

# 電気化学的酸化による酸化銅/銅構造の低温形成とグルコースの検出

## Low temperature formation of copper oxide/copper structure by electrochemical oxidation method and sensing glucose

三木 彩名

指導教員 高橋 昌男

東京工科大学 工学研究科 サステイナブル工学専攻 材料物理化学研究室

キーワード: 糖尿病, 電気化学的酸化, 酸化銅, グルコースセンサー, 窒素ドーピング

### 1. 序

健康を脅かす合併症を引き起こす慢性疾患に進展することが多い糖尿病は、罹患者数が人口の 1 割(日本国内)にもおよび、その早期発見は喫緊の課題である。血糖値や食品中の検出をするために広く用いられている酵素の選択性を利用したセンサーは、pH や温度、湿度などに影響を受けやすく、安定性が低いことが課題である。そこで、酵素を使用しない電気化学センサーとして、様々な金属酸化物の複合体が提案されている。

我々は、電気化学的酸化法を用いることで金属表面に金属酸化物層を低温形成でき、作製した金属酸化物/金属構造が光触媒機能や生体活性を有することを見出している。本研究では、電気化学的酸化法を用いて形成した銅基板表面に酸化銅がグルコース検出能を有することを見出した。

### 2. 実験

銅(Cu)シートまたはプリント回路基板用銅張積層基板(PCB 基板)を作用極に、Cu シートまたは白金(Pt)シートを対極、Pt を参照極に用いた三極系電気化学セルを構築し、Cu の電気化学的酸化を行った。溶液には、ヘキサメチレンテトラミン(HMT:  $C_6H_{12}N_4$ )または、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH:  $(CH_3)_4NOH$ )を溶解したメタノール溶液を用いた。電気化学的酸化後、Cu 試料を純水または沸騰水で洗浄した。

作製した Cu 試料表面に所定の濃度のナフィオン分

散エタノール溶液を塗布し、<ナフィオン膜/CuO<sub>x</sub>/Cu>構造を形成した。

<ナフィオン膜/CuO<sub>x</sub>/Cu>構造をもつ Cu 試料を作用極、Pt シートを対極、Ag/AgCl を参照極に用いた三極系電気化学セルを構築し、100 mM の NaOH 溶液中でグルコースの検出を行った。

電気化学的酸化後の試料の結晶相を X 線回折(XRD)測定で、化学組成と結合状態を X 線光電子スペクトル(XPS)測定から決定した。

### 3. 結果

電解質に TMAH を用いたメタノール溶液中での電気化学的酸化では、Cu 基板表面に青色の析出物が生成した。この析出物は酸化後の純水洗浄で溶解した。洗浄後の Cu 試料表面は淡褐色で細かな凹凸構造が生じていた。電気化学的酸化後に沸騰水中で 15 分間洗浄することで酸化反応表面が褐色に変化した。図 1 に Cu 試料の視斜角入射 X 線回折(GIXRD)図形を示す。純水洗浄した試料でも、沸騰水洗浄した試料でも Cu の反射ピーク以外に Cu<sub>2</sub>O に帰属ができるピークが観測された。純水洗浄後の試料の方がやや幅広く、純水洗浄した Cu 試料表面には CuO 成分も含まれていると考えた。

図 2 に示す Cu2p 領域の X 線光電子スペクトル(XPS)から、純水洗浄試料ではサテライトピークの強度が高く、Cu(II) 化学種が含まれることが示唆された。沸騰水洗浄試料ではサテライトピークの強度が低く、表面化学種は Cu(I) が主成分と考えられる。これらの

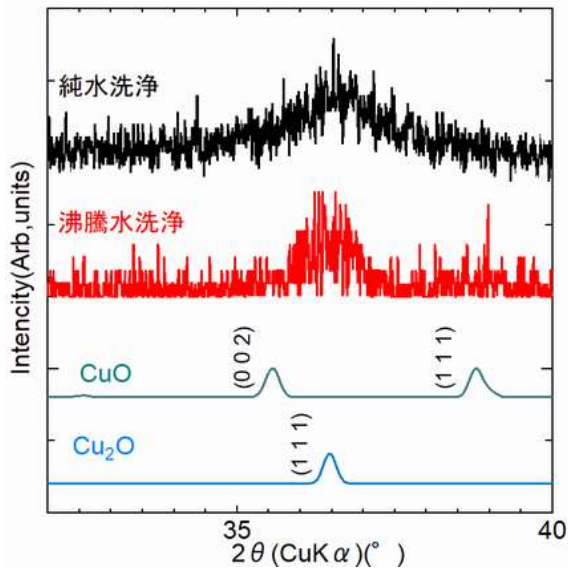


図1 作製した Cu 試料の XRD 図形。10 mM の TMAH メタノール溶液中で 6 V (vs. Pt) の電位で電気化学的酸化した Cu シート。

結果は、表 I のオージェパラメータの比較とも一致しており、沸騰水洗浄した Cu 試料における Cu の原子価は +1 と結論した。さらに、XPS スペクトル測定から、窒素を含有した化学種が生成していると考えた。

図3に電気化学的酸化後に沸騰水洗浄を行って作製した<ナフィオン膜/CuO<sub>x</sub>/Cu>構造をもつ電極を用

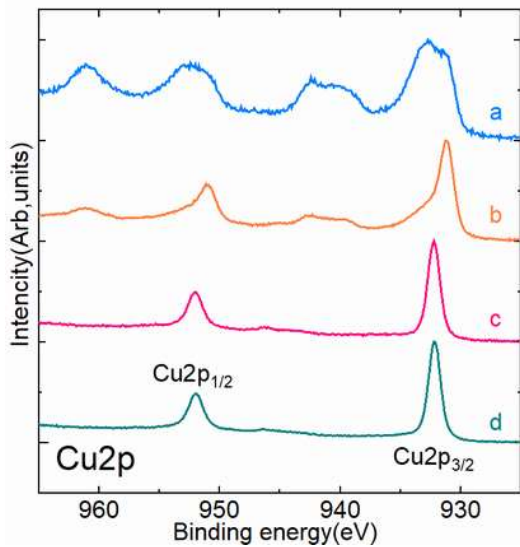


図2 作製した Cu 試料の Cu 2p 領域の XPS スペクトル。10 mM の TMAH メタノール溶液中で 6 V (vs. Pt) の電位で電気化学的酸化した Cu シート。(a) 純水洗浄；(b) 沸騰水洗浄；(c) 10 mM TMAH のメタノール溶液中に浸漬後に沸騰水洗浄；(d) 10 mM TMAH のメタノール溶液中に浸漬後に純水洗浄。

表 I Cu 試料の Auger parameter  $\alpha$  (単位 : eV)

試料番号	Cu2p <sub>3/2</sub>	CuLMM	$\alpha$
a	933.80	569.81	1850.59
b	931.84	569.41	1849.03
c	931.86	569.96	1848.50
d	931.95	569.82	1848.73
Cu	932.80	568.30	1851.10
Cu <sub>2</sub> O	932.40	570.40	1848.60
CuO	934.20	569.10	1851.70

試料番号は図2と同じ。

いたグルコースの検出結果を示した。2分ごとに 10 mM のグルコース水溶液を 0.5 ml 滴下した結果、グルコースを加えるごとに 162.5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  の電流密度の上昇が観測された。この結果から、0.01 mM のグルコース検出が可能であると考えた。グルコース水溶液の滴下を繰り返すに連れて電流密度の上昇量が減少するが、10回のグルコース検出後の電極を純水で超音波洗浄を行うことにより、グルコース水溶液の滴下で再び 160  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  の電流密度上昇を観測でき、電極の繰り返し使用が可能であることが分かった。また、挿入図に示すように、10 mM のグルコース水溶液と血中成分である NaCl 水溶液(150 mM)を交互に滴下したところ、後者では電流密度が上昇せず、NaCl が作製した電極のグルコース検出を妨害しなかった。以上の結果から、電気化学的酸化法により低温形成した<CuO<sub>x</sub>/Cu>構造がグルコース検出に応用できると結論した。

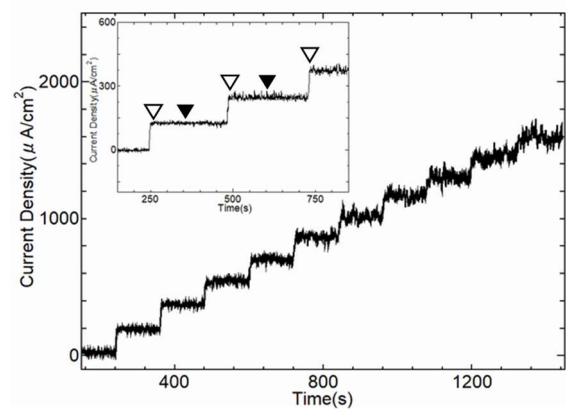


図3 <ナフィオン膜/CuO<sub>x</sub>/Cu>電極の電流応答。一定時間毎に 10 mM のグルコース水溶液を滴下。挿入図では、▽でグルコース水溶液、▼で NaCl 水溶液を滴下。