

令和元年6月13日現在

機関番号：33501

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2018

課題番号：15K21399

研究課題名(和文)合金基板の簡易な熱処理による自己形成金属ナノ触媒の開発とグルコースセンサへの応用

研究課題名(英文) Synthesis of self-formed metallic nanocatalyst layers on alloy substrates and their application as electrocatalysts for glucose sensors

研究代表者

山際 清史 (Yamagiwa, Kiyofumi)

帝京科学大学・生命環境学部・講師

研究者番号：20711443

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：汎用性に富む市販のNi-Cu系、Cu-Mn系などの合金基板、またステンレス鋼基板に穏和な熱処理を施すことで表面に特定の金属成分を析出させ、自己形成型の触媒層としてグルコースの電気化学的な酸化能や、ナノカーボンの成長触媒としての特性を評価した。グルコース酸化触媒としては、特にNi-Cu系基板において、適切な熱前処理により、アルカリ性条件下における電気化学測定で高い酸化能の発現を確認した。ナノカーボンの成長触媒としては、独自の液相合成法を導入することで、熱処理したステンレス鋼基板やNi-Cu系基板の表面に種々のナノカーボンの合成に成功した。表面触媒種の特定や触媒反応機構の考察も併せて行った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究は、穏和な処理のみで市販合金の表面に触媒層を自己形成させ、世界的に需要が高いグルコースセンサへの適用を見据えた電気化学的な非酵素型グルコース酸化触媒や、また先端材料として種々の分野への応用が期待されているナノカーボンの合成触媒として利用する、安価かつ簡易な新しい触媒調製プロセスを提案するものである。

研究成果の概要(英文)： In this study, commercially available versatile alloy substrates, such as Ni-Cu and Cu-Mn alloys and stainless steels, were heat-treated at relatively low temperatures and their self-formed surface oxide layers were examined as electrocatalysts for glucose oxidation and as growth catalysts for nanocarbon materials. In the case of electrocatalytic application, a Ni-Cu alloy substrate that was preheated at optimized conditions exhibited superior electrochemical glucose oxidation ability under alkaline conditions. To examine the application of nanocatalyst layers as synthetic catalysts for nanocarbon growth, a variety of nanocarbons were synthesized on the surfaces of preheated stainless steels and Ni-Cu alloys by employing the liquid-phase synthesis process. Furthermore, detailed surface characterization of each preheated substrate was also conducted for identifying the associated catalyst species and for analyzing the mechanism of each catalytic reaction.

研究分野：機能性無機材料

キーワード：グルコースセンサ カーボンナノチューブ

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19、CK - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

金属ナノ粒子触媒を利用した化学反応の代表例として、(i)基質(燃料)分子の電気化学的酸化/還元反応(例:燃料電池電極触媒)や、(ii)ナノカーボンの生成反応(例:カーボンナノチューブ(CNT)生成触媒)が挙げられる。優れた触媒機能の発現には、粒子のナノ化および担体(電極)への均一な担持・コーティングといった煩雑な触媒調製プロセスが必須であり、予め調製した触媒層(または前駆体)を基材表面に含浸や蒸着等の方法で塗布・製膜するのが一般的である。本研究では、市販の安価な合金基板表面に穏和な熱処理により酸化ナノ触媒層を自己形成(析出)させる独自の着想により、既存のプロセスに比べ安価で簡易な新規常圧触媒調製プロセスを提案する。

2. 研究の目的

[A] 市販 Ni-Cu 系合金や Cu-Mn 系合金基板を用いた新規非酵素型グルコース酸化触媒の開発

グルコースセンサは臨床診断、食品分析の場面で広く利用される。しかしグルコース酸化触媒として酵素(グルコースオキシダーゼなど)を利用しているため高価であり、また高温安定性や長期耐久性に乏しい。一方、安価で化学的安定性が高い遷移金属酸化物を用いた非酵素型グルコース酸化触媒が提案されているが、その触媒調製プロセスは多くの場合、簡易とは言い難い。本テーマ[A]は、市販 Ni-Cu 系合金や Cu-Mn 系合金基板を原材料に用いる新規の表面触媒化プロセスを開発し、電気化学的な非酵素型グルコース酸化触媒に適用することを目的とする。

[B] 市販ステンレス鋼基板を用いたナノカーボン合成触媒の開発

ナノカーボンは、カーボンナノチューブ(CNT)やグラフェンの発見・創製により広く認知され、種々のナノコンポジット材料としての応用が展開されている。CNTの合成には、成長触媒として主に Fe, Co, Ni などのナノ粒子が使用され、一般的に化学気相成長(CVD)法により合成されるが、煩雑な触媒調製工程を必要とする場合が多い。本テーマ[B]では、市販ステンレス鋼基板や Ni-Cu 系合金基板を熱処理する簡易なプロセスで基板表面に特定の酸化物被膜(触媒層)を選択的に析出させ、特に独自の液相一段合成法に組み込むことで、CNTをはじめとするナノカーボンを基板表面に成長させることを目的とする。

3. 研究の方法

合金基板として市販の Ni-Cu 系合金基板(Ni 67%, Cu 31%, Mn 2%, 厚さ: 0.1 mm)や Cu-Mn 系合金基板、またステンレス鋼基板(JIS SUS304 や Ni 系ステンレス鋼など、厚さ: 0.1 mm)を使用し、400~800 °C、30分~3時間熱処理(大気下または不活性雰囲気下)を行った。上記のテーマ[A]については、基板を作用極に用いた電気化学測定により、各基板表面の酸化物触媒層の電気化学的なグルコース酸化特性を主にサイクリックボルタメトリー(CV)によって評価した。上記テーマ[B]については、基板を独自の液相合成装置に組み込み、エタノールなどのアルコール中で通電し抵抗加熱を行った(詳細は *Carbon*, **98**, 225 (2016)などに記載)。表面に生成したナノカーボンは、電子顕微鏡による観察を中心に、構造を評価した。

また、それぞれの熱処理基板の表面に存在する元素種と分布、その化学状態を X 線光電子分光法(XPS)およびオージェ電子分光法(AES)により調査した。

4. 研究成果

上記テーマ[A]については、特に市販 Ni-Cu 系合金基板を使用した系について、研究結果を記載する。電気化学測定により、Ni-Cu 系合金基板は未処理の状態においても、アルカリ性条件下においてその表面は電気化学的なグルコース酸化能を有することを確認した。グルコースを含む溶液においては、0.35 V (vs. Ag/AgCl)付近より高電位側でグルコース酸化に起因する酸化電流が見られた。アルカリ性条件下では基板表面には主に Ni(OH)₂などの2価の状態の Ni の存在が推測され、実験結果より、0.35 V (vs. Ag/AgCl)以上の電位においては、Ni の2価から3価への電気化学的酸化と、3価の状態の Ni によるグルコースの酸化(Ni は3価から2価へ還元される)のサイクルによる酸化電流の発現と考えられる。一方、適切な熱処理(大気下)を施した Ni-Cu 系合金基板を用いて同様の測定をしたところ、0.2 V (vs. Ag/AgCl)付近からグルコース酸化に起因する酸化電流が見られ、未処理基板と比較して0.15 V 程度低い電位からグルコース酸化が開始することが確認された。このことは、熱処理により基板表面におけるグルコース酸化の触媒種またはその状態が変化したためと推測し、熱処理基板の表面組成や化学状態を XPS や AES により分析した。XPS による分析からは、Cu および Ni の酸化物の存在が示されたが、特に基板の第二成分である Cu が表面に多く存在し、主に Cu 酸化物(CuO)が電気化学的なグルコース酸化触媒として機能していることが示唆された。CuO は非酵素型のグルコース酸化触媒として報告例が多く、本研究における基板熱処理の効果も、主に CuO のグルコース酸化能の発現によるものと考えた。AES では Cu と Ni に着目し、熱処理基板表面でのそれぞれの分布を元素マッピングし、可視化を試みたところ、XPS の結果と同様に主に Cu が(酸化物として)表面に多く分布していることが確認され、また、均一ではなく筋状に方向性を持って分布していることがわかった。この分布(析出)の特徴は、使用した合金基板の製造時における圧延の方向性と関係していることが推測され、考察を進めている。

このように、化学的に安定な母材(市販合金)の表面に簡易な熱処理により組成中の特定の成分を自己析出させることで、グルコース酸化触媒を始めとする種々の触媒としての活用を見

据えた、新しいタイプの触媒開発の可能性が示された。これらの結果については学会発表を行い、現在、論文投稿の準備を進めている。

上記テーマ[B]については、ステンレス鋼（JIS SUS304 および Ni 系など）や市販 Ni-Cu 系合金基板について、熱処理の効果を検討した。ここでは特に、SUS304 基板における熱処理温度の検討や、また基板種が生成するナノカーボンの形態に与える影響を記載する。各基板を独自の液相合成法に取り込み、生成物の形態を比較した。SUS304 は未処理の基板においても少量ながら多層 CNT（無配向）が生成し、ステンレス鋼の成分が触媒として CNT の生成に寄与することが示唆されたが、500（大気下、30分）で熱処理を施した基板では CNT の生成量が飛躍的に増大し、基板表面に垂直に高配向成長した長さ～10 μm の多層 CNT が見られた。図 1 に走査型および透過型電子顕微鏡（SEM および TEM）による観察画像を示す。TEM による観察から、外径～15 nm の多層 CNT であった。CNT の内部には少量の内包金属粒子が観察され、微小部蛍光 X

線分析（TEM-EDX）による元素分析から、金属成分としては Fe のみが検出され、SUS304 に含まれる Fe が選択的に CNT の成長触媒として機能し、その後 CNT の内部に取り込まれ残存したものと推測した。一方、800（大気下、30分）で熱処理を施した基板では、500 の場合に比べて生成はまばらであり、配向性も低下し、TEM による観察から、多層 CNT の構造にも多くの乱れが見られた。これらの結果の違いは熱処理が基板の表面形態や表面酸化被膜に影響しているためと考え、CNT 合成前の基板表面について SEM による形態観察と XPS による表面組成や化学状態の詳細な分析を行った。CNT の高配向成長が確認された 500 の熱処理基板では、表面に < ~200 nm のサイズの凹凸形態が見られ、また Fe 酸化物が選択的に表面に析出していることが確認された（図 1 にイメージ図と表面の SEM 画像）。

このような表面形態および析出の状態により、合成中の反応場の還元雰囲気下において、基板表面に Fe ナノ粒子の形成が促され、CNT の成長触媒として機能したと推測した。一方、800 の熱処理基板では、XPS 測定により表面に Cr 酸化物が存在することが示され、CNT の成長を阻害する要因と考察した。基板種を変更し、Ni 系のステンレス鋼を用いた場合は、500（大気下、30分）の熱処理基板においても CNT の配向形態は見られず、XPS による基板（合成前）の表面分析からは、Ni とともに Cr の存在が示され、このことから、Cr 種が CNT の成長における阻害因子であることが示唆された。また、500（大気下、30分）で熱処理した Ni-Cu 系合金基板からはツイスト状の興味深い形態を有するナノファイバーが部分的に生成し、CNT 以外にも種々の形態をもつナノカーボン合成の可能性が示された。これらの研究結果は Carbon 誌 (Carbon, 98, 225 (2016)) や JJAP 誌 (Japanese Journal of Applied Physics, 57, 02CC07 (2018)) などに掲載された。

CNT の高配向成長が達成された SUS304 の熱処理基板（熱処理温度：500）の系では、液相合成法の利点の一つである「添加物の多様性」を活かし、溶液中に予め白金系錯体を溶解しておくことで、白金担持配向 CNT のワンステップ合成に成功した。電子顕微鏡画像を図 2 に示す。最適な合成条件において白金粒子は平均粒径が 4.8 nm であり、また電気化学測定によって、白

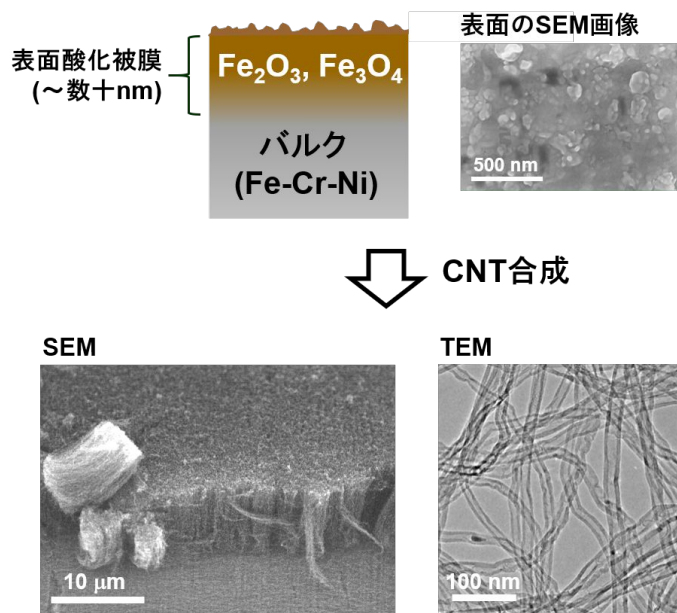


図1 適切な温度で熱処理したステンレス鋼における高配向CNTsの生成のイメージ. 上段は合成前の熱処理ステンレス鋼であり、下段は生成したCNTsの電子顕微鏡画像である。

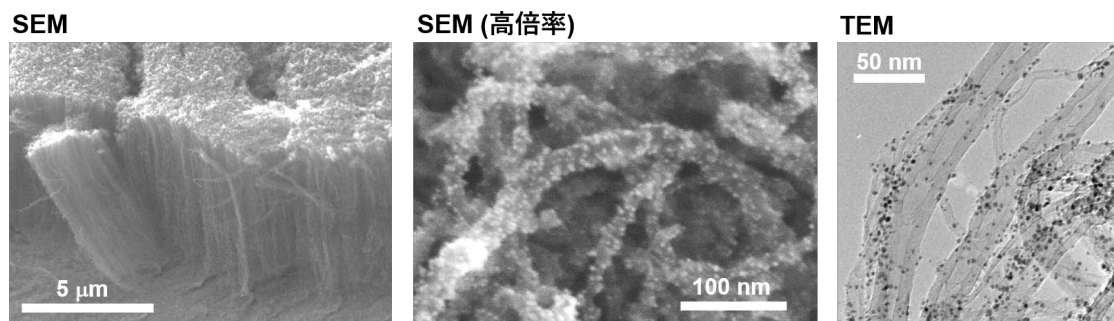


図2 ステンレス鋼表面に生成したPtナノ粒子担持高配向CNTsの電子顕微鏡画像。

金粒子は電気化学的に活性な状態であることが明らかにされた。これらの結果は *Materials Chemistry and Physics* 誌 (*Materials Chemistry and Physics*, **204**, 323 (2018)) などに掲載された。今後は電極触媒等への応用を見据えた種々の金属ナノ粒子/CNTの創製へと研究を進展させる予定である。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 6 件)

- (1) Kiyofumi Yamagiwa, “Liquid-phase synthesis of vertically aligned carbon nanotubes and related nanomaterials on preheated alloy substrates”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **57**, 02CC07 (2018). (査読有)
DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.57.02CC07>
- (2) Kiyofumi Yamagiwa and Jun Kuwano, “One-step liquid-phase synthesis of platinum nanocatalysts supported on aligned carbon nanotube arrays”, *Materials Chemistry and Physics*, **204**, 323-327 (2018). (査読有)
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.10.059>
- (3) 山際清史, “エチレングリコールを炭素源に用いたカーボンナノチューブの液相合成”, 帝京科学大学紀要, **14**, 125 - 131 (2018). (査読有)
DOI: <http://id.nii.ac.jp/1409/00000514/>
- (4) Kiyofumi Yamagiwa and Jun Kuwano, “Synthesis of highly aligned carbon nanotubes by one-step liquid-phase process: Effects of carbon sources on morphology of carbon nanotubes”, *Japanese Journal of Applied Physics*, **56**, 06GE05 (2017). (査読有)
DOI: <https://doi.org/10.7567/JJAP.56.06GE05>
- (5) Kiyofumi Yamagiwa, Yusuke Ayato, Jun Kuwano, “Liquid-phase synthesis of highly aligned carbon nanotubes on preheated stainless steel substrates”, *Carbon*, **98**, 225-231 (2016). (査読有)
DOI: [10.1016/j.carbon.2015.10.099](https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.10.099)
- (6) Kensuke Watanabe, Kiyofumi Yamagiwa, Yutaka Handa, Shinichi Komaba, “ELECTROCATALYTIC OXIDATION OF GLUCOSE AT ELECTROLYTIC MANGANESE DIOXIDE MODIFIED ELECTRODE AND ITS APPLICATION TO AMPEROMETRIC GLUCOSE SENSOR”, *Chemical Sensors*, Vol. 31 Supplement B, Proceedings of the 59th Chemical Sensor Symposium, pp. 1-3 (2015). (査読無)

〔学会発表〕(計 6 件)

- (1) Kiyofumi Yamagiwa, Daisuke Satou, “Self-formed nanocatalyst layers on alloy substrates and their characteristics of electrochemical glucose oxidation”, The 7th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2019, 応用物理学会主催), 2019年6月20日, 長野.
- (2) Kiyofumi Yamagiwa, Jun Kuwano, “Liquid-phase synthesis of vertically aligned carbon nanotubes and related nanomaterials on preheated alloy substrates”, The 6th International Symposium on Organic and Inorganic Electronic Materials and Related Nanotechnologies (EM-NANO 2017, 応用物理学会主催), 2017年6月19日, 福井.
- (3) 山際清史、桑野潤, “ステンレス鋼の簡易な熱処理による表面機能化とカーボンナノチューブ合成への応用”, 表面技術協会第135回講演大会(表面技術協会主催), 2017年3月10日, 東洋大学川越キャンパス.
- (4) Kiyofumi Yamagiwa, Yusuke Ayato, Jun Kuwano, “Synthesis of Highly Aligned Carbon Nanotubes by One-Step Liquid-phase Process: Effects of Carbon Sources on Morphology of Carbon Nanotubes”, 第29回マイクロプロセス・ナノテクノロジー国際会議(MNC 2016, 応用物理学会主催), 2016年11月11日, ANAクラウンプラザホテル京都.
- (5) 山際清史、綾戸勇輔、桑野潤, “液相一段プロセスによるカーボンナノチューブの合成と機能性材料創製への応用”, 表面技術協会第134回講演大会(表面技術協会主催), 2016年9月2日, 東北大学川内北キャンパス.
- (6) 渡邊健介、山際清史、半田裕、駒場慎一, “電解二酸化マンガン修飾電極によるグルコース電解酸化とセンサへの応用”, 第59回化学センサ研究発表会(電気化学会化学センサ研究会主催), 2015年9月11日, 埼玉工業大学.

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属されます。