

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 .....	5
2-1	使用試薬 .....	5
2-2	使用装置 .....	6
2-3	測定装置 .....	6
3	実験操作 .....	7
3-1	塩基性酢酸ニッケルの合成 .....	7
3-1-1	220415Ni_OH_OAc .....	7
3-1-2	220906Ni_OH_OAc .....	8
3-1-3	220914Ni_OH_OAc .....	8
3-1-4	221003Ni_OH_OAc .....	9
3-1-5	221006Ni_OH_OAc .....	10
3-1-6	221128Ni_OH_OAc .....	11
3-1-7	221219Ni_OH_OAc .....	11
3-1-8	221222Ni_OH_OAc .....	12
3-1-9	230109Ni_OH_OAc .....	13
3-2	イオン交換 .....	14
3-2-1	220415Ni_OH_DS .....	14
3-2-2	220906Ni_OH_DS .....	15
3-2-3	220914Ni_OH_DS .....	15
3-2-4	221003Ni_OH_DS .....	16
3-2-5	221006Ni_OH_DS .....	17
3-3	分散液の作成 .....	17
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) .....	18
3-4-1	220415CP_para_5 $\mu$ L .....	18
3-5	サイクリックボルタンメトリー(CV)測定 .....	18
3-5-1	220415CP_para_5 $\mu$ L .....	18
3-6	電極の作製 II (キャスト) .....	18
3-6-1	220415Cast_1 .....	18
3-7	サイクリックボルタンメトリー(CV)測定 .....	19
3-7-1	220415Cast_1_1 回目 .....	19
3-8	クロノアンペロメトリー(CA)測定 .....	20

3-8-1	220415Cast_1_2 回目 CA 測定 .....	20
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ナフィオン) .....	23
3-9-1	220906CP_naf5 $\mu$ L_1 & 220906CP_naf5 $\mu$ L_2 .....	23
3-9-2	220906CP_naf5 $\mu$ L_3 .....	23
3-9-3	220906CP_naf10 $\mu$ L_1 .....	23
3-9-4	220906CP_naf10 $\mu$ L_2 .....	24
3-9-5	220906CP_naf15 $\mu$ L .....	24
3-9-6	220906CP_naf20 $\mu$ L .....	24
3-10	サイクリックボルタンメトリー(CV)測定 .....	24
3-10-1	220906CP_naf5 $\mu$ L_1 .....	25
3-11	クロノアンペロメトリー(CA)測定 .....	25
3-11-1	220906CP_naf5 $\mu$ L_2 CA 測定 .....	26
3-11-2	220906CP_naf5 $\mu$ L_3 CA 測定 .....	27
3-11-3	220906CP_naf10 $\mu$ L_1 CA 測定 .....	28
3-11-4	220906CP_naf10 $\mu$ L_2_1 回目 CA 測定 .....	29
3-11-5	220906CP_naf10 $\mu$ L_2_2 回目 CA 測定 .....	30
3-11-6	220906CP_naf10 $\mu$ L_2_3 回目 CA 測定 .....	31
3-11-7	220906CP_naf15 $\mu$ L CA 測定 .....	32
3-11-8	220906CP_naf20 $\mu$ L CA 測定 .....	33
3-12	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) .....	34
3-12-1	220415CP_cell0.02g .....	34
3-12-2	220415CP_cell0.2g .....	35
3-12-3	220906CP_cell0.02g .....	35
3-12-4	220906CP_cell0.2g .....	35
3-12-5	220906CP_cell0.8g .....	35
3-12-6	220914CP_cell500 $\mu$ L .....	36
3-13	サイクリックボルタンメトリー(CV)測定 .....	36
3-13-1	220906CP_cell0.2g_2_1 回目 .....	36
3-13-2	220914CP_cell500 $\mu$ L .....	37
3-14	クロノアンペロメトリー(CA)測定 .....	37
3-14-1	220415CP_cell0.02g CA 測定 .....	38
3-14-2	220415CP_cell0.2g_1 回目 CA 測定 .....	39
3-14-3	220415CP_cell0.2g_2 回目 CA 測定 .....	40
3-14-4	220415CP_cell0.2g_3 回目 CA 測定 .....	41
3-14-5	220906CP_cell0.02g CA 測定 .....	41

3-14-6	220906CP_cell0.2g_1	CA 測定	42
3-14-7	220906CP_cell0.2g_2_2 回目	CA 測定	43
3-14-8	220906CP_cell0.2g_3	CA 測定	44
3-14-9	220906CP_cell0.2g_4	CA 測定	45
3-14-10	220906CP_cell0.8g	CA 測定	46
4	結果・考察		48
4-1	塩基性酢酸ニッケルの合成について		48
4-2	イオン交換について		53
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_para_5 $\mu$ L		55
4-3-2	220415Cast_1_1 回目		57
4-3-3	220906CP_Cell0.2g_2_1 回目		59
4-3-4	220906CP_naf5 $\mu$ L_1		61
4-3-5	220914CP_cell500 $\mu$ L		62
4-4	クロノアンペロメトリー(CA)測定について		63
4-4-1	220415Cast_1_2 回目		63
4-4-2	220415Cast_2		64
4-4-3	220415CP_cell0.02g		65
4-4-4	220415CP_cell0.2g_1 回目		66
4-4-5	220415CP_cell0.2g_2 回目		67
4-4-6	220415CP_cell0.2g_3 回目		68
4-4-7	220906CP_cell0.02g		69
4-4-8	220906CP_cell0.2g_1		70
4-4-9	220906CP_cell0.2g_2_2 回目		71
4-4-12	220906CP_cell0.8g		74
4-4-13	220906CP_naf5 $\mu$ L_2		75
4-4-15	220906CP_naf10 $\mu$ L_1		77
4-4-16	220906CP_naf10 $\mu$ L_2_1 回目		78
4-4-17	220906CP_naf10 $\mu$ L_2_2 回目		79
4-4-18	220906CP_naf10 $\mu$ L_2_3 回目		80
4-4-19	220906CP_naf15 $\mu$ L		81
4-4-20	220906CP_naf20 $\mu$ L		82
5	結言		83
6	謝辞		84

7	参考文献.....	84
---	-----------	----

## 1 緒言

グルコースは生体にとって重要な代謝産物であり、グルコース濃度測定は特に世界中に何百万人もいる糖尿病患者の場合には、その重要性は計り知れない。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の応用が期待されているため、科学技術分野において最も重要な課題の1つとなっている。<sup>[1]</sup> このグルコースを酸化させる上で、遷移金属化合物の中でも、ナノ粒子、ナノワイヤ、ナノフレーク、ナノシート、マイクロスフェアなどの様々な形態を有する  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  のナノ構造は、高い電極触媒活性を有し、環境に優しく、非常に経済的なので、グルコース酸化の理想的な触媒として用いられる。<sup>[2]</sup> 本研究室では、以前の研究よりニッケル層状水酸化物を層剥離し、1-ブタノール中でニッケルが原子数枚程度の厚さとなる板状のナノシートが分散することが確認できた。その為、本研究ではニッケル水酸化物ナノシートとケッチェンブラックによるカーボンペースト電極を作成し、グルコースの測定を行なった。

## 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	$\text{NaOH}$ (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

## 2-3 測定装置

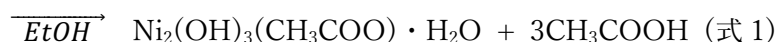
- 粉末 X 線回折(XRD)  
株式会社リガク製の SmartLab X-RAY DIFFRACTO METER を使用
- 電気化学測定  
ビー・エー・エス株式会社のモデル 2323 バイポテンシヨスタットを使用。  
作用極にはビー・エー・エス株式会社のカーボンペースト電極( $\phi$  1.6 mm)を使用。  
参照極にはビー・エー・エス株式会社の飽和 KCl 銀塩化銀参照電極を使用。  
対極には白金線を使用。

### 3 実験操作

#### 3-1 塩基性酢酸ニッケルの合成

文献<sup>[3]</sup>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  $[\text{Ni}_2(\text{OH})_3(\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}]$  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。

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と同定できた。

XRD 測定の条件は以下の通りで行なった。

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

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。(薄緑色の溶液)
- 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 一晩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晩乾燥させた。収量は 0.4293 g であった。

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

収量は

$$\left( \frac{0.4293}{245.47} \right) \times 1000 = 1.7488$$

より、1.749 mmol



収率は式 1 より、

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

69.8 %であった。

⑧ この結晶の XRD 測定を行なった。

### 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。

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

収量は

$$\left( \frac{0.3727}{245.47} \right) \times 1000 = 1.5183$$

より、1.518 mmol

収率は式 1 より、

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

収率は 60.4 %であった。

⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

### 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。

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  
収量は

$$\left( \frac{0.3390}{245.47} \right) \times 1000 = 1.3810$$

より、1.381 mmol

収率は式 1 より、

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

収率は 55.4 % であった。

- ⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

#### 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。

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  
収量は

$$\left( \frac{0.5572}{245.47} \right) \times 1000 = 2.2699$$

より、2.270 mmol

収率は式 1 より、

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

収率は 90.6 % であった。

- ⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

### 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。

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  
収量は

$$\left( \frac{0.4025}{245.47} \right) \times 1000 = 1.6397$$

より、1.640 mmol

収率は式 1 より、

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

収率は 65.4 %であった。

⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

### 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、一晚減圧乾燥させた。収量は 0.5505 g であった。

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

収量は

$$\left( \frac{0.5505}{245.47} \right) \times 1000 = 2.2426$$

より、2.243 mmol

収率は式 1 より、

$$\left( \frac{0.5505}{245.47} \div \frac{1.2447}{248.84 \times 2} \right) \times 100 = 89.669$$

収率は 89.7 %であった。

⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

### 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。

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  
収量は

$$\left( \frac{0.6592}{245.47} \right) \times 1000 = 2.6854$$

より、2.686 mmol

収率は式 1 より、

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

収率は 107.3 % であった。

- ⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

### 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。

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

収量は

$$\left( \frac{0.2651}{245.47} \right) \times 1000 = 1.0799$$

より、1.080 mmol

収率は式 1 より、

$$\left( \frac{0.2651}{245.47} \div \frac{1.2251}{248.84 \times 2} \right) \times 100 = 43.872$$

収率は 43.87 % であった。

- ⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

### 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。

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

収量は

$$\left(\frac{0.3139}{245.47}\right) \times 1000 = 1.2787$$

より、1.279 mmol

収率は式 1 より、

$$\left(\frac{0.3139}{245.47} \div \frac{1.2243}{248.84 \times 2}\right) \times 100 = 51.982$$

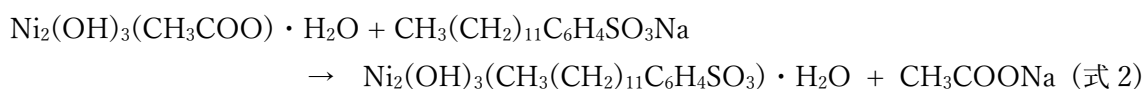
収率は 52.0 %であった。

⑨ この結晶の XRD 測定を行なった。

### 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<sup>-</sup>)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。

合成したニッケル層状水酸化物の XRD 測定を行い、層間の拡大を確認した。

XRD 測定の内容は以下の通りで行なった。

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

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晚乾燥させた。
- 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。

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  
収量は

$$\left(\frac{0.1298}{511.9}\right) \times 1000 = 0.2535$$

より、0.254 mmol

式 1 より、

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

収率は 24.8 % であった。

- ⑤ この結晶の XRD 測定を行なった。

### 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 を完全に取り除き、減圧乾燥を行った。収量は 0.1798 g であった。

収量は

$$\left(\frac{0.1798}{511.9}\right) \times 1000 = 0.3512$$

より、0.351 mmol

式 1 より、

$$\left(\frac{0.1798}{511.9} \div \frac{0.2515}{245.47}\right) \times 100 = 34.281$$

収率は 34.28 % であった。

- ⑤ この結晶の XRD 測定を行なった。

#### 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。

収量は

$$\left(\frac{0.3240}{511.9}\right) \times 1000 = 0.6329$$

より、0.633 mmol

式 1 より、

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

収率は 60.2 % であった。

- ⑥ この結晶の XRD 測定を行なった。

### 3-2-5 221006Ni\_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 0.5160 g(1.481 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 221006Ni\_OH\_OAc を 0.2495 g(1.016 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 g( mmol)であった。収量は

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

より、??? mmol

式 1 より、

$$\left( \frac{??}{511.9} \div \frac{??}{245.47} \right) \times 100 = ??$$

収率は?? %であった。

### 3-3 分散液の作成

作成した Ni\_OH\_DS をブタノール中で分散させた。

- 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。

表 3-3-1 分散液の作製

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
220906Ni_OH_nano	220906Ni_OH_DS	0.0549 (0.107)	55
220914Ni_OH_nano	220914Ni_OH_DS	0.0566 (0.111)	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_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

### 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)

作成した分散液を濃縮し、流動パラフィンを用いて電極を作成した。なお、カーボンペースト電極は以下 CP 電極と表記する。

#### 3-4-1 220415CP\_para\_5 $\mu$ L

- 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  $\mu$ l 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

#### 3-5-1 220415CP\_para\_5 $\mu$ L

- 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)

作成した分散液を濃縮し、キャストリング法を用いて電極に滴下した。

#### 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 0.05  $\mu\text{m}$  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  $^{\circ}\text{C}$ 、恒温水槽 40  $^{\circ}\text{C}$ 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 0.05  $\mu\text{m}$  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

作成した修飾電極を作用極として、大気下で電気化学測定を行った。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、設定はアノード、右側、60 Hz で行なった。初期電位の設定はオープンサーキットポテンシャル測定で出た静止電位を設定。0 V vs Ag/AgCl 以下の場合は 0 V vs Ag/AgCl に設定した。

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 ( $\text{mol L}^{-1}$ )

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

- 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	/M
0	0.0.E+00
250	7.38.E-03
400	1.63.E-02
600	2.54.E-02
800	3.74.E-02

### 3-8 クロノアンペロメトリー(CA)測定

酸化電位があったと考えて、十分攪拌しながら、電解液に 0.7 M グルコース溶液を任意量加えて電流値の時間変化を調べた。

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 cm<sup>2</sup>

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<sup>-1</sup>)

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(R<sup>2</sup>)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 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。
- ⑤ 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。
- 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
/sec	/μL	/M
550	0	0.000.E+00
600	50	4.374.E-04
650	100	8.743.E-04
700	150	1.311.E-03
750	200	1.746.E-03
800	250	2.182.E-03
850	300	2.616.E-03
900	350	3.051.E-03
950	400	3.484.E-03
1000	450	3.917.E-03
1050	500	4.350.E-03
1100	550	4.782.E-03
1150	600	5.213.E-03
1200	650	5.644.E-03
1250	700	6.075.E-03
1300	750	6.505.E-03
1350	800	6.934.E-03
1400	850	7.363.E-03
1450	900	7.791.E-03
1500	900	7.791.E-03
1550	900	7.791.E-03

### 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
/sec	/μL	/M
1350	0	0.000.E+00
1400	50	4.389.E-04
1450	100	8.772.E-04
1500	150	1.315.E-03
1550	200	1.752.E-03
1600	250	2.189.E-03
1650	300	2.625.E-03
1700	350	3.061.E-03
1750	400	3.496.E-03
1800	450	3.930.E-03
1850	500	4.364.E-03
1900	550	4.798.E-03
1950	600	5.231.E-03
2050	650	5.663.E-03
2100	700	6.095.E-03
2150	750	6.526.E-03
2200	800	6.957.E-03
2250	850	7.387.E-03

2300	850	7.387.E-03
2350	850	7.387.E-03

### 3-9 電極の作製 III (ケッチェンブラックとナフィオン)

作成した分散液を濃縮し、ナフィオンを用いて電極を作成した。

#### 3-9-1 220906CP\_naf5 $\mu$ L\_1 & 220906CP\_naf5 $\mu$ 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  $\mu$  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  $\mu$  L\_1 と 220906CP\_naf5  $\mu$  L\_2 と命名した。

#### 3-9-2 220906CP\_naf5 $\mu$ 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  $\mu$  l 量り取り先ほどの乾燥物と混ぜた後、電極に詰めた。

#### 3-9-3 220906CP\_naf10 $\mu$ 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  $\mu$ l 量り取り先ほどの乾燥物と混ぜた後、電極に詰めた。

#### 3-9-4 220906CP\_naf10 $\mu$ 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  $\mu$ l 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\_naf15 $\mu$ 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  $\mu$ l 量り取り先ほどの乾燥物と混ぜた後、電極に詰めた。

#### 3-9-6 220906CP\_naf20 $\mu$ 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  $\mu$ l 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

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<sup>-1</sup>)

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\_naf5 μL\_1

- 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 3-10-1 セル内のグルコース濃度

投入量	濃度
/μL	/M
0	0.0.E+00
10	8.78.E-05
100	2.19.E-03
500	1.76.E-02

### 3-11 クロノアンペロメトリー(CA)測定

酸化電位があったと考えて、CA 測定を行なった。

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

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

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 cm<sup>2</sup>

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<sup>-1</sup>)

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(R<sup>2</sup>)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 220906CP\_naf5 μL\_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 3-11-1 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/μL	/M
550	0	0.000.E+00
600	50	4.390.E-04
650	100	8.774.E-04
700	150	1.315.E-03
750	200	1.753.E-03
800	250	2.189.E-03
850	300	2.626.E-03
900	350	3.061.E-03
950	400	3.496.E-03
1000	450	3.931.E-03

1050	500	4.365.E-03
1100	550	4.799.E-03
1150	600	5.231.E-03
1200	650	5.664.E-03
1250	700	6.096.E-03
1300	750	6.527.E-03
1350	800	6.958.E-03
1400	850	7.388.E-03
1450	850	7.388.E-03

### 3-11-2 220906CP\_naf5 $\mu$ L\_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
/sec	/ $\mu$ L	/M
450	0	0.000.E+00
500	10	8.729.E-05
550	20	1.746.E-04
600	30	2.618.E-04
650	40	3.490.E-04
700	90	7.848.E-04
750	140	1.220.E-03
800	190	1.655.E-03
850	240	2.089.E-03
900	290	2.522.E-03

950	340	2.956.E-03
1000	440	3.820.E-03
1100	540	4.682.E-03
1200	640	5.543.E-03
1300	740	6.401.E-03
1400	740	6.401.E-03

### 3-11-3 220906CP\_naf10 $\mu$ L\_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 3-11-3 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/ $\mu$ L	/M
1350	0	0.000.E+00
1400	10	8.729.E-05
1450	20	1.746.E-04
1500	30	2.618.E-04
1550	40	3.490.E-04
1600	90	7.848.E-04
1650	140	1.220.E-03
1700	190	1.655.E-03
1750	240	2.089.E-03
1800	290	2.522.E-03
1850	340	2.956.E-03
1900	440	3.820.E-03

2000	540	4.682.E-03
2100	640	5.543.E-03
2200	740	6.401.E-03
2300	740	6.401.E-03

3-11-4 220906CP\_naf10  $\mu$ 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 3-11-4 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/ $\mu$ L	/M
2450	0	0.000.E+00
2500	10	8.495.E-05
2550	20	1.699.E-04
2600	30	2.548.E-04
2650	40	3.397.E-04
2700	50	4.245.E-04
2750	50	4.245.E-04
3000	100	8.485.E-04
3100	150	1.272.E-03
3200	200	1.695.E-03
3300	250	2.117.E-03
3400	300	2.539.E-03
3500	400	3.381.E-03
3600	500	4.222.E-03
3700	600	5.060.E-03

3800	700	5.896.E-03
3900	800	6.729.E-03
4000	900	7.561.E-03
4100	900	7.561.E-03
4200	1000	8.391.E-03
4300	1100	9.219.E-03
4400	1200	1.004.E-02
4500	1300	1.087.E-02
4600	1400	1.169.E-02
4700	1500	1.251.E-02
4800	1600	1.333.E-02
4900	1700	1.414.E-02
5000	1800	1.496.E-02
5100	1900	1.577.E-02
5200	2000	1.658.E-02
5300	2000	1.658.E-02

### 3-11-5 220906CP\_naf10 $\mu$ 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
/sec	/ $\mu$ L	/M
450	0	0.000.E+00
500	10	8.495.E-05
550	20	1.699.E-04

600	30	2.548.E-04
650	40	3.397.E-04
700	50	4.245.E-04
750	60	5.094.E-04
800	60	5.094.E-04
1000	110	9.333.E-04
1050	160	1.357.E-03
1100	210	1.779.E-03
1150	260	2.202.E-03
1200	310	2.624.E-03
1250	360	3.045.E-03
1300	410	3.466.E-03
1350	460	3.886.E-03
1400	460	3.886.E-03
1500	560	4.725.E-03
1600	660	5.561.E-03
1700	660	5.561.E-03
1800	760	6.396.E-03
1900	860	7.229.E-03
2000	960	8.059.E-03
2100	960	8.059.E-03
2200	1060	8.888.E-03
2300	1160	9.714.E-03
2400	1260	1.054.E-02
2500	1260	1.054.E-02
2700	1360	1.136.E-02
2800	1360	1.136.E-02

3-11-6 220906CP\_naf10 $\mu$ L\_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
/sec	/μL	/M
650	0	0.000.E+00
700	10	8.495.E-05
750	20	1.699.E-04
800	30	2.548.E-04
850	30	2.548.E-04
900	40	3.397.E-04
950	50	4.245.E-04
1000	100	8.485.E-04
1050	150	1.272.E-03
1100	200	1.695.E-03
1150	250	2.117.E-03
1200	300	2.539.E-03
1250	350	2.961.E-03
1300	400	3.381.E-03
1350	450	3.802.E-03
1400	450	3.802.E-03
1600	550	4.641.E-03
1700	650	5.478.E-03
1800	750	6.313.E-03
1900	850	7.146.E-03
2000	950	7.976.E-03
2100	1050	8.805.E-03
2200	1050	8.805.E-03

### 3-11-7 220906CP\_naf15 μL 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 3-11-7 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/μL	/M
550	0	0.000.E+00
600	10	8.729.E-05
650	20	1.746.E-04
700	30	2.618.E-04
750	40	3.490.E-04
800	90	7.848.E-04
850	140	1.220.E-03
900	190	1.655.E-03
950	240	2.089.E-03
1000	290	2.522.E-03
1050	340	2.956.E-03
1100	440	3.820.E-03
1200	540	4.682.E-03
1300	640	5.543.E-03
1400	740	6.401.E-03
1500	740	6.401.E-03

### 3-11-8 220906CP\_naf20 μL 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
/sec	/μL	/M
750	0	0.000.E+00
800	10	8.729.E-05
850	20	1.746.E-04
900	30	2.618.E-04
950	40	3.490.E-04
1000	90	7.848.E-04
1050	140	1.220.E-03
1100	190	1.655.E-03
1150	240	2.089.E-03
1200	290	2.522.E-03
1250	340	2.956.E-03
1300	440	3.820.E-03
1400	540	4.682.E-03
1500	640	5.543.E-03
1600	740	6.401.E-03
1700	740	6.401.E-03

### 3-12 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)

作成した分散液を濃縮し、セルロースナノファイバーを用いて電極を作成した。

#### 3-12-1 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。

#### 3-12-2 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。

#### 3-12-3 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。

#### 3-12-4 220906CP\_cell0.2g

- 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。

#### 3-12-5 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。

#### 3-12-6 220914CP\_cell500 $\mu$ L

- 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  $\mu$  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

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  $\text{L}^{-1}$ )

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\_cell0.2g\_2\_1 回目

- 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 3-13-1 セル内のグルコース濃度

投入量	濃度
/ $\mu$ L	/M
0	0.0.E+00

10	8.48.E-05
100	2.11.E-03
500	1.70.E-02

### 3-13-2 220914CP\_cell500 $\mu$ L

- 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 3-13-2 セル内のグルコース濃度

投入量	濃度
/ $\mu$ L	/M
0	0.0.E+00
10	8.78.E-05
100	2.19.E-03
400	1.63.E-02

### 3-14 クロノアンペロメトリー(CA)測定

酸化電位があったと考えて、CA 測定を行なった。

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  $\text{cm}^2$

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 ( $\text{mol L}^{-1}$ )

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( $R^2$ )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 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 3-14-1 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/μL	/M
750	0	0.000.E+00
800	50	4.388.E-04
850	100	8.771.E-04
900	150	1.315.E-03
950	200	1.752.E-03
1000	250	2.189.E-03
1050	300	2.625.E-03
1100	350	3.060.E-03
1150	400	3.495.E-03
1200	450	3.930.E-03
1250	500	4.364.E-03
1300	550	4.797.E-03
1350	600	5.230.E-03
1400	650	5.662.E-03
1450	700	6.094.E-03

1500	750	6.525.E-03
1550	800	6.956.E-03
1600	850	7.386.E-03

### 3-14-2 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 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 3-14-2 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/μL	/M
250	0	0.000.E+00
300	50	4.388.E-04
350	100	8.771.E-04
400	150	1.315.E-03
450	200	1.752.E-03
500	250	2.189.E-03
550	300	2.625.E-03
600	350	3.060.E-03
650	400	3.495.E-03
700	450	3.930.E-03
750	500	4.364.E-03
800	550	4.797.E-03
850	600	5.230.E-03
900	650	5.662.E-03
950	700	6.094.E-03



1000	750	6.525.E-03
1050	800	6.956.E-03
1100	850	7.386.E-03
1150	900	7.816.E-03
1200	950	8.245.E-03
1250	1000	8.673.E-03

### 3-14-3 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 0.6 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 3-14-3 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/μL	/M
750	0	0.000.E+00
800	50	4.388.E-04
850	100	8.771.E-04
900	150	1.315.E-03
950	200	1.752.E-03
1000	250	2.189.E-03
1050	300	2.625.E-03
1100	350	3.060.E-03
1150	400	3.495.E-03
1200	450	3.930.E-03
1250	500	4.364.E-03

1300	550	4.797.E-03
1350	600	5.230.E-03
1400	650	5.662.E-03
1450	700	6.094.E-03
1500	750	6.525.E-03
1550	800	6.956.E-03
1600	850	7.386.E-03
1650	900	7.816.E-03
1700	950	8.245.E-03

#### 3-14-4 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 0.6 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 3-14-4 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/μL	/M
450	0	0.000.E+00
500	50	4.388.E-04
550	100	8.771.E-04
600	150	1.315.E-03
650	200	1.752.E-03

#### 3-14-5 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 3-14-5 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/μL	/M
1050	0	0.000.E+00
1100	10	8.729.E-05
1150	20	1.746.E-04
1200	30	2.618.E-04
1250	40	3.490.E-04
1300	50	4.362.E-04
1350	60	5.234.E-04
1400	70	6.105.E-04
1450	80	6.977.E-04
1500	130	1.133.E-03
1550	180	1.568.E-03
1600	230	2.002.E-03
1650	280	2.436.E-03
1700	380	3.302.E-03
1800	480	4.165.E-03
1900	580	5.027.E-03
2000	580	5.027.E-03

#### 3-14-6 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 3-14-6 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/μL	/M
550	0	0.000.E+00
600	50	4.386.E-04
650	100	8.766.E-04
700	150	1.314.E-03
750	200	1.751.E-03
800	250	2.187.E-03
850	300	2.623.E-03
900	350	3.059.E-03
950	400	3.493.E-03
1000	450	3.928.E-03
1050	500	4.361.E-03
1100	550	4.794.E-03
1150	600	5.227.E-03
1200	650	5.659.E-03
1250	700	6.091.E-03
1300	750	6.522.E-03
1350	800	6.952.E-03
1400	850	7.382.E-03
1450	850	7.382.E-03

#### 3-14-7 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 0.6 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 3-14-7 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/μL	/M
650	0	0.000.E+00
700	10	8.480.E-05
750	20	1.696.E-04
800	30	2.543.E-04
850	40	3.391.E-04
900	50	4.238.E-04
950	60	5.085.E-04
1000	110	9.316.E-04
1050	160	1.354.E-03
1100	210	1.776.E-03
1150	260	2.198.E-03
1200	310	2.619.E-03
1250	360	3.039.E-03
1300	460	3.879.E-03
1350	560	4.716.E-03
1400	660	5.551.E-03
1450	760	6.385.E-03
1500	860	7.216.E-03
1550	960	8.045.E-03
1600	960	8.045.E-03

- 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 3-14-8 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/μL	/M
450	0	0.000.E+00
500	10	8.480.E-05
550	20	1.696.E-04
600	30	2.543.E-04
650	40	3.391.E-04
700	50	4.238.E-04
750	60	5.085.E-04
800	70	5.931.E-04
850	80	6.778.E-04
900	90	7.624.E-04
950	100	8.470.E-04
1000	100	8.470.E-04
1450	150	1.270.E-03
1500	200	1.692.E-03
1550	250	2.114.E-03
1600	300	2.535.E-03
1650	350	2.955.E-03

### 3-14-9 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 3-14-9 セル内のグルコース濃度

経過時間	投入量	濃度
/sec	/μL	/M
950	0	0.000.E+00
1000	50	4.238.E-04
1050	100	8.470.E-04
1100	150	1.270.E-03
1150	200	1.692.E-03
1200	250	2.114.E-03
1250	300	2.535.E-03
1300	400	3.375.E-03
1350	500	4.214.E-03
1400	600	5.051.E-03
1500	700	5.885.E-03
1550	700	5.885.E-03

#### 3-14-10 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 3-14-10 セル内のグルコース濃度

經過時間	投入量	濃度
/sec	/μL	/M
250	0	0.000.E+00
300	50	4.388.E-04
350	100	8.771.E-04
400	150	1.315.E-03
450	200	1.752.E-03
500	250	2.189.E-03
550	300	2.625.E-03
600	350	3.060.E-03
650	400	3.495.E-03
700	450	3.930.E-03
750	500	4.364.E-03
800	550	4.797.E-03
850	600	5.230.E-03
900	650	5.662.E-03
950	700	6.094.E-03
1000	750	6.525.E-03
1050	800	6.956.E-03
1100	850	7.386.E-03
1150	900	7.816.E-03
1200	950	8.245.E-03
1250	1000	8.673.E-03



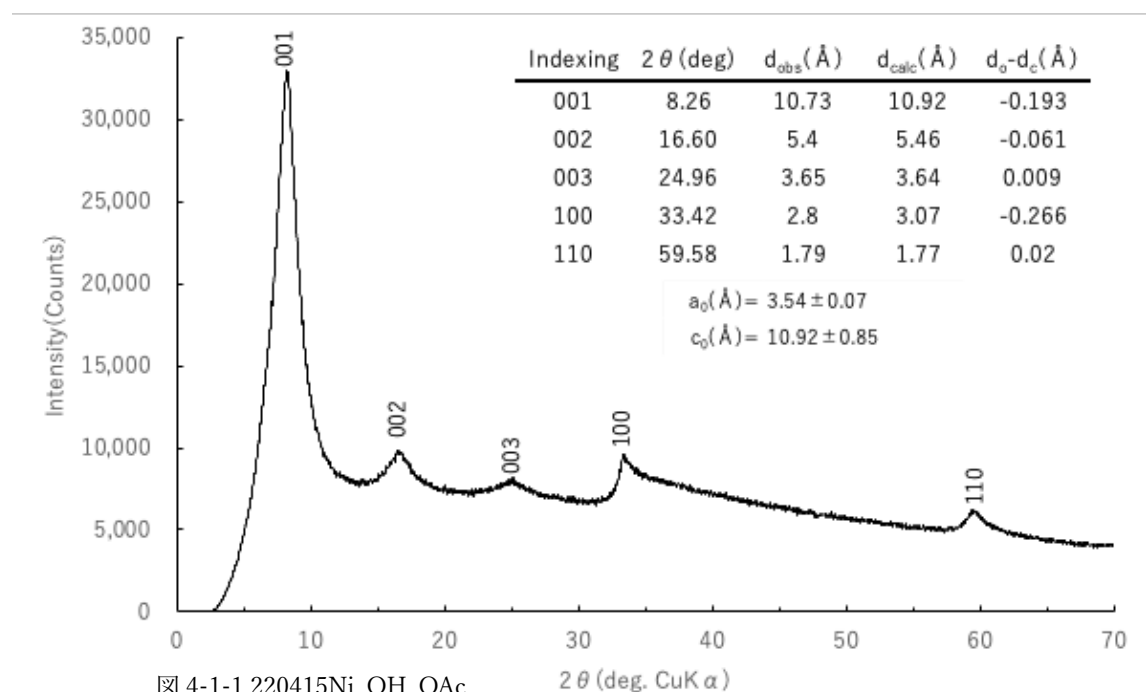
#### 4 結果・考察

##### 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。

六方晶系として特徴的なピークにミラー指数  $hkl = 001\ 002\ 003\ 004\ 100\ 110$  を当てはめた。

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



$c = 10.92 \pm 0.85$  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。

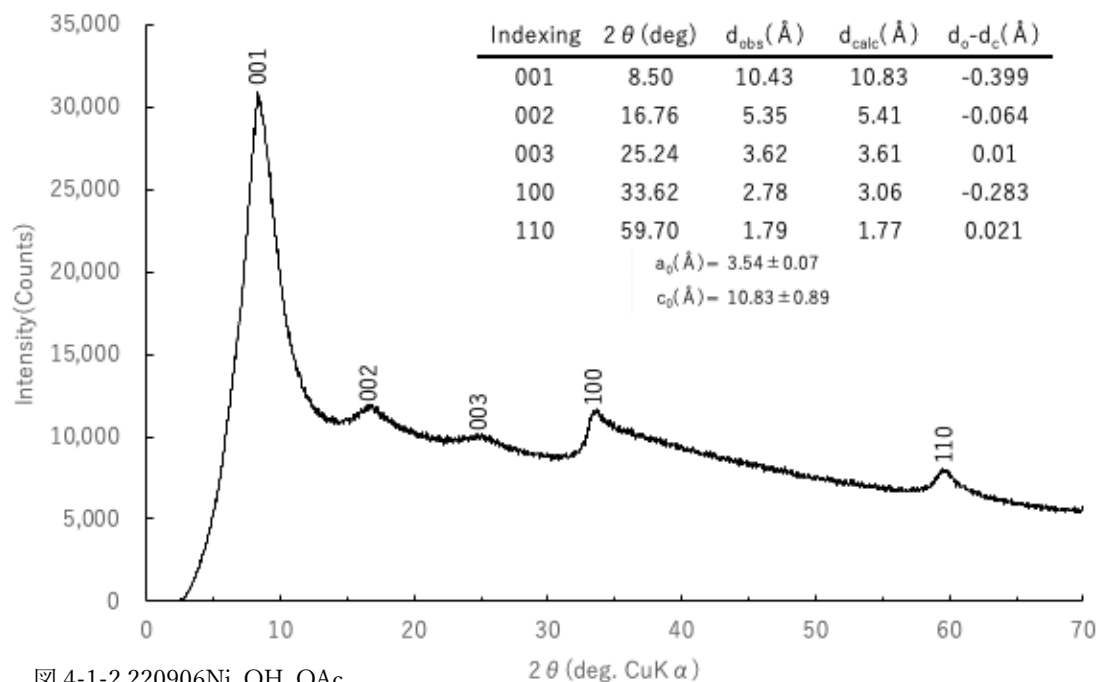


図 4-1-2 220906Ni\_OH\_OAc

$c=10.83 \pm 0.89$  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。

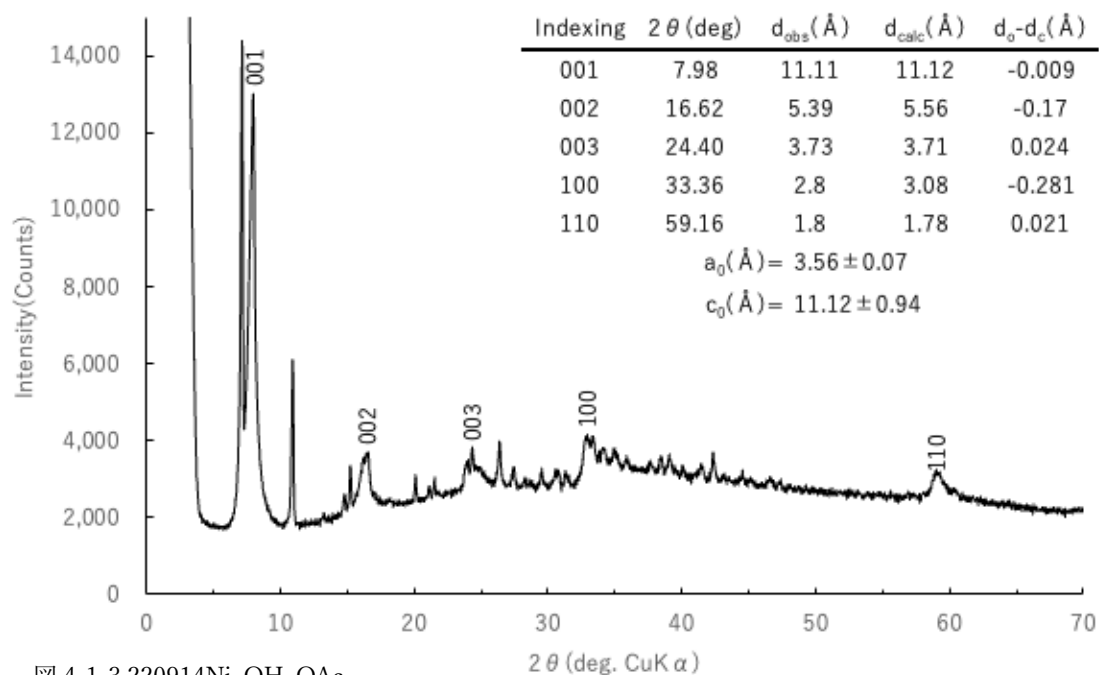


図 4-1-3 220914Ni\_OH\_OAc

$c=11.12 \pm 0.94$  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。

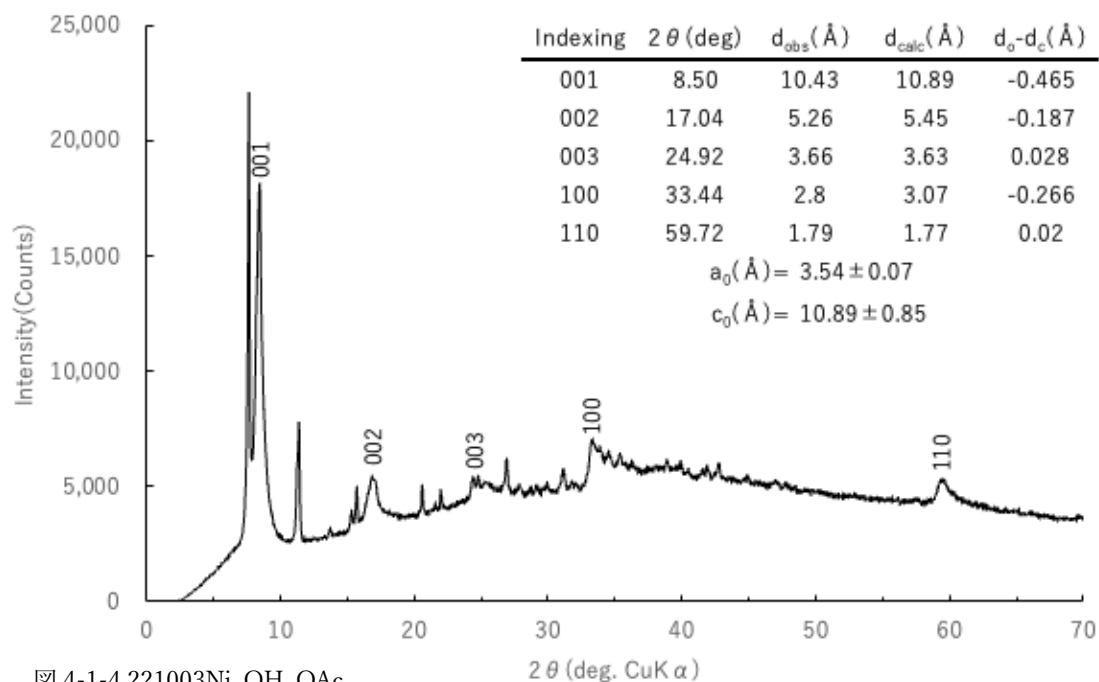


図 4-1-4 221003Ni\_OH\_OAc

$c=10.89 \pm 0.85$  とおおむね一致したが、生成物は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。

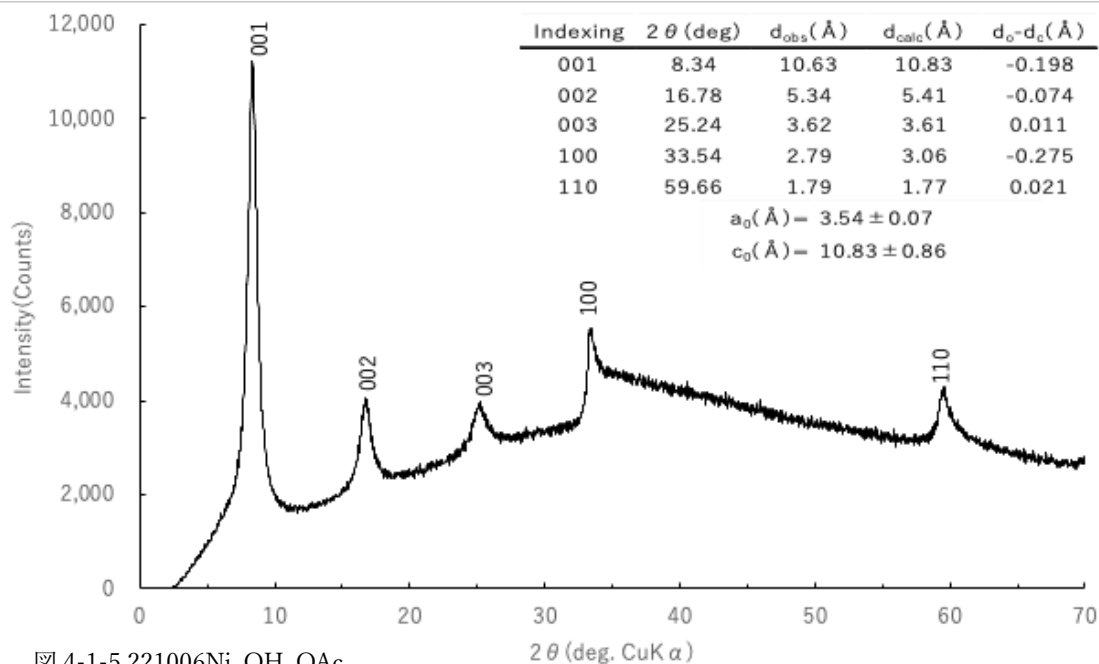


図 4-1-5 221006Ni\_OH\_OAc

$c=10.83 \pm 0.89$  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。

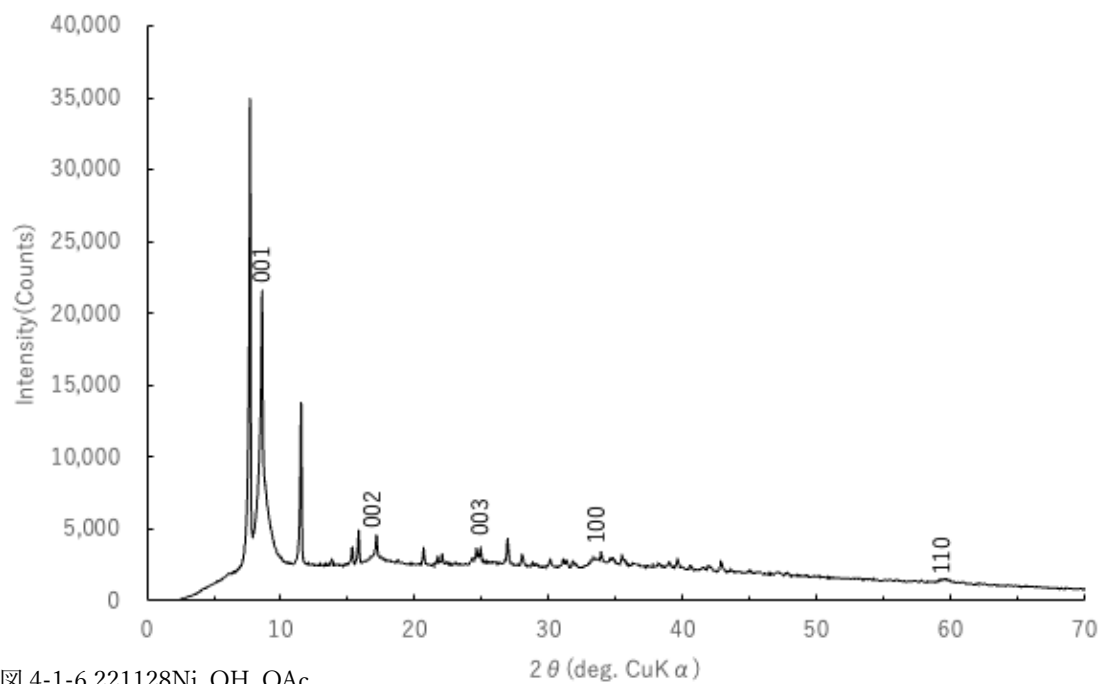


図 4-1-6 221128Ni\_OH\_OAc

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。

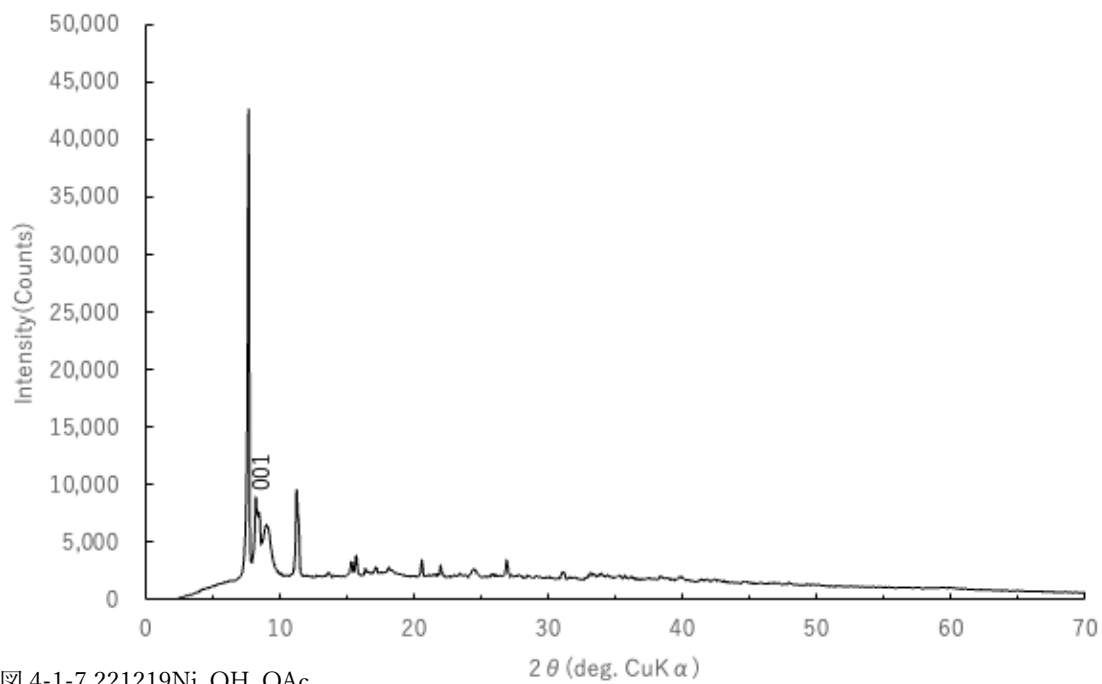


図 4-1-7 221219Ni\_OH\_OAc

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。

221222

230109

#### 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。

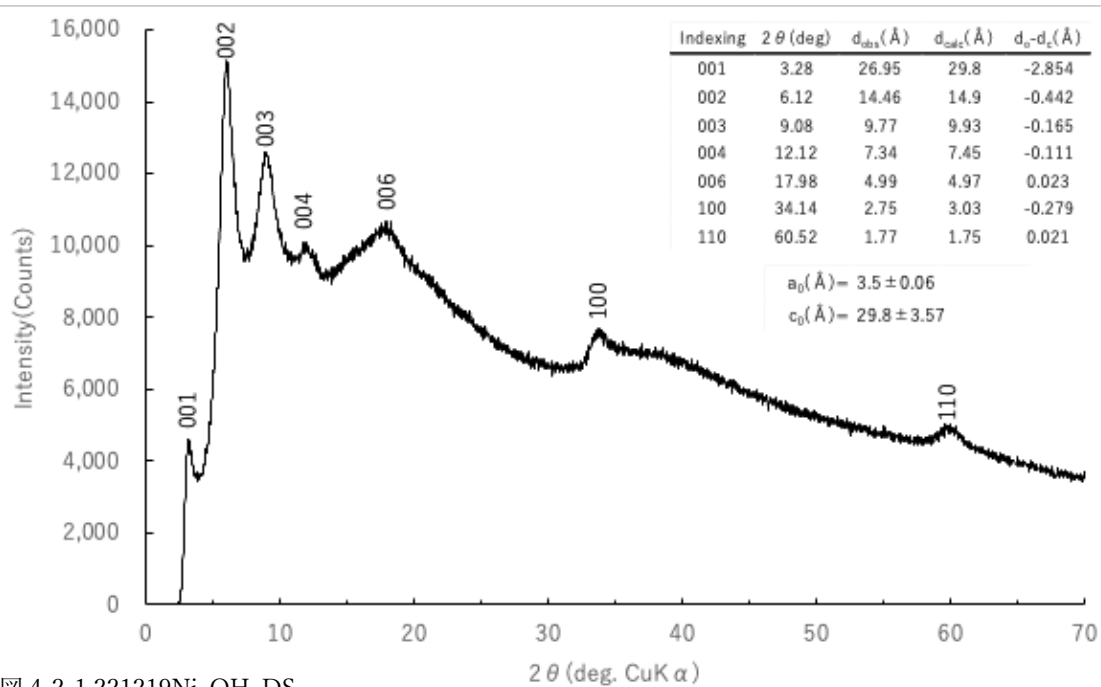


図 4-2-1 221219Ni\_OH\_DS

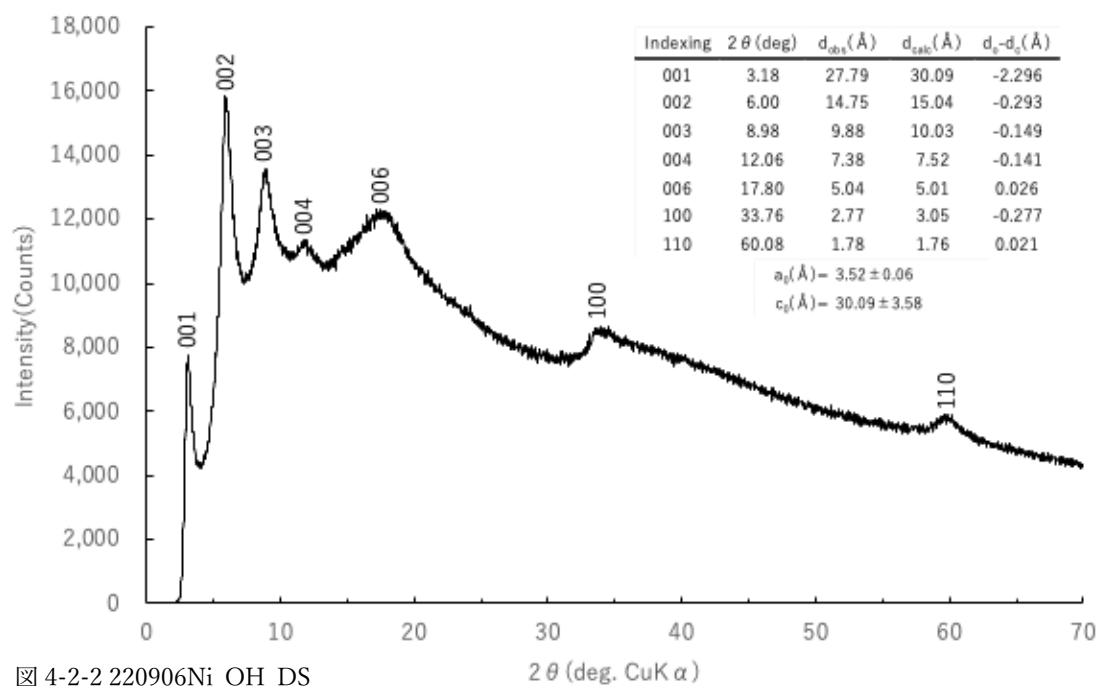


図 4-2-2 220906Ni\_OH\_DS

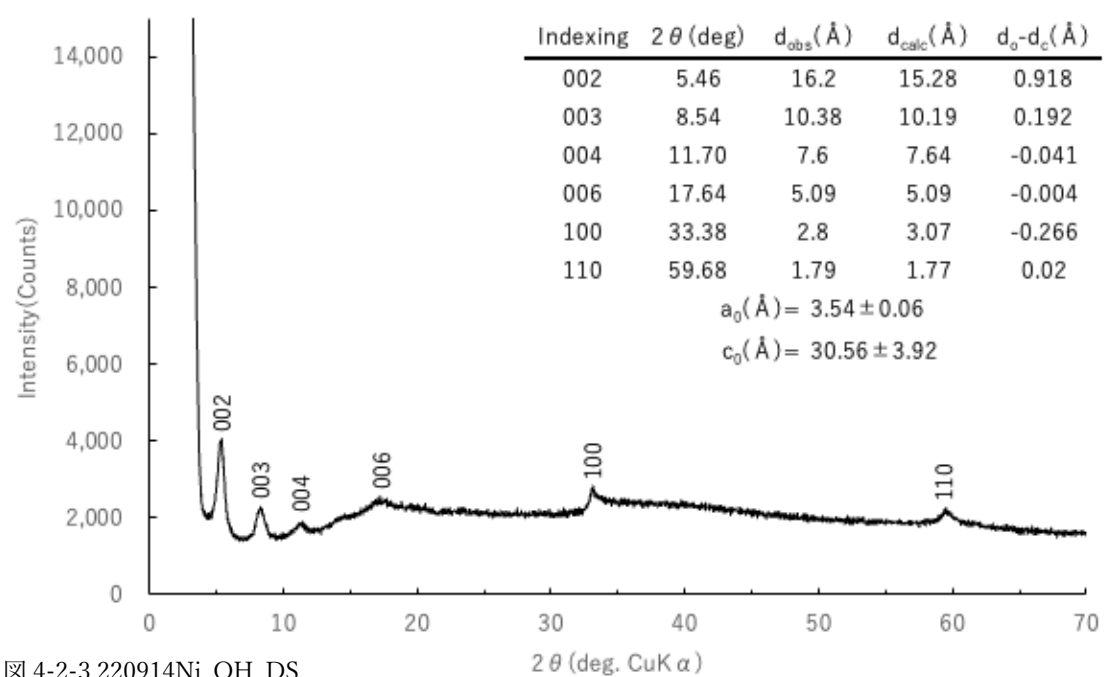


图 4-2-3 220914Ni\_OH\_DS

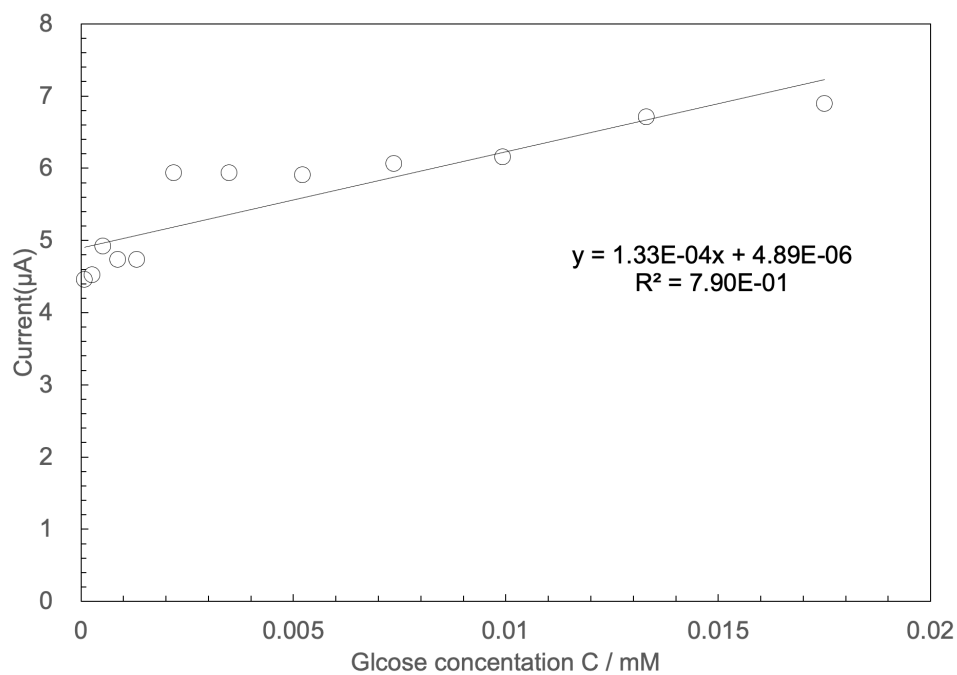
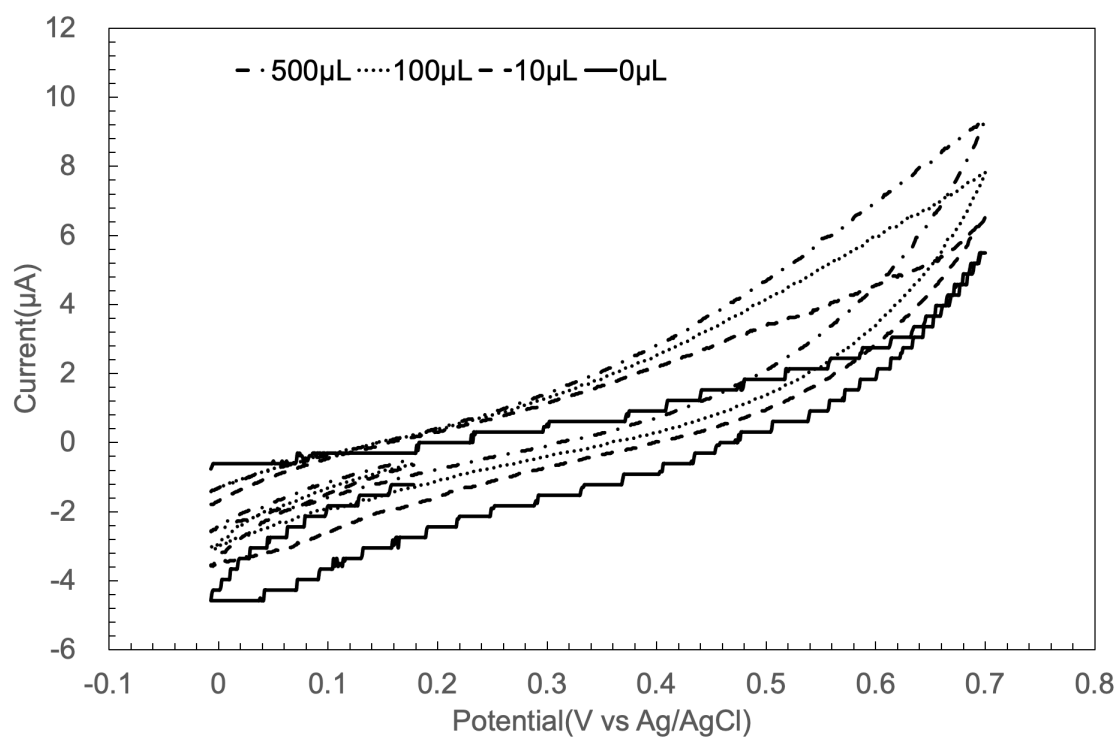
221003

221006

#### 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\_para\_5 $\mu\text{L}$

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  $\mu\text{L}$  ずつ加えた時の酸化還元電位を示す。

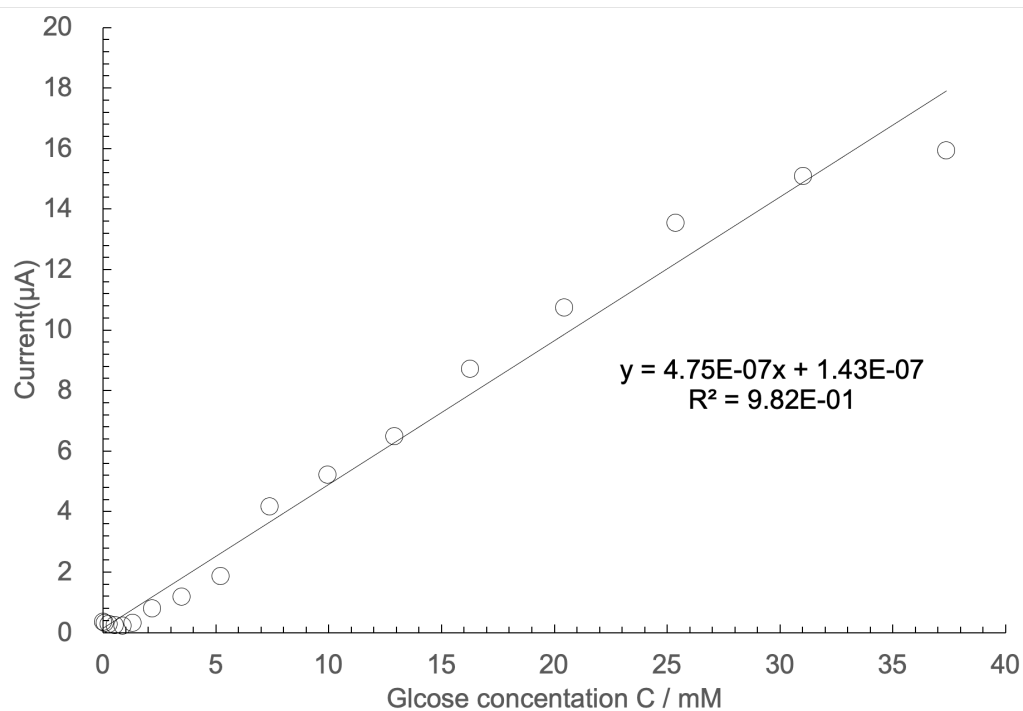
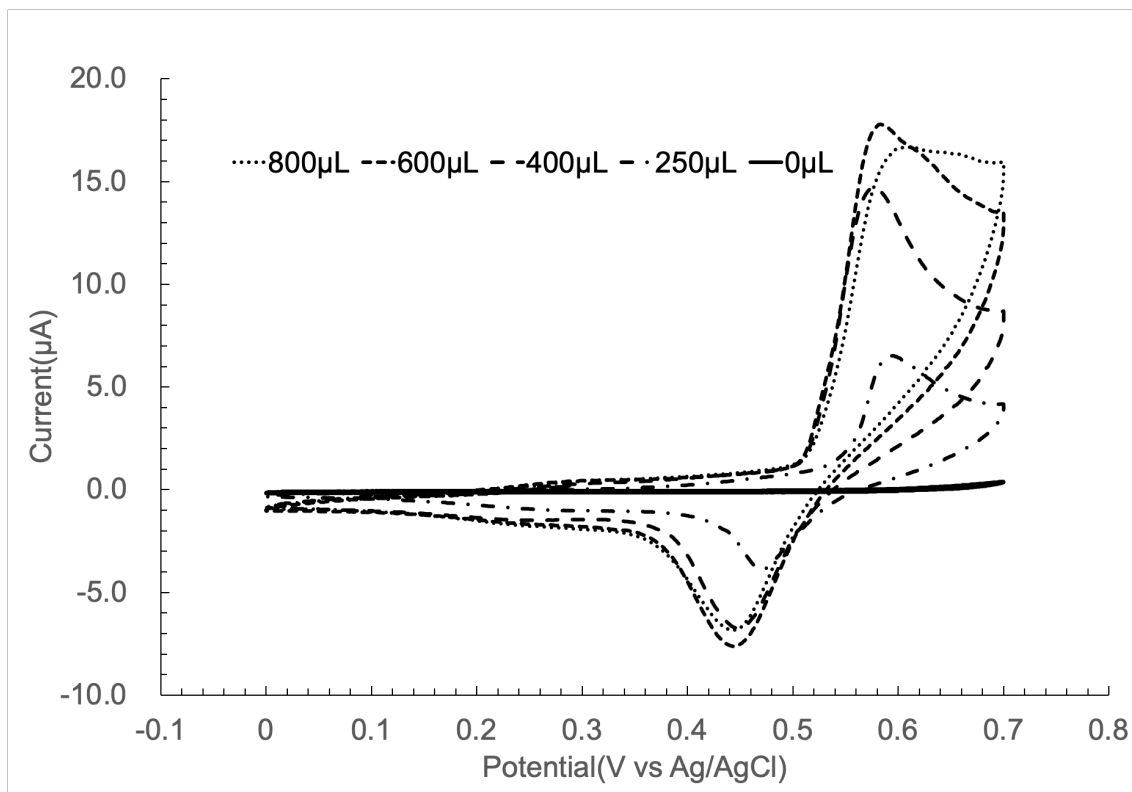




0.6 V vs Ag/AgCl に酸化反応が起こっていると仮定してグルコース濃度における電流量の変化をグラフ化したところ、少しずつだが酸化反応による電流量の増加が見られた。

#### 4-3-2 220415Cast\_1\_1 回目

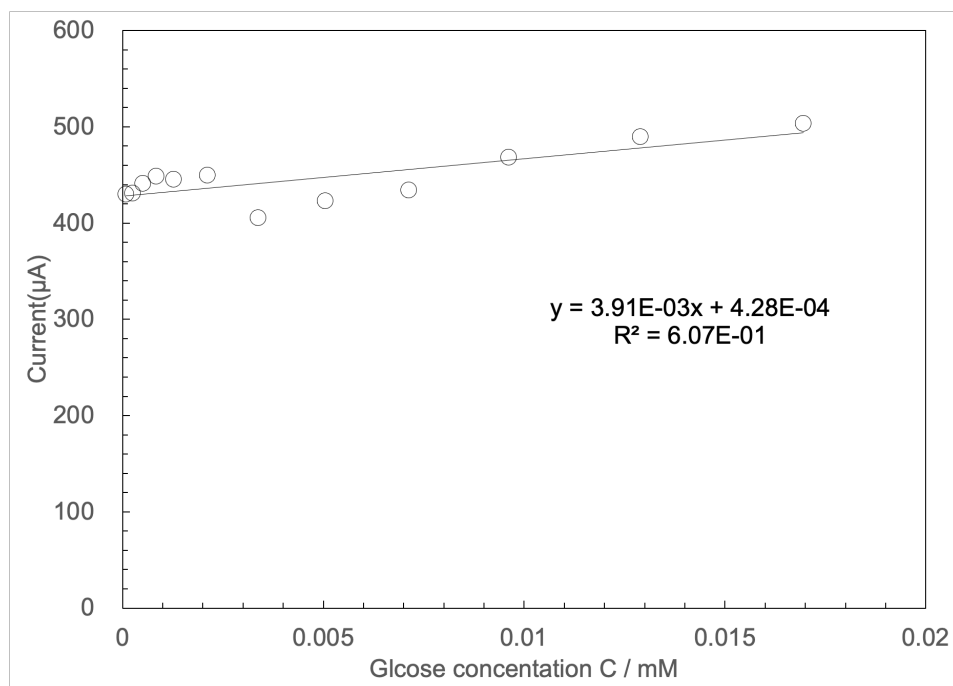
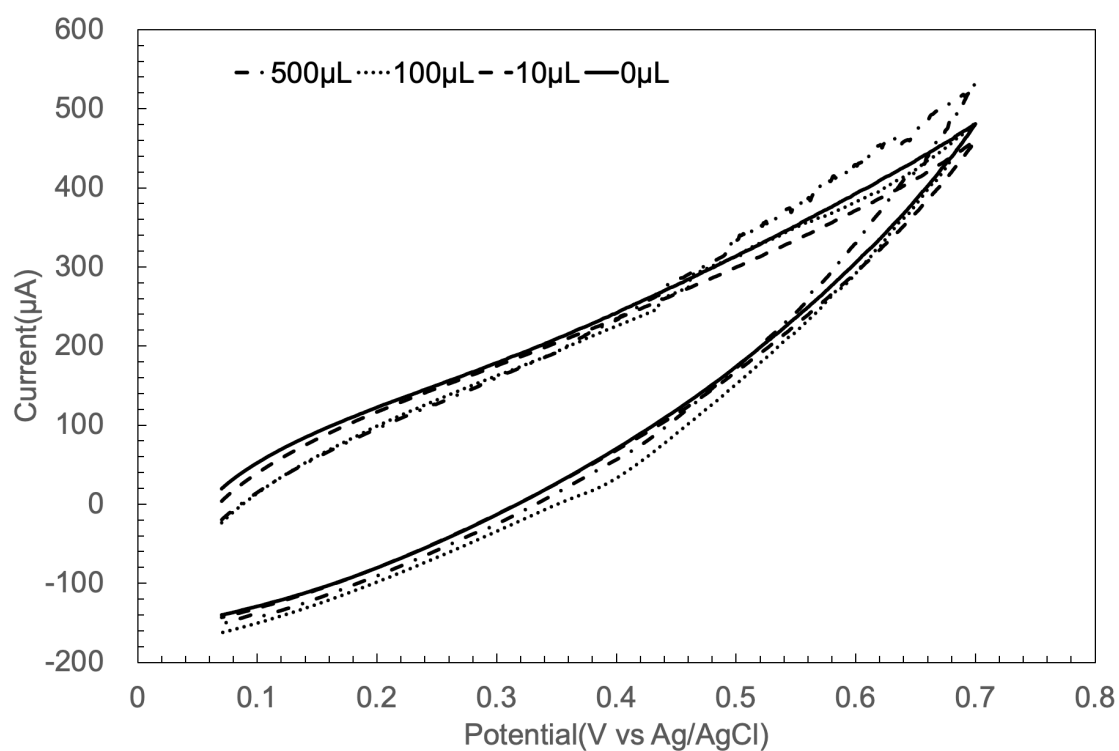
以下にキャスト法を用いて作成した電極でグルコースを 0,250,400,600,800  $\mu\text{L}$  ずつ加えた時の酸化還元電位を示す。



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

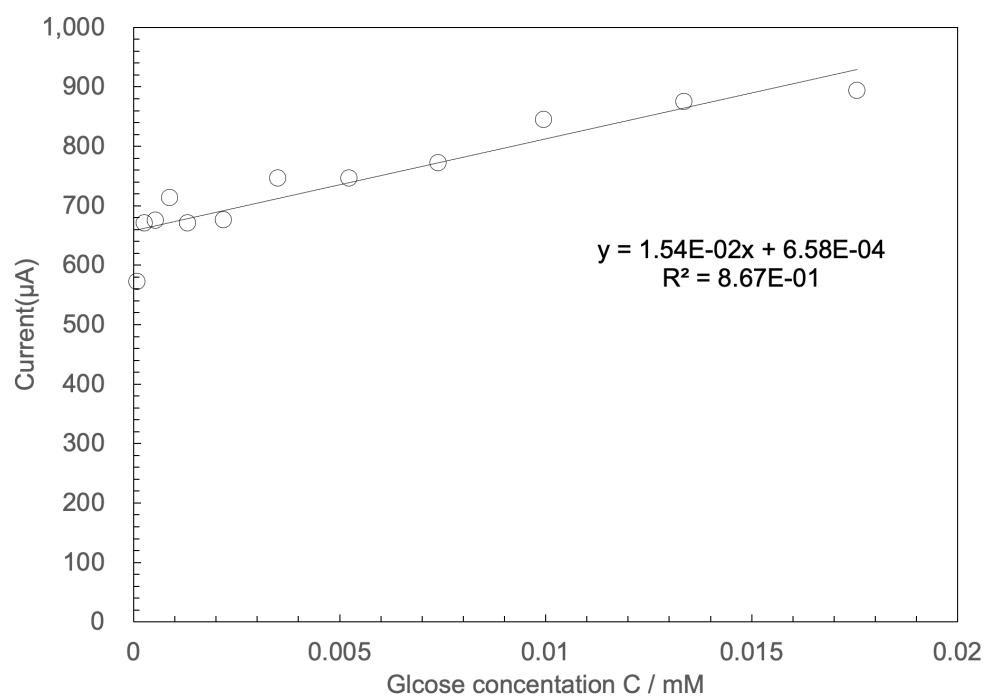
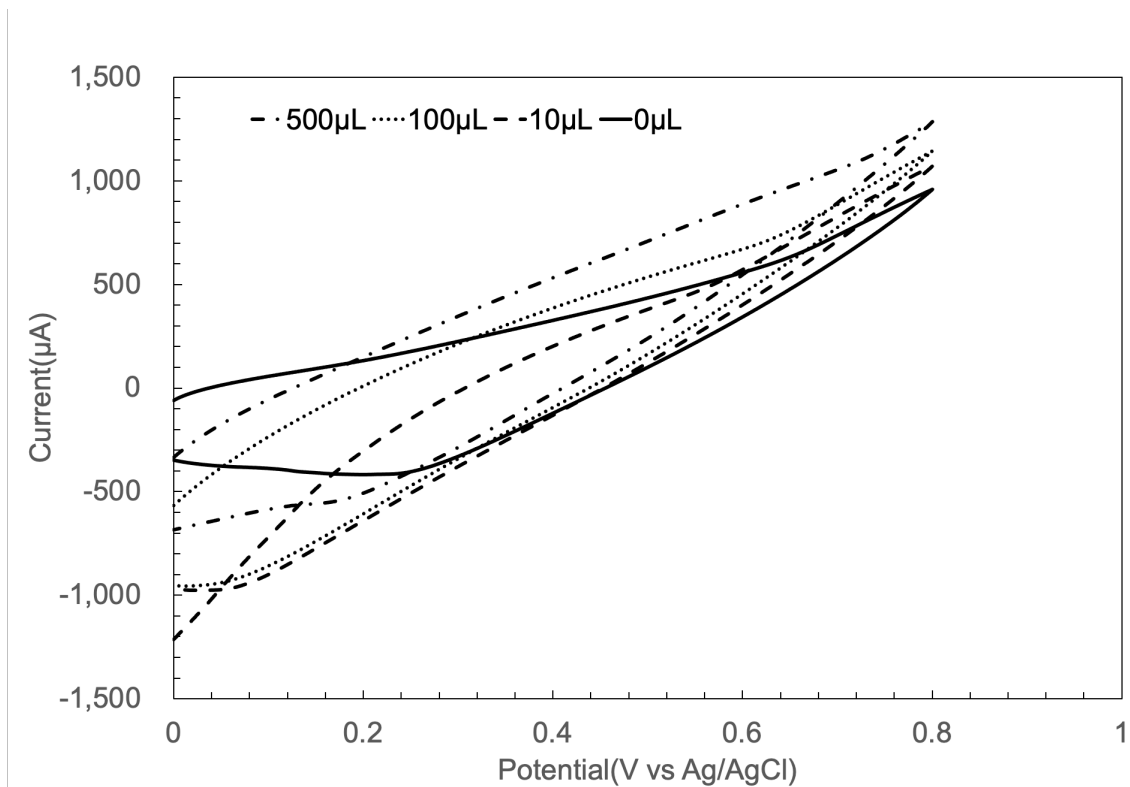
以下にセルロースナノファイバーで修飾した電極でグルコースを 0,10,100,500  $\mu\text{L}$  ずつ加えた時の酸化還元電位を示す。



220415CP\_para\_5  $\mu$ L 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、グラフ傾きもすこし大きくなった。

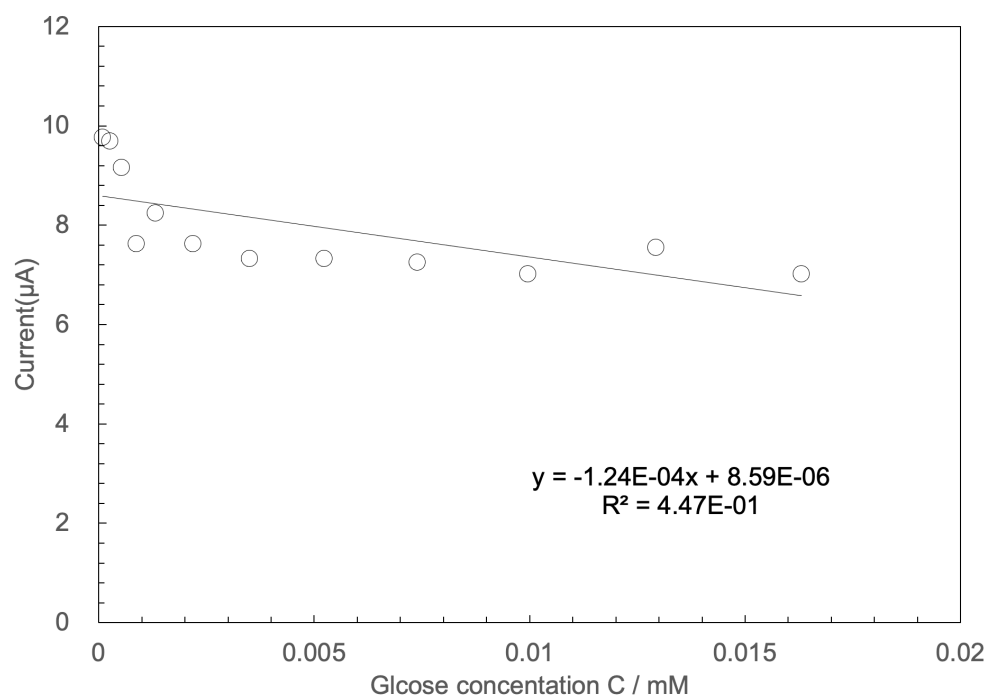
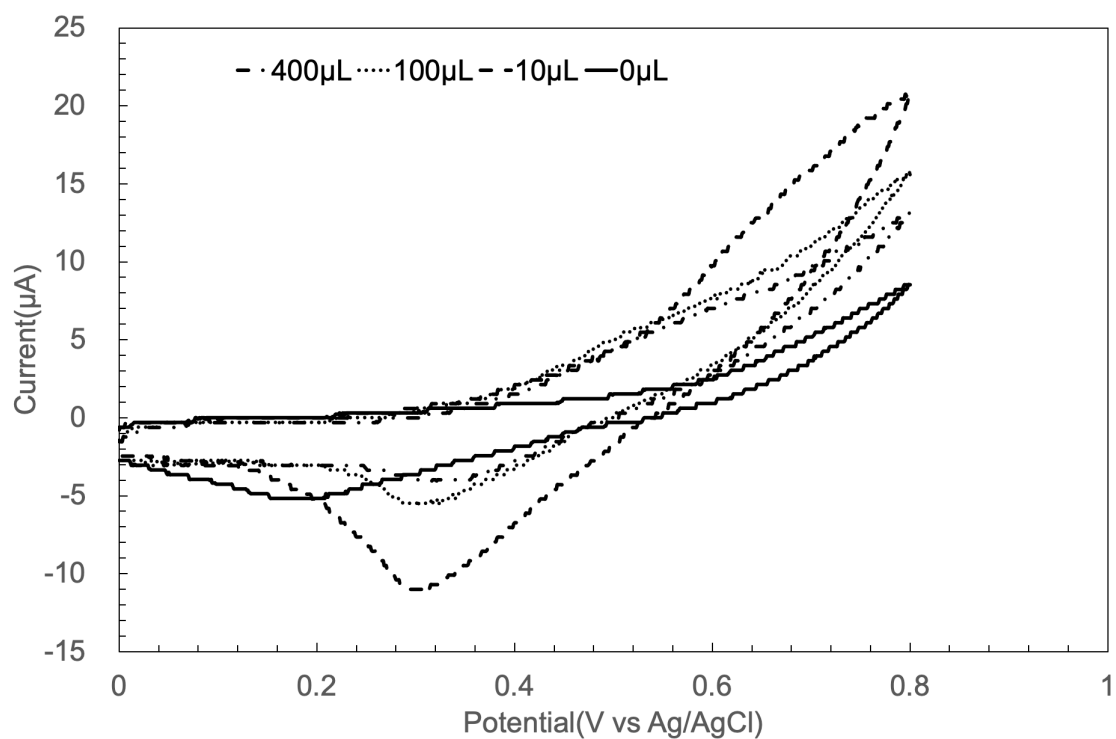
#### 4-3-4 220906CP\_naf5 $\mu$ L\_1

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  $\mu$ L ずつ加えた時の酸化還元電位を示す。



#### 4-3-5 220914CP\_cell500 $\mu$ L

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  $\mu$  L ずつ加えた時の酸化還元電位を示す。



#### 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

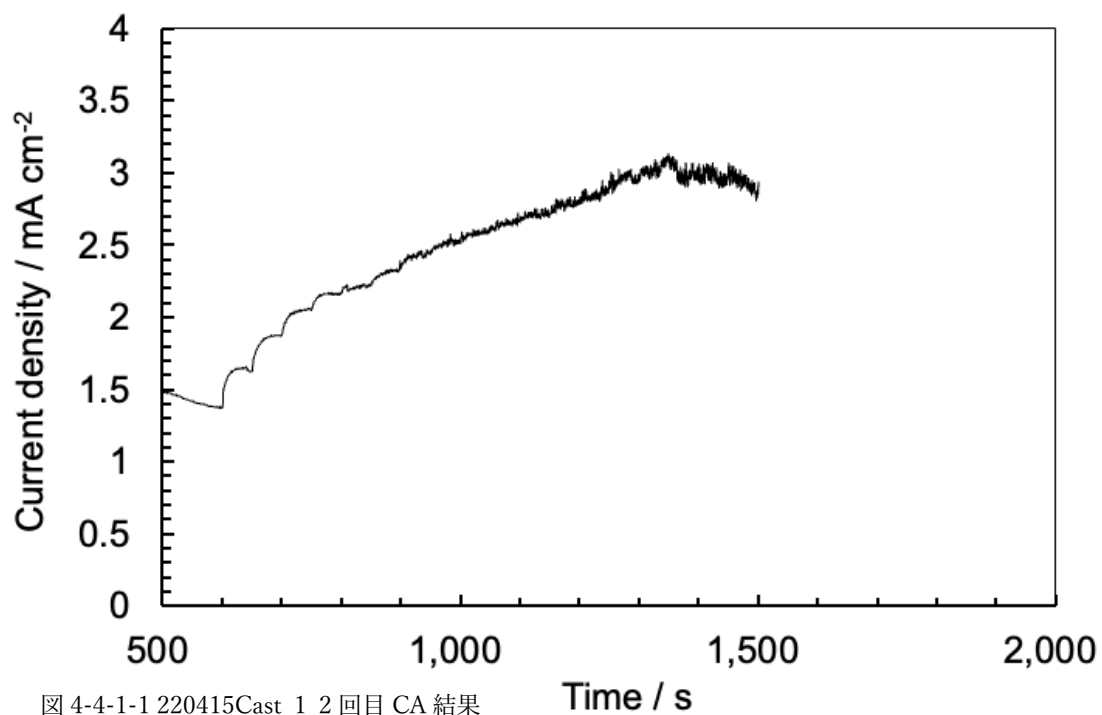


図 4-4-1-1 220415Cast\_1\_2 回目 CA 結果

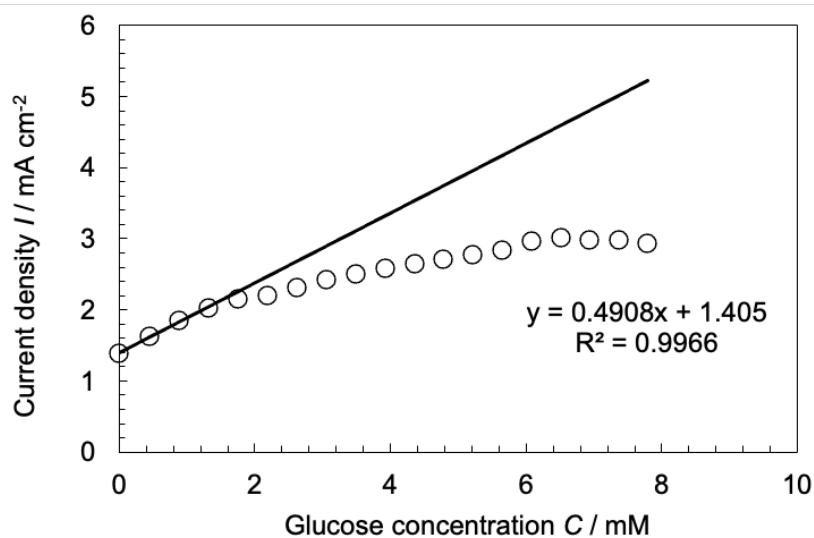


図 4-4-1-2 220415Cast\_1\_2 回目グルコース濃度における電流量のグラフ

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 回目移行からはゆっくりと電流量が低下していた



#### 4-4-2 220415Cast\_2

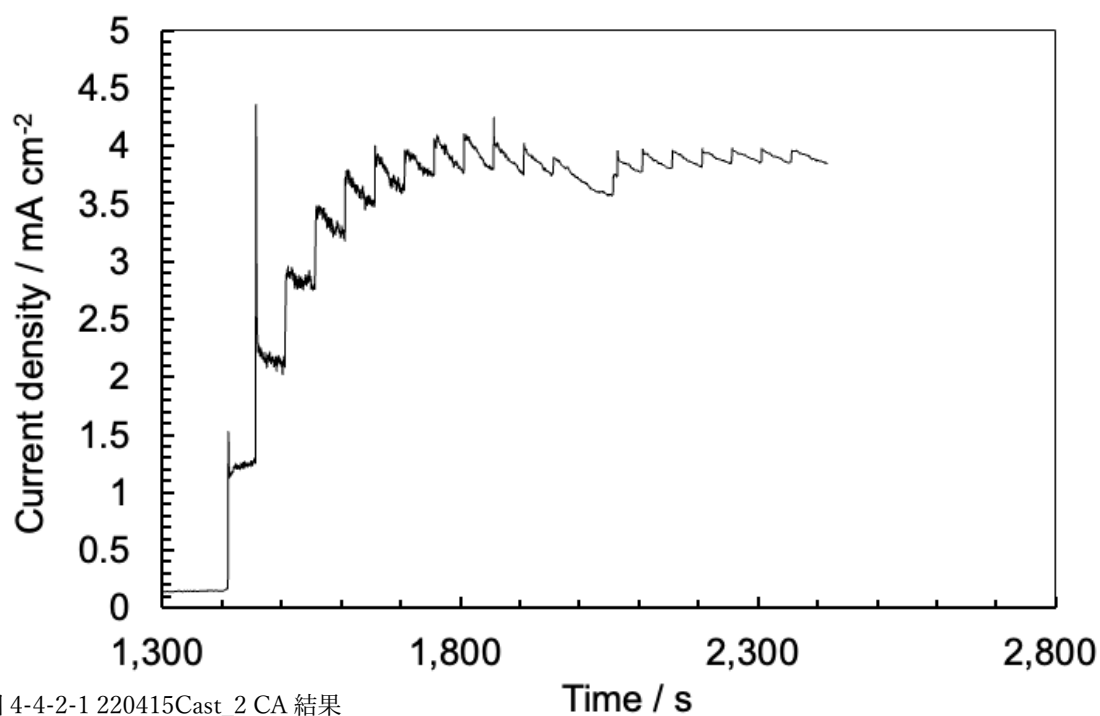


図 4-4-2-1 220415Cast\_2 CA 結果

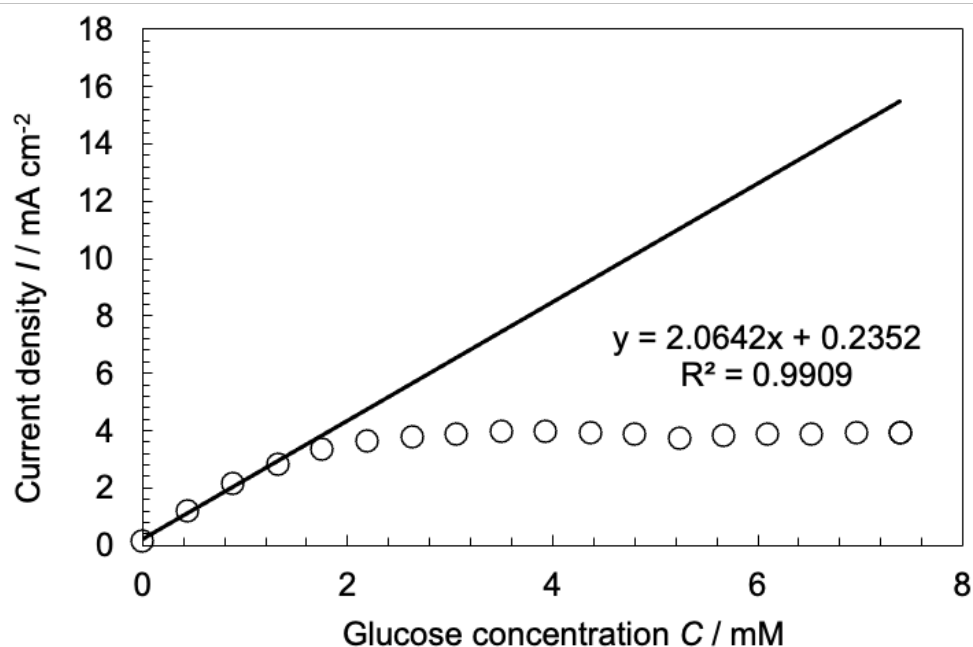


図 4-4-2-2 220415Cast\_2 グルコース濃度における電流量のグラフ

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いる。

しかし、同じグルコース量を滴下したが、電流の上がり幅が均一ではないことがわかった。220415Cast\_1 からも 4 回目以降の測定が比例していないため、キャスト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

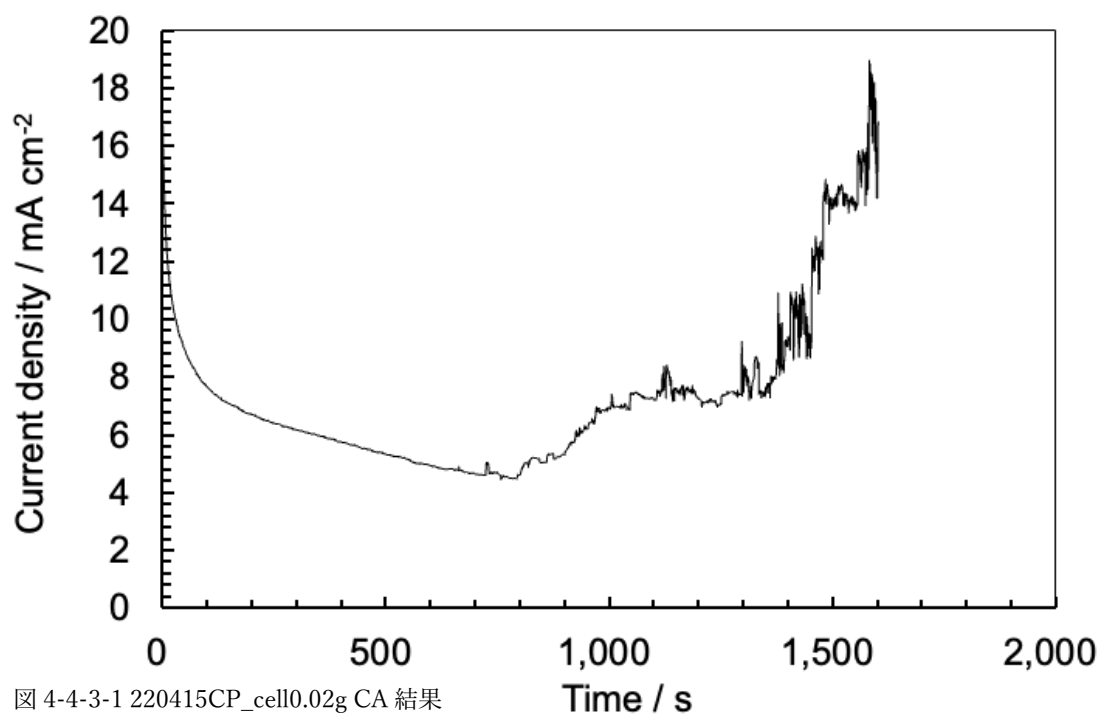


図 4-4-3-1 220415CP\_cell0.02g CA 結果

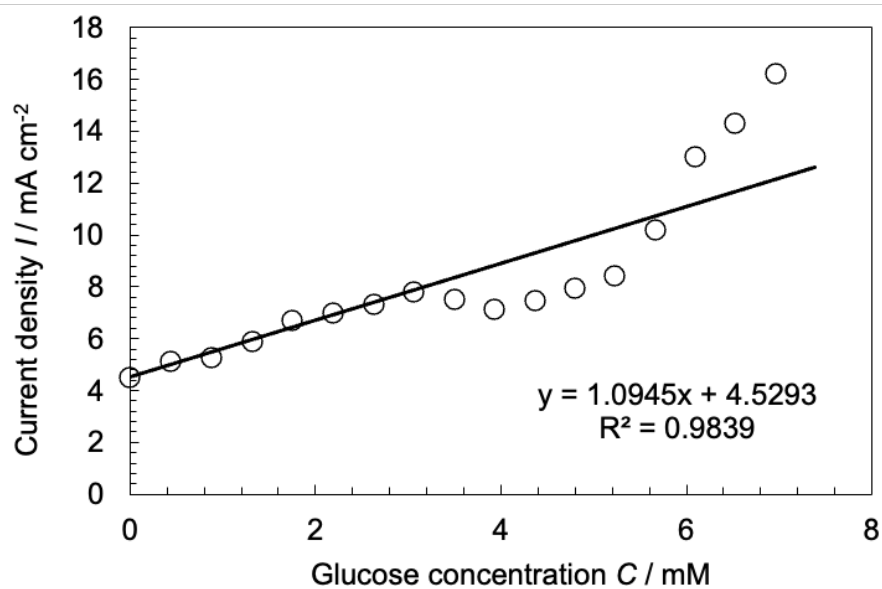


図 4-4-3-2 220415CP\_cell0.02g グルコース濃度における電流量のグラフ

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

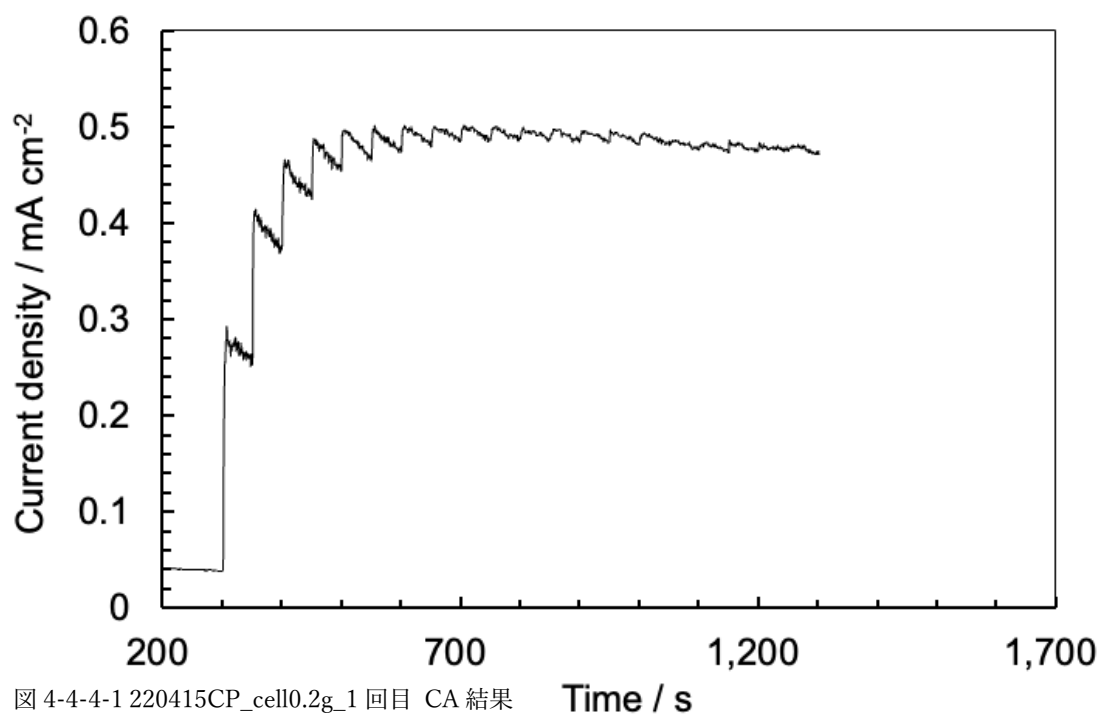


図 4-4-4-1 220415CP\_cell0.2g\_1 回目 CA 結果

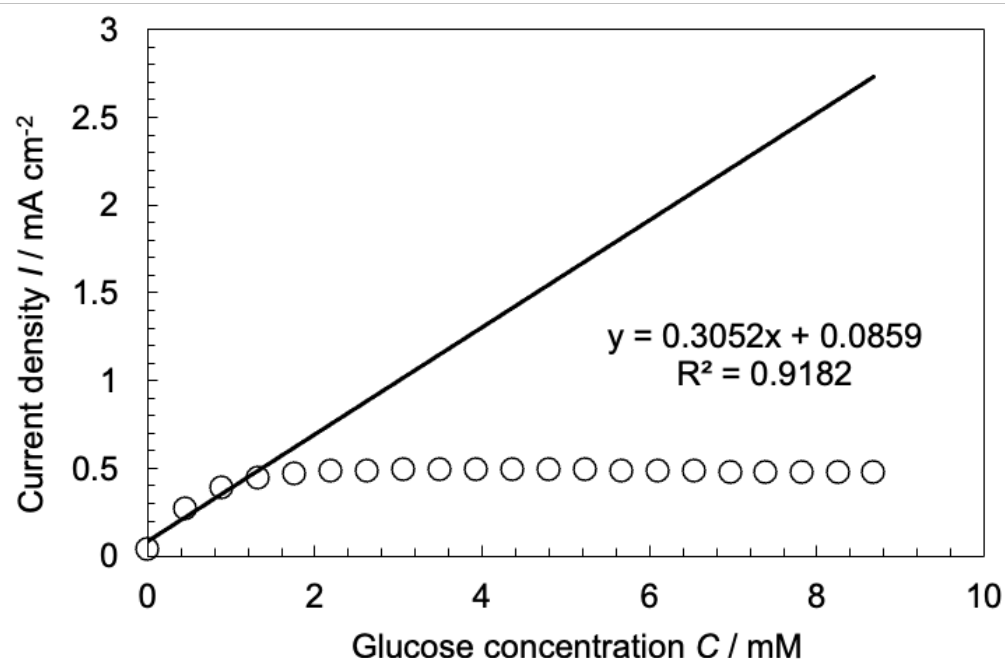


図 4-4-4-2 220415CP\_cell0.2g グルコース濃度における電流量のグラフ

初回以降のグルコースによる電流密度が低下している。また、グルコース滴下後に電流密度も低下しているため、電極表面にグルコースから酸化したグルコノラクトンが多く存在している可能性を考えた。

4-4-5 220415CP\_cell0.2g\_2 回目

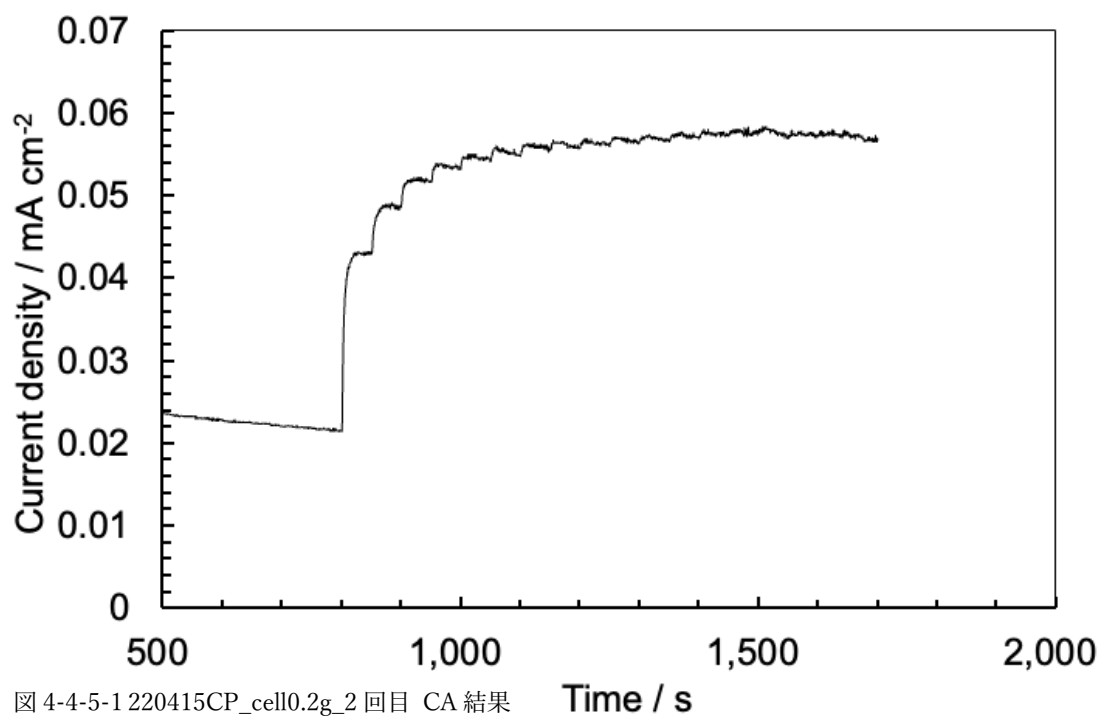
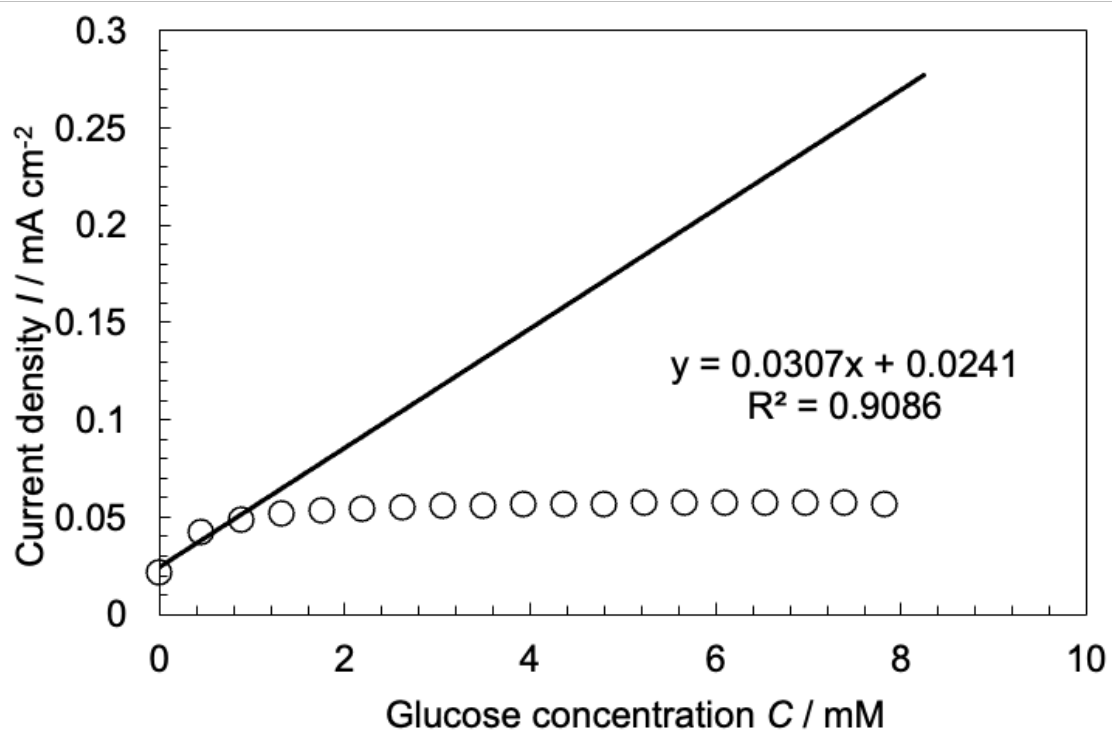


図 4-4-5-1 220415CP\_cell0.2g\_2 回目 CA 結果



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、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

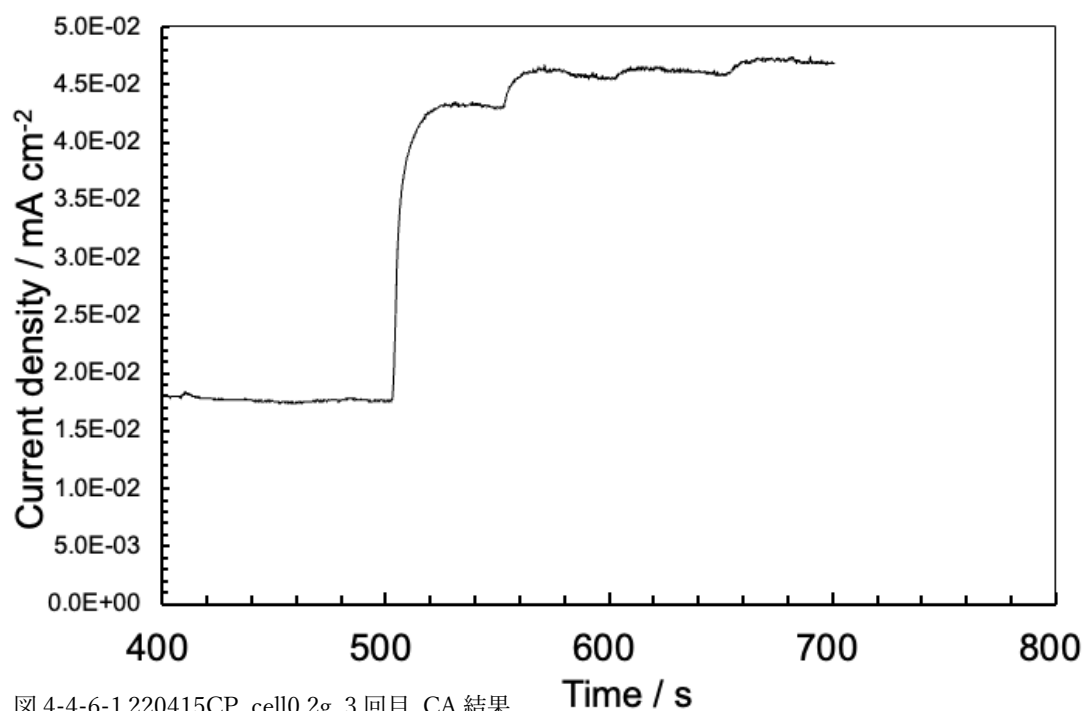
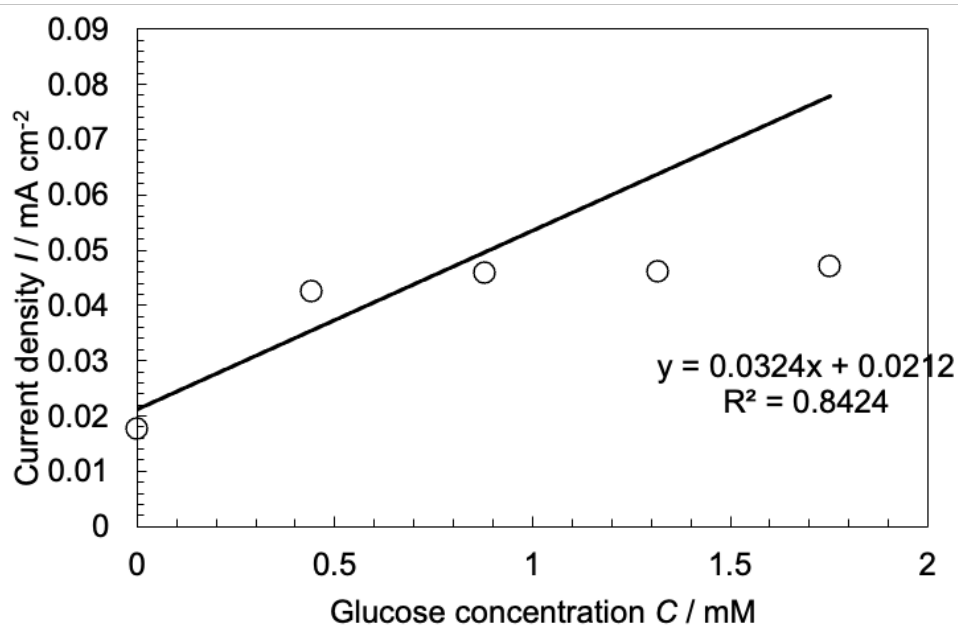


図 4-4-6-1 220415CP\_cell0.2g\_3 回目 CA 結果



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 水で電極表面のグルコノラクトン等が消えたためと考える。滴下 1 回目はグルコースに対して反応したが、酸化したグルコノラクトンが電極表面に付着するため、電流密度が低下した可能性がある。

4-4-7 220906CP\_cell0.02g

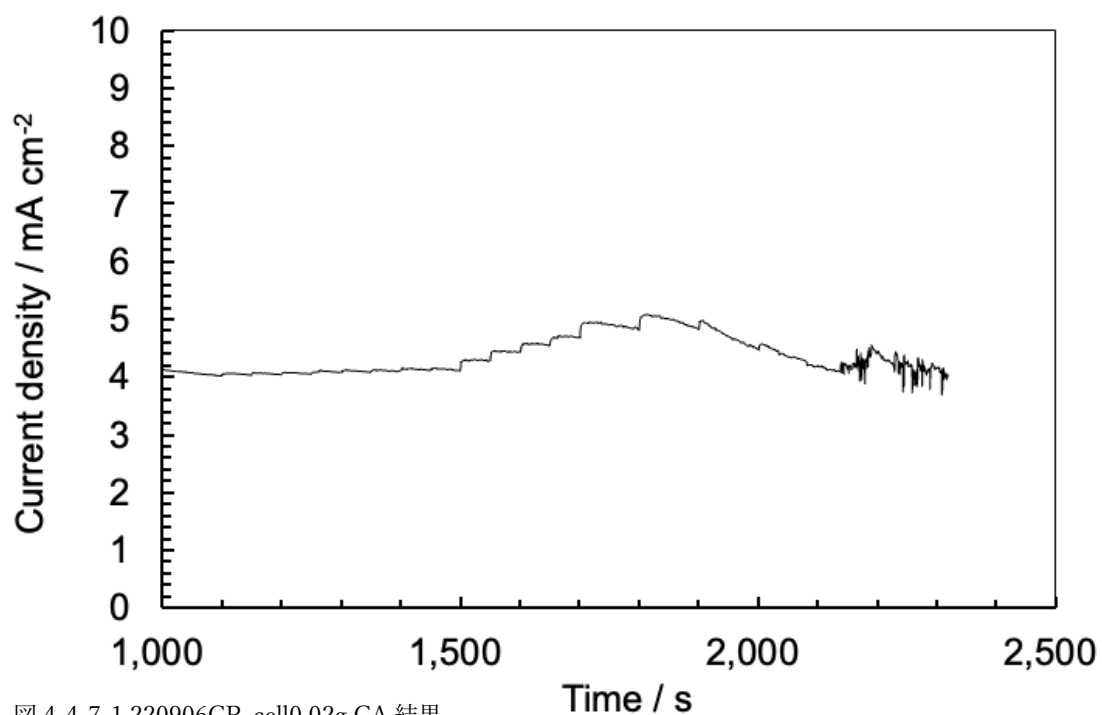
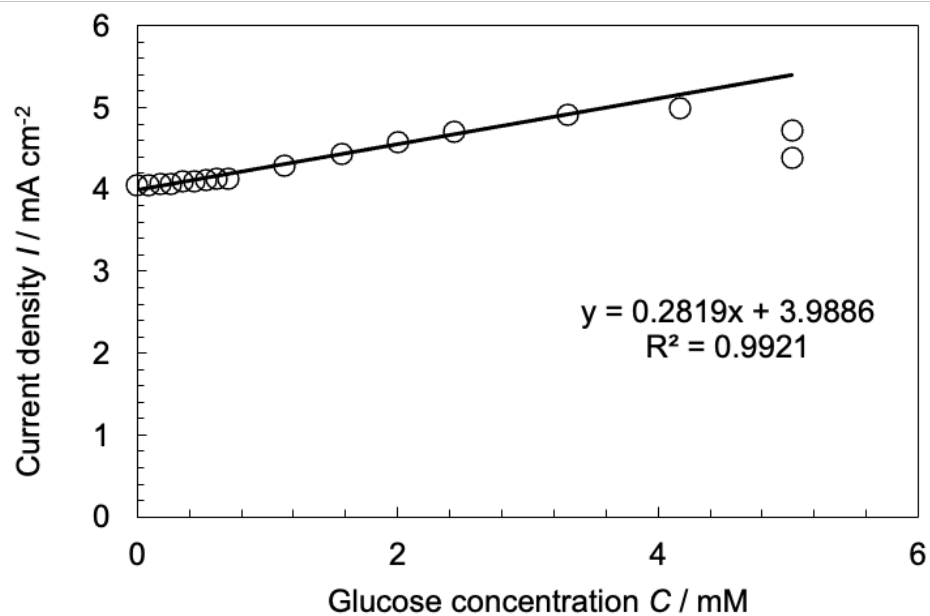


図 4-4-7-1 220906CP\_cell0.02g CA 結果



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、安定するまで待ち測定を行うとグルコース濃度 4 mM 程度までは比例して測定できていた。

4-4-8 220906CP\_cell0.2g\_1

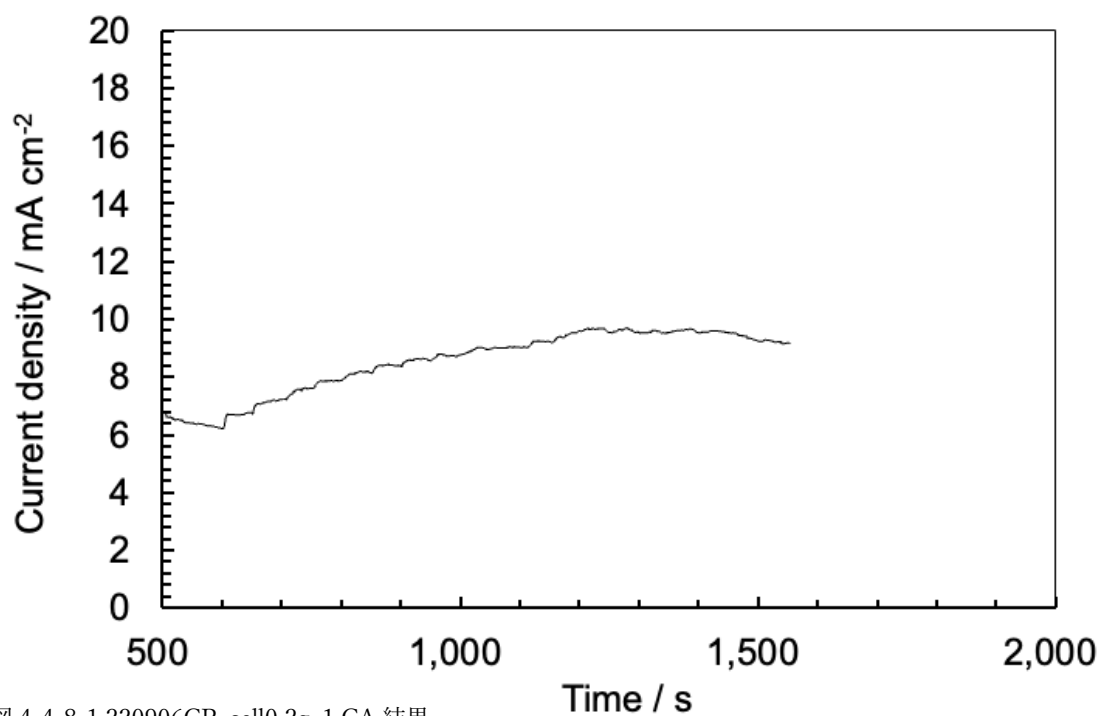
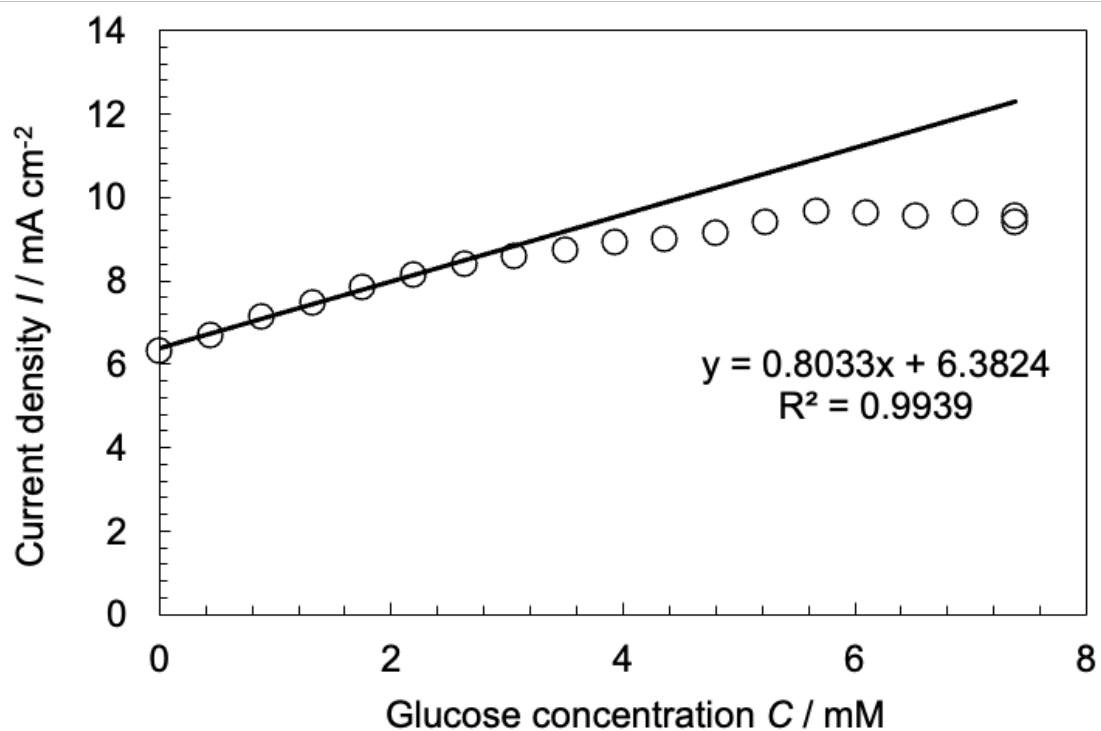


図 4-4-8-1 220906CP\_cell0.2g\_1 CA 結果



メリハリのあるデータではなく、なだらかな放物線のグラフとなった。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ます。しかし、滴下後電流密度が安定するまでもっと待っても良かったと考えています。

4-4-9 220906CP\_cell0.2g\_2\_2 回目

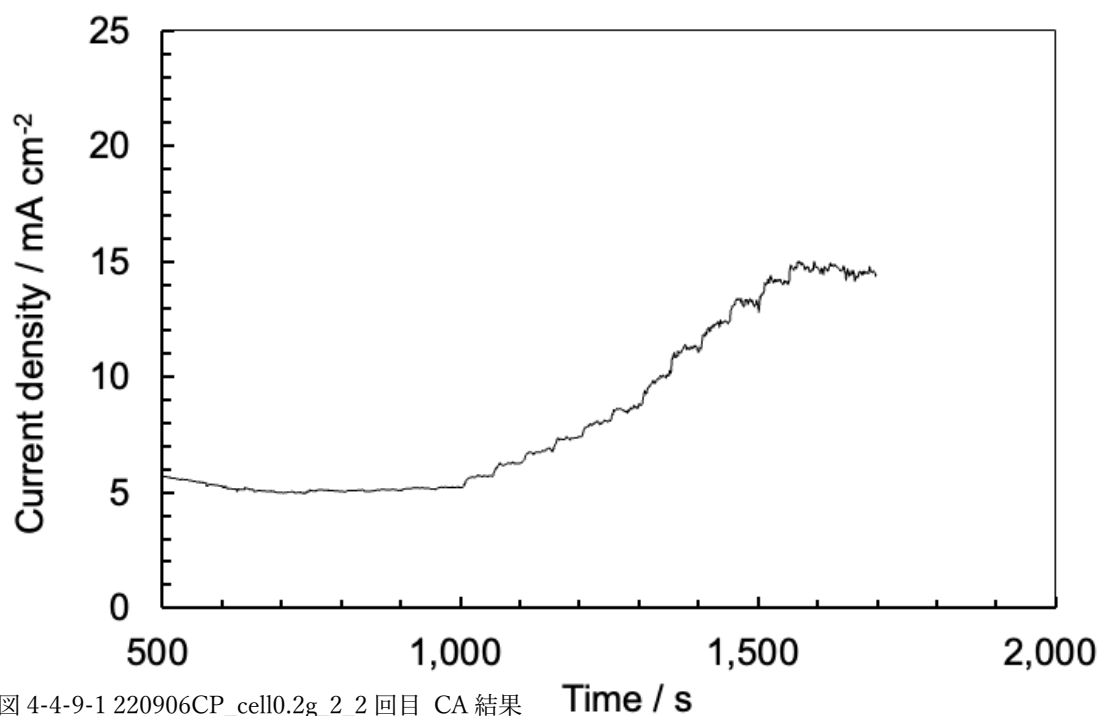
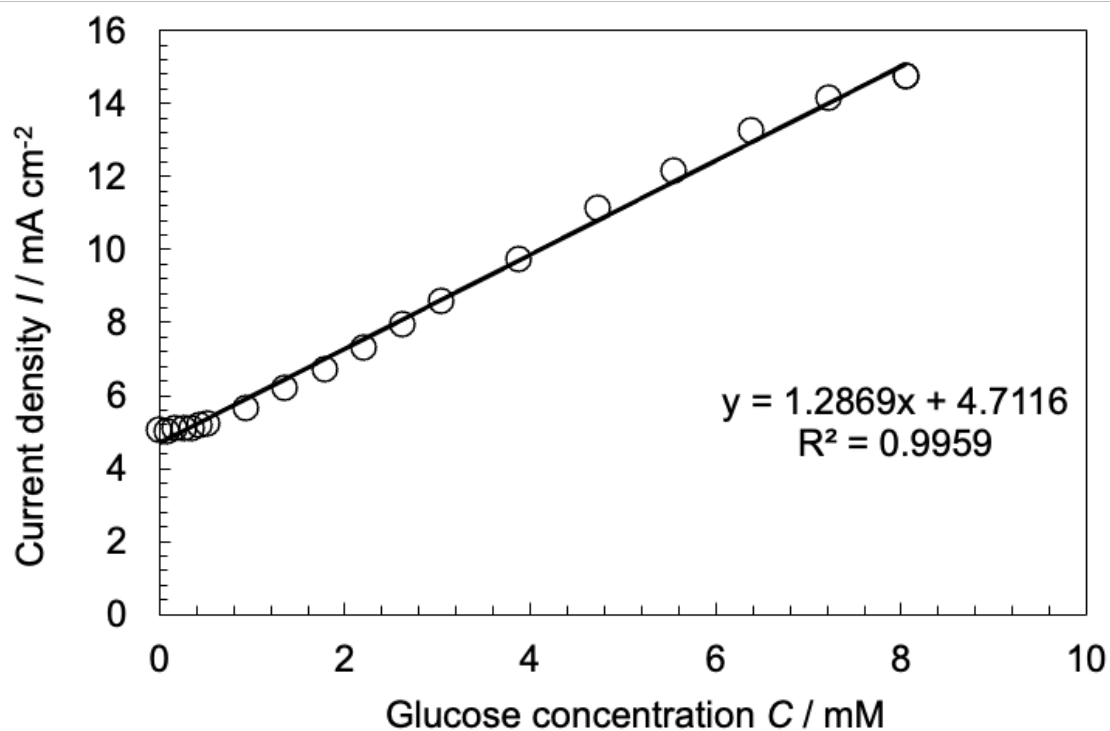


図 4-4-9-1 220906CP\_cell0.2g\_2\_2 回目 CA 結果



なだらかな放物線のグラフとなったが、線形範囲は 0.08-8.04 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ないことが原因と考えた。



4-4-10 220906CP\_cell0.2g\_3

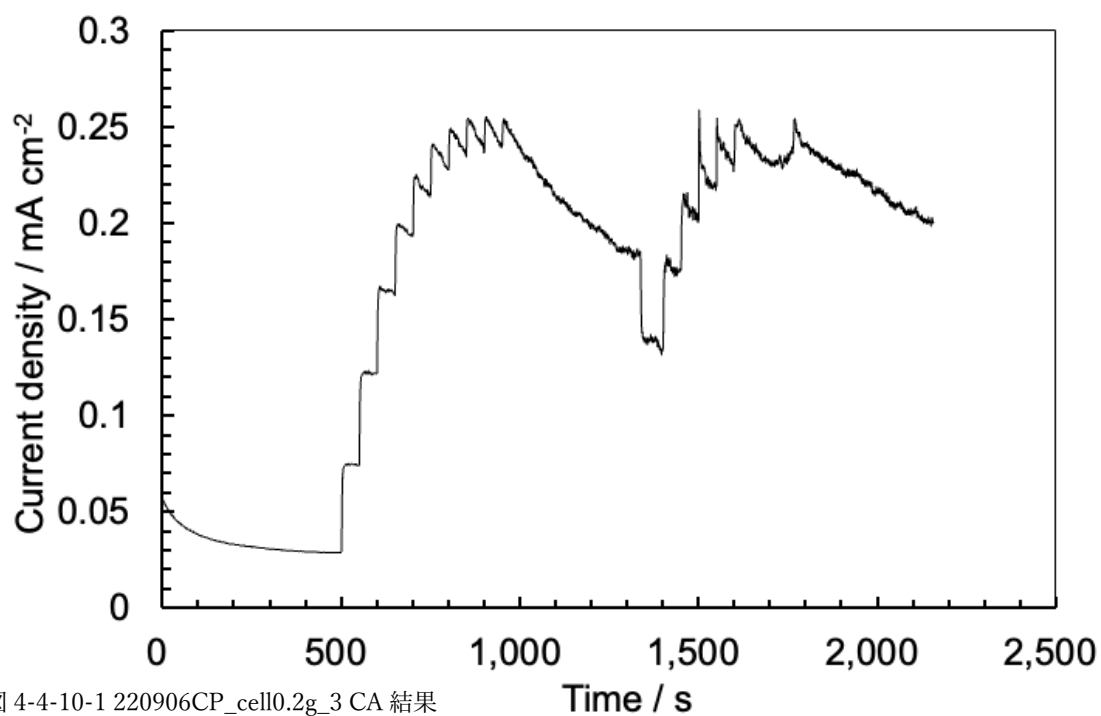
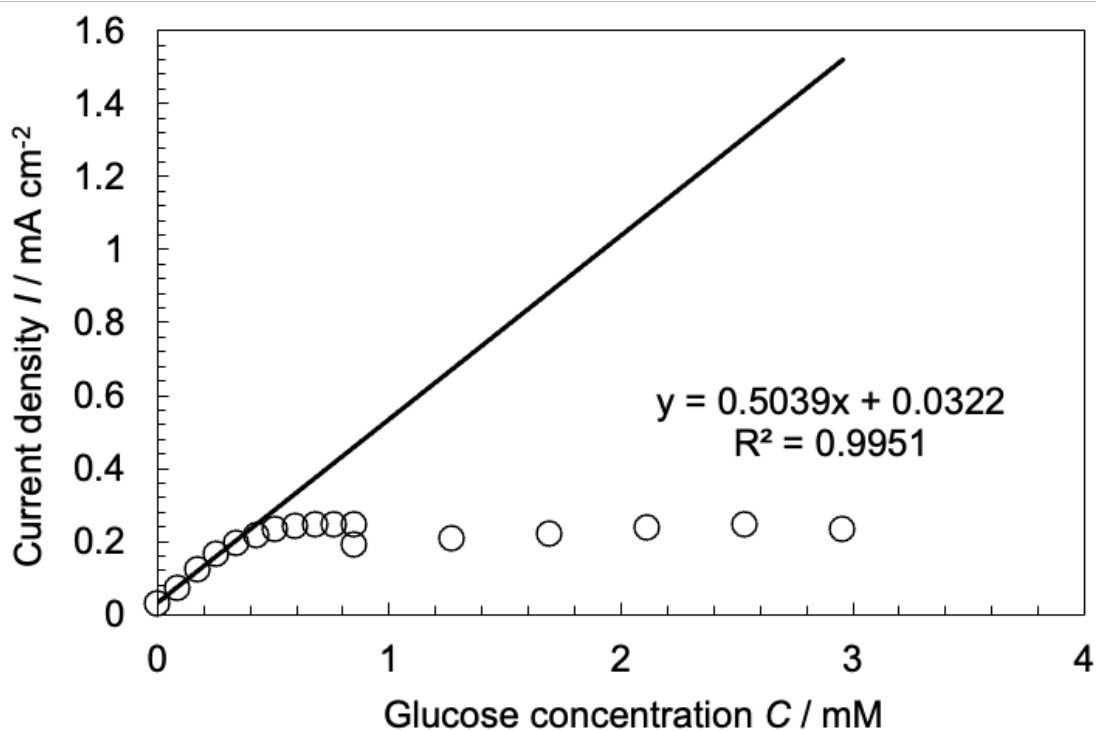


図 4-4-10-1 220906CP\_cell0.2g\_3 CA 結果



1000-1450 s の間は滴下を止めていた期間であったが、ナノシートが剥がれ落ちたのか急激な電流密度の低下が見られた。その後、滴下を開始したが、0.25 mA/cm<sup>2</sup> で電流密度が飽和したことがわかる。電極にナノシートを詰め込み不足が考えられる。

4-4-11 220906CP\_cell0.2g\_4

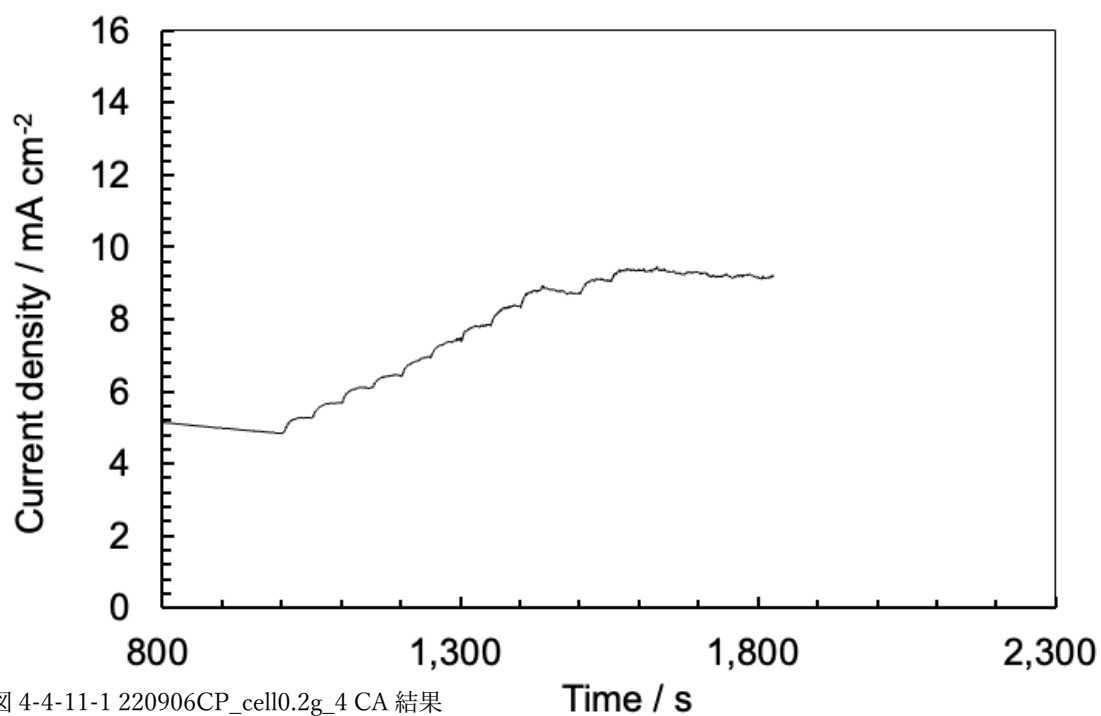
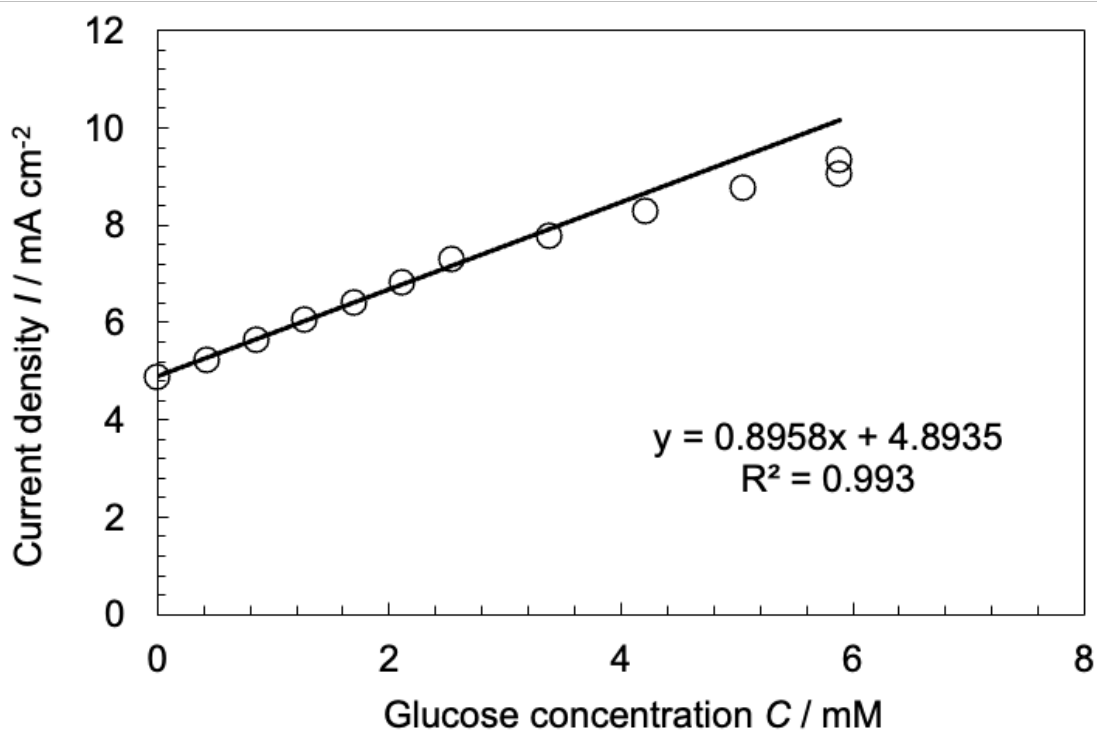


図 4-4-11-1 220906CP\_cell0.2g\_4 CA 結果



10 mA/cm<sup>2</sup> 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/cm<sup>2</sup> であったことを考えると、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考えられる。

4-4-12 220906CP\_cell0.8g

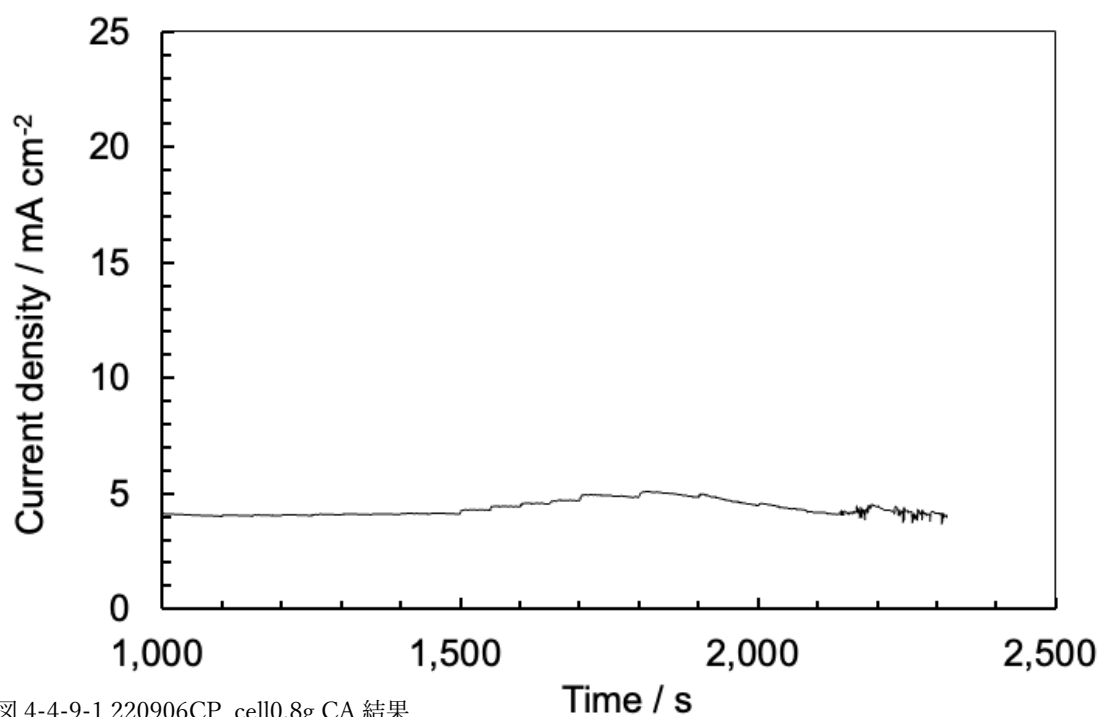
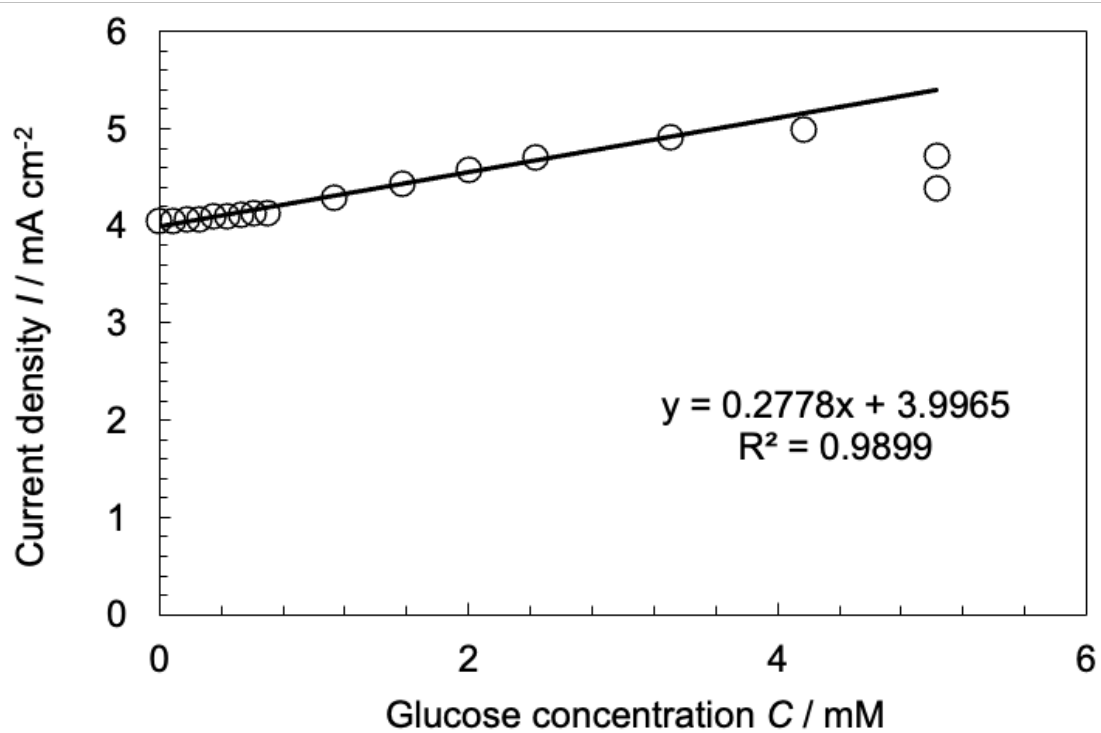


図 4-4-9-1 220906CP\_cell0.8g CA 結果



セルロース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。

4-4-13 220906CP\_naf5  $\mu$  L\_2

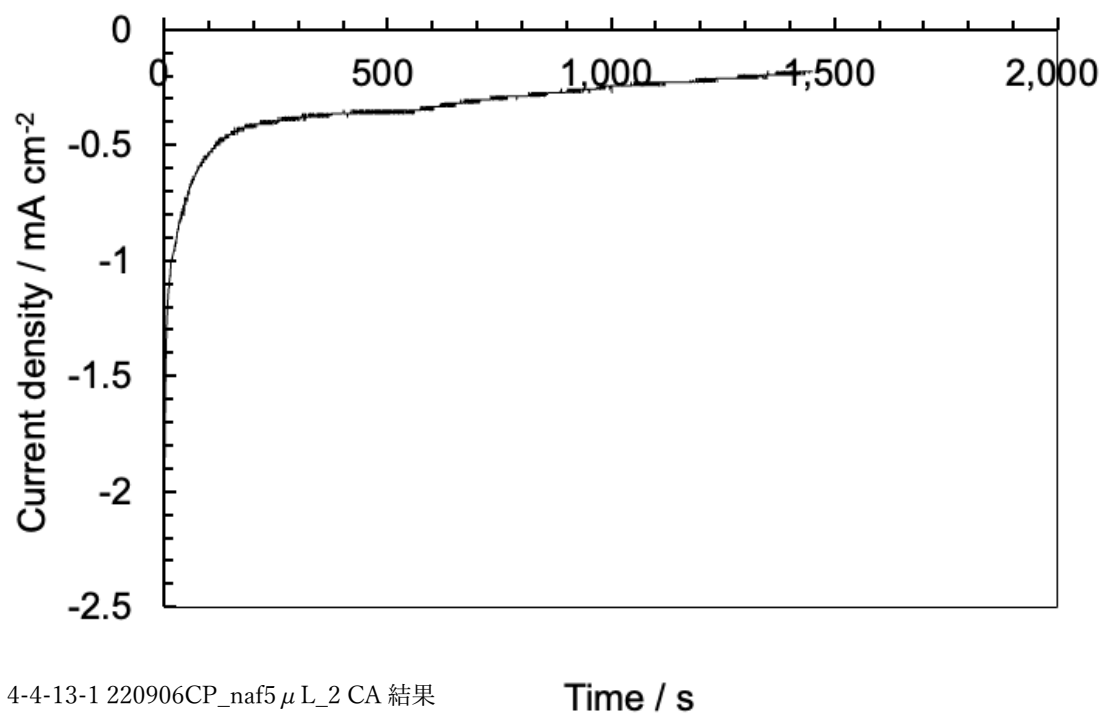


図 4-4-13-1 220906CP\_naf5  $\mu$  L\_2 CA 結果

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  $\mu$  L\_3

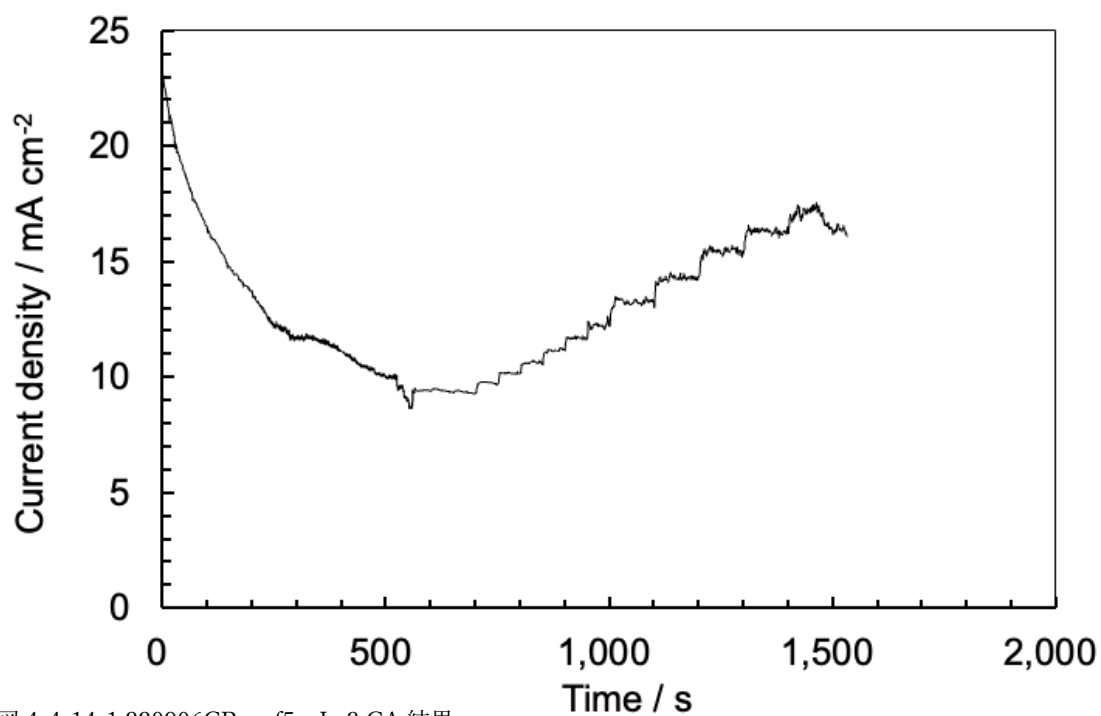
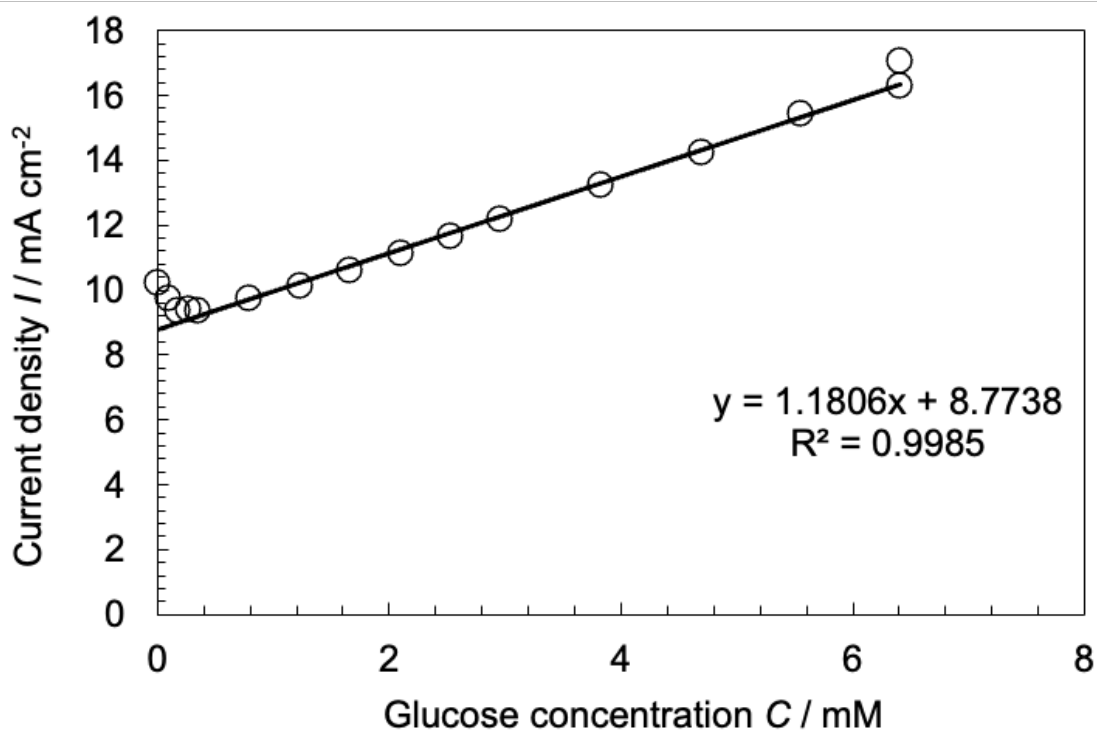
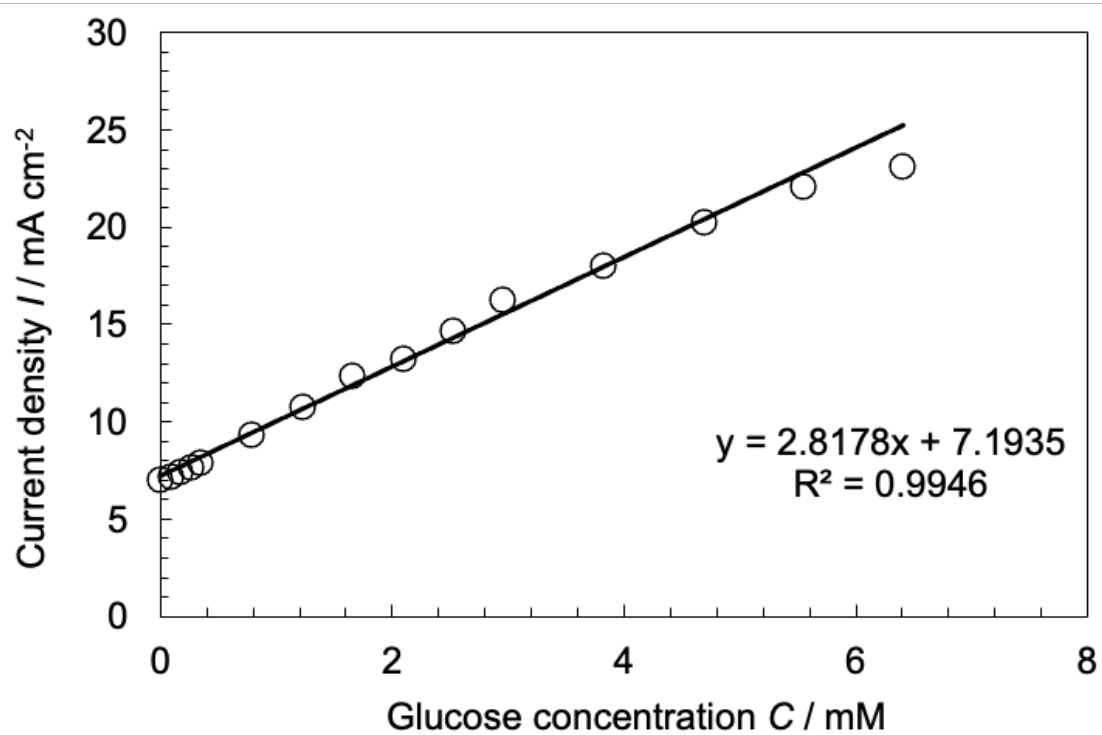
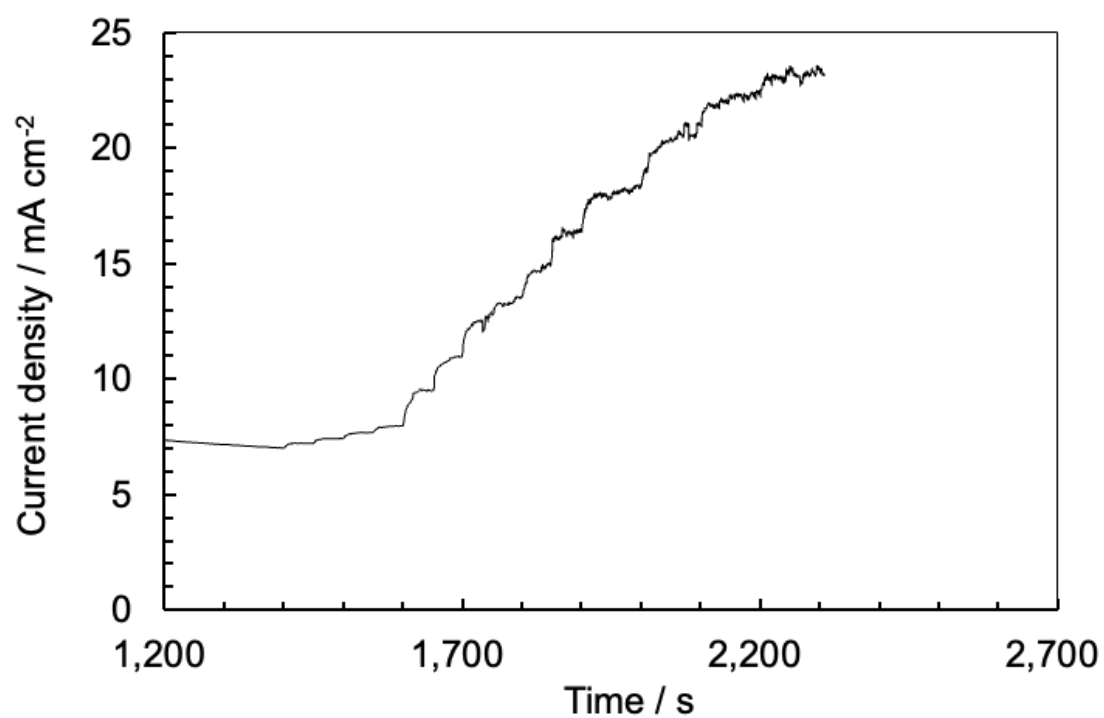


図 4-4-14-1 220906CP\_naf5  $\mu$  L\_3 CA 結果

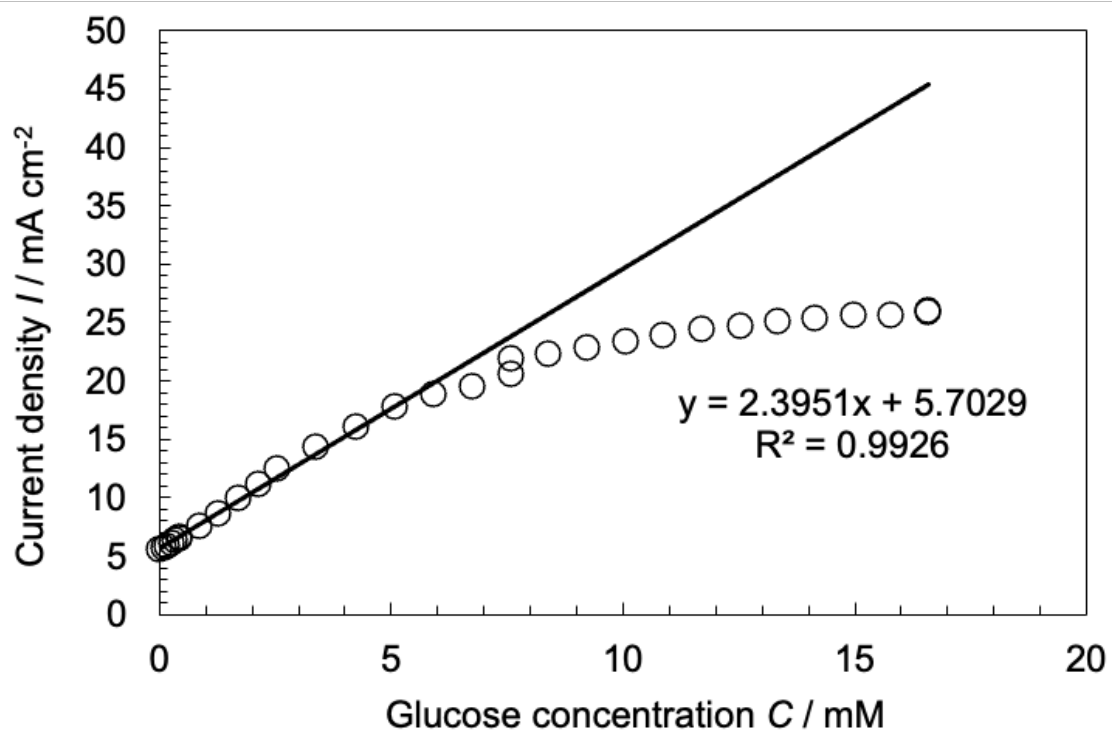
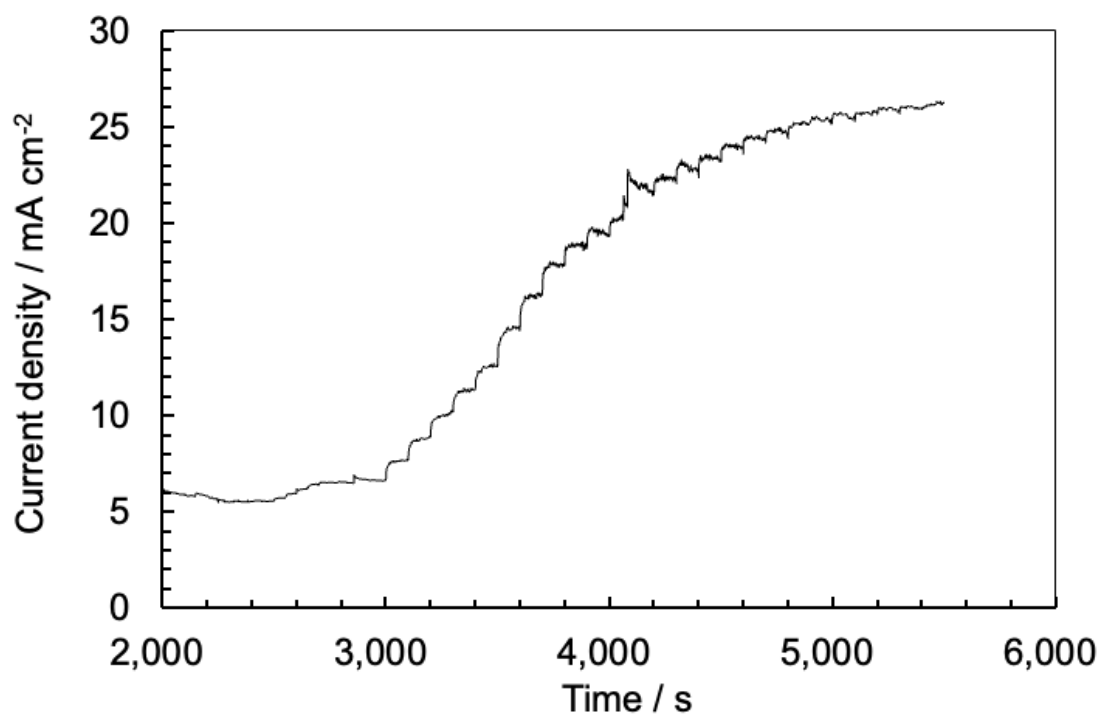


最初の異常な電流密度の低下は、電極表面が安定するまで待ちきれていなかったためである。また、220906CP\_cell0.2g\_2\_2 回目と同程度の性能を保持していることがわかったが、電流密度が飽和するまで滴下し続けるべきだった。

4-4-15 220906CP\_naf10  $\mu$  L\_1

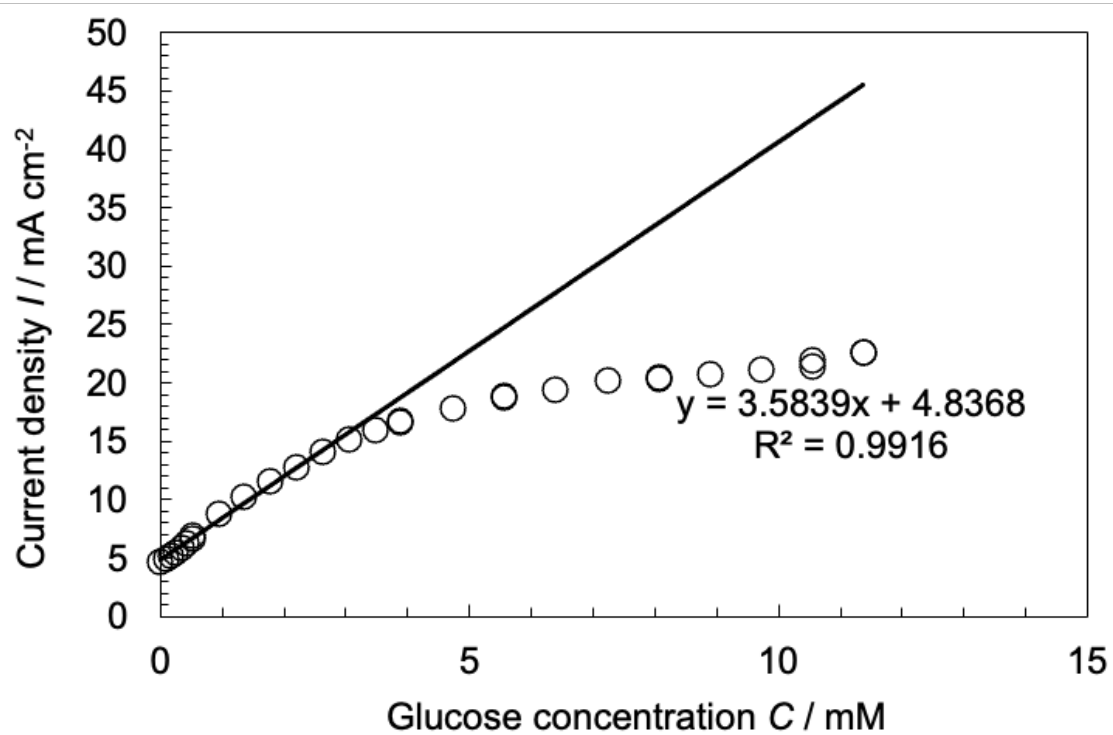
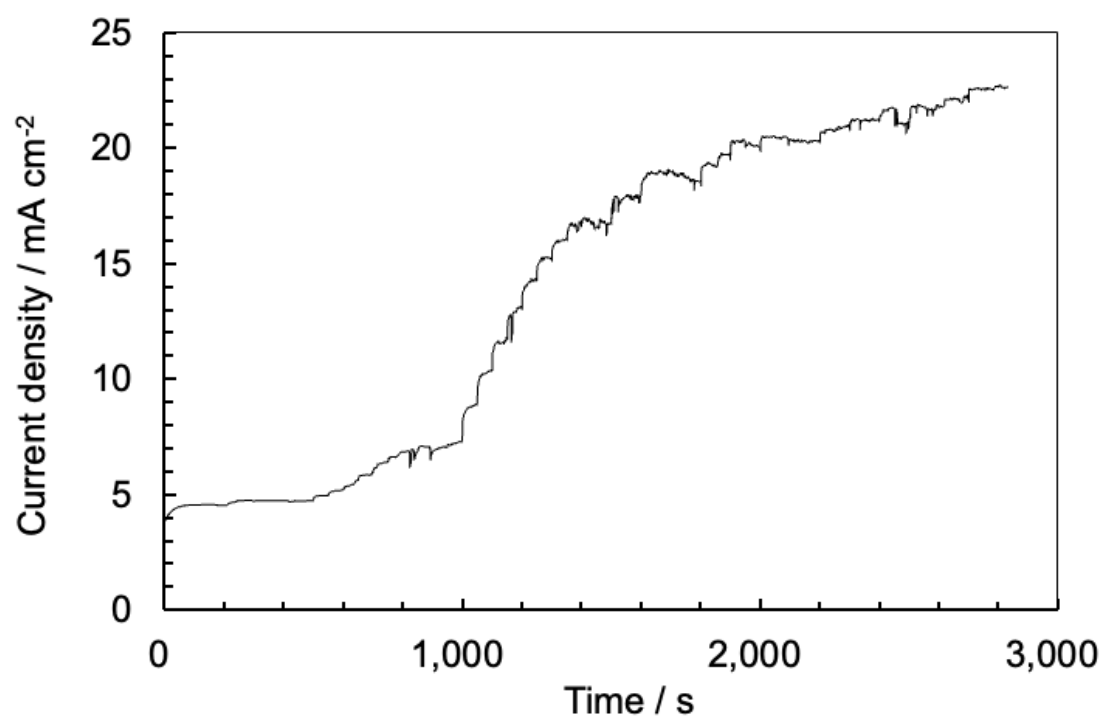


220906CP\_naf5  $\mu$  L\_3 に比べて、グルコースによる電流密度の傾きが大きくなった。



ナフィオンを使用した他の電極でも同じように、グルコース濃度が約 5 C/mM から線形範囲から外れていることがわかる。

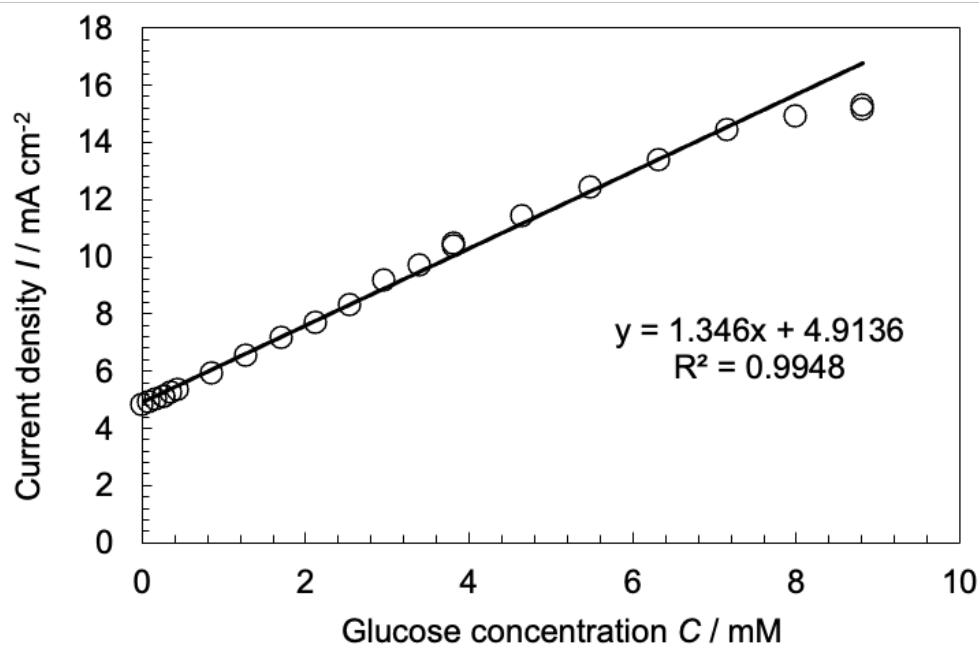
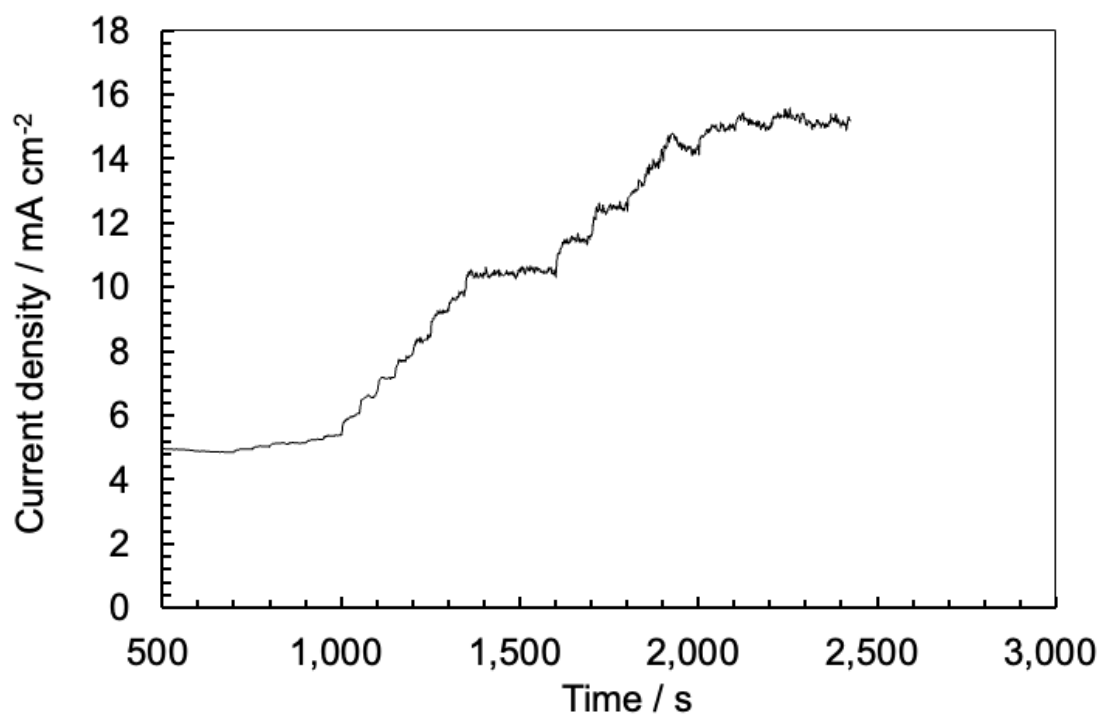
4-4-17 220906CP\_naf10  $\mu$ L\_2\_2 回目



2 回目の測定からか、電流密度の異常な起伏が見られた。

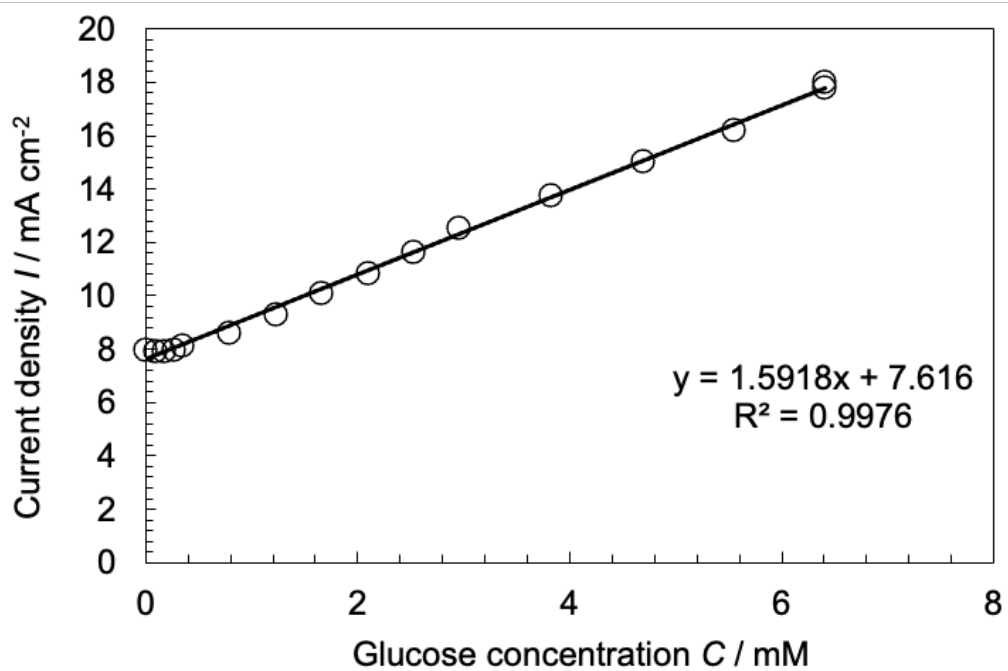
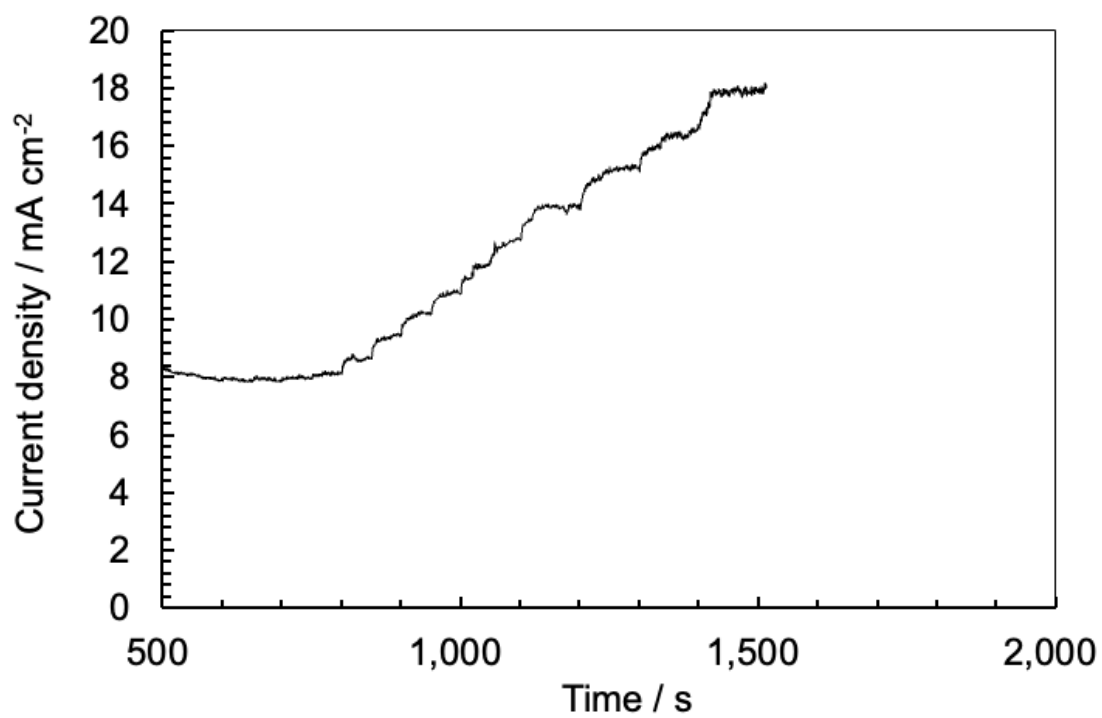


4-4-18 220906CP\_naf10  $\mu$  L\_2\_3 回目



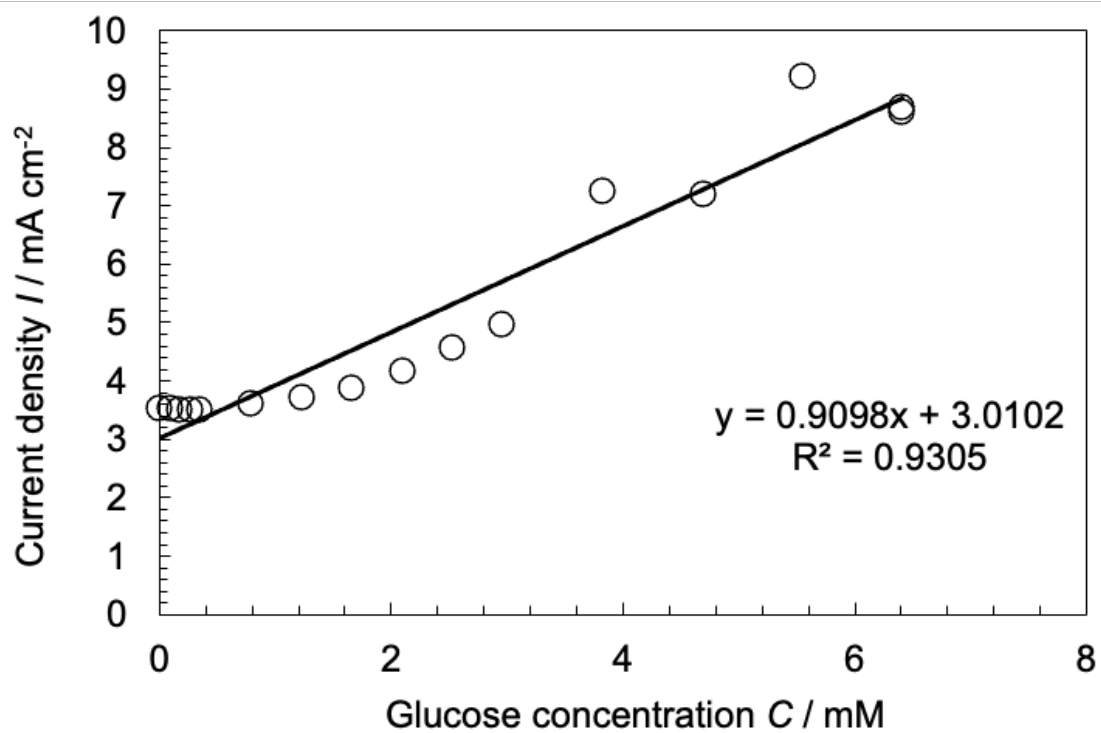
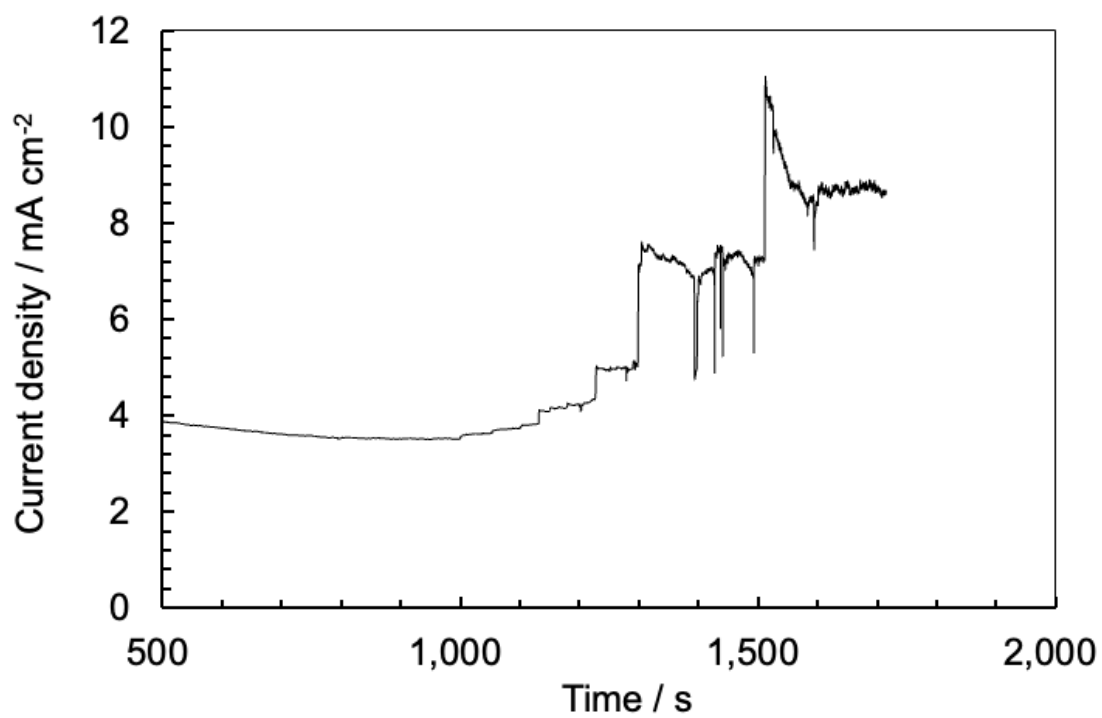
同じ電極の測定 3 回目にもかかわらず、220906CP\_naf10  $\mu$  LL\_2\_2 回目ほどの電流密度の起伏が見られなかった。また、220906CP\_naf10  $\mu$  LL\_2\_1 回目や 220906CP\_naf10  $\mu$  LL\_2\_2 回目よりはグルコース濃度における電流密度の傾きは小さいが線形範囲が大きくなっていることがわかった。

4-4-19 220906CP\_naf15  $\mu$  L



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  $\mu$  L



正常に測定できているとは言えない電極であった。

## 5 結言

今回の実験で過去の実験操作を模倣し、ニッケル水酸化物ナノシートを合成した。ここから、キャスト法によるグラッシーカーボン電極やセルロースでニッケルナノシートを修飾したカーボンペースト電極を作製しグルコース測定を行なった。しかし、グルコース滴下後の電流密度低下が見られた。これらは、電極のグルコース酸化によって生成したグルコン酸が電極表面に存在し続けることで、電流密度が低下していると考えた。そこから、修飾材をナフィオンにすることで、陰イオンの反発を期待した。

220906CP\_naf15 $\mu$ L と 220906CP\_Cell0.2g\_4

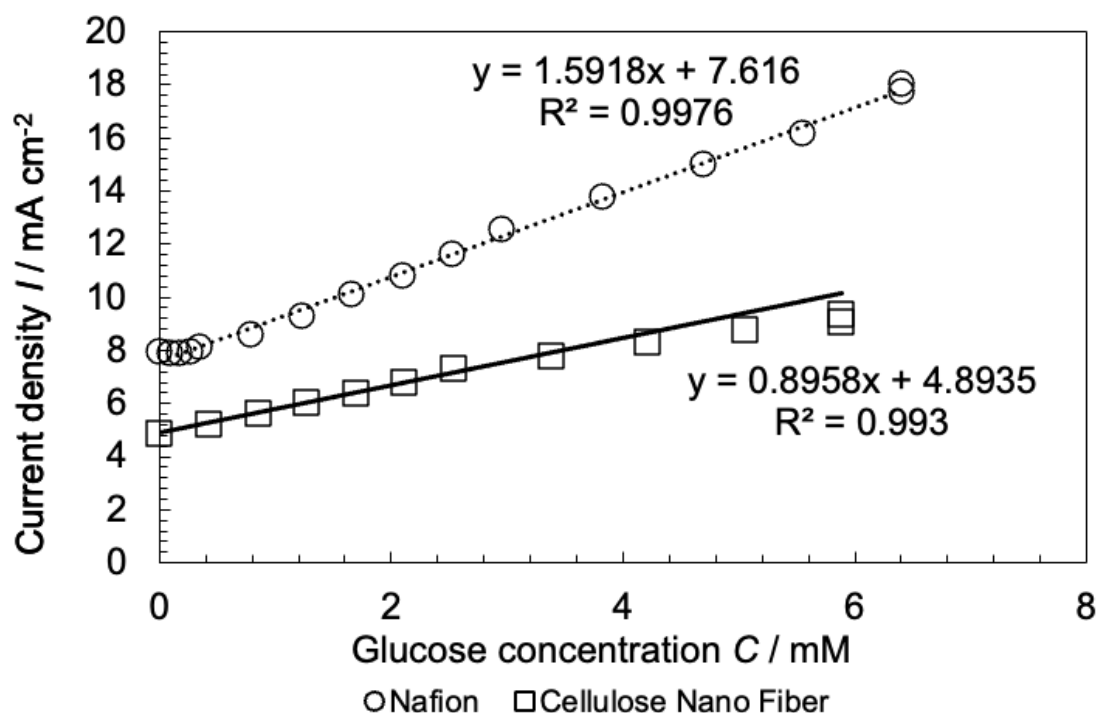


Fig.5-1 ナフィオン修飾電極とセルロースナノファイバー修飾電極のグルコース濃度における電流密度のグラフ

この結果から、セルロースを用いた電極では線形範囲は0~3.37 C/mMであったが、ナフィオンを使うことで0~6.40 C/mMへと拡大することができ、良好な結果を与えた。

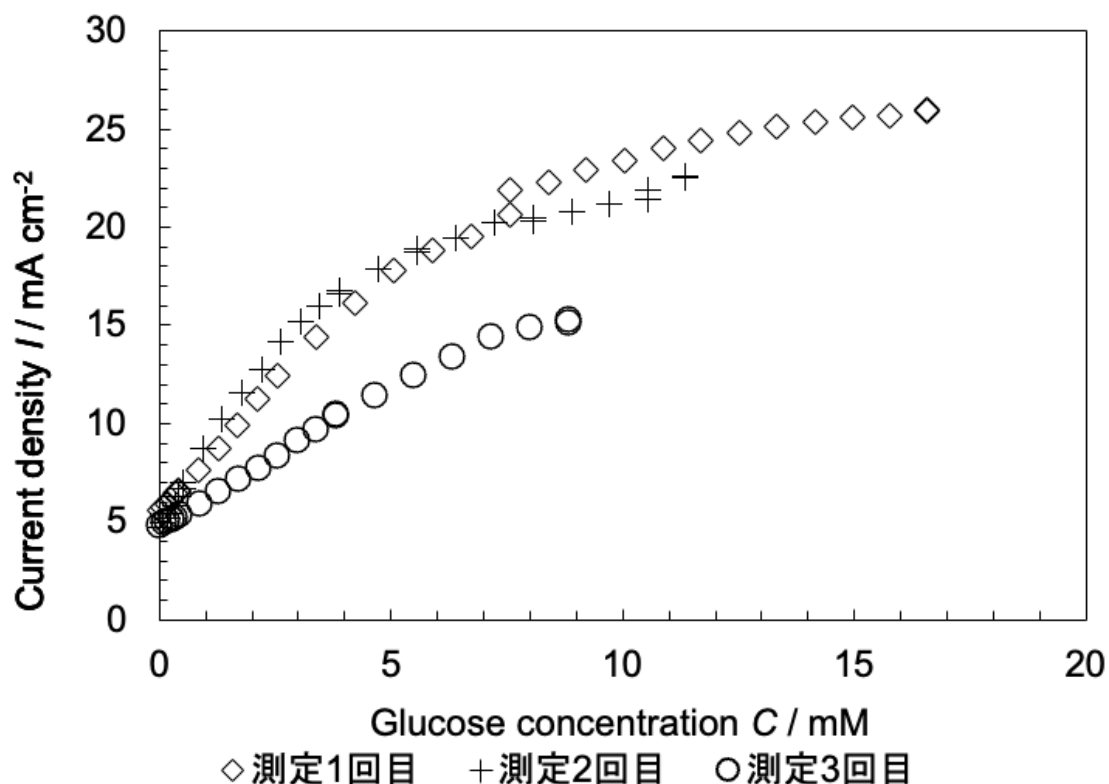


Fig.5-2 ナフィオン修飾電極の複数回測定についてグルコース濃度における電流密度のグラフ

ナフィオンで修飾した電極を使って複数回の測定を行なった。しかし、3回目の測定からは電流密度の低下が見られた。これは、ナフィオンの剥がれ落ちによって電極表面にグルコン酸が1回目2回目比べて多く付着した為だと考える。線形範囲の向上と複数回でも安定した応答の得られる電極の作製が課題である。

## 6 謝辞

本研究においてご指導していただいた倉科 昌先生、安澤 幹人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 雨濛様

M2 坪平 遥河様、寺内 健様、京川 翔哉様、橋本 一輝様、久保 智輝様

M1 中野 輝一様、佐藤 優介様

B4 西村 海人様、島原 一翠様、桃本 和佳様、宇垣 修作様、釣上 真輝様

## 7 参考文献

文献[1] Feng Gao et al. , *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, 4, 8520–8529

文献[2] Etab M et al. , *Arabian Journal of Chemistry* (**2022**) 15, 103467

文献[3] 武田裕次、徳島大学修士論文、**2011**