第 63 回　ポーラログラフィーおよび
電気分析化学討論会　要旨集

討論主題

「電気分析化学の挑戦」

2017 年 11 月 20 日（月）～21 日（火）

海峡メッセ下関 9F 海峡ホール

© 2017 The Polarographic Society of Japan 本要旨集の内容の一部あるいは全部を無断で複製すると，著作権 および出版権侵害となることがありますのでご注意下さい。

公開日　2017 年 12 月 1 日

J1　電気化学手法による金属錯体のナノ機能の解明とナノデバイスへの応用

（中大理工）　○芳賀正明(Masa-aki Haga)

Molecular electrochemistry of metal complexes has been developed to clarify and elucidate the redox reaction mechanism of metal complexes. By the aid with electrochemical methods such as cyclic voltammetry, spectroelectrochemistry and digital simulation of CV, the understanding of redox reactions for metal complexes becomes deeper and broader, which leads to a new avenue for designing molecular architecture of electrode surface by redox-active metal complexes. I have been studying on the surface functional metal complexes showing electro- and photochemical activities. In this talk, I will focus on two topics; that is, (1) proton-responsive redox-active Ru complexes, and (2) fabrication of nanostructures based on the redox-active metal complexes.

(1) Proton-responsive Ru complexes. Ruthenium complexes having benzimidazole derivatives exhibit proton-coupled electron transfer reaction in aqueous solvent and the redox potential was tuned by the solution pH.[1] Further, new proton-responsive switching dinuclear Ru/Os complexes bridged by benzimidazole derivatives were synthesized, in which the protonation/deprotonation from the bridging ligand induced the change of metal-metal interaction in mixed-valent Ru complexes,[2][3] which is a typical example of the molecular functional devices with external pH stimuli.

(2) Surface redox-active nanostructure. Using this basic information about inorganic electrochemistry of Ru complexes in solution, I have extended my study into interdisciplinary field of surface nanochemistry to construct the redox-active nanostructures on electrode. Novel metal complexes with multipodal ligands at both ends have been used as modular units to construct the nanostructure on solid surfaces.[4] At first, the dsDNA intercalating Ru complex was selectively immobilized on Au array/SiO_2 surface on Si wafer by orthogonal self-assembly of the molecular units with phosphonate and thiol groups, resulting in a selective dsDNA trapping and wiring between Au electrodes from the dsDNA containing solution.[5] Recently, the rod-shaped Ru dinuclear complexes with four phosphonate anchors at both ends have been shown to form a well-defined multilayer film by use of coordination layer-by-layer(LbL) method.[5] The multilayer films were electrochemical active even in the thickness of 100 layers (~ 100 nm). For hetero-layer network films, the introduction of potential gradient in the films composed of two different Ru units leads to novel hetero coordination network films, which exhibited an interesting charge blocking/storage effect, which was applied to a photo-responsive memory device.[6][7] Furthermore, the combination of two multilayer films composed of Ru complexes showing PCET reactions leads to the application to a proton rocking-chair type redox capacitor.

References:

[1] *Inorg. Chem.*,**25,** 4507-4514(1986). [2] *Inorg. Chem.*, **30**, 3843-3849(1991). [3] *Chem. Eur. J.*, **17**, 6954-6963 (2011). [4] *Coord. Chem. Rev.*, **251**, 2688-2701 (2007). [5] *Langmuir,* **24**, 13203-13211(2008). [6] *Chem. Eur. J.* , **22**, 1658-1667 (2016). [7] *Electrochim. Acta*., **204**, 235-244 (2016).

1G1　酸化還元反応が生み出す負の静電容量電流

（電気化学博物館）青木 幸一（あおき こういち）

【緒言】電圧のかかった電極｜塩溶液界面では、自由エネルギー勾配を少なくするよう、溶媒がイオンとはほぼ無関係に電場方向に配向する。配向により弱まった電場が静電容量として測定される。電極反応が起きると、電場の向きに逆らう電荷が作られ（図１）、それが電場を大きくする。つまり電極反応は負の静電容量を出すと考えられる。水溶性フェロセン誘導体(FcTMA)の交流インピーダンス測定により、酸化還元が起きる電位において、負の静電容量が検出されたことを報告する。電極反応速度定数が塩濃度に依存する Frumkin 効果とは質を異にする現象である。

【方法と結果】浮遊静電容量を小さくするため、被覆円盤電極ではなく、単純な白金線電極を用いた。種々の直流電位 E_{dc} における交流測定を行った。Nyquist plot はすべて直線であり、その傾きは電極反応電位領域でほぼ 1 であった。Warburg impedance の実部と虚部は同じ値なので、アドミタンス(電流)の虚部 Y_2 は、二重層容量分だけ実部 Y_1 より大きいはずだが、反応する電位において、濃度が上がるにつれて、$Y_2 < Y_1$ となった（図２）。その差は Y_1 の 10%以上あるので、誤差ではない。Y_1-Y_2 は低周波で周波数 f に比例し、高周波では $f^{1/2}$ に比例した。前者は静電容量の種である酸化種($FcTMA^+$)の拡散供給速度の制御に相当し、後者は拡散条件が満たされた後の静電容量そのものと考えられる。２種類の律速過程を直列につないだモデル等価回路は、Y_1- Y_2 の周波数依存性と一致した。

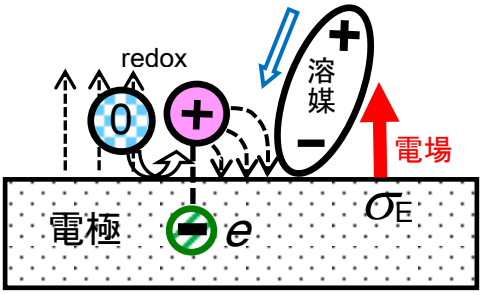


図 1. 外部電場に従って配向する溶媒双極子、および電極反応によって形成した陽イオンが作り出す逆電場の概念図

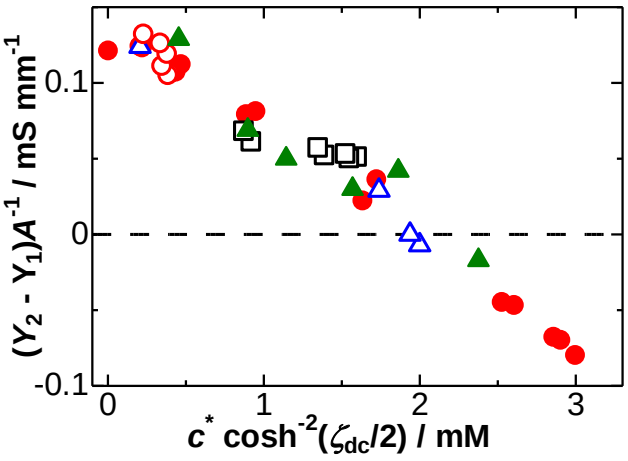


図 2. 100 Hz における Y_2-Y_1 の FcTMA の表面濃度による変化。$\zeta_{dc} = (E_{dc}-E^o)F/RT$。種々の印は FcTMA の濃度による違いを表す。● 3 mM, ▲ 2.4 mM, □ 1.6 mM, ○ 0.4 mM

1G 2　難溶性塩２種の混合物の溶解度 ― 分配電位差に関するネルンストの1892年論文の吟味から

(甲南大学・pH計測科学ラボ) 垣内（かきうち） 隆（たかし）

二つの混じり合わない電解質溶液相 A と B が接触し分配平衡にあるとき，油と水など互いに混じり合わない 2 相間の界面電位差 $\Delta\phi = \phi^{A} - \phi^{B}$ と両相におけるイオン種の活量との関係は

$$\Delta\phi = \Delta\phi_{i}^{0} + \frac{RT}{z_{i}F}\ln\frac{a_{i}^{B}}{a_{i}^{A}} \tag{1}$$

で表される．ここで $\Delta\phi_{i}^{0}$ は両相に分配するイオン種 i の標準イオン移動電位，z_{i} は i の価数，a_{i}^{α} は i の相 α 中のイオン活量である．この式は，一般に，イオン分配に関する Nernst 式と呼ばれる．ある酸化還元対の半電池反応と電極電位を関連づける，いわゆる，Nernst 式と同じ形式である．しかし，(1) 式を Nernst 式と呼ぶのは，たんに式の形が相似であるからではない．

1892 年に Nernst は，「混晶の溶解度について」と題する論文 [1] において，混晶と水相の 2 相間での混晶をなす塩の分配において，塩を構成する各イオン種は，それぞれ固有の分配係数を持つこと，その値はイオン種によって異なること，それゆえ分配平衡（溶解平衡）時には，界面電位差が生じることを指摘し，この界面電位差は，上の（1）式の形で表すことができることを示した．（ただし，当時はイオン活量の概念がなく，また，イオン濃度の代わりにイオンの浸透圧を用いている．）

しかしながら，この論文におけるイオンの 2 相間分配に関するモデルとその理論的取り扱いは不完全である．そのため，Nernst は，(1) 式から，混晶｜溶液間の電位差が，どのようにして決まるのかを示すことはできなかった．

Nernst が考えた混晶は，固体であった．現代では，イオン液体の研究が盛んに行われ，特に最近，二種のイオン液体混合物が注目されている [2, 3, 4]．イオン液体混合物は，イオンの 2 相分配を考える上では，固体の混晶よりも適切であり，また現実的に重要である．少し前に，われわれは，二種のイオン液体混合物の界面活性を調べ [5]，また超疎水性イオン液体を適度に疎水性のイオン液体に混ぜたイオン液体塩橋が非常に安定な界面電位を示すことを見いだしている [6]．しかし，それらイオン液体混合物の溶解度については未検討であった．

界面電位の安定な 2 成分イオン液体からなる塩橋を設計するために，改めて，「混晶」の溶解度を理論的に定式化した．Nernst の 1892 年論文の誤りと対比させて，発表する．

参考文献

1) W. Nernst, *Z. phys. Chem.*, **9**, 137–142 (1892).

2) J. J. Fillion and J. F. Brennecke, *J. Chem. Eng. Data*, **62**, 1884–1901 (2017).

3) D. W. Bruce, C. P. Cabry, J. N. C. Lopes, M. L. Costen, L. D'Andrea, I. Grillo, B. C. Marshall, K. G. McKendrick, T. K. Minton, S. M. Purcell, S. Rogers, J. M. Slattery, K. Shimizu, E. Smoll, and M. A. Tesa-Serrate, *J. Phys. Chem. B*, **121**, 6002–6020 (2017).

4) N. J. Brooks, F. Castiglione, C. M. Doherty, A. Dolan, A. J. Hill, P. A. Hunt, R. P. Matthews, M. Mauri, A. Mele, R. Simonutti, I. J. Villar-garcia, C. C. Weber, and T. Welton, *Chem. Sci.*, **8**, 6359–6374 (2017).

5) R. Ishimatsu, N. Nishi, and T. Kakiuchi, *Langmuir*, **23**, 7608–7611 (2007).

6) L. M. Zhang, T. Miyazawa, Y. Kitazumi, and T. Kakiuchi, *Anal. Chem.*, **84**, 3461–3464 (2012).

1G3　イオンと電子の膜透過共役の時間特性の電気化学的考察

(京工繊大院工芸科学 [1], 東北大多元研 [2])

○南井一志[1]、棟安研介[1]、福山真央[2]、吉田裕美[1]、前田耕治[1]

【緒言】一般に、異相界面で生じるイオン移動と電子移動の共役を電気化学的に考える場合には、各相の電気的中性を前提とする。しかし、生体膜では、ATP 合成反応と電子伝達反応はプロトン膜透過を介して共役すると言われているが、それらが同時に起こることは想定されておらず、各相の電気的中性が成立することは確認されていない。これまでに人工的な膜系を用いてイオンと電子の膜透過共役を電気化学的に解析したところ、十分に時間が経過した後では、膜透過共役が各相の電気的中性を保ちながら進行することが確認された[1]。本研究では、生体膜でのイオンチャネルが開いた直後の共役反応を想定して、イオン透過と電子透過の時間特性の相違に注目して共役初期過程を解析した。

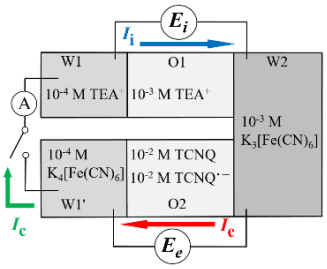


Fig.1 測定系

【実験】イオンと電子の膜透過共役を調査するため、Fig. 1 のように二つの水相 (W) で挟まれた有機相 (O) からなる、イオン透過と電子透過の二つの液膜系を共通の水相 W2 で連結させた。イオン透過系の移動イオンとして tetraethylammonium ion を W1 と O1 に、電子透過系の酸化還元物質として W1'、W2 にそれぞれ $K_4[Fe(CN)_6]$、$K_3[Fe(CN)_6]$ を、O2 に 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane (TCNQ) と $TCNQ^{\cdot-}$ を加えた。W1 (W1')、W2 の支持電解質として Li_2SO_4 を、有機相の支持電解質として tetrapentylammonium tetrakis[3,5-bis-(trifluoromethyl)phenyl]borate を用いた。W1 と W1'を短絡した後、放電による電流 I_c および両透過系での膜電位 E_i、E_e の経時変化を記録した。次に、イオン透過系、電子透過系を分離して、それぞれに対して、共役時の共通膜電位を印加して、ポテンシャルステップクロノアンペログラム I_i 、I_e を記録した。I_c、I_i 、I_e の経時変化において、初期過程での電流値を比較し、各相の支持電解質濃度の影響も調べた。

【結果】一例として Fig. 2 に、水相 W1、W1' の支持電解質濃度 $(S_{W1}, S_{W1'}) = (0\ M, 1\ M)$ の結果を示した。この場合、100 ms 以内の初期過程では、支持電解質濃度の高い電子透過系の電流 I_e が他を上回り、I_c、I_i、I_e は一致しない。ここからイオン透過系の支持電解質濃度 S_{W1} を増加させると、S_{W1} に依存して共役電流 I_c は増加し、初期過程における各系のクロノアンペログラム電流 I_i と I_e の差 (ΔI) は小さくなった[1]。これより、ΔI は、支持電解質濃度により変化する界面の容量電流に影響を受けたものと考えられる。また、ΔI の変化は、$S_{W1'}$ 依存性に比べて S_{W1} 依存性の方が顕著であった。このため、共役初期過程には、総電流に容量電流が加わるだけでなく、界面イオン移動速度に及ぼす電気二重層効果も寄与すると考えられる。

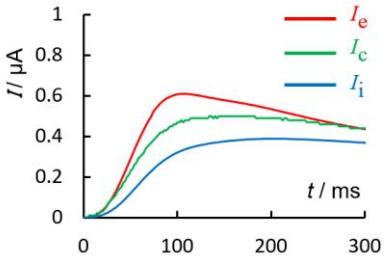


Fig. 2 $(S_{W1}, S_{W1'}) = (0\ M, 1\ M)$ での各系の電流応答の比較
(水相W2、有機相の支持電解質濃度はそれぞれ 0.1 M、10^{-2} M)

[1] 第 62 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会講演要旨集, T03 & P38 (2016)

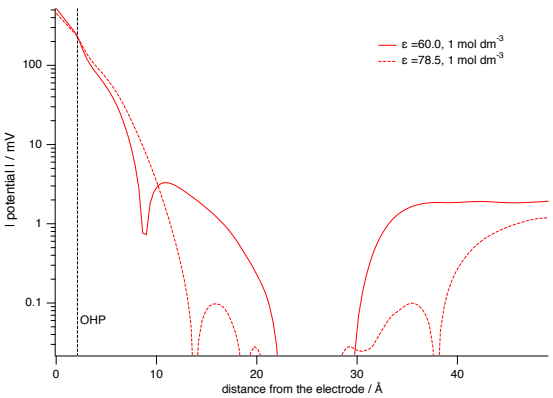
1G4　濃厚電解質溶液における長距離相関は電解質イオン間の静電相互作用だけで決めるのか？

（甲南大理工，JST-CREST）山本雅博

【緒言】溶液中の電解質イオン周りの電位を表す Debye–Hückel (DH)理論や帯電した電極上に形成された電気二重層の Gouy-Chapman(GC)理論は，Poisson-Boltmann(PB)方程式で統一的に説明される。PB 方程式から得られる基本的な量の一つに有効遮蔽長さに相当する Debye 長 κ^{-1} がある。 価数 z の z:z 強電解質溶液の Debye 長 κ^{-1} は $\kappa^{-1} = [\varepsilon_0 \varepsilon k_B T/(2000 z^2 e^2 N_A c^*)]^{1/2}$ となり，電解質濃度 c^*の平方根に反比例し，溶液の比誘電率の平行根に比例する。298K，比誘電率 78.36 の 1 mol dm^{-3} の溶液で，κ^{-1} = 0.30 nm と非常に短いことが知られている。最近になって，イオン液体，イオン液体の構成イオンを電解質にした有機溶媒，濃厚電解質水溶液に対して，表面間力の精密な測定により，遮蔽長がこれまでの上述の理論よりもかなり長距離になることを示した。[1] 最近この長距離依存性は，化学種の種類によらずある「スケーリング則」に従うことが報告され，これは静電相互作用がその原因であることを示している。[2] これは PB 理論では溶媒中のイオン間の静電相互作用は考慮してないからだと考えられる。

【方法】電荷を中心にもつ剛体球でイオンをあらわし，無構造誘電体を溶媒とする primitive model を用いた。帯電した電極は，剛体壁の電極上に離散的に電荷を分布させて無構造誘電体中のイオンと静電相互作用させた。静電相互作用を Lekner の方法で計算したカノニカルモンテカルロ法で対イオン，共イオンの 3 次元分布の熱平均を求め，その分布から電極垂直方向の電位を求め，有効デバイ長 κ^{-1} を求めた。

【結果】図に 1 mol dm^{-3} の水溶液（点線）と誘電率 60 の炭酸プロピレン 1 mol dm^{-3} 炭酸プロピレン溶液の電気二重層の電位（実線）を対数プロットした。電位が符号反転することもあるので電位の絶対値を縦軸にとった。電位 ϕ が線形近似で $\phi=\phi_{OHP}\exp(-\kappa z)$と書けるとすると,比誘電率 60 の方が電位の減衰がはやく κ が大きいすなわちデバイ長が長いように見えるが，より詳細な計算が今後必要である。



【参考文献】[1] M. A. Gebbie *et al.*　*Proc. Natl. Acad. Sci*. U.S.A. **110**, 9674 (2013), R. Espinosa-Marzal *et al*.　*J. Phys. Chem. Lett.* **5**, 179 (2014), M. A. Gebbie *et al*.　*Proc. Natl. Acad. Sci.* U.S.A. **112**, 7432 (2015), A. M. Smith *et al.* , *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 2157 (2016).　[2] A. A. Lee et al. Phys. Rev., Lett. **119**, 026002 (2017).

1G5　液液界面における水溶性 8-キノリノール錯体の吸着反応挙動

（金沢大院自然[1]，金沢大物質化学[2]）○山本　翔[1]・竹山真梨恵[2]・永谷広久[1]・井村久則[1]

【緒言】二種の混じり合わない溶液の境界領域である液液界面は，化学種の相間移動や吸着反応が界面電位差に依存して生じる二次元特異反応場であり，溶媒抽出に代表される分離反応場として利用されている。8-キノリノール（HQ）誘導体は，多くの金属イオンとキレート錯体を形成することから，金属イオンの分離・抽出試薬として広く用いられている。これまでに，HQ 誘導体による金属イオンの促進移動がいくつか報告[1]されているが，その反応機構は十分に解明されていない。本研究では，水溶性 HQ 誘導体である 8-quinolinol-5-sulfonate（QS^-）および 8-quinolinol-2-carboxylate（QC^-）の各種金属錯体について，界面反応機構を電位変調蛍光（PMF）分光法[2]と偏光変調全内部反射蛍光（PM-TIRF）分光法[3,4]を用いて解析した。

【実験】四電極式ポテンショスタットを用いて金属イオン（Al(III)，Zn(II)，Cu(II)）および HQ 誘導体を含む水相と 1,2-dichloroethane（DCE）相のガルバニ電位差を制御した。液液界面に cw レーザーを全内部反射条件で入射し，界面近傍の化学種を励起した。PMF 測定では，電位変調に依存して変化する蛍光強度の交流成分をロックインアンプで複素解析し，その実数成分（ΔF_{re}）と虚数成分（ΔF_{im}）を測定した。また，PM-TIRF 測定では，液晶移相子を用いて偏光変調した p 偏光と s 偏光の励起光を界面に入射し，蛍光強度の電位依存性および蛍光波長依存性を測定した。

【結果と考察】水|DCE 界面における Zn(II)錯体（$Zn(QC)_2^{2-}$, $Zn(QS)_2^{2-}$）のキャパシタンス測定では，負電位領域でキャパシタンスの増加が観測された（Fig. 1）。$Zn(QC)_2^{2-}$では，$-0.20\ V < \Delta^w_o\phi < 0.10\ V$ で明瞭なキャパシタンスの増加が観測され，$Zn(QS)_2^{2-}$よりも界面吸着性が高いことが明らかになった。$Zn(QS)_2^{2-}$の PMF 測定では，–0.25 V 付近で$\Delta F_{re} < 0$，$\Delta F_{im} > 0$ の PMF 応答が観測され，$Zn(QS)_2^{2-}$が水相側の界面で吸着することが示唆された（Fig. 1, inset）。同様に $Zn(QC)_2^{2-}$では，キャパシタンスの増加が観測された電位領域で，界面吸着に関する小さな PMF 応答が観測された。PMF 応答が $Zn(QS)_2^{2-}$よりも小さいのは，$Zn(QC)_2^{2-}$の界面吸着性が非常に高く，電位に依存して吸脱着しにくいためであると考えられる。また，$Zn(QS)_2^{2-}$ に対する PM-TIRF 測定では，$Zn(QS)_2^{2-}$が水相中と同じような水和状態で界面に吸着配向することが示唆された。配位子の数や対称性の異なる Zn(II)錯体やAl(III)錯体についても測定し，界面反応挙動の違いを検討した。

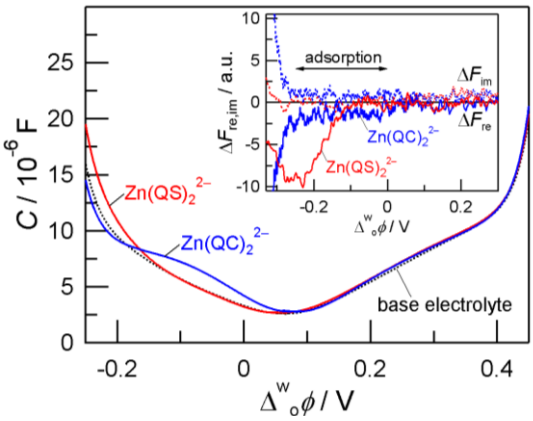


Fig. 1 Capacitance curves for $Zn(QC)_2^{2-}$ at pH 7.7 and $Zn(QS)_2^{2-}$ at pH 7.4. (Inset) Potential dependences of the PMF response at the water|DCE interface. The solid and dotted lines refer to ΔF_{re} and ΔF_{im}, respectively.

[1] Yoshida, *Solvent Extr. Res. Dev. Jpn.*, *18*, 15 (2011).
[2] Nagatani *et al.*, *Anal. Sci.*, *23*, 1041 (2007).
[3] Yamamoto *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, *120*, 7248 (2016).
[4] Yamamoto *et al.*, *Langmuir* (2017), in press.

1G6 Redox-active ionic liquid utilized for the metal nanostructure formation via spontaneous redox reaction at the ionic liquid|water interface

(京大院工) ○Yu Zhang, Naoya Nishi, Ken-ichi Amano, Tetsuo Sakka

Redox-active ionic liquids (ILs), which contain redox moieties in the cation or anion constituting ILs, can be oxidized and reduced in a redox reaction. Compared with redox-inactive ILs, redox-active ILs have some distinctive properties, such as the intrinsic redox activity, the extremely high concentration of redox sites, and the way of electron transport which occurs by electron self-exchange (hopping) reactions of the redox couple [2,3]. For the past studies, redox-active ILs have been studied for possible applications as redox active electrolyte materials for electrochemical energy storage technologies [1]. However, the applications of redox-active ILs have not been involved in the field of formation of metal nanostructures so far. According to our previous study, the IL|water (W) interface can be applied as a two dimensional reaction field for the formation of 1-dimensional metal nanofibers [4]. In the present study, we replaced the redox-inactive IL which we adopted in the previous study by a redox-active IL that contains (Ferrocenylmethyl)dodecyldimethylammonium as the cation [5,6] in the IL-W two phases system, where the redox-active IL can play dual roles as reducing agent and liquid substrate for the formation of metal nanostructures. Moreover, during the reaction, it was verified that the redox-active IL can play a role for the self-coupled reaction between ion transfer and electron transfer as well, so that the excess charges in each IL and W phase caused by electron transfer can be cancelled out by ion transfer of the oxidized IL cation, and thus the redox reaction can take place spontaneously. The formation mechanism and the morphology of the metal nanostructures at the IL|W interface with the redox-active IL will be discussed in the presentation.

[1] R. Gracia and D. Mecerreyes, *Polym. Chem.*, 4 (2013) 2206–2214.

[2] N. Bodappa, P. Broekmann, Y.-C. Fu, J. Furrer, Y. Furue, T. Sagara, H. Siegenthaler, H. Tahara, S. Vesztergom, K. Zick and T. Wandlowski, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 1067–1077.

[3] W. Wang, R. Balasubramanian, R. W. Murray, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 18207–18216.

[4] N. Nishi, T. Kakinami, T. Sakka, *Chem.Commun.*, 51 (2015) 13638–13641.

[5] J. Langmaier, A. Trojánek, Z. Samec, *Electrochem. Commun.,* 12 (2010) 1333–1335.

[6] J. Langmaier, Z. Samec, *Electrochimica. Acta.,* 58 (2011) 606–613.

1G7　カーボンナノチューブを素材とする非貴金属燃料電池触媒のデザイン

（九州大学カーボンニュートラルエネルギー国際研究所）
Jun Yang, Tao Jie, ○中嶋直敏

１. Introduction

Development of Pt-based and non-Pt-based electrocatalyst for fuel cells and batteries with high performance, durablity, and scalability is a strong social demand for the next-generation eco-friendly energy society. In this meeting, we summarize our recent studies on i) pristine carbon nanotube/iron phthalocyanine hybrids that show excellent efficiency and durability for oxygen reduction reaction[1)], ii) decorating unoxidized-carbon nanotubes with homogeneous Ni-Co spinel nanocrystals that show superior performance for oxygen evolution/reduction reactions[2)].

２. Experimental

The MWNT/FePc catalysts were prepared using FePc and MWNTs. Typically, 10 mg of FePc was deposited on 10 mg of MWNTs by shaking (200 rpm) at room temperature for 20 h. The MWNTs (15 mg) were mixed with PyPBI in DMAc and sonicated for 6 h to form PyPBI-wrapped MWNTs (MWNT-PyPBI). Nickel acetylacetonate, cobalt acetylacetonate, and MWNT-PyPBI were then sonicated. The obtained suspension was then refluxed at 80 °C for 20 h, and subsequently transferred to a Teflon autoclave for a solvothermal treatment at 150 °C for 3 h. The obtained composite catalyst was denoted MWNT-PyPBI-$Ni_xCo_{3-x}O_4$.

３. Results and discussion

By carefully tuning the microstructure of the FePc stack layer deposited on the highly crystallized graphitic surface of MWNT support, an ultra-high ORR activity as well as excellent durability are obtained. Moreover, a power density of 185 mW cm^{-2} at 0.8 V was obtained for a zinc-air battery using the optimized MWNT/FePc cathode at room temperature. Density functional theory-based calculations of such a well-defined nanostructure of MWNT/FePc have suggested that deposition on the bended graphitic surface of MWNTs significantly changes the geometric and electronic structure of FePc[1)].

We present a new concept for homogeneous spinel nanocrystal-coating on high crystalline pristine-carbon nanotubes (CNTs) for efficient and durable oxygen evolution reaction (OER) and oxygen reduction reaction (ORR). In the present study, at first, pristine multi-walled carbon nanotubes (MWNTs) were wrapped by pyridine-based polybenzimidazole (PyPBI) to which uniform $Ni_xCo_{3-x}O_4$ nanocrystals were homogeneously deposited by the solvothermal method without damaging the MWNTs, in which PyPBI acted as efficient anchoring sites for the deposition of spinel oxide nanocrystals with ~5nm size.

The obtained catalyst (MWNT-PyPBI-$Ni_xCo_{3-x}O_4$) outperformed most state-of-the-art non-precious metal-based bifunctional catalysts; namely, for OER, the onset potential, potential at 10 mA cm^{-2}, and Tafel slope in a 0.1 M KOH solution were 1.50 V, 1.59 V, and 38 mV dec^{-1}, respectively. For ORR, the onset and half-wave potentials are 0.916 V and 0.783 V, respectively. Moreover, the MWNT-PyPBI-$Ni_xCo_{3-x}O_4$ demonstrates an excellent durability in an OER-ORR cycling test[2)].

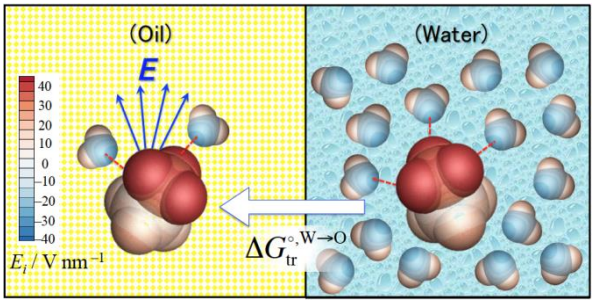
References

1) J. Yang, F. Toshimitsu, T. Fujigaya, N. Nakashima, *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*, 1184-1191
2) J. Yang, T. Fujigaya, N. Nakashima, *Sci. Rep.*, **2017**, *7*, art.no.45384.

1G8　非ボルン型溶媒和モデルを用いる 1，2-ジクロロエタン／水界面におけるイオン移動ギブズエネルギーの予測

（神戸大院理）　○山田晃嘉・吉田絵里奈・枝 和男・大 堺利行

【緒言】互いに混ざり合わない有機溶媒（O）と水（W）の界面でのイオン移動標準ギブズエネルギー（$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$）は、溶媒抽出、液膜、生体膜などでのイオン移動プロセスを理解する上で重要である。これまでボルン式を初めとする様々な理論が提案されてきたが、先行研究[1]においては、イオン－溶媒間の近接相互作用に基礎を置く非ボルン型の溶媒和モデル（図参照）を用いて、ニトロベンゼン(NB)／W 界面での各種有機イオンの$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$を精度良く見積れることが示された。本研究では、1,2-ジクロロエタン(DCE)／W 系においてイオン移動ボルタンメトリーにより各種有機イオンの$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$を測定し、NB／W 系と同様に非ボルン型モデルに基づく理論解析を行った。



【実験】ガラス毛細管の先端に微小な DCE／W 界面（約 60 μm-ϕ）を作製し、有機イオンについてイオン移動ボルタンメトリー測定を行った。内部参照イオンとしてテトラエチルアンモニウムイオンまたは過塩素酸イオンを用い、各イオンの標準イオン移動電位（$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^{\circ} = \Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}/zF$；$z$はイオン価数、$F$はファラデー定数）を決定した。なお、NB に比べて誘電率が低い DCE 中でのイオン対の影響を抑えるため、支持電解質濃度は低め（1.0 mM）に設定した。

Gaussian09 による量子化学計算（計算レベル：B3LYP/6-311++G(2d,p)）によって、真空中の有機カチオンの構造最適化を行い、Mulliken、MK、NPA の 3 種類の計算法により部分原子核電荷を求めた。先に開発されたサブプログラム[1]を用いて、カチオンの van der Waals（vdW）表面および溶媒接触表面（SAS）の局所電場（E_i）を計算した。

【結果】決定した各種イオンの$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$の実験値を用いて、非ボルン型理論に基づく解析を行った。非ボルン型理論によって求めた$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$の計算値と実験値との差（平均絶対誤差；MAE）は 2.88 kJ mol^{-1}であった。この誤差は$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^{\circ}$に換算すると 29 mV の誤差で、イオン移動ボルタンメトリーの実験誤差と同程度であり、極めて精度が良い$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^{\circ}$の予測ができることが明らかになった。

[1] T. Osakai, Y. Naito, K. Eda, and M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 13167–13176 (2015).

1G9　過酸化水素の酸化力による純金の溶解現象

（高知大理）○北條正司（ほうじょうまさし）・岩崎駿将（いわさきしゅんすけ）

【緒言】　水溶液中において，2.0 mol dm^{-3} 以下の希硝酸は明確な酸化力を持たないとされている。しかし当研究室では，塩化物塩が共存するバルク水中において，希硝酸により塩化物イオン (Cl^-) が塩素分子 (Cl_2) まで酸化されることを発見した。希硝酸に塩を共存させると，希硝酸の酸化力が発現すると同時に，塩化物等による錯形成力が作用して純金等の貴金属類が溶解することを確認した。

$Au^{3+} + 3\,e^- \leftrightarrows Au$　　$E^o = 1.52$ (V)　　(1)

$AuCl_4^- + 3\,e^- \leftrightarrows Au + 4\,Cl^-$　　$E^o = 1.002$ (V)　　(2)

本研究では，HCl, HBr または HI を含む過酸化水素（H_2O_2）溶液に，純金が溶解するかどうかを検討した。

【結果と考察】　金線（Nilaco 99.95%）の形状が純金の溶解反応に影響を与えるため，本実験では金線の形状を Φ 0.25 mm，質量 20±0.5 mg（5×10^{-3} mol dm^{-3}, 1000 ppm）に固定して検討を行った。様々な濃度の H_2O_2 および臭化水素酸について溶解速度を調べた (Fig. 1 参照)。HBr 濃度が 0.4 mol dm^{-3} 未満では H_2O_2 の濃度増加による溶解速度の変化は小さいが，0.4 mol dm^{-3} 以上になると H_2O_2 濃度の増加による溶解速度の変化が大きくなっている。

ヨウ化物イオンを含む H_2O_2 溶液中においても，純金は溶解した。H_2O_2 に対しヨウ化物イオンの濃度が約 4 倍量存在すると純金の溶解速度定数は最大に近づき，それ以上濃度を大きくしても速度増加はみられなかった。逆に，ヨウ化物イオンの濃度が 4 倍を下回ると，溶解速度定数は著しく低くなった。

H_2O_2 とヨウ化物イオンの反応は次のように考えられる。

$H_2O_2 + 2\,H^+ + 3\,I^- \leftrightarrows 2\,H_2O + I_3^-$　　(3)

$I_2 + I^- \leftrightarrows I_3^-$　　$K = 710$　　(4)

式 (3)の反応において，ヨウ化物イオンは H_2O_2 に対して 3 倍量必要である。しかし，反応 (4)を完全に反応させ，Au 表面上への不溶性 I_2 の吸着・沈着を防ぐには，余剰量のヨウ化物イオンが必要であり，そのため約 4 倍量で最大になったと考えられた。このように HBr または HI の共存下では，H_2O_2 の酸化力により純金が溶解したが，HCl の共存下では Cl_2 は発生せず，従って，純金が溶解することはなかった。

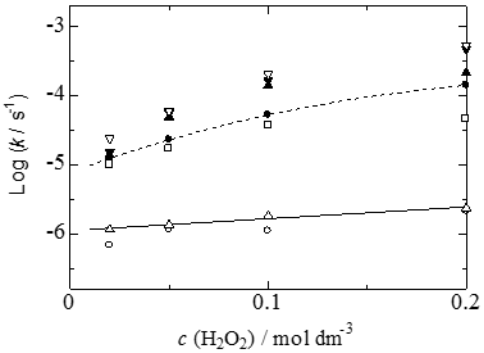


Fig. 1 Changes in the gold-wire dissolution rate constant, log(k / s^{-1}), in various H_2O_2 concentrations containing 0.2-2.0 mol dm^{-3} HBr at 35℃: (○) 0.2; (△) 0.3; (□) 0.4; (●) 0.5; (▲) 1.0; (▼) 2.0; (▽) 3.0 mol dm^{-3} HBr.

1G10　直接電子移動型酵素電極反応における金ナノ粒子修飾電極の効果

○阪井研人*，北隅優希*，白井　理*，高木一好**，加納健司*（*京大院農、**立命館大）

【緒言】酸化還元酵素反応と電極反応を共役させた反応を酵素機能電極反応とよび，直接電子移動（DET）型反応は，酵素と電極間で直接電子移動させるものである．DET 型反応は，シンプルな系を構築でき，酵素特性を多く反映する電流－電圧曲線が得られる点で注目されているが，実現できる酵素の種類は限られている．近年では，電極形状や，電極表面電荷が，電極に吸着した酵素の配向に大きく影響することが知られている[1,2]．例えば，酵素程度の大きさの細孔を持つ多孔性電極が，DET 反応を観測する場として優れている可能性がある[1]．一方， DET 型酵素として，タングステン含有ギ酸脱水素酵素（FoDH1）がある．本酵素は，二酸化炭素（CO_2）/ギ酸イオン（$HCOO^-$）対と NAD^+/NADH 対の２つの酸化還元対に対して両方向で DET 型反応を示す点でユニークである．しかし，その触媒電流値は小さく，電流－電圧曲線の解析は困難であった．本研究では，金ナノ粒子を修飾した多孔質電極を，DET 反応の新たなプラットフォームとして利用し，FoDH1 の DET 型触媒電流－電圧曲線の解釈を目指した．

【方法】多孔性炭素材料であるケッチェンブラック（KB）を塗布した多孔性電極（KB 電極）を作製した．KB 電極に金ナノ粒子分散液を滴下，乾燥させ，金ナノ粒子修飾電極（AuNP/KB 電極）を作製した．AuNP/KB 電極を 4-mercaptopyridine の蒸気中に，1 分間置くことで自己組織化単分子膜を形成した．作製した電極（Py/AuNP/KB 電極）に FoDH1 を修飾し，1.0 M リン酸緩衝液中で電気化学測定を行った．

【結果】 pH 8.0, 25 °C における FoDH1 触媒 $HCOO^-$酸化電流－電圧曲線を図 1 に示す．Py/AuNP/KB 電極では，KB 電極より大きな触媒電流を得た．また，–0.6 V 付近でシグモイド形の領域が確認され，ネルンスト解析の結果，1 電子反応であり，その中点電位は–0.59 V (vs. Ag|AgCl|sat.KCl)であることがわかった．これより，FoDH1 のコファクターである鉄硫黄クラスターが電極と電子伝達を行っており，その酸化還元電位が–0.59 V であると判断した．同様の触媒電流の増大は，pH および基質濃度が異なる CO_2/$HCOO^-$，NAD^+/NADH 対の両方向触媒電流－電圧曲線に対しても確認され，ネルンスト解析の結果，一方向触媒の際とほぼ同様の中点電位，反応電子数を得た．これより，電極と反応する鉄硫黄クラスターの酸化還元電位は pH に依存しないと判断した．このように，酵素触媒電流－電圧曲線のネルンスト領域を増大させることは，酵素機能電極反応のさらなる解析につながると期待できる．

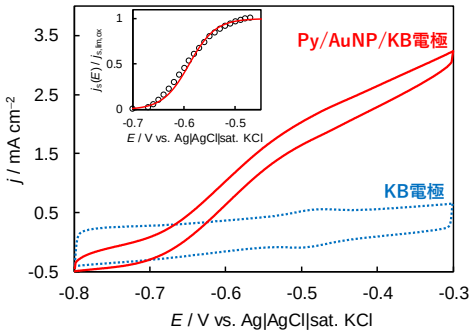


図 1：FoDH1 触媒 $HCOO^-$酸化電流－電圧曲線
実線：Py/AuNP/KB 電極,
点線：KB 電極
挿入図：実線のネルンスト解析

(1) Y. Sugimoto, et al., *Electrochemistry*, **85**, 82 (2017).

(2) H. Xia, et al., *J. Electroanal. Chem.*, **763**, 104 (2016)

2G1　イオン液体/水界面における電気二重層：X 線反射率法による構造評価

(京大院工 [1], University of Chicago[2], University of Illinois at Chicago[3]) ○ 片倉誠士[1], 天野健一[1], 作花哲夫[1], Wei Bu[2], Binhua Lin[2], Mark L. Schlossman[3], 西 直哉[1]

【緒言】イオン液体(IL)が形成する電気二重層の構造に関する研究は和周波発生分光法や表面増強赤外吸収分光法などの実験、および、分子動力学法や格子ガスモデルなどの計算や理論によって行われている。しかし、IL / 水(W)界面に着目した研究は非常に少なく、その構造は明らかでない。IL / W 界面は埋もれた界面であるため測定可能な手法は限られる。X 線反射率法(XR)は界面における Å オーダーの電子密度分布をプローブする、極めて界面構造に敏感な実験手法で、IL / W 界面に対しても適用可能である[1]。今回、我々は電位制御下で XR を行い、IL / W 界面の電気二重層の構造評価を行った。

【実験】疎水性 IL の $[THTDP^+][C_4C_4N^-]$ (trihexyltetradecylphosphonium bis(nonafluorobutanesulfonyl)amide) と 1 mM LiCl 水溶液との間の IL / W 界面に対し、XR 測定を実施した。W 相に Pt 電極(CE_W)、Ag/AgCl 電極(RE_W)を、IL 相に Pt 電極(CE_{IL})、Ag/AgCl 電極(RE_{IL})を仕込み、−250~550mV の範囲で電位(RE_{IL} に対する RE_W の電位)を制御した。XR 実験は Advanced Photon Source ID15 にて、30 keV の放射光を用いて行った。また、懸滴法による界面張力測定を行い、同界面における電気毛管曲線を得た。

【結果】反射率は測定値とフレネル反射率の比 R / R_F の散乱ベクトル q_z 依存性(R / R_F 曲線)から評価した。R / R_F 曲線は+350 mV 以上で特に上に凸となり、電位を正にするほど最大値が高くなった。それ以下の電位では単調減少する点が共通していたが、+350 mV 以上でみられたような大きな変化は見られなかった。ある q_z における R は電子密度分布を細かく区切り、多層膜からの反射として計算する(Parratt 法)ことで理論的に導くことができる。そこで one-slab モデル(W 相、界面層、IL 相を仮定し、これらの電子密度を誤差関数で繋いだモデル)で電子密度分布を表現し、R / R_F 曲線のフィッティングを行った。界面層を表現するパラメータは厚み、電子密度、ラフネス(誤差関数の広がり)である。その結果、一部の電位を除いてバルクと異なる電子密度を有する界面層が 10 ~ 15 Å(イオンサイズ程度)の厚みで存在することが示された。この界面層は+150 mV 付近ではほぼ見られず、正電位になるほど厚く、高密度になる傾向を示した。一方で、+150 mV 付近より負電位側でも同程度の厚みのある界面層が見られた。ただしこの界面層は、正電位側ほど明瞭な層ではなかった。そのラフネスは約 6 Å で、正電位で得られた約 3 Å より大きかった。電気毛管曲線より得られた PZC は約+200 mV で、界面層がほぼ見られなかった+150 mV と対応していると考えられる。

電子密度分布のモデルに同じ厚み、ラフネスだが電子密度が W 相より低い界面層を与えた場合と IL 相より高い界面層を与えた場合、XR ではこれらを区別することが原理上できない。そのため、界面層の密度が高いか低いかは物理的に妥当であるか否かで判断した。正電位側の結果は、界面の IL 側に$[THTDP^+]$より電子密度の高い$[C_4C_4N^-]$が集積し、IL バルクより高電子密度の界面イオン層を形成したことを示していると考えるのが妥当である。一方の負電位側では両方のモデルの可能性を否定できなかった。界面層の密度が W 相より低いモデルは電子密度の低い$[THTDP^+]$が界面層を形成している描像で説明できる。界面層の密度が IL 相より高いモデルは$[THTDP^+]$が最表面に集積しつつ、第二層に$[C_4C_4N^-]$も集積し高密度層を形成している描像で説明できる。当日はこれらのモデルについてより詳細に検討した結果を報告する予定である。

[1] N. Nishi, T. Uruga, H. Tanida *J. Electroanal. Chem.*, 759 (2015) 129–136.

2G2　神経伝導メカニズムの新規提案 -Hodgkin-Huxley モデルの誤謬と新展開-

(京大院農)　○白井 理、北隅 優希、加納 健司

【緒言】神経伝導は主に K^+ チャネルおよび Na^+ チャネルの働きによって膜電位変化が発生し、伝播することで生じる。平常時は、細胞内外の K^+ 濃度比で膜電位 (静止電位) は決まる。外部刺激によりシナプスの受容体型 Na^+ チャネルが開くと、Na^+ が流入してその周辺の膜電位が変化し、閾値を越えると細胞内外の Na^+ 濃度比に起因する膜電位 (活動電位) に変化する。これが軸索に伝わり、電位依存性 Na^+ チャネルが開くと、軸索上で活動電位を示す部位が広がる。活動電位がシナプス末端まで伝わると、シナプス小胞が膜融合し、伝達物質が細胞外へ放出される。従来、神経伝導機構はこのように説明され、Hodgkin-Huxley 式と細胞膜の電気的特性を考慮したコード理論に基づいて解析されてきた。しかし、数ミリ秒間開状態である受容体型 Na^+ チャネルの働きは考慮されておらず、電位依存性 Na^+ チャネルが閉じた後に静止電位より負の電位を示す過分極状態が出現する理由等については未だ解明されていない。

著者らは、各チャネルの機能を模擬した有機液膜型セルを複数個連結した神経モデル系を構築し、各界面電位差、膜電位と電流の関係から活動電位の伝播機構を解明してきた。同法で得られた知見に基づき、シナプスの受容体型 Na^+ チャネル、軸索上での電位依存性 Na^+ チャネルおよび遅延型 K^+ チャネルの働きを Goldman-Hodgkin-Huxley 式に基づいた電流-電位関係曲線で表すことで、神経伝導機構について新規提案を行う。

【実験】水相 1 (W1)|有機相 (M)|水相 2 (W2) からなる有機液膜型セルの W1 を細胞外液、M を細胞膜、W2 を細胞内液に見立てて、各水相の K^+ および Na^+ 濃度はそれぞれ静止電位および活動電位を再現するように調製した。各水相が等濃度の Cl^- を含むように調製し、銀-塩化銀電極により各セルの W1 同士および W2 同士を短絡させた。シナプスでの膜電位変化が軸索上に伝播する現象を模擬し、膜電位変化の発信側と受信側に分けて、各セルの膜電位および膜電流を測定した。発信側には静止電位を示すセル (静止電位セル) および活動電位を示すセル (活動電位セル) を設置し、受信側との接続をスイッチで切り替えた。受信側には複数の静止電位セルを並列に接続し、リレースイッチで電位依存性チャネルを模擬した活動電位セルと接続し、隣接する静止電位セルの膜電位が閾値に達すると接続するようにした。

【結果】発信側を静止電位セルから活動電位セルに切り替えると、各相で電荷の過不足が無い様に、発信側では Na^+ が W1 から W2 へ、受信側では K^+ が W2 から W1 へ移動して局所的な環電流が生じた。電位依存性 Na^+ チャネルの働きを模擬したモデル系の導入により、伝播の一方向性が容易に説明できた。得られた知見に基づき、神経伝導機構の詳細を検討したところ、以下のことが判明した。(1) 受容体型 Na^+ チャネルは活動電位がシナプス末端に到達するまでほぼ開孔状態であり、伝播を引き起こす主電源の役割をする。(2) シナプスからの距離に応じて溶液抵抗が大きくなるため、膜電位変化も小さくなる。軸索上の電位依存性 Na^+ チャネルは末端側へ膜電位変化の伝播を促進するための補助電源の役割をする。(3) 電位依存性 Na^+ チャネルの閉孔後も軸索部分は静止電位まで戻らない (過分極状態は現われない)。

2G3 Bacterial detection using electrochemical label of organic-inorganic nanostructure

(阪府大院工) ○Dung Quang Nguyen・木下 隆将・椎木 弘・長岡 勉

【**Introduction**】Developing a rapid and high sensitive detection method for pathogenic bacteria is urgently needed to avoid the wide-spread of their infectious diseases and significantly reduce the consequential damage. A predetermined antibody-immobilized organic-inorganic nanostructure which was composed of polyaniline (PANI) and gold nanoparticles (AuNPs) offered us a potential application as label for a bacterial detection owing to its unique electrochemical activity and optical characteristic. In this work, we have proposed a rapid and high sensitive detection using the nanostructure labeling for pathogenic enterohemorrhagic *Escherichia coli* (*E. coli*) as a representative serotype.

【**Experimental**】An aqueous aniline solution (0.10 M, 10 mL) was added to an aqueous solution of chloroauric acid (0.0030%wt, 500 mL) at 353 K and vigorously stirred for 20 min. The resulted dispersion was centrifuged at 8500 rpm at 278 K for 30 min. The supernatant was removed, and the precipitate was dispersed in 50 mL ultrapure water. These procedures were repeated three times to remove unreacted species. The final precipitate was dispersed in 50 mL ultrapure water and stored at room temperature for further use.

【**Results**】The organic-inorganic nanostructure was successfully prepared through a simple one-step procedure as described above. The TEM image showed that the nanostructure was assembled by the numerous AuNPs enclosed in PANI matrix and had approximately 100 nm of a mean diameter. After that, we have attempted to use the nanostructure as an electrochemical label for bacterial detection. To bind specifically to the target *E. coli* O157:H7 cells, the anti-*E. coli* O157:H7 antibody was immobilized on the nanostructure. The bacterial detection was carried out by differential pulse voltammetry (DPV). The bacterial cells were firstly absorbed onto the indium tin oxide (ITO) substrate and then the nanostructure labeling makes it possible to detect a single cell electrochemically. The results showed that the electrochemical response for the *E. coli* O157:H7 was 30-fold higher than that for different types of bacteria. This method allows us to quantify the target cells adsorbed onto the ITO electrode in a wide range from a single cell to 10^6 cells. It was highly expected that our approach could be applied for other bacteria types by using any antibody for acquiring the specificity.

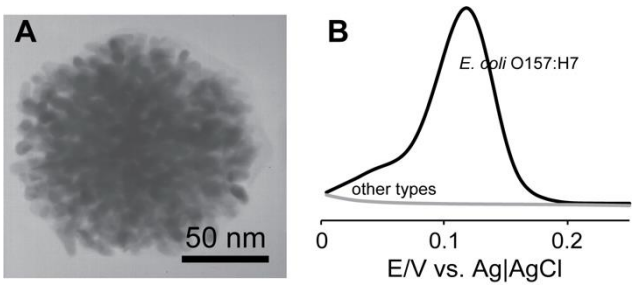


Figure 1. (A) TEM image of nanostructure and (B) DPV of labeled *E. coli* O157:H7 cells.

2G4　液状炭素電極および金属粉末電極を用いる塩化物イオンの実ポテンシャル測定

（信州大理）　○佐藤渓太（さとうけいた）、巽（たつみ）　広輔（ひろすけ）

【緒言】当研究室ではこれまでに、水銀の代わりにグラファイト粉末と低粘度流動パラフィンを混合した液状炭素電極の研究を行ってきた。その中で、液状炭素を滴下させながら、空気の層を含む電気化学セルの端子間電圧を測定することにより、塩化物イオンの実ポテンシャルと銀/塩化銀電極の絶対電極電位を見積もった[1]。それらの値は、水銀電極を用いた過去の測定結果とよく一致したが、液状炭素電極を用いた場合、測定値のばらつきが大きかった。この原因の一つとして、液状炭素電極のわずかな組成のばらつきにより液状炭素の仕事関数が変化したことが考えられる。そこで本研究では、単一物質からなる流動体を用いれば測定値のばらつきが小さくなると予想し、導電性粉末を流動させながら測定するための電極について検討した。

【実験】導電性粉末としてグラファイト粉末、銅粉末、銀粉末を用いた。粉末の流動性は、ステンレス鋼製のろう斗と内径 2 mm のステンレス管をつないだホッパーを用いて、ステンレス管から粉末が一定速度で流れ落ちるかで評価した。粉末の導電性は、粉末に 2 本の白金線を差し込みその間の抵抗を高入力インピーダンスのエレクトロメーターで測定し評価した。

【結果と考察】グラファイト粉末は粒子表面に酸化被膜を生成せず導電性は良かったが、流動性が悪かった。銅粉末は非常に流動性は良かったが、粒子表面が酸化被膜に覆われ導電性が悪かった。銅粉末の酸化被膜を除去し導電性の向上を試みたが、すぐに表面が再酸化されてしまい今のところ適切な処理方法は見つかっていない。銀粉末は粒子表面に酸化被膜を生成せず導電性は良いが、流動性が良くなかった。銀粉末の流動性について、数種類の形状と粒径の異なる粉末で比較すると、形状がより球形に近いほど、また粒径がより大きいほど流動性が良いことがわかった。試験した 3 種の導電性粉末のうち、最も測定に適しているのは球形に近く粒径が大きい（約 150 μm）銀粉末であった。しかし、銀粉末は比較的高価であり、また銀はハロゲン化物イオンを含む水溶液に接すると表面にハロゲン化銀を生成するため、繰り返し測定の際は硝酸等による洗浄が必要となる。現在は、ステンレス鋼粉末や球形に加工したグラファイト粉末にも対象を広げて検討を行っている。

[1] K. Sato, H. Tatsumi, J. Electroanal. Chem. 797 (2017) 42.

2G5　　カフェイン酸の電解酸化機構の解析

○松本健嗣[1]，木村行宏[2]，大堺利行[3]，山崎祥子[4]，堀田弘樹[1]

（1 神戸大院海事、2 神戸大院農、3 神戸大院理、4 奈良教育大）

【緒言】σ-ヒドロキノン骨格を持つカフェイン酸(Caffeic acid, Caf)は高い抗酸化能を持つことが知られている。Caf またはその誘導体であるクロロゲン酸の酸化電子数が、中性、塩基性条件では一般的にヒドロキノン-キノンついて考えられる二電子よりも高い値を示し、その値は酸化に伴う後続化学反応が進行するにしたがって大きくなることが報告されている（Biochim. Biophys. Acta, 2001, 1526, 159）。また、その酸化生成物にフェノール性水酸基が多く残っていることが質量分析（MS）から分かっている（J. Am. Mass Soc. Spectrom. 2004, 15, 1228）。本研究では Caf の電解酸化生成物を LC/MS, ATR にて分析することで後続反応機構の解明を試みた。

【実験】pH4.6, 7.4, 8.5 の Caf 試料をフロー全電解セルで全電解し、一定時間経過後に HPLC または LC/MS で分析した。HPLC の検出器には、UV 吸光度計(280 nm)、ダイオードアレイ検出器を用いた。ATR は HPLC で分取したものを試料とした。HPLC 後にオンラインで、フロー全電解セルを用いて再電解(0.9 or −0.1 V vs. Ag/AgCl)し、還元能または酸化能を測定した。

【結果】図 1 に Caf 1.0 mM (pH7.4) を 0.9 V vs. Ag/AgCl で電解酸化し、電解後 50 min 経た試料の UV クロマトグラム（実線）と、全電解セルを検出器として用いて溶出物の 0.9 V における酸化電流を検出したときのクロマトグラム（破線）を示す。電解直後は二電子酸化体（キノン体）の存在（500 s 付近に溶出）が確認できたが、電解後時間経過とともに pH に関わらず、二電子酸化体が減少・さらには消失し、一部が元の還元体(730 s 付近に溶出)に戻るとともに二量体や三量体(900 s 以降)として検出された。図 1 破線から、元の試料の全電解を行っているにもかかわらず、溶出してきたピークのほぼすべてが再酸化されていることが分かる。また、−0.1 V での還元電流をモニターした場合、ほぼ電流は検出されなかった。この結果は、酸化生成物が多量化反応に伴い還元能を再生させていることを示しており、緒言で述べた Caf が二電子以上の還元能を持つことを支持する。また、pH が高いほど後続反応が速やかに進行することも明らかになった。個々のピークに対して推定される構造を発表にて示す。

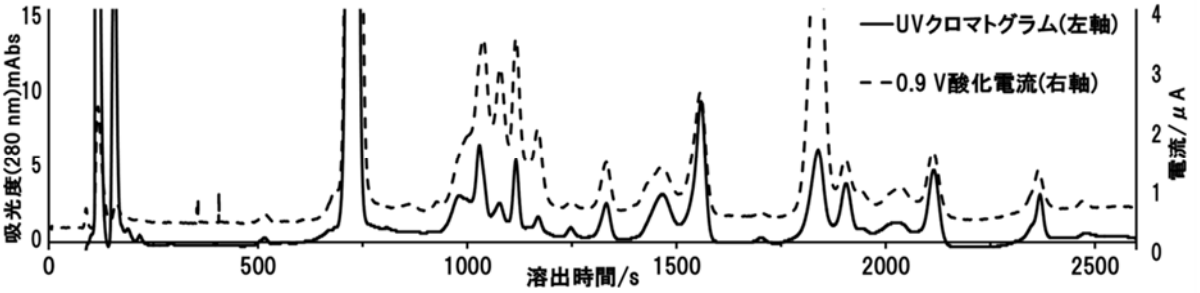


図1. pH7.4条件で電解後50 minのクロマトグラム

2G6　Mg(TFSA)$_2$系電解質中におけるマグネシウム金属析出反応機構の解析

（京大院人・環[1], 立命館大[2], JASRI[3]）○山本健太郎[1]・中西康次[2]・服部将司[1]・折笠有基[2]・為則雄祐[3]・内本喜晴[1]

【緒言】マグネシウム二次電池は理論体積容量・安全性・コストの点で優れており、ポストリチウムイオン二次電池の候補として注目を集めている。これまで可逆的な Mg 析出溶解反応はリチウムイオン二次電池で使用されているような無機塩と有機溶媒の組み合わせの電解質では起こらないと考えられていた[1]。しかし、近年、Magnesium bis(trifluolomehanesulfonyl)amide（Mg(TFSA)$_2$）などの無機塩とエーテル系溶媒からなる電解質において可逆的な Mg 析出溶解反応が起こることが報告されている[2]。これらの電解質においてなぜ Mg 析出溶解反応が可能であるかは明らかになっていない。そこで本研究では Mg(TFSA)$_2$ 系電解質の Mg 析出過程における Mg^{2+}の電子・局所構造をオペランド軟 X 線吸収分光法（XAS）により分析し、Mg 金属析出反応機構の支配因子の解明を試みた。

【実験】オペランド XAS 測定は自作の三極式セルを用いて行った。作用極には Pt を蒸着した Si_3N_4 窓、対極と参照極には Mg 板、電解質には 0.5 M Mg(TFSA)$_2$/triglyme および 0.5 M Mg(TFSA)$_2$/2-Methyltetrahydrofuran（2-MeTHF）を用いた。XAS 測定は SPring-8 BL27SU にて Mg *K*-edge のエネルギー領域について部分蛍光収量法により行った。

【結果】サイクリックボルタンメトリーにおいて 0.5 M Mg(TFSA)$_2$/triglyme では Mg 析出溶解反応に由来する電流が観測されたのに対し、0.5 M Mg(TFSA)$_2$/2-MeTHF では Mg 析出溶解反応に由来する電流が観測されなかった。ラマン分光測定から、Mg(TFSA)$_2$/triglyme では TFSA アニオンが Mg^{2+}に配位していない状態で存在しているのに対し、Mg(TFSA)$_2$/2-MeTHF では TFSA アニオンは Mg^{2+}に強く配位している状態で存在していることがわかった。Mg *K*-edge オペランド XAS 測定では、0.5 M Mg(TFSA)$_2$/triglyme において電位が卑になるとともに Mg^{2+}が脱溶媒和する挙動が観測され、0.5 M Mg(TFSA)$_2$/2-MeTHF においても同様の挙動が観測された。これらの結果から、0.5 M Mg(TFSA)$_2$/triglyme は TFSA アニオンが Mg^{2+}に配位しておらず、Mg^{2+}が負極表面に近づくことができるため、Mg 析出が起こると考えられる。一方で、0.5 M Mg(TFSA)$_2$/2-MeTHF では Mg^{2+}に配位した TFSA アニオンが Mg^{2+}の負極表面への接近を妨げるため、Mg 析出が起こらないと考えられる。

【参考文献】[1] Lu, Z., *et al.* and Aurbach, D. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 466, 203. [2] Orikasa, Y., *et al.* and Uchimoto, Y., *Sci. Rep.*, **2014**, 4, 5622.

【謝辞】本研究は JST「先端的低炭素化技術開発-次世代蓄電池（ALCA-SPRING）」の援助を得て実施されました。関係者各位に深く感謝申し上げます。

2G7　ポリアニリン被覆グラフェン懸濁液で調製した膜の電気化学応答

（福井大院工）○陳（つぇん）　競鳶（じんいぇん）、(電気化学博物館）青木（あおき）　幸一（こういち）

【緒言】アンペロメトリックセンサの応答を速度を上げる技術として、電気伝導度を上げる手段がよく用いられる。その理屈はよく分からないけれど、成功例が多い。まず挑戦してみて目的に叶えば、その理由を考えてみようと思い、スーパーキャパシタの構成素材に用いられている還元グラフェン(RGO)とポリアニリン(PANI)との複合膜において、導電性を変えるために PANI と RGO の役割を調べてみたい。従来、考えられてきた大容量の理由のとして、PANI と RGO の電子伝導性、網目構造による大表面積、PANI の酸化還元反応などが挙げられており、これらの相関が不明なために共同作用(synagetic effects)であろうと言われている。「共同作用」は現象を説明しにくい時の口実であるが。本研究では、PANI を被覆した RGA の懸濁液の性質に基づいて、その複合膜の静電容量を測定した結果、グラフェンの片鱗形状が容量に関係することを示す。

【実験】遠心分離により粒径を選別した懸濁状のグラファイト微粒子に、アリニンの酸化重合により PANI を被覆した結果、水溶液中に分散する準安定なコロイドを得た。ポリアニリン含有重量比は、仕込み比に依らず、75%だった。懸濁液は 1.0-1.5 μm の矩形のフレーク状粒子からなっていた。その電気化学測定、熱重量分析、動的光散乱法、AFM および分光学測定を行った。懸濁液を塗布・乾燥すると、弾性のある複合導電膜ができた。ヒドラジンによる還元体膜の一端に電極を固定し、酸中において酸化電位をかけることにより、PANI 導電体の成長速度を測定した。

【結果】分散液のボルタモグラムのピーク電流は、分散粒子の拡散律速だった。複合膜の酸性中におけるボルタモグラムから求めた酸化電気量は、同じ重量の PANI 膜の電気量より大きかった。複合膜の一端から酸化すると、濃い青緑の酸化膜が成長した。これは酸化体が電子導電性であり、それに接する還元膜を酸化するためである。その速度は PANI 膜より速かった。この成長の速さは、グラフェンの片鱗形状(AFM 測定より)からもたらされる電気パーコレーションによると考えられる。成長した長さを、時間依存の非線形微分方程式によって表した。その数値解により、成長長さの時間変化の実験データを解析した。 RGO による高速応答は、電気パーコレーションによるよりも、RGO による表面積の増加に起因することが分かった。

2G8　イオン液体を用いた電池材料の in situ電気化学計測

（阪大院工）　○桑畑（くわばた） 進（すすむ）・佐野輝樹（さの てるき）・澤村（さわむら） 周（あまね）・鐘築（かねつぐ） 司（つかさ）・津田哲哉（つだ てつや）

【緒言】常温で液体状態の塩であるイオン液体は、蒸気圧が非常に小さく真空下でも蒸発しない。それを走査型電子顕微鏡(SEM)で観察したら、帯電せずに液体を観察できることを本発表者の研究グループが発見した。それを基にすれば、SEM の試料室にイオン液体を入れ液体中で電気化学反応を行えば、電気化学反応をその場 SEM 観察できるであろう、ということは誰しも考えるところであろう。しかし、透明なイオン液体であっても SEM 観察に対しては透明では無く、液中で起こる電気化学反応を観察する事は、当初に考えていたよりも困難であり、まさに**挑戦の日々**が続いている。粉末粒子単体や、粉末を合剤で固めて活物質にしたものの電気化学挙動を観察するための種々の工夫を紹介し、より巧い方法や現法で本当に真の電気化学挙動が観察できているのかについて議論して頂きたい。

【実験】個々の粉末粒子を SEM 観察するためのセルを図 1 に示す。アセトン浴中で銅メッシュに Si 粒子を泳動電着したものを負極に用い、それと $LiCoO_2$ 正極とでセパレータを挟む。セパレータにはリチウムイオンを含むイオン液体の電解液（1 M $Li[(CF_3SO_2)_2N]$ / $[C_2mim][(FSO_2)_2N]$）を含ませる。これを SEM の試料室に入れて負極を観察し、イオン液体と接触しながらも SEM 観察できる Si 粒子を探す。そして、充放電反応を行いながら、Si 粒子の形状変化を観察した。

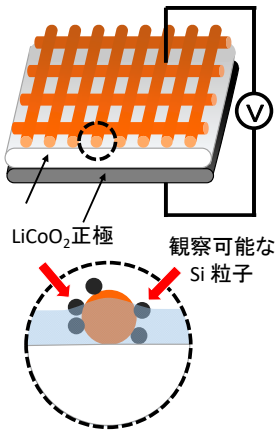


図 1 セルの模式図（上）と断面図（下）

【結果】鱗片状 Si チップを負極に用いた研究が行われており、厚みが 200 nm よりも薄くなると通常の Si 粉末よりもサイクル特性が格段に向上するとの実験結果が得られている。そこで、100 nm の厚みの Si チップを充放電しながら SEM 観察を行った。放電状態ならびに充電状態の Si チップの SEM 像を図 2 に示す。破線の円と楕円で囲った部分は、メッシュ電極上の同じ Si チップを示している。充電して Si がリチウム化（Li_xSi）すると粒子が大きくなる。通常の Si 粒子では、これによって亀裂が入り充放電容量が減少する事が知られているが、鱗片状 Si では湾曲する等の変化が見られた。これによって歪を緩和することで亀裂が入る事が避けられ、それがサイクル特性の向上に結び付いているのではないかと考察している。

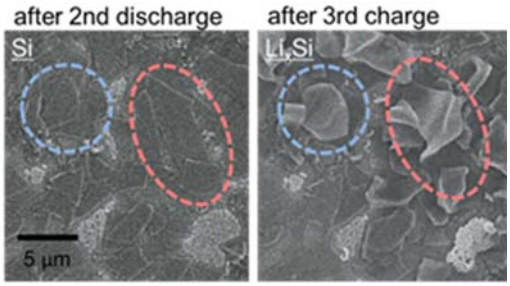


図 2　放電(左)および充電(右)状態の鱗片状 Si チップの SEM 像。

2G9　フェロセンおよびビオロゲンをレドックス中心としたエレクトロクロミックイオン液体の着色特性の評価

（長崎大院工）○田原 弘宣, 浦中 宗聖, 平野 卓, 相樂 隆正, 村上 裕人

【緒言】 融点を室温付近に持つビオロゲンは、エレクトロクロミック(EC)特性を有するレドックスイオン液体(RAIL)である。しかし、高粘度に起因する電気化学応答の遅さの問題と、ビオロゲンを還元させる場合に必要な対極での酸化電流を賄う補償物質の追加が必要である。この 2 つの問題を解決するため、ビオロゲン型 RAIL に低融点のイオン性フェロセンを混合させることで、混合による粘度や融点の低下とビオロゲンの還元電流をフェロセンによって可逆に賄うことを狙った。混合 EC イオン液体(ECIL)は EC 物質・溶媒・電解質・対極補償物質の 4 つの役割を担うことができ、また、EC 物質濃度が高いため、セル厚を薄く設定しても電解による十分な吸光度を達成することが可能である。本研究では、フェロセン型 RAIL とビオロゲン型 RAIL の混合 ECIL を合成し、EC 特性の評価を行った。

【実験】 ビオロゲン型 ECIL $[C_4VC_7][TFSI]_2$ とフェロセン型 RAIL $[FcC_6ImC_1][TFSI]$ (図 1)をモル比で 1:1 に混合した ECIL を用意した。EC セルは、2 枚の ITO 基板の間に ECIL を塗布し、挟んで作製した。電極の面積(1 cm×1 cm)と 2 電極間の距離(25 μm)は、熱融着フィルムを用いたセパレーターで規定した。作製した EC セルの CV やクロノアンペロメトリーを透過スペクトル測定と組み合わせた分光電気化学測定を行った。

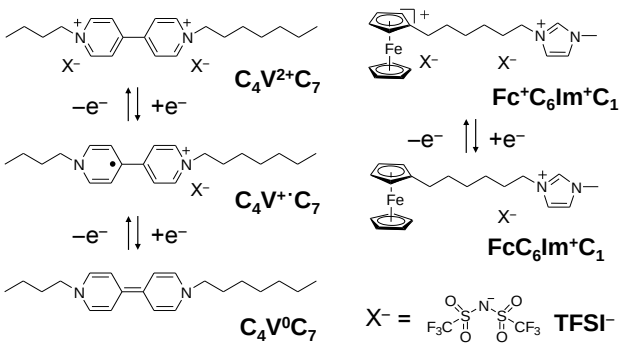


図 1. フェロセンとビオロゲンをベースとした RAILs の構造とレドックススキーム.

【結果と考察】 図 2 に EC セルに 1 V の電圧を印加したときの透過差吸収スペクトルの経時変化を示した。我々が過去に作製した単組成の連結型 ECIL の EC セル[1]と比べて、高い吸光度レベル(ΔAbs > 1)を維持しつつ、吸光度の増加速度が数倍に向上した。これは、今回の混合型 ECIL の粘度が連結型 ECIL と比べて小さいためであると考えている。また、0 V/1 V 間の 30 秒間隔の電位ステップサイクルにも 10,000 回以上耐えることが出来た。当日は、今回作製した EC セルの着色速度や着色効率について発表する。

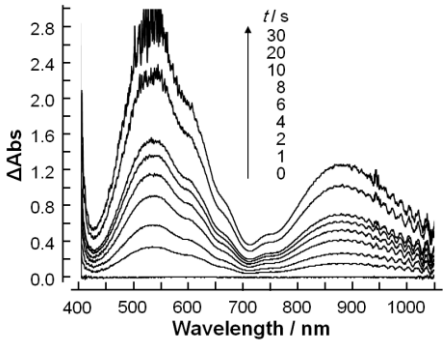


図 2. 1.0 V の電圧を印加した際の透過差吸収スペクトルの経時変化.

[1] H. Tahara, R. Baba, K. Iwanaga, T. Sagara, H. Murakami, *Chem. Commun.*, **53**, 2455-2458 (2017).

2G10　2 電極式液液界面薄層電解セルの有用性

（京工繊大院工芸科学）○吉田裕美（よしだゆみ），中村祐依（なかむらゆい），辰巳史帆（たつみしほ），前田耕治（まえだこうじ）

【緒言】水相｜有機相界面でのイオン移動を測定するイオン移動ボルタンメトリーは，開発された当初から難酸化還元性イオンの定量法として期待されてきた．しかし，水相と有機相の２つの液体を扱い，使用する参照電極が内部溶液を含んだ液膜型電極であることから，電解セルが複雑で，簡便な定量法として普及するまでには至っていない．発表者らは，これまで，導電性高分子を被覆した固体電極の有機相中での電極特性を調査し[1,2]，同電極を有機相用電極として用いることで，２電極式液液界面薄層電解セルを開発してきた[3,4]．本発表では，２電極式液液界面薄層電解セルのイオンの分離・定量における有用性について述べる．

【実験】2 電極式薄層電解セルは、水相用スペーサー（厚さ 50 μm）、PTFE 多孔質膜（厚さ 30 μm）に保持された有機液膜を、銀塩化銀電極と導電性高分子被覆電極で挟み込んだ構造となっている。導電性高分子として，poly(3,4-ethylenedioxythiophene), PEDOT, を用いた．有機相と電極間の電位を一定にするために，PEDOT の一部を酸化し，有機相用の支持電解質アニオンを PEDOT 内に取り込ませた．銀塩化銀電極と導電性高分子被覆電極間に電位を印加することによって，水相と有機液膜間でのイオン移動を実現し，それによって流れる電流を測定した．

【結果と考察】導電性高分子被覆電極のような内部水溶液相を含まない固体電極を，参照電極兼対極として用いることは，単純な構造の電解セルを構築する上で非常に有用である．固体電極上に薄層の水相や有機相を積層することが容易であるため，① 短時間で目的イオン全量の界面移動を実現できる，② 高い溶液抵抗の有機相を用いた場合でも測定が可能，③ 試料水溶液量を軽減できるなど，測定上有利になる点が多い．発表者らは，① と ③ の特徴を生かし，1 μl 程度の少量試料溶液中に含まれるイオンの絶対定量 [3,4] や，混合試料中のイオンの分別絶対定量に成功した．一方，②の特徴は，これまでイオン選択性電極で用いられてきた比較的溶液抵抗の高い有機高分子膜でも，単純な構造の電解セルで容易にイオン移動ボルタンメトリーが測定できることを示唆している．本発表では，この点を利用した使い捨て2電極式薄層電解セルについても述べる．

[1] Y. Yoshida, S. Yamaguchi and K. Maeda, Anal. Sci., 26（2010）137.

[2] 吉田裕美, Review of Polarography, 57 (2011) 17

[3] Y. Yoshida, S. Nakamura, J. Uchida, H. Akihide and K. Maeda, J. Electroanal. Chem., 707（2013）95.

[4] Y. Yoshida, J. Uchida. S. Nakamura, S. Yamaguchi and K. Maeda, Anal. Sci., 30 (2014) 351

2G11 Polarographic current maxima associated with the transfer of non-adsorbing ions across the polarized water/1,2-dichloroethane interface

○ Zdeněk Samec, Antonín Trojánek, Vladimír Mareček
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of ASCR, v.v.i., Prague, Czech Republic

Polarography with the electrolyte dropping electrode was used to investigate the transfer of several non-adsorbing ions including Na^+, H^+, Cl^-, tetrabutylammonium$^+$ (TBA^+) and tetraethylammonium$^+$ (TEA^+) across the water/ 1,2-dichloroethane (DCE) interface [1,2]. The transfer of Na^+, H^+, Cl^- and TBA^+ in the thermodynamically favored direction was accompanied by the interfacial instability, which is manifested by the remarkable faradaic current amplification (polarographic current maximum), cf. Fig. 1. No such amplification is observed in case of the transfer of TEA^+ in either direction. The potential range of the current, as well as of its absence, was found to agree with the linear instability analysis outlined by Aogaki et al (Electrochim. Acta 23 (1978) 867). The analysis also predicts the experimentally observed decrease of the interfacial tension in the potential range of the instability. Two remarkable effects will be demonstrated. First, the irregularly repeated swapping of the faradaic current and the interfacial tension occurring close to the electrocapillary maximum between the amplified current/low interfacial tension and diffusion current/high interfacial tension levels, and the mechanical oscillation of the electrolyte drop in the former state. Interfacial turbulence developed at the polarized water/DCE interface in the potential range of the polarographic maximum is visualized at the surface of the sessile electrolyte drop by using the suspended graphite micro-particles as a fluid flow tracer [1].

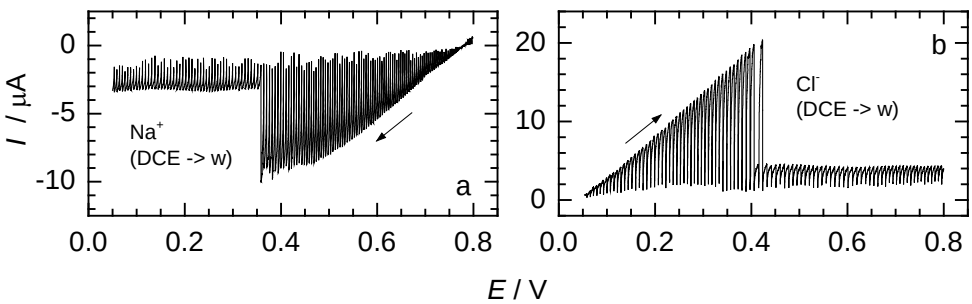


Fig.1. Polarografic curves of 0.2 mM Na^+ (a) or Cl^- (b) in DCE. Background electrolytes: 0.1 M NaCl in water and 5 mM bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate in DCE, polarization rate 1 mV/ s, water flow rate 60 microL/min, compensated resistance 40 kOhm.

This work was supported by grant no. 17-09980S from Grant Agency of the Czech Republic.

[1] A. Trojánek, V. Mareček, Z.Samec, Electrochem. Commun. 80 (2017) 1–4.
[2] A. Trojánek, V. Mareček, Z.Samec, J. Electroanal. Chem. (2017) in press.

2G12　導電体分離油水系におけるフラーレン陰イオンラジカルとプロトンの電子移動反応による水素発生の検討

（信州大理）　○樋上照男（ひのうえてるお）・山本紗綾香（やまもとさやか）

【緒言】油水界面系のボルタンメトリーによりニトロベンゼン（NB）中のフラーレン陰イオンラジカル（$C_{60}^{\bullet-}$）と水中のプロトン（H^+）の界面電子移動反応が確かめられた。[1] 演者らは，この成果をもとに，光化学反応を利用した水素ガス（H_2）の発生の検討を行っている。これまで電極を使わない単純な油水界面系での実験を試みたが H_2 の検出には至らず，この原因として C_{60} または $C_{60}^{\bullet-}$ と H^+ の界面での直接的反応が考えられた。そこで，新たに導電体分離油水（ECSOW）系を導入し，[2] NB 相と水相を電子伝導体（金属）で分離してボルタンメトリーを行ったところ，油水界面系と同様に $C_{60}^{\bullet-}$ から H^+ への電子移動に起因する正の電流が観測された。本研究では，ボルタンメトリーおよびクーロメトリーを行うとともに，目視や水素ガス検知器によって ECSOW 系における H_2 の検出を目指したので報告する。

【実験】測定は 4 電極式で行い，参照電極に Ag/AgCl 電極，対極に Pt 線を用いた。NB 相には Tetrapentylammonium Tetraphenylborate（TPATPB），水相には LiCl を支持電解質として用い，NB 相側の微小電極または白金網電極と水相側の白金線を導線でつなぐことにより ECSOW 系を構築した。また，$C_{60}^{\bullet-}$ の溶液は C_{60} および TPATPB を含む NB 溶液を光照射することにより調製した。

【結果】微小電極を用いた ECSOW 系でボルタンメトリーを行ったところ，正の限界電流を示す S 字形のボルタモグラムが観測され，$C_{60}^{\bullet-}$ から H^+ への電子移動が確かめられた。また，より大きな電極を用いた場合に種々の測定系で得られたボルタモグラムを Fig. 1 に示す。NB 相中の $C_{60}^{\bullet-}$ の有無に関わらず，水相の H^+ 濃度が高いほど電流の立ち上がり電位は負側に移動し，電流値が 1.5 mA 付近に達した際，水相内で気泡の発生を確認できた。反応後，その気体を検知器に吸引すると H_2 が検出されことから，ECSOW 系における $C_{60}^{\bullet-}/H^+$ 系で H_2 の発生が確かめられた。

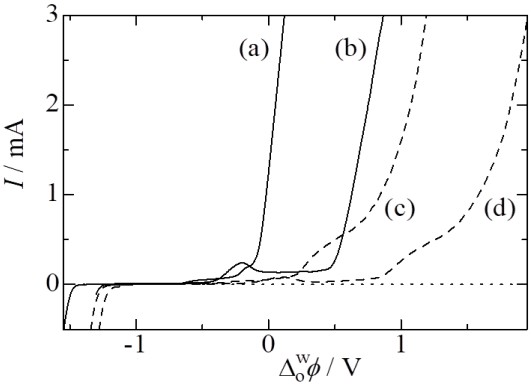


Fig. 1 各測定系で得られた直流ボルタモグラム NB 相に 5.0 mM TPATPB および 1.0 mM $C_{60}^{\bullet-}$ を含む場合（実線）と $C_{60}^{\bullet-}$ を含まない場合（破線）. 水相は 100 mM LiCl と (a) および (c) は 1 M HCl を含む. (b) および (d) は HCl を含まない.

1) S. Watariguchi, Y. Ueno, M. Fujimori, and T. Hinoue, *Electrochemistry*, **82**, 736 (2014).

2) H. Hotta, N. Akagi, T. Sugihara, S. Ichikawa, T. Osakai, *Electrochem. Commun*., **4**, 472 (2002).

2G13　プロテアーゼ活性検出への電気化学的アプローチ

（東北大院環境）○井上(安田)久美・伊藤－佐々木　隆弘・末永智一

プロテアーゼは血液凝固や細胞内シグナル伝達など多くの生体反応に関連しており、医療検査など幅広い分野で簡易検査法が必要とされている。一般的なプロテアーゼ検出法では、C 末端に *p*-ニトロアニリン（pNA）やアミノクマリンを結合したペプチドを用いて、プロテアーゼによるこれらの遊離を発色法や蛍光法により検出する。我々は、簡易センサの開発を目的に、電気化学的手法によるプロテアーゼアッセイ法を研究している。本研究ではまず、pNA が電気化学活性を持つことに着目し、pNA 結合基質と遊離 pNA の電気化学的挙動の違い利用したアッセイ法を開発した。カブトガニの血液凝固酵素の基質 Leu-Gly-Arg-pNA と遊離 pNA を微分パルスボルタンメトリで評価したところ、基質と pNA の還元ピークはそれぞれ−0.63 V および−0.75 V vs Ag/AgCl に現れ、−0.75 V のピーク電流値から、遊離 pNA 濃度を定量することができた（Fig. 1A）。別のプロテアーゼ基質としてカスパーゼ-3 の発色基質 Asp-Glu-Val-Asp-pNA と遊離 pNA を同様に評価したところ、基質、pNA ともに−0.75 V vs. Ag/AgCl に還元ピークを持つが、pNA は同濃度の基質に比べて約 5 倍のピーク電流値を示すため、このピーク電流値をシグナルとして遊離 pNA 濃度を定量することができた（Fig. 1B）。さらに、アンペロメトリでの検出を目指して、*p*-アミノフェノール（pAP）を遊離する基質を開発した。また、pAP の経時的安定性を改良するために、*p*-メトキシアニリン（pMA）を遊離する基質を開発した（Fig. 1C）。これらの基質および遊離物質の電気化学特性は大変興味深い。不明な点が多いが、当日、ボルタモグラムを元に少し議論したい。

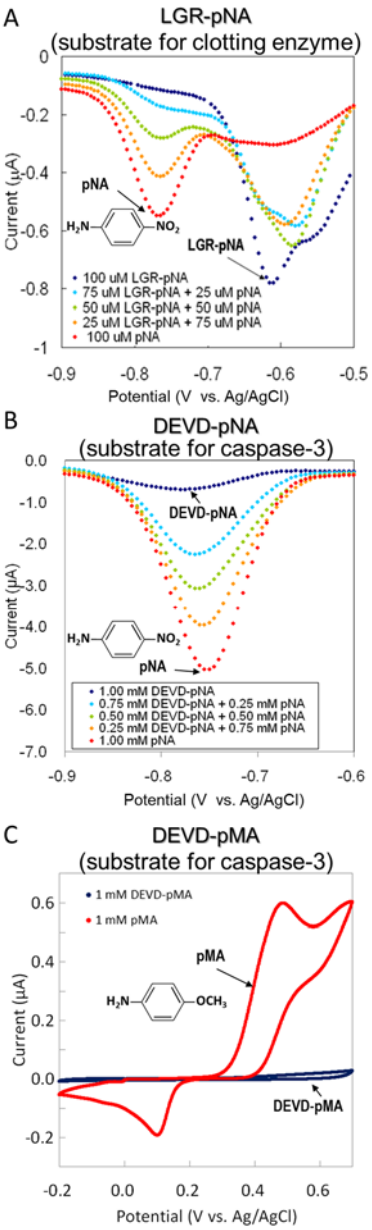


Fig. 1: Electrochemical properties of protease substrates and products.

2G14　ラジカルイオン種の光吸収が電気化学発光スペクトルに及ぼす影響

(九大院工[1]、九大 OPERA[2]、JST ERATO[3]) ○石松亮一[1], 安達千波矢[1,2,3]、中野幸二[1]、今任稔彦[1]

[緒言] 電極反応によって生成するラジカルカチオンとアニオン間で電子移動（イオン消滅）が起こると、一方の分子の励起状態が形成され、基底状態に失活する際に、電気化学発光(ECL)が観察される。最近われわれは、ピレンの ECL を発生させる際に、高濃度溶液を用いると、電極反応で生成するラジカルアニオンが ECL を吸収することによって、ECL スペクトルが変化することを見出した（内部フィルター効果）。電極近傍におけるラジカルアニオンの濃度プロファイルは、電極反応ならびに拡散とイオン消滅によって経時変化し、結果として ECL スペクトルに時間依存性が観測される。本発表では、ピレンとペリレンのラジカルイオン種の ECL 吸収によるスペクトル時間依存について報告を行う。

[実験] 0.1 M の支持電解質を含むピレンのアセトニトリル溶液を調製した。測定には作用極に白金 disk (d = 3 mm)、対極に白金コイル、参照極に銀線を用いる 3 電極式セルを用いた。作用極に、酸化還元電位を超えるような矩形波電圧(5 Hz)を印加して ECL を発生させた。EMCCD カメラを備えた分光システム(proEM HS および IsoPlane160, Princeton Instruments)からの TTL レベル信号を電気化学アナライザー(ALS6125E, BAS)に入力することによってこれらの装置の同期を行った。同期によるこれらの装置の時間差は数百μs 以内であることをデータロガーを用いて確認した。ECL スペクトルを取得するための積算時間は 10 ms であった。

[結果と考察] 図 1 に 5 Hz の矩形波電圧 (負→正)を印加した場合の 50 mM におけるピレンの ECL スペクトルの時間変化（電圧が正にステップしてから 10 ms 毎）を示す。また、1 mM、50 Hz で発生させたピレンの ECL スペクトルを図 1 の挿入図として示す。電位ステップ後の 20～30 ms において、ECL の強度は最大となった。1 mM の ECL スペクトルと比較して、50 mM の ECL スペクトルにおいて凹部が観察され、この凹部の 470 nm の ECL 強度に対する相対的な深さは、時間経過とともに減少している。この ECL スペクトルの凹部の波長は、ピレンのラジカルアニオンの吸収極大波長（473 nm）と良く一致しており、ピレンのラジカルアニオンの ECL 吸収が原因であると考えられる。ペリレンについても同様の実験を行い、ラジカルアニオンとカチオンによる光吸収による、ECL スペクトル変化を観測した。

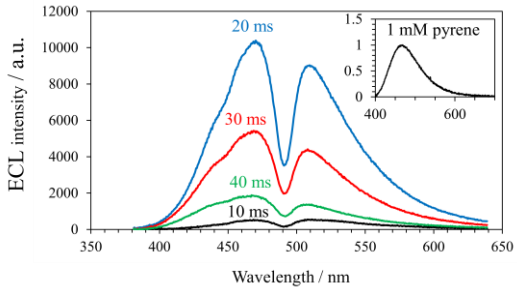


図 1. 50 mM ピレンの時間依存 ECL スペクトル(5 Hz). 挿入図: 1mM ピレンの ECL スペクトル(50 Hz).

[謝辞] 本研究は、日本学術振興会の最先端研究開発支援プログラムにより、一部助成を受けたものである。

2G15　嫌気性条件における細菌の電気化学

（阪府大院工）○長岡（ながおか） 勉（つとむ）・椎木（しいぎ） 弘（ひろし）・石木健吾（いしきけんご）

【緒言】 嫌気性条件下で生存・増殖する細菌には，腸管由来（大腸菌 *Escherichia coli*）もの，湖底で見られるもの（*Shewanella oneidensis*）などがある。演者らのこれまでの研究で，これらの通性嫌気性細菌は，酸素存在下では内膜中にメナキノン（UQ）を生産するが，酸素が不足してくると迅速にメナキノン（MK）に生産をスイッチすることが分かった[1]。本講演では，細菌分散液の乾燥操作のみで，これらイソプレノイドキノンの明瞭な酸化還元波が得られ，これらのピークが溶存酸素濃度で変化することを報告する[2]。細菌内キノンの取得／同定は，これまで有機溶媒抽出および TLC により行われてきたが，我々の開発した方法では電極上での乾燥という非常に簡単な操作で同様の機能が達成できることが分かった。

【実験】 *S. oneidensis* 分散液を 2 — 4 mm 径 ITO 電極上に滴下して乾燥させた。この電極の CV を pH 7 のリン酸緩衝溶液中において観察した。観測したピークの同定は TLC および NMR を用いて行った。

【結果と考察】 CV ピークは，電極上に乾燥した部分が生じ始めると出現し，嫌気性条件下で培養した *S. oneidensis* からは３種のキノンが細菌に含まれていることが分かった。培養した細菌の有機溶媒抽出によりこれらキノンを獲得し，TLC 精製の後に NMR を観測したところ，３種のキノンはそれぞれ，UQ8-10，MK7，MMK7 に帰属できた（MMK はメチルメナキノン；数字はイソプレン側鎖の数）。

閉じた培養チューブ内で *S. oneidensis* を培養したところ，最初は好気的環境であったが，３時間程度で嫌気的になった。このとき，好気的条件では UQ8-10 が主に生産されたが，嫌気的になると MK7 を経て MMK7 が支配的となった。１細菌当たりのキノンの総量（UQ+MK+MMK）は，培養中はほとんど一定で，このことから内膜がこれらキノンで飽和していることが示唆された。

【文献】

[1] D. Q. Le, A. Morishita, S. Tokonami, T. Nishino, H. Shiigi, M. Miyake, T. Nagaoka, *Anal. Chem.*, **87**, 8416-8423 (2015).

[2] A. Morishita, S. Higashimae, A. Nomoto, H. Shiigi, T. Nagaoka, *J. Electrochem. Soc.*, **163**, G166-G172 (2016).

P01　プルシアンブルーナノ結晶/Ru 錯体膜からなるヘテロ接合系の電気化学特性と応用

(中央大院理工) ○井出充俊・佐藤弘章・小澤寛晃・芳賀正明

【緒言】レドックス活性な有機金属構造体(MOF)であるプルシアンブルー(PB)は古くから盛んに研究がなされてきた。PB はナノ細孔を持ち、レドックスに伴いイオンの取り込み・放出を行う。これまでの研究で Ru 錯体のプライマー層上に PB ナノ結晶が溶液から自発的に析出することを見出した。本研究では、プライマー層の錯体の電位を変えることにより、PB ナノ結晶の電子移動およびイオンの取込みを制御できるか検討した。

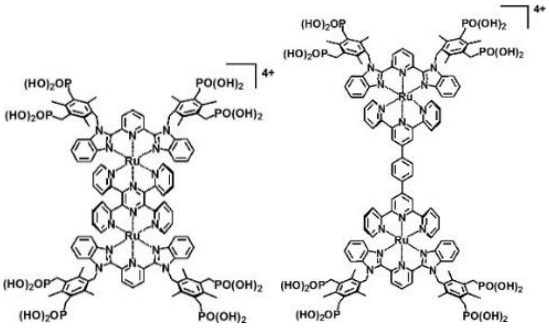


Fig.1. (左) Ru-NP, (右) Ru-NL 錯体の構造

【実験および考察】ITO 電極上に直接電着した ITO//PB では、+0.18 V と +0.88 V vs. Ag/AgCl に PB の $Fe^{II/II}$-$Fe^{II/III}$, $Fe^{II/III}$-$Fe^{III/III}$ に伴う酸化還元波が存在する(Fig.2a)。一方、Fig.1 に示した 4 脚型ホスホン酸アンカー基を持つ Ru 二核錯体をプライマー層にもつ ITO 基板 [1]へは Fe^{3+} と $[Fe(CN)_6]^{3-}$ の混合溶液から PB ナノ結晶が自発的に表面に析出し、ITO//(Ru 錯体)$_n$/PB の構造を持つヘテロ接合膜が生成する。ここでは、プライマー層に用いる Ru 錯体のレドックス電位がヘテロ接合系の電子移動にどのように影響するか検討した。Fig.2 にプライマー層を変化させたヘテロ接合膜の CV と EQCM 測定の結果を比較して示した。ITO//PB で見られる 2 個の CV ピークが ITO//(Ru-NP)$_3$/PB では 1 個となり波形が大きく歪み、また EQCM では二段階の大きなヒステリシスが観測された。これは、プライマー層による電子移動の整流性のために、電位走査による K^+ イオンの取り込み・放出に遅れが生じ PB 格子内に K^+ イオンが保持されるメモリ効果が観測された。一方、ITO//(Ru-NL)$_3$/PB の CV では、$Fe^{II/III}$-$Fe^{III/III}$ の酸化還元挙動のみが観測された。負電位側の $Fe^{II/II}$-$Fe^{II/III}$ の過程は、Ru-NL と PB とのエネルギーギャップのために Ru-NL 層を介しての PB への電子移動がブロックされる。しかし、$Fe^{II/III}$-$Fe^{III/III}$ 過程での K^+ イオンの取り込み・放出は比較的スムーズに起こり、K^+ イオンは保持されない。このようにプライマー層の電位によりレドックス MOF ナノ結晶内の電子移動およびイオンの取込み・放出をコントロールすることができることが分かった。

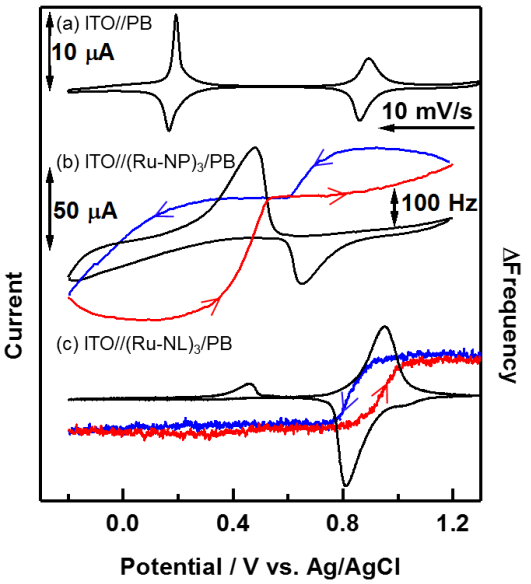


Fig.2. (a) ITO//PB (b) ITO//(Ru-NP)$_3$/PB (c) ITO//(Ru-NL)$_3$/PB の CV および EQCM（0.1M KCl 水溶液中）

1) T.Nagashima, *et al*., *Chem. Eur. J*., **2016**, *22*, 1658-2667

P02　水溶性アゾベンゼン誘導体の光異性化と液液界面における吸着反応挙動

（金沢大院自然）○中野湧太・永谷広久・西山嘉男・井村久則

【緒言】液液界面は二種類の混じり合わない液相からなる二次元特異反応場であり、イオン移動、吸着、自己組織化単分子膜の形成などが生じる。液液界面で生じる電荷移動反応では、分子の構造や分極率と相関した界面吸着や分子配向などが大きな影響を与える。アゾベンゼン誘導体は、*trans* 体と *cis* 体の間で可逆的な立体構造変化を伴う光異性化を生じ、分子機能やナノ構造などの光制御に広く用いられている。しかし、アゾベンゼン誘導体の光異性化が液液界面の反応挙動に与える影響はほとんど解明されていない。本研究では、水溶性アゾベンゼン誘導体の光異性化が水|1,2-ジクロロエタン（DCE）界面におけるイオン移動および吸着反応挙動に及ぼす影響について検討した。

【実験】陰イオン性アゾベンゼン誘導体として azobenzene-4-carboxylate（4-ACA$^-$）と azobenzene-3,3'-dicarboxylate（3,3'-ADCA^{2-}）を用い、pH 7.0 の水溶液に対する光照射（365 nm, 10 mW cm^{-2} 及び 455 nm, 10 mW cm^{-2}）前後の吸収スペクトル変化から光異性化を追跡した。また、4-ACA$^-$あるいは 3,3'-ADCA^{2-}を含む水相と DCE 相の液液界面を四電極式ポテンショスタットで分極し、サイクリックボルタンメトリーとキャパシタンス測定からイオン移動電位と界面吸着性を評価した。

【結果と考察】4-ACA$^-$、3,3'-ADCA^{2-}ともに光照射によって *trans* 体と *cis* 体の間で可逆的な光異性化が生じることを確認した。4-ACA$^-$のサイクリックボルタモグラムから、*trans* 体と *cis* 体のイオン移動応答がそれぞれ $\Delta_o^w\phi^{o'}_{trans} = -0.222 \pm 0.004$ V, $\Delta_o^w\phi^{o'}_{cis} = -0.239 \pm 0.008$ V に観測され、*cis* 体が相対的にイオン移動し難いことが示唆された。また、キャパシタンス測定からは *trans* 体と *cis* 体で明瞭な違いは観測されなかった。3,3'-ADCA^{2-}系では、pH 7.0 の条件で測定したキャパシタンス曲線（**Fig. 1**）は *trans* 体存在下では明瞭な変化は見られなかったのに対して、*cis* 体存在下では $\Delta_o^w\phi < 0$ におけるキャパシタンスが増加した。このことから、*cis* 体が界面吸着することが明らかになった。以上の結果より、アゾベンゼン誘導体の構造特性を変化させることで、界面反応性を制御できることが示された。

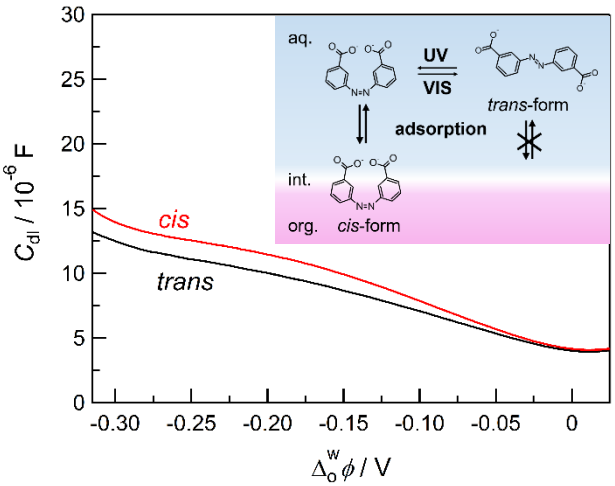


Fig. 1 Capacitance curves of the *trans* and *cis* forms of 3,3'-ADCA^{2-} at the water|DCE interface.

P03

乳酸光学異性体の同時検出のための二電極式バイオセンサーの構築

（京大院農）　○松井 由紀菜・北隅 優希・白井 理・加納 健司

【緒言】

解糖系生成物である乳酸は，体内ではほぼ L 体として存在するが，ある種の疾患によって体内の D-乳酸濃度が上昇することが知られている．また，真核生物中における D-アミノ酸の役割が解明されるとともに，疾患との関係性も明らかになりつつある．このように，乳酸やアミノ酸などの光学活性を持つ物質について，光学異性体をそれぞれ認識し検出することは，疾患の早期発見に重要な役割を果たす．水分含量が安定しない生体試料においては，それぞれの絶対値ではなく，両者の存在比率を測定することが求められる．そこで，本研究は乳酸の光学異性体を同時に測定し，その存在比率を決定するバイオセンサーの構築を目指した．電気化学検出において，作用極・対極・参照電極を使用した三電極式による測定が一般的である．しかし本研究では，より簡便な電気化学バイオセンサーの開発を目指して，対極を省いた二電極式による電気化学系の構築を試みた．さらにこれを酵素反応と組み合わせることで，乳酸の光学異性体を識別しそれぞれの濃度を同時に検出できる，アンペロメトリック乳酸センサーを構築した．

【実験】

より少ないサンプル量での測定を可能にするために，ポリエチレンテレフタレート(PET)フィルムを用いた電極チップの作製を試みた．まず，PET フィルム上にスパッタリングにより厚さ 100 nm の金薄膜での電極パターンを作製した．そして，参照電極部には金薄膜上に銀|塩化銀インクを塗布した．一方作用電極には，多孔性炭素材料であるケッチェンブラックとメディエータとして Meldora's Bule を塗布し，その上に L-および D-Lactate dehydrogenase(LDH)を吸着させた．そして，基質である L-，D-乳酸の添加に伴う電流値の変化をアンペロメトリーで記録した．

【結果】

金スパッタリングと銀|塩化銀インクで作製した電極による二電極式測定は，比較的安定しており，酵素反応律速に由来する定常電流が得られた．さらに，基質濃度の増加に伴い電流が増加し，L-，D-乳酸いずれの場合にも基質濃度が 1 mM 以下の範囲で電流は線形的に応答した．そして，L-及び D-LDH を固定化した二種類の電極を用いて，成分の同時検出を行ったところ，L-及び D-乳酸をそれぞれ同時に検出することに成功した(図 1)．

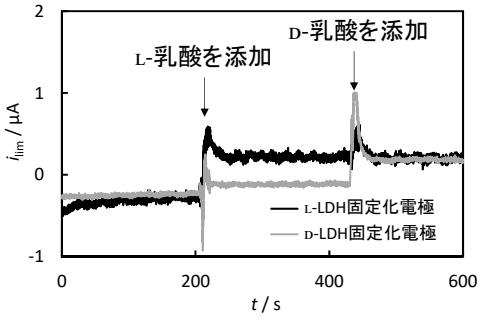


図 1　L-及び D-乳酸添加時の電流変化

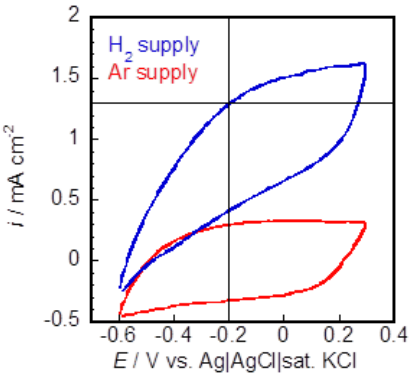
P04　水素利用のためのヒドロゲナーゼの電極への応用とその評価

（兵庫県大産学連携[1], 兵庫県大院工[2], 兵庫県大院生命[3]）
○窪田慎太郎[1], 山崎 徹[2], 松尾吉晃[2], 矢澤哲夫[2], 樋口芳樹[3]

【目的】近年、代替エネルギー源の獲得および地球環境保全の観点から水素エネルギーの利用が注目されている。水素の分解・合成を触媒する酵素・ヒドロゲナーゼは、通常の白金系金属触媒の数千倍以上の水素発生効率を有するといわれているが、生体外に取り出してデバイスに応用した場合、その活性を効率の点でも安定性の点でも十分に保てないという課題を抱えている。この課題の解決が世界のエネルギー事情に大きな変化を与えることを期待し、様々な研究が進められている。我々は強度の高さや成形性のよさに注目して、ヒドロゲナーゼを大量に担持できるような適当な大きさの細孔構造を持つ高比表面積の金属や導電性多孔質ガラス電極の開発・評価を行った。

【実験】マッキルベイン緩衝液（0.2 M リン酸水素二ナトリウム溶液と 0.1 M クエン酸溶液の混合液）下で、細孔構造を有する金属や導電性多孔質ガラスの特性をサイクリックボルタンメトリーにより評価した。その一部についてはヒドロゲナーゼを物理吸着にて担持した酵素修飾電極を作製し、その触媒活性も評価した。ヒドロゲナーゼは *Desulfovibrio vulgaris* Miyazaki F 株由来の[NiFe]ヒドロゲナーゼを用いた。電気化学測定は、参照電極に Ag | AgCl | 飽和 KCl、対極に Pt 線を用い、Ar もしくは H_2 雰囲気下で行った。

【結果と考察】これまでにヒドロゲナーゼを用いた酵素修飾電極に関する研究で、触媒活性を電気化学的に捉えることや、電気化学的に活性化させることに成功していた。今回、主に基質供給の改善を行うことにより、金属系の酵素修飾電極では従来の約 10 倍の約 5 mA/cm^2、導電性多孔質ガラスの電極では従来の約 30 倍である約 1.5 mA/cm^2 の電流密度を得ることができた。当日は、このような触媒電流密度の増大を目指した酵素修飾電極の研究成果と、触媒活性の解析を目指した分光学的アプローチについて報告する予定である。



P05*　リン酸イオンセンサーの開発と水耕栽培におけるモニタリング

（京大院農）　○徐（じょ） 克彬（こくひん）、白井（しらい） 理（おさむ）、北隅（きたずみ） 優希（ゆうき）、加納（かのう） 健司（けんじ）

【緒言】気候および気象条件に左右されず、虫害や病原菌の影響を受けにくい水耕栽培は、近年野菜の安定供給を念頭においた植物工場で必要不可欠な技術とされている。培養液中の各成分濃度をモニタリングし、最適条件に制御できれば非常に効率的な栽培が可能となると期待されている。現在のところ、リン酸イオン選択性電極を用いたセンサーは、数例の報告例があるが、電位発生機構は解明されておらず、安定性にも問題があり、実用化はされていない。そこで、本研究では長期間安定で容易に使用できるセンサーとしてコバルト金属の表面にリン酸化合物を固定したリン酸イオン感応型固体膜電極を作製した。表面電析物の同定や電極反応の解析結果に基づき反応機構について検討を行った。

【実験】金属コバルトの表面を研磨し、純水中で 1 分間超音波洗浄をした後に、0.1 M のリン酸溶液中(pH 7)において−300 mV (vs. Ag|AgCl|sat.KCl)で 2 時間の定電位差電解を行った。pH およびイオン強度の影響を考慮し、リン酸イオンに対する感応特性を調べた。さらに、共存する妨害イオンの影響についても評価した。

【結果】作製したリン酸イオン選択性電極の電位は、pH 4〜6.5 の領域では pH の影響を受けず、リン酸イオン濃度が 10^{-5}〜10^{-1} M の領域で濃度の対数に対して直線的に応答し、傾きは−39 mV dec^{-1}、検出限界は 10^{-5} M であった。応答時間は 30 秒以内であり、電位に及ぼす共存イオンの影響は大きい順に $H_2PO_4^-$ >> HCO_3^- > NO_3^-> CH_3COO^- > SO_4^{2-} ≈ Cl^-と確認され、本センサーは主に $H_2PO_4^-$に応答していると考えられる。なお、3 週間にわたる連続測定後においても電極電位は安定していた。酸素濃度が一定の条件下であれば本センサーは安定した電極電位を示したが、測定中に酸素濃度が大きく変動する場合には影響を受けることが分かった。

粉末 X 線回折により表面の電析物は $Co_3(PO_4)_2{\bullet}8H_2O$ であると判明したため、下記の反応にしたがって生成する $Co(H_2PO_4)_2$ が水相中の $H_2PO_4^-$に感応する化合物と結論づけた。

$$3Co_3(PO_4)_2 + 6H_2O + O_2 \rightarrow 3Co(H_2PO_4)_2 + 2Co_3O_4$$

検量線の傾きより、作製した電極の応答は水溶液中の $H_2PO_4^-$濃度と $Co|Co^{2+}$の酸化還元反応だけでなく、Co_3O_4 や $Co(OH)_2$ の酸化還元反応による混成電位の影響を示すと考えている。また、本センサーを用いた水耕栽培における培養液中のリン酸イオン濃度のモニタリング結果についても述べる。

P06　ナノ空間に閉じ込めた遷移金属イオンの酸化触媒活性の比較

(山口大院創成科学)　○鈴木かのん・岡部彩矢香・中山雅晴

【緒言】遷移金属種は酸化物やイオンの形で様々な反応の触媒として研究されてきた。しかし，従来報告されている多くの遷移金属の触媒性能は酸化物やナノ粒子などの構造体として議論されており，特に電気化学系ではイオン固有の反応性について十分な知見がない。本研究では，レドックス活性，かつ基質の拡散に有効なスペースをもつ層状マンガン酸化物を遷移金属触媒のプラットフォームに見立て，同じ環境で個々の遷移金属の反応性を比較できないかと考えた。具体的には，各種遷移金属イオンをインターカレートした層状マンガン酸化物(MnO_2)薄膜を作製し，得られた薄膜の酸素発生反応(OER)およびエタノール酸化反応(EOR)に対する活性を電気化学的に評価した。

【実験】フッ素ドープ酸化スズ(FTO)およびグラファイト電極を 50 mM テトラブチルアンモニウムクロリド(TBACl)を含む 2 mM $MnSO_4$ 水溶液に浸漬し，+1.0 V(vs. Ag/AgCl)で分極することにより層状マンガン酸化物(TBA/MnO_2)薄膜を作製した。次にこの薄膜を 0.5 M の各種イオンの硫酸塩水溶液に 24 時間浸漬した。得られた薄膜の結晶構造を XRD，組成と各元素の酸化状態を XPS により解析した。OER に対する反応性は 1.0 M KOH 水溶液中，リニアスイープボルタンメトリー(LSV)により調べた。一方，EOR に対する反応性は 1.0 M KOH 水溶液中でのエタノール濃度が 0.5～10 mM になるように滴加した際のサイクリックボルタンメトリー(CV)により調べた。

【結果】XRD パターンおよび XPS スペクトルより，各種金属イオンを層間にインターカレートした層状 MnO_2 薄膜の形成が明らかになった。LSV の結果，Co^{2+}，Ni^{2+}をインターカレートした薄膜(Co/MnO_2，Ni/MnO_2)では，他の薄膜と比較して大きな電流が観測された。これはアルカリ水中での水の酸化反応($4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e^-$)によるものであり，Co/$MnO_2$ は OER に対する活性が最も高いことがわかった。一方，CV の結果，Ni/MnO_2 では Ni^{2+}/Ni^{3+}の酸化/還元に由来するレドックスピークが顕著に現れ，EOR に由来するアノード電流の著しい増大が観測された。K^+をインターカレートした薄膜(K/MnO_2)では，LSV，CV においてともに有意な電流が観測されなかったことから，MnO_2 自体は OER，EOR に対して有意な活性をもたない。また，Ni/MnO_2 の OER，EOR 後の XRD パターンおよび XPS スペクトルにおいて，層構造と層間の Ni イオンは維持されていた。以上より，活性サイトは高酸化状態の Ni イオンであり，その OER，EOR に対する反応活性を評価したことになる。

P07　パラジウム修飾卑金属線電極の作製と評価

（京大院工）○小林勇介（こばやしゆうすけ）・Sunyhik D. Ahn・小山宗孝（おやまむねたか）

【諸言】パラジウムナノ粒子は高い電極触媒能を有するため、燃料電池用触媒や電気化学分析などに利用されている。当研究室では、酸化還元電位差を利用してニッケル線表面にパラジウムを修飾する方法について検討し、K_2PdCl_4 水溶液にニッケル線を浸漬するだけで簡便に修飾できることを明らかにした。このような酸化還元電位差を利用した複合金属材料の調製は非常に簡便であり、特に、貴金属以外のいわゆる卑金属 (鉄･銅･ニッケル･アルミニウム･コバルトなど) と貴金属イオンとの反応では、卑金属のイオン化しやすい特徴を活かして、異種貴金属とナノ複合化できるものと期待できる。そこで本研究では、ニッケル線だけでなく各種卑金属線表面にパラジウムを修飾した電極を作製し電気化学特性について検討した。

【実験】直径 0.25 mm の卑金属線（ニッケル･鉄･銅･アルミニウム・コバルト）を 1.0 mM K_2PdCl_4 または K_2PdCl_6 水溶液に一定時間浸漬することによりパラジウムの表面修飾を行った。またパラジウム修飾卑金属線の電気化学応答については、特徴的な電気化学応答が得られる水酸化ナトリウム水溶液中やそれにエタノールを加えた溶液のサイクリックボルタモグラムを測定して評価した。

【結果】まず、これまでにも検討を行ってきたニッケル線の修飾に関しては、酸化還元電位差を利用してパラジウムを簡便に表面修飾できるものの、その電気化学応答を測定すると応答の個体差が大きいという欠点があった。この原因はニッケル線に修飾されるパラジウム量の再現性が悪いためと考えられるので、浸漬前にニッケル線を 25%アンモニア水や 1 M 塩酸で洗浄することを試みた。その結果、塩酸で洗浄した場合に再現性の向上が見られた。さらに、K_2PdCl_4、K_2PdCl_6 のどちらの溶液についても、塩酸未処理の場合と比べ電界電流が増加する結果が得られた。

鉄･銅･アルミニウム・コバルトの各卑金属線については、K_2PdCl_4 水溶液を用いたパラジウム修飾について検討した。その結果、各種卑金属線ではニッケルに比べて明らかに短時間で黒色化する様子が目視確認できた。このことは、今回検討した卑金属線では、酸化還元電位差を利用してパラジウムを還元析出させ表面修飾できることを示している。

作製したパラジウム修飾卑金属電極の電気化学応答を測定したところ、アルミニウム電極は、測定中に修飾したパラジウムが剥がれてしまい、測定が不可能であった。また、鉄および銅電極では、パラジウム修飾ニッケル電極に見られるエタノールの電極触媒応答は観測されなかった。コバルト電極においては、触媒応答は確認できたものの、多重掃引時に失活する様子が見られた。以上の結果から、ニッケルとパラジウムの複合化が機能性電極の構築には有効と考えられる。

P08　ガラス組成による溶融ガラスCV結果の変化

（原子力機構[1]・㈱E&E テクノサービス[2]）
○永井 崇之[1]・金子 耕士[1]・元川 竜平[1]・岡本 芳浩[1]・芳賀 芳範[1]・
小林 博美[2]・本間 将啓[2]・畠山 清司[2]・廣野 和也[2]

【緒言】使用済核燃料再処理プロセスで発生した高レベル放射性廃液は，交流通電によるジュール熱を利用した溶融炉内でホウケイ酸ガラス原料と混合溶融され，ガラス固化体に製造される．この固化体の製造・処分費の低減策として，ガラス原料への廃液充填量を増やす検討が進められている．本報は，前報[1]に続き，ガラス原料の通電特性に係る基本データの取得を目的として，ガラス組成による溶融ガラスの CV 結果への変化を評価した．

【実験】Al_2O_3 ルツボに入れたガラス試料をマッフル炉で 1000ºC に加熱溶融し，電極を浸漬して電気化学測定装置 HAG-3001（北斗電工㈱製）を用いて CV 測定した．ガラス試料は**表 1** に示すガラス原料 N10 を基準に，Li_2O 排除（Li free），ZnO と CaO を排除（Zn&Ca free），B_2O_3 増量（B rich）等の組成に調合し，1150～1200ºC で溶融調製した. 作用極と対極は Pt 線, 参照極は Vycor 管｜5wt%NiO in N10｜Ni 線を用いた.

表 1　ガラス原料の組成例：N10（**単位**：mol%）

SiO_2	B_2O_3	Al_2O_3	CaO	ZnO	Li_2O	Na_2O
57.31	15.09	3.63	3.94	2.72	7.40	9.91

【結果】溶融ガラス試料を 100 $mVmin^{-1}$ で測定した CV 曲線を**図 1** に示す．N10 試料と B rich 試料は，Zn(II)|Zn(0)対の析出反応が–1.2～–1.0 V に, 溶解反応が–1.0～–0.8 V に現われるが，Zn&Ca free 試料と B rich, Zn&Ca free 試料は，0 V 以上の O_2 発生と –1.4 V 以下の Na 析出を除き，反応は観察されない．また Li free 試料は ZnO を含むものの，Zn(II)|Zn(0)対の析出・溶解反応電流が小さく, O_2 発生電流も飽和傾向にある．これは Li free 試料の粘性が高いことを考慮しても，溶融ガラス中で Li が正電荷キャリアとして作用することを裏付けている. B rich 試料は N10 試料より粘性が低く，析出電流値が若干高くなると推察する．

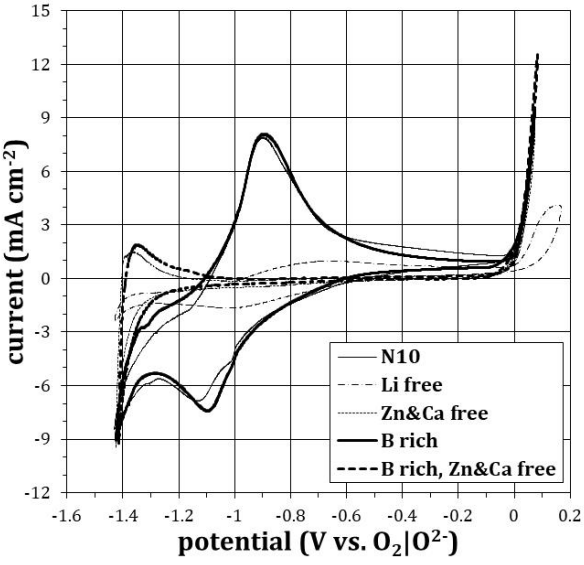


図 1　1000ºC 溶融ガラスの CV 結果

[1] 永井,他, 第 61 回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会(2015) P35.

P09　*o*-ジクロロベンゼン/水系へのアルカリ金属ピクリン酸塩の分配およびクラウンエーテルによる溶媒抽出：二相間における分配平衡電位差の決定

(千葉大院融合理工)　○森岡紗也・池田 聡・工藤義広

【緒言】アルカリ金属ピクリン酸塩(MA)を用いた抽出実験と A^-単独の$\Delta\phi_{eq}$ = 0 V 条件での標準分配定数 $K_{D,A}^S$[1,2] (= $[A^-]_{org}$ / $[A^-]$；添字の org は有機相を示す)から、*o*-ジクロロベンゼン(*o*DCBz)への M^+単独の標準分配定数 $K_{D,M}^S$ (= $[M^+]_{org}$ / $[M^+]$)を求めた。ここでの$\Delta\phi_{eq}$はバルク二相間に発生する分配平衡電位差を表す。また *o*DCBz 相への MA と 5 種のクラウン化合物(L)による抽出実験の文献データを用いて A^-の平衡濃度$[A^-]$を再計算し[3]、抽出定数 $K_{ex\pm}$ (= $[NaL^+]_{org}[A^-]_{org}$ / $[Na^+][L]_{org}[A^-]$)等を決定した。さらに $K_{D,A}^S$ を条件分配定数 $K_{D,A}$ に代入し、二相間における$\Delta\phi_{eq}$ を求めた。

【実験】水飽和した *o*DCBz 相と、合成した MA を溶かした水(w)相の体積比($r_{org/w}$ = V_{org} / V_w)を様々に変えて混合した溶液を 3 分間手で強振した後、25℃で 2 時間、機械的に振盪した。さらに 5 分間遠心分離後、*o*DCBz 相を分け、w 相を加え逆抽出した。この水溶液中の M(I)の全濃度をフレーム原子吸光光度測定により決定した。

【結果】$r_{org/w}D_A$' *vs*. $r_{org/w}[A^-]$プロットより *o*DCBz 系において log $K_{D,Na}^S$ = −7.5 ± 0.3 を得た。ここで D_A' = $[A]_{org,t}$ / $[A^-]$(添字の t は全濃度を示す)である。報告済みの L による抽出実験データの再計算により得られた結果を表 1 に示す。K_{ex} (= $[NaLA]_{org}$ / $[Na^+][L]_{org}[A^-]$)は報告値と同様の傾向を示した。$K_{NaL,org}$ (= $[NaL^+]_{org}$ / $[Na^+]_{org}[L]_{org}$) 値は L = 18-クラウン-6 エーテル(18C6) ≧ ベンゾ-18C6 (B18C6) ＞ ジベンゾ-18C6 (DB18C6)の順に減少した。これはベンゼン環の付加による効果と考えられる。また $K_{D,A}$ 値の系間における偏奇より、*o*DCBz 系でも$\Delta\phi_{eq}$ の存在を確認できた(表 1)。他のアルカリ金属イオンの結果については当日報告する。

表 1. *o*DCBz への NaA の L による抽出における 25 ℃での基本データ

L	log $K_{D,A}$	log $K_{ex\pm}$	log $K_{NaLA,org}$ [a]	log $K_{NaL,org}$	$\Delta\phi_{eq}$ / V
15C5 [b]	$-4.2_6 \pm 0.4_5$	$-4._1 \pm 1._1$	$8._3 \pm 1._1$	$5._7 \pm 1._1$	0.11 ± 0.03
B15C5 [c]	$-3.5_9 \pm 0.1_2$	$-2.8_7 \pm 0.1_9$	$6.6_0 \pm 0.1_9$	$6.9_0 \pm 0.3_6$	0.08 ± 0.01
18C6	−1.624 ± 0.005	−2.86 ± 0.01	6.67 ± 0.01	$6.9_2 \pm 0.3_0$	−0.039 ± 0.005
B18C6	−2.78 ± 0.04	−3.07 ± 0.05	6.54 ± 0.05	$6.7_1 \pm 0.3_1$	0.028 ± 0.003
DB18C6	$-3.8_5 \pm 0.1_1$	$-4.1_6 \pm 0.1_8$	$6.6_8 \pm 0.1_8$	$5.6_2 \pm 0.3_5$	0.093 ± 0.007

[a] $K_{NaLA,org}$ = $[NaLA]_{org}$ / $[NaL^+]_{org}[A^-]_{org}$. [b] 15-クラウン-5 エーテル. [c] ベンゾ-15C5.

【参考文献】 [1] B. Hundhammer *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, *319* (1991) 125. [2] Y. Kudo *et al.*, *Inorganics*, *5* (2017) 42 (open access). [3] Y. Kudo *et al.*, *J. Chem. 2016* (2016) (open access).

P10　カルバゾールやビオロゲン部位を有するイオン液体のレドックス機構の解析

（長崎大院工）　○山本 祥子, 田原 弘宣, 相樂 隆正

【緒言】 レドックス活性部位を有するイオン液体は、イオン伝導による電気伝導に加えて電子ホッピングによる電気伝導性も有する。また、電子ドナーとアクセプターが混合したレドックスイオン液体(RAILs)は、化学的に可逆なアノード反応とカソード反応が進むため、犠牲剤なしで定常的にレドックス電流が流れる。さらに、電荷移動(CT)相互作用による電気伝導性や光誘起電子移動による光伝導性をも付加することが出来れば、伝導性の光スイッチングが可能なイオン液体の創出にもつながる。しかし、無希釈の RAILs の光化学物性あるいは電気化学物性の知見に乏しいのが現状である。本研究では、ドナーであるカルバゾールとアクセプターであるビオロゲンから成る混合イオン液体を合成し、基礎的な光学特性や電気化学物性について調べた。

【実験】 カルバゾール型 RAIL $[CzC_4ImC_1][TFSI]$(図 1)は、水酸化カリウム水溶液/トルエン 2 相系にてテトラブチルアンモニウムブロミドを相間移動触媒としてブロモブチルカルバゾールを得て、ブロモ基を 1-メチルイミダゾールによる置換の後、イオン交換によって得た。ビオロゲン型 RAIL $[C_4VC_7][TFSI]_2$(図 1)は、4,4-ビピリジルとブロモブタン、ブロモヘプタンによる置換でビオロゲンを合成し、イオン交換によって得た。2 つの RAILs について、硝酸銀による白濁が完全に視認できなくなるまで分液精製し、$[C_4VC_7][TFSI]_2$ については活性炭処理も行った。ドナー-アクセプター型 RAIL として、$[C_4VC_7][TFSI]_2$ と$[CzC_4ImC_1][TFSI]$のモル比が 1:1 の混合 RAIL も準備した。

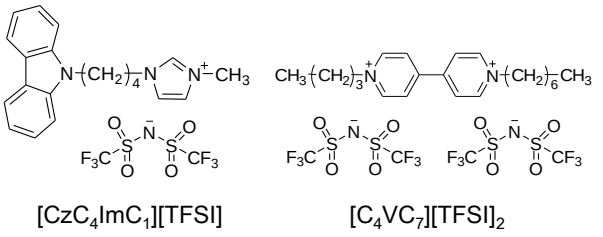


図 1. カルバゾールとビオロゲン部位を有する RAILs の構造.

【結果と考察】 図 2 に各 RAILs の透過吸収スペクトルを示した。混合 RAIL は$[C_4VC_7][TFSI]_2$や$[CzC_4ImC_1][TFSI]$が単独で有していなかった可視域の吸収バンド(λ_{max} = 431 nm)が見られた。これは、カルバゾールとビオロゲンとの間の CT 吸収バンドである。また、$[CzC_4ImC_1][TFSI]$ で見られていた蛍光も$[C_4VC_7][TFSI]_2$ と混合することで完全に消光した。これはカルバゾールの励起一重項状態からビオロゲンへの電子移動反応による消光のためである[1]。当日は、それぞれの RAILs の電気化学物性についても発表する。

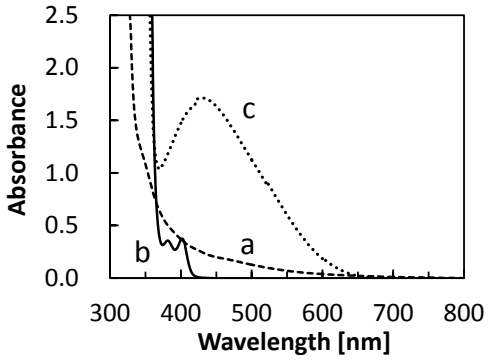


図 2. RAILs の吸収スペクトル(光路長 0.2 mm). (a) $[C_4VC_7][TFSI]_2$, (b) $[CzC_4ImC_1][TFSI]$, (c)混合 RAIL.

[1] H. Yonemura, S. Kusano, T. Matsuo, S. Yamada, *Tetrahedron Lett.*, **39**, 6915-6918 (1998).

P11　非ボルン型溶媒和モデルを用いる油水界面での吸着状態の予測

（神戸大院理）　○染川直紀・山田晃嘉・枝 和男・大 堺利行

【緒言】本研究室では，油水界面での有機イオンの溶媒間移動ギブズエネルギー（$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$）を非ボルン型の溶媒和モデルによって解析し，$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$が精度良く見積れることを示してきた[1]。本研究では，イオンの疎水性表面の一部が水相側から油相側へ移動して安定化された状態を吸着状態と仮定し，非ボルン型の溶媒和モデルを用いてイオンの吸着エネルギーや配向角の計算を試みた。

【計算方法】両親媒性をもつ界面活性アニオンについて，Gaussian09 による量子化学計算を用いて真空中での最適化構造を求め，部分原子電荷を得た。次に，先に開発したサブプログラム[1]を用いてアニオンの局所電場（E_i）を計算し，上述の仮定に基づく新規プログラムを用いて油水界面で最安定な吸着状態を計算によって求めた。この計算においては，界面法線の対するイオン分子の配向角（θ），分子軸に対する回転角（ω），およびイオンの油相への侵入深さ（d）を変数とし，吸着エネルギー（ΔG_{ad}°）が最も負に大きくなる θ，ω，d の組み合わせを求めた。

【結果と考察】 dodecylsulfate (DS^-) の 1,2-ジクロロエタン(DCE)／水(W)界面における吸着状態は，$\theta = 22.0°$，$\omega = 2°$，$d = 15.6$ Å（炭素鎖の先端の水素原子が界面に触れた状態を $d = 0$ とした）となり，$\Delta G_{\mathrm{ad}}^{\circ} = -30.6$ kJ/mol を得た。この値は，hexadecane/W 界面での文献値[2]（–45.2 kJ/mol）と同等の値であった。Fig. 1 に DS^- を水相から油相へ θ と ω を固定したまま d を変化させて移動させた際の標準ギブズエネルギー（$G°$）の変化を示す。$d = 0$ を超え，アルキル鎖が油相へ貫入すると $G°$ が減少し，$d = 15.6$ Å での吸着状態で $G°$ が極小値を示した。さらに d を大きくすると，親水性の硫酸基が油相へ移動するために $G°$ が急激に上昇し，完全に油相側へ移動すると一定値となった。なお，butylsulfate，octylsulfate についても同様の計算結果が得られ，有機イオンの油水界面での吸着状態が簡便に予測できることが示された。今後，界面での電気二重層による静電的効果も考慮した計算法の開発を行う予定である。なお，中性分子の解析結果についてもあわせて発表する予定である。

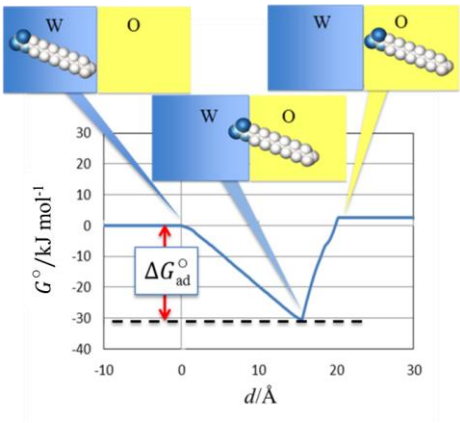


Fig. 1 Gibbs energy change when DS^- is transferred from W to DCE

[1] T. Osakai, Y. Naito, K. Eda, M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 13167 (2015).
[2] W. Wu et al., *J. Phys. Chem. C*, **120**, 6515 (2016).

P12　有機分子修飾による白金ナノ粒子表面の酸素還元活性の上昇

(産総研) 山崎眞一（やまざきしんいち）・朝日将史（あさひまさふみ）・五百蔵勉（いおろいつとむ）

【緒言】固体高分子形燃料電池の白金使用量を低減するために、白金カソード触媒の酸素還元活性を上昇させることが求められている。発表者らは、表面から白金触媒の活性を上昇させるアプローチを試みている。白金表面には水由来の吸着種がネットワーク構造を作り、酸素還元活性を阻害しているということが計算科学から示されており、表面を制御することにより活性が上昇する可能性が期待できる[1)]。実際、ネットワーク構造の形成にとって不利なステップ構造を導入すると、白金触媒の活性が上昇することが報告されている[2)]。本研究では有機物を吸着させることにより、この水由来吸着種のネットワーク構造を攪乱し活性を上昇させることを試みた。

【方法・結果・考察】本研究では、グラッシーカーボンに白金触媒 (Pt/C, 田中貴金属社 TEC10E50E) を修飾し、酸素還元活性を測定した後、目的の有機物溶液に浸漬させ、その後、酸素還元活性を測定した。ほとんどの有機物は吸着することにより白金触媒の活性を低下させたが、ある種のテトラアザポルフィリン(*t*BuTAP)は活性を上昇させた。図１にその結果を示す。白金触媒のアルゴン中の水素吸脱着波はこの有機物溶液への浸漬後に低下しており、この化合物が白金に吸着していることが分かる。このように吸着により白金の表面積が低下しているにもかかわらず、酸素還元活性は増加している。金属テトラアザポルフィリン錯体も同様の効果を示したが、金属がないものの方が効果が大きかった。発表では、この効果のメカニズムに関して電気分析化学的観点から議論したい。

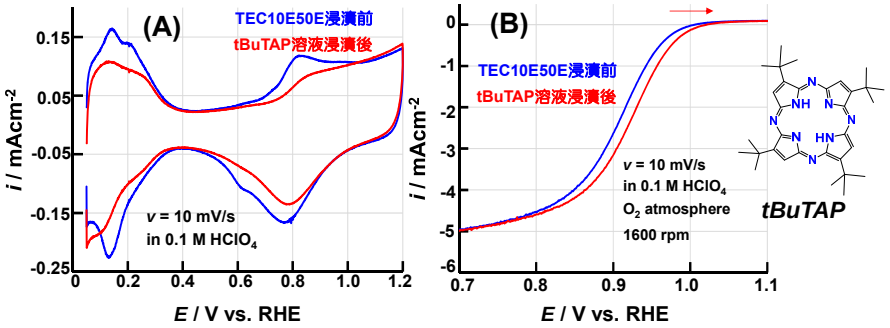


Fig. 1 (A). CVs of Pt/C under Ar atmosphere before and after the adsorption of *t*BuTAP. (B) LSVs of Pt/C under O_2 atmosphere with electrode rotation at 1600 rpm before and after the adsorption of *t*BuTAP. The measurements were conducted in 0.1 M $HClO_4$ at 25 °C. RHE: reversible hydrogen electrode

【謝辞】本研究は、NEDO 先進低白金化プロジェクトの支援を受けて行われた。

1) R. Jinnouchi et al., *J. Electroanal. Chem.* **716**, (2014) 31.

2) N. Hoshi et al., *Electrochim.Acta* **112**, (2013) 899

P13　銀微粒子を用いた希薄塩化物イオンのクーロメトリー定量

(京工繊大院工芸科学)
○杉本啓伍、長谷部万希、吉田裕美、前田耕治

[緒言] 近年、ハロゲンを低減化した材料の必要性から、希薄なハロゲンの正確な定量法の開発が求められている。イオンクロマトグラフィーと違って、クーロメトリーによるハロゲン化物イオンの全電解を達成できれば、標準溶液を必要としない絶対定量法になる。これまでにバルク銀電極を用いて水溶液試料中の Cl^- の定量を行ったところ、3×10^{-4} ～ 2×10^{-3} M で全電解を達成した[1)]。この定量下限は AgCl の溶解度積 K_{sp} と Ag の溶出による妨害によって決まる。本研究では、Ag の量や形状を制御すれば AgCl の結晶状態を変えて K_{sp} を低下させることができると考えて、銀微粒子を用いることによる全電解の定量下限の向上を目指した。

[実験] 0.1 M $AgNO_3$ を含む H_2SO_4（pH = 2）中で、電流規制条件下でカーボンフェルトに銀微粒子を還元析出させ銀微粒子被覆炭素（= Ag/C）を作製した。これを用いて、1×10^{-5} mol dm^{-3}（= M）以上の NaCl を含む 0.1 M $NaClO_4$ 水溶液 10 ml 中で電気化学測定を行った。クーロメトリーを行う前にサイクリックボルタンメトリーにより AgCl 析出電位を +0.27 V、溶出電位を −0.20 V と決定した。+0.27 V では同時に Ag の酸化溶出が起こるため、一旦 AgCl を析出させた後、−0.20 V を印加して AgCl を溶出させその電気量から Cl^- の物質量を求めた。フェルト中に残存した Ag^+ を除去するため、AgCl の溶出操作に先立って Br^- を添加し、AgBr として沈殿させた。

[結果と考察] 電流を制御して種々の量の銀微粒子量を担持させた Ag/C を作製した。図 1 に銀微粒子密度を 1.5 μmol cm^{-2} としたときの Cl^- のクーロメトリー定量の結果を示す。バルク銀を用いると 2×10^{-4} M 以下の全電解は困難であったが、銀微粒子を用いることで 2×10^{-5} ～5×10^{-5} M の範囲で 86±18%となり、全電解の可能性を示した。電流規制のパターンを変えることで銀微粒子の分布や粒形を制御し、1×10^{-5} M 以下および 5×10^{-5} M 以上の Cl^- の定量が可能になる条件を検討中である。

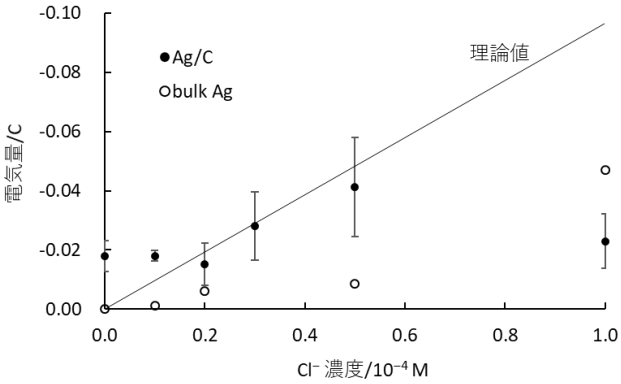


図 1 塩化物イオンのクーロメトリー定量

1) 福武、奥村、辰野、吉田、前田、*分析化学*、**61**(2012)1057.

P14　リン脂質膜透過性試験(PAMPA)に基づく薬剤吸収の理論的評価

（神戸大院理）　○藤井　湧・吉田絵里奈・大堺利行

【序論】薬剤の化学構造と生理活性との間の定量的構造活性相関（QSAR）の研究では，薬剤の化学構造から薬効を予測することを目的としている。優れた薬剤の条件の一つに優れた吸収特性があり，吸収過程の評価は必須となっている．当研究室ではイオン性薬剤の 1,2-ジクロロエタン(DCE)／水(W) 界面での移動をイオン移動ボルタンメトリー(ITV)によって研究し[1]，その結果に基づいたリン脂質膜透過性試験（PAMPA）のデジタルシミュレーション法を開発した [2]。本研究では，さまざまな薬剤における PAMPA の測定とデジタルシュミレーションによる解析を行うことで，薬剤の膜への分配係数 log $K_{D,M}$ を評価し、薬剤吸収の理論的評価の確立を目指した。

【実験】アミン系薬剤 4 種〔デシプラミン（DES），イミプラミン（IMI），アセブトロール（ACE），ジルチアゼム（DIL）〕をそれぞれ DMSO 中に溶解し，リン酸緩衝液（pH 2~11）に DMSO 濃度が 5%になるように加えた。リン脂質膜は，L-α-phosphatidyl choline をドデカンに溶解した 10%(w/v)溶液 5 μL を, PAMPA 用の 96 ウェルマイクロプレートの PVDF 膜（網状）に添加して生成した。薬剤を含むドナー溶液の上にリン脂質膜を介して薬剤を含まないアクセプター溶液をのせ，2，4，24 時間，室温 25 ℃で静置した。静置後のアクセプター溶液の吸光度を紫外可視吸光光度計で測定し，各時間の薬剤濃度を求めた。この薬剤濃度の時間変化より，　Igor pro 6.36J を用いた回帰分析によって薬剤の膜透過係数（log P_{PAMPA}）を決定した。また，デジタルシミュレーションの各種パラメータを変化させて log P_{PAMPA} を計算し，実験値との比較により，リン脂質膜への薬剤の分配係数（log $K_{D,M}$）を求めた。

【結果】これまで疎水性の高い薬剤（DES・IMI）では，PAMPA 測定による log P_{PAMPA} は明瞭な pH 依存性を示してきた。この依存性は薬剤のプロトン化を考慮した“pH 分配仮説”によって説明できた。今回，血管拡張薬として知られる DIL や，親水性の高い ACE においても pH 依存性が示され，それぞれの log $K_{D,M}$ を決定することができた。今後，さらに多くの種類の薬剤で log $K_{D,M}$ を決定し，イオン移動電位との関係を検討していく予定である。

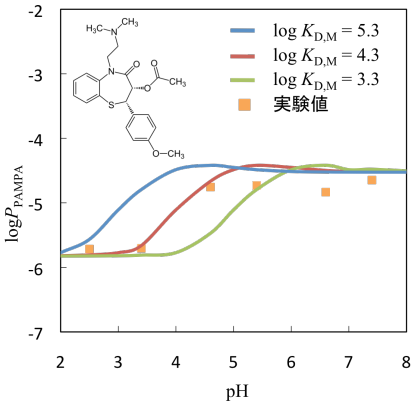


図 1. ジルチアゼムの pH 依存性

[1] M. Nakamura, T. Osakai, *J. Electroanal. Chem.*, **779**, 55–60 (2016).

[2] M. Nakamura, T. Osakai, *Eur. J. Pharm. Sci.*, **91**, 154–161 (2016).

P15　電子移動温度変調ボルタンメトリーを用いた金属錯体の標準酸化還元エントロピー変化の測定とその溶媒効果の検討

（信州大理）○ 前（まえ）　僚太（りょうた）・ 樋上（ひのうえ）　照男（てるお）

【緒言】固体電極（GC）を用いる電子移動温度変調ボルタンメトリー（TMV）により，金属錯体の標準酸化還元エントロピー変化（ΔS°_{red}）の測定を行った。イオン移動 TMV における理論式と同様な式を導いて ΔS°_{red} を求めたところ，測定値は文献値とほぼ一致し，この理論式が有効であることが分かった。今回は，鉄錯体とコバルト錯体の ΔS°_{red} に対する溶媒効果を，水 - メタノール混合溶液を用いて検討した。

【実験】実験にはフロー電解セルを用い，作用電極に直径 1.0 mm の GC 電極，対極にステンレス鋼管，参照電極に飽和 Ag / AgCl を用いた。支持電解質は 0.1 M の塩化カリウム溶液（pH 7）を用いた。溶媒効果の検討の際にはメタノールのモル分率を 0.05 ~ 0.4 まで変えて測定した。測定試料にはいくつかの鉄錯体とコバルト錯体を用い，溶液は送液ポンプを用いて流速 1.5 mL min^{-1} で流路に流した。ファンクションシンセサイザーを用いて，適当な周波数に断続した半導体レーザー（波長 660 nm，出力 299 mW，Shanghai Sanctity Laser Technology Co., Ltd.，SSL – 660 – 0200 – 10TM - D）を GC 電極表面に照射し，電極表面の温度を変調した。これによって誘起された電流を，ロックイン増幅器を用いて増幅し，その出力を電位の関数として記録し，温度変調ボルタモグラムを得た。

【結果】表 1 に各錯体の ΔS°_{red} の測定値と文献値を示す。それぞれはほぼ良い一致を示した。また，$[Fe(CN)_6]^{4-/3-}$ 系では，メタノールのモル分率を大きくしていくにつれて，ΔS°_{red} の値は正側にシフトする傾向が見られた。同様に，$[Co(phen)_3]^{3+/2+}$ 系でも，メタノールのモル分率が大きくなるに従い，ΔS°_{red} の値は正側にシフトする傾向が見られたが，その後は一定の値を取った。これらの結果は溶媒の疎水性の増加に伴って，錯体の電荷によって静電的に引き付けられている水分子が減少するためであると考えられる。今後は，水と混合する有機溶媒にエタノールや 1-プロパノールを用いることで，ΔS°_{red} の値にどのような影響を与えるかを検討していく予定である。

表 1. 鉄及びコバルト錯体の ΔS°_{red} の測定値と文献値

測定試料	ΔS^{o}_{red}, $JK^{-1}mol^{-1}$	
	this work (TMV)	literature values[1]
$Fe(phen)_3^{3+/2+}$	14.6	4.2 ~ 21.0
$Co(phen)_3^{3+/2+}$	88.9	79.8 ~ 105

1) Weaver et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1131-1137 (1979).

P16　マイクログリッド電極による誘電泳動を利用した大量一括で迅速な細胞凝集塊の作製

（兵庫県立大学大学院物質理学研究科[1]，東京大学大学院総合文化研究科[2]）
○菅野尊公[1]，吉岡純矢[2]，吉本 敬太郎[2]，安川智之[1]

【諸言】細胞の培養は二次元的な平面培養が一般的だが、本来生体組織は三次元的に構成されている。そのため、平面培養では生体内の組織機能を再現できない場合がある。一方、細胞凝集塊を形成させた三次元的な培養では、生体に近い細胞−細胞間、細胞−細胞外基質間の相互作用を再構築できる可能性があり、平面培養される細胞と比較し、生体内の機能を維持することが知られている。しかし、細胞凝集塊の作製には、サイズ制御や大量生産の困難さ、作製に要する時間に課題がある。本研究では、格子状のマイクログリッド電極を用い、負の誘電泳動（negative dielectrophoresis，n-DEP）により細胞を凝集することで、細胞凝集塊作製の大量一括、迅速、簡便化を行った。

【実験】インジウム-スズ酸化物製の透明電極（ITO 電極）上に 10,000 個の正方形のフォトレジスト薄膜(80 μm×80 μm×高さ 5 μm)を配列化した。薄膜間ギャップを 20 μm に設定した。これにより電極部が格子状のマイクログリッド電極を作製した。この電極に、スペーサ（厚さ:60 μm）を介して、ITO 電極を下面に対向させ、マイクロ流路構造を持つ DEP デバイスを作製した。流路にヒト肝がん由来細胞株（Huh7 細胞）の懸濁液を導入し、デバイスに交流電圧（40 $V_{p\text{-}p}$, 50 kHz）を印加した。その後、電圧印加時間に対する細胞凝集塊の形成率を調べた。細胞凝集塊の形成率は電圧印加直後の細胞凝集塊の数に対する電圧印加停止後の細胞凝集塊の数とした。また、流路内に導入する細胞濃度に対する細胞凝集塊のサイズとその均一さを調べた。さらに、作製した細胞凝集塊を回収し、炭酸ガスインキュベータ（5 % CO_2 , 37 ℃）内で培養した。

【結果および考察】導電率 50 mS/ m に調整した誘電泳動用溶液に Huh7 細胞を懸濁し、流路へ導入した後、DEP デバイスに交流電圧を印加した。Huh7 細胞は n-DEP により 10,000 ヶ所の正方形レジストの下へ移動し、約 30 秒で凝集した（Fig1）。これは、細胞に n-DEP による斥力が作用し、相対的に電場強度の弱い位置に移動するためである。その後、細胞を凝集させた状態でインキュベートし、細胞同士を接着させた。細胞凝集塊の形成率は印加時間の増加で増加し、60 min で 90 % 以上となった。次に、流路に導入する細胞の濃度を増加させると、細胞凝集塊の大きさが増加した。次に、作製した細胞凝集塊を回収し、インキュベータ内でインキュベートすると、細胞凝集塊はスフェロイド様となった。

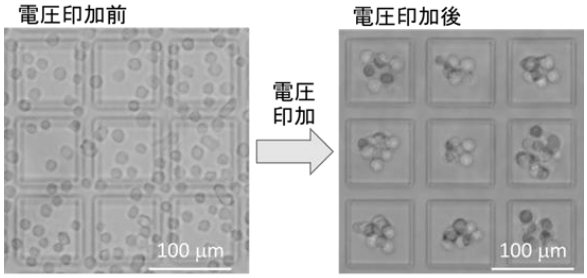


Fig1. 負の誘電泳動による細胞凝集塊の作製

P17　水溶液中における黄銅合金の無電解生成反応に関する速度論的解析

（兵庫教大自然）

おおたよしなお　，　むらかみこうき　，　おぜきとおる
〇太田良直　・　村上弘騎　・　尾關徹

【緒言】　亜鉛イオンを含む溶液中に銅板と亜鉛板を浸漬し，80℃程度で二つの金属を接触させると，銅板側から亜鉛金属側に電流が流れ，銅板の色が銀色に変化する。この銀白色の銅板を取り出し，さらに加熱すると，金色に変化する。第１の過程では，溶液中の亜鉛イオンが銅板の上に亜鉛原子として析出するので,銅板が銀に変わったように見える。また,第２の過程では,表面に析出していた亜鉛原子が銅板内に拡散し黄銅（真鍮）となるので，銀が金に変わったように見える。この一連の反応は電源を必要としないことから，従来から，『錬金術師の実験』に関連させて知られてきた。ここで，銅板から亜鉛板に流れる電流－時間変化を測定したのが下の図である。接触直後（Time > 0），ピーク上に大きな電流が流れるが，その後電流は小さくなる。しかし，十分に時間が経過しても，電流はゼロにはならない。今回，この反応を３個の反応の複合反応と考えて，個々の反応の寄与について検討した。

【実験】　従来から，反応系として,二つの系が知られている。一つは,亜鉛酸イオンを含むアルカリ性溶液中で,亜鉛粒を銅板と接触させるアルカリ法。もう一つは,塩化亜鉛の濃厚水溶液中で高温条件下,亜鉛粒と銅板を接触させる方法である。

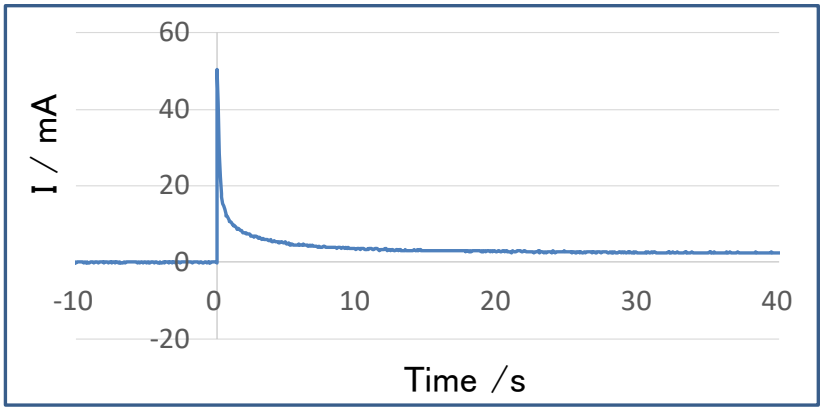


図　電流－時間曲線

【反応モデル】　水溶液中での反応を次の３つの反応の複合反応と考えた。Ⅰ：銅板上に析出した亜鉛がアルカリ溶液により溶ける反応。Ⅱ：亜鉛イオンが銅板上で電気化学的に還元される反応。Ⅲ：銅板上に析出した亜鉛が銅板内部に拡散する反応。ただし，塩化亜鉛を用いた系ではⅠの反応は無い。

【考察と結果】　1）銅板上には，亜鉛原子は何原子層析出するか。2）それら析出する亜鉛のモル数と電流－時間曲線は対応するか。3）銅板上に析出した亜鉛原子は，金属亜鉛の亜鉛原子と同じ化学的性質を持つか。4）上述の３つの反応（Ⅰ，Ⅱ，Ⅲ）は，溶液組成と温度により，どのように変化するかについて実験を行い考察したので，その結果を報告する。

P18　イオン移動ボルタンメトリーに基づく薬剤吸収の評価

（神戸大院理）　○吉田絵里奈・山田晃嘉・藤井 湧・大堺利行

【緒言】互いに混じり合わない有機溶媒（O）と水（W）の界面でのイオン移動ギブズエネルギー（$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$）は，溶媒抽出や生体膜などでのイオン移動プロセスを理解する上で重要である。先行研究では，1,2-ジクロロエタン（DCE）／W 界面における，分子量（MW）が比較的小さな有機イオンの$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$を，非ボルン型の溶媒和モデル[1]によって解析し，$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$が精度良く見積れることが示された。本研究では，薬剤イオン（$249 \leq \mathrm{MW} \leq 455$）を含めて同様の解析を行った。また，薬剤の中性体の分配平衡を表す分配定数K_{D}も決定した。

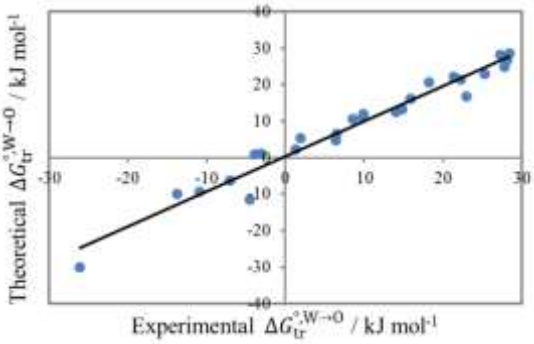
【実験】ガラス毛細管の先端に微小な DCE／W 界面を作製し，9 種の薬剤イオンについてイオン移動ボルタンメトリーを行った。内部参照としてテトラエチルアンモニウムイオンを用い，各種薬剤イオンの標準イオン移動電位（$\Delta_{\mathrm{O}}^{\mathrm{W}}\phi^{\circ} = \Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}/zF$；$z$はイオン価数、$F$はファラデー定数）を決定した。なお，イオン対の影響を小さくするため，O 相中の支持電解質濃度は低め（1.0 mM）に設定した。

Gaussian09 による量子化学計算によって，真空中の薬剤イオンの構造最適化を行い，Mulliken，MK，NPA の 3 種類の計算法により部分原子電荷を求め，先に開発されたサブプログラムを用いて，薬剤イオンの van der Waals（vdW）表面および溶媒接触表面（SAS）の局所電場（E_i）を決定した。なお K_{D} は、pH 2～11 の範囲でイオン移動ボルタンメトリーを行い，イオン移動電位の pH 依存性から求めた。

【結果】先行研究の 17 種の有機カチオンに 9 種の薬剤イオンを含めて非ボルン型溶媒和モデルによる解析を行った。その結果，MK-vdW 表面の組み合わせで，$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$の最も良い実験値と理論値の一致が見られた。以下の回帰式による理論値と実験値の比較を下図に示す。

$$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}} = (-31.58 \pm 4.9)\sum S_i + (4.559 \pm 2.0)\sum_{E_i \geq \xi} S_i E_i + (-0.01552 \pm 0.059)\sum_{E_i \geq \xi} S_i E_i^2 + (5.987 \pm 1.4)\sum_{\xi > E_i > 0} S_i E_i + (-0.2120 \pm 0.077)\sum_{\xi > E_i > 0} S_i E_i^2 + (-3.537 \pm 1.8)\sum_{E_i < 0} S_i E_i + (0.0075 \pm 0.091)\sum_{E_i < 0} S_i E_i^2$$

ここで，S_i は微小表面の面積，ξ は DCE 中で水和している表面と水和していない表面の電場のしきい値であり，詳細な比較検討の結果，$\xi = 20\ \mathrm{V\ nm^{-1}}$で最も良い解析結果を与えることが分かった。上に示した回帰式を用いた$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$の理論値と実験値との平均絶対誤差は 2.3 kJ mol^{-1} であり，実験に近い精度で$\Delta G_{\mathrm{tr}}^{\circ,\mathrm{W}\to\mathrm{O}}$の予測ができることが分かった。



[1] T. Osakai, Y. Naito, K. Eda, and M. Yamamoto, *J. Phys. Chem. B*, **119**, 13167 (2015).

P19　ノンイノセント性インジゴ誘導体配位子を有するRu錯体の電気化学特性

(1 中央大院理工,2 IIT Bombay, 3Univ. Reading)　○有谷一志[1]・小澤寛晃[1]・Madhumita Chatterjee[2]・Goutam K. Lahiri[2]・James Taylor[3]・Frantisek Hartl[3]・芳賀正明[1]

【緒言】近年、ノンイノセント性配位子を有する錯体が、CO_2 などの低分子の活性化のためのレドックス触媒の観点から注目を集めている。酸化・還元両方で多電子移動可能な錯体を用いれば、カソードで CO_2 還元、アノードで H_2O 酸化といった、一つの錯体によるバイポーラ―電解システムへの応用が考えられる。我々は、酸化および還元に多段階のプロトン共役電子移動が可能であるインジゴを、ノンイノセント性配位子として用いることにした[1]。また、小分子活性化のための空の配位サイトをもつ[Ru(N^N^N(三座))(N^O(二座))(空配位座)]の錯体を選び、二座配位子にインジゴを用いて錯体を合成し、その電気化学について検討した。

【実験結果と考察】我々は、二座配位子にはインジゴ誘導体(Ind)、三座配位子にはビス(ベンズイミダゾリル)ピリジン(mbimp)、単座配位子には X (X = MeCN, Pyridine, tBuNC)を含む新規ルテニウム錯体(Figure.1(a))を合成した。Complex**1** の X 線構造解析からインジゴがトランス配置をとり N と O でルテニウムに二座配位した錯体であることがわかった。Ar 雰囲気中でのサイクリックボルタンメトリー（CV）では、3 つの酸化波および 3 つの還元波が観測された(Figure1(b))。それぞれの酸化還元過程について、IR および UV-Vis 分光電気化学測定と、DFT 計算を併用して考察した。その結果、インジゴ配位子上での酸化および還元がまず起こり、さらにより負電位側で mbimp の還元、正電位側では Ru(Ⅱ/Ⅲ)の酸化が起こることがわかった。 また Complex**1** の CV 測定を CO_2 雰囲気下に変えて行うと、CV が大きく変化して第 2 の還元後に触媒波が現れた(Figure.1(c))。さらに再び Ar 雰囲気に戻すと、元の Complex**1** の CV が得られ、可逆的な変化であることがわかった。

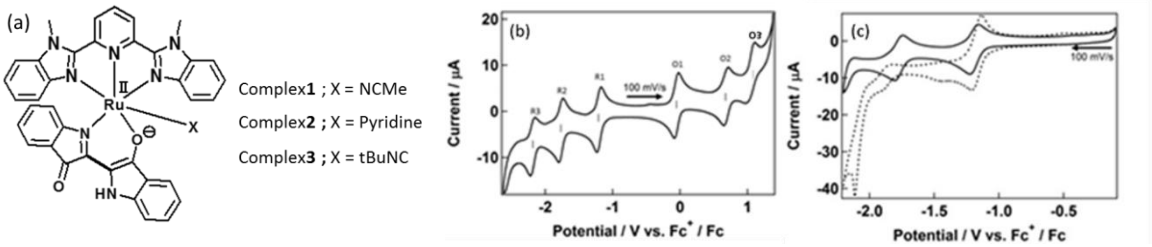


Figure. 1(a) 合成した錯体の構造,

(b) Complex1 の Ar 雰囲気下での CH_3CN-0.1 $MTBAPF_6$ 中の CV

(c) Complex1 の Ar(実線)と CO_2(破線)雰囲気下での CH_3CN 中の CV 変化

[1] G. K Lahiri, et al. *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*, 31052.

P20　液状炭素電極を用いる微分パルスポーラログラフィーの試み

(信州大理)　○岡田（おかだ）　拓也（たくや）・巽（たつみ）　広輔（ひろすけ）

【緒言】当研究室では、ポーラログラフィー用の電極としてグラファイト粉末とバインダー液体を混合した液状炭素電極を検討してきた。最近、水流を用いて炭素滴を強制的に脱離させるドロップノッカーが開発できたため(Fig. 1)、適用範囲が広がりつつある[1]。そこで本研究では、液状炭素電極への電位パルス印加のタイミングとドロップノッカーによる炭素滴の脱離のタイミングを同期させ、微分パルスポーラログラフィーを行った。

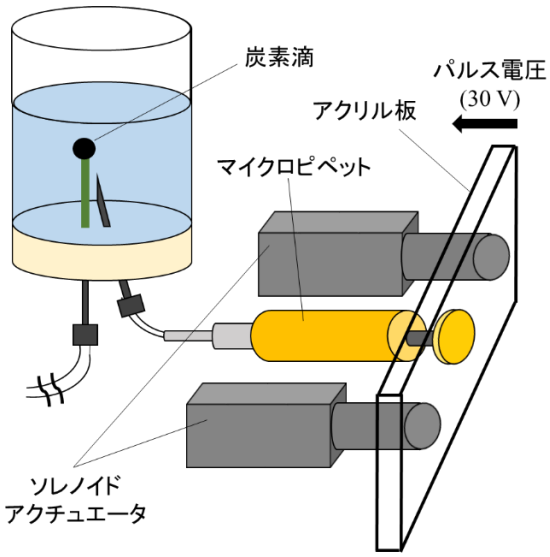


Fig. 1 水流ドロップノッカー[1]

【実験】平均粒径3 μmのグラファイト粉末と低粘度流動パラフィンを質量比1:3で混合した液状炭素をシリンジポンプにより送液し、ステンレス鋼製キャピラリー(内径0.37 mm)を通して測定溶液中に吐出させた。ソレノイドアクチュエータにパルス電圧を与えることでマイクロピペットを動かし、炭素滴を水流により脱離させた。電位パルス発生とドロップノッカーの制御は自作のプログラム(Python) により行った。

【結果・考察】30 μM のフェロセンカルボン酸($FcCOO^-$)について得られた微分パルスポーラログラムをFig. 2に示す。300 mV vs. Ag/AgCl 付近に$FcCOO^-$の酸化ピークが現れた。しかし、ドロップノッカー由来の対流や吐出する滴の大きさにばらつきがあることが原因と思われる、比較的大きな電流値の変動が見られた。現在、この点の改良を試みている。

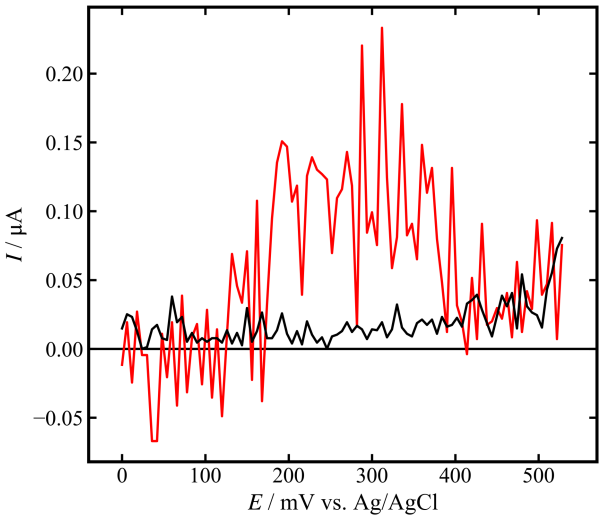


Fig. 2　30 μM $FcCOO^-$の微分パルスポーラログラム(赤)とブランク(黒)。支持電解質0.1 M KCl、電極流出速度0.28 mL min^{-1}、電位パルス周期3.46 s、パルス幅0.25 s、パルス高さ56 mV、掃引速度1.8 mV s^{-1} 。

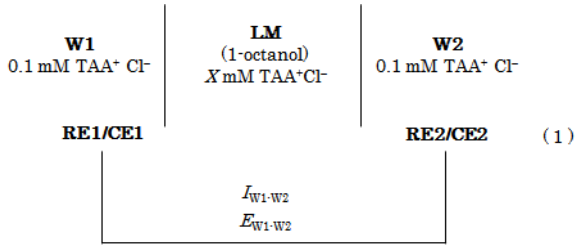
[1]久保景 巽広輔 第62回ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会講演要旨集, p.30 (2016)

P21　薬物輸送における定量的活性相関の電気化学的評価

（京大院農）○高石雅貴・白井 理・北隅優希・加納健司

【緒言】薬物などの化学物質の生理活性を予測することは、医農薬の開発や環境中に存在する有害物質の毒性評価等において重要である。化合物の物理化学的性質と生理活性の関係として、吸入麻酔薬や燻蒸剤の効能と分配係数・蒸気圧の構造非特異的な相関や、ある種の薬剤構造特異的な活性強度を示すことなどが知られている[1]。これらの挙動は定量的構造活性相関 (Quantitative Structure-Activity Relationship, QSAR) として、Hansch-Fujita 法などの様々な解析式で表現されてきた[2]。

本研究では、二段階の律速段階を示す定常的な薬物透過を想定したモデル系について解析を行い、イオン対生成や水相/膜相の体積比が透過特性に与える影響を評価した。



（1）

【実験方法】 式 (1) に示す 2 水相 1 膜相からなる液膜セル（断面積 0.78 cm^2 の円筒型セル、両端に平板上の銀｜塩化銀電極を配置）に、6 種の 4 級アンモニウムクロリド (TAA^+Cl^- ; $(C_nH_{2n+1})_4N^+Cl^-$, n = 3 ~ 7) を電解質として水相に添加し、セル両端に設置した銀｜塩化銀電極で電位差を制御した。そして、膜相の厚みや電解質濃度による影響を調べた。

【結果と考察】膜相の厚みを変えた場合の電気抵抗と分配係数の関係を Fig. 1 に示す。まず、膜相を除いた系では n = 3 ~ 7 の間で有意な差は見られず、水相における輸送特性はほぼ同じと結論付けた。膜相を含む系では分配係数の小さい n = 3 ~ 5 の系では膜相における透過係数が小さくなり、膜相透過が律速段階であった。n の増加とともに膜内濃度が上昇するため透過係数は増大した。しかし、n = 7 の系では膜内への分配が優先するため、水相中の濃度が低下し、透過係数は低下した。これは電解質イオンの輸送の律速段階が膜相から水相へと変化したことを示しており、系全体の物質輸送抵抗（透過係数の逆数）が水相および膜相の抵抗の和であるとする 2 直線モデルで理解される。なお、水相のみの系の結果から、水相におけるイオン対生成の寄与は n に拠らずほぼ同程度であった。以上を踏まえ、体積比は各相の濃度を決定し、イオン対生成は相内の有効なイオン濃度を決定することで、いずれも輸送の律速段階に寄与すると結論付けた。

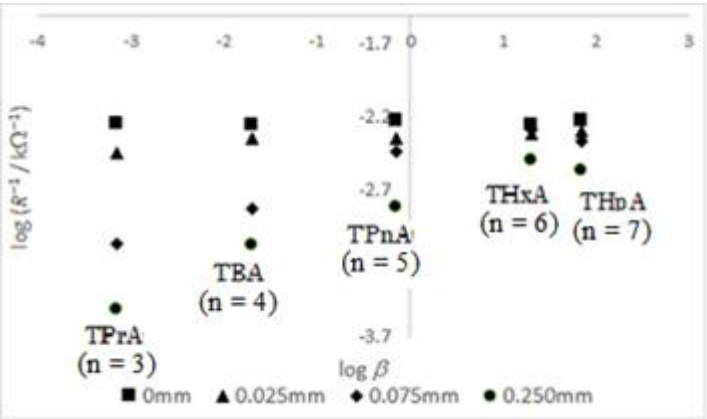


Fig. 1 電気抵抗と分配係数との関係

---

[1] 白井　理, 北隅　優希, 加納　健司, 分析化学, 65, (5), 249-2589 (2016).
[2] C. Hansch and T. Fujita, *J. Am Chem. Soc.*, **86**, 1616-1626 (1964).

P22　キノンの還元前置波を利用した五味子（Schisandrae Fructus）の酸度の定量法の開発

（東京薬大薬）○小谷　明・金子真紀・大嶋 龍 誠・山本法央・袴田秀樹

【緒言】五味子（Schisandrae Fructus）は，チョウセンゴミシの果実を基原とする生薬であり，その鑑定は従来より，色や形などの性状を指標にして行われてきた．五味子の主要な成分である有機酸は，生育環境の影響を受けるため，鑑定や品質管理の指標になりうることが示唆されているが，指標としての可否を明らかにするには，五味子に含まれる酸物質の総濃度（酸度）の定量に適用できる分析法の開発が必要である．我々は，酸を特異的に定量できる分析法として，3,5-ジ-*tert*-ブチル-1,2-ベンゾキノン（DBBQ）の還元前置波に基づく電流計測法を開発した．五味子の酸度の定量に本法の適用が図れれば，市場において五味子を鑑定できるオンサイト分析用センサとしても展開が可能となる．本研究では，五味子の酸度の定量に DBBQ の還元前置波に基づく酸の電流計測法の適用について検討した．

【方法】ミルで粉砕した五味子 1.0 g に水を加えて 200 mL とし，超音波処理と遠心分離を行って得た上清を試料液とした．試料液 0.42 mL，DBBQ 試液（9.0 mmol/L DBBQ と 5.0 mmol/L NaCl を含むエタノール－水（9:1）混液）1.8 mL，水 1.78 mL を混和して検液を調製し，20 mV/s の走査速度でボルタンメトリーを行った．作用電極には Plastic formed carbon（PFC），参照電極には Ag/AgCl，対極には Pt を用いた．五味子の酸度の定量は標準添加法で行い，水をクエン酸水溶液に替えて検液を調製した．

【結果及び考察】DBBQ 試液にクエン酸水溶液を添加し，ボルタンメトリーを行ったところ，－0.55 V vs. Ag/AgCl 付近に DBBQ の還元波，－0.09 V vs. Ag/AgCl 付近にクエン酸由来の DBBQ の還元前置波がそれぞれ得られた．この還元前置波のピーク電流値とクエン酸の濃度の相関は，0.025～0.75 mmol/L の範囲で良好な直線性（$r = 0.998$）を示した．本法により五味子の酸度を一塩基酸として定量したところ，4.77 mmol/g であった．一方，0.1 mol/L NaOH 液を用いた中和滴定により求めた酸度は 4.74 mmol/g であり，両法より求めた結果はよく一致していた．また，精度を比較したところ，酸度の RSD（$n = 6$）は本法では 1.4%，中和滴定では 1.9%であった．本法は，真度に優れ，中和滴定と同程度の精度を有することがわかった．さらに，他 5 種類の五味子について実分析を行ったところ，本法で求めた酸度（x）と中和滴定で求めた酸度（y）の間には，$y = 1.059\,x - 0.173$ の良好な相関が得られた（$r = 0.987$）．以上の結果より，本法は五味子の酸度の定量に適用可能であることが分かった．

P23 両方向触媒反応を行う NAD$^+$還元ヒドロゲナーゼの熱力学的なモデル構築および電気化学的手法による解析

(京大院農) ○白岩咲衣子・北隅優希・白井 理・加納健司

【諸言】NAD$^+$還元ヒドロゲナーゼは，2H$^+$/H_2 対の酸化還元を触媒するヒドロゲナーゼユニットと NAD$^+$/NADH 対の酸化還元を触媒するジアホラーゼユニットで構成される．ヒドロゲナーゼユニットは NiFe 活性中心，ジアホラーゼユニットは非結合型の FMN を活性中心に持つ．これら２つの活性中心の間に，酵素内電子移動を担う FeS クラスターが配置されている．生体内では，水素系と NADH 系の２つの基質間での電子伝達を可逆的に触媒することで，細胞内の酸化還元電位を制御する役割を持つと考えられている．本研究は，電気化学的手法により本酵素の特性を明らかにすることを目的とする．本酵素は，直接電子移動型酵素電極反応を行う．また，2H$^+$/H_2 対と NAD$^+$/NADH 対２つの酸化還元対について両方向の DET 型触媒電流を得ることができる．電気化学的手法により得られた電流－電圧曲線について，熱力学的なモデルに基づいた解析を行った．

【実験】*Hydrogenophilus thermoluteolus* TH-1 由来の NAD$^+$還元ヒドロゲナーゼ (H_2ase) を用いた．多孔性炭素材料であるケッチェンブラックを修飾した GC 電極上に H_2ase を吸着させた．pH 7.0 から pH 8.0 の 100 mM HEPES 緩衝液中で電気化学測定を行った．

【結果】pH 7.0, 50 °C，水素雰囲気下で電気化学測定を行ったところ，H_2 酸化触媒電流が記録された．シグモイド状の領域についてネルンスト解析を行った結果，電子数は $n \approx 1$ で半波電位は –0.52 V (vs. Ag|AgCl|sat. KCl) と得られた．半波電位に pH 依存性は見られなかった．これより，電極での電子授受サイトはひとつの FeS で，その FeS はほぼ可逆に電位応答し，NiFe と FeS 間の電子移動速度定数は界面電子移動速度定数に比べて大きいものと考えた．一方，アルゴン雰囲気下で測定した NAD$^+$還元触媒電流に対して同様にネルンスト解析を行ったところ，半波電位は –0.67 V，$n \approx 0.5$ となった．速度論的因子の影響により，電位が実際より負に評価されていることが推測される．このことから，この場合の電子授受サイトも先の FeS であり，FMN から FeS への電子移動速度定数は界面電子移動速度定数より小さい可能性が示唆された．現在，酵素－電極間の配向を制御し，良い配向の比率を向上するために，金ナノ粒子などを用いた電極修飾を試みている．

P24　多孔質電極上での直接電子移動型酵素電極反応に及ぼす金ナノ粒子の影響

（京大院農）　○高橋優依・北隅優希・白井 理 ・加納健司

【緒言】酵素の酸化還元反応と電極反応が共役した酵素電極反応は，バイオセンサやバイオ燃料電池の基盤技術である．特に，酵素自身が電極と直接電子移動反応を行う直接電子移動型酵素電極反応（DET 型反応）は，酵素と電極のみで構成されるシンプルな系を構築できる．DET 型反応が可能な酵素は少数であると思われていたが，平坦な電極では DET 型反応を観測できない酵素でも，電極を工夫することにより本反応を観測できるようになるという報告もある．その原因として電極形状や，電極表面電荷が，電極に吸着した酵素の配向を改善するためであると予想されている．本研究は，モデル酵素としてビリルビンオキシダーゼ(BOD)を用い，DET 型反応に適した新規電極の探索を目的とした．BOD は電極から電子を受け取り，酸素から水への四電子還元を触媒する．BOD は電極反応部位が正電荷を帯びていることが知られている．そこで本研究では，微細構造のプラットフォームとして金ナノ粒子に注目し，その表面電荷に着目して実験を行った．

【方法】 多孔性炭素材料であるケッチェンブラック(KB)を電極上に塗布し，多孔性炭素修飾電極(KB 電極)を作製した．KB 電極に金ナノ粒子分散液を滴下，乾燥させ，金ナノ粒子修飾電極(AuNP/KB 電極)を作製した．また，金ナノ粒子分散液に 4-mercaptobenzoic acid 溶液を加え，ナノ粒子表面に自己組織化単分子膜を形成した後に KB 電極に滴下，乾燥させ修飾電極(AuNP-COO^-/KB 電極)を作製した．これらの電極に BOD を吸着させ，電気化学測定を行った．

【結果】回転ディスク電極を使用し，pH 5.0，25 °C，酸素飽和，4000 rpm の条件下において記録された電流－電圧曲線を図 1 に示す．金ナノ粒子を修飾した電極では，KB 電極よりも大きな酸素還元触媒電流が記録された．本研究で用いた金ナノ粒子は分散剤としてクエン酸が用いられており，負に帯電している．そのため，KB 電極上に分散した金ナノ粒子上の負電荷の影響により，BOD が DET 反応に適した配向をとり，有効酵素吸着量が増大したことで触媒電流が増加したと考えられる．また，AuNP-COO^-/KB 電極では AuNP/KB 電極の場合と比べて電流－電圧曲線における酸素還元電流の立ち上がりがより急峻になったものの，触媒限界電流の増加はみられなかった．本発表では，多孔質電極上における金ナノ粒子が BOD の DET 型酵素電極反応に与える影響について，電気化学的手法を用いて考察する予定である．

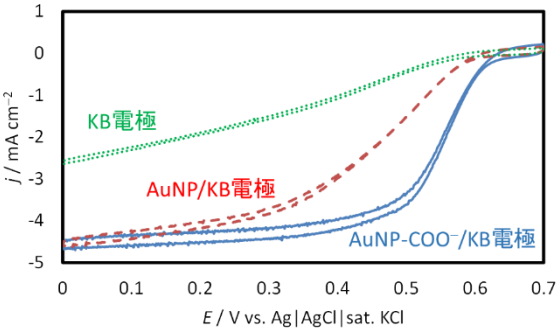


図1：BOD触媒酸素還元電流電圧曲線

実線：AuNP-COO^-/KB電極
破線：AuNP/KB電極
点線：KB電極

P25　異化金属還元細菌による金属ナノ粒子形成過程の追跡

（阪府大院工）○岡田（おかだ）　和也（かずや）・石木（いしき）　健吾（けんご）・椎木（しいき）　弘（ひろし）・長岡（ながおか）　勉（つとむ）

【緒言】　異化金属還元細菌である *Shewanella oneidensis* は汚泥や汚水中に含まれる有機物を消費して電子を生成し，酸素を還元することで代謝を維持している。嫌気性条件においては酸素の代わりに電子受容体として金属イオンに電子を受け渡し，金属ナノ粒子を形成することが知られている。このメカニズムは，環境浄化と金属回収の双方の観点から注目されている。そこで，本研究では，*S.oneidensis* による金属イオン還元機構について，分光学，電気化学的手法を用いて詳細に調べ，反応機構の解析を行った。

【実験】　液体培地中で培養した *S.oneidensis* を洗浄後，リン酸緩衝液に分散させた。この分散液に，有機物としてギ酸ナトリウム，および各種金属イオンを加え，窒素バブリングを行った。金電極，および銀－塩化銀電極を用いて電位差測定を行った。また，UV スペクトル測定，暗視野顕微鏡や各種電子顕微鏡（SEM および TEM）により，細菌表面に形成される金属ナノ粒子の観察を行った。

【結果】　*S.oneidensis* 分散液にギ酸ナトリウム，塩化金酸を加え，窒素バブリングを行った。1 時間後分散液を遠心分離し，沈殿として得られた *S.oneidensis* を洗浄した。このときの *S.oneidensis* の TEM 像を Fig.1 に示す。細胞表面に粒径約 10 nm の金ナノ粒子が観察された。これは細菌内においてギ酸の消費により生成した電子が，細胞内タンパク質であるシトクロム C を介して細胞表面に伝達され，塩化金酸を還元することにより金ナノ粒子が形成されたものと考えられる。同様にして白金，パラジウム，銀の金属イオンを用いて検討を行った。細胞表面には各金属のそれぞれのナノ粒子の生成が認められた。そこで，電位差測定, UV スペクトル測定により金属ナノ粒子の形成過程を追跡した。

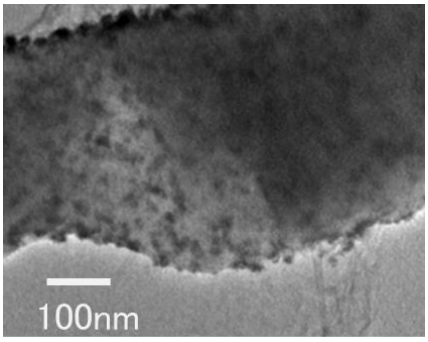


Fig.1　TEM image of *S.oneidensis* after the cultivation in nitrogen-saturated aqueous medium including aurate and formae for 1 h.

P26 チャネル機能を模擬した神経モデル系による活動電位の伝播メカニズムの新解釈

（京大院農）○加地麻衣子（かじまいこ）・白井 理（しらいおさむ）・北隅優希（きたずみゆうき）・加納健司（かのうけんじ）

【緒言】神経伝導は神経軸索での活動電位の伝播で説明されており，遅延型 K^+ チャネルと電位依存性 Na^+ チャネルの働きで説明されてきた．これまで行われてきた解析手法では，局所的な膜電位変化を直接測定することが困難であるため，未解明の現象が残されていた．高野らは，Na^+ および K^+ のチャネル透過を模した液膜型セルを組み合わせて，膜電位と各チャネルを流れる電流を同時に評価可能なモデル系を構築することで，神経軸索上の活動電位の伝播を再現し，詳細を明らかにした [1].

本研究では，神経伝導に及ぼす電気刺激の影響について調べるため，外部からの電位印加による膜電位変化の発生と伝播挙動について再現し，詳細を明らかにした．

【実験】有機溶液の含浸膜とガラス製セルを用いて，水相 (W1) ｜有機相 (M) ｜水相 (W2) からなる有機液膜型セルを作製した．W1 を細胞内液，M を細胞膜，W2 を細胞外液と見立てて，静止電位を示すセルおよび活動電位を示すセルを用意した．なお，静止電位および活動電位は M 中に K^+ あるいは Na^+ を添加し，W1 および W2 中の K^+ あるいは Na^+ の濃度を調整することで再現した．また、各セルの W1 および W2 の Cl^- 濃度が等しくなるようにし，各水相に Ag｜AgCl 電極を挿入した．各セルの W1 同士及び W2 同士を電気的に接続するとともに，各セルの膜電位差と膜透過電流を測定した．外部電位印加に対する挙動を調べるため，ポテンショスタットによってモデル系の軸索部分にあたる部位に並行に電圧を印加して測定を行った．

【結果】外部から 200mV 印加すると，電極に接する部位で局所的にイオン移動による環電流が発生し，同時に局所的に膜電位が活動電位へ変化した．さらに，それが電位印加の極性に従って伝播することを確認した．なお, 外部印加電位を大きくすると，活動電位への変化と伝播がより促進されることも確認した．チャネル型受容体が存在するシナプスに相当する部位において静止電位セルから活動電位セルへスイッチを切り替えると，環電流の発生を伴いながら，膜電位が活動電位へ変化し，軸索部分に沿って軸索末端へ一方向に伝播することも確認した．

[1] Y. Takano, O. Shirai, Y. Kitazumi, K. Kano, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 5320-5317.

P27　色素増感太陽電池における酸化チタン薄膜の絶縁性

(1 福井大院工・2 関西電力(株)技術研究所)
○西海 豊彦[1]・加藤 史也[1]・氏家 諭[2]・矢ヶ崎 えり子[2]・稲垣 亨[2]

【緒言】色素増感太陽電池(DSSC)の薄層セルは、透明電極に多孔質酸化チタン(TiO_2)薄膜を焼結し、色素で染色した作用極と白金対極を、ヨウ素を含む濃い電解液に浸し、電極間距離をスペーサーにて数十 μm とした Harned セル構造が一般的である。発電時には、十数 mA/cm^2 の電流が流れることになり、電池の内部抵抗が、発電効率低下の主な原因となる。本研究では、TiO_2 薄膜の絶縁性に着目し、TiO_2 層の薄膜化などにより内部抵抗を低減させることで、発電効率向上を目指している。

【実験】TiO_2 薄膜(厚さ約 5 μm)を FTO 電極上に作製し、ガリンスタン(液体合金)を対極として、乾燥状態で光強度を変えながら電流電位測定して TiO_2 薄膜の抵抗値を求めた。また、Harned セル構造の DSSC を組み、作用極－白金対極間距離及び入射光強度を変化させて発電効率を測定した。TiO_2 薄膜は、位置と吐出量を PC 制御できるマイクロシリンジを用い、Solaronix 社 Ti-Nanoxide D/SP ペーストを FTO 上に 3D プリントとして塗布、焼結し N719 色素で染色して作製した。Xe ランプ光を Schott KG5 ガラスフィルターを透過させ、出力調整して光源(0.1 W/cm^2 = 1.0 sun)として用いた。

【結果】乾燥条件下の TiO_2 薄膜の抵抗値測定結果を図 1 の(A)(B)に示した。それぞれ TiO_2 の染色無しと、有りである。作用電極が対極に対し、電位が高い場合に、入射光強度に応じて電気抵抗率(傾きの逆数)が低下した。しかし、作用極の電位が低い場合は、抵抗値が高いことから、TiO_2 から対極への電子の流れはほとんど生起しないことを示す。次に、図 1(B)の電極にて DSSC を組んで、発電効率と作用極－対極間距離の関係を求めた(図 2)。対極は、TiO_2 に接するときに短絡せず、発電効率の最大値を示し、距離の増加に伴って低下した。受光面側から遠い TiO_2 薄膜の対極との接面では、TiO_2 薄膜は、絶縁性の隔膜として働いていることを示す。

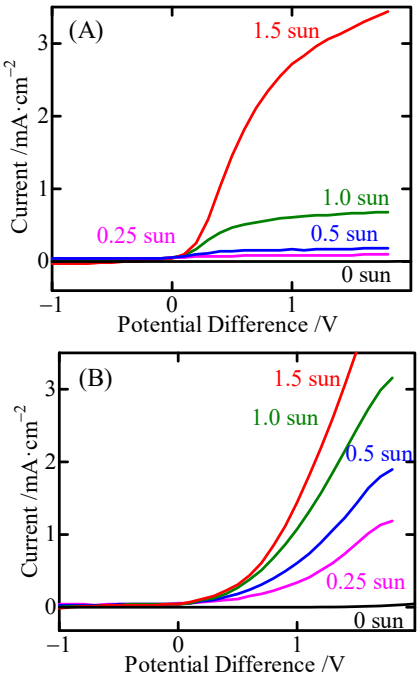


図 1 IV curve of (A) TiO_2 film and (B) TiO_2 film with Dye on FTO.

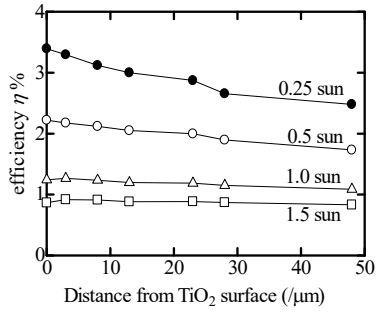


図 2 Relationship between DSSC Efficiency and the distance between TiO_2 surface and Pt counter disk electrode.

P28　Tributylmethoxyethylphosphonium bis-(trifluoromethylsulfonyl)amide を用いるイオン液体｜電解質溶液界面電位差の履歴現象

（甲南大院自然）○大西佑貴（甲南大理工　JST-CREST）山本雅博・垣内 隆 ・村上 良

【緒言】イオン液体 Tributylmethoxyethylphosphonium bis(pentafluoroethanesulfonyl) amide ([TBMOEP][C_2C_2N])塩橋を用いた，塩酸[1]や希硫酸[2]の水素イオンの単独イオン活量が報告されている。一方，中村稜雅は[TBMOEP][C_2C_2N]塩橋を用いた硫酸水溶液中の水素イオン活量測定において，試料溶液を[TBMOEP][C_2C_2N]で飽和させた場合とそうでない場合では最大 5 mV の電位のずれを見出している[3]。この電位のずれにイオン液体｜水溶液界面における乳化が関わっていると考え，[TBMOEP][C_2C_2N]より親水的なイオン液体 Tributylmethoxyethyl-phosphonium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ([TBMOEP] [C_1C_1N])塩橋を用いてイオン液体｜水溶液界面電位の安定性を検討した。

【実験】以下の構成の電池の端子間電圧 E を測定した。

Ag | AgCl | 1 mmol kg^{-1} NaCl (W_{ref}) | [TBMOEP][C_1C_1N] | x mmol kg^{-1} NaCl (W_1) | AgCl | Ag

W_{ref} の組成は測定によらず一定とし，W_1 は[TBMOEP][C_1C_1N]を飽和させたものを用いた。各測定ごとに W_1 を更新し，塩橋のイオン液体は更新しなかった。測定は 25.00±0.02℃の条件下で行った。

【結果】図は，W_1 が 10 mmol kg^{-1} NaCl 水溶液の場合について，この一連の測定に先立ち，W_1 が 100 mmol kg^{-1} NaCl 水溶液の測定を行ったイオン液体塩橋を引き続いて用い，E を，繰り返し測定した結果を示す。E は-64 mV から-62 mV と W_1 を更新するたびに初期の値がより正側にシフトし，また，経時的に上昇した。しかし、更新，五，六回目では，E は初期値，経時変化ともに安定した。このような挙動は W_1 が 10 mmol kg^{-1} NaCl 水溶液の測定を行う前にイオン液体｜W_1 の界面でイオン液体が接触していた NaCl 水溶液の濃度に界面電位差が影響されていることを示唆する。あらかじめ 10 mmol kg^{-1} NaCl 水溶液に十分に接触させた[TBMOEP][C_1C_1N]を，イオン液体｜W_1 の界面に追加すると E のドリフトが抑えられることがわかった。このような履歴現象は，これまでに報告されていない。

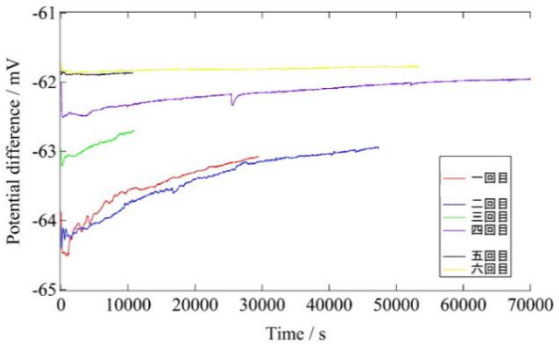


図 10 mmol kg^{-1} NaCl 水溶液での電位の経時変化

参考文献

[1] H. Sakaida, T. Kakiuchi, *J. Phys. Chem*. B, 115, 13222 (2011). [2] M. Shibata, H. Sakaida, T. Kakiuchi, *Anal. Chem*., 83, 164 (2011). [3] 中村　稜雅　甲南大学自然科学研究科　2015 年度　修士論文

P29　金属ナノ粒子単粒子層による フルオレセインの蛍光増強

（阪府大院工）　○山内卓弥，　木下隆将，　椎木　弘，　長岡　勉

【緒言】　蛍光検出のハイスループット化には少量で鋭敏な応答を示し，操作の容易な評価系の開発が必要である．金属ナノ粒子は特定波長の光によって励起され，粒子表面に増強電場を生じる(表面局在プラズモン共鳴)．したがって，粒子近傍に蛍光分子が存在する場合，金属ナノ粒子からのエネルギー移動により励起効率が上昇し，蛍光が増強される．本研究では，プラスチック基板へ金属ナノ粒子を固定し，それによるフルオレセイン蛍光の増強について検討した．

【実験】　水酸化ナトリウム(NaOH)とエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA・2Na)の水溶液を 100℃に加熱し，硝酸銀($AgNO_3$)水溶液を加えて撹拌した．得られた銀ナノ粒子(AgNPs)分散液(0.0027 wt%)をアミノ官能基化されたプラスチック基板に任意の濃度で滴下し，静置して固定させた．プラスチック基板への AgNPs 固定量は，固定前後の分散液の吸光スペクトルより評価した．この AgNPs 固定基板にフルオレセイン水溶液を滴下し乾燥させ，蛍光強度を測定した．

【結果】　AgNPs(粒径 30 nm)を固定した基板の吸収スペクトルを測定したところ，410 nm 付近に AgNPs の表面局在プラズモン共鳴に基づいた吸収ピークが観察された．AgNPs の吸収ピークは固定量の増加とともに増大し，AgNPs の固定量が 46.3 μg で飽和に達した．このとき固定密度は 17.2 μg/cm^2 と見積もられ，AgNPs の単粒子層の形成が示唆された．この基板にフルオレセイン水溶液を滴下し乾燥させたところ，AgNPs 固定量の増加に伴って蛍光強度が増大した．金やパラジウムのナノ粒子を固定した基板でも同様に蛍光強度の増大が見られた．これらの中で AgNPs を固定した基板が最も大きな蛍光増強効果を示した．

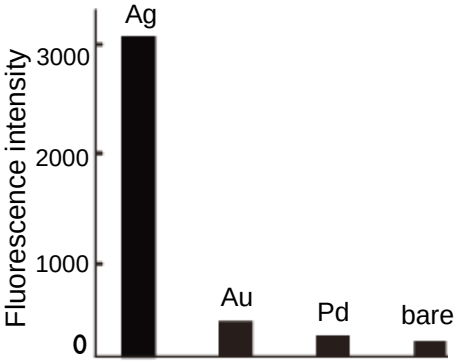


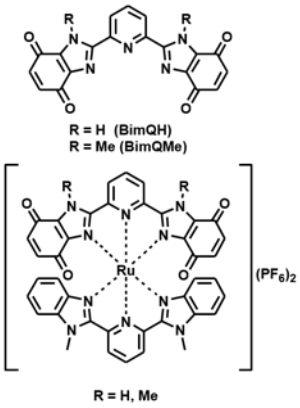
Fig.1 各種金属ナノ粒子を用いた基板におけるフルオレセインの蛍光強度

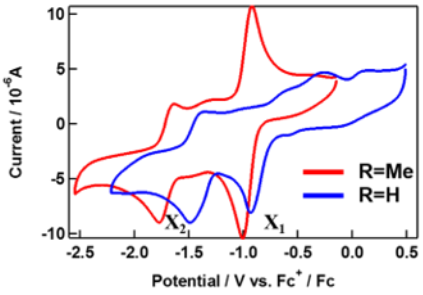
P30　(2,6-ピリジンイル)ビス(ベンズイミダゾールキノン)三座配位子をもつ Ru 錯体の合成と酸化還元特性

(中央大院理工[1]・東京理科大[2])　○矢野元気[1]，小澤寛晃[1]，佐竹彰治[2]，芳賀正明[1]

【緒言】芳香族キノン化合物は、2 電子 2 プロトンを伴うプロトン共役電子移動を起こすことから、キャパシターや電子触媒等への応用が期待されている。特に電子触媒においては、電子とプロトンを得た還元型キノンが基質と相互作用を起こすような反応が期待されており、多くの小分子の活性化による電気エネルギーから化学エネルギーへの変換を起こしうる反応系が可能である。本研究では、2,2′-(2,6-ピリジンジイル) ビス (ベンズイミダゾールキノン) (BimQ) および、その N-メチル誘導体三座配位子ならびに、それらを配位子にもつ Ru 錯体の合成を行い、新規に合成した化合物についてそれらの酸化還元特性を評価した。

【実験と結果】図 2 にベンズイミダゾールキノン配位子(R=H, BimQH;R=Me, BimQMe)の還元側の CV を示した。2 つの還元ピーク X1, X2 が観測され、BimQMe の場合には、第一還元波 X1 は可逆過程として観測されるが、BimQH の場合には非可逆過程として観測される。これは、還元で生成するキノンラジカルがイミノ N-H プロトンを引き抜き、ヒドロキシ基となるためだと考えられる。また、図 3 にベンズイミダゾールキノン配位子(BimQMe)を含む Ru 錯体の CV を示した。正電位側では中心 Ru に由来する 1 電子酸化波が、負電位側では配位子のキノン部位に由来する二段階の 2 電子還元波が観測された。ベンズイミダゾールキノンは配位することで還元は正電位側にシフトするが、錯形成後もその多電子貯蔵能を保持する事が分かった。当日は、ベンズイミダゾールキノン配位子(BimQH)を含む Ru 錯体の合成およびイミノ N-H の還元に伴うキノンサイトへのプロトン移動の関与する電気化学的挙動についても報告する予定である。





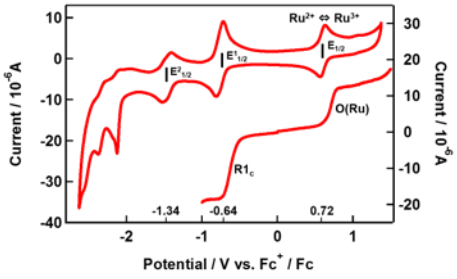


図 1(左). ベンズイミダゾールキノン配位子及び Ru 錯体の化学構造

図2(中央). BimQX (X = H, Me)配位子のCV図 (DMSO 0.1 M $TBAPF_6$中)

図3(右). BimQMe配位子を含むRu錯体のCV図および回転ディスクボルタモグラム (CH_3CN 0.1 M $TBAPF_6$中)

P31　金属錯体の水素結合超分子により被覆されたSWNTs複合体の電気化学

（中大院理工）　○岡 翔 太・小澤寛晃・芳賀正明

【緒言】金属錯体とカーボンナノチューブ(CNTs)やグラフェンなどのナノ炭素材料を複合化することで、効率的なエネルギー変換や分子デバイスへの新しい機能付与が期待されている。我々は、両末端に水素結合部位を導入した N-ヘテロ芳香環配位子を持つ新規ルテニウム錯体を合成し、錯体と CNTs の複合化を目指し研究してきた。本研究では、錯体の溶解性および CNTs との相互作用の向上のために長鎖のアルキル鎖を導入した金属錯体(Ru-UPy、Fe-UPy)を合成した(Fig. 1)。この錯体の両末端での水素結合により連結した超分子ポリマーで CNTs の表面を被覆し、CNTs を可溶化させ、その電気化学特性について検討した。

【実験】クロロベンゼン中に金属錯体と単層カーボンナノチューブ-SWNT (CoMoCAT®) を入れ、超音波照射を行うことで錯体/SWNTs 複合体溶液を作製した。ITO 基板上に錯体/SWNTs 複合体膜を作製し、それを作用極に用いてサイクリックボルタンメトリー測定を行った。錯体/SWNTs 複合体の I-V 曲線の測定には金アレイ電極を用い、室温で行った。

【結果】錯体によって可溶化された SWNT 溶液の UV-vis-NIR スペクトルには 996、1150 nm に(6, 5)、(7, 6)-SWNT に対応するシャープなピークが観測された。PLE マッピングからは半導体性である(6, 5)、(7, 6)-SWNT の選択的な可溶化が確認された。マイカ基板上にキャストした錯体/SWNTs 複合体の AFM 像では、ワイヤー状の錯体/SWNTs 複合体が観察された。ITO 電極上にキャストした複合体のサイクリックボルタモグラムでは SWNT 表面に吸着した錯体の中心金属由来の酸化還元波が確認された(Fig. 2)。ここにトリフルオロ酢酸を添加すると、水素結合が切断され、錯体ポリマーが SWNT 表面から脱離し、中心金属由来の酸化還元波が消失することを確認した。金アレイ電極上での乾燥した錯体/SWNTs 複合体の I-V 曲線は非線形の応答を示した。さらに界面活性剤を用いて可溶化した SWNTs の I-V 測定の結果と比べて、電流値が小さくなっていることを確認した。

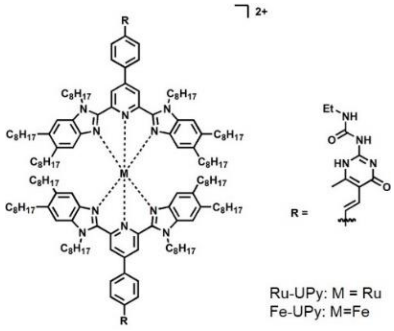


Fig. 1 Ru-UPy および Fe-UPy の構造

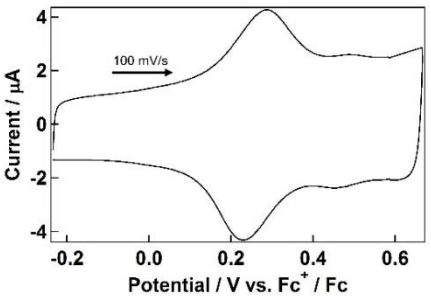


Fig. 2 ITO 上にキャストした Ru-UPy/SWNT 複合体のサイクリックボルタモグラム (CH_2Cl_2 中)

P32 Cell-imprinted microplates for bacterial detection

（阪府大院工）○Xueling Shan・Takuya Yamauchi・Hiroshi Shiigi・Tsutomu Nagaoka

【Introduction】 A high-throughput bacterial detection method based on a cell-imprinted 96–well microplate was developed. The fabrication of the bacterial cell-imprinted polypyrrole and nafion complex was accomplished on a gold nanoparticle-coated microplate. The cell-imprinted polymer complex on the microplate can spontaneously rebind and specifically detect target cells, with a 20-fold increase in selectivity, in a short time frame (within 30 min). Furthermore, the microplates could discriminate particular target *Escherichia coli* (*E. coli*) O157:H7 cells from bacterial mixtures. This simple method may be used for a variety of applications such as clinical testing, food safety, and continuous environmental monitoring.

【Experimental】 An aminoethanethiol-coated gold nanoparticle (Au NP) dispersion (0.028 wt %, 0.40 mL, pH 2.8) was added into a well on the microplate and incubated for 12 h at 298 K. Following the removal of the dispersion and drying, 0.20 mL of 25 vol% of aqueous ethanol containing 0.40 vol% nafion was added and the microplate was shaken for 3 h. Next, pyrrole monomer (108 mM, 25 μL) and the *E. coli* O157:H7 suspension (50 μL, 3.8×10^9 cells mL^{-1}) were added into the well and shaken for 30 min. Subsequently, polymerization was induced through the addition of a 120 mM ammonium persulfate solution (25 μL) as an oxidant for 12 h at 298 K. Next, overoxidation was achieved through the addition of 0.40 mL of a 0.10 M NaOH solution into the well. After a 3-h incubation, the well was washed with a large amount of ultrapure water until a neutral pH was detected.

【Results】 SEM and fluorescence images clearly demonstrated that the *E. coli* cells were entrapped in the polymer complex layer. Because the nafion modified gold-coated microplate have a negatively charged surface, the polypyrrole (PPy) has been formed on the surface meanwhile the *E. coli* cells which has a negative zeta potential (-20 mV) acted as a dopant during the polymertization. After immersing in 0.1 M NaOH aqueous solution, the *E. coli* cells were efficiently removed from the PPy and thereby exposed the bacilli-like cavities.

The imprinted microplate could rapid (within 15 min), highly-selective identify bacterial cells and could discriminate the target strain from other strains with high selectivity (over 20-fold, which was caused). The detection limit of the imprinted micropalte to target cells was calculated to be 5.1×10^3 cells.

In summary, the construction and characterization of cell-imprinted microplate were achieved and it was useful to specifically detect and discriminate target cells.

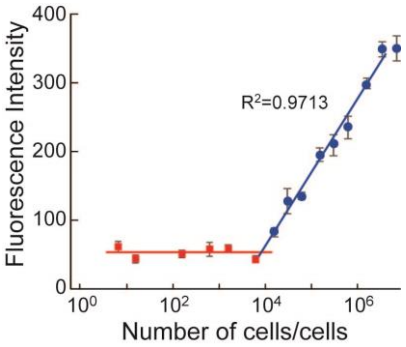


Fig. 1 Work plot of the cell-imprinted microplate

P33

細孔内での電気二重層の重なり合いが界面電気現象に及ぼす影響のモデル化

（[1]京大院農、[2]甲南大理工、[3]JST-CRST）

○北隅優希[1,3]・白井　理[1]・山本雅博[2,3]・加納健司[1,3]

【緒言】固体と電解質溶液の界面には電気二重層と呼ばれるデバイ長さ程度の厚みの極めて強烈な電場が存在する。近年では電気二重層同士の相互作用が無視できない微細構造制御が実現しつつある。その中で、電解質溶液に浸漬された、規則的に配列した貫通孔を持つポーラスアルミナの特性が評価された[1]. 細孔による物質輸送の抵抗は予想できるが，キャパシタンス成分の起源は不明である。そこで、表面電気現象と電気二重層の重なり合いを考慮したモデルを構築し、この現象の説明を試みた。

【モデル】貫通孔を持つ絶縁体が電解質溶液に浸漬している状態で、電解質溶液両端の電位差を制御した場合についてモデル化した。比誘電率 45 の媒質に 1:1 電解質が溶けた電解質溶液を考え、電解質溶液中の電荷分布は Poisson-Boltzmann 式を用いて、溶液の運動は Navier-Stokes 式を用いて、イオンの運動は Nernst-Plank 式を用いて表現した。それぞれの方程式を連立し、有限要素法を用いて数値的に解いた。

【結果】直径 10 nm 、長さ 1.3 μm の貫通孔の壁面が+0.01 C m^{-2} に帯電し、10 mM の電解質溶液に浸漬した場合について計算を行った。実験条件での輸率を想定しアニオンの拡散係数はカチオンの 2 倍とした。孔の両端から 1 μm 離れたところに 10 mV の電位差を印加した場合、細孔内は電気二重層の重なり合いのため電位が上昇し(図 1A)、アニオン濃度がカチオン濃度よりも高く、また、貫通孔の両端に濃度勾配が現れた(図 1B)。正電位側の端における濃度増加はカチオンが細孔に入りづらく、流れ出るアニオンの濃度が高いため、負電位側はその逆、と理解される。また、交流電位を印加した条件を検討したところ、泳動に由来する電流は印加電位と同じ位相を持つ(図 1C)が、濃度勾配に由来する電流の位相は印加電位よりも遅れた(図 1D)。この位相の遅れが実験的なキャパシタンスとして表れている可能性がある。

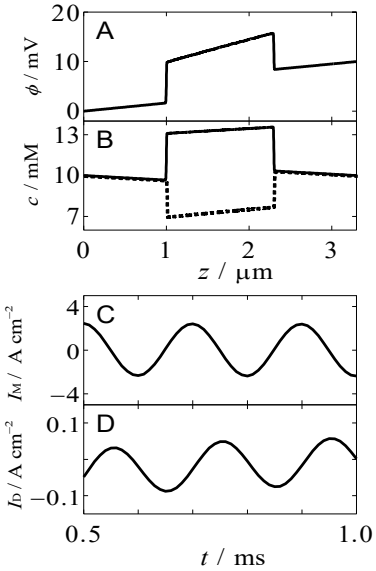


図 1. 貫通孔両端に 10 mV を印加して定常状態になった場合の(A)中央部の電位分布と(B)アニオン(実線)とカチオン(点線)の濃度分布。両端に 5 kHz の交流を印加した時の(C)泳動と(D)濃度勾配に由来する電流。

【文献】[1] T. Fukutsuka, K. Koyamada, S. Maruyama, K. Miyazaki, T. Abe, Electrochimica Acta, 199, 380–387 (2016).

P34　Bio-LSI を用いた植物組織の POD 活性リアルタイムイメージング評価

(東北工大院工 [1], 東北大院環境 [2])

○佐藤輝弥[1], 熊谷龍馬[1], 杉浦大和[1], 井上久美[2], 伊野浩介[2], 珠玖仁[2], 末永智一[2], 葛西重信[1]

【緒言】ペルオキシダーゼ(POD)は、生体において生長やストレス防御機構に寄与する。これまでに我々は、植物の POD 活性の走査型電気化学顕微鏡(SECM)イメージングを報告しているが、SECM ではイメージの取得に時間を要するため、速い反応を捉えることが困難であった。本研究においては、電気化学多電極システムである Bio-LSI を用いて、植物における POD 活性のリアルタイムイメージングの検討を行った結果について報告する。

【実験】実験には Pt(ϕ40 μm、400 点)の Bio-LSI チップを用い、参照電極には Ag/AgCl 電極、対極には Pt 線を使用した。また、測定溶液にはリン酸緩衝液(pH 7.4)、0.5 mM フェロセンメタノール($FcCH_2OH$)、0.5 mM H_2O_2 の混合溶液を 2 mL、植物組織としてセロリの茎を用いた。実験は以下のように行った。①Bio-LSI チップのウェルに測定溶液を満たした。②約 5 分間 0.05 V vs. Ag/AgCl 印加し、電流値が安定していることを確認した後、Z 軸コントローラを用いてセロリを設置した。③約 10 分計測し、リアルタイムイメージングを行った。

【結果】図 1 にセロリの断面写真、及びセロリ設置前、設置直後、設置から 5 分後のリアルタイムイメージを示す。バイオイメージにおける白や灰色で示す領域は、還元電流の増加量が多いことを示し、POD 活性が高いことを示している。図 2 には図 1(A)に示した 3 点(セロリ外周部 a、内部 b、及び外部 c)のアンペログラムを示す。図 1、2 よりセロリ外周部に POD 活性が集中していることが確認された。セロリの外周部には維管束が集中しているため、維管束と POD の分布には関連性があると考えられる。

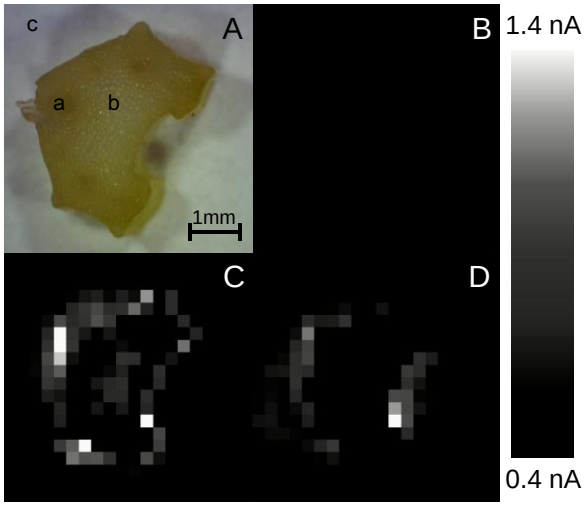


図 1　セロリの断面写真(A)、セロリ設置前(B)、設置直後(C)、設置から 5 分(D)時点のリアルタイムイメージング

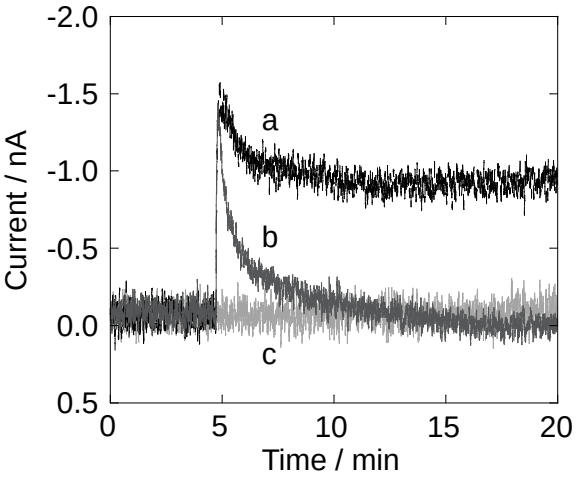


図 2　図 1A の各電極位置(a,b,c)におけるアンペログラム

【参考文献】1). H. Zhou, et al. Mapping peroxidase in plant tissues by scanning electrochemical microscopy, Bioelectrochemistry. 54 151-156 (2001).
2). S. Kasai, et al. 231st meeting of ECS, MA2017-01 1732 (2017).

P35　アンペロメトリックイオンセンサーへの応用を目指した各種導電性高分子被覆電極の電気化学的比較

（京工繊大院工芸科学 [1] 東北大多元研 [2]）
○日下部瑛美[1]，吉田裕美[1]，福山真央[2]，前田耕治[1]

【緒言】導電性高分子は、多くの溶媒に対して低い溶解度を示し、イオン伝導性と電子伝導性の変換器として機能する。ゆえに、同高分子を固体電極に被覆し作製した導電性高分子被覆電極は、有機相中の参照電極や全固体型イオンセンサーの内部電極として古くから研究されてきた。近年では、インク状の導電性高分子を用いた安価で使い捨て可能なプリントイオンセンサーの開発が進められており、産業的にも広く注目を集めている。ところが、この導電性高分子被覆電極には、電極電位の再現性が低い、電位が徐々に変化する等の問題があり、同電極を用いたイオンセンサーを実用化した例は少ない。本研究では、塗布のみで作製した導電性高分子インク被覆電極と、電解重合により作製した導電性高分子被覆電極について、導電性高分子の酸化状態と電位安定性との関係および電極界面の復極性を評価し、電流測定型イオンセンサーへの応用を検討した。

【実験】導電性高分子インクとして、市販されているチオフェン系の 2 種—poly(3,4-ethylenedioxythiophene):polystyrenesulfonate (PEDOT:PSS) ink と perchlorate-doped poly(3,4-ethylenedioxythiophene)-poly(ethyleneglycol), bis-poly(ethyleneglycol), lauryl terminated (PEDOT-PEG:ClO_4) ink—を用いた。これらを indium tin oxide (ITO) ガラス上にキャストし、60 ℃で一晩乾燥させることで導電性高分子インク被覆電極を作製した。一方、電解重合導電性高分子被覆電極は、poly(3,4-ethylenedioxythiophene):tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate (ele-PEDOT:TFPB)を既法の電解重合法に従って作製した [1]。PEDOT の酸化状態は、PEDOT 被覆 ITO 電極の吸収スペクトルを測定することによって確認した。

【結果】導電性高分子の酸化還元電位を調べるためサイクリックボルタモグラムを記録したところ、それぞれについて導電性高分子の酸化還元に対応する一対のピークが確認された (Figure 1)。ele-PEDOT:TFPB, PEDOT-PEG:ClO_4, PEDOT:PSS の順に酸化還元電位は負電位側にシフトしたため、PEDOT-PEG:ClO_4, PEDOT:PSS など市販インクの方が O_2 による酸化を受けやすいと考えられる。定電位電解によって導電性高分子を還元状態から酸化状態に変化させ吸収スペクトルを測定すると、600 nm のピークの減少と 850 nm ピークの増加が観察された。同スペクトルから市販の導電性高分子インクの酸化状態を見積もると、PEDOT-PEG:ClO_4 では 85.1%、PEDOT:PSS では 86.9%であった。これら市販導電性高分子インクの酸化状態の偏りは、サイクリックボルタモグラムからの予想と一致した。

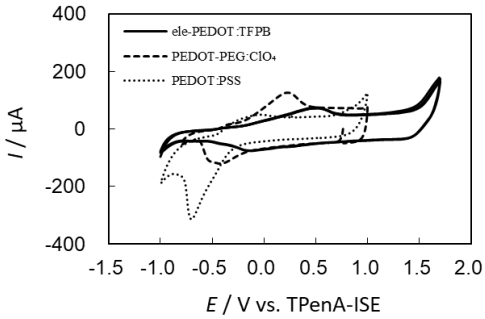


Figure 1 Cyclic voltammograms of various PEDOT-coated electrode.

[1] Y. Yoshida, et al , *Anal. Sci.*, **26** (2010), 137-139

P36 Noise analysis and OCP measurement of ion transfer across a liquid/liquid interface

○ Vladimír Mareček
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of ASCR, v.v.i., Prague, Czech Republic

We recently used fluctuation analysis to study an ion transfer process across the interface between two immiscible electrolyte solutions [1]. Electrochemical noise data obtained from the study exhibited two distinct regions. At frequencies above 50 Hz one notes the presence of spontaneous voltage fluctuations (V_f) which are from the random thermal fluctuations of interfacial ions. This behaviour can be described by the Nyquist formula ($V_f^2 = 4kTZ_r\Delta f$), where Z_r is the real part of the cell impedance and Δf is the bandwidth.

High frequency noise data was also previously used to obtain information about the kinetics of ion transfer [2]. Ion transfer kinetics derived from noise data were compared with that derived from impedance spectroscopy using the same electrolytic cell. The apparent standard rate constant (k_s) of tetraethylammonium ion transfer across the water/1,2-dichloroethane (DCE) interface determined with the two differing techniques have notably similar value (an average k_s of 0.37 cm s^{-1}).

Below 50 Hz, one notes a steep rise in the noise signal [1]. It is demonstrated that this increase reflects slow changes in the potential difference at the interface and that open circuit measurement (OCP) in the time domain is more convenient for analysis of experimental data. Two different electrolytic cells were used to confirm this, namely:

Ag/AgCl/10 mM TBACl(w)/10 mM TBATPB(o)//10 mM TBACl(w)/AgCl/Ag (cell 1)

Ag/AgCl/10 mM TBACl(w)/10 mMTBATPB(o)//10 mM MCl(w)+1 mM NaTPB(w)/ AgCl /Ag (cell 2)

where TBA and TPB are the tetrabutylammonium and tetraphenylborate ions respectively, M is Li or Na, and o is nitrobenzene or DCE. The diameter of the working interface (//) was 1 mm.

The noise signal (both cells) was measured in the frequency range from 0.1 to 10 Hz. The noise signal of cell 1 could not be resolved from the background noise. In contrast, cell 2 exhibited a large noise signal. Interpretation of OCP experiments suggests that the potential of the working interface $\Delta^w{}_o\varphi$ changes slowly due to the decrease of TPB^- concentration at the aqueous side of the interface. It is demonstrated that the change in $\Delta^w{}_o\varphi$ depends on the content of water in the organic phase. The driving force for TPB^- transport is a concentration difference between the aqueous phase and water present in the organic phase. It is noted that the process is overall electroneutral and involves all ions dissolved in the aqueous phase. The change in $\Delta^w{}_o\varphi$ thus can be used to monitor water transport to the organic phase utilising accompanying transport of tetraphenylborate ion. The proposed mechanism involves the presence of a solvent mixed layer on the organic side of the interface. A quantitative analysis of the experimental data is in progress [3].

Acknowledgements The financial support from the Czech Science Foundation (project number 17-09980S) is gratefully acknowledged.

[1] V. Mareček, M. Grätzl, A. Pungor, J. Janata, J. Electroanal. Chem., 1989, **266**, 239.
[2] O. Josypčuk, K. Holub, V. Mareček, Electrochem. Commun., 2015, **56**, 43.
[3] B.R. Silver, K. Holub, V. Mareček, in preparation.

P37　核酸染色色素を電気化学標識とした細菌の定量および生菌率の評価

（阪府大院工）　○木下隆将・初岡　優・石木健吾・椎木　弘・長岡　勉

【諸言】細菌は食品の発酵や肥料に古くから利用されているだけでなく，近年では燃料電池に活用されるなど，その有用性が注目を集めている。効率的な利用のためには簡易かつ迅速な定量が不可欠である。核酸染色色素は細胞膜を透過して核酸に結合するため，顕微鏡観察のための標識として広く用いられている。しかし，一般に蛍光特性は結合状態に依存するため定量分析には適さない。本研究では，アクリジンオレンジ（AO）などの種々色素の電気化学特性に着目した細菌の定量分析を試みた。

【実験】細菌懸濁液に AO を加え，暗室にて 15 分間静置した。遠心分離により上澄みに含まれる余剰の AO を取り除き，沈殿として得られた AO 標識細菌を超純水に再分散させた。この分散液 5 μL をグラッシーカーボン（GC）電極に滴下し，乾燥させた。この電極を作用極とし，リン酸バッファー（pH 7）中でサイクリックボルタンメトリ（CV）およびディファレンシャルパルスボルタンメトリ（DPV）を行った。また，bare の GC 電極を作用極とし，AO を含むリン酸バッファー中において CV を行った。

【結果】CV の結果，AO は+ 0.72 V および+ 0.88 V（vs Ag|AgCl）に 2 つの酸化電流応答を示すことが分かった（Figure 1a）。AO は水溶液中において荷電的にニュートラルな構造（NAO）とプロトン化され正電荷を帯びた構造（AOH+）の平衡状態で存在する。このことから，2 つの電流応答はそれぞれ NAO と AOH+の酸化に基づくものと考えられる。一方，細菌を修飾した電極では，+ 0.90 V（vs Ag|AgCl）にのみ酸化電流応答が確認された（Figure 1b）。細胞膜を浸透した AO は核酸にインターカレートし，リン酸基と静電的に相互作用する。そのため, AOH+の酸化に基づく電流応答のみが現れたものと考えられる。そこで，AOH+の酸化電流に着目した細菌の定量を試みた。AO 標識細菌を所定量修飾した電極を用いて DPV を行ったところ，電流値は修飾細菌数の増大に伴い増大した。また，生菌のみを標識する色素の 5-Cyano-2,3-ditolyl-2*H*-tetrazolium chloride や死菌のみを修飾する Propidium iodide を用いることにより，細菌の生死判別，および生菌率の評価を行った。

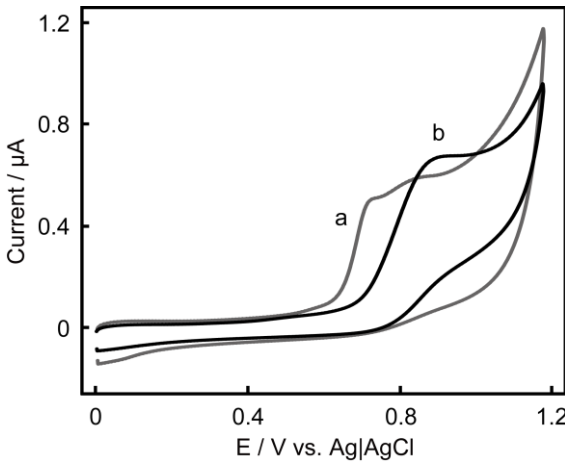


Figure1. CVs of (a) AO in phosphate buffer and (b) AO-labeled bacteria.

P38　シュワネラ菌の電子生成における金属ナノ粒子の効果

（阪府大工）○橋本果穂・石木健吾・椎木　弘・長岡　勉

【緒言】*Shewanella oneidensis* は好気性条件においては汚水等に含まれる有機物を消費して電子を生成し，溶存する酸素を電子受容体として代謝を維持している。一方，嫌気性条件においては酸素の代わりに金属イオンに電子を供給し，細胞膜表面に金属ナノ粒子を生成することが知られている。本研究では *S. oneidensis* の電子生成能および金属ナノ粒子の効果について，電気化学的手法を用いて検討した。

【実験】*S. oneidensis* を超純水に展開し，遠心分離した。得られた *S. oneidensis* を再度，超純水に展開した。これらの操作を 3 度繰り返し，*S. oneidensis* を洗浄した。その後，リン酸緩衝液（pH 7.0）に分散させた。有機物としてギ酸ナトリウム（0.1 M）およびヘキサシアノ鉄（Ⅲ）酸カリウム（1.0 mM）を含む水溶液中に細菌分散液を添加し，窒素バブリングを行った。電位差測定は恒温槽（25℃）内で，指示電極に金線（φ 0.30 mm），参照電極に Ag|AgCl を用いて行った。

【結果】ギ酸ナトリウムおよびヘキサシアノ鉄（Ⅲ）酸カリウムを含む溶液はフェリシアン化物イオンに基づく黄色を呈した。この溶液に細菌分散液（1.1×10^{9} cells）を添加すると，電位は時間の経過とともに緩やかに減少した（Fig. 1）。これはフェリシアン化物イオンからフェロシアン化物イオンへの還元に伴う変化と考えられる。350 s を超えた辺りで電位は急激に減少し，溶液は黄色から無色へと変化した。これは，全てのフェリシアン化物イオンがフェロシアン化物イオンへと還元されたことに起因する。したがって，この電位プロファイルから *S. oneidensis* が生成した電子数の評価が可能となる。

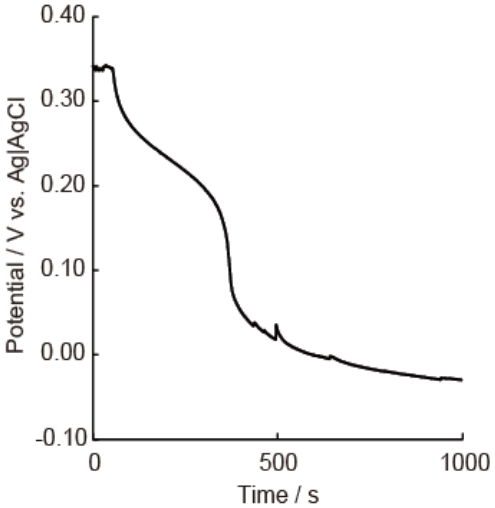


Fig. 1 細菌分散液の電位-時間曲線

P39 Strong biguanidic bases – voltammetric determination of their acid dissociation constants

○ Jan Langmaier, Zdeněk Samec
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry of ASCR, v.v.i., Prague, Czech Republic

The aim of this work was to develop an electrochemical method for the detection of two antidiabetic drugs, namely the substituted biguanides metformin (MF, *N*,*N*-Dimethylimidodicarbonimidic diamide), and phenformin (PF, 2-(*N*-phenethylcarbamimidoyl) guanidine). While MF has become one of the most widely prescribed oral glucose-lowering agent for the treatment of type 2 diabetes [1], PF has been withdrawn from the market already before 1980 due to a high risk of lactic acidosis. It is noteworthy that both compounds are extremely strong bases, which inevitably are present in aqueous solutions in their protonated forms, i.e. as single-charged cations. On the other hand, the protonation opens the possibility of their assaying by the ion transfer voltammetry (or amperometry) at a polarized liquid-liquid interface. Here, we demonstrate that the voltammetric detection of both ions is possible at the interface between the aqueous solution containing MF or PF and the room-temperature ionic liquid (IL) membrane composed of highly hydrophobic tridodecylmethylammonium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl] borate (TDMATFPB), see ref. 2 for methodology. Fig. 1 shows cyclic voltammograms of the protonated MF, and the linear concentration dependence of the peak current (inset). We shall also demonstrate the extremely high stability of both ions over the wide range of pH of the aqueous solutions.

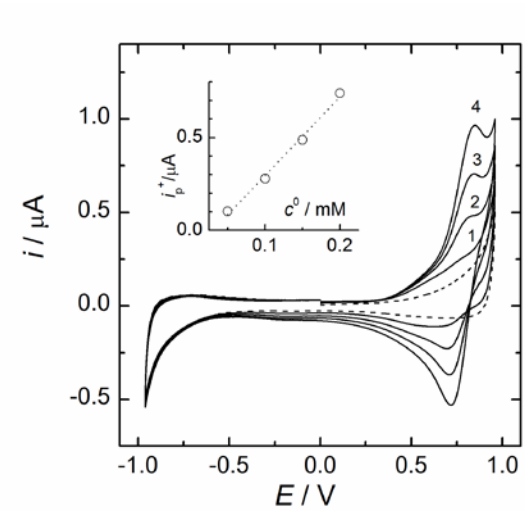


Fig.1. Cyclic voltammograms (10 mV s^{-1}) of a TDMATFPB membrane in the absence (dashed line) and presence (solid line) of metformin at several concentrations (μM): 50 (1), 100 (2), 150 (3), and 200 (4). Inset: Plot of the peak positive peak current i_p^+ vs. the metformin concentration c^0.

This work was supported by grant no. 15-03139S from Grant Agency of the Czech Republic.

[1] Z. Kender et al., Exp. Clin. Endocrinol. Diabetes 122 (2014) 316-319.
[2] J. Langmaier, Z. Samec, Anal. Chem. 8 (2009) 6382–6389.

P40　カチオン性ペプチドの脂質二分子膜を介した膜透過

(京工繊大院工芸科学 [1], 東北大多元研 [2])

○宮城政弘[1], 大松照政[1], 吉田裕美[1], 福山真央[2], 前田耕治[1]

【緒言】膜透過ペプチド (cell-penetrating peptides: CPPs) は、細胞膜を損傷することなく効率的に細胞内への分子導入を誘導するものとして、特に薬物送達の観点から注目されている。CPPs は分子内にアルギニンやリジンなど正電荷を有するペプチドを含んでおり、ポリカチオンとして存在するが、その生体膜での膜透過機構についてはいまだに議論されている。これまで、当研究室では、イオン性蛍光物質の脂質二分子膜 (BLM) 透過を解析するため、膜透過電流と膜透過蛍光シグナルを同時測定する手法を開発してきた。本研究では、同法を用いて、アルギニン 7 つから成るペプチドに蛍光修飾した CPPs モデル化合物の BLM 透過を解析した。また、リポソームを用いた透析膜法により CPPs の BLM への吸着・分配を評価し、膜透過反応との関連を調査した。

【実験】膜透過ペプチドとして、 fluorescein isothiocyanate（FITC） で修飾したカチオン性膜透過ペプチド (FITC-NH-$(CH_2)_3$-CO-$(Arg)_7NH_3^+$: FL-R7^{7+}) を用いた。FL-R7^{7+} は、中性水溶液中で正味 7 価のカチオンとして存在する。対イオンとして、疎水性アニオンである pyrenebutyrate (PyB^-) を用いた。BLM を形成する脂質溶液は、中性のリン脂質の 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine (DOPC) と酸性リン脂質の 1,2-dioleoyl-sn-glycero-3-phospho-L-serine (DOPS) と cholesterol を種々の割合で混合し作製した。膜透過測定セルは、 1.0×10^{-1} M リン酸緩衝溶液 (pH 7.0)、0〜3×10^{-5} M PyB^- を含む 2 水相 (W1,W2) から成り、リン脂質を含む n-decane を小孔に付着させ BLM を形成した。一方の水相に 0〜1×10^{-6} M FL-R7^{7+} 溶液を添加し、サイクリックボルタモグラムを記録し、同時に BLM 直下で共焦点レーザー顕微鏡により蛍光測定を行った。FL-R7^{7+} のリポソーム膜への捕捉量を透析膜法 [1] で調べた。

【結果】 CPPs のリポソーム膜透過は、BLM が酸性リン脂質 DOPS を含み、水相に疎水性アニオン PyB^- が共存すると促進されることが報告されている [2]。FL-R7^{7+} を一方の水相 (W1) に添加した後に膜透過ボルタモグラムを測定したところ、最後下降近辺にアニオンの W1 から W2 あるいはカチオンの W2 から W1 への移動を示す電流が観測されたが、FL-R7^{7+} のものではなかった。また、FL-R7^{7+} による膜透過を蛍光で観測したが、膜透過を示唆する蛍光シグナルは観測されなかった。一方、BLM と FL-R7^{7+} との結合を確認するため、リポソームを用いた捕捉実験を行ったが、FL-R7^{7+} の BLM への分配や吸着はみられなかった。以上のことから、FL-R7^{7+} が BLM を透過する直接的な証拠は得ることができなかった。

[1] K. Murakami *et al* , *Langmuir*, 2016, **32**, 10678−10684.

[2] S. Katayama *et al* , *Biochimica et Biophysica Acta*, 2013, **1828**, 2134-2142.

P41　多段階カラム電極システムを用いた重金属イオンの分離分析

（龍谷大理工）　○山﨑拓也・廣田祐也・糟野　潤

【緒言】 重金属イオンのストリッピングボルタンメトリー (SV) による定量分析では、作用電極として滴下水銀電極や水銀フィルム電極が主に用いられていたが、その毒性から近年では水銀の代替となる電極素材が模索されている。当研究室では、銅線で作製したカラム電極の SV への適応性を評価したところ、0.1 μM (= μmol dm^{-3}) の Zn^{2+} が定量できることが分かった。しかし、Cd^{2+} など他の重金属イオンが共存すると電着した Zn の再酸化電位が移行し、SV で Zn^{2+} を定量することが困難であった。

本研究では、カラム電極を二段に連結し、一段目で妨害物質 (Cd^{2+}) を電解除去しながら二段目で目的物質 (Zn^{2+}) を SV によって定量する方法を検討した。

【実験】 内径 1.0 mm のナフィオンチューブ内に、直径 0.8 mm の銅線を挿入したもの (一段目: 100 cm、二段目: 30 cm) を作用電極とし、Ag/AgCl (3.3 M KCl) 電極 (SSE, 参照電極)、白金板 (対極) とともに 1 M KCl 水溶液に浸した (銅カラム電極)。溶液の流速を 6 ml h^{-1}、SV の電解電位を -1.2 V vs. SSE、印加電位を 15 min、電位の掃引速度を 100 mV s^{-1} で SV を行った。

【結果と考察】 10 μM Zn^{2+} と 10 μM Cd^{2+} を含む 1 M KCl 水溶液で SV を行ったところ、図 1 の曲線 1 に示すボルタモグラムが得られた。この結果は、Cd^{2+} が共存すると Zn^{2+} の定量が妨害されることを示す。銅カラム電極を二段に連結し、一段目で Cd^{2+} の電解除去を試みたところ、一段目の作用電極の長さが 100 cm、印加電位が -1.1 V の条件で電解すると、Cd^{2+} を電解除去できることが分かった。しかし、この条件では Cd^{2+} のみならず Zn^{2+} も一段目で還元されてしまうため、二段目で Zn^{2+} の SV による定量が困難であった。そこで、一段目の銅カラム電極をグラッシーカーボン繊維で作製した GC カラム電極 (作用電極の長さ: 5 cm) に置き換えて同様の検討を行ったところ、二段目の銅カラム電極で Zn の再酸化反応に起因するピーク電流が約 -0.85 V に観察された (図 1 の曲線 2)。以上の結果から、GC カラム電極を用いれば、Cd^{2+} を電解除去して Zn^{2+} を SV で定量できることが分かった。

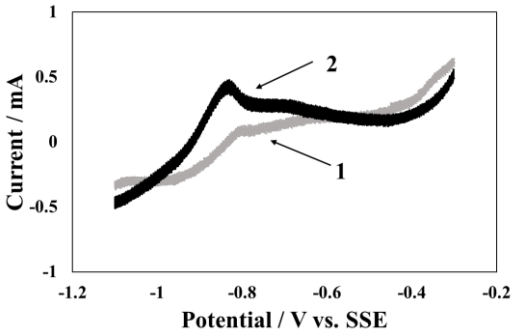


図 1. 銅カラム電極で記録した SV のボルタモグラム (曲線 1: 10 μM Zn^{2+} と Cd^{2+}, 曲線 2: Cd^{2+} 電解除去後の 10 μM Zn^{2+} の SV)

P42 水|低比誘電率有機溶液界面でのイオン移動ボルタンメトリー

（龍谷大理工）　○山村 亮 太・松山裕樹・増田健也・糟野　潤

【緒言】液液界面電荷移動ボルタンメトリー (VITIES) は、水 (W) と有機溶液 (O) との界面に電位差 (*E*) を印加・掃引し、イオンや電子が移動するときに流れる電流 (*I*) を *E* の関数として記録する手法である。従来から、VITIES の O として 1,2-dichloroethane (DCE) がよく使用されている。近年、界面面積を小さくした微小界面セル（例えば、直径 30 μm）が開発され、比誘電率 (ε) が小さい有機溶媒でも VITIES が可能になった。当研究室では、微小界面セルと適切な支持電解質を用いることで W | toluene 界面での VITIES に初めて成功した [1]。

本研究では、toluene 以外の低比誘電率有機溶媒の VITIES への適用性について調査した。

【実験】O として、benzene (ε = 2.3) と ethylbenzene (EB, ε = 2.5) を用いた。W および O の支持電解質として、それぞれ 0.01 M (= mol dm^{-3}) $MgSO_4$ および 0.01 M bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium tetrakis[3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl]borate ($BTPPA^+TFPB^-$) を用いた。微小界面は、ポリエステルフィルムにレーザー光を照射して作製した微小孔に形成した。

【結果】O として 0.01 M $BTPPA^+TFPB^-$ を含む benzene を用いたとき、0.01 M NaCl を含む W との界面で約 0.75 V の電位窓が観察された。一方、EB は、$BTPPA^+TFPB^-$ の溶解度が benzene よりも小さい。そこで、 10^{-3} M $BTPPA^+TFPB^-$ の EB で同様に測定を行ったところ、十分な電位窓が確認できず、VITIES が困難であった。そこで、DCE (ε = 10.13) を一定の割合で混合し、0.01 M $BTPPA^+TFPB^-$ の EB + DCE 混合溶液を用いてボルタモグラムを測定した（図 1）。なお、図 1 のボルタモグラムは、TATB 仮定で参照電極電位 (BTPPAE) を基準電位 (TPhE) に補正している。図 1 の結果から、EB の割合が大きくなるにつれて、特に正電位側の電位窓が、正側に移行することが分かった。この傾向は、四級アンモニウムイオンの移動についても観察された。

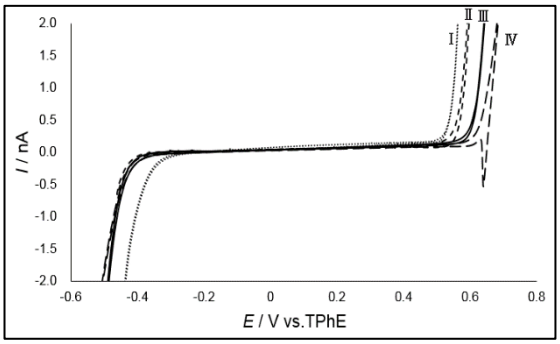


図 1. W | O （EB + DCE の混合溶液）界面で測定したイオン移動ボルタモグラム.（DCE のみ (Ⅰ), DCE と EB の混合比, EB:DCE = 1:3 (Ⅱ), 1:1 (Ⅲ), 3:1 (Ⅳ) ）

[1] M. Kasuno, Y. Matsuyama, M. Iijima, *ChemElectroChem*, 3 (2016) 1-5.

P43　微生物インプリンティング法を用いた電気化学検出

（阪府大院工）　○中西 聖嗣・木下 隆将・椎木 弘・長岡 勉

【緒言】微生物インプリンティング法とは，ポリマーの重合過程において特定の細菌をポリマー中に取り込み，重合後細菌を吐出することにより，同種の細菌の表面構造に対応する選択的結合部位(鋳型)を作製する技術である．本研究では，ゾルーゲル法を用いることにより ITO ガラス上に *Escherichia coli* (*E. coli*) O26 に対応する鋳型を作製した．また，鋳型により捕捉した細菌を bis-benzimide (BI)により染色し，その電気化学的特性に着目した検出を試みた．

【実験】テトラエトキシシラン水溶液を酸触媒により加水分解重合し，*E. coli* O26 (1.0×10^{10} CFU/mL)を含む生理食塩水と混合することで前駆体ゾルを調製した．スピンコート法により ITO ガラス上に菌体を取り込んだシリカ薄膜を作製・乾燥後，同 ITO ガラスをエタノール中で 30 分間振とうした．超純水による洗浄後，*E. coli* O26 懸濁液に 30 分間浸漬し，BI 水溶液中に 10 分間浸漬した．これを作用極とし，pH 7 リン酸緩衝液中において微分パルスボルタンメトリー(DPV)を行った．

【結果と考察】AFM により，薄膜作製後の ITO ガラス表面には高さ約 1 μm の桿状に隆起した箇所が多数観察された(Figure 1a)．また，エタノールで菌体を吐出すると，桿状の窪みが観察された(Figure 1b)．菌体の吐出により鋳型が形成されたと考えられる．BI で菌体を染色した後 DPV を行うと，+ 0.5 V 付近に鋭い酸化電流応答が確認され(Figure 1c)，これは BI の酸化電位に対応する電位であった．以上より，微生物インプリンティング法を用いた細菌の検出可能性が示された．また，ピーク高さに基づく定量性および他種菌体に対する選択性についても評価した．

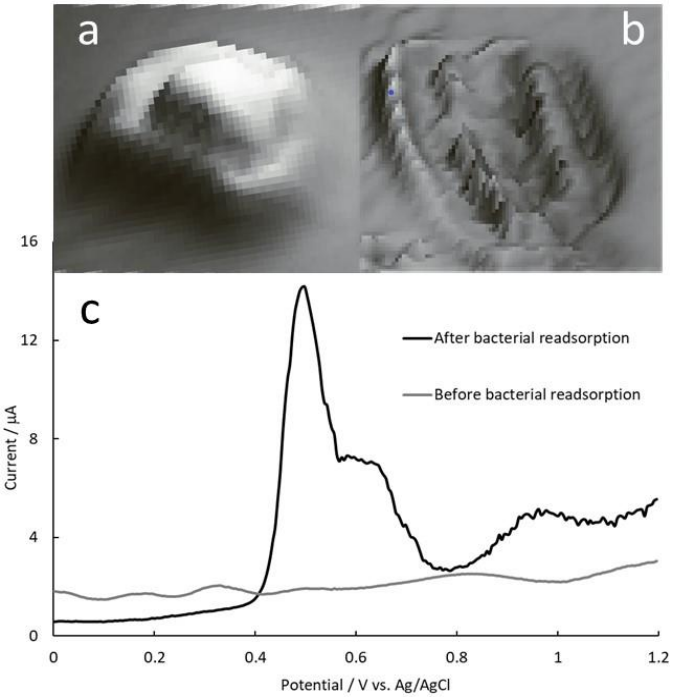


Figure 1. AFM images of the ITO glass after incorporation (a) and removal (b) of *E. coli* O26. (c) DPV of the *E. coli* O26-imprinted ITO electrode with and without BI-label after bacterial readsorption.　(RE: Ag/AgCl, CE: Pt mesh, step potential: 4.95 mV, pulse width: 25 ms)

P44　金ナノ粒子と生体高分子から成る集合体形成とその電気化学挙動

もり　ゆうき　たはら　ひろのぶ さがら　たまかさ
(長崎大院工)　○森　勇気・田原 弘宣・相樂 隆正

【緒言】 金属ナノ粒子で予め生体分子を標識し、基質あるいはホストとの特異的結合を分光検出する方法が広範に用いられている。ナノ粒子表面を修飾して提示した官能基による結合のみならず、粒子電荷もホストの選択に用いられる。逆に、生体分子の単一構造や特異的集合構造をテンプレートとして、金属ナノ粒子を、静電相互作用により特定の配列に組織化する手法は魅力的である。形の均一性と柔らかさを併せ持つからである。しかし、この発想で、電極表面上にユニークな光学的特性をもつナノ電極集合系を構築する検討は未熟である。

本研究は、タンパク質やその集合体あるいは DNA が形成する集合構造に、負電荷をもつクエン酸保護金ナノ粒子(cit-Au-NP)を浸漬だけで付着させ、上記の性質を持つ系を創製することを目標としている。本発表では、DNA がトロイダル構造などを生成する条件[1]で電極上に付着した Au-NP の状態と挙動の理解を目指した検討結果を中心に報告する。

【実験】cit-Au-NP を、ヒストンの Lys リッチな側面に付着させた Au-NP 集合体、DNA + ジアンモニウム（右図 **1**）構造体上に付着した Au-NP の集合体形成を目指した。溶液中での UV-Vis 消衰スペクトル測定と、電極上付着状態の電気化学測定からアプローチした。後者の測定には、Ag/AgCl(sat'd KCl)参照極を用いた。

【結果】 アミン末端シロキサン単分子層で修飾した ITO 電極上に DNA(fish sperm)を付着させ、cit-Au-NP 溶液に浸漬すると、Au-NP 粒子（直径約 15.5 nm）が固定化された。しかし、DNA 付着のみでは Au-NP の応答は検出できなかった。DNA + **1** で構造体を作る条件では、Au-NP 表面の酸化還元による CV 応答が得られた（図 1-a）。この系の紫外・可視電位変調透過吸収スペクトル(PMTAS)を図 1-b に示す。この波形は、電位をより negative にすると、Au-NP のプラズモン吸収バンドの短波長側が増加し、長波長側が減少することに対応しており、Au-NP の充放電を示すものである。DNA + cit-Au-NP を、ITO 基板と Au-NP の間の電子移動がスムーズに起こる状態で修飾するには、**1** の過剰共存が重要であることを示唆している。講演では、消衰スペクトル測定、動的光散乱測定のデータや、ヒストンをテンプレートとした系についても述べる。

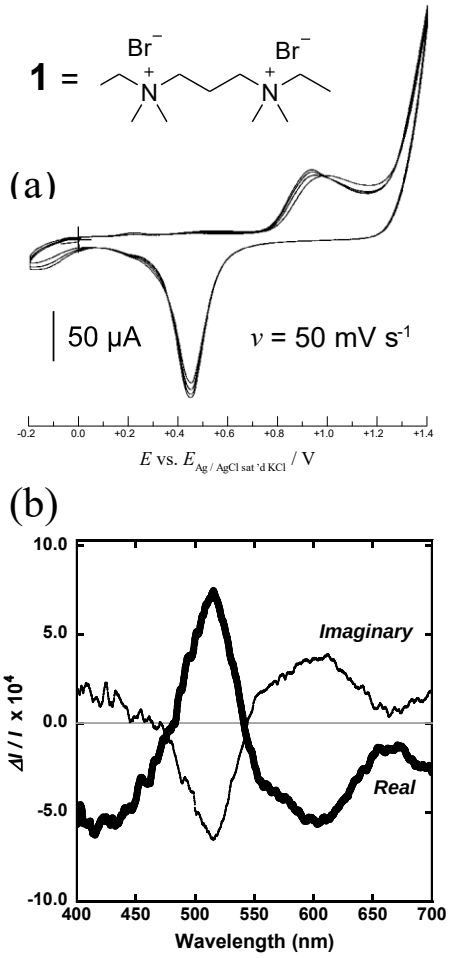


図 1 修飾 ITO/(DNA + **1** + Au-NP)/リン酸緩衝溶液(pH 7.0)における CV (a)および PMTAS (b). (b)の測定条件： E_{dc} = 0.00 V, 変調周波数 14 Hz, 振幅 141 $mV_{0\text{-}p}$.

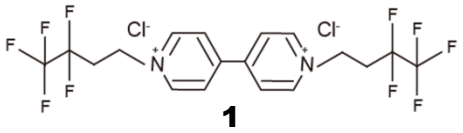
[1] A. A. Zinchenko, V. G. Sergeyev, S. Murata, K. Yoshikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 4414.

P45 ビオロゲンをプローブとした Nafion 膜構造解析への電気化学および分光学的アプローチ

(長大院工[1]、Lakehead 大化学[2]) ○綾部 達也[1]・Aicheng Chen[2]・相樂 隆正[1]

【緒言】Nafion は、燃料電池などで化学的に安定な電解質膜として広く用いられている。Nafion 構造モデルの多くは分光学データに基づき提案されているが、実際のイオンチャネル中のミクロ化学環境の理解にはレドックス種をプローブとした電気化学的アプローチは欠かせない。viologen は側鎖のデザインによりサイズや電荷などのプローブとしての特性を多様に設計でき[1]、紫外・可視～赤外領域の分光電気化学を組み合わせた手法による挙動の追跡も可能である。

本研究では、化合物 **1** (*N,N*'-di(1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-perfluorobutyl)-4,4'-bipyridinium dichloride)を、Nafion のスルホン基サイトとだけでなく、パーフルオロアルキル領域とも同時に親和的に相互作用するプローブを狙って合成し、金電極上の Nafion 膜中での挙動を電気化学的及び分光学的手法で精査した。



【実験】キャスト法により Nafion 膜被覆した金多結晶電極を、**1** および alkyl (C1～4) -viologen の KCl 水溶液に浸漬し、サイクリックボルタモグラム（CV）の時間変化を追跡した。参照極に Ag/AgCl(sat-KCl) 電極を用い、室温で測定した。

【結果】Fig. 1(a)に、**1** 水溶液に Naifon 膜修飾電極を浸漬後の CV 応答の時間変化を示す。電極浸漬後 5 分後まではレドックス電流は増加し続け、準可逆な応答を与えた。その後、応答が減衰して可逆性が落ち続け、16 時間で定常状態に達した。対照的に、四つの alkyl viologen はいずれも、定常状態において安定な拡散律速応答を与えた(Fig. 1(b))。一方、**1** は alkyl viologen と同様に、裸の金電極では可逆な溶液種の拡散律速応答を示した。これらの結果から、末端 C2 がパーフルオロ化されている **1** は、Nafion のイオンチャンネルに取り込まれると同時に、フルオロ相とも不可逆的に相互作用して動きが制限され、自らの redox 挙動を阻害しているとの仮説が立てられる。スルホン基サイトのごく近傍までフルオロ相があって、**1** の 1 分子が同時に二つのサイトと強く相互作用している可能性もある。この複合的な強バインディングの特性は、低濃度の **1** では顕わではない。

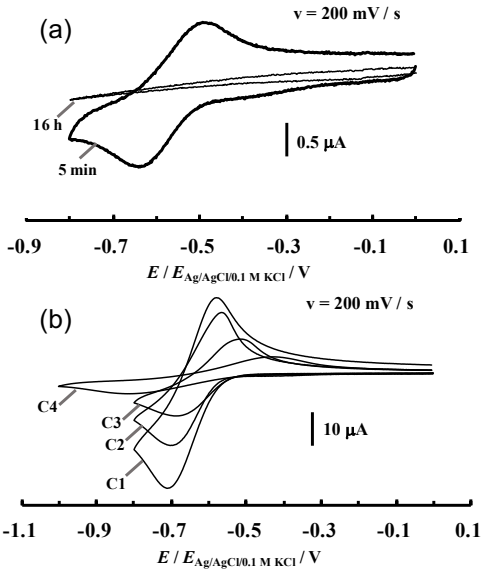


Fig. 1. CVs of a Nafion-modified Au electrode (0.02 cm^2) in the solutions of 0.5 mM **1** (a) and alkyl (C1–4) viologens (b) in the presence of 0.1 M KCl.

講演では、エレクトロリフレフレクタンスなどの分光電気化学測定データも含め報告する。

【参考文献】[1] A. M. Hodges, *et. al.*, *J. Phys. Chem.*, **1991**, *95*, 5966.

P46　ネプツニウムの還元に伴う析出反応

（原子力機構）　○大内和希，音部治幹，北辻章浩

【緒言】発表者らは，アクチノイド原子価変化に伴う析出反応に着目し，電気化学水晶振動子マイクロバランス（EQCM）を用いて，弱酸性溶液中での U の還元を調べた。これまで U(VI) から U(V) への還元に伴い U(IV) 析出物が形成することを確認している．また，この析出過程は三段階で進行し，2 段階目で U(IV) 水酸化物を形成し U(V) から U(IV) への還元に対する触媒作用を有すること，3 段階目で U(IV) 水酸化物が酸化物に状態変化することを見出している．本研究では，Np の還元反応に伴う析出反応を EQCM により測定し，Np の原子価変化と析出形成反応の相関を調査し U の反応と比較した．

【実験】試料は，5 価と 6 価が混在するネプツニルイオン（NpO_2^+，NpO_2^{2+}）溶液（最終濃度 1 mM）に $NaClO_4$（最終濃度 1 M）を添加し，NaOH で pH を 4.0 に調整した．EQCM 測定の前に+0.6 V 印加しバルク電解を行い，NpO_2^+ に原子価を調整した．原子価調整後，作用極，対極及び参照極として，金蒸着水晶振動子，白金及び銀／塩化銀電極（SSE）を用いて EQCM 測定を行った．

【結果と考察】pH 4.0 の NpO_2^+ 溶液をサイクリックボルタンメトリー測定したときの電流値（図 1 上）と析出量（図 1 下）の変化を示す．-0.5 V 付近から顕著な Np 析出物の形成が確認され，Np(V) の還元が進行した．一方，電位掃引を正側に折り返すと 0 V 付近までは析出が続くが，これより正電位では酸化電流及び析出量の減少が確認されたことから Np 析出物の酸化溶解が生じた．次に Np(V) が還元する電位として-0.75 V を印加し還元電流および析出量の時間変化を測定した．電解開始直後より Np 析出物が観測されたが，1.6 μg 程度で析出量が一定となった．この析出挙動は，電解とともに U(IV) が析出し続ける U と大きく異なる．Np(V) の電解還元の電気量と析出量の関係を解析した結果，この還元は 1 電子反応であり，化学種は Np(IV) 酸化物（NpO_2）として析出していることが分かった．以上より，Np の析出反応では，還元反応に伴い Np(IV) 酸化物が析出し，電極表面が酸化物で覆われることにより Np(V) の還元が阻害されると考えられる．

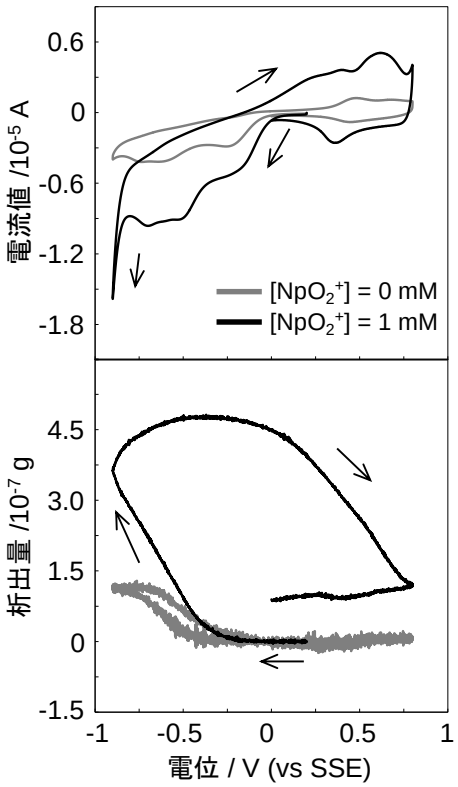


図 1 NpO_2^+のサイクリックボルタモグラム．$[NpO_2^+]$ = 1 mM, $[NaClO_4]$ = 1 M, pH 4.0. 作用極：Au, 対極：Pt, 参照極：Ag/AgCl.

P47　ビオロゲンを溶液側末端に組み込んだ金電極上アルキルチオール単分子膜の分光電気化学

(長崎大院工)　○豊原 将己、相樂 隆正

【緒言】 有機酸化還元種の挙動は、自身同士あるいは対イオンとの相互作用やミクロ化学環境によって大きく異なることがある。水溶液バルクにおけるビオロゲンの酸化還元電位は、電解質塩の種類に強く依存しない。一方、片末端にメルカプト基をもつアルキル長鎖の中間にビオロゲンを組み込んだビオロゲンチオール(VT)の金電極上自己集合単分子膜(VT-SAM)では、アニオンのバインディングにより、アニオンのソフトネスとアニオン濃度による酸化還元電位シフトが明確に起こる[1]。SAM内の低誘電率環境が、ビオロゲン酸化体(V^{2+})のイオンバインディングの強化に重要である。またSAM内では、ビオロゲン還元体($V^{\bullet+}$)のスタッキングによるダイマー化が顕著であることがわかっている。

ビオロゲンを水溶液側末端に配置したVT-SAMはどのようなレドックス挙動を示すのか；本研究の目的は、この課題に、エレクトロリフレクタンス(ER)による分光電気化学手法も用いてアプローチすることである。末端配置VT-SAMの挙動をButtryらが報告した前例では、原料(thiolとdisulfide)の違いの議論にとどまっていた[2]。フェロセン末端のSAMでは、アニオンとフェロセニウムイオンとのバインディングが観られる[3]が、酸化還元対$V^{\bullet+/2+}$の両方ともカチオンであるビオロゲンの場合ではどうか、興味深い。

【実験】 金電極上に、1-(10-mercaptodecyl)-1'-methyl-4,4'-bipyridinium (C1VC10SH, Fig. 1上部参照)のBr^-塩からSAMを合成した。Ag/AgCl sat'd KCl参照極を用い、サイクリックボルタモグラム(CV)測定やエレクトリフレクタンス(ER)測定を行った。

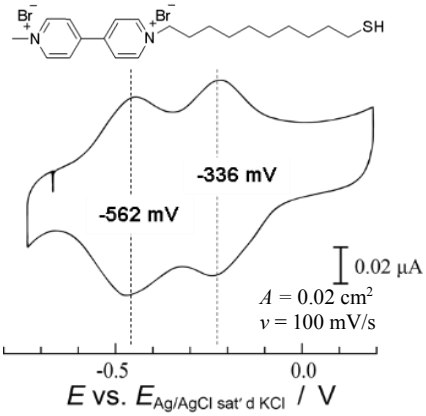


Fig. 1.　CV of a C1VC10SH monolayer on a poly-Au electrode in 3 mM NaCl.

【結果】 C1VC10SH-SAMを被覆した多結晶Au電極は、4つの電解質(KF, KCl, KBr, KPF_6)水溶液中で示したアニオン依存性は、C_nVC_nSH(n = 4 or 5)-SAMよりはるかに小さく、序列も異なった。これは、ビオロゲンが水の比誘電率環境にあり、アニオンとの静電バインディングがPF_6^-を除いてほとんど起こらないこと示唆する。SAM修飾多結晶Au/3 mM NaCl溶液系では、$V^{\bullet+/2+}$の酸化還元CVピークが2つに分裂した(Fig. 1)。2つの酸化還元電位で、ERスペクトル波形(Fig. 2)は異なり、よりpositiveな電位での応答は、negative側より高い割合の$V^{\bullet+}$モノマー存在割合を示した。

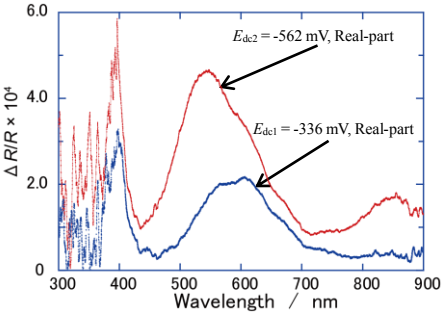


Fig. 2.　Real-part ER spectra of a C1VC10SH monolayer on a poly-Au electrode in 3 mM NaCl, ΔE_{ac} = 10 mV, f = 14 Hz, incident angle: 45°

以上に加え、固定化量、アルカンチオールでの二次元希釈によるミクロ環境の変化、単結晶Au(111)での挙動についても議論する。

参考文献:　[1] T. Sagara, H. Tsuruta, N. Nakashima, *J. Electroanal. Chem.*, **500**, 3823 (2000). [2] X. Tang, T. W. Schneider, J. W. Walker, D. A. Buttry, *Langmuir*, **12**, 5921 (1996).　[3] K. Uosaki, Y. Sato, H. Kita, *Langmuir*, **7**, 1510 (1991).

P48　ビオロゲンを組み込んだ酸化還元活性高分子ヒドロゲルの電気化学

（長崎大院工）　○王（わん） 博（ぼう）・田原（たはら） 弘宣（ひろのぶ）・相樂（さがら） 隆正（たかまさ）

【緒言】ビオロゲン酸化体（V^{2+}）を還元すると、水溶性が下がる。疎水場ではV^{2+}からの顕わな脱水が起こる。また、1 電子還元により生じたラジカルカチオン（$V^{\bullet+}$）は、高濃度ではダイマー化しやすく、二次元に凝集できる平面基板があれば、サイドオン配向で高度に組織化した相を生成する[1]。この可逆性が高い酸化還元は、ヒドロゲルの大きな体積変化を駆動できるはずである。

本発表ではまず、ビオロゲンペンダント型高分子ヒドロゲルをポリ–*L*–リジン（PLL）から合成し、架橋ゲル化した結果、水中浮遊状態で、還元によって急速脱水を起こして収縮し、再酸化で元に戻る挙動を実証した結果を述べる。重要な課題は、電極とコンタクトに電子授受するゲルでも、速くて大きな伸縮を起こさせることである。そのため、上記のヒドロゲルが様々な電極上で示す酸化還元挙動を、エレクトロリフレクタンス（ER）法も用いて精査するとともに、ゲル中に電子伝導性フィラーを混在させる効果の検討を進めている。この過程で明らかになったことを併せて報告する。

【実験】分子量 12000 の PLL にε–アミノ基とのアミド結合を介して、ビオロゲン部位を導入した。残存ε–アミノ基間をグルタルアルデヒド（GA）で架橋し、ヒドロゲル（PLLV ゲル：Fig. 1）を合成した。電極と接した PLLV ゲルの挙動は、銀/塩化銀（飽和 KCl）参照極を用いて測定した。また、PLLV ゲルを電極とセルの内壁面の間に挟み込んで ER 測定も行った。

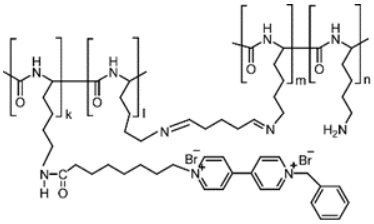


Fig. 1. Molecular structure of GA-crosslinked PLLV gel.

【結果】ビオロゲン導入率$\xi = k / (k+l+m+n) = 0.25$、含水率 94%の PLLV ゲルを測定に用いた。水中浮遊ゲルをジチオナイトで還元し、次いで酸素飽和水で酸化したところ、数分のオーダーでの還元収縮と再酸化膨張が起こった。収縮を体積換算すると 93%減に対応し、この値はゲルの含水率 94%に近い。ゲル中に金ナノ粒子（Au-NP）を導入すると還元収縮速度が速くなった。これは、Au-NP が電子移動バイパスとして機能したものと推定できる。

Fig. 2–a に、グラッシーカーボン(GC)電極表面に接触させた PLLV ゲルのサイクリックボルタモグラム（CV）を示す。ゲル内の$V^{\bullet+}/V^{2+}$対の反応が、式量電位 $E^{o'} = -0.46$ V に長時間安定に観測された。一方、Au-NP を共存させる(Fig. 2–b)と、ピーク電流（i_p）が増大した。i_pは掃引速度 v の平方根に比例した

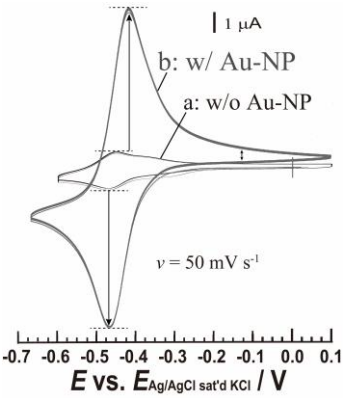


Fig. 2. CV of a PLLV gel without Au-NP(a) and with Au-NP(b) on an GC electrode (0.071 cm^2) in 0.1 M KBr + 50 mM phosphate buffer (pH = 7.0).

$E^{o'}$での ER スペクトルは差スペクトル型であり、密に集積して析出したビオロゲン相の反応ではないことがわかる。540 nm にピークを示し、602 nm 付近にはピークがない波形から、$V^{\bullet+}$は狙い通り 100%近い割合で二量化していることがわかった。

【参考文献】 [1] T. Higashi, Y. Shigemitsu, T. Sagara, *Langmuir,* **2011**, 27, 13910.

P49　化学発光を用いたマイクロエマルションの不均一反応場としての評価

（京工繊大院工芸科学）○廣瀬健人、吉田裕美、前田耕治

【緒言】マイクロエマルションは熱力学的に安定であるが、ミクロに見ると不均一場を持っている。過酸化水素や金属イオンなどの高感度な検出や定量に用いられている化学発光は、反応場として不均一場を用いることで発光効率が上がることが知られており、水溶液よりもエマルションで発光強度が増大することが確認されている[1]。本研究では、発光試薬としてカチオン性のルシゲニンやアニオン性のルミノールを用いて、水溶液やエマルションでの化学発光と比較することで、マイクロエマルションの不均一反応場としての特性を評価した。

【実験】発光試薬として 10^{-4} mol dm^{-3} のルシゲニンや 2×10^{-5} mol dm^{-3} のルミノールを用いた。ルシゲニンを用いた実験では、有機溶媒として 1-butanol、界面活性剤として polyoxyethylene sorbitan monooleate（Tween 80）、ルミノールを用いた実験では、有機溶媒として toluene と 1-butanol、界面活性剤として polyoxyethylene(10) oleyl ether（Brij 97）を用いた。水、有機溶媒、界面活性剤を、試験管ミキサーで撹拌し、エマルションやマイクロエマルション溶液を調製した。溶液の組成比は、水と有機溶媒の比を一定に界面活性剤の割合を変化させることで、エマルションとマイクロエマルションを区別した。角セルに調製した溶液を 1 mL 入れ、発光試薬がルシゲニンの場合は NaOH と H_2O_2 を、ルミノールの場合は H_2O_2 と $K_3[Fe(CN)_6]$を添加することで生じる化学発光を分光器と CCD を用いて測定し、スペクトルの時間変化を 1 秒毎に記録した。

【結果】エマルション、マイクロエマルションは水中油滴型（O/W 型）と油中水滴型（W/O 型）をそれぞれ調製し、マイクロエマルションでの最大発光強度と水溶液やエマルションでの最大発光強度を比較した。ルシゲニンとルミノールの両方とも、O/W 型ではマイクロエマルションでの発光強度の増大は確認されなかったが、W/O 型ではマイクロエマルションでの発光強度が増大した。水溶液の場合と比較してマイクロエマルションはルシゲニンでの実験では約 40 倍、ルミノールでの実験では約 6 倍の強度を示した。これまでに、ルシゲニンの発光では疎水性の中間体が疎水場で安定化することを確認している[1]が、ルミノールの発光が W/O マイクロエマルション中で増大する機構については考察中である。

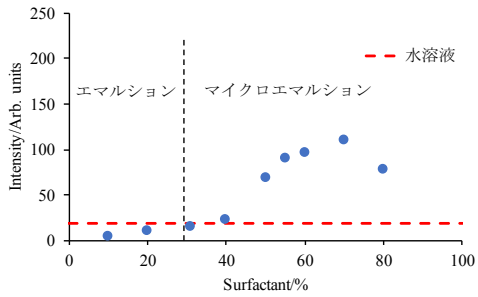


Fig. 1 界面活性剤の割合に対する波長 420 nm での発光強度

[1] K. Maeda, H. Tachibana, M. Morita, C. Yoshimura, J. Ikejiri, Y. Yoshida, *Anal. Sci.*, 25, 195 (2009).

P50　脂質二分子膜への疎水性アニオンの分配・吸着に及ぼす共存カチオンの影響

(京工繊大工芸科学 [1]，京工繊大院工芸科学 [2])

○曽根ゆり [1]，堀貴翔[2]，吉田裕美[2]，前田耕治[2]

【緒言】脂質二分子膜 (BLM) へのイオンの分配・吸着は，生体膜での物質輸送や，drug delivery system における薬剤の細胞内移行の基礎となる反応である．しかし，中性物質と異なり，イオン性物質は共存イオンの影響を受けるため，定量的な評価は困難であった．これに対し，発表者らは，リポソームを用いた透析膜法において，カチオン性蛍光物質のリポソーム膜への捕捉量に及ぼす共存アニオンの影響から，カチオン性蛍光物質の分配と吸着を区別して解析する方法を提案している[1]．本研究では，反対電荷のイオンすなわちアニオン性蛍光物質を用いた場合でも，この分配機構が成立するかを調査した．

【実験】分配させるイオン性蛍光物質として，比較的疎水性が高く，一価のアニオンとして存在する pyrene butylate (PyB^-) を用い，リポソーム膜による PyB^- の捕捉に及ぼす共存カチオンの影響を透析膜法によって評価した．1.0×10^{-1} M (= mol dm^{-3}) リン酸緩衝溶液 (pH 11.0), 1.0×10^{-5} ～ 1.0×10^{-3} M XCl [X^+ : $(CH_3)_4N^+$ (= TMA^+), $(C_2H_5)_4N^+$ (= TEA^+), $(C_4H_9)_4N^+$ (= TBA^+)], 3.0×10^{-7} M Na^+PyB^- を含む水相を，あらかじめ透析膜によって 2 水相に隔て，その一方に，粒径 200 nm のリポソームを 2.0 ～ 2.7 g dm^{-3} 添加した．透析膜と 2 水相を含む試験管を 20 ℃で 15 h 振とうした後，水相中の PyB^- 濃度を測定し，その減少量からリポソームへの捕捉量を評価した．

【 結果・考察 】イオンの脂質二分子膜への分配・吸着平衡を Figure 1. (a) のように仮定した[1]．この仮定にしたがうと，リポソームによるイオンの捕捉は，分配と吸着に起因する．共存する対イオン濃度を変化させた場合，吸着による捕捉は対イオン濃度の影響を受けない．一方，分配による捕捉では，アニオンがカチオンをともなって膜へ分配するため，対イオン濃度の増加にともなって捕捉量も増加する．Figure 1. (b) は，リポソーム膜への PyB^- の捕捉を示している．リポソームを添加しない場合と比較し，リポソームを添加する場合では PyB^- の濃度が大きく減少した．しかし、共存する TMA^+ 濃度を増加させたり，共存イオンとしてさらに疎水性の高い TEA^+，TBA^+ を添加しても，捕捉量は変化しなかった．これらの結果は，PyB^- のリポソーム膜への吸着は生じているが，膜内へは分配しないことを示唆している．

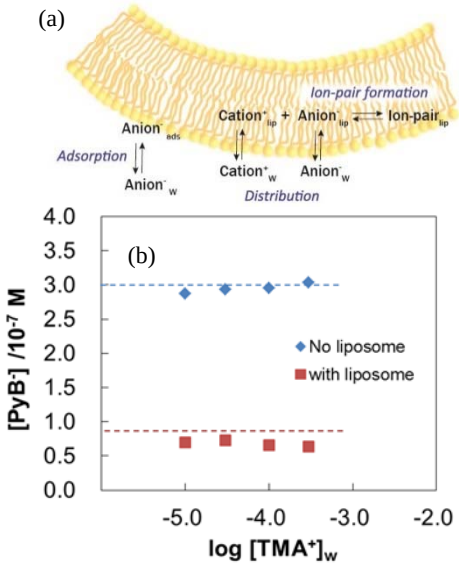


Figure 1. (a) Distribution and adsorption equilibria of ions at liposome menbrane. (b) The capture of PyB^- by liposome menbrane and the effect of the coexisted TMA^+ on the capture. Dashlines : results in the absence of TMA^+

[1] K. Murakami, K. Hori, K. Maeda, M. Fukuyama and Y. Yoshida, Langmuir, 32 (2016) 10678-10684

P51　Bi(III)-ポリアミノポリ-(N-酢酸)錯体のポ-ラログラフ的研究

（日本分析化学専門学校 1)、住友金属 2)）○増田嘉孝(ますだよしたか)1).・平山三千男(ひらやまみちお)2).

[概要]ポリアミノポリ-(N-酢酸)錯体の酢酸緩衝溶液中の電極反応機構にはプロトンが関与することが特徴として上げられる。本研究として TTHA(トリエチレンテトラミン六酢酸)および DTPA 配位子を用いビスマス(III)イオンとの反応により生じた種々の錯体を電気化学的に追求した。各化学種の溶存状態、安定度定数、および電極反応機構について検討した。

[実験] 過塩素酸 Bi(III),TTHA および DTPA(同仁試薬)､酢酸緩衝液を用いた。ポーラログラフ PA-102、H 型セル を使用した。微分パルスポーラログラフ(DPP)および連続変化法の測定には日立の分光光度計を用いた。

-[:結果] Bi(III)-TTHA :系のポーラログラムは非可逆的三段波を示す。第一波は pH が 5.0 になると消失し、第ニ波は $E_{1/2}$ が-0.8 V vs. SCE に現われ第三波は -1.10 v s. S.C.E に見られ、pH に影響されない。第二波は拡散律速であり、第一波、第三波は反応律速である。Tl^+ イオンの波高の比較から、三電子反応と推定される。これらの錯体種の安定度定数を求めるために、Cd(II)イオンおよび TTHA を当量混合後、一定量の Bi(III)イオンを加え、25℃で、24 時間で一定に保った平衡後を、ポーラログラムで測定した。$BiH_2L + Cd^{2+} = CdL + H_2L$ の平衡定数 Keq = 0.556 を得た。$\log K_{CdH2L} = 11.58$, TTHA の酸解離定数を用いて、$\log K_{BiH2L} = 11.136$, $\log K_{BiHL} = 20.54$, $\log K_{BiL} = 23.82$(電荷省略)これら化学種の電極反応速度定数は pH =4.5, 9.47 x 10^{-10} cm/s, (D=6.38X10^{-7}cm^2/s)
同様な解析を行い Bi-DTPA 電極反応についても検討した。
Bi(III)-DTPA 系錯体のポーラロクグラムは 3.0<pH<4.5 では、二段波を示す。4.5<pH<6.0 では、一段はを示す。BiHL=,BiL + H^+ の平衡が存在していることが推定される。どちらの化学種も拡散律速であった。0.1<[DTPA]t/[Bi^{3+}]t<40 と吸光度による、連続変化を行い 1:1 錯体の錯体の生成定数を得た。
$\log K_{BiL}$= 28.44,$\log K_{BiH}$= 22.40,計算により、$\log K_{BiH2L}$=16.97(pH<3.0)を得た。
電極反応は $BiL^{2-} + 3e + Hg = Bi(Hg) + L^{5-}$ ($k_{f\,1}$= 4.7 x 10^{-13} cm/s),
$BiHL^- + H^+ + 3e = Bi(Hg) + H_2L^{3-}$ ($k_{f\,2}$=3.0 x 10^{-7} cm/s), であった。

P52　異なる距離で二つのビオロゲンサイトを近接して持つ分子の酸化還元挙動の解析

(長崎大院工)　○江口 仁美（えぐち ひとみ）・相樂 隆正（さがら たかまさ）

【緒言】 二つのビオロゲン部位をメチレン鎖で接続したビスビオロゲン (bis-V) は、分子内でビオロゲンラジカルカチオン ($V^{\bullet+}$) 環がスタッキングできる場合、Molecular Tweezer または Molecular Hinge として機能することが知られている[1,2]。接続部がエチルの場合には立体的に分子内スタッキングを起こさない。分子内スタッキング (分子内 $V^{\bullet+}$ダイマー化に相当) に大きく平衡が偏るとき、bis-V の引き続き起こる 2 段階の 1 電子移動過程は、巨視的な酸化還元の測定では、見かけの反応電子数が大きく 1 を超える一つのボルタンメトリ波を与えることになる。この系は、近接した等価な 1 電子還元サイトを二つもつ分子の典型例であるが、電気化学挙動をスタッキングできない場合と比較しつつ定量的に解析した例はない。

本研究では、酸化体、還元体とも水に良溶な bis-V (図 1 の V-C2-V と V-C4-V: R = $(CH_2)_3$−NH_2) を用い、酸化還元反応を、吸収スペクトル測定、ボルタメトリ、エレクトロリフレクタンス (ER) 測定によって精査した。

【実験】 様々な濃度の bis-V 水溶液中での、上記の測定を、Ag/AgCl sat'd KCl 参照極を用いて行った。定常 CV 測定には微小金電極 (Au-ume, R = 12.04 μm) を用いた。

【結果】 それぞれの bis-V 水溶液のサイクリックボルタモグラム (CV) から得られた溶液種の拡散律速条件でのアノードピークとカソードピークの電位差ΔE_p は、V-C2-V では酸化還元が準可逆であるか反発的相互作用があることを示唆する 102 mV、V-C4-V では 1 電子反応である 57 mV より小さい 32 mV であった。

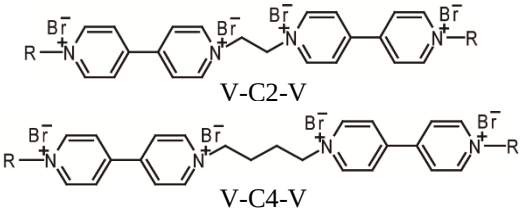


Fig. 1. Molecular structures of bis-V.

Fig. 2 に定常 CV を示す。ネルンストプロットより算出した平衡に係る反応電子数は、V-C2-V では 1.01、V-C4-V では 1.81 であった。

それぞれの bis-V 水溶液で測定した溶液種の応答支配の ER スペクトルは、差吸収スペクトル型であり、V-C2-V は 0.2 mM でも 600 nm 付近に吸収極大をもつモノマー吸収帯のみ現われたのに対し、V-C4-V では、20 μM まで下げても、540 nm と 800 nm 付近に吸収極大をもつダイマー吸収帯のみが現れた。

以上の結果から、V-C4-V では、分子中の 1 電子目と 2 電子目の微視的酸化還元電位が、強い分子内 $V^{\bullet+}$ダイマー化により、約 130 mV 逆転していることがわかった。

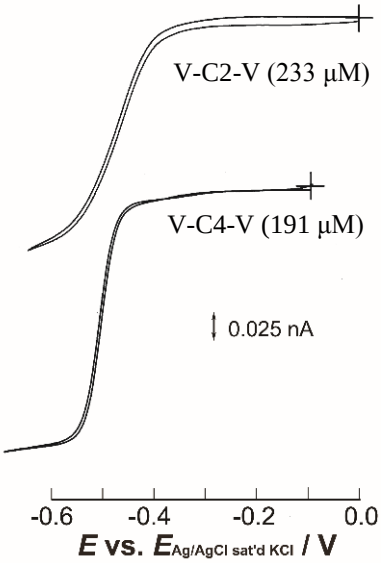


Fig. 2. CVs for V-C2-V and V-C4-V in 50 mM phosphate buffer (pH 7.0) at Au ume at v = 2 mV/s.

【参考文献】[1] M. Bonchio, M. Carraro, G. Casella, V. Causin, F. Rastrelli, G. Saielli, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **14**, 2710 (2012). [2] A. Iordache, M. Retegan, F. Thomas, G. Royal, E. S. Aman, C. Bucher, *Chem. Eur. J.*, **18**, 7648 (2012).

P53　マイクロサイズのヤヌス粒子の作製と特性評価

（阪府大院工）　○小西達大・寺部政大・単学凌・椎木　弘・長岡　勉

【緒言】本研究グループでは，バインダー分子を介して金ナノ粒子をプラスチックに固定することで単粒子層の形成に成功した。この方法によれば，バインダー分子との選択的結合を利用した薄膜の形成が可能になる。本研究では，プラスチックマイクロビーズの半球面に金ナノ粒子を固定することで，マイクロサイズのヤヌス粒子の作製を試み，電気的，光学的特性に着目した応用について検討した。

【実験】ピロールを含むリン緩衝溶液（pH3.3）にアクリル樹脂製マイクロビーズ（粒径 5 μm）を分散させた。0.98 V（vs. Ag|AgCl）で 100 s 間定電位電解することで，ITO ガラス（作用極）上にポリピロール（PPy）膜を作製した（第一段階）。ITO ガラスを取り出して洗浄した後，ピロールを含むリン緩衝溶液（pH3.3）に浸漬し，再度電解重合を行い，電解時間により PPy の膜厚を制御した（第二段階）。この PPy 膜を金ナノ粒子分散液に浸し，アミノフェノールジスルフィドを加えて，18 時間撹拌を行った。撹拌後，水酸化ナトリウム水溶液中で過酸化処理を行い，PPy 膜を除去した。

【結果】第一段階の電解重合で得られた PPy 膜を走査型電子顕微鏡（SEM）により観察したところ，マイクロビーズが PPy 膜上に密に吸着した様子が観察された。第二段階では，電解時間の増大とともに PPy 膜の膜厚が増大し，電解時間 300 s ではビーズが PPy 膜に半分埋まった状態で観察された。この PPy 膜を金ナノ粒子分散液に浸漬し，金ナノ粒子を固定化した。過酸化処理，および遠心分離後に得られたビーズを SEM 観察したところ，半球面にのみ金ナノ粒子が固定されたヤヌス粒子の形成が確認された（Fig. 1）。

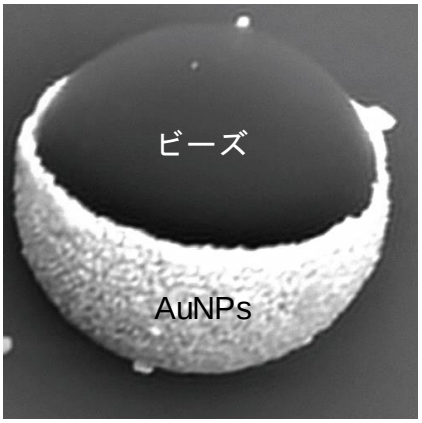


Fig. 1　ヤヌスビースの SEM 像

ヤヌス粒子の特性については，誘電泳動下におけるビーズの挙動，暗視野顕微鏡におけるビーズの光散乱強度に着目して評価した。ヤヌス粒子は，プラスチックマイクロビーズや，金ナノ粒子で完全に被覆したマイクロビーズとは異なる結果を示した。

P54　ケギン型ポリタングステン酸イオンの電気化学的研究４：電子リッチなμ_4-O の電子的性質

（神戸大院理，理研 AICS*）髙﨑亜希，○枝 和男，大堺利行，中嶋隆人*

【緒言】 ケギン型ポリタングステン酸イオンは，酸触媒や酸化触媒として工業的に重要な物質である．我々は，その酸化還元電位がイオン構造中に存在するμ_4-O–W 結合の結合原子価 s にも線形依存することを見いだした[1,2]．この線形依存の起源を明らかにするため，昨年度の報告では，ケギン型ポリタングステン酸イオン$[XW_{12}O_{40}]^{z-}$, X=P, As, Si, Ge, B, Al, Ga の第一原理電子状態計算の結果に基づいて議論した．今回の発表では中心にある各ヘテロ原子の持つ特異性を排除して議論を行うため，ヘテロ原子を点電荷に置き換えた仮想のケギン型タングステン酸イオンの第一原理電子状態計算結果について報告する．

【実験】 分子科学計算ソフトウェア NTChem を用いて仮想ケギン型ポリタングステン酸イオン$[\{\check{z}\}W_{12}O_{40}]^{\check{z}-8}$の第一原理電子状態計算を行った．ここで，$\{\check{z}\}$は点電荷で，$\check{z}$=0~5．なお，当該イオンの結合原子価 s は，μ_4-O 原子の位置により，実ケギンイオンの持つ値の範囲で変化させた．計算は長距離補正と分散力補正が織り込まれたωB97XD 汎関数を用いた DFT 計算により行った．計算には分子科学研究所の Fujitsu PRIMERGY (Type Z) 高性能分子シミュレーターを用い，1 ノード 28 コアでの並列計算を実施した．基底関数には Def2-SVP を用い，W については有効内殻ポテンシャルを使用した．電子密度解析は NBO6.0 により行った．

【結果】 図 1 に第一原理電子状態計算から得られた LUMO エネルギーに基づく各イオンの電子親和力 A_{LUMO} の結合原子価 s に対するプロットを示す．図中の○が仮想ケギンについてのプロット点で，□が実ケギンのものである．同じイオン電荷を持つものに着目すると，一部の例外を除き，これらの点はいずれも結合原子価 s に対して実ケギンの実測の酸化還元電位が示すものとほぼ同様の傾きを示した．また，対応する○と□がほぼ同じ線上にのることから，今回用いた仮想ケギンが実ケギンの良いモデルであることもわかる．電子密度解析によると仮想ケギン中の W 原子の gross electron population (GEP)と net electron population (NEP)は結合原子価 s に対して異なる振る舞いをし，結合原子価 s の増加に伴う A_{LUMO} の増加（酸化還元電位の正側へのシフト）は NEP の減少によるものと考えられる[3]．この詳細について報告する．

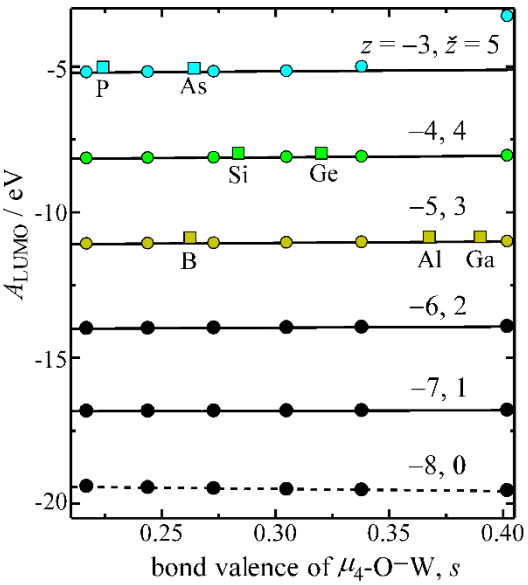


図 1.　A_{LUMO} の結合原子価 s に対するプロット

【参考文献】[1] K. Eda, T. Osakai, *Inorg. Chem.*, **54**, 2793 (2015), [2] K. Nakajima, K. Eda, S. Himeno, *Inorg. Chem.*, **49**, 5212 (2010), [3] A. Takazaki, K. Eda, T. Osakai, T. Nakajima, *J. Phys. Chem. A*, in press.

P55　油水界面における金ナノロッドの吸着状態の分光エリプソメトリーによる解析

（京大院工）　○高階 広樹、西 直哉、天野 健一、作花 哲夫

【緒言】当研究室では、イオン液体|水(W)界面を反応場として新規の金属ナノ構造として樹枝状の金ナノファイバーが生成することを報告している[1]。本研究では、金ナノファイバーの生成機構を解明するための基礎研究として、同じく一次元的に異方的な金ナノロッド(AuNRs)のオレイン酸(O)|W 界面における吸着状態の解析を行った。手法として、界面における分子スケールの構造が解析可能な分光エリプソメトリーを用いた。

【実験】AuNRs が吸着した O|W 界面における分光エリプソメトリー測定を行った。AuNRs としては、サイズが 10 nm×38 nm (アスペクト比 3.8) で、水中で 510, 790 nm に LSPR (局在表面プラスモン共鳴) による光吸収を示すものの分散液を用いた。入射角 60°、波長範囲 370~750 nm で p 偏光の s 偏光に対する位相差 Δ および振幅比 tanΨ のスペクトルを測定した。AuNRs の配向により光学的異方性をもつ層が O|W 界面に存在することを仮定した光学モデルを構築し、AuNRs の状態を評価した。界面層における AuNRs の配向、界面層の膜厚、Lorentz モデルで表される LSPR の共鳴波長 (以下 LSPR 波長と呼ぶ)、波長幅、吸収強度をパラメータとした。フィッティングにより得られた O|W 界面における AuNRs の LSPR 波長と、Gans 理論[2]による計算から O|W 界面における AuNRs の多量体化によるアスペクト比の変化を評価した。

【結果】W 中の AuNRs 濃度 (C_{NR}) = 0.9 nM の時は Δ スペクトルの 540 nm と 670 nm 付近に負のピークが見られた。一方、C_{NR} = 0.45 nM の時は 530 nm と 710 nm 付近に Δ の負のピークが見られた。これらは水バルク中での短軸と長軸の LSPR に由来する吸収ピーク (510, 790 nm) に近く、AuNRs の LSPR に対応していると考えられる。光学的異方性をもつ層が O|W 界面に存在することを仮定した光学モデルは、実験の Δ スペクトルをよく再現した。フィッティングにより得られた O|W 界面における AuNRs の長軸の LSPR 波長は、0.9 nM の時は 740 nm、0.45 nM の時は 785 nm となった。水バルクにおける波長 (790 nm) と比較すると、0.45 nM よりも 0.9 nM の方が LSPR 波長がより短波長にシフトしており、より AuNRs の多量体化が進行していることが示唆される。また、フィッティングによって得られた LSPR 波長と測定された Δ のピーク波長のずれは、O|W 界面における屈折率の実数成分の幅広い波長分散によることを光学モデルにより確認した。Gans 理論により AuNRs の長軸の LSPR 波長とアスペクト比の関係を計算し、O|W 界面における AuNRs の多量体化を評価したところ、0.9 nM では O|W 界面における実効的なアスペクト比がバルクより 2 割程度小さくなっていることが分かった。これは界面において AuNRs の単量体と二量体が混在していることを示唆している。一方、0.45 nM の時は O|W 界面においてもアスペクト比がバルクとほぼ変わらず、単量体で存在することが示唆される。

[1] N. Nishi, T. Kakinami, T. Sakka, *Chem. Commun.,* 51(2015)13638.
[2] S. Link, M.B. Mohamed, M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B*, 103(1999)3073.

P56　金ナノ粒子/絶縁性高分子複合膜の作製と特性評価

(阪府大院工)　○富山智大・小西　輝・椎木　弘・長岡　勉

【緒言】

金は美しい光沢をもち，化学安定性，導電性や電磁波の反射性が高く，延性や展性に富むなど優れた特徴をもつ。またセルロースナノファイバーは，軽量でありながら，高い機械強度や耐熱性を示すなど，近年，新しい機能材料として注目を浴びている。そこで本研究では，セルロースナノファイバーと金ナノ粒子を複合化することで，少量の金使用量において，優れた電気，光学特性，機械強度をもつ新しい複合膜の開発を行った。

【実験】

セルロースナノファイバー懸濁液と金ナノ粒子分散液を混合し，メンブレンフィルターを用いて吸引ろ過し乾燥することで，金ナノ粒子/セルロース複合膜を得た。熱分析（TG-DTA）により複合膜中の金含有量を測定し，金体積占有率を算出した。紫外可視近赤外分析光度計により反射率を測定した。複合膜の電気抵抗測定は直流四端子法により行い，比抵抗率を算出した。

【結果】

複合膜の比抵抗率は金と同等（2.9×10^{-6} Ωcm）であった。また全反射率は金箔の 13%程度（at 700 nm）であった。そこで，塩化金酸溶液に複合膜を浸漬し，金ナノ粒子を成長させた。その結果，5 分間のめっきでは約 65%，10 分間では約 75%，20 分間以上では 95%に全反射率が向上した。(図 1) このとき，複合膜における金の体積占有率は 13.4%であった。引っ張り強度測定の結果，膜厚 10 μm の金箔（6 MPa）より 10 倍以上の強度が得られた（63 MPa）。以上，金ナノ粒子とセルロースナノファイバーの複合化により，金と同等の導電性，光沢を示すだけでなく，10 倍以上高い機械強度を持つ複合膜を形成することができた。

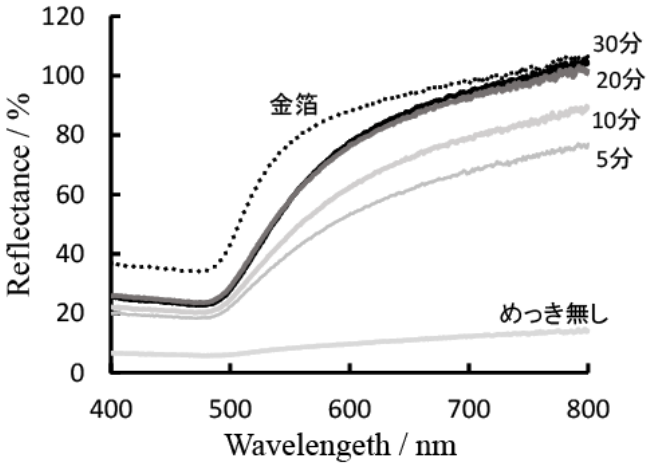


図 1　めっき時間による複合膜の反射率変化

P57　トラックエッチ膜フィルターを鋳型とする多孔性電極の作製と複数種同時定量用デバイスへの試み

(徳島大院理工[1]・野村マイクロサイエンス[2]・山形大院理工[3])
○水口仁志[1]・吉川直人[1,3]・飯山真充[2]・木島龍朗[3]・高柳俊夫[1]

【緒言】人の健康状態の指標となる物質を可能な限り迅速に検出することは，疾病の早期発見と適切な処置のためには重要であり，特に，生理学的に関連のある複数種の物質を同時に測定することへのニーズは極めて大きくなっている。本研究は，径が精密に制御された円筒状真直の孔を持ち，厚さ 10 μm のトラックエッチ膜フィルターを鋳型とする多孔性電極を作製し，これを複数枚重ねることで微小量試料中の複数のターゲットに対する簡便な検出を目的とするデバイスを作製した。

【実験】電極の鋳型である孔径 5.0 μm のニュークリポアメンブレンをイソプロパノールと純水に順に浸漬して洗浄した後，カニゼン法による無電解ニッケルめっきに続けて，シアン化金酸カリウム水溶液を用いる電解めっきによって表面に金をコーティングした。その後，希硫酸(1+7)に浸漬し純水で洗浄したものを本研究で用いる金電極とした。作製した電極を短冊状に切断し，何もコーティングしていないニュークリポアメンブレンと交互に重ね，予め直径 3 mm の穴をあけたラミネートフィルムに挟み込むことでデバイスとした。電極表面および断面は，集束イオンビームによる処理の後に走査型電子顕微鏡を用いて観察した。また，フェリシアン酸/フェロシアン酸イオン水溶液を用いてデバイスとしての動作を確認した。

【結果と考察】上記手順で作製した電極を SEM および EDS で観察したところ，ニュークリポアメンブレンの表面と孔の内壁に金がコーティングされ，鋳型フィルターの形状をほぼ維持した構造を有することが確認された。また，表面には微細な粒子が集積した構造がみられた。電極作製時の希硫酸による処理によって，電解金めっきの下地であったニッケルは除去され，ボルタンメトリーにおける電流-電位曲線からもニッケルのアノード酸化に伴う残余電流が取り除かれた。この電極をラミネートフィルムに挟み込み，フェリシアン酸/フェロシアン酸イオン水溶液を用いるサイクリックボルタンメトリーを行ったところ，デバイスとしての動作が確認された。この際，観測される酸化還元電流の大きさから，表面の微細な凹凸による表面積の大きさへの寄与は，平滑な表面を持つ金電極の 4 倍程度と見積もられた。本講演ではさらに電極を複数枚重ねた場合の結果についても合わせて報告する。

P58　アミノ酸誘導体系キラルイオン液体の合成およびそのイオン液体|水界面の酸化還元反応場としての応用

（京大院工）○髙木誠二・西 直哉・天野健一・作花哲夫

【緒言】金ナノ構造の特性はサイズや形状に大きく依存するため、形態を制御する方法を確立することは重要である。本研究室ではイオン液体(IL)|水(W)界面にて金を還元析出させると樹枝状金ナノファイバーが得られることを発見した[1]。また、*L*-leucine 誘導体をカチオンに持つキラルイオン液体(CIL)|W 界面で *D*, *L*-leucine を再結晶させると、*D* 体は *L* 体よりも析出速度が速いことが報告されている[2]。そこで本研究では金の析出形態を析出が起こる界面のキラリティーによって制御できないかと考え、アミノ酸誘導体系 CIL を新規に合成し、CIL|W 界面にて金を還元析出させた。

【実験】カチオンが trioctylmethylammonium ($TOMA^+$), アニオンがアミノ酸界面活性剤のアニオンである N-palmitoyl-*L*-phenylalanine (C_{16}-*L*-Phe^-) から成る CIL を合成した。C_{16}-*L*-Phe^-は以下のように合成した。Acetonitrile 中において *L*-phenylalanine のカルボキシル基とアミノ基を TMS 基で保護した後に、palmitoyl chloride を加えアミノ縮合させた。その後、純水を加えて TMS 基を脱保護した後、吸引濾過で固体を得た。その固体を純水で洗浄した後に乾燥させ、C_{16}-*L*-Phe を合成した。IL 相に還元剤として tris(4-aminophenyl)amine (NH_2-TPA) または decamethylferrocene (DMFc)を仕込んだ。W 相に金前駆体(酸化剤)として $HAuCl_4$ を仕込み、サンプル管内で二相系を作製し 3 日間静置した。両方の還元剤の場合で IL|W 界面に析出物が得られたので、走査型電子顕微鏡(SEM)、エネルギー分散型 X 線分析(EDX)を用いて解析した。

【結果】還元剤がNH_2-TPAの系では、絶縁性の物質を含む黒い析出物が得られた。黒い析出物を同定するため、Raman分光法とX線回折法(XRD)により解析を行った。Ramanスペクトルから-N=N-に由来するピークの増加を確認した。また、XRDスペクトルから、金属Auに由来する回折ピークを確認した。以上より、黒い析出物がNH_2-TPAが酸化重合したポリマー[3]と金属Auのコンポジットであることが分かった。金属Auの析出形態として、大半は球状ナノ粒子であったが、ファイバー状の金属Auも少量観測された(Fig. 1A)。還元剤がDMFcの系では、金属Auが観測された。金属Auの析出形態として、球状ナノ粒子が凝集した形態が観察された(Fig. 1B)。還元剤に関わらず球状ナノ粒子が観測された理由として、析出過程におけるC_{16}-*L*-Phe^-の金属Au表面への特異的吸着が考えられる。今後の展望として、球状Auナノ粒子とは異なる析出形態を得るため、*L*-phenylalanineを4級アンモニウム化したキラルカチオンを用いてCILを合成し、このCIL|W界面にて金の還元析出実験を行う。

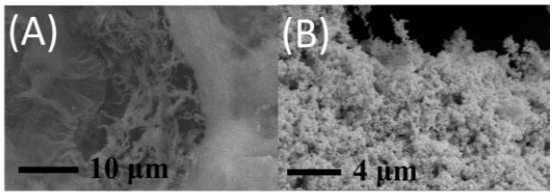


Fig. 1(A) 還元剤 NH_2-TPA で得られた Au ナノファイバー。(B) 還元剤 DMFc で得られた球状 Au ナノ粒子の凝集体。

[1]N. Nishi et al., *Chem.Commun*., 51 (2015) 13638.
[2]E. Elfassy et al., *CrystEngComm*, 18 (2016) 8769.
[3]Z. Yang et al., *Chem. Commun*., 51 (2015) 11576.

P59　金ナノ粒子/絶縁性高分子複合薄膜の電気化学的特性評価

（阪府大院工）○小西　輝・富山智大・椎木　弘・長岡　勉

【緒言】金箔は金（95～99%）と微量の銀と銅を一定の割合で混合し，箔打ちすることにより得られる合金で，古くから工芸品や美術品などに用いられている。しかしながら，化学安定性や機械強度に乏しいため，その用途は制限されている。セルロースナノファイバは，軽量でありながら高い機械強度や耐熱性を示すなど，近年，新しい機能材料として注目を浴びている。そこで本研究では，セルロースナノファイバと金ナノ粒子を複合化することで，少量の金使用量において，優れた導電性，光学特性，機械強度を持つ新しい複合膜の開発を行った。

【実験】セルロースナノファイバ懸濁液に所定量の金ナノ粒子分散液を添加し，混合した溶液をメンブレンフィルターを用いて吸引ろ過して乾燥させることで，金ナノ粒子/セルロース複合膜を得た。熱分析（TG-DTA）により複合膜中の金含有量を測定し，金体積占有率を算出した。複合膜の電気抵抗測定は直流四端子法により行い，比抵抗率を算出した。

【結果】複合膜における金体積占有率が増加するにつれて比抵抗率が減少した（図 1）。金体積占有率 12.7 %で純金箔と同等の比抵抗率（2.9×10^{-6} Ωcm）が得られた。引っ張り強度測定の結果，膜厚 10 μm の金箔（6 MPa）より 10 倍以上の強度が得られた（63 MPa）。しかしながら，複合膜の全反射率は金箔の 13 %程度（at 700 nm）であった。そこで，塩化金酸溶液に複合膜を浸漬し，金ナノ粒子を成長させた。複合膜の全反射率は 95 %に向上した。このとき，複合膜における金の体積占有率は 13.4 %であった。以上，金ナノ粒子とセルロースナノファイバの複合化により，金箔と同等の導電性，光沢を示すだけでなく，10 倍以上高い機械強度を持つ複合膜を形成することができた。金の使用量の大幅な低減化，優れた導電性，光学特性，機械強度をもつ新しい金箔の開発に成功した。

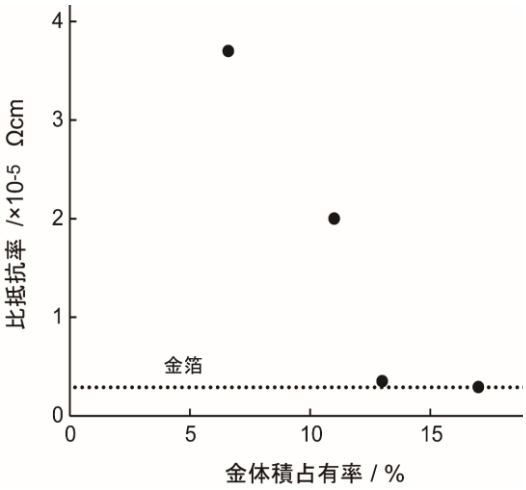


図 1　金ナノ粒子セルロース複合膜の金体積占有率に対する比抵抗率

P60　イオン液体の電気二重層構造緩和の分子動力学シミュレーション

（京大院工）○新井　建、西　直哉、片倉誠士、天野健一、作花哲夫

1.緒言

イオン液体(IL)中に bis(fluorosulfonyl)amide (FSA^-)と Li^+が存在する場合に電気二重層構造が大きく変化すると報告されている[1]。我々は、電極表面近傍における屈折率変化を追跡できる電気化学表面プラズモン共鳴法（ESPR）を用い、電位ステップに対する IL 中の電気二重層の緩慢な構造緩和への Li 塩添加の影響を研究してきた [2]。電気二重層の緩和時間は Li 塩添加により変化し、いくつかの場合ではセルの時定数の変化では説明できなかった。その理由として、バルクに比べて界面において Li^+と FSA^-の形成する錯体ネットワークが強化されるためと考えた。

しかし、ESPR 測定のみでは原子レベルの描像は得られない。そこで本研究では、電気二重層の構造緩和において IL 構成イオンや Li^+のイオン移動がどのように緩和に影響するかを解明するため、分子動力学(MD)シミュレーションを用いて界面における Li 錯体ネットワーク形成の検討と、界面電位差の緩和計算を行った。

2.計算実験

2-1. 平衡計算　MD 計算には DL_POLY を用いた。IL カチオンとして C_4mim(1-butyl-3-methylimidazolium)、IL アニオンとして FSA^-を用い、LiFSA を加えた系(C_4mim^+ : Li^+ = 0.4 : 0.6)と加えていない系で計算した。IL に対する力場として all atom モデルである CL&P[3]を用い Li^+の力場には Soetens ら[4]の LJ パラメーターを使用した[5]。IL を挟む 2 枚の電極には座標を固定したグラフェン板を用い、その力場には Amber の LJ パラメーターを使用した各炭素原子には電極表面電荷密度$\pm q$ に相当する電荷を均等に与えた。

2-2. 緩和計算　2-1 の平衡計算で得られた平衡構造に対してグラフェン上の電荷量をステップ(q = −1.2 ⇔ +1.2 μC cm^{-2})させ、電気二重層の構造緩和に伴う界面電位差の緩和を 20 ps(0.2 ps 刻み)、300 ps(3 ps 刻み)の計算時間で調べた。界面法線方向(z 軸)に対する各原子の数密度分布から電荷密度分布$\rho(z)$を作成し、ポアソン方程式に従って$\rho(z)$の二階積分により電位分布$\phi'(z)$を計算した。IL 層の中央を 0 V とし、セルの両端の電位を等しくするように 2 つの積分定数を定めた。計算の各時間で上記の操作を繰り返し、電極上の電位$\phi(t)$を計算した。異なる 5 つの初期構造で得た$\phi(t)$の平均を求めた。

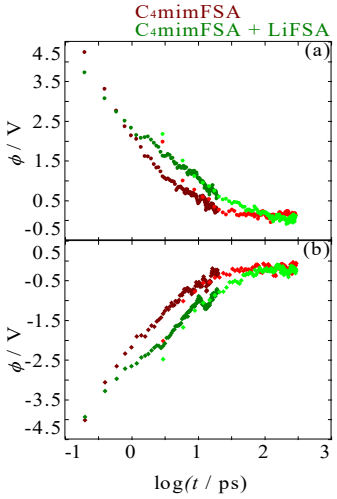


Fig.1 Interfacial potential relaxation ((a):−1.2→+1.2 μC cm^{-2}, (b): +1.2→−1.2 μC cm^{-2}).

3.結果および考察

3-1. 数密度分布　帯電電極(q = ±1.2 μC cm^{-2}) 界面における各イオンの数密度分布を解析した。電極の帯電を正から負にすると C_4mim^+の第一イオン層(電極から 6 Å の範囲)のピーク強度は増加した。反対に Li^+と FSA^-の第一イオン層のピーク強度が減少し、かつバルク側へシフトした。これらの結果より、Li^+は FSA^-との錯形成によりアニオンのように振る舞っていることが示唆された。

3-2. 界面電位差の緩和計算　電荷ステップしたのち、第一イオン層内における各イオンの面密度の時間変化を追跡したところ、C_4mim^+と FSA^-は 100 ps オーダーでイオン層間を移動していることが分かった。一方で、Li^+に関しては面密度の時間変化があまり見られなかったため、Li^+はこの帯電範囲においてはイオン層間移動をあまり行わないと考えられる。界面電位差の緩和を Fig.1 にまとめた。Li 塩添加により、界面電位差の緩和が 2 倍ほど遅くなった。これは Li 錯体ネットワーク$Li_m^+FSA_n^-$の界面法線方向のイオン移動が比較的遅いためと考えられる。さらに Li 塩添加系における電位差の寄与を C_4mimFSA と LiFSA に分けて解析を行った結果、LiFSA による緩和への寄与が比較的小さいことが分かった。

[References]

[1] M. Yamagata et al., *Electrochim. Acta.,* 110 (2013) 181. [2] 新井ら, *Rev. Polarogr.* 62 (2016) 68（講演要旨）. [3] Jose´ N. A. Canongia Lopes et al., *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 2038. [4] J. C. Soetens et al., *J. Phys. Chem. A*, 102 (1998) 1055. [5] Y. Umebayashi et al., *Anal. Sci.*, 24 (2008) 1297.

P61　ベンゾ-18-クラウン-6 エーテルのピクリン酸 Cd(II)抽出における平衡解析 : バルク二相間の分配平衡電位と有機相中の第一段イオン対生成定数の決定

（千葉大院融合理工・千葉大理）○工藤義広（くどうよしひろ）・市川（いちかわ）　輝（ひかる）・田中裕樹（たなかゆうき）

【序】我々の研究室では、これまで Cd(II)塩に関するクラウン化合物(L)による種々の希釈剤への抽出挙動を、平衡論に基づき調べてきた[1]。その中で、イオン(A^-)単独の分配平衡定数($K_{D,A}$)の決定法を示し、抽出現象と油/水界面の電気化学現象との関連を明らかにした。同時に、$K_{D,A}$ とバルク二相間で発生する平衡電位差、分配平衡電位差(略称 dep、記号$\Delta\phi_{eq}$)、との関係を取り込み、抽出過程の説明を試みてきた[2,3]。

本研究では、表題 L の B18C6 を用いピクリン酸 Cd(II) ($CdPic_2$)の抽出を 10 種前後の希釈剤にて行い、$K_{D,Pic}$ や抽出定数 $K_{ex\pm}$ (= $[CdLPic^+]_{org}[Pic^-]_{org}/[Cd^{2+}][L]_{org}[Pic^-]^2$)他を求めた。また、これまで決定が困難だった有機(org)相中における第一段のイオン対錯体生成平衡定数 $K_{1,org}$ (= $[CdLPic^+]_{org}/[CdL^{2+}]_{org}[Pic^-]_{org}$)を近似的に決定する方法を開発した。これらのデータを基に、主に Pic^-や $Cd(B18C6)Pic^+$の分配能と $CdB18C6^{2+}$の org 相中における Pic^-との反応挙動について考察した。

【実験】使用物質の調製と抽出実験は既報[1,2]の方法に従った。

【結果と考察】近似的な取り扱いで $K_{Cd/CdL}$ (= $[CdL^{2+}]_{org}/[Cd^{2+}][L]_{org}$) ≈ $D/[L]_{org}$ とすると、$K_{1,org} \approx K_{ex\pm}/(K_{Cd/CdL}\cdot K_{D,Pic}^2)$の関係から $K_{1,org}$ を決定できる[3]。ここで、D は実験で求められる分配比、$[L]_{org}$ は逐次近似計算により得られる L の平衡濃度である[1,2]。以上の $K_{1,org}$ の計算値と他の基本データの一部を Table 1 にまとめる。

Table 1. Basic data for the extraction of $CdPic_2$ with B18C6 into some diluents at 298 K.

Diluent (org)	log $K_{ex\pm}$	log $K_{Cd/CdL}$	log $K_{D,Pic}$	log $K_{D,CdLPic}$[a]	$\Delta\phi_{eq}$[b]/V	log $K_{1,org}$	log $K_{2,org}$[c]
NB	0.23	0.9	−2.75	−0.15	0.17	4.8	4.51
DCE	−4.6	−1.4	−4.6	-2.6_7	0.21	6.1	7.2
*o*DCBz	−4.8	−1.2	−5.0	-3.2_6	0.16	6.4	7.4
DCM	−3.9	−1.3	−4.6	-1.5_2	0.23	6.5	6.5
CF	−5.7	−2.0	−5.3	-2.4_9	---[d]	7.0	7.5

[a] $K_{D,CdLPic} = K_{ex\pm}K_{D,L}/K_{CdL}K_1K_{D,Pic}$.　[b] $\Delta\phi_{eq} = -0.05916\times(\log K_{D,Pic} - \log K_{D,Pic}^S) = 0.05916\times(\log K_{D,CdLPic} - \log K_{D,CdLPic}^S)$.　[c] $K_{2,org} = K_{ex}/K_{ex\pm}$.　[d] Not determinable because of a lack of $K_{D,Pic}^S$.

表で、$K_{D,L}$ は L の分配定数、K_{CdL} は水中の Cd^{2+}の錯生成定数($mol^{-1}\,dm^3$)、K_1 は水中のイオン対錯体 $CdLPic^+$の生成定数($K_{1,org}$ 参照)、$K_{D,Pic}^S$ は Pic^-の標準分配定数（dep = 0 V 条件の値）、K_{ex} は中性種の抽出定数(= $[CdLPic_2]_{org}/[Cd^{2+}][L]_{org}[Pic^-]^2$)を表す。$K_{ex\pm}$値の大小はニトロベンゼン(NB) > ジクロロメタン(DCM) > 1,2-ジクロロエタン(DCE) > *o*-ジクロロベンゼン(*o*DCBz) > クロロホルム(CF)となった。この順序は *o*DCBz 順位の変化を除けば、L による Cd^{2+}の取り込み定数 $K_{Cd/CdL}$ の大小に一致する。

分配については、$K_{D,CdLPic} > K_{D,Pic}$ となり、各 org 相とも相対的に高い $CdLPic^+$分配能を示した。イオン対生成挙動($K_{1,org}$ & $K_{2,org}$)については、DCM 系を除き、純溶媒の極性（表中 NB から CF の順で減少）を反映した。この事実は、反応における主要な相互作用がクーロン力であることを示す。また、NB 系を除き $K_{1,org} \leq K_{2,org}$ の傾向を示した。この傾向は、$CdLPic^+$から $CdLPic_2$ の生成段階において、Cd(II)周りの配位構造の変化を暗示する[4]。

【参考文献】[1] Y. Kudo *et al.*, *J. Mol. Liq. 177* (2013) 257.　[2] Y. Kudo *et al.*, *J. Thermodyn. Catal. 6* (2015) (open access).　[3] Y. Kudo, *J. Anal. Pharm. Res. 5* (2017) (open access).　[4] Shriver & Atkins, *Inorganic Chemistry* 3rd ed., Oxford University Press, Oxford (1999).

P62　電気化学薄層セルを用いた微生物の呼吸活性評価

（阪府大院工）○齊藤真希（さいとうまき）　富山智弘（とみやまともひろ）　石木健吾（いしきけんご）　椎木　弘（しいぎ　ひろし）　長岡　勉（ながおか　つとむ）

【緒言】環境問題やエネルギー資源の枯渇への懸念から，再生可能エネルギーやバイオマスの活用が促進されている。特に細菌は環境の大きな変化に順応し，地球上のあらゆる生物圏に広く生存できる機能的な生物システムを有しており，その生命現象は多くの化学反応により支えられ効率的かつ多様であるため有用な資源となる。本研究グループでは，導電性高分子を用いて微生物を生きたまま電極に固定する方法を開発した。本研究では酢酸菌について導電性バイオプラットフォームを用いた光学的・電気化学的な評価を行った。

【実験】培養した酢酸菌を洗浄した後，リン酸塩緩衝液（pH 5.3）に分散した。酢酸菌分散液を，3,4-エチレンジオキシチオフェン（EDOT）を含むリン酸塩緩衝液（pH 5.3）と混合し，ITO ガラスを作用極，白金メッシュを対極，Ag|AgCl 電極を参照極として定電流電解することで，酢酸菌を含むポリ（3,4-エチレンジオキシチオフェン）（PEDOT）膜を得た。得られた PEDOT 膜を作用極として薄層セルを作製し，サイクリックボルタンメトリ（CV）を行った（-0.8V～+0.6V vs. Ag|AgCl）。

【結果】電解重合により得た PEDOT 膜を走査型電子顕微鏡で観察した結果，膜中に桿菌状の酢酸菌が確認された。蛍光染色の結果，生菌率は 80%以上であった。また，酢酸菌を取り込んだ PEDOT 膜を液体培地に浸して好気培養した。18 時間後，細胞数の増加とともに，セルロースナノファイバの形成が確認された（Fig. 1）。

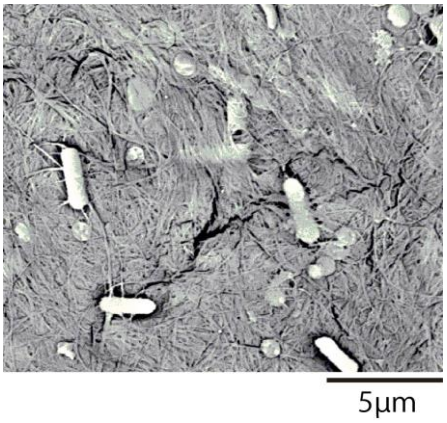


Fig.1 PEDOT 膜に形成されたセルロースナノファイバの SEM 像

同様に，ポリピロール（PPy）膜に大腸菌を固定したプラットフォームを作製し，大腸菌の呼吸活性を評価した。PPy 膜の CV には，-0.8V に溶存酸素の還元電流が観察された以外，明確な電流応答は見られなかった。グルコースを添加し，再度 CV 測定を行ったところ，酸素に基づく電流応答に顕著な減少（ΔI）が見られた（4.1×10^{-6} A）。このことから，PPy 中の大腸菌の呼吸による溶存酸素の消費は 1.0×10^{-7} mol と見積もられ，一細胞あたりの酸素消費量は 2.0×10^{-13} mol cell^{-1} と算出された。このように導電性プラットフォームを用いることで，大腸菌の呼吸活性を定量的に評価することが可能となった。

P63　難溶性銀塩析出を利用した各種アニオン混合試料のフロー電解定量

（京工繊大院工芸科学[1]、東北大多元研[2]）
はせべまき　ふくやままお　よしだゆみ　まえだこうじ
○長谷部万希[1]、福山真央[2]、吉田裕美[1]、前田耕治[1]

【緒言】ハロゲン化物イオンや硫化物イオンは、大気や水質の環境汚染や金属構造物の腐食の原因となっている。特に硫化物イオンは、酸化されてチオ硫酸イオンなどに変化しやすく、標準溶液の調整が困難であるため、現場での迅速測定が求められている。そのため、これらのイオンの正確で迅速な定量法が必要である。そこで、アニオンの全電解に基づくクーロメトリーが達成できれば、標準溶液を必要としない迅速な絶対定量法となる。これまでに、テフロン製チューブの中に銀電極、参照電極、対極を設置したフローセルを用い、AgCl や Ag_2S の析出・溶出に基づく Cl^- と S^{2-} のクーロメトリーに適用した[1]。しかし、混合試料中のアニオンの電気化学的分別定量を達成することはできなかった。本研究では、陽イオン交換膜製チューブ内に銀線を設置したフローセルを利用し、これらのアニオンの定量法の確立を目指し、混合試料中の Cl^- および S^{2-} の分別定量法の開発を試みた。

【実験】電解セルとして、陽イオン交換膜製チューブに銀線を挿入したフローセルを用い、チューブ内外は、支持塩として 1 M（= mol dm^{-3}）$NaClO_4$ を含む水溶液で満たした。試料溶液をチューブ内に満たし、静水状態でサイクリックボルタモグラムを測定し、AgCl、Ag_2S の析出・溶出電位を決定した。クーロメトリーの際には、フローセルを二段に連結し、1 段目のセルでは S^{2-} の定量、2 段目のセルで Cl^- の定量を行い、混合試料中のアニオンの分別定量を行った。S^{2-} は自発的に Ag_2S として析出するため、S^{2-} を含む水溶液をチューブ内に満たし、静水状態で作用電極と対極をつなぎ、O_2 還元との電池反応を利用して Ag_2S を析出させ、Ag_2S 溶出電気量から S^{2-} の定量を行った。一方、Cl^- の定量では、支持塩を 0.01 ml/min で流しながら、AgCl 析出電位を印加している銀電極上に AgCl を析出させた。しかし、AgCl 析出電気量は Ag の溶出電気量を含むため、AgCl を溶出する電位に切り替えて、AgCl 溶出電気量から Cl^- の定量を行った。

【結果と考察】Cl^- の定量においては、0.25 V で AgCl を析出させた後、Cl^- が溶出する電位 0.05 V を印加し、溶出電気量から Cl^- の定量を行った。10^{-4} M～10^{-3} M の濃度範囲で電解効率は 98±23%となった。S^{2-} の定量においては、電池反応により Ag_2S を析出させた後、電位を -0.7 V から-1.2 V まで 20 mVs^{-1} で掃引し、Ag_2S 溶出電気量を測定した。現段階では、5×10^{-4} M～5×10^{-3} M の濃度範囲で、電解効率が 25±6%となり、検量線での定量は可能であった。同フローセルを用いて、Cl^- 濃度を固定して、両イオンを含んだ混合溶液中のそれぞれのイオンの分別定量を行った結果、Cl^- 定量の電解効率は 92±17%となり絶対定量可能、S^{2-} は 25±11%となり検量線を用いて定量が可能であることが分かった。現在、S^{2-} 定量において、電解効率の向上を目指し、全電解が可能となる電解条件を検討中である。

[1] 澤田、福武、吉田、前田　*Rev. Polarogr.*, **59** (2013) 195.

P64　超高解像度電気化学顕微鏡の創成と応用

（北斗電工[1)]，金沢大学[2)]，東北大学[3)]）

あおやぎしげお　まつおかりょう　たかはしやすし　しくひとし　まつえともかず

○青柳重夫[1)]・松岡涼[1)]・高橋康史[2)]・珠玖仁[3)]・末永智一[3)]

【諸言】今回開発した解像度の向上を目指した超高解像度電気化学顕微鏡は，従来報告してきた電気化学顕微鏡(SECM)と次の点で異なる.(ⅰ)我々が報告してきた SECM の画像は，距離制御機構を用いずに高さ一定モードでの報告が多かったが，超高解像電気化学顕微鏡は, イオン電流のフィードバック制御による距離制御機構を採用した, (ⅱ)我々が SECM の報告に用いてきた微小電極の電極径は 5～20μm の白金等であったが，本報告ではカーボンナノ電極とナノピペットから成る複合ナノプローブを用いた. 超高解像電気化学顕微鏡にイオン電流の制御機構とカーボンナノ電極を用いることで, 従来の SECM の解像度のミクロンオーダと比較して，サブミクロンオーダの高解像度な電気化学イメージングを目指した.

【実験】θ 型クオーツガラス管を細尖化して θ 型クオーツピペットを作製した．この θ 型クオーツピペットの片方を電気化学測定用のカーボンナノ電極，もう一方をイオン電流測定用のナノピペットとした複合ナノプローブ(ダブルバレル型ナノプローブ)を超高解像度電気化学顕微鏡に用いた. 複合ナノプローブを XY 方向に走査することで, 試料の電気化学イメージと形状イメージを同時に得ることが可能である.

【結果】超高解像度電気化学顕微鏡の基本性能をピッチ幅 10μm の Au 櫛形電極で検証した．複合ナノプローブのナノピペット内の Ag/AgCl 電極とセル内の Ag/AgCl 電極間に 0.2V vs.Ag/AgCl を印加して得た SICM による Au 櫛形電極の形状イメージを図 1(a)に，カーボンナノ電極に 0.5V vs.Ag/AgCl を印加して得た SECM の電気化学イメージを図 2(b)に示す．メディエータは 1.0mmol/L FMA を用いた．導電体の Au 上のメディエータの酸化還元によるプローブ電流の増加及び絶縁性のガラス基板上のプローブ電流の減少が観測された．よって，作製したカーボンナノ電極が SECM プローブとして機能していることが明らかとなった. また, 超高解像度電気化学顕微鏡により, 試料の形状イメージと電気化学イメージを同時に得ることを確認できた.

(a)形状イメージ　　(b) 電気化学イメージ

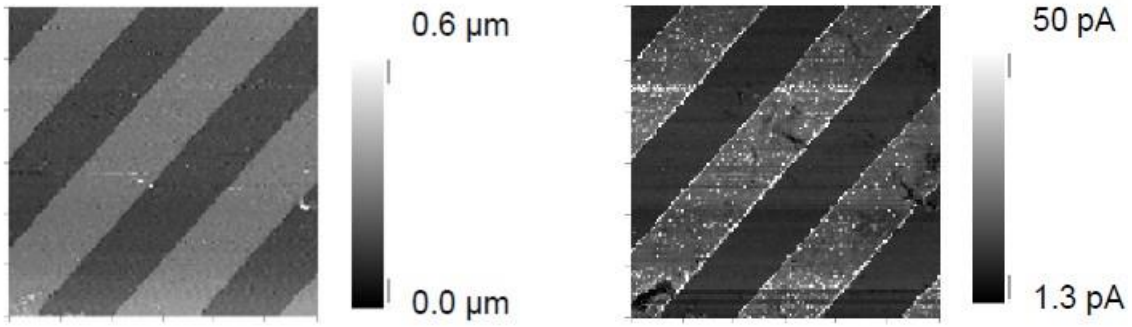


図１　超高解像走査型度電気化学顕微鏡による櫛形電極の形状と電気化学イメージ

P65 液液界面におけるパラジウム粒子の生成反応

(龍谷大理工)　○金山雄斗, 今井崇人, 糟野　潤

【緒言】 近年、水溶液 (W) と有機溶液 (O) の界面の場を利用した金属ナノ粒子の合成に関する研究が数多く報告されている。当研究室では、W|O 界面での Pd 析出反応に注目した。Pd が酸素の四電子還元反応を触媒するため、W|O 界面で析出した Pd を用いた生体内呼吸反応の模擬などに応用できると期待したからである。

本研究では、O 中のフェロセン類による W 中の Pd^{2+} の還元反応を、液液界面電荷移動ボルタンメトリーと分配実験を用いて調査し、Pd の析出機構を考察した。

【実験】 O として、1,2-dichloroethane (DCE) を用いた。2 本の参照電極で W|DCE 界面に電位 (*E*) を印加・掃引しながら、イオンや電子が界面を移動したときに流れる電流 (*I*) を 2 本の対極 (Pt 線) で測定した。分配実験は、Pd^{2+} を含む W とフェロセン類を含む DCE の界面を 1 h 撹拌した後、W および DCE の吸収スペクトルを測定した。析出物は、エネルギー分散型X線分析装置 (EDS) を用いて観察した。

【結果と考察】 5×10^{-4} M (= mol dm^{-3}) $(NH_4)_2PdCl_4$ を含む W と 10^{-2} M ferrocene (Fc) を含む DCE 界面で *I-E* 曲線を記録したところ、約 0.38 V [vs. bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium ion 選択性電極] に正のピーク電流 (I_p) が観測された。I_p は電位の掃引速度 (5~100 mVs^{-1}) の平方根および Pd^{2+} 濃度 (10^{-4}~10^{-3} M) にそれぞれ比例したことから、W 中の Pd^{2+} の拡散に律速されていることが分かった。この正電流が観察される電位を W|DCE 界面に 1 h 印加し続けて電解すると、界面に褐色の析出物が生成した。なお、電解は、$(NH_4)_2PdCl_4$ 濃度を 5×10^{-3} M にして行った。

次に、10^{-3} M $(NH_4)_2PdCl_4$ を含む W と 10^{-3} M Fc を含む DCE で界面を形成し、電位を印加せずに 1 h 撹拌したところ、電解した時と同様に界面に褐色の析出物が見られた。撹拌後の W の吸収スペクトルを測定したところ、670 nm 付近に新たな吸収ピークが観察された。これは、DCE から W へ分配した Fc が Pd^{2+} によって酸化され、Fc^+ が生成したためであると考えられる。また、撹拌前の DCE で得られた Fc 由来の吸収ピークが撹拌後に約 1/2 に減少していたことも、Fc の W への分配機構を示唆する。さらに、EDS 分析より界面析出物が Pd であることも分かった。

以上の結果から、DCE 中の Fc が W に分配して Pd^{2+} を還元し、そのとき生成した Fc^+ の W から DCE への移動が生じてボルタモグラムに正電流が観察されたことが分かった。本研究ではさらに、W と DCE の界面に Pd 板を設置してボルタモグラムを測定したところ、Fc から酸素への電子移動も確認できた。また、Fc 以外の還元剤としてハイドロキノン類や tetrathiafulvalene 用いて得られた結果も発表する。

P66　*Shewanella oneidensis* の電子生成能の定量的評価

（阪府大院工）○石木健吾　岡田和也　椎木　弘　長岡　勉

【緒言】*Shewanella oneidensis* は細胞膜にシトクロム *c* タンパク質の配置に基づく独自の細胞外電子伝達経路を有する。嫌気条件下において，有機物を消費して生成した電子を種々の金属イオンに受け渡すことで代謝を維持している。この電子伝達機能を活用し，ウランやパラジウムイオンを電子受容体としたバイオレメディエーション，および電極を電子受容体としたバイオ燃料電池などへの応用が期待されており，*S. oneidensis* は有用な微生物資源として注目されている。本研究では金属イオンをインジケータとし，*S. oneidensis* が生成および放出する電子数の定量的な評価を試みた。

【実験】*S. oneidensis*（4.0×10^9 cells）が分散したリン酸緩衝液（pH 7.0）20 mL に，ギ酸ナトリウム（0.1 M）および金属イオンを加え窒素バブリングを行った。電位差測定は，指示電極に金線，参照電極に Ag|AgCl 電極を用いた。また暗視野顕微鏡や電子顕微鏡（SEM, TEM）による観察を行った。

【結果】*S. oneidensis* 懸濁リン酸緩衝液に，ギ酸ナトリウム，および塩化金イオンを加え窒素バブリングを行った。3 時間経過したところで，懸濁液の色が薄い黄色（塩化金酸由来）から赤紫色に変化した。吸収スペクトルには，550 nm 付近に金ナノ粒子の表面プラズモン共鳴（LSPR）による吸収がみられた。TEM 観察を行ったところ，細胞表面に金ナノ粒子が観察された（Fig. 1a）。粒径が小さい金ナノ粒子（＜2 nm）と，粒径が大きい粒子（＞10 nm），および直径 50 nm 程度の凝集体が観察された。培養時間の増加に伴い懸濁液の色は青紫に変化し，LSPR による吸収ピークは増大するとともに長波長シフトした。7 時間培養後の TEM 観察では，凝集体のみが観察された（Fig. 1b）。細胞外に金ナノ粒子の存在が認められなかったことから，細胞外膜に局在するシトクロム *c* タンパク質から外膜付近に存在する塩化金イオンに電子が供給され，細胞表面において還元反応が進行し，金ナノ粒子が生成するものと考えられる。凝集体の形成は，金ナノ粒子の生成，および成長が細胞表面の同一サイトにおいて進行することを示唆している。

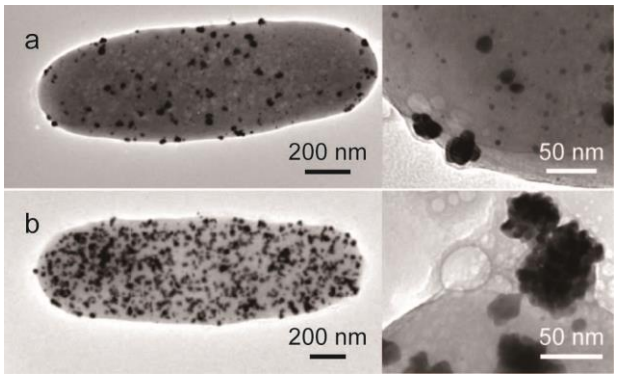


Fig. 1 TEM images of a single bacterial cell (*S. oneidensis*) after incubation for (a) 3 h and (b) 7 h.

P67　酵素−電極間直接電子移動型反応の高効率化へのタンパク質工学的アプローチ

(京大院農) ○日比野佑哉・河井翔太・北隅優希・白井 理・加納健司

【緒言】

酸化還元酵素反応と電極反応は共役させることが可能であり，これをバイオエレクトロカタリシスと呼ぶ．とりわけ電極を一方の基質とみなす直接電子移動(DET)型反応は，デバイスへの応用の面で種々のメリットを持つため注目されている．

本研究では DET 型触媒活性を持つ酵素を，タンパク質工学的手法を用いて改良することを目的とした．モデルとして，高い DET 型触媒活性を持つ酢酸菌由来の膜結合型酵素であるフルクトース脱水素酵素(FDH)に着目した．FDH は触媒活性中心としてヘム *c* を 3 つ有しており，その一部と電極とが直接的に電子授受する[(1)]．そこでこのヘム *c* の酸化還元電位をより低電位側にすることで, より低電位での酵素-電極間の電子授受の実現を試みた．また，3 つのヘム *c* のうち 1 つが触媒サイクルに関与しないと示唆された[(1)]. そこで, このヘム *c* を含む領域を欠損することで酵素を小さくし，単位面積当たりの酵素の吸着量の上昇による電流密度の増加を試みた．

【方法・結果】

構築済みの FDH 発現プラスミドを改変し，変異体を作製した．電極と直接電子授受を行うヘム *c* の軸配位子となるアミノ酸残基であるメチオニンを，より電子供与性の高いグルタミンに置換した変異体(M450Q)と，酵素内部の電子伝達に関与しないとされるヘム *c* を含む領域を欠損した変異体(Δ1*c*)を作製した．

M450Q の電流-電圧曲線は FDH と比べて負電位側にシフトし, 電流値が限界電流値(500 mV での電流値とした)の半分となる電位がおよそ 0.2 V 低くなった．これは軸配位子の置換による酸化体ヘム *c* の安定化に伴い，ヘム *c* の酸化還元電位が低下したことに起因すると考えられる．

また Δ1*c* の場合は，限界電流値が FDH のおよそ 1.5 倍に上昇した．一方で，溶液中でのフルクトース酸化活性は FDH と比べやや低下した．このことからこの電流密度の上昇は，欠損により小さくなった酵素の単位面積あたりの吸着量が上昇したことに起因すると考えられる．

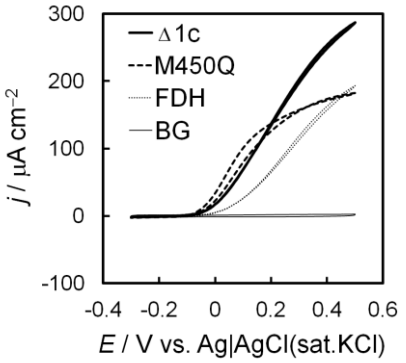


図 1 FDH およびその変異体の電流-電圧曲線

現在，この 2 つの変異を複合させた変異体を構築しており，その結果についても発表する予定である．

1) S. Kawai, T. Yakushi, K. Matsushita, Y. Kitazumi, O. Shirai, K. Kano, *Electrochem. Commun.*, 2014, **38**, 28.