

[研究助成 (A)]

自己駆動でデータ転送可能なウェアブルデバイスを目指した
次世代電極の開拓

Synthesis of Ru@Au nanosheet electrocatalyst toward wearable device

2191018



研究代表者

信州大学 先鋭材料研究所

助教(特定雇用)

滝本 大裕

[研究の目的]

本研究では、「① センサに埋め込まれた電源装置で駆動し、② 血糖値を管理し、③ データを医療施設へ直接送信する」を実現できる次世代グルコースセンサの開発に焦点を当てた。糖尿病患者数は国際的に増加しており、健康的な生活には血糖値管理システムを構築する必要がある。また、高齢化社会への対応を目指し、通院なし（在宅）で日常的に健康管理できる体制整備も必要である。これらの達成により、(A) 人間の健康を日常的かつ簡易的に、誰でもどこでも、管理可能な社会を科学技術で実現できる意義がある。適切な電極触媒を開発することで、体内の化学成分をモニタリングでき、(B) 一つのデバイスで体内の様々な化学成分を選択的にセンシングできる応用性もある。

本研究では、センサの感度向上を目的として、表面ラフネスが小さく、高比表面積な Ru コア @ Au シェルナノシートの合成を目標とした。グルコース酸化反応で生じる電流検出により、糖濃度をモニタリングするデバイスへの搭載を目指す。たとえば、Pt ナノ粒子はグルコースの酸化反応で生じる副生成物をセンシングする。一方で、金ナノ粒子は直接グルコース酸化反応により、糖濃度をモニタリングできるため、触媒反応システムと電極構造の両方を簡便化できる利点がある。しかし、金触媒の粒子サイズは 10 nm 程度で、比表面積が約 50 m²

(g-Au)⁻¹ と小さく、センサの感度が低い問題がある。また、貴金属の大量使用は、センサのコスト増を招くため、貴金属の使用量削減が求められる。したがって、高比表面積な Au ナノ材料の開発が必要である。120 m² (g-Au)⁻¹ を達成するには、2-3 nm の粒子を合成する必要がある。しかし、金ナノ粒子は極めて不安定であるため、ナノ粒子から脱却した電極触媒が必要である。以上をまとめると、高比表面積で安定な Au ナノ材料の合成法が確立されていない点が技術課題である。

そこで本研究では、Ru コア @ Au シェル構造ナノシートを合成することを目的とした。研究代表者は、Ru ナノシート表面に Pt シェルを設けた Ru コア @ Pt シェル構造ナノシートを開発した実績がある。当該触媒は、ナノ粒子比で 4 倍高い活性と 3 倍高い耐久性であることを明らかにした。これを応用し、Au シェルで構成されたナノシートを作製すれば、高活性かつ高耐久な Au 系電極触媒を開発できると考えた(図 1)。とくに、平滑な Au シェルを作製することで、耐久性の向上を期待できる。

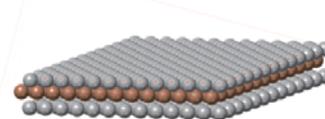
Ru-core@Au-shell Nanosheets

図1 Ru コア @ Au シェル構造ナノシートの概念図

[研究の内容, 成果]

既報 (*J. Catal.*, **345**, 207, (2017).) を参考に, Ru ナノシートがケッチェンブラックに担持した Ru(ns)/C をグラッシーカーボン電極上に滴下し, 作用電極を作製した。Cu のアンダーポテンシャル析出 (Cu-UPD) 法と置換析出反応を 0.1 M HClO₄ + 1 mM Cu(ClO₄)₂ + 0.1 mM HAuCl₄ 電解液中で実施した。具体的には, 0.3 V vs. RHE で 30 秒間保持することで Ru(ns) 上に Cu 原子層を形成させ, 続いて Cu と Au³⁺ の置換析出反応を進行させ Ru@Au(ns)/C を調製した (図 2)。この合成法では, 電解液中の Au 濃度を低くし, Cu-UPD と同時に析出する Au が堆積しにくい環境で実施している。しかし, 原理的には Cu-UPD 中に Au も Cu と同様に堆積してしまう問題がある。本研究では, 二通りの合成法を検討し, どちらの合成法が平滑な Au ナノシートを作製できるか検討した。

RuO₂ ナノシートの合成法を図 3 に示す。初

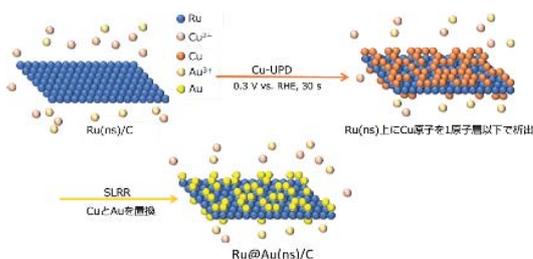


図 2 Ru@Au ナノシートの合成手順

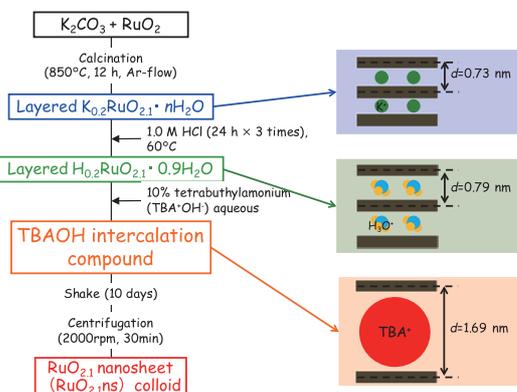


図 3 RuO₂ ナノシートの合成スキーム

めに, RuO₂ と K₂CO₃ を混合し, ペレットを作製した。これを 780 °C (Ar 流通下) で 12 時間焼成し, 層状 K_{0.2}RuO_{2.1} を作製した。これを 1 M HCl (60 °C) でイオン交換し, H_{0.2}RuO_{2.1} を作製した。H_{0.2}RuO_{2.1} を剥離するために, テトラブチルアンモニウム塩を含む溶液に分散させ, 10 日間振とうした。

得られた RuO₂ ナノシートと還元後の Ru ナノシートの原子間力顕微鏡像を確認した (図 4)。RuO₂ ナノシートの厚みは 1.5 nm 程度であったが, 還元処理をすることで 0.6 nm 程度まで厚みが減少した。これは, RuO₂ ナノシート表面の酸素種が還元処理により脱離したことに由来する。

Ru ナノシートを電極触媒として利用するために, RuO₂ ナノシートをカーボンに担持させた Ru(ns)/C を作製した。Ru(ns)/C の形態を透過型電子顕微鏡 (TEM) で確認した (図 5)。コントラストが薄いシート状の形態とカーボンの両方が確認できた。シート状の形態は Ru ナノシートであり, カーボンに担持していることがわかった。合成した Ru@Au(ns)/C の形態を確認するため, TEM 観察をした。TEM 像から, 粒径約 50 nm の Au ナノ粒子, 加えてシート状の形態が確認された (図 6)。

Cu ストリッピングボルタモグラムの酸化電

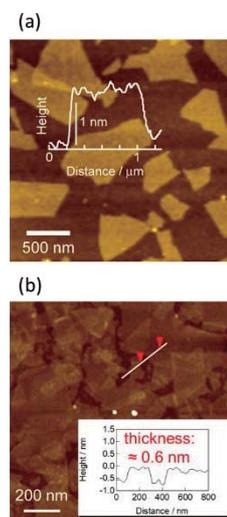


図 4 RuO₂ ナノシートと Ru ナノシートの原子間力顕微鏡像

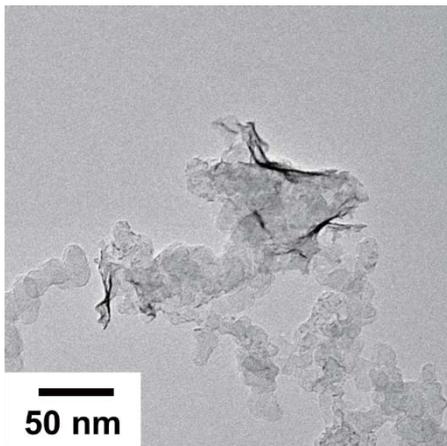


図5 Ru(ns)/CのTEM像

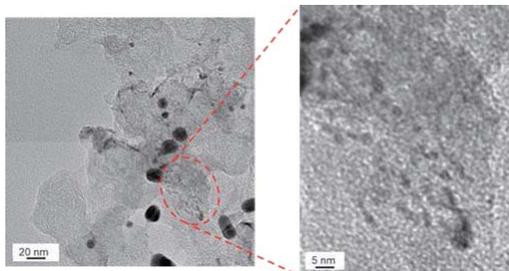


図6 Ru@Au(ns)/CのTEM像

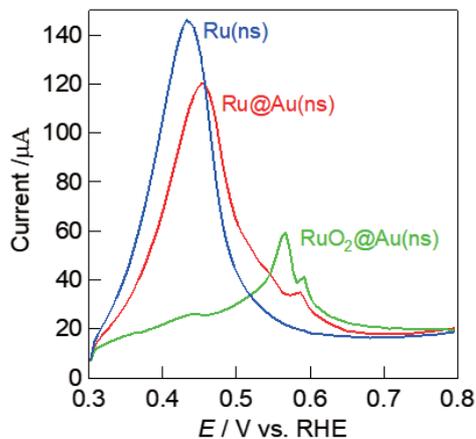


図7 Ru@Au(ns)/CのCuストリッピングボルタモグラム

気量から、Au ナノシートの電気化学的活性表面積 (ECSA) を算出した。図7に、Ru(ns)/C のCu ストリッピングボルタモグラムを示す。0.3-0.6 V vs. RHE にかけて、Ru ナノシート表面に吸着したCu 原子層の酸化反応に由来する電流を確認できた。Ru@Au(ns)/C のCu ストリッピングボルタモグラムでも同様な酸化電流

を確認できた (図7, 赤)。この電流値は、Ru 表面に吸着したCu と Au 表面に吸着したCu の酸化電流に由来する。Au ナノシートの ECSA を見積もるためには、Ru ナノシート表面にCu が吸着しない状態にする必要がある。そこで、Ru は酸化するが Au は酸化しない電位 (1.0 V vs. RHE) を印加し、Cu ストリッピングボルタモグラムを実施した。その結果が、RuO₂@Au(ns) のボルタモグラムである (図7, 緑)。Au 粒子上の吸着Cu に起因する電流を確認できた。

Cu-UPD の酸化電気量から、Ru@Au(ns)/C の ECSA は $107 \text{ m}^2 (\text{g-Au})^{-1}$ であった。球体粒子として計算すると、Ru@Au(ns)/C の ECSA は粒径 2.9 nm の Au ナノ粒子に相当する。TEM 像から大きな Au 粒子を確認できたが、肥大粒子の存在が支配的であると $107 \text{ m}^2 (\text{g-Au})^{-1}$ も得られないと考えられる。したがって、おおよそは Au シェルが Ru ナノシート表面に形成されていると考えられる。

Ru@Au(ns)/C の合成には成功したが、肥大粒子が存在することがわかった。そこで、異なる方法で Au ナノシートを堆積する方法を検討した。具体的には、Au イオンが存在しない電解液中で Cu 原子層を形成し、その後に Au イオンを含む溶液で Cu と Au イオンの置換析出反応を行い、コアシェル構造を作製した (図8)。

得られた Ru@Au ナノシートの形態は、前述の合成法で得られたものと同様であることがわかった (図9)。Ru@Au ナノシートの方が、Au ナノ粒子が多く存在することがわかり、Au

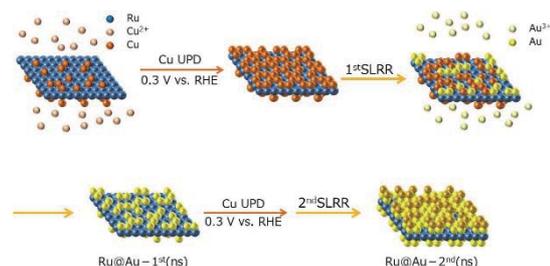


図8 Ru@Au ナノシートの合成手順

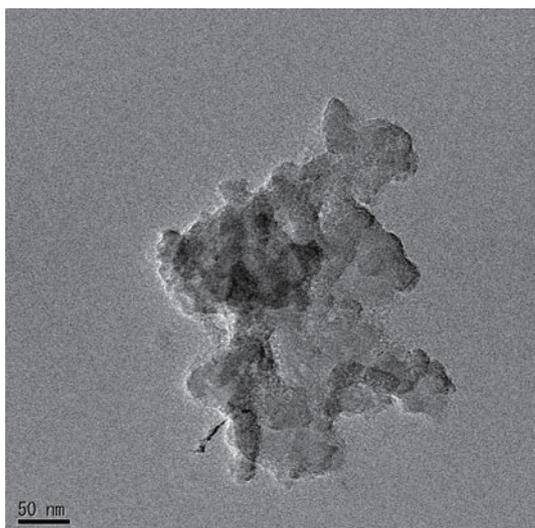


図9 二段階合成で得られた Ru@Au(ns)/C の TEM 像

粒子の肥大化を抑制できることがわかった。以上の結果から、二段階合成の方が均一な Au シェルを作製できることを明らかにした。

平滑 Ru@Au ナノシートの ECSA を Cu ストリッピングボルタモグラムの電気量から算出した。その結果、ECSA は $109 \text{ m}^2 (\text{g-Au})^{-1}$ で、一段階合成法より低いことがわかった。二段階合成の方が、平滑な Au シェルを作製できていることを明らかにした。

一段階合成では、0.3 V vs. RHE を印加後に、Cu 原子層とともに、Au 粒子も同時に堆積する。また、Au 粒子は Ru ナノシート上だけでなく、カーボン担体上にも析出してしまふ。一方、二段階合成では Cu 原子層だけを堆積した後に、Au イオンを含む電解液に電極を浸漬するため、肥大な Au 粒子の析出を抑制できる。また、原理的にはカーボン上に Au 粒子は析出しないため、Au 利用効率が高いことが考えられる。以上のことから、平滑な Au シェルを作製するには、二段階合成法が適していることを明らかにした。

[今後の研究の方向, 課題]

本研究により、平滑な Au シェルを作製できる合成法を明らかにできた。今後、Ru@Au ナノシートの電極触媒反応を評価する。触媒活性と電極触媒構造の相関関係を明らかにし、高活性化の指針を立てる。とくに、平滑な Au シェルと触媒活性の相関関係を明らかにし、最適な Au シェルの合成指針を得る。これを明らかにするために、モデル電極を使用して、Au シェルの厚みを定量的に評価することが必要である。この実験では、原子間力顕微鏡 (AFM) で Au シェルの厚みを評価する。

電極触媒性能の評価に加え、センサ開発も実施する。この場合、マイクロセンサの電極上に Ru ナノシートを堆積し、その後に Au シェルを作製する方法を検討する。グルコース濃度に対する電流値を計測し、センサ精度を確認する。以上の内容を進めることで、グルコースセンサとしての可能性を見出す。

[成果の発表・論文等]

1. 〈特許〉**滝本大裕**, 杉本 渉, 望月 大, ルテニウム金コアシェルナノシート構造型触媒及びその製造方法, 特開 2019-155234 (P2019-155234A), 2019年9月19日。
2. 〈国内学会〉○**滝本大裕**, コアシェルナノシートの創製と燃料電池用電極触媒応用, 電気化学会関西支部・東海支部合同シンポジウム, 有馬グランドホテル, 2019.
3. 〈国際学会〉○**Daisuke Takimoto**, Dai Mochizuki, Sho Hideshima, Wataru Sugimoto, Quin Yuan, Naoto Takao, Takanori Itoh, T. V. T. Duy, Tsukuru Ohwaki, Hideto Imai, Morphological Effects on Surface Oxidation Tolerance of Metallic Nanosheets, 236th ECS Meeting, 2019.