \right) \times 100$$

α = 収率(%)

β = 生成物の収量(g)

γ = 酢酸ニッケル四水和物の量(g)

となる。

合成により薄緑色の結晶が得られ、XRD 測定により塩基性酢酸ニッケルの同定を行なった。

XRD 測定の条件は以下の通りで行なった。

X 線：CuK α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)

スキャンスピード：40°/ min

スキャンステップ：0.02°

走査範囲：2°～ 90°

3.1.1. 220415Ni_OH_OAc

- ① 酢酸ニッケル四水和物を 300 ml ナスフラスコに 1.2465 g 量りとり、エタノール 100 ml を加えた。
- ② 数秒放置した後、イオン交換水を約 4 g 量りとり入れた。
- ③ 110°Cのシリコンオイルに水を流した冷却感を取り付け、加熱還流を開始した。
- ④ 一晚経過した後に還流させていた混合物の加熱をやめ、シリコンオイルから離し 1 時間ほど冷ました。
- ⑤ ④を遠沈管に入れ 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みをのぞいた。これをナスフラスコの混合物がなくなるまで合計 2 回行なった。
- ⑥ その後、遠沈管の沈殿物を洗浄するためエタノールを入れ超音波装置で攪拌させたのち、再度 4000 rpm で 10 分間遠心分離を行いデカンテーションで上澄みをのぞいた。これを合計 2 回行なった。
- ⑦ 遠沈管の沈殿物を乾燥させるために濾紙を折り畳み、遠沈管を上下逆さに置き一晚乾燥させた。収量は 0.4293 g であった。
- ⑧ この結晶の XRD 測定を行なった。

$$\text{収量は } \left(\frac{0.4293}{245.47} \right) \times 1000 = 1.7488 \text{ mmol}$$

$$\text{収率は } \left(\frac{0.4293}{245.47} \div \frac{1.2465}{248.84 \times 2} \right) \times 100 = 69.83 \%$$

であった。

3.1.2. 220906Ni_OH_OAc

- ① 酢酸ニッケル四水和物を 300 ml ナスフラスコに 1.2519 g (5.031 mmol)量りとり、エタノール 100 ml を加えた。
- ② 攪拌子をいれ攪拌機で 30 分ほど放置した後、ミリ Q 水を約 4 g 量りとり入れた。
- ③ 113 °Cのシリコンオイルに水を流した冷却管を取り付け、攪拌子を入れた②をいれて加熱還流を開始した。
- ④ 約 20 時間経過したのち、還流させていた混合物の加熱をやめ、シリコンオイルから離し 1 時間ほど冷ました。
- ⑤ 超音波機を用いてフラスコ壁面についた生成物を分散させた。
- ⑥ 遠沈管に入れ 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みをのぞいた。これをナスフラスコの混合物がなくなるまで合計 2 回行なった。
- ⑦ 遠沈管の沈殿物を洗浄するためエタノールを入れ超音波装置で攪拌させたのち、再度 4000 rpm で 10 分間遠心分離にかけデカンテーションで上澄みをのぞいた。これを合計 2 回行なった。

- ⑧ 遠沈管の沈殿物を乾燥させるために濾紙を折り畳み、遠沈管を上下逆さに置き 5 日間乾燥させた。収量は 0.3727 g であった。
- ⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

$$\text{収量は } \left(\frac{0.3727}{245.47} \right) \times 1000 = 1.5183 \text{ mmol}$$

$$\text{収率は } \left(\frac{0.3727}{245.47} \div \frac{1.2519}{248.84 \times 2} \right) \times 100 = 60.36 \%$$

であった。

3.1.3. 220914Ni_OH_OAc

- ① 酢酸ニッケル四水和物を 300 ml ナスフラスコに 1.2415 g (4.989 mmol)量りとり、エタノール 100 ml を加えた。
- ② 攪拌子をいれ攪拌機で 1 時間ほど放置した後、ミリ Q 水を約 4 g 量りとり入れた。
- ③ 113 °C のシリコンオイルに水を流した冷却管を取り付け、攪拌子を入れて加熱還流を開始した。
- ④ 約 24 時間経過したのち、還流させていた混合物の加熱をやめ、シリコンオイルから離し 1 時間ほど冷ました。
- ⑤ 超音波機を用いてフラスコ壁面についた生成物を分散させた。
- ⑥ 遠沈管に入れ 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みをのぞいた。これをナスフラスコの混合物がなくなるまで合計 2 回行なった。
- ⑦ 遠沈管の沈殿物を洗浄するためエタノールを入れ超音波装置で攪拌させたのち、再度 4000 rpm で 10 分間遠心分離にかけデカンテーションで上澄みをのぞいた。これを合計 2 回行なった。
- ⑧ 遠沈管の沈殿物を乾燥させるために濾紙を折り畳み、遠沈管を上下逆さに置き 5 日間乾燥させた。収量は 0.3390 g であった。
- ⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

$$\text{収量は } \left(\frac{0.3390}{245.47} \right) \times 1000 = 1.3810 \text{ mmol}$$

$$\text{収率は } \left(\frac{0.3390}{245.47} \div \frac{1.2415}{248.84 \times 2} \right) \times 100 = 55.36 \%$$

であった。

3.1.4. 221003Ni_OH_OAc

- ① 酢酸ニッケル四水和物を 300 ml ナスフラスコに 1.2459 g (5.007 mmol)量りとり、エタノール 100 ml を加えた。
- ② 攪拌子をいれ攪拌機で 1 時間ほど放置した後、ミリ Q 水を約 4 g 量りとり入れた。

- ③ 130 °Cのシリコンオイルに水を流した冷却管を取り付け、攪拌子を入れて加熱還流を開始した。
- ④ 約 18 時間経過したのち、還流させていた混合物の加熱をやめ、シリコンオイルから離し 1 時間ほど冷ました。
- ⑤ 超音波機を用いてフラスコ壁面についた生成物を分散させた。
- ⑥ 遠沈管に入れ 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みをのぞいた。これをナスフラスコの混合物がなくなるまで合計 2 回行なった。
- ⑦ 遠沈管の沈殿物を洗浄するためエタノールを入れ超音波装置で攪拌させたのち、再度 4000 rpm で 10 分間遠心分離にかけデカンテーションで上澄みをのぞいた。これを合計 2 回行なった。
- ⑧ 遠沈管の沈殿物を乾燥させるためにデシケータに入れ、一晚減圧乾燥させた。収量は 0.5572 g であった。
- ⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

$$\text{収量は } \left(\frac{0.5572}{245.47} \right) \times 1000 = 2.2699 \text{ mmol}$$

$$\text{収率は } \left(\frac{0.5572}{245.47} \div \frac{1.2469}{248.84 \times 2} \right) \times 100 = 90.60 \%$$

であった。

3.1.5. 221006Ni_OH_OAc

- ① 酢酸ニッケル四水和物を 300 ml ナスフラスコに 1.2476 g (5.014 mmol)量りとり、エタノール 100 ml を加えた。
- ② 攪拌子をいれ攪拌機で 1 時間ほど放置した後、ミリ Q 水を約 4 g 量りとり入れた。
- ③ 117 °Cのシリコンオイルに水を流した冷却管を取り付け、攪拌子を入れて加熱還流を開始した。
- ④ 約 12 時間経過したのち、還流させていた混合物の加熱をやめ、シリコンオイルから離し 1 時間ほど冷ました。
- ⑤ 超音波機を用いてフラスコ壁面についた生成物を分散させた。
- ⑥ 遠沈管に入れ 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みをのぞいた。これをナスフラスコの混合物がなくなるまで合計 2 回行なった。
- ⑦ 遠沈管の沈殿物を洗浄するためエタノールを入れ超音波装置で攪拌させたのち、再度 4000 rpm で 10 分間遠心分離にかけデカンテーションで上澄みをのぞいた。これを合計 2 回行なった。
- ⑧ 遠沈管の沈殿物を乾燥させるためにデシケータに入れ、一晚減圧乾燥させた。収量は 0.4025 g であった。
- ⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

$$\text{収量は } \left(\frac{0.4025}{245.47} \right) \times 1000 = 1.6397 \text{ mmol}$$

$$\text{収率は } \left(\frac{0.4025}{245.47} \div \frac{1.2476}{248.84 \times 2} \right) \times 100 = 65.40 \%$$

であった。

3.1.6. 221128Ni_OH_OAc

- ① 酢酸ニッケル四水和物を 300 ml ナスフラスコに 1.2447 g (5.002 mmol)量りとり、エタノール 100 ml を加えた。
- ② 攪拌子をいれ攪拌機で 1 時間ほど放置した後、ミリ Q 水を約 4 g 量りとり入れた。
- ③ 125 °C のシリコンオイルに水を流した冷却管を取り付け、攪拌子を入れて加熱還流を開始した。
- ④ 約 16 時間経過したのち、還流させていた混合物の加熱をやめ、シリコンオイルから離し 1 時間ほど冷ました。
- ⑤ 超音波機を用いてフラスコ壁面についた生成物を分散させた。
- ⑥ 遠沈管に入れ 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みをのぞいた。これをナスフラスコの混合物がなくなるまで合計 2 回行なった。
- ⑦ 遠沈管の沈殿物を洗浄するためエタノールを入れ超音波装置で攪拌させたのち、再度 4000 rpm で 10 分間遠心分離にかけデカンテーションで上澄みをのぞいた。これを合計 2 回行なった。
- ⑧ 遠沈管の沈殿物を乾燥させるためにデシケータに入れ、一晩減圧乾燥させた。収量は 0.5505 g であった。
- ⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

$$\text{収量は } \left(\frac{0.5505}{245.47} \right) \times 1000 = 2.2426 \text{ mmol}$$

$$\text{収率は } \left(\frac{0.5505}{245.47} \div \frac{1.2447}{248.84 \times 2} \right) \times 100 = 89.67 \%$$

であった。

3.1.7. 221219Ni_OH_OAc

- ① 酢酸ニッケル四水和物を 300 ml ナスフラスコに 1.2456 g (5.006 mmol)量りとり、エタノール 100 ml を加えた。
- ② 攪拌子をいれ攪拌機で 1 時間ほど放置した後、110 °C のシリコンオイルに水を流した冷却管を取り付け、攪拌子を入れて加熱還流を開始した。
- ③ 加熱開始 1 時間後にミリ Q 水を約 4 g 量りとり入れた。

- ④ 約 20 時間経過したのち、還流させていた混合物の加熱をやめ、シリコンオイルから離し 1 時間ほど冷ました。
- ⑤ 超音波機を用いてフラスコ壁面についた生成物を分散させた。
- ⑥ 遠沈管に入れ 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みをのぞいた。これをナスフラスコの混合物がなくなるまで合計 2 回行なった。
- ⑦ 遠沈管の沈殿物を洗浄するためエタノールを入れ超音波装置で攪拌させたのち、再度 4000 rpm で 10 分間遠心分離にかけデカンテーションで上澄みをのぞいた。これを合計 2 回行なった。
- ⑧ 遠沈管の沈殿物を乾燥させるためにデシケータに入れ、一晚減圧乾燥させた。収量は 0.6592 g であった。
- ⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

$$\text{収量は } \left(\frac{0.6592}{245.47} \right) \times 1000 = 2.6854 \text{ mmol}$$

$$\text{収率は } \left(\frac{0.6592}{245.47} \div \frac{1.2456}{248.84 \times 2} \right) \times 100 = 107.29 \%$$

であった。

3.1.8. 221222Ni_OH_OAc

- ① 酢酸ニッケル四水和物を 300 ml ナスフラスコに 1.2251 g (4.923 mmol) 量りとり、エタノール 100 ml を加えた。
- ② 攪拌子をいれ攪拌機で 1 時間ほど放置した後、ミリ Q 水を約 4 g 量りとり入れた。
- ③ 110 °C のシリコンオイルに水を流した冷却管を取り付け、攪拌子を入れて加熱還流を開始した。
- ④ 約 12 時間経過したのち、還流させていた混合物の加熱をやめ、シリコンオイルから離し 1 時間ほど冷ました。
- ⑤ 超音波機を用いてフラスコ壁面についた生成物を分散させた。
- ⑥ 遠沈管に入れ 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みをのぞいた。これをナスフラスコの混合物がなくなるまで合計 2 回行なった。
- ⑦ 遠沈管の沈殿物を洗浄するためエタノールを入れ超音波装置で攪拌させたのち、再度 4000 rpm で 10 分間遠心分離にかけデカンテーションで上澄みをのぞいた。これを合計 2 回行なった。
- ⑧ 遠沈管の沈殿物を乾燥させるためにデシケータに入れ、一晚減圧乾燥させた。収量は 0.2651 g であった。
- ⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

$$\text{収量は } \left(\frac{0.2651}{245.47} \right) \times 1000 = 1.0799 \text{ mmol}$$

$$\text{収率は} \left(\frac{0.2651}{245.47} \div \frac{1.2251}{248.84 \times 2} \right) \times 100 = 43.87 \%$$

であった。

3.1.9. 230109Ni_OH_OAc

- ① 酢酸ニッケル四水和物を 300 ml ナスフラスコに 1.2243 g (4.92 mmol)量りとり、エタノール 100 ml を加えた。
- ② 攪拌子をいれ攪拌機で数分ほど放置した後、ミリ Q 水を約 4 g 量りとり入れた。
- ③ 110 °C のシリコンオイルに水を流した冷却管を取り付け、攪拌子を入れて加熱還流を開始した。
- ④ 約 19 時間経過したのち、還流させていた混合物の加熱をやめ、シリコンオイルから離し 1 時間ほど冷ました。
- ⑤ 超音波機を用いてフラスコ壁面についた生成物を分散させた。
- ⑥ 遠沈管に入れ 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みをのぞいた。これをナスフラスコの混合物がなくなるまで合計 2 回行なった。
- ⑦ 遠沈管の沈殿物を洗浄するためエタノールを入れ超音波装置で攪拌させたのち、再度 4000 rpm で 10 分間遠心分離にかけデカンテーションで上澄みをのぞいた。これを合計 2 回行なった。
- ⑧ 遠沈管の沈殿物を乾燥させるためにデシケータに入れ、一晚減圧乾燥させた。収量は 0.3139 g であった。
- ⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

$$\text{収量は} \left(\frac{0.3139}{245.47} \right) \times 1000 = 1.2787 \text{ mmol}$$

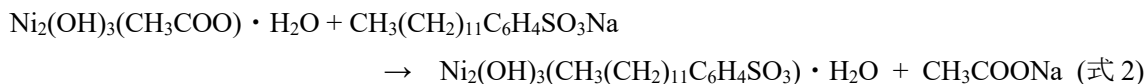
$$\text{収率は} \left(\frac{0.3139}{245.47} \div \frac{1.2243}{248.84 \times 2} \right) \times 100 = 51.98 \%$$

であった。

3.2. イオン交換

合成した塩基性酢酸ニッケルを原料とし、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン(DBS⁻)で層間の陰イオン交換を行い、ニッケル層状水酸化物を合成した。

ニッケル層状水酸化物の合成における反応は



$\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ の式量 : 511.9

だと考えられる。

生成物が全て $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ であると仮定すると

収量の式は

$$x = \left(\frac{y}{511.9} \right) \times 1000$$

x = 収量(mmol)

y = 収量(g)

となる。

また収率は式 2 より、

$$\alpha = \left(\frac{\beta}{511.9} \div \frac{\gamma}{245.47} \right) \times 100$$

α = 収率(%)

β = 生成物の収量(g)

γ = 前駆体である塩基性酢酸ニッケルの使用量(g)

となる。

合成により薄緑色の結晶が得られ、XRD 測定により層間の拡大の確認を行なった。

XRD 測定の条件は以下の通りで行なった。

X 線 : CuK α ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$)

スキャンスピード : 40°/ min

スキャンステップ : 0.02°

走査範囲 : 2° ~ 90°

3.2.1. 220415Ni_OH_DS

- ① ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS-Na)を 300 ml ビーカーに 0.5172 g(1.484 mmol)量りとり、イオン交換水 120 ml を入れた。
- ② 攪拌子を入れ DBS-Na を完全に溶解させた。
- ③ その後、試料 Ni220415 を 0.2542 g(1.036 mmol)量り取り②に入れ 10 分程度攪拌させた。
- ④ ③を 120 ml サンプル瓶に入れ換え、超音波洗浄機で 10 分程度攪拌させ、一晩置いた。
- ⑤ ④を遠沈管に移し 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みを除いた。
- ⑥ 遠沈管に残った生成物にイオン交換水を入れ攪拌洗浄し再び 4000 rpm で 10 分間遠心分離にかけた。これを 8 回繰り返し DBS-Na を完全に取り除いた。
- ⑦ 遠沈管の沈殿物を乾燥させるために、濾紙を折り畳み、遠沈管を上下逆さに置き一晩乾燥させた。
- ⑧ 翌日試料が完全に乾燥してなかった為、減圧機で 1 時間乾燥させた。収量の記録は紛失した。

3.2.2. 220906Ni_OH_DS

- ① ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS-Na)をポリ瓶に 0.5143 g(1.476 mmol)量りとり、イオン交換水 120 ml を入れ、攪拌子を入れ DBS-Na を完全に溶解させた。
- ② その後、試料 220906Ni_OH_OAc を 0.2514 g (1.024 mmol)量り入れ、92 時間攪拌させた。
- ③ 攪拌後、遠沈管に移し 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みを除いた。
- ④ 遠沈管に残った生成物にミリ Q 水を入れ攪拌洗浄し再び 4000 rpm で 10 分間遠心分離にかけた。これを 8 回繰り返し DBS-Na を完全に取り除き、減圧乾燥を行った。収量は 0.1298 g であった。
- ⑤ この結晶の XRD 測定を行なった。

$$\text{収量は } \left(\frac{0.1298}{511.9} \right) \times 1000 = 0.2535 \text{ mmol}$$

$$\text{収率は } \left(\frac{0.1298}{511.9} \div \frac{0.2514}{245.47} \right) \times 100 = 24.75 \%$$

であった。

3.2.3. 220914Ni_OH_DS

- ① ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS-Na)をポリ瓶に 0.5149 g(1.478 mmol)量りとり、イオン交換水 120 ml を入れ、攪拌子を入れ DBS-Na を完全に溶解させた。
- ② その後、試料 220914Ni_OH_OAc を 0.2515 g(1.025 mmol)量り入れ、2 時間攪拌させた。

- ③ 攪拌後、遠沈管に移し 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みを除いた。
- ④ 遠沈管に残った生成物に 1 度目はエタノールを入れ 2 回目以降ミリ Q 水を入れ攪拌洗浄し再び 4000 rpm で 10 分間遠心分離にかけた。これを 8 回繰り返し DBS-Na を完全に除去、減圧乾燥を行った。収量は 0.1798 g であった。
- ⑤ この結晶の XRD 測定を行なった。

$$\text{収量は } \left(\frac{0.1798}{511.9} \right) \times 1000 = 0.3512 \text{ mmol}$$

$$\text{収率は } \left(\frac{0.1798}{511.9} \div \frac{0.2515}{245.47} \right) \times 100 = 34.28 \%$$

であった。

3.2.4. 221003Ni_OH_DS

- ① ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS-Na)をポリ瓶に 0.5130 g(1.472 mmol)量りとり、イオン交換水 120 ml を入れ、攪拌子を入れ DBS-Na を完全に溶解させた。
- ② その後、試料 221003Ni_OH_OAc を 0.2580 g(1.051 mmol)量り入れ、2 時間攪拌させた。
- ③ 攪拌後、遠沈管に移し 4000 rpm で 20 分間遠心分離にかけ、デカンテーションで上澄みを除いた。
- ④ 遠沈管に残った生成物にミリ Q 水を入れ攪拌洗浄し再び 4000 rpm で 10 分間遠心分離にかけた。これを 8 回繰り返し、減圧乾燥を行った。
- ⑤ 後日 DBS-Na の洗浄不足であったことがわかった。収量は 0.3240 g であった。

$$\text{収量は } \left(\frac{0.3240}{511.9} \right) \times 1000 = 0.6329 \text{ mmol}$$

$$\text{収率は } \left(\frac{0.3240}{511.9} \div \frac{0.2580}{245.47} \right) \times 100 = 60.21 \%$$

であった。

3.3. 分散液の作成

先ほど得たニッケル層状水酸化物(Ni_OH_DS)を 1-ブタノール中で層剥離させ、分散させた。

- ① Ni_OH_DS を 120 ml サンプル瓶に量りとり、1-ブタノール 55 ml を入れた。
- ② 超音波洗浄機にて 2 時間攪拌させた。
- ③ 得られた試料を Ni_OH_nano とする。

試料名	Ni_OH_DS 試料名	Ni_OH_DS の量 [g (mmol)]	1-ブタノール [mL]
220415Ni_OH_nano	220415Ni_OH_DS	0.0560 (0.109)	55
220415Ni_OH_nano_2	220415Ni_OH_DS	0.0547 (0.107)	55
220415Ni_OH_nano_3	220415Ni_OH_DS	0.0583 (0.114)	55
220415Ni_OH_nano_4	220415Ni_OH_DS	0.0560 (0.109)	55
220906Ni_OH_nano	220906Ni_OH_DS	0.0549 (0.107)	55
220906Ni_OH_nano_2	220906Ni_OH_DS	0.0558 (0.109)	55
220906Ni_OH_nano_3	220906Ni_OH_DS	0.0565 (0.110)	55
220906Ni_OH_nano_4	220906Ni_OH_DS	0.0475 (0.093)	55
220914Ni_OH_nano	220914Ni_OH_DS	0.0566 (0.111)	55

3.4. 電極の作製 I (ケッチェンブラックと流動パラフィン)

1-ブタノール中で層剥離して得たナノシート分散液 15 g にケッチェンブラック 0.01 g を加えてから減圧濃縮し、得た粉末を流動パラフィンと乳鉢で混合し、カーボンペースト(CP)とした。

3.4.1. 220415CP_para5μL

- ① 220415Ni_OH_nano を 100 ml ナスフラスコに 15.1 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0109 g を入れた。
- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、ロータリーエバポレーターに接続した。
- ③ 冷却機は-10 °C、恒温水槽 40 °Cに設定し 1 時間操作し減圧乾燥を行った。
- ④ 少し、液体が残った状態で減圧乾燥を止め、1 日自然乾燥を行った。
- ⑤ SCPE カーボンペースト電極 外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを 0.0028 g 詰めた。
- ⑥ 残りを流動パラフィン 5 μL と乾燥した④とをすり鉢で混ぜた後、電極に詰めた。

3.5. サイクリックボルタンメトリー(CV)測定

作製した電極を作用極として、電解液は 0.1 M NaOH 水溶液、参照極には Ag/AgCl 電極、対極には白金線を使用し大気下で電気化学測定を行なった。

以下式に示すのは、グルコースを加えた時の濃度の計算式である。

セル内の濃度計算

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{\text{グルコース濃度}(\text{mol L}^{-1}) \times y(\text{L})}{\text{開始前のセル内の溶液量}(\text{L}) + y(\text{L})}$$

グルコース濃度 : 0.7 (mol L⁻¹)

開始前のセル内の溶液量 : 0.08 L

y : 加えたグルコース溶液量(L)

3.5.1. 220415CP_para5μL

- ① NaOH 1.2128 g にミリ Q 水 303 mL を加えて 0.1 M 水溶液を作製し、メスシリンダーを使って 80 mL セルに入れた。
- ② D-グルコース 1.2622 g に 0.1 M NaOH 溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を作製した。
- ③ 初期電位 -0.007 V、高電位 0.8 V、低電位 -0.007 V でグルコースの濃度を変化させながら CV 測定を行い酸化還元反応の変化を確認した。

3.6. 電極の作製 II(キャスト)

1-ブタノール中で層剥離して得たナノシート分散液 15 g を減圧濃縮し、グラッシーカーボン電極に数滴滴下し乾燥させ、キャスト電極とした。

3.6.1. 220415Cast_1

- ① 220415Ni_OH_nano を 300 ml ナスフラスコへ入れ、ロータリーエバポレーターに接続した。
- ② 冷却機は-10 °C、恒温水槽 40 °Cに設定し1時間操作し減圧濃縮を行った。
- ③ 少し、液体が残った状態で減圧乾燥を止めた。
- ④ グラッシーカーボンディスクを 0.05μm 研磨用アルミナで 5 分間研磨しミリ Q 水で洗浄した。
- ⑤ グラッシーカーボンディスクに④の上澄み液がなくなるまで滴下乾燥させた

3.6.2. 220415Cast_2

- ① 220415Ni_OH_nano を 50 ml ナシフラスコへ 12.1 g 入れた。
- ② ロータリーと 50 ml ナシフラスコを、ロータリーエバポレーターに接続した。
- ③ 冷却機は-10 °C、恒温水槽 40 °Cに設定し1時間操作し減圧乾燥を行った。
- ④ 少し、液体が残った状態で減圧乾燥を止めた。
- ⑤ グラッシーカーボンディスクを 0.05μm 研磨用アルミナで 10 分間研磨しミリ Q 水で洗浄した。
- ⑥ グラッシーカーボンディスクに④の上澄み液を 6 滴滴下し乾燥させた

3.7. サイクリックボルタンメトリー(CV)測定

作製した電極を作用極として、電解液は 0.1 M NaOH 水溶液、参照極には Ag/AgCl 電極、対極には白金線を使用し大気下で電気化学測定を行なった。

以下式に示すのは、グルコースを加えた時の濃度の計算式である。

セル内の濃度計算

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{\text{グルコース濃度}(\text{mol L}^{-1}) \times y(\text{L})}{\text{開始前のセル内の溶液量}(\text{L}) + y(\text{L})}$$

グルコース濃度 : 0.7 (mol L⁻¹)

開始前のセル内の溶液量 : 0.08 L

y : 加えたグルコース溶液量(L)

3.7.1. 220415Cast_1_1 回目 CV 測定

- ① NaOH 1.2433 g にミリ Q 水 310 mL を加えて 0.1 M 水溶液を作製し、メスシリンダーで 80 mL をセルに入れた。

- ② D-グルコース 1.2679 g に 0.1 M NaOH 溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を作製した。
- ③ 初期電位 0.09 V、高電位 0.7 V、低電位 0 V、スキャン速度 0.02 s でグルコースの濃度を変化させながら CV 測定を行い酸化還元反応の変化を確認した。

表 3-7-1 セル内のグルコース濃度

投入量	濃度
/μL	/mM
0	0.0
250	7.38
400	16.3
600	25.4
800	37.4

3.8. クロノアンペロメトリー(CA)測定

キャスト電極でサイクリックボルタンメトリーを測定した所、グルコースの酸化ピークが 0.5～0.7 V vs Ag/AgCl に現れた。そこで CP 電極に 0.6 V vs. Ag/AgCl を印加しながら、十分攪拌している電解液に 0.7 M グルコース溶液を任意量加え、電流値の変化を調べた。

以下式に示すのは、電流密度の計算式とグルコースを加えた時の濃度の計算式である。

電流密度の計算式

$$I(\text{mA cm}^{-2}) = \frac{x(A)}{\text{電極表面積}(\text{cm}^2)}$$

x : グルコース濃度における電流量

電極直径:0.16 cm

電極表面積: 0.020106 cm²

セル内の濃度計算

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{\text{グルコース濃度}(\text{mol L}^{-1}) \times y(L)}{\text{開始前のセル内の溶液量}(L) + y(L)}$$

グルコース濃度 : 0.7 (mol L⁻¹)

開始前のセル内の溶液量 : 0.08 L

y : 加えたグルコース溶液量(L)

また、電極のグルコース濃度における電流密度のグラフを作成するにあたり、決定係数(R²)が 0.99 以上を取るよう滴下データを後ろもしくは前から連続してデータ除去を行ない、

近侍曲線を作成した。

3.8.1. 220415Cast_1_2 回目 CA 測定

- ① CV で測定した 220415Cast_1 をプロワイプで水分を拭き取り、再度使用した。
- ② 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ③ 水酸化ナトリウム 1.1747 g にミリ Q 水 293 mL を加え 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液 (0.01 mM) を調整した。
- ④ ③の水溶液 80 mL をメスシリンダーで量りとり装置のセルに加えた。
- ⑤ D-グルコース 1.2659 g(0.07 mM)に③の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ⑥ 印加電圧 0.57 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑦ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑧ ⑤の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-8-1 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度		経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM		/Sec	/μL	/mM
550	0	0.000		1050	500	4.350.E-03
600	50	0.4374		1100	550	4.782.E-03
650	100	0.8743		1150	600	5.213.E-03
700	150	1.311		1200	650	5.644.E-03
750	200	1.746		1250	700	6.075.E-03
800	250	2.182		1300	750	6.505.E-03
850	300	2.616		1350	800	6.934.E-03
900	350	3.051		1400	850	7.363.E-03
950	400	3.484		1450	900	7.791.E-03
1000	450	3.917				

3.8.2. 220415Cast_2 CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 水酸化ナトリウム 1.1747 g にミリ Q 水 293 mL を加え 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液 (0.01 mM) を調整した。
- ③ ②の水溶液 80 mL をメスシリンダーで量りとり装置のセルに加えた。
- ④ D-グルコース 1.2659 g(0.07 mM)に②の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。

- ⑤ 印加電圧 0.57 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑥ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑦ ④の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-8-2 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
1350	0	0.000	1800	450	3.930
1400	50	0.4389	1850	500	4.364
1450	100	0.8772	1900	550	4.798
1500	150	1.315	1950	600	5.231
1550	200	1.752	2050	650	5.663
1600	250	2.189	2100	700	6.095
1650	300	2.625	2150	750	6.526
1700	350	3.061	2200	800	6.957
1750	400	3.496	2250	850	7.387

3.9. 電極の作製 III (ケッチェンブラックとセルロースナノファイバー)

1-ブタノール中で層剥離して得たナノシート分散液 15 g にケッチェンブラック 0.01 g を加えてから減圧濃縮し、得た粉末をセルロースナノファイバーと乳鉢で混合し、カーボンペースト(CP)とした。

3.9.1. 220415CP_cell0.02g

- ① 220415Ni_OH_nano_2 を 100 ml ナスフラスコに 15.1 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0119 g を入れた。
- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、オイルポンプを使用し約 30 分間 30 °C で減圧操作を行った。
- ③ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをセルロースナノファイバー0.02 g 量り取り先ほどの乾燥物 0.0057 g と混ぜた後、電極に詰めた。

3.9.2. 220415CP_cell0.2g

- ① 220415Ni_OH_nano_2 を 100 ml ナスフラスコに 15.1 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0119 g を入れた。

- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、オイルポンプを使用し約 30 分間 30 °Cで減圧操作を行った。
- ③ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをセルロースナノファイバー0.2 g 量り取り先ほどの乾燥物 0.0068 g と混ぜた後、電極に詰めた。

3.9.3. 220906CP_cell0.02g

- ① 220906Ni_OH_nano_2 を 100 ml ナスフラスコに 15.1 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0112 g を入れた。
- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、オイルポンプを使用し約 30 分間 30 °Cで減圧操作を行った。
- ③ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをセルロースナノファイバー0.02 g 量り取り先ほどの乾燥物 0.0051 g と混ぜた後、電極に詰めた。

3.9.4. 220906CP_cell0.2g_1

- ① 220906Ni_OH_nano_2 を 100 ml ナスフラスコに 15.1 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0094 g を入れた。
- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、オイルポンプを使用し約 30 分間 30 °Cで減圧操作を行った。
- ③ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをセルロースナノファイバー0.2 g 量り取り先ほどの乾燥物と混ぜた後、電極に詰めた。

3.9.5. 220906CP_cell0.2g_2 & 220906CP_cell0.2g_3 & 220906CP_cell0.2g_4

- ① 220906Ni_OH_nano_2 を 100 ml ナスフラスコに 15.1 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0112 g を入れた。
- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、オイルポンプを使用し約 30 分間 30 °Cで減圧操作を行った。
- ③ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをセルロースナノファイバー0.2 g 量り取り先ほどの乾燥物 0.0050 g と混ぜた後、電極に詰めた。
- ④ この時作成した電極をそれぞれ、220906CP_cell0.2g_2、220906CP_cell0.2g_3、220906CP_cell0.2g_4 とする。

3.9.6. 220906CP_cell0.8g

- ① 220906Ni_OH_nano_2 を 100 ml ナスフラスコに 15.1 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0112 g を入れた。
- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、オイルポンプを使用し約 30 分間 30 °Cで減圧操作を行った。
- ③ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをセルロースナノファイバー0.8 g 量り取り先ほどの乾燥物 0.0051 g と混ぜた後、電極に詰めた。

3.9.7. 220914CP_cell500μL

- ① 220914Ni_OH_nano を 100 ml ナスフラスコに 15.1 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0112 g を入れた。
- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、オイルポンプを使用し約 30 分間 30 °Cで減圧操作を行った。
- ③ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをセルロースナノファイバー500 μL 量り取り先ほどの乾燥物と混ぜた後、電極に詰めた。

3.10. サイクリックボルタンメトリー(CV)測定

作製した電極を作用極として、電解液は 0.1 M NaOH 水溶液、参照極には Ag/AgCl 電極、対極には白金線を使用し大気下で電気化学測定を行なった。

以下式に示すのは、グルコースを加えた時の濃度の計算式である。

セル内の濃度計算

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{\text{グルコース濃度}(\text{mol L}^{-1}) \times y(\text{L})}{\text{開始前のセル内の溶液量}(\text{L}) + y(\text{L})}$$

グルコース濃度 : 0.7 (mol L⁻¹)

開始前のセル内の溶液量 : 0.08 L

y : 加えたグルコース溶液量(L)

3.10.1. 220906CP_cell0.2g_2_1 回目 CV 測定

- ① 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をメスシリンダーで量りとり装置のセルに加えた。
- ② D-グルコース 1.2223 g(0.07 mM)に②の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ③ 初期電位 0.07 V、高電位 0.7 V、低電位 0.07 V でグルコースの濃度を変化させながら CV 測定を行い酸化還元反応の変化を確認した。

表 3-10-1 セル内のグルコース濃度

投入量	濃度
/μL	/mM
0	0.0
10	0.0848
100	2.11
500	17.0

3.10.2. 220914CP_cell500μL CV 測定

- ① 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をメスシリンダーで量りとり装置のセルに加えた。
- ② D-グルコース 1.2669 g(0.07 mM)に②の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ③ 初期電位 0 V、高電位 0.8 V、低電位 0 V でグルコースの濃度を変化させながら CV 測定を行い酸化還元反応の変化を確認した。

表 3-10-2 セル内のグルコース濃度

投入量	濃度
/μL	/mM
0	0.0
10	0.0878
100	2.19
400	16.3

3.11. クロノアンペロメトリー(CA)測定

キャスト電極でサイクリックボルタンメトリーを測定した所、グルコースの酸化ピークが 0.5～0.7 V vs Ag/AgCl に現れた。そこで CP 電極に 0.6 V vs. Ag/AgCl を印加しながら、十分攪拌している電解液に 0.7 M グルコース溶液を任意量加え、電流値の変化を調べた。

以下式に示すのは、電流密度の計算式とグルコースを加えた時の濃度の計算式である。

電流密度の計算式

$$I(\text{mA cm}^{-2}) = \frac{x(A)}{\text{電極表面積}(\text{cm}^2)}$$

x : グルコース濃度における電流量

電極直径:0.16 cm

電極表面積: 0.020106 cm²

セル内の濃度計算

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{\text{グルコース濃度}(\text{mol L}^{-1}) \times y(\text{L})}{\text{開始前のセル内の溶液量}(\text{L}) + y(\text{L})}$$

グルコース濃度 : 0.7 (mol L⁻¹)

開始前のセル内の溶液量 : 0.08 L

y : 加えたグルコース溶液量(L)

また、電極のグルコース濃度における電流密度のグラフを作成するにあたり、決定係数(R²)が 0.99 以上を取るよう滴下データを後ろもしくは前から連続してデータ除去を行ない、近侍曲線を作成した。

3.11.1. 220415CP_cell0.02g CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をホールピペットで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2657 g(0.07 mM)に②の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-11-1 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
750	0	0.000	1200	450	3.930
800	50	0.4388	1250	500	4.364
850	100	0.8771	1300	550	4.797
900	150	1.315	1350	600	5.230
950	200	1.752	1400	650	5.662
1000	250	2.189	1450	700	6.094
1050	300	2.625	1500	750	6.525
1100	350	3.060	1550	800	6.956
1150	400	3.495	1600	850	7.386

3.11.2. 220415CP_cell0.2g_1 回目 CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をホールピペットで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2657 g(0.07 mM)に②の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-11-2 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
250	0	0.0	800	550	4.797
300	50	0.4388	850	600	5.230
350	100	0.8771	900	650	5.662
400	150	1.315	950	700	6.094
450	200	1.752	1000	750	6.525
500	250	2.189	1050	800	6.956
550	300	2.625	1100	850	7.386
600	350	3.060	1150	900	7.816
650	400	3.495	1200	950	8.245
700	450	3.930	1250	1000	8.673
750	500	4.364			

3.11.3. 220415CP_cell0.2g_2 回目 CA 測定

- ① 1 回目で測定した 220415 CP_cell0.2g の電極をミリ Q 水で洗浄しプロワイプで水分を拭き取り、再度使用した。
- ② 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ③ 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をホールピペットで量りとり装置のセルに加えた。
- ④ D-グルコース 1.2657 g(0.07 mM)に③の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ⑤ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。

- ⑥ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑦ ④の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-11-3 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
750	0	0.0	1250	500	4.364
800	50	0.4388	1300	550	4.797
850	100	0.8771	1350	600	5.230
900	150	1.315	1400	650	5.662
950	200	1.752	1450	700	6.094
1000	250	2.189	1500	750	6.525
1050	300	2.625	1550	800	6.956
1100	350	3.060	1600	850	7.386
1150	400	3.495	1650	900	7.816
1200	450	3.930	1700	950	8.245

3.11.4. 220415CP_cell0.2g_3 回目 CA 測定

- ① 2 回目で測定した 220415 CP_cell0.2g の電極をミリ Q 水で洗浄しプロワイプで水分を拭き取り、再度使用した。
- ② 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ③ 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をホールピペットで量りとり装置のセルに加えた。
- ④ D-グルコース 1.2657 g(0.07 mM)に③の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ⑤ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑥ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑦ ④の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-11-4 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM
450	0	0.0
500	50	0.4388
550	100	0.8771
600	150	1.315
650	200	1.752

3.11.5. 220906CP_cell0.02g CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をホールピペットで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2582 g(0.07 mM)に②の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-11-5 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度		経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM		/Sec	/μL	/mM
1050	0	0.0		1500	130	1.133
1100	10	0.08729		1550	180	1.568
1150	20	0.1746		1600	230	2.002
1200	30	0.2618		1650	280	2.436
1250	40	0.3490		1700	380	3.302
1300	50	0.4362		1800	480	4.165
1350	60	0.5234		1900	580	5.027
1400	70	0.6105		2000	580	5.027
1450	80	0.6977				

3.11.6. 220906CP_cell0.2g_1 CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をホールピペットで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2650 g(0.07 mM)に②の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-11-6 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
550	0	0.0	1050	500	4.361
600	50	0.4386	1100	550	4.794
650	100	0.8766	1150	600	5.227
700	150	1.314	1200	650	5.659
750	200	1.751	1250	700	6.091
800	250	2.187	1300	750	6.522
850	300	2.623	1350	800	6.952
900	350	3.059	1400	850	7.382
950	400	3.493	1450	850	7.382
1000	450	3.928			

3.11.7. 220906CP_cell0.2g_2_2 回目 CA 測定

- ① CV で測定した 220906CP_cell0.2g_2 をプロワイプで水分を拭き取り、再度使用した。
- ② 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ③ 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をホールピペットで量りとり装置のセルに加えた。
- ④ D-グルコース 1.2223 g(0.07 mM)に③の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ⑤ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑥ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑦ ④の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-11-7 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
650	0	0.0	1150	260	2.198
700	10	0.08480	1200	310	2.619
750	20	0.1696	1250	360	3.039
800	30	0.2543	1300	460	3.879
850	40	0.3391	1350	560	4.716
900	50	0.4238	1400	660	5.551
950	60	0.5085	1450	760	6.385
1000	110	0.9316	1500	860	7.216
1050	160	1.354	1550	960	8.045
1100	210	1.776	1600	960	8.045

3.11.8. 220906CP_cell0.2g_3 CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をホールピペットで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2223 g(0.07 mM)に②の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-11-8 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
450	0	0.0	850	80	0.6778
500	10	0.08480	900	90	0.7624
550	20	0.1696	950	100	0.8470
600	30	0.2543	1000	100	0.8470
650	40	0.3391	1450	150	1.270
700	50	0.4238	1500	200	1.692
750	60	0.5085	1550	250	2.114
800	70	0.5931	1600	300	2.535
850	80	0.6778	1650	350	2.955

3.11.9. 220906CP_cell0.2g_4 CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をホールピペットで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2223 g(0.07 mM)に②の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-11-9 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
950	0	0.0	1250	300	2.535
1000	50	0.4238	1300	400	3.375
1050	100	0.8470	1350	500	4.214
1100	150	1.270	1400	600	5.051
1150	200	1.692	1500	700	5.885
1200	250	2.114	1550	700	5.885

3.11.10.220906CP_cell0.8g CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をホールピペットで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2223 g(0.07 mM)に②の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-11-10 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
1050	0	0.0	1500	130	1.133
1100	10	0.08729	1550	180	1.568
1150	20	0.1746	1600	230	2.002
1200	30	0.2618	1650	280	2.436
1250	40	0.3490	1700	380	3.302
1300	50	0.4362	1800	480	4.165
1350	60	0.5234	1900	580	5.027
1400	70	0.6105			

3.12. 電極の作製 III (ケッチェンブラックとナフィオン)

1-ブタノール中で層剥離して得たナノシート分散液 15 g にケッチェンブラック 0.01 g を加えてから減圧濃縮し、得た粉末をナフィオンと乳鉢で混合し、カーボンペースト(CP)とした。

3.12.1. 220906CP_naf5 μ L_1 & 220906CP_naf5 μ L_2

- ① 220906Ni_OH_nano を 100 ml ナスフラスコに 15.2 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0114 g を入れた。
- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、ロータリーエバポレーターに接続した。
- ③ 冷却機は-10 °C、恒温水槽 22 °Cに設定し減圧乾燥を行ったが、20 分後も変化がみられなかった為、25°Cを 40 分間、30°Cを 1 時間操作したが変化が見られなかった。
- ④ その後、直接ダイアフラムポンプにフラスコを接続し、手のひら温度で減圧乾燥を行ったが変化が見られなかった。
- ⑤ 後日、冷却機は-10 °C、恒温水槽 40 °Cで再度、2 時間減圧乾燥を行ったが変化が見られなかった。
- ⑥ その後、6 階のロータリーエバポレーターで冷却機は-20 °C、恒温水槽 40 °Cで 30 分減圧操作を行ったが変化が見られなかった。
- ⑦ その後、オイルポンプを使用し 5 分間 35 °Cで減圧操作を行った。
- ⑧ 少し、液体が残った状態で減圧乾燥を止め、1 日間デシケーター内で減圧乾燥を行った。
- ⑨ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをナフィオン 5 μ l 量り取り先ほどの全乾燥物と混ぜた後、電極に詰めた。
- ⑩ 作成した 2 つの電極をそれぞれ 220906CP_naf5 μ L_1 と 220906CP_naf5 μ L_2 と命名した。

3.12.2. 220906CP_naf5 μ L_3

- ① 220906Ni_OH_nano_3 を 100 ml ナスフラスコに 15.2 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0124 g を入れた。
- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、オイルポンプを使用し約 30 分間 30 °Cで減圧操作を行った。
- ③ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをナフィオン 5 μ l 量り取り先ほどの乾燥物と混ぜた後、電極に詰めた。

3.12.3. 220906CP_naf10 μ L_1

- ① 220906Ni_OH_nano_3 を 100 ml ナスフラスコに 15.2 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0124 g を入れた。

- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、オイルポンプを使用し約 30 分間 30 °Cで減圧操作を行った。
- ③ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをナフィオン 10 μ l 量り取り先ほどの乾燥物と混ぜた後、電極に詰めた。

3.12.4. 220906CP_naf10 μ L_2

- ① 220906Ni_OH_nano_3 を 100 ml ナスフラスコに 15.1 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0139 g を入れた。
- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、オイルポンプを使用し約 30 分間 30 °Cで減圧操作を行った。
- ③ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをナフィオン 10 μ l 量り取り先ほどの乾燥物と混ぜた後、電極に詰めた。

3.12.5. 220906CP_naf15 μ L

- ① 220906Ni_OH_nano_3 を 100 ml ナスフラスコに 15.1 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0139 g を入れた。
- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、オイルポンプを使用し約 30 分間 30 °Cで減圧操作を行った。
- ③ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをナフィオン 15 μ l 量り取り先ほどの乾燥物と混ぜた後、電極に詰めた。

3.12.6. 220906CP_naf20 μ L

- ① 220906Ni_OH_nano_3 を 100 ml ナスフラスコに 15.1 g 量りとり、ケッチェンブラック 0.0139 g を入れた。
- ② ロータリーと 300 ml ナスフラスコを、オイルポンプを使用し約 30 分間 30 °Cで減圧操作を行った。
- ③ SCPE カーボンペースト電極外径 3.0 mm 内径 1.6 mm にケッチェンブラックを約 0.002 g 詰め、残りをナフィオン 20 μ l 量り取り先ほどの乾燥物と混ぜた後、電極に詰めた。

3.13. サイクリックボルタンメトリー(CV)測定

作製した電極を作用極として、電解液は 0.1 M NaOH 水溶液、参照極には Ag/AgCl 電極、対極には白金線を使用し大気下で電気化学測定を行なった。

以下式に示すのは、グルコースを加えた時の濃度の計算式である。

セル内の濃度計算

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{\text{グルコース濃度}(\text{mol L}^{-1}) \times y(\text{L})}{\text{開始前のセル内の溶液量}(\text{L}) + y(\text{L})}$$

グルコース濃度 : 0.7 (mol L⁻¹)

開始前のセル内の溶液量 : 0.08 L

y : 加えたグルコース溶液量(L)

3.13.1. 220906CP_naf5μL_1 CV 測定

- ① NaOH 1.2352 g にミリ Q 水 308 mL を加えて 0.1 M 水溶液を作製し、メスシリンダーを用いて 80 mL セルに入れた。
- ② D-グルコース 2.5322 g に 0.1 M NaOH 溶液を 20 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を作製した。
- ③ 初期電位 0 V、高電位 0.8 V、低電位 0 V でグルコースの濃度を変化させながら CV 測定を行い酸化還元反応の変化を確認した。

表 3-13-1 セル内のグルコース濃度

投入量	濃度
/μL	/mM
0	0.0
10	0.0878
100	2.19
500	17.6

3.14. クロノアンペロメトリー(CA)測定

キャスト電極でサイクリックボルタンメトリーを測定した所、グルコースの酸化ピークが 0.5～0.7 V vs Ag/AgCl に現れた。そこで CP 電極に 0.6 V vs. Ag/AgCl を印加しながら、十分攪拌している電解液に 0.7 M グルコース溶液を任意量加え、電流値の変化を調べた。

以下式に示すのは、電流密度の計算式とグルコースを加えた時の濃度の計算式である。

電流密度の計算式

$$I(\text{mA cm}^{-2}) = \frac{x(A)}{\text{電極表面積}(\text{cm}^2)}$$

x : グルコース濃度における電流量

電極直径: 0.16 cm

電極表面積: 0.020106 cm²

セル内の濃度計算

$$C(\text{mol L}^{-1}) = \frac{\text{グルコース濃度}(\text{mol L}^{-1}) \times y(L)}{\text{開始前のセル内の溶液量}(L) + y(L)}$$

グルコース濃度 : 0.7 (mol L⁻¹)

開始前のセル内の溶液量 : 0.08 L

y : 加えたグルコース溶液量(L)

また、電極のグルコース濃度における電流密度のグラフを作成するにあたり、決定係数(R²)が 0.99 以上を取るよう滴下データを後ろもしくは前から連続してデータ除去を行ない、近侍曲線を作成した。

3.14.1. 220906CP_naf5μL_2 CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 水酸化ナトリウム 1.1747 g にミリ Q 水 293 mL を加え 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液 (0.01 mM) を調整した。
- ③ ②の水溶液 80 mL をメスシリンダーで量りとり装置のセルに加えた。
- ④ D-グルコース 1.2659 g(0.07 mM)に②の水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ⑤ 印加電圧 0 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑥ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑦ ④の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-14-1 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
550	0	0.0	1050	500	4.365
600	50	0.4390	1100	550	4.799
650	100	0.8774	1150	600	5.231
700	150	1.315	1200	650	5.664
750	200	1.753	1250	700	6.096
800	250	2.189	1300	750	6.527
850	300	2.626	1350	800	6.958
900	350	3.061	1400	850	7.388
950	400	3.496	1450	850	7.388
1000	450	3.931			

3.14.2. 220906CP_naf5μL_3 CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をメスシリンダーで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2582 g(0.07 mM)に 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-14-2 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度		経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM		/Sec	/μL	/mM
450	0	0.0		850	240	2.089
500	10	0.008729		900	290	2.522
550	20	0.1746		950	340	2.956
600	30	0.2618		1000	440	3.820
650	40	0.3490		1100	540	4.682
700	90	0.7848		1200	640	5.543
750	140	1.220		1300	740	6.401
800	190	1.655		1400	740	6.401

3.14.3. 220906CP_naf10μL_1 CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をメスシリンダーで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2582 g(0.07 mM)に 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-14-3 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度		経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM		/Sec	/μL	/mM
1350	0	0.0		1750	240	2.089
1400	10	0.08729		1800	290	2.522
1450	20	0.1746		1850	340	2.956
1500	30	0.2618		1900	440	3.820
1550	40	0.3490		2000	540	4.682
1600	90	0.7848		2100	640	5.543
1650	140	1.220		2200	740	6.401
1700	190	1.655		2300	740	6.401

3.14.4. 220906CP_naf10 μ L_2_1 回目 CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をメスシリンダーで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2245 g(0.07 mM)に 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-14-4 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	μ L	/mM	/Sec	μ L	/mM
2450	0	0.0	3800	700	5.896
2500	10	0.08495	3900	800	6.729
2550	20	0.1699	4000	900	7.561
2600	30	0.2548	4200	1000	8.391
2650	40	0.3397	4300	1100	9.219
2700	50	0.4245	4400	1200	10.04
3000	100	0.8485	4500	1300	10.87
3100	150	1.272	4600	1400	11.69
3200	200	1.695	4700	1500	12.51
3300	250	2.117	4800	1600	13.33
3400	300	2.539	4900	1700	14.14
3500	400	3.381	5000	1800	14.96
3600	500	4.222	5100	1900	15.77
3700	600	5.060	5200	2000	16.58

3.14.5. 220906CP_naf10 μ L_2_2 回目 CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をメスシリンダーで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2245 g(0.07 mM)に 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。

- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
 ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-14-5 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
450	0	0.0	1350	460	3.886
500	10	0.08495	1400	460	3.886
550	20	0.1699	1500	560	4.725
600	30	0.2548	1600	660	5.561
650	40	0.3397	1700	660	5.561
700	50	0.4245	1800	760	6.396
750	60	0.5094	1900	860	7.229
800	60	0.5094	2000	960	8.059
1000	110	0.9333	2100	960	8.059
1050	160	1.357	2200	1060	8.888
1100	210	1.779	2300	1160	9.714
1150	260	2.202	2400	1260	10.54
1200	310	2.624	2500	1260	10.54
1250	360	3.045	2700	1360	11.36
1300	410	3.466	2800	1360	11.36

3.14.6. 220906CP_naf10μL_2_3 回目 CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
 ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をメスシリンダーで量りとり装置のセルに加えた。
 ③ D-グルコース 1.2245 g(0.07 mM)に 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
 ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
 ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
 ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-14-6 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
650	0	0.0	1250	350	2.961
700	10	0.08495	1300	400	3.381
750	20	0.1699	1350	450	3.802
800	30	0.2548	1400	450	3.802
850	30	0.2548	1600	550	4.641
900	40	0.3397	1700	650	5.478
950	50	0.4245	1800	750	6.313
1000	100	0.8485	1900	850	7.146
1050	150	1.272	2000	950	7.976
1100	200	1.695	2100	1050	8.805
1150	250	2.117	2200	1050	8.805
1200	300	2.539			

3.14.7. 220906CP_naf15μL CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をメスシリンダーで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2582 g(0.07 mM)に 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-14-7 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
550	0	0.0	950	240	2.089
600	10	0.08729	1000	290	2.522
650	20	0.1746	1050	340	2.956
700	30	0.2618	1100	440	3.820
750	40	0.3490	1200	540	4.682
800	90	0.7848	1300	640	5.543
850	140	1.220	1400	740	6.401
900	190	1.655	1500	740	6.401

3.14.8. 220906CP_naf20μL CA 測定

- ① 測定する装置をミリ Q で洗浄した。
- ② 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液(0.01 mM) 80 mL をメスシリンダーで量りとり装置のセルに加えた。
- ③ D-グルコース 1.2582 g(0.07 mM)に 0.1 M 水酸化ナトリウム水溶液を 10 mL 加えて 0.7 M グルコース溶液を調整した。
- ④ 印加電圧 0.6 V、サンプリング時間 0.1 s でクロノアンペロメトリック測定を行なった。
- ⑤ スターラーによる攪拌を伴い測定した。
- ⑥ ③の溶液をマイクロピペットで連続的に加えた。

下の表は経過時間とその時のグルコースの合計量とセル内の濃度を示したものである。

表 3-14-8 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度	経過時間	投入量	濃度
/Sec	/μL	/mM	/Sec	/μL	/mM
750	0	0.0	1150	240	2.089
800	10	0.08729	1200	290	2.522
850	20	0.1746	1250	340	2.956
900	30	0.2618	1300	440	3.820
950	40	0.3490	1400	540	4.682
1000	90	0.7848	1500	640	5.543
1050	140	1.220	1600	740	6.401
1100	190	1.655	1700	740	6.401

4. 結果・考察

4.1. 塩基性酢酸ニッケルの合成について

以下の図は塩基性酢酸ニッケルの XRD 測定の結果である。

合成した塩基性酢酸ニッケルやイオン交換合成物を全て六方晶系と仮定し、指数付けを行った。

ブラッグの式

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta}$$

$$\lambda = 1.54 \text{ \AA} = 1.54 \times 10^{-10} \text{ m}$$

文献値^[3]は六方晶系 $a=3.106(3) \text{ \AA}$, $c=10.64(3) \text{ \AA}$ であった。

六方晶における原点と平面の距離は

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

と表される。

$$hkl = 001\ 002\ 003\ 004\ 006 \text{ は } c = l \times d$$

$$hkl = 100\ 110 \text{ は } a = d \sqrt{\frac{4(h^2 + hk + k^2)}{3}}$$

である。

以下の表はそれぞれ帰属したピークの層間距離を CellCalc^[8]により求められた格子定数 c である。

4.1.1. 220415Ni_OH_OAc の XRD 結果

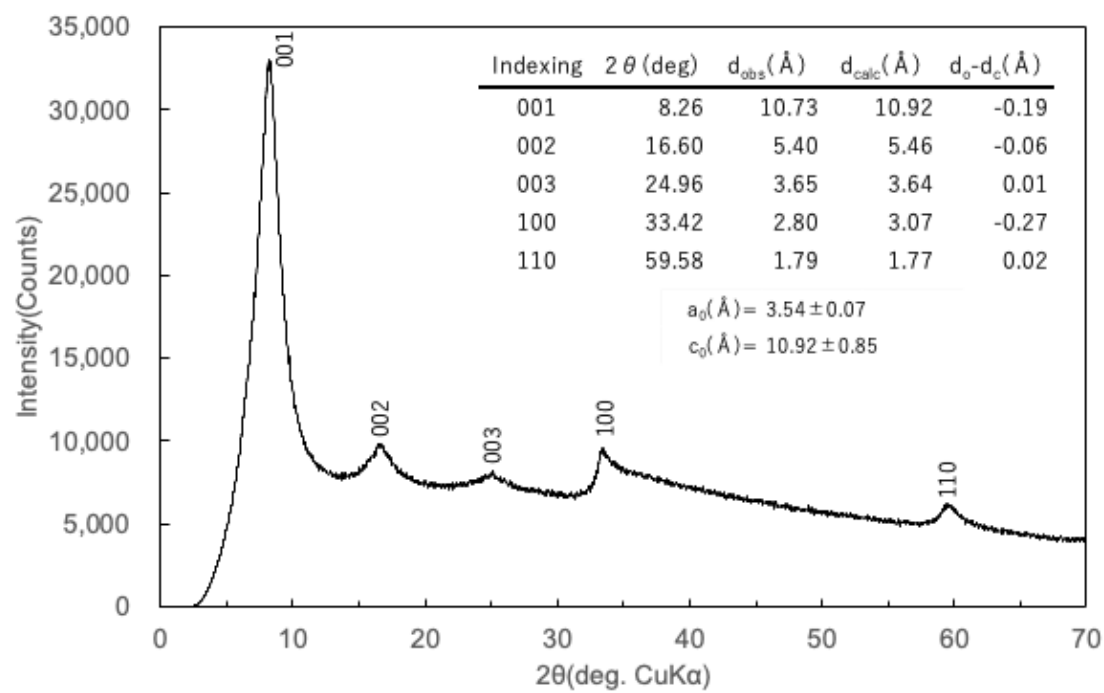


図 4.1.1. 220415Ni_OH_OAc の XRD

$c = 10.92 \pm 0.85$ とおおむね一致し、生成物は塩基性酢酸ニッケル $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ と考えられる。

4.1.2. 220906Ni_OH_OAc の XRD 結果

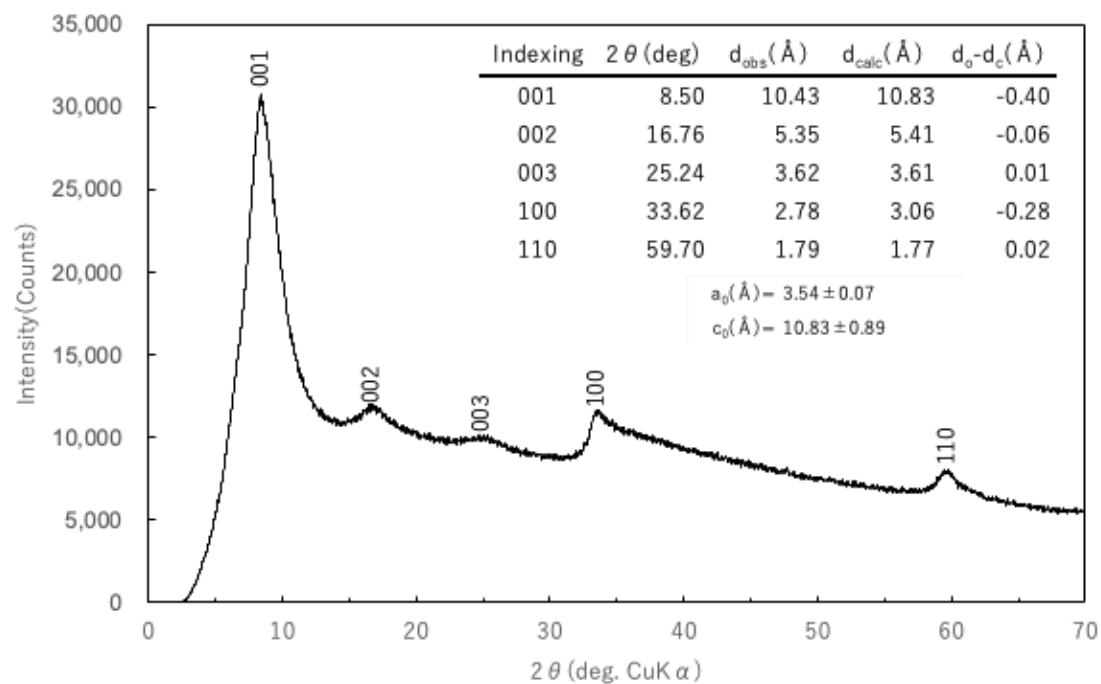


図 4.1.2. 220906Ni_OH_OAc の XRD

$c = 10.83 \pm 0.89$ とおおむね一致し、生成物は塩基性酢酸ニッケル $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ と考えられる。

4.1.3. 220914Ni_OH_OAc の XRD 結果

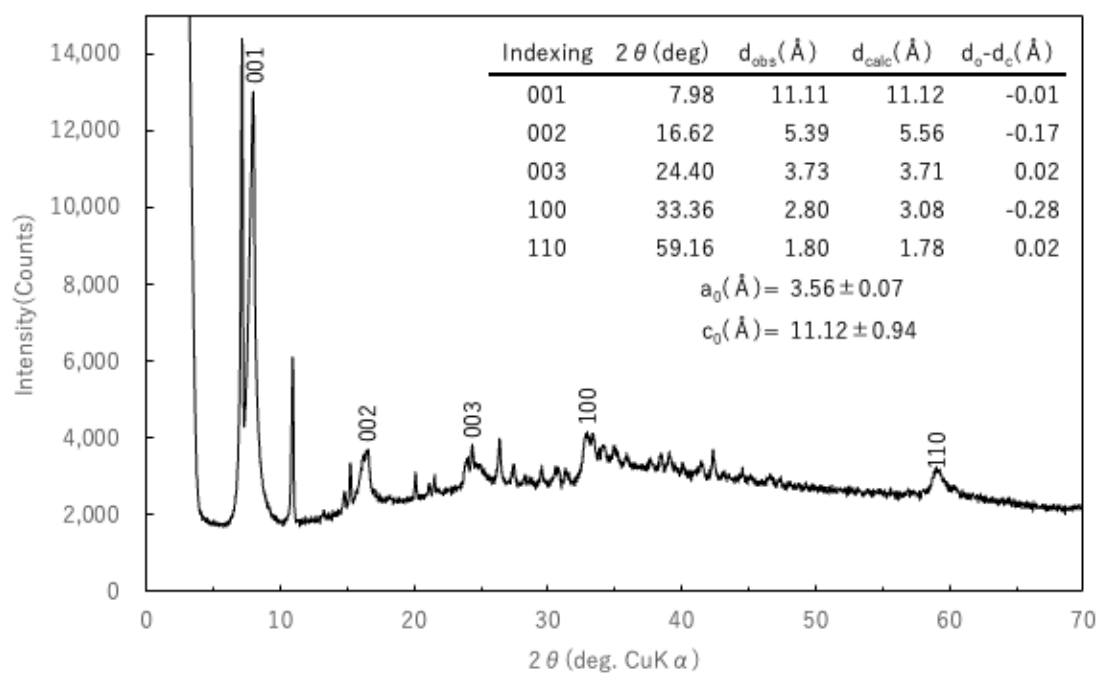


図 4.1.3. 220914Ni_OH_OAc の XRD

$c = 11.12 \pm 0.94$ とおおむね一致したが、生成物是不純物を含んだ塩基性酢酸ニッケル $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ と考えられる。

4.1.4. 221003Ni_OH_OAc の XRD 結果

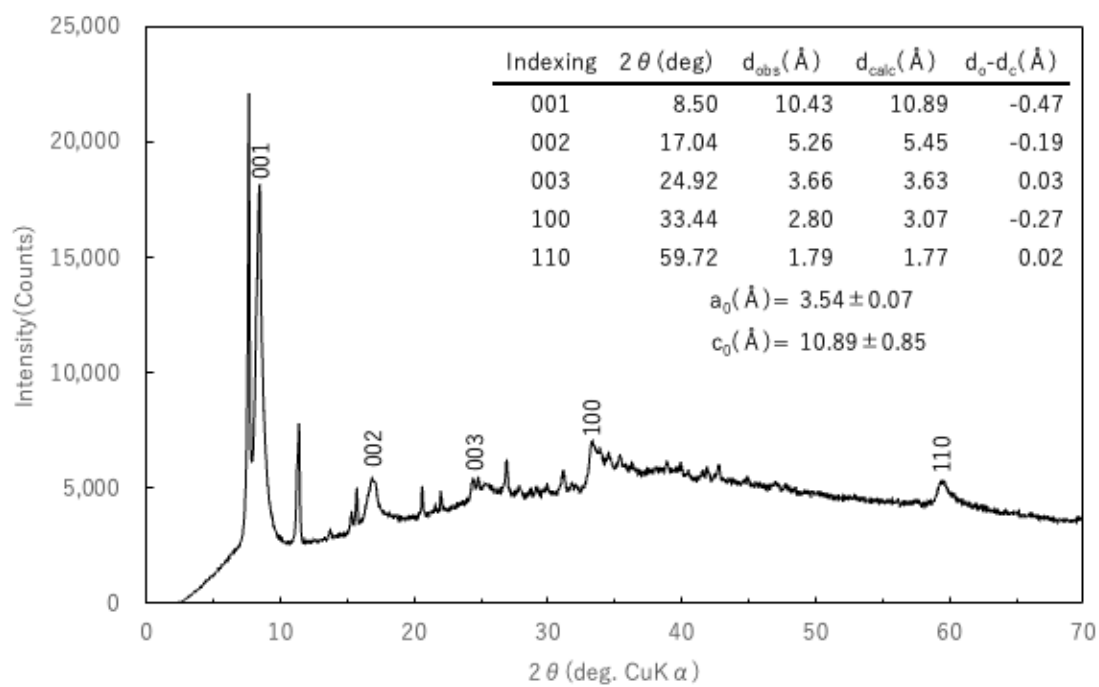


図 4.1.4. 221003Ni_OH_OAc の XRD

$c = 10.89 \pm 0.85$ とおおむね一致したが、生成物是不純物を含んだ塩基性酢酸ニッケル $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ と考えられる。

4.1.5. 221006Ni_OH_OAc の XRD 結果

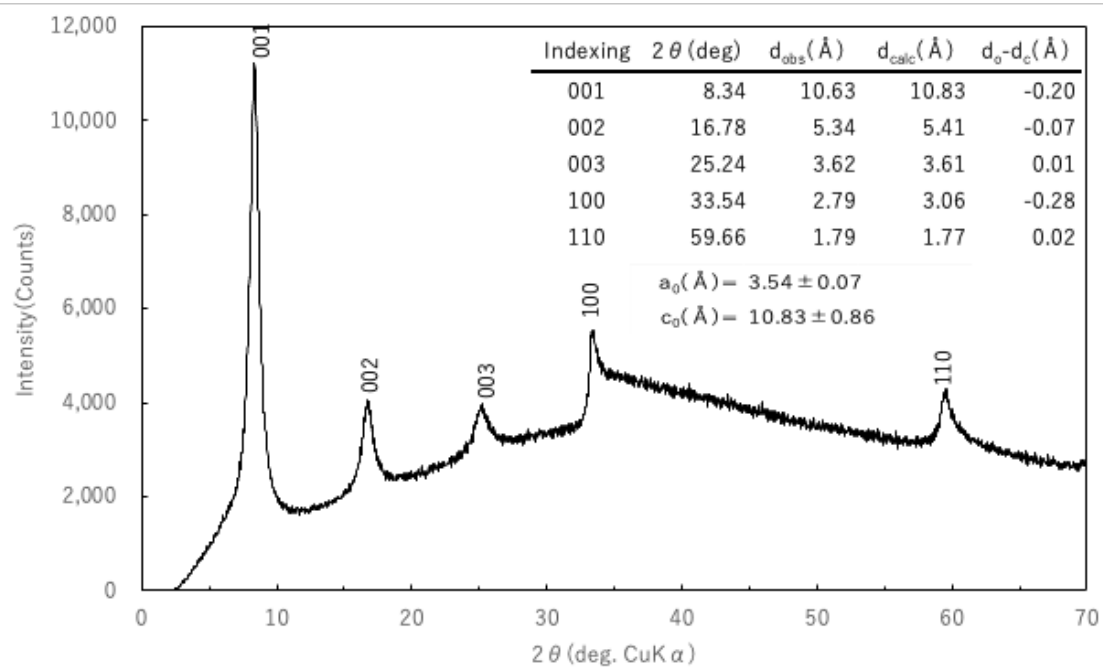


図 4.1.5. 221006Ni_OH_OAc の XRD

$c = 10.83 \pm 0.89$ とおおむね一致し、生成物は塩基性酢酸ニッケル $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ と考えられる。

4.1.6. 221128Ni_OH_OAc の XRD 結果

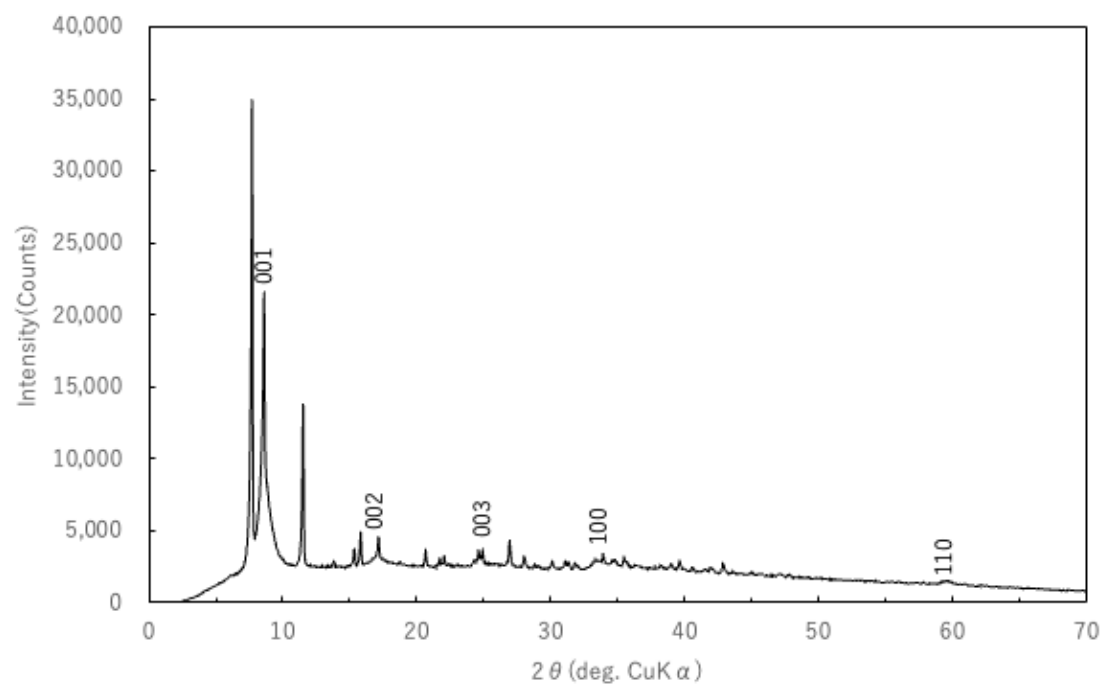


図 4.1.6. 221128Ni_OH_OAc の XRD

生成物は不純物を多く含んだ塩基性酢酸ニッケル
 $\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{CH}_3\text{COO}) \cdot \text{H}_2\text{O}$ と考えられる。

4.1.7. 221219Ni_OH_OAc の XRD 結果

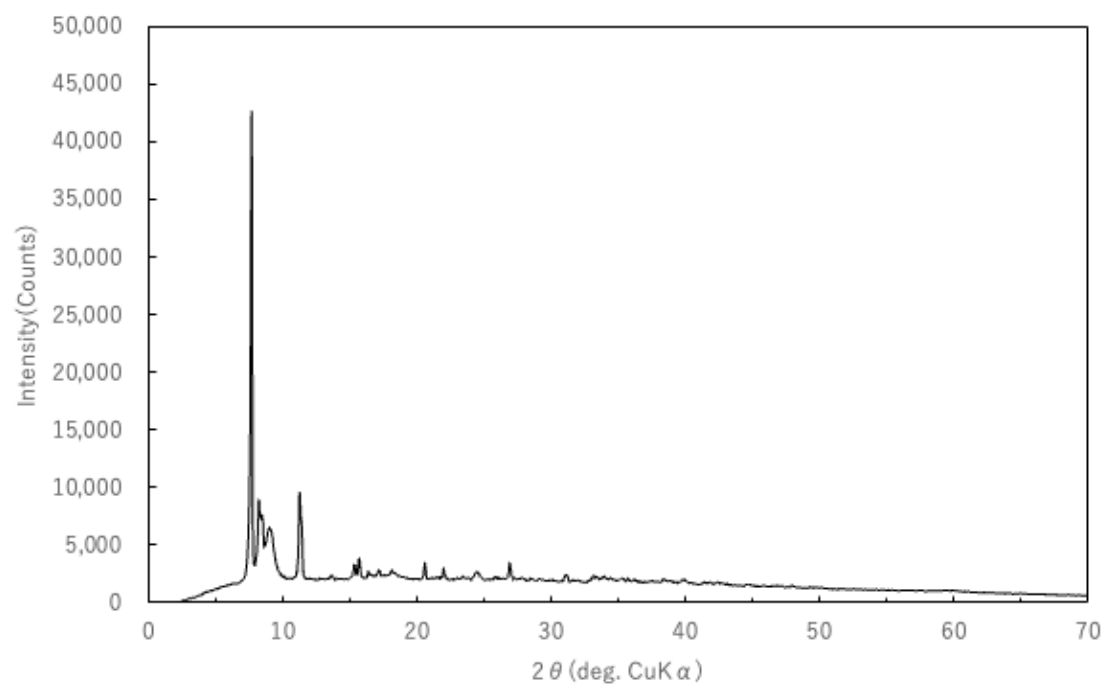


図 4.1.7 221219Ni_OH_OAc の XRD

生成物は目的物である塩基性酢酸ニッケルは得られなかったと考える。

4.2. イオン交換について

以下の図はイオン交換後の Ni_OH_DS の XRD 測定の結果である。

4.2.1. 220415Ni_OH_DS の XRD 結果

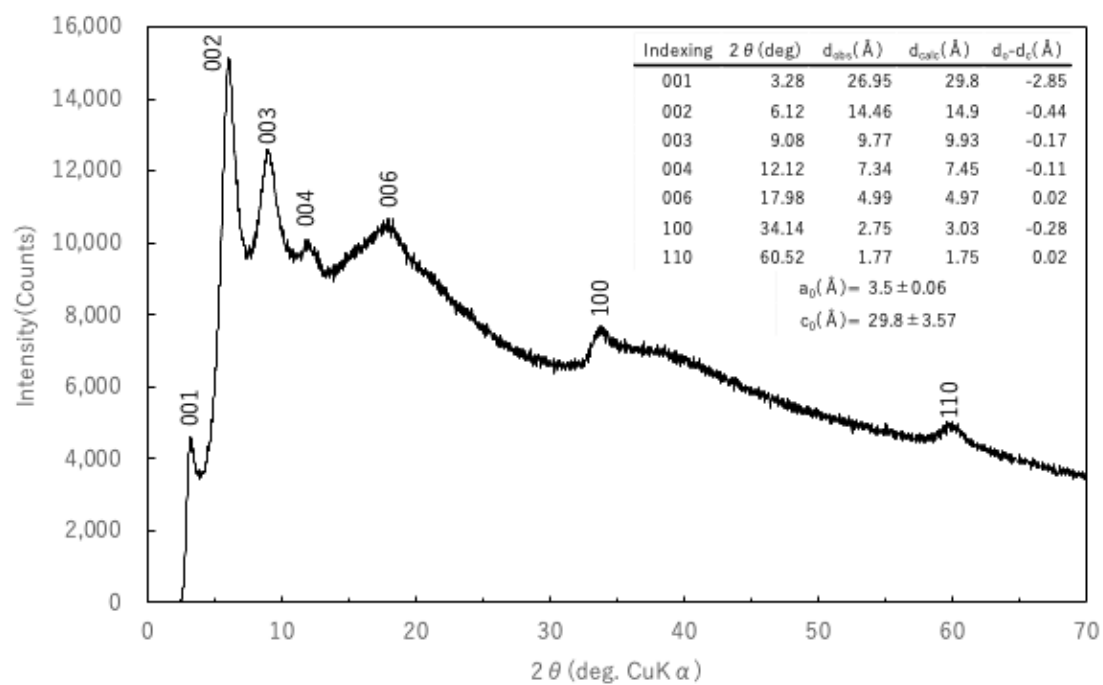


図 4.2.1. 220415Ni_OH_DS の XRD

4.2.2. 220906Ni_OH_DS の XRD 結果

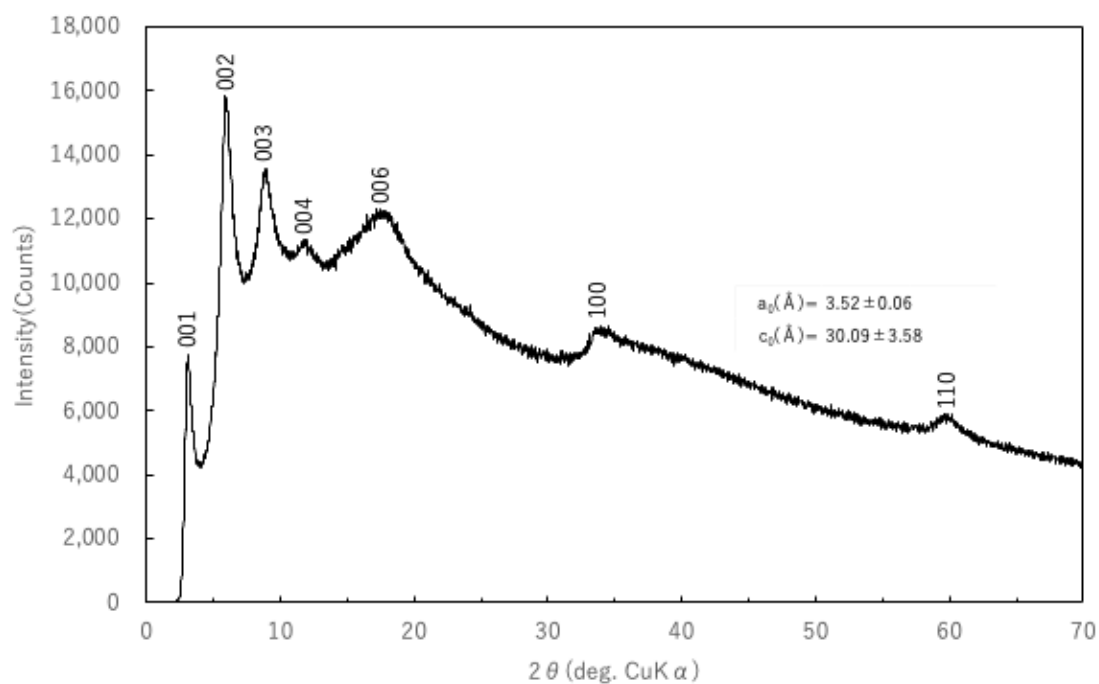


図 4.2.2. 220906Ni_OH_DS の XRD

4.2.3. 220914Ni_OH_DS の XRD 結果

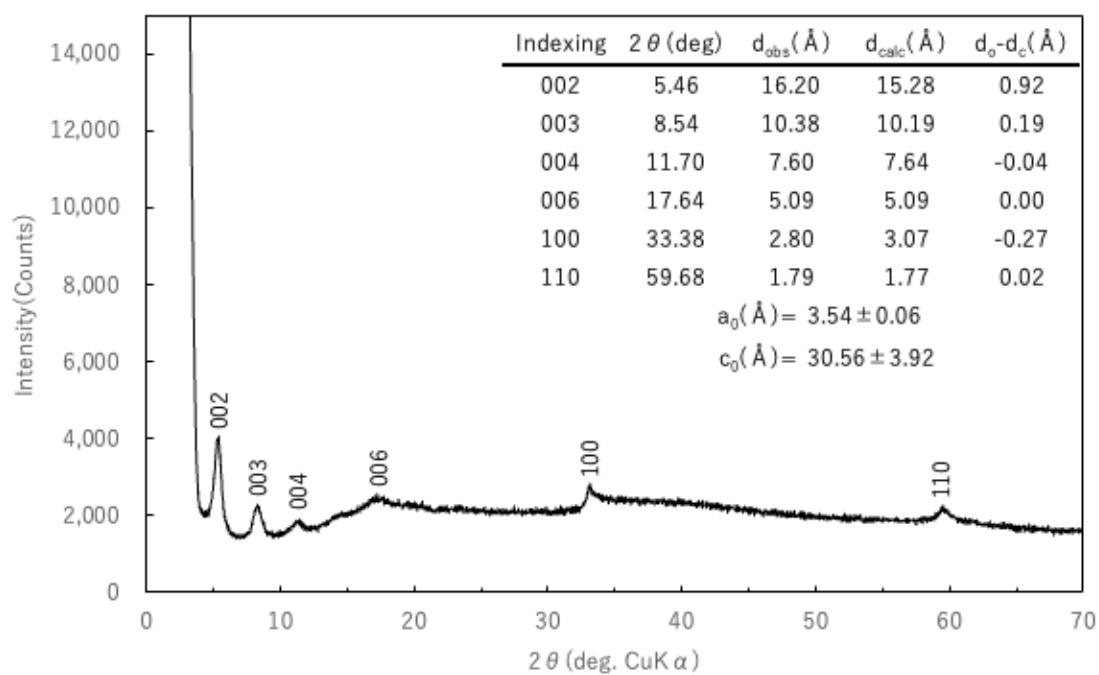


図 4.2.3. 220914Ni_OH_DS の XRD

4.3. サイクリックボルタンメトリー(CV)測定について

4.3.1. 220415CP_para5 μ L CV 結果

以下に流動パラフィンで修飾した電極でグルコースを 0,10,100,500 μ L ずつ加えた時の酸化還元電位を示す。

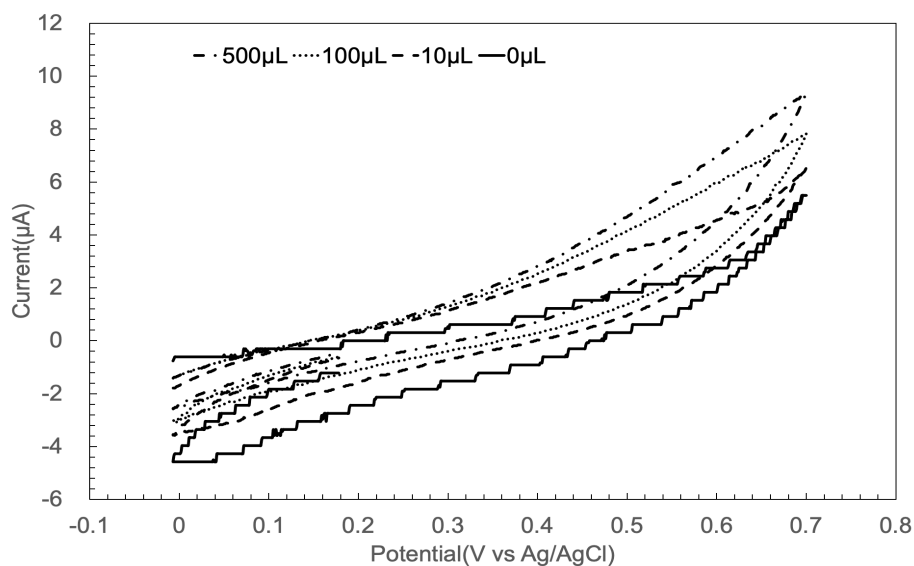


図 4.3.1.1. 220415CP_para5 μ L CV

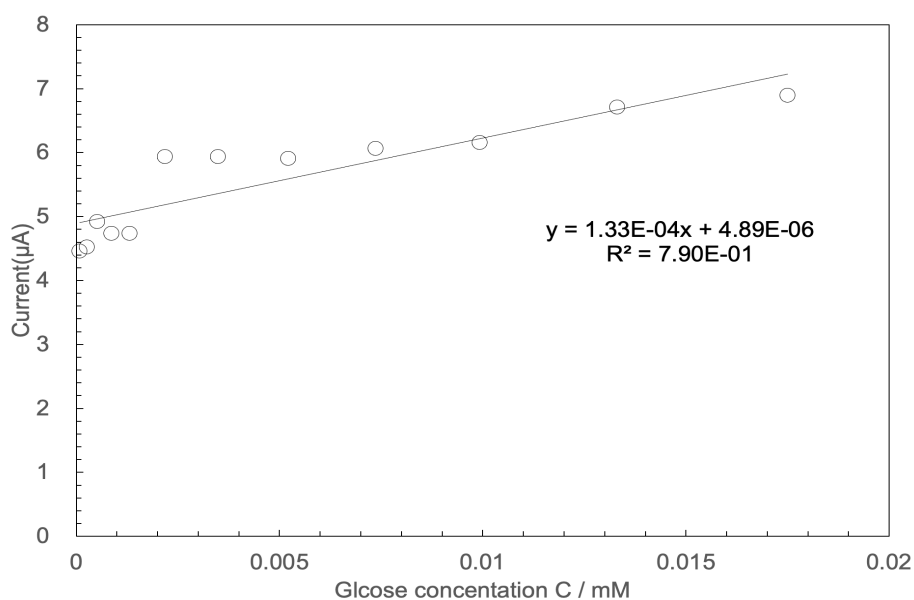


図 4.3.1.2. 220415CP_para5 μ L の濃度に対する 0.6 V vs Ag/AgCl 時の電流量

0.6 V vs Ag/AgCl に酸化反応が起こっていると仮定してグルコース濃度における電流量の変化をグラフ化したところ、少しずつだが酸化反応による電流量の増加が見られた。

4.3.2. 220415Cast_1_1 回目 CV 結果

以下にキャスト法を用いて作成した電極でグルコースを 0,250,400,600,800 μL ずつ加えた時の酸化還元電位を示す。

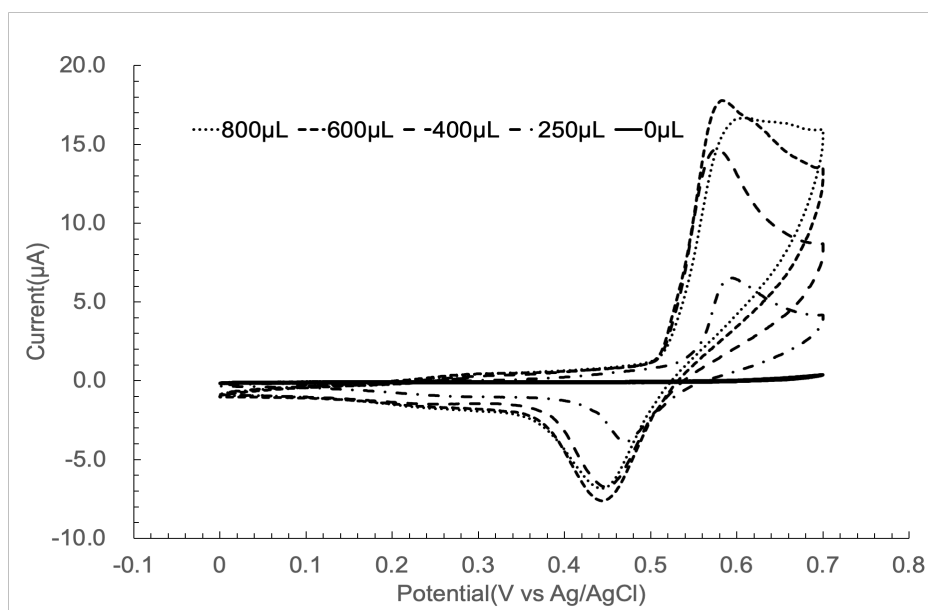


図 4.3.2.1. 220415Cast_1_1 回目 CV

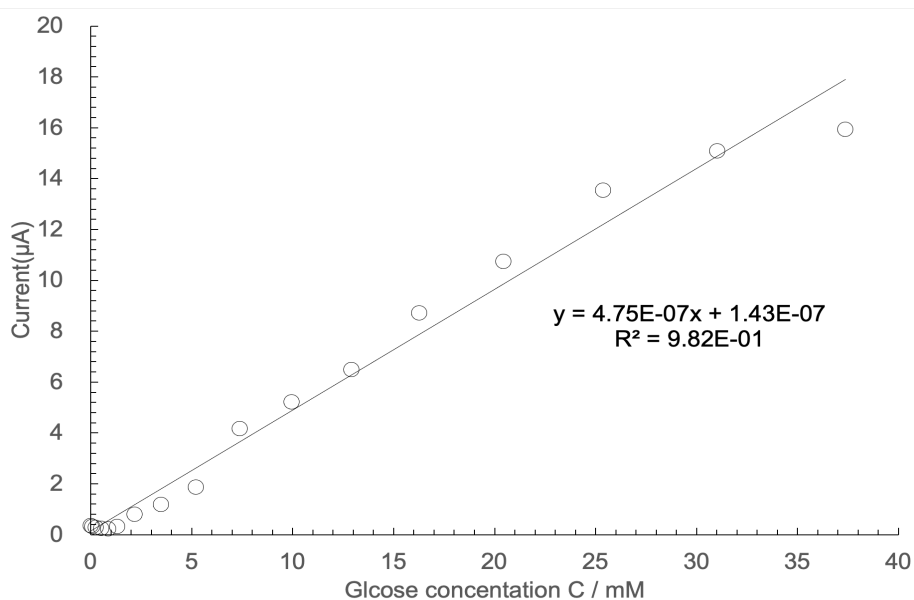


図 4.3.2.2. 220415Cast_1_1 回目の濃度における電流量

キャスト電極では 220415E_CP_1 のカーボンペースト電極と比べて大きく酸化還元ピークがあわられた。これは、ニッケルはグルコースを酸化しうること、カーボンペースト電極作成時の流動パラフィンが反応を阻害している可能性があることを示している。

4.3.3. 220906CP_cell0.2g_2_1 回目 CV 結果

以下にセルロースナノファイバーで修飾した電極でグルコースを 0,10,100,500 μL ずつ加えた時の酸化還元電位を示す。

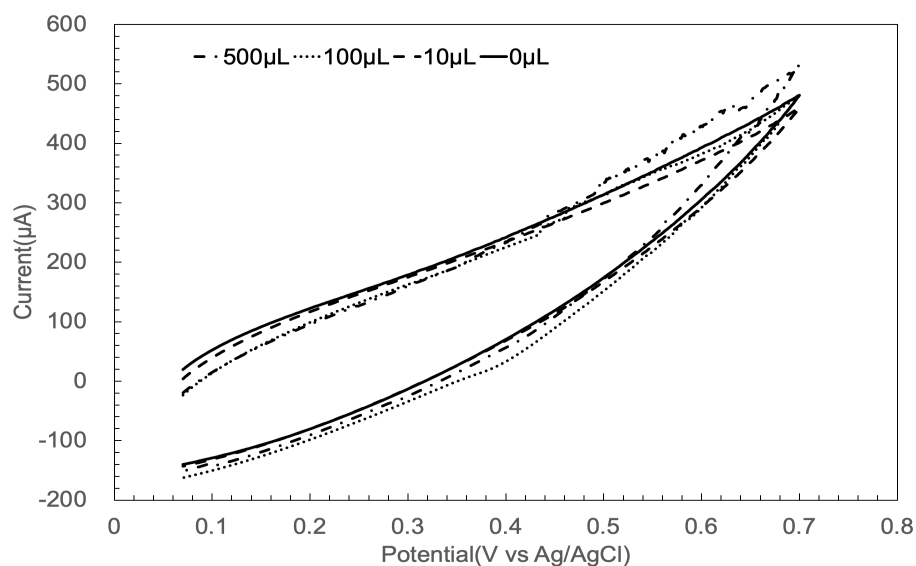


図 4.3.3.1. 220906CP_cell0.2g_2_1 回目 CV

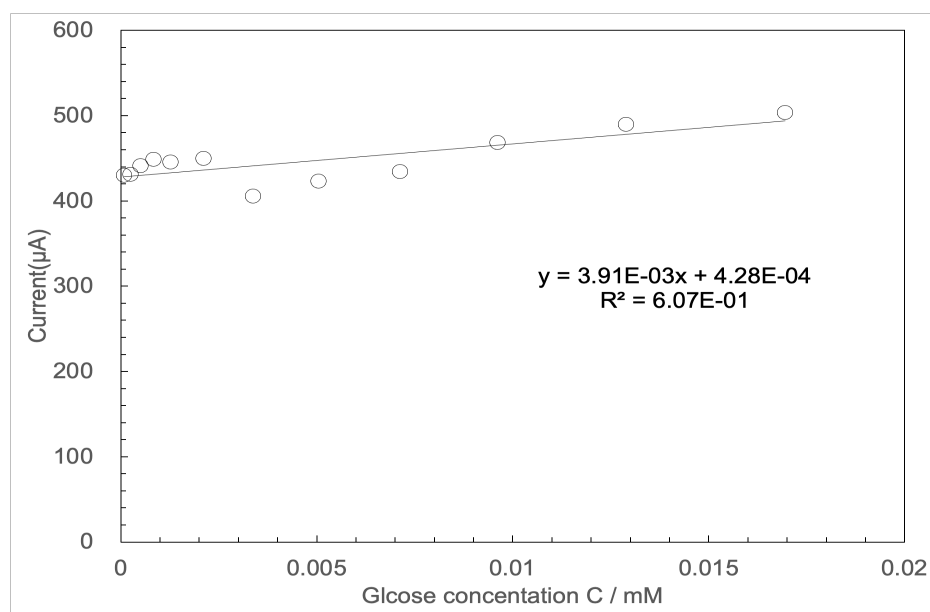


図 4.3.3.2. 220906CP_cell0.2g_2_1 回目 濃度における電流量

220415CP_para_5 μL の流動パラフィンを使用した電極よりも 220906CP_cell0.2g_2_1 回目のセルロースナノファイバーを使用した電極の方がグルコース濃度における電流量が増え、グラフ傾きも 0.133 $\mu\text{A}/\text{mM}$ から 3.91 $\mu\text{A}/\text{mM}$ と 29 倍に増加していた。

4.3.4. 220906CP_naf5 μ L_1 CV 結果

以下にナフィオンで修飾した電極でグルコースを 0,10,100,500 μ L ずつ加えた時の酸化還元電位を示す。

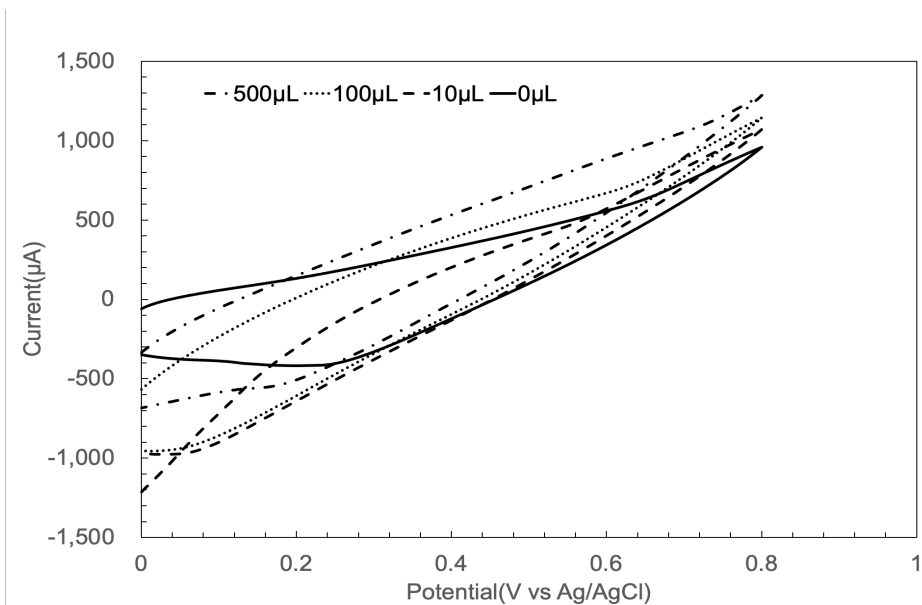


図 4.3.4.1. 220906CP_naf5 μ L_1 CV

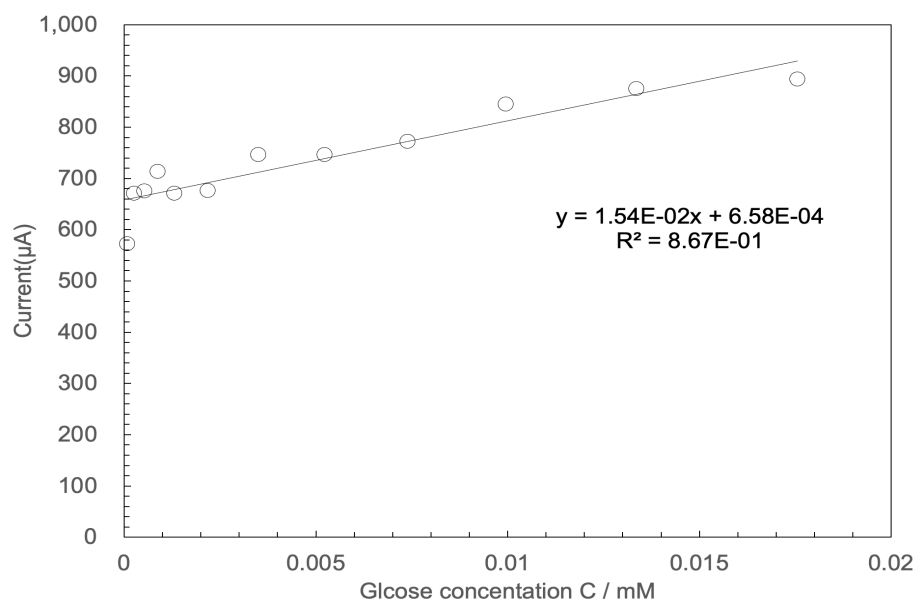


図 4.3.4.2. 220906CP_naf5 μ L_1 濃度に対する電流量

220906CP_cell0.2g_2_1 回目のセルロースナノファイバーを使用した電極よりも 220906CP_naf5 μ L_1 のナフィオンを使用した電極の方がグルコース濃度における電流量が増え、グラフ傾きも 3.91 μ A/mM から 15.4 μ A/mM と 3.9 倍に増加していた。

4.3.5. 220914CP_cell500μL CV 結果

以下にセルロースナノファイバーで修飾した電極でグルコースを 0,10,100,400 μL ずつ加えた時の酸化還元電位を示す。

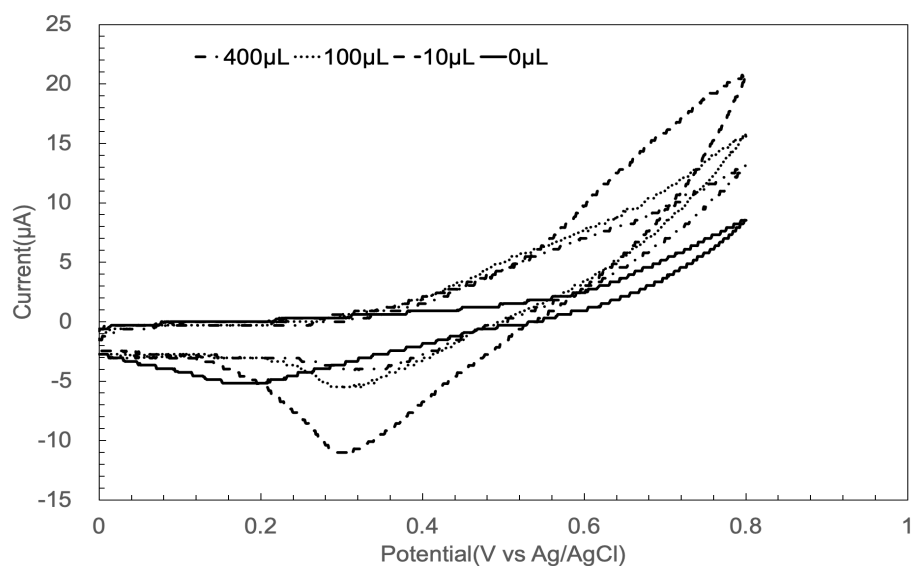


図 4.3.5.1 220914CP_cell500μL CV

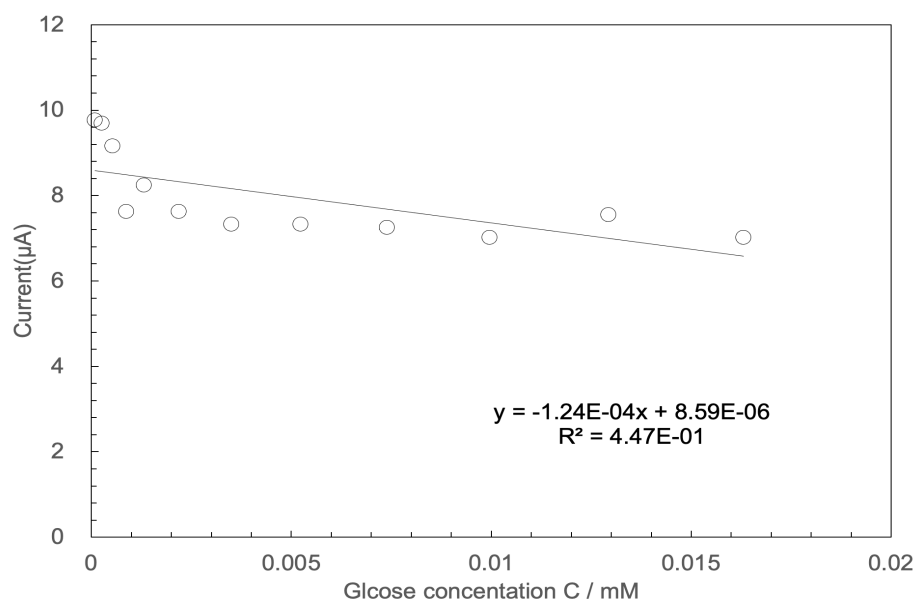


図 4.3.5.2. 220914CP_cell500μL 濃度に対する電流量

セルロースナノファイバーを添加しすぎると、電流量の低下が見られた。
セルロースナノファイバーは絶縁体^[9]であるため、グルコース酸化時の電流が流れにくかったと考える

4.4. クロノアンペロメトリー(CA)測定について

4.4.1. 220415Cast_1_2 回目 CA 結果

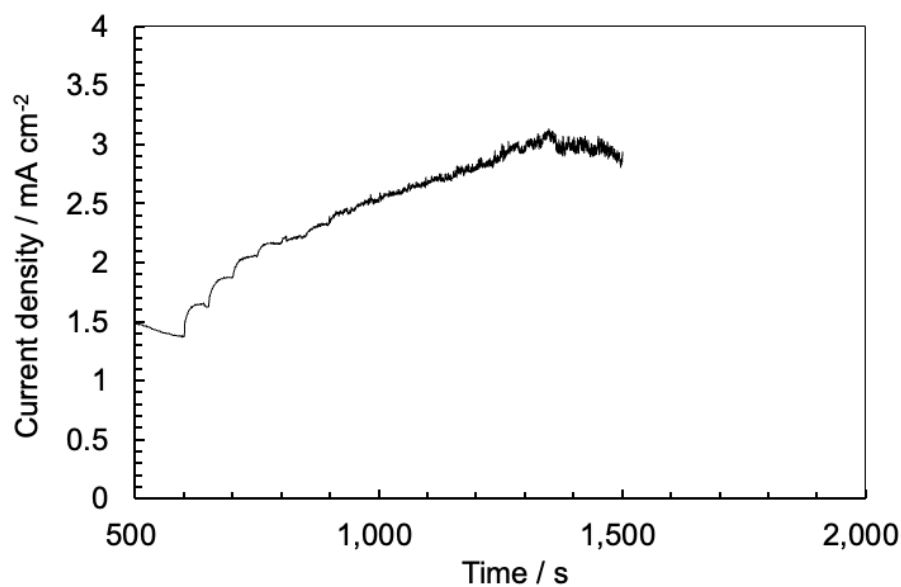


図 4.4.1.1 220415Cast_1_2 回目 CA

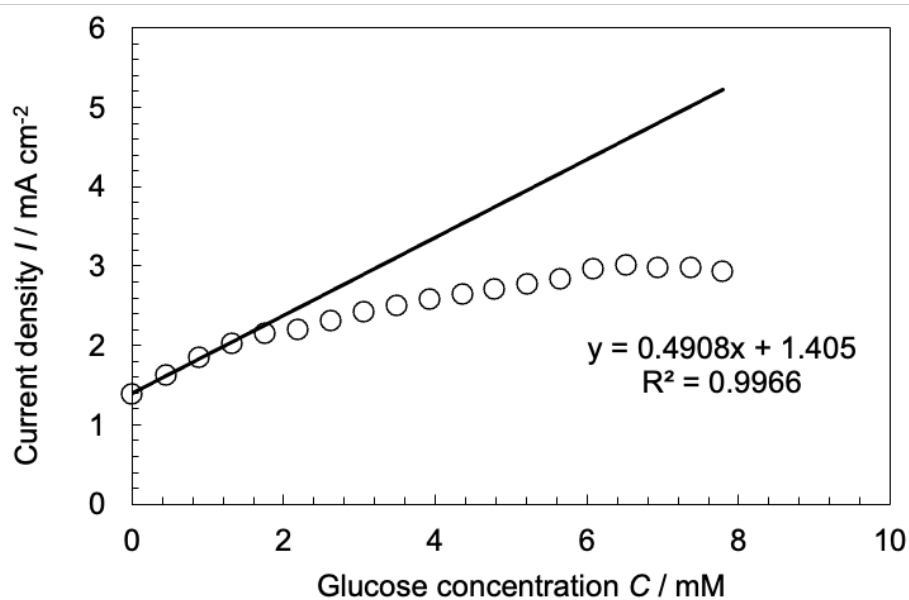


図 4.4.1.2 220415Cast_1_2 回目 濃度に対する電流密度

最初のグルコース滴下 3 回程度は濃度に応じて電流量が比例して流れていることが確認できた。しかし、滴下 4 回目移行からは電流量の低下が見られた。

4.4.2. 220415Cast_2 CA 結果

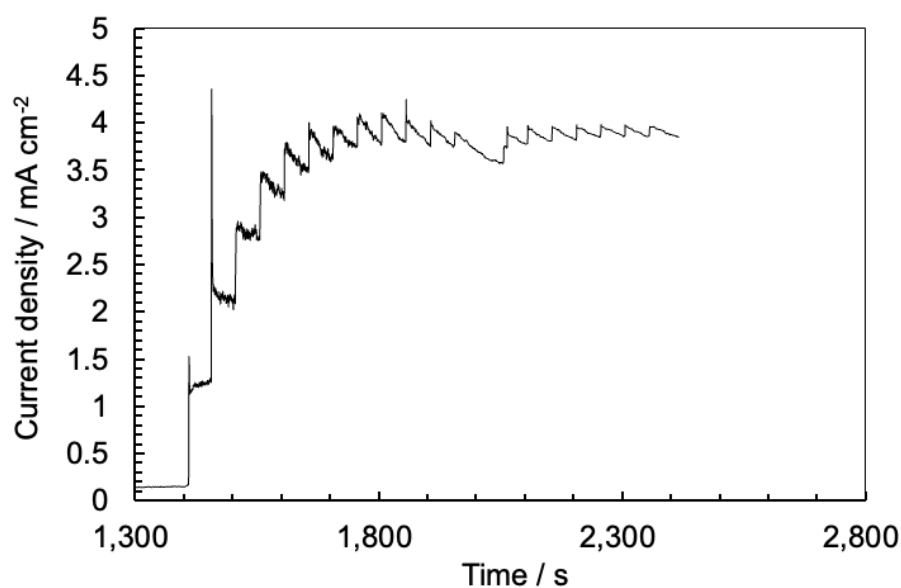


図 4.4.2.1 220415Cast_2 CA

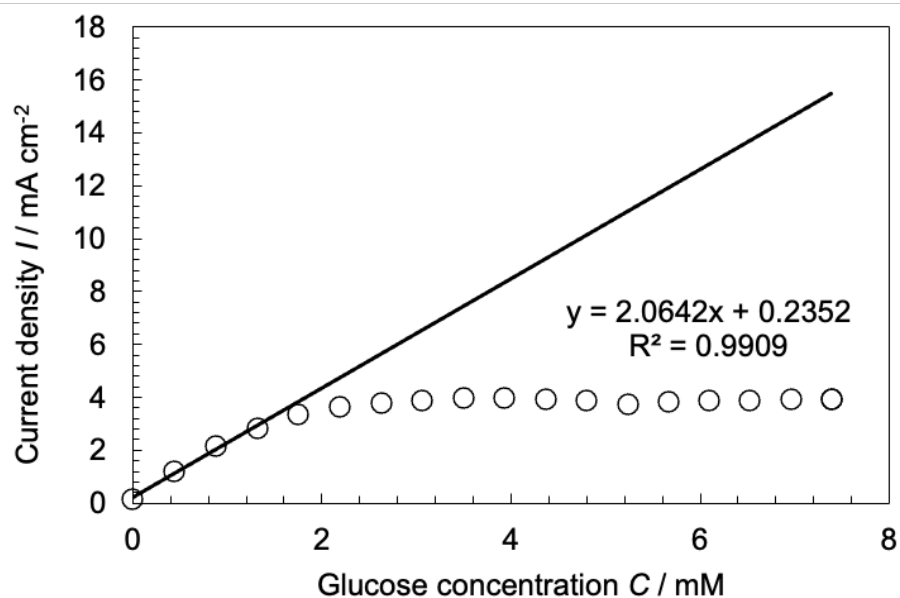


図 4.4.2.2 220415Cast_2 濃度に対する電流密度

同じグルコース量 50 μ L を滴下し続けたが、最初の 3 回以降から、グルコースを滴下後に電流量が低下しており、電流の上がり幅が均一ではないことがわかった。220415Cast_1 でも同様に 4 回目以降の測定が安定していないため、キャスト法で作成したキャスト電極では電極表面のナノシートの保持が難しいことが考えられる。

4.4.3. 220415CP_cell0.02g CA 結果

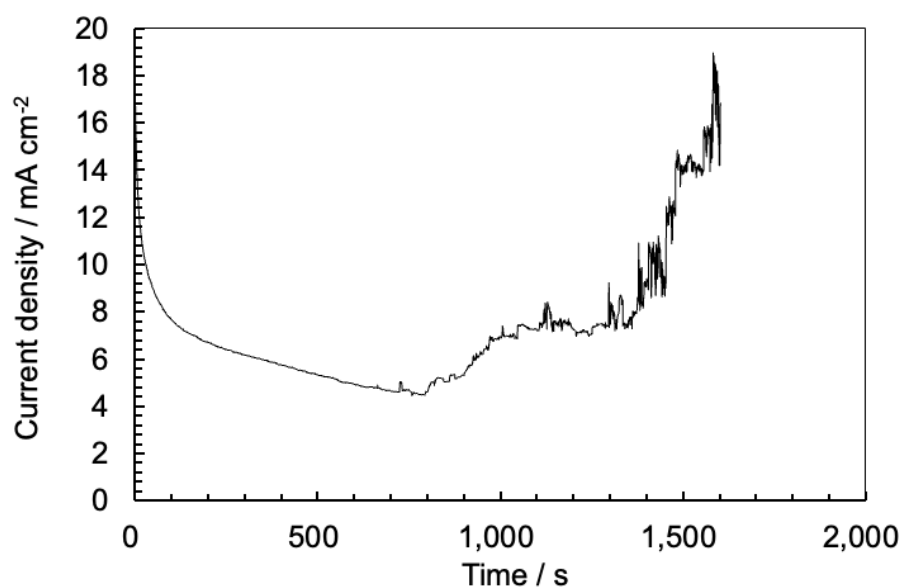


図 4.4.3.1 220415CP_cell0.002g CA

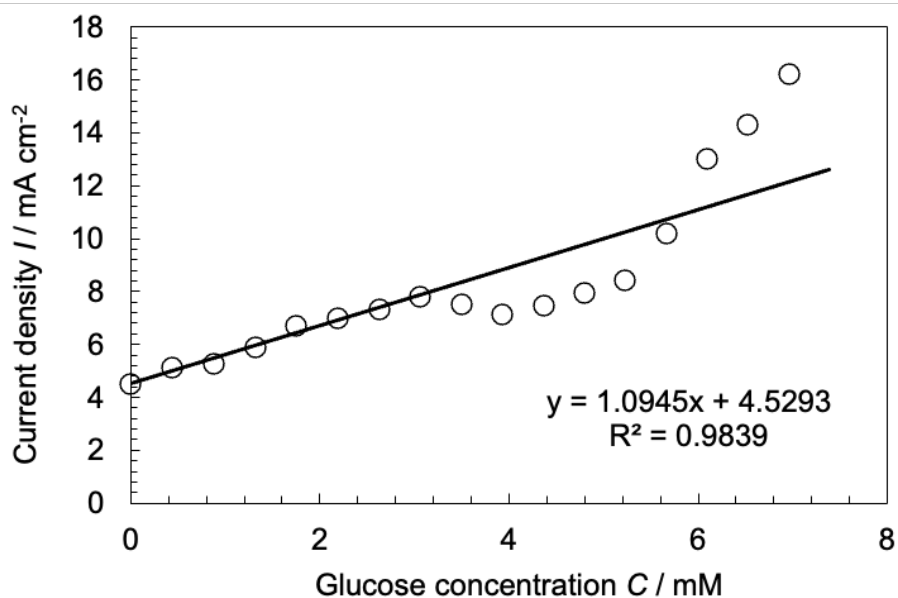


図 4.4.3.2 220415CP_cell0.002g 濃度に対する電流密度

水酸化ナトリウム溶液に電極を入れた段階で、電極に詰めたナノシートが溶液内に落ちていくのが確認できた。ナノシートが剥がれ落ちることによって電極表面のナノシートがグルコースに接触する量に差が生まれ、不均一なグラフになったと考える。

4.4.4. 220415CP_cell0.2g_1 回目 CA 結果

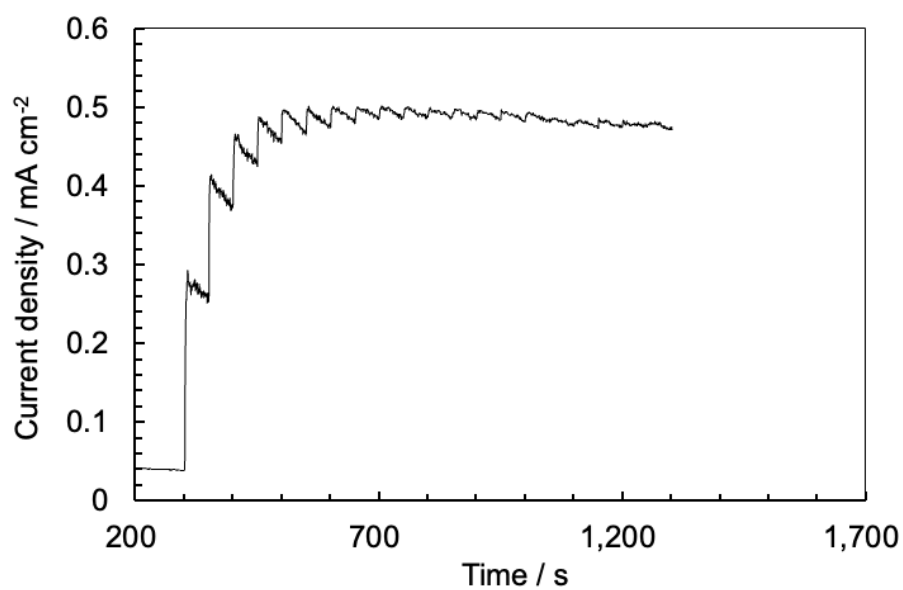


図 4.4.4.1. 220415CP_cell0.2g_1 回目 CA

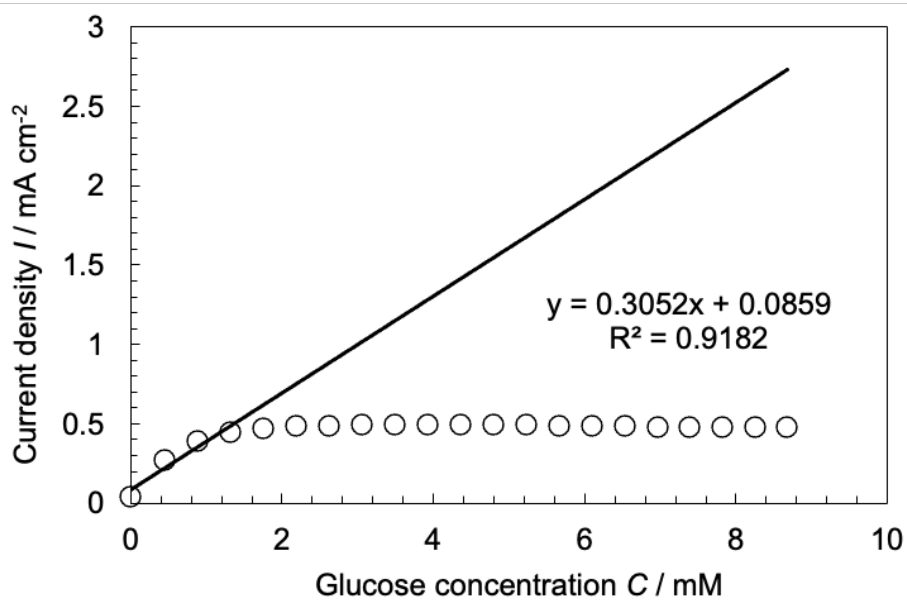


図 4.4.4.2. 220415CP_cell0.2g_1 回目 濃度に対する電流密度

初回からのグルコース滴下後に電流密度が低下している。

4.4.5. 220415CP_cell0.2g_2 回目 CA 結果

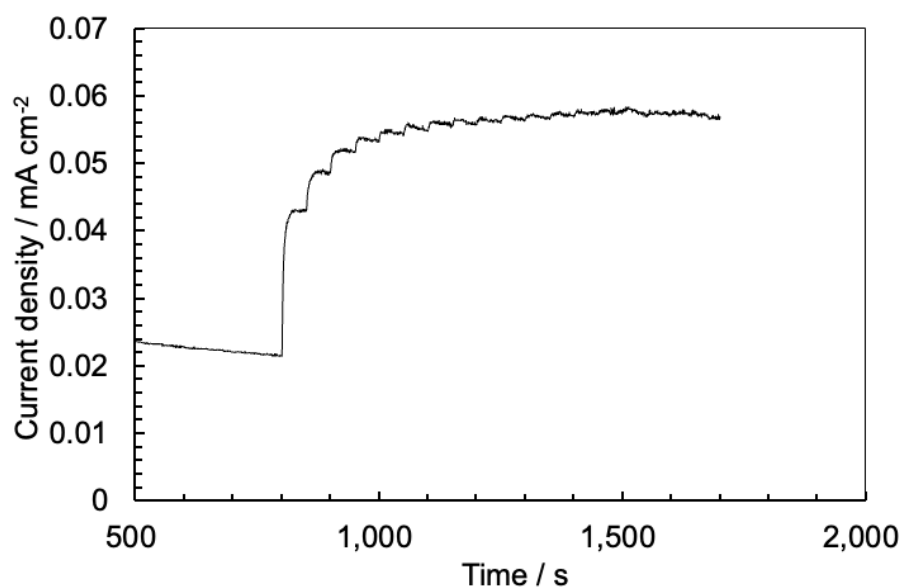


図 4.4.5.1 220415CP_cell0.2g_2 回目 CA

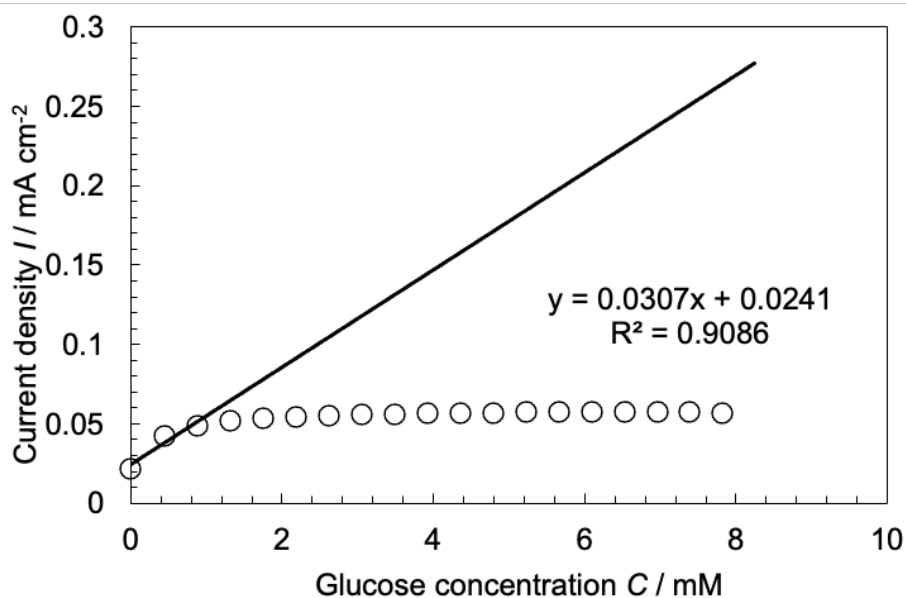


図 4.4.5.2 220415CP_cell0.2g_2 回目 濃度に対する電流密度

220415CP_cell0.2g_1 回目での反応と比べて、グルコース滴下 1 回目と 2 回目の電流密度の増加の差が大きくなっている。しかし、220415CP_cell0.2g_1 回目で見られた滴下後の電流密度低下が見られなくなった。

4.4.6. 220415CP_cell0.2g_3 回目 CA 結果

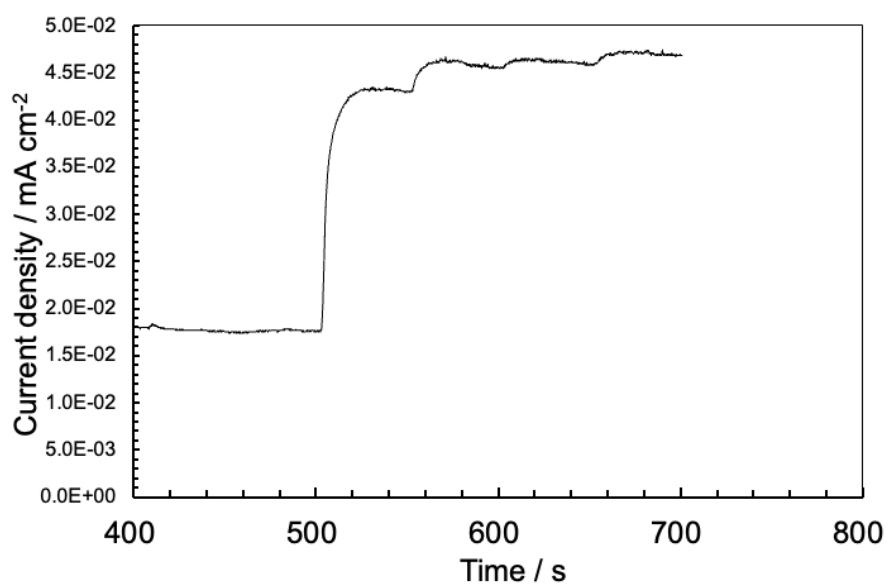


図 4.4.6.1 220415CP_cell0.2g_3 回目 CA

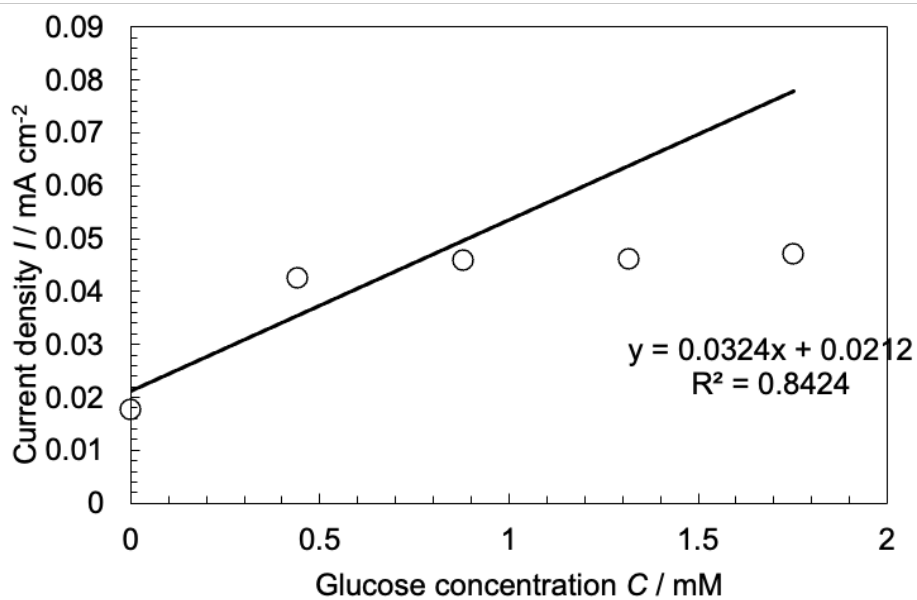


図 4.4.6.2. 220415CP_cell0.2g_3 回目 濃度に対する電流密度

4.4.7. 220906CP_cell0.02g CA 結果

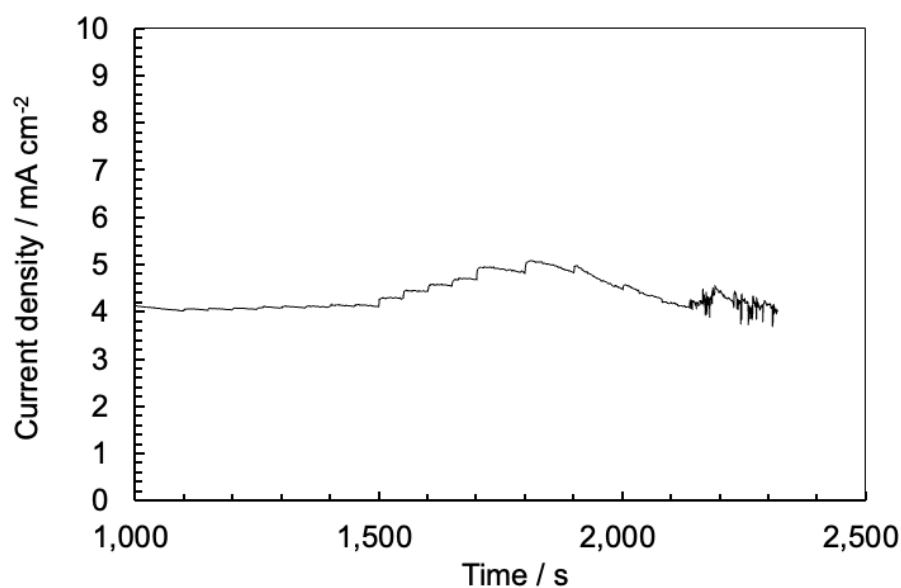


図 4.4.7.1 220906CP_cell0.02g CA

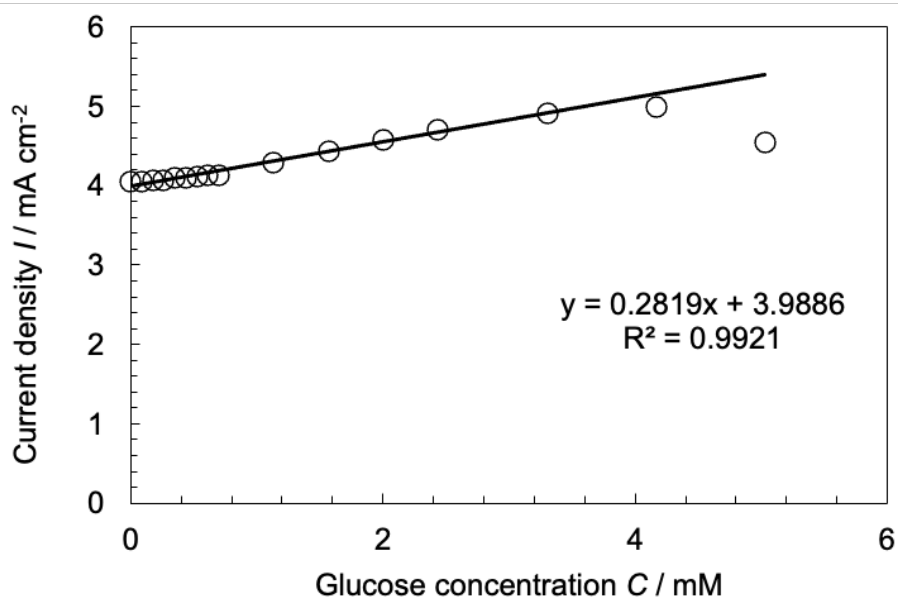


図 4.4.7.2 220906CP_cell0.02g 濃度に対する電流密度

水酸化ナトリウム溶液に電極を入れた段階で、電極に詰めたナノシートが溶液内に落ちていくのが確認できた。しかし、安定するまで待った後に測定を行うとグルコース濃度 4 mM 程度まではグルコース濃度に比例して測定できていた。

4.4.8. 220906CP_cell0.2g_1 CA 結果

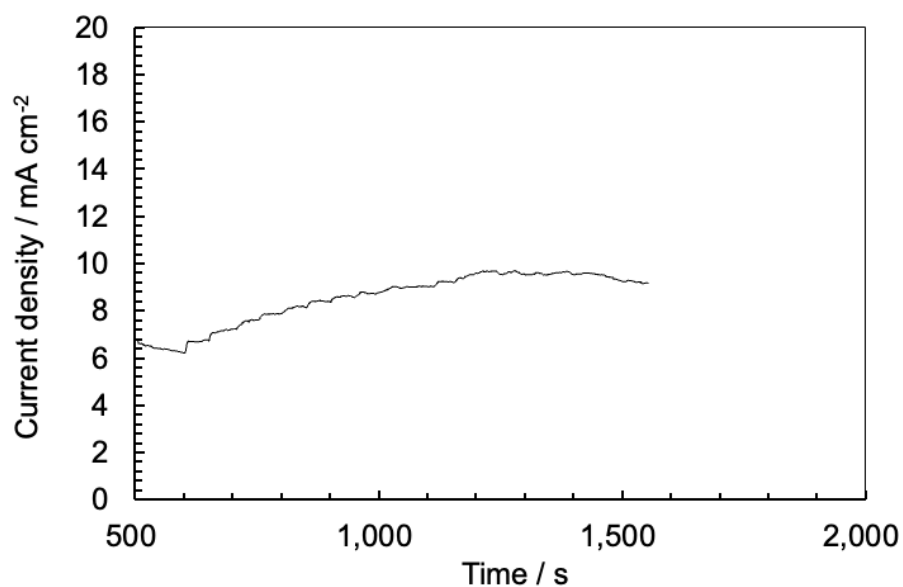


図 4.4.8.1. 220906CP_cell0.2g_1 CA

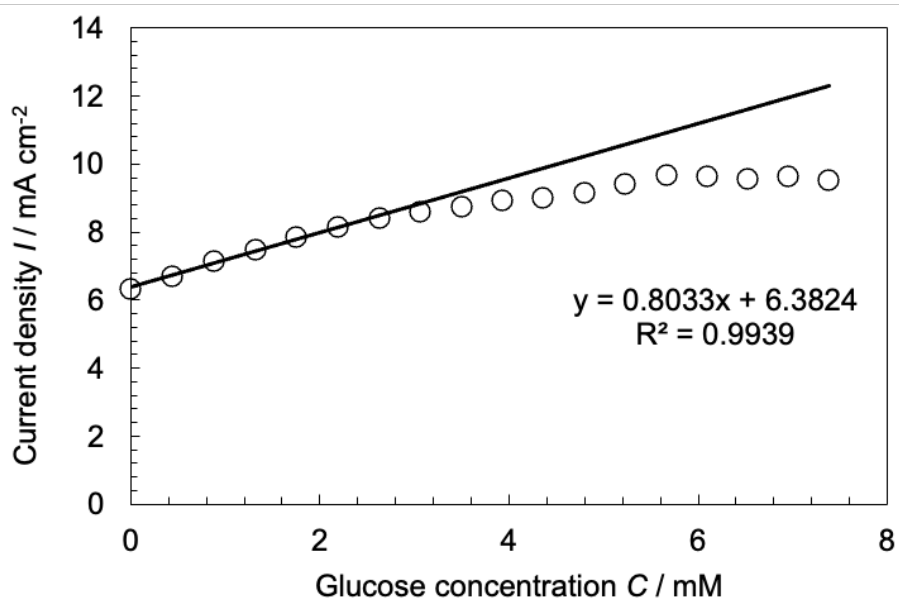


図 4.4.8.2. 220906CP_cell0.2g_1 濃度に対する電流密度

グルコース濃度 2.5 mM 程度までは比例してグルコースの測定ができている。
電流密度が安定するまで、様子を見るべきだった。

4.4.9. 220906CP_cell0.2g_2_2 回目 CA 結果

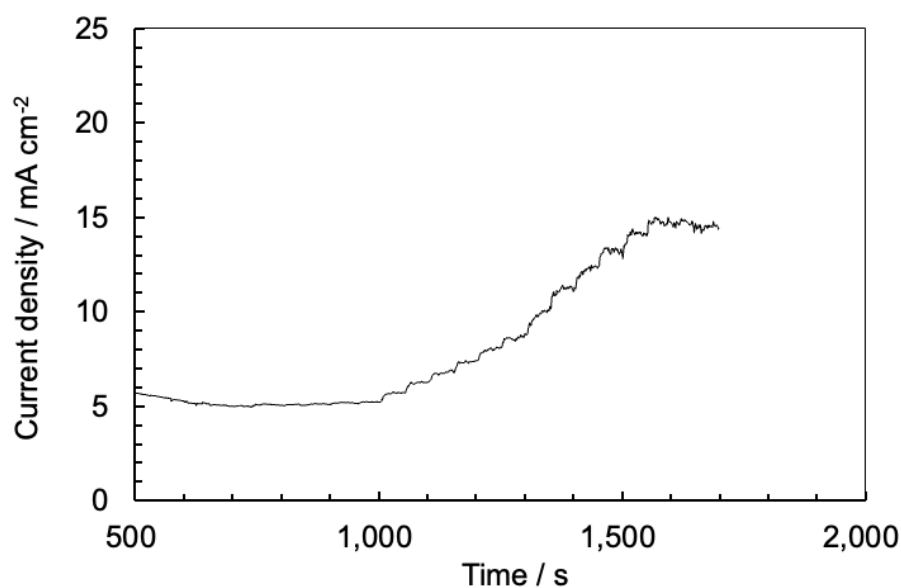


図 4.4.9.1. 220906CP_cell0.2g_2_2 回目 CA

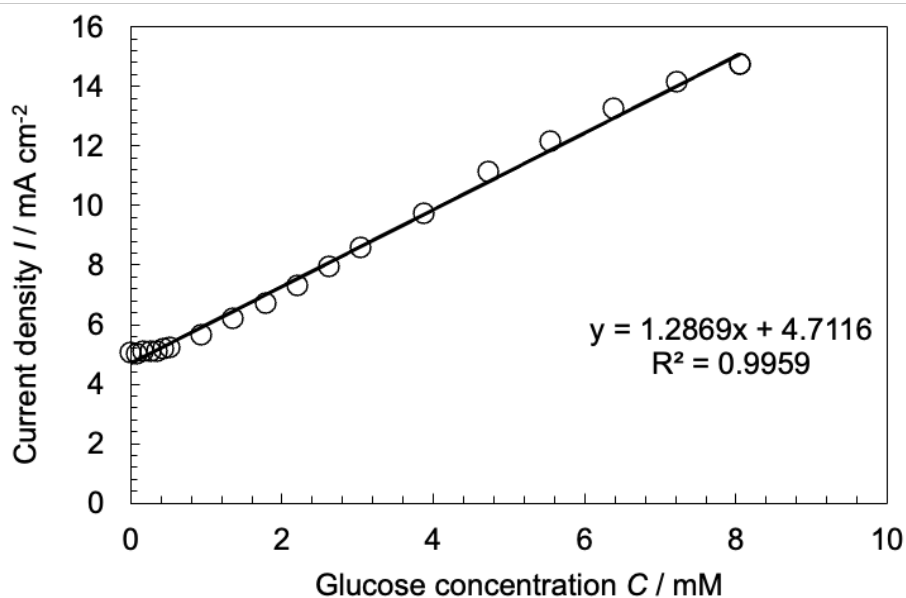


図 4.4.9.2. 220906CP_cell0.2g_2_2 回目 濃度に対する電流密度

線形範囲は 0-8.04 mM とこれまでに測定した電極内で広い範囲を測定することができていた。CV 測定後の CA 測定ということもあり、電極が水酸化ナトリウム水溶液に馴染んでいることが原因の 1 つと考えた。

4.4.10. 220906CP_cell0.2g_3 CA 結果

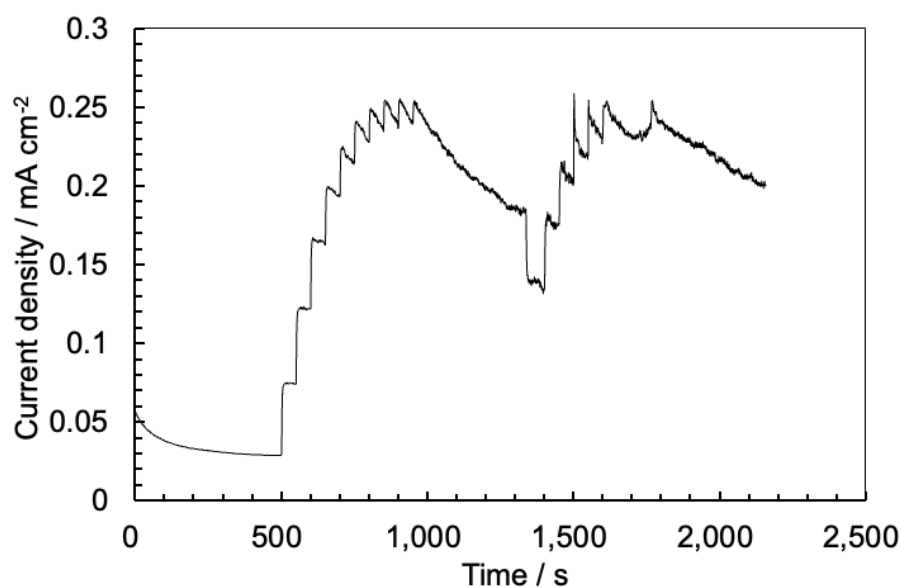


図 4.4.10.1. 220906CP_cell0.2g_3 CA

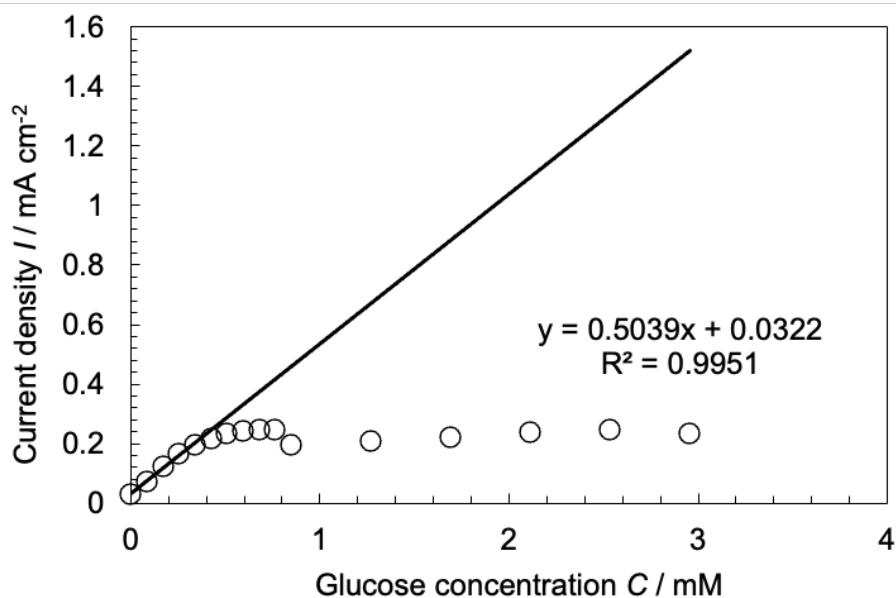


図 4.4.10.2. 220906CP_cell0.2g_3 濃度に対する電流密度

1000-1450 s の間は滴下を止めていた期間であったが、急激な電流密度の低下が見られた。ナノシートが剥がれ落ちたためと考える。その後、1500 s から滴下を開始したが、 0.25 mA/cm^2 で電流密度が飽和した。

4.4.11. 220906CP_cell0.2g_4 CA 結果

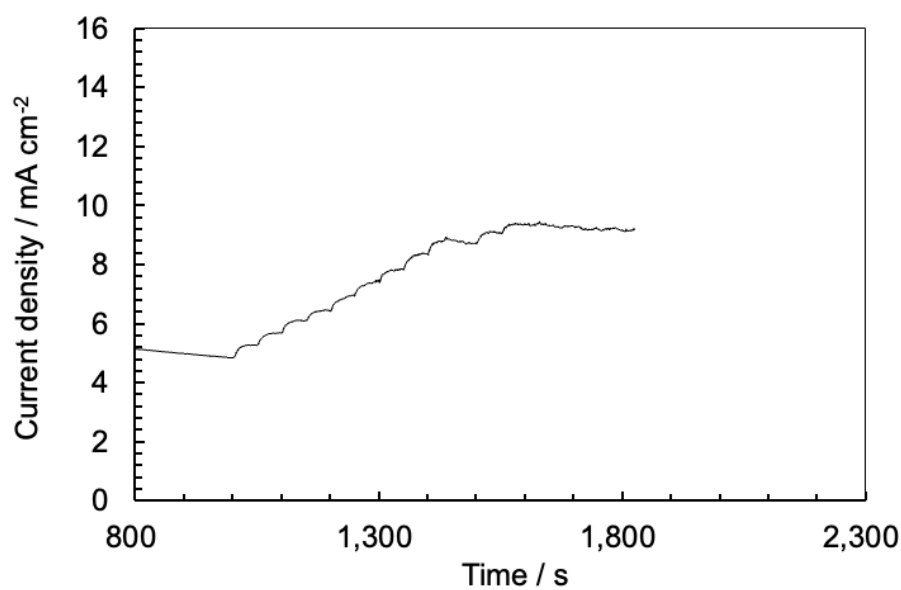


図 4.4.11.1. 220906CP_cell0.2g_4 CA

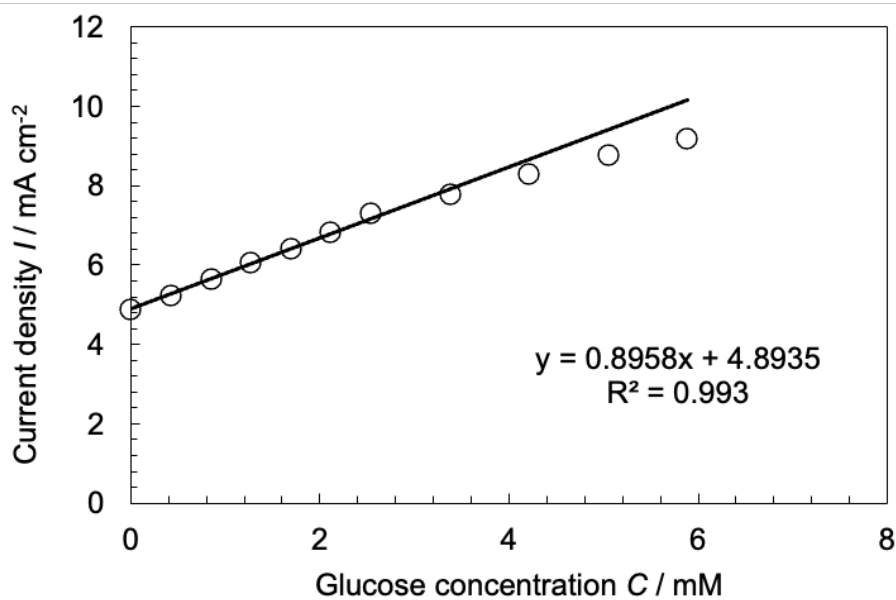


図 4.4.11.2 220906CP_cell0.2g_4 濃度に対する電流密度

10 mA/cm²あたりで電流密度が飽和した。220906CP_cell0.2g_2_2 回目の時は 15 mA/cm²であったことを考えると、電極表面が水酸化ナトリウム水溶液に馴染んだことによる精度向上が原因の1つに考えられる。

4.4.12. 220906CP_cell0.8g CA 結果

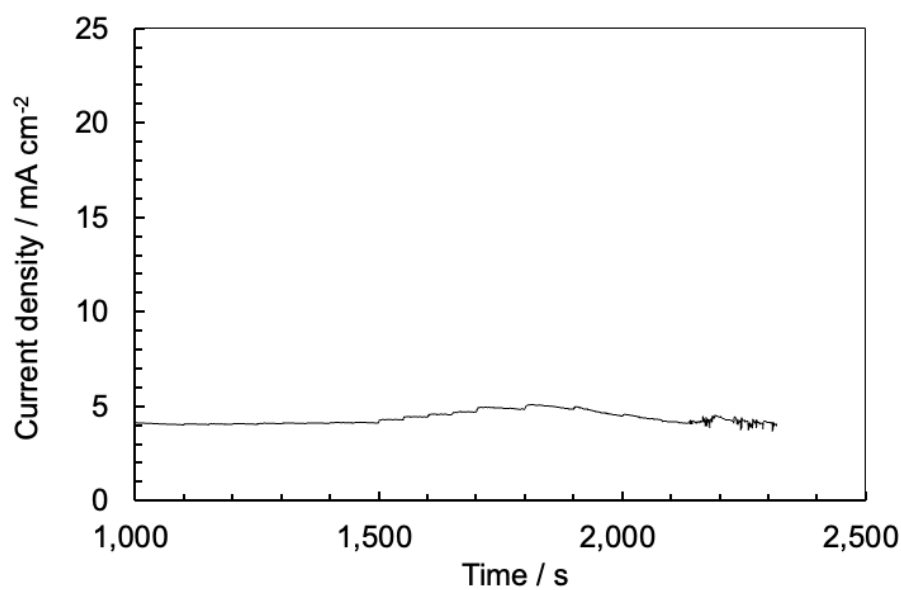


図 4.4.12.1. 220906CP_cell0.8g CA

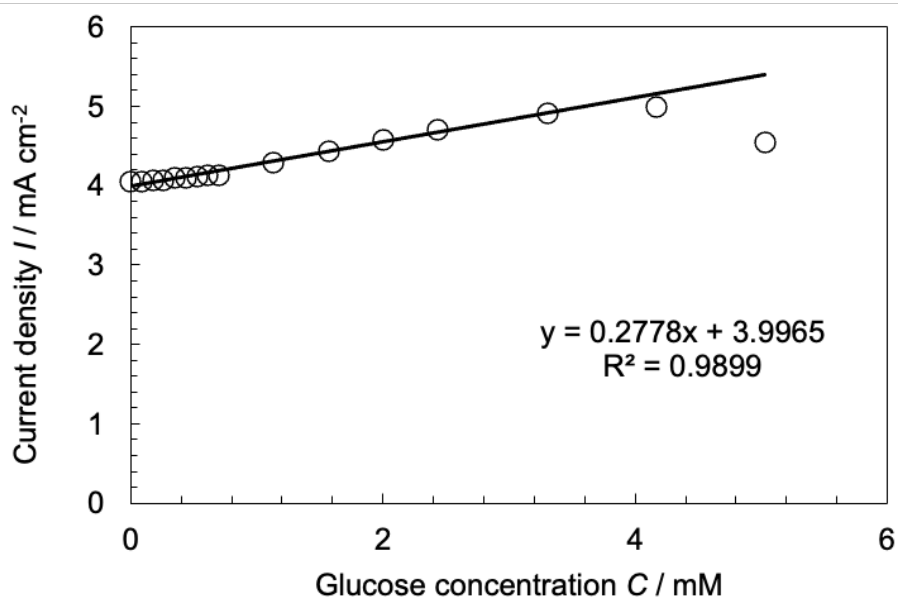


図 4.4.12.2. 220906CP_cell0.8g 濃度に対する電流密度

セルロースナノファイバーを過剰に入れてみると、0.2 g の場合と比べて電流密度の低下が見られた。セルロースナノファイバーは絶縁体^[5]であるため、電流を通しにくくなったと考える。

4.4.13. 220906CP_naf5 μ L_2 CA 結果

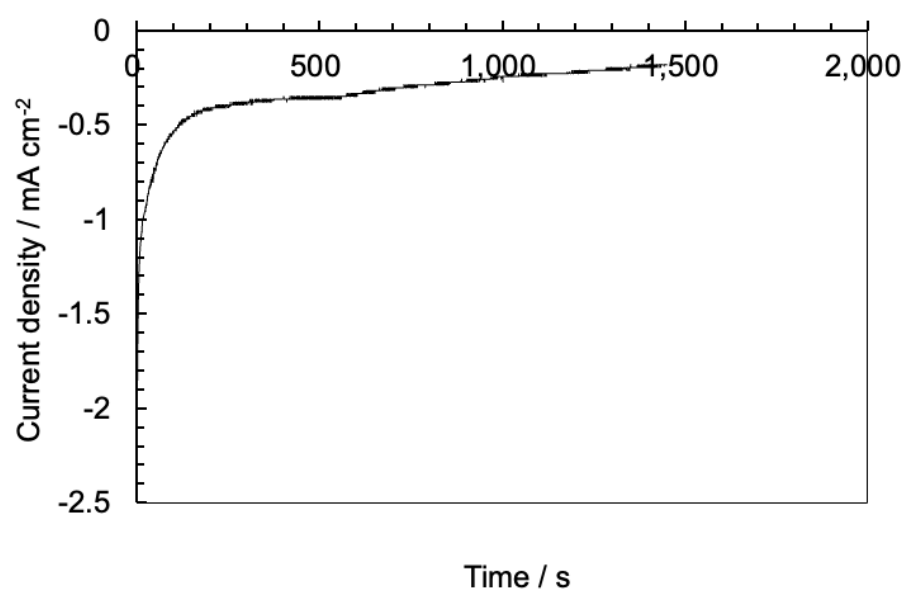


図 4.4.13.1 220906CP_naf5 μ L_2 CA

印加電圧を CV の初期電位と勘違いし 0 V と設定してしまった為、無効なデータとなった。

4.4.14. 220906CP_naf5 μ L_3 CA 結果

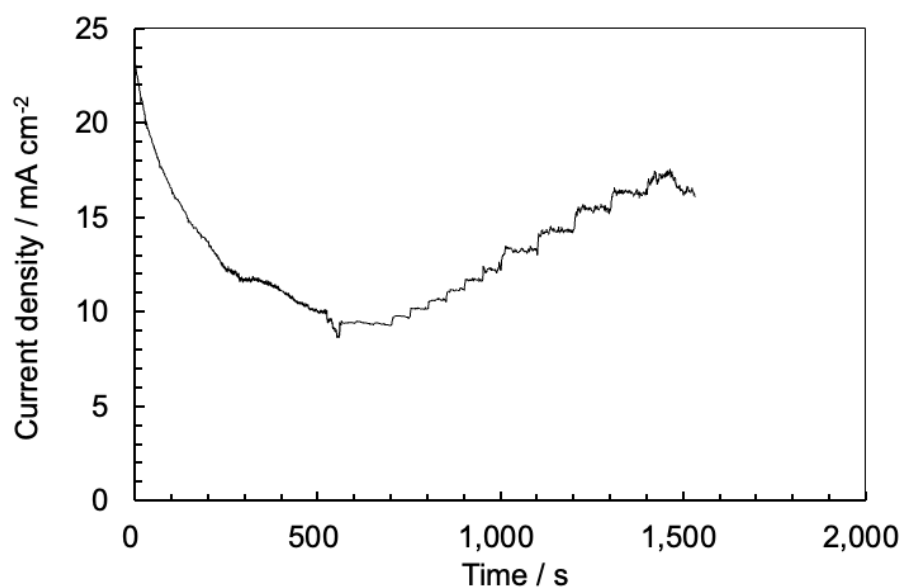


図 4.4.14.1. 220906CP_naf5 μ L_3 CA

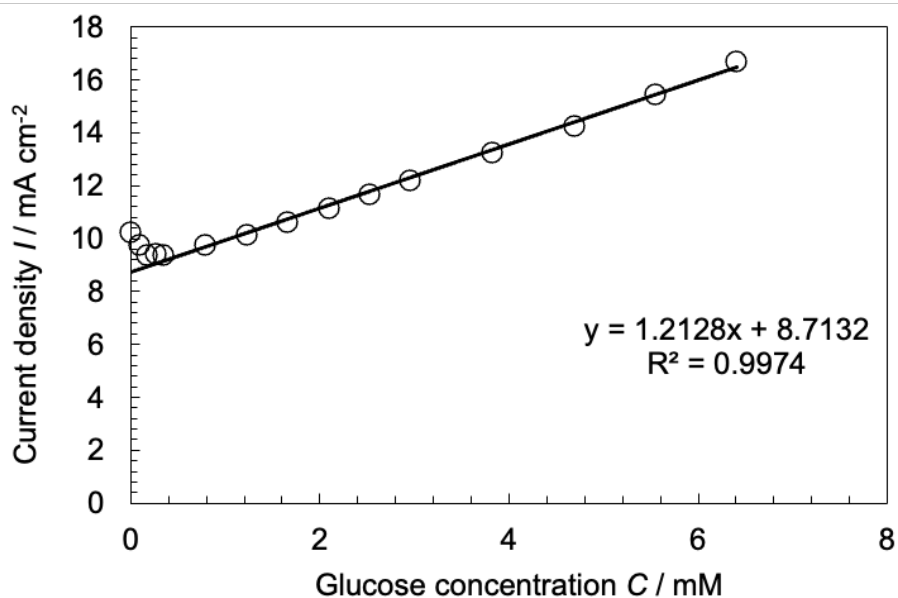


図 4.4.14.2 220906CP_naf5 μ L_3 濃度に対する電流密度

グルコース滴下 500 s 前の電流密度の低下は、電極表面が安定するまで待ちきれていなかったためである。また、220906CP_cell0.2g_2_2 回目と同程度の性能を保持していることがわかったが、電流密度が飽和するまで滴下し続けるべきだった。

4.4.15. 220906CP_naf10 μ L_1 CA 結果

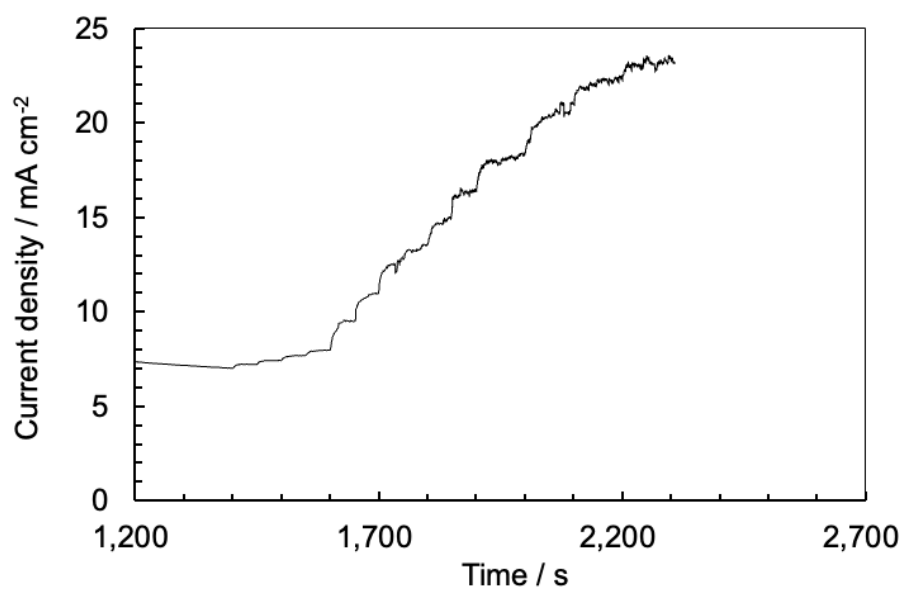


図 4.4.15.1. 220906CP_naf10 μ L_1 CA

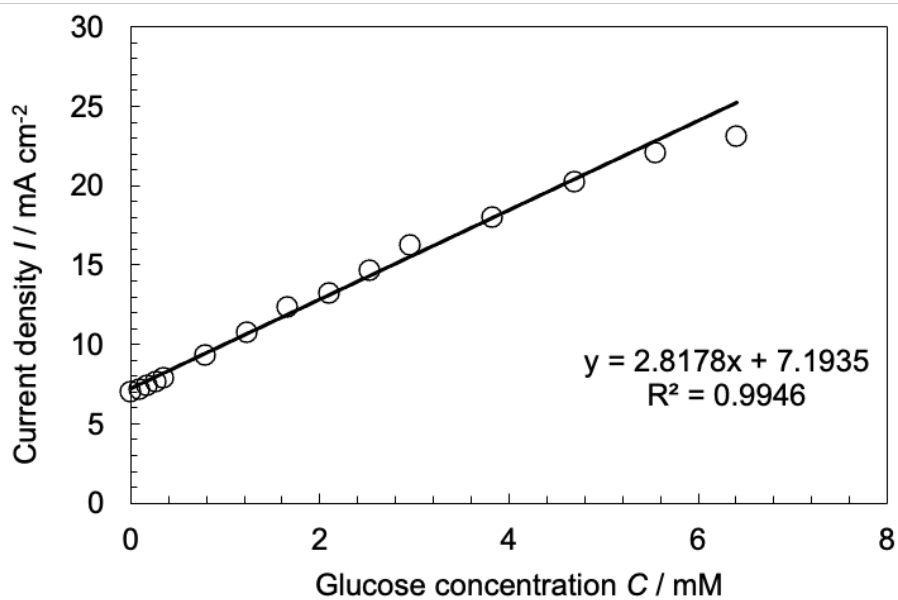


図 4.4.15.2. 220906CP_naf10 μ L_1 濃度に対する電流密度

220906CP_naf5 μ L_3 に比べて、グルコースによる電流密度の傾きが $1.211 \text{ mA cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ から $2.818 \text{ mA cm}^{-2} \text{ mM}^{-1}$ と 2.3 倍と大きくなった。

4.4.16. 220906CP_naf10 μ L_2_1 回目 CA 結果

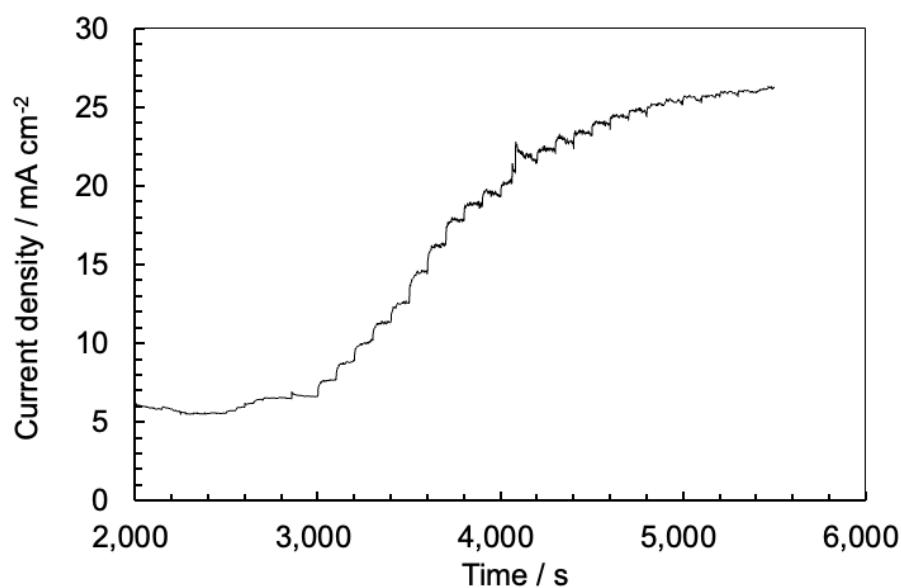


図 4.4.16.1. 220906CP_naf10 μ L_2_1 回目 CA

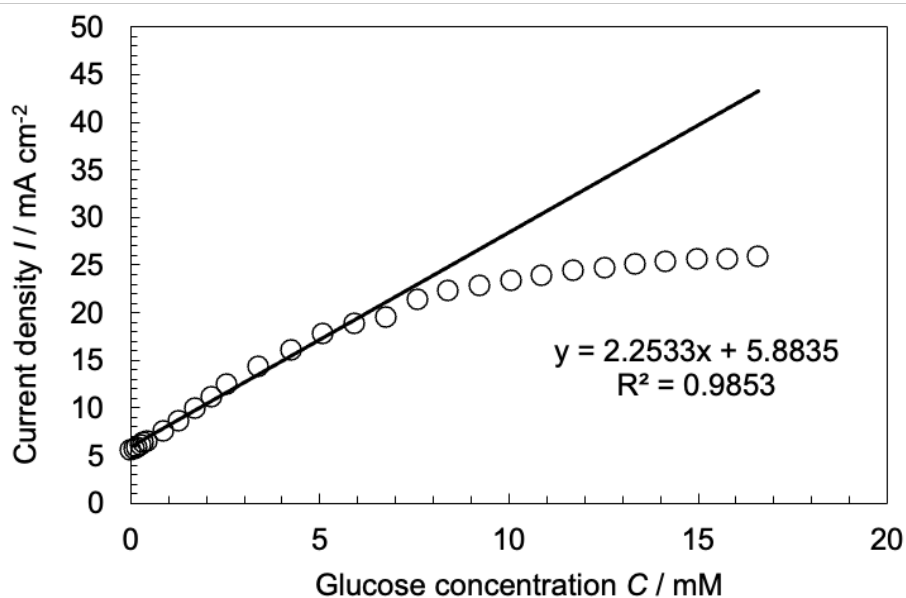


図 4.4.16.2. 220906CP_naf10 μ L_2_1 回目 濃度に対する電流密度

グルコース濃度が約 5 mM から線形範囲から外れている。ナフィオンを使用した他の電極でも同じような反応を見せた。

4.4.17. 220906CP_naf10 μ L_2_2 回目 CA 結果

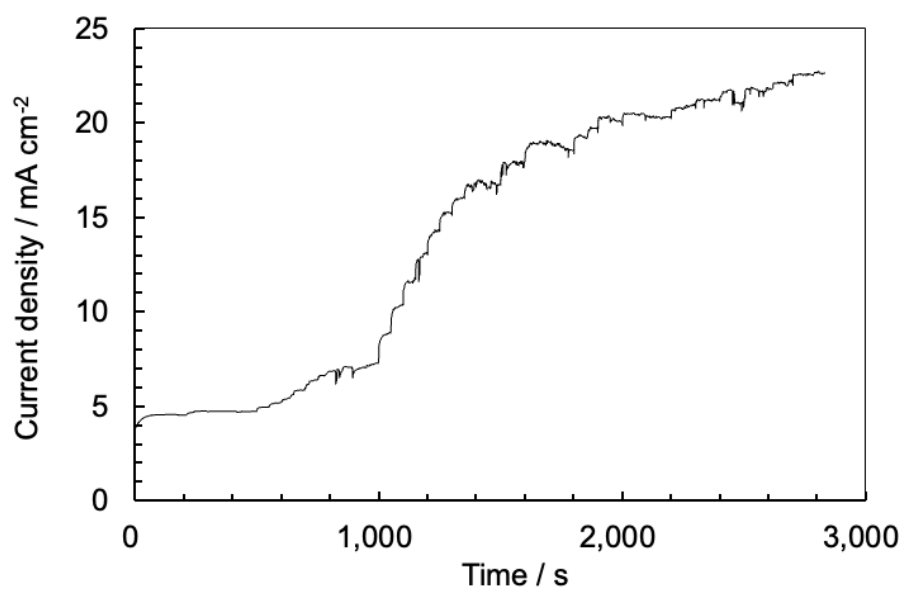


図 4.4.17.1. 220906CP_naf10 μ L_2_2 回目 CA

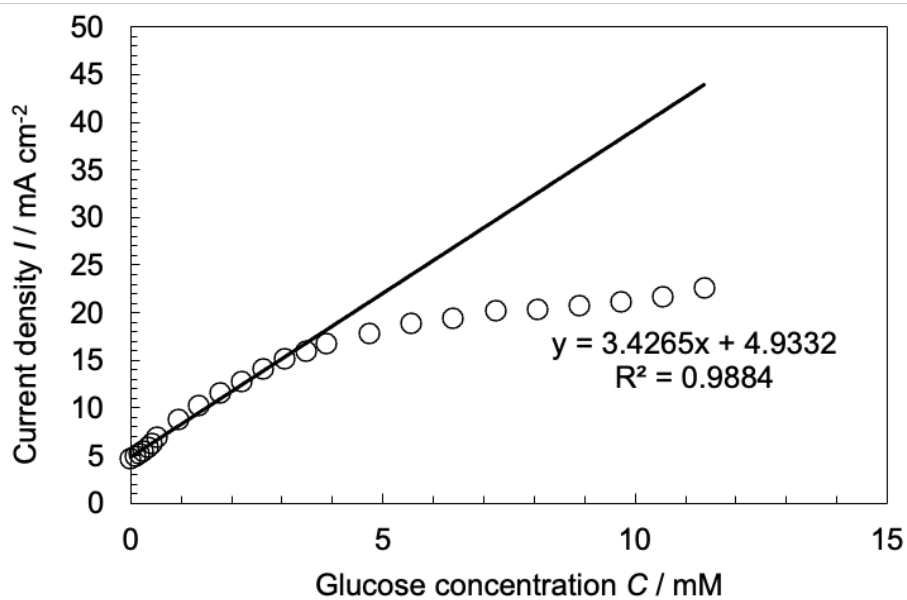


図 4.4.17.2 220906CP_naf10 μ L_2_2 回目 濃度に対する電流密度

2 回目の測定からか、電流密度が安定しなかった。

4.4.18. 220906CP_naf10 μ L_2_3 回目 CA 結果

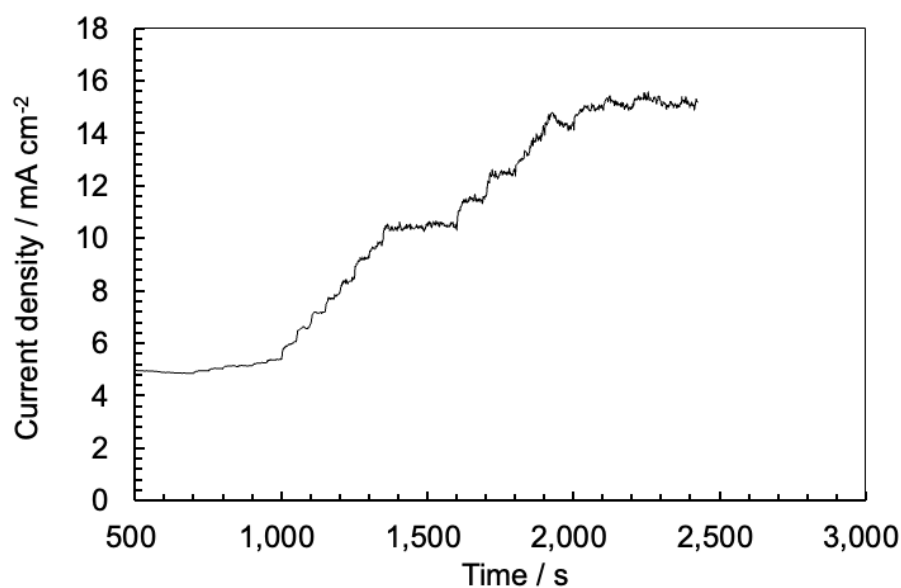


図 4.4.18.1. 220906CP_naf10 μ L_2_3 回目 CA

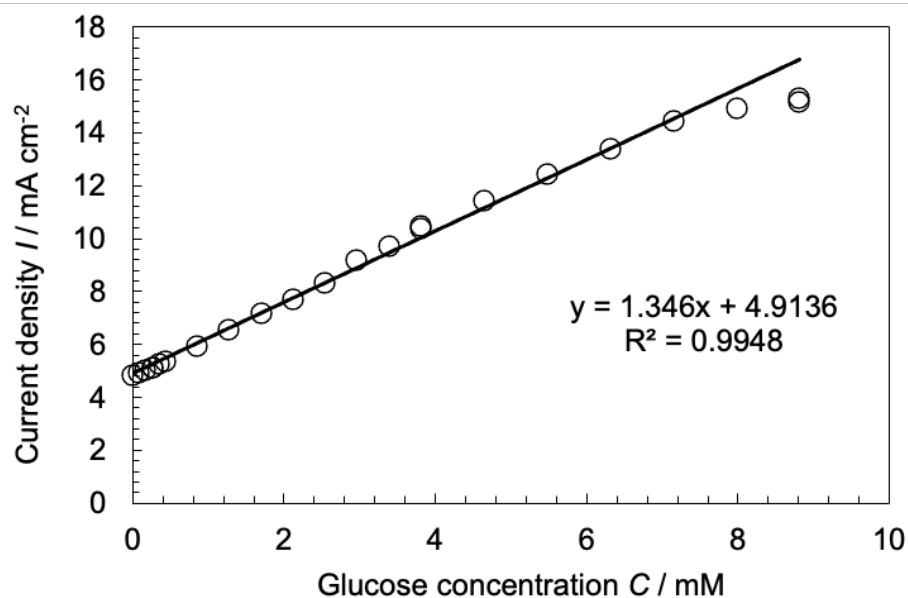


図 4.4.18.2. 220906CP_naf10 μ L_2_3 回目 濃度に対する電流密度

同じ電極の測定 3 回目にもかかわらず、220906CP_naf10 μ LL_2_2 回目よりも安定していた。また、今回の電極は 220906CP_naf10 μ LL_2_1 回目や 220906CP_naf10 μ LL_2_2 回目よりグルコース濃度における電流密度の傾きは小さかったが、線形範囲は広く大きくなっていることがわかった。章 4.5. でこれらの比較を行なった。

4.4.19. 220906CP_naf15 μ L CA 結果

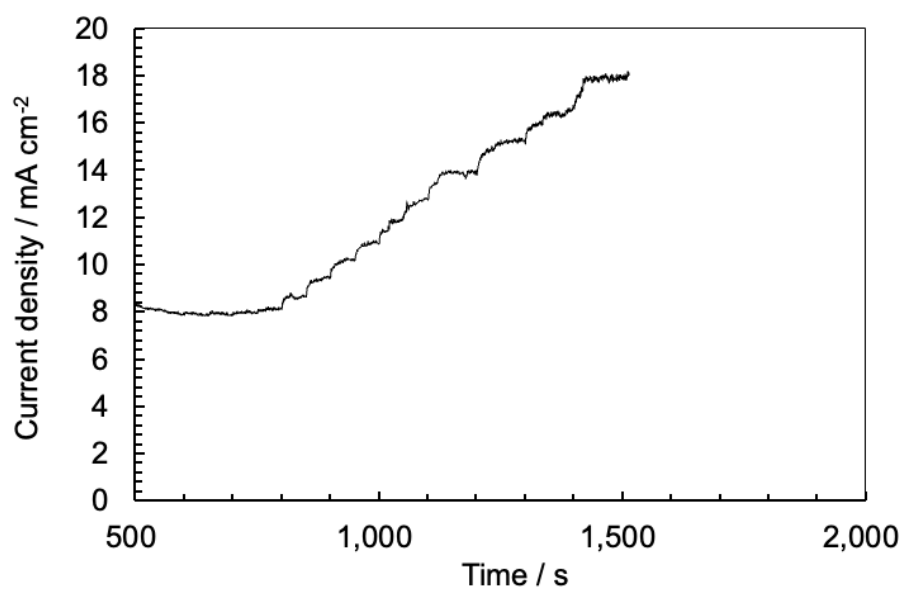


図 4.4.19.1. 220906CP_naf15 μ L CA

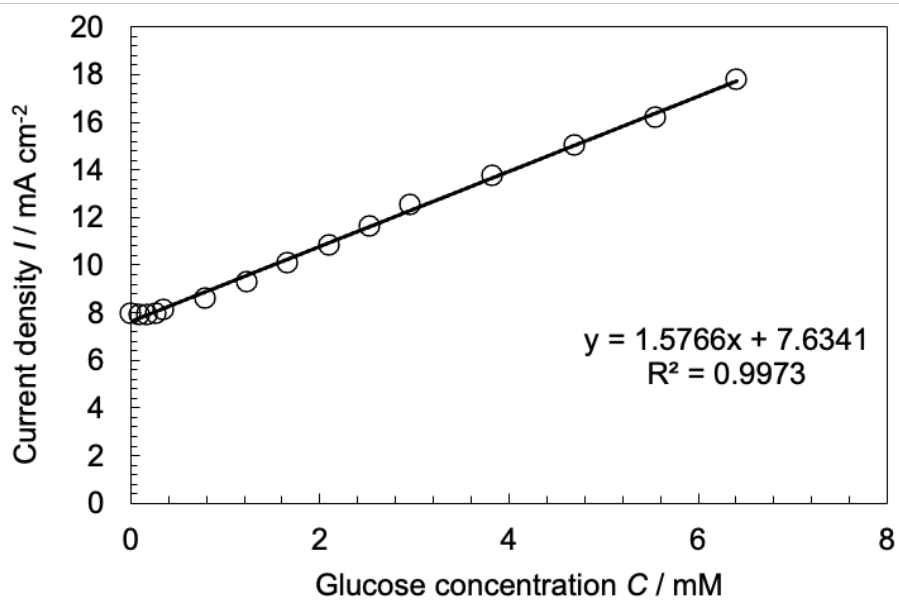


図 4.4.19.2. 220906CP_naf15 μ L 濃度に対する電流密度

電流密度が飽和するまで滴下し続けるべきだった。

4.4.20. 220906CP_naf20 μ L CA 結果

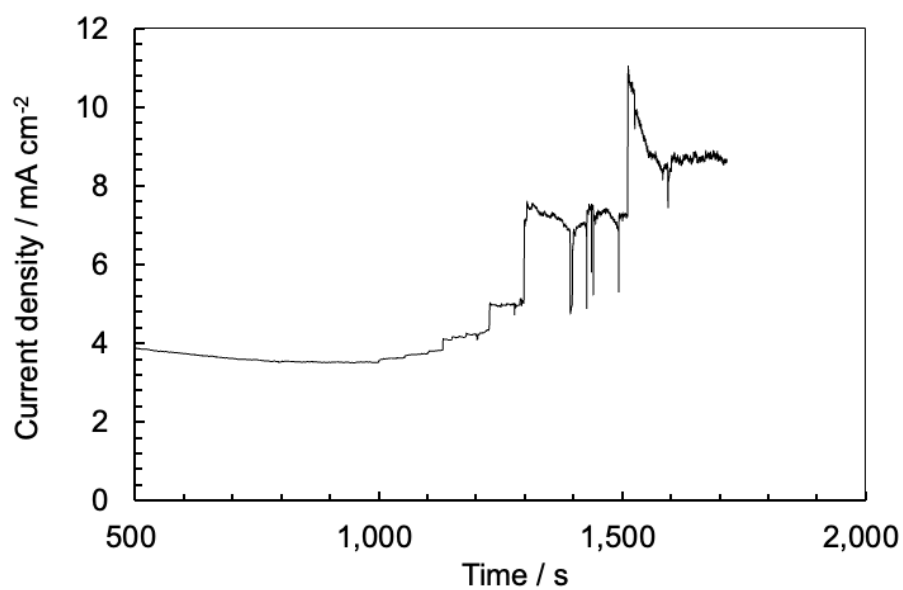


図 4.4.20.1 220906CP_naf20 μ L CA

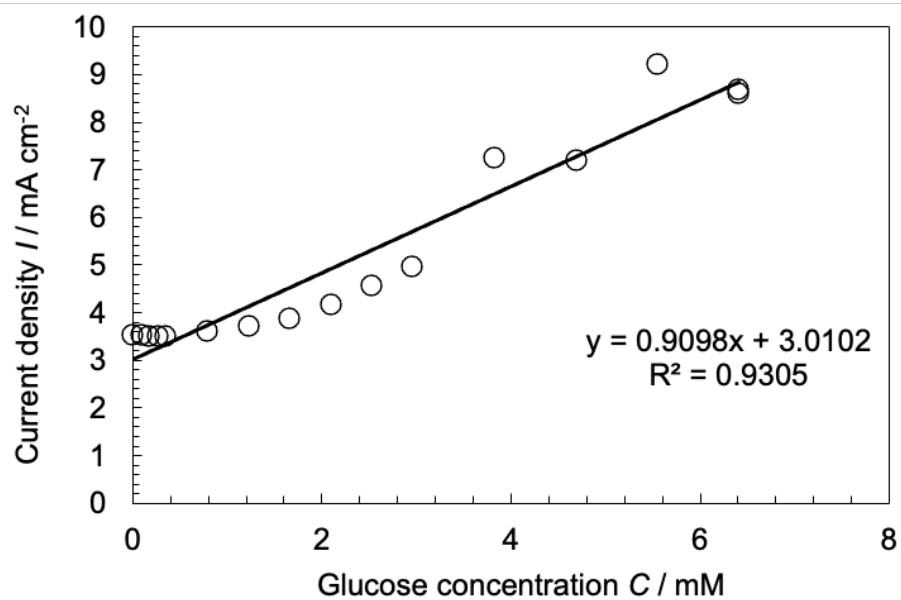


図 4.4.20.2. 220906CP_naf20 μ L 濃度に対する電流密度

正常に測定できているとは言えない電極であった。

4.5. データ比較

上記の結果について、いくつかデータの比較を行なった。

バインダーにセルロースナノファイバーを用いた電極の濃度に対する電流量の比較を行った。

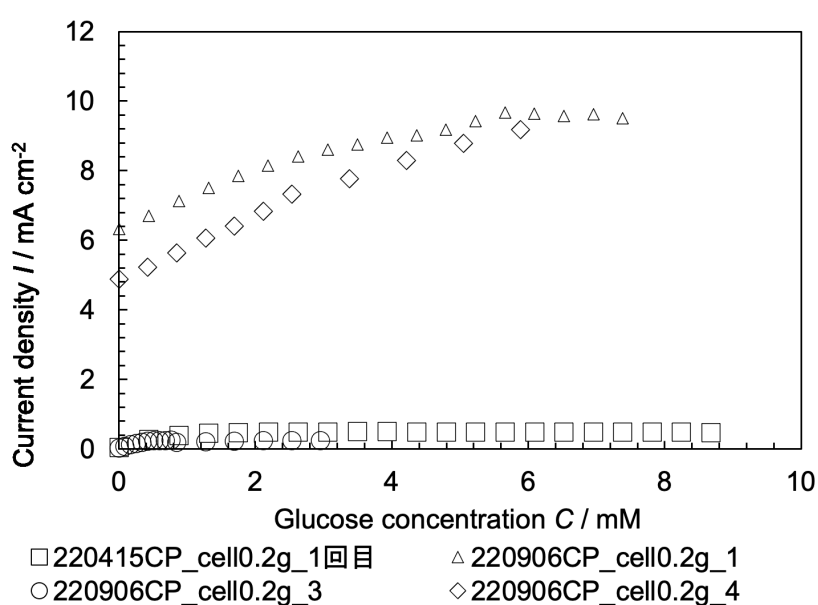


図 4.5.1. セルロースナノファイバーを用いた電極の濃度に対する電流量の比較

表 4.5.1. セルロースナノファイバーを用いた電極における線形範囲、感度と決定係数

	線形範囲 (mM)	感度(mA mM ⁻¹ cm ⁻²)	決定係数 R ²
220415CP_cell0.2g_1 回目	0~1.31	0.3052	0.9182
220906CP_cell0.2g_1	0~2.62	0.8033	0.9932
220906CP_cell0.2g_3	0~0.339	0.5039	0.9951
220906CP_cell0.2g_4	0~3.37	0.8958	0.9930

図 4.5.1.より、ニッケル水酸化物ナノシート固定電極がグルコースに対して反応し電流を流すことは確認できた。220906CP_cell0.2g_1 と 220906CP_cell0.2g_4 の電極では電流密度が 10 mA cm⁻²程度で飽和したが、220415CP_cell0.2g_1 回目と 220906CP_cell0.2g_3 の電極では電極は 0.5 mA cm⁻²程度を示すなど、再現性に乏しかった。原因の 1 つに、セルロースナノファイバーに含まれる水分が、電極作製後に蒸発し空気の隙間ができることにより、グルコースとの接地表面積が電極ごとに変わることが考えられる。また、セルロースナノファイバーの絶縁体^[9]による効果が電流密度の低下に関係していると考えている。

これらの結果から、セルロースナノファイバーをバインダーに用いた電極では、複数回測定が難しく、同じ手法で製作しても再現性に乏しいことが判明した。

バインダーとしてセルロースナノファイバーを用いた 220415CP_cell0.2g 電極を作製し、複数回測定を行なった比較図を示す。

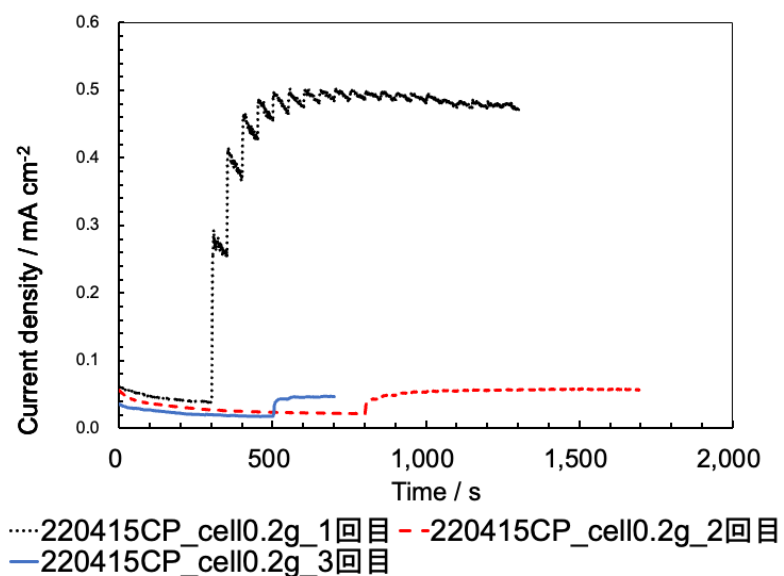


図 4.5.2. 220415CP_cell0.2g 電極の時間に対する電流密度の複数回測定の比較

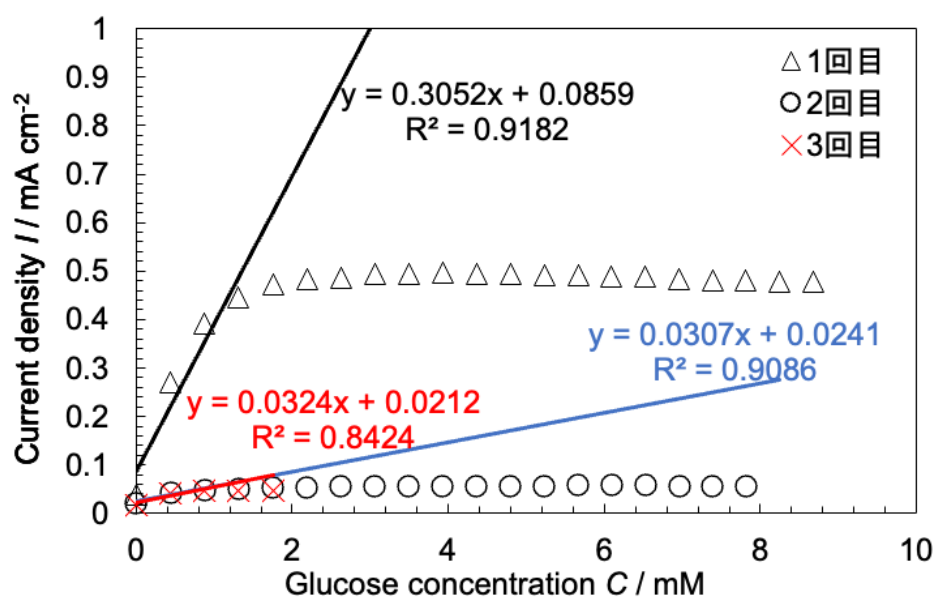


図 4.5.3. 220415CP_cell0.2g 電極の濃度に対する電流密度の複数回測定の比較

表 4.5.2. 220415CP_cell0.2g 電極の複数回測定における線形範囲、感度と決定係数

	線形範囲 (mM)	感度(mA mM ⁻¹ cm ⁻²)	決定係数 R ²
1 回目	0~1.31	0.3052	0.9182
2 回目	0~0.88	0.0307	0.9086
3 回目	0~0.88	0.0324	0.8424

図 4.5.2. より、220415CP_cell0.2g_1 回目のグルコース滴下後に電流密度が低下し続ける反応が見られた。また、測定 2 回目以降から測定 1 回目比べて電流密度が 1/10 に低下していた。また、220415CP_cell0.2g_1 回目や 220415CP_cell0.2g_2 回目での反応と比べて、グルコース滴下 1 回目と 2 回目の電流密度の増加の差が大きくなっている。電極洗浄時にミリ Q 水で電極表面にグルコースから酸化して生成されるグルコン酸など付着していた物質が洗い流されたためと考える。滴下 1 回目はグルコースに対して反応したが、酸化したグルコン酸が電極表面に付着し始め、ニッケル水酸化物ナノシートとグルコースとの反応を阻害するため、電流密度が低下した可能性がある。

次にバインダーにナフィオンを用いた電極の濃度に対する電流量の比較を行った。

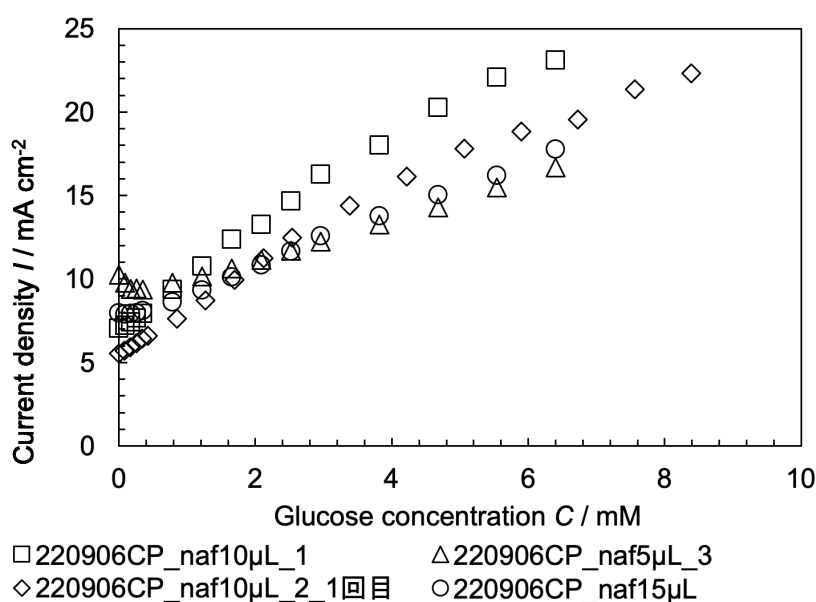


図 4.5.4. ナフィオンを用いた電極の濃度に対する電流量の比較

表 4.5.3. ナフイオンを用いた電極における線形範囲、感度と決定係数

	線形範囲 (mM)	感度(mA mM ⁻¹ cm ⁻²)	決定係数 R ²
220906CP_naf5μL_3	0.349~6.40	1.2128	0.9974
220906CP_naf10μL_1	0~5.54	2.8178	0.9946
220906CP_naf10μL_2_1 回目	0~6.73	2.2533	0.9853
220906CP_naf15μL	0~6.40	1.5766	0.9973

図 4.5.4.より、グルコースに対して反応し電流を流すことは確認できた。220906CP_naf5μL_3 では、グルコースが 0~0.349 mM の低濃度では、電流密度が下がる反応を見せたため、線形範囲から除外した。これは電極が安定するまでグルコースの滴下を待てなかったのが原因である。ナフイオン溶液を用いた電極はセルロースナノファイバーを用いた電極より濃度に対する電流増加量(感度)が大きく、電流密度が低い電極は無かった。結果として、ナフイオンは再現性が乏しいとは言えない電極であった。

バインダーとしてナフイオンを用いた 220906CP_naf10μL_2 電極を作製し、複数回測定を行なった比較図を示す。

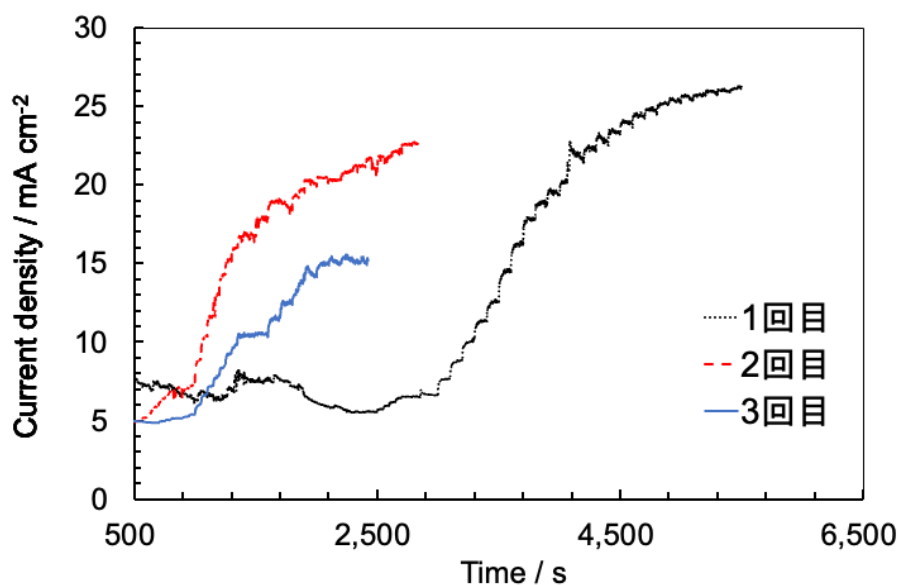


図 4.5.5. 220906CP_naf10μL_2 電極の時間に対する電流密度の複数回測定の比較

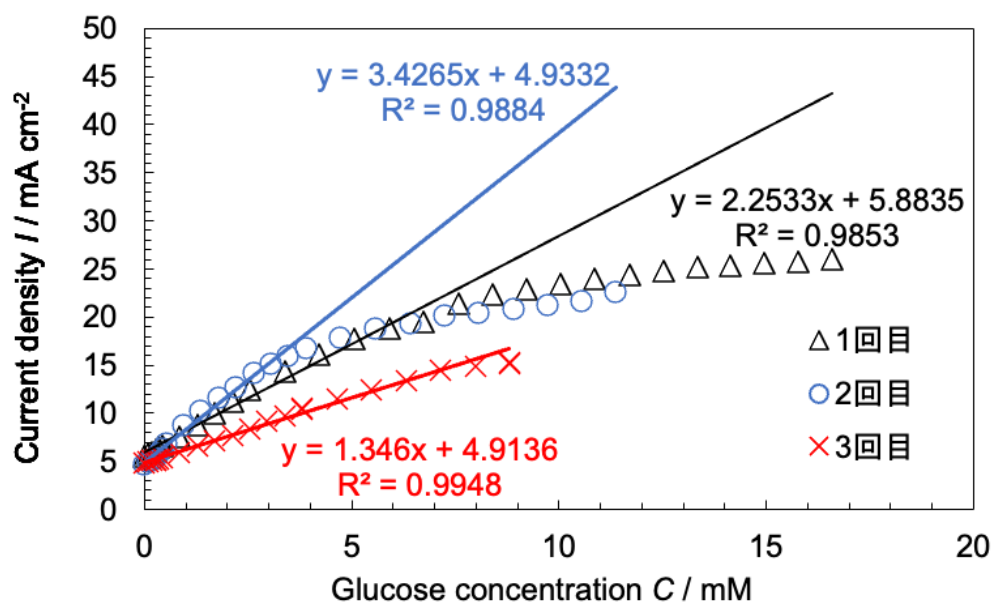


図 4.5.6. 220906CP_naf10 μ L_2 を用いて複数回測定した電極の濃度に対する電流量の比較

表 4.5.4. 220906CP_naf10 μ L_2 電極の複数回測定における線形範囲、感度と決定係数

	線形範囲 (mM)	感度(mA mM ⁻¹ cm ⁻²)	決定係数 R ²
1 回目	0~6.73	2.2533	0.9853
2 回目	0~3.46	3.4265	0.9884
3 回目	0~7.98	1.3460	0.9948

また、グルコース滴下後に電流密度が低下し続ける反応は見られなかった。測定 3 回目の線形範囲は、複数回測定の中では一番広いが、感度は一番低い結果となった。測定回数 2 回目が 1 回目に比べて感度がわずかに高かったが、3 回目の感度は低下した。まだ複数回の測定での安定性は課題であるが、ニッケル水酸化物ナノシート固定電極によりグルコース酸化が可能であることが示された。

セルロースナノファイバーをバインダーに用いた電極の中で、線形範囲と感度がもっとも良好であった 220906CP_cell0.2g_4 電極とナフィオンをバインダーに用いた電極の中で、感度が最も良好であった 220906CP_naf10 μ L_1 電極を比較した。

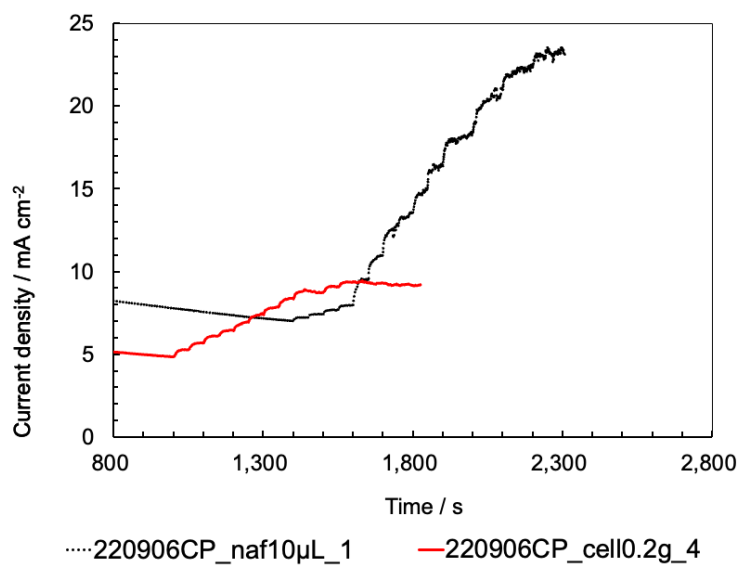


図 4.5.7. 電極の濃度に対する電流量の比較

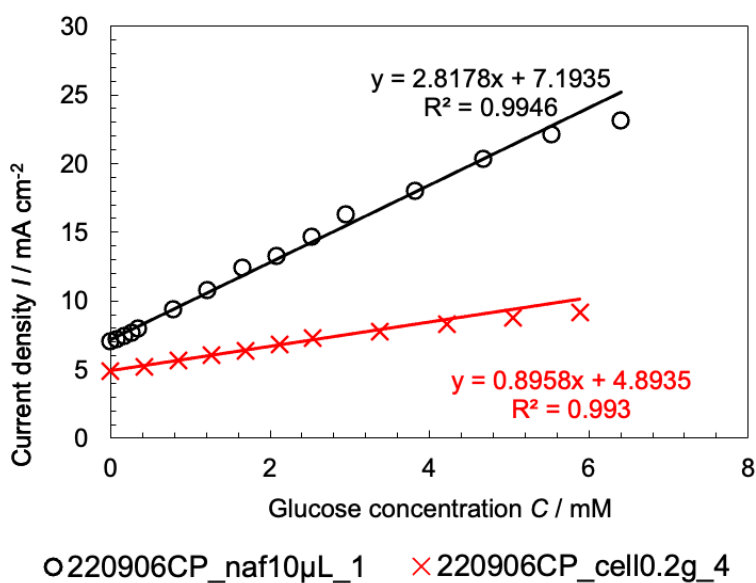


図 4.5.8. 電極の濃度に対する電流量の比較

表 4.5.5. 電極における線形範囲、感度と決定係数

	線形範囲 (mM)	感度(mA mM ⁻¹ cm ⁻²)	決定係数 R ²
220906CP_naf10μL_1	0~5.54	2.8178	0.9946
220906CP_cell0.2g_4	0~3.37	0.8958	0.9930

表 4.5.5.より、線形範囲と感度と共にナフィオンの方がセルロースナノファイバーより良好であった。図 4.5.7.より、どちらもグルコース滴下後の安定性に乏しかったが、今回の実験から、カーボンペースト電極作製のバインダー材はセルロースナノファイバーよりナフィオンの方が適していると判明した。

5. 結言

今回の実験で過去の実験操作を基に、ニッケル水酸化物ナノシートを使ってグルコースを直接酸化させ、電流応答を得ることができた。さらに作製した電極の感度向上を目指すために2つの方法を試した。

1つ目としてセルロースナノファイバーをバインダーとしてカーボンペースト電極を作製したが、再現性を得ることが難しかった。また、グルコース滴下後に電流密度の低下などが見られた。

2つ目としてナフィオンをバインダーとしてカーボンペースト電極を作製した。結果として、再現性を得ることができ、セルロースナノファイバーより線形範囲と感度が良好であることが判明した。しかし、測定3回目から電流密度が低下しており複数回の測定での安定性は課題であるが、ニッケル水酸化物ナノシート固定電極によりグルコース酸化が可能であることが示された。

6. 謝辞

本研究においてご指導していただいた安澤 幹人先生、倉科 昌先生に深く御礼申し上げます。また、XRD 測定においてご協力して頂いた村井 啓一郎先生に深く感謝いたします。

D3 趙 雨濤様

M2 京川 翔哉様、久保 智輝様、坪平 遥河様、寺内 健様、橋本 一輝様

M1 佐藤 優介様、中野 輝一様

B4 宇垣 修作様、島原 一翠様、釣上 真輝様、西村 海人様、桃本 和佳様

7. 参考文献

文献[1] 厚生労働省 “ブドウ糖” e-ヘルスネット

(<https://www.e-healthnet.mhlw.go.jp/information/dictionary/food/ye-030.html>)

文献[2] Feng Gao, Yizhen Yang, Weiwei Qiu, Zhiping Song, Qingxiang Wang, and Li Niu, “Ni₃C/Ni Nanochains for Electrochemical Sensing of Glucose” *ACS Applied Nano Materials*. **2021**, 4, 8520–8529

文献[3] Joseph Wang, “Electrochemical Glucose Biosensors” *Chemical Reviews*. **2008**, 108, 2, 814–825

文献[4] 田口 尊之, 山岡 秀亮, “臨床検査におけるバイオセンサーの応用 グルコースセンサーを例に” *化学と生物*, **2006**, 44 巻 3 号, 192-197

文献[5] Reza Karimi Shervedani, “Electrochemical characterization of directly immobilized glucose oxidase on gold mercaptosuccinic anhydride self-assembled monolayer” *Sensors and Actuators B: Chemical* **2007** 126, 415-423

文献[6] Etab M. Almutairi, Mohamed A. Ghanem, Abdulrahman Al-Warthan, Mohammed Rafi Shaik,

Syed Farooq Adil, Adibah M. Almutairi, “Chemical deposition and exfoliation from liquid crystal template: Nickel/nickel (II) hydroxide nanoflakes electrocatalyst for a non-enzymatic glucose oxidation reaction” *Arabian Journal of Chemistry* **2022**, 15, 103467

文献[7] 武田裕次, 徳島大学修士論文, **2011**

文献[8] 三浦裕行, ”CellCalc:Windows 上の格子定数計算プログラム” 結晶学会誌, **2003**, 45 巻, 2 号, 145-147

文献[9] 水野渡, 塚本吉俊, 佐々木克浩, 田中裕之, 加茂陽子, 辻翼, 横倉裕久, “セルロースナノファイバーを用いた導電性複合機能材料・シートの開発” 富山県工業技術センター研究報告 **2016** No.30