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等でグルコースを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との比べて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に示す様に報告されている。ニッケルナノフレーク構造では感度 1.078 mA mM-1 cm-2 線形範囲は0.2-60 mMが報告されており、高い電極触媒活性を有する[1]。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[2]、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。

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

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おり、重要な課題の1つとなっている。

グルコースの定量分析には酵素を用いる手法があり高い感度と選択性をもたらすが、複雑な固定化手順、高価、化学的に不安定という欠点がある。したがって、高い安定性、選択性、感度を有する非酵素グルコース酸化触媒の開発が期待されている。非酵素触媒の候補として、ニッケル水酸化物ナノシートが挙げられる。ナノシートとは厚みがナノメートル(原子数層)程度の板状化合物である。ニッケルはすでにグルコースを酸化するいくつかの例が報告されており、高い電極触媒活性を有する。また、ナノシート構造にすることにより表面積の拡大を期待でき、グルコース酸化の触媒に有用であると考えた。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-ブタノール中でナノシートが分散することが確認できた。このことから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、グルコースの時間における電流量の測定を試みた。

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

グルコースの酸化できる非酵素が大切

非酵素の中でもニッケルナノ構造が良い

ニッケルナノ構造は本研究室で合成できている。

また、ニッケルではグルコース酸化の例がいくつもある。

本研究室では銅でグルコース酸化の実験を行なっていたが、ニッケルでも試してみる。

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つとなっています。[1] 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Ni(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ます。[2]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。

本研究では、ニッケル四水和物から層状塩基性酢酸塩を合成し、層に結合している酢酸をイオン交換反応によって有機親和性の高い長鎖アルキルのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(DBS-Na)に交換することにより層間隔を拡大。これを1-ブタノールに分散させることにより、層剥離し原子数層程度の板状ニッケルナノシートを得た。このナノシートをケッチェンブラックと共に減圧乾燥させカーボンペースト電極に詰め込み、電気化学測定を行なった。

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[1]。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Ni(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[2]。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。

銅ですでにある

ニッケルもナノシート

新しい構造　表面積

ナノシート銅でもやってるところはいくつかあるから、ニッケルでもやって

セルロースナノファイバーでやってみたけど電流量が下がるところがあって

酸化物ってのがあったので、ナフィオンにしてみた

まだ複数回とった時の安定性は悪いんだが、これぐらいの範囲で感度が得られました。