

第 64 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
＜受賞講演＞

討論主題

「異分野融合が切り開く電気分析化学の未来」

2018 年 11 月 22 日（木）～23 日（金）
壱岐の島ホール 1F 中ホール

© 2018 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場合がありますのでご注意ください。

公開日 2018 年 11 月 29 日

電気分析化学へのケモメトリックスの利用

おぜき とおる

(兵庫教育大学) ○ 尾関 徹

【緒言】 電気分析化学では、基本量として電位と電流の時間変化を測定するが、それに加えて、反応を反映する他の物理量を測定すると、得られる情報は各段に大きくなる。本研究では、電極反応熱の測定や、顕微ラマンピーク強度の空間依存性の測定を行った。しかし、そこで測定された物理量（温度やピーク強度）は、目的とする物理量（熱発生量や極微小空間におけるラマンピーク強度）が、熱伝導による遅れや対物レンズの焦点深度により、畳み込みされた (convoluted) 量になっている。そこで、測定データから目的とする物理量を復元するには、ケモメトリックスの利用が必要となる。この発表では、電気分析化学へのケモメトリックスの利用について述べる。

【結果と考察】 本報告に関連する研究テーマは、1 電解質溶液系の Peltier 熱、2 溶存化学種間の化学平衡と溶存構造の推定、3 電極界面における化学種の配向や空間分布に関する研究に分けられる。

1 電解質溶液系の Peltier 熱は、電極界面で発生する電極反応熱であり、電極反応のエントロピー変化に相当する。このエントロピー変化には、イオンエントロピーが大きく関与し、イオンの溶存構造を反映している。しかし、実際に測定したのは電極部の温度であり、熱容量、熱伝導により、熱発生と温度変化の間では時間遅れが生じている。そこで、この時間遅れ関数を窓関数として、deconvolution することにより、各瞬間の熱発生を復元した。例として、種々の金属の電極反応熱と金属イオンのエントロピーとの関係を調べた。また、Fe(II)/Fe(III)系について配位子の違いが与える影響を調べた。また、銅イオンと銀イオンが共存する系では、電流と熱発生を同時に測定することにより、それぞれの電流の寄与を分離することができた。

2 ここで、イオンエントロピーがそのイオンの溶存構造の影響を受けていることがわかったことから、pH や溶液組成比を変えて、可視紫外吸収スペクトルやラマン分光スペクトルを測定し、溶存化学種間の平衡定数とそれぞれの化学種の溶存構造について調べた。この研究のために、平衡に関与する化学種の数と、それらの化学種間の平衡定数を解析するために化学因子分析法を開発した。また、分子軌道計算も利用した。

3 また、顕微ラマン分光装置の顕微鏡の対物レンズの位置を、電極表面から溶液内部に少しずつ変化させることによって、化学種の濃度の電極からの距離依存性と配向の変化を測定した。この際、各位置におけるラマンピーク強度は、対物レンズの焦点深度によって畳み込みされた量になっていることから、対物レンズの焦点深度を窓関数として、deconvolution することにより、電極表面からの Distance profile を解析した。例として、キノリンが、水溶液中で種々の構造で水銀界面に吸着し、異なった配向状態（垂直/並行）を取る様子を、水銀にかける電圧を変えながら測定した。

1J2 簡便に高感度定量分析を達成する電気化学センサの研究

いのうえくみ
(東北大院環境) ○井上久美

電気化学測定法は簡便かつ高感度に定量的な化学分析が可能な方法であり、環境、健康、安全問題の顕在化が著しい現在社会において、「その場で誰でもすぐに測定できるセンサ」への応用が広く期待されている。たしかに、1962年にL. ClarkとC. Lyonsが提案した固定化グルコース酸化酵素と酸素還元電流測定を組み合わせる方式のバイオセンサは、自己血糖測定装置として1兆円以上の市場規模で成功しているが、これに次ぐような市場性の高いセンサは登場していない。市場ニーズとのマッチングとともに、分子認識方法や高感度化の工夫など、測定したいものを必要な感度で迅速・簡単かつ安価に測定するための新しい方法を考案する必要がある。講演では、10億円以上の市場規模があるとされるエンドトキシンセンサの研究を中心に、電気化学測定法を利用して、簡便に高感度分析を達成することを目的に行った研究について紹介するとともに、今後の課題について述べる。

エンドトキシンはグラム陰性菌の外膜成分の糖脂質であり、耐熱性や耐薬品性が高く、血中に混入すると炎症反応を引き起こしてショック死に至ることもある。特に血液と大量に接触する透析液管理ではpg/mL以下の極微量の混入を検出する必要がある。高感度簡易検出のための工夫として、まず、従来、吸光法や蛍光法を用いていたリムルス反応(エンドトキシンにより活性化されるプロテアーゼカスケード反応)の検出を電気化学検出法に置き換えた。すなわち、Leu-Gly-Arg-*p*-nitroaniline (LGR-pNA)から遊離するpNAを微分パルスボルタンメトリ法で検出することに成功した。次に、電気化学計測に適した基質の開発を行なった。pNAの代わりに*p*-aminophenol (pAP)やフェニレンジアミン類などを用いることで、アンペロメトリによるエンドトキシン検出が行えることを示した。さらに、交互くし形電極や変換ストリッピング法によるシグナル増幅を検討した。企業との共同研究により、数十マイクロピッチの交互くし形電極を数百円以下で製造する技術開発にも成功し、1件体当たり500円(従来は試薬だけで1000円以上)のランニングコストで30分以内に、高度清浄透析液に必要とされる1EU/L(EUはエンドトキシンの生物活性を示す単位で、FDA標準エンドトキシンEC-2では5EU/ng)のごく微量のエンドトキシンを検出する方法が実用化間近となっている。現場からはさらなる高感度化が期待されており、ナノキャビティデバイスを用いる新しい方法を検討している。また、血中エンドトキシンセンサへの利用や、本手法を広くプロテアーゼ検出に応用する方法についても検討を行っている。

2J1 燃料電池応用を指向した錯体系電極触媒の開発と解析

(産総研・電池技術研究部門) ^{やまざきしんいち}山崎真一

1. はじめに 固体高分子形燃料電池(PEFC) は定置用燃料電池や燃料電池自動車などへの導入が進んでいるが、本格普及にはまだまだ多くの課題が残っている。その課題の多くが電極触媒として使われている白金触媒のコストや特性に起因しており、既存の白金触媒の性能を凌ぐ新規触媒の開発が求められている。我々はこの新規触媒の候補として錯体系アノード触媒に着目した。新規なアノード触媒を開発することにより、PEFC で問題となる CO 被毒の緩和や PEFC の燃料多様化を目指した。このような方向性のもと、我々は Rh ポルフィリン担持カーボンを中心とした耐 CO アノード触媒や新規燃料酸化触媒の開発を進めてきた。本発表ではこれらの錯体系触媒の研究開発と機能発現メカニズムの解析について報告する。特に、白金触媒には見られない「錯体ならではの」特色 (白金ではできない反応の触媒・高選択性・高い原子利用率)、及び、その特色が生じる理由に関して反応機構解析の立場から報告したい。

2. 錯体系 CO 酸化電極触媒の開発 我々は配位子構造や担持方法の工夫により、従来の白金系触媒(PtRu 触媒)よりも大幅に低い電位で CO を電極酸化できる Rh ポルフィリン系触媒を見出した。開発した Rh ポルフィリン触媒をアノードとして PEFC を作製すると、(一般的には触媒毒の)CO を燃料として発電できることがわかった(出力 44 mWcm^{-2} , 94 mAcm^{-2} @0.47 V)。また、この触媒と白金触媒とを組み合わせることにより、より耐 CO 性が高い水素酸化触媒を見出した。

3. 錯体系 CO 酸化電極触媒の反応機構解析 Rh ポルフィリン-CO 錯体を ^{13}C -NMR・IR などで解析し、Rh ポルフィリン上では CO が水の求核置換を受けやすい(酸化されやすい)ことを明らかにした。実際に、この Rh-CO 錯体は溶液中の電子受容体を還元し、反応中間体として機能しうることがわかった。また、界面での分子の配置/配向は、これらの素反応や電子移動が界面でも進行しやすいことを示している。

4. 錯体系電極触媒を用いた燃料候補化合物の電極酸化 この Rh ポルフィリン触媒は CO 以外のいくつかの燃料候補化合物 (アルコール・糖類・水素化物・ヒドラジン誘導体・シュウ酸)の電極酸化も触媒できることがわかった。Rh ポルフィリン触媒を用いると他の錯体系触媒に比べて低い過電圧で反応が進行した。また、白金触媒に比べて、原子当たりの電流が大きく、反応の選択性が高いという特色を見出した。

謝辞: 本研究の一部は NEDO 及び JSPS 科研費の助成を受けたものです。関係各位に深く感謝いたします。